

Федоренко Елена Валерьевна

**β -Дикетонаты дифторида бора:
молекулярный дизайн и фотоиндуцированные процессы**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

доктора химических наук

Владивосток – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Научный консультант: **Мирочник Анатолий Григорьевич,**
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Лукова Галина Викторовна,**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН Институт проблем химической физики Российской академии наук

Плюснин Виктор Федорович,
доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук

Кузьмин Владимир Александрович,
доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кубанский государственный университет»

Защита диссертации состоится " " 2015 г. в часов на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при ИХ ДВО РАН по адресу: 690022, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки ИХ ДВО РАН. С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке ДВО РАН.

Копии отзывов на автореферат просьба высылать по электронной почте brovkina@ich.dvo.ru

Автореферат разослан " " 2015 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета к. х. н.

Ольга Владимировна Бровкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: β -Дикетонаты дифторида бора представляют собой хелаты, в которых в качестве лиганда выступает енольная форма β -дикетона, в качестве комплексообразователя – катион дифторида бора. β -Дикетонаты дифторида бора обладают интенсивной люминесценцией как в растворах, так и в кристаллах. Люминесцентные свойства кристаллов и растворов β -дикетонатов дифторида бора, в отличие от большинства известных люминофоров, значительно различаются и существенно зависят от концентрации раствора, что представляет уникальную возможность для управления оптическими свойствами функциональных материалов.

В насыщенных растворах и большинстве кристаллов этих соединений наблюдается эксимерная люминесценция, что позволяет при использовании только одного люминофора получать различные цветовые комбинации свечения. При фотовозбуждении β -дикетонаты дифторида бора в присутствии донорных молекул способны к образованию анион-радикалов, что обуславливает фотопроводимость полученных систем. В последние годы наблюдается заметный рост числа публикаций, посвященных исследованию физико-химических свойств β -дикетонатов дифторида бора. Это связано в первую очередь с уникальными люминесцентными и фотохимическими свойствами этого интересного класса соединений: интенсивной люминесценцией растворов и кристаллов во всем видимом и ближнем ИК диапазоне, способностью к формированию эксимеров и эксиплексов, размернозависимыми и механохромными свойствами. Постоянно расширяется область применения этого класса соединений: β -дикетонаты дифторида бора находят применение в качестве лазерных красителей, активных компонентов солнечных коллекторов, фоточувствительных компонентов материалов для электрофотографии, материалов для нелинейной оптики, в органических светодиодах.

Следует отметить, что многие вопросы спектроскопии и фотохимии этого интересного класса соединений практически не изучены. Актуальным является исследование фотохимического поведения, агрегационных, фото- и термоиндуцированных процессов, концентрационной зависимости люминесценции, эксимеро- и эксиплексообразования в растворах и полимерной матрице.

Цель работы:

Установление взаимосвязи геометрического и электронного строения β -дикетонатов дифторида бора и их люминесцентных, люминесцентно-термохромных, хемосенсорных и фотохимических свойств. Синтез новых люминесцирующих β -дикетонатов дифторида бора и получение функциональных полимерных материалов на их основе для хемосенсорики и интегральной оптики.

Задачи работы:

- Поиск эффективных методик синтеза β -дикетонатов дифторида бора;
- Установление влияния строения лиганда на спектрально-люминесцентные свойства β -дикетонатов дифторида бора;
- Исследование процессов самоорганизации молекул β -дикетонатов дифторида бора в растворах и полимерной матрице, эксимеро- и эксиплексообразования;
- Выявление взаимосвязи кристаллического строения β -дикетонатов дифторида бора, люминесцентных и люминесцентно-термохромных свойств кристаллов.

Научная новизна:

- Получены новые результаты, устанавливающие влияние структуры и природы химической связи на люминесцентные, люминесцентно-термохромные, сенсорные и фотохимические свойства β -дикетонатов дифторида бора;
- Систематизированы данные по влиянию электронного и геометрического факторов на мономерную люминесценцию бензоилацетонатов и дибен-

зоилметанатов дифторида бора. Впервые для диаминостирил- β -дикетонатов дифторида бора обнаружен редкий случай S_2 - S_0 люминесценции;

- Показано, что интенсивная люминесценция концентрированных растворов и кристаллов β -дикетонатов дифторида бора обусловлена эмиссией агрегатов. Обнаружен эффект фотоиндуцированной самоорганизации в ряду β -дикетонатов дифторида бора в полимерной матрице, связанный с образованием J-агрегатов, что приводит к увеличению интенсивности эксимерной люминесценции и повышению фотостабильности материалов;

- Впервые обнаружен фотомеханический эффект для полимерных композиций, допированных β -дикетонатами дифторида бора;

- Установлены закономерности, позволяющие выявлять электронные и структурные критерии для целенаправленного поиска новых соединений и полимерных материалов с высокой интенсивностью люминесценции, повышенной фотостабильностью, оптимальными люминесцентными свойствами.

Практическая значимость работы:

Предложены новые методы синтеза β -дикетонатов дифторида бора. Впервые полученные и исследованные в работе системы обладают высокой фотостабильностью, интенсивной люминесценцией в видимой области спектра, могут быть использованы в качестве жидких, дисперсных и пленочных люминофоров, преобразователей излучения и лазерных сред. Обнаруженные люминесцентные хемосенсорные свойства ряда β -дикетонатов дифторида бора могут быть полезными для разработки оптических сенсоров на летучие ароматические соединения и амины. Для 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина обнаружена обратимая реакция фотоциклоприсоединения антраценовых фрагментов в кристаллах и полимерных матрицах, получен новый фоторегистрирующий полимерный материал для изготовления дифракционных оптических элементов и записи фазовых голограмм.

На защиту выносятся:

- Совокупность экспериментальных данных по люминесценции β -дикетонатов дифторида бора. Фотофизические и фотохимические свойства диметиламиностирил- β -дикетонатов дифторида бора;
- Получение β -дикетонатов дифторида бора и полимеров с привитыми BF_2 - β -дикетонатными группами ацилированием ароматических соединений;
- Оптические хемосенсорные свойства ряда β -дикетонатов дифторида бора при взаимодействии с летучими ароматическими соединениями и аминами;
- Структурно-зависимые люминесцентные и люминесцентно-термохромные свойства кристаллических β -дикетонатов дифторида бора;
- Результаты исследования фотохимического поведения полимерных композиций на основе β -дикетонатов дифторида бора. Образование агрегатов β -дикетонатов дифторида бора в концентрированных растворах и в полимерных матрицах. $[4\pi+4\pi]$ -Фотоциклоприсоединение антраценовых фрагментов 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина в кристаллах и полимерах, новый фоторегистрирующий материал для интегральной оптики.

Личный вклад автора состоял в выборе направлений исследования, постановке конкретных задач, непосредственном выполнении основных экспериментов, анализе и обобщении полученных результатов, написании статей.

Объем и структура работы:

Диссертационная работа содержит 7 глав; состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, основных результатов, выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 381 наименование и приложения. Диссертация изложена на 383 страницах, содержит 212 рисунков и 47 таблиц.

Содержание диссертации изложено в 79 публикациях: монографии, 45 статьях в рецензируемых отечественных и международных журналах, па-

тенте РФ и 32 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Апробация работы:

Основные результаты работы представлены и обсуждены на I, II, V, IV международных симпозиумах «Химия и химическое образование» (Владивосток, 1997, 2000, 2011, 2014), международной конференции по люминесценции (Москва, 2001), XVIII, XIX Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Москва, 2007; Волгоград, 2011), Asian Symposium «Advanced Materials» (Vladivostok, 2007), XIII всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (-нано) систем» (Белгород, 2008), V International Symposium «Design and Synthesis of Supramolecular Architectures» (Kazan, 2009), 10 международной практической конференции «ГОЛОЭКСПО» «Голография. Наука и практика» (Москва, 2013), 25 и 26 международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Суздаль, 2011; Казань, 2014), International Congress on Organic Chemistry (Kazan, 2011), IX, X, XI международных конференциях «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2012, 2013, 2014), III всероссийской научной конференции «Успехи химии и комплексообразования» (Москва, 2014).

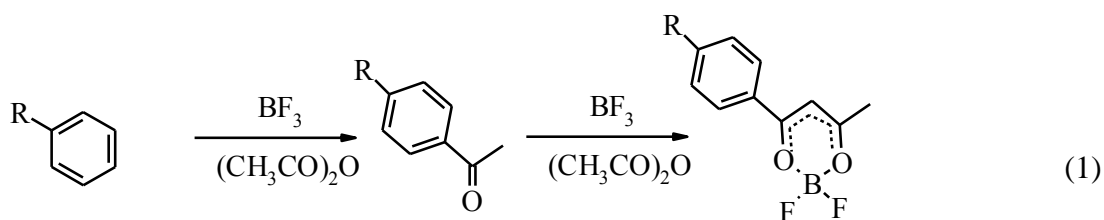
Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института химии ДВО РАН. Работа поддержана грантами РФФИ: № 07-03-00761-а, № 11-02-98507-р_восток_a.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

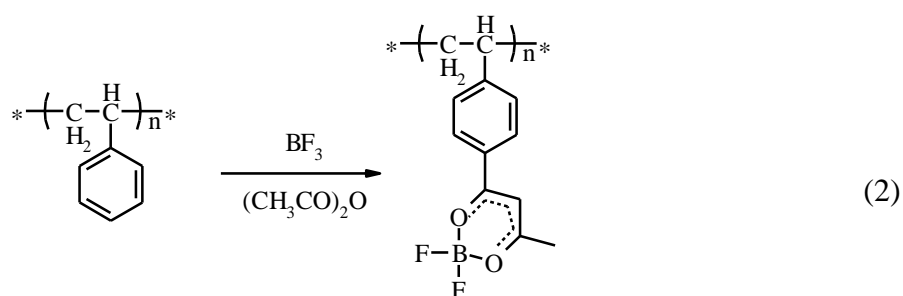
В первой главе проанализированы литературные данные о синтезе, кристаллическом и электронном строении, химических, фотохимических и спектральных свойствах β -дикетонатов дифторида бора.

Во второй главе («Объекты и методы исследования») приведены оригинальные методики получения β -дикетонатов дифторида бора, основное внимание уделено ацилированию ароматических соединений (схема 1). По-

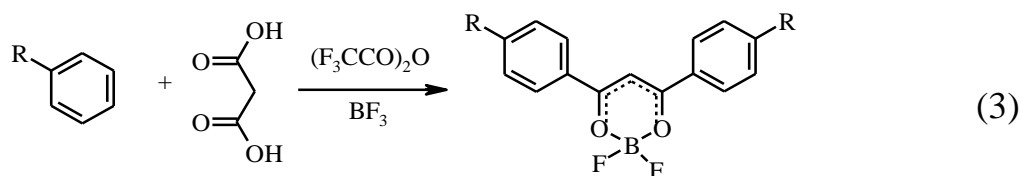
добраны условия, позволяющие проводить ацилирование активированных аренов с высоким выходом целевого продукта.



Показано, что в качестве активированного арена могут быть использованы полистирол и его сополимеры с метилметакрилатом (схема 2).



Симметричные дибензоилметаты дифторида бора, имеющие заместители в фенильных кольцах, были получены ацилированием активированных аренов смешанным ангидридом трифторуксусной и малоновой кислот, образующимся *in situ* (схема 3).



Полученные соединения исследованы методами стационарной и время-разрешенной люминесцентной спектроскопии, РСА, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии, электронной и флуоресцентной микроскопии.

Третья глава посвящена исследованию влияния донорно-акцепторных свойств α -заместителей и стерического фактора на люминесцентные свойства β -дикетонатов дифторида бора (проанализированы свойства сорока соединений). Показано, что к батохромному смещению спектра мономерной люминесценции (растворы 10^{-6} моль/л) β -дикетонатов дифторида бора приводят: увеличение π -системы молекулы, которое достигается, увеличением числа конденсированных ароматических колец в α -заместителе; введение за-

местителя в *орто*-положение фенильного кольца, исключающее возможность свободного вращения α -заместителя; одновременное введение донорного и акцепторного заместителей в разные фенильные кольца в α -положениях β -дикетонатного цикла.

Особый случай представляет 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборин (AntAcBF_2), в молекуле которого ароматический α -заместитель не копланарен хелатному циклу: угол между плоскостями ароматического заместителя и хелатного кольца составляет 69° . Такое высокое значение двугранного угла между хелатным циклом и α -заместителем должно приводить к ослаблению π - π взаимодействия в молекуле и гипсохромному сдвигу спектра, однако в случае AntAcBF_2 наблюдается значительное батохромное смещение спектров поглощения и люминесценции относительно спектров плоских молекул бензоилацетоната и нафталоилацетоната дифторида бора. Как показывают квантово-химические расчеты молекулы AntAcBF_2 , в отличие от плоских аналогов, ВЗМО локализована на ароматическом заместителе и лежит выше по энергии, по сравнению с делокализованными по всей молекуле ВЗМО аналогов; НСМО делокализована по всей молекуле. При этом переход $S_0 \rightarrow S_1$ приобретает характер перехода с переносом заряда.

В отличие от большинства органических соединений для AntAcBF_2 наблюдается зависимость спектра возбуждения люминесценции от длины волны регистрации люминесценции и спектра люминесценции от длины волны возбуждения (рисунок 1). Наблюдаемая зависимость объясняется существованием для AntAcBF_2 двух типов люминесценции: переходы $S_1 \rightarrow S_0$ и $S_2 \rightarrow S_0$. В спектре возбуждения люминесценции при $\lambda_{\text{рег}} = 430$ нм максимум составляет 380 нм, что соответствует переходу $S_0 \rightarrow S_2$ в спектре поглощения AntAcBF_2 с ВЗМО на НСМО+1, делокализованную так же как и НСМО, по всей молекуле.

