

\* Достоверно на 5%-ном уровне значимости.

### Заключение

Синтезирован ряд новых аналогов халкона и производных тиофена, включающих в себя пиррольный фрагмент, для дальнейших разнообразных исследований их влияния на биологические объекты.

Проведены широкие предварительные исследования влияния растворов полученных веществ на энергию прорастания, всхожесть и биометрические показатели семян различных сортов ячменя с различной жизнеспособностью. Статистически обработанные результаты некоторых опытов достоверно свидетельствуют о проявленной биологической активности соединений 1-3 и 5 в качестве стимуляторов роста растений.

### Литература

1. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М. Химия. 1987. 712 с.
2. Nielsen S. F., Boesen T., Larsen M. et al. // Bioorg. Med. Chem. – 2004. – №12. – P. 3047 – 3054.
3. Opletalova V., Hartl J., Patel A. et al. // Il Farmaco. – 2002. – №57. – P. 135 – 144.
4. Tae-Sook Jeong, Kyung Soon Kim, Ju-Ryoung Kim et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2004. – №14. – P. 2719–2723.
5. Rani P., Srivastava V.K., Kumar A. // Eur. J. Med. Chem. – 2004. – Vol. 39. – P. 449-452.
6. Prasad Y. R., Kumar P. R., Smiles D. J. et al. // ARKIVOC. – 2008. – №11. – P. 266 – 276.
7. Chikhalia K. H., Patel M. J., Vashi D. B. // ARKIVOC. – 2008. – №13. – P. 189 – 197.
8. ДСТУ 4138-2002. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения качества. – Киев: Держспоживстандарт Украины, 2003.
9. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. М. Агропромиздат. 1985. 351 с.
10. Былина О.С., Михедькина Е.И., Бибик Е.В., Диндорого В.Г., Луценко Л.А., Кожич Д.Т. и др. «Синтез пиррольных аналогов халкона на основе 4-ацетил-3,5-диметил-1Н-пиррол-2-карбоновой кислоты и ее этилового эфира и исследования их активности в качестве стимуляторов роста растений»// ЖОрФХ – 2010. – Т. 8. – Вып.3. – С. 76-80.
11. Декл. пат. 40709, Украина, Былина О.С., Михедькина Е.И., Бибик Е.В., Диндорого В.Г., Луценко Л.А., Кожич Д.Т., 27.04.2009, бюл. № 8.
12. Декл. пат. 46050, Украина, Пелипец О.С., Михедькина Е.И., Бибик Е.В., Диндорого В.Г., Луценко Л.А., Кожич Д.Т., Крамаренко С.В., 10.12.2009, бюл. № 23.

УДК 535.37

### СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕНТРОВ ТЕТРААЗАПОРФИНА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАТРИЦЕ АРГОНА

*Арабей С.М., д.ф.-м.н, доц. (БГАТУ, Минск), Crépin C., doct., Shafizadeh N., doct. (Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, CNRS/Université Paris-Sud 11, Orsay, France), Galaup J.-P., doct. (Laboratoire Aimé Cotton, CNRS/Université Paris-Sud 11, Orsay, France), McCaffrey J.G., doct. (Department of Chemistry, National University of Ireland, Maynooth), Павич Т.А., к.х.н. (Институт физики имени Б.И.Степанова НАН Беларуси, Минск), Макарова Е.А., д.х.н., проф. (Государственный научный центр «НИОПИК», Москва)*

### Введение

В настоящее время возрос интерес к изучению воздействия лазерного излучения видимого диапазона на многие физиологические процессы как в организмах человека и животных, так и у растений. Вполне естественным является широкое использование новых лазерных технологий в сельском хозяйстве. Низкоинтенсивное лазерное излучение сейчас успешно применяется в растениеводстве, животноводстве, рыбководстве, ветеринарии и других отраслях народного хозяйства. К примеру, для выравнивания поверхности пахотной земли эффективно используется лазерный планировщик, что позволяет улучшить плодородие земли, повысить урожайность сельскохозяйственных культур. Облучение низкоинтенсивным лазерным светом семян зерновых культур создает реальные предпосылки для изменения наследственности этих культур, для стимуляции процессов их роста и развития, увеличения всхожести семян и, в конечном итоге, для увеличения урожайности культурных растений. Широкое распространение имеет современный метод лечения животных от различных заболеваний, в том числе и онкологических – метод лазерной фотодинамической терапии.

