

УДК 771.534.21:547.832.1

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ γ -ПИРИЛОЦИАНИНОВ И ИХ ГЕТЕРОАНАЛОГОВ

Н.С. Коботаева, Е.В. Микубаева, Т.С. Скороходова, Е.Е. Сироткина

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: see@ipc.tsc.ru

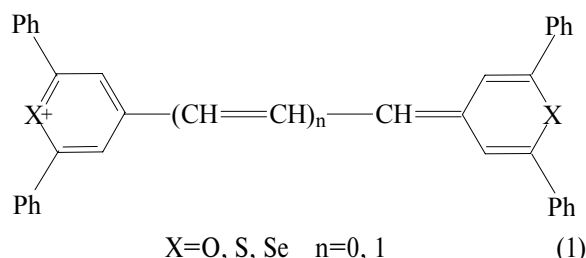
Изучены спектрально-люминесцентные свойства γ -пирилоцианинов и их гетероаналогов с модифицированными комплексными анионами. Показано, что происходит уменьшение квантовых выходов флуоресценции в ряду пирило-, тиapiрило-, селенипирило- для моно- и триметинцианинов и при замене в молекуле красителя аниона ClO_4^- на анион TiCl_4^- в результате увеличения вероятности синглет-триплетных переходов под влиянием тяжелых атомов.

Полиметиновые красители (ПК) являются уникальными преобразователями световой энергии в видимой и ИК-области спектра [1] и широко используются в качестве фотосенсибилизаторов [2, 3], активных лазерных сред [4, 5], фоторезистов и новых средств для записи информации. Для эффективного поиска ПК, способных целенаправленно преобразовывать световую энергию существует необходимость в установлении закономерности между химическим строением красителей и их спектрально-люминесцентными свойствами. Требуется комплексный подход к изучению спектрально-люминесцентных свойств — изучение электронных спектров поглощения (ЭСП), спектров люминесценции, квантовых выходов люминесценции, времени жизни возбужденного состояния и многих других характеристик.

Целью данной работы является изучение спектрально-люминесцентных свойств одного из классов ПК — γ -пирилоцианинов и их гетероаналогов: зависимость ЭСП, спектров флуоресценции и квантовых выходов флуоресценции от структуры аниона и катиона красителя.

Методика эксперимента

Объектами исследования служили пирилиевые, тиapiрилиевые, селенипирилиевые красители общей формулы R^+Y^- , где R^+ — катион красителя формулы (1), а Y^- — анион ClO_4^- или комплексный анион, содержащий металл — TiCl_4^- . Характеристики исследованных красителей приведены в табл. 1.



Перхлораты γ -пирилоцианинов и их гетероаналогов были синтезированы в Институте органической химии Национальной Академии наук Украины по методикам, опубликованным в [6–8]. Комплексный анион TiCl_4^- был получен по методике [9]. Перед использованием красители очищали от

побочных продуктов по методикам, опубликованным в [6–8].

Таблица 1. Характеристики γ -пирилоцианинов и их гетероаналогов

Краситель	X	n	Анион	λ_{max} , нм (хлф.)	Краситель	X	n	Анион	λ_{max} , нм (хлф.)
K1	O	0	ClO_4^-	555	K4	O	1	ClO_4^-	689
K1'	O	0	TiCl_4^-	552	K4'	O	1	TiCl_4^-	686
K2	S	0	ClO_4^-	632	K5	S	1	ClO_4^-	763
K2'	S	0	TiCl_4^-	630	K5'	S	1	TiCl_4^-	760
K3	Se	0	ClO_4^-	675	K6	Se	1	ClO_4^-	805
K3'	Se	0	TiCl_4^-	672	K6'	Se	1	TiCl_4^-	800

Поли-N-эпоксипропилкарбазол (ПЭПК), полученный реакцией полимеризации N-эпоксипропилкарбазола в щелочной среде [10], очищали пересаживанием из толуола в гексан и высушивали в вакууме ($2 \cdot 10^4$ Па) при температуре 50 °С, отсутствие в продукте исходного мономера контролировали хроматографически (ТСХ, Silufol, хлороформ).

