

- 6 Павлов Н.В. Растительное сырье Казахстана. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947. - 552 с.
- 7 Миньков С.Г. Медоносные растения Казахстана. – Алма-Ата: Кайнар, 1974. - 204 б.
- 8 Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства *Magnoliaceae* – *Limoniaceae*. – Л: Наука, 1984. - 460 б.
- 9 Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства *Paeoniaceae* – *Thymelidaceae*. – Л: Наука, 1985. - 336 б.
- 10 Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства *Rutaceae* – *Elaeagnaceae*. – Л: Наука, 1988. - 357 б.
- 11 Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства *Caprifoliaceae* – *Plantaginaceae*. – Л: Наука, 1990. - 328 б.
- 12 Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства *Hippuridaceae* – *Lobeliaceae*. – СПб: Наука, 1991. - 200 б.
- 13 Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейство *Asteraceae*. – СПб: Наука, 1993. - 540 б.

**Темирбаева Д.А.**, Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова, физико-технический факультет, студентка гр. ФПК-406  
(Научные руководители – д.ф.-м.н., профессор **Ибраев Н.Х.**, PhD **Селиверстова Е.В.**)

### ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ НА ЕГО СПЕКТРАЛЬНО–ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Известно, что органические красители склонны к агрегации, как в растворах, так и в твердых тонких пленках [1]. Свидетельством тому служат работы об образовании упорядоченных агрегатов из мономеров цианиновых красителей в пленках, в растворах и других системах [2, 3]. Поглощение света неактивными молекулярными агрегатами является одним из каналов потери эффективности преобразования энергии солнечной ячейкой. В данном разделе проведено исследование влияния межмолекулярного взаимодействия молекул красителей на изменение их спектров поглощения и флуоресценции.

Исследованы концентрационные зависимости спектров поглощения и флуоресценции для цианинового красителя К1 (рисунок 1) в спиртовых растворах и пленках поливинилового спирта (ПВС). Были приготовлены растворы красителя с концентрациями  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Спектры поглощения исследуемых растворов были измерены на спектрофотометре Cary-300 (Agilent). Спектры флуоресценции были измерены на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Agilent).

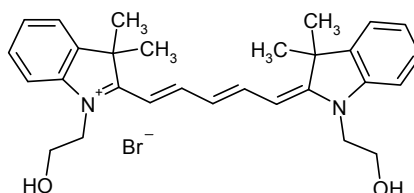


Рисунок 1. Структурная формула полиметинового красителя К1

На рисунке 2 представлены спектры поглощения и флуоресценции растворов К1 в зависимости от концентрации красителя.

