

Список использованной литературы

1. Leznoff C.C. and Lever A.B.P., Eds. Phthalocyanines: Properties and Applications; VCH: New York, 1989–1996; Vol. 1–4.
2. Octa-alkoxy phthalocyanine and naphthalocyanine derivatives: Dyes with Q-band absorption in the far red or near infrared / M.J. Cook [et al.] // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. – 1988. – P. 2453–2458.
3. 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, No.2. – P. 765–776.
4. 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, No. 24. – P. 7433–7441.

УДК 535.372;535.34

**Арабей С.М.<sup>1</sup>, доктор физико-математических наук, доцент,  
Станишевский И.В.<sup>1</sup>, кандидат физико-математических наук, доцент,  
Павич Т.А.<sup>2</sup>, кандидат химических наук**

<sup>1</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск

<sup>2</sup>Институт физики им. Б.И.Степанова НАН Беларуси, г. Минск

**ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КРАСНОЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ,  
ОКРАШЕННЫЕ ФЕНИЛТИОЗАМЕЩЕННЫМ ФТАЛОЦИАНИНОМ**

*Введение.* Фталоцианины (Фц) как синтетические светостойкие органические красители, обладающие высокой термической, химической и фотохимической стабильностью, широко используются во многих современных практических и технологических приложениях, таких как медицина, сельское хозяйство, электроника, солнечная энергетика, нелинейная оптика и др. [1]. Расширение практических применений Фц во многом зависит от их растворимости, увеличение которой обеспечивают периферийные заместители в структуре молекул. Одним из таких соединений является алюминиевый комплекс фенилтиозамещенного Фц: тетра(3-фенилтио)фталоцианин алюминия гидроксид (3-(ФенS)<sub>4</sub>-ФцAlOH). В работе [2] обсуждается возможность использования этого красителя в качестве фотосенсибилизатора для фотодинамической терапии онкологических заболеваний. Кроме того, он перспективен для флуоресцентной диагностики злокачественных новообразований [3]. Для многих практических применений предпочтение имеют твердотельные материалы, допированные мономерными формами металлофталоцианинов. Это стимулирует изучение структуры и спектральных свойств систем “молекула красителя – окружающая среда”, т.е. исследование новых материалов, способных сохранять мономерную форму примеси. В настоящей работе исследованы особенности внедрения молекул 3-(ФенS)<sub>4</sub>-ФцAlOH в мономерной форме в органические полимерные пленки и объемные твердотельные силикатные матрицы.

*Объекты исследования и методика эксперимента.* 3-(ФенS)<sub>4</sub>-ФцAlOH был приобретен у компании Aldrich Chemical Company и использован без дальнейшей очистки. В качестве органического полимера использован поливинилбутираль (ПВБ). Образцы ПВБ в виде тонких оптически прозрачных пленок, окрашенных Фц, изготовлены методом полива из этанольного раствора полимера на стеклянную подложку. Объемные неорганические (на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС)) гель-матрицы синтезированы золь-гель методом, описанным в [4]. Активация силикатных матриц осуществлялась двумя методами – методом прямого золь-гель синтеза из реакционного раствора, содержащего молекулы 3-(ФенS)<sub>4</sub>-ФцAlOH и методом

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

пропитки готовой нанопористой силикатной матрицы этанольным раствором этого фталоцианина.

Измерения электронных спектров поглощения проведены на спектрофотометре РВ 2201В (ЗАО «Солар», Беларусь). Спектры флуоресценции получены при возбуждении импульсным излучением полупроводникового лазерного диода ( $\lambda_{\text{возб}} = 405$  нм) и детектировании излучения с использованием ФЭУ (PM943-02, Hamamatsu, Япония). Спектрально-люминесцентные измерения выполнены при комнатной температуре.

*Результаты и их обсуждение.* 3-(ФенS)<sub>4</sub>-ФцAlOH содержит ион Al<sup>3+</sup> в пентакоординированном состоянии: четыре координационные связи образованы атомами азота фталоцианинового макроцикла, а пятая связь – атомом кислорода гидроксильной группы, расположенной в осевом положении вне фталоцианинового кольца. Оптимизация геометрической структуры молекулы 3-(ФенS)<sub>4</sub>-ФцAlOH показала, что фенилтио-заместители располагаются преимущественно по одну сторону от плоскости макроцикла, образуя пространственный *цис*-изомер.

