

Академия наук Украины  
Институт химии поверхности

На правах рукописи

КОЗИК Олег Иосифович

УДК 541.183:541.66:547.979

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ  
ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ  
ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ  
В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ  
ДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА

02.00.18 — химия, физика и технология поверхности

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Киев 1992



Научный руководитель: доктор физико-математических наук  
ПОКРОВСКИЙ В. А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
ЕРЕМЕНКО А. М.,  
доктор химических наук  
АЛЕКСАНКИН М. М.

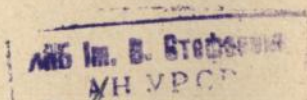
Ведущая организация: Киевский университет им. Т. Г. Шев-  
ченко.

Защита состоится 24 сентября 1992 г. в 14.00  
часов на заседании специализированного совета Д 016,62.01  
в МНТК «Химия поверхности» АН Украины по адресу:  
252028 Киев 28, проспект Науки, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан 11 августа 1992 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета Т. П. ПРИХОДЬКО Т. П.



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

### Актуальность работы.

Интерес к исследованию гетероароматических катионных красителей определяется их применением в лазерной технике, молекулярной электронике, для записи информации, дефектоскопии и т. д. При этом существенной характеристикой является устойчивость указанных красителей к внешнему воздействию, определяющая их эксплуатационные характеристики.

Повышение термо- и фотостойкости может быть достигнуто путём адсорбции молекул красителей на поверхности дисперсных твёрдых тел; в этом случае стабилизирующее действие адсорбции лимитируется механизмами термических превращений молекул красителей на поверхности.

Известные из литературы данные по термическим превращениям красителей на поверхности получены преимущественно с применением спектральных методов идентификации. Для более полного описания процесса деструкции представляется перспективным использование масс-спектрометрических методов, позволяющих идентифицировать газообразные продукты деструкции, а также получать температурные зависимости выхода продуктов и оценочные значения кинетических параметров процесса терморазложения органических соединений, в том числе энергию активации реакции и величину предэкспоненциального множителя.

Масс-спектрометрия летучих продуктов термодесорбции и термоллиза красителей позволяет определить температурные интервалы стабильности исследуемых соединений в зависимости от их окружения; выяснить пути их термических превращений и, в конечном результате, наметить пути повышения стабильности молекул красителей без утраты ими полезных спектральных свойств.

Поэтому масс-спектрометрическое исследование термической деструкции гетероароматических красителей в твёрдой фазе и на поверхности твёрдого тела представляется актуальной задачей.

### Цель работы.

Установление закономерностей термической деструкции молекул ряда гетероароматических катионных красителей в твёрдой фазе и на поверхности дисперсного диоксида кремния.

### Научная новизна.

С применением масс-спектрометрических методик проведена идентификация выделяющихся газообразных продуктов термического разложения ряда гетероароматических красителей. Впервые дифференцированы стадии термоллиза тиазинового, родаминового, кумаринового, триарилметановых и трифенилпиридиевых красителей и выделены характерные реакции деструкции их молекул в твердой фазе: дезалкилирование и разрыв гетероцикла молекулы. Обнаружен эффект прямого воздействия лазерного малоинтенсивного излучения, попадающего в полосу поглощения красителя, на протекание первой стадии термодеструкции метиленового голубого.

Показано, что наряду с реакцией дезалкилирования при деструкции трифенилметановых красителей на первой стадии возможен также отрыв диалкиламиногруппы в целом.

Установлено, что адсорбция гетероароматических красителей тиазинового, родаминового и триарилметанового рядов на поверхности пирогенного кремнезема приводит к повышению их термической стабильности. Проведено сравнительное изучение термических превращений трифенилпиридиевых красителей, адсорбированных на поверхности азросила.

### Практическая ценность.

Полученные в диссертационной работе данные свидетельствуют о том, что иммобилизация тиазинового, родаминового, триарилметанового красителей на поверхности твердого тела повышает термическую устойчивость этих практически важных соединений. Установлено, что повышение термостабильности указанных красителей может быть достигнуто путем их адсорбции на кремнеземной матрице за счет блокирования первой стадии термической деструкции молекулы, протекающей с участием противоиона хлора.

Использованная в работе методика масс-спектрометрического изучения термических превращений может быть применена для изучения термо- и фотостимулированных процессов с участием сложных органических соединений в твердой фазе и на поверхности твердого тела и может служить основой для сравнительного изучения термо- и лазерно-стимулированных процессов.

Разработанная органосилоксановая композиция может быть применена для создания люминесцирующих высокоустойчивых покрытий на гидроксилсодержащих поверхностях.

