

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ  
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

---

*На правах рукописи*

Белова  
Анастасия Станиславовна

**ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ МУЛЬТИХРОМОФОРНЫХ СИСТЕМ  
НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВЫХ МАТРИЦ И ОРГАНИЧЕСКИХ ФЛУОРОФОРОВ  
С МОНОМЕР-ЭКСИМЕРНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ  
В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения  
1.4.3. Органическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва 2023

Работа выполнена в лаборатории кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научные руководители:

Музафаров Азиз Мансурович, доктор химических наук, профессор, академик РАН, главный научный сотрудник лаборатории кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Кононевич Юрий Николаевич, кандидат фармацевтических наук, старший научный сотрудник лаборатории кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

## СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ.....	5
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	10
2.1. Силоксаны – синтез, свойства и применение .....	10
2.2. $\beta$ -Дикетонаты дифторида бора – синтез, свойства и применение .....	16
2.3. Эксимеры и эксиплексы .....	26
2.4. Внутримолекулярные эксимеры на основе органических соединений .....	30
2.4.1. Нафталин .....	31
2.4.2. Антрацен .....	35
2.4.3. Пирен .....	37
2.4.4. Перилен .....	42
2.4.5. Хинолин.....	43
2.4.6. Карбазол.....	45
2.4.7. $\beta$ -Дикетонаты дифторида бора .....	46
2.4.8. Заключение.....	51
2.5. Матрицы, используемые для получения соединений с внутримолекулярной эксимерной флуоресценцией.....	51
2.6. Выводы из литературного обзора .....	60
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	61
3.1. Силоксановые матрицы .....	61
3.1.1. Линейные силоксаны .....	61
3.1.2. Циклические силоксаны.....	63
3.1.3. Полимерные силоксаны .....	65
3.2. Нафталин .....	66
3.2.1. Синтез аллильного производного нафталина .....	66
3.2.2. Синтез модельного соединения нафталина .....	67
3.2.3. Синтез соединений на основе силоксановых матриц и аллильного производного нафталина .....	67
3.2.4. Изучение свойств мультихромофорных систем на основе силоксановых матриц и нафталина.....	69
3.2.4.1. Моно-, Ди- и Тетра-Нафталин .....	69
3.2.4.2. Полимеры с терминальными и распределёнными по цепи фрагментами нафталина.....	77
3.3. Дибензоилметанат дифторида бора (DBMBF <sub>2</sub> ).....	80
3.3.1. Синтез аллильных производных DBMBF <sub>2</sub> .....	80
3.3.2. Синтез модельных соединений DBMBF <sub>2</sub> .....	82

3.3.3. Синтез соединений на основе линейных силоксановых матриц и аллильных производных DBMBF <sub>2</sub> .....	83
3.3.4. Синтез соединений на основе циклических силоксановых матриц и аллильных производных DBMBF <sub>2</sub> .....	87
3.3.5. Синтез соединений на основе полимерных силоксановых матриц и аллильных производных DBMBF <sub>2</sub> .....	89
3.3.6. Изучение свойств мультихромофорных систем на основе силоксановых матриц и производных DBMBF <sub>2</sub> .....	92
3.3.6.1. Модельные соединения DBMBF <sub>2</sub> .....	92
3.3.6.2. Димеры DBMBF <sub>2</sub> с фенильными силоксанами .....	94
3.3.6.3. Димеры DBMBF <sub>2</sub> с метильными силоксанами .....	105
3.3.6.4. Тетрамеры DBMBF <sub>2</sub> .....	112
3.3.6.5. Полимеры с распределёнными по цепи фрагментами DBMBF <sub>2</sub> .....	116
3.4. Потенциальное применение .....	131
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	138
4.1. Реагенты и методы исследования .....	138
4.2. Синтез силоксановых матриц .....	140
4.2.1. Синтез линейных силоксанов .....	140
4.2.2. Синтез циклических силоксанов .....	141
4.2.3. Синтез полимерных силоксанов .....	142
4.3. Синтез соединений на основе нафталина .....	143
4.3.1. Моно-, Ди- и Тетра-Нафталин .....	143
4.3.2. Полимеры с фрагментами нафталина .....	145
4.4. Синтез соединений на основе DBMBF <sub>2</sub> .....	145
4.4.1. Синтез аллильных производных DBMBF <sub>2</sub> .....	145
4.4.2. Синтез модельных соединений DBMBF <sub>2</sub> .....	148
4.4.3. Синтез димеров DBMBF <sub>2</sub> .....	149
4.4.4. Синтез тетрамеров DBMBF <sub>2</sub> .....	154
4.4.5. Синтез полимеров, содержащих фрагменты DBMBF <sub>2</sub> .....	155
5. ВЫВОДЫ .....	157
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	159
7. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ .....	189

## 1. ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Эксимеры – это димеры, образующиеся при взаимодействии молекул (мономеров), одна из которых находится в возбужденном состоянии. Отличительной особенностью эксимеров является их динамический характер и отсутствие взаимодействия между молекулами в основном состоянии. Наиболее хорошо изучены эксимеры ароматических соединений, таких как бензол, нафталин, антрацен, пирен, перилен, оксазол и их различные производные. Характерным свойством эксимеров является наличие широкой бесструктурной полосы флуоресценции, сдвинутой в длинноволновую область спектра, по сравнению с полосой флуоресценции мономера. Комбинация мономерной флуоресценции молекулы и ее эксимеров (мономер-эксимерная флуоресценция) может перекрывать широкий диапазон длин волн и в некоторых случаях весь видимый диапазон спектра (380-750 нм) при возбуждении на одной длине волны, соответствующей спектру поглощения мономера. Системы с мономер-эксимерной флуоресценцией представляют большой интерес в науке и материаловедении, так как могут применяться в качестве сенсоров, чувствительных к изменению различных внешних факторов (температура, полярность среды, наличие различных катионов и анионов или органических молекул), а также в качестве светоизлучающих слоев в органических диодах для современных OLED-технологий. Следует отметить, что для эксимерной флуоресценции, разница между максимумами поглощения и испускания (Стоксов сдвиг) может достигать сотен нанометров. Системы, в которых достигается большой Стоксов или «псевдо»-Стоксов сдвиг, представляют интерес для визуализации внутриклеточных объектов и процессов, что является особенно актуальным для их применения в биомедицинских исследованиях. Производные нафталина являются особенно привлекательными флуоресцентными соединениями, поскольку их эксимеры чувствительны к локальным свойствам окружающей среды и температуре, что приводит к перераспределению интенсивности излучения мономера/эксимера. Как следствие, эти явления могут найти множество применений, например, при создании флуоресцентных молекулярных термометров или сенсоров для обнаружения ионов металлов.  $\beta$ -Дикетонаты дифторида бора (dkBF<sub>2</sub>), в частности производные дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF<sub>2</sub>), обладают интенсивной флуоресценцией с высоким квантовым выходом флуоресценции, высоким коэффициентом экстинкции и отличаются высокой фотостабильностью. Эти флуорофоры находят применение в качестве оптических, механохромных и фотохромных материалов, материалов с агрегационно-индуцированной эмиссией, компонентов солнечных элементов, люминесцентных проб для детектирования O<sub>2</sub>, аминов и различных ионов, а также в качестве органических люминесцентных термометров и pH-сенсоров. Было показано, что одним из наиболее перспективных применений производных DBMBF<sub>2</sub> является их использование в качестве сенсоров для селективного обнаружения следовых количеств паров бензола, толуола и

ксилолов (ВТХ). Известно, что DBMBF<sub>2</sub> и его производные в растворах образуют эксимеры, а также агрегаты, для которых характерно наличие эксимероподобной флуоресценции. Одним из эффективных подходов к получению систем с мономер-эксимерной флуоресценцией является фиксация флуорофоров на гибком спейсере в непосредственной близости друг от друга, повышая, таким образом, вероятность межфлуорофорного взаимодействия. Силоксановые соединения различного строения являются удобными матрицами для прививки флуорофоров с мономер-эксимерной флуоресценцией, так как обладают рядом ценных свойств (низкий энергетический барьер вращения связи Si-O-Si, широкий ряд и доступность исходных соединений, возможность регулировать гибкость-жесткость структуры за счёт заместителей у атома кремния, возможность фиксации нескольких флуорофоров в одной молекуле на близком расстоянии, а также биоинертность и нетоксичность). Таким образом, получение и изучение свойств новых мультихромофорных систем с мономер-эксимерной флуоресценцией на основе производных DBMBF<sub>2</sub> и силоксановых матриц является актуальной задачей в настоящее время.

**Степень разработанности темы исследования.** Ввиду того, что фотофизические свойства сложных органических молекул сильно зависят от  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий между фрагментами, дизайн молекулярных структур с заданной геометрией позволяет подавить либо усилить  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия такого рода, и таким образом дает возможность тонко регулировать свойства полученных систем. В литературе имеется достаточно большое количество исследований на тему внутримолекулярных эксимеров различных производных ароматических и полиароматических соединений, привитых на матрицы линейного, циклического и полимерного строения. Однако, в основном эти исследования посвящены полициклическим ароматическим соединениям, таким как нафталин, антрацен и пирен. Систематический подход к синтезу молекулярных систем на основе производных дибензоилметаната дифторида бора и нафталина в сочетании с силоксановыми матрицами различного строения к настоящему времени не разработан и всестороннее изучение их физико-химических и фотофизических свойств не проводилось.

**Целью работы** является синтез новых мультихромофорных систем на основе силоксановых матриц различного строения и органических флуорофоров (нафталина и дибензоилметаната дифторида бора) с мономер-эксимерной флуоресценцией и изучение свойств полученных систем.

**Основные задачи работы:**

1. Синтез функциональных силоксановых матриц (линейных, циклических и полимерных);
2. Синтез функциональных органических флуорофоров (нафталина и дибензоилметаната дифторида бора);
3. Синтез мультихромофорных систем на основе силоксановых матриц и органических флуорофоров;

#### 4. Изучение свойств полученных систем с мономер-эксимерной флуоресценцией.

**Научная новизна:** синтезирован широкий ряд новых мультихромофорных соединений на основе силоксановых матриц линейного, циклического и полимерного строения и органических флуорофоров (нафталина и дибензоилметаната дифторида бора) с мономер-эксимерной флуоресценцией; для всех мультихромофорных соединений изучены фотофизические свойства в растворителях с различной полярностью.

**Практическая и теоретическая значимость** обусловлены количественным описанием влияния полярности растворителя, температуры, длины и гибкости силоксанового спейсера на процесс образования эксимеров в полученных мультихромофорных системах, а также возможностью контролировать соотношение мономер/эксимер с помощью внешних воздействий, что позволяет создавать системы с различным эмиссионным спектром во всем видимом диапазоне (380-750 нм). Способность полученных систем изменять свои эмиссионные свойства под влиянием внешних факторов в дальнейшем может позволить применять мультихромофорные соединения в качестве потенциальных соединений для OLED-приложений (например, как светоизлучающий слой в белых органических диодах), в биовизуализации и в качестве механохромных сенсоров, а также сенсоров на полярность растворителя.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Структура и состав полученных соединений были подтверждены комплексом физико-химических методов анализа, такими как ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия (на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ), масс-спектрометрия и гель-проникающая хроматография. Изучение оптических свойств проводилось методами электронной абсорбционной, стационарной и время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии. Термические свойства полимеров исследованы методами термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомеханического анализа (ТМА). Вязкоупругие свойства полимеров изучены методом реометрии в осцилляционном режиме.

**Личный вклад автора** состоит в анализе литературных данных, обсуждении задач, поиске и разработке методик синтеза исходных соединений и мультихромофорных систем, подготовке и проведении экспериментов, регистрации спектров поглощения и испускания, интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, а также в написании научных публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- Синтез 8 функциональных силоксановых матриц, содержащих силилгидридную группу; синтез функциональных производных нафталина и двух производных дибензоилметаната дифторида бора, содержащих аллильную группу; синтез трех модельных, 15 бисхромофорных, 5 тетрахромофорных и 4 полимерных соединений;

- Установление влияния полярности растворителя, температуры, длины и гибкости силоксанового спейсера на процесс эксимеризации в мультихромофорных системах на основе силоксанов различного строения и органических флуорофоров (производных нафталина и дибензоилметаната дифторида бора);
- Изучение термических и реологических свойств полисилоксанов с различным распределением флуорофоров по цепи;
- Оценка потенциальной применимости полученных систем с мономер-эксимерной флуоресценцией в качестве соединений с монофлуорофорным белым излучением для OLED-приложений, в биовизуализации, в качестве температурных, механо- и сольватохромных сенсоров.

**Достоверность полученных результатов** подтверждена физико-химическими методами анализа (структура синтезированных соединений), экспертной оценкой редакционных коллегий научных журналов, в которых были опубликованы результаты данной работы. Противоречия между выводами, сделанными в результате выполнения работы, и известными литературными данными отсутствуют.

**Апробация работы.** По материалам диссертационного исследования опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах и 17 тезисов докладов. Результаты работы были представлены на следующих конференциях: VII, VIII Бакеевская всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Москва, 2018, 2020), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017», «Ломоносов-2018», «Ломоносов-2020» (Москва, 2017, 2018, 2020), «ИНЭОС OPEN CUP» - Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров (Москва, 2017), XIV, XV Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез. Свойства. Применение.» (Москва, 2018, 2022), 3rd International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive Materials (Капарика, Португалия, 2018), 9th European Silicon Days (Саарбрюкен, Германия, 2018), The Fifth International Scientific Conference: «Advances in Synthesis and Complexing» (Москва, 2019), 14th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (Лечче, Италия, 2019), Восьмая Всероссийская Каргинская Конференция. Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ. «Полимеры-2020» (Москва, 2020), XII Международная Конференция Молодых Ученых «Менделеев 2021» (Санкт-Петербург, 2021), XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы» (п. Эльбрус, 2021), Всероссийская молодежная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (п. Шерегеш, 2022).

**Структура работы.** Диссертационная работа общим объемом 191 страница состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Работа содержит 18 таблиц и 176 рисунков. Список литературы включает 413 наименований.

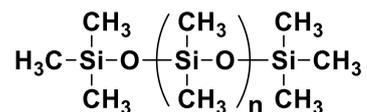
**Диссертационная работа выполнялась** в соответствии с планами научно-исследовательских работ в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН в лаборатории кремнийорганических соединений №304 в период с 2017 по 2022 гг. в рамках гранта Российского научного фонда (№ 18-73-10152).

**Благодарность.** Автор выражает искреннюю благодарность научным руководителям Кононовичу Ю.Н., Музафарову А.М., всему коллективу лаборатории кремнийорганических соединений №304 ИНЭОС РАН, особенно заведующему лаборатории Анисимову А.А. за неоценимую поддержку во время выполнения работы, а также соавторам публикаций – Ионову Д.С., Сажникову В.А. (ЦФ РАН), Пахомову А.А. (ИБХ РАН), Корлюкову А.А., Володину А.Д., Никифоровой Г.Г., Васильеву В.Г. (ИНЭОС РАН).

## 2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 2.1. Силоксаны – синтез, свойства и применение

Общий термин «силоксаны» относится к классу элементоорганических соединений, характеризующихся связями «Si-O-Si». Основной повторяющийся блок известен как «силоксан», а наиболее распространенным силиконом является полидиметилсилоксан, сокращенно обозначаемый как ПДМС (рис. 1). В качестве заместителей при атоме кремния могут быть любые органические радикалы, такие как метил, этил, винил, фенил и другие.



**ПДМС**

**Рисунок 1.** Химическая структура полидиметилсилоксана (ПДМС).

Благодаря уникальному сочетанию неорганической силоксановой основной цепи и органических заместителей боковой цепи силоксаны обладают широким спектром выдающихся физико-химических свойств, включая высокую гибкость и прозрачность, высокую термическую и химическую стойкость, отличные диэлектрические свойства и биосовместимость [1–4]. В частности, полидиметилсилоксан (ПДМС), являющийся основным продуктом силиконовой промышленности, обладает исключительной гибкостью и низкой поверхностной энергией, что обусловлено необычными свойствами силоксановых связей, а также низкими стерическими затруднениями метильных групп, присоединенных к атомам кремния. Этот широкий ряд уникальных свойств позволяет использовать силоксаны в качестве флюидов [5–8], эмульсий [9,10], смол и эластомеров во многих приложениях и разнообразных областях [11–14]. В области электроники силиконы используются в качестве электроизолирующих материалов [15,16], герметизирующих соединений [17–19], а также в производстве полупроводниковых материалов [20]. Их долговечность сделала силиконовые герметики, адгезивы и водонепроницаемые покрытия незаменимыми в строительной отрасли. Отличная биосовместимость делает многие силиконы хорошо подходящими для использования во многих приложениях личной гигиены, фармацевтических препаратов и медицинских устройств [21–25]. Силиконовые материалы обладают рядом уникальных свойств, которые позволяют использовать их в качестве материалов для получения оптических материалов - метилсилоксаны не содержат характерных полос поглощения в УФ-диапазоне, а фенилсодержащие силоксаны поглощают в диапазоне длин волн от 250 до 270 нм [26].

Силоксаны являются наиболее часто используемыми соединениями кремния, так как применяются в производстве силиконов, например, циклические силоксаны служат прекурсорами для многих силоксановых олигомеров и силиконов. Уникальные свойства

силиконов, а именно их химическая инертность, связаны с тем, что связь Si-O является термодинамически устойчивой химической связью. По той же причине соединения, содержащие силоксановую связь, нелегко модифицировать или функционализировать, поэтому все органические фрагменты или функциональные группы следует вводить в силиконовый предшественник на самых ранних стадиях синтеза. Обобщенная схема получения линейных, циклических и полимерных силоксанов представлена на рисунке 2.

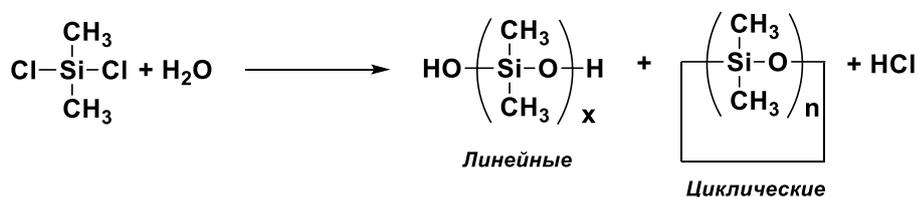
**1. Восстановление оксида кремния до кремния**



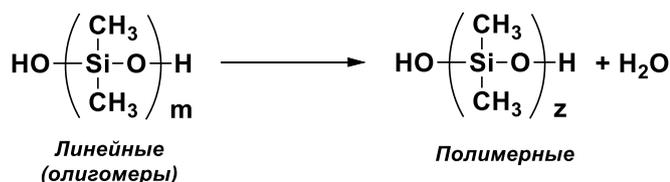
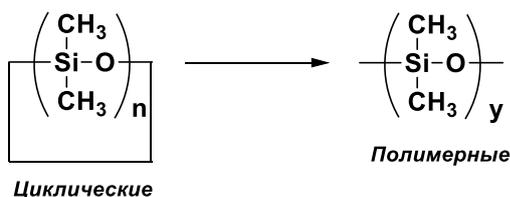
**2. Синтез хлорсиланов**



**3. Гидролиз хлорсиланов**

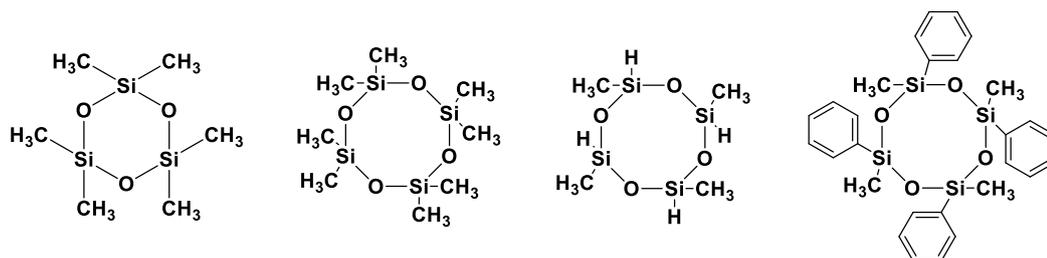


**4. Полимеризация и поликонденсация**



**Рисунок 2.** Общая схема синтеза линейных, циклических и полимерных силоксанов.

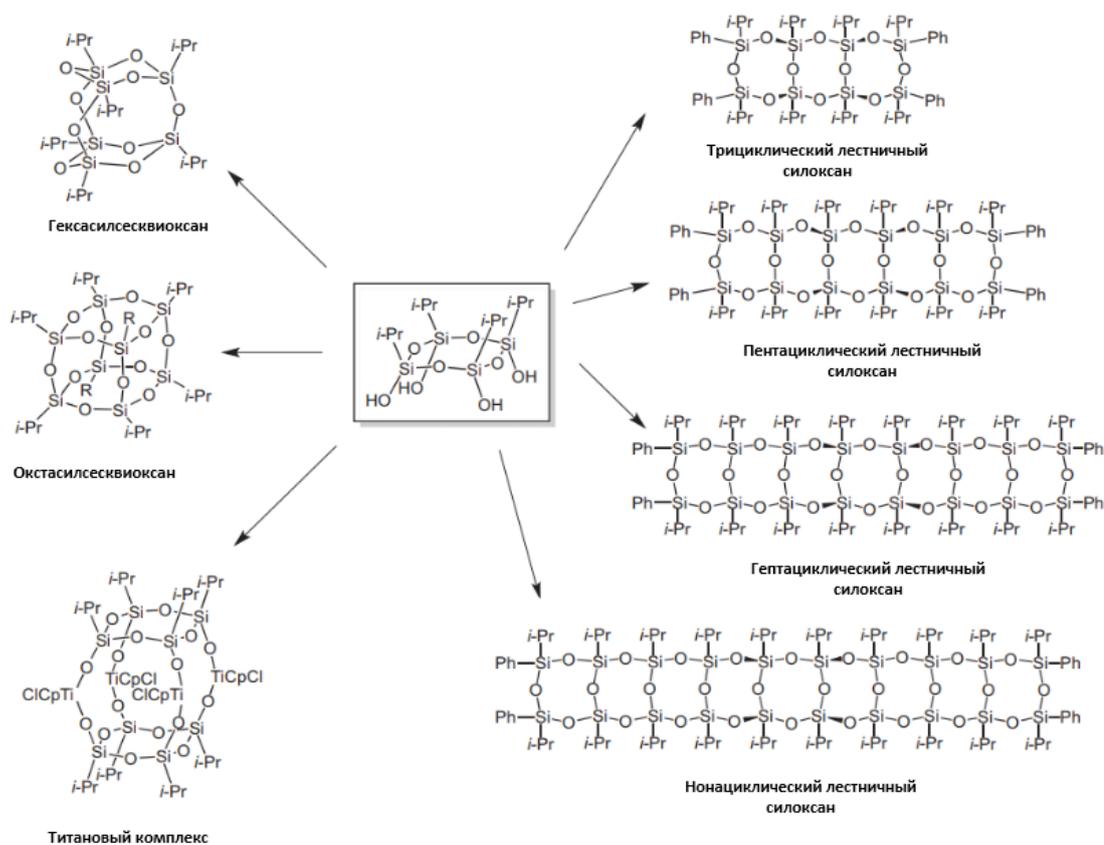
Одними из важнейших представителей кремнийорганических соединений являются циклосилоксаны, которые в основном используются в качестве промежуточного или основного сырья при производстве силиконовых каучуков, гелей и смол [27,28]. Примеры циклических силоксанов представлены на рисунке 3.



**Рисунок 3.** Структуры различных циклосилоксанов.

Интерес к этим соединениям обусловлен широкими синтетическими возможностями и наличием комплекса ценных физико-химических свойств, присущих данным циклическим системам. Высокая реакционная способность циклосилоксанов в различных перегруппировках и полимеризации обуславливает широкие возможности в синтезе и исследованиях полиорганосилоксанов. Функционализированные циклосилоксаны широко используются в качестве основных исходных реагентов для анионной и катионной полимеризации с раскрытием цикла и сополимеризации с получением соответствующих органofункциональных кремниевых полимеров (рис. 8 и рис. 9) [29–35]. Циклические силоксаны также могут быть использованы в качестве основы в синтезе дендримеров [36,37], жидких кристаллов [38,39], мультиметаллических соединений [40], органических оптоэлектронных материалов [41–43], лигандов [44]. Кроме того, в настоящее время большое внимание уделяется алкенилзамещенным циклосилоксанам, из-за их важности во многих других областях, таких как применение в органическом синтезе (например, Pd-катализируемая реакция Хиямы) [45].

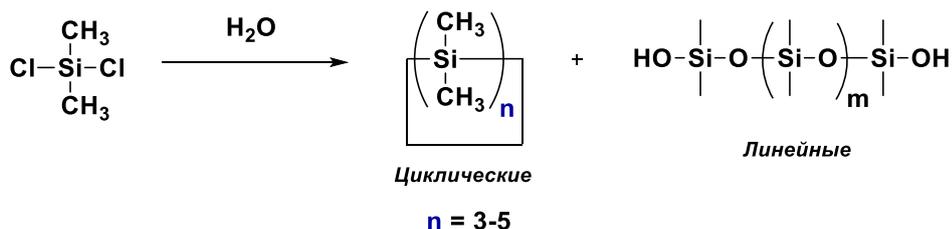
Стереорегулярные циклосилоксанолаы, такие как 1,3,5,7-тетрагидрокси-1,3,5,7-тетраорганосилоксаны могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения полисилсесквиоксанов с каркасной и лестничной структурой (рис. 4) [46–48].



**Рисунок 4.** Синтез силсесквиоксанов различной структуры из *cis*-тетрациклосилоксана.

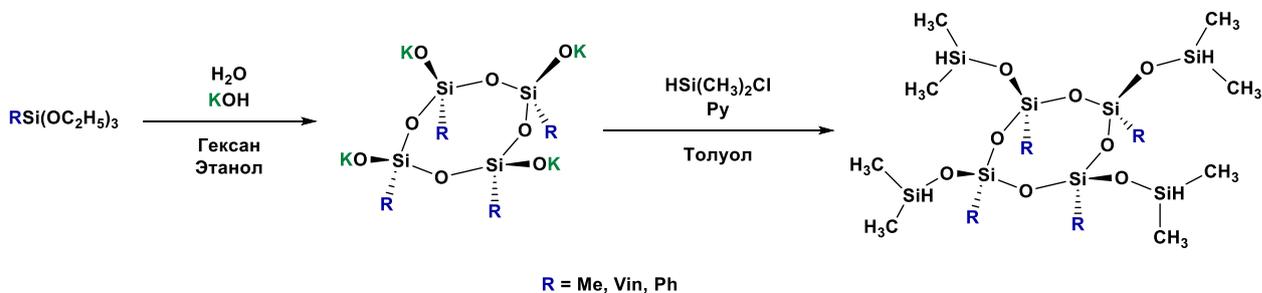
Циклосилоксаны обычно получают методом гидролитической конденсации смеси хлорсиланов или алкоксисиланов, содержащих две или три реакционноспособные группы (рис.

5). Как правило, в этих случаях получают смесь циклических продуктов с различным размером и стереорегулярностью, где выход целевого циклосилоксана достаточно низок.



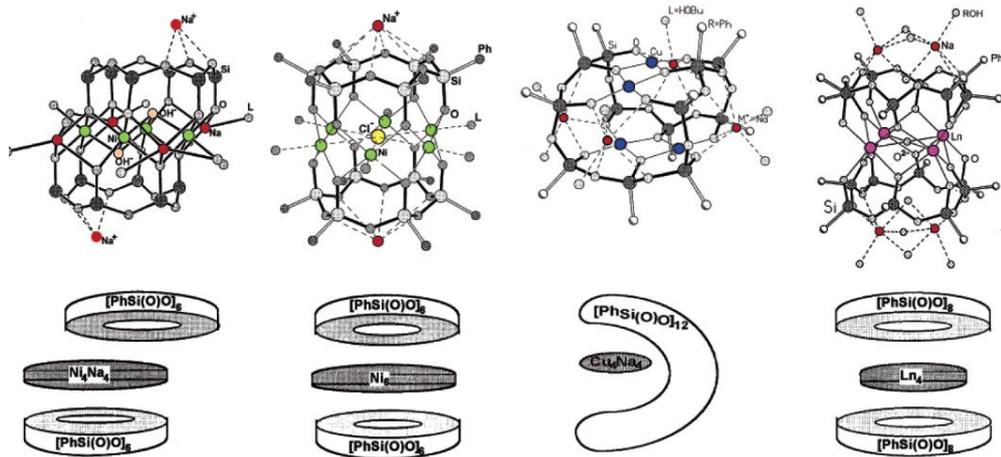
**Рисунок 5.** Синтез циклосилоксанов из диметилдихлорсилана.

