

го спирта (20 мл) греют при температуре бани 60 °С в течение 6 часов. После обычной обработки и перегонки над *n*-толуолсульфокислотой получают 4,6 г продукта с температурой кипения 72–79 °С / 6 мм, n_D^{20} 1,4680 и содержанием дивинилкетона, равным 45 % (ГЖХ), что соответствует 38 %-ному его выходу. Помимо этого, вернулось 2,4 г триола.

Синтез 2,3,6-триметил-2,5-гептадиен-4-она по методу Назарова

Реакционную смесь, состоящую из 13 г (0,085 г-мол.) 2,3,6-триметил-2-гептен-4-ина, 0,429 г сернокислой ртути (3,35 от веса взятого винилацетиленового спирта) и 20 мл этилового спирта, нагревают при 60 °С в течение 3 часов. После обычной обработки получают 9,4 г продукта с т. кип. 80 °С/10 мм, n_D^{20} 1,4689 и содержанием дивинилкетона, равным 61 % (ГЖХ), что соответствует 44,5 %-ному выходу последнего.

Список литературы

1. Назаров И.Н. Избранные труды. — М.: АН СССР, 1961. — С. 144–147.
2. Там же. — С. 222–228.
3. Бумагин Н.А., Пономарев А.Б., Белецкая И.Т. Новый метод синтеза арил-, гетерилвинилацетиленовых кетонов // Докл. АН СССР. — 1985. — Т. 283. — С. 630–633.
4. Щелкунов А.В., Васильева Р.Л., Кричевский Л.А. Синтез и взаимные превращения монозамещенных ацетиленов. — Алма-Ата: Наука, 1976. — 234 с.
5. Реакции и методы исследования органических соединений / Под ред. акад. И.Л.Кнонянца, чл.-кор. АН СССР Н.И.Мельникова, проф. В.Д.Симонова. — М.: Химия, 1983. — С. 14–16.
6. Ли М.Л., Щелкунов С.А. Учебно-метод. пособие по спецкурсу «Органический синтез» для студ. хим. фак-тов. — Караганда: Изд-во КарГУ, 1997. — 101 с.

УДК 535.35

А.К.Аймуханов, Н.Х.Ибраев, Ж.К.Смагулов

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

ПОЛУЧЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОГИБРИДНЫХ ПЛЕНОК ГЕПТАДЕЦИЛОВОГО ЭФИРА БЕНГАЛЬСКОЙ РОЗЫ И ПОЛИАМФОЛИТНОГО ПОЛИМЕРА

Амфифилді бенгал роза мен полимердің қатты денелі подложкасында спектралды және кинетикалық қасиеттері қарастырылды. Мономерлер мен димерлер белсенді жұтылуы және сәулелену орталары болып табылады. Бояғыштың баяу флуоресценциясы мен фосфоресценциясы зерттелді. Баяу флуоресценция триплет-триплеттік аннигиляция мен $T_1 \rightarrow S_1$ өтіуі процестерімен анықталды.

The spectral and kinetics properties of photoluminescence of mixed Langmuir-Blodgett films of Bengal rose heptodesyl ether and amphiphilic polyampholit on a solid substrate are studied. Monomers and dimers is optical active centers is formed absorption and fluorescence spectra. Were investigated the properties of delay fluorescence and phosphorescence of dye. It is shown that the decay curve of delayed fluorescence is determined by triplet-triplet annihilation and $T_1 \rightarrow S_1$ intersystem crossing.

Знание фотофизических свойств пленок люминофоров представляет актуальный научный и практический интерес при создании оптических средств записи и отображения информации [1, 2], в микро- и нанооптоэлектронике [3–5], для решения проблем преобразователей солнечной энергии [6], при конструировании сенсоров [7] и т.д.

В твердых тонких пленках молекулы органических красителей плотно упакованы, в результате чего их оптические свойства осложняются межмолекулярными взаимодействиями. Все фотопроцессы в этом случае протекают в супрамолекулярных системах: молекулярных и агрегированных формах красителей. Ограниченная ориентация молекул люминофоров в тонких пленках позволяет, выби-

рая молекулы с определенной химической структурой, формировать молекулярные комплексы с известной геометрией и, следовательно, прогнозировать физические и химические свойства данных систем.