Электронные спектры поглощения пирилиевых красителей в хлороформе (х.ч.) в кварцевой кювете ($s=9,99$ мм) записывали с помощью спектрофотометра «Specord M40», спектры флуоресценции в хлороформе (х.ч.) в кварцевой кювете ($s=9,99$ мм) регистрировали на спектрофлуориметре «Hitachi-850». При расчете квантовых выходов флуоресценции для всех красителей использовали одинаковые интенсивности возбуждающего света. Корректировку интенсивностей проводили по спектру диффузного отражения ксеноновой лампы.

Сенсибилизирующую активность тройных комплексов и перхлоратов пирилиевых красителей оценивали по величине фоточувствительности (ФЧ) $S_{0,2}$ образцов однослойного электрофотографического материала (далее по тексту образцов), представляющих собой слой фоточувствительной композиции, нанесенной на алюминиевую подложку методом «купающегося ролика» из раствора в хлороформе. Состав фоточувствительных композиций (мас. %): ПЭПК — 98,5; краситель — 1,5. Полученные образцы высушивали при температуре 60 °С и атмосферном давлении в течение суток. Фоточувствительность определяли методом фототухания потенциала [11] при температуре 20...25 °С и относительной влажности воздуха

45...75 % с помощью лабораторного сенситометра, позволяющего испытывать образцы в электрофотографическом режиме при положительной и отрицательной зарядке поверхности.

Все используемые в работе растворители (толуол, хлороформ, гексан) подвергали дополнительной очистке по методикам, опубликованным в [12].

Результаты и обсуждение

По совокупности определенных физико-химических свойств [13], к которым, прежде всего, относятся их оптические свойства, γ -пирилоцианины и их гетероаналоги можно рассматривать как потенциальные эффективные спектральные сенситизаторы органических полупроводников (ОП). Однако их незначительная растворимость в малополярных органических средах, в которых хорошо растворяются ОП, ограничивает их использование в качестве спектральных сенситизаторов. В литературе описаны способы увеличения растворимости пирилиевых красителей: введением в молекулу (катион) красителя объемных, например, трет-бутильных заместителей [14] или заменой аниона ClO_4^- на комплексный анион, содержащий металл и органический или неорганический лиганд, например, TiCl_4^- [15]. Катионные красители с такими модифицированными комплексными анионами называются тройными комплексами или ионными ассоциатами. Пирилиевые красители и их гетероаналоги с модифицированными комплексными анионами обладают не только достаточно хорошей растворимостью в малополярных органических средах, но и более высокой эффективностью сенситизации органических полупроводников по сравнению с перхлоратами тех же красителей [15]. Можно предположить, что в результате модификации аниона изменяются и другие физико-химические характеристики красителей, например, их спектрально-люминесцентные свойства.

Как известно [1], спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей определяются главным образом их длинноволновым π - π^* переходом ($S_0 \rightarrow S_1$), дипольный момент которого направлен вдоль цепи сопряжения от одного гетероатом к другому (вдоль длинной оси хромофора). На рис. 1 изображены ЭСП тиapiиломоно- и тиapiилотриметинцианина с анионом ClO_4^- (K2, K5) и анионом TiCl_4^- (K2', K5') в растворе хлороформа. ЭСП перхлоратов тиapiилиевых красителей (рис. 1, кривые 1 и 2) представлены интенсивной, достаточно узкой длинноволновой полосой с перегибом (монометинцианин) или максимумом (триметинцианин) на коротковолновом краю ветви. Коротковолновой максимум в ЭСП перхлоратов пирилиевых красителей является проявлением колебательной структуры молекулы [16]. Подобного вида длинноволновые полосы поглощения являются типичными для всех ПК и различаются лишь по интенсивности. Максимумы длин-

новолновой полосы поглощения тиapiиломоно- и тиapiилотриметинцианина с модифицированным анионом TiCl_4^- (рис. 1, кривые 3 и 4) сдвинуты гипсохромно на 3 нм относительно максимума полосы поглощения перхлоратов тех же красителей. Гипсохромный сдвиг максимумов обусловлен, вероятно, изменением электроноакцепторных свойств молекулы пирилиевого красителя при изменении анионной составляющей его структуры, как было показано ранее в [17] на примере тройных комплексов трифенилметановых красителей.