### Апробация работы.

Результаты работы представлены на 2-й и 3-й научных конференциях молодых учёных и специалистов Института химии поверхности АН Украины ( Киев, 1989, 1990 ), 6-й Всесоюзной конференции по фотохимии ( Новосибирск, 1989 ), 7-м Всесоюзном координационном совещании по фотохимии лазерных сред на красителях ( Луцк, 1990 ), 4-й Европейской конференции по применению поверхностей и межфазному анализу ( Будапешт, Венгрия, 1991 ).

### Публикации.

Основные научные результаты диссертационной работы изложены в 6 статьях и тезисах 8 докладов на Всесоюзных и международной конференциях, получено положительное решение на авторское свидетельство.

### Объём работы.

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, включающих обзор литературы, изложение и обсуждение экспериментальных данных, основных выводов, списка литературы. Содержание работы изложено на 176 страницах машинописного текста, включая 21 рисунок, 4 таблицы. Список литературы содержит 245 работ.

### Основные положения, выносимые на защиту.

1. Обнаруженные особенности механизма постадийного твёрдофазного разложения тиазинового, родаминового, кумаринового, триарилметановых гетероароматических красителей: дезалкилирование, разрушение гетероцикла и образование продуктов его взаимодействия с N-алкильными боковыми группами молекулы красителя.
2. Эффект фотостимулированного термоллиза метиленового родубого в твёрдой фазе.
3. Основные особенности механизма термодеструкции красителей на поверхности дисперсного кремнезёма: отсутствие первой стадии термоллиза и сохранение последующих, а также температурные интервалы стабильности тиазинового, родаминового, триарилметанового и трифенилпирилиевых красителей на поверхности пирогенного кремнезёма при термическом воздействии.
4. Влияние поверхности на термостабильность трифенилпирилиевых красителей и температуру прохождения первой стадии термоллиза.

#### КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы актуальность и прикладное значение работы, содержится общая постановка задачи и цель исследования.

В первой главе рассмотрены основные физические представления о фотоиндуцированных процессах, протекающих с участием адсорбированных молекул, проанализированы основные предполагаемые механизмы диссипации энергии возбуждения (термический и нетермический путь инициирования реакций) на поверхности твердого тела.

Изложены результаты экспериментальных исследований механизмов фотодеструкции гетероароматических красителей в растворах и в полимерной среде, систематизированы реакции, определяющие фоторазрушение молекулы красителя, и приведены гипотезы о возможных причинах повышения фотостабильности при введении красителей в полимерную матрицу.

Приведены экспериментальные результаты изучения термо- и фотостимулированных мономолекулярных реакций разложения сложных органических соединений, адсорбированных на поверхности твердых тел (в том числе высокодисперсных носителей). Выделена роль термического фактора при лазерном индуцировании указанных выше фотохимических превращений.

Во второй главе содержится описание экспериментальных установок для масс-спектрометрического изучения термических превращений красителей. В основу исследований был положен метод термопрограммируемого термолитиза и термодесорбции с масс-спектрометрическим контролем выделяющихся газообразных продуктов. Метод позволяет анализировать состав смеси газовых продуктов реакции, протекающей при линейном повышении температуры образца, и, таким образом, получить представление о кинетике процесса и его механизме. Масс-спектры фрагментарных ионов продуктов регистрировались на масс-спектрометре МИ-1201Е в интервале масс 10 - 410 а.е.м. С помощью персональной ЭВМ "Искра-1030М" записывались все компоненты масс-спектра в указанном интервале с отнесением интенсивностей регистрируемых ионных токов к текущему значению температуры.

Исследования фотостимулированного термолитиза метиленового голубого проводились на описанной установке с использованием стимулирующего непрерывного гелий-неонового лазера ЛГ-72 с длиной волны излучения, попадающей в полосу поглощения красителя. Масс-спектры полевой десорбции получены на масс-спектро-

метре МИ-1201М с использованием нитевидного эмиттера.

Приготовление образцов адсорбированных красителей проводили путём адсорбции последних из этанольных или ацетоновых растворов на предварительно прокалённом кремнезёме ( аэросил, силикагель ). Диапазон полученных покрытий -  $10^{-1}$  -  $10^{-2}$  % от монослоя.

Полученные зависимости интенсивностей линий, соответствующих 15, 16, 34, 36, 47, 48 и 50 а. е. м., от температуры при исследовании твёрдофазного термолиза красителя метиленовой голубой ( рис. 1 ) показывают, что процесс протекает в четыре стадии. Первая стадия, лимитирующая термостабильность красителя в вакууме, связана с выделением хлорметана, идентифицированного как продукт взаимодействия противоиона хлора с метильными радикалами, появляющимися в результате характерной также и для фотолиза реакции дезалкилирования ( деметилирования ) молекулы красителя.