Также, разработан путь металл-ионнонаправленной самосборки для селективного формирования полиэдрических молекул металлосилоксанов со стереорегулярными конфигурациями с помощью реакции гидролитической конденсации различных трифункциональных алкоксисиланов в присутствии ионов щелочных и переходных металлов. В зависимости от ионов металла, молекулы содержат только один стереорегулярный тип циклосилоксанового фрагмента, координированного матрицей ионов металла. Таким образом, ионы металлов выступают как в роли матрицы, так и в качестве структурных элементов. Последующая реакция полиэдрических органометаллосилоксанов с триорганохлорсиланом или с разбавленной соляной кислотой в органических растворителях позволяет эффективно удалить ионы металлов и получить стереорегулярные силоксановые циклы [49,50]. На рисунке 6 представлен синтез *цис*-тетрациклосилоксана, где R=Me, Vin, Ph.



**Рисунок 6.** Синтез стереорегулярного *цис*-тетрациклосилоксана.

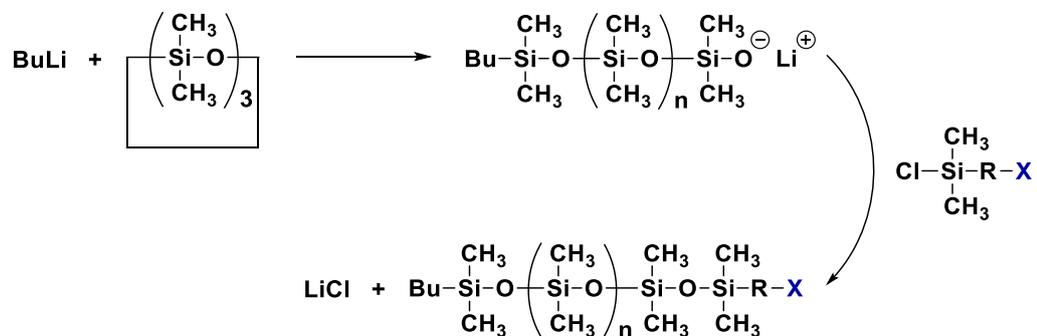
Полиэдрические олигоалкилметаллосилоксаны представляют собой класс металлоорганических соединений, которые состоят из стереорегулярного алкилсилоксанового макроцикла, координированного с щелочным и/или переходным металлом (Mn, Co, Ni, Cu, трехвалентный лантанид) (рис. 7) [49,51–55].



**Рисунок 7.** Молекулярная структура металлосилоксанов и их схематическое изображение [49].

Координационные металлосилоксаны легко могут быть преобразованы в макроциклические олигомерные силсекквиоксаны с удовлетворительными выходами. Такие соединения имеют потенциал для использования в качестве нового семейства строительных блоков для органо-неорганических гибридных материалов [41,56–60].

Функциональные терминальные силоксановые олигомеры и полимеры с одной или двумя реакционноспособными концевыми группами могут быть достаточно легко синтезированы. Например, монофункциональные олигомеры ПДМС обычно синтезируют методом живой анионной полимеризации гексаметилциклотрисилоксана D3 (рис. 8) [61].



**Рисунок 8.** Схема синтеза монофункциональных олигомеров ПДМС путем живой анионной полимеризации.

Контролируемый синтез телехелевых силиконовых олигомеров с концевыми органофункциональными группами со среднечисловой молекулярной массой примерно от 500 до 50000 г/моль может быть достигнут несколькими различными способами. Как показано на рисунке 9, очень популярным и простым подходом является катализируемая кислотой или основанием равновесная реакция циклосилоксанов (например, октаметилциклотетрасилоксана D4) с дисилоксанами с функциональными концевыми группами, так называемыми «блокирующими» группами. В процессе этой равновесной реакции средний молекулярный вес синтезируемого олигомера или полимера регулируется соотношением концевого блокирующего

агента и циклического мономера в реакционной смеси [29,61,62]. В качестве катализаторов в реакции можно использовать сильные кислоты, такие как серная кислота, трихлоруксусная кислота и сульфоновые кислоты, а также сильные основания, такие как гидроксид натрия и калия или гидроксиды четвертичного аммония. Температура реакции от 50 до 100 °С обычно обеспечивает приемлемую скорость этой равновесной реакции.



**Рисунок 9.** Схема синтеза телехелевых силоксановых олигомеров и полимеров.

Структура основной цепи полисилоксанов, полученных методом равновесной реакции может быть легко модифицирована за счет использования вместе с D4 других различных циклосилоксановых сомономеров, таких как циклический дифенилсилоксан, метилфенилсилоксан, метилтрифторпропилсилоксан или любой другой циклосилоксан, содержащий функциональную группу, например, гидридную. Таким образом, можно получать полимеры с различными распределенными по цепи функциональными или нефункциональными группами [61].

Выбор конкретного кислотного или основного катализатора в основном определяется природой и реакционной способностью органофункциональной концевой группы. Обычно сильные кислоты используются для получения олигомеров с кислотными концевыми группами, таких как карбоновые кислоты, а сильные основания используются для получения основных концевых групп, таких как амины. Особое внимание следует уделить выбору катализатора для концевых групп, таких как эпоксидные, аминные и винильные группы, которые могут реагировать с сильными кислотами и основаниями при высоких температурах. В конце реакции катализатор дезактивируют, а циклические побочные продукты удаляют из реакционной смеси вакуумной перегонкой [29,61,62].

Несколько других методов, которые также могут быть использованы для получения телехелевых силиконовых полимеров с органофункциональными концевыми группами, включают гидросилилирование полимеров с концевыми гидридными группами (Si-H) с помощью функциональных соединений, содержащих винильную, аллильную, ацетиленовую группы под действием катализаторов на основе соединений платины [63,64]; тиол-еновое сочетание с винильными концевыми группами [65] и другие [4,61,66].

В качестве заключения можно сказать, что органосилоксаны являются уникальными соединениями, сочетающими в себе свойства неорганической силоксановой основной цепи и органических заместителей боковой цепи, за счёт чего они обладают широким спектром физико-химических свойств. Также их преимуществом является широкий ряд и доступность исходных

соединений, которые позволяют получать силоксаны различного строения – линейные, циклические, полиэдрические, полимерные. Линейные силоксаны получают реакцией гидролиза дихлорсиланов. Циклические силоксаны могут быть получены с помощью гидролитической конденсации дихлорсиланов или диалкоксисиланов. Стереорегулярные циклосилоксаны могут быть получены с помощью реакции гидролитической конденсации трифункциональных алкоксисиланов в присутствии ионов щелочных и переходных металлов. В зависимости от иона металла размер цикла может быть различным. Силоксановые полимеры могут быть получены реакцией полимеризации циклосилоксанов с раскрытием цикла. Сами же силоксаны обладают рядом уникальных термических и механических свойств, а также биоинертностью, что позволяет использовать эти соединения в различных областях науки, медицины и материаловедения. Также, силиконовые материалы обладают набором свойств, которые делают их уникальными соединениями для использования в качестве материалов для оптических применений.

## 2.2. $\beta$ -Дикетонаты дифторида бора – синтез, свойства и применение

$\beta$ -Дикетонаты дифторида бора ( $\text{BF}_2\text{bdks}$ ) известны с 1924 года [67] и представляют собой борные комплексы 1,3-дикетонов, стабилизированные резонансными структурами, представленными на рисунке 10 [68].



**Рисунок 10.** Резонансные структуры  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.

Обычно, как симметричные, так и асимметричные  $\beta$ -дикетоны получают реакцией конденсации Кляйзена из сложного эфира и соответствующего карбонильного соединения в присутствии сильного основания, такого как гидрид натрия, гидроксид натрия, трет-бутоксид натрия и другие (рис. 11, *a*). Альтернативный подход к получению  $\beta$ -дикетонов иллюстрируется на рисунке 11, *b*. Конденсацией производных бензальдегида с ацетилсодержащими соединениями, используя реакцию Кляйзена-Шмидта, получают  $\beta$ -енон, который впоследствии обрабатывают бромом, с целью получения продукта присоединения. Реакция бромированного продукта с метилатом натрия с последующим ацидолизом дает  $\beta$ -дикетонатные лиганды [69,70].

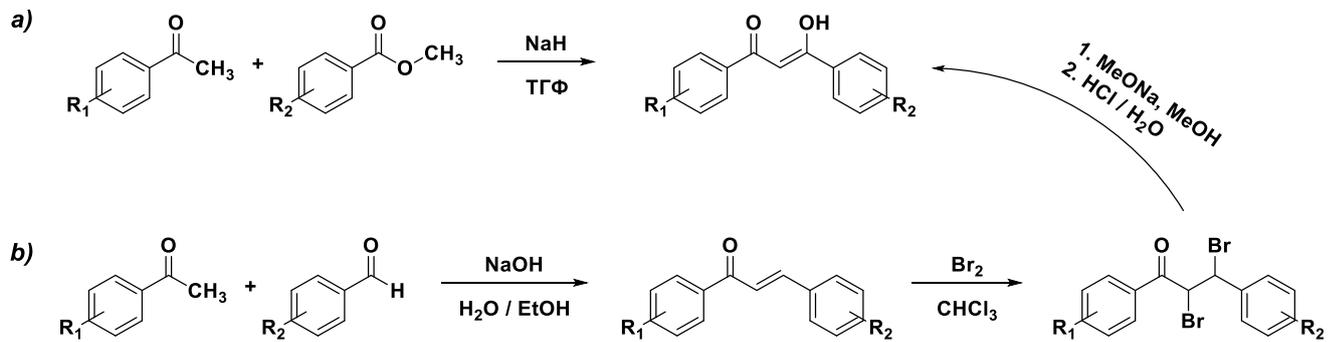


Рисунок 11. Пути синтеза  $\beta$ -дикетонатов.

Как правило,  $\text{BF}_2\text{bdks}$  обычно получают с высокими выходами реакцией  $\beta$ -дикетонатных лигандов с эфиром трифторида бора в безводных некарбонильных растворителях, таких как дихлорметан, толуол и эфир [71]. Основания, такие как триэтиламин ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) или диизопропилэтиламин (DIPEA), необходимы для связывания выделяющегося в результате реакции  $\text{HF}$ . В дополнение к  $\text{BF}_3$  используют и другие борные реагенты, такие как  $\text{BPh}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$  и  $\text{BI}_3$ , которые также легко реагируют с  $\beta$ -дикетонатными лигандами с образованием моно- или бис-комплексов в зависимости от борных реагентов (рис. 12). Реакции между  $\beta$ -дикетонатом и  $\text{BF}_3$  или  $\text{BPh}_3$  дают исключительно  $\text{BF}_2\text{bdks}$  или  $\text{BPh}_2\text{bdks}$  (рис. 12, а), в то время как  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$  и  $\text{BI}_3$  дают бис-координированные соли  $\text{B}(\text{bdk})_2^+\text{X}^-$ , где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  (рис. 12, б) [72]. Высоко реакционноспособный центр  $\text{BX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) восприимчив к нуклеофильной атаке другого  $\beta$ -дикетоната, что приводит к образованию бис-координированной соли.

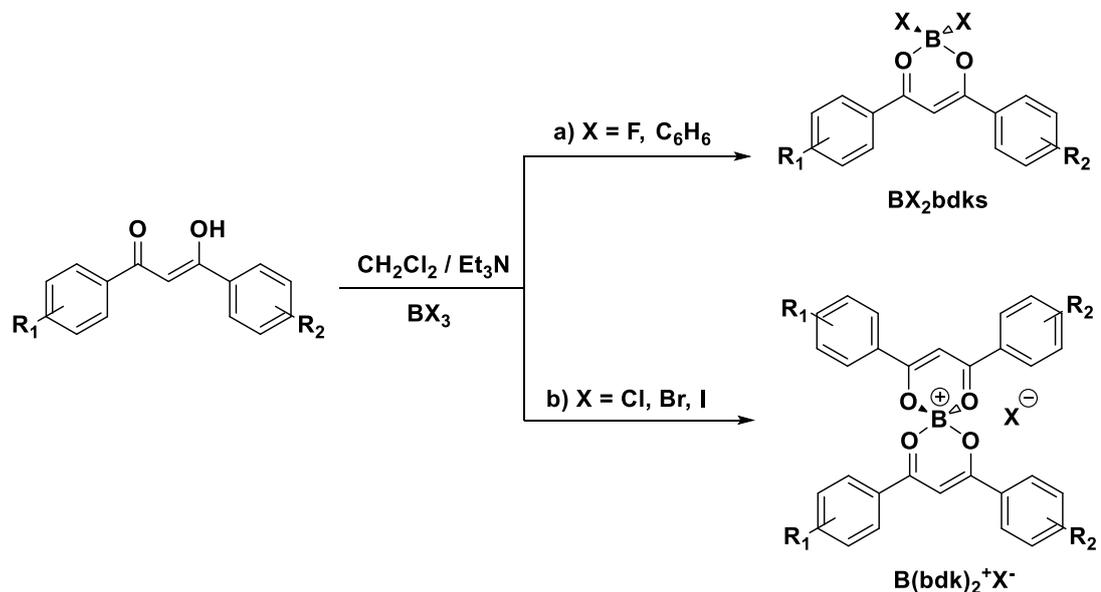
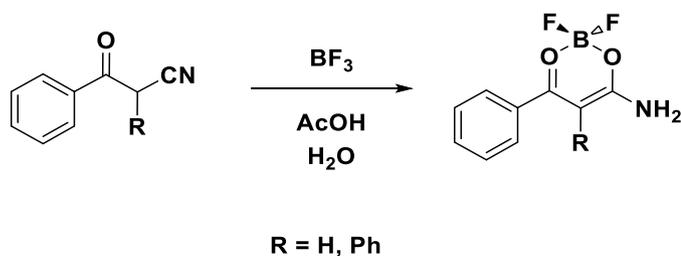


Рисунок 12. Схема синтеза моно- и бис-комплексов  $\beta$ -дикетонатов.

Первым методом получения дибензоилметаната дифторида бора ( $\text{DBMBF}_2$ ) было пропускание газообразного трифторида бора через раствор дибензоилметана в бензоле при  $0^\circ\text{C}$ ,

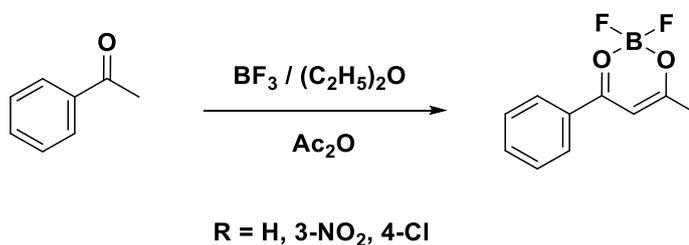
при этом наблюдалась экзотермическая реакция. Продукт получали в виде желтого кристаллического осадка [67].

Кроме метода получения бордифторидных комплексов из  $\beta$ -дикетонов существует множество других методик, некоторые из которых будут рассмотрены далее. Например, в качестве исходного соединения можно использовать  $\beta$ -кетонитрилы, реакция которых с трифторидом бора в водной уксусной кислоте приводит к образованию соответствующих бордифторидных комплексов (рис. 13) [73,74].



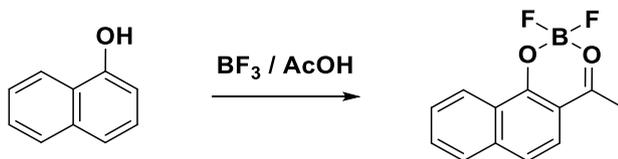
**Рисунок 13.** Схема получения бордифторидных комплексов из  $\beta$ -кетонитрилов.

Также было показано, что ацетофеноны в присутствии трифторида бора вступают в реакцию с уксусным ангидридом с образованием соответствующих  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, но выходы этой реакции достаточно низкие (20-45%) [75]. Ряд борных комплексов был также получен конденсацией различных кетонов и ангидридов (рис. 14) [76–80].



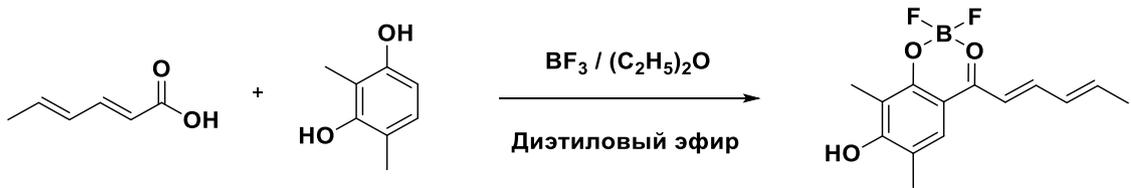
**Рисунок 14.** Схема получения бордифторидных комплексов из ацетофенонов.

При нагревании 1-нафтола и 2-нафтола с комплексом трехфтористого бора и уксусной кислоты происходит ацилирование соответствующего нафтола с образованием бордифторидного хелатного комплекса (рис. 15) [81]. Подобная реакция протекает и в случае других фенолов [82].



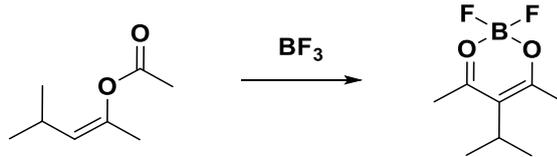
**Рисунок 15.** Схема синтеза бордифторидных производных из 1-нафтола и 2-нафтола.

Также можно получать бордифторидные комплексы из двухатомных ароматических фенолов. Например, при взаимодействии 2,4-диметилрезорцина с сорбиновой кислотой в присутствии эфира трехфтористого бора в растворе диэтилового эфира образуется соответствующий борный комплекс (рис. 16) [83].



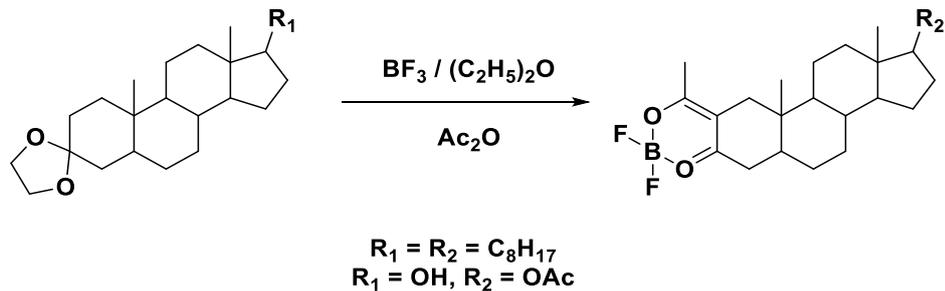
**Рисунок 16.** Схема синтеза бордифторидного производного из 2,4-диметилрезорцина.

При взаимодействии енолацетата метилизобутилкетона с трехфтористым бором происходит самоацилирование с образованием бордифторидного комплекса (рис. 17) [84]. Таким же способом можно получать бордифторидные комплексы ацетилацетона [85].



**Рисунок 17.** Схема синтеза бордифторидного производного методом самоацилирования.

При взаимодействии этиленкеталей с уксусным ангидридом и трифторидом бора образуются соответствующие бордифторидные комплексы. Так, с низкими выходами были получены стероидные  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора (рис. 18) [86].



**Рисунок 18.** Схема синтеза стероидных  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.

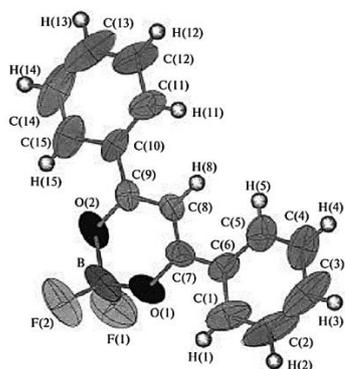
Интересным примером получения бордифторидных комплексов  $\beta$ -дикарбонильных соединений является раскрытие эпоксидного цикла с последующей миграцией ацетильного фрагмента под действием трифторида бора (рис. 19) [87–90].



- a:  $R^1=Ph$ ;  $R^2=H$ ;  $R^3=CH_3$ .  
 b:  $R^1=Ph$ ;  $R^2=H$ ;  $R^3=Ph$ .  
 c:  $R^1=4\text{-Cl-Ph}$ ;  $R^2=H$ ;  $R^3=Ph$ .  
 d:  $R^1=Ph$ ;  $R^2=H$ ;  $R^3=4\text{-Cl-Ph}$ .  
 e:  $R^1=4\text{-Cl-Ph}$ ;  $R^2=H$ ;  $R^3=4\text{-Cl-Ph}$ .  
 f:  $R^1=4\text{-CH}_3\text{-Ph}$ ;  $R^2=H$ ;  $R^3=Ph$ .  
 g:  $R^1=Ph$ ;  $R^2=H$ ;  $R^3=4\text{-CH}_3\text{-Ph}$ .  
 h:  $R^1=Ph$ ;  $R^2=H$ ;  $R^3=4\text{-NO}_2\text{-Ph}$ .  
 i:  $R^1=4\text{-OMe-Ph}$ ;  $R^2=H$ ;  $R^3=Ph$ .  
 j:  $R^1=Ph$ ;  $R^2=Et$ ;  $R^3=Ph$ .

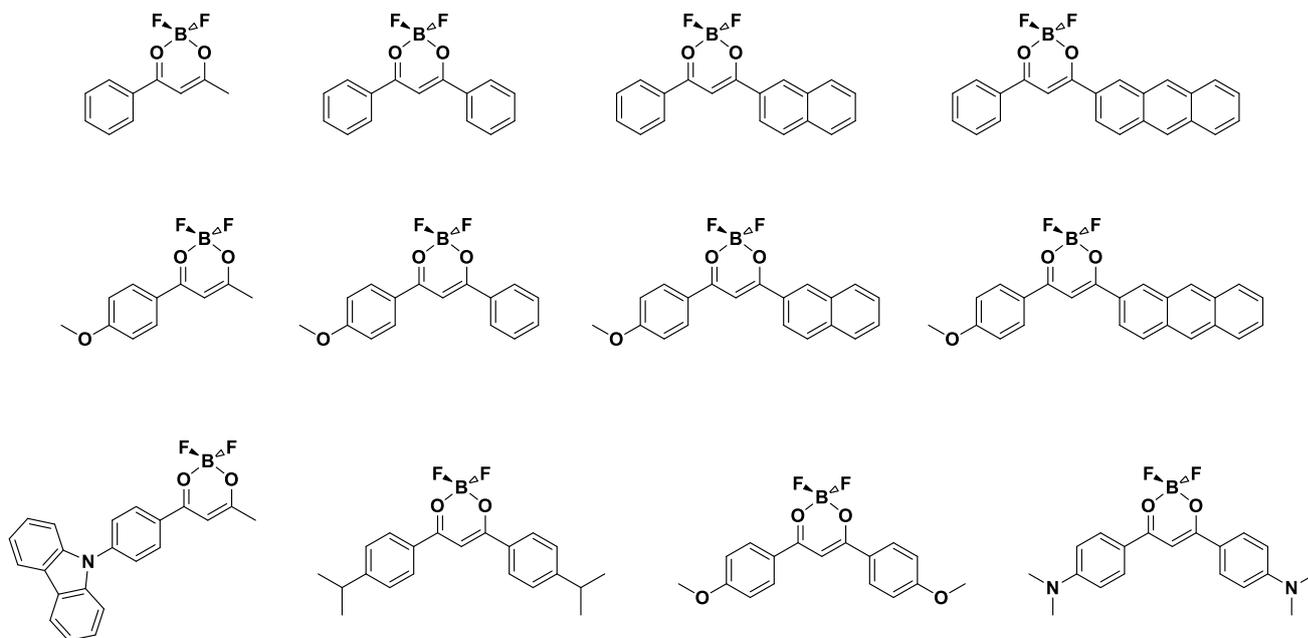
**Рисунок 19.** Схема синтеза бордифторидных комплексов через раскрытие эпоксидного цикла.

Методом рентгеноструктурного анализа была получена молекулярная структура дибензоилметаната дифторида бора ( $DBMBF_2$ ), а также охарактеризована его кристаллическая упаковка [91,92]. Молекула симметрична относительно оси, проходящей через атомы В и С(8), также эти атомы смещаются относительно плоскости молекулы, тем самым искажая ее по типу «лодка» (рис. 20).



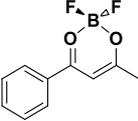
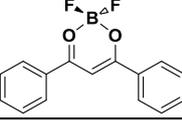
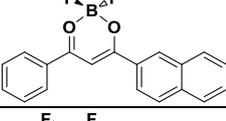
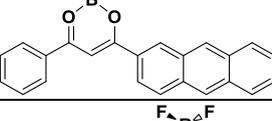
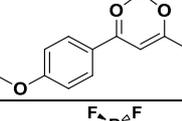
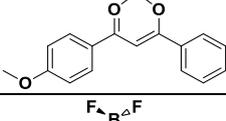
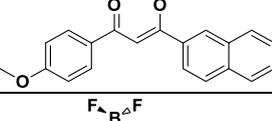
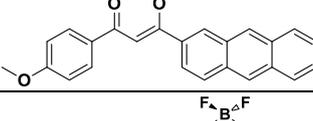
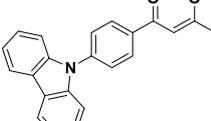
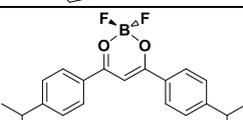
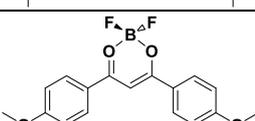
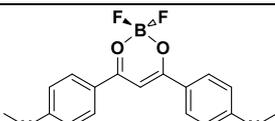
**Рисунок 20.** Молекулярная структура дибензоилметаната дифторида бора.

Значительный интерес к изучению данных соединений связан с тем, что они обладают рядом ценных фотофизических и фотохимических свойств. Так,  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора обладают интенсивной флуоресценцией с высоким квантовым выходом флуоресценции, высоким коэффициентом экстинкции и отличаются высокой фотостабильностью [69,71,93–98]. Флуоресцентные свойства производных дикетонатов дифторида бора достаточно хорошо изучены как в растворе, так и в кристаллическом состоянии [92,99–109]. На рисунке 21 представлены некоторые структуры на основе  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, а в таблице 1 их фотофизические характеристики.

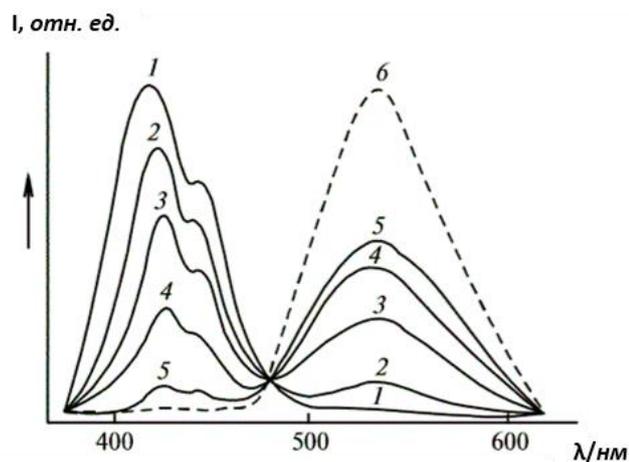


**Рисунок 21.** Структуры соединений на основе  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.

**Таблица 1.** Фотофизические характеристики  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, представленных на рисунке 21 (в дихлорметане).

Комплекс	$\lambda_{\text{abs}}$ (нм)	$\lambda_{\text{em}}$ (нм)	$\Phi_f$	$\tau_f$ (нс)
	330	416	0.0031	1.04
	365	417	0.26	0.47
	398	482	0.50	4.69
	467	596	0.30	10.5
	360	393	0.65	1.02
	397	433	1.00	2.06
	415	449	0.68	1.51
	451	572	0.49	10.5
	412	599	0.01	-
	380	411	0.68	1.56
	411	437	0.78	1.79
	481	512	0.69	-

Производные DBMBF<sub>2</sub> в концентрированных растворах склонны к агрегации и образованию эксимеров в возбужденном состоянии. Подробнее о том, что такое эксимеры и как они образуются в главе 2.3. На рисунке 22 представлены спектры флуоресценции растворов DBMBF<sub>2</sub> в хлороформе при различных концентрациях (1-5):  $C$  (моль/л) =  $10^{-3}$  (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.4 (4), 0.8 (5), кристаллов DBMBF<sub>2</sub> (6) [92]. Из него видно, что при повышении концентрации вещества увеличивается доля флуоресцентных агрегатов с максимумом испускания на 540 нм.