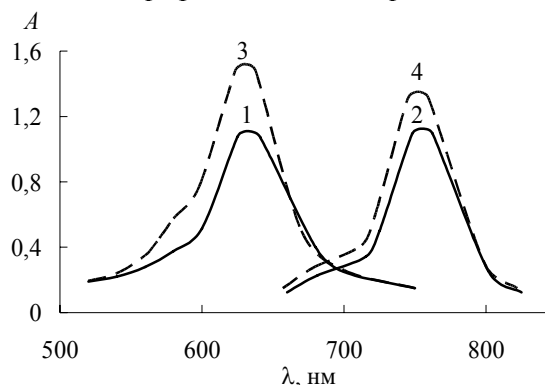


Рис. 1. Электронные спектры поглощения: 1) краситель K2; 2) краситель K5; 3) краситель K2'; 4) краситель K5'

ЭСП пирилиевых красителей с модифицированными комплексными анионами, как и перхлоратов, представлены достаточно узкой длинноволновой полосой с перегибом или максимумом на коротковолновом краю ветви. Является ли коротковолновой максимум в ЭСП тройных комплексов проявлением колебательной структуры молекулы, как в случае перхлоратов, или комплексный анион изменяет природу побочного максимума?

Для объяснения природы побочного максимума (колебательная структура, второй электронный переход, образование ассоциатов) для моно- и триметинцианинов с анионом TiCl_4^- были сняты спектры флуоресценции и спектры возбуждения флуоресценции. На рис. 2 и 3 представлены спектры флуоресценции, возбуждения флуоресценции и ЭСП тиapiиломоно- и тиapiилотриметинцианина с анионом TiCl_4^- . Сравнительный анализ спектров показал, что форма полос флуоресценции не зависит от длины волны возбуждающего света. При возбуждении длиной волны и длинноволнового, и коротковолнового максимума получаем одни и те же спектры флуоресценции, различающиеся лишь по интенсивности (рис. 2 и 3, кривые 1 и 2). Спектры возбуждения флуоресценции исследованных комплексов практически совпадают с их спектрами поглощения. Все это позволяет отнести наблюдаемые электронные переходы к электронным переходам в одной молекуле, а коротковолновой максимум длинноволновой полосы поглощения охарактеризовать как проявление колебательной структуры основного электронного перехода.

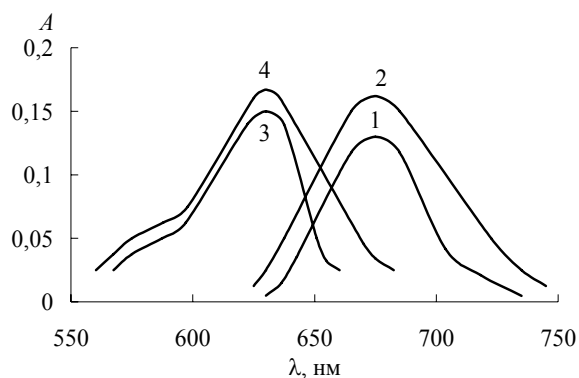


Рис. 2. Спектры красителя K2': 1) флуоресценции ($\lambda_{\text{тmax}}=675$ нм, $\lambda_{\text{возб}}=600$ нм); 2) флуоресценции ($\lambda_{\text{тmax}}=675$ нм, $\lambda_{\text{возб}}=630$ нм); 3) возбуждения флуоресценции ($\lambda_{\text{тmax}}=630$ нм); 4) поглощения ($\lambda_{\text{тmax}}=630$ нм)