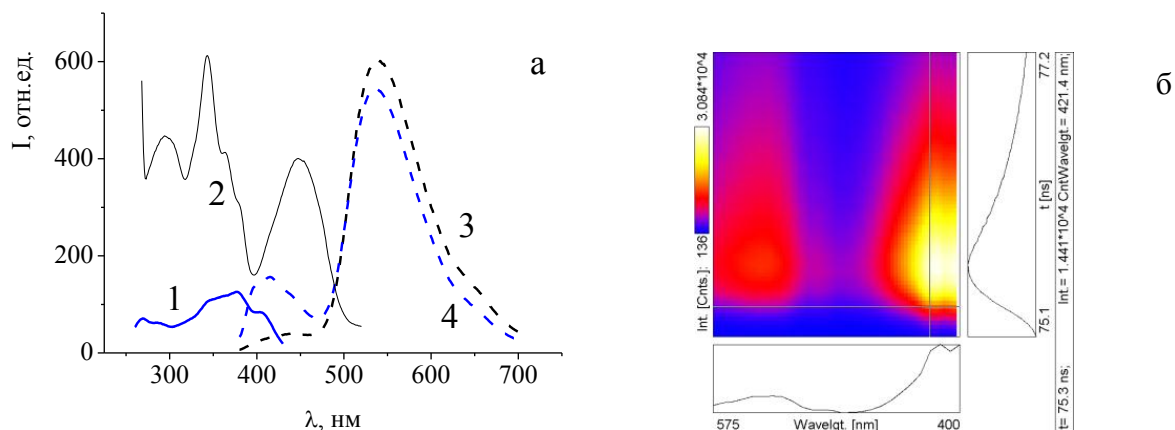


Рисунок 1 - (а) Спектры раствора AntAcBF₂ в хлороформе $C = 10^{-5}$ моль/л: возбуждения люминесценции: 1 - $\lambda_{\text{рег}} = 440$, 2 - $\lambda_{\text{рег}} = 530$ нм; люминесценции: 3 - $\lambda_{\text{ex}} = 295$ нм, 4 - $\lambda_{\text{ex}} = 370$ нм, (б) Разрешенный во времени спектр люминесценции раствора AntAcBF₂ в хлороформе $C = 10^{-5}$ моль/л

Следует отметить, что в стационарном спектре люминесценции коротковолновая полоса имеет интенсивность в несколько раз меньшую, чем длинноволновая (рисунок 1а). Время-разрешенная спектроскопия (рисунок 1б), напротив, показывает, что сразу после возбуждения переходом $S_0 \rightarrow S_2$ лазером 370 нм в спектре люминесценции преобладает коротковолновая полоса с максимумом 415 нм, затем наблюдается увеличение интенсивности длинноволновой полосы 530 нм.

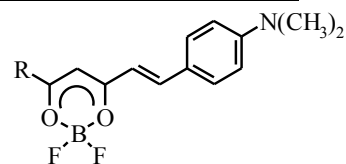
Альдольно-кетоновой конденсацией ряда бензоилацетонатов и ацетилацетонатов дифторида бора синтезированы диметиламиностирил- β -дикетонаты дифторида бора. Полученные соединения в органических растворителях образуют растворы, окрашенные в красно-фиолетовый цвет с интенсивной люминесценцией в красно-оранжевой области спектра (таблица 1). Квантовый выход люминесценции красителей в неполярных растворителях (бензол, эфир, четыреххлористый углерод) составляет 0.3-0.9 и с ростом полярности растворителя уменьшается. В сильнополярных растворителях (дихлорметан, ацетон, ацетонитрил) наблюдается другой путь дезактивации возбужденного состояния: фотоиндуцированная *транс-цис* изомеризация. Растворы красителей обладают сольватохромизмом и люминесцентным сольва-

тохромизмом. Введение электронодонорного заместителя в пара-положение фенильного кольца, например, метокси-группы (**2**) не приводит к изменению спектральных характеристик, относительно **1** (таблица 1), в отличие от дибензоилметанатов дифторида бора. Причиной этого, как показывают квантово-химические расчеты, является локализация ВЗМО на хелатном кольце и N,N-диметиламиностирильной группе (рисунок 2), при этом второй α -заместитель не включен в π -систему молекулы.

Таблица 1 - Положение максимумов спектров поглощения и люминесценции N,N-диметиламиностирил- β -дикетонатов дифторида бора и их гидрохлоридов в этаноле

N	R	Нейтральная форма		Гидрохлорид	
		λ_{abs} , нм	λ_{lum} , нм	λ_{abs} , нм	λ_{lum} , нм
1	C ₆ H ₅	530	635	387	452
2	C ₆ H ₄ OCH ₃	530	631	412	483
3	C ₁₀ H ₇	545	650	443	522
4	C ₆ H ₅ C ₆ H ₄	542	625	425	531
5	C ₁₄ H ₉	251, 538	640	251, 368	401
6	CH=CHC ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	591	691	413	461

Примечание - R - α -заместитель в формуле



β -Дикетонаты дифторида бора, содержащие N,N-диметиламиногруппу, реагируют с соляной кислотой, образуя гидрохлорид. При этом происходит обесцвечивание раствора и изменение цвета люминесценции с красного на синий или зеленый (таблица 1). Донорная аминогруппа становится акцепторным катионом аммония, за счет этого происходит перераспределение электронной плотности в молекуле красителя (рисунок 2). В отличие от нейтральной формы красителя, в ряду гидрохлоридов положение максимумов спектров люминесценции батохромно смещается в соответствии с увеличением π -донорной способности второго α -заместителя (таблица 1).

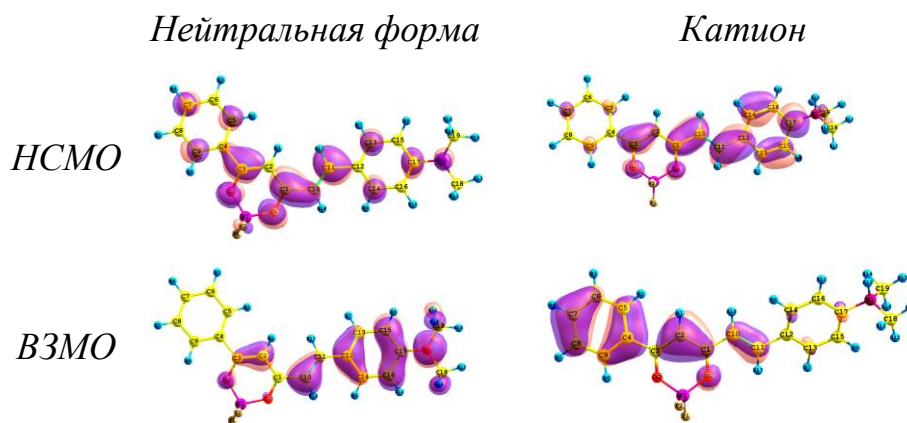


Рисунок 2 - Структура граничных орбиталей 2,2-дифторо-4-(4'-диметиламино-стирил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборина и его катиона

В коротковолновой части спектров возбуждения люминесценции и люминесценции исследуемых красителей присутствуют малоинтенсивные полосы, причем спектры возбуждения и люминесценции зеркально симметричны. Для диметиламиностирил- β -дикетонатов дифторида бора спектр возбуждения коротковолновой люминесценции соответствует полосам перехода S_0 - S_2 спектра поглощения. При этом наблюдается зависимость спектров люминесценции от длины волны возбуждения люминесценции и наоборот (рисунок 3).

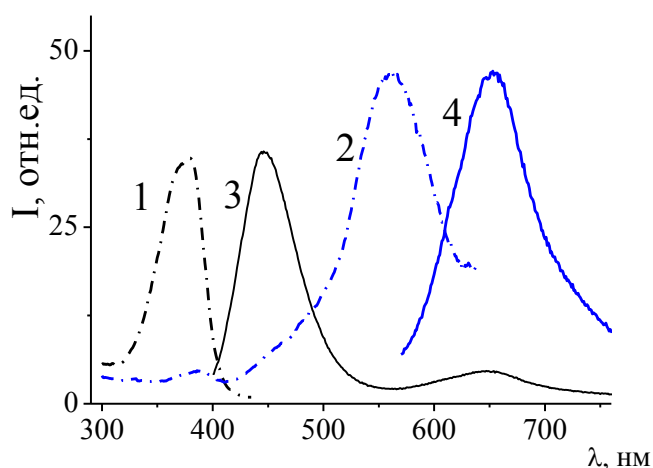


Рисунок 3 - Спектры раствора 2,2-дифторо-4-(4'-диметиламиностирил)-6-(4'-фенилфенил)-1,3,2-диоксаборина в этаноле $C = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л: возбуждения люминесценции: 1 - $\lambda_{\text{рег}} = 443$ нм, 2 - $\lambda_{\text{рег}} = 650$ нм; люминесценции: 3 - $\lambda_{\text{ex}} = 390$ нм, 4 - $\lambda_{\text{ex}} = 562$ нм

Разрешенный во времени спектр люминесценции показывает, что в течение одной наносекунды коротковолновая полоса 463 нм (S_2-S_0) исчезает, а максимум длинноволновой полосы 528 нм (S_1-S_0) батохромно смещается до 550 нм (рисунок 4). Таким образом, молекула красителя первоначально переходит в состояние S_2 , дезактивация которого включает в себя люминесценцию непосредственно из состояния S_2 и переход S_2-S_1 .

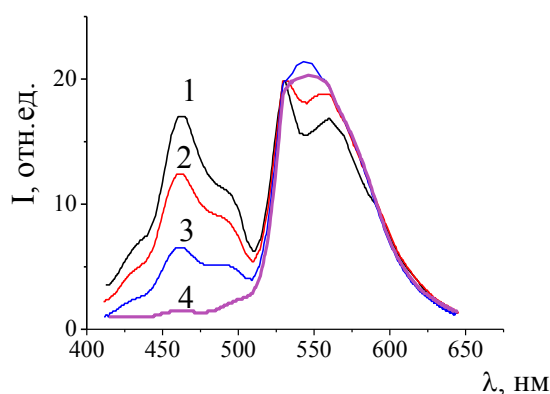
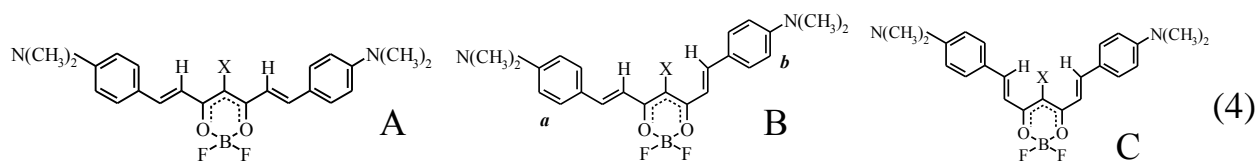


Рисунок 4 - Разрешенный во времени спектр люминесценции раствора 2 в четыреххлористом углероде $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л: 1 - 0 нс, 2 - 0.1 нс, 3 – 0.3 нс, 4 – 0.7 нс. $\lambda_{\text{ex}} = 370$ нм

В отличие от дибензоилметанатов и бензоилацетонатов дифторида бора, для диметиламиностирил- β -дикетонатов дифторида бора не наблюдается соответствия между расчетным и экспериментальным спектрами поглощения в рамках Франк-Кондоновской геометрии возбужденного состояния (FCS). Для 2,2-дифторо-4-(4'-диметиламиностирил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборина был рассчитан спектр поглощения ($\lambda_{\text{эксп}} = 509$ нм, $\lambda_{\text{теор(FCS)}} = 418.73$ нм). В случае использования для расчета спектра поглощения геометрии структурно-релаксированного возбужденного состояния (SRS) ($\lambda_{\text{теор(SRS)}} = 499.74$ нм) наблюдается большее согласие с экспериментом, чем в случае FCS. При оптимизации геометрии возбужденного состояния обнаружено, что изменение длин связей C-C хелатного цикла и между хелатным циклом и α -заместителями приводит к формированию цепочки чередующихся полуторных и двойных связей, аналогично альтернированию связей в молекулах по-

лиметиновых красителей. Таким образом, поглощение красителей происходит с колебательного уровня S_0 , геометрия которого соответствует SRS.

Спектры поглощения и люминесценции симметричных γ -замещенных бис-диметиламиностирил- β -дикетонатов дифторида бора, значительно батохромно смещены относительно несимметричных красителей. В случае симметричных красителей при вращении по связи C-C, соединяющей хелатный цикл и двойную связь, могут образоваться три возможных ротамера (схема 4).



Для более энергетически выгодных ротамеров А и В были рассчитаны спектры поглощения для геометрии основного и структурно-релаксированного состояния (таблица 2).

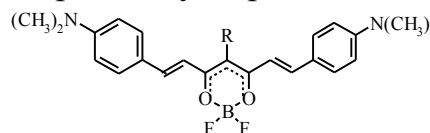
Таблица 2 - Максимумы полос поглощения расчетных и экспериментальных спектров симметричных бис-(диметиламиностирил)- β -дикетонатов дифторида бора

Соед.	R ¹	$\lambda_{\text{теор}}, \text{нм}$				$\lambda_{\text{эксп}}, \text{нм}$
		Ротамер А		Ротамер В		
		FCS	SRS	FCS	SRS	
6	H	484	499	482	560	556
7	C ₆ H ₅	491	505	488	551	505
8	CH ₃	488	504	482	560	564
9	Cl	504		497	623	595

Примечания

1 - спектры измерены в четыреххлористом углероде

2 - R - γ -заместитель в формуле



Из анализа таблицы 2 видно, что для симметричного ротамера А положение наиболее интенсивной длинноволновой полосы поглощения при переходе от FCS к SRS изменяется незначительно. В то же время, для асимметричного ротамера В при переходе к SRS наблюдается значительное (80-120

нм) батохромное смещение максимума полосы поглощения (таблица 2). В отличие от ротамера А, при переходе ротамера В в возбужденное состояние происходит изменение электронного строения молекулы красителя. В отличие от FCS, где электронная плотность на НСМО и ВЗМО равномерно распределяется между хелатным кольцом и аминостирильными заместителями; в SRS ВЗМО локализована на хелатном кольце и заместителе **a** (схема 4), НСМО локализована на хелатном кольце и заместителе **b** (рисунок 5). Таким образом, для молекул бис-(диметиламиностирил)- β -дикетонатов дифторида бора, находящихся в геометрии SRS, переход ВЗМО-НСМО ($S_0 \rightarrow S_1$) является переходом с переносом заряда, что приводит к понижению энергии НСМО и проявляется в значительном батохромном смещении полосы поглощения. Экспериментальные значения максимумов спектров поглощения хорошо согласуются с теоретическими расчетами для SRS ротамера В.