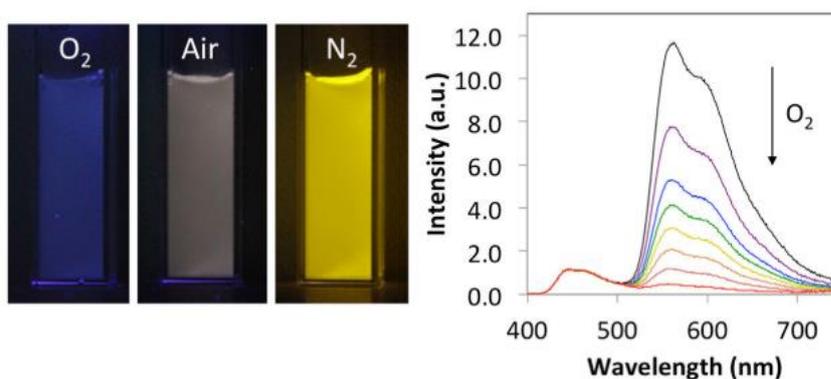


**Рисунок 22.** Спектры флуоресценции растворов DBMBF<sub>2</sub> в хлороформе при различных концентрациях (1-5):  $C$  (моль/л) =  $10^{-3}$  (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.4 (4), 0.8 (5); кристаллов DBMBF<sub>2</sub> (6).

Данные флуорофоры могут найти применение в качестве различных оптических [96,101,110,111], механохромных [109,112–124] и фотохромных [125–130] материалов, материалов с агрегационно-индуцированной эмиссией (рис. 23) [121,123,131–134], в качестве компонентов солнечных элементов [135,136], люминесцентных проб для детекции O<sub>2</sub> (рис. 24) [137–145], аминов [115,127,146,147] и цианид-ионов [148], органических термометров [133,149], pH-сенсоров [129] и так далее. Ранее было показано, что одним из наиболее перспективных применений производных DBMBF<sub>2</sub> является их использование в качестве сенсоров для селективного обнаружения следовых количеств паров бензола, толуола и ксилолов (ВТХ) [150–161]. Также известно, что DBMBF<sub>2</sub> и его производные агрегируют в растворах с образованием интенсивно флуоресцирующих эксимеров [92,162,163].



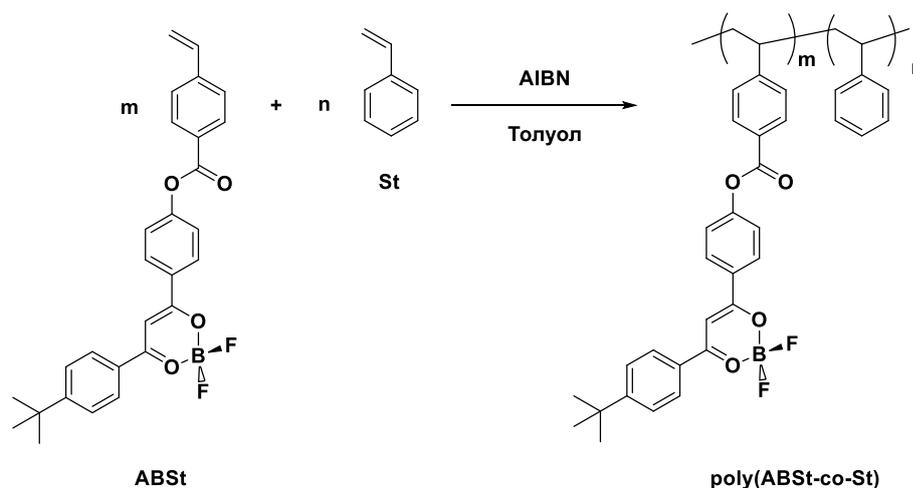
**Рисунок 23.** Фотография растворов бордифторидного комплекса, проявляющего агрегационно-индуцированную эмиссию при увеличении количества воды в смеси ТГФ-вода, при возбуждении светом 365 нм [132].



**Рисунок 24.** Фотографии водной суспензии наночастиц с производным DBMBF<sub>2</sub> в атмосфере кислорода, воздуха и азота (слева) и спектры испускания растворов с разным количеством кислорода (справа).

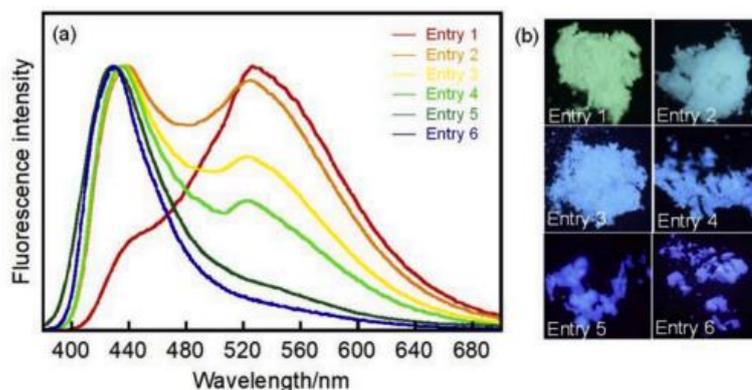
Также они являются одними из потенциальных флуорофоров для производства белых органических светоизлучающих диодов (WOLED), поскольку способны образовывать эксимеры и эксиплексы в возбужденном состоянии [163]. Белые органические светоизлучающие устройства (WOLED) в настоящее время вызывают большой интерес из-за их перспективного использования в качестве материалов для твердотельного освещения [164,165]. Одним из распространенных подходов к получению белого излучения является смешивание двух или более органических молекул, излучающих синий свет, взаимодействие которых приводит к возникновению эксимерных состояний. Комбинация эксимерного излучения с излучением синего света молекулы приводит к генерации белого света. Недавно были сообщения об эксимерном излучении от внутримолекулярных  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий в одиночных молекулах и их применении в органических светоизлучающих диодах (OLED) [166–168]. В литературе есть пример получения полимера на основе стирола (St) и бордифторидного комплекса (ABSt), схема синтеза которого представлена на рисунке 25. Поли(ABSt-co-St) с различным содержанием ABSt и St были получены для контроля межмолекулярного взаимодействия флуорофоров ABSt и для достижения многоцветной эмиссии с использованием стирола в качестве спейсера.

Сополимеризацию функционального флуорофора ABSt и стирола проводили с использованием азобисизобутиронитрила (AIBN) в качестве инициатора в толуоле при 60°C в течение 10 ч [169].



**Рисунок 25.** Схема получения поли(ABSt-co-St) с различным содержанием бордифторидного комплекса ABSt.

Для полученных полимеров были изучены фотофизические свойства. На рисунке 26 (слева) представлены спектры испускания твердых порошков с различным содержанием бордифторидного комплекса ABSt в полимере. Цвет эмиссии полученных сополимеров менялся от синего к зеленому через голубовато-белый при изменении содержания ABSt от 0.23 (синий) до 2.44 мол.% (красный) [169].



**Рисунок 26.** Спектры испускания твердых порошков полимеров (слева) и фотографии при возбуждении светом 365 нм (справа).

Из вышесказанного можно сделать вывод, что  $\beta$ -дикетоны в большинстве случаев получают реакцией конденсации Кляйзена из сложного эфира и соответствующего карбонильного соединения в присутствии сильного основания. Сами бордифторидные комплексы получают реакцией взаимодействия соответствующего  $\beta$ -дикетона с эфиром трехфтористого бора в некарбонильных растворителях в присутствии основания для связывания выделяющегося HF. Также их можно получать из  $\beta$ -кетонитрилов, ацетофенонов, нафтолов, двухатомных фенолов, этиленкеталей и других.

$\beta$ -Дикетонаты дифторида бора обладают интенсивной флуоресценцией с высоким квантовым выходом, высоким коэффициентом экстинкции и отличаются высокой фотостабильностью. Интересной особенностью данных соединений является их способность образовывать эксимеры и эксиплексы в возбужденном состоянии, что позволяет использовать их в качестве сенсорных материалов. Также, бордифторидные комплексы являются перспективными объектами в области оптических материалов, а именно – флуорофоров с белым свечением.

### 2.3. Эксимеры и эксиплексы

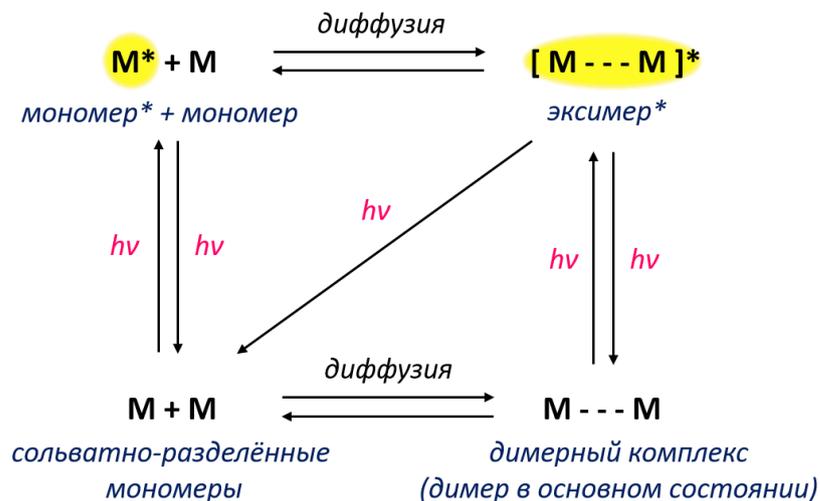
Эксимеры и эксиплексы представляют собой комплексы в возбужденном состоянии. Эксимеры – это димеры, которые образуются в результате взаимодействия одной молекулы в возбужденном состоянии с другой такой же молекулой в основном состоянии. Взаимодействия в возбужденном состоянии не ограничиваются образованием гомоядерных двухатомных комплексов. Если взаимодействие происходит между возбужденной молекулой одного типа и молекулой в основном состоянии другого типа, полученный комплекс возбужденного состояния называется эксиплексом.

Такие комплексы вызывают большой исследовательский интерес с точки зрения фундаментальной и прикладной химии ещё с семидесятых годов прошлого века. Обычно молекулярные эксимеры образуются, когда между двумя взаимодействующими молекулами существует небольшое межмолекулярное расстояние, которое облегчает образование эксимеров из-за  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия. Как правило, это достигается в кристаллах, аморфных пленках и концентрированных растворах ароматических углеводородов, таких как бензол, нафталин, антрацен, пирен, перилен и других, а так же их производных [170–173].

Термин «эксимер» был введен Стивенсом и Хаттоном в 1960 году [174]. Они предложили использовать данный термин, поскольку эксимер не является первичным продуктом поглощения и не существует в основном состоянии, а также чтобы отличить его от короткоживущего димера, возбуждаемого непосредственно в растворах, и обладающих спектром поглощения, зависящим от концентрации. Поэтому, эксимер был определен как димер, который связан в возбужденном электронном состоянии и диссоциирует в основное электронное состояние. Это определение подходит не только для межмолекулярных эксимеров в растворах, но и для эксимеров в кристаллах, полимерах и внутримолекулярных эксимеров, где существуют ограничения окружающей среды и/или стерические движения молекул. Чтобы включить эти случаи Биркс в 1975 году определил эксимер как «димер, который связан в возбужденном электронном состоянии и является диссоциативным (то есть диссоциирует в отсутствие внешних ограничений) в своем основном электронном состоянии». Пересмотренное определение

включает такие объекты, как кристаллические димеры, сэндвич-димеры и внутримолекулярные эксимеры, которые ранее были исключены из исходного определения Стивенсона и Хаттона.

Схему образования эксимеров в растворе можно представить следующим образом: эксимер образуется из сольватно-разделённой пары мономеров, когда возбужденная молекула взаимодействует с другой такой же молекулой в основном состоянии, либо из димерного комплекса, то есть димера в основном состоянии (рис. 27).



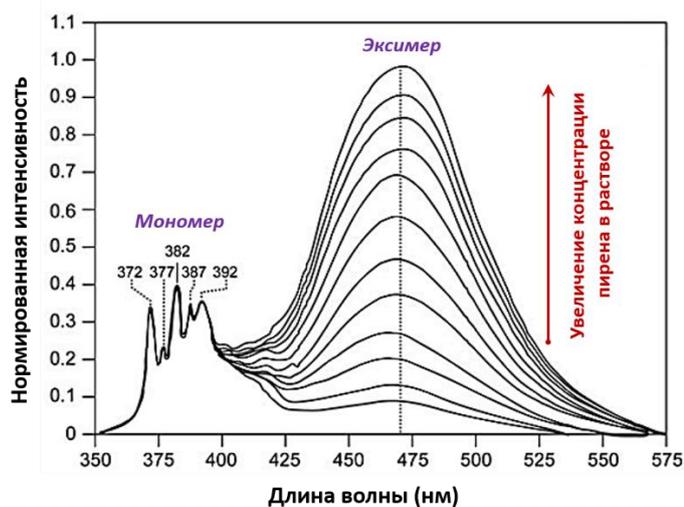
**Рисунок 27.** Пути образования и испускания эксимера в растворе.

Эмиссия эксимера имеет характерные спектральные особенности и обычно обеспечивает широкую полосу флуоресценции без колебательной структуры, со смещённым максимумом в случае большинства ароматических молекул в сторону более низких энергий (с более высокой длиной волны) по сравнению с излучением мономера флуорофора. Интенсивность полосы испускания эксимера относительно интенсивности испускания мономера в растворе зависит от концентрации флуорофора – чем выше концентрация, тем больше доля испускания эксимера.

Для рассмотрения процессов, происходящих в системах с мономер-эксимерной флуоресценцией, в качестве примера можно использовать пирен, который является самым известным и изученным представителем полициклических углеводородов. Зависимость спектра флуоресценции молекулы пирена от концентрации представлена на рисунке 28. Спектр состоит из двух компонент – это испускание мономера и бесструктурная полоса испускания, источником которого является димер в возбужденном состоянии – эксимер.

Согласно определению Биркса, две молекулы пирена должны быть достаточно далеко друг от друга при поглощении света, чтобы возбуждение локализовалось на одном из них. Этот возбужденный пирен, часто называемый «локально возбужденным» пиреном, вызывает испускание мономера. При увеличении концентрации молекул пирена в растворе интенсивность испускания эксимера возрастает по сравнению с интенсивностью испускания мономера пирена. Такое поведение молекул пирена в растворе является типичным для полициклических

углеводородов и их производных, которые проявляют эксимерную флуоресценцию [170,175,176].



**Рисунок 28.** Спектры испускания пирена при различной концентрации [177].

Наблюдение эксимерной эмиссии указывает на то, что произошло диффузное столкновение между молекулами пиренами. Есть также случаи, когда наблюдается эксимероподобное излучение, но нет никаких доказательств того, что пирены разделены в пространстве или не связаны при поглощении света. Поскольку это излучение очень похоже на излучение эксимерного пирена, многие называют эти возбужденные частицы «статическими эксимерами». Напротив, эксимеры, которые удовлетворяют определению Биркса, называются «динамическими эксимерами». В нормальных условиях разница между статическими и динамическими эксимерами состоит в том, что в эксперименте с временным разрешением можно наблюдать рост интенсивности эксимерного излучения для динамических эксимеров, но не для статических эксимеров. Ещё одним различием между динамическими и статическими эксимерами, образованными из предассоциированных пиренов, состоит в том, что в последнем случае молекулы пирена находятся достаточно близко друг к другу и проявляют возмущенные спектры поглощения и возбуждения [178].

Также стоит отметить, что так как эксимер может образовываться только из возбужденного мономера, то взаимодействие «мономер – возбуждённый мономер» должно происходить в течение времени жизни последнего. Таким образом, эксимеры с большей вероятностью будут образовываться в системах с относительно долгоживущим возбуждённым состоянием мономера. Факторами, оказывающими влияние на образование эксимеров может являться скорость диффузии флуорофора (особенно в вязких растворителях) [179–182], а также относительная ориентация нескольких флуорофорных единиц, прикрепленных к лигандам.

Основными классами соединений, образующих эксимеры в возбужденном состоянии, являются газы и органические молекулы.

Первым среди газов был идентифицирован эксимер ртути. Лорд Рэлей в 1927 году наблюдал ультрафиолетовый спектр излучения паров ртути под высоким давлением, который имеет широкий спектр с максимумом длины волны 330 нм, наложенный на частично погашенный атомный линейчатый спектр. Далее были идентифицированы эксимеры таких газов как гелий, ксенон, неон, аргон и криптон. Их оптические переходы используются для генерации лазерного излучения.

Для органических соединений образование эксимеров наблюдается в растворах монокромофорных молекул, в кристалле, в полимерных матрицах и других средах. Флуоресценция эксимера в ароматическом углеводороде была впервые идентифицирована Форстером и Каспером [170], которые наблюдали концентрационную зависимость спектра флуоресценции пирена в растворе. В течение нескольких лет эксимерная флуоресценция растворов пирена казалась исключительной. Но ситуация резко изменилась в 1962 году, когда было установлено, что и другие ароматические углеводороды, включая бензол, нафталин [183], 1,2-бензантрацен [184] и многие их производные, также проявляют эксимерную флуоресценцию в растворе. Вскоре стало ясно, что образование эксимеров ароматическими углеводородами является скорее правилом, чем исключением, и охватывает практически все плоские ароматические молекулы и некоторые их гетероаналоги [172,185].

В растворах эксимеры образуются за счёт диффузии и при высоких концентрациях флуорофора. В данном случае преимущественно образуются межмолекулярные эксимеры. Выходом из данной ситуации может являться прививка нескольких флуорофоров в одной молекуле, что позволяет образовывать внутримолекулярные эксимеры при низкой концентрации флуорофора в растворе. Внутримолекулярные эксимеры и их применение будет рассмотрено далее в главе 2.4.

Среди полимеров к эксимерообразующим относятся почти все винилароматические, некоторые гетероциклические полимеры и различные их сополимеры. Наблюдается свечение как из твердых образцов, так и из жидких растворов. Такие же свойства проявляют и твердые растворы эксимерообразующих молекул в полимерных матрицах. В синтетических ароматических полимерах эффективная локальная концентрация ароматических молекул может быть высокой, в то время как концентрация полимерных цепей в растворе может быть очень низкой. Это означает, что образование эксимеров в таких полимерах может быть значительным даже в разбавленном растворе. Образование эксимеров в полимере может быть обусловлено различными взаимодействиями, такими как: 1) взаимодействие между хромофорами, принадлежащими к разным цепям (образование межмолекулярных эксимеров сильно зависит от концентрации); 2) взаимодействие двух хромофоров, удаленных друг от друга, но находящихся в одной цепи. Это требует конформационных изменений основной цепи и движений боковых

групп в течение времени существования возбужденного состояния, чтобы объединить обе молекулы; 3) взаимодействие предварительно сформированных участков цепи, подходящих для образования эксимеров, присутствующие в полимере до того, как произойдет начальное поглощение света. Они могут быть образованы взаимодействием между ближайшими соседними хромофорами или между двумя хромофорами в петлях одной и той же цепи или в разных цепях в случаях, когда движение цепи ограничено [186].

#### 2.4. Внутримолекулярные эксимеры на основе органических соединений

Как уже было сказано ранее, вероятность образования внутримолекулярных эксимеров в возбужденном состоянии может быть увеличена за счёт фиксации двух и более флуорофоров в одной молекуле. Таким образом, достигается высокая локальная концентрация флуорофора даже при низкой концентрации эксимерообразующего соединения в растворе, а близкое расстояние между флуорофорами способствует их эффективному  $\pi$ - $\pi$  перекрыванию, с последующим испусканием значительной доли эксимера. В 1965 году Хираяма и соавторы сообщили, что 1,3-дифенилпропан проявляет как мономерную, так и эксимерную эмиссию и что отношение эксимерной эмиссии к мономерной не зависит от разбавления [187]. Это было первое сообщение о наблюдении внутримолекулярной эксимерной флуоресценции. Как и в межмолекулярном процессе, скорость образования внутримолекулярных эксимеров конкурирует с флуоресценцией мономера. Различие межмолекулярных и внутримолекулярных эксимеров представлено на рисунке 29. Стоит отметить, что образование эксимера в случае А может быть только при высокой концентрации флуорофора в растворе (порядка  $10^{-3}$  М, в зависимости от флуорофора); для случая Б можно использовать сильно разбавленные растворы.

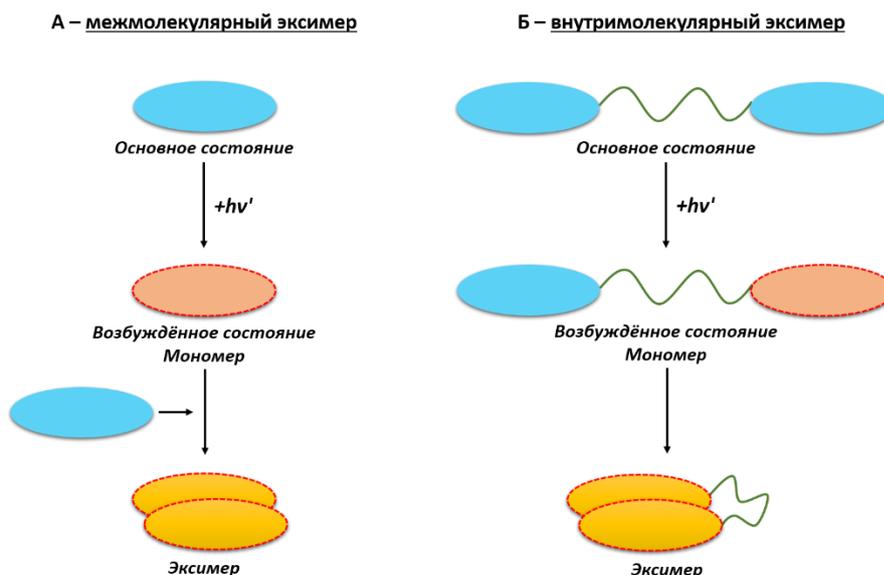


Рисунок 29. Схема образования межмолекулярного и внутримолекулярного эксимера.

Наиболее изученными эксимерообразующими соединениями являются плоские ароматические молекулы, такие как бензол, нафталин, антрацен, пирен, перилен, а также их производные. Далее в литературном обзоре будут рассмотрены некоторые из них, а также матрицы, которые используются для получения соединений с внутримолекулярной эксимерной флуоресценцией.

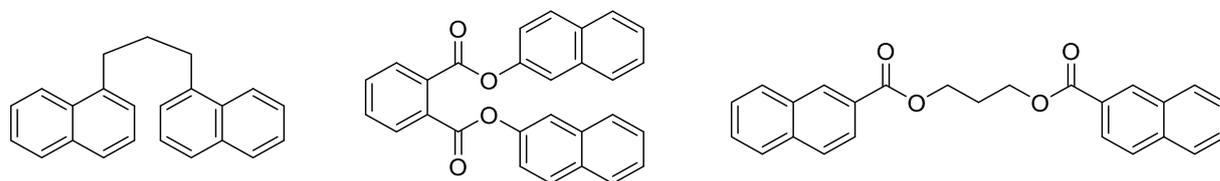
#### 2.4.1. Нафталин

В настоящее время нафталин и его производные являются одними из наиболее изученных органических соединений, способных образовывать флуоресцентные эксимеры в возбужденном состоянии. Эксимеры этих соединений наблюдались в кристаллическом [188–192] и жидком состояниях [193,194]. Производные нафталина являются особенно привлекательными флуоресцентными соединениями, поскольку их эксимеры чувствительны к локальным свойствам окружающей среды и температуре, что приводит к перераспределению интенсивности мономерного/эксимерного излучения [195,196]. Как следствие, эти явления могут найти множество применений, например, в разработке флуоресцентных молекулярных термометров [197] или датчиков для обнаружения ионов металлов [197–207].

В концентрированных растворах производные нафталина проявляют интенсивную эксимерную флуоресценцию в результате взаимодействия соседних молекул. Альтернативным эффективным подходом к увеличению вероятности образования эксимеров является увеличение локальной концентрации хромофоров за счет фиксации двух или более молекул на близких расстояниях, обычно с использованием алкильных спейсеров. В ряде исследований было показано, что природа и конформация алкильного спейсера играют решающую роль в образовании внутримолекулярного эксимера, а стабильная эксимерная конфигурация имеет место только в случае симметричного сэндвичевого расположения [208–210]. В литературе описано множество примеров прививки нескольких молекул нафталина к матрицам с различной архитектурой, таким как пропан [211–213], силаны [214], силоксаны [215], полиэдрические олигомерные силсесквиоксаны (ПОСС) [216], циклодекстрины [199,217–227], дендримеры [228], циклотрифосфазены [229,230], полимеры [231–234], и другие [235,236]. В литературе есть несколько примеров комбинации производных нафталина и силоксановой матрицы. Интересные примеры включают циклические димеры с силоксановым мостиком и нафталиновыми фрагментами [215] и нафталиносодержащие ПОСС [216], которые проявляют эксимерную флуоресценцию.

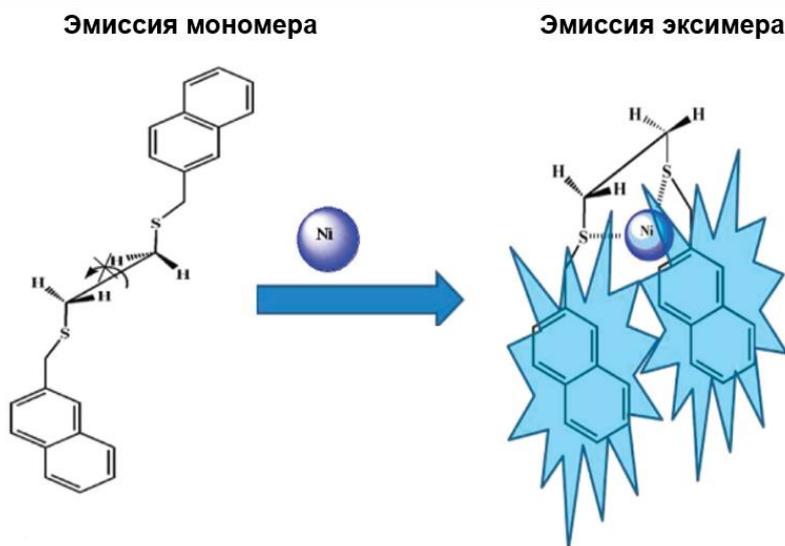
Количество исследований по внутримолекулярным эксимерам нафталина достаточно обширно и насчитывает десятки статей [200–202,207,208,212,214,216,220,231,234,237–267]. Отдельное внимание стоит уделить бисхромофорным соединениям, изучению

внутримолекулярной эксимеризации которых посвящено много исследований (рис. 30) [208,241,242,246–248,262]. Высокая степень образования внутримолекулярного эксимерного свечения обнаружена только в симметричных 1,3-динафтилпропанах, что означает, что стабильная эксимерная конфигурация представляет собой симметричную сэндвичевую структуру [208].



**Рисунок 30.** Бисхромофорные соединения на основе нафталина.

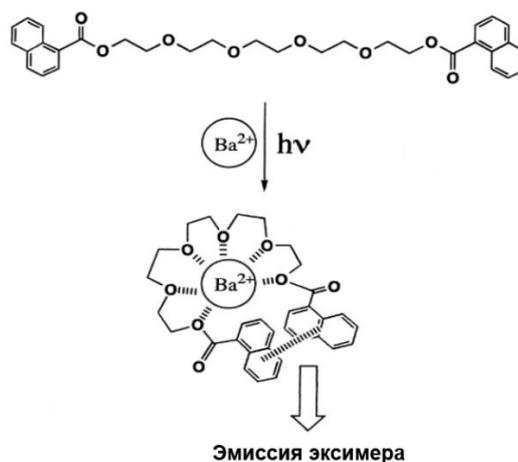
Также стоит выделить работы по получению соединений для детекции таких металлов как кальций [200], никель [202], цинк, [207], кадмий [207], барий [200], а также сенсоры на температуру и pH [234]. В статье Банерджи и соавторов синтезировано и охарактеризовано нафталиносодержащее соединение с двумя атомами серы. Свободное соединение показывает только мономерную эмиссию, но в присутствии ионов  $\text{Ni}^{2+}$  оно образует эксимер за счет вращения одинарной связи C-C. Наличие в молекуле двух атомов S способствует связыванию ионов  $\text{Ni}^{2+}$  (рис. 31)



**Рисунок 31.** Схематическое изображение вероятного механизма образования  $\text{Ni}^{2+}$ -индуцированного внутримолекулярного эксимера.