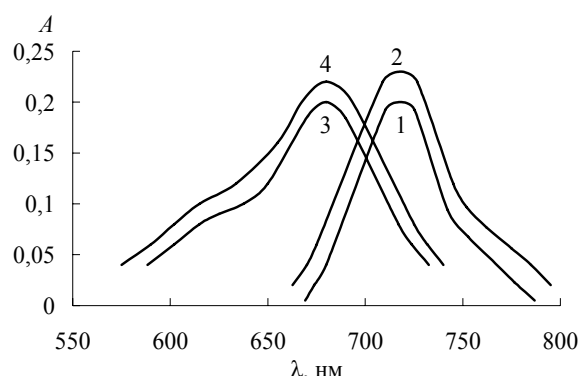


Рис. 3. Спектры красителя K4': 1) флуоресценции ($\lambda_{\text{тmax}}=718$ нм, $\lambda_{\text{возб}}=615$ нм); 2) флуоресценции ($\lambda_{\text{тmax}}=718$ нм, $\lambda_{\text{возб}}=680$ нм); 3) возбуждения флуоресценции ($\lambda_{\text{тmax}}=680$ нм); 4) поглощения ($\lambda_{\text{тmax}}=680$ нм)

Изучение флуоресцентных свойств пирилиевых красителей показало, что интенсивность флуоресценции весьма существенно зависит от структуры красителя – гетероатома в гетероцикле катиона красителя и комплексного аниона. Поэтому представляло интерес определение квантовых выходов флуоресценции – $\Phi_{\text{фл}}$.

Таблица 2. Квантовые выходы флуоресценции ($\Phi_{\text{фл}}$) пирилиевых красителей и значения фоточувствительности ($S_{0,2}$) сенсibilизированного красителями ПЭПК, измеренной в максимуме полосы поглощения красителя при положительной зарядке поверхности

Краситель	Анион	$\lambda_{\text{тmax}}$, нм (хлф.)	%	$S_{0,2}$, м ² /Дж	Краситель	Анион	$\lambda_{\text{тmax}}$, нм (хлф.)	%	$S_{0,2}$, м ² /Дж
K1	ClO ₄ ⁻	500	0,240	15,0	K4	ClO ₄ ⁻	650	0,870	3,5
K1'	TiCl ₄ ⁻	500	0,145	35,0	K4'	TiCl ₄ ⁻	650	0,800	6,2
K2	ClO ₄ ⁻	600	0,107	45,0	K5	ClO ₄ ⁻	730	0,860	5,9
K2'	TiCl ₄ ⁻	600	0,044	87,0	K5'	TiCl ₄ ⁻	730	0,795	12,1
K3	ClO ₄ ⁻	650	0,056	52,0	K6	ClO ₄ ⁻	770	0,770	7,3
K3'	TiCl ₄ ⁻	650	0,041	97,0	K6'	TiCl ₄ ⁻	770	0,700	15,5

Квантовые выходы флуоресценции определяли по методике, описанной в [18, 19]. В качестве эталонов использовали люминофоры с известными значениями квантовых выходов флуоресценции в

той же области, что и исследуемые соединения – эозин и метиленовый голубой [19, 20]. Полученные значения квантовых выходов флуоресценции представлены в табл. 2.

Судя по данным табл. 2, квантовый выход флуоресценции уменьшается в ряду пирило-, тиapiрило-, селенипирило- и для моно-, и для триметинцианинов (0,240; 0,107; 0,056 и 0,870; 0,860; 0,770 соответственно). Изменение величины квантового выхода в этом случае может быть вызвано увеличением вероятности синглет-триплетных переходов из-за присутствия в молекуле красителя тяжелых атомов (O, S, Se). Подобное явление было замечено ранее [21] на ряде тиакарбоцианиновых красителей при введении в положение 9 полиметиновой цепи атомов F, Cl, Br, I. Увеличение спин-орбитального взаимодействия при переходе от 9-фтор к 9-йод замещенному красителю приводит к увеличению выхода интеркомбинационной конверсии.

Кроме того, квантовый выход флуоресценции уменьшается и для моно-, и для триметинцианинов при замене в их молекулах аниона ClO₄⁻ на комплексный анион, содержащий металл (TiCl₄⁻). Изменение квантовых выходов и в этом случае может быть связано с увеличением вероятности синглет-триплетных переходов в результате внешнего эффекта тяжелого атома, связанного с наличием в комплексном анионе металла.

