

Ротарь О. В., Ляпков А. А., Рогачева С. С.

[ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОННОЙ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА](#)

Адрес статьи: www.gramota.net/materials/1/2009/11-1/53.html

Статья опубликована в авторской редакции и отражает точку зрения автора(ов) по рассматриваемому вопросу.

Источник

[Альманах современной науки и образования](#)

Тамбов: Грамота, 2009. № 11 (30): в 2-х ч. Ч. I. С. 167-169. ISSN 1993-5552.

Адрес журнала: www.gramota.net/editions/1.html

Содержание данного номера журнала: www.gramota.net/materials/1/2009/11-1/

[© Издательство "Грамота"](#)

Информация о возможности публикации статей в журнале размещена на Интернет сайте издательства: www.gramota.net

Вопросы, связанные с публикациями научных материалов, редакция просит направлять на адрес: almanac@gramota.net

V_2 - объем 0,5 н. раствора NaOH, затраченного на титрование контрольной пробы, мл;

F - поправочный коэффициент 0,5 н. раствора NaOH;

K - количество альдегида, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора NaOH, г;

g - навеска альдегида, г.

Пробы почвы отбирались в четырех точках, ограничивающих площадку отвалов. Почву промывали водой, переводя фенол в водную фазу. В Таблице 3 сведены данные анализов.

Табл. 3. Содержание формальдегида в почве (мг/кг)

Время отбора проб	Площадка 2008 года	Площадка 2007 года
май	14,2	12,1
июнь	13,9	10,1
июль	13,5	10,9
август	13,7	10,0
сентябрь	12,5	8,7
октябрь	12,8	8,5

При сравнении полученных результатов анализа видно, что количество формальдегида в почве на территории отвалов значительно превышает ПДК (7мг/кг). В почве прилегающих территорий количество формальдегида в 1,5-2 раза выше, что объясняется расположением отвалов выше частного сектора (происходит вымывание формальдегида осадками и талыми водами).

Фотометрический метод согласно ГОСТ 27384 «Нормы погрешности измерений, показатели состава и свойств» при доверительной вероятности $P=0,95$, относительная погрешность не должна превышать 5% в диапазоне измеренных значений свыше 10 мг/л.

На основании полученных данных можно убедиться в том, что отвалы как источники загрязнения формальдегидом, экологически опасны.

Список использованной литературы

1. Федорова А. И., Никольская А. Н. Практикум по экологии и охране окружающей среды. М.: ВЛАДОС, 2001. 284 с.
2. Вредные вещества в промышленности: справочник для химиков-инженеров и врачей / под ред. Н. В. Лазарева. Л.: Химия, 1976. Т. 2. 624 с.
3. Уокер Дж. Ф. Формальдегид. М.: Росхимиздат, 1987. 550 с.
4. Гринин А. С., Новиков В. Н. Промышленные и бытовые отходы. М.: ГРАНД, 2002. 332 с.
5. Афанасьев Д. Н. Где найти информацию о составе отходов // Экология производства. 2006. № 12. С. 54-57.
6. Экологический мониторинг: состояние окружающей среды Томской области / под ред. А. М. Адам. Томск: Графика, 2008. 147 с.
7. Ротарь О. В., Максименко Г. В. Основы микробиологии и биотехнологии: учеб. пособие. Томск: Изд-во ТПУ, 2003. Ч. I. 115 с.; 2004. Ч. II. 150 с.

ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОННОЙ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

Ротарь О. В., Ляпков А. А.
Рогачева С. С.

ГОУ ВПО «Томский политехнический университет»
Юргинский технологический институт

Как известно [1] передачу энергии возбуждения можно классифицировать по следующим признакам: передача заряда и передача возбуждения. Исследования по переносу заряда в поливинилкарбазоле (ПВК) в олигомерах 9-винилкарбазола (ПВК-О), 3-ацетил-9-винилкарбазола (3-Ац-ПВК), в ряду производных карбазола отражены в [2, 3]. В данной работе изучался перенос энергии возбуждения в указанных системах методами электронной спектроскопии и люминесцентного анализа.