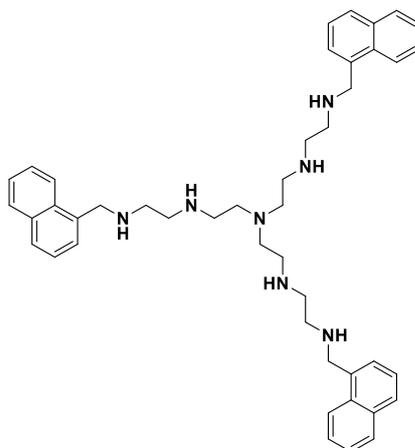
На таком же принципе координирования донорного атома около иона металла основана детекция атомов бария и кальция в работе Каваками и соавторов. Различные виды макроциклических соединений, например, краун-эфиров, часто используются для аналитических применений, таких как химические датчики и спектрофотометрический анализ. Во флуорофотометрических приложениях также используются флуоресцентные реагенты, которые

имеют два ароматических углеводорода на обоих концах линейного полиэфира в качестве аналога краун-эфира. На рисунке 32 представлен полиэфир, способный координировать ионы бария и кальция, а нафталиновые фрагменты проявляют внутримолекулярную эксимерную флуоресценцию за счёт сближения в пространстве.



**Рисунок 32.** Флуоресцентный комплекс, образованный полиэфиром с нафталиновыми концевыми группами и ионом бария.

Было показано, что хемосенсор, состоящий из триподального полиаминового рецептора, несущего на концах флуорофоры нафталина, проявляет интенсивную эксимерную эмиссию из-за повышенной вероятности образования эксимеров (рис. 33). Одной из наиболее интересных характеристик этой системы является зависимость кинетических и термодинамических параметров от диэлектрической проницаемости среды и степени протонирования цепей. Этот результат открывает возможность использования подобных соединений в качестве температурных и рН-сенсоров [234].



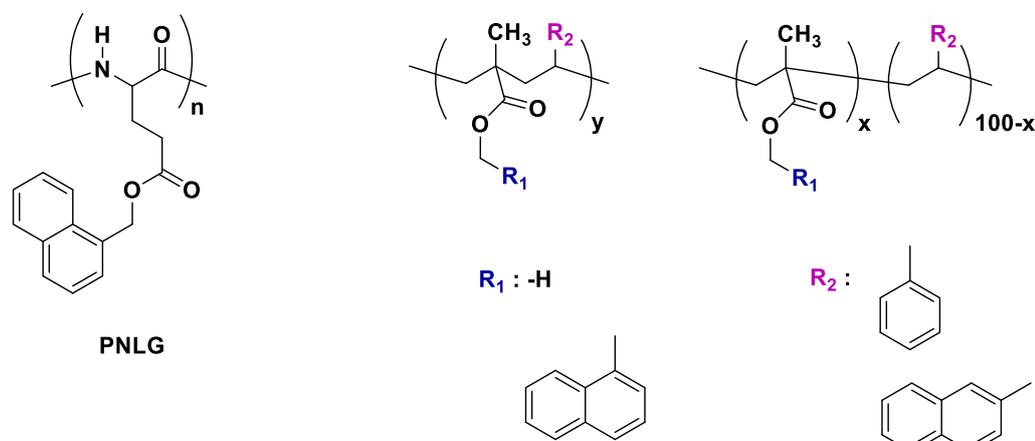
**Рисунок 33.** Полиаминовый рецептор, содержащий на концах флуорофоры нафталина.

Также интересным объектом для изучения являются полимеры различного строения с распределёнными по цепи или концевыми фрагментами нафталина. Для таких систем было изучено изменение свойств при различных внешних воздействиях, а также влияние этих

факторов на образование внутримолекулярных эксимеров [231,238,244,245,254,256,257,266,268]. Среди полимеров можно выделить глутаматы [231], полиамиды [250], сополимеры с метакрилатом, метилметакрилатом и бутилметакрилатом [244,254,256,257,268].

Поли(с-(1-нафтилметил)-L-глутамат (PNLG) – пример искусственного полипептида с хромофорами, которые эффективно поглощают ультрафиолетовый свет (рис. 34, слева) [231].

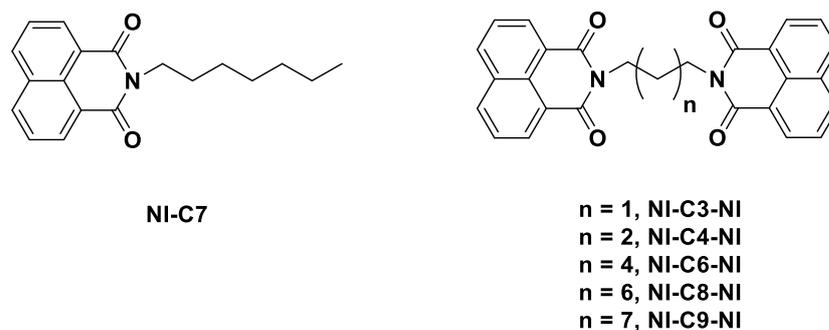
Синтезированы чередующиеся и статистические сополимеры на основе 1-нафтилметилметакрилата и/или 2-винилнафталина и проведено сравнение их флуоресцентных свойств в тетрагидрофуране, которое показало, что данные полимеры проявляют эксимерную флуоресценцию, что указывает на образование эксимера между нафтильными хромофорами (рис. 34, справа) [238].



**Рисунок 34.** Структуры полимеров с фрагментами нафталина в цепи.

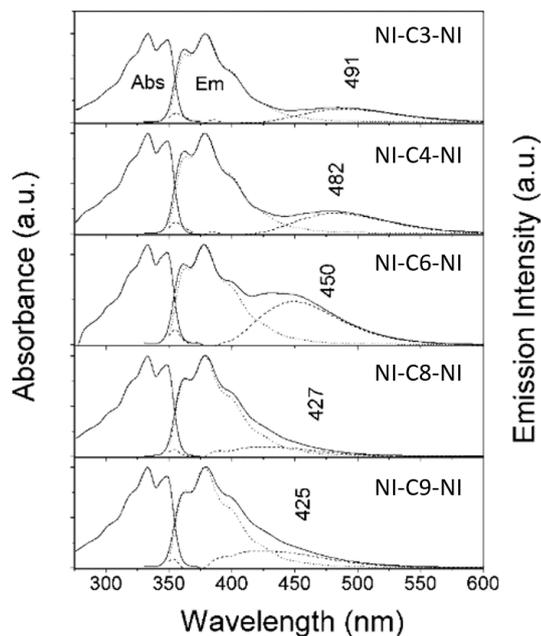
Было экспериментально продемонстрировано образование флуоресцентных внутримолекулярных эксимеров в ряду N-метилованных полиамидов с нафтильными группами в основной цепи. Внутримолекулярные эксимеры образуются между соседними и несоседними нафталиновыми группами в соотношениях, зависящих от длины метиленовой цепи, разделяющей ароматические группы. Интенсивность эксимерной флуоресценции зависит от растворителя и температуры, которые влияют на конформацию полимера и можно сделать вывод о том, что для нафталина внутримолекулярное образование эксимеров может происходить на больших расстояниях между хромофорами, если промежуточная цепь является гибкой, а полиамиды, в которых хромофоры связаны двойной связью в полимерной цепи, представляют собой гибкие гетероцепные системы, в которых наблюдается образование внутримолекулярного эксимера [250].

Одним из производных нафталина, проявляющих эксимерную флуоресценцию является нафталин имид [269,270]. Были изучены фотофизические свойства диад бис-1,8-нафталимида (NI-L-NI, где L = 3, 4, 6, 8, 9) с разной длиной линкера и модельное соединение (NI-C7), представленные на рисунке 35.



**Рисунок 35.** Структуры диад бис-1,8-нафталимида с различной длиной линкера и модельного соединения.

Пик флуоресценции мономера наблюдался при 379 нм вместе с широкой полосой испускания в более длинноволновом диапазоне. При изучении влияния длины линкера было показано, что максимум эксимерной эмиссии смещался в коротковолновую сторону с увеличением длины линкера [269].



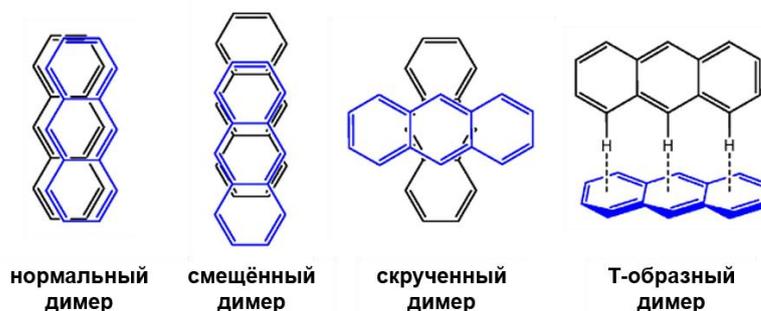
**Рисунок 36.** Спектры поглощения и испускания модельного соединения NI-C7 и диад нафталимида NI-L-NI, где L = 3, 4, 6, 8, 9.

Несмотря на большое количество исследований различных производных нафталина, можно сделать вывод, что многие работы были выполнены еще в конце двадцатого века и носили фундаментальный характер. В настоящее время исследование внутримолекулярной эксимеризации нафталина на различных матрицах практически отсутствует.

#### 2.4.2. Антрацен

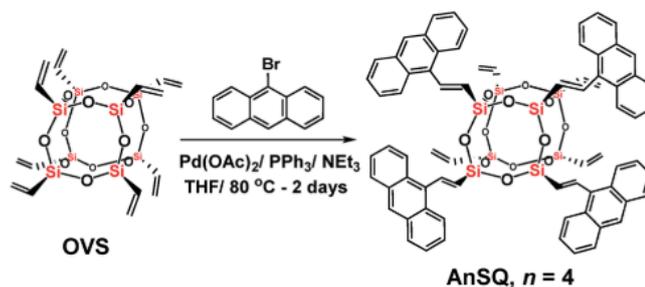
Число работ по внутримолекулярным эксимерам антрацена достаточно мало по сравнению с нафталином и пиреном [216,237,271–279]. Это связано с тем, что для молекул

антрацена свойственно димеризоваться при ультрафиолетовом облучении, но несмотря на это эксимерная эмиссия антрацена и его производных представляет интерес для исследователей. Образование эксимера для антрацена происходит из его возбужденного димера, который имеет четыре возможные структуры: нормальный димер, скрученный димер, димер со смещением и Т-образный димер (рис. 37) [280,281].



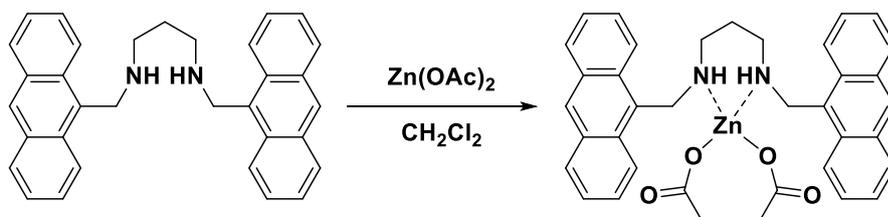
**Рисунок 37.** Возможные структуры димеров антрацена.

Большинство работ по внутримолекулярным эксимерам антрацена посвящено определению различных анионов, а также детекции и адсорбции ионов металлов. Например, полиэдрический олигомерный силсесквиоксан, конъюгированный с антраценом (AnSQ), был получен с помощью реакции кросс-сочетания Хека между октавинилсилсесквиоксаном (OVS) и 9-бромантраценом (рис. 38). Эти соединения-хозяева чувствительны к каждому анионному гостю, что приводит к изменению образования эксимера антрацена, проявляя зависящую от растворителя флуоресценцию и позволяя различать такие ионы как  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $CN^-$  и  $PO_4^{3-}$  с помощью метода флуоресцентной спектроскопии. В зависимости от полярности растворителя, например, анионы  $F^-$  и  $CN^-$  тушат интенсивность флуоресценции в ТГФ, но только анион  $F^-$  может усиливать флуоресценцию во всех других растворителях [272].



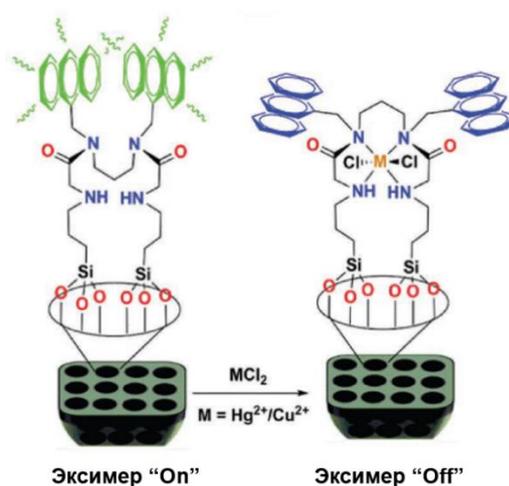
**Рисунок 38.** Схема синтеза антрацен-конъюгированного октамерного силсесквиоксана.

Яном и соавторами был получен структурный Т-образный эксимер между двумя антраценовыми фрагментами из высоколюминесцентного бис(9-антрилдиамин)цинкового комплекса (II), который показал интенсивную эксимерную флуоресценцию как в растворе, так и в твердом состоянии [280]. Схема получения цинкового комплекса представлена на рисунке 39.



**Рисунок 39.** Схема синтеза бис(9-антрилдиамин)цинкового комплекса (II).

Органо-неорганический гибридный материал, схематическое изображение которого представлено на рисунке 40, является редким примером гетерогенного эксимерного сенсорного зонда на основе антрацена для катионов  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , который можно использовать в качестве зонда в живых организмах без какой-либо токсичности. Этот материал также может адсорбировать вышеуказанные ионы токсичных металлов в реальных образцах пищевых продуктов. Следовательно, двойная функциональная активность по избирательному обнаружению и удалению одним и тем же материалом с возможностью вторичной переработки материала представляет собой идеальную систему с «on-off» эксимерным механизмом [274].



**Рисунок 40.** Схематическое представление органо-неорганического гибридного материала с «on-off» эксимерным механизмом.

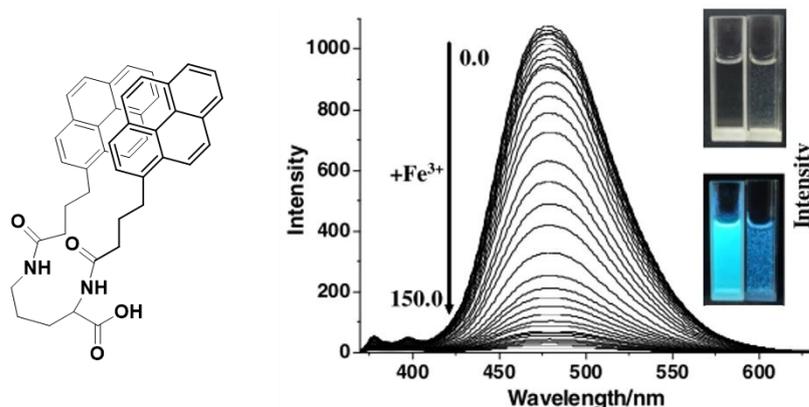
### 2.4.3. Пирен

Пирен является самой изученной молекулой с мономер-эксимерной флуоресценцией среди всех полиароматических молекул, благодаря таким свойствам как относительно высокое время жизни, высокий квантовый выход флуоресценции, склонность к  $\pi$ -стекингу, чувствительность к окружению (сольватохромизм). Молекулы пирена в возбужденном и основном состояниях межмолекулярно образуют так называемый сэндвич-эксимер, что приводит к бесструктурному широкому излучению в диапазоне длин волн 465-500 нм (мономерная эмиссия пирена происходит в диапазоне 370-390 нм). Межмолекулярные эксимеры пирена и его производных обычно образуются при высоких концентрациях, но ковалентное

связывание двух или более флуорофоров является эффективным способом увеличения вероятности образования эксимеров в возбужденном состоянии.

Число работ по внутримолекулярным эксимерам пирена насчитывает более сотни, далее будут рассмотрены наиболее интересные примеры. Многие работы посвящены соединениям, способным детектировать различные ионы металлов, такие как литий [282], натрий [283], магний [282], алюминий [284], кальций [282,285], железо [286,287], кобальт [288], медь [289,290], цинк [290], галлий [287], стронций [282,285], барий [282], неодим [291], иттербий [291], свинец [286,288].

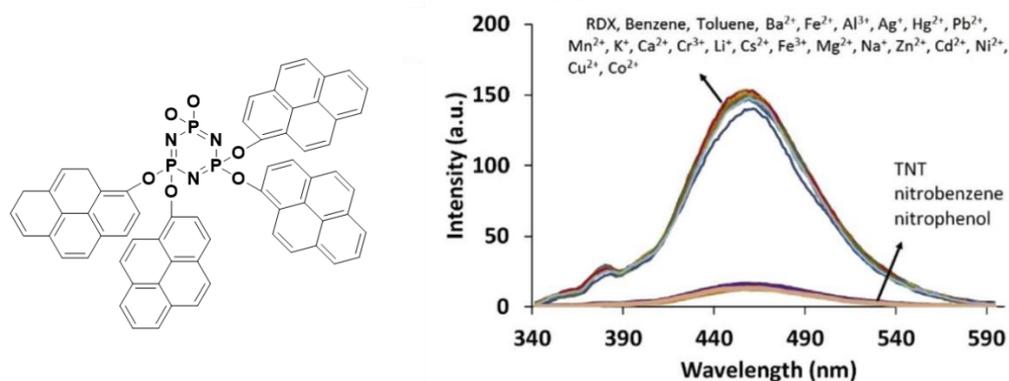
На основе пирена был получен флуоресцентный сенсор для обнаружения и удаления ионов металла  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  из водных растворов [292]. Эта молекула содержит большую гидрофобную группу – флуорофор и гидрофильную аминную группу. За счет гибкой алифатической цепи конформация молекулы может быть искажена, что способствует образованию агрегатов между флуорофорами. На рисунке 41 представлены структура и спектры испускания сенсора при увеличении количества ионов железа в растворе. На данных спектрах видно пропорциональное падение интенсивности флуоресценции при координации с ионами металла.



**Рисунок 41.** Структура сенсора (слева) и его спектры флуоресценции в смеси вода-ацетонитрил при увеличении количества ионов железа в растворе (справа).

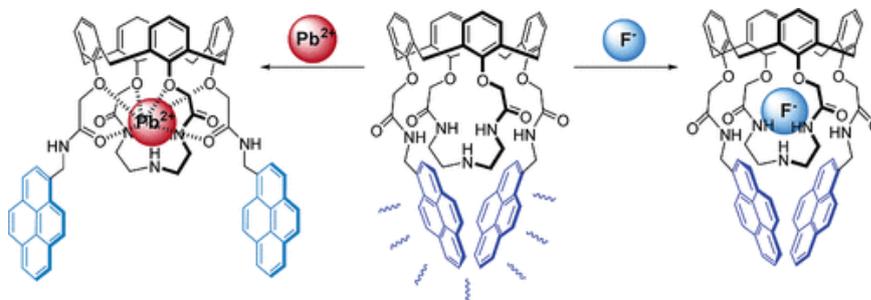
В исследовании [293], чтобы получить представление об эмиссионных свойствах относительно геометрической ориентации пиреновых звеньев на циклотрифосфазеновом каркасе, был синтезирован ряд флуоресцентных соединений и исследованы их фотофизические свойства. Чувствительные свойства соединений исследовались для обнаружения нитроароматических соединений (NACs). На рисунке 42 представлена структура соединения, содержащая 4 фрагмента пирена (слева) и спектры флуоресценции при добавлении в раствор различных ионов металлов и ароматических соединений. Можно видеть, что при добавлении тринитротолуола, нитробензола и нитрофенола значительно падает интенсивность флуоресценции, что говорит о возможности использования данных соединений в качестве

флуоресцентных сенсоров с высокой селективностью и чувствительностью к нитроароматическим соединениям.



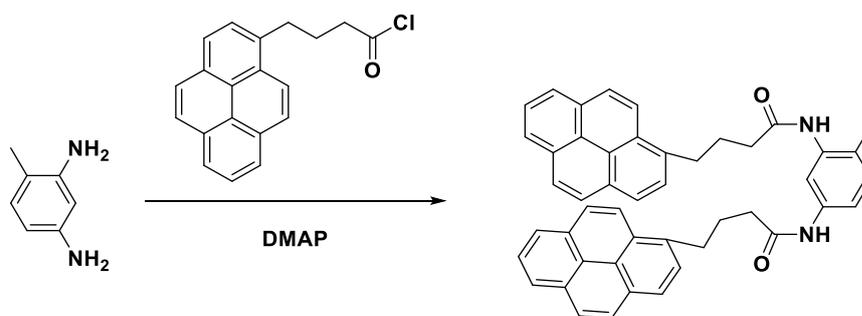
**Рисунок 42.** Структура флуорофора (слева) и спектры флуоресценции в растворе ТГФ при добавлении нитроароматических соединений и различных ионов металлов (справа).

На основе каликсарена и перена с амидной группой был получен флуоресцентный сенсор на ионы свинца, кобальта и фтора (рис. 43). При возбуждении светом с длиной волны 343 нм проявляется эксимерное излучение при 450 нм. Когда ионы тяжелых металлов, такие как  $Pb^{2+}$  и  $Co^{2+}$ , связаны с сенсором, интенсивность флуоресценции как мономера, так и эксимера снижается, тогда как образование водородной связи с анионом  $F^-$ , вызывает гашение эмиссии мономера с небольшим изменением эмиссии эксимера [288].



**Рисунок 43.** Структура хемосенсора и его связывание с ионами свинца и фтора.

Одним из наиболее изученных является высокочувствительный и селективный метод анализа различных соединений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с внутримолекулярной эксимерообразующей флуоресцентной дериватизацией. Простыми словами этот метод работает таким образом – к соединению с двумя функциональными группами (аминной, гидроксильной, карбоксильной) прививают функциональное производное пирена и получают продукт с двумя пиренильными фрагментами, который далее детектируют с помощью метода ВЭЖХ. На рисунке 44 показана схема дериватизации 2,4-толуолдиамин с помощью 4-(1-пирен)бутаноил хлорида в присутствии 4-диметиламинопиридина (DMAP) [294].



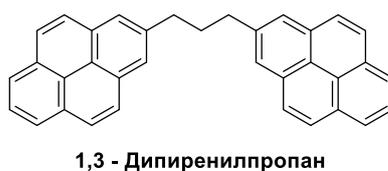
**Рисунок 44.** Схема флуоресцентной дериватизации ароматического диамина с помощью производного пирена.

С помощью данного метода можно также детектировать другие алифатические диамины [295–297], ароматические диамины [294], катехоламины и индоламины [298], дикарбоновые кислоты [299–302], тирозин и тирамин [303], политиолы [304,305], бисфенолы [306] и многие другие (рис. 45).



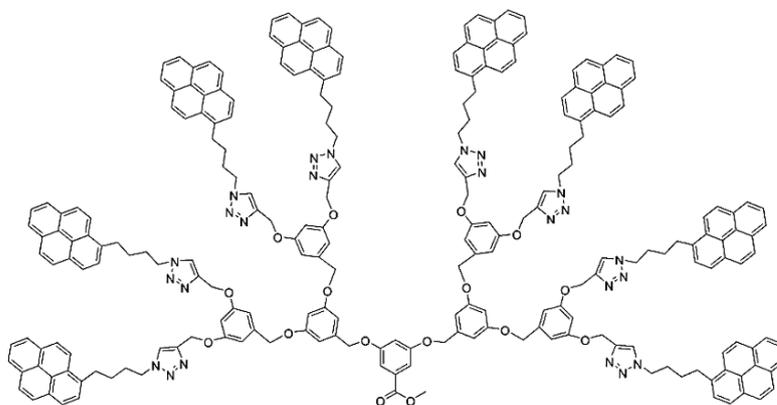
**Рисунок 45.** Структуры соединений, которые можно детектировать с помощью метода флуоресцентной дериватизации.

Такие болезни как сахарный диабет, артериальная гипертензия и болезнь Альцгеймера являются заболеваниями, тесно связанными с изменением текучести мембран. В литературе встречается ряд работ по изучению текучести мембран эритроцитов [307–310] и субмитохондриальных частиц тромбоцитов [309] с помощью внутримолекулярного сенсора на основе пирена (рис. 46). Также с помощью пирена была изучена текучесть плазматических мембран гепатоцитов крыс [311], мембран саркоплазматической сети [312,313] и бактериальных мембран [314].



**Рисунок 46.** Структура 1,3-дипиренилпропана – сенсора для определения текучести мембран.

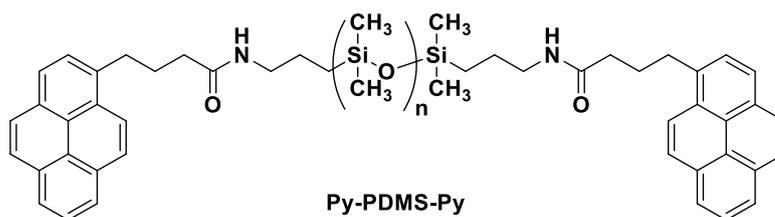
С помощью реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов и терминальных алкинов был синтезирован ряд дендримерных соединений, содержащих пиреновые фрагменты (рис. 47) [315]. Данные соединения могут быть использованы в качестве светособирающих антенн на основе образования внутримолекулярных эксимеров. Полученная молекулярная антенна проявила эффективный перенос энергии как в растворе, так и в твердом состоянии.



**Рисунок 47.** Структура дендримера с пиреновыми фрагментами.

За последние годы улучшения в анализе затухания флуоресценции макромолекул, меченных пиреном, позволили количественно изучить кинетику образования пиреновых эксимеров с разнообразным диапазоном макромолекулярных архитектур и свойств. Как показано в обзоре [316], благодаря мечению макромолекул пиреном можно получить количественную информацию о свойствах макромолекулы. При использовании образования пиренового эксимера для изучения внутренней динамики таких макромолекул как полимеры, самоассоциирующиеся водорастворимые полимеры, дендримеры с концевой меткой, поверхностно-активные вещества и липиды, меченные пиренильными группами, могут исследованы с помощью количественного анализа затухания их флуоресценции.

Прививка пирена на ПДМС (Py-PDMS-Py,  $M_n = 3100$ ;  $M_w/M_n = 1.07$ ) позволила изучить динамику «хвост-хвост» и энергетику линейных полимеров ПДМС в этилацетате в диапазоне температур от 255 до 323 К (рис. 48). Было показано, что энергия активации циклизации примерно в четыре раза больше по сравнению с барьером для внутренних вращений ПДМС. Внутримолекулярная энергия связи эксимера для Py-PDMS-Py в этилацетате аналогична межмолекулярному пиреновому эксимеру [317].

