

6. Reed, C. A. Discrete fulleride anions and fullerenium cations / C. A. Reed, R. D. Bolskar // *Chemical Reviews*. – 2000. – Vol. 100. – P. 1075–1119.

7. Recent advances in bulk heterojunction polymer solar cells / L. Lu [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2015. – Vol. 115. – P. 12666–12731.

8. Formation of C₆₀ by pyrolysis of naphthalene / R. Taylor [et al.] // *Nature*. – 1993. – Vol. 366. – P. 728–731.

9. Amsharov, K. Y. Formation of fullerenes by pyrolysis of 1,2'-binaphthyl and 1,3-oligonaphthylene / K. Y. Amsharov, K. Simeonov, M. Jansen // *Carbon*. – 2007. – Vol. 45. – P. 337–343.

10. Ajayan, P. M. Application of carbon nanotubes / P. M. Ajayan, O. Z. Zhou. – Berlin : Springer-Verlag, 2001. – P. 391–425.

[К содержанию](#)

УДК 535.372;535.34

С. М. АРАБЕЙ, С. В. СЛОНСКАЯ

Беларусь, Минск, БГАТУ

СПЕКТРАЛЬНОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ОКТАБУТОКСИЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНА В РАСТВОРАХ

Основным источником информации о силе и природе межмолекулярных взаимодействий между молекулами растворенного вещества и растворителя являются данные о поведении оптических спектров поглощения и (или) люминесценции вещества в зависимости от природы растворителя. Фталоцианины (Фц) и их производные имеют структуру, содержащую расширенную π -сопряженную систему, которая формирует их электронные, физико-химические и спектральные свойства, благодаря которым они нашли разнообразные практические применения [1]. Однако текущее состояние и будущие перспективы использования Фц сталкиваются с проблемой низкой растворимости фталоцианинового кольца в большинстве органических растворителей. Одним из путей увеличения растворимости Фц является присоединение объемных или цепочечных заместителей в α - и (или) β -положения аннелированных бензольных колец. Примером таких заместителей могут служить периферийные алкокси-группы. В настоящей работе исследован замещенный фталоцианин с восемью алкильными цепочками, присоединенными в α -положения конденсированных бензольных колец через оксиметиленовую группу –

свободное основание 1,4,8,11,15,18,22,25-окта(*n*-бутокси)фталоцианина ((OBu)₈H₂Фц).

Отсутствие в литературе сведений о влиянии природы растворителя на спектры поглощения (OBu)₈H₂Фц определило основную цель работы – исследование влияния сольватирующей способности растворителей различной химической природы на спектральные свойства (OBu)₈H₂Фц, т. е. исследование его сольватохромии.

(OBu)₈H₂Фц был приобретен у компании Aldrich Chemical Company и использован без дальнейшей очистки. Структурная формула (OBu)₈H₂Фц приведена на рисунке 1. Используемые растворители подвергались очистке путем их перегонки. Измерения спектров поглощения проведены на спектрофотометре РВ 2201В (ЗАО «Солар», Беларусь) при 298 К. Как показал эксперимент, присоединение восьми буюкси-групп в α-положения бензольных колец фталоцианина сильно увеличивает растворимость (OBu)₈H₂Фц в используемых растворителях: диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), хлороформ, этанол, толуол, бензол, *n*-декан и *n*-гептан. Согласно квантово-химическим расчетам [2], наблюдаемый большой батохромный сдвиг (на ~70 нм) полос поглощения (OBu)₈H₂Фц по сравнению с незамещенным фталоцианином обусловлен электрон-донорными свойствами атомов кислорода, химически связанных с углеродами в α-положении, приводящие к уменьшению энергетического интервала HOMO-LUMO (интервала S₀–S₁).

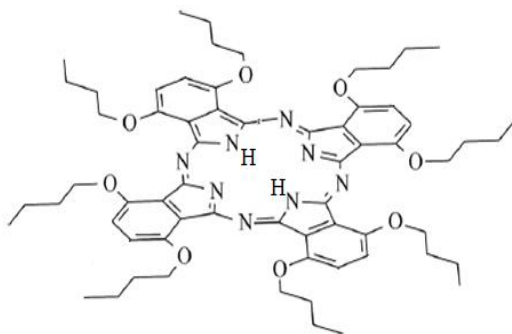


Рисунок 1 – Структурная формула (OBu)₈H₂Фц

На рисунке 2 показаны спектры поглощения (OBu)₈H₂Фц в некоторых растворителях. Спектры состоят из интенсивных Q-полос в области 710–780 нм с колебательной прогрессией в коротковолновой от них области. В УФ-диапазоне около 300–350 нм расположена B-полоса, называемая полосой Sore. Полосы поглощения в интервале 400–500 нм относятся к переходам с участием неподеленной пары электронов атома кислорода *n*(O)-π* [3].