Молекулы родаминовых красителей в концентрированных растворах [8] и в твердых слоях [9] легко образуют молекулярные агрегаты. В работах [10–13] было показано, что спектрально-люминесцентные свойства смешанных ленгмюровских пленок сополимера N,N-диаллил-N-октадециламина и малеиновой кислоты и амфифильных молекул родаминовых красителей обусловлены присутствием в пленках двух типов димеров различной структуры.

В настоящей работе приведены результаты исследований фотофизических процессов в смешанных пленках Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) на основе гидрофобно-модифицированного полиамфолитного полимера и амфифильных аналогов бенгальской розы. Структурные формулы красителя и полимера представлены на рисунке 1.

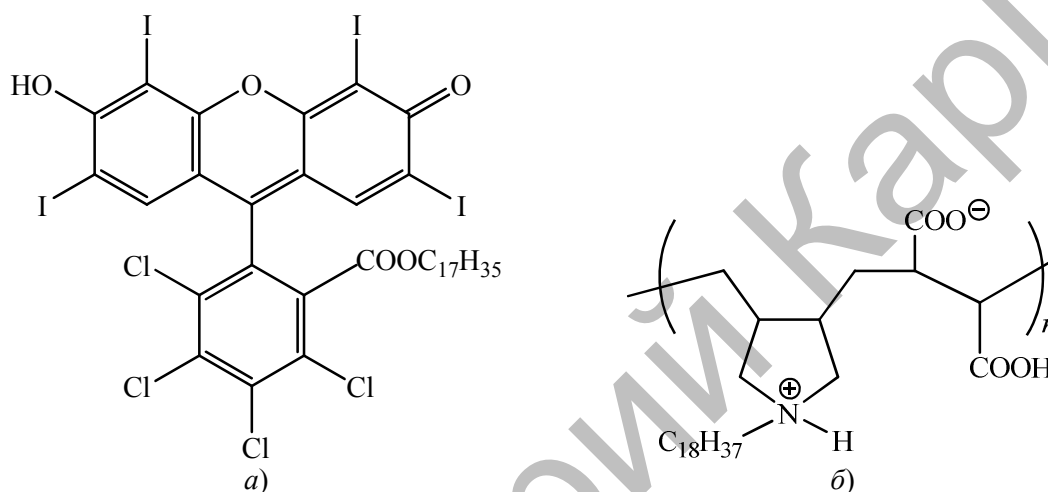


Рис. 1. Структурные формулы гептадецилового эфира бенгальской розы (а) и полиамфолитного полимера (б)

На рисунке 2 представлены изотермы сжатия смешанных монослоев гептадецилового эфира бенгальской розы и полиамфолитного полимера на границе раздела воздух–вода, описывающих зависимость поверхностного давления (π) от удельной площади (A), приходящейся на одну молекулу смешанного монослоя.

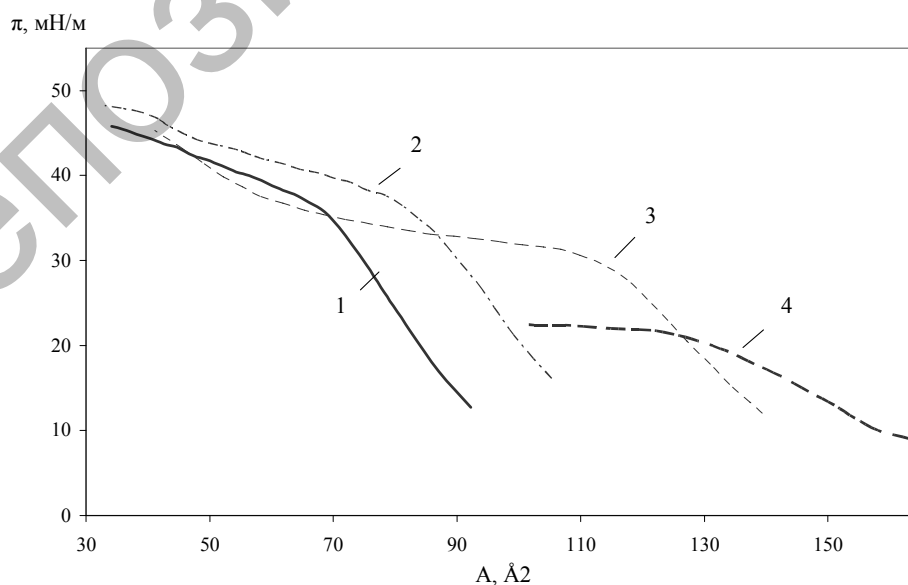


Рис. 2. Изотермы сжатия смешанных монослоев красителя с полимером: 1 — 10 моль %; 2 — 25 моль %; 3 — 50 моль %; 4 — 75 моль %

