

Научная статья
УДК 535.37
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.024

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ДОПИРОВАННЫХ β -ДИКЕТОНАТАМИ ДИФТОРИДА БОРА

**Алексей Игоревич Щёлоков^{1, 2}, Матвей Александрович Заводянский³,
Елена Валерьевна Федоренко⁴**

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

^{2, 3, 4}Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

¹shchelokov.ai@dvfu.ru, Scopus ID: 59367860900

³zavodianskii.ma@dvfu.ru, <https://orcid.org/0009-0006-2025-1618>

⁴elena_fedorenko_71@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0398-7846>

Аннотация

Получены полимерные пленки на основе различных полимеров, допированные β -дикетонатами дифторида бора с различной длиной π -сопряжения и положением заместителей, и исследованы их спектральные свойства. Определены максимумы поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции, показано сольватохромное поведение красителей в различных полимерах. Для синего красителя обнаружена замедленная флуоресценция, связанная с образованием эксимеров.

Ключевые слова:

люминесценция, β -дикетонаты дифторида бора, куркуминоиды, полимеры, замедленная флуоресценция

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук № FWFN (0205)-2025-0005.

Финансирование:

работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ FWFN (0205)-2025-0005).

Для цитирования:

Щёлоков А. И., Заводянский М. А., Федоренко Е. В. Исследование люминесцентных свойств полимерных композиций, допированных β -дикетонатами дифторида бора // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 145–149. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.024.

Original article

INVESTIGATION OF LUMINESCENT PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITIONS DOPED WITH β -DIKETONATES OF BORON DIFLUORIDE

Alexey I. Shchelokov^{1, 2}, Matvey A. Zavodianskii³, Elena V. Fedorenko⁴

¹Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

^{2, 3, 4}Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

¹shchelokov.ai@dvfu.ru, Scopus ID: 59367860900

³zavodianskii.ma@dvfu.ru, <https://orcid.org/0009-0006-2025-1618>

⁴elena_fedorenko_71@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0398-7846>

Abstract

Polymer films based on various polymers doped with β -diketonates of boron difluoride with different lengths of the π -conjugation and the position of the substituents were obtained, and their spectral properties were studied. The maxima of absorption, excitation of luminescence and luminescence are determined, and the solvatochromic behavior of dyes in various polymers is shown. Delayed fluorescence associated with the formation of excimers was detected for the blue dye.

Keywords:

luminescence, β -diketonates of boron difluoride, curcuminoids, polymers, delayed fluorescence

Acknowledgments:

The article was supported by the federal budget on the subject of the state assignment of the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences No. FWFN (0205)-2025-0005.

Funding:

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (No. FWFN (0205)-2025-0005).

For citation:

Shchelokov A. I., Zavodianskii M. A., Fedorenko E. V. Investigation of luminescent properties of polymer compositions doped with β -diketonates of boron difluoride // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 145–149. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.024.

Введение

β -дикетонаты дифторида бора — это класс органических люминофоров, представляющих собой хелаты, в которых в качестве лиганда выступает енольная форма β -дикетона, а в качестве комплексообразователя — катион дифторида бора. Различные подклассы β -дикетонатов дифторида бора, такие как куркуминоиды, обладают высокими квантовыми выходами и биологической совместимостью с организмами [1], что делает их полезными в фотонике и биовизуализации. Включение люминофора в полимерную матрицу способно еще больше увеличить интенсивность люминесценции и повысить фотостабильность [2].

Целью работы является исследование спектральных свойств полимерных композиций, допированных β -дикетонатами дифторида бора, излучающих в красной и синей областях спектра. В качестве полимерных матриц использованы полистирол (ПС), поликарбонат (ПК), полиметилметакрилат (ПММА) и полилактид (ПЛА), различающиеся величиной полярности. Полярность полимерной матрицы оценена по значению диэлектрической проницаемости и изменяется в ряду: ПС (2,6) < ПК (2,8) < ПММА (3,3) < ПЛА (3,95) [3]. В качестве люминофоров использованы куркуминоиды 1 и 2, различающиеся положением метильных групп, и β -дикетонат 3, имеющий более короткое π -сопряжение (рис. 1). Выбор люминофоров обусловлен тем, чтобы исследовать спектральные свойства в крайних областях видимого диапазона.