Спектры поглощения 3-(ФенS)<sub>4</sub>-ФцAlOH в ДМСО, ДМФА и этаноле имеют идентичную структуру с незначительным смещением (~10 нм) спектральных полос. На рисунке 1 (кривая 1) изображен спектр поглощения в этаноле, имеющий характерный вид спектров поглощения металлофталоцианинов. Q(0-0)-полоса при 725 нм соответствует переходам в дважды вырожденное электронное состояние, а B(0-0)-полоса в ближней УФ области при 340 нм – полосе Соре. Батохромное смещение Q(0-0)-полосы 3-(ФенS)<sub>4</sub>-ФцAlOH в область, примыкающей к ближнему ИК диапазону (725 нм), по сравнению с Q(0-0)-полосой незамещенного ФцAlCl (~670 нм) [5], является результатом симметричного присоединения четырех фенилтио-заместителей к фталоцианиновому макроциклу. Вид спектра 3-(ФенS)<sub>4</sub>-ФцAlOH в используемых растворителях свидетельствует о том, что сопряженная система красителя имеет симметрию близкую к D<sub>4h</sub>, несмотря на то, что оптимизированная геометрия относится к точечной группе низшей симметрии из-за выхода фенилтио-заместителей из плоскости макроцикла.

Переход от жидких растворов к твердой полимерной пленке ПВБ приводит к батохромному сдвигу на ~12 нм спектра поглощения 3-(ФенS)<sub>4</sub>-ФцAlOH (рисунок 1, кривая 2) без изменения структуры полос, подтверждая сохранение мономерной формы примесных молекул в ПВБ. Интенсивная красная флуоресценция как растворов, так и ПВБ пленки является дополнительным подтверждением мономерной формы примеси.

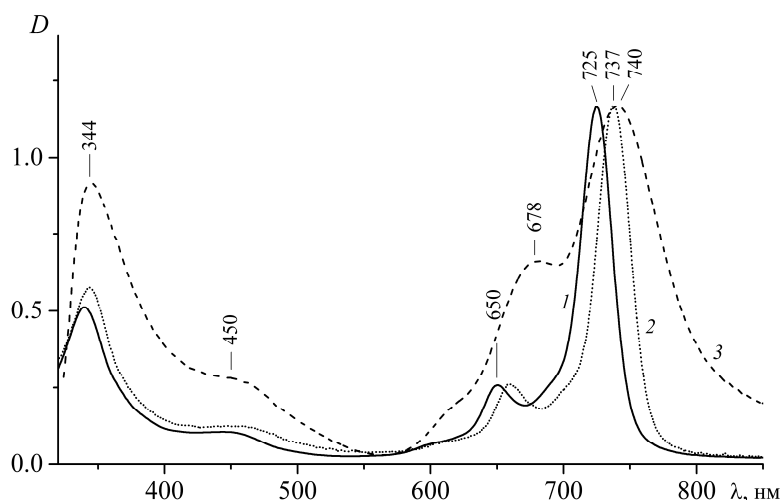


Рисунок 1. Спектры поглощения 3-(ФенS)<sub>4</sub>-ФцAlOH при 300 К в этаноле (1), ПВБ (2) и ТЭОС-матрице (3), окрашенной методом пропитки и высушенной в течение 40 суток

При внедрении 3-(ФенS)<sub>4</sub>-ФцAlOH в ТЭОС гель-матрицу методом пропитки наблюдается заметное изменение спектра поглощения (рисунок 1, кривая 3). Спектр поглощения

3-(ФенS)<sub>4</sub>-ФцАlОН в условиях такого силикатного матричного окружения испытывает батохромный сдвиг и уширение полос:  $\lambda_{Q(0-0)} = 725$  нм и  $\Delta\nu_{Q(0-0)} \approx 570$  см<sup>-1</sup> в этаноле;  $\lambda_{Q(0-0)} = 740$  нм и  $\Delta\nu_{Q(0-0)} \approx 1300$  см<sup>-1</sup> в ТЭОС (метод пропитки). Отметим, что полоса поглощения при 678 нм имеет увеличенную относительную интенсивность по сравнению Q(0-1)-полосой (650 нм) в этаноле, свидетельствуя об образовании в матрице агрегированной формы Фц. Подтверждение этому служит отсутствие флуоресценции ТЭОС-матрицы окрашенной 3-(ФенS)<sub>4</sub>-ФцАlОН методом пропитки.