Учитывая, что пирилиевые красители – красители катионные, в которых хромофор несет положительный, а анион – отрицательный заряд, взаимодействие между ними электростатическое и тяжелый атом комплексного аниона находится вне хромофора, можно предположить, что эффективность возмущающего действия тяжелого атома на систему электронных уровней хромофора зависит от расстояния между анионом и катионом.

Известно [4, 22, 23], что флуоресценция тушится некоторыми анионами, а эффективность тушения зависит от химической природы аниона и изменяется в ряду I > CNS > Br > Cl > ClO₄. Кроме того, на квантовый выход флуоресценции катионных красителей влияет концентрация раствора и полярность растворителя [24]. Так, например, выходы флуоресценции растворов иодида и перхлората родамина 6G в этиловом спирте при концентрации 10⁻⁴ моль/л одинаковы и очень высоки. Это показывает, что в данном случае тушение анионами не происходит. В малополярном же растворителе (хлороформе) флуоресценция иодида родамина 6G при той же концентрации почти полностью потушена, тогда как перхлорат родамина 6G флуоресцирует так же ярко, как в этаноле. Очевидно, соли красителя в полярном растворителе почти полностью диссоциированы, и ионы находятся на значительном расстоянии друг от друга, а в неполярном растворителе – не диссоциированы. Вследствие этого в полярном растворителе тушащие анионы не успевают встретить возбужденную молекулу красителя за время жизни возбужденного состояния.

В нашем случае определение квантовых выходов флуоресценции проводили в малополярном хлороформе, однако использовали сильно разбавленные растворы — 10^{-5} моль/л. Но даже при таких концентрациях просматривается влияние тяжелого атома аниона на квантовый выход флуоресценции. Поэтому было интересно выяснить, как меняется квантовый выход флуоресценции при увеличении концентрации красителя или тройного комплекса в растворе.

В табл. 3 приведены данные по зависимости эффективности флуоресценции катионного пирилиевого красителя от его концентрации на примере красителей селенпириломоно- и селенпирилотриметинцианина с анионами ClO_4^- и TiCl_4^- .

Анализ полученных данных показывает, что для красителей с анионом ClO_4^- при увеличении концентрации квантовый выход флуоресценции уменьшается незначительно. Для красителей с анионом TiCl_4^- наблюдается уменьшение квантового выхода флуоресценции — в семь раз для монометинцианина (КЗ') и в 4,5 раза для триметинцианина (КБ'). Таким образом, процесс тушения флуоресценции связан именно с присутствием в молекулах красителей комплексных анионов, содержащих металл.

Таблица 3. Зависимость квантового выхода флуоресценции ($\Phi_{\text{фл}}$) пирилиевых красителей от их концентрации ($C_{\text{кр}}$)

Краситель	Анион	$\Phi_{\text{фл}}$, % при $C_{\text{кр}}$, моль/л			
		$0,6 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
КЗ	ClO_4^-	0,056	0,055	0,041	0,040
КЗ'	TiCl_4^-	0,041	0,035	0,0059	—
КБ	ClO_4^-	0,770	0,750	0,717	0,700
КБ'	TiCl_4^-	0,700	0,650	0,180	0,148

γ -Пирилоцианины и их гетероаналоги являются эффективными спектральными сенситизаторами органических полупроводников [15]. Сенси-

билизирующая активность красителей, как показано в работе [17], увеличивается в ряду пирило-, ти-апирило-, селенпирило- для моно- и триметинцианинов при однотипных анионах и при замене в молекуле красителя аниона ClO_4^- на комплексный анион, содержащий металл (табл. 3). В той же последовательности меняется и величина квантового выхода флуоресценции. Следовательно, для данного ряда красителей наблюдаются корреляции между величиной квантового выхода флуоресценции и их сенситизирующей активностью.