Вместе с тем необходимо отметить, что до настоящего времени нет единой теории объясняющей все эффекты, возникающие при действии лазерного излучения на биологические объекты. Это связано с относительной сложностью биологических систем и трудностями анализа закономерностей преобразования световой энергии в живых тканях, т.е. механизма биологического действия когерентного света. Для решения этих вопросов актуальным является выбор оптимальных параметров лазерного излучения. Многие разработанные к настоящему времени лазерные системы не позволяют плавным образом перестраивать параметры используемого лазерного излучения в достаточно широком диапазоне длин волн, интенсивностей (включая состояние поляризации) и периодичности воздействия. Так как биосистемы сильнее реагируют на изменение интенсивности, а к постоянному уровню светового воздействия быстро адаптируются, то актуальным является поиск новых активных лазерных сред, способных обеспечить импульсный режим работы

## Секция 5: Прогрессивные физико-химические методы и инновационные технологии в АПК

квантового генератора. Цель настоящей работы – исследование спектральных свойств молекул тетраазпорфина в матрице благородного газа (аргона), как примесной молекулярной системы – потенциальной лазерно-активной среды.

### *Объект исследования и техника эксперимента*

Свободное основание тетраазпорфина ( $H_2TAP$ ) выбрано для исследований по причине того, что его молекулы представляет собой промежуточное по химической структуре соединение между порфиринами и фталоцианинами, в частности, между свободным основанием тетрабензопорфина и свободным основанием фталоцианина, для которых обнаружено и изучено явление стимулированного излучения (СИ) световой радиации в матрицах благородных газов и молекулярного азота при низких температурах и импульсном лазерном возбуждении [1-3]. При азазамещении мостиковые метиновые группы СН заменяются третичными атомами азота, и такое замещение является изоэлектронным (в системе сохраняется число как  $\pi$ -, так и  $\sigma$ -электронов). Более того, для  $H_2TAP$  в матрицах Шпольского проявляется эффект вибронного взаимодействия  $S_2$ -электронного уровня с колебательными подуровнями  $S_1$ -состояния [4], который имеет особенности для отдельных типов примесных центров. По этой причине есть основания полагать, что СИ молекулами отдельных типов примесных центров  $H_2TAP$  в матрице аргона также будет обладать подобными особенностями при возбуждении в области  $S_2 \leftarrow S_0$ -перехода.

Синтез  $H_2TAP$  был реализован по методике описанной в [5,6], с использованием доступных исходных веществ. Синтез проведен в две стадии. Вначале, путем взаимодействия сукцинонитрила с диметиламиноэтилатом лития в кипящем диметиламиноэтанол в токе инертного газа, был получен тетразахлорин. Затем из тетразахлорина получен  $H_2TAP$  путем кипячения реакционной среды с одновременным барботированием воздуха.

Матричная изоляция молекул  $H_2TAP$  в низкотемпературной матрице аргона (образец  $H_2TAP/Ar$ ) реализована по методике, подробно описанной в [1–3], т.е. путем одновременного осаждения исследуемого вещества, переведенного в парообразное состояние нагревом порошка  $H_2TAP$ , и газообразного матричного аргона на сапфировую подложку, охлажденную до  $\sim 20$  К, образуя тем самым тонкую кристаллическую пленку Ar с внедренными молекулами  $H_2TAP$ . Газовые потоки скоростью 10 ммоль/ч обеспечивали матричную изоляцию тетрапиррольных молекул в их мономерной форме. Типичные толщины получаемых окрашенных пленок были около 250 мкм. Контроль за процессом изоляции молекул  $H_2TAP$  в матрице Ar (за формированием количества типов примесных центров), а также за концентрацией красителя осуществлялся по спектрам поглощения.

Для возбуждения флуоресценции и СИ примесными молекулами использовался лазер на красителях (DCM, Rh610 или Rh6G), накачиваемый импульсными (10 Гц) YAG-лазером (вторая гармоника) или эксимерным XeCl-лазером. Флуоресценция регистрировалась через монохроматор HRS Jobin-Yvon с использованием быстродействующей CCD-камеры (ANDOR, модель DH-720). Исследования спектральных свойств и особенностей СИ проводились при 8 К.

