

**ХРЕБТОВ АЛЕКСАНДР АНДРЕЕВИЧ**

**ПОЛИМЕРНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ,  
ДОПИРОВАННЫЕ  $\beta$ -ДИКЕТОНАТАМИ БОРА**

1.4.4. Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

**Владивосток 2023**

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

**Научный руководитель:**

доктор химических наук

**Федоренко Елена Валерьевна**

**Оппоненты:**

доктор химических наук

**Лукова Галина Викторовна**

ФГБУН Институт проблем химической физики Российской академии наук, ведущий научный сотрудник

кандидат химических наук

**Поздняков Иван Павлович**

ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), старший научный сотрудник лаборатории фотохимии

**Ведущая организация:**

ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г. в «\_\_\_\_\_» часов на заседании диссертационного совета Д 24.1.145.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу: 690022, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, д. 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН и на сайте ИХ ДВО РАН: <http://www.ich.dvo.ru/>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Автореферат размещен на сайте ВАК РФ «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат химических наук

Бровкина О.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность работы**

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

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

$\beta$ -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  $\beta$ -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 при комнатной температуре, формирование надмолекулярных структур (агрегаты и сферолиты) и специфическое взаимодействие с материалом матрицы, фотомеханический эффект.

### **Степень разработанности выбранной темы**

В последние годы наблюдается заметный рост числа публикаций, посвященных исследованию физико-химических свойств как  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, так и полимерных люминесцентных композиций на их основе. Это связано с уникальными люминесцентными характеристиками таких полимерных материалов, что позволяет использовать их для целей хемосенсорики, светотрансформирующих материалов для светодиодных источников излучения, нелинейной и интегральной оптики, статических голограмм, органических светоизлучающих диодов.

Однако к настоящему времени не изучены многие аспекты влияния полимерной матрицы на спектральные свойства диспергированных в ней  $\beta$ -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 эксиплексообразования. Поэтому актуальной задачей остается комплексное исследование фундаментальных основ формирования люминесцентных центров  $\beta$ -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  $\beta$ -дикетонатами бора; выявление закономерностей влияния полимерной матрицы на спектральные свойства  $\beta$ -дикетонатов бора.

### **Задачи работы**

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

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

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

### **Научная новизна**

1. Впервые обнаружена эксимерная замедленная флуоресценция  $\beta$ -дикетонатов бора при комнатной температуре в полимерных матрицах. Оработана 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 формовании полимерных пленок, на люминесцентные свойства  $\beta$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -дикетонатов бора. Впервые комплексно изучены особенности формирования супрамолекулярных структур  $\beta$ -дикетонатов бора в зависимости от способа формования пленок и внешних воздействий (температура, излучение).

Получены многокомпонентные полимерные композиции с интенсивной сенсibilizированной 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  $\beta$ -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  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в полимерной матрице проводили квантово-химические расчеты структурных параметров, энергетических характеристик, электронной структуры и электронных спектров поглощения соединений.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Совокупность экспериментальных данных по люминесценции  $\beta$ -дикетонатов бора в термопластичных полимерных матрицах.
2. Закономерности влияния полярности и структуры полимерной матрицы на люминесценцию полимерных композиций, допированных  $\beta$ -дикетонатами бора.
3. Закономерности формирования супрамолекулярных структур  $\beta$ -дикетонатов бора в полимерных матрицах.

#### **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".

**Достоверность полученных результатов** подтверждается их воспроизводимостью, применением широкого спектра современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования и квантово-химических методов расчета, публикациями в рецензируемых научных журналах.

**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  $\beta$ -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), Региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по естественным наукам (Владивосток, 2019), XI и XII научной сессии-конкурсе молодых ученых Института химии ДВО РАН (Владивосток, 2019, 2021), XVII Международной конференции "Спектроскопия координационных соединений" (Туапсе, 2020).

### **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, в том числе 3-х региональных конференций.

### **Связь работы с научными программами**

Исследование финансово поддержано грантом Фонда содействия инновациям № 14241ГУ, грантом РФФИ № 20-33-90142 и стипендией Гензо Шимадзу (2021).

### **Структура и объем диссертации**

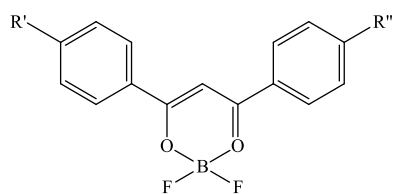
Диссертационная работа содержит 5 глав; состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, основных результатов, выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 194 наименования, и приложения. Диссертация изложена на 167 страницах, содержит 91 рисунок и 14 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** даётся обоснование актуальности решаемой проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, проанализирована степень проработанности исследования, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации работы.

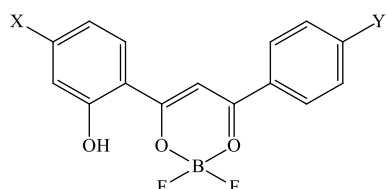
**В главе 1** представлен литературный обзор, в котором рассмотрены материалы, используемые в качестве полимерных матриц для изготовления полимерных люминесцентных композиций (ПЛК), а также методы получения ПЛК. Представлен анализ научной литературы, отражающий современное состояние работ в области ПЛК на основе  $\beta$ -дикетонатов бора: способы изготовления, спектральные свойства, области практического использования. Уделено внимание подходам к квантово-химическому моделированию систем "флуорофор-полимерная матрица".

**В главе 2** приведен перечень материалов, использованных в работе. В качестве полимерной матрицы использовались термопластичные полимеры: полистирол (ПС), поликарбонат (ПК), полиметилметакрилат (ПММА), поливинилхлорид (ПВХ), поливинилбутираль (ПВБ), полиэтилен (ПЭ) низкого давления. В качестве люминесцентных соединений использовались  $\beta$ -дикетонаты бора (схема 1-6), полученные в Лаборатории светотрансформирующих материалов ИХ ДВО РАН.



	R'	R''
<b>1</b>	H	H
<b>2</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>3</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>4</b>	OCH <sub>3</sub>	H
<b>5</b>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
<b>6</b>	OCH <sub>3</sub>	Br

Схема 1 - Структурные формулы дибензоилметанатов дифторида бора (1-6)



**7**

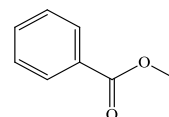
**X**

**Y**

H

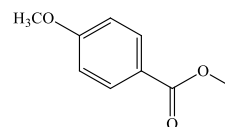
H

**8**



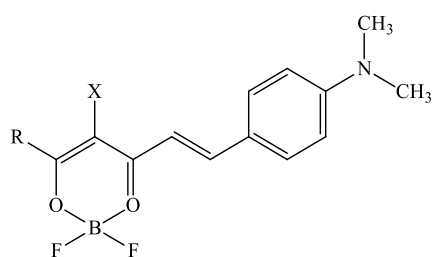
H

**9**



OCH<sub>3</sub>

Схема 2 - Структурные формулы *орто*-гидроксидибензоилметанатов дифторида бора (7-9)