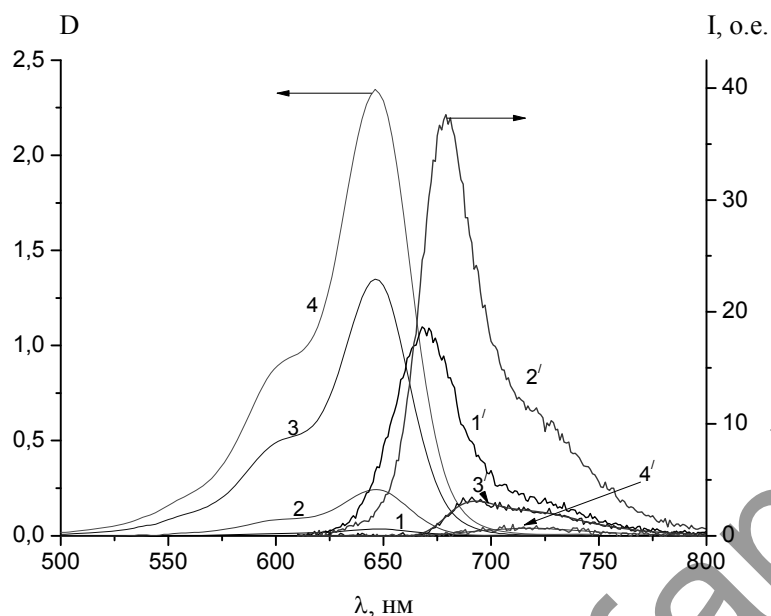


Рисунок 2. Концентрационная зависимость спектров поглощения (1–4) и флуоресценции (1'–4') (при  $\lambda_{в} = 600$  нм) красителя К1 в растворах с концентрацией, моль/л: 1, 1' –  $10^{-6}$ ; 2, 2' –  $10^{-5}$ ; 3, 3' –  $5 \cdot 10^{-5}$ ; 4, 4' –  $10^{-4}$

Как видно из представленных данных, в спектрах поглощения растворов красителя К1 с увеличением концентрации наблюдается заметное уширение спектра со сдвигом максимума в коротковолновую область и уменьшением соотношения основной полосы и плеча. В спектрах флуоресценции с увеличением концентрации наблюдается смещение полосы излучения в длинноволновую область. Для раствора с максимальной концентрацией наблюдается смещение излучения в коротковолновую область. Наибольшее излучение показывает раствор с концентрацией  $10^{-5}$  моль/л.

Для спектров поглощения красителя К1 в пленках ПВХ с увеличением содержания вещества наблюдается уширение спектров и небольшой сдвиг основной полосы поглощения, при максимальной концентрации, в коротковолновую область (рисунок 3). Спектры флуоресценции с изменением концентрации меняются незначительно (таблица 1).

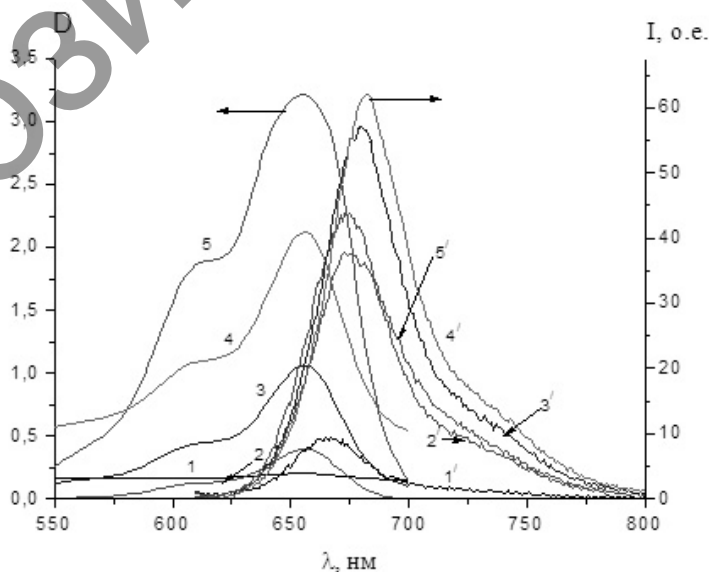


Рисунок 3. Концентрационная зависимость спектров поглощения (1–4) и флуоресценции (1'–4') (при  $\lambda_{в} = 600$  нм) красителя К1 в пленках ПВХ с концентрацией, моль/л: 1, 1' –  $10^{-5}$ ; 2, 2' –  $5 \cdot 10^{-5}$ ; 3, 3' –  $10^{-4}$ ; 4, 4' –  $2 \cdot 10^{-4}$ ; 5, 5' –  $5 \cdot 10^{-4}$

Таблица 1 – Спектральные параметры красителя К1 при различных концентрациях в растворах и в полимерных пленках

