

Список использованной литературы

1. Сапронов, А.Р. Технология сахарного производства. / А.Р. Сапронов. // – 2-е изд., исправл. и доп. – М.: Колос, 1999. – 495 с.
2. Гусятинська, Н. А. Наукове обґрунтування та розроблення фізико-хімічних методів інтенсифікації вилучення сахарози з цукрових буряків : дис. Д-ра техн. наук: 05.18.05 / Наталія Альфредівна Гусятинська // – К., 2008. – 627 с.
3. Торопцев, В. В. Разработка и исследование двухстадийного способа получения сока из сахарной свеклы на основе прессования и экстракции: дис. канд. техн. наук: 05.18.12 / Торопцев Василий Владимирович // – Воронеж, 2013. – 184 с.
4. Лысянский, В.М. Процесс экстракции сахара из свеклы. Теория и расчет. / В.М. Лысянский, – М.: Пищевая пром-ть, 1973. – 223 с.
5. Лопатько, К. Г. Образование наноразмерной фракции металлов при электроискровой обработке гранул / К. Г. Лопатько, В. В. Олишевский, А. И. Маринин, Е. Г. Афтандиянц // Электронная обработка материалов. – 2013. – № 49 (6). – С. 80–85.
6. Санов, В.Н. Методика определения коэффициента диффузии сахара в свекловичной стружке / – Р. И. Пищевая пром-ть. – К.: Вища школа, вып. 7, 1973, С. 48–50.
7. Правила ведення технологічного процесу виробництва цукру з цукрових буряків. Правила усталеної практики (ПУП) 15.83–37–106:2007 / М. М. Ярчук, М. Ф. Калініченко, В. П. Чупахіна та ін. // Видавництво ТОВ «Інформаційно–аналітичний центр «Цукор України». – К.: 2007. – 420 с.
8. Рішення про видачу деклараційного патенту на корисну модель. Спосіб екстрагування сахарози з бурякової стружки / Олішевський В.В., Українець А.І., Пушанко Н.М., Маринін А.І., Бабко Є.М., Лопатько К.Г. заявник і патентовласник Національний університет харчових технологій. – № u 201606324, заявл. 10.06.2016; рішення про видачу № 27466/ЗУ/16 від 07.11.2016р.

УДК 535.37

**Павич Т.А., кандидат химических наук,
Соловьев К.Н., доктор физико-математических наук, профессор
Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск
Арабей С.М., доктор физико-математических наук, доцент
Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск**

**АГРЕГАЦИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНА В ОРГАНИЧЕСКИХ,
НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Фталоцианины обладают расширенной сопряженной π -электронной системой и имеют высокую химическую стойкость и термостабильность. В последнее время эти соединения привлекают внимание как соединения, обладающие нетрадиционными физическими свойствами для многих приложений и технологических процессов: жидкие кристаллы, нелинейные оптические материалы, газовые датчики, фотосенсибилизаторы в медицине, катализаторы и электрохромные устройства.

В основе поиска и разработки практически полезных систем на базе металлокомплексов фталоцианинов (МФц) лежит использование оптических и физико-химических свойств мономерных форм этих соединений. Однако, наличие межмолекулярных взаимодействий (силы Ван-дер-Ваальса, π - π -ароматические взаимодействия, водородная связь) для фталоцианиновых соединений в жидких растворах и твердотельных матрицах может приводить к возникновению молекулярных ансамблей – димеров и/или агрегатов, свойства которых заметно отличаются от свойств этих соединений в мономерном состоянии. Цель настоящей работы – создание новых твердотельных люминесцентных материалов, содержащих мономерные формы МФц.

В работе выполнен анализ спектральных данных, полученных для твердотельных материалов на основе органических поливинилбутиральных (ПВБ) пленок, неорганических на основе ТЭОС (тетраэтоксисилан) и гибридных органо-неорганических на основе смеси ТЭОС и ВТЭОС (винилтриэтоксисилан) силикатных гель-матриц, окрашенных следующими синтезированными МФц: кремнийдихлорид-фталоцианин ($\text{SiCl}_2\text{Фц}$), германийдихлорид-фталоцианин ($\text{GeCl}_2\text{Фц}$), алюминийхлорид-фталоцианин ($\text{AlCl}\text{Фц}$) и галлийхлорид-фталоцианин ($\text{GaCl}\text{Фц}$). Использование электронных спектров поглощения для анализа агрегации молекул фталоцианинов основано на существенном различии спектров мономерных, димерных и полимерных агрегированных форм [1]. Это легло в основу интерпретации полученных в работе спектров поглощения синтезированных материалов.