**10**

**R**

**X**

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

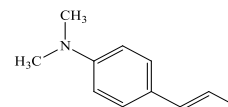
H

**11**

*para*-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

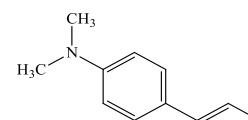
H

**12**



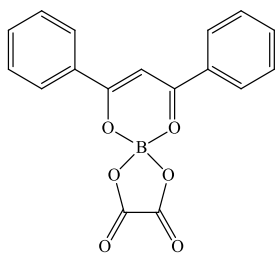
H

**13**

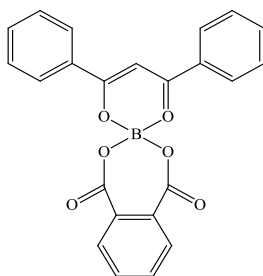


CH<sub>3</sub>

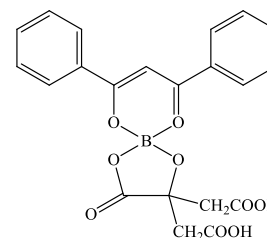
Схема 3 - Структурные формулы диметиламиностирил-β-дикетонатов дифторида бора (10-13)



**14**



**15**



**16**

Схема 4 - Структурные формулы дибензоилметанатов бора с различными заместителями у атома бора (14-16)

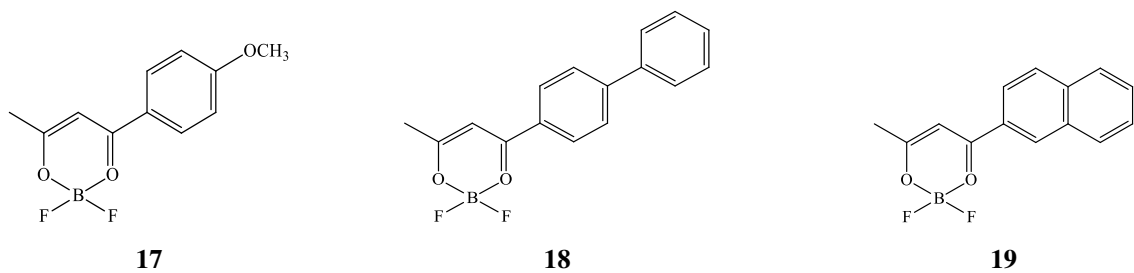


Схема 5 - Структурные формулы бензоилацетонатов дифторида бора (**17-19**)

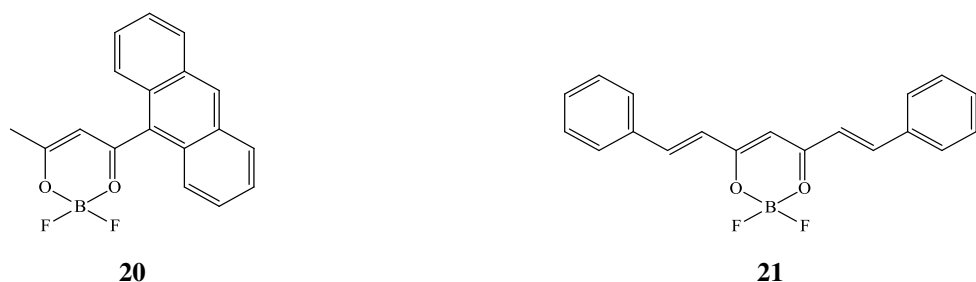


Схема 6 - Структурная формула антраценоилацетоната дифторида бора (**20**) и дистиролметаната дифторида бора (**21**)

Описаны методы формирования 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.

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.

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 квантовые выходы люминесценции полимерных пленок измерены на спектрометре Horiba Fluorolog 3 методом интегрирующей сферы. Стационарные спектры фотолюминесценции пленок, допированных  $\beta$ -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). 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.

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 базе 6-311G (d, p) с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP.

В главе 3 представлены результаты исследования мономерной флуоресценции  $\beta$ -дикетонатов бора в полимерной матрице.  $\beta$ -Дикетонаты бора при высоких концентрациях в растворе и полимерной матрице формируют надмолекулярные структуры (агрегаты), а в возбужденном состоянии могут образовывать возбужденные димеры (эксимеры). Для исследования мономерной люминесценции в полимерной матрице была выбрана концентрация люминофора 0,01 %.

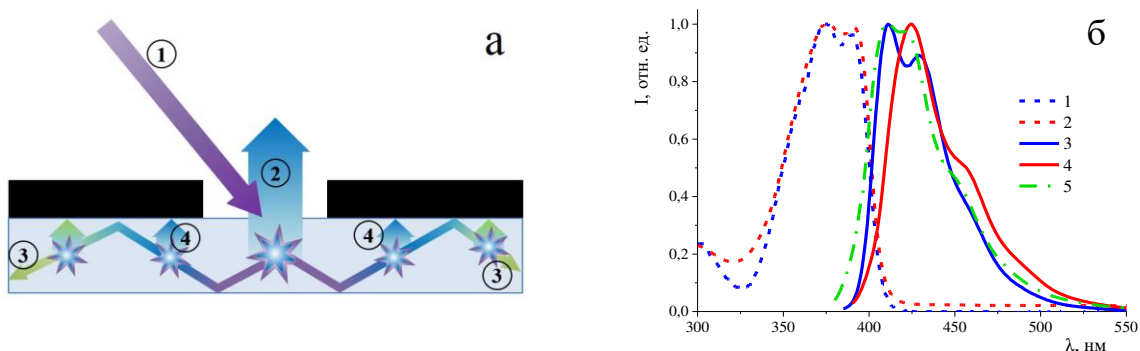


Рисунок 1 - (а) Схема записи стационарных спектров люминесценции пленок с использованием маски: 1 – луч возбуждающего излучения; 2 – флуоресценция первично возбужденной молекулы люминофора; 3 – флуоресценция, "запертая" в пленке за счет эффекта полного внутреннего отражения; 4 – вторичная люминесценция.

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

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 1а). Конструкция стандартного держателя твёрдых образцов лабораторных спектрофлуориметров предполагает регистрацию спектра флуоресценции с достаточно большой площади (например, для Shimadzu RF5301 площадь составляет  $\sim 7$  см<sup>2</sup>). В результате при регистрации стационарных спектров люминесценции пленок в стандартном держателе твердых образцов наблюдается bathochromное смещение максимумов люминесценции относительно растворов (рисунок 1б). Данный эффект связан с самопоглощением люминесцентных материалов из-за частичного перекрытия спектров поглощения и люминесценции (рисунок 1б). Пленки даже при малой концентрации люминофора в большой степени

подвержены влиянию самопоглощения на структуру спектра за счёт малой толщины флуоресцирующего слоя и выраженного волноводного эффекта. Использование маски для локального возбуждения участка пленки (рисунок 1а) позволяет отсечь вторичную люминесценцию и получить истинный спектр флуоресценции красителя в полимере. Стационарные спектры люминесценции пленок, представленные в работе, получены с использованием маски.

