

ситуация для инкапсулированных молекул I имеет место и для серии спектров поглощения более концентрированных растворов (рисунка 3б). Появление полосы поглощения ассоциатов I в спектрах этой серии при 466 нм можно объяснить их лучшей растворимостью в воде, чем мономерных молекул. При этом доля ассоциированных молекул (по отношению к инкапсулированным) будет уменьшаться с ростом концентрации Пл F-127.

Таким образом, в работе с помощью способа солюбилизации получены стабильные водно-спиртовые мицеллярные дисперсные системы «I – Пл F-127». Спектральным методом показано, что молекулы I в мицеллах Пл F-127 сохраняет спектральные свойства мономерной формы (находится в наибольшей степени дезагрегации), что сохраняет их функциональные свойства. Полученные системы могут быть использованы при синтезе силикатных материалов оптического назначения, окрашенных красителями, солюбилизированными плуроником.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ (договор №Ф14Р-096) и РФФИ (договор №14-03-90011-Бел\_а).

#### Литература

1. Schmolka, I.R. Artificial skin I. Preparation and properties of Pluronic F-127 gels for treatment of burns / I.R. Schmolka // J. Biomed. Mater. Res. – 1972. – Vol.6, No.6. – P.571-582.
2. Gombotz, W.R. Biodegradable polymers for protein and peptide drug delivery / W.R. Gombotz, D.K. Pettit // Bioconjugate Chem. – 1995. – Vol.6, No.4. – P.332-351.
3. Diffusion factor in gels of rat atrial natriuretic thermoreversible oloxamer / J. Juhasz [et al.] // Biomaterials – 1989. – Vol.10, No.4. – P.265-268.

УДК 535.37 + 004.942

### **НОВЫЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОБНАРУЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ФЛУОРОФОРОВ В МОДЕЛЬНЫХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**

**Станишевский И.В.**<sup>1</sup>, канд. физ.-мат. наук, доцент, **Чернявский В.А.**<sup>1</sup>, к. ф.-м. н., доцент, **Арабей С.М.**<sup>1</sup>, д-р физ.-мат. наук, доцент, **Соловьев К.Н.**<sup>2</sup>, д-р физ.-мат. наук, профессор  
(<sup>1</sup>Беларусский государственный аграрный технический университет, Минск;  
<sup>2</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск)

Методы оптической спектроскопии, включающие спектрофотометрические и спектрально-люминесцентные, являются широко применяемыми современными высокочувствительными методами неразрушающего контроля и анализа качественного и количественного состава органических веществ в анализируемых образцах на уровне микроскопических количеств [1]. Спектральные методы анализа и контроля успешно применяются на всех стадиях производства, переработки и хранения сельскохозяйственной продукции, несмотря на их сложный и часто многокомпонентный состав. В настоящее время для повышения селективности этих методов и надежности результатов анализа используют разнообразные подходы: метод Фирордта; регистрация производных спектров, улучшающая разрешение отдельных полос и снижающая фон; регрессионный анализ совокупных измерений оптической плотности анализируемых смесей в широком диапазоне длин волн и другие [2]. В дополнение к этому новые компьютерные методы обработки спектральных данных значительно повышают селективность и чувствительность методов, например, в случае перекрывающихся спектров поглощения компонент смеси или суммарного свечения неразделенных молекулярных компонент анализируемой системы.

В настоящее время постоянно сообщается о новых оптических методах анализа многокомпонентных объектов или выявления присутствия отдельных органических соединений в смеси. По этой причине актуальной задачей является разработка и усовершенствование методов выявления свечения крайне низких концентраций люминесцентных маркеров, доказывающих их присутствие или вовлечение в биохимические

и молекулярно-биологические процессы. Инновационные методы могут быть основаны, например, на исследовании спектрально-поляризационных и/или фотофизических характеристик органических и биологических объектов.