В процессе синтеза и очистки $\text{MCl}_n\text{Фц}$ происходит их гидролиз водой (содержится в используемых неосушенных растворителях) с образованием $\text{M}(\text{OH})_n\text{Фц}$. Это является результатом чрезвычайно малой кинетической устойчивости связи $\equiv\text{M}-\text{Cl}$ к гидролизу, приводящему к образованию связи $\equiv\text{M}-\text{OH}$.

Спектр поглощения $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Фц}$ в ПВБ (рисунок 1, кривые 1а, 1б) соответствует мономерной форме с длинноволновой полосой при 673 нм и близок спектрам поглощения в жидких растворителях. При внедрении $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Фц}$ в силикатные ТЭОС и ТЭОС+ВТЭОС гель-матрицы в коротковолновой области относительно $Q(0-0)$ -полосы мономера, появляется полоса при 634 нм, которая соответствует [1, 2] поглощению образовавшихся H -димеров со структурой *face-to-face*. В длинноволновой области относительно поглощения мономера,

Секция 4: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПРОДУКЦИИ

появляется слабая полоса при ~ 720 нм, которая может принадлежать полимерным J -агрегатам со структурой *edge-to-edge* [1]. За наблюдаемую агрегацию МФц в силикатных гель-матрицах предположительно ответственны два процесса. Во-первых, по мере сушки матриц уменьшается объем их нанопор, увеличивая тем самым локальную концентрацию МФц. Это подтверждает эксперимент, поскольку увеличение времени сушки вызывает рост интенсивности полосы при 634 нм. Во-вторых, находясь в контакте с полимерным силикатным каркасом, МФц может взаимодействовать с поверхностными –ОН группами с образованием ковалентной связи с полимерным каркасом, что также способствует агрегации.

В работе [3] показано, что замена аксиальных хлорид-ионов на гидроксигруппы в $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{Фц}$ приводит к снижению устойчивости комплекса и, как следствие, к образованию агрегированных форм. В работе [2] сделан вывод, что Q -полосы для мономерной и димерной форм $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{Фц}$ имеют максимумы при 668 и 631 нм соответственно. Результаты настоящей работы показывают, что $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{Фц}$ проявляет аналогичный характер спектра поглощения в органическом полимере ПВБ (рисунок 1а, кривая 1). Такое соотношение спектральных форм $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{Фц}$ сохраняется в гибридной ТЭОС+ВТЭОС матрице (рисунок 1з). В противоположность органическим и органо-неорганическим средам, в неорганической ТЭОС гель-матрице наблюдается процесс дезагрегации, о чем свидетельствует увеличение относительной интенсивности полосы мономерной формы при 682 нм, ее сужение и заметный bathochromic сдвиг на ~ 13 нм.

Установлено, что стабильность мономерных форм фталоцианина с металлами IIIA группы (Ga^{3+} и Al^{3+}) в силикатных матрицах низкая. Так, для GaOHФц (рисунок 2а, 2б), интенсивная Q -полоса поглощения мономерной формы в ПВБ локализована при 680 нм. В силикатных гель-матрицах в коротковолновой области появляется уширенная полоса при ~ 650 нм, свидетельствующая об образовании и увеличении концентрации H -димеров по мере сушки матриц. Параллельно усиливается поглощение в области >700 нм, где проявляются J -агрегаты. При этом, независимо от природы гель-матрицы, мономерная форма GaOHФц практически исчезает (рисунок 2, кривые 3а и 3б).

Мономерная форма AlOHФц с Q -полосой при 677 нм в ПВБ (см. рисунок 2в и 2г, кривые 1), претерпевает в ТЭОС-матрице деструкцию. Рисунок 2в показывает, что в этой матрице отсутствуют фталоцианиновые соединения. Вместе с тем, ТЭОС образец проявляет сильную люминесценцию в сине-зеленой области спектра, которая, на наш взгляд, является причиной наблюдаемого «провала» в спектрах поглощения при 531 нм (рисунок 2в, кривые 2в и 3в). Как известно, в данной области флуоресцируют с высоким квантовым выходом дипиррометиновые соединения, на основании чего можно предположить, что в ТЭОС геле происходит деструкция фталоцианина с образованием бензопроизводных дипиррометеонов. В гибридной ТЭОС+ВТЭОС гель-матрице спектр поглощения AlOHФц (рисунок 2г) идентичен спектрам поглощения в растворе ДМФА, свидетельствующая о наличии в гибридной силикатной матрице только мономерной формы металлокомплекса.