Среда	Раствор						Пленка ПВХ					
	Концентрация, моль/л	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
$^a \lambda_{1 \max}$ , нм	646	646	646	646	638	594	654	656	656	656	656	648
$^a \lambda_{2 \max}$ , нм	606	606	606	606	606	–	614	614	616	616	616	616
$\Delta \lambda_{1/2}^a$ , нм	42	41	42	43	78	107	37	39	46	73	80	
D	0.04	0.24	1.4	2.3	3.0	3.4	0.2	0.4	1.1	2.1	3.0	
$^f \lambda_{1 \max}$ , нм	668	679	691	710	765	679	665	673	679	683	673	
$^f \lambda_{2 \max}$ , нм	728	723	730	740	750	750	732	735	735	738	738	
$\Delta \lambda_{1/2}^f$ , нм	36	33	54	23	62	29	37	40	39	41	45	
I, о. е.	19	38	3.4	1.0	0.5	1	9.3	44	57	62	38	
$\Delta \lambda_{st}$ , нм	22	33	45	64	127	85	11	17	23	27	25	

В пленках ПВХ по сравнению с растворами полосы поглощения сдвинуты в более длинноволновую область, при этом максимумы излучения практически не меняются. Наибольшей излучательной способностью обладают пленки с концентрацией, равной  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Наблюдаемые спектральные изменения с ростом концентрации красителя указывают на образование как димеров, так и на существование мономерных молекул красителя в растворах [4].

С целью прогнозирования типа образующихся димеров в растворе К1 было выполнено моделирование методом молекулярной механики ММ2. Для расчетов были выбраны 3 конфигурации, представленные на рисунке 4. Расстояние между молекулами было выбрано равным радиусу Ван-дер-Ваальса. В таблице 2 показаны результаты расчета.

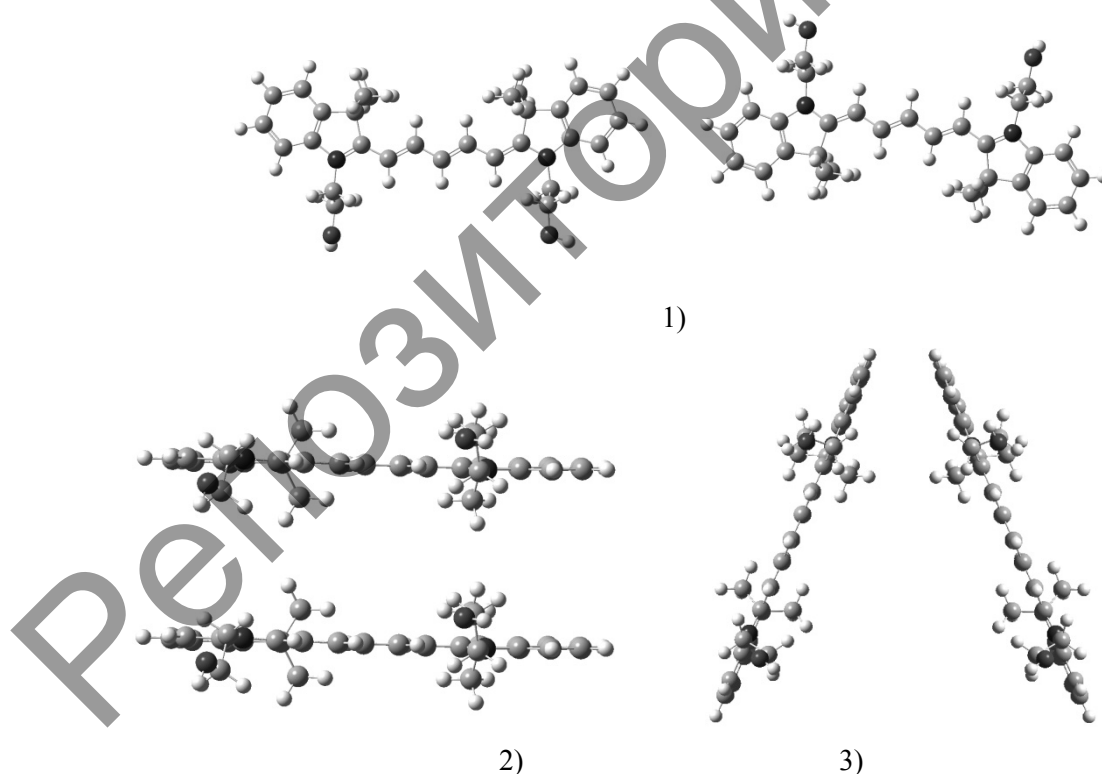


Рисунок 4. Расчитанные конформации димеров К1, смоделированные методом молекулярной механики