Внедрение 3-(ФенS)<sub>4</sub>-ФцАlОН в ТЭОС гель-матрицу методом прямого золь-гель синтеза показало следующие результаты. После образования силикатного каркаса (процесса полимеризации) и «старения» матрицы в течение 10 суток, когда поры еще заполнены жидкими компонентами реакционной смеси, спектр поглощения полностью совпадает со спектром этанольного раствора. По мере высушивания матрицы спектр претерпевает гипсохромный сдвиг. Так, после 20 суток сушки (рисунок 2, кривая 1) Q(0-0)-полоса сдвигается до 700 нм и уширяется от  $\Delta\nu_{Q(0-0)} \approx 570$  см<sup>-1</sup> до  $\Delta\nu_{Q(0-0)} \approx 890$  см<sup>-1</sup>. Дальнейшая сушка (40 суток) усиливает сдвиг полосы до 684 нм (рисунок 2, кривая 3), который сопровождается ее сужением до  $\Delta\nu_{Q(0-0)} \approx 600$  см<sup>-1</sup>, но при этом сохраняется соотношение интенсивностей Q(0-0)- и Q(0-1)-полос. Наличие флуоресценции (рисунок 2, кривые 2,4) ТЭОС-матрицы является свидетельством того, что Фц при таком методе внедрения имеет мономерную форму. Изменение неоднородного уширения спектральных полос, скорее всего, связано с изменением структуры локального матричного окружения примеси в процессе сушки силикатной матрицы.

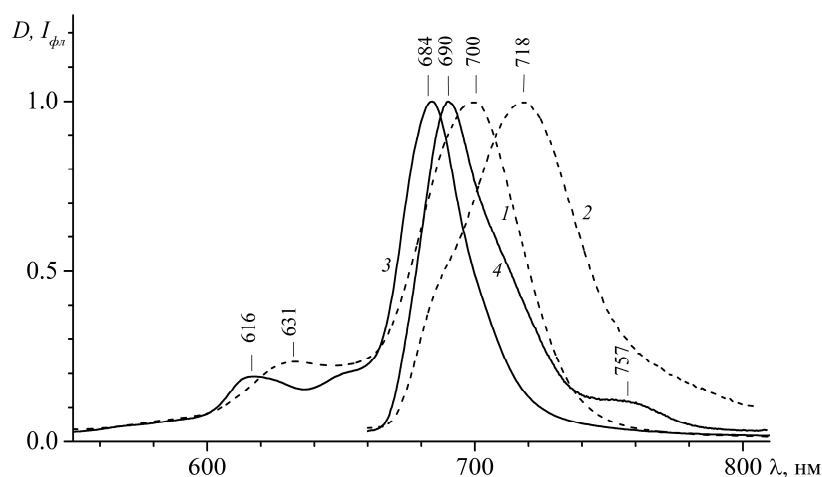


Рисунок 2. Спектры поглощения (1,3) и флуоресценции (2,4) 3-(ФенS)<sub>4</sub>-ФцАlОН в ТЭОС-матрице, окрашенной методом прямого синтеза, при 300 К; «сушка» матрицы в течение 20 (1,2) и 40 (3,4) суток,  $\lambda_{возб} = 405$  нм.

**Выводы.** Показана возможность использования 3-(ФенS)<sub>4</sub>-ФцАlОН в качестве допанта новых оптически изотропных материалов на основе ПВБ и ТЭОС полимеров. Оптически однородные и высокопрозрачные полимерные пленки и матрицы с примесью 3-(ФенS)<sub>4</sub>-ФцАlОН могут стать основой получения различного рода люминесцентных материалов для спектральной области, примыкающей к ближнему ИК диапазону.