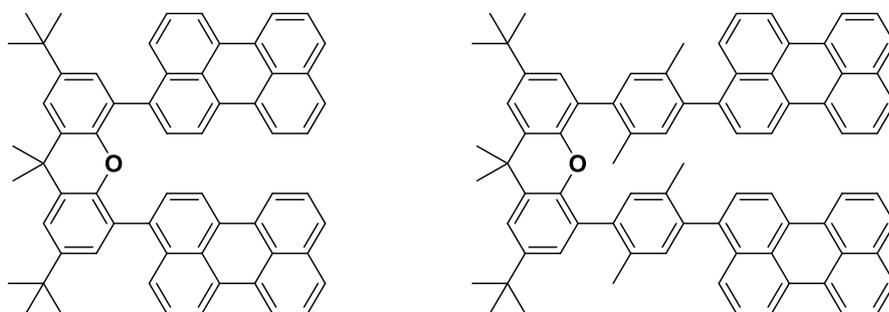


**Рисунок 48.** Линейный ПДМС с терминальными молекулами пирена.

#### 2.4.4. Перилен

Производные диимида перилентетракарбоновой кислоты (PTCDI) широко используются в качестве пигментов благодаря их высокой термической стабильности и высокой химической инертности. Они являются удобными флуорофорами для спектроскопии одиночных молекул благодаря их высокому квантовому выходу флуоресценции и фотостабильности. Также, они находят применение в качестве пигментов (особенно в автомобильной отделке) благодаря благоприятному сочетанию нерастворимости и стабильности, свето- и атмосферостойкости, термической стабильности и химической инертности, а также высокой красящей способности, с возможностью варьировать оттенки от красного до фиолетового и даже черного. Современное применение диимида перилена относится к электронным материалам, где они являются лучшими полупроводниками n-типа, доступными на сегодняшний день. Кроме того, на основе уникального сочетания оптических, окислительно-восстановительных свойств и стабильности, перилендиимидные красители уже многие годы исследуются в электрофотографии (ксерографические фоторецепторы) и фотогальванике. Однако большинство производных PTCDI нерастворимы в воде и плохо растворимы в органических растворителях, а те, которые растворимы, проявляют сильную тенденцию к агрегации. Такое поведение приводит к тушению флуоресценции, в результате чего производные PTCDI редко используются в качестве флуоресцентных меток для биосенсорных приложений. Работ по исследованию внутримолекулярных эксимеров перилена [273,318] и перилен диимида [319,320] не так много в сравнении с другими полициклическими соединениями.

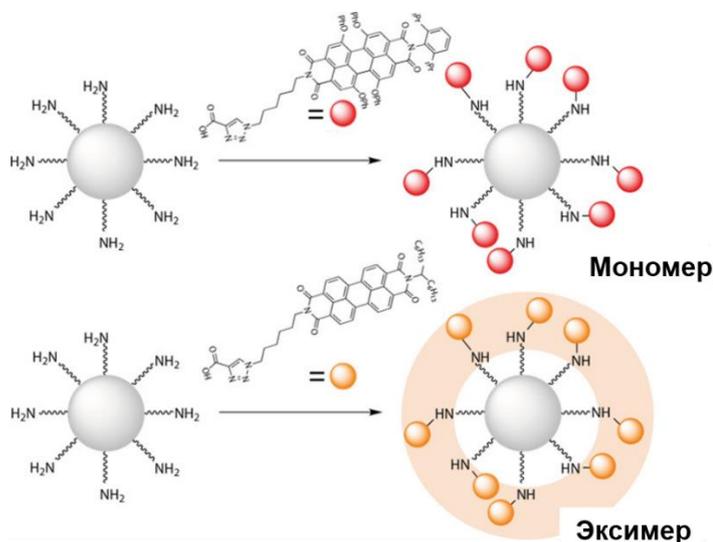
Для димеров перилена с использованием ксантенового каркаса в качестве матрицы было исследовано влияние межхромофорной связи на механизмы распада возбужденного состояния (рис. 49). Было обнаружено, что связь между хромофорами уменьшается при включении ксилильного спейсера между периленом и ксантином, а также при использовании неполярного гексана в качестве растворителя по сравнению с полярным ацетонитрилом [318].



**Рисунок 49.** Структуры хромофоров на основе ксантена и перилена.

Создание искусственных светособирающих комплексов предполагает упорядоченное расположение хромофоров в пространстве. Чтобы гарантировать эффективные процессы

передачи энергии, органические красители должны находиться в непосредственной близости друг от друга, что часто приводит к агрегации и образованию эксимерных состояний. В последние годы присоединение хромофоров к наночастицам вызвало высокий интерес в связи с улучшенным сбором солнечной энергии. Подобная система была получена на основе двух новых производных диимида перилентетракарбоновой кислоты (PDI) и наночастиц диоксида кремния. Фрагменты PDI были ковалентно присоединены к поверхности SiO<sub>2</sub> [319]. В случае стерически затрудненного хромофора с фенольными группами, фрагменты PDI претерпевает лишь незначительную агрегацию, а в случае незамещенного производного PDI образуется эксимер с высоким временем жизни со значительным смещением в красную область видимого спектра (рис. 50). Эта работа представляет собой начальное исследование фотофизических и агрегационных эффектов хромофорных лигандов, когда они находятся в непосредственной близости при прививке на поверхность наночастицы.



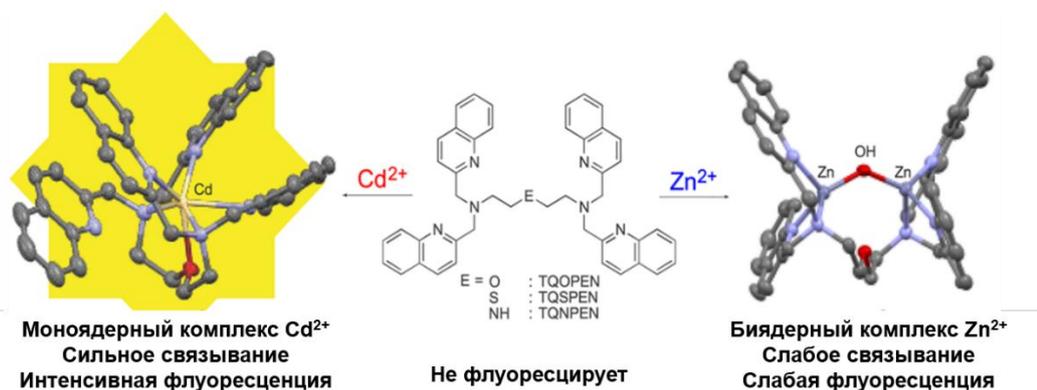
**Рисунок 50.** Схематическое изображение наночастиц диоксида кремния с привитыми хромофорами на основе перилена диимида.

#### 2.4.5. Хинолин

Практически все работы по внутримолекулярным эксимерам хинолина связаны с детекцией катионов металлов, таких как магний [321], железо [322], медь [322], цинк [321,323–326], кадмий [323–325], ртуть [322], свинец [322], а также анионов фтора [322] и гидросульфата [322].

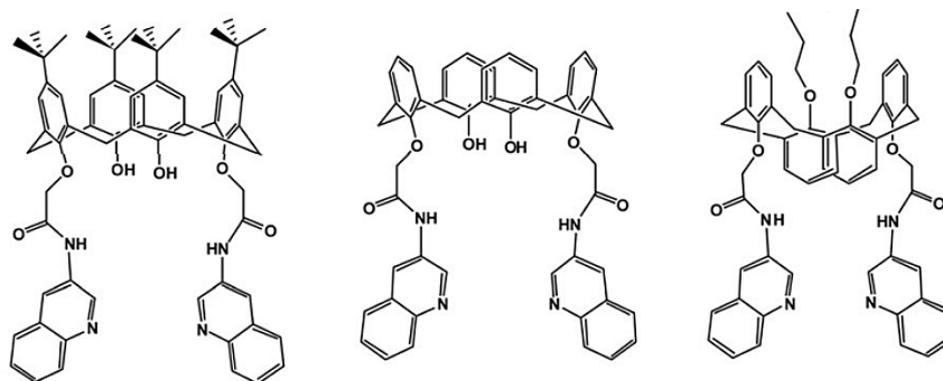
В работе Микаты и соавторов [323] гептадентатная природа лигандов порождает специфичность к ионам Cd<sup>2+</sup> с усилением флуоресценции за счет образования внутримолекулярного эксимера между соседними хинолиновыми кольцами. С ионами Zn<sup>2+</sup>, напротив, образуется нефлуоресцентный биядерный комплекс, что подчеркивает строгое

отличие  $\text{Cd}^{2+}$  от  $\text{Zn}^{2+}$  с производными TQOPEN и возможность их селективного детектирования (рис. 51).



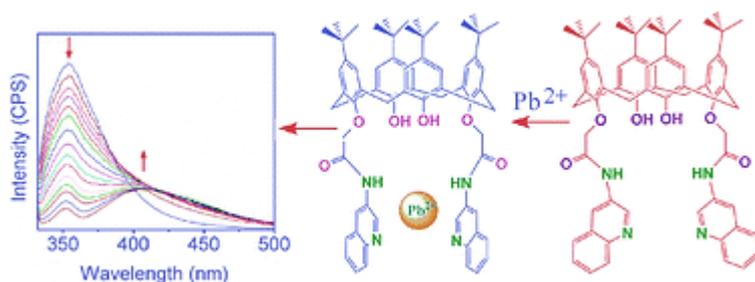
**Рисунок 51.** Полидентантные лиганды с хинолиновыми фрагментами для детектирования ионов металлов.

Был получен и охарактеризован ряд флуоресцентных хемосенсоров на основе каликсаренов, содержащих амид в качестве сайта связывания и хинолин в качестве флуоресцентного фрагмента [322]. Эти соединения были получены с различными конформациями и стерической скрученностью в фрагменте каликсарена для изучения его влияния на ионную селективность и, следовательно, на эксимерную эмиссию (рис. 52).



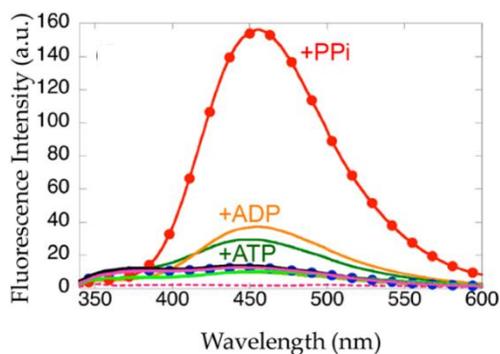
**Рисунок 52.** Структуры флуоресцентных хемосенсоров на основе каликсаренов и хинолина.

Связывание ионов полученных соединений было исследовано с большим количеством катионов и анионов. Из большого числа катионов  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  проявляли сильное комплексообразование со всеми ионофорами, что подтверждается данными флуоресцентной и УФ-видимой спектроскопии. В случае анионов  $\text{F}^-$  и  $\text{HSO}_4^-$  проявлялось сильное комплексообразование с двумя ионофорами. Интересно, что при взаимодействии с ионами металлов наблюдалось сильное тушение эмиссии мономера с образованием эксимерной эмиссии в области более низких энергий, тогда как при взаимодействии с анионами эксимерная эмиссия отсутствовала (рис. 53).



**Рисунок 53.** Комплексообразование хемосенсора с ионами свинца и их спектры испускания при увеличении концентрации катиона.

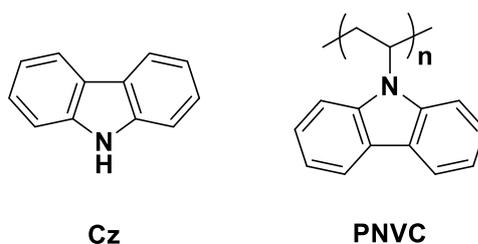
Сами же биядерные комплексы цинка могут быть использованы для детектирования ионов различных фосфатов, в том числе пирофосфата (PPi) [325,327,328]. Комплексообразование лиганда с двумя эквивалентами  $Zn^{2+}$  способствует усилению флуоресценции от небольшого до умеренного около 380 нм, а добавление пирофосфата PPi вызывает значительное увеличение флуоресценции при 450 нм. Это усиление в длинноволновой области связано с конформационным изменением хинолиновой части, которая способствует образованию внутримолекулярного эксимера между соседними хинолинами при связывании с пирофосфатом (рис. 54, красный) [327].



**Рисунок 54.** Спектры испускания комплексов с цинком в присутствии анионов различных фосфатов.

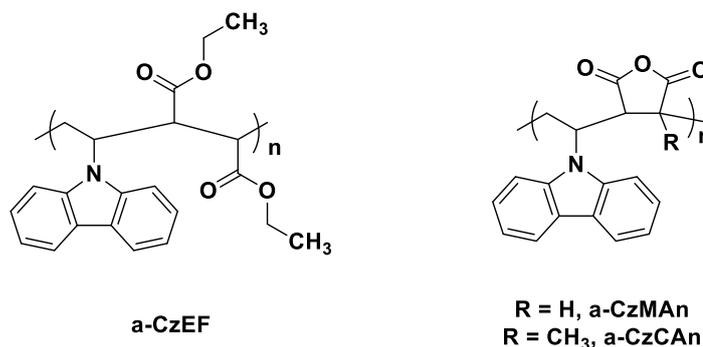
#### 2.4.6. Карбазол

Среди работ по изучению внутримолекулярных эксимеров на основе карбазола наиболее интересными являются работы по изучению полимеров. Были изучены свойства карбазола (Cz) и поли(N-винилкарбазола) (PNVC) в возбужденном состоянии с помощью фемтосекундной флуоресценции с временным разрешением и теории функционала плотности в зависимости от времени (TD DFT). При возбуждении на длине волны 280 нм, полимер демонстрирует пики флуоресценции мономера при 351 и 362 нм и эксимерный пик при длине волны более 400 нм. Расчеты TD DFT показывают, что энергия возбуждения почти не зависит от конформационных изменений и степени полимеризации [329].



**Рисунок 55.** Структура карбазола (Cz) и поли(N-винилкарбазола) (PNVC).

Фотофизические свойства ряда амфифильных чередующихся сополимеров на основе N-винилкарбазола (VCz) с диэтил фумаратом (DEF), малеиновым ангидридом (MAn) и цитраконовым ангидридом (CAn) (a-CzEF, a-CzMAn, and a-CzCAn, соответственно) были изучены (рис. 56). Данные полимеры могут быть использованы в качестве многообещающих кандидатов на роль светособирающих материалов. Спектры флуоресценции всех чередующихся сополимеров N-винилкарбазола и трех акцепторных мономеров показали эксимерную эмиссию, которая зависела от соотношения мономеров и стерических затруднений сомономеров. Влияние растворителя на спектры флуоресценции предполагает, что чередующиеся сополимеры имеют мало мест гашения флуоресценции, кроме участков образования эксимера, и что происходит эффективная миграция энергии [330].

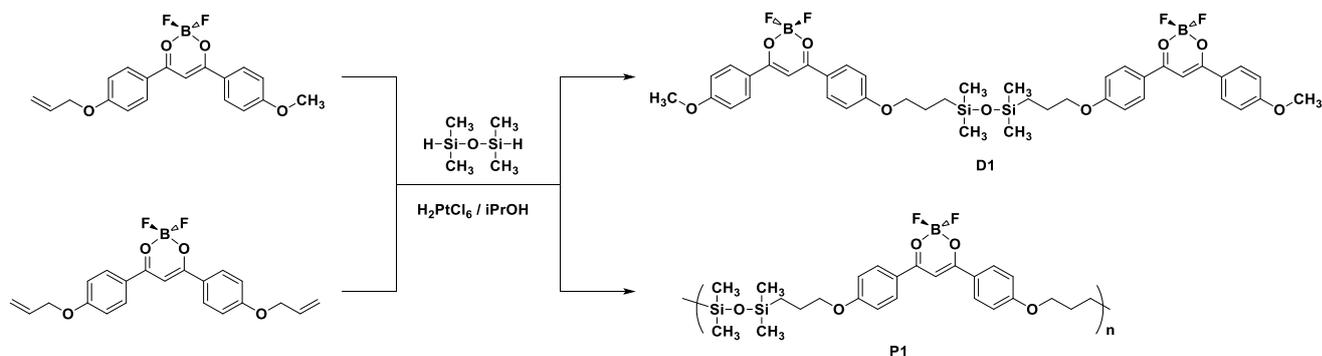


**Рисунок 56.** Структуры амфифильных чередующихся сополимеров.

#### 2.4.7. $\beta$ -Дикетонаты дифторида бора

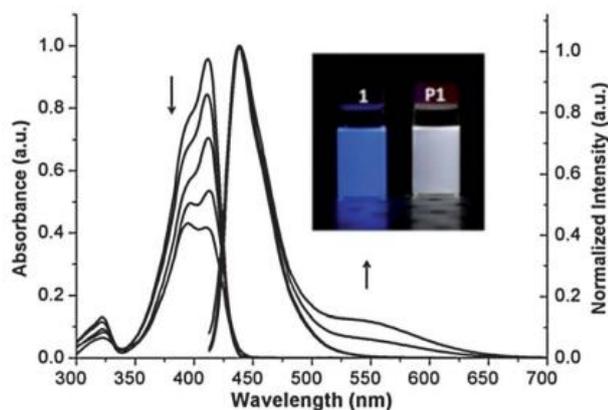
Как уже было сказано ранее, флуорофоры на основе комплексов дифторида бора, в частности,  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, являются перспективными соединениями для получения различных сенсоров и материалов на их основе за счет их уникальных фотофизических свойств и способности образовывать эксимеры и эксиплексы в возбуждённом состоянии.

На основе монофункционального производного DBMBF<sub>2</sub> и тетраметидисилоксана было получено бисхромофорное соединение, а также полимер на основе дифункционального производного DBMBF<sub>2</sub> и тетраметидисилоксана (рис. 57) [331]. Обе реакции проводили в изопропанолe с использованием катализатора Спайера.



**Рисунок 57.** Схема синтеза бисхромофорного и полимерного соединений, содержащих в своей структуре бордифторидный комплекс.

На рис. 58 представлены спектры поглощения и испускания полученных соединений – исходных функциональных производных DBMBF<sub>2</sub>, димера D1 и полимера P1. Исходные соединения имеют почти неразличимые спектры в синей области спектра (с максимумом 437 нм). Однако для димера и полимера, несмотря на их неизменные максимумы эмиссии при 437 нм, наблюдалось дополнительное низкоэнергетическое плечо с максимумом около 550 нм. В результате, в отличие от темно-синего свечения мономера (рис. 58, фото слева), разбавленный раствор полимера P1 в дихлорметане проявляет флуоресценцию белого цвета при УФ-облучении (рис.58, фото справа).



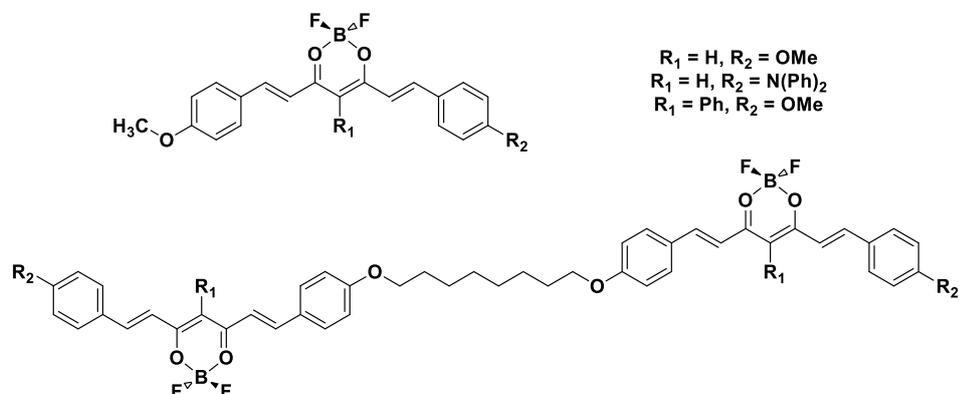
**Рисунок 58.** Спектры поглощения и испускания борных комплексов – исходных соединений, димера и полимера в дихлорметане. На фото: слева раствор исходного соединения (1), справа – полимера (P1).

При исследовании оптических свойств мономерных, димерных и полимерных производных DBMBF<sub>2</sub> в разбавленных растворах было определено, что фрагменты DBMBF<sub>2</sub> имеют склонность к образованию Н-агрегатов. При изучении физических свойств этих комплексов в твердом состоянии, было продемонстрировано, что они проявляют механохромную люминесценцию (рис. 59).



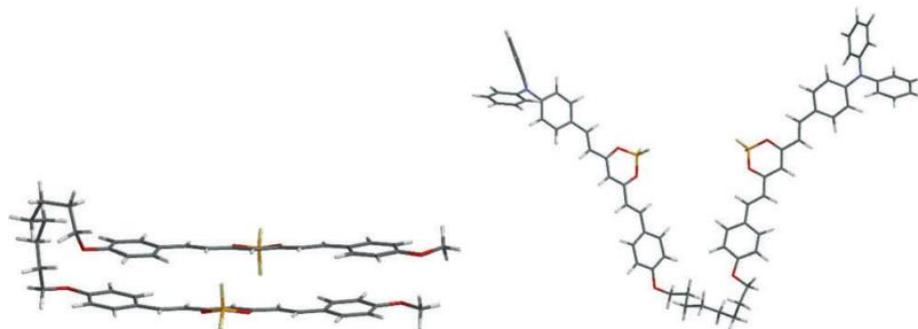
**Рисунок 59.** Обратимая механолюминесценция при нагревании.

Интересными объектами для исследования являются куркуминоиды бордифторида. Были синтезированы, охарактеризованы и исследованы три производных бордифторидных комплекса куркуминоида и их ковалентных гомодимеров, химически связанных полиметиленовой цепью (рис. 60) [332].



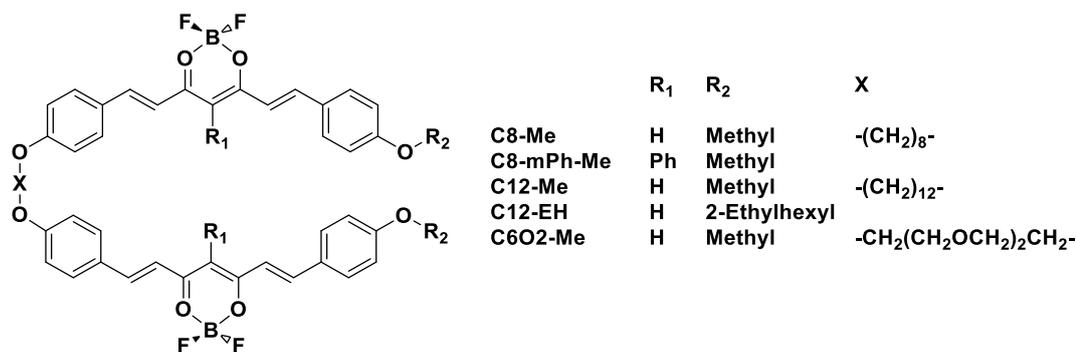
**Рисунок 60.** Структуры производных куркуминоидов бордифторида – мономера и двух гомодимеров.

Ковалентные димеры в растворе могут иметь открытые или складчатые структурные конформации (рис. 61). Анализ профилей поглощения и результаты расчетов позволяют выявить факторы, контролирующие относительную стабильность двух форм и объяснить ее зависимость от полярности растворителя [332].



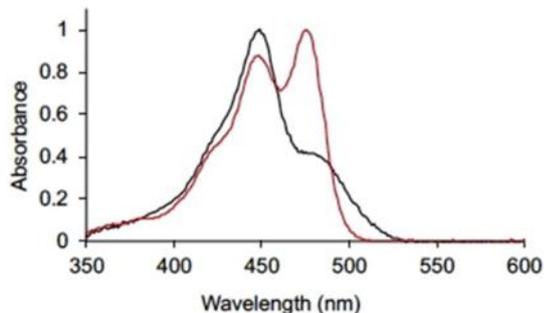
**Рисунок 61.** Складчатая и открытая конформации куркуминоидов бордифторида.

Также были получены куркуминоиды бордифторида с различными линкерами между флуорофорами и изучены их фотофизические свойства в растворе (рис. 62) [333].



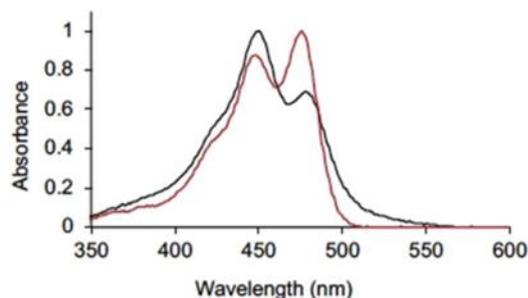
**Рисунок 62.** Структура димеров куркуминоидов бордифторида с различными линкерами.

Оптическая и флуоресцентная спектроскопия с временным разрешением указывают на аналогичное поведение пяти неконъюгированных димеров в основном и возбужденном состояниях, причем эти соединения склонны к образованию внутримолекулярных Н-агрегатов в основном состоянии в растворителях с низкой полярностью, что можно определить по перераспределению пиков в спектрах поглощения. Этот процесс контролируется растворителем, природой и длиной линкера, а также зависит от стерических факторов, таких как объем заместителя в мезо-положении. Гибкая полиоксиэтиленовая цепь в C6O2-Me способствует складчатой конформации, ведущей почти исключительно к Н-агрегатам в растворе н-дипутилового эфира (рис. 63).



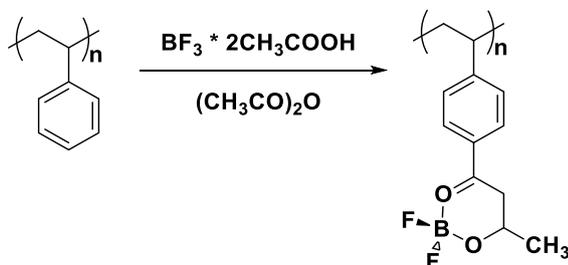
**Рисунок 63.** Спектры поглощения исходного мономера (красный) и бисхромофорного соединения с полиоксиэтиленовым линкером (черный).

Напротив, более жесткая полиметиленовая цепь в C8-Me и C12-Me приводит преимущественно к вытянутым и изогнутым конформациям в основном состоянии и степень агрегации снижается, что можно видеть по изменению спектра поглощения (рис. 64). Такие куркуминоиды могут принадлежать к универсальному классу органических красителей, на основе которых можно создать супрамолекулярные системы, обладающие флуоресцентным излучением в диапазоне от видимого до ближнего инфракрасного диапазона и фотохимическими свойствами для применения в сенсорных и фотохромных материалах.



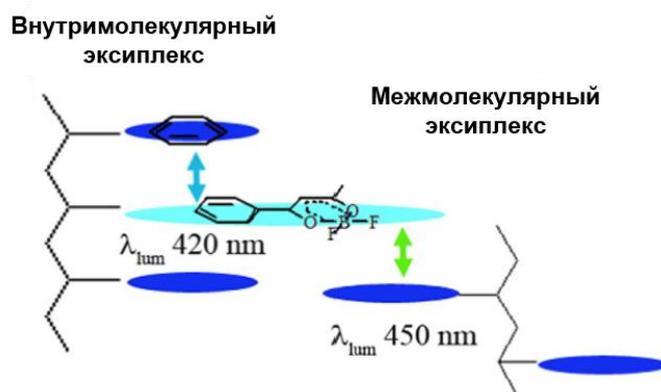
**Рисунок 64.** Спектры поглощения исходного мономера (красный) и бисхромофорного соединения с полиметиленовым линкером (черный).

В исследовании Федоренко и соавторов [334] путем двойного ацилирования уксусным ангидридом с трифторидом бора были получены полимеры, содержащие бензоилацетонатные группы дифторида бора (рис. 65). В качестве полимеров были выбраны полистирол и поли(стирол-метилметакрилат).



**Рисунок 65.** Схема синтеза полимеров с  $\text{BF}_2$ -бензоилацетонатными группами.

Исследована люминесценция полученных полимеров в растворах и пленках. Квантовые выходы люминесценции растворов полимеров значительно выше, чем у низкомолекулярного аналога – бензоилацетоната дифторида бора. Для полимера, в котором стирольные фрагменты разделены метилметакрилатными группами, при низких концентрациях полимера в растворе наблюдается мономерная люминесценция  $\text{BF}_2$ -бензоилацетонатных групп, а при высоких концентрациях – эксимерная люминесценция. В случае полимеров на основе полистирола, в которых  $\text{BF}_2$ -бензоилацетонатные группы и фенильные кольца не разделены, в разбавленных растворах наблюдается флуоресценция внутримолекулярных эксиплексов, а при повышении концентрации – люминесценция межмолекулярных эксиплексов (рис. 66). Способность к образованию эксимеров обуславливает повышенную фотостабильность полученных полимеров.



**Рисунок 66.** Схематическое образование внутримолекулярных и межмолекулярных эксиплексов в растворе полимера на основе полистирола и бордифторидных комплексов.

#### 2.4.8. Заключение

Из обзора по соединениям, способным образовывать эксимеры в возбужденном состоянии следует, что наиболее изученными с точки зрения фотофизических свойств являются полиароматические соединения, такие как нафталин и пирен. Свойства данных соединений чаще всего используются для таких применений как сенсоры для детекции различных металлов, например, щелочных и щелочноземельных металлов, железа, некоторых редкоземельных элементов, а также для определения диаминов (ароматических и алифатических).