В работе сообщается о разработанном и реализованном в лабораторных условиях новом люминесцентном методе обнаружения и характеристики флуоресцирующих органических соединений, имеющих заселяемое низкоэнергетическое триплетное (метастабильное) состояние  $T_1$ . В работах [3,4] на примере молекул класса порфиринов было показано, что при их облучении световыми импульсами специфического профиля (прямоугольно-ступенчатой формы) и определенной длительности, детектируемый флуоресцентный отклик отличается по форме от возбуждающих импульсов. Наблюдаемое динамическое уменьшение (фейдинг) и возрастание интенсивности (антифейдинг) флуоресценции реализуется по нефотохимическому механизму, обусловленному заселением и распадом долгоживущего состояния  $T_1$ . При этом эффект возрастания интенсивности был предсказан с использованием методов компьютерного численного моделирования фотофизики процесса. Дополнительно математические расчеты показали, что параметры кинетики интенсивности флуоресценции однозначно определяются временем жизни состояния  $T_1$  исследуемого соединения и скоростью его заселения, которая, в свою очередь, зависит от интенсивности фотовозбуждения и внутримолекулярных характеристик того же соединения. Анализ распределения амплитуд характеристических времен программно смулированных кинетических кривых подтвердил такой вывод. Достаточно уникальная форма кинетики флуоресценции индивидуального соединения в дополнение с её спектральной селекцией (сигнатура анализируемого образца) является вполне надежным критерием его обнаружения или идентификации в исследуемой пробе, а также отдельных соединений в смеси.

Для экспериментальной реализации метода был разработан и создан источник возбуждающего излучения с контролируемыми параметрами длительности и интенсивности генерируемых импульсов, а также крутыми фронтами их нарастания и спада (десятки нс). В качестве источника использовался лазерный диод (аналог SANYO DL4146-101S, Shenzhen, Китай) с длиной волны излучения  $\lambda \approx 405$  нм и мощностью постоянного излучения единицы мВт. Прямоугольные импульсы двухступенчатой формы (рисунок 1) формировались путем управления током лазерного диода. Детектирование флуоресценции производилось с использованием фотоэлектронного умножителя PM943-02 (Hamamatsu, Япония), соединенного с монохроматором МДР-23, при спектральной ширине щелей менее 2 нм. Сигнал ФЭУ преобразовывался в напряжение прецизионным операционным усилителем AD823, оцифровывался 12-битным АЦП микроконтроллера PIC18F2553 и синхронно накапливался программно виртуальным измерительным комплексом, реализованным в среде математического пакета Matlab (или Scilab).

Ниже, в качестве примера, представлены результаты исследования фейдинга и антифейдинга флуоресценции цинкового комплекса трет-бутилзамещенного тетрабензопорфина –  $Zn-(tBu)_4TBP$  (концентрация  $10^{-5}$  моль/л) в полимерной матрице поливинилбутираля (ПВБ) при  $T = 77$  К. Спектр поглощения и флуоресценции порфирина при комнатной температуре описаны в [5]: максимумы  $Q(0,0)$ -полос поглощения и флуоресценции расположены около 630 нм,  $B(0,0)$ -полосы – при 428 нм и  $B(0,1)$ -полосы – при 406 нм.

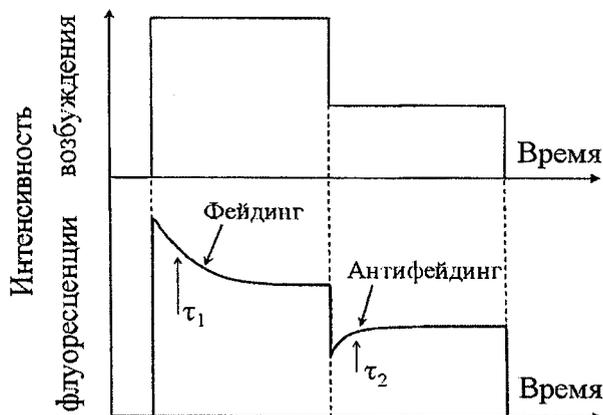


Рисунок 1 – Схематическое представление интенсивности лазерного двухступенчатого импульса и кинетик фейдинга и антифейдинга флуоресценции

