

Д.В. Кленицкий<sup>1</sup>, доц.; А.Б. Крылов<sup>1</sup>, доц.;  
И.В. Вершиловская<sup>1</sup>, доц.; Л.Л. Гладков<sup>2</sup>, проф.;

С.А. Сырбу<sup>3</sup>, проф.; Н.Н. Крук<sup>1</sup>, зав. кафедрой  
<sup>1</sup>(БГТУ, г. Минск), <sup>2</sup>(БГАС, г. Минск), <sup>3</sup>(ФГБОУ ВО ИГХТУ, г. Иваново, Россия)

## **МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНО– ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИ-NO<sub>2</sub>-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ С РАЗЛИЧНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ ПЕРИФЕРИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ**

Тетрапиррольный макроцикл молекулы порфина имеет огромный потенциал для периферического замещения: возможно замещение протонов для четырех атомов углерода C<sub>m</sub> метиновых мостиков, восемью атомами углерода C<sub>b</sub> пиррольных колец на периферии макроцикла, а также атомов азота пиррольных колец в макроциклическом ядре. Принято считать [1,2], что влияние заместителей обусловлено как структурными, так и электронными факторами, причем структурно подвижное присоединение заместителей может приводить к формированию семейства конформеров, различающихся своей структурой и спектрально-люминесцентными свойствами [3].

Значительное число производных тетрапиррольных соединений содержит одновременно заместители, присоединенные в различных положениях, и их спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики будут определяться сочетанным влиянием всех заместителей. Однако, влияние заместителей в различных положениях макроцикла различно и характеристики молекулы не являются аддитивной функций их параметров. Это обусловлено, в первую очередь тем, что распределение электронной плотности в молекулярных орбиталях макроцикла на скелетных атомах, зависит как от положения атомов, так и от типа молекулярной орбитали, поскольку положение пучностей и узловых плоскостей в них различается. Результат такого сочетанного влияния при увеличении числа заместителей в общем случае приводит к немонотонным эффектам из-за того, что доминирующие вклады в изменение электронной плотности через различные положения макроцикла могут изменяться. Дополнительным фактором, который усложняет прогнозирование спектрально-люминесцентных и фотофизических характеристик, является конформационная подвижность заместителей.

Поэтому представляло значительный интерес экспериментально установить закономерности влияния поли-NO<sub>2</sub>-замещения на спек-

трально-люминесцентные и фотофизические характеристики семейства порфиринов. В качестве объектов исследования выбраны 5,15-дифенил-порфин (1), 5,15-ди-4-NO<sub>2</sub>-фенил-порфин (2), 5,15-дифенил-3,7,13,17-метил-2,8,12,18-этил-порфин (3), 5,15-ди-4-NO<sub>2</sub>-фенил-3,7,13,17-метил-2,8,12,18-этил-порфин (4), 5,15-дифенил-10,20-динитро-3,7,13,17-метил-2,8,12,18-этил-порфин (5) и 5,15-ди-4-NO<sub>2</sub>-фенил-10,20-динитро-3,7,13,17-метил-2,8,12,18-этил-порфин (6), молекулярная структура которых приведена на рис. 1.

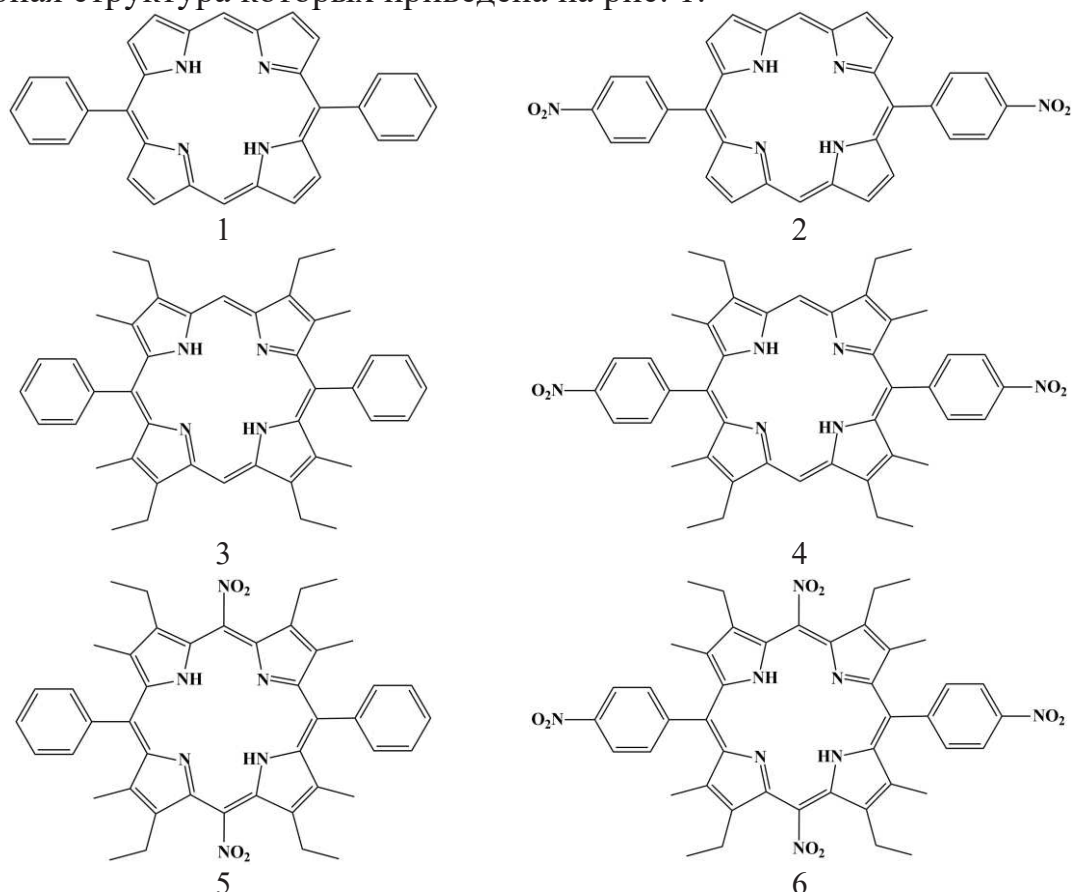
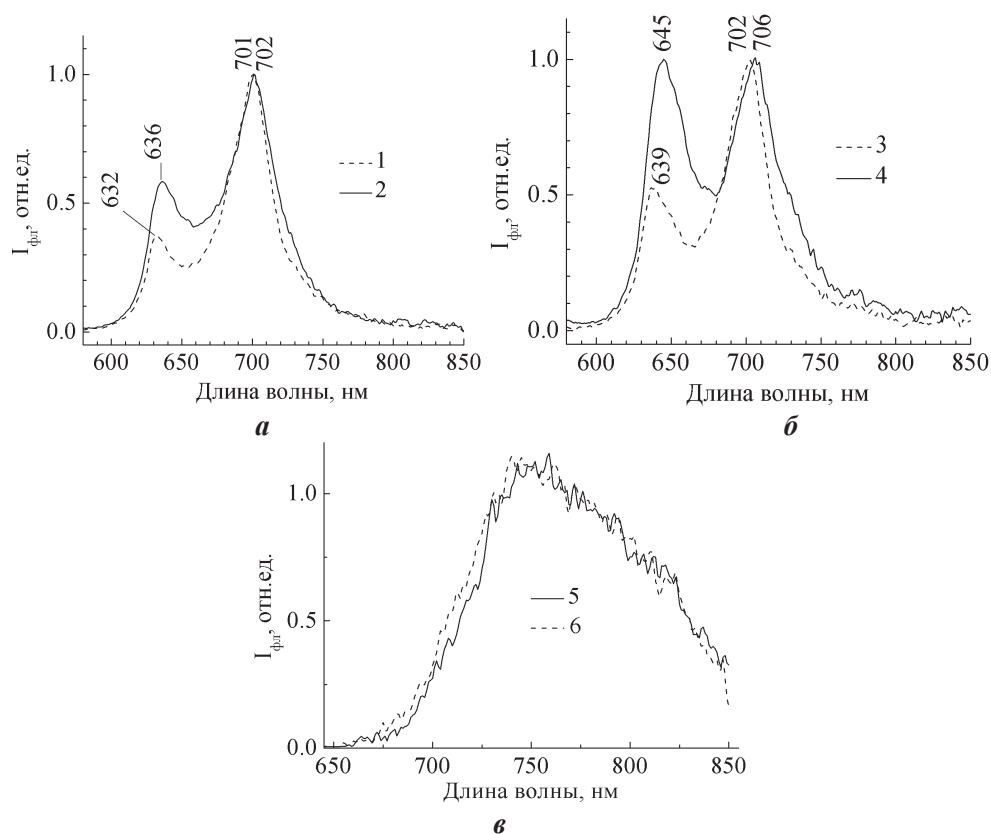


Рис. 1. Молекулярная структура исследованных порфиринов 1–6

Выбор данных соединений позволяет установить роль NO<sub>2</sub>-замещения макроцикла и возможную интерференцию эффектов замещения нитрогруппами и алкилирования пиррольных колец. В качестве реперного соединения использовали не содержащие NO<sub>2</sub>-заместителей 5,15-дифенил-порфин (1) или 5,15-дифенил-3,7,13,17-метил-2,8,12,18-этил-порфин (3). Для всех соединений измерены электронные спектры поглощения и спектры люминесценции, определен квантовый выход флуоресценции.



**Рисунок 2 – Спектры флуоресценции порфиринов 1 - 6 в толуоле**

Полученные экспериментальные данные по спектрально-люминесцентным свойствам порфиринов 1–6 (рис. 2, табл.) указывают на то, что сдвиги полос в спектрах поглощения и флуоресценции существенно зависят от места присоединения  $\text{NO}_2$ -группы, а также присоединения дополнительных алкильных заместителей в  $\text{C}_b$ -положения макроцикла, что вызывает различные сдвиги энергии молекулярных орбиталей макроцикла. Следует отметить, что величина квантового выхода флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$  слабо увеличивается при замещении через фенильный спейсер, но падает примерно в 100 раз при непосредственном присоединении к  $\text{C}_m$ -атомам. Существенное изменение формы спектра свидетельствует об изменении орбитальной природы излучающего состояния.

**Таблица – Положение максимумов полос в спектрах флуоресценции и квантовый выход флуоресценции исследованных порфиринов 1–6**

Соединение	$\Phi_{\text{фл}}$	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ , нм
5,15-ди-фенил-этио-II-порфирин	0,076	632, 701
5,15-ди-4- $\text{NO}_2$ -фенил-этио-II-порфирин	0,098	636, 702
5,15-ди-фенил-10,20-ди- $\text{NO}_2$ -этио-II-порфирин	0,0015	750
5,15-ди-4- $\text{NO}_2$ -фенил-10,20-ди- $\text{NO}_2$ -этио-II-порфирин	0,0014	750
5,15-ди-фенил-порфин	0,072	639, 702
5,15-ди-4- $\text{NO}_2$ -фенил-порфин	0,12	645, 706

Анализ совокупности полученных результатов показывает, что поли-NO<sub>2</sub>-замещение тетрапиррольного макроцикла может быть с успехом использовано для спектральной перестройки в широких пределах абсорбционных и люминесцентных характеристик порфиринов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Электронные и стерические эффекты заместителей как способ управления свойствами тетрапиррольных макроциклов / С.Г. Пуховская, Ю.Б. Иванова, Н.Н. Крук [и др.]. // Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений / под. ред. О.И. Койфмана. М., 2019. С. 63–101.
2. Крук Н.Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск: БГТУ, 2019. 216 с.
3. Гладков Л.Л., Крук Н.Н. Спектральные проявления модуляции энергии электронных орбиталей макроцикла порфина при вращении NO<sub>2</sub>-заместителя // Журн. прикл. спектр. – 2024. – Т. 91. – № 5. – С. 623–629.

UDK 537.311.322

Б.И. Уктамалиев, О.О. Маматкаримов, А.А. Абдукаримов  
(Наманганский инженерно-технологический институт, Узбекистан)  
Email: uktamaliyevb@mail.ru

### ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

**Абстрактный.** Полимерные электролиты (ПЭ) используются для улучшения электрофизических параметров литий-ионных аккумуляторов. Представлена краткая информация о полимерах на основе полиэтилена.

**Ключевые слова:** Li-ion, PE, ионная проводимость.

Аккумуляторные батареи накапливают электрическую энергию и подвергаются обратимой электрохимической реакции. В начале 1860-х годов французский физик Гастон Планте изобрел первую перезаряжаемую (свинцово-кислотную) батарею [1].

В литий-ионных аккумуляторах на основе полимеров вместо жидкого электролита используется полимерный электролит. Преимуществом этого решения было то, что оно было легким и портативным для мобильных устройств, а также ряд других особенностей. В 1991 году компания Sony впервые выпустила на рынок литий-ионный аккумулятор для питания видеокамеры. В настоящее время литий-ионные аккумуляторы прочно вошли в нашу повседневную жизнь. Многие мобильные устройства и электроприборы были обеспечены электропита-