Для исследований использовали 9-ПВК-О и 3-Ац-ПВК с молекулярной массой 2000, полученные путем взаимодействия карбазола и 3-ацетилкарбазола с винилацетатом [4], высокомолекулярный ПВК, синтезированной полимеризацией 9-винилкарбазола в присутствии перекиси бензоила с молекулярной массой 36000, а также карбазол, 9-этилкарбазол (9-ЭК), 3-ацетил-9-этилкарбазол (3-Ац-9-ЭК) - все эти соединения являются донорами электронов. В качестве акцепторов электронов брали нитросоединения бензольного ряда - нитробензол (НБ) *m*-динитробензол (*m*-ДНБ), пикриновая кислота (ПК) и нитропроизводные карбазола - 3-

нитрокарбазол (3-НК), 3-нитро-6-ацетил-9-этилкарбазол (3-Н-6-Ац-9-ЭК), 3,6-динитро-9-этилкарбазол (3,6-ДН-9-ЭК). Исследуемые образцы представляли собой растворы и тонкие пленки (ПВК, ПВК-О, 3-Ац-ПВК), полученные поливом растворов в толуоле на кварцевые подложки. Концентрация доноров электронов в растворе составляла 10^{-2} моль/л, концентрацию акцепторов электронов варьировали в пределах $2 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Спектры поглощения исследовали на приборе Specord UV75. Люминесценцию возбуждали светом с $\lambda = 313$ нм, выделяемым из спектра ртутной лампы, или лазерном излучением ЛГИ-21 с $\lambda = 337$ нм и регистрировали прибором SPM-2 с фотоэлектрической приставкой. Приемником излучения служил фотоэлектронный умножитель ФЗУ-79, спектральное распределение чувствительности которого учитывали при построении всех спектров. Для разбавленных растворов ($10^{-6} \dots 10^{-2}$ моль/л) производных карбазола характерна мономерная флуоресценция ($\lambda_{\text{макс}} \sim 370 \dots 384$ нм). В порошкообразном состоянии, кроме мономерной флуоресценции, наблюдается и эксимерная ($\lambda_{\text{макс}} \sim 410 \dots 420$ нм), а также фосфоресценция ($\lambda_{\text{макс}} \sim 541 \dots 550$ нм) с временем жизни $\tau = 8$ с. Нитропроизводные карбазола люминесценции не имеют.

В спектрах флуоресценции растворов ПВК-О, 3-Ац-ПВК и ПВК при 293 К наблюдается мономерное и эксимерное излучение. Спектр люминесценции пленок указанных соединений состоит из полос мономерного, эксимерного излучения и флуоресценции.

Положение полос люминесценции пленок ПВК-О, 3-Ац-ПВК, приготовленных из растворов в толуоле, ацетоне, пиридине остается неизменным, однако, наблюдается различие в интенсивности этих спектров. Вероятность дезактивационных процессов, обуславливающих тушение люминесценции, определяется, по-видимому, не только взаимным расположением энергетических уровней ПВК-О, 3-Ац-ПВК и остатков растворителя в пленке, но и структурой пленки, оказавшейся сильно зависимой от используемого растворителя. Пленки, полученные из растворов в толуоле или CCl_4 однородны и аморфны. В пленках, образующихся из раствора ПВК-О и 3-Ац-ПВК в ацетоне или пиридине, также аморфных, заметны неоднородности (сгустки) размерами $\sim 1,5$ мкм.

Значительные изменения в спектрах люминесценции наблюдаются при наличии в пленках (растворах) примеси нитросоединений. В пленках полосы мономерного и эксимерного свечения полностью исчезают, появляется новая широкая полоса в области 450...800 нм.