Для концентраций красителя от 10 до 75 моль % была проведена проверка стабильности смешанных монослоев на границе воздух–вода. При фиксированной постоянной площади монослоя, содержащего 10 моль % и 25 моль % красителя поверхностное давление изменялось незначительно в течение часа в среднем на 1 мН/м. Для монослоя, содержащего 50 и 75 моль % красителя, поверхностное давление практически не изменялось. Измерения изменения площади монослоя при постоянном поверхностном давлении показали, что для всех концентраций красителя — полимера величина площади остаётся практически неизменной.

Полученные данные указывают на относительно высокую стабильность исследуемых смешанных монослоев полимера и красителя и на возможность их переноса на поверхность подложки.

Как видно из изотерм, наиболее плотная упаковка молекул в монослое наблюдается при большем содержании молекул полимера, нежели красителя. Более крутую форму, характеризующуюся меньшим уменьшением площади монослоя при увеличении давления, имеет изотерма сжатия монослоя с молярным соотношением молекул красителя и полимера 1:10 и 1:3 (рис. 2, кривая 1 и 2). Давление коллапса монослоя при 10 моль % красителя составляет 36 мН/м при удельной площади 10^5 \AA^2 на молекулу, определенной из изотермы при ее экстраполяции на нулевое значение. Для монослоя с содержанием молекул красителя в количестве 25 моль % (рис. 2, кривая 2) коллапс монослоя наблюдается при 38 мН/м, а предельная площадь равна 128 \AA^2 на молекулу. При дальнейшем увеличении числа молекул люминофора на поверхности субфазы коллапсирование монослоя происходит при меньших давлениях: $\pi = 30 \text{ мН/м}$ с $A = 125 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ и $\pi = 20 \text{ мН/м}$ с $A = 167 \text{ \AA}^2$ при соотношениях краситель:полимер 50:50 (рис. 2, кривая 3) и 75:25 (рис. 2, кривая 4) соответственно. Ход изотермы для соотношения 50:50 имеет более пологий ход по сравнению с изотермами соотношений 10:90 и 25:75. Наиболее пологой является изотерма соотношения 75:25.

Уменьшение давления коллапса, наличие отличных от других фазовых состояний монослоя при изменении соотношения компонентов смеси говорит о более эффективном размещении молекул красителя между пустотами, образованными неэффективно упакованными цепями полимера при увеличении молекул полимера. То есть увеличение плотности упаковки молекул красителей и полимера в смешанных монослоях можно объяснить размещением молекул красителя между неэффективно упакованными октадециловыми радикалами полимера или перегруппировкой гидрофильных частей полимера в результате сильного электростатического взаимодействия между анионными группами полимера и катионами красителя.

Измерения спектров и кинетики затухания длительной люминесценции ЛБ-пленок проводились на установке с регистрацией в режиме счета фотонов. Фотовозбуждение пленок осуществлялось в длинноволновой полосе поглощения излучением лазера АТС-350 с длиной волны генерации 532 нм. Измерения интенсивности свечения проводились через 1 мкс после окончания лазерного импульса.

Спектры поглощения и флуоресценции приведены на рисунке 3, а характеристики спектров приведены в таблице. Из рисунка видно, что спектр поглощения пленки с концентрацией красителя 10 моль % состоит из двух полос с максимумами на 526 нм и 489 нм. Увеличение концентрации приводит к росту оптической плотности в обеих полосах. Длины волн максимумов спектров практически не изменяются. Вместе с тем происходит изменение величины оптической плотности. С ростом концентрации поглощение пленки на длине волны 486 нм существенно возрастает по сравнению с поглощением на длине волны 526 нм. Полуширина спектров поглощения пленок почти в два раза больше, чем полуширина спектра этанольного раствора (табл.).