### *Результаты и их обсуждение*

На рисунке 1 показан спектр поглощения (для области проявления длинноволновых полос поглощения  $Q_x$  и  $Q_y$ )  $H_2TAP$  в кристаллической матрице Ar при 8 К. Полученный спектр по расположению полос чисто электронных  $S_1 \leftarrow S_0$ - и  $S_2 \leftarrow S_0$ -переходов и их интенсивностей существенно не отличаются от спектра в матрице молекулярного азота [7]. В системе  $H_2TAP/Ar$  образован примесный центр с самым длинноволновым  $S_1 \leftarrow S_0$ -и переходом (604,7 нм), а в  $H_2TAP/N_2$  – с самым длинноволновым  $S_2 \leftarrow S_0$ -переходом (528,4 нм). На вставках рисунка 1 в увеличенном масштабе показаны полосы поглощения  $S_1 \leftarrow S_0$ -и  $S_2 \leftarrow S_0$ -переходов. Видно, что контур  $Q_x(0-0)$ -полосы содержит ряд четких интенсивных квазилиний, а также несколько заметных перегибов. В целом  $Q_x(0-0)$ -полоса  $H_2TAP/Ar$  более уширена чем аналогичная полоса  $H_2TAP/N_2$  и причиной этому может быть малое «мультиплетное» расщепление примесных центров, сравнимое с полушириной отдельных спектральных линий отдельных центров. Для сравнения, на рисунке 1 (кривая 2) изображен «головной» мультиплет квазилинейчатого спектра флуоресценции  $H_2TAP$  в поликристаллической матрице *n*-октана при 4,2 К. Видно, что в нем доминируют две квазилинии при 611,5 и 613,5 нм, что позволяет говорить о «дублетном» характере спектра с расщеплением между компонентами  $\sim 53$  см<sup>-1</sup>. Линии поглощения  $H_2TAP$  в матрице Ar при 8 К, претерпевая общее гипсохромное смещение, более уширены, чем квазилинии в *n*-октане, что свидетельствует о более сильном взаимодействии примесных молекул порфирина с матрицей благородного газа.

Определение локализации линии, соответствующей чисто электронному  $S_2 \leftarrow S_0$ -переходу, в отсутствие поляризационных данных и квантово-химических расчетов, затруднительно. В этой области проявляется эффект вибронного взаимодействия  $S_2$ -электронного уровня с колебательными подуровнями  $S_1$ -состояния, которое имеет особенности для каждого типа примесных центров, и которое приводит к спектральным сдвигам линий и изменению их относительных интенсивностей. Однако, если за линию чисто электронного перехода принять самую интенсивную линию при 526,8 нм (рисунок 1, вставка б), то можно условно рассчитать энергетический интервал  $\Delta E_{S_2S_1}$  молекул  $H_2TAP$  в матрице Ar. При таком допущении  $\Delta E_{S_2S_1}$  увеличивается от  $\sim 2350$  см<sup>-1</sup> для  $H_2TAP/N_2$  до  $\sim 2450$  см<sup>-1</sup> для  $H_2TAP/Ar$ , а заметное уширение полос свидетельствует о проявлении такого эффекта для  $H_2TAP/Ar$ .

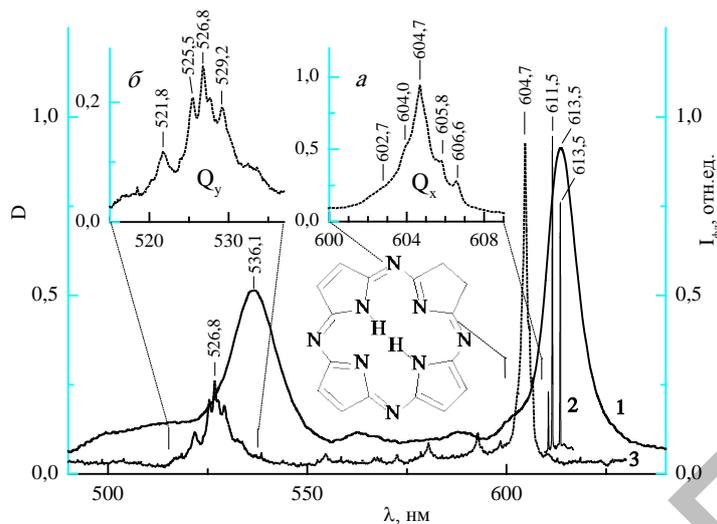


Рисунок 1 – Спектр поглощения  $H_2TAP$  в *n*-октано при 300 К (1), 4,2 К (2) и в матрице Ag при 8 К (3).