Положение полосы определяется типом примеси, причем $\lambda_{\text{макс}}$ тем больше, чем больше сродство акцепторной примеси к электрону. Дополнительное излучение (в пленках), отсутствующее в спектрах исходных соединений, а также тушение мономерной и эксимерной флуоресценции производных карбазола в растворах, обусловлено комплексообразованием между донорами электронов и нитросоединениями. Наблюдается корреляция между положением полос излучения и слабого дополнительного поглощения этих пленок, обусловленного донорно-акцепторного комплекса в основном состоянии.

Образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) между ПВК-О, 3-Ац-ПВК, ПВК и нитросоединениями зависит от температуры, а также от условий образования пленок, при которых происходят конформационные превращения макромолекул полимера.

Это подтверждается исследованием спектров люминесценции пленок, полученных при обычных условиях (комнатная температура) и подвергнутых последующей термообработке при 373 и 423 К, в течение 10 часов. В ПВК-О после термообработки исчезает полоса (КПЗ) и появляется люминесценция, характерная для «чистого» ПВК-О. В спектрах пленок высокомолекулярного ПВК и ПВК-О без примеси нитросоединений термообработка в указанных условиях никаких изменений спектров не вызывает.

По-видимому, с ростом молекулярной массы макромолекул возрастает вероятность захвата молекул акцептора глобулами, из которых состоит пленка. В ПВК-О термообработка приводит к упорядочению сравнительно коротких и жестких молекул и взаимодействия с акцепторами не наблюдается.

Используя правило Левшина [5], были определены энергии чисто электронного перехода $S \rightarrow S^*$ производных карбазола, ПВК и ПВК-О (Табл. 1). Эта энергия соответствует точке пересечения кривых поглощения и флуоресценции указанных соединений.

Энергия чисто электронного $S \rightarrow S^*$ перехода не всегда соответствует положению максимума поглощения, но, располагая кривой оптического поглощения, можно производить оценки энергии по положению участка длинноволнового спада кривой поглощения.

Табл. 1. Энергия $S \rightarrow S^*$ перехода в спектрах производных карбазола, ПВК и ПВК-О

Соединения	Карбазол	9-ЭК	3-Ац-9-ЭК	ПВК-О	ПВК
Энергия перехода, Е, эВ	3,04	3,53	3,62	3,53	3,53
Положение максимума, см ⁻¹	29500	28550	29300	28600	28600

Для изучаемых акцепторов электронов не наблюдается флуоресценции ни в жидком, ни в твердом состоянии. Поэтому для этих веществ возможна только приближенная оценка энергии электронного перехода. Например, для 3-Н-6-Ац-9-ЭК в растворе толуола участок длинноволнового спада поглощения ограничен длинами волн $\lambda_1 = 360$ нм (максимум поглощения) и $\lambda_2 = 405$ нм (конец крутого спада поглощения). Значение энергии $S \rightarrow S^*$ перехода лежит в пределах $E_1 = \frac{hc}{\lambda_1} = 3,43$ эВ и $E_2 = \frac{hc}{\lambda_2} = 3,05$ эВ.

Энергии $S \rightarrow S^*$ перехода для акцепторов электронов представлены в Таблице 2. Из данных Табл. 1 и 2 видно, что самое низкое возбужденное синглетное состояние у акцепторов электронов расположено ниже синглетного состояния доноров электронов, следовательно, возможен перенос электронной энергии возбуждения от доноров к акцепторам электронов по индуктивно-резонансному механизму.

Табл. 2. Энергия $S \rightarrow S^*$ перехода в спектрах акцепторов электронов

Соединения	НБ	м-ДНБ	ПК	3-Н-6-Ац-9-ЭК	3,6-ДН-9-ЭК
$E_1, \text{эВ}$	3,74	3,53	3,43	3,43	3,36
$E_2, \text{эВ}$	3,43	3,43	3,00	3,05	3,05

Возможна также передача энергии от эксимеров ПВК и ПВК-О к указанным акцепторам электрона. Были вычислены интегралы перекрывания между полосами, обусловленными эксимерной флуоресценцией ПВК и ПВК-О и полосами поглощения акцепторов (Табл. 3).