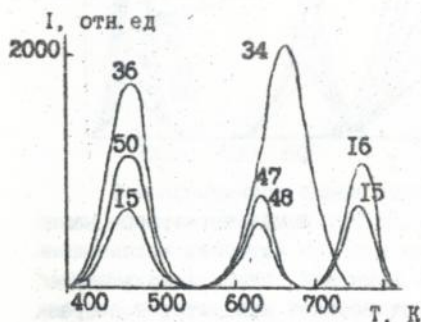


Рис. 1. Термограмма твёрдофазного разложения красителя метиленовой голубой.

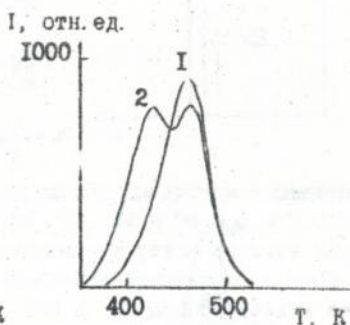


Рис. 2. Зависимости интенсивностей выхода ионов линии 50 а. е. м. от температуры  
1 - в темновых условиях,  
2 - при облучении

Максимум термовыделения  $\text{CH}_3\text{Cl}$  в темновых условиях реализуется при температуре 465 К.

Поскольку деметилирование является фотохимически чувствительным процессом, была выполнена серия экспериментов в условиях лазерного облучения образца красителя с целью прямого обнаружения фотостимулированной реакции термодеструкции. На рис. 2 приведены для сравнения линии термовыделения хлорметана в тем-

новых условиях ( кривая 1 ) и при воздействии лазерного излучения ( кривая 2 ). Появление второго пика при 415 К в зависимости интенсивности ионного тока линий 50 и 52 а. е. м. от температуры свидетельствует об изменении кинетики первой стадии термодеструкции метиленового голубого в результате электронного возбуждения молекулы красителя малоинтенсивным лазерным излучением.

Анализ масс-спектров полевой десорбции и термодесорбционных спектров метиленового голубого с поверхности полевого эмиттера и дисперсного диоксида кремния показывает, что адсорбция красителя приводит к существенному повышению температуры начала термического разложения красителя и, таким образом, увеличению его термоустойчивости.

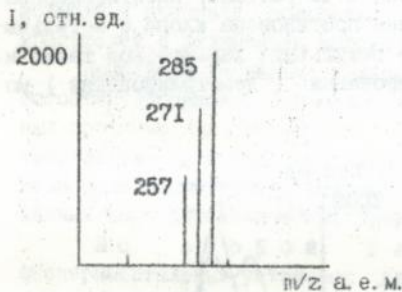


Рис. 3. Масс-спектр полевой десорбции метиленового голубого при температуре 570 К

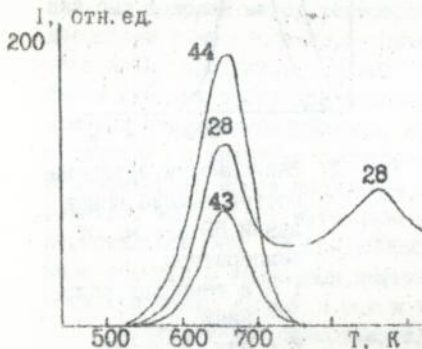


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивностей выхода ионов продуктов терморазложения метиленового голубого на поверхности арросила

Сравнение термограмм разложения метиленового голубого в твердой фазе и в адсорбированном состоянии показывает, что в последнем случае хлор (противоион) отсутствует в поверхностном слое, поскольку адсорбция носит ионообменный характер, и не принимает участия в термических превращениях; в спектрах

отсутствуют линии продуктов его взаимодействия с катионом или его осколками. Основным продуктом, выделяющимся на первой стадии термического разложения адсорбированного красителя, является диметиламин, образующийся в результате отрыва от исходной молекулы боковой диметиламиногруппы.

Первая стадия термической деструкции малахитового зелёного, как видно из термограммы твёрдофазного разложения (рис. 5), представляет собой реакцию преобразования боковых групп молекулы красителя, в результате которой выделяются метиленимины ( 28, 29, 30, 31 а.е.м. ) и диметиламин ( 30, 31, 44, 45, 46 а.е.м. ).

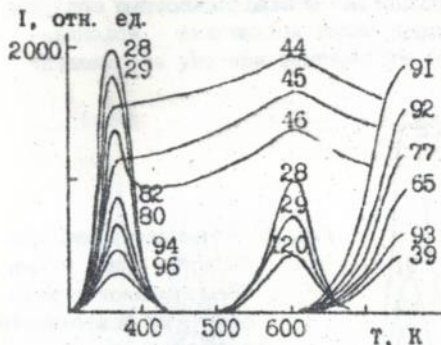


Рис. 5. Термограмма деструкции красителя малахитовый зелёный в твёрдой фазе.