**Раздел 3.1** содержит результаты и обсуждение исследования влияния полярности матрицы на спектральные свойства ПЛК. Спектры поглощения пара-метоксибензоилметанатов дифторида бора (**1-6**) остаются неизменными (рисунок 2а) при переходе от неполярной ПС матрицы к полярной ПК. При этом для данных ПЛК выявлен положительный люминесцентный сольватохромизм, который проявляется в bathochromном смещении максимумов стационарных спектров люминесценции (рисунок 2б) при увеличении полярности матрицы. Анализ литературы показал, что для  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в возбуждённом состоянии происходит значительное увеличение полярности молекулы. Таким образом, электростатическое поле полимерной матрицы в большей степени оказывает влияние на структуру молекулы люминофора именно в возбуждённом состоянии, в результате чего сольватохромный эффект в большей степени проявляется в спектрах флуоресценции (рисунок 2б).

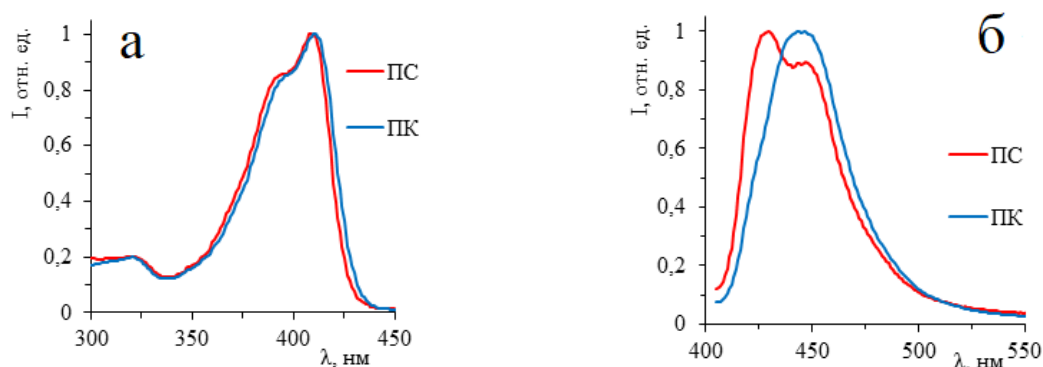


Рисунок 2 - Нормализованные спектры поглощения (а) и люминесценции (б) ( $\lambda_{\text{возб}}=370$  нм) ПС и ПК пленок **МПР**, допированных **5**

Таблица 1 - Спектральные характеристики полимерных пленок **МПР**, допированных диметиламиностирил- $\beta$ -дикетонатами дифторида бора (концентрация 0.01 %)



Рисунок 3 - Фотографии при дневном свете ПС и ПК пленок **МПР**, допированных соединениями **11** (а) и **13** (б) (концентрация 0.2 %)

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

Диметиламиностирил- $\beta$ -дикетонаты дифторида бора (10-13) проявляют положительный сольватохромизм в полимерных матрицах различной полярности, что позволяет получать ПЛК с различной окраской (рисунок 3). В стационарных спектрах наблюдается батохромное смещение полос возбуждения люминесценции, поглощения и люминесценции, а также увеличение стоксова сдвига при переходе от неполярного ПС к полярным ПК и ПВХ (таблица 1). Данные красители относятся к классу полиметиновых, для которых повышение полярности окружения молекул приводит к сольватохромизму в результате отклонения структуры от идеального полиена к биполярному полиметину (рисунок 4). При этом, в отличие от растворов, для которых с увеличением полярности растворителя уменьшается квантовый выход люминесценции, в полимерах при увеличении полярности полимерной матрицы, наоборот, наблюдается повышение квантового выхода люминесценции, что обусловлено высокой жёсткостью окружения молекул и ингибированием безызлучательной диссипации энергии.



Рисунок 4 - Схема перехода между формами нейтрального полиена, полиметина и полиена с разделенными зарядами для полиметиновых красителей

Раздел 3.2 содержит результаты и обсуждение исследования взаимодействия *орто*-гидроксибензоилметанатов дифторида бора (7-9) с полимерной матрицей в основном состоянии. Исследование спектральных свойств ПЛК на основе данных люминофоров показало, что при переходе от неполярного ПС к полярному ПВХ наблюдается батохромное смещение полосы люминесценции (рисунок 5). Таким образом, для 7-9 в полимерной матрице также наблюдается положительный сольватохромизм. Однако полосы поглощения и люминесценции ПЛК на основе ПК и ПММА, которые также являются полярными матрицами, гипсохромно сдвинуты относительно ПС, что не может быть объяснено сольватохромным эффектом.

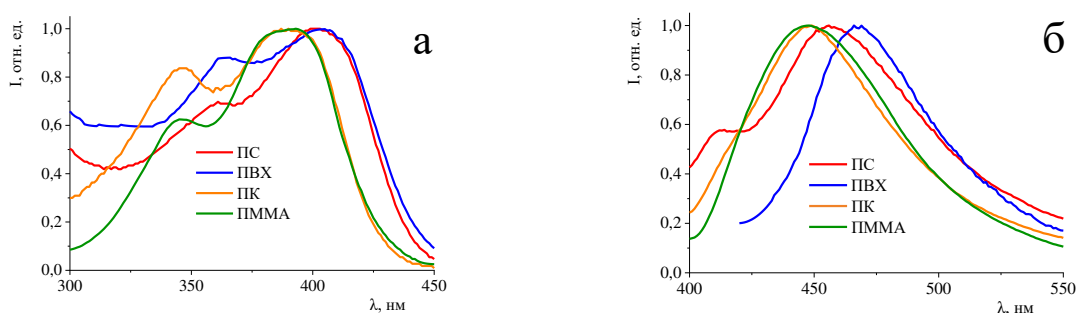


Рисунок 5 - Нормализованные спектры поглощения (а) и люминесценции (б) полимерных пленок МПР, допированных 7

Для *орто*-гидроксибензоилметанатов дифторида бора выявлено наличие двух ротомеров А и В, отличающихся положением гидрокси-группы относительно хелатного цикла. Ротомер А является более энергетически выгодным за счет наличия внутримолекулярной водородной связи между ОН-группой и кислородом хелатного цикла. Люминофоры вступают в специфическое взаимодействие с протоно-акцепторными

растворителями с разрывом внутримолекулярной водородной связи (переход между ротомерами **A** и **B**, рисунок 6), в результате чего происходит гипсохромное смещение полос поглощения и люминесценции. ПК и ПММА, содержащие протоно-акцепторные сложноэфирные группы, также способны к специфическому взаимодействию с данными люминофорами (рисунок 6).

