

Научная статья
УДК 535.37
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.032

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ ПОЛИМЕТИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ХЕЛАТОВ БОРА

**Матвей Александрович Заводянский¹, Елена Валерьевна Федоренко²,
Галина Олеговна Третьякова^{3,4}**

^{1, 2, 3}*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Владивосток, Россия*

⁴*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*

¹*zavodianskii.ma@dvfu.ru, <https://orcid.org/0009-0006-2025-1618>*

²*elena_fedorenko_71@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0398-7846>*

³*tretyakova.go@dvfu.ru, <https://orcid.org/my-orcid?orcid=0000-0002-2321-5405>*

Аннотация

Приведены результаты поведения полиметиновых красителей на основе хелатов бора в полимерных матрицах — полиметилметакрилате и полидиметилсилоксане. Показано, что спектры люминесценции и возбуждения люминесценции полиметилметакрилатных пленок bathochromно смещены относительно полидиметилсилоксановых. Для ПММА пленки одного из красителей исследованы времяразрешенный спектр люминесценции. Изучено влияние заместителей как в полиметиновой цепи, так и у атома бора, на люминесцентные свойства продукта.

Ключевые слова:

полимерная матрица, полиметиновые красители, спиробораты

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:

Заводянский М. А., Федоренко Е. В., Третьякова Г. О. Люминесцентные свойства полимерных материалов, допированных полиметиновыми красителями на основе хелатов бора // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 190–194. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.032.

Original article

LUMINESCENT PROPERTIES OF POLYMER MATERIALS DOPED WITH POLYMETHINE DYES BASED ON BORON CHELATES

Matvey A. Zavodianskii¹, Elena V. Fedorenko², Galina O. Tretyakova^{3,4}

^{1, 2, 3}*Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia*

⁴*Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia*

¹*zavodianskii.ma@dvfu.ru, <https://orcid.org/0009-0006-2025-1618>*

²*elena_fedorenko_71@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0398-7846>*

³*tretyakova.go@dvfu.ru, <https://orcid.org/my-orcid?orcid=0000-0002-2321-5405>*

Abstract

The results are presented for the behavior of polymethine dyes based on boron chelates in polymer matrices (polymethylmethacrylate and polydimethylsiloxane). It is shown that the luminescence and luminescence excitation spectra of polymethylmethacrylate films are bathochromically shifted relative to polydimethylsiloxane ones. The time-resolved luminescence spectrum was studied for a PMMA film of one of the dyes. The effect of substituents both in the polymethine chain and in the boron atom on the luminescent properties of the product has been studied.

Keywords:

polymer matrix, polymethine dyes, spiroborates

Acknowledgments:

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

Funding:

This work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (No. FWFN (0205)-2025-0005).

For citation:

Zavodianskii M. A., Fedorenko E. V., Tretyakova G. O. Luminescent properties of polymer materials doped with polymethine dyes based on boron chelates // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 190–194. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.032.

Введение

В связи с наличием интересных фотофизических и фотохимических свойств β -дикетонатов дифторида бора постоянно расширяется область применения данного класса соединений. Среди этих свойств можно выделить механохромизм, термохромизм, сольватохромизм и фосфоресценцию при комнатной температуре [1]. Также интерес представляет такой класс соединений, как спиробораты, которые находят важное применение в лазерно-активных красителях, твердотельных люминесцентных материалах [2]. Комплексы тетраординированного бора способны образовывать эксимеры и эксиплексы в растворах, кристаллах и полимерных матрицах [3; 4]. Их образование зависит от концентрации красителя, а также от химической природы окружения его молекул.

В свою очередь, полимерные люминесцентные материалы являются более перспективными из-за удобства использования и хранения. Производство полимерных люминесцентных композиций, легированных красителями [5], включая β -дикетонаты дифторида бора [6], является перспективным направлением из-за простоты изготовления, изученности и регулирования параметров, таких как концентрация красителя. В связи с этим в данной работе исследуются люминесцентные свойства 8 комплексов бора в матрицах различной полярности.

Результаты

На рисунке 1 представлены структуры комплексов тетраординированного бора, поведение которых проанализировано в данной работе.