Наблюдаемое поведение спектров поглощения и флуоресценции свидетельствует о том, что в ЛБ-пленках красителя и полиамфолита наблюдается молекулярная агрегация. При этом полученные агрегаты обладают люминесцентной способностью, что хорошо видно из спектров пленок с концентрацией 50 и 75 моль %.

Спектры флуоресценции также красно сдвинуты и уширены по сравнению со спиртовыми растворами красителя. Наибольшую интенсивность свечения имеет пленка с концентрацией 10 моль %. Увеличение концентрации люминофора приводит к тушению свечения. Следует отметить, что спектры свечения пленок с концентрациями 50 и 75 моль % состоят из двух полос.

В процессах поглощения и испускания света органическими молекулами существенная роль принадлежит триплетным состояниям. Активное участие этих состояний в процессах внутри- и межмолекулярной деградации электронного возбуждения, их доминирующая роль во многих фотореакциях вызывают постоянный научный интерес к исследованию свойств триплетных состояний.

Спектр долгоживущего свечения пленок состоит из полосы замедленной флуоресценции (ЗФ) с максимумом при $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ нм}$ и полосы фосфоресценции (ФОС) с $\lambda_{\text{max}} = 720 \text{ нм}$. Спектральное рас-

пределение интенсивности полосы ЗФ полностью совпадало со спектром быстрой флуоресценции пленок. Понижение температуры от комнатной до $T = 90$ К приводило к росту интегральной интенсивности обеих полос.

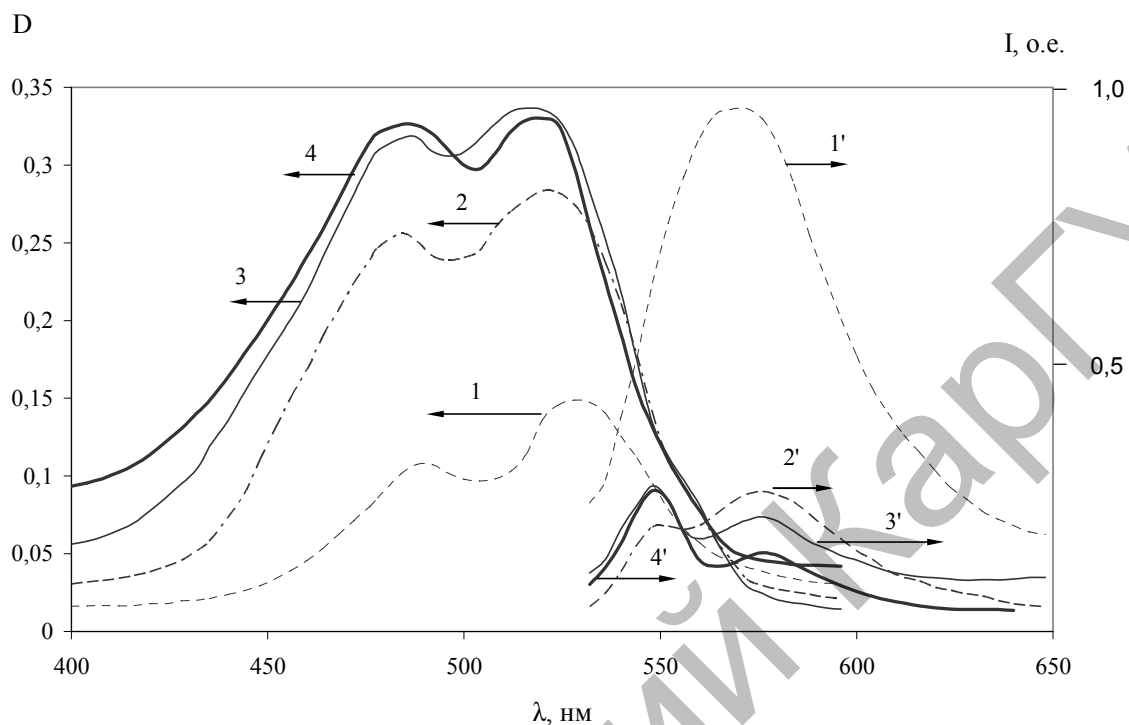


Рис. 3. Спектры поглощения (1–3) и флуоресценции (1'–4') смешанных ЛБ-пленок гептадецилового эфира бенгальской розы и полиамфифилита при изменении концентрации красителя: 1 — 10 %; 2 — 25 %; 3 — 50 %; 4 — 75 %