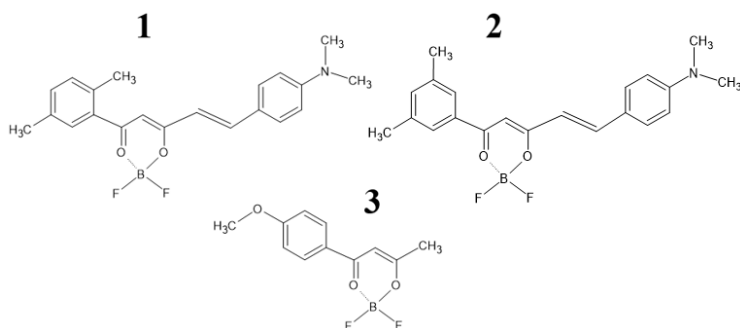


Рис. 1. Структурные формулы куркуминоидов дифторида бора:

- 1 — 2,2-дифтор-4-(4'-диметиламиностирил)-6-(2',5'-диметилфенил)-1,3,2-диоксаборин;
2 — 2,2-дифтор-4-(4'-диметиламиностирил)-6-(3',5'-диметилфенил)-1,3,2-диоксаборин;
3 — 2,2-дифтор-6-(4'-метоксифенил)-4-метил-1,3,2-диоксаборин

Результаты

Спектральные свойства пленок, допированных 1–3 при различных концентрациях, представлены в таблице. Схожесть структуры куркуминоидов 1 и 2 обуславливает похожие спектральные свойства в различных полимерных матрицах. Наибольшая разница между соответствующими максимумами возбуждения люминесценции и люминесценции для 1 и 2 составляет ± 2 нм. Исключение составляют пленки на основе ПММА, что связано с низким квантовым выходом и гипсохромным смещением люминесценции, характерным для данного полимера [4]. Для пленок на основе красителя 3 максимумы люминесценции находятся в области 384–395 нм и приближены к возбуждающему излучению лазера (365 нм). Значительно более короткая длина π -сопряжения обуславливает сильное гипсохромное

смещение люминесценции относительно пленок, допированных 1 и 2. Разница между максимумами люминесценции ПК пленок на основе 2 и 3 составляет 192 нм (таблица). Максимумы поглощения пленок, допированных 1–3, лежат в области 330–360 нм, при этом максимумы приближаются к широким полосам поглощения полимеров.

Для красителей 1 и 2 наиболее длинноволновая люминесценция наблюдается в ПК пленках, хотя полярность этого полимера несколько ниже, чем у ПММА и ПЛА. Пленки на основе ПММА характеризуются значительным гипсохромным сдвигом и слабоинтенсивной люминесценцией, что связано с резким снижением квантового выхода люминофоров в данном полимере. Для ПС и ПЛА пленок люминесценция батохромно смещается при увеличении полярности матрицы. В случае красителя 3 наиболее длинноволновой люминесценцией обладают пленки на основе ПЛА (см. рис. 3). При этом разница между максимумами люминесценции при переходе от ПС к ПК матрице составляет 6 нм. В то же время для пленок, допированных 1 и 2, разница повышается до 24 нм, что говорит об увеличении влияния ВПЗ и большей склонности к сольватохромизму.

Максимумы поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции ПЛК,
допированных 1–3, при концентрациях 0,01 и 0,5 %

Матрица	Концентрация, %	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$\lambda_{\text{люм}}$, нм
Люминофор 1				
ПК	0,01	346	545	581
	0,5	346	567	625
ПС	0,01	345	531	559
	0,5	345	550	579
ПММА	0,01	345	494	469/527
	0,5	345	554	601
ПЛА	0,01	334	542	572
	0,5	334	565	609
Люминофор 2				
ПК	0,01	352	545	583
	0,5	352	567	617
ПС	0,01	351	531	557
	0,5	351	550	581
ПММА	0,01	346	509	550
	0,5	346	557	628
ПЛА	0,01	346	546	570
	0,5	346	564	602
Люминофор 3				
ПК	0,01	354	365	391
	0,5	354	371	401
ПС	0,01	360	362	385
	0,5	360	367	397
ПММА	0,01	355	361	384
	0,5	355	371	400
ПЛА	0,01	343	361	394
	0,5	343	370	397

При повышении концентрации от 0,01 до 0,5 % наблюдается значительное батохромное смещение максимумов люминесценции для всех пленок, что связано с агрегацией молекул красителей [5]. Для люминофоров 1 и 2 средняя разность между максимумами люминесценции пленок при различных концентрациях составляет 43 нм, в то время как для красителя 3 разница составляет всего лишь 10 нм, что может говорить о увеличении копланарности молекул 1 и 2 относительно 3 и, как следствие, более плотной упаковке агрегатов.