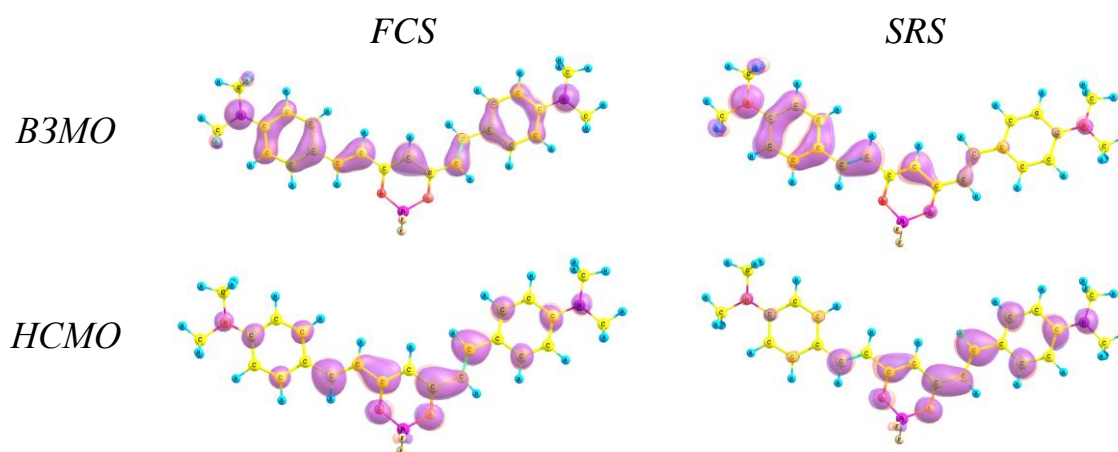


Рисунок 5 - Строение граничных орбиталей ротамера В 2,2-дифторо-4,6-(4'-диметиламиностирил)-1,3,2-диоксаборина

Таким образом, методами стационарной и время-разрешенной спектроскопии для ряда диметиламиностирил производных β -дикетонатов дифторида бора и 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина впервые обнаружено, что люминесценция осуществляется не только с первого синглетно-возбужденного уровня S_1 , но и со второго возбужденного S_2 -уровня.

В четвертой главе рассмотрена люминесценция концентрированных растворов β -дикетонатов дифторида бора. Впервые обнаружено, что при возбуждении на краю спектра поглощения интенсивность люминесценции β -дикетонатов дифторида бора при повышении концентрации растворов возрастает, одновременно, при возбуждении в максимуме поглощения молекулы наблюдается концентрационное тушение люминесценции (рисунок 6).

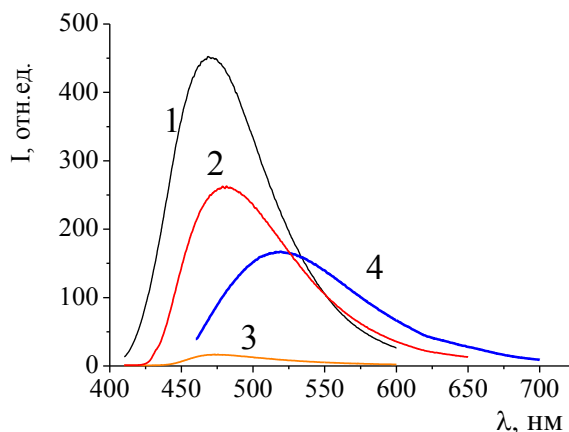


Рисунок 6 - Концентрационное тушение люминесценции растворов $VzHOДВМВF_2$ в ацетонитриле: 1 - $C = 10^{-5}$ моль/л, 2 - $C = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3 - $C = 0.006$ моль/л, $\lambda_{ex} = 383$ нм, 4 - $C = 0.006$ моль/л, $\lambda_{ex} = 450$ нм

Для растворов 2'-гидрокси, 4'-бензоилоксибензоилметаната дифторида бора ($VzHOДВМВF_2$) с концентрацией 10^{-5} моль/л и ниже наблюдается мономерная люминесценция с $\lambda_{max} = 470$ нм. При повышении концентрации раствора, как и следовало ожидать, наблюдается концентрационное тушение люминесценции: при переходе от $C = 10^{-5}$ до 10^{-3} моль/л при $\lambda_{ex} = 383$ нм (максимум спектра поглощения) происходит падение интегральной интенсивности люминесценции ($\lambda_{max} = 470$ нм) в 30 раз (рисунок 6). При этом в спектре возбуждения люминесценции в области 370-400 нм наблюдаются только малоинтенсивные полосы и интенсивная узкая полоса с максимумом 450 нм (рисунок 7). Однако, в отличие от большинства известных органических люминофоров, при возбуждении светом не в максимуме, а на краю спектра поглощения наблюдается не тушение, а повышение интенсивности

люминесценции (рисунок 6). При $\lambda_{\text{ex}} = 450$ нм наблюдается интенсивная зеленая люминесценция с максимумом 520 нм, при этом наблюдается повышение интенсивности люминесценции при $\lambda_{\text{ex}} = 450$ нм по сравнению с люминесценцией $\lambda_{\text{ex}} = 383$ нм: $I_{450}/I_{383} = 15$ (рисунок 6).

В концентрированном растворе VzHODVMBF_2 при $\lambda_{\text{ex}} = 383$ нм (максимум спектра поглощения) регистрируется только слабая люминесценция с максимумом 470 нм, относящаяся к люминесценции одиночных молекул (рисунок 7). Зависимость положения максимума спектра люминесценции и эффективности концентрационного тушения от длины волны возбуждающего света и зависимость максимума спектра возбуждения люминесценции от длины волны регистрации (рисунок 7) указывают на то, что в концентрированном растворе присутствует второй люминесцентный центр, обусловленный слабой ассоциацией молекул. Аналогичное изменение в спектрах возбуждения люминесценции и эффективности концентрационного тушения от длины волны возбуждающего света наблюдается для растворов всех исследованных β -дикетонатов дифторида бора.

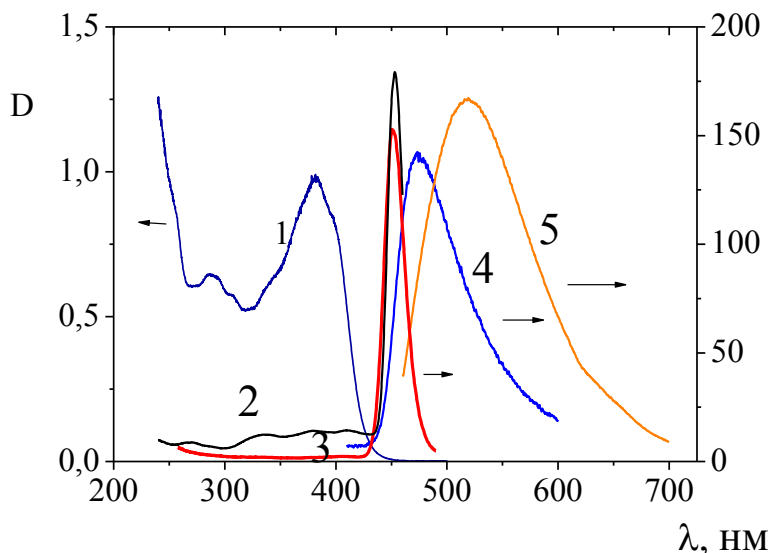


Рисунок 7 - Нормированные спектры раствора VzHODVMBF_2 в ацетонитриле $C = 0.006$ моль/л: 1 - поглощения; возбуждения люминесценции: 2 - $\lambda_{\text{reg}} = 470$ нм, 3 - $\lambda_{\text{reg}} = 520$ нм; люминесценции: 4 - $\lambda_{\text{ex}} = 383$ нм, 5 - $\lambda_{\text{ex}} = 450$ нм

На рисунке 8, на примере дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF_2) показана зависимость интенсивности эксимерной люминесценции от длины волны возбуждающего света. При $\lambda_{\text{ex}}=380$ нм (коротковолновый максимум спектра возбуждения; максимум спектра поглощения разбавленного раствора) наблюдаются полоса 421 нм, соответствующая мономерной люминесценции, и 532 нм – эксимерной люминесценции. При $\lambda_{\text{ex}}=410$ нм интенсивность полосы эксимерной люминесценции возрастает примерно в два раза. Структура спектра возбуждения так же зависит от длины волны регистрации: при $\lambda_{\text{reg}} = 420$ нм наблюдается интенсивная полоса возбуждения мономеров с максимумом 370 нм, которая исчезает при $\lambda_{\text{reg}} = 530$ нм (рисунок 8), что свидетельствует о формировании эксимеров на основе агрегатов.

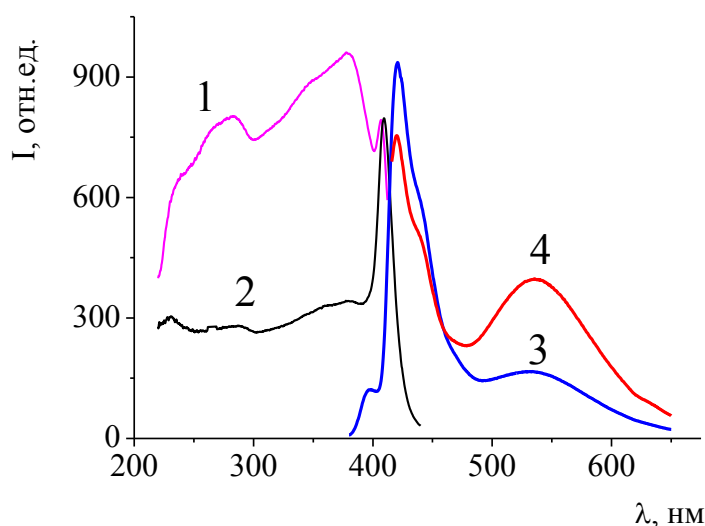


Рисунок 8 - Спектры раствора DBMBF_2 в хлороформе $C = 0.04$ моль/л в кювете 10×1 мм, фронтальное расположение кюветы: возбуждения люминесценции: 1 - $\lambda_{\text{reg}} = 420$ нм, 2 - $\lambda_{\text{reg}} = 530$ нм; люминесценции: 3 - $\lambda_{\text{ex}} = 370$ нм, 4 - $\lambda_{\text{ex}} = 408$ нм

Таким образом, при концентрации раствора недостаточной для регистрации агрегатов в спектре поглощения, более чувствительным люминесцентным методом фиксируется образование агрегатов β -дикетонатов дифторида бора, спектр возбуждения которых находится на длинноволновом краю спектра поглощения.

Механизм образования ассоциатов, вероятно, подобен «красному краевому эффекту» или эффекту Вебера, который состоит в батохромном смещении максимума спектра люминесценции и уменьшении деполяризации люминесценции при низкочастотном возбуждении. Эффект Вебера связывают с возбуждением «длинноволновых» люминесцентных центров, число которых в силу флуктуационного характера невелико. Образование «длинноволновых центров» связывают с возбуждением значительного числа молекул в состоянии переноса заряда. Увеличение интенсивности эксимерной люминесценции при увеличении длины волны возбуждения может быть связано с переходом в состояние с переносом заряда значительного количества молекул DBMBF_2 и фотоиндуцированным формированием агрегатов, на основе которых формируются эксимеры. Необходимо отметить, что характерным свойством J-агрегатов является высокая интенсивность люминесценции (сверхизлучение). Предположительно, возможность наблюдения межмолекулярных агрегатов при повышении концентрации только в спектрах возбуждения люминесценции и люминесценции обусловлена образованием эксимероподобных J-агрегатов, обладающих сверхизлучением.

Для большинства β -дикетонатов дифторида бора при повышении концентрации раствора в длинноволновой части спектра поглощения появляется малоинтенсивное плечо, которому соответствует длинноволновая полоса в спектре возбуждения люминесценции. Только для некоторых соединений при повышении концентрации в спектре поглощения свежеприготовленного раствора регистрируется отчетливая длинноволновая полоса поглощения агрегатов. Одним из таких соединений является дитолуоилметанат дифторида бора (DTMBF_2) (рисунок 9). При понижении концентрации раствора полоса 412 нм исчезает, что позволяет отнести ее к поглощению межмолекулярных J-агрегатов.

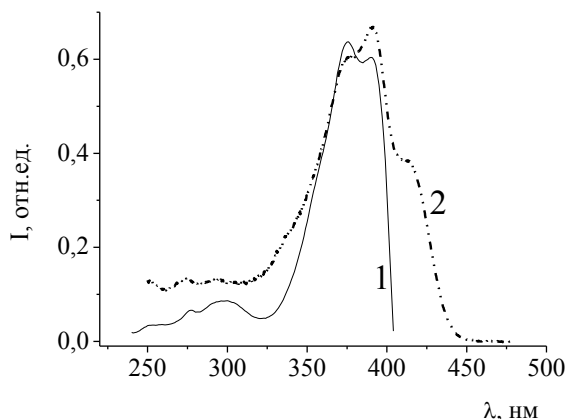


Рисунок 9 - Нормированные спектры поглощения DTMBF₂ в хлороформе: 1 - C = 1·10⁻⁶ моль/л, 2 - C = 5·10⁻⁶ моль/л

В спектре возбуждения люминесценции полосе поглощения 412 нм соответствует полоса с максимумом 422 нм. На трехмерном спектре в координатах «возбуждение люминесценции – люминесценция» (рисунок 10) видно, что в спектр люминесценции, записанный при λ_{ex} 415 нм, значительный вклад вносит люминесценция агрегатов. При этом полоса люминесценции 407 нм возбуждается только частью спектра возбуждения люминесценции до 400 нм, а полосой 422 нм возбуждается только длинноволновая полоса с максимумом люминесценции 442 нм.

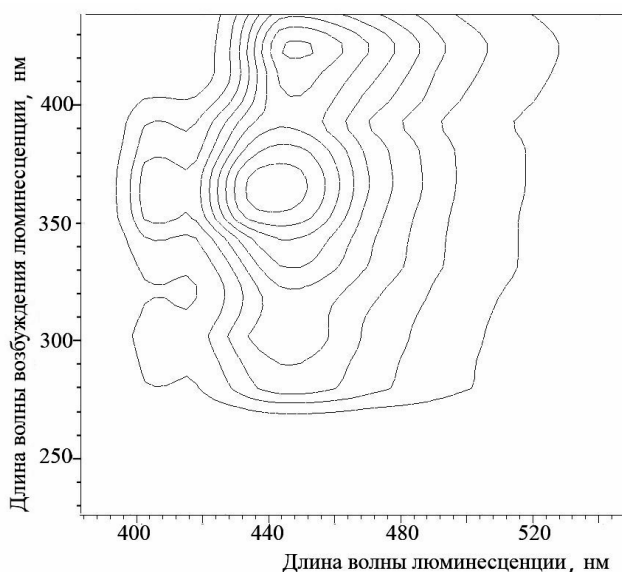


Рисунок 10 - Контурный профиль «возбуждение люминесценции – люминесценция» раствора DTMBF₂ в дихлорметане 8·10⁻⁵ моль/л

Таким образом, в растворах DTMBF₂ наблюдаются два люминесцентных центра: мономерной люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 380$ нм, $\lambda_{\text{lum}} = 407$ и 430 нм) и люминесценции J-агрегатов ($\lambda_{\text{ex}} = 420$ нм, $\lambda_{\text{lum}} = 450$ нм).