Т а б л и ц а

Характеристики спектров поглощения и флуоресценции смешанных ЛБ-пленок гептадецилового эфира бенгальской розы и полиамфифилита

Концентрация моль, %	$\lambda_{\max}^{\text{погл.}}$, нм.	$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}^{\text{погл.}}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{фл}}$, нм	$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}^{\text{погл.}}$, нм	$\frac{I_{\max}^{\text{мон}}}{I_{\max}^{\text{димер}}}$
10	526 нм	74 нм	568 нм	59 нм	1,29
25	520 нм	90 нм	575 нм	65 нм	1,11
50	519 нм	96 нм	575 нм	55 нм	1,06
75	517 нм	104 нм	576 нм	45 нм	1,01

Измерения кинетики затухания длительной люминесценции показало, что время жизни ЗФ ($\tau = 1,2$ мс) в 2 раза меньше, чем время жизни ФОС ($\tau = 2,4$ мс) $T = 90$ К (рис. 4). Полная кинетика затухания ЗФ и ФОС ЛБ-пленок является неэкспоненциальной. Анализ кинетики затухания показал, что в начальные моменты времени после возбуждения ($t < 0,5$ мс) кривые затухания хорошо описываются степенной зависимостью вида $I_{PH} \sim t^{-n}$, а на дальних временах ($t > 0,5$ мс) наблюдается экспоненциальный распад. Увеличение числа молекул красителя в монослое приводит к уменьшению времени жизни триплетного состояния. В то же время показатель степенной функции, описывающей начальную стадию кинетики затухания, возрастает с увеличением концентрации красителя. Это свидетельствует о том, что в ЛБ-пленках бенгальской розы при низких температурах развивается процесс триплет-триплетной аннигиляции (ТТА).

Для изучения вопроса о влиянии температуры на аннигиляцию триплетных возбуждений сложных молекул красителей были приготовлены смешанные ЛБ-пленки люминофора и амфифильного полимера, концентрация красителя в ЛБ-пленке составляла 25 моль %. Выбор люминофора связан с тем, что его молекулы содержат тяжелые атомы, усиливающие интеркомбинационные переходы. По-

этому можно ожидать генерации большого числа триплетных экситонов в ЛБ-пленках бенгальской розы. Это может сказаться на усилении парной аннигиляции триплетов.

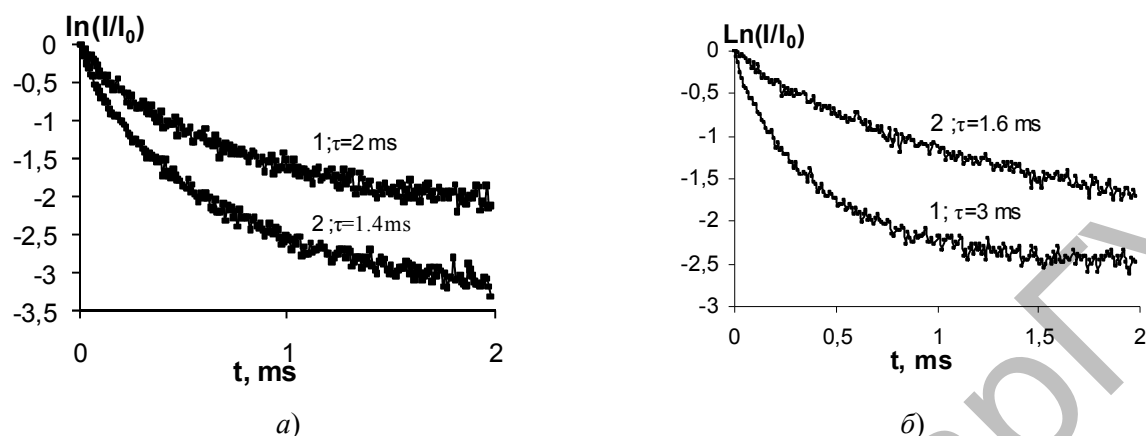


Рис. 4. Кинетики затухания фосфоресценции (1) и замедленной флуоресценции (2) ЛБ-пленок бенгальской розы при концентрациях красителя 25 моль % (а) и 50 моль % (б)

Температурная зависимость ЗФ свидетельствует о мономолекулярной и бимолекулярной природе наблюдаемого свечения. Причем вклад термоактивационной ЗФ является доминирующим.

