

Максимум в области 25 мол.% Na₂O, условия образования которого вызвано сращиванием фрагментов неколевых боратных групп и ионов Na⁺ и Tb³⁺ с насыщенными координационными состояниями с кольцевыми полиборатными группами, содержащими ионы Na⁺ с меньшим координационным числом. При увеличении концентрации Na₂O в расплаве это объединение вызывает разрушение мостиковых связей B^{IV}-O-B^{IV} и увеличение координационного числа ионов натрия. Этот процесс ограничен поляризующей способностью ионов тербия и заканчивается при 25 % Na₂O.

Работа выполнена в ИМЕТ УрО РАН по теме № 0396-2015-0077 с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Список публикаций:

- [1] Хохряков А.А., Пайвин А.С., Норицын С.И. // *Расплавы*. 2014. №1. С.62-70.
 [2] Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K. // *J.Chem. Phys.*, 49, N10, (1968) p.4447-4449
 [3] Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Истомин С.А. // *Бутлеровские сообщения*. 2016. Т.45. №2 С.82-89.

FRET и ESIPT люминесценция в (E)-2-орто-гидроксистирил-3-(бензокраун-эфир) - хиназолин-4(3H)-онах

Ким Григорий Андреевич

Овчинникова Ирина Георгиевна, Русинов Геннадий Леонидович

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН

Овчинникова Ирина Георгиевна, к.х.н.

kim-g@ios.uran.ru

Стильбены и их гетероциклические аналоги активно используются в качестве электро- и фотолюминесцентных материалов, нелинейной оптике, лазерах, оптоэлектронных устройствах, в качестве носителей информации и фотопереклюателей. В связи с этим их несимметричные гетерозамещённые аналоги представляют большой интерес для исследования.

Ранее [1] нами было показано влияние арильных заместителей на скорость E-Z фотоизомеризации и обратной Z-E термоиндуцированной изомеризации в стирилхиназолинонах не содержащих краун-эфирное кольцо. Также было показано влияние основных и кислотных сред на характер и квантовый выход люминесценции.

Введение краун-эфира в качестве заместителя привело к появлению нескольких независимых люминесцентных механизма релаксации, обладающих различной физико-химической природой. Так, основываясь на спектрах абсорбции, возбуждения и испускания люминесценции (рисунок 2) краун-эфиров и их прекурсоров можно предполагать, что коротковолновая люминесценция возникает в хиназолиновом ядре и возбуждается светом с длиной волны 284 нм. Длинноволновая же люминесценция возникает в стильбеновом фрагменте (орто-НО-С₆H₄-CH=CH-C=N) и возбуждается светом λ=388 нм.

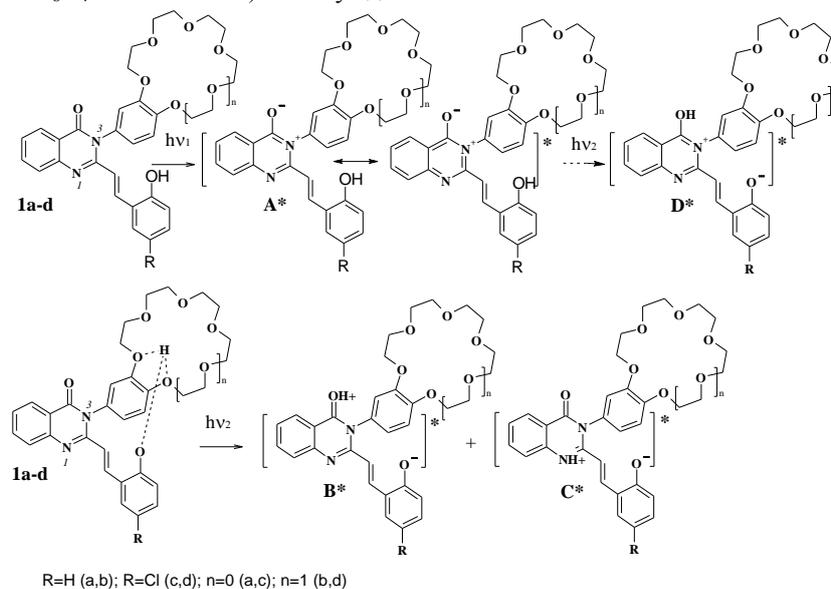


рис. 1. Механизмы переносов электронной плотности и протона при фотовозбуждении краун-эфир-замещённых стирилхиназолинонов.

Прекурсоры без гидроксирилэтенного фрагмента демонстрируют такую же коротковолновую люминесценцию, что и соединения **1**. Предполагаемый механизм люминесценции A^* обусловлен внутримолекулярным фотоиндуцированным переносом электронной плотности (photoinduced charge transfer – PCT). При дальнейшем возбуждении другой длиной волны происходит перенос заряда с образованием иона D^* , при этом в димерах возможна реабсорбция по Фёрстеровскому типу (FRET).