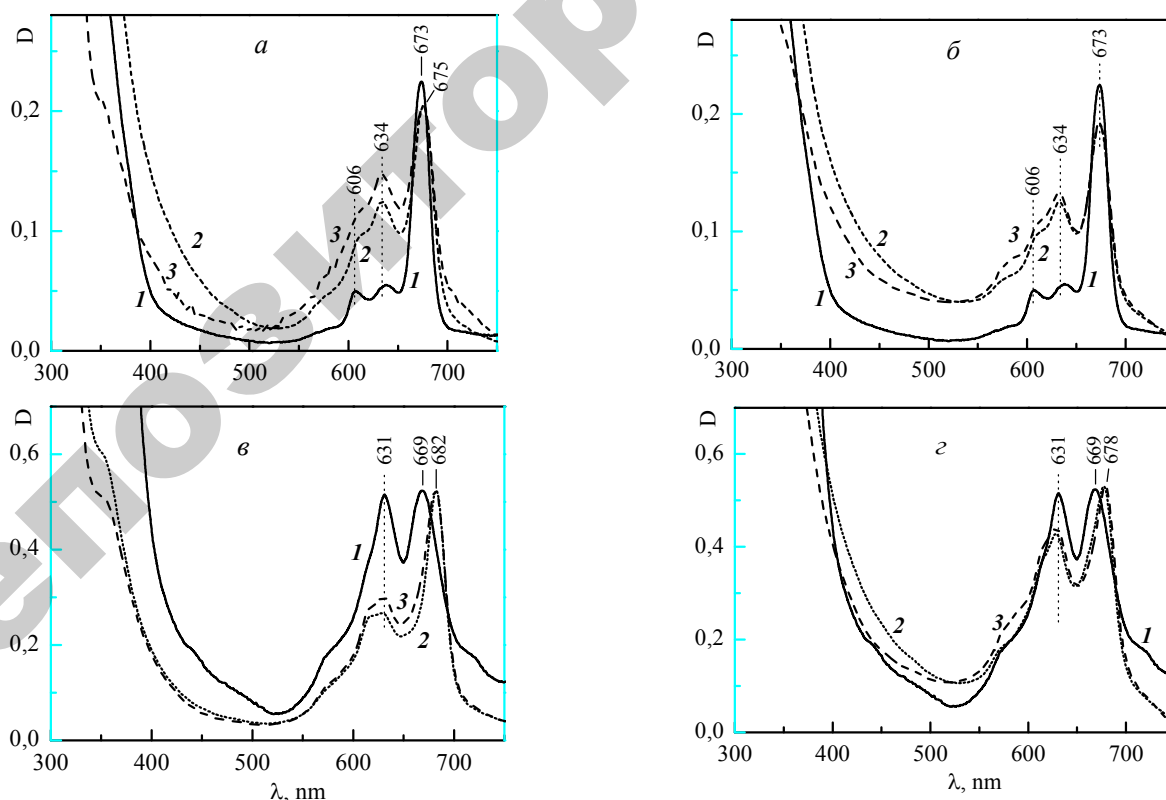


Рисунок 1 – Спектры поглощения $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Фц}$ (а, б) и $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{Фц}$ (в, з) в ПВБ (кривые 1), ТЭОС (кривые 2а, 3а, 2в и 3в) и ТЭОС+ВТЭОС (кривые 2б, 3б, 2г и 3г) гель-матрицах после 30 (2а, 2б, 2в и 2г) и 50 (3а, 3б, 3в и 3г) суток сушки гель-матриц

