

УДК 535.37+541.65+543.4

Студ. Е.С. Люлькович

Науч. рук. зав. кафедрой физики, д. физ.-мат. наук Н.Н. Крук

(кафедра физики, БГТУ)

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ АТРОПОИЗОМЕРИИ ПОРФИРИНОВ В РАСТВОРАХ

В работе исследованы спектральные характеристики водорастворимого 5,10,15,20-тетра-(3-*N*-метилпиридил)-порфирина [1]. Структурная формула данного соединения показана на рисунке 1. Из-за вращения пиридильных заместителей вокруг связи $C_{\text{мезо}}-C_1$ метилированный атом азота пиридила у *мета*-замещенного производного может располагаться либо с одной, либо с другой стороны плоскости тетрапиррольного макроцикла. Ранее нами было показано, что это приводит к формированию конформеров: в растворе могут одновременно находиться 4 дважды вырожденных атропоизомера, с соотношением статистических весов 1:4:2:1. [2,3]

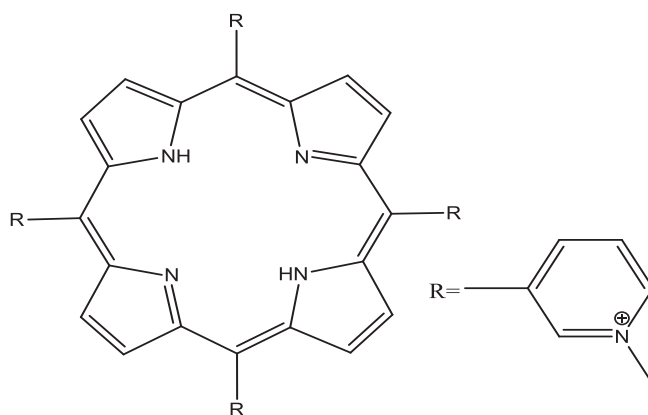


Рисунок 1 – Молекулярная структура 5,10,15,20-тетра-(3-*N*-метилпиридил)-порфирина

Анализ измеренных электронных спектров поглощения водных растворов исследуемого соединения указывает на наличие временной эволюции спектра поглощения (рисунок 2). Так, поглощение наиболее интенсивной полосы IV в видимой области спектра с максимумом при 514,5 нм убывает, в то время как поглощение соседней полосы III растет. Это свидетельствует о частичном превращении атропоизомера(ов), наблюдаемого(ых) в свежеприготовленном растворе, в другие атропоизомеры. Изменение оптической плотности на длине волны 514,5 нм в зависимости от времени хранения раствора, моделируется двухэкспоненциальной зависимостью с

характеристическими временами 0,63 часа и 79 часов (рисунок 3). Раствор приходит в равновесное состояние примерно через 350 часов и при дальнейшем хранении спектральные изменения не происходят.

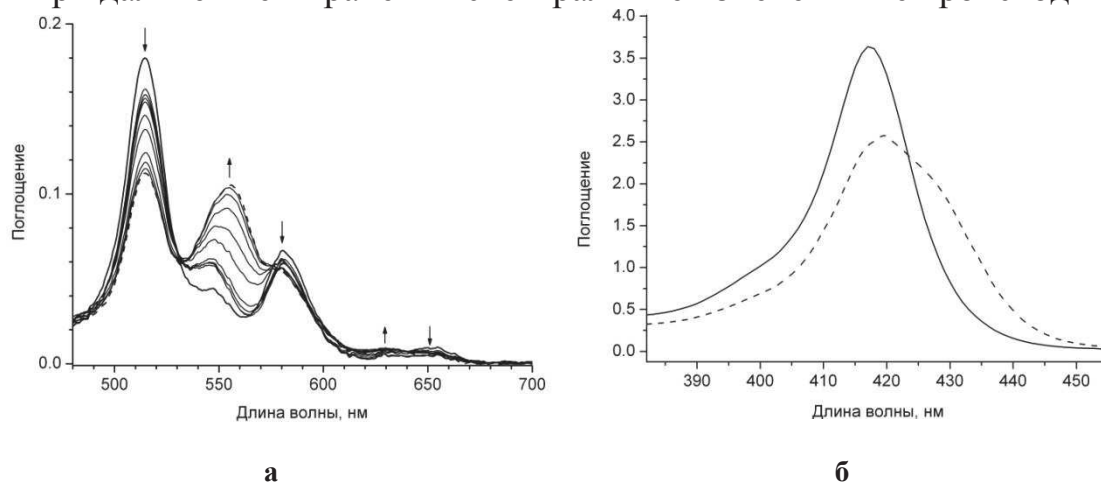


Рисунок 2 – Зависимость спектров поглощения 5,10,15,20-тетра-(3-N-метил-пиридил)-порфирина от времени хранения раствора: а) видимая область; б) полоса Сорэ. Равновесный спектр (через 1550 часов) показан пунктирной линией. Стрелки указывают направление спектральных изменений