Длинноволновая люминесценция у прекурсоров не наблюдается, что позволяет отнести её к стирильному фрагменту. Можно предположить, что механизм длинноволновой люминесценции относится к внутримолекулярному переносу протона в возбуждённом состоянии (intramolecular proton transfer in the excited state – ESIPT), характерный для *орто*-замещённых фенолов [2,3]. Для такого типа люминесценции характерно значение стокового сдвига $\Delta k > 6000 \text{ см}^{-1}$, в то время как стоков сдвиг соединений **1** больше 6500 см^{-1} . Другой характерной чертой механизма ESIPT является значительный батофлуорный сдвиг длинноволновой полосы люминесценции по сравнению с аналогами без этого механизма. Такой сдвиг наблюдается у соединений **1** по сравнению с аналогами, не содержащими макрогетероцикл [1]. Таким образом, мы предлагаем механизм люминесценции с образованием цвиттерионов V^* и C^* .

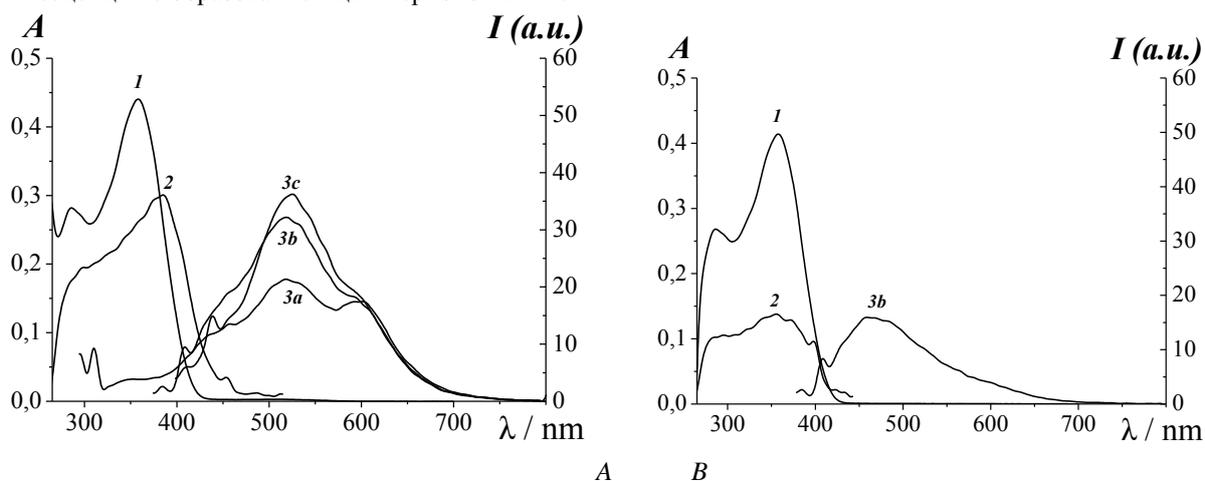


рис. 2. Спектры поглощения (1), возбуждения (2) и испускания (3a – возбуждение 284 нм, 3b – возбуждение 364 нм, 3c – возбуждение 388 нм) соединения **1** в нейтральной (А) и кислой (CH_3COOH) (В) среде.

Эта работа поддерживается РФФ (грант 16-13-10435)

Список публикаций:

1. И. Г. Овчинникова, Г. А. Ким, Е. Г. Маточкина, М. И. Кодесс, Н. В. Барыкин, О. С. Ельцов, Э. В. Носова, Г. Л. Русинов, В. Н. Чарушин, *Фотохромизм (E)-2-(2'-гидроксирилэтенил)-3-фенилхиназолин-4(3H)-онов*, Изв. АН: Серия химическая, 2014, № 11, 2467.
2. Ungaro R., El Haj B., Smid J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976. 98 (17), p. 5198–5202.
3. Zhao J., Ji S., Chen Y., Guo H., Yang P. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, p. 8803–8817

Конверсия 8-МОП в этанольном растворе под воздействием облучения эксилламп ХеВг и КгСл в присутствии H_2O_2

Краюхина Влада Сергеевна

Брянцева Наталья Геннадьевна, Чайковская Ольга Николаевна

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Брянцева Наталья Геннадьевна, Чайковская Ольга Николаевна

kraayvlada0523@mail.ru

Кумарины, в частности, псоралены (фурокумарины) находят широкое применение в различных областях науки и техники. Так, например, многие кумарины, обладающие интенсивной флуоресценцией, используются для создания флуоресцентных меток, оптических отбеливателей, лазерно-активных сред и органических светодиодов. Изменение структуры фурокумаринов привело к созданию слабо флуоресцирующих соединений, обладающих хорошими фотосенсибилизирующими свойствами.

Целью работы является изучение влияния длины волны облучения на фотоиндуцированную деградацию 8-метоксипсоралена в присутствии H_2O_2 .