Работа выполнена в рамках проекта БРФФИ №Ф21МС-017.

#### Список использованной литературы

1. Kadish, K.M.; Smith, K.M.; Guillard, R., Eds. The Porphyrin Handbook; Academic Press: San Diego – 2003. – Vol. 17–19.
2. Фотосенсибилизатор, липосомальная форма фотосенсибилизатора и способ проведения фотодинамической терапии: патент РФ № 2 257 898 / А.Ю. Барышников, Л.М. Борисова, Г.Н.Ворожцов и др. – Опубликован 10.08.2005, Бюл. № 22.

3. Hydroxyaluminium Tetra-3-Phenylthiophthalocyanine is a New Effective Photosensitizer for Photodynamic Therapy and Fluorescent Diagnosis / I.G. Meerovich [et al.] // Bull. Exp. Biol. Med. – 2005. – Vol. 139, No. 4. – P. 427–430.

4. Павич, Т.А. Влияние межмолекулярных взаимодействий и аксиальных лигандов на спектры поглощения металлофталоцианинов в твердотельных матрицах / Т.А. Павич, С.М. Арабей, К.Н. Соловьев // Ж. прикл. спектроск. – 2018. – Т. 85, №1. – С. 5–13.

5. Lever, A.B.P. The phthalocyanines / A.B.P. Lever // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. – 1965. – Vol. 7 – P. 27–114.

---

УДК 547.672.1: 547.672.2

**Кожич Д.Т.<sup>1</sup>, кандидат химических наук, доцент,  
Слонская С.В.<sup>1</sup>, кандидат химических наук, доцент,  
Павич Т.А.<sup>2</sup>, кандидат химических наук**

<sup>1</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск

<sup>2</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск

### **АНАЛИЗ ПРЕПАРАТИВНЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ЙОДПРОИЗВОДНЫХ АНТРАЦЕНА**

Рост численности населения планеты происходит в условиях обострения глобальной проблемы достаточности производства и потребления продуктов питания. Более того, информация о прямом влиянии качества пищи на здоровье человека привела к резкому увеличению спроса на экологически чистые пищевые продукты. Одним из классов органических соединений, опасных при сельхозпроизводстве, являются канцерогенные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые могут находиться в почве и демонстрировать при этом высокое сродство к выращенным органическим сельхозпродуктам. В этой связи актуальным является определение следовых количеств ПАУ в выращенных культурах и продуктах питания с применением современных высокочувствительных методов, в том числе метода с использованием детектирования УФ-поглощения и флуоресценции, обеспечивающих повышенную селективность и пределы обнаружения. В настоящей работе приведен анализ методов синтеза галогенпроизводных антрацена, как представителей ПАУ, которые будут использованы при дальнейших исследованиях их спектрально-люминесцентных свойств.

Антрацен является ароматическим соединением, в котором система сопряжения образована четырнадцатью  $\pi$ -электронами, которая и определяет его спектрально-люминесцентные свойства. Отличительной особенностью электронного строения антрацена является неравномерность  $\pi$ -электронной плотности, приводящей к тому, что наиболее уязвимыми для электрофильных реагентов являются *мезо*-положения ароматического скелета [1].

Для создания  $\pi$ -сопряженных ароматических соединений наиболее широкое применение получили реакции кросс-сочетания [2], для которых необходимо наличие в исходных молекулах определенных функциональных групп или атомов галогенов как заместителей. Среди таких соединений наиболее реакционноспособными являются йодопроизводные, реакции с которыми идут при комнатной температуре (в отличие от других галогенпроизводных, когда реакции протекают при нагревании [3]). Это явилось стимулом для изучения литературных данных по синтезу йодопроизводных антрацена. Современная синтетическая органическая химия стремится к простоте и максимальному соблюдению принципов «зеленой химии», поэтому при анализе источников предпочтение отдавалось выбору одностадийных методик с использованием доступных и дешевых исходных веществ, исключая реакции в абсолютных средах. Так для синтеза 9-йодантрацена внимание обращено на методику пря-