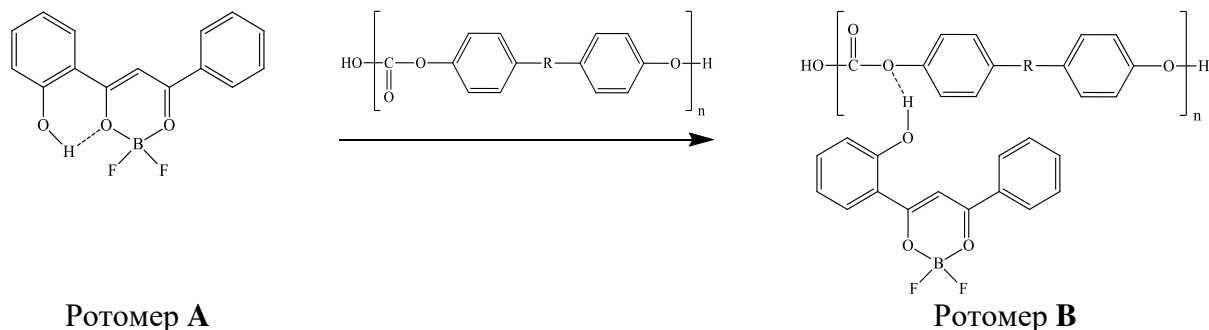


Рисунок 6 - Взаимодействие **7** с ПК

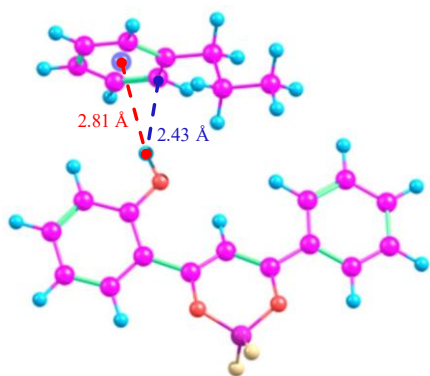


Рисунок 7 - Схема ОН/ $\pi$  взаимодействия между **7** и фрагментом цепи ПС. Указаны расстояния  $H \cdots \text{центрoид}$  (красная линия) и  $H \cdots C$  (синяя линия)

В спектре люминесценции ПС пленки, допированной **7-9**, помимо длинноволновой полосы (ротомер **A**) присутствует и коротковолновая полоса (рисунок 5), свидетельствующая о наличии ротомеров **B**, что связано с ОН/ $\pi$  взаимодействием между *орто*-гидроксибензоилметанатами дифторида бора и фенильным кольцом ПС и подтверждено квантово-химическими расчетами (рисунок 7).

**Раздел 3.3** посвящен изучению взаимодействия люминофоров с полимерной матрицей в возбужденном состоянии. Для **1** и **14-16** в ПЛК на основе ПС наблюдается bathochromic сдвиг максимума люминесценции (рисунок 8) и увеличение времени жизни возбужденного

состояния (таблица 2) по сравнению с ПК и ПММА матрицами. При этом кинетика затухания люминесценции ПЛК на основе ПС является биэкспоненциальной (таблица 2): появляется долгоживущий процесс ( $\tau_2=3.5$  нс), связанный с эмиссией эксиплексов, образованных между подвижными фенильными кольцами ПС и  $\pi$ -системой дибензоилметанатов бора.

*Орто*-гидроксибензоилметанаты дифторида бора также способны образовывать эксиплексы с фенильными кольцами ПС, однако тип используемого растворителя оказывает существенное влияние на их формирование. Из литературы известно, что в растворителе, специфически не взаимодействующем с данными люминофорами (например, 1,2-дихлорэтан), структура *орто*-гидроксибензоилметанатов дифторида бора соответствует таковой для ротомеров **A** (рисунок 6). Протоно-акцепторные растворители (например, 1,4-диоксан) смещают равновесие в сторону ротомеров **B** (рисунок 6). В результате спектры люминесценции ПС пленок, допированных *орто*-гидроксибензоилметанатами дифторида бора, соответствуют спектрам растворов, из

которых они были получены (рисунок 9). При формировании пленок конформация ротомеров сохраняется при испарении растворителя за счет увеличения жесткости окружения молекул люминофора. В результате пленки одинакового состава в зависимости от типа растворителя обладают различными спектральными свойствами.

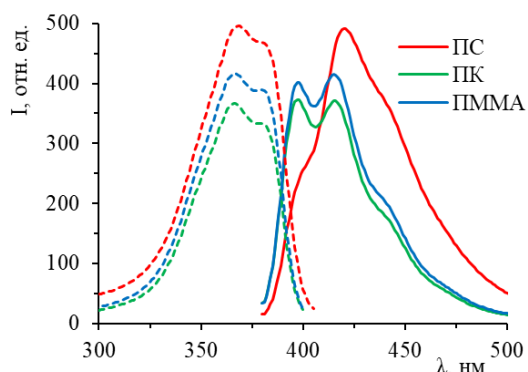


Рисунок 8 - Спектры возбуждения люминесценции (пунктирная линия) и люминесценции (сплошная линия) плёнок МПР, допированных **1** (концентрация 0,01 %)

Таблица 2 - Спектральные характеристики полимерных пленок МПР, допированных **1** (концентрация 0,01 %)

Матрица	$\lambda_{\text{люм}}$ , нм	$\tau_{\text{ср}}$ , нс	$\tau_1$ , нс (A <sub>1</sub> , %)	$\tau_2$ , нс (A <sub>2</sub> , %)
ПС	400*, 420	2.6	1.4 (41)	3.5 (59)
ПК	400, 415	1.4	1.4 (100)	—

Примечание: \* — плечо; А — относительная интенсивность процесса затухания.

Исследование кинетики затухания люминесценции растворов показало, что введение ПС в раствор 1,2-дихлорэтана индуцирует формирование ротомеров **B** и эксиплексов, в результате чего кинетика затухания люминесценции становится триэкспоненциальной (таблица 3), регистрируются 3 процесса:  $\tau_1 = 4.9$  нс — эксиплексы с фенильными кольцами ПС;  $\tau_2 = 1.7$  нс — ротомеры **B**;  $\tau_3 = 1.3$  нс — ротомеры **A**. Для раствора на основе 1,4-диоксана введение ПС также индуцирует формирование эксиплексов ( $\tau_1 = 6.1$  нс). При этом вклад долгоживущего процесса в растворе 1,2-дихлорэтана (A<sub>1</sub> = 11 %) меньше, чем в 1,4-диоксане (A<sub>1</sub> = 18 %), что свидетельствует о более предпочтительной структуре ротомеров **B** при формировании эксиплексов.

Таблица 3 - Результаты анализа кинетики затухания люминесценции растворов **7** (C<sub>n</sub>=5·10<sup>-7</sup> моль/л) в максимуме стационарного спектра люминесценции

Растворитель	$\tau_1$ , нс (A <sub>1</sub> , %)	$\tau_2$ , нс (A <sub>2</sub> , %)	$\tau_3$ , нс (A <sub>3</sub> , %)	$\tau_{\text{ср}}$ , 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

Примечание: А — относительная интенсивность процесса затухания.

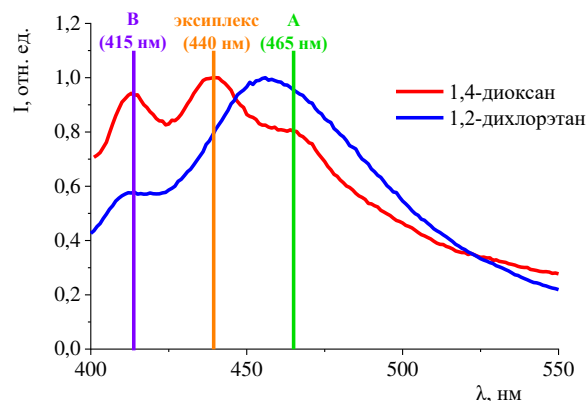


Рисунок 9 - Нормализованные спектры ПС пленок, допированных **7** (концентрация 0,01 %), полученные из растворов в различных растворителях

Для формирования возбужденных комплексов (эксимеров и эксиплексов) необходимо, чтобы взаимодействующие молекулы имели планарную структуру для обеспечения оптимального перекрытия электронных облаков при  $\pi$ - $\pi$  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 10а), 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 3). Для ротомера **B** при релаксации в возбужденном состоянии происходят не такие значительные изменения. В дикетонатном цикле изменяются только длины связей. Фенильное кольцо с  $OH$ -группой в оптимальной конфигурации повернуто относительно дикетонатного цикла на угол  $87^\circ$  ( $\Theta$ ), но, в отличие от ротомера **A**, не связано водородными связями с остальной частью молекулы и может поворачиваться (допустимые значения  $\Theta$  от  $20$  до  $160^\circ$ ). Это позволяет молекуле принять наиболее выгодную позицию для взаимодействия с ПС. В этом аспекте ротомер **B** более подходит для формирования эксиплексов.