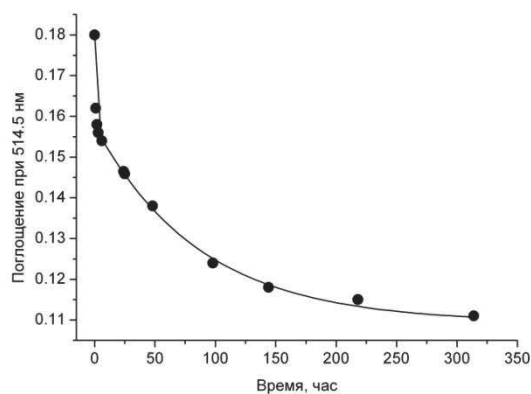


Рисунок 3 – Кинетика изменения поглощения 5,10,15,20-тетра-(3-N-метил-пиридил)-порфирина на длине волны 514,5 нм

Измерение спектров возбуждения флуоресценции 5,10,15,20-тетра-(3-N-метил-пиридил)-порфирина при различных длинах волн регистрации флуоресценции также обнаруживает гетерогенность раствора, обусловленную наличием нескольких излучающих центров. Нами были идентифицированы три атропоизомера. Спектр

возбуждения флуоресценции, измеренный при регистрации флуоресценции на длине волны 708 нм, совпадает со спектром поглощения исходного атропоизомера. При регистрации на длине волны 670 нм получены спектральные характеристики другого атропоизомера, характерной чертой которого является высокая относительная интенсивность длинноволнового электронного перехода. Третий атропоизомер, концентрация которого существенно меньше, идентифицирован при регистрации спектра возбуждения на длине волны 613 нм.

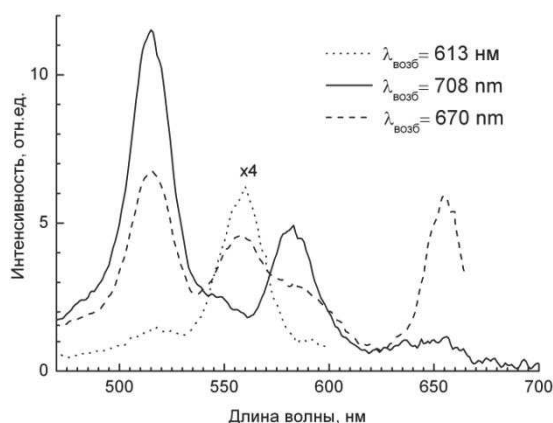


Рисунок 4 – Спектры возбуждения флуоресценции 5,10,15,20-тетра-(3-N-метил-пиридил)-порфирина при различных длинах волн регистрации флуоресценции

Таким образом, в результате наличия нескольких атропоизомеров 5,10,15,20-тетра-(3-N-метилпиридил)-порфирина спектры поглощения обнаруживают временную эволюцию, отражающую процесс установления равновесия между атропоизомерами в растворе. Спектральные характеристики трех атропоизомеров в равновесном растворе идентифицированы с помощью регистрации спектров возбуждения флуоресценции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hambright, P., Gore, T., Burton, M. Synthesis and characterization of new isomeric water-soluble porphyrins. Tetra(2-N-methylpyridyl)porphine and Tetra(3-N-methylpyridyl)porphine // *Inorganic Chemistry*. – 1976. – V. 15, № 9. - P. 2314-2315.
2. Люлькович, Е.С., Крук, Н.Н. Флуоресценция 5,10,15,20-тетраметилпиридил-порфиринов в растворах // 67-я научная

конференция учащихся, студентов и магистрантов, 18-23 апреля 2016 г., Минск. – Сб. научн. работ в 4-х частях. – Мн.: БГТУ, 2016. – Ч.4. – С.161-163.

3. Крук, Н.Н., Люлькович, Е.С. Спектральные свойства конформеров тетра-(3-*N*-метилпиридил)-порфирина в растворах // Международная научная конференция «Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем», XII-й съезд Белорусского общественного объединения фотобиологов и биофизиков, 28-30 июня 2016 г., Минск. – Сб. научн. работ в 2-х частях. – Мн.: Изд. центр БГУ, 2016. – Ч.2. – С. 54-57.

УДК 537.311: 621.3.084.2

Студ. С.С. Шиканов
Науч. Рук. А. Е. Почтенный
(кафедра физики, БГТУ)

ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК ОКСИДА ИНДИЯ В ПРИСУТСТВИИ АДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА

Тонкие пленки оксида индия были получены с помощью термического окисления тонких пленок индия, осажденных на подложки из слюды (мусковит) методом магнетронного распыления на постоянном токе в атмосфере аргона. В качестве катода использовался металлический индий с чистотой ЧДА. После осаждения пленки индия окисляли в электрической муфельной печи в неизотермическом режиме, нагревая до температуры 500–600°C в течение 40–60 минут и отжигали в изотермическом режиме при температуре 500°C и 600°C в течение 60 минут (температура и время окисления были подобраны экспериментально). Технология получения оксидных пленок методом термического окисления металлического слоя позволяет формировать оксидные слои толщиной от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров. Рентгеновская дифрактограмма показывает, что образуется оксид индия In_2O_3 , что представлено на рисунке 1.