В масс-спектре смеси выделяющихся продуктов наблюдаются линии, соответствующие 79, 80, 81, 82, 94 и 96 а.е.м., соотношение интенсивностей которых свидетельствует о наличии хлорсодержащих соединений. Максимум выделения продуктов на этой стадии реализуется при температуре 370 К. На второй стадии термо-разложения ( 600 К ) происходит дальнейшее выделение диметиламина, однако, при этой температуре появляется и диметиланилин. При фотоокислении малахитового зелёного образуется диметиламинофенол, что позволяет отметить сходство процессов термо- и фотодеструкции молекулы, приводящих к образованию сходных продуктов. Термодинамика малахитового зелёного протекает в три стадии, на последней из которых выделяется толуол ( рис. 5, 65, 77, 91, 92 а.е.м. ). Наличие метиленимина на первой стадии приводит к выводу о протекании дезалкилирования с выделением метильных радикалов.

Термическое разложение другого красителя триарилметанового ряда - фуксина основного - начинается при достижении температуры 540 К. Причём первая стадия процесса также сопро-

вождается выделением продукта взаимодействия противоиона хлора с катионом - в этом случае хлористого водорода. Это позволило сделать вывод об активном влиянии хлора на процессы деструкции катионных красителей, имеющие радикальный механизм из-за образования органического радикала и анион-радикала.

Исследования термодесорбции продуктов термического разложения красителей на поверхности дисперсного кремнезёма показывают, что нанесение красителей на поверхность аэросила существенно изменяет ход разложения молекул. Линии, соответствующие первой стадии термоллиза адсорбированного малахитового зелёного появляются в этом случае при более высокой температуре (рис. 6). Следует отметить отсутствие выхода ионов хлорсодержащих продуктов, что также объясняется отсутствием противоиона хлора на поверхности и невозможностью его участия в радикальных процессах.

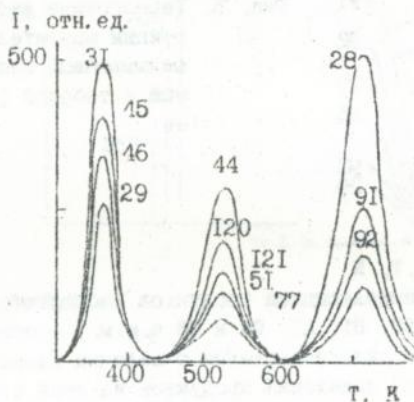


Рис. 6. Термодесорбционный спектр разложения малахитового зелёного на поверхности пирогеинового кремнезёма

Основным продуктом первой стадии термической деструкции адсорбированного малахитового зелёного является диметиланилин, наблюдавшийся ранее на второй стадии твёрдофазного разложения. Вторая стадия терм. иза красителя на поверхности аэросила протекает с выделением толуола. Из сравнения термического разложения малахитового зелёного в твёрдой фазе и в адсорбированном состоянии видно, что механизмы процессов сходны, так как происходит выделение тех же продуктов и в той же очерёдности. Однако адсорбированный краситель разрушается при более высокой температуре, причём наблюдаемый температурный интервал повышения термоустойчивости составляет 140 - 160°.

Как показывают исследования термораспада красителя кумарин-120, деструкция его молекул протекает через разрушение гетероцикла, что наблюдалось и при фоторазложении красителей этого ряда. Термостойчивость красителя кумарин-120 характеризуется границей 370 К, основным продуктом на первой стадии является муравьиная кислота.

Взаимодействие противоиона хлора с продуктами реакции деалкилирования является также характерной особенностью первой стадии твердофазного разложения красителя родамин 6Ж. В результате этого взаимодействия в масс-спектре появляются линии, соответствующие 26, 28, 29, 49, 66 и 69 а.е.м., однозначно интерпретированные как ионы хлорэтана. Максимум его термовыделения реализуется при 390 К. В адсорбированном состоянии термолит родамин 6Ж протекает с выделением этиловых радикалов, являющихся также продуктами деалкилирования, начинающегося уже при температуре 570 К.

I, отн. ед.

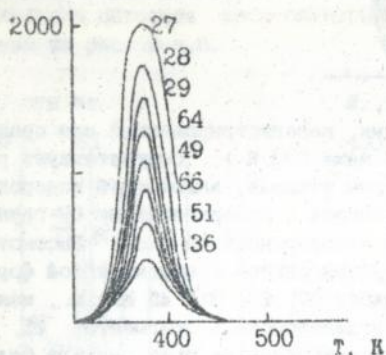


Рис. 7. Кривые выделения продуктов термического разложения красителя родамин 6Ж в твердом состоянии

Поскольку в исследованиях термической деструкции красителей на поверхности кремнезёма при помощи методики термопрограммируемой десорбции с масс-спектрометрической регистрацией выделяющихся продуктов существует возможность регистрировать также и выделение продуктов термических превращений растворителя, предпринята попытка проанализировать поведение этанола в системе краситель-растворитель-кремнезём, так как полного удаления полярного растворителя с поверхности кремнезёма не удастся достичь с использованием неразрушающих молекулу красителя методов даже в условиях высокого вакуума.