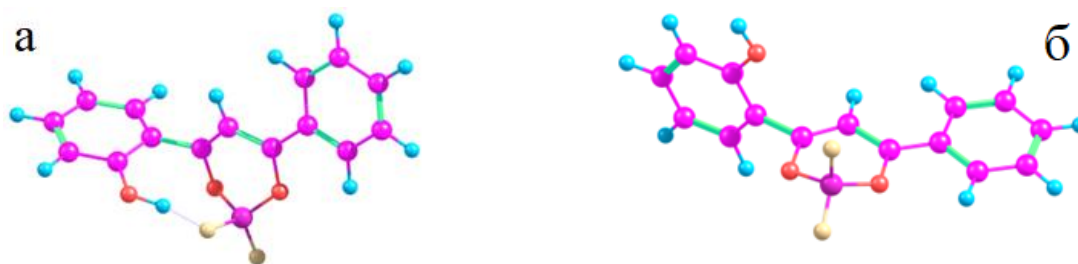


Рисунок 10 - Геометрия молекулы **7** в возбуждённом релаксированном состоянии: ротомеры **A** (а) и **B** (б)

В главе 4 представлены результаты и обсуждение процессов формирования супрамолекулярных структур  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в полимерной матрице. Для этого были получены пленки с концентрациями люминофоров 0,05 % и выше.

В разделе 4.1 рассмотрено влияние концентрации красителя на люминесцентные свойства ПЛК. При увеличении концентрации дибензоилметанатов (**1-6**) и бензоилацетонатов (**17-19**) дифторида бора, а также диметиламиностирил- $\beta$ -дикетонатов дифторида бора (**10-13**) в полимерной матрице наблюдается батохромное смещение максимумов люминесценции и появление новых длинноволновых полос (например, 450 нм, рисунок 11а и 605 нм, рисунок 11б), что свидетельствует о формировании супрамолекулярных структур красителей (агрегатов). Способность к формированию таких структур связана с преимущественно плоским строением молекул красителей данного класса веществ, что обуславливает склонность к самоорганизации. При этом для бензоилацетонатов и дибензоилметанатов дифторида бора при высоких концентрациях (0,05 % и выше) характерно появление в кинетике затухания люминесценции долгоживущего процесса (до 10 нс) в длинноволновой области спектра, связанного с эмиссией эксимеров.



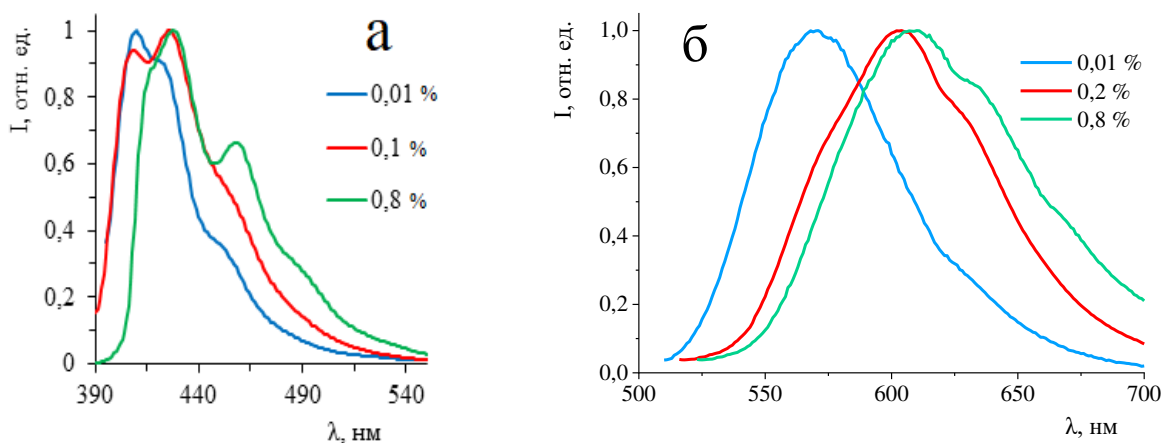


Рисунок 11 - Нормализованные спектры люминесценции ПС пленок **МПР**, допированных **2** (а) ( $\lambda_{\text{возб}} = 375$  нм), и ПК пленок **МПР**, допированных **10** (б) ( $\lambda_{\text{возб}} = 530$  нм), с различным содержанием красителей

Исследование кинетики затухания люминесценции **2** показало, что для пленки с низким содержанием красителя (0,01 %) кинетика затухания люминесценции моноэкспоненциальна ( $\tau = 1,7$  нс). При повышении концентрации до 0,8 % кинетика характеризуется наличием короткоживущего ( $\tau_1 = 1,4$  нс) и долгоживущего ( $\tau_2 = 2,8$  нс) 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)  $\tau_1$  отсутствует, при этом появляется долгоживущий процесс  $\tau_3 = 10,2$  нс, соответствующий люминесценции эксимеров **2**. Анализ время-разрешенных спектров люминесценции **2** показал, 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  $\sim 490$  нм. Через 3,5 нс спектр становится идентичен стационарному спектру люминесценции (рисунок 11а).

В разделе 4.2 приведены результаты исследования влияния скорости формирования растворными методами полимерных пленок, допированных  $\beta$ -дикетонатами бора, на люминесцентные свойства ПЛК. Для пленок **МПН** скорость формирования существенно выше по сравнению с пленками **МПР** за счёт потока воздуха, нагнетаемого компрессором, который разбивает струю раствора на мелкие капли и создает вынужденную конвекцию паров растворителя. На примере **2** в ПС матрице показано, что доминирующей полосой в спектре люминесценции пленок **МПН** является коротковолновая полоса мономерной люминесценции 430 нм (рисунок 12а). Это 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 удаление паров растворителя от поверхности пленки осуществляется только за счёт свободной конвекции. В результате в пленке **МПР** образуется значительно больше центров люминесценции агрегатов, полоса которых (473 нм) в спектре люминесценции становится доминирующей (рисунок 12а).