При исследовании люминесцентных свойств растворов DTMBF₂ в хлороформе обнаружено, что через два дня после приготовления наблюдается обесцвечивание растворов и гипсохромное смещение спектров люминесценции. Изменение спектральных характеристик не связано с химическим разложением люминофора: данные ТСХ сравнения и ИК спектроскопии DTMBF₂ в свежеприготовленном и простоявшем два дня растворах идентичны. В спектре поглощения обесцвеченного раствора исчезает длинноволновая полоса поглощения агрегатов, при этом происходит гипсохромное смещение максимумов спектров поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции. Следовательно, на первом этапе растворения кристаллов DTMBF₂ наблюдается значительная концентрация агрегатов, затем происходит их медленная диссоциация с образованием одиночных сольватированных молекул.

К сожалению, растворимость β -дикетоната дифторида бора в органических растворителях в большинстве случаев не позволяет достичь концентрации достаточной для регистрации агрегатов в спектре поглощения. В отличие от растворов, в полимерной матрице значительно уменьшается подвижность молекул люминофора и появляется возможность регистрации образующихся агрегатов. Для получения перенасыщенного раствора β -дикетоната дифторида бора в полимере порошок полиэтилена (ПЭ) с люминофором прессовали при температуре 150°C.

В отличие от растворов, в полимерной матрице формирование J-агрегатов β -дикетонатов дифторида бора регистрируется как в спектрах возбуждения люминесценции, так и в электронных спектрах поглощения (рисунок 11).

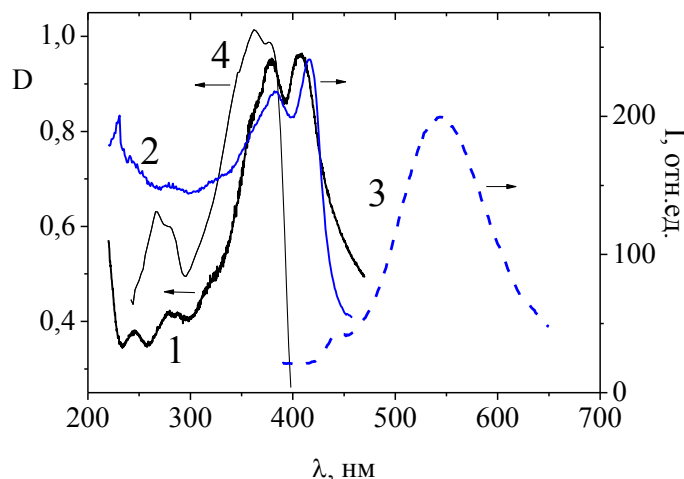


Рисунок 11 - Спектры DBMBF₂ в ПЭ: 1 – поглощение, 2 - возбуждение люминесценции, 3 – люминесценция; 4 – поглощение раствора в хлороформе 10⁻⁵ моль/л

Спектры люминесценции β-дикетонатов дифторида бора в ПЭ батохромно смещены относительно спектров мономерной люминесценции (рисунок 11) и соответствуют люминесценции эксимеров формирующихся на основе J-агрегатов.

Таким образом, в концентрированных растворах β-дикетонатов дифторида бора происходит возбуждение «длинноволновых» люминесцентных центров, число которых в силу флуктуационного характера невелико. Образование «длинноволновых» ярко люминесцирующих центров (агрегатов) связывают с возбуждением значительного числа молекул в состоянии переноса заряда. Повышенная концентрация агрегатов, позволяющая регистрировать их в спектре поглощения, достигается в полиэтиленовой матрице.

При исследовании люминесцентных свойств насыщенных растворов бензоилацетонатов дифторида бора с различными заместителями в фенильном кольце обнаружено аномальное батохромное смещение максимума люминесценции растворов относительно кристаллов. Как правило, спектры люминесценции растворов β-дикетонатов дифторида бора гипсохромно смещены относительно спектров кристаллов. В растворе бензоилацетоната дифторида бора (BAcBF₂) формируются два типа эксимеров: короткоживущий

процесс соответствует эксимерам, аналогичным по строению упаковке молекул в кристалле, а долгоживущий – эксимерам нового строения. Из рисунка 12 видно, что в начальный момент происходит возбуждение мономерной люминесценции с максимумом 390 нм, затем растет полоса 420 нм. Спустя 1.6 нс (линия 76.0 нс) начинает формироваться широкая эксимерная полоса 440 нм, с течением времени максимумом эксимерной полосы смещается до 467 нм. Учитывая данные время-разрешенной люминесцентной спектроскопии, можно предположить, что в насыщенном растворе наблюдается фотоиндуцированное формирование эксимеров нового строения.

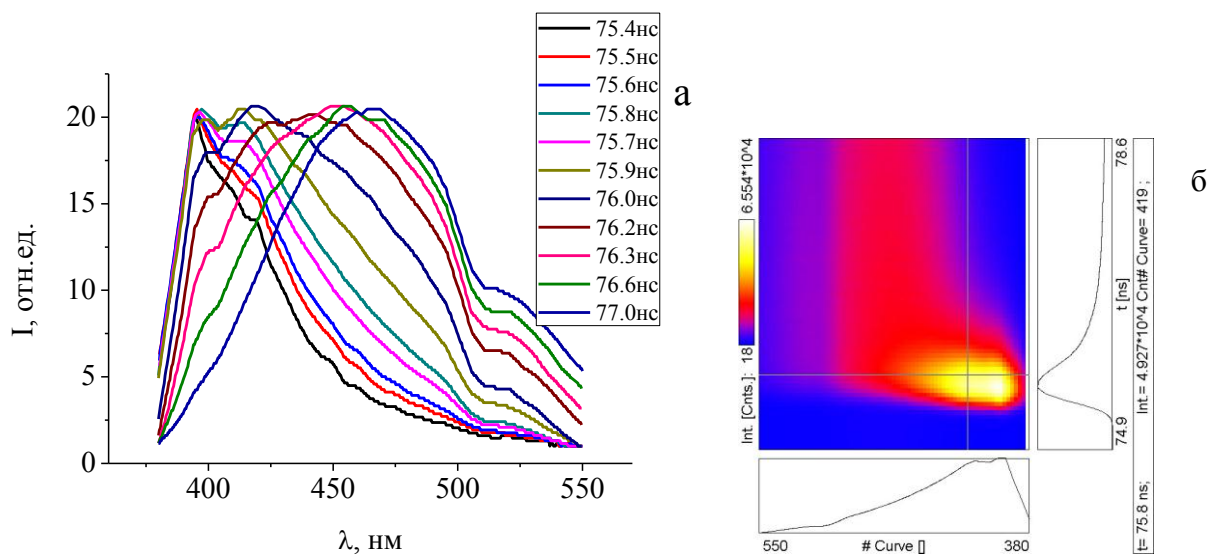


Рисунок 12 - (а) Разрешенные во времени спектры люминесценции раствора VAcBF_2 с $C = 0.6$ моль/л в хлористом метиле, $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм. (б) Трехмерный время-разрешенный спектр люминесценции раствора VAcBF_2 с $C = 0.6$ моль/л в хлористом метиле, $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм

Вероятно, первоначально (при концентрациях 0.05 – 0.2 моль/л) реализуется структура эксимера аналогичная расположению соседних молекул в кристалле. В этом случае диполь-дипольное взаимодействие наиболее эффективно, и максимумы люминесценции раствора и кристалла совпадают, а их времена жизни близки (рисунок 13а). Увеличение концентрации раствора приводит к изменению расположения молекул в эксимере с образованием структуры, близкой к оптимизированной геометрии димера (рисунок 13б),

при этом наблюдается bathochромное смещение максимума спектра люминесценции и увеличение времени жизни эксимеров.

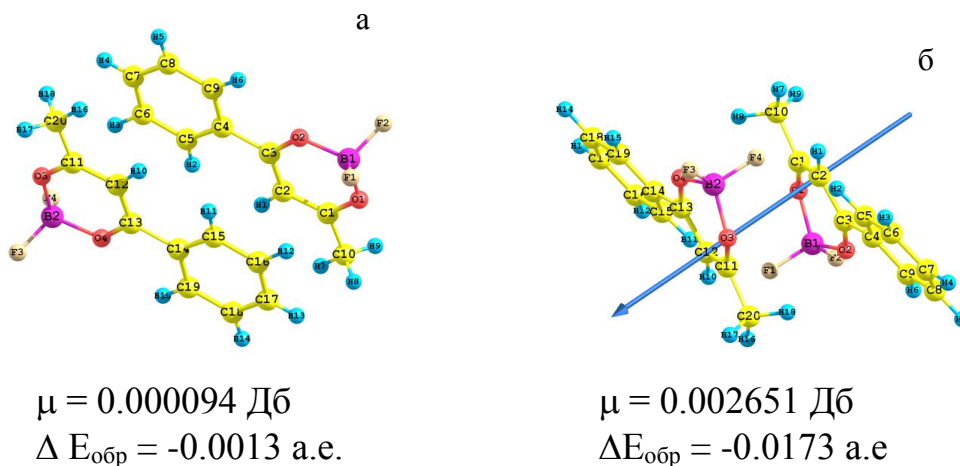
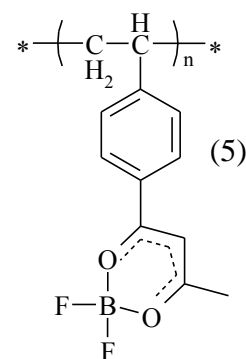
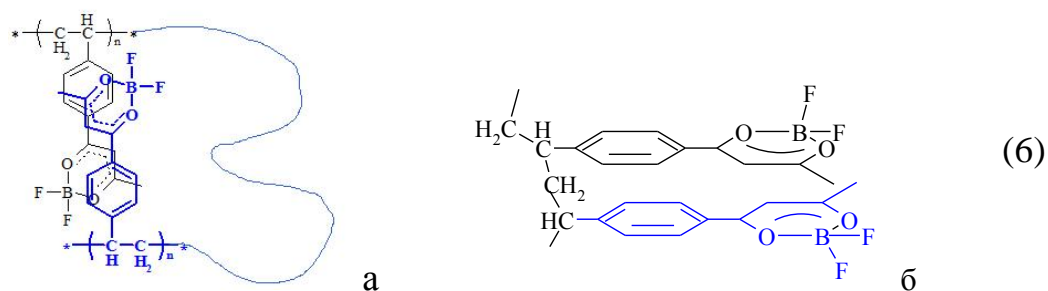


Рисунок 13 - Строение димеров VAcBF_2 : (а) - экспериментальная геометрия из данных РСА, (б) - оптимизированная геометрия димера

Влияние строения агрегатов на люминесцентные свойства так же было выявлено для полимеров с привитыми VF_2 -бензоилацетонатными группами (схема 5). Для полимеров с привитыми VAcBF_2 группами наблюдается эффективное эксимерообразование, как в растворах, так и в твердой фазе. Сравнительное исследование люминесцентных свойств полимеров с привитым бензоилацетонатом дифторида бора на основе сополимера стирола с метилметакрилатом (ПСМВАс-VF_2) и полистирола (ПСВАс-VF_2) показало, что при формировании эксимерных центров важную роль играет строение исходного полимера. При чередовании в полимерной цепи участков стирола и метилметакрилата в растворе наблюдается мономерная и межмолекулярная эксимерная люминесценция VAcBF_2 -групп (схема ба). В случае ПСВАс-VF_2 наблюдается только люминесценция внутримолекулярных эксимеров (схема бб). Квантовый выход люминесценции полученных полимеров с привитым бензоилацетонатом дифторида бора на два порядка выше по сравнению с низкомолекулярным аналогом - бензоилацетонатом дифторида бора.





В спектре люминесценции пленки ПСВАс- BF_2 появляется коротковолновая полоса с максимумом 391 нм (рисунок 14), соответствующая мономерной люминесценции ВАсBF_2 . Для ПСВАс- BF_2 наблюдается эксимерообразование между близлежащими хромофорами, причем для наиболее эффективного взаимодействия требуется, чтобы бензоилацетонатные группы находились не только в заслоненной конформации, но и были расположены антипараллельно (схема бб).

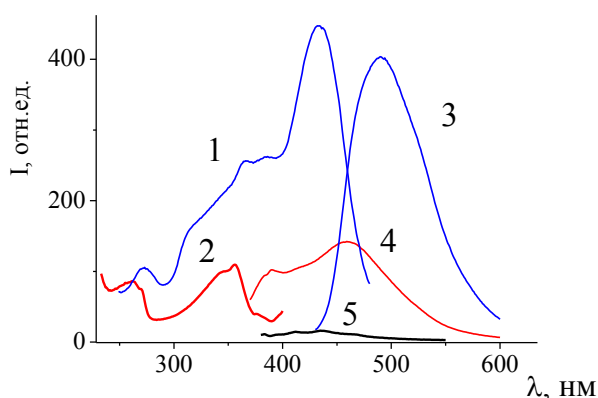


Рисунок 14 - Спектры пленок: 1, 2 – возбуждения люминесценции, 3, 4, 5 - люминесценции; 1, 3 - ПСМВАс- BF_2 , 2, 4 - ПСВАс- BF_2 , 5 – полистирол

В отличие от ПСВАс- BF_2 , в спектре люминесценции пленки ПСМВАс- BF_2 не наблюдается мономерная люминесценция, а эксимерная люминесценция батохромно смещена относительно ПСВАс- BF_2 (рисунок 14). Вероятно, имеющиеся в структуре сополимера ПСМВАс- BF_2 гибкие метилметакрилатные участки полимерной цепи не препятствуют самоорганизации привитых ВАсBF_2 фрагментов с образованием наиболее энергетически выгодных эксимеров (схема ба), аналогично образованию эксимеров в насыщенных растворах бензоилацетонатов дифторида бора.

Пятая глава посвящена исследованию фотоиндуцированного разгорания люминесценции и фотомеханического эффекта в полимерных композициях на основе β -дикетонатов дифторида бора. Нами была изучена фотохимическая устойчивость β -дикетонатов дифторида бора в полиэтилене высокого давления и полиметилметакрилате. Для исследования использовали бензоилацетонаты и дибензоилметанаты дифторида бора. Практически все комплексы показали высокую фотоустойчивость: в течение 24 часов облучения нефльтрованным светом ртутной лампы интенсивность флуоресценции практически не уменьшается. Наименьшая фотоустойчивость наблюдается для бензоилацетоната дифторида бора. К повышению фотоустойчивости комплекса приводят введение в фенильное кольцо донорного заместителя (например, OCH_3) и второго ароматического α -заместителя.