Таким образом, исследование спектрально-люминесцентных свойств γ -пирилоцианинов и их гетероаналогов с модифицированными комплексными анионами показало, что

- в ЭСП наблюдается гипсохромный сдвиг на 3 нм максимума длинноволновой полосы поглощения пирилиевого красителя при замене аниона ClO_4^- на комплексный анион, содержащий металл;
- перегиб (монометинцианин) или максимум (триметинцианин) на коротковолновом краю ветви длинноволновой полосы поглощения на основании исследования спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции был отнесен к колебательной структуре основного электронного перехода;
- квантовый выход флуоресценции пирилиевых красителей уменьшается в ряду пирило-, ти-апирило-, селенпирило- для моно- и триметинцианинов и при замене в молекуле красителя аниона ClO_4^- на комплексный анион TiCl_4^- . Можно предположить, что уменьшение квантового выхода флуоресценции происходит в результате увеличения вероятности синглет-триплетных переходов под влиянием тяжелого атома катиона или комплексного аниона красителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. — Киев: Наукова думка, 1994. — 207 с.
- Джеймс Т. Теория фотографического процесса. — Л: Химия, 1980. — 672 с.
- Шапиро Б.И. Исторический очерк по спектральной сенситизации фотографических материалов (к 150-летию открытия фотографии) // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. — 1989. — Т. 34. — № 4. — С. 254–266.
- Лазеры на красителях / Под ред. Ф.П. Шефера. — М.: Мир, 1976. — 339 с.
- Малышев В.И. Применение полиметиновых красителей в квантовой электронике // Успехи научной фотографии. — 1984. — Т. 22. — С. 177–192.
- Толмачев А.И., Кудинова М.А. Ти-апирилоцианины. I. Ти-апирилоцианины // Химия гетероциклических соединений. — 1969. — № 5. — С. 804–808.
- Киприанов А.И., Толмачев А.И. Конденсация третичных оксониевых солей хромонов и тиакхромонов с веществами, содержащими активные метильные и метиленовые группы // Журнал общей химии. — 1960. — Т. 30. — № 2. — С. 638–646.
- Толмачев А.И., Кудинова М.А. Пирилоцианины. IV. Симметричные 2,6-дифенилтиа- и 2,6-дифенилселенпирилоцианины // Химия гетероциклических соединений. — 1974. — № 1. — С. 49–52.
- Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. — М.: Наука, 1973. — 376 с.
- А.с. 503200 СССР. МКИ G03G 5/06. Электрофотографический материал / А.И. Ундзенас, В.И. Гайдялис, И.Б. Сидаравичюс, Р.И. Каволюнас, И.И. Зданавичус, Н.К. Дубинис. Заявлено 08.02.1972; Оpubл. 1976, Бюл. № 6. — 110 с.
- Шафферт Р. Электрофотография. — М.: Мир, 1968. — 448 с.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М.: Мир, 1976. — 542 с.
- Sato H. Organic Photoconductive Materials // J. Soc. Fiber. Sci. and Technol. Jap. — 1987. — V. 43. — № 4. — P. 83–95.
- Patent 3011279 BRD. МКИ C07D 335/02. 2,6-Di-tetr-butyl-4-methyl-thiopyryliumsalze and Verfahren zu ihrer Herstellung / K. Kawamura, H. Katsuyama, H. Sato. Offenlegungstag 24.03.80; Veröffentlichungstag der Patenterteilung 24.04.89.
- Коботаева Н.С., Сироткина Е.Е., Анисимова Л.С., Кудинова М.А., Толмачев А.И. Исследование сенситизирующей способности пирилиевых красителей // Полимерные органиче-

