

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ХРЕБТОВ АЛЕКСАНДР АНДРЕЕВИЧ

**ПОЛИМЕРНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ,
ДОПИРОВАННЫЕ β -ДИКЕТОНАТАМИ БОРА**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Федоренко Е.В.

Владивосток – 2022

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Полимерные матрицы для люминесцентных композиций.....	12
1.2 Получение полимерных люминесцентных композиций.....	13
1.2.1 Допирование полимера β -дикетонатами бора.....	13
1.2.2 Функционализирование полимера β -дикетонатами бора.....	15
1.3 Полимерные люминесцентные композиции, допированные β -дикетонатами бора.....	18
1.4 Полимерные люминесцентные композиции, функционализированные β -дикетонатами бора.....	36
1.4.1 Полимеры, содержащие дикетонатный цикл в боковой группе.....	36
1.4.2 Полимеры, содержащие дикетонатный цикл в основной цепи.....	47
1.5 Квантово-химическое моделирование поведения β -дикетонатов в полимерной матрице.....	52
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	54
2.1 Материалы.....	54
2.2 Формование пленок.....	56
2.3 Экспериментальные методы исследования.....	57
2.4 Квантово-химические расчеты.....	58
ГЛАВА 3 МОНОМЕРНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ β -ДИКЕТОНАТОВ БОРА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ.....	60
3.1 Влияние полярности матрицы на спектральные свойства полимерных композиций.....	62
3.1.1 Дибензоилметанаты дифторида бора.....	62
3.1.2 Диметиламиностирил- β -дикетонаты дифторида бора.....	65
3.2 Взаимодействие люминофора с матрицей в основном состоянии.....	72

3.3 Взаимодействие люминофора с матрицей в возбужденном состоянии	80
3.3.1 Дибензоилметанаты бора	80
3.3.2 Орто-гидроксидибензоилметанаты дифторида бора	84
ГЛАВА 4 СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ β -ДИКЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ	92
4.1 Влияние концентрации люминофора на люминесцентные свойства полимерных композиций.....	92
4.1.1 Дибензоилметанаты дифторида бора.....	92
4.1.2 Диметиламиностирил β -дикетонаты дифторида бора	96
4.2 Влияние скорости формования полимерного материала на люминесцентные свойства полимерных композиций.....	104
4.2.1 Дибензоилметанаты дифторида бора.....	105
4.2.2 Диметиламиностирил β -дикетонаты дифторида бора	107
4.3 Влияние жесткости полимерной матрицы на люминесцентные свойства полимерных композиций.....	109
ГЛАВА 5 СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ β -ДИКЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ.....	125
5.1 Сенсibilизированная люминесценция в системе дибензоилметанат дифторида бора – антраценоилацетонат дифторида бора – полистирол ..	126
5.2 Белая эмиссия многокомпонентных полимерных люминесцентных композиций	129
ВЫВОДЫ.....	134
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	136
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	138
Приложение: Результаты разложения спектров фотолюминесценции β -дикетонатов бора по функциям Гаусса	162
БЛАГОДАРНОСТИ	167

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Исследования в области смарт-материалов, способных изменять физические или физико-химические свойства под влиянием внешних воздействий, активно ведутся научными группами по всему миру [1,2]. Большая часть этих исследований посвящена изучению люминесцентных материалов, которые обратимо или необратимо изменяют свои фотофизические свойства [3,4]. Возможность визуально регистрировать изменение спектральных характеристик под действием различных факторов окружающей среды позволяет использовать такие материалы, например, для целей биовизуализации [5], экспресс контроля прочностных характеристик конструкций и дефектоскопии [6] и пр.

β -Дикетонаты бора впервые привлекли внимание научного сообщества в 20-30-х годах XX века [7,8]. Соединения представляют собой хелаты, в которых в качестве лиганда выступает енольная форма β -дикетона, а в качестве комплексообразователя — катион дифторида бора; и характеризуются уникальными люминесцентными свойствами [9]. В свою очередь, фторидный заместитель у атома бора может быть заменен на кислотный остаток различных органических кислот [10,11], что в некоторых случаях приводит к увеличению квантового выхода люминесценции.

β -Дикетонаты бора обладают интенсивной люминесценцией в растворах и в кристаллическом состоянии в диапазоне от ближнего ультрафиолета до ближней инфракрасной области спектра. Полимерные люминесцентные композиции на основе β -дикетонатов бора с молекулярным распределением люминофора отчасти схожи по спектральным свойствам с разбавленными растворами данных соединений. Однако повышенная жесткость полимерной матрицы может оказывать существенное влияние на спектральное поведение вследствие ограничения подвижности молекулы, что может приводить к значительным изменениям люминесценции относительно

растворов, таким как появление замедленной флуоресценции и фосфоресценции [12] при комнатной температуре, формирование надмолекулярных структур (агрегаты и сферолиты) и специфическое взаимодействие с материалом матрицы [13], фотомеханический эффект [14].

Степень разработанности выбранной темы

В последние годы наблюдается заметный рост числа публикаций, посвященных исследованию физико-химических свойств как β -дикетонатов дифторида бора [15–17], так и полимерных люминесцентных композиций на их основе [18–21]. Это связано с уникальными люминесцентными характеристиками таких полимерных материалов, что позволяет использовать их для целей хемосенсорики [12], светотрансформирующих материалов для светодиодных источников излучения [22,23], нелинейной [24] и интегральной [25] оптики, статических голограмм [26], органических светоизлучающих диодов [27].

Однако к настоящему времени не изучены многие аспекты влияния полимерной матрицы на спектральные свойства диспергированных в ней β -дикетонатов бора, в частности роль агрегационных процессов, влияние полярности матрицы, межмолекулярных взаимодействий люминофора с матрицей как в основном, так и в возбужденном состоянии, а также процессы эксимеро- и эксипексообразования. Поэтому актуальной задачей остается комплексное исследование фундаментальных основ формирования люминесцентных центров β -дикетонатов бора в термопластичных полимерных матрицах, что будет способствовать поиску новых областей применения таких полимерных композиций и коммерциализации результатов исследований для использования материалов в реальном секторе экономики.

Цель работы

Получение интенсивно люминесцирующих полимерных композиций, допированных β -дикетонатами бора; выявление закономерностей влияния полимерной матрицы на спектральные свойства β -дикетонатов бора.

Задачи работы

1. Установить корреляции между природой полимерной матрицы (полярность, структура составного повторяющегося звена) и спектральными свойствами полимерных композиций, допированных β -дикетонатами бора.

2. Выявить закономерности формирования супрамолекулярных структур β -дикетонатов бора в полимерной матрице в зависимости от скорости формирования полимерных композиций раствором методом, типа используемого растворителя, концентрации люминофора и режима постобработки.

3. Получить многокомпонентные полимерные композиции с интенсивной сенсibilизированной белой люминесценцией с высоким индексом цветопередачи.

Научная новизна

1. Впервые обнаружена эксимерная замедленная флуоресценция β -дикетонатов бора при комнатной температуре в полимерных матрицах. Отработана методика получения супрамолекулярных структур с замедленной флуоресценцией при комнатной температуре активацией полимерных композиций лазерным излучением.

2. Выявлена эксиплексная природа люминесценции полистирольных композиций, допированных дибензоилметанатами бора с различными заместителями у атома бора. Установлено специфическое влияние полимерной матрицы на формирование эксиплексных центров люминесценции.

3. Впервые обнаружено влияние растворителей, используемых при формировании полимерных пленок, на люминесцентные свойства β -дикетонатов бора. Протоноакцепторные растворители изменяют структуру молекул *орто*-гидроксидибензоилметанатов дифторида бора, которая стабильно фиксируется при испарении растворителя и затвердевании полимерной матрицы. Пленки одинакового состава обладают различными

спектральными свойствами при использовании растворителей различной природы.

4. Обнаружена интенсивная флуоресценция агрегатов диметиламиностирил- β -дикетонатов дифторида бора в полимерных матрицах различной полярности (полистирол, поликарбонат, поливинилхлорид).

Теоретическая и практическая значимость работы:

Обнаружены закономерности влияния полярности, природы и структуры полимерной матрицы на спектральные свойства люминесцентных композиций, допированных широким рядом соединений класса β -дикетонатов бора. Впервые комплексно изучены особенности формирования супрамолекулярных структур β -дикетонатов бора в зависимости от способа формирования пленок и внешних воздействий (температура, излучение).

Получены многокомпонентные полимерные композиции с интенсивной сенсibilизированной люминесценцией, излучающие белый свет с высоким индексом цветопередачи. Предложена простая и удобная методика регистрации стационарных спектров люминесценции полимерных композиций с использованием маски, позволяющая нивелировать эффект самопоглощения. Исследованные в работе полимерные люминесцентные композиции на основе β -дикетонатов дифторида бора могут быть использованы для целей энергосбережения, в том числе для увеличения эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую фотоэлектрическими преобразователями (патент РФ № 2747603), для создания люминесцентных солнечных концентраторов, скрытой маркировки ценных объектов (заявка на изобретение № 2022120981).

Методология и методы диссертационного исследования

Результаты диссертационной работы получены с использованием современных методов, включающих стационарную спектрофотометрию и спектрофлуориметрию, а также люминесцентную спектроскопию с временным разрешением. С целью моделирования поведения β -дикетонатов

дифторида бора в полимерной матрице проводили квантово-химические расчеты структурных параметров, энергетических характеристик, электронной структуры и электронных спектров поглощения соединений.

На защиту выносятся:

1. Совокупность экспериментальных данных по люминесценции β -дикетонатов бора в термопластичных полимерных матрицах.

2. Закономерности влияния полярности и структуры полимерной матрицы на люминесценцию полимерных композиций, допированных β -дикетонатами бора.

3. Закономерности формирования супрамолекулярных структур β -дикетонатов бора в полимерных матрицах.

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, применением широкого спектра современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования и квантово-химических методов расчета, обсуждением установленных закономерностей на тематических российских и международных научных мероприятиях и публикациями в рецензируемых научных журналах.

Работа выполнена в лаборатории светотрансформирующих материалов ИХ ДВО РАН под руководством д.х.н. Федоренко Е.В., а также в лаборатории технологии полимеров департамента нефтегазовых технологий и нефтехимии Политехнического института ДВФУ. Исследование финансово поддержано грантом Фонда содействия инновациям № 14241ГУ, грантом РФФИ № 20-33-90142 и стипендией Гензо Шимадзу (2021).

Личный вклад автора состоял в анализе современной научной литературы и подготовке литературного обзора, относящегося к теме исследования, выборе направлений исследования, постановке конкретных задач, непосредственном выполнении основных экспериментов. Автором предложена методика регистрации стационарных спектров фотолюминесценции пленочных образцов для предотвращения искажения структуры спектров, проведено комплексное исследование спектральных

свойств ряда β -дикетонатов дифторида бора в оптически прозрачных полимерных матрицах. Автор принимал непосредственное участие в обработке, интерпретации и обобщении полученных в ходе исследования результатов, а также — в подготовке публикаций по теме диссертационного исследования.

Апробация работы:

Основные результаты работы представлены и обсуждены на XIII международной Санкт-Петербургской конференции молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах" (Санкт-Петербург, 2017), 8-ом Международном симпозиуме IUPAC "Макро- и супрамолекулярная архитектура и материалы" (Сочи, 2017), Международной научно-технической конференции "Строительство, архитектура и техносферная безопасность" (Владивосток, 2017), VII Международном симпозиуме "Химия и химическое образование" (Владивосток, 2017), XI и XII научной сессии-конкурсе молодых ученых Института химии ДВО РАН (Владивосток, 2019, 2021).

Публикации

Основные результаты исследования отражены в 15 печатных работах, включая 7 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и международные наукометрические базы данных Scopus и Web of Science: Журнал физической химии (Russian Journal of Physical Chemistry A), Оптика и спектроскопия (Optics and Spectroscopy), Journal of Luminescence, Polymer, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy; 1 патент РФ на изобретение; 7 тезисов докладов научных конференций.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4 – Физическая химия (химические науки) в пунктах: 1. "Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ"; 5. "Изучение физико-химических свойств систем при

воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений".

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа содержит 5 глав; состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, основных результатов, выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 194 наименования, и приложения. Диссертация изложена на 167 страницах, содержит 91 рисунок и 14 таблиц.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Изучение свойств β -дикетонатов бора является актуальным направлением исследований, что связано с уникальными свойствами данного класса соединений: яркая люминесценция [9], способность к формированию возбужденных комплексов (эксимеров [28] и эксиплексов [29]), размернозависимая люминесценция [30], термо- [31] и механохромизм [32], обратимое тушение флуоресценции при комнатной температуре (ФКТ) в полимерной матрице под действием кислорода [33]. Наряду с фундаментальными работами, посвященными исследованию структуры и свойств новых и уже известных представителей β -дикетонатов бора [34,35], появляется всё больше работ, связанных с применением данных веществ, например, для целей создания хемосенсоров [36–41], органических светоизлучающих диодов [42–44], нелинейной оптики [45], полевых транзисторов [46], клеточной визуализации [47], фоточувствительных материалов для фотовольтаики [48].

Люминесцентные соединения исследуются в растворах и в кристаллическом состоянии. Однако практическое применение таких соединений в виде растворов и/или в твердом агрегатном состоянии затруднено. В этом аспекте более перспективным является исследование люминофоров в полимерной матрице, которая представляет собой твердый раствор. Так, полимерный материал может быть сформован в виде различных изделий (например, тонких пленок, нано- и микрочастиц), форма и размер которых будут селективно подобраны под требуемые задачи. Такие материалы могут быть интегрированы в различные оптические изделия, такие как волноводы, оптические волокна и мембраны [49,50].

Свойства полимерных люминесцентных композиций (ПЛК), допированных β -дикетонатами бора, схожи с растворами в низкомолекулярных растворителях. Однако свойства полимерной матрицы, такие как жёсткость, анизотропность и др., могут накладывать существенное

влияние на механизм диссипации энергии молекул β -дикетонатов бора, что может проявляться в существенном увеличении интенсивности флуоресценции [13,21,51], возникновении ФКТ [33] и замедленной флуоресценции (ЗФ) [42], фотомеханическом эффекте [14], формировании надмолекулярных структур "полимер-люминофор" [13].

1.1 Полимерные матрицы для люминесцентных композиций

К полимерной матрице для получения ПЛК предъявляется ряд требований, среди которых: хорошая растворимость люминофора, высокая фотостабильность в течение длительного периода времени, низкий коэффициент поглощения в широком спектральном диапазоне [52]. Из всего многообразия крупнотоннажных коммерчески доступных полимерных материалов этим условиям соответствуют полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА), поликарбонат (ПК), а также сополимеры метилметакрилата со стиролом и стирола с акрилонитрилом [53]. Именно низкая стоимость, доступность и простота переработки наряду с удовлетворительными оптическими характеристиками способствовали широкому использованию исследователями данных материалов для изготовления ПЛК, например, на основе ПММА [21,33,54–56], ПС [33,55,56].

Известны работы, где в качестве полимерной матрицы используется другие термопластичные материалы: полиэтилен (ПЭ) [56], поликапролактон (ПКЛ) [57], полилактид (ПЛА) [33,58,59]. Последний помимо оптической прозрачности и простоты переработки также характеризуется биосовместимостью, что позволяет использовать его для медицинских целей. Помимо термопластов в качестве полимерной матрицы могут быть использованы кремнийорганические отверждаемые смолы [22,23].

К более специфическим относятся ПЛК, ковалентно связанные с люминофором. Для получения таких материалов используются реакции сополимеризации и полимераналогичные превращения как с использованием

широкоизвестных коммерчески доступных полимеров и сополимеров, таких как ПС, ПММА, спосолимера стирола и метилметакрилата, поливинилкарбазола (ПВК) [12,60–72], так и нестандартных для этих целей соединений [73–75]. В качестве материала матрицы для β -дикетонатов также могут быть использованы дендримеры. При этом люминофор может быть как инкапсулирован в дендримере [76], так и ковалентно связан с ним [20].

1.2 Получение полимерных люминесцентных композиций

Основными путями получения ПЛК на основе β -дикетонатов бора являются допирование и функционализирование полимерной матрицы соединениями данного класса. Первое направление связано с введением в полимерную матрицу люминофора различными способами, в результате чего получается твёрдый раствор люминофора в полимере. Такие ПЛК просты в изготовлении, исследовании и регулировании параметров, однако лимитирующим фактором является ограниченная растворимость люминофоров в полимере, что приводит к формированию надмолекулярных структур при высоких концентрация β -дикетонатов бора [56,58,77].

Функционализирование полимерного материала β -дикетонатами бора связано с химическим связыванием люминофора с макромолекулами полимера. Данное направление позволяет получать однородные ПЛК с высоким содержанием люминофора без его агрегации, однако осложнено контролем концентрации и определением химической структуры полученных макромолекул.

1.2.1 Допирование полимера β -дикетонатами бора

Традиционно выделяют три основных способа введения люминесцентных красителей в полимерную матрицу [6]:

- формование композиции из раствора красителя и полимера;
- плавление смеси полимера и красителя;

– полимеризация исходного мономера, в котором растворен краситель.

Первый способ связан с совместным растворением красителя и полимера в подходящем растворителе. Полученный раствор методом полива наносится на подложку, после чего растворитель испаряется, и формируется ПЛК. Данный способ прост в применении, поэтому получил широкое распространение в лабораторной практике. Разновидностью данного способа является окунание подложки в раствор [78]. Метод формования из раствора может быть масштабирован, что позволяет оптимизировать его для непрерывного коммерческого производства. Недостатками данного способа являются ограниченная растворимость некоторых красителей и полимеров, что требует их модификации, например, путем функционализования алкильными заместителями [79]. Другим недостатком данного способа является низкое качество поверхности пленки и её неоднородность, что может быть устранено поливом раствора на быстровращающуюся подложку (метод нанесения пленки центрифугированием или spin-coating) [78] или напылением на статичную подложку, индуцированным ультразвуком [80] или потоком газа (например, воздуха) при повышенном давлении [81].

Второй способ связан с формованием полимерных изделий из расплава полимера. Данный способ удобен тем, что для получения ПЛК могут быть использованы стандартные методы переработки термопластов, такие как экструзия, литье из расплава, прессование. Таким образом, процессы изготовления ПЛК на основе таких методов могут быть легко масштабированы для промышленного производства изделий из данных материалов. Однако способ формования ПЛК из расплава в лабораторной практике встречается относительно редко, что связано с нагревом до высоких температур, при которых может происходить термоокислительная и термодеструкция как люминесцентного красителя, так и полимерного материала. Поэтому данный метод используется для труднорастворимых или нерастворимых полимеров [56], а также для изготовления ПЛК с высокой концентрацией красителя [82].

Полимеризация исходного мономера, в котором растворен люминесцентный краситель, является распространенным способом в лабораторной практике, однако из-за существенных трудностей с получением оптически однородного изделия данный способ находит ограниченное применение в крупномасштабном производстве [83]. Кроме того, краситель с ненасыщенными связями также может вступать в реакцию сополимеризации.

К специфическим способам получения ПЛК относятся [78,84]:

- метод крейзинга;
- метод прядения.

Принцип получения ПЛК методом крейзинга заключается в ориентационной вытяжке аморфных полимеров в адсорбционно-активных жидкостях (ААЖ), в результате чего в полимерной матрице образуются упорядоченные фибриллярно-пористые структуры, пронизывающие весь объем деформируемого полимера. Таким образом, люминесцентный материал, растворенный в ААЖ, может быть механически захвачен наноразмерными порами полимерной матрицы. Способ позволяет получать ПЛК в том числе с термодинамически несовместимыми парами полимер-краситель [84].

Метод прядения основан на том, что раствор полимера, выдавленный из фильеры, первоначально образует каплю. Под действием центробежной силы (центробежное прядение) [85] или сильного электрического поля (электропрядение) [78] капля деформируется и растягивается, что приводит к образованию непрерывных волокон на подложке. Данный метод позволяет получать пористые пленки с большим отношением поверхности к объему [78].

1.2.2 Функционализирование полимера β -дикетонатами бора

Полимеры, функционализированные β -дикетонатами дифторида бора, могут быть разделены на два вида:

– полимеры, содержащие дикетонатный цикл в качестве боковой группы;

– полимеры, содержащие дикетонатный цикл в основной цепи.

Для полимеров первого вида одним из способов получения полимера, функционализированного β -дикетонатом дифторида бора, является радикальная полимеризация с переносом атома, где в качестве мономера выступает акрилат-функционализированное соединение с BF_2 -дикетонатным фрагментом [63]. Другим способом является статистическая радикальная сополимеризация мономеров различной природы, например, стирола и производного β -дикетоната дифторида бора с ненасыщенной группой [19]. Возможно получение полимеров с помощью полимераналогичных реакций. Так, при обработке ПС, сополимера стирола и метилметакрилата [86], ПВХ [64] уксусным ангидридом и эфиром трифторида бора может быть получен полимер, функционализированный BF_2 -дикетонатными фрагментами.

Частным случаем полимеров первого вида могут быть полимеры с концевым BF_2 -дикетонатным фрагментом. Одним из способов синтеза является полимеризация циклического мономера (лактида [12], капролактон [87]) с раскрытием цикла в атмосфере азота на оловоорганическом катализаторе, который позволяет получать полимеры различной молекулярной массы с узким молекулярно-массовым распределением [70]. Этот же способ подходит для получения блок-сополимера с использованием циклических мономеров (лактида и капролактона) [61]. Возможно также получение блок-сополимера на основе лактида и этиленгликоля с концевым BF_2 -дикетонатным фрагментом [41]. Однако из-за чувствительности люминофора к условиям реакции процесс получения сополимера необходимо проводить при низкой температуре (0°C) в присутствии N,N -дициклогексилкарбодиимида и 4-диметиламинопиридина.

Полимеры, содержащие дикетонатный цикл в основной цепи могут быть получены реакцией поликонденсации симметричного β -дикетоната дифторида бора с боковыми виниловыми группами и 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана на платиновом катализаторе [88]. Другим способом является полимеризация реакцией Сузуки с получением полимера, содержащего в основной цепи β -дикетонные сегменты, которые затем хелатируются эфиром трифторида бора [73]. Это позволяет за счёт использования полимераналогичной реакции регулировать степень комплексообразования полимера и, тем самым, изменять его спектральные свойства. Кроме того, с помощью данных реакций могут быть получены сверхразветвленные полимеры, функционализированные BF_2 -дикетонатными фрагментами [74]. Использование реакции Соногаширы позволяет получить сопряженные микропористые полимеры [75]. Статистической сополимеризацией силоксановых мономеров с диалкенил-замещенным β -дикетонатом дифторида бора может быть получен сшитый полимер [89].

Формование изделий из полимеров, функционализированных флуорофорами, в большинстве случаев может быть осуществлено методами, используемыми для получения ПЛК, допированных люминесцентными красителями. К специфическим методам относятся [78]:

- технология Ленгмюра-Блоджетт;
- метод самоорганизованного образования монослоя (СОМ).

Метод Ленгмюра-Блоджетт позволяет получать тонкие пленки путём переноса на поверхность твёрдой подложки плёнок Ленгмюра, представляющих собой монослой амфифильных соединений, образующихся на поверхности жидкости. Несмотря на традиционное использование для этих целей низкомолекулярных веществ, пленки на основе полимеров, функционализированных флуорофором, также могут быть получены данным методом [78].

Метод СОМ основан на спонтанной молекулярной самосборке посредством хемосорбции на твердой поверхности. Молекулы, для которых

характерен метод СОМ, состоят из концевой функциональной группы с высоким сродством к поверхности подложки, хвостовой группы, расположенной по направлению к внешней поверхности пленки и фрагмента (спейсера), соединяющего обе группы [78].

1.3 Полимерные люминесцентные композиции, допированные β -дикетонатами бора

Среди β -дикетонатов бора наиболее распространенными для изучения представителями данного класса соединений являются диарилметанаты [33,42,54,58,59,90,91] и ареноилацетонаты [42,58,92]. Несмотря на успехи в синтезе достаточно специфичных хелатов бора [21,22], дибензоилметанат дифторида бора (DBMBF_2) (рисунок 1а), как наиболее типичный диарилметанат дифторида бора, был и остается наиболее популярным соединением для изучения [13,28,29,93]. Интерес исследователей к данному соединению связан с синтетической доступностью, поэтому спектральные свойства DBMBF_2 (рисунок 1б, 1в), а также его производных наиболее часто исследуются, в том числе и в полимерных матрицах (рисунок 1г) [13,14,51,54,56,58,94].

Для β -дикетонатов бора спектральные свойства (структура спектра флуоресценции, положение полос) в полимерной матрице часто соответствуют таковым для растворов (рисунок 1в, 1г) [58]. При этом диспергирование β -дикетонатов бора в полимерной матрице приводит к существенному увеличению квантового выхода (КВ) флуоресценции [21,51].

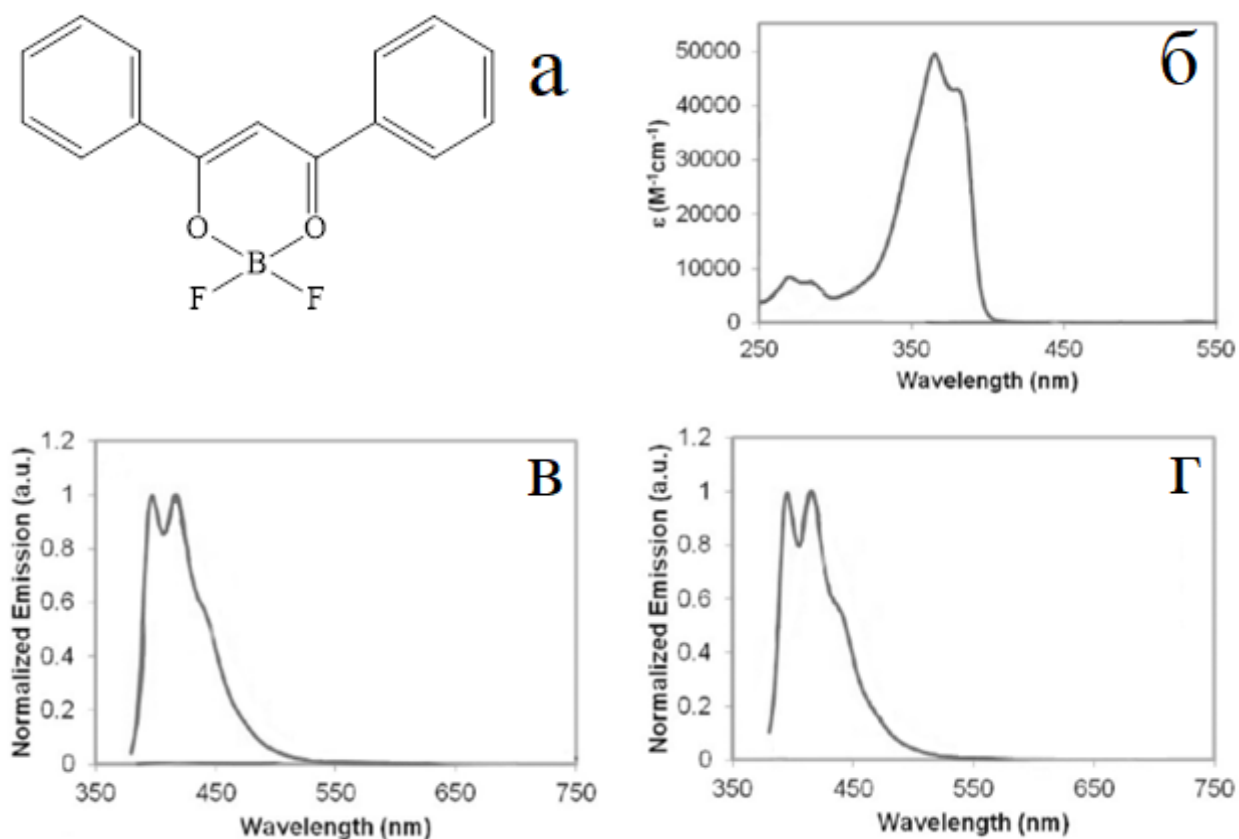


Рисунок 1 - Структурная формула DBMBF_2 (а) и спектры данного соединения [58]: поглощения (б) и фотолюминесценции (в) в дихлорметане; фотолюминесценции в ПЛА-матрице (г)

Известно, что DBMBF_2 характеризуется сольватохромизмом [93] и способностью образовывать эксиплексы с ароматическими растворителями [29]. В [51] исследовались спектральные и хемосенсорные свойства DBMBF_2 в полимерных матрицах различной полярности на основе акрилатов (рисунок 2) при взаимодействии с различными аналитами, в качестве которых выступали толуол, гексан и этанол. Установлено, что в полимерных матрицах DBMBF_2 также проявляет сольватохромизм. При воздействии на данные полимерные материалы паров толуола наблюдалось образование эмиссионных эксиплексов DBMBF_2 с толуолом (появление длинноволновой полосы в спектре люминесценции). При этом более долгие времена жизни синглетного возбужденного состояния и более короткие времена жизни эксиплексов наблюдались для матриц с неполярными боковыми заместителями (полидодецилакрилат и полиизодецилакрилат) по

сравнению с полярными (политетрагидрофурфурилакрилат и полиэтиленгликолякрилат). Это объясняется худшей стабилизацией переноса заряда эксиплекса в матрицах с неполярными заместителями. При воздействии гексана и этанола наблюдалось только уменьшение интенсивности флуоресценции. Полученные результаты позволили разработать способ определения бензола, толуола и ксилола в воздухе с помощью сенсорного слоя, содержащего иммобилизованный DBMBF₂ или его метил- или метокси-производное [95]. При появлении паров бензола, толуола или ксилола эмиссия флуорофора изменяется, что регистрируется спектрометрически.

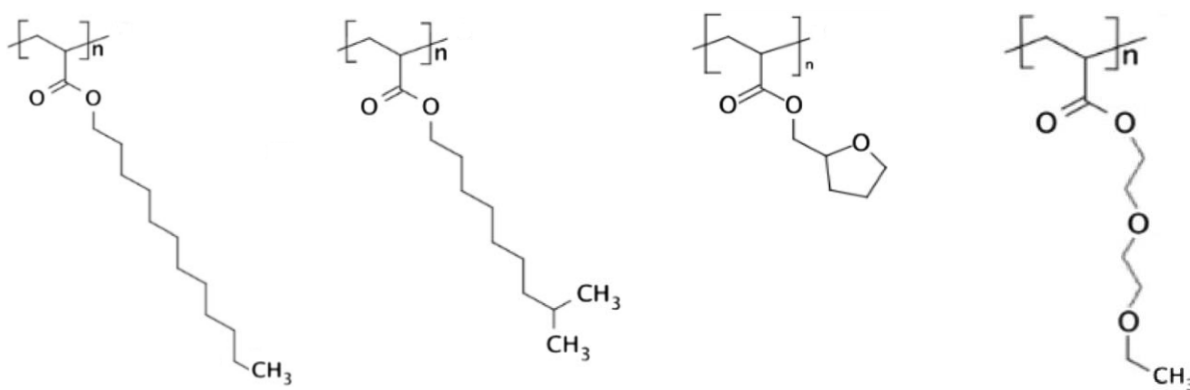


Рисунок 2 - Структурные формулы полимерных матриц на основе акриловых мономеров различной структуры [51]

Помимо влияния электростатического поля полимерная матрица может вступать в специфическое взаимодействие с DBMBF₂. В [13] исследовались ПЛК на основе сополимера дифенилсилана и метилсилана, допированного DBMBF₂. Показано, что такой материал в тонких пленках в результате нековалентного специфического взаимодействия люминофора и полимерной матрицы подвергается процессу самоорганизации и формирует кристаллические сферолиты, в которых реализуется Ферстеровский резонансный перенос энергии от донора (сополимер) к акцептору (DBMBF₂).

Ещё одним способом взаимодействия DBMBF₂ с полимерной матрицей является фотомеханический эффект. Обычно данное явление свойственно для соединений, способных вступать в цис-транс-фотохимическую изомеризацию [96], что, однако, не характерно для DBMBF₂. В [14] показано, что ПЛК на основе ПММА пленки, допированной DBMBF₂ проявляет фотомеханический эффект, связанный с тепловым механизмом расширения флуорофора в кристаллическом состоянии. DBMBF₂ обладает высокой поглощающей способностью в ультрафиолетовом диапазоне, в результате чего часть поглощенной энергии преобразуется в тепло. Облучение пленки приводит к размягчению и расширению полимера в области светового пятна, и, следовательно, к фотомеханическому эффекту. Преимуществами фотомеханических люминесцентных полимерных материалов на основе β-дикетонатов бора являются работа при комнатной температуре с низким содержанием флуорофора (около 1%), относительно быстрая реакция на воздействие света (доли секунды) и наличие двухстороннего смещения [97].

β-Дикетонаты бора характеризуются преимущественно плоским строением [28,98,99] в результате копланарного расположения ароматических α-заместителей и хелатного цикла, а также высокой полярностью [100], что объясняет склонность к формированию агрегатов [12,101], спектральные свойства которых отличны от мономолекулярного состояния люминофора. Поэтому изучение зависимых от концентрации изменений спектров флуоресценции данных материалов как в полимерных матрицах, так и в растворе при активном испарении растворителя, дает информацию о молекулярной сборке, зарождении и росте кристаллов люминофора. Так, в [90] на примере ди-*трет*-бутил-DBMBF₂ (рисунок 3) в ПММА и растворе исследовалась двухступенчатая модель зародышеобразования кристаллов. Установлено, что изменение цвета флуоресценции ПММА пленки, допированной люминофором, с пурпурного на синий через оранжевый соответствует изменению образования молекул от мономерного состояния к кристаллическому через аморфное. При этом

длительное облучение возбуждающим излучением ПММА пленок, допированных DBMBF_2 и бензоилацетонатами дифторида бора, приводит к фотоиндуцированному образованию эксимеров, что сопровождается увеличением фотостабильности таких ПЛК, батохромным сдвигом спектра люминесценции и, в некоторых случаях, увеличением интенсивности свечения [77,94].

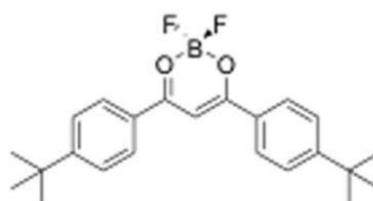
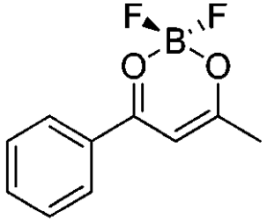


Рисунок 3 - Структурная формула ди-*tert*-бутил- DVMBF_2 [90]

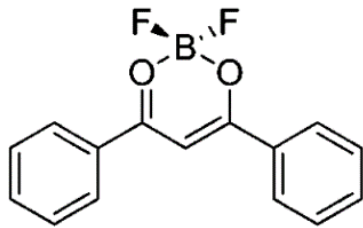
α -Заместители хелатного цикла существенно влияют на спектральные свойства соединения как в растворенном и кристаллическом состоянии, так и в полимерной матрице. В [58] исследовался ряд диарилметанатов и ареноилацетонатов дифторида бора (рисунок 4) в растворах дихлорэтана и в ПЛА с целью демонстрации влияния различного строения α -заместителей хелатного цикла на спектральные свойства ПЛК. Для данных люминофоров наблюдается флуоресценция в фиолетово-синей области спектра ($\lambda = 385\div 440$ нм), кроме 2-антрацил-производных, для которых полосы эмиссии сдвинуты в зелено-желтый диапазон ($\lambda = 515\div 540$ нм). При этом спектры соединений в полимере (рисунок 5) гипсохромно смещены относительно растворов в дихлорэтано, что связано с меньшей полярностью ПЛА матрицы. Кроме того, для соединений с массивными антраценовыми заместителями (рисунок 4ж, 4з) в спектрах флуоресценции полимерных пленок, в отличие от растворов, появляется коротковолновая полоса, что связано с препятствием скрученному внутримолекулярному переносу заряда (СВПЗ). Согласно теории СВПЗ [102] две отдельные полосы флуоресценции комплексов могут соответствовать состоянию СВПЗ (длинноволновая

полоса) и плоскому локально возбужденному состоянию (коротковолновая полоса), что было подтверждено квантово-химическими расчетами.

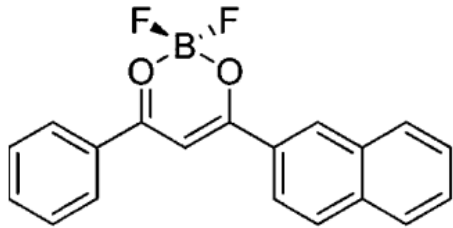
а



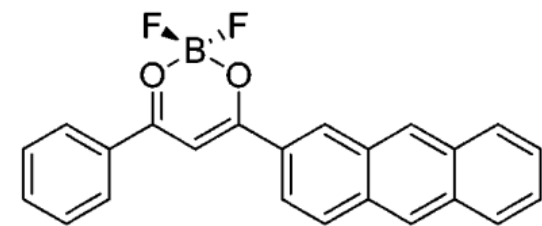
в



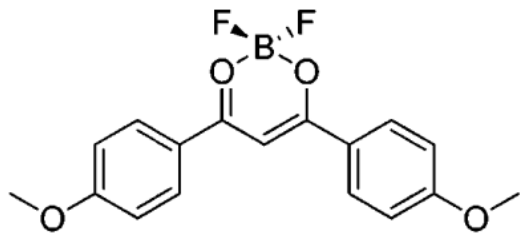
д



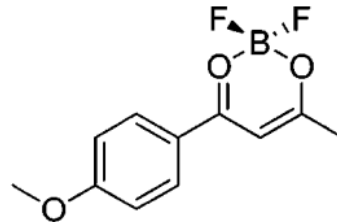
ж



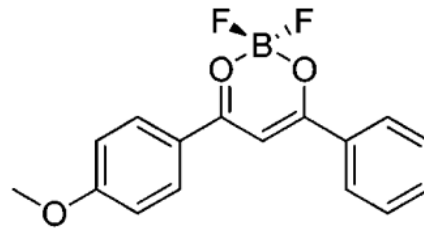
и



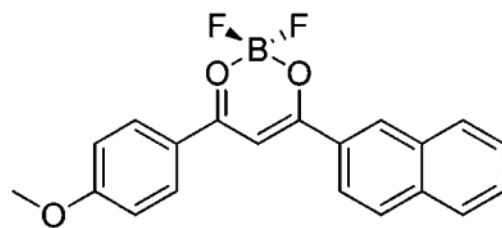
б



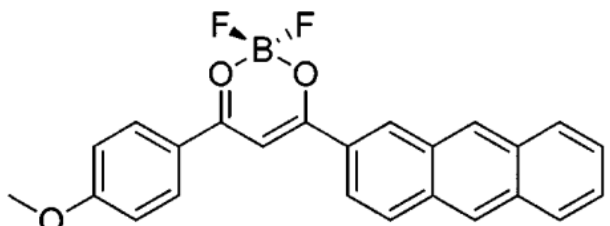
г



е



з



к

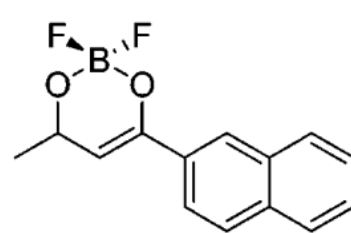


Рисунок 4 - Структурные формулы β -дикетонатов дифторида бора, проявляющих ФКТ в ПЛА-матрице [58]

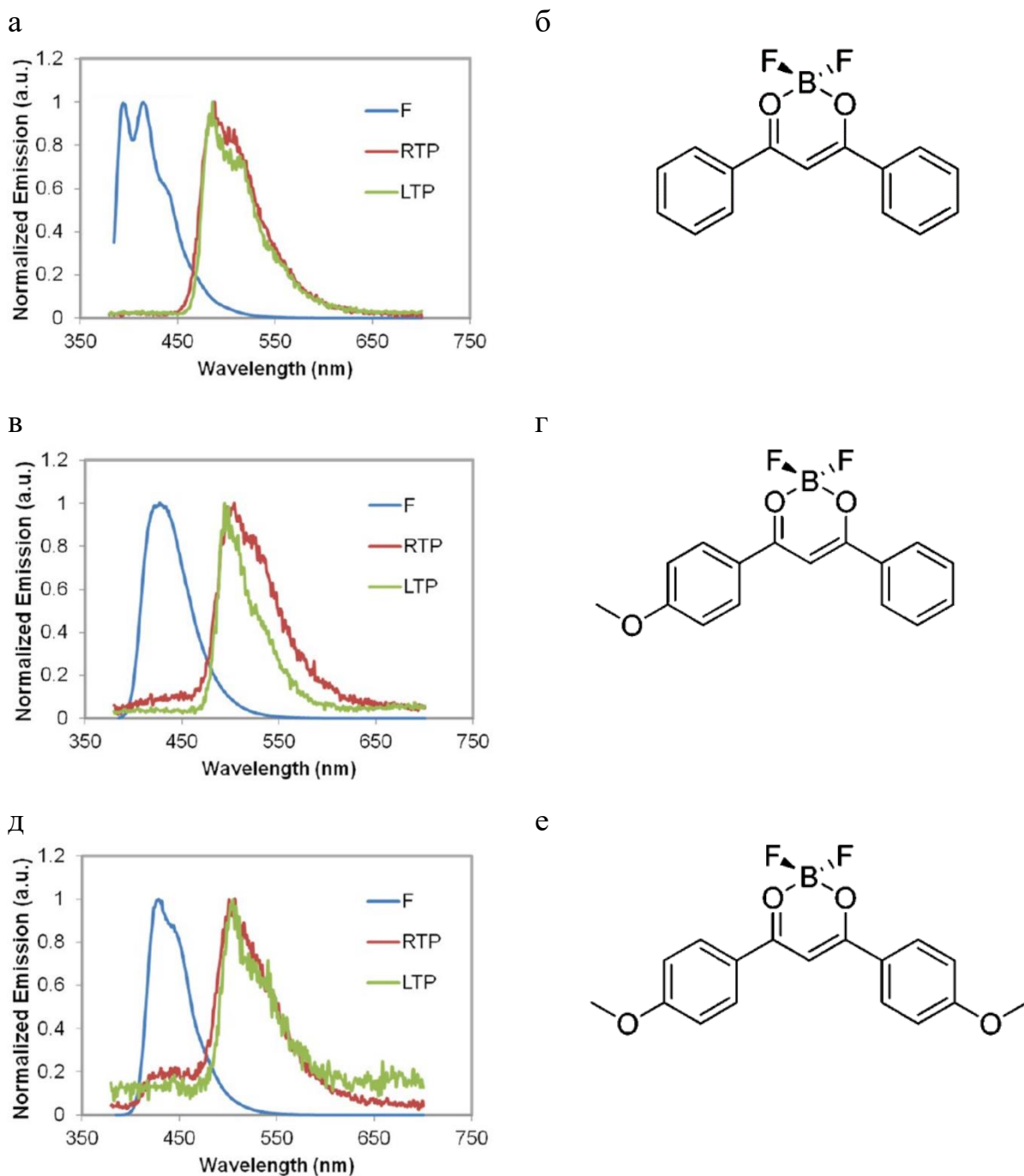


Рисунок 5 - Спектры флуоресценции (F), ФКТ (RTP) и фосфоресценции при температуре 77 К (LTP) ПЛА-композиций, допированных производными DBMBF₂ (а), (в), (д) и структурные формулы данных люминофоров (б), (г), (е) [58]

Изучение кинетики затухания флуоресценции исследованных в [58] β-дикетонатов дифторида бора (рисунок 4) показало, что для ПЛК на их

основе характерно многоэкспоненциальное затухание. Это может быть связано с неоднородностью полимерной матрицы и/или образованием агрегатов [12], что характерно для β -дикетонатов дифторида бора [56,94]. Уменьшение времени жизни возбужденного состояния для антраценовых люминофоров (рисунок 4ж, 4з) в полимере дополнительно подтверждает ограничение СВПЗ полимерной матрицей. Увеличение концентрации люминофоров в ПЛА матрице с 0,05 % до 0,5 % приводило к росту времени жизни возбужденного состояния, что связано с увеличением межмолекулярного взаимодействия молекул люминофора и образованием надмолекулярных структур, например, эксимеров [77]. При температуре 77 К спектры люминесценции соединений в ПЛА матрице демонстрируют более резкую колебательную структуру, а также увеличение времени жизни возбужденного состояния при низкой концентрации (0,05 %). Для ПЛК с высокой концентрацией люминофора, образующего эксимеры, наоборот, наблюдалось уменьшение времени затухания, что связано с ингибированием образования эксимеров.

β -Дикетонаты дифторида бора относятся к классу флуорофоров, проявляющих фосфоресценцию только при низкой температуре, препятствующей тушению триплетных состояний. В жёсткой полимерной матрице уменьшена подвижность молекул люминофора [103,104], поэтому фосфоресценция может быть реализована даже при комнатной температуре [105].

Для всех исследованных в [58] β -дикетонатов дифторида бора (рисунок 4), кроме соединений с антраценовым заместителем (рисунок 4ж, 4з) и слабо люминесцирующего бензоилацетоната дифторида бора (рисунок 4а), в атмосфере азота наблюдается ФКТ в зелёной области спектра ($\lambda = 480 \div 530$ нм) (рисунок 5), сопровождаемая коротковолновым плечом, которое авторы связывают с ЗФ (положение совпадает с максимумом флуоресценции) в результате повторного теплового заселения возбужденного синглетного состояния из долгоживущего возбужденного

триплетного состояния [12]. Атмосфера азота была использована по причине того, что кислород является тушителем фосфоресценции.

При повышении концентрации люминофоров в ПЛА матрице интенсивность ЗФ растёт, что связано с формированием надмолекулярных структур, а при понижении — уменьшается, что объясняется ингибированием образования эксимеров. Для 2-нафтил-производных (рисунок 4д,е,к) отчетливые полосы фосфоресценции при 77 К наблюдаются даже в атмосфере воздуха, несмотря на присутствие кислорода.

При повышении температуры наблюдается снижение интенсивности фосфоресценции красителя в пластике, что связано не только с увеличением подвижности молекулы красителя, но и, в некоторых случаях, с температурными переходами (например, переход полимерной матрицы из стеклообразного состояния в высокоэластичное), что приводит к увеличению коэффициента диффузии кислорода в полимерном материале, а также увеличению количества безызлучательных путей тушения триплетных состояний в результате размягчения матрицы [50].

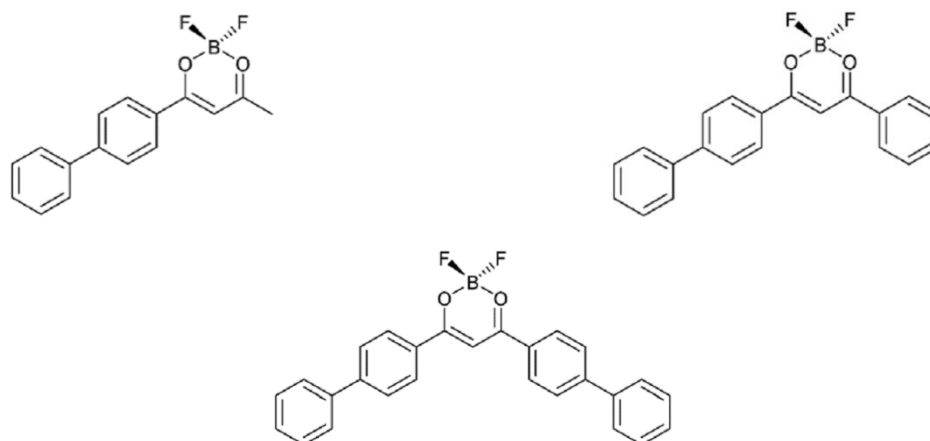


Рисунок 6 - Структурные формулы арил-замещенных β -дикетонатов дифторида бора [42]

В [42] продолжено исследование арил-замещенных β -дикетонатов дифторида бора (рисунок 6) в ПЛА. Увеличение длины сопряжения

приводило к батохромному смещению полос флуоресценции и ФКТ, а также к уменьшению синглет-триплетной запрещенной зоны. Для соединения с наибольшей длиной сопряжения помимо ФКТ характерна также термически активированная ЗФ, что может быть связано с большим количеством возможностей для формирования скрученных конформаций [106].

ФКТ является феноменом, практическое применение которого открывает большие перспективы в области медицины [107–110], поэтому ФКТ в последнее время привлекает большое внимание в научной среде [103,104,111]. Известно, что введение тяжелых атомов (Br, I) способствует усилению флуоресценции [112]. В связи с этим в [54] исследовалась флуоресценция и фосфоресценция иод-замещенных дибензоилметанатов дифторида бора (рисунок 7) в ПММА матрице. Наибольшая интенсивность флуоресценции как в растворе, так и в полимерной матрице наблюдалась для метокси-замещенного люминофора за счёт более выраженных электронодонорных свойств заместителя. В полимерной матрице люминофоры за счёт наличия в структуре тяжелых атомов I проявляли ФКТ, которая дополнительно усиливалась жёсткостью полимерной матрицы, препятствующей тушению триплетных состояний [103,104].

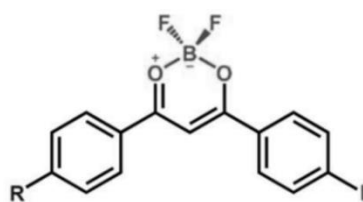


Рисунок 7 - Структурная формула иод-замещенного DBMBF₂ [54]

В [33] более подробно исследовалось поведение галоген-замещенных *мета*- и *пара*-додецилокси-DBMBF₂ (рисунок 8) в ПЛА, ПММА и ПС матрицах. Данные соединения в полимерной матрице проявляют как флуоресцентные, так и фосфоресцентные (в атмосфере азота для исключения

тушения кислородом воздуха) свойства, при этом разница между синглетными (флуоресценции) и триплетными (ФКТ) полосам испускания ≥ 60 нм. При изменении галогенидных заместителей в ряду F-Cl-Br-I положение полосы люминесценции в ПЛА изменялось незначительно как для *para*-додецилокси-производных ($\lambda = 432 \div 438$ нм, кроме Br-замещенного соединения $\lambda = 466$ нм), так и для *meta*-додецилокси-производных ($\lambda = 457 \div 465$ нм, кроме I-замещенного соединения $\lambda = 472$ нм). При этом полосы флуоресценции и ФКТ *meta*-додецилокси-замещенных соединений, за исключением Br-замещенного соединения, смещены в красную область примерно на 20 нм, что соответствует эмиссионным свойствам в дихлорметане. С увеличением атомной массы галоген-заместителя наблюдается уменьшение времени жизни флуоресценции и фосфоресценции. При этом для *meta*-додецилокси-замещенных соединений время жизни возбужденного синглетного и триплетного состояний, а также разница между максимумами флуоресценции и ФКТ больше, чем для аналогичных *para*-изомеров. Повышение концентрации люминофора в матрице вплоть до 100 % (индивидуальный люминофор в кристаллическом состоянии) приводило к батохромному смещению спектров люминесценции, что связано с формированием надмолекулярных структур, таких как агрегаты.

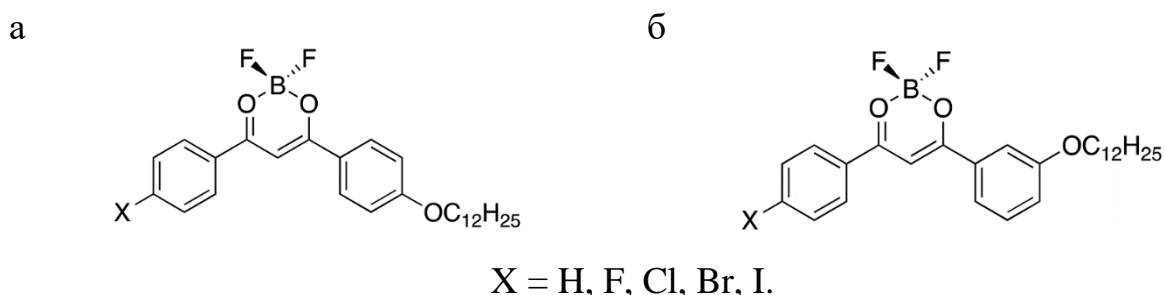


Рисунок 8 - Структурные формулы *para*- (а) и *meta*- (б) додецилокси-производных DBMBF₂ [33]

Дальнейшее исследование влияния тяжелых атомов в несимметричных 2-нафтоилбензоилацетонатах дифторида бора (рисунок 9) в ПЛА

матрице [59] показало, что размещение тяжелого атома на электронодонорном нафтильном заместителе оказывает сильное влияние на интенсивность флуоресценции в атмосфере азота, в то время как Br-заместитель на фенильном заместителе лишь незначительно увеличил заселенность триплетного возбужденного состояния. Для соединений с пиперидином в качестве заместителя фенильного кольца (рисунок 9) флуоресценция в атмосфере азота отсутствует.

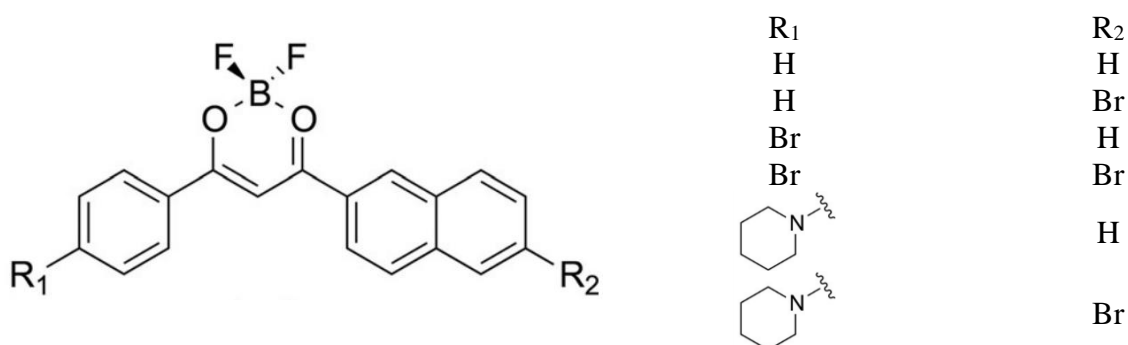


Рисунок 9 - Структурная формула 2-нафтоилбензоилацетоната дифторида бора и его производных [59]

Продолжение также получило исследование положения метокси-групп в фенильном заместителе β-дикетонатов дифторида бора. Так, в работе [92] было исследовано поведение метокси-замещенных бензоилацетонатов дифторида бора (рисунок 10) в ПЛА. Для данных соединений в растворах также наблюдается СВПЗ, особенно для *орто*-замещенного люминофора (рисунок 10). Установлено, что СВПЗ блокируется в полимерной матрице, что приводит к батохромному смещению полос люминесценции ПЛК относительно растворов. Повышение концентрации соединений в ПЛА приводило к агрегации всех люминофоров, кроме 3,4,5-триметоксифенил-замещенного (рисунок 10), что связано со стерическими затруднениями, вызванными близко расположенными метокси-группами [113]. Увеличение количества метокси-заместителей в *мета*- и *пара*-положениях батохромно

смещало полосу ФКТ в зелено-желтую область, а в *орто*-положении — гипсохромно в синюю.

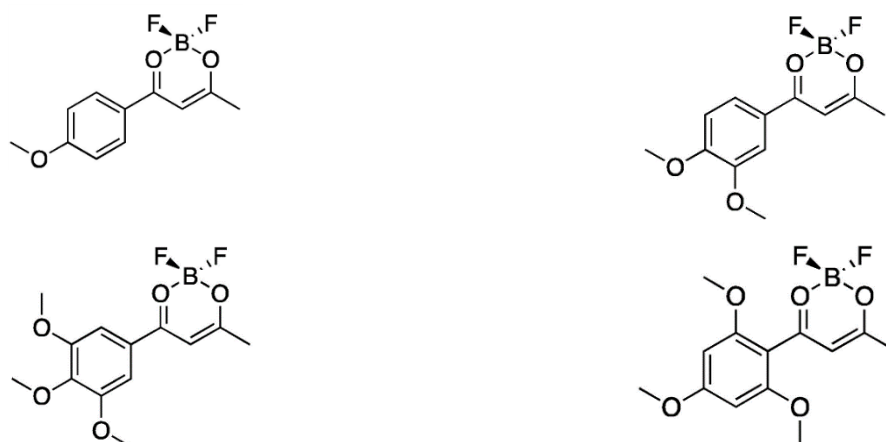


Рисунок 10 - Структурные формулы метокси-замещенных бензоилацетонатов дифторида бора [92]

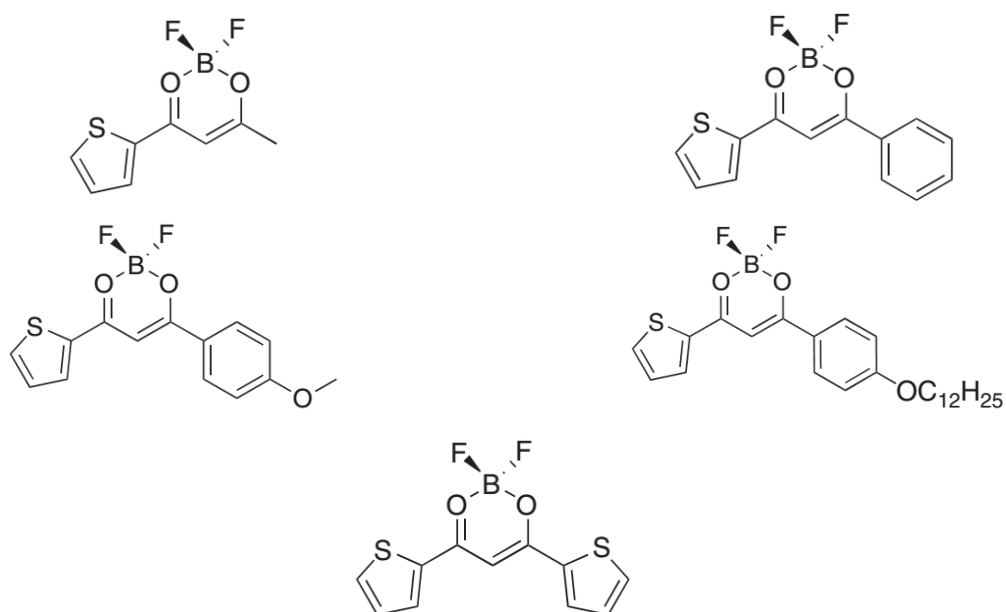


Рисунок 11 - Структурные формулы β -дикетонатов бора на основе тиофена [114]

Для практического применения ФКТ, особенно в области биовизуализации, важно получить ПЛК с эмиссией, смещенной в красную область спектра. β -дикетонаты дифторида бора на основе тиофена обладают многообещающими абсорбционными и эмиссионными свойствами для этих

целей. Так, в [114] были исследованы ПЛК на основе ПЛА, допированного β -дикетонатами дифторида бора на основе тиофена (рисунок 11). Данные ПЛК демонстрируют ФКТ в атмосфере азота, которая смещается в красную область с увеличением как длины сопряжения в молекуле люминофора, так и донорной способности заместителя. При этом ПЛК на основе данных люминофоров демонстрируют диапазон цветов эмиссии от зеленого до оранжевого.

В [91] продолжено исследование свойств диметокси замещенных β -дикетонатов дифторида бора, в том числе и на основе тиенила (рисунок 12), в ПЛА. Данные соединения за счет наличия двух метокси-групп в *мета*-положениях фенильного заместителя характеризуются интенсивным переносом заряда, что усиливает ФКТ. В результате синергетический эффект *мета*-метокси-групп в фенильном α -заместителе и тиенила позволил достичь более интенсивной ФКТ по сравнению с флуоресценцией, а также большого времени жизни ФКТ (~ 150 мс) и разрешения полос ФКТ и флуоресценции.

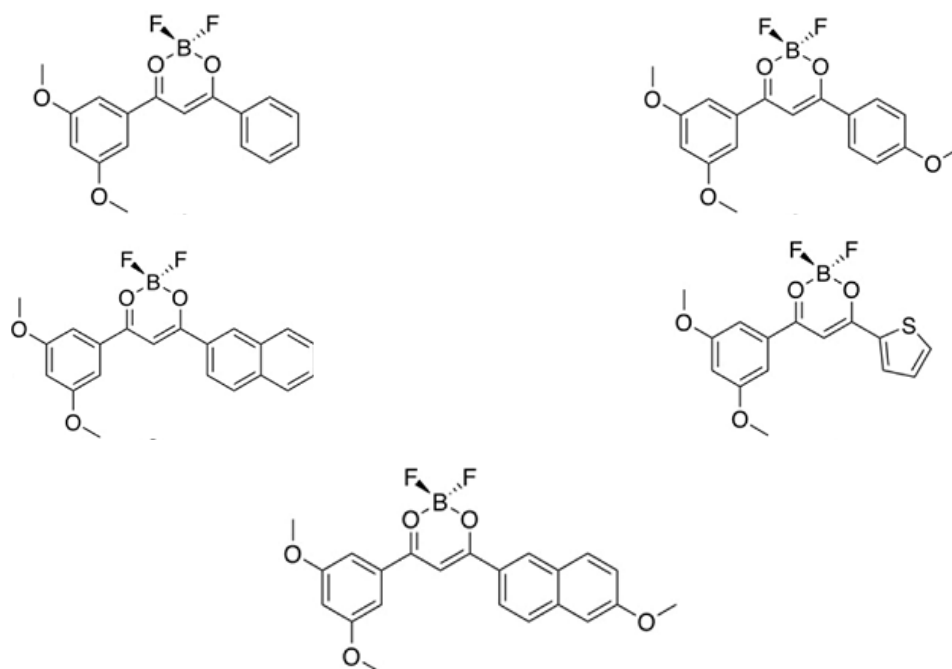


Рисунок 12 - Структурные формулы диметокси замещенных β -дикетонатов дифторида бора [91]

Большое внимание в последнее время для целей биовизуализации привлекают amino-замещенные β -дикетонаты дифторида бора [47,115,116] благодаря интенсивной двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции (ДФФ), реализации процесса внутримолекулярного переноса заряда (ВПЗ) и, как следствие, батахромному смещению полосы флуоресценции [117]. Так, в [76] для визуализации эндосом использовали *para*-дифениламино-замещенный DBMBF₂ (рисунок 13а), который вводили в дендримерные макромолекулы типа "core-shell", что позволило отслеживать данные внутриклеточные органеллы в течение длительного времени. Кроме того, интенсивная ДФФ amino-замещенных β -дикетонатов дифторида бора (рисунок 13б) в ПЛК может быть использована для создания нелинейных оптических устройств [24].

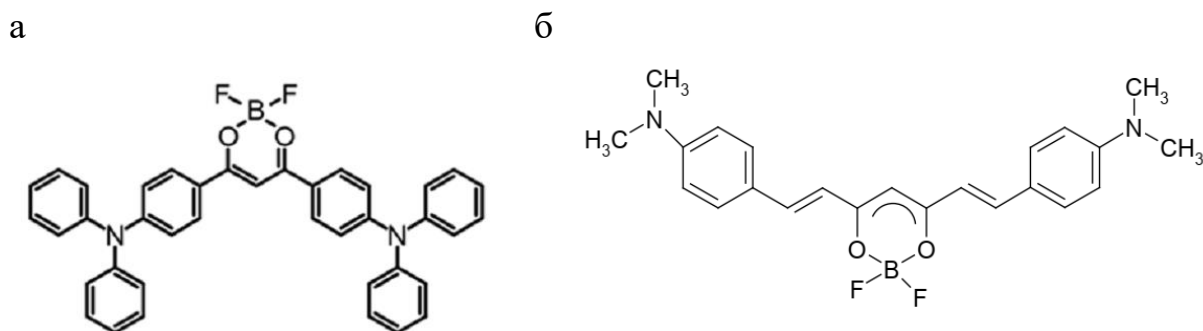


Рисунок 13 - Структурные формулы amino-замещенных β -дикетонатов дифторида бора [24,76]

Фотохромные вещества нашли широкое применение для целей создания средств защиты органов зрения и приборов от светового излучения, лазерной техники, оптической памяти, дисплеев, а также светочувствительных регистрирующих сред, в том числе в качестве датчиков и зондов для био-визуализации, включая визуализацию сверхвысокого разрешения. Соединения на основе дитиенилэтена, которые являются широко известными фотохромными веществами [118], привлекают внимание исследователей ввиду превосходной фотохимической реакционной

способности в твердом состоянии и выдающейся термической стабильности. Данные вещества, ковалентно связанные с флуорофорами, вступают в фотохромные реакции, обеспечивающие обратимое включение и выключение флуоресценции [119,120]. Например, производные дитиенилэтена и β -дикетоната дифторида бора демонстрируют обратимое фотопереключение флуоресценции в растворе и в твердом состоянии [121,122]. В [123] были получены ПЛК на основе ПММА, допированного производными β -дикетоната дифторида бора и дитиенилэтена (рисунок 14), которые проявляли люминесцентный фотохромизм.

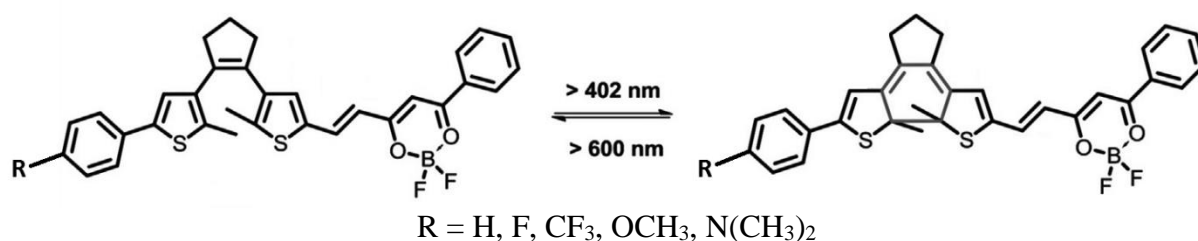


Рисунок 14 - Обратимый фотохромный переход дитиенилэтенных производных β -дикетонатов дифторида бора [123]

Перспективной областью применения β -дикетонатов бора является создание смарт-материалов и, в частности, механосенсоров. Для целого ряда соединений данного класса показано наличие термо- и механофлуорохромизма в твердом состоянии [15,32,124–135], однако область их возможного практического применения существенно ограничена вследствие сыпучести и низкой механической прочности. ПЛК являются более перспективными материалами для этих целей, что связано с однородностью, пластичностью такого материала, а также возможностью сформовать на его основе изделия заданной геометрии (пленка, волокно, объёмное изделие и т.д.). Так, в [57] представлены полимерные механохромные материалы на основе поликапролактона, допированного производными β -дикетонатов дифторида бора на основе тетрафенилэтилена с различной длиной алкильных заместителей в α -положении хелатного цикла

(рисунок 15а). При растяжении пленок на основе данных материалов до относительного удлинения 300 % при комнатной температуре (20 °С) моментальных видимых изменений в люминесценции не происходит. Однако по прошествии 24 часов для пленки на основе люминофора с $n = 5$ происходит изменение цвета люминесценции растянутой области с желтого на зеленый (рисунок 15б), что связано с гипсохромным смещением максимума эмиссии в результате аморфизации полимерной матрицы и дезагрегации супрамолекулярных структур люминофора. На данный процесс оказывает влияние как увеличенная длина алкильного заместителя, так и температура окружающей среды, при росте которой происходит уменьшение времени аморфизации полимера и, следовательно, изменения цвета люминесценции (до 2 часов при 50 °С).

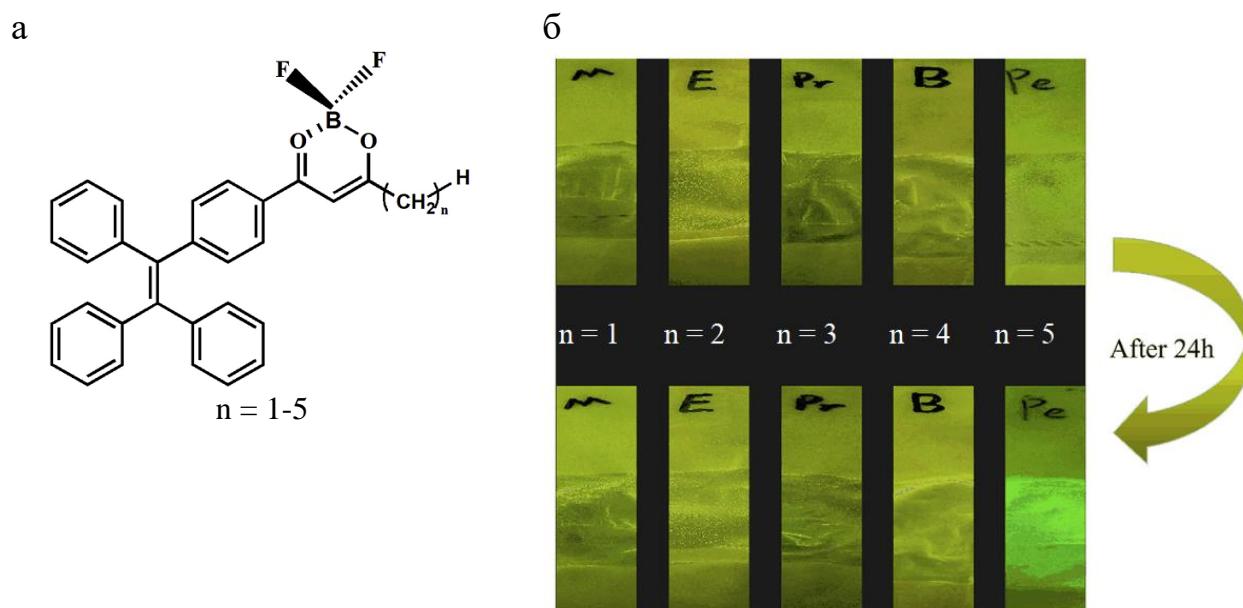


Рисунок 15 - Производные β -дикетонатов дифторида бора на основе тетрафенилэтилена с различной длиной алкильных заместителей в α -положении хелатного цикла (а) и пленки на основе поликапролактона, допированного данными люминофорами, после растяжения (б) [57]

β -Дикетонаты бора более специфичного строения также исследуются в полимерной матрице с целью получения высокоэффективных

фотолюминесцентных и хемосенсорных материалов. Так, в [21] исследовались свойства β -дикетонатов дифторида бора на основе индона (рисунок 16) в ПММА. Показано, что КВ флуоресценции данных соединений в полимерной матрице (79 %) существенно выше, чем в растворах (61 %). При этом вещества характеризуются высокой фотостабильностью.

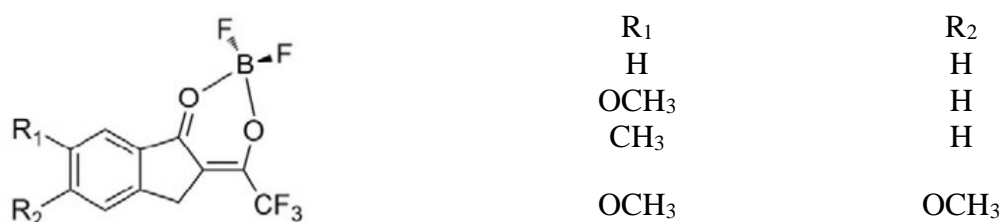


Рисунок 16 - Структурная формула индон- β -дикетонатов дифторида бора и его производных [21]

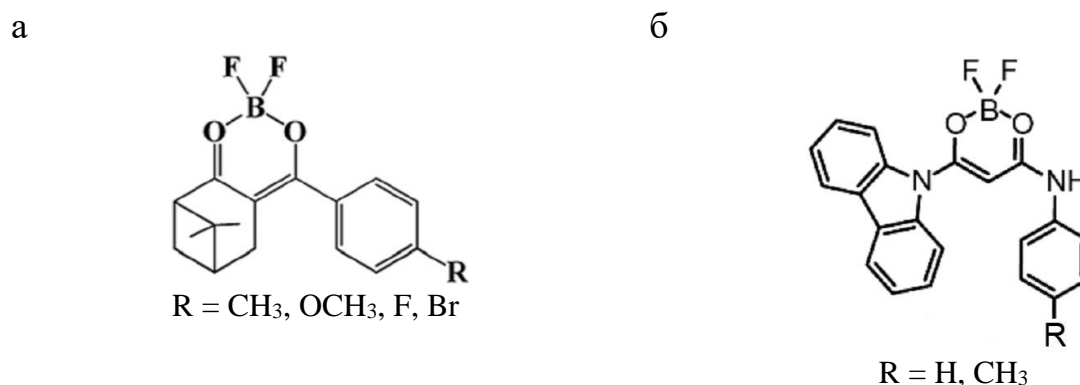


Рисунок 17 - Структурные формулы β -дикетонатов дифторида бора, используемых для изготовления светодиодных излучающих устройств зеленого (а) [22] и сине-белого цвета (б) [23]

В [22] получали светотрансформирующую ПЛК на основе кремнийорганического связующего, допированную β -дикетонатами дифторида бора на основе нопинона (рисунок 17а) для целей преобразования излучения ультрафиолетового светодиода (380 нм). Полученное устройство, характеризующееся зелёным флуоресцентным свечением, показало высокую световую эффективность 7,09 лм/Вт. Однако для практического применения более подходящим являются осветительные устройства белого цвета. В [23]

аналогично было получено устройство на основе карбазол-замещенного β -дикетоната дифторида бора (рисунок 17б), который демонстрирует белое послесвечение в твердом агрегатном состоянии. Полученное устройство демонстрирует синее флуоресцентное свечение и белое фосфоресцентное послесвечение.

В [136] показано, что ацетилнафталат дифторида бора (рисунок 18) в ПММА матрице может быть использован в качестве хемосенсора. Обратимое изменение цвета люминесценции в результате диссоциации агрегатов флуорофора под действием молекулы воды позволяют использовать такую ПЛК для детектирования водяного пара.

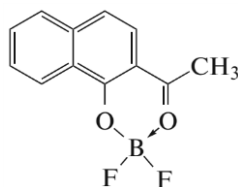


Рисунок 18 - Структурная формула ацетилнафталата дифторида бора [136]

1.4 Полимерные люминесцентные композиции, функционализованные β -дикетонатами бора

Вид функционализования существенно влияет на укладку макромолекул в полимерной матрице и на формирование надмолекулярных структур, в результате чего в зависимости от вида функционализования спектральные свойства полимеров могут существенно отличаться.

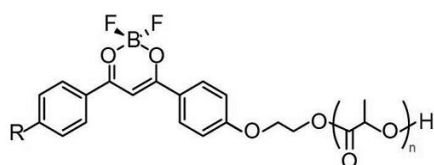
1.4.1 Полимеры, содержащие дикетонатный цикл в боковой группе

Частным видом полимера, содержащего дикетонатный цикл в качестве боковой группы, могут служить соединения, в которых хелатное кольцо является концевой группой макромолекулы (рисунок 18) [103]. Данные вещества, помимо яркой флуоресценции, имеют все преимущества полимерного материала. При этом введение концевого DBMBF₂-заместителя

практически не изменяет параметры полимера, такие как температура плавления и стеклования, что наряду с биосовместимостью ПЛА, позволяет использовать такой легко перерабатываемый и формуемый материал для доставки лекарств и тканевой инженерии [87].

Известен ряд работ Фрейзер и соавторов, рассмотренных в [103], которые посвящены синтезу и исследованию свойств полимеров на основе ПЛА, концевая группа макромолекул которого представляет собой диарилметанат дифторида бора (рисунок 19). Такие полимеры, как и их низкомолекулярные аналоги β -дикетонатов дифторида бора, характеризуются яркой флуоресценцией как в растворе, так и в твердом состоянии. При этом, в отличие от низкомолекулярных аналогов, данные полимеры характеризуются наличием ФКТ в атмосфере азота, которая сохраняется даже для наночастиц таких полимеров [60]. Кроме того, флуоресценция таких полимеров тушится кислородом, что позволяет использовать их в качестве сенсора на данный аналит [12], в том числе при визуализации оксигенации ран, нейронов, опухолевых клеток с помощью пленок полимера [65], наночастиц полимера [66–69,107], а также пленок, допированных наночастицами [108].

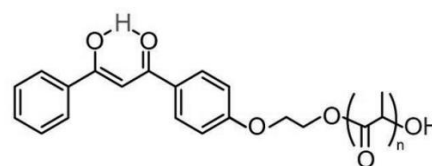
а



R = H, F, Cl, Br, I.

Для I-замещенных n = 27, 95, 234.

б



в

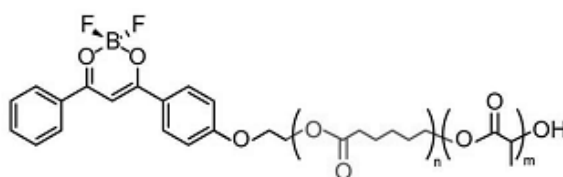


Рисунок 19 - Структурные формулы полимеров с концевой группой на основе DBMBF₂ [103]

Для данных полимеров были исследованы различные параметры макромолекул и полимерной матрицы, которые могут влиять на флуоресценцию и ФКТ. Так, увеличение молекулярной массы полимера приводит к гипсохромному смещению максимума флуоресценции, что связано с уменьшением взаимодействий между флуоресцентными фрагментами макромолекул и уменьшением полярности с увеличением молекулярной массы полимера [70]. Положение максимума ФКТ с увеличением молекулярной массы полимера изменяется незначительно, однако существенно снижается скорость интеркомбинационной конверсии (ИнК), что приводит к увеличению времени жизни триплетного состояния [65,71].

Стереоизомеры ПЛА также оказывают влияние на ФКТ [61]. ФКТ с сопоставимыми временами жизни наблюдается как для D,L-полимера, так и для L-полимера, однако интенсивность излучения первого была существенно выше.

Аналогично ПЛК, допированным β -дикетонатами дифторида бора, введение объемных галогеновых заместителей в BF_2 -дикетонатные фрагменты функционализированных полимеров (рисунок 19а) способствует более эффективной ИнК, что приводит к увеличению интенсивности фосфоресценции. Однако одновременно с этим в ряду заместителей H, F, Cl, Br, I существенно снижается время жизни с 207 мс до 5,8 мс аналогично низкомолекулярным β -дикетонатам дифторида бора [33]. Для I-замещенных полимеров на основе дибензоилметаната (рисунок 19а) было установлено, что при увеличении степени полимеризации от 27 до 234 вклад интенсивности флуоресценции относительно фосфоресценции в стационарный спектр фотолуминесценции полимера в атмосфере азота увеличивается [65]. Полимер со средней степенью полимеризации $n=95$ благодаря своей биосовместимости был предложен авторами для измерения и картирования гипоксии в тканях с целью обнаружения опухолей.

Замена BF_2 -группы на водород в хелатном кольце (рисунок 19б) приводит к тушению флуоресценции полимера в растворе [72]. Однако в твердом состоянии оба полимера демонстрировали дуальную люминесценцию (флуоресценцию и ФКТ). Таким образом, BF_2 -группа может усиливать интенсивность эмиссии, в то время как структура дикетона является значимым фактором генерации фосфоресценции.

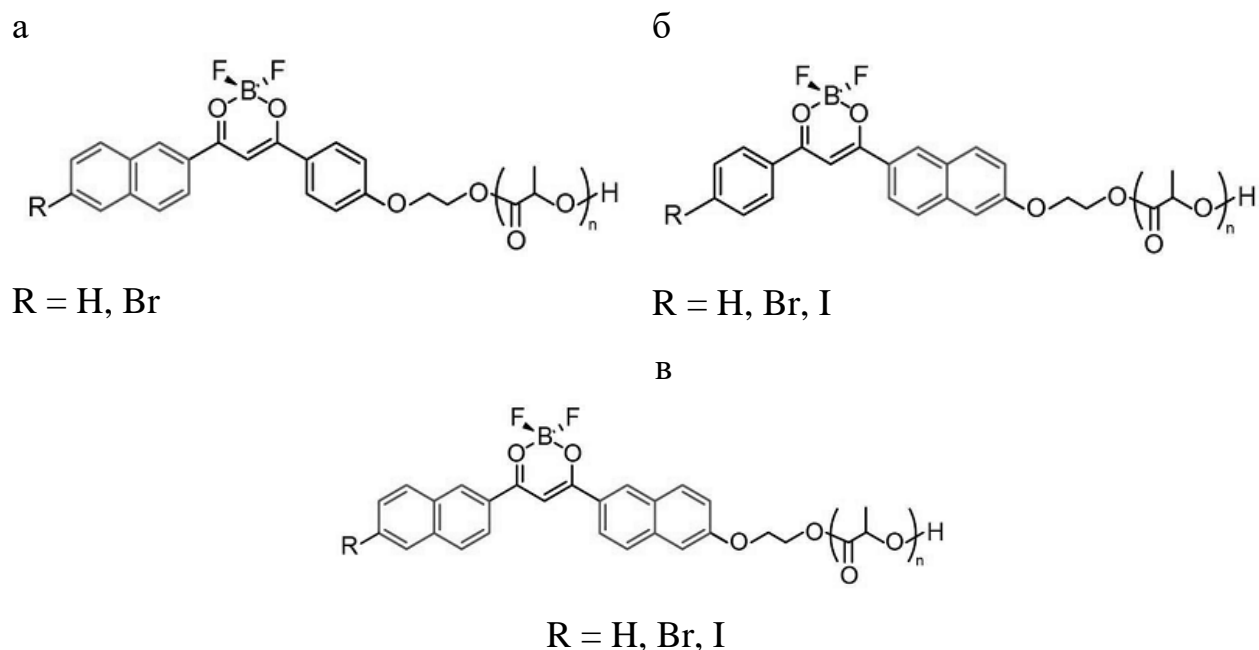
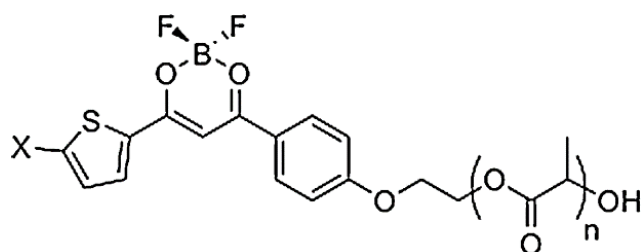


Рисунок 20 - Структурные формулы полимеров с концевой группой на основе диарилметаната дифторида бора [103]

Для полимерных люминофоров с нафтильным и фенильным заместителями (рисунок 20) размещение тяжелого атома брома в качестве заместителя нафтильных или фенильных групп с различными электронодонорными способностями выявило влияние на делокализацию электронной плотности для настройки свойств фосфоресценции [62]. В атмосфере азота Br-замещенный полимер (рисунок 20а) имел более короткое время жизни фосфоресценции (11 мс), чем незамещенный полимер (70 мс), благодаря эффективной ИнК. Подобное поведение наблюдается и для полимера с двумя нафтильными заместителями хелатного цикла

(рисунок 20в) [66]. Аналогично ПЛК на основе ПЛА, допированным фенил- и нафтил-замещенными β -дикетонатами дифторида бора, при замещении атомом Br более слабого электронодонорного фенила (рисунок 20б) бромид-замещенный и незамещенный полимеры показали сравнимые времена жизни ФКТ 20 и 26 мс, соответственно [62]. Таким образом, влияние эффекта тяжелого атома на фосфоресценцию более выражено в полимерах с более сильными элетронодонорными сопряженными системами (нафтильные заместители).

Полимеры на основе ПЛА с концевыми группами галогентиенил-замещенных β -дикетонатов дифторида бора (рисунок 21) [137] демонстрируют яркую оранжевую ФКТ. Для данных полимерных материалов, в отличие от безгалогеновых тиенил-замещенных β -дикетонатов дифторида бора в полимерной матрице [114], наблюдается образование агрегатов в пленочном состоянии, спектр флуоресценции которых перекрывается со спектром ФКТ. Однако наночастицы данных полимеров позволяют избежать агрегации. Благодаря совместному влиянию тиенильного заместителя и галогенидов было достигнуто хорошее разрешение и высокая интенсивность полос флуоресценции и ФКТ, что позволило использовать наночастицы данных полимерных материалов в качестве сенсоров на кислород в диапазоне концентраций 0-100 %.



X = H, Br, I.

Рисунок 21 - Структурные формулы полимеров с концевой группой на основе галогентиенил-замещенных β -дикетонатов дифторида бора [137]

Введение метокси-групп в фенильный заместитель BF_2 -дикетонатных фрагментов также оказывает влияние на спектральные свойства функционализированных β -дикетонатами дифторида бора полимерных материалов. Из [138] известен полимер на основе ПЛА с *мета*-диметокси-замещенным DBMBF_2 в качестве концевой группы макромолекул (рисунок 22). Аналогично *мета*-алкокси-замещенному DBMBF_2 [33] для данного полимера в растворах наблюдается интенсивный сольватохромизм под влиянием внутримолекулярного переноса заряда (ВПЗ). Полимер также характеризуется ФКТ и ЗФ.

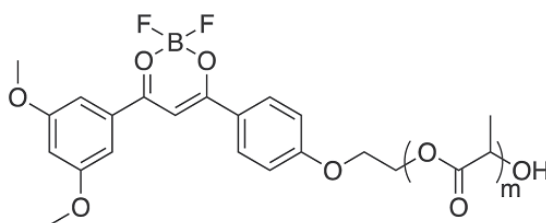


Рисунок 22 - Структурные формулы полимеров с концевой группой на основе *мета*-диметокси-замещенного DBMBF_2 [138]

Отдельный интерес представляет получение блок-сополимеров, функционализированных β -дикетонатами бора, которые совмещают в себе преимущества каждого из полимерных фрагментов, встроенных в длинные цепи макромолекул. Так, DBMBF_2 -содержащий полимер на основе ПЛА (аморфный, температура стеклования около 60°C) (рисунок 19а) демонстрирует синюю флуоресценцию и зелёную ФКТ [12]. Однако ФКТ для аналогичного полимера на основе поли- ϵ -капролактама (П- ϵ -КЛ) отсутствует [87], что связано с более низкой температурой стеклования (-60°C) и способностью к кристаллизации. Сополимеризация ϵ -капролактама и лактида с получением полимера с концевой DBMBF_2 -группой (рисунок 23а) позволяет вернуть ФКТ, а также расширить спектр флуоресценции [61]. Такое поведение связано с тем, что сегменты полилактида могут уменьшать локальную кристалличность и размер

микрополостей в полимере, в результате чего молекулярные колебания и вращения в значительной степени ограничены. Таким образом, аморфные полимеры для формирования интенсивной ФКТ более предпочтительны. Кроме того, такой блок-сополимер показал большую эффективность для целей биологической маркировки клеток по сравнению с функционализированными гомополимерами [110].

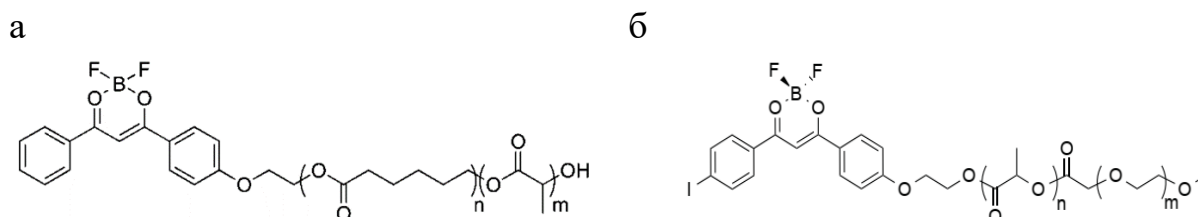


Рисунок 23 - Структурные формулы блок-сополимеров на основе ПЛА и П-ε-КЛ (а), ПЛА и ПЭГ (б) с концевой группой на основе DBMBF₂ [41]

Помимо регулирования спектральных свойств сополимеризация также может способствовать увеличению биосовместимости. Связывание терапевтических молекул (лекарственных, биосенсорных) с цепочками полиэтиленгликоля (ПЭГ) способствует повышению их стабильности в биологических объектах, а также контролируемому биораспределению и селективной доставке и накоплению в целевых органах и тканях [139]. Так, известен блок-сополимер лактида и этиленгликоля с концевой группой на основе DBMBF₂ (рисунок 23б) [41]. Было показано, что наночастицы данного материала, демонстрирующие ФКТ, могут селективно накапливаться в опухолях молочной железы лабораторных мышей, сохранять стабильность 24 недели, в течение которых позволяют визуализировать гипоксию опухоли. В зависимости от строения концевой флуорофорной группы на основе β-дикетоната бора возможно регулирование цвета излучения в широком диапазоне (420–640 нм) [69].

Введение β -дикетонатных фрагментов в качестве боковых групп макромолекул — распространенный способ получения полимеров, функционализированных люминофорами [19,63,86]. В отличие от BF_2 -содержащих полимеров, рассмотренных выше, в каждой молекуле которых содержится только одно хелатное кольцо, в данных полимерах BF_2 -дикетонатные фрагменты расположены вдоль всей макромолекулы. В связи с этим для данных полимеров характерно формирование как внутри-, так и межмолекулярных агрегатов за счёт взаимодействия боковых групп макромолекул, что оказывает существенно влияние на спектральные свойства таких веществ.

Известен полимер с боковыми группами на основе метокси-замещенного DBMBF_2 (рисунок 24) [63]. Данный полимер характеризуется формированием внутримолекулярных агрегатов, что связано с близким расположением боковых групп в макромолекулах, которое способствует их плоскопараллельной ориентации друг относительно друга. Это приводит к существованию множества вырожденных синглетных и триплетных возбужденных состояний, что способствует сильному связыванию этих возбужденных состояний и увеличению длительности свечения ФКТ.

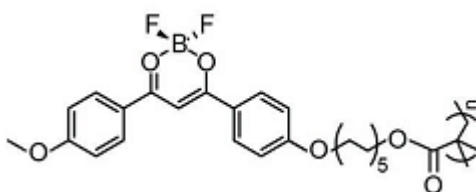


Рисунок 24 - Структурная формула полимера с боковой группой на основе DBMBF_2 [63]

Из [19] известны статистические сополимеры на основе стирола и мономера, содержащего *трет*-бутил-замещенный DBMBF_2 (рисунок 25а). Фенильные кольца стирольного мономера препятствуют внутримолекулярному формированию агрегатов, поэтому в растворе данные

сополимеры характеризуются полосами люминесценции только индивидуальных боковых групп (400 и 440 нм). Однако в твёрдом состоянии для данных сополимеров появляется полоса 540 нм, связанная с эмиссией межмолекулярных агрегатов. Путём варьирования соотношения стирола и мономера, содержащего DBMBF₂, в сополимере спектральные свойства могут быть отрегулированы, в том числе с получением белого цвета люминесценции (рисунок 25б), за счет изменения соотношения интенсивностей полос эмиссии индивидуальных боковых групп (440 нм) и агрегатов (540 нм). Отжиг полимера при 200 °С приводил к разрушению агрегатов, что проявлялось в уменьшении интенсивности полосы люминесценции агрегатов и смещении цвета эмиссии в синюю область.

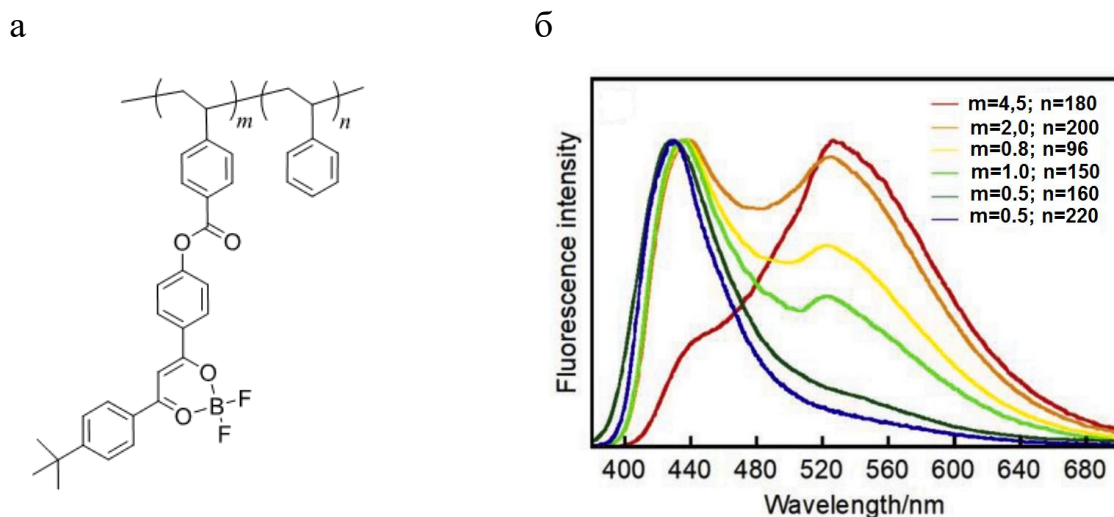


Рисунок 25 - Структурная формула полимера с боковой группой на основе DBMBF₂ (а) и спектры фотолюминесценции полимера с различным соотношением m и n [19]

Для полимера на основе ПС (рисунок 26) и сополимера на основе стирола и метилметакрилата, функционализированных β-дикетонатными фрагментами [86], характерно формирование как внутри-, так и межмолекулярных агрегатов, эксимеров и эксиплексов. Так, в полимере взаимодействующие боковые группы разделены тремя атомами углерода, что

позволяет образовать внутримолекулярные эксимеры и эксиплексы (с фенильными кольцами стирольных фрагментов) [140], в результате чего в сильно разбавленных растворах наблюдается флуоресценция внутримолекулярных эксиплексов (425 нм), при увеличении концентрации — люминесценция межмолекулярных эксиплексов (450 нм). Для сополимера при низких концентрациях наблюдается мономерная люминесценция BF_2 -бензоилацетонатных групп (380, 405 нм), при высоких концентрациях — эксимерная люминесценция (475 нм). Образование вышеназванных надмолекулярных структур приводит к повышенной фотостабильности полимерного материала. В продолжении исследований [18] было установлено, что спектральные свойства таких полимерных материалов существенно зависят от укладки боковых групп, функционализированных флуорофором, что способствует возникновению механофлуорохромизма.

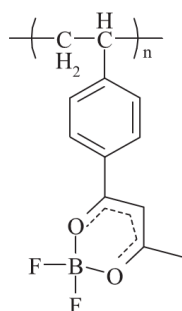


Рисунок 26 - Структурная формула полимера с боковой группой на основе бензоилацетоната дифторида бора [86]

Полимерный материал на основе ПВК, функционализированный BF_2 -дикетонатными фрагментами (рисунок 27), характеризуется обратимым "включением" (при воздействии спиртов) и "выключением" (при воздействии органических кислот) флуоресценции [64]. Данный полимерный материал может быть использован для целей создания носимого люминесцентного сенсора.

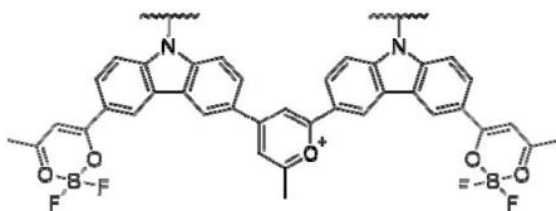


Рисунок 27 - Структурная формула полимера с боковой группой на основе карбазила, функционализированного β -дикетонатом дифторида бора [64]

Ещё одним видом функционализированных полимеров с боковыми группами, содержащими BF_2 -дикетонатный цикл, являются полимерные наночастицы типа "core-shell". Так, известны наночастицы на основе стирола, метакриловой кислоты, этиленгликоля диметакрилата и дивинилбензола (рисунок 28), приповерхностный слой которых функционализирован производными DBMBF_2 [20]. Пленки на основе данных наночастиц характеризуются яркой люминесценцией, а также флуоресцентным откликом на введение паров толуола.

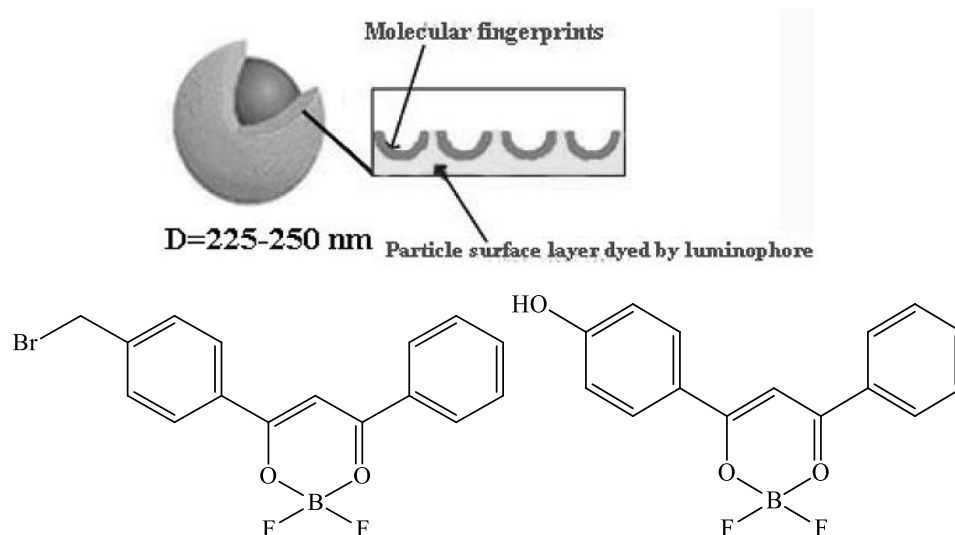


Рисунок 28 - Структура полимерных наночастиц, полученных по технологии "core-shell" (сверху), поверхностный слой которых функционализирован производными DBMBF_2 (снизу) [20]

1.4.2 Полимеры, содержащие дикетонатный цикл в основной цепи

Способность полимерных материалов формировать надмолекулярные структуры напрямую зависит от строения основной цепи макромолекул. Так, на примере крупнотоннажных полиолефинов, таких как ПЭ и полипропилен, общеизвестна способность к формированию кристаллических структур в результате регулярной укладки макромолекул [83] за счет гибкости алифатической основной цепи. При этом в построении кристаллита могут участвовать как одна, так и несколько макромолекул. Как было сказано выше (раздел 1.4), β -дикетонаты бора склонны к агрегации. Логичным является предположение, что введение флуоресцентных фрагментов на основе β -дикетонатов бора, связанных гибкими сегментами, в основную цепь полимера будет способствовать формированию надмолекулярных структур.

Так, в [88] сообщается о полимере, в котором фрагменты DBMBF₂, связанные между собой гибкими сегментами, встроены в основную цепь макромолекул (рисунок 29). В растворе полимер демонстрирует коротковолновую флуоресценцию ($\lambda = 437$ нм), максимум которой соответствует таковому для мономерной эмиссии диметокси-замещенного DBMBF₂ (рисунок 4и), с длинноволновым плечом ($\lambda = 550$ нм). В твердом состоянии, а также в виде дисперсии наночастиц в воде (гидродинамический диаметр 54,4 нм), данный полимер демонстрирует батохромно сдвинутую флуоресценцию ($\lambda = 550$ нм), соответствующую испусканию внутримолекулярных H-агрегатов, способных формироваться за счёт гибких сегментов цепи между фрагментами DBMBF₂.

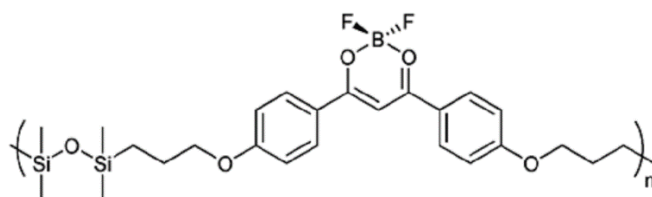


Рисунок 29 - Структурная формула полимера с фрагментами DBMBF₂, включенными в основную цепь макромолекул [88]

Однако обычно формирование агрегатов приводит к тушению флуоресценции [141], что часто является нежелательным процессом. В этом аспекте препятствование формированию надмолекулярных структур возможно путем увеличения жёсткости основной цепи макромолекул за счет наличия ненасыщенных связей, что характерно, например, для сопряженных полимеров [142]. Кроме того, такие полимерные материалы являются полупроводниками, что позволяет использовать их для целей органических светоизлучающих диодов (ОСИД), пластиковой электроники и солнечной энергетики [79].

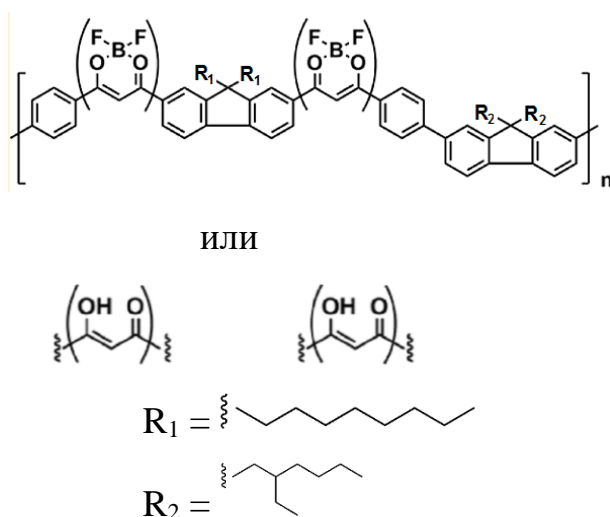


Рисунок 30 - Структурная формула полимера на основе дибензоилметаната и флуорена [73]

В [73] представлен сопряженный полимер, макромолекулы которого состоят из чередующихся звеньев флуорена и дибензоилметаната (рисунок 30), при этом степень хелатирования дикетонатных сегментов в результате взаимодействия с эфиром трифторида бора составила 21, 41, 58, 71 и 100 %. Несмотря на жесткость цепи и препятствование формированию внутримолекулярных агрегатов, при увеличении степени хелатирования увеличивается планарность дикетонатных сегментов, а также наблюдается концентрационное тушение в результате образования межмолекулярных

агрегатов, что приводит к уменьшению КВ люминесценции, батохромному смещению полос поглощения и эмиссии как в растворах, так и в твердом состоянии. Регулированием степени хелатирования цвет эмиссия таких полимеров может быть настроен от голубого до оранжевого.

С целью полного исключения агрегатобразования возможно использование сопряженных сверхразветвленных полимерных материалов. Из [74] известен такой полимер на основе DBMBF₂ и флуорена (рисунок 31). Данный полимер не образует агрегатов, демонстрирует высокую термическую стабильность, хорошую растворимость в органических растворителях, а также характеризуется сольватохромным эффектом. Однако КВ флуоресценции данного полимера остаётся крайне низким в пленочном состоянии (4 %).

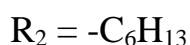
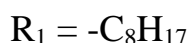
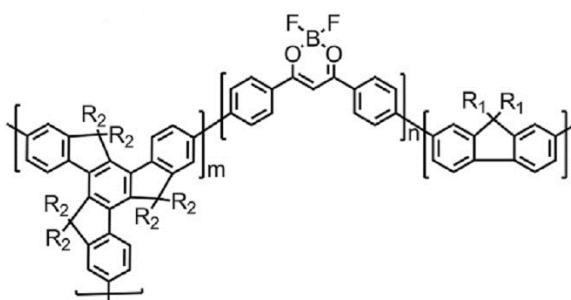


Рисунок 31 - Структурная формула полимера на основе DBMBF₂ и флуорена [74]

Помимо использования разветвленных сопряженных полимеров, функционализированных флуоресцентными группами на основе β-дикетонатов, для целей пластиковой электроники такие полимерные структуры могут применяться для получения пригодных для вторичной переработки гетерогенных фотокатализаторов. Так, из [75] известен сопряженный микропористый полимер на основе DBMBF₂ (рисунок 32), который выступал эффективным фотокатализатором в двух аэробных

окислительных органических реакциях связывания бензиламина и окисления арилбороновых кислот до соответствующих арилфенолов.

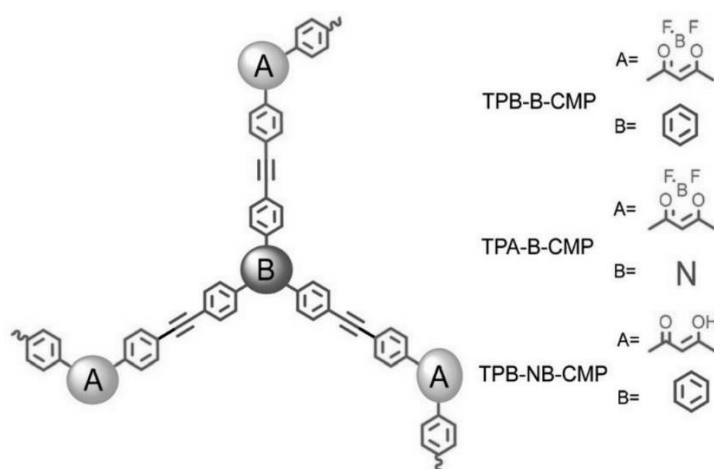


Рисунок 32 - Структурная формула сопряженного микропористого полимера на основе DBMBF₂ [75]

Сопряженная структура также оказывает существенное влияние на распределение электронной плотности. Известно, что замена фторидных заместителей у атома бора в DBMBF₂ на фенильные заместители приводит к исчезновению флуоресценции, что связано с локализацией электронной плотности высшей занятой молекулярной орбитали исключительно на фенильных фрагментах [143]. В [144] с целью восстановления флуоресценции за счет расширения π -сопряжения вдоль полимерной макромолекулы были получены полимеры на основе дибензоилметаната бора с различными заместителями у атома бора (рисунок 33). Спектры поглощения и люминесценции полимера с пентафторфенильными заместителями батохромно смещены относительно спектров полимера с фенильными заместителями, что также характерно для низкомолекулярных аналогов. При этом спектры полимеров батохромно смещены относительно низкомолекулярных аналогов, что связано с большей длиной π -сопряжения. Однако КВ люминесценции полимеров был крайне низким как в растворах (~3 %), так и в пленках (<1 %).

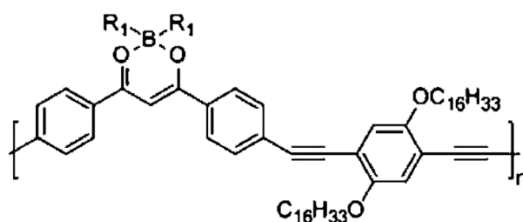


Рисунок 33 - Структурная формула полимера с фрагментами дибензоилметаната бора, включенными в основную цепь макромолекул [144]

Механохромные свойства характерны также и для полимеров, функционализированных β -дикетонатами бора. Так, полимеры на основе бис(адамантил)-1,2-диоксетана характеризуется слабой хемилюминесценцией при нагреве выше 200 °С или при механической нагрузке в результате разрыва 1,2-диоксетанового цикла [145], интенсивность которой может быть увеличена введением в цепь акцепторов энергии, таких как органические люминофоры. В [89] был получен полимер на основе полидиметилсилоксана с одновременным включением производного $DBMBF_2$ и бис(адамантил)-1,2-диоксетана в качестве сшивающих агентов (рисунок 34), пленки которого характеризуются яркой термо- и механо-хемилюминесценцией.

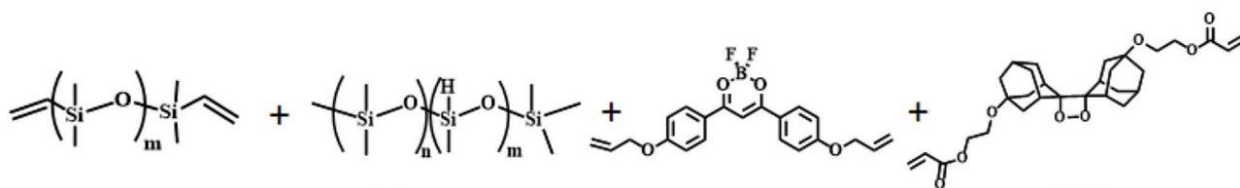


Рисунок 34 - Структурные формулы веществ для синтеза механохромного полимера на основе полидиметилсилоксана, бис(адамантил)-1,2-диоксетана и производного $DBMBF_2$ [89]

1.5 Квантово-химическое моделирование поведения β -дикетонатов в полимерной матрице

Квантово-химические расчеты широко используются для объяснения наблюдаемых результатов экспериментов по исследованию свойств флуоресцентных материалов, в том числе β -дикетонатов бора [58,143,146–148]. Благодаря развитию компьютерной техники и совершенствованию расчетных методов такой подход используется всё чаще.

В простейшем варианте квантово-химических расчетов молекула флуорофора моделируется как изолированная [143]. Данный подход характеризуется более высокой скоростью расчетов, однако не позволяет учесть влияние ближайшего окружения молекул флуорофора, которое в ряде случаев бывает значительным [147]. Электростатическое поле ближайшего окружения молекул флуорофора может быть учтено с помощью использования модели поляризуемого континуума [148]. Данный подход наиболее часто используется для учета влияния растворителей, однако применим и для полимерных матриц. Так, в [58] для учета влияния полимерной матрицы на поведение β -дикетонатов дифторида бора при квантово-химическом моделировании ПЛА рассматривали как поляризуемую непрерывную среду с использованием поляризуемого континуума аналогично учёту растворителя. Такой подход справедлив, когда специфическое взаимодействие люминофора с полимерным материалом не предполагается. Однако попытка расчета энергии фосфоресценции данных красителей дала батохромно сдвинутые максимумы относительно реальных экспериментальных данных.

Другим подходом является квантово-химическое моделирование молекулы флуорофора в присутствии растворителя [147] или другого взаимодействующего вещества [17,146] в явном виде. Такой подход позволяет учесть специфическое взаимодействие люминофора с молекулой растворителя. Так, в [13] квантово-химическое моделирование молекулы

флуорофора проводилось в присутствии фрагмента цепи полимерного материала, что позволило учесть специфическое взаимодействие с матрицей и дало результаты, согласующиеся с экспериментом.

В случаях моделирования полимеров, функционализированных флуорофором, квантово-химические расчеты могут быть проведены для мономера или димера. Такой подход, с одной стороны, существенно ускоряет расчёт, а с другой позволяет получить достоверные данные, согласующиеся с экспериментом [144].

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материалы

В качестве растворителей при формировании полимерных композиций были использованы 1,2-дихлорэтан, толуол, ацетон (ЭКОС-1, квалификация ХЧ) и 1,4-диоксан (Вектон, квалификация ЧДА) без предварительной очистки.

В качестве материалов для изготовления полимерных пленок, допированных люминофорами, были использованы следующие полимеры:

- атактический ПС марки ПСМ-115 — НеваРеактив;
- ПК — Acros Organics;
- суспензионный нестабилизированный поливинилхлорид (ПВХ) — ОАО " Башкирская содовая компания";
- ПММА — получен полимеризацией 10 г метилметакрилата в 40 мл толуола при 80 °С в течение 4 ч, инициатор — 0,01 г пероксида бензоила;
- поливинилбутираль (ПВБ) марки КА;
- ПЭ низкого давления — Alfa Aesar.

Люминесцентно активные β-дикетонаты дифторида бора (рисунок 35-40) были получены в Лаборатории светотрансформирующих материалов Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук.

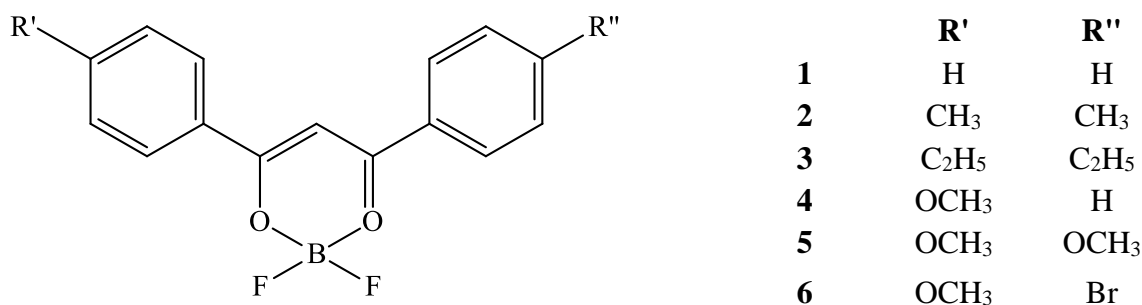


Рисунок 35 - Структурные формулы
дибензоилметанатов дифторида бора (1-6)

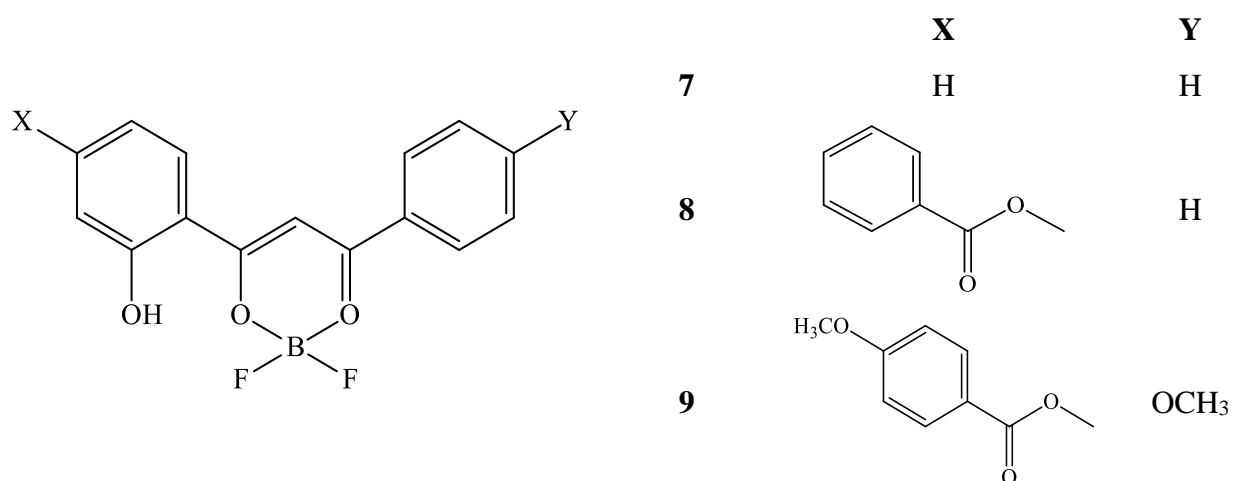


Рисунок 36 - Структурные формулы *орто*-гидроксибензоилметанатов дифторида бора (7-9)

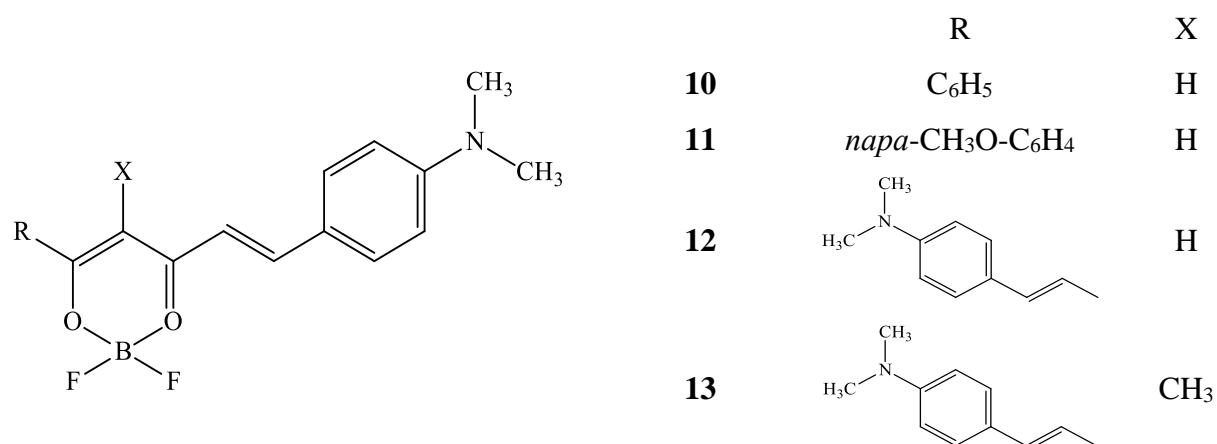


Рисунок 37 - Структурные формулы диметиламиностирил β-дикетонатов дифторида бора (10-13)

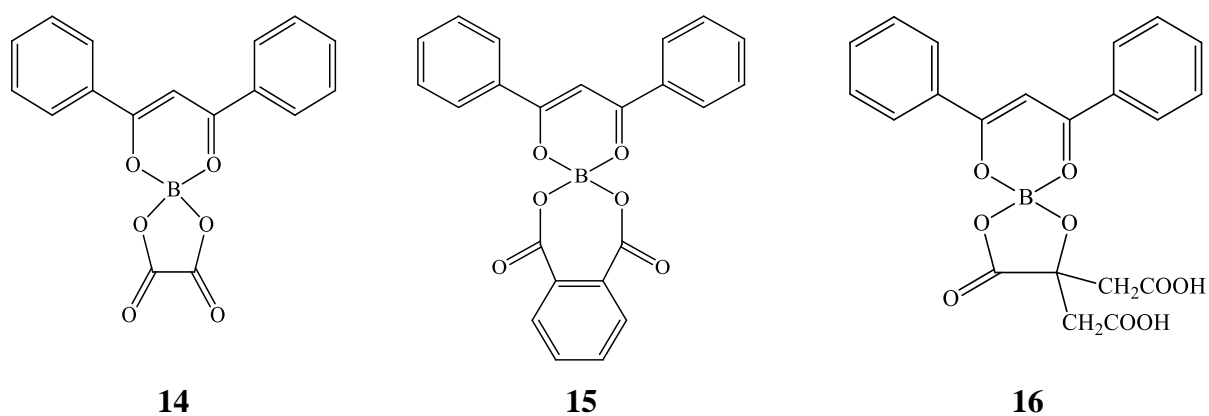


Рисунок 38 - Структурные формулы дибензоилметанатов бора с различными заместителями у атома бора (14-16)

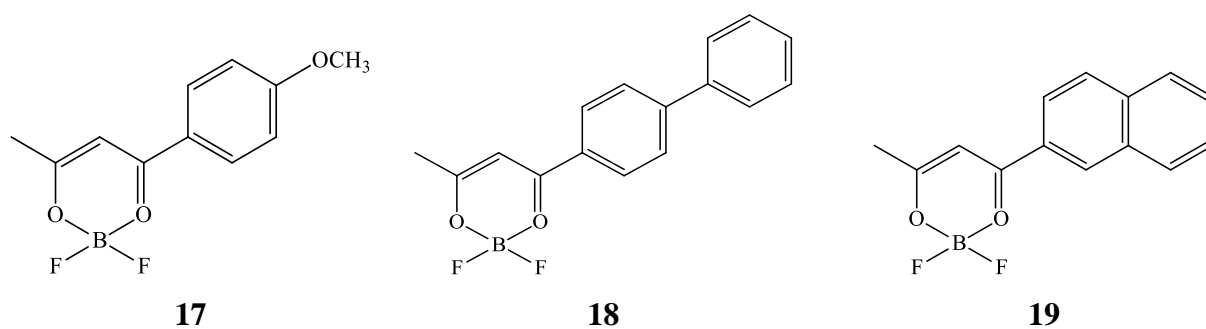


Рисунок 39 - Структурные формулы бензоилацетонатов дифторида бора (17-19)

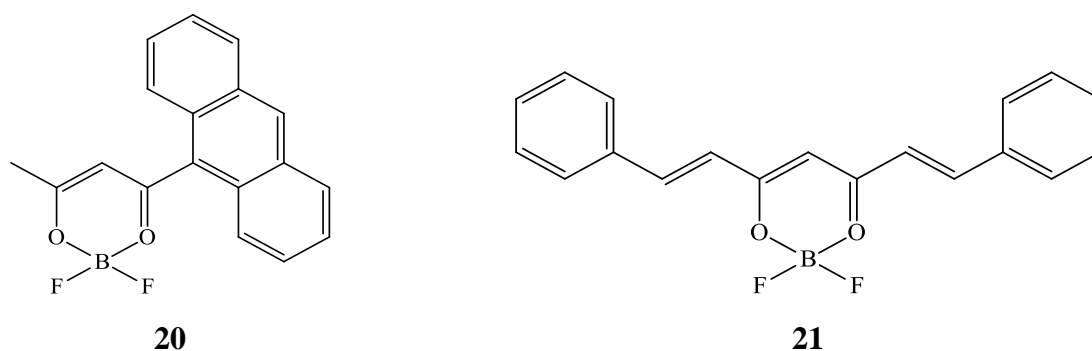


Рисунок 40 - Структурная формула антраценоилацетоната дифторида бора (20) и дистиролметаната дифторида бора (21)

2.2 Формование пленок

Пленки на основе ПС, ПК, ПММА, ПВБ и ПВХ были получены из растворов 0,25 г полимеров и точных навесок люминофоров в 5 мл растворителя различными методами.

Метод полива из раствора (МПР). Раствор выливали на стеклянную подложку размером 50×50×4 мм и высушивали при комнатной температуре в течение 24 ч.

Метод пневматического напыления (МПН). Раствор наносили на предметное стекло для микроскопа размером 76,4×25,4×1 мм при помощи распылительного пистолета при давлении сжатого воздуха 3 атм и высушивали при комнатной температуре в течение 24 ч.

Пленки на основе ПЭ ввиду плохой растворимости материала при комнатной температуре были получены по следующей методике: навеску порошкообразного ПЭ смачивали раствором люминофора в ацетоне. После испарения люминофора прессовали порошок при температуре 130 °С и давлении 10 МПа.

Толщины пленок измеряли с помощью стереоскопического микроскопа Olympus SZX2-ZB16 и программного обеспечения Stream Basic. Для пленок МПР толщина составляла 40 ± 5 мкм, для МПН — 9 ± 1 мкм.

2.3 Экспериментальные методы исследования

Спектральные свойства ПЛК исследовали при комнатной температуре (20 ± 3 °С). Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu RF5301. Спектры поглощения регистрировали на UV/Vis спектрометре Shimadzu UV-2550 в кюветах толщиной 10 мм (растворы) и в держателе твердых образцов (пленки). Спектры флуоресценции с временным разрешением и кинетика затухания люминесценции измерены по технологии времякоррелированного счета одиночных фотонов на лазерном пикосекундном спектрофлуориметре PicoQuant FluoTime 200, источник возбуждения PicoQuant LDH-PC-375 ($\lambda=370$ нм). Абсолютные КВ люминесценции полимерных пленок измерены на спектрометре Horiba Fluorolog 3 методом интегрирующей сферы.

Стационарные спектры фотолюминесценции пленок, допированных β -дикетонатами дифторида бора, регистрировали с использованием маски из черной непрозрачной нелюминесцирующей бумаги с узким отверстием ($d = 5$ мм) для возбуждения локального участка пленки.

Для активации центров эксимерной ЗФ в пленках использовали лазерную головку PicoQuant LDH-PC-375 ($\lambda=370$ нм) мощностью 2 мВт. Спектры ЗФ регистрировали спектрометром R-Aero VISION2GO VIS-ER. Кинетику затухания ЗФ измеряли с помощью спектрометра

Horiba Fluorolog 3. Нагревание пленки при облучении интенсивным возбуждающим ультрафиолетовым (УФ) излучением регистрировали с помощью тепловизора FLIR SC3000. Для визуализации рисунка, нанесенного на пленку лазерным излучением, использовали облучатель хроматографический УФС-254/365 с люминесцентной УФ-лампой КЛЧ 9 ($\lambda=365$ нм), а также фонарь Nitecore P20UV с УФ-светодиодами ($\lambda=365$ нм).

Анализ кинетики затухания люминесценции и ЗФ и аппроксимацию полученных данных проводили по уравнению (1) в программах PicoQuant FluoFit и Origin Pro. Разложение спектров на субкомпоненты по функциям Гаусса (2) проводили в программе Origin Pro.

$$I=I_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (1)$$

где I — интенсивность, отн. ед.;

I_0 — интенсивность в начальный момент времени, отн. ед.;

t — время, с;

τ — время жизни, с.

$$I = \frac{A}{w \sqrt{\pi/2}} e^{-2 \frac{(\lambda - \lambda_{max})^2}{w^2}} \quad (2)$$

где A — площадь под кривой, отн. ед. · нм;

w — ширина полосы, рассчитанная по формуле (3), нм;

λ — длина волны, нм;

λ_{max} — длина волны максимума полосы, нм.

$$w = \frac{FWHM}{\sqrt{\ln 4}} \quad (3)$$

где FWHM — полная ширина на уровне половины высоты, нм.

2.4 Квантово-химические расчеты

Квантово-химические расчеты проводились с использованием программных комплексов Firefly (версия 7.1.G) и GAMESS-US. Структурные параметры, энергетические характеристики и электронная структура

соединения определялись с использованием теории функционала плотности (DFT) в базисе 6-311G (d, p) с обменно-корреляционным потенциалом V3LYP, выбор которого был обусловлен удовлетворительное воспроизведение электронной структуры соединений элементов I – III периодов Периодической таблицы элементов. Более того, потенциал V3LYP был успешно использован для расчета взаимодействия дибензоилметаната дифторида бора с ароматическими углеводородами [146,149]. Электронные спектры поглощения соединений с учетом возбужденных синглетных состояний рассчитывались методом DFT в базисе 6-311G (d, p) с потенциалом V3LYP, который был выбран из-за удовлетворительного согласия с экспериментальными спектральными данными в области энергии вертикальных переходов кислородсодержащих производных DBMBF₂ [30].

ГЛАВА 3 МОНОМЕРНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ β -ДИКЕТОНАТОВ БОРА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Известно, что β -дикетонаты бора при высоких концентрациях в растворе и полимерной матрице формируют надмолекулярные структуры (агрегаты), а в возбужденном состоянии могут образовывать возбужденные димеры (эксимеры) [77] ввиду плоского строения молекул люминофоров [150], что приводит к существенному изменению спектральных свойств. По этой причине для исследования мономерной люминесценции β -дикетонатов бора в полимерной матрице была выбрана концентрация люминофора 0,01 %.

Исследование спектральных свойств ПЛК проводили с использованием маски из черной непрозрачной нелюминесцирующей бумаги с узким отверстием ($d = 5$ мм) для возбуждения локального участка пленки (рисунок 41а). Конструкция стандартного держателя твёрдых образцов лабораторных спектрофлуориметров предполагает регистрацию спектра флуоресценции с достаточно большой площади (например, для Shimadzu RF5301 площадь составляет ~ 7 см²). В результате при регистрации стационарных спектров люминесценции пленок в стандартном держателе твёрдых образцов наблюдается батохромное смещение максимумов люминесценции относительно растворов (рисунок 41б). Данный эффект связан с самопоглощением люминесцентных материалов из-за частичного перекрытия спектров поглощения и люминесценции. В растворах при низкой концентрации люминофора влияние самопоглощения на регистрируемый спектр флуоресценции минимально, и им можно пренебречь. Пленки, по сравнению с растворами, даже при малой концентрации люминофора в большей степени подвержены влиянию самопоглощения на структуру спектра за счёт существенно меньшей толщины флуоресцирующего слоя и выраженного волноводного эффекта [151].

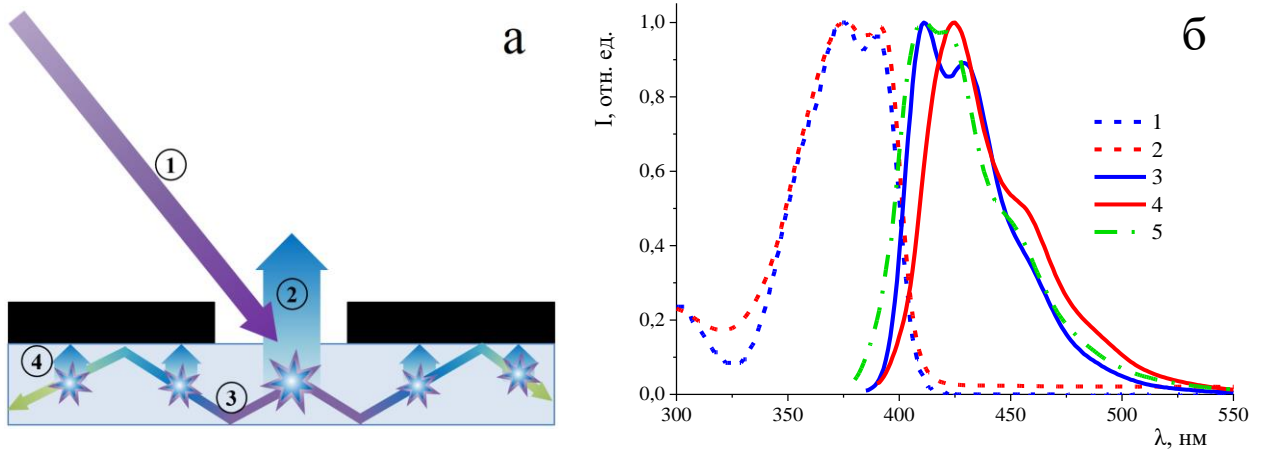


Рисунок 41 - (а) Схема записи стационарных спектров люминесценции пленок с использованием маски: 1 – луч возбуждающего излучения; 2 – флуоресценция первично возбужденной молекулы люминофора; 3 – флуоресценция, "запертая" в пленке за счет эффекта полного внутреннего отражения; 4 – вторичная люминесценция.

(б) Спектральные свойства 2: 1 – спектр поглощения раствора (концентрация $C = 3.5 \times 10^{-6}$ моль/л); 2 – спектр поглощения ПС-пленки; 3 – спектр флуоресценции раствора; 4 – спектр флуоресценции ПС-пленки МПР; 5 – спектр флуоресценции ПС-пленки МПР, записанный с использованием маски

Использование маски для локального возбуждения участка пленки (рисунок 41а) является простым и удобным методом существенного уменьшения влияния самопоглощения люминофора в пленке на структуру спектра флуоресценции в сравнении с расчётными методами [152,153], которые являются время- и трудозатратными. В этом случае основной вклад в структуру спектра вносит эмиссия, неискаженная самопоглощением. Ограничение с помощью маски локального участка площади плёнки, с которого осуществляется регистрация спектра флуоресценции, позволяет отсеять вторичную люминесценцию и получить истинный спектр флуоресценции красителя в полимере. Стационарные спектры

люминесценции пленок, представленные в работе, получены с использованием маски.

Стоит отметить, что, несмотря на значительную разницу в толщине пленок МПР (40 ± 5 мкм) и МПН (9 ± 1 мкм), спектральные свойства пленок с низкой концентрацией люминофора ($\leq 0,01$ %), в которых реализована только мономерная люминесценция β -дикетонатов бора, практически неразличимы.

Влияние структуры исследуемых β -дикетонатов дифторида бора на спектральные свойства было широко исследовано ранее в работах [36,58,128,154,155]. В данной главе будет рассмотрено влияние различных аспектов полимерных матриц на соединения данного класса.

3.1 Влияние полярности матрицы на спектральные свойства полимерных композиций

3.1.1 Дибензоилметанаты дифторида бора

Спектрофотометрическое исследование дибензоилметаната дифторида бора (**1**) и его *para*-замещенных алкил- и метокси-производных (**2-6**) (рисунок 35) в различных полимерных матрицах (ПС и ПК) не выявило различия в спектрах поглощения при переходе от одной матрицы к другой: структура спектра и положение полос совпадают (рисунок 42). Однако различия проявляются в спектрах флуоресценции.

Для соединений **2** и **3** не наблюдается существенных изменений в спектрах флуоресценции при переходе от ПС к ПК (рисунок 43б,в). Спектры характеризуются наличием колебательной структуры, являются симметричными спектрам поглощения (рисунок 41б,в). Для соединения **1** картина меняется: для ПК-пленки, допированной **1**, спектры флуоресценции подчиняются правилу зеркальной симметрии Левшина, однако для ПС колебательная структура пропадает (рисунок 42а). Данный феномен указывает на изменение структуры люминесцентного центра в возбужденном состоянии и подробно будет рассмотрен далее в разделе 3.3.1.

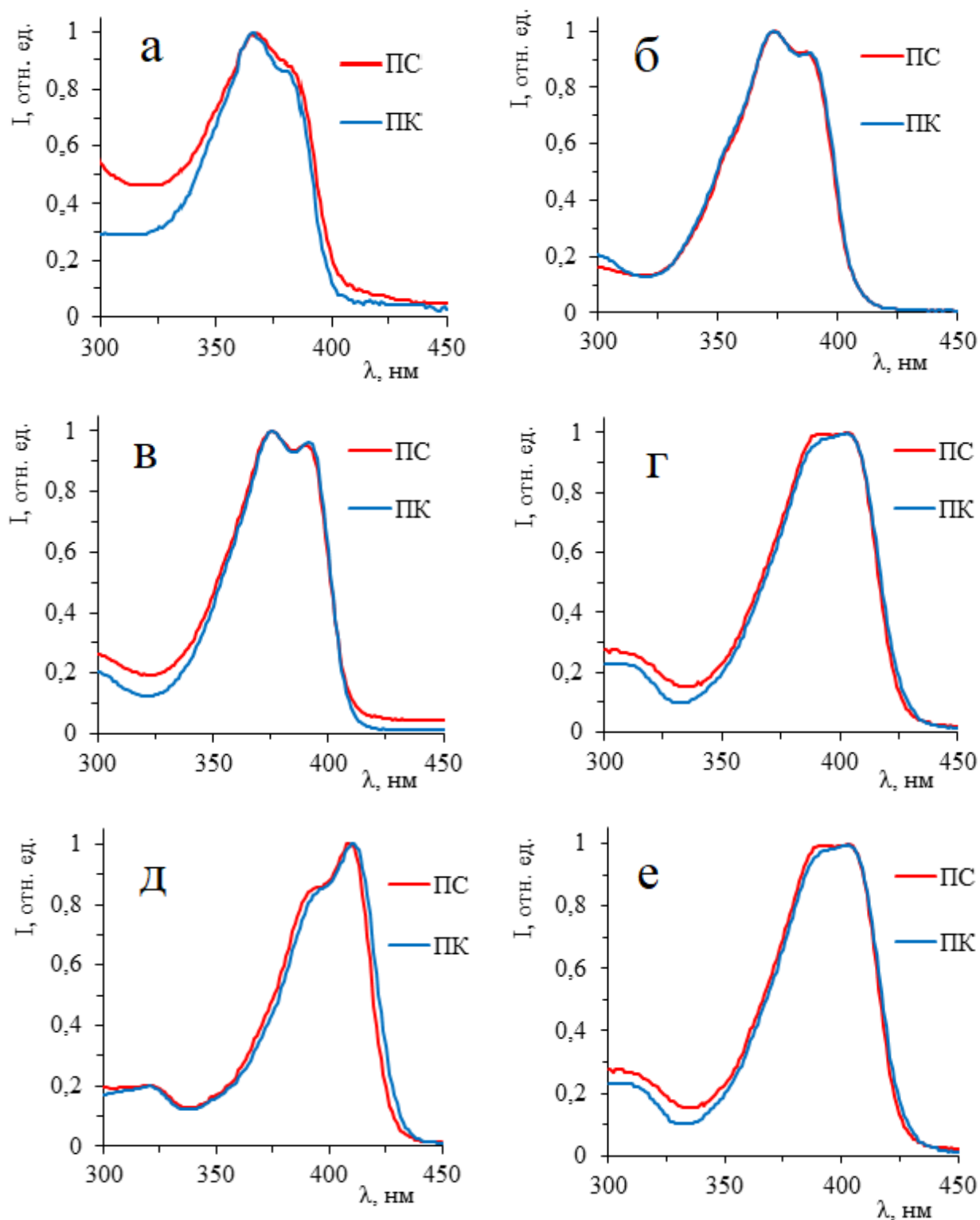


Рисунок 42 - Нормализованные спектры поглощения ПС и ПК пленок МПР, допированных **1** (а), **2**(б), **3** (в), **4** (г), **5** (д) и **6** (е)

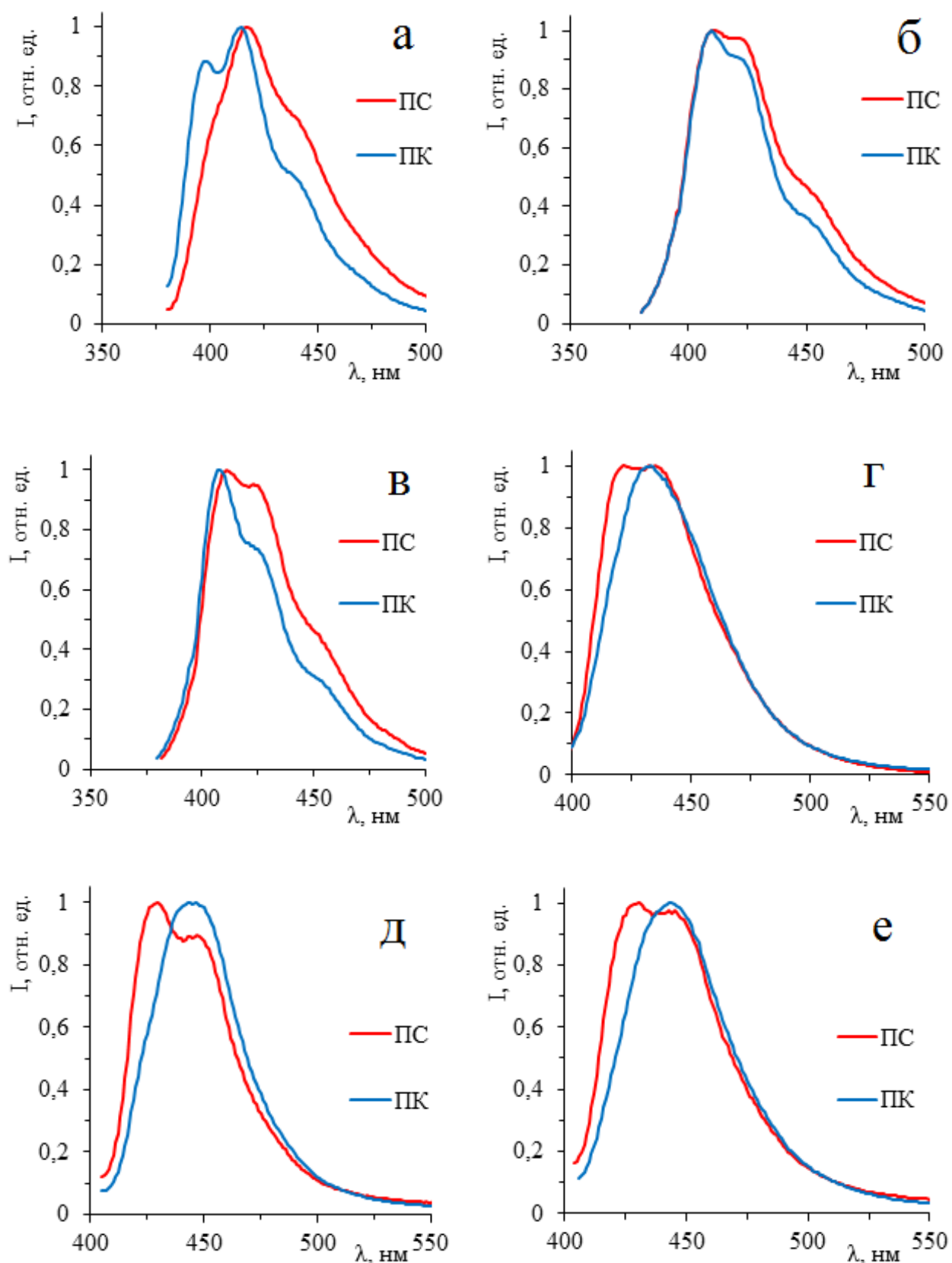


Рисунок 43 - Нормализованные спектры флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}}=370$ нм) ПС и ПК пленок МПР, допированных **1** (а), **2**(б), **3** (в), **4** (г), **5** (д) и **6** (е)

Для соединений **4-6** при переходе от ПС к ПК наблюдается батохромное смещение максимума, колебательная структура спектра исчезает (рисунок 43г-е). Известно, что в полимерной матрице колебательная структура спектра флуоресценции более выражена аналогично замороженным растворам при низких температурах вследствие увеличенной жёсткости ближайшего окружения молекулы люминофора (эффект Шпольского) [156]. Однако для ПК пленок выраженной колебательной структуры не наблюдается, спектры флуоресценции соответствуют таковым для растворов **4** и **5** при комнатной температуре [99]. Данный феномен может быть объяснен наличием положительного сольватохромного эффекта. Действительно, ПК матрица характеризуется большей полярностью по сравнению с ПС за счёт содержания сложноэфирных групп в основной цепи макромолекул. Кроме того, для метокси-производных β -дикетонатов дифторида бора характерен сольватохромный эффект [33], что в данном случае проявляется в виде батохромного смещения максимума флуоресценции (рисунок 43г-е) и исчезновения колебательной структуры спектра при переходе от ПС к ПК. Неизменность спектров поглощения **4-6** при переходе от ПС к ПК (рисунок 41г-е) может быть объяснена тем, что полярность окружения молекулы люминофора в большей степени оказывает влияние на её структуру в возбуждённом состоянии. Известно, что для β -дикетонатов дифторида бора в возбуждённом состоянии происходит значительное увеличение полярности молекулы [128]. В результате сольватохромный эффект в большей степени проявляется именно в спектрах флуоресценции (рисунок 43г-е).

3.1.2 Диметиламиностирил- β -дикетонаты дифторида бора

Известно, что растворы полиметиновых диметиламино-замещенных люминофоров на основе β -дикетонатов дифторида бора **10-12** (рисунок 37) обладают положительным сольватохромизмом и люминесцентным сольватохромизмом, при этом с ростом полярности растворителя КВ

люминесценции уменьшается [154]. Также известны сольватохромные свойства диметиламино-замещенного дибензоилметана, полоса эмиссии которого в неполярном ПС батохромно смещалась при повышении концентрации добавки полярного камфорного ангидрида [157].



Рисунок 44 - Фотографии при дневном свете ПС и ПК пленок **МПР**, допированных соединениями **10** (а), **11** (б), **12** (в) и **13** (г) (концентрация 0.2 %)

Таблица 1 - Спектральные характеристики плёнок **МПР**, допированных **1-4** (концентрация 0.01 %)

Люминофор	Матрица	КВ, %	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	$\Delta n_{\text{СТ}}$, см^{-1}
10	ПС	59.65	537	522	571	1644
	ПК	66.81	544	526	596	2233
	ПВХ	—	569	544	611	2016
11	ПС	72.39	531	519	563	1506
	ПК	83.15	539	521	589	2216
	ПВХ	—	561	533	603	2178
12	ПС	62.50	590	576	609	941
	ПК	63.17	608	578	640	1676
	ПВХ	—	641	604	671	1653
13	ПС	66.11	597	587	631	1188
	ПК	56.69	612	591	656	1677
	ПВХ	—	646	616	672	1353

Для изучения влияния полярности матрицы на диметиламиностирил β -дикетонаты дифторида бора **10-13** были исследованы пленки МПР на основе ПС, ПК и ПВХ, допированные данными люминофорами. Пленки интенсивно окрашены (рисунок 44), при этом для них также наблюдается сольватохромный эффект под влиянием полярности матрицы при переходе от неполярного ПС к полярным ПК [158].

Для ПЛК на основе N,N-диметиламиностирил- β -дикетонатов дифторида бора были записаны спектры пленок с концентрацией 0.01 %. В стационарных спектрах наблюдается батохромное смещение полос возбуждения люминесценции, поглощения и люминесценции, увеличение КВ, а также увеличение стоксова сдвига при переходе от неполярного ПС к полярным ПК и ПВХ (таблица 1).

Сравнение спектральных характеристик люминофоров (таблица 1) в одной и той же полимерной матрице показало, что переход от **10** к **11** путём замещения водорода электронодонорной метокси-группой в *para*-положении фенильного заместителя (рисунок 37) приводит к гипсохромному смещению полос поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции (7-8 нм) и существенному увеличению КВ эмиссии (на 12% для ПС, на 16 % для ПК). Напротив, при введении в качестве α -заместителя в хелатный цикл донорного диметиламиностирила, имеющего гораздо более протяжённую π -систему, наблюдается существенное батохромное смещение полос поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции более чем на 30 нм (таблица 1). Два одинаковых заместителя с протяжёнными π -системами в α -положениях дикетонатного цикла соединения **3** представляют собой систему сопряженных хромофоров. Для одинаковых хромофоров в полиметиновых красителях в результате сопряжения происходит расщепление полос в спектре поглощения [159], и полоса люминесценции претерпевает батохромный сдвиг. Для **12**, в отличие от **10** и **11**, в спектре поглощения наблюдаются две полосы 460 и 579 нм (рисунок 45). Введение метильной группы в γ -положение хелатного цикла

приводит к батохромному сдвигу максимумов поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции **13** относительно **12**. Смещение спектров может быть связано с влиянием стерического фактора. Метильная группа становится на место атома водорода в γ -положение хелатного цикла, т.е. между хромофорными диметиламиностирильными группами встает более объемный заместитель, который меняет угол между хромофорами и, как следствие, положение полос в спектрах поглощения, возбуждения и люминесценции, что характерно для полиметиновых красителей [159].

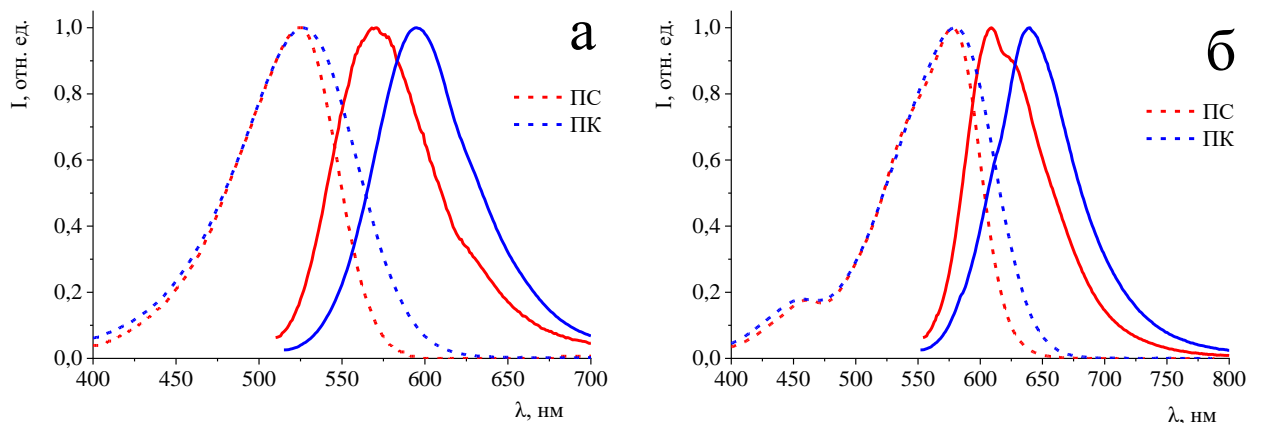


Рисунок 45 - Нормализованные спектры поглощения (пунктирные линии) и люминесценции (сплошные линии) ПС и ПК пленок МПР, допированных **10** (а) и **12** (б) (концентрация 0.01%)

Спектры поглощения и люминесценции ПС и ПК пленок МПР, допированных несимметричными красителями **10** и **11** (рисунок 45а), состоят из широких бесструктурных полос и подобны спектрам разбавленных растворов в неполярном и полярном растворителях [154], соответственно. Напротив, для пленок ПР на основе неполярного ПС, допированного симметричными красителями **12** и **13**, в спектрах люминесценции наблюдается колебательная структура перехода $S_1 \rightarrow S_0$ (рисунок 45б), которая в полимерной пленке является более выраженной по сравнению со спектрами растворов [47]. При повышении полярности матрицы (переход от

ПС к ПК) колебательная структура полосы люминесценции исчезает аналогично изменению спектров в растворах при переходе к более полярному растворителю [47].

Для несимметричных красителей **10** и **11** в ПС и ПК, аналогично растворам, обнаружено наличие двух центров люминесценции: интенсивная полоса в красно-оранжевой области спектра (переход $S_1 \rightarrow S_0$) и коротковолновая люминесценция в синей области спектра (переход $S_2 \rightarrow S_0$) [154] (рисунок 46).

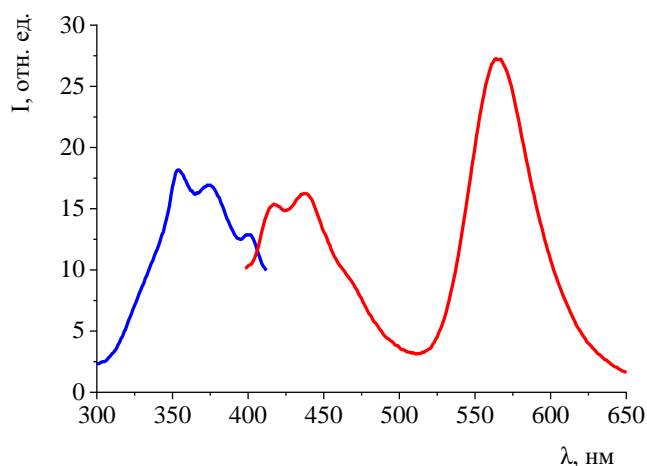


Рисунок 46 - Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{рег}}=435$ нм, синяя линия) и люминесценции ($\lambda_{\text{возб}}=365$ нм, красная линия) ПС пленки **МПР**, допированной **10** (концентрация 0.2%)

Спектры соединений **10-13** демонстрируют батохромный сдвиг полос поглощения, возбуждения и люминесценции при переходе от неполярного ПС к полярному ПК (таблица 1). При этом смещение максимумов полос поглощения значительно меньше, чем полос люминесценции. При переходе от ПС к ПК увеличивается значение стоксова сдвига. Все это указывает на увеличение полярности молекулы люминофора в возбужденном состоянии. Наличие сольватохромизма указывает на то, что переход $S_0 \rightarrow S_1$ является переходом с ВПЗ, что связано с наличием сильного донора электронов (диметиламино-группы) и сильного акцептора (BF_2). При этом в результате

ВПЗ происходит реориентационная релаксация структуры молекулы из локально возбуждённого состояния (ЛВС) в структурно-релаксированное состояние (СРС) [160].

Одним из путей релаксации ЛВС состояния может быть СВПЗ, при котором происходит поворот частей молекулы люминофора вокруг одинарной связи [161]. При образовании СВПЗ происходит повышение полярности молекулы в СРС состоянии, что приводит к усилению сольватохромного эффекта люминесценции и уменьшению КВ эмиссии [162], а также появление длинноволновой полосы в спектре люминесценции, связанной с увеличением полярности окружающей среды молекулы [102]. При этом СВПЗ характерен для диалкиламино-групп [102], диалкилфенильных [117] и диалкиламиностирильных групп [163]. Кроме того, СВПЗ не зависит от концентрации люминофора [102] и блокируется при высоких концентрациях в результате образования агрегатов [162].

С другой стороны, соединения **10-13** можно отнести к классу полиметиновых красителей, для которых характерно наличие полиеновой системы [160] с плоской структурой [159]. Для полиметиновых красителей повышение полярности растворителя приводит к сольватохромизму в результате отклонения структуры от идеального полиметина к биполярному полиметину (рисунок 47). Это является ещё одним подтверждением того, что для перехода $S_0 \rightarrow S_1$ полоса обусловлена переносом заряда. Такой перенос у нейтральных соединений всегда обуславливает большую биполярность возбуждённого состояния по сравнению с основным. Вследствие этого при сольватации полярными растворителями энергия основного состояния понижается сильнее, чем энергия возбужденного. Данное утверждение справедливо для обоих обсуждаемых механизмов переноса заряда в **10** при переходе в возбужденное состояние. Возникает необходимость выбора наиболее релевантного механизма из двух представленных для объяснения наблюдаемых явлений.



Рисунок 47 - Схема перехода между формами нейтрального полиена, полиметина и полиена с разделенными зарядами для полиметиновых красителей

В полимерной матрице, вследствие ограничения движения молекул красителя, более вероятна модель полиметиновых красителей. Действительно, для соединений **10-12** с помощью квантово-химического моделирования показана структурная релаксация ЛВС состояния с уплощением структуры [154], что хорошо согласуется с экспериментом.

Несмотря на то, что полимерные пленки, допированные соединениями **10-13**, находятся в твёрдом агрегатном состоянии, молекулы **10-13** фактически диспергированы в полимерной матрице аналогично тому, что наблюдается для растворов. В результате полимерная плёнка, допированная красителем, может быть рассмотрена, как твёрдый раствор. Аналогично жидкому раствору на спектральные свойства красителя оказывает существенное влияние электростатическое поле ближайшего окружения молекул растворителя, а также концентрационный эффект. Поэтому сольватохромное поведение **10-13** в полимерных пленках и растворах схоже.

Существенное различие в поведении красителя в растворе и в матрице заключается в изменении подвижности окружения молекул люминофора. Уменьшение подвижности окружения, например, в результате увеличения вязкости среды, в которой диспергирован люминофор, ограничивает подвижность частей молекул и тем самым ингибирует процесс СВПЗ [164,165]. Это также приводит к более высокому КВ люминесценции люминофоров в полимерных матрицах (таблица 1) по сравнению с растворами [154].

3.2 Взаимодействие люминофора с матрицей в основном состоянии

В отличие от *para*-замещенных алкил- и метокси-дibenзоилметанатов дифторида бора (**2-6**) для *ortho*-гидроксидибензоилметанатов дифторида бора наблюдается существенное отличие в спектральных свойствах при введении в полимерные матрицы различной полярности. Были исследованы спектральные свойства соединений **7-9** (рисунок 36) в различных полимерных матрицах [166]. Наличие гидроксильной группы в *ortho*-положении данных соединений определяет общность в спектральном и сольватохромном поведении. Известно, что β -дикетонаты дифторида бора с гидроксигруппой в *ortho*-положении фенильного α -заместителя проявляют положительный сольватохромизм [167], что в том числе характерно и для соединений **7-9** [36,128].

Подобное поведение наблюдается и для **7-9** в полимерах. Исследование спектральных свойств полученных полимерных пленок показало, что при переходе от неполярного ПС к полярному ПВХ аналогично растворам соединений **7-9** наблюдается bathochromное смещение полосы люминесценции (таблица 2, рисунок 48). Таким образом, для *ortho*-гидроксизамещенных дибензоилметанатов в полимерной матрице также наблюдается положительный сольватохромизм.

Таблица 2 - Спектральные характеристики полимерных МПР плёнок, допированных *ortho*-гидроксидибензоилметанатами бора (концентрация 0,01 %), полученных из растворов в 1,2-дихлорэтано

Соединение	ПС			ПВХ			ПК			ПММА		
	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$\lambda_{\text{люм}}$, нм
7	399	413	456	405	411	465	387	400	449	387	399	448
8	369	417	451	367	415	454	367	405	440	368	403	439
9	421	427	456	426	428	466	393	417	448	391	416	449

Однако картина меняется для ПК и ПММА. Несмотря на то, что данные полимерные матрицы являются полярными по сравнению с ПС, полосы поглощения и люминесценции гипсохромно сдвинуты (таблица 2, рисунок 48). Данный феномен не может быть объяснен положительным сольватохромным эффектом.

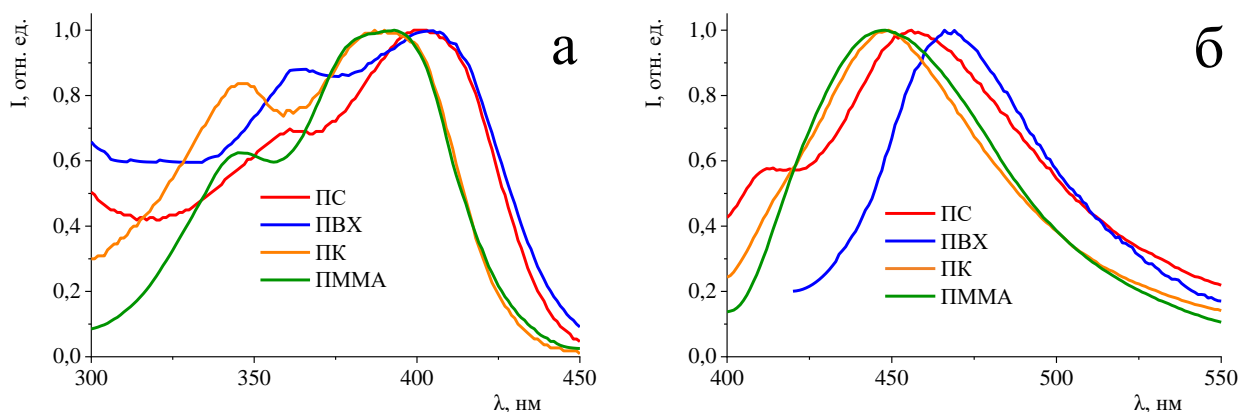


Рисунок 48 - Нормализованные спектры поглощения (а) и люминесценции (б) полимерных пленок **МПР**, допированных **7** (концентрация 0,01 %), которые были получены из раствора в 1,2-дихлорэтано

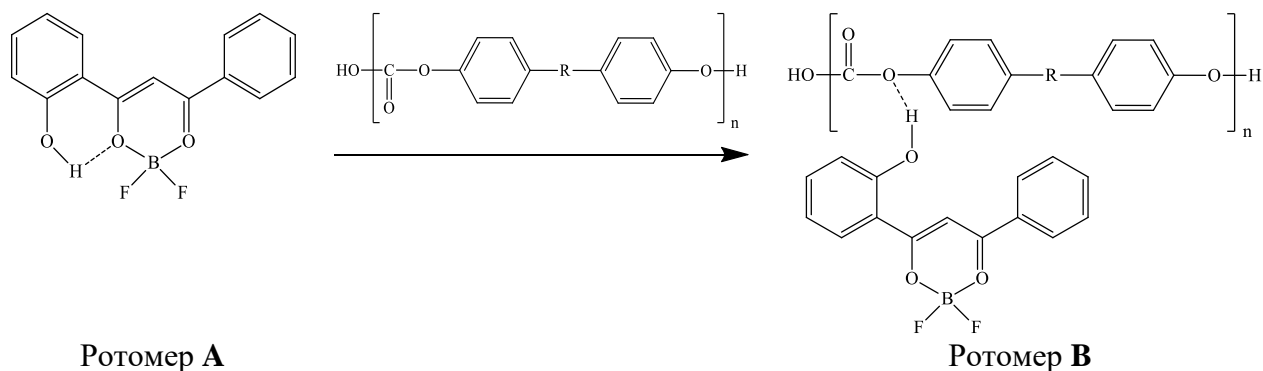
Известно, что *орто*-гидроксидибензоилметанаты дифторида бора вступают в специфическое взаимодействие с протоно-акцепторными растворителями с разрывом внутримолекулярной водородной связи, в результате чего происходит гипсохромное смещение полос поглощения и люминесценции [128,147]. В результате соединения в растворах существуют в виде различных ротомеров, отличающиеся положением гидроксигруппы относительно дикетонатного кольца (рисунок 49): ротомеры с внутримолекулярной водородной связью (ротомеры **A**), существующие преимущественно в растворителях, которые специфически не взаимодействуют с люминофорами, и ротомеры с разорванной внутримолекулярной водородной связью (ротомеры **B**), которые существуют

в протоно-акцепторных растворителях и характеризуются поворотом *орто*-гидроксифенильного заместителя с последующим формированием межмолекулярной водородной связи ротомер **B** - растворитель. При этом ротомер **B** характеризуется гипсохромным смещением максимума спектра относительно спектра ротомера **A**. Кроме того, полярность и протоно-акцепторные свойства растворителя влияют на равновесие между ротомерами.



Рисунок 49 - Ротомеры **A** (слева) и **B** (справа) соединения **7**

ПК, содержащий сложноэфирные группы в основной цепи, аналогично протоно-акцепторным растворителям способен к специфическому взаимодействию с люминофорами **7-9** (рисунок 50), что приводит к разрыву внутримолекулярной водородной связи, преимущественному формированию ротомеров **B** и, как следствие, гипсохромному сдвигу максимума люминесценции. ПММА также содержит сложноэфирные группы, поэтому механизм специфического взаимодействия с **7-9** подобен таковому для ПК.



Ротомер **A**

Ротомер **B**

Рисунок 50 - Взаимодействие соединения **7** с ПК

Неполярный ПС не содержит протоноакцепторных групп, однако в спектрах люминесценции ПС пленок, допированных **7-9**, наблюдаются аномалии. Во-первых, в стационарном спектре люминесценции ПС пленок в коротковолновой области наблюдается выраженная полоса ~ 415 нм (рисунок 48). Во-вторых, спектры возбуждения люминесценции и люминесценции ПС плёнок (рисунок 51), в отличие от ПК и ПВХ, существенно зависят от $\lambda_{\text{рег}}$ и $\lambda_{\text{возб}}$, соответственно. Это свидетельствует о существовании в ПС двух эмиссионных центров, предположительно, ротомеров **A** и **B**.

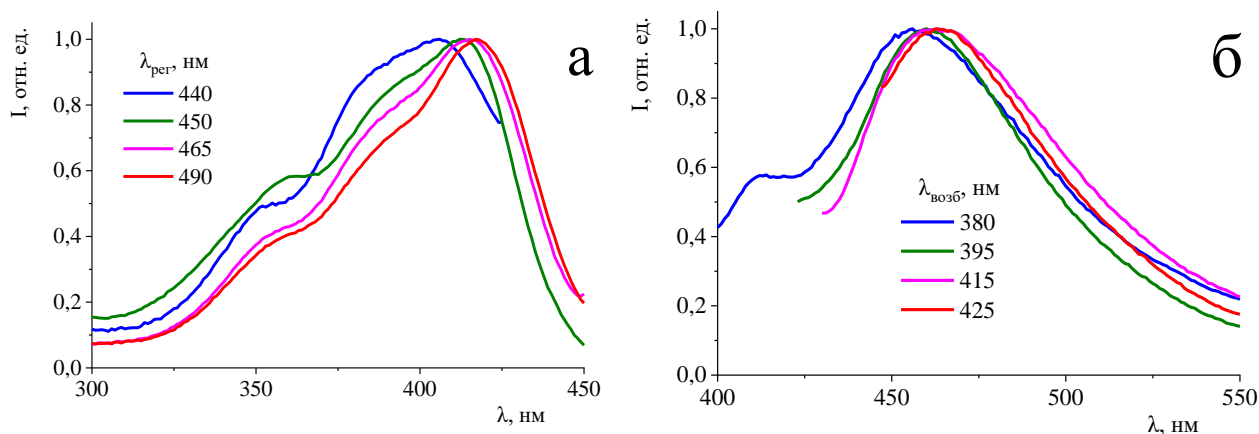


Рисунок 51 - Нормализованные спектры возбуждения люминесценции (а) и люминесценции (б) ПС пленки **МПР**, допированной **7** (концентрация 0,01 %), записанные при различных $\lambda_{\text{рег}}$ и $\lambda_{\text{возб}}$, соответственно. Пленка получена из раствора в 1,2-дихлорэтано

Изучение специфического взаимодействия орто-гидроксибензоилметанатов дифторида бора с ПС проводили в растворе 1,2-дихлорэтана, который специфически не взаимодействует с **7-9** [128,147]. При введении **7** и ПС в раствор в спектре люминесценции появляются коротковолновые полосы 415 и 440 нм (рисунок 52), интенсивность которых увеличивается с увеличением содержания полимера в растворе. С течением времени изменения в спектре люминесценции усиливаются, в результате

чего интенсивная длинноволновая полоса (483 нм) трансформируется в плечо. Подобные изменения наблюдаются также для **8** и **9**.

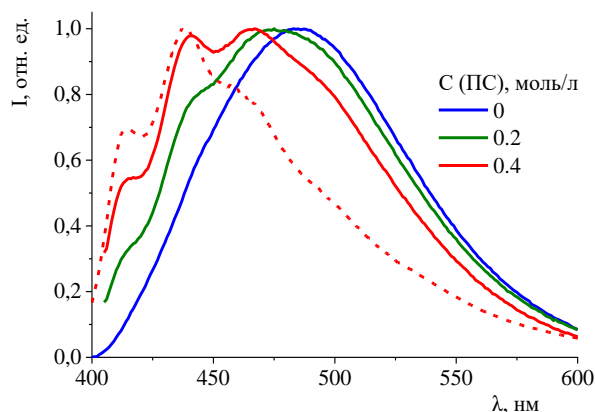


Рисунок 52 - Нормализованные спектры люминесценции растворов **7** ($C=5 \cdot 10^{-7}$ моль/л) с различным содержанием ПС в 1,2-дихлорэтано, записанные непосредственно после приготовления (сплошная линия) и через 2 дня (пунктирная линия)

При этом введение в раствор низкомолекулярных аналогов ПС (бензола и толуола) не приводит к изменению спектра люминесценции (рисунок 53).

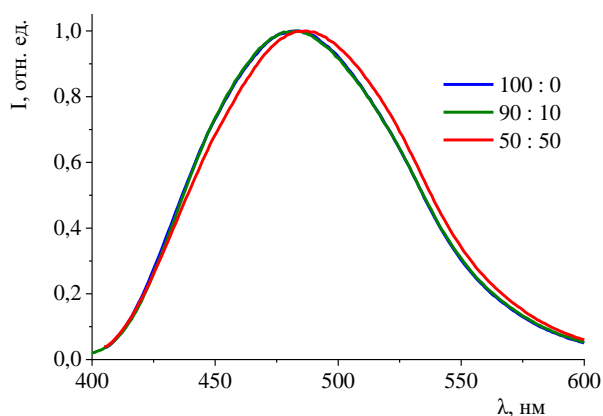


Рисунок 53 - Нормализованные спектры люминесценции растворов **7** ($C=5 \cdot 10^{-7}$ моль/л) с различным объемным соотношением 1,2-дихлорэтана к толуолу

Аналогично, при введении ПС в раствор **7** в 1,2-дихлорэтане происходит гипсохромное смещение максимумов поглощения и возбуждения люминесценции (рисунок 54). Схожее изменение структуры спектров поглощения и возбуждения люминесценции исключает существенное влияние реориентационных процессов в возбужденном состоянии на механизм диссипации энергии и свидетельствует об изменении геометрии молекулы в основном состоянии.

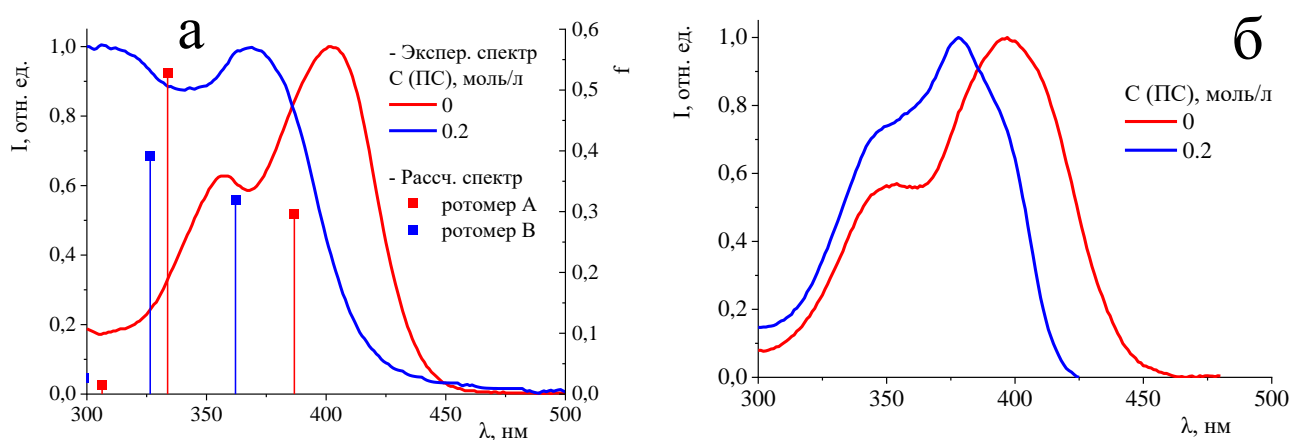


Рисунок 54 - (а) Нормализованные экспериментальные спектры поглощения растворов **7** в 1,2-дихлорэтане ($C = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л) с различным содержанием ПС, записанные сразу после получения растворов (сплошная линия) и через 2 дня (пунктирная линия). Рассчитанные электронные спектры поглощения ротомеров **A** (красные круги) и **B** (синие квадраты) соединения **7** в присутствии фрагмента цепи ПС.

(б) Нормализованные спектры возбуждения растворов **1** в 1,2-дихлорэтане ($C = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л) с различным содержанием ПС, записанные сразу после получения растворов

Известно, что для **7-9** наиболее энергетически выгодным является ротомер **A** (рисунок 48) с внутримолекулярной водородной связью [128,147]. Переход из **A** в **B** происходит через промежуточное состояние **C** с повернутой гидроксигруппой [128] (рисунок 55).

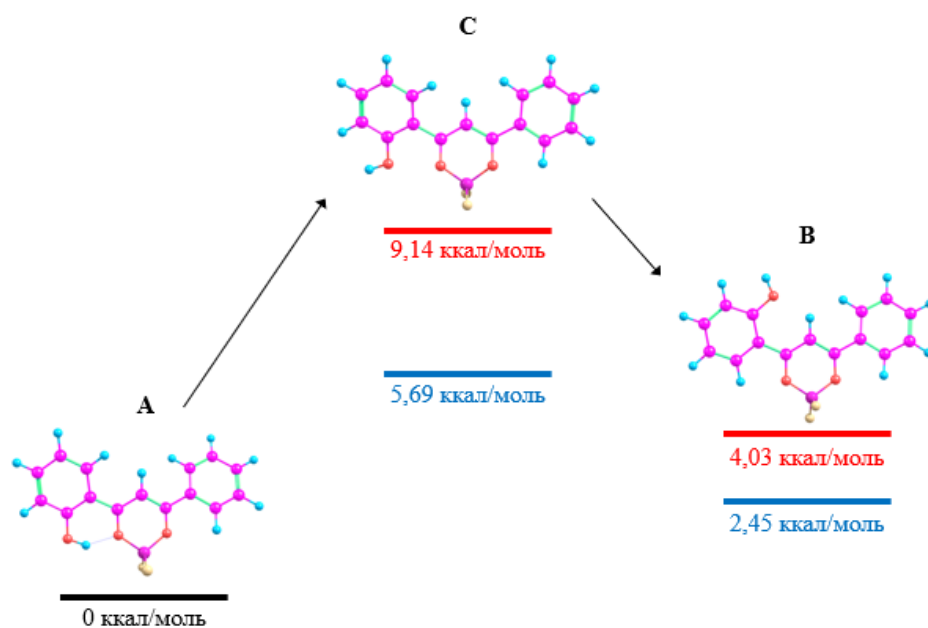


Рисунок 55 - Переходы между ротомерами **1** в присутствии ПС (синяя линия) и без ПС (красная линия)

Таблица 3 - Разница энергетических барьеров между различными ротомерами **7** при взаимодействии с ароматическими веществами разной структуры

Взаимодействующее вещество	ΔE, ккал/моль		
	A-B	A-C	B-C
—	5,11	9,14	4,03
Бензол	5,15	8,44	3,29
Толуол	4,98	8,79	3,81
Фрагмент цепи ПС	3,24	5,69	2,45

Для **7** был проведен расчет разницы полных энергий между ротомерами **A** и **B** в вакууме, в присутствии фрагмента цепи ПС, а также низкомолекулярных ароматических аналогов ПС (бензол и толуол). Расчет показал, что для **7** разница полных энергий между ротомерами **A** и **B** существенно снижается при введении в систему фрагмента цепи ПС (таблица 3), что связано со специфическим взаимодействием фенильного кольца ПС и **7** (рисунок 56). Фенильное кольцо в ПС, по сравнению с бензолом и толуолом, обладает более протяженным алкильным заместителем, электронодонорные свойства которого выражены в большей

степени. В результате протон гидроксигруппы **7** в большей степени взаимодействует с π -системой фенильного кольца ПС (рисунок 56).

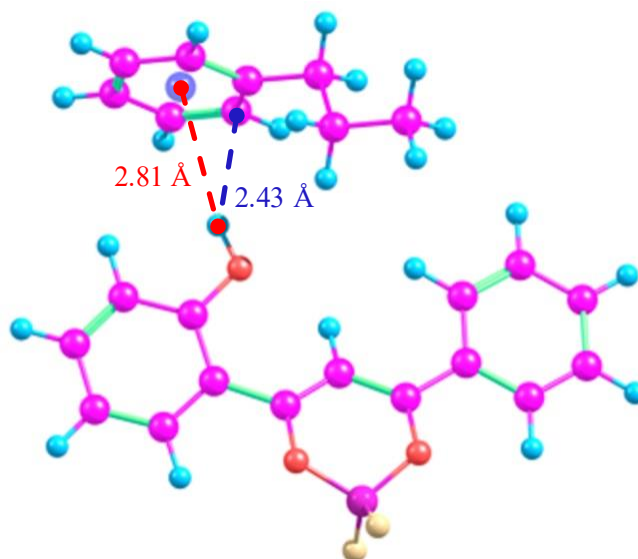


Рисунок 56 - Схема ОН/ π взаимодействия между **7** и фрагментом цепи ПС.

Указаны расстояния $\text{H} \cdots \text{центр} \text{oid}$ и $\text{H} \cdots \text{C}$

В результате ОН/ π взаимодействия облегчается переход между ротомерами **A** и **B** из соединения **7**. Это приводит к гипсохромному сдвигу полос люминесценции (рисунок 48б) и поглощения (рисунок 48а). С течением времени гипсохромный сдвиг увеличивается, что связано с большим смещением равновесия между ротомерами в сторону ротомера **B**. Это предположительно связано с высокой вязкостью получаемого раствора при добавлении ПС, что замедляет переход между конформациями люминофора.

С течением времени гипсохромный сдвиг увеличивается, что связано с большим смещением равновесия между ротомерами в сторону ротомера **B**. Это предположительно связано с высокой вязкостью получаемого раствора при добавлении ПС, что замедляет изменения в конформациях люминофора. В рассчитанных спектрах поглощения также наблюдается гипсохромный сдвиг спектра ротомера **A** относительно ротомера **B** (рисунок 54а). Таким образом, в растворах **7** длинноволновые полосы в спектрах возбуждения

(397 нм) и люминесценции (483 нм) соответствуют люминесценции ротомеров **A**, а коротковолновые (378 и 415 нм, соответственно) — ротомеров **B**.

После исследования поведения молекул **7** в растворе 1,2-дихлорэтана в присутствии ПС могут быть идентифицированы полосы ротомеров в спектрах поглощения, возбуждения и люминесценции полимерных пленок. В спектрах ПС-пленки **МПР**, допированной **7**, коротковолновые полосы возбуждения (380 нм, рисунок 51а) и люминесценции (415 нм, рисунок 51б) соответствуют ротомерам **B**, а длинноволновые полосы (400 и 456 нм, соответственно, рисунок 51) — ротомерам **A**.

3.3 Взаимодействие люминофора с матрицей в возбужденном состоянии

3.3.1 Дибензоилметанаты бора

Введение **1** в ПС, ПК и ПММА показало, что спектральные свойства пленки **МПР** на основе первой полимерной матрицы существенно отличаются. На рисунке 57 приведены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции полимерных пленок, допированных **1**. Спектры возбуждения люминесценции не зависят от материала матрицы, имеют колебательную структуру и соответствуют возбуждению мономерной люминесценции разбавленных растворов **1** [168]. Однако в спектрах люминесценции наблюдаются различия. Для ПК и ПММА пленок спектр люминесценции является зеркальным спектру возбуждения люминесценции и соответствует мономерной люминесценции разбавленных растворов **1** [168]. Для ПС пленки зеркальной симметрии спектров возбуждения люминесценции и люминесценции не наблюдается, колебательная структура спектра не выражена. При этом полоса люминесценции ПС пленки (420 нм) батохромно сдвинута относительно длинноволновых полос люминесценции в ПК и ПММА пленках (415 нм) [169].

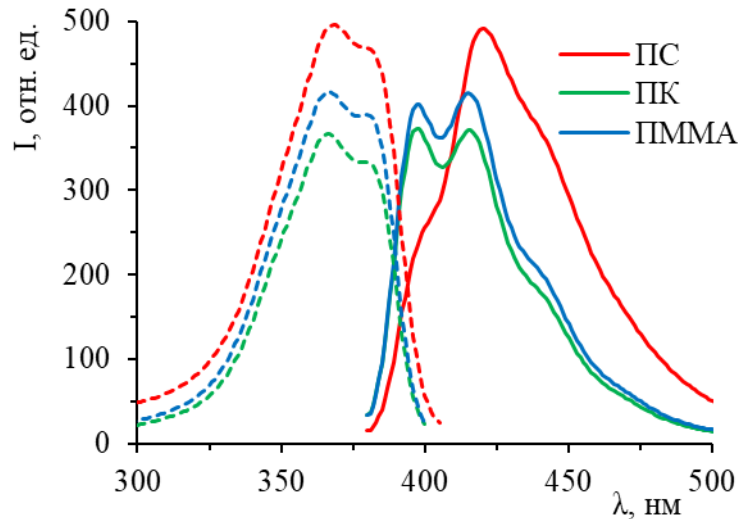


Рисунок 57 - Спектры возбуждения люминесценции (пунктирная линия) и люминесценции (сплошная линия) плёнок **МПР**, допированных **1** (концентрация 0,01 %)

Таблица 4 - Спектральные характеристики полимерных пленок **МПР**, допированных дибензоилметанатами бора (концентрация 0,01 %)

Люминофор	ПС				ПК			
	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	$\tau_{\text{ср}}$, нс	τ_1 , нс (A_1 , %)	τ_2 , нс (A_2 , %)	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	$\tau_{\text{ср}}$, нс	τ_1 , нс (A_1 , %)	τ_2 , нс (A_2 , %)
1	400*, 420	2.6	1.4 (41)	3.5 (59)	400, 415	1.4	1.4 (100)	—
14	420, 438	5,9	2,1 (15)	6,6 (85)	407, 424	2,3	2,3 (100)	—
15	415, 443*	4,2	2.1 (57)	6.9 (43)	402, 421	2.1	2.1 (100)	—
16	403*, 424	3.6	1.5 (31)	4.6 (69)	397, 416	2.2	2.2 (100)	—

Пр и м е ч а н и е : А — относительная интенсивность процесса затухания.

* — плечо.

Различие люминесцентных свойств **1** в ПС и ПК, ПММА не может быть объяснено разницей в полярности полимерных матриц или формированием ротомеров различной структуры, так как спектры

возбуждения люминесценции не изменяются (рисунок 57). Для объяснения наблюдаемого явления была исследована кинетика затухания люминесценции **1** (таблица 4). В ПК и ПММА пленках кинетика моноэкспоненциальна, время жизни возбужденного состояния составляет 1,4 и 1,6 нс, соответственно. В ПС пленке время жизни возбужденного состояния увеличено, кинетика затухания люминесценции двухэкспоненциальна с временами жизни 3,5 и 1,4 нс (вклад 59,07 % и 40,93 %, соответственно). Во время-разрешенных спектрах люминесценции ПС пленки, допированной 0,01 % **1** (рисунок 58), наблюдается смещение максимума люминесценции с 414 до 419 нм с течением времени.

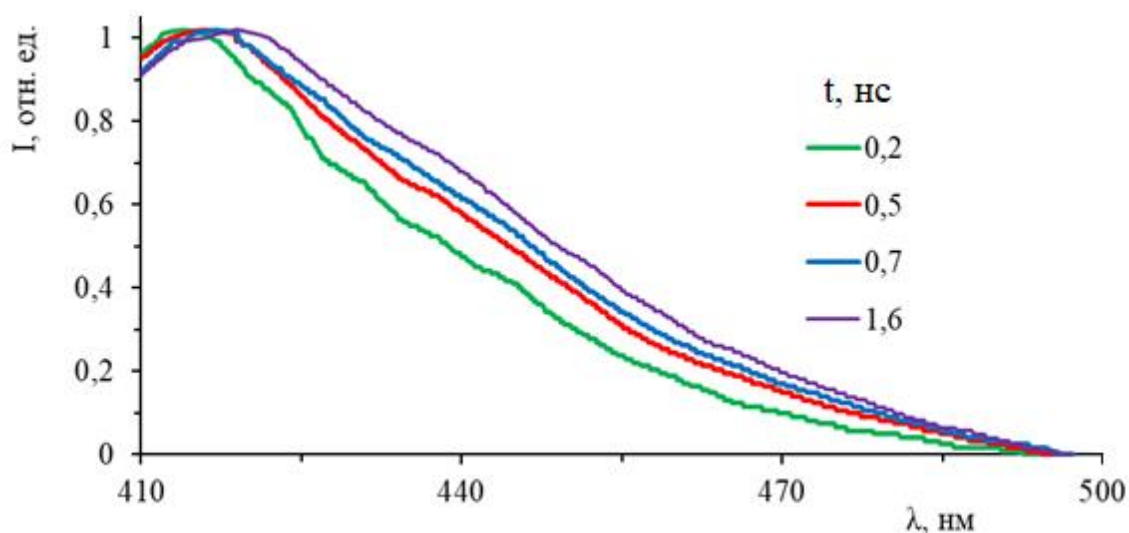


Рисунок 58 - Нормализованные разрешенные во времени спектры люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм) ПС пленки **МПР**, допированной **1** (концентрация 0,01 %), зарегистрированные через различные промежутки времени с момента возбуждения

Известно, что **1** с ароматическими соединениями образует эксиплексы [29], для которых характерно bathochromic смещение полосы люминесценции относительно мономерной люминесценции [170]. Это согласуется с полученными данными. Действительно, bathochromic смещение максимума люминесценции в стационарных и время-разрешенных спектра

люминесценции может быть объяснено образованием эксиплексов между фенильными кольцами ПС и молекулами **1**. Следует отметить, что ПК также характеризуется наличием фенильных колец в своей структуре, однако по причине большей жесткости цепей ПК образование эксиплексов с **1** невозможно.

Подобное поведение также наблюдается для дибензоилметанатов бора (соединения **14-16**), в которых атомы фтора замещены на кислотные остатки двухосновных органических кислот. При переходе от ПК к ПС спектр поглощения соединений **14-16** не изменяется, однако спектр люминесценции претерпевает существенные изменения: максимум люминесценции батохромно смещается, интенсивность длинноволнового плеча увеличивается (рисунок 59).

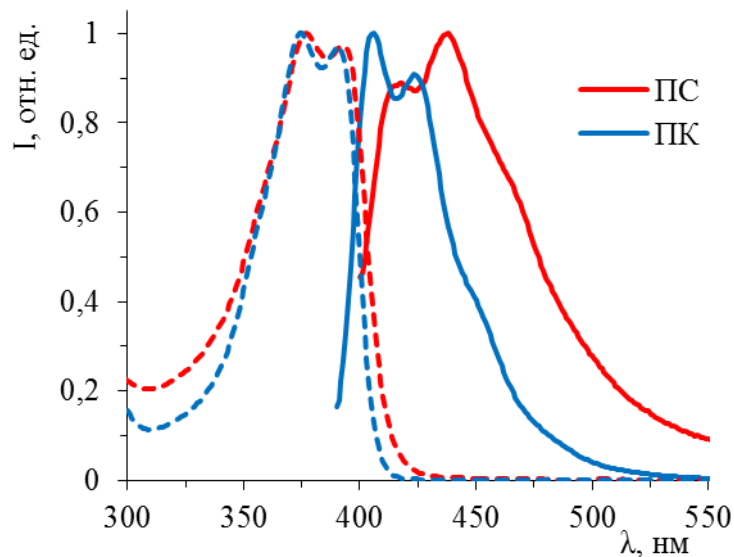


Рисунок 59 - Нормализованные спектры поглощения (пунктирная линия) и люминесценции ($\lambda_{\text{возб}}=370$ нм, сплошная линия) ПС и ПК плёнок, допированных **14** (концентрация 0,01 %)

Результаты анализа кинетики затухания люминесценции пленок, допированных **14-16**, также показали увеличенное время жизни

возбужденного (рисунок 60) состояния и наличие долгоживущего процесса τ_2 для данных соединений в ПС относительно ПК (таблица 4).

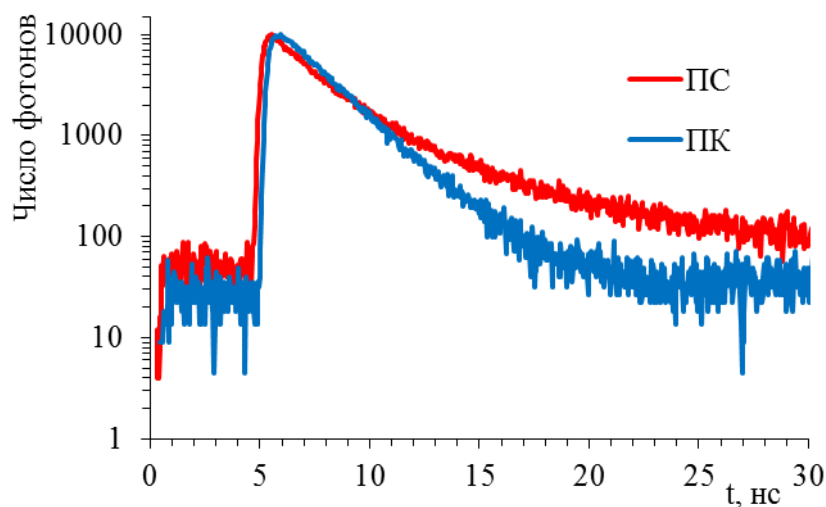


Рисунок 60 - Кривые затухания люминесценции ($\lambda_{\text{рег}}=440$ нм) ПС и ПК плёнок МПР, допированных **14** (концентрация 0,01 %)

Таким образом, наличие долгоживущего процесса в кинетике затухания люминесценции соединений **1**, **14-16** в ПС пленках и неизменность спектра поглощения по сравнению с ПК пленками свидетельствует о формировании новых эмиссионных центров в возбуждённом состоянии, а именно эксиплексов, образованных молекулами люминофоров и фенильными кольцами ПС.

3.3.2 Орто-гидроксидибензоилметанаты дифторида бора

Для орто-гидроксидибензоилметанатов дифторида бора (**7-9**) (рисунок 36) также, как и для дибензоилметанатов бора, можно ожидать формирования эксиплексов с фенильными кольцами ПС. Однако наличие различных ротомеров, характеризующихся разной геометрией, может влиять на способность формировать комплексы.

Для подробного исследования взаимодействия орто-гидроксидибензоилметанатов дифторида бора была исследована кинетика

затухания люминесценции в растворах неспецифического (1,2-дихлорэтан) и специфического (протоно-акцепторный 1,4-диоксан) растворителей.

Была исследована кинетика затухания люминесценции **7** в различных растворителях. Кинетика затухания люминесценции раствора **7** в 1,2-дихлорэтано моноэкспоненциальна с временем жизни 2,1 нс, что соответствует люминесценции ротомеров **A** [36,147]. Раствор **7** в протоноакцепторном растворителе (1,4-диоксане) характеризуется более длительной моноэкспоненциальной кинетикой (таблица 5), которая соответствует люминесценции ротомера **B** [36,147].

Таблица 5 - Результаты анализа кинетики затухания люминесценции растворов **7** ($C=5 \cdot 10^{-7}$ моль/л), зарегистрированной непосредственно после получения растворов в максимуме стационарного спектра люминесценции

Растворитель	τ_1 , нс (A_1 , %)	τ_2 , нс (A_2 , %)	τ_3 , нс (A_3 , %)	τ_{cp} , нс
1,2-дихлорэтан	2.1 (100)	—	—	2.1
1,2-дихлорэтан + ПС (0,2 моль/л)	4.9 (11)	1.7 (75)	1.3 (14)	2.0
1,4-диоксан	2.9 (100)	—	—	2.9
1,4-диоксан + ПС (0,2 моль/л)	6.1 (18)	1.5 (82)	—	2.3

П р и м е ч а н и е : A — Относительная интенсивность процесса затухания.

1,4-Диоксан, как и другие протоно-акцепторные растворители, специфически взаимодействует с *орто*-гидроксидибензоилметанатами дифторида бора, в результате чего в растворе присутствуют преимущественно ротомеры **B** [36,128]. Однако, добавление ПС в раствор **7** в 1,4-диоксане приводит к кардинальному изменению формы спектра

люминесценции (рисунок 61), которое не может быть объяснено изменением конформации люминофора (переход между ротомерами **A** и **B**).

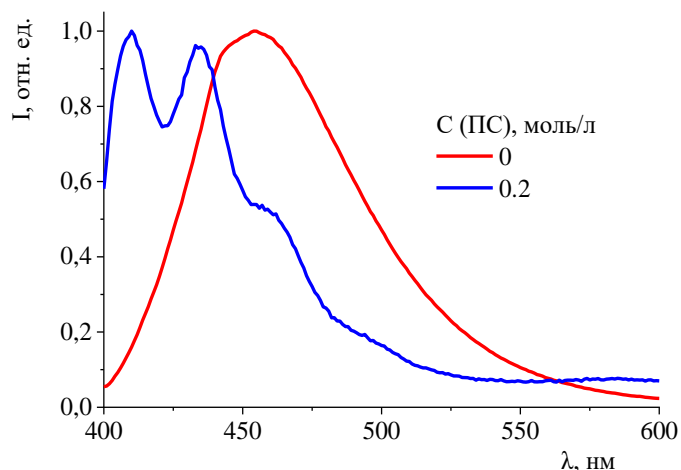


Рисунок 61 - Нормализованные спектры люминесценции растворов **7** ($C=5 \cdot 10^{-7}$ моль/л) с различным содержанием ПС в 1,4-диоксане, записанные непосредственно после получения растворов

Введение ПС в растворы соединений **7-9** приводит к появлению долгоживущего процесса (таблица 5), который реализуется в наибольшей степени в коротковолновой части спектра. При переходе от неспецифического растворителя 1,2-дихлорэтана к протонно-акцепторному 1,4-диоксану вклад долгоживущего процесса увеличивается. Во время-разрешенных спектрах в начальный момент времени регистрируется коротковолновая полоса 410 нм (рисунок 62). Через 0,2 нс появляется более длинноволновая полоса 435 нм, интенсивность которой с течением времени увеличивается. Таким образом, аналогично ПС пленкам *орто*-гидроксидибензоилметанаты дифторида бора образуют эксиплексы с фенильными кольцами ПС, которые характеризуются длинноволновой полосой в спектре люминесценции относительно полосы эмиссии мономеров.

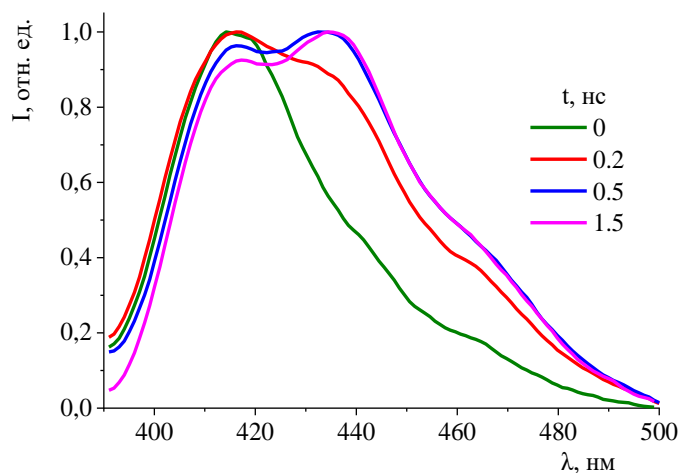


Рисунок 62 - Нормализованные разрешенные во времени спектры люминесценции раствора **7** в 1,4-диоксане ($C=5 \cdot 10^{-7}$ моль/л) с добавкой ПС (0,2 моль/л), зарегистрированные через различные промежутки времени с момента возбуждения

Известно, что для формирования возбужденных комплексов (эксимеров и эксиплексов) необходимо, чтобы взаимодействующие молекулы имели планарную структуру для обеспечения оптимального перекрытия электронных облаков при π - π взаимодействии. Для изучения влияния конформации люминофора на способность формировать эксиплексы с фенильными кольцами ПС была проведена оптимизация геометрии ротомеров **A** и **B** люминофора **7** в вакуумном приближении в возбужденном состоянии. В результате было выявлено, что для ротомера **A** происходит перенос протона с образованием водородной связи $O-H \cdots F$ (рисунок 63а), что приводит к существенному изменению геометрии ротомера **A**: изменение углов дикетонатного цикла, поворот заместителя C_6H_4-OH относительно плоскости молекулы. Данная структура молекулы является напряженной. Это приводит к уменьшению времени жизни возбужденного состояния (таблица 5) и уменьшению КВ люминесценции [36]. Для ротомера **B** при релаксации в возбужденном состоянии происходят не такие значительные изменения. В дикетонатном цикле изменяются только длины связей.

Фенильное кольцо с ОН-группой в оптимальной конфигурации повернуто относительно дикетонатного цикла на угол 87° (Θ), но в отличие от ротомера **A**, не связано водородными связями с остальной частью молекулы и может поворачиваться (допустимые значения Θ от 20 до 160°). Это позволит молекуле принять наиболее выгодную позицию для взаимодействия с ПС. В этом аспекте ротомер **B** более подходит для формирования эксиплексов.

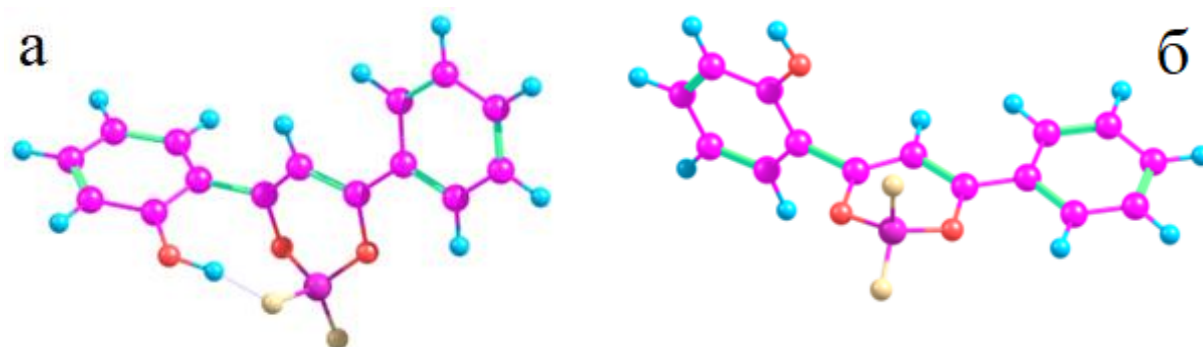


Рисунок 63 - Геометрия молекулы **7** в возбуждённом релаксированном состоянии: ротомеры **A** (а) и **B** (б)

Таким образом, в растворителях, которые специфически не взаимодействуют с **7-9**, наблюдается длинноволновая люминесценция ротомеров **A** с внутримолекулярной водородной связью. Введение ПС в раствор облегчает переход между ротомерами. В результате в спектре люминесценции раствора появляется коротковолновая люминесценция ротомеров **B**, способных образовывать эксиплексы с фенильными кольцами ПС. Это подтверждается исследованием кинетики затухания люминесценции. Например, после введения ПС в раствор **7** в 1,2-дихлорэтане наблюдается группа полос люминесценции: 415 нм (полоса ротомера **B**), 440 нм (полоса эксиплекса, образованного ротомером **B** и фенильным кольцом ПС), 483 нм (полоса ротомеров **A**) (рисунок 51).

1,4-Диоксан способствует разрыву внутримолекулярной водородной связи в **7-9**. В результате в спектре люминесценции регистрируются только

полосы ротомеров **B** и эксиплексов с фенильными кольцами ПС. Полоса люминесценции эксиплексов, образованных ротомерами **B** с фенильными кольцами ПС, расположена между полосами ротомеров **A** и **B**.

Стоит отметить, что строение соединений **7-9** оказывает влияние на соотношение между эмиссионными центрами ротомеров **A** и **B** в ПС. Спектр люминесценции **1** в ПС пленке характеризуется большей интенсивностью коротковолновой полосы ротомера **B** (~415 нм) относительно длинноволновой полосы ротомера **A** (~450 нм) по сравнению с **8** и **9** (рисунок 64), что предположительно связано с отсутствием объемного заместителя **X** (рисунок 36) и, следовательно, облегчением вращения *орто*-гидроксифенильного α -заместителя относительно хелатного кольца.

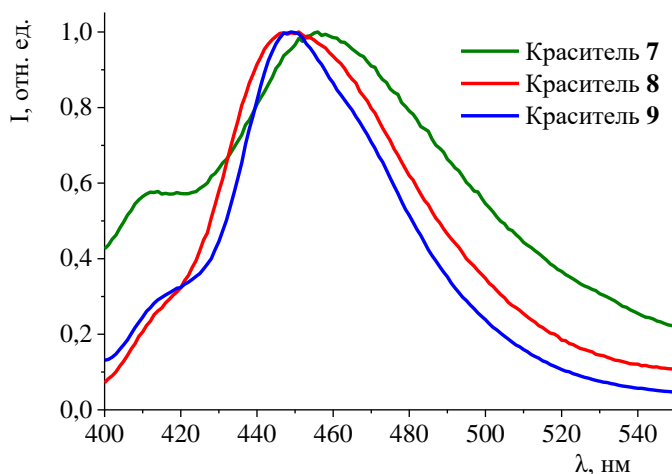


Рисунок 64 - Нормализованные спектры люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм) ПС пленок **МПР**, допированных люминофорами **7-9** (концентрация 0,01 %), полученных из свежеприготовленного раствора в 1,2-дихлорэтано

ПС пленки на основе *орто*-гидроксидибензоилметанатов дифторида бора, полученные из растворов в 1,2-дихлорэтано (неспецифический растворитель) и 1,4-диоксане (специфический протоно-акцепторный растворитель), характеризуются существенно отличающимися спектрами люминесценции (рисунок 65). Для пленки, полученной из

свежеприготовленного раствора **7** и ПС в 1,2-дихлорэтане, наблюдается широкая длинноволновая полоса с максимумом 456 нм и коротковолновым плечом ~415 нм, которые соответствуют люминесценции ротомеров **A** и **B**, соответственно. Для пленки, полученной из раствора в 1,4-диоксане, наоборот наблюдаются две интенсивных коротковолновых полосы 415 и 440 нм, соответствующих люминесценции ротомеров **B** и их эксиплексов. Существование различных эмиссионных центров в пленках приводит к различию в цвете люминесценции; фотографии люминесцирующих пленок под УФ излучением приведены на рисунке 65б,в.

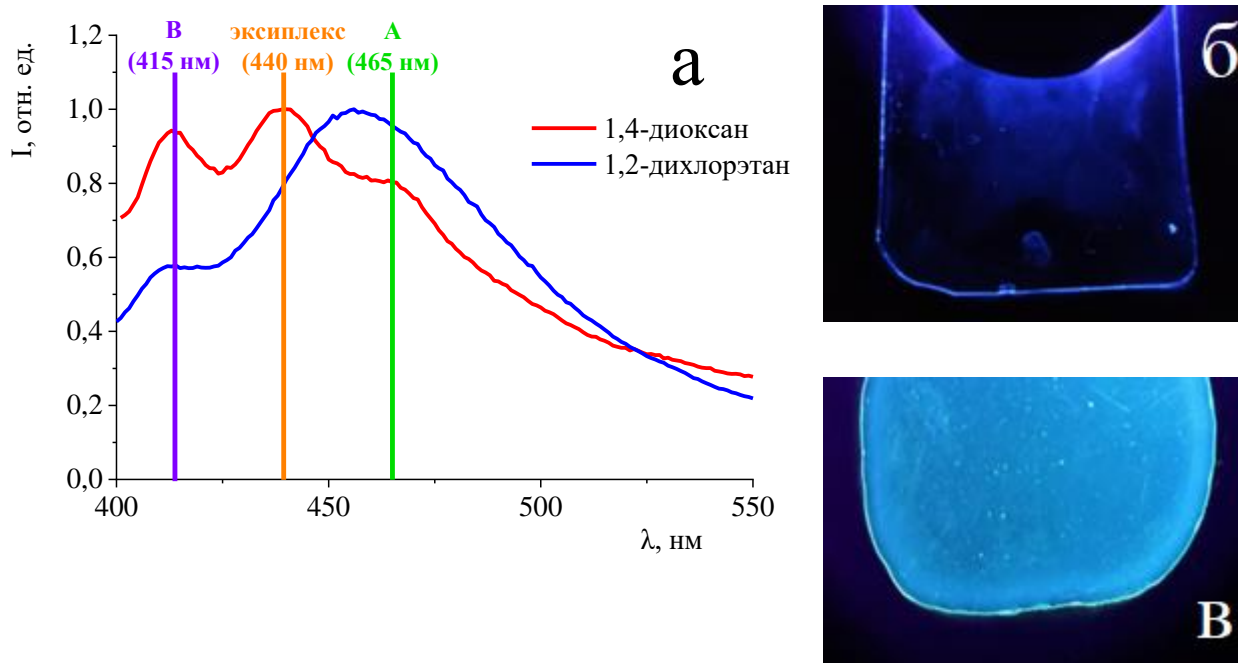


Рисунок 65 - (а) Нормализованные спектры ПС пленок, допированных **7** (концентрация 0,01 %), полученные из свежеприготовленных растворов в различных растворителях.

(б) Фотография ПС пленки при УФ освещении, допированной **7**, полученной из 1,4-диоксана.

(в) Фотография ПС пленки при УФ освещении, допированной **7**, полученной из 1,2-дихлорэтана

При этом спектры люминесценции полученных ПС пленок (рисунок 65а) схожи со спектрами растворов, из которых они были получены (рисунок 51, 61). При формовании пленок конформация ротомеров сохраняется при испарении растворителя за счет увеличения жесткости окружения молекул люминофора.

Таким образом, использование растворителей с различной способностью взаимодействия с *орто*-гидроксидибензоилметанатами дифторида бора приводит к различиям в спектральных свойствах пленок, полученных из этих растворов. В результате выбор растворителя влияет на цвет люминесценции полученного полимерного материала.

ГЛАВА 4 СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ β -ДИКЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

В предыдущей главе была рассмотрена мономерная флуоресценция β -дикетонатов бора в полимерных матрицах, а также влияние на неё природы полимера. При высокой концентрации люминофора могут формироваться супрамолекулярные структуры β -дикетонатов бора как в основном (агрегаты), так и в возбужденном (эксимеры и эксиплексы) состояниях. Способность к формированию таких структур обусловлена преимущественно плоским строением молекул данного класса веществ, что создает благоприятные условия для эффективного π - π взаимодействия.

4.1 Влияние концентрации люминофора на люминесцентные свойства полимерных композиций

4.1.1 Дибензоилметанаты дифторида бора

Известно, что бензоилацетонаты и дибензоилметанаты дифторида бора при высоких концентрациях в растворе могут формировать супрамолекулярные структуры (агрегаты в основном состоянии и эксимеры в возбужденном состоянии) [36,77,150]. Спектрально формирование данных структур проявляется в виде батохромного смещения максимума фотолюминесценции. При повышении концентрации данных соединений в полимерной матрице наблюдается батохромное смещение максимумов фотолюминесценции, что свидетельствует о формировании надмолекулярных структур люминофора (таблица 6).

Таблица 6 - Спектральные свойства ПК пленок с различным содержанием дибензоилметанатов (**1-6**) и бензоилацетонатов дифторида бора (**17-19**)

Люминофор	0,01 %		0,8 %	
	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	$\lambda_{\text{люм}}$, нм
1	364, 380	398, 404	385	418
2	374, 391	410, 420	390	428
3	375, 392	407, 425	392	427
4	396	433	398	440
5	410	444	410	450
6	399	444	403	449
17	354	387	359	399
18	359	403	371	412
19	344	423	348	442

Образование надмолекулярных структур будет рассмотрено на примере соединения **2** (рисунок 35) в ПК пленке. Были зарегистрированы стационарные спектры возбуждения и люминесценции ПК пленок с различным содержанием **2** (рисунок 6б). При низкой концентрации **2** (0,01 %) в спектре люминесценции наблюдается коротковолновые полосы 410 и 420 нм, соответствующие колебательной структуре мономерной флуоресценции, максимум которой батохромно смещается до 428 нм с ростом концентрации до 0,8 % (рисунок 6бб). В длинноволновой области спектра при этом появляется полоса 460 нм и ещё более длинноволновое плечо (~490 нм), которые соответствуют излучению J-агрегатов и эксиплексов **2**, соответственно [98]. Спектры возбуждения люминесценции пленок с низким содержанием люминесцентного красителя (0,01 и 0,1 %) (рисунок 6ба) симметричны спектрам люминесценции (рисунок 6бб). Разложение спектров возбуждения люминесценции на субкомпоненты по функциям Гаусса (рисунок 67) показало, что при увеличении концентрации от 0,01 % до 0,8 % наблюдается уширение спектра возбуждения люминесценции в длинноволновой области, что связано с появлением новой

полосы 406 нм (рисунок 67б). Данные изменения обусловлены появлением нового центра люминесценции, связанного с агрегацией молекул, а именно с формированием J-агрегатов [98].

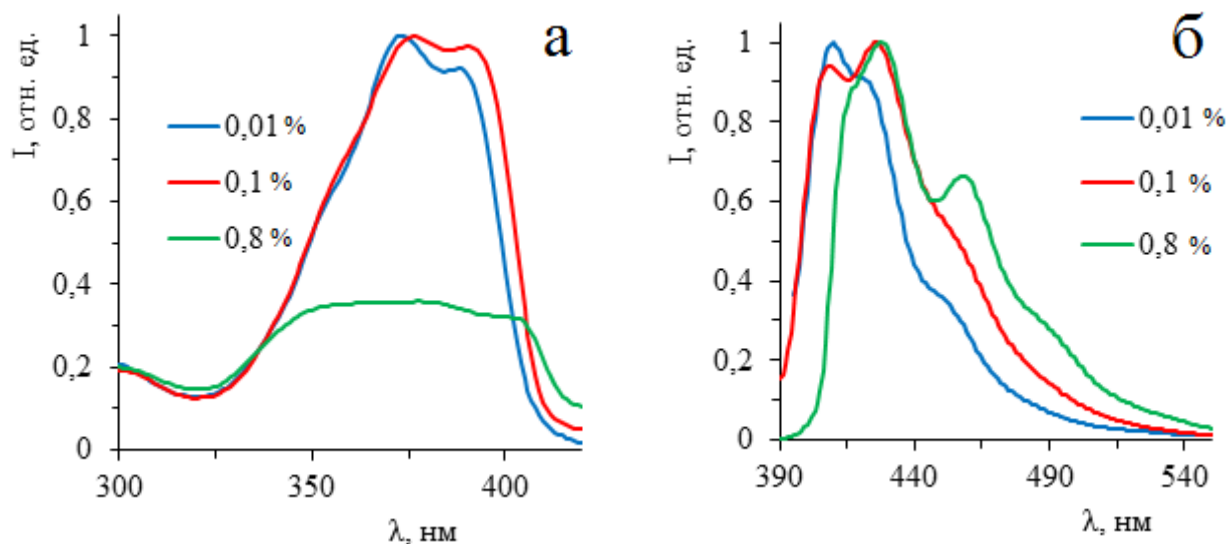


Рисунок 66 - Спектры возбуждения люминесценции (а) ($\lambda_{\text{рег}}=430$ нм) и люминесценции (б) ($\lambda_{\text{возб}}=375$ нм) ПК пленок **МПР**, допированных **2**, с различным содержанием люминофора

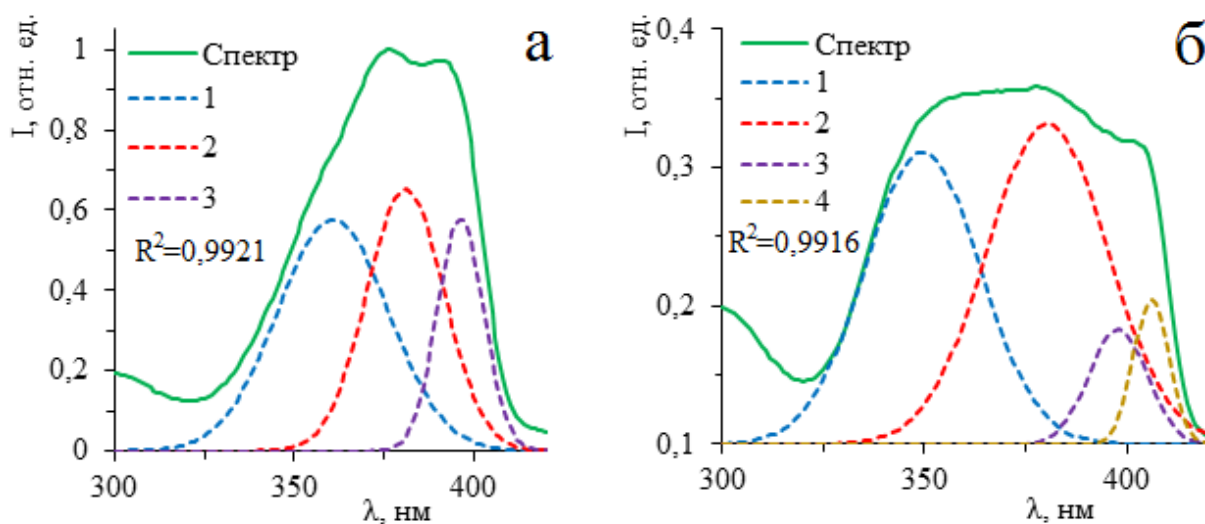


Рисунок 67 - Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{рег}}=465$ нм) ПК пленок **МПР** с различным содержанием **2**: 0,1 % (а) и 0,8 % (б). Субкомпоненты получены разложением по функциям Гаусса (линии 1-4). Результирующие

контуры совпадают с экспериментальными спектрами

Проведенные исследования кинетики затухания люминесценции подтверждают предположение о формировании супрамолекулярных комплексов (таблица 7). Для пленки с низкой концентрацией **2** (0,01 %) кинетика затухания люминесценции моноэкспоненциальна. При повышении концентрации до 0,8 % кинетика характеризуется наличием короткоживущего (τ_1) и долгоживущего (τ_2) процессов при регистрации в коротковолновой области спектра (420 нм), что указывает на существование мономерной люминесценции и люминесценции агрегатов. При регистрации в длинноволновой области спектра (470 нм) τ_1 отсутствует, при этом появляется долгоживущий процесс τ_3 , соответствующий люминесценции эксимеров **2**. Из время-разрешенных спектров люминесценции (рисунок 68) видно, что в начальный момент времени после возбуждения регистрируются только полосы мономерной люминесценции (410 и 425 нм). Через 1,5 нс появляется полоса 460 нм, соответствующая люминесценции J-агрегатов, а также длинноволновое плечо эксимерной люминесценции ~490 нм. Через 3,5 нс спектр становится идентичен стационарному спектру люминесценции (рисунок 68б).

Таблица 7 - Результаты анализа кинетики затухания кинетики затухания флуоресценции **2** в ПК пленках **МПР**

Концентрация, %	$\lambda_{\text{рег}}$, нм	τ_1 , нс (A_1 , %)	τ_2 , нс (A_2 , %)	τ_3 , нс (A_3 , %)	$\tau_{\text{ср}}$, нс
0.01	420	1,7 (100)	—	—	1,7
0.8	420	1,4 (68)	2,8 (32)	—	1,8
	470	—	2,7 (73)	10,2 (27)	4,7

Пр и м е ч а н и е : А — Относительная интенсивность процесса затухания.

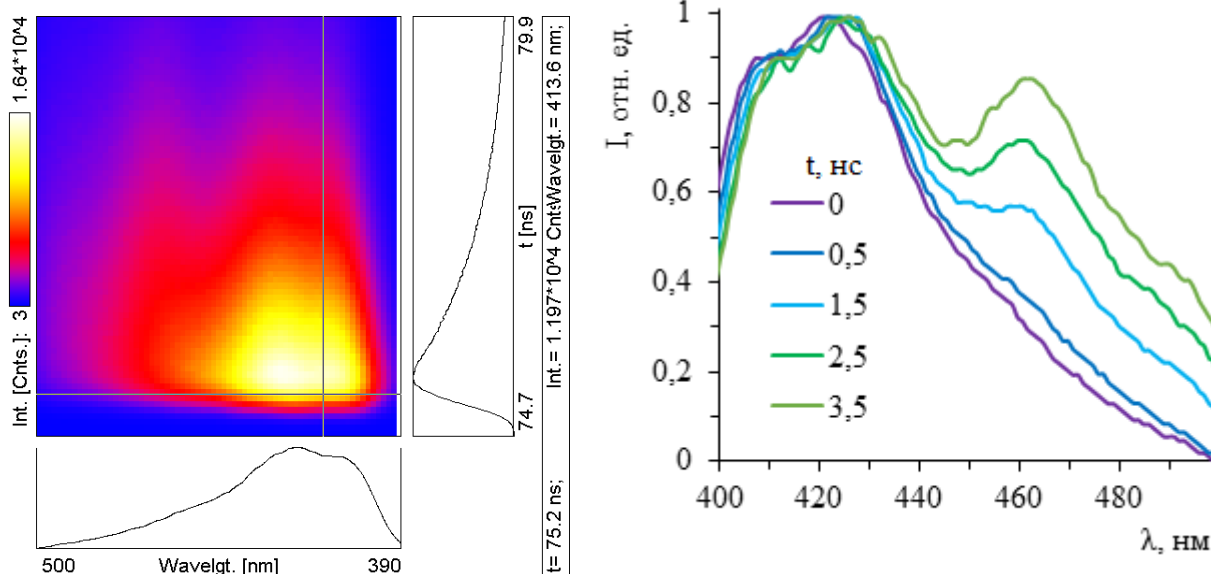


Рисунок 68 - Нормализованные разрешенные во времени спектры люминесценции ПК пленки **МПР**, допированной **2** (концентрация 0,8 %), зарегистрированные через различные промежутки времени с момента возбуждения

Таким образом, повышение содержания люминофора в полимерной матрице приводит к формированию супрамолекулярных структур, что приводит к существенному изменению спектральных свойств ПЛК: батохромному смещению максимума спектра люминесценции и появлению новых длинноволновых полос, соответствующих эмиссии агрегатов и эксимеров.

4.1.2 Диметиламиностирил β -дикетонаты дифторида бора

Для диметиламиностирил- β -дикетонатов дифторида бора зафиксировано образование агрегатов в воде методом динамического рассеяния света [47], однако агрегация сопровождается полным тушением флуоресценции. Данный эффект известен как тушение, индуцированное агрегацией, и характерен для плоских молекул люминофоров [171]. В связи с этим были исследованы спектральные свойства люминофора **10** (рисунок 37), различные концентрации которого были введены в ПС матрицу.

В спектре люминесценции ПС пленки **МПР**, допированной **10** (концентрация 0.01 %), наблюдается длинноволновое плечо ~ 620 нм (рисунок 69). Было проведено разложение спектра на субкомпоненты по функции Гаусса, выделены 2 компоненты 567 и 604 нм, соответствующие основной полосе и длинноволновому плечу.

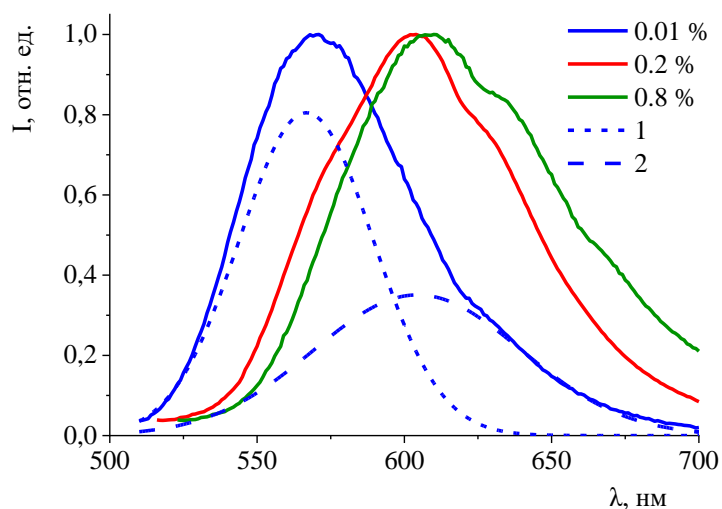


Рисунок 69 - Нормированные спектры люминесценции ПС пленок **МПР**, допированных **10** ($\lambda_{\text{возб}} = 530$ нм), с различным содержанием люминофора. Для концентрации 0.01 % выполнено разложение спектра на субкомпоненты по функции Гаусса, $R^2=0,9913$.

При повышении концентрации люминофора с 0,01 % до 0,2 % максимум спектра люминесценции ПС пленки **МПР**, допированной **10**, батохромно смещается с 567 нм до 604 нм (рисунок 69), что соответствует положению длинноволновой компоненты (604 нм) в спектре пленки с низкой концентрацией 0.01 %. Полоса 567 нм, соответствующая коротковолновой компоненте, вырождается в низкоинтенсивное плечо, также появляется длинноволновое плечо в области ~ 630 нм. Кроме того, при увеличении концентрации до 0,2% максимумы люминесценции ПС и ПК пленок совпадают (рисунок 70). Дальнейшее увеличение концентрации до 0,8 % не приводит к существенным изменениям спектра (рисунок 69).

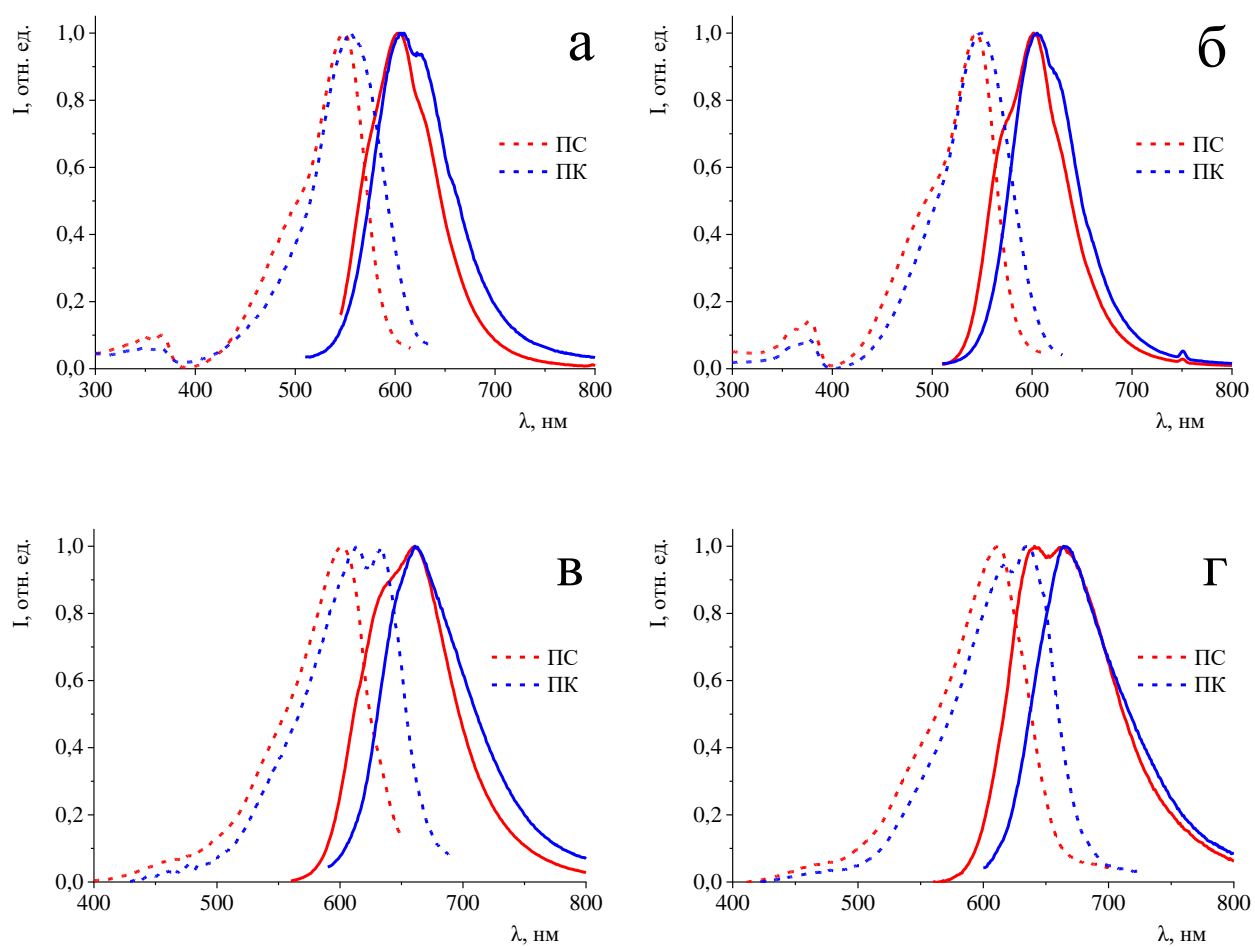


Рисунок 70 - Нормализованные спектры возбуждения люминесценции (сплошная линия) и люминесценции (пунктирная линия) ПС и ПК пленок МПР, допированных **10** (а), **11** (б), **12** (в) и **13** (г) (концентрация 0,2%)

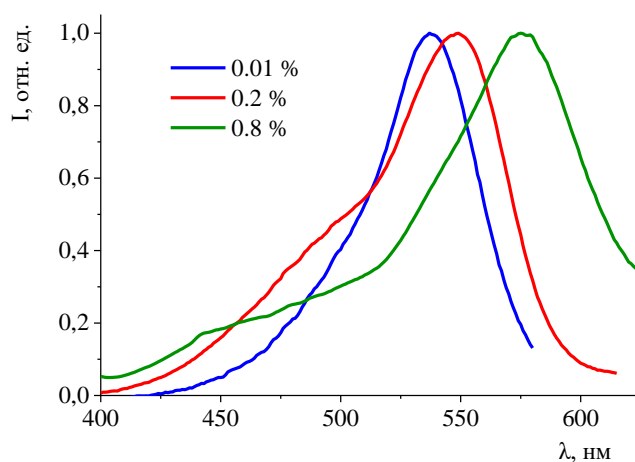


Рисунок 71 - Нормализованные спектры возбуждения люминесценции ПС пленок МПР, допированных различными концентрациями **10**

Увеличение концентрации с 0.01% до 0.8% приводит к значительному смещению максимума возбуждения люминесценции в длинноволновую область с 537 до 574 нм (рисунок 71). Этот эффект также можно объяснить появлением полосы возбуждения люминесценции агрегатов, характерной для насыщенных растворов люминесцентных красителей [47]. Для растворов β -дикетонатов дифторида бора спектр поглощения часто не изменяется; образование агрегатов проявляется только в появлении длинноволновых полос возбуждения на краю спектра поглощения [36].

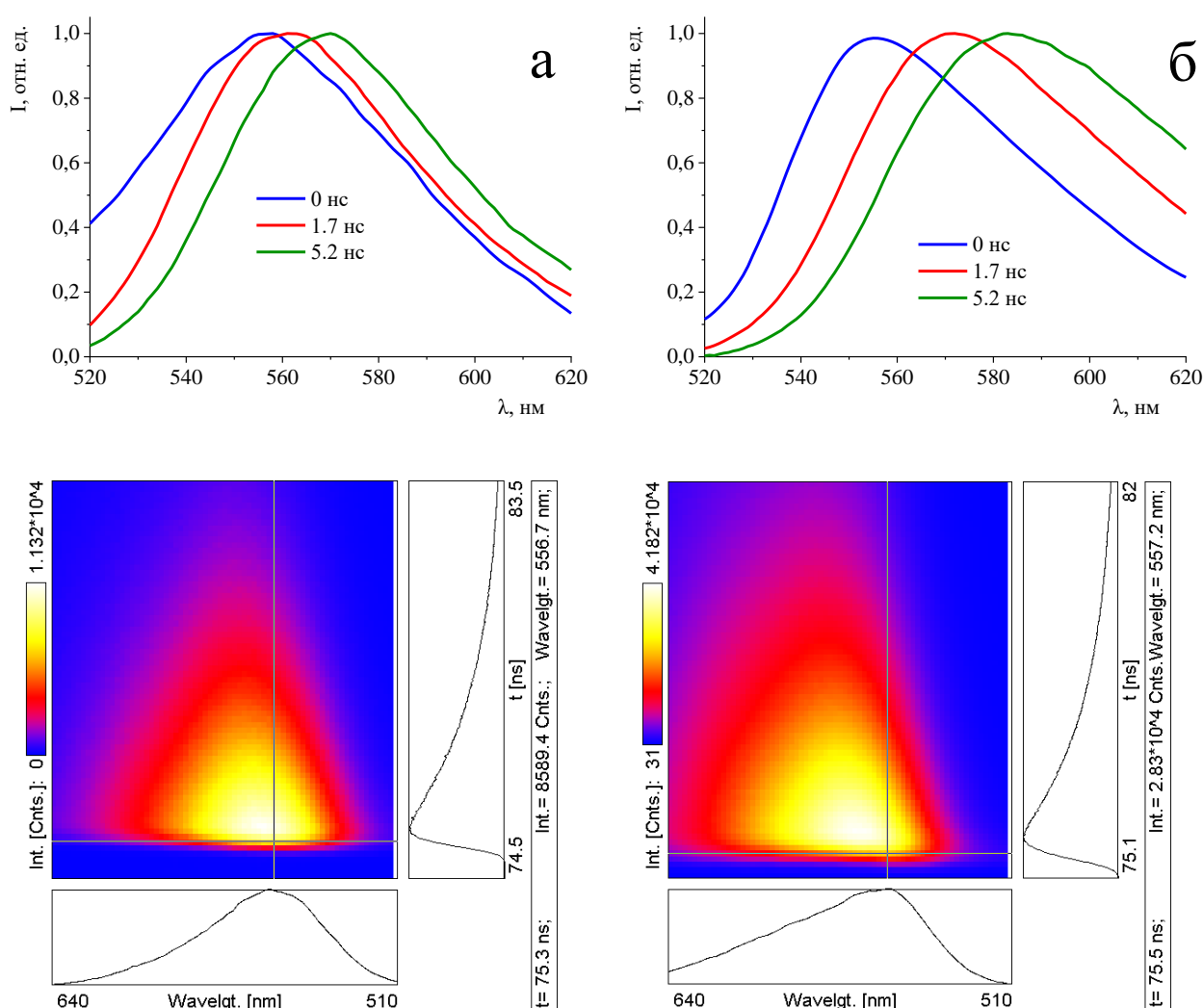


Рисунок 72 - Нормализованные разрешенные во времени спектры ПС пленки МПР, допированной **10** (концентрация 0.01% (а) и 0.2% (б)), зарегистрированные через различные промежутки времени с момента возбуждения

Была изучена кинетика люминесценции ПС пленки МПР, допированной **10**, с концентрациями 0,01 % и 0,2 %, а также записаны разрешённые во времени спектры люминесценции (рисунок 72).

Разрешенные во времени спектры люминесценции ПС пленки МПР, допированной **10** (концентрация 0,01%), показывают, что наблюдается батохромный сдвиг на 14 нм за 5,2 нс (рисунок 72а). Положение максимума люминесценции в последнем спектре (567 нм) (рисунок 72а) соответствует максимуму стационарного спектра флуоресценции (рисунок 69). Более того, структура полосы меняется. В начальный момент времени полоса люминесценции имеет симметричную колоколообразную форму. Через некоторое время интенсивность коротковолнового края спектра люминесценции уменьшается, а длинноволнового края увеличивается. Разница между положениями максимумов начального и конечного спектров люминесценции пленки ПК более значительна и составляет 22 нм за 5,2 нс (рисунок 73).

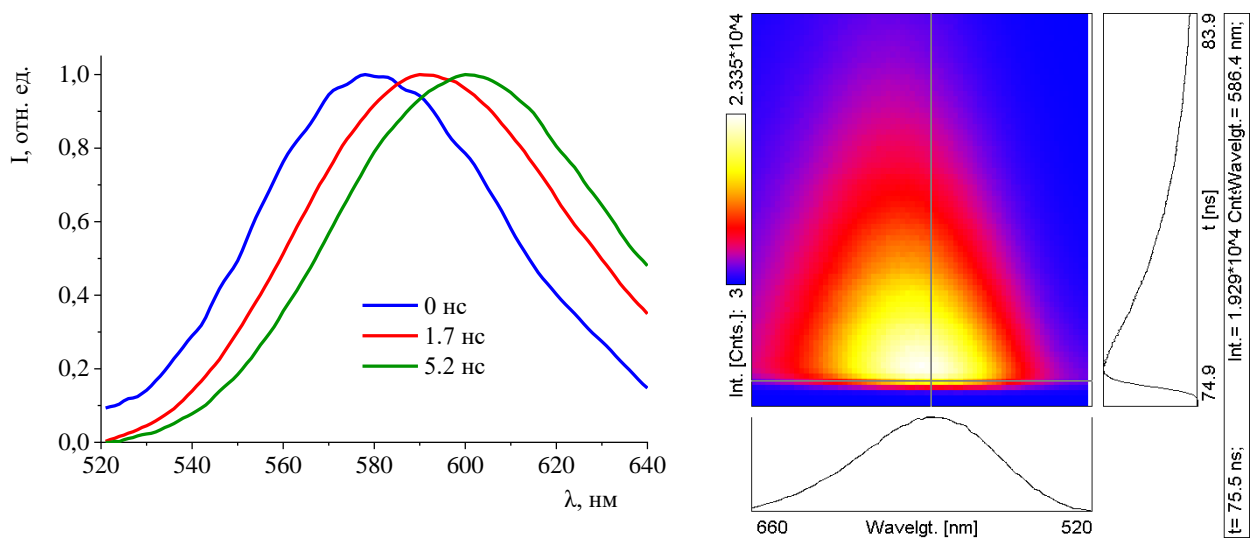


Рисунок 73 - Нормализованные разрешенные во времени спектры спектры люминесценции ПК пленки МПР, допированной **10** (концентрация 0,01%), зарегистрированные через различные промежутки времени с момента возбуждения

Для концентрации красителя в пленке 0,2% также, как и для 0,01%, наблюдается батохромное смещение максимума в разрешенных во времени спектрах люминесценции, однако оно более существенно и составляет 30 нм за 5,2 нс (рисунок 72б). С течением времени наблюдается существенное увеличение полуширины полосы люминесценции в разрешенных во времени спектрах пленки 0,2 % с 61 нм до 75 нм, в то время как для 0,01 % полуширина относительно постоянна и составляет ~57 нм.

Таблица 8 - Результаты анализа кинетики затухания люминесценции **10** в пленках **МПР**

Концентрация красителя, %	Полимерная матрица	$\lambda_{\text{рег}}$, нм	τ_1 , нс (A_1 , %)	τ_2 , нс (A_2 , %)	$\tau_{\text{ср}}$, нс
0.01	ПС	540	2.2 (100)	—	2.2
		560	2.2 (44)	3.1 (56)	2.7
		580	—	3.3 (100)	3.3
	ПК	540	2.4 (100)	—	2.4
		560	2.5 (85)	4.1 (15)	2.7
		580	2.8 (63)	3.5 (37)	3.1
		600	—	3.6 (100)	3.6
0.2	ПС	540	1.2 (54)	2.9 (46)	2
		580	1.6 (11)	3.5 (89)	3.3

Пр и м е ч а н и е : А — относительная интенсивность процесса затухания.

Было проведено исследование кинетики затухания люминесценции ПС и ПК плёнок **МПР**, допированных **10** (концентрация 0.01 %) (таблица 8). В коротковолновой области спектра люминесценции ПС плёнок ($\lambda_{\text{рег}}=540$ нм) кинетика может быть описана моноэкспоненциальной функцией (τ_1). В максимуме стационарного спектра люминесценции ($\lambda_{\text{рег}} = 560$ нм) кинетика

затухания биэкспоненциальна, появляется долгоживущая компонента (τ_2). При дальнейшем увеличении длины волны регистрации короткоживущая компонента исчезает. Кинетика затухания люминесценции плёнки 0.2% является биэкспоненциальной (таблица 8), при этом вклад долгоживущей компоненты и, следовательно, среднее время жизни увеличивается при увеличении длины волны регистрации (рисунок 74).

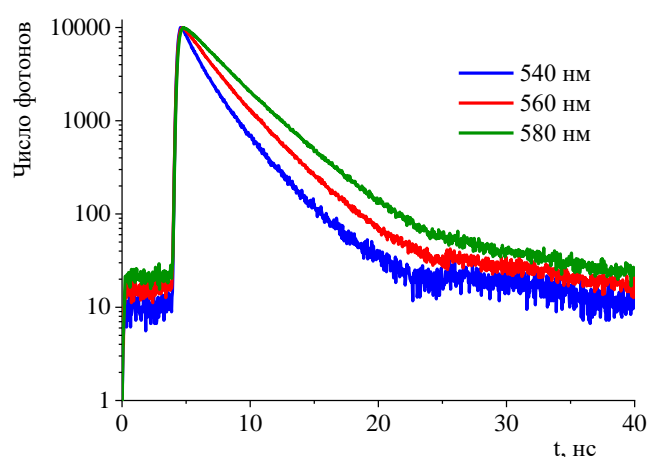


Рисунок 74 - Кривые затухания люминесценции ПС пленки МПР, допированной **10** (концентрация 0,2 %)

Короткоживущую компоненту τ_1 , вклад которой уменьшается с увеличением $\lambda_{\text{рег}}$ (таблица 8), можно связать с мономерной люминесценцией красителя. Наличие в кинетике затухания люминесценции долгоживущей компоненты τ_2 , вклад которой увеличивается с увеличением $\lambda_{\text{рег}}$ (таблица 8), указывает на формирование агрегатов молекул **10-13** в ПС и ПК матрицах. Более полярная ПК матрица способствует более интенсивному формированию агрегатов красителей **10-13**, что подтверждается большим КВ (таблица 8) и большим смещением максимума люминесценции в разрешенных во времени спектрах люминесценции (рисунок 72, 73).

Интенсивность коротковолновой полосы мономерной люминесценции в стационарных спектрах люминесценции пленок с высоким содержанием красителя может быть увеличена путем использования стеклянной подложки

(рисунок 75а). Так, для ПС пленки **МПР**, с концентрацией 0,2 % красителя **10**, нанесенной на стеклянную подложку, максимум люминесценции гипсохромно смещается ($\lambda_{\text{люм}}=581$) (рисунок 75б) и соответствует спектру пленки с низкой концентрацией 0,01 % (рисунок 69), что может быть объяснено эффектом подложки.

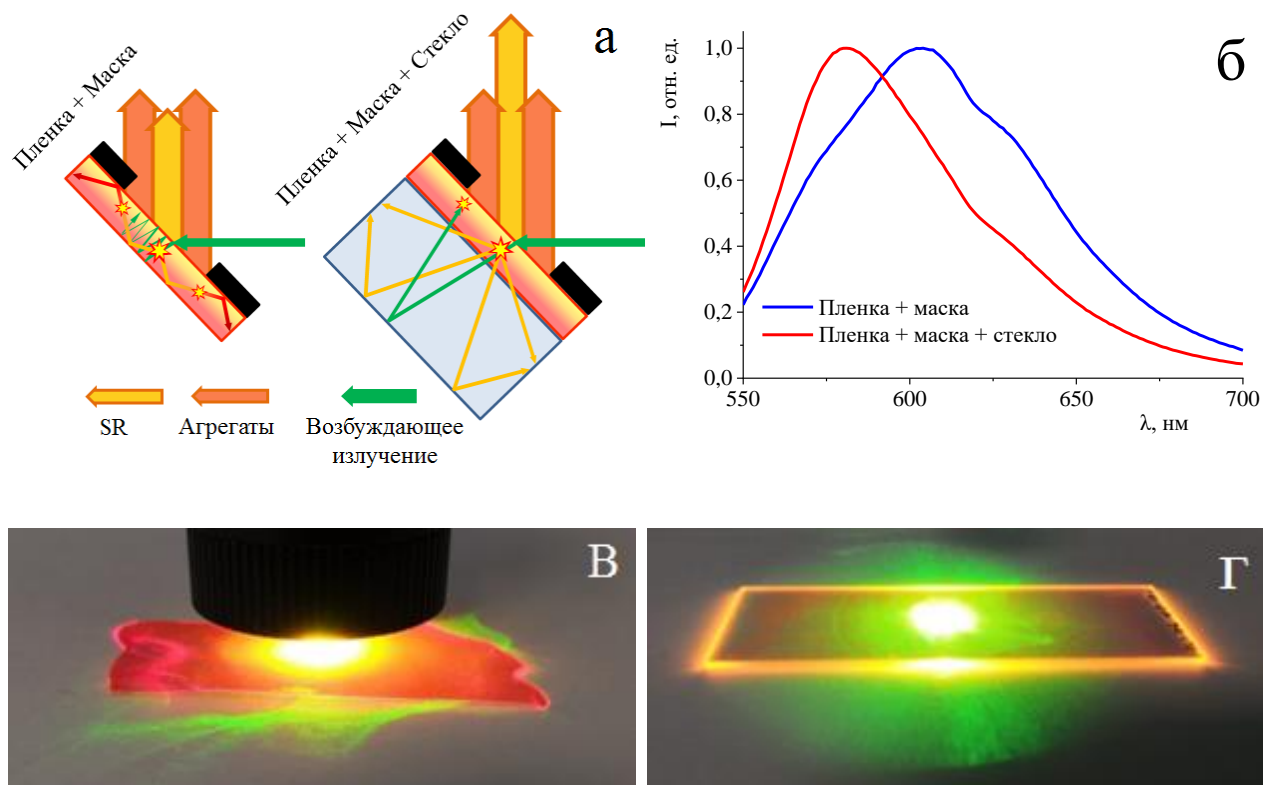


Рисунок 75 - а) Схема регистрации стационарного спектра люминесценции пленки **МПР**, допированной **10**, без стеклянной подложки (слева) и с ней (справа); внешнее отражение не указано.

б) Нормированные спектры люминесценции ПС плёнки **МПР**, допированной **10** (концентрация 0,2 %), записанные с использованием различных схем регистрации.

с) Фотография ПС пленки **МПР**, допированной **10** (концентрация 0.2 %), при облучении зелёным лазером ($\lambda=530$ нм).

д) Фотография ПС пленки **МПР**, допированной **10** (концентрация 0.2 %), на стекле при облучении зелёным лазером ($\lambda=530$ нм)

При записи стационарных спектров люминесценции в пленке, нанесенной на стеклянную подложку (рисунок 75а), поглощается только часть возбуждающего излучения. Непоглощённое возбуждающее излучение проникает в стеклянную подложку из-за близости показателей преломления пленки и стекла ($n_{ст}=1.5$; $n_{ПС}=1.59$; $n_{ПК}=1.586$), проходит значительный оптический путь до границы раздела фаз "стекло-воздух", где частично отражается и повторно поглощается в пленке. В связи с тем, что время жизни мономерной люминесценции меньше времени жизни люминесценции агрегатов, ($\tau_1 < \tau_2$) (таблица 8), и спектры мономерной люминесценции перекрываются со спектрами возбуждения люминесценции, количество центров мономерной люминесценции в единицу времени увеличено относительно количества центров люминесценции из агрегированного состояния. Кроме того, уменьшается влияние самопоглощения на спектр люминесценции в результате выхода люминесценции из слоя пленки в подложку: при облучении зелёным лазером ($\lambda=530$ нм) цвет люминесценции торца меняется с красного для пленки без подложки (рисунок 75в) на оранжевый для пленки на стеклянной подложке (рисунок 75г). Таким образом, эффект подложки приводит к увеличению интенсивности коротковолновой полосы в стационарных спектрах люминесценции. Обычно при регистрации спектров люминесценции данный эффект считается негативным явлением [172,173]. Однако при использовании стеклянной подложки совместно с пленками с несколькими центрами эмиссии эффект подложки позволяет интенсифицировать короткоживущего процесса, в данном случае мономерную люминесценцию красителя.

4.2 Влияние скорости формирования полимерного материала на люминесцентные свойства полимерных композиций

На спектральные свойства ПЛК, допированных β -дикетонатами бора, влияет не только концентрация люминесцентного красителя, но и скорость

формования пленки. Влияние данного эффекта рассмотрено на примере пленок **МПН** и **МПР**, скорость формования которых существенно различается.

4.2.1 Дибензоилметанаты дифторида бора

Для пленок, допированных высокими концентрациями дибензоилметанатов дифторида бора (рисунок 35), соотношение между центрами мономерной люминесценции и люминесценции агрегатов также зависит от скорости формования, что будет рассмотрено на примере **2**.

На рисунке 76 представлены спектры люминесценции ПС пленок **МПР** и **МПН**, допированных **2**, с концентрациями люминофора 0,1 и 0,2 %. В спектрах люминесценции наблюдаются две ярко выраженных полосы (430 и 470 нм), при этом с увеличением концентрации люминофора интенсивность длинноволновой полосы относительно коротковолновой возрастает. Для пленок **МПН** скорость формования существенно выше по сравнению с **МПР** за счёт потока воздуха, нагнетаемого компрессором, который разбивает струю раствора на мелкие капли и создает вынужденную конвекцию паров растворителя. Доминирующей полосой в спектре люминесценции пленок **МПН** является полоса мономерной люминесценции 430 нм (рисунок 77а), что связано с быстрым затвердеванием пленки в результате ускоренного испарения растворителя и существенно меньшим временем для самоорганизации молекул люминофора. Пленки **МПР** формируются существенно дольше, так как унос паров растворителя от поверхности пленки осуществляется только за счёт свободной конвекции. В результате в пленке **МПР** образуется значительно больше центров люминесценции агрегатов, полоса которых в спектре люминесценции становится доминирующей (рисунок 77б).

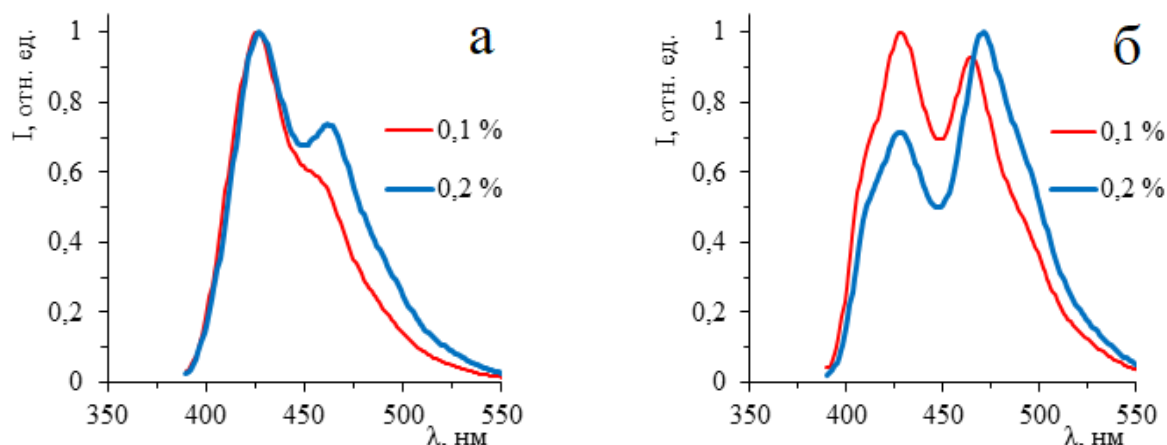


Рисунок 76 - Нормализованные спектры в люминесценции ($\lambda_{\text{возб}}=375$ нм) ПС пленок **МПН** (а) и **МПП** (б), допированных различными концентрациями **2**

Также было проведено разложение спектров пленок **МПН** и **МПП** (концентрация 0,2 %) на субкомпоненты по функциям Гаусса (рисунок 77). Для пленки **МПН** было выделено четыре компонента, для пленки **МПП** — пять (таблица 9). Коротковолновые λ_1 и λ_2 соответствуют колебательной структуре мономерной люминесценции **2**, а полосы λ_3 и λ_4 — люминесценции J-агрегатов [98]. Компонента λ_5 соответствует люминесценции эксимеров [174].

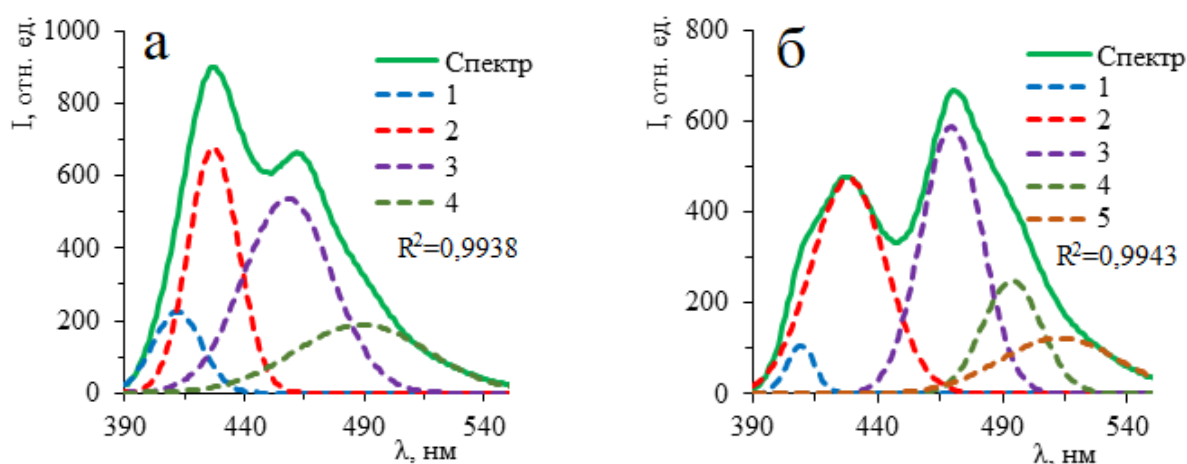


Рисунок 77 - Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{возб}}=375$ нм) ПС пленок **МПН** (а) и **МПП** (б), допированных **2** (концентрация 0,2 %), разложенные на субкомпоненты по функциям Гаусса (линии 1-5). Результирующие контуры совпадают с экспериментальными спектрами

Таблица 9 - Результаты разложения по функциям Гаусса спектров люминесценции ПС плёнок, допированных **2** (концентрация 0,2 %)

Компоненты	Положение субкомпонент	
	Пленка МПН	Пленка МПП
λ_1 , нм	412	409
λ_2 , нм	427	428
λ_3 , нм	458	469
λ_4 , нм	488	493
λ_5 , нм	—	513

Таким образом, скорости формования пленок **МПН** и **МПП** существенно различаются, что оказывает влияние на формирование центров люминесценции **2**. В процессе формования пленки по мере испарения растворителя жёсткость окружения молекул люминофора увеличивается, при этом ухудшается растворимость люминофора, так как полимерная матрица обладает меньшей растворяющей способностью, чем низкомолекулярный органический растворитель (1,2-дихлорэтан). При быстром высыхании пленки **МПН** (время формования около 1 мин) крупные супрамолекулярные структуры не успевают сформироваться, в результате такая пленка проявляет в основном коротковолновую мономерную люминесценцию и эмиссию агрегатов, при этом имеет однородную визуально прозрачную структуру. При медленном высыхании пленки **МПП** (время формования около 1 ч) формируются более крупные визуально обнаружимые вкрапления кристаллов, которые проявляют длинноволновую эмиссию эксимеров. В результате пленки имеют различный цвет люминесценции (**МПН** — голубой; **МПП** — аквамаринный).

4.2.2 Диметиламиностирил β -дикетонаты дифторида бора

Для пленок **МПН**, допированных диметиламиностирил β -дикетонатами дифторида бора (рисунок 37), наблюдается разница в спектральных свойствах верхней (контактирующей с атмосферой) и нижней

(контактирующей с подложкой) поверхностей из-за градиента скорости испарения по толщине пленки. Влияние данного эффекта рассмотрено на примере **10**. Верхний слой плёнки МПН, допированной **10** (концентрация 0.2 %), образован в результате высокой скорости испарения растворителя. При регистрации спектра люминесценции с верхней поверхности ПС пленки МПН (рисунок 78а) доминирующей является коротковолновая полоса мономерной эмиссии ($\lambda_{\text{люм}}=576$ нм) (рисунок 78б). В нижнем слое, напротив, скорость формирования ниже, в результате чего молекулы красителя могут агрегироваться в свободном объёме полимерной матрицы, что характерно, например, для цианиновых красителей [175]. Поэтому в спектре люминесценции, регистрируемом с нижней поверхности (рисунок 78а), основной является полоса эмиссии агрегатов ($\lambda_{\text{люм}}=602$ нм) (рисунок 78б).

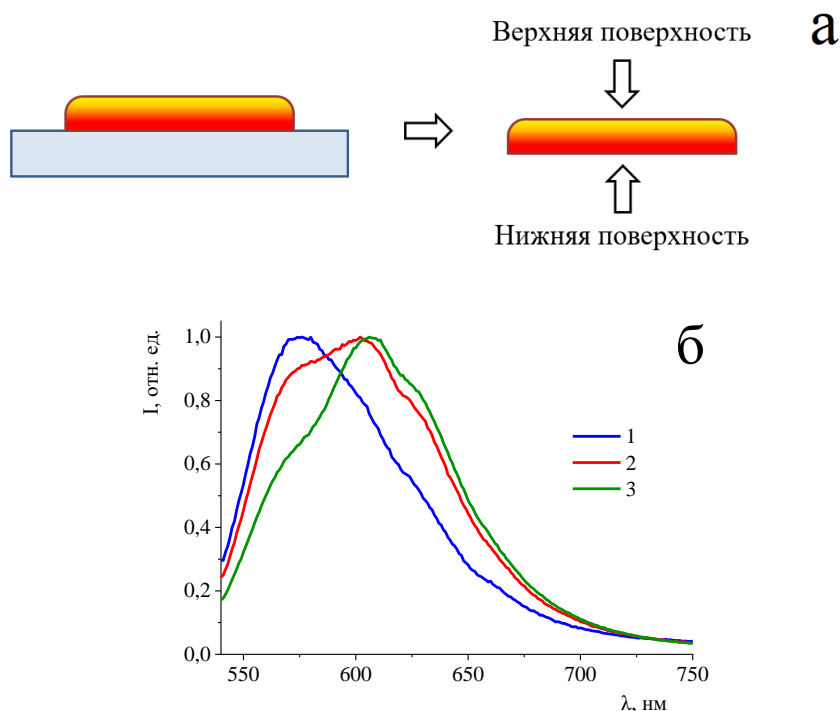


Рисунок 78 - а) Верхняя и нижняя поверхности пленки, сформированной методом МПН.

б) Нормализованные спектры люминесценции ПС пленки МПН, допированной **10** (концентрация 0,2 %): верхняя поверхность пленки (1), нижняя поверхность пленки до отжига (2) и после отжига (3)

Путем термического воздействия на полимерную матрицу возможно изменение спектральных характеристик пленок за счет релаксации макромолекул. Так, после отжига ПС пленки МПН, допированной **10** (концентрация 0,2 %), в течение 7 ч при температуре 90 °С спектр люминесценции изменяется: снижается интенсивность коротковолновой полосы эмиссии мономеров, наблюдается батохромное смещение максимума спектра люминесценции на 4 нм (рисунок 78б), что свидетельствует о формировании об агрегации красителя.

4.3 Влияние жесткости полимерной матрицы на люминесцентные свойства полимерных композиций

Известно, что введение люминофора в жёсткую или вязкую матрицу способствует реализации ФКТ [104]. Для β -дикетонатов дифторида бора, традиционно считающихся флуоресцентными красителями, которые проявляют фосфоресценцию только при низких температурах, введение в полимерную матрицу (например, ПЛА [58], ПММА [54]) также может приводить к появлению ФКТ, которая, однако, тушится кислородом воздуха из-за триплетной природы молекул O_2 [58].

Полученные ПК пленки, допированные дибензоилметанатами и бензоилацетонатами дифторида бора (**1-6**, **17-19**, концентрация 0,8 %), при облучении низкоинтенсивным источником возбуждающего излучения (например, ртутная УФ-лампа, УФ-светодиод) на воздухе не проявляют послесвечения, характерного для ФКТ или ЗФ. При облучении интенсивным УФ-лазером в течение короткого промежутка времени (~1-2 с) пленки демонстрировали яркую флуоресценцию (таблица 6). Однако при увеличении времени облучения пленок до ~10-20 с при комнатной температуре на облученном участке пленки невооружённым глазом наблюдается длительное послесвечение (рисунок 79). Спектральные свойства и времена жизни послесвечения люминофоров **1-6** и **17-19** представлены в таблице 10 [176].

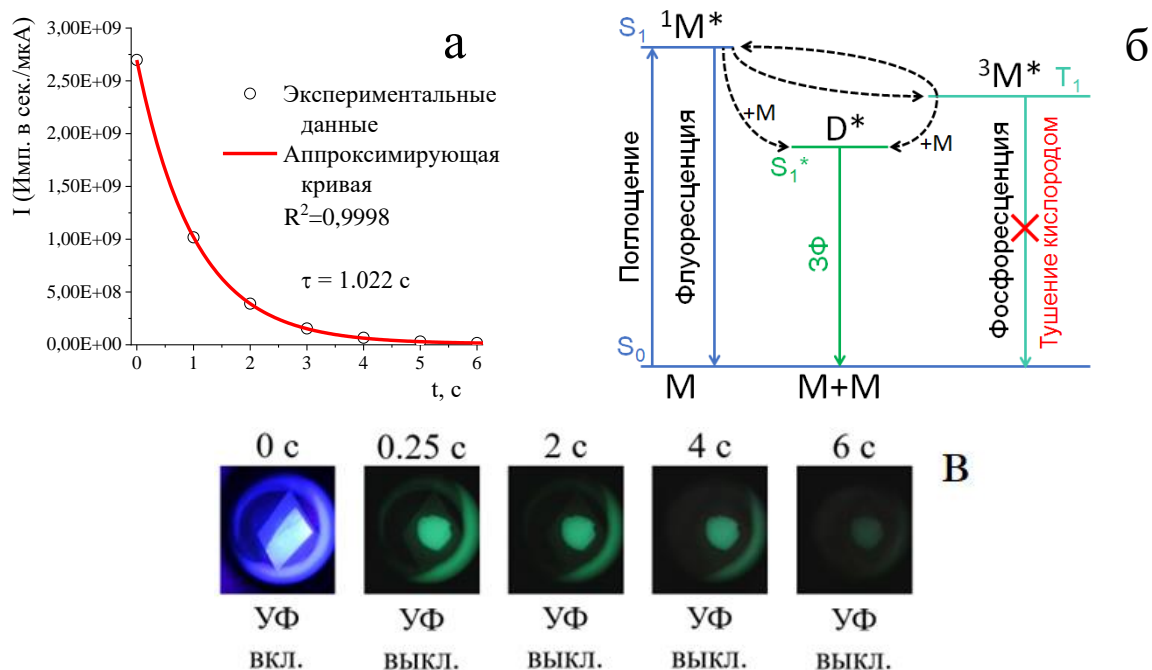


Рисунок 79 - Кривая затухания послесвечения (а), диаграмма Яблонского для электронных переходов (б) и фотографии (в) ПК пленки **МПР**, допированной **2** (концентрация 0,8 %), под облучением УФ-лазера ($\lambda=365$ нм) и после удаления облучения

Таблица 10 - Спектральные свойства ПК пленок **МПР**, допированных **1-6** и **17-19** (концентрация 0,8 %)

Люминофор	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{флуор}}$, нм	$\lambda_{\text{фосф}}$, нм (77 К) в ПЛА [58]	$\lambda_{\text{зф}}$, нм	$\tau_{\text{зф}}$, мс
1	385	418	486	503	1 013
2	390	428	—	504	1 022
3	392	427	—	502	1 375
4	398	440	494	508	991
5	410	450	505	517	920
6	403	449	—	520	109
17	359	399	—	490	1 312
18	371	412	—	520	870
19	348	442	522	535, 580	1 518

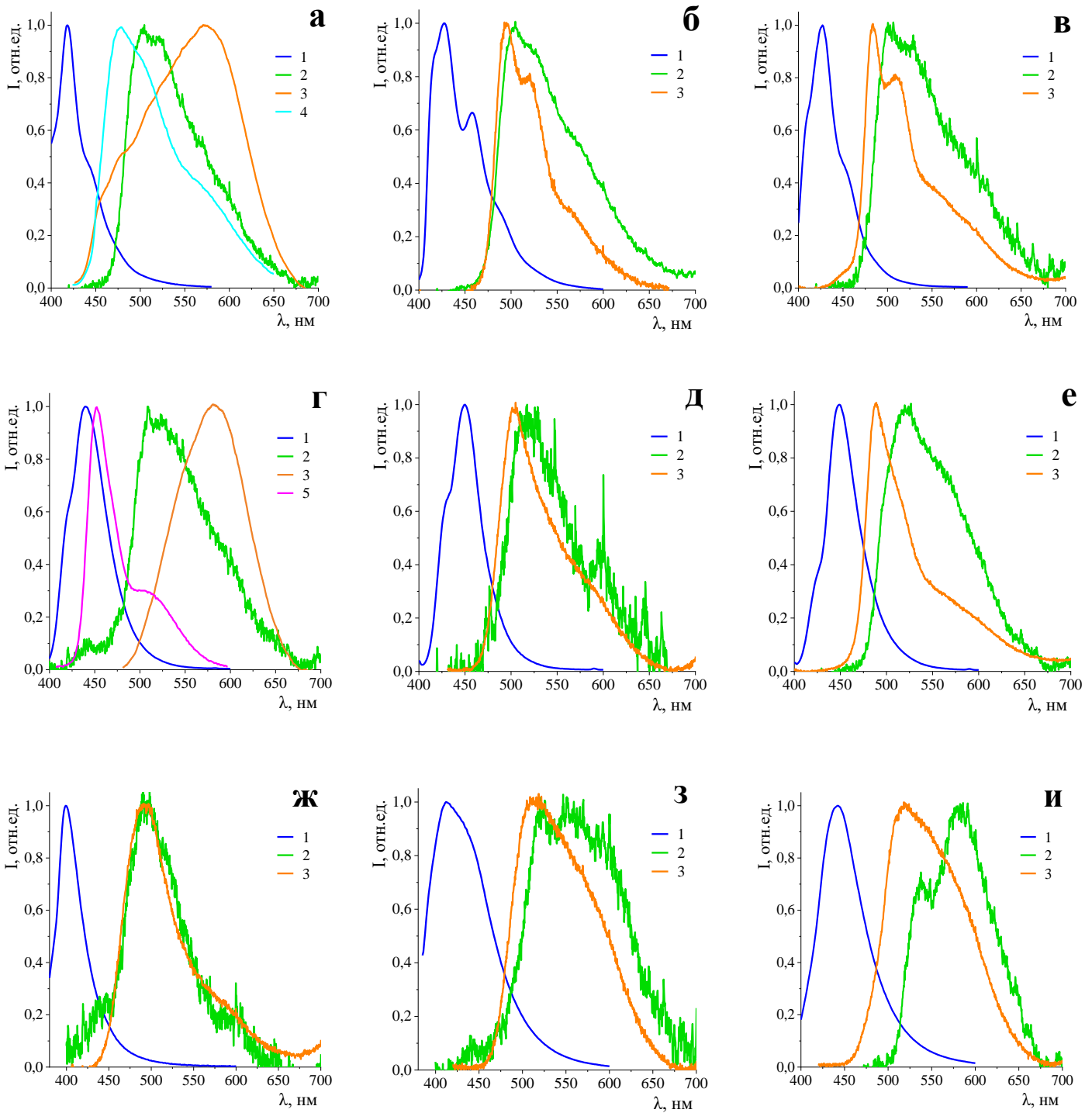


Рисунок 80 - Нормализованные стационарные спектры фотолюминесценции (1) и спектры послесвечения (2), индуцированного лазерным УФ-излучением ($\lambda_{\text{возб}}=370$ нм), ПК пленок МПР, допированных люминофорами **1-6** (а-е) и **17-19** (ж-и) (концентрация 0,8 %), в сравнении со спектрами фотолюминесценции кристаллов люминофоров (3). Все спектры получены при комнатной температуре. Для **1** также представлен спектр люминесценции в кристаллическом состоянии при температуре 77 К (4). Для **4** представлен спектр концентрированного ($C = 0.2$ моль/л) раствора в хлороформе (5) при комнатной температуре

Спектры послесвечения существенно батохромно смещены относительно стационарных спектров люминесценции исследуемых пленок (рисунок 80), при этом они не соответствуют полосам флуоресценции (таблица 10). При низких концентрациях люминофоров **1-6** и **17-19** в полимерной матрице (0.01 % и ниже) послесвечение не наблюдается. Однако при концентрации люминофоров в пленках 0,05 % и выше становится возможной реализация послесвечения, положение максимума и структура спектра которого остаются неизменными (рисунок 81).

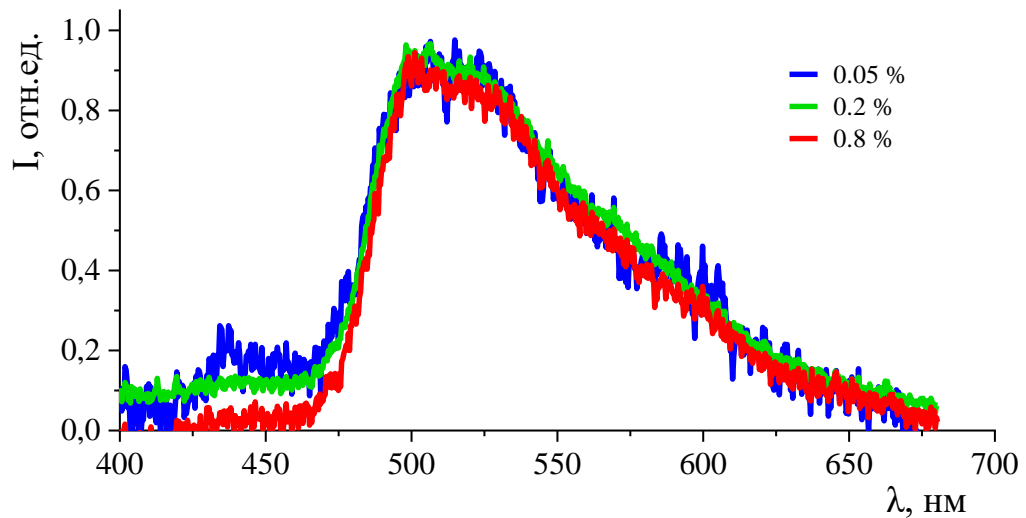


Рисунок 81 - Нормализованные спектры послесвечения ПК пленок **МПР**, допированных различными концентрациями **2**

Известно, что β -дикетонаты дифторида бора характеризуются высокими значениями коэффициентов молярной экстинкции [9]. В результате в области воздействия интенсивного возбуждающего УФ излучения на пленку происходит интенсивное поглощение световой энергии и её частичное рассеивание в виде тепла, что приводит к локальному увеличению температуры пленки на 1-2 °С (рисунок 82). На этом принципе, например, основан фотомеханический эффект в полимерных пленках, допированных β -дикетонатами дифторида бора [14,97]. Локальный нагрев пленки приводит к увеличению свободного объема в этой области [177]. Это

увеличивает подвижность молекул люминофора, которые находятся в расширенном свободном объеме полимерной матрицы, относительно таковых в холодных участках пленки.

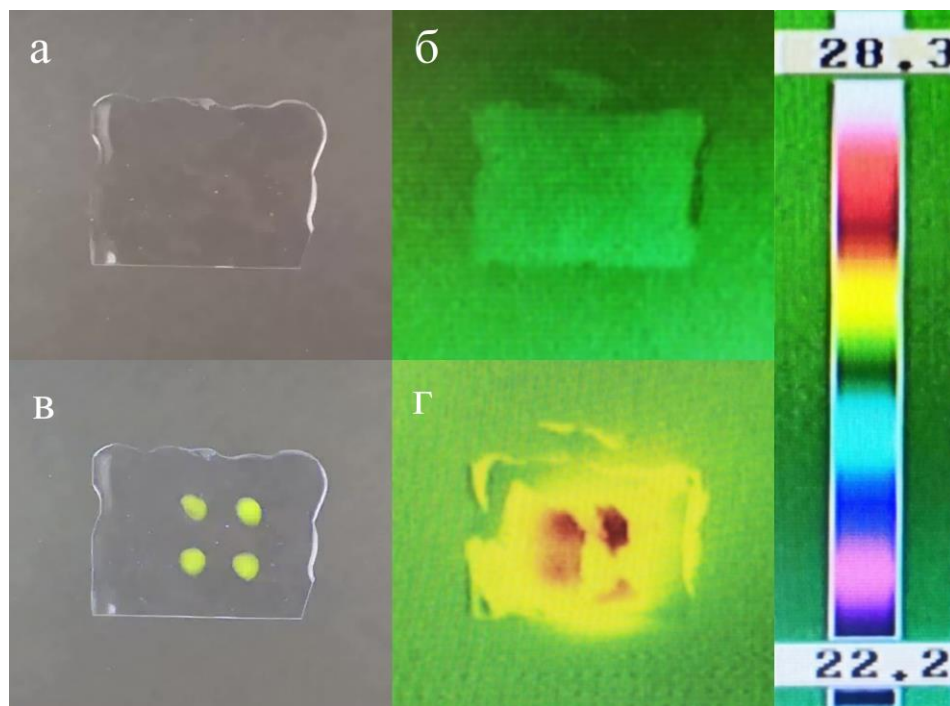


Рисунок 82 - Фотографии ПК пленки **МПР**, допированной **19** (концентрация 0,8 %), до активации послесвечения (а, б) и после (в, г) при естественном освещении (а, в) и с использованием инфракрасного тепловизора (б, г). Также показана температурная шкала тепловизора в градусах Цельсия.

Примечание: Распределение областей с активированным послесвечением в форме квадрата связано с расположением УФ-диодов в источнике возбуждающего света (УФ-фонарь 365 нм)

Кроме того, для β -дикетонатов дифторида бора характерна высокая полярность молекул [100], что обуславливает склонность данных соединений к самоорганизованной агрегации и самосборке [90,98,178]. Действительно, для большинства β -дикетонатов дифторида бора характерна плоская геометрия [98,127,150], которая способствует образованию J-агрегатов в основном состоянии и эксимеров в возбужденном состоянии. Кроме того,

β -дикетонаты дифторида бора способны к фотоиндуцированному образованию эксимеров под действием УФ-облучения [77]. Таким образом, при облучении участка пленки УФ-лазером происходит нагрев и увеличение свободного объёма, в котором соседние молекулы люминофора формируют эксимеры.

Скорость интеркомбинационной конверсии для димеров заметно увеличивается по сравнению с одиночными молекулами благодаря уменьшению энергетических щелей между синглетным и триплетным возбужденными состояниями. Это облегчает преобразование синглетного состояние в триплетное и обратно [179]. Например, энергетический уровень эксимеров **19** близок к триплетному, в результате чего возможна триплет-триплетная аннигиляция с формированием эксимера [180]. Таким образом, наблюдаемое при комнатной температуре индуцированное УФ-лазером послесвечение ПК пленок, допированных исследуемыми β -дикетонатами дифторида бора, может быть отнесено к эксимерной ЗФ типа Р. Кроме того, известно, что интенсивность ЗФ типа Р имеет квадратичную зависимость от интенсивности возбуждающего света [181]. В результате эксимерная ЗФ активируется именно в зонах облучения пленок высокоинтенсивным лазерным излучением.

Спектры люминесценции β -дикетонатов дифторида бора в кристаллическом состоянии характеризуются наличием нескольких фотолюминесцентных центров, включая эксимеры, в зависимости от упаковки молекул люминофора [30]. Чтобы подтвердить эксимерную природу послесвечения, было проведено подробное исследование структуры спектров фотолюминесценции изучаемых β -дикетонатов дифторида бора в кристаллическом состоянии и спектров ЗФ (рисунок 80). Было проведено разложение спектров люминесценции красителей в кристаллическом состоянии и спектров послесвечения по функциям Гаусса (Приложение 1). Положения выделенных субкомпонент в спектрах люминесценции

красителей в кристаллическом состоянии соотносятся с положением субкомпонент в спектрах послесвечения в ПК-матрице (таблица 11).

Таблица 11 - Результаты разложения по функциям Гаусса спектров фотолюминесции дибензоилметанатов (**1-6**) и бензоилацетонатов (**17-19**) дифторида бора в кристаллическом состоянии и спектров послесвечения в ПК-пленке **МПР** (концентрация 0,8 %). Спектры с нанесенными субкомпонентами представлены в Приложении 1.

Люминофор	Положение субкомпонент	
	Кристаллическое состояние	ПК пленка
1	462	—
	505	506
	578	558
2	491	497
	517	521
	553	560
3	481	—
	496	496
	522	522
	570	571
4	—	504
	526	524
	581	582
5	505	506
	542	532
	575	580
6	488	492
	515	515
	562	562
17	490	492
	548	552
18	513	515
	552	550
	592	594
19	510	—
	535	532
	585	585

В ряду **1-2-3** только для **2** наблюдается хорошее соответствие спектра фотолюминесценции в кристаллическом состоянии и спектра ЗФ (рисунок 80), что объясняется отсутствием коротковолновых компонент, соответствующих флуоресценции J-агрегатов, в спектрах ЗФ **1** (462 нм, таблица 11, Приложение 1) и **3** (481 нм, таблица 11, Приложение 1). Данное различие может быть объяснено с точки зрения структуры люминофора в кристаллическом состоянии и в полимерной матрице.

Кристаллы **1** характеризуются существенным термохромизмом [182]. При понижении температуры уменьшается подвижность молекул люминофора, максимум спектра фотолюминесценции гипсохромно смещается, что объясняется уменьшением расстояния между плоскостями соседних молекул в стопках. Полимерная матрица также способствует уменьшению подвижности молекул люминофора, однако ограничение подвижности недостаточное, чтобы сформировать плотно упакованные стопки. Поэтому в спектре послесвечения отсутствует коротковолновая компонента 462 нм (Приложение 1), спектр характеризуется эксимерной ЗФ.

Для **2** выделенные субкомпоненты в спектре фотолюминесценции в кристаллическом состоянии и в спектре ЗФ совпадают (таблица 11, Приложение 1). Известно, что **2**, в отличие от **1**, формирует J-агрегаты в растворе [98]. В спектре флуоресценции ПК пленки, допированной **2**, также наблюдается длинноволновая полоса (460 нм), связанная с флуоресценцией J-агрегатов. Кроме того, полоса флуоресценции J-агрегатов (~491 нм) также присутствует в спектре **2** в кристаллическом состоянии и в спектре ЗФ (таблица 11, Приложение 1), однако батохромно сдвинута относительно полосы в растворах из-за усиления π - π электронного стэкинг-взаимодействия в результате более плотной упаковки молекул. Таким образом, спектр ЗФ **2** помимо эмиссии эксимеров характеризуется также полосой J-агрегатов.

Для **3** по причине наличия этильного заместителя, который расположен не в плоскости молекулы при формировании стопок, дипольный момент компенсируется в меньшей степени, чем дипольный момент в

стопках **2** [155]. Это препятствует формированию J-агрегатов в пленке (в спектре послесвечения отсутствует коротковолновая компонента (таблица 11, Приложение 1)), но способствует появлению нового центра фотолюминесценции (522 нм), который, предположительно связан с различными конформациями этильного заместителя при формировании эксимеров.

Спектры фотолюминесценции **4** в кристаллическом состоянии и спектры ЗФ **4** в ПК-матрице существенно различаются (рисунок 80). Известно, что **4** формирует эксимеры различной структуры в растворе и в кристаллическом состоянии [99]. Полимерная матрица, допированная люминофором, может быть рассмотрена как твердый раствор. В результате в структуре спектра ЗФ **4** в ПК-матрице присутствуют как полосы эксимеров, характерных для кристаллического состояния (524 и 582 нм, таблица 11, Приложение 1), так и полоса эксимеров 504 нм, соответствующая длинноволновому плечу (эмиссия эксимеров) в спектре фотолюминесценции концентрированного раствора **4** (рисунок 80, таблица 11). **5** и **6**, в отличие от **4**, характеризуются формированием эксимеров одинаковой структуры как в кристаллическом состоянии, так и в полимерной матрице, что подтверждается полным соответствием полос в спектрах люминесценции красителя в твердом агрегатном состоянии и в спектрах ЗФ (таблица 11, Приложение 1).

Соединение **17**, в отличие от **4**, формирует эксимеры одинаковой структуры как в растворе, так и в кристаллическом состоянии, поэтому спектр фотолюминесценции порошка красителя и спектр ЗФ в ПК матрице совпадают (рисунок 80). Аналогичная картина наблюдается для **18**, в спектре ЗФ которого, однако длинноволновые полосы имеют большую интенсивность (таблица 11, Приложение 1). Спектр ЗФ **19**, напротив, не совпадает со спектром фотолюминесценции в кристаллическом состоянии (рисунок 80), что связано с отсутствием коротковолновой компоненты 510

нм (таблица 11, Приложение 1), характерной для эксимерной эмиссии кристаллов и концентрированных растворов люминофора.

Анализ времен жизни послесвечения показал, что при увеличении длины алкильных *para*-заместителей в ряду **1**, **2** и **3** наблюдается увеличение времени жизни ЗФ (таблица 10). Зависимость кинетики эксимерной ЗФ от структуры люминофора также соотносится с результатами для ФКТ в атмосфере азота [58]: в ряду **1**, **4** и **5** время жизни триплетного состояния уменьшается с увеличением количества метокси групп. Для плёнки, допированной **6**, регистрируется существенно меньшее время жизни ЗФ, что связано с эффектом тяжелого атома Br [33] в *para*-положении фенильного заместителя. Для соединения **18** с объёмным заместителем также наблюдается существенное снижение времени жизни ЗФ в полимерной матрице. Для арилацетонатов при переходе от **17** к **19** наблюдается увеличение времени жизни триплетного состояния, что связано с увеличением длины сопряжения.

Области ПК-пленок с активированной эксимерной ЗФ люминофоров **1-6** и **17-19** сохраняют способность к послесвечению в течение длительного промежутка времени (более трех месяцев) и могут быть возбуждены даже низкоинтенсивным УФ-излучением, например, УФ-лампой. Более подробное исследование данного эффекта было проведено для ПК пленки, допированной соединением **19**, характеризующейся наибольшим разрешением полос мономерной флуоресценции и эксимерной ЗФ (таблица 10). Это позволяет наносить на данную пленку изображения с помощью лазерного излучения, которые не видны при обычном освещении, но могут быть обнаружены при облучении источником УФ-излучения (рисунок 83) [183].

Центры ЗФ в пленке, допированной **19**, могут быть дезактивированы в результате термического воздействия. Так, в результате отжига при температуре 150 °С в течение 10 мин области с ранее сформированными центрами эксимерной ЗФ были дезактивированы, в результате чего пленка

вновь стала однородно флуоресцировать по всей площади аналогично исходному состоянию (рисунок 83а). Схожий результат может быть достигнут в результате выдержки пленки в парах растворителя (например, дихлорметана) в течение ~10 минут. Возбуждение участков отождённой или обработанной парами пленки лазерным излучением позволяет повторно сформировать области с центрами эксимерной ЗФ. Однако после отжига или выдерживания в парах растворителя ПК пленка, допированная **19**, теряет способность сохранять центры ЗФ в течение длительного времени, активированные области дезактивируются уже через несколько минут.

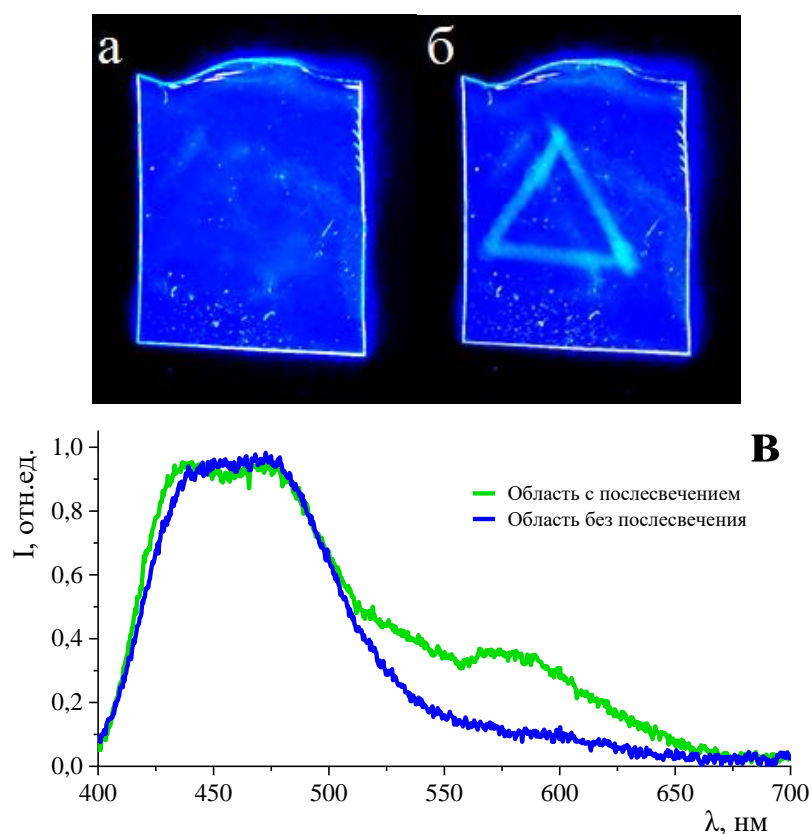


Рисунок 83 - Фотографии ПК пленки МПР, допированной **19** (концентрация 0,8 %), под УФ-излучением (365 нм) до активации ЗФ (а) и после активации ЗФ в форме треугольника лазерным излучением (б). (в) Нормализованные спектры фотолюминесценции, зарегистрированные в области пленки без активированных центров ЗФ (синий) и с активированными центрами ЗФ (на треугольнике) (зелёный). Регистрация спектров проходила при облучении пленки низкоинтенсивной УФ-лампой

Сохранение в полимерной пленке центров ЗФ в течение длительного времени может быть объяснено изменением свободного объема в полимерной матрице (рисунок 84). Формование пленки растворным методом способствует появлению внутренних напряжений внутри полимерной матрицы, в результате чего размер областей свободного объема неоднороден. Молекулы люминофора могут оказаться зажатыми в малых областях свободного объема полимера [177]. Возбуждающее излучение (УФ-лазер) частично преобразуется люминофором в тепло, в результате чего температура облучаемого участка пленки повышается (рисунок 82). Как было показано выше, в результате нагревания увеличивается свободный объем полимерной матрицы. Это способствует большей подвижности молекул люминофора и образованию центров эксимерной ЗФ. После прекращения лазерного облучения и естественного остывания полимерной матрицы соседние молекулы люминофора, зажатые между макромолекулами, сохраняют плоскую геометрию, выгодную для образования эксимеров. Таким образом, локально сформированные центры ЗФ остаются активными крайне долго, а их возбуждение возможно даже низкоинтенсивным источником возбуждающего излучения (например, УФ-лампой).

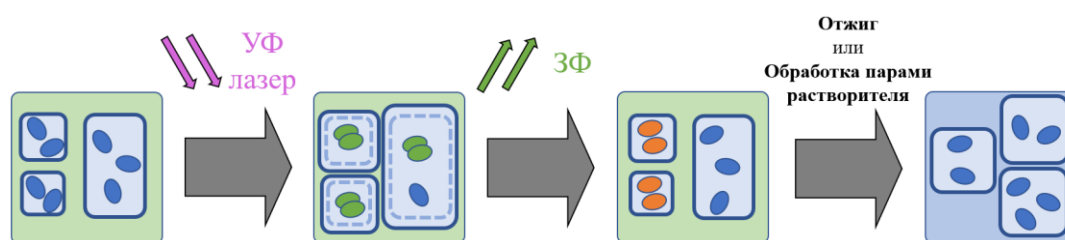


Рисунок 84 - Модель влияния релаксационных процессов в полимерной матрице на спектральные свойства ПЛК. Квадраты и прямоугольники — ячейки свободного объема в полимерной матрице. Синие эллипсы — молекулы люминофора в основном состоянии. Зеленые эллипсы — молекулы люминофора, формирующие возбужденные димеры (эксимеры). Оранжевые эллипсы — активированные центры ЗФ

С другой стороны, при отжиге пленки вблизи температуры стеклования ($T_{ст}$) или выдерживании в парах растворителя релаксационные процессы происходят во всем объеме полимерной матрицы в результате увеличения подвижности макромолекул. Это способствует более энергетически выгодной упаковке макромолекул, при этом снимаются внутренние напряжения в полимерной матрице, а области свободного объема становятся более однородными по размеру (рисунок 84). В этих областях макромолекулы уже не препятствуют изменению взаимной ориентации соседних молекул люминофора, в результате чего после дезактивации эксимерной ЗФ соседние молекулы люминесцентного красителя в свободном объеме полимерной матрицы могут свободно менять свое расположение. Повторная активация ЗФ в обработанной пленке всё ещё остается возможной при повторном облучении высокоинтенсивным УФ-излучением, однако центры ЗФ в течение длительного времени не сохраняются.

Для выявления влияния природы полимерного материала на ЗФ β -дикетонатов дифторида бора было проведено исследование спектральных свойств эксимерной ЗФ в различных полимерных матрицах: в вышеназванном ПК, а также в ПС, ПММА, ПВХ, ПВБ и ПЭ. При комнатной температуре во всех матрицах, кроме ПЭ, наблюдалось длительное послесвечение при облучении лазерным УФ-излучением.

В ряду полимерных матриц ПС-ПВБ-ПК-ПММА-ПВХ наблюдается bathochromное смещение полосы ЗФ (таблица 12, рисунок 85). Bathochromный сдвиг эксимерной ЗФ может быть связан с сольватохромизмом ЗФ **2** при переходе от неполярного ПС к сильнополярному ПВХ, что характерно для эксимерной флуоресценции, например, пирена [184].

Таблица 12 - Данные для различных полимеров, допированных **2** (концентрация 0,8 %)

Полимер	ПС	ПВБ	ПК	ПММА	ПВХ	ПЭ
$\lambda_{ЗФ}$, нм	500	501	504	506	510	—
$T_{ст}$, °C [185]	100	57	151	105	81	-36

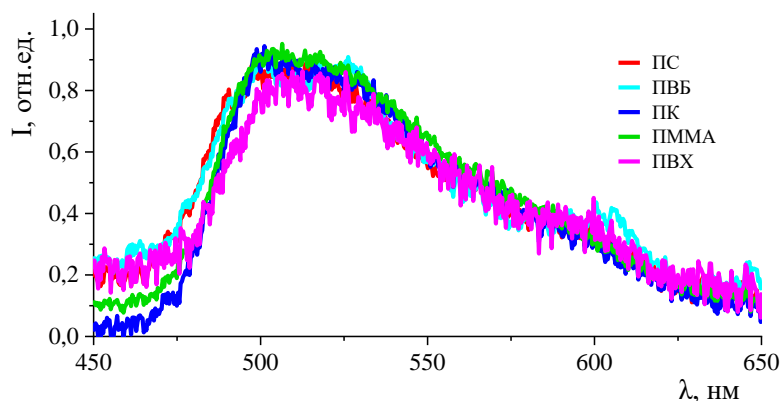


Рисунок 85 - Спектры ЗФ **2** в различных полимерных матрицах
($\lambda_{\text{возб}} = 370 \text{ нм}$)

Повышение температуры пленки приводит к увеличению скорости активации центров ЗФ. Так, для ПК пленки, допированной **2**, активация центров ЗФ лазерным УФ-излучением при комнатной температуре занимает ~ 10 с, в то время как при температуре 50°C время активации ЗФ снижается до ~ 5 с. Аналогичное поведение наблюдалось для других ПЛК на основе ПММА, ПС, ПВХ, ПВБ, кроме ПЭ. Однако дальнейшее повышение температуры выше $T_{\text{ст}}$ (таблица 12) приводит к полному тушению ЗФ, что связано с переходом полимерной матрицы в высокоэластическое состояние, уменьшением жесткости пространства вокруг молекул люминофора и увеличением подвижности макромолекул. В результате окружение молекул люминофора уже не обладает достаточной жесткостью, чтобы блокировать безызлучательные релаксационные процессы. Эти результаты согласуются с данными из [12], полученными для ПЛА-матрицы в атмосфере азота. Этим же эффектом объясняется отсутствие эксимерной ЗФ в ПЭ-матрице, которая при комнатной температуре находится в высокоэластическом состоянии, т.е. выше $T_{\text{ст}}$ (таблица 12).

Сохранение центров ЗФ в течение длительного времени (более трех месяцев) наблюдается только для ПК матрицы. В ряду ПММА-ПС-ПВХ-ПВБ время сохранения центров послесвечения изменялось в диапазоне от нескольких минут (ПММА, ПС) до нескольких секунд (ПВХ, ПВБ). С одной

стороны, такое значительное временное различие связано с высокой $T_{ст}$ для ПК по сравнению с другими полимерными материалами, а с другой стороны — со строением полимеров. Из исследуемых полимеров только ПК не имеет в структуре макромолекул подвижных боковых групп. Известно, что в полимерной матрице даже в стеклообразном состоянии боковые группы, например, фенильные кольца ПС, могут вращаться или совершать низкоамплитудные движения в пределах свободного объёма [177]. В макромолекулах других исследованных полимерных матриц, в которых проявляется ЗФ (ПММА, ПВБ, ПВХ), также присутствуют боковые группы. В результате такие движения могут нарушать сформированную плоскопараллельную геометрию активированных центров эксимерной ЗФ.

Все полимерные матрицы, кроме ПЭ, являются аморфными (ПС, ПММА, ПВБ) или слабокристаллизующимися (ПК, ПВХ). Из [61] известно, что аморфная матрица в большей степени способствует реализации послесвечения из-за большего ограничения подвижности молекул люминофора, что препятствует тушению триплетного возбужденного состояния. ПЭ является кристаллическим полимером, что также ингибирует ЗФ.

Стоит отметить, что для ПС пленки время активации центров ЗФ существенно больше, чем для остальных исследованных полимерных матриц. Как было показано ранее (раздел 3.3), β -дикетонаты дифторида бора способны образовывать эксиплексы с фенильными кольцами ПС. В результате ПС матрица может тушить триплетное состояние люминофора аналогично тому, как это происходит для бензофенона [186] за счет образования эксиплекса между возбужденным триплетным состоянием бензофенона и π -орбиталью фенильной группы [187]. Однако, полного тушения ЗФ для исследованных β -дикетонатов дифторида бора в ПС матрице всё же не наблюдается, что может объясняться высокой полярностью молекул люминофора и смещением равновесия фотофизического процесса в сторону формирования эксимеров. Таким образом, процесс формирования в

ПС эксимеров β -дикетонатов дифторида бора, являющихся центрами ЗФ, может конкурировать с процессом формирования эксиплексов, что объясняет необходимость в более длительной активации ЗФ.

ГЛАВА 5 СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ β-ДИКЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Сенсибилизированная люминесценция красителей в полимерной матрице крайне актуальна в аспекте прикладного использования ПЛК для целей повышения эффективности фотоэлектрических преобразователей [188], создания эффективных люминесцентных солнечных концентраторов (ЛСК), вторичной оптики светодиодных источников освещения, а также органических светоизлучающих диодов.

Для этих целей ПЛК должна удовлетворять требованиям как по отношению к люминесцентным материалам, так и к материалу матрицы. Люминофоры должны обладать высоким КВ люминесценции; большим стоксовым сдвигом для минимизации потерь в результате самопоглощения; фотостабильностью в течение длительного периода времени. Для обеспечения сенсибилизации полоса излучения донорного люминофора должна перекрываться с полосой поглощения акцептора. Касательно ЛСК люминофоры должны также иметь широкую полосу поглощения в области, где эффективность фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) низка; высокий коэффициент поглощения; полосу излучения, совпадающую с областью максимальной спектральной чувствительности ФЭП [52].

Матрица должна удовлетворять следующим условиям: хорошая растворимость люминофора, высокая фотостабильность в течение длительного периода времени, низкий коэффициент поглощения в широком спектральном диапазоне [52]. Этим условиям соответствуют следующие оптически прозрачные полимерные материалы: ПС, ПММА, ПК, а также сополимеры метилметакрилата со стиролом и стирола с акрилонитрилом [53].

5.1 Сенсibilизированная люминесценция в системе дибензоилметанат дифторида бора – антраценоилацетонат дифторида бора – полистирол

Были исследованы спектральные свойства ПС пленок, допированных **1** (рисунок 35) и **20** (рисунок 40). В спектре возбуждения люминесценции **1** в ПС наблюдается широкая полоса в области 330-400 нм с максимумом 377 нм, максимум спектра люминесценции составляет 430 нм, что соответствует голубой люминесценции пленки (рисунок 86). В спектре возбуждения люминесценции **20** в ПС наблюдаются интенсивная длинноволновая полоса с максимумом 444 нм и ряд низкоинтенсивных полос в области 300-400 нм, соответствующих электронным переходам антраценового заместителя [189], максимум спектра люминесценции составляет 515 нм, что соответствует желто-зеленому цвету люминесценции [190].

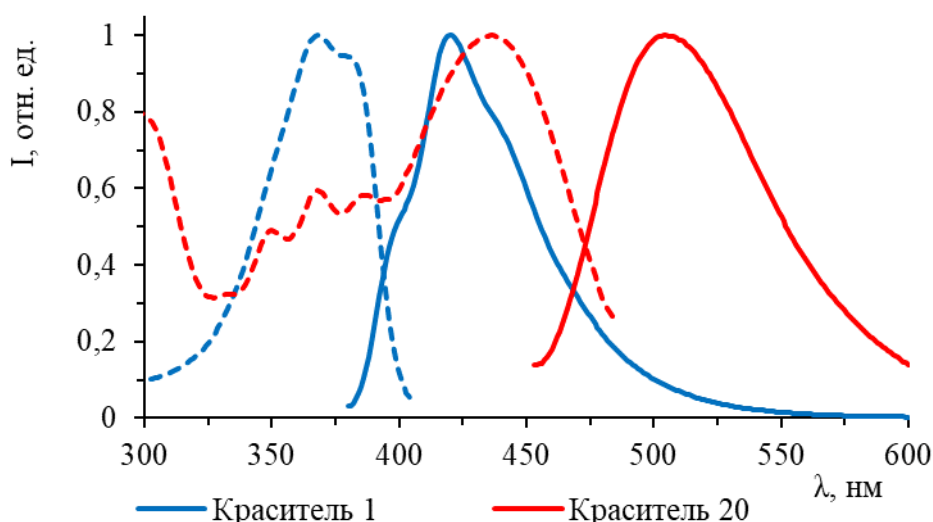


Рисунок 86 - Нормализованные спектры возбуждения люминесценции и люминесценции ПС-пленок МПР, допированных люминесцентными красителями **1** и **20**. Концентрация красителей 0,2 %

Из рисунка 86 видно, что спектр люминесценции **1** перекрывается с длинноволновой полосой спектра возбуждения люминесценции **20**, это позволяет предположить наличие сенсibilизированной люминесценции в

результате переноса энергии электронного возбуждения от люминесцентного красителя **1** (донор) к красителю **20** (акцептор).

При возбуждении пленок со смесью **1** и **20** светом с длиной волны 380 нм, соответствующей полосе поглощения **1**, наблюдается увеличение интенсивности полосы люминесценции **20** (515 нм) с повышением концентрации **1** (рисунок 87). При мольном соотношении **20:1** = 1:1 интенсивность в 3 раза выше, чем для пленки, содержащей только **20**. При этом в спектре люминесценции ПЛК отсутствует полоса люминесценции **1** (430 нм).

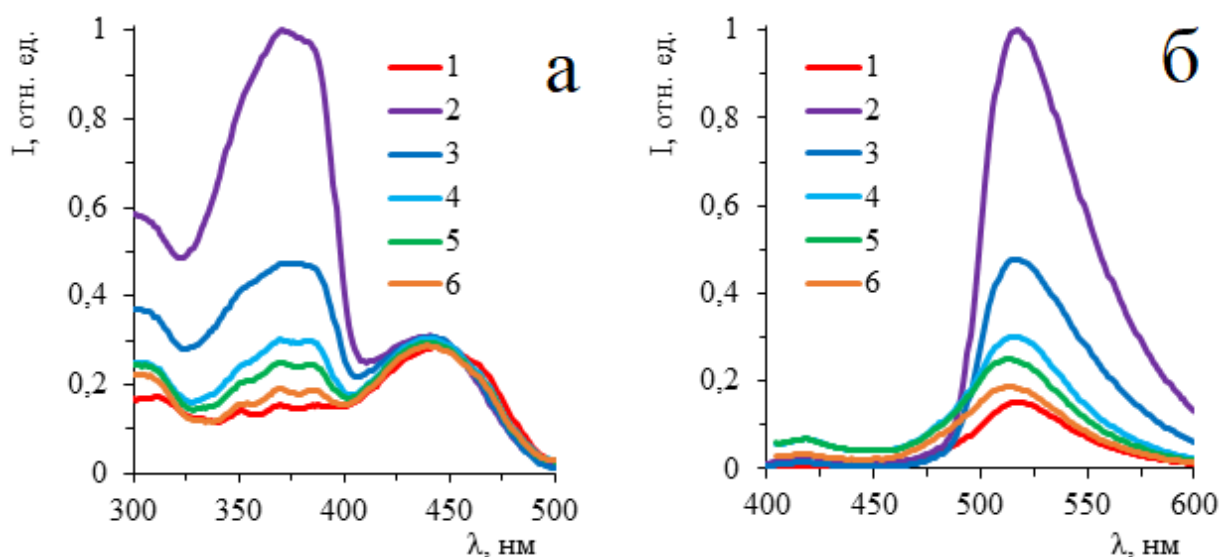


Рисунок 87 - Нормализованные спектры возбуждения люминесценции (а) ($\lambda_{\text{рег}} = 515$ нм) и спектры люминесценции (б) ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) ПС-пленок МПР с 0,2 % **20** (1), с мольным соотношением **20 : 1**, равным 1:2 (2), 1:1 (3), 1:0.5 (4), 1:0.25 (5) и 1:0.1 (6)

На рисунке 87 приведены спектры возбуждения люминесценции ПЛК с различным мольным соотношением **20 : 1** в сравнении со спектром **20** в ПС, записанные при длине волны регистрации 515 нм, соответствующей люминесценции **20**. Для пленки, содержащей только **20**, интенсивность полосы с максимумом 440 нм имеет максимальное значение. При добавлении **1** интенсивность группы полос в области 300-400 нм возрастает и

становится сравнимой с полосой 440 нм. При низких концентрациях **1** сохраняется структура полосы, характерная для спектра **20** в ПС (рисунок 87). При мольном соотношении **20** : **1**, равном 2:1 интенсивность полос 377 и 440 нм выравнивается, при дальнейшем увеличении концентрации **1** основной вклад в возбуждение люминесценции **20** вносит полоса 377 нм, при этом ее интенсивность значительно выше, чем полосы 440 нм (рисунок 87). Из полученных спектральных данных видно, что в системе **1-20-ПС** наблюдается сенсibilизированная люминесценция **20** (акцептор энергии), донором энергии является **1**, поглощающий в коротковолновой области.

Дополнительные данные получены методом время-разрешенной люминесцентной спектроскопии пленки с мольным соотношением **20** : **1**, равным 1:1 (рисунок 88). В начальный момент времени регистрируется полоса люминесценции **1** (420 нм), и только через 0.5 нс появляются полосы, соответствующие люминесценции **20** (490 и 523 нм). Это также свидетельствует об излучательном механизме передачи энергии от донора (**1**) к акцептору (**20**).

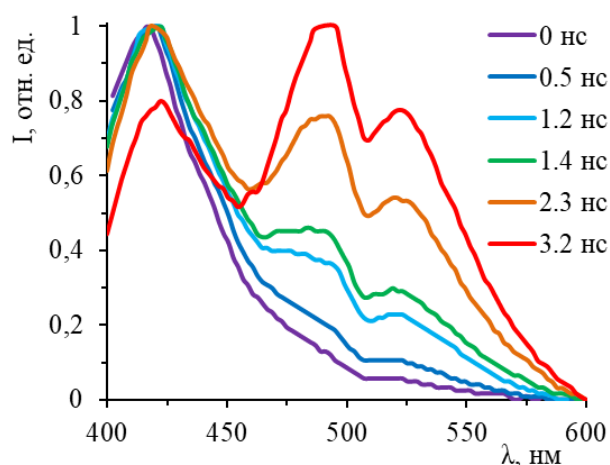


Рисунок 88 - Нормализованные разрешенные во времени спектры люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) пленки с мольным соотношением **20** : **1**, равным 1:1, зарегистрированные через различные промежутки времени с момента возбуждения

5.2 Белая эмиссия многокомпонентных полимерных люминесцентных композиций

Были получены и исследованы многокомпонентные светотрансформирующие ПЛК на основе ПС, допированного β -дикетонатами дифторида бора, излучающие белый свет в результате одновременной реализации разных путей излучательного переноса энергии. Белый свет получен с использования модели RGB. В качестве люминофоров были выбраны соединения **4**, **9**, **10**, **13** и **21** (рисунок 35, 36, 37, 40) с высоким квантовым выходом люминесценции. Полосы люминесценции данного ряда соединений перекрывают всю область видимого диапазона длин волн. Люминофоры **10** и **13** использовались для получения красного (R) излучения, **21** — зеленого (G), **4** и **9** — синего (B) [191].

Максимумы возбуждения люминесценции и люминесценции **4**, **9** и **21** в ПС соответствуют полосам люминофоров в растворах [99,192,193] (таблица 13). Для люминофора **10** в ПС матрице наблюдается коротковолновое плечо (580 нм), соответствующее мономерной люминесценции, и длинноволновый максимум (604 нм), соответствующий люминесценции агрегатов. Кроме того, для люминофора **10** в матрице ПС, как и в растворах, характерно наличие двух люминесцентных переходов: интенсивной полосы в красно-оранжевой области (переход $S_1 \rightarrow S_0$) и коротковолновой люминесценции в синей области (переход $S_2 \rightarrow S_0$) [154]. Таким образом, в ПЛК на основе **10** реализуются два пути возбуждения люминофора (рисунок 89): возбуждение через каскадный перенос энергии через цепочку люминофоров **4-21-10** (переход $S_0 \rightarrow S_1$ — 524 нм) и возбуждение непосредственно УФ-излучением (переход $S_0 \rightarrow S_2$ — 370 нм). Для люминофора **13** в ПС матрице помимо мономерной флуоресценции (631 нм) также наблюдается наличие ярко люминесцирующих агрегатов (656 нм) (рисунок 70г).

Таблица 13 - Спектральные характеристики ПЛК на основе ПС, допированных **4**, **9**, **10**, **13** и **21** (концентрация 0,2 %)

Краситель	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	FWHM, нм	Цвет
4	398	446	33	В
9	410	479	41	В
21	342	504	49	G
10	370, 524	580, 604*	70	R
13	588	631, 656*	103	R

Примечание: * — плечо.

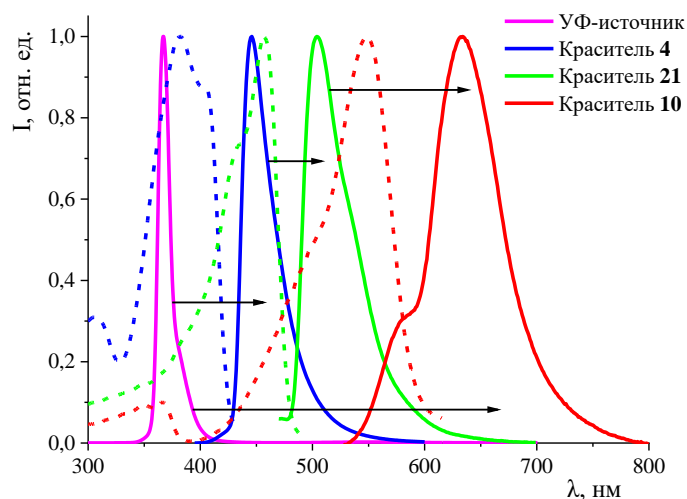


Рисунок 89 - Спектр источника УФ излучения и нормализованные спектры возбуждения люминесценции (пунктирная линия) и люминесценции (сплошная линия) ПС-пленок МПР, допированных 0.2 % **4**, **21**, **10**

Краситель **4** характеризуется наиболее коротковолновой люминесценцией 446 нм (рисунок 89, таблица 13), полоса которой близка к максимуму эмиссии коммерчески доступных синих светоизлучающих диодов (450 нм). При этом для **4** полная ширина на уровне половины высоты (FWHM) имеет наименьшее значение (33 нм) среди исследованных в данной работе β -дикетонатов дифторида бора (таблица 13). Спектр люминесценции

красителя **9** по сравнению с **4** характеризуется более широкой полосой ($\text{FWHM} = 41 \text{ нм}$, таблица 13), захватывающей синюю и зеленую области видимого спектра, что дает возможность получать ПЛК, излучающие белый свет на основе системы из двух красителей **4**→**9** (ПЛК I). Для получения результирующего белого излучения в данной работе также были изготовлены ПЛК с сочетанием трех люминофоров **4**→**21**→**10** (ПЛК II и ПЛК III, отличающиеся соотношением красителей). ПЛК были подобраны таким образом, чтобы осуществлялось перекрывание полос люминесценции доноров и полос возбуждения люминесценции акцепторов для реализации каскадного излучательного переноса энергии (рисунок 89).

На основе спектров люминесценции полученных ПЛК при длинах волн возбуждающего излучения 365 нм или 380 нм, соответствующих коммерчески доступным УФ-светодиодам, были рассчитаны координаты цветности цветового пространства Международной комиссии по освещению (МКО) 1931 г., коррелированная цветовая температура ($T_{\text{кц}}$), а также индекс цветопередачи (CRI) и общий индекс цветопередачи по шкале качества цвета (Q_a), которые являются количественной мерой способности источника света верно отображать цвета освещаемых объектов в сравнении с идеальным или естественным источником света (таблица 14). Полученные ПЛК характеризуются белым свечением, координаты цветности на цветовом пространстве МКО 1931 расположены вблизи линии излучения абсолютно черного тела (рисунок 90). Однако для ПЛК I-III наблюдаются неудовлетворительные показатели цветопередачи, что связано с отсутствием в спектре длинноволновой оставляющей 700-780 нм (рисунок 91). Кроме того, для данных ПЛК наблюдается высокоинтенсивная люминесцентная полоса красителя **10** в красной области (604 нм), что обуславливается одновременной реализацией двух путей возбуждения (рисунок 89), связанных с каскадным излучательным переносом энергии в ряду **4**→**21**→**10** (переход $S_0 \rightarrow S_1$ — 524 нм, излучательный переход $S_1 \rightarrow S_0$ — 580 и 604 нм) и возбуждением непосредственно УФ-излучением (переход $S_0 \rightarrow S_2$ —

370 нм, излучательный переход $S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ — 580 и 604 нм). Это обуславливает низкую $T_{кц}$ и смещение координат цветности МКО в красно-оранжевую область (рисунок 90, таблица 14).

Таблица 14 - Цветовые характеристики полученных ПЛК на основе ПС

№ ПЛК	Схема переноса энергии в ПЛК	Мольное соотношение люминофоров	$\lambda_{уф}$, нм	Координаты цветности системы МКО 1931		$T_{кц}$, К	CRI	Qa
				x	y			
I	9→10	3:1	365	0,41	0,38	3287	58	56
			380	0,37	0,35	3963	63	57
II	4→21→10	2:2:1	365	0,50	0,40	2203	58	60
			380	0,48	0,40	2312	60	60
III	4→21→10	3:2:1	365	0,49	0,41	2314	60	64
			380	0,48	0,41	2457	61	65
IV	4→21→10→13	1:3:0,6:0,3	365	0,44	0,38	2776	90	96
			380	0,42	0,37	3027	85	95

Пр и м е ч а н и е : $\lambda_{уф}$ — полоса эмиссии возбуждающего источника УФ излучения.

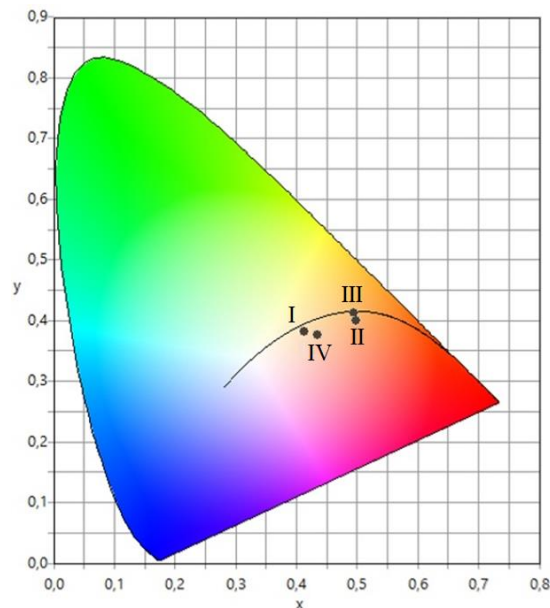


Рисунок 90 - Цветовое пространство МКО 1931 с координатами цветности ПЛК I-IV при длине волны возбуждающего излучения 365 нм

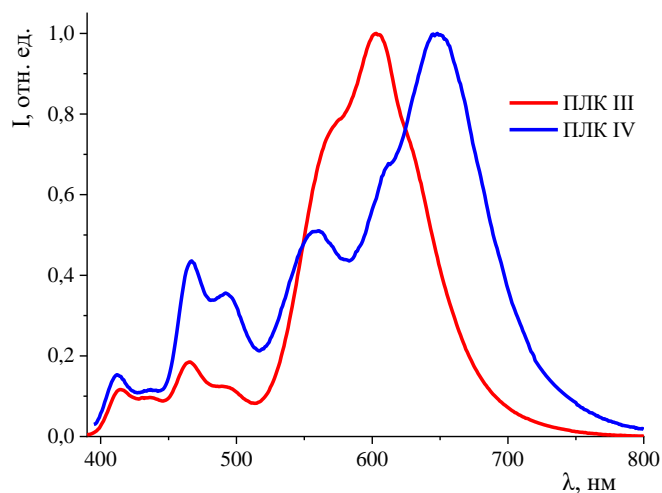


Рисунок 91 - Спектры люминесценции
ПЛК III ($\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$) и IV ($\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$)

С целью расширения спектра эмиссии была изготовлена ПЛК на основе четырёх красителей $4 \rightarrow 21 \rightarrow 10 \rightarrow 13$ (ПЛК IV), в которую был добавлен симметричный диметиламиностирил β -дикетонат дифторида бора **13** с длинноволновой люминесценцией в красной области (таблица 13). Это позволило расширить спектр эмиссии ПЛК IV в красную область в диапазоне 700-780 нм (рисунок 91) по сравнению с ПЛК II и III и достичь высоких значений CRI и Qa (таблица 14) как при возбуждении излучением 365 нм, так и 380 нм. Это потенциально позволяет использовать ПЛК IV для целей светотехники, в частности, для освещения жилых помещений в соответствии с [194].

ВЫВОДЫ

1. Получены и систематически исследованы полимерные люминесцентные композиции на основе термопластичных оптически прозрачных полимеров (полистирол, поликарбонат, полиметилметакрилат, поливинилхлорид, поливинилбутираль), допированных β -дикетонатами бора, проявляющие интенсивную люминесценцию в диапазоне длин волн от 400 до 700 нм с квантовым выходом до 83 %.

2. Установлены корреляции между природой полимерной матрицы и спектральными свойствами β -дикетонатов бора. В полярных полимерных матрицах β -дикетонаты бора с сильными электронодонорными заместителями ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{OH}$, OCH_3) и протяженной π -системой (диметиламиностирил- β -дикетонаты дифторида бора) проявляют положительный сольватохромный эффект.

3. Выявлено специфическое влияние полимерной матрицы на спектральные свойства *орто*-гидроксидибензоилметанатов дифторида бора. Поликарбонат и полиметилметакрилат индуцируют формирование ротомеров с раскрытием внутримолекулярной водородной связью за счет наличия протоноакцепторных сложноэфирных групп полимера, а полистирол — в результате ОН/ π взаимодействия с люминофором.

4. Впервые показано, что дибензоилметанаты бора и *орто*-гидроксидибензоилметанаты дифторида бора формирует эксиплексы с фенильными кольцами полистирола. Использование растворителей различного типа (протоноакцепторных и невзаимодействующих с люминофором) позволяет управлять цветом люминесценции пленки, получаемой раствором методом, за счёт смещения равновесия между ротомерами *орто*-гидроксидибензоилметанатов дифторида бора. Это позволяет получать полимерные пленки одинакового состава с различным цветом люминесценции.

5. Выявлено, что в полимерных матрицах при концентрациях 0,2 % и выше β -дикетонаты дифторида бора могут формировать ярко люминесцирующие агрегаты с батохромным сдвигом полос люминесценции. Высокая скорость формования пленки (метод пневматического напыления) препятствует формированию центров эмиссии агрегатов из-за быстрого затвердевания полимерной матрицы. Отжиг пленки позволяет сформировать дополнительные центры люминесценции агрегатов β -дикетонаты дифторида бора. Облучение пленок интенсивным возбуждающим излучением приводит к формированию центров эксимерной замедленной флуоресценции Р-типа при комнатной температуре.

6. Получены многокомпонентные полимерные композиции с сенсibilизированной белой люминесценцией. Интенсивная сенсibilизированная люминесценция достигается каскадным переносом энергии электронного возбуждения в результате рационального подбора красителей. Полученные композиции излучают белый свет высокого качества (координаты цветности (0,37; 0,35), индекс цветопередачи 90), что позволяет использовать такие материалы для практического применения в области светотехники.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

В данной работе были применены следующие обозначения и сокращения:

λ — длина волны, нм;

λ_{max} — длина волны максимума полосы, нм;

$\lambda_{\text{возб}}$ — длина волны максимума спектра возбуждения люминесценции, нм;

$\lambda_{\text{зф}}$ — длина волны максимума спектра замедленной флуоресценции, нм;

$\lambda_{\text{люм}}$ — длина волны максимума спектра люминесценции, нм;

$\lambda_{\text{погл}}$ — длина волны максимума спектра поглощения, нм;

$\lambda_{\text{рег}}$ — длина волны регистрации спектра возбуждения люминесценции, нм;

$\lambda_{\text{флуор}}$ — длина волны максимума спектра флуоресценции, нм;

τ — время жизни люминесценции, нс;

$\tau_{\text{зф}}$ — время жизни замедленной флуоресценции, нс;

A — площадь под кривой, отн.ед.·нм;

CRI — индекс цветопередачи;

DBMBF₂ — дибензоилметанат дифторида бора;

DFT — теории функционала плотности;

FWHM — полная ширина на уровне половины высоты, нм;

I — интенсивность, отн. ед.;

I₀ — интенсивность в начальный момент времени, отн. ед.;

Qa — общий индекс цветопередачи по шкале качества цвета;

t — время, с;

w — ширина полосы, нм;

ААЖ — адсорбционно-активная жидкость;

ВПЗ — внутримолекулярный перенос заряда;

ДВФ — двухфотонно-возбуждаемая флуоресценция;

- ЗФ — замедленная флуоресценция;
- ИнК — интеркомбинационная конверсия;
- КВ — квантовый выход фотолюминесценции, %;
- ЛВС — локально возбуждённое состояние;
- ЛСК — люминесцентный солнечный концентратор;
- МКО — Международная комиссия по освещению;
- МПН — метод пневматического напыления;
- МПР — метод полива из раствора;
- ОСИД — органический светоизлучающий диод;
- П-ε-КЛ — поли-ε-капролактан;
- ПВБ — поливинилбутираль;
- ПВК — поливинилкарбазол;
- ПВХ — поливинилхлорид;
- ПК — поликарбонат;
- ПКЛ — поликапролактон;
- ПЛА — полилактид;
- ПЛК — полимерная люминесцентная композиция;
- ПММА — полиметилметакрилат;
- ПС — полистирол;
- ПЭ — полиэтилен;
- ПЭГ — полиэтиленгликоль;
- СВПЗ — скрученный внутримолекулярный перенос заряда;
- СОМ — самоорганизованное образование монослоя;
- СРС — структурно-релаксированное состояние;
- $T_{кц}$ — коррелированная цветовая температура, К;
- $T_{ст}$ — температура стеклования, °С;
- УФ — ультрафиолет;
- ФКТ — фосфоресценция при комнатной температуре;
- ФЭП — фотоэлектрический преобразователь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bahl S., Nagar H., Singh I., Sehgal S. Smart materials types, properties and applications: A review // *Mater. Today Proc.* 2020. Vol. 28. P. 1302–1306.
2. Wang W., Li P.F., Xie R., Ju X.J., Liu Z., Chu L.Y. Designable Micro-/Nano-Structured Smart Polymeric Materials // *Adv. Mater.* 2022. Vol. 2107877. P. 1–29.
3. Ito S., Gon M., Tanaka K., Chujo Y. Recent developments in stimuli-responsive luminescent polymers composed of boron compounds // *Polym. Chem.* 2021. Vol. 12, № 44. P. 6372–6380.
4. Zhou H., Han J., Cuan J., Zhou Y. Responsive luminescent MOF materials for advanced anticounterfeiting // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 431, № P2. P. 134170.
5. Chen X., Hussain S., Abbas A., Hao Y., Malik A.H., Tian X., Song H., Gao R. Conjugated polymer nanoparticles and their nanohybrids as smart photoluminescent and photoresponsive material for biosensing, imaging, and theranostics // *Microchim. Acta.* 2022. Vol. 189, № 3. P. 83.
6. Pucci A., Ruggeri G. Mechanochromic polymer blends // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21, № 23. P. 8282.
7. Morgan G.T., Tunstall R.B. Researches on residual affinity and coordination. Part XXI. Boron β - diketone difluorides // *J. Chem. Soc. Trans.* 1924. Vol. 125. P. 1963–1967.
8. Meerwein H., Vossen D. Synthesen von Ketonen und beta-Diketonen mit Hilfe von Borfluorid // *J. fur Prakt. Chemie.* 1934. Vol. 141, № 5–8. P. 149–166.
9. Cogné-Laage E., Allemand J.-F., Ruel O., Baudin J.-B., Croquette V., Blanchard-Desce M., Jullien L. Diaroyl(methanato)boron Difluoride Compounds as Medium-Sensitive Two-Photon Fluorescent Probes // *Chem. - A Eur. J.* 2004. Vol. 10, № 6. P. 1445–1455.

10. Ilge H.-D., Hartmann H. Zu einigen Besonderheiten im Absorptionsverhalten von kationischen und neutralen 1,3-Diketoboraten // Zeitschrift für Chemie. 1986. Vol. 26, № 11. P. 399–400.
11. Rapta P., Erentová K., Staško A., Hartmann H. Anion radicals as intermediates in the cathodic reduction of β -diketoboronates (cyclic voltammetry, EPR and uv—vis) // Electrochim. Acta. 1994. Vol. 39, № 15. P. 2251–2259.
12. 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, № 29. P. 8942–8943.
13. Săcărescu L., Cojocaru C., Roman G., Săcărescu G., Simionescu M., Samoilă P., Chibac-Scutaru A.L. Nano-assembly and optical properties of difluoroboron dibenzoylmethane-polysilane // Polymer (Guildf). 2021. Vol. 232. P. 124188.
14. Karpenko A.A., Fedorenko E. V., Mirochnik A.G. Photo-mechanical effect in luminescent polymeric materials // Luminescence. 2010. Vol. 25, № 6. P. 452–455.
15. Wang F., Song D., Dickie D.A., Fraser C.L. Multi-Stimuli Responsive Luminescent β -Diketones and Difluoroboron Complexes with Heterocyclic Substituents // J. Fluoresc. 2021. Vol. 31, № 1. P. 39–49.
16. Wang J.-X., Yu Y.-S., Niu L.-Y., Zou B., Wang K., Yang Q.-Z. A difluoroboron β -diketonate based thermometer with temperature-dependent emission wavelength // Chem. Commun. 2020. Vol. 56, № 46. P. 6269–6272.
17. Pal C., Chaudhuri T., Chattopdhyay S., Banerjee M. Non-covalent interaction between Cu-phthalocyanine and methanato borondifluoride derivatives in two different medium // J. Mol. Struct. 2017. Vol. 1133. P. 95–100.
18. Fedorenko E. V., Mirochnik A.G., Merkulov E.B. Dual luminescence of polymers with grafted BF₂-benzoylacetate groups // J. Lumin. 2020. Vol. 220. P. 117024.

19. Shimizu K., Okuma A., Katsumi S., Ito F., Kobatake S. Synthesis and multicolor emission properties of polystyrene with difluoroboron avobenzene complexes at side chains // *Dye. Pigment.* 2020. Vol. 177. P. 108283.

20. Shevchenko N., Pankova G., Laishevkina S., Iakobson O., Koshkin A., Shabsels B. Core-shell polymer particles containing derivatives of 1,3-diphenyl- β -diketonate boron difluoride: synthesis and spectroscopic investigation of toluene vapor sorption // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2019. Vol. 562. P. 310–320.

21. Xing D., Hou Y., Niu H. Synthesis and fluorescence properties of some difluoroboron β -diketonate complexes and composite containing PMMA // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2018. Vol. 193. P. 71–77.

22. Jiang Q., Zhang M., Wang Z., Song J., Yang Y., Li W., Gu W., Xu X., Xu H., Wang S. Nopinone-based aggregation-induced emission (AIE)-active difluoroboron β -diketonate complex: photophysical, electrochemical and electroluminescence properties // *RSC Adv.* 2018. Vol. 8, № 52. P. 30055–30060.

23. Jin J., Xue P., Zhang L., Jiang H., Wang W., Yang Q., Tao Y., Zheng C., Chen R., Huang W. Modulating Tri-Mode Emission for Single-Component White Organic Afterglow // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2021. Vol. 60, № 47. P. 24984-24990.

24. Майор А.Ю., Прощенко Д.Ю., Мирочник А.Г., Федоренко Е.В. Оптические свойства плёнок на основе полиметилметакрилата допированного β -дикетонатами дифторида бора // *Международный научно-исследовательский журнал.* 2020. Т. 1, № 91. С. 12–17.

25. Zhizhchenko A.Y., Vitrik O.B., Kulchin Y.N., Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Lv G., Shalagin A.M., Korolkov V.P. Photoinduced record of waveguide structures in films of polymethylmethacrylate doped with beta-diketonatoboron difluorides // *Opt. Commun.* 2013. Vol. 311. P. 364-367.

26. Kul'chin Y.N., Vitrik O.B., Zhizhchenko A.Y., Mirochnik A.G., Fedorenko E. V. Optical properties of a new photorecording polymer based on 2,2-

difluoro-4-(9-anthracyl)-6-methyl-1,3,2-dioxaborine // *Opt. Spectrosc.* 2012. Vol. 112, № 4. P. 514–518.

27. Jin J., Wang W., Xue P., Yang Q., Jiang H., Tao Y., Zheng C., Xie G., Huang W., Chen R. Intermolecular locking design of red thermally activated delayed fluorescence molecules for high-performance solution-processed organic light-emitting diodes // *J. Mater. Chem. C.* 2021. Vol. 9, № 7. P. 2291–2297.

28. Mirochnik A.G., Bukvetskii B. V., Gukhman E. V., Zhikhareva P.A., Karasev V.E. Crystal structure and excimer fluorescence of dibenzoylmethanoboron difluoride // *Russ. Chem. Bull.* 2001. Vol. 50, № 9. P. 1612–1615.

29. 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.

30. Mirochnik A.G., Fedorenko E. V., Karasev V.E. Size-dependent luminescence of boron difluoride β -diketonates // *Russ. Chem. Bull.* 2008. Vol. 57, № 6. P. 1190–1193.

31. Liu M., Zhai L., Sun J., Xue P., Gong P., Zhang Z., Sun J., Lu R. Multi-color solid-state luminescence of difluoroboron β -diketonate complexes bearing carbazole with mechanofluorochromism and thermofluorochromism // *Dye. Pigment.* 2016. Vol. 128. P. 271–278.

32. Louis M., Piñero García C., Brosseau A., Allain C., Métivier R. Mechanofluorochromism of a Difluoroboron- β -Diketonate Derivative at the Nanoscale // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. Vol. 10, № 16. P. 4758–4762.

33. Daly M.L., Kerr C., DeRosa C.A., Fraser C.L. Meta-Alkoxy-Substituted Difluoroboron Dibenzoylmethane Complexes as Environment-Sensitive Materials // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 9, № 37. P. 32008–32017.

34. Kononevich Y.N., Belova A.S., Sazhnikov V.A., Safonov A.A., Ionov D.S., Volodin A.D., Korlyukov A.A., Muzafarov A.M. Synthesis and properties of new dibenzoylmethanoboron difluoride dyads connected by flexible siloxane linkers // *Tetrahedron Lett.* 2020. Vol. 61, № 31. P. 152176.

35. Ito F., Naganawa R., Fujimoto Y., Takimoto M., Mochiduki Y., Katsumi S. Real-Time Fluorescence Visualization of Nanoparticle Aggregation and the Polymorph-Transition Process of a Mechanofluorochromic Difluoroboron- β -Diketone Derivative // *ChemPhysChem*. 2021. Vol. 22, № 16. P. 1662–1666.

36. Fedorenko E. V., Mirochnik A.G., Gerasimenko A. V. o-Hydroxydibenzoylmethanate of boron difluoride: A complex with multi-stimuli-responsive emission effects // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2019. Vol. 223. P. 117367.

37. Liu X., Zhang X., Lu R., Xue P., Xu D., Zhou H. Low-dimensional nanostructures fabricated from bis(dioxaborine)carbazole derivatives as fluorescent chemosensors for detecting organic amine vapors // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21, № 24. P. 8756–8765.

38. Zhai L., Zhang F., Sun J., Liu M., Sun M., Lu R. New non-traditional organogelator of β -diketone-boron difluoride complexes with terminal tetraphenylethene: Self-assembling and fluorescent sensory properties towards amines // *Dye. Pigment*. 2017. Vol. 145. P. 54–62.

39. Zhai L., Liu M., Xue P., Sun J., Gong P., Zhang Z., Sun J., Lu R. Nanofibers generated from nonclassical organogelators based on difluoroboron β -diketonate complexes to detect aliphatic primary amine vapors // *J. Mater. Chem. C*. 2016. Vol. 4, № 34. P. 7939–7947.

40. Mathew A.S., DeRosa C.A., Demas J.N., Fraser C.L. Difluoroboron β -diketonate materials with long-lived phosphorescence enable lifetime based oxygen imaging with a portable cost effective camera // *Anal. Methods*. 2016. Vol. 8, № 15. P. 3109–3114.

41. Samonina-Kosicka J., Weitzel D.H., Hofmann C.L., Hendargo H., Hanna G., Dewhirst M.W., Palmer G.M., Fraser C.L. Luminescent difluoroboron β -diketonate PEG-PLA oxygen nanosensors for tumor imaging // *Macromol. Rapid Commun.* 2015. Vol. 36, № 7. P. 694–699.

42. Daly M.L., Derosa C.A., Kerr C., Morris W.A., Fraser C.L. Blue thermally activated delayed fluorescence from a biphenyl difluoroboron

β -diketonate // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 6, № 85. P. 81631–81635.

43. D'Aléo A., Sazzad M.H., Kim D.H., Choi E.Y., Wu J.W., Canard G., Fages F., Ribierre J.C., Adachi C. Boron difluoride hemicurcuminoid as an efficient far red to near-infrared emitter: Toward OLEDs and laser dyes // Chem. Commun. 2017. Vol. 53, № 52. P. 7003–7006.

44. Selvam K., Gandhi S., Krishnamurthy S., Gopalakrishnan G. Effect of substitution on the excited state photophysical and spectral properties of boron difluoride curcumin complex dye and their derivatives: A time dependent-DFT study // J. Photochem. Photobiol. B Biol. 2019. Vol. 199. P. 111595.

45. Kammler R., Bourhili G., Jin Y., Braucble C., Gorlitzb G., Hartmann H. Second-order optical non-linearity of new 1,3,2(2H)-dioxaborine dyes Rainer // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. Vol. 92, № 6. P. 945–947.

46. Patent 20070179299 United States, Int. Cl. C07D 23/00 (2006.01). Dioxaborines as organic n-semiconductors, process for the production of semiconductors utilizing dioxaborines, and semiconductor component, field effect transistor, and diode having a dioxaborine / M. Halik (DE), G. Schmid (DE), L. Davis (GB) ; assignee Infineon Technologies AG (DE). – 12 p. – Appl. No. 10/993,117 ; filed 19.11.2004 ; pub. date 02.08.2007. – Access mode: <https://patentimages.storage.googleapis.com/28/f4/55/d3709b041886f6/US20070179299A1.pdf>.

47. Kamada K., Namikawa T., Senatore S., Matthews C., Lenne P.F., Maury O., Andraud C., Ponce-Vargas M., Le Guennic B., Jacquemin D., Agbo P., An D.D., Gauny S.S., Liu X., Abergel R.J., Fages F., D'Aléo A. Boron Difluoride Curcuminoid Fluorophores with Enhanced Two-Photon Excited Fluorescence Emission and Versatile Living-Cell Imaging Properties // Chem. - A Eur. J. 2016. Vol. 22, № 15. P. 5219–5232.

48. Li P., Liang Q., Hong E.Y.-H., Chan C.-Y., Cheng Y.-H., Leung M.-Y., Chan M.-Y., Low K.-H., Wu H., Yam V.W.-W. Boron(iii) β -diketonate-based

small molecules for functional non-fullerene polymer solar cells and organic resistive memory devices // *Chem. Sci.* 2020. Vol. 11, № 42. P. 11601–11612.

49. Bosch P., Catalina F., Corrales T., Peinado C. Fluorescent Probes for Sensing Processes in Polymers // *Chem. - A Eur. J.* 2005. Vol. 11, № 15. P. 4314-4325.

50. Basabe-Desmonts L., Müller T.J.J., Crego-Calama M. Design of fluorescent materials for chemical sensing // *Chem. Soc. Rev.* 2007. Vol. 36, № 6. P. 993–1017.

51. Arias Espinoza J.D., Sazhnikov V., Smits E.C.P., Ionov D., Kononevich Y., Yakimets I., Alfimov M., Schoo H.F.M. Gas response behaviour and photochemistry of borondiketonate in acrylic polymer matrices for sensing applications // *J. Fluoresc.* 2014. Vol. 24, № 6. P. 1735–1744.

52. Klampaftis E., Ross D., McIntosh K.R., Richards B.S. Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2009. Vol. 93, № 8. P. 1182-1194.

53. Серова В.Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров : монография. Казань : КГТУ, 2010. - 540 с.

54. Xiao L., Wu Y., Chen J., Yu Z., Liu Y., Yao J., Fu H. Highly Efficient Room-Temperature Phosphorescence from Halogen-Bonding-Assisted Doped Organic Crystals // *J. Phys. Chem. A.* 2017. Vol. 121, № 45. P. 8652–8658.

55. Wang X., Sun Y., Wang G., Li J., Li X., Zhang K. TADF-Type Organic Afterglow // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2021. Vol. 60, № 31. P. 17138–17147.

56. Mirochnik A.G., Gukhman E. V., Zhihareva P.A., Karasev V.E. Excimer formation of dibenzoylmethanatoboron difluoride during photolysis in polymer films // *Spectrosc. Lett.* 2002. Vol. 35, № 2. P. 309–315.

57. Zhang L., Ma L.-L., Wang X., Zhao X.-Y. Dependence of mechanofluorochromic property at room temperature on alkyl chain structure for β -diketone boron complex and its polymer blend film // *J. Lumin.* 2019. Vol. 214. P. 116560.

58. Xu S., Evans R.E., Liu T., Zhang G., Demas J.N., Trindle C.O., Fraser C.L. Aromatic Difluoroboron β -Diketonate Complexes: Effects of π -Conjugation and Media on Optical Properties // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, № 7. P. 3597-3610.

59. Liu T., Zhang G., Evans R.E., Trindle C.O., Altun Z., DeRosa C.A., Wang F., Zhuang M., Fraser C.L. Phosphorescence Tuning through Heavy Atom Placement in Unsymmetrical Difluoroboron β -Diketonate Materials // *Chem. – A Eur. J.* 2018. Vol. 24, № 8. P. 1859–1869.

60. 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, № 6. P. 1252–1258.

61. Zhang G., Palmer G.M., Dewhirst M.W., Fraser C.L. A dual-emissive-materials design concept enables tumour hypoxia imaging // *Nat. Mater.* 2009. Vol. 8, № 9. P. 747–751.

62. DeRosa C.A., Samonina-Kosicka J., Fan Z., Hendargo H.C., Weitzel D.H., Palmer G.M., Fraser C.L. Oxygen Sensing Difluoroboron Dinaphthoilmethane Polylactide // *Macromolecules.* 2015. Vol. 48, № 9. P. 2967-2977.

63. Kersey F.R., Zhang G., Palmer G.M., Dewhirst M.W., Fraser C.L. Stereocomplexed Poly(lactic acid)–Poly(ethylene glycol) Nanoparticles with Dual-Emissive Boron Dyes for Tumor Accumulation // *ACS Nano.* 2010. Vol. 4, № 9. P. 4989–4996.

64. DeRosa C.A., Seaman S.A., Mathew A.S., Gorick C.M., Fan Z., Demas J.N., Peirce S.M., Fraser C.L. Oxygen Sensing Difluoroboron β -Diketonate Polylactide Materials with Tunable Dynamic Ranges for Wound Imaging // *ACS Sensors.* 2016. Vol. 1, № 11. P. 1366–1373.

65. Kerr C., DeRosa C.A., Daly M.L., Zhang H., Palmer G.M., Fraser C.L. Luminescent Difluoroboron β -Diketonate PLA–PEG Nanoparticle // *Biomacromolecules.* 2017. Vol. 18, № 2. P. 551–561.

66. Zhang G., Kooi S.E., Demas J.N., Fraser C.L. Emission color tuning with polymer molecular weight for difluoroboron dibenzoylmethane-poly lactide // *Adv. Mater.* 2008. Vol. 20, № 11. P. 2099–2104.

67. DeRosa C.A., Kerr C., Fan Z., Kolpaczynska M., Mathew A.S., Evans R.E., Zhang G., Fraser C.L. Tailoring Oxygen Sensitivity with Halide Substitution in Difluoroboron Dibenzoylmethane Poly lactide Materials // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. Vol. 7, № 42. P. 23633–23643.

68. Zhang G., Evans R.E., Campbell K.A., Fraser C.L. Role of Boron in the Polymer Chemistry and Photophysical Properties of Difluoroboron–Dibenzoylmethane Poly lactide // *Macromolecules.* 2009. Vol. 42, № 22. P. 8627–8633.

69. Zhang G., Fiore G.L., St. Clair T.L., Fraser C.L. Difluoroboron Dibenzoylmethane PCL-PLA Block Copolymers: Matrix Effects on Room Temperature Phosphorescence // *Macromolecules.* 2009. Vol. 42, № 8. P. 3162–3169.

70. Samonina-Kosicka J., DeRosa C.A., Morris W.A., Fan Z., Fraser C.L. Dual-Emissive Difluoroboron Naphthyl-Phenyl β -Diketonate Poly lactide Materials: Effects of Heavy Atom Placement and Polymer Molecular Weight // *Macromolecules.* 2014. Vol. 47, № 11. P. 3736–3746.

71. Sun X., Wang X., Li X., Ge J., Zhang Q., Jiang J., Zhang G. Polymerization-Enhanced Intersystem Crossing: New Strategy to Achieve Long-Lived Excitons // *Macromol. Rapid Commun.* 2015. Vol. 36, № 3. P. 298–303.

72. Wang X., Wang G., Li J., Li X., Zhang K. A simple and straightforward polymer post-modification method for wearable difluoroboron β -diketonate luminescent sensors // *Polymer (Guildf).* 2022. Vol. 239. P. 124449.

73. 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 // *Macromolecules.* 2013. Vol. 46, № 8. P. 2969–2975.

74. Wen X., Zhang D., Ren T., Xiao J., Wu Y., Bai L., Ba X. Yellow emitting materials: Truxene-based conjugated hyperbranched polymer containing difluoroboron-diketonate complexes // *Dye. Pigment.* 2017. Vol. 137. P. 437–444.

75. Gong W., Dong K., Liu L., Hassan M., Ning G. β -Diketone boron difluoride dye-functionalized conjugated microporous polymers for efficient aerobic oxidative photocatalysis // *Catal. Sci. Technol.* 2021. Vol. 11, № 11. P. 3905–3913.

76. Liu Y., Bai S., Wu T., Chen C.-C., Liu Y., Chao X., Bai Y. Dendronized Arm Snowflake Polymer as a Highly Branched Scaffold for Cellular Imaging and Delivery // *Biomacromolecules.* 2021. Vol. 22, № 9. P. 3791–3799.

77. Mirochnik A.G., Fedorenko E. V., Shlyk D.K. Photoinduced excimer formation of boron difluoride β -diketonates in poly(methyl methacrylate) // *Russ. Chem. Bull.* 2016. Vol. 65, № 3. P. 806–810.

78. Guan W., Zhou W., Lu J., Lu C. Luminescent films for chemo- and biosensing // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44, № 19. P. 6981–7009.

79. Peng H., Sun X., Weng W., Fang X. Polymer Materials for Energy and Electronic Applications // *Polymer Materials for Energy and Electronic Applications.* London : Elsevier, 2017. - 373 p.

80. Pham N.P., Burghartz J.N., Sarro P.M. Spray coating of photoresist for pattern transfer on high topography surfaces // *J. Micromechanics Microengineering.* 2005. Vol. 15, № 4. P. 691–697.

81. Yang R., Hu Z., Li Y., Xia J., Ma J., Yang J. Spray coated perylenebisimide/polymer film with controllable molecular aggregation state and emission properties // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10, № 5. P. 2437–2447.

82. Donati F., Pucci A., Cappelli C., Mennucci B., Ruggeri G. Modulation of the Optical Response of Polyethylene Films Containing Luminescent Perylene Chromophores // *J. Phys. Chem. B.* 2008. Vol. 112, № 12. P. 3668–3679.

83. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н., Марков А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Суриков П.В., Ушакова О.Б. Основы технологии переработки пластмасс : учебник для вузов. Москва : Мир, 2006. - 600 с.

84. Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. Москва : Физматлит, 2005. - 232 с.

85. Zhang X., Lu Y. Centrifugal Spinning: An Alternative Approach to Fabricate Nanofibers at High Speed and Low Cost // Polym. Rev. 2014. Vol. 54, № 4. P. 677–701.

86. Fedorenko E. V, Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Y. New polymers containing BF₂-benzoylacetate groups. Synthesis, luminescence, excimer and exciplex formation // J. Lumin. 2017. Vol. 185. P. 23–33.

87. Zhang G., Clair T.L.S., Fraser C.L. Synthesis and fluorescent properties of difluoroboron dibenzoylmethane polycaprolactone // Macromolecules. 2009. Vol. 42, № 8. P. 3092–3097.

88. Sun X., Zhang X., Li X., Liu S., Zhang G. A mechanistic investigation of mechanochromic luminescent organoboron materials // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22, № 33. P. 17332.

89. Yuan Y., Di B., Chen Y. Mechanically Induced Bright Luminescence from 1,2-Dioxetane Containing PDMS Boosted by Fluoroboron Complex as an In-Chain Fluorophore // Macromol. Rapid Commun. 2021. Vol. 42, № 8. P. 2000575.

90. Ito F., Suzuki Y., Fujimori J., Sagawa T., Hara M., Seki T., Yasukuni R., Chapelle M.L. de la. Direct Visualization of the Two-step Nucleation Model by Fluorescence Color Changes during Evaporative Crystallization from Solution // Sci. Rep. 2016. Vol. 6, № 1. P. 22918.

91. DeRosa C.A., Hiroto S., Fraser C.L. Amplified Heavy-Atom Free Phosphorescence from meta -Dimethoxy Difluoroboron β-Diketonate Charge-Transfer Materials // J. Phys. Chem. C. 2019. Vol. 123, № 33. P. 20488–20496.

92. DeRosa C.A., Daly M.L., Kerr C., Fraser C.L. Methoxy-Substituted Difluoroboron Benzoylacetate Complexes with Color-Tunable Phosphorescence // ChemPhotoChem. 2019. Vol. 3, № 1. P. 31–36.

93. Chaudhuri T., Sukla P., Mahapatra M., Rooj B., Nayak S.K., Chattopadhyay S., Banerjee M. Solvent and Zn²⁺ Binding Effects on the Photo-

physical Properties of (Dibenzoylmethanato)boron Difluoride // *J. Solution Chem.* 2012. Vol. 41, № 1. P. 143–155.

94. Mirochnik A.G., Fedorenko E. V., Gizzatulina D.K., Karasev V.E. Photoinduced enhancement of luminescence from (dibenzoylmethanato)boron difluoride in polymethyl methacrylate // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2007. Vol. 81, № 11. P. 1880–1883.

95. Патент 2469295 Российская Федерация, МПК G01N 21/64 (2006.01), C07F 5/02 (2006.01). Способ определения бензола, толуола и ксилола в воздухе / В. А. Сажников, В. М. Аристархов, А. Г. Мирочник и др. ; заявитель Учреждение Российской академии наук Центр фотохимии РАН. – 9 с. – № 2011132271/04 ; заявл. 01.08.2011 ; опубл. 10.12.2012, Бюл. № 34. – Режим доступа: https://new.fips.ru/registers-doc-view/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2469295&TypeFile=html.

96. Barrett C.J., Mamiya J.I., Yager K.G., Ikeda T. Photo-mechanical effects in azobenzene-containing soft materials // *Soft Matter.* 2007. Vol. 3, № 10. P. 1249–1261.

97. Karpenko A.A., Fedorenko E. V., Mirochnik A.G. Photomobile luminescent polymeric materials on the basis of boron and europium chelates // *Luminescence.* 2011. Vol. 26, № 3. P. 223–228.

98. Bukvetskii B. V., Fedorenko E. V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Y. Crystal structure and luminescence of 2,2-difluoro-4,6-(4-methylphenyl)-1,3,2-dioxaborine // *J. Struct. Chem.* 2012. Vol. 53, № 1. P. 73–81.

99. Mirochnik A.G., Bukvetskii B. V., Fedorenko E. V., Karasev V.E. Crystal structures and excimer fluorescence of anisoylbenzoylmethanato-boron and dianisoylmethanato-boron difluorides // *Russ. Chem. Bull.* 2004. Vol. 53, № 2. P. 291–296.

100. Brown N.M.D., Bladon P. Spectroscopy and structure of (1,3-diketonato)boron difluorides and related compounds // *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* 1969. № 526. P. 526.

101. 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 Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2014. Vol. 120. P. 119–125.

102. Lippert E., Rettig W., Bonačić-Koutecký V., Heisel F., Miehé J.A. Photophysics of Internal Twisting // *Advances in Chemical Physics.* 2007. Vol. 68. P. 1–174.

103. Gan N., Shi H., An Z., Huang W. Recent Advances in Polymer-Based Metal-Free Room-Temperature Phosphorescent Materials // *Adv. Funct. Mater.* 2018. Vol. 28, № 51. P. 1–24.

104. Gao H., Ma X. Recent progress on pure organic room temperature phosphorescent polymers // *Aggregate.* 2021. Vol. 2, № 4. P. 1–13.

105. Zhou B., Wang G., Wang X., Guo W., Li J., Zhang K. Highly efficient room-temperature organic afterglow achieved by collaboration of luminescent dimeric TADF dopants and rigid matrices // *J. Mater. Chem. C.* 2021. Vol. 9, № 11. P. 3939–3947.

106. Lee S.Y., Yasuda T., Yang Y.S., Zhang Q., Adachi C. Luminous Butterflies: Efficient Exciton Harvesting by Benzophenone Derivatives for Full-Color Delayed Fluorescence OLEDs // *Angew. Chemie.* 2014. Vol. 126, № 25. P. 6520–6524.

107. Zhuang M., Joshi S., Sun H., Batabyal T., Fraser C.L., Kapur J. Difluoroboron β -diketonate polylactic acid oxygen nanosensors for intracellular neuronal imaging // *Sci. Rep.* 2021. Vol. 11, № 1. P. 1076.

108. Tavakol D.N., Schwager S.C., Jeffries L.A., Bruce A., Corliss B.A., DeRosa C.A., Fraser C.L., Peirce S.M., Cottler P.S. Oxygen-Sensing Biomaterial Construct for Clinical Monitoring of Wound Healing // *Adv. Skin Wound Care.* 2020. Vol. 33, № 8. P. 428–436.

109. Rickard A.G., Zhuang M., DeRosa C.A., Zhang X., Dewhirst M.W., Fraser C.L., Palmer G.M. Dual-emissive, oxygen-sensing boron nanoparticles

quantify oxygen consumption rate in breast cancer cells // *J. Biomed. Opt.* 2020. Vol. 25, № 11. P. 1–16.

110. Belanger M.C., Zhuang M., Ball A.G., Richey K.H., DeRosa C.A., Fraser C.L., Pompano R.R. Labelling primary immune cells using bright blue fluorescent nanoparticles // *Biomater. Sci.* 2020. Vol. 8, № 7. P. 1897–1909.

111. Tao S., Zhu S., Feng T., Zheng C., Yang B. Crosslink-Enhanced Emission Effect on Luminescence in Polymers: Advances and Perspectives // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2020. Vol. 59, № 25. P. 9826–9840.

112. Bolton O., Lee K., Kim H.-J., Lin K.Y., Kim J. Activating efficient phosphorescence from purely organic materials by crystal design // *Nat. Chem.* 2011. Vol. 3, № 3. P. 205–210.

113. Butler T., Mathew A.S., Sabat M., Fraser C.L. Camera Method for Monitoring a Mechanochromic Luminescent β -Diketone Dye with Rapid Recovery // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 9, № 20. P. 17603–17612.

114. Kolpaczynska M., DeRosa C.A., Morris W.A., Fraser C.L. Thienyl Difluoroboron β -Diketonates in Solution and Polylactide Media // *Aust. J. Chem.* 2016. Vol. 69, № 5. P. 537.

115. Ma Q., Zhang Y., Jiao Y., Zhang T., Chu Q., Xiao H., Zhou Z., Liu Y. New β -diketone-boron difluoride based near-infrared fluorescent probes for polarity detection // *Analyst. Royal Society of Chemistry*, 2021. Vol. 146, № 19. P. 5873–5879.

116. Liu Y., Zhang C., Pan H., Li L., Yu Y., Liu B. An insight into the in vivo imaging potential of curcumin analogues as fluorescence probes // *Asian J. Pharm. Sci.* 2021. Vol. 16, № 4. P. 419–431.

117. 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, № 32. P. 4167–4170.

118. Yun C., You J., Kim J., Huh J., Kim E. Photochromic fluorescence switching from diarylethenes and its applications // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2009. Vol. 10, № 3. P. 111–129.

119. Yildiz I., Deniz E., Raymo F.M. Fluorescence modulation with photochromic switches in nanostructured constructs // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38, № 7. P. 1859.

120. Fukaminato T. Single-molecule fluorescence photoswitching: Design and synthesis of photoswitchable fluorescent molecules // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2011. Vol. 12, № 3. P. 177–208.

121. Ikariko I., Hashimoto T., Kim S., Kurihara S., Ito F., Fukaminato T. Synthesis and fluorescence photoswitching of a diarylethene derivative having a dibenzoylmethanato boron difluoride complex // *Tetrahedron Lett.* 2020. Vol. 61, № 29. P. 152108.

122. Wong C.-L., Poon C.-T., Yam V.W.-W. Photoresponsive Organogelator: Utilization of Boron(III) Diketonate as a Building Block To Construct Multiresponsive Materials // *Organometallics.* 2017. Vol. 36, № 14. P. 2661–2669.

123. Li Z., Xie Y., Zhu M., Song Y., Qin M., Hu X. Dithienylethene-functionalized difluoroboron β -diketonate complexes: Synthesis, photophysical properties and NIR photochromism // *Opt. Mater. (Amst).* 2019. Vol. 94. P. 257-265.

124. Fedorenko E. V., Mirochnik A.G., Gerasimenko A. V., Beloliptsev A.Y., Merkulov E.B. Mechanofluorochromism, thermofluorochromism, solvatochromism, and solid-state luminescence of difluoroboron o-hydroxy-, p-benzoyloxydibenzoylmetanates // *Dye. Pigment.* 2018. Vol. 159. P. 557–572.

125. Fedorenko E. V., Mirochnik A.G., Karpenko A.A. Size-dependent luminescence of boron difluoride 1-(2'-naphthyl)butanedionate-1,3 // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2021. Vol. 420. P. 113508.

126. Sagawa T., Ito F., Sakai A., Ogata Y., Tanaka K., Ikeda H. Substituent-dependent backward reaction in mechanofluorochromism of dibenzoylmethanato boron difluoride derivatives // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2016. Vol. 15, № 3. P. 420–430.

127. Chen P.-Z., Wang J.-X., Niu L.-Y., Chen Y.-Z., Yang Q.-Z. Carbazole-containing difluoroboron β -diketonate dyes: two-photon excited fluorescence in solution and grinding-induced blue-shifted emission in the solid state // *J. Mater. Chem. C*. 2017. Vol. 5, № 47. P. 12538–12546.

128. Louis M., Brosseau A., Guillot R., Ito F., Allain C., Métivier R. Polymorphism, Mechanofluorochromism, and Photophysical Characterization of a Carbonyl Substituted Difluoroboron- β -Diketone Derivative // *J. Phys. Chem. C*. 2017. Vol. 121, № 29. P. 15897–15907.

129. Morris W.A., Butler T., Kolpaczynska M., Fraser C.L. Stimuli responsive furan and thiophene substituted difluoroboron β -diketonate materials // *Mater. Chem. Front. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 1, № 1. P. 158–166.

130. Butler T., Zhuang M., Fraser C.L. Color Tuning of Mechanochromic Luminescent β -Diketones via Boron Coordination and Donor-Acceptor Effects // *J. Phys. Chem. C*. 2018. Vol. 122, № 33. P. 19090–19099.

131. Wang F., Song D., Dickie D.A., Fraser C.L. Ring Size Effects on Multi-Stimuli Responsive Luminescent Properties of Cyclic Amine Substituted β -Diketones and Difluoroboron Complexes // *Chem. – An Asian J.* 2019. Vol. 14, № 10. P. 1849–1859.

132. Li M., Han Y., Zhang Z., He X., Chen Y. The effect of substituent number on mechanochromic luminescence of β -diketones and the corresponding boron complexes // *Dye. Pigment*. 2019. Vol. 166, № 135. P. 159–167.

133. Wang F., DeRosa C.A., Song D., Dickie D.A., Fraser C.L. Environment-Sensitive Azepane-Substituted β -Diketones and Difluoroboron Complexes with Restricted C–C Bond Rotation // *J. Phys. Chem. C*. 2019. Vol. 123, № 37. P. 23124–23130.

134. Zhang H., Chen P.-Z., Niu L.-Y., Yang Q.-Z. A difluoroboron β -diketonate-based luminescent material with tunable solid-state emission and thermally activated delayed fluorescence // *Mater. Chem. Front.* 2020. Vol. 4, № 1. P. 285–291.

135. Morris W.A., Sabat M., Butler T., DeRosa C.A., Fraser C.L. Modulating Mechanochromic Luminescence Quenching of Alkylated Iodo Difluoroboron Dibenzoylmethane Materials // *J. Phys. Chem. C*. 2016. Vol. 120, № 26. P. 14289–14300.
136. Mirochnik A.G., Fedorenko E. V, Nagornyi I.G., Starovoit O.A. Luminescence and sensory properties of PMMA films doped with a boron chelate // *Opt. Spectrosc.* 2017. Vol. 122, № 5. P. 764–767.
137. DeRosa C.A., Kolpaczynska M., Kerr C., Daly M.L., Morris W.A., Fraser C.L. Oxygen-Sensing Difluoroboron Thienyl Phenyl β -Diketonate Poly(lactides) // *Chempluschem*. 2017. Vol. 82, № 3. P. 399–406.
138. Zhuang M., Perkins A., DeRosa C.A., Butler T., Demas J.N., Fraser C.L. Meta-Dimethoxy-Substituted Difluoroboron Dibenzoylmethane Poly(Lactic Acid) Nanoparticles for Luminescence Anisotropy // *Macromol. Chem. Phys.* 2018. Vol. 219, № 22. P. 1800240.
139. Kolate A., Baradia D., Patil S., Vhora I., Kore G., Misra A. PEG — A versatile conjugating ligand for drugs and drug delivery systems // *J. Control. Release*. 2014. Vol. 192. P. 67–81.
140. Guillet J. Polymer photophysics and photochemistry. An introduction to the study of photoprocesses in macromolecules. Cambridge : Cambridge University Press, 1987. - 414 p.
141. Thomas S.W., Joly G.D., Swager T.M. Chemical Sensors Based on Amplifying Fluorescent Conjugated Polymers // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107, № 4. P. 1339–1386.
142. Skotheim T.A. Conjugated Polymers // *Conjugated Polymers*. 3rd Edition. Boca Raton : CRC Press, 2006. - 1024 p.
143. Nagai A., Kokado K., Nagata Y., Arita M., Chujo Y. Highly Intense Fluorescent Diarylboron Diketonate // *J. Org. Chem.* 2008. Vol. 73, № 21. P. 8605–8607.

144. Nagai A., Kokado K., Nagata Y., Chujo Y. 1,3-Diketone-Based Organoboron Polymers: Emission by Extending π -Conjugation along a Polymeric Ligand // *Macromolecules*. 2008. Vol. 41, № 22. P. 8295–8298.

145. Chen Y., Spiering A.J.H., Karthikeyan S., Peters G.W.M., Meijer E.W., Sijbesma R.P. Mechanically induced chemiluminescence from polymers incorporating a 1,2-dioxetane unit in the main chain // *Nat. Chem.* 2012. Vol. 4, № 7. P. 559–562.

146. Chaudhuri T., Salampuria S., Tapaswi P.K., Mukhopadhyay C., Chattopadhyay S., Banerjee M. Charge transfer energies of the complexes of (dibenzoylmethanato)boron difluoride with indeno-pyridines and polynuclear aromatic hydrocarbons // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2013. Vol. 108. P. 181–185.

147. Gelfand N., Freidzon A., Fedorenko E. The molecular structure and absorption spectrum of hydroxy substituted dibenzoylmethanato-boron difluoride in solution: A theoretical and experimental study // *J. Mol. Struct.* 2018. Vol. 1151. P. 177–185.

148. Rukin P.S., Freidzon A.Y., Scherbinin A. V., Sazhnikov V.A., Bagaturyants A.A., Alfimov M. V. Vibronic bandshape of the absorption spectra of dibenzoylmethanato-boron difluoride derivatives: analysis based on ab initio calculations // *Phys. Chem. Chem. Phys.* Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 17, № 26. P. 16997–17006.

149. 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. Photobiol. A Chem.* 2012. Vol. 248. P. 55–62.

150. Mirochnik A.G., Bukvetskii B. V, Gukhman E. V, Karasev V.E. Crystal Structure and Excimer Fluorescence of Some Benzoylacetato-boron Difluorides: Stacking Factor // *J. Fluoresc.* 2003. Vol. 13, № 2. P. 157–162.

151. Khrebtov A.A., Fedorenko E. V., Reutov V.A., Mirochnik A.G., Lim L.A. Self-Absorption Effect in Polymer Films Doped with Difluoroboron β -Diketonates // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. Vol. 96, № 8. P. 1800–1804.
152. Kochubei V.I., Kosobudskii I.D., Konyukhova Y.G., Zabenkov I. V. Luminescence of polymer composite materials with cadmium sulfide nanoparticles // *High Energy Chem.* 2010. Vol. 44, № 2. P. 153–157.
153. Kuśba J., Grajek H., Gryczynski I. Secondary emission influenced fluorescence decay of a homogeneous fluorophore solution // *Methods Appl. Fluoresc.* 2014. Vol. 2, № 1. P. 015001.
154. Fedorenko E. V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Y., Isakov V. V. ($S_2 \rightarrow S_0$) and ($S_1 \rightarrow S_0$) luminescence of dimethylaminostyryl- β -diketonates of boron difluoride // *Dye. Pigment.* 2014. Vol. 109. P. 181–188.
155. Sakai A., Ohta E., Yoshimoto Y., Tanaka M., Matsui Y., Mizuno K., Ikeda H. New Fluorescence Domain “Excited Multimer” Formed upon Photoexcitation of Continuously Stacked Diaroylmethanoboron Difluoride Molecules with Fused π -Orbitals in Crystals // *Chem. - A Eur. J.* 2015. Vol. 21, № 50. P. 18128–18137.
156. Naumov A.V. Low temperature spectroscopy of organic molecules in solid matrices: from the Shpolsky effect to the laser luminescent spectromicroscopy for all effectively emitting single molecules // *Uspekhi Fiz. Nauk.* 2013. Vol. 183, № 6. P. 633–652.
157. Butler T., Wang F., Sabat M., Fraser C.L. Controlling solid-state optical properties of stimuli responsive dimethylamino-substituted dibenzoylmethane materials // *Mater. Chem. Front.* 2017. Vol. 1, № 9. P. 1804-1817.
158. Fedorenko E. V, Khrebtov A.A., Mirochnik A.G., Ishtokina E.Y., Reutov V.A., Lim L.A. Polymer films doped with dimethylaminostyryl β -diketonates of boron difluoride: Spectral properties and influence of the polymer matrix // *J. Lumin.* 2021. Vol. 235, № February. P. 118043.

159. Ishchenko A.A. Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes // *Russ. Chem. Rev.* 1991. Vol. 60, № 8. P. 865–884.
160. Misra R., Bhattacharyya S.P. *Intramolecular Charge Transfer*. First Edit. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018. - 243 p.
161. Sasaki S., Drummen G.P.C., Konishi G.I. Recent advances in twisted intramolecular charge transfer (TICT) fluorescence and related phenomena in materials chemistry // *J. Mater. Chem. C*. 2016. Vol. 4, № 14. P. 2731–2743.
162. Meng L., Jiang S., Song M., Yan F., Zhang W., Xu B., Tian W. TICT-Based Near-Infrared Ratiometric Organic Fluorescent Thermometer for Intracellular Temperature Sensing // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. Vol. 12, № 24. P. 26842–26851.
163. Wang C., Qiao Q., Chi W., Chen J., Liu W., Tan D., McKechnie S., Lyu D., Jiang X.F., Zhou W., Xu N., Zhang Q., Xu Z., Liu X. Quantitative Design of Bright Fluorophores and AIEgens by the Accurate Prediction of Twisted Intramolecular Charge Transfer (TICT) // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2020. Vol. 59, № 25. P. 10160–10172.
164. Li Y., Liu X., Han J., Cao B., Sun C., Diao L., Yin H., Shi Y. Solvent viscosity induces twisted intramolecular charge transfer state lifetime tunable of Thioflavin-T // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2019. Vol. 222. P. 117244.
165. Meng L., Ma X., Jiang S., Zhang S., Wu Z., Xu B., Lei Z., Liu L., Tian W. Twisted Intramolecular Charge Transfer — Aggregation-Induced Emission Fluorogen with Polymer Encapsulation-Enhanced Near-Infrared Emission for Bioimaging // *CCS Chem.* 2020. Vol. 2. P. 2084–2094.
166. Khrebtov A.A., Fedorenko E.V., Beloliptsev A.Y., Mirochnik A.G. Polymer films doped with boron difluoride ortho-hydroxydibenzoylmethanates: Solvatochromism and solvent-induced exciplex formation // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2022. Vol. 267.

167. Guieu S., Pinto J., Silva V.L.M., Rocha J., Silva A.M.S. Synthesis, post-modification and fluorescence properties of boron diketonate complexes // *European J. Org. Chem.* 2015. P. 3423–3426.
168. Ilge H.-D., Birckner E., Fassler D., Kozmenko M.V., Kuz'min M.G., Hartmann H. Spectroscopy, photophysics and photochemistry of 1,3-diketoboronates // *J. Photochem.* 1986. Vol. 32, № 2. P. 177–189.
169. Fedorenko E. V., Khrebtov A.A., Mirochnik A.G., Nefedov P.S., Lim L.A., Reutov V.A., Pavlov I.S., Sergeev A.A. The Influence of the Polymer Matrix on Luminescent Properties of Compositions Doped with Boron Chelates // *Opt. Spectrosc.* 2019. Vol. 127, № 3. P. 459–462.
170. Chow Y.L., Johansson C.J. 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.
171. Qi J., Hu X., Dong X., Lu Y., Lu H., Zhao W., Wu W. Towards more accurate bioimaging of drug nanocarriers: turning aggregation-caused quenching into a useful tool // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2019. Vol. 143. P. 206–225.
172. Buscema M., Steele G.A., van der Zant H.S.J., Castellanos-Gomez A. The effect of the substrate on the Raman and photoluminescence emission of single-layer MoS₂ // *Nano Res.* 2014. Vol. 7, № 4. P. 1–11.
173. Liu D., Yan X.-Q., Guo H.-W., Liu Z.-B., Zhou W.-Y., Tian J.-G. Substrate effect on the photoluminescence of chemical vapor deposition transferred monolayer WSe₂ // *J. Appl. Phys.* 2020. Vol. 128, № 4. P. 043101.
174. 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 // *Luminescence.* 2007. Vol. 22, № 3. P. 195–198.
175. Kunisawa T., Sato T., Yonezawa Y., Sluch M.I., Vitukhnovsky A.G. Preparation of J-aggregates of Cyanine Dyes in Polymer Films // *J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Japan.* 1996. Vol. 59, № 3. P. 465–470.

176. Khrebtov A.A., Fedorenko E. V., Mirochnik A.G. Laser activated room-temperature excimer delayed fluorescence of difluoroboron β -diketonate complexes in polymer matrix // *Polymer*. 2022. Vol. 256. P. 125255.

177. Гиллет Д. Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах. Москва : Мир, 1988. - 435 с.

178. Rohde D., Yan C.J., Wan L.J. C - H \cdots F hydrogen bonding: The origin of the self-assemblies of bis(2,2'-difluoro-1,3,2-dioxaborine) // *Langmuir*. 2006. Vol. 22, № 10. P. 4750–4757.

179. Zhang J., Sharman E., Yang L., Jiang J., Zhang G. Aggregation-Induced Enhancement of Molecular Phosphorescence Lifetime: A First-Principle Study // *J. Phys. Chem. C*. 2018. Vol. 122, № 45. P. 25796–25803.

180. Fedorenko E. V., Mirochnik A.G., Gerasimenko A. V., Beloliptsev A.Y., Puzyrkov Z.N., Svistunova I. V., Sergeev A.A. Fluorescence and phosphorescence of α - and β -isomers of boron Difluoride naphthaloylacetates // *J. Photochem. Photobiol. A Chem*. 2021. Vol. 412. P. 113220.

181. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. Москва : Мир, 1972. - 510 с.

182. Mirochnik A.G., Fedorenko E. V., Bukvetskii B. V., Karasev V.E. Reversible luminescence thermochromism of dibenzoyl(methanato)boron difluoride // *Russ. Chem. Bull*. 2005. Vol. 54, № 4. P. 1060–1062.

183. Заявка 2022120981 Российская Федерация. Способ скрытой маркировки / А. А. Хребтов, Е. В. Федоренко, А. Г. Мирочник ; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук. № 2022120981 ; заявл. 02.08.2022.

184. Castanheira E.M.S., Martinho J.M.G. Solvatochromic shifts of pyrene excimer fluorescence // *Chem. Phys. Lett*. 1991. Vol. 185, № 3–4. P. 319–323.

185. Wunderlich B. Thermal Analysis of Polymeric Materials // *Techniques*. Berlin : Springer-Verlag, 2005. - 894 p.

186. Horie K., Tsukamoto M., Morishita K., Mita I. Photochemistry in polymer solids V. Decay of benzophenone phosphorescence in polystyrene and in polycarbonate // *Polym. J.* 1985. Vol. 17, № 3. P. 517–524.

187. Wolf M.W., Brown R.E., Singer L.A. Deactivation of benzophenone triplets via exciplex formation. Evidence for dual reaction pathways // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. Vol. 99, № 2. P. 526–531.

188. Патент 2747603 Российская Федерация, МПК C09K 11/06 (2006.01), H01L 31/055 (2014.01). Полимерная люминесцентная композиция для увеличения эффективности работы фотоэлектрического преобразователя / А. А. Хребтов, Е. В. Федоренко, Л. А. Лим, А. Г. Мирочник ; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук. № 2019133747 ; заявл. 22.10.2019 ; опубл. 11.05.2021, Бюл. № 14.

189. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Москва : Высшая школа, 1971. - 264 с.

190. Khrebtov A.A., Fedorenko E. V., Lim L.A., Reutov V.A. Luminescence of a Polymer Composite Doped with Boron Chelates. Mechanism of Luminescence Sensitization // *Opt. Spectrosc.* 2018. Vol. 124, № 1. P. 68–71.

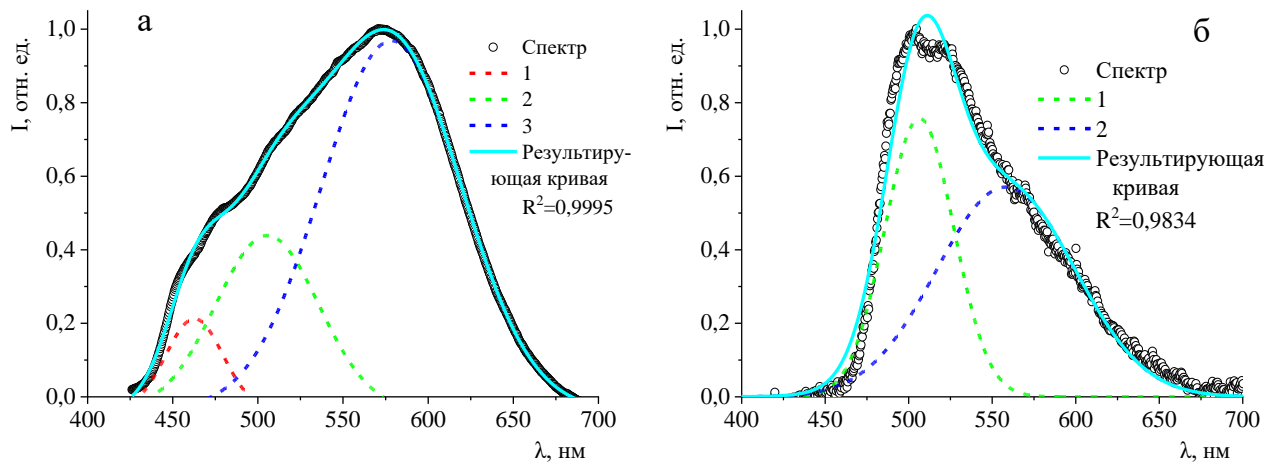
191. Иштокина Е.Ю., Хребтов А.А., Федоренко Е.В., Пузырьков З.Н., Лим Л.А., Мирочник А.Г. Белое излучение полимерных люминесцентных композиций, допированных хелатами бора // *Оптика и спектроскопия.* 2022. Vol. 130, № 8. P. 1288.

192. Tikhonov S.A., Vovna V.I., Osmushko I.S., Fedorenko E. V, Mirochnik A.G. Boron difluoride dibenzoylmethane derivatives: Electronic structure and luminescence // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2018. Vol. 189. P. 563–570.

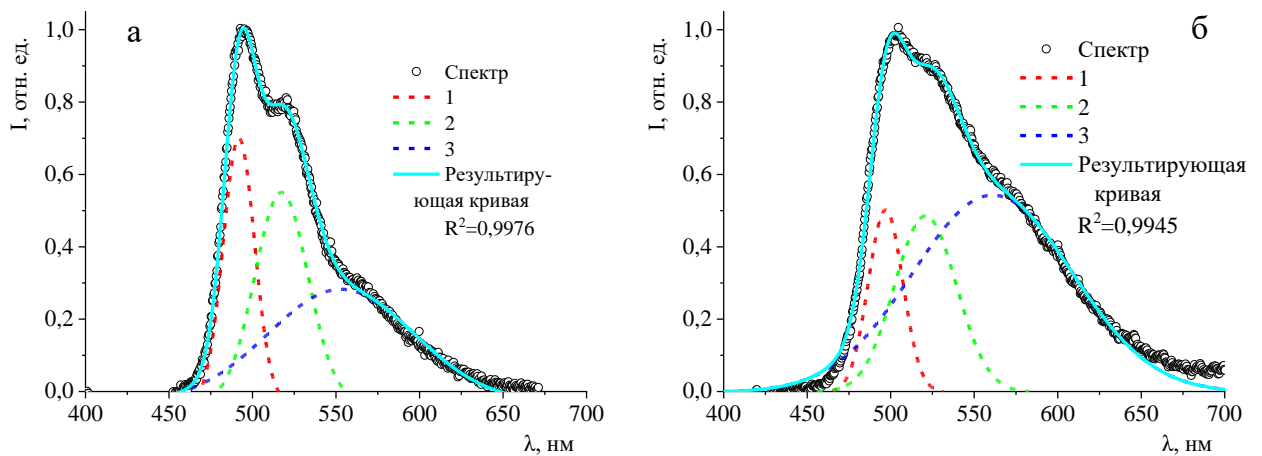
193. Bai G., Yu C., Cheng C., Hao E., Wei Y., Mu X., Jiao L. Syntheses and photophysical properties of BF₂ complexes of curcumin analogues // *Org. Biomol. Chem.* 2014. Vol. 12, № 10. P. 1618–1626.

194. СП 52.13330.2016. Естественное и искусственное освещение : свод правил : утв. приказом Министерства строительства и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации от 7 ноября 2016 г. N 777/пр : дата введения 08.05.2017 // Docs.cntd.ru : электронный фонд нормативно-технической и нормативно-правовой информации Консорциума «Кодекс». – 2022. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/456054197>.

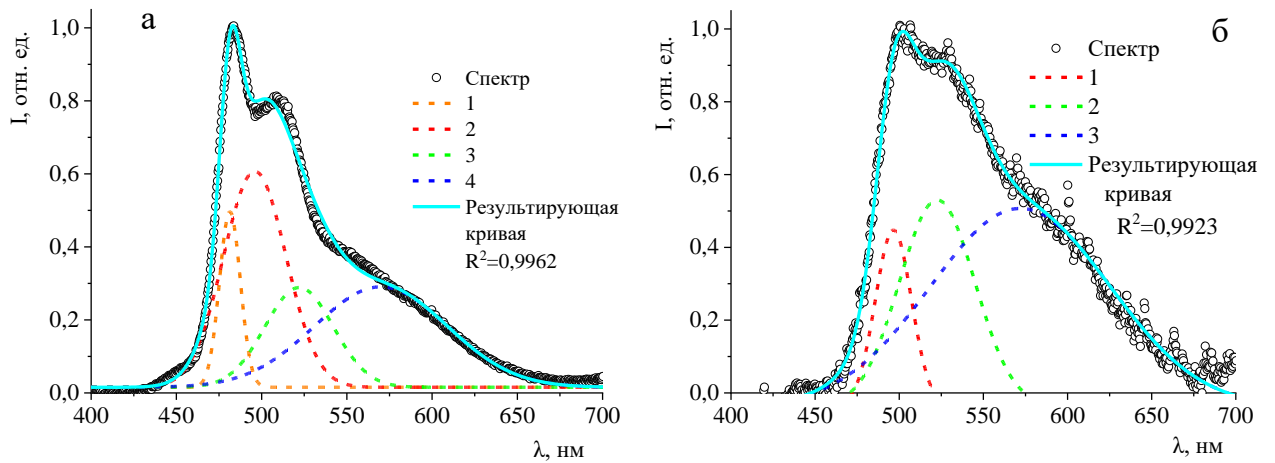
Результаты разложения спектров фотолюминесценции β -дикетонатов бора по функциям Гаусса



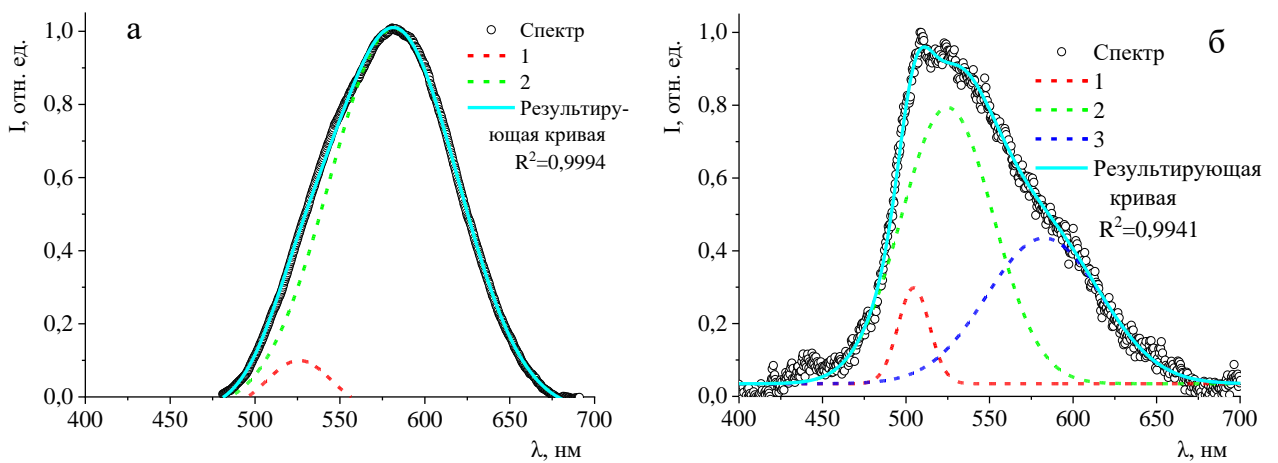
Спектр фотолюминесценции **1** в кристаллическом состоянии (а) и спектр ЗФ **1** в ПК (б). $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм. Субкомпоненты получены разложением по функциям Гаусса (линии 1-3).



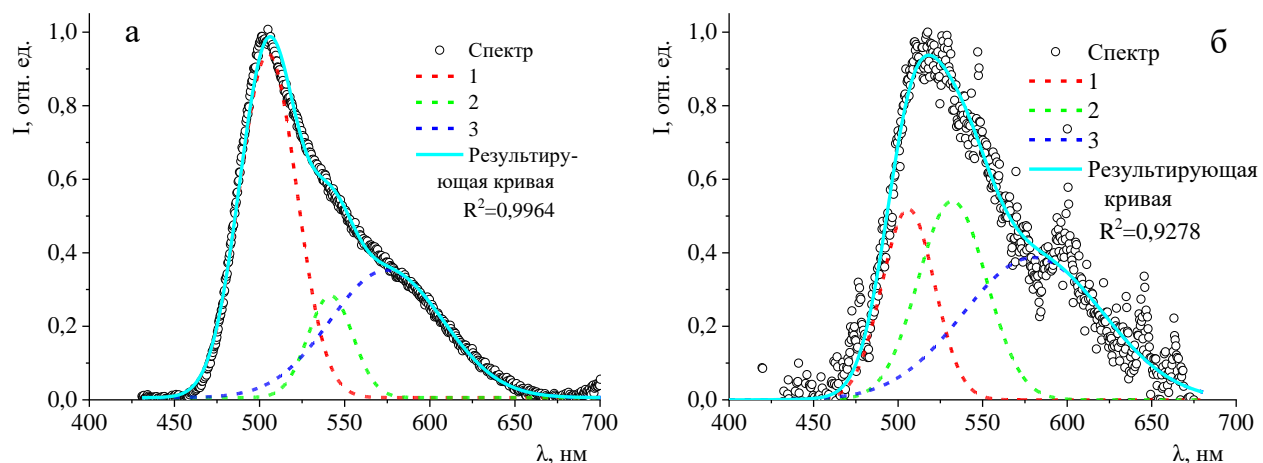
Спектр фотолюминесценции **2** в кристаллическом состоянии (а) и спектр ЗФ **2** в ПК (б). $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм. Субкомпоненты получены разложением по функциям Гаусса (линии 1-3).



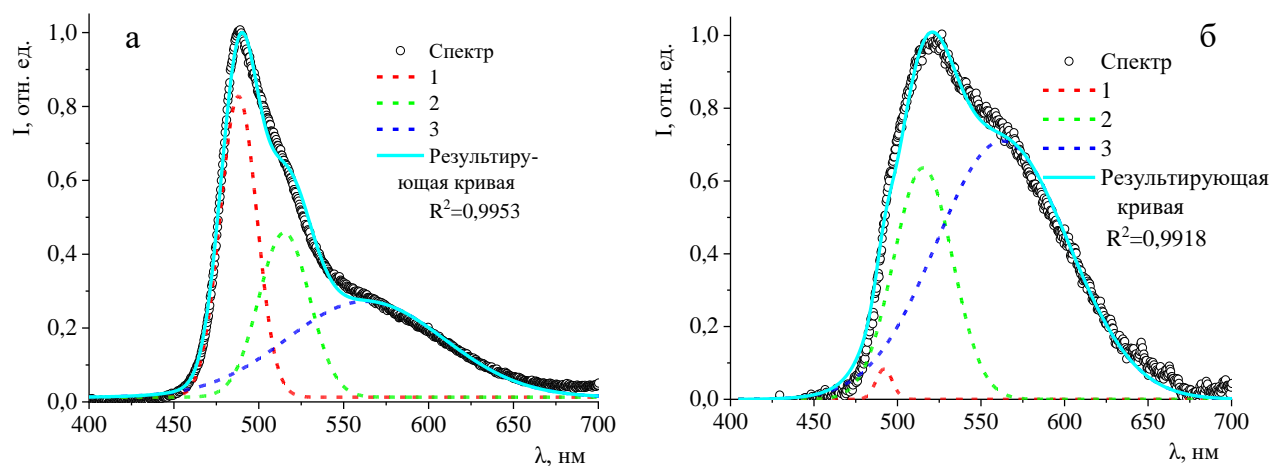
Спектр фотолюминесценции **3** в кристаллическом состоянии (а) и спектр ЗФ **3** в ПК (б). $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм. Субкомпоненты получены разложением по функциям Гаусса (линии 1-4).



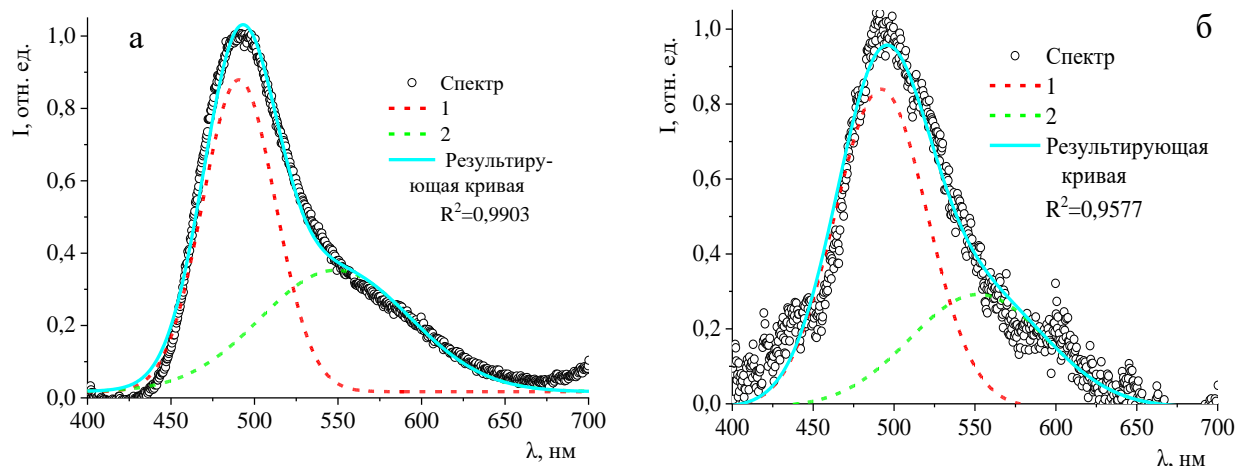
Спектр фотолюминесценции **4** в кристаллическом состоянии (а) и спектр ЗФ **4** в ПК (б). $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм. Субкомпоненты получены разложением по функциям Гаусса (линии 1-3).



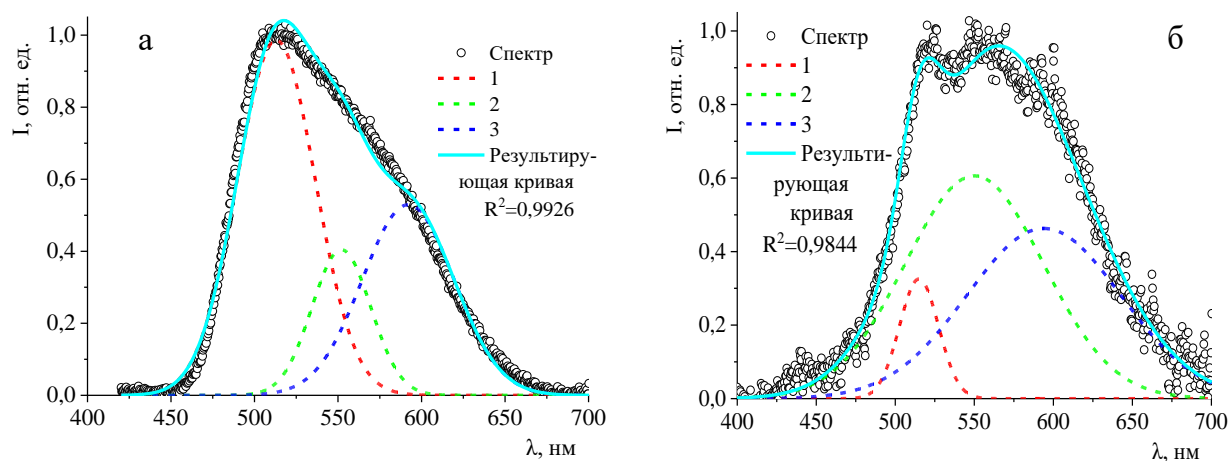
Спектр фотолуминесценции **5** в кристаллическом состоянии (а) и спектр ЗФ **5** в ПК (б). $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм. Субкомпоненты получены разложением по функциям Гаусса (линии 1-3).



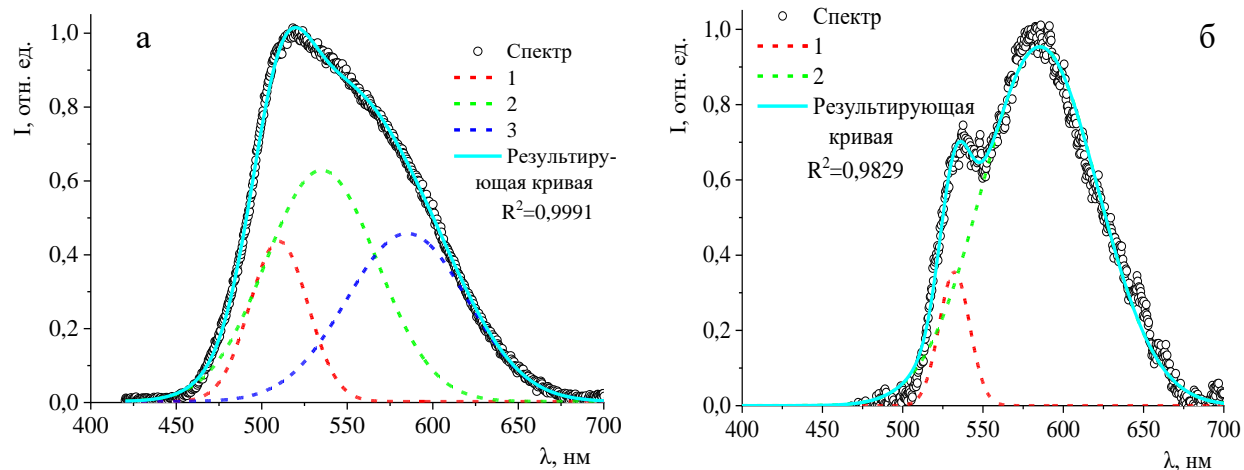
Спектр фотолуминесценции **6** в кристаллическом состоянии (а) и спектр ЗФ **6** в ПК (б). $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм. Субкомпоненты получены разложением по функциям Гаусса (линии 1-3).



Спектр фотолюминесценции **17** в кристаллическом состоянии (а) и спектр ЗФ **17** в ПК (б). $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм. Субкомпоненты получены разложением по функциям Гаусса (линии 1-2).



Спектр фотолюминесценции **18** в кристаллическом состоянии (а) и спектр ЗФ **18** в ПК (б). $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм. Субкомпоненты получены разложением по функциям Гаусса (линии 1-3).



Спектр фотолюминесценции **19** в кристаллическом состоянии (а) и спектр ЗФ **19** в ПК (б). $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм. Субкомпоненты получены разложением по функциям Гаусса (линии 1-3).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.х.н. Федоренко Е.В. за помощь в работе, организацию научно-исследовательского процесса, предоставление исследуемых люминофоров, д.х.н. Мирочнику А.Г., заведующему лабораторией светотрансформирующих материалов ИХ ДВО РАН, за помощь в постановке целей и задач и общую поддержку научно-исследовательской работы, к.х.н. Лим Л.А., доценту департамента нефтегазовых технологий и нефтехимии ДВФУ, за ценные советы при подготовке текста диссертационной работы.

Отдельную благодарность автор выражает Пузырькову З.Н., младшему научному сотруднику лаборатории светотрансформирующих материалов ИХ ДВО РАН, за проведение синтеза исследуемых β -дикетонатов дифторида бора; Белолипцеву А.Ю., ведущему инженеру ИХ ДВО РАН, за проведение квантово-химических расчетов; к.ф.-м.н. Сергееву А.А., научному сотруднику ИАПУ ДВО РАН, за проведение измерений квантовых выходов фотолюминесценции.

Автор посвящает работу светлой памяти к.х.н., доцента, бессменного заведующего базовой кафедрой химических и ресурсосберегающих технологий Дальневосточного федерального университета В.А. Реутова, за всестороннюю помощь, поддержку и привитую любовь к химии и химической технологии.