Для ряда исследованных соединений в первые 2-3 часа УФ облучения возрастает интенсивность люминесценции. При этом наблюдается bathochromное смещение максимума спектра люминесценции (рисунок 15). Максимальное разгорание флуоресценции при УФ облучении наблюдается для дибензоилметаната дифторида бора.

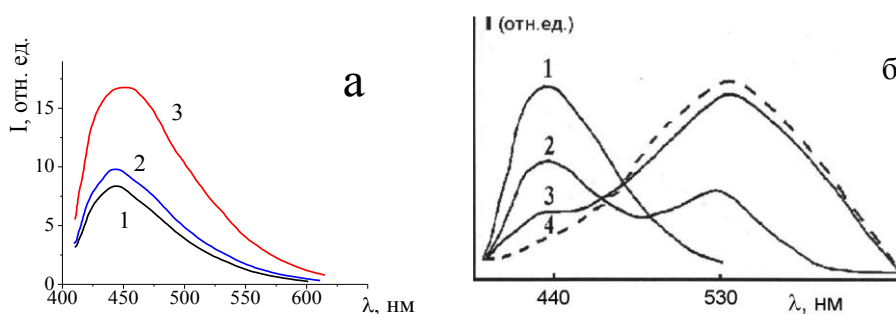


Рисунок 15 - (а) Эволюция спектра флуоресценции дибензоилметаната дифторида бора в ПММА в процессе УФ-облучения: 1 - без облучения, 2 – 0.5 часа, 3 – 2 часа. б) Зависимость спектров флуоресценции DBMBF₂ в ПЭ от времени УФ облучения: 1 - без облучения; 2 - 10 мин, 3 - 20 мин, 4 - 60 мин

При низких концентрациях люминофора в полимере ($\sim 10^{-6}$ моль/г) преобладает процесс фотодеструкции хелата бора, при повышении концентрации преобладающим становится процесс агрегации комплекса, с образовани-

ем фотостабильных супрамолекулярных структур. Агрегация включает в себя следующие стадии, сопровождающиеся изменениями спектрально-люминесцентных характеристик системы: увеличение доли копланарных молекул, что приводит к усилению π -сопряжения в молекуле и росту интенсивности мономерной люминесценции; образование агрегатов, являющихся структурной единицей эксимеров, что сопровождается повышением фотостойчивости, батохромным смещением спектра люминесценции и, в ряде случаев, повышением интенсивности люминесценции. В тех случаях, когда для β -дикетоната дифторида бора возможно образование эксимеров двух типов, последней стадией агрегации является фототрансформация межмолекулярного агрегата - эксимера с коротковолновой люминесценцией в более энергетически выгодный агрегат с длинноволновой люминесценцией.

Впервые обнаружен фотомеханический эффект (рисунок 16) в полимерных композитных материалах, содержащих молекулы-допаны (1 вес. %) неспособные к фотоизомеризации. Описанные композиции представляли собой молекулярный раствор β -дикетонатов дифторида бора в ПММА с включениями микрокристаллов.

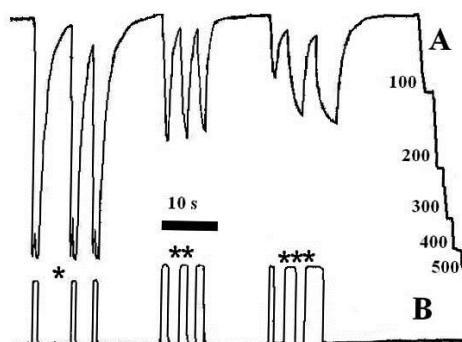


Рисунок 16 - Деформация полоски ПММА, допированной 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина (фотомеханический эффект) при освещении светом в полосе *(365 нм) и вне полосы максимума возбуждения люминесценции. ** Синий - 468 нм, ***Зелёный- 546 нм. Двухканальная запись событий бесконтактным фоторегистрирующим устройством. Верхняя запись А - канал регистрации движения объекта. Нижняя запись В - амплитуда и длительность возбуждающего света. Амплитуда отклонения полоски приведена в микронах

Облучение полоски ПММА, допированной DBMBF_2 ультрафиолетовым светом с длиной волны 365 нм (вблизи максимума возбуждения), вызывает движение полоски вниз и при отключении света немедленный подъём вверх (рисунок 16). Для полоски чистого ПММА фотомеханический эффект отсутствует. Можно вызвать серию таких циклов перемещений, закономерно следующих за временем и формой светового раздражителя (рисунок 16). Максимальный фотомеханический эффект наблюдается при облучении полоски УФ светом, т.е. в максимуме полосы поглощения хелата дифторида бора. Обнаружена зависимость направления движения полоски полимерной композиции от ее расположения в пространстве. В начале эксперимента полоска отклонялась вниз, после нескольких движений полосу повернули на 180° и направление движения изменилось на противоположенное. После возвращения в исходное положение опять наблюдается движение вниз. В основе фотомеханического эффекта полоски ПММА, допированной β -дикетонатами дифторида бора, лежит изменение геометрических размеров компонентов композитного материала, в том числе и в результате размягчения и расширения полимера в области светового пятна вследствие локального нагрева молекул хелата бора. При этом полоска отклоняется вниз. При отключении света полоска возвращается в начальное положение, поднимаясь вверх, за счёт сил упругости композитного материала.

Шестая глава посвящена образованию устойчивых сольватных комплексов β -дикетонатов дифторида бора. Для β -дикетонатов дифторида бора обнаружена специфическая сольватация протонными растворителями. При этом наблюдается сольватохромизм и люминесцентный сольватохромизм. Механизмы приводящие к изменению цвета раствора и его люминесценции различны: сольватация одиночной молекулы люминофора; разрушение межмолекулярных агрегатов; образование новых водородных связей.

Наиболее значительное изменение спектральных характеристик при образовании сольвата проявляется в случае AntAcBF_2 . При добавлении спирта к желтому раствору AntAcBF_2 в хлороформе происходит медленная заме-

на сольватной оболочке комплекса, сопровождающаяся обесцвечиванием раствора (рисунок 17) и гипсохромным смещением максимума спектра люминесценции.

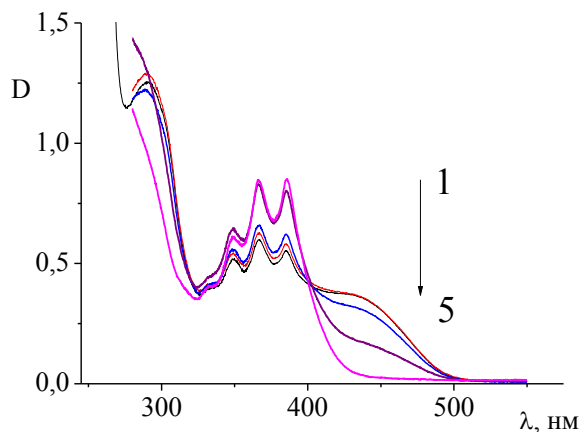


Рисунок 17 - Динамика изменения спектра поглощения раствора AntAcBF_2 в хлороформе $C = 10^{-4}$ моль/л после добавления этанола, $C_{\text{этанола}} = 1$ моль/л: 1 - 15 мин, 2 - 75 мин, 3 - 5 ч, 4 - 24 ч, 5 - 5 дней

Проведено квантово-химическое моделирование взаимодействия AntAcBF_2 с этанолом и хлороформом. При учете хлороформа и этанола в неявном виде спектры поглощения AntAcBF_2 практически идентичны, при этом наблюдается незначительное bathochromное смещение длинноволновой полосы AntAcBF_2 для раствора в спирте, относительно раствора в хлороформе. При моделировании спектра поглощения с учетом молекулы растворителя в явном виде наблюдается лучшее согласие расчетного с экспериментальным. Как и в эксперименте, длинноволновая полоса спектра поглощения аддукта с этанолом гипсохромно смещена относительно аддукта с хлороформом. В случае сольвата с хлороформом орбитали молекулы растворителя практически не комбинируются с орбиталями комплекса. Для сольвата AntAcBF_2 с этанолом первая длинноволновая полоса характеризуется меньшей интенсивностью по сравнению с AntAcBF_2 и наблюдается небольшое гипсохромное смещение. Орбитали этанола вносят заметный вклад в ВЗМО-2, в результате электронных переходов электронная плотность полностью смещается на

МО комплекса. Таким образом, изменения в спектрах поглощения и люминесценции и данные квантово-химических расчетов однозначно указывают на образование устойчивых сольватов AntAcBF_2 с молекулами этанола.

Разрушение межмолекулярных агрегатов, приводящее к изменению спектральных характеристик раствора, наблюдается для изомерных ацетилнафтолятов дифторида бора 2,2-дифторо-4-метилнафто-[2,1-*e*]-1,3,2-диоксаборина (AcNaphtBF_2) и 2,2-дифторо-4-метилнафто-[1,2-*e*]-1,3,2-диоксаборина (iso-AcNaphtBF_2). При добавлении воды к раствору с $C \geq 10^{-3}$ моль/л наблюдается резкое тушение люминесценции и обесцвечивание желтого раствора. При этом в спектре поглощения исчезает длинноволновая полоса агрегатов. Изменение времени жизни возбужденного состояния молекулы AcNaphtBF_2 при добавлении воды к растворам $C = 10^{-3}$ моль/л AcNaphtBF_2 , в ацетоне и ТГФ (в ТГФ $\tau_{\text{абс}} = 18.09$ нс, $\tau_{\text{водн}} = 0.41$ нс, в ацетоне $\tau_{\text{абс}} = 14.49$ нс, $\tau_{\text{водн}} = 0.40$ нс) свидетельствует о тушении эксимерной эмиссии агрегатов и разгорании мономерной люминесценции (рисунок 18а).

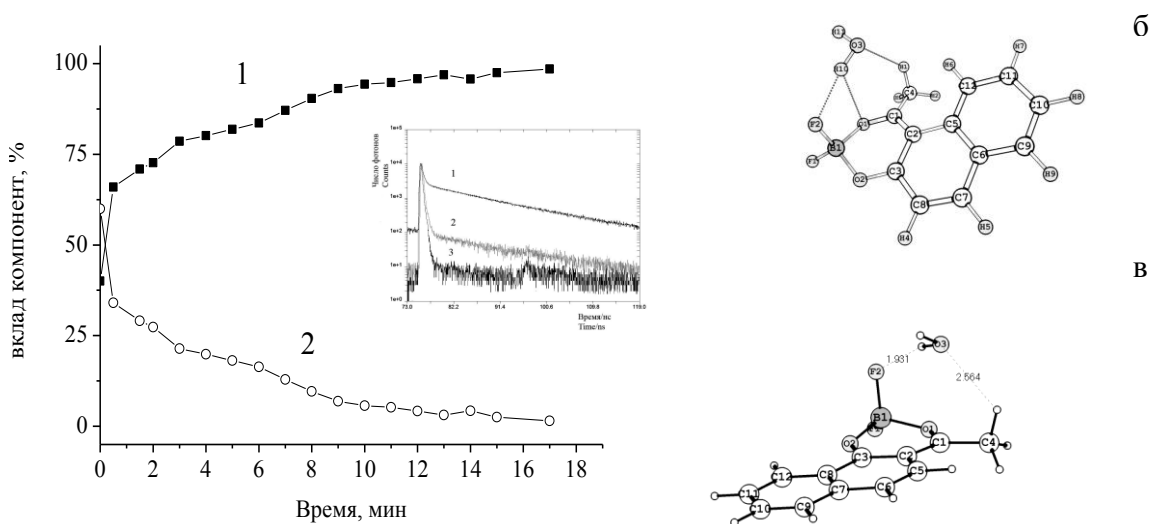


Рисунок 18 - (а) Кинетика гидратации AcNaphtBF_2 в ацетоне $C = 10^{-4}$ М. 1 - вклад экспоненты с $\tau_1 = 0.25$ нс; 2 – вклад экспоненты с $\tau_2 = 18.88$ нс. $C_{\text{воды}} = 0.9$ М. На вставке показаны кинетические кривые затухания люминесценции AcNaphtBF_2 : 1 – в абсолютном ацетоне; 2 – через 1 минуту после добавления воды; 3 – через 17 минут после добавления воды. (б) Структура гидрата AcNaphtBF_2 . (в) Структура гидрата iso-AcNaphtBF_2

Расчеты показывают энергетическую выгодность образования структуры гидрата: разность полных энергий невзаимодействующих молекул воды и субстрата, с одной стороны, и структуры гидрата, с другой, составляет для iso-AcNaphthBF₂ 0.44 эВ (рисунок 18б). Наиболее вероятным является взаимодействие молекулы воды с атомом фтора. Структурам с наименьшей энергией соответствует расположение молекулы воды над плоскостью субстрата, что препятствует параллельному расположению молекул AcNaphthBF₂ (рисунок 18в), необходимому для образования эксимеров.

В растворе iso-AcNaphthBF₂ с $C = 10^{-3}$ моль/л молекулы люминофора находятся в виде агрегатов, образованных из димеров. Первая стадия гидратации iso-AcNaphthBF₂, сопровождающаяся батохромным смещением спектра и тушением люминесценции (рисунок 19), соответствует внедрению молекул воды в сольватную оболочку димера. На второй стадии происходит разрушение димера и образование гидрата iso-AcNaphthBF₂·H₂O, при этом наблюдается гипсохромное смещение спектра люминесценции и увеличение интенсивности люминесценции (рисунок 19).