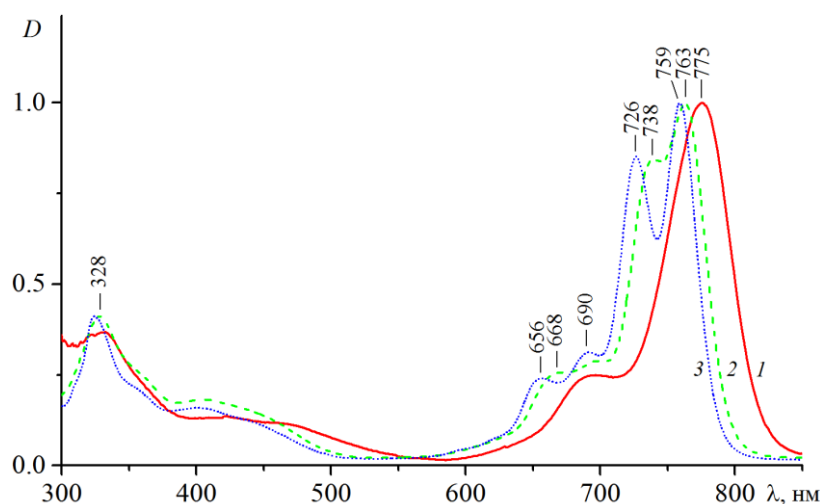


Рисунок 2 – Спектры поглощения $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Pc}$ в ДМСО (1), толуоле (2) и *n*-гептане (3) при 298 К

Как и все безметалльные фталоцианины, $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Pc}$ имеет D_{2h} симметрию сопряженной системы, что приводит к снятию вырождения самого низкоэнергетического синглетного состояния (Q -полосы). В электронном спектре поглощения это проявляется по характерному расщеплению Q -полосы на Q_x - и Q_y -компоненты. Как показал эксперимент, величина энергетического расщепления $\Delta E = E_{Q_y} - E_{Q_x}$ уменьшается по мере смещения Q_x -полосы в красную область. Так, Q -полоса в ДМСО с максимумом при 775 нм (рисунок 2, кривая 1) не проявляет видимого расщепления на компоненты, что может быть связано с небольшой величиной $\Delta E_{\text{ДМСО}}$, т. е. с существенным перекрытием Q_x - и Q_y -полос (аналогичная ситуация имеет место и для ДМФА). В других растворителях (этанол, хлороформ, толуол, бензол, *n*-гептан) $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Pc}$ имеет две спектрально разрешенные (в разной степени) интенсивные Q_x - и Q_y -компоненты. Например, для этанола $\Delta E_{\text{этанол}} \approx 350 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda_{Q_x}^{\text{этанол}} \approx 766 \text{ нм}$), которое увеличивается в исследованном ряду растворителей и достигает для *n*-гептана (рисунок 2, кривая 3) величины $\Delta E_{\text{n-гептан}} \approx 600 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda_{Q_x}^{\text{n-гептан}} \approx 759 \text{ нм}$).

Для анализа сольватохромии использован эмпирический параметр полярности растворителей $f(n)$ – высокочастотная поляризуемость, которая является функцией показателя преломления растворителя (n) и которая определяется из соотношения $f(n) = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ [4]. На рисунке 3 изображены зависимость частоты максимума Q_x -полосы поглощения $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Pc}$ от функции $f(n)$. Положения максимумов Q_x -полосы имеют две линейные зависимости: одна для полярных (протонных и апротонных), вторая для неполярных апротонных растворителей.

Полученные данные показывают, что полярные растворители (этанол, хлороформ, ДМФА, ДМСО) имеют низкочастотные смещения Q_x -полосы. В неполярных апротонных растворителях (*n*-гептан, толуол, бензол) спектры поглощения $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Фц}$ смещаются в высокочастотную область и проявляют заметную колебательную структуру полос поглощения, которая в полярных растворителях полностью размывается. Линейный характер зависимости ν_{Q_x} от $f(n)$ для каждой группы растворителей позволяет предположить, что спектральные сдвиги вызваны сольватацией, а не образованием ассоциатов. Однако не исключено, что, например, в случае этанола это может быть связано с возникновением водородной связи между этанольной ОН-группой и атомом кислорода бутокси-групп $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Фц}$. Для других полярных растворителей центрами взаимодействия могут быть не только атомы кислорода, но и (или) азота $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Фц}$. Вывод о значительной роли сольватации на положение спектральных полос подтверждается и тем, что нет корреляции между координационной силой растворителей и красным смещением, т. е. координация растворителей не играет существенной роли в этом процессе.