На данный момент в литературе достаточно мало работ в области изучения внутримолекулярных эксимеров производных  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора. Данные флуорофоры являются перспективными соединениями с точки зрения синтеза и изучения свойств, так как позволяют модифицировать структуру, таким образом изменяя различные свойства (например, квантовый выход флуоресценции и коэффициент экстинкции), что может способствовать использованию полученных комплексов в различных областях науки.

#### 2.5. Матрицы, используемые для получения соединений с внутримолекулярной эксимерной флуоресценцией

Как уже было сказано ранее, самым эффективным способом увеличить вероятность образования внутримолекулярного эксимера является прививка двух или более флуорофоров на одну матрицу. В качестве таких матриц могут быть использованы различные соединения, начиная с метана и заканчивая полимерами различного строения.

Считается, что образование внутримолекулярных эксимеров определяется микроструктурой молекул, к которым присоединены хромофоры. По-видимому, существует два фактора, контролирующих образование внутримолекулярного эксимера: конформационные изменения молекулы и геометрическое расположение двух хромофоров в эксимерном состоянии, которое определяется строением молекулы. Относительно этого Хираяма предложил правило

$n=3$  для образования внутримолекулярного эксимера [187]. В его работе были измерены спектры флуоресценции различных дифенил- и трифенилалканов в циклогексане и 1,4-диоксане. Было обнаружено, что класс соединений, имеющих такую структуру, где фенильные группы располагаются вдоль основной алкановой цепи и разделены тремя атомами углерода, например, 1,3-дифенилпропан или 1,3,5-трифенилпентан, обладает уникальными флуоресцентными характеристиками, такими как снижение квантового выхода флуоресценции и появление длинноволновой полосы в районе 330 нм, отвечающее за испускание эксимера. Следовательно, результаты показывают, что наиболее благоприятным расположением хромофоров является симметричное параллельное сэндвичевое расположение, которое может образоваться именно в соединении, имеющем молекулярную структуру, в которой две ароматические группы вдоль алкановой цепи разделены тремя атомами углерода.

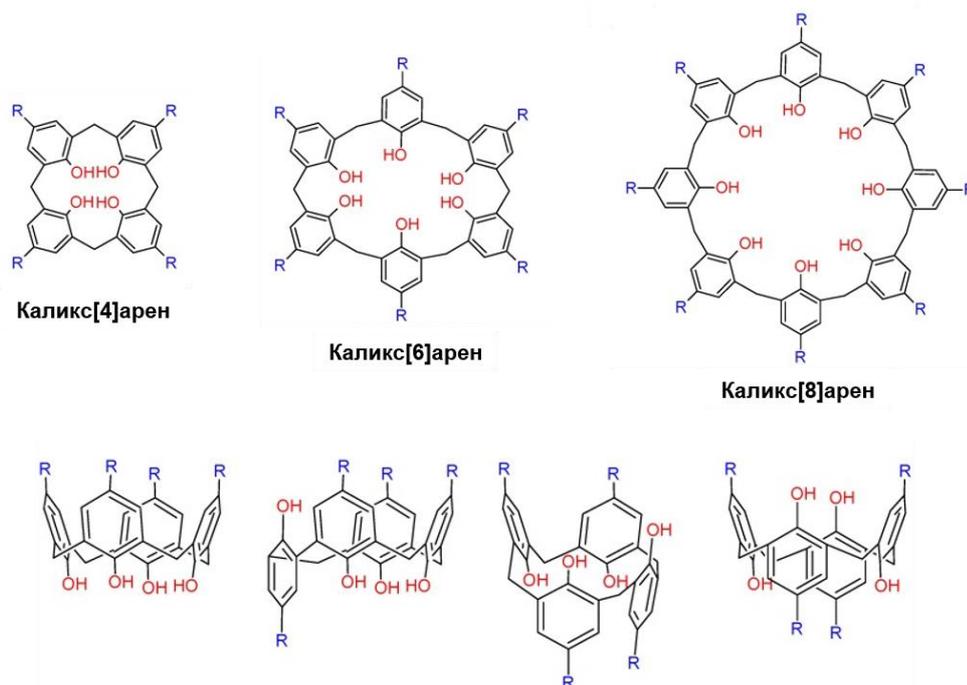
Поэтому, наиболее часто используемыми матрицами для изучения влияния конформации на внутримолекулярную эксимеризацию являются алканы, такие как метан [335,336], этан [271,279], пропан [179,180,212,251,270,312,337–345], бутан [270], пентан [276,346,347] и другие [179,208,246,248,269,278,348–352]. Благодаря различной длине алкановой цепи можно регулировать соотношение мономер-эксимер и определять оптимальные условия для поставленной цели.

Другим классом соединений, который наиболее часто упоминается в литературе являются амины [353], алифатические диамины [274,295–297,323,324,327,354,355], ароматические диамины [294] и полиамины [261].

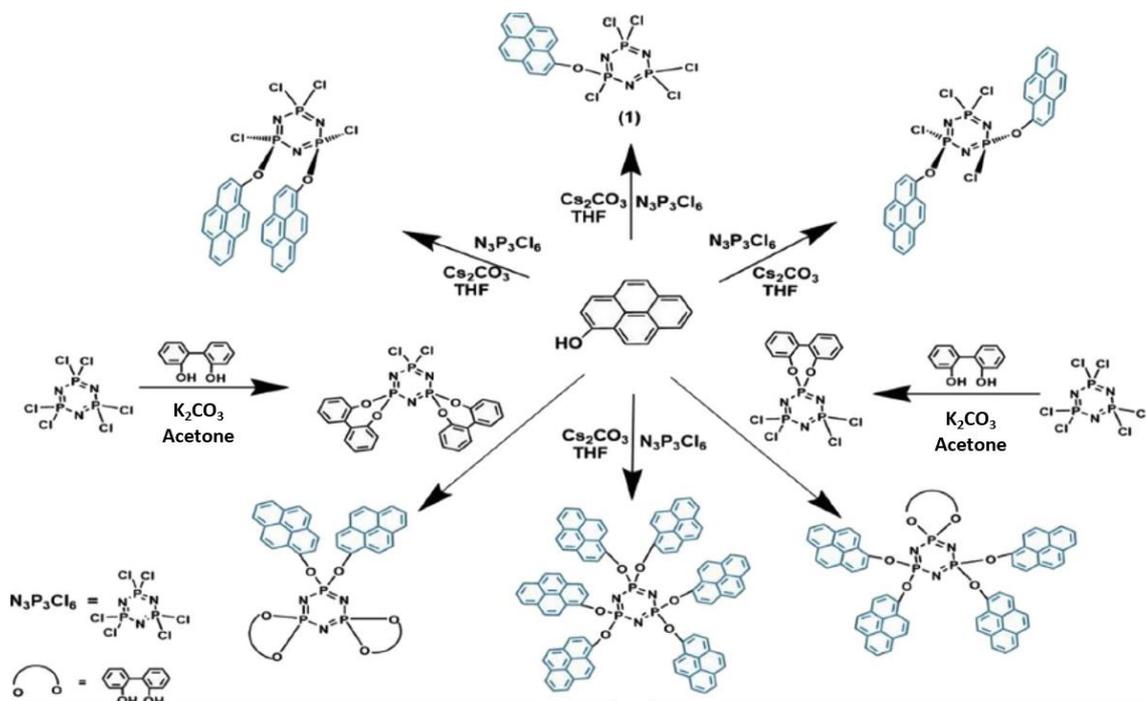
Каликсарены представляют собой семейство макроциклических соединений с переменным числом фенольных звеньев, связанных метиленовыми мостиками в орто-положении. Количество звеньев ароматических соединений может быть от 4 до 20, хотя наиболее распространены каликсарены 4, 5, 6, 7 и 8. Такие циклоолигомерные фенолы вызывают большой интерес в качестве молекулярных каркасов для создания селективных ионофоров, многие из которых могут быть использованы как флуоресцентные ионные сенсоры [356]. Преимуществами этой матрицы является возможность прививки большого числа флуорофоров в одной молекуле. Примеры структур каликсаренов с различным числом звеньев и стереорегулярностью представлены на рисунке 67. Каликсарены в качестве молекул-хозяев для анионов или катионов представляют особый интерес из-за наличия следующих двух различных реакционноспособных центров: фенольных -ОН и других групп в пара-положении, которые могут быть легко функционализированы различными катион-лигирующими группами, такими как карбоновая кислота, амиды, краун-эфир и азакраун-эфир. В частности, известно, что амидные группы захватывают не только катионы через карбонильные атомы кислорода, но и анионы через водородные связи между анионами и кислыми атомами водорода на атомах азота. Поэтому

каликсарены могут являться удобной матрицей для фиксации нескольких флуорофоров с различным применением. В большинстве работ калликсарены используются для прививки молекул пирена и детекции ионов металлов [283,285,322,357–359].

Гексахлорциклотрифосфазен ( $N_3P_3Cl_6$ ) может быть выбран в качестве циклической матрицы из-за его уникальных свойств, таких как высокая термическая стабильность и высокая реакционная способность в нуклеофильных реакциях в основных условиях. Кроме того,  $N_3P_3Cl_6$  является коммерчески доступным реагентом и может быть идеальной платформой для флуорофорных систем, поскольку он оптически инертен из-за отсутствия поглощения в диапазоне длин волн видимого света и позволяет расположить в одной молекуле от одного до шести фрагментов флуорофоров. На основе циклотрифосфазенов и органических флуорофоров был синтезирован ряд флуоресцентных красителей и исследованы их фотофизические свойства [293,360,361], схема синтеза циклотрифосфазенов с различным количеством фрагментов пирена (от одного до шести) представлена на рисунке 69. Для некоторых полученных соединений были изучены электролюминесцентные [361] и сенсорные свойства для обнаружения нитроароматических соединений [293].



**Рисунок 67.** Примеры структур калликсаренов с различным числом звеньев (вверху) и стереорегулярностью (внизу).

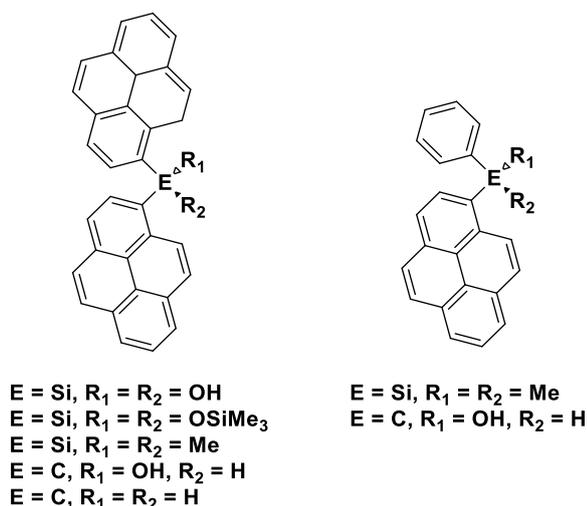


**Рисунок 68.** Схема синтеза пирен-содержащих циклотрифосфазенов.

Дендримеры являются макромолекулами с симметричной древообразной структурой и с регулярными ветвлениями. Эти уникальные соединения позволяют привить большое число флуорофоров в одной макромолекуле в зависимости от степени генерации – чем выше генерация, тем большее число флуорофоров можно привить. Был получен ряд дендримерных соединений, содержащих пиреновые [315,362] и антраценовые звенья [363]. Эти структуры могут быть использованы для получения светособирающих антенн на основе образования внутримолекулярных эксимеров. Такие молекулярные антенны проявляют эффективную передачу энергии как в растворе, так и в твердом состоянии за счёт высокой степени генерации и большого числа флуорофоров [315]. Также ожидается, что дендримеры с агрегационно-индуцированной эксимерной эмиссией в будущем могут применяться в области фотоактивных дендримеров [362].

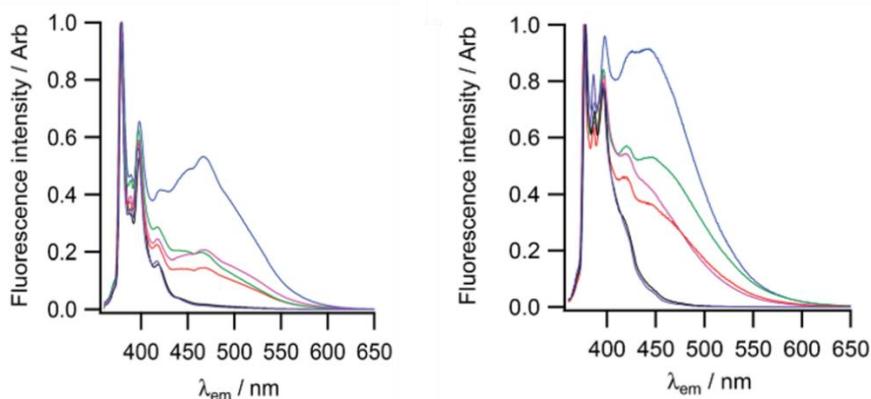
Также в качестве матрицы можно использовать такие соединения как простые и сложные эфиры [241,242,255,353,364], гликоли [243,245], ксантены [318,320], олигопептиды [365,366], мочевины [239], холевая кислота [367], криптанты [368] и полимеры различного строения [231,238,244,249,250,252,254,256,257,268,329,330,369–376].

Отдельной группой среди всевозможных органических и элементоорганических соединений стоит выделить матрицы на основе различных соединений кремния. Например, в качестве аналогов алканов могут быть использованы силаны [214,237,335,377–380]. Для изучения внутримолекулярной эксимеризации были получены производные ди(1-пиренил)силана и ди(1-пиренил)метана (рис. 69) [335].



**Рисунок 69.** Производные диарилсилана и диарилметана.

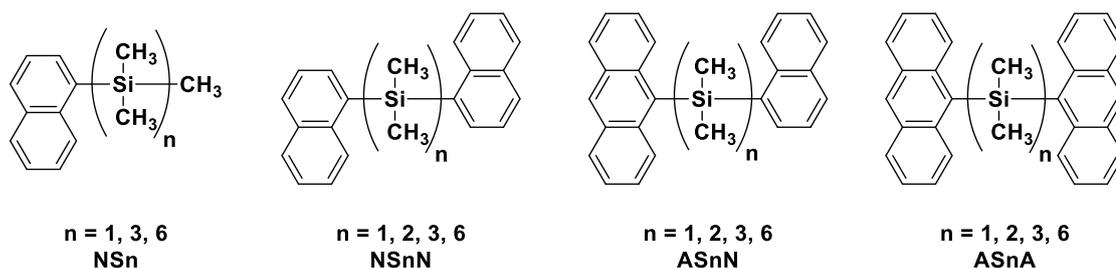
Данные соединения продемонстрировали высокую степень внутримолекулярной эксимерной эмиссии в полярных органических растворителях, таких как ДМСО, а соотношение мономер-эксимерной флуоресценции сильно зависит от диэлектрической проницаемости используемого растворителя. Также было показано, что значительных изменений в оптических свойствах при изменении атома углерода на атом кремния не происходит (рис. 70).



**Рисунок 70.** Нормированные спектры испускания ди(1-пиренил)силана (слева) и ди(1-пиренил)метана (справа) в различных растворителях.

Олигосиланы были использованы как матрицы для получения димеров нафталина и антрацена (рис. 71) [214,237]. Фотофизические характеристики 1-нафтилолигосиланов, которые приводят к образованию эксимеров или комплексов с переносом заряда (КПЗ), сильно зависят от длины кремниевой цепи и полярности среды. При использовании олигосилана с  $n = 3$ , при испускании происходит  $\pi\text{-}\pi^*$  взаимодействие между флуорофорами и  $\sigma\text{-}\pi^*$  взаимодействие КПЗ. В неполярном растворителе, например, в циклогексане, КПЗ менее устойчив, поэтому динафтильное производное образует эксимер. Однако в полярном растворителе КПЗ более стабилен, поэтому его эмиссия наблюдается при большей длине волны (с меньшей энергией), чем эксимерная эмиссия. А при использовании олигосиланов с  $n = 6$  результаты показали, что в

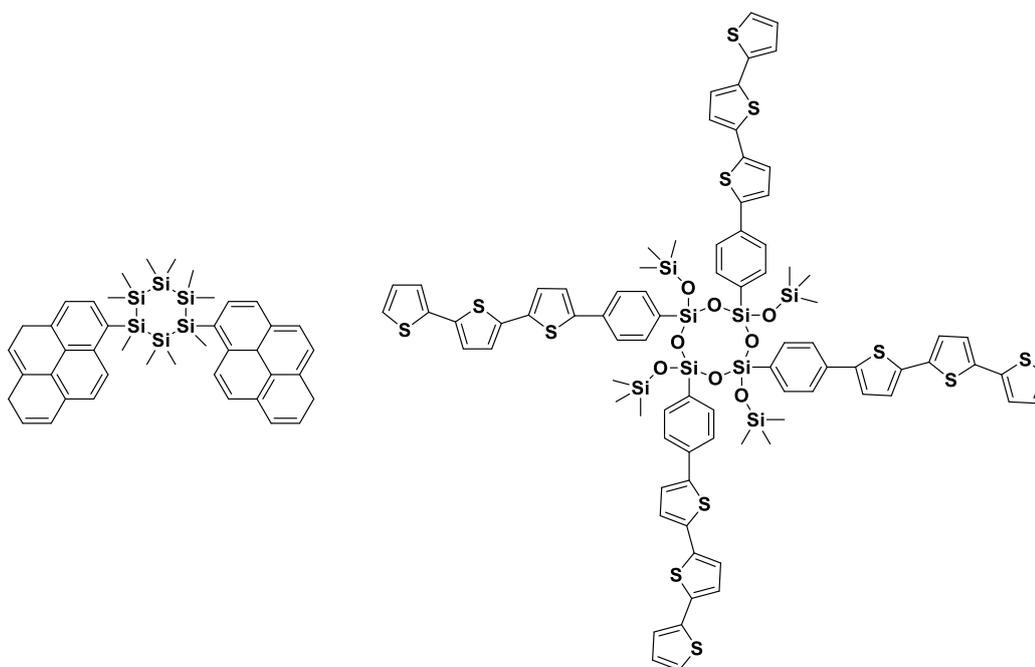
спектрах испускания наблюдалось только взаимодействие  $\sigma$ - $\pi^*$  из-за более высокой степени образования КПЗ для длинной силиановой цепи [237].



**Рисунок 71.** Структуры олигосилов с фрагментами нафталина и антрацена.

Циклические структуры, например, такие как циклогексасилан, так же позволяют расположить несколько флуорофоров на близком расстоянии друг к другу [380]. Внутримолекулярная эксимерная эмиссия наблюдалась для *цис*-1,4-ди(1-пиренил)декаметилциклогексасилана в неполярных растворителях (рис. 72, слева). Преимуществами такой матрицы является то, что флуорофоры расположены в одной плоскости. Флуоресцентная спектроскопия с временным разрешением и кинетическое моделирование показали, что движущая сила образования эксимеров очень мала и что процесс определяется гибкостью кремниевого кольца. В полярном растворителе ацетонитриле происходит фотоиндуцированный перенос электронов, при этом циклогексасилановое кольцо действует как донор электронов, а пиренильная группа – как акцептор электронов.

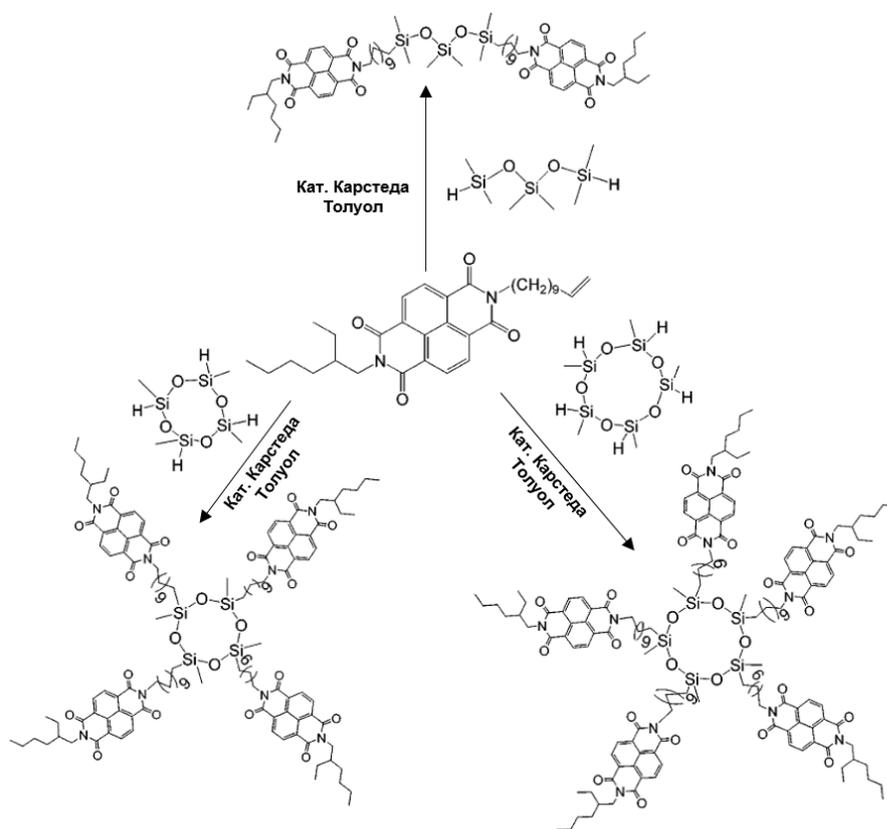
Примером еще одной стереорегулярной структуры может служить тетрациclosилоксан [381]. На основе силоксанового каркаса были получены соединения с внутримолекулярными эксимерами тиофена (рис. 72, справа). В подобной структуре образование эксимеров происходит чрезвычайно эффективно, а новые связанные возбужденные состояния достаточно стабильны за счет силоксанового цикла и близкого расположения тиофеновых фрагментов в пространстве.



**Рисунок 72.** Структура *цис*-1,4-ди(1-пиренил)декаметилциклогексасилана (слева) и тетрациclosилоксана с тиофеновыми фрагментами (справа).

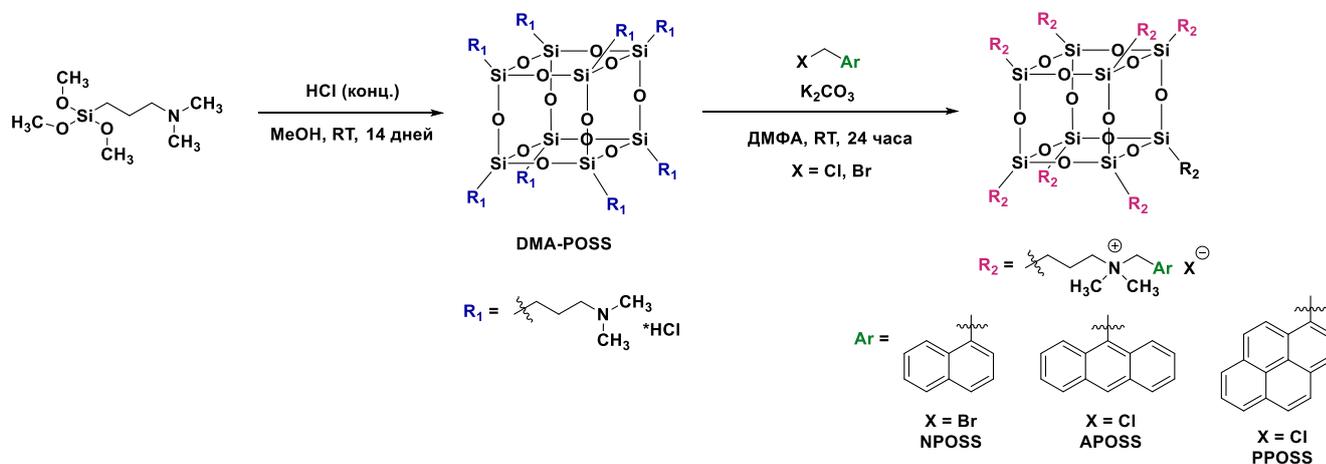
Ганесан и соавторы получили ряд соединений на основе силоксановых матриц (линейного и циклического строения) и производных диимида нафталина с помощью реакции гидросилилирования с использованием катализатора Карстеда (рис. 73) [41]. Циклические силоксаны в данном случае могут быть использованы для получения стабильной и контролируемой морфологии. Фотофизические исследования данных соединений показывают, что в разбавленных растворах всех трех соединений во всем измеряемом диапазоне концентраций проявляется мономерная (410 нм) и эксимерная (510 нм) эмиссия. Такого рода эмиссия наблюдалась даже при концентрациях около  $10^{-7}$  М, что указывает на то, что эмиссия при 510 нм обусловлена внутримолекулярным образованием эксимеров. При более высоких концентрациях происходит межмолекулярное взаимодействие флуорофоров.

Полиэдрические олигомерные силсесквиоксаны (ПОСС) представляют собой гибридные материалы с четко определенной наноструктурой и уникальной двойной природой, сочетающей в себе свойства как неорганического (силоксановой клетки), так и органического материала (групп на периферии). Общая формула –  $[\text{RSiO}_{3/2}]_n$  или  $\text{R}_n\text{T}_n$ , где  $n = 6, 8, 10$  и  $12$ , а R представляет собой различные полярные или неполярные органические заместители, такие как арил, алкил или любые их производные, ковалентно присоединенные к атомам кремния. Среди различных молекул ПОСС наиболее часто используется октаэдрический силсесквиоксан ( $[\text{RSiO}_{3/2}]_8$  или  $\text{R}_8\text{T}_8$ ).



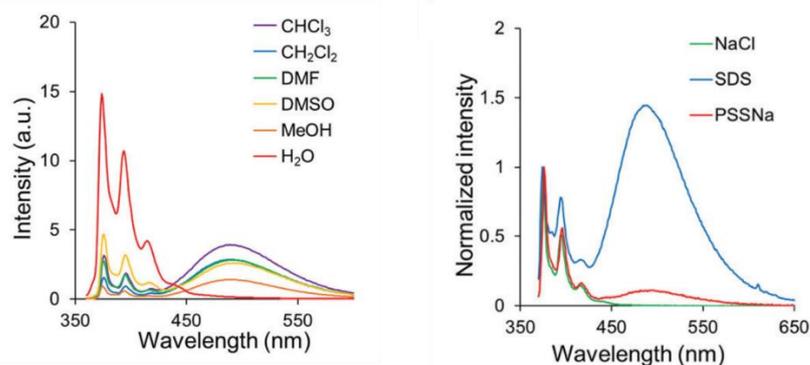
**Рисунок 73.** Схема синтеза силоксанов с фрагментами диимида нафталина с использованием катализатора Карстеда.

Эти соединения можно использовать в качестве сложных материалов с множеством функций, ориентированных на терапевтические применения, в контролируемой доставке лекарств, тканевой инженерии и прочее [382,383]. В нескольких работах встречается использование ПОСС как матриц для прививки нескольких молекул флуорофоров [216,272]. Полициклические ароматические углеводороды, такие как нафталин, антрацен и пирен, интегрировали в ПОСС, имеющие гибкие ионные линкеры, и изучали их люминесцентные свойства (рис. 74).



**Рисунок 74.** Схема синтеза ПОСС с полициклическими ароматическими углеводородами.

Для каждого модифицированного POSS наблюдалась значительная эмиссия эксимеров в разбавленных растворах. Было обнаружено, что образование эксимера вокруг блока POSS облегчается за счет соединения с жестким ядром через гибкие линкеры. В частности, люминесцентные свойства кардинально менялись в зависимости от полярности растворителя. Кроме того, люминесцентные свойства в водном растворе модифицированных POSS можно регулировать путем добавления амфифильных анионов и полианионных соединений. Также эта система была применена для обнаружения додецилсульфата натрия (SDS), который является индикатором загрязнения рек (рис. 75). Эти данные показывают, что внутримолекулярное взаимодействие между боковыми цепями вокруг POSS возможно динамически контролировать с помощью изменения окружающей среды и в результате получать люминесцентные материалы, реагирующие на внешнее воздействие [216].



**Рисунок 75.** Спектры флуоресценции POSS с пиреном в различных растворителях (слева) и в водных растворах различных солей (справа).