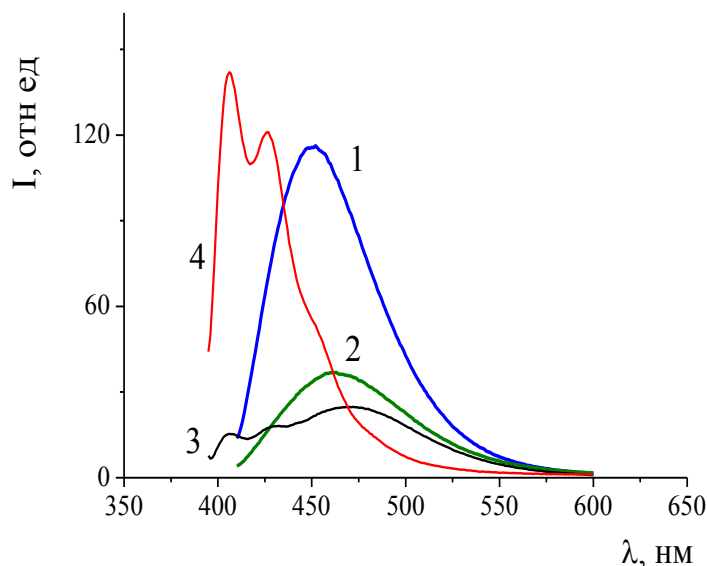


Рисунок 19 - Зависимость спектра люминесценции раствора iso-AcNaphthBF₂ ($C = 10^{-3}$ моль/л) в ацетоне от концентрации воды: 1 - 0 моль/л, 2 – 0.12 моль/л, 3 – 0.5 моль/л, 4 – 0.62 моль/л

Процесс гидратации β -дикетонатов дифторида бора наблюдается при воздействии паров воды на полиметилметакрилатную пленку, содержащую комплекс дифторида бора. На рисунке 20 приведены спектры поглощения и возбуждения люминесценции такой полимерной композиции выдержанной в камерах с различной влажностью: образец I - в эксикаторе над хлористым кальцием, образец II - над слоем воды.

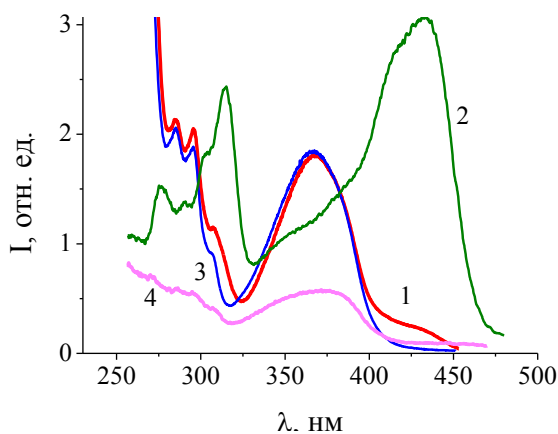
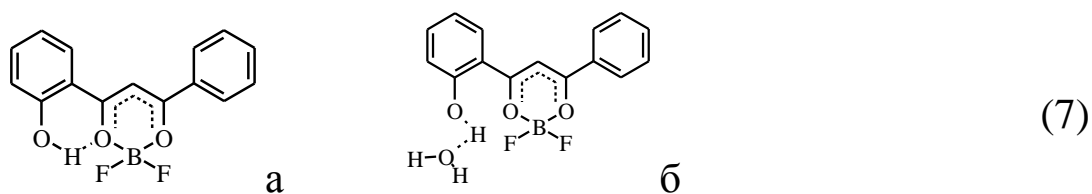


Рисунок 20 - Спектры: 1, 3 - поглощения, 3, 4 - возбуждения люминесценции; 1, 2 – пленка I, 3, 4 – пленка II

В спектре поглощения I наблюдается длинноволновая полоса с максимумом 424 нм, относящаяся к поглощению агрегатов, в спектре возбуждения люминесценции данная полоса становится основной. В образце II полосы поглощения агрегатов не наблюдается, спектры возбуждения люминесценции и поглощения совпадают. При этом происходит значительное падение интенсивности люминесценции. При многократном поочередном выдерживании пленки в сухой и влажной камере эффект изменения цвета и интенсивности люминесценции повторяется. Следовательно, данная полимерная композиция может служить материалом для люминесцентного сенсора.

Для *o*-гидроксибензоилметанатов дифторида бора (HODBMBF_2) наблюдающийся сольватохромизм связан с раскрытием внутримолекулярной водородной связи между гидроксигруппой и кислородом β -дикетонатного цикла (схема 7а) и образованием новых межмолекулярных водородных связей с молекулами воды и спирта (схема 7б).



Добавление воды к раствору HODVMBF_2 приводит к bathochромному смещению длинноволновой полосы спектра поглощения относительно спектра в абсолютном ТГФе. При добавлении к растворам HODVMBF_2 и водного аммиака происходит депротонирование гидроксо-группы, сопровождающееся возникновением на атоме кислорода отрицательного заряда, аналогично превращению фенолов в фенолят-ионы. При этом длинноволновая полоса претерпевает bathochромный сдвиг до 507 нм, растворы этих соединений приобретают красный цвет.

При раскрытии внутримолекулярной водородной связи между водородом гидроксо-группы и близлежащим кислородом хелатного цикла и образовании водородной связи с молекулой воды, и аниона с молекулой триэтиламина происходит усиление влияния n -электронов кислорода на π -систему молекулы и длинноволновая полоса приобретает характер $n\pi^*$. При этом, по данным квантово-химических расчетов, наблюдается уменьшение длины связи С-О кислорода гидроксо-группы с углеродом фенильного кольца с 1.339 в HODVMBF_2 до 1.272 Å в аддукте с триэтиламином, нарушение ароматичности фенильного кольца и квазиароматичности хелатного цикла. Аналогично фенолят-ионам, при возбуждении в полосе $n\pi^*$ поглощения (длинноволновая полоса спектра поглощения) для аддуктов HODVMBF_2 с водой и аммиаком люминесценции не наблюдается. Действительно в спектрах возбуждения люминесценции аддуктов отсутствует полоса, соответствующая переходу $S_0 \rightarrow S_1$.

Для o -гидроксидибензоилметанатов дифторида бора на твердых носителях при воздействии газообразных аминов наблюдается изменение окраски с желтой на красную, гипсохромное смещение спектра и тушение люминес-

ценции, что позволяет использовать данные люминофоры в качестве люминесцентных сенсоров на аммиак и летучие амины.

Для DBMBF_2 в литературе описано образование эксиплексов с алкилбензолами. Нами показано, что взаимодействие DBMBF_2 с бензолом происходит не только в возбужденном, но и в основном состоянии, выделен кристаллический сольват состава $\text{DBMBF}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Показано, что спектры возбуждения люминесценции кристаллов DBMBF_2 и сольвата практически совпадают, а максимум спектра люминесценции сольвата гипсохромно смещен на 90 нм относительно кристаллов DBMBF_2 (рисунок 21). В спектре люминесценции сольвата, в отличие от кристаллов DBMBF_2 , наблюдается только узкая коротковолновая полоса с максимумом 451 нм. Отсутствие эксимерной люминесценции кристаллического сольвата указывает на то, что молекулы бензола встроены между молекулами DBMBF_2 таким образом, что контакт между молекулами люминофора маловероятен.

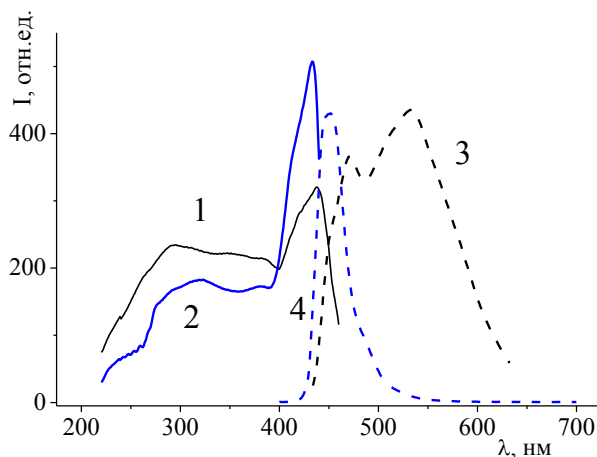


Рисунок 21 - Спектры возбуждения люминесценции кристаллов: 1 – DBMBF_2 , 2 – $\text{DBMBF}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$; спектры люминесценции кристаллов: 3 - DBMBF_2 , 4 – $\text{DBMBF}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$

Обнаружено, что взаимодействие DBMBF_2 с метилбензолами происходит не только в растворе, но и в парах органических соединений. На рисунке 22 представлен типичный результат для случаев экспонирования образцов парами толуола. Видно, что при концентрации толуола в воздухе порядка $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л также наблюдается тушение флуоресценции иммобилизованно-

го DBMBF₂, однако в этом случае тушение флуоресценции с максимумом при 415 нм сопровождается появлением новой довольно широкой полосы флуоресценции с максимумом в районе 480-490 нм (рисунок 22).

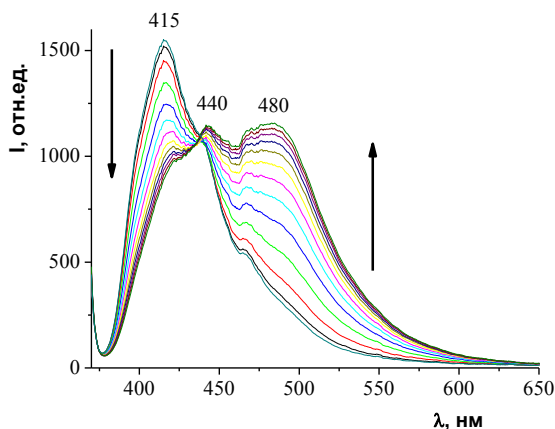


Рисунок 22 - Изменение со временем спектра флуоресценции DBMBF₂, адсорбированного на силикагеле, в присутствии паров толуола (начальная концентрация $c \approx 6700 \text{ млн}^{-1}$, спектры записаны с интервалом 4 с)

Установлено, что положение максимумов флуоресценции эксиплексов и так называемых изоэмиссионных точек (длин волн, при которых интенсивность флуоресценции не изменяется со временем) для эксиплексов на поверхности матриц отличается от данных, известных для растворов. Они сильно (на 40-50 нм) сдвинуты в сторону длинных волн по сравнению с растворами. Наиболее важной особенностью оказалось то, что положение изоэмиссионной точки является характерной величиной для каждого из четырех аналитов: в области 410 нм для бензола, 430 нм для толуола, 460 нм для *мета*- и *орто*-ксилола и 485 для *пара*-ксилола. Это делает возможным в случае чистых паров определение природы (идентификацию) моноциклического ароматического углеводорода по измеренному положению его изоэмиссионной точки. При исследовании бинарных смесей паров бензола и его метилпроизводных было показано, что положение изоэмиссионных точек изменяется со временем характерным образом, зависящим от состава смеси. Таким образом, методика дает возможность определять качественный и количественный состав бинарных смесей ароматических углеводородов.

В седьмой главе рассматривается взаимосвязь кристаллического строения и спектрально-люминесцентных свойств β -дикетонатов дифторидов бора. В кристаллах β -дикетонатов дифторида бора встречаются все типы строения J-агрегатов: «лестница», «колода карт», «кирпичная кладка». При взаимодействии двух молекул β -дикетоната дифторида бора достигается практически полная компенсация дипольных моментов. Благодаря этому в кристаллах большого числа комплексов дифторида бора наблюдается образование димеров, в которых ароматический α -заместитель одной молекулы находится над хелатным циклом соседней. Димеры в свою очередь организованы в бесконечные скошенные стопки, соответствующие структуре J-агрегатов типа «колода карт» (рисунок 23).

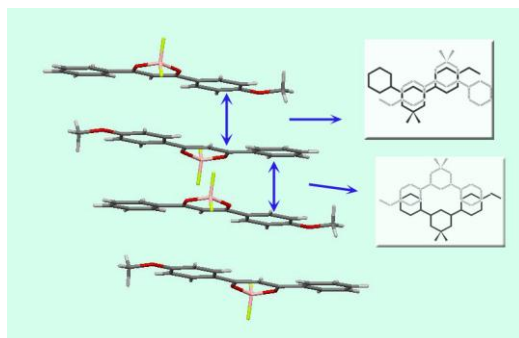


Рисунок 23 - Два типа перекрытия молекул в кристалле анизоилбензоилметаната дифторида бора, на вставках приведены способы перекрытия молекул

Спектры люминесценции кристаллов β -дикетонатов дифторида бора значительно батохромно смещены относительно спектров разбавленных растворов и в большинстве случаев совпадают со спектрами эксимерной люминесценции растворов. При этом спектр возбуждения люминесценции кристаллов всех исследованных соединений содержит интенсивную длинноволновую полосу, значительно смещенную в красную область относительно полосы возбуждения люминесценции разбавленных растворов.

Длинноволновая полоса возбуждения люминесценции кристаллов незначительно смещена, а в ряде случаев совпадает с полосой поглощения J-агрегатов β -дикетонатов дифторида бора в ПЭ матрице и может быть отнесена к возбуждению люминесценции J-агрегатов. Таким образом, в кристаллах

β -дикетонатов дифторида бора наблюдается эксимерная люминесценция J-агрегатов.

На примере нафталоилацетоната дифторида бора (NaphtAcBF_2) рассмотрены особенности эксимерообразования β -дикетонатов дифторида бора, стопки которых построены из димеров. Повторяющийся фрагмент стопки NaphtAcBF_2 состоит из четырех молекул, π -системы которых участвуют в π - π стекинг взаимодействиях различного типа: нафтил...нафтил («голова – голова») и нафтил...хелат («голова - хвост»). При перекрывании «голова – голова» межмолекулярное расстояние короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов для атомов углерода в sp^2 -гибридизации и составляет 3.34 Å. При перекрывании «голова - хвост» межмолекулярное расстояние - 3.47 Å.

Для выявления роли π -стекинг взаимодействия в формировании пред-эксимерных мест в кристаллах NaphtAcBF_2 были проведены квантовохимические расчеты димеров, отвечающих двум типам расположения соседних молекул в кристалле. Образование димера «голова-хвост» ($\Delta E_{\text{обр}} = -0.00494$ а.е.) энергетически более выгодно в сравнении с димером «голова-голова» ($\Delta E_{\text{обр}} = 0.0020$ а.е.). Таким образом, уже в основном состоянии в димере «голова-голова» значительную роль играют силы отталкивания, что делает невозможным сближение молекул в возбужденном состоянии. Межплоскостное расстояние в димере «голова-хвост» не препятствует сближению молекул в процессе формирования эксимера. Таким образом, на примере NaphtAcBF_2 показано, что для формирования эксимеров в кристаллах β -дикетонатов дифторида бора наиболее благоприятно перекрывание молекул по типу «голова-хвост».

β -Дикетонаты дифторида бора обладают термохромизмом и люминесцентным термохромизмом. При понижении температуры до 77 К наблюдаются различные спектральные изменения: батохромное или гипсохромное смещение, структурирование спектра люминесценции.