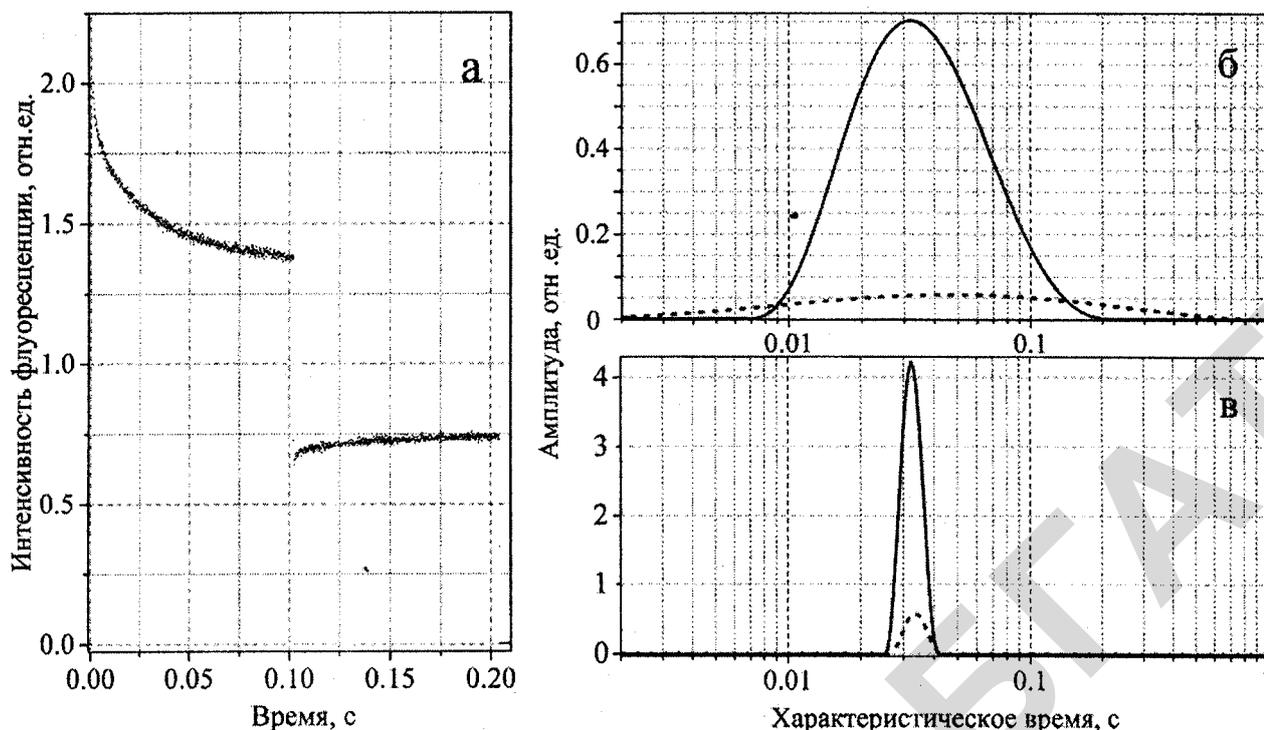


Рисунок 2 – (а) Кинетика фейдинга и антифейдинга флуоресценции  $Zn-(tBu)_4TBP$  в ПВБ при 77 К и фотовозбуждении импульсами прямоугольной двухступенчатой формы; (б) распределение амплитуд характеристических времен фейдинга (сплошная кривая) и антифейдинга (пунктирная кривая) для кривых (2а); (в) аналогичные распределения при устранении шума кривых (2а) вейвлет-фильтром Добеши.

Кинетика флуоресценции  $Zn-(tBu)_4TBP/PVB$  при двухступенчатом фотовозбуждении приведена на рисунке 2а. Результаты вычисления распределение амплитуд характеристических времен фейдинга  $\tau_1$  и антифейдинга  $\tau_2$  ( $\tau_1$  не равно  $\tau_2$ ) с использованием *CONTIN* [6] изображены на рисунках 2б и 2в. Как показали численные расчеты модели, каждой из двух кривых соответствует полоса распределения в шкале характеристических времен, максимум которой коррелирует со значением времени жизни  $\tau_T$  состояния  $T_1$  исследуемого порфирина ( $\tau_T \approx 40$  мс). Точность определения  $\tau_T$  зависит от гладкости исходных кривых: пуассоновский шум уширяет полосы (рис. 2б) и вносит дополнительные неопределенности в расчеты. Узкие полосы распределения (рис. 2в), вычисленные с применением процедур устранения шума экспериментальных кривых фейдинга и антифейдинга, позволяют снизить ошибку определения  $\tau_T$ , тем самым увеличивая надежность выявления многокомпонентности свечения молекулярной системы.