Для пленки ПЛА, допированной 3 при концентрации 0,5 %, выявлено послесвечение, связанное с замедленной флуоресценцией. Послесвечение индуцировалось возбуждением локального участка пленки лазером ($\lambda = 405$ нм) при комнатной температуре. Пленка обладала длительным визуально наблюдаемым (≈ 6 с) и быстро индуцируемым зеленым послесвечением ($\lambda = 504$ нм) (рис. 2). Время жизни послесвечения ПЛА пленки составляет 1,79 сек, кинетика затухания описывается экспоненциальной зависимостью. Послесвечение в пленке связано с образованием возбужденных димеров, чему способствует высокая концентрация люминофора и жесткая структура полимерной матрицы, подавляющей безызлучательный распад и тушение кислородом [6].

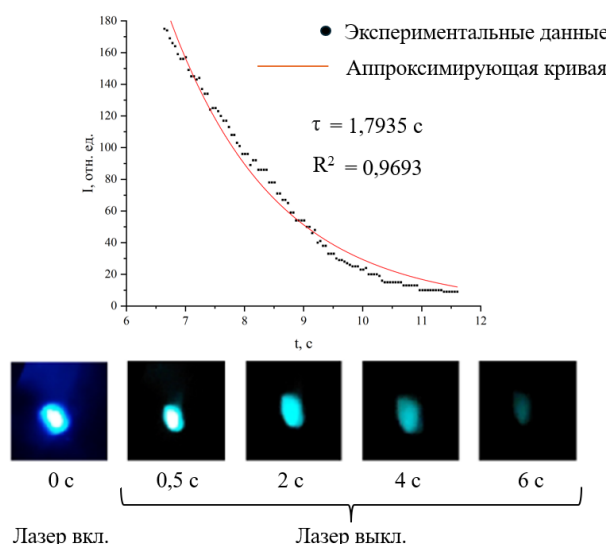


Рис. 2. Кривая затухания послесвечения и фотографии ПЛА-пленки, допированной 3 (концентрация — 0,5 %), под облучением лазера ($\lambda = 405$ нм) и после удаления облучения

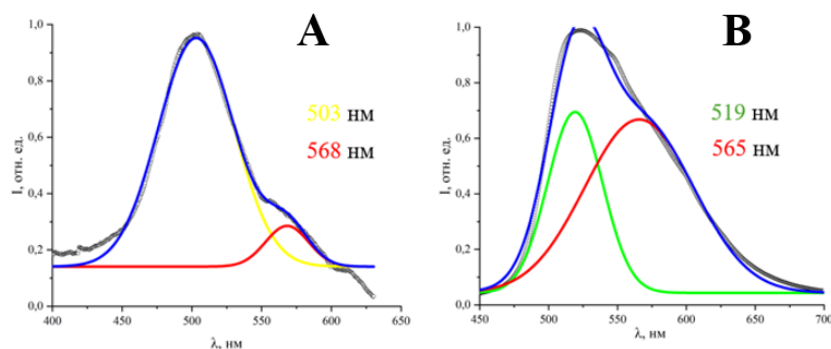


Рис. 3. Спектр замедленной флуоресценции пленки ПЛА, допированной 3, при концентрации 0,5 % (a) и спектр люминесценции кристаллов 3 (b), разложенные по функциям Гаусса

Для подтверждения эксимерной природы ЗФ в ПЛК было проведено разложение спектра ЗФ ПЛА-пленки на субкомпоненты по функциям Гаусса. Анализ показывает наличие двух центров люминесценции с максимумами 503 и 568 нм (рис. 3, a). При этом выделенные субкомпоненты частично схожи с положениями субкомпонент в спектре люминесценции кристаллов люминофора 3, которые также имеют два центра люминесценции (519 и 565 нм) (рис. 3, b). Известно, что для кристаллов куркуминоидов характерно образование эксимеров, вызванное плотной упаковкой и плоским строением молекул люминофоров [7]. В пленке ПЛА положение субкомпоненты 568 нм схоже с положением центра люминесценции 565 нм в кристаллах и соответствует эмиссии эксимеров, однако вклад длинноволновой субкомпоненты в пленках достаточен мал, что говорит о малой доле эксимерной люминесценции и обеспечивает гипсохромное смещение максимума ЗФ (504 нм)

относительно люминесценции кристаллов (524 нм). Тем не менее соответствие субкомпонент 3Ф и кристаллов 3 доказывает эксимерную природу 3Ф ПЛА-пленки. При этом наблюдаемое послесвечение можно отнести к 3Ф типа Р, возникающей при взаимодействии триплетных молекул красителя.