Зависимость времени жизни ФОС от температуры (рис. 5, кривая 1) является экспоненциальной, тогда как у ЗФ «экспоненциальность» наблюдается в интервале температур от 90 до 150 К. Дальнейшее увеличение температуры приводит к резкому сокращению длительности ЗФ, что, видимо, связано с усилением миграции триплетных экситонов.

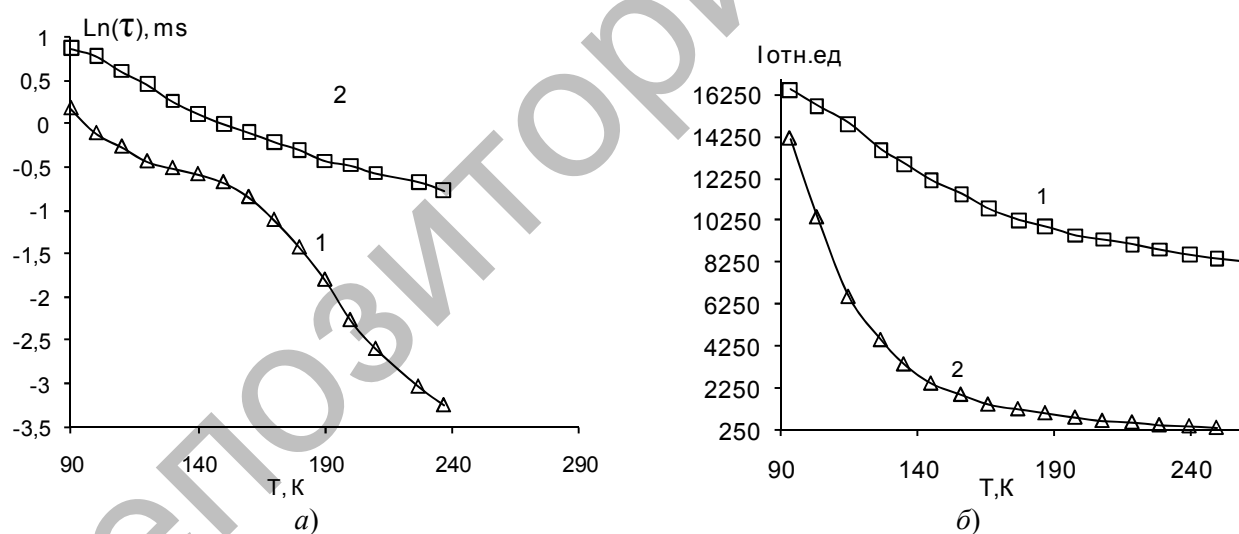


Рис. 5. Температурная зависимость интенсивности (а) и времени жизни (б) бенгальской розы в ЛБ-пленке: 1 — ЗФ; 2 — ФОС

В соответствии с этим наблюдаемое при низких температурах экспоненциальное затухание ЗФ на больших временах ($t > 0,5$ мс) с константой, равной константе скорости затухания фосфоресценции, свидетельствует о существовании процесса триплет-синглетной ИКК $T_1 \rightarrow S_1$. Начальная часть кинетики затухания ЗФ, описываемая степенной зависимостью, отражает наличие процесса ТТА в ЛБ-пленках. Аналогичный вид начальной части кинетики фосфоресценции свидетельствует о преимущественном вкладе ТТА в дезактивацию триплетных молекул эозина в начальные моменты времени после возбуждения. Возрастание показателя степени с увеличением концентрации красителя свидетельствует об усилении роли парной аннигиляции триплетов в гибели T_1 -состояний. Протеканию процесса $T_1 \rightarrow S_1$ при $T = 90$ К, видимо, способствует уменьшение энергии синглет-триплетного расщепления из-за неоднородного уширения S_1 и T_1 -уровней бенгальской розы в ЛБ-пленке. Изме-

ние температуры приводит к перераспределению вероятностей внутри- и межмолекулярных каналов дезактивации триплетных состояний.

Авторы выражают благодарность Е.В.Селиверстовой за помощь в получении ЛБ-пленок.