При изучении термоллиза всех красителей, адсорбированных из этанольных растворов на поверхности кремнезёма, регистрировали в основном сходные термограммы выделения продуктов термических превращений адсорбированного этанола. Обобщённый термодесорбционный спектр приведен на рис. 8.

I, отн. ед.

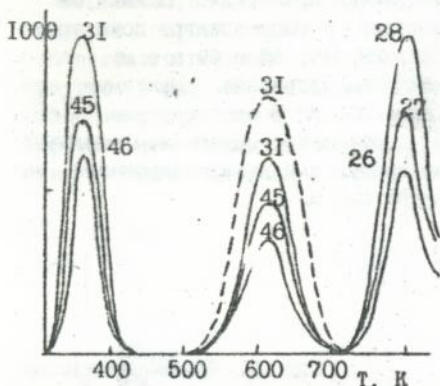
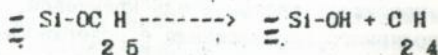


Рис. 8. Температурные зависимости интенсивности выхода ионов продуктов термических превращений этанола на поверхности кремнезёма

Первый максимум термовыделения, зарегистрированный при сравнительно низких температурах (ниже 370 К), соответствует разрушению адсорбированной формы этанола, включающей водородно-связанные комплексы молекул спирта с поверхностными ОН-группами и между самими молекулами в поверхностном слое. Высокотемпературная область термодесорбции спирта (молекулярной формы этанола с набором массовых чисел 27, 29, 31, 45 а. е. м., максимум выделения при 590 К и углеводородных фрагментов 25, 26, 27, 28 а. е. м. при 890 К) формируется за счёт распада более устойчивых поверхностных структур: координационно-связанных молекул спирта с атомом кремния силанольных групп цис- и транс-строения, а также образовавшихся в результате реакции этоксиглирования этоксигрупп поверхности. Деструкция этоксигрупп протекает в основном по известному механизму:



и приводит к интенсивному выделению этилена при достижении температуры 800 К.

Кроме того, из сравнения термограммы выделения продуктов термических превращений этанола из УФ-облучённой и необлучённой

системы во время адсорбции ароматического соединения ( рис. 8 ) и может сенсibilizироваться через образование комплекса в возбуждённом состоянии между хинолином и этанолом и его распад при адсорбции.

Третья глава содержит результаты масс-спектрометрических исследований термических превращений трифенилпиридиевых катионных красителей в твёрдом состоянии и адсорбированных на поверхности аэросила. Рассматриваемые красители интересны, в первую очередь, принципиальными отличиями в структуре молекулы от изученных во второй главе соединений тиазинового, трифенилметанового, родаминового и кумаринового рядов, а также отличиями неорганического противоиона.

В твёрдой фазе термолиз красителей борфторид 2, ,6-трифенилпиридия ( 1 ) и перхлората 2,4,6-трифенилтиопиридия ( 2 ) протекает по сходному механизму. Процесс разложения начинается при достижении температуры 470 К для соли 1 и 520 К для 2, причём в обоих случаях протекает в одну стадию по нескольким каналам. Масс-спектры выделяющихся продуктов приведены на рис. 9 а, б.

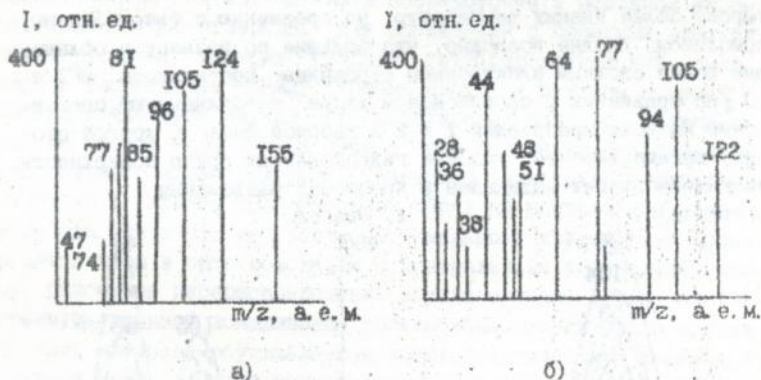


Рис. 9. Масс-спектры продуктов термолиза борфторида 2,4,6-трифенилпиридия ( а ) и перхлората 2,4,6-трифенилтиопиридия ( б ) в твёрдой фазе