На температурное поведение спектров люминесценции значительное влияние оказывает супрамолекулярная архитектура кристаллов. Ярким при-

мером такого влияния является температурное поведение спектров люминесценции кристаллов изомерных ацетилнафтолятов дифторида бора 2-дифторо-4-метилнафто-[2,1-*e*]-1,3,2-диоксаборина (AcNaphtBF_2) и 2,2-дифторо-4-метилнафто-[1,2-*e*]-1,3,2-диоксаборина (iso-AcNaphtBF_2). Молекулы AcNaphtBF_2 плоские и упакованы в стопки с интенсивным π -стекинг взаимодействием приводящим к эксимерной люминесценции с максимумом 523 нм. Молекулы iso-AcNaphtBF_2 имеют излом по линии «бор — центральный атом углерода хелатного кольца» и способны только к образованию димеров (рисунок 24а), при 300 К максимум спектра люминесценции кристаллов 450 нм соответствует мономерной флуоресценции. В случае iso-AcNaphtBF_2 наблюдается фосфоресценция (590 нм) (рисунок 24б). Повышение интенсивности фосфоресценции при понижении температуры до 77 К приводит к батохромному смещению максимума спектра люминесценции до 503 нм (рисунок 24в).

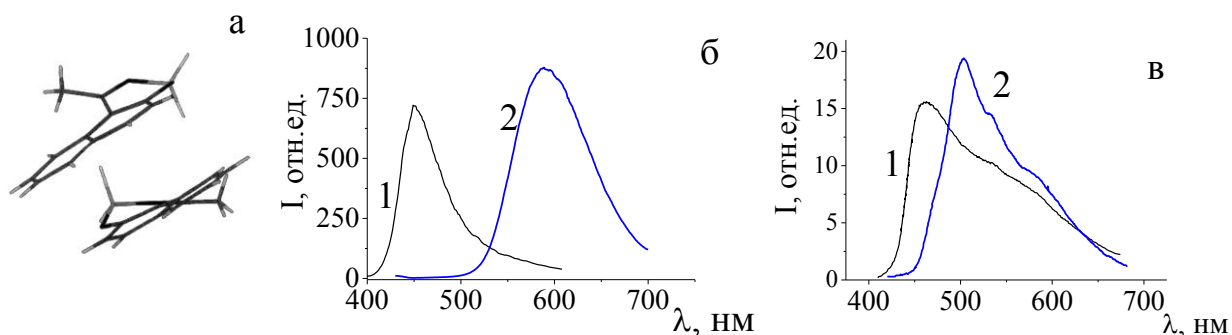


Рисунок 24 - (а) Строение димера iso-AcNaphtBF_2 . (б) Спектры люминесценции: 1 - iso-AcNaphtBF_2 при 300 К, 2 - AcNaphtBF_2 при 300 К, 3 - iso-AcNaphtBF_2 при 77 К.

(в) Спектры iso-AcNaphtBF_2 : 1 – флуоресценция, 2 – фосфоресценция

Для AcNaphtBF_2 , напротив, фосфоресценция отсутствует, при понижении температуры до 77 К наблюдается гипсохромное смещение спектра люминесценции (рисунок 25). Межплоскостное расстояние в кристаллах AcNaphtBF_2 при 300 К составляет всего 3.45 Å, что немного превышает ван-дер-ваальсовский радиус углерода в sp^2 -гибридизации (3.4 Å). Уменьшение межмолекулярного расстояния в стопках при понижении температуры до 77 К приводит к нарушению оптимальных условий формирования эксимеров.

Как следствие, в коротковолновой части спектра флуоресценции появляются полосы мономерной флуоресценции.

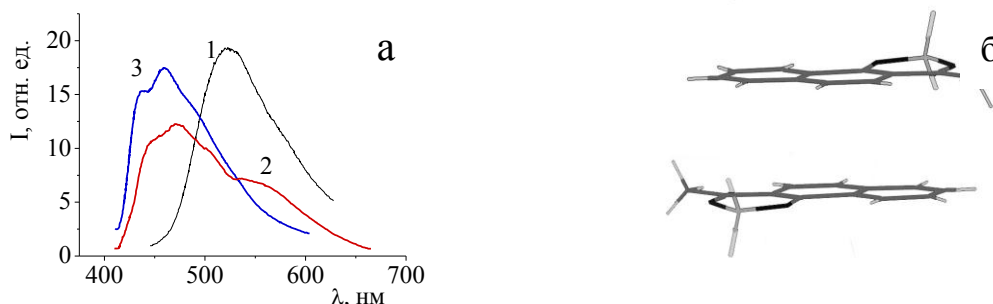


Рисунок 25 - (а) Спектры флуоресценции AcNaphthBF₂: 1- кристаллы при 300 К; 2 - кристаллы при 77 К; 3 - раствор в хлороформе $C = 10^{-5}$ моль/л. (б) Фрагмент стопки AcNaphthBF₂

Интересным примером проявления люминесцентного термохромизма является структурирование спектра люминесценции кристаллов DTMBF₂. При понижении температуры 77 К люминесценция кристаллов DTMBF₂ меняет цвет с зеленой на аквамаринную: в коротковолновой части спектра появляется полоса с 485 нм, не совпадающая с полосой мономерной люминесценции ($\lambda_{\max} = 432$ нм) (рисунок 25).

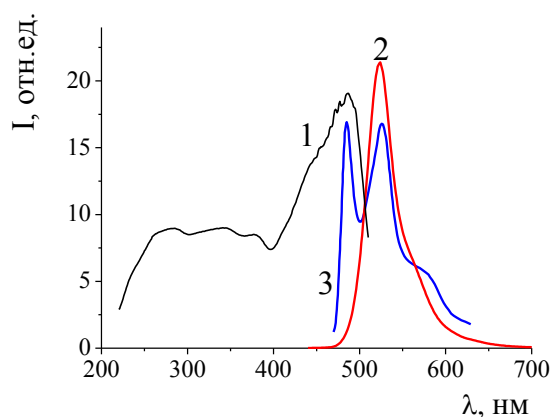


Рисунок 25 - Люминесценция кристаллов DTMBF₂: 1 - спектр возбуждения люминесценции при 300 К, спектры люминесценции: 2 - при 300 К, 3 - при 77 К

Кристаллы DTMBF₂ исследовали методом РСА при 156 и 296 К. Несмотря на наличие в обоих фенильных кольцах в *para*-положении одинако-

вых заместителей (метильных групп), в кристалле молекула DTMBF₂ является несимметричной: при комнатной температуре длины связей C-C между фенильными кольцами и хелатным циклом составляют 1.443 и 1.501 Å. При понижении температуры наблюдаются следующие структурные изменения: изменения длин связей приводящие к повышению симметрии молекулы, уменьшение межплоскостного расстояния 3.58 Å при 296 К (3.46 Å при 156 К), увеличение площади перекрытия соседних молекул в стопке. Эффективность образования эксимеров в кристаллах DTMBF₂ была исследована при помощи квантово-химического моделирования. Для этого рассчитывали энергию взаимодействия отдельных молекул и их димеров в основном состоянии, для расчета использовали экспериментальную геометрию при соответствующей температуре. При переходе от 296 до 156 К происходит уменьшение энергии образования димеров, т.е. понижается эффективность образования эксимеров и в спектре стационарной люминесценции проявляется полоса люминесценции J-агрегатов.

Проведенное методами РСА, стационарной и время-разрешенной люминесцентной спектроскопии сравнительное исследование кристаллов DTMBF₂ выявило существенное влияние архитектуры кристалла на люминесцентные свойства.

Таким образом, в тех случаях, когда кристаллическое строение комплекса благоприятно для образования эксимеров, при понижении температуры до 77 К наблюдается эксимерная люминесценция и замедленная эксимерная флуоресценция, а в случае неплоских молекул замедленная флуоресценция отсутствует и наблюдается только фосфоресценция. В случаях, когда расстояние между соседними молекулами в стопках соответствует минимальному межмолекулярному расстоянию, на котором возможно эксимерообразование, понижение температуры до 77 К приводит к нарушению оптимальных условий формирования эксимеров и наблюдается мономерная люминесценция или люминесценция J-агрегатов.

Супрамолекулярная архитектура кристаллов AntAcBF_2 отличается от строения кристаллов других β -дикетонатов дифторида бора: ароматический заместитель в молекуле AntAcBF_2 не копланарен хелатному циклу, угол между плоскостями антраценового фрагмента и хелатного кольца составляет 69° . В кристалле AntAcBF_2 наблюдается π - π и С-Н... π стэкинг взаимодействие антраценовых заместителей и реализуется структура J-агрегатов типа «лестницы» (рисунок 27):

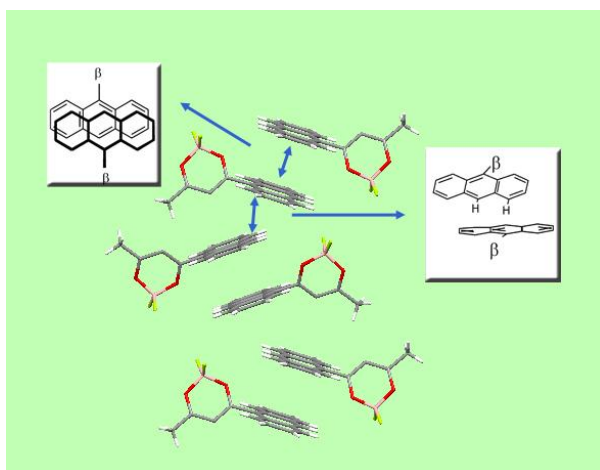


Рисунок 27 - Кристаллическая структура 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина, на вставках даны типы перекрытия соседних молекул

Строение кристаллов AntAcBF_2 благоприятно для образования $[4\pi + 4\pi]$ димеров: молекулы расположены в кристалле друг к другу антраценовыми фрагментами и расстояние между атомами углерода в положениях 9 и 10 соседних молекул 3.78 \AA (схема 8). Реакция фотодимеризации легко проходит при облучении (365-450 нм) в кристаллах (рисунок 27) и полимерной матрице.

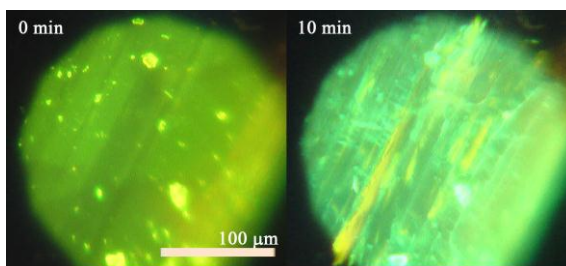
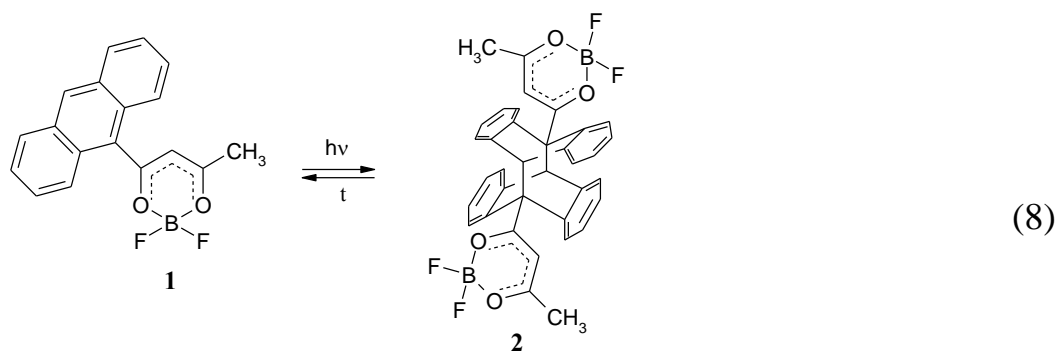


Рисунок 27 - Микрофотографии поверхности кристалла AntAcBF_2 : до облучения и после 10 мин облучения УФ светом



Реакция твердофазной фотодимеризации AntAcBF₂ в кристаллах и полимерной матрице использована для получения новых фоторегистрирующих полимерных материалов. В отличие от ранее изученных производных антрацена, для которых реакция проходит под действием УФ света, сопряжение антраценовой группы с β-дикетонатным циклом значительно сдвинуло полосу поглощения антрацена в красную область, что дает возможность проведения реакции [4π+4π] фотоциклоприсоединения под действием видимого света 400-450 нм.

На основе полученных соединений совместно с коллегами из Института автоматики и процессов управления ДВО РАН получен 3D полимерный фоторегистрирующий материал. Обнаружено динамическое изменение эффективного показателя преломления материала под действием излучения с длиной волны $\lambda = 405.9$ нм, что позволяет создавать в нем оптические элементы управления типа свет-свет с частотой модуляции до 50 Гц. Композиции могут быть использованы для записи как статических, так и динамических оптических элементов хранения и обработки оптической информации, для голографии, устройств интегральной оптики.

Результаты исследований, представленных в диссертации, совокупность установленных закономерностей, сделанных обобщений и выводов можно рассматривать как развитие физико-химических основ стратегии оптимизации люминесцентных, оптических и фотохимических свойств β-дикетонатов дифторида бора и светотрансформирующих полимерных материалов на их основе для хемосенсорики и интегральной оптики.

ВЫВОДЫ

1. Методами люминесцентной, лазерной спектроскопии с временным разрешением, УФ, ИК спектроскопии, электронной микроскопии, РСА получены и систематизированы данные о взаимосвязи строения, люминесцентных, размерозависимых люминесцентных, термохромных и фотохимических свойств β -дикетонатов дифторида бора. Результаты исследований могут быть использованы для целенаправленного поиска и разработки функциональных материалов, обладающих высокой интенсивностью люминесценции и фотостабильностью.
2. Предложен метод синтеза симметричных дибензоилметанатов дифторида бора ацилированием аренов смешанным ангидридом трифторуксусной и малоновой кислот, образующимся *in situ*. Реакцией двойного ацилирования ароматических соединений получены модифицированные полимеры с привитыми BF_2 - β -дикетонатными группами. Квантовый выход люминесценции полученных полимеров на два порядка выше по сравнению с низкомолекулярным аналогом - бензоилацетонатом дифторида бора.
3. Для ряда диметиламиностирил производных β -дикетонатов дифторида бора и 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина впервые обнаружено, что люминесценция осуществляется не только с первого синглетно-возбужденного уровня S_1 , но и со второго возбужденного S_2 -уровня. Методом квантово-химического моделирования показано, что геометрия молекулы диметиламиностирил- β -дикетонатов дифторида бора в состоянии S_1 соответствует геометрии структурно-релаксированного состояния. Показано, что к батохромному смещению спектра мономерной люминесценции β -дикетонатов дифторида бора приводят: увеличение π -системы молекулы; введение заместителя в *орто*-положение фенильного кольца, исключающее возможность свободного вращения α -заместителя; одновременное введение донорного и акцепторного заместителей в разные фенильные кольца в α -положениях β -дикетонатного цикла.

4. Впервые для класса β -дикетонатов дифторида бора в растворах обнаружено образование ярко люминесцирующих супрамолекулярных структур с формированием эксимеров на основе J-агрегатов. Фотоиндуцированное формирование J-агрегатов в полимерной матрице приводит к увеличению интенсивности эксимерной люминесценции и повышению фотостабильности люминофора.
5. Обнаружены оптические хемосенсорные свойства ряда β -дикетонатов дифторида бора при взаимодействии с летучими ароматическими соединениями и аминами. Выявлен механизм взаимодействия ацетилнафталятов и гидроксидибензоилметанатов дифторида бора с водой и аммиаком в апротонных растворителях и полимерных пленках, предложена квантово-химическая модель гидратных комплексов.
6. Впервые обнаружен фотомеханический эффект для полимерных композиций, допированных β -дикетонатами дифторида бора. Предложен тепловой механизм фотомеханического эффекта.
7. Выявлены две группы β -дикетонатов дифторида бора обладающие обратимым люминесцентным термохромизмом. Для соединений с эффективным π - π стекинг-взаимодействием при понижении температуры наблюдается отчетливый гипсохромный сдвиг спектра люминесценции, обусловленный нарушением оптимальных условий формирования эксимеров. В соединениях с неплоским строением молекулы, для которых отсутствует π - π стекинг-взаимодействие, при понижении температуры наблюдается батохромное смещение спектра люминесценции, связанное с интенсивной фосфоресценцией комплекса.
8. Впервые для 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина обнаружена обратимая твердофазная реакция фотоциклоприсоединения антраценовых фрагментов. Получен новый фоторегистрирующий полимерный материал для изготовления дифракционных оптических элементов и записи фазовых голограмм.

Основное содержание диссертации изложено в статьях, опубликованных в рецензируемых журналах:

1. Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Федоренко Е.В. Фотофизика и фотохимия β -дикетонатов дифторида бора. - Владивосток: Дальнаука, 2006. – 162 с.
2. Реутов В.А., Гухман Е.В. Получение β -дикетонатов хрома(III) и кобальта(III) из β -дикетонатов дифторида бора // Журн. общ. химии. - 1994. - Т. 64, № 6. - С. 889-891.
3. Гухман Е.В., Алехина О.Г., Куриленко Л.Н., Крутских Т.Л., Реутов В.А. Атомно-абсорбционное определение Cr, Co и пламенно-эмиссионное определение В в β -дикетонатах без предварительного разложения // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51, № 4. – С. 407-409.
4. Гухман Е.В., Алехина О.Г., Реутов В.А., Шапкин Н.П., Шацких Н.И. Получение бис- β -дикетонатов ряда металлов из β -дикетонатов дифторида бора // Журн. общ. химии. - 1997. - Т. 67, № 5. - С. 721-724.
5. Реутов В.А., Гухман Е.В. β -Дикетонаты дифторида бора. I. Методы синтеза комплексов дифторида бора с β -дикарбонильными соединениями // Журн. общ. химии. - 1999. - Т. 69, № 10. - С. 1672-1677.
6. Реутов В.А., Гухман Е.В. β -Дикетонаты дифторида бора. II. Получение нафталоил- и анизоилбензоилметанатов дифторида бора, содержащих заместители в бензольном цикле // Журн. общ. химии. - 1999. - Т. 69, № 10. С. 1678-1681.
7. Реутов В.А., Гухман Е.В., Кафитулова Е.Э. β -Дикетонаты дифторида бора. III. 3-Органил-2,4-пентандионаты дифторида бора // Журн. общ. химии. - 2003. - Т. 73, № 9. - С. 1525-1528.
8. Гухман Е.В., Реутов В.А. β -Дикетонаты дифторида бора IV. Взаимодействие *p*-алкилзамещенных бензоилацетонатов с *N*-бромсукцинимидом // Журн. общ. химии. - 2003. - Т. 73, № 10. - С. 1671-1673.

9. Мирочник А.Г., Гухман Е.В., Карасев В.Е., Жихарева П.А. Флуоресцентные и фотохимические свойства β -дикетонатов дифторида бора // Изв. АН. Сер. хим. - 2000. - № 6. - С. 1030-1033.
10. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Гухман Е.В., Жихарева П.А., Карасев В.Е. Кристаллическая структура и эксимерная флуоресценция дибензоилметаната дифторида бора // Изв. АН, Сер. химическая. - 2001. - № 2. - С. 1535-1538.
11. Mirochnik A.G., Gukhman E.V. Zhihareva P.A. Karasev V.E. Excimer formation of dibenzoylmethanatorboron difluoride during photolysis in polymer films // Spectr. Lett. - 2002. - Vol. 35, № 2. - P. 309-315.
12. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Гухман Е.В., Жихарева П.А., Карасев В.Е. Кристаллическая структура и люминесценция ацетилацетоната дифторида бора // Журн. общ. химии. - 2002. - Т. 72, № 5. - С. 790-793.
13. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Гухман Е.В., Жихарева П.А., Карасев В.Е. Кристаллическая структура и флуоресцентные свойства *p*-нитродибензоилметана и его комплекса с дифторидом бора // Изв. АН. Сер. хим. - 2002. - № 9. - С. 1574-1578.
14. Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Gukhman E.V, Karasev V.E. Crystal structure and excimer fluorescence of some benzoylacetonatorboron difluorides: stacking factor // J. Fluoresc. - 2003. - Vol. 13, № 2. - P. 157-162.
15. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Карасев В.Е. Кристаллическая структура и эксимерная флуоресценция анизоилбензоилметаната и дианизоилметаната дифторида бора // Изв. АН. Сер. хим. - 2004. - № 2. - С. 279-283.
16. Мирочник А.Г., Федоренко Е.В., Буквецкий Б.В., Карасев В.Е. Обратимый люминесцентный термохромизм дибензоилметаната дифторида бора // Изв. АН. Сер. хим. - 2005. - № 4. - С. 17-19.
17. Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. Кристаллическая структура изомерных ацетилнафталятов дифторида бора // Журн. структур. химии. - 2006. - Т. 47, № 1. - С. 60-66

18. Федоренко Е.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е., Буквецкий Б.В. Структура и люминесценция изомерных ацетилнафталятов дифторида бора // Журн. физич. химии. - 2006. – Т. 80, № 12. - С. 2192-2195.
19. Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Kuryavyi V.G., Bukvetskii B.V., Karasev V.E. Luminescence and reversible luminescence thermochromism of bulk and microcrystals of dibenzoylmethanoboron difluoride // J. Fluoresc. – 2006. - Vol.16, № 3. - P. 279-86.
20. Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. Кристаллическая структура 3-фенилтиопентан-2,4-дионата дифторида бора. π-Стекинг взаимодействие и люминесценция ацетилацетонатов дифторида бора // Журн. структур. химии. - 2007. - Т. 48, № 6. - С. 1214-1217.
21. Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Karpenko A.A., Gizzatulina D.A., Karasev V.E. Size-dependent fluorescence of dibenzoylmethanate and ditoluylmethanate of boron difluoride // Lumines.- 2007. - Vol. 22, № 3. - P.195-198.
22. Мирочник А.Г., Федоренко Е.В., Шлык Д.Х. Фотоиндуцированное эксимерообразование дибензоилметаната дифторида бора в полиметилметакрилате // Журн. физич. химии. – 2007. – Т. 81, № 11. - С. 2096-2099.
23. Свистунова И.В., Федоренко Е.В. α-Замещенные ацетилацетонаты дифторида бора // Журн. общ. химии. - 2008. - Т. 78, № 8. - С. 1280–1288.
24. Мирочник А.Г., Федоренко Е.В., Карасев В.Е., Размернозависимая люминесценция β-дикетонатов дифторида бора // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. - № 6. – С. 1168–1170.
25. Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Kaidalova T.A., Merkulov V.E., Kuryavyi V.G., Galkin K.N., Karasev V.E., Reversible luminescence thermochromism and phase transition in crystals of thiophenylacetylacetonatoboron difluoride // J. Lumines. – 2008. – Vol. 128, № 11. – P. 1799–1802.
26. Федоренко Е. В., Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г., Емелина Т.Б., Карасев В.Е. Влияние стерического эффекта на спектральные свойства бензоилацетонатов дифторида бора // Изв. АН. Сер. хим. – 2009. - № 11. – С. 2174-2178.

27. Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г., Белоплицев А.Ю. Кристаллическая структура нафтаоилацетоната дифторида бора. π -Стекинг взаимодействие и люминесценция // Журн. структур. химии. - 2010. - Т. 51, № 3. - С. 563-568.
28. Федоренко Е.В., Львов И.Б., Вовна В.И., Шлык Д.Х., Мирочник А.Г. Влияние гидратации 2,2-дифторо-4-метилнафто-[2,1-е]-1,3,2-диоксаборина на люминесцентные свойства. Квантово-химическое моделирование и эксперимент // Изв. АН. Сер. хим. - 2010. - № 5. - С. 1017-1022.
29. Karpenko A.A., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. Photo-mechanical effect in luminescent polymeric materials // Lumines. - 2010. - Vol. 25, № 6. - P. 452-455.
30. Fedorenko E.V., Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Shlyk D.H., Tkacheva M.V., Karpenko A.A. Luminescence and crystal structure of 2,2-difluoro-4-(9-anthracyl)-6-methyl-1,3,2-dioxaborine // J. Lumines. - 2010. - Vol. 130, № 5. - P. 756-761.
31. Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г. Кристаллическое строение и люминесценция 2,2-дифтор-4-(4'-фенилфенил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина // Журн. структур. химии - 2010. - Т. 51, № 4. - С. 812-815.
32. Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г. Кристаллическое строение и люминесцентные свойства 2,2-дифтор-4-(9H-флуорен-2-ил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина // Журн. структур. химии - 2011. - Т. 52, № 1. - С. 223-227.
33. Сажников В. А., Аристархов В. М., Мирочник А. Г., Федоренко Е. В., Алфимов М. В. Тушение флуоресценции дибензоилметаната дифторида бора, адсорбированного на силикагеле, парами полярных растворителей // ДАН. - 2011. - Т. 437, № 2. - С. 201-204.
34. Сажников В.А., Аристархов В.М., Сафонов А.А., Багатурьянц А.А., Мирочник А.Г., Федоренко Е.В., Алфимов М.В. Спектры флуоресценции и структура мономеров и димеров дибензоилметаната дифторида бора, ад-

- сорбированного на силикагеле // Химия высоких энергий. - 2011. – Т. 45, № 4. - С. 347-351.
35. Федоренко Е. В., Львов И. Б., Вовна В. И., Шлык Д. Х., Мирочник А. Г. Влияние гидратации на оптические свойства 2,2-дифторо-4-метилнафто-[1,2-е]-1,3,2-диоксаборина. Квантовохимическое моделирование и эксперимент // Изв. АН. Сер. хим. – 2011. - № 8. – С. 1513-1520.
36. Karpenko A.A., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. Photomobile luminescent polymeric materials on the basis of boron and europium chelates // Lumines. – 2011. – Vol. 26, № 3. – P. 223–228.
37. Сажников В. А., Копысов В. Н., Аристархов В. М., Шибнева Е. С., Мирочник А. Г., Федоренко Е. В., Алфимов М. В. Флуоресцентные свойства и конформация дибензоилметаната дифторида бора в растворах // Химия высоких энергий. – 2011. - Т. 45, № 6. – С. 539–542.
38. Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г., Белолипцев А.Ю. Кристаллическая структура и люминесценция 2,2-дифтор-4,6-(4-метилфенил)-1,3,2-диоксаборина // Журн. структур. химии – 2012. – Т. 53, № 1. – С. 139-147.
39. Кульчин Ю. Н., Витрик О. Б., Жижченко А. Ю., Мирочник А. Г., Федоренко Е. В. Оптические свойства нового полимерного фоторегистрирующего материала на основе 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина // Оптика и спектроскопия. - 2012. - Т. 112, № 4. – С. 580–585.
40. Мирочник А.Г., Федоренко Е.В., Нагорный И.Г., Павлов А.Н. Нелинейно-оптические свойства кристаллов дибензоилметаната дифторида бора // Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т. 114, № 4. – С. 106-107
41. Zhizhchenko A.Yu., Vitrik O.B., Kulchin Yu.N., Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Guohui Lv, Shalagine A.M., Korolkov V.P. Recording of waveguide elements on photosensitive polymethylmethacrylate films doped by beta-diketonates boron difluoride // Optics Communications. – 2013. – Vol. 311. – P. 364-367.

42. Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г. Кристаллическое строение и люминесцентные свойства 4-(4-бензоилокси-2-гидроксифенил)-6-фенил-2,2-дифтор-1,3,2-диоксаборина // Изв. АН. Сер. химическая – 2013. - № 9. - С. 1991-1998
43. Vovna V.I., Tikhonov S.A., Kazachek M.V., Lvov I.B., Korochentsev V.V., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. Electronic structure and optical properties of boron difluoride dibenzoylmethane F_2Bdbm // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. - 2013. – Vol. 189. – P. 116–121.
44. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Lvov I.B., Vovna V.I. Luminescence of solvate of boron difluoride dibenzoylmethanate with benzene: Aggregates formation // Spectrochim. Acta A. - 2014. Vol. 120. - P. 119–125.
45. Zhizhchenko A.Yu., Kulchin Yu.N., Vitrik O.B., Mirochnik A.G., Fedorenko E.V. Photorecording polymeric waveguide film based on 2,2-difluoro-4-(9-anthracyl)-6-methyl-1,3,2-dioksaborine for photonics // Solid State Phenom. – 2014. - Vol. 213. – P. 170-175.
46. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A. Yu., Isakov V.V. (S_2 - S_0) and (S_1 - S_2) luminescence of dimethylaminostyryl- β -diketonates of boron difluoride // Dyes Pigm. - 2014. - Vol. 109. - P. 181-188.
47. Пат. 2469295 МПК⁷ G01N21/64, C07F5/02. Способ определения бензола, толуола и ксилола в воздухе / Сажников В.А. (RU), Аристархов В.М. (RU), Мирочник А.Г. (RU), Федоренко Е.В. (RU), Алфимов М.В.; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Центр фотохимии РАН (RU). – № 2011132271/04; заявл. 01.08.2011; опубл. 10.12.2012, Бюл. № 34. – 12 с.: 6 ил.