- ские полупроводники и регистрирующие среды на их основе: Тезисы докл. I Всес. конф. – Киев, 1989. – С. 67.
16. Пермагоров В.И., Дядюша Г.Г., Михайленко Ф.А., Киприянов А.И. Электронные спектры бисцианинов // Доклады АН СССР. – 1969. – Т. 188. – № 5. – С. 1098–1101.
 17. Коботаева Н.С., Сироткина Е.Е., Микубаева Е.В. Спектральная сенсibilизация фотопроводимости поли-N-эпоксипропилкарбазола и дифенилгидразонов бензальдегида тройными комплексами трифенилметановых красителей // Химия высоких энергий. – 2005. – Т. 39. – № 5. – С. 362–366.
 18. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерение. – М.: МГУ, 1989. – 280 с.
 19. Паркер С.А. Фотолюминесценция растворов. – М.: Мир, 1972. – 247 с.
 20. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. – Л.: Наука, 1967. – 527 с.
 21. Кузьмин В.А., Дармания А.П., Широкова Н.И. Конфигурации фотоизомеров мероцианиновых красителей // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1976. – № 8. – С. 1864–1866.
 22. Pringsheim P. Fluorescence and Phosphorescence. – N.Y.: Interscience, 1949. – 322 p.
 23. Forster Th. Fluoreszenz organischer Verbindungen. – Göttingen: Vandenhoeck u. Ruprecht, 1951. – 181 p.
 24. Drexhage K.H. Laser Dye Composition // Laser Focus. – 1973. – V. 9. – № 3. – P. 35–40.

УДК 547.632.5:543.422.25

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИ-N-ЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛА С ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Н.С. Коботаева, В.Д. Огородников, Е.В. Микубаева, Е.Е. Сироткина

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: see@ipc.tsc.ru

Методом ЯМР-спектроскопии исследованы взаимодействия между трифенилметановым красителем или тройным комплексом трифенилметанового красителя и поли-N-эпоксипропилкарбазолом. Показано, что полимерный органический полупроводник и краситель взаимодействуют в основном состоянии, образуя слабые комплексы с переносом заряда.

В настоящее время поли-N-эпоксипропилкарбазол (ПЭПК) является одним из наиболее удобных объектов для изучения механизма спектральной сенсibilизации фотопроводимости органических полупроводников красителями [1]. При поглощении света в сенсibilизированном полупроводнике генерируются свободные носители заряда, нейтрализующие начальный потенциал зарядки [2]. Основную роль в процессе фотогенерации носителей заряда в сенсibilизированном полимере играют возбужденные молекулы сенсibilизатора A^* , образующиеся при поглощении кванта света. Одним из важных каналов превращения состояния A^* является безызлучательный диполь-дипольный перенос энергии, в том числе и к центрам генерации носителей заряда [3]. Центрами генерации могут быть комплексы с переносом заряда (КПЗ) [4–6], которые образуются между сенсibilизатором и полупроводником в основном состоянии, или эксиплексы – комплексы возбужденной молекулы сенсibilизатора с молекулой полимера в основном состоянии [7]. Образование КПЗ в основном состоянии зафиксировано в системах поливинилкарбазол – родамин В, полиметиновый краситель методом электронной и Штарк-спектроскопии [4, 5] и в системах поли-N-эпоксипропилкарбазол – прилиевые соли методом микрокалориметрии [6]. Люминесцентными методами обнаружены эксиплексы в системах ПЭПК – родамин 6G и поливинилкарбазол – родамин 6G [7].

В работе [8] в качестве спектральных сенсibilизаторов органических полупроводников – поли-N-эпоксипропилкарбазола и дифенилгидразонов бензальдегида предложено использовать тройные комплексы трифенилметановых (ТФМ) красителей. Тройные комплексы или ионные ассоциаты ТФМ-красителей – соединения общей формулы R^+Y^- , где R^+ – катион красителя, а Y^- – комплексный анион, содержащий металл ($InCl_4^-$, $TiCl_4^-$, $SbCl_6^-$, $GaCl_4^-$) [9]. В работе [8] рассмотрены закономерности спектральной сенсibilизации ПЭПК тройными комплексами и показано влияние аниона и катиона красителя на эффективность сенсibilизации. Однако вопрос о первичных фотохимических процессах в работе не рассматривается и неясно, существуют ли какие-либо взаимодействия между красителем и ПЭПК или красителем и дифенилгидразоном в основном или возбужденном состоянии.

Цель данной работы – исследование процессов взаимодействия ТФМ-красителя или тройного комплекса ТФМ-красителя и ПЭПК в основном состоянии.

Методика эксперимента

Тройные комплексы ТФМ-красителей – бриллиантового и малахитового зеленого, метилового и кристаллического фиолетового с комплексным анионом $TiCl_4^-$ синтезировали по методикам, опи-