В обоих случаях не было найдено термовыделения продуктов индивидуального распада противоионов. Однако, как видно из

В обоих случаях не было найдено термовыделения продуктов индивидуального распада противоионов. Однако, как видно из масс-спектров продуктов термоллиза солей 1 и 2, в смеси присутствуют соединения, образование которых возможно только путём взаимодействия противоионов с органическим катионом: для соли 1 - бензоилфторид ( 77, 96, 105, и 124 а.е.м. ), для 2 - бензойная кислота ( 51, 77, 105, 122 а.е.м. ), CO и CO<sub>2</sub> ( 28, 44 а.е.м. ), SO<sub>2</sub> ( 64, 48 а.е.м. ) и HCl ( 36, 38 а.е.м. ).

Кроме того, для соединения 1 было обнаружено также весьма интенсивное выделение фенильных остатков и радикала F-C-O, являющегося также продуктом фторирования анионом ароматического остова соли 1. Для соли 2 получено, что в результате термоллиза происходит образование HCl, что свидетельствует о восстановлении семивалентного хлора до Cl<sup>-</sup>, то есть процесс термодеструкции носит окислительно-восстановительный характер.

Общей особенностью термического разложения адсорбированных на аэросиле пирилевых красителей 1 и 2 является обнаруженное смещение температуры начала первой стадии реакции в сторону более низких температур по сравнению с твёрдофазным термоллизом. Вполне возможно, что большие по размеру и обладающие более сложным электронным строением противоионы BF<sub>4</sub><sup>-</sup> и ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> по сравнению с противоионом хлора стабилизируют органические катионы красителей 1 и 2 в твёрдой фазе. С другой стороны, весьма вероятно участие гидроксильных групп поверхности или гидроксильных радикалов в процессах разложения.

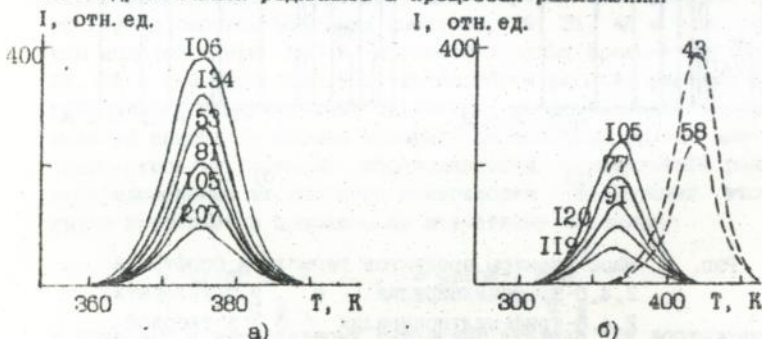


Рис. 10. Термодесорбционные спектры деструкции адсорбированных на поверхности аэросила борфторида 2, 4,6-трифенилпирилия ( а ) и перхлората 2,4,6-трифенилпирилия ( б )

Тот факт, что наблюдаемый в спектре термодесорбции максимум скорости выделения молекулярной формы ацетона располагается при более высокой температуре, чем максимум термодесорбции продуктов термических превращений органического катиона (рис. 10 б), подтверждает возможность блокирование активных центров поверхности молекулами ацетона, которое может вызывать возрастание подвижности образующихся активных радикалов и вероятности их взаимодействия между собой.

В четвёртой главе приведена краткая характеристика квантово-химических методов, используемых для расчётов сложных гетероароматических молекул красителей, рассмотрены модели, применяемые для описания взаимодействия молекулы красителя с поверхностью в рамках метода Паризера-Парра-Полла.

Проведено рассмотрение электронной структуры молекул ряда гетероароматических красителей. Расчёты проводились в рамках формализма матрицы плотности.

Установлено, что электронное распределение и его изменение при возбуждении обнаруживает общие тенденции во всех рассмотренных молекулах. Для три- и дифенилметановых структур избыточный положительный заряд сосредоточен в основном на центральном атоме углерода; для соединений с боковыми диалкиламиногруппами, имеющих средний гетероароматический цикл, заряд распределён между атомами азота и центром катиона. Перераспределение заряда при возбуждении катиона включает его перенос в кольца и на атом в орто-положении относительно центрального атома углерода (например, для триарилметановых структур), причём положительный заряд на центральном атоме углерода или азота исчезает. Максимальному воздействию подвергается атом в орто-положении к центральному углеродному атому. Описанное перераспределение заряда связано с изменениями преимущественной локализации противоиона относительно органического катиона, обусловленной электростатическими взаимодействиями между частями ионной пары, и соответственно, направления атаки аниона хлора. Исходя из этого, объясняли обнаруженный экспериментально эффект воздействия электронного возбуждения молекулы красителя метиленовой голубой на кинетику протекания первой стадии его термолиза. При лазерном облучении часть молекул переходит в возбуждённое состояние, что приводит к изменению места преимущественной локализации противоиона хлора от центра молекулы, где был сосредоточен избыточный положительный заряд в основном состоянии, в сторону