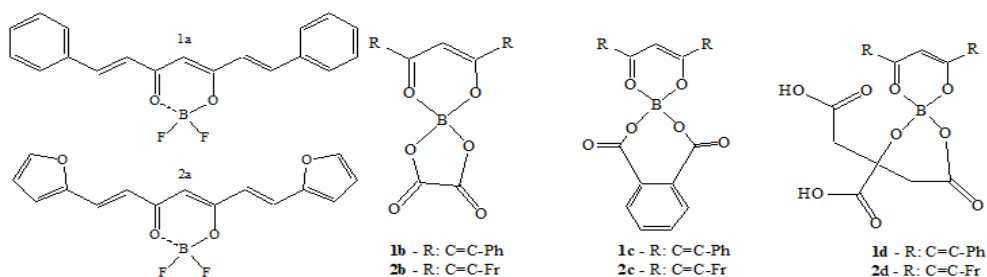


Рис. 1. Схемы исследуемых соединений (Fr — фуран)

Для 1a-2d получены пленки с содержанием 0,1 % красителя в полиметилметакрилате (ПММА) (содержащем полярные сложноэфирные группы) и полидиметилсилоксане (ПДМС), имеющем полярные связи Si-O, экранированные двумя метильными группами, толщиной примерно 0,1 мм. Полученные полимерные композиции исследованы методами стационарной и времяразрешенной люминесцентной спектроскопии.

Анализ спектров люминесценции и возбуждения люминесценции ПДМС пленок, допированных 0,1 % соединений 1a–1d, показал отсутствие зависимости расположения максимумов спектров люминесценции и возбуждения люминесценции от используемой кислоты-солиганда (рис. 2). При этом сравнение расположения максимумов (для полимерных пленок максимум спектра возбуждения люминесценции находится при 440 нм, а спектров люминесценции при 485 нм) показывает, что они находятся между максимумами спектров разбавленных и концентрированных растворов, при этом ближе к разбавленным, что говорит о низкой степени агрегации молекул красителя в возбужденном состоянии в данной полимерной матрице.

При переходе к пленкам, допированным соединениями 2a–2d, наблюдается bathochromное смещение максимумов спектров люминесценции и возбуждения люминесценции (рис. 3) относительно пленок, допированных 1a–1d. При этом также происходит увеличение интенсивности люминесценции и появляется зависимость положения максимумов спектров от используемого красителя. Максимумы спектров возбуждения люминесценции пленок, допированных соединениями 2a, 2c, 2d, совпадают и находятся при 470 нм, тогда как максимум спектра возбуждения пленки, допированной 2b, смещен bathochromно на 60 нм. Для спектров люминесценции наблюдается bathochromное смещение максимумов в ряду 2d–2c–2a–2b и изменяется от 502 (для пленки, допированной 2d) до 546 (для пленки, допированной 2b) нм.

При переходе к ПММА матрице для пленок, допированных соединениями 1a–1d, наблюдается bathochromное смещение максимумов спектров люминесценции и возбуждения люминесценции относительно спектров растворов (рис. 4). При этом наибольшим bathochromным смещением обладают пленки, допированные 1c и 1b, тогда как для 1d этот сдвиг составляет лишь порядка 10 нм.

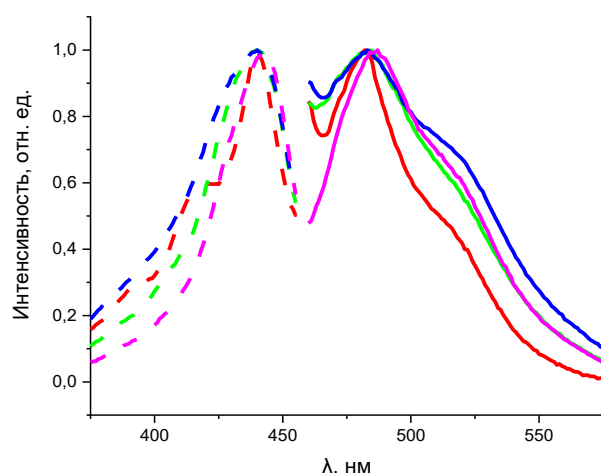


Рис. 2. Нормированные спектры люминесценции (сплошная линия) и возбуждения люминесценции (пунктир) полидиметилсилоксановых пленок, допированных 0,1 % соединений: 1a (красные линии), 1b (зеленые), 1c (синие), 1d (фиолетовые)

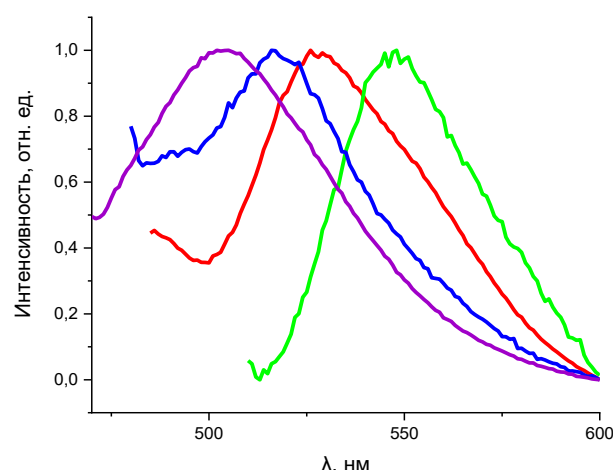


Рис. 3. Нормированные спектры люминесценции полидиметилсилоксановых пленок, допированных 0, 1% соединений 2a–2d: 2a — красная линия; 2b — зеленая; 2c — синяя; 2d — фиолетовая

