

Федоренко Елена Валерьевна

**$\beta$ -Дикетонаты дифторида бора:  
молекулярный дизайн и фотоиндуцированные процессы**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

доктора химических наук

Научный консультант

д.х.н. Мирочник А.Г.

Владивосток -2015

## СОДЕРЖАНИЕ

Список условных обозначений .....	7
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	10
<b>ГЛАВА 1 Структура, спектральные, фотохимические и химические свойства <math>\beta</math>-дикетонатов дифторида бора (литературный обзор)</b> .....	16
1.1 Основные методы синтеза $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.....	16
1.2. Химические свойства $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.....	22
1.2.1. Реакции у атом бора .....	23
1.2.2. Реакции координированного лиганда.....	25
1.3. Фотохимические реакции $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.....	27
1.3.1. Реакции анион-радикалов $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.....	28
1.3.2. Реакции фотоциклоприсоединения с участием $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.....	29
1.3 Молекулярное строение $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.....	32
1.4 Особенности кристаллического строения. Влияние водородных связей на супрамолекулярную архитектуру кристаллов.....	39
1.5. Электронная структура молекулярных орбиталей $\beta$ - дикетонатов дифторида бора.....	43
1.6 Образование эксиплексов $\beta$ -дикетонатов дифторида бора с ароматическими соединениями.....	52
1.7 Функциональные полимерные материалы на основе $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.....	62
<b>ГЛАВА 2 Объекты и методы исследования</b> .....	68
2.1 Синтез $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.....	68
2.1.1 Получение $\beta$ -дикетонатов дифторида бора хелатированием лиганда.....	68
2.1.2 Получение орто-гидроксибензоилметанатов дифторида бора.....	73
2.1.3 Получение ареноилацетонатов дифторида бора ацилированием ароматических соединений.....	74
2.1.4 Ацилирование стирола и сополимера стирола с метилметакрилатом.....	76

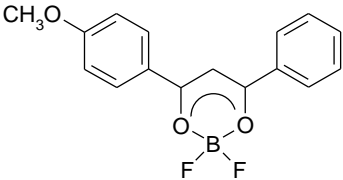
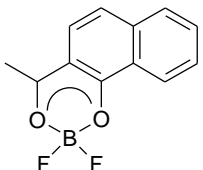
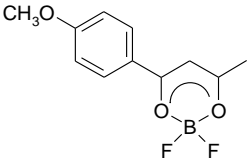
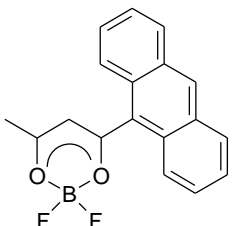
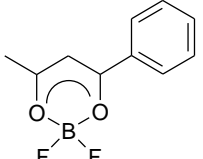
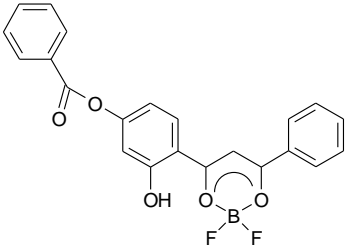
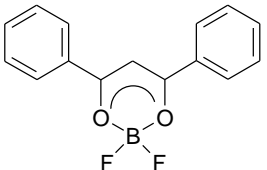
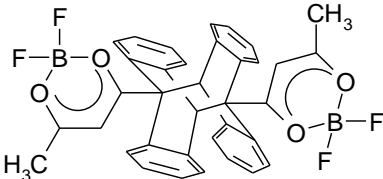
2.1.5 Получение симметричных дибензоилметанатов дифторида бора ацилированием аренов.....	78
2.1.6 Бромирование $\beta$ -дикетонатов дифторида бора по алкильному заместителю фенильного кольца.....	79
2.1.7 Полиметиновые красители на основе $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.....	79
2.1.8 Фотодимеризация 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина.....	83
2.1.9 Пленки ПММА допированные $\beta$ -дикетонатами дифторида бора.....	84
2.2 Экспериментальные методы исследования.....	84
2.3 Квантово-химические расчеты.....	87
<b>ГЛАВА 3 Мономерная флуоресценция <math>\beta</math>-дикетонатов дифторида бора.....</b>	<b>88</b>
3.1 Влияние геометрического фактора на спектрально-люминесцентные свойства $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.....	90
3.2 Влияние донорно-акцепторных свойств $\alpha$ -заместителя на люминесцентные свойства $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.....	100
3.2.1 Бензоилацетонаты дифторида бора.....	101
3.2.1.1 Получение бензоилацетонатов дифторида бора.....	101
3.2.1.2 Влияние строения фенильных $\alpha$ -заместителей на люминесцентные свойства бензоилацетонатов дифторида бора.....	102
3.2.2 Дибензоилметанаты дифторида бора.....	103
3.2.2.1 Синтез дибензоилметанатов дифторида бора.....	103
3.2.2.2 Влияние строения фенильных $\alpha$ -заместителей на люминесцентные свойства дибензоилметанатов дифторида бора.....	105
3.3 $S_2-S_0$ и $S_1-S_0$ люминесценция 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина.....	108
3.4. Спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей на основе $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.....	117
3.4.1 Электронное строение диметиламиностирил $\beta$ -дикетонатов дифто-	

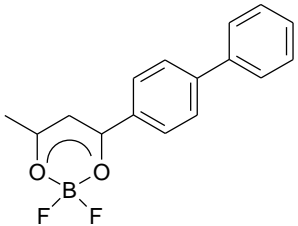
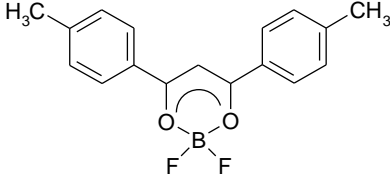
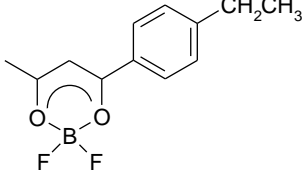
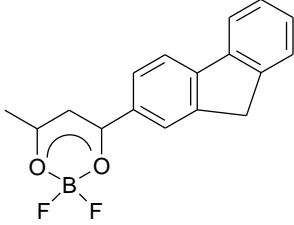
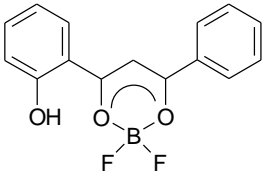
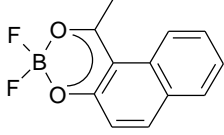
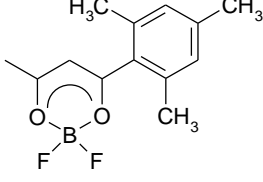
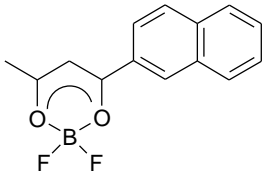
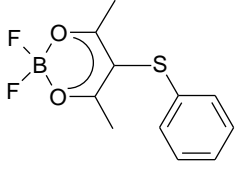
рида бора. Внутримолекулярный перенос заряда.....	118
3.4.2 Спектрально-люминесцентных свойства симметричных бис-(диметил-аминостирил)- $\beta$ -дикетонатов дифторида бора .....	135
<b>ГЛАВА 4 Молекулярные ансамбли <math>\beta</math>-дикетонатов дифторида бора в растворах.....</b>	<b>141</b>
4.1 Образование люминесцирующих агрегатов $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в растворах.....	141
4.1.1 «Красный краевой эффект» в растворах 2,2-дифтор-4-(2'-гидрокси, 4'-бензоилокси)-6-фенил-1,3,2-диоксаборина .....	144
4.1.2 Роль агрегатов дибензоилметаната дифторида бора в формировании эксимерной люминесценции.....	154
4.2 Образование J-агрегатов $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в полиэтиленовой матрице.....	163
4.3 Особенности агрегации в насыщенных растворах алкилзамещенных бензоилацетонатов дифторида бора.....	166
4.4 Агрегационные процессы в полимерах с привитым бензоилацетонатом дифторида бора.....	176
4.5 Особенности сольватации некоторых $\beta$ -дикетонатов дифторида бора .....	184
4.5.1 Сольватация дитолуоилметаната дифторида бора.....	184
4.5.2 Сольватация 2,2-дифторо-4-метилнафто-[2,1- <i>e</i> ]-1,3,2-диоксаборина.....	189
4.5.3 Сольватация 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина.....	192
<b>ГЛАВА 5 Фотоиндуцированное разгорание люминесценции и фотомеханический эффект в полимерных композициях на основе <math>\beta</math>-дикетонатов дифторида бора.....</b>	<b>198</b>
5.1. Фотоиндуцированное разгорание люминесценции дибензоилметаната дифторида бора в полиметилметакрилатной матрице.....	200
5.2 Влияние строения $\alpha$ -заместителей $\beta$ -дикетонатов дифторида бора на фотоиндуцированное разгорание люминесценции в полиметилметакрилатной матрице.....	206

5.3. Фотомеханический эффект в полимерных композициях с $\beta$ -дикетонатами дифторида бора.....	211
5.3.1 Фотомеханический эффект пленки ПММА допированной дибензоилметанатом дифторида бора.....	212
5.3.2 Фотомеханический эффект пленки ПММА допированной 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборином.....	216
<b>ГЛАВА 6 Образование аддуктов <math>\beta</math>-дикетонатов дифторида бора.....</b>	<b>223</b>
6.1 Специфическая сольватация $\beta$ -дикетонатов дифторида бора протонными растворителями.....	223
6.1.1 Взаимодействие 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина с этанолом.....	224
6.1.2 Образование гидратов изомерных ацетилнафтолятов дифторида бора.....	235
6.2 Взаимодействие гидроксилсодержащих дибензоилметанатов дифторида бора с донорными молекулами.....	255
6.3 Образование сольвата дибензоилметаната дифторида бора с бензолом.....	267
6.4 Образование эксиплексов дибензоилметаната дифторида бора с парами летучих органических соединений .....	275
<b>ГЛАВА 7 Взаимосвязь кристаллического строения и спектрально-люминесцентных свойств <math>\beta</math>-дикетонатов дифторидов бора.....</b>	<b>281</b>
7.1. Кристаллическое строение $\beta$ -дикетонатов дифторидов бора. Эксимерная люминесценция J-агрегатов.....	283
7.2 $\pi$ -Стекинг взаимодействие в кристалле нафталоилацетоната дифторида бора.....	292
7.3 Супрамолекулярная архитектура и пути дезактивации возбужденного состояния в кристаллах бензоилацетоната и 1-(2',4',6'-триметилфенил)бутан-1,3-дионата дифторида бора.....	296
7.4 Люминесцентный термохромизм кристаллических $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.....	300

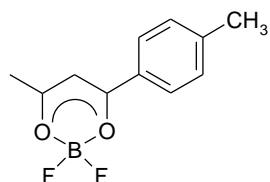
7.4.1 Фосфоресценция и замедленная флуоресценция $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.....	301
7.4.2 Гипсохромное низкотемпературное смещение спектров люминесценции $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.....	303
7.4.3 Размернозависимый люминесцентный термохромизм дибензоилметаната дифторида бора.....	306
7.4.4 Термохромизм дитолуилметаната дифторида бора.....	311
7.4.5 Люминесцентный термохромизм 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина.....	318
7.5 Фазовый переход 3-фенилтиопентан-2,4-дионата дифторида бора.....	321
7.6 Реакция $[4\pi + 4\pi]$ фотоциклоприсоединения 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина. Фоторегистрирующий полимерный материал для интегральной оптики.....	328
<b>ВЫВОДЫ</b> .....	336
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	338
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b> .....	377

## Список условных обозначений

ABMBF <sub>2</sub>		анизоилбензоилметанат дифторида бора
AcNaphtBF <sub>2</sub>		2,2-дифторо-4-метилнафто-[2,1-е]-1,3,2-диоксаборин
AnizAcBF <sub>2</sub>		анизоилацетонат дифторида бора
AntAcBF <sub>2</sub>		2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборин
BAcBF <sub>2</sub>		бензоилацетонат дифторида бора
BzHODVMBBF <sub>2</sub>		2,2-дифтор-4-(2'-гидрокси, 4'-бензоилокси)-6-фенил-1,3,2-диоксаборин
DBMBF <sub>2</sub>		дибензоилметанат дифторида бора
Dim		димер 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина

DPhAcBF <sub>2</sub>		2,2-дифтор-4-(4'-фенилфенил)-6-метил-1,3,2-диоксаборин
DTMBF <sub>2</sub>		дитолуоилметанат дифторида бора
EtBAcBF <sub>2</sub>		<i>p</i> -этилбензоилацетонат дифторида бора
FluorAcBF <sub>2</sub>		2,2-дифтор-4-(9H-флуорен-2-ил)-6-метил-1,3,2-диоксаборин
HODVMBF <sub>2</sub>		2,2-дифтор-4-(2'-гидрокси)-6-фенил-1,3,2-диоксаборин
iso-AcNaphtBF <sub>2</sub>		2,2-дифторо-4-метилнафто-[1,2- <i>e</i> ]-1,3,2-диоксаборин
MezAcBF <sub>2</sub>		1-(2',4',6'-триметилфенил)бутан-1,3-дионат дифторида бора
NaphtAcBF <sub>2</sub>		нафталоилацетонат дифторида бора
SPhAABF <sub>2</sub>		3-фенилтиопентан-2,4-дионат дифторида бора



TAcBF<sub>2</sub>

толуоилацетонат дифторида бора

AcOH

уксусная кислота

IC

внутренняя конверсия

ICT

состояние с переносом заряда

ISC

интеркомбинационная конверсия

FCS

Франк-Кондоновское состояние

SRS

структурно-релаксированное состояние

ВЗМО

высшая занятая молекулярная орбиталь

ИК

инфракрасный

КПЗ

комплекс с переносом заряда

МО

молекулярная орбиталь

НСМО

низшая свободная молекулярная орбиталь

ПММА

полиметилметакрилат

ПЭ

полиэтилен

РСА

рентгеноструктурный анализ

СТМ

сканирующая туннельная микроскопия

ТГФ

тетрагидрофуран

ТСХ

тонкослойная хроматография

УФ

ультрафиолетовый

ЭДА

электронный донорно-акцепторный комплекс

ЯМР

ядерный магнитный резонанс

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы:**  $\beta$ -Дикетонаты дифторида бора (1,3-дикетоборонаты, 1,3-дикетобораты, 1,3,2-диоксаборины) были впервые описаны более 90 лет назад [1, 2]. Данные соединения представляют собой хелаты, в которых в качестве лиганда выступает енольная форма  $\beta$ -дикетона, в качестве комплексообразователя – катион дифторида бора.  $\beta$ -Дикетонаты дифторида бора обладают интенсивной люминесценцией как в растворах, так и в кристаллах. Люминесцентные свойства кристаллов и растворов  $\beta$ -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, например, раствор, содержащий мономерную и эксимерную формы дибензоилметаната дифторида бора имеет белую люминесценцию [3]. Кроме того,  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора способны к образованию анион-радикалов в присутствии донора, что приводит к фотопроводимости полученных систем [4, 5]. В связи с наличием интересных фотофизических и фотохимических свойств  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора постоянно расширяется область применения этого класса соединений.  $\beta$ -Дикетонаты дифторида бора находят применение в качестве лазерных красителей [6], активных компонентов солнечных коллекторов [7], в органических светодиодах [8], фоточувствительных компонентов материалов для электрофотографии [9, 10], материалов для нелинейной оптики [11]. Получены  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора обладающие жидкокристаллическими свойствами [12-14].

В последние годы наблюдается заметный рост числа публикаций, посвященных исследованию физико-химических свойств  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора [15-21]. 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 [3, 22, 23] и эксиплексов [24, 25], размернозависимыми [26] и механохромными [27, 28] свойствами.

Следует отметить, что многие вопросы спектроскопии и фотофизики 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  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора и их люминесцентных, люминесцентно-термохромных, хемосенсорных и фотохимических свойств. Синтез новых люминесцирующих  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора и получение функциональных полимерных материалов на их основе для хемосенсорики и интегральной оптики.

Задачи работы:

- Поиск эффективных методик синтеза  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора;
- Установление влияния строения лиганда на спектрально-люминесцентные свойства  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора;
- Исследование процессов самоорганизации молекул  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в растворах и полимерной матрице, эксимеро- и эксиплексообразования;
- Выявление взаимосвязи кристаллического строения  $\beta$ -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  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора;

- Систематизированы данные по влиянию электронного и геометрического факторов на мономерную люминесценцию бензоилацетонатов и дибензоилметанатов дифторида бора. Впервые для диаминостирил- $\beta$ -дикетонатов дифторида бора обнаружен редкий случай  $S_2-S_0$  люминесценции;

- Показано, что интенсивная люминесценция концентрированных растворов и кристаллов  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора обусловлена эмиссией агрегатов. Обнаружен эффект фотоиндуцированной самоорганизации в ряду  $\beta$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -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 обнаруже-

на 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  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора. Фотофизические и фотохимические свойства диметиламиностирил- $\beta$ -дикетонатов дифторида бора;
- Получение  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора и полимеров с привитыми  $\text{BF}_2$ - $\beta$ -дикетонатными группами ацилированием ароматических соединений;
- Оптические хемосенсорные свойства ряда  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора при взаимодействии с летучими ароматическими соединениями и аминами;
- Структурно-зависимые люминесцентные и люминесцентно-термохромные свойства кристаллических  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора;
- Результаты исследования фотохимического поведения полимерных композиций на основе  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора. Образование агрегатов  $\beta$ -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. Сотрудниками различных подразделений РАН и ДВФУ были выполнены следующие исследования: квантово-химические расчеты проводились Белоплицевым А.Ю., к.х.н. Львовым И.Б. (ДВФУ), к.х.н. Емелиной Т.Б., Гельфанд Н.А. (ДВФУ); исследования фотохимического поведения  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в полимерной матрице проводились совместно с м.н.с. Шлык Д.Х.; РСА выполнен к.ф.-м.н. Буквецким Б.В.; исследование фотомеханических свойств проводилось совместно с к.б.н. Карпен-

ко А.А. (ИБМ ДВО РАН); исследование сенсорных свойств дибензоилметаната дифторида бора проводилось к.х.н. Сажниковым В.А. (Центр фотохимии РАН); калориметрическое исследование проводилось к.х.н. Меркуловым Е.Б.; проведение рентгенофазового анализа к.х.н. Т.А. Кайдаловой; спектры фосфоресценции записаны к.х.н. Атабекином Л.С. (Центр фотохимии РАН) исследования микрокристаллов и полимерных материалов методами электронной микроскопии и флуоресцентной электронной микроскопии проведены совместно с к.х.н. В.Г. Курявым и к.б.н. А.А. Карпенко (ИБМ ДВО РАН); измерение ЯМР-спектров проводилось к.х.н. Исаковым В.В. (ТИБОХ ДВО РАН).

**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.

По материалам диссертации опубликованы монография, 45 статей в отечественных и международных журналах, получен патент РФ.

**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), X, XI международных конференциях «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2012, 2013, 2014), III всероссийской

научной конференции «Успехи химии и комплексообразования» (Москва, 2014) XX.

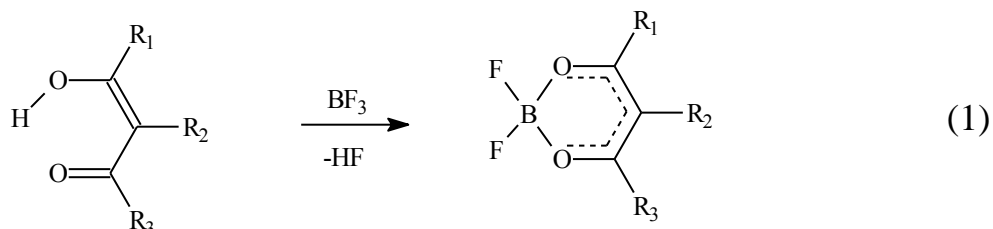
Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института химии ДВО РАН. Работа поддержана грантами РФФИ: № 07-03-00761-а, № 11-02-98507-р\_восток\_a, 2011-2013.

## ГЛАВА 1 Структура, спектральные, фотохимические и химические свойства $\beta$ -дикетонатов дифторида бора (литературный обзор)

### 1.1 Основные методы синтеза $\beta$ -дикетонатов дифторида бора

Существует несколько методов синтеза  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора: ацилирование кетонов ангидридами карбоновых кислот [29, 30], самоконденсация ангидридов алифатических кислот [31], ацилирование ароматических соединений уксусным ангидридом [32] под действием трифторида бора, взаимодействие  $\beta$ -дикетонов с эфиром трифторида бора в присутствии трибутилбората [33, 34], гидрокарбоната натрия [35]; взаимодействие натриевых солей  $\beta$ -дикетонов с эфиром трифторида бора [35].

Сравнение этих методов показывает, что наиболее чистый продукт с высоким выходом получается при хелатировании  $\beta$ -дикетонов трифторидом бора или его молекулярными комплексами (эфиром и диацетатом) (схема 1):

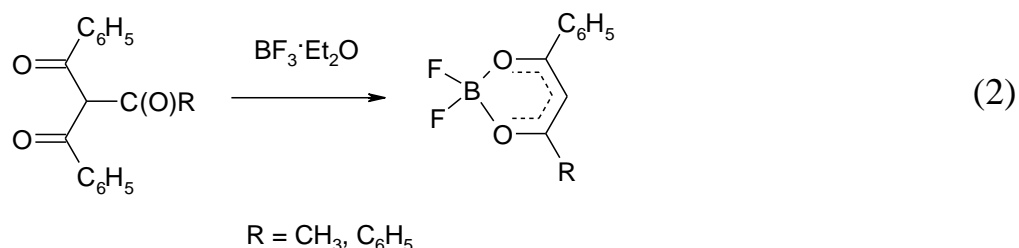


Реакция хелатирования  $\beta$ -дикетона трифторидом бора (схема 1) является равновесным процессом и для смещения равновесия в сторону образования продуктов реакции требуется удаление фтороводородной кислоты из реакционной среды. Для этого применяют длительное нагревание эквимольных количеств  $\beta$ -дикетонов и эфира трифторида бора в бензоле или эфире [33, 36, 37]. Использование акцепторов протона: трибутилбората [33, 34, 38, 39] или гидрокарбоната натрия [35] или же введение в реакцию непосредственно дифторбутилбората [40] позволяет проводить синтез в более мягких условиях, иногда даже без нагревания, что особенно важно при получении галоген- $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, когда нагревание в кислой среде приводит к осмолению исходного  $\beta$ -дикетона [40, 41].

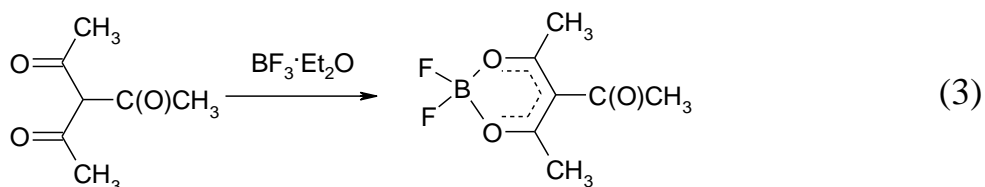


В тех случаях, когда используются жидкие  $\beta$ -дикетоны, как при синтезе ацетилацетоната,  $\gamma$ -алкил-,  $\gamma$ -арилацетилацетонатов дифторида бора из лиганда, эфирата трехфтористого бора и трибутилбората, реакцию можно проводить без применения растворителя. При синтезе 2-формилкетонатов дифторида бора [42] не требуется использование ни акцепторов фтороводорода, ни нагревания – реакция идет в хлористом метиле при комнатной температуре. Такой легкости протекания реакции хелатирования способствует наличие в структуре лиганда формильной группы, что приводит к существованию лиганда практически полностью в енольной форме и, следовательно, к повышенной кислотности 2-формилкетонов по сравнению с другими  $\beta$ -дикетонами.

Реакции комплексообразования с  $\beta$ -дикетонами имеющими в  $\gamma$ -положении активную группу изучены слабо, но даже из имеющегося материала видно, что они проходят не однозначно. Так при взаимодействии ряда триацетилметанов с эфиратом трифторида бора в апротонных растворителях происходит отщепление одной ацильной группы и образование  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора (схема 2) [43],

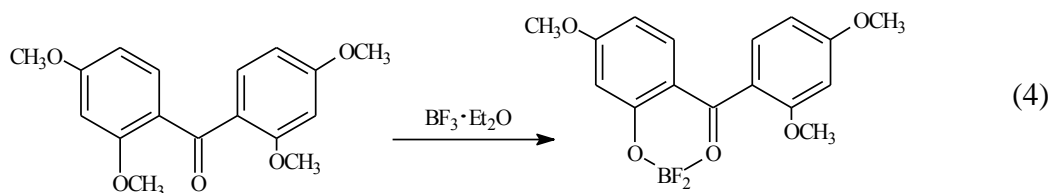


хотя при хелатировании триацетилметана образуется ацетилацетилацетонат дифторида бора (схема 3) [43, 44].

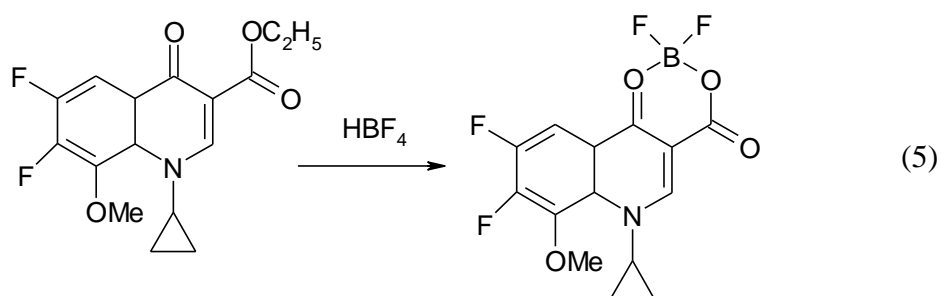


Кроме трифторида бора и его аддуктов для получения хелатов дифторида бора может быть использована тетрафторборная кислота. При взаимодействии тетрафторборной кислоты с хелатами металлов [45, 46] наблюдается замена комплексообразователя на дифторид бора.

хелатированию подвергаются не только сами  $\beta$ -кетифеноляты, но и их простые [47] и сложные эфиры [48], на основании этой реакции разработан изящный способ селективного деалкилирования ди- три-метоксиантрахинонов (схема 4):

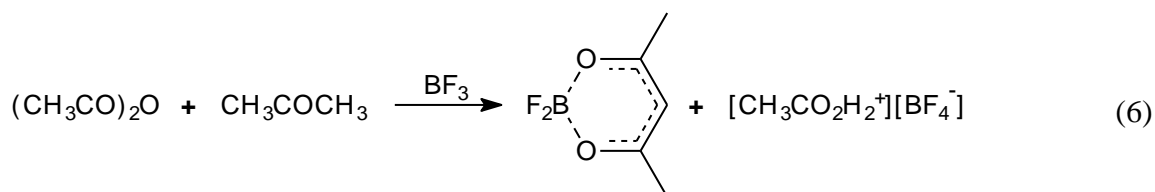


Реакция хелатирования эфиров была использована в качестве первой стадии в трехстадийном синтезе антибиотика гатифлоксацина (схема 5) [49]:



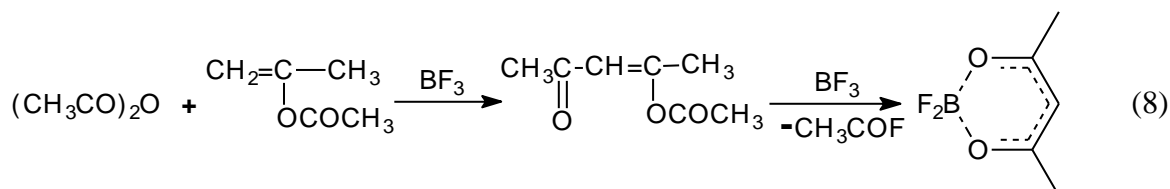
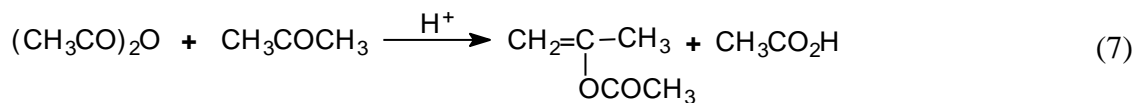
Значительное количество  $\beta$ -дикетонатов получают при ацилировании кетонов ангидридами под действием трифторида бора в виде  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, которые легко гидролизуются в щелочной среде [29]. Поэтому исследование реакции ацилирования и побочных процессов с целью оптимизации условий проведения синтеза и выделения продукта на стадии выделения борного комплекса является одним из важнейших направлений развития способов получения  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.

В качестве примера реакции ацилирования кетонов ангидридами кислот можно привести реакцию ацетона с уксусным ангидридом под действием трифторида бора (схема 6) [29]:



Доказано, что  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора можно получить не только непосредственным С-ацилированием, как показано на схеме 6, но и косвенно -

О-ацилированием кетона с последующим С-ацилированием полученного енола кетона (схемы 7, 8).



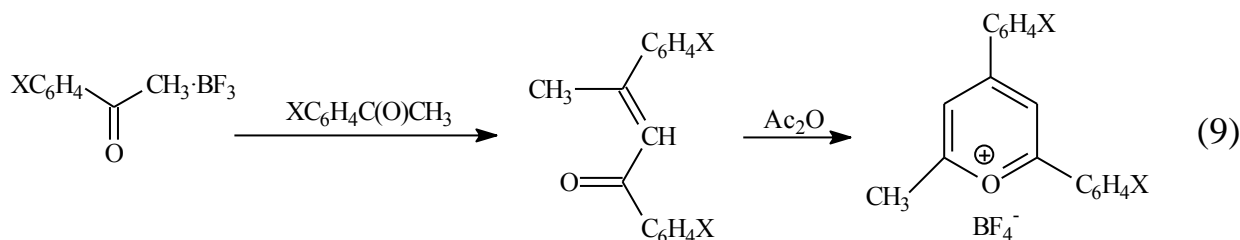
Действительно, некоторые эфиры енолов кетонов можно выделить из реакционной смеси и превратить в эфир енола β-дикетона и, затем, в β-дикетонат дифторида бора [50], обработав ангидридом или хлорангидридом карбоновой кислоты и трифторидом бора (схема 8). В начальный период реакции, пока не образовалось большое количество карбоновой кислоты, преобладает С-ацилирование (схема 7). Кислота, образующаяся в качестве побочного продукта, является катализатором О-ацилирования (схема 8), следовательно, возможно протекание реакции по косвенному пути. С течением времени косвенный путь может даже преобладать. Прямой путь преобладает при быстром насыщении реакционной смеси трифторидом бора, а косвенный - при медленном.

При ацилировании кетонов ангидридами карбоновых кислот под действием эфирата [51-53] и диацетата [54] трифторида бора вместо газообразного трифторида бора замедляются и прямая, и, в большей степени, побочные реакции, что позволяет получить достаточно чистый целевой продукт.

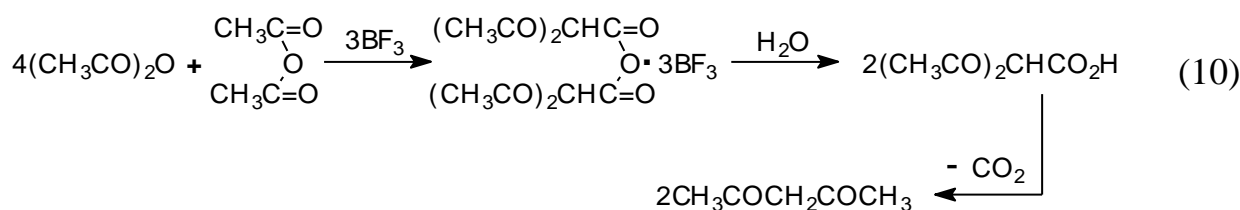
При ацилировании фенил- и n-алкилметилкетонов О-ацилирование селективно проходит по метиленовой группе с образованием γ-замещенных ацетилацетонатов дифторида бора [29, 34, 55], для блокирования С-ацилирования на начальном этапе реакции добавляется p-толуолсульфокислота. Но в случае других несимметричных кетонов даже в присутствии p-толуолсульфокислоты ацилирование идет не селективно [29].

Для оптимизации условий синтеза β-дикетонатов дифторида бора полезно исследовать побочные процессы протекающие в реакционной среде. Образую-

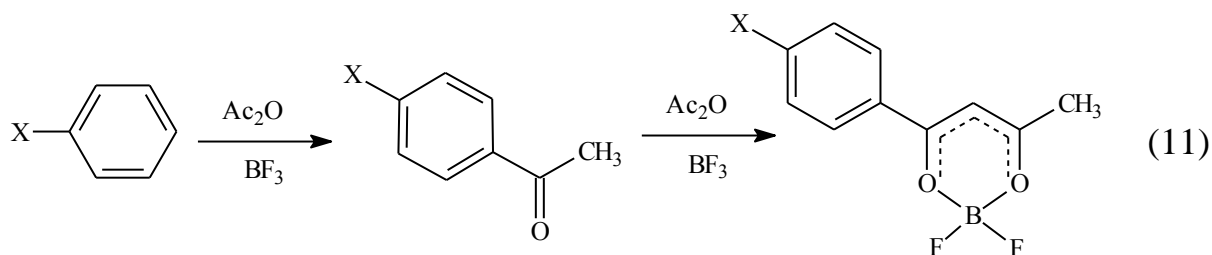
щаяся в ходе реакции кислота одновременно является катализатором одного из побочных процессов - альдольно-кратоновой конденсации кетона [29]. В случае ацилирования ацетофенонов, имеющих заместители в ароматическом ядре, альдольно-кратоновая конденсация сопровождается циклизацией с образованием оксониевого иона (схема 9) [56], причем выход продукта конденсации возрастает с увеличением температуры реакционной смеси:



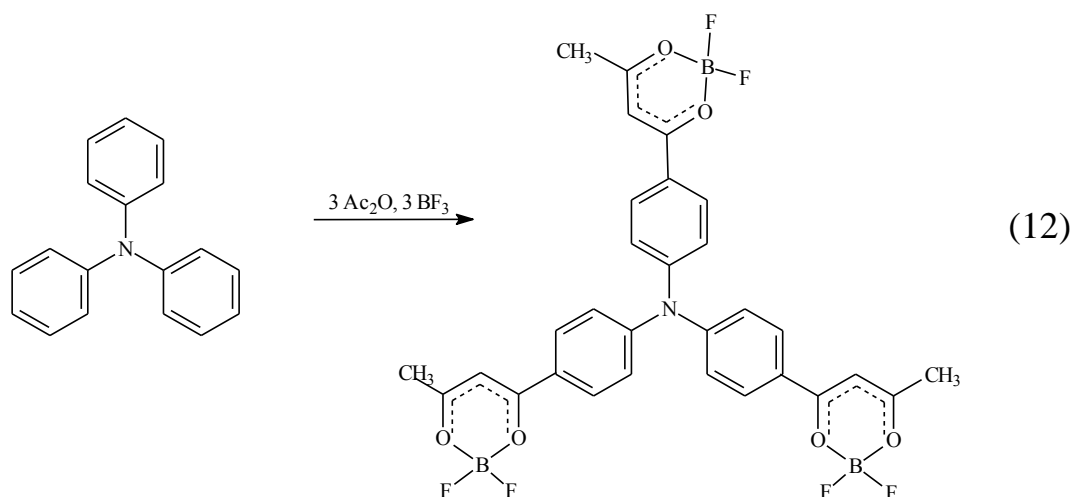
Другой побочный процесс - самоконденсация ангидрида - проходит через образование интермедиата, который в случае уксусного ангидрида [50] можно гидролизом и последующим декарбоксилированием перевести в ацетилацетон (схема 10).



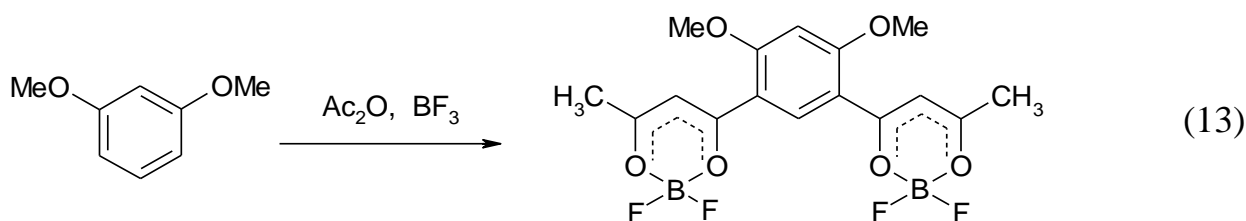
В работе [32] сообщается, что  $\beta$ -дикетоны можно получить при ацилировании ароматических соединений уксусным ангидридом под действием трифторида бора (схема 11). Авторы обнаружили, что в этих условиях в ароматическое ядро вступает только одна ацильная группа:



Аддукт трифторида бора с уксусной кислотой является менее активным катализатором реакции Фриделя-Краффта, что позволяет ацилировать такие активные системы как тиофен [57] и трифениламин [58]. Молекула трифениламина имеет пропелерообразное строение, приводящее к равномерному активированию всех трех фенильных колец. Благодаря этому эффекту реакция ацилирования проходит одновременно по трем реакционным центрам (реакция «домино»).

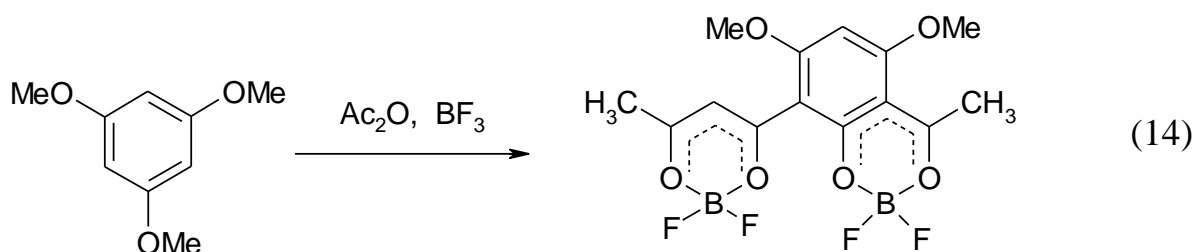


В этой же работе описано еще несколько реакций домино - примеров ацилирования ароматических аренов с несколькими равноценными реакционными центрами. Например, 1,3-диметоксибензол одновременно ацилируется в положения 4 и 6 (*орто*-положения к метокси-группам) (схема 13):

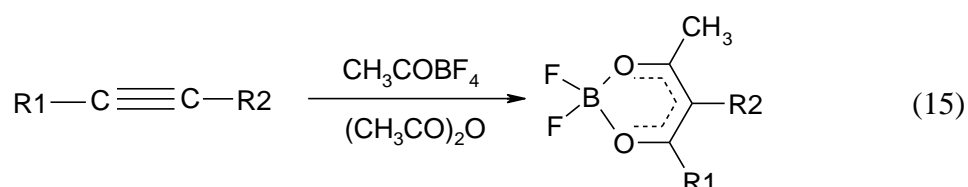


При ацилировании 1,3,5-триметоксибензола на первой стадии реакции происходит ацилирование только двумя ацильными группами, причем ацильные группы находятся под углом к бензольному кольцу, что существенно нарушает  $\pi$ -сопряжение между фенильным и хелатным кольцами. На второй стадии реакции одна ацильная группа вступает в реакцию хелатирования с одновременным гид-

ролизом эфирной группы и образованием плоской сопряженной системы кетофенолята дифторида бора. Другая ацильная группа ацилируется до образования β-дикетонатного цикла (схема 14) [58].



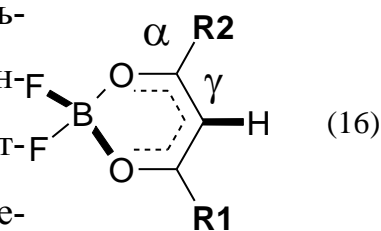
Так же удобным одностадийным методом синтеза β-дикетонатов дифторида бора может служить реакция ацителенов с ацетилборфторидом в присутствии уксусного ангидрида (схема 15) [59]:



Ближайшими электронными аналогами β-дикетонатов дифторида бора являются β-кетофеноляты дифторида бора. В их синтезе используются те же методы, что и в синтезе β-дикетонатов: хелатирование лиганда и ацилирование ароматических соединений (ароматических спиртов [60, 61] и хинонов [47]). Ацилирование фенолов проходит легче, чем кетонов: в качестве ацилирующего агента можно использовать не только ангидриды карбоновых кислот, но и сами кислоты [61, 62], а в качестве кислоты Льюиса вместо трифторида бора – его эфират.

## 1.2 Химические свойства β-дикетонатов дифторида бора

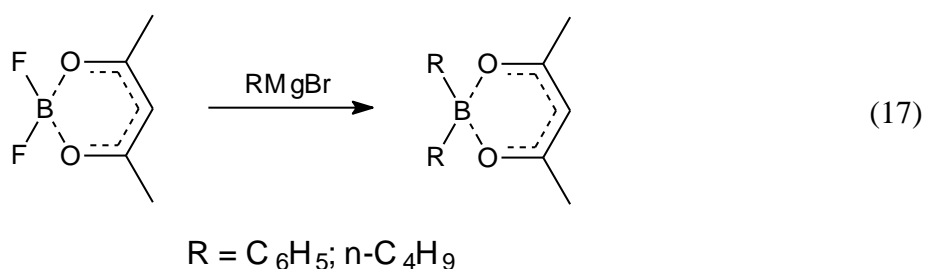
Реакционная способность β-дикетонатов дифторида бора определяется наличием у них нескольких различных по своей природе реакционных центров - это связи В-Ф, В-О, С-Н в γ-положении хелатного цикла и α-заместители R1, R2 (схема 16). Все реакции можно разделить на две группы: реакции



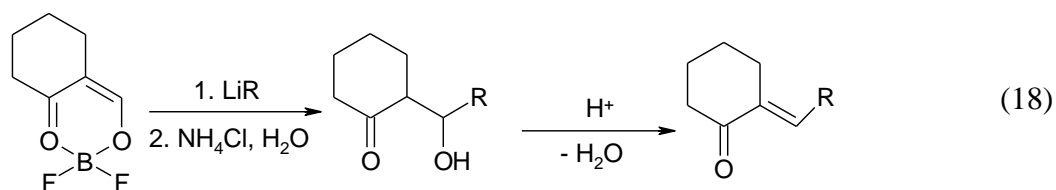
у атома бора часто сопровождающиеся разрушением хелатного цикла и реакции координированного лиганда, протекающие с сохранением  $\beta$ -дикетонатного цикла.

### 1.2.1 Реакции у атома бора

Реакции у атома бора протекающие по связи В-Ф являются реакцией замены лиганда и проходят без разрушения хелатного цикла.  $\beta$ -Дикетонаты дифторида бора взаимодействуют с реактивом Гриньяра с образованием  $\beta$ -дикетонатов диарил- и диалкилбора [63] (схема 17):



Для формилкетонатов дифторида бора взаимодействие с металлоорганическими соединениями (реактив Гриньяра, литийорганика) проходит по более эффективному, чем атом бора, электрофильному центру при формильном атоме углерода [64]. В ходе реакции образуется  $\beta$ -гидроксикетон, который легко отщепляет воду в кислой среде с образованием 2-алкилиден кетона (схема 18):

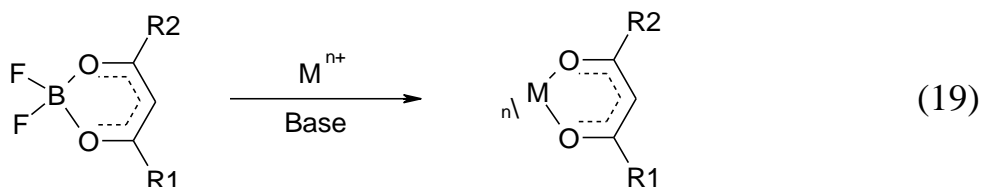


Практически все описанные в литературе реакции  $\beta$ -дикетонатов и  $\beta$ -кетофенолятов дифторида бора протекающие по связи В – О являются той или иной разновидностью раскрытия хелатного цикла.

$\beta$ -Дикетонаты дифторида бора легко гидролизуются по связи В - О под действием оснований, таких как: ацетат натрия, карбонат и гидрокарбонат натрия в водных и водно-спиртовых растворах, с образованием  $\beta$ -дикетонов и сложной смеси натриевых солей фторборных кислот [29, 30, 32]. Благодаря способности комплексов дифторида бора к гидролизу  $\beta$ -дикетонаты и  $\beta$ -кетофеноляты дифто-

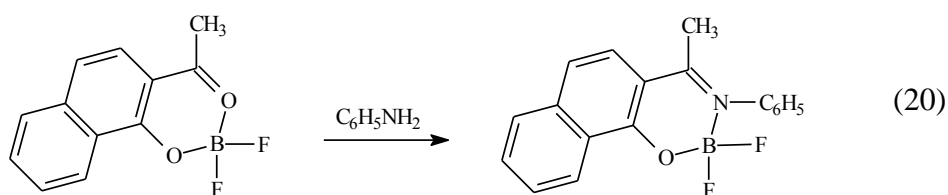
рида бора используются в органическом синтезе как защитная группа для хинонов и как промежуточные соединения в многостадийном синтезе [65-67].

Разновидностью реакции гидролиза является конверсия  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в  $\beta$ -дикетонаты металлов (схема 19), протекающая в диметилформамиде для кинетически стабильных комплексов Cr(III) [52] и - в водно-спиртовой среде для лабильных Co(II), Ni(II), Cu(II) [68].



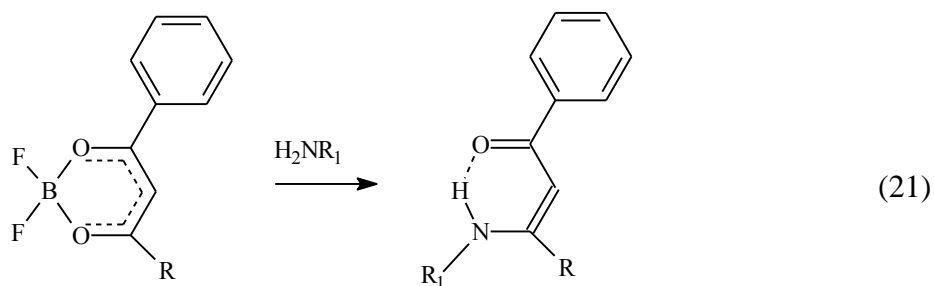
$\beta$ -Дикетонаты дифторида бора при нагревании легко образуют аддукты с такими основаниями Льюиса, как пиридин и ацетонитрил, которые распадаются на  $\beta$ -дикетонат дифторида бора и основание Льюиса при перекристаллизации из толуола или при действии на аддукт разбавленного раствора серной кислоты. При кипячении в течение нескольких часов  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора с основаниями Льюиса или длительном хранении аддуктов хелатов бора с пиридином происходит раскрытие хелатного цикла [69].

При нагревании ацетилнафтолятов дифторида бора с анилином происходит замещение одного атома кислорода на азот (схема 20) [60]:

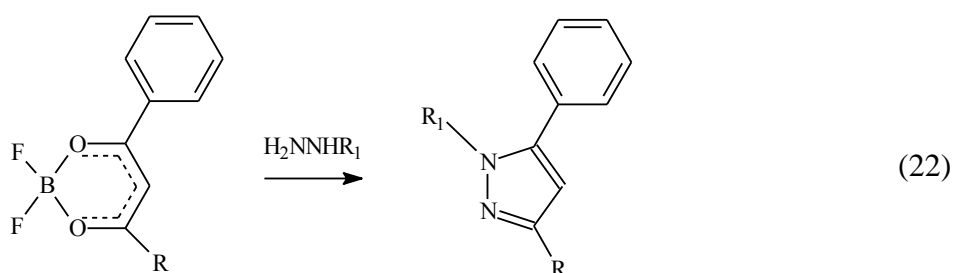


Механизм этой реакции не изучался, но вероятно, он включает в себя несколько стадий. Анилин, как основание Льюиса, через образование аддукта приводит к раскрытию хелатного цикла, затем, происходит известная реакция нуклеофильного замещения кислорода [70] и замыкание хелатного кольца. Реакция  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора с аминами приводит к образованию енамина с высоким выходом [71-73] (схема 21) :





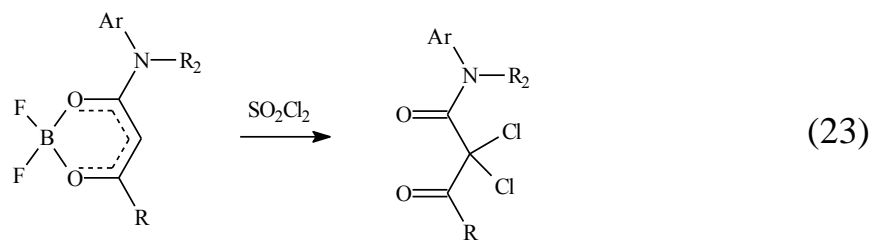
При реакции  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора с монозамещенными гидразинами, как и в случае  $\beta$ -дикетонатов [74-79], образуется смесь изомерных пиразолов (схема 22):



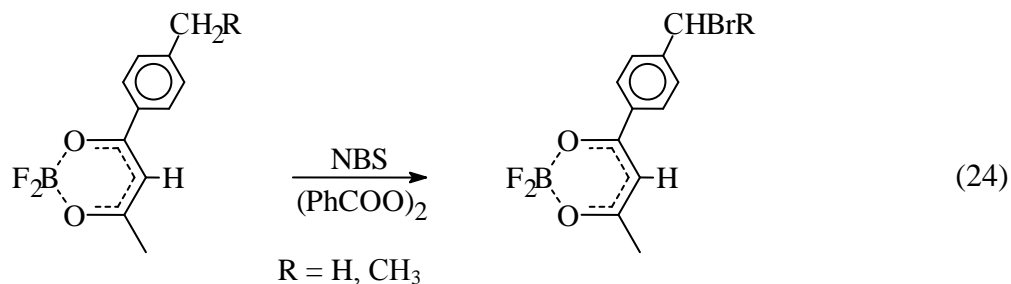
### 1.2.2 Реакции координированного лиганда

Как квазиароматические соединения,  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора способны вступать в реакции электрофильного замещения. Но наличие у бора двух таких сильно электроотрицательных групп, как фтор значительно затрудняет протекание электрофильного замещения у центрального атома углерода, вероятно поэтому эта группа реакций в отличие от  $\beta$ -дикетонатов металлов [80-84] изучена достаточно слабо.

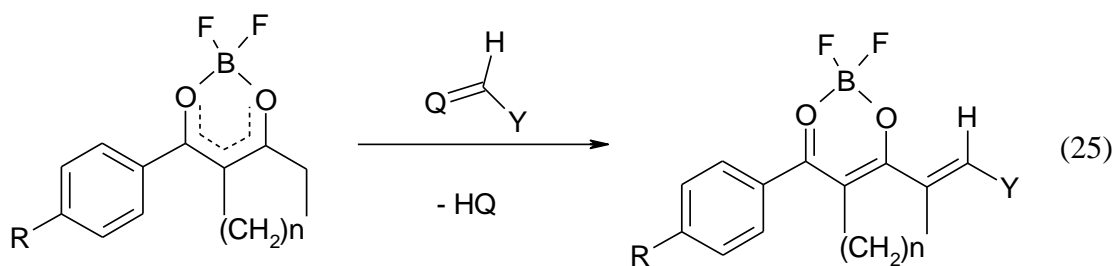
Известно, что хелаты дифторида бора вступают в реакцию с хлористым сульфуром по атому углерода в  $\gamma$ -положении, но условия реакции (кислая среда и избыток хлористого сульфурала) приводят к раскрытию хелатного цикла с последующим образованием дихлорпроизводного  $\beta$ -дикетона (схема 23) [85]:



В отличие от  $\beta$ -дикетонатов металлов [80-84], замещение проходит по радикальному механизму. Например, взаимодействие с N-бромсукцинимидом происходит только в присутствии перекиси бензоила. При наличии в молекуле второго реакционного центра даже при большом избытке NBS происходит селективное замещение на бром  $\alpha$ -водорода алкильной группы (схема 24) [86]:

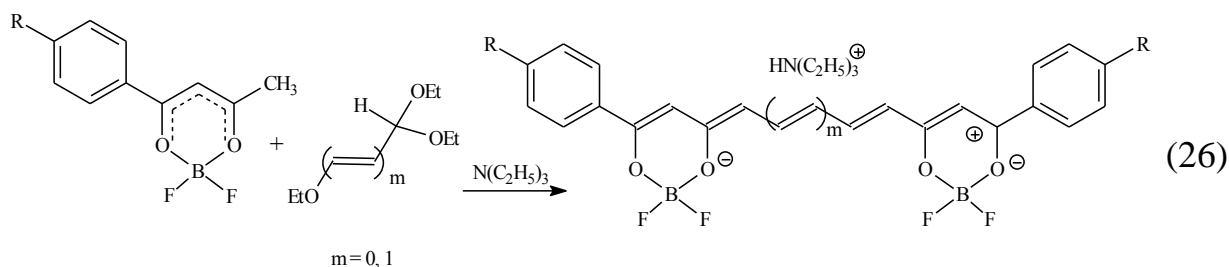


$\beta$ -Дикетонаты [15, 87-91] дифторида бора могут участвовать в альдольно-кетоновой конденсации с альдегидами и их производными в качестве метиленовой компоненты (схема 25), образуя несимметричные полиметиновые красители:

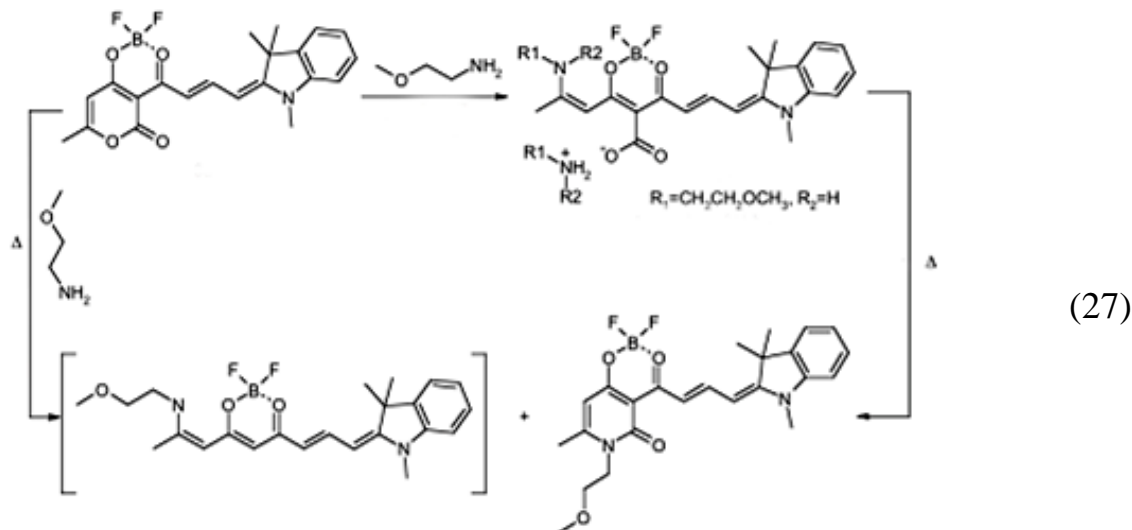


Реакция бензоилацетонатов дифторида бора с диметиламинобензальдегидом легко проходит при нагревании в уксусном ангидриде, целевой продукт выпадает в осадок. Скорость реакции не зависит ни от строения второго  $\alpha$ -заместителя, ни от наличия заместителя в  $\gamma$ -положении.

По метильной или метиленовой группе проходит конденсация с ортоэтилформиатом (схема 26) приводящая к образованию симметричных полиметиновых производных  $\beta$ -дикетонатов и  $\beta$ -кетенолятов дифторида бора [87, 92, 93]:



При взаимодействии диоксаборинов на основе дегидроацетовой кислоты с первичными и вторичными аминами наблюдается раскрытие пиранового цикла с образованием ярко люминесцирующего комплекса, что позволяет использовать эти комплексы в качестве сенсоров на присутствие аминов и аминокислот в растворе. Далее при нагревании происходит декарбоксилирование или образование пиридинового красителя (схема 27) [94].



### 1.3 Фотохимические реакции $\beta$ -дикетонатов дифторида бора

Фотохимические реакции  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора можно разделить на две группы – радикальные реакции, в которых комплексы дифторида бора являются катализаторами [95, 96] и реакции фотоциклоприсоединения между  $\beta$ -дикетонатами бора и непредельными соединениями [97-99].

### 1.3.1 Реакции анион-радикалов $\beta$ -дикетонатов дифторида бора

Дибензоилметанат дифторида бора участвует в фотореакциях *син*-, *анти*-изомеризации анетола [95] и изомеризации квадрициклена и норборнадиена [95, 96] и образует ион-радикальную пару с углеводородом, находясь в синглетном состоянии, при этом дибензоилметанат дифторида бора принимает электрон и превращается в карбоанион. Существование стабильного аниона для  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, имеющих ароматические  $\alpha$ -заместители доказано методом циклической вольтамперометрии [100]. Образующийся из углеводорода карбокатион подвергается изомеризации, энергетическая схема реакции представлена на рисунке 1.1 [95]. Фотоизомеризация квадрициклена (QC) в норборнадиен (NBD) протекает через синглетное состояние карбокатиона и для ее прохождения достаточно только присутствия дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF<sub>2</sub>) [95].

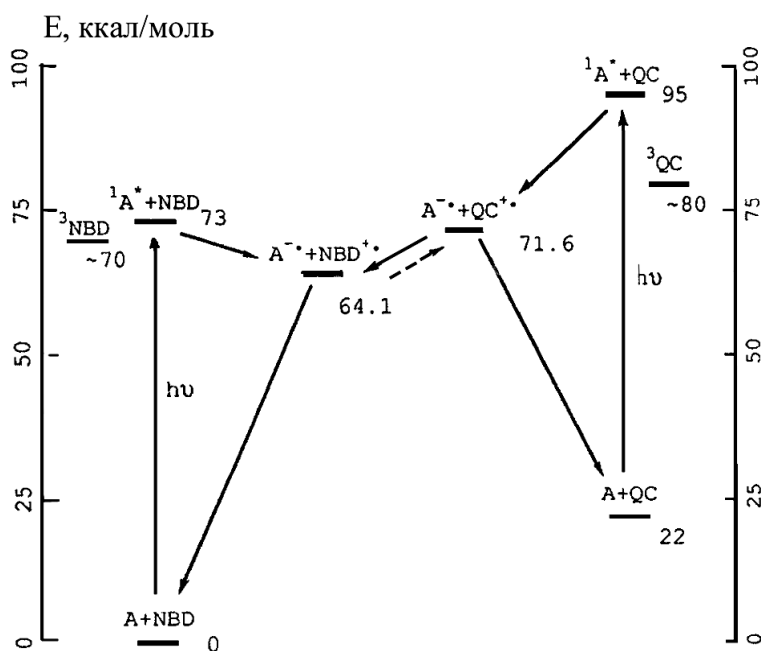
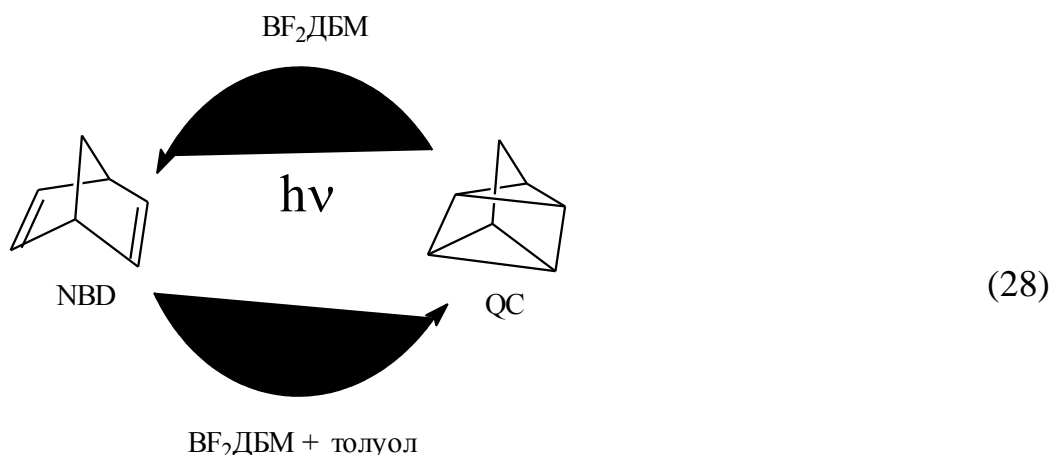


Рисунок 1.1 - Энергетическая диаграмма реакции фотоизомеризации квадрициклена (QC) в норборнадиен (NBD) под действием дибензоилметаната дифторида бора (A) [95]

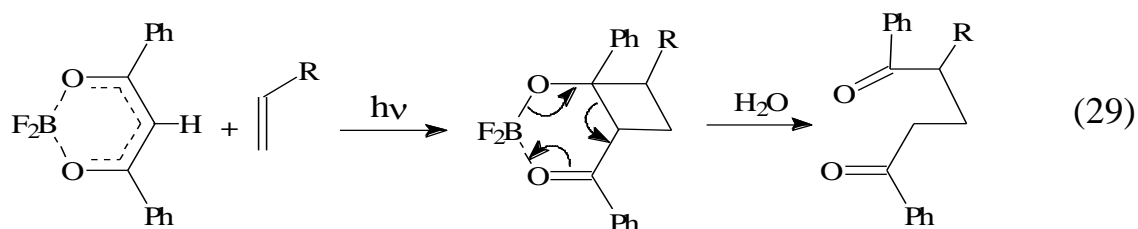
Обратная реакция, протекающая через триплетное состояние карбокатиона норборнадиена, в этих условиях не идет (нижняя стрелка на схеме 28), для нее необходимо присутствие в реакционной среде толуола [96].



Толуол дает с дибезоилметанатом дифторида бора эксиплекс, образующий с квадрицикленом триплекс, в котором облегчается переход карбокатиона в триплетное состояние.

### 1.3.2 Реакции фотоциклоприсоединения с участием β-дикетонатов дифторида бора

К настоящему времени исследованы реакции фотоциклоприсоединения β-дикетонатов дифторида бора с бензолом и его производными [98], олефинами [99], фенантреном [101] циклическими диенами [102], α,β-ненасыщенными кетонами или эфирами [103]. Во всех случаях наблюдается [2+2] циклоприсоединение, с последующим образованием 1,5-дикетонов (схема 29):

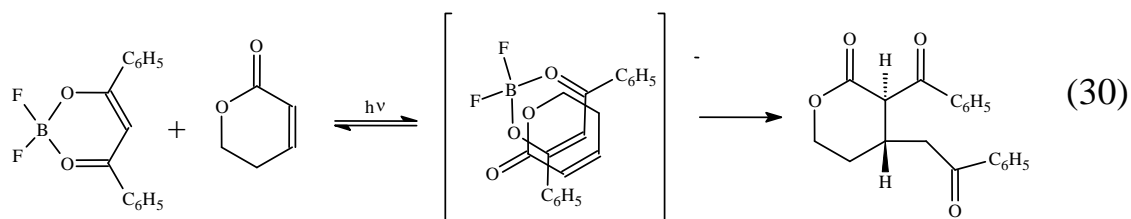


Для реакции фотоциклоприсоединения [97-108] предлагается интересный механизм: на первой стадии происходит образование эксиплексов, затем цикло-

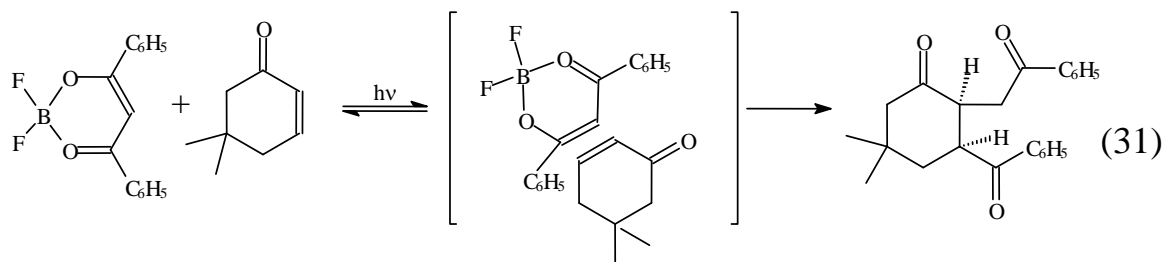
присоединение и раскрытие  $\beta$ -дикетонатного цикла с образованием 1,5-дикетонов.

Отсутствие в УФ спектре смеси реагентов (например, ацетилацетоната дифторида бора и фенантрена [101]) новых полос, свидетельствует об отсутствии образования КПЗ в основном состоянии. С другой стороны, в спектре флуоресценции  $\beta$ -дикетоната дифторида бора при добавлении второго реагента (арена или диена) появляется новая длинноволновая полоса одновременно с уменьшением интенсивности полос самого комплекса дифторида бора, что указывает на образование эксиплексов.

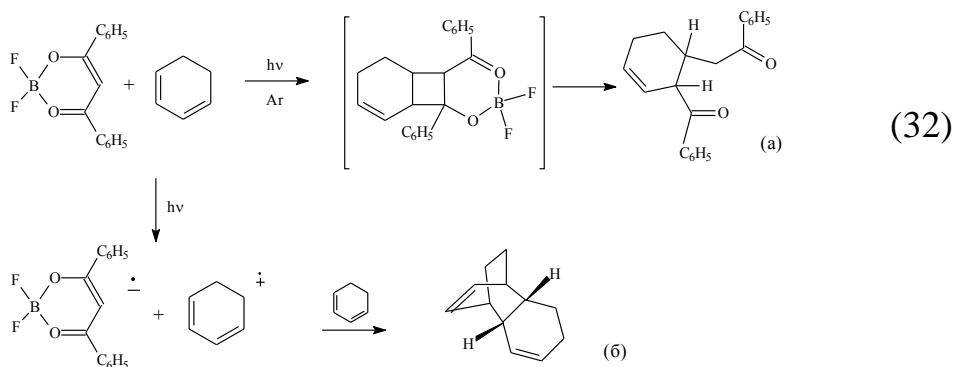
Образование эксиплекса способствует стереоселективности прохождения реакции фотоциклоприсоединения. На примере присоединения циклических непредельных кетонов и лактонов к дибензоилметанату дифторида бора [99] показано, что в зависимости от строения эксиплекса строение получаемого продукта различается. Присоединение лактона (5,6-дигидро-2Н-пиран-2-она) происходит «голова к голове» (схема 30):



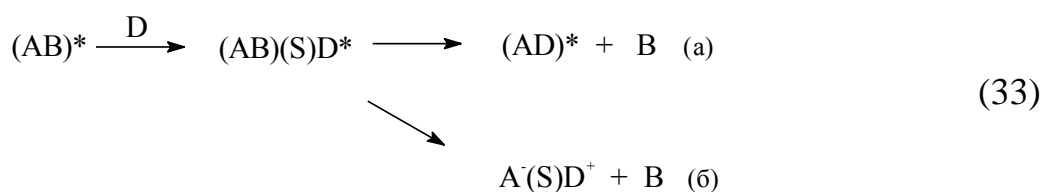
Вследствие стерических затруднений, создаваемых метильными группами изофоруна, образование эксиплекса, аналогичного по строению эксиплексу лактона, затруднено и наблюдается присоединение «голова к хвосту» (схема 31):



Наиболее строгое доказательство протекания реакции фотоциклоприсоединения через образование эксиплекса приводится в работах [102, 104,105]. При взаимодействии дибензоилметаната дифторида бора с циклогексадиеном и циклооктадиеном, виниловыми эфирами в ароматических растворителях - бензол, толуол, р-ксилол или их смеси с ацетонитрилом – наблюдаются два конкурирующих процесса: 1) [2+2] циклоприсоединение, с последующим образованием 1,5-дикетонов (схема 32 а); 2) образование ион-радикальной пары, с последующим [4+2] циклоприсоединением катион-радикала циклодиена к диену по реакции Дильса – Альдера (схема 32 б). В неароматических растворителях – ацетонитрил, дихлорметан – идет только реакция Дильса – Альдера [101]:



В данном случае, как и при изомеризации норборнадиена в квадрициклен ароматический углеводород выступает в роли катализатора, сначала происходит образование эксиплекса между дибензоилметанатом дифторида бора и замещенным бензолом, затем эксимер и циклодиен образуют сольватированную пару, для которой возможно два пути эволюции системы (схема 33):



A -  $BF_2DBM$ ; B - замещенный бензол;  
D - циклодиен; S - растворитель

Таким образом, механизм фотоциклоприсоединения диена к  $\beta$ -дикетонатам дифторида бора включает в себя следующие стадии: 1) формирование эксиплекса комплекса дифторида бора с диеном; 2) [2+2] циклоприсоединение или переход электрона с диена на  $\beta$ -дикетонат дифторида бора с образованием сольватированной ион-радикальной пары, катион-радикал которой участвует в реакции Дильса – Альдера [104].

### 1.3 Молекулярное строение $\beta$ -дикетонатов дифторида бора

Из всех  $\beta$ -дикетонатов бора наибольшее внимание исследователей привлекли ацетилацетонаты бора, где в качестве второго лиганда выступают: фторид [106], фенил- [107], ацетил- [108], 4-метилфенил- [109]. Для всех ацетилацетонатов наблюдается излом хелатного цикла по линии, соединяющей атомы бора и углерода в  $\gamma$ -положении хелатного цикла [106, 108, 109]. При наличии объемного заместителя в  $\gamma$ -положение  $\beta$ -дикетонатного цикла, как в случае, тиофенилацетоната (рисунок 1.2) [110], тетрадиофулваленилацетилацетоната [111], *p*-нитрофенилацетилацетоната дифторида бора [112] или углеродного мостика [113-115] наблюдается плоское строение дикетонатного лиганда, но атом бора по-прежнему выходит из плоскости молекулы.

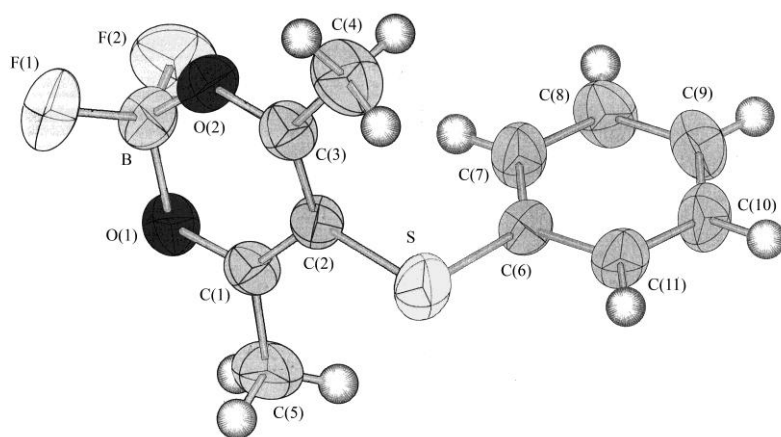


Рисунок 1.2 - Строение молекулы тиоацетилацетоната дифторида бора [110]

Подобная картина характерна для большинства  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора с различными заместителями в дикетонатном цикле, например, для дибензо-



илметаната дифторида бора угол между плоскостью, проведенной через атомы бора и кислорода и плоскостью  $\beta$ -дикетонатного кольца составляет  $163.9^\circ$  [117].

Для соединений, имеющих ароматические заместители в  $\alpha$ -положении  $\beta$ -дикетонатного цикла [22, 54, 116-118], центральный атом углерода хелатного цикла так же не выходит из плоскости лиганда. Следует отметить, что молекулы бензоилацетонатов дифторида бора, имеющих в *орто*-положениях фенильного кольца и в  $\gamma$ -положении хелатного цикла атомы водорода, копланарны [22, 54, 116]. Однако, при наличии объемного заместителя в  $\gamma$ -положении хелатного цикла фенильное кольцо в  $\alpha$ -положении  $\beta$ -дикетонатного цикла выходит из плоскости молекулы вследствие стерических факторов. Так у 1,3-бис(3,4-диметоксифенил)-бутан-1,3-дионата дифторида бора фенильное кольцо в  $\alpha$ -положении развернуто относительно хелатного цикла на  $28.3^\circ$  [119], а у 2-(4-метоксифенил)-3-оксо-3-фенилбутан-1,3-дионата дифторида бора – на  $33^\circ$  [120].

Стерические факторы так же являются основной причиной поворота фенильного  $\alpha$ -заместителя, имеющего две любые группы в *орто*-положении. Вследствие отталкивания *орто*-заместителей фенильного кольца и атома водорода в  $\gamma$ -положении хелатного цикла угол между плоскостями фенильного и хелатного колец составляет для 1-(2',4',6'-триметилфенил)бутан-1,3-дионат дифторида бора  $55^\circ$  (рисунок 1.3) [121], а для 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина -  $69^\circ$  [122].

Нарушение копланарности  $\beta$ -дикетонатного цикла и фенильного кольца в  $\alpha$ -положении может происходить не только в результате стерических эффектов, но и вследствие сильного сопряжения между хелатным циклом и вторым  $\alpha$ -заместителем. Например, в случае дифторо((1-фенил-2-(*о*-этилфенил-*N*-бензилкарбомойл)винил)окси)борана сопряжение  $\beta$ -дикетонатного цикла с *о*-этилфенил-*N*-бензиламинной группой приводит к образованию двугранного угла величиной  $35.9^\circ$  между плоскостями фенильного и дикетонатного циклов [123]. В этом случае, в соответствии с квантовомеханическими расчетами [124], фениль-

ное кольцо, слабосопряженное с хелатным циклом, занимает наиболее энергетически выгодное положение по отношению к нему.

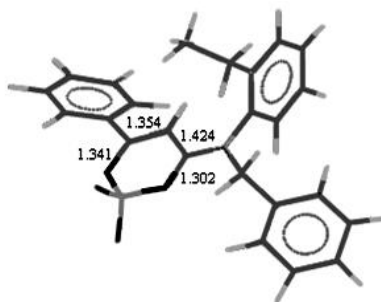


Рисунок 1.3 - Молекулярное строение дифторо((1-фенил-2-(о-этилфенил-N-бензилкарбомоил)винил)окси)борана [123]

Как показано на рисунке 1.3, неравноценное сопряжение разных  $\alpha$ -заместителей с  $\beta$ -дикетонатным циклом в этом соединении проявляется и в различной длине связей C=C и C=O хелатного цикла [123].

Такое же соотношение длин связей наблюдается в молекуле другого  $\beta$ -дикетоната дифторида бора, имеющем в  $\alpha$ -положении аминную группу – дифторо-(N,N-диметилсалицилацетиамидо-O,O') бора. Но в этом случае фенильное кольцо копланарно с дикетонатным за счет образования водородной связи между гидроксильной группой в орто-положении фенильного кольца и атомом кислорода хелатного цикла [125].

Влияние гетероатома на строение  $\beta$ -дикетонатного цикла через  $\pi$ -систему фенильного кольца в 2,2-дифторо-6-метил-4-(2,3,6,7-тетрагидро-1Н,5Н-бензо(i, j)-хинолизин-9-иле)-1,3,2-диоксаборина [58, 126] проявляется в различии длин связей C-C хелатного цикла и уменьшении длины ординарной связи C-C между ароматическим  $\alpha$ -заместителем и  $\beta$ -дикетонатным циклом (1.437 Å) по сравнению с такой же связью в бензоилацетонате дифторида бора (1.474 Å) [116]. Все это указывает на высокую степень сопряжения между ароматическим заместителем и хелатным циклом и приводит к образованию диеновой структуры.

Следует отметить, что о степени  $\pi$ - $\pi$  сопряжения заместителей и хелатного кольца можно судить по величине двугранного угла между ароматическим заместителем и хелатным циклом.

тителем и  $\beta$ -дикетонатным циклом и длине ординарной С-С связи между циклами. Так, повышение электронодонорной способности заместителя в фенильном кольце приводит к уменьшению длины связи С-С между ароматическим  $\alpha$ -заместителем и  $\beta$ -дикетонатным циклом, а в случае электроноакцепторных заместителей, например, нитрогруппы – к удлинению связи между циклами, как в *p*-нитробензоиланизоилметанате дифторида бора до 1.484 Å [127]. Уменьшение длины связи между циклами приводит к батохромному сдвигу максимумов в спектрах поглощения и мономерной флуоресценции  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.

Таким образом, сравнительное исследование молекулярного строения  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора показало, что нарушение копланарности  $\beta$ -дикетонатного цикла и фенильного кольца в  $\alpha$ -положении может происходить не только в результате стерических эффектов, но и вследствие сильного сопряжения между хелатным циклом и вторым  $\alpha$ -заместителем. Для соединений с одинаковыми  $\alpha$ -заместителями [106-109, 117] и для тех, где различие между  $\alpha$ -заместителями проявляется не так сильно, наблюдается выравнивание связей С-О (в среднем 1.293-1.298 Å) и С-С (средние значения для пары С-С связей 1.38 и 1.37 Å)  $\beta$ -дикетонатного цикла [116, 118].

Подтверждением, того что различие длин связей С-С и С-О хелатного цикла является следствием  $\pi$ -сопряжения гетероатома в  $\alpha$ -положении с  $\pi$ -системой  $\beta$ -дикетонатного кольца, являются данные рентгеноструктурного исследования ряда комплексов дифторида бора с углеводородными мостиками в  $\gamma$ -положении: (9,9-дифторо-11-метил-10-оксо-8-оксо-боранбицикло(5.4.0)-ундека-7,11-диена; 10-бензил-3,3-дифторо-5-метил-10-азо-4-оксо-2-оксо-боранбицикло(4.4.0)-дека-1,5-диена; 3,3-дифторо-5-этоксидифторо-4-оксо-2-оксо-боранбицикло(4.4.0)-дека-1,5-диена) - (первые три соединения в таблице 1) [72, 128]. При наличии гетероатома, имеющего неподеленную электронную пару, связанного с  $\alpha$ -углеродом дикетонатного цикла, N или O(3), наблюдается нарушение симметрии хелатного кольца, в то время как при отсутствии таких атомов в 3,3-дифторо-5-метил-4-

оксо-2-оксо-3-боранбицикло(4.4.0)-дека-1,5-диене [128] связи С-О и С-С β-дикетонатного цикла попарно выровнены (таблица 1). Причиной искажения хелатного цикла, является π-сопряжение между гетероатомом и β-дикетонатным циклом, о чем свидетельствует уменьшение связей C(1)-N в и C(3)-O(3) до полуторных: 1.325 и 1.296 Å, соответственно. При этом ослабевает сопряжение в хелатном цикле и реализуется структура чередующихся связей в такой последовательности: укороченная связь донорного атома с α-углеродом, удлиненная С-С хелатного цикла, укороченная С-С хелатного цикла, удлиненная С-О. Введение в α-положения группы с сильным положительным индуктивным эффектом (CF<sub>3</sub>) так же приводит к нарушению симметрии хелатного цикла. Например, в 2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-4-(трифторметил)бензо-1,3,2-диоксаборине [129] укорачивается С-С связь хелатного цикла, ближайшая к заместителю, длины соседних связей меняются в той же последовательности, как и у соединений имеющих заместители с положительным мезомерным эффектом (таблица 1).

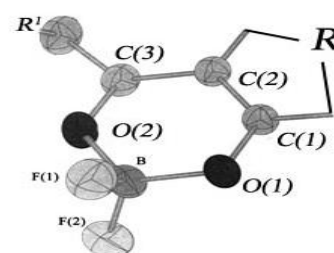


Таблица 1 - Длины связей С-О и С-С хелатного цикла для соединений типа

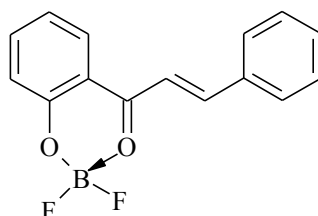
<i>l</i> , Å	[72]	[128]	[128]	[129]	[130]	[131]	[131]	[132]
O(1)-C(1)	1.296	1.305	1.333	1.290	1.296	1.301	1.321	1.300
O(2)-C(3)	1.299	1.323	1.294	1.303	1.285	1.285	1.282	1.300
C(1)-C(2)	1.392	1.422	1.358	1.415	1.395	1.402	1.408	1.394
C(2)-C(3)	1.386	1.357	1.406	1.362	1.415	1.412	1.422	1.379

(34)

Когда хелатный цикл участвует в построении конденсированной π-системы молекулы, как, например в производном 3-ацетил-4-гидроксикумарина [130] и ацетилнафтолятах дифторида бора [131], меньшее значение имеет длина связи

C(1)-C(2), принадлежащая одновременно и  $\beta$ -дикетонатному циклу и сопряженному заместителю. При этом длина связи C(2)-C(3) несколько увеличена (таблица 1). Лигандами для подобных комплексов бора являются гидроксикетоны для которых связь C-C внутри ароматической системы полуторная, а связи C-O-H - ординарные. За счет перераспределения электронной плотности при образовании квазиароматического борсодержащего цикла происходит выравнивание связей C(1)-C(2) и C(2)-C(3) внутри  $\beta$ -дикетонатного кольца [131, 132]. Степень уменьшения C(2)-C(3) и увеличения C(1)-C(2) повышается с усилением  $\pi$ - $\pi$  сопряжения между кольцами: для ацетилнафтолята, имеющего плоское строение, длина связей C(1)-C(2) и C(2)-C(3) составляет 1.402 и 1.412 Å, а для его неплоского изомера 1.408 и 1.422 Å [131]. При наличии в ароматической части молекулы более сильного донора, например, атомов азота в пиразолон-1,3-дикетонатах дифторида бора, наблюдается практически полное выравнивание длин C-C связей хелатного кольца [132].

Еще одним примером соединений, в которых хелатный цикл участвует в построении конденсированной  $\pi$ -системы молекулы, являются комплексы 2'-гидроксиалконов с дифторидом бора (схема 34).



(34)

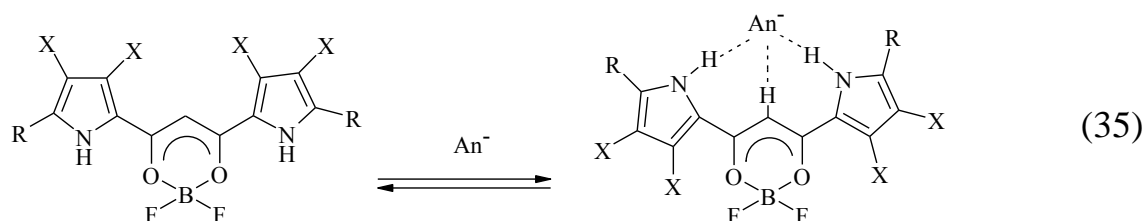
В работе [133] определена структура комплексов 4-метокси- и 4-хлор-2'-гидроксиалконов с дифторидом бора. Длина связи C-C, принадлежащая одновременно и  $\beta$ -дикетонатному циклу и фенильному кольцу в этих соединениях имеет значение 1.409 и 1.417 Å, а длина связи C-C, принадлежащая только хелатному циклу 1.436 и 1.428 Å, соответственно. Это значительно больше, чем в  $\beta$ -дикетонатах дифторида бора (1.36 - 1.39 Å). Связи C-O так же имеют различную длину. Для данных соединений наблюдается различная длина связи B-O 1.444 и 1.506 Å, против выравненных связей B-O в  $\beta$ -дикетонатах дифторида бора (1.47-1.49 Å). Молекулы этих комплексов не являются квазиароматическими, что при-

водит к их разложению в растворе до лиганда в течение нескольких минут [133]. При увеличении  $\pi$ -системы молекулы при замене фенильного фрагмента нафтильным происходит частичное выравнивание связей  $\beta$ -дикетонатного цикла и повышается устойчивость к сольволизу связей В-О [134].

#### 1.4 Особенности кристаллического строения. Влияние водородных связей на супрамолекулярную архитектуру кристаллов

Следствием того, что большинство молекул  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора имеет плоское строение, в кристалле они связаны между собой в бесконечные стопки интенсивным  $\pi$ - $\pi$  стекинг взаимодействием. Кроме того во всех исследованных структурах наблюдается укороченное расстояние 2,3-2,5 Å между атомом фтора одной молекулы и атомами водорода другой (Ван-дер-Ваальсовы радиусы: 1.2 Å для атома водорода и 1.35 Å для фтора) [126]. Параметры связывания С-Н...F соответствуют параметрам бифуркатной водородной связи для фторорганических молекул [135-137]. В С-Н...F связывании участвуют атомы водорода в  $\gamma$ -положении хелатного цикла и в *орто*-положении фенильных заместителей [138], для бензоилацетонатов так же участвуют атомы водорода метильной группы [116].

Повышенная активность атомов водорода в  $\gamma$ -положении к образованию водородных связей проявляется при взаимодействии 1,3-дипирролил-1,3-пропандионатов дифторида бора с анионами различных кислот [139, 140] (схема 35).



При образовании водородных связей с анионом наблюдается изомеризация по связи С-С, соединяющей хелатное и пиррольное кольца [141]. Для 1,3-дифенилпирролил-1,3-пропандионатов дифторида бора определены кристаллические структуры индивидуального соединения и его аддукта с хлорид-ионом. В

отсутствие анионов молекулы линейны, атомы азота пиррольных колец направлены в сторону координационного узла  $O_2BF_2$  (рисунок 1.4 а), между соседними молекулами образуются водородные связи  $N-H...F$  и  $C-H...F$ . При взаимодействии с ионом хлора происходит поворот пиррольного кольца и в образовании водородных связей с анионом участвуют водороды при азоте,  $\gamma$ -положении хелатного цикла и в *орто*-положении фенильных колец (рисунок 1.4 б) [141, 142].

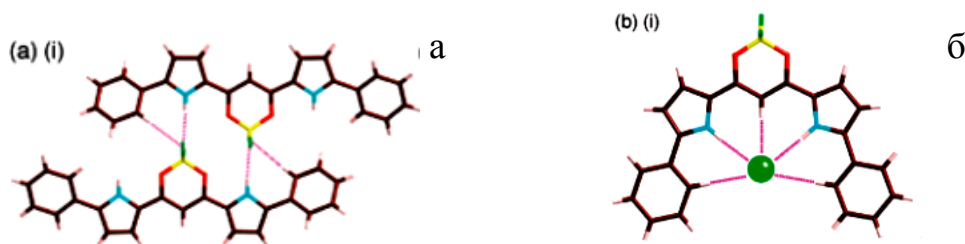


Рисунок 1.4 - Водородные связи в кристалле 1,3-ди( $\alpha$ -фенилпирролил)-1,3-пропандионата дифторида бора (а) и его комплекса с хлорид-ионом (б) [141]

Образование новых водородных связей при взаимодействии с анионом приводит к стабилизации энергетически не выгодных ротамеров 1,3-дипирролил-1,3-пропандионатов дифторида бора. Энергетический барьер вращения пиррольных колец составляет 2-10 ккал/моль в зависимости от их заместителей [143]. Введение в  $\gamma$ -положение хелатного цикла алкильного заместителя препятствует образованию центральной водородной связи и вращение пиррольных колец не происходит, в этом случае с анионом взаимодействует водород при азоте только одного пиррольного заместителя [144]. Усиление способности к образованию водородных связей  $\alpha$ -заместителей пиррольного кольца приводит к существенному увеличению скорости взаимодействия 1,3-дипирролил-1,3-пропандионатов дифторида бора с анионами. Например, для 1,3-ди-( $\alpha$ -пирролилпирролил)-1,3-пропандионата дифторида бора константа образования комплекса с хлорид-ионом составляет  $1.2 \cdot 10^6 M^{-1}$ , а для его  $\alpha$ -тиофен аналога всего  $120 M^{-1}$  [145].

Благодаря высокой полярности молекул (6-9 D), их способности к  $\pi$ - $\pi$  стеккинг взаимодействию и образованию  $C-H...F$  связей,  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора обладают повышенной склонностью к самоорганизации. Примером такой спо-

способности является формирование 2D слоя тетракетонатами дифторида бора. В работе [146] методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) исследовано образование 2D слоев на поверхности высокоупорядоченного пиролитического графита. Молекулы комплекса организованы в линейные ламеллярные структуры (рисунок 1.5).

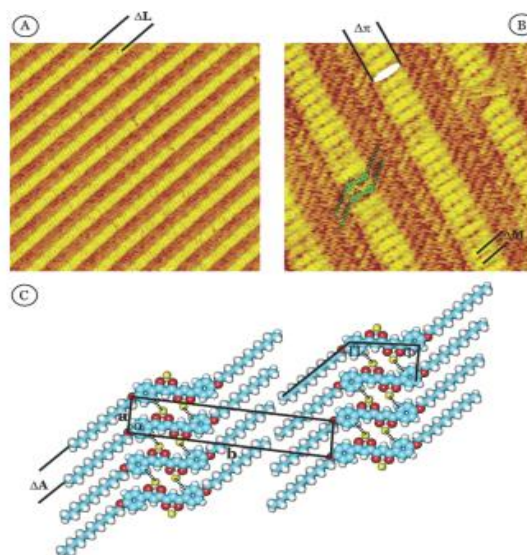


Рисунок 1.5 - (а) СТМ изображение пленки 4,4'-(*p*-додецилоксифенил)-2,2'-дифторо-1,3,2-диоксоборина (75 нм x 75 нм), (б) высоко-разрешенное изображение (19.5 нм x 19.5 нм), (с) модель строения слоя молекул 4,4'-(*p*-додецилоксифенил)-2,2'-дифторо-1,3,2-диоксоборина установленная при помощи СТМ [146]

При помощи квантово-химического моделирования и РСА исследования 3D кристаллов (4,4'-(*p*-додецилоксифенил)-2,2'-дифторо-1,3,2-диоксоборина показано, что важную роль в формировании ламелей из плотно упакованных молекул комплекса играет образование связи С-Н...F между атомами фтора и водорода в орто-положении фенильного кольца.

Влияние водородной связи С-Н...F на формирование 2D слоев более ярко показано в [147]. При отжиге 2D слоев 4,4'-*m,m'*-ди(додецилоксифенил)-2,2'-дифторо-1,3,2-диоксоборина на поверхности высокоупорядоченного пиролитического графита появляются домены с новой ориентацией молекул (рисунки 1.6 а, в).



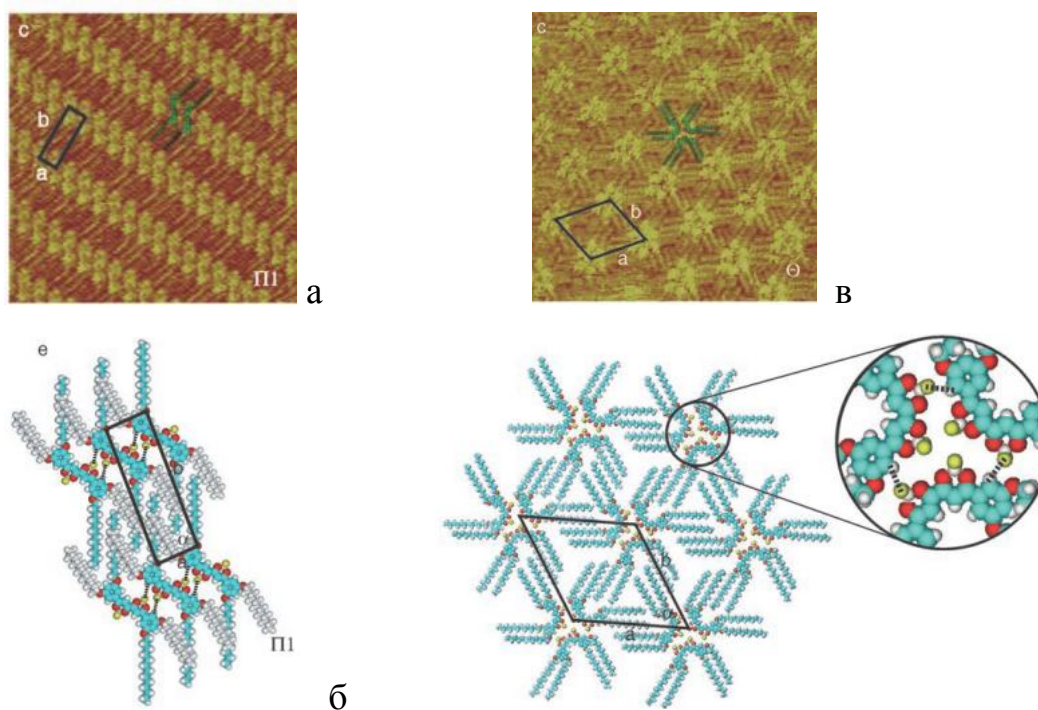


Рисунок 1.6 - (а) Высоко-разрешенное СТМ изображение пленки (4,4'-*m,m'*-ди(додецилоксифенил)-2,2'-дифторо-1,3,2-диоксоборина (19.6 нм x 19.6 нм); (б) модель строения слоя молекул установленная при помощи СТМ; (в) высоко-разрешенное СТМ изображение пленки после отжига при 130°C (4,4'-*m,m'*-ди(додецилоксифенил)-2,2'-дифторо-1,3,2-диоксоборина (15.6 нм x 15.6 нм); (г) модель строения слоя молекул установленная при помощи СТМ [147]

Первоначально молекулы комплекса организованы в линейные ламеллярные структуры (рисунки 1.6 а, б), в процессе отжига появляются домены из ламелей имеющих гексагональную симметрию (рисунок 1.6 в), представляющие собой тримеры *цис*-изомеров 4,4'-*m,m'*-ди(додецилоксифенил)-2,2'-дифторо-1,3,2-диоксоборина связанных между собой связью С-Н...F между атомами фтора и водорода в орто-положении фенильного кольца (рисунок 1.6 г).

Для тетракетонатов дифторида бора образование *цис*-изомера является энергетически не выгодным вследствие отталкивания атомов водорода в  $\gamma$ -положении. Квантово-химические расчеты [147] показали, что угол между плоскостями хелатных колец в молекуле *цис*-изомера составляет 20°. Нарушение  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между хелатными кольцами значительно повышает энергию сис-

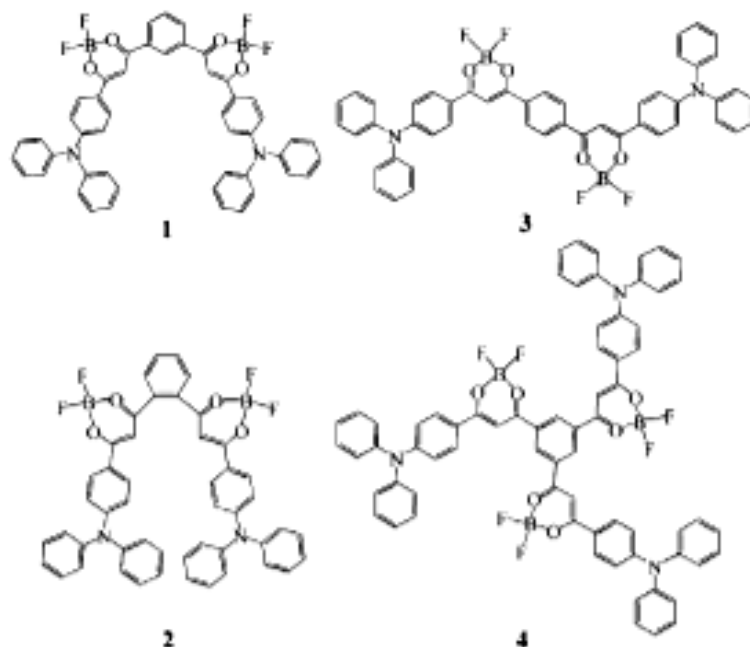
темы, вследствие, чего не наблюдается *транс/цис*-изомеризации в растворах 4,4'-*m,m'*-ди(додецилоксифенил)-2,2'-дифторо-1,3,2-диоксоборина [147]. Существование *цис*-изомеров становится возможным только в виде агрегатов благодаря межмолекулярному С-Н...F связыванию и взаимодействию молекулы с субстратом.

Благодаря высокой способности β-дикетонатов дифторида бора к образованию самоорганизующихся систем, комплексы имеющие в своем составе алкильные заместители ( $C_nH_{2n+1}$ ,  $n > 6$ ) в неполярных растворителях образуют гели [148-150]. Длинные углеводородные цепи способствуют повышению растворимости хелатов бора в углеводородных растворителях, β-дикетонатное ядро способствует образованию межмолекулярного ( $\pi$ - $\pi$  стекинг, Ван-дер-Ваальсовского) взаимодействия и водородных связей. Трехмерная структура из молекул 1,3-дипирроил-1,3-пропандионатов дифторида бора образуется при помощи водородных связей N-Н...F и  $\pi$ - $\pi$  стекинг взаимодействия, при этом в спектрах поглощения гелей появляются полосы поглощения H- и J-агрегатов и спектр люминесценции смещается bathochromно [148, 151]. Разрыв связей N-Н...F при взаимодействии с галогенид-ионами приводит к разрушению гелеобразной структуры и образованию истинного раствора [148].

В случае бис(диоксаборин)производных алкилкарбазола межмолекулярное взаимодействие включает в себя образование H- и J-агрегатов,  $\pi$ - $\pi$  стекинг взаимодействие и различные виды Ван-дер-Ваальсовских взаимодействий [149-152]. Формирование межмолекулярных агрегатов, приводящее к образованию геля, инициируется ультразвуком. Аналогично другим гелеобразующим соединениям [153, 154], содержащим углеводородную цепь и ядро способное к  $\pi$ - $\pi$  стекинг взаимодействию, в зависимости от строения углеводородной цепочки происходит образование H- или J-агрегатов. При последующем осаждении геля органическими растворителями H-агрегаты переходят в нанопроволоку, а J-агрегаты в нанотрубки.

Для β-дикетонатов дифторида бора существуют и другие механизмы гелеобразования. Так, бис-диоксаборин с мостиковым фенильным кольцом и концевыми трифениламиногруппами (примеры соединений приведены на схеме 36)

имеет жесткую структуру и не содержит углеводородных цепочек и активных групп, способных к образованию водородных связей. В этом случае гелеобразование в смесях органических растворителей происходит за счет оптимального баланса  $\pi$ - $\pi$  стекинг взаимодействий молекул комплекса дифторида бора [155].



(36)

Таким образом, на супрамолекулярную архитектуру кристаллов и растворов  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора влияет способность к  $\pi$ -стекинг взаимодействию и образованию водородных связей.

### 1.5 Электронная структура $\beta$ -дикетонатов дифторида бора

Для выявления природы люминесценции большое значение имеют сведения об электронном и геометрическом строении данного класса соединений.

Одним из  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора наиболее полно изученных различными физико-химическими методами является ацетилацетонат дифторида бора ( $F_2BAA$ ). Электронную структуру симметричного  $F_2B$ -ацетилацетона можно рассматривать как результат смешивания молекулярных орбиталей лиганда симметрии  $a_1$ ,  $b_1$  и отчасти  $b_2$  (группа симметрии  $c_{2v}$ ) с орбиталями аналогичной симметрии  $F_2B^+$ -фрагмента [156]. Молекулярные орбитали симметрии  $a_2$  практически не смешиваются. Структура занятых орбиталей простейшего аниона  $\beta$ -дикетона малонового альдегида состоит из трех  $\pi$  ( $\pi_3$  ( $b_1$ ),  $\pi_2$  ( $a_2$ ),  $\pi_1$  ( $b_1$ )) – и одиннадцати  $\sigma$

-МО. В числе  $\sigma$ -орбиталей: пять –  $2s$ -типа, делокализованных на пяти атомах лигандного скелета, две представляют комбинацию  $n^-$  ( $b_2$ ) – и  $n^+$  ( $a_1$ ) орбиталей двух неподеленных пар электронов кислорода, а оставшиеся четыре обеспечивают  $\sigma$  (С-Н, С-О и С-С) – связывание.

Расчет  $F_2VAA$  [156] показывает, что две верхние МО  $6b_1$  ( $\pi_3$ ) и  $8b_2$  ( $n^-$ ) также, как и в енольной форме ацетилацетона практически локализованы на атомах хелатного кольца (вклады  $F_2V$  фрагмента этих МО составляют всего лишь 2% ( $6b_1$ ) и 12% ( $8b_2$ ) (рисунок 1.7). Причем  $8b_2$  – МО – результат смешивания  $n^-$  орбитали лиганда и вакантной  $\pi_{BF}$  –МО  $F_2V$  фрагмента (вклад АО бора – 2%). Замещение протона в АА-Н на дифторборкатион вследствие индуктивного эффекта и эффекта поля со стороны  $F_2V$  фрагмента привело к стабилизации  $\pi_3$ -орбитали на 0,75, а  $n^-$  на 1,67 эВ. Суммарный эффективный заряд на хелатном кольце при этом изменился с  $-0,23 e$  до  $+0,16 e$ .

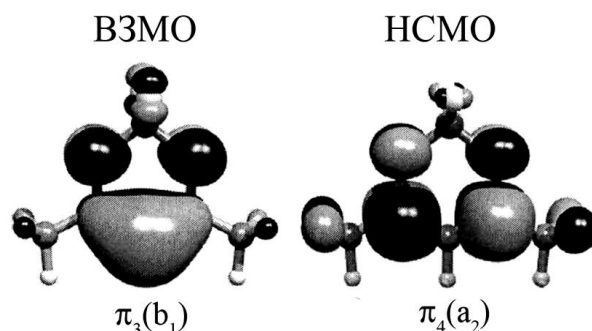


Рисунок 1.7 - Молекулярные орбитали ацетилацетоната дифторида бора [157]

Расчет показал, что  $V2p_\pi-O2p_\pi$  связывание в  $F_2VAA$  соответственно в 4.0 и 3.8 раза слабее, чем  $O2p_\pi-C_\beta 2p_\pi$  и  $C_\beta 2p_\pi-C_\gamma 2p_\pi$  связывания. Такое различие в значениях  $p_\pi-p_\pi$  связывания в хелатном кольце не позволяет отнести  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора к соединениям с замкнутой  $\pi$ -системой шестичленного цикла. Вместе с тем анализ заселенности  $F2p$ -орбиталей атомов хелатного кольца  $F_2VAA$  и ряда других молекул подтверждает высказанное выше предположение об избыточности  $\pi$ -электронов в дикетонатном цикле (на пять атомов цикла приходится шесть

$\pi$ -электронов), обусловленной близостью  $\sigma$ -орбиталей В- $F$  связи к  $\pi$ -орбиталям кольца, имеющим ту же симметрию [124].

Представляет интерес исследование влияния  $\alpha$ -заместителей на структуру верхних заполненных орбиталей (ВЗМО) в исследуемых  $\beta$ -дикетонатах дифторида бора. По данным фотоэлектронной спектроскопии, замещение атома водорода в молекуле ацетилацетона на группу  $BF_2$  стабилизирует два верхних уровня  $\pi_3$  и  $\pi_2$  на 0.84 и 1.8 эВ соответственно. Для бензоилацетона стабилизация двух верхних уровней при замещении H на  $BF_2$  составляет соответственно 0.45 и 0.3 эВ. Для дибензоилметана, в свою очередь, стабилизация двух верхних уровней при замещении H на  $BF_2$  составляет соответственно 0.65 и 0.50 эВ [124].

В работах [158, 159] исследовано электронное строение ацетилацетоната и ряда бензоилацетонатов дифторида бора методами ультрафиолетовой электронной спектроскопии и квантовой химии в приближении теории функционала электронной плотности и установлены последовательности и преимущественная локализация  $\pi$ -уровней сопряженных циклов (рисунок 1.8). В комплексе бензоилацетилацетоната дифторида бора в сопряженной  $\pi$ -системе три верхние заполненные МО обусловлены взаимодействием орбиталей  $\pi_3$  хелатного цикла и верхней вырожденной в бензоле  $e_{1g}$ . Верхняя занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) представляет собой антисвязывающую комбинацию верхних  $\pi$ -орбиталей хелатного цикла и фенильного радикала  $-C_6H_5$ . Согласно расчетным данным, антисвязывающая комбинация  $\pi_3$  МО хелатного цикла с одной из двух орбиталей  $C_6H_5$ , на которые расщепляется  $e_{1g}(b_1+a_2)$ , локализована преимущественно на хелатном цикле (67%), а связывающая имеет близкие вклады двух циклов. Вторая компонента вырожденной в бензоле  $\pi$ -орбитали в силу симметрии не смешивается с  $\pi$ -системой хелатного цикла.

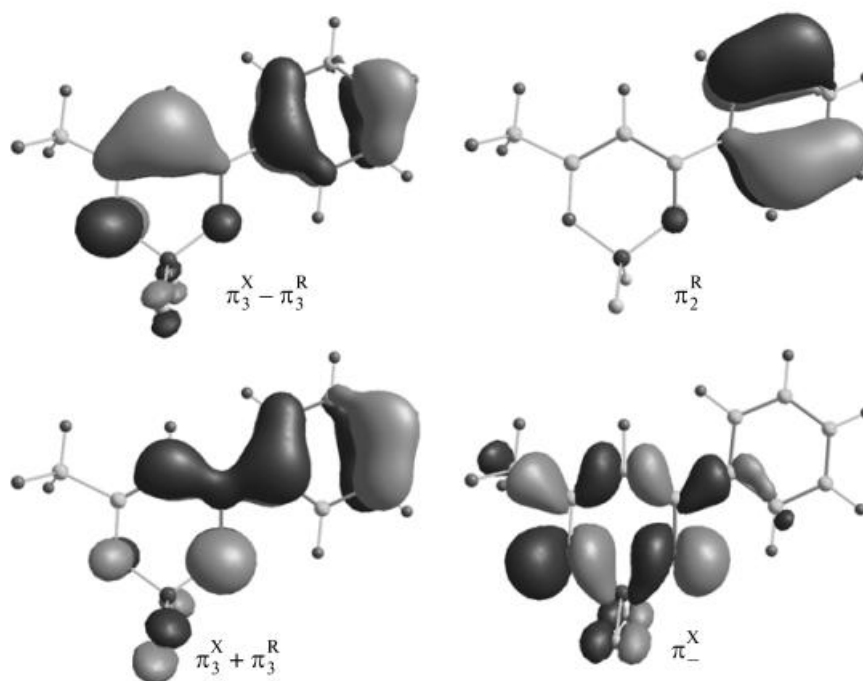


Рисунок 1.8 - Формы четырех верхних орбиталей бензоилацетоната дифторида бора [158]

При переходе от бензоилацетоната к толуоилацетонату дифторида бора метильная группа в *p*-положении фенильного цикла заместителя вызывает изменения в области трех первых полос УФЭС спектра, хорошо согласующиеся с изменениями в значениях ЭИ двух верхних  $\pi$ -уровней при переходе от бензола к толуолу. При этом наблюдается снижение вклада в ВЗМО  $\pi_3$ -орбитали хелатного цикла, усиливающееся при переходе к ксилоилацетонату дифторида бора [158]. В работе [159] исследовано электронное строение бензоилацетонатов дифторида бора,  $\alpha$ -заместители которых содержат два сопряженных бензольных кольца: 4-бифенилил, 2-флуоренил и 4-транс-стильбенил. В отличие от соединений с одним бензольным циклом, для которых взаимодействие двух циклов приводит к близким вкладам  $\pi$ -орбиталей в связывающую и антисвязывающую МО, в этих соединениях ВЗМО локализованы преимущественно на заместителе, а хелатная  $\pi_3^\beta$ -орбиталь дает основной вклад во ВЗМО-1 или ВЗМО-2.

В [160] на основании данных о характере ВЗМО, полученных из фотоэлектронных спектров и квантово-химического расчета, проведено отнесение УФ спектров ряда бензоилацетонатов дифторида бора. Показано, что в спектрах по-

глощения комплексов, содержащих заместители с одним бензольным циклом, три первые полосы обусловлены переходом  $\pi$ -электронов заместителя на НСМО хелатного цикла. В комплексах с двумя циклами в заместителе число таких переходов возрастает до пяти. С ростом протяженности  $\pi$ -системы наблюдаются bathochromный сдвиг и рост вероятности перехода первой полосы поглощения.

В работе [161] исследовано электронное строение дибензоилметаната дифторида бора методами ультрафиолетовой электронной спектроскопии. С целью определения природы состояний, отвечающих за максимумы в спектре валентных фотоэлектронов, на рисунке 1.9 ниже спектра приведены рассчитанные энергии уровней для  $\text{DBMBF}_2$ , незамещенного комплекса  $\text{F}_2\text{BAA}$  и двух фенильных групп.

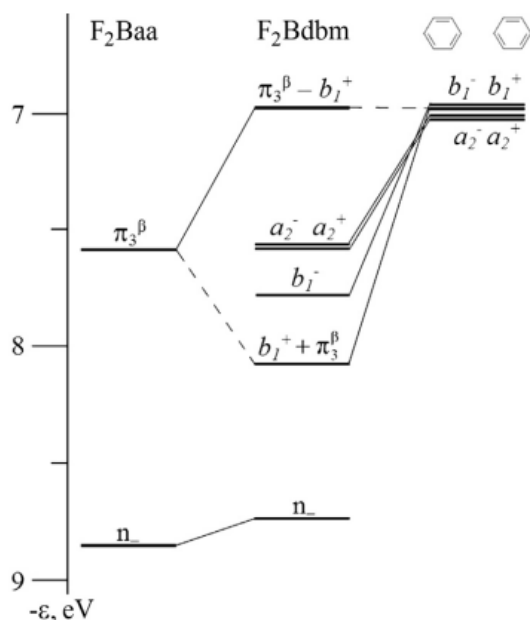


Рисунок 1.9 - Корреляция  $\pi$ -орбиталей  $\text{DBMBF}_2$  с МО  $\text{F}_2\text{BAA}$  и двух молекул бензола [161]

Сравнительный анализ энергий и распределения электронной плотности показал, что 35 валентных МО из 50  $\text{DBMBF}_2$  на 70% и выше локализованы на хелатном цикле или бензольных кольцах. Результаты исследования электронного строения комплекса  $\text{DBMBF}_2$  использованы при моделировании электронных спектров поглощения.

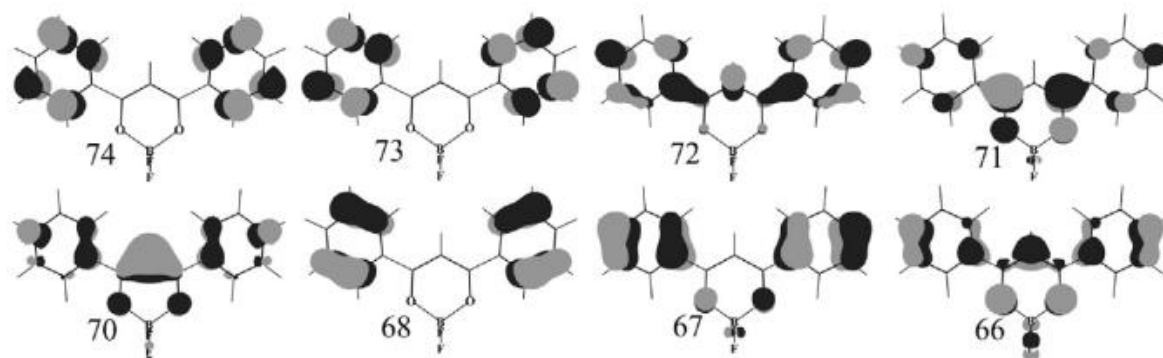


Рисунок 1.10 - Формы и симметрия МО DBMBF<sub>2</sub>: четырех верхних (70, 69, 67, 66) и четырех вакантных (71-74) [161]

Шесть нижних возбужденных состояний в соответствии с расчетными результатами, возникают вследствие перехода электрона с шести верхних заполненных МО на НСМО (№ 71), преимущественный вклад в которую дает  $\pi_4$ -МО хелатного цикла (рисунок 1.10). Первый переход с максимальной силой осциллятора 0.754 и оператором  $P_y$  не сопровождается заметным переносом электронной плотности вследствие близости вкладов  $\pi$ -орбиталей хелатного цикла (55 – 60 %) и фенильных групп в ВЗМО (№70) и НСМО. Два следующих относительно слабых перехода с переносом заряда с фенильных циклов на хелатный отвечают на экспериментальном спектре за коротковолновое плечо первой полосы с максимумом при 342 нм (рисунок 1.11).

Вторая полоса в экспериментальном спектре с максимумом при 264 нм по расчетным результатам обусловлена двумя разрешенными переходами  $\pi$ -электронов в 4-е и 6-е состояния сопровождающиеся переносом электронной плотности с фенильных групп на хелатный цикл и внутрixelатным  $n - \pi^*$  переходом. Первый переход на вакантную  $\pi^*$ -орбиталь ароматических заместителей 72 с ВЗМО соответствует седьмому возбужденному состоянию с энергией 5.06 эВ. В газофазном спектре поглощения к этому переходу можно отнести слабую полосу при 236 нм (рисунок 1.11).



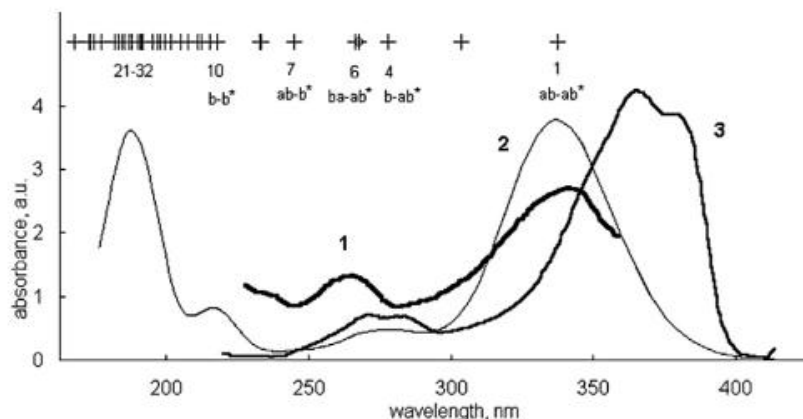


Рисунок 1.11 - Спектры поглощения DBMBF<sub>2</sub>: 1 - в газовой фазе; 2 – рассчитанный в приближении TDDFT, 3 - спектры возбуждения люминесценции в хлороформе  $C = 10^{-5}$  моль/л [161]

В тех случаях, когда  $\alpha$ -заместители хелатного кольца идентичны или близки по строению и донорно-акцепторным свойствам [163], электронная плотность на ВЗМО и НСМО делокализована по всей молекуле (см. например орбитали 70 и 71 для DBMBF<sub>2</sub> на рисунке 1.10 [161]), и в спектре поглощения доминирует длинноволновая полоса обусловленная переходом ВЗМО – НСМО.

Для полного представления о спектрально-люминесцентных свойствах  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора необходимо понимание и характерных для них путей безызлучательной дезактивации. Дезактивация синглетного состояния включает в себя излучательные процессы, внутреннюю конверсию ( $S_1 \rightarrow S_0$  и  $S_1 \rightarrow T_1$ ) и межмолекулярную передачу энергии. Расчеты, проведенные в [164-166], раскрывают механизм внутренней конверсии изолированной молекулы дибензоилметаната дифторида бора. Путем сравнительного анализа констант скоростей процессов флуоресценции и внутренней конверсии (с учетом и без учета интеркомбинационной конверсии) показано, что наряду с внутренней конверсией (IC)  $S_1 \rightarrow S_0$  наблюдается интеркомбинационная конверсия (ISC)  $S_1 \rightarrow T_1$ ; причем ISC является доминирующим каналом безызлучательной дезактивации ( $k_{ISC} \approx 10^8 \text{ c}^{-1}$ ;  $k_{IC} \approx 10^5 \text{ c}^{-1}$ ) [166].

ISC является основным путем безызлучательной дезактивации и для других  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора. Причем для бензоилацетоната дифторида бора, в отличие от DBMBF<sub>2</sub>, вследствие более низкой симметрии молекулы ВAcBF<sub>2</sub> и малой разности в энергиях S<sub>1</sub>, T<sub>1</sub> и T<sub>2</sub> состояний становится возможной дезактивация синглетного состояния по следующему механизму: S<sub>1</sub>→T<sub>2</sub>→T<sub>1</sub>, запрещенному для более симметричных комплексов. Это проявляется в значительно более высокой интенсивности фосфоресценции замороженных растворов ВAcBF<sub>2</sub>, чем DBMBF<sub>2</sub> [167].

Несмотря на то, что вибронная структура излучательных переходов включает в себя колебательные моды описывающие валентные, деформационные и торсионные колебания как с участием гетероатома, так и локализованные на  $\beta$ -дикетонатном лиганде DBMBF<sub>2</sub> (таблица 6), в безызлучательных процессах участвуют только гармонические колебания с высокой энергией, локализованные на фенильных группах [166].

В работе [162] на примере бензоилтолуоилметаната дифторида бора показано, что при расчете спектра люминесценции для комплекса в геометрии основного состояния значение Стоксова сдвига существенно отличается от экспериментального. При использовании для расчета спектра люминесценции геометрии релаксированного возбужденного состояния наблюдается удовлетворительная сходимость с экспериментальными данными. При релаксации в возбужденном состоянии происходит увеличение сопряжения (перенос заряда) между фенильными  $\alpha$ -заместителями и хелатным циклом, обусловленное уменьшением торсионных углов и длины С-С связей между кольцами. Для ВЗМО в релаксированном состоянии наблюдается повышение, а для НСМО - понижение энергии относительно основного состояния, что в совокупности приводит к батохромному смещению спектра люминесценции и увеличению стоксова сдвига.

В том случае, когда свойства  $\alpha$ -заместителей значительно различаются, НСМО делокализована по всей молекуле, а ВЗМО локализована преимущественно на заместителе с более протяженной  $\pi$ -системой, например, антраценовый фрагмент в 2-антраценоилбензоилметанате дифторида бора (рисунок 1.12) [163].

Следовательно, переход ВЗМО – НСМО приобретает характер перехода с переносом заряда, что приводит к сильному батохромному смещению максимумов спектров поглощения и люминесценции относительно симметричных дибензоилметанатов. Одновременно в спектре поглощения возрастает интенсивность коротковолновой полосы, обусловленной переходами ВЗМО-1 - НСМО и ВЗМО – НСМО+1 [163].

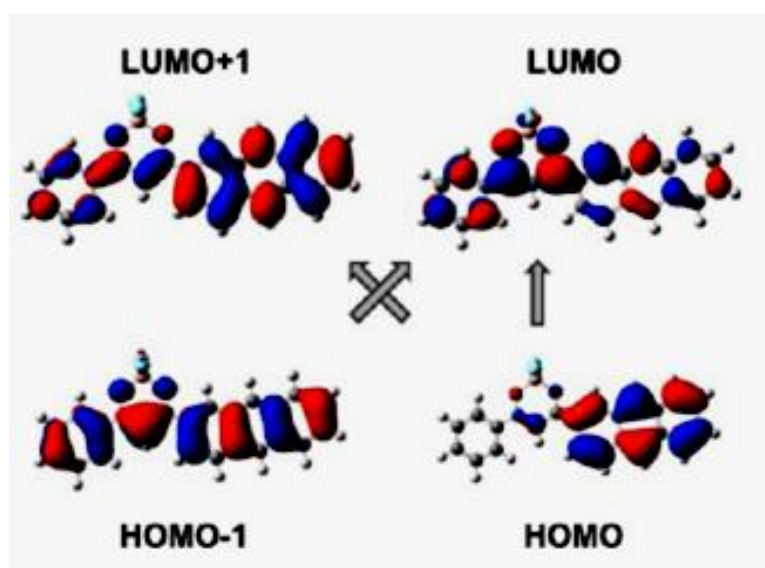


Рисунок 1.12 - Орбитали 2-антраценоилбензоилметаната дифторида бора вовлеченные в оптические переходы [163]

В [21] приведен еще один пример изменения характера ВЗМО при замене одного  $\alpha$ -заместителя  $\beta$ -дикетонатного цикла. С одной стороны  $\alpha$ -заместителем является трифениламино-группа, с другой - в одном случае карбазолил, во втором - флуорил. В случае карбазолила электроно-донорные свойства заместителей близки и ВЗМО делокализована по хелатному кольцу и двум заместителям. В случае флуорила трифениламино-группа является более сильным донором электронов, чем флуорил, это приводит к локализации ВЗМО на трифенилметильном фрагменте и хелатном цикле. Такое различие в строении ВЗМО приводит к различию в спектральных свойствах: максимум люминесценции комплекса с флуориллом батохромно смещен относительно комплекса с карбазолилом.

В [162] рассмотрены электронное строение и оптические свойства *o*-, *m*-, *p*-аллилоксидибензоилметанатов дифторида бора. Показано, что атом кислорода оксиаллильной группы максимально сопряжен с фенильным кольцом, когда оксиаллильная группа находится в *мета*-положении. В отличие от *орто*- и *пара*-изомеров, для которых ВЗМО является орбиталь делокализованная по всей молекуле, в случае *мета*-изомера ВЗМО локализована на одном  $\alpha$ -заместителе и хелатном цикле. Т.е. для *мета*-изомера переход ВЗМО – НСМО является переходом с переносом заряда. В ряду *o*-, *m*-, *p*-аллилоксидибензоилметанатов дифторида бора для *мета*-изомера наблюдается наибольшее уменьшение энергии при релаксации молекулы в возбужденном состоянии, что приводит к батохромному смещению спектра люминесценции *мета*-изомера относительно *орто*- и *пара*-изомеров и росту стоксова сдвига.

Таким образом, увеличение  $\pi$ -системы ароматического  $\alpha$ -заместителя приводит к инверсии орбиталей делокализованной по всей молекуле и локализованной на ароматическом  $\alpha$ -заместителе. В результате переход ВЗМО – НСМО приобретает характер перехода с переносом заряда и наблюдается батохромное смещение спектра люминесценции и увеличение стоксова сдвига.

### **1.6 Образование эксиплексов $\beta$ -дикетонатов дифторида бора с ароматическими соединениями**

В [168, 169] обнаружено, что спектр флуоресценции растворов  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора существенно зависит от растворителя. В одних растворителях наблюдается коротковолновое испускание со спектром, зеркально-симметричным спектру поглощения, соответствующим спектру мономерной флуоресценции, а в других – появляется новая широкая длинноволновая полоса флуоресценции, связанная с образованием эксиплекса [168].

Подобные изменения в спектрах флуоресценции DBMBF<sub>2</sub> обнаружены и в других работах [102, 170]. Например, спектр флуоресценции раствора DBMBF<sub>2</sub> в ацетонитриле имеет три максимума 395, 416 и 440 нм, квантовый выход 0.10, время жизни 0.34 нс [170], а при добавлении толуола спектр флуоресценции пре-

вращается в широкую бесструктурную полосу с максимумом 470 нм, при переходе к чистому толуолу происходит коротковолновое смещение до 438 нм из-за уменьшения полярности среды. Аналогично, при добавлении *p*-ксилола к раствору  $\text{DBMBF}_2$  в ацетонитриле появляется новая полоса с максимумом 510 нм и наблюдается коротковолновое смещение до 470 нм при переходе от смеси растворителей к чистому *n*-ксилолу (рисунок 1.13) [102].

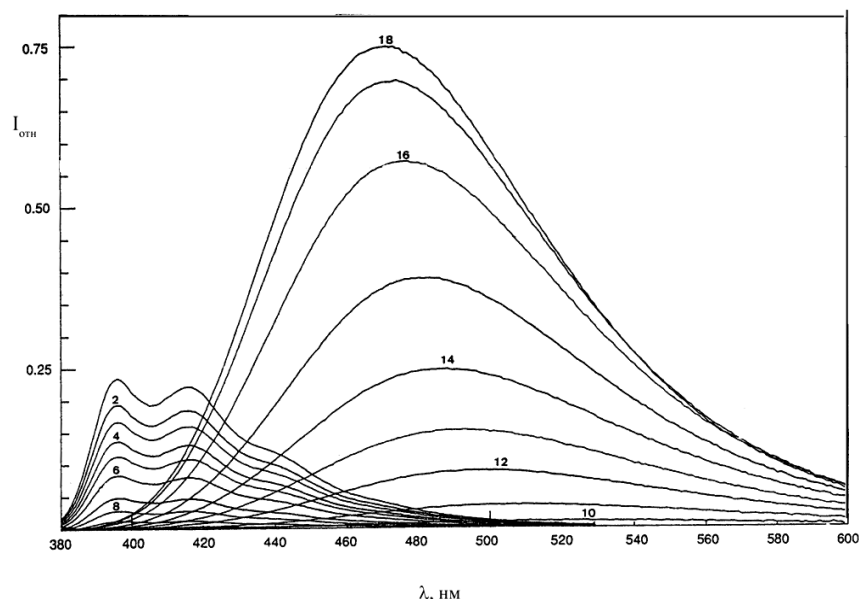


Рисунок 1.13 - Изменения в спектре флуоресценции, происходящие при добавлении *p*-ксилола к раствору  $\text{DBMBF}_2$  в ацетонитриле. Концентрация *p*-ксилола (моль/л): (1) 0, (2) 0.04, (3) 0.08, (4) 0.14, (5) 0.20, (6) 0.31, (7) 0.57, (8) 0.90, (9) 1.22, (10) 6.05, (11) 7.10, (12) 7.53, (13) 7.70, (14) 7.85, (15) 7.97, (16) 8.07, (17) 8.13, (18) 8.17 [102]

При этом как показано в таблице 2 изменяется время жизни возбужденного состояния  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в зависимости от природы растворителя [102].

Таблица 2 - Изменение времени жизни эксиплексов DBMBF<sub>2</sub> в зависимости от концентрации донора в ацетонитриле [102]

Бензол		Толуол		p-Ксилол	
C, моль/л	τ, нс	C, моль/л	τ, нс	C, моль/л	τ, нс
1.02	0.65	4.67	3.5	7.5	8.4
3.76	1.15	6.17	6.2	7.85	15.8
7.78	1.75	7.8	7.3	8.1	19.6
Чистый бензол	2.1	Чистый толуол	4.1	Чистый n-ксилол	15

Последующие исследования DBMBF<sub>2</sub> [171-173] показали, что вращение фенильных колец – образование ротамеров различающихся величиной угла между плоскостями фенильных и хелатного колец – является основным каналом безызлучательной деактивации возбужденного состояния DBMBF<sub>2</sub> в растворах. Причем растворитель играет в этом процессе активную роль - в результате сольватации DBMBF<sub>2</sub> энергия активации образования ротамеров растет с уменьшением полярности растворителя: в тетрагидрофуране энергия активации составляет всего 8.9 кДж/моль, а в деканоле - уже 22.8 кДж/моль [172, 173]. Исследование влияния полярности растворителя на величину энергии активации образования ротамеров DBMBF<sub>2</sub> привело авторов [173] к использованию модели диполь-дипольного взаимодействия при сольватации возбужденного состояния и показало хорошее соответствие теоретических расчетов с экспериментальными данными. Авторы [168] считают одним из наиболее вероятных объяснений этого явления – образование комплексов с растворителем, протекающее по механизму переноса заряда, поскольку β-дикетонаты дифторида бора являются хорошими акцепторами электрона. Это подтверждается анализом флуоресценции системы DBMBF<sub>2</sub> – донор электронов с использованием уравнения Штерна-Фольмера:

В [168] наличие статического тушения было зарегистрировано по отклонению зависимости Штерна-Фольмера от линейности. Образование КПЗ обнаружено между β-дикетонатами дифторида бора и донорами с потенциалом ионизации выше 8 эВ (метилзамещенные нафталины, дифенил, p-диметоксибензол, анизол, 2-аминопиридин). Поэтому, взаимодействие β-дикетонатов дифторида бора с донорами электронов не ограничивается образованием КПЗ в основном состоянии.

При концентрациях  $\beta$ -дикетоната дифторида бора  $10^{-5}$  моль/л и замещенного бензола 0.1 моль/л зависимость Штерна-Фольмера линейна [104, 174], что указывает на возможность образования в этой системе эксиплексов.

В работе [174] проведен анализ возможности взаимодействия  $\text{DBMBF}_2$  с алкилбензолами в основном состоянии с образованием электронного донорно-акцепторного комплекса (ЭДА). Образование комплекса сопровождается незначительным смещением полосы  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода в УФ-спектре: на рисунке 1.14 приведено изменение спектра поглощения  $\text{DBMBF}_2$  в области 300-400 нм при добавлении алкилбензолов.

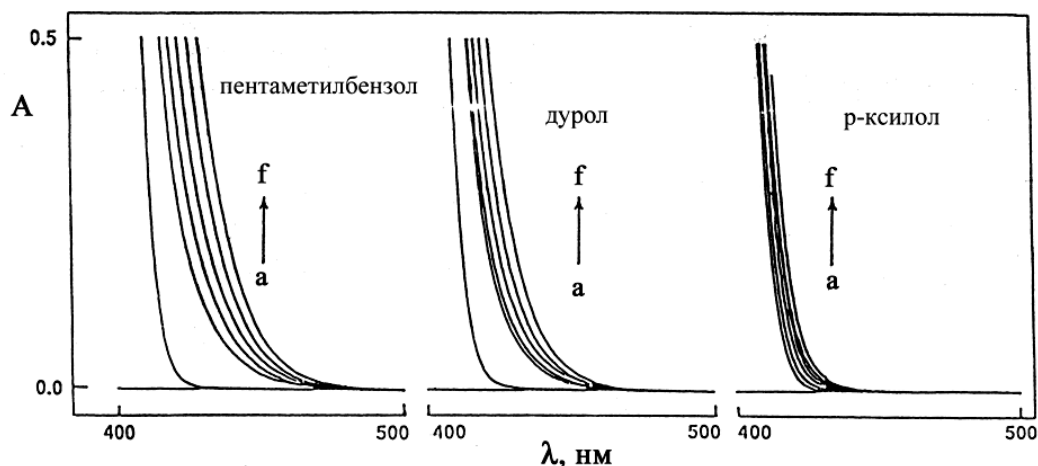


Рисунок 1.14 - Спектры поглощения ЭДА комплексов, образованных  $\text{VF}_2\text{ДБМ}$  и замещенными бензолами:  $C(\text{DBMBF}_2) = 0.009$  М. Справа:  $C(\text{p-ксилол}) = 0, 0.08, 0.19, 0.32, 0.46, 0.63$  моль/л от а до f; в центре  $C(\text{дурол}) = 0.11, 0.12, 0.16, 0.22, 0.31$  моль/л от а до f; слева:  $C(\text{пентаметилбензол}) = 0, 0.06, 0.11, 0.15, 0.20$  моль/л от а до f [174]

Для большинства метилзамещенных бензолов в спектре поглощения появляется новая полоса переноса заряда. Энтальпия образования для ряда ЭДА  $\text{DBMBF}_2$  с метилзамещенными бензолами составляет (-1) – (-3) ккал/моль.

Дополнительным доказательством образования ЭДА комплекса является поведение графика Штерна-Фольмера. При высоких концентрациях  $\text{DBMBF}_2$  ( $> 0.2$  М) кривая тушения изгибается вверх, что свидетельствует об образовании ко-

роткоживущих комплексов между донором и акцептором в основном состоянии [104]. Квантовый выход флуоресценции ЭДА значительно ниже, чем соответствующего эксиплекса. В том случае, когда окислительный потенциал ( $E_{ox}$ ) алкилбензола меньше, чем ксилолов наблюдается флуоресценция только эксиплексов (ЭДА с этими алкилбензолами неустойчивы, например, для толуола энтальпия образования ЭДА составляет всего -0.6 ккал/моль). Для ксилолов и мезителена обнаружена флуоресценция и эксиплексов и ЭДА, а для алкилбензолов с более высоким значением  $E_{ox}$  – только флуоресценция ЭДА [104].

В работе [175] показано, что при высоких концентрациях (0.1 – 11 моль/л) бензола и толуола в растворе циклогексана, содержащего  $10^{-5}$  моль/л  $DBMBF_2$  наблюдается небольшое батохромное смещение спектра поглощения. При плавном изменении концентрации арена в спектре поглощения наблюдаются точки перегиба, а в спектре люминесценции появляются полосы эксиплексов, описанные в [174, 175]. Авторы [175] связывают наблюдаемые явления с образованием КПЗ. К сожалению, в работе [175] не было учтено явление сольватохромизма, характерное для  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора [176]. Так же не было указано, сохранялась ли концентрация  $DBMBF_2$  постоянной, или, как сказано в подписях к рисункам, к раствору люминофора в циклогексане добавляли раствор бензола без учета изменения объема растворителя. Смещение спектра поглощения за счет сольватохромизма одновременно с понижением оптической плотности раствора при понижении концентрации вполне могут привести к иллюзии образования изобестических точек. При определении состава комплекса по методу изомолярных серий, модифицированному для люминесцирующих комплексов [177] и при расчете Стоксова сдвига авторы [175] не учли образование эксиплексов существующих только в возбужденном состоянии. Таким образом, в [175] не приводится неоспоримых доказательств существования в основном состоянии КПЗ  $DBMBF_2$  с бензолом. Действительно в работе [178] было показано, что хотя образование комплекса  $DBMBF_2$  с бензолом по данным квантово-химических расчетов происходит с выигрышем энергии, полосы, проявляющиеся в экспериментальном спектре поглощения, имеют такую же природу и энергию, как и в спектре  $DBMBF_2$ . Т.е.



экспериментальные спектры  $\text{DBMBF}_2$  и его комплекса с бензолом совпадают. В подтверждение этого утверждения в [178] приведены практически совпадающие спектры поглощения  $\text{DBMBF}_2$  в бензоле и хлороформе.

В работе [179] исследовали взаимодействие  $\text{DBMBF}_2$  с конденсированными ароматическими соединениями и индено-порфиринами. В коротковолновой части спектра поглощения авторами обнаружено появление новых полос отсутствующих в спектре поглощения исходного  $\text{DBMBF}_2$ , которое они относят к поглощению ЭДА комплексов. Вызывает удивление отсутствие сравнения спектров поглощения донорных ароматических соединений (доноров) со спектрами приписываемыми ЭДА комплексам. При концентрации в растворе  $\text{DBMBF}_2$   $10^{-6}$  моль/л концентрация донора доходит до  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л, т.е. при наибольшей концентрации донора наблюдается соотношение донор:акцептор 300:1. Так же необходимо учитывать, что экстинкции  $\text{DBMBF}_2$  и конденсированными ароматическими углеводороды имеют один порядок: для  $\text{DBMBF}_2$   $\lg \epsilon$  4.26 (367 нм) [180], для нафталина  $\lg \epsilon$  3.97 (286 нм), антрацена  $\lg \epsilon$  5.26 (256 нм) [181]. При сравнении спектров поглощения приведенных в [179] со спектрами чистых аренов [182] видно, что полосы относимые авторами [179] к поглощению ЭДА комплекса принадлежат к спектрам поглощения ароматических соединений. Таким образом, существование  $\text{DBMBF}_2$  ЭДА комплекса, спектр поглощения которого гипсохромно смещен относительно спектра исходного  $\text{DBMBF}_2$ , является весьма сомнительным.

Как показано на схеме потенциальной энергии образования эксиплексов  $\text{DBMBF}_2$  с алкилбензолами (рисунок 1.15) возбуждение ЭДА комплекса приводит к флуоресценции эксиплекса [104].

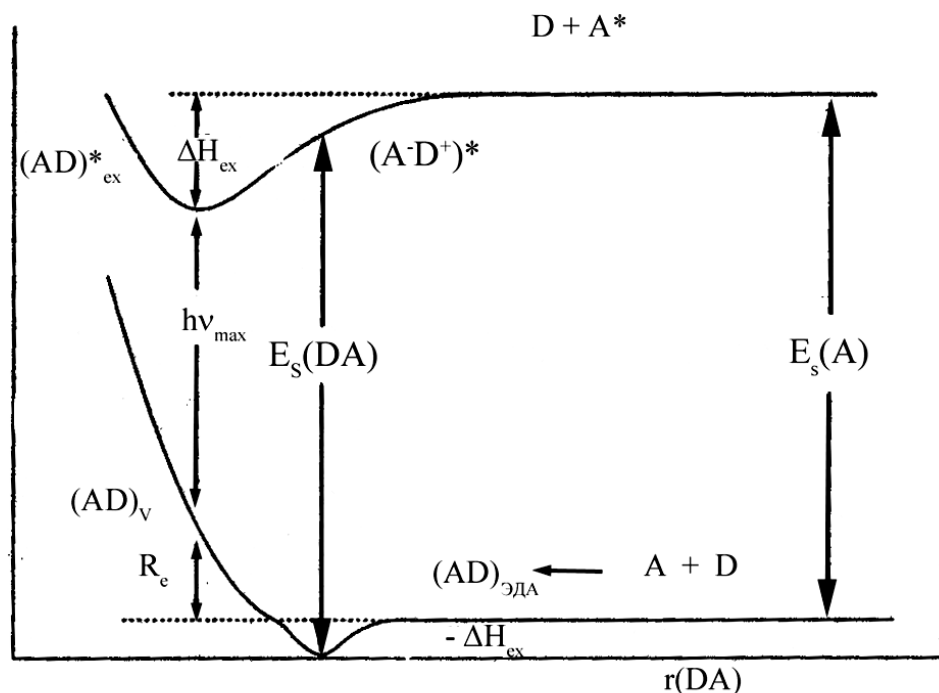


Рисунок 1.15 - Энергетический профиль реакции образования эксиплексов DBMBF<sub>2</sub> с замещенными алкилбензолами (A – акцептор - DBMBF<sub>2</sub>, D – донор - алкилбензол) [104]

Исследование термохимии процесса в циклогексане показывает, что тушение эксиплекса до основного Франк-Кондоновского состояния  $(AD)_v$  соответствует энергии отталкивания  $R_E$ . ЭДА комплексы имеют отрицательное значение энтальпии образования ((-1) – (-3) ккал/моль).  $(AD)_{ЭДА}$  зависит от стереохимии комплекса в основном состоянии  $(AD)_v$  и межмолекулярного расстояния, величина которого находится между расстоянием необходимым для образования эксиплекса ( $3.5\text{Å}$ ) и расстоянием характерным для случайной встречи молекул ( $7\text{Å}$ ). Энергия уровня Франк-Кондоновского возбужденного состояния  $*(A\cdot D^+)_v$  должна быть ниже относительно уровня  $*A + D$ , что и является причиной длинноволнового смещения в спектре поглощения ЭДА. Возбуждение ЭДА теоретически должно привести к образованию ион-радикальной пары. Как показано на рисунке 1.15 маленькая энергетическая щель между двумя энергетическими поверхностями состояний  $*A + D$  и  $*(A\cdot D^+)_v$ , весьма вероятная для Франк-Кондоновской ион-радикальной пары, уменьшается в направлении образования эксиплексов  $*(AD)_{ex}$ .

В более полярном растворителе, например, в ацетонитриле, данная схема изменения потенциальной энергии может быть не точна в связи с тем, что в полярных растворителях скорость процессов релаксации возрастает.

В [183] рассчитаны структуры комплексов DBMBF<sub>2</sub> с ароматическими углеводородами (бензол, толуол, *o*-, *m*- и *n*-ксилолы, нафталин, антрацен и пирен) в основном и первом возбужденном синглетном состоянии. Эти структуры имеют стэкинг-характер и характеризуются наличием коротких контактов между атомом фтора молекулы DBMBF<sub>2</sub> и атомами водорода молекулы углеводорода. В большинстве случаев (за исключением комплексов DBMBF<sub>2</sub> – бензол) длина этих контактов в возбужденном состоянии меньше на 0.1–0.2 Å, чем в основном состоянии.

Энергии связи комплексов в возбужденном состоянии в 2–3 раза больше, чем в основном состоянии, что подтверждает образование эксиплексов. Перенос заряда в основном состоянии комплексов незначителен и направлен от арена к DBMBF<sub>2</sub>, тогда как в возбужденном состоянии перенос заряда направлен от DBMBF<sub>2</sub> к арену и составляет 0.6–0.8 *e*.

В работе [184] для эксиплексов DBMBF<sub>2</sub> с рядом алкилбензолов рассчитан усредненный дипольный момент эксиплекса ( $\mu_{ex}$ ). Рассчитанный дипольный момент для ион-радикальной пары с полным переносом электрона ( $\mu_{CRIP}$ ) составляет  $13.8 \pm 0.5$  eV. Константа скорости флуоресценции эксиплекса теоретически связана с переходным дипольным моментом между основным и возбужденным состояниями, переход между которыми полностью разрешен. Вероятность излучения эксиплекса главным образом зависит от донора. Действительно, константа Штерна-Фольмера монотонно повышается с ростом донорной способности замещенных бензолов (от  $0.1 \text{ M}^{-1}$  для бензола до  $3.4 \text{ M}^{-1}$  для изодурола).

Квантовый выход эксиплекса ( $\Phi_{ex}^{\infty}$ ) находится в линейной зависимости от частоты максимума флуоресценции и резко возрастает по сравнению с мономерной флуоресценцией ( $\Phi = 0.045$ ), что связано с повышением времени жизни эк-

сиплекса по сравнению с DBMBF<sub>2</sub> и, следовательно, интенсивности флуоресценции эксиплекса.

В [185] обнаружено, что время жизни и квантовый выход эксиплекса при высоких концентрациях алкилбензола изменяются нелинейно, при этом максимум полосы флуоресценции эксиплекса при максимально возможной концентрации арена смещается гипсохромно. Такое поведение люминесцентных характеристик авторы [185] объясняют возможностью образования при высоких концентрациях замещенного бензола комплекса возбужденного DBMBF<sub>2</sub> не только с одной, но и с двумя (или более) молекулами донора, – триплекса (или мультиплекса)

Энергия образования и константа скорости образования эксиплекса напрямую зависят от электроно-донорной способности алкилбензолов (окислительный потенциал  $E_{ox}(D)$ ) и акцепторной способности β-дикетонатов дифторида бора (восстановительный потенциал  $E_{red}(A)$ ) находится в соответствии с [186]. Зависимость максимума флуоресценции от разницы электрохимических потенциалов при различном вкладе состояния СТ показана на рисунке 1.16. График зависимости  $h\nu_{max}$  от  $E_{ox}(D) - E_{red}(A)$  (разницы ВЗМО-ВЗМО комплекса и тушителя) демонстрирует соотношение вкладов СТ и LE состояний:  $\psi_{ex} = a|A^-D^+\rangle + c|*AD\rangle$ . Таким образом максимум флуоресценции определяется величиной:

$$h\nu_{max} (eV) = E_{ox} - E_{red} - 0.15 - U_S = E_{CRIP} - U_S.$$

На рисунке величина  $\Delta H_{ex} + R_e = E_S - h\nu_{max}$  обозначенная «х», для эксиплексов с высоким вкладом СТ состояния совпадает с расчетной (корреляционной) линией CRIP (контактной ион-радикальной пары). Энергия дополнительной стабилизации ( $U_S$ ) в случае триметилбензолов и алкилбензолов с меньшей донорной способностью, для которых величина «х» изменяется пропорционально вкладу СТ равна нулю. Дополнительная энергия стабилизации  $U_S$ , показанная на рисунке как «у» появляется при возникновении резонансного взаимодействия  $|A^-D^+\rangle \leftrightarrow |*AD\rangle$ .

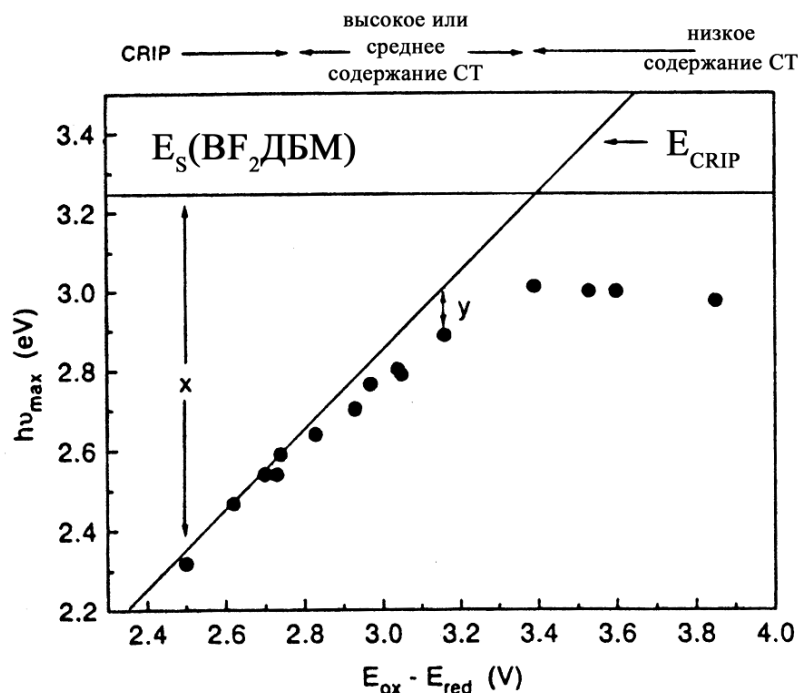
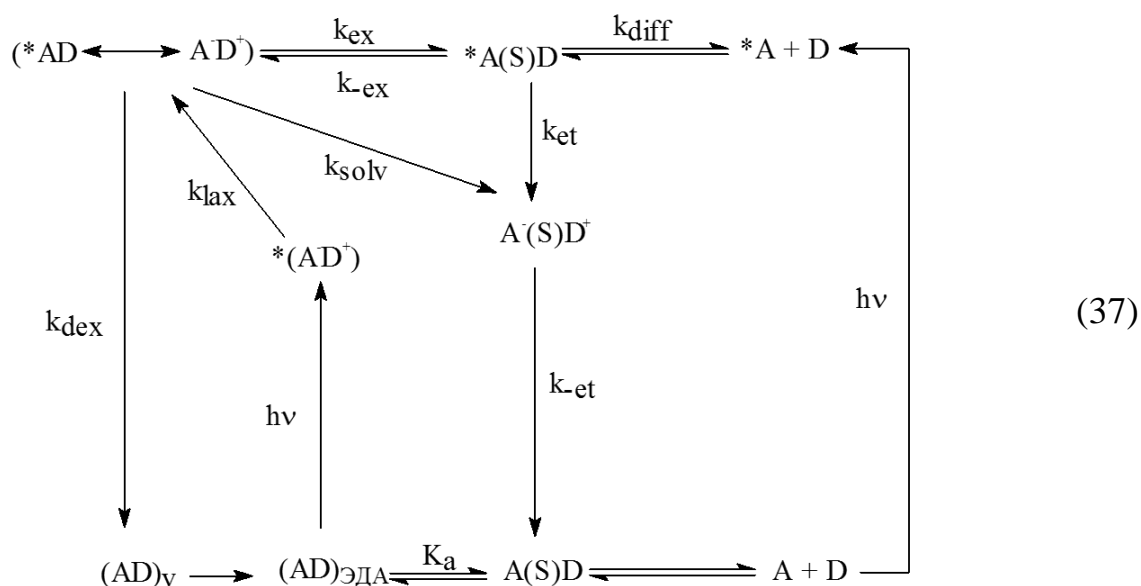


Рисунок 1.16 - Зависимость максимума флуоресценции эксиплекса от разницы редокс-потенциалов DBMBF<sub>2</sub> и алкилбензола [186]

Суммируя вышеперечисленные данные исследований по кинетике, термодинамике и электронной структуре эксиплексов в [184] предложен механизм фотохимического поведения DBMBF<sub>2</sub>. На схеме 37 показано поведение DBMBF<sub>2</sub> и алкилбензолов в условиях диффузного контроля с учетом модели двойного энергетического состояния эксиплекса  $|A^-D^+\rangle \leftrightarrow |*AD\rangle$ . При достаточно высоких концентрациях DBMBF<sub>2</sub> (~0.1 М) и алкилбензолов (~0.5 М) образуется ЭДА комплекс, который при возбуждении трансформируется в эксиплекс. Дальнейшая эволюция эксиплекса включает в себя не только флуоресценцию, фотоциклоприсоединение и обратный переход электрона, но и образование сольватированной ион-радикальной пары ( $k_{solv}$ ).



На схеме 37 приведены различные пути дезактивации возбужденного состояния DBMBF<sub>2</sub>. В условиях диффузного контроля при сближении DBMBF<sub>2</sub> и алкилбензола наблюдается конкуренция между образованием эксиплекса и сольватированным комплексом \*A(S)D, при этом возрастает межмолекулярное расстояние и таким образом уменьшается интенсивность излучения эксиплексов. Интенсивность флуоресценции зависит от растворителя, присутствия возбужденного ЭДА комплекса – как предшественника эксиплекса, сольволиза ион-радикальной пары и ее фотохимических реакций в полярных растворителях (этот путь наиболее важен для ЭДА комплексов с высокой степенью содержания СТ в эксиплексе).

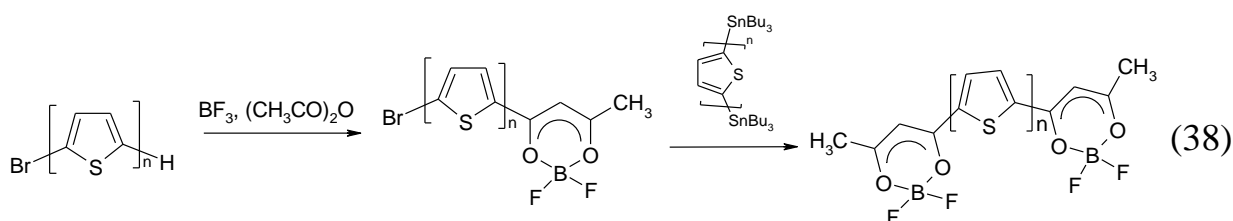
Таким образом, особенностью β-дикетонатов дифторида бора является их достаточно сильное донорно-акцепторное взаимодействие с органическими электронодонорными соединениями, приводящее к образованию эксиплексов в возбужденном состоянии. В связи с этим возникает закономерный вопрос: возможно ли образование подобных комплексов с газообразными ароматическими соединениями? Проблема определения следов бензола, толуола и ксилола является актуальной и требует новых разработок. В настоящее время используются и разрабатываются химические сенсоры, позволяющие детектировать пары бензола, толуо-

ла и ксилолов в газовой фазе, которые основаны на различных физических принципах: электрохимические, пьезокристаллические, оптические сенсоры и т. п.

### 1.7 Функциональные полимерные материалы на основе $\beta$ -дикетонатов дифторида бора

Актуальной задачей химии  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора является получение функциональных материалов - полимеров содержащих комплексы дифторида бора. Для решения этой проблемы применяется два подхода: использование  $\text{BF}_2$ - $\beta$ -дикетонатной группы в качестве концевой для олигомеров и встраивание этой группы в полимерную цепь.

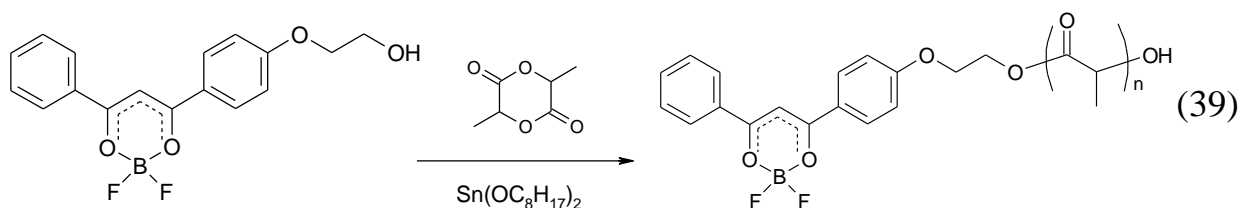
В качестве примера улучшения эксплуатационных характеристик функционального полимера путем введения в качестве концевой группы  $\beta$ -дикетоната дифторида бора можно привести модифицирование олиготиофена, описанное в работе [187]. Процесс получения  $\text{BF}_2$ - $\beta$ -дикетонатсодержащего олиготиофена состоит из двух этапов (схема 38). На первом этапе из бромолтиофена ацилированием уксусным ангидридом и эфиром трифторида бора получают олигомер, содержащий одну  $\text{BF}_2$ - $\beta$ -дикетонатную группу. Потом взаимодействием с олиготиофеном, имеющим две трибутилстанил-группы, получают симметричный бис- $\beta$ -дикетонат дифторида бора, в котором ацетилацетонатные группы соединены цепочкой, содержащей 3-4 тиофеновых фрагмента.



Полиотиофен применяют в качестве интенсивно поглощающего фотопроводящего элемента в органических солнечных батареях, поэтому увеличению его поглощающей способности уделяется повышенное внимание [188-190]. Полученные  $\text{BF}_2$ - $\beta$ -дикетонатсодержащие олиготиофены обладают высокой поглощающей способностью ( $\lg \epsilon > 5$ ) и способностью к самоорганизации (при формирова-

нии пленок в длинноволновой области наблюдаются изменения, характерные для J-агрегатов [187]).

При получении  $\text{BF}_2$ - $\beta$ -дикетонатсодержащего олиготиофена предварительно синтезируют концевые участки – цепочки из одного - двух ядер тиофена соединенные с  $\beta$ -дикетонатом дифторида бора. Другой способ введения концевых групп: использование  $\beta$ -дикетоната дифторида бора, имеющего  $\alpha$ -заместители способные участвовать в реакции полимеризации в качестве инициатора или соинициатора полимеризации. 1-(4-(2-Гидроксиэтокси)фенил)-3-фенилпропан-1,3-дионат дифторида бора является соинициатором ионной полимеризации лактона молочной кислоты [191, 192] и капролактона [193] с образованием борсодержащих люминесцирующих полимеров (полилактон- ( $\text{BF}_2\text{dbmPLA}$ ) и поликапролактон- ( $\text{BF}_2\text{dbmPCA}$ ) дибензоилметанатов дифторида бора (схема 39):



Полученные полимеры обладают интересными оптическими свойствами: фосфоресценцией при комнатной температуре [191], зависимостью спектра люминесценции от молекулярной массы полимера [192] и от его строения [194]. В каждой молекуле полиэфира находится только одна концевая группа - дибензоилметанат дифторида бора. При повышении молекулярной массы полимера концентрация концевых групп на единицу массы полимера уменьшается, одновременно снижается вероятность образования эксимеров дибензоилметаната дифторида бора. При этом за счет уменьшения концентрационного тушения происходит изменение цвета люминесценции порошков полимеров с желто-зеленого на голубой, уменьшение времени жизни возбужденного состояния и увеличение интенсивности люминесценции [193-195]. Наиболее благоприятные условия формирования эксимеров наблюдаются для  $\text{BF}_2\text{dbmPCA}$  [193], так как чистый поликапролактон имеет более высокую степень кристалличности, чем его блок-сополимеры

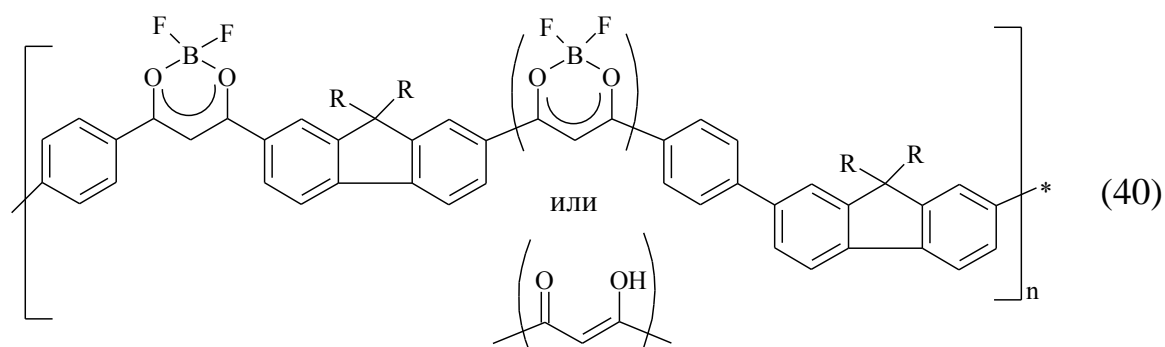


с полилактоном и чистый полилактон [196]. Благодаря высокой степени кристалличности,  $\text{BF}_2\text{dbmPCA}$  способен образовывать между кристаллическими областями микрополости, в которых и локализованы люминофорные группы.

Родственные  $\beta$ -дикетонатам дифторида бора соединения  $\text{BODIPY}$  используются в биологии как одно- и двухфотонные люминесцентные красители [197, 198], а полилактоны являются хорошо известными биоразлагаемыми полимерами [199]. Поэтому первоначальной целью получения  $\text{BF}_2\text{dbmPLA}$  являлась разработка новых люминесцирующих биополимеров [192, 200]. Возможность формирования наночастиц размером меньше 100 нм способных люминесцировать в водной среде [201] позволяет  $\text{BF}_2\text{dbmPLA}$  проникать в клетку, а длинноволновое двухфотонное поглощение возбуждающее люминесценцию (790 нм) позволяет проводить исследования при помощи многофотонной микроскопии без вреда для нее [202]. Наночастицы  $\text{BF}_2\text{dbmPLA}$  фосфоресцируют в водной среде при комнатной температуре, фосфоресценция  $\text{BF}_2\text{dbmPLA}$  тушится под действием кислорода [192]. Наряду со способностью накапливаться в тканях богатых коллагеном и проникать в капилляры, чувствительная к кислороду фосфоресценция позволяет использовать  $\text{BF}_2\text{dbmPLA}$  для контроля за биологическими процессами, протекающими в условиях гипоксии, например, за развитием опухолей [203, 204].

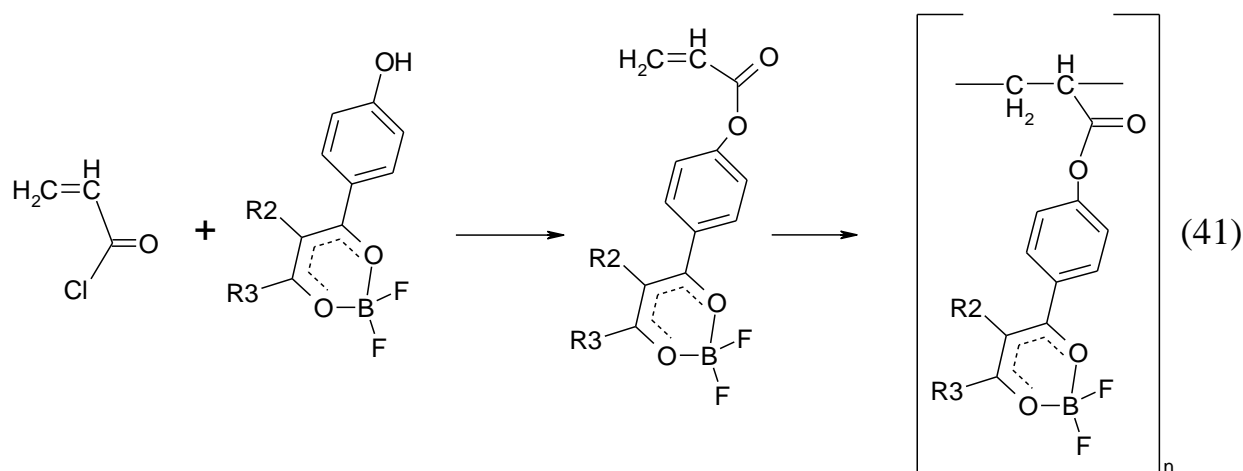
Производные флуорена традиционно используют для получения люминесцирующих полимерных материалов, которые обладают хорошими пленкообразующими свойствами, растворимостью в органической среде, устойчивостью к внешним воздействиям, яркой люминесценцией [205, 206]. Поэтому в настоящее время проводятся исследования, позволяющие расширить спектральный диапазон люминесцирующих полимерных производных флуорена. Одной из таких работ является [207], в которой описано получение полимера содержащего в одной цепи чередующиеся флуореновые и  $\beta$ -дикетонатные группы (схема 40). Полученный полимер вводили в реакцию с эфиром трифторида бора, при этом варьировали соотношения реагентов. Такой подход позволяет получать полимеры с различной концентрацией  $\beta$ -дикетоната дифторида бора, и, используя концентраци-

онные изменения цвета люминесценции характерные для  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора [117, 208], изменять спектрально-люминесцентные свойства полимера.



При изменении содержания  $\text{BF}_2$ - $\beta$ -дикетонатных циклов к общему числу  $\beta$ -дикетонатных групп в полимере от 0,2 до 1 максимум спектра люминесценция в растворе и в пленке плавно смещается от 580 до 620. Полученные образцы меняют цвет люминесценции от желто-зеленого до оранжевого. Следует отметить, что в отличие от раствора, в пленке не наблюдается концентрационного тушения люминесценции.

Еще одним методом получения полимеров, содержащих  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора является полимеризация комплексов содержащих в  $\alpha$ -заместителе двойную связь и способных к радикальной полимеризации. В [209] такие мономеры были получены ацилированием хлорангидридами непредельных кислот гидроксо-группы фенильного кольца (схема 41):



Сополимеризация акрилатов и метакрилатов содержащих  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора с различными мономерами, как предполагают авторы [209], позволит получать различные оптические материалы.

В литобзоре систематизирован материал по синтезу, строению, химическим и фотохимическим свойствам  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора и функциональным полимерам на их основе. Методы синтеза  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора отличаются большим разнообразием, но химические свойства исследованы слабо. Основное внимание уделялось практически важным реакциям: взаимодействию комплексов с гидразином и аминами с целью получения гетероциклических соединений и альдольно-кетоновой конденсации с образованием интенсивно окрашенных полиметиновых красителей.

Для широкого круга соединений определена кристаллическая структура, но часто авторы ограничиваются описанием молекулярной структуры, хотя комплекс межмолекулярных взаимодействий оказывает значительное влияние на оптические свойства кристаллических соединений.

Классический подход к исследованию люминесцентных свойств вещества включает в себя изучение спектров поглощения и люминесценции для растворов с низкой оптической плотностью и кристаллов. Для  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора межмолекулярное взаимодействие в кристалле приводит к значительному изменению спектрально-люминесцентных свойств, поэтому следует обратить внимание на межмолекулярное взаимодействие в растворах и полимерных матрицах.

Следует отметить, что многие вопросы спектроскопии и фотофизики этого интересного класса соединений практически не изучены. В частности, актуальной является проблема фотостабильности и агрегационных процессов в полимерной матрице; фото- и термоиндуцированные процессы; концентрационная зависимость люминесценции (эксимерообразование, агрегационно-индуцированная люминесценция). Детально исследование этих интересных процессов является актуальной научной задачей.

## ГЛАВА 2 Объекты и методы исследования

### 2.1 Синтез $\beta$ -дикетонатов дифторида бора

#### 2.1.1 Получение $\beta$ -дикетонатов дифторида бора хелатированием лиганда

*Анизоил- и нафталоилбензоилметанаты дифторида бора, имеющие заместители в фенильном кольце:*

1) Смесь соответствующих  $\beta$ -дикетоната меди и хлорангидрида карбоновой кислоты в соотношении 1 : 2.1 в хлороформе кипятят или выдерживают при комнатной температуре в течение времени, указанного в таблице 3. После этого реакционную смесь промывают 3N серной кислотой до обесцвечивания органического слоя, затем водой и сушат сульфатом натрия. Растворитель отгоняют, остаток 20 минут кипятят в 50 мл 3N аммиака и нейтрализуют горячий раствор концентрированной соляной кислотой. Смесь охлаждают до комнатной температуры, раствор фильтруют, осадок сушат на воздухе и перекристаллизовывают из соответствующего растворителя (таблица 3). Данные масс-спектрометрии полученных  $\beta$ -дикетонатов приведены в таблице 4.

2) Смесь соответствующего  $\beta$ -дикетона, эфирата трифторида бора, трибутилбората в соотношении 1 : 1.2 : 1.5 в толуоле кипятят в течение 30 мин. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и разбавляют в 2 раза петролейным эфиром. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из ацетонитрила. Количества реагентов и выходы продуктов приведены в таблице 5, данные ИК спектроскопии и элементного анализа в таблице 6.

*Тиофенилацетилацетонат дифторида бора.* Тиофенилацетилацетон получают по методике [210]. Смесь 1.3 г тиофенилацетилацетона, 2.4 мл борнобутилового эфира и 1.2 мл эфирата трифторида бора кипятят 30 мин в 5 мл толуола. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром и

Таблица 3 - Реагенты, условия синтеза, выходы и температуры плавления анизоил- и нафтоилбензоилметанов

Реагенты				Vр-ля, мл	Т. р-ции, °С	Время, ч	Выход		Т. пл., °С
β-дикетонат меди		хлорангидрид					г	%	
R <sub>1</sub>	г	R <sub>2</sub>	г						
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	2.43	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.48	100	комн	24	0.50	36	49 <sup>1</sup>
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	1.43	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.36	60	60	1.5	0.53	50	122-3 <sup>2</sup>
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	4.05	<i>m</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.88	150	60	1	0.71	28	153-5 <sup>3</sup>
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	7.77	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6.54	50	60	2	1.8	35	171-3 <sup>2</sup>
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4.00	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.92	100	комн	36	1.63	54	121-2 <sup>2</sup>
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8.47	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9.80	250	60	2	3.10	64	137-8 <sup>3</sup>
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4.52	<i>m</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4.71	150	60	1	1.00	29	113-4 <sup>3</sup>
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4.10	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4.60	50	60	1	1.50	43	174-5 <sup>2</sup>

П р и м е ч а н и е - вещества были перекристаллизованы из: <sup>1</sup> - пентана; <sup>2</sup> – метилового спирта; <sup>3</sup> - изопропилового спирта.

Таблица 4 - Данные масс-спектрометрии  $\beta$ -дикетонов общей формулы  $R_1COCH_2COR_2$ 

R	$C_{10}H_7$						$p-CH_3OC_6H_4$							
R'	$p-BrC_6H_4$		$m-NO_2C_6H_4$		$p-NO_2C_6H_4$		$C_6H_5$		$p-BrC_6H_4$		$m-NO_2C_6H_4$		$p-NO_2C_6H_4$	
Фрагмент	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %
M	353*	92	319	97	319	100	254	13	333 <sup>a</sup>	6	299	100	299	100
M-H	352*	100	318	100	318	99	253	9	332 <sup>a</sup>	4	298	50	298	47
M-NO <sub>2</sub> , M-Br	-	-	272	10	272	10	-	-	253	1	-	-	253	3
M-R	-	-	197	6	197	7	147	4	226 <sup>a</sup>	1	-	-	192	5
M-R'	207	13	192	5	192	8	177	12	177	11	177	20	177	19
R'C=O	184 <sup>a</sup>	19	150	8	150	4	105	28	184 <sup>a</sup>	16	-	-	150	6
RC=O	155	28	155	32	155	40	135	62	135	100	135	75	135	73
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OMe	-	-	-	-	-	-	108	36	108	76	108	21	108	48
R	127	50	127	73	127	42	107	9	107	14	-	-	107	8
R'	156 <sup>a</sup>	17	-	-	-	-	77	100	156 <sup>a</sup>	26	-	-	122	5
O=CCH=C=O	69	21	69	29	69	33	69	58	69	67	69	46	69	23

П р и м е ч а н и е - интенсивность ионов, содержащих атом брома, рассчитана как сумма интенсивностей двух пиков, содержащих изотопы <sup>79</sup>Br и <sup>80</sup>Br.

Таблица 5 - Условия синтеза, выходы и температуры плавления анизоил- и нафталоилбензоилметанатов дифторида бора

β-Дикетон		Массы реагентов, г			V р-ля, мл	Выход,		Т. пл., °C
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	лиганд	BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	(BuO) <sub>3</sub> B		г	%	
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.23	0.14	0.29	15	0.19	71	177-8
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.25	0.13	0.24	10	0.13	46	281-2
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	<i>m</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.34	0.21	0.38	20	0.24	61	241-2
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.00	0.58	1.04	20	0.74	67	275-6
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.00	0.73	1.38	5	0.63	56	206-7
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.00	0.97	1.79	45	1.00	44	217-9
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>m</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.76	0.47	0.87	20	0.48	55	259-60
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.90	0.48	0.90	20	0.69	67	248-9

Таблица 6 - Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии анизоил- и нафталоилбензоилметанаты  
дифторида бора

N		Найдено,%		Брутто- формула	Вычислено,%		$\nu, \text{cm}^{-1}$			
R <sub>1</sub>	R <sub>1</sub>	C	B		C	B	R=Ar	C=O,C=C	B-F	B-O
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	Ph	70.65	4.12	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> BF <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70.85	4.07	1629, 1599	1545, 1510	1155, 1146	1081, 1050
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	p-BrC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	56.89	3.31	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> BBrF <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	56.91	3.36	1588	1540, 1505	1253, 1223	1084, 1064
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	m-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	62.27	2.88	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> BF <sub>2</sub> NO <sub>4</sub>	62.16	2.95	1607	1559, 1513	1270, 1245	1095, 1070
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	62.25	2.86	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> BF <sub>2</sub> NO <sub>4</sub>	62.16	2.95	1625	1601, 1543	1161, 1118	1084, 1036
p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Ph	63.46	3.54	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> BF <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63.62	3.58	1612, 1595	1576, 1535	1165, 1148	1073, 1050
p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-BrC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	52.37	2.87	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> BBrF <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52.51	2.95	1605, 1589	1555, 1523	1273, 1253	1128, 1094
p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	m-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	55.30	3.08	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> BF <sub>2</sub> NO <sub>5</sub>	55.37	3.12	1591	1545, 1505	1275, 1242	1082, 1031
p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	55.43	3.17	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> BF <sub>2</sub> NO <sub>5</sub>	55.37	3.12	1605	1553, 1511	1271, 1243	1071, 1041



перекристаллизовывают из смеси толуол-гексан. Бледно-желтые ромбические кристаллы, выход 0.74 г (48 %), т.пл. 71-72°C. Найдено, %: С, 51.56; Н, 4.35.  $C_5H_6BF_2O_2S$ . Вычислено, %: С, 51.59; Н, 4.33. ИК-спектр (KBr),  $\nu/cm^{-1}$ : 1562, 1488 (C=O, C=C), 1210, 1128 (B-F), 1100, 1070 (B-O).

*Бензоилацетонат дифторида бора* получают по методу [33]. Выход 11.65 г (56 %); т. пл. 155-156°C.

*Дибензоилметанат дифторида бора* получают по методу [33]. Выход 21.8 г (80.3%); т. пл. 190-191°C.

*p-Ацетоксибензоилацетонат дифторида бора* получают по методу [209]. Выход 21.5 г (55 %), т.пл. 140-1 °С.

### 2.1.2 Получение орто-гидроксидибензоилметанатов дифторида бора

*Орто-гидроксидибензоилметан* получают по методике [211].

*2,2-Дифтор-4-(2'-гидроксифенил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборин гидрат*. Смесь 2.4 г орто-гидроксидибензоилметана, 1.9 мл эфирата трифторида бора в 20 мл толуола кипятят пять минут. После охлаждения реакционной смеси выпавший осадок перекристаллизовывают из смеси ацетонитрил – вода 4:1. Бледно-желтые игольчатые кристаллы, выход 1.2 г (42 %); по данным термогравиметрии т. дегидратации 93°C, т. пл. 152°C. ИК (KBr),  $\nu/cm^{-1}$ : 3459 (O-H), 1624 ( $C_6H_5$ ,  $C_6H_4$ ), 1566, 1539 (C=O, C=C), 1157, 1134 ( $^{11}B-F$ ,  $^{10}B-F$ ), 1083, 1049 ( $^{11}B-O$ ,  $^{10}B-O$ ). Масс-спектр (ESI-),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 287 [M-H] (100). Найдено (%): С, 58.02; Н, 4.26.  $C_{22}H_{16}O_5 \cdot H_2O$ . Вычислено, %: С, 58.86; Н, 4.28.

*1-(2'-Гидрокси, 4'-бензоилоксифенил), 3-фенилпропандион-1,3* получали аналогично о-гидроксидибензоилметану [211]:

1) Смесь 15.2 г 2,4-дигидроксиацетофенона, 35 г хлористого бензоила и 30 мл пиридина нагревают на водяной бане 30 мин. После этого в реакционную смесь добавляют 100 мл 10 % соляной кислоты. Продукт экстрагируют этилацетатом, этилацетат отгоняют на ротаторном испарителе. 2,4-Дибензоилоксиацетофенон перекристаллизовывают из изопропилового спирта. Выход 22.32 г (62 %). Найдено,

%, С, 73.27; Н, 4.38.  $C_{22}H_{16}O_5$ . Вычислено, %: С, 73.33; Н, 4.48. ИК (KBr),  $\nu/cm^{-1}$ : 1743 (O-C=O), 1688 (CH<sub>3</sub>C=O), 1600 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1244 (-O-CO).

2) Раствор 20 г 2,4-дibenзоилоксиацетофенона в 30 мл пиридина нагревают до 50°C и при перемешивании добавляют 5.5 г нагретого до 80°C порошка гидроксида калия. Смесь перемешивают 30 мин при 50°C, при этом выпадает осадок 1-(2'-гидрокси, 4'-бензоилоксифенил), 3-фенилпропандионата-1,3 калия. После охлаждения кашеобразную массу растворяют в 100 мл 10 % уксусной кислоты. Осадок β-дикетона отфильтровывают, промывают водой, перекристаллизовали из изопропилового спирта. Выход 15.42 г (77 %). ИК (KBr),  $\nu/cm^{-1}$ : 3700 (O-H), 3604 (O-H...O), 1743 (O-C=O), 1629 (C=O), 1600 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1589 (C=CH-CO). Найдено, %: С, 73.47; Н, 4.56.  $C_{22}H_{16}O_5$ . Вычислено, %: С, 73.33; Н, 4.48.

*2,2-Дифтор-4-(2'-гидрокси, 4'-бензоилоксифенил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборин.* Смесь 2.4 г 1-(2'-гидрокси, 4'-бензоилоксифенил), 3-фенилпропандиона-1,3 и 1.9 мл эфирата трифторида бора в 20 мл толуола кипятят пять минут. Выпавший осадок отфильтровывают, высушивают на воздухе и перекристаллизовывают из ацетонитрила. Желтые кристаллы, выход 0.64 г (24 %); т. пл. 145-146°C. ИК (KBr),  $\nu/cm^{-1}$ : 3196 (O-H...O), 1741 (O-C=O), 1598 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1531 (C=CH-CO), 1141, 1107 (B-O), 1043, 1022 (B-F). Найдено, %: С, 64.82; Н, 3.58.  $C_{22}H_{15}BF_2O_5$ . Вычислено, %: С, 64.74; Н, 3.70.

### 2.1.3 Получение аренолацетонатов дифторида бора ацилированием ароматических соединений

*Общая методика ацилирования.* Через раствор арена в уксусном ангидриде пропускают до насыщения быстрый ток газообразного трехфтористого бора при интенсивном перемешивании. Реакционная смесь изменяет цвет в следующем порядке: бесцветный - желтый - пурпурный - темно-коричневый. С начала цветового перехода: желтый - пурпурный охлаждают реакционную колбу на бане вода - лед. В ходе реакции выпадает осадок β-дикетоната дифторида бора. В реакционную смесь, представляющую собой сиропобразную массу, покрывающую осадок, для облегчения фильтрования добавляют 150 мл диэтилового эфира. Продукт от-

фильтровывают, промывают эфиром, гексаном и перекристаллизовывают последовательно из ацетонитрила и толуола.

*2,2-Дифторо-4-(4'-метилфенил)-6-метил-1,3,2-диоксаборин (толуоилацетонат дифторида бора)* получают из 25 мл толуола и 100 мл уксусного ангидрида. Бесцветные игольчатые кристаллы, выход 40.2 г (75 %), т. пл. 158-9°C. ИК (KBr),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 1610, 1592 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 1550, 1510 ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ), 1164, 1143 (B-F), 1085, 1050 (B-O). Найдено, %: C, 59.32; H, 4.89.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BF}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C, 58.02; H, 4.95.

*2,2-Дифторо-4-(4'-этилфенил)-6-метил-1,3,2-диоксаборин* получают из 30 мл этилбензола и 100 мл уксусного ангидрида. Бесцветные ромбические кристаллы, выход 30.5 г (47 %), т. пл. 163-5°C. ИК (KBr),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 1611, 1579 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 1553, 1539 ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ), 1156, 1136 (B-F), 1061, 1050 (B-O). Найдено, %: C, 60.43; H, 5.53.  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BF}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C, 60.55; H, 5.50.

*2,2-Дифторо-4-(4'-фенилфенил)-6-метил-1,3,2-диоксаборин* получают из 15.4 г дифенила и 100 мл уксусного ангидрида. Желтые кристаллы, выход 20.3 г (71 %), т. пл. 211-2°C. ИК (KBr),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 1602 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 1584, 1529 ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ), 1200, 1172 (B-F), 1084, 1056 (B-O). Найдено, %: C, 67.10; H, 4.54.  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BF}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C, 67.13; H, 4.58.

*2,2-Дифторо-4-(2-нафтил)-6-метил-1,3,2-диоксаборин* получают из 46.2 г нафталина и 150 мл уксусного ангидрида. Желтые кристаллы, выход 71.5 г (73 %). Т. пл. 163-4°C. Найдено, %: C, 64.48; H, 4.16.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BF}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C, 64.61; H, 4.26. ИК (KBr),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 1666 ( $\text{C}_{10}\text{H}_7$ ), 1562, 1530 ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ), 1184, 1168 (B-F), 1084, 1070 (B-O).

*2,2-Дифторо-4-(2',4',6'-метилфенил)-6-метил-1,3,2-диоксаборин (1-(2',4',6'-триметилфенил)-бутан-1,3-дионат дифторида бора)* получают из 15 г дифенила и 50 мл уксусного ангидрида. Бесцветные кристаллы, выход 16.2 г (51 %), т. пл. 103-4°C. ИК (KBr),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 1611, 1590 ( $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 1554, 1541 ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ), 1156, 1138 (B-F), 1072, 1050 (B-O). Найдено, %: C, 61.36; H, 6.09.  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{BF}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C, 61.94; H, 6.00.

*2,2-Дифторо-4-(9H-флуорен-2-ил)-6-метил-1,3,2-диоксаборин* получают из 41.5 г флуорена и 100 мл уксусного ангидрида. Желто-оранжевый порошок, выход 40.2 г (54 %), т. пл. 260-1°C. ИК (KBr),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 1560, 1543 (C=O, C=C), 1152, 1128 (B-F), 1059, 1024 (B-O). Найдено, %: C, 68.63; H, 4.36.  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BF}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C, 68.50; H, 4.40.

*2,2-Дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборин* получают из 22.3 г антрацена и 100 мл уксусного ангидрида. Перекристаллизовывают из толуола при помощи экстрактора Сокслета. Оранжевый порошок, выход 16.8 г (43 %), т. пл. 228-92°C. ИК (KBr),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 1626 ( $\text{C}_{10}\text{H}_7$ ), 1571, 1541 (C=O, C=C), 1190, 1167 (B-F), 1086, 1065 (B-O). Найдено, %: C, 69.27; H, 4.23.  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{BF}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C, 69.23; H, 4.26.

*2,2-Дифторо-4-(4'-метоксифенил)-6-метил-1,3,2-диоксаборин.*

*Способ 1.* Получают из 40 мл анизолы и 120 мл уксусного ангидрида. Реакция сопровождается значительным осмолением смеси. Продукт очищают флэш-хроматографией на силикагеле, элюент - хлороформ, и перекристаллизовывают из изопропилового спирта. Бледно-желтые полупрозрачные кристаллы, выход 37.5 г (43 %), т. пл. 147-9°C. ИК (KBr),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 1606 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 1561, 1511 (C=O, C=C), 1222, 1189 (B-F), 1085, 1053 (B-O). Найдено, %: C, 54.55; H, 4.70.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BF}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: C, 54.82; H, 4.62.

*Способ 2.* Через смесь 15 мл анизолы, 45 мл уксусного ангидрида и 70 мл уксусной кислоты пропускают ток газообразного трифторида бора до насыщения при интенсивном перемешивании и охлаждении на бане вода-лед. Добавляют 50 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из ацетонитрила. Выход 19.7 г (60 %). Т. пл. 147-8 °C.

## 2.1.4 Ацилирование стирола и сополимера стирола с метилметакрилатом

*Ацилирование сополимера стирола с метилметакрилатом*

1) В 40 мл уксусной кислоты растворяют 8.6 г сополимера стирола с метилметакрилатом (содержание стирола 35 масс. %), добавляют 10 мл уксусного ангидрида. Через реакционную смесь при интенсивном перемешивании и охлажде-

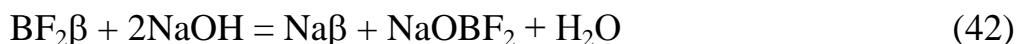
нии на бане вода-лед пропускают ток трифторида бора до насыщения. Перемешивают один час и выливают в 150 мл воды, полимер отфильтровывают, промывают водой, сушат в вакуумном шкафу при 30°C. Выход 10.1 г. Содержание (BF<sub>2</sub>β) 4.0 масс. %, степень конверсии полистирольных групп 12 %.

2) К раствору 2 мл аддукта трифторида бора с уксусной кислотой в 4 мл уксусного ангидрида при температуре 60°C по каплям добавляют раствор 1.96 г сополимера стирола с метилметакрилатом (содержание стирола 35 мас. %) в смеси 4 мл уксусного ангидрида и 2 мл уксусной кислоты. Нагревают при перемешивании 3 часа, охлаждают до комнатной температуры и по каплям добавляют 20 мл воды. Выпавший полимер отфильтровывают, промывают водой, сушат в вакуумном шкафу при 30°C. Выход 2.4 г, Содержание (BF<sub>2</sub>β) 6.2 масс. %, степень конверсии полистирольных групп 17 %.

*Ацилирование полистирола.* К раствору 5.5 мл аддукта трифторида бора с уксусной кислотой и 8 мл уксусного ангидрида в 5мл бензола при температуре 60°C по каплям добавляют раствор 2 г полистирола в 10 мл бензола. Нагревают при перемешивании 3 часа, охлаждают до комнатной температуры и по каплям добавляют 20 мл воды. Органический слой отделяют, промывают водой. Полимер осаждают гексаном, отфильтровывают, и сушат в вакуумном шкафу при 30°C. Выход 1.7 г. Содержание (BF<sub>2</sub>β) 5.3 масс. %, степень конверсии полистирольных групп 4 %.

#### *Определение содержания BF<sub>2</sub>-β-дикетонатных групп в полимере*

Для определения использовали реакцию гидролиза β-дикетонатов дифторида бора в щелочной среде (схема 47). Предварительно методику определения отработали на модельных соединениях: бензоилацетонате и *p*-этилбензоилацетонате дифторида бора.



Навеску полимера 0.1 – 0.2 г растворяют в 15 мл диоксана при нагревании, к горячему раствору добавляют 10 мл 0.05 н. спиртового раствора гидроксида на-

трия и кипятят 5 минут. После охлаждения раствор титруют 0.05 н. соляной кислотой по фенолфталеину. Одновременно проводят контрольный опыт без навески. Содержание  $\text{BF}_2$ - $\beta$ -дикетонатных групп X (%) рассчитывают по формуле:

$$X = ((V_0 - V_1) \cdot 0.05 \cdot 236) / (2 \cdot g)$$

$V_0$  – объем 0.05 н. раствора HCl, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;

$V_1$  – объем 0.05 н. раствора HCl, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;

g – навеска полимера, г;

236 – M ( $\text{BF}_2\text{CH}_3\text{COCCHCOC}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$ ), г/моль.

### 2.1.5 Получение симметричных дибензоилметанатов дифторида бора ацилированием аренов

*Дианизоилметанат дифторида бора.* Через смесь 40 мл трифторуксусного ангидрида, 3.5 г малоновой кислоты и 10 мл анизола при перемешивании и охлаждении на бане вода-лед пропускают газообразный трифторид бора до насыщения. При этом наблюдается разогревание реакционной смеси и выпадение оранжевого осадка. Затем смесь выливают в 100 мл воды, осадок отфильтровывают и сушат на воздухе. После перекристаллизации из толуола получают ярко-желтые кристаллы с выходом 5.0 г (44.75 %), т. пл. 209-210°C. ИК (KBr),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 1602 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 1550, 1492 ( $\text{C}=\text{O}, \text{C}=\text{C}$ ), 1460, 1242 ( $\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4$ ), 1183, 1126 (B-F), 1098, 1084 (B-O). Найдено: C, 61.53 %; H, 4.48 %.  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BF}_2\text{O}_4$ . Вычислено: C, 61.45 %; H, 4.52 %;

*Дитолуоилметанат дифторида бора.* Через смесь 100 мл трифторуксусного ангидрида, 10.4 г малоновой кислоты и 30 мл толуола при перемешивании и охлаждении на бане вода-лед пропускают газообразный трифторид бора до насыщения. Наблюдается разогревание реакционной смеси и выпадение желтого осадка. Затем смесь выливают в 300 мл воды, осадок отфильтровывают и сушат на воздухе. Перекристаллизовывают из толуола. Ярко-желтые игольчатые кристаллы, выход 14.0 г (46.7 %), т.пл. 214-5°C. ИК (KBr),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 1606 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 1530,

1496 (C=O,C=C), 1368 (CH<sub>3</sub>), 1126, 1090 (B-F), 1036, 1012 (B-O). Найдено, %: С, 68.25; Н, 5.72. C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>BF<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С, 68.00; Н, 5.67.

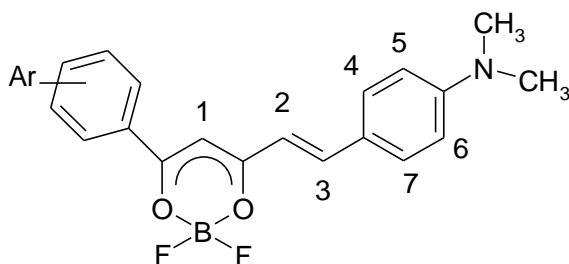
### 2.1.6 Бромирование β-дикетонатов дифторида бора по алкильному заместителю фенильного кольца

*2,2-Дифторо-4-(4'-бромметилфенил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборин.* Смесь 0.005 моль 2,2-дифторо-4-(4'-метилфенил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборина, 0.0075 моль N-бромсукцинимиды, 0.15 г перекиси бензоила и 50 мл сухого четыреххлористого углерода кипятят при перемешивании 30 минут. Смесь охлаждают до 0°C, фильтруют, к раствору добавляют 20 мл петролейного эфира и оставляют на ночь при температуре 10°C. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из изопропилового спирта. Светло-желтый порошок, выход 0.76 г (42 %), т. пл. 158-9 °С. ИК (KBr), ν/см<sup>-1</sup>: 1598 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 1548 (C=O,C=C), 1155, 1114 (B-F), 1089, 1058 (B-O). <sup>1</sup>H ПМР (CDCl<sub>3</sub>): δ 6.59 (1H, с. -COCHCO-), 7.56 (2H, д. 6.4; -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) 8.04 (2H, д. 8.4; -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.16-7.54 (5H, м., C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.52 (2H, с.; -CH<sub>2</sub>Br). Найдено, %: С, 52.70; Н, 3.28. C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>BBrF<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С, 52.65, Н, 3.31.

*2,2-Дифторо-4,6-(4'-бромметилфенил)-1,3,2-диоксаборин* получали аналогично 2,2-дифторо-4-(4'-бромметилфенил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборину. Светло-желтый порошок, выход 1.10 г (48 %), т. пл. 175-6 °С. 2.86. <sup>1</sup>H ПМР (CDCl<sub>3</sub>): δ 6.59 (1H, с. -COCHCO-), 7.56 (4H, д. 6.4; -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) 8.04 (4H, д. 8.4; -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 4.52 (4H, с.; -CH<sub>2</sub>Br). Найдено, %: С, 44.62; Н, 2.87. C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>BBr<sub>2</sub>F<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С, 44.59, Н,

### 2.1.7 Полиметиновые красители на основе β-дикетонатов дифторида бора

*Общая методика.* Раствор 0.002 моль ареноилацетоната дифторида бора и 0.002 моль *para*-диметиламинобензальдегида в 5 мл уксусного ангидрида нагревают на водяной бане 30 минут. Выпавшие после охлаждения кристаллы отфильтровывают, промывают уксусной кислотой, продукт очищают флэш-хроматографией с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила.



*2,2-Дифторо-4-(p-диметиламиностирил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборин (1)*, черные кристаллы с металлическим блеском, выход: 0.40 г (60%), т. пл. 216-217°C. ИК (KBr),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 1582, 1558, 1494, 1172, 1132, 1101, 1055  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.11 (с, 6H, N- $\text{CH}_3$ ), 6.53 (с, 1H, H(1)), 6.57 (д,  $J=15.5$  Hz, 1H, H(3)), 6.72 (д,  $J=9.1$  Hz, 2H (5,6)), 7.50 (м, 2H, Ar), 7.56 (д,  $J=9.1$  Hz, 2H, H(4,7)), 8.05 (м, 3H, Ar), 8.11 (д,  $J=15.5$  Hz, 1H, H(2));  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 40.2, 97.0, 112.1, 114.4, 122.2, 128.3, 128.8, 132.1, 132.7, 133.9, 149.4, 153.1, 179.0, 181.0. Найдено, %: С, 66.54; Н, 5.23; N, 4.20.  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{BF}_2\text{NO}_2$ . Вычислено, %: С, 66.89; Н, 5.32; N, 4.11.

*2,2-Дифторо-4-(p-диметиламиностирил)-6-(p-метоксифенил)-1,3,2-диоксаборин (2)*. Черный порошок: 0.46 г (62%), т. пл. 204-205°C. ИК (KBr)  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 1596, 1577, 1539, 1521, 1506, 1456, 1435, 1373, 1257, 1254, 1159, 1120, 1045, 1012  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.11 (с, 6H, N- $\text{CH}_3$ ), 3.92 (с, 3H, O- $\text{CH}_3$ ), 6.46 (с, 1H, H(1)), 6.57 (д,  $J=15.2$  Hz, 1H, H(3)), 6.79 (м, 2H, (H(5,6))), 7.00 (м, 2H, Ar), 7.56 (м, 2H, H(4,7)), 8.05 (м, 3H, Ar, H(2));  $^{13}\text{C}$  NMR (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 40.4, 55.6, 96.1, 112.6, 114.3, 125.0, 130.8, 131.6, 147.9, 164.8, 179.6. Найдено, %: С, 64.83; Н, 5.23; N, 3.56.  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{BF}_2\text{NO}_2$ . Вычислено, %: С, 64.72; Н, 5.43; N, 3.77.

*2,2-Дифторо-4-(p-диметиламиностирил)-6-(9H-флуорен-2-ил)-1,3,2-диоксаборин (3)*. Черные кристаллы, выход: 0.57 г (67%), т. пл. 238-239°. ИК (KBr)  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 1600, 1517, 1479, 1365, 1324, 1286, 1163, 1126, 1045  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.11 (с, 6H, N- $\text{CH}_3$ ), 3.90 (с, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 6.59 (с, 1H, H(1)), 6.58 (д,  $J=15.1$  Hz, 1H, H(3)), 6.71 (м, 2H, H(5,6)), 7.43 (м, 3H, Ar), 7.55 (м, 2H, H(4,7)), 7.87 (м, 2H, Ar), 8.10 (м, 2H, Ar, H(2)), 8.27 (с, 1H, Ar);  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 36.8, 40.1, 97.2, 112.1, 114.7, 120.0, 121.1, 125.0, 125.3, 127.2, 127.7, 128.5, 130.8, 131.9, 140.3, 143.7, 144.7, 147.8, 148.8, 153.1, 180.2. Найдено, %: С, 72.90; Н, 5.11; N, 3.31.  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{BF}_2\text{NO}_2$ . Вычислено, %: С, 72.75; Н, 5.17; N, 3.26



*2,2-Дифторо-4-(*p*-диметиламиностирил)-6-(нафт-2-ил)-1,3,2-диоксаборин (4).*

Черный порошок, выход: 0.51 г (65%), т. пл. 201-202°C. ИК (KBr)  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 1595, 1558, 1516, 1490, 1375, 1184, 1157, 1132, 1043  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.11 (с, 6H, N- $\text{CH}_3$ ), 6.60 (д,  $J=15$  Hz, 1H, H(3)), 6.66 (с, 1H, H(1)), 6.71 (м, 2H, H(5,6)), 7.65-7.51 (м, 5H, Ar, H(4,7)), 7.90 (м, 2H, Ar), 7.99 (м, 2H, Ar), 8.12 (д,  $J=15$  Hz, 1H, H(2));  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 40.1, 97.5, 112.1, 114.4, 122.1, 123.4, 127.1, 127.9, 128.6, 129.0, 129.7, 130.4, 132.1, 136.0, 149.4, 153.2, 178.6, 180.8. Найдено, %: C, 70.43; H, 5.14; N, 3.58.  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{BF}_2\text{NO}_2$ . Вычислено, %: C, 70.61; H, 5.15; N, 3.58.

*2,2-Дифторо-4-(*p*-диметиламиностирил)-6-(антр-9-ил)-1,3,2-диоксаборин (5).*

Темно-зеленый порошок, выход: 0.52 г (59%), т. пл. 114-115°C. ИК (KBr)  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 1558, 1538, 1519, 1483, 1437, 1371, 1282, 1221, 1184, 1142, 1043, 1012  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.13 (с, 6H, N- $\text{CH}_3$ ), 6.35 (с, 1H, H(1)), 6.55 (д,  $J=15.1$  Hz, 1H, H(3)), 6.73 (м, 2H, H(5,6)), 7.60-7.46 (м, 8H, Ar, H(4,7)), 8.04 (м, 2H, Ar), 8.24 (м, 3H, Ar, H(2)), 8.89 (с, 1H, Ar),  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 40.1, 105.6, 112.2, 113.7, 122.3, 125.2, 125.3, 125.4, 125.6, 126.6, 127.3, 128.6, 129.2, 130.9, 132.5, 151.1, 153.5, 181.1, 182.0. Найдено, %: C, 73.46; H, 5.04; N, 3.15.  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{BF}_2\text{NO}_2$ . Вычислено, %: C, 73.49; H, 5.03; N, 3.17.

*2,2-Дифторо-4,6-(*p*-диметиламиностирил)-1,3,2-диоксаборин (6).*

Смесь 0.002 моль ацетилацетоната дифторида бора и 0.004 моль *p*-диметилбензальдегида в 5 мл уксусного ангидрида нагревают 1 час при 140°C. После охлаждения реакционной смеси осадок отфильтровывают, промывают на фильтре уксусной кислотой, очищают флэш-хроматографией и перекристаллизовывают из ацетонитрила. Черный порошок, выход: 0.49 г (60%), т. пл. 220-221°C. ИК (KBr)  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 1603, 1558, 1519, 1487, 1471, 1373, 1228, 1192, 1115, 1036  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.09 (с, 12H, N- $\text{CH}_3$ ), 5.90 (с, 1H, H(1)), 6.47 (д,  $J=15.2$  Hz, 2H, H(3)), 6.74 (д,  $J=8.8$  Hz, 4H, H(5,6)), 7.52 (м, 4H, H(4,7)), 7.97 (д,  $J=15.1$  Hz, 2H, H(2));  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 40.1, 100.9, 112.4, 115.4, 131.3, 140.7, 178.0. Найдено, %: C, 67.43; H, 6.24; N, 6.76.  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C, 67.33; H, 6.14; N, 6.83.

*2,2-Дифторо-4,6-(p-диметиламиностирил)-5-метил-1,3,2-диоксаборин (7)*

1) *3-Метил-2,4-пентандионат дифторида бора* получают аналогично 3-фенил-2,4-пентандионату дифторида бора из 0.2 моль уксусного ангидрида, 0.1 моль метилэтилкетона и 0.03 моль п-толуилсульфокислоты. Белые игольчатые кристаллы, выход 12 г (74 %), т. пл. 83-85°C. Найдено (%): С, 44.58; Н, 5.51.  $C_6H_9BF_2O_2$ . Вычислено (%): С, 44.50; Н, 5.60. ИК (KBr),  $\nu/cm^{-1}$ : 1587, 1516 (C=O, C=C), 1214, 1152 ( $^{11}B-F$ ,  $^{10}B-F$ ), 1094, 1065 ( $^{11}B-O$ ,  $^{10}B-O$ ).  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ): 2.33 (с. 6H)  $-CH_3$ , 1.95 (с. 3H).

2) Взаимодействие 3-метил-2,4-пентандионата дифторида бора с p-диметиламинобензальдегидом проводят аналогично синтезу 2,2-дифторо-4,6-(p-диметиламиностирил)-1,3,2-диоксаборина. Черный порошок, выход: 0.47 г (54%), т. пл. 203-4°C. ИК (KBr)  $\nu/cm^{-1}$ : 1612, 1573, 1525, 1469, 1435, 1368, 1278, 1176, 1118, 1056, 1018.  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ): 1.43 (с, 3H,  $CH_3-$ ), 3.09 (с, 12H,  $N-CH_3$ ), 6.23 (д,  $J=14.8$  Hz, 2H, H(3)), 6.95 (д,  $J= 8.8$  Hz, 4H, H(5,6)), 7.58 (д,  $J= 8.7$  Hz, 4H, H(4,7)), 8.04 (д,  $J= 15.1$  Hz, 1H, H(2)). Найдено, %: С, 67.43; Н, 6.24; N, 6.76.  $C_{24}H_{27}BF_2N_2O_2$ . Вычислено, %: С, 67.93; Н, 6.41; N, 6.60.

*2,2-Дифторо-4,6-(p-диметиламиностирил)-5-хлор-1,3,2-диоксаборин (8)*

1) *Хлорацетилацетонат дифторида бора*. Хлорацетилацетон получают по методике [212]. Смесь 13 г хлорацетилацетона, 40 мл борнобутилового эфира и 11.2 мл эфирата трифторида бора перемешивают 30 мин, при этом наблюдается разогревание реакционной смеси. После ее охлаждения выпавшие бесцветные кристаллы отфильтровывают, промывают гексаном и перекристаллизовывают из эфира. Выход 11.0 г (60 %); т. пл. 62-3°C. Найдено (%): С, 32.95; Н, 3.28.  $C_5H_6BClF_2O_2$ . Вычислено (%): С, 32.93; Н, 3.32. ИК-спектр (KBr),  $\nu/cm^{-1}$ : 1550, 1496 (C=O, C=C), 1227, 1186 (B-F), 1086, 1025 (B-O).

2) Взаимодействие 3-хлор-2,4-пентандионата дифторида бора с p-диметиламинобензальдегидом проводят аналогично синтезу 2,2-дифторо-4,6-(p-диметиламиностирил)-1,3,2-диоксаборина. Темно-синий порошок, выход: 0.55 г (62%), т. пл. 187-8°C. ИК (KBr),  $\nu/cm^{-1}$ : 1612, 1583, 1574, 1520, 1433, 1360, 1178,

1161, 1091, 1016.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.09 (с, 12H, N- $\text{CH}_3$ ), 6.74 (д,  $J=15$  Hz, 2H, H(3)), 6.90 (м, 4H, H(5,6)), 7.55 (м 4H, H(4,7)), 8.05 (д,  $J=15$  Hz, 1H, H(2)).  
Найдено, %: C, 67.43; H, 6.24; N, 6.76.  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{BClF}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C, 62.12; H, 5.44; N, 6.30.

*2,2-Дифторо-4,6-(*p*-диметиламиностирил)-5-изопропил-1,3,2-диоксаборин(9)*

1) *3-Изопропил-2,4-пентандионат дифторида бора*. Смесь 0.08 моль изопропилового спирта и 0.05 моль ацетилацетона насыщают трифторидом бора при охлаждении на бане лед-соль в течение 1 ч 40 мин. Колбу оставляют на ночь при температуре  $5^\circ\text{C}$ . Выпавшие кристаллы, отфильтровывают и промывают водой. Осадок перекристаллизовывают из смеси гексан - хлороформ. Белые игольчатые кристаллы, выход 6.3 г (66 %), т. пл.  $109-110^\circ\text{C}$ . Найдено (%): C, 50.62; H, 6.83.  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{BF}_2\text{O}_2$ . Вычислено (%): C, 50.57; H, 6.90. ИК-спектр (KBr),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 1583, 1510 (C=O, C=C), 1208, 1154 (B-F), 1092, 1060 (B-O).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.40 (с. 6H,  $\text{CH}_3\text{-CO}$ ),  $-\text{CH}<$ : 2.93 (м. 7.33, 1H),  $-\text{CH-CH}_3$ : 1.28 (д. 7.32, 6H).

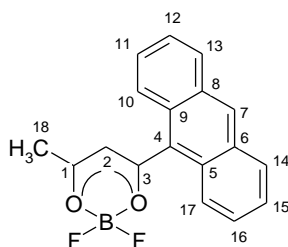
2) Взаимодействие 3-изопропил-2,4-пентандионата дифторида бора с *p*-диметиламинобензальдегидом проводят аналогично синтезу 2,2-дифторо-4,6-(*p*-диметиламиностирил)-1,3,2-диоксаборина. Черный порошок, выход: 0.52 г (58%), т. пл.  $206-7^\circ\text{C}$ . ИК (KBr),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 1611, 1574, 1523, 1462, 1436, 1351, 1267, 1164, 1121, 1079, 1028.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.22 (д,  $J=6.2$  Hz, 1H,  $-\text{CH-}$ ), 1.45 (д,  $J=7.4$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3\text{-CH}$ ), 3.09 (с, 12H, N- $\text{CH}_3$ ), 6.70 (д,  $J=9$  Hz, 4H, H(5,6)), 6.91 (д,  $J=14.8$  Hz, 2H, H(3)), 7.54 (д,  $J=9$  Hz, 4H, H(4,7)), 8.04 (д,  $J=14.8$  Hz, 1H, H(2)).  
Найдено, %: C, 69.12; H, 6.84; N, 6.26.  $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C, 69.04; H, 6.91; N, 6.19.

**2.1.8 Фотодимеризация 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина**

*Адсорбцию 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина (AntAcBF<sub>2</sub>) на силикагеле* проводят следующим образом: к 0.5 г AntAcBF<sub>2</sub> в 25 мл хлороформа добавляют 1.25 г силикагеля (фракция 5-10 мкм), перемешивают в

темноте в течение 5 часов. Фильтруют на фильтре Шотта. Осадок выдерживают две минуты в 10 мл диэтилового эфира, фильтруют, сушат при температуре 40°C в темноте один час.

*Фотодимеризация AntAcBF<sub>2</sub>*. 0.7 г тонко растертого порошка AntAcBF<sub>2</sub> облучают нефилтрованным светом ртутной лампы ДРТ-250 в течении 70 часов. После облучения порошок растворяют в ацетоне, осадок цвета хаки отфильтровали и трижды промывают ацетоном на фильтре, выход 0.3 г, 42.8 %. *m/z* (%): 620 (3) [M<sup>+</sup>], 578 (10), 556 (28), 330 (21), 310 (3), 263 (100), 245 (26), 205 (20). Температура разложения фотодимера до AntAcBF<sub>2</sub> измеренная в приборе для плавления - 190°C.



AntAcBF<sub>2</sub> <sup>13</sup>C ЯМР (δ): 26(C(18)); 105 (C(2)); 123, 125, 128 (C(4)-C(17)); 196 (C(1), C(3)). Dim <sup>13</sup>C ЯМР (δ): 26(C(18)); 53 (C(4),C(7)); 105 (C(2)); 128 (C(10)-C(13), (C(14)-C(17))); 143 (C(9), C(8), C(5), C(6)); 196 (C(1), C(3)).

### 2.1.9 Пленки ПММА допированные β-дикетонатами дифторида бора

Оптически прозрачные пленки, содержащие  $1.5 \cdot 10^{-7} \div 2 \cdot 10^{-5}$  моль/г полимера получены методом полива: раствор 0.7 г ПММА и навеску люминофора в 10 мл смеси толуол-хлороформ (1:1) выливают в чашку Петри и высушивают в течение 24 часов при комнатной температуре, затем два часа при 40°C.

## 2.2 Экспериментальные методы исследования

Для проведения спектральных исследований были использованы следующие растворители: ацетонитрил, диоксан, дихлорметан, четырехлористый углерод, бензол, этанол, хлороформ (ACROS ORGANICS) без дополнительной очистки.

Спектры поглощения регистрировали на UV/Vis спектрометре Shimadzu UV-2550 в кюветах толщиной 10, 1 мм и в тонком слое между кварцевыми стеклами. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu-RF5301. Спектры концентрированных растворов записывали при фронтальном расположении кюветы. Для варьирования длины оптического пути использовались кюветы 10x1, 10x2 и тонкий слой раствора между кварцевыми стеклами. Квантовые выходы флуоресценции определяли относительно родамина 6G в спирте ( $\phi = 0.96$ ) и антрацена в спирте ( $\phi = 0.30$ ) [213]. Спектры люминесценции при 77 К регистрировали на спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО), источником возбуждения служила лампа ДРШ-250, фильтр УФС-6 ( $\lambda_{ex} = 365$  нм). Спектры флуоресценции с временным разрешением измерены по технологии времякоррелированного счета одиночных фотонов (TCSPC) на лазерном пикосекундном спектрофлуориметре FluoTime 200 (PicoQuant), источник PDL 800-B ( $\lambda_{ex}=370$  нм).

Спектры фосфоресценции, возбуждения фосфоресценции и времени жизни фосфоресценции измеряли на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse.

Спектры полного отражения сняты на двулучевом оптическом спектрофотометре Hitachi U3010 с использованием интегрирующей сферы в диапазоне 190-900 нм при 300 и 100 К. При регистрации спектров использовались следующие параметры: ширина щели – 5 нм, скорость сканирования – 300 нм/мин.

ИК спектры записывали на приборах IR Prestige-21 (Shimadzu) и IR Affinity-1 (Shimadzu) в таблетках KBr и в вазелиновом масле.

Масс-спектры записывались в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов, источник ионизации ESI, масс-спектрометрический детектор Shimadzu LCMS-2010EV, образцы вводили в детектор в системе ацетонитрил:вода - 9:1. Для анизоил- и нафталоилбензоилметанов масс-спектры записывали на газовом хроматографе с масс-селективным детектором Hewlett Packard Hp 5890 II/5972. Объем вводимой пробы 1 мкл, с делением потока 1 к 20, поток газа-носителя 1 мл в сек, газ-носитель N 9. Режим полного сканирования от 50 до 410. Тем-

пература инжектора 180°C, температура детектора 280°C, температурная программа от 50 до 280°C по 20°C в минуту. Энергия ионизации 70 эВ.

Калориметрическое исследование проводилось на приборе DSC-204 фирмы NETZSCH в атмосфере аргона в запечатанном алюминиевом тигле со скоростью – 10 °C/мин. Термогравиметрическое исследование проведено на приборе STA-449 C, STA- исследование проводилось в платиновом тигле с крышкой со скоростью нагрева 5 °C/мин. Отверстие в крышке обеспечивает давление паров разложения в одну атмосферу.

Микроскопическое исследование проводилось на атомно-силовом микроскопе ЗАО NT-MDT (Зеленоград) и на люминесцентном микроскопе AXIOPLAN-2 Imaging (Carl Zeiss, Germany) в стандартной конфигурации, фильтр 02 (возбуждение 365 нм, FT 395, LP420) [214].

Пригодные для PCA кристаллы получены кристаллизацией из ацетонитрила, толуола или смеси толуол-гексан. Рентгенограммы образцов сняты на дифрактометре D8 ADVANCE по методу Брегг-Брентано с вращением образца Си К $\alpha$ -излучении (V=35 кВ, I=40 мА). Идентификация экспериментальных данных выполнена с учетом всех дифракционных отражений. Полное рентгеноструктурное исследование проводили в системе SMART-1000 CCD фирмы Bruker с использованием MoK $\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Сбор, редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки и пересчет интегральных интенсивностей в модули структурных амплитуд проведены по программам [215]. Структура определена прямым методом с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов по программам [216]. Положения атомов водорода хотя и выявлялись на синтезах электронной плотности, однако не определили принципиальной новизны и для дальнейшей работы были использованы расчетные и уточненные по модели "наездника". Кристаллографические данные, характеристики рентгендифракционного эксперимента и детали уточнения структуры  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора приведены в приложении.

Фотомеханические исследования проводились в ИБМ ДВО РАН.

Для исследования использовали полоску материала  $\approx 15 \times 3$  мм, толщина 15 - 17 мкм. Образец для измерения двигательной активности помещали в измеритель перемещения, расположенный на предметном столе микроскопа AXIOPLAN2 Imaging (Carl Zeiss, Germany) [214]. Принцип действия, оптическая и электронная схемы подобны описанным ранее [217]. Образец испытуемого полимера, закреплённый на механически не связанном с микроскопом 3D микроманипуляторе КМ-2 (СКБ БП, Пущино-на-Оке, СССР), помещался в ход лучей микроскопа. Регистрирующая перемещение головка измерительного устройства помещалась на столике микроскопа, так, чтобы полоска полимера располагалась в зазоре между фото- и светодиодами фотоприёмного устройства. Приёмный фотодиод был прикрыт маской с вырезом в виде полукруга, на который фокусировался профиль полоски образца. При перемещении изображения полоски меняется длина тени на маске, следовательно, и электрический сигнал на выходе устройства. Для светового воздействия на полимерную плёнку использовали излучение дуговой ртутной лампы HBO-100 в штатном осветителе микроскопа. Электрические сигналы реакции полоски и фотодиода, регистрирующего характер управляющего излучения, записывали либо на двухканальном перьевом самописце mod. 7880 (Tesla, Czech Republic).

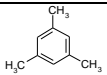
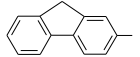
### 2.3 Квантово-химические расчеты

Квантовохимические расчеты проведены с использованием теории функционала плотности (DFT). Эта теория успешно применяется для моделирования основного состояния молекул, а ее вариант, основанный на уравнении Кона—Шэма, зависящем от времени (TDDFT), эффективен при расчетах энергий возбужденных состояний. Вычисления выполнены с помощью квантовохимических комплексов Firefly (версия 7.1.G) и GAMESS-US в базисе 6-311G с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP5. Для более корректного учета межмолекулярных взаимодействий на атомах водорода включена поляризационная функция. При расчетах спектров поглощения учитывались 20 возбужденных состояний.

### ГЛАВА 3 Мономерная флуоресценция $\beta$ -дикетонатов дифторида бора

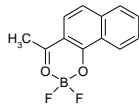
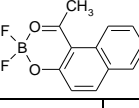
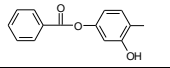
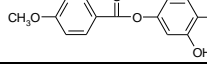
Растворы  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора обладают интенсивной флуоресценцией, что позволяет использовать данные соединения в качестве люминесцентных красителей и активных сред для лазеров [218-220]. Как будет показано в следующей главе, при переходе от разбавленных растворов комплексов дифторида бора к концентрированным, в спектрах люминесценции происходят значительные изменения, связанные с агрегацией молекул в возбужденном состоянии. Поэтому на первом этапе целесообразно рассмотреть спектральные свойства разбавленных растворов с концентрацией  $10^{-7} - 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л (мономерную флуоресценцию). В качестве объектов исследования выбраны бензоилацетонаты и дибензоилметанаты дифторида бора, имеющие различные заместители в фенильных кольцах (таблица 7).

Таблица 7 - Максимумы полос поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции разбавленных растворов в хлороформе ( $C=5 \cdot 10^{-6}$  моль/л)  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора общей формулы  $RCOCHCOCR_1BF_2$

R	R <sub>1</sub>	$\lambda_{abs}$ , нм (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{ex}$ , нм	$\lambda_{lum}$ , нм	$\phi$	$\tau$ , нс
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	262(3.51), 328(4.18)	261, 332, 345	395	0.00 1	0.54
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	272(3.52), 334(4.20)	267, 340	392	0.01	1.40
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	273(3.48), 335(4.23)	272, 360	390	0.12	1.11
	CH <sub>3</sub>	287(3.97), 326(4.01)	290, 326	412	0.06	1.15
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	276(4.06), 360(4.47)	247, 280, 366	386	0.04	2.91
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C(O)OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	267(3.44), 333(4.32)	361	400	0.05	1.46
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	267(3.95), 288(3.68), 343(4.26), 382(3.78)	380	441	0.53	1,92
C <sub>14</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	254 (4.98), 293 (4.10), 333 (3.59), 349 (3.68), 367 (3.73), 384 (3.68), 443 (3.58)	297, 364, 388, 447	406, 427, 536	0.09	0.85
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	246(3.70), 358(4.56)	360	426	0.75	1,13
	CH <sub>3</sub>	383(4.68)	263, 382	436	0.86	1,85



Продолжение таблицы 7

R	R <sub>1</sub>	$\lambda_{\text{abs}}$ , нм (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{ex}}$ , нм	$\lambda_{\text{lum}}$ , нм	$\phi$	$\tau$ , нс
		268(4.52), 301(3.98), 313(4.10), 415(3.71), 437(3.62)	270, 314, 412	431, 462	0.65	0.69
		252(4.72), 314(4.51), 359(4.40)	268, 290, 345, 384	390	0.00 7	0.52
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	256(3.59), 304(3.54), 398(4.39)	260, 303, 381, 397	425	0.86	1.97
<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	251(4.57), 373(4.85), 411(4.55)	254, 279, 313, 377, 410	471	0.27	2,55
<i>m</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	247(4.33), 295(4.02), 362(4.39)	270, 375, 414	487	0.70	2.16
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	263(4.36), 298(4.03), 377(4.41)	267, 312, 376, 422	509	0.20	2.13
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	256(3.25), 303(3.20), 398(4.02)	260, 305, 380, 401	426	0.95	2.92
<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	255(3.85), 312(3.98), 404(4.64)	256, 282, 312, 386, 408	432	0.95	1.78
<i>m</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	249(4.02), 381(4.21)	225, 306, 385, 406	448	0.40	0.84
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	263(4.11), 388(4.43)	265, 312, 411	328, 483	0.11	0.49
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	270(3.58), 365(4.31), 381(4.23)	277, 286, 366, 379	396, 416	0.29	0.61
<i>p</i> -BrCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	273(3.46), 290(3.46), 369(4.25), 385(4.20)	273, 290, 362, 380	407, 421	0.54	1.04
<i>m</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	250(3.86), 358(4.08)	280, 386	400, 416	0.11	0.71
<i>o</i> -HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	298, 351, 385	270, 288, 355, 410	482	0.18	1.11
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	380(3.66)	271, 288, 350, 402	462	0.61	0.93
	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	257(3.96), 297(3.91), 414(4.26)	415	455	0.57	1.79
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	335(4.05), 410(4.53)	272, 295, 372, 390, 415	406, 432	0.75	1.63
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	321(2.91), 409(3.80)	254, 321, 386, 411	434, 455	0.98	2,42
<i>p</i> -BrCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -BrCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	275(3.90), 369(4.17), 410(3.67)	414	451	0.06	0.45

### 3.1 Влияние геометрического фактора на спектрально-люминесцентные свойства $\beta$ -дикетонатов дифторида бора

В работе [165] при исследовании природы безызлучательных переходов в молекуле  $\text{DBMBF}_2$  показано, что в безызлучательных процессах участвуют только гармонические колебания с высокой энергией, локализованные на фенильных группах несмотря на то, что вибронная структура излучательных переходов включает в себя колебательные моды описывающие валентные, деформационные и торсионные колебания как с участием гетероатома, так и локализованные на  $\beta$ -дикетонатном лиганде  $\text{DBMBF}_2$ . Колебания с участием фенильных групп включают в себя и вращение вокруг ординарной C-C связи. Для уменьшения вероятности крутильных колебаний в [221] было предложено использовать стерический фактор: наличие заместителя в  $\gamma$ -положении хелатного цикла приводит к ограничению возможности вращения арильного  $\alpha$ -заместителя. Существование углеродородного мостика между углеродом в  $\gamma$ -положении и фенильным заместителем полностью блокирует вращение заместителя, что приводит к батохромному смещению и к росту квантового выхода флуоресценции [221].

Наличие *орто*-заместителей в фенильном кольце приводит к уменьшению вероятности вращения фенильных колец. Казалось бы, возникновение при этом стерических затруднений, препятствующих копланарному расположению фенильного и хелатного колец, должно было бы приводить к уменьшению  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия в молекуле и образованию системы двух несопряженных хромофоров. Однако, для  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора не наблюдается ни уменьшения квантового выхода люминесценции, ни гипсохромного смещения спектров поглощения и люминесценции, как должно было бы происходить при уменьшении  $\pi$ - $\pi$  сопряжения. Напротив, при введении двух метильных групп в *орто*-положение фенильного кольца бензоилацетоната дифторида бора наблюдается увеличение квантового выхода и небольшое батохромное смещение спектра люминесценции (таблица 7).

Сравним люминесцентные свойства и электронное строение двух близких  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора: в одном из них две метильных группы в *орто*-положении фенильного кольца препятствуют образованию плоской конфигурации - 1-(2',4',6'-триметилфенил)бутан-1,3-дионат дифторида бора ( $\text{MezAcBF}_2$ ) (рисунок 3.1), а во втором - бензоилацетонате дифторида бора ( $\text{BAcBF}_2$ ) - фенильный  $\alpha$ -заместитель имеет возможность свободного вращения [121].

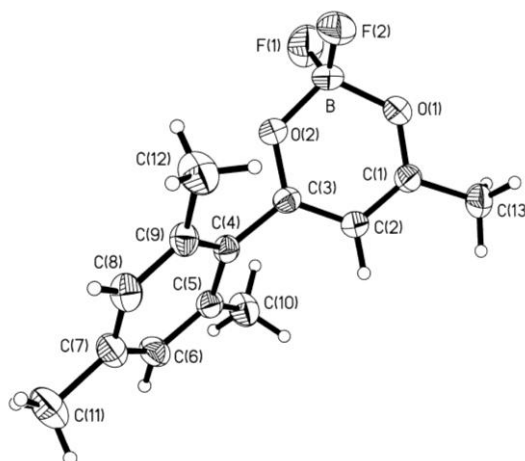


Рисунок 3.1 - Молекулярное строение  $\text{MezAcBF}_2$

По данным РСА, длины связей хелатного цикла  $\text{MezAcBF}_2$  и  $\text{BAcBF}_2$  совпадают (таблица 8).

Таблица 8 - Некоторые длины связей  $\text{MezAcBF}_2$  и  $\text{BAcBF}_2$

Связь	$\text{MezAcBF}_2$ $l, \text{Å}$	$\text{BAcBF}_2$ [116] $l, \text{Å}$	Связь	$\text{MezAcBF}_2$ $l, \text{Å}$	$\text{BAcBF}_2$ [116] $l, \text{Å}$
O(2)-C(3)	1.298(2)	1.293	C(4)-C(5)	1.405(3)	1.386
O(1)-C(1)	1.295(2)	1.289	C(4)-C(9)	1.409(3)	1.394
C(2)-C(1)	1.366(3)	1.365	C(5)-C(6)	1.382(3)	1.379
C(2)-C(3)	1.378(3)	1.379	C(9)-C(8)	1.383(3)	1.376
C(1)-C(13)	1.483(3)	1.488	C(7)-C(6)	1.378(3)	1.373
C(4)-C(3)	1.476(3)	1.472	C(7)-C(8)	1.388(3)	1.378

Хелатное кольцо в  $\text{MezAcBF}_2$  является плоским, как и в  $\text{VAcBF}_2$ . Равенство длин связей соединяющих фенильное и хелатное кольца (C(3)-C(4)) в молекулах  $\text{MezAcBF}_2$  и  $\text{VAcBF}_2$ , свидетельствует об одинаковой степени сопряжения  $\pi$ -систем фенильного и хелатного колец в молекулах обоих соединений. Влияние метильных заместителей фенильного кольца на геометрию молекулы значительно: торсионный угол C(9)-C(4)-C(3)-O(2) (между плоскостями фенильного и хелатного колец) (рисунок 3.1) в  $\text{MezAcBF}_2$  составляет  $55^\circ$ , в то время как фенильное и хелатное кольца  $\text{VAcBF}_2$  лежат в одной плоскости [52].

Таблица 9 - Положения максимумов спектров поглощения, мономерной люминесценции и времена жизни люминесценции растворов  $\text{MezAcBF}_2$  и  $\text{VAcBF}_2$  в хлороформе

	$\lambda_{\text{lum}}$ , нм	$\tau$ , нс (А)	$\lambda_{\text{abs}}$ , нм ( $\lg \varepsilon$ )	$\phi$
$\text{MezAcBF}_2$	412	1.1	324 (4.00) 286 (3.98)	0.06
$\text{VAcBF}_2$	395	0.9	330 (4.19) 263 (3.51)	0.001

Как было показано в работе [22], влияние индуктивного эффекта алкильных групп в *p*-положении фенильного кольца бензоилацетонатов дифторида бора на флуоресценцию одиночных молекул в растворе незначительно. В случае  $\text{MezAcBF}_2$  и  $\text{VAcBF}_2$  максимумы люминесценции близки (таблица 9). Спектры поглощения (возбуждения люминесценции) этих соединений отличаются (рисунок 3.2): в спектре  $\text{MezAcBF}_2$  наблюдаются две полосы одинаковой интенсивности, а в спектре  $\text{VAcBF}_2$  интенсивная длинноволновая и малоинтенсивная коротковолновая полосы (рисунок 3.2).

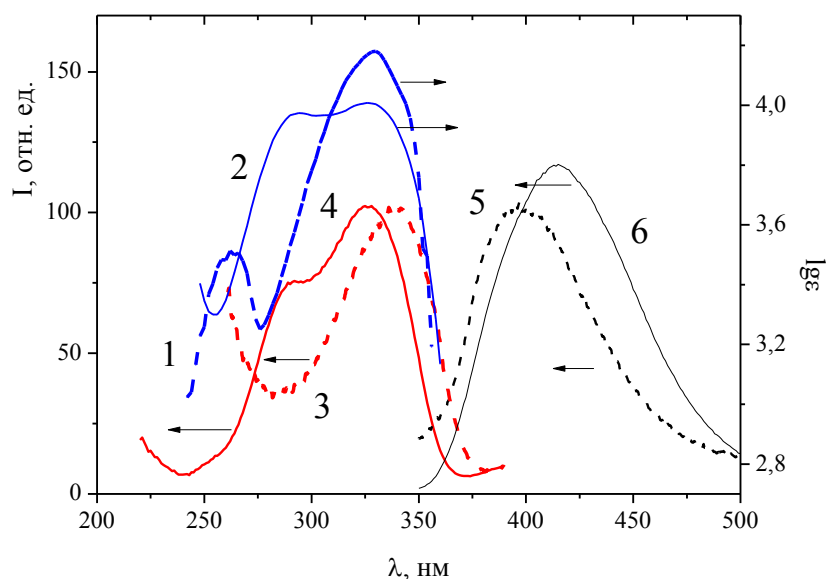
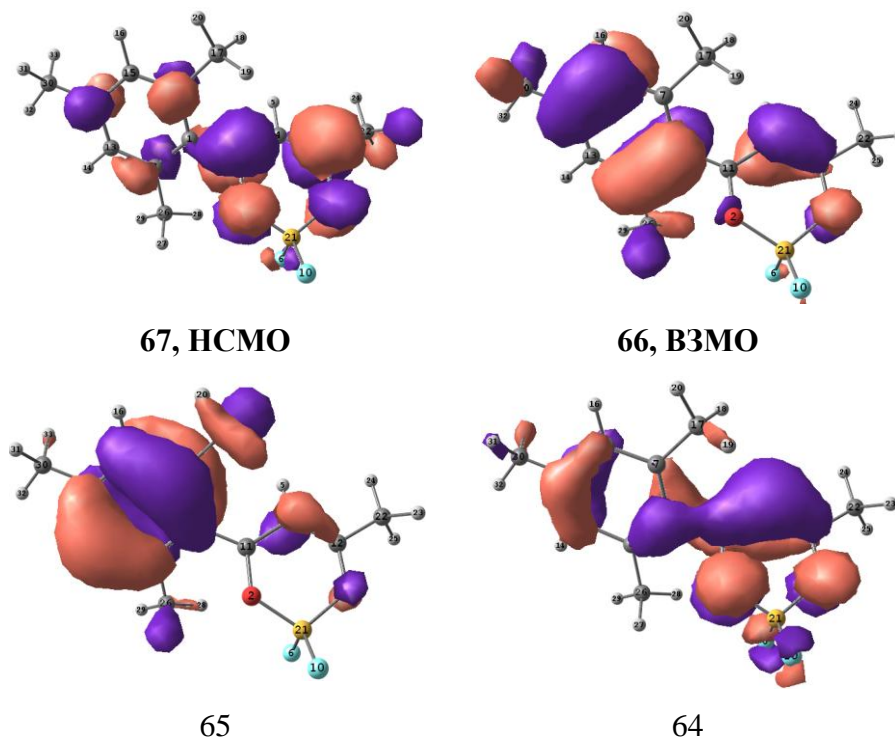


Рисунок 3.2 - Спектры растворов в хлороформе  $C = 10^{-5}$  моль/л: 1, 2 –поглощения, 3, 4 – возбуждения люминесценции, 5, 6 – люминесценции; 1, 3, 5 -  $\text{VAcBF}_2$ , 2, 4, 6 -  $\text{MezAcBF}_2$

Квантово-химические расчеты показали, что наличие угла между плоскостями фенильного и хелатного колец приводит к изменению структуры ВЗМО: для  $\text{VAcBF}_2$  электронная плотность на ВЗМО делокализована по всей молекуле [158], для  $\text{MezAcBF}_2$  большая часть электронной плотности локализована на фенильном кольце (рисунок 3.3). Вследствие чего, переход ВЗМО-НСМО для  $\text{MezAcBF}_2$  является переходом с переносом заряда, что приводит к батохромному смещению спектра люминесценции  $\text{MezAcBF}_2$  относительно  $\text{VAcBF}_2$  (рисунок 3.2). В отличие от  $\text{VAcBF}_2$ , для которого полоса перехода  $S_0$ - $S_1$  соответствует переходу ВЗМО-НСМО, и имеет максимальную интенсивность, в случае  $\text{MezAcBF}_2$  полоса перехода  $S_0$ - $S_1$  является малоинтенсивной ( $f = 0.057$ ) и соответствует смешанному возбужденному состоянию, образованному переходами с орбиталей ВЗМО и ВЗМО-1 на НСМО. Значительно более интенсивными являются вторая и третья полосы при 317.83 и 266.35 нм соответствующие смешанным возбужденным состояниям, образованным переходами с орбиталей ВЗМО, ВЗМО-1 и ВЗМО-2 на НСМО (таблица 10, рисунок 3.3).

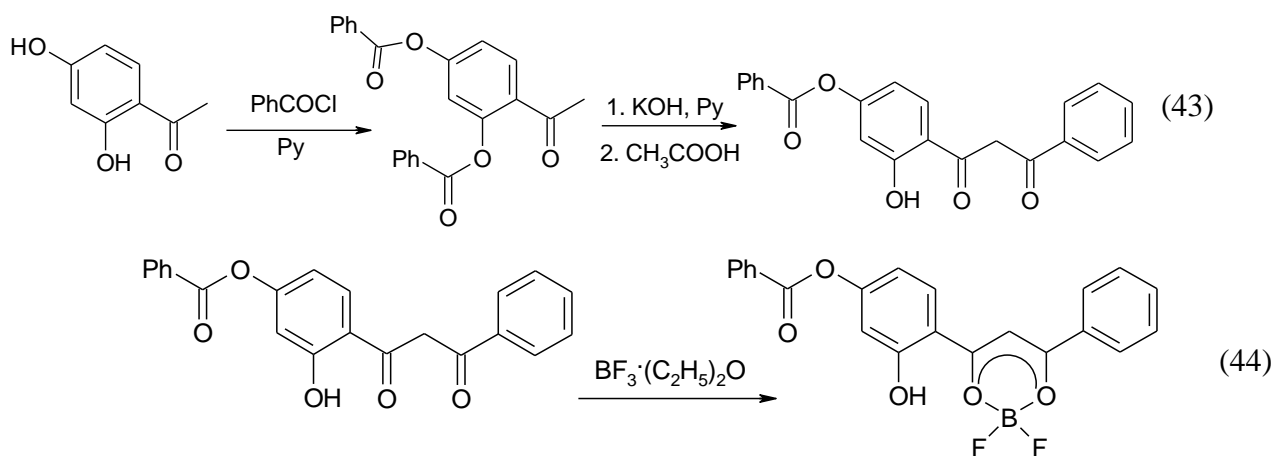
Рисунок 3.3. Строение молекулярных орбиталей  $\text{MezAcBF}_2$ Таблица 10 - Значения энергии ( $E$ ) и силы осцилляторов ( $f$ ) синглет-синглетных переходов в электронном спектре поглощения  $\text{MezAcBF}_2$ 

Состояние	Переход (%)	$E$ , эВ	$\lambda$ , нм	$f$
1	66→67 (57) 65→67 (43)	3.77	328.61	0.057
2	66→67 (38) 65→67 (51) 64→67 (11)	3.90	317.83	0.262
3	64→67 (86)	4.66	266.35	0.142

Таким образом, введение в *орто*-положение фенильного кольца метильных заместителей приводящее к большому значению угла между плоскостями фенильного и хелатного колец приводит к изменению строения ВЗМО (локализация электронной плотности преимущественно на фенильном кольце). При этом переход ВЗМО-НСМО становится переходом с переносом заряда. Стерические затруднения в молекуле  $\text{MezAcBF}_2$ , препятствующие свободному вращению фенильного кольца, уменьшают вероятность безызлучательной дезактивации возбужденного состояния. Это приводит к увеличению квантового выхода люминесценции 0.06 по сравнению с 0.001 для  $\text{VAcBF}_2$ , фенильное кольцо которого вра-

щается свободно. Следовательно, для изменения спектрально-люминесцентных характеристик при неизменной  $\pi$ -системе  $\beta$ -дикетоната дифторида бора требуется ввести группировку препятствующую вращению фенильного  $\alpha$ -заместителя. Такой группировкой может являться гидроксо-группа в *орто*-положении фенильного кольца.

*o*-Гидроксидибензоилметаны получали ацилированием 2,4-дигидроксиацетофенона с последующей перегруппировкой Байкера-Венкатарамана (схема 43). В условиях синтеза (гидроксид калия в пиридине) наблюдается только перегруппировка Байкера-Венкатарамана, вопреки ожиданиям бензоильная группа в *пара*-положении 2,4-бензоилоксиацетофенона не снимается даже при четырехкратном избытке щелочи. Таким образом, при получении дибензоилметанов по схеме 43 можно получать 2,4-дигидроксидибензоилметаны с защищенной гидроксигруппой в *пара*-положении. Полученный  $\beta$ -дикетон легко хелатируется эфиром трифторида бора (схема 44).



Из таблицы 7 видно, что максимум спектра люминесценции таких соединений, 2'-гидроксидибензоилметаната дифторида бора ( $\text{HODVMBF}_2$ ) и 2'-гидрокси, 4'-бензоилоксидибензоилметаната дифторида бора ( $\text{VzHODVMBF}_2$ ), значительно смещен в длинноволновую область относительно соединения, имеющего в фенильном кольце заместитель близкий к гидроксо-группе по электронодонорным свойствам ( $\text{OCH}_3$ ), анизоилбензоилметаната дифторида бора ( $\text{AVMBF}_2$ ) (рисунок 3.5).

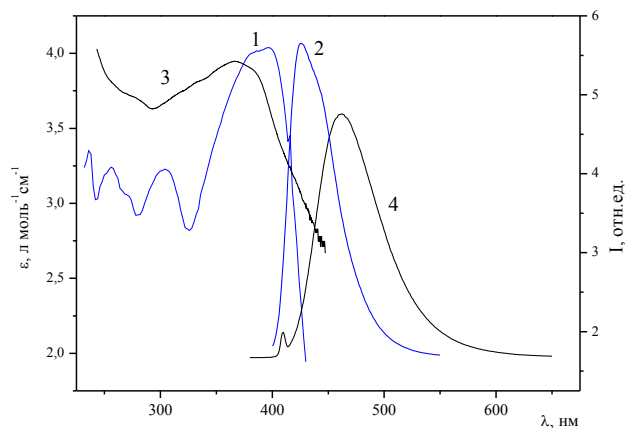


Рисунок 3.5 - Спектры  $ABMBF_2$ : 1 – поглощения, 2 – люминесценции;  
спектры  $VzHODVMBF_2$ : 3 – поглощения, 4 - люминесценции

Нами в работах [118, 222] были описаны структуры  $VzHODVMBF_2$  и  $ABMBF_2$ . Степень сопряжения между фенильными кольцами и  $\beta$ -дикетонатным циклом влияет на длину ординарных связей между ними. Для  $ABMBF_2$  длина связей C-C между кольцами составляет 1.455 и 1.464 Å. Они практически совпадают с длинами C-C связей в  $VzHODVMBF_2$ : C(21)-C(1) составляет 1.458 Å, C(3)-C(11) – 1.464 Å (рисунок 3.6). Это свидетельствует о практически равном влиянии заместителей в фенильных кольцах  $VzHODVMBF_2$  и  $ABMBF_2$  на  $\pi$ - $\pi$  сопряжение в молекуле. Гидроксо-группа в  $VzHODVMBF_2$  связана внутримолекулярной водородной связью с атомом кислорода хелатного цикла (O(3)-H(3)...O(1),  $d(O(3)-O(1)) = 2.553(2)$  Å,  $d(O(3)-H(3)) = 0.94(3)$  Å,  $d(H(3)...O(1)) = 1.71(3)$  Å,  $\angle O(3)H(3)O(1) = 148(1)^\circ$ ). Как следствие действия на атом O(1) водородной связи со стороны гидроксогруппы длины связей C(1)-O(1) и O(1)-B увеличены относительно симметричных им связей C-O и O-B хелатного кольца: C(1)-O(1) 1.314(2) и O(1)-B 1.485(3) Å, по сравнению с C(3)-O(2) 1.307(2), и O(2)-B 1.463(3) Å, соответственно.



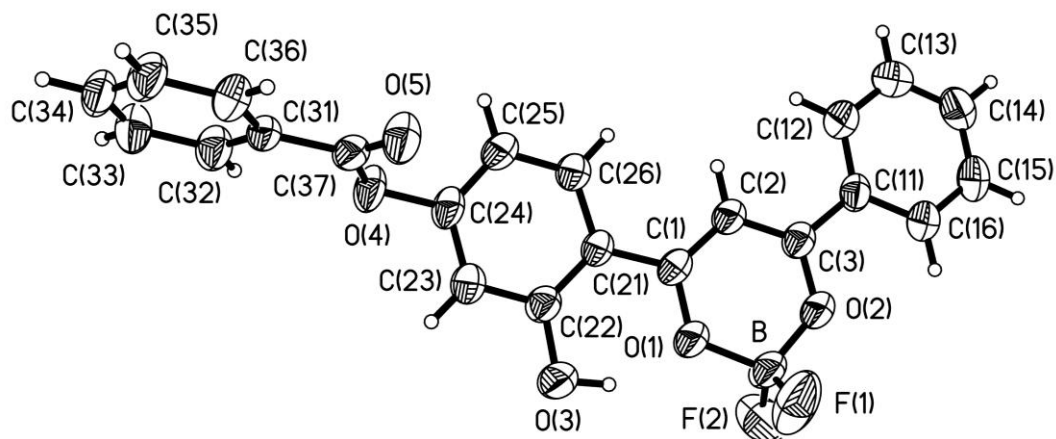


Рисунок 3.6 - Молекулярное строение VzHODVMBF<sub>2</sub>

Таким образом, образование внутримолекулярной водородной связи в молекуле VzHODVMBF<sub>2</sub>, препятствующее свободному вращению фенильного кольца, батохромно смещает максимум полосы люминесценции VzHODVMBF<sub>2</sub> относительно AVMBF<sub>2</sub> на 40 нм.

Увеличение квантового выхода и батохромное смещение спектра люминесценции при введении в фенильное кольцо заместителей, препятствующих его вращению, показывают, что основным путем безызлучательной дезактивации возбужденного состояния для молекул β-дикетонатов дифторида бора в разбавленных растворах является вращение фенильного кольца. Ранее на примере DVMBF<sub>2</sub> [171-173] было показано, что вращение фенильных колец является основным каналом безызлучательной дезактивации возбужденного состояния DVMBF<sub>2</sub> в растворах. Причем растворитель играет в этом процессе активную роль - в результате сольватации DVMBF<sub>2</sub> энергия активации процесса вращения фенильных заместителей возрастает с уменьшением полярности растворителя: в тетрагидрофуране энергия активации составляет всего 8.9 кДж/моль, а в деканоле - уже 22.8 кДж/моль [171, 173]. Исследование влияния полярности растворителя на величину энергии активации образования ротамеров DVMBF<sub>2</sub> привело авторов [173] к использованию модели диполь-дипольного взаимодействия при сольватации возбужденного состояния и показало хорошее соответствие теоретических расчетов с экспериментальными данными.

Кроме вращения фенильного  $\alpha$ -заместителя, при рассмотрении влияния стерического фактора следует учитывать и искажения структуры самого  $\alpha$ -заместителя. Для примера рассмотрим  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора, имеющие одинаковую  $\pi$ -электронную систему с плоским и неплоским  $\alpha$ -заместителем на примере сравнительного анализа строения и люминесценции 2,2-дифтор-4-(4'-фенилфенил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина (DPhAcBF<sub>2</sub>) и 2,2-дифтор-4-(9H-флуорен-2-ил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина (FluorAcBF<sub>2</sub>) (рисунок 3.7).

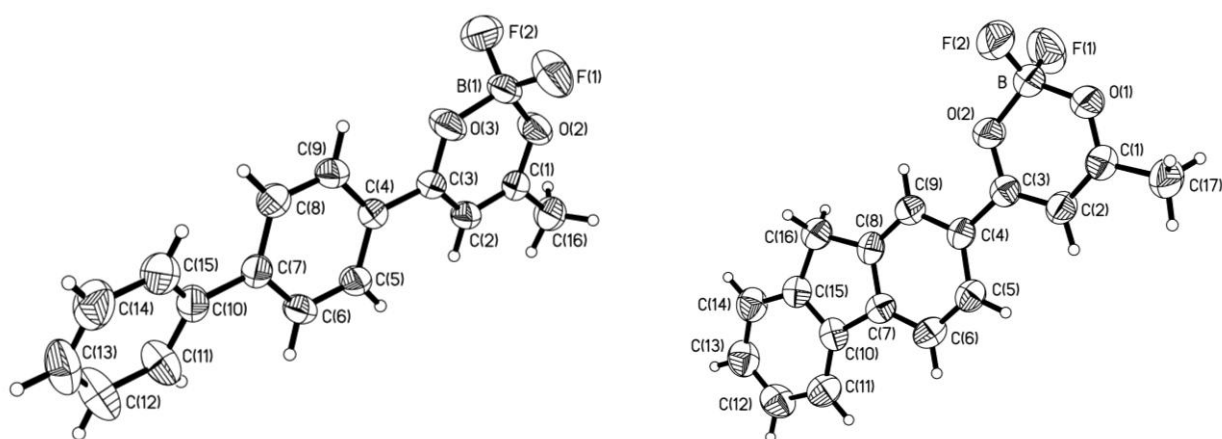


Рисунок 3.7 - Молекулярное строение (а) - DPhAcBF<sub>2</sub>; (б) - FluorAcBF<sub>2</sub>

В молекуле дифенила наблюдается взаимное отталкивание атомов водорода в *орто*-положении фенильных колец, вследствие чего торсионный угол между их плоскостями составляет 10-15° и длина одинарной С-С связи составляет 1.485-1.490 Å [223]. В молекуле флуорена метиленовый мостик придает  $\pi$ -системе планарность, что позволяет флуорену, в отличие от дифенила, переходить в состояние переноса заряда непосредственно в Франк-Кондоновской геометрии возбужденного состояния [224]. Увеличению способности к  $\pi$ - $\pi$  сопряжению в молекуле приводит к усилению взаимодействия между флуореном и связанным с ним фрагментом молекулы, которое способствует батохромному смещению спектра люминесценции и повышению квантового выхода люминесценции, по сравнению с аналогичным соединением, содержащим дифениловый фрагмент [225, 226]. В отличие от молекулы DPhAcBF<sub>2</sub>, где плоскости первого и второго фенильных колец находятся под углом 23.85° [227], а плоскости второго фенильного и хелатно-

го колец – под углом  $9.09^\circ$ , молекула FluorAcBF<sub>2</sub> является плоской [228]. В DPhAcBF<sub>2</sub> связь C(3)-C(4) короче, чем C(7)-C(10) (таблица 11), что указывает на большее сопряжение между  $\pi$ -системами второго фенильного и хелатного колец, чем между двумя фенильными.

Таблица 11 - Некоторые длины связей в молекулах DPhAcBF<sub>2</sub> и FluorAcBF<sub>2</sub>

Связь	DPhAcBF <sub>2</sub>	FluorAcBF <sub>2</sub>
	<i>l</i> , Å	<i>l</i> , Å
C(1)-O(2)	1.297(2)	1.295(3)
C(3)-O(3)	1.297(2)	1.303(3)
C(2)-C(1)	1.370(2)	1.369(4)
C(2)-C(3)	1.379(2)	1.373(3)
C(4)-C(3)	1.468(2)	1.464(4)
C(7)-C(10)	1.488(2)	1.474(4)

Метиленовый мостик, соединяющий фенильные кольца в молекуле FluorAcBF<sub>2</sub> приводит к усилению  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между ними, по сравнению с DPhAcBF<sub>2</sub>. С точки зрения строения молекулы это проявляется в уменьшении длины связи C-C между фенильными кольцами. В молекуле DPhAcBF<sub>2</sub> для фенильных колец находящихся под углом друг другу длина связи между ними составляет 1.488 Å, а связь C(7)-C(10) между фенильными кольцами лежащими в одной плоскости – 1.474 Å. Молекулы FluorAcBF<sub>2</sub> и DPhAcBF<sub>2</sub> имеют одинаковую  $\pi$ -систему (рисунок 3.7), но усиление сопряжения между фенильными кольцами и невозможность вращения фенильных колец относительно связи C(7)-C(10) в молекуле FluorAcBF<sub>2</sub> приводит к батохромному сдвигу спектров поглощения и люминесценции разбавленных растворов FluorAcBF<sub>2</sub> относительно DPhAcBF<sub>2</sub> (рисунок 3.8). Так же квантовый выход люминесценции FluorAcBF<sub>2</sub> выше, чем DPhAcBF<sub>2</sub> (0.75 и 0.86 соответственно). Таким образом, «выравнивание»  $\alpha$ -

заместителя в FluorAcBF<sub>2</sub> приводит к повышению квантового выхода к батохромному смещению спектров поглощения и люминесценции.

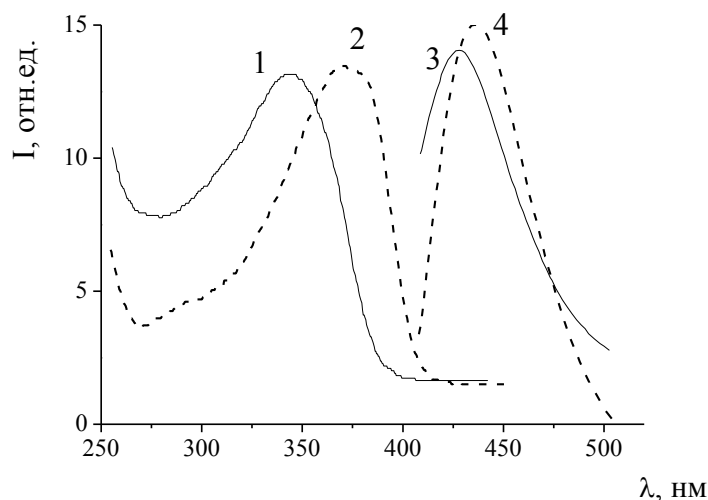


Рисунок 3.8 - Спектры растворов в хлороформе  $C = 10^{-5}$  моль/л: 1, 2 - поглощения; 3, 4 - нормированные спектры люминесценции; 1, 3 – DPhAcBF<sub>2</sub>, 2, 4 – FluorAcBF<sub>2</sub>

Таким образом, выявлена важная роль геометрического фактора в формировании спектрально-люминесцентных свойств: уменьшение возможности свободного вращения  $\alpha$ -заместителя, путем введения заместителя в *орто*-положение фенильного кольца приводит к батохромному смещению спектра и усилению люминесценции  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.

### 3.2 Влияние донорно-акцепторных свойств $\alpha$ -заместителя на люминесцентные свойства $\beta$ -дикетонатов дифторида бора

Помимо геометрического фактора важную роль в формировании люминесцентных свойств играют донорно-акцепторные свойства заместителей. Для  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора при близких донорно-акцепторных свойствах заместителей фенильного кольца, например алкильных или алкоксильных групп, не наблюдается влияния размера заместителя (длины алкильной группы) на спектральные свойства комплекса. Действительно, спектры поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции толуоил- и *p*-этилбензоилацетонатов дифторида

бора близки (таблица 7). Так же при замене метоксильной группы в анизоилбензоилметанате ( $\lambda_{lum}=426$  нм) и дианизоилметанате ( $\lambda_{lum}=434, 455$  нм) дифторида бора на алкоксильные группы ( $R = COC_nH_{2n+1}$ ;  $n = 10-18$ ) не наблюдается смещения положения максимума спектра люминесценции (по данным работы [12] для симметричных алкоксидибензоилметанатов  $CH(CO(C_6H_4OC_nH_{2n+1}))_2BF_2$  при  $n = 10-18$  максимум люминесценции составляет 440 нм).

На примере бензоилацетонатов и дибензоилметанатов рассмотрим влияние донорно-акцепторных свойств заместителей в фенильных кольцах  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.

### 3.2.1 Бензоилацетонаты дифторида бора

#### 3.2.1.1 Получение бензоилацетонатов дифторида бора

Самым удобным способом получения бензоилацетонатов дифторида бора, имеющих заместители в фенильном кольце является ацилирование ароматических соединений уксусным ангидридом под действием трехфтористого бора (схема 11). Этим методом легко ацилируются соединения с электронодонорными заместителями - алкиларены, анизол, конденсированные системы: (нафталин, антрацен). При ацилировании таких активных соединений, как антрацен и анизол, образуется значительное количество смолообразных темноокрышенных побочных продуктов. При разбавлении уксусного ангидрида уксусной кислотой существенно повышается чистота и выход целевого продукта. Например, для анизоилацетоната дифторида бора выход при ацилировании анизола в смеси уксусная кислота:уксусный ангидрид 1:3 составляет 60 % по сравнению с 40 % при проведении синтеза в уксусном ангидриде, при этом отсутствуют темные смолообразные побочные продукты. В то же время, для менее активных систем (нафталин и алкилбензолы) присутствие уксусной кислоты значительно снижает активность ацилирующего агента за счет образования аддукта трифторида бора с уксусной кислотой, при этом продукт реакции загрязнен исходным ареном. К сожалению, реакция имеет существенные ограничения: ацилирование гладко проходит только для

аренов, имеющих в своем составе электронодонорную группу. Так при попытке ввести в реакцию бензол, бромбензол и ацетанилид был получен только ацетилацетон в качестве продукта самоконденсации уксусного ангидрида (схема 10).

Для реакции ацилирования аренов большое значение имеет порядок смешивания реагентов. В литературе описано получение ацилированием аренов бис- и трис- $\beta$ -дикетонатов дифторида бора: при прикапывании раствора ароматического соединения к смеси уксусного ангидрида и комплекса трифторида бора с уксусной кислотой (при избытке трифторида бора) проходит реакция «домино» с одновременным ацилированием по всем реакционным центрам (схемы 12, 13) [56].

Для получения моно- $\beta$ -дикетонатов дифторида бора реакцию проводили при недостатке трифторида бора. В случае недостатка трифторида бора при насыщении реакционной смеси трифторидом бора ацилирование проходит только по одному реакционному центру, как это наблюдается для дифенила, нафталина, флуорена. Строение полученных соединений подтверждено при помощи РСА (приложение).

### **3.2.1.2 Влияние строения фенильных $\alpha$ -заместителей на люминесцентные свойства бензоилацетонатов дифторида бора**

Для бензоилацетонатов дифторида бора, где одним из  $\alpha$ -заместителей является метильная группа, цепь  $\pi$ -сопряжения значительно укорочена по сравнению с дибензоилметанатами. Сравнение представленных в таблице 12 значений констант Гаммета заместителей в фенильном кольце и значений максимумов полос люминесценции показывает, что значительно отличающиеся по донорно-акцепторным свойствам заместители не оказывают существенного влияния на мономерную люминесценцию бензоилацетонатов дифторида бора. Из приведенных в таблице 12 заместителей только  $\text{CH}_3\text{O}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5$  кроме индуктивного, обладают так же положительным мезомерным эффектом. Известно, что мезомерный эффект фенильной группы меньше чем метоксильной [230], однако спектр люми-

несценции анизоилацетоната дифторида бора ( $\text{AnizAcBF}_2$ ) ( $\lambda_{\text{lum}} = 386$  нм) гипсохромно сдвинут относительно спектра  $\text{DPhAcBF}_2$  ( $\lambda_{\text{lum}} = 426$  нм).

Таблица 12 - Максимумы полос люминесценции и возбуждения люминесценции разбавленных растворов ( $C=10^{-5}$  моль/л) бензоилацетонатов дифторида бора ( $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COCHCOCH}_3\text{BF}_2$ ) в хлороформе и константы Гаммета заместителей в фенильном кольце.

№	R	$\lambda_{\text{ex}}$ , нм	$\lambda_{\text{lum}}$ , нм	Константа Гаммета заместителя [229]
1	H	261, 332, 345	395	0
2	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	267, 340	392	-0.05
3	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	272, 360	390	-0.05
4	<i>o</i> -, <i>p</i> - CH <sub>3</sub>	290, 326	412	-0.05
5	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	247, 280, 366	386	+0.28
6	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C(O)O	361	400	+0.39
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	360	426	+0.10

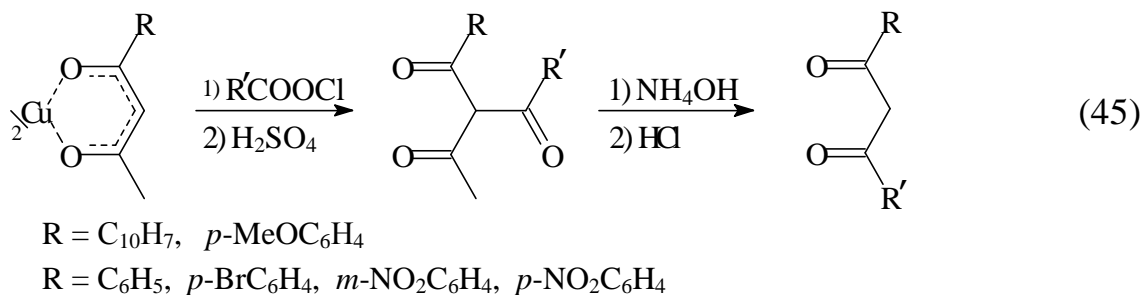
Более значительное влияние на положение максимума полосы мономерной люминесценции бензоилацетонатов оказывает протяженность  $\pi$ -системы молекулы (таблица 7). Так при замене фенильного кольца в бензоилацетонате дифторида бора на нафтильную или антраценовую группы происходит bathochromное смещение максимума полосы люминесценции на 30-40 нм.

### 3.2.2 Дибензоилметанаты дифторида бора

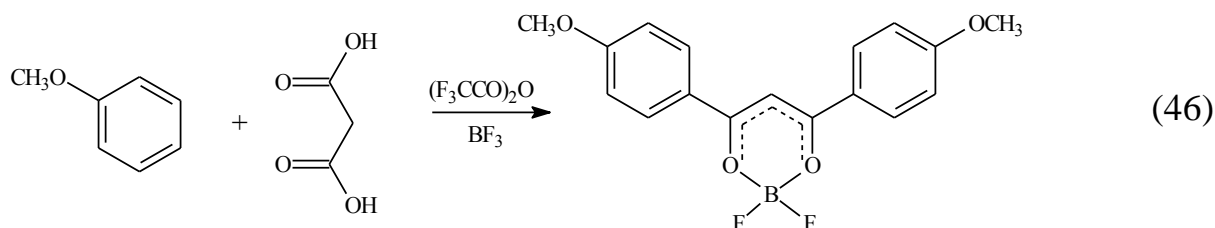
#### 3.2.2.1 Синтез дибензоилметанатов дифторида бора

Ряд несимметричных дибензоилметанатов дифторида бора получен хелатированием дибензоилметанов эфиром трифторида бора в толуоле. Исходные  $\beta$ -дикетоны, содержащие два различных ароматических  $\alpha$ -заместителя, получали

методом разрушительного ацилирования нафталил- и анизоилацетонатов меди (II) хлорангидридами карбоновых кислот (схема 45):



Симметричные дибензоилметаты дифторида бора, имеющие заместители в фенильных кольцах были получены ацилированием активированных аренов. Для этого использовали смешанный ангидрид трифторуксусной и малоновой кислот, образующийся *in situ* (схема 46). С хорошими выходами (~45 % после перекристаллизации) были получены дианизоил- и дитолуоилметанаты дифторида бора [118, 231]:



Данная реакция подходит для препаративного получения симметричных дибензоилметатов дифторида бора и дибензоилметанов, образующихся в результате гидролиза полученных комплексов. Целевой продукт кристаллизуется в реакционной колбе после насыщения реакционной смеси трифторидом бора, при гидролизе избытка ангидрида водой выпадает дополнительное количество продукта. Выход после перекристаллизации составляет 40-45 %. Несомненным достоинством данного метода является возможность получения симметричных  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, исходя непосредственно из ароматических соединений, минуя стадии выделения промежуточных продуктов. Другие авторы для получения симметричных дибензоилметатов дифторида бора используют реакцию хелатирования соответствующих дикетонатов, которые в свою очередь получают в результате многостадийного синтеза [232]. Таким образом, реакция ацилирования аромати-



ческих соединений уксусным ангидридом и смешанным ангидридом трифторуксусной и малоновой кислот является удобным препаративным методом синтеза  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.

### 3.2.2.2 Влияние строения фенильных $\alpha$ -заместителей на люминесцентные свойства дибензоилметанатов дифторида бора

Проведено исследование влияния заместителей в фенильном кольце дибензоилметанатов дифторида бора на положение максимума спектра люминесценции. В одно фенильное кольцо дибензоилметаната дифторида бора вводили заместители, обладающие только положительным индуктивным эффектом (*p*-Br, *m*-NO<sub>2</sub>, *p*-NO<sub>2</sub>). В качестве второго  $\alpha$ -заместителя хелатного цикла использовали фенильное кольцо с донорным заместителем: *para*-метоксифенил и 2-нафтил. В данном случае реализуется смещение электронной плотности от фенильного кольца содержащего донорную группу через хелатный цикл к фенильному кольцу, содержащему акцепторный заместитель.

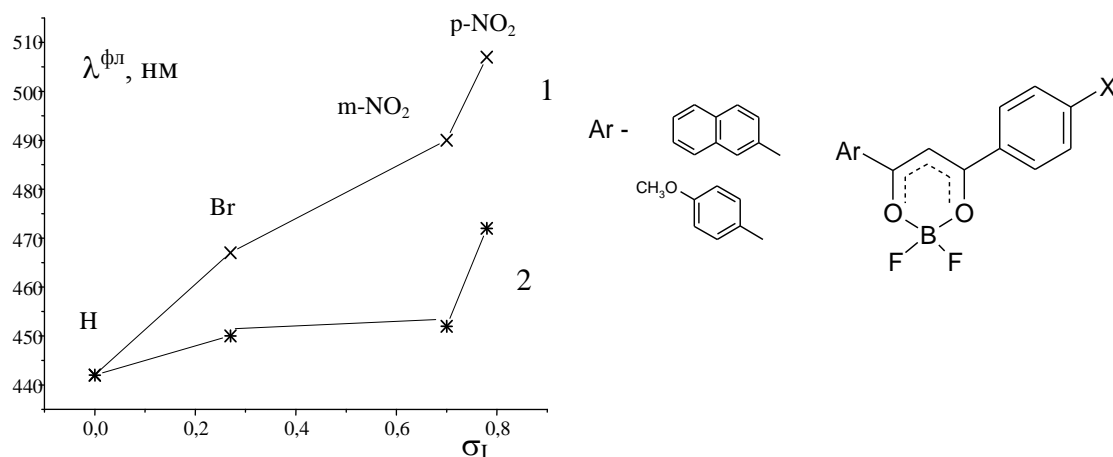


Рисунок 3.9 - Зависимость положения максимума полосы флуоресценции растворов  $C=1 \cdot 10^{-5}$  моль/л от константы Гаммета [233] заместителей фенильного кольца 1 - нафталойл- и 2 - анизоилбензоилметанатов дифторида бора

С ростом электроноакцепторных свойств заместителей фенильного кольца происходит смещение положения максимума флуоресценции растворов  $\beta$ -

дикетонатов дифторида бора в красную область (рисунок 3.9) как и для большинства органических люминофоров, в цепь сопряжения которых включены электродонорные и электроакцепторные заместители [234]. Присутствие донорных и акцепторных заместителей в различных фенильных кольцах  $\beta$ -дикетоната дифторида бора приводит к переносу заряда при переходе в возбужденное состояние (рисунок 3.10), вследствие чего понижается разница в энергии между основным и возбужденным состоянием и происходит сдвиг максимумов поглощения и люминесценции в длинноволновую область.

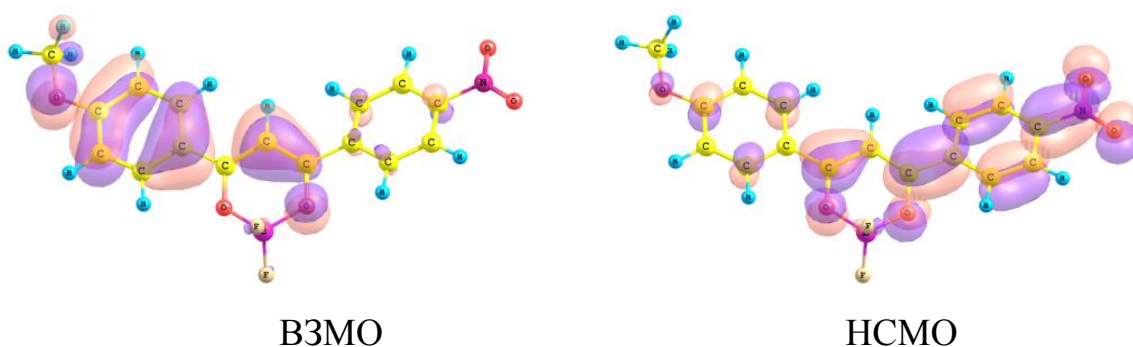


Рисунок 3.10 - Строение орбиталей *para*-нитробензоиланизоилметаната дифторида бора

Для эффективного переноса заряда комплекс должен быть построен по следующей схеме: донор – хелатное кольцо – акцептор. Так, при сравнении люминесцентных свойств бензоилацетоната дифторида бора с трифторбензоилацетонатом, полученным в работе [235] показано, что замена в молекуле бензоилацетоната дифторида бора метильной группы на сильно акцепторную –  $\text{CF}_3$  приводит к значительному переносу заряда и батохромному смещению спектров поглощения и люминесценции.

В том случае, когда в молекуле нет явно выраженного донора электронов, данная зависимость положения максимума спектра люминесценции от значения константы Гаммета акцепторного заместителя нарушается. Так при введении нитрогруппы в *meta*-положение одного из фенильных колец дибензоилметаната дифторида бора положение максимума в спектре люминесценции, по сравнению с

дибензоилметанатом дифторида бора, практически не изменяется, а при введении в *para*-положение бромметильной группы наблюдаемое батохромное смещение составляет всего 5 нм (таблица 7).

При наличии в молекуле второго ароматического  $\alpha$ -заместителя влияние метоксигруппы на положение максимума спектра люминесценции увеличивается. Если максимумы спектров люминесценции анизоилацетоната дифторида бора и  $\text{VAcBF}_2$  практически совпадают, то для дибензоилметаната дифторида бора и его метоксипроизводного наблюдается батохромное смещение максимума люминесценции на 10 нм (таблица 7). При увеличении электронной плотности на втором  $\alpha$ -заместителе батохромный сдвиг усиливается. Например, при замене одного из атомов углерода фенильного кольца на азот, максимум спектра люминесценции пиридил-производного дибензоилметаната дифторида бора составляет 417 нм, а его метоксипроизводного - 471 нм [236].

Как показано в таблице 13, к батохромному смещению спектров люминесценции в ряду дибензоилметанатов дифторида бора приводят не только  $\pi$ -, но и  $\sigma$ -донорные заместители в фенильных кольцах. Наличие двух  $\sigma$ -доноров в *para*-положении фенильных групп, например, алкильных групп (метильных, изопропильных) приводит к батохромному смещению максимума спектра люминесценции, так же как и увеличение  $\pi$ -системы одного фенильного кольца, например, путем замены его нафтильную группу (таблица 13). Однако, вопреки ожиданию, введение  $\sigma$ - ( $\text{BrCH}_2$ ) и  $\pi$ - ( $\text{NO}_2$ )-акцепторов в одно из фенильных колец дибензоилметаната дифторида бора приводит не к гипсохромному, а к слабому батохромному смещению максимумов спектров поглощения и люминесценции комплексов относительно  $\text{DBMBF}_2$  (таблица 13). Вероятно, в этом случае незамещенное фенильное кольцо играет роль донора электронной плотности.

Таблица 13 - Максимумы полос поглощения и люминесценции разбавленных растворов ( $C=10^{-5}$  М) дибензоилметанатов дифторида бора ( $\text{RCOCHCOR}_1\text{BF}_2$ ) в хлороформе.

R	R <sub>1</sub>	$\lambda_{\text{abs}}$ , нм	$\lambda_{\text{lum}}$ , нм
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	381	396, 416
<i>p</i> -BrCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	384	407, 421
<i>m</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	385	400, 416
CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	397	426
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	399	425
CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	403	406, 432
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	398 [3, 237]	431 [237]
CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	410	434, 455
<i>p</i> -BrCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -BrCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	410	451

Таким образом, сравнительное исследование люминесцентных свойств  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора показало, что к батохромному смещению максимумов полос поглощения и люминесценции приводят основные факторы: исключение возможности свободного вращения  $\alpha$ -заместителя, путем введения заместителя в *орто*-положение фенильного кольца; увеличение  $\pi$ -системы молекулы, которое достигается, например, увеличением числа конденсированных ароматических колец в  $\alpha$ -заместителе; одновременное введение донорного и акцепторного заместителей в разные фенильные кольца в  $\alpha$ -положениях  $\beta$ -дикетонатного цикла.

### 3.3 $S_2-S_0$ и $S_1-S_0$ люминесценция 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина

Ранее (параграф 3.1), было рассмотрено строение 1-(2',4',6'-триметилфенил)-бутан-1,3-дионат дифторида бора,  $\alpha$ -заместитель которого значительно развернут относительно плоскости хелатного кольца. Еще одним примером молекулы, в которой ароматический  $\alpha$ -заместитель не копланарен хелатному циклу является 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборин (AntAcBF<sub>2</sub>) (рисунок 3.11). За счет отталкивания между атомами водорода в  $\gamma$ -положении хелатного цикла и в положениях 1 и 8 антраценового фрагмента угол между плоскостями ароматического заместителя и хелатного кольца составляет 69°, как и в 9-антраценоилацетоне (рисунок 3.11) [238].

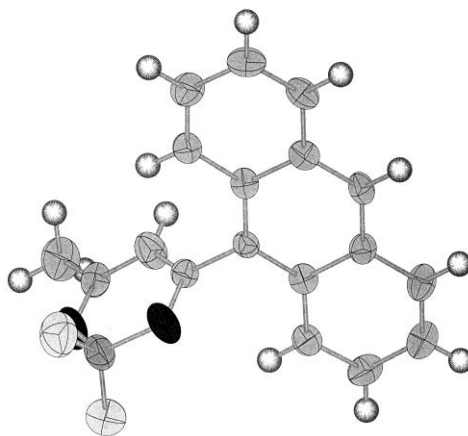


Рисунок 3.11 - Строение молекулы AntAcBF<sub>2</sub>

Такое высокое значение двугранного угла между хелатным циклом и  $\alpha$ -заместителем должно свидетельствовать об ослаблении  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия в молекуле, однако в случае AntAcBF<sub>2</sub> наблюдается значительное батохромное смещение спектров поглощения и люминесценции относительно спектров плоских молекул бензоилацетоната и нафталиоилацетоната дифторида бора (таблица 7). Как показывают квантово-химические расчеты AntAcBF<sub>2</sub>, как и в случае MezAcBF<sub>2</sub>, ВЗМО локализована на ароматическом заместителе, а НСМО делокализована по всей молекуле. В спектре поглощения (таблица 14) длинноволновая

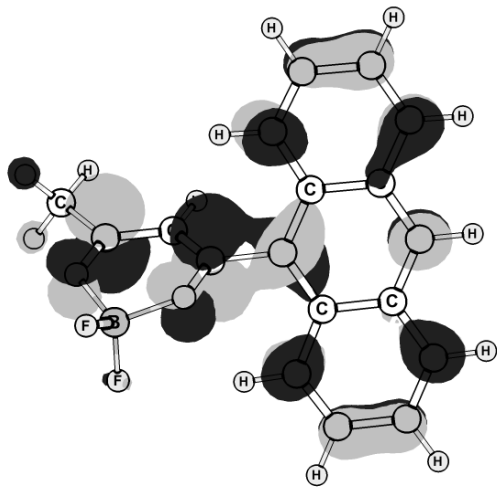
полоса 442.26 нм соответствует  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу с частичным переносом заряда с ароматической части молекулы на дикетонатный цикл.

Таблица 14 - Значения энергии (E) и силы осцилляторов (f) синглет-синглетных переходов в электронном спектре поглощения AntAcBF<sub>2</sub>

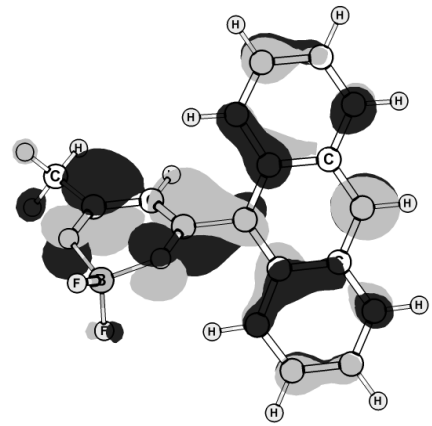
Состояние	Переход (%)	E, эВ	$\lambda$ , нм	f
1	80→81 (96)	2.80	442.26	0.139
2	80→82 (95)	3.45	359.23	0.016
3	79→81 (69) + 80→83 (28)	3.82	324.88	0.020
4	78→81 (88)	4.19	295.68	0.042
5	79→82 (57) + 80→83 (23) + 79→81 (18)	4.37	283.89	0.049
6	77→81 (87)	4.50	275.70	0.092
7	76→81 (72) + 76→82 (11)	4.81	257.93	0.007
8	78→82 (73) + 80→84 (13)	4.92	251.96	0.059
9	80→84 (61) + 77→82 (19) + 78→82 (11)	5.02	247.22	0.066
10	77→82 (63) + 80→84 (20)	5.22	237.74	0.120
11	80→83 (41) + 79→82 (31) + 77→82 (14)	5.33	232.41	1.535
12	75→81 (62) + 80→85 (23)	5.42	228.79	0.049

П р и м е ч а н и е - номера молекулярных орбиталей соответствуют приведенным на рисунке 3.12. Вклады менее 8% не приведены

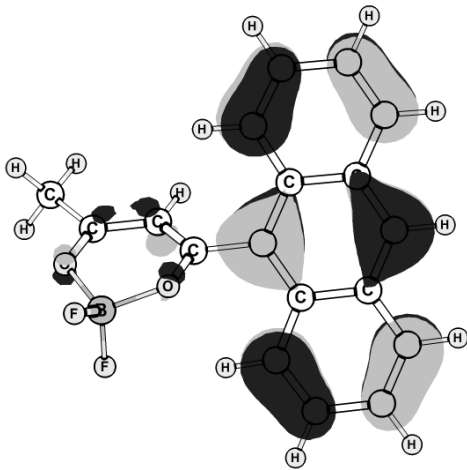
Первая длинноволновая полоса соответствует  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу с частичным переносом заряда с антраценового фрагмента на дикетонатный цикл (рисунок 3.12). Следующие по энергии две полосы имеют низкую интенсивность и соответствуют  $\pi \rightarrow \pi$  переходам с МО, локализованных на антраценовом заместителе, на орбитали, делокализованные по всей молекуле. Более высокую интенсивность имеют переходы между орбиталями делокализованными по всей молекуле. Самый интенсивный пик характеризует переход преимущественно с орбиталей антраценового фрагмента и сопровождается перераспределением электронной плотности внутри заместителя. Далее следует серия смешанных  $\sigma \rightarrow \pi$  и  $\pi \rightarrow \pi$  переходов с малой силой осциллятора.



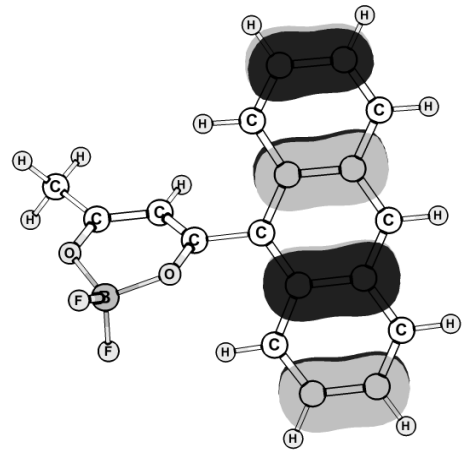
82\*



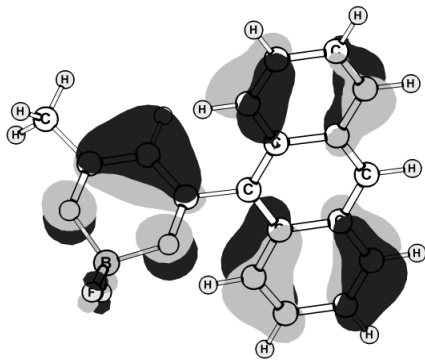
81\*



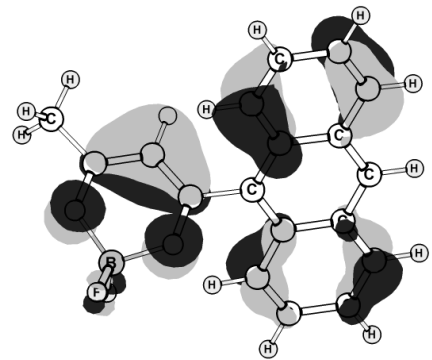
80



79



78



77

Рисунок 3.12 - Молекулярные орбитали AntAcBF<sub>2</sub>

Таблица 15 - Суммарные заряды на атомах в молекуле AntAcBF<sub>2</sub> в основном и первом возбужденном состояниях

Группа атомов*	Q	
	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>
Антрацен	0.21	0.83
Дикетонат	-0.21	-0.83

Примечание: - Антрацен – атомы углерода и водорода антраценового фрагмента, дикетонат – атомы хелатного цикла, атомы фтора, углерода и водорода метильной группы.

В экспериментальном спектре поглощения AntAcBF<sub>2</sub> в гексане и хлороформе наблюдается широкая длинноволновая полоса с максимумом 414 и 430 нм, соответственно. В расчетном спектре этой полосе соответствует переход с ВЗМО на НСМО, с антраценового фрагмента на всю молекулу, т.е. происходит переход с внутримолекулярным переносом заряда (*intramolecular charge transfer (ICT)*) (таблица 15). Значительный Стоксов сдвиг 4200-4600 см<sup>-1</sup> (таблица 16) указывает на переход с переносом заряда, сопровождающийся значительным изменением геометрии молекулы при переходе в возбужденное состояние.

Таблица 16 - Положение максимумов полос в спектрах поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции и величины Стоксова сдвига ( $\nu_{ST}$ ) для AntAcBF<sub>2</sub> в различных растворителях

Растворитель	S <sub>0</sub> – S <sub>1</sub>				S <sub>0</sub> – S <sub>2</sub>		
	$\lambda_{abs}$ , нм	$\lambda_{ex}$ , нм	$\lambda_{lum}$ , нм	$\nu_{ST}$ , см <sup>-1</sup>	$\lambda_{abs}$ , нм	$\lambda_{ex}$ , нм	$\lambda_{lum}$ , нм
Гексан	414	426	521	4231	381	374	398
Хлороформ	430	447	536	4599	384	376	414

Как правило, в спектрах возбуждения люминесценции исследованных  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора наиболее интенсивной является длинноволновая полоса. В спектрах возбуждения люминесценции AntAcBF<sub>2</sub> наиболее интенсивными



являются полосы в коротковолновой области 320-340 нм. В спектрах возбуждения люминесценции разбавленных растворов в хлороформе и в гексане высокой интенсивностью так же обладает полоса 294 - 298 нм. Эти полосы отвечают переходам с 77 и 78 орбиталей (ВЗМО-2, ВЗМО-3) на 81 (НСМО). Электронная плотность на этих трех орбиталях делокализована по всей молекуле, вероятно возможность минимального перераспределения электронной плотности при переходе в возбужденное состояние способствует активности этих переходов в процессе люминесценции.

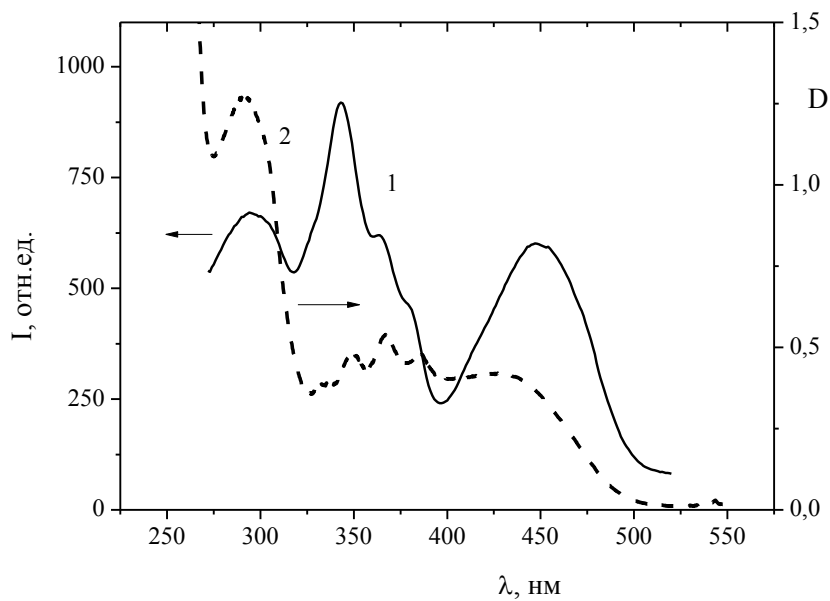


Рисунок 3.13 - Спектры раствора AntAcBF<sub>2</sub> в хлороформе  $C = 10^{-5}$  моль/л:  
1 - возбуждения люминесценции, 2 - поглощения

Таким образом, для растворов AntAcBF<sub>2</sub> в хлороформе и гексане спектры поглощения и возбуждения люминесценции практически совпадают: длинноволновая полоса соответствует ICT с ароматического заместителя на всю молекулу; наиболее интенсивные полосы в спектре возбуждения люминесценции соответствуют переходам между орбиталями делокализованными по всей молекуле.

В отличие от большинства органических соединений для AntAcBF<sub>2</sub> наблюдается зависимость спектра возбуждения люминесценции от длины волны регистрации люминесценции и спектра люминесценции от длины волны возбуждения

(рисунок 3.14). В спектре возбуждения люминесценции при  $\lambda_{\text{рег}} = 440$  нм максимум составляет 380 нм, что соответствует переходу  $S_0-S_2$  в спектре поглощения AntAcBF<sub>2</sub> с ВЗМО на НСМО+1, делокализованную так же как и НСМО, по всей молекуле (рисунок 3.12).

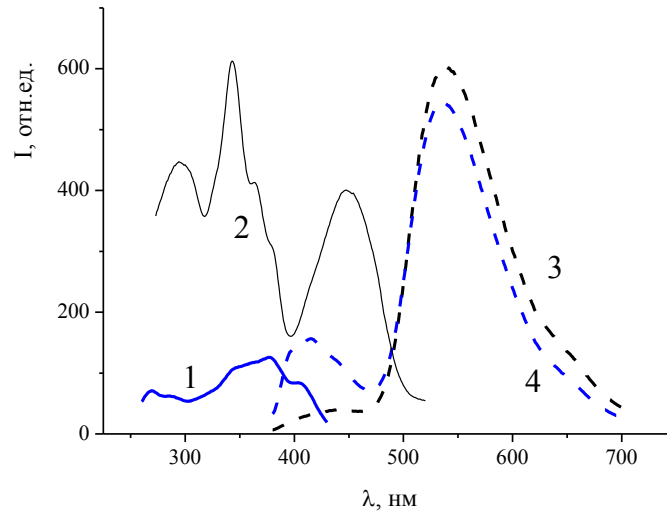


Рисунок 3.14 - Спектры раствора AntAcBF<sub>2</sub> в хлороформе  $C = 10^{-5}$  моль/л: возбуждения люминесценции: 1 -  $\lambda_{\text{рег}} = 440$ , 2 -  $\lambda_{\text{рег}} = 530$  нм; люминесценции: 3 -  $\lambda_{\text{ex}} = 295$  нм, 4 -  $\lambda_{\text{lex}} = 370$  нм

На рисунке 3.15 представлен время-разрешенный спектр люминесценции раствора AntAcBF<sub>2</sub>  $10^{-5}$  моль/л. Следует отметить, что в стационарном спектре люминесценции коротковолновая полоса имеет интенсивность в несколько раз меньшую, чем длинноволновая (рисунок 3.14). Время-разрешенная спектроскопия, напротив, показывает, что сразу после возбуждения перехода  $S_0-S_2$  лазером 370 нм в спектре люминесценции преобладает коротковолновая полоса с максимумом 415 нм, затем наблюдается небольшое увеличение интенсивности длинноволновой полосы 530 нм (рисунок 3.15). Следовательно, при селективном возбуждении перехода  $S_0-S_2$ , в начальный момент времени наблюдается коротковолновая люминесценция  $S_2-S_0$ . Затем возрастает количество молекул AntAcBF<sub>2</sub> в состоянии  $S_1$  за счет самопоглощения коротковолновой люминесценции, спектр излучения которой накладывается на полосу поглощения ICT (рисунок 3.14). В ре-

зультате в стационарном спектре люминесценции того же самого раствора, интенсивность полосы с максимумом 530 нм значительно выше, чем коротковолновой.

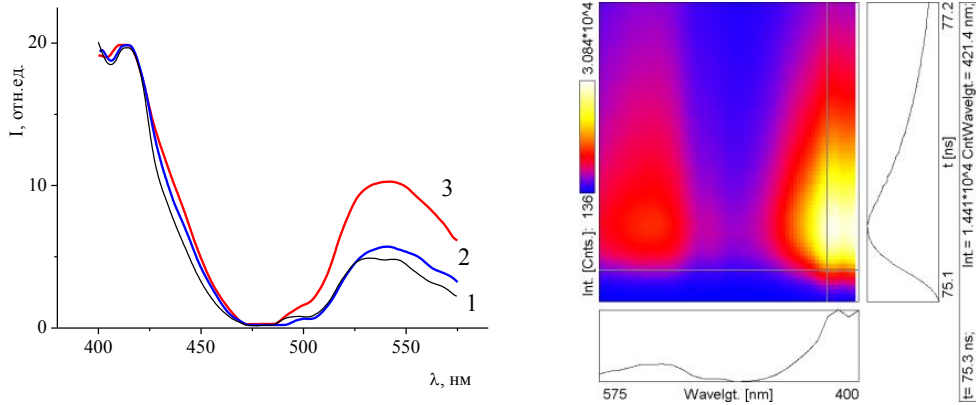


Рисунок 3.15 - Разрешенный во времени спектр люминесценции раствора AntAcBF<sub>2</sub> в хлороформе  $C = 10^{-5}$  моль/л: 1 - 0 нс, 2 - 1.1 нс, 3 - 1.5 нс

Дополнительным доказательством того, что процесс является межмолекулярным, т.е. наблюдается сенсibilizированная люминесценция (донором энергии являются молекулы AntAcBF<sub>2</sub> в состоянии S<sub>2</sub>) может быть концентрационная зависимость люминесценции. Действительно, «чистая» люминесценция S<sub>2</sub>-S<sub>0</sub> наблюдается в очень разбавленных растворах (рисунок 3.16). Можно подобрать условия для получения функциональных материалов, люминесценция которых будет зависеть от длины волны возбуждающего света.

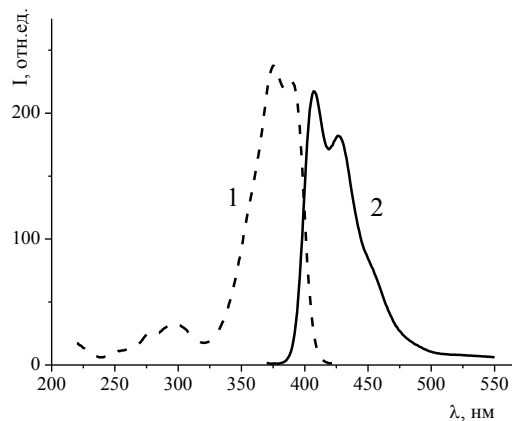


Рисунок 3.16 - Спектры раствора AntAcBF<sub>2</sub>  $C = 5 \cdot 10^{-7}$  моль/л в хлороформе: 1 - возбуждения люминесценции, 2 - люминесценции ( $\lambda_{ex} = 365$  нм)

На рисунке 3.17 приведены примеры композиций с  $\text{AntAcBF}_2$ , в люминесценции которых под действием УФ света преобладает переход  $S_2-S_0$ .

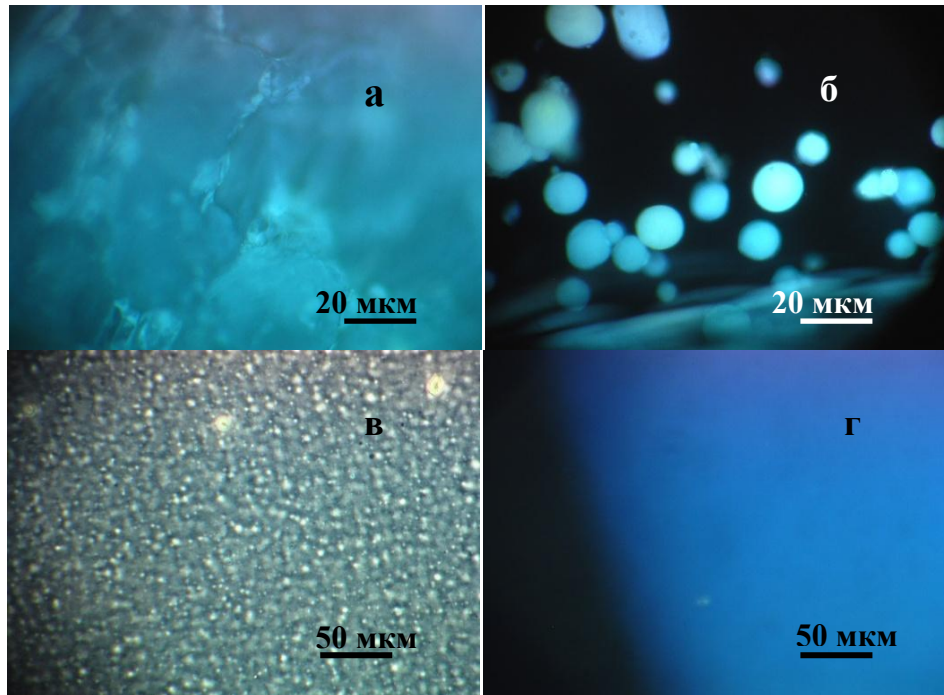


Рисунок 3.17 - Микрофотографии полученные при помощи люминесцентного микроскопа ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ нм}$ ): (а) - образец получен прессованием гранул ПММА, содержащих  $\text{AntAcBF}_2$ ; (б) – акрилсилоксановая водная эмульсия содержащая  $\text{AntAcBF}_2$ ; акрилсилоксановое стекло: (в) – структура поверхности, (г) – люминесценция

Путем суспензионной полимеризации метилметакрилата в присутствии коллоидного раствора  $\text{AntAcBF}_2$  была получена эмульсия олигомера ПММА. Образец ПММА, полученный при осаждении этой эмульсии, имеет аквамариную люминесценцию (рисунок 3.17а). При смешивании эмульсии олигомера ПММА с  $\text{AntAcBF}_2$  с акрил-силоксановой эмульсией полученные частицы имеют сине-зеленую люминесценцию (рисунок 3.17б). При высыхании на воздухе акрилсилоксановой эмульсии содержащей  $\text{AntAcBF}_2$  образуется прозрачное стекло с аквамаринной люминесценцией (рисунок 3.17в, г) .

Таким образом, для  $\text{AntAcBF}_2$  наблюдаются два центра люминесценции: интенсивная полоса с максимумом 530 нм, обусловленная переходом  $S_1-S_0$  и корот-

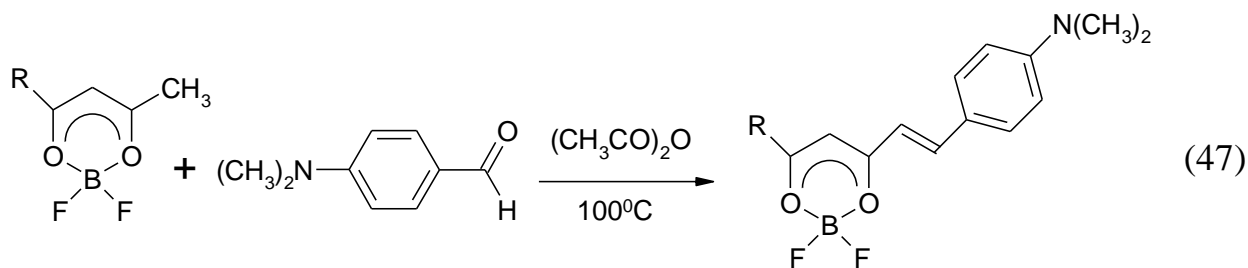
коволновая люминесценция с максимумом 415 нм, обусловленная переходом  $S_2-S_0$ .

### 3.4 Спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей на основе $\beta$ -дикетонатов дифторида бора

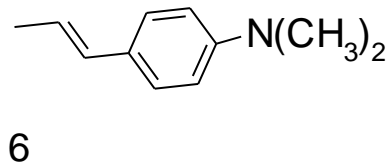
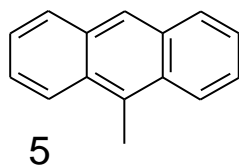
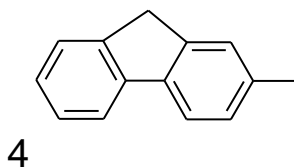
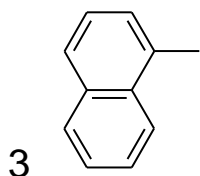
Исследование фотофизических процессов и фотохимических реакций, а также синтез новых полиметиновых красителей имеет важное значение в связи с их широким использованием главным образом в фотографическом процессе [239] и лазерной технике [240]. В последнее время появилось значительное количество работ посвященных исследованию полиметиновых красителей на основе  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора [241-244]. Борсодержащие красители представляют интерес в связи с тем, что они обладают нелинейно-оптическими свойствами [11, 245], двухфотонным поглощением [246, 247], могут быть использованы в органических светодиодах [248].

Следует отметить, что при исследовании полиметиновых красителей на основе  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора основное внимание уделялось влиянию строения и длины полиметинового фрагмента на оптические свойства красителей [241-245, 249]. При этом роль второго  $\alpha$ -заместителя остается практически неизученной. В настоящей работе синтезирован ряд новых  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора с диметиламиностирильным заместителем, с помощью спектральных исследований и квантово-химических расчетов исследовано их строение и спектрально-люминесцентные свойства.

Красители были получены из  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора альдольно-кетоновой конденсацией с *para*-N,N-диметиламинобензальдегидом, аналогично описанной в [250] для 2,2-дифторо-4-метилнафто-[2,1-*e*]-1,3,2-диоксаборина (схема 47).



R: 1 - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 2 - p-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;



### 3.4.1 Электронное строение диметиламиностирил β-дикетонатов дифторида бора. Внутримолекулярный перенос заряда

Полученные соединения в органических растворителях образуют растворы, окрашенные в красный или фиолетовый цвет с интенсивной люминесценцией в красно-оранжевой области спектра. Квантовый выход в неполярных растворителях составляет 0.3-0.9 и с ростом полярности растворителя уменьшается. Растворы красителей обладают сольватохромизмом и люминесцентным сольватохромизмом (таблица 17, рисунок 3.18).

Таблица 17 - Спектрально-люминесцентные свойства N,N-диметиламиностирил-β-дикетонатов дифторида бора

Соед.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>				CHCl <sub>3</sub>				CCl <sub>4</sub>			
	λ <sub>abs</sub> , нм (lg ε)	λ <sub>fl</sub> , нм	φ	Δν <sub>ST</sub> , см <sup>-1</sup>	λ <sub>abs</sub> , нм (lg ε)	λ <sub>fl</sub> , нм	φ	Δν <sub>ST</sub> , см <sup>-1</sup>	λ <sub>abs</sub> , нм (lg ε)	λ <sub>fl</sub> , нм	φ	Δν <sub>ST</sub> , см <sup>-1</sup>
<b>1</b>	348 (4.19), 362 (4.19), 537 (4.87)	430, 627	0.026	2673	348 (4.15), 362 (4.16), 528 (4.83)	406, 427, 598	0.44	2216	342 (4.13) , 359 (4.10), 509 (4.81)	394, 416, 566	0.53	1978
<b>2</b>	358 (4.43), 376 (4.32), 534 (4.92)	396, 612	0.15	2386	358 (4.43), 376 (4.32), 528 (4.93)	386, 594	0.38	2104	354 (4.43), 370(4.27), 506 (4.84)	370, 388, 560	0.44	1905
<b>3</b>	482 (3.42), 549 (4.81)	450, 638	0.20	2540	482 (3.42), 549 (4.92)	442, 612	0.54	2213	353 (4.46), 520 (4.92)	399, 418, 576	0.56	1869
<b>4</b>	276 (4.23), 374 (4.23), 393 (4.37), 549 (4.92)	435, 637	0.05	2516	274 (4.38), 374 (4.23), 393 (4.37), 543 (4.83)	406, 612	0.37	2076	276 (4.23), 366 (4.29), 385 (4.46), 520 (5.10)	435, 544	0.64	848
<b>5</b>	254 (5.09), 283 (4.24), 330 (4.01), 346 (3.98), 380 (3.60), 540 (4.82)	415, 641	0.008	2894	254(5.09),283(4.24), 330 (4.01), 346(3.98), 380 (3.60), 533 (4.80)	436, 627	0.06	2812	254 (5.09),326 (4.25), 342(4.22), 503 (4.93)	308, 366, 407, 570	0.19	2336
<b>6</b>	309 (4.02), 337 (4.02), 460 (4.33), 598 (5.13)	430, 675	0.54	1907	278 (3.75), 340 (3.23), 460 (4.17), 590 (4.96)	440, 656	0.79	1705	273(3.92),334 (3.67), 448 (3.89), 481(4.14), 556 (4.46)	398, 415, 613	0.74	1672
<b>7</b>	468 (3.89), 609 (4.86)	679	0.70	1693	461 (3.65), 600 (4.85)	663	0.93	1537	431(4.42), 564 (4.85)	591	0.96	810
<b>8</b>	490 (4.02), 645 (4.93)	712	0.03	1459	483 (3.77), 629 (4.87)	675	0.05	1083	466 (4.05), 596 (4.92)	632	0.24	956
<b>9</b>	463 (4.02), 594 (4.90)	674	0.07	1998	464 (4.01), 587 (4.89)	645	0.10	1532	446 (4.31), 557 (4.92)	586	0.32	888

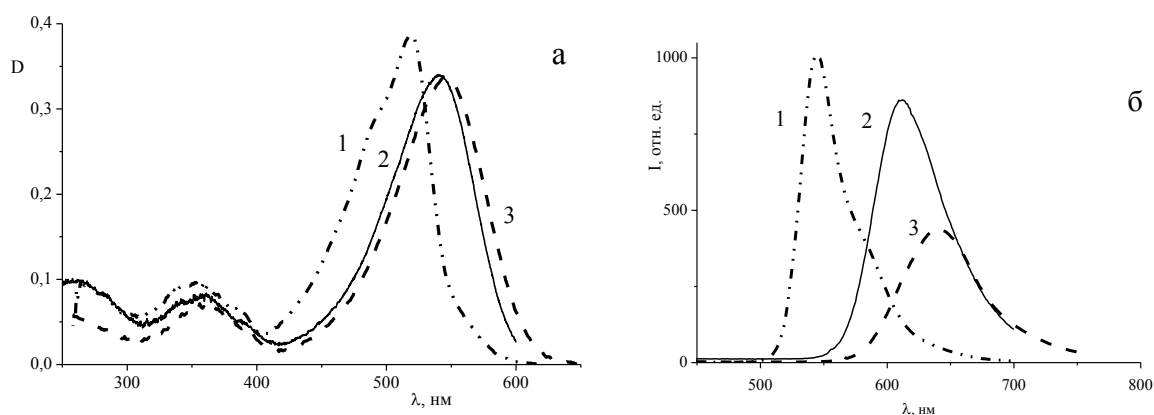


Рисунок 3.18 - Спектры растворов **3**  $C = 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л: (а) - поглощение: 1 - в четыреххлористом углероде, 2 – в хлороформе, 3 – в дихлорметане; (б) - люминесценция: 1 - в четыреххлористом углероде, 2 – в хлороформе, 3 – в дихлорметане

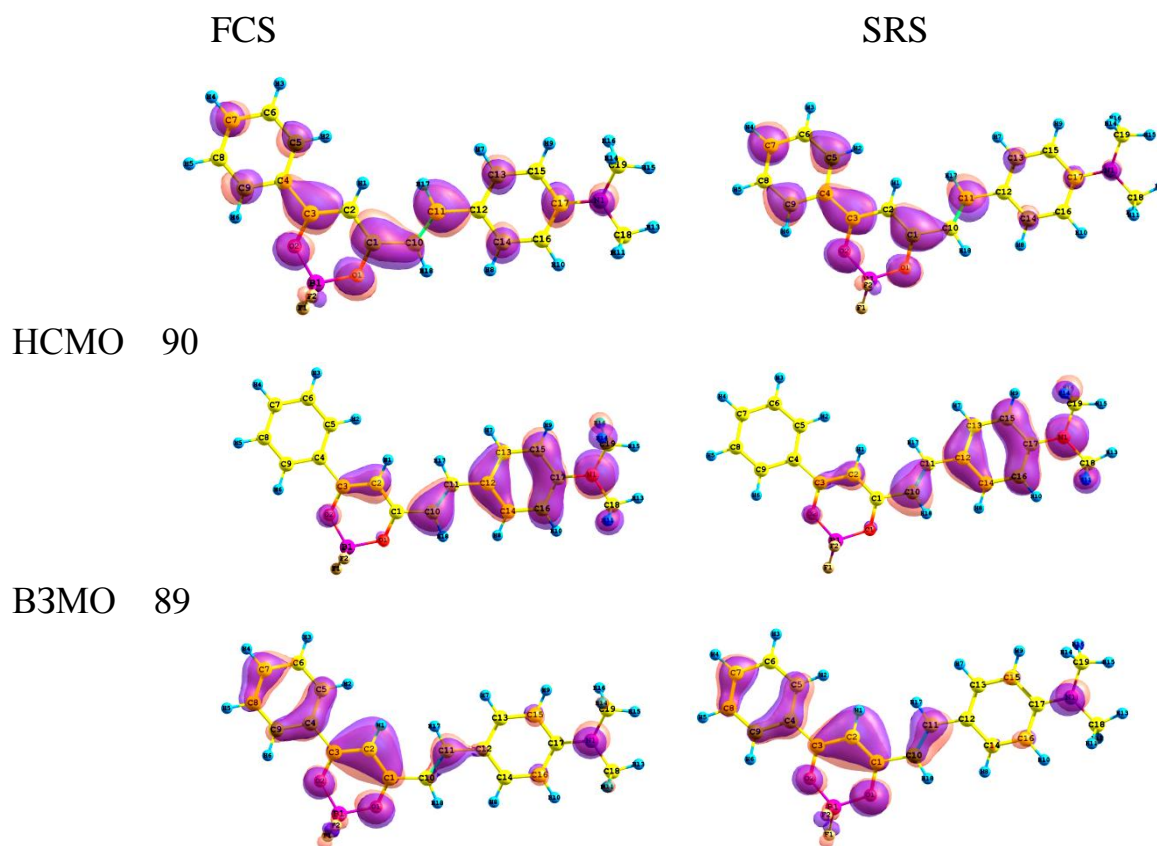
Как видно из данных таблицы 17, в ряду  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, имеющих в своем составе *p*-N,N-диметиламиностирильную группу при повышении полярности растворителя наблюдается батохромное смещение спектров поглощения и люминесценции. При этом наблюдается увеличение Стоксова сдвига при повышении полярности растворителя (таблица 17). Для соединений **1-4** в дихлорметане Стоксов сдвиг составляет 2400 - 2600  $\text{см}^{-1}$ . По сравнению с остальными соединениями, аномально высоким Стоксовым сдвигом 2894  $\text{см}^{-1}$  обладает соединение **5** (таблица 17). Среди первичных фотопроцессов, обуславливающих возникновение флуоресценции с увеличенным Стоксовым сдвигом, одно из первых мест занимает структурная релаксация - изменение геометрии молекулы, которое приводит к снижению энергии в электронно-возбужденном состоянии относительно ее исходного возбужденного состояния, в котором она оказывается непосредственно после поглощения кванта света. Разность в энергиях возбужденных состояний приводит к увеличению Стоксова сдвига, при этом часто структурно-релаксированное возбужденное состояние имеет характер состояния с внутримолекулярным переносом заряда. Для большинства полиметиновых красителей рост Стоксова сдвига связывают с «уплощением» молекулы красителя в возбужденном состоянии [251]. Для красителей **1-6**, по-видимому, так же наблю-



даются структурные изменения способствующие образованию планарной структуры. Для красителей **1-4** возможно свободное вращение ароматического заместителя и не вызывает затруднений расположение в одной плоскости ароматического  $\alpha$ -заместителя и  $\beta$ -дикетонатного цикла, способствующее эффективному  $\pi$ - $\pi$  сопряжению. В отличие от этих соединений, в **5** антраценовая группа вследствие стерических затруднений развернута относительно хелатного цикла. Подробно геометрия молекулы  $\beta$ -дикетоната дифторида бора, содержащего антраценовый фрагмент, рассмотрена в [122] на примере 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина. По данным РСА угол между плоскостями антраценового заместителя и хелатного цикла составляет  $69^\circ$ . Следовательно, даже небольшое уменьшение межплоскостного угла должно приводить к значительному снижению энергии возбужденного состояния и большему, чем в остальных соединениях увеличению Стоксова сдвига. Для симметричного красителя **6**, напротив, наблюдается наименьшая величина стоксова сдвига в ряду исследуемых соединений:  $1907 \text{ см}^{-1}$  в дихлорметане. При уменьшении полярности растворителя уменьшение Стоксова сдвига для **6** происходит в меньшей степени, чем для **1-5**.

В таблице 17 представлены данные о влиянии строения второго  $\alpha$ -заместителя в диметиламиностирил  $\beta$ -дикетонатах дифторида бора на спектрально-люминесцентные свойства комплекса. Введение электронодонорного заместителя в пара-положение фенильного кольца, например, метокси-группы (**2**) не приводит к изменению спектральных характеристик, относительно **1** (таблица 17), в отличие от дибензоилметаната дифторида бора и его метокси-производного (таблица 7). Причиной этого, как показывают квантово-химические расчеты, является локализация ВЗМО на хелатном кольце и N,N-диметиламиностирильной группе (рисунок 3.18), при этом второй  $\alpha$ -заместитель не включен в  $\pi$ -систему молекулы. Поэтому влияние донорной группы в пара-положении фенильного кольца на положение максимума спектра люминесценции не проявляется. При возбуждении происходит перенос электронной плотности с аминостирильной группы на всю молекулу (рисунок 3.18). Из этого следует, что повышению эффективности пере-

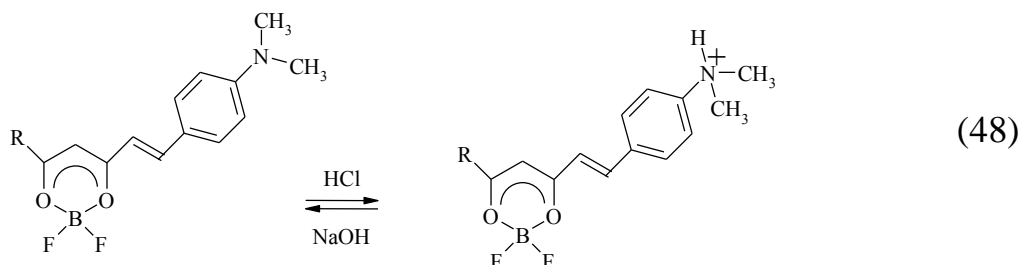
носа заряда должно способствовать наличие в *para*-положении фенильного кольца не донорного, а акцепторного заместителя. Действительно, как показано в работе [87] для аналогичных хелатов бора, введение хлора в *para*-положение фенильного кольца приводит к батохромному смещению максимума спектра поглощения на 10 нм, а нитрогруппы – на 30 нм. При увеличении  $\pi$ -системы ароматического заместителя наблюдается батохромное смещение спектров поглощения и люминесценции. Так, при замене фенильного радикала на 2-флуорил (**3**) или 1-нафтил (**4**) происходит батохромное смещение спектров поглощения и люминесценции примерно на 10 нм (таблица 17). При дальнейшем увеличении  $\pi$ -системы, например, при введении второго диметиламиностирильного заместителя (**6**), смещение максимумов спектров поглощения и люминесценции достигает уже 50-60 нм относительно **1**.



88

Рисунок 3.18 - Строение молекулярных орбиталей **1**

$\beta$ -Дикетонаты дифторида бора, содержащие N,N-диметиламиногруппу, участвуют в реакциях, характерных для  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора (например, в щелочной среде гидролизуются до дикетона), и в реакциях аминов (например, с соляной кислотой образует гидрохлорид (схема 48)).



Реакция с соляной кислотой идет в растворителях, смешивающихся с водой, таких как этанол, ацетон, диоксан, в парах соляной кислоты. Эти изменения приводят к обесцвечиванию раствора и изменению цвета люминесценции с красного на синий или зеленый (таблица 18, рисунок 3.19). При этом донорная аминогруппа становится акцепторным катионом аммония, за счет этого происходит уменьшение  $\pi$ -системы и перераспределение электронной плотности в молекуле красителя.

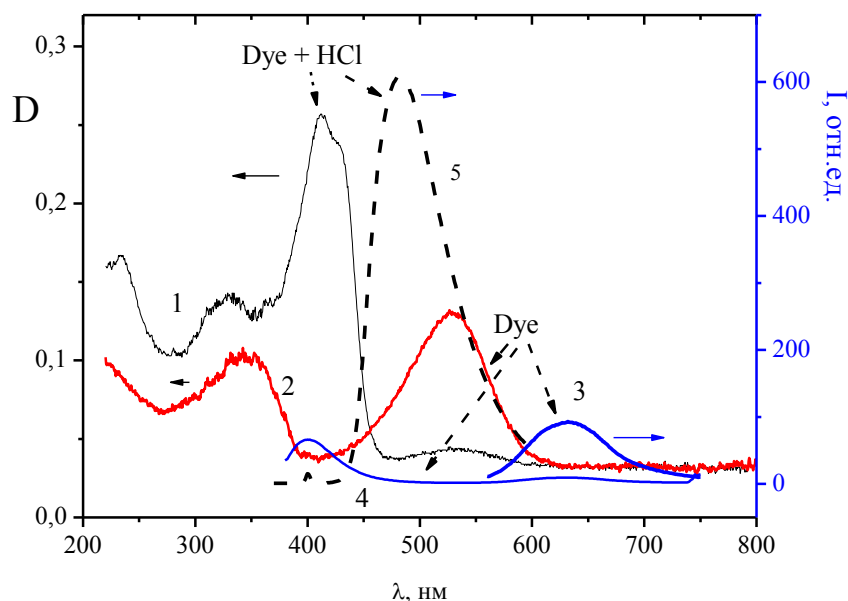


Рисунок 3.19 - Спектры растворов в этаноле  $C = 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л: 1 - поглощение гидрохлорида **2**, 2 - поглощение **2**, 3 - люминесценция **2** при  $\lambda_{\text{ex}} = 550$  нм, 4 - люминесценция **2** при  $\lambda_{\text{ex}} = 420$  нм, 5 - люминесценция гидрохлорида **2**

Квантово-химическая оптимизация геометрии катиона, полученного при протонировании диметиламиногруппы **1** (**1a**), показывает, что увеличивается длина связи C-N между диметиламиногруппой и фенильным кольцом с 1.374 до 1.477 Å и нарушается копланарность молекулы: торсионный угол между плоскостью ароматического кольца при аминогруппе и плоскостью, в которой лежит основная часть молекулы, составляет 25°. Значительные изменения происходят в структуре ВЗМО и НСМО при переходе от нейтральной формы красителя к его катиону (рисунок 3.20). В отличие от **1**, в **1a** ВЗМО локализована не на аминостирильной группе, а на втором ароматическом  $\alpha$ -заместителе,  $\beta$ -дикетонатном кольце и двойной связи. При этом второй ароматический  $\alpha$ -заместитель включается в общую  $\pi$ -систему лиганда как донор электронной плотности, в качестве акцептора выступает стирильная группа, связанная с катионом диметиламмония. В отличие от нейтральной формы красителя, в ряду гидрохлоридов положение максимумов спектров люминесценции батохромно смещается в соответствии с увеличением  $\pi$ -донорной способности второго  $\alpha$ -заместителя (так же как и в ряду дибензоилметанатов [41]): наименьшая донорная способность у развернутой относительно хелатного цикла антраценовой группы, затем идут метокси-группа, флуорил и нафтил (таблица 18).

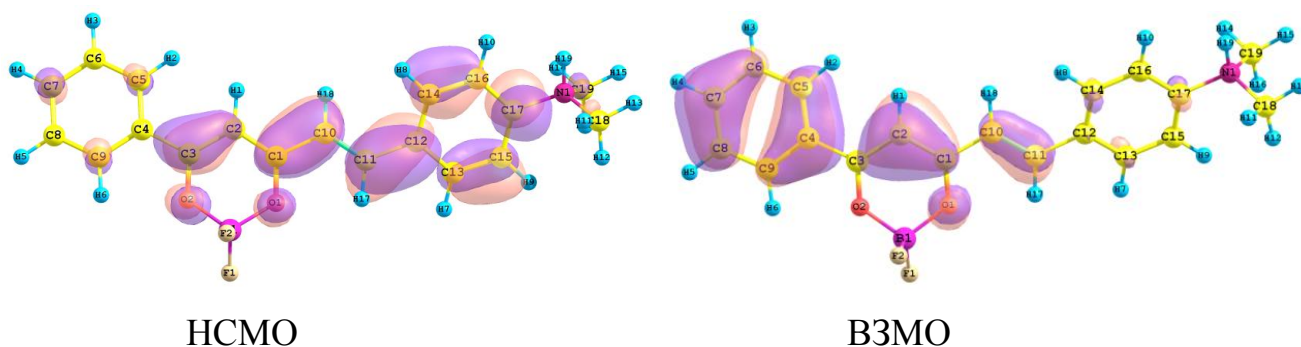


Рисунок 3.20 – Граничные орбитали катиона **1a**

Таблица 18 - Положение максимумов спектров поглощения и люминесценции N,N-диметиламиностирил- $\beta$ -дикетонатов дифторида бора и их гидрохлоридов в этаноле

Соединение	Нейтральная форма		Гидрохлорид	
	$\lambda_{\text{abs}}$ , нм	$\lambda_{\text{lum}}$ , нм	$\lambda_{\text{abs}}$ , нм	$\lambda_{\text{lum}}$ , нм
<b>1</b>	530	635	387	452
<b>2</b>	530	631	412	483
<b>3</b>	545	650	443	522
<b>4</b>	542	625	425	531
<b>5</b>	251, 538	640	251, 368	401
<b>6</b>	591	691	413	461

НСМО катиона **1a** расположена на  $\beta$ -дикетонатном кольце, двойной связи и ароматическом кольце при аминогруппе (рисунок 3.20). Локализация большей части  $\pi$ -электронной плотности ВЗМО и НСМО на хелатном кольце и двойной связи способствует уменьшению СТ характера перехода  $S_0$ - $S_1$ . Это приводит к гипсохромному смещению спектров поглощения и люминесценции катиона по сравнению с нейтральной формой красителя. Расчетный спектр поглощения катиона **1a** приведен на рисунке 3.21.

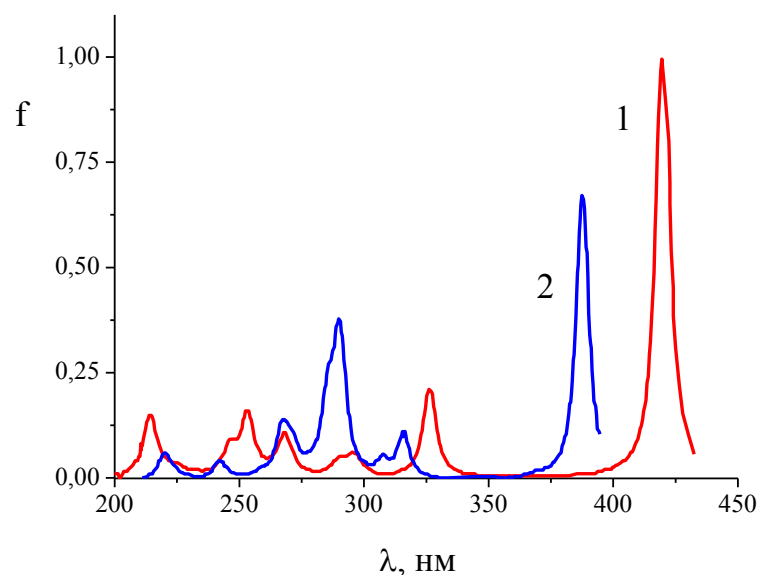


Рисунок 3.21 - Расчетные электронные спектры поглощения для Франк-Кондоновского состояния: 1 - нейтральная форма **1**, 2 - катиона **1a**

Для соединения **1** было проведено исследование люминесценции в ряду растворителей. Обнаружено, что в сильнополярных растворителях: этиловый спирт, ацетон, ацетонитрил, дихлорметан наблюдается низкая интенсивность люминесценции, а в растворителях средней и низкой полярности: эфир, диоксан, бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод интенсивность люминесценции значительно выше (для **1**  $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}=0.026$ ,  $\phi_{\text{CHCl}_3}=0.44$  (таблица 17)). Кроме того, в сильнополярных растворителях наблюдается фотоиндуцированная *транс-цис* изомеризация (схема 49). В спектре поглощения раствора **1** в этаноле стоявшего на свету три дня появляется полоса поглощения *цис*-изомера (рисунок 3.22) (полностью изомеризация проходит за 56 ч облучения лампой ЛБ-20). В то же время раствор **1** в хлороформе может без изменений находиться под действием дневного света в течение нескольких месяцев.

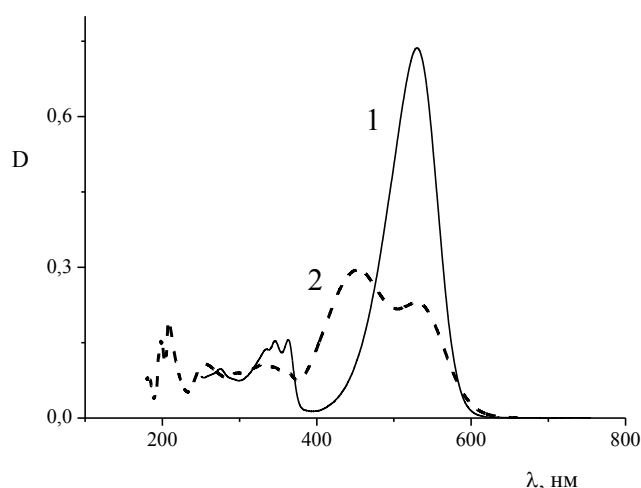
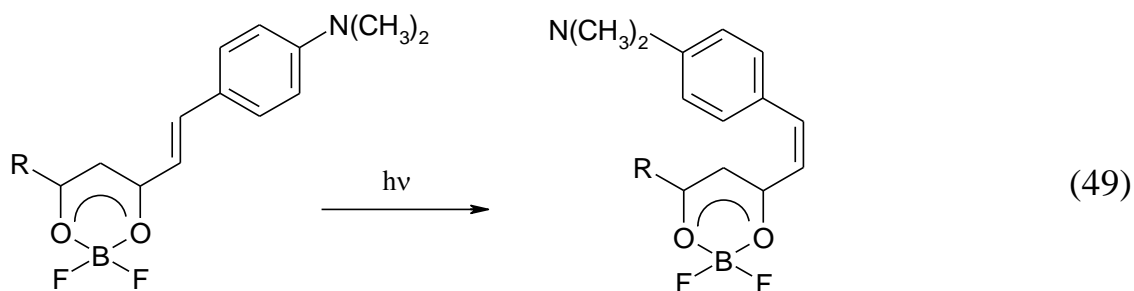


Рисунок 3.22 - Спектры поглощения **1** в этаноле: 1 - до облучения, 2 - после трех дней облучения дневным светом



На примере **1** были проведены квантово-химические расчеты спектров поглощения красителей для геометрии основного (FCS) и структурно-релаксированного возбужденного состояния (SRS). Ранее, в работах [159, 161, 252, 253] проводились квантово-химические расчеты для ряда  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, авторы отмечают хорошее соответствие экспериментальных (в неполярных растворителях и в газовой фазе) и расчетных спектров поглощения при Франк-Кондоновской геометрии возбужденного состояния. Для **1**, в отличие от изученных комплексов [159, 161, 252, 253], не наблюдается соответствие между расчетным и экспериментальным спектрами поглощения в рамках Франк-Кондоновской геометрии возбужденного состояния. Расчетный спектр поглощения **1** для FCS содержит интенсивную первую полосу 418.72 нм с силой осциллятора 1.07 (рисунок 3.23), хотя максимум экспериментального спектра поглощения **1** в неполярных растворителях (гексане и четыреххлористом углероде) составляет 509 нм. Ранее изученные  $\beta$ -дикетонаты имели углеводородные заместители с близкими донорно-акцепторными свойствами, и переход  $S_0-S_1$  сопровождался незначительным перераспределением электронной плотности делокализованной по всей молекуле [161, 253]. Наличие сольватохромизма указывает на то, что переход  $S_0-S_1$  является переходом с переносом заряда. Диметиламиностирил- $\beta$ -дикетонаты дифторида бора отличаются от других  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора наличием в молекуле сильного донора электронов (диметиламино-группы) и сильного акцептора ( $BF_2$ ). Наличие в одной молекуле сильных донора и акцептора приводит к тому, что на ВЗМО электронная плотность локализована в основном на диметилстирильной группе, а НСМО – на хелатном цикле (рисунок 3.18), т.е. переход  $S_0-S_1$  является переходом с переносом заряда. При оптимизации геометрии возбужденного состояния обнаружено, что НСМО SRS значительно отличается от НСМО FCS. Электронная плотность уменьшается на диметилстирильной группе и равномерно распределяется между фенильным и хелатным кольцами (рисунок 3.18), что приводит к увеличению переноса заряда при возбуждении молекулы. В случае использования для расчета спектра поглощения геометрии SRS наблюдается большее согласие с экспериментом, чем в случае FCS (рисунок 3.23,

таблица 19). Таким образом, поглощение красителей происходит с колебательно-го уровня  $S_0$ , геометрия которого соответствует SRS.

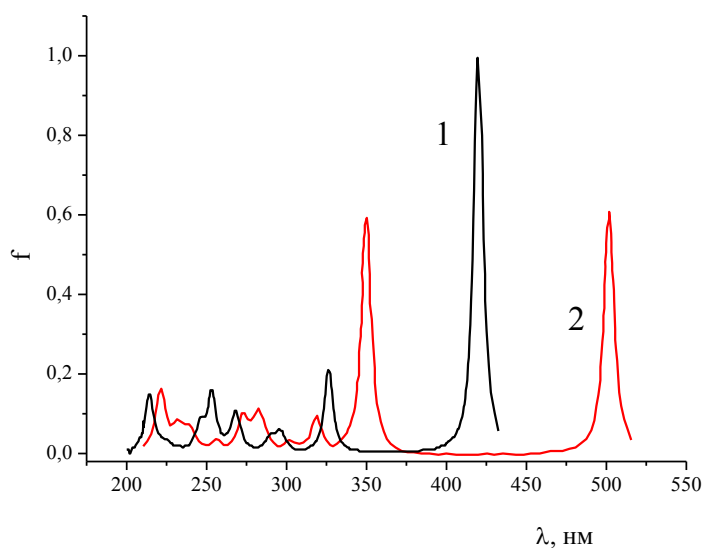


Рисунок 3.23 - Расчетные электронные спектры поглощения **1**: 1 - геометрия FCS, 2 - геометрия SRS

Таблица 19 – Положения максимумов в экспериментальном и расчетных электронных спектрах поглощения **1**

Эксп. спектр $\lambda_{\max}$ , нм (lg $\epsilon$ )	FCS			SRS		
	$\lambda$ , нм	$f$	Переход	$\lambda$ , нм	$f$	Переход
509 (4.81)	418.73	1.017	89-90 (98.7)	499.74	0.613	89-90 (99.9)
342 (4.13), 359 (4.10)	325.76	0.212	88-90 (83.8) 89-91 (15.5)	347.49	0.604	88-90 (27.7) 89-91 (65.3)

На рисунке 3.24 представлены геометрические изменения, происходящие в молекуле **1** при переходе в состояние SRS. Длины связей фенильного кольца связанного с N,N-диметильной группой (Ph1) практически не изменяются. Длина связей между кольцом Ph1 и двойной связью и между двойной связью и хелатным циклом значительно возрастает, а между хелатным циклом и Ph2 уменьшается. Одновременно, происходит и изменение длин C-C связей хелатного цикла.



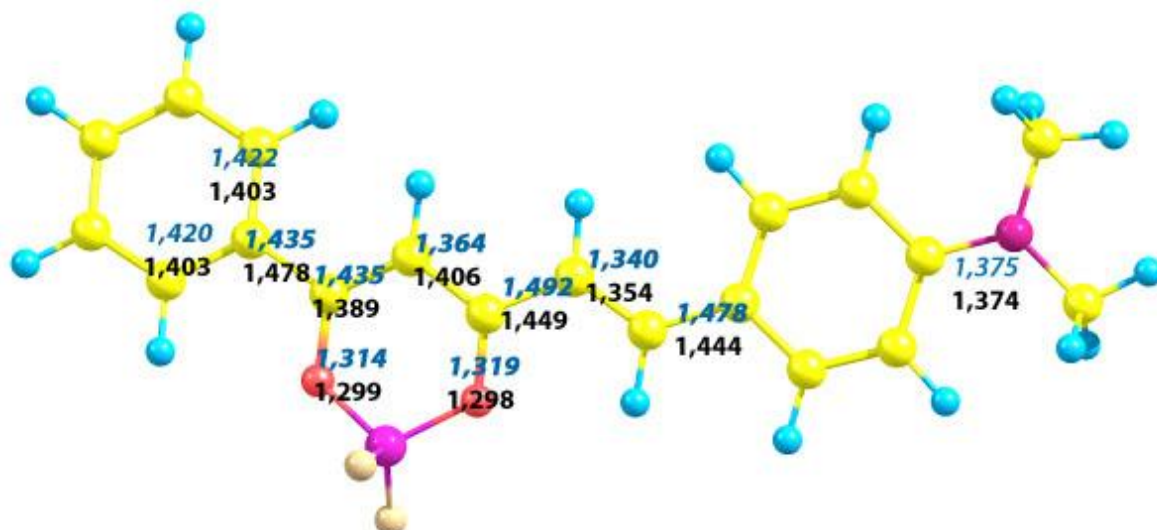


Рисунок 3.24 - Длины связей **1** в основном (черный цвет) и структурно-релаксированном возбужденном (синий цвет) состоянии

Из рисунка видно, что все эти изменения приводят к формированию цепочки чередующихся полуторных и двойных связей, аналогично альтернированию связей в молекулах полиметиновых красителей [254-256].

Интересно отметить, что в отличие от исследуемых бис-(диметиламиностирил)- $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, в случае аналогичных соединений, бис-(диметоксистирил)- $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, не наблюдается сильного гипсохромного смещения спектров при замещении атома водорода в  $\gamma$ -положении на фенил, как при переходе от **6** к **7** [258]. В [258] показано, что при этом, наоборот, происходит небольшое bathochромное смещение спектров, что указывает на существование обоих соединений преимущественно в виде более энергетически выгодного ротамера *A*. Такая закономерность хорошо согласуется с данными наших расчетов спектров поглощения ротамера *A* (таблица 20). Т.е. в отличие от метокси-группы, более донорная диметиламино-группа стабилизирует существование молекул красителя **6** в виде ротамера *B*.

В коротковолновой части спектров возбуждения люминесценции и люминесценции исследуемых красителей присутствуют малоинтенсивные полосы (рисунок 3.25), причем спектры возбуждения коротковолновой люминесценции и

люминесценции зеркально симметричны (рисунок 3.25, вставка). Наличие второй группы зеркально симметричных полос возбуждения и люминесценции указывает на существование второго люминесцентного центра в разбавленных растворах красителей.

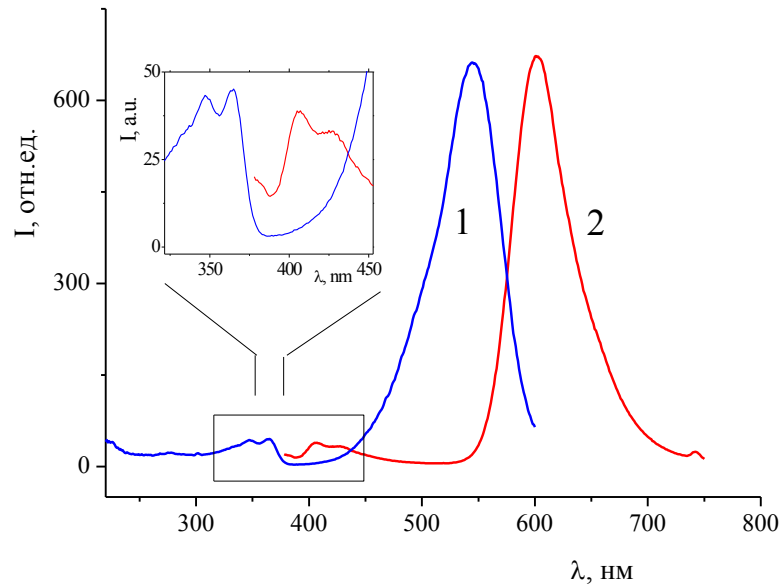


Рисунок 3.25 - Спектры раствора **1** в хлороформе  $C = 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л: 1 - возбуждения люминесценции, 2 - люминесценции. На вставке приведена увеличенная коротковолновая часть спектров

В [257] показано, что в коротковолновой части спектра люминесценции полиметиновых красителей могут наблюдаться малоинтенсивные полосы, относящиеся к переходам  $S_n-S_0$ . Действительно, для диметиламиностирил- $\beta$ -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 3.26). При возбуждении люминесценции **1** длиной волны 350 нм, относящейся к группе коротковолновых полос спектра возбуждения люминесценции, в спектре люминесценции появляется коротковолновая полоса с максимумом 406 нм. Для SRS состояния **1** интенсивность перехода  $S_0-S_2$  в расчетном спектре поглощения, в отличие от FCS, становится практически равным по интен-

сивности переходу  $S_0-S_1$  (рисунок 3.23, таблица 19). При этом в SRS вклад перехода с ВЗМО на НСМО+1, относящийся к переносу заряда с N,N-диметильной группы на всю молекулу возрастает с 15 до 30% по сравнению с FCS.

При повышении полярности растворителя интенсивность люминесценции  $S_2-S_0$  возрастает (рисунок 3.26). Так, в четыреххлористом углероде в стационарном спектре коротковолновая люминесценция не проявляется, ее можно зарегистрировать только методом время-разрешенной спектроскопии.

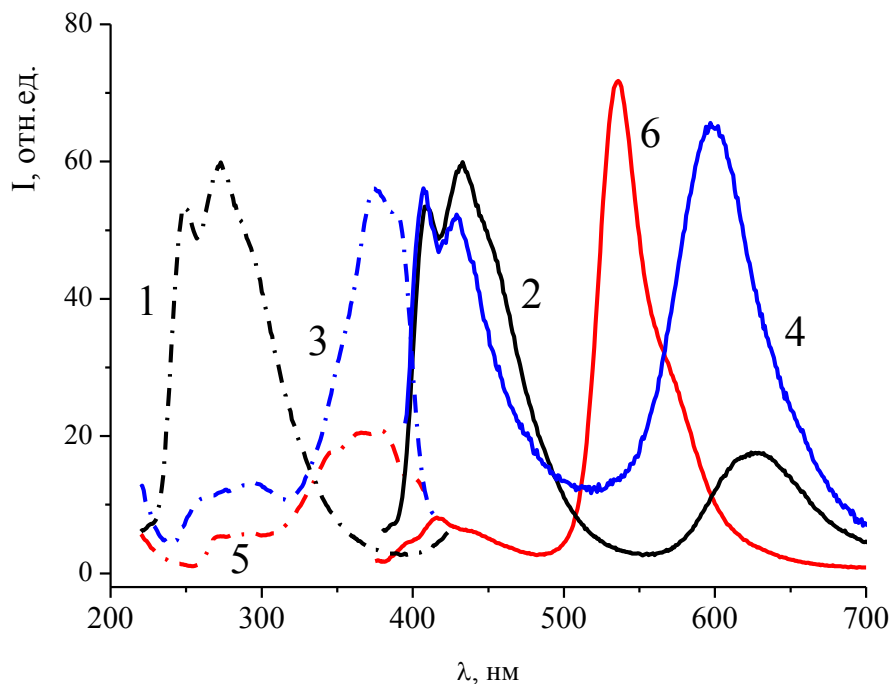


Рисунок 3.26 - Коротковолновая люминесценция растворов  $1 \text{ C} = 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л: в дихлорметане: 1 – спектр возбуждения люминесценции  $\lambda_{\text{рег}} = 435$  нм, 2 – спектр люминесценции  $\lambda_{\text{ex}} = 374$  нм; в хлороформе: 3 – спектр возбуждения люминесценции  $\lambda_{\text{рег}} = 430$  нм, 4 – спектр люминесценции  $\lambda_{\text{ex}} = 388$  нм; в четыреххлористом углероде: 1 – спектр возбуждения люминесценции  $\lambda_{\text{рег}} = 416$  нм, 2 – спектр люминесценции  $\lambda_{\text{ex}} = 365$  нм

С другой стороны, в стационарных спектрах красителей в дихлорметане коротковолновая люминесценция наблюдается, и ее квантовый выход составляет  $\approx 0.002$  при квантовом выходе длинноволновой люминесценции  $S_1-S_0$  0.05-0.2. Для

растворов диметиламиностирил- $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в этаноле квантовый выход люминесценции  $S_2$ - $S_0$  в стационарном спектре достигает величины 0.1-0.2 и становится сравнимым с люминесценцией с  $S_1$  уровня (рисунок 3.27).

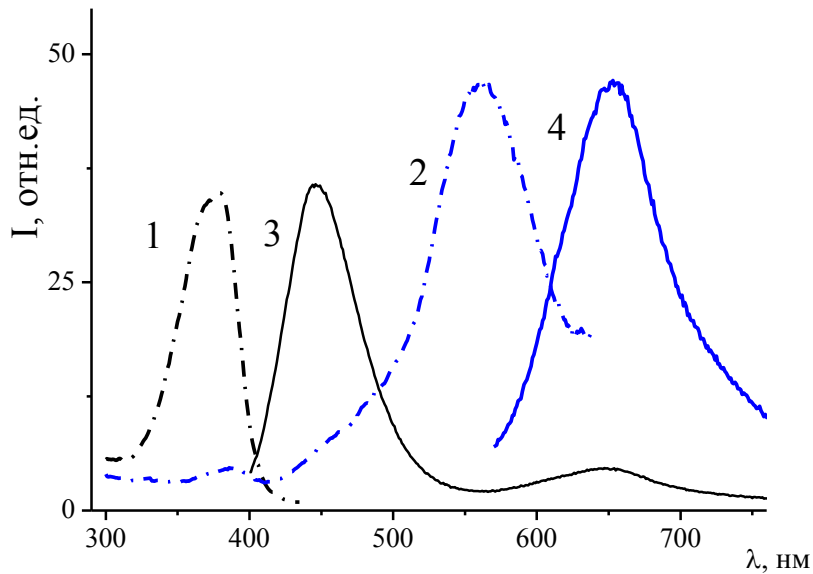


Рисунок 3.27 - Спектры раствора **4** в этаноле  $C = 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л: возбуждения люминесценции: 1 -  $\lambda_{\text{рег}} = 443$  нм, 2 -  $\lambda_{\text{рег}} = 650$  нм; люминесценции: 3 -  $\lambda_{\text{ex}} = 390$  нм, 4 -  $\lambda_{\text{ex}} = 562$  нм

Более отчетливо полоса люминесценции из состояния  $S_2$  проявляется во время=разрешенных спектрах. На рисунке 3.28 представлен во времени спектр люминесценции **1** при возбуждении 370 нм, соответствующей полосе возбуждения перехода  $S_0$ - $S_2$ . В момент возбуждения системы в спектре люминесценции наблюдаются полосы с максимумами 463 нм ( $S_2$ - $S_0$ ) и 528 нм ( $S_1$ - $S_0$ ). В течение одной наносекунды коротковолновая полоса исчезает, а максимум длинноволновой полосы батохромно смещается до 550 нм. Это указывает на первоначальный переход молекулы в состояние  $S_2$ , дезактивация которого включает в себя люминесценцию непосредственно из состояния  $S_2$  и переход  $S_2$ - $S_1$ .

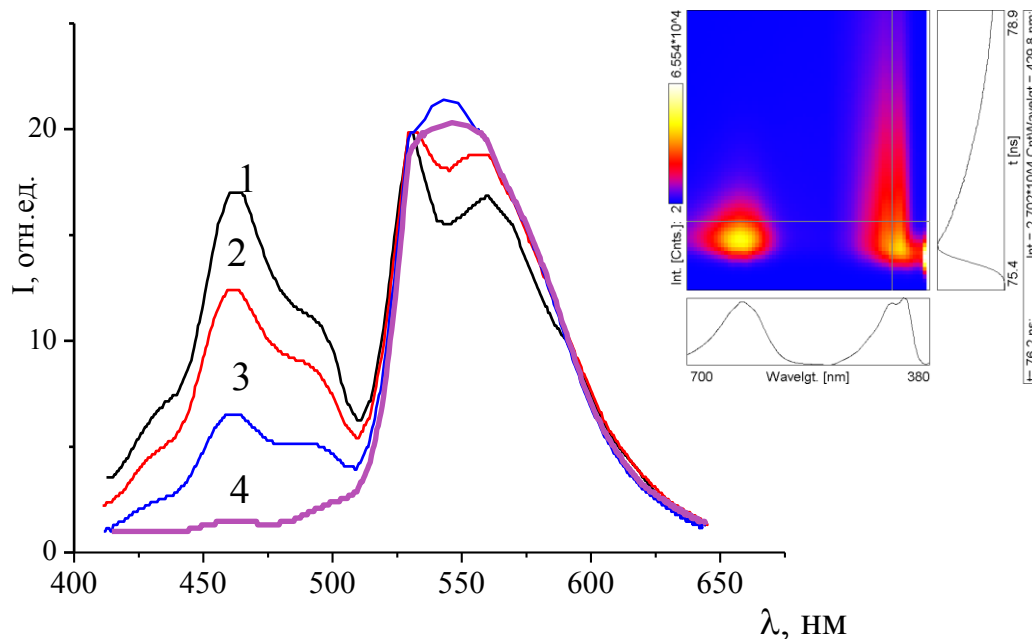


Рисунок 3.28 - Разрешенный во времени спектр люминесценции раствора **1** в четыреххлористом углероде  $C = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л: 1 - 0 нс, 2 - 0.1 нс, 3 – 0.3 нс, 4 – 0.7 нс.  $\lambda_{\text{ex}} = 370$  нм

Отдельно стоит отметить влияние антраценового  $\alpha$ -заместителя (**5**) на спектральные свойства красителя. Ранее методом PCA было показано, что в молекуле 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина [122] двугранный угол между плоскостями антраценового фрагмента и хелатного кольца составляет  $69^\circ$ . Такое высокое значение двугранного угла между хелатным циклом и  $\alpha$ -заместителем свидетельствует об ослаблении  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между кольцами и позволяет рассматривать антраценовый фрагмент и хелатное кольцо сопряженное с диметиламиностирильной группой как два практически независимых хромофора. Действительно, при исследовании зависимости спектра люминесценции от длины волны возбуждения в стационарных спектрах люминесценции **5** в этаноле и дихлорметане наблюдаются дополнительный люминесцентный центр. Третья группа зеркально симметричных полос возбуждения люминесценции и люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 244, 283$  нм и  $\lambda_{\text{lum}} = 314, 368$  нм) наблюдается только в

спектрах **5** (рисунок 3.29). Причем полоса возбуждения 244 нм соответствует полосе поглощения антраценового фрагмента (рисунок 3.29).

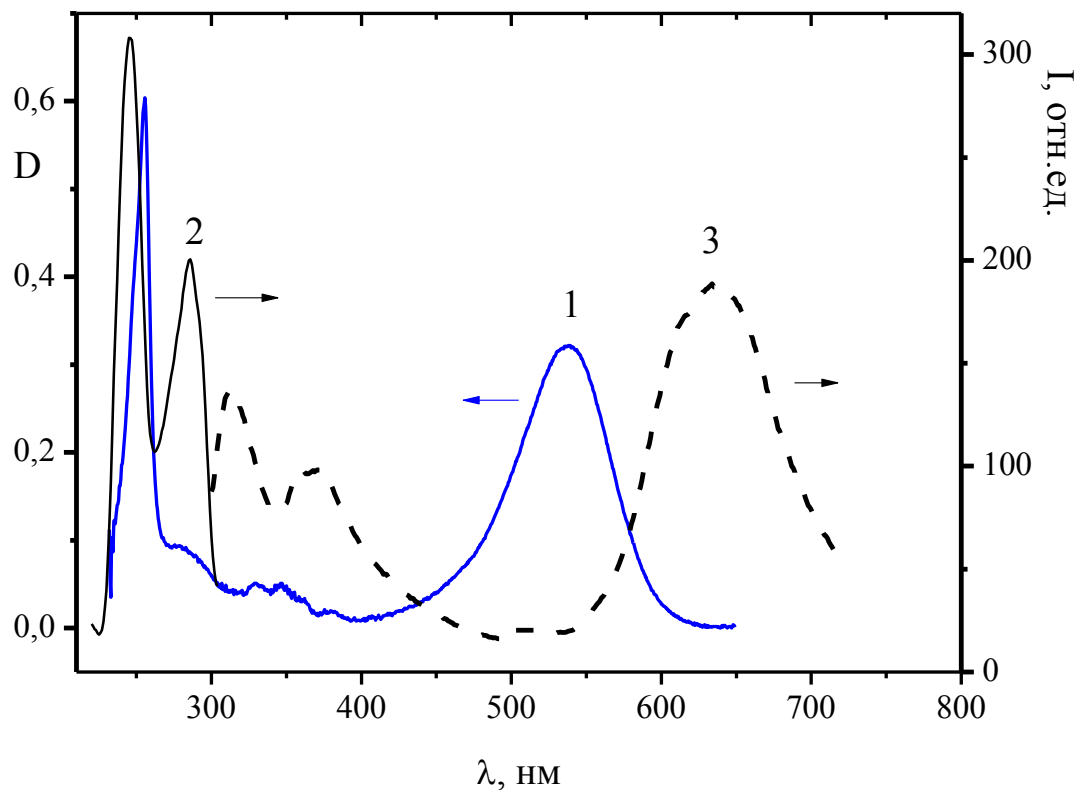
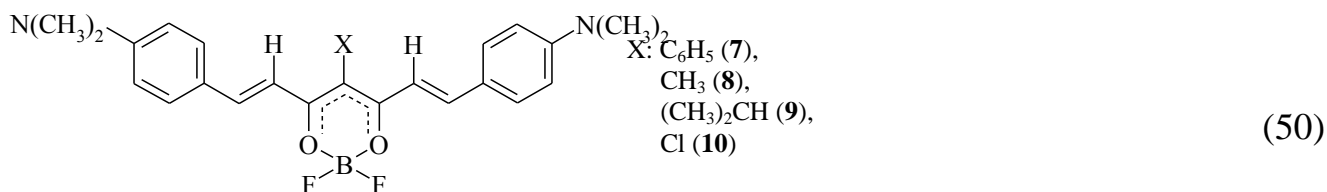


Рисунок 3.29 - Спектры раствора **5** в дихлорметане  $C = 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л: 1 - поглощения, 2 - возбуждения люминесценции  $\lambda_{\text{рег}} = 313$  нм, 3 - люминесценции  $\lambda_{\text{ex}} = 256$  нм

Таким образом, для несимметричных красителей наблюдаются два центра люминесценции: интенсивная полоса в красно-оранжевой части спектра, обусловленная переходом  $S_1-S_0$  и коротковолновая люминесценция в голубой части спектра обусловленные переходом  $S_2-S_0$ .

### 3.4.2 Спектрально-люминесцентных свойства симметричных бис-(диметиламиностирил)- $\beta$ -дикетонатов дифторида бора

Из ряда исследованных диметиламиностирил производных  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора следует выделить симметричные соединения представленные на схеме 50.



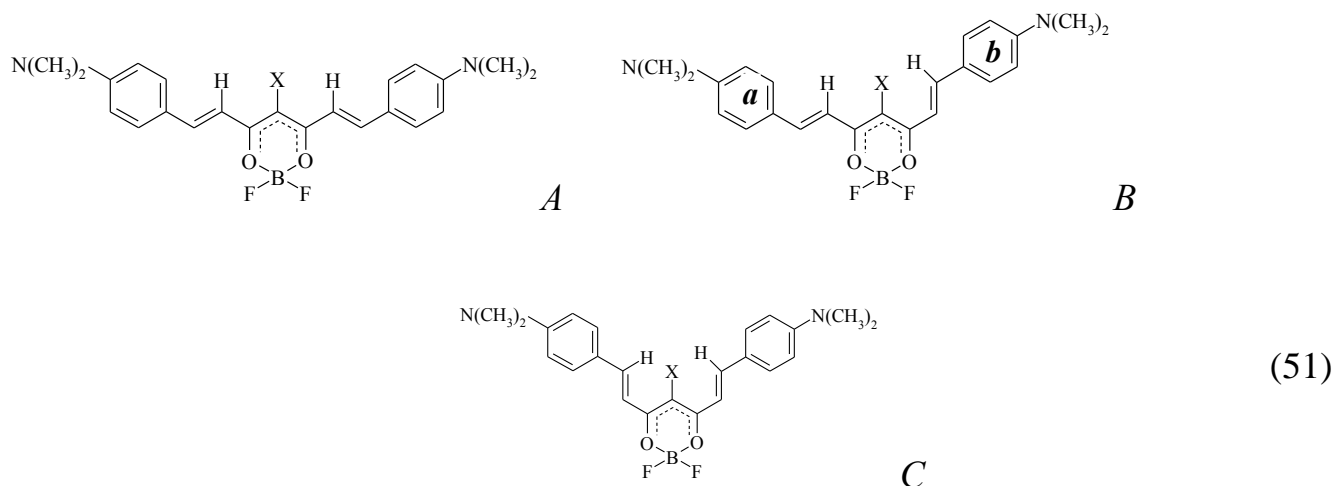
Из таблицы 17 видно, что спектры поглощения и люминесценции симметричных комплексов, кроме **7**, значительно батохромно смещены относительно несимметричных соединений. На спектры поглощения и люминесценции оказывает значительное влияние строение заместителя в  $\gamma$ -положении хелатного цикла: заместители не участвующие в сопряжении с  $\pi$ -системой хелатного кольца (метил (**8**), изопропил (**9**)) приводят к незначительному (от 2-4 нм в дихлорметане до 10-20 нм в четыреххлористом углероде) гипсохромному смещению относительно **6**, взаимодействующие с  $\pi$ -системой хелатного кольца (хлор (**10**)) напротив - к батохромному смещению. В отличие от остальных заместителей, фенильная группа в  $\gamma$ -положении приводит к значительному гипсохромному смещению спектров поглощения и люминесценции относительно **6** (например, для спектра поглощения в дихлорметане смещение составляет 60 нм (таблица 17)). Такое значительное отличие **7** от остальных соединений требует квантово-химического исследования спектральных свойств  $\gamma$ -замещенных симметричных бис-(диметиламиностирил)- $\beta$ -дикетонатов дифторида бора. Для соединений **6-8** и **10** были рассчитаны спектры поглощения для геометрии FCS и SRS (таблица 20).

Таблица 20 - Положение максимумов расчетных и экспериментальных спектров поглощения симметричных бис-(диметиламиностирил)- $\beta$ -дикетонатов дифторида бора

Соед.	$\lambda_{\text{теор}}, \text{нм}$				$\lambda_{\text{эксп}}, \text{нм}$
	Ротамер <i>A</i>		Ротамер <i>B</i>		
	FCS	SRS	FCS	SRS	
<b>6</b>	484	499	482	560	556
<b>7</b>	488	504	482	560	564
<b>8</b>	504	-	497	623	595

П р и м е ч а н и е - спектры измерены в четыреххлористом углероде

Для **6-9** при вращении по связи С-С соединяющей хелатный цикл и двойную связь могут образоваться три возможных ротамера (схема 51). Наиболее энергетически выгодным является ротамер *A*, затем *B* и наименее выгодный *C*.



В предыдущем параграфе было показано, что поглощение красителей происходит с колебательного уровня  $S_0$ , геометрия которого соответствует SRS. Из анализа таблицы видно, что для симметричного ротамера *A* положение наиболее интенсивной длинноволновой полосы поглощения при переходе от FCS к SRS изменяется незначительно. В то же время, для асимметричного ротамера *B* при переходе к SRS наблюдается значительное (80-120 нм) батохромное смещение максимума полосы поглощения (таблица 20). Экспериментальные значения максимумов спектров **6-9** поглощения хорошо согласуются с теоретическими расчетами для SRS ротамера *B*. Согласно расчетам для ротамера *A* при релаксации в возбужденном состоянии происходит симметричная делокализация электронной



плотности между двойными связями, фенильными кольцами и хелатным циклом. При этом наблюдается уменьшение длины одинарных связей С-С, и увеличение длины двойных связей и С-С хелатного цикла (рисунок 3.30). Строение молекулярных орбиталей **6** для FCS и SRS приведено на рисунке 3.31.

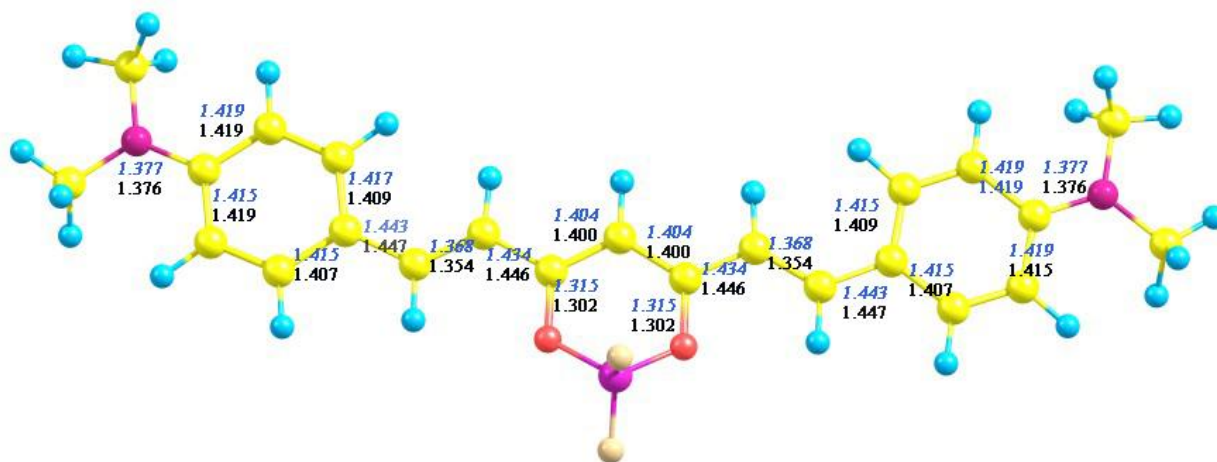


Рисунок 3.30 - Длины связей ротамера *A* соединения **6** в основном (черный цвет) и структурно-релаксированном возбужденном (синий цвет) состоянии

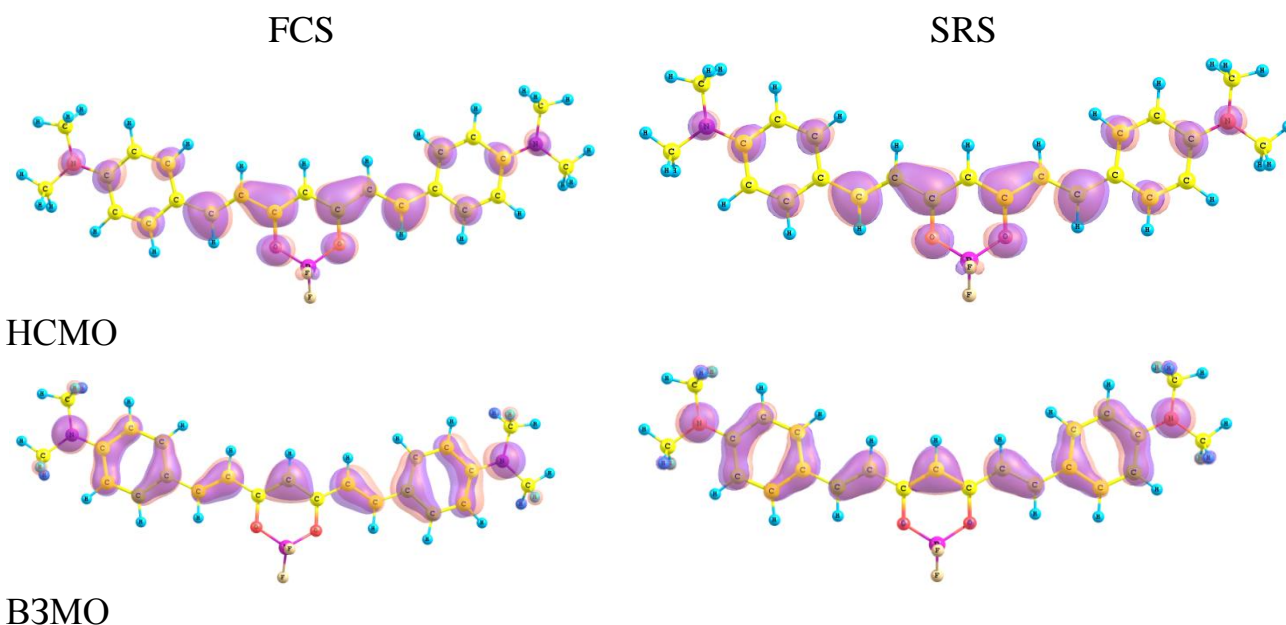


Рисунок 3.31 - Строение молекулярных орбиталей симметричного ротамера **6** для геометрии FCS и SRS

В случае ротamera *B* (схема 56) после релаксации в возбужденном состоянии асимметрия молекулы значительно усиливается (рисунок 3.30). Вследствие отталкивания заместителя в  $\gamma$ -положении и атома водорода при двойной связи аминостирильной группы *b* увеличивается длина одной связи С-С хелатного цикла с 1.400 до 1.460 Å. При этом длина второй связи С-С уменьшается с 1.398 до 1.361 Å. Различное изменение длины связей С-С хелатного цикла приводит к различному сопряжению между аминостирильными  $\alpha$ -заместителями и  $\pi$ -системой хелатного цикла: для заместителя *a* происходит увеличение одинарных связей С-С и уменьшение длины двойной связи; а для заместителя *b* напротив, увеличение длины двойной связи и уменьшение одинарных связей С-С (рисунок 3.32).

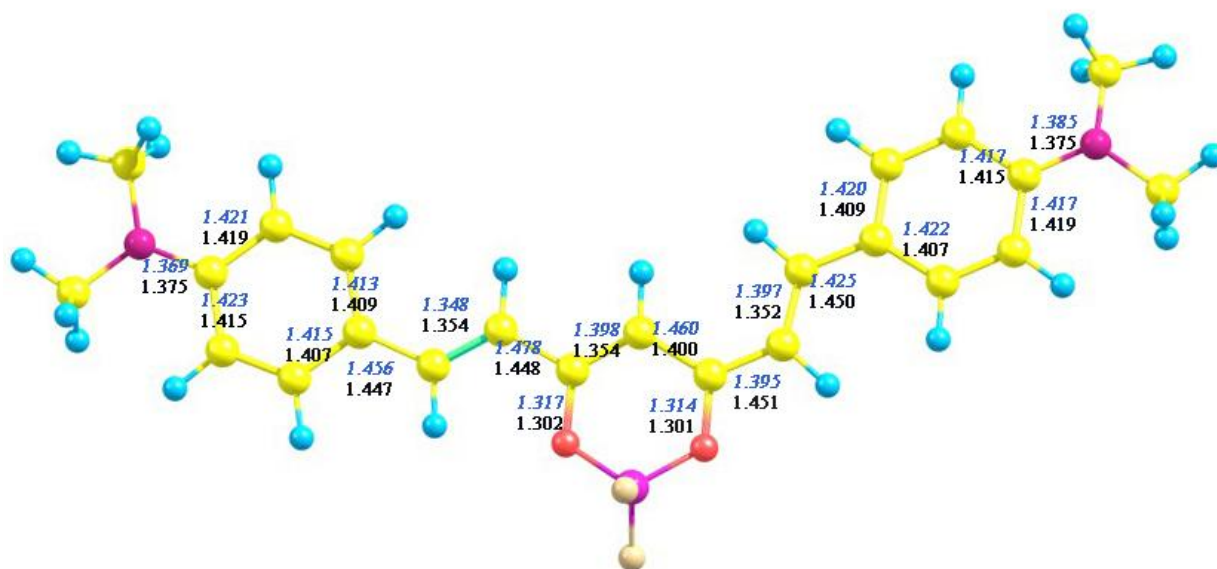


Рисунок 3.32 - Длины связей ротamera *B* соединения **6** в основном (черный цвет) и структурно-релаксированном возбужденном (синий цвет) состоянии

Такое различие в строении аминостирильных  $\alpha$ -заместителей при переходе молекулы в SRS приводит к изменению электронного строения молекулы красителя. В отличие от FCS, где электронная плотность на HCMO и B3MO равномерно распределяется между хелатным кольцом и аминостирильными заместителями; в SRS B3MO локализована на хелатном кольце и заместителе *a* (схема 56), HCMO локализована на хелатном кольце и заместителе *b* (рисунок 3.33). Таким образом, для молекул бис-(диметиламиностирил)- $\beta$ -дикетонатов дифторида бора,

находящихся в геометрии SRS, переход ВЗМО-НСМО ( $S_0-S_1$ ) является переходом с переносом заряда, что проявляется в значительном bathochromном смещении полосы поглощения.

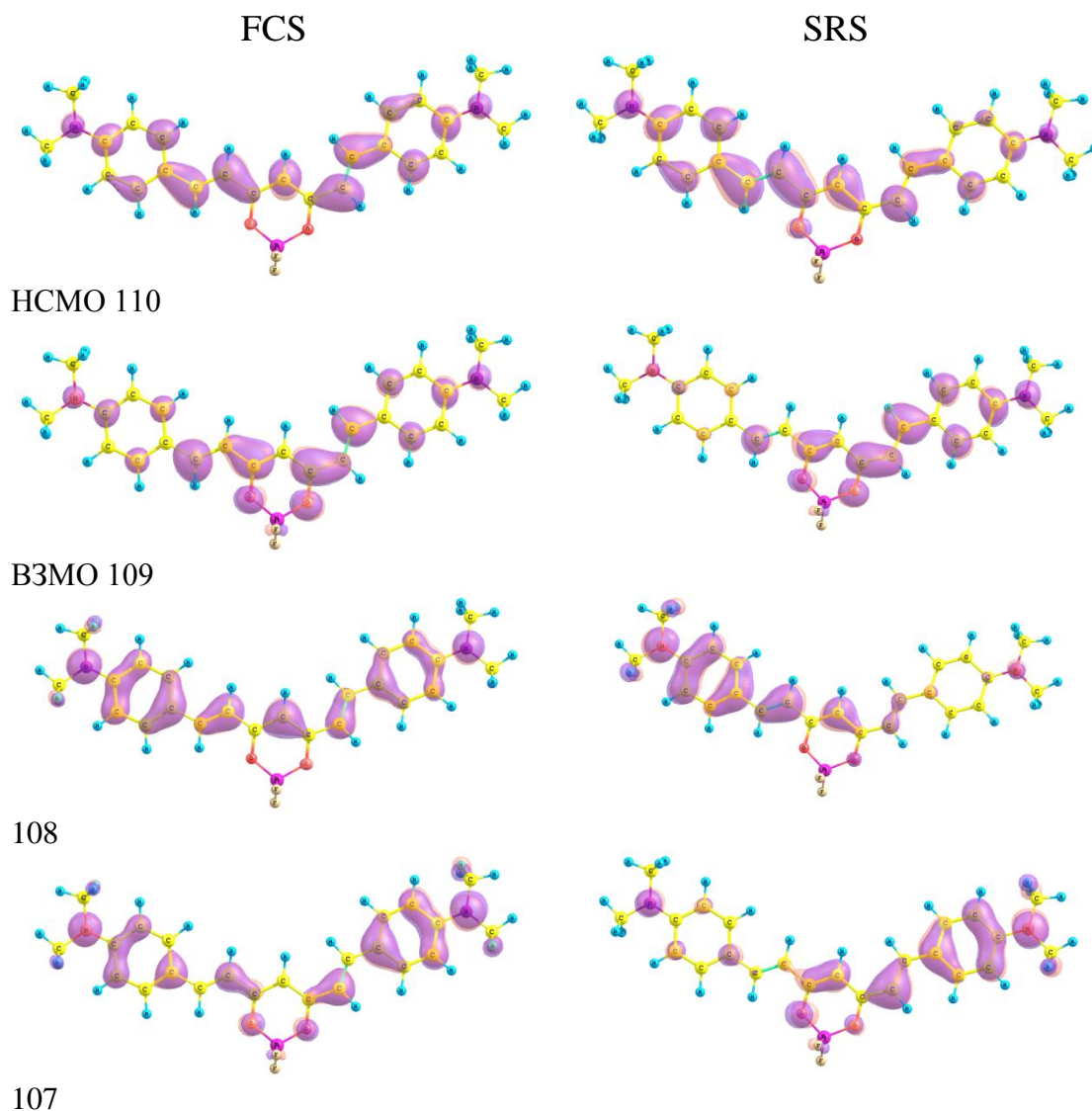


Рисунок 3.33 - Строение молекулярных орбиталей асимметричного ротамера **6**, для геометрии FCS и SRS

Таким образом, методами стационарной и время-разрешенной спектроскопии проведено исследование спектрально-люминесцентных свойств полученных красителей. Показано, что введение электронодонорного заместителя в *para*-положение фенильного  $\alpha$ -заместителя приводит к незначительному гипсохром-

ному сдвигу максимумов спектров поглощения и люминесценции. Батохромное смещение спектров поглощения и люминесценции наблюдается при введении электроноакцепторного заместителя в *para*-положение фенильного кольца и при увеличении  $\pi$ -системы ароматического  $\alpha$ -заместителя. Для несимметричных красителей наблюдаются два центра люминесценции: интенсивная полоса в красно-оранжевой части спектра, обусловленная переходом  $S_1-S_0$  и коротковолновая люминесценция в голубой части спектра обусловленные переходом  $S_2-S_0$ . Методом квантово-химического моделирования показано, что геометрия молекулы в состоянии  $S_1$  соответствует геометрии структурно-релаксированного состояния. Для симметричных бис-(диметиламиностирил)- $\beta$ -дикетонатов дифторида бора преимущественно реализуется геометрия асимметричного ротамера. Введение фенильного заместителя в  $\gamma$ -положение хелатного цикла приводит к реализации структуры симметричного ротамера и интенсивной эксимерной флуоресценции.

## **ГЛАВА 4 Молекулярные ансамбли $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в растворах**

Супрамолекулярные образования могут быть охарактеризованы пространственным расположением компонентов, их архитектурой, «супраструктурой», а так же типами межмолекулярных взаимодействий, удерживающих компоненты вместе. Супрамолекулярные ансамбли обладают вполне определенными структурными, конформационными, термодинамическими, кинетическими и динамическими свойствами, в них могут быть выделены различные типы взаимодействий различающихся своей силой, направленностью, зависимостью от расстояний и углов: электростатические силы, водородные связи, ван-дер-ваальсовы взаимодействия, донорно-акцепторные взаимодействия и т.д. В целом межмолекулярные взаимодействия слабее, чем ковалентные связи, так что супрамолекулярные ассоциаты менее стабильны термодинамически, более лабильны кинетически и более гибки динамически, чем молекулы [259].

$\beta$ -Дикетонаты дифторида бора – это сильно полярные соединения, обладающие способностью к самоорганизации: эксимерообразование [3, 22, 118], образование гелей [153-155], фотиндуцированное образование эксимеров в полимерных матрицах [260]. При этом люминесцентные свойства существенно зависят от супрамолекулярной архитектуры образца: механохромные свойства [27, 28], размернозависимая люминесценция [26]. В связи с высокой склонностью к самоорганизации вызывает интерес поведение  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в насыщенных растворах и полимерных матрицах.

### **4.1 Образование люминесцирующих агрегатов $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в растворах**

Как говорилось ранее,  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора обладают интенсивной люминесценцией и в растворах, и в кристаллах. Спектры люминесценции кристаллов, как правило, значительно батохромно смещены относительно спектров растворов. Смещение максимума полосы люминесценции при переходе от раствора к кристаллам может достигать более 100 нм и, по-видимому, обусловлено

различной природой люминесцентных центров в растворах и в кристаллах. С целью исследования природы люминесценции кристаллов было проведено изучение спектрально-люминесцентных свойств растворов с различной концентрацией  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора. Обнаружено, что при повышении концентрации растворов кроме концентрационного тушения мономерной люминесценции, наблюдается увеличение интенсивности длинноволновой полосы люминесценции, спектр возбуждения которой лежит на длинноволновом краю спектра поглощения комплекса.

Концентрационное тушение люминесценции характерное для  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора показано на примере 2'-гидрокси, 4'-бензоилокси-дibenзоилметаната дифторида бора ( $VzHODVMBF_2$ ) (рисунок 4.1).

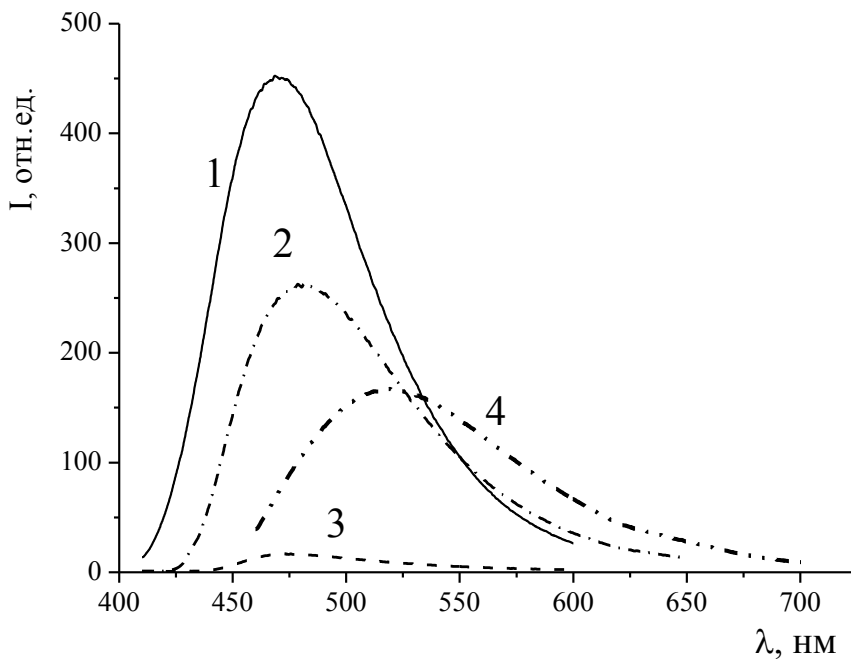


Рисунок 4.1 - Концентрационное тушение люминесценции растворов  $VzHODVMBF_2$  в ацетонитриле: 1 -  $C = 10^{-5}$  моль/л, 2 -  $C = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 3 -  $C = 0.006$  моль/л,  $\lambda_{ex} = 370$  нм, 4 -  $C = 0.006$  моль/л,  $\lambda_{ex} = 450$  нм

Для растворов  $VzHODVMBF_2$  с концентрацией  $10^{-5}$  моль/л и ниже наблюдается мономерная люминесценция с  $\lambda_{max} = 470$  нм. При этом выполняется закон

Ламберта-Бугера-Бера, кинетика затухания люминесценции моноэкспоненциальна ( $\tau = 0.93$  нс). Для мономерной люминесценции спектр возбуждения люминесценции практически совпадает со спектром поглощения. При повышении концентрации раствора, как и следовало ожидать, наблюдается тушение люминесценции: при переходе от  $C = 10^{-5}$  до  $10^{-3}$  моль/л при  $\lambda_{\text{ex}} = 383$  нм (максимум спектра поглощения) происходит падение интегральной интенсивности люминесценции ( $\lambda_{\text{max}} = 470$  нм) в 30 раз (рисунок 4.1). При этом в спектре возбуждения люминесценции наблюдаются только малоинтенсивные полосы в области 370-400 нм и интенсивная узкая полоса с максимумом 450 нм. При изменении длины волны возбуждающего света на 450 нм, обнаружено, что интенсивность люминесценции концентрированного раствора по сравнению с  $10^{-5}$  моль/л уменьшилась всего в два раза, при этом произошло батохромное смещение максимума люминесценции до 520 нм (рисунок 4.1). Часто батохромное смещение спектра люминесценции при повышении концентрации люминофора бывает обусловлено образованием эксимеров, при этом наблюдается увеличение времени жизни возбужденного состояния [261, 262]. В данном случае кинетика затухания аппроксимируется одной экспонентой ( $\tau = 0.95$  нс), совпадающей с временем жизни люминофора при  $C = 10^{-5}$  моль/л. Следовательно, в данном случае люминесценцию растворов нельзя назвать эксимерной.

В некоторых случаях интенсивность люминесценции концентрированных растворов при длинноволновом возбуждении является довольно значительной. Например, для анизоилацетоната дифторида бора при практически полном тушении мономерной люминесценции (рисунок 4.2а), в растворе с концентрацией  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л при  $\lambda_{\text{ex}} = 392$  нм интенсивность люминесценции сравнима с люминесценцией разбавленного раствора  $4 \cdot 10^{-6}$  моль/л (рисунок 4.2б).

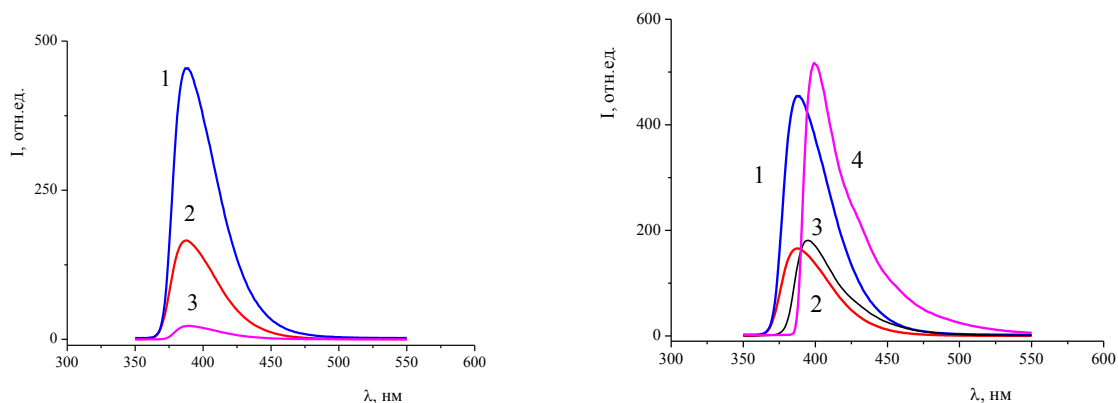


Рисунок 4.2 - (а) Концентрационное тушение люминесценции анизоилацетоната дифторида бора при  $\lambda_{\text{ex}} = 365$  нм: 1 -  $4 \cdot 10^{-6}$  моль/л, 2 -  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 3 -  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. (б) Изменение интенсивности люминесценции при длинноволновом возбуждении: 1 -  $4 \cdot 10^{-6}$  моль/л ( $\lambda_{\text{ex}} = 365$  нм), 2 -  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л ( $\lambda_{\text{ex}} = 365$  нм), 3 -  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л ( $\lambda_{\text{ex}} = 381$  нм), 4 -  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л ( $\lambda_{\text{ex}} = 381$  нм)

Таким образом, несмотря на то, что максимум спектра поглощения многих  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора лежит в ультрафиолетовой области, для их растворов с высокими концентрациями ( $10^{-4}$  моль/л и выше) наблюдается интенсивная люминесценция в видимом диапазоне спектра при длинноволновом возбуждении. Зависимость эффективности концентрационного тушения от длины волны возбуждающего света описана в [263] и объясняется образованием межмолекулярных агрегатов, возбуждаемых другой длиной волны, отличной от максимума спектра поглощения одиночных молекул.

#### 4.1.1 «Красный краевой эффект» в растворах 2,2-дифтор-4-(2'-гидрокси, 4'-бензоилокси)-6-фенил-1,3,2-диоксаборина

Образование молекулярных агрегатов возбуждаемых длиной волны, отличной от максимума спектра поглощения одиночных молекул наблюдается практически для всего ряда исследуемых соединений. Характерные изменения спектров поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции растворов при по-



вышении концентрации  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора рассмотрим на примере  $\text{VzHODVMBF}_2$ .

При повышении концентрации люминофора наблюдается bathochromное смещение максимума спектра люминесценции:  $C=10^{-5} \div 10^{-4}$  моль/л,  $\lambda_{\text{max}}=470$  нм,  $C=5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $\lambda_{\text{max}}=480$  нм, а при 0.006 моль/л,  $\lambda_{\text{max}}=520$  нм. Объяснить bathochromное смещение максимума спектра люминесценции при повышении концентрации до 0.006 моль/л только самопоглощением, как предложено в статье [12] для алкоксипроизводных бензоилацетоната и дибензоилметаната дифторида бора, не представляется возможным в связи с тем, что область перекрытия спектров поглощения и люминесценции мала (рисунок 4.3).

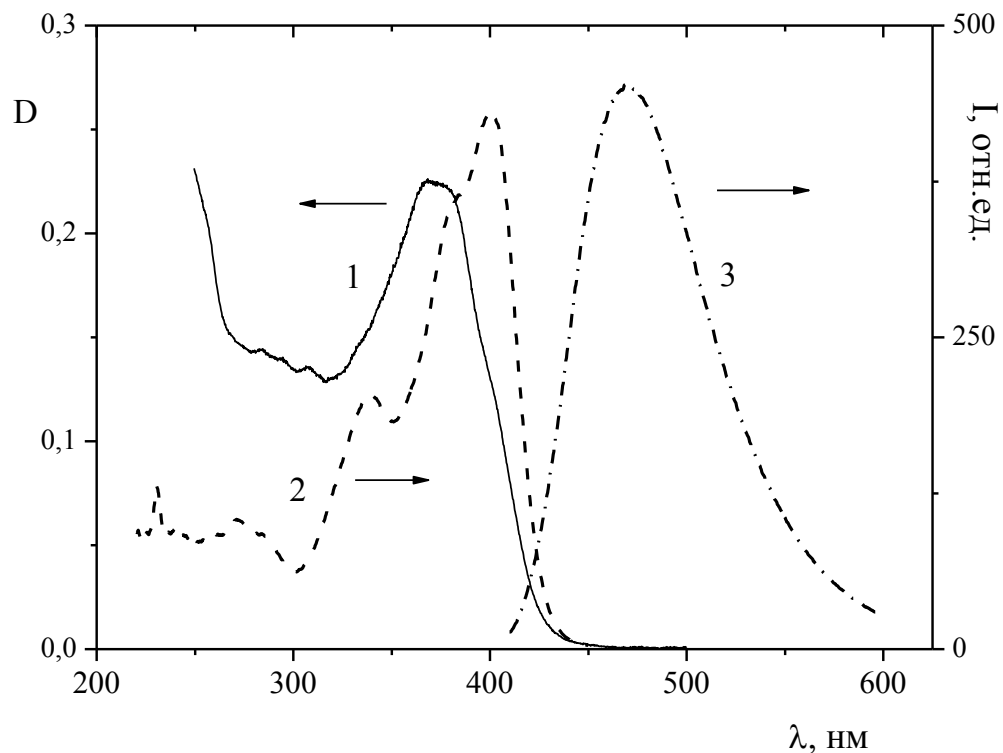


Рисунок 4.3 - Спектры раствора  $\text{VzHODVMBF}_2$  в ацетонитриле  $C = 10^{-5}$  моль/л:  
1 - поглощение, 2 - возбуждения люминесценции, 3 - люминесценции

Падение интенсивности мономерной люминесценции при повышении концентрации  $\text{VzHODVMBF}_2$  связано в основном с эффектом внутреннего фильтра.

При действии только эффекта внутреннего фильтра при увеличении оптической плотности должно наблюдаться плавное уменьшение интенсивности спектра возбуждения люминесценции и смещение его в гипсохромную область, при полном поглощении света на всех длинах волн интенсивность люминесценции не меняется (спектр возбуждения люминесценции должен представлять прямую линию) [264]. При этом не должно наблюдаться зависимости положения максимума люминесценции от длины волны возбуждающего света.

Для исследования люминесцентных свойств образцов с высокой оптической плотностью, к каковым относятся растворы с концентрацией выше  $10^{-4}$  моль/л, в основном используют: регистрацию спектра в тонкой кювете (в данной работе использовали кювету толщиной 0.2 см с держателем); фронтальное расположение образца (использовали тонкий слой раствора между кварцевыми стеклами и в кюветах толщиной 0.1 и 0.2 см).

Исследование люминесцентных свойств концентрированного раствора (0.006 моль/л) в тонких пленках между кварцевыми стеклами при фронтальном расположении образца показало, что спектры поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции соответствуют спектрам, записанным для разбавленного раствора. Как видно из рисунка 4.4, при увеличении оптического пути, которое достигается переходом от тонкого слоя между стеклами к кювете 0.1 см (фронтальное расположение образца), происходит длинноволновое смещение спектров возбуждения люминесценции и люминесценции. При регистрации спектров в тонкой кювете при перпендикулярном расположении источника и фотоприемника, полосы мономерной люминесценции в спектре возбуждения люминесценции исчезают, и остается только узкая интенсивная полоса 450 нм (рисунок 4.5).

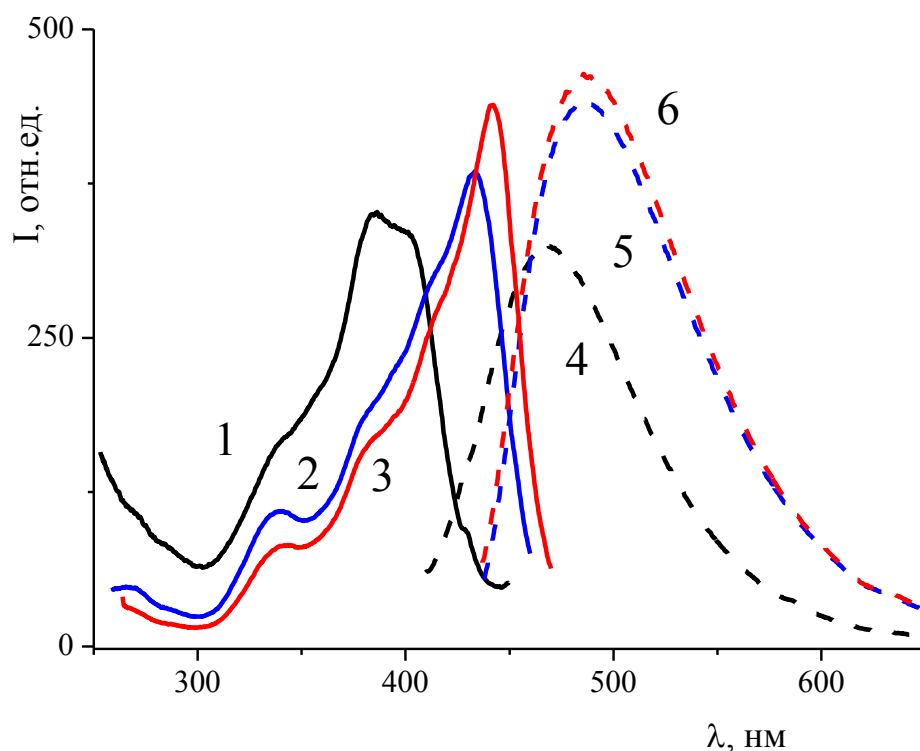


Рисунок 4.4 - Нормированные спектры раствора  $VzHODVMBF_2$  в ацетонитриле  $C = 0.006$  моль/л при фронтальном расположении кюветы: возбуждения люминесценции,  $\lambda_{reg} = 500$  нм: 1 - между стеклами, 2 - кювета 10x1 мм, 3 - кювета 10x2 мм; люминесценции: 4 - между стеклами,  $\lambda_{ex} = 400$  нм, 5 - кювета 10x1 мм,  $\lambda_{ex} = 430$  нм, 6 - кювета 10x2 мм,  $\lambda_{ex} = 430$  нм

Зависимость спектров возбуждения люминесценции и люминесценции от длины оптического пути при фронтальном расположении образца и резкое изменение спектра возбуждения люминесценции при регистрации спектра в тонкой кювете при перпендикулярном расположении, а так же зависимость положения максимума спектра люминесценции и эффективности концентрационного тушения от длины волны возбуждающего света, указывают на то, что в концентрированном растворе присутствует второй люминесцентный центр, обусловленный слабой ассоциацией молекул. Доказательством существования двух люминесцентных центров в насыщенном растворе  $VzHODVMBF_2$  является зависимость спектра возбуждения люминесценции от длины волны регистрации (рисунок 4.5).

Действительно, как было показано ранее в разбавленном растворе  $\text{VzHODVMBF}_2$  ( $C = 10^{-5}$  моль/л) спектр возбуждения люминесценции практически совпадает со спектром поглощения. Однако как видно из рисунка 4.5, в спектре возбуждения люминесценции концентрированного раствора  $\text{VzHODVMBF}_2$  при такой же длине волны регистрации (470 нм) в коротковолновой части спектра возбуждения люминесценции остаются малоинтенсивные полосы, относящиеся к возбуждению мономерной люминесценции, соответствующие спектру поглощения  $\text{VzHODVMBF}_2$ , одновременно появляется новая узкая полоса спектра возбуждения люминесценции с  $\lambda_{\text{max}}=450$  нм. При  $\lambda_{\text{ex}} = 450$  нм наблюдается интенсивная зеленая люминесценция с максимумом 520 нм. Соответственно, при  $\lambda_{\text{рег}}=520$  нм в спектре возбуждения люминесценции исчезают полосы, соответствующие спектру поглощения, и наблюдается только узкая полоса с максимумом 450 нм (рисунок 4.5). В концентрированном растворе  $\text{VzHODVMBF}_2$  при  $\lambda_{\text{ex}} = 370$  нм (максимум спектра поглощения) регистрируется только слабая люминесценция с максимумом 470 нм, относящаяся к люминесценции одиночных молекул. Время жизни возбужденного состояния при возбуждении лазером с длиной волны 370 нм аппроксимируется одной экспонентой и составляет 0.95 нс, что характерно для мономерной люминесценции  $\text{VzHODVMBF}_2$ . Соотношение интенсивностей спектров люминесценции при разных  $\lambda_{\text{ex}}$  составляет:  $I_{450}/I_{370} \sim 15$ . Следует подчеркнуть, что возможность наблюдения в концентрированном растворе при перпендикулярном расположении кюветы спектра мономерной люминесценции и различие спектров люминесценции при разных  $\lambda_{\text{рег}}$  показывают, что батохромное смещение максимума спектра люминесценции нельзя связать только с самопоглощением в концентрированном растворе  $\text{VzHODVMBF}_2$ .

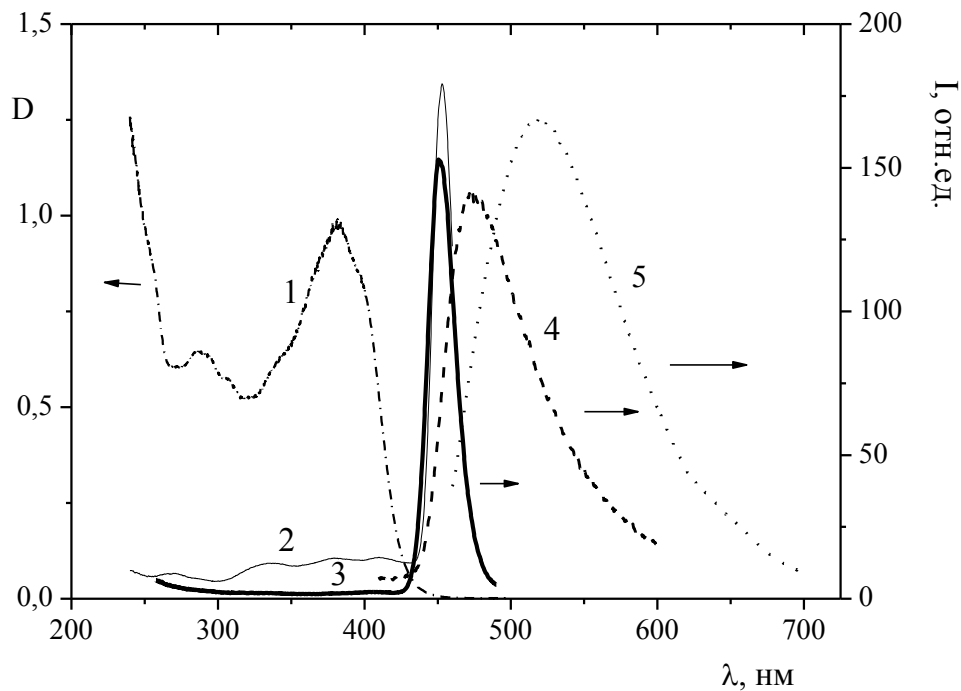


Рисунок 4.5 - Нормированные спектры раствора  $VzHODVMBF_2$  в ацетонитриле ( $C = 0.006$  моль/л) при перпендикулярном расположении кюветы: 1 - поглощения; возбуждения люминесценции: 2 -  $\lambda_{рег} = 470$  нм, 3 -  $\lambda_{рег} = 520$  нм; люминесценции: 4 -  $\lambda_{ех} = 370$  нм; 5 -  $\lambda_{ех} = 450$  нм

Рост интенсивности люминесценции при переходе от  $\lambda_{ех}=370$  нм к 450 нм указывает на образование в растворе ярко люминесцирующих ассоциатов, спектр возбуждения люминесценции которых находится на краю спектра поглощения люминофора, в области с низкой оптической плотностью. Концентрация ассоциатов в растворе мала, так как при исследовании спектрально-люминесцентных свойств концентрированного раствора в тонком слое между стеклами спектральных изменений по сравнению с раствором  $C = 10^{-5}$  моль/л не наблюдается. Для исследования люминесценции растирали каплю раствора между стеклами таким образом, чтобы оптическая плотность составляла  $\sim 0.1$ . Исходя из экстинкции  $VzHODVMBF_2$  ( $27400 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) и концентрации раствора (0.006 моль/л), толщина слоя оценивается в 5-7 микрон. При увеличении толщины кюветы возраста-

ет число ассоциатов на пути светового луча, что приводит к изменениям в спектрах возбуждения люминесценции и люминесценции.

Таким образом, при измерении люминесценции у стенки кюветы мы имеем зону возбуждения одиночных молекул толщиной в несколько микрон, за пределами которой мономерная люминесценция практически отсутствует. В остальной части кюветы происходит возбуждение ассоциатов, спектр возбуждения люминесценции которых расположен на длинноволновом краю спектра поглощения  $VzHODVMBF_2$ . При фронтальном расположении кюветы наблюдается люминесценция и мономеров, и ассоциатов (рисунок 4.6 а), а при перпендикулярном расположении – ассоциатов (рисунок 4.6 б).

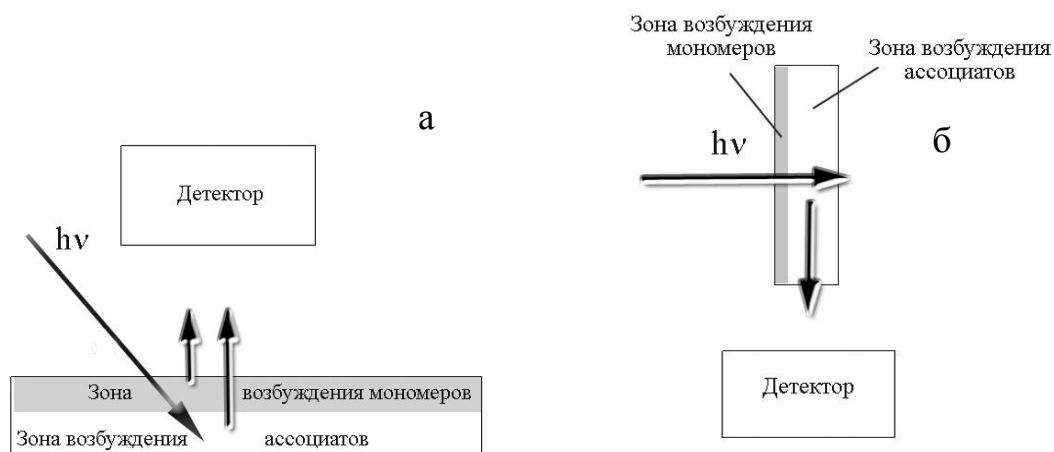


Рисунок 4.6 - Схема расположения зон возбуждения одиночных молекул и ассоциатов в концентрированном растворе при фронтальном (а) и перпендикулярном (б) положении кюветы относительно фотоприемника

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 [264, 265]. При записи спектров поглощения  $VzHODVMBF_2$  при высоких концентрациях около 430 нм наблюдается изобестическая точка (рисунок 4.7). Как известно, в простейших случаях существование изобестических

точек указывает на взаимные превращения двух форм поглощающих центров. Очевидно, что в данном случае такими центрами следует считать мономер и агрегат. Из рисунков 4.4 и 4.5 видно, что область поглощения агрегатов совпадает с полосой возбуждения люминесценции в концентрированном растворе, при этом концентрация агрегатов очень мала.

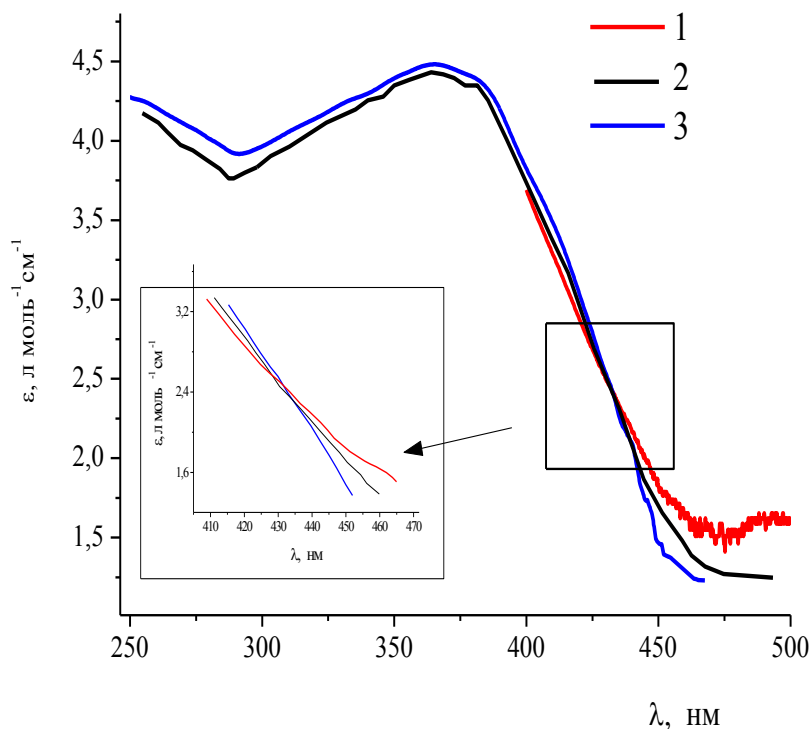


Рисунок 4.7 - Спектры поглощения концентрированных растворов VzHODVMBF<sub>2</sub> в ацетонитриле: 1 – 0.003 моль/л, 2 – 0.0015 моль/л, 3 - 0.0006 моль/л.

Образование «длинноволновых центров» связывают с возбуждением значительного числа молекул в состоянии переноса заряда [266-269]. Следует отметить, что интенсивная полоса в спектрах возбуждения люминесценции концентрированного раствора VzHODVMBF<sub>2</sub> расположена на длинноволновом краю спектра поглощения (рисунок 4.5). При постепенном увеличении длины волны возбуждения наблюдается bathochromic смещение максимума люминесценции (рисунок 4.8, таблица 21).

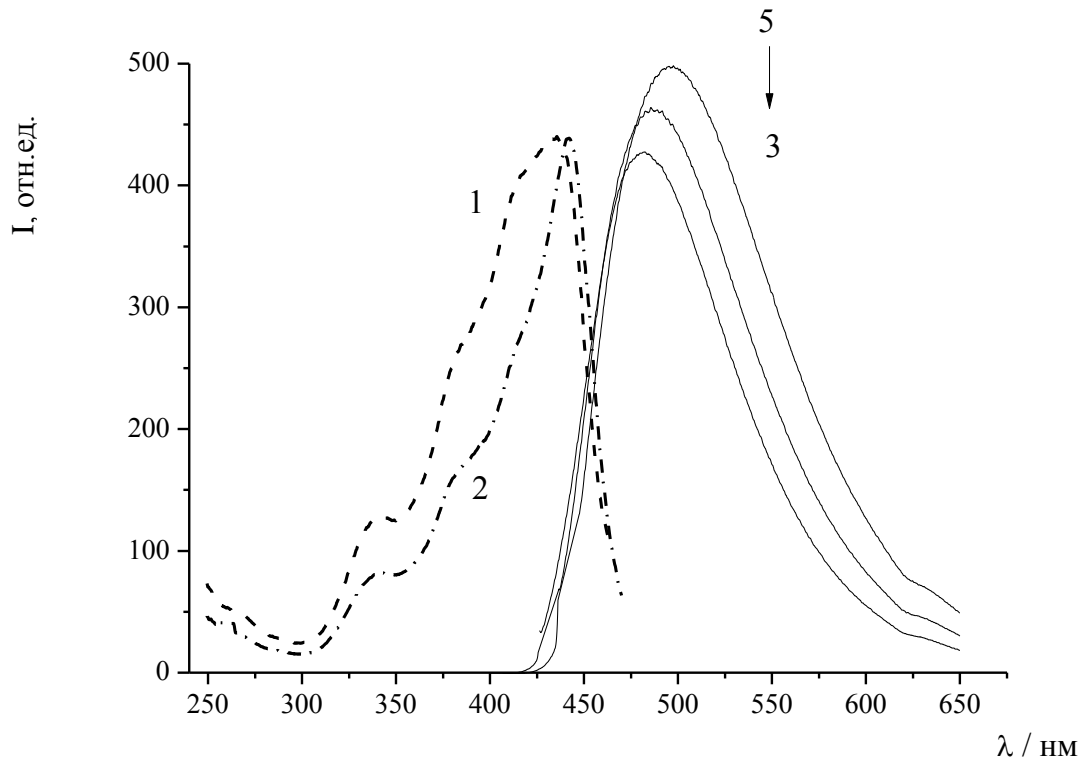


Рисунок 4.8 - Спектры раствора  $VzHODVMBF_2$  в ацетонитриле  $C = 0.006$  моль/л при фронтальном расположении кюветы  $10 \times 1$  мм: возбуждения люминесценции: 1 -  $\lambda_{reg} = 470$  нм, 2 -  $\lambda_{reg} = 520$  нм; люминесценции: 3 -  $\lambda_{ex} = 420$  нм, 4 -  $\lambda_{ex} = 430$  нм, 5 -  $\lambda_{ex} = 440$  нм

Таблица 21 - Смещение положения максимума спектра люминесценции раствора  $VzHODVMBF_2$  в ацетонитриле ( $C = 0.006$  моль/л) в зависимости от  $\lambda_{ex}$  при различных условиях записи спектров

$\lambda_{ex}$ , нм		380	400	420	430	440	450
$\lambda_{lum}$ , нм	перпендикулярное положение кюветы	470	481	483	486	493	520
	фронтальное положение кюветы			380	486	495	505
	раствор между стеклами	466	468				

Следует отметить, что при записи спектра люминесценции для раствора  $VzHODVMBF_2$  между стеклами (в «зоне возбуждения одиночных молекул») смещения максимума спектра люминесценции не наблюдается. Таким образом, на-



блюдаемая зеленая люминесценция 520 нм в концентрированном растворе  $VzHODVMBF_2$ , аналогично данным работ [266-269], может быть связана с переходом в состояние с переносом заряда значительного количества молекул люминофора и фотоиндуцированным формированием ярко люминесцирующих агрегатов.

Наблюдаемая эволюция спектра возбуждения люминесценции при повышении концентрации люминофора (трансформация спектра в узкую полосу, батохромно смещенную относительно спектра мономеров и батохромное смещение максимума узкой полосы при дальнейшем повышении концентрации) аналогична изменениям, происходящим в спектрах поглощения и возбуждения люминесценции J-агрегатов [254, 270-272].

Процесс J-агрегации наиболее характерен для полиметиновых красителей, которые выделяются среди других классов красителей как по оптическим свойствам, так и по склонности к самоорганизации в виде высокоупорядоченных агрегатов. J-агрегат представляет собой полимолекулярное состояние, в котором плоские молекулы красителя упакованы по типу «плоскость к плоскости». При этом в агрегате возникает обобщенная система  $\pi$ -электронов, что проявляется в батохромном сдвиге полосы поглощения (возбуждения люминесценции), уменьшении ее ширины, а следовательно, в увеличении интенсивности. Поглощение в области J-полосы обусловлено кооперативным действием всех молекул, образующих агрегат, и поглощенная энергия распределяется по всему агрегату. Такой процесс характерен для движения экситона, когда возбужденное состояние, возникающее при поглощении света одной молекулой в плотно упакованном агрегате, переносится от молекулы к молекуле за время, меньшее, чем период колебаний красителя [273, 274]. С увеличением концентрации красителя, т.е. с ростом размера J-агрегата J-полоса претерпевает батохромное смещение [275]. В обзоре [276] отмечено, что отсутствие изменений в спектре поглощения в широких пределах концентраций не является признаком отсутствия агрегации в растворах красителей. Это связано с тем, что степень ассоциации красителей в полярных растворителях незначительна (по данным измерения концентрационной зависимости среднего

значения молекулярной массы достигает 16 % [277]), а спектр поглощения ассоциатов близок к спектру поглощения мономеров.

Таким образом, несмотря на отсутствие значительных изменений в спектрах поглощения  $\text{VzHODBMBF}_2$ , эволюцию спектров возбуждения люминесценции и люминесценции при повышении концентрации растворов можно связать с образованием межмолекулярных агрегатов.

#### **4.1.2 Роль агрегатов дибензоилметаната дифторида бора в формировании эксимерной люминесценции**

Хелаты бора, имеющие плоское строение, при концентрациях выше  $10^{-2}$  моль/л обладают способностью образовывать эксимеры [3, 117, 121]. В предыдущем параграфе была рассмотрена люминесценция  $\beta$ -дикетоната дифторида бора, имеющего растворимость более низкую, чем необходимо для достижения концентрации, при которой наблюдается образования эксимеров, например [118]. Теперь, на примере  $\text{DBMBF}_2$ , рассмотрим люминесценцию концентрированных растворов, для которых наблюдается эксимерная люминесценция комплекса. Растворимость  $\text{DBMBF}_2$  составляет в хлороформе 0.4 моль/л и в бензоле 0.03 моль/л.

На рисунке 4.9 представлены концентрационные изменения спектров люминесценции для растворов  $\text{DBMBF}_2$  в бензоле и хлороформе. При повышении концентрации появляется новая длинноволновая полоса люминесценции эксимеров с максимумом 530 нм, относящаяся к полосе люминесценции эксимеров, при этом во время-разрешенных спектрах регистрируется длинноволновый процесс с  $\tau = 55\text{-}60$  нс (таблица 22).

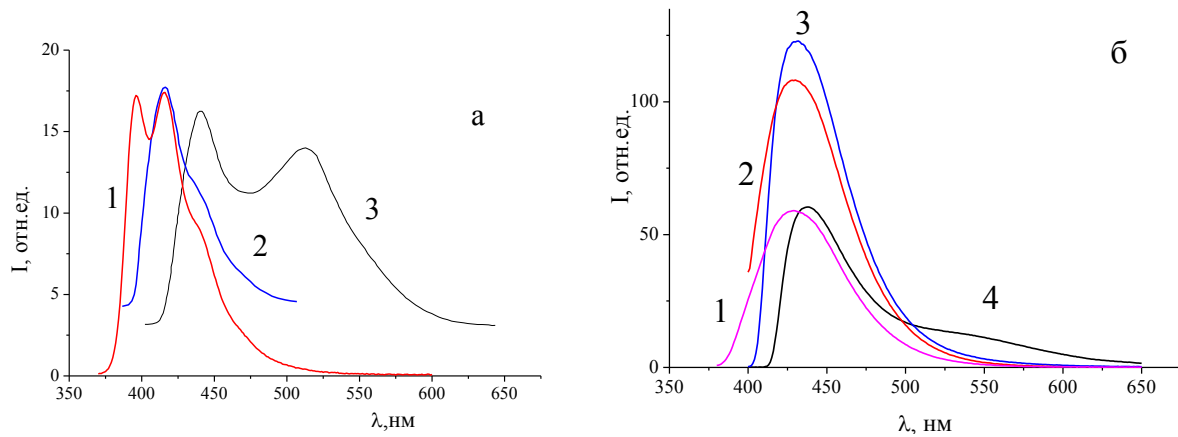


Рисунок 4.9 - Спектры флуоресценции растворов DBMBF<sub>2</sub>: (а) в хлороформе: 1 –  $C = 10^{-5}$  моль/л, 2 –  $C = 0.01$  моль/л, 3 –  $C = 0.4$  моль/л; (б) в бензоле: 1 -  $C = 1.2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, 2 -  $C = 1.2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 3 -  $C = 3.1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 4 –  $C = 0.03$  моль/л (насыщенный раствор)

Таблица 22 - Времена жизни возбужденного состояния DBMBF<sub>2</sub> в растворах в бензоле и в хлороформе

C, моль/л	τ, нс (интенсивность, %)			
	бензол		хлороформ	
	430 нм	530 нм	425 нм	530 нм
$10^{-5}$	2.07	-	0.61	-
$10^{-3}$	1.95	-	0.82	-
насыщенный раствор: 0.03 для бензола, 0.4 для хлороформа	2.08 (15.60), 1.54 (86.40)	59.67 (86.56), 1.70 (13.44)	-	45.15

В спектре поглощения при повышении концентрации длинноволновая полоса смещается с 379 до 383 нм и в области 400-420 нм появляется длинноволновое «крыло» (рисунок 4.10) (визуально раствор из бесцветного становится бледно-желтым).

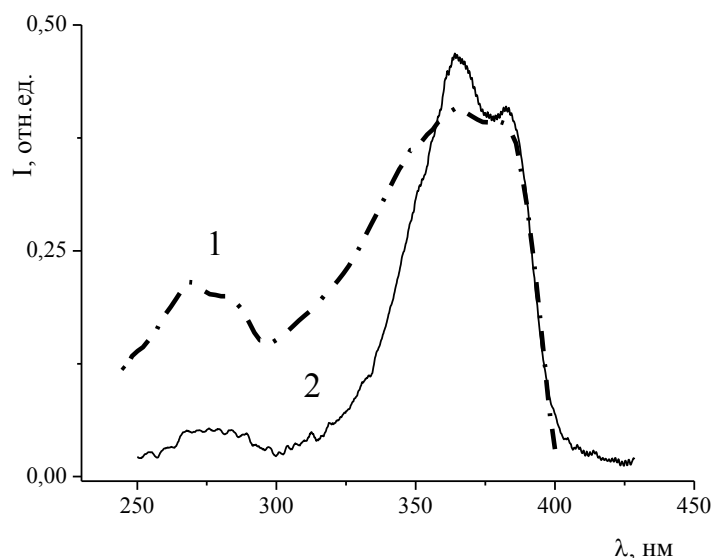


Рисунок 4.10 - Нормированные спектры поглощения DBMBF<sub>2</sub> в хлороформе 1 - C = 10<sup>-5</sup> моль/л, 2 - C = 0.2 моль/л

Более значительные спектральные изменения происходят при переходе от раствора к пленке DBMBF<sub>2</sub> (пленка получена высушиванием насыщенного раствора в бензоле на кварцевом стекле). Кристаллическая структура DBMBF<sub>2</sub> соответствует строению J-агрегатов типа «кирпичная кладка» [117]: фенильные кольца одной молекулы перекрываются с фенильными кольцами двух других расположенных сверху и двух расположенных снизу. В спектре поглощения, записанном для тонкой пленки DBMBF<sub>2</sub> на кварцевом стекле, присутствует новая узкая полоса J-агрегатов с максимумом 420 нм (рисунок 4.11). Данная полоса практически совпадает с узкой полосой в спектрах возбуждения люминесценции кристаллов и растворов. Таким образом, узкая длинноволновая полоса в спектрах возбуждения люминесценции растворов так же может быть отнесена к возбуждению J-агрегатов. Спектр люминесценции пленки DBMBF<sub>2</sub> представляет собой широкую полосу с максимумом 535 нм (рисунок 4.11), по данным работ [117, 237] относящуюся к люминесценции эксимеров. Следовательно, в случае пленки DBMBF<sub>2</sub> происходит формирование эксимеров на основе J-агрегатов.

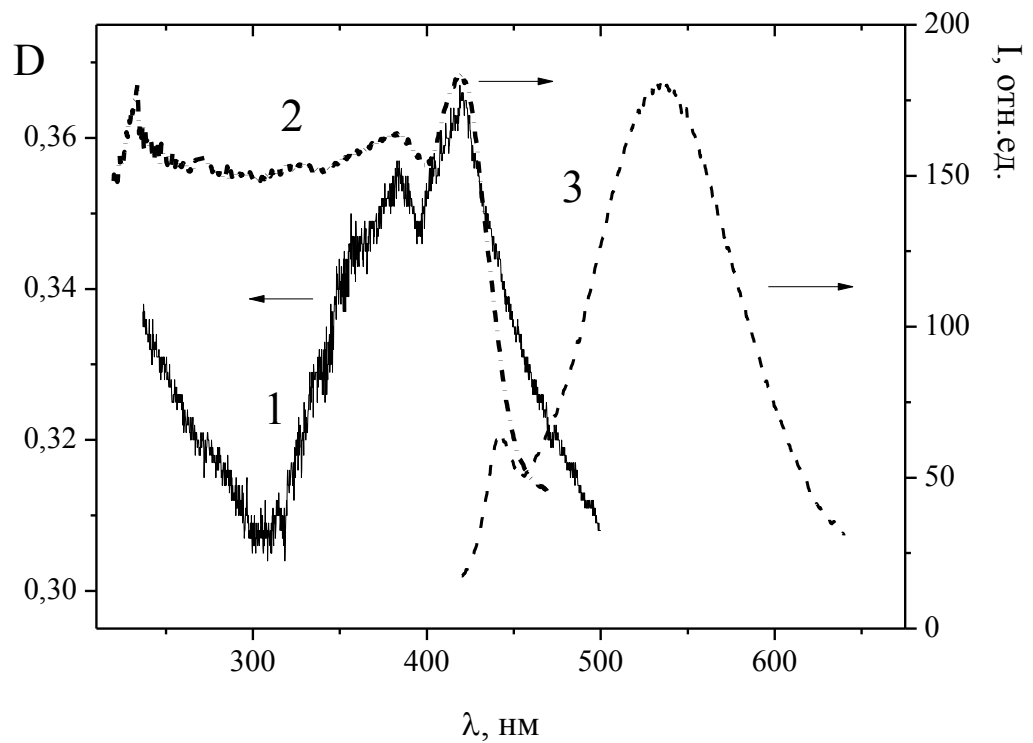


Рисунок 4.12 - Спектры тонкой пленки  $\text{DBMBF}_2$  на кварцевом стекле: 1 - поглощение, 2 - возбуждение люминесценции, 3 - люминесценция

Для раствора  $\text{DBMBF}_2$  в бензоле с  $C = 10^{-5}$  моль/л спектр возбуждения люминесценции совпадает со спектром поглощения. В спектре люминесценции раствора  $\text{DBMBF}_2$  в бензоле наблюдается одна полоса 430 нм относящаяся к люминесценции эксиплексов  $\text{DBMBF}_2$  с бензолом [102, 170]. При повышении концентрации до  $10^{-3}$  моль/л в спектре возбуждения люминесценции появляется узкая полоса с максимумом 409 нм, которая при переходе к насыщенному раствору ( $C = 0.03$  моль/л) смещается до 412 нм. Такое поведение характерно для спектров поглощения (возбуждения) J-агрегатов [269, 272, 274]. Спектр поглощения растворов  $\text{DBMBF}_2$  в бензоле в диапазоне концентраций  $10^{-5} - 0.03$  моль/л практически не изменяется.

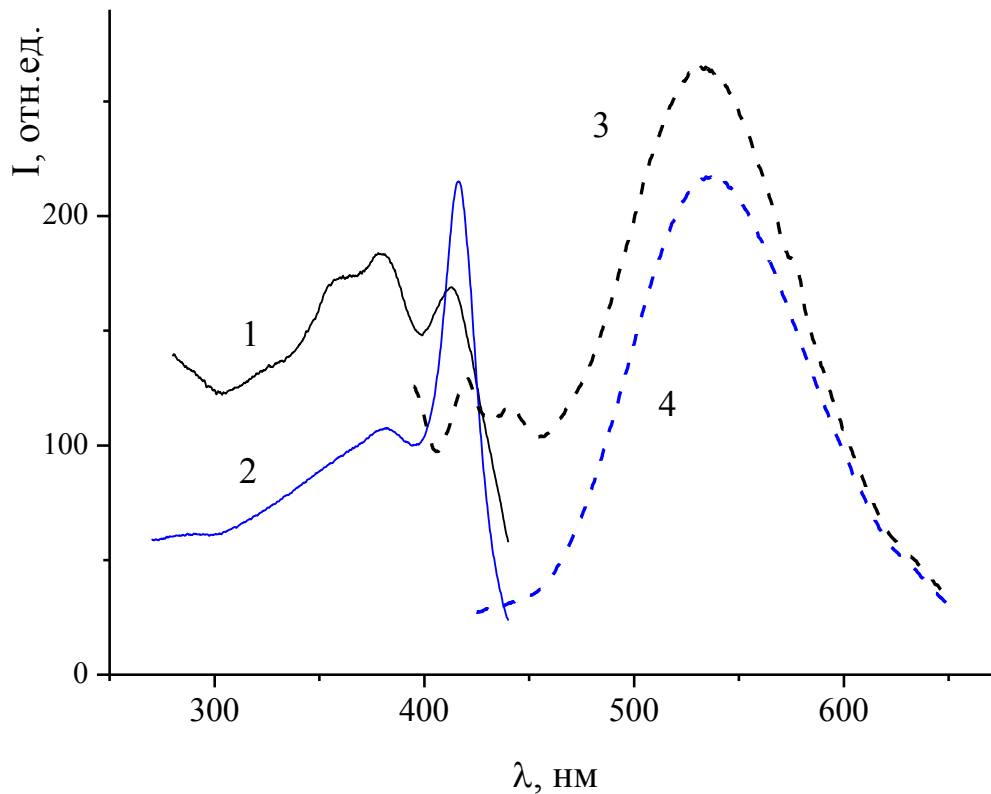


Рисунок 4.13 - Спектры раствора DBMBF<sub>2</sub> в хлороформе ( $C = 0.4$  моль/л) записанные при фронтальном расположении кюветы: возбуждения люминесценции: 1 - в тонком слое между стеклами, 2 – в кювете 10x1 мм; люминесценции в 3 - в тонком слое между стеклами, 4 – в кювете 10x1 мм

В спектре возбуждения люминесценции раствора в хлороформе с  $C = 0.4$  моль/л, записанных в тонком слое, присутствует узкая полоса батохромно смещенная относительно полосы поглощения ( $\lambda_{\max} = 412$  нм) относящаяся к возбуждению J-агрегатов (рисунок 4.13). При этом одновременно наблюдаются полосы возбуждения люминесценции и мономеров, и J-агрегатов. Люминесценция насыщенного раствора представляет собой широкую полосу с максимумом 532 нм (рисунок 4.13), относящуюся к эксимерной люминесценции [117]. При увеличении оптического пути за счет перехода от тонкого слоя к кювете толщиной 1 мм интенсивность полосы возбуждения одиночных молекул уменьшается (рисунок 4.13). Это связано с эффектом внутреннего фильтра, когда в образовании агрега-

тов принимает участие часть молекул, у передней стенки кюветы происходит возбуждение и одиночных молекул, и агрегатов. При увеличении толщины кюветы за счет высокой оптической плотности концентрированного раствора наблюдается концентрационное тушение мономерной люминесценции. Одновременно при увеличении толщины кюветы возрастает оптическая плотность агрегатов и, соответственно, интенсивность их люминесценции. Так как полоса возбуждения агрегатов находится на краю спектра поглощения эффект внутреннего фильтра на них не распространяется.

Интересно проследить влияние концентрации на спектры люминесценции и возбуждения люминесценции. При понижении концентрации раствора в 10 раз ( $C=0.04$  моль/л) в спектрах поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции, записанных в тонком слое, изменений по сравнению с разбавленным раствором не наблюдается. При переходе к кювете толщиной 1 мм в спектре возбуждения появляется полоса, совпадающая с полосой возбуждения J-агрегатов концентрированного раствора (рисунок 4.14а). При этом наблюдается зависимость спектра люминесценции от длины волны возбуждения: при  $\lambda_{ex}=380$  нм (коротковолновый максимум спектра возбуждения; максимум спектра поглощения разбавленного раствора) наблюдаются полоса 421 нм, соответствующая мономерной люминесценции, и 532 нм – эксимерной люминесценции. При  $\lambda_{ex}=410$  нм интенсивность полосы эксимерной люминесценции возрастает примерно в два раза. Структура спектра возбуждения так же зависит от длины волны регистрации: при  $\lambda_{reg} = 420$  нм наблюдается интенсивная полоса возбуждения мономеров с максимумом 370 нм, которая исчезает при  $\lambda_{reg} = 530$  нм (рисунок 4.14а), что свидетельствует о формировании эксимеров на основе агрегатов. При переходе к кювете толщиной 2 мм (рисунок 4.14б) интенсивность полосы возбуждения агрегатов значительно возрастает, а в спектре возбуждения  $\lambda_{reg} = 420$  нм значительно уменьшается интенсивность полосы возбуждения мономеров. Таким образом, при концентрации раствора недостаточной для регистрации J-агрегатов в спектре поглощения, более чувствительным люминесцентным методом фиксируется образо-

вание агрегатов, спектр возбуждения которых находится на длинноволновом краю спектра поглощения. Вследствие чего эффект внутреннего фильтра, наблюдающийся для мономерной люминесценции, не препятствует регистрации люминесценции агрегатов (рисунок 4.14б).

Концентрация насыщенного раствора в бензоле 0.03 моль/л недостаточна для регистрации J-агрегатов, о чем свидетельствует совпадение спектров поглощения, записанных в тонком слое, с соответствующими спектрами раствора с  $C = 10^{-5}$  моль/л. В спектре люминесценции регистрируется новая длинноволновая полоса с максимумом 530 нм, относящаяся к полосе люминесценции эксимеров. При переходе к кюветам толщиной 1 и 2 мм (рисунок 4.15) в спектре возбуждения регистрируется полоса, совпадающая с полосой J-агрегатов в хлороформе. Спектр возбуждения растворов в бензоле, так же как и в хлороформе, зависит от длины волны регистрации. При  $\lambda_{\text{рег}} = 530$  нм (максимум люминесценции эксимеров) интенсивность полосы возбуждения агрегатов значительно выше, чем при  $\lambda_{\text{рег}} = 430$  нм (максимум люминесценции эксиплексов с бензолом). Следует отметить, что в случае с бензолом, вероятно, комплекс с растворителем, существующий в основном состоянии, затрудняет образование эксимеров, но не препятствует образованию агрегатов. О принадлежности новой длинноволновой полосы возбуждению люминесценции агрегатов свидетельствует различная интенсивность люминесценции при разных длинах волн возбуждающего света. Несмотря на то, что узкая полоса возбуждения люминесценции агрегатов ( $\lambda_{\text{max}} = 410$  нм) находится на краю спектра поглощения, где экстинкция составляет всего 200 л/моль см, интенсивность люминесценции при  $\lambda_{\text{ex}} = 410$  нм выше, чем при  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  нм -



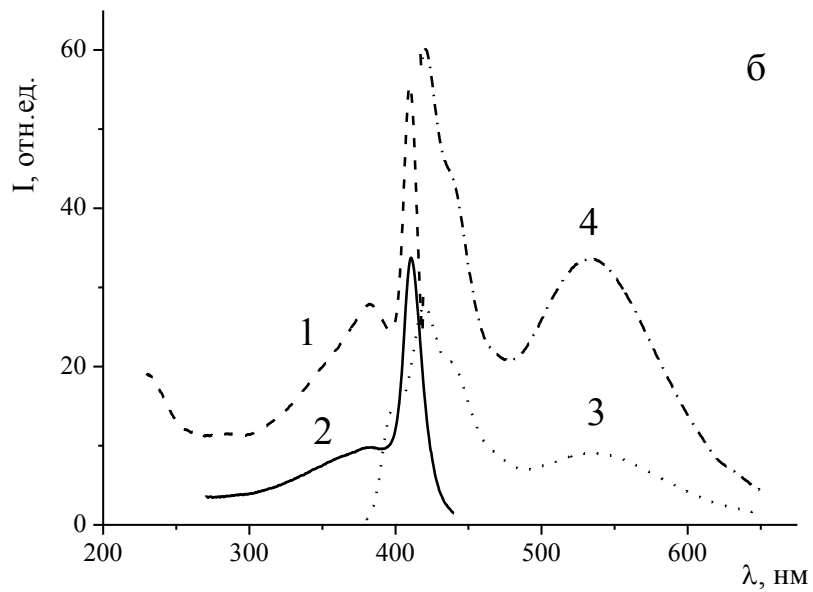
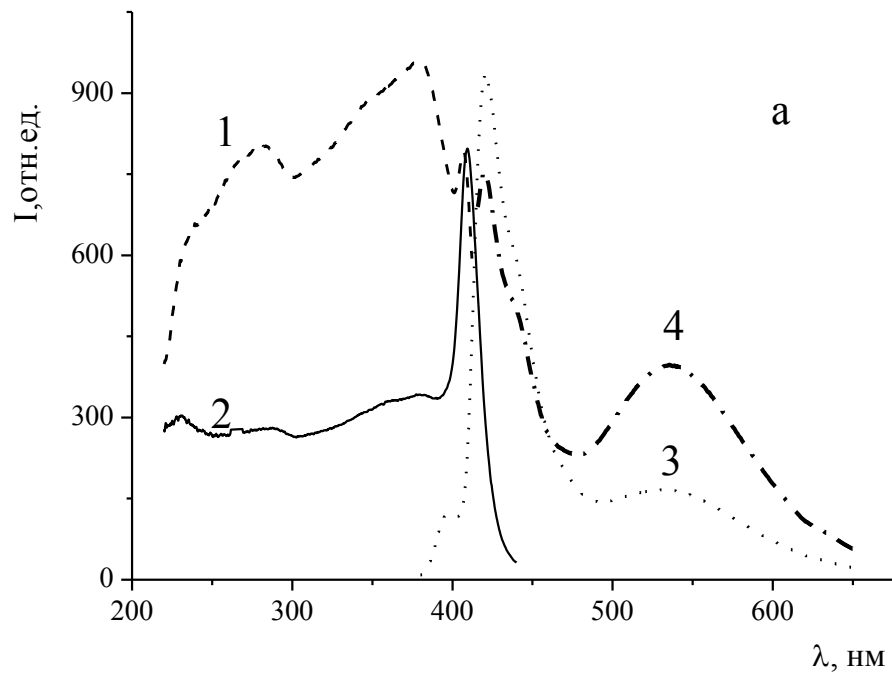


Рисунок 4.14 - Спектры раствора  $\text{DBMBF}_2$  в хлороформе  $C = 0.04$  моль/л (а) - в кювете  $10 \times 1$  мм: возбуждения люминесценции: 1 -  $\lambda_{\text{рег}} = 420$  нм, 2 -  $\lambda_{\text{рег}} = 530$  нм; люминесценции: 3 -  $\lambda_{\text{ex}} = 370$  нм, 4 -  $\lambda_{\text{ex}} = 408$  нм; (б) - в кювете  $10 \times 2$  мм: возбуждения люминесценции: 1 -  $\lambda_{\text{рег}} = 420$  нм, 2 -  $\lambda_{\text{рег}} = 530$  нм; люминесценции: 3 -  $\lambda_{\text{ex}} = 370$  нм, 4 -  $\lambda_{\text{ex}} = 408$  нм

в максимуме спектра поглощения. Образование агрегатов проявляется при возбуждении светом одного и того же раствора в кюветах разной толщины. При  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  нм при переходе от 1 мм к 2 мм наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции раствора, а при  $\lambda_{\text{ex}} = 410$  нм – увеличение. При этом возрастает интенсивность полосы возбуждения агрегатов (рисунок 4.15).

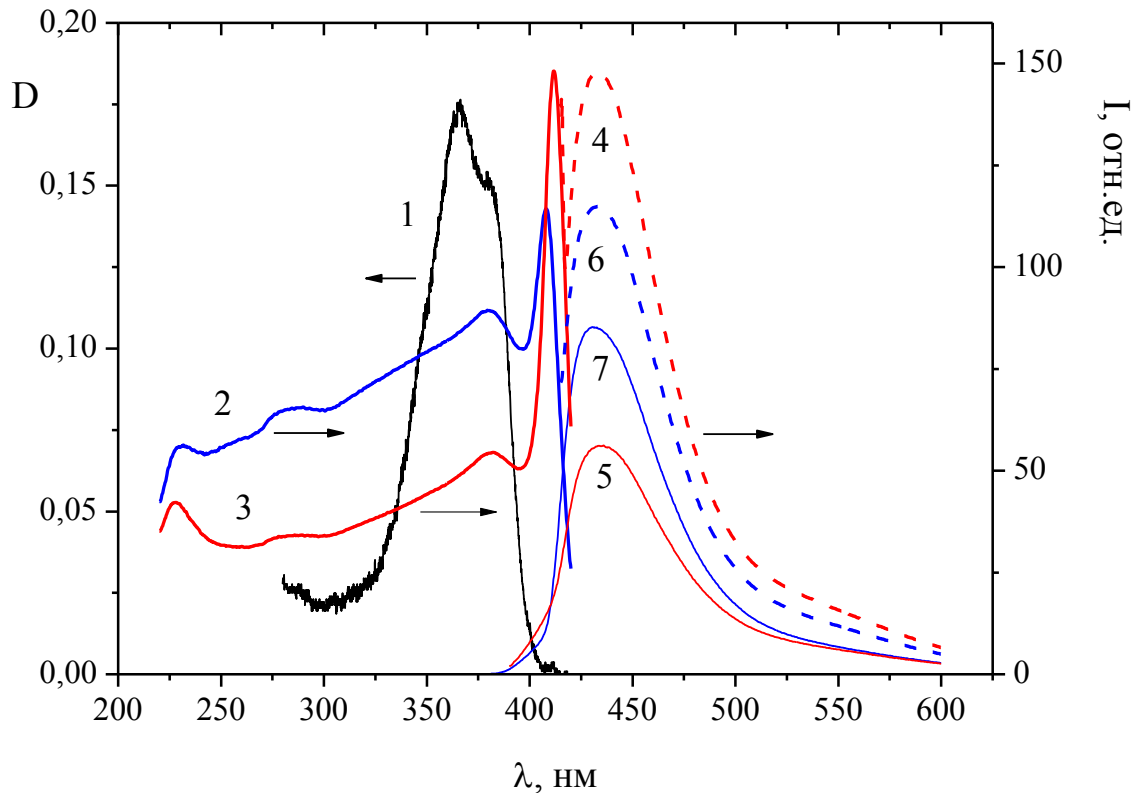


Рисунок 4.15 - Спектры раствора  $\text{DBMBF}_2$  в бензоле  $C = 0.03$  М записанные при фронтальном расположении образца: 1 - поглощение; 2, 4, 5 - в кювете 10x1 мм, 3, 6, 7 - в кювете 10x2 мм; 2, 3 - возбуждение люминесценции, 4, 6 - люминесценция при  $\lambda_{\text{ex}} = 370$  нм; 5, 7 - люминесценция при  $\lambda_{\text{ex}} = 410$  нм

Таким образом, механизм образования ассоциатов, вероятно, подобен «красному краевому эффекту» или эффекту Вебера, который состоит в bathochromном смещении максимума спектра люминесценции и уменьшении деполяризации люминесценции при низкочастотном возбуждении. Эффект Вебера связывают с возбуждением «длинноволновых» люминесцентных центров, число которых в си-

лу флуктуационного характера невелико [263, 264]. Образование «длинноволновых центров» связывают с возбуждением значительного числа молекул в состоянии переноса заряда [265-267]. Следует отметить, что интенсивная полоса в спектре возбуждения люминесценции концентрированного раствора DBMBF<sub>2</sub> расположена на длинноволновом краю спектра поглощения. Увеличение интенсивности эксимерной люминесценции при увеличении длины волны возбуждения, аналогично данным работ [265-267], может быть связано переходом в состояние с переносом заряда значительного количества молекул DBMBF<sub>2</sub> и фотоиндуцированным формированием агрегатов, на основе которых формируются эксимеры.

Ранее, в работе [278] была показана возможность образования J-агрегатов не в основном, а в возбужденном состоянии для амфифильного антропиримидина в пленках Ленгмюра-Блоджетта. Такие эксимероподобные J-агрегаты имеют большой сдвиг спектра в длинноволновую сторону относительно мономерной люминесценции и большее время затухания люминесценции, чем J-агрегаты существующие в основном состоянии. Необходимо отметить, что характерным свойством J-агрегатов является высокая интенсивность люминесценции (сверхизлучение) [279-282]. Предположительно, возможность наблюдения межмолекулярных агрегатов при повышении концентрации только в спектрах возбуждения люминесценции и люминесценции обусловлена образованием эксимероподобных J-агрегатов, обладающих сверхизлучением.

#### **4.2 Образование J-агрегатов β-дикетонатов дифторида бора в полиэтиленовой матрице**

Выше было показано, что люминесценция концентрированных растворов β-дикетонатов дифторида бора обусловлена образованием ярко люминесцирующих агрегатов. При этом низкая концентрация агрегатов в растворах приводит к тому, что в большинстве случаев в спектре поглощения можно наблюдать только низкоинтенсивное длинноволновое плечо. К сожалению растворимость β-дикетоната дифторида бора в органических растворителях не позволяет достичь концентрации достаточной для регистрации агрегатов в спектре поглощения. При замене

«хорошего» растворителя на «плохой» система становится не стабильной и происходит быстрая кристаллизация комплекса, что значительно затрудняет исследование. В отличие от растворов, в полимерной матрице значительно уменьшается подвижность молекул люминофора и появляется возможность регистрации образующихся агрегатов. Для получения перенасыщенного раствора  $\beta$ -дикетоната дифторида бора в полимере порошок полиэтилена (ПЭ) с нанесенным комплексом прессовали при температуре  $150^\circ\text{C}$ . Благодаря низкой растворимости  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в предельных углеводородах ( $< 0.05\%$ ), при застывании ПЭ пленки образуется значительное количество агрегатов (рисунок 4.16).

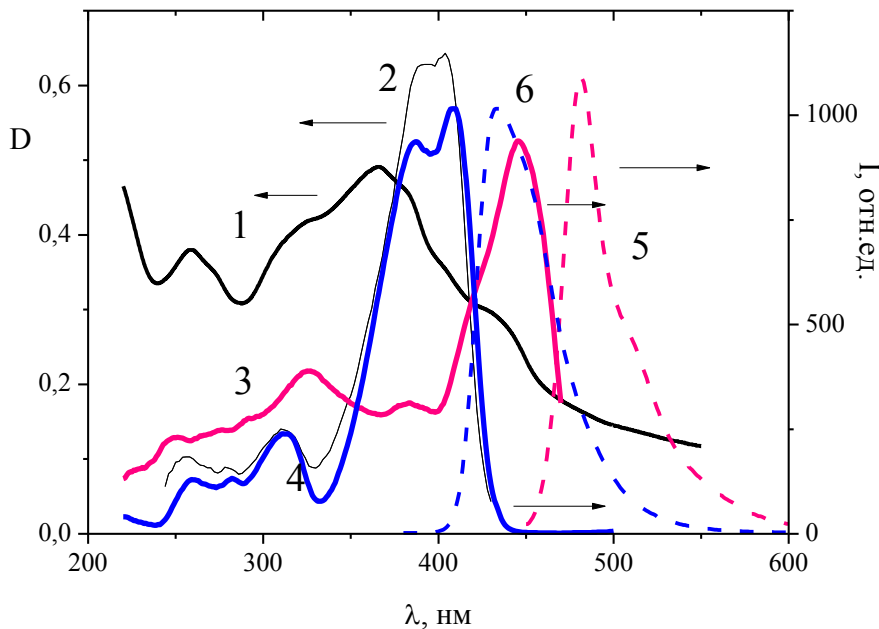
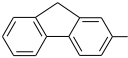


Рисунок 4.16 - Спектры 2,2-дифтор-4-(4'-бромфенил)-6-(4'-метоксифенил)-1,3,2-диоксаборина: 1, 2, 3 - в ПЭ, 4, 5, 6 - раствор в хлороформе  $C = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л; 1, 2 - поглощения, 3, 4- возбуждения люминесценции, 5, 6 - люминесценции

В спектрах поглощения  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в ПЭ появляется новая длинноволновая полоса J-агрегатов, отсутствующая в растворах (рисунок 4.16). Полоса возбуждения люминесценции в ПЭ значительно батохромно смещена относительно спектра возбуждения мономерной люминесценции и совпадает с полосой J-агрегатов в спектре поглощения хелатов бора в ПЭ (рисунок 4.16).

Спектры люминесценции  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора батохромно смещены относительно спектров мономерной люминесценции (рисунок 4.17, таблица 23) и соответствуют люминесценции эксимеров формирующихся на основе J-агрегатов.

Таблица 23 - Положения максимумов спектров люминесценции и времена жизни  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора общей формулы  $R_1COCHCOR_2$  в полиэтиленовой матрице и в хлороформе ( $C = 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л)

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Полиэтилен		Хлороформ
		$\lambda_{lum}$ , нм	$\tau$ , нс (I %)	$\lambda_{lum}$ , нм ( $\tau$ , нс)
C <sub>14</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	560	5.86 (72.20) 1.00 (27.80)	536 (2.42)
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	530	9.58 (62.83) 2.89 (37.17)	455 (0.85)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	540	30.61	396, 416 (0.61)
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	530	3.81 (28.58) 2.33 (71.42)	406, 432 (1.63)
	CH <sub>3</sub>	526	6.28 (37.46) 32.89(42.51)	436 (1.85)
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	530	23.75(72.33) 8.04 (27.63)	441 (1.92)
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	521	5.10 (37.10) 18.13(56.48) 1.35 (6.42)	483 (0.49)
<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	480	1.18 (26.43) 2.72 (73.57)	432 (1.78)
<i>m</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	523	1.29 (80.02) 11.30 (7.23) 2.46 (12.75)	487

Следует отметить, что для всех исследованных хелатов бора положение полосы поглощения (возбуждения) J-агрегатов совпадает с узкой интенсивной полосой, наблюдающейся в спектрах возбуждения люминесценции концентрированных растворов ( $10^{-3}$  моль/л) в органических растворителях (рисунок 4.17):

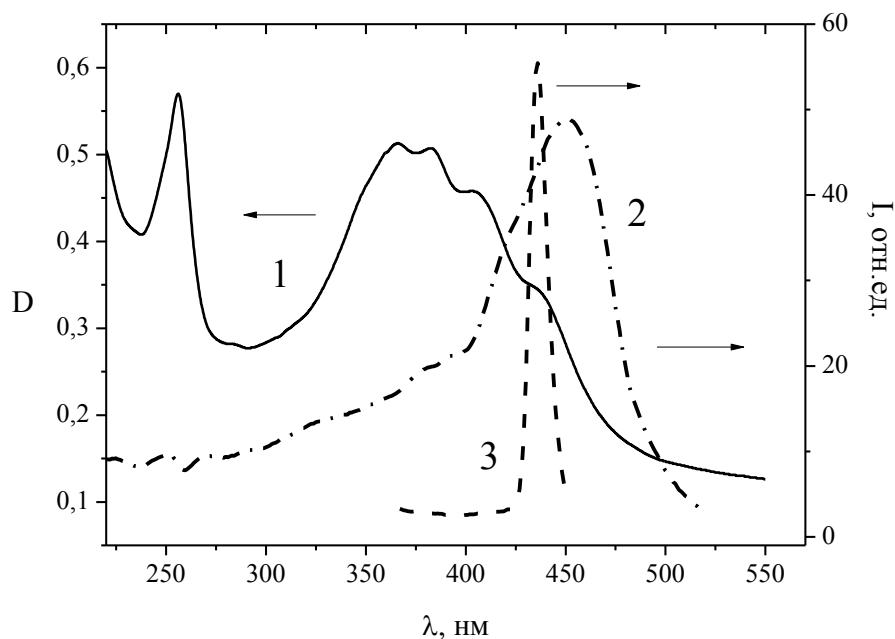


Рисунок 4.17 - Спектры дианизоилметаната дифторида бора: 1 - поглощения в ПЭ, 2 - возбуждения люминесценции в ПЭ, 3 - возбуждения люминесценции раствора в хлороформе  $C = 10^{-3}$  моль/л

Таким образом, полученные данные показали, что в отличие от растворов, в полимерной матрице формирование J-агрегатов  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора регистрируется как в спектрах возбуждения люминесценции, так и в электронных спектрах поглощения.

#### 4.3 Особенности агрегации в насыщенных растворах алкилзамещенных бензоилацетонатов дифторида бора

При исследовании люминесцентных свойств насыщенного раствора бензоилацетоната дифторида бора было обнаружено anomalous bathochromic shift (аномальное батохромное смещение) максимума люминесценции растворов относительно кристаллов. Как правило, спектры люминесценции растворов  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора гипсохромно смещены относительно спектров кристаллов. Из общего круга выделяется ряд бензоилацетонатов с различными заместителями в фенильном кольце. Например, для бензоилацетоната дифторида бора спектр люминесценции насыщен-

ного раствора в хлористом метиле с  $C=0.6$  моль/л батохромно смещен относительно спектра люминесценции кристаллов на 25 нм (рисунок 4.18).

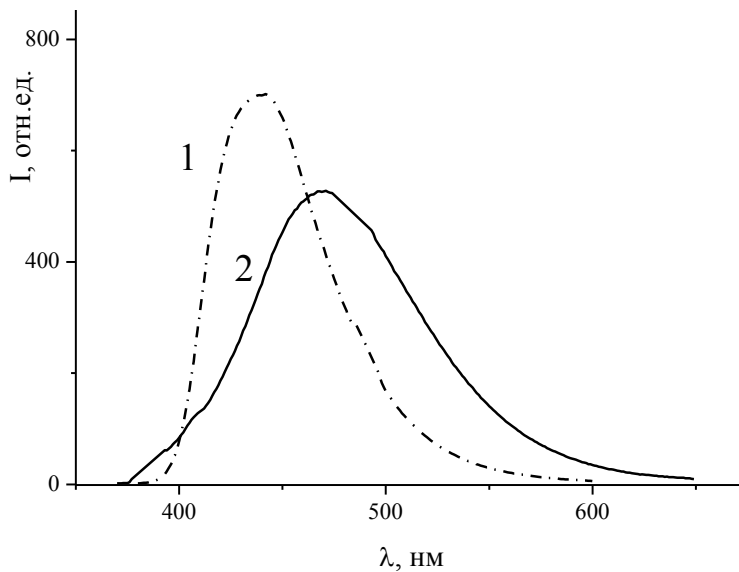


Рисунок 4.18 - Спектры люминесценции  $\text{BAcBF}_2$  1 - кристаллов; 2 – раствора в хлористом метиле  $C = 0.6$  моль/л

Для исследования причины аномального спектрального поведения бензоил-ацетонатов дифторида бора было проведено исследование люминесценции растворов и кристаллов  $\text{BAcBF}_2$  методами стационарной и время-разрешенной спектроскопии. Максимум спектра люминесценции разбавленного раствора составляет 390 нм,  $\tau = 0.54$  нс. При повышении концентрации с  $10^{-5}$  до  $7 \cdot 10^{-4}$  моль/л максимум спектра люминесценции смещается до 420 нм, при дальнейшем повышении концентрации раствора до 0.1 моль/л в спектре появляется полоса эксимерной люминесценции с максимумом 450 нм,  $\tau = 13.85$  нс. При переходе к насыщенному раствору 0.6 моль/л максимум спектра люминесценции смещается до 468 нм. Люминесценция кристаллов  $\text{BAcBF}_2$  так же является эксимерной: время жизни возбужденного состояния составляет 10.45 нс. Для насыщенного раствора 0.6 моль/л кинетика люминесценции насыщенного раствора двухэкспоненциальна и оба времени жизни (9.99 и 23.11 нс) соответствуют люминесценции эксимеров различного строения. При этом время жизни эксимеров в кристаллах составляет 10.45 нс.

Таблица 24 - Времена жизни ВAcBF<sub>2</sub> в растворах в хлороформе

C, моль/л	$\lambda_{\text{люм}}$ , нм	$\tau$ , нс (I, %)
0.0007	420	4.98 (12.10), 1.19 (87.90)
0.0013	423	0.6 (1936), 4.2 (114)
0.048	420	0.75 (75.18), 7.30 (24.82)
0.1	470	0.97 (13.18), 13.85 (86.98)
0.2	475	0.94 (15.38), 14.33 (84.62)
0.6	475	9.99 (33.18), 23.11 (66.82)
кристалл	442	10.45

Следовательно, в растворе ВAcBF<sub>2</sub> формируются два типа эксимеров: короткоживущий процесс соответствует эксимерам, аналогичным по строению упаковке молекул в кристалле, а долгоживущий – эксимерам нового строения. Из рисунка 4.19 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 максимум эксимерной полосы смещается до 467 нм. Учитывая данные время-разрешенной люминесцентной спектроскопии, можно предположить, что в насыщенном растворе наблюдается фотоиндуцированное формирование эксимеров нового строения.



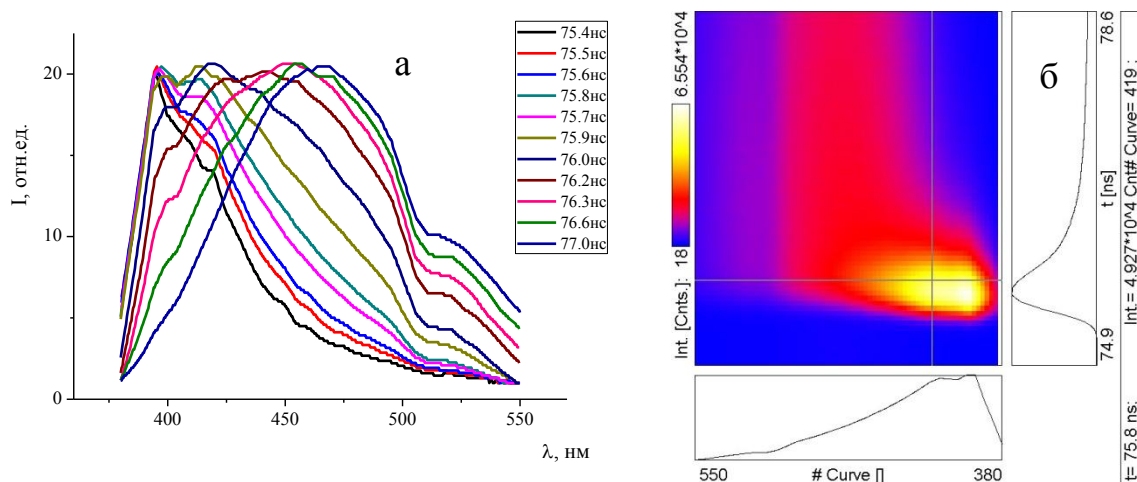


Рисунок 4.19 - (а) Разрешенные во времени спектры люминесценции раствора  $\text{VAcBF}_2$  с  $C = 0.6$  моль/л в хлористом метиле,  $\lambda_{\text{возб}} = 370$  нм. (б) Трехмерный время-разрешенный спектр люминесценции раствора  $\text{VAcBF}_2$  с  $C = 0.6$  моль/л в хлористом метиле,  $\lambda_{\text{ex}} = 370$  нм. Время указано с момента импульса лазера

Подобное образование двух типов эксимеров наблюдается и для других бензоилацетонатов дифторида бора, имеющих высокую растворимость в органических растворителях: толуоилацетоната, *p*-этилбензоилацетоната, *p*-ацетоксибензоилацетоната дифторида бора (таблица 25).

Таблица 25 - Максимумы люминесценции кристаллов и растворов в хлороформе  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора общей формулы



R	$\lambda_{\text{люм}}$ , нм	
	Кристаллы	Насыщенный раствор
H	437	470
$\text{CH}_3$	440	454
$\text{C}_2\text{H}_5$	464	464
$\text{CH}_3\text{COO}$	524	545

В случае *p*-этилбензоилацетоната дифторида бора процесс образования эксимеров происходит значительно быстрее по сравнению с  $\text{VAcBF}_2$ . На время-разрешенных спектрах насыщенного раствора (0.6 моль/л) через 0.2 нс после воз-

буждения системы наблюдается полоса с максимумом 440 нм, которая быстро (за 0.4 нс) трансформируется в широкую эксимерную полосу с максимумом 470 нм (рисунок 4.20). Действительно, при 440 нм кроме мономерной ( $\tau_1 = 0.74$  нс ( $I = 33.84\%$ )) и эксимерной ( $\tau_2 = 17.60$  (57.47%)) люминесценции, регистрируется процесс с  $\tau_3 = 1.93$  (12.66%). При 470 нм основной является люминесценция эксимеров с  $\tau = 16.07$  (87.34%).

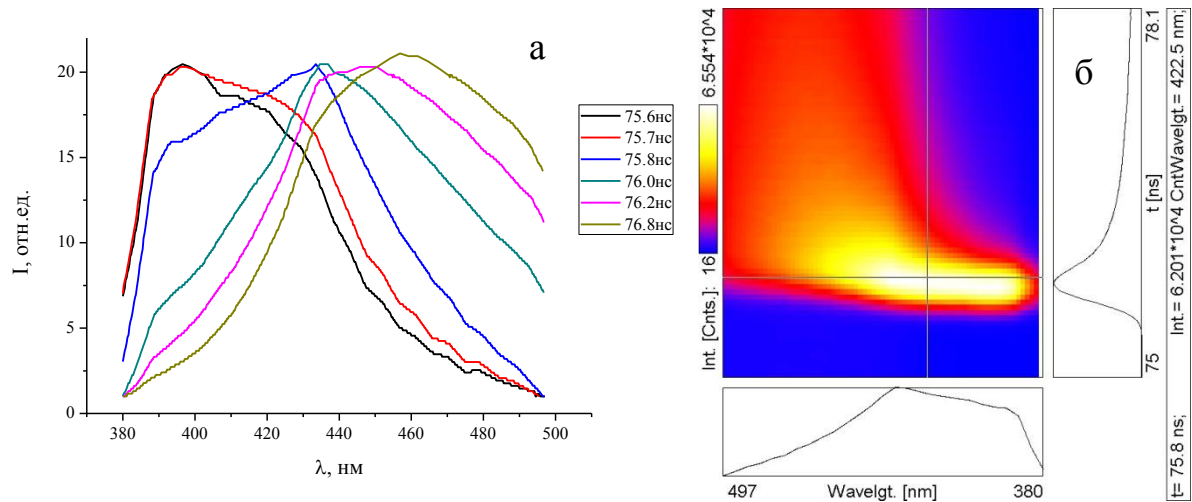


Рисунок 4.20 - (а) Разрешенные во времени спектры люминесценции раствора EtVAcBF<sub>2</sub> с C = 0.6 моль/л в хлористом метиле,  $\lambda_{ex} = 370$  нм. (б) Трехмерный время-разрешенный спектр люминесценции раствора EtVAcBF<sub>2</sub> с C = 0.6 моль/л в хлористом метиле,  $\lambda_{ex} = 370$  нм

Квантово-химическое моделирование димеров VAcBF<sub>2</sub> показало, что димер, структура которого соответствует расположению молекул в кристалле (экспериментальная геометрия) (рисунок 4.21а), не является энергетически наиболее выгодным, несмотря на то, что дипольные моменты близлежащих молекул практически полностью компенсируют друг друга. Оптимизированная геометрия димера, при образовании которого, наблюдается максимальный выигрыш в энергии, представлена на рисунке 4.21б.

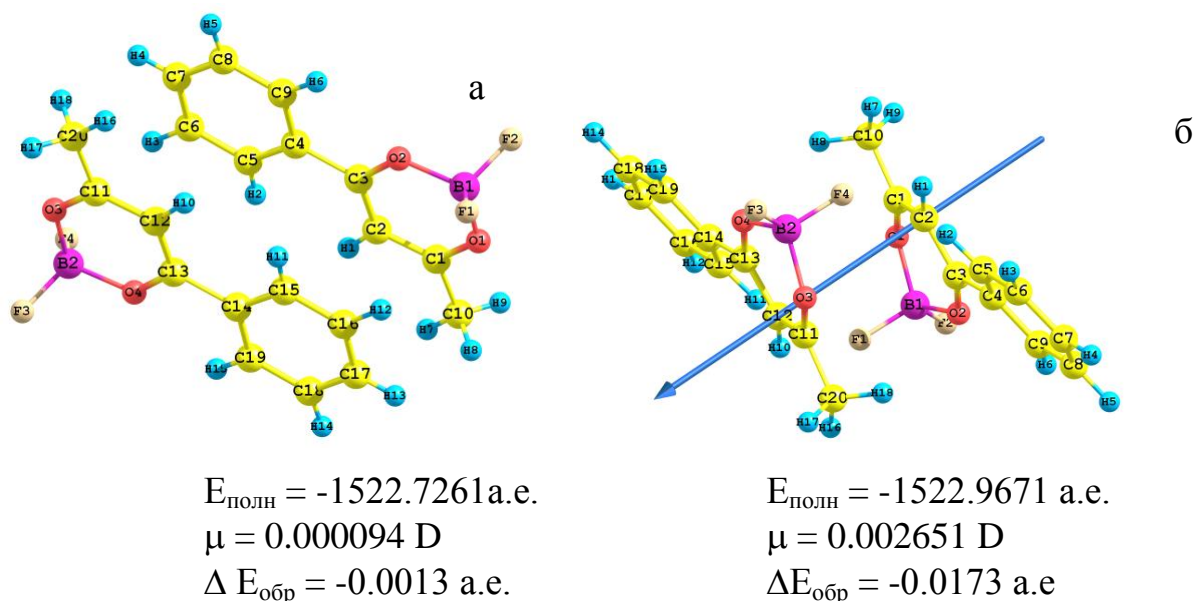


Рисунок 4.21 - Строение димеров  $\text{VAcBF}_2$ : (а) - экспериментальная геометрия, (б) - оптимизированная геометрия основного состояния

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 (таблица 24). Увеличение концентрации раствора приводит к изменению расположения молекул в эксимере с образованием структуры близкой к оптимизированной геометрии димера (рисунок 4.21б), при этом наблюдается bathochromное смещение максимума спектра люминесценции и увеличение времени жизни эксимеров.

В пользу предположения о формировании новой структуры эксимеров, для которой наблюдается неполное перекрытие молекул, свидетельствует сравнительное исследование люминесцентных свойств  $\text{EtVAcBF}_2$  и  $\text{VAcBF}_2$ . Эти соединения отличаются наличием в  $\text{EtVAcBF}_2$  этильной группы в *para*-положении фенильного кольца. По данным РСА соответствующие длины связей и валентные углы молекул этих соединений практически равны, но кристаллическое строение значительно отличается [22].

В кристалле  $\text{BAcBF}_2$  молекулы расположены в виде бесконечных стопок параллельно оси  $b$  (рисунок 4.22) с высокой степенью перекрытия и расстоянием между перекрывающимися молекулами  $d = 3.44 \text{ \AA}$ .

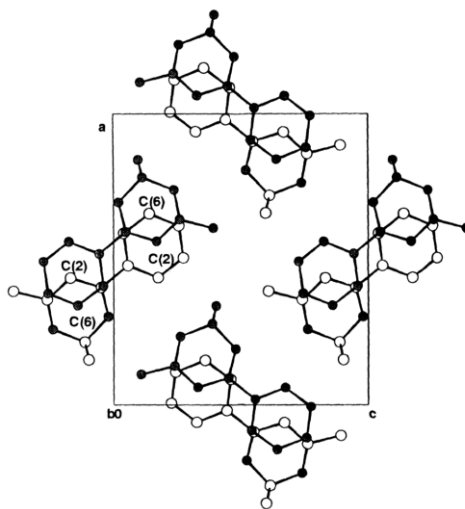


Рисунок 4.22 - Кристаллическая упаковка  $\text{AcBF}_2$  [116]

Введение этильной группы в пара-положение фенильного кольца существенно меняет супрамолекулярную архитектуру кристалла. В отличие от  $\text{AcBF}_2$ , в кристаллах  $p\text{-EtAcBF}_2$  наблюдаются слои димеров, в которых наблюдается частичное перекрывание молекул (рисунок 4.24), аналогичное перекрыванию молекул в димере  $\text{AcBF}_2$  с оптимизированной геометрией (рисунок 4.22).

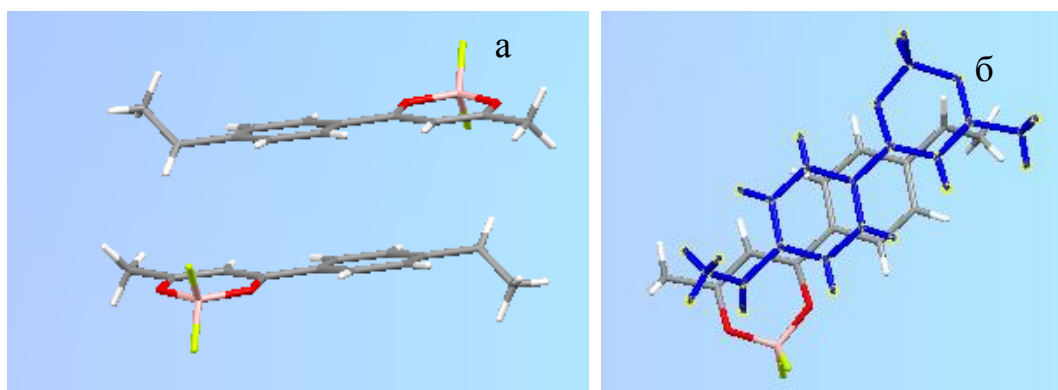


Рисунок 4.24 - Расположение соседних молекул в кристалле  $p\text{-EtAcBF}_2$ : (а) - ориентация молекул в димере, (б) – способ перекрывания молекул

Несмотря на близкие оптические характеристики разбавленных растворов (таблица 7), максимум спектра люминесценции кристаллов  $\text{EtVAcBF}_2$  bathochромно смещен относительно спектра кристаллов  $\text{VAcBF}_2$  (463 и 442 нм соответственно). В отличие от  $\text{VAcBF}_2$  спектры люминесценции для насыщенного раствора (0.6 моль/л) и кристаллов  $\text{EtVAcBF}_2$  совпадают (рисунок 4.23). Значения максимумов спектров люминесценции насыщенных растворов  $\text{VAcBF}_2$  и  $p$ - $\text{EtVAcBF}_2$  практически совпадают с максимумом люминесценции кристаллов  $p$ - $\text{EtVAcBF}_2$  (468, 464 и 464 нм, соответственно), что указывает на близость строения люминесцентных центров.

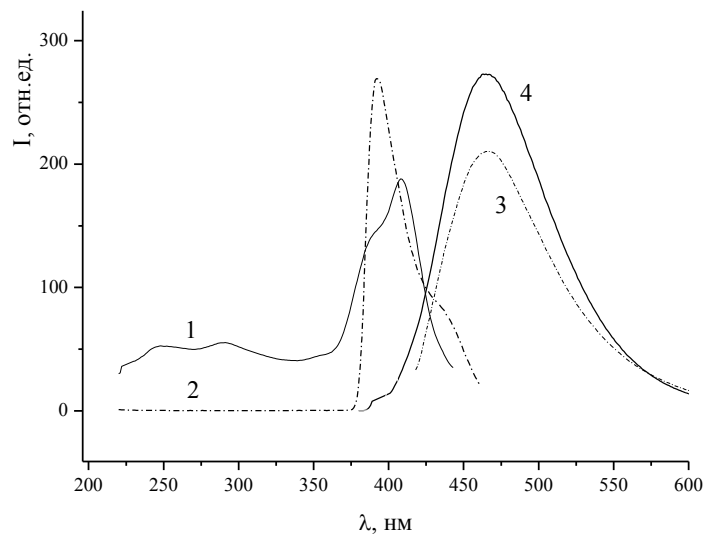


Рисунок 4.23 - Спектры возбуждения люминесценции  $p$ - $\text{EtVAcBF}_2$ : 1 – кристаллов, 2 – раствора в дихлорметане с  $C = 0.5$  моль/л; спектры люминесценции: 3 – кристаллов, 4 – раствора с  $C = 0.5$  моль/л

Дополнительную информацию об особенностях агрегации в насыщенных растворах исследуемых соединений можно получить при исследовании зависимости спектральных свойств от длины оптического пути при фронтальном расположении образца. На рисунке 4.25 приведены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции  $\text{VAcBF}_2$ , записанные в кювете 10x1 мм и между кварцевыми стеклами. В спектре возбуждения люминесценции, записанном для капли раствора между стеклами, наблюдаются полосы возбуждения люминесценции мономер-

ров и агрегатов 332 и 359 нм, соответственно. Полоса возбуждения агрегатов, как и описанных выше соединений, лежит на длинноволновом краю спектра поглощения. Максимум спектра люминесценции составляет 432 нм. При увеличении оптического пути до 1 мм, в спектре возбуждения люминесценции присутствует только одна интенсивная узкая полоса 380 нм, а максимум спектра люминесценции смещается до 471 нм.

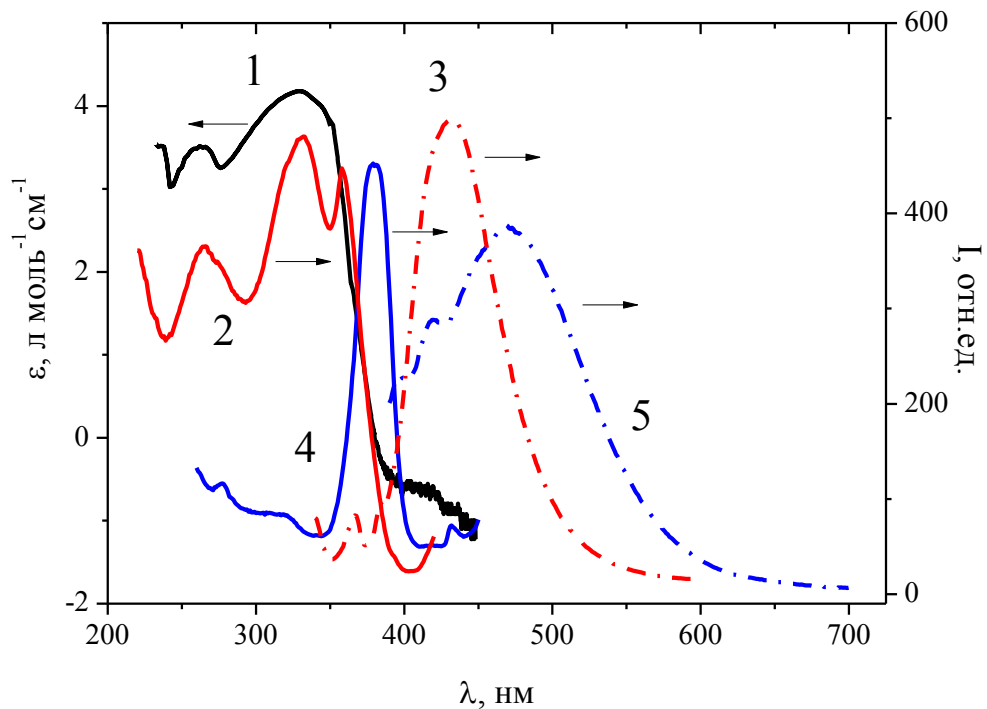


Рисунок 4.25 - Спектры раствора  $\text{ВAcVF}_2$  в дихлорметане  $C = 0.03$  моль/л, записанные при фронтальном расположении образца: 1 - поглощение; 2, 3 - тонкий слой между стеклами, 4, 5 - в кювете 10x1 мм; 2, 4 - возбуждение люминесценции, 3, 5 - люминесценция.

В тонком слое преобладает люминесценция эксимеров с наиболее эффективным диполь-дипольным взаимодействием, которые образуются при возбуждении отдельных молекул  $\text{ВAcVF}_2$  и их агрегатов. При увеличении оптического пути до 1 мм зона возбуждения агрегатов (рисунок 4.6) значительно возрастает и в спектре возбуждения люминесценции присутствует только полоса агрегатов 380 нм, при этом максимум спектра люминесценции батохромно смещается на 40 нм

(рисунок 4.25). Таким образом, длинноволновое смещение люминесценции  $\text{BAcBF}_2$  в насыщенном растворе связано с возбуждением агрегатов.

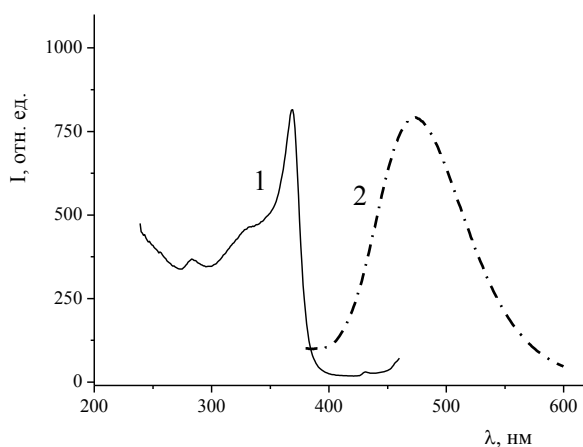


Рисунок 4.26 - Спектры раствора в дихлорметане  $p\text{-EtBacBF}_2$   $C = 0.5$  моль/л, записанные в тонком слое между стеклами: 1 - возбуждения люминесценции, 2 - люминесценции

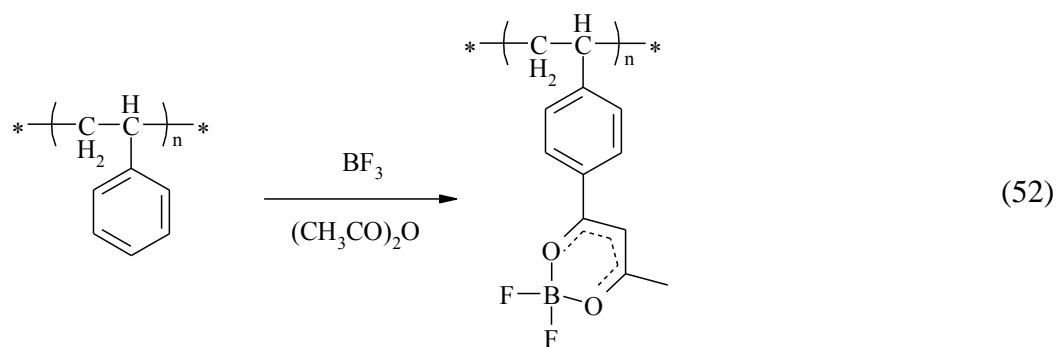
Следует отметить, что наличие во время-разрешенных спектрах люминесценции насыщенных растворов  $\text{BacBF}_2$  и  $p\text{-EtBacBF}_2$  полос с максимумом 440 нм позволяет предположить, что на первой стадии в обоих случаях образуется димер (агрегат) с расположением близлежащих молекул аналогично кристаллической структуре  $\text{BacBF}_2$ . Стерические затруднения, возникающие при замене одного атома водорода на этильную группу, приводят к нестабильности такой структуры для  $p\text{-EtBacBF}_2$  и к отсутствию полосы 440 нм в стационарных спектрах люминесценции. В отличие от  $\text{BacBF}_2$  (рисунок 4.26), в спектре возбуждения люминесценции капли насыщенного раствора  $p\text{-EtBacBF}_2$  растертой между кварцевыми стеклами наблюдается только длинноволновая эксимерная люминесценция с максимумом 473 нм.

Таким образом, для бензоилацетонатов дифторида бора в насыщенных растворах наблюдается формирование двух типов эксимеров. Первоначально образуется эксимер, структура которого соответствует наиболее эффективному диполь-дипольному взаимодействию, при повышении концентрации наблюдается фото-

индуцированная трансформация эксимеров сопровождающаяся bathochromным смещением максимума люминесценции и увеличением времени жизни.

#### 4.4 Агрегационные процессы в полимерах с привитым бензоилацетонатом дифторида бора

В ходе работы были подобраны условия, позволяющие синтезировать достаточно чистые  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора (температурный режим, использование растворителя). Это позволило использовать реакцию двойного ацилирования ароматических соединений для модификации полимеров. В качестве активированного арена (схема 52) использовали полистирол и сополимер стирола с метилметакрилатом (содержание стирола 35 %).



Ацилирование сополимера стирола с метилметакрилатом проводили при различных порядках смешивания. Как показано в таблице 26, в случае ароматического соединения с одним реакционным центром порядок смешивания не влияет на выход целевого продукта и степень протекания побочных процессов. Полимер П-1 получали при пропускании газообразного трифторида бора через раствор полимера в смеси уксусный ангидрид : уксусная кислота 1:4. При более высоких концентрациях уксусного ангидрида образуются интенсивно окрашенные побочные продукты. В отличие от мономерных  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, очистка полимерных комплексов не представляется возможной. Поэтому при ацилировании полимеров важно оптимизировать условия реакции с целью повышения чистоты продукта. Уменьшение активности трифторида бора как кислоты Льюиса (использование его аддукта с уксусной кислотой) позволяет проводить реакцию при более высоких концентрациях ацилирующего агента (уксусный ангидрид : уксус-



ная кислота 4:1). При этом скорость реакции значительно уменьшается: требуется длительное перемешивание реакционной смеси при повышенной температуре. Для полистирола, слабо растворимого в уксусной кислоте, в качестве растворителя использовали бензол. Содержание  $\beta$ -дикетонатных групп определяли титрованием соляной кислотой остатка щелочи после щелочного гидролиза полимерного  $\beta$ -дикетоната дифторида бора.

Таблица 26 - Условия синтеза и выходы полимеров, содержащих привитой бензоилацетонат дифторида бора

Полимер	Исходный полимер	Растворитель / форма введения $\text{BF}_3$	$t, ^\circ\text{C}$	Степень конверсии стирола, %	$\omega \beta\text{-BF}_2$ , масс. %
П-1	сополимер стирола с метилметакрилатом	AcOH / газообразный $\text{BF}_3$	15-20	12.44	4.04
П-2	сополимер стирола с метилметакрилатом	AcOH / $\text{BF}_3 \cdot 2\text{AcOH}$	60	17.14	6.23
П-3	полистирол	бензол / $\text{BF}_3 \cdot 2\text{AcOH}$	60	4.03	5.32

Во всех случаях образуются люминесцирующие светло-бежевые прозрачные полимеры. Образование привитого бензоилацетоната дифторида бора подтверждается данными ИК и УФ спектроскопии. В ИК спектрах всех трех ацилированных полимеров присутствует полоса  $1555 \text{ см}^{-1}$ , совпадающая с наиболее интенсивной полосой ( $\nu_{\text{C=O}}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$ ) в спектре бензоилацетоната дифторида бора; в УФ спектре полимеров появляется полоса с максимумом 330 нм, соответствующая поглощению бензоилацетоната дифторида бора (рисунок 4.27).

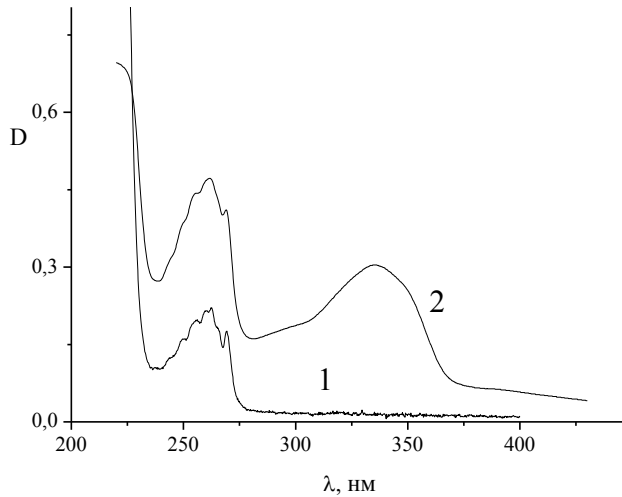


Рисунок 4.27 - Спектры поглощения тонких пленок: 1 - полистирол, 2 - П-3

Несмотря на то, что УФ и ИК спектры полученных полимеров совпадают с УФ и ИК спектрами бензоилацетоната дифторида бора, люминесцентные свойства П-2 и П-3 различны и отличаются от свойств раствора  $\text{BAsBF}_2$  в полистироле ( $\omega(\text{BAsBF}_2) = 3.76$  масс. %). Спектр люминесценции пленки раствора  $\text{BAsBF}_2$  в полистироле (рисунок 4.28) совпадает со спектром люминесценции разбавленного раствора  $\text{BAsBF}_2$  в хлороформе. Образование эксиплексов  $\text{BAsBF}_2$  с полистиролом, аналогичного эксиплексам дибензоилметаната дифторида бора с алкилбензолами [24, 25], не наблюдается.

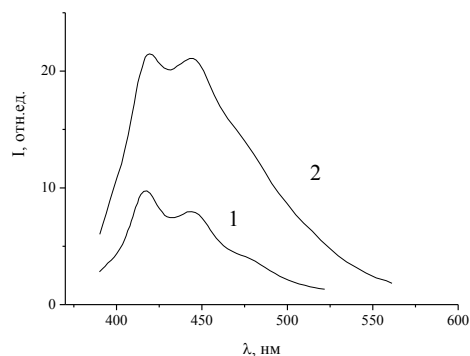


Рисунок 4.28 - Спектры люминесценции полимерных пленок: 1 - полистирол, раствор  $\text{BAsBF}_2$  в полистироле  $\omega(\text{BAsBF}_2) = 3.76$  масс. %

Для привитого ВАСВF<sub>2</sub> наблюдается значительное повышение квантового выхода по сравнению с ВАСВF<sub>2</sub> ( $\phi = 0.001$ ): для П-2  $\phi = 0.37$ , для П-3  $\phi = 0.24$  (квантовый выход люминесценции образцов измеряли для растворов в хлороформе с  $D = 0.1$  при 330 нм (максимум поглощения ВАСВF<sub>2</sub>). Вероятно, по аналогии с явлением агрегационно-индуцированной эмиссии [283-285], причиной увеличения квантового выхода люминесценции полимеров является уменьшение возможности вращения фенильных групп связанных с полимерной цепью.

Спектр люминесценции разбавленного раствора П-2, полученного на основе сополимера стирола с метилметакрилатом, совпадает со спектром мономерной люминесценции ВАСВF<sub>2</sub> (максимумы 396, 414) (рисунок 4.29).

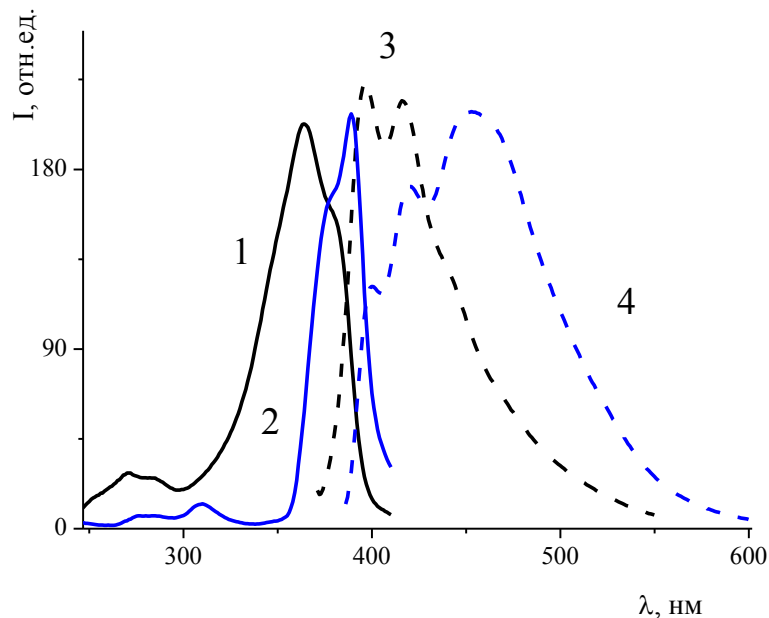


Рисунок 4.29 - Спектры растворов П-2 в хлороформе: 1, 2 - возбуждения люминесценции, 3, 4 - люминесценции; 1, 3 –  $C = 8 \cdot 10^{-6}$  моль/л, 2, 3 -  $C = 8 \cdot 10^{-4}$  моль/л

При повышении концентрации в спектре люминесценции П-2 появляется новая полоса 454 нм эксимерной люминесценции (рисунок 4.29). При этом максимум возбуждения люминесценции батохромно смещается с 364 до 389 нм (рисунок 4.29). Эволюция спектра возбуждения люминесценции, наблюдаемая для П-2, характерна для систем, в которых образуются J-агрегаты. Максимум спектра

возбуждения концентрированного раствора П-2 соответствует длинноволновому плечу в спектре поглощения (рисунок 4.30).

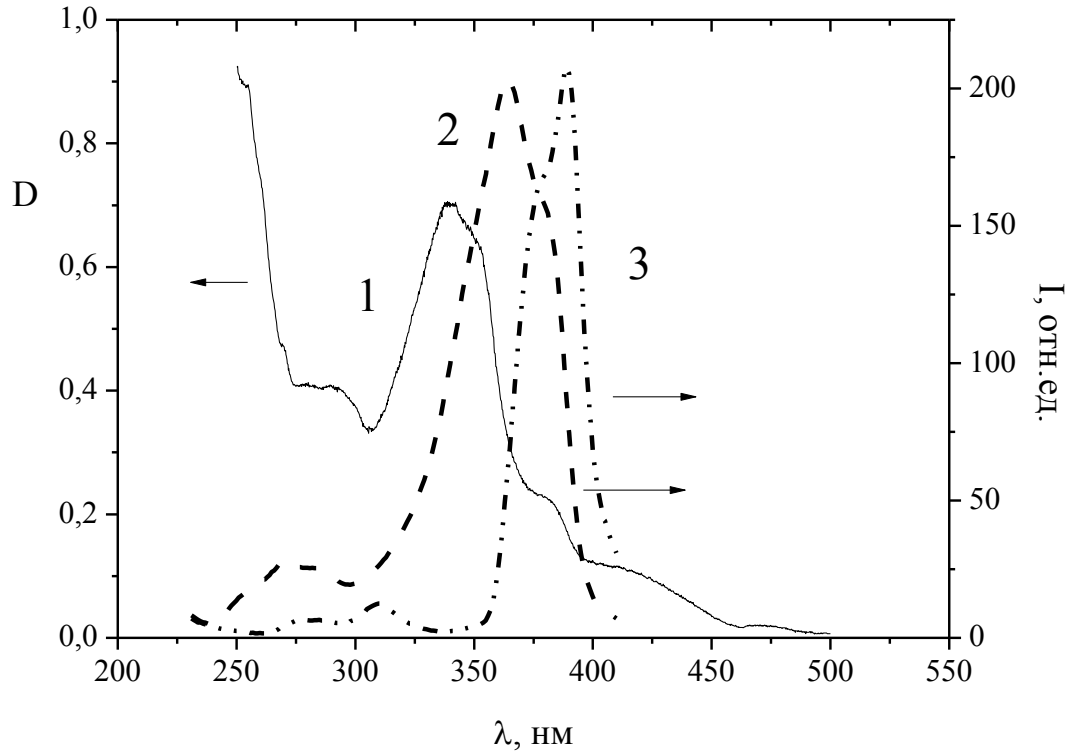


Рисунок 4.30 - Спектры растворов П-2 в хлороформе: поглощения - 1, возбуждения люминесценции: 2 -  $C = 8 \cdot 10^{-6}$  моль/л, 3 -  $C = 8 \cdot 10^{-4}$  моль/л

Концентрационная зависимость спектров люминесценции указывает на то, что в полимерной цепи чередуются звенья содержащие и не содержащие  $\beta$ -дикетонатный фрагмент и заселение эксимерных центров происходит при межмолекулярном взаимодействии  $\beta$ -дикетонатных фрагментов или при движении возбуждения через петли в каждой отдельной полимерной цепи.

При переходе от раствора к пленке П-2 цвет люминесценции становится желто-зеленым, максимум спектра люминесценции смещается до 490 нм, в спектре возбуждения наблюдается интенсивная полоса J-агрегатов (рисунок 4.31).

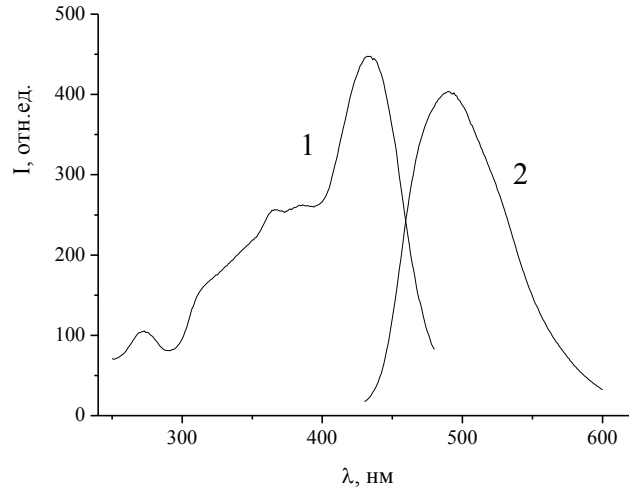


Рисунок 4.31 - Спектры пленки П-2: 1 - возбуждения люминесценции,  
2 - люминесценции

Для П-3, полученного ацилированием полистирола, в отличие от П-2, уже в разбавленном растворе ( $D=0.1$ ) наблюдается эксимерная люминесценция с максимумом 450 нм (рисунок 4.32). Подтверждением эксимерной природы люминесценции разбавленного раствора П-3 является трехэкспоненциальная кинетика люминесценции:  $\tau_1 = 14.08$  нс (25.60 %),  $\tau_2 = 3.41$  нс (55.13 %),  $\tau_3 = 1.37$  нс (19.27 %).

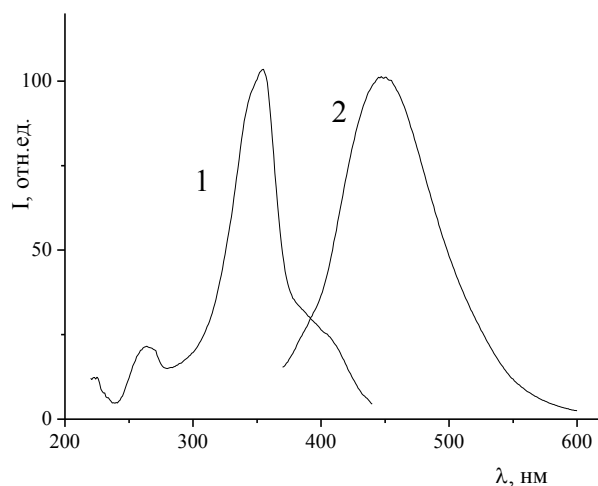


Рисунок 4.32 - Спектры раствора П-3 в хлороформе  $C = 8 \cdot 10^{-6}$  моль/л: 1 - возбуждения люминесценции, 2 - люминесценции

Наличие эксимеров в разбавленном растворе свидетельствует об образовании внутримолекулярных эксимерных центров между ближайшими хромофорами. Согласно работам [286, 287] внутримолекулярные эксимеры образуются в том случае, если взаимодействующие хромофоры отделены друг от друга тремя атомами углерода.

В спектре люминесценции пленки П-3 появляется коротковолновая полоса с максимумом 391 нм (рисунок 4.33) соответствующая мономерной люминесценции ВAcBF<sub>2</sub>. Это может быть связано с тем, что в твердой фазе вращательная подвижность молекулы значительно ограничена, и, в отличие от раствора, возможность вращательной подстройки для достижения оптимальной геометрии эксимера мала.

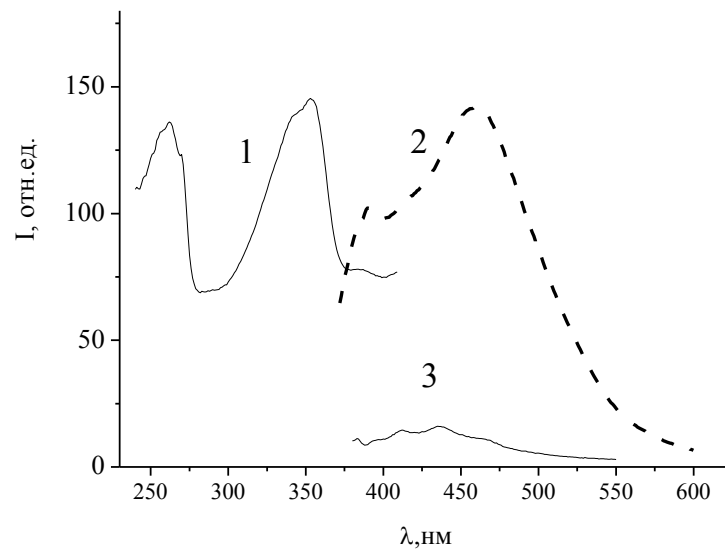
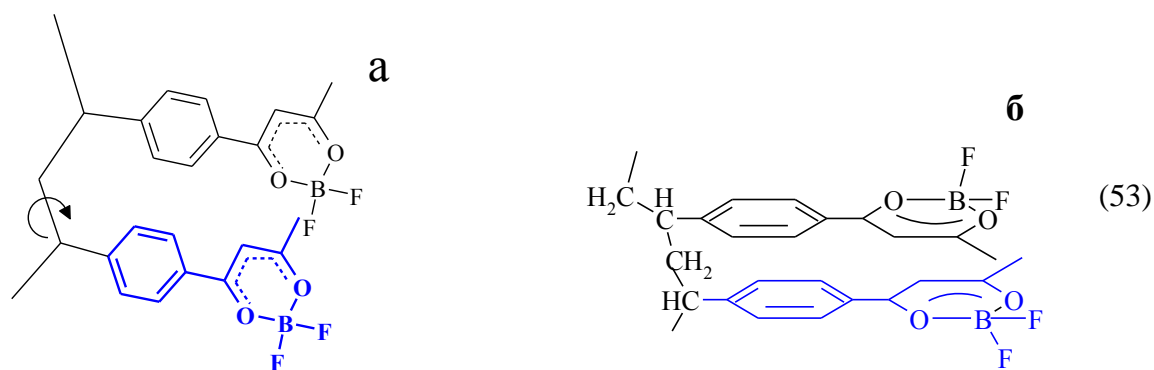
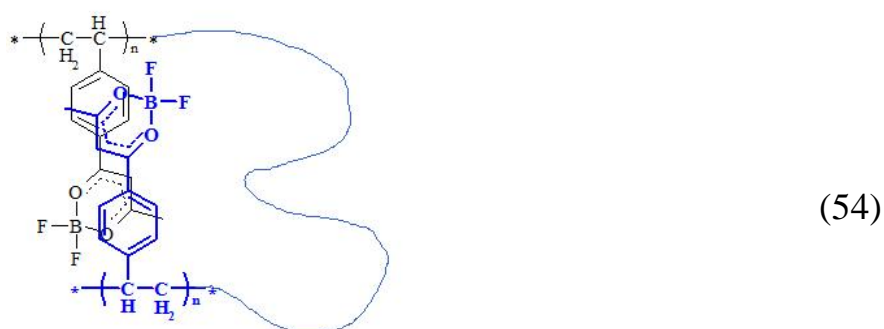


Рисунок 4.33 - Спектры пленки П-3: 1 - возбуждения люминесценции, 2 - люминесценции; 3 - спектр люминесценции пленки полистирола

Действительно, для П-3 наблюдается эксимерообразование между близлежащими хромофорами, причем для наиболее эффективного взаимодействия требуется, чтобы бензоилацетонатные группы находились не только в *g<sub>0</sub>ш-г<sub>0</sub>ш* конформации (схема 53а), но и были расположены антипараллельно (схема 53б).



Следует отметить, что в отличие от П-3, в спектре люминесценции пленки П-2 не наблюдается мономерной люминесценции (рисунки 4.31 и 4.33). Вероятно, имеющиеся в структуре сополимера П-2 гибкие метилметакрилатные участки полимерной цепи не препятствуют самоорганизации привитых  $\text{BAsBF}_2$  фрагментов с образованием наиболее энергетически выгодных эксимеров, аналогично образованию эксимеров в насыщенных растворах бензоилацетонатов дифторида бора, описанных в параграфе 4.3 (схема 54).



Таким образом, для полимеров с привитыми  $\text{BAsBF}_2$  группами наблюдается 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 и полистирола 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  $\text{BAsBF}_2$ . В то время, как в случае полистирола наблюдается только люминесценция внутримолекулярных эксимеров. Квантовый

выход люминесценции полученных полимеров с привитым бензоилацетонатом дифторида бора на два порядка выше по сравнению с низкомолекулярным аналогом - бензоилацетонатом дифторида бора.

#### 4.5 Особенности сольватации некоторых $\beta$ -дикетонатов дифторида бора

Как было показано выше, для большинства  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора при повышении концентрации раствора в длинноволновой части спектра поглощения появляется малоинтенсивное плечо, которому соответствует длинноволновая полоса в спектре возбуждения люминесценции. Пример такого спектра приведен на рисунке 4.34.

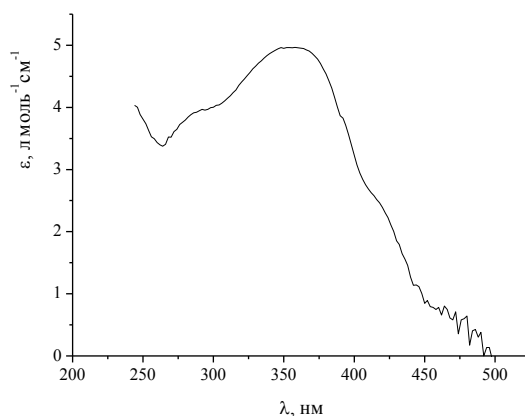


Рисунок 4.34 - Спектр поглощения раствора  $DPhAcBF_2$  в хлороформе

Только для некоторых соединений при повышении концентрации раствора в спектре поглощения регистрируется длинноволновая полоса поглощения агрегатов.

##### 4.5.1 Сольватация дитолуилметаната дифторида бора

Одним из таких соединений является дитолуилметанат дифторида бора ( $DTMBF_2$ ) (рисунок 4.35). При понижении концентрации раствора полоса 412 нм исчезает, что позволяет отнести ее к поглощению межмолекулярных агрегатов.



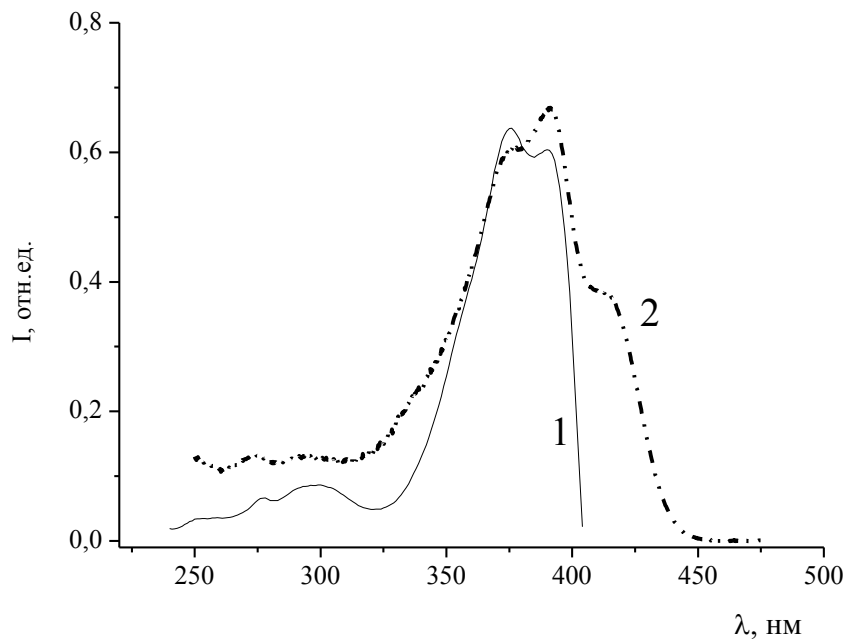


Рисунок 4.35 - Нормированные спектры поглощения  $\text{DTMBF}_2$  в хлороформе: 1 -  $C = 1 \cdot 10^{-6}$  моль/л, 2 -  $C = 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л

В спектре мономерной люминесценции  $\text{DTMBF}_2$  ( $10^{-6}$  моль/л) наблюдаются два максимума 409 и 428 нм, спектр возбуждения соответствует спектру поглощения. При повышении концентрации раствора до  $5 \cdot 10^{-6}$  моль/л в спектре возбуждения люминесценции появляется полоса 422 нм соответствующая полосе поглощения 412 нм. При изменении длины волны регистрации с 440 на 470 нм в спектре возбуждения люминесценции значительно возрастает полоса возбуждения агрегатов (рисунок 4.36, спектр 2). Для исключения влияния эффекта внутреннего фильтра спектры записывали при фронтальном расположении кюветы толщиной 1 мм. Зависимость структуры спектра возбуждения люминесценции от длины волны регистрации указывает на существование в растворе двух люминесцентных центров. При дальнейшем повышении концентрации раствора интенсивность полосы агрегатов в спектре возбуждения люминесценции  $\text{DTMBF}_2$  возрастает (рисунок 4.37).

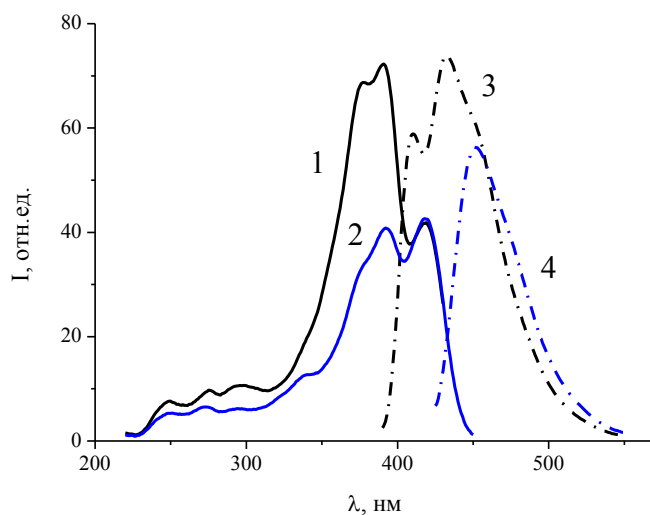


Рисунок 4.36 - Спектры раствора  $\text{DTMBF}_2$  в хлороформе  $C = 10^{-6}$  моль/л: возбуждения люминесценции: 1 -  $\lambda_{\text{рег}} = 440$  нм, 2 -  $\lambda_{\text{рег}} = 470$  нм; люминесценции: 3 -  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  нм, 4 -  $\lambda_{\text{ex}} = 417$  нм

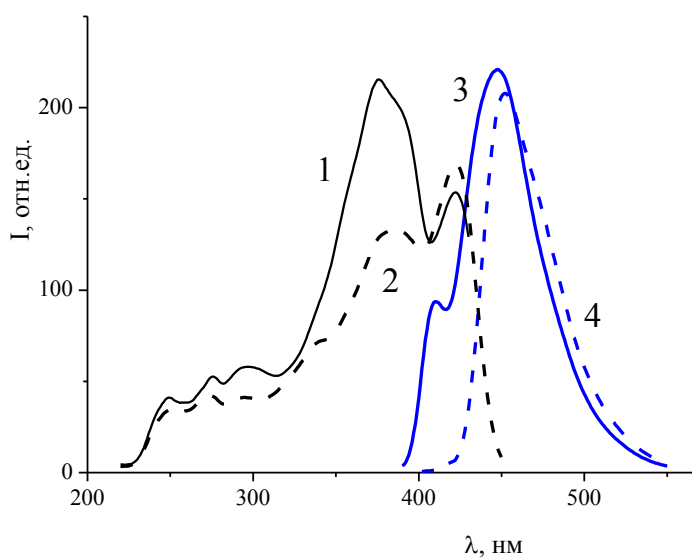


Рисунок 4.37 - Спектры раствора  $\text{DTMBF}_2$  в хлороформе  $C = 10^{-4}$  моль/л при фронтальном расположении кюветы  $10 \times 1$  мм: возбуждения люминесценции: 1 -  $\lambda_{\text{рег}} = 440$  нм, 2 -  $\lambda_{\text{рег}} = 470$  нм; люминесценции: 3 -  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  нм, 4 -  $\lambda_{\text{ex}} = 415$  нм

На рисунке 4.37 заметно, что спектр люминесценции, записанный при  $\lambda_{\text{ex}} = 415$  нм (длина волны поглощения агрегатов) батохромно смещен относительно спектра, записанного при  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  нм (длина волны возбуждения мономеров). На трехмерном спектре в координатах «возбуждение люминесценции – люминесценция» (рис 4.38) видно, что в спектр люминесценции, записанный при  $\lambda_{\text{ex}} = 415$  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.

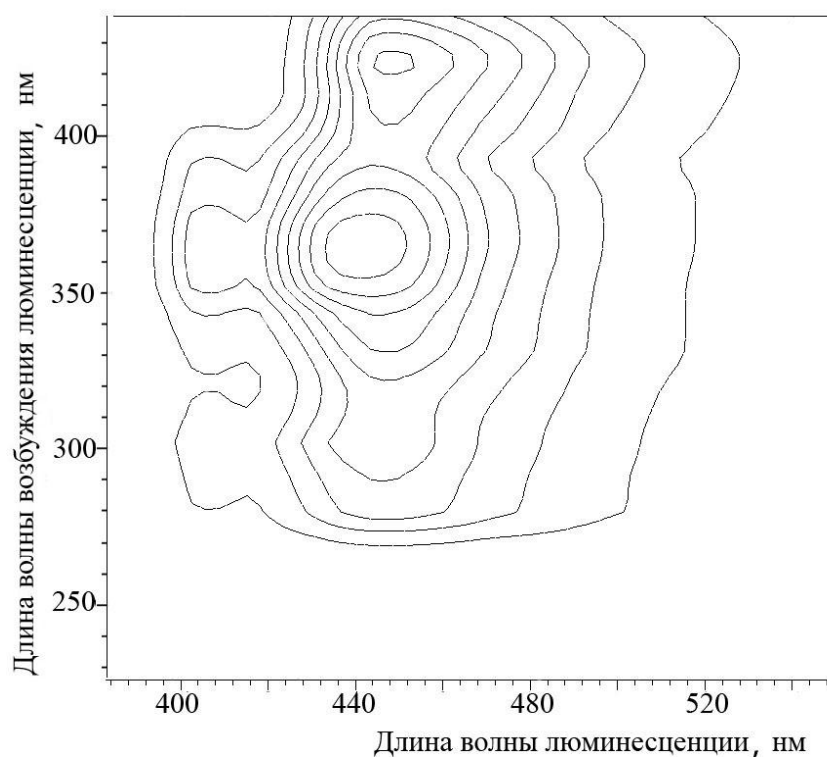


Рисунок 4.38 - Контурный профиль «возбуждение люминесценции – люминесценция» раствора  $\text{DTMBF}_2$  в дихлорметане  $C = 8 \cdot 10^{-5}$  моль/л

Таким образом, в растворах  $\text{DTMBF}_2$  наблюдаются два люминесцентных центра: мономерной люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 380$  нм,  $\lambda_{\text{lum}} = 407$  и  $430$  нм) и люминесценции агрегатов ( $\lambda_{\text{ex}} = 420$  нм,  $\lambda_{\text{lum}} = 450$  нм).

При хранении растворов  $\text{DTMBF}_2$  в хлороформе в течение двух дней наблюдается обесцвечивание растворов и гипсохромное смещение спектров люми-

несценции. Изменение спектральных характеристик не связано с химическим разложением люминофора: данные ТСХ сравнения и ИК спектроскопии веществ в свежеприготовленном и простоявшем два дня растворах идентичны.

В спектре поглощения обесцвеченного раствора исчезает длинноволновая полоса поглощения агрегатов (рисунок 4.39), при этом происходит гипсохромное смещение максимума спектра поглощения. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции так же смещаются в голубую область и для растворов с концентрацией  $5 \cdot 10^{-6}$  и  $10^{-5}$  моль/л совпадают со спектрами мономерной люминесценции раствора с  $C = 10^{-6}$  моль/л (рисунок 4.40). При этом для растворов с концентрацией ниже, чем  $10^{-3}$  моль/л отсутствует зависимость спектра возбуждения люминесценции от длины волны агрегации.

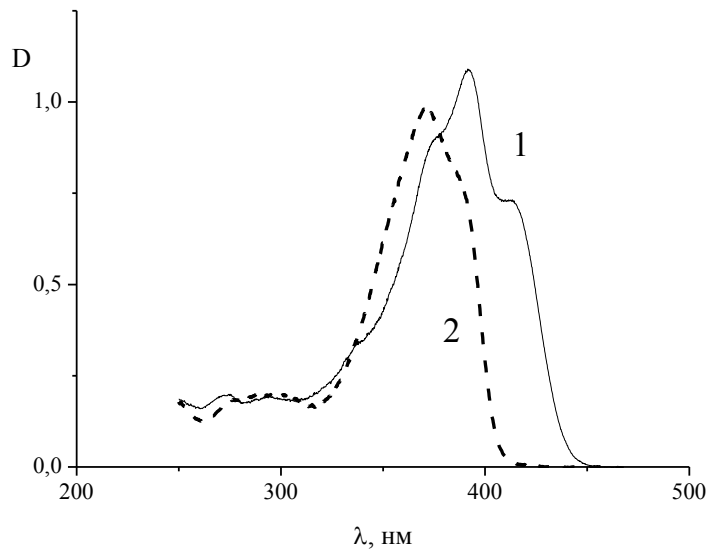


Рисунок 4.39 - Спектры поглощения раствора  $\text{DTMBF}_2$  в хлороформе  $C = 10^{-5}$  моль/л: 1 - свежеприготовленный, 2 - через два дня

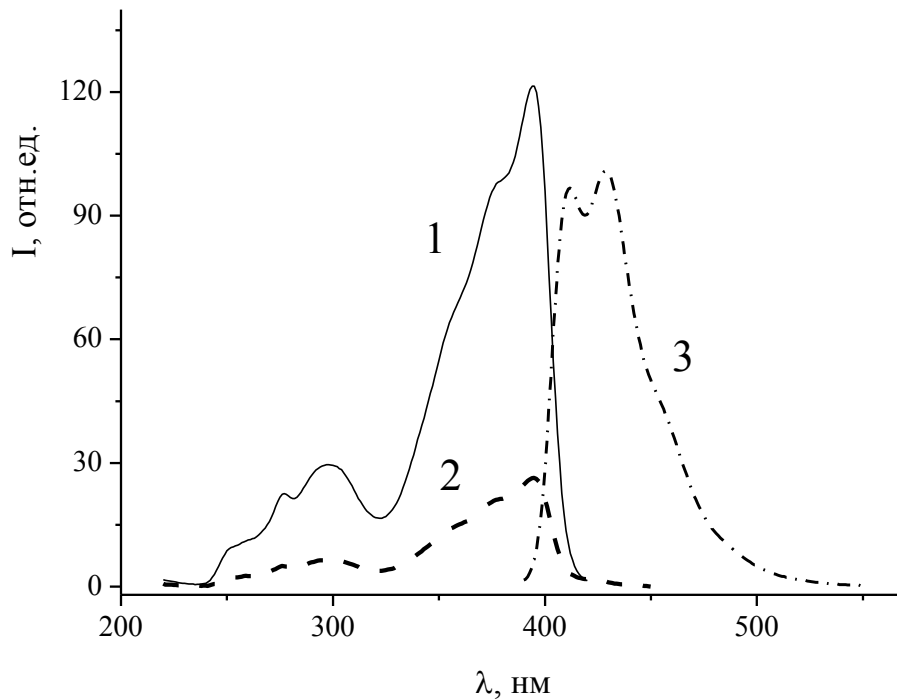


Рисунок 4.40 - Спектры раствора  $\text{DTMBF}_2$  в хлороформе  $C = 10^{-5}$  моль/л, простоявшего два дня: возбуждения люминесценции: 1 -  $\lambda_{\text{рег}} = 430$  нм, 2 -  $\lambda_{\text{рег}} = 470$  нм; люминесценции: 3 -  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  нм

Следовательно, в свежеприготовленном растворе  $\text{DTMBF}_2$  наблюдается значительная концентрация агрегатов, а при хранении растворов происходит их медленная диссоциация с образованием одиночных сольватированных молекул.

#### 4.5.2 Сольватация 2,2-дифторо-4-метилнафто-[2,1-*e*]-1,3,2-диоксаборина

Для 2,2-дифторо-4-метилнафто-[2,1-*e*]-1,3,2-диоксаборина ( $\text{AcNaphtBF}_2$ ) наблюдается более сильная зависимость по сравнению с  $\text{DTMBF}_2$  спектров поглощения от времени хранения раствора. На рисунке 4.41 приведены спектры поглощения растворов  $\text{AcNaphtBF}_2$  в хлороформе свежеприготовленный раствор с концентрацией  $10^{-5}$  моль/л имеет длинноволновый максимум 412 нм, через 2 часа наблюдается обесцвечивание раствора, и положение максимума гипсохромно смещается до 367 нм. Как и в случае с  $\text{DTMBF}_2$ , длинноволновая полоса спектра по-

глощения 412 нм относится к поглощению агрегатов и в ходе диссоциации агрегатов наблюдается изменение спектра поглощения.

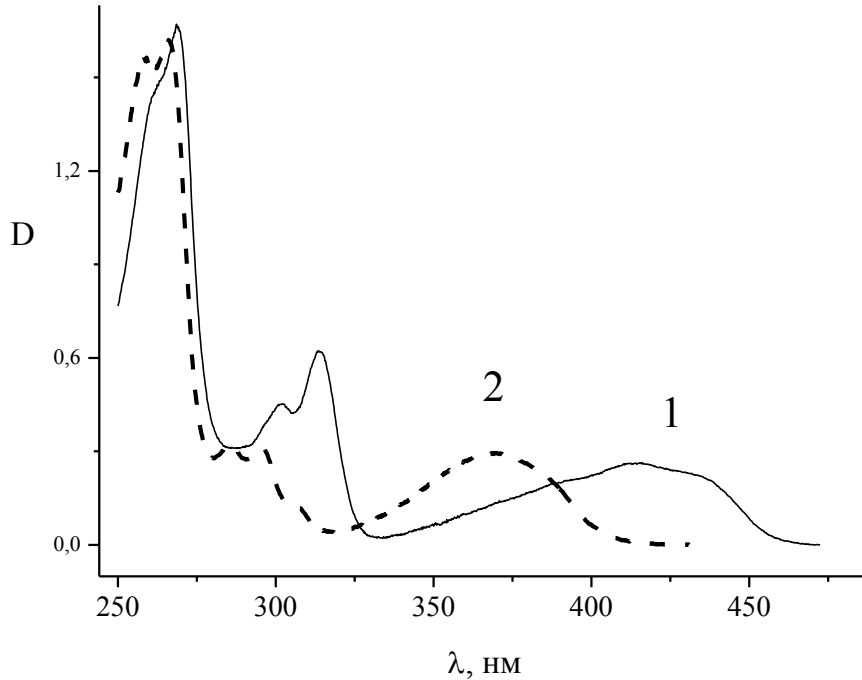


Рисунок 4.41 - Спектры поглощения растворов AcNaphthBF<sub>2</sub> в хлороформе  $C = 10^{-5}$  моль/л: 1 - свежеприготовленный, 2 - через два часа

Для раствора AcNaphthBF<sub>2</sub> с течением времени наблюдается гипсохромное смещение спектров возбуждения люминесценции и люминесценции, связанное с уменьшением степени агрегации люминофора (рисунок 4.42). При этом значительно изменяется кинетика затухания люминесценции (рисунок 4.43). В начальный момент времени после растворения люминофора наблюдается только люминесценция агрегатов с  $\tau = 15.28$  нс. В процессе диссоциации концентрация агрегатов AcNaphthBF<sub>2</sub> значительно уменьшается и появляется короткоживущая мономерная люминесценция с  $\tau_1 = 0.91$  нс (13.89 %),  $\tau_2 = 4.10$  нс (20.61 %),  $\tau_3 = 16.35$  нс (66.00 %).

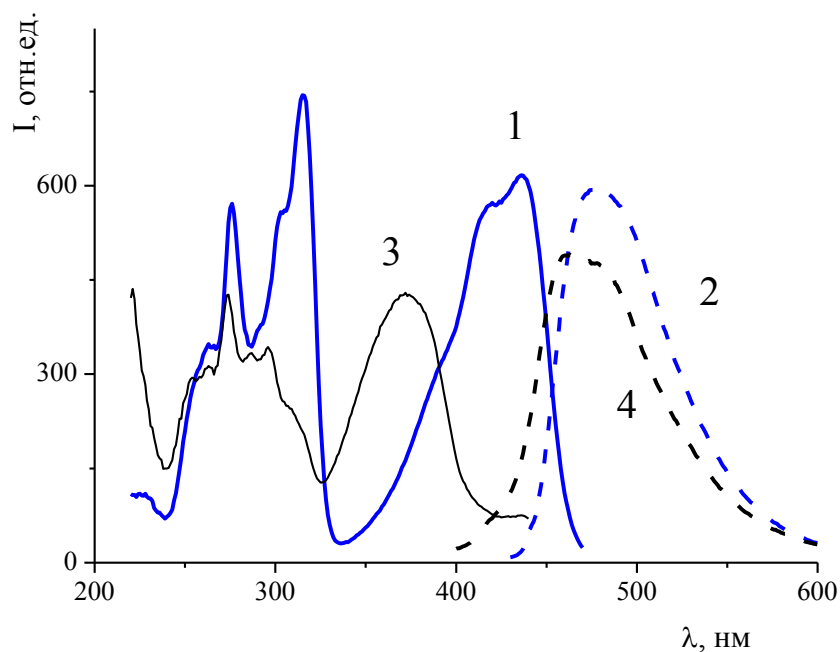


Рисунок 4.42 - Спектры растворов  $\text{AcNaphBF}_2$  в хлороформе  $C = 10^{-5}$  моль/л: 1, 2 - свежеприготовленный, 3, 4 - через два часа; 1, 3 - возбуждения люминесценции, 2, 4 - люминесценции

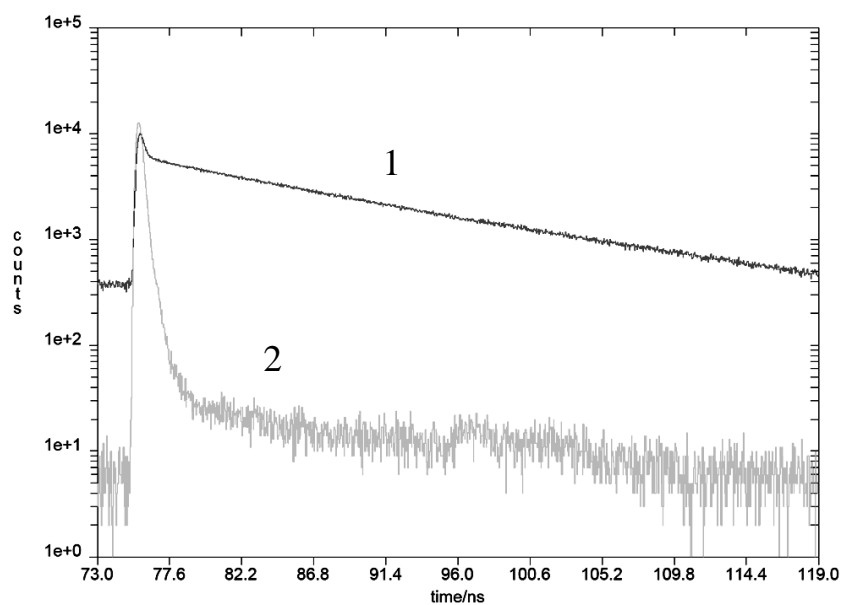


Рисунок 4.43 - Кинетика затухания флуоресценции растворов  $\text{AcNaphBF}_2$  в хлороформе ( $C = 10^{-5}$  моль/л),  $\lambda_{\text{рег}} = 480$  нм: 1 - свежеприготовленный, 2 - через 3 часа

Скорость диссоциации агрегатов зависит от типа растворителя: в протонных растворителях (спирты и водно-органические смеси) диссоциация агрегатов происходит за 10-15 минут, в хлороформе, диоксане, тетрагидрофуране за 1-3 часа, в ацетонитриле полоса одиночных молекул появляется через 48 часов, в бензоле диссоциация агрегатов не наблюдается в течении семи дней.

#### 4.5.3 Сольватация 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина

В случае  $\text{AntAcBF}_2$  в апротонных растворителях изменения цвета растворов не наблюдается, однако в спиртах и водно-органических смесях, как и в предыдущих случаях, наблюдается обесцвечивание раствора и смещение максимума спектра люминесценции в синюю область.

Для ряда органических растворителей при помощи квантово-химического моделирования были рассчитаны энергии образования сольватов  $\text{AntAcBF}_2$  с одной молекулой растворителя и димеров  $\text{AntAcBF}_2$  различного строения (таблица 26). Геометрия димеров соответствует расположению молекул в кристалле [122] (рисунок 4.44). Из таблицы 26 видно, что энергии сольватации этанолом  $\text{AntAcBF}_2$  и образования димеров сравнимы и образование сольвата является энергетически выгодным.

Таблица 26 - Энергии связи  $\text{AntAcBF}_2$  в димерах и комплексах с растворителем

Система	Энергия связи	
	ккал/моль	кДж/моль
$\text{AntAcBF}_2 + 1$ молекула этанола	8.99	37.62
$\text{AntAcBF}_2 + 1$ молекула хлороформа	5.80	24.25
$\text{AntAcBF}_2 + 1$ молекула бензола	4.04	16.92
Димер 1	8.37	35.02
Димер 2	8.08	33.82



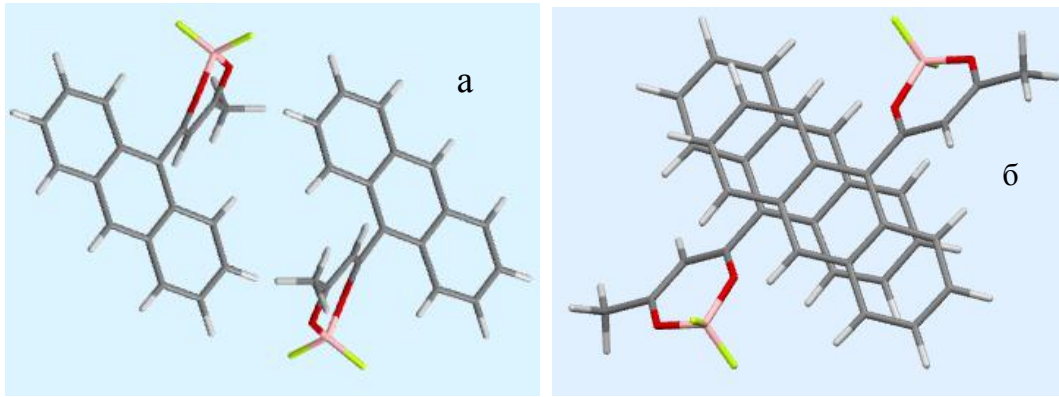


Рисунок 4.44 - Структура димеров AntAcBF<sub>2</sub>: (а) - димер 1; (б) - димер 2

При растворении AntAcBF<sub>2</sub> в спирте процесс растворения является сложным: оптические свойства насыщенного раствора изменяются в течение нескольких дней. Методами время-разрешенной и стационарной спектроскопии были исследованы спектральные свойства растворов AntAcBF<sub>2</sub> в этаноле с концентрациями  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  моль/л. Для измерения спектров использовали свежеприготовленные растворы и растворы, стоявшие в темном месте в течение пяти дней. Для разбавленных растворов  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  моль/л с течением времени изменений не наблюдается, а для раствора с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л, который является практически насыщенным, наблюдается уменьшение интенсивности окраски раствора и изменение цвета люминесценции с желто-зеленого на аквамариновый (рисунок 4.45).

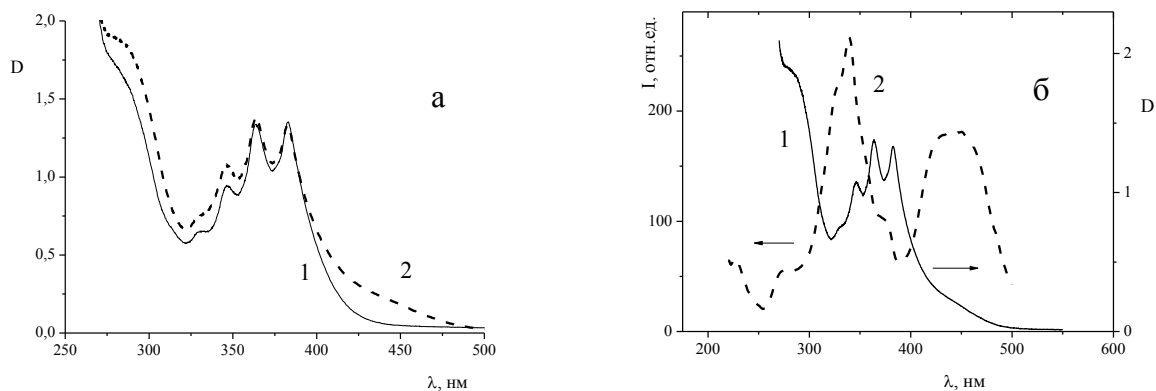


Рисунок 4.45 - Спектры свежеприготовленных растворов AntAcBF<sub>2</sub> в этаноле: (а) нормированные спектры поглощения: 1 –  $C = 10^{-4}$  моль/л, 2 –  $C = 10^{-3}$  моль/л; (б)  $C = 10^{-3}$  моль/л: 1 – поглощения, 2 – возбуждения люминесценции

В спектре поглощения  $\epsilon$  раствора  $C = 10^{-3}$  моль/л наблюдается длинноволновое плечо в области 420-490 нм, отсутствующее в спектрах более разбавленных растворов, которое можно отнести к поглощению агрегатов (рисунок 4.45а). Положение длинноволнового плеча в спектре поглощения соответствует широкой длинноволновой полосе в спектре возбуждения люминесценции (рисунок 4.45б). Длинноволновая полоса в спектре возбуждения люминесценции делится на две полосы с максимумами 415 и 430 нм. Первая полоса 415 нм соответствует ICT сольватов AntAcBF<sub>2</sub> с этанолом в спектрах разбавленных растворов, вторая полоса 430 нм возбуждает люминесценцию агрегатов (рисунок 4.45а). Существующие в растворе два люминесцентных центра – сольватированные молекулы и агрегаты – возбуждаются разными длинами волн (рисунок 4.46а), в спектре люминесценции при  $\lambda_{ex} = 415$  нм преобладает полоса с максимумом 469 нм, а при  $\lambda_{ex} = 430$  нм – полоса с максимумом 550 нм. При коротковолновом возбуждении люминесценции в спектре одновременно регистрируются обе полосы примерно близкой интенсивности (рисунок 4.46а) и визуально наблюдается белая люминесценция. В свою очередь, спектр возбуждения люминесценции зависит от длины волны регистрации: уширение длинноволновой полосы наблюдается только при  $\lambda_{reg} = 530$  нм (рисунок 4.46а).

При хранении раствора AntAcBF<sub>2</sub> в этаноле  $C=10^{-3}$  моль/л в течение нескольких дней наблюдается изменение цвета и люминесценции раствора (рисунок 4.46б). Для предотвращения фотоциклоприсоединения по антраценовым группам растворы хранили в темноте. По данным ТСХ сравнения со свежеприготовленным раствором (Sorbfil, хлороформ) изменений в системе не наблюдается. В спектре поглощения раствора исчезает длинноволновое плечо поглощения агрегатов, в спектре возбуждения люминесценции уширенная длинноволновая полоса превращается в узкую интенсивную полосу с максимумом 425 нм (рисунок 4.46), батохромно смещенную относительно

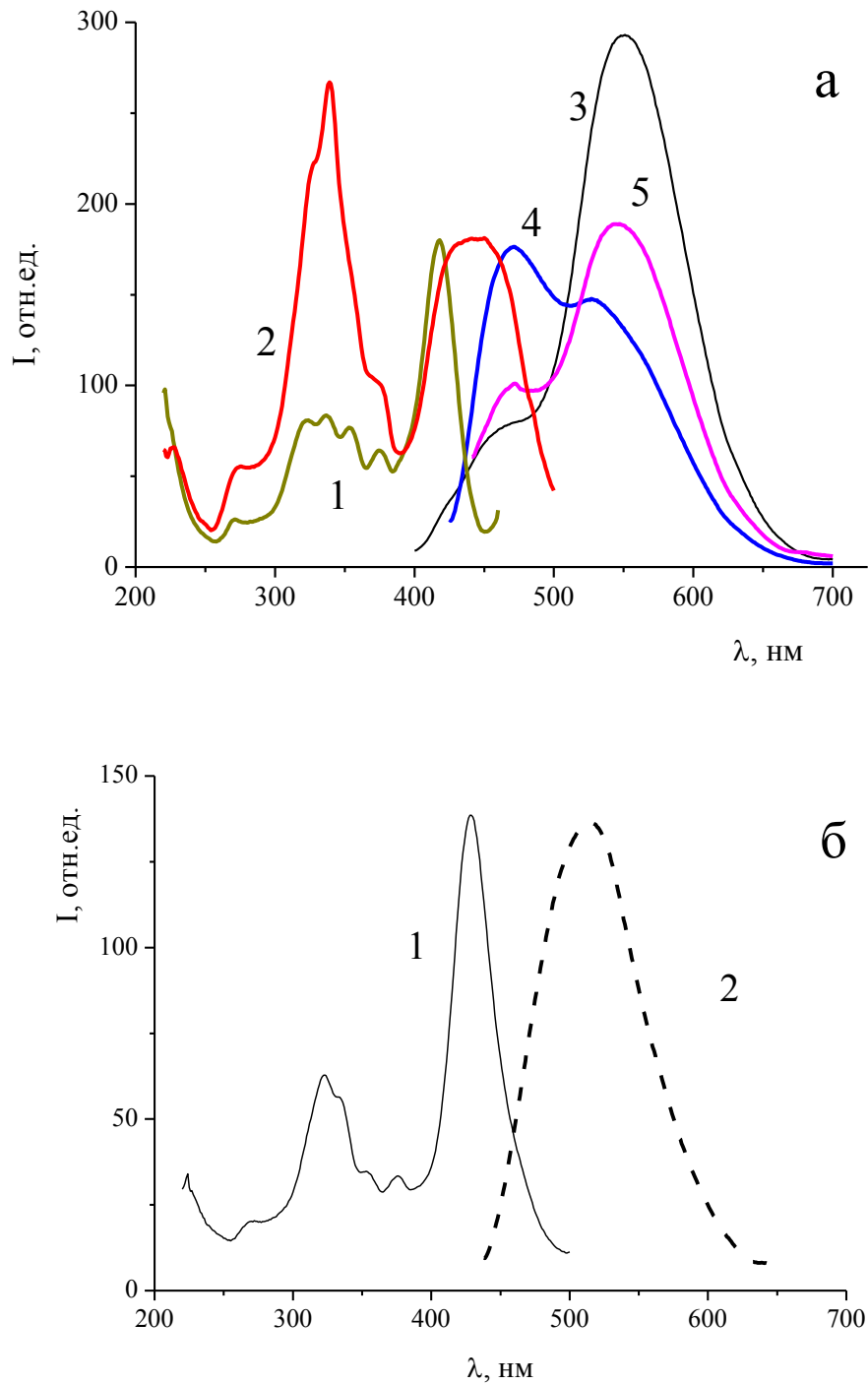


Рисунок 4.46 - Спектры  $\text{AntAcBF}_2$  в этаноле  $C=10^{-3}$  моль/л: (а) – свежеприготовленный раствор: возбуждение люминесценции: 1 -  $\lambda_{\text{рег}} = 460$  нм, 2 -  $\lambda_{\text{рег}} = 530$  нм; люминесценции: 3 -  $\lambda_{\text{ex}} = 340$  нм, 4 -  $\lambda_{\text{ex}} = 415$  нм, 5 -  $\lambda_{\text{ex}} = 430$  нм; (б) – раствор, простоявший пять дней: 1 - возбуждение люминесценции,  $\lambda_{\text{рег}} = 509$  нм, 2 – люминесценции,  $\lambda_{\text{ex}} = 430$  нм

полосы ICT. Спектр люминесценции раствора через 5 дней, в отличие от свежеприготовленного, имеет один максимум 511 нм и не зависит от длины волны возбуждающего света. Существенное увеличение интенсивности и bathochromное смещение длинноволновой полосы в спектре возбуждения люминесценции при повышении концентрации  $\text{AntAcBF}_2$  в этаноле (рисунок 4.46б) наряду с отсутствием изменений в спектре поглощения указывает на образование в насыщенном растворе квазиупорядоченных структур, состоящих из сольватированных молекул комплекса дифторида бора. Таким образом, при растворении  $\text{AntAcBF}_2$  в этаноле первоначально в раствор достаточно быстро (несколько минут) переходят не отдельные молекулы, а их агрегаты. Затем происходит медленное (несколько дней) диссоциация агрегатов на отдельные молекулы и образование аддуктов  $\text{AntAcBF}_2$  с одной или несколькими молекулами этанола. Время-разрешенная спектроскопия свежеприготовленного раствора  $\text{AntAcBF}_2$  показывает (рисунок 4.47), что сразу после возбуждения раствора в спектре люминесценции присутствует интенсивная полоса люминесценции агрегатов 530 нм ( $\tau = 10.35$  нс) и полоса люминесценции аддуктов  $\text{AntAcBF}_2$  с этанолом 487 нм ( $\tau = 3.54$  нс). Через 0.2 нс появляется и растет новая коротковолновая полоса 450 нм.

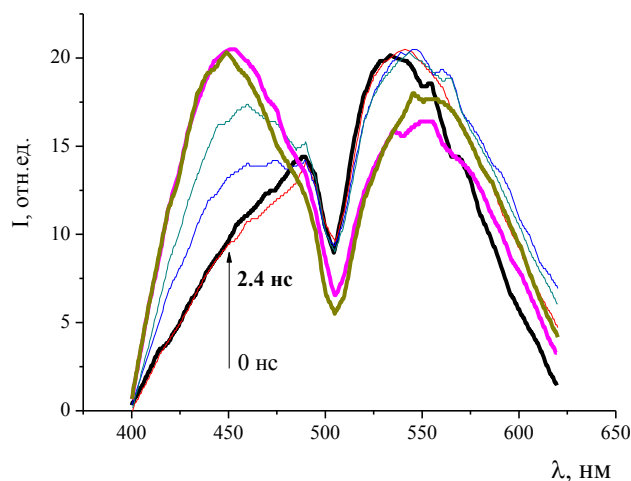


Рисунок 4.47 - Разрешенный во времени спектр свежеприготовленного раствора  $\text{AntAcBF}_2$  в этаноле  $10^{-3}$  моль/л

Увеличение интенсивности коротковолновой может наблюдаться в том случае, когда в ходе фотохимического процесса происходит образование новых частиц. В данном случае, вероятно, происходит разложение агрегатов на составляющие их молекулы, которые при  $\lambda_{\text{ex}} = 370$  нм дают интенсивную голубую люминесценцию 450 нм. Таким образом, в концентрированных растворах  $\beta$ -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 наблюдается в свежеприготовленных растворах ряда  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора и в полиэтиленовой матрице.

## ГЛАВА 5 Полимерные композиции на основе $\beta$ -дикетонатов дифторида бора

В последнее время значительно возрос интерес к люминесцирующим оптически прозрачным полимерным композициям, содержащим  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора, которые находят применение в лазерной технике [288, 289], в качестве люминесцентных солнечных концентраторов [290, 291], в средствах записи и регистрации информации [292, 293]. В связи с этим особую актуальность приобретают исследования процессов происходящих с  $\beta$ -дикетонатами дифторида бора в полимерах под действием света.

Нами была изучена фотохимическая устойчивость полимерных композиций, полученных на основе  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора и полиэтилена высокого давления [294] (рисунок 5.1).

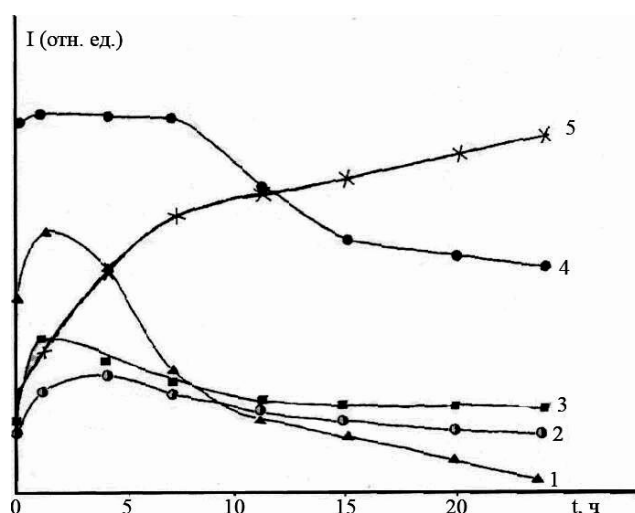


Рисунок 5.1 - Зависимость интенсивности люминесценции соединений  $\text{RCOCHCOR}^1\text{BF}_2$  от времени УФ облучения в ПЭ при 300 К: 1 –  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$ ; 2 -  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^1=\text{C}_{10}\text{H}_7$ ; 3 -  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ ; 4 -  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ ; 5 -  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$

Для исследования использовали бензоилацетонаты и дибензоилметанаты дифторида бора. Практически все комплексы показали высокую фотоустойчивость: в течение 24 часов облучения нефилтрованным светом ртутной лампы интенсивность флуоресценции практически не уменьшается (рисунок 5.1). Наи-

меньшая фотоустойчивость наблюдается для бензоилацетоната дифторида бора (кривая 1 на рисунок 5.1). Введение в фенильное кольцо донорного заместителя ( $\text{OCH}_3$ ) приводит к повышению фотоустойчивости комплекса (кривая 3 на рисунок 5.1).

Для ряда исследованных соединений наблюдается «аномальный» ход кривой зависимости интенсивности флуоресценции от времени УФ облучения: в первые 2-3 часа увеличивается интенсивность флуоресценции. Максимальное разгорание флуоресценции при УФ облучении имеет дибензоилметанат дифторида бора (кривая 5 на рисунке 5.1). Дальнейшие исследования [295] показали, что при УФ-облучении наблюдается эволюция спектра люминесценции  $\text{DBMBF}_2$ . Исходный спектр флуоресценции  $\text{DBMBF}_2$  в полиэтилене представлен широкой полосой с максимумом 440 нм, относящейся к флуоресценции одиночных молекул комплекса. При облучении полимерной композиции УФ-светом с течением времени происходит уменьшение интенсивности и последующее исчезновение данной полосы. Одновременно в спектре появляется и растет новая полоса эксимерной люминесценции с максимумом 535 нм (рисунок 5.2).

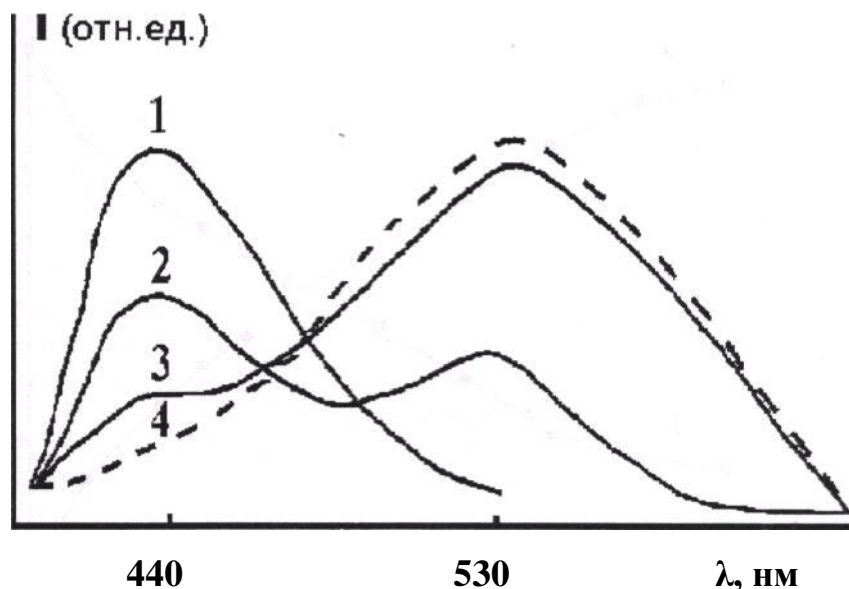


Рисунок 5.2 - Зависимость спектров флуоресценции  $\text{DBMBF}_2$   $1.9 \cdot 10^{-6}$  моль/г в ПЭВД от времени УФ облучения: 1 - до облучения; 2 - 10 мин, 3 - 20 мин, 4 - 60 мин

Следовательно, в полиэтилене высокого давления наблюдается фотоиндуцированная агрегация  $\text{DBMBF}_2$ , приводящая к росту интенсивности люминесценции полимерной композиции.

### 5.1 Фотоиндуцированное разгорание люминесценции дибензоилметаната дифторида бора в полиметилметакрилатной матрице

В работе [260] нами было показано, что разгорание люминесценции  $\text{DBMBF}_2$  наблюдается так же в полиметилметакрилатной матрице (ПММА), при этом наблюдается bathochromное смещение спектра люминесценции (рисунок 5.3). Показано, что наблюдаемые эффекты связаны с фотоиндуцированным образованием эксимеров  $\text{DBMBF}_2$ .

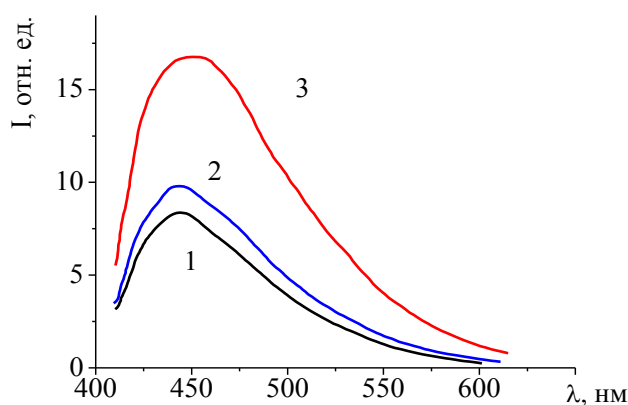


Рисунок 5.3 - Эволюция спектра люминесценции композиции с концентрацией  $\text{DBMBF}_2$   $1 \cdot 10^{-5}$  моль/г в процессе УФ-облучения: 1 - без облучения, 2 – 0.5 часа, 3 – 2 часа

Из рисунка 5.3 видно, что в течение первых 30 минут облучения происходит повышение интенсивности люминесценции без смещения максимума спектра люминесценции. При этом, с увеличением концентрации  $\text{DBMBF}_2$  уменьшается время, необходимое для разгорания флуоресценции.

Увеличение интенсивности люминесценции органических соединений от степени агрегации в растворах исследовано в работах [296, 297], агрегацию 1-метил-1,2,3,4,5-пентафенилсилола осуществляли путем добавления воды к рас-



твору люминофора в ацетоне, при этом наблюдалось агрегационное разгорание флуоресценции. Механизм разгорания люминесценции авторы [298] связывают с увеличением доли копланарных молекул при агрегировании, что, как известно, приводит к усилению  $\pi$ -сопряжения в молекуле. Как известно, одним из основных путей дезактивации возбужденного состояния является вращение фрагментов молекул. Увеличение числа копланарных молекул при агрегировании резко замедляет этот процесс, что так же приводит к росту интенсивности флуоресценции. Такой эффект называют агрегационно-индуцированной эмиссией (*aggregation induced emission (AIE)*).

Для DBMBF<sub>2</sub> способность к AIE показана на примере изменений в спектре мономерной люминесценции при добавлении воды к раствору DBMBF<sub>2</sub> в ацетоне (рисунок 5.4). При добавлении воды увеличивается степень агрегирования люминофора, при этом на первой стадии процесса действительно возрастает интенсивность мономерной флуоресценции с максимумом 420 нм. Увеличение степени агрегации проявляется и в росте времени жизни возбужденного состояния DBMBF<sub>2</sub> с 0.5 нс до 2.4 нс.

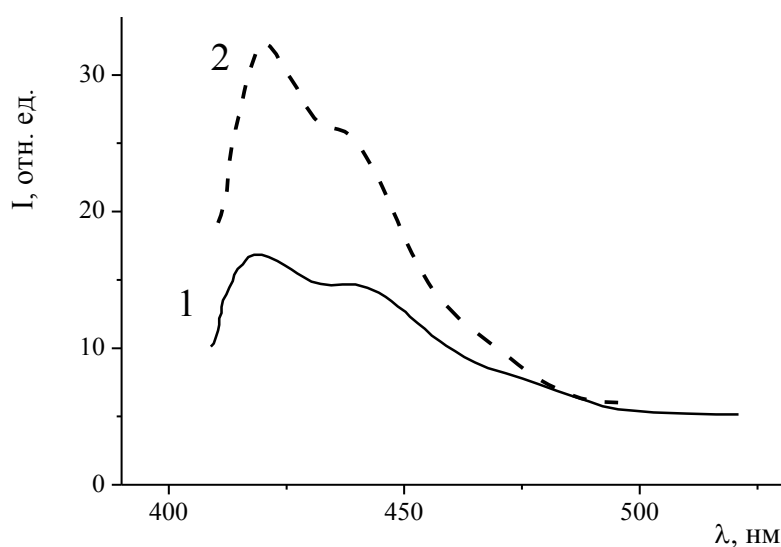


Рисунок 5.4 - Изменение спектра флуоресценции DBMBF<sub>2</sub> в процессе агрегации в растворах :1 - ацетон; 2 - система ацетон : вода – 2 : 1

Наблюдаемое разгорание люминесценции DBMBF<sub>2</sub> в пленке ПММА (рисунок 5.3) без смещения максимума спектра люминесценции связано с ростом ин-

тенсивности мономерной флуоресценции за счет фотоиндуцированной вращательной подстройки молекул DBMBF<sub>2</sub> и достижения при этом оптимальной геометрии молекул люминофора. Батохромное смещение спектра люминесценции связано с процессом фотоиндуцированного агрегирования, при этом процесс агрегирования DBMBF<sub>2</sub> ускоряется с ростом концентрации люминофора. Вероятно, батохромное смещение спектра люминесценции связано с образованием J-агрегатов и дальнейшим формированием эксимеров DBMBF<sub>2</sub>. Увеличение вклада J-агрегатов в люминесценцию полимерной композиции при УФ облучении прослеживается с помощью спектров возбуждения люминесценции (рисунок 5.5): при этом в спектре происходит уменьшение интенсивности полос с максимумами 285 и 378 нм, относящихся к возбуждению люминесценции мономеров и батохромное смещение максимума полосы возбуждения люминесценции J-агрегатов с 400 до 407 нм (рисунок 5.5). Батохромное смещение полосы поглощения или возбуждения люминесценции, как показано в работе [275], свидетельствует об увеличении размера J-агрегатов.

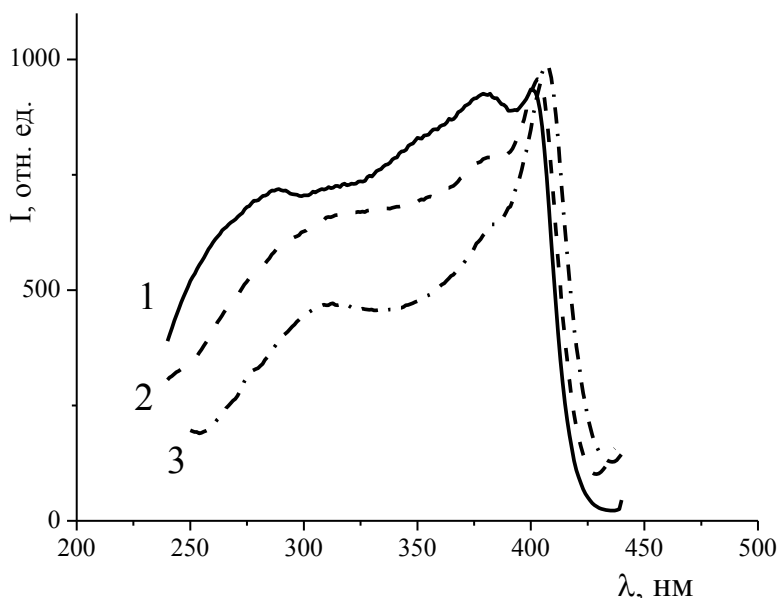


Рисунок 5.5 - Эволюция спектров возбуждения люминесценции DBMBF<sub>2</sub> в ПММА  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/г при УФ облучении: 1 - 0 мин, 2 - 30 мин, 3 - 150 мин

При помощи время-разрешенной люминесцентной спектроскопии наблюдали образование эксимеров DBMBF<sub>2</sub> в необлученной и облученной в течение одного часа пленке ПММА (рисунок 5.6).

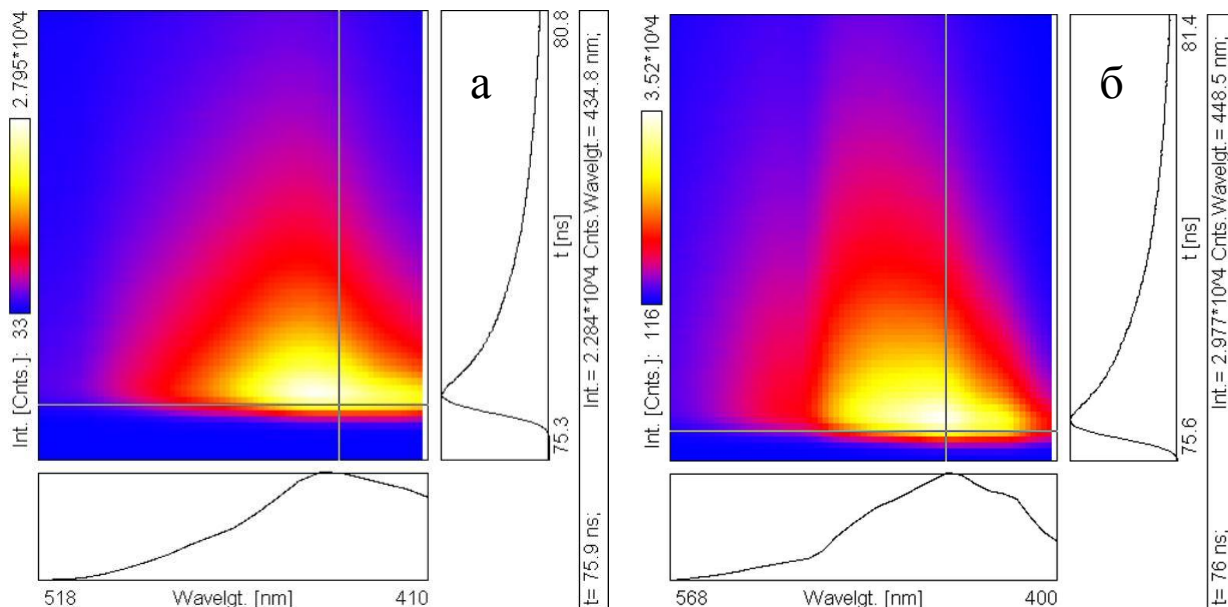


Рисунок 5.6 - Разрешенные во времени спектры DBMBF<sub>2</sub> в ПММА  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/г:  
(а) - до облучения, (б) - после 1 часа облучения

Из рисунков 5.6 и 5.7 видно, для необлученной композиции в начальный момент времени в спектре люминесценции DBMBF<sub>2</sub> наблюдаются два максимума 420 и 441 нм. В течение 0.5 нс коротковолновый максимум исчезает, одновременно наблюдается незначительное (на 5 нм) bathochromic смещение спектра люминесценции (рисунок 5.7а). Для DBMBF<sub>2</sub> в облученном образце в начальный момент времени спектр люминесценции совпадает со спектром необлученного образца, но, в отличие от необлученного, уже через 0.2 нс наблюдается значительное уширение спектра и появляется новая полоса люминесценции с максимумом 480 нм (рисунок 5.7б). Следовательно, в системе формируются три люминесцентных центра, максимумы полос люминесценции которых 420, 445 и 480 нм. В таблице представлена кинетика люминесценции DBMBF<sub>2</sub> в ПММА. Из таблицы видно, что в ПММА для DBMBF<sub>2</sub> наблюдаются три процесса с временами жизни 1.4, 3.5 и 24.3 нс (таблица 27).

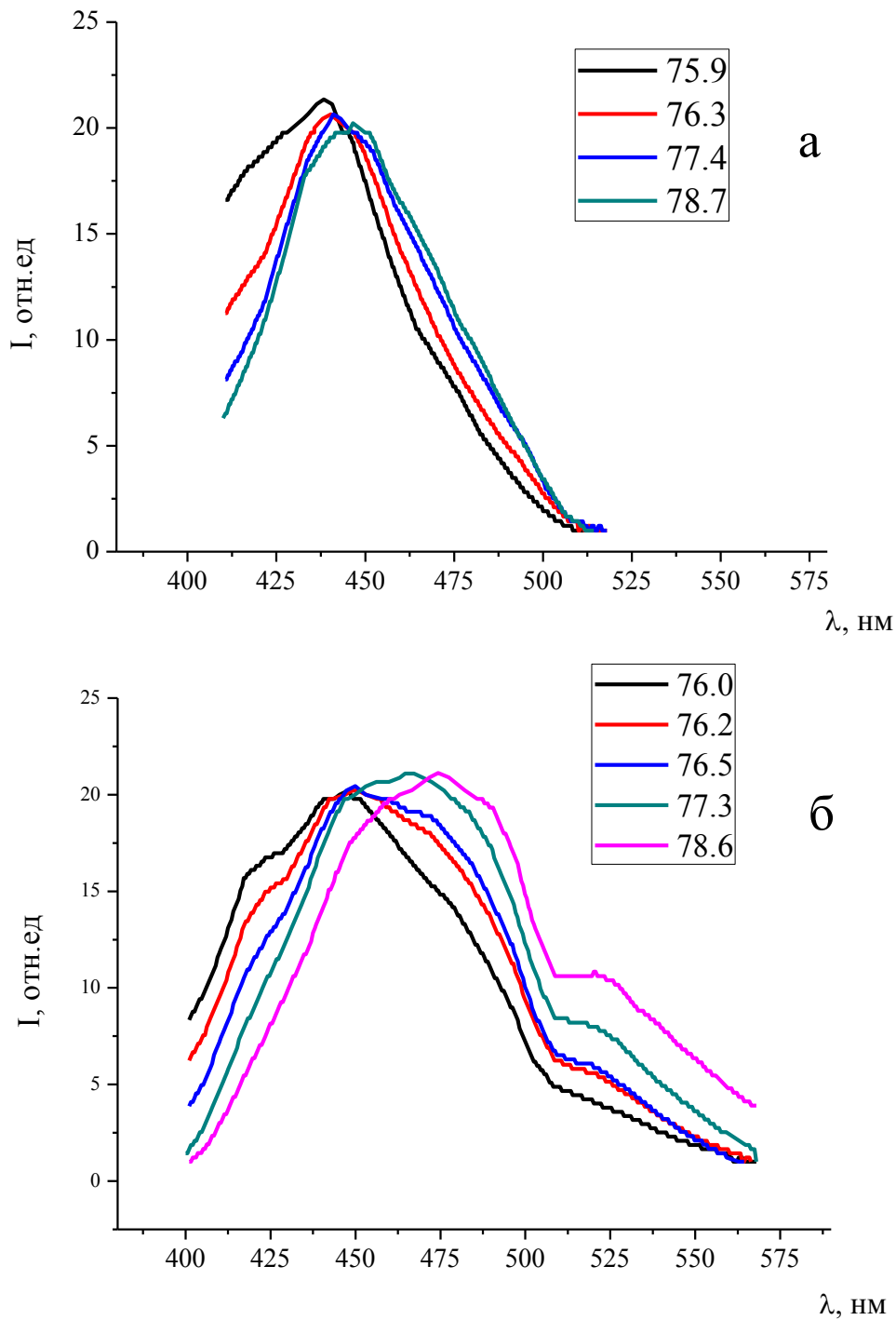


Рисунок 5.7- Разрешенные во времени спектры DBMBF<sub>2</sub> в ПММА  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/г:

(а) - до облучения, (б) - после 1 часа облучения.

Время после импульса лазера, нс

Время жизни и длина волны люминесценции короткоживущего процесса соответствуют мономерной люминесценции DBMBF<sub>2</sub>, время жизни при переходе к по-

лимерной матрице несколько увеличено по сравнению с раствором (0.61 нс) в связи с уменьшением вероятности безызлучательных процессов. Долгоживущий процесс, вклад которого растет с увеличением длины волны регистрации, относится к люминесценции эксимеров. Третий процесс с  $\tau = 3.5$  нс и  $\lambda = 445$  нм, вероятно, как и в описанной выше системе с водным ацетоном, относится к агрегационно-индуцированной эмиссии.

Таблица 27 - Времена жизни DBMBF<sub>2</sub> в ПММА

Время облучения, ч	$\lambda$ , нм	$\tau$ , нс (I %)
0	445	1.15 (17.53), 3.34 (58.12), 23.05 (24.35)
1	445	1.21 (16.79), 3.17 (60.77), 25.00 (22.44)
	480	1.35 (9.41), 3.42 (60.81), 21.47 (29.41)
	510	1.88 (10.14), 3.86 (49.50), 27.49 (40.36)

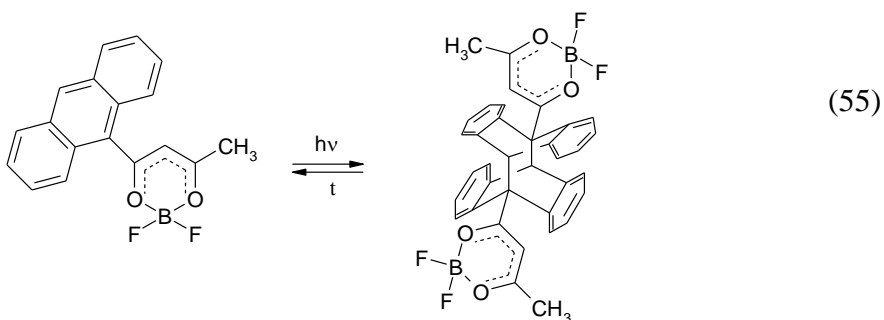
Таким образом, время-разрешенная спектроскопия показывает, что в полимерной матрице присутствуют центры мономерной, эксимерной люминесценции и люминесценции агрегатов копланарных молекул, для которых степень перекрытия  $\pi$ -систем соседних молекул недостаточна для образования эксимеров. При облучении образца в спектре люминесценции наблюдается уменьшение количества мономеров и возрастает вклад эксимерных центров.

Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют, что при облучении УФ светом DBMBF<sub>2</sub> в ПММА происходит сильное ориентационное взаимодействие молекул DBMBF<sub>2</sub> приводящее к компенсации их диполей. Действительно, молекула DBMBF<sub>2</sub> является высокополярной ( $\mu = 6.7$  D) [171]. По данным квантово-химических расчетов в возбужденном состоянии возрастает ее дипольный момент [298]. Возрастание дипольного взаимодействия молекул DBMBF<sub>2</sub> в ПММА при фотовозбуждении находит отражение в их реориентационном движении, способствующем агрегированию и возрастанию интенсивности флуоресценции.

## 5.2 Влияние строения $\alpha$ -заместителей $\beta$ -дикетонатов дифторида бора на фотоиндуцированное разгорание люминесценции в полиметилметакрилатной матрице

Нами было проведено исследование фотохимического поведения ряда  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в ПММА, практически во всех случаях под действием УФ-облучения наблюдается высокая фотоустойчивость и батохромное смещение максимума спектра люминесценции полимерных композиций.

Исключение составляют диметиламиностирилбензоилацетонат дифторида бора и AntAcBF<sub>2</sub>, для которых происходит гипсохромное смещение максимума люминесценции в процессе облучения, связанное с фотохимическими реакциями. В случае диметиламиностирилбензоилацетонат дифторида бора это реакция транс-цис-изомеризации (схема 49). В случае AntAcBF<sub>2</sub> обнаружена реакция фотодимеризации, типичная для антраценсодержащих соединений [300]. Реакция фотодимеризации AntAcBF<sub>2</sub> (схема 55) подробно исследована в главе 7, максимумы полос флуоресценции AntAcBF<sub>2</sub> и продукта его  $[4\pi+4\pi]$  фотоциклоприсоединения составляют соответственно 560 и 520 нм.



На примере бензоилацетоната и толуоилацетоната дифторида бора было проведено исследование зависимости фотохимического поведения люминофора от концентрации. Спектр BAcBF<sub>2</sub> в полиметилметакрилате представляет собой широкую полосу, при анализе которой выделяются две компоненты с максимумами 431 и 482 нм, относящиеся к люминесценции мономеров и эксимеров (рисунок 5.8). При облучении УФ светом пленки с концентрацией BAcBF<sub>2</sub>  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/г наблюдалось уширение полосы и последующее смещение максимума (рисунок 5.9а-в).

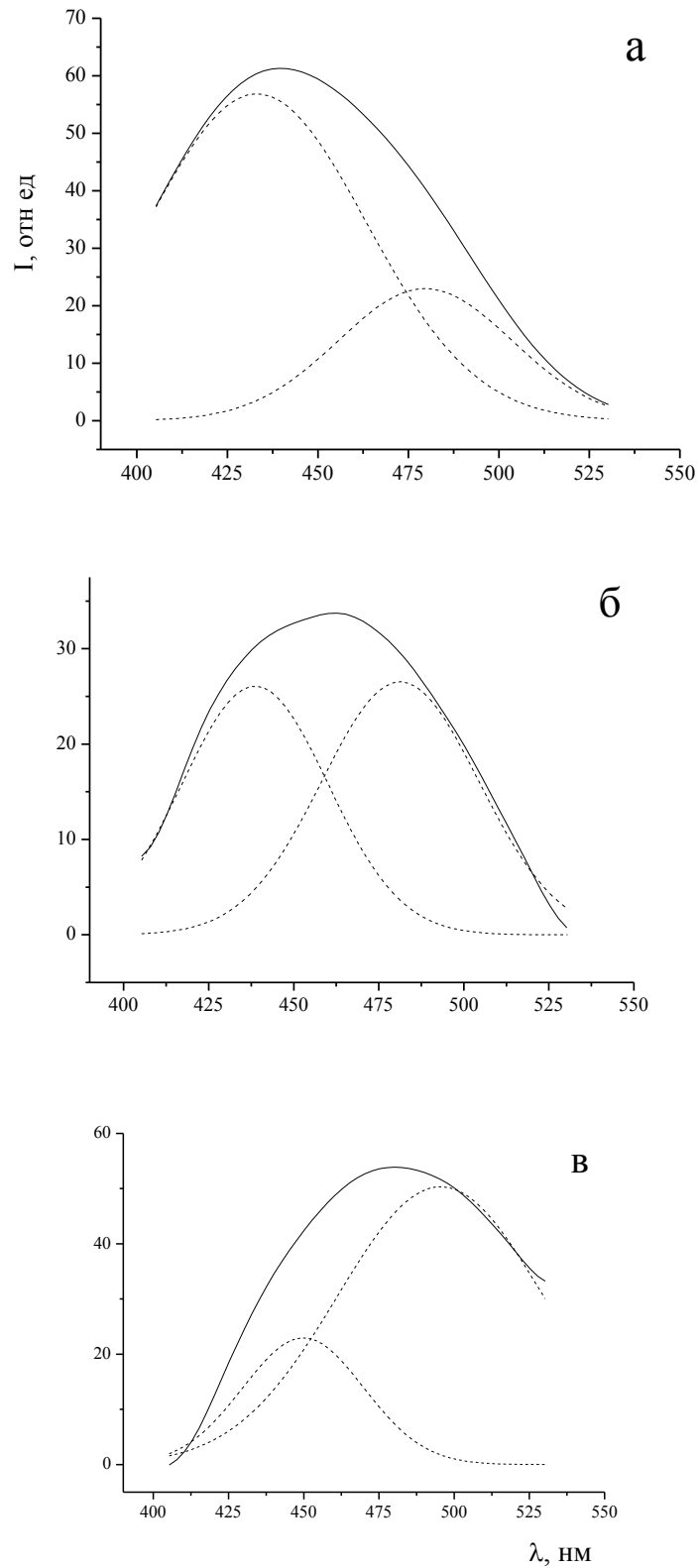


Рисунок 5.9 - Эволюция спектра люминесценции  $\text{VAcVF}_2$  в ПММА  $C = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/г при УФ облучении: (а) - 0 мин., (б) - 45 мин., (в) - 90 мин. Пунктирной линией показан результат разложения спектра по функциям Гаусса

Интенсивность мономерной флуоресценции падает, а интенсивность эксимерной практически не изменяется при общем падении интегральной интенсивности после 30 мин. облучения в 10 раз. Предположительно наблюдается фотодеструкция мономерной формы люминофора. В связи с этим было предпринято исследование фотохимической устойчивости пленок с высоким содержанием  $\text{VAcBF}_2$ . При  $3.8 \cdot 10^{-4}$  моль/г в пленке визуально наблюдались микрокристаллы. В этом случае в спектре флуоресценции наблюдается в основном длинноволновая компонента. После 90 мин. облучения интенсивность люминесценции не изменяется. Следовательно, при низкой концентрации люминофора в полимере наблюдаются два конкурирующих процесса: фотодеструкция мономерной формы люминофора и образование фотоустойчивых агрегатов. В [299] на примере дибензоилметаната дифторида бора показано, что в разбавленных растворах происходит фотодеструкция  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора с образованием  $\beta$ -дикетона. Вероятно, в полимерной матрице при низких концентрациях люминофора наблюдается аналогичное разложение комплексов дифторида бора с образованием нелюминесцирующего лиганда. При повышении концентрации до  $C=1.9 \cdot 10^{-4}$  моль/г процесс фотоагрегации люминофора преобладает над фотодеструкцией: при УФ-облучении общая интенсивность люминесценции композиции не уменьшается, при этом интенсивность коротковолновой компоненты падает, а интенсивность длинноволновой компоненты увеличивается.

В исходном спектре флуоресценции  $\text{TAcBF}_2$  при  $C=0.85 \cdot 10^{-6}$  моль/г (рисунок 5.10) наблюдаются полосы мономерной и эксимерной люминесценции с максимумами 425 нм и 454 нм, соответственно. При низкой концентрации люминофора в полимере, как и в случае  $\text{VAcBF}_2$ , наблюдается фотодеструкция мономерной формы люминофора. После 30 минут УФ облучения наблюдается резкое падение интенсивности флуоресценции. При этом интенсивность полосы флуоресценции мономеров падает в 6 раз, в то время как интенсивность полосы флуоресценции более фотоустойчивых агрегатов уменьшается только в 2 раза.



При повышении концентрации  $\text{TAcBF}_2$  в 5 и 10 раз ( $C=4.29 \cdot 10^{-5}$  моль/г,  $C=8.58 \cdot 10^{-5}$  моль/г) (рисунок 5.9а) наблюдается значительная эволюция спектра от времени УФ облучения. За 90 минут полная интегральная интенсивность незначительно увеличивается, а интенсивность полосы мономерной флуоресценции уменьшается приблизительно в 2 раза. Причем в начале облучения наблюдается увеличение интенсивности полосы с максимумом 468 нм, соответствующей люминесценции эксимеров, имеющих строение аналогичное упаковке молекул в кристалле. Затем в спектре появляется и растёт новая полоса флуоресценции с максимумом 510 нм (рисунок 5.9б). При этом полоса с максимумом 468 нм (рисунок 5.9), в процессе облучения исчезает быстрее, чем полоса с максимумом 430 нм. Появление новой полосы свидетельствует об образовании эксимеров нового строения, описанных для бензоилацетонатов дифторида бора в параграфе 4.3.

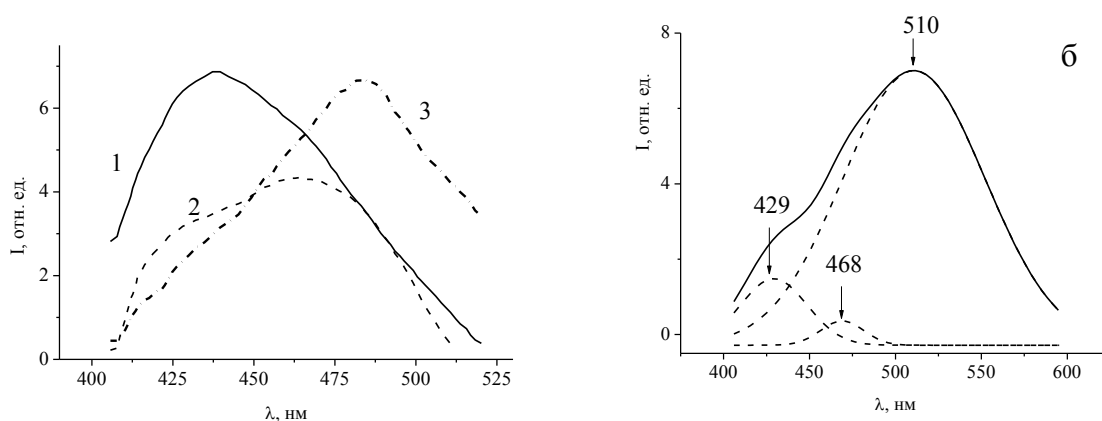


Рисунок 5.9 - (а) Эволюция спектра флуоресценции  $\text{TAcBF}_2$  в ПММА ( $C=8.58 \cdot 10^{-5}$  моль/г) в процессе УФ облучения: 1 – 0 мин, 2 – 30 мин, 3 – 90 мин. (б) Разложение по функциям Гаусса спектра флуоресценции  $\text{TAcBF}_2$  в ПММА ( $C=8.58 \cdot 10^{-5}$  моль/г) через 50 минут УФ облучения

Для соединения  $\text{MezAcBF}_2$ , для которого вследствие неплоского строения молекулы невозможно стекинг-взаимодействие ни в кристалле, ни в растворе [121], наблюдается только процесс фотодеструкции. Так, в спектрах люминесценции пленок  $\text{MezAcBF}_2$  при  $C=8.5 \cdot 10^{-5}$  моль/г (при такой концентрации для  $\text{VAcBF}_2$  и  $\text{TAcBF}_2$  наблюдается образование фотоустойчивых агрегатов) после облучения

УФ в течение 120 минут новой полосы не наблюдается, происходит падение интенсивности флуоресценции в 10 раз (рисунок 5.10).

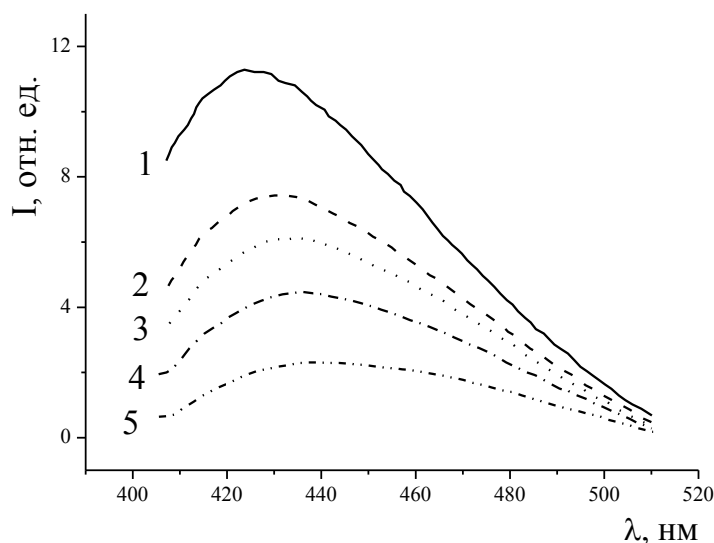


Рисунок 5.10 - Эволюция спектра флуоресценции  $\text{MezAcBF}_2$  в ПММА  $C = 8.6 \cdot 10^{-5}$  моль/г при УФ облучении: 1 – 0 мин, 2 – 15 мин, 3 – 30 мин, 4 – 60 мин, 5 – 90 мин.

Таким образом, фотоустойчивость  $\beta$ -дикетонатов в полимерной матрице в значительной мере определяется их способностью к фотоагрегации.

Суммируя данные об эволюции спектров люминесценции и возбуждения люминесценции полимерных композиций, содержащих  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора, при УФ-облучении можно сделать следующий вывод: при низких концентрациях люминофора в полимере ( $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  моль/г) преобладает процесс фотодеструкции хелата бора, при повышении концентрации преобладающим становится процесс агрегации комплекса, с образованием фотостабильных супрамолекулярных структур. Агрегация включает в себя следующие стадии, сопровождающиеся изменениями спектрально-люминесцентных характеристик системы: увеличение доли копланарных молекул при агрегировании, что приводит к усилению  $\pi$ -сопряжения в молекуле и росту интенсивности молекулярной люминесценции; образование агрегатов, являющихся структурной единицей эксимеров, что сопро-

вождается повышением фотоустойчивости, батохромным смещением спектра люминесценции и, в ряде случаев, повышением интенсивности люминесценции. В тех случаях, когда для  $\beta$ -дикетоната дифторида бора возможно образование эксимеров двух типов, последней стадией агрегации является фототрансформация межмолекулярного агрегата - предшественника эксимера с коротковолновой люминесценцией в более энергетически выгодный агрегат с длинноволновой люминесценцией.

### **6.3 Фотомеханический эффект в полимерных композициях содержащих $\beta$ -дикетонаты дифторида бора**

Фотомеханическим (оптомеханическим) эффектом называют изменение линейных размеров объекта, происходящее под действием света. При этом происходит бесконтактный переход фотонной энергии в механическое движение [301]. Коренное отличие фотомеханических двигателей от остальных – одностадийное превращение энергии, без использования приводов. Таким образом, управление фотомеханическими двигателями сводится только к изменению условий освещения [302]. На основании таких разработок возможно создание «фотонных мышц», которые в отличие от биологического прототипа, могут, как активно сокращаться, так и активно расслабляться, т.е. имеют два рабочих такта. Их пропорциональное управление может осуществляться светом разной длины волны, разной интенсивности и даже определенной поляризации. Комбинация такого управления и светотрансформирующих композиционных полимеров позволит создать микроприводы с уникальными свойствами в плане степеней свободы, подвижности, диапазона скоростей смещения и сил.

В литературе описано несколько механизмов фотомеханического эффекта: фототермический механизм [302, 303], фотострикция [304], переориентация молекул под действием поляризованного света [305], обратимые фотохимические реакции с изменением линейного размера молекулы (*цис-транс*-изомеризация жидкокристаллических азобензолов [302, 305-307], обратимый переход между изомерными формами индолиноспиропиранов [308]). Для азосодержащих жид-

кокристаллических эластомеров фотоизомеризация происходит при температуре выше температуры перехода в нематическую фазу (для многих соединений она значительно выше комнатной) или при температуре близкой к температуре стеклования полимера [302, 305, 308].

В работах [309, 310] нами был описан фотомеханический эффект в полимерных композитных материалах, содержащих молекулы-допанты (1 вес. %) неспособные к фотоизомеризации. Данные композиции представляли собой молекулярный раствор  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в ПММА с включениями микрокристаллов.

### **5.3.1 Фотомеханический эффект пленки ПММА допированной дибензоилметанатом дифторида бора**

Облучение полоски ПММА допированной DBMBF<sub>2</sub> ультрафиолетовым светом с длиной волны 365 нм, вызывает движение полоски вниз и при отключении света немедленный подъем вверх (рисунок 5.11). Для полоски чистого ПММА фотомеханический эффект отсутствует (рисунок 5.12). Можно вызвать серию таких циклов перемещений, закономерно следующих за временем и формой светового раздражителя (рисунок 5.11, начало записи **A** и **B**). Можно заметить постепенное смещение базовой линии **A** на рисунке 5.11 (отмечена стрелкой) чуть вниз, что соответствует смещению полоски вверх. Это свидетельствует в пользу существования двух процессов, сопровождающих фотомеханический эффект в нашем полимере - быстрого (движения вниз-вверх), и медленного (подъем вверх), обусловленного числом циклов засветки. Сказанное иллюстрирует следующая запись: при длительном УФ облучении (120 с) (рисунок 5.11, участок **C**) полоска резко отклоняется вниз и затем медленно поднимается вверх, смещаясь практически на ту же величину, что и при броске вниз. Абсолютная величина перемещения объекта значительно превышает 500 мкм. При отключении УФ света полоска материала после резкого смещения вверх, медленно возвращается в положение, соответствующее началу эксперимента (стрелка в конце записи **A**). Такие резкие смены скорости и направления смещения испытываемого объекта так же свидетель-

ствуют об одновременном протекании, как минимум, двух противоположно направленных процессов в данной полимерной композиции при УФ облучении. Иными словами, фотомеханический эффект в материале обусловлен, как минимум, двумя противоположными по знаку (разнонаправленными) независимыми процессами. Суммарный эффект, который регистрируется, зависит от времени развития и амплитуды каждого из процессов и от их соотношения во времени и в пространстве (объёме) объекта. Возможно имеют место и другие процессы, создающие суммарный фотомеханический эффект полимера.

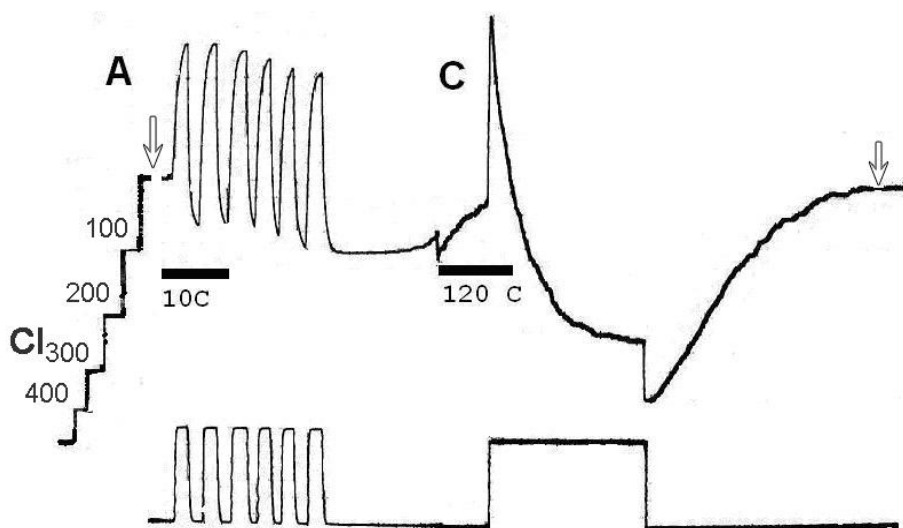


Рисунок 5.11 - Деформация полоски ПММА, допированной  $\text{DBMBF}_2$  при  $\lambda_{\text{ex}} = 365$  нм. Двухканальная запись событий бесконтактным фоторегистрирующим устройством. Канал **A** - запись движения полоски испытуемого материала. Движение линии записи вверх соответствует удлинению полоски и наклону её вниз. Отклонение линии записи вниз от нулевой отметки (стрелка) соответствует сокращению полоски ПММА и отклонению её вверх. Канал **B** отражает изменение уровня освещённости в плоскости объекта. Движение линии записи вверх соответствует включению источника света. Длительность светового воздействия соответствует ширине записи. **C** - деформация полоски ПММА при длительном УФ облучении. **D** - калибровка амплитуды фотодеформации полоски в микронах.

Калибровка времени дана в секундах

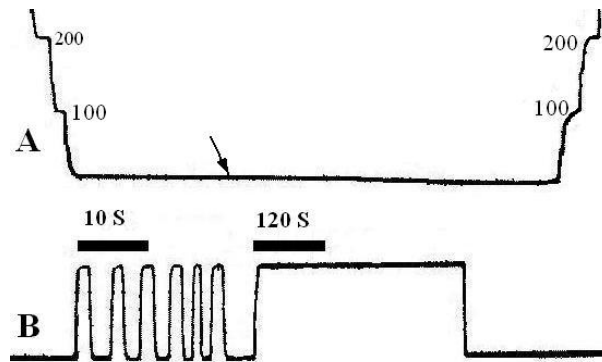


Рисунок 5.12 - Отсутствие реакции полоски чистой ПММА на УФ облучение 365 нм. Стрелка указывает уменьшение скорости развёртки самописца. Калибровка проведена в начале и в конце эксперимента. Обозначения как на рисунке 5.11

Следует отметить, что фотомеханический эффект существенно ослабевает при переходе от облучения УФ светом (смещение полоски  $\sim 200$  мкм) к видимой области спектра: синий свет (смещение полоски  $\sim 30$  мкм), зеленый свет ( $\sim 20$  мкм) (рисунок 5.13). Таким образом максимальный фотомеханический эффект наблюдается при облучении полоски УФ светом т.е. в максимуме полосы поглощения  $\text{DBMBF}_2$  [117].

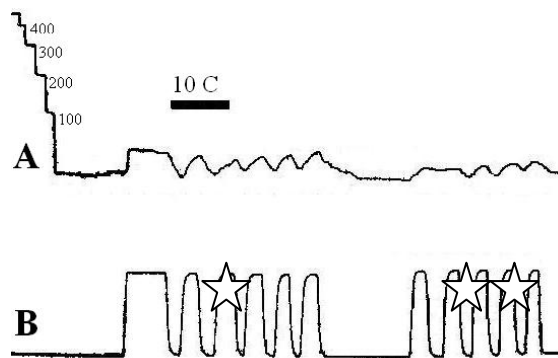


Рисунок 5.13 - Деформация полоски ПММА, допированной  $\text{DBMBF}_2$  при освещении светом вне полосы максимума возбуждения люминесценции: \* синий - 468 нм, \*\* зелёный- 546 нм. Обозначения как на рисунке 5.11

Вероятно, что индуцированная светом подвижность исследованных полимерных композиций в той или иной мере обусловлена тепловыми эффектами и фотомеханическим эффектом микрокристаллов. Действительно, как показано на рисунке 5.14, при УФ облучении кристалла  $\text{DBMBF}_2$  после нескольких секунд облучения происходит увеличение размеров кристалла (рисунок 5.14 А, В), а после нескольких минут (рисунок 5.14 С, D) наблюдается плавление ПММА матрицы вокруг кристалла, что указывает на температуру процесса около  $110\text{ }^\circ\text{C}$  (температура плавления полиметилметакрилата). Это указывает на тепловой механизм расширения кристаллов  $\text{DBMBF}_2$ .

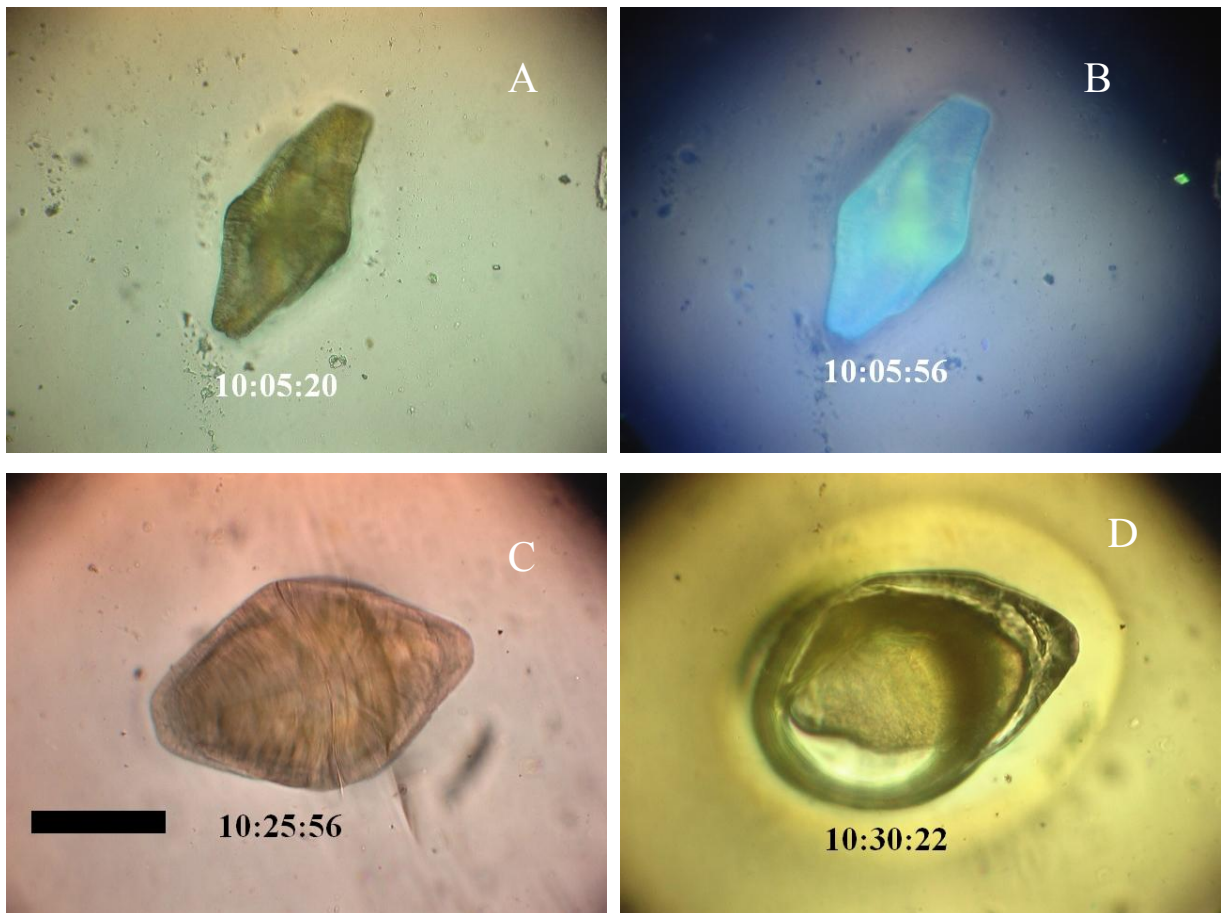


Рисунок 5.14 - Облучение кристалла  $\text{DBMBF}_2$   $\lambda = 365\text{ нм}$ . А - кристалл до облучения. В - расширение кристалла при наложении возбуждающего излучения обнаруживается в течение нескольких секунд экспозиции. Второй кристалл  $\text{DBMBF}_2$ . С - до облучения. D – через 5 минут облучения. Цифры на каждом изображении - текущее время эксперимента (часы: минуты: секунды). Линейный масштаб приведен на С - 20 мкм

### 5.3.2 Фотомеханический эффект пленки ПММА допированной 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборином

Облучение полимерных полосок, содержащих AntAcBF<sub>2</sub> ультрафиолетовым светом с длиной волны 365 нм (в полосе поглощения допанта) вызывает движение полоски вниз и при отключении света немедленный подъем вверх. Можно вызвать серию таких циклов перемещений, закономерно следующих за временем и формой светового раздражителя (рисунок 5.15).

Для пленок допированных AntAcBF<sub>2</sub> движение полоски вначале быстрое, потом замедляется это видно по формированию фронта для двух секундных импульсов раздражителя, а при высокой частоте импульсов пленка «не успевает» вернуться в исходное положение (рисунок 5.15) и демонстрирует поведение сходное с поведением скелетных мышц – зубчатый тетенус, когда повторный стимул наносят в период расслабления [311].

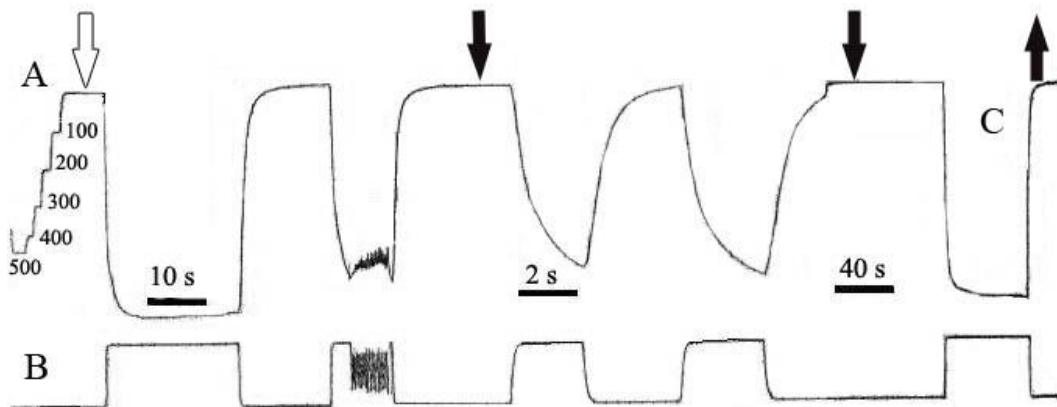


Рисунок 5.15 - Деформация полоски ПММА, допированной AntAcBF<sub>2</sub> при  $\lambda_{ex} = 365$  нм. Двухканальная запись событий бесконтактным фоторегистрирующим устройством. Канал А - запись движения полоски испытуемого материала. Канал В отражает изменение уровня освещённости в плоскости объекта. С - деформация полоски при длительном УФ облучении. Калибровка времени над записью В в секундах. В начале записи в канале А - калибровка амплитуды фотоперемещения испытуемой полоски в микронах. Время дано в секундах. Стрелки, направленные вниз указывают нулевую линию. Моменты изменения скорости развёртки обозначены черными стрелками.



При длительном УФ облучении (120 с) полоска резко отклоняется вниз и затем медленно поднимается вверх, смещаясь практически на ту же величину, что и при резком смещении вниз (рисунок 5.15). Абсолютная величина перемещения объекта значительно превышает 500 мкм (см. калибровку вертикального смещения в начале линии записи **A** (рисунок 5.15)). При отключении УФ света полоска материала после резкого смещения вверх, медленно возвращается в положение, соответствующее началу эксперимента (стрелка в конце записи **A**). Такие резкие смены скорости и направления смещения испытываемого объекта так же свидетельствуют об одновременном протекании, как минимум, двух противоположно направленных процессов в данной полимерной композиции при УФ облучении. Суммарный эффект, который регистрируется, зависит от времени развития и амплитуды каждого из процессов и от их соотношения во времени и в пространстве (объёме) объекта. Возможно имеют место и другие процессы, создающие суммарный фотомеханический эффект полимера.

Следует отметить, что максимальный фотомеханический эффект наблюдается при облучении полоски. в максимуме полосы поглощения AntAcBF<sub>2</sub> (рисунок 5.16). Действительно, фотомеханический эффект существенно ослабевает при переходе от облучения УФ светом (смещение полоски ~200 мкм) к видимой области спектра: синий свет (смещение полоски ~30 мкм), зеленый свет (~20 мкм) (рисунок 5.17).

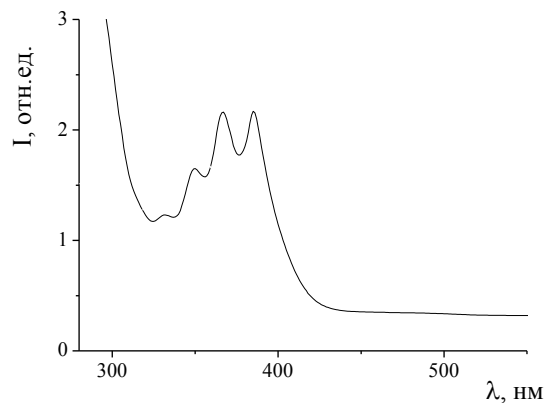


Рисунок 5.16 - Спектр поглощения полоски ПММА, допированной AntrAcBF<sub>2</sub>

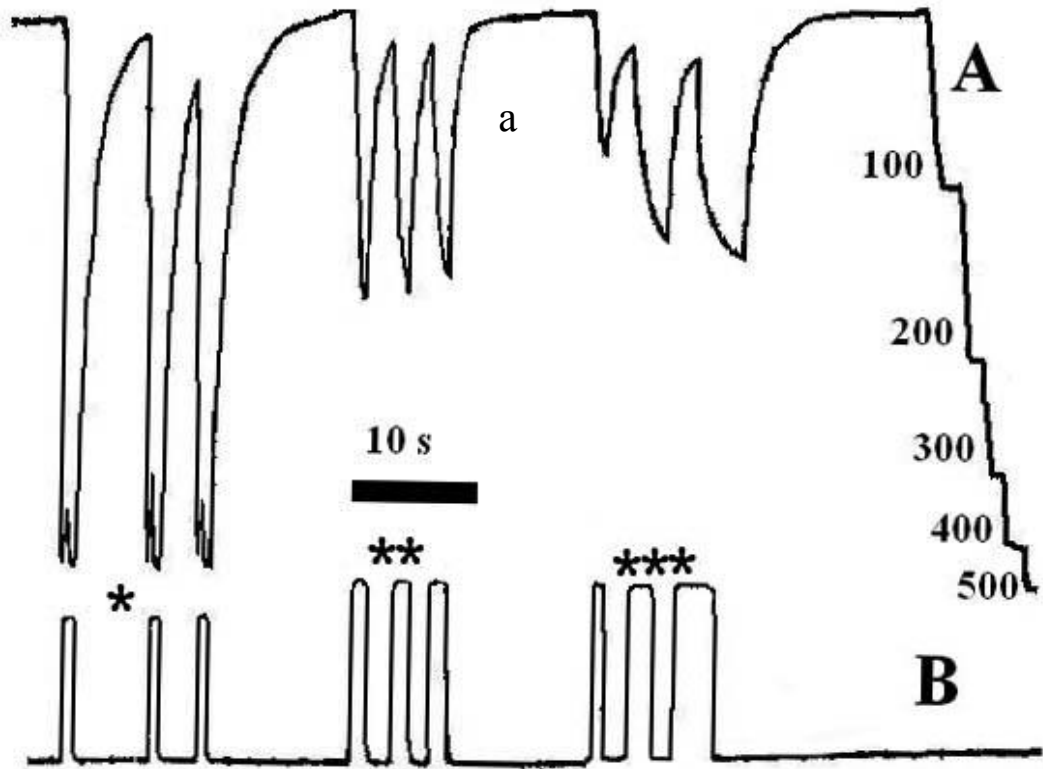


Рисунок 5.17 - Деформация полоски ПММА, допированной AntrAcBF<sub>2</sub> при освещении светом в полосе \* -  $\lambda_{ex} = 365$  нм и вне полосы поглощения. \*\* -  $\lambda_{ex} = 468$  нм, \*\*\* -  $\lambda_{ex} = 546$  нм. Двухканальная запись событий бесконтактным фоторегистрирующим устройством. Верхняя запись **A** - канал регистрации движения объекта. Нижняя запись **B** - амплитуда и длительность возбуждающего света. Остальные обозначения как на рисунке 5.11

Обнаружена зависимость направления движения полоски полимерной композиции от ее расположения в пространстве. В начале эксперимента полоска отклонялась вниз, после нескольких движений полоску повернули на 180° и направление движения изменилось на противоположенное (рисунок 5.18). После возвращения в исходное положение опять наблюдается движение вниз. Двухнаправленное движение полоски полимерной композиции объясняется разницей свойств поверхностей пленки (плотность, рельеф, поверхностное натяжение) [312, 313].

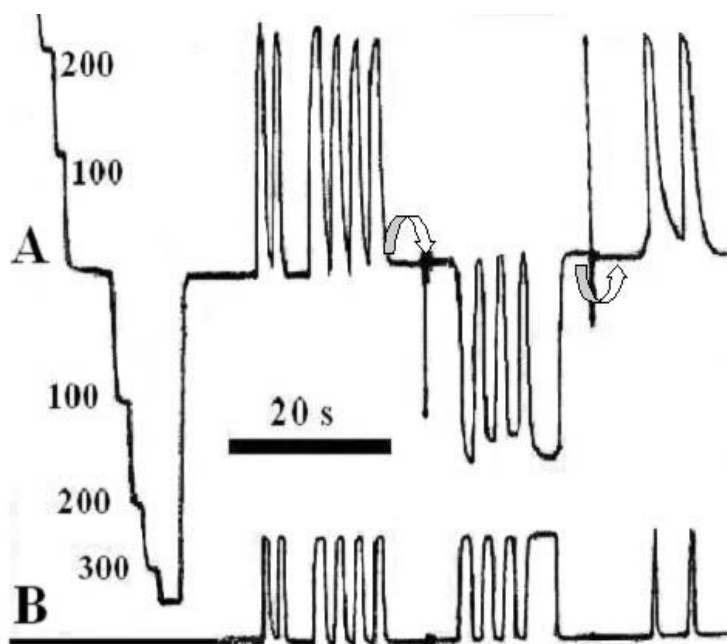


Рисунок 5.18 - Изменение направления отклонения полоски композитного материала с  $\text{AntrAcBF}_2$  в зависимости от его положения в пространстве. Двухканальная запись событий бесконтактным фоторегистрирующим устройством. Верхняя запись **A**- канал регистрации амплитуды и направления движения объекта. Нижняя запись **B** - амплитуда и длительность возбуждающего света. Калибровка амплитуды отклонения вверх-вниз относительно нулевой отметки в микронах дана на **A** перед записью. Движение линии записи вверх соответствует отклонению полоски вниз. В начале эксперимента верхней стороной пленки являлась сторона, обращенная к чашке Петри при изготовлении образца. Фигурные стрелки показывают поворот полоски на  $180^\circ$

Как показано на рисунке 5.19, при УФ облучении кристалла  $\text{AntAcBF}_2$  после нескольких секунд облучения происходит увеличение размеров кристалла. В основе фотомеханического эффекта полоски ПММА, допированной  $\text{AntrAcBF}_2$ , может лежать изменение геометрических размеров компонентов композитного материала

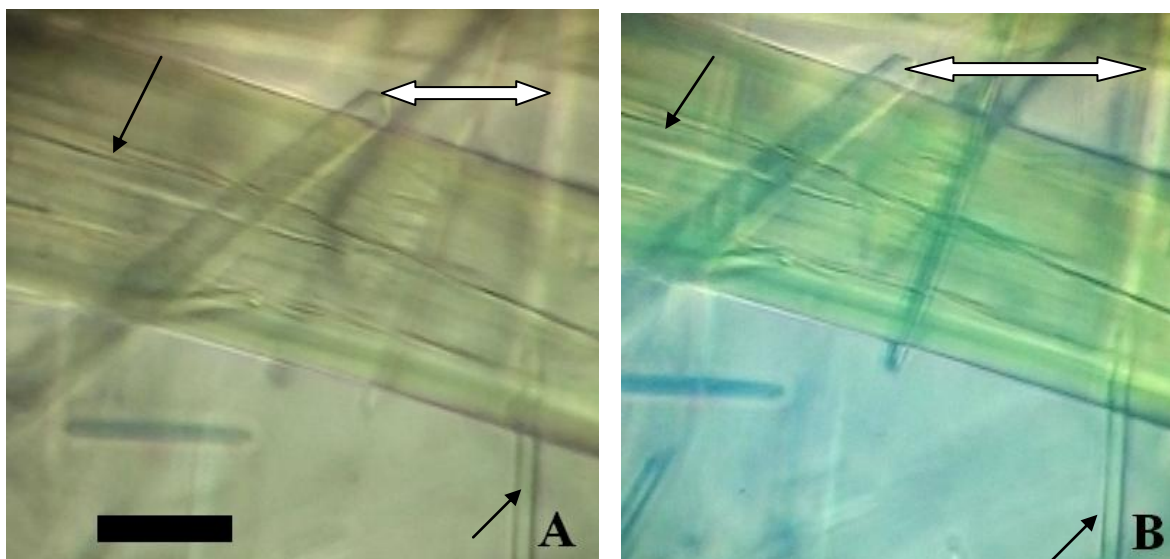


Рисунок 5.19 -. А - участок объекта до облучения УФ светом 365 нм. В - тот же участок при облучении (виден цвет люминесценции), который накладывается на подсветку снизу. Такая комбинация освещения с высокоапертурным объективом  $40 \times NA=0.95$  позволяет визуализировать детали объекта и их изменения достаточно чётко. Стрелки указывают характеристические точки слежения за смещением материала. Маленькие чёрные стрелки указывают на смещение элементов поверхности кристалла  $AntAcBF_2$ . Большая белая двусторонняя стрелка указывает на смещение элементов объёма композитного материала. Правая голова стрелки направлена на тонкий вытянутый кристалл, лежащий ниже большого центрального кристалла, левая её голова направлена на кристалл, лежащий на большом центральном кристалле (А). При УФ засветке это расстояние увеличилось (В). Видимый в поле зрения элемент объёма материала сместился влево. Тонкий вытянутый кристалл справа (стрелка) остался практически на месте. Таким образом при УФ облучении в фотомеханический эффект вовлекаются как кристаллы  $AntrAcBF_2$  так и его раствор в ПММА. Масштаб 20 мкм.

Индукцированная светом подвижность исследованных полимерных композиций в той или иной мере обусловлена тепловыми эффектами. Являясь мощным УФ-абсорбером, люминесцирующие молекулы  $AntAcBF_2$  часть поглощенной энергии трансформируют в тепло. Подобная эффективная трансформация УФ из-

лучения в тепловую энергию характерна и для растворов  $\text{AntAcBF}_2$  в полимере. При облучении полоски ПММА, допированной  $\text{AntAcBF}_2$ , происходит размягчение и расширение полимера в области светового пятна вследствие локального нагрева частиц  $\text{AntAcBF}_2$ . При этом незакрепленный край полоски опускается вниз. Аналогично, в работах [314, 315] обнаружено эффективное генерирование тепловой энергии при облучении наночастиц золота светом, приводящее не только к заметному нагреванию наночастиц, но и к плавлению окружающей матрицы (лед, полимер).

Являясь мощным УФ-абсорбером, люминесцирующие молекулы  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора часть поглощенной энергии трансформируют в тепло. Подобная эффективная трансформация УФ излучения в тепловую энергию характерна и для их растворов в полимере. При облучении полоски, допированной люминофором, происходит размягчение и расширение полимера в области светового пятна вследствие локального нагрева молекул хелата бора. Здесь возможны следующие механизмы. Первый обусловлен линейным тепловым расширением материала поверхности полоски, при неизменном размере нижней её поверхности. В результате полоска изгибается вниз. При отключении света полоска возвращается в начальное положение, поднимаясь вверх, за счёт сил упругости композитного материала. При длительном специфическом световом воздействии материал разогревается на поверхности сильнее вплоть до плавления. Возникает сила поверхностного натяжения жидкой фазы, изгибающая полоску уже вверх. По мере прогрева толщи объекта, смещение вверх увеличивается. Таким образом, движение полоски определяется как минимум двумя процессами и их соотношением. Причём это результирующее смещение зависит, в первом приближении, от толщины материала, его теплопроводности, теплоёмкости, длительности периода светового воздействия. Не последнюю роль играют характеристики теплообмена с внешней средой и температурные градиенты внутри материала. Здесь мы не исключаем и иные механизмы фотомеханического эффекта, просто названные причины "лежат на поверхности" и могут быть в дальнейшем экспериментально проверены.

Таким образом, нами предложены полимерные композиции обладающие выраженным фотомеханическим эффектом 1) при комнатной температуре, в отличие от эластомеров азобензолов [302]; 2) с низким содержанием допанта (около 1%) в отличие от известных композиций с содержанием допанта (около 60 %) [302]; 3) достаточно быстрый ответ на световое воздействие (доли секунды) в отличие от нематических эластомеров, время отклика которых измеряется в минутах [316]; 4) применение люминофора позволяет точно фокусировать невидимое УФ излучение и оценить распределение допанта по толщине пленки и позволяет контролировать поведение составляющих композита в режиме реального времени при световом воздействии; 5) введение в матрицу микрокристаллов позволило получить новое качество: двунаправленное перемещение (рисунок 5.19). Двунаправленное движение полимерной полоски на одной длине волны, в то время как композиты на основе нематических эластомеров для такого движения требуют две длины волны [317], а в ряде работ двунаправленное движение не было достигнуто [301, 303].

Важно отметить следующие позитивные особенности данных полимерных композиций как материала для фотомеханических двигателей (приводов). Специфичность управления - реакция на строго определённую длину волны излучения. Передача энергии и сигнала управления по одному каналу связи. Активное сжатие и активное расширение (два рабочих такта, а не один, как у биологического прототипа - мышцы). Значительный стоков сдвиг позволяет организовать помехозащищённый канал обратной связи для позиционирования привода (двигателя) в пространстве и точной временной привязки всех его действий.

## ГЛАВА 6 Образование аддуктов $\beta$ -дикетонатов дифторида бора

Особенностью  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора является наличие у них большого дипольного момента (для дибензоилметаната дифторида бора 6.7 D в основном состоянии [37]) и хорошо выраженных сольватохромоных свойств [232], что делает их перспективными флуоресцентными молекулярными сенсорами для детектирования органических соединений. Другой особенностью  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора является его достаточно сильное донорно-акцепторное взаимодействие с органическими донорами электрона с образованием комплексов с переносом заряда (КПЗ) в основном состоянии и эксиплексов в возбужденном состоянии. В частности, образование эксиплексов DBMBF<sub>2</sub> с бензолом и его метилпроизводными в растворах циклогексана было детально исследовано в работах [24, 25, 184, 318]. В связи с этим в данной работе подробно исследовано получение некоторых аддуктов  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.

### 6.1 Специфическая сольватация $\beta$ -дикетонатов дифторида бора протонными растворителями

Сольватохромизм  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора исследовался неоднократно различными группами исследователей [149, 155, 249, 319]. Для ряда комплексов [149, 155, 319] отмечается небольшой, а для метиламиностирилбензоилацетоната дифторида бора [249] значительный положительный сольватохромизм. В [176] проведено наиболее тщательное исследование сольватохромизма для дибензоилметаната дифторида бора с использованием 14 различных растворителей. Показано, что не наблюдается прямой зависимости величины Стоксова сдвига от функции полярности растворителя (уравнение Липперта-Матаги). При этом с ростом донорного числа растворителя наблюдается батохромное смещение спектров поглощения и люминесценции [176]. Т.е. при растворении DBMBF<sub>2</sub> в полярных растворителях с высокой кислотностью Льюиса (в протонных растворителях) наблюдается гипсохромное смещение максимумов спектров поглощения и люминесценции. Вероятно, в этом случае DBMBF<sub>2</sub> подвергается специфической сольватации протонным растворителем.

Для выявления механизма специфической сольватации  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора нами при помощи квантово-химических расчетов, стационарной и время-разрешенной люминесцентной спектроскопии проведено исследование взаимодействия некоторых  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора с протонными растворителями.

### 6.1.1 Взаимодействие с этанолом 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина

Наиболее значительно сольватохромизм проявляется в случае 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина. На рисунке 6.1 приведены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции в растворителях различной полярности (гексан ( $\epsilon = 1.890$ ), хлороформ ( $\epsilon = 4.806$ ), этанол ( $\epsilon = 24.30$ ) [320]) для  $C=10^{-5}$  моль/л.

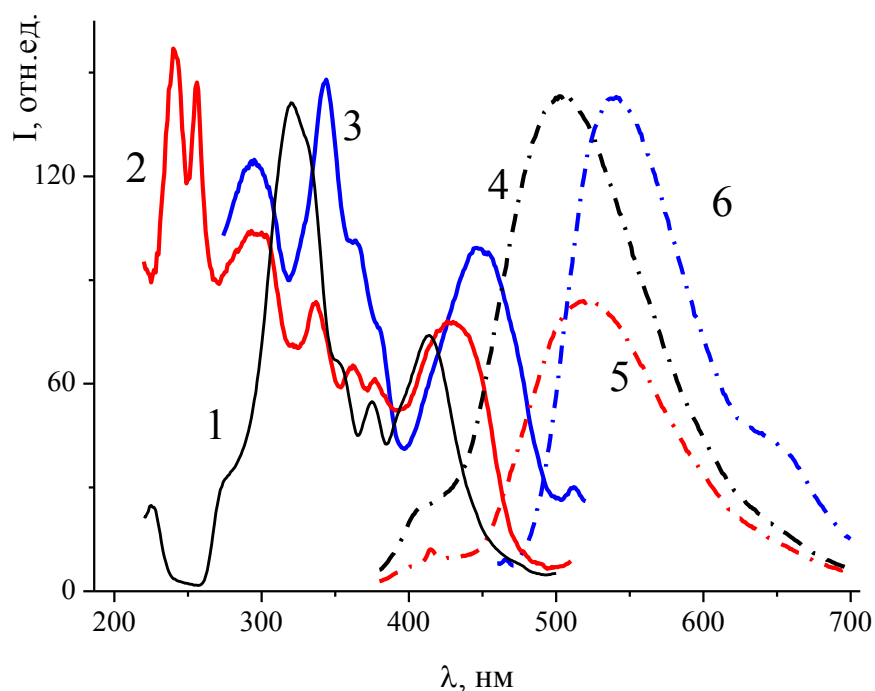


Рисунок 6.1 - Спектры AntAcBF<sub>2</sub>: 1, 2, 3 - возбуждения люминесценции, 4, 5, 6 – люминесценции; 1, 4 – в этаноле, 2, 5 – в гексане, 3, 6 – в хлороформе

Из рисунка 6.1 видно, что для AntAcBF<sub>2</sub> наблюдается люминесцентный сольватохромизм. Максимум спектра люминесценции в гексане составляет 521



нм, в хлороформе – 536 нм, в спирте – 504 нм. Аналогично, для спектров поглощения при переходе от гексана к хлороформу наблюдается батохромное, а при переходе от гексана к спирту гипсохромное смещение максимума полосы (таблица 28).

Таблица 28 - Спектры поглощения растворов AntAcBF<sub>2</sub> в различных растворителях

Расчетный спектр, $\lambda$ (f)	Экспериментальный спектр			
	Бензол, $\lambda$ (lg $\epsilon$ )	Гексан, $\lambda$ (lg $\epsilon$ )	Хлороформ, $\lambda$ (lg $\epsilon$ )	Этанол, $\lambda$ (lg $\epsilon$ )
	поглощение растворителя			246 (5.01)
237.93 (1.4755)		248 (4.26)	254 (4.98)	253 (5.24)
286.63 (0.0891)	293 (4.22)	291 (3.46)	293 (4.10)	282(4.28)
298.66 (0.0222)		329 (3.07)	333 (3.59)	
311.35 (0.0297)	349 (3.68)	344 (3.11)	349 (3.68)	346 (4.03)
338.42 (0.0222)	366 (3.79)	362 (3.11)	367 (3.73)	363 (4.18)
373.41 (0.0209)	384 (3.71)	381 (3 11)	384 (3.68)	382 (4.18)
468.87 (0.1258)	421 (3.84)	414 (3.12)	443 (4.43)	

С целью выявления механизма наблюдаемых эффектов проведены квантово-химические расчеты спектров поглощения для молекулы AntAcBF<sub>2</sub> и аддуктов с хлороформом и этанолом. Влияние растворителя рассчитывали в явном и в неявном виде. При неявном учёте эффектов сольватации растворитель моделируется как диэлектрический континуум, в котором молекулы изучаемого вещества находятся в полости, создаваемой сольватной оболочкой определенного объёма. При учете хлороформа и этанола в неявном виде спектры поглощения AntAcBF<sub>2</sub> практически идентичны, при этом наблюдается незначительное батохромное смещение длинноволновой полосы AntAcBF<sub>2</sub> для раствора в спирте, относительно раствора в хлороформе (рисунок 6.2). 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 (рисунки 6.1 и 6.3).

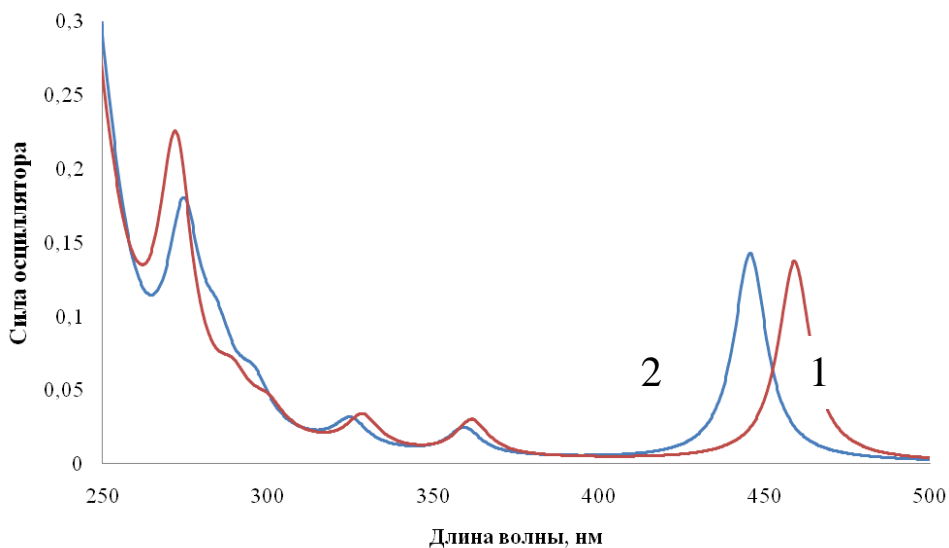


Рисунок 6.2 - Рассчитанные электронные спектры поглощения AntAcBF<sub>2</sub>: 1- в этаноле, 2 - в хлороформе. Для учета неспецифической сольватации использован континуальный метод в варианте D-PCM

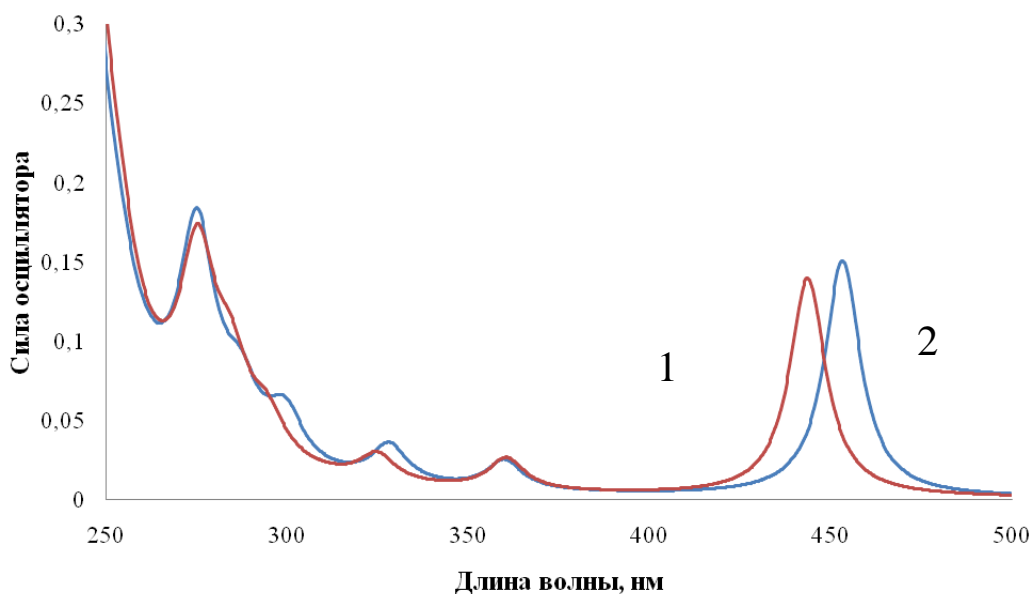


Рисунок 6.3 - Рассчитанные электронные спектры поглощения аддуктов антраценоилацетоната дифторида бора: 1 - с одной молекулой этанола, 2 - с одной молекулой хлороформа

Относительно сольвата  $\text{AntAcBF}_2$  с хлороформом можно отметить, что орбитали молекулы растворителя практически не комбинируются с орбиталями комплекса, спектры поглощения, рассчитанные с учетом растворителя в явном и неявном виде практически совпадают.

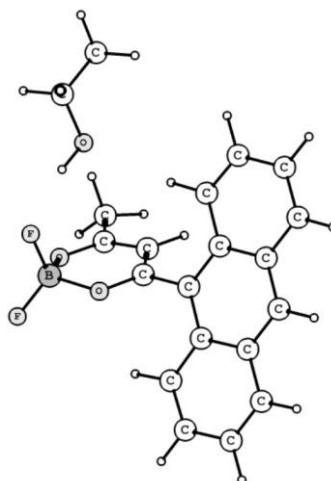
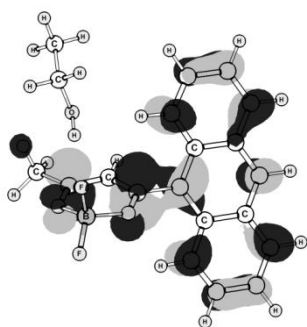


Рисунок 6.4 - Структура сольвата  $\text{AntAcBF}_2$  с этанолом

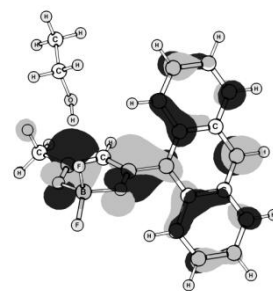
В случае сольвата с этанолом межмолекулярное взаимодействие более значительно. Как было показано в параграфе 4.5.3 (таблица 27), образование аддуктов  $\text{AntAcBF}_2$  с молекулой этанола (рисунок 6.4) энергетически более выгодно, чем с молекулой хлороформа ( $E_{\text{обр}}$  37.62 и 24.25 кДж/моль соответственно). Результаты квантово-химического моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В таблице 29 приведен теоретически рассчитанный электронный спектр поглощения сольвата  $\text{AntAcBF}_2$  с этанолом. Первая длинноволновая полоса характеризуется меньшей интенсивностью по сравнению с  $\text{AntAcBF}_2$  и наблюдается небольшое гипсохромное смещение (сила осциллятора 0.138, энергия перехода ВЗМО-НСМО в спирте 2.80 эВ) относительно аналогичной полосы в спектре комплекса с хлороформом (сила осциллятора 0.149, энергия перехода - 2.74 эВ). С малым значением сил осциллятора (0.001 и 0.013) проявляются полосы (291 и 245 нм), соответствующие переносу плотности с молекулы спирта на НСМО и НСМО+1, делокализованные по молекуле комплекса (рисунок 6.5). Таким обра-

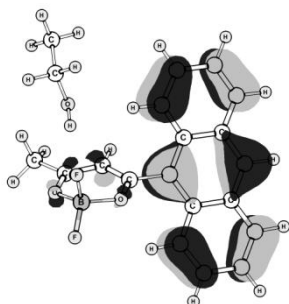
зом, в данном случае молекула спирта выступает в качестве донора электронной ПЛОТНОСТИ.



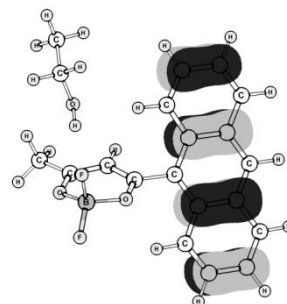
95\*



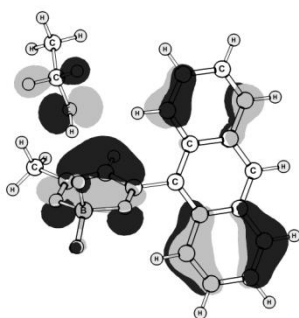
94\*



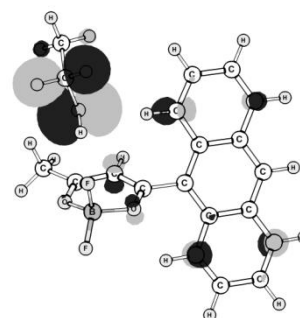
93



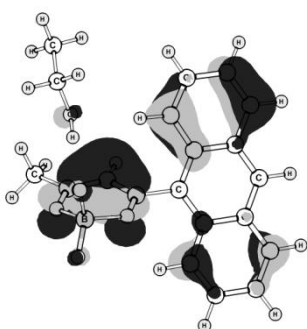
92



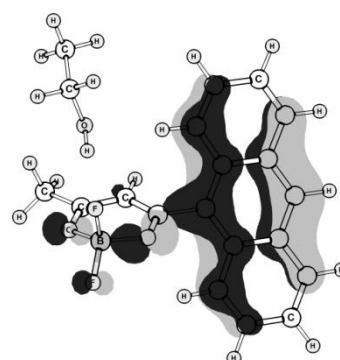
91



90



89



88

Рисунок 6.5 - Строение орбиталей сольвата  $\text{AntAcBF}_2$  с этанолом

Таблица 29 - Значения энергии (E) и силы осцилляторов (f) синглет-синглетных переходов в электронном спектре поглощения сольвата AntAcBF<sub>2</sub> с этанолом.

Состояние	Переход (%)	Тип	E, эВ	λ, нм	f
1	93→94 (96)	π→π*	2.80	443.47	0.138
2	93→95 (94)	π→π*	3.44	360.43	0.020
3	92→94 (69) + 93→96 (28)	π→π*	3.82	324.80	0.018
4	91→94 (86) + 89→94 (10)	π→π*	4.21	294.57	0.024
5	90→94 (92)	σ→π*	4.26	291.26	0.001
6	92→95 (56) + 93→96 (23) + 92→94 (19)	π→π*	4.36	284.49	0.046
7	89→94 (86)	π→π*	4.50	275.31	0.116
8	91→95 (52) + 87→94 (17) + 93→97 (10)	π→π*	4.88	253.92	0.035
9	87→94 (44) + 91→95 (20)	σ→π*	4.96	250.13	0.022
10	93→97 (47) + 89→95 (21) + 91→95 (19)	π→π*	5.01	247.43	0.061
11	90→95 (82)	π→π*	5.06	244.8	0.013
12	89→95 (61) + 93→97 (26)	π→π*	5.20	238.42	0.065
13	93→96 (43) + 92→95 (34) + 92→94 (10) + 89→95 (10)	π→π*	5.33	232.76	1.611

Примечание - номера молекулярных орбиталей соответствуют рисунку 6.5

Раствор AntAcBF<sub>2</sub> в хлороформе окрашен в желтый цвет, в спирте практически бесцветный. При добавлении спирта к раствору AntAcBF<sub>2</sub> в хлороформе происходит медленная замена сольватной оболочки комплекса, сопровождающаяся обесцвечиванием раствора. Динамика изменения спектров поглощения AntAcBF<sub>2</sub> в системе хлороформ-этанол приведена на рисунке 6.6. Раствор в смеси этанол – хлороформ готовили следующим образом: к 4 мл раствора AntAcBF<sub>2</sub> в хлороформе 10<sup>-4</sup> моль/л добавили 0.2 мл этанола (C<sub>этанол</sub> = 1 моль/л). В течение первого часа возрастает интенсивность полос 333, 349 и 367 нм; через 5 часов наблюдается уменьшение полосы 430 нм. Через 5 дней после приготовления раствор становится бесцветным, в спектре поглощения полностью исчезает полоса 430 нм (рисунок 6.6). Аналогичные изменения (обесцвечивание желтого раствора и гипсохромное смещение спектра люминесценции) происходит при добавлении воды к раствору AntAcBF<sub>2</sub> в ацетоне.

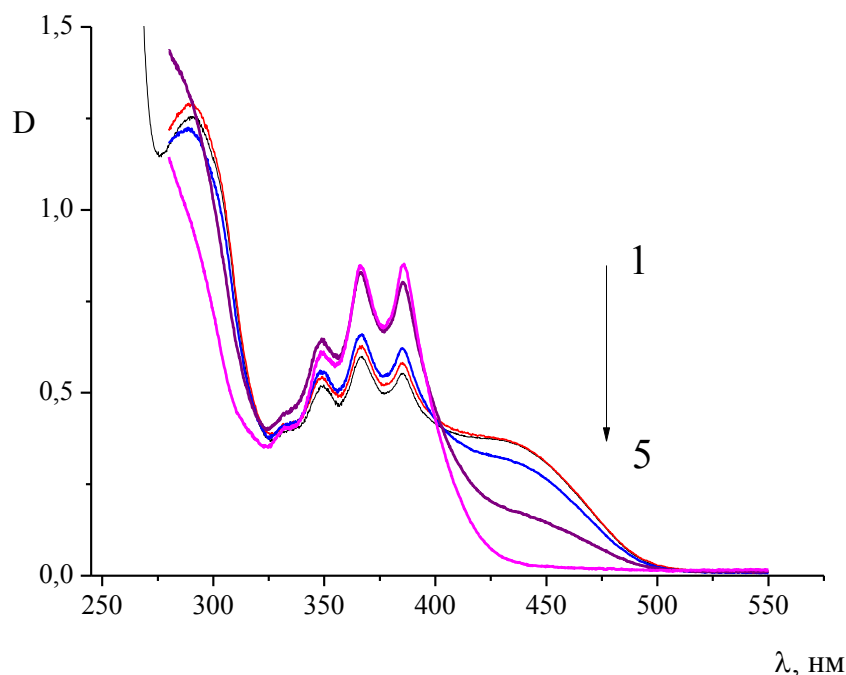


Рисунок 6.6 - Динамика изменения спектра поглощения раствора  $\text{AntAcBF}_2$  в хлороформе  $C = 10^{-4}$  моль/л после добавления этанола,  $C_{\text{этанол}} = 1$  моль/л: 1 - 15 мин, 2 - 75 мин, 3 - 5 ч, 4 - 24 ч, 5 - 5 дней

Изменения в спектрах поглощения однозначно указывают на образование нового сольватного окружения молекул люминофора и образование устойчивых сольватов  $\text{AntAcBF}_2$  с молекулами этанола, скорость данного процесса сравнима со скоростью диссоциации агрегатов  $\text{AntAcBF}_2$  в насыщенном спиртовом растворе. За образованием сольвата так же наблюдали при помощи стационарной и время-разрешенной люминесцентной спектроскопии. Спектры люминесценции регистрировали через 3 часа, 24 часа и 5 дней после начала процесса. Через 3 часа в спектре люминесценции  $\text{AntAcBF}_2$  в системе хлороформ – этанол изменений не наблюдается, при этом, так же как и в чистом хлороформе, максимум полосы люминесценции 530 нм. Спектр возбуждения длинноволновой люминесценции так же не изменяется, а в спектре возбуждения коротковолновой люминесценции появляется полоса 415 нм, характерная для раствора  $\text{AntAcBF}_2$  в этаноле, интенсивность которой со временем несколько увеличивается (рисунок 6.7). Т.е. в первые три часа в люминесценцию раствора значительный вклад вносит переход ICT мо-

лекул люминофора (параграф 3.3), не взаимодействующих со спиртом, но уже начинается формирование сольватов  $\text{AntAcBF}_2$  со спиртом, что проявляется в изменении спектра возбуждения коротковолновой люминесценции (рисунок 6.7).

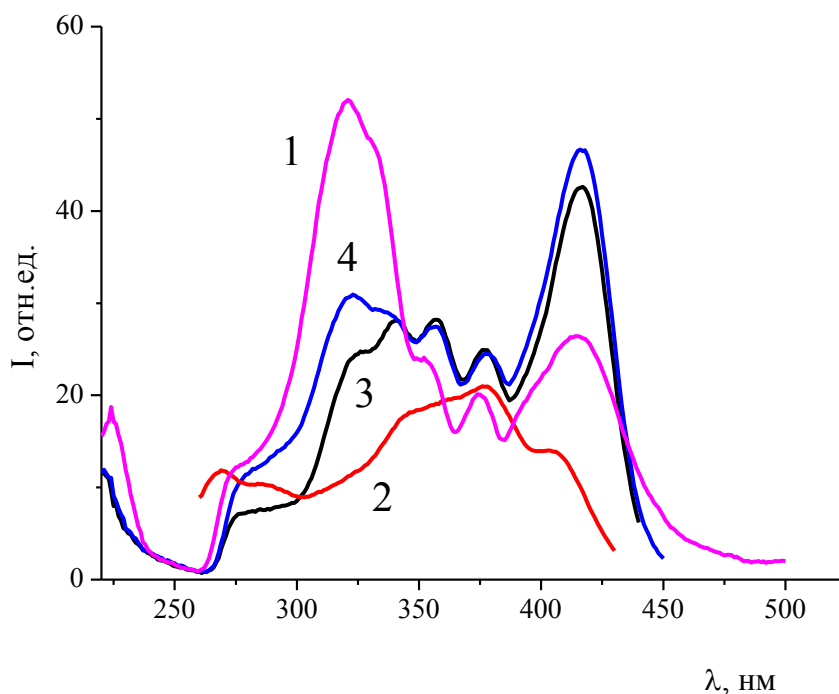


Рисунок 6.7 - Спектры возбуждения люминесценции ( $\lambda_{\text{рег}} = 450$  нм)  $\text{AntAcBF}_2$   $C = 10^{-4}$  моль/л: 1 - в этаноле; 2 - в хлороформе; после добавления этанола,  $C_{\text{этанола}} = 1$  моль/л: 3 - 3 ч, 4 - 5 дней

С течением времени в смеси хлороформ - этанол наблюдается уменьшение интенсивности и гипсохромное смещение максимума длинноволновой полосы люминесценции (рисунок 6.8), что так же указывает на сольватацию спиртом молекул люминофора (для сравнения максимум спектра люминесценции в хлороформе 530 нм, а в этаноле 509 нм).

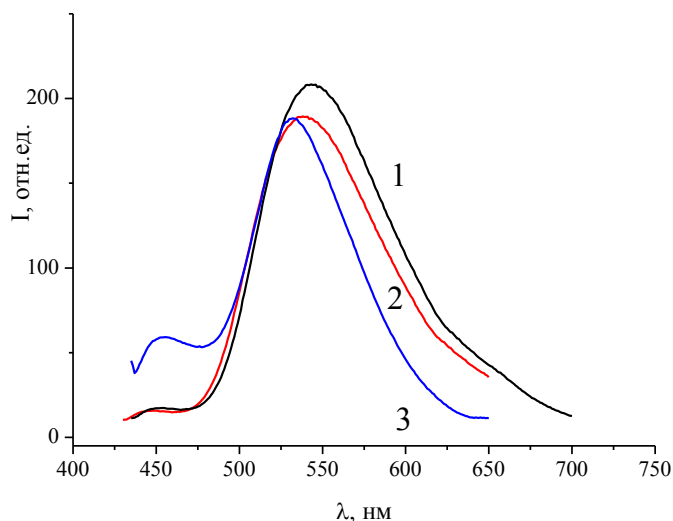


Рисунок 6.8 - Спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 450$  нм) AntAcBF<sub>2</sub> в хлороформе  $C = 10^{-4}$  моль/л после добавления этанола,  $C_{\text{этанола}} = 1$  моль/л: 1 - исходный, 2 – 24 ч, 3 - 5 дней

При исследовании время-разрешенных спектров люминесценции AntAcBF<sub>2</sub> в смеси хлороформ - этанол показано, что в спектре люминесценции в момент возбуждения системы присутствуют три полосы с максимумами 412, 490 и 540 нм (рисунок 6.9). Как было показано выше (в параграфах 3.3 и 4.5.3), при анализе время-разрешенных спектров растворов AntAcBF<sub>2</sub> в спирте и хлороформе, первая, коротковолновая, полоса относится к люминесценции  $S_2 \rightarrow S_0$ , вторая – к люминесценции ICT сольватов AntAcBF<sub>2</sub> с этанолом. Третья полоса 540 нм может относиться к люминесценции ICT в хлороформе или агрегатов AntAcBF<sub>2</sub>. Трехэкспоненциальная кинетика тушения люминесценции AntAcBF<sub>2</sub> и длительное время жизни основного процесса 16-24 нс с вкладом 60-90% (таблица 30) показывает, что значительный вклад в интенсивность полосы 540 нм дает люминесценция агрегатов.



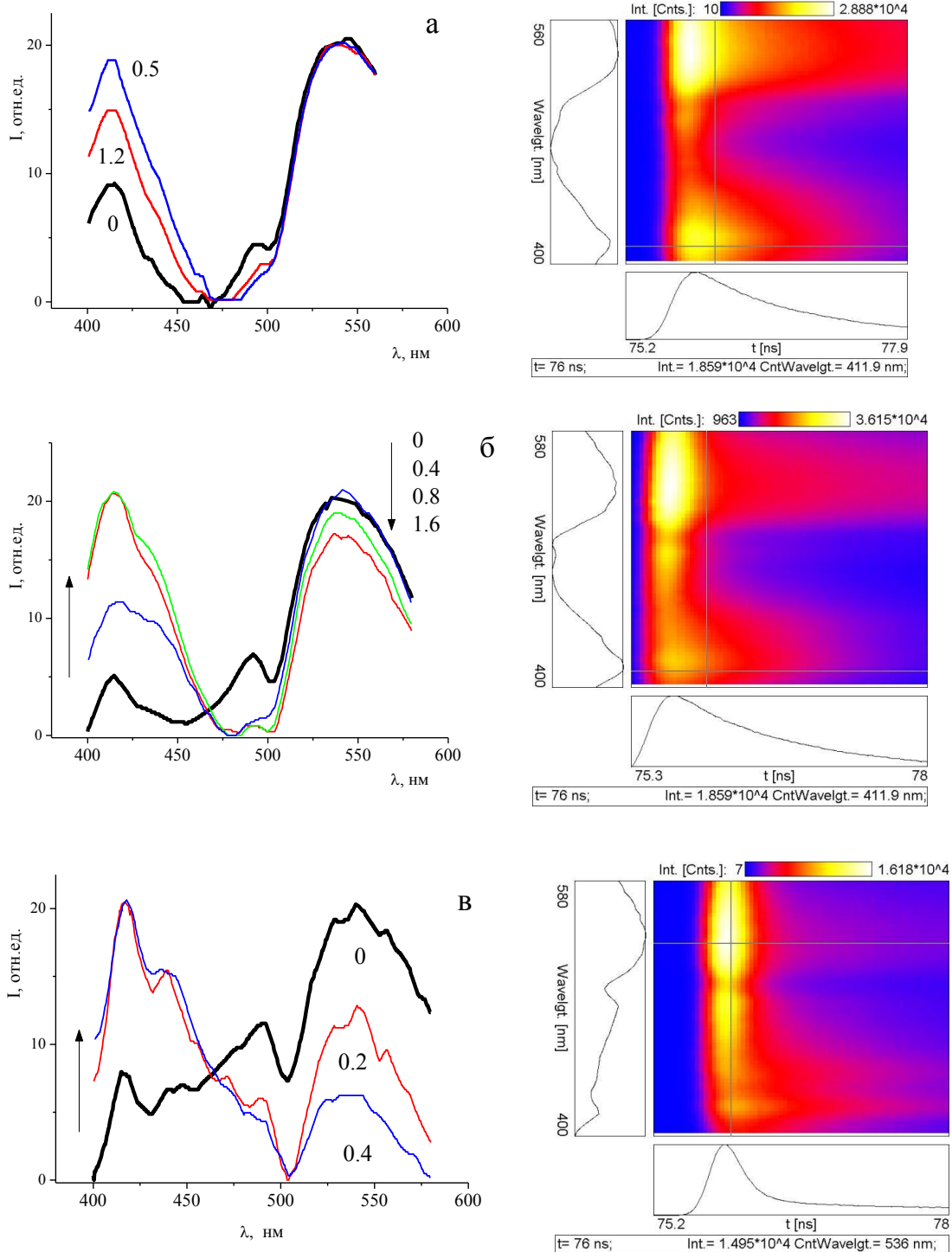


Рисунок 6.9 - Разрешенные во времени спектры люминесценции системы 4 мл раствора AntAcBF<sub>2</sub> в хлороформе  $10^{-4}$  моль/л после добавления этанола,  $C_{\text{этанол}} = 1$  моль/л: (а) – 3 часа; (б) – 24 часа; (в) – пять дней

Таблица 30 - Времена жизни AntAcBF<sub>2</sub> в хлороформе и этаноле ( $\lambda_{ex} = 370$  нм)

Растворитель (C, моль/л)	$\lambda_{reg}, \text{нм}$					
	430			530 (505*)		
	$\tau_1, \text{нс}$ (I, %)	$\tau_2, \text{нс}$ (I, %)	$\tau_3, \text{нс}$ (I, %)	$\tau_1, \text{нс}$ (I, %)	$\tau_2, \text{нс}$ (I, %)	$\tau_3, \text{нс}$ (I, %)
Этанол (10 <sup>-4</sup> )	5.28 (31.42)	0.82 (26.17)	0.05 (41.81)	6.87 (31.77)	0.83 (24.63)	0.09 (43.60)
хлороформ (10 <sup>-5</sup> )	-	2.61 (26.71)	0.85 (73.29)	-	2.70 (31.73)	0.86 (68.27)
хлороформ (10 <sup>-4</sup> )	-	2.60 (37.08)	1.06 (62.92)	16.62 (74.12)	4.15 (13.86)	0.98 (11.99)

П р и м е ч а н и е - для раствора в этаноле  $\lambda_{reg} = 505$  нм

Интенсивность полос время-разрешенного спектра меняется в зависимости от времени, прошедшего с момента добавления спирта (таблица 31, рисунок 6.9). В спектре люминесценции раствора через 3 часа после добавления спирта (рисунок 6.9 а) в момент возбуждения лазером интенсивность полосы люминесценции с максимумом 412 нм выше, чем с максимумом 490 нм; через 24 часа после добавления спирта (рисунок 6.9 б) интенсивности этих полос близки; через пять дней (рисунок 6.9 в) интенсивность длинноволновой полосы выше. Таким образом, с течением времени прошедшего с момента добавления спирта в растворе возрастает концентрация сольватов AntAcBF<sub>2</sub> с этанолом, для которых не характерна люминесценция из состояния S<sub>2</sub>.

Таблица 31 - Времена жизни AntAcBF<sub>2</sub> с C = 10<sup>-4</sup> моль/л в системе хлороформ - этанол, C<sub>этанол</sub> = 1 моль/л ( $\lambda_{ex} = 370$  нм)

Время	$\lambda_{reg}, \text{нм}$					
	430			530		
	$\tau_1, \text{нс}$ (I, %)	$\tau_2, \text{нс}$ (I, %)	$\tau_3, \text{нс}$ (I, %)	$\tau_1, \text{нс}$ (I, %)	$\tau_2, \text{нс}$ (I, %)	$\tau_3, \text{нс}$ (I, %)
3 часа	29.58(14.93)	2.50(61.38)	1.02(27.71)	23.98(56.91)	9.56(34.76)	1.09(8.32)
24 часа	27.78(14.70)	2.76(57.51)	1.14(27.79)	16.09(87.21)	5.44(9.98)	0.89(2.28)
5 дней	7.43 (36.14)	2.52(53.58)	0.57 (9.98)	14.32(87.95)	2.75(9.32)	0.38 (2.74)

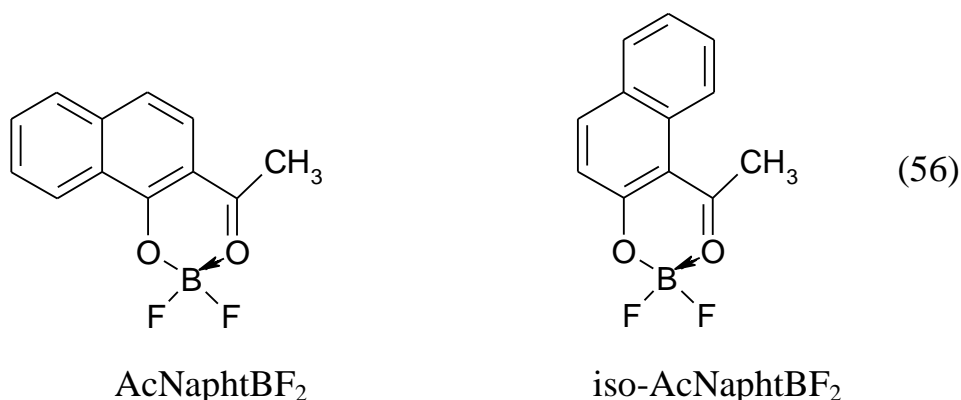
Эволюция спектров люминесценции в системе хлороформ – этанол  $\text{AntAcBF}_2$  необычна: с течением времени возрастает интенсивность коротковолновой полосы, относящейся к люминесценции  $S_2-S_0$  (рисунок 6.9). Такое поведение системы указывает на фотохимические процессы, в результате которых образуются одиночные молекулы  $\text{AntAcBF}_2$ . Действительно, как и в насыщенном растворе  $\text{AntAcBF}_2$  в спирте (рисунок 4.47), через 0.2-0.3 нс полоса люминесценции сольвата  $\text{AntAcBF}_2$  с этанолом (490 нм) исчезает и растет интенсивность люминесценции из состояния  $S_2$  (рисунок 6.9 б, в). Следовательно, при возбуждении сольватов  $\text{AntAcBF}_2$  с этанолом светом с длиной волны 370 нм наблюдается обратимая фотоиндуцированная десольватация.

Таким образом, изменения в спектрах поглощения и люминесценции и данные квантово-химических расчетов однозначно указывают на образование устойчивых сольватов  $\text{AntAcBF}_2$  с молекулами этанола.

### 6.1.2 Образование гидратов изомерных ацетилнафтолятов дифторида бора

Для большинства  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора прибавление воды приводит к образованию коллоидного раствора с последующей быстрой коагуляцией [260]. Только небольшое количество комплексов остается в растворе в водно-органических средах, но при этом происходит специфическая сольватация  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.

Нами было впервые обнаружено обратимое явление «включения-выключения» люминесценции при добавлении воды к растворам 2,2-дифторо-4-метилнафто-[2,1-*e*]-1,3,2-диоксаборина ( $\text{AcNaphtBF}_2$ ) и 2,2-дифторо-4-метилнафто-[1,2-*e*]-1,3,2-диоксаборина ( $\text{iso-AcNaphtBF}_2$ ) (схема 56) в органических растворителях [321, 322]. Флуоресцентные красители, способные к «включению-выключению» люминесценции, иммобилизованные в полимерную матрицу, перспективны для разработки обратимых волоконно-оптических сенсоров [324, 325]. Такие сенсоры могут обладать обратимостью эффекта «включения-выключения» люминесценции, обеспечивающего многократное использование подобных систем.



В работах [131, 325] было показано, что геометрия изомеров iso-AcNaphtBF<sub>2</sub> и AcNaphtBF<sub>2</sub> различна: молекула AcNaphtBF<sub>2</sub> является плоской и обладает высокой склонностью к агрегационным процессам в растворе, а молекула iso-AcNaphtBF<sub>2</sub> имеет излом по линии «бор — центральный атом углерода хелатного кольца» и способна только к образованию димеров.

После добавления воды к растворам AcNaphtBF<sub>2</sub> в ацетоне происходит уменьшение интенсивности флуоресценции в 3 раза и изменение ее цвета с аква-маринового на голубой (рисунок 6.10а).

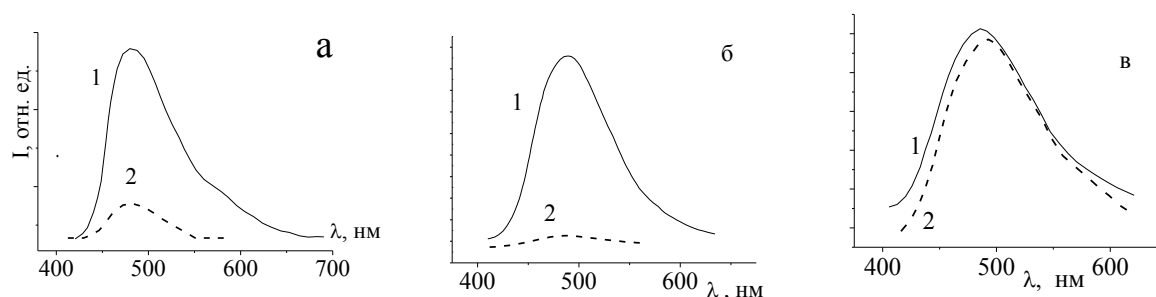


Рисунок 6.10 - Спектры люминесценции AcNaphtBF<sub>2</sub>  $C = 0.012$  моль/л,  $\lambda_{\text{ex}} = 365$  нм: (а) 1- абсолютный ацетон, 2 – ацетон : вода 9 : 1; (б) 1- абсолютный ТГФ, 2 – ТГФ : вода 9 : 1; (в) 1- в абсолютный спирт, 2 – спирт : вода 9 : 1

В тетрагидрофуране люминесценция AcNaphtBF<sub>2</sub> при добавлении воды тушится практически полностью (уменьшение интенсивности люминесценции в 11 раз (рис 6.10б). Если после этого добавить к раствору люминофора осушитель, например, безводный хлорид кальция, происходит восстановление прежней интенсивности люминесценции. «Включение-выключение» люминесценции сопро-

вождается изменением окраски раствора (обесцвечивание желтого раствора) (рисунок 6.11а). В отличие от растворов в апротонных растворителях (ацетон и ТГФ), в протонном растворителе — этаноле — интенсивность люминесценции изначально мала и уменьшение ее при добавлении воды незначительно (рисунок 6.10в). Изменение окраски раствора AcNaph<sup>t</sup>BF<sub>2</sub> в этаноле так же не наблюдается (рисунок 6.11б). Возможным механизмом процесса тушения люминесценции является образование водородных связей между молекулами люминофора и воды (спирта).

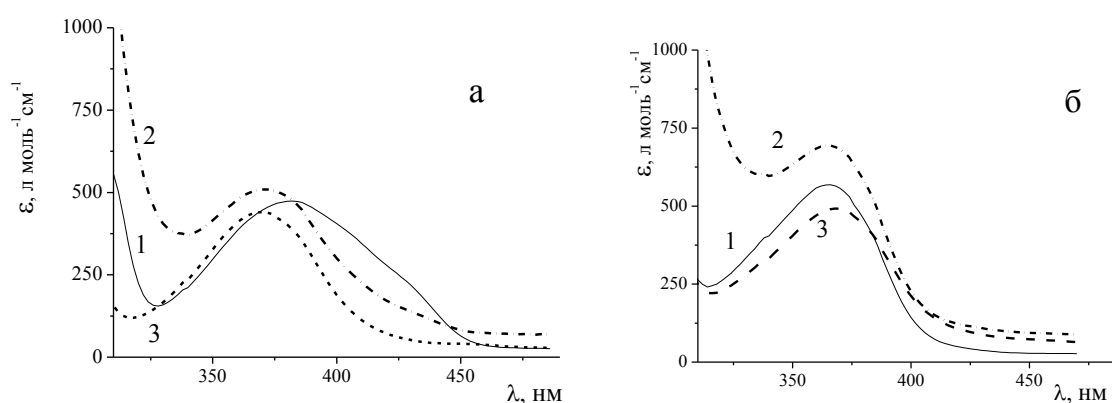


Рисунок 6.11 - (а) Спектры поглощения AcNaph<sup>t</sup>BF<sub>2</sub> в ТГФ: 1 – C = 0.012 моль/л, 2 – C = 0.0012 моль/л, 3 – C = 0.012 моль/л (растворитель ТГФ : вода 9:1). (б) Спектры поглощения AcNaph<sup>t</sup>BF<sub>2</sub> в этаноле: 1 – C = 0.012 моль/л, 2 – C = 0.0012 моль/л, 3 – C = 0.012 моль/л (растворитель этанол : вода 9:1)

Для системы с наиболее эффективным тушением люминесценции - раствора AcNaph<sup>t</sup>BF<sub>2</sub> в ТГФ было проведено более тщательное исследование влияния воды на люминесцентные характеристики.

Разница в эволюции спектров растворов различных концентраций люминофора при добавлении воды требует детального рассмотрения спектральных характеристик растворов AcNaph<sup>t</sup>BF<sub>2</sub> в абсолютном ТГФ. В спектрах поглощения растворов AcNaph<sup>t</sup>BF<sub>2</sub> в ТГФ с концентрацией от 10<sup>-6</sup> до 10<sup>-3</sup> моль/л и ниже изменений не наблюдается, только при повышении концентрации до 10<sup>-2</sup> моль/л в длинноволновой части спектра появляется низкоинтенсивная полоса 412 нм, сви-

детельствующая об образовании J-агрегатов (рисунок 6.12). Спектры поглощения и возбуждения люминесценции совпадают при  $C = 10^{-6} - 10^{-5}$  моль/л, при повышении концентрации до  $10^{-4}$  моль/л в спектре возбуждения люминесценции исчезает полоса 270 нм и появляется плечо 436 нм, соответствующее полосе поглощения агрегатов (рисунок 6.12).

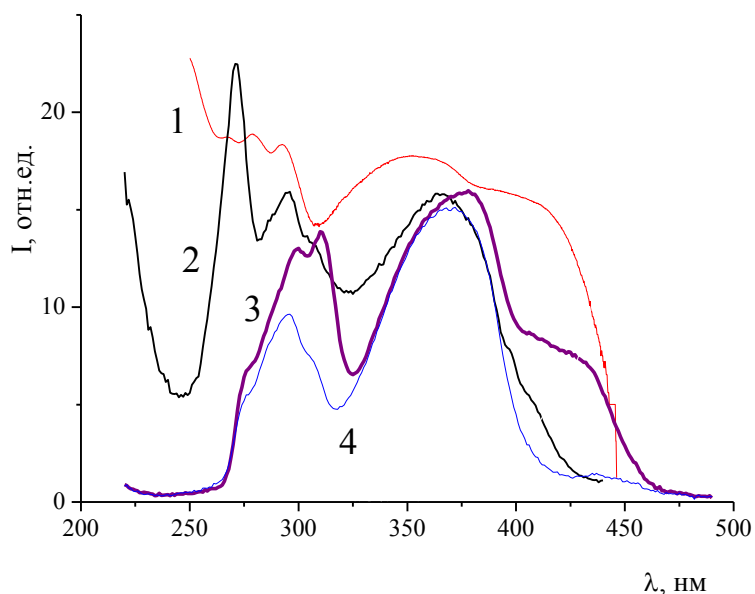


Рисунок 6.12 - Спектры AcNaphtBF<sub>2</sub>: 1 - поглощения; возбуждения люминесценции: 2 - в абсолютном ТГФ  $C = 10^{-6}$  моль/л, 3 -  $C = 10^{-4}$  моль/л, 4 - в водном ТГФ  $C = 10^{-4}$  моль/л.

На рисунке 6.12 приведены спектры возбуждения люминесценции AcNaphtBF<sub>2</sub> в абсолютном и водном тетрагидрофуране  $C = 10^{-4}$  моль/л. Длинноволновое плечо (436 нм), относящееся к возбуждению J-агрегатов в водном ТГФе исчезает, а коротковолновая полоса гипсохромно смещается. При добавлении воды происходит разрушение J-агрегатов AcNaphtBF<sub>2</sub>, динамика этого процесса для раствора с  $C = 10^{-3}$  моль/л показана на рисунке 6.13.

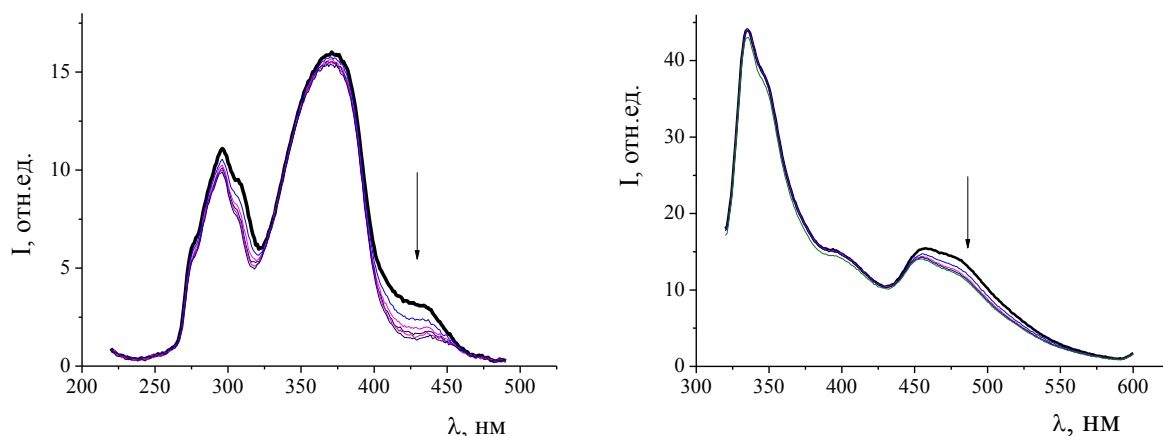


Рисунок 6.13 - Изменение спектров (а) - возбуждения люминесценции, (б) - люминесценции раствора  $\text{AcNaphthBF}_2$  ( $C = 10^{-4}$  моль/л) в ТГФ после прибавления 0.01 мл воды к 2.5 мл раствора с течением времени спектры записывали с интервалом 1 мин

Из рисунка 6.13 видно, что в спектре возбуждения люминесценции после добавления воды постепенно уменьшается полоса возбуждения J-агрегатов, а в спектре люминесценции уменьшается интенсивность длинноволновой компоненты. Таким образом, при добавлении воды к раствору с  $C = 10^{-4}$  моль/л, наблюдаются незначительные спектральные изменения связанные с разрушением малого количества присутствующих в растворе J-агрегатов. В отличие от разбавленных растворов, при добавлении воды в раствор с  $C = 10^{-3}$  моль/л, когда в растворе люминофор присутствует в основном в виде агрегатов, наблюдается резкое тушение люминесценции (рисунок 6.14). Следовательно, при высоких концентрациях  $\text{AcNaphthBF}_2$  при гидратации происходит разрушение J-агрегатов и образование гидратированных агрегатов и мономеров люминофора, имеющих интенсивность люминесценции на порядок ниже, чем для J-агрегатов.

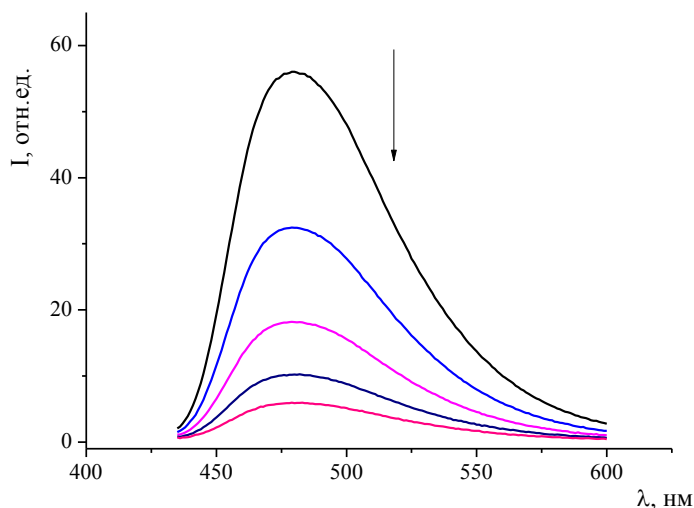


Рисунок 6.14 - Изменение спектров люминесценции раствора  $\text{AcNaphthBF}_2$  ( $C = 10^{-3}$  моль/л) в ТГФе после прибавления воды с течением времени, спектры записывали с интервалом 1 мин

С целью выявления механизма наблюдаемых эффектов  $\text{AcNaphthBF}_2$  проведена серия квантовохимических расчетов гидратированных систем с различным положением молекулы воды относительно молекулы  $\text{AcNaphthBF}_2$ . Квантовохимическое моделирование энергетически наиболее выгодного места локализации молекулы воды по отношению к субстрату привело к трем гидратированным структурам, имеющим наименьшую энергию (рисунок 6.15).

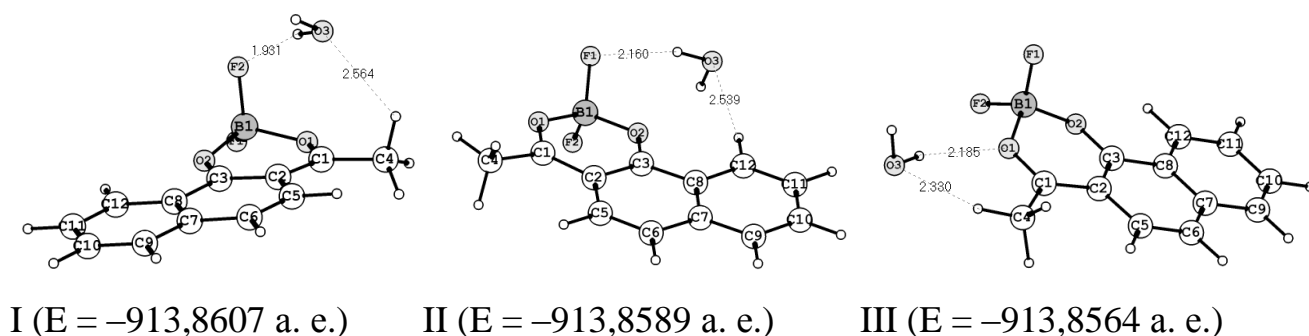


Рисунок 6.15 - Гидратированные структуры с минимальной энергией. Указаны межатомные расстояния (Å) между отдельными атомами субстрата и молекулы ВОДЫ



Расчеты показывают, что наиболее вероятным является взаимодействие молекулы воды с атомом фтора. Локализация молекулы воды в гидрофобных зонах субстрата энергетически менее выгодна (в среднем на 0.3 эВ). Структурам с наименьшей энергией соответствует расположение молекулы воды над плоскостью субстрата.

Процесс гидратации сопровождается искажением плоской структуры  $\text{AcNaphtBF}_2$ . Так, в структуре  $\text{AcNaphtBF}_2$  торсионный угол  $\text{B}(1)\text{-O}(1)\text{-C}(1)\text{-C}(2)$  составляет  $13^\circ$ . Графическое изображение рассчитанных спектров приведено на рисунке 6.15.

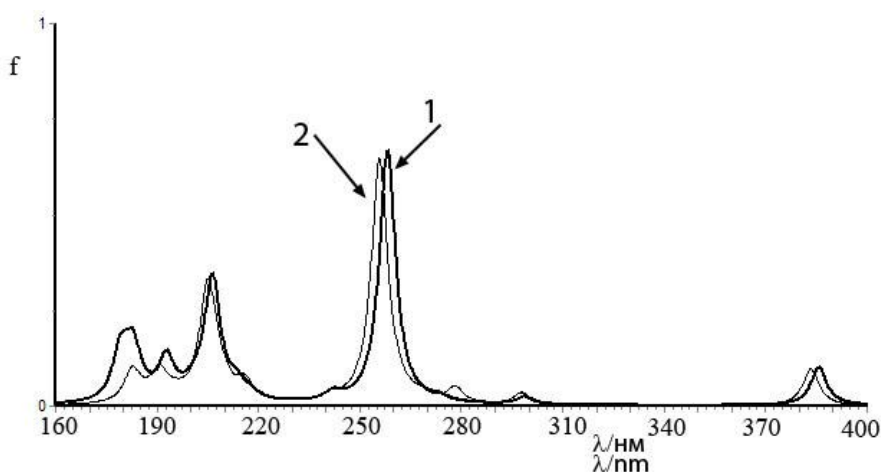


Рисунок 6.15 - Расчетные электронные спектры поглощения: 1 - соединения  $\text{AcNaphtBF}_2$ , 2 - гидратированной структуры I

Из рисунка 6.15 видно, что гидратация  $\text{AcNaphtBF}_2$  вызывает гипсохромный сдвиг спектральных полос, что находится в полном согласии с экспериментом.

В реальном растворе необходимо учитывать сложный комплекс межмолекулярных взаимодействий: агрегация и сольватация молекул люминофора, значительно изменяющие фотофизические свойства комплексов. В длинноволновой части спектра поглощения  $\text{AcNaphtBF}_2$  в апротонных растворителях наблюдается плечо при 430 нм, интенсивность которого уменьшается при понижении концентрации раствора (спектры 1 и 2 на рисунке 6.11). Такое поведение спектра поглощения характерно для образования в основном состоянии J-агрегатов. Как показано в работе [325], соединение  $\text{AcNaphtBF}_2$  отличается высокой способностью к

образованию эксимеров в хлороформе благодаря плоскому строению и высокой полярности молекул. В ТГФ и ацетоне при высоких концентрациях AcNaph<sup>t</sup>BF<sub>2</sub> формирование эксимеров происходит через образование J-агрегатов.

Как показывают квантово-механические расчеты, в гидратном комплексе наиболее выгодное место локализации молекулы воды — над плоскостью молекулы люминофора, что препятствует параллельному расположению молекул AcNaph<sup>t</sup>BF<sub>2</sub>, необходимому для образования эксимеров [289]. Наблюдаемое при добавлении воды обесцвечивание желтого раствора в ТГФ и ацетоне свидетельствует о процессе распада агрегатов (кривая 3 на рисунке 6.11а). В спиртовом растворе полосы поглощения агрегатов не наблюдается и при добавлении воды спектральных изменений не происходит в результате образования водородных связей между молекулами спирта и люминофора (рисунок 6.10в, 6.11б). При добавлении воды к растворам  $C = 10^{-3}$  моль/л AcNaph<sup>t</sup>BF<sub>2</sub>, в ацетоне и ТГФ, так же наблюдается изменение времени жизни возбужденного состояния молекулы AcNaph<sup>t</sup>BF<sub>2</sub> (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). В спирте кинетика затухания люминесценции при добавлении воды не изменяется:  $\tau_{\text{абс}} = \tau_{\text{водн}} = 0.26$  нс.

Динамику гидратации AcNaph<sup>t</sup>BF<sub>2</sub> наблюдали по изменению времени жизни ( $\tau$ ) с течением времени (рисунок 6.17). В начальный момент времени кинетика затухания флуоресценции AcNaph<sup>t</sup>BF<sub>2</sub> в ацетоне двухэкспоненциальна:  $\tau_1 = 0.25$  нс;  $\tau_2 = 18.88$  нс.  $\tau_1$  соответствует времени затухания флуоресценции одиночных молекул (измерено для растворов с  $C = 10^{-5}$  М),  $\tau_2$  - эксимеров. Как показано на рисунке 6.17, относительная интенсивность экспоненты флуоресценции одиночных молекул с течением времени возрастает, а эксимеров убывает.

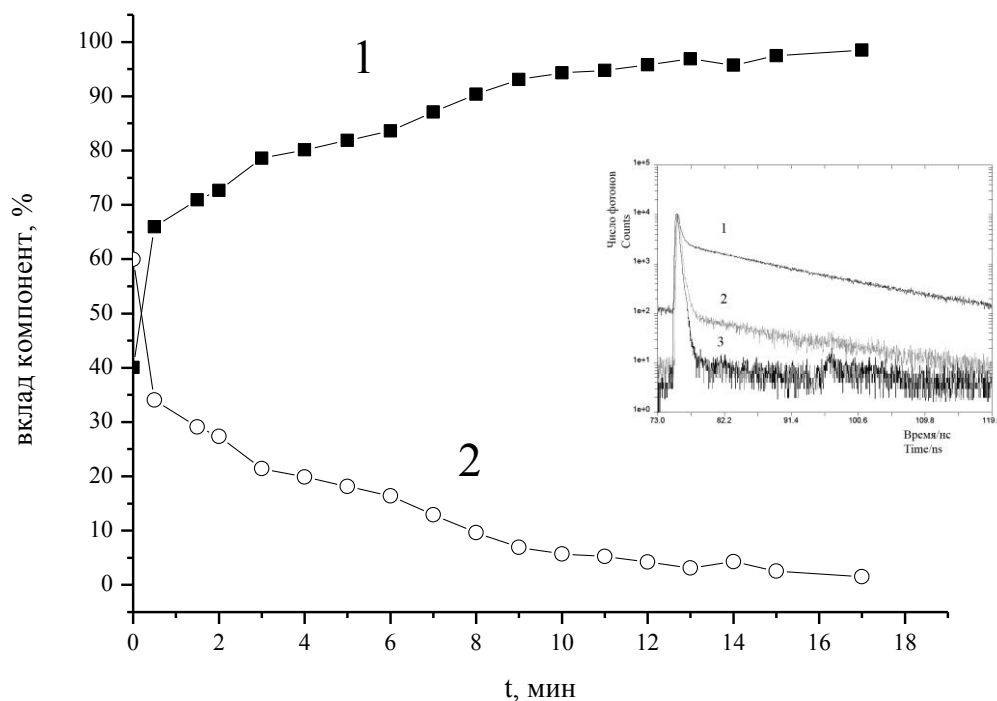


Рисунок 6.17 - Кинетика гидратации  $\text{AcNaphthBF}_2$  в ацетоне  $C = 10^{-4}$  моль/л: 1- вклад экспоненты с  $\tau_1 = 0.25$  нс, 2 – вклад экспоненты с  $\tau_2 = 18.88$  нс.  $C_{\text{воды}} = 0.9$  моль/л. На вставке показаны кинетические кривые затухания люминесценции  $\text{AcNaphthBF}_2$ : 1 – в абсолютном ацетоне; 2 – через 1 минуту после добавления воды; 3 – через 17 минут после добавления воды

Полное изменение спектральных характеристик растворов  $\text{AcNaphthBF}_2$  в апротонных растворителях происходит за достаточно длительное время  $\sim 15$  мин. За данный промежуток времени происходит значительная перестройка сольватной оболочки молекулы  $\text{AcNaphthBF}_2$ . Как показано в работе [327] для раствора 1-нафтола в изопропанол, при добавлении в раствор 5% воды в составе сольватной оболочки присутствует около 50% воды. Очевидно, подобный процесс наблюдается и при добавлении воды к растворам  $\text{AcNaphthBF}_2$ , чем и объясняется тушение люминесценции.

Дополнительным доказательством взаимодействия  $\text{AcNaphthBF}_2$  с протонными растворителями в основном состоянии является образование кристалло-сольватов в водно-спиртовой среде. При перекристаллизации оранжевых кри-

сталлов  $\text{AcNaphtBF}_2$ , обладающих оранжевой люминесценцией, из 60% этанола выпадают бледно-желтые кристаллы с аквамариновой люминесценцией. Состав сольвата определен при помощи термогравиметрии, потеря массы происходит в три этапа и соответствует  $\text{AcNaphtBF}_2:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 1:1:1$  (рисунок 6.18).

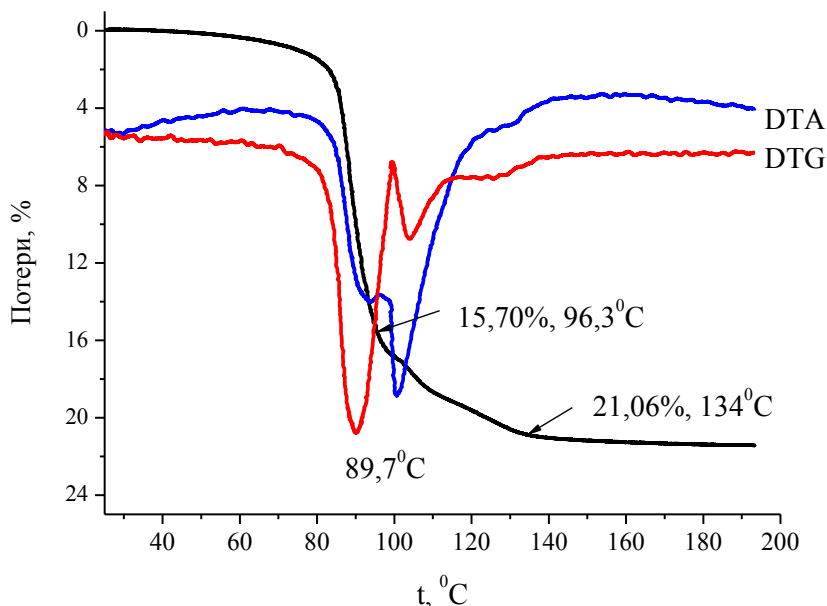


Рисунок 6.18 - Термогравиметрический анализ кристаллов сольвата  $\text{AcNaphtBF}_2:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$

На рисунке 6.19 а представлены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции кристаллов  $\text{AcNaphtBF}_2$  и его кристаллосольвата. В спектре возбуждения  $\text{AcNaphtBF}_2$  наблюдается узкая полоса возбуждения J-агрегатов с максимумом 522 нм, а спектр люминесценции кристаллов с максимумом 572 нм значительно батохромно смещен относительно растворов  $\text{AcNaphtBF}_2$  и имеет эксимерную природу. Способность  $\text{AcNaphtBF}_2$  к эксимерообразованию хорошо согласуется с его кристаллическим строением (бесконечные стопки плоских молекул люминофора с перекрыванием  $\pi$ -систем соседних молекул с расстоянием 3.43 Å (рисунок 6.19 б) [131]). Спектры возбуждения люминесценции ( $\lambda_{\text{max}} = 422$  нм) и люминесценции ( $\lambda_{\text{max}} = 484$  нм) кристаллического сольвата существенно смеще-

ны в синюю часть спектра относительно кристаллов  $\text{AcNaphtBF}_2$  и совпадают со спектрами растворов сольватированных агрегатов  $\text{AcNaphtBF}_2$  (параграф 4.5.2).

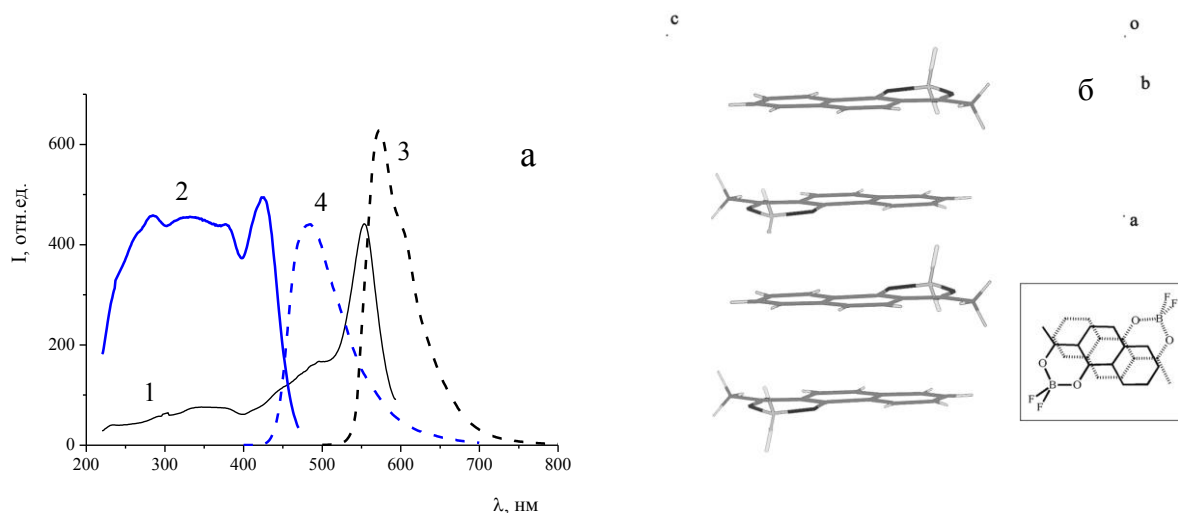


Рисунок 6.19 - (а) Спектры: 1, 2 - возбуждения люминесценции, 3, 4 - люминесценции; 1, 3 -  $\text{AcNaphtBF}_2$ , 2, 4 -  $\text{AcNaphtBF}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; (б) кристаллическое строение  $\text{AcNaphtBF}_2$

Образование комплекса  $\text{AcNaphtBF}_2$  с протонными растворителями приводит к уменьшению взаимодействия между молекулами люминофора и усилению взаимодействия с молекулами сольватирующего растворителя. Как показывают квантово-механические расчеты, в гидратном комплексе наиболее выгодное место локализации молекулы воды — над плоскостью молекулы люминофора, что препятствует параллельному расположению молекул  $\text{AcNaphtBF}_2$ , необходимого для образования эксимеров [327].

Для подтверждения выводов о двухстадийном механизме гидратации проведено исследование спектрального поведения в водно-ацетоновом растворе *iso*- $\text{AcNaphtBF}_2$ , молекула которого имеет излом по линии «бор — центральный атом углерода хелатного кольца» (рисунок 6.20) и способна только к образованию димеров.

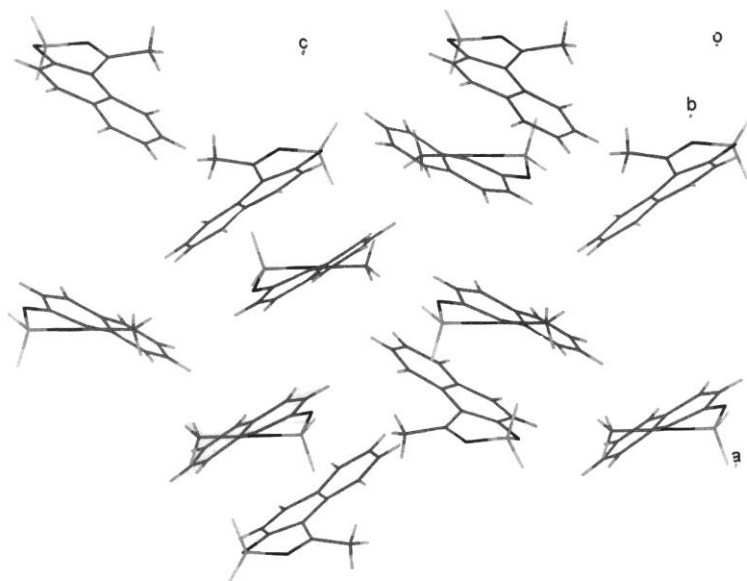


Рисунок 6.20 - Кристаллическая структура iso-AcNaphthBF<sub>2</sub>

После добавления воды к раствору iso-AcNaphthBF<sub>2</sub> в ацетоне ( $C = 10^{-3}$  моль/л) уже в течение первой минуты происходит уменьшение интенсивности флуоресценции в два раза и смещение максимума люминесценции с 450 до 470 нм; окончательно равновесие в системе устанавливается в течение 6 минут (рисунок 6.21).

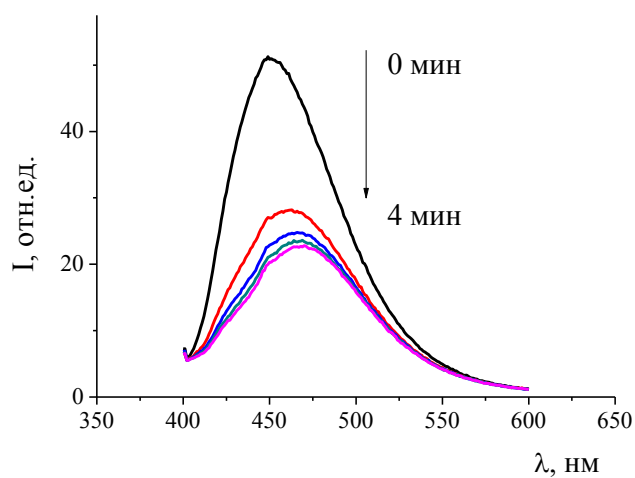


Рисунок 6.21 - Изменение спектра люминесценции с течением времени после прибавления воды к раствору iso-AcNaphthBF<sub>2</sub> ( $C = 10^{-3}$  моль/л) в ацетоне, спектры записаны с интервалом 1 мин

При последовательном увеличении концентрации воды (0 – 0.62 моль/л) наблюдаются значительные изменения в спектре люминесценции (рисунок 6.22). При повышении концентрации воды от 0 до 0.25 моль/л происходит резкое тушение люминесценции iso-AcNaphtBF<sub>2</sub> и батохромный сдвиг максимума полосы на 20 нм (кривые 1-3 на рисунке 6.22). При повышении концентрации воды до 0.5 моль/л в спектре люминесценции появляются полосы 405 и 430 нм (кривая 4 на рисунке 6.22), при C(H<sub>2</sub>O) = 0.62 моль/л исчезает полоса 470 нм и возрастает интенсивность люминесценции (кривая 5 на рисунке 6.22). Наблюдаемое при последовательном увеличении концентрации воды сначала батохромное смещение спектра и тушение люминесценции, а затем гипсохромное смещение спектра и разгорание люминесценции позволяет предположить двухстадийный механизм процесса гидратации люминофора iso-AcNaphtBF<sub>2</sub>.

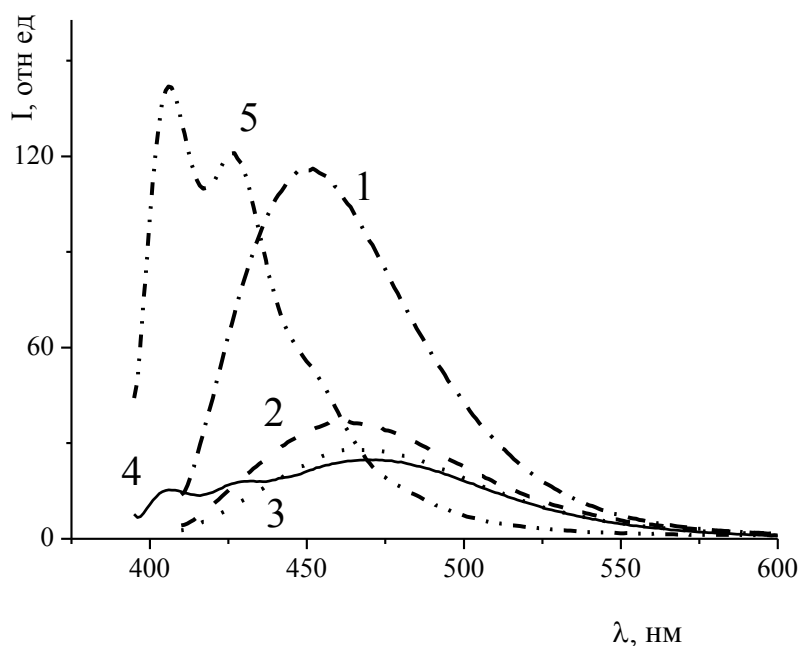


Рисунок 6.22 - Зависимость спектра люминесценции раствора iso-AcNaphtBF<sub>2</sub> ( $C = 10^{-3}$  моль/л) в ацетоне от концентрации воды: 1 - 0 моль/л, 2 – 0.12 моль/л, 3 – 0.25 моль/л, 4 – 0.5 моль/л, 5 – 0.62 моль/л

С целью выявления природы люминесцентных центров в исходном растворе iso-AcNaphtBF<sub>2</sub> в абсолютном ацетоне ( $C = 10^{-3}$  моль/л) проведено исследова-

ние зависимости спектрально-люминесцентных характеристик от концентрации iso-AcNaph<sub>t</sub>BF<sub>2</sub> (рисунок 6.23).

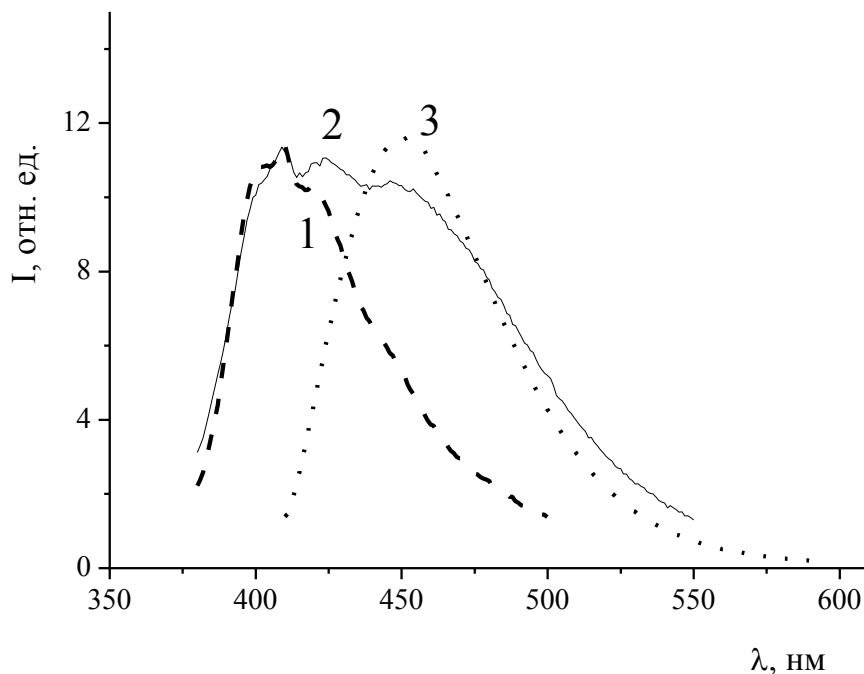


Рисунок 6.23 - Изменение спектра люминесценции в зависимости от концентрации iso-AcNaph<sub>t</sub>BF<sub>2</sub>: 1 -  $C = 10^{-5}$  моль/л, 2 -  $C = 10^{-4}$  моль/л, 3 -  $C = 10^{-3}$  моль/л

При переходе от  $C = 10^{-3}$  моль/л к  $C = 10^{-4}$  моль/л кроме полосы люминесценции с максимумом 450 нм появляется группа полос 401, 409 и 423 нм, относящихся к мономерной люминесценции [325]. При дальнейшем разбавлении раствора до  $C = 10^{-5}$  моль/л длинноволновая полоса люминесценции с максимумом 450 нм исчезает. Широкая бесструктурная полоса люминесценции исходного раствора iso-AcNaph<sub>t</sub>BF<sub>2</sub> ( $C = 10^{-3}$  моль/л) с максимумом 450 нм, интенсивность которой в спектре люминесценции падает с уменьшением концентрации растворов, относится к эксимерной люминесценции [327]. Для молекулы iso-AcNaph<sub>t</sub>BF<sub>2</sub>, имеющей в основном состоянии излом хелатного кольца, для эксимеров может реализоваться только димерная структура, аналогичная по строению димерам в кристалле [131]. Предложенный выше, для AcNaph<sub>t</sub>BF<sub>2</sub> механизм формирования



эксимера через образование агрегатов реализуется и в случае iso-AcNaph<sub>t</sub>BF<sub>2</sub>; основанием для этого утверждения является наличие полосы 390 нм в спектре поглощения концентрированного раствора в ацетоне и отсутствие ее в спектре разбавленного раствора (рисунок 6.24, спектры 1 и 2).

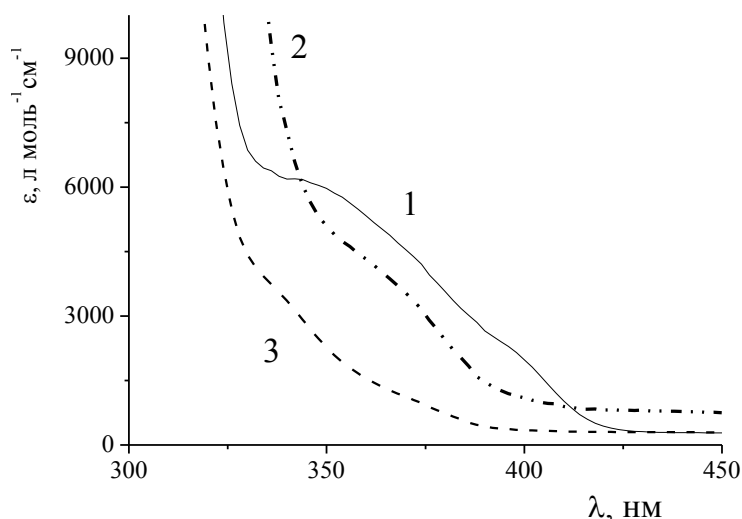


Рисунок 6.24 - Спектры поглощения iso-AcNaph<sub>t</sub>BF<sub>2</sub> в ацетоне: 1 – C = 0.012 моль/л, 2 – C = 0.0012 моль/л, 3 – C = 0.012 моль/л (растворитель - смесь ацетон : вода 9:1)

Одновременное существование в растворе мономеров и димеров iso-AcNaph<sub>t</sub>BF<sub>2</sub> в основном состоянии подтверждается зависимостью спектров возбуждения люминесценции от длины волны люминесценции раствора с C = 10<sup>-4</sup> моль/л, имеющего как мономерную, так и люминесценцию J-агрегатов (рисунок 6.25). Спектр возбуждения люминесценции одиночных молекул (люминесценция 390, 400 нм) имеет полосы с максимумами 350, 360, 365 нм (кривые 1, 2 на рисунке 6.25). При переходе к длинам волн люминесценции (450 нм и выше) в спектре возбуждения люминесценции остается только J-полоса 384 нм (кривые 4-6 на рисунке 6.25), соответствующая полосе агрегатов в спектре поглощения (рисунки 6.24, 6.25).

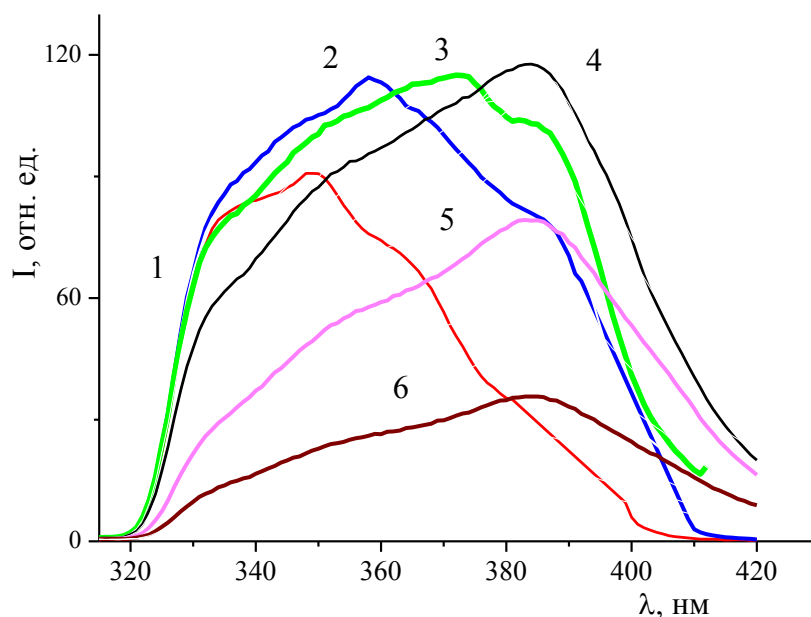


Рисунок 6.25 - Зависимость спектра возбуждения от длины волны люминесценции раствора iso-AcNaphthBF<sub>2</sub> с  $C = 10^{-4}$  моль/л в абсолютном ацетоне: 1 –  $\lambda_{lum} = 390$  нм, 2 –  $\lambda_{lum} = 400$  нм, 3 –  $\lambda_{lum} = 420$  нм, 4 –  $\lambda_{lum} = 450$  нм, 5 –  $\lambda_{lum} = 490$  нм, 6 –  $\lambda_{lum} = 520$  нм

Таким образом, в растворе iso-AcNaphthBF<sub>2</sub> с  $C = 10^{-3}$  моль/л молекулы люминофора находятся в виде агрегатов, образованных из димеров. Первая стадия гидратации iso-AcNaphthBF<sub>2</sub>, сопровождающаяся bathochromным смещением спектра люминесценции (рисунок 6.22), соответствует внедрению молекул воды в сольватную оболочку димера. Гипсохромное смещение спектра люминесценции при высоких концентрациях воды свидетельствует о распаде агрегатов iso-AcNaphthBF<sub>2</sub> и образовании нового гидратного комплекса между молекулой iso-AcNaphthBF<sub>2</sub> и водой, что подтверждается исчезновением в спектре поглощения полосы 390 нм (рисунок 6.24) и изломом на графике Штерна-Фольмера (рисунок 6.26). По графику Штерна-Фольмера (рисунок 6.26) видно, что первая стадия гидратации является диффузно контролируемой, а на второй стадии наблюдается образование прочного комплекса iso-AcNaphthBF<sub>2</sub> с тушителем.

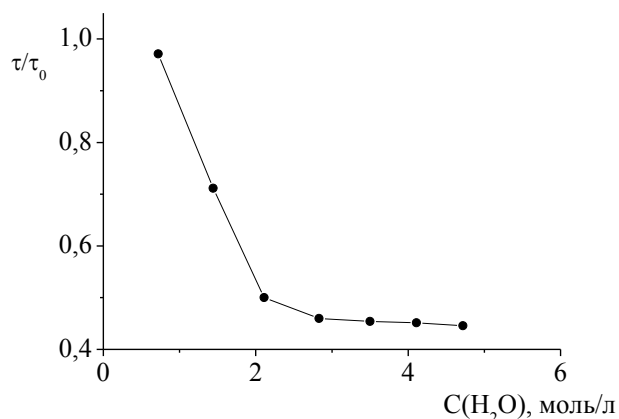


Рисунок 6.26 - График Штерна-Фольмера тушения люминесценции раствора iso-AcNaphthBF<sub>2</sub> ( $C = 0.012$  моль/л) водой

Образование на второй стадии гидратации iso-AcNaphthBF<sub>2</sub> устойчивого комплекса между молекулами люминофора и воды подтверждается исследованием гидратации iso-AcNaphthBF<sub>2</sub> в разбавленном растворе, имеющем только люминесценцию одиночных молекул. Для раствора iso-AcNaphthBF<sub>2</sub> в ацетоне с концентрацией  $10^{-5}$  моль/л при добавлении воды наблюдаются изменения в спектрах возбуждения люминесценции и люминесценции, что свидетельствует об образовании комплекса между молекулами воды и люминофора в основном состоянии (рисунок 6.27).

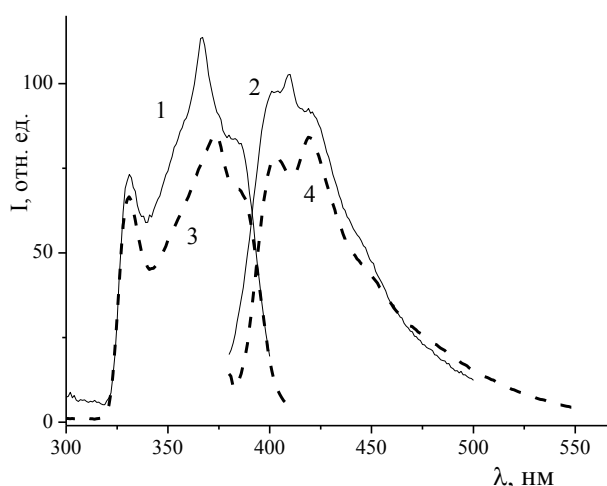


Рисунок 6.27 - Спектры растворов iso-AcNaphthBF<sub>2</sub> ( $C = 10^{-5}$  моль/л): 1, 3 - возбуждения люминесценции, 2, 4 - люминесценции; 1, 2 - в абсолютном ацетоне; 3, 4 - в ацетоне с  $C(\text{H}_2\text{O}) = 0.5$  моль/л

В спектре возбуждения люминесценции полоса 367 нм смещается до 374 нм. В спектре люминесценции вместо полос 400, 410 нм наблюдается полоса 405 нм. Именно такой спектр гидратированных одиночных молекул и наблюдается в растворе с концентрацией люминофора  $10^{-3}$  моль/л и концентрацией воды 0.62 моль/л (кривая 5 на рисунке 6.22).

С целью выявления механизма гидратации проведены квантовохимические расчеты структуры *iso*-AcNaph $t$ BF $_2$  и ее гидратированных форм. На рисунке 6.28 изображена гидратированная структура 2,2-дифторо-4-метилнафто[1,2-*e*]-1,3,2-диоксаборина, соответствующая минимуму энергии.

Один из атомов водорода молекулы воды образует водородную связь не только с атомом фтора, но и с атомом кислорода *iso*-AcNaph $t$ BF $_2$  (рисунок 6.28). Пространственная локализация молекулы воды так же способствует образованию шестичленной циклической структуры O(1)—C(1)—C(4)—H(1)—O(3)—H(10). Расчеты показывают энергетическую выгодность образования структуры гидрата: разность полных энергий невзаимодействующих молекул воды и субстрата, с одной стороны, и гидрата, с другой, составляет 0.44 эВ.

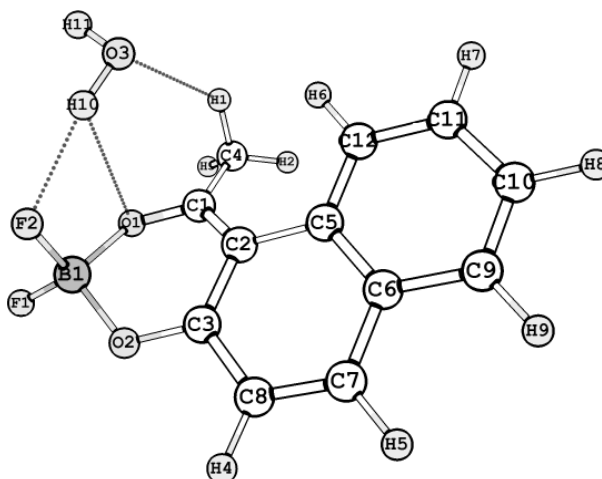


Рисунок 6.28 - Структура гидрата *iso*-AcNaph $t$ BF $_2$

С целью установления природы электронных переходов и влияния на нее молекулы воды методом TDDFT рассчитаны электронные спектры *iso*-AcNaph $t$ BF $_2$  и гидрата *iso*-AcNaph $t$ BF $_2$ . Первые две длинноволновые полосы в теоретически рассчитанных электронных спектрах поглощения структур *iso*-

AcNaph $t$ BF $_2$  и гидрата одинаковы по природе и соответствуют практически чистым одноэлектронным  $\pi$ - $\pi$ -переходам (рисунок 6.29). Подавляющее большинство остальных полос соответствуют возбужденным состояниям, образованным в результате многоэлектронных переходов. Так, наиболее интенсивная полоса в области 209 нм вызвана комбинацией ряда электронных переходов  $\pi$ - $\pi$ -типа. Переходы  $n$ - $\pi$  и  $\sigma$ - $\pi$ -типов имеет малую интенсивность и в спектрах почти не проявляются. Третья полоса электронного спектра гидрата iso-AcNaph $t$ BF $_2$  с малой интенсивностью ( $f = 0.01$ ) соответствует переносу заряда с молекулы воды на субстрат. Это свидетельствует о непосредственном участии растворителя в формировании электронных переходов в процессе возбуждения, что находит отражение в спектрах поглощения и люминесценции рассматриваемых структур.

В электронном спектре гидрата iso-AcNaph $t$ BF $_2$ , как видно из рисунка 6.29, наблюдается небольшой длинноволновый сдвиг ряда полос, что согласуется с экспериментальными данными: добавление малых количеств воды к iso-AcNaph $t$ BF $_2$  приводит к батохромному смещению полос в спектрах возбуждения люминесценции (рисунок 6.27). Интересно отметить, что в процессе возбуждения для рассчитанных состояний структуры гидрата молекула воды может являться только донором электронной плотности

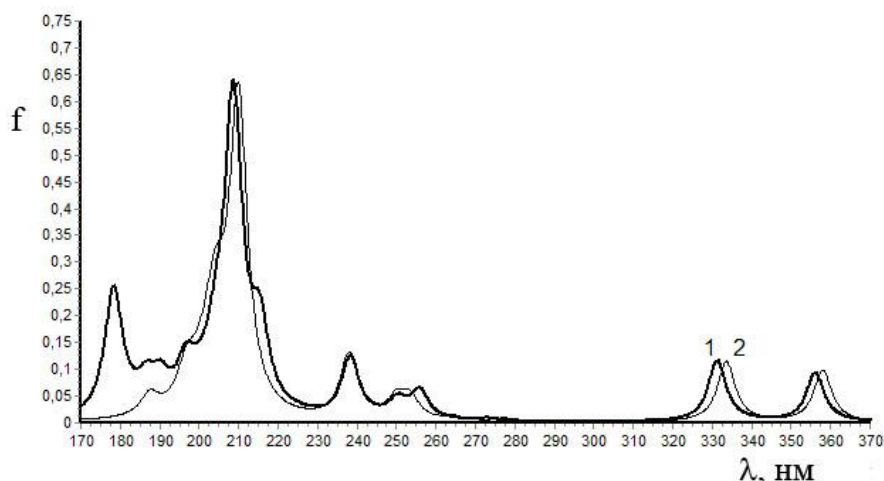


Рисунок 6.29 - Рассчитанные методом B3LYP5/6-31G\*\* электронные спектры поглощения: 1 - iso-AcNaph $t$ BF $_2$ , 2 - гидрат iso-AcNaph $t$ BF $_2$

Несмотря на то, что в реальном растворе необходимо учитывать сложный комплекс межмолекулярных взаимодействий (агрегацию и сольватацию молекул люминофора), значительно изменяющих фотофизические свойства комплексов, проведенное квантовохимическое моделирование подтвердило экспериментально наблюдаемые закономерности гидратации iso-AcNaphtBF<sub>2</sub>. Данный процесс в апротонных растворителях является двухстадийным. Он сопровождается реорганизацией сольватной оболочки люминофора, образованию водородных связей с молекулами воды и разрушению агрегатов, что приводит к резкому изменению спектральных характеристик iso-AcNaphtBF<sub>2</sub>.

Резкое изменение спектральных характеристик люминофора при образовании аддуктов позволяет предположить, что такие системы могут быть перспективны для получения люминесцентных сенсоров. Для AcNaphtBF<sub>2</sub> тушение люминесценции и обесцвечивание раствора при взаимодействии с водой позволяет предложить данный люминофор в качестве материала для люминесцентного гигрометра или детектора на сероводород. Как показало исследование гидратации AcNaphtBF<sub>2</sub> в растворах, механизм гидратации включает в себя две стадии: разрушение агрегатов люминофора и образование устойчивого комплекса люминофор – вода состава 1:1. Более значительные изменения оптических свойств происходят при разрушении агрегатов AcNaphtBF<sub>2</sub>. Следовательно, для создания сенсора требуется концентрация люминофора в матрице, при которой происходит образование агрегатов. Данным условиям для AcNaphtBF<sub>2</sub> удовлетворяет полимерная композиция на основе ПММА с содержанием люминофора 0.8-1%. На рисунке 6.30 приведены спектры поглощения и возбуждения люминесценции такой полимерной композиции выдержанной в камерах с различной влажностью. Для сравнения пленку полученную методом полива разрезали на две части: образец I выдерживали в эксикаторе над хлористым кальцием, а образец II - над слоем воды.

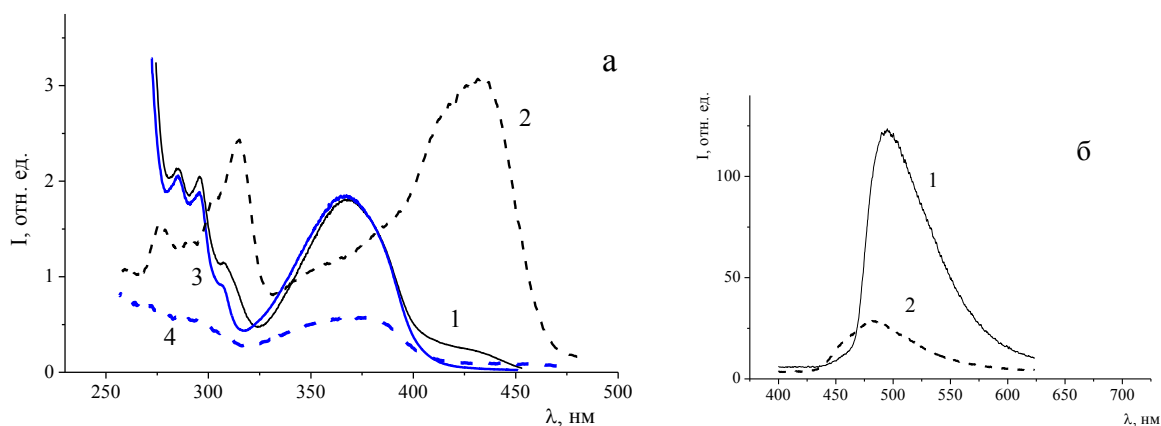


Рисунок 6.30 - (а) Спектры пленок ПММА, содержащих AcNaphtBF<sub>2</sub>: 1, 3 - поглощения, 2, 4 - возбуждения люминесценции: 1,2 – образец I; 3,4 – образец II. (б) - Спектры люминесценции пленок: 1 – образец I, 2 – образец II

В спектре поглощения I присутствует длинноволновая полоса с максимумом 424 нм, относящаяся к поглощению агрегатов, в спектре возбуждения люминесценции данная полоса становится основной (рисунок 6.30а) и совпадает с полосой J-агрегатов в растворе (рисунок 6.12). Таким образом, в образце I происходит образование J-агрегатов, для которых наблюдается явление сверхизлучения, характерное для J-агрегатов [279-281]. В образце II полосы поглощения агрегатов не наблюдается, спектры возбуждения люминесценции и поглощения совпадают. При этом явление сверхизлучения отсутствует, что приводит к значительному падению интенсивности люминесценции (в 4 раза) по сравнению с образцом I (рисунок 6.30б). 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.

## 6.2 Взаимодействие гидроксилсодержащих дибензоилметанатов дифторида бора с донорными молекулами

Было проведено тестирование о-гидроксидибензоилметаната дифторида бора (HODVMBF<sub>2</sub>) иммобилизованного в функциональном слое пластин для ТСХ-

хроматографии и в пленке этилцеллюлозы, на последовательное введение паров воды, ацетона, спирта и аммиака (рисунки 6.31, 6.32).

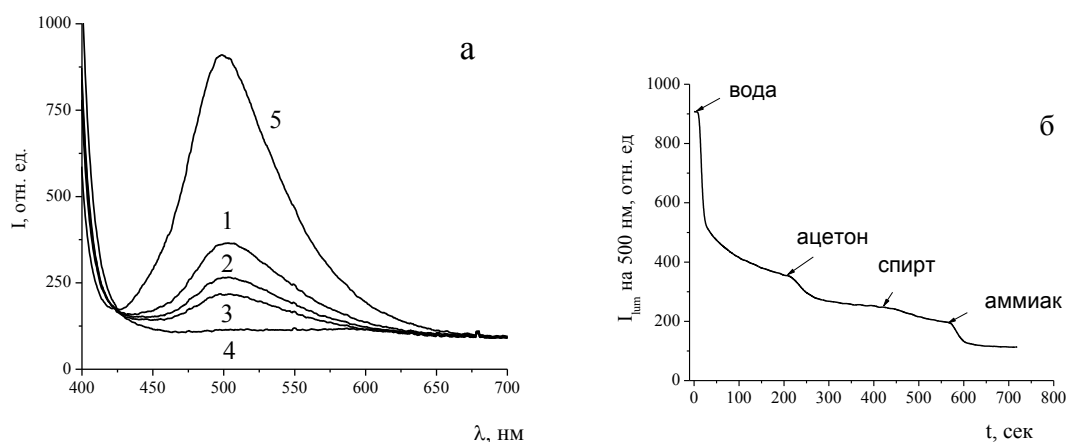


Рисунок 6.31 - (а) Изменение спектра люминесценции  $\text{HODVMBF}_2$ , адсорбированного на силикатных частицах, в парах: 1 - воды, 2 - ацетона, 3 - спирта, 4 - аммиака, 5 - исходный спектр. (б) Кинетика изменения флуоресценции красителя, иммобилизованного на силикатных частицах (10 микрон, поры 100 А), на последовательное введение паров воды, ацетона, спирта и аммиака

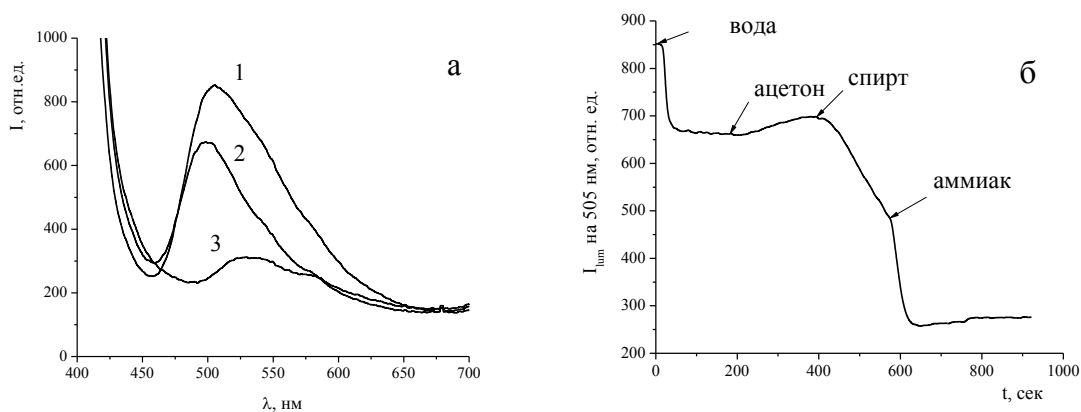
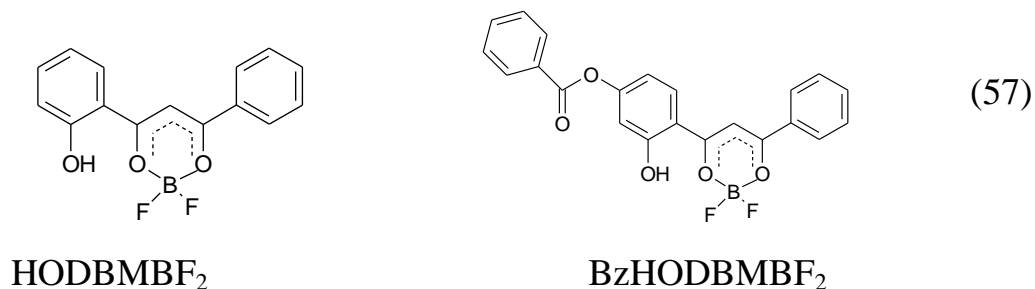


Рисунок 6.32 - (а) Изменение спектра люминесценции  $\text{HODVMBF}_2$ , иммобилизованного в пленке этилцеллюлозы: 1 – исходный, 2 – в парах воды, 3 - в парах аммиака. (б) Кинетика изменения флуоресценции красителя, иммобилизованного в пленке этилцеллюлозы, на последовательное введение паров ацетона, спирта и аммиака



Показано, что наблюдается тушение флуоресценции, и характер тушения флуоресценции поверхностно-иммобилизованного  $\text{HODVMBF}_2$  изученными аналитами определяется их природой. В отличие от других аналитов пары аммиака и других аминов (метиламина, триэтиламина) вызывают обратимое изменение окраски кристаллического  $\text{HODVMBF}_2$  с желтой на красную.

В связи с этим проведено исследование изменения спектрально-люминесцентных характеристик при воздействии воды и аммиака на дибензоилметанаты дифторида бора содержащие гидроксо-группу в *орто*-положении фенильного кольца: *о*-гидроксидибензоилметанат дифторида бора ( $\text{HODVMBF}_2$ ) и *р*-бензоилокси, *о*-гидроксидибензоилметанат дифторида бора ( $\text{VzHODVMBF}_2$ ) (схема 57).



При воздействии газообразных аминов (аммиак, метиламин, триэтиламин, пиперидин, пиридин) на  $\text{HODVMBF}_2$ , нанесенный на фильтровальную бумагу и пластины для ТСХ (Sorbfil ПТСХ-АФ-А), во всех случаях наблюдается уменьшение интегральной интенсивности люминесценции в  $\sim 10$  раз. При этом исчезает полоса люминесценции  $\text{HODVMBF}_2$  480 нм и появляется малоинтенсивная полоса люминесценции в синей части спектра 420-450 (рисунок 6.33 а). Интенсивность коротковолновой полосы возрастает при увеличении концентрации амина в газовой фазе (рисунок 6.33 б).

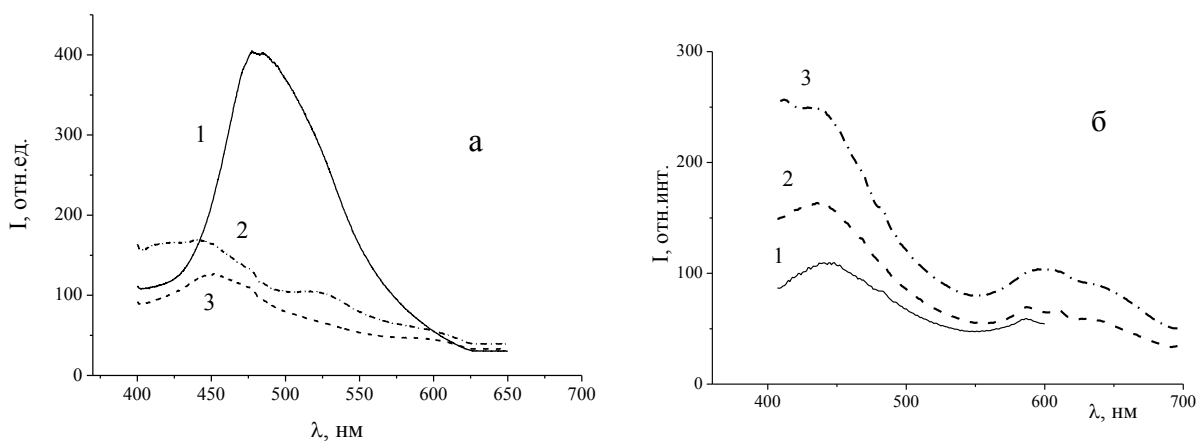


Рисунок 6.33 - (а) Изменение спектра люминесценции  $\text{HODVMBF}_2$  нанесенного на фильтровальную бумагу в парах аминов: 1 - исходный, 2 - в парах триэтиламина, 3 - в парах аммиака. (б) Изменение спектра люминесценции  $\text{HODVMBF}_2$  нанесенного на фильтровальную бумагу над растворами с различной концентрацией аммиака: 1 –  $\omega(\text{NH}_3) = 4.18\%$  ( $P(\text{NH}_3) = 27.4$  мм. рт. ст.), 2 -  $\omega(\text{NH}_3) = 10.15\%$  ( $P(\text{NH}_3) = 80.6$  мм. рт. ст.), 3 -  $\omega(\text{NH}_3) = 16.64\%$  ( $P(\text{NH}_3) = 166.1$  мм. рт. ст.). Парциальные давления аммиака при соответствующих концентрациях в воде приведены в [328]

Взаимодействие  $\text{HODVMBF}_2$  и  $\text{VzHODVMBF}_2$  с водой и аммиаком проводили в растворе в абсолютном ТГФ. На рисунке 6.34 представлены изменения спектров поглощения, происходящие при добавлении к растворам  $\text{HODVMBF}_2$  и  $\text{VzHODVMBF}_2$  в абсолютном ТГФ воды и водного раствора аммиака. Добавление воды к раствору  $\text{HODVMBF}_2$  приводит к батохромному смещению длинноволновой полосы спектра поглощения относительно спектра в абсолютном ТГФ (рисунок 6.34а) При добавлении к растворам  $\text{HODVMBF}_2$  и  $\text{VzHODVMBF}_2$  водного аммиака происходит депротонирование гидроксо-группы, сопровождающееся возникновением на атоме кислорода отрицательного заряда, аналогично превращению фенолов в фенолят-ионы. При этом длинноволновая полоса претерпевает батохромный сдвиг до 507 нм для  $\text{HODVMBF}_2$  и до 492 для  $\text{VzHODVMBF}_2$ , а растворы этих соединений приобретают красный цвет. Такие же изменения цвета раствора с бесцветного на красный происходят при добавлении к раствору

НОДВМВF<sub>2</sub> ряда алифатических аминов (метиламин, триэтиламин, пиперидин) и пиридина.

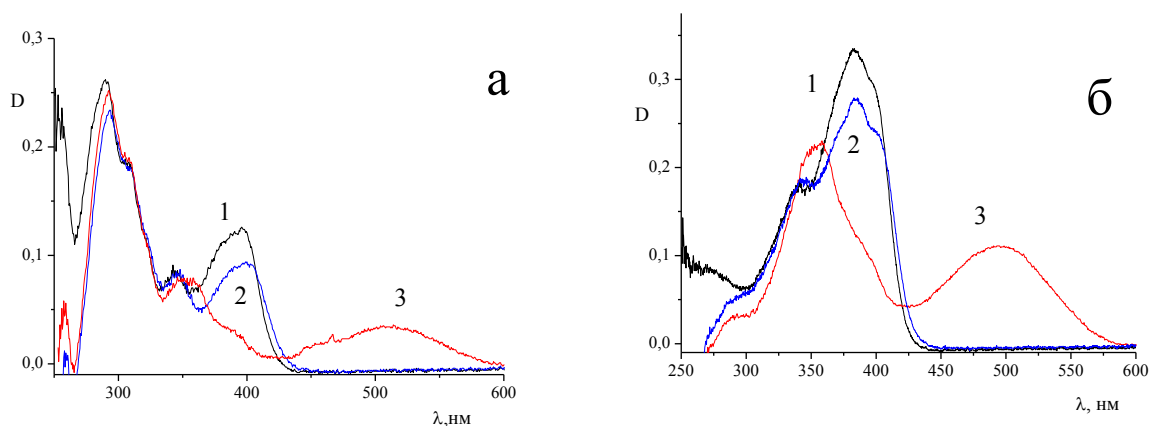


Рисунок 6.34 - Спектры поглощения (а) - НОДВМВF<sub>2</sub>: 1 - в абсолютном ТГФ, 2 - после добавления воды, 3 – после добавления аммиака; (б) - VzНОДВМВF<sub>2</sub>: 1 - в абсолютном ТГФ, 2 - после добавления воды, 3 – после добавления аммиака

Для НОДВМВF<sub>2</sub> и его сольватов с водой и триэтиламином провели квантово-химические расчеты, в результате которых получены геометрические, электронные и спектральные характеристики. На рисунке 6.35 представлено строение молекулярных орбиталей НОДВМВF<sub>2</sub>. ВЗМО локализована на хелатном и фенильном кольцах и кислороде гидроксо-группы, НСМО, как и в большинстве других β-дикетонатов дифторида бора, делокализована по всей молекуле (рисунок 6.35). Первая полоса в теоретически рассчитанном спектре поглощения (387.83 нм, сила осциллятора 0.3) соответствует практически чистому переходу электрона с ВЗМО на НСМО (таблица 34). Следующая полоса (334.62 нм, сила осциллятора 0.53) соответствует переходу с ВЗМО-1, делокализованной по всей молекуле, на НСМО. В экспериментальном спектре поглощения в гексане (рисунок 6.36) наибольшую интенсивность имеет полоса с максимумом 285 нм, которой в расчетном спектре соответствует полоса 279.74 нм с силой осциллятора 0.068 обусловленная переходам с ВЗМО-3 на НСМО и с ВЗМО на НСМО+1 (таблица 32).

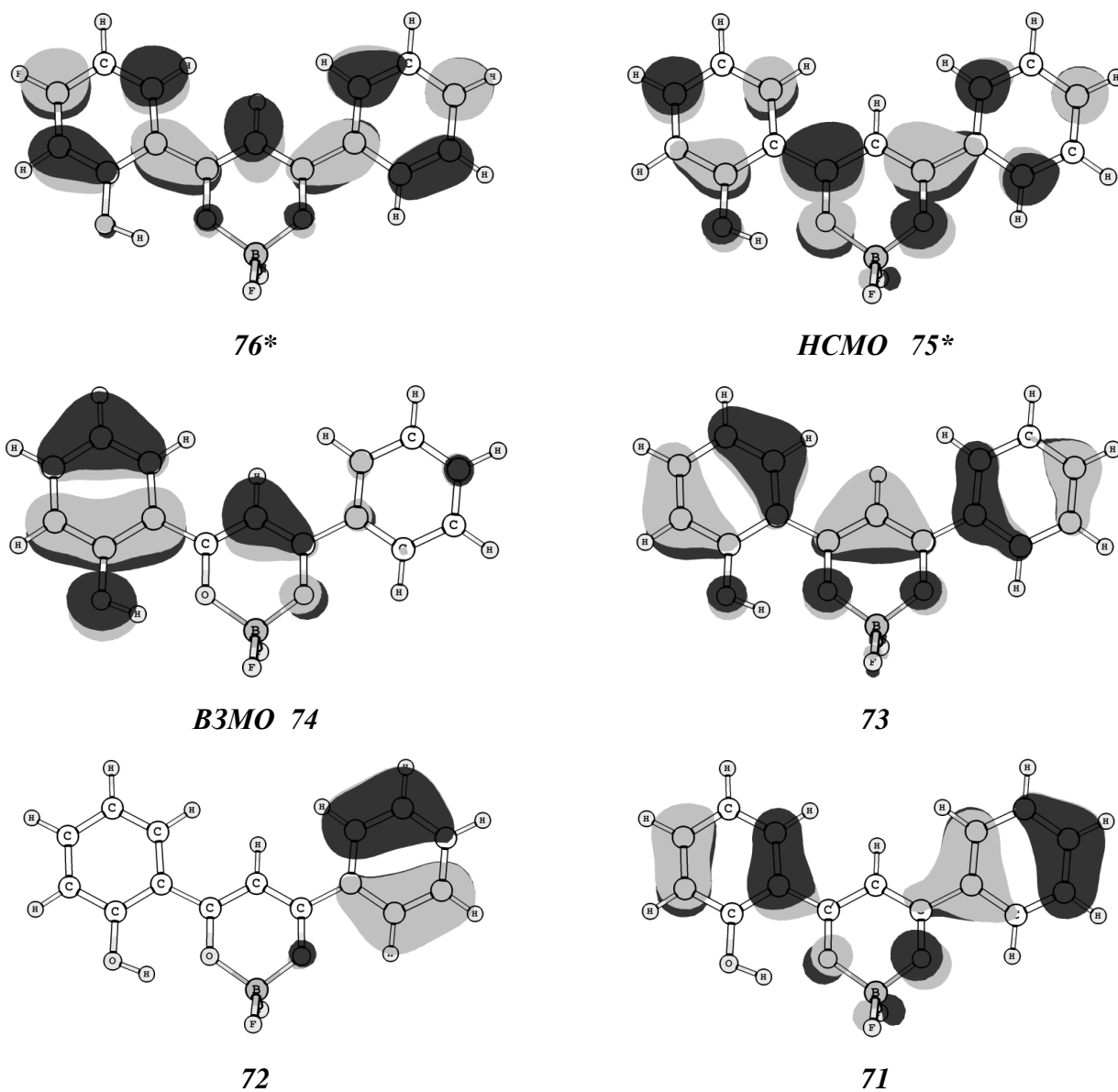


Рисунок 6.35 - Строение молекулярных орбиталей  $\text{HODVMBF}_2$

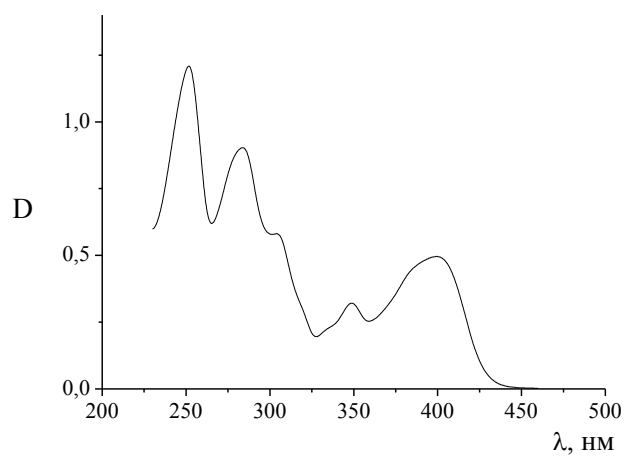


Рисунок. 6.36 - Спектр поглощения  $\text{HODVMBF}_2$  в гексане

Таблица 32 - Значения энергии (E) и силы осцилляторов (f) синглет-синглетных переходов в электронном спектре поглощения и экспериментальный спектр поглощения раствора HODBMBF<sub>2</sub> в гексане

Расчетный спектр					$\lambda_{\text{эксп}}^*$ ,
Состояние	Переход (%)	E, эВ	$\lambda$ , нм	f	нм
1	74→75 (96)	3.1968	387.83	0.300	401
2	73→75 (96)	3.7052	334.62	0.530	348
3	72→75 (96)	4.0412	306.8	0.017	305
4	71→75 (83) + 74→76 (12)	4.4321	279.74	0.068	285
5	74→76 (55) + 70→75 (29)	4.6574	266.21	0.003	
6	69→75 (86) + 70→75 (10)	4.7055	263.49	0.002	
7	70→75 (57) + 74→76 (26)	4.8005	258.27	0.034	251
8	73→76 (55) + 74→77 (29)	5.1863	239.06	0.018	
9	74→77 (39) + 73→76 (34) + 72→76 (15)	5.2497	236.17	0.013	
10	72→76 (40) + 74→77 (29) + 73→77 (17)	5.5014	225.37	0.015	
11	74→78 (50) + 71→76 (14) + 68→75 (11)	5.6783	218.35	0.027	

П р и м е ч а н и е - номера молекулярных орбиталей соответствуют рисунку 6.35.

В молекуле HODBMBF<sub>2</sub> наблюдается водородная связь между водородом гидроксо-группы и близлежащим кислородом хелатного цикла. При взаимодействии HODBMBF<sub>2</sub> с молекулой воды внутримолекулярная водородная связь раскрывается и образуется водородная связь между водородом гидроксо-группы и кислородом молекулы воды (рисунок 6.37). При этом происходит увеличение длины связи O-H гидроксо-группы и уменьшение длины связи C-O кислорода гидроксо-группы с углеродом фенильного кольца (таблица 33). При взаимодействии HODBMBF<sub>2</sub> с триэтиламином происходит полный переход протона к атому азота с образованием катиона триэтиламмония, и дальнейшее уменьшение длины связи C-O 1.339, 1.331, 1.327 Å, соответственно (рисунок 6.37, таблица 33). При нарушении внутримолекулярной водородной связи молекуле HODBMBF<sub>2</sub> наблюдается увеличение угла между фенильным кольцом с гидроксогруппой и хелат-

ным циклом: торсионный угол O(2)-C(3)-C(12)-C(11) для исходной молекулы  $2.78^\circ$ , для гидрата  $16.81^\circ$ , для аниона  $19.92^\circ$ .

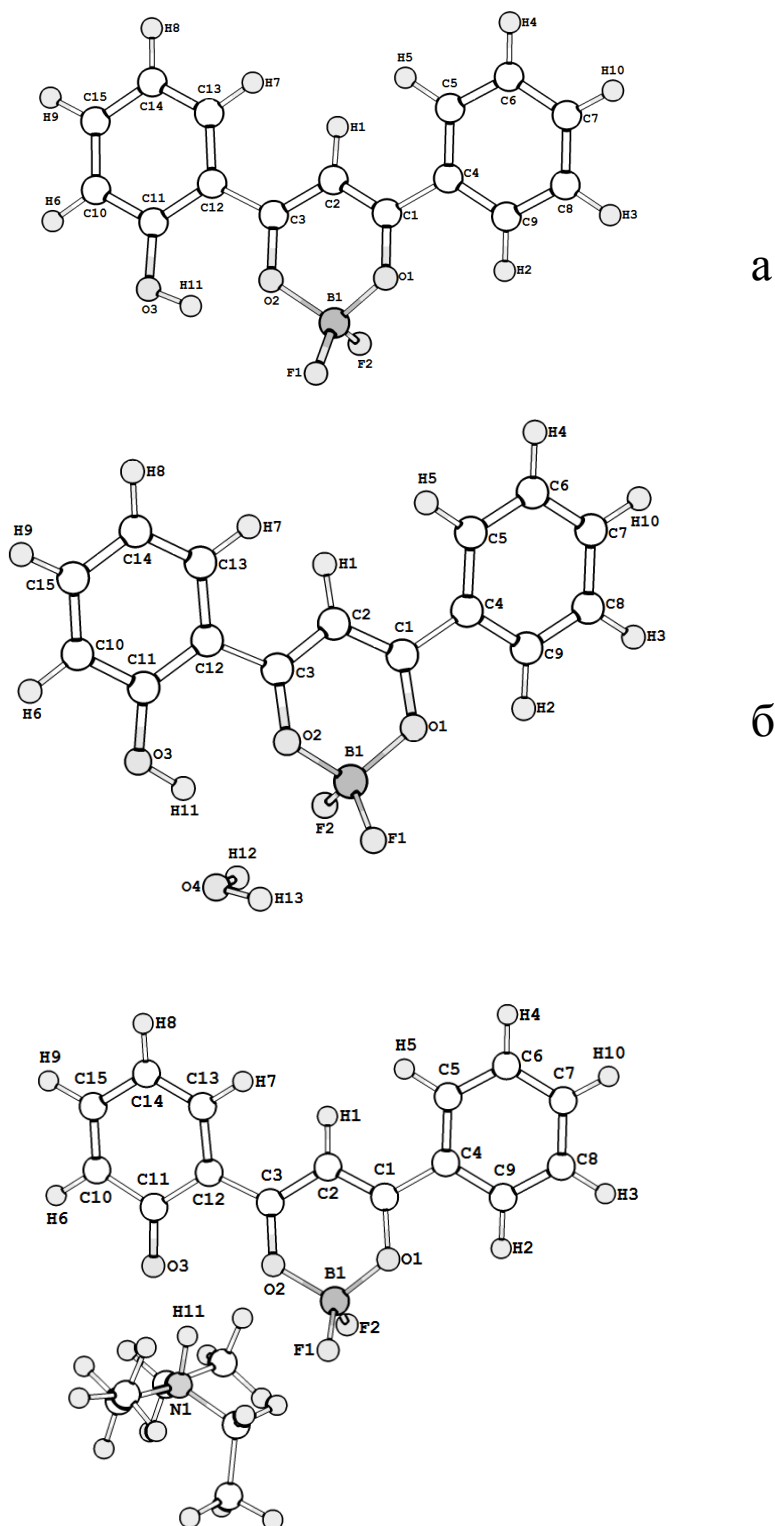


Рисунок 6.37 - Структура: (а) - молекулы  $\text{HODVMBF}_2$ ; (б) - гидрата  $\text{HODVMBF}_2$ ; (в) - аддукта  $\text{HODVMBF}_2$  с триэтиламинном

Таблица 33 - Теоретически рассчитанные длины связей в молекуле  
 $\text{HODBMBF}_2$  и в его аддуктах с водой и триэтиламиноном

Связь	$l, \text{Å}$		
	$\text{HODBMBF}_2$	$\text{HODBMBF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{HODBMBF}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
B-F(1)	1.361	1.375	1.386
B-F(2)	1.371	1.391	1.402
B-O(1)	1.502	1.486	1.478
B-O(2)	1.533	1.508	1.497
C(1)-O(1)	1.298	1.305	1.314
C(3)-O(2)	1.310	1.303	1.310
C(1)-C(2)	1.394	1.390	1.377
C(2)-C(3)	1.401	1.406	1.423
C(1)-C(4)	1.476	1.475	1.480
C(4)-C(5)	1.404	1.404	1.403
C(5)-C(6)	1.389	1.389	1.390
C(6)-C(7)	1.395	1.395	1.395
C(7)-C(8)	1.394	1.394	1.394
C(8)-C(9)	1.389	1.390	1.391
C(9)-C(4)	1.404	1.404	1.403
C(3)-C(12)	1.460	1.455	1.439
C(12)-C(13)	1.415	1.418	1.425
C(13)-C(14)	1.378	1.376	1.371
C(14)-C(15)	1.403	1.404	1.414
C(15)-C(10)	1.380	1.378	1.369
C(10)-C(11)	1.405	1.411	1.441
C(11)-C(12)	1.426	1.429	1.458
C(11)-O(3)	1.339	1.331	1.272
O(3)-H(11)	0.975	0.980	1.639
H(11)-O(4)		1.940	
H(11)-N(1)			1.063

Образование гидрата не оказывает значительного влияния на строение ВЗМО и НСМО  $\text{HODVMBF}_2$ . При образовании аддукта  $\text{HODVMBF}_2$  с триэтиламином, в структуру ВЗМО-1 и ВЗМО-2 значительный вклад вносят p-орбитали атома кислорода гидроксогруппы (рисунок 6.38, таблица 34).

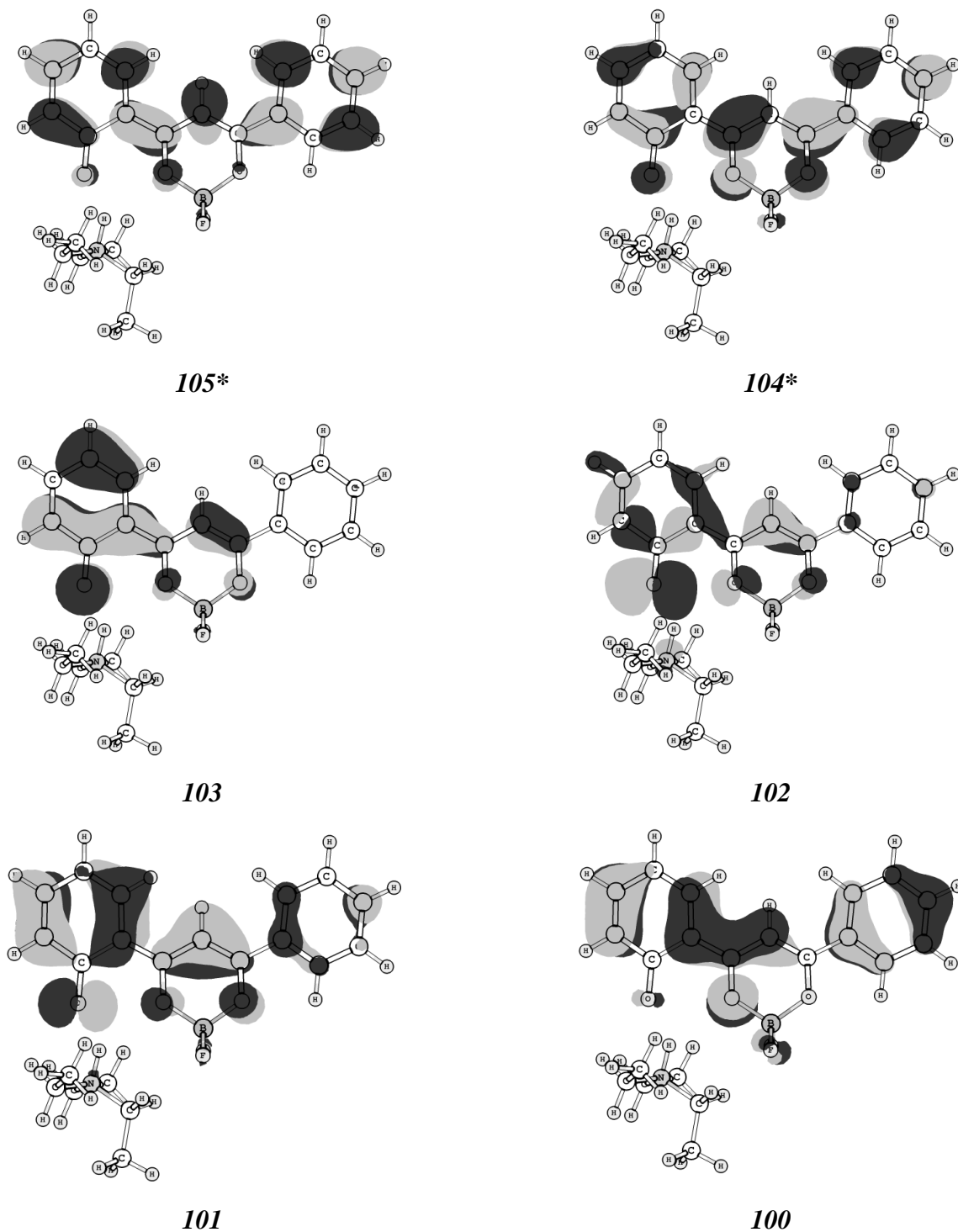


Рисунок 6.38 - Строение орбиталей аддукта  $\text{HODVMBF}_2$  с триэтиламином



Усиление взаимодействия между атомом кислорода гидроксигруппы и  $\pi$ -системой молекулы при переходе от  $\text{HODVMBF}_2$  к его аддукту с водой и с триэтиламином приводит к батохромному смещению перехода ВЗМО-НСМО: 387.83, 405.10, 471.13 нм, соответственно. Теоретические спектры находятся в хорошем соответствии с экспериментом: в экспериментальном спектре поглощения максимум длинноволновой полосы изменяется при переходе от  $\text{HODVMBF}_2$  к его аддукту с водой и с триэтиламином: 391, 400 и 478 нм.

Таблица 34 - Значения энергии (E) и силы осцилляторов (f) синглет-синглетных переходов в электронном спектре поглощения аддукта  $\text{HODVMBF}_2$  с триэтиламином

Состояние	Переход (%)	E, эВ	$\lambda$ , нм	f
1	103→104 (98)	2.6316	471.13	0.251549
2	102→104 (78) + 101→104 (16)	3.2397	382.7	0.033531
3	101→104 (74) + 102→104 (16)	3.7147	333.77	0.49047
4	103→105 (85)	3.9489	313.97	0.005453
5	103→106 (83) + 99→104 (13)	4.2545	291.42	0.000736
6	99→104 (77) + 103→106 (12)	4.4541	278.36	0.022586
7	100→104 (85)	4.5344	273.43	0.061574
8	102→105 (84)	4.798	258.41	0.001286
9	98→104 (85)	4.8701	254.58	0.044042
10	103→107 (99)	5.0582	245.12	0.000919
11	101→105 (57) + 97→104 (18)	5.113	242.49	0.007625
12	97→104 (64) + 101→105 (11)	5.1305	241.66	0.005555
13	103→108 (72)	5.2136	237.81	0.03557
14	102→106 (51) + 101→106 (24)	5.3293	232.65	0.015175

П р и м е ч а н и е - номера молекулярных орбиталей соответствуют

рисунку 6.38

В спектрах возбуждения люминесценции и люминесценции  $\text{HODVMBF}_2$  и  $\text{VzHODVMBF}_2$  при добавлении воды и аммиака наблюдаются более значительные изменения, чем в спектрах поглощения (рисунок 6.39). Происходит значительное уменьшение интенсивности и гипсохромное смещение максимума спектра люминесценции (рисунок 6.39). Спектры возбуждения люминесценции смещаются гипсохромно, при этом в спектрах возбуждения люминесценции аддуктов с водой и аммиаком не проявляется длинноволновая полоса, соответствующая полосе перехода  $S_0 \rightarrow S_1$  в спектрах поглощения (сравните рисунки 6.34 и 6.39).

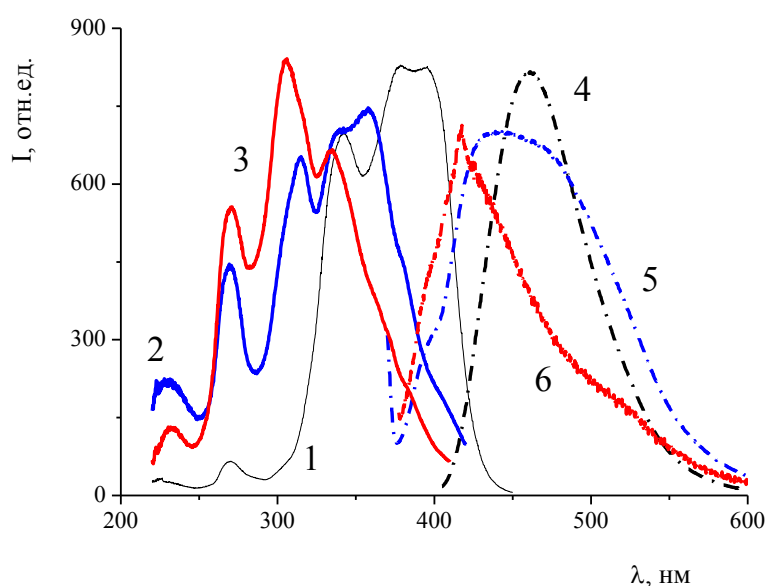


Рисунок 6.39 - Нормированные спектры раствора  $\text{HODVMBF}_2$  в диоксане  $C = 10^{-5}$  моль/л: 1, 2, 3 - возбуждения люминесценции, 4, 5, 6 - люминесценции; 1, 4 - исходный раствор, 2, 5 - после добавления воды, 3, 6 - после добавления аммиака

Как показывают квантово-химические расчеты, при раскрытии внутримолекулярной водородной связи и образовании водородной связи с молекулой воды, и аниона с молекулой триэтиламина происходит усиление влияния  $n$ -электронов кислорода на  $\pi$ -систему молекулы и длинноволновая полоса приобретает характер  $\pi\pi^*$ . При этом наблюдается уменьшение длины связи  $\text{C}(11)\text{-O}(3)$  с 1.339 в  $\text{HODVMBF}_2$  до 1.272 Å в аддукте с аммиаком и нарушение ароматичности фенильного кольца и квазиароматичности хелатного цикла (рисунок 6.38, таблица

35). Как известно [329], многие соединения при возбуждении в полосе  $\pi\pi^*$  поглощения не люминесцируют, в подобных случаях часто наблюдается эффективная интеркомбинационная конверсия. Вероятно, при образовании аддуктов  $\text{HODMBBF}_2$  с водой и аммиаком изменения в спектрах возбуждения люминесценции (выключение из спектров полосы перехода  $S_0 \rightarrow S_1$ ) так же обусловлено увеличением взаимодействия  $n$ -электронов кислорода с  $\pi$ -системой молекулы. Спектры возбуждения люминесценции аддуктов совпадают с коротковолновой частью их спектров поглощения (рисунки 6.34, 6.39). На основании приведенных данных можно предположить, что малоинтенсивная коротковолновая люминесценция аддуктов  $\text{HODMBBF}_2$  с водой и аммиаком обусловлена люминесценцией с  $S_2$  уровня.

Таким образом, несмотря на значительное bathochromное смещение длинноволновой полосы поглощения при добавлении аммиака и аминов к растворам *o*-гидроксидибензоилметанатов дифторида бора происходит гипсохромное смещение спектров возбуждения люминесценции и значительное тушение люминесценции. Аналогичное поведение (изменение окраски, цвета люминесценции и тушение люминесценции) наблюдается для этих соединений на твердых носителях при воздействии газообразных аминов, что позволяет использовать данные люминофоры в качестве люминесцентных сенсоров.

### 6.3 Образование сольвата дибензоилметаната дифторида бора с бензолом

Особенностью  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора является их достаточно сильное донорно-акцепторное взаимодействие с органическими электронодонорными соединениями, приводящее к образованию эксиплексов в возбужденном состоянии. В частности, образование эксиплексов  $\text{DBMBF}_2$  с бензолом и его метилпроизводными в растворах циклогексана было детально исследовано в работах [24, 25, 174]. В работе [174] было показано, что  $\text{DBMBF}_2$  образует электронодонорно-акцепторный комплекс с ароматическими углеводородами не только в возбужденном, но и в основном состоянии. В связи с этим возникает закономерный во-

прос: возможно ли выделение подобных комплексов в кристаллическом состоянии?

При нагревании порошка  $\text{DBMBF}_2$  в бензоле в течении часа на водяной бане  $t=70^\circ\text{C}$  желтый порошкообразный осадок превращается в бледно-желтые прозрачные кристаллы (рисунок 6.40а). При УФ облучении они люминесцируют ярко-голубым светом. На воздухе кристаллы сначала покрываются желтым налетом (рисунок 6.40б) с зеленой люминесценцией, а затем в течении 10-12 часов растрескиваются и превращаются в желтый порошок.



Рисунок 6.40 - Микрофотографии кристаллов  $\text{DBMBF}_2$ , полученные на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе LEXT OLS 3100: (а) - сольват только что вынутый из раствора, (б) - через два часа выветривания бензола

Подобные изменения обычно наблюдаются при потере кристаллосольватами молекул растворителя. Действительно, данные термогравиметрического анализа прозрачных кристаллов соответствует составу комплекса  $\text{DBMBF}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  1:1 (потеря массы при  $t=86.5^\circ$  составляет 19.85%, рисунок 6.41); температура плавления оставшегося после потери бензола порошка соответствует т. пл.  $\text{DBMBF}_2$  [33].

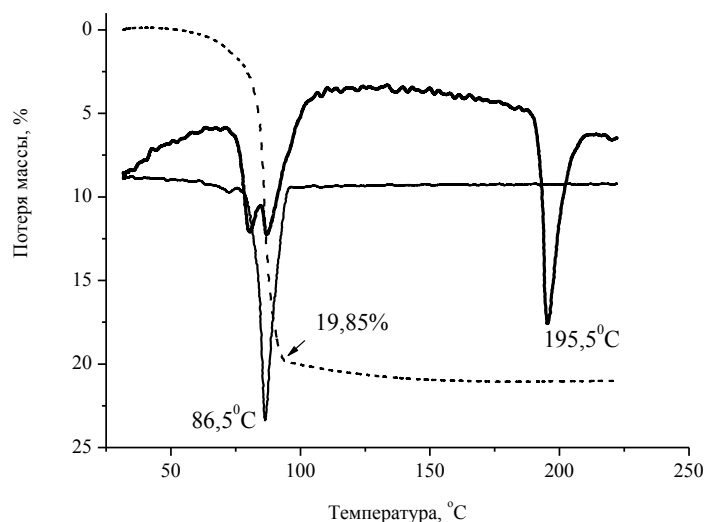


Рисунок 6.41 - Термогравиметрия сольвата  $\text{DBMBF}_2$  с бензолом

С целью более детального изучения механизма взаимодействия дибензоилметаната дифторида бора с бензолом проведены модельные квантовохимические расчеты, в результате которых получены геометрические, электронные и спектральные характеристики молекул  $\text{DBMBF}_2$ , бензола и сольвата  $\text{DBMBF}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ .

Как ВЗМО, так и низшая свободная НСМО молекулярные орбитали  $\text{DBMBF}_2$  являются орбиталями  $\pi$ -типа. Энергетический интервал между ними составляет 3.91 эВ. Переход ВЗМО - НСМО сопровождается перераспределением электронной плотности внутри хелатного кольца, в основном между атомами углерода  $\text{C}_\beta$  и  $\text{C}_\gamma$ . Теоретически рассчитанный спектр поглощения  $\text{DBMBF}_2$  содержит интенсивную первую полосу 344.25 нм с силой осциллятора 0.82. Эта полоса соответствует переходу системы в первое возбужденное состояние, которое соответствует практически чистому переходу электрона с ВЗМО на НСМО. Следующие две близлежащие полосы при 317.47 и 317.21 нм соответствуют смешанным возбужденным состояниям, образованным переходами с орбиталей ВЗМО-2 и ВЗМО-1 на НСМО. Таким образом, согласно расчетам, переход  $\text{DBMBF}_2$  в возбужденное состояние является одноэлектронным и сопровождается перераспределением электронной плотности по атомам хелатного кольца.

Согласно результатам квантовохимического моделирования, образование аддукта  $\text{DBMBF}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  сопровождается выигрышем энергии 0.44 эВ. В

$\text{DBMBF}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  верхней занятой является молекулярная орбиталь, сосредоточенная на молекуле бензола. Это важная особенность электронного строения аддукта, отличающая его от молекулы  $\text{DBMBF}_2$  и оказывающая влияние на природу полос в спектрах поглощения и люминесценции. Энергетическая разность ВЗМО-НСМО составляет 3.21 эВ, что меньше по сравнению с  $\text{DBMBF}_2$  и косвенно свидетельствует о более легком переходе аддукта в возбужденное состояние.

Первые две полосы в расчетном спектре поглощения аддукта  $\text{DBMBF}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  при 450.65 и 441.65 нм имеют малую интенсивность и в спектре не проявляются. Эти полосы соответствуют двум возбужденным состояниям, образованным переходами с  $\pi$ -орбиталей бензола 91 и 90 на НСМО и, таким образом, являются состояниями с переносом заряда. Интенсивная полоса при 346.22 нм с силой осциллятора 0.84 имеет ту же природу, что и в  $\text{DBMBF}_2$ : она соответствует перераспределению электронной плотности внутри хелатного кольца и небольшому электродонорному эффекту фенильных групп. Действительно, спектры поглощения  $\text{DBMBF}_2$  в хлороформе и в бензоле практически совпадают (рисунок 6.42). В спектре запрещенных синглет-триплетных переходов полоса данной природы наиболее длинноволновая (498.12 нм).

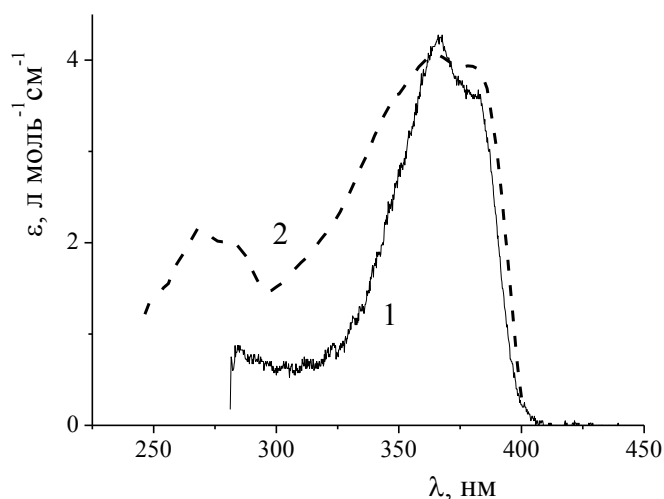


Рисунок 6.42 - Спектры поглощения  $\text{DBMBF}_2$  1 - в хлороформе, 2 - в бензоле

Для подробного исследования люминесцентных свойств сольвата дибензилметаната дифторида бора с бензолом было проведено сравнительное исследование спектрально-люминесцентных свойств растворов  $\text{DBMBF}_2$  в бензоле и хло-

роформе. Хлороформ, в отличие от бензола, не образует эксиплексов с  $\beta$ -дикетонатами дифторида бора. В хлороформе наблюдается структурированный спектр люминесценции (рисунок 6.43), симметричный спектру возбуждения люминесценции (выполняется правило Левшина). Хотя спектры поглощения в хлороформе и в бензоле практически совпадают (рисунок 6.42), для раствора в бензоле правило Левшина не выполняется: вместо группы полос 395, 416 и 440 нм появляется новая широкая полоса люминесценции 430 нм, связанная с образованием эксиплекса [102, 170].

При переходе от разбавленных растворов  $\text{DBMBF}_2$  к насыщенным в спектрах люминесценции и в хлороформе, и в бензоле появляется новая длинноволновая полоса люминесценции с максимумом 530 нм, относящаяся к полосе люминесценции эксимеров (рисунок 6.43). Образование эксимеров в насыщенных растворах подтверждается данными время-разрешенной спектроскопии (таблица 35).

Таблица 35 - Времена жизни возбужденного состояния  $\text{DBMBF}_2$  в растворах в бензоле и в хлороформе

С, моль/л	$\tau$ , нс (интенсивность, %)			
	бензол		хлороформ	
	430 нм	530 нм	425 нм	530 нм
$10^{-5}$	2.07	-	0.61	-
$10^{-3}$	1.95	-	0.82	-
насыщенный раствор: 0.031 для бензола, 0.9 для хлороформа	2.08 (15.60) 1.54 (86.40)	59.67 (86.56) 1.70 (13.44)	-	45.15

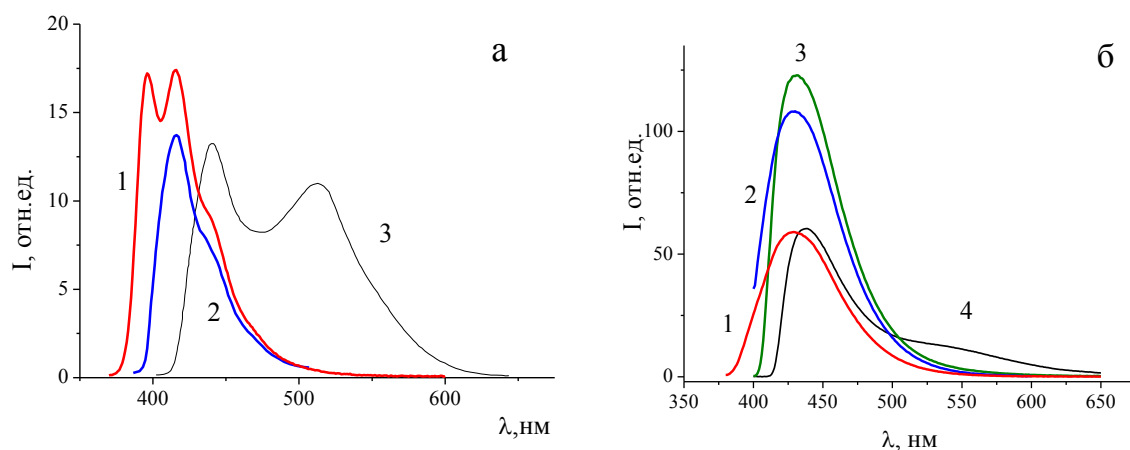


Рисунок 6.43 - Спектры флуоресценции растворов DBMBF<sub>2</sub>: (а) - в хлороформе: 1 –  $C = 10^{-5}$  моль/л, 2 –  $C = 0.01$  моль/л, 3 –  $C = 0.9$  моль/л. (б) - в бензоле 1 –  $C = 1.2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, 2 –  $C = 1.2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 3 –  $C = 3.1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 4 –  $C = 0.031$  моль/л (насыщенный раствор)

На рисунке 6.44 приведены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции DBMBF<sub>2</sub> и его сольвата с бензолом. Показано, что спектры возбуждения люминесценции кристаллов DBMBF<sub>2</sub> и сольвата практически совпадают, а максимум спектра люминесценции сольвата гипсохромно смещен на 90 нм относительно кристаллов DBMBF<sub>2</sub>.

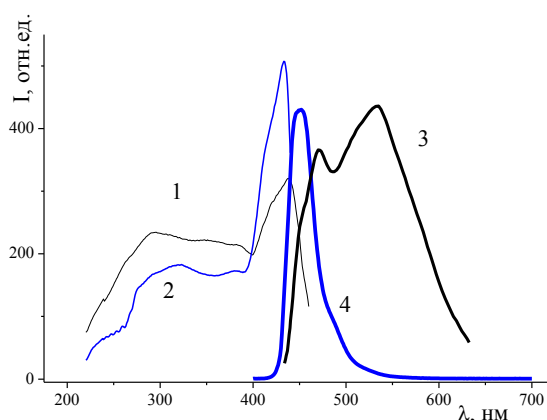


Рисунок 6.44 - Спектры возбуждения люминесценции кристаллов: 1 – DBMBF<sub>2</sub>, 2 – DBMBF<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; спектры люминесценции кристаллов 3 - DBMBF<sub>2</sub>, 4 – DBMBF<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>



В спектре люминесценции сольвата наблюдается узкая полоса с максимумом 451 нм, полуширина 34 нм (рисунок 6.44). В спектрах возбуждения люминесценции DBMBF<sub>2</sub> и его сольвата с бензолом наблюдаются узкие полосы с максимумом 437 и 434 нм, соответственно. Следует отметить, что для кристаллов β-дикетонатов дифторида бора, как правило, полуширина полос в спектре люминесценции достигает 70 – 110 нм [118, 330]. Узкие интенсивные полосы люминесценции практически резонансные полосам поглощения (возбуждения), наблюдаемые в спектре сольвата с бензолом DBMBF<sub>2</sub>, характерны для люминесценции J-агрегатов [331].

В отличие от сольвата, в спектре люминесценции кристаллов DBMBF<sub>2</sub> наблюдаются два максимума 470 и 532 нм (рисунок 6.44). Для более детального исследования спектр люминесценции кристаллов DBMBF<sub>2</sub> был разложен на субкомпоненты по функциям Гаусса: коротковолновая полоса с  $\lambda_{\max} = 470$  нм и полушириной 34 нм и широкая длинноволновая полоса с  $\lambda_{\max} = 532$  нм (120 нм). При исследовании размернозависимой люминесценции DBMBF<sub>2</sub> [231], было показано, что длинноволновая полоса относится к люминесценции эксимерных ловушек на краевых дефектах кристаллов. Дальнейшие исследования показали, что в спектрах возбуждения кристаллических β-дикетонатов дифторида бора присутствует узкая интенсивная полоса возбуждения J-агрегатов, расположенная на длинноволновом краю спектра поглощения, а в спектре люминесценции, кроме эксимерной, присутствует коротковолновая полоса J-агрегатов. Кристаллическая структура DBMBF<sub>2</sub> соответствует строению J-агрегатов типа «кирпичная кладка»: фенильные кольца одной молекулы перекрываются с фенильными кольцами двух других расположенных сверху и двух расположенных снизу [117]. Таким образом, в кристаллах DBMBF<sub>2</sub> наблюдается люминесценция J-агрегатов с максимумом 470 нм и эксимерная люминесценция с максимумом 532 нм. Существование J-агрегатов DBMBF<sub>2</sub> подтверждается присутствием в спектре поглощения, записанном для тонкой пленки DBMBF<sub>2</sub> на кварцевом стекле, полосы с максимумом 420 нм. Данная полоса совпадает с максимумом узкой полосы в спектре возбуж-

дения пленки и кристаллов и относится к поглощению (возбуждению) J-агрегатов DBMBF<sub>2</sub> (рисунок 6.45).

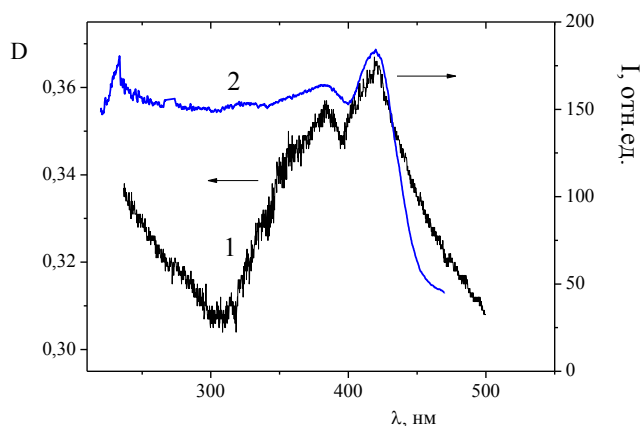


Рисунок 6.45 - Спектры тонкой пленки DBMBF<sub>2</sub> на кварцевом стекле 1 - поглощение 2 - возбуждение люминесценции

В спектре люминесценции сольвата, в отличие от кристаллов DBMBF<sub>2</sub>, наблюдается только узкая коротковолновая полоса с максимумом 451 нм (рисунок 6.44). Отсутствие эксимерной люминесценции кристаллического сольвата указывает на то, что молекулы бензола встроены между молекулами DBMBF<sub>2</sub> таким образом, что контакт между молекулами люминофора маловероятен. При образовании J-агрегатов реализуется экситонный механизм, для образования возбужденных систем органических молекул радиус Ферстера составляет 20-50 Å [332], что допускает присутствие между молекулами люминофора молекул растворителя, не мешающих при возбуждении системы образованию агрегатов. Действительно, в работе [333] описано образование J-агрегатов в кристаллах сольватов иодида 5,5',6,6'-тетрахлоро-1,1',3,3'-тетраэтилбензимидазолкарбоцианина. Близость спектров возбуждения кристаллов DBMBF<sub>2</sub> ( $\lambda_{ex} = 437$  нм) и его сольвата с бензолом ( $\lambda_{ex} = 434$  нм) (рисунок 6.44) указывает на то, что присутствие молекул бензола, разделяющих молекулы люминофора в кристаллосольвате, не препятствует образованию J-агрегатов, и в обоих кристаллах образуются J-агрегаты близкого строения.

#### **6.4 Образование эксиплексов дибензоилметаната дифторида бора с парами летучих органических соединений**

Особенностью DBMBF<sub>2</sub> является наличие у него большого дипольного момента (6.7 D) в основном состоянии [37] и хорошо выраженных сольватофлуорохромных свойств [232], что делает его перспективным флуоресцентным молекулярным сенсором для детектирования полярных органических соединений.

Другой особенностью дибензоилметаната дифторида бора является его достаточно сильное донорно-акцепторное взаимодействие с органическими донорами электрона с образованием комплексов с переносом заряда в основном состоянии и эксиплексов в возбужденном состоянии. В частности, образование флуоресцентных комплексов 1:1 DBMBF<sub>2</sub> с бензолом и его метилпроизводными в растворах циклогексана было детально исследовано в работах [24, 25].

Очевидно, что образование такого рода эксиплексов должно иметь свои особенности в газовой фазе. В данной работе впервые было изучено взаимодействие красителя DBMBF<sub>2</sub>, иммобилизованного в функциональном слое пластин для ТСХ-хроматографии, с парами полярных растворителей – хлороформа, ацетона, этанола и толуола, концентрации которых в воздухе соответствовали их концентрациям в разбавленных растворах. Показано, что характер тушения флуоресценции поверхностно-иммобилизованного DBMBF<sub>2</sub> изученными аналитами определяется их природой и что в этих условиях, несмотря на сравнительно небольшие концентрации паров толуола, образуются флуоресцирующие эксиплексы DBMBF<sub>2</sub> с толуолом.

На рисунке 6.46 представлены спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции DBMBF<sub>2</sub>, иммобилизованного на силикатной матрице. Сканирование длины волны возбуждающего света показало, что спектр возбуждения флуоресценции имеет два максимума в районе 365 и 380 нм. В отсутствие паров аналитов интенсивность флуоресценции образцов с максимумом в районе 415-420 нм не изменяется со временем. Экспонирование образцов ненасыщенными парами полярных растворителей приводит к различным результатам в зависимости от природы растворителей.

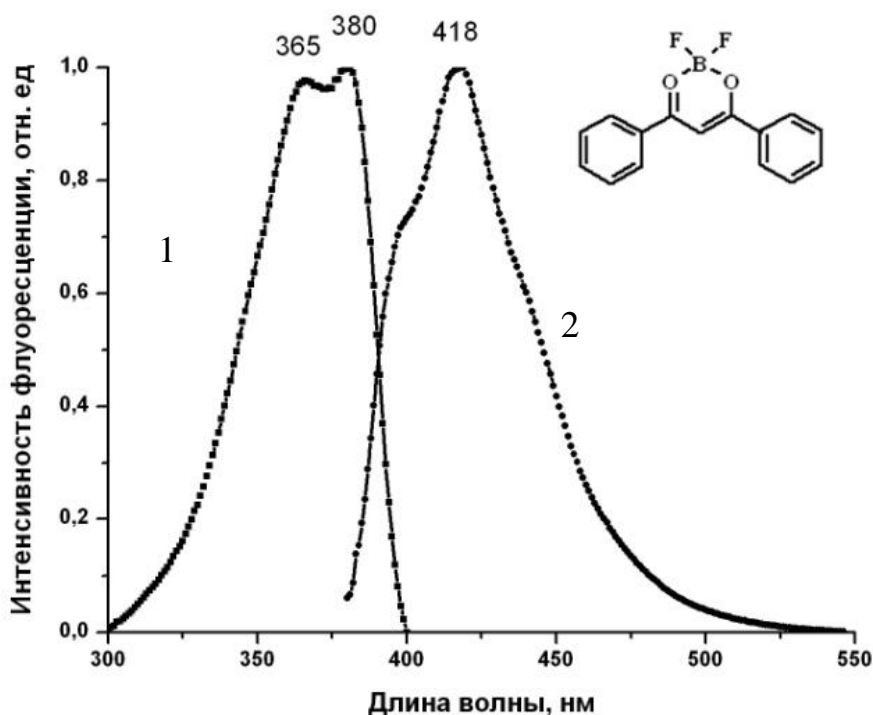


Рисунок 6.46 - Спектры DBMBF<sub>2</sub> иммобилизованного на силикатной матрице 1 - флуоресценции, 2 - возбуждения флуоресценции

В случае хлороформа интенсивность флуоресценции в области 415-420 нм не меняется со временем. Характер изменения интенсивности со временем экспонирования в случае паров ацетона приведен на рисунке 6.47. Как видно из приведенных данных, при появлении паров ацетона наблюдается тушение флуоресценции. Процесс полностью обратим, и после удаления паров (продувки бокса воздухом) первоначальная интенсивность восстанавливается. Наблюдаемые изменения не связаны с облучением образцов зондирующим светом ( $\lambda = 360-380$  нм) во время экспонирования. Близкие по величине изменения интенсивности наблюдаются после экспонирования образцов в темноте в течение таких же промежутков времени. Аналогичные изменения наблюдаются в случае этанола. При появлении паров этанола (при освещении образца зондирующим светом с длиной волны 360 нм или в темноте) происходит частичное тушение флуоресценции красителя, но после удаления паров свечение образцов полностью восстанавливается.

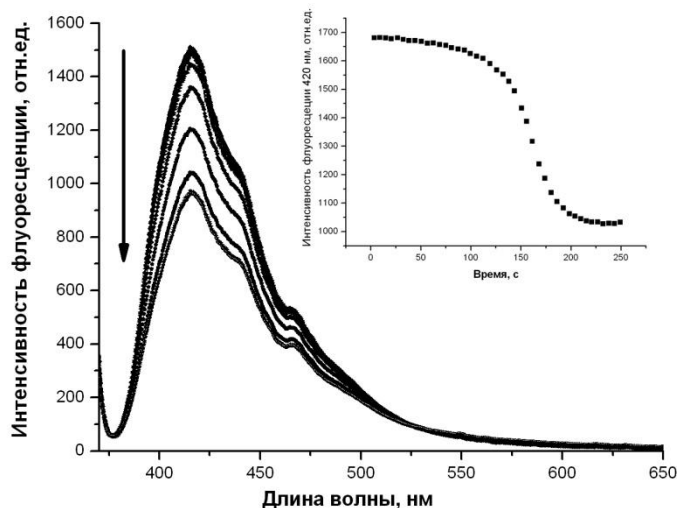


Рисунок 6.47 - Изменение спектра флуоресценции образца при экспонировании ненасыщенными парами ацетона. На вставке показана кинетика изменения интенсивности флуоресценции

Отсутствие каких-либо спектральных изменений в случае хлороформа, дипольный момент которого равен  $1.02 D$ , и значительные изменения интенсивности флуоресценции в случае этанола и ацетона, дипольные моменты которых равны  $1.7$  и  $2.9 D$ , соответственно, означает, что наблюдаемое тушение флуоресценции связано, вероятнее всего, не с диполь-дипольными, а со специфическими межмолекулярными взаимодействиями (в частности, с образованием водородных связей между красителем и аналитом). Следует отметить, что роль таких взаимодействий может быть особенно велика в газовой (паровой) фазе, когда образование полных сольватных оболочек вокруг иммобилизованных на матрице молекул красителей-индикаторов представляется маловероятным.

На рисунке 6.48 представлены типичные результаты для случаев экспонирования образцов парами толуола. Видно, что при концентрации толуола в воздухе порядка  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л так же наблюдается тушение флуоресценции иммобилизованного  $DBMBF_2$ , 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. Согласно литературным данным относительно образования комплексов между  $DBMBF_2$  и метилпроизводными бензола в растворах [24, 25], излучение с максимумом при  $485$  нм должно

быть приписано комплексу, образованному между возбужденной молекулой DBMBF<sub>2</sub> и молекулой толуола (эксиплекс DBMBF<sub>2</sub>-толуол).

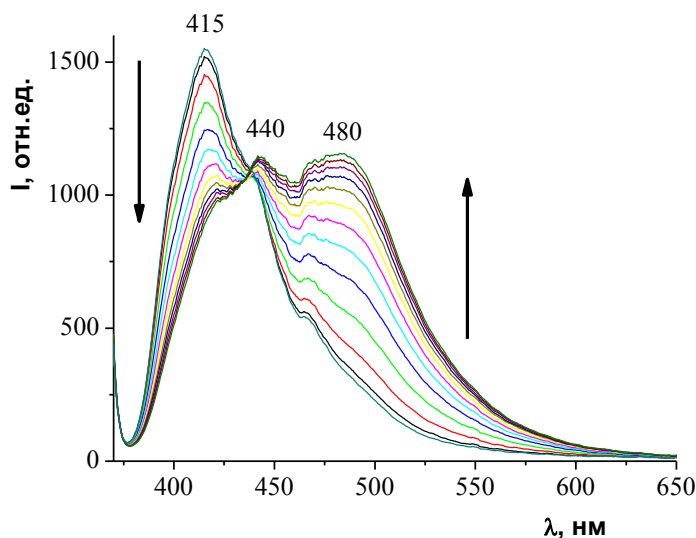


Рисунок 6.48 - Изменение спектра флуоресценции образца, содержащего иммобилизованный DBMBF<sub>2</sub>, при экспонировании парами толуола (начальная концентрация  $c \approx 6700$  млн<sup>-1</sup>, спектры записаны с интервалом 4 с)

Следует отметить, что положение максимума флуоресценции этого эксиплекса значительно (на 40-50 нм) сдвинуто в область длинных волн по сравнению с положением максимума аналогичного эксиплекса в растворах циклогексана (440 нм, согласно данным работы [175]). Этот эффект может быть связан с известным из литературы влиянием полярности матрицы на положение полосы флуоресценции эксиплексов [334].

Следует отметить так же, что одной из самых интересных особенностей наблюдаемых спектральных изменений в случае образования эксиплекса DBMBF<sub>2</sub> с толуолом является появление изоэмиссионной точки в районе 440 нм, положение которой так же сильно сдвинуто в длинноволновую сторону по сравнению со спектрами толуольных эксиплексов в растворах. В растворах положение изоэмиссионной точки зависит от количества метильных групп в молекулах метилзаме-

щенных бензола и наблюдается приблизительно в этой области только для производного с четырьмя метильными группами (1,2,3,4-тетраметилбензола) [25].

Как известно, в простейших случаях существование изоэмиссионных (так же как и изобестических) точек указывает на взаимные превращения двух форм излучающих (поглощающих) центров. Очевидно, что в данном случае такими центрами следует считать мономер  $\text{DBMBF}_2$  и эксиплекс  $\text{DBMBF}_2$ -толуол. Было установлено, что аналогичные спектральные изменения, сопровождающиеся появлением эксиплексной флуоресценции и изоэмиссионной точки, наблюдаются так же в случае воздействия на образцы паров *мета*-ксилола (рисунок 6.49).

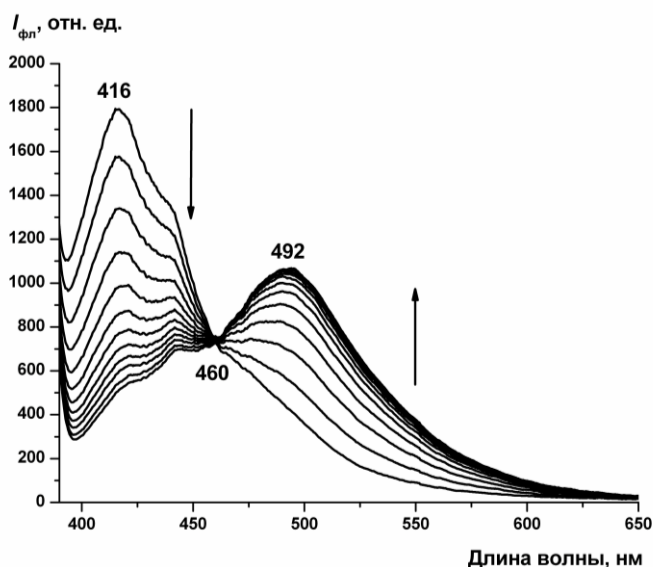


Рисунок 6.49 - Изменение со временем спектра флуоресценции  $\text{DBMBF}_2$ , адсорбированного на силикагеле, в присутствии паров *м*-ксилола (начальная концентрация  $c \approx 6000 \text{ млн}^{-1}$ , спектры записаны с интервалом 4 с)

Следует отметить, что как положение максимума полосы флуоресценции эксиплекса  $\text{DBMBF}_2$ -*м*-ксилол, так и положение изоэмиссионной точки сдвинуты в длинноволновую область спектра по сравнению со случаем толуола.

Таким образом, показано, что краситель  $\text{DBMBF}_2$ , адсорбированный на силикатных микрочастицах ТСХ-пластин, обладает интенсивной флуоресценцией, которая обратимо тушится в присутствии ненасыщенных паров ацетона, этанола, толуола и *м*-ксилола. В случае толуола наблюдается образование флуоресци-

рующих эксиплексов DBMBF<sub>2</sub>-толуол предположительно состава 1:1. Предположено участие молекул циклогексана в процессах тушения флуоресценции таких эксиплексов в растворах и на поверхности силикатных частиц.

Полученные данные могут быть использованы при разработке сенсорных материалов для детектирования паров химических соединений, в частности, паров полярных растворителей и моноциклических ароматических углеводородов.

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 нм для *пара*-ксилола. Это делает возможным в случае чистых паров определение природы (идентификацию) моноциклического ароматического углеводорода по измеренному положению его изоэмиссионной точки. Следует отметить так же, что положение максимумов и изоэмиссионных точек для одного и того же аналита отличается для DBMBF<sub>2</sub> и его метил- и метоксипроизводных. Это делает возможным изготовление матриц из сенсорных элементов на основе DBMBF<sub>2</sub> и его метил- и метоксипроизводных, повышающих надежность определения конкретного аналита.

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.



## ГЛАВА 7 Взаимосвязь кристаллического строения и спектрально-люминесцентных свойств $\beta$ -дикетонатов дифторидов бора

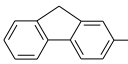
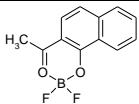
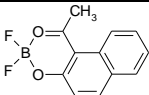
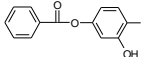
$\beta$ -Дикетонаты дифторида бора, в отличие от большинства органических соединений, ярко люминесцируют не только в растворе, но и в кристаллах [335]. Благодаря яркой люминесценции и хорошей фотоустойчивости в кристаллическом состоянии  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора могут использоваться в качестве люминофора в OLED [336]. Среди  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора встречаются соединения имеющие в кристаллическом состоянии люминесценцию от ярко-голубой до инфракрасной. В последнее время особое внимание уделяется синим люминофорам, как составляющей при получении светодиодов с белой люминесценцией [337-339]. В ряде работ показана возможность использования комплексов четырехвалентного бора (в том числе  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора) в качестве голубой составляющей белого люминофора [340-342]. В связи с этим, исследование люминесцентных свойств кристаллов  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора является актуальной задачей.

Как показано во второй главе, спектрально-флуоресцентные свойства разбавленных растворов  $\beta$ -дикетонатов бора находятся в зависимости от их молекулярного строения, в частности, для дибензоилметанатов, имеющих различные заместители в фенильных кольцах, с ростом константы Гамета заместителя наблюдается bathochromное смещение максимума полосы флуоресценции. Для тех же самых соединений в кристаллическом состоянии корреляции спектрально-люминесцентных характеристик с константам Гаммета не обнаружено (таблица 36).

Очевидно, причиной такого разительного отличия спектрального поведения комплексов бора в кристаллическом состоянии и растворах является образование в кристаллах молекулярно организованных систем, в том числе димеров, тримеров и агрегатов сопряженных молекул, супрамолекулярная архитектура которых и приводит к возникновению уникального комплекса межмолекулярных взаимодействий, включающего в себя: димерное (эксимерное), междимерное и стэкинг-

взаимодействия. В связи с этим для понимания особенностей люминесценции кристаллических  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора необходимо сопоставление их спектральных и структурных характеристик.

Таблица 36 - Положения полос в спектре возбуждения люминесценции и люминесценции кристаллов  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора общей формулы  $(\text{RCOCHCOR}_1)\text{BF}_2$

R	R <sub>1</sub>	$\lambda_{\text{ex}}$ , нм	$\lambda_{\text{fl}}$ , нм	
			300 К	77 К
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	240, 379	442	462
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	242, 373, 412	442	454, 484, 515
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	408	463	452
2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	241, 365	425	435, 495
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	265, 379, 446	483	495
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C(O)OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	474	526	530
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	380, 486	516	533
C <sub>14</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	268, 500	556	547, 582
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	281, 380, 452	535	511
	CH <sub>3</sub>	495	537	542, 570
		552	572	447, 471, 545
		435	460	503
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	318, 470	546	590
<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	465	528	-
<i>m</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	452	538	532
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	515	600	585
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	462	550	552
<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	464	485	468, 490
<i>m</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	253, 352, 460	530	585
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	251, 475	536	525, 560
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	285, 437	467, 535	480
<i>p</i> -BrCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	277, 380, 456	509	495
<i>m</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	427	548	555
<i>o</i> -HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	378, 460	504	530
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	379, 470	535	565
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	376, 438, 477	519	485, 525, 573
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	469, 493	507, 528	530

## 7.1 Кристаллическое строение $\beta$ -дикетонатов дифторидов бора. Эксимерная люминесценция J-агрегатов

Большинство комплексов с ароматическими  $\alpha$ -заместителями, копланарными  $\beta$ -дикетонатному кольцу, проявляют склонность к ассоциации молекул, располагаясь в кристалле в виде стопок (рисунок 7.1) (бензоилацетонат [116], 4'-метокси- [52] и 4'-метилбензоилацетонат [22], дибензоилметанат [117], 4'-метокси- и ди(4'-метокси)-дибензоилметанаты дифторида бора [118] и 2,2-дифторо-4-метилнафто-[2,1-*e*]-1,3,2-диоксаборина [131]) и в виде димеров (4'-этилбензоилацетонат дифторида бора (рисунок 7.2) [22] и 2,2-дифторо-4-метилнафто-[1,2-*e*]-1,3,2-диоксаборина [131]).

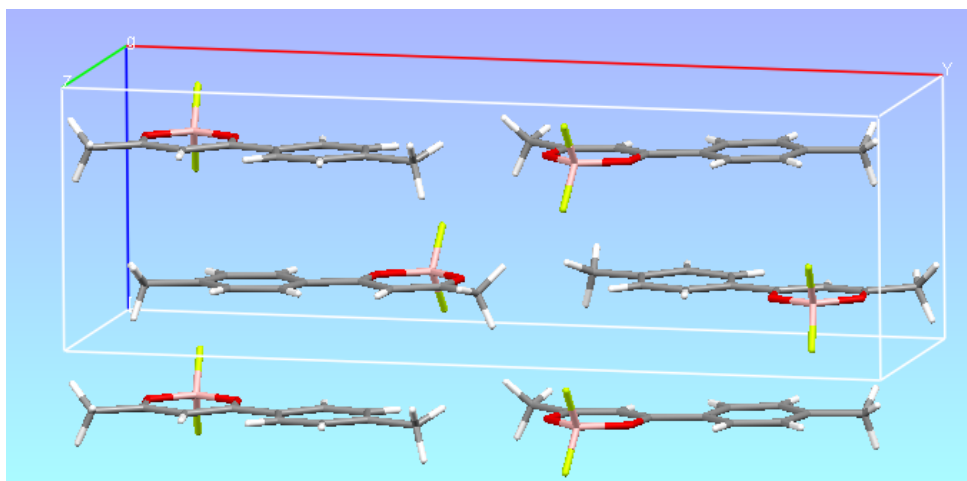


Рисунок 7.1 - Бесконечные стопки молекул в кристалле толуоилацетоната дифторида бора

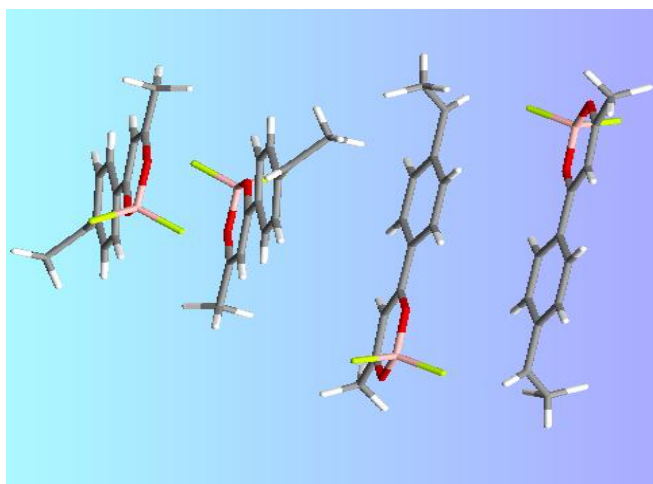


Рисунок 7.2 - Димеры 4'-этилбензоилацетоната дифторида бора

В стопках или димерах молекулы  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, имеющие в своем составе  $\pi$ -донорные группы, располагаются таким образом, что донорная группа находится над акцепторной, особенно ярко этот эффект выражен для плоских молекул [116-118], например толуоилацетоната дифторида бора (рисунок 7.1).

Для исследуемого класса соединений характерно образование молекулярно организованных органических систем. Остановимся подробнее на специфическом взаимодействии взаимно перекрывающихся ароматических и квазиароматических молекул, возникающем только в твердом состоянии - стэкинг-взаимодействии, которое включает в себя [343, 344]:

1.  $\pi$ - $\pi$  электронное взаимодействие, важнейшей составляющей которого являются силы отталкивания, примерно пропорциональные площади перекрывания  $\pi$ -систем соседних молекул. В отдельных случаях при сильном  $\pi$ - $\pi$  взаимодействии, как, например, в случае производных 2,5-диамино-3,6-дицианопиразинов (расстояние между  $\pi$ -системами соседних молекул составляет 2.7-2.9 Å) [345] силы отталкивания преобладают над силами притяжения в возбужденном состоянии и спектр флуоресценции кристаллов оказывается гипсохромно смещенным относительно спектра флуоресценции растворов. Однако в большинстве случаев, когда расстояние между  $\pi$ -системами взаимодействующих молекул составляет 3.5-3.7 Å,  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие приводит к возникновению эксимерной флуоресценции, что проявляется в батохромном смещении спектров флуоресценции кристаллов [346-348].
2.  $\pi$ - $\sigma$  взаимодействие между  $\pi$ -электронами одного кольца и  $\sigma$ -связями «внутреннего» края ароматического кольца соседней молекулы.
3. C-H... $\pi$ , C-H...C кулоновское взаимодействие, которое зависит от системы распределения зарядов и обычно проявляется при T-образном расположении молекул [349].

«Чистые» типы взаимодействий наблюдаются крайне редко, обычно наблюдаются комбинации  $\pi$ - $\pi$ ,  $\pi$ - $\sigma$  взаимодействий и водородных связей в различных

сочетаниях [346, 350, 351], особенно часто встречается комбинация  $\pi$ - $\pi$  и  $\pi$ - $\sigma$  взаимодействий в кристаллах гетероароматических соединений. Эффективное стекинг-взаимодействие, что способствует формированию J-агрегатов [270].

В кристаллах  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора встречаются все типы строения J-агрегатов: «лестница», «колода карт», «кирпичная кладка». Чаще всего молекулы комплексов расположены в виде скошенных стопок, в которых ароматический  $\alpha$ -заместитель одной молекулы находится над хелатным циклом соседней (рисунок 7.3). Такая архитектура кристалла соответствует структуре J-агрегата типа «колода карт». Примеры соединений, в которых наблюдается формирование J-агрегатов этого типа: анизоилбензоилметанат [118], нафталоилацетонат [23], дитолуиолметанат [37], *p*-фенилбензоилацетонат [227], 2,2-дифтор-4-(9H-флуорен-2-ил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина [228].

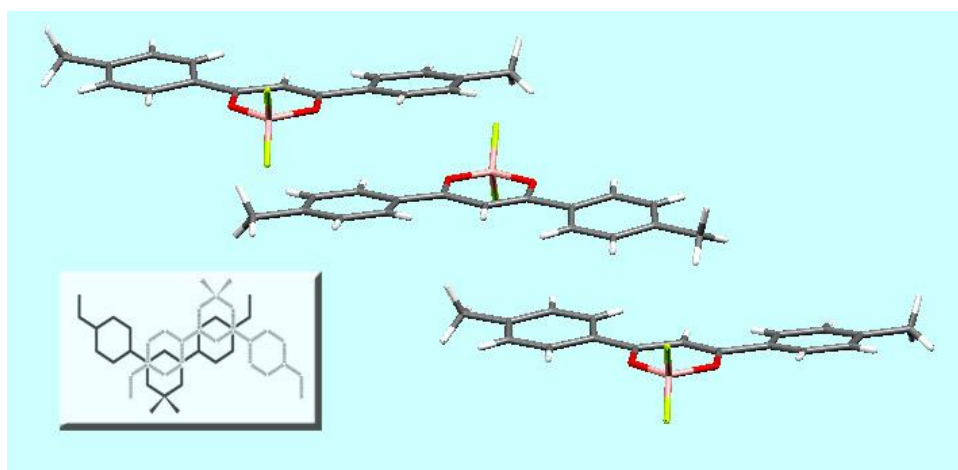


Рисунок 7.3 - Кристаллическое строение дианизоилметаната дифторида бора. Дополнительно показан тип перекрытия молекул

В кристаллах ряда  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора молекулы ориентированы таким образом, что их дипольные моменты компенсируют друг друга [88]. Практически для всех исследованных комплексов при этом наблюдается антипараллельное расположение соседних молекул. Как показано на примере бензоилацетоната дифторида бора (параграф 4.3), при взаимодействии двух молекул  $\beta$ -дикетоната дифторида бора достигается практически полная компенсация ди-

польных моментов. Благодаря этому в кристаллах большого числа комплексов дифторида бора наблюдается образование димеров, которые в свою очередь организованы в бесконечные скошенные стопки соответствующие структуре J-агрегатов типа «колода карт» [23, 138, 142, 227, 228, 235, 352].

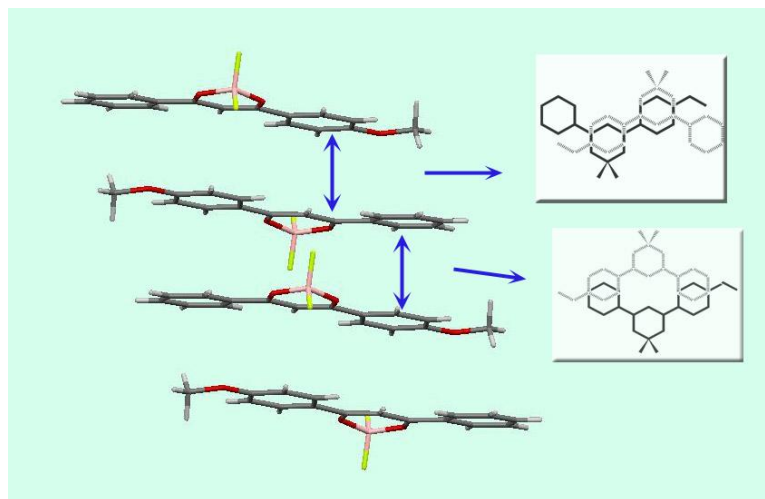


Рисунок 7.4 - Два типа перекрывания соседних молекул в кристалле анизоилбензоилметаната дифторида бора, на вставках приведены способы перекрывания соседних молекул

В качестве примера приведена кристаллическая структура анизоилбензоилметаната дифторида бора (рисунок 7.4). В димере молекулы перекрываются следующим образом: дикетонатное кольцо одной молекулы находится над фенильным кольцом с метокси-группой другой молекулы (рисунок 7.4, вставка). Степень перекрывания каждой пары фенильного и дикетонатного колец составляет 67 %, расстояние между плоскостями 3.58 Å. Между димерами наблюдается другой способ перекрывания соседних молекул: фенильное кольцо с метокси-группой одной молекулы лежит над кольцом) другой (рисунок 7.4, вставка). Степень перекрывания составляет 27 % от площади фенильного кольца, расстояние между плоскостями 3.55 Å.

Интересным примером  $\pi$ - $\pi$  стекинг-взаимодействия является кристаллическая структура 2,2-дифтор-4-(2'-гидрокси, 4'-бензоилокси)-6-фенил-1,3,2-диокса-

борина, где взаимодействие наблюдается не только между фенильными и дикетонатными кольцами соседних молекул, но и между бензоильными заместителями в *p*-положении фенильного кольца (рисунок 7.5).

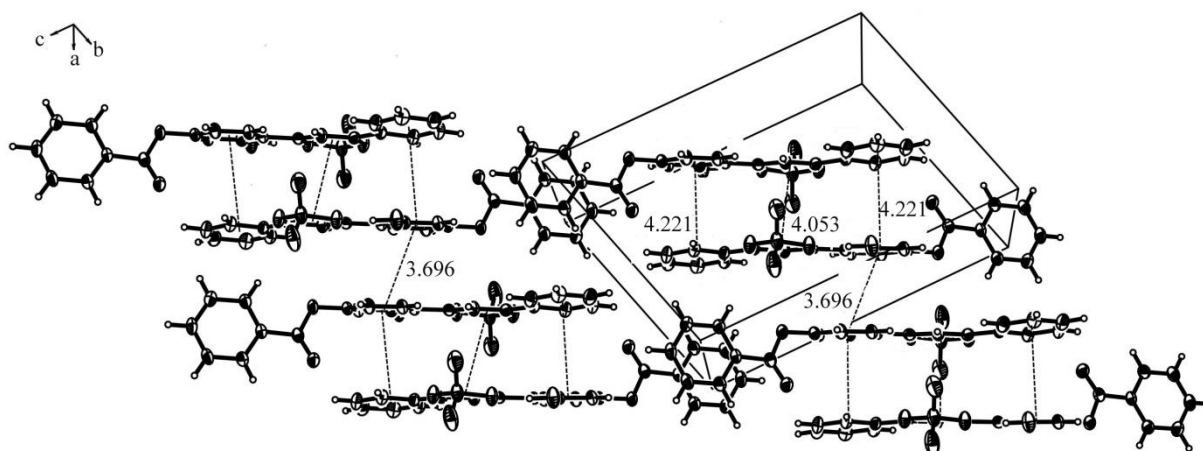


Рисунок 7.5 - Структура кристаллов 2,2-дифтор-4-(2'-гидрокси, 4'-бензоилокси)-6-метил-1,3,2-диоксаборина. На рисунке показаны расстояния между центрами перекрывающихся колец в Å

Для дибензоилметаната дифторида бора реализуется структура «кирпичная кладка» [117], при этом одна молекула перекрывается с четырьмя соседними (рисунок 7.6):

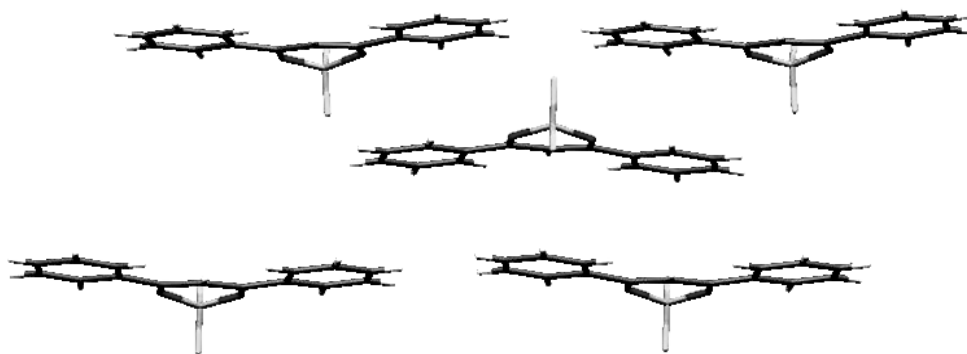


Рисунок 7.6 - Кристаллическая структура дибензоилметаната дифторида бора

Супрамолекулярная архитектура кристаллов 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина отличается от строения кристаллов других  $\beta$ -

дикетонатов дифторида бора. Молекула  $\text{AntAcBF}_2$  состоит из квазиароматического  $\beta$ -дикетонатного цикла и антраценового заместителя. В отличие от большинства  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, исследованных ранее методом РСА, ароматический заместитель в молекуле  $\text{AntAcBF}_2$  не копланарен хелатному циклу (рисунок 3.11). Угол между плоскостями антраценового фрагмента и хелатного кольца составляет  $69^\circ$ , как и в 9-антроилацетоне [353].

В кристаллической ячейке молекулы  $\text{AntAcBF}_2$  расположены в виде бесконечных стопок (рисунок 7.7). Внутри стопки наблюдается два типа стекинг-взаимодействия. Тип I: перекрытие между копланарными антраценовыми фрагментами двух соседних молекул (межплоскостное расстояние  $3.6 \text{ \AA}$ ) -  $\pi$ -стэкинг взаимодействие. Тип II: молекулы расположены друг к другу под углом  $37^\circ$ ; кратчайшее расстояние от атома водорода до плоскости соответствующего ароматического кольца составляет  $2.82 \text{ \AA}$  - комбинированное  $\pi$ - $\pi$  и C-H... $\pi$  стэкинг взаимодействие.

Таким образом, в кристалле  $\text{AntAcBF}_2$  наблюдается  $\pi$ - $\pi$  и C-H... $\pi$  стэкинг взаимодействие антраценовых заместителей и реализуется структура J-агрегатов типа «лестницы» (рисунок 7.8):

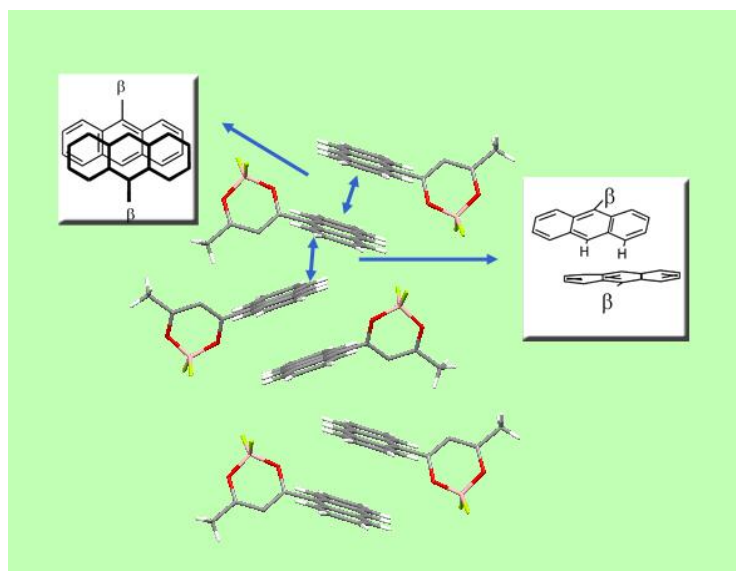


Рисунок 7.8 - Кристаллическая структура 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина, на вставках показаны типы перекрытия соседних молекул



Спектры люминесценции кристаллов  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора значительно батохромно смещены относительно спектров разбавленных растворов и в большинстве случаев совпадают со спектрами эксимерной люминесценции растворов. Как правило, в кристаллах  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора плоские молекулы расположены таким образом, что происходит значительное перекрывание  $\pi$ -систем соседних молекул, при этом межплоскостное расстояние составляет 3.4-3.7 Å. Такое кристаллическое строение способствует образованию эксимеров [327]. При этом спектр возбуждения люминесценции кристаллов всех исследованных соединений содержит интенсивную длинноволновую полосу, значительно смещенную в красную область относительно полосы возбуждения люминесценции разбавленных растворов (рисунок 7.9, таблица 36).

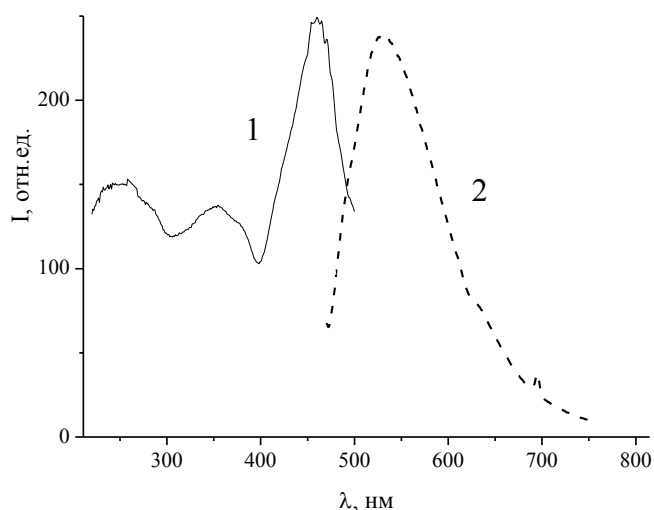


Рисунок 7.9 - Спектры кристаллов 2,2-дифтор-4-(3'-нитрофенил)-6-(4'-метоксифенил)-1,3,2-диоксаборина: 1 – возбуждения люминесценции, 2 – люминесценции

Длинноволновая полоса возбуждения люминесценции кристаллов незначительно смещена, а в ряде случаев совпадает с полосой поглощения J-агрегатов  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в ПЭ матрице (параграф 4.2) (рисунок 7.10) и может быть отнесена к возбуждению люминесценции J-агрегатов. Таким образом, в кри-

сталлах  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора наблюдается эксимерная люминесценция J-агрегатов.

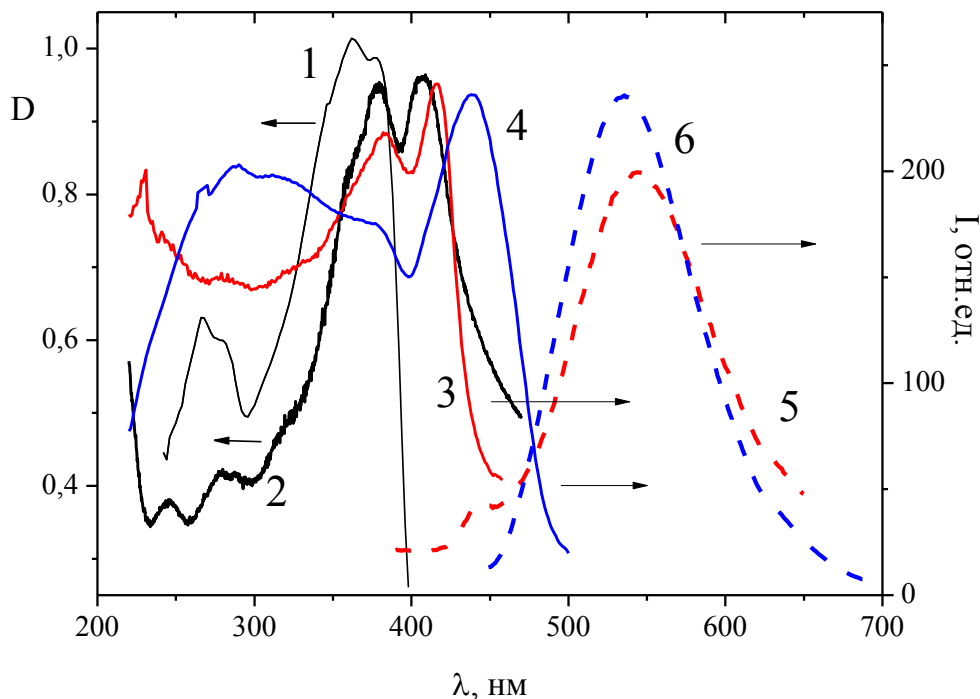


Рисунок 7.10 - Спектры DBMBF<sub>2</sub>: поглощение: 1 – раствора в хлороформе, 2 – микрокристаллов в ПЭ; возбуждение люминесценции: 3 – микрокристаллов в ПЭ, 4 – микрокристаллов; люминесценция: 5 – микрокристаллов в ПЭ, 6 – микрокристаллов

Исключение из этого ряда составляет 1-(2',4',6'-триметилфенил)бутан-1,3-дионат дифторида бора (MezAcBF<sub>2</sub>). В случае MezAcBF<sub>2</sub> поворот фенильного кольца относительно хелатного на 55° препятствует образованию стопок (рисунок 7.11) и из всех видов стекинг-взаимодействия реализуется только С-Н...π взаимодействие между фенильными кольцами (рисунок 7.11а). Несмотря на отсутствие π-π-стекинг взаимодействия, в спектре возбуждения люминесценции кристаллов MezAcBF<sub>2</sub> подобно спектрам других  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора присутствует длинноволновая полоса батохромно смещенная относительно возбуждения мономерной люминесценции (рисунок 7.11б).

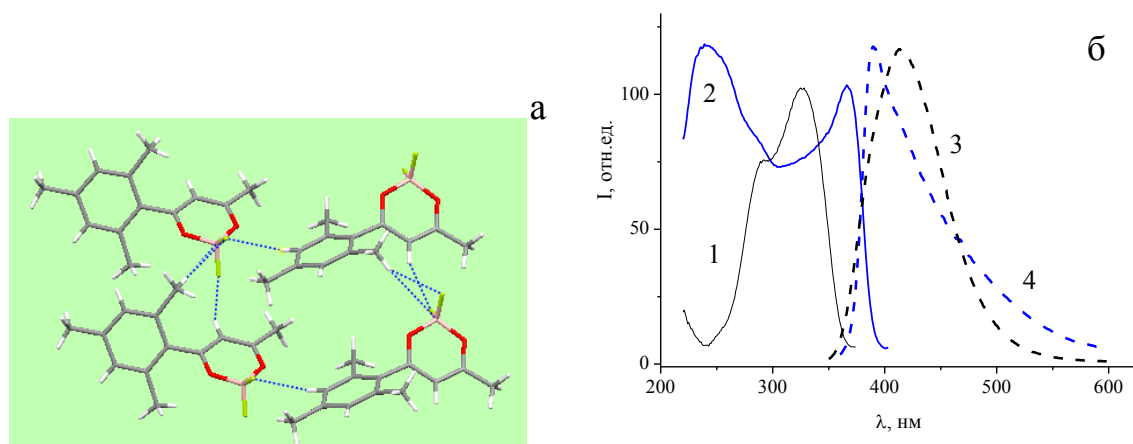


Рисунок 7.11 - (а) Кристаллическое строение соединения  $\text{MezAcBF}_2$ ; (б) Спектры  $\text{MezAcBF}_2$ : возбуждения люминесценции: 1 – раствор в хлороформе  $C = 10^{-5}$  моль/л, 2 – кристаллы; люминесценции: 3 – раствор в хлороформе  $C = 10^{-5}$  моль/л, 4 – кристаллы

Следовательно, встает вопрос о строении агрегатов неклассического типа, в которых не происходит  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаимодействия. В [354] на примере самоорганизации амфифилов в пленках Ленгмюра-Блоджетт описано строение J-агрегатов в квазидвумерных структурах. Структурной единицей такого агрегата являются четыре молекулы организованные по типу «вертушки» («pinwheel») (схема 58).



(58)

В [355] гипотеза о существовании H-агрегатов типа «вертушки» была распространена на кристаллы, имеющие паркетную упаковку (*herringbone structure*). В [279, 355, 356] показано, что соединения, кристаллы которых имеют паркетную упаковку, при агрегировании могут проявлять оптические свойства характерные для H- и J-агрегатов. Вероятно, в случае  $\text{MezAcBF}_2$  наблюдается подобное строение агрегатов.

## 7.2 $\pi$ -Стекинг взаимодействие в кристалле нафталоилацетоната дифторида бора

Особенности эксимерообразования  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, стопки которых построены из димеров рассмотрены на примере нафталоилацетоната дифторида бора ( $\text{NaphtAcBF}_2$ ).

Молекулы  $\text{NaphtAcBF}_2$  упакованы в кристалле в бесконечные стопки за счет  $\pi$ -стекинг взаимодействий (рисунок 7.12). Особенностью этих стопок является фрагмент из четырех соседних молекул,  $\pi$ -системы которых участвуют в  $\pi \dots \pi$  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.

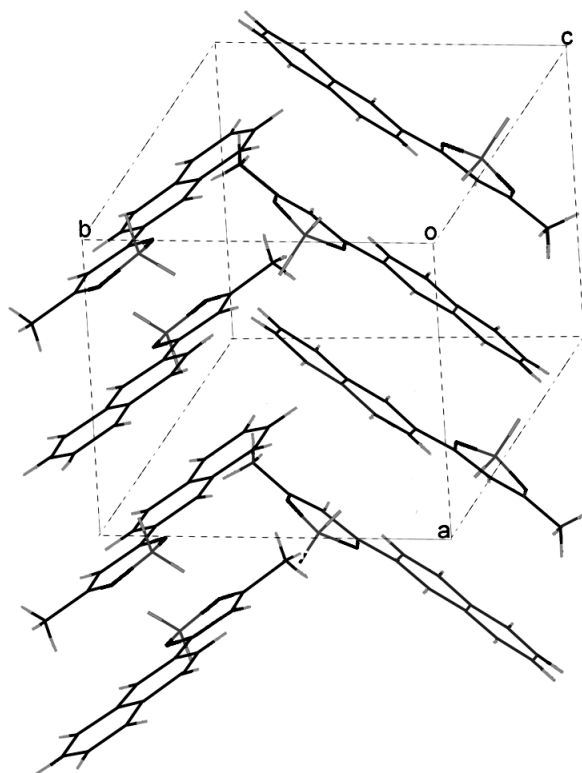


Рисунок 7.12 - Кристаллическое строение  $\text{NaphtAcBF}_2$

Как известно, для формирования предэксимерных мест расстояние между копланарными молекулами должны составлять 3.5-3.7 Å [327]. В случае  $\text{Napht}$ -

AcBF<sub>2</sub> реализуется два типа перекрытия π-систем соседних молекул, в этой связи встает закономерный вопрос: будут ли в этом случае наблюдаться и два типа эксимеров или люминесцентный центр будет иметь более сложное строение. Для ответа на этот вопрос, было проведено сравнительное исследование люминесценции и кинетики люминесценции растворов различной концентрации ( $10^{-5}$  – 0.04 моль/л) и кристаллов (рисунок 7.13).

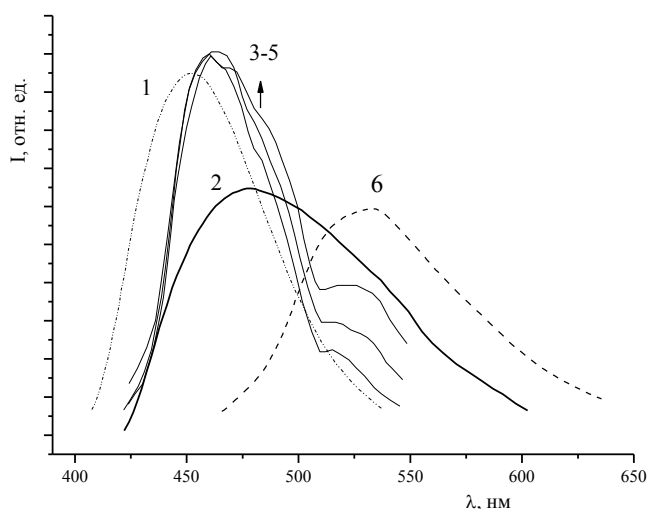


Рисунок 7.13 - Спектры люминесценции растворов NaphtAcBF<sub>2</sub> в хлористом метиле: 1 -  $C = 10^{-5}$  моль/л, 2 -  $C = 0.04$  моль/л (насыщенный раствор), 3-5 – разрешенные во времени спектры люминесценции раствора с  $C = 0.04$  моль/л: 0.3 нс, 1.6 нс, 5.7 нс; 6 – спектр люминесценции кристаллов NaphtAcBF<sub>2</sub>

Флуоресценция одиночных молекул (раствор  $C = 10^{-5}$  моль/л) характеризуется максимумом 452 нм и временем жизни 9.3 нс. Для насыщенного раствора NaphtAcBF<sub>2</sub> ( $C = 0.04$  моль/л) характер спектра люминесценции изменяется: максимум спектра смещается до 470 нм и появляется широкое длинноволновое плечо 540 нм. Методом время разрешенной спектроскопии установлено, что при возбуждении молекул NaphtAcBF<sub>2</sub> в насыщенном растворе наблюдаются два эмиссионных центра (рисунок 7.13, спектры 3-5): сразу после возбуждения преимущественно люминесцируют одиночные молекулы (460 нм), с течением времени (6 нс после возбуждения молекулы) растет полоса эксимерной люминесценции (520

нм). Кинетика затухания люминесценции для насыщенного раствора, в отличие от разбавленных, двухэкспоненциальна: при 460 нм  $\tau_1 = 19.3$  нс (50 %);  $\tau_2 = 8.5$  нс (50 %); при 530 нм  $\tau_1 = 20.8$  нс (85 %);  $\tau_2 = 9.0$  нс (15 %). Для кристалла кинетика затухания моноэкспоненциальна ( $\tau = 21.7$  нс и  $\lambda = 530$  нм). Это указывает на существование в концентрированных растворах и кристаллах эксимерных центров близкого строения.

При исследовании кристаллов NaphtAcBF<sub>2</sub> методом время-разрешенной люминесцентной спектроскопии обнаружено, что одновременно в кристалле наблюдаются два процесса с разным временем жизни (спектр с течением времени не изменяется, а кривая затухания существенно зависит от длины волны). До 510 нм в люминесценцию кристалла вносит вклад люминесценция одиночных молекул с  $\tau = 7.8$  нс до 6 %, а в более длинноволновой области кинетика затухания становится моноэкспоненциальной (только эксимерная флуоресценция). Малый вклад люминесценции одиночных молекул в люминесценцию кристалла позволяет предположить, что это люминесценция молекул находящихся на гранях кристалла, внутри кристалла существует только один тип люминесцирующих эксимерных центров.

Действительно, как было показано ранее [26], NaphtAcBF<sub>2</sub> обладает размернозависимой флуоресценцией (при уменьшении размера кристалла происходит гипсохромное смещение спектра люминесценции). Можно предположить, что с ростом поверхности кристалла при измельчении растет количество одиночных молекул (неполных стопочных фрагментов) что и приводит к гипсохромному смещению спектра люминесценции.

Для выявления роли  $\pi$ -стекинг взаимодействия в формировании предэксимерных мест в кристаллах NaphtAcBF<sub>2</sub> были проведены квантовохимические расчеты димеров, отвечающих двум типам расположения соседних молекул в кристалле (рисунок 7.14).

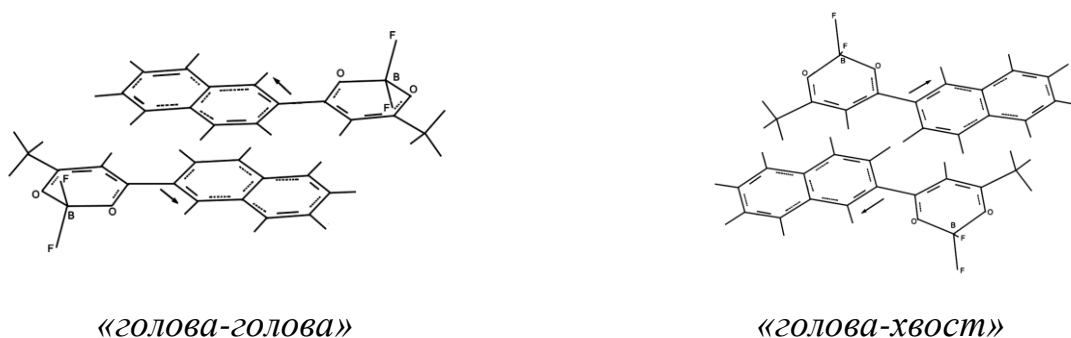


Рисунок 7.14 - Строение димеров, отвечающих двум типам расположения соседних молекул в кристаллической решетке NaphtAcBF<sub>2</sub>. Стрелками показаны векторы дипольного момента соответствующего мономера

Молекула NaphtAcBF<sub>2</sub> является сильнополярной, вектор дипольного момента практически локализован в плоскости молекулы. Дипольный момент рассчитываемых моделей димеров равен нулю, т.к. антипараллельные дипольные моменты мономеров взаимно компенсируются. Были рассчитаны энергии образования димеров (таблица 37), образование димера «голова-хвост» энергетически более выгодно в сравнении с димером «голова-голова». Таким образом, уже в основном состоянии в димере «голова-голова» значительную роль играют силы отталкивания, что делает невозможным сближение молекул в возбужденном состоянии. С другой стороны большее межплоскостное расстояние в димере «голова-хвост» не препятствует сближению молекул в процессе формирования эксимера.

Таблица 37 - Расчет полной энергии димеров, образованных молекулами NaphtAcBF<sub>2</sub>

Метод расчета	Полная энергия димера, а.е.	Полная удвоенная энергия мономера, а.е.	Энергия образования димера, а.е.
«ГОЛОВА-ХВОСТ»			
6-311G	-1819.53535	-1819.53041	-0.00494
6-31G/b3lyp	-1829.72212	-1829.71537	-0.00675
«ГОЛОВА-ГОЛОВА»			
6-311G	-1819.52836	-1819.53041	0.00205
6-31G/b3lyp	-1829.71874	-1829.71537	-0.00337

Таким образом, структурные и люминесцентные данные, а так же квантово-химические расчеты свидетельствуют о том, что в кристаллах и концентрированных растворах  $\text{NaphtAcBF}_2$  реализуется одна структура эксимера, соответствующая перекрыванию молекул по типу «голова-хвост».

### **7.3 Супрамолекулярная архитектура и пути дезактивации возбужденного состояния в кристаллах бензоилацетоната и 1-(2',4',6'-триметилфенил)бутан-1,3-дионата дифторида бора**

Основополагающим фактором для образования эксимеров в кристаллах является наличие предэксимерных мест – перекрывание  $\pi$ -систем соседних копланарных молекул. В случае нарушения плоского строения молекулы, как для 2,2-дифторо-4-метилнафто-[1,2-*e*]-1,3,2-диоксаборина (рисунок 7.2) [131] и  $\text{MezAcBF}_2$  (рисунок 7.11) [121] перекрывания  $\pi$ -систем соседних молекул не наблюдается и максимум спектра люминесценции кристалла совпадает с максимумом спектра люминесценции разбавленного раствора.

На примере сравнения  $\text{VAcBF}_2$ , имеющего плоские молекулы, и  $\text{MezAcBF}_2$ , фенильное кольцо которого развернуто на  $55^\circ$  относительно хелатного, рассмотрим влияние геометрического фактора на пути дезактивации возбужденного состояния в кристаллах бензоилацетонатов дифторида бора.

Как показано в главе 3, влияние геометрического фактора на мономерную люминесценцию алкилбензоилацетонатов дифторида бора незначительно. Основное влияние стерического фактора выявляется при сравнении способности к агрегации молекул  $\text{MezAcBF}_2$  и  $\text{VAcBF}_2$ . В концентрированных растворах  $\text{VAcBF}_2$  появляется эксимерная флуоресценция ( $\lambda = 475$  нм) (таблица 38) (смещение максимума полосы люминесценции на 50 нм и двухэкспоненциальная кинетика тушения люминесценции). Процесс агрегации в  $\text{MezAcBF}_2$  выражен слабо, и, хотя кинетика тушения флуоресценции и описывается двухэкспоненциальным законом, превалирует экспонента быстротекущего процесса, связанного с мономерной флуоресценцией (таблица 38).



Таблица 38 - Спектрально-люминесцентные данные кристаллов и растворов  
в хлороформе  $\text{MezAcBF}_2$  и  $\text{VAcBF}_2$

Соединение	Кристаллы			Растворы		
	300 К		77 К,	С, моль/л	$\lambda_{\text{lum}}$ , нм	$\tau$ , нс (А)
	$\lambda_{\text{lum}}$ , нм	$\tau$ , нс (А)	$\lambda_{\text{lum}}$ , нм			
$\text{MezAcBF}_2$	426	1.2 (4751)	435, 495	0.002	424	1.1
		14.6 (278)		0.13	450	1.2 (4751), 13.5 (283)
$\text{VAcBF}_2$	442	10.45	458, 485*	0.0013	423	0.6 (1936), 4.2 (114)
				0.2	475	0.9 (5767), 12.5 (1709)

П р и м е ч а н и е - положения максимумов полос оценивали при помощи разложения спектра на гауссовы составляющие

Более существенные спектрально-люминесцентные различия наблюдаются в кристаллах  $\text{MezAcBF}_2$  и  $\text{VAcBF}_2$  (таблица 40, рисунок 7.15). Влияние стерического фактора метильных заместителей в  $\text{MezAcBF}_2$  приводит к различным типам кристаллической упаковки  $\text{MezAcBF}_2$  и  $\text{VAcBF}_2$ , и как следствие, к различным типам межмолекулярных взаимодействий.

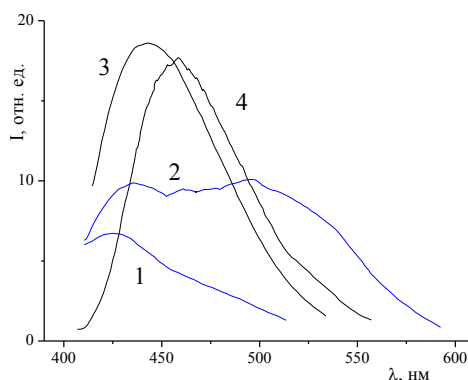


Рисунок 7.15 - Спектры люминесценции кристаллов: 1 -  $\text{MezAcBF}_2$  при 300 К; 2 -  $\text{MezAcBF}_2$  при 77 К; 3 -  $\text{VAcBF}_2$  при 300 К; 4 -  $\text{VAcBF}_2$  при 77 К

В кристаллах  $\text{MezAcBF}_2$  фенильные кольца соседних молекул расположены друг к другу Т-образно. Из возможных видов стекинг-взаимодействий [343] в кристалле  $\text{MezAcBF}_2$  реализуются только С-Н... $\pi$  (между двумя фенильными кольцами, расстояние 2.91 Å) и В-Ф... $\pi$  (между двумя хелатными кольцами, расстояние 3.28 Å). Это кулоновское взаимодействие, которое зависит от системы распределения зарядов и обычно проявляется при Т-образном расположении молекул [343].

Молекулы  $\text{VAcBF}_2$  упакованы в виде стопок, параллельных оси  $c$  с межмолекулярным расстоянием 3.44 Å, внутри стопки молекулы размножены винтовой осью второго порядка, близлежащие стопки взаимно перпендикулярны. Таким образом, в кристалле  $\text{VAcBF}_2$  реализуется  $\pi$ - $\pi$  стекинг-взаимодействие.

Методом разрешенной во времени спектроскопии исследована эволюция спектров флуоресценции в кристаллах  $\text{MezAcBF}_2$  и  $\text{VAcBF}_2$  (рисунок 7.16). Для  $\text{MezAcBF}_2$  с течением времени в длинноволновой части спектра появляется лишь незначительное уширение спектра (рисунок 7.16 а). Для  $\text{VAcBF}_2$  наблюдается классическая картина образования эксимеров (длинноволновое смещение полосы флуоресценции) (рисунок 7.16 б).

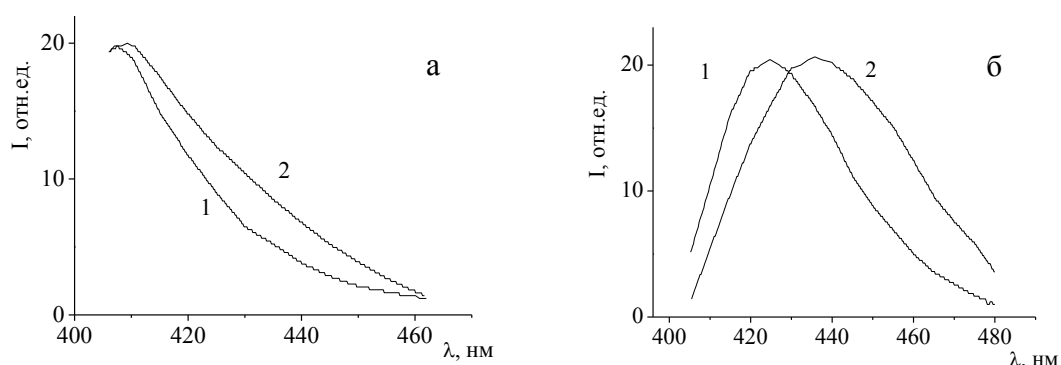


Рисунок 7.16 - Разрешенные во времени спектры флуоресценции: (а) - кристаллов  $\text{MezAcBF}_2$ : 1 - 0 нс, 2 – 0.5 нс; (б) - кристаллов  $\text{VAcBF}_2$ : 1 – 0 нс, 2 – 2.8 нс

Различные виды стекинг-взаимодействия в кристаллах  $\text{MezAcBF}_2$  и  $\text{VAcBF}_2$  приводят к образованию различных по своей природе люминесцирующих центров. Для кристаллов  $\text{VAcBF}_2$  реализуется эксимерная флуоресценция: максимум

люминесценции 440 нм,  $\tau = 10.5$  нс. Максимум флуоресценции кристаллов  $\text{MezAcBF}_2$   $\lambda = 426$  нм, время жизни возбужденного состояния основного процесса 1.2 нс, что указывает на флуоресценцию одиночных молекул.

При понижении температуры до 77 К в спектре люминесценции кристаллов  $\text{MezAcBF}_2$  появляется широкая длинноволновая полоса с максимумом 495 нм, спектр люминесценции  $\text{VAcBF}_2$  батохромно смещается на 15 нм относительно спектра при 300 К и в длинноволновой части спектра появляется перегиб (рисунок 7.15).

Для кристаллов  $\text{MezAcBF}_2$  и  $\text{VAcBF}_2$  при 77 К наблюдается яркая зеленая флуоресценция. На рисунке 7.17 представлены спектры флуоресценции и фосфоресценции кристаллов  $\text{MezAcBF}_2$  и  $\text{VAcBF}_2$  при комнатной температуре. Для кристаллов  $\text{MezAcBF}_2$  наблюдается мономерная флуоресценция ( $\lambda_{\text{max}} = 395$  нм) и фосфоресценция ( $\lambda_{\text{max}} = 535$  нм,  $\tau = 0.20$  мкс) (рисунок 7.17а). В спектре фосфоресценции  $\text{VAcBF}_2$  наблюдаются две полосы с максимумами 480 и 600 нм (рисунок 7.17б). Коротковолновая полоса близка к полосе эксимерной люминесценции кристаллов и может быть отнесена к замедленной эксимерной флуоресценции. Таким образом, для  $\text{VAcBF}_2$  наблюдаются следующие виды эмиссии: эксимерная флуоресценция ( $\lambda_{\text{max}} = 440$  нм), замедленная эксимерная флуоресценция ( $\lambda_{\text{max}} = 480$  нм) и фосфоресценция ( $\lambda_{\text{max}} = 600$  нм) ( $\tau_1 = 0.06$ ,  $\tau_2 = 0.31$  мкс) (рисунок 7.17б).

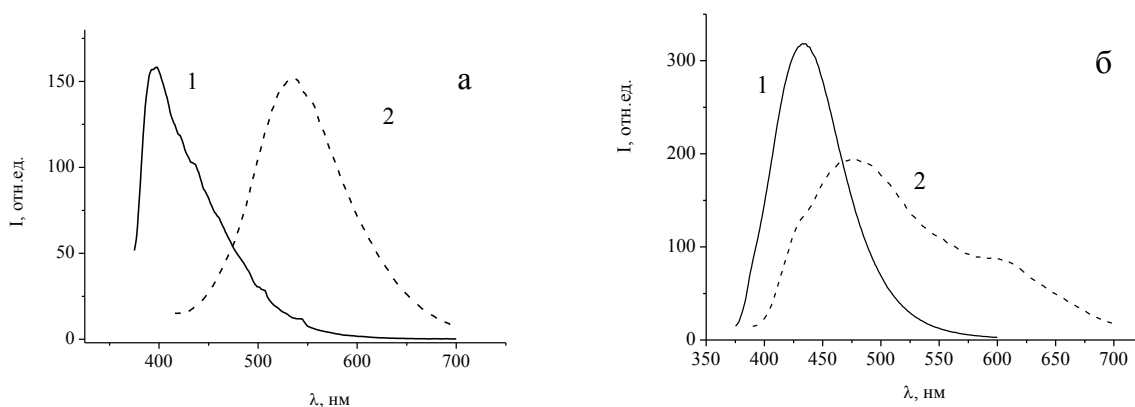
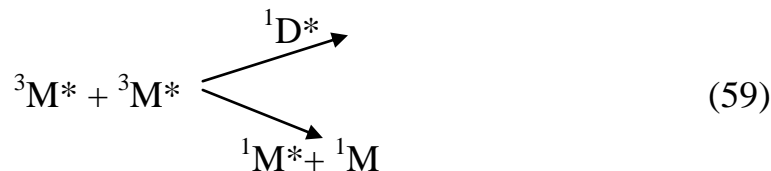


Рисунок 7.17 - Спектры люминесценции кристаллов: (а) -  $\text{MezAcBF}_2$ : 1 - флуоресценция, 2 - фосфоресценция; (б) -  $\text{VAcBF}_2$ : 1 - флуоресценция, 2 - фосфоресценция

Замедленная флуоресценция ВAcBF<sub>2</sub> соответствует флуоресценции Р-типа, при котором возникает триплет-триплетная аннигиляция [357]. При этом, при столкновении триплетных молекул может, как образовываться эксимер (<sup>1</sup>D\*), так и происходить перенос энергии (схема 59):



Таким образом, проведенное сравнительное исследование строения и спектрально-люминесцентных свойств комплексов Me<sub>2</sub>AcBF<sub>2</sub> и ВAcBF<sub>2</sub> показало, что стерический фактор метильных групп в Me<sub>2</sub>AcBF<sub>2</sub> существенно влияет на люминесцентные свойства. Это проявляется в различных каналах дезактивации возбужденного состояния. Для Me<sub>2</sub>AcBF<sub>2</sub> основные пути дезактивации возбужденного состояния в кристалле – мономерная флуоресценция и интенсивная фосфоресценция. Для ВAcBF<sub>2</sub> основным процессом является эксимерообразование, причем дезактивация триплетного возбужденного состояния в основном проходит через замедленную эксимерную люминесценцию.

#### 7.4. Люминесцентный термохромизм кристаллических β-дикетонатов дифторида бора

В связи с тем, что низкотемпературные исследования помогают выявить особенности межмолекулярных взаимодействий в кристаллах, было предпринято исследование спектрально-люминесцентного поведения ряда кристаллических β-дикетонатов дифторида бора при различных температурах. При этом было обнаружено, что температурное поведение спектров люминесценции кристаллов различно, при понижении температуры до 77 К наблюдается: батохромное смещение, гипсохромное смещение и структурирование спектра люминесценции (таблица 36). Незначительное смещение максимума флуоресценции в длинноволновую область при понижении температуры до 77 К является характерным для кристаллов органических молекул и происходит за счет понижения колебательно-вращательных уровней в S<sub>0</sub> и S<sub>1</sub> состояниях молекул [358]. Далее будут обсужде-

ны только случаи необычного температурного поведения флуоресценции  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.

#### 7.4.1 Фосфоресценция и замедленная флуоресценция $\beta$ -дикетонатов дифторида бора

Значительное батохромное смещение максимума спектра люминесценции исследуемых соединений при понижении температуры до 77 К (таблица 36) связано с процессом фосфоресценции. В таблице представлены результаты исследования дезактивации триплетного возбужденного состояния ряда кристаллических  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора. Ранее (параграф 7.3) на примере сравнения  $\text{MezAcBF}_2$  и  $\text{VAcBF}_2$  было показано, что в тех случаях, когда кристаллическое строение комплекса благоприятно для образования эксимеров, наблюдается эксимерная люминесценция и замедленная эксимерная флуоресценция, в случае некопланарности молекул замедленная флуоресценция отсутствует и наблюдается только фосфоресценция (таблица 39).

Таблица 39 - Спектрально-люминесцентные характеристики  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора

Соединение	$\lambda_{\text{фл}}$ , нм	$\lambda_{\text{зфл}}^* / \lambda_{\text{фосф}}$ , нм	$\tau$ , мсек
$\text{MezAcBF}_2$	395	535	0.20
$\text{DBMBF}_2$	460/520	460/550	0.03
$\text{AcOBAcBF}_2$	400/510	550	0.23
$\text{FluorAcBF}_2$	480	480/520	0.02
$\text{iso-AcNaphtBF}_2$	450	590	0.20/1.54
$\text{VAcBF}_2$	420/450	480/600	0.06/0.31
$\text{TAcBF}_2$	435	545	0.14
$\text{o-OHDBMBF}_2$	460	535	0.10/1.25
$\text{AnizAcBF}_2$	475	495/522	0.14
$\text{p-BrCH}_2\text{DBMBF}_2$	485	485/660	-
$\text{AntAcBF}_2$	555	610	0.29/1.58

П р и м е ч а н и е - зфл – замедленная флуоресценция

Примерами соединений обладающих замедленной эксимерной флуоресценцией являются бензоилацетонат, анизоилацетонат, дибензоилметанат дифторида бора. В кристаллах этих соединений наблюдается значительное перекрытие  $\pi$ -систем соседних копланарных молекул, что благоприятно для формирования эксимеров. Для этих соединений вклад замедленной эксимерной флуоресценции значительно выше, чем фосфоресценции (рисунок 7.18).

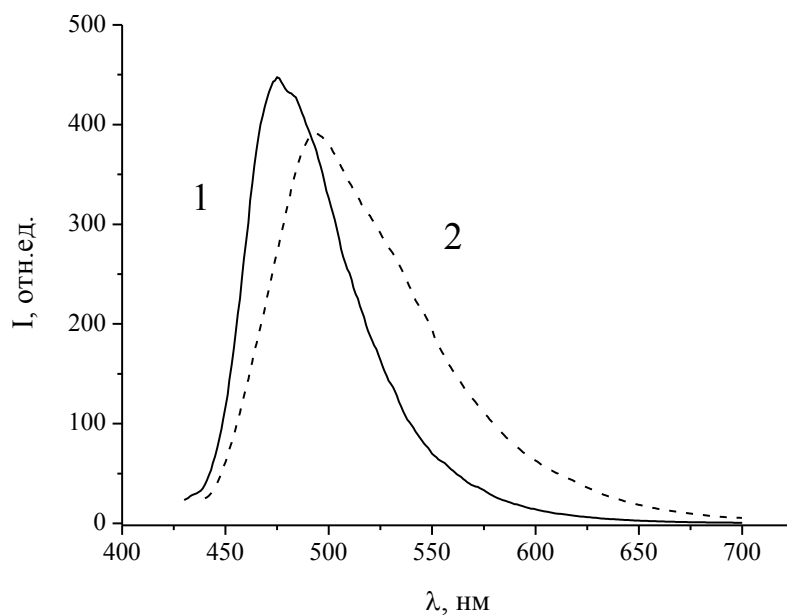


Рисунок 7.18 - Спектры люминесценции кристаллов анизоилацетоната дифторида бора: 1 - флуоресценция, 2 – замедленная флуоресценция

Для 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина, (1-(2',4',6'-триметилфенил)бутан-1,3-дионата дифторида бора, 2,2-дифторо-4-метилнафто-[1,2-*e*]-1,3,2-диоксаборина, молекулы которых некопланарны, наблюдается интенсивная фосфоресценция. Интересно отметить, что люминесцентные свойства кристаллов изомерных ацетилнафтолятов дифторида бора 2-дифторо-4-метилнафто-[2,1-*e*]-1,3,2-диоксаборина ( $\text{AcNaphtBF}_2$ ) и 2,2-дифторо-4-метилнафто-[1,2-*e*]-1,3,2-диоксаборина ( $\text{iso-AcNaphtBF}_2$ ) значительно отличаются. Геометрия изомеров  $\text{iso-AcNaphtBF}_2$  и  $\text{AcNaphtBF}_2$  различна. Молекулы  $\text{AcNaphtBF}_2$  являются плоскими и упакованы в стопки с интенсивным  $\pi$ -стекинг взаимодействием, при-

водящим к эксимерной люминесценции с максимумом 523 нм. Молекулы iso-AcNaph<sub>t</sub>BF<sub>2</sub> имеют излом по линии «бор — центральный атом углерода хелатного кольца» и способны только к образованию димеров [131], при этом максимум спектра люминесценции кристаллов 450 нм соответствует мономерной флуоресценции. Для AcNaph<sub>t</sub>BF<sub>2</sub> фосфоресценция и замедленная флуоресценция отсутствуют. В случае iso-AcNaph<sub>t</sub>BF<sub>2</sub> при комнатной температуре наблюдается фосфоресценция с максимумом 590 нм (рисунок 7.19а). Повышение интенсивности фосфоресценции при понижении температуры до 77 К приводит к bathochromному смещению максимума спектра люминесценции до 503 нм (рисунок 7.19б).

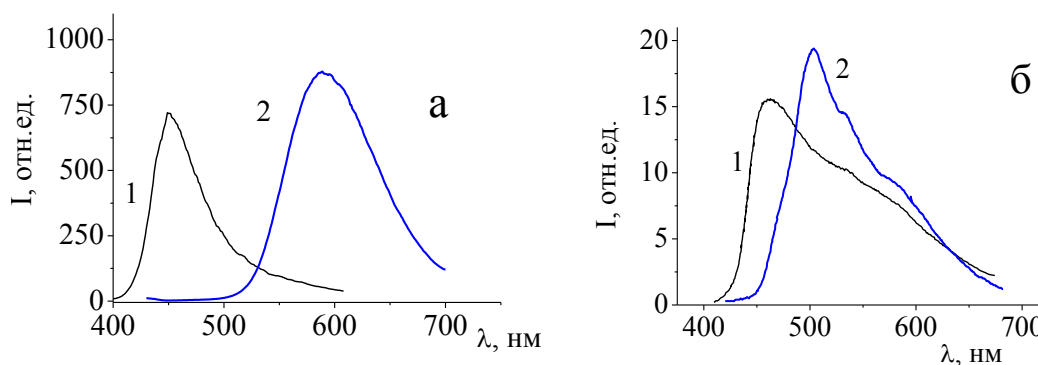


Рисунок 7.19 - (а) Спектры кристаллов iso-AcNaph<sub>t</sub>BF<sub>2</sub>: 1 – флуоресценция, 2 – фосфоресценци; (б) спектры люминесценции iso-AcNaph<sub>t</sub>BF<sub>2</sub>: 1 - при 300 К, 2 - при 77 К

#### 7.4.2 Гипсохромное низкотемпературное смещение спектров люминесценции β-дикетонатов дифторида бора

Ярким примером гипсохромного смещения спектра люминесценции при понижении температуры до 77 К является изменение спектра AcNaph<sub>t</sub>BF<sub>2</sub>: в коротковолновой части спектра флуоресценции появляются полосы 443 и 473 нм, соответствующие мономерной флуоресценции (рисунок 7.20) [208]. Аналогичное гипсохромное смещение спектра люминесценции наблюдается для DFAcBF<sub>2</sub> (рисунок 7.21).

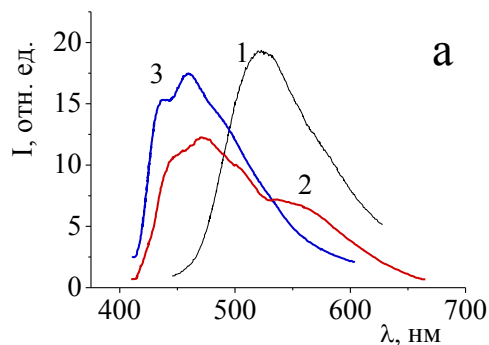


Рисунок 7.20 - Спектры флуоресценции AcNaphtBF<sub>2</sub>: 1 - кристаллы при 300 К, 2 - кристаллы при 77 К, 3 - раствор в хлороформе  $C = 10^{-4}$  моль/л

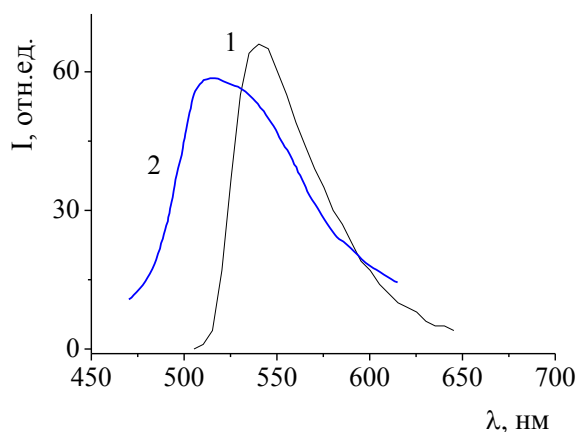


Рисунок 7.21 - Спектры люминесценции кристаллов DFACBF<sub>2</sub>: 1 – при 300 К, 2 – при 77 К

Межплоскостное расстояние в кристаллах AcNaphtBF<sub>2</sub> при 300 К составляет всего 3.45 Å, что немного превышает Ван-дер-Ваальсовский радиус углерода в  $sp^2$ -гибридизации (3.4 Å) [359]. В кристалле DFACBF<sub>2</sub> расстояние между фенильными кольцами при полном перекрытии соседних молекул 3.44 Å соответствует минимальному межмолекулярному расстоянию, на котором возможно эксимерообразование [360]. Уменьшение межмолекулярного расстояния в стопках при понижении температуры до 77 К приводит к нарушению оптимальных условий формирования эксимеров и в определенной точке потенциальной кривой эксимерное состояние может изоэнергетически перейти в мономерное [361] (рисунок 7.22). Это приводит к возрастанию интенсивности мономерной флуоресценции.



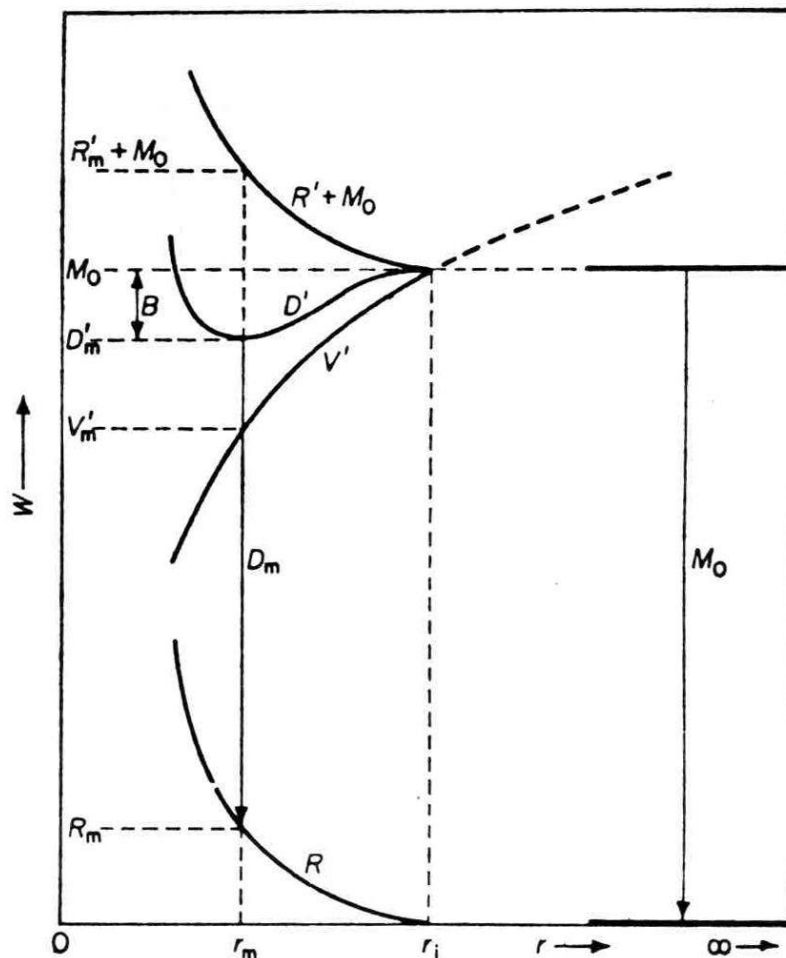


Рисунок 7.22 - Диаграмма потенциальной энергии ( $W$ ) параллельных молекул  ${}^1M^*$  и  ${}^1M$  как функция межмолекулярного расстояния ( $r$ ).  $R$ ,  $R'$  - потенциал сил отталкивания в основном ( ${}^1M$ ) и возбужденном ( ${}^1M^*$ ) состояниях;  $V'$  - потенциал эксимерного взаимодействия;  $D'$  ( $= V' + R'$ ) - результирующая энергия эксимера;  $M_0$  - 0-0 переход одиночной молекулы;  $D_m$  - пик эксимерного перехода;  $R_m$ ,  $R'_m$ ,  $V'_m$ ,  $D'_m$ ,  $r_m$ ,  $B$  - энергия образования эксимера [361]

Таким образом, для соединений с эффективным  $\pi$ - $\pi$  стекинг-взаимодействием и межплоскостным расстоянием  $d < 3.5 \text{ \AA}$  при понижении температуры наблюдается отчетливый гипсохромный сдвиг спектра люминесценции, обусловленный нарушением оптимальных условий формирования эксимеров.

### 7.4.3 Размернозависимый люминесцентный термохромизм дибензоилметаната дифторида бора

Как было показано в параграфе 6.3, в спектре люминесценции дибензоилметаната дифторида бора наблюдается два максимума 467, 535 нм несмотря на то, что спектр возбуждения люминесценции, как для других кристаллов, представляет собой интенсивную полосу возбуждения J-агрегатов (рисунок 6.44). Кинетика затухания люминесценции кристаллов DBMBF<sub>2</sub> двухэкспоненциальна и зависит от длины волны люминесценции: при 470 нм  $\tau_1 = 1.23$  нс (75.09 %),  $\tau_2 = 10.6$  нс (24.91 %); при 530 нм  $\tau_1 = 1.66$  нс (11.81 %),  $\tau_2 = 23.49$  нс (88.19 %), что указывает на два эмиссионных процесса. Полоса с максимумом 535 нм совпадает с полосой эксимерной люминесценции DBMBF<sub>2</sub> [117]. Полоса с максимумом 467 нм, bathochromно смещена относительно мономерной люминесценции (таблица 36) и относится к люминесценции J-агрегатов. При исследовании кристаллов DBMBF<sub>2</sub> методом люминесцентной спектроскопии (рисунок 7.23) было обнаружено, что кристаллы DBMBF<sub>2</sub> имеют неоднородную люминесценцию: на поверхности кристаллов с голубой люминесценцией обнаружены области с зеленой люминесценцией. При этом чистота образца была подтверждена данными элементного анализа и хромато-масс-спектрометрией. Полученные данные однозначно указывают на существование на поверхности кристалла дополнительных люминесцентных центров. По-видимому, это области с дефектами кристаллической структуры, приводящими к усилению эксимерообразования. Дефектные области могут быть образованы, например, при высыхании раствора DBMBF<sub>2</sub> или механическом повреждении кристалла. Действительно, при быстрой кристаллизации DBMBF<sub>2</sub> образуются кристаллы размером 10 мкм имеющие в спектре люминесценции только полосу эмиссии эксимеров (рисунок 7.24а). В спектре возбуждения люминесценции при переходе к микрокристаллам так же происходят изменения, свидетельствующие об увеличении количества структурных дефектов: максимум полосы J-агрегатов смещается с 439 нм (кристаллы) до 432 нм (микрокристаллы) и возрастает интенсивность полосы 262 нм (рисунок 7.24б). Подтверждение отнесения полосы 467 нм к люминесценции монокристаллов приводится в работе [362]:

аморфная пленка  $\text{DBMBF}_2$  имеет эксимерную люминесценцию, а после термического отжига, когда происходит кристаллизация аморфной пленки, в спектре люминесценции появляется полоса 467 нм.

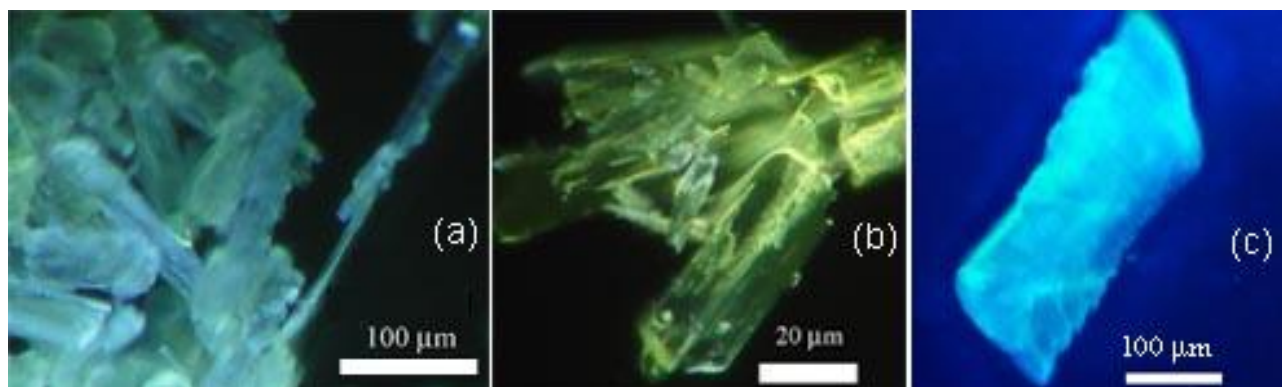


Рисунок 7.23 - Флуоресценция кристаллов  $\text{DBMBF}_2$ : (a) - объемные кристаллы, (b) - микрокристаллы, (c) – кристалл, внедренный в ПММА

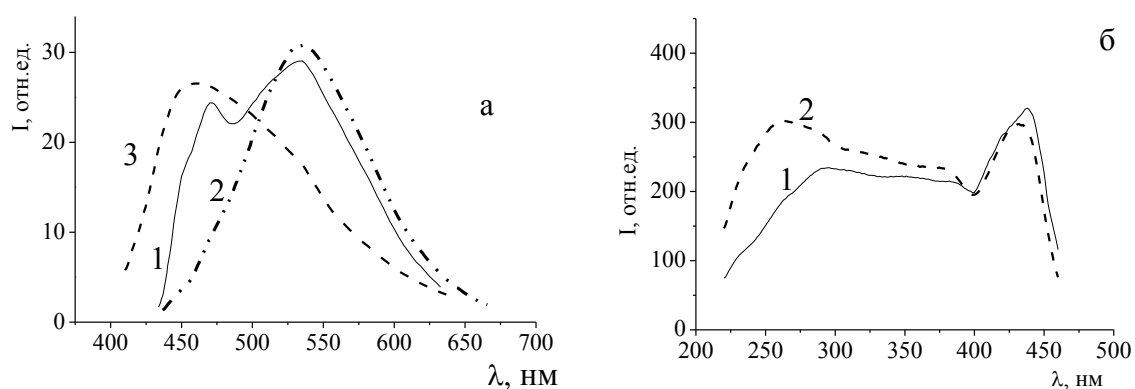


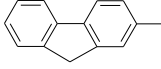
Рисунок 7.24 - (a) Спектры люминесценции  $\text{DBMBF}_2$ : 1 – объемных кристаллов; 2 – микрокристаллов, 3 - кристаллов выращенных в ПММА. (б) Спектры возбуждения люминесценции  $\text{DBMBF}_2$ : 1 - объемных кристаллов; 2 - микрокристаллов

Для уменьшения влияния процессов приводящих к образованию дефектов на поверхности кристалла, были выращены кристаллы  $\text{DBMBF}_2$  встроенные в полимерную матрицу. Такие кристаллы люминесцируют ярко-голубым цветом (рисунок 7.23) и имеют максимум полосы люминесценции 456 нм (рисунок 7.24).

Размернозависимая люминесценция так же была выявлена для ряда других  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора (таблица 40). Из данных таблицы видно, что при

уменьшении размеров кристалла наблюдается гипсохромное смещение максимума спектра люминесценции и только для DBMBF<sub>2</sub> – сильное батохромное.

Таблица 40 - Значения максимумов спектров флуоресценции и размеры кристаллов β-дикетонатов дифторида бора общей формулы R<sup>1</sup>COCHCOR<sup>2</sup>BF<sub>2</sub>

Соед.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Размер кристаллов <sup>1</sup> , мкм	λ <sub>lum</sub> , нм	РСА
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	150 <sup>2</sup>	456	[117]
			500	470, 535	
			10	535	
			1-3	535	
2	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	150	517	[37]
			20	500	
3	CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	150	633	[118]
			10	622	
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	200	440	[116]
			1-2	440	
5	CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	200	497	[52]
			5-7	483	
6	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	130	532	[23]
			13	518	
7	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	900	535	[227]
			13	515	
8		CH <sub>3</sub>	150-200	537	[228]
			10-15	530	
			1-3	518	

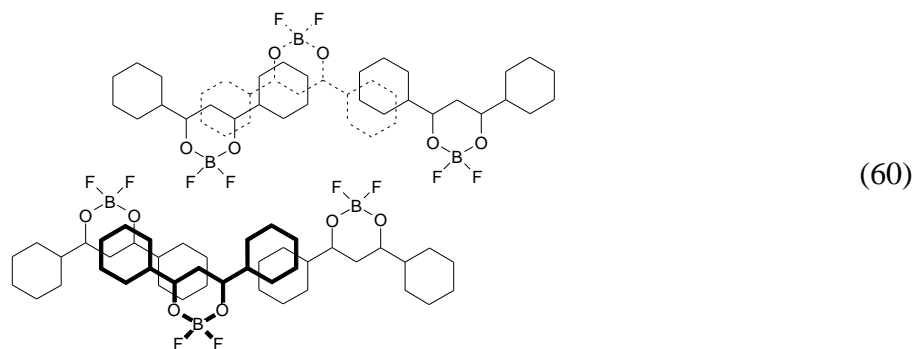
#### П р и м е ч а н и я

1 – в таблице приведена толщина иглолечек,

2 - кристалл внедренный в ПММК

Для всех исследованных соединений определены кристаллические структуры. При анализе кристаллических структур обнаружено, что во всех случаях на-

блюдается эффективное стекнинг-взаимодействие, приводящее к образованию J-агрегатов. Для соединений **2**, **3**, **6-8** (таблица 40) строение J-агрегатов соответствует «колоде карт», для соединений **4**, **5** – «лестнице» и только для **1** (DBMBF<sub>2</sub>) – «кирпичной кладке» (рисунок 7.6). Расположение молекул типа «кирпичной кладки» отличается тем, что молекула нижнего слоя перекрывается одновременно с двумя молекулами верхнего слоя (схема 60), что препятствует возникновению предэкимерных мест в кристалле DBMBF<sub>2</sub>.



Для остальных соединений наблюдается эффективное перекрывание одной молекулы нижнего слоя с одной молекулой верхнего слоя, что способствует экимерной люминесценции, пример такой упаковки приведен на рисунке 7.4. В этом случае увеличение числа поверхностных дефектов при уменьшении размера кристалла, в отличие от DBMBF<sub>2</sub>, приводит к гипсохромному сдвигу максимума спектра люминесценции, за счет возрастания вклада люминесценции одиночных молекул (таблица 42, рисунок 7.25).

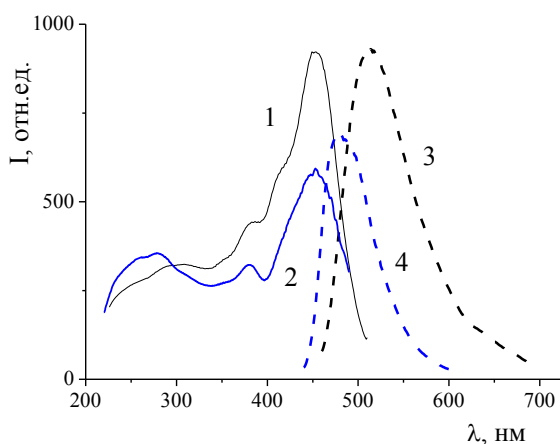


Рисунок 7.25 - Спектры DPhAcBF<sub>2</sub>: 1, 2 - возбуждения люминесценции, 3, 4 - люминесценции; 1, 3 - объемных кристаллов, 2, 4 - микрокристаллов

Наблюдаемый для DBMBF<sub>2</sub> люминесцентный термохромизм [363] - изменение цвета люминесценции с сине-зеленого на голубой при понижении температуры до 77 К (рисунок 7.26) – связан с исчезновением полосы эксимерной люминесценции. По данным РСА при понижении температуры происходит уменьшение параметра в направлении оси “с” на 0.386 Å (таблица 41), что отражает значительное уменьшение расстояний между плоскостями соседних молекул в стопках с 3.53 Å до 3.43 Å при понижении температуры с 293 до 123 К.

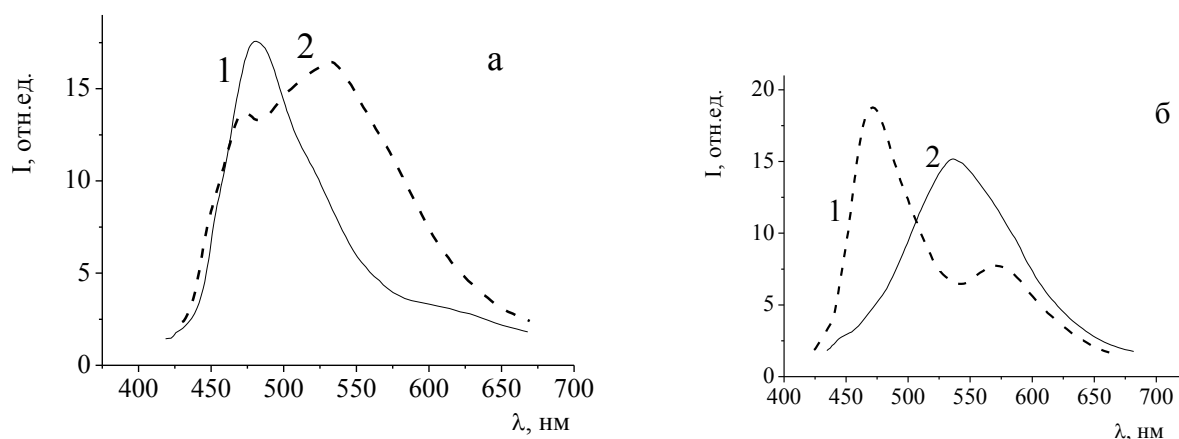


Рисунок 7.26 - Спектры люминесценции DBMBF<sub>2</sub>: (а) - кристаллов 1 – при 77 К, 2 – при 300 К; (б) - микрокристаллов 1 – при 77 К, 2 – при 300 К

Таблица 41 - Параметры кристаллической ячейки DBMBF<sub>2</sub> при различных температурах

Т, К	a, Å	b, Å	c, Å	α	β	γ
296	13.8049	13.9926	14.1262	90.000	107.318	90.000
203	13.7773	13.9324	13.8976	90.000	107.241	90.000
123	13.7720	13.9015	13.7457	90.000	107.271	90.000

Уменьшение расстояния между соседними молекулами DBMBF<sub>2</sub> приводит к батохромному смещению полосы люминесценции J-агрегатов с 467 до 480 нм. При этом исчезает полоса люминесценции эксимеров (рисунок 7.26а). На рисунке 7.26б приведены спектры люминесценции микрокристаллов DBMBF<sub>2</sub>. При понижении температуры до 77 К в спектре люминесценции микрокристаллов появ-

ляется интенсивная полоса люминесценции J-агрегатов, значительно превышающая по интенсивности полосу эксимеров, при этом полоса люминесценции эксимеров bathochromно смещается с 536 до 571 нм. При уменьшении межмолекулярного расстояния происходит увеличение действия сил межмолекулярного отталкивания, что приводит к тушению эксимерной люминесценции.

#### 7.4.4 Термохромизм дитолуилметаната дифторида бора

Интересным примером проявления люминесцентного термохромизма является структурирование спектра люминесценции кристаллов DTMBF<sub>2</sub>. При понижении температуры 77 К люминесценция кристаллов DTMBF<sub>2</sub> меняет цвет с зеленой на аквамариную: в коротковолновой части спектра появляется полоса с 485 нм, не совпадающая с полосой мономерной люминесценции ( $\lambda_{\max} = 432$  нм) (рисунок 7.27).

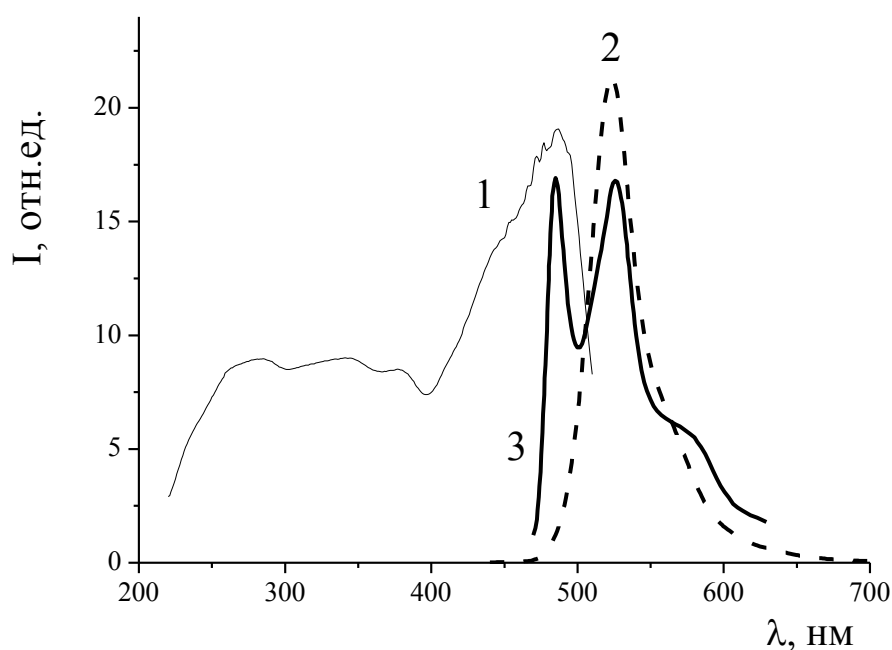


Рисунок 7.27 - Люминесцентные свойства кристаллов DTMBF<sub>2</sub>: 1 - спектр возбуждения люминесценции при 300 К; спектры люминесценции: 2 - при 300 К, 3 - при 77 К

Для выявления механизма люминесцентного термохромизма DTMBF<sub>2</sub> проведено РСА исследование при комнатной температуре и при 156 К.

В кристалле DTMBF<sub>2</sub> молекулы расположены слоями, молекулы в соседних слоях расположены антипараллельно (рисунок 7.28). Внутри слоя, вдоль *оси b*, наблюдается взаимодействие между атомами фтора одной молекулы и атомами водорода Н(5) и Н(11) соседней молекулы. Между слоями наблюдаются С-Н...π и π-π стекинг-взаимодействия. Каждая молекула связана с двумя молекулами из верхнего и двумя из нижнего слоев. π-π Взаимодействие наблюдается при перекрывании фенильных колец соседних молекул с расстоянием 3.58 Å при 300 К (3.46 Å при 156 К), что способствует образованию эксимеров в возбужденном состоянии. Наблюдается С-Н...π взаимодействие метильной группы с фенильным и хелатным кольцами (метильные группы находятся на расстоянии меньшем суммы ван-дер-ваальсовых радиусов от фенильного и хелатного колец разных молекул) (рисунок 7.28).

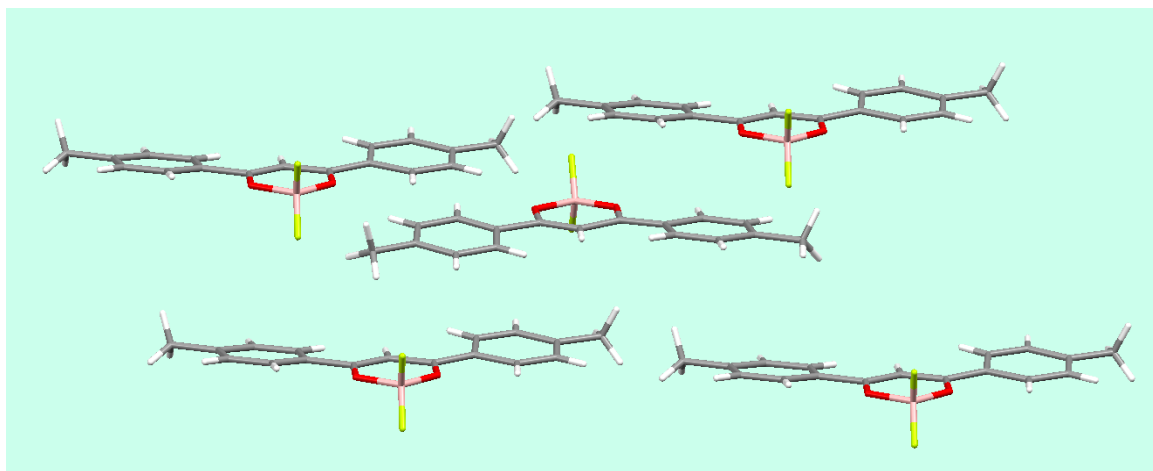


Рисунок 7.28 - Кристаллическая структура DTMBF<sub>2</sub>

При понижении температуры до 156 К происходит уменьшение параметра кристаллической решетки *a* на 0.4 Å и увеличение степени перекрывания соседних молекул. При этом усиливается межмолекулярное взаимодействие: метильная группа, взаимодействующая с фенильным кольцом, участвует и в образовании связи с атомом фтора с молекулы нижнего слоя (рисунок 7.28).



Проведенный РСА показывает, что, несмотря на наличие в обоих фенильных кольцах в *para*-положении одинаковых заместителей (метильных групп), в кристалле молекула DTMBF<sub>2</sub> является несимметричной (рисунок 7.29). При комнатной температуре длины связей С-С между фенильными кольцами и хелатным циклом составляют 1.443 и 1.501 Å. Фенильное кольцо С(4)-С(9), связанное с хелатным циклом одинарной связью, развернуто относительно хелатного на 5.52° и представляет собой искаженный шестиугольник, причем связи С(4)-С(9), С(8)-С(9), С(6)-С(7) ближе по длине к двойным, чем к полуторным (таблица 42). Фенильное кольцо С(10)-С(15), сопряженное с хелатным, развернуто относительно хелатного на 4.63°, является симметричным и имеет длины связи близкие к расчетным (таблица 44). Хелатное кольцо так же представляет собой искаженный шестиугольник: С(1)-С(2) 1.422 Å, С(2)-С(3) 1.307 Å; В-О(1) 1.426 Å, В-О(2) 1.528 Å.

Искажение молекулы, имеющей одинаковые α-заместители может иметь различные причины: 1) борсодержащий цикл может образовывать общую π-систему с одним α-заместителем, а второй α-заместитель вносит незначительный вклад в π-систему молекулы [87, 364]; 2) геометрический фактор (небольшое искажение молекулы происходит вследствие достижения плотнейшей упаковки молекул в кристалле [365]). В качестве примера можно указать на результаты работы [22], где обсуждено влияние алкильного заместителя в *para*-положении фенильного кольца бензоилацетонатов дифтрида бора на строение кристаллов.

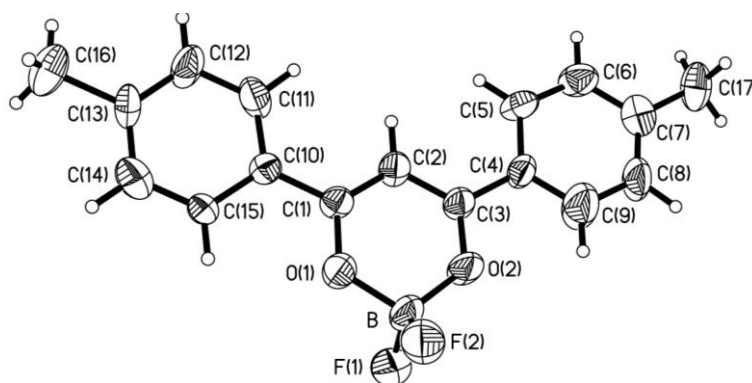


Рисунок 7.29 - Строение молекулы DTMBF<sub>2</sub>

Таблица 42 - Длины связей в молекуле DTMBF<sub>2</sub>

Связь	$l, \text{Å}$		
	T = 296 К	T = 156 К	Расчет
O(1)-C(1)	1.303(3)	1.293(2)	1.30
O(2)-C(3)	1.299(3)	1.311(3)	1.30
C(1)-C(2)	1.422(4)	1.422(4)	1.39
C(1)-C(10)	1.443(5)	1.445(3)	1.46
C(2)-C(3)	1.307(5)	1.346(4)	1.39
C(3)-C(4)	1.501(3)	1.493(3)	1.46
C(4)-C(9)	1.327(4)	1.349(3)	1.39
C(4)-C(5)	1.373(4)	1.378(3)	1.40
C(5)-C(6)	1.401(4)	1.408(3)	1.38
C(6)-C(7)	1.351(4)	1.386(3)	1.39
C(7)-C(8)	1.354(5)	1.418(3)	1.39
C(7)-C(17)	1.516(4)	1.507(3)	1.51
C(8)-C(9)	1.380(4)	1.355(3)	1.38
C(10)-C(11)	1.385(4)	1.398(3)	1.39
C(10)-C(15)	1.422(4)	1.422(3)	1.40
C(11)-C(12)	1.356(4)	1.360(3)	1.38
C(12)-C(13)	1.393(4)	1.393(3)	1.39
C(13)-C(14)	1.367(5)	1.339(4)	1.39
C(13)-C(16)	1.505(4)	1.506(3)	1.51
C(14)-C(15)	1.361(4)	1.405(3)	1.38

По результатам квантово-химических расчетов молекула DTMBF<sub>2</sub> имеет симметрию C<sub>2v</sub>. Расчетные и экспериментальные значения длин связей приведены в таблице 43, значения полной энергии молекул в расчетной и экспериментальной геометрии - в таблице 44. Значение полной энергии молекулы DTMBF<sub>2</sub> с экспериментальной геометрией при T=296 К выше, чем в геометрии C<sub>2v</sub> на 0.28237 а.е.. При взаимодействии двух соседних искаженных молекул, как в стопке, так и в

слое наблюдается выигрыш в энергии порядка 0.0046 - 0.0377 а.е. (таблица 43). Следовательно, на основании квантово-химических расчетов можно говорить о том, что для одиночной молекулы DTMBF<sub>2</sub> энергетически выгодно существование в симметричной форме, а искажение геометрии молекулы в кристалле является результатом плотнейшей упаковки. В кристалле искаженные молекулы DTMBF<sub>2</sub> стабилизируются межмолекулярным взаимодействием.

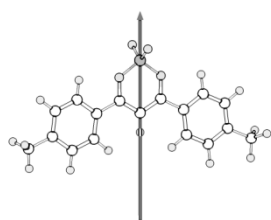
Таблица 43 - Расчет полной энергии одиночных молекул и димеров DTMBF<sub>2</sub> и энергии образования димеров

	E, а.е.	ΔE образования димера, а.е.
Мономер, оптимизированная геометрия	-1026.24598	-
T = 156 K		
Мономер	-1025.97827	-
Димер	-2051.95976	-0.00322
T = 296 K		
Мономер	-1025.96354	-
Димер	-2051.93168	-0.00460

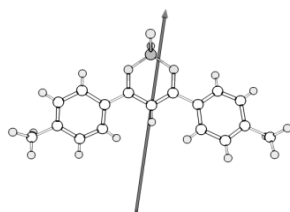
Изменение кристаллической упаковки при понижении температуры до 156 К (таблица 44) приводит к изменению строения молекулы: происходит увеличение некоторых длин связей способствующее повышению симметрии молекулы (таблица 42). Как следствие, понижается полная энергия молекулы на 0.01473 а.е. по сравнению с полной энергией молекулы, геометрия которой определена при 296 К, при этом уменьшается дипольный момент молекулы и изменяется его направление (схема 60). Это подтверждает вывод о влиянии кристаллической упаковки на симметрию молекулы.

Таблица 44 - Параметры ячейки DTMBF<sub>2</sub>

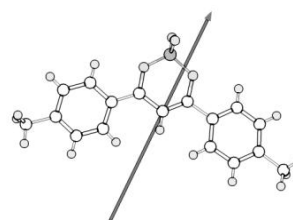
Параметр	Значение	
Температура	296 К	156 К
a, Å	15.726(2)	15.332(2)
b, Å	7.053(1)	6.988(1)
c, Å	13.598(1)	13.564(1)
β, град.	96.158(2)°	95.517(2)°



8.3 D  
C<sub>2v</sub>



9.8 D  
156 K



10.2 D  
296 K

(60)

Кристаллы DTMBF<sub>2</sub> при комнатной температуре люминесцируют ярко зеленым цветом, при этом спектр люминесценции представляет собой широкую несимметричную полосу с максимумом 520 нм, при разложении спектрального контура спектра люминесценции на составляющие компоненты получаем две полосы с максимумами 520 и 546 нм. В спектре возбуждения люминесценции при комнатной температуре наблюдается группа полос в области 250-400 нм и интенсивная полоса с максимумом 485 нм (рисунок 7.27). Батохромное смещение максимума спектра возбуждения люминесценции с увеличением длины волны люминесценции ( $\lambda_{lum}=520$  нм,  $\lambda_{ex}=484$  нм;  $\lambda_{lum}=560$  нм,  $\lambda_{ex}=490$  нм) указывает на существование нескольких люминесцентных центров в кристалле DTMBF<sub>2</sub>. Существование нескольких эмиссионных центров в кристалле подтверждается время-разрешенными спектрами люминесценции. Как показано на рисунке 7.30 интенсивность коротковолновой полосы с максимумом 490 нм с течением времени не изменяется, а длинноволновой (520 нм) – повышается.

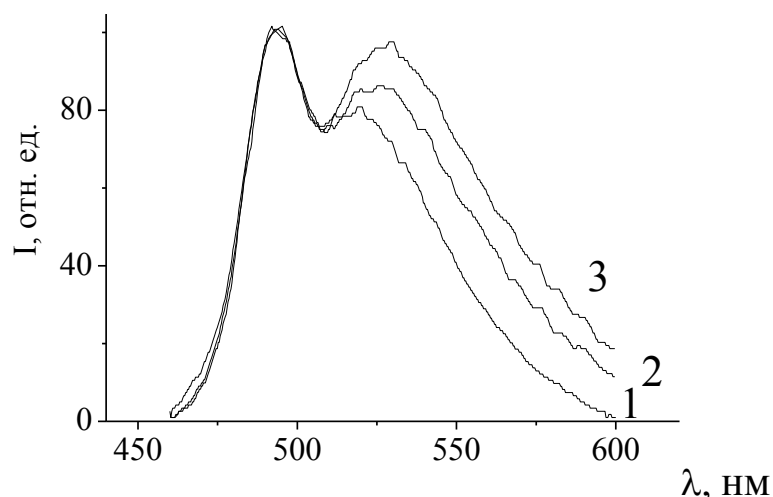


Рисунок 7.30 - Разрешенные во времени спектры люминесценции кристалла DTMBF<sub>2</sub>: 1 – 0.3 нс; 2 – 1 нс; 3 – 1.5 нс

Основная полоса в спектре возбуждения кристаллов (485 нм) относится к возбуждению J-агрегатов. Учитывая, что полоса люминесценции J-агрегатов является практически резонансной полосе поглощения (возбуждения) [366], полосу люминесценции кристаллов DTMBF<sub>2</sub> с максимумом 490 нм можно отнести к люминесценции J-агрегатов. Растущая длинноволновая полоса с максимумом 520 нм во время-разрешенном спектре люминесценции (рисунок 7.30) относится к люминесценции эксимеров, образованных возбужденными J-агрегатами с невозбужденными молекулами DTMBF<sub>2</sub>.

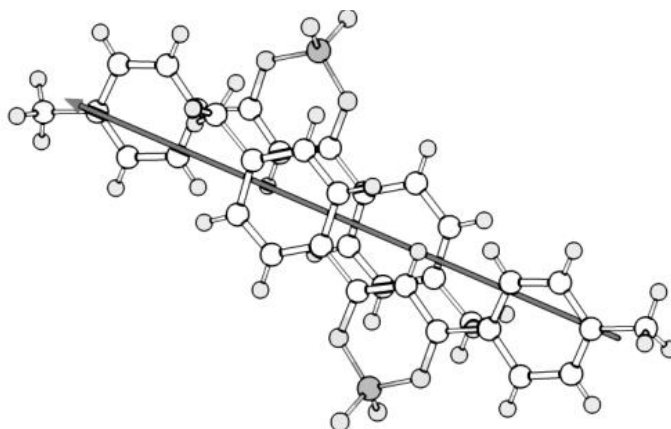


Рисунок 7.31 - Строение димера DTMBF<sub>2</sub>

Эффективность образования эксимеров в кристаллах DTMBF<sub>2</sub> была исследована при помощи квантовохимического моделирования. Для этого рассчитыва-

ли энергию взаимодействия молекул в основном состоянии, для расчета использовали экспериментальную геометрию при соответствующей температуре. На рисунке 7.31 приведено строение димеров, соответствующих предэксимерным местам в кристалле DTMBF<sub>2</sub>. Как показано в таблице 45, при низкой температуре происходит уменьшение энергии образования димеров, т.е. понижается эффективность образования эксимеров и в спектре стационарной люминесценции проявляется полоса люминесценции J-агрегатов.

Таким образом, проведенное методами РСА, стационарной и время-разрешенной люминесцентной спектроскопии сравнительное исследование кристаллов DTMBF<sub>2</sub> выявило существенное влияние архитектуры кристалла на люминесцентные свойства. Обнаружено, что симметрия молекулы DTMBF<sub>2</sub> существенно зависит от кристаллической упаковки, при понижении температуры искажение молекулы уменьшается. В кристалле DTMBF<sub>2</sub> выявлены три различных эмиссионных процесса (соответствующие им максимумы полос спектров люминесценции: 490, 520, 546 нм). Максимум спектра люминесценции кристаллов DTMBF<sub>2</sub> при 296 К соответствует люминесценции эксимеров J-агрегатов с невозбужденными молекулами, а при 77 К происходящие структурные изменения приводят к выделению отдельных полос в спектре люминесценции (рисунок 7.27).

#### **7.4.5 Люминесцентный термохромизм 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина**

При понижении температуры от 300 до 77 К в коротковолновой части спектра AntAcBF<sub>2</sub> появляется новая полоса (рисунок 7.32). Для определения ее природы были проведены исследование кинетики люминесценции кристаллов и низкотемпературный РСА.

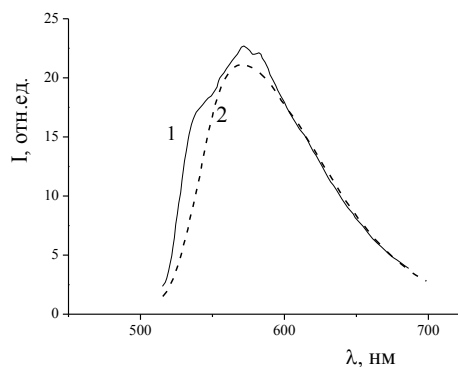


Рисунок 7.32 - Спектры флуоресценции соединения  $\text{AntAcBF}_2$ : 1 – кристаллы при 77 К; 2 – кристаллы при 300 К.

Исследование люминесценции кристалла  $\text{AntAcBF}_2$  методом время-разрешенной спектроскопии показало, что с течением времени в спектре люминесценции растет длинноволновая компонента, что указывает на существование нескольких люминесцирующих центров в кристалле при 300 К (рисунок 7.33). На это же указывает трехэкспоненциальная кинетика затухания люминесценции. Следует отметить, что при разных длинах волн регистрации кинетика люминесценции изменяется, возрастает вклад долгоживущего процесса (рисунок 7.33, таблица 46).

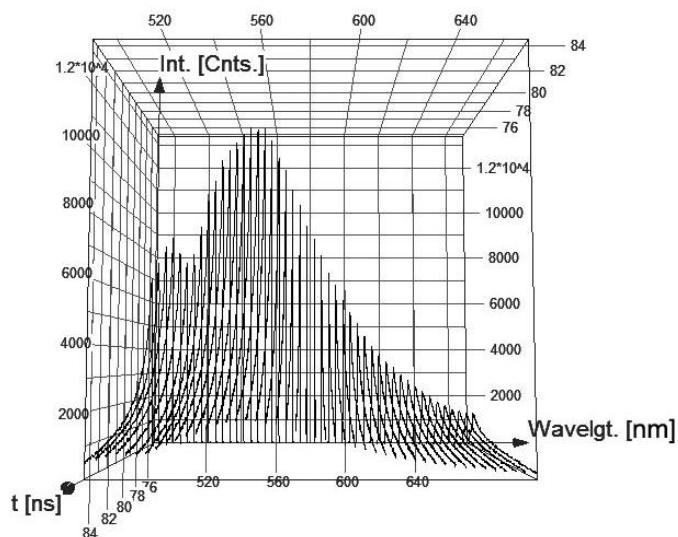


Рисунок 7.33 - Время-разрешенный спектр люминесценции кристаллов  $\text{AntAcBF}_2$ .  
Время указано после импульса лазера.

Ранее для антрацена было обнаружено два типа предэксимерных мест: «стабильный димер» наблюдающийся в кристаллах антрацена, когда длинные молекулярные оси соседних молекул параллельны, а короткие находятся под углом  $55^\circ$  [367] и «сэндвичевый димер», молекулы которого копланарны, полученный при фоторазложении димера в циклогексановой матрице при 77 К [368]. Для «стабильного димера» антрацена полоса эксимерной люминесценции смещена гипсохромно относительно «сэндвичевого димера», и при этом время жизни уменьшается.

В исследуемом кристалле AntAcBF<sub>2</sub> I тип перекрывания (рисунок 7.8) соответствует геометрии «сэндвичевого димера» антрацена, а II тип (рисунок 7.8) – геометрии «стабильного димера». Вероятно, в люминесценцию кристалла AntAcBF<sub>2</sub> вносят вклад оба типа эксимеров. Третий самый долгоживущий процесс (таблица 45) можно отнести к люминесценции агрегатов из нескольких молекул, чему способствует существование в кристалле бесконечных стопок перекрывающихся антраценовых фрагментов.

Таблица 45 - Времена жизни и относительные интенсивности процессов затухания флуоресценции кристалла AntAcBF<sub>2</sub> при разных длинах волн люминесценции

$\lambda$ , нм	$\tau_1$ , нс	I, %	$\tau_2$ , нс	I, %	$\tau_3$ , нс	I, %
500	16.4	15.80	3.9	69.67	1.3	14.53
550	17.5	21.62	4.3	61.25	1.6	17.13
600	15.9	33.46	4.8	55.59	1.8	10.95

О наличии трех центров люминесценции в кристаллах AntAcBF<sub>2</sub> свидетельствует структурирование спектра люминесценции при переходе от 300 к 77 К (рисунок 7.32). В спектре люминесценции AntAcBF<sub>2</sub> при 77 К отчетливо наблюдаются три компоненты с максимумами 538, 571 и 583 нм (рисунок 7.32). Изменения в спектре флуоресценции AntAcBF<sub>2</sub> при понижении температуры сопровождаются изменениями молекулярного и кристаллического строения. Длины связей как дикетонатного цикла, так и антраценового заместителя при понижении температу-



ры до 123 К несколько увеличиваются, а длина связи С-С между дикетонатным циклом и  $\alpha$ -заместителем при этом практически не изменяется. При этом происходит уменьшение угла между плоскостями антраценового фрагмента и хелатного кольца с  $69^\circ$  до  $63^\circ$  (рисунок 3.11). Одновременно с этим происходит уменьшение межмолекулярных расстояний между плоскостями антраценовых фрагментов соседних молекул (I тип перекрывания, рисунок 7.8) с 3.6 Å до 3.56 Å. Для перекрывания II типа уменьшается угол между плоскостями антраценовых заместителей с  $37.0$  до  $36.3^\circ$ . Так же для перекрывания II типа расстояние от атома водорода до плоскости антраценового заместителя уменьшается с 2.82 Å до 2.75 Å

Таким образом, при понижении температуры в молекуле AntAcBF<sub>2</sub> происходит усиление  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между антраценовым заместителем и  $\beta$ -дикетонатным циклом, при этом уменьшается  $\pi$ - $\pi$  сопряжение как внутри антраценового заместителя так и внутри  $\beta$ -дикетонатного цикла. Одновременно усиливаются  $\pi$ - $\pi$  и С-Н... $\pi$  стэкинг взаимодействия соседних молекул и создаются оптимальные условия для формирования предэксимерных мест.

### **7.5 Фазовый переход в кристаллах 3-фенилтиопентан-2,4-дионата дифторида бора**

При исследовании температурного поведения люминесценции для кристаллов 3-фенилтиопентан-2,4-дионата дифторида бора (SPhAABF<sub>2</sub>) обнаружены термохромные и люминесцентно-термохромные свойства: при охлаждении кристаллов SPhAABF<sub>2</sub> до 77 К окраска изменяется от светло-желтой до белой. На рисунке представлены спектры отражения SPhAABF<sub>2</sub> при 300 и 100 К. После охлаждения коэффициент отражения увеличился во всем диапазоне, и составляет 92-95% при длинах волн больших 580 нм. В диапазоне 580-470 нм наблюдается плавное уменьшение коэффициента отражения до 84.5%. Резкое уменьшение коэффициента отражения с 83% до 35% наблюдается в диапазоне 445-405 нм, а увеличение коэффициента отражения начинается при длинах волн меньших 350 нм и достигает 85% при 190 нм.

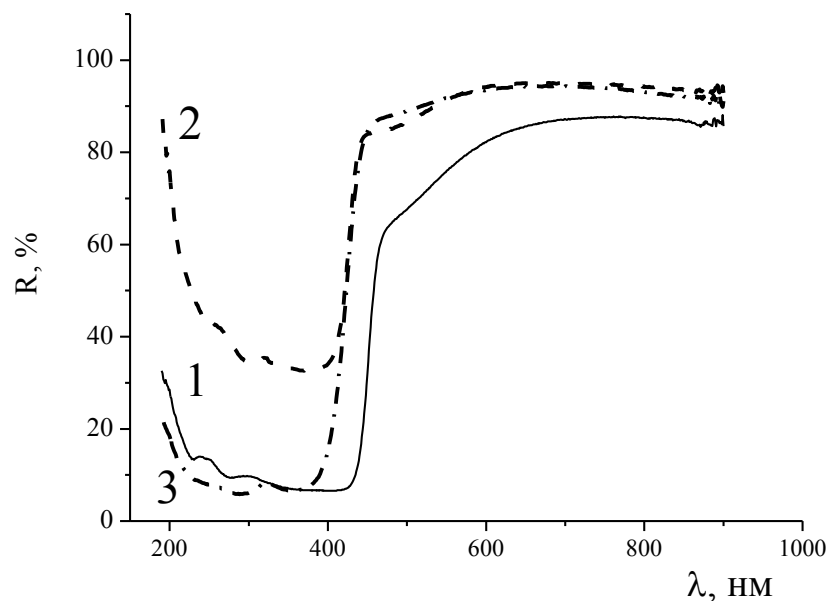


Рисунок 7.34 - Спектры отражения  $SPhAABF_2$ : 1 - 300 К, 2 - 100 К, 3 - после II фазового перехода

При нагревании  $SPhAABF_2$  от 100 до 300 К окраска образца изменяется от белой до светло-желтой (обратимый термохромизм). На рисунке 7.35 представлены зависимости коэффициента отражения от времени нагревания для двух длин волн (250 нм и 380 нм). Резкое уменьшение коэффициентов отражения, наблюдаемое в диапазоне 240-253 секунды при плавном повышении температуры, указывает на скачкообразный переход из одного состояния  $SPhAABF_2$  в другое сразу по всему образцу (фазовый переход).

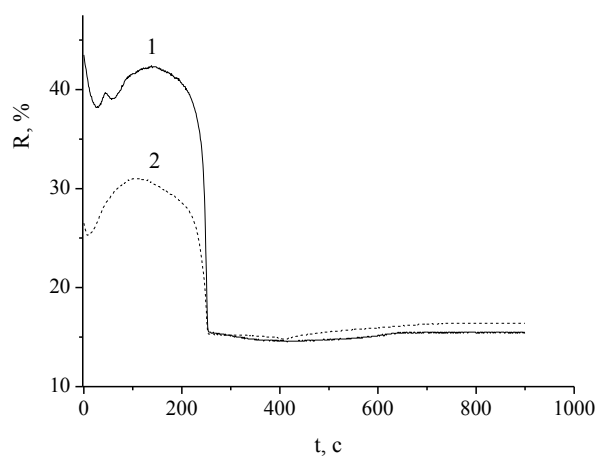


Рисунок 7.35 - Зависимости коэффициента отражения  $SPhAABF_2$  от времени нагревания от 100 К: 1 – для 250 нм, 2 – для 380 нм

При понижении температуры изменяется и цвет люминесценции с аквама-ринового до ярко-белого. Как видно из данных рисунок 2, при охлаждении кристаллов до 77 К происходит эволюция спектра люминесценции: наблюдается гипсохромный сдвиг максимумов коротковолновой ( $\lambda = 485$  нм) и длинноволновой ( $\lambda = 570$  нм) компонент, при этом наблюдается относительный рост интенсивности длинноволновой компоненты. Спектр люминесценции SPhAABF<sub>2</sub> при 77 К захватывает практически весь видимый диапазон с 420 до 650 нм и представлен двумя широкими диффузными полосами с максимумами 470 и 550 нм (рисунок 7.36). Таким образом, SPhAABF<sub>2</sub> при 77 К представляет собой пример классического белого люминофора.

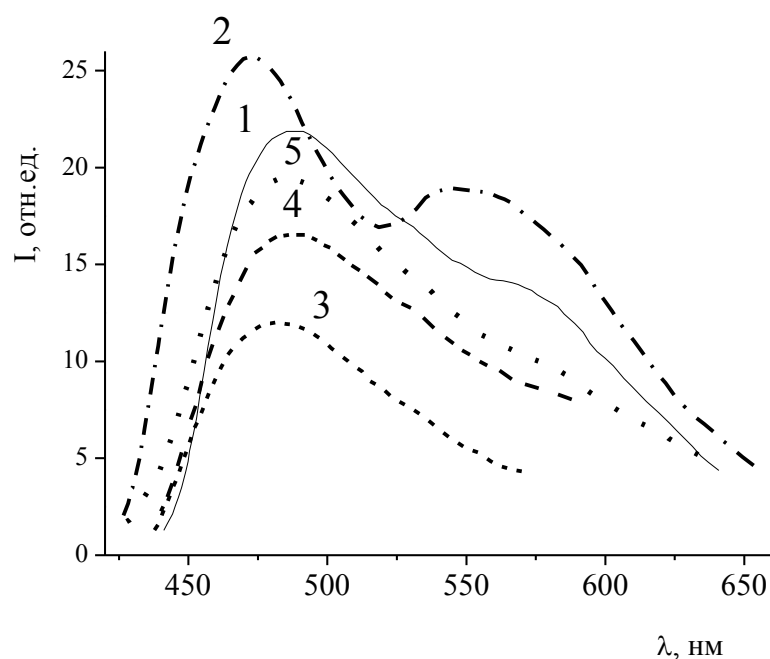


Рисунок 7.36 - Спектры флуоресценции SPhAABF<sub>2</sub>: 1 – кристаллы (300 К), 2 – порошок после I фазового перехода (77 К), 3 – порошок после I фазового перехода (300 К), 4 – порошок после II фазового перехода (300 К), 5 – порошок полученный растиранием монокристаллов(300 К)

Помимо этого было обнаружено, что при охлаждении монокристаллов SPhAABF<sub>2</sub> происходит значительное изменение их морфологии. Монокристаллы

SPhAABF<sub>2</sub> светло-желтого цвета ( $d = 400\text{-}500 \mu\text{m}$ ) при охлаждении превращаются в порошок белого цвета, данные рентгенофазового анализа однозначно свидетельствуют о произошедшем низкотемпературном фазовом переходе (рентгенометрические данные приведены на рисунок 7.37).

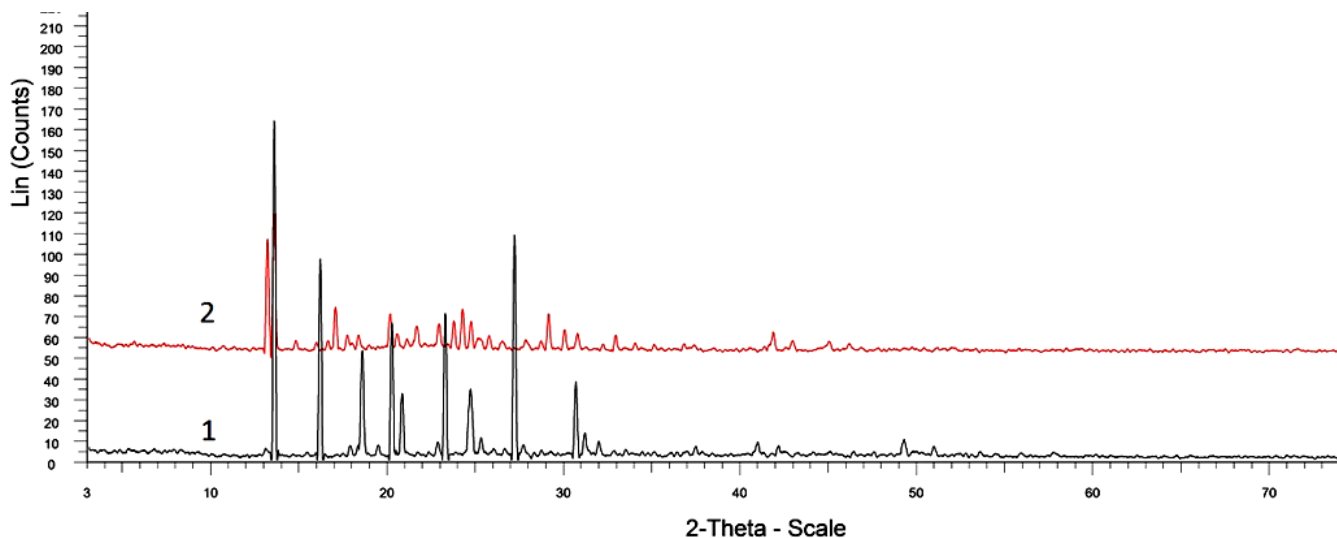


Рисунок 7.37 - Рентгенограммы SPhAABF<sub>2</sub>: 1 - исходный образец, 2 – после I фазового перехода

Впервые обнаруженный для  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора фазовый переход был исследован методами люминесцентной спектроскопии, совмещенного термического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрией и атомно-силовой микроскопии. Методом атомно-силовой микроскопии исследовано морфологическое строение исходных монокристаллов и образовавшегося после фазового перехода порошка SPhAABF<sub>2</sub> (рисунок 7.38). На поверхности монокристаллов просматривается слоисто-блочное строение (рисунок 7.38а). После фазового перехода четко просматривается слоисто-блочная структура микрокристаллов (рисунок 7.38б). Наблюдаются слои двух видов: слои составленные плотно прилегающих один к другому овальных частиц с поперечными размерами частиц  $\sim 100$  нм и составленные из блоков близких по форме к параллелепипедам. Слои различных типов чередуются между собой, по-видимому, при фазовом переходе кристалл трескается по границам слоёв, кроме того, большая часть слоев дополнительно растрескивается, с образованием частиц нанометровых размеров.

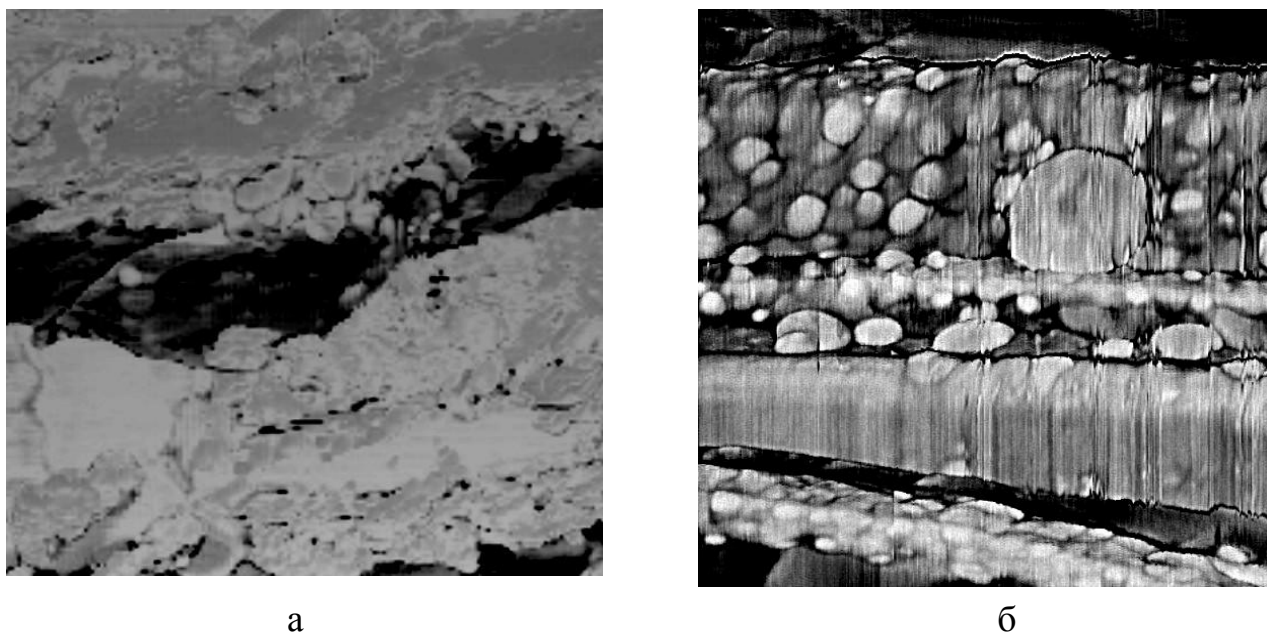


Рисунок 7.38 - АСМ изображения участков поверхности кристалла **1** до (а) и после (б) I фазового перехода. Фазовое представление.  $S = 1.5 \times 1.5$  микрон.

Исследование фазовых переходов, определение теплот переходов и плавления были проведены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рисунок 7.39). При охлаждении вещества до  $-100$  °С был обнаружен фазовый переход, начинающийся при  $-22.4$  °С с максимумом экзотермического эффекта  $-34.4$  °С. Средняя теплота фазового перехода  $\Delta H$ , определенная из нескольких измерений равна  $0.981$  ккал/моль. При нагревании образца от  $-100$  до  $60$  °С (то есть на  $12$  градусов ниже температуры плавления) наблюдался обратный фазовый переход с началом  $43.4$  и максимумом эндотермического эффекта  $47.9$  °С. Средняя теплота обратного фазового перехода  $\Delta H$ , определенная из нескольких измерений равна  $-0.59$  ккал/моль. Для определения теплоты плавления соединение было нагрето от  $-100$  до  $100$  °С. Наблюдались эффекты фазового перехода и плавления на одной кривой дифференциальной сканирующей калориметрией (рисунок 7.39). Теплота плавления комплекса  $-3.835$  ккал/моль.

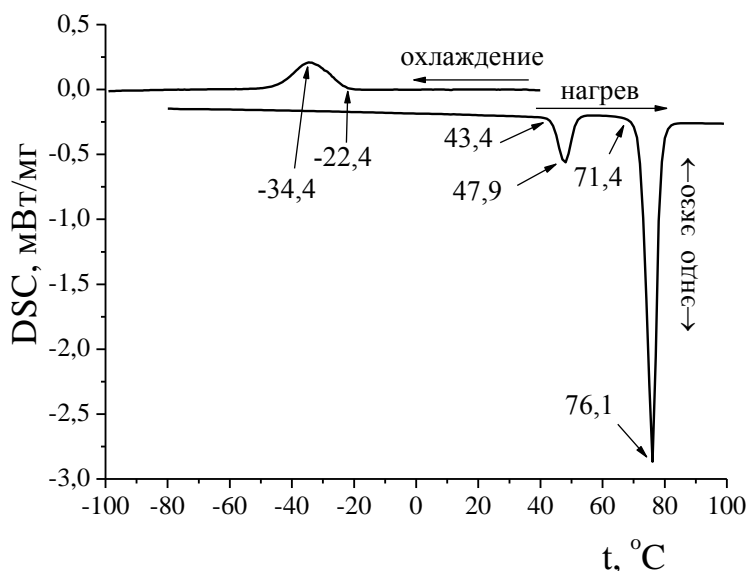


Рисунок 7.39 - Тепловые эффекты при фазовых переходах соединения  $SPhAABF_2$  по данным дифференциальной сканирующей калориметрии

Такая большая разница в температурах фазовых переходов (более 70 градусов) свидетельствует о том, что в условиях синтеза вещество сразу образуется в высокотемпературной модификации и при комнатной температуре находится в метастабильном состоянии. После охлаждения ниже  $-22.4\text{ }^{\circ}\text{C}$  оно переходит в устойчивую модификацию.

Рентгенограмма порошка  $SPhAABF_2$  после двух последовательных фазовых переходов идентична рентгенограмме исходных монокристаллов  $SPhAABF_2$ , после второго фазового перехода порошка белая окраска становится светло-желтой, идентично исходному кристаллу.

Происходящие структурные изменения сказываются на люминесцентных характеристиках  $SPhAABF_2$  (рисунок 7.37). Как показано выше для  $SPhAABF_2$  характерно наличие обратимого люминесцентного термохромизма: при повторении циклов охлаждение - нагревание в диапазоне  $77 - 300\text{ K}$  происходит обратимое изменение спектров люминесценции (рисунок 7.36, кривые 2 и 3). После второго фазового перехода (нагрев до  $48^{\circ}\text{C}$ ) максимум полосы люминесценции порошка  $SPhAABF_2$  совпадает с максимумом коротковолновой полосы флуоресценции кристаллов. Совпадение рентгенограмм порошка  $SPhAABF_2$  после второго

фазового перехода и исходных кристаллов с одной стороны и неполное совпадение их спектров отражения (рисунок 7.34) и люминесценции (рисунок 7.36) указывает на возможность размернозависимых оптических свойств, обнаруженных ранее для других  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора [26]. Действительно, как показывают данные рисунок 3 спектры люминесценции порошков  $SPhAABF_2$  после второго фазового перехода и полученного растиранием монокристаллов идентичны. При измельчении кристаллов интенсивность полосы с максимумом 568 нм, относимой к эксимерной флуоресценции, значительно уменьшается.

Ранее было обнаружено, что в большинстве случаев при переходе от объемных кристаллов к микрокристаллам  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора наблюдается отчетливый гипсохромный сдвиг полосы люминесценции. Изменение соотношения интенсивностей полос мономерной и эксимерной флуоресценции при изменении размеров кристаллов связано с различным соотношением свободных и самозахваченных экситонов. Скорость движения экситона в кристаллах  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора связана с особенностями их кристаллического строения. Молекулы  $AASPhBF_2$  объединены в бесконечную цепочку посредством  $\pi$ -стекинг взаимодействия копланарных дикетонатного и фенильного колец соседних молекул (рисунок 7.40). Особенности геометрического строения  $SPhAABF_2$  [110], а именно, наличие значительного угла между плоскостями фенильного и  $\beta$ -дикетонатного колец одной молекулы, резко уменьшают способность экситона свободно перемещаться по цепи перекрывающихся молекул.

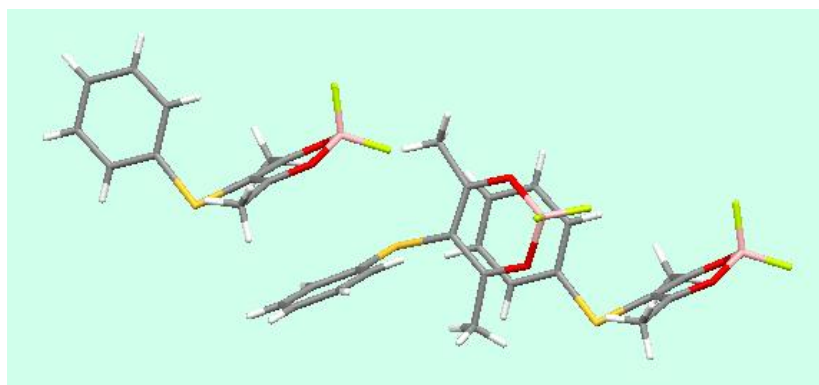


Рисунок 7.40 - Кристаллическая структура  $SPhAABF_2$

Уменьшение размеров кристаллов при малой длине свободного пробега экситона способствует усилению интенсивности мономерной флуоресценции (при этом доля самозахваченных экситонов, ответственных за эксимерную флуоресценцию, уменьшается).

Впервые в кристаллах  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора обнаружен низкотемпературный фазовый переход ( $-22.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), сопровождающийся заметным изменением оптических характеристик. При охлаждении  $\text{SPhAABF}_2$  происходит значительное изменение их морфологии: кристалл трескается по границам слоёв, с образованием частиц нанометровых размеров. Монокристаллы  $\text{SPhAABF}_2$  светло-желтого цвета при охлаждении превращаются в порошок белого цвета, при этом цвет люминесценции изменяется с аквамаринового на белый. При нагревании охлажденного  $\text{SPhAABF}_2$  до  $47.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  (второй фазовый переход) наблюдается неполное совпадение спектров отражения и люминесценции и спектров исходных монокристаллов, что свидетельствует о существовании размернозависимых оптических свойств. Обнаружен обратимый люминесцентный термохромизм микрокристаллов  $\text{SPhAABF}_2$  при повторении циклов охлаждение - нагревание в диапазоне  $77 - 300\text{ K}$ .

### **7.6 Реакция $[4\pi + 4\pi]$ фотоциклоприсоединения 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина**

$\text{AntAcBF}_2$  с одной стороны - комплекс дифторида бора, с другой стороны – производное антрацена, для которого одним из путей дезактивации возбужденного состояния является  $[4\pi+4\pi]$  димеризация с образованием новых углерод-углеродных связей по положениям 9 и 10 [369]. Реакция фотодимеризации антрацена термически и фотохимически обратима, что позволяет использовать соединения данного класса для разработки сред, обладающих оптической памятью, фотохимических переключателей [370-372]. К настоящему моменту существует ряд данных о подобном фотохимическом поведении антрил-содержащих алканов, алкенов, азометинов, азинов [373]. Реакция фотодимеризации протекает как в твердом веществе, так и в растворах. В практическом плане наиболее перспек-



тивной является твердофазная фотодимеризация, о которой, в отличие от фотодимеризации в растворах, имеется немного литературных данных [374]. Многие производные антрацена, подвергающиеся фотодимеризации в растворе, в твердом виде устойчивы к облучению в течение длительного времени. В [375] приведены критерии, определяющие способность производного антрацена к твердофазной фотодимеризации: копланарность соседних молекул и кратчайшее расстояние ( $\sim 4\text{\AA}$ ) между *meso*-положениями соседних молекул.

В кристаллах  $\text{AntAcBF}_2$  наблюдаются условия благоприятные для образования  $[4\pi + 4\pi]$  димеров (рисунок 7.8), молекулы расположены в кристалле друг к другу антраценовыми фрагментами и расстояние между атомами углерода в положениях 9 и 10 соседних молекул  $3.78\text{\AA}$ . Продукт  $[4\pi+4\pi]$  фотодимеризации (Dim) (схема 55) представляет собой кристаллы цвета хакки с аквамаринной флуоресценцией (520 нм) (рисунок 7.41). Исследование фотохимического поведения  $\text{AntAcBF}_2$  проводилось в полиметилметакрилатной матрице, на силикагеле, в кристаллах.

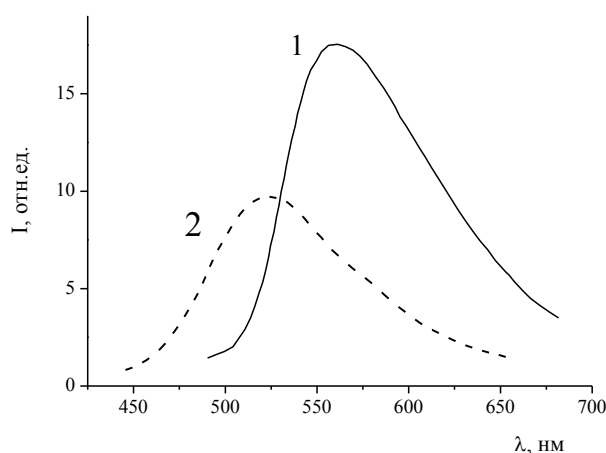


Рисунок 7.41 - Спектры люминесценции кристаллов: 1 -  $\text{AntAcBF}_2$ , 2 – Dim

Динамика фотоциклоприсоединения на поверхности кристалла  $\text{AntAcBF}_2$  зафиксирована методом флуоресцентной микроскопии (рисунок 7.42). На кристалл воздействовали световым зондом ( $\lambda = 365\text{ нм}$ ), размер зонда ( $170\text{ }\mu\text{м}$ ) контролировали размером диафрагмы. В первые 2.5 мин облучения на поверхности

кристалла начинает появляться фотопродукт, это видно по изменению цвета люминесценции отдельных микрокристаллов на поверхности кристалла  $\text{AntAcBF}_2$  с желто-зеленого на сине-зеленый. Через 5 мин изменяется люминесценция всех микрокристаллов и на поверхности кристалла появляются трещины. Через 10 мин поверхность кристалла покрывается трещинами, на краях которых отчетливо видна люминесценция Dim (рисунок 7.42).

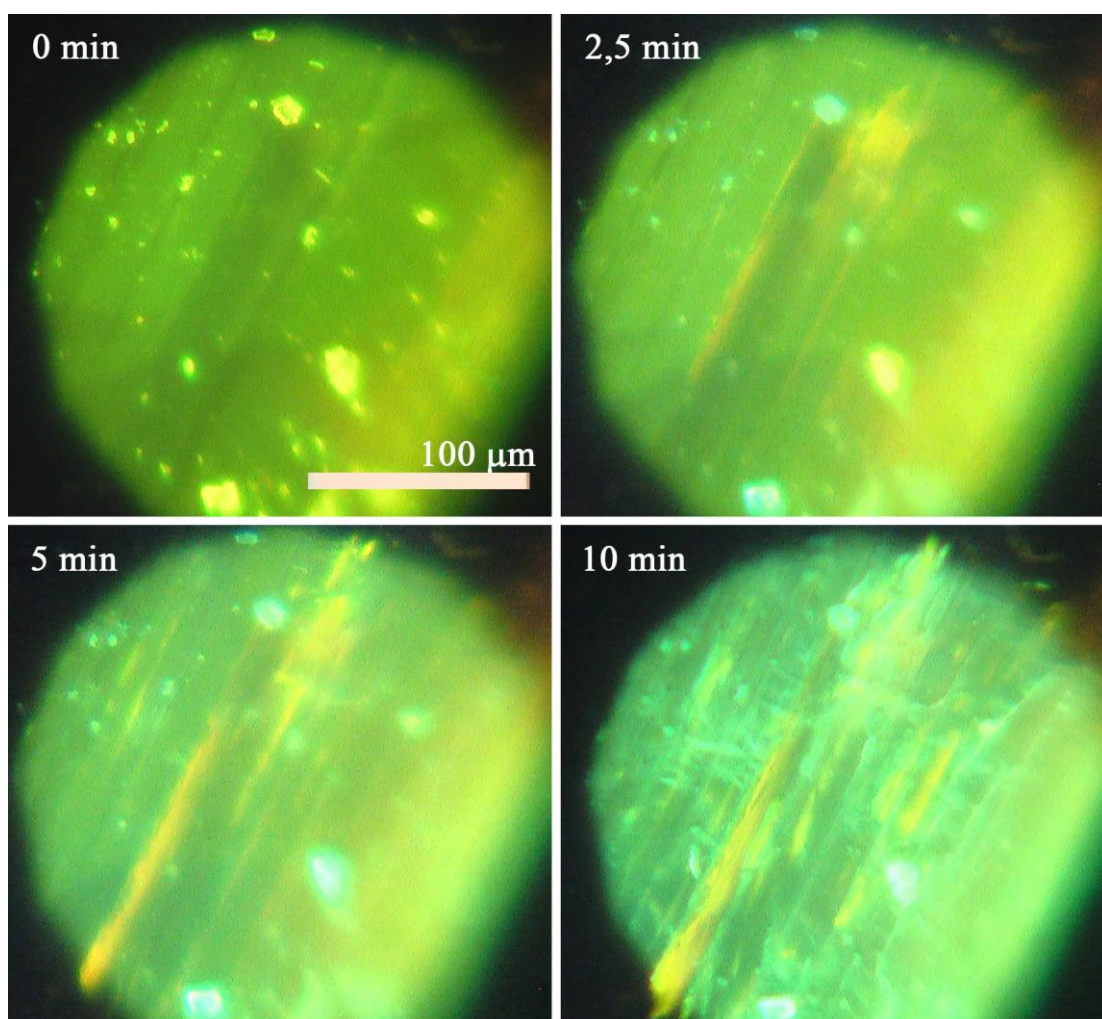


Рисунок 7.42 - Изменения во времени поверхности кристалла  $\text{AntAcBF}_2$  при УФ облучении

Строение Dim установлено при помощи масс-, твердофазной ЯМР  $^{13}\text{C}$  -, ИК-спектроскопии (таблица 46). Структура Dim - «голова к хвосту», как и при фотодимероизации 9-антранилацетона [376]. При кипячении в толуоле или нагревании порошка Dim до  $190^\circ\text{C}$  происходит реакция диссоциации фотопродукта до AntAcBF<sub>2</sub> (схема 55), что доказано методом ТСХ сравнения с AntAcBF<sub>2</sub>.

Таблица 46 - Основные полосы поглощения в ИК спектрах AntAcBF<sub>2</sub> и Dim

	$\nu$ (C-H <sub>ant</sub> ), см <sup>-1</sup>	$\nu$ (C-H <sub>dim</sub> ), см <sup>-1</sup>	$\nu$ (C-O <sub><math>\beta</math></sub> , C-C <sub><math>\beta</math></sub> ), см <sup>-1</sup>	$\nu$ (C-H <sub>ant</sub> ), см <sup>-1</sup>	$\nu$ (C-H <sub>dim</sub> ), см <sup>-1</sup>	$\nu(\text{CH}_3)$ , см <sup>-1</sup>	$\nu$ (B-F), см <sup>-1</sup>	$\nu$ (B-O), см <sup>-1</sup>
AntAcBF <sub>2</sub>	1626		1570; 1541	1447; 1420		1389	1190; 1167	1086; 1065
Dim		1650-1607	1560; 1533		1476; 1452; 1429	1390	1175; 1153	1100; 1072

#### П р и м е ч а н и я

1 - *Ant* и *dim* - колебания ароматического заместителя,  $\beta$  - колебания дикетонатного цикла,

2 - отнесение полос поглощения проведено согласно работам [370, 377]

Для получения фотопродукта порошок облучали в течении 40 часов, при этом зафиксировали гипсохромное смещение спектров люминесценции и уменьшение интенсивности люминесценции в 1.8 раз. Dim в отличие от AntAcBF<sub>2</sub> практически нерастворим в холодном ацетоне, что позволило отделить Dim от исходного комплекса AntAcBF<sub>2</sub>.

Проведено сравнительное исследование фотохимических свойств тонко растертого порошка AntAcBF<sub>2</sub> и AntAcBF<sub>2</sub> адсорбированного на силикагеле. Следует отметить, что флуоресценция порошка AntAcBF<sub>2</sub> отличается от флуоресценции AntAcBF<sub>2</sub>, адсорбированного на силикагеле (таблица 48) (максимумы полос флуоресценции 570 и 555 нм, соответственно). Методами стационарной и время-разрешенной спектроскопии показано, что флуоресценция кристаллов AntAcBF<sub>2</sub> имеет сложную природу и имеет несколько эмиссионных центров (параграф 7.4.3): эксимеров формирующихся в результате  $\pi$ - $\pi$  и C-H... $\pi$  стекин-

взаимодействия. В работе [26] нами были исследованы размернозависимые люминесцентные свойства  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора. При уменьшении размеров кристаллов возрастает роль поверхности: растет доля самозахваченных экситонов приводящих к эксимерной флуоресценции и уменьшается роль междимерного взаимодействия. Это приводит к гипсохромному сдвигу полосы люминесценции при уменьшении размеров кристаллов  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора. Подобные спектральные изменения наблюдаются при переходе от кристаллов  $\text{AntAcBF}_2$  к  $\text{AntAcBF}_2$  адсорбированному на силикагеле. В работе [378] показано, что формируемые при фотовозбуждении антрацена предэксимерные центры сэндвичевого строения являются интермедиатами реакции фотодимеризации. Увеличение доли возбужденных  $\pi$ - $\pi$ -эксимеров в адсорбированном  $\text{AntAcBF}_2$  по сравнению с порошком должно проявляться в повышении скорости фотохимической реакции. Действительно, если адсорбированный на силикагеле  $\text{AntAcBF}_2$  практически полностью превращается в фотодимер за 72 часа облучения (максимум спектра люминесценции изменяется), то для порошка  $\text{AntAcBF}_2$  за данное время УФ облучения реакция проходит не полностью (таблица 47).

Таблица 47 - Смещение максимумов спектров люминесценции  $\text{AntAcBF}_2$  в процессе фотодимеризации

Время облучения, ч	$\lambda$ , нм	
	кристаллы	адсорбированный на силикагеле
0	572	555
6	563	550
18	556	543
31	550	534
51	545	523
72	536	512

По данным флуоресцентной микроскопии исходная полимерная пленка представляет собой раствор люминофора AntAcBF<sub>2</sub> в ПММА с равномерной зеленой флуоресценцией (рисунок 7.43а). Облученная пленка содержит значительное количество кристаллических включений Dim, имеющих аквамариновый цвет флуоресценции (рисунок 7.43б). При УФ облучении AntAcBF<sub>2</sub> в ПММА в спектре поглощения исчезает широкая полоса поглощения 425 нм, коротковолновая полоса гипсохромно смещается на 10 нм по сравнению с необлученным образцом (рисунок 7.44).

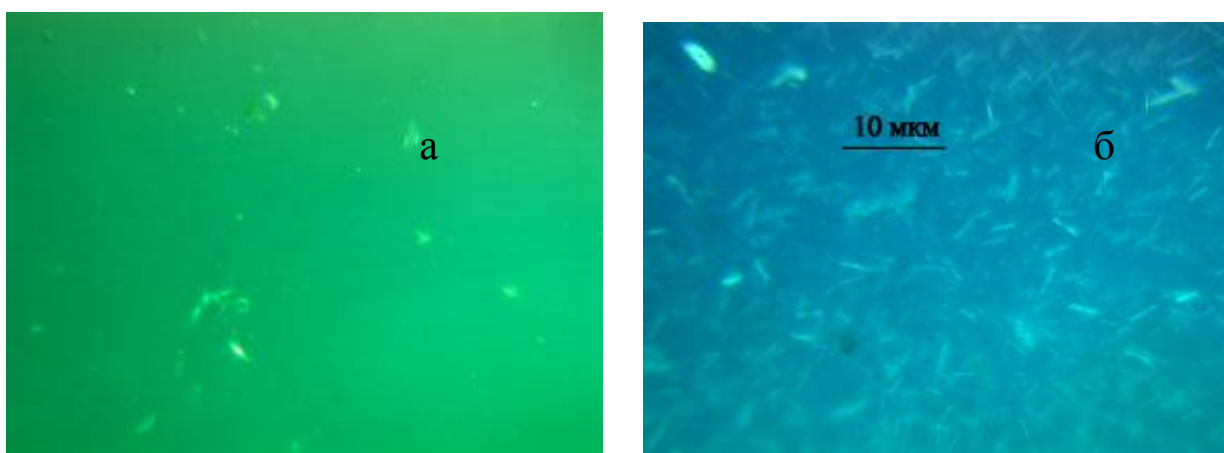


Рисунок 7.43 - Люминесценция пленок ПММА, содержащих AntAcBF<sub>2</sub>: (а) – до облучения, (б) – после 2 часов УФ облучения

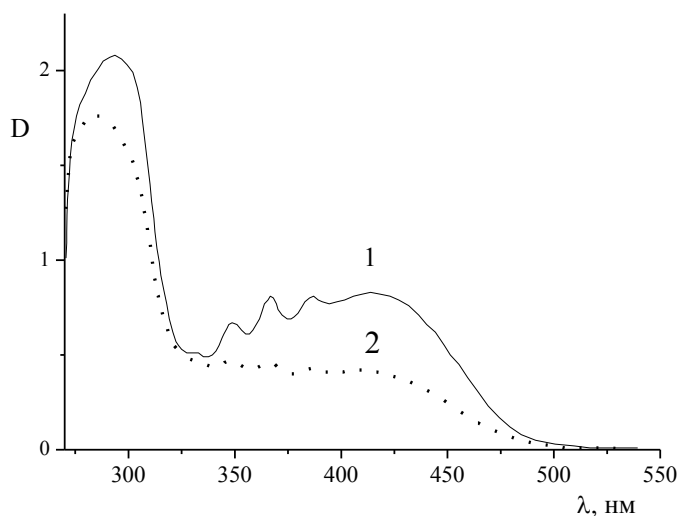


Рисунок 7.44 - Спектры поглощения AntAcBF<sub>2</sub> в ПММА: 1 – перед облучением, 2 – после двух часов облучения

Такое изменение спектров поглощения антраценсодержащих соединений (рисунок 7.44) наблюдается при фотодимеризации антраценовых групп [379]. При этом происходит уменьшение интенсивности флуоресценции полимерной композиции в 6 раз (рисунок 7.45).

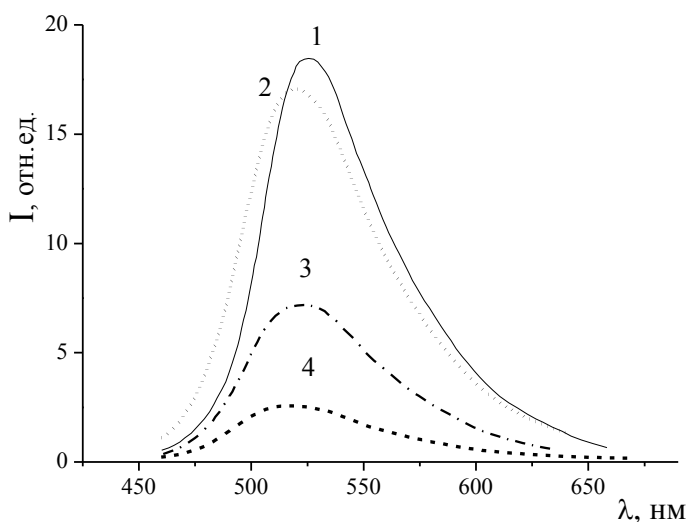


Рисунок 7.45 - Динамика изменения спектров люминесценции AntAcBF<sub>2</sub> в ПММА: 1 - 0, 2 - 0.5, 3 - 1, 4 - 2 часа облучения

Реакция твердофазной фотодимеризации AntAcBF<sub>2</sub> в кристаллах и полимерной матрице использована для получения новых фоторегистрирующих полимерных материалов [380, 381]. 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 дало возможность проведения реакции [4π+4π] фотоциклоприсоединения под действием видимого света 400-450 нм

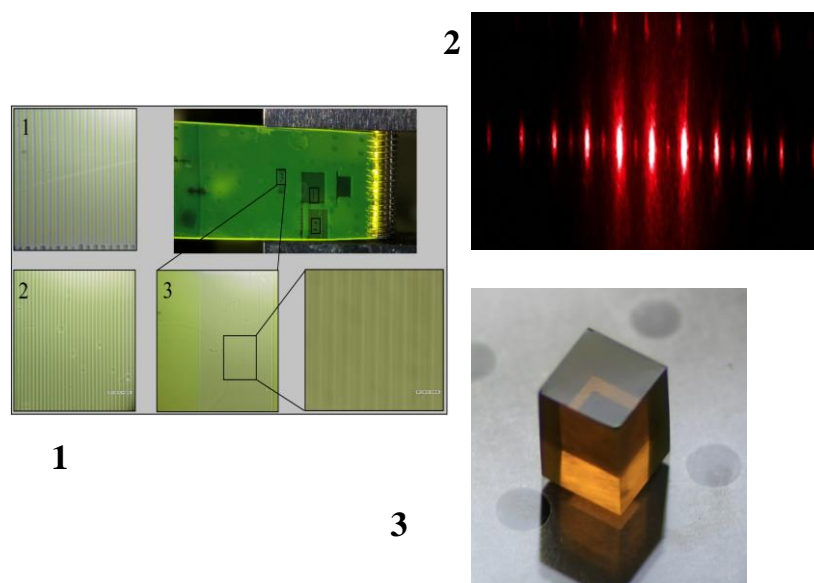


Рисунок 7.46 - Новые фоторегистрирующие материалы для интегральной оптики:

1 - дифракционные решётки записанные методом лазерного сканирования, 2 - дифракция Фраунгофера на дифракционной решётке, 3 - объёмный образец полимерной фоторегистрирующей композиции ПММА+AntAcBF<sub>2</sub>

На основе полученных соединений совместно с ИАПУ ДВО РАН создан 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.

## 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  $\beta$ -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  $\text{BF}_2$ - $\beta$ -дикетонатными группами. Квантовый выход люминесценции полученных полимеров на два порядка выше по сравнению с низкомолекулярным аналогом - бензоилацетонатом дифторида бора.
3. Для ряда диметиламиностирил производных  $\beta$ -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- $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в состоянии  $S_1$  соответствует геометрии структурно-релаксированного состояния. Показано, что к батохромному смещению спектра мономерной люминесценции  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора приводят: увеличение  $\pi$ -системы молекулы; введение заместителя в *орто*-положение фенильного кольца, исключающее возможность свободного вращения  $\alpha$ -заместителя; одновременное введение донорного и акцепторного заместителей в разные фенильные кольца в  $\alpha$ -положениях  $\beta$ -дикетонатного цикла.



4. Впервые для класса  $\beta$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -дикетонатами дифторида бора. Предложен тепловой механизм фотомеханического эффекта.
7. Выявлены две группы  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора обладающие обратимым люминесцентным термохромизмом. Для соединений с эффективным  $\pi$ - $\pi$  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  $\pi$ - $\pi$  стекинг-взаимодействие, при понижении температуры наблюдается bathochromное 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.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meerwein H., Vossen F. Bor Trifluorid – Acetylauranhydrid im Friedel-Crafts Reaktion // J. Prakt. Chem. - 1934. - Bd. 141. - S. 149-155.
2. Morgan G.T., Tunstall R.H. Researchs on residual affinity and coordination. Part XXI. Boron  $\beta$ -diketone difluorides // J. Chem. Soc. - 1924. - Vol. 125. - P. 1963-1967.
3. Sakai A., Tanaka M., Ohta E., Yoshimoto Y., Mizuno K., Ikeda H. White light emission from a single component system: remarkable concentration effects on the fluorescence of 1,3-diaroylmethanoboron difluoride // Tetrahedron Lett. – 2012. – Vol. 53. - P. 4138–4141.
4. Sun Y., Rohde D., Liu Y., Wan L., Wang Y., Wu W., Di C., Yu G., Zhu D. A novel air-stable n-type organic semiconductor: 4,4'-bis[(6,6'-diphenyl)-2,2-difluoro-1,3,2-dioxaborine] and its application in organic ambipolar field-effect transistors // J. Mater. Chem. – 2006. – Vol. 16. – P. 4499-4503.
5. Zhou Y., Zheng Y., Zeika O., Hartmann H., Leo K. On the doping of zinc phthalocyanine with 2,2-difluoro-1,3,2-dioxaborines derived from halo-substituted quinizarines // Mater. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 112. – P. 577–579.
6. German patent Пат. № 265266 МПК H01S3/20; C09B67/10 Laseraktive Medien Fuer Farbstofflaser / Czerney P., Haucke G., Igney C. Univ Schiller Jena [DD] Appl. number:19870307325 1987.09.28 Prior. number(s):19870307325 1987.09.28 Publ. 1989.02.22 Chem. Abstr., 1990, 112, 45278
7. German patent 10152938 № 10152938(C1) МПК C07F5/02; C07F5/04; C07F5/00. New bridged 4,4'-bis(1,3,2-dioxaborin) compounds are used in organic semiconductor device, preferably field effect transistor or diode / Halik M., Schmid G., Davis L. ; Infineon Technologies AG, DE - Appl. number: DE 20011052938 ; 26.10.2001 Publ. 21.11.2002 Chem. Abstr., 2003, 123, 378622.
8. WO02064600A1 МПК C09K11/06, H01L51/30, C07F5/02, C07B61/00, H01L51/42, C07F5/04, H01L51/50 Substances luminescentes de 1,3,2-dioxaborine organiques amorphes, leur procede d'obtention et leur application / Hartmann H.,

- Hunze A., Kanitz A., Rogler W., Rohde D. ; Siemens Aktiengesellschaft - Appl. number: EP20020712755 ; 7.02.2002 Publ. 5.11.2003 Chem. Abstr., 2003, 137, 187010.
9. Goliber T.E., Perlstein J.H. Analysis of photogeneration in a doped polymer system in terms of a kinetic model for electric-field-assisted dissociation of charge-transfer states // J. Chem. Phys. - 1984. - Vol. 80, № 9. - P. 4162-4167.
  10. Tamulaitis G., Gulbinaš V., Undzenas A., Valkunas L. Fluorescence properties of sensitized photoconducting films of poly-N-epoxypropylcarbazole // J. Lumin. - 1999. - Vol. 82, №4. - P. 327-332.
  11. Kammler R., Bourhill G., Jin Y., Bräuchle C., Görlitz G., Hartmann H., Second-order optical non-linearity of new 1,3,2(2*H*)-dioxaborine dyes // J. Chem. Soc., Faraday Trans. - 1996. - Vol. 92, № 6. - P. 945-947.
  12. Mayoral M.J., Ovejero P., Cano M., Orellana G. Alkoxy-substituted difluoroboron benzoylmethanes for photonics applications: A photophysical and spectroscopic study // Dalton Trans. - 2011. - Vol. 40. - P. 377-383.
  13. Sánchez I., Campo J.A., Heras J.V., Cano M., Oliveira E. Liquid crystal behavior induced in highly luminescent unsymmetrical borondifluoride b-diketonate material // Inorg. Chim. Acta. - 2012. - Vol. 381. - P. 124–136.
  14. Giziroglu E., Nesrullajev A., Orhan N. 1,3-Dimethyl-5-(3,4,5-tris(alkoxy)benzoyl) barbituric acid derivatives and their liquid crystalline difluoroboron complexes: synthesis, characterization and comparative investigations of mesomorphic, thermotropic and thermo-morphologic properties // J. Mol. Struct. - 2014. - Vol. 1056–1057. - P. 246–253.
  15. Liu T., Chien A.D., Lu J., Zhang G., Fraser C. L. Arene effects on difluoroboron  $\beta$ -diketonate mechanochromic luminescence // J. Mater. Chem. - 2011. Vol. 21. - P. 8401-8408.
  16. Zhang H., Hu X., Dou W., Liu W. Photoluminescence properties of new BF<sub>2</sub> complexes with pyrazolone ligands: Dependence on volume and electronic effect of substituents // J. Fluor. Chem. - 2010. - Vol. 131. - P. 883-887.

17. Chibani S., Charaf-Eddin A., Mennucci B., Guennic B.L., Jacquemin D. Optical signatures of OBO fluorophores: a theoretical analysis // *J. Chem. Theory Comput.* - 2014. - Vol. 10. - P. 805 – 815.
18. Macedo F.P., Gwengo C., Lindeman S. V., Smith M. D., Gardinier J. R.  $\beta$ -Diketonate,  $\beta$ -ketoiminate, and  $\beta$ -diiminate complexes of difluoroboron // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2008. - P. 3200–3211.
19. Pi Y., Wang D.-J., Liu H., Hu Y.-J., Wei X.-H., Zheng J. Synthesis and spectroscopic properties of some new difluoroboron bis- $\beta$ -diketonate derivatives // *Spectrochim. Acta, A.* - 2014. - Vol. 131, № 15. - P. 209–213.
20. D'Aléo A., Heresanu V., Giorgi M., Guennic B.L., Jacquemin D., Fages F. NIR emission in boron difluoride complexes of 2'-hydroxychalcone derivatives containing an acetonaphthone ring // *J. Phys. Chem. C* - 2014. Vol. 118. P. 1906 – 11918.
21. Qian C., Hong G., Liu M., Xue P., Lu R. Star-shaped triphenylamine terminated difluoroboron  $\beta$ -diketonate complexes: synthesis, photophysical and electrochemical properties // *Tetrahedron.* - 2014. - Vol. 70. P. 3935-3942.
22. Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Gukhman E.V, Karasev V.E. Crystal structure and excimer fluorescence of some benzoylacetonatoboron difluorides: stacking factor // *J. Fluoresc.* - 2003. - Vol. 13, № 2. - P. 157-162.
23. Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г., Белолипецв А.Ю. Кристаллическая структура нафталоилацетоната дифторида бора.  $\pi$ -Стекинг взаимодействие и люминесценция // *Журн. структур. химии.* - 2010. – Т. 51, № 3. – С. 563-568.
24. Chow Y.L., Johansson C.I. Exciplexes of (dibenzoylmethanato)boron benzenes: the control of exciplex electronic structure // *J. Phys. Chem.* - 1995. - Vol. 99, № 49. - P. 17558-17565.
25. Chow Y.L., Johansson C.I. /Exciplex binding energy and kinetic rate constants of the interaction between singlet excited state dibenzoylmethanato boron difluoride and substituted benzenes // *J. Phys. Chem.* - 1995. - Vol. 99, № 49. - P. 17566-17572.

26. Мирочник А.Г., Федоренко Е.В., Карасев В.Е., Размернозависимая люминесценция  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. - № 6. – С. 1168–1170.
27. Nguyen N.D., Zhang G., Lu J., Sherman A.E., Fraser C. L. Alkyl chain length effects on solid-state difluoroboron  $\beta$ -diketonate mechanochromic luminescence // J. Mater. Chem. - 2011 - Vol. 21. - P. 8409–8415.
28. Zhang G., Lu J., Sabat M., Fraser C.L. Polymorphism and reversible mechanochromic luminescence for solid-state difluoroboron avobenzene // J. Am. Chem. Soc. - 2010. Vol. 132. - P. 2160–2162.
29. Hauser C.R., Swamer F.W., Adams J.T. Organic Reaction. Chapter 3. The acylation of ketones to form  $\beta$ -diketones or  $\beta$ -keto aldehydes. - New York: Wiley. - P. 98-196.
30. Sagredos A.N. Beitrag zur Gewinnung von  $\beta$ -Diketones uber ihre Bordinfluoridkomplex // Lieb. Ann. Chem. - 1966. - Bd. 700. - S. 29-30.
31. Musso H., Figge K. Zur Darstellung von  $\beta$ -Diketones // Lieb. Ann. Chem. - 1963. - Bd. 668. - S. 15-19.
32. Walker H.C., Sanderson J.J., Hauser C.R. Acetoacetylation of aromatic compounds by boron fluoride to form  $\beta$ -diketones. Failure with boron and aluminium chloride // J. Am. Chem. Soc. - 1953. - Vol. 75, № 16. - P. 4109-4110.
33. Карасев В.Е., Коротких О.А. Спектрально-люминесцентные свойства фторидо- $\beta$ -дикетонатов бора // Журн. неорган. химии. - 1986. - Т. 31, № 4. - С. 869-872.
34. Реутов В.А., Гухман Е.В., Кафитулова Е.Э.  $\beta$ -Дикетонаты дифторида бора. III. 3-Органил-2,4-пентандионаты дифторида бора // Журн. общ. химии. - Т. 73, № 9. - С. 1525-1528.
35. Сколдинов А.П., Медведева В.Г. А. с. 165461 (1964) // Б. И. 1964. № 19.
36. Лозинский М.О., Фиалков Ю.А., Хоменко В.С., Расшинина Т.А. Масс-спектрометрическое исследование борпроизводных фторированных  $\beta$ -дикетонатов // Теорет. и эксперим. химия. - 1986. - Т. 22, № 1. - С. 110-113.

37. Brown N.M.D., Bladon P. Spectroscopy and structure of (1,3-diketonato)boron difluorides and related compounds // *J. Chem. Soc. (A)*. - 1969. - № 3. - P. 526-532.
38. Реутов В.А., Гухман Е.В.  $\beta$ -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.
39. Свистунова И. В., Федоренко Е. В.  $\alpha$ -Замещенные ацетилацетонаты дифторида бора // *Журн. общ. химии*. - 2008. - Т. 78, № 8. - С. 1280-1288.
40. Шапкин Н.П., Коротких О.А., Карасев В.Е. Синтез и исследование галоген-ацетонатов бора // *Журн. неорганической химии*. - 1985. - Т. 30, № 7. - С. 1882-1884.
41. Гухман Е.В. Синтез и исследование  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора и некоторых  $\beta$ -дикетонатов металлов: дис...канд. хим. наук / Дальневосточный государственный университет. – Владивосток, 1998. - 178 с.
42. Smith R.A., Spenser T.A. Synthesis of 2-alkylidene ketones. Chemistry of boron difluoride complexes of 2-formyl ketones // *J. Org. Chem.* - 1970. - Vol. 35, № 10. - P. 3220-3223.
43. Неплюев В.М., Синенко Т.А. Исследования в ряду триацилметанов. XII. Отщепление ацильной группы триацетил-, трибензоил- и диацетилбензоилметанов под влиянием кислоты Льюиса. Дифторборилди(три)ацилметанаты // *Журн. органической химии*. - 1980. - Т. 16, № 12. - С. 2558-2560.
44. Сколдинов А.П., Медведева В.Г., Шапетько Н.Н. Превращения  $\text{BF}_2$ -хелатов  $\beta$ -дикарбонильных соединений // *Журн. общ. химии*. - 1969. - Т. 39, № 2. - С. 460-461.
45. Mayoral M.J., Cano M., Campo J.A., Heras J.V., Pinilla E., Torres M.R. Reactivity of bis(long chain substituted  $\beta$ -diketonato)palladium(II)  $[\text{Pd}(\text{OO}^{\text{R}2})_2]$  towards  $\text{HBF}_4$ : formation of luminescent  $[\text{BF}_2(\text{OO}^{\text{R}2})]$  derivatives. X-ray structure of [1,3-di(4-*n*-butoxyphenyl)propane-1,3-dionato]difluoroboron(III) // *Inorg. Chem. Comm.* – 2004. - Vol. 7, № 8. - P. 974-978.

46. Morris J., Lukeg.P., Wishka D.G. Reaction of phosgeniminium salts with enolates derived from Lewis acid complexes of 2'-hydroxypropiophenones and related  $\beta$ -diketones. // J. Org. Chem. - 1996. - Vol. 61, № 9. - P. 3218-3220.
47. WO2005009970 МКИ C07D215/56 An improved process for the preparation of gatifloxacin / Chava S., Gorantala S.R., Inducuri V.S.K. : Satyanarayana Chava, Seeta Ramanjaneyulu Gorantala, Venkata Sunil Kumar Indukuri, Matrix Lab Ltd, Appl. number: PCT/IN2004/000221 23.7.2004 Publ. 03.02.2005.
48. Hauser C.R., Frostik F.C., Man E.H. Mechanism of acetylation of ketone enol acetates with acetic anhydride and boron trifluoride to form  $\beta$ -diketones // J. Am. Chem. Soc. - 1952. - Vol. 74. - P. 3231-3233.
49. Reynolds G.A., Van Allan J.A. The reactions of 2,2-difluoro-4-methylnafto[1,2-e]-1,3,2-dioxaborin and its [1,2-e] isomer with N,N-dimethylformamide // J. Heterocyclic Chem. - 1969. - Vol. 6, № 6. - P. 375-377.
50. Реутов В.А., Гухман Е.В. Получение  $\beta$ -дикетонатов хрома(III) и кобальта(III) из  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора // Журн. общ. химии. - 1994. - Т. 64, № 6. - С. 889-891.
51. Gorodetsky M., Levy E., Youssefyeh R. D., Mazur Y. Acylation of cyclic ketones // Bioorg. Medic Chem. - 1993. - Vol. 1, № 6 - P. 415-422.
52. Dromzee Y., Kossanyi J., Wintgens V., Valat P., Hartmann H., Gorlitz G. Crystal and molecular structure of unsubstituted and p-methoxy-substituted acetylbenzoylmethanoboron difluoride // Z. Kristallographie. - 1997. - Vol. 212. - P. 372-376.
53. Crimmins T.F., Hauser C.R. Alkylation of acetylacetone with isopropyl alcohol by means of boron fluoride // J. Org. Chem. - 1967. - Vol. 32, № 8. - P. 2615-2616.
54. Durden J.A., Crosby D.S. The boron trifluoride catalyzed reaction of acetophenone with acetic anhydride // J. Org. Chem. - 1965. - Vol. 30, № 5. - P. 1684-1686.

55. Levin R., Heid J.V., Farrar M.W. Further studies in the acylation of thiophene and furan in the presence of boron fluoride complexes // J. Am. Chem. Soc. – 1949. – Vol. 71, № 4. – P. 1207-1209.
56. Gorlitz G., Hartmann H., Nuber B., Wolff J.J. A simple route to 4-aryl and 4-hetaryl substituted 6-methyl-2,2-difluoro-1,3,2-(2H)-dioxaborines // J. Pract. Chem. - 1999. - Bd. 341, №. 2. - S. 167-172.
57. Шастин А.В., Баленкова Е. С., Лузиков Ю.Н., Гусев А.И., Гуркова С.Н. Взаимодействие ацителенов с ацетилборофторидом в присутствии уксусного ангидрида // Журн. общ. химии. - 1985. - Т. 21, № 8. - С. 1598-1601.
58. Cram D.J. Preparation and reactions of 2-acyl-3-hydroxy-1,4-naphthoquinones // J. Amer. Chem. Soc. - 1949. - Vol. 71, № 12. - P. 3953-3962.
59. Preston P.N., Winwick T., Morley J.O. Selective dealkylation of methoxyanthraquinones via difluoro[1-hydroxymethoxyanthraquinonato-O<sup>1</sup>,O<sup>9</sup>] boron chelates: synthesis of hydroxymethoxyanthraquinones // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. - 1983. - № 7. - P. 1439-1441.
60. Van Allan J.A., Reynolds G.A. The Reactions of 2,2-difluoro-4-methylnaphtho[1,2-e]-1,3,2-dioxaborin and Its [1,2-e] isomer with carbonyl compounds and with aniline // J. Heterocyclic Chem. - 1969. - Vol. 6, № 2. - P. 29-35.
61. Старков С.П. Циннамоилирование 5-метилрезорцина и его метиловых эфиров, катализированное BF<sub>3</sub> // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1980. - Т. 23, № 1. - С. 35-38.
62. Balasubramanian S., Ward D.I., Naire M.G. The first isolation and crystal structure of a boron difluorocomplex (isoflavon yellow). Biologically active intermediates produced during isoflavone synthesis // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. - 2000. - № 4. - P. 567-569.
63. Сколдинов А.П., Медведева В.Г., Шигорин Д.И., Рябчикова Т.С. BF<sub>2</sub>O-производные β-дикетонов - новый тип квазиароматических соединений // Журн. общ. химии. - 1963. - Т. 33, № 9. - С. 3110-3112.



64. Smith R.A.J., Spence T.A. Synthesis of 2-alkylidene ketones. Chemistry of boron difluoride complexes of 2-formyl ketones // *J. Org. Chem.* – 1970. - Vol. 35, № 10. – P. 3220-3223.
65. Cram D.J. Preparation and reactions of 2-acyl-3-hydroxy-1,4-naphthoquinones // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1949. - Vol. 71, №. 12. - P. 3953-3962.
66. Preston P.N., Will S.G., Winwick T. Preparation of 3,4-dihydroantracen-1(2H)-ones. A synthetic approach to islandicin and digitopurpone *via* difluoro[1-hydroxymethoxyanthraquinonato-O<sup>1</sup>,O<sup>9</sup>] boron chelates // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* - 1983. - №. 5. - P. 1001-1007.
67. Morris J., Luke G.P., Wishka D.G. Reaction of phosgeniminium salts with enolates derived from Lewis acid complexes of 2'-hydroxypropiophenones and related  $\beta$ -diketones // *J. Org. Chem.* - 1996. - Vol. 61, № 9. - P. 3218-3220.
68. Гухман Е.В., Алехина О.Г., Реутов В.А., Шапкин Н.П., Шацких Н.И. Получение бис- $\beta$ -дикетонатов ряда металлов из  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора // *Журн. общ. химии.* - 1997. - Т. 67, № 5. - С. 721-724.
69. Коротких О.А. Автореф. дисс.... канд. хим. наук. - Владивосток, 1990. - 22 с.
70. Смирнова Ю.В., Красная Ж.А. Методы синтеза сопряженных  $\omega$ -аминокетонов // *Успехи химии.* - 2000. - Т. 69, № 12. - С. 1111-1127.
71. Stefane B., Polanc S. A new and a convenient route to enamines and pyrazoles // *New J. Chem.* - 2002. - Vol. 26, №. 1. - P. 28-32.
72. Christoffers J., Kreidler B., Unger S., Frey W. Regioselective enamine formation from oxonia-borane-betaines and their application in asymmetric Michael reactions // *Eur. J. Org. Chem.* - 2003. - Vol. 15. - P. 2845-2853.
73. Kreidler B.B. Die Auxiliar-vermittelte Michael-Reaktion: Festphasensynthese und Stereokontrolle // *Diss. Dr. rer. nat. Universitat Stuttgart Institut für Organische Chemie.* - Stuttgart, 2004. - 225 s.
74. Stefane B., Polanc S. Aminolysis of 2,2-difluoro-4-alkoxy-1,3,2-dioxaborinanes: route to  $\beta$ -keto amides and  $\beta$ -enamino carboxamides // *Tetrahedron* – 2007. – Vol. 63. - P. 10902–10913.

75. Jacobs T. L., in *Heterocyclic Compound*, ed. Elderfield R. C., John Wiley & Sons, New York. 1957. V. 5.
76. Kravtsov I. V., Baranin S. V., Belyakov P. A., Dorokhov V. A. Boron-chelate assisted synthesis of di[pyrazol-3(5)-yl]methane and 1,1',2,2'-tetra[pyrazol-3(5)-yl]ethane // *Mendeleev Commun.* – 2009. - Vol. 19. – P. 27–29.
77. Dorokhov V. A., Kravtsov I. V., P. A. Belyakov, S. V. Baranin Synthesis of pyrazolo[1,5-c]pyrimidines from difluoroboron chelates of aroylacetones // *Russ. Chem. Bull.* – 2007. - Vol. 56, № 5. – P. 1028-1031.
78. Kravtsov I. V., Belyakov P. A., Baranin S. V., Dorokhov V. A. Synthesis of 3-aryloxy-1H-pyridazin-4-ones from difluoroboron chelates of 1,3-diketones // *Russ. Chem. Bull.* - 2007. – Vol. 56, № 8, P. 1561-1565.
79. Kravtsov I. V., Baranin S. V., Dorokhov V. A., Zelinsky N. D. Synthesis of new chelating ligands containing two pyrazole fragments // *Russ. Chem. Bull.* – 2009. – Vol. 58, № 2. – P. 392-394.
80. Klüber R.W. Inner complexes. III. Ring bromination of  $\beta$ -dicarbonyl chelates // *J. Am. Chem. Soc.* - 1960. - Vol. 82, № 20. - P. 4839-4842.
81. Shankar G., Ramalingam S.K. Phenylisocyanation and bromination studies on lanthanide  $\beta$ -diketonates // *Transition Met. Chem.* - Vol. 9, № 12. - P. 449-453.
82. Joshi K.S., Pathak V.N. Studies of fluorinated  $\beta$ -diketones and related compounds. Part II. Synthetic and infrared spectral studies of 1,3-diketonatochromium derivatives and their substitution reactions // *J. Chem. Soc. Perkin I.* - 1973. – Vol. 57 - P. 57-59.
83. Singh P.R., Sahai R. Chemical and spectroscopic studies in metal  $\beta$ -diketonates. VI. Halogenation of metal benzoylacetates and dibenzoylmethanates // *Indian. J. Chem.* - 1969. - Vol. 7, № 6. - P. 628-630.
84. Thambidurai S., Samath S.A., Jeyasubramannian K., Ramalingam S.K. Selective cyanation/bromination of coordinated  $\beta$ -diketonates using CNBr as a new reagent // *Polyhedron.* - 1994. - Vol. 13, № 20. - P. 2825-2829.

85. Staskin B. N-Alkylation of  $\beta$ -ketocarboxylic acid amides // *J. Org. Chem.* - 1979. - Vol. 44, № 5. - P. 875-877
86. Гухман Е.В., Реутов В.А.  $\beta$ -Дикетонаты дифторида бора IV. Взаимодействие р-алкилзамещенных бензоилацетонатов с N-бромсукцинимидом.// *Журн. общ. химии.* - 2003. - Т. 73, № 10. - С. 1671-1673.
87. Halik M. 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)dioxaborine als Bausteine zur Darstellung von langwellig absorbierenden Methinfarbstoffen : diss. dr. rer. nat. / Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg, 1998. - 108 s.
88. Rohde D. Darstellung und Eigenschaftsuntersuchungen an 1,3,2-Dioxaborinen mit variablen Coliganden am Boratom : diss. dr. rer. nat. / Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg, 2002. - 107 s.
89. Zybrev K.V., Slominsky Y.L., Tolmachev A.A. Polymethine dyes, derivative of the nitrogen containing heterocycles and 2,2-difluor-1,3,2-dioxaborines // *Abstrs of the Symp. "Chemistry of nitrogen containing heterocycles (CNH - 2003)"*, September 30 - October 3, 2003, Kharkiv, 2003.
90. Reynolds G.A., Van Allan J.A., Seidel A.K. Synthesis of chromones // *J. Heterocyclic Chem.* - 1979. - Vol. 16, № 3. - P. 369-370.
91. Reynolds G.A., Van Allan J.A. The reactions of 2,2-difluoro-4-methylnaftho[1,2-e]-1,3,2-dioxaborin and its [1,2-e] isomer with N,N-dimethylformamide // *J. Heterocyclic Chem.* - 1969. - Vol. 6, № 6. - P. 375-377.
92. Halik M., Hartmann H. Synthesis and characterization of new long-wavelength-absorbing oxonol dyes from the 2,2-difluoro-1,3,2-dioxaborin type // *Chem. Eur. J.* - 1999. - Vol. 5, № 9. - P. 2511-2517.
93. Маркин В.С., Абраменко П.И., Бойко И.И. Полиметиновые красители производные органических комплексов бора // *Журн. Всесоюз. хим. о. им. Д.И. Менделеева.* - 1984. - Т. 29, № 4. - С. 457-459.
94. Gerasov A.O., Shandura M.P., Kovtun Y.P., Vlasenko Y.G., Gorchev V.F. 1,3,2-(2H)-Dioxaborine polymethine dyes on the base of dehydroacetic acid – effective fluorescent amine probes // *J. Heterocycl.Chem.* – 2008. - Vol. 45, № 6. - P. 1665–1672.

95. Chow Y.L., Cheng X.E. 1,3-Diketonatoboron difluoride sensitized cation radical reactions // *Can. J. Chem.* - 1991. - Vol. 69. - P. 1331-1336.
96. Liu Z.-L., Zhang M.-X., Yang L., Liu Y.-C., Chow Y.L., Johansson C.I. Electron transfer photoisomerization of norbornadiene to quadricyclane cosensitized by dibenzoylmethanatoboron difluoride and aromatic hydrocarbons // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* - 1994. - P. 585-590.
97. Chow Y.L., Cheng X.E. The dual pathway in photocycloaddition of 1,3-diketonatoboron difluorides: excimer reactions // *Can. J. Chem.* - 1991. - Vol. 69. - P. 1575-1583.
98. Chow Y.L., Ouyang X. The photoaddition of 1,3-diketonatoboron difluoride with benzene derivatives // *Can. J. Chem.* - 1991. - Vol. 69. - P. 423-431.
99. Chow Y.L., Cheng X., Wang S.S., Wu S.P. Further examples of photocycloadditions of 1,3-diketonatoboron difluorides to olefins: a description of the reaction pattern and mechanism // *Can. J. Chem.* - 1997. - Vol. 75, № 6. - P. 720-726.
100. Rapta P., Erentova K., Stasko A., Hartmann H. Anion radicals as intermediates in the cathodic reduction of  $\beta$ -diketoboronates (cyclic voltammetry, EPR and UV-VIS) // *Electrochim. Acta.* - 1994. - Vol. 39, № 15. - P. 2251-2259.
101. Chow Y.L., Wu S.P., Ouyang X. Photocycloaddition of phenanthrene with acetylacetonatoboron difluoride: exciplex reactions // *J. Org. Chem.* - 1994. - Vol. 59. - P. 421-428.
102. Chow Y.L., Wang S.-S., Liu Z.-L., Wintgens V., Valat P., Kossanyi J. Photochemistry and photophysics of dibenzoylmethanatoboron difluoride with cyclic dienes. Effect of excited state molecular association in benzenoid solvents // *New J. Chem.* - 1994. - Vol. 18, № 8-9. - P. 923-936.
103. Chow Y.L., Wang S.-S., Cheng X.-E. The photocycloaddition of dibenzoylmethanatoboron difluoride (DBMBF<sub>2</sub>) with conjugated enones and enesters // *Can. J. Chem.* - 1993. - Vol. 71, № 6. - P. 846-854.
104. Chow Y.L., Wang S.-S., Johansson C. I., Liu Z.-L. Mechanistic studies on the dual reaction pathways of singlet excited dibenzoylmethanatoboron difluoride

- (DBMBF<sub>2</sub>): reactions of the excimer and exciplexes // *J. Am. Chem. Soc.* - 1996. - Vol. 118, № 47. - P. 11725-11732.
105. Chow Y.L., Vanossi M., Wang S.-S. Solvent effects on photocycloadditions of dibenzoylmethanoboron difluoride with enol ethers // *J. Photochem. Photobiol. A.* - 1995. - Vol. 88. - P. 125-128.
106. 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.
107. Rettig S.J., Trotter J. Structural studies of organoboron compounds. XII. Crystal and molecular structures of (acetylacetonato)diphenylboron and (tropolonato)diphenylboron // *Can. J. Chem.* - 1982. - Vol. 60. - P. 2957-2964.
108. Cotton F.A., Ilsley W.H. Structure of a novel tetrahedral boron complex, bis(acetate)(acetylacetonato)boron(III), B(O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>(acac) // *Inorg. Chem.* 1982. - Vol. 21, № 1. - P. 300-302.
109. Boese R., Koster R., Yalpani M. The colour of Chelates of boron. An X-Ray structural investigation of bis(4-methylphenyl)boryl and 9-borabicyclo[3.3.1]nonyl acetylacetonates // *Chem. Ber.* - 1985. - Vol. 118. - P. 670-675.
110. 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.
111. Guerro M., Roisnel T., Lorcy D. Tetrathiafulvalenyl-acetylacetonate complexes of difluoroboron // *Tetrahedron* – 2009. - Vol. 65. - 6123–6127.
112. Emsley J., Freeman N.J., Bates P.A., Hursthouse M.B. β-Diketone interactions. Part 9. The X-ray crystal structure of 2,2-difluoro-4,6-dimethyl-5-(4'-nitrophenyl)-1,3,2-dioxaborinane (C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>BF<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>) // *J. Mol. Struct.* - 1989. - Vol. 196. - P. 249-255.
113. Jones R.C.F., Begley M.J., Peterson G.E., Sumaria S. Acylation of pyrrolidine-2,4-diones: a synthesis of 3-acyltetramic acids. X-Ray molecular structure of 3-[1-

- (difluoroboryloxy)ethylidene]-5-isopropyl-1-methylpyrrolidine-2,4-dione // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. - 1990. - № 7. - P. 1959-1968.
114. Quast H., Witzel M., Peters E.M., von Schnering H.G. Syntheses and structures of 3,7-substituted barbaralanes // Lieb. Ann. - 1995. - P. 725-738.
115. Argay G., Kalman A., Bernath G., Gyarmati Z. C. Ethyl (*O*-*B*)-5-(difluoroboryloxy)tricyclo[4.3.1.1<sup>3,8</sup>]undecane-4-carboxylate // Acta Cryst. Sec. E: Struct. Rep. Online. - 2003. - Vol. 59. - P. o1554-o1555.
116. Hanson A.W., Macaulay E.W. The crystal structure of benzoylacetato boron difluoride // Acta Cryst. - 1972. - Vol. 28, № 1. - P.1961-1967.
117. 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. хим. - 2001. - № 2. - С. 1535-1538.
118. 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.
119. Stromberg R., Li S., Lundquist K. [2,3-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-3-oxopropanalato-O,O]difluoroboron(III) // Acta Cryst. - 1994. - Vol. C50. - P. 214-217.
120. Stromberg R., Lundquist K. Crystal structures of difluoro[2-(4-dimethoxyphenyl)-3-oxo-3-phenylpropanalato]boron(III), [BF<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>], and bis[2-(4-dimethoxyphenyl)-3-oxo-3-phenylpropanalato]copper(II), [Cu(C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] // J. Cryst. Spectrosc. Res. - 1991. - Vol. 21, № 6. - P. 701-710.
121. 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.
122. 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.

123. Boeyens J.C.A., Denner L., Painter S., Staskun B. Crystallographic characterization of single-ortho, N-substituted acetanilide derivatives // *S. Afr. J. Chem.* - 1987. - Vol. 40, № 1. - P. 60-64.
124. Борисенко А.В. Фотоэлектронная спектроскопия и электронное строение шестичленных хелатных комплексов бора со связью В-О и В-N : дисс. ... канд. хим. наук / НИФТИ при ДВГУ. – Владивосток, 1990. - 173 с.
125. Morris J., Fang Y., Wishka D.G., Han F. Synthesis and reactivity of boron difluoride complexes of N,N-dimethylsalicylacetamide // *Tetrahedron Lett.* -1993. - Vol. 34. - P. 3817-3820.
126. Bohme U., Hartmann H., Gorlitz G. Crystalstructure of 2,2-difluoro-6-methyl-4-(2,3,6,7-tetrahydro-1H, 5H – benzo[i,j]quinolizin-9-yl)-1,3,2-dioxaborine, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>BF<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> // *Z. Kristallogr.* - 1996. - Vol. 211. - P. 133-134.
127. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Гухман Е.В., Жихарева П.А., Карасев В.Е. Кристаллическая структура и флуоресцентные свойства р-нитродибензоилметана и его комплекса с дифторидом бора // *Изв. АН. Сер. химическая.* - 2002. - №. 9. - С. 1574-1578.
128. Christoffers J., Kreidler B., Oertling H., Unger S., Frey W. Regioselective Formation of endo- and exo-cyclic enamines: both enantiomeric products accessible by the same chiral auxiliary // *Synlett.* - 2003. - № 1. - P. 493-496.
129. Sevenard D.V., Khomutov O.G., Boltachova N.S., Filyakova V.I., Vogel V., Lork E., Sosnovskikh V.Ya., Iaroshenko V.O., Rösenthaller G.-V. Metal and boron derivatives of fluorinated cyclic 1,3-dicarbonyl compounds // *Z. Naturforsch.* – 2009. – Bd. 64b. – S. 541 – 550.
130. Traven V.F., Manaev A.V., Chibisova T. A. HeI photoelectron spectra and X-ray crystal structure of 2,2-difluoro-4-methyl-5,6-[2H-benzopyrano(3,4-e)-2-one]-1,3,2-dioxaborine // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* - 2005. – Vol. 149. - P. 6–10.
131. 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.

132. Zhang H., Hu X., Dou W., Liu W. Photoluminescence properties of new  $\text{BF}_2$  complexes with pyrazolone ligands: dependence on volume and electronic effect of substituents // *J. Fluor. Chem.* – 2010. – Vol. 131. – P. 883–887.
133. Reyes H., García M.C., Flores B.M., López-Rebolledo H., Santillán R., Farfán N. Synthesis, NMR and X-ray diffraction analysis of boron complexes derived from hydroxychalcones // *J. Mex. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 50, № 3. – P. 106-113
134. D'Aleo A., Gachet D., Heresanu V., Giorgi M., Fages F. Efficient NIR-light emission from solid-state complexes of boron difluoride with 2'-Hydroxychalcone Derivatives // *Chem. Eur. J.* – 2012. Vol. 18. – P. 12764 – 12772.
135. Brammer L., Bruton E. A., Sherwood P. Fluoride ligands exhibit marked departures from the hydrogen bond acceptor behavior of their heavier halogen congeners // *New J. Chem.* – 1999. Vol. 23. – P. 965-968.
136. Brammer L., Bruton, E. A., Sherwood P. Understanding the behavior of halogens as hydrogen bond acceptors // *Cryst. Growth Des.* – 2001. - Vol. 1, № 3. – P. 277-290.
137. Van den Berg J.A.; Seddon K.R. Critical evaluation of  $\text{C-H}\cdots\text{X}$  hydrogen bonding in the crystalline state // *Cryst. Growth Des.* – 2003. – Vol. 3, №5. – P. 643-661.
138. Hu J., He Z., Wang Z., Li X., You J., Gao G. A simple approach to aggregation-induced emission in difluoroboron dibenzoylmethane derivatives // *Tetrahedron Lett.* – 2013. - Vol. 54. – P. 4167–4170.
139. Maeda H., Terasaki M., Haketa Y., Mihashi Y. Kusunose Y.  $\text{BF}_2$  complexes of  $\alpha$ -alkyl-substituted dipyrrolyldiketones as acyclic anion receptors // *Org. Biomol. Chem.* – 2008. Vol. 6. – P. 433–436.
140. Maeda H., Kusunose Y. Dipyrrolyldiketone Difluoroboron Complexes: Novel Anion Sensors With  $\text{C-H}\cdots\text{X}$ // *Chem. Eur. J.* – 2005. - Vol 11. – P. 5661 – 5666.
141. Maeda H., Haketa Y., Nakanishi T. Aryl-substituted  $\text{C}_3$ -bridged oligopyrroles as anion receptors for formation of supramolecular organogels // *J. Am. Chem. Soc.* - 2007. - Vol. 129. - P. 13661 - 13674.
142. Haketa Y., Sakamoto S., Chigusa K., Nakanishi T., Maeda H. Synthesis, Crystal structures, and supramolecular assemblies of pyrrole-based anion receptors bearing



- modified pyrrole  $\beta$ -substituents // *J. Org. Chem.* - 2011. - Vol. 76. - P. 5177 – 5184.
143. Maeda H., Kusunose Y., Mihashi Y., Mizoguchi T.  $\text{BF}_2$  Complexes of  $\beta$ -tetraethyl-substituted dipyrrolyldiketones as anion receptors: potential building subunits for oligomeric systems // *J. Org. Chem.* - 2007. - Vol. 72. - P. 2612 - 2616.
144. Fujimoto C., Kusunose Y., Maeda H. CH...Anion interaction in  $\text{BF}_2$  complexes of  $\text{C}_3$ -bridged oligopyrroles // *J. Org. Chem.* - 2006. Vol. 71. - P. 2389 - 2394.
145. Maeda H., Mihashi Y., Haketa Y. Heteroaryl-Substituted  $\text{C}_3$ -bridged oligopyrroles: potential building subunits of anion-responsive  $\pi$ -conjugated oligomers // *Org. Lett.* - 2008. - Vol. 10, № 15. - P. 3179-3182.
146. Rohde D., Yan C.-J., Wan L.-J. C - H ...F hydrogen bonding: the origin of the self-assemblies of bis(2,2'-difluoro-1,3,2-dioxaborine) // *Langmuir.* - 2006. - Vol. 22. - P. 4750 - 4757.
147. Rohde D., Yan C.-J., Wan L.-J. From a lamellar to hexagonal self-assembly of bis(4,4'-(m,m'-di(dodecyloxy)phenyl)-2,2'-difluoro-1,3,2-dioxaborin) molecules: a trans-to-cis-isomerization-induced structural transition studied with STM // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2006. - Vol. 45. P. 3996 –4000.
148. Haketa Y., Sakamoto S., Chigusa K., Nakanishi T., Maeda H. Synthesis, crystal structures, and supramolecular assemblies of pyrrole-based anion receptors bearing modified pyrrole  $\beta$ -substituents // *J. Org. Chem.* - 2011. - Vol. 76. - P. 5177 – 5184.
149. Qian C., Cao K., Liu X., Zhang X., Xu D., Xue P., Lu R. Scaffold-like 3D networks fabricated via the organogelation of  $\beta$ -diketone-boron for fluorescent sensing organic amine vapors // *Chin. Chem. Bull.* - 2012. - Vol. 57, № 33. - P. 4264-4271.
150. Liu X., Xu D., Lu R., Li B., Qian C., Xue P., Zhang X., Zhou H. Luminescent organic 1D nanomaterials based on bis( $\beta$ -diketone)carbazole derivatives // *Chem.* - 2011. - Vol. 17, № 5. - P. 1660-1669.
151. Maeda H. Anion-responsive supramolecular gels // *Chem. Eur. J.* - 2008. - Vol. 14. - P. 11274 – 11282.

152. Liu X., Zhang X., Lu R., Xue P., Xua D., Zhoua H. Low-dimensional nanostructures fabricated from bis(dioxaborine)carbazole derivatives as fluorescent chemosensors for detecting organic amine vapors // *J. Mater. Chem.* - 2011. - 21. - P. 8756-8765.
153. Lin G. Side-chain-controlled H- and J-aggregation of amphiphilic porphyrins in CTAB micelles // *J. Colloid Interface Sci.* - 2008. - Vol. 322, № 1. - P. 281–286.
154. Wu H., Xue L., Shi Y., Chen Y., Li X. Organogels based on J- and H-type aggregates of amphiphilic perylenetetracarboxylic diimides // *Langmuir.* - 2011. - Vol. 27, № 6. - P. 3074–3082.
155. Zhang X., Lu R., Jia J., Liu X., Xue P., Xua D., Zhoua H. Organogel based on  $\beta$ -diketone-boron difluoride without alkyl chain and H-bonding unit directed by optimally balanced  $\pi$ - $\pi$  interaction // *Chem. Commun.* - 2010. - Vol. 46. - P. 8419-8421.
156. Борисенко А.В., Вовна В.И., Горчаков В.В., Коротких О.А. Фотоэлектронные спектры и электронное строение некоторых р-дикетонатов бора // *Журн. структур. химии.* - 1987. - Т. 28, № 1. - С. 147-150.
157. Risko C., Barlow S., Coropceanu V., Halik M., Brédas J.-L., Marder S. R./ An anionic organic mixed-valence system with a remarkably well-resolved vibrational structure in its intervalence band // *Chem. Commun.* - 2003. - № 2. - P. 194-195.
158. Вовна В. И., Тихонов С. А., Львов И. Б. Фотоэлектронные спектры и электронная структура ацетилацетоната, бензоилацетоната дифторида бора и его производных // *Журн. физич. химии.* - 2011. Т. 85, № 11. - С. 2082–2088.
159. Вовна В. И., Тихонов С. А., Львов И. Б. Фотоэлектронные спектры и электронная структура  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора с ароматическими заместителями // *Журн. физич. химии.* - 2013. - Т. 87, № 4. - С. 702-708.
160. Вовна В. И., Казачек М. В., Львов И. Б. Возбужденные состояния и спектры поглощения  $\beta$  дикетонатных комплексов дифторида бора с ароматическими заместителями // *Оптика и спектроскопия.* - 2012. - Т. 112, № 4. - С. 545–553.

161. 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 Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2013. – Vol. 189. – P. 116–121.
162. Kononevich Y.N., Meshkov I.B., Voronina N.V., Surin N.M., Sazhnikov V.A., Safonov A.A., Bagaturyants A.A., Alfimov M.V., Muzafarov A.M. Synthesis and photophysical properties of alkoxysilyl derivatives of dibenzoylmethanoboron difluoride // *Heteroat. Chem.* - 2013. - Vol. 24, № 4. P. 271–282.
163. Xu S., Evans R.E., Liu T., Zhang G., Demas J.N., Trindle C.O., Fraser C.L. Aromatic difluoroboron  $\beta$ -diketonate complexes: effects of  $\pi$ -conjugation and media on optical properties // *Inorg. Chem.* - 2013. - Vol. 52, № 7. - P. 3597 – 3610.
164. Gustav K., Storch M., Schreiber H. Molekulgeometrie und angeregte Elektronenzustände, XXII. Quantenchemische Untersuchungen zur Molekulgeometrie und zum vibronischen Spektraverhalten von ausgewählten Borchelaten // *Monatsh. Chim.* - 1989. - Bd. 120. - S. 473-489.
165. Gustav K., Storch M. Nicht-radiation Desaktivierung von Molekullen; Theoretische Bestimmung der IC- und ISC-Akzeptormoden in ausgewählten Borchelaten.// *Z. Chem.* - 1988. - Bd. 28. - S. 406-408.
166. Gustav K., Storch M. Nicht-radiation Desaktivierung von Molekullen: III. Theoretische Bestimmung der inner Konversion von ausgewählten 1,3-Diketonatoborkomplexen unter Berücksichtigung des Akzeptor- und Promotorverhaltens // *Monatsh. Chim.* - 1990. - Bd. 121, № 6+7. - S. 447-454.
167. Chow Y.L., Johansson C.I., Zhang Y.-H., Gautron R., Yang L., Rassat A., Yang S.Y. Spectroscopic and electrochemical properties of 1,3-diketonatoboron derivatives // *J. Phys. Org. Chem.* - 1996. - Vol. 9. - P. 7-16.
168. Козьменко М.В., Мамаенко М.В., Коротких О.А. Спектрально-люминесцентные свойства и комплексообразование некоторых фторидо- $\beta$ -дикетонатов бора // *Химия высоких энергий*. - 1990. - Т. 24, № 3. - С. 243-248.
169. Ilge H.-D., Birckner E., Fassler D., Kozmenko M.V., Kuzmin M.G., Hartmann H. Spectroscopy, photophysics and photochemistry of 1,3-diketoboronates. IV: Lumi-

- nescence spectroscopic investigations of 2-naphthyl-substituted 1,3-diketoboronates // *J. Photochem.* - 1986. - Vol. 32. - P. 177-189.
170. Chow Y.L., Cheng X., Johansson C.I. Molecular interactions of dibenzoylmethanato-boron difluoride (DBMBF<sub>2</sub>) in the excited and ground states in solution // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 1991. - Vol. 57. - P. 247-255.
171. Harju T.O. Teoretical study of some 1,3-substituted (1,3-diketonato)boron difluorides. Potential energy curve relevant to the barrier crossing reaction // *J. Mol. Struct.* - 1996. - Vol. 360. - P. 135-144.
172. Harju T.O., Erostyak J., Chow Y.L., Korppi-Tommola J.E.I. The isomerization reaction of electronically excited (dibenzoylmethin)borondifluoride in n-alcohols. Study of microscopic friction and polarity // *Chem. Phys.* - 1994. - Vol. 181. - P. 259-270.
173. Harju T.O., Korppi-Tommola J.E.I., Huizer A.H., Varma C.A.G.O. Barrier crossing reaction of electronically excited DBMBF<sub>2</sub> in n-nitriles: the role of solvent polarity on activation energy // *J. Phys. Chem.* - 1996. Vol. 100, № 9. - P. 3592-3600.
174. Chow Y.L., Johansson C.I., Liu Z.-L./ Ground- and excited-state electron donor-acceptor (EDA) complexes from (dibenzoylmethanato)boron difluoride and substituted benzenes: their relation to the reaction mechanism // *J. Phys. Chem.* - 1996. - Vol. 100, № 32. - P. 13381-13385.
175. Truong T.T., Brenner V., Ledoux G., Tran-Thi T.H. Exciplexes or ground state complexes of (dibenzoylmethanato)boron difluoride and benzene derivatives? A study of their optical properties revisited via liquid state investigations and structure calculations // *Photochem. Photobiol. Sci.* - 2006. - Vol. 5, № 7. P. 686-697.
176. Chaudhuri T., Sukla P., Mahapatra M., Rooj B., Nayak S.K., Chattopadhyay S., Banerjee M. Solvent and Zn<sup>2+</sup> binding effects on the photo-physical properties of (dibenzoylmethanato)boron difluoride // *J. Solution. Chem.* - 2012. - Vol. 41. P. 143-155.
177. Hill Z. D., MacCarthy P. Novel approach to Job's method. An undergraduate experiment // *J. Chem. Edu.* - 1986. Vol. 63. - P. 162-167.

178. 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.
179. Chaudhuri T., Salampuria S., Mukhopadhyay C., Tapaswi P.K., Chattopadhyay S., Banerjee M. Molecular recognition of anthracene and indeno-pyridine by (dibenzoylmethanato)boron difluoride in ethanol // *J. Photochem. Photobiology, A.* - 2012. - Vol. 248. - P. 55–62.
180. Гухман Е.В. Синтез и исследование  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора и некоторых  $\beta$ -дикетонатов металлов : дис. ... канд. хим. наук / Дальневосточный гос. университет. - Владивосток, 1998. - 173 с.
181. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. - М. : Мир, 1976. - С. 240.
182. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. - М. : Высшая школа, 1971. - С. 81.
183. Сафонов А. А, Багатурьянц А. А., Сажников В. А. Структуры и энергии связи комплексов дибензоилметаната дифторида бора с ароматическими углеводородами в основном и возбужденном электронных состояниях. Расчеты методом теории функционала плотности // *Химия высоких энергий* - 2014. - Т. 48, № 1 - С. 43–48.
184. Chow Y.L., Liu Z.-L., Johansson C. I., Ishiyama J.-I. The structure and decay dynamics of exciplexes derived from dibenzoylmethanato-boron difluoride and alkylbenzenes in cyclohexane // *Chem. Eur. J.* - 2000. - Vol. 6, № 16. - P. 2942-2947.
185. Valat P., Wintgens V., Chow Y.L., Kossanyi J. Unusually strong emission from an exciplex formed between benzenoid solvents and dibenzoylmethanato-boron difluoride. Formation of a triplex // *Can. J. Chem.* - 1995. - Vol. 73. - P. 1902-1913.
186. *Organic molecular photophysics. Vol. 2* / ed. Birks J.M. - New York : Wiley, 1975 - 653 p.
187. Wrackmeyer M.S., Hummert M., Hartmann H., Riede M.K., Leo K. Structure-property relationship of acceptor-substituted oligothiophenes // *Tetrahedron.* - 2010. - Vol. 66. - P. 8729 - 8733.

188. Schulze K., Riede M., Brier E., Reinold E., Baeuerle P., Leo K. Dicyanovinyl-quinquethiophenes with varying alkyl chain lengths: Investigation of their performance in organic devices // *J. Appl. Phys.* - 2008. - Vol. 104, № 7. - 074511.
189. Wynands D., Levichkova M., Riede M., Pfeiffer M., Baeuerle P., Rentenberger R., Denner P., Leo K. Correlation between morphology and performance of low bandgap oligothiophene:C60 mixed heterojunctions in organic solar cells // *J. Appl. Phys.* - 2010. - Vol. 107. - 014517.
190. Videlot C., Kassmi A. E., Fichou D. Photovoltaic properties of octithiophene-based Schottky and p/n junction cells: Influence of molecular orientation // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* - 2000. - Vol. 63, № 1. - P. 69-82.
191. Zhang G., Chen J., Payne S.J., Kooi S.E., Demas J.N., Fraser, C.L. Multi-emissive difluoroboron dibenzoylmethane polylactide exhibiting intense fluorescence and oxygen sensitive room temperature phosphorescence // *J. Am. Chem. Soc.* - 2007. - Vol. 129. - P. 8942-8943.
192. Zhang G., Chen J., Payne S.J., Kooi S.E., Demas J.N., Fraser C.L. Multi-emissive difluoroboron dibenzoylmethane polylactide: synthesis and optical properties // *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* - 2008. - Vol. 49, № 1. - P. 258-259.
193. Zhang G., Clair T.L.St., Fraser C.L. Synthesis and fluorescent properties of difluoroboron dibenzoylmethane polycaprolactone // *Macromol.* - 2009. - Vol. 42. - P. 3092 - 3097.
194. Zhang G., Fiore G.L., Clair T.L.S., Fraser C.L. Difluoroboron dibenzoylmethane PCL-PLA block copolymers: matrix effects on room temperature phosphorescence // *Macromol.* - 2009. - Vol. 42. - P. 3162 - 3169.
195. Zhang G., Kooi S.E., Demas J.N., Fraser C. L. Emission Color tuning with polymer molecular weight for boron dibenzoylmethane-polylactide // *Adv. Mater.* - 2008. - Vol. 20. - P. 2099-2104.
196. Cohn D., Salomon A. H. Designing biodegradable multiblock PCL/PLA thermoplastic elastomers // *Biomaterials.* - 2005. - Vol. 26, № 15. - P. 2297–2305.

197. Zhu M., Jiang L., Yuan M., Liu X., Ouyang C., Zheng H., Yin X., Zuo Z., Liu H., Li Y.J. Efficient tuning nonlinear optical properties: Synthesis and characterization of a series of novel poly(aryleneethynylene)s co-containing BODIPY // *Polym. Soc., A*. - 2008. - Vol. 46. - P. 7401-7410.
198. Parab K., Venkatasubbaiah K., Jäkle F. Luminescent triarylborane-functionalized polystyrene: synthesis, photophysical characterization, and anion-binding studies // *J. Am. Chem. Soc.* - 2006. - Vol. 128, № 39. - P. 12879-12885.
199. Benedict C.V., Cook W.J., Jarrett P., Cameron J.A., Huang S.J., Bell J.P. Fungal degradation of polycaprolactones // *J. Appl. Polym. Sci.* - 1983. - Vol. 28, № 1. - P. 327–334.
200. Fraser C.L., Zhang G., Payne S.J., Demas J.N., Pfister A., Kooi S.E., Chen Y.J., St. Clair T.L., Lee Y.-J. Light emitting boron biomaterials // *Polym. Mater. Sci. Eng.* - 2008. - Vol. 98. - P. 24-26.
201. Pfister A., Zhang G., Zareno J., Horwitz A.F., Fraser C.L. Boron polylactide nanoparticles exhibiting fluorescence and phosphorescence in aqueous medium // *ACS Nano*. - 2008. - Vol. 2. - P. 1252-1258.
202. Zhang G., Fraser C.L., Hamm-Alvarez S., Xie J., Price R.J., Palmer G.M., Dewhirst M.W. Boron biomaterials for imaging and oxygen sensing // *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* - 2009. - Vol. 50, № 2. - P. 258.
203. Contreras J., Xie J., Chen Y.J., Pei H., Zhang G., Fraser C.L., Hamm-Alvarez S. Intracellular uptake and trafficking of difluoroboron dibenzoylmethane-poly(lactic acid) nanoparticles in HeLa cells // *ACS Nano*. - 2010. - Vol. 4. - P. 2735-2747.
204. Zhang G., Palmer G.M., Dewhirst M.W., Fraser C.L. Dual emissive materials design concept enables tumor hypoxia imaging // *Nat. Mater.* - 2009. - Vol. 8. - P. 747–751.
205. Yeo H., Tanaka K., Chujo Y.J. Isolation of  $\pi$ -conjugated system through polyfluorene from electronic coupling with side-chain substituents by cardo structures // *Polym. Sci., A*: - 2012. - Vol. 50, № 21. - P. 4433 – 4442.
206. Kawasaki S., Yamada M., Kobori K., Sakamoto H., Kondo Y., Jin F., Takata T. Preparation of a novel alloy composed of fluorene-based polyester and polycar-

- bonate and their properties for the optical uses // *J. Appl. Polym. Sci.* -2009. - Vol. 111, № 1. - P. 461 – 468.
207. Tanaka K., Tamashima K., Nagai A., Okawa T., Chujo Y. Facile modulation of optical properties of diketonate-containing polymers by regulating complexation ratios with boron // *Macromol.* - 2013. - Vol. 46. - P. 2969 – 2975.
208. Федоренко Е.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е., Буквецкий Б.В. Строение и люминесценция изомерных ацетилнафталятов дифторида бора // *Журн. физич. химии.* - 2006. – Т. 80, № 12. - С. 2192-2195.
209. WO03084968 МПК C07F5/02. Polydioxaborines, their monomers and their preparation / Cammak J.K., Marder S.R., Kippelen B. ; Nitto Denko Corp, Univ Arizona - Appl. number: PCT/US2003/004846 ; 16.20.2003 Publ. 16.10.2003.
210. Yoshida Z., Ogoshi H., Tokumitsu T. Synthesis and structural elucidation of  $\alpha$ -alkyltio and  $\alpha$ -phenyltio- $\beta$ -dicarbonyls // *Tetrahedron.* - 1970. - Vol. 26, № 12. - P. 2987-2993.
211. Синтезы органических препаратов: сб. 4 / ред. Казанский Б.А. – М. : Издательство иностранной литературы, 1953. - с. 518.
212. Suguki M., Nagrana M. Studies on chloramphenicol analogs. IV. Synthesis of dl-1-[4'-methylthiagoly1-(5')]-2-acetamido-1,3-propanediol // *J. Pharm. Soc. Japan.* - 1953. - Vol. 73, № 4. - P.394-396.
213. Demas J.N., Crosby G.A. Measurement of photoluminescence quantum yields // *Review. J. Phys. Chem.* - 1971. - Vol.75, № 8. - P. 991–1024.
214. Operation Manual Axioplan 2 imaging and Axiophot. 2001.
215. Bruker (1998), SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART Sistem. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
216. G.M. Sheldrick (1998), SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
217. Пат 1538893 Союз Советских Социалистических Республик, МПК<sup>7</sup> 5 Н 04 Н 7/18. Способ Пат 1 регистрации телевизионного сигнала биологических объ-



- ектов и устройство для его осуществления / Карпенко А.А. ; Институт биологии моря ДВО РАН.- № 4726192/09 ;заявл. 23.06.89 ; опубл 30.08,93. Бюл. № 32.
218. DDR Patent 220728 МПК G03G5/06 Elektrofotografisches Aufzeichnungsmaterial / Ackermann R., Vetter U., Ilge H.-D., Fassler D., Hartmann H., Kappler P., Erperlein J. - Appl. number: DD19830256451 ; 8.11.1983 Publ. 3.04.1985.
219. DD Пат. №225884 МПК H01S3/20; H01S3/1 Laseraktives Medium Fuer Farbstofflaser / Hartmann H., Haltzsch R., Ilge H.-D., Friedrich B., Hebenstreit J., Fassler D., Meinel U. - Appl. number: DD19830248356 ; 1.03.1983 Publ.7.08.1985.
220. Васильев Н.Н., Гореленко А.Я., Калоша И.И., Меженцев В.А., Тищенко И.Г., Толкачев В.А., Тулач В.Я., Шкадаревич А.П. 1,3,2-Диоксаборины - новый класс лазерных красителей // Ж. прикл. спектроскопии. - 1985. - Т. 42, № 1. - С. 51-55.
221. Haucke G., Czerney P., Ilge H.-D., Steen D., Hartmann H. The effect of internal rotation on absorption and fluorescence of dye molecules // J. Mol. Struct. - 1990. - Vol. 219. - P. 411-416.
222. 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.
223. Cambridge Structural Database. Version 5.26. University of Cambridge, UK
224. Maus M., Rettig W. Comparison of the bandshape and lifetime data analysis of temperature-dependent fluorescence measurements for the investigation of an excited state conformational equilibrium. The case of differently twisted donor-acceptor biphenyls // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2001. - Vol. 3. - P. 5430–5437.
225. Berlman I. B. Identifying the Lowest Excited Singlet State of Biphenyl and Its Analogs // J. Chem. Phys. - 1970. - Vol. 52, № 11. - P. 5616—5621.

226. Sangster R.C., Irvine J.W. Study of Organic Scintillators // J. Chem. Phys. - 1956. - Vol. 24, № 4. - P. 670-715.
227. 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.
228. 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.
229. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. - М.: Мир, 1977. - 658 с.
230. Терней А.Л. Современная органическая химия. Т. 1. – М. : Мир, 1981. - 655 с.
231. 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.
232. Cogne-Laage E., Allemand J.F., Ruel O., Baudin J.B., Croquette V., Blanchard-Desce M., Jullien L. Diaryloyl(methanato)boron difluoride compounds as medium-sensitive two-photon fluorescent probes // Chem. Eur. J. - 2004. - Vol. 10, № 6. - P. 1445-1455.
233. Пальм В. А. Строение и реакционная способность органических соединений // Успехи химии. - 1961. – Т. 30, № 9. – С. 1069-1119.
234. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. - М.: Химия, 1984. - 334 с.
235. Ono K., Yoshikawa K., Tsuji Y., Yamaguchi H., Uozumi R., Tomura M., Taga K., Saito K. Synthesis and photoluminescence properties of  $\text{BF}_2$  complexes with 1,3-diketone ligands // Tetrahedron. – 2007. – Vol. 63. – P. 9354–9358.
236. Wang D.-J., Kang Y.-F., Xu B.-P., Zheng J., Wei X.-H. Synthesis, characterization and fluorescence properties of boron difluoride pyridyl- $\beta$ -diketonate derivatives // Spectrochim. Acta. A. – 2013. - Vol. 104. – P. 419–422.

237. Tanaka M., Ohta E., Sakai A., Yoshimoto Y., Mizuno K., Ikeda H. Remarkable difference in fluorescence lifetimes of the crystalline states of dibenzoylmethanoboron difluoride and its diisopropyl derivative // *Tetrahedron Lett.* - 2013. – Vol. 54. – P. 4380–4384.
238. Cicogna F., Ingrosso G., Lodato F., Marchetti F., Zandomenighi M. 9-Antroylacetone and its photodimer // *Tetrahedron.* – 2004. - Vol. 60. – P. 11959-11968.
239. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. - Л.: Химия, 1980. - 256с.
240. *Dye Lasers.* / ed. Schafer F.P. – Berlin : Springer Verlag, 1977. – 299 p.
241. Gerasov A.O., Zybrev K.V., Shandura M.P., Kovtun Y.P. The structural criteria of hydrolytic stability in series of dioxaborine polymethine dyes // *Dyes Pigm.* – 2011. – Vol. 89, № 1. – P. 76-85.
242. Gerasov A.O., Shandura M.P., Kovtun Yu.P. Series of polymethine dyes derived from 2,2-difluoro-1,3,2-(2H)-dioxaborine of 3-acetyl-7-diethylamino-4-hydroxycoumarin // *Dyes Pigm.* – 2008. – Vol. 77, № 3. P. 598-607.
243. Zybrev K., Dekhtyar M., Vlasenko Y., Chernega A., Slominskii Y., Tolmachev A. New 2,2-difluoro-1,3,2(2H)oxazaborines and merocyanines derived from them // *Dyes Pigm.* – 2012. – Vol. 92, № 1. – P. 749-757.
244. Zybrev K., Doroshenko A., Mikitenko E., Slominskii Y., Tolmachev A. Design, synthesis and spectral luminescent properties of a nove polycarbocyanine series based on the 2,2-difluoro-1,3,2-dioxaborine nucleus // *Eur. J. Org. Chem.* 2008. – Vol. 2008, № 9. - P. 1550–1558.
245. Wang Y. -H., Wang C. -K., Halik M., Marder S. R., Luo Y. Solvent effects on vibronic one-photon absorption profiles of dioxaborine heterocycles // *J. Chem. Phys.* - 2005. - Vol. 123, № 15. - P. 194311-194318.
246. Rumi M., Ehrlich J. E., Heikal A. A., Perry J. W., Barlow S., Hu Z., McCord-Maughon D., Parker T. C., Rockel H., Thayumanavan S., Marder S. R., Beljonne D., Bredas J.-L. Structure-property relationships for two-photon absorbing chromophores: bis-donor diphenylpolyene and bis(styryl)benzene derivatives.// *J. Am. Chem. Soc.* - 2000. - Vol. 122, № 39. - P. 9500-9510.

247. Zojer E., Wenseleers W., Halik M., Grasso C., Barlow S., W. Perry J., Marder S. R., Bredas J. L. Two-photon absorption in linear bis-dioxaborine compounds-the impact of correlation-induced oscillator-strength redistribution // *ChemPhysChem.* - 2004. - Vol. 5, № 7. - P. 982-988.
248. Hunze A., Kanitz A., Hartmahh H., Rohde D. // WO 02/065600. CA. 2003. V. 137. № 187010.
249. Gustav K., Barsch U., Gunter W. Spektroskopische Untersuchungen an organischen Carbonylverbindungen, 10. Mitt.: Vergleichende Absorptions-, Fluoreszenz- und NMR-Messungen an ausgewählten  $\beta$ -Diketonen und ihren  $\text{BF}_2$ - und Be-Komplexen // *Monatsh. Chim.* 1994. Bd. 125. N. 12. S. 1321-1325.
250. Reynolds G.A., Van Allan J.A., Seidel A.K. Synthesis of Cromones // *J. Heterocyclic Chem.* - 1979. Vol. 16. - P. 369-370.
251. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей // *Успехи химии.* - 1991. - Т. 60, № 8. - С. 1708-1743.
252. Gustav K, Storch M. Vibronisches Spektraverhalten von Molekullen: XIV. Zum Einfluss der vibronischen Kopplung auf die  $S_0$ - $S_1$ -Absorption und Fluoreszenz von ausgewählten 1,3-Diketonato-bor-komplexen im Rahmen der Herzberg-Teller-Näherung // *Monatsh. Chim.* - 1990. - Bd. 121. - S. 437-446.
253. Fabian J, Hartmann H. 1,3,2-Dioxaborines as potential components in advanced materials - a theoretical study on electron affinity // *J. Phys. Org. Chem.* - 2004. - Vol. 17. - P. 359-369.
254. Егоров В.В., Алфимов М.В. Теория J-полосы: от экситона Френкеля к переносу заряда // *Успехи физич. наук.* - 2007. - Т. 177, № 10. - С. 1033-1081.
255. Bach G, Daehne S. Cyanine dyes and related compounds. In: *Roddc's Chemistry of Carbon Compounds. IVB* / ed. Sainsbury M. - Amsterdam: Elsevier, 1997. - P. 383 - 481.
256. Кулинич А.В., Ищенко А.А. Мероцианиновые красители: синтез, строение, свойства, применение // *Успехи химии.* - 2009. - Т. 78, № 2. - С. 151-175.
257. Przhonska O.V., Hu H., Webster S., Bricks J.L., Viniychuk A.A., Kachkovski A.D., Slominskyc Y.L. Electronic transitions in a series of 2-azaazulene

- polymethine dyes with different p-conjugation lengths // *Chem. Phys.* 2013. – Vol. 411. – P. 17–25.
258. Felouat A., D'Aléo A., Fages F. Synthesis and photophysical properties of difluoroboron complexes of curcuminoid derivatives bearing different terminal aromatic units and a meso - aryl ring // *J. Org. Chem.* – 2013. Vol. 78. – P.4446 – 4455.
259. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. - Новосибирск: Наука, 1998. — 334 с.
260. Мирочник А.Г., Федоренко Е.В., Шлык Д.Х. Фотоиндуцированное разгорание люминесценции дибензоилметаната дифторида бора в полиметилметакрилатной матрице // *Журн. физич. химии.* – 2007. – Т. 81, № 11. - С. 2096-2099.
261. The exciplex / Eds. M. Gordon, W.R. Ware. - New York : Akad. Press, 1975. -156 p.
262. Birks J.B. *Photophysics of Aromatic Molecules.* - New York: Willey, 1970. -154 p.
263. Прингсгейм П. Флуоресценция и фосфоресценция. М. : Изд-во иностранной литературы, 1951. - 622с.
264. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения: Молекулярная люминесценция - М. : Изд-во МГУ, 1989. - 272 с.
265. Weber G. Fluorescence-polarization spectrum and electronic-energy transfer in tyrosine, tryptophan and related compounds // *Biochem. J.* - 1960. - Vol. 75, № 2. - P. 335-345.
266. Aleksiejew M., Heldt J., Heldt J.R. Luminescence studies of o-hydroxy p-amino and p-dimethylamino methyl benzoate // *J. Lumines.* - 2008. - Vol. 128, № 8. - P. 1307-1315.
267. Demchenko A.P., Sytnik A.I. Solvent reorganizational red-edge effect in intramolecular electron transfer // *Proc. Nadl. Acad. Sci. USA.* - 1991. - Vol. 88, № 20. - P. 9311-9314.

268. Viard M., Gallay J., Vincent M., Meyer O., Robert B., Paternostre M. Laurdan solvatochromism: solvent dielectric relaxation and intramolecular excited-state reaction // *Biophys. J.* - 1997. - Vol. 73, № 4. - P. 2221–2234.
269. Tomin V. I., Brozis M., Heldt J. The Red-Edge Effects in Laurdan Solutions // *Z. Naturforsch.* - 2003. - Vol. 58a, № 1. - P. 109-117.
270. Шапиро Б.И. Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей // *Успехи химии.* - 2006. - Т. 75, № 5. - С. 484-510.
271. Serra V.V., Andrade S.M., Neves M.G.P.M.S., Cavaleiro J.A.S., Costa S.M.B. J-aggregate formation in bis-(4-carboxyphenyl)porphyrins in water : pH and counterion dependence // *New J. Chem.* - 2010. - Vol. 34. - P. 2757-2765.
272. Kirstein S., Daehne S., J-aggregates of amphiphilic cyanine dyes: Self-organization of artificial light harvesting complexes // *Int. J. Photoenergy.* - 2006. - Vol. 2006. - ID 20363. - 21 p.
273. Herz A.H. Aggregation of sensitizing dyes in solution and their adsorption onto silver halides // *Adv. Colloid Interface Sci.* - 1977. - Vol. 8, № 4. - P. 237–298.
274. Herz A.H. Dye-dye interactions of cyanines in solution and at AgBr surfaces // *Photogr.Sci.Eng.* - 1974. - Vol. 18, № 3. - P. 323-335.
275. Бурштейн К.Я., Багатурьянц А.А., Алфимов М.В. Компьютерное моделирование формы полос в электронных спектрах поглощения J-агрегатов // *Изв. АН. Сер. хим.* 1997. № 1, 67-69.
276. Южаков В.И. Ассоциация молекул красителей и ее спектроскопическое проявление // *Успехи химии.* - 1979. - Т. 48, № 11. - С. 2007-2033.
277. Л. В. Левшин, Е. Ю. Бехли, Т. Д. Славнова, В. И. Южаков, *Оптика спектр.*, 36, 503 (1974).
278. Пирятинский Ю.П., Яцун О.В. Электронные спектры J-агрегатов и кристаллов амфифильного антропиримидина // *Физика твердого тела.* - 1996. - Т. 38, № 1. - С. 41-48.
279. Meinardi F., Cerminara M., Sassella A., Bonifacio R., Tubino R. Superradiance in molecular H aggregates // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Vol. 91, № 24. –247401.

280. Skribanowitz N., Herman I.P., Gillivray J.C.M., Feld M.S. Observation of dicke superradiance in optically pumped HF gas // *Phys. Rev. Lett.* - 1973. - Vol. 30. - P. 309-312.
281. Ozcelik S., Akins D.L. Superradiance of Aggregated thiocarbocyanine molecules // *J. Phys. Chem. B* - 1999. - Vol. 103. - P. 8926 - 8929.
282. Lim S.-H., Bjorklund T.G., Spano F.C., Bardeen C.J. Exciton delocalization and superradiance in tetracene thin films and nanoaggregates // *Phys. Rev. Lett.* - 2004. - Vol. 92, № 10. - P. 107402-1 - 107402-4.
283. Quan L., Chen Y., Lv X.-J., Fu W.-F. Aggregation-induced photoluminescent changes of naphthyridine–BF<sub>2</sub> complexes // *Chem. Eur. J.* - 2012. - Vol. 18. - P. 14599-14604.
284. Yoshii R., Nagai A., Tanaka K., Chujo Y. Highly emissive boron ketoiminate derivatives as a new class of aggregation-induced emission fluorophores // *Chem. Eur. J.* - 2013. - Vol. 19. - P. 4506 – 4512.
285. Luo J.D., Xie Z.L., Lam J.W.Y, Cheng L., Chen H.Y., Qiu C.F., Kwok H.S., Zhan X.W., Liu Y.Q., Zhuand D.B., Tang B.Z. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 1740-1741.
286. Longworth J. W., Bovey F. A. Conformations and interactions of excited states. I. Model compounds for polymers // *Biopolymers.* - 1966. - Vol. 4, № 10. - P. 1115–1129.
287. Hirayama F. Intramolecular Excimer Formation. I. Diphenyl and Triphenyl Alkanes // *J. Chem. Phys.* - 1965. - Vol. 42, № 9. - P. 3163-3170.
288. Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. Физика и техника импульсных лазеров на красителях - Санкт-Петербург : СПбГУ ИТМО, 2005. – 176 с.
289. Барашков Н. Н., Сахно Т. В. Оптически прозрачные полимеры и материалы на их основе. - М.: Химия, 1992. - 76 с.
290. Heidler E.K. Efficiency and concentration ratio measurements of fluorescent solar concentrators using a xenon measurement system // *Appl. Opt.* - 1981. - Vol. 20, № 5. - P. 773-777.

291. Drake J.M., Lesiecki M.L., Sansregret J., Thomas W.R.L. Organic dyes in PMMA in a planar luminescent solar collector: a performance evaluation // *Appl. Opt.* – 1982. - Vol. 21, № 16. - P. 2945-2952 ()
292. Давыденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей - Киев : Наук. Думка, 2005. – 195 с.
293. *Functional dyes* / ed. Kim S.-H. - Amsterdam: Elsevier, 2006. – 272 p.
294. Мирочник А.Г., Гухман Е.В., Карасев В.Е., Жихарева П.А. Флуоресцентные и фотохимические свойства  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора // *Изв. АН. Сер. хим.* - 2000. - № 6. - С. 1030-1033.
295. Mirochnik A.G., Gukhman E.V. Zhihareva P.A. Karasev V.E. Excimer formation of dibenzoylmethanatoboron difluoride during photolysis in polymer films // *Spectr. Letters.* - 2002. - V. 35. - №. 2. - P. 309-315.
296. Luo J., Xie Z., Lam J. W. Y., Cheng L., Chen H., Qiu C., Kwok H. S., Zhan X., Liu Y., Zhu D., Tang B. Z. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole // *Chem. Commun.* – 2001. - № 18 - P. 1740-1741.
297. Bhongate C.J., Chang C.-W., Diao E.W.-G., Hsu C.-S., Dong Y., Tang B.- Z. Formation of nanostructures of hexaphenylsilole with enhanced color-tunable emissions // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. - Vol. 419, № 4-6. - P. 444-449.
298. Gustav K., Storch M., Schreiber H. Molekulgeometrie und angeregte Elektronenzustände, XXII. Quantenchemische Untersuchungen zur Molekul-geometrie und zum vibronischen Spektraverhalten von ausgewählten Borche-laten // *Monatsh. Chim.* - 1989. - Bd. 120. - S. 473-489.
299. Захарова Г.В., Чибисов А.К., Сажников В.А., Кононевич Ю.Н., Музафаров А.М., Алфимов М.В. Фотодеградация дибензоилметаната дифторида бора в растворах // *Химия высоких энергий.* – 2013. – Т. 47, № 6. - С. 477–480.
300. Becker H.-D. Unimolecular photochemistry of anthracenes // *Chem. Rev.* – 1993. – Vol. 93, № 1. – P. 145-172.
301. Sarkisov S.S., Curley M.J., Fields A. Photomechanical effect in films of polyvinyliden fluoride // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 85. – P. 2747-2749.



302. Yamada M., Kondo M., Mamiya J., Yu Y., Kinoshita M., Barrett C.J., Ikeda T. Photomobil polymer materials: towards light-driven plastic motors // *Angw. Chem. Int. Ed.* – 2008. - Vol. 47, № 27. - P. 4986-4988.
303. Huey L., Sarkisov S.S., Curley M.J., Adamovsky G. Actuator based on photomechanical polymer // *J. Robotics Mechatronics.* – 2006. – Vol. 18. – P. 684-691.
304. Fu Y., Harvey E.C., Ghantasala M.K., Spinks G.M. Design, fabrication and testing of piezoelectric polymer PVDF microactuators // *Smart Mater. Struct.* – 2006. – Vol. 15. – P. 141-146.
305. Barrett C.J., Mamiya J., Yager K.G., Ikeda T. Photo-mechanical effects in azobenzene-containing soft materials // *Soft Matter.* – 2007 – Vol. 3. – P. 1249-1261.
306. Moniruzzaman M., Zioupos P., Fernando G.F. Investigation of reversible photo-mechanical properties of azobenzene-based polymer films by nanoindentation // *Scripta Mater.* – 2006. – Vol. 54. – P. 257-261.
307. Athanassiou A., Kalyva M., Lakiotaki K., Sergiou S., Fotakis C. Laser controlled mechanical actuation of photochromic-polymer Microsystems // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2003. – Vol. 5 – P. 245-251.
308. Ikeda T., Mamiya J., Yu Y. Photomechanics of liquid-crystalline elastomers and other polymers // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46. – P. 506-528.
309. Karpenko A.A., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. Photo-mechanical effect in luminescent poly-meric materials // *Lumines.* – 2010. - Vol. 25, № 6. – P. 452–455.
310. Karpenko A.A., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. Photomobile luminescent poly-meric materials on the basis of boron and europium chelates // *Lumines.* – 2011. - Vol. 26, № 3. – P. 223–228.
311. Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles. 2nd / ed. Bar-Cohen Y. - Seattle, Washington: Spie Press, 2004. - 816 p.
312. Бусыгин В.Б., Чалых А.Е.Строение и энергетические свойства поверхностных слоев и тонких пленок полистирола // *Бутлер. сообщ.* – 1999. - № 2. - С-РО8.

313. Липатов Ю.С. Современные теории адсорбции полимеров на твердых поверхностях // Успехи химии. – 1981. – Т. 50, № 2. – С. 355-379.
314. Richardson H.H., Carlson M.T., Tandler P.J., Hernandez P., Govorov A.O. Experimental and theoretical studies of light-to-heat conversion and collective heating effects in metal nanoparticle solutions // Nano Lett. – 2009. – Vol. 9. – P. 1139-1146.
315. Govorov A.O., Zhang W., Skeini T., Richardson H., Lee J., Kotov N.A. Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators: melting and collective plasmon resonances // Nanoscale Res. Lett. – 2006. – Vol. 1. – P. 84-90.
316. Cviklinski J., Tajbakhsh A.R., Terentjev E.M. UV isomerisation in nematic elastomers as a route to photo-mechanical transducer // Eur. Phys. J. E. – 2002. – Vol. 9. – P. 427-434.
317. Yamada M., Kondo M., Mamiya J., Yu Y., Kinoshita M., Barrett C.J., Ikeda T. Photomobile polymer materials: towards light-driven plastic motors // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – Vol. 47. – P. 4986-4988.
318. Chow Y.L., Johansson C.I., Liu Z.-L. Ground- and excited-state electron donor-acceptor (EDA) complexes from (dibenzoylmethanato)boron difluoride and substituted benzenes: their relation to the reaction mechanism // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100. – P. 13381-13385.
319. 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.
320. Table of dielectric constants of pure liquids. U.S. government printing office: 1951
321. Федоренко Е.В., Львов И.Б., Вовна В.И., Шлык Д.Х., Мирочник А.Г. Влияние гидратации 2,2-дифторо-4-метилнафто-[2,1-*e*]-1,3,2-диоксаборина на люминесцентные свойства. Квантовохимическое моделирование и эксперимент. Изв. АН. Сер. химическая, 2010, № 5, с. 1017-1022.

322. 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-*e*]-1,3,2-диоксаборина. Квантовохимическое моделирование и эксперимент. Изв. АН. Сер. химическая. – 2011. - № 8. - С. 1513-1520.
323. Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., Gunnlaugsson T., Huxley A.J.M., McCoy C.P., Rademacher J.T., Rice T.E., Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches // *Chem. Rev.* - 1997. - Vol. 97, № 5 97. – P. 1515-1566.
324. Yuasa H., Fujii N., Yamazaki S. A novel proton-selective sensor based on a sugar with hinge flexibility // *Org. Biomol. Chem.* – 2007. - Vol. 5, № 18. – P. 2920-2924.
325. Федоренко Е.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е., Буквецкий Б.В. Строение и люминесценция изомерных ацетилнафтолятов дифторида бора // *Журн. физич. химии.* - 2006. – Т. 80, № 12. - С. 2192-2195.
326. Морозова Ю.П., Жаркова О.М., Артюхов В.Я. Фотопроцессы в возбужденном электронном состоянии молекул 1-нафтола и 1-нафтолята // *Журн. физич. химии.* – 2005. - Т.79, № 3. - С. 557-564.
327. Барашков Н.Н., Сахно Т.В., Нурмухаметов Р.Н., Хахель О.А. Эксимеры органических молекул // *Успехи химии.* - 1993. - Т. 62, №. 6. - С. 579-593
328. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Изд. 2-е, испр. и доп. - Л: Химия, 1978. - С. 287
329. Карякин А.В. *n*-Электроны гетероатомов в водородной связи и люминесценции – Москва : Наука, 1985 -135 с.
330. Gorlitz G., Hartmann H., Kossanyi J., Valat P., Wintgens V. Spectroscopic anomalies in the 4-aryl-2,2-difluoro-6-methyl-1,3,2-dioxaborine series // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1998. – Vol. 102. – P. 1449–1458..
331. Kobayashi T. J-aggregates. — Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1996. - 228 p.
332. Forster T. 10<sup>th</sup> spiers memorial lecture transfer mechanisms of electronic excitation.// *Disc. Faraday Soc.* - 1959. - Vol. 27, № 1. - P. 7-17.

333. Kaneda T., Yoon S., Tanaka J. The crystal structures of three new solvates of 5,5',6,6'-tetrachloro-1,1',3,3'-tetraethylbenzimidzolocarboyanine iodide // *Acta Cryst.* - 1977. - Vol. B33, № 7. - P. 2065-2075.
334. Johansson C.J., Ph.D. Thesis Dissertation, Simon Fraser University, 1994.
335. Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Федоренко Е.В. Фотофизика и фотохимия  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора. – Владивосток : Дальнаука, 2006. – 162 с.
336. Domercq B., Grasso C., Maldonado J.-L., Halik M., Barlow S., Marder S.R., Kippelen B. Electron-transport properties and use in organic light-emitting diodes of a bis(dioxaborine)fluorene derivative // *J. Phys. Chem. B* – 2004. - Vol. 108. – P. 8647 – 8651.
337. Yong G.P., Zhang Y.M., She W.L., Li Y.Z. Stacking-induced white-light and blue-light phosphorescence from purely organic radical materials // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21. – P. 18520-185222.
338. Lei Y., Liao Q., Fu H., Yao J. Orange-blue-orange triblock one-dimensional heterostructures of organic microrods for white-light emission // *J. Am. Chem. Soc.* - 2010. – Vol. 132. – P. 1742-1743.
339. Liu D., Zhang Z., Zhang H., Wang Y. A novel approach towards white photoluminescence and electroluminescence by controlled protonation of a blue fluorophore // *Chem. Commun.* – 2013. – Vol. 49. – P. 10001-10003.
340. Kajiwara Y., Nagai A., Tanaka K., Chujo Y. Efficient simultaneous emission from RGB-emitting organoboron dyes incorporated into organic–inorganic hybrids and preparation of white light-emitting materials // *J. Mater. Chem. C.* – 2013. Vol. 1. – P. 4437-4444.
341. Li D., Zhang H., Wang Y. Four-coordinate organoboron compounds for organic light-emitting diodes (OLEDs) // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42. – P. 8416-8433.
342. Mukherjee S., Thilagar P. Organic white-light emitting materials // *Dyes Pigm.* - 2014. – Vol. 110. – P. 2-27.
343. Paul P.K.C. Aromatic ring–aliphatic ring stacking in organic crystal structures // *Cryst. Eng.* – 2002. - Vol. 5, № 1. – P. 3–8.

344. Glowka M.L., Martynowski D., Koztowska K. Stacking of six-membered aromatic rings in crystals // *J. Mol. Struct.* - 1999. - Vol. 474. - P. 81-89.
345. Kim J.H., Shin S.R., Matsuoka M., Fukunishi K. Self-assembling of aminopyrazine fluorescent dyes and their solid state spectra. Part 2 // *Dyes Pigm.* - 1999. - Vol. 41. - P. 183-191.
346. Carter P.W., DiMugno S.G., Porter J.D., Streitwieser A.  $\pi$ -Stacking and aggregation of pyridinium-substituted indolizines // *J. Phys. Chem.* - 1993. - Vol. 97, № 5. - P. 1085-1096.
347. Tse M.-C., Cheung K.-K., Chan M. C.-W., Che C.M. Phosphinocarboxylic acids as building blocks in organometallic crystal engineering. Self-organisation of one-dimensional photoluminescent cyclometallated platinum(II) polymeric structures // *Chem. Commun.* - 1998. - P. 2295–2296.
348. Shirai K., Matsuoka M., Matsumoto S., Shiro M. Molecular stacking and solid state spectra of 2,5-bis(1-aza-1-cycloalkyl)-3,6-dicyanopyrazines and their X-ray crystal structures // *Dyes and Pigments.* - 2003. - Vol. 56. - P. 83–87.
349. Suezawa H., Yoshida T., Hirota M., Takahashi H., Umezawa Y., Honda K., Tsuboyama S., Nishio M. The CH $\cdots$  $\pi$  interaction as an important factor in the crystal packing and in determining the structure of clathrates // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 2001. – P. 2053–2058.
350. Lique A., Sertucha J., Castillo O., Roman P. Crystal packing and physical properties of pyridinium tetrabromocuprate(II) complexes assembled via hydrogen bonds and aromatic stacking interactions // *New J. Chem.* - 2001. - Vol. 25. - P. 1208-1214.
351. Ciunik Z., Jarosz S. Hybride interactions (stacking + H-bonds) between molecules bearing benzyl groups // *J. Mol. Struct.* - 1998. - Vol. 442. - P. 115-119.
352. D'Aléo A., Heresanu V., Giorgi M., Guennic B.L., Jacquemin D., Fages F. NIR emission in boron difluoride complexes of 2'-hydroxychalcone derivatives containing an acetonaphthone ring // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118. - P. 11906 – 11918.

353. Cicogna F., Ingrosso G., Lodato F., Marchetti F., Zandomenighi M. 9-Antroylacetone and its photodimer // *Tetrahedron*. – 2004. – Vol. 60. – P. 11959-11968.
354. Whitten D.G., Chen L., Geiger H.C., Perlstein J., Song X. Self-assembly of aromatic-functionalized amphiphiles: the role and consequences of aromatic-aromatic noncovalent interactions in building supramolecular aggregates and novel assemblies // *J. Phys. Chem. B*. – 1998. – Vol. 102. – P. 10098-10111.
355. Spano F.C. Absorption and fluorescence in distyrylbenzene nanoaggregates // *Synth. Mater.* – 2001. - Vol. 116. – P. 339-342.
356. Emelianova E.V., Athanasopoulos S., Silbey R.J., Beljonne D. 2D Excitons as primary energy carriers in organic crystals: the case of oligoacenes // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – Vol. 104, № 20. – 206405.
357. Ренби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. – Москва : Мир, 1978. – 675 с.
358. Нурмухаметов Р.П. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. - М.: Химия. - 1971. - 216 с.
359. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. С. 130.
360. Glowka M.L., Martynowski D., Kozłowska K. Stacking of six-membered aromatic rings in crystals.// *J. Mol. Struct.* - 1999. - Vol. 474. - P. 81-89.
361. The exciplex / Eds. M. Gordon, W.R. Ware. - New York: Akad. Press, 1975. -156 p.
362. Liu T., Chien A.D., Lu J., Zhang G., Fraser C. L. Arene effects on difluoroboron  $\beta$ -diketonate mechanochromic luminescence // *J. Mater. Chem.* – 2011. - V. 21. – P. 8401-8408.
363. 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.
364. Fabian J., Hartmann H. Light absorption of organic colorants. New York: Springer-Verlag Heidelberg, 1980. – 245 p.
365. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. - М. : Наука, 1971. – 424 с.
366. Mobius D. Scheibe Aggregates // *Adv. Matter.* – 1995. – 7, № 5. – P. 437-444.

367. Mason R. The crystallography of anthracene at 95°K and 290°K // Acta Cryst. – 1964. - Vol. 17. – P. 547-555.
368. Mataga N., Torinashi Y., Ota Y. Studies on the fluorescence decay times of anthracene and perylene excimers in rigid matrixes at low temperatures in relation to the structures of excimers // Chem. Phys. Lett. - 1967. - Vol. 1, № 9. - P. 385–387.
369. Иванов В.Л., Рознятовский В.А., Землянский Н.Н., Борисова И.В., Устынюк Ю.А., Бучаченко А.Л. Фотохимические реакции 9-(триметилстанил)антрацена в различных растворителях // Журн. физич. химии. – 2006. – Т. 80, № 4. – С. 729-732.
370. Bouas-Laurent H., Castellan A., Lapouyade J.-P. Photodimerization of anthracenes in fluid solution: structural aspect // Chem. Soc. Rev. – 2000. – Vol. 29. – P. 43-55.
371. McSkimming G., Tucker J. H. R., Bouas-Laurent H., Desvergne J.-P. An anthracene-based photochromic system that responds to two chemical inputs // Angew. Chem. – 2000. - Vol. 39. – P. 2167-2169.
372. Kawata S., Kawata Y. Tree-dimension optical data storage using photochromic materials // Chem. Rev. - 2000. – Vol. 100, № 5. – P. 1683-1684.
373. Becker H.-D. Unimolecular photochemistry of anthracenes // Chem. Rev. - 1993. – Vol. 93, № 1. - P. 145-172.
374. Schmidt G.M.J. Solid state photochemistry - New York : Weinbeim, 1976.– 280 p.
375. Heller E., Schmidt G.M.J. Topochemistry. Part XXXIII. The solid state photochemistry of some anthracene derivatives // Israel J. Chem. - 1971. – Vol. 9. – P. 449-462.
376. Cicogna F., Ingrosso G., Lodato F., Marchetti F., Zandomenighi M. 9-Anthroylacetone and its photodimer // Tetrahedron. – 2004. – Vol. 60. – P. 11959-11968.
377. Коптева Т.С., Медведева В.Г., Родионов А.Н., Ручева И.И., Сколдинов А.П., Шигорин Д.Н. ИК спектры и строение некоторых борсодержащих производных β-дикарбонильных соединений // Журн. общ. химии. - 1973. – Т. 43, № 7. - С. 1587-1590.

378. Hayshi T., Mataga N., Sakata Y., Misumi S., Morita M., Tanaka J. Excimer fluorescence and photodimerization of anthracenophanes and 1,2-diantrilethanes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. – Vol. 98, № 19. – P. 5910-5913.
379. Bouas-Laurent H., Castellan A., Desvergne J.-P., Lapouyade R. Photodimerization of anthracenes in fluid solution: structural aspects // *Chem. Soc. Rev.* – 2000. – Vol. 29. – P. 43-55.
380. Кульчин Ю. Н., Витрик О. Б., Чехленок А. А., Жижченко А. Ю., Прощенко Д. Ю., Мирочник А. Г., Жуоу Лю. Фоторегистрация множественной филаментации фемтосекундного лазерного излучения в полиметилметакрилате допированном 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборином // *Квантовая Электроника.* – 2013. – Т. 43, № 12. - С. 1118 – 1121.
381. Zhizhchenko A.Yu., Vitrik O.B., Kulchin Yu.N., Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Guohui Lu, Shalagin A.M., Korolkov V.P. Recording of waveguide elements on photosensitive polymethylmethacrylate films doped by beta-diketonates boron difluoride // *Opt. Com.* - 2013. - Vol. 311. - P. 364-367.



ПРИЛОЖЕНИЕ

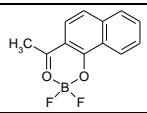
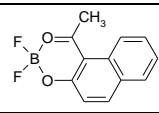
Таблица - Кристаллографические данные, характеристики рентгенодифракционного эксперимента и детали уточнения структуры  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора общей формулы  $(R^1COCR^3COR^2)BF_2$

Параметр	Значение			
	$CH_3OC_6H_4, C_6H_5, H$	$CH_3OC_6H_4, CH_3OC_6H_4, H$	$2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2, CH_3, H$	$C_{10}H_7, CH_3, H$
Формула	$C_{16}H_{13}BF_2O_3$	$C_{17}H_{15}BF_2O_4$	$C_{13}H_{15}BF_2O_2$	$C_{14}H_{11}BF_2O_2$
Молекулярная масса	272.05	332.10	252.06	260,04
Температура	293 (2) К	293 (2) К	293 (2) К	293 (2) К
Пространственная группа	P1	Cc	Pbcn	P2(1)/c
a, Å	7.9652 (10)	21.121 (5)	21.153(3)	8.688(1)
b, Å	9.0211 (12)	7.1542 (17)	6.9649(9)	10.471(2)
c, Å	10.7176 (14)	10.432 (3)	17.852(2)	13.658(2)
$\alpha, \beta, \gamma$ , град.	75.583 (3), 80.738 (3), 69.756 (3)	90, 96.206 (4), 90	90, 90, 90	90, 104.962(3), 90
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	697.41 (16)	1567.0 (7), 4	2629.8(6), 8	1200.1(3), 4
$\rho_{\text{выч.}}$ , г/см <sup>3</sup>	1.438	1.408	1.273	1.439
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.114	0.113	0.101	0.114
F(000)	312	688	1056	536
Область сбора данных по $\theta$	1.97 – 32.44°	1.94 – 20.98°	1.93 – 25.01°	2.43- 24.82°.
Интервалы индексов отражений	$8 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 13, -15 \leq l \leq 14$	$-21 \leq h \leq 20, -7 \leq k \leq 6, -10 \leq l \leq 10$	$-23 \leq h \leq 25, -8 \leq k \leq 8, -21 \leq l \leq 15$	$-7 \leq h \leq 8, -10 \leq k \leq 10, -13 \leq l \leq 13$
Измерено отражений	5517	2731	12958	4362
Независимых отражений	3996 ( $R_{\text{int}} = 0.0324$ )	842 ( $R_{\text{int}} = 0.1143$ )	2313 ( $R_{\text{int}} = 0.0894$ )	1262 [ $R_{\text{int}} = 0.0394$ ]
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	1172	353	1207	893
Переменных уточнения	212	112	168	174
S	0.734	0.852	0.874	1.055
R-факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0526, wR2 = 0.1156$	$R1 = 0.0648, wR2 = 0.1474$	$R1 = 0.0437, wR2 = 0.1077$	$R1 = 0.0362, wR2 = 0.0864$
R-факторы по всем отражениям	$R1 = 0.1734, wR2 = 0.1507$	$R1 = 0.1563, wR2 = 0.1802$	$R1 = 0.0902, wR2 = 0.1266$	$R1 = 0.0559, wR2 = 0.0944$
Коэффициент экстинкции	0.009(3)	0.0030 (11)	0.0024(7)	0.0021(15)
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å <sup>-3</sup>	-0.191/0.187	-0.284/0.236	0.161 (-0.180)	0.131 / -0.130
Номер CCDC				721686

Параметр	Значение			
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> , H	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> , H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> , H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> , H
Формула	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> BF <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> BF <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> BF <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> BF <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Молекулярная масса	286.07	224.01	237.03	298.08
Температура, К	293	296	296	296
Пространственная группа	P2(1)/c	Pca2 <sub>1</sub>	C2/c	P2(1)/c
a, Å	8.233(1)	22.673 (3)	19.462 (3)	7.728(1)
b, Å	12.410(2)	6.8267 (9)	12.1793 (15)	13.627(2)
c, Å	13.592(2)	7.1022 (9)	13.3858 (17)	13.364(2)
α, β, γ, град.	91.347(2)	90, 90, 90	90, 129.813 (2), 90	90, 94.438(4), 90
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	1388.4(3), 4	1099.3 (3),4	2437.2 (5), 8	1403.1(4), 4
ρ <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.369	1.354	1.292	1.411
μ, мм <sup>-1</sup>	0.106	0.112	0.105	0.108
F(000)	592	464	984	616
Область сбора данных по θ	2.22- 30.06°.	2.98 – 23.28°	2.16– 19.15°	2.14- 21.71°.
Интервалы индексов отражений	-11 ≤ h ≤ 8, -15 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 19	-24 ≤ h ≤ 25, -7 ≤ k ≤ 7, -7 ≤ l ≤ 4	-17 ≤ h ≤ 17, -11 ≤ k ≤ 11, -10 ≤ l ≤ 12	-8 ≤ h ≤ 8, -14 ≤ k ≤ 14, -13 ≤ l ≤ 13
Измерено отражений	10864	4734	3281	7504
Независимых отражений	4042 [R(int) = 0.0366]	1314 (R <sub>int</sub> = 0.0581)	1009 (R <sub>int</sub> = 0.0229)	1644 [R(int) = 0.0323]
Отражений с I > 2σ(I)	2184	705	792	1197
Переменных уточнения	192	148	157	201
S	0.944	0.855	1.036	1.069
R-факторы по I > 2σ(I)	R1 = 0.0449, wR2 = 0.1181	R1 = 0.0375, wR2 = 0.0743	R1 = 0.0512, wR2 = 0.1536	R1 = 0.0364, wR2 = 0.0782
R-факторы по всем отражениям	R1 = 0.0862, wR2 = 0.1368	R1 = 0.0852, wR2 = 0.0879	R1 = 0.0613, wR2 = 0.1649	R1 = 0.0605, wR2 = 0.0937
Коэффициент экстинкции	0.0019(17)	0.0089 (12)	0.0000 (6)	0.0005(8)
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å <sup>-3</sup>	0.188 / -0.172	-0.127 / 0.142	-0.153 / 0.252	-0.130 / 0.210
Номер CCDC	735612			751758

Параметр	Значение			
	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO-2-OHC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , H	4-CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 4-CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , H	4-CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 4-CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , H	CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S
Формула	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> BF <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> BF <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> BF <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> BF <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S
Температура, К	296	296	156	296
Молекулярная масса	408.15	300,10	300,10	256.07
Пространственная группа	P-1	C2/c	C2/c	P2(1)/n
a, Å	7.460(2)	15,726(2)	15,332(2)	8.9705(8)
b, Å	9.446(2)	7,053(1)	6,988(1)	13.0045(12)
c, Å	14.223(3)	13,598(1)	13,564(1)	11.0767(10)
α, β, γ, град.	73.656(4), 87.805(4), 74.706(4)	90, 96.158(2), 90	90, 95.517(2), 90	90, 105.514(2), 90
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	926.968 (3), 2	1499.6(3), 4	1446.57(2), 4	1245.1(2), 4
ρ <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.462	1,329	1,378	1.241
μ, мм <sup>-1</sup>	0.115	0,101	0,105	0.270
F(000)	420	624	624	480
Область сбора данных по θ	2.33-25.10°	2,61-23,15°	2,67 – 31,40°	2.47- 24.16°.
Интервалы индексов отражений	-8 ≤ h ≤ 8, -11 ≤ k ≤ 11, - 16 ≤ l ≤ 16	-17 ≤ h ≤ 17, -7 ≤ k ≤ 7, -15 ≤ l ≤ 15	-22 ≤ h ≤ 22, -10 ≤ k ≤ 9, - 19 ≤ l ≤ 119	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 14, - 12 ≤ l ≤ 12
Измерено отражений	9476	4718	8231	8762
Независимых отражений	3292 (R <sub>int</sub> = 0.0347)	2113 (R <sub>int</sub> = 0,0251)	4317 (R <sub>int</sub> = 0,0306)	1986 [R(int) = 0.0322]
Отражений с I > 2σ(I)	1844	1234	2416	1610
Переменных уточнения	276	202	202	157
S	0.988	1,084	1,020	1.020
R-факторы по I > 2σ(I)	R1 = 0.0427, wR2 = 0.0866	R1 = 0,0377, wR2 = 0,0829	R1 = 0,0516, wR2 = 0,1110	R1 = 0.0366, wR2 = 0.0982
R-факторы по всем отражениям	R1 = 0.0954, wR2 = 0.1128	R1 = 0,0875, wR2 = 0,1069	R1 = 0,1151, wR2 = 0,1394	R1 = 0.0467, wR2 = 0.1083
Коэффициент экстинкции	0.0057(9)	0,0012(3)	0,0000(2)	0.0061(17)
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å <sup>-3</sup>	-0.305 / 0.331	-0,109 / 0,119	-0,238 / 0,300	-0.202 / 0.241
Номер CCDC	910951	808757	808756	

Параметр	Значение			
	CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , H	CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> , H	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> , CH <sub>3</sub> , H	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> , CH <sub>3</sub> , H
Формула	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> BF <sub>2</sub> NO <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> BF <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> BF <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> BF <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Молекулярная масса	347.08	147.92	310.09	310.09
Температура, К	293	293	123	296
Пространственная группа	P 2 <sub>1</sub> /c	P 2 <sub>1</sub> /n	P 2 <sub>1</sub>	P 2 <sub>1</sub>
a, Å	13.159 (3)	6.669 (5)	8.928 (1)	9.029 (2)
b, Å	12.526 (3)	8.525 (6)	13.392 (1)	13.656 (3)
c, Å	18.982 (4)	12.596 (9)	12.011 (1)	12.055 (3)
α, β, γ, град.	90, 102.329 (5), 90	90, 94.074 (1), 90	90, 100.221(2), 90	90, 99.985(4), 90
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	3056.6 (11), 8	713.1 (10), 4	1413.27 (9), 4	1463.87 (3), 4
ρ <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.508	2.234	1.457	1.407
μ, мм <sup>-1</sup>	0.126	1.375	0.110	0.106
F(000)	1424	304	640	640
Область сбора данных по θ	2.20 – 23.53°	2.89 – 23.28	2.30 – 31.24	2.27-26.88
Интервалы индексов отражений	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 19	-7 ≤ h ≤ 5, -9 ≤ k ≤ 9, -11 ≤ l ≤ 13	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 18, -15 ≤ l ≤ 15	-9 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 15
Измерено отражений	14032	3082	10922	7789
Независимых отражений	4533 (R <sub>int</sub> = 0.0942)	1022 (R <sub>int</sub> = 0.0460)	4923 (R <sub>int</sub> = 0.0338)	3217 (R <sub>int</sub> = 0.0337)
Отражений с I > 2σ(I)	1467	711	4360	2810
Переменных уточнения	454	94	418	418
S	0.744	1.008	1.059	1.032
R-факторы по I > 2σ(I)	R1 = 0.0474, wR2 = 0.0953	R1 = 0.0455, wR2 = 0.1386	R1 = 0.0419, wR2 = 0.1087	R1 = 0.0389, wR2 = 0.0983
R-факторы по всем отражениям	R1 = 0.1719, wR2 = 0.1289	R1 = 0.0567, wR2 = 0.1406	R1 = 0.0481, wR2 = 0.1135	R1 = 0.0459, wR2 = 0.1027
Коэффициент экстинкции	0.00042 (10)	0.013 (8)	0.0000(9)	0.0059 (12)
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å <sup>-3</sup>	-0.242/ 0.200	-0.196 / 0.194	-0.236 / 0.295	-0.143 / 0.125
Номер CCDC			653441	653442

Параметр	Значение			
	$C_6H_5, C_6H_5, H$	$C_6H_5, C_6H_5, H$		
Формула	$C_{15}H_{11}BF_2O_2$	$C_{15}H_{11}BF_2O_2$	$C_{12}H_9BF_2O_2$	$C_{12}H_9BF_2O_2$
Молекулярная масса	272.05	272.05	234.00	234.00
Температура, К	146	296	296	296
Пространственная группа	P 2 <sub>1</sub> /c	P 2 <sub>1</sub> /c	P2(1)/c	Pca2 <sub>1</sub>
a, Å	13.766 (2)	13.811 (2)	6.983 (1)	15.960 (2)
b, Å	13.894 (2)	13.999 (2)	7.548 (1)	8.733 (1)
c, Å	13.740 (2)	14.132 (2)	19.749 (3)	14.993 (2)
$\alpha, \beta, \gamma$ , град.	90, 107.271(3), 90	90, 107.319(3), 90	90.263 (3)	90
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	2509.5(5), 8	2608.4(5), 8	1041.0(3), 4	2076.6 (5), 8
$\rho_{\text{выч.}}$ , г/см <sup>3</sup>	1.440	1.386	1.493	1.497
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.113	0.109	0, 122	0.123
F(000)	1120	1120	480	960
Область сбора данных по $\theta$	2.13-28.50	2.12 – 22.47	2.06 – 23.49°	2.91 – 22.00°
Интервалы индексов отражений	$-18 \leq h \leq 18, -12 \leq k \leq 18, -16 \leq l \leq 18$	$-14 \leq h \leq 14, -9 \leq k \leq 15, -14 \leq l \leq 15$	$-7 \leq h \leq 7, -8 \leq k \leq 8, -20 \leq l \leq 22$	$-16 \leq h \leq 8, -9 \leq k \leq 8, -13 \leq l \leq 15$
Измерено отражений	16070	9842	4356	5273
Независимых отражений	6356 ( $R_{\text{int}} = 0.0489$ )	3386 ( $R_{\text{int}} = 0.0442$ )	1536 ( $R_{\text{int}} = 0.0386$ )	2311 ( $R_{\text{int}} = 0.0454$ )
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	4031	2070	1173	
Переменных уточнения	362	362	156	310
S	1.054	1.029	1.074	1.083
R-факторы по $I > 2\sigma(I)$	R1 = 0.0607, wR2 = 0.1562	R1 = 0.0531, wR2 = 0.1463	R1 = 0.0477, wR2 = 0.1273	R1 = 0.0512, wR2 = 0.1233
R-факторы по всем отражениям	R1 = 0.0989, wR2 = 0.1754	R1 = 0.0882, wR2 = 0.1757	R1 = 0.0633, wR2 = 0.1371	R1 = 0.0600, wR2 = 0.1318
Коэффициент экстинкции	0.0000(3)	0.0000(5)	0.006 (2)	0.0000 (9)
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å <sup>-3</sup>	-0.287 / 0.508	-0.202 / 0.268	-0.182 / 0.269	-0.186 / 0.402

Сотрудниками различных подразделений РАН и ДВФУ были выполнены следующие исследования: квантово-химические расчеты проводились Белолипцевым А.Ю., к.х.н. Львовым И.Б. (ДВФУ), к.х.н. Емелиной Т.Б., Гельфанд Н.А. (ДВФУ); исследования фотохимического поведения  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в полимерной матрице проводились совместно с м.н.с. Шлык Д.Х.; РСА выполнен к.ф.-м.н. Буквецким Б.В.; исследование фотомеханических свойств проводилось совместно с к.б.н. Карпенко А.А. (ИБМ ДВО РАН); исследование сенсорных свойств дибензоилметаната дифторида бора проводилось к.х.н. Сажниковым В.А. (Центр фотохимии РАН); калориметрическое исследование проводилось к.х.н. Меркуловым Е.Б.; проведение рентгенофазового анализа к.х.н. Т.А. Кайдаловой; спектры фосфоресценции записаны к.х.н. Атабекином Л.С. (Центр фотохимии РАН) исследования микрокристаллов и полимерных материалов методами электронной микроскопии и флуоресцентной электронной микроскопии проведены совместно с к.х.н. В.Г. Курявым и к.б.н. А.А. Карпенко (ИБМ ДВО РАН); измерение ЯМР-спектров проводилось к.х.н. Исаковым В.В. (ТИБОХ ДВО РАН).

Выражаю искреннюю благодарность научному консультанту д.х.н., А.Г. Мирочнику за поддержку, ценные дискуссии, плодотворный и критический анализ результатов как на этапе экспериментальных исследований, так и в ходе их обобщения в виде диссертации. Благодарна коллективу Института химии ДВО РАН за содействие в выполнении и завершении настоящей работы. Искренне признательна всем коллегам, ученым и специалистам, принявшим участие в исследованиях и обсуждении результатов.