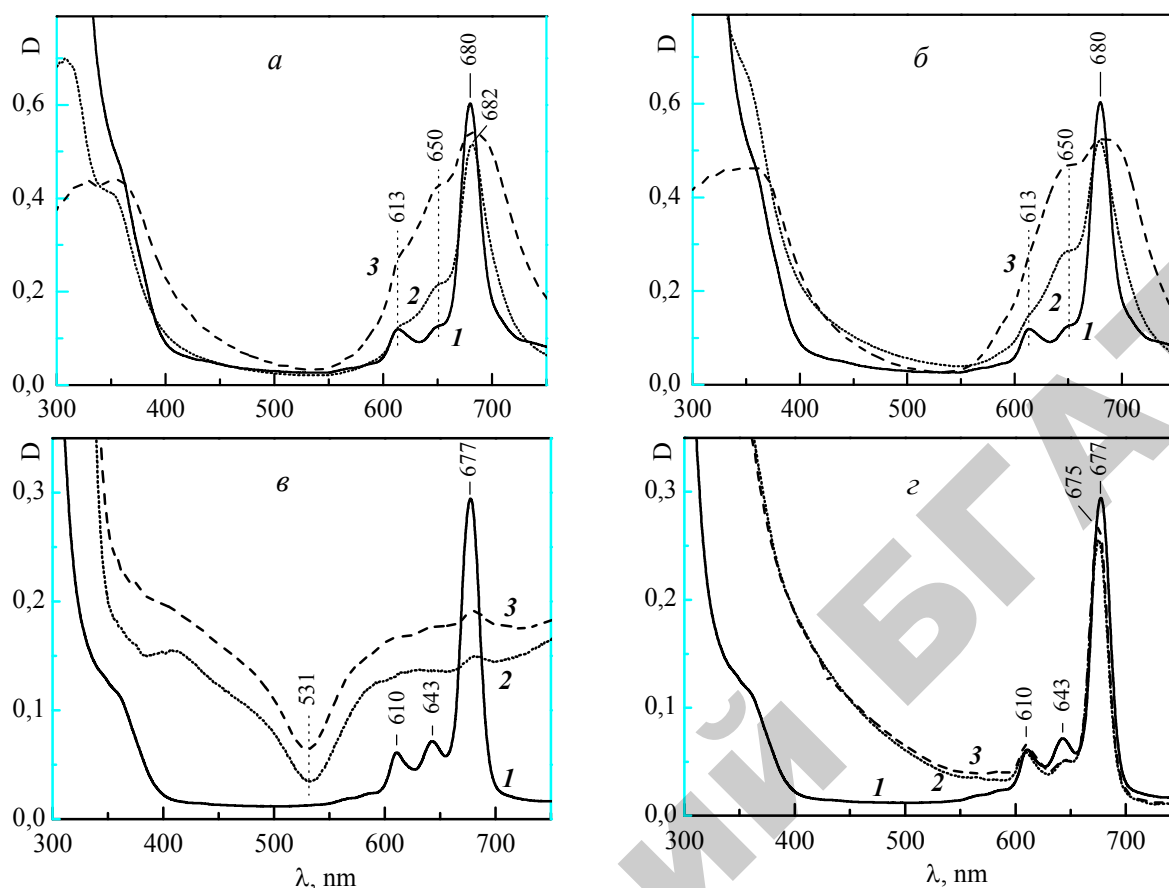


Рисунок 2 – Спектры поглощения GaOHФц (а, б) и AlOHФц (в, г) в ПВБ (кривые 1), ТЭОС (кривые 2а, 3а, 2в и 3в) и ТЭОС+ВТЭОС (кривые 2б, 3б, 2г и 3г) гель-матрицах после 30 (2а, 2б, 2в и 2г) и 50 (3а, 3б, 3в и 3г) суток сушки гель-матриц.

На основании выполненных исследований можно сделать вывод, что у тех комплексов фталоцианина, центральный атом металла которого защищен двумя координированными лигандами (металлы IVA группы), в большей степени доминирует мономерная форма, по сравнению с комплексами металлов IIIA группы.

Работа выполнена в рамках договора №Ф16-040 с БРФФИ.

Список использованной литературы

1. Snow, A.W. Phthalocyanine Aggregation / In «The Porphyrin Handbook» // Eds.: K.M.Kadish, K.M.Smith, R.Guilard. – Elsevier Science (USA). – 2003. – Vol.17. – P.129–176.
2. The nuclear magnetic resonance spectra and the electronic spectra of some silicon and germanium phthalocyanines / A.R. Kane [et al.] // Inorg. Chemistry. – 1970. – Vol.9, No.6. – P.1445–1448.
3. Березин, Б.Д. Электронные спектры поглощения и кинетическая устойчивость фталоцианинов германия (IV) / Б.Д.Березин, А.С.Акопов // Ж. общ. химии. – 1974. – Т.44, №5. – С.1089–1093.

УДК 535.37 + 004.942

Станишевский И.В., кандидат физико-математических наук, доцент,
Арабей С.М., доктор физико-математических наук, доцент
 Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск
Павич Т.А., кандидат химических наук
 Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЕВРОПЕЕВОГО КОМПЛЕКСА МЕТОДОМ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО ЛАЗЕРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ И КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Благодаря способности к интенсивной люминесценции комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) в основном используются в качестве люминофоров. В оптике и квантовой электронике они нашли применение в качестве активных лазерных сред, катодо-, рентгено- и фотолюминофоров, ИК-визуализаторов [1]. В биологии, медицине и сельском хозяйстве многие комплексы РЗЭ используются в качестве люминесцентных зондов и