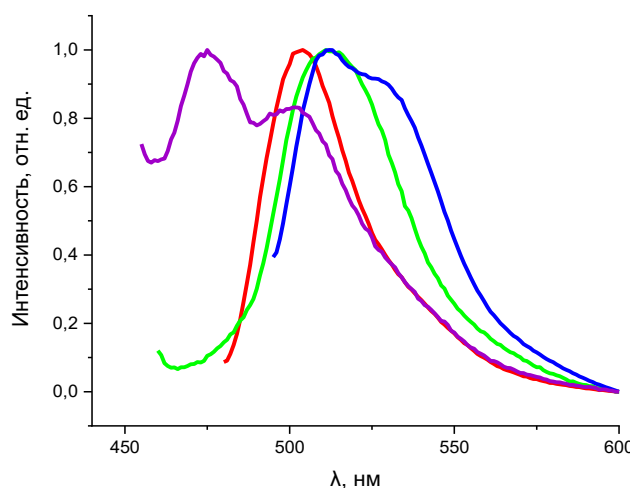


Рис. 4. Нормированные спектры люминесценции и возбуждения люминесценции полиметилметакрилатных пленок, допированных 0,1 % соединений 1a–1d: 1a — красная линия; 1b — зеленая; 1c — синяя; 1d — фиолетовая

В спектрах люминесценции полиметилметакрилатной пленки, допированной 1d, наблюдаются два максимума — 470 и 500 нм. Во время разрешенных спектров люминесценции 1d в ПММА при длине волны возбуждающего света 440 нм в момент возбуждения системы регистрируется интенсивная полоса зеленой люминесценции, а в течение следующих 0,5 наносекунд происходит увеличение интенсивности полосы желтой люминесценции (рис. 5). Для прочих пленок в ПММА наблюдается bathochromic смещение максимумов спектров люминесценции относительно ПММА пленок, допированных 1d.

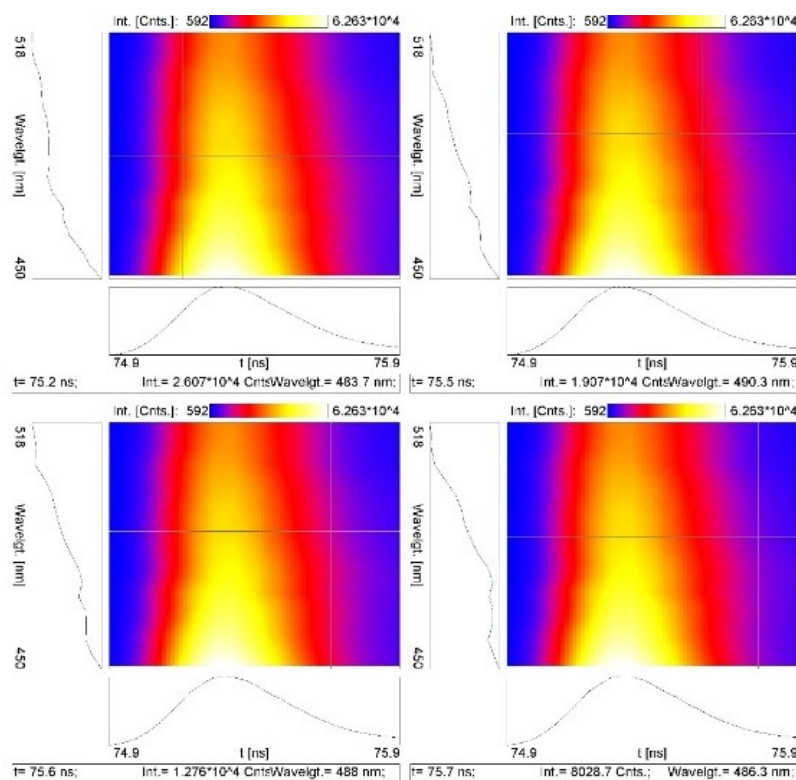


Рис. 5. Время разрешенные спектры полиметилметакрилатных пленок, допированных 1d

Для полиметилметакрилатных пленок, допированных соединениями 2a–2d, наблюдается сильная зависимость расположения максимумов спектров люминесценции и возбуждения люминесценции в зависимости от используемого комплекса. Так, для пленки, допированной 2b, наблюдается лишь коротковолновая полоса в спектре возбуждения с максимумом при 335 нм, а максимум спектра люминесценции находится при 520 нм. При переходе к пленке, допированной комплексом 2c, наблюдается снижение интенсивности коротковолновой полосы в спектре возбуждения и появление интенсивной полосы при 460 нм. Для пленок, допированных 2a и 2d, не наблюдается коротковолновой полосы в спектре возбуждения и регистрируется лишь длинноволновая полоса при 470 и 430 нм соответственно.