Результаты обработки полученных кинетических зависимостей позволяют сделать вывод о том, что описанный люминесцентный метод может стать новым эффективным спектроскопическим методом обнаружения органических флуорофоров в модельных и биологических системах, т.е. новым люминесцентным методом количественного и качественного анализа веществ. В заключение подчеркнем, что успешная реализация метода в значительной степени определяется применением самых современных спектроскопических (лабораторных) и программных средств и технологий.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ (договор №Ф13-024).

#### Литература

1. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. – Москва, Техносфера – 2007 – 368 с.

2. Спектрофотометрические методы в анализе лекарственных препаратов (обзор) / И.В. Власова [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – Т.77, №1. – с.21-28.
3. Станишевский И.В., Соловьев К.Н., Арабей С.М., Чернявский В.А. Фейдинг и антифейдинг флуоресценции фотостойких органических пигментов. – Сборник научных трудов «IV Конгресс физиков Беларуси» – Минск: Ковчег, 2013. – с.216-217.
4. Влияние нижнего триплетного состояния на кинетику уменьшения и восстановления интенсивности флуоресценции фотостойких органических флуорофоров / И.В. Станишевский [и др.] // Журн. прикл. спектроск. – 2013. – Т.80, №3. – с.368-372.
5. Metalloporphyrin–organic polymer photosensitive compositions: Experimental studies and computer simulation of photoprocesses / S.M. Arabei [et al.] // Optical Memory and Neural Networks – 2001. – Vol.10, No.3. – p.157-164.
6. Provencher, S.W. CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations / S.W. Provencher // Computer Physics Communications – 1982. Vol.27, No.3, p.229–242.

УДК 547.732

### **МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПРЕПАРАТИВНЫЕ МЕТОДИКИ СИНТЕЗА 2,5-ДИФЕНИЛТИОФЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ**

*Кожич Д.Т.<sup>1</sup>, канд. хим. наук, Абрамович М.С.<sup>2</sup>, Арабей С.М.<sup>1</sup>, д-р физ.-мат. наук  
(<sup>1</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск;  
<sup>2</sup>Гимназия №1, Минск, Беларусь)*

Синтез новых органических соединений и создание на их основе материалов с определенными свойствами является одной из центральных проблем современной химии. Хорошо известно, что пестициды широко применяются в сельском хозяйстве в качестве средств защиты растений и хранения товарной сельхозпродукции, несмотря на то, что их использование приводит к загрязнению окружающей среды и угрозе здоровью людей. Напротив, биопестициды, которые синтезируют растения, подвергаются естественной деградации и обладают наименьшей токсичностью для теплокровных. К таким биопестицидам относятся и производные тиофена, в основном, их ацетиленовые гомологи [1].

Синтез олигомеров и полимеров на основе тиофена в последнее время привлекает особое внимание, что вызвано уникальными электрофизическими свойствами тиофена, благодаря которым открылись новые пути к их использованию в таких областях современного материаловедения, как фотоника и молекулярная электроника [2]. Тиофены, содержащие разные заместители в 2,5-положениях цикла, привлекают большое внимание как светоизлучающие и жидкокристаллические материалы [3]. Эти соединения потенциально могут использоваться для создания электролюминесцентных монослоев, светоизлучателей, а также для переноса электрона непосредственно в самой молекуле. В ряду структурно модифицированных диарилзамещенных тиофена, производные 2,5-дифенилтиофенов с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями в *пара*-положениях фенильных колец, являются перспективными соединениями для создания органических и гибридных фотовольтаических ячеек для солнечных элементов [4].

Согласно литературным источникам, известен целый ряд препаративных методов для синтеза тиофена и его производных [5], которые базируются на двух разных синтетических подходах. Первый основан на введении фенильных заместителей в готовое тиофеновое кольцо, тогда как второй позволяет получать дифенилтиофен в результате реакций циклизации дикетонов, приводящих к образованию тиофенового ядра. Однако, получение фенилтиофенов с использованием таких методик не является особенно эффективным и в настоящее время постоянно совершенствуется.

Целью настоящей работы явилась разработка модифицированного препаративного