Существует ряд работ, где матрицей служит силоксановая цепь, а эксимерообразующим фрагментом – фенил [384,385] или пирен [317]. В работе [385] описаны результаты первого исследования фотофизических свойств полимеров на основе дифенилсилоксана. Флуоресцентные свойства исследовались в разбавленных растворах поли(диметилсилоксан-со-дифенилсилоксанов) с различным содержанием дифенилсилоксана. Было показано, что эмиссия состоит из мономерной и эксимерной флуоресценции, причем относительная интенсивность последней увеличивается с увеличением содержания дифенилсилоксана. Стерические затруднения из-за замещения двух фенильных групп на одном атоме кремния, по-видимому, не влияет на образование эксимера. Также в качестве матрицы можно использовать наночастицы, например, наночастицы SiO<sub>2</sub> [274,319].

В качестве заключения можно сказать, что существует большое разнообразие матриц, с помощью которых можно зафиксировать несколько флуорофоров на близком расстоянии с высокой вероятностью их взаимодействия с последующим образованием внутримолекулярных эксимеров в возбужденном состоянии. В литературе в качестве матриц чаще всего используют

алканы (метан, этан, пропан, бутан и другие), силаны (линейные и циклические), диамины (алифатические и ароматические), каликсарены, гексахлортрифосфазен, полимеры различного строения и силоксаны.

Силоксаны являются удобными матрицами для прививки флуорофоров, так как позволяют привить нескольких флуорофоров в одной молекуле. Также их преимуществом является широкий ряд и доступность исходных соединений. Преимуществами стереорегулярных циклосилоксанов как матриц является то, что они позволяют расположить несколько флуорофоров в одной плоскости на близком расстоянии, таким образом способствуя высокой локальной концентрации флуорофоров. Полимерные же силоксаны позволяют получать соединения с различным распределением флуорофоров по цепи, таким образом регулируя их флуоресцентные свойства.

## 2.6. Выводы из литературного обзора

Исходя из литературного обзора стоит сказать о том, что большое количество работ посвящено внутримолекулярным эксимерам различных производных ароматических соединений, таких как нафталин, антрацен и пирен, но небольшое количество работ связано с изучением флуорофоров на основе бордифторидных комплексов  $\beta$ -дикетонатов. Также для подобных соединений не изучено влияние растворителя, температуры, длины и гибкости матрицы на образование внутримолекулярных эксимеров. Аналогичные работы проведены с алкановыми матрицами при изучении влияния конформации на внутримолекулярную эксимеризацию, но подобных исследований для силоксановых матриц не проводилось. Поэтому, изучение влияния силоксанового спейсера/матрицы на внутримолекулярную эксимеризацию является актуальной задачей. Также важным свойством систем на основе бордифторидных комплексов является их потенциальное применение в качестве светоизлучающего слоя в органических диодах. Получение соединений, способных генерировать белый свет за счёт мономер-эксимерной флуоресценции одного флуорофора является актуальной задачей на данный момент, а использование в качестве матрицы силоксанов различного строения (в том числе полимерного), позволяет перейти к созданию материалов на их основе.

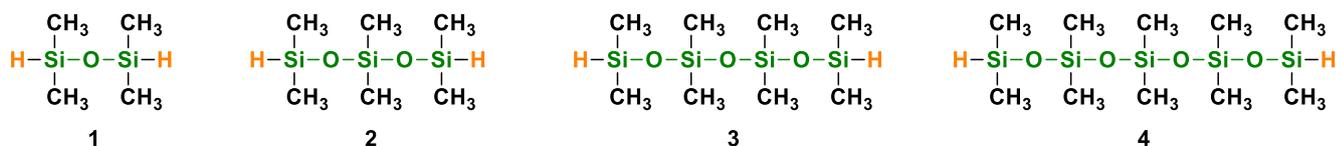
### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1. Силоксановые матрицы

Как следует из литературного обзора, удобными матрицами для прививки флуорофоров являются силоксаны различного строения. Они позволяют расположить несколько флуорофоров в одной молекуле на близком расстоянии, таким образом способствуя высокой локальной концентрации, что увеличивает вероятность образования эксимеров в возбужденном состоянии. В качестве силоксановых матриц были выбраны линейные силоксаны с метильными и фенильными заместителями при атоме кремния, стереорегулярные циклические силоксаны с метильным и фенильным заместителем при атоме кремния и силоксановые полимеры с терминальными и распределенными по цепи гидридными группами. Предполагается, что силоксаны с метильными заместителями при атоме кремния будут являться более гибкими матрицами в сравнении с силоксанами с фенильными заместителями за счет стерического эффекта фенильного радикала.

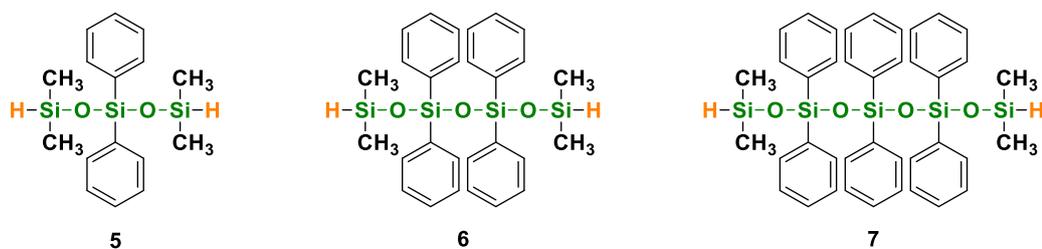
##### 3.1.1. Линейные силоксаны

В качестве линейных силоксанов с метильными заместителями при атоме кремния с терминальными функциональными гидридными группами были выбраны 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан **1**, 1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксан **2**, 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметилтетрасилоксан **3** и 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-декаметилпентасилоксан **4** (рис. 76). Силоксаны с метильными заместителями являются коммерчески доступными реагентами и позволяют расположить два флуорофора на близком расстоянии, а изменение длины силоксана от дисилоксана до пентасилоксана позволяет варьировать свойства полученных бисхромофоновых систем.



**Рисунок 76.** Линейные метильные силоксаны с функциональными гидридными группами.

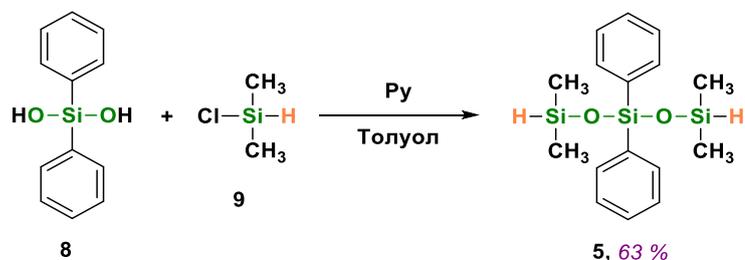
В качестве линейных силоксанов с фенильными заместителями при атоме кремния с терминальными гидридными группами были получены 1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксан **5**, 1,1,7,7-тетраметил-3,3,5,5-тетрафенилтетрасилоксан **6**, 1,1,9,9-тетраметил-3,3,5,5,7,7-гексафенилпентасилоксан **7** (рис. 77).



**Рисунок 77.** Линейные фенильные силоксаны с функциональными гидридными группами.

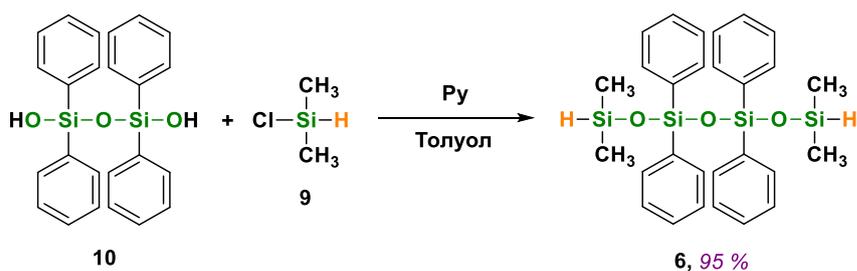
Силоксаны с фенильными заместителями являются менее гибкими матрицами по сравнению с аналогичными метильными силоксанами из-за стерического влияния фенильного радикала. Силоксаны **5-7** были получены из коммерчески доступных силанолов и хлорсиланов по схемам, представленным на рисунках 78-80.

Трисилоксан **5** был получен из дифенилсиландиола **8** реакцией с диметилхлорсиланом **9** в толуоле в присутствии пиридина как основания для связывания HCl (рис. 78). Данное соединение было очищено перегонкой при пониженном давлении (1 мбар) и выделено с хорошим выходом.



**Рисунок 78.** Схема синтеза 1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксана **5**.

Тетрасилоксан **6** был получен из 1,1,3,3-тетрафенилдисилоксан-1,3-диола **10** реакцией с диметилхлорсиланом **9** в толуоле в присутствии пиридина как основания для связывания HCl (рис. 79). Продукт был получен практически количественно после экстракции.



**Рисунок 79.** Схема синтеза 1,1,7,7-тетраметил-3,3,5,5-тетрафенилтетрасилоксана **6**.

Пентасилоксан **7** был получен из дифенилдихлорсилана **11** по схеме, представленной на рисунке 80. На первой стадии была получена смесь диолов **8**, **10** и **12**, которая впоследствии была разделена с помощью последовательной перекристаллизации из толуола и обращенно-фазовой хроматографии в смеси ацетонитрил-вода. После этого соединение **12** было введено в реакцию с диметилхлорсиланом **9** и продукт был получен в виде прозрачной вязкой жидкости с высоким выходом.

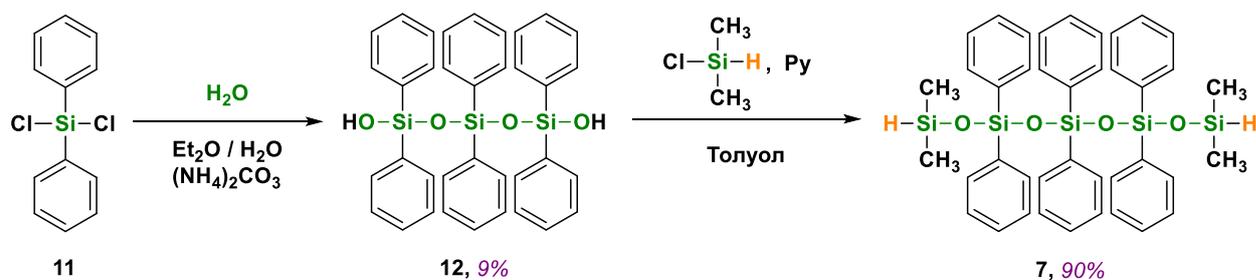


Рисунок 80. Схема синтеза 1,1,9,9-тетраметил-3,3,5,5,7,7-гексафенилпентасилоксана 7.

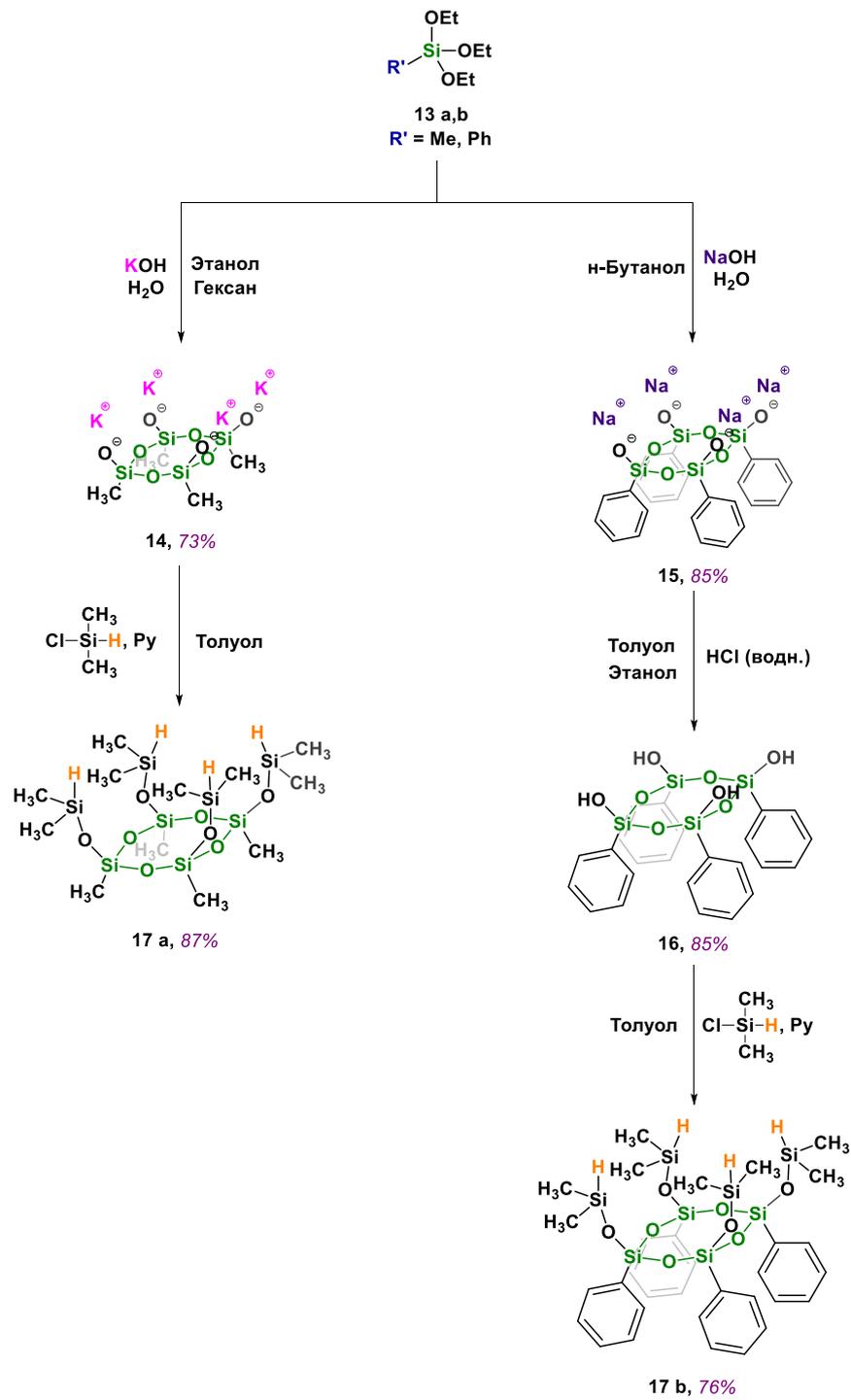
### 3.1.2. Циклические силоксаны

В качестве циклических матриц были получены циклические стереорегулярные *цис*-тетрациclosилоксаны с метильными и фенильными заместителями при атоме кремния в цикле. Преимуществами таких циклосилоксанов как матриц является то, что они позволяют расположить четыре флуорофора в одной плоскости на близком расстоянии, таким образом способствуя высокой локальной концентрации флуорофоров.

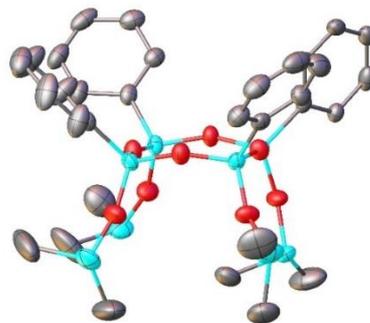
Циклические стереорегулярные *цис*-тетрациclosилоксаны **17 a,b** были получены с помощью реакции гидролитической конденсации трифункциональных органоалкоксисиланов **13 a,b** в присутствии ионов щелочных металлов (рис. 81). В данном случае, ионы металла выступают как в роли матрицы, так и в качестве структурных элементов. В результате были получены металлосилоксаны **14** и **15**, содержащие метильную и фенильную группу у атома кремния, соответственно.

Для получения гидридсилильных производных **17 a,b** было использовано два подхода. В случае метилзамещенного производного **17 a** металлосилоксан **14** напрямую был введен в реакцию с диметилхлорсиланом. Реакцию проводили при комнатной температуре с использованием пиридина в качестве акцептора HCl. Соединение **17 a** было выделено вакуумной перегонкой при пониженном давлении с хорошим выходом. В случае же фенилзамещенного производного **17 b**, соответствующий металлосилоксан **15** действием раствора соляной кислоты сначала был конвертирован в циклический тетраол **16**, из которого затем было получено силилгидридное производное **17 b**, для которого после выделения не требовалось дополнительной очистки. Таким образом, использование данного подхода позволяет эффективно получать функциональные стереорегулярные силоксановые циклы с высокими выходами.

Для соединения **17 b** была получена молекулярная структура методом РСА, представленная на рисунке 82. Из полученных данных видно, что фенильные заместители находятся в одной плоскости в *цис*-положении.



**Рисунок 81.** Синтез стереорегулярных цис-тетрациclosилоксанов **17 a,b**.

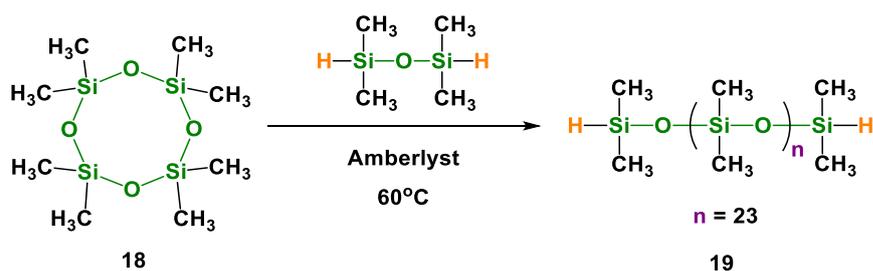


**Рисунок 82.** Молекулярная структура соединения **17 b** (C – серый, Si – голубой, O – красный).

### 3.1.3. Полимерные силоксаны

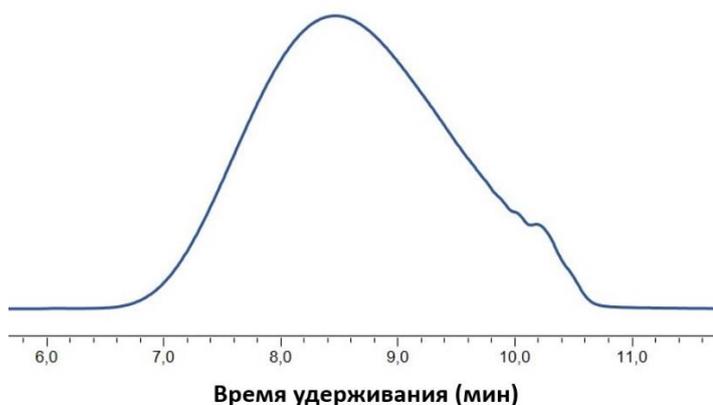
Преимуществами полисилоксанов как матриц является возможность получения соединений с различной длиной силоксанового спейсера (в случае терминальных силоксанов) или с различным распределением флуорофоров по цепи, таким образом регулируя их флуоресцентные свойства (в случае распределенных силоксановых полимеров).

Силоксан с терминальными гидридными группами был получен реакцией катионной полимеризации октаметилциклотетрасилоксана с раскрытием цикла **18**, гексаметилдисилоксана **1** в качестве обрывателя цепи и катионита Амберлист 15 в качестве катализатора по схеме, представленной на рисунке 83.



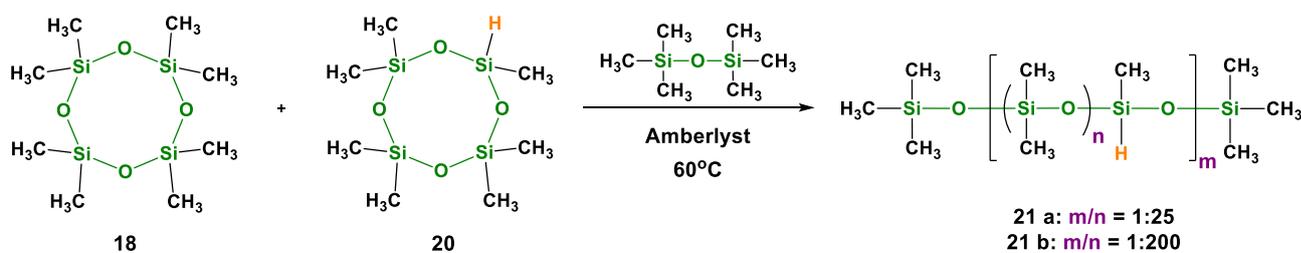
**Рисунок 83.** Схема синтеза силоксана с терминальными гидридными группами **19**.

Полученный полимер имеет такие молекулярные характеристики  $M_n = 2.5$  кДа,  $M_w = 4.1$  кДа,  $PDI = 1.66$ , а кривая ГПХ полимера в толуоле представлена на рисунке 84.



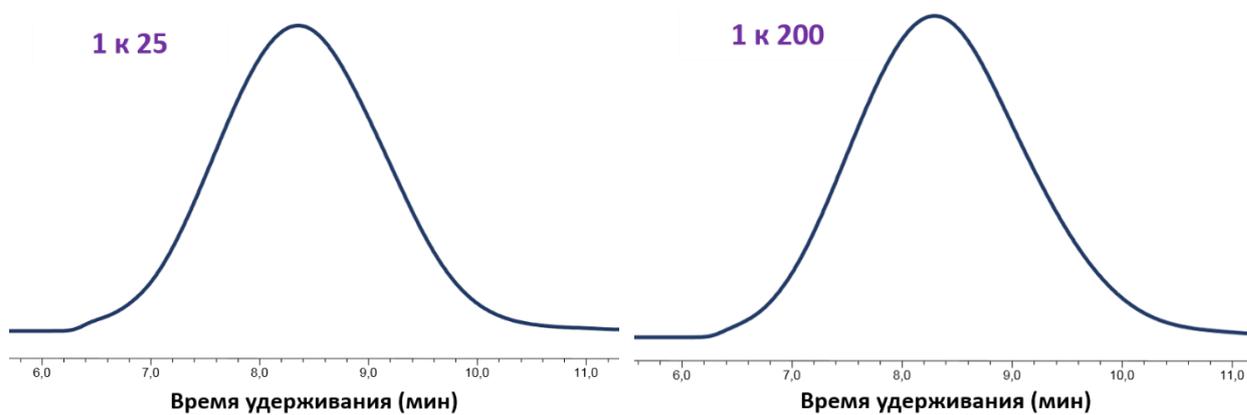
**Рисунок 84.** Кривая ГПХ полимера **19**, полученная в толуоле на колонке Phenogel 500 Å.

Силоксаны с распределенными по цепи гидридными группами были получены по схеме, представленной на рисунке 85. Реакцией катионной полимеризации с раскрытием цикла с использованием октаметилциклотетрасилоксана **18** и гептаметилциклотетрасилоксана **20** в качестве исходных реагентов, катионита Амберлист 15 в качестве катализатора и гексаметилдисилоксана в качестве обрывателя цепи были получены линейные полидиметилсилоксаны **21 a,b**, содержащих распределенные по цепи силгидридные группы.



**Рисунок 85.** Схема синтеза полисилоксанов с распределенными по цепи гидридными группами **21 a,b**.

Полученные полимеры имеют такие молекулярные характеристики: **21 a**:  $M_n = 31.8$  кДа,  $M_w = 47$  кДа,  $PDI = 1.48$ ; **21 b**:  $M_n = 30.8$  кДа,  $M_w = 47.2$  кДа,  $PDI = 1.53$ , а кривые ГПХ полимеров в толуоле представлены на рисунке 86.



**Рисунок 86.** Кривые ГПХ полимеров **21 a** (слева) и **21 b** (справа), полученные в толуоле на колонке Phenogel  $10^4$  Å.

## 3.2. Нафталин

Нафталин является одним из наиболее изученных флуорофоров среди соединений, способных образовывать эксимеры. Он неполярный, гидрофобный и гидролитически стабилен. В литературе широко изучены свойства нафталиновых производных на алкильных матрицах, но работы с силоксановыми матрицами различного строения практически отсутствуют.

### 3.2.1. Синтез аллильного производного нафталина

В качестве функционального производного нафталина был выбран 1-аллилнафталин **24** (*Allyl-Naph*), который был получен по схеме, представленной на рисунке 87. *Allyl-Naph* был получен практически с количественным выходом взаимодействием нафталин-1-бороновой кислоты **22** с аллилбромидом **23** при кипячении реакционной смеси в сухом толуоле в атмосфере аргона в присутствии  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  в качестве катализатора и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в качестве основания.

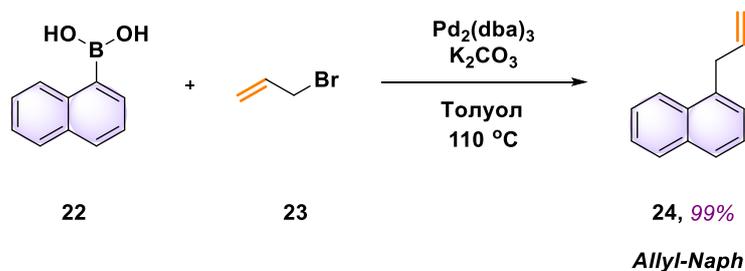


Рисунок 87. Схема синтеза 1-аллилнафталина **24** (*Allyl-Naph*).

### 3.2.2. Синтез модельного соединения нафталина

Для синтеза модельного соединения **26** (*Mono-Naph*) *Allyl-Naph* **24** был введен в реакцию гидросилилирования с 1,1,1,3,3-пентаметилдисилоксаном **25** в толуоле в атмосфере аргона (рис. 88). В качестве катализатора был использован катализатор Карстеда. Продукт *Mono-Naph* **26** был очищен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси гексан-толуол в качестве элюента.

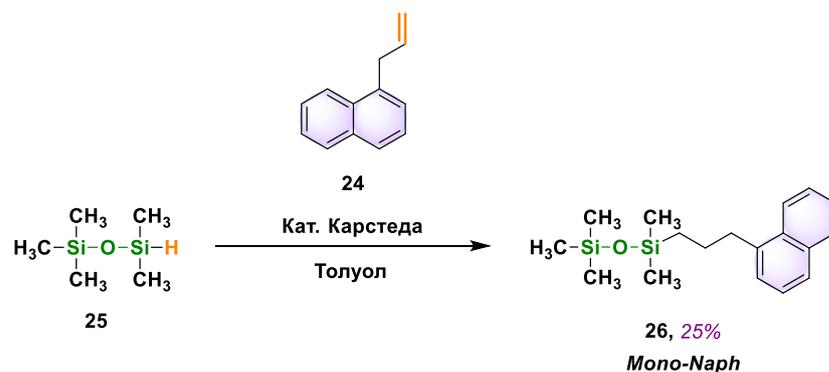
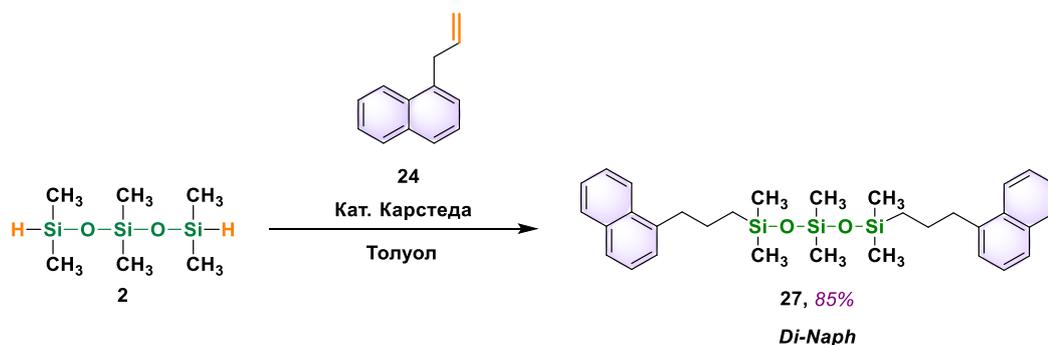


Рисунок 88. Схема синтеза модельного соединения *Mono-Naph* **26**.