Выводы

Исследовано поведение некоторых представителей полиметиновых красителей на основе хелатов бора в полимерных матрицах — полиметилметакрилате и полидиметилсилоксане. Показано, что в более полярной матрице — полиметилметакрилате — происходит bathochromic смещение люминесценции по сравнению с полидиметилсилоксановой матрицей.

Рассмотрены полиметиновые красители, имеющие различные заместители как в полиметиновой цепочке, так и у атома бора, оказывающие значительное влияние на люминесцентные характеристики получаемого материала. Так, наибольшее bathochromic смещение максимумов

спектров люминесценции в полимерной матрице наблюдается для соединения 2с, содержащего фурановый заместитель в полиметиновой цепочке и остаток щавелевой кислоты у атома бора. Это связано с тем, что фурановое ядро является донорным заместителем, а остаток щавелевой кислоты, по-видимому, из-за небольшого размера способствует лучшей агрегации молекул красителя в основном состоянии в полимерной матрице.

Список источников

1. Galer, P., Korošec R. C., Vidmar M., Šket B. Crystal Structures and Emission Properties of the BF₂ Complex 1-Phenyl-3-(3,5-dimethoxyphenyl)-propane-1,3-dione // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136. P. 7383–7394.
2. Duan W., Li K., Huo Y. Axially chiral propeller-shaped spiroborates with aggregation-modulated circularly polarized luminescence // *Dyes and Pigments*. 2021. Vol. 193, Art. 109538.
3. Mirai T., Eisuke O., Atsushi S., Yuichi Y., Kazuhiko M., Hiroshi I., Remarkable difference in fluorescence lifetimes of the crystalline states of dibenzoylmethanatorboron difluoride and its diisopropyl derivative // *Tetrahedron Letters*. 2012. Vol. 54. P. 4380–4383
4. Fedorenko, E. V., Khrebtov, A. A., Mirochnik, A. G., The Influence of the Polymer Matrix on Luminescent Properties of Compositions Doped with Boron Chelates // *Opt. Spectrosc.* 2019. Vol. 127. P. 459–462.
5. Donati F., Pucci A., Cappelli C., Mennucci B., Ruggeri G., Modulation of the Optical Response of Polyethylene Films Containing Luminescent Perylene Chromophores // *J. Phys. Chem. B*. 2008. Vol. 112. P. 3668–3679.
6. Dongye X., Yanjun H., Haijun N. Synthesis and fluorescence properties of some difluoroboron β -diketonate complexes and composite containing PMMA // *Spectrochimica Acta Part A*. 2018. Vol. 193. P. 1386–1425.

References

1. Galer, P., Korošec R. C., Vidmar M., Šket B., Crystal Structures and Emission Properties of the BF₂ Complex 1-Phenyl-3-(3,5-dimethoxyphenyl)-propane-1,3-dione. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, Vol. 136, pp. 7383–7394.
2. Duan W., Li K., Huo Y., Axially chiral propeller-shaped spiroborates with aggregation-modulated circularly polarized luminescence. *Dyes and Pigments*, 2021, Vol. 193, Art. 109538.
3. Mirai T., Eisuke O., Atsushi S., Yuichi Y., Kazuhiko M., Hiroshi I., Remarkable difference in fluorescence lifetimes of the crystalline states of dibenzoylmethanatorboron difluoride and its diisopropyl derivative. *Tetrahedron Letters*, 2012, Vol. 54, pp. 4380–4383.
4. Fedorenko, E. V., Khrebtov, A. A., Mirochnik, A. G., The Influence of the Polymer Matrix on Luminescent Properties of Compositions Doped with Boron Chelates. *Opt. Spectrosc.*, 2019, Vol. 127, pp. 459–462.
5. Donati F., Pucci A., Cappelli C., Mennucci B., Ruggeri G., Modulation of the Optical Response of Polyethylene Films Containing Luminescent Perylene Chromophores. *J. Phys. Chem. B.*, 2008, Vol. 112, pp. 3668–3679.
6. Dongye X., Yanjun H., Haijun N., Synthesis and fluorescence properties of some difluoroboron β -diketonate complexes and composite containing PMMA. *Spectrochimica Acta Part A*, 2018, Vol. 193, pp. 1386–1425.

Информация об авторах

М. А. Заводянский — аспирант;

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

Г. О. Третьякова — кандидат химических наук, доцент.

Information about the authors

M. A. Zavodianskii — Graduate Student;

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

G. O. Tretyakova — PhD (Chemistry), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 29.05.2025; одобрена после рецензирования 19.06.2025; принята к публикации 03.07.2025.

The article was submitted 29.05.2025; approved after reviewing 19.06.2025; accepted for publication 03.07.2025.