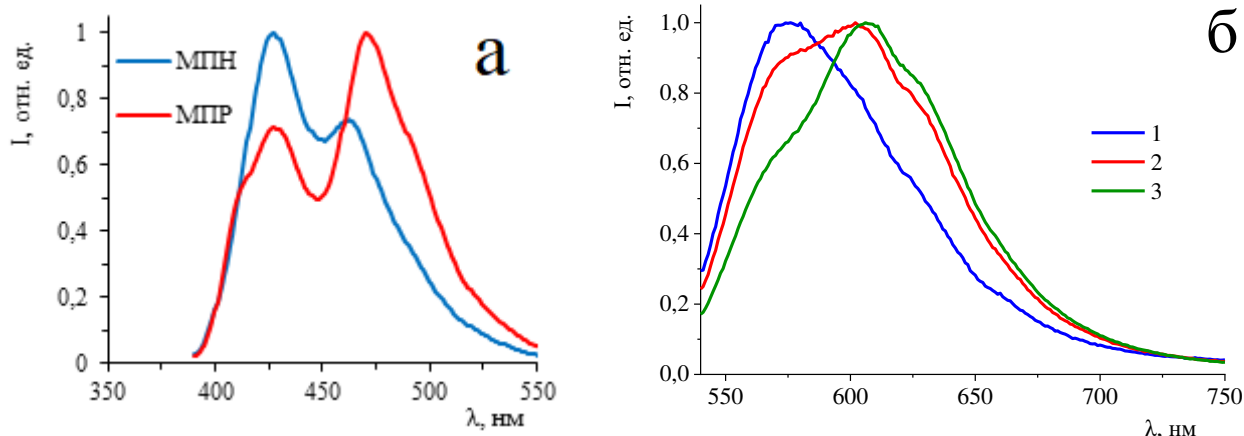


Рисунок 12 - (а) Нормализованные спектры в люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}}=375$  нм) ПС пленок МПН и МПР, допированных **2** (концентрация 0,2 %).

(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)

При этом для пленок МПН наблюдается разница в спектральных свойствах верхней (контактирующей с атмосферой) и нижней (контактирующей с подложкой) поверхностей из-за градиента скорости испарения по толщине пленки. На примере ПС пленки МПН, допированной **10**, показано, что спектр люминесценции верхней поверхности, образованной в результате более высокой скорости испарения растворителя, характеризуется доминирующей коротковолновой полосой мономерной эмиссии (рисунок 12б). В нижнем слое, напротив, скорость формирования ниже, в результате чего молекулы красителя могут агрегироваться в свободном объеме полимерной матрицы; основной является полоса эмиссии агрегатов. Отжиг пленки МПН при температуре 90 °С, близкой к температуре стеклования ( $T_{\text{ст}}$ ) полимерной матрицы, способствует дополнительной агрегации красителя и батохромному смещению максимума люминесценции (рисунок 12б).

В разделе 4.3 представлены результаты исследования влияния жесткости полимерной матрицы на люминесцентные свойства ПЛК. Из литературы известно, что  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора традиционно считаются флуоресцентными красителями, которые проявляют фосфоресценцию только при низких температурах (77 К). Однако при облучении интенсивным возбуждающим лазером ПЛК, допированных дибензоилметанатами и бензоилацетонатами дифторида бора, в течение ~10-20 с при комнатной температуре на облученном участке пленки наблюдается длительное послесвечение с временем жизни более 1 с (рисунок 13а). Спектры послесвечения существенно батохромно смещены относительно стационарных спектров люминесценции исследуемых пленок и совпадают со спектрами флуоресценции красителей в кристаллическом состоянии (рисунок 13б). При низких концентрациях люминофоров 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 вне зависимости от концентрации.



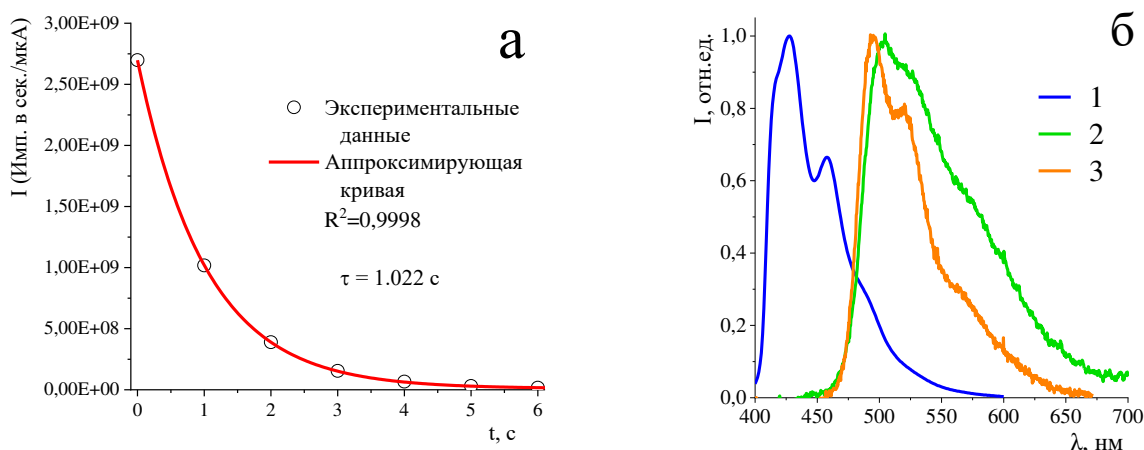


Рисунок 13 - (а) Кривая затухания послесвечения ПК пленки **МПР**, допированной **2** (концентрация 0,8 %,  $\lambda_{\text{возб}}=375$  нм).

(б) Нормализованные спектры **2**: 1 – спектр стационарной люминесценции ПК пленки **МПР**, допированной **2** (концентрация 0,8 %,  $\lambda_{\text{возб}}=375$  нм); 2 – спектр послесвечения ПК пленки **МПР**, допированной **2** (концентрация 0,8 %) после облучения лазером ( $\lambda_{\text{возб}}=375$  нм); 3 – спектр люминесценции кристаллов **2**

Из литературы известно, что спектры люминесценции  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в кристаллическом состоянии характеризуются наличием нескольких фотолюминесцентных центров, включая эксимеры, в зависимости от структуры упаковки молекул люминофора. Кроме того,  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора характеризуются большими коэффициентами экстинкции, в результате чего в области воздействия возбуждающего излучения на пленку происходит интенсивное поглощение световой энергии и её частичное рассеивание в виде тепла. Это приводит к локальному повышению температуры пленки на 1-2 °С и увеличению подвижности молекул люминофора, которые фотоиндуцированно формируют эксимеры. Полимерная матрица препятствует тушению триплетных состояний, в результате чего реализуется эксимерная ЗФ Р-типа с длительным временем жизни.

Повышение температуры пленки приводит к увеличению скорости активации центров ЗФ. Для ПК пленки, допированной **2**, активация центров ЗФ лазерным возбуждающим излучением при комнатной температуре занимает  $\sim 10$  с, в то время как при температуре 50 °С время активации ЗФ снижается до  $\sim 5$  с. Аналогичное поведение наблюдалось для других ПЛК на основе ПММА, ПС, ПВХ, ПВБ, кроме ПЭ. Однако дальнейшее повышение температуры выше  $T_{\text{ст}}$  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 жёсткостью, чтобы блокировать безызлучательные релаксационные процессы. Этим же эффектом объясняется отсутствие эксимерной ЗФ в ПЭ-матрице, которая уже при комнатной температуре находится в высокоэластичном состоянии, т.е. выше  $T_{\text{ст}}$ .