Таблица 2 – Рассчитанные энергии димеров красителя К1

Энергия, ККаль/моль	Конформация 1	Конформация 2	Конформация 3
	54,22	68,17	64,02

Как видно из таблицы, наименьшей энергией обладает комплекс 1 с расположением молекул красителя в одной плоскости (плоский димер). Вероятность существования димеров типа «елочка» (конформация 3) также высока – энергия данного молекулярного комплекса имеет второе по величине значение.

Сопоставляя данные расчета с экспериментом можно сказать, что при небольшой концентрации красителя образование димеров неэффективно и спектр поглощения мономеров доминирует. При увеличении концентрации красителя в пленке растет число димеров. Это приводит к появлению симметричных полос справа и слева от мономерной полосы в спектре возбуждения флуоресценции. Спектральные изменения полос флуоресценции подтверждают эти выводы. При возбуждении в средней полосе поглощения излучают преимущественно мономерные центры свечения. Красно-сдвинутые спектры флуоресценции можно получить при возбуждении в коротковолновом и длинноволновом крыле спектра поглощения. Для красителя в полимерной матрице образование димеров происходит менее эффективно из-за того, что нуклеофильной сольватации катионов красителя и полярными группами ПВС.

Таким образом, сопоставление спектральных характеристик димеров красителя К1, полученных экспериментально и в результате квантово-химических расчетов в приближении ММ2, дает возможность прогнозировать возможное строение димеров красителя.

#### Литература:

- 1 Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. – Киев: Наукова думка, 1994. – С. 233.
- 2 Avakyan V.G., Shapiro B.I., Alifimov M.V. Dimers, tetramers, and octamers of mono- and trimethylene thiocarbocyanine dyes. Structure, formation energy, and absorption band shifts // *Dyes and Pigments*. – 2014. – V. 109. – P. 21-33
- 3 Kunzler J., Samha L., Zhang R., Samha H. Investigation of the Effect of Concentration on Molecular Aggregation of Cyanine Dyes in Aqueous Solution // *American journal of undergraduate research*. – 2011. – V. 9, No. 4. – P. 1-4.
- 4 Южаков В.И. Ассоциация молекул красителей и ее спектроскопическое проявление // *Успехи химии* - 1979. - Т. 48, № 11. - С. 2007-2033.

**Төлөнді Ж.А.**, академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, химия факультеті, МНХ-12 тобының магистранты;

**Қырғызалина Г.А.**, академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, химия факультеті, ХТОВ-41 тобының студенті

(Ғылыми жетекші – х.ғ.д., профессор **Буркеев М.Ж.**)

### ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТТЫҢ АКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫМЕН СОПОЛИМЕРЛЕРІНІҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ДЕСТРУКЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ

Қазіргі таңда қанықпаған полиэфирлі шайырлар негізінде жаңа материалдарды алу мен өндіруге деген ғылымның қызығушылығы күн санап артып келеді.

Қанықпаған полиэфирлі шайырлардың ерекшелігі олардың мономерлер ерітіндісінде асқынотық инициаторын қосқанда бөлме температурасында, сонымен қатар, одан төмен температурада да қатқылдануы болып табылады. Әрі, реакция соңында ешқандай атмосфераға зиянды асқын өнімдер бөлінбейді.

Алғаш полиэфирді шарап қышқылын глицеринмен әрекеттестіре отырып, 1847 жылы Берцелиус алған. Содан бері осы салада көптеген жұмыстар жүргізілуде, және қанықпаған полиэфирлі шайырлардың винилді мономерлермен әрекеттесуін «сополимерлену реакциясы» деп атауды Бениг ұсынған [1].