Интеграл перекрывания флуоресценции донора и поглощения акцептора рассчитывался по формуле [6]:

$$\Omega = \int_0^{\infty} \frac{f_d^v \cdot \varepsilon^v}{v^4} \cdot dv, \text{ где } f_d^v - \text{ относительная квантовая интенсивность нормированная к единице по вол-}$$

новой шкале, т. е. $\Omega = \int_0^{\infty} f_d^v \cdot dv = 1$; $\varepsilon \frac{v}{A}$ - молярный десятичный коэффициент поглощения акцептора.

Табл. 3. Интегралы перекрывания (Ω , л/моль) эксимерной флуоресценции ПВК и ПВК-О со спектрами поглощения нитросоединений (в растворе толуола)

Доноры	Акцепторы				
	НБ	м-ДНБ	ПК	3-НК	3-Н-6-Ац-9-ЭК
ПВК	$15,080 \cdot 10^{-4}$	$0,859 \cdot 10^{-4}$	$32,842 \cdot 10^{-2}$	$33,140 \cdot 10^{-2}$	$40,050 \cdot 10^{-2}$
ПВК-О	$23,663 \cdot 10^{-4}$	$0,192 \cdot 10^{-4}$	$26,434 \cdot 10^{-3}$	$27,346 \cdot 10^{-3}$	$33,207 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, интенсивность и форма спектров люминесценции ряда производных карбазола, олигомеров и полимера 9-винилкарбазола определяется наличием акцепторов электрона и энергией сродства их к электрону, а также условиями формирования и термообработки пленок. Наблюдаемое тушение флуоресценции ПВК, ПВК-О и ряда производных карбазола нитросоединениями обусловлено не только комплексобразованием, но и переносом энергии по индуктивно-резонансному механизму.

Список использованной литературы

1. Радиационная химия макромолекул / под. ред. Доула. М.: Атомиздат, 1978. 229 с.
2. Курик М. В., Манжара В. С., Рогачева С. С., Сироткина Е. Е. // Журн. научн. и прикладн. фотогр. и кинематогр. 1981. № 1. С. 4-6.
3. Курик М. В., Манжара В. С., Рогачева С. С., Сироткина Е. Е. // Высокомолек. соедин. 1980. № 12. Т. 22Б. С. 894-896.
4. Сироткина Е. Е., Лопатинский В. П., Пирогов В. Д. Авт. свид. СССР № 413808: бюл. изобр. № 25. 1976.
5. Органические полупроводники / под. ред. Топчиева А. В. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 138 с.
6. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства / А. В. Банников и др. М.: Наука, 1982. 149 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПРЯМОГО АЦИЛИРОВАНИЯ ЭТРИОЛОБИЦИКЛОФОСФИТА ПАЛЬМИТОИЛХЛОРИДОМ

Савин Геннадий Анатольевич, Кобышев Роман Сергеевич
Волгоградский государственный педагогический университет

Бициклические ортоэфиры фосфористой кислоты - важные органические соединения, широко используемые в химическом синтезе. Поэтому интерес к этим веществам неуклонно растет. Ранее было показано, что этриолобициклофосфит (III) реагирует с ацилхлоридами (мольное соотношение 1:1) с сохранением валентности атома фосфора и образованием циклического хлорфосфита (V). Целью настоящей работы явилось изучение направления реакции бициклофосфита этриола (III) с хлорангидридом пальмитиновой кислоты (IV) в соотношении 1:2.

Исходный бициклофосфит (III) был получен методом фосфорилирования 1,1,1-трисгидроксиметилпропана (этриола) (I) весьма доступным фосфорилирующим реагентом - гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты (II) по следующей схеме: