

УДК 691.175

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ДОПИРОВАННЫХ β -КЕТОИМИНАТАМИ ДИФТОРИДА БОРА

© 2024 г. Р. Е. Бодык^{1,*}, А. А. Хребтов^{1,2}, Г. О. Третьякова^{1,2},
Е. В. Федоренко², А. Г. Мирочник²

¹Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс, о. Русский, Владивосток, Россия

²Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
Владивосток, Россия

*E-mail: bodyk.re@dyfu.ru

Поступила в редакцию 09.02.2024 г.

После доработки 01.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Получены полимерные люминесцентные композиции на основе поликарбоната и полистирола, допированные β -кетоиминами дифторида бора. Исследованы люминесцентные свойства 12 красителей с различными заместителями. Изучено влияние концентрации β -кетоимина дифторида бора на спектральные свойства образцов. Установлено, что для исследуемых красителей характерна мономерная люминесценция даже при десятикратном увеличении концентрации люминофора (0.05–0.5%). Обнаружено, что композиции, содержащие красители 3-амино-1-фенил-2-бутен-1-онат дифторида бора (1a) и 3-амино-1-фенил-2-бутен-1-онат дифторида бора (2a), в полистироле проявляют эксиплексную люминесценцию.

Ключевые слова: β -кетоиминаты дифторида бора, полимерные композиции, люминесценция, эксиплексы, полистирол, поликарбонат

DOI: 10.31857/S0023119324040042 EDN: TQFFET

ВВЕДЕНИЕ

Люминесцентные полимерные материалы находят широкое применение в науке и технике и являются объектом пристального исследования. Они обладают рядом превосходных свойств, таких как высокая стабильность и технологичность. Высокая жесткость полимерной матрицы может индуцировать длительное послесвечение [1, 2], что может быть использовано для целей сенсорики [3], биовизуализации [4] и скрытого хранения информации [5]. На основе полимерных люминесцентных материалов разрабатываются органические светоизлучающие диоды, фотоэлектрические элементы, транзисторы [6–8]. Также их применяют при создании люминесцентных сенсоров, для целей биомедицинской визуализации [9–11] и в качестве smart-материалов [9].

В качестве красителей в полимерных люминесцентных материалах применяют различные органические люминофоры, например β -дикетонаты дифторида бора [12, 13], спектральные свойства которых изучены достаточно широко [14]. β -кетоиминаты дифторида бора являются структурными и электронными аналогами β -дикетонатов дифторида бора. Благодаря большому коэффициенту молярной

экстинкции и высокому квантовому выходу люминесценции в кристаллическом состоянии [15], а также способности к агрегационно- и кристаллизационно-индуцированной эмиссии и механохромизму β -кетоиминаты дифторида бора представляют собой перспективный класс люминофоров [8–10]. В отличие от полимерных композиций с β -дикетонатами дифторида бора, свойства полимерных материалов на основе β -кетоимина дифторида бора на сегодняшний день изучены недостаточно: известны лишь несколько работ, посвященных полимерам, функционализированным β -кетоиминами дифторида бора [18–20]. В связи с этим интерес представляет исследование спектральных свойств полимерных композиций, допированных β -кетоиминами дифторида бора.

В данной работе получены полимерные люминесцентные композиции (ПЛК) на основе полистирола (ПС) и поликарбоната (ПК), допированные β -кетоиминами дифторида бора, структурные формулы которых приведены на схеме 1. Исследовано влияние природы полимерной матрицы, а также концентрации люминофора на спектральные свойства ПЛК.

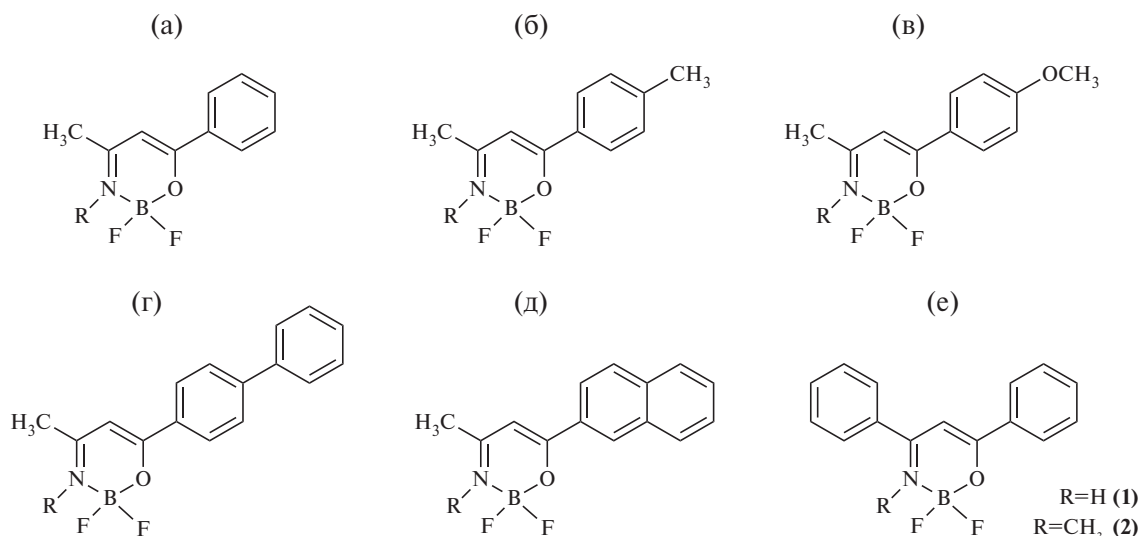


Схема 1. Структурные формулы β -кетоиминатов дифторида бора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **1a-1f** и **2a-2f** были получены по следующим методикам: **1a** и **2a** по [21], **1b-1d** и **2b-2d** по [22], **1e** по [23], **2e** по [24]. Данные ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР и ИК спектроскопии полученных соединений соответствуют ранее опубликованным.

Синтез 1f

Получение

3-амино-1-(4-метилфенил)бут-2-ен-1-она

Соединение 2,2-дифторо-4-(4-метилфенил)-6-метил-1,3,2-диоксаборин (0.44 г, 1.9 ммоль) растворяли в ацетонитриле (20 мл). После этого к реакционной смеси постепенно добавляли водный раствор аммиака (25%, 1 мл, 6 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч (за ходом реакции следили по ТСХ). Реакционную смесь экстрагировали дихлорметаном и промывали водой. Органический слой осушили сульфатом натрия, растворитель выпаривали. Образовавшийся осадок перекристаллизовывали из изопропанола (выход 0.31 г, 94%).

Спектр ИК (KBr): $\nu = 3250$ (N-H), 1633 (C=N), 1612 (C=O), $1510-1573$ cm^{-1} (C=C). Спектр ВЭЖХМС: m/z рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}$: 175.10; найдено: 174.0 [M-1]; элементный анализ: рассчитано (%) для $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}$: C 75.40, H 7.48; N 7.99; найдено: C 74.61, H 7.58, N 7.07.

Получение

3-амино-1-(4-метилфенил)бут-2-ен-1-оната дифторида бора (2f)

Смесь 3-амино-1-(4-метилфенил)бут-2-ен-1-она (0.25 г, 1.4 ммоль) с эфиром трифторида бора

(0.8 мл, 2.8 ммоль) в дихлорметане (10 мл) перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч. После этого реакционную смесь промывали водой, засыпали осушителем. Растворитель упаривали, образовавшийся осадок перекристаллизовывали из изопропанола (выход 0.21 г, 68%).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.33$ (s, 3H; CH_3 -Ch), 2.42 (s, 3H; CH_3 -Ph), 6.07 (s, 1H; ChH), $7.25-7.28$ (m, 2H; ArH), $7.84-7.86$ м.д. (m, 2H; ArH); ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): $\delta = 21.68$; 115.99; 127.57; 129.45; 129.71; 171.18; 224.98 м.д. Спектр ИК (KBr): $\nu = 3327$ (N-H), 1620 (C=N), 1543 cm^{-1} (C=C); спектр ВЭЖХМС: m/z рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NOBF}_2$: 223.10; найдено: 222.0 [M-1]; элементный анализ: рассчитано (%) для $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NOBF}_2$: C 59.24, H 5.42; N 6.28; найдено: C 57.99, H 5.61, N 6.35.

Синтез 2f

Получение

3-метиламино-1-(4-метилфенил)бут-2-ен-1-она

Соединение 2,2-дифторо-4-(4-метилфенил)-6-метил-1,3,2-диоксаборин (0.5 г, 2.2 ммоль) растворяли в ацетонитриле (20 мл). После этого к реакционной смеси добавляли водный раствор метиламина (40%, 0.6 мл, 6.7 ммоль). Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 3 ч (за ходом реакции следили по ТСХ). Реакционную смесь экстрагировали дихлорметаном и промывали водой. Органический слой осушили сульфатом натрия, растворитель выпаривали. Образовавшийся осадок светло-желтого цвета перекристаллизовывали из изопропанола (выход 0.35 г, 83%).

Спектр ИК (KBr): $\nu = 1638$ (C=N), 1614 (C=O), 1561 см^{-1} (C=C); Спектр ВЭЖХМС: m/z рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$: 189.12; найдено: 188.0 [M-1]; элементный анализ: рассчитано (%) для $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$: C 76.16 H 7.99; N 7.40; найдено: C 75.83, H 8.09, N 7.51.

Получение

3-метиламино-1-(4-метилфенил)бут-2-ен-1-оната дифторида бора (2f)

Смесь 3-метиламино-1-(4-метилфенил)бут-2-ен-1-она (0.33 г, 1.7 ммоль) с эфиром трифторида бора (1.0 мл, 3.5 ммоль) в толуоле (20 мл) перемешивали на магнитной мешалке при нагревании до 80°C в течение 4 ч. После этого реакционную смесь экстрагировали хлористым метилом, промыли водой, засыпали осушителем. Растворитель упаривали, образовавшийся белый осадок перекристаллизовывали из смеси изопропанола и ацетонитрила (выход 0.21 г, 53%).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.25$ (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-Ch}$), 2.40 (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-Ph}$), 6.01 (s, 1H; ChH), $7.22\text{--}7.25$ (m, 2H; ArH), $7.79\text{--}7.82$ м.д. (m, 2H; ArH); ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): $\delta = 21.63$; 32.78 , 95.03 , 115.99 ; 127.15 ; 129.36 ; 129.58 ; 142.75 , 171.07 ; 224.98 м.д. Спектр ИК (KBr): $\nu = 1628$ (C=N), 1551 см^{-1} (C=C); Спектр ВЭЖХМС: m/z рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NOBF}_2$: 253.14; найдено: 236.0 [M-1]; элементный анализ: рассчитано (%) для $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NOBF}_2$: C 61.69; H 7.17; N 5.53; найдено: C 61.03, H 7.28, N 5.61.

ПС марки ПСМ-115 (“НеваРеактив”) и ПК (Acros Organics) были предварительно очищены методом переосаждения с помощью гексана (“НеваРеактив”) из раствора в дихлорметане (“НеваРеактив”).

Индивидуальность синтезированных соединений контролировалась методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах Sorbfil и Silufol, элюирование вели в системах хлороформ, хлороформ-гексан. Растворители производителей “Экос 1” и “НеваРеактив” использовались без дополнительной очистки.

Пленки (толщина 40 ± 5 мкм) на основе ПС и ПК, допированные красителями **1a-1f** и **2a-2f** (концентрации 0.05 и 0.5%), получены методом формирования из раствора. Растворы получены добавлением 0.25 г ПС и ПК и точных навесок **1a-1f** и **2a-2f** в 5 мл 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) (“Экос 1”). Для изготовления пленок наносили раствор на стеклянную подложку и высушивали в течение 24 ч в закрытой камере. Затем пленки отделяли от стекол.

Стационарные спектры возбуждения люминесценции и люминесценции пленок регистрировали

на спектрофлуориметре Shimadzu RF5301, спектры поглощения записывали на спектрофотометре Shimadzu UV-2550. 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). ИК спектры записывались на спектрометре IRAffinity-1 (Shimadzu) в таблетках KBr. Спектры ВЭЖХ записывались в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов, источник ионизации ESI, масс-спектрометрический детектор LCMS-2010EV (Shimadzu), образцы вводили в детектор в системе ацетонитрил–вода–9:1. Спектры ЯМР ^1H (400 МГц) и ^{13}C (100 МГц) были записаны на спектрометре BRUKER WH 400 в дейтерохлороформе с использованием тетраметилсилана в качестве стандарта.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектральные характеристики композиций на основе **1a-1g** и **2a-2g** в ПС и ПК матрице с концентрацией люминофора 0.05% сведены в табл. 1, 2. Из полученных данных следует, что для красителей группы **1** спектральные свойства в ПК и ПС матрицах схожи. При сравнении спектральных свойств ПЛК со спектральными свойствами растворов тех же красителей в хлороформе (табл. 1) также не было выявлено значительных различий, кроме образца **1e**, для которого наблюдается гипсохромный сдвиг максимума спектра люминесценции в ПК и ПС матрицах ($\lambda_{\text{люм}} = 418$ нм) относительно раствора ($\lambda_{\text{люм}} = 450$ нм).

Для большинства образцов группы **2**, также как для красителей группы **1**, при переходе от ПК матрицы к ПС существенных изменений спектрально-люминесцентных свойств не обнаружено. При сравнении спектральных свойств красителей группы **2** в полимерной матрице и в хлороформе (табл. 2) выявлено, что для ПЛК на основе **2c** наблюдается гипсохромный сдвиг максимума люминесценции ($\lambda_{\text{люм}} = 410$ (ПК), $\lambda_{\text{люм}} = 413$ (ПС)) относительно раствора ($\lambda_{\text{люм}} = 430$ нм). Для остальных образцов различия спектральных свойств в растворе и полимерной матрице незначительны. Это указывает на схожее спектральное поведение исследуемых люминофоров в растворах и полимерной матрице.

Проведено исследование кинетики затухания люминесценции полученных ПЛК (табл. 1, 2). Обнаружено, что для исследуемых красителей в полимерной матрице кинетика затухания моноэкспо-

Таблица 1. Спектральные характеристики люминофоров **1a-1f** в ПС и ПК матрицах (концентрация 0.05%) и хлороформе (концентрация 1×10^{-5} моль/л)

Люминофор	Полимер, растворитель	$\lambda_{\text{полг}},$ нм	$\lambda_{\text{люм}},$ нм	$\tau_1^*,$ нс ($A_1, \%$)	$\tau_2^*,$ нс ($A_2, \%$)	$\tau_{\text{ср}}^*,$ нс	χ^2
1a	ПК	325	431	1.34	—	1.34	0.85
	ПС	330	413	1.21 (84)	3.17 (16)	1.52	1.07
	Хлороформ	330	420	—	—	—	—
1b	ПК	330	411	1.69	—	1.69	1.49
	ПС	335	415	1.63	—	1.63	1.33
	Хлороформ	336	443	—	—	—	—
1c	ПК	340	403	1.67	—	1.67	1.19
	ПС	345	406	1.54	—	1.54	0.96
	Хлороформ	350	390	—	—	—	—
1d	ПК	340	410	1.25	—	1.25	0.95
	ПС	345	416	1.34	—	1.34	1.01
	Хлороформ	350	415	—	—	—	—
1e	ПК	340	418	2.49	—	2.49	1.43
	ПС	345	418	2.96	—	2.96	1.25
	Хлороформ	330	450	—	—	—	—
1f	ПК	345	412	1.64	—	1.64	1.10
	ПС	350	418	1.77	—	1.77	1.16
	Хлороформ	350	420	—	—	—	—

*Длина волны регистрации — 440 нм.

 $\tau_{\text{ср}}$ — среднее время жизни возбужденного состояния, рассчитанное на основе времен жизни τ_1 и τ_2 и их вкладов A_1 и A_2 . χ^2 — критерий хи-квадрат.**Таблица 2.** Спектральные характеристики ПЛК на основе люминофоров **2a-2f** (концентрация 0.05 %) и хлороформе (концентрация 1×10^{-5} моль/л)

Люминофор	Полимер, растворитель	$\lambda_{\text{полг}},$ нм	$\lambda_{\text{люм}},$ нм	$\tau_1^*,$ нс ($A_1, \%$)	$\tau_2^*,$ нс ($A_2, \%$)	$\tau_{\text{ср}}^*,$ нс	χ^2
2a	ПК	330	415	1.64	—	1.64	0.98
	ПС	335	413	0.99 (88)	2.76 (12)	1.2	0.96
	Хлороформ	335	420	—	—	—	—
2b	ПК	335	406	1.66	—	1.66	0.98
	ПС	340	412	1.57	—	1.57	0.94
	Хлороформ	338	405	—	—	—	—
2c	ПК	345	410	1.72	—	1.72	1.04
	ПС	350	413	1.49	—	1.49	1.00
	Хлороформ	350	430	—	—	—	—
2d	ПК	345	418	1.33	—	1.33	0.97
	ПС	350	422	1.27	—	1.27	1.00
	Хлороформ	350	420	—	—	—	—
2e	ПК	340	420	1.62	—	1.62	0.94
	ПС	345	416	1.54	—	1.54	0.84
	Хлороформ	350	420	—	—	—	—
2f	ПК	340	411	1.46	—	1.46	0.96
	ПС	345	415	1.58	—	1.58	1.22
	Хлороформ	345	425	—	—	—	—

*Длина волны регистрации — 440 нм.

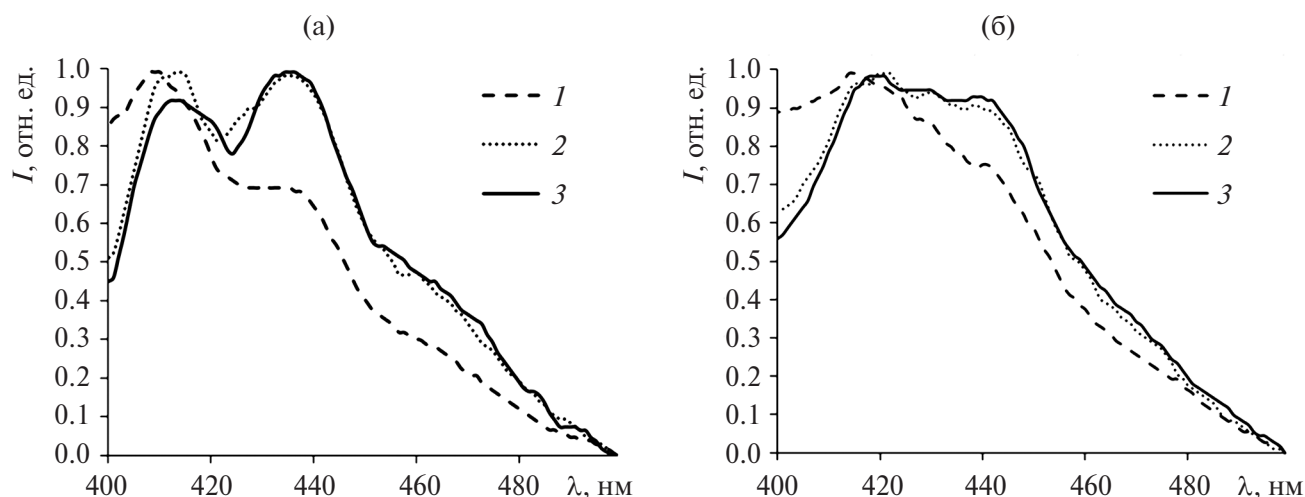


Рис. 1. Время-разрешенные спектры люминесценции **1a** в ПС (а), зарегистрированные через 75.5 (1), 76 (2), 77.1 нс (3), и **2a** в ПС (а), зарегистрированные через 75.5 (1), 75.6 (2), 75.7 нс (3), с момента импульса лазера.

ненциальна. Исключение составляют красители **1a** и **2a**, для которых кинетика затухания люминесценции в ПК является моноэкспоненциальной, а в ПС — биэкспоненциальной.

β -кетоиминаты дифторида бора являются структурными аналогами β -дикетонатов дифторида бора, для которых характерно формирование эксиплексов с ароматическими соединениями [25]. Так, дибензоилметанат дифторида бора и его нитро-замещенные производные формируют эксиплексы с фенильными кольцами в ПС матрице [26, 27], что проявляется в батохромном сдвиге максимума люминесценции и появлении долгоживущей компоненты в кинетике затухания люминесценции. На основании вышесказанного было выдвинуто предположение о наличии эксиплексной люминесценции **1a** и **2a** в ПС матрице в результате формирования эксиплексов между молекулами красителей и фенильными кольцами ПС. Данное предположение было проверено методом время-разрешенной люминесцентной спектроскопии (рис. 1).

Исследование кинетики люминесценции **1a** в ПС показало наличие двух люминесцентных центров: мономерной эмиссии ($\tau_1 = 1.21$ нс) и люминесценции эксиплексов ($\tau_2 = 3.17$ нс) (табл. 1). В начальный момент времени наблюдается только коротковолновая полоса ($\lambda = 410$ нм), которая относится к короткоживущей (τ_1) мономерной люминесценции. В течение 0.5 нс в спектре люминесценции интенсифицируется длинноволновая полоса ($\lambda = 435$ нм), которая может быть отнесена к более долгоживущей (τ_2) эксиплексной люминесценции. При этом для **1a** в ПК регистрируется только один эмиссионный процесс ($\tau = 1.34$ нс), соответствующий мономерной люминесценции.

При исследовании кинетики люминесценции для **2a** наблюдается аналогичное поведение. Для **2a** в ПС зарегистрирована биэкспоненциальная кинетика затухания ($\tau_1 = 0.99$ нс, $\tau_2 = 2.76$ нс, табл. 2), в которой долгоживущая компонента (τ_2) может быть отнесена к эксиплексной люминесценции, а короткоживущая (τ_1) — к мономерной. В матрице ПК для красителя **2a** регистрируется только один эмиссионный процесс ($\tau = 1.64$ нс), соответствующий мономерной люминесценции. В то же время эксиплексная люминесценция красителя **2a** в ПС менее выражена по сравнению с **1a** в ПС: вклад долгоживущего процесса τ_2 для **2a** меньше, чем для **1a** (табл. 1, 2). При этом во время-разрешенных спектрах эксиплексная полоса эмиссии **1a** с течением времени становится доминирующей, а для **2a** проявляется в виде длинноволнового плеча (рис. 1). Это может быть связано со стерическими затруднениями, обусловленными наличием объемного метильного заместителя у атома азота, при взаимодействии π -систем красителя **2a** и фенильного кольца ПС в возбужденном состоянии.

Возможность движения фенильных колец ПС и молекул люминофора способствует формированию красителями **1a** и **2a** эксиплексов. ПК также имеет фенильные кольца в структуре макромолекул, однако по причине большей жесткости цепей ПК образование эксиплексов с **1a** и **2a** затруднено.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что среди исследованных красителей только **1a** и **2a** способны формировать эксиплексы с фенильными кольцами ПС. Это связано с более выраженными акцепторными свойствами **1a** и **2a** по сравнению с остальными исследованными красителями, которые характеризуются наличием электронодонорных за-

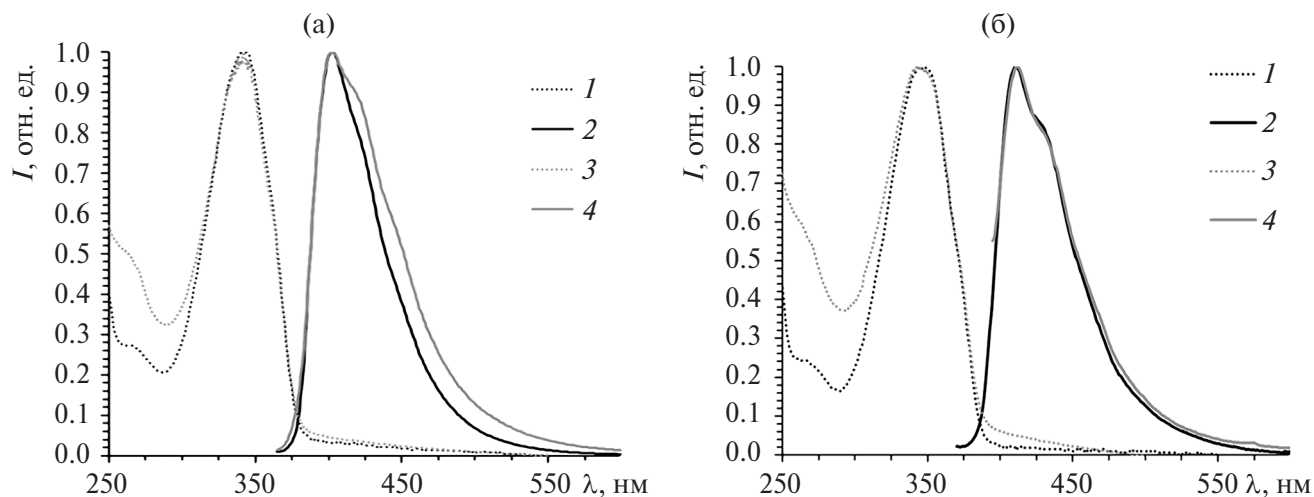


Рис. 2. Спектры **1с** (а) и **2с** (б) в матрице ПК при различных концентрациях люминофора: 1 – спектр поглощения при концентрации 0.05%; 2 – спектр люминесценции при концентрации 0.05%; 3 – спектр поглощения при концентрации 0.5 %; 4 – спектр люминесценции при концентрации 0.5%.

местителей (CH_3 –Огруппа в **1с** и **2с**, CH_3 –группа в **1б** и **2б**) или более протяженной π -системой. В отличие от кислородного аналога (дифензоилметаната дифторида бора), для которого характерно формирование эксиплексов в ПС матрице [26], красители **1ф** и **2ф** являются неплоскими [23], что препятствует эффективному переносу заряда в системе донор–акцептор (фенильное кольцо ПС – краситель) и, следовательно, мешает формированию эксиплексов.

Также было исследовано влияние концентрации красителей на спектральное поведение в ПК матрице. Известно, что для β -дикетонатов дифторида бора в полимерной матрице при увеличении концентрации наблюдается существенное изменение спектральных свойств в результате агрегации красителя, что обычно проявляется в батохромном сдвиге максимумов люминесценции [5, 12]. Для β -дикетонатов дифторида бора в полимерной матрице явления агрегации наблюдаются уже при концентрациях красителя 0.05 % и выше [5]. Для выявления зависимости спектральных свойств ПЛК от концентрации β -кетоиминатов дифторида бора были получены пленки на основе ПК с содержанием исследуемых красителей 0.5% от массы полимера, для которых были зарегистрированы спектральные свойства. На примере красителей **1с** и **2с** (рис. 2) видно, что даже десятикратное увеличение концентрации красителя (с 0.05 до 0.5 %) не приводит к изменению спектральных характеристик композиций.

Стерические затруднения, вызванные заместителями у атома азота в хелатном цикле, препятствуют формированию надмолекулярных структур

β -кетоиминатов дифторида бора, в результате чего данные соединения даже в кристаллическом состоянии обычно проявляют мономерную люминесценцию [28]. В полимерной матрице красители группы **1** и **2** даже при высокой концентрации также демонстрируют преимущественно мономерную люминесценцию, в отличие от кислородных аналогов (β -дикетонатов дифторида бора) [5].

ВЫВОДЫ

Исследованы спектральные свойства люминесцентных композиций на основе β -кетоиминатов дифторида бора (0.05 и 0.5%) в ПК и ПС матрицах. Установлено, что β -кетоиминаты дифторида бора при низкой концентрации (0.05%) в полимерной матрице проявляют мономерную люминесценцию аналогично растворам красителей. Для образцов **1а** и **2а** в ПС выявлена эксиплексная люминесценция с фенильными кольцами полимерной матрицы, подтвержденная методом время-разрешенной люминесцентной спектроскопии.

Изучено влияние концентрации красителя на спектральные свойства образцов ПЛК. Установлено, что для исследованных красителей, в отличие от кислородных аналогов (β -дикетонатов дифторида бора), характерна мономерная люминесценция даже при десятикратном увеличении концентрации люминофора.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00463.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gan N., Shi H., An Z. *et al.* // *Advanced Functional Materials*. 2018. V. 28. № 51. P. 1802657.
2. Gao H., Ma X. // *Aggregate*. 2021. V. 2. № 4.
3. Zhang G., Chen J., Payne S. *et al.* // *Journal of the American Chemical Society*. 2007. V. 129. № 29. P. 8942.
4. Tavakol D.N., Schwager S.C., Jeffries L.A., *et al.* // *Advances in Skin & Wound Care*. 2020. V. 33. № 8. P. 428.
5. Khrebtov A.A., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. // *Polymer*. 2022. V. 256. P. 125255.
6. Mitschke U., Bäuerle P. // *Journal of Materials Chemistry*. 2000. V. 10. № 7. P. 1471.
7. Brabec C.J., Sariciftci N.S., Hummelen J.C. // *Advanced Functional Materials*. 2001. V. 11. № 1. P. 15.
8. Stutzmann N., Friend R. H., Sirringhaus H. // *Science*. 2003. V. 299. № 5614. P. 1881.
9. Mei J., Hong Y., Lam J. W. Y. *et al.* // *Advanced Materials*. 2014. V. 26. № 31. P. 5429.
10. Hong Y., Lam J.W.Y., Tang B.Z. // *Chemical Communications*. 2009. № 29. P. 4332.
11. Hong Y. // *Methods and Applications in Fluorescence*. 2016. V. 4. № 2. P. 022003.
12. Xu S., Evans R.E., Liu T. *et al.* // *Inorganic Chemistry*. 2013. V. 52. № 7. P. 3597.
13. Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Shlyk D.K. // *Russian Chemical Bulletin*. 2016. V. 65. № 3. P. 806.
14. Chen P.Z., Niu L.Y., Chen Y.Z. *et al.* // *Coordination Chemistry Reviews*. 2017. V. 350. P. 196.
15. Yoshii R., Nagai A., Tanaka K. *et al.* // *Chemistry – A European Journal*. 2013. V. 19. № 14. P. 4506.
16. Gao H., Xu D., Liu X. *et al.* // *RSC Advances*. 2017. V. 7. № 3. P. 1348.
17. Zhao J., Peng J., Chen P., *et al.* // *Dyes and Pigments*. 2018. V. 149. P. 276.
18. Suenaga K., Uemura K., Tanaka K. *et al.* // *Polymer Chemistry*. 2020. V. 11. № 6. P. 1127.
19. Jäkle F. // *Chemical Reviews*. 2010. V. 110. № 7. P. 3985.
20. Suenaga K., Yoshii R., Tanaka K. *et al.* // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2016. V. 217. № 3. P. 414.
21. Tretyakova G.O., Bukvetskii B.V., Fedorenko E.V. *et al.* // *Russian Chemical Bulletin*. 2015. V. 64. № 10. P. 2312.
22. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Y. *et al.* // *ChemPlusChem*. 2018. V. 83. № 3. P. 117.
23. Fedorenko E.V., Tretyakova G.O., Mirochnik A.G. *et al.* // *Journal of Fluorescence*. 2016. V. 26. № 5. P. 1839.
24. Itoh K., Okazaki K., Fujimoto M. // *Australian Journal of Chemistry*. 2003. V. 56. № 12. P. 1209.
25. Chow Y.L., Johansson C.I. // *The Journal of Physical Chemistry*. 1995. V. 99. № 49. P. 17558.
26. Fedorenko E.V., Khrebtov A.A., Mirochnik A.G. *et al.* // *Optics and Spectroscopy*. 2019. V. 127. № 3. P. 459.
27. Fedorenko E.V., Lyubykh N.A., Khrebtov A.A. *et al.* // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2023. P. 123193.
28. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Y. *et al.* // *ChemPlusChem*. 2018. V. 83. № 3. P. 117.

SPECTRAL PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES DOPED WITH BORON DIFLUORIDE β -KETOIMINATES

R. E. Bodyk^{a,*}, A. A. Khrebtov^{a,b}, G. O. Tretyakova^{a,b}, E. V. Fedorenko^b, A. G. Mirochnik^b

^aFar Eastern Federal University, Ajax settlement, Russky Island, Vladivostok, Russia

^bInstitute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

* E-mail: bodyk.re@dvfu.ru

Polymeric luminescent compositions based on polycarbonate and polystyrene doped with β -ketoiminates of boron difluoride were obtained. The luminescent properties of 12 dyes with different substituents were investigated. The influence of the concentration of boron difluoride β ketoiminates on the spectral properties of the samples was studied. It was found that the investigated dyes are characterized by monomeric luminescence even at tenfold increase of luminophore concentration (0.05–0.5%). It was found that compositions containing the dyes 3-amino-1-phenyl-2-buten-1-oneate of boron difluoride (1a) and 3-amino-1-phenyl-2-buten-1-oneate of boron difluoride (2a) exhibit exciplex luminescence in polystyrene.

Keywords: β -ketoiminates of boron difluoride, polymer compositions, luminescence, exciplexes, polystyrene, polycarbonate

REFERENCES

1. Gan N., Shi H., An Z., et al. // *Advanced Functional Materials*. 2018. V. 28. № 51. P. 1802657.
2. Gao H., Ma X. // *Aggregate*. 2021. V. 2. № 4.
3. Zhang G., Chen J., Payne S. et al. // *Journal of the American Chemical Society*. 2007. V. 129. № 29. P. 8942.
4. Tavakol D.N., Schwager S.C., Jeffries L.A., et al. // *Advances in Skin & Wound Care*. 2020. V. 33. № 8. P. 428.
5. Khrebtov A.A., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. // *Polymer*. 2022. V. 256. P. 125255.
6. Mitschke U., Bäuerle P. // *Journal of Materials Chemistry*. 2000. V. 10. № 7. P. 1471.
7. Brabec C.J., Saricic N.S., Hummelen J.C. // *Advanced Functional Materials*. 2001. V. 11. № 1. P. 15.
8. Stutzmann N., Friend R. H., Sirringhaus H. // *Science*. 2003. V. 299. № 5614. P. 1881.
9. Mei J., Hong Y., Lam J. W. Y. et al. // *Advanced Materials*. 2014. V. 26. № 31. P. 5429.
10. Hong Y., Lam J.W.Y., Tang B.Z. // *Chemical Communications*. 2009. No. 29. P. 4332.
11. Hong Y. // *Methods and Applications in Fluorescence*. 2016. V. 4. № 2. P. 022003.
12. Xu S., Evans R.E., Liu T., et al. // *Inorganic Chemistry*. 2013. V. 52. № 7. P. 3597.
13. Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Shlyk D.K. // *Russian Chemical Bulletin*. 2016. V. 65. № 3. P. 806.
14. Chen P.Z., Niu L.Y., Chen Y.Z. et al. // *Coordination Chemistry Reviews*. 2017. V. 350. P. 196.
15. Yoshii R., Nagai A., Tanaka K., et al. // *Chemistry – A European Journal*. 2013. V. 19. № 14. P. 4506.
16. Gao H., Xu D., Liu X. et al. // *RSC Advances*. 2017. V. 7. № 3. P. 1348.
17. Zhao J., Peng J., Chen P. et al. // *Dyes and Pigments*. 2018. V. 149. P. 276.
18. Suenaga K., Uemura K., Tanaka K. et al. // *Polymer Chemistry*. 2020. V. 11. № 6. P. 1127.
19. Jäkle F. // *Chemical Reviews*. 2010. V. 110. № 7. P. 3985.
20. Suenaga K., Yoshii R., Tanaka K. et al. // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2016. V. 217. № 3. P. 414.
21. Tretyakova G.O., Bukvetskii B.V., Fedorenko E.V. et al. // *Russian Chemical Bulletin*. 2015. V. 64. № 10. P. 2312.
22. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Y., et al. // *ChemPlusChem*. 2018. V. 83. № 3. P. 117.
23. Fedorenko E.V., Tretyakova G.O., Mirochnik A.G. et al. // *Journal of Fluorescence*. 2016. V. 26. № 5. P. 1839.
24. Itoh K., Okazaki K., Fujimoto M. // *Australian Journal of Chemistry*. 2003. V. 56. № 12. P. 1209.
25. Chow Y.L., Johansson C.I. // *The Journal of Physical Chemistry*. 1995. V. 99. № 49. P. 17558.
26. Fedorenko E.V., Khrebtov A.A., Mirochnik A.G., et al. // *Optics and Spectroscopy*. 2019. V. 127. № 3. P. 459.
27. Fedorenko E.V., Lyubykh N.A., Khrebtov A.A. et al. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2023. P. 123193.
28. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Y. et al. // *ChemPlusChem*. 2018. V. 83. № 3. P. 117.