одного из боковых заместителей, куда смещается положительный заряд в возбуждённом состоянии согласно проведенным расчётам. В результате может происходить понижение энергетического барьера реакции термораспада красителя, приводящее к появлению на термограмме второй линии выделения хлорметана, соответствующей реакции возбуждённых молекул ( рис. 2 ).

Таблица

N соед.	Катионы	Симметрия	E эВ		f
			теор	эксп	
1	Трифенилметан	A	4,38	4,24	0,000
		A	2,76		0,000
		E	2,67	2,90	0,006
2	Дифенилметан	A	2,68	2,80	0,033
		B	2,65		0,002
3	Гидрол Михлера	A	2,64		0,007
		B	2,10	2,05	0,684
4	Зелёный Биндшө- длера	A	2,06		0,004
		B	1,90	1,70	0,989
5	Пирунин пурпур- ный	A	2,42		0,008
		B	2,31	2,25	0,637
6	Оксазиновый го- лубой	A	1,96		0,004
		B	2,08	1,86	0,760
7	Метиленовый го- лубой	A	1,93		0,025
		B	2,02	1,86	0,353
8	Малахитовый зе- лёный	A	2,48	2,88	0,412
		B	2,10	2,00	0,428
9	Родамин	A	2,50		0,066
		B	2,30	2,34	0,430

Примечание:  $E_{\text{теор}}$  и  $E_{\text{эксп}}$  - рассчитанные и экспериментальные значения энергий переходов,  $f$  - сила осциллятора.

Взаимодействие молекулы с поверхностью моделировали с помощью метода изображений путём ввода потенциала поверхности в выражение для П-электронной энергии молекулы. Найдено, что влияние поверхности выразалось в bathochromном смещении спектральных полос и изменении распределения электронной плотности в молекуле красителя.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.

1. Сделан вывод о сходстве механизмов термического и фоторазложения, для которых характерным является протекание деалкилирования N-алкильных боковых групп и разрыв гетероцикла молекулы красителя при термическом воздействии и фотооблучении. Установлено, что первая стадия, лимитирующая термоустойчивость соединения, включает взаимодействие неорганического противоиона красителя с продуктами деалкилирования N-алкильных боковых заместителей молекулы.
2. Обнаружен эффект воздействия лазерного излучения небольшой мощности на кинетику протекания первой стадии термодеструкции красителя метиленовой голубой. Результаты экспериментов показывают, что при облучении красителя в твёрдом состоянии светом с длиной волны, попадающей в полосу его поглощения, наряду с пиком термовыделения хлорметана, появляющимся в темновых условиях, возникает дополнительный максимум, смещённый в низкотемпературную область. На основании результатов квантово-химических расчётов электронной плотности получено, что объяснение обнаруженного эффекта воздействия лазерного облучения на прохождение первой стадии термолиза метиленовой голубой состоит в изменении преимущественной локализации противоиона при возбуждении молекулы из-за перераспределения электронной плотности.
3. Показано, что адсорбция тиазинового, родаминового и триарилметанового красителей на поверхности пирогенного кремнезёма приводит к повышению термической стабильности соединения за счёт отсутствия первой стадии термолиза. В большинстве случаев для термического разложения адсорбированных красителей наблюдается выделение на последующих стадиях продуктов, сходных с обнаруженными в твёрдой фазе. Обнаружено повышение термоустойчивости тиазинового, родаминового и триарилметанового красителей в результате их адсорбции на поверхности кремнезёма на величину 120-170°.
4. Для пирилиевых красителей, адсорбированных на поверхности аэросила, показано, что температура начала первой стадии термодеструкции сдвигается в сторону более низких температур по сравнению с их разложением в твёрдой фазе. Причины обнаруженного эффекта могут быть возрастание подвижности образуемых радикалов на поверхности в результате блокирования молекулами ацетона активных центров поверхности кремнезёма и увеличение вероятности их взаимодействия между собой и с гидроксил-радикалами.