При лазерном возбуждении малой мощности (несколько мВт) спектр флуоресценции каждого типа примесных центров  $H_2TAP/Ag$  при 8 К состоит из набора слабоинтенсивных линий в области 620-670 нм (см. рисунок 2, кривая 1 для примесного центра с  $\lambda_{S_1 \leftarrow S_0} = 604,9$  нм). При увеличении мощности лазерного возбуждения до  $\sim 100$  мВт в спектре флуоресценции примесного центра 604,9 нм появляются интенсивные линии при 631,6; 666,9 и 667,8 нм (рисунок 2, кривая 2). По аналогии с [1–3] и с данными для  $H_2TAP/N_2$  [7] в настоящей работе сделан вывод, что интенсивность излучения молекулами  $H_2TAP/Ag$  на указанных длинах волн усиливается, когда мощность лазерного возбуждения превышает некоторую величину, т.е. имеет место явление СИ. Резкое увеличение интенсивности квазилинии  $H_2TAP$  при 631,6 нм, обусловлено активизацией электронно-колебательного перехода на вибронный подуровень  $S_0$ -состояния с энергией  $\sim 693$   $cm^{-1}$ , квазилинии при 666,9 нм – на подуровень с энергией  $\sim 1537$   $cm^{-1}$ ; квазилинии при 667,8 нм – на подуровень с энергией  $\sim 1557$   $cm^{-1}$ .

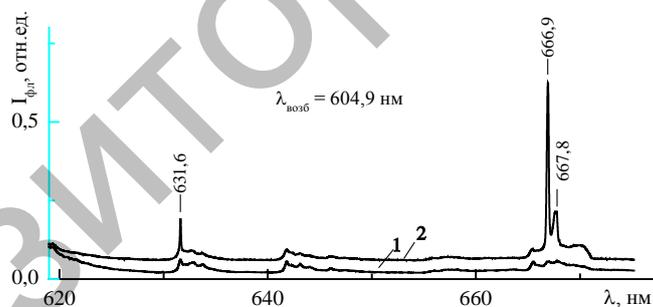


Рисунок 2 – Спектры флуоресценции (1) и СИ (2)  $H_2TAP/Ag$  при 8 К ( $\lambda_{возб} = 604,9$  нм;  $P_{возб} \approx 10$  (1) и 100 (2) мВт).

Изменение длины волны лазерного возбуждения в пределах  $Q_x(0-0)$ -полосы поглощения (возбуждение молекул других типов примесных центров) приводит к появлению СИ в длинноволновой области спектра флуоресценции на других длинах волн (см. рисунок 3), т.е. наблюдается только спектральное смещение линий СИ и изменение их относительных интенсивностей. Более детальный анализ спектров СИ системы  $H_2TAP/Ag$  (см. рисунок 3) позволил выявить ряд особенностей наблюдаемого явления. Во-первых, для некоторых примесных центров СИ проявляются три интенсивнее линии (например, для примесного центра 605,1 нм, кривая 5), а для примесного центра 605,8 нм (кривая 6) СИ не наблюдается при аналогичной мощности возбуждения. Во-вторых, только для примесных центров при 604,8 и 604,9 нм одновременно наблюдается СИ на низкочастотных переходах, соответствующих частоте  $\sim 693$   $cm^{-1}$  (631,6 нм). Появление нескольких линий СИ в высокочастотной области спектра можно объяснить частичным переналожением полос поглощения  $S_1 \leftarrow S_0$ -перехода отдельных типов примесных центров, в результате чего происходит их одновременное возбуждение с реализацией инверсии населенности. Такая ситуация подтверждается спектрами возбуждения СИ для области  $Q_x(0-0)$ -полосы поглощения (не показаны). Появление СИ в низкочастотной области ранее нами не наблюдалось для исследованных порфиринов [1-3,7] и это требует дальнейшего, более детального изучения причин этого явления.

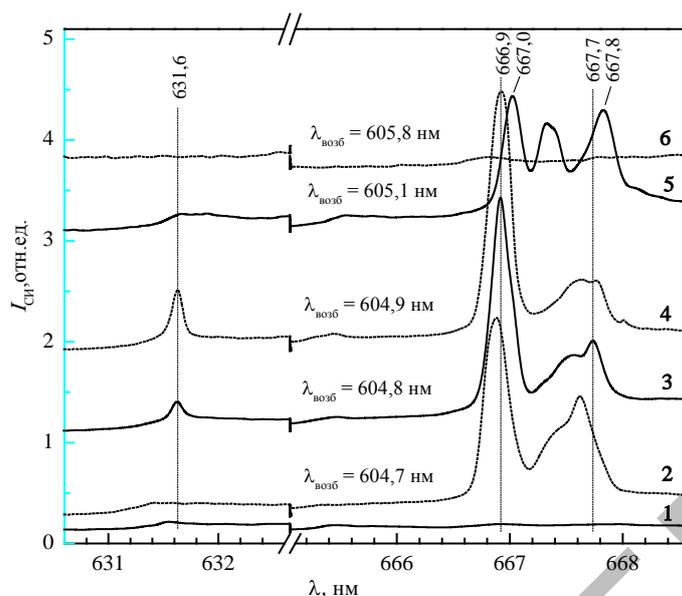


Рисунок 3 – Фрагменты спектров СИ  $H_2TAP/Ag$  при 8 К для разных типов примесных центров.

#### Заключение

При наносекундном импульсном лазерном возбуждении свободного основания тетраазпорфина в матрице аргона ( $H_2TAP/Ag$ ) при 8 К, одновременно с флуоресценцией наблюдается существенное увеличение интенсивности одной или нескольких вибронных линий излучения с ростом мощности возбуждения – возникает СИ. Детально обсуждаются условия возникновения, зависимость спектральных параметров СИ от длины волны и мощности лазерного возбуждения. Совокупность спектров поглощения, флуоресценции и СИ  $H_2TAP/Ag$  позволила установить особенности наблюдаемого излучения для отдельных типов примесных центров. Работа выполнена при частичных финансовых поддержках БРФФИ (Беларусь) – проект Ф11Ф-001 и ИЦНИ (Франция) – проект n°24692.

#### Литература

1. Amplified emission of phthalocyanine isolated in cryogenic matrices / N.Dozova [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – V.10. – P.2167–2174.
2. Unveiled optical properties of tetrapyrrolic pigments in cryogenic environments / C. Crépin [et al.] // *Low Temp. Phys.* – 2010. - V.36, No.5. - P.451-457.
3. Electronic spectroscopy, stimulated emission and persistent spectral hole-burning of cryogenic nitrogen matrices doped with tetrabenzoporphin / S.M. Arabei [et al.] // *Low Temp. Phys.* – 2012. – V.38, No.8. – P.917-922.
4. Проявление вибронного аналога резонанса Ферми в квазилинейчатых спектрах порфиринов: Эксперимент и теоретический анализ / С.М.Арабей [и др.] // *Оптика и спектроскопия.* – 2007. - Т.102, №5. - С.757-769.
5. Фталоцианины и родственные соединения. XXXVI. Синтез тетраазахлорина и тетраазпорфина из сукцинонитрила / Е.А.Макарова [и др.] // *Журнал общей химии.* – 1999. - Т.69, Вып.8. - С.1356-1361.
6. New synthesis of tetraazachlorins and tetraazabacteriochlorins by Diels-Alder reaction of tetraazaporphine / Е.А.Макарова [et al.] // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines.* – 2000. – V.4. - P.525-533.
7. Стимулированное излучение молекулами тетраазпорфина в матрице азота / С. Crépin [et al.] // *Материалы IX междунар. науч. конф. “Лазерная физика и оптические технологии” (Гродно, 30 мая – 2 июня 2012 г.). В 2 ч. – Гродно : ГрГУ, 2012. – Ч.1. – С.192-194.*

УДК 539.21

#### ФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кушнир В.Г., д.т.н., проф., Ткачук В.Н., к.т.н., доц., Ткачук М.В., Щербакова Л.А.  
(Костанайский государственный университет им. А.Байтурсынова, Казахстан)

Обеднение процесс - совокупность процессов, происходящих в электрохимической колонке (рис.1) при наложении стационарного электрического поля стеклообразующего вещества 2 и электрического поля анода 1 на расплав 4, находящийся в сопряжении с проводником первого рода (катод 5) [1, 2].

Нестехиометрические соединения (бертоллиды) - это кристаллические фазы переменного состава, в которых отношение количеств разнородных атомов не может быть выражено малыми целыми числами. Например:  $Ti_{10}O_{19}$ ,  $Ti_6O_{11}$ ,  $Nd_{53}O_{132}$ ,  $Nd_{47}O_{116}$ ,  $Si_3O_9$ ,  $Si_9O_{21}$ . Как правило, такие фазы являются структурно родственными и образуют гомологические ряды  $Ti_nO_{2n-1}$ ,  $Nd_{3n-2}O_{8n-4}$ ,  $Si_nO_{2n+3}$ .