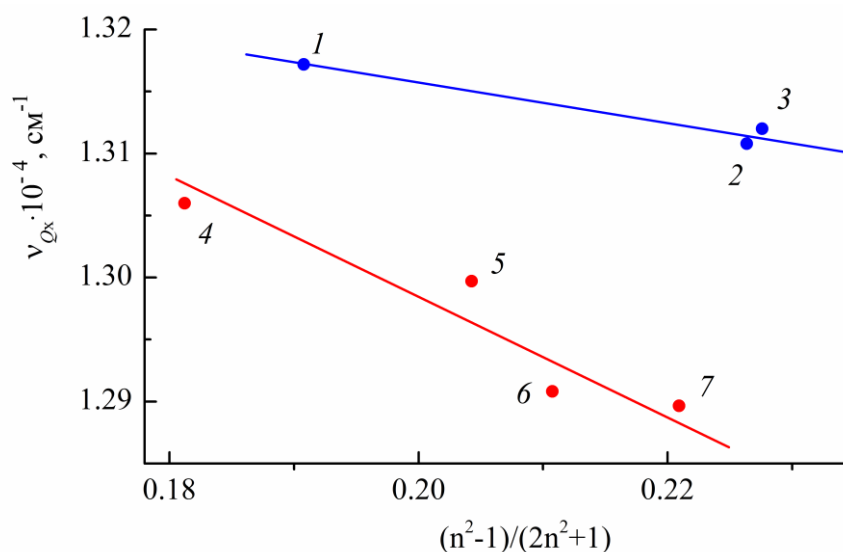


Рисунок 3 – Зависимость положения максимума Q_x -полосы $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Фц}$ в чистых растворителях от $f(n)$: *n*-гептан (1), толуол (2), бензол (3), этанол (4), ДМФА (5), хлороформ (6) и ДМСО (7)

В заключение можно сделать следующие выводы. Детально изучено влияние окружающей среды (природы растворителей) на спектральные свойства молекул $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Фц}$ в основном состоянии. Установлена корреляция между энергией Q_x -полосы и энергетическим расщеплением Q_x - и Q_y -компонент: чем ниже энергия, тем меньше расщепление.

С практической точки зрения $(\text{O}^-\text{Bu})_8\text{H}_2\text{Фц}$ может быть использован как краситель, имеющий высокий коэффициент экстинкции Q -полосы в области примыкающей к ближнему ИК-диапазону.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ в рамках договора № Ф21МС-017.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Phthalocyanines: Properties and Applications / С. С. Leznoff [et al.] // VCH : New York, 1989–1996. – Vol. 1–4.

2. Design, Synthesis, and Properties of Phthalocyanine Complexes with Main-Group Elements Showing Main Absorption beyond 1000 nm / T. Furuyama [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – Vol. 136, № 2. – P. 765–776.

3. Kobayashi, N. Cation- or Solvent-Induced Supramolecular Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines / N. Kobayashi, A. B. P. Lever // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – Vol. 109, № 24. – P. 7433–7441.

4. Лакович, Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии / Дж. Лакович. – М. : Мир, 1986. – 496 с.

[К содержанию](#)

УДК 581.143:633.

Е. Г. АРТЕМУК, М. Р. НУРЫЕВА

Беларусь, Брест, БрГУ имени А. С. Пушкина

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ СВИНЦА НА МОРФОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КЛЕВЕРА ЛУГОВОГО (*TRIFOLIUM PRATENSE* L.)

Загрязнение окружающей среды техногенными выбросами вызывает резкое ухудшение природных и антропогенных экосистем. Особую опасность представляют тяжелые металлы (далее – ТМ), которые вместе с пылью и сажей промышленных предприятий разносятся на расстояние до 20–50 км от источника, по трофическим цепям попадают в растительную и животную пищу человека. Избыточные концентрации ТМ в среде негативно влияют на рост и развитие растений, нарушая физиологические и биохимические функции, что приводит к снижению продуктивности и пищевой ценности растительного сырья [1; 2]. Некоторые ТМ, такие как ртуть, свинец, кадмий и хром, являются высокотоксичными элементами и могут представлять серьезную опасность для всей экосистемы.