Основные результаты диссертации изложены в работах:

1. Чуйко О. О., Покровский В. О., Козик О. И. Масс-спектрометричне дослідження термічних перетворень барвника метиленовий голубий в твердій фазі і на поверхні польського еміттера // Доп. АН УРСР. Сер. В. - 1989. - № 5. - С. 47 - 49.
2. Козик О. И., Покровский В. А. Масс-спектрометрическое исследование термических и фотопревращений метиленового голубого и малахитового зеленого в твердой фазе и на поверхности твердого тела // 6-е Всесоюз. совещ. по фотохимии, Новосибирск, 16 - 18 мая 1989 г.; Тез. докл. - Новосибирск, 1989. - Ч. 2. - С. 316.
3. Чуйко А. А., Козик О. И., Покровский В. А. Фотоиндуцированные процессы с участием адсорбированных молекул. 1. Общие представления и простейшие примеры. - Киев, 1990. - 30 с. - Деп. в ВИНТИ 21. 02. 90, N 1049 - В90.
4. Чуйко А. А., Козик О. И., Покровский В. А. Фотоиндуцированные процессы с участием адсорбированных молекул. 2. Фотопревращения красителей. - Киев, 1990. - 22 с. - Деп. в ВИНТИ 21. 02. 90, N 1050-В90.
5. Возможности ТЭ-электронного приближения в описании гетероароматических красителей и их взаимодействия с поверхностью металла / Г. Е. Вайман, О. И. Козик, М. М. Местечкин, В. А. Покровский // Металлоорг. химия. - 1990. - 3, N 5. - С. 1108 - 1114.
6. Козик О. И. Особенности реакций термического разложения органических красителей на поверхности твердого тела // Материалы 3-й науч. конф. мол. учёных Ин-та химии поверхности АН УССР, Киев, 20 - 21 июня 1990 г. - Киев, 1990. - С. 79 - 84. - Деп. в ВИНТИ 12. 12. 90, N 6197Ж-90.
7. Реакции обесцвечивания, стимулированные лазерным излучением, попадающим в полосу поглощения молекул красителей / О. И. Козик О. И., И. М. Гаврилюк, Н. Ф. Чух, В. А. Покровский // Тез. докл. 7-го Всесоюз. коорд. совещ. по фотохимии лазерных сред на красителях, Луцк., 25 - 30 июня 1990 г. - Луцк. 1990. - С. 7.
8. Козик О. И., Гаврилюк И. М., Покровский В. А. Фотохимический эффект в масс-спектрометрическом исследовании термических превращений некоторых красителей // Там же. - С. 44.
9. Гаврилюк И. М., Козик О. И., Покровский В. А. Исследование возможности химической иммобилизации полиметиновых красителей на поверхности дисперсного диоксида кремния // Там же. - С. 26.

10. Стадії термічного розкладу і термостійкості ряду органічних барвників у твердій фазі та на поверхні дисперсного діоксиду кремнію / О. Й. Козік, І. М. Гаврилюк, В. О. Покровський, О. О. Чуйко // Доп. АН УРСР. — 1991. — № 2. — С. 103—108.

11. Положительное решение на заявку 4887750/26. Способ получения люминесцентного органосилоксанового красителя / И. М. Гаврилюк, Л. И. Кормилова, И. Г. Ермоленко, О. И. Козик, А. А. Чуйко, Б. М. Красовицкий, В. А. Покровский, Г. Н. Мельниченко, Н. С. Белокрицкий, В. М. Шершуков. — Принято 04.12.90.

12. Kozik O. Yo., Havrilyuk I. M., Pokrovsky V. A. Stages of thermal decomposition and thermostability of organic dyes in solid state and on silica surfaces // Abstr. Pap. 4th Europ. Conf. on Applications of surfaces and Interface Analysis (ECASIA91), 14—18 Oct., 1991, Budapest. — P. TC-34.

13. Kozik O. Yo., Havrilyuk I. M., Pokrovsky V. A. Thermal transformations of adsorbed ethanol on silica surface // Ibid. — P. TC-33.

14. Превращения этанола при термоллизе красителей, адсорбированных на поверхности кремнезема / О. И. Козик, И. М. Гаврилюк, В. А. Покровский, А. А. Чуйко // Теорет. и эксперим. химия. — 1992. — Т. 28, № 1. — С. 87—91.

15. Козик О. И., Покровский В. А. Масс-спектрометрическое изучение термических превращений гетероароматических красителей в твердой фазе и на поверхности аэросила // Тез. докл. 2-й школы-семинара «Применение масс-спектрометрии в биологии и медицине», Харьков, 11—15 мая 1992 г. — Харьков, 1992. — С. 36—37.



Подп. в печ. 30.06.92. Формат 60×84/16. Бум. ки-журн. Офс. печ. Усл. печ. л. 0,93. Усл. кр.-отт. 1,05. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 925. Бесплатно.

Редакционно-издательский отдел с полиграфическим участком  
Института кибернетики имени В. М. Глушкова АН Украины  
252207 Киев 207, проспект Академика Глушкова, 40

141126

Бесплатно

AB 25.764