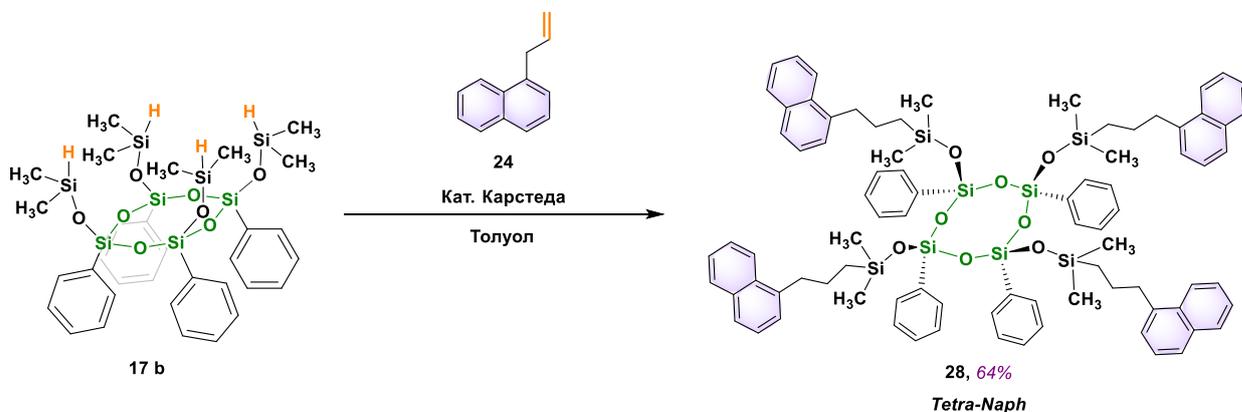
### 3.2.3. Синтез соединений на основе силоксановых матриц и аллильного производного нафталина

Для нафталина было получено несколько производных на силоксановых матрицах различного строения – линейного, циклического и полимерного. Схемы синтеза всех производных представлены на рисунках 89-91. Как и в случае модельного соединения для прививки аллильного производного была использована реакция гидросилилирования с катализатором Карстеда в толуоле в атмосфере аргона. Бисхроммоформное соединение *Di-Naph* **27** было очищено с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, в качестве элюента была использована смесь гексан-толуол (рис. 89). Продукт был получен в виде прозрачной вязкой жидкости с хорошим выходом.



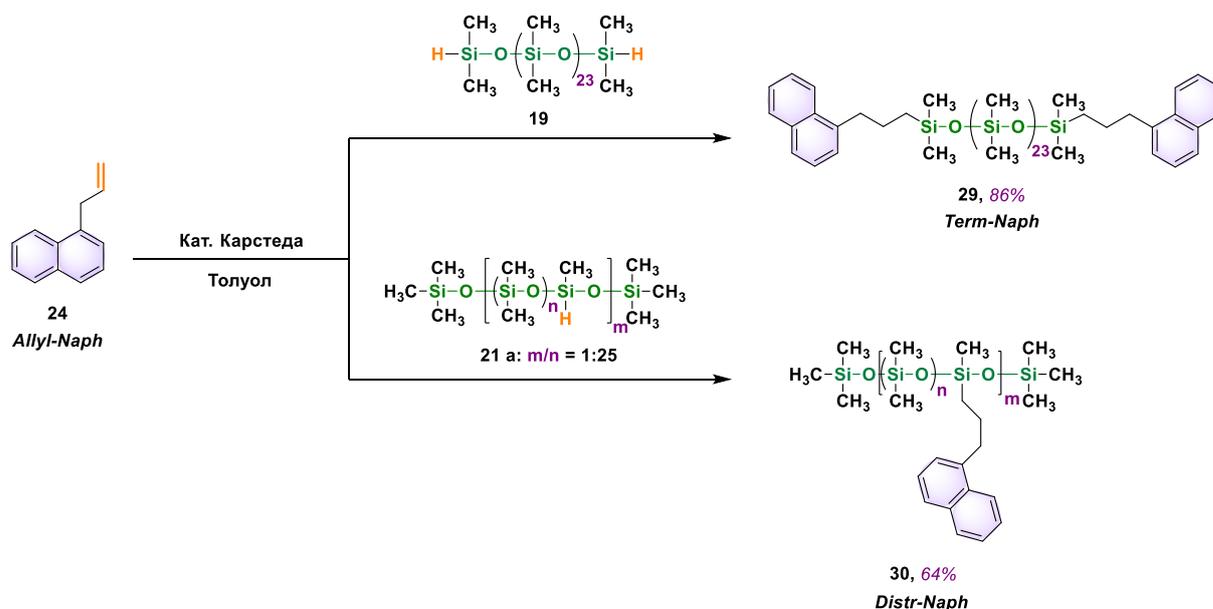
**Рисунок 89.** Схема синтеза бисхромофорного производного нафталина *Di-Naph 27*.

Тетрахромофорное соединение *Tetra-Naph 28*, содержащее четыре фрагмента нафталина в *цис*-положении, было также очищено с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, в качестве элюента была использована смесь гексан-толуол (рис. 90). Продукт был получен в виде прозрачной вязкой жидкости с выходом 64%.



**Рисунок 90.** Схема синтеза тетрахромофорного соединения *Tetra-Naph 28*.

Два полимера с терминальными фрагментами нафталина *Term-Naph 29* и распределенными по цепи *Distr-Naph 30* фрагментами нафталина были очищены с помощью препаративной гель-проникающей хроматографии (рис. 91). Полученные полимерные продукты представляли из себя очень вязкие жидкости, с такими молекулярно-массовыми характеристиками: **29** –  $M_n = 3.6$  кДа,  $M_w = 5$  кДа,  $PDI = 1.39$ ; **30** –  $M_n = 44.2$  кДа,  $M_w = 76.7$  кДа,  $PDI = 1.73$ .



**Рисунок 91.** Синтез полимеров с терминальными фрагментами нафталина *Term-Naph* 29 и распределенными по цепи *Distr-Naph* 30.

### 3.2.4. Изучение свойств мультихромофорных систем на основе силоксановых матриц и нафталина

#### 3.2.4.1. Моно-, Ди- и Тетра-Нафталин

Исследованы фотофизические характеристики синтезированных кремнийорганических производных нафталина в различных растворителях. Полученные результаты для *Mono-*, *Di-* и *Tetra-Naph* приведены в таблице 2. На рисунке 92 представлены нормированные электронные спектры поглощения и испускания *Mono-*, *Di-* и *Tetra-Naph* в различных растворителях (циклогексан, дихлорметан, этанол, диметилсульфоксид) при комнатной температуре. Спектры поглощения соединений имеют практически идентичную колебательную структуру вплоть до 320 нм, что характерно для производных нафталина. Максимумы поглощения растворов всех исследованных соединений в циклогексане, дихлорметане, этаноле и ДМСО лежат в диапазоне 283-285 нм (табл. 2), что свидетельствует о том, что полярность растворителя не оказывает значительного влияния на спектры поглощения. Спектры поглощения *Di-Naph* и *Tetra-Naph* идентичны спектрам *Mono-Naph*, что свидетельствует об отсутствии внутримолекулярных взаимодействий между нафталиновыми хромофорами в основном состоянии. Молярный коэффициент экстинкции  $\epsilon$  для *Mono-Naph* составляет около  $7\ 000\ \text{M}^{-1}\ \text{см}^{-1}$ , что соответствует данным для незамещенного нафталина. В случае *Di-* и *Tetra-Naph* молярный коэффициент экстинкции  $\epsilon$  составляет около  $13\ 000\ \text{M}^{-1}\ \text{см}^{-1}$  и  $28\ 000\ \text{M}^{-1}\ \text{см}^{-1}$  соответственно. Данные свидетельствуют о том, что увеличение количества фрагментов нафталина в этих молекулах приводит к почти пропорциональному увеличению молярного коэффициента экстинкции, а полярность растворителя не влияет на его значение (табл. 2).

Таблица 2. Оптические свойства *Mono-Naph*, *Di-Naph* и *Tetra-Naph* в различных растворителях.

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\text{abs}}$ (нм)	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{em}}$ (нм)	$\Phi_f$ (Air)	$\Phi_f$ (Ar)	$I_{\text{ex}} / I_{\text{m}}$	$\tau$ (нс)
26, Mono-Naph	Циклогексан	283	7 300	328 (340)	0.10	0.24	-	-
	Дихлорметан	285	7 200	336 (328)	-	-	-	-
	Этанол	283	7 400	327 (336)	-	-	-	-
	ДМСО	285	7 500	337 (328)	-	-	-	-
27, Di-Naph	Циклогексан	284	12 800	328 (340)	0.12	0.25	0.02	-
	Дихлорметан	285	12 700	338 (328)	-	-	0.02	-
	Этанол	283	12 600	338 (328)	-	-	0.03	-
	ДМСО	285	13 100	337 (328)	-	-	0.01	37.2
28, Tetra-Naph	Циклогексан	284	28 300	328 (340)	0.13	0.27	0.03	-
	Дихлорметан	285	27 700	338 (328)	-	-	0.02	-
	Этанол	283	20 600	328 (338)	-	-	0.03	-
	ДМСО	285	28 000	337 (328)	-	-	0.03	24, 40.9

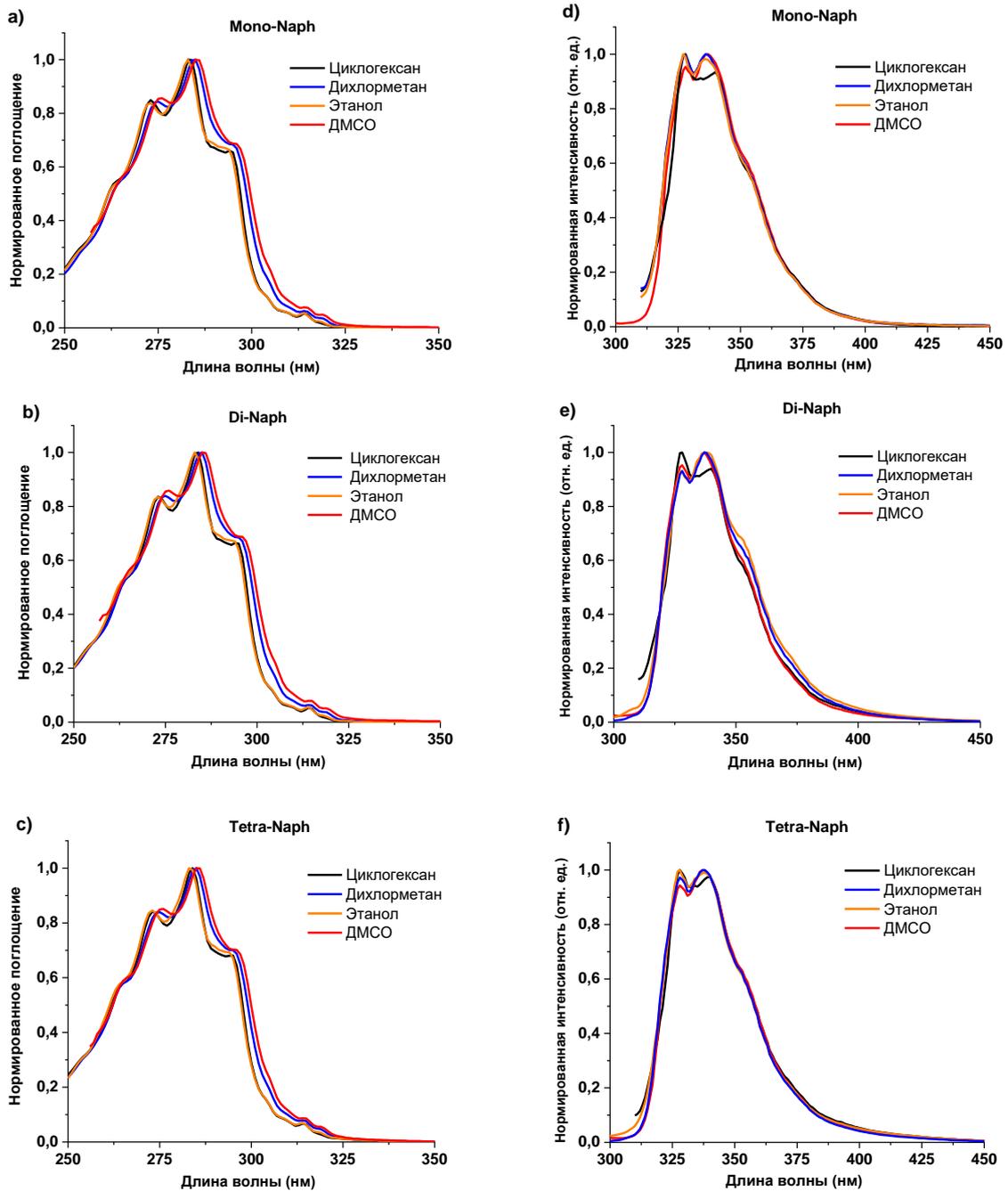
$\lambda_{\text{abs}}$  – Максимум поглощения;  $\lambda_{\text{em}}$  – максимум испускания, длина волны второго максимума испускания указана в скобках;  $\epsilon$  – коэффициент экстинкции в максимуме поглощения;  $\Phi_f$  – квантовый выход флуоресценции, в качестве стандарта для расчета квантового выхода флуоресценции был использован нафталин ( $\Phi_f = 0.23$ ; аргонированный раствор в циклогексане) [386];  $\tau$  – время жизни флуоресценции.

На рисунке 92 представлены нормированные спектры флуоресценции *Mono-*, *Di-* и *Tetra-Naph*, измеренные в растворителях разной полярности (циклогексан, дихлорметан, этанол, диметилсульфоксид) при комнатной температуре. Установлено, что полярность растворителя не влияет на спектры флуоресценции исследуемых соединений. Полученные спектры флуоресценции имеют два хорошо выраженных максимума, значения которых находятся в диапазоне 327-328 нм и 336-340 нм и плечо около 360 нм. Эти спектры отнесены к флуоресценции мономера нафталина. Квантовые выходы флуоресценции исследуемых соединений измеряли в аэрированных и деаэрированных растворах в циклогексане. В качестве стандарта флуоресценции использовали раствор нафталина в циклогексане ( $\Phi_f = 0.23$ ). Как видно из таблицы 1, *Mono-*, *Di-* и *Tetra-Naph* обладают несколько более высоким квантовым выходом по сравнению с нафталином. Квантовый выход флуоресценции увеличивается при переходе от монохромного к тетрахромному производному ( $0.24 \rightarrow 0.25 \rightarrow 0.27$ ). Квантовый выход флуоресценции *Mono-*, *Di-* и *Tetra-Naph* в аэрированных растворителях падает вдвое, что характерно для производных нафталина и связано эффективным тушением флуоресценции кислородом [387], вследствие большого времени жизни возбужденных состояний (120 нс для раствора нафталина в циклогексане и 77 нс для раствора 1-метилнафталина в н-гексане).

Для оценки наличия внутримолекулярных эксимеров в разбавленных растворах *Di-Naph* и *Tetra-Naph* в циклогексане, дихлорметане, этаноле и ДМСО соответствующие спектры флуоресценции сравнивали со спектрами флуоресценции *Mono-Naph*, измеренными в тех же растворителях ( $c = 3.3\text{-}6.5 \cdot 10^{-6}$  М). Затем по уравнению (1), которое, как правило, используют для этой цели, находили отношение эксимер/мономер

$$I_{ex}/I_m = (I_{ex400} - I_{Mono-Naph400})/I_{norm} \quad (1)$$

где  $I_{ex}$  – интенсивность эксимерного излучения;  $I_m$  – интенсивность эмиссии мономера;  $I_{ex400}$  – интенсивность при 400 нм в нормированных спектрах излучения *Di-Naph* и *Tetra-Naph* (400 нм выбраны как длина волны, близкая к максимуму излучения эксимера);  $I_{Mono-Naph400}$  – интенсивность при 400 нм в нормированных спектрах излучения *Mono-Naph*;  $I_{norm}$  – интенсивность, используемая для нормирования спектров излучения в максимуме (циклогексане при 328 нм, в дихлорметане при 337 нм, в этаноле при 338 нм, в ДМСО при 337 нм) [388].



**Рисунок 92.** Нормированные электронные спектры поглощения **Mono-Naph** ( $c = 13 \times 10^{-5}$  M) (a), **Di-Naph** ( $c = 6.5 \times 10^{-5}$  M) (b), **Tetra-Naph** ( $c = 3.3 \times 10^{-5}$  M) (c) и спектры испускания **Mono-Naph** ( $c \approx 1.3 \times 10^{-5}$  M) (d), **Di-Naph** ( $c \approx 6.5 \times 10^{-6}$  M) (e), **Tetra-Naph** ( $c \approx 3.3 \times 10^{-6}$  M) (f) в различных растворителях при комнатной температуре ( $\lambda_{ex} = 270$  nm).

Полученные данные, представленные в таблице 3, показывают, что *Di-Naph* и *Tetra-Naph* могут образовывать эксимеры с отношением  $I_{ex}/I_m$  в диапазоне 0.01-0.03 в разбавленных растворах при комнатной температуре. Следует отметить, что эти результаты отличаются от данных Браво и соавторов [389] для образования внутримолекулярных эксимеров в изомерно чистых нафталин содержащих производных циклогексана. Авторы также обнаружили, что конформация соединений играет решающую роль в образовании внутримолекулярных эксимеров.

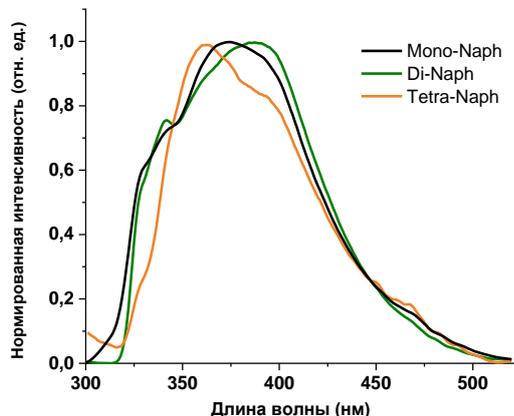
**Таблица 3.** Соотношение  $I_{ex}/I_m$  в *Di-Naph* и *Tetra-Naph* в различных растворителях.

Растворитель	$I_{ex}/I_m$	
	<i>Di-Naph</i>	<i>Tetra-Naph</i>
Циклогексан	0.02	0.03
Дихлорметан	0.02	0.02
Этанол	0.03	0.03
ДМСО	0.01	0.03

Измерения времени жизни флуоресценции были выполнены для *Di-Naph* и *Tetra-Naph* в ДМСО в максимуме испускания. Кривая затухания флуоресценции, полученная для *Di-Naph*, хорошо согласуется с моноэкспоненциальной моделью со временем жизни 37.2 нс. При использовании биэкспоненциальной модели были получены два времени жизни, равные 36 и 80 нс, при относительном вкладе второй компоненты в общую интенсивность, равным примерно 3%. Эта величина сравнима с вкладом эксимерного излучения в общую интенсивность, полученным из анализа стационарных спектров флуоресценции, и, таким образом, в разбавленных растворах *Di-Naph* может существовать небольшая доля эксимеров. В случае *Tetra-Naph* затухание флуоресценции не может быть описано моноэкспоненциальной моделью. Были получены два времени жизни – 29.1 и 45 нс, с относительным вкладом 54% и 46%, соответственно. Эти результаты указывают на образование эксимера в случае *Tetra-Naph*, хотя его вклад в спектры флуоресценции, по-видимому, довольно мал. Для проверки этого предположения были измерены десять кривых затухания флуоресценции при различных длинах волн. Процедура глобальной аппроксимации показывает, что полученные данные могут быть хорошо описаны двумя экспонентами со временем жизни 24 и 40.9 нс с вкладом, зависящим от длины волны. Эти результаты хорошо согласуются с моделью кинетики образования эксимеров, описанной Бирксом [390]. Незначительная доля эксимера в разбавленных растворах является следствием слабых дисперсионных взаимодействий между флуорофорами.

На рисунке 93 представлены спектры флуоресценции *Mono-*, *Di-* и *Tetra-Naph* в твердом виде (в виде вязких жидкостей). Эмиссионные спектры образцов в твердом виде состоят из

мономерной (имеющей небольшой вклад) и эксимерной (основной) составляющих. Эти результаты схожи с результатами, полученными для 1-метилнафталина [391].

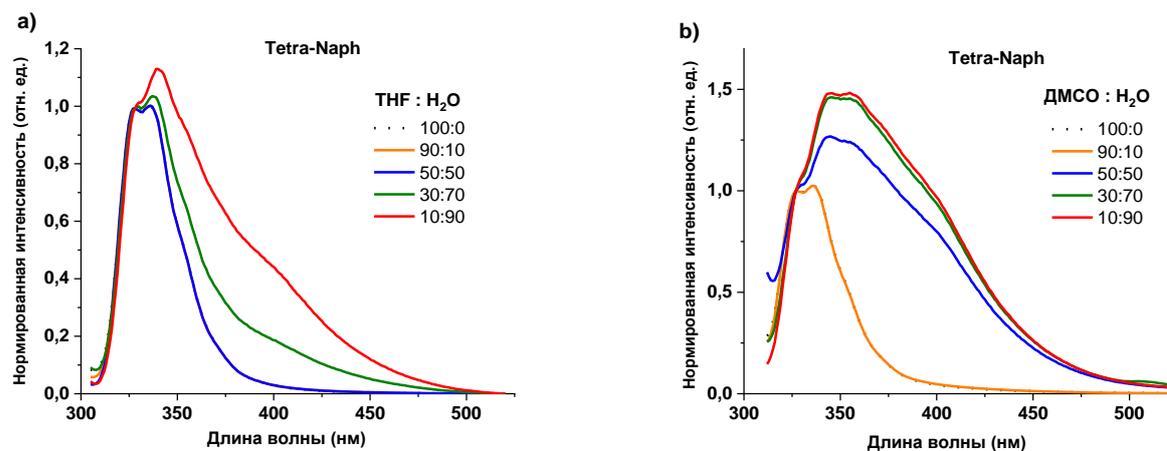


**Рисунок 93.** Нормированные спектры флуоресценции *Mono-*, *Di-* и *Tetra-Naph* в твердом состоянии ( $\lambda_{ex} = 270$  нм).

В последние годы бинарные смеси, содержащие воду и полярный органический растворитель (ТГФ или ДМСО), широко используются в качестве растворителей во многих экспериментах, в частности, при изучении индуцированной агрегацией флуоресценции. Такие смеси проявляют свойства, которые значительно отклоняются от идеального поведения в результате микроскопической неоднородности и разделения фаз жидкость-жидкость. Неоднородность является результатом тонкого баланса межмолекулярного взаимодействия между различными компонентами. Например, смешивание ТГФ и воды приводит к образованию нанок капель, сильно обогащенных молекулами ТГФ [392]. Растворенные молекулы могут быть локализованы либо в двух жидких фазах, либо на поверхности раздела. Таким образом, можно предположить, что *Mono-*, *Di-* и *Tetra-Naph*, состоящие из гидрофобных молекул нафталина и гидрофобных линкеров, будут склонны к образованию в таких смесях растворителей относительно крупных кластеров растворенное вещество-ТГФ или растворенное вещество-ДМСО. С увеличением содержания воды в смесях растворителей молекулы ТГФ или ДМСО могут постепенно вытесняться водой в сольватных оболочках таких растворов. Как следствие, это должно приводить к сжатию богатых ТГФ или ДМСО сольватных оболочек и более тесному расположению концевых нафтильных групп, что должно способствовать образованию комплексов между ними.

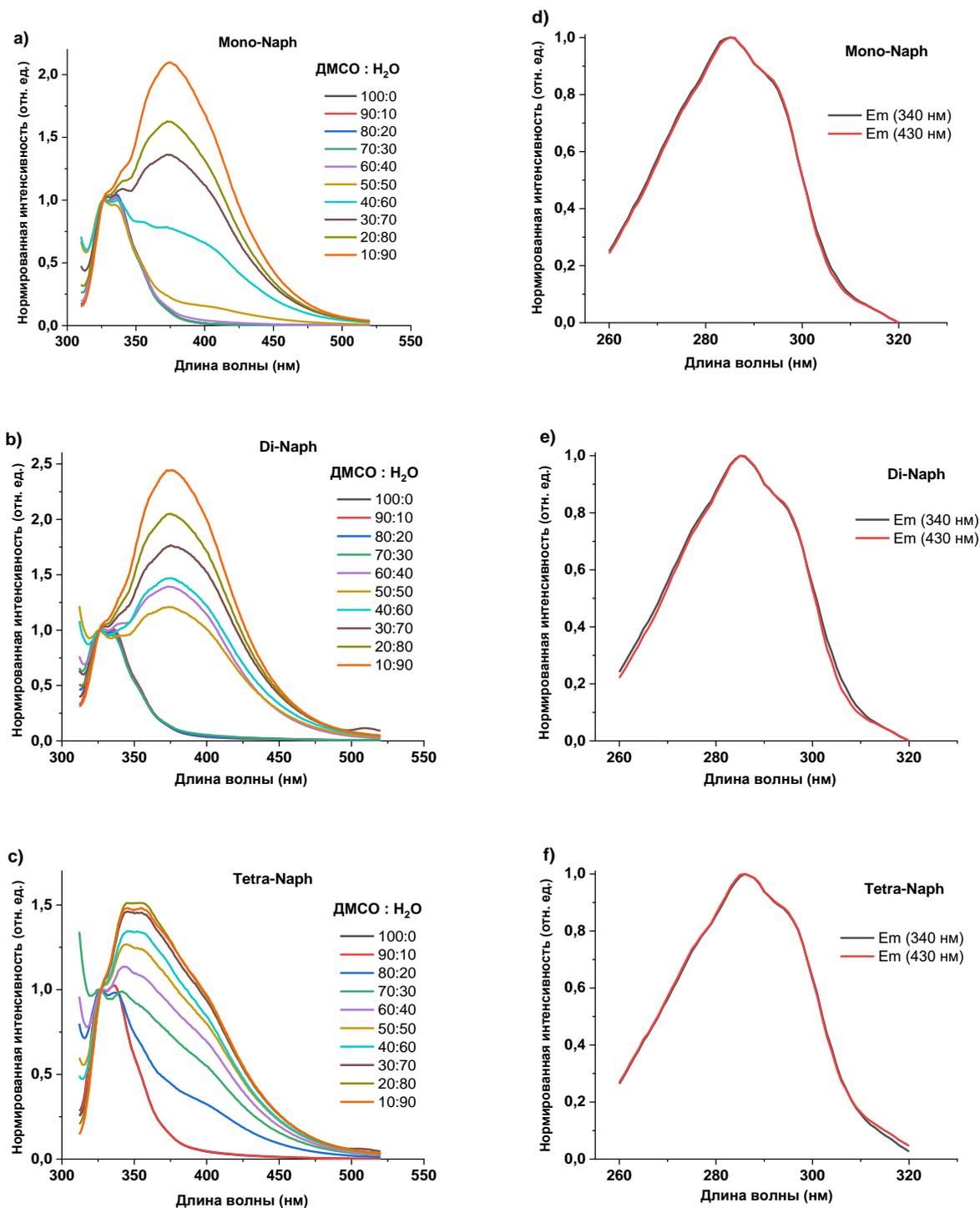
Чтобы проверить, изменяются ли эмиссионные свойства *Tetra-Naph* в различных смесях растворителей, изменения в его спектрах флуоресценции регистрировали с использованием смесей ТГФ-вода и ДМСО-вода с различным содержанием воды. В обоих смесях растворителей появляется новая полоса излучения в области 350-450 нм, характерная для эксимера нафталина

(рис. 94). Интенсивность эксимерной флуоресценции увеличивается с увеличением содержания воды от 0 до 90 об. %, причем этот эффект гораздо более выражен в случае ДМСО.



**Рисунок 94.** Нормированные спектры флуоресценции *Tetra-Naph* в смесях ТГФ-вода (а) и ДМСО-вода (б) с различным содержанием воды ( $c \approx 10^{-6}$  М,  $\lambda_{ex} = 270$  нм).

На рисунке 95 (а-с) представлены спектры флуоресценции *Mono-*, *Di-* и *Tetra-Naph* в смеси ДМСО-вода в соотношениях от 100:0 до 10:90, нормированные на длине волны, соответствующей коротковолновому максимуму (327 нм). В смеси ДМСО-вода уже при соотношении 50:50 для *Mono-Naph* проявляется эксимерная флуоресценция. Для *Di-Naph* появление эксимерной флуоресценции заметно при соотношении ДМСО-вода 60:40, а для *Tetra-Naph* при соотношении 80:20. Следует отметить, что спектры флуоресценции, измеренные для растворов *Mono-*, *Di-* и *Tetra-Naph* в смеси ДМСО-вода с содержанием воды 90 об.%, очень похожи на спектры флуоресценции этих соединений в