В зависимости от природы полимерной матрицы центры ЗФ могут сохраняться в течение различных промежутков времени. 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 объемных подвижных боковых заместителей. Известно, что в полимерной матрице даже в стеклообразном состоянии боковые заместители, например, фенильные кольца ПС, могут вращаться или совершать низкоамплитудные движения в пределах свободного объема. В макромолекулах других исследованных полимерных матриц, в которых проявляется ЗФ (ПММА, ПВБ, ПВХ), также присутствуют боковые заместители. В результате такие движения могут нарушать сформированную плоскопараллельную геометрию активированных центров эксимерной ЗФ. Таким образом, отработана методика получения супрамолекулярных структур с ЗФ Р-типа при комнатной температуре активацией полимерных композиций лазерным излучением. Сформированные центры ЗФ могут быть повторно реактивированы низкоинтенсивным источником возбуждающего излучения, что позволяет использовать данный эффект для скрытой маркировки ценных объектов.

В пятой главе представлены результаты исследования многокомпонентных ПЛК с сенсibilизированной люминесценцией. Такие ПЛК могут быть использованы для целей повышения эффективности фотоэлектрических преобразователей, создания эффективных люминесцентных солнечных концентраторов, вторичной оптики светодиодных источников освещения, а также органических светоизлучающих диодов.

Раздел 5.1 посвящен исследованию сенсibilизированной люминесценции, реализуемой в результате переноса энергии электронного возбуждения от люминесцентного красителя **1** (донор) к красителю **20** (акцептор). Исследование спектральных свойств индивидуальных соединений в ПЛК показало (рисунок 14а), что спектр люминесценции **1** ( $\lambda_{люм}=430$  нм) перекрывается с длинноволновой полосой спектра возбуждения люминесценции **20** ( $\lambda_{возб}=444$  нм). Это позволяет предположить наличие сенсibilизированной люминесценции в системе **1**→**20**.

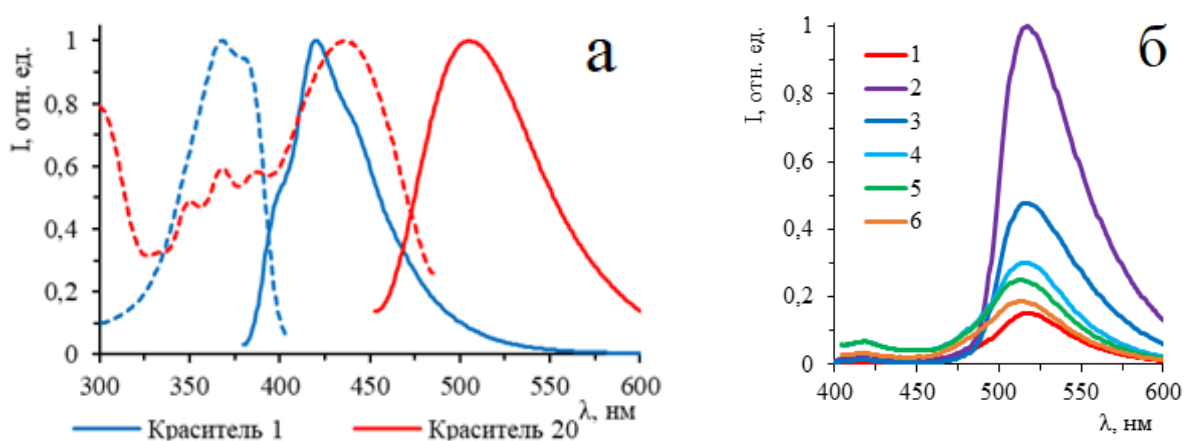


Рисунок 14 - (а) Нормализованные спектры возбуждения люминесценции и люминесценции ПС-пленок МПР, допированных люминесцентными красителями **1** и **20**. Концентрация красителей 0,2 %.

(б) Нормализованные спектры люминесценции ( $\lambda_{возб} = 380$  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)

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 14б). При мольном соотношении **20:1** = 1:1 интенсивность люминесценции полимерной композиции в 3 раза выше, чем для пленки, содержащей только **20**. При этом в спектре люминесценции композиции отсутствует полоса люминесценции **1** (430 нм).

В разделе 5.2 описаны результаты экспериментов по получению и исследованию спектральных свойств многокомпонентных ПЛК, проявляющих белую люминесценцию. Красители в композициях были подобраны таким образом, чтобы обеспечить одновременную реализацию разных путей излучательного переноса энергии за счёт перекрывания полос поглощения и люминесценции различных красителей (рисунок 15). Белый свет получен с использования модели RGB. В качестве синих (B), зеленого (G) и красных (R) люминофоров (таблица 4) выбраны соединения с высоким квантовым выходом люминесценции.

Таблица 4 - 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
<b>4</b>	398	446	33	B
<b>9</b>	410	479	41	B
<b>21</b>	342	504	49	G
<b>10</b>	370, 524	580, 604*	70	R
<b>13</b>	588	631, 656*	103	R

Примечание: \* — плечо;  
FWHM — полная ширина на уровне половины высоты.

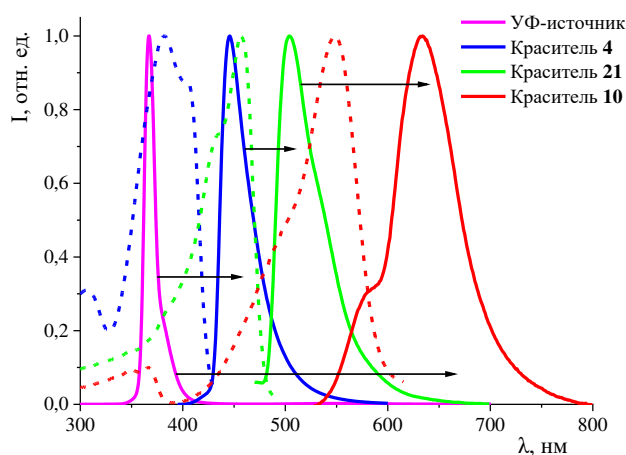


Рисунок 15 - Спектр источника УФ-излучения и нормализованные спектры возбуждения люминесценции (пунктирная линия) и люминесценции (сплошная линия) ПС-пленок МПР, допированных 0.2 % **4**, **21**, **10**

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 ( $T_{\text{кп}}$ ), индекс цветопередачи (CRI), общий индекс цветопередачи по шкале качества цвета (Qa) (таблица 5). Полученные ПЛК характеризуются белым свечением, координаты цветности на цветовом пространстве МКО 1931 расположены вблизи линии излучения абсолютно черного тела (рисунок 16). Однако для ПЛК I-III наблюдаются неудовлетворительные показатели цветопередачи, что связано с отсутствием в спектре длинноволновой оставляющей 700-780 нм. Кроме того, для данных ПЛК наблюдается высокоинтенсивная люминесцентная полоса красителя **10** в красной области (604 нм), что обуславливается одновременной реализацией двух путей возбуждения (рисунок 15),

связанных с каскадным излучательным переносом энергии в ряду  $4 \rightarrow 21 \rightarrow 10$  (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  $T_{ки}$  и смещение координат цветности МКО 1931 в красно-оранжевую область (рисунок 16, таблица 5).

Таблица 5 - Цветовые характеристики полученных ПЛК

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

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

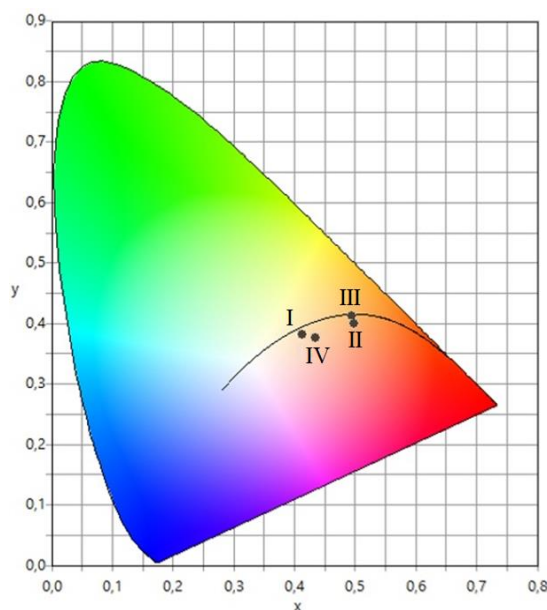


Рисунок 16 - Цветовое пространство МКО 1931 с координатами цветности ПЛК I-IV при длине волны возбуждающего излучения 365 нм

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- $\beta$ -дикетонат дифторида бора **13** с длинноволновой люминесценцией в красной области (таблица 4). Это позволило расширить спектр эмиссии ПЛК IV в красную область в диапазоне 700-780 нм по сравнению с ПЛК II и III и достичь высоких значений CRI и Qa (таблица 5) 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 СП 52.13330.2016. Свод правил. Естественное и искусственное освещение.

## ВЫВОДЫ

1. Получены и систематически исследованы полимерные люминесцентные композиции на основе термопластичных оптически прозрачных полимеров (полистирол, поликарбонат, полиметилметакрилат, поливинилхлорид, поливинилбутираль), допированных  $\beta$ -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  $\beta$ -дикетонатов бора. В полярных полимерных матрицах  $\beta$ -дикетонаты бора с сильными электронодонорными заместителями ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ) и протяженной  $\pi$ -системой (диметиламиностирил- $\beta$ -дикетонаты дифторида бора) проявляют положительный сольватохромный эффект.

3. Выявлено специфическое влияние полимерной матрицы на спектральные свойства *орто*-гидроксибензоилметанатов 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/ $\pi$  взаимодействия с люминофором.

4. Впервые показано, что дибензоилметанаты бора и *орто*-гидроксибензоилметанаты дифторида бора формируют 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*-гидроксибензоилметанатов 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  $\beta$ -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  $\beta$ -дикетонатов 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 ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК, журналах Scopus и WoS;  
патенты, заявки:

1. 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 // Optics and Spectroscopy. 2018. Vol. 124, №. 1. P. 68-71.

2. 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 // Optics and Spectroscopy. 2019. Vol. 127, № 3. P. 459-462.

3. Fedorenko E. V., Khrebtov A. A., Mirochnik A. G., Ishtokina E. Yu., Reutov V. A., Lim L. A. Polymer films doped with dimethylaminostyryl  $\beta$ -diketonates of boron difluoride: Spectral properties and influence of the polymer matrix // Journal of Luminescence. 2021. Vol. 235, Art. 118043. P. 1-9.

4. Khrebtov A. A., Fedorenko E. V., Beloliptsev A. Yu., Mirochnik A. G. Polymer films doped with boron difluoride ortho-hydroxydibenzoylmethanates: Solvatochromism and solvent-induced exciplex formation // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2022. Vol. 267, Art. 120548. P. 1-10.

5. Khrebtov A. A., Fedorenko E. V., Reutov V. A., Mirochnik A. G., Lim L. A. Self-absorption Effect in Polymer Films doped with Difluoroboron  $\beta$ -diketonates // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2022. Vol. 96, № 8. P. 1800-1804.

6. 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. Т. 130, № 8. С. 1288-1292.

7. Khrebtov A. A., Fedorenko E. V., Mirochnik A. G. Laser activated room-temperature excimer delayed fluorescence of difluoroboron  $\beta$ -diketonate complexes in polymer matrix // Polymer. 2022. Vol. 256, Art. 125255. P. 1-9.

8. Патент 2747603 Российская Федерация, МПК С09К 11/06 (2006.01), Н01L 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.

### Публикации в сборниках и материалах конференций

1. Khrebtov A. A., Fedorenko E. V., Lim L. A., Reutov V. A., Trifonov A. V. Research of the influence of luminescence of boron difluoride dibenzoylmethanate on the spectral properties of boron difluoride anthracenoylacetonate // 8th International IUPAC Symposium "Macro- and Supramolecular Architectures and Materials : Multifunctional Materials and Structures" (MAM-17) : Book of Abstracts. Moscow : Publishing House of I.M. Sechenov First MSMU, 2017. P. 49.

2. Хребтов А. А., Федоренко Е. В., Лим Л. А. Люминесценция полимерных композиций, допированных хелатами бора. Механизм сенсibilизации люминесценции //

Химия и химическое образование : 7-й международный симпозиум : сборник науч. трудов. Владивосток : Изд-во Дальневост. федерал. ун-та, 2017. С. 143-144.

3. Khrebtov A. A., Fedorenko E. V., Lim L. A. Luminescent polymeric compositions doped with beta-diketonates boron difluoride // 13th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists "Modern problems of polymer science" : Program and Abstract Book. Saint-Petersburg : VVM Publishing Ltd., 2017. P. 144.

4. Хребтов А.А., Павлов И. С., Нефедов П. С. Зависимость спектральных свойств композиций, допированных хелатами бора, от природы полимерной матрицы // XI Научная сессия-конкурс молодых ученых Института химии ДВО РАН : сборник трудов. Владивосток : Изд-во Дальневост. федерал. ун-та, 2019. С. 62-63.

5. Иштокина Е. Ю., Хребтов А. А., Нефедов П. С., Павлов И. С. Сенсibilизированная люминесценция системы на основе полистирола, допированного тремя люминофорами // Материалы Региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по естественным наукам. Владивосток : Дальневост. федерал. ун-т, 2019. С. 470-472.

6. Иштокина Е. Ю., Хребтов А. А., Федоренко Е. В., Нефедов П. С., Лим Л. А. Исследование спектральных свойств полимерных композиций на основе N,N-диметиламиностирил бета-дикетонатов дифторида бора // Спектроскопия координационных соединений : XVII Международная конференция : сборник научных трудов. Краснодар : Кубанский гос. ун-т, 2020. С. 125-126.

7. Хребтов А. А., Федоренко Е. В. Спектральные свойства полимерных композиций, допированных диметиламиностирил бета-дикетонатами дифторида бора // XII научная сессия-конкурс молодых ученых Института химии ДВО РАН, посвященная 50-летию Института химии ДВО РАН : сборник материалов. Владивосток : Издательство Дальневосточного федерального университета, 2021. С. 63-64.

Хребтов Александр Андреевич

ПОЛИМЕРНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ,  
ДОПИРОВАННЫЕ  $\beta$ -ДИКЕТОНАТАМИ БОРА

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Подписано в печать ....

Формат 60x90/16. Усл. п. л. 1,56. Уч.-изд. л. 1,03

Тираж 100 экз. Заказ ...