Выводы

Люминесцентные свойства пленок, допированные 1 и 2 при концентрации 0,01 %, схожи и практически не зависят от положения метильных групп. Максимумы люминесценции меняются при изменении полярности полимерных матриц, при этом для красных люминофоров 1 и 2 сольватохромизм проявляется в большей степени, чем для красителя 3. Повышение концентрации люминофоров от 0,01 до 0,5 % приводит к значительному батохромному смещению люминесценции, что связано с агрегацией красителей. Для ПЛА-пленки, допированной 3, при повышении концентрации люминофора до 0,5 % выявлено наличие эксимерной 3Ф типа Р с временем жизни 1,79 с. Эксимерная природа подтверждена сравнительным анализом 3Ф и эмиссии кристаллов красителя.

Список источников

1. Mishra S. et al. Photocytotoxic and cellular metabolism studies of curcuminoid-BF₂ nanoaggregates in human carcinoma cells // *J Photochem Photobiol A Chem*. 2024. Vol. 457. P. 115902.
2. Xing, D. Hou Y., Niu H. Synthesis and fluorescence properties of some difluoroboron β -diketonate complexes and composite containing PMMA // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018. Vol. 193. P. 71–77.
3. Никольский, Б. П. Справочник химика. Т/ 1 / Б. П. Никольский. М/: Химия, 1966. 1073 с.
4. Fedorenko E. V. et al. Molecular design of substituted boron difluoride curcuminoids: Tuning luminescence and nonlinear optical properties // *J. of Photochemistry*. 2024. Vol. 460. P. 116110.
5. Mirochnik A. G. et al. Fluorescent boron difluoride curcuminoids as perspective materials for bio-visualization // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2023. Vol. 291. P. 122319.
6. Ye Z. et al. Near-infrared TADF-type organic afterglow materials // *Org Electron*. 2024. Vol. 134. P. 107128.
7. Štefane B. et al. Ethynylene-analogues of hemicurcuminoids: Synthesis and ground and excited properties of their boron difluoride complexes // *Dyes and Pigments*. 2017. Vol. 141. P. 38–47.

References

1. Mishra S. et al. Photocytotoxic and cellular metabolism studies of curcuminoid-BF₂ nanoaggregates in human carcinoma cells. *J Photochem Photobiol A Chem.*, 2024, Vol. 457, p. 115902.
2. Xing, D. Hou Y., Niu H. Synthesis and fluorescence properties of some difluoroboron β -diketonate complexes and composite containing PMMA. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, Vol. 193, pp. 71–77.
3. Nikol'skij B. P. *Spravochnik himika. Tom 1* [Chemist's Handbook. Volume 1]. Moscow, Himiya, 1966, 1073 p. (In Russ.).
4. Fedorenko E. V. et al. Molecular design of substituted boron difluoride curcuminoids: Tuning luminescence and nonlinear optical properties. *J. of Photochemistry*, 2024, Vol. 460, p. 116110.
5. Mirochnik A. G. et al. Fluorescent boron difluoride curcuminoids as perspective materials for bio-visualization. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2023, Vol. 291, p. 122319.
6. Ye Z. et al. Near-infrared TADF-type organic afterglow materials. *Org Electron.*, 2024, Vol. 134, p. 107128.
7. B. Štefane et al. Ethynylene-analogues of hemicurcuminoids: Synthesis and ground and excited properties of their boron difluoride complexes. *Dyes and Pigments*, 2017, Vol. 141, pp. 38–47.

Информация об авторах

А. И. Щёлоков — аспирант;

М. А. Заводянский — аспирант;

Е. В. Федоренко — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

A. I. Shchelokov — Graduate Student;

M. A. Zavodianskii — Graduate Student;

E. V. Fedorenko — DSc (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.05.2025; одобрена после рецензирования 20.06.2025; принята к публикации 11.07.2025.
The article was submitted 30.05.2025; approved after reviewing 20.06.2025; accepted for publication 11.07.2025.