Список литературы

1. Герасимова Т.Н., Шелковников В.В. Органические красители для оптических дисков постоянной памяти // Успехи химии. — 1992. — Т. 61. — № 1. — С. 102–122.
2. Dhanabalan A., Dos Santos D.S., Mendonca C.R. et al. Optical Storage in Mixed Langmuir-Blodgett Films of Disperse Red-19 Isophorone Polyurethane and Cadmium Stearate // Langmuir. — 1999. — Vol. 15. — P. 4560–4564.
3. Bune A.V., Fridkin V.M., Ducharme S.E. Two-dimensional ferroelectric films // Nature. — 1998. — Vol. 391. — № 4. — P. 321–326.
4. Troitsky V.I., Berzina T.S., Dalcano L.E., Fontana M.P. An approach for fabrication of junctions with Langmuir-Blodgett films incorporated between molecular electrodes // Thin Solid Films. — 2002. — № 1–2. — P. 276–289.
5. Hirota S., Maseake I. Fabrication of field-effect transistor using charge-transfer-complex Langmuir-Blodgett films // J. Appl. Phys. B: Lasers and optics. — 2002. — № 4B. — P. 2727–2729.
6. Hirota S., Maseake I. Fabrication and characterization of ultra-thin film transistor using TMPD-Cn TCNQ Langmuir-Blodgett films // Thin solid films. — 2003. — Vol. 438. — № 439. — P. 326–329.
7. Ng S. C., Zhou X. C., Chen Z. K. et al. Quartz Crystal Microbalance Sensor Deposited with Langmuir-Blodgett Films of Functionalized Polythiophenes and Application to Heavy Metal Ions Analysis // Langmuir. — 1998. — Vol. 14. — № 7. — P. 1748–1752.
8. Южаков В.И. Агрегация молекул красителей и ее влияние на спектрально-люминесцентные свойства растворов // Успехи химии. — 1992. — Т. 61. — № 6. — С. 1114–1141.
9. Ishibashi K., Sato O., Baba R. et al. Characterization of the Chromophore Orientation of Rhodamine B Amphiphiles in Langmuir-Blodgett Monolayers // Journal of Colloid and Interface Science. — 2001. — Vol. 233. — P. 361–363.
10. Ибраев Н.Х., Сатыбалдина Д.Ж. и др. Спектрально-люминесцентные свойства и структура ленгмюровских пленок родаминовых красителей // Оптика и спектроскопия. — 1999. — Т. 86. — № 3. — С. 438–442.
11. Ibrayev N.Kh., Salybalдина D.Zh., Zhunusbekov A.M. Migration of the Electronic Excitation Energy in Langmuir-Blodgett Films of Xanthene Dyes // International Journal of Modern Physics B. — 2001. — Vol. 15. — № 28–30. — P. 3948–3951.
12. Yeroshina S.A., Ibrayev N.Kh. et al. Spectroscopic properties of mixed Langmuir-Blodgett films of rhodamine dyes and poly(N,N-diallyl-N-octadecylamine-alt-maleic acid) // Thin Solid Films. — 2008. — Vol. 516. — № 8. — P. 2109–2114.
13. Ерошина С.А., Ибраев Н.Х., Кудайбергенов С.Е., Чернова К.В. Получение и спектроскопические свойства нанокompозитных пленок Ленгмюра-Блоджетт родаминовых красителей // Докл. НАН РК. — 2006. — № 1. — С. 17–25.

УДК 535.37

Ж.К.Смагулов

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНОК ОКСАЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Ленгмюр-Блоджетт әдісімен оксазин бояғыштарының жұқа қатты қабықшалары алынған. Қабыршақтардың спектралды және люминесцентті қасиеттері зерттелді. Жұтылу және флуоресценция жолақтары әр түрлі орталыққа сәйкес келетіні қабылданды.

Thin solid films of oxazine dyes were obtained by Langmuir-Blodgett method. Spectral and luminescence properties of films were studied. It is ascertained, that bands of absorption and fluorescence is belongs to different centers.

Оксазиновые красители являются производными гетероциклического соединения оксазина (дибензпроизводного — феноксазина). Атом кислорода гетероцикла повышает цвет оксазиновых красителей по сравнению с соответствующими хинониновыми. Структура оксазинового ядра отличается от ксантенового ядра атомом азота, расположенным в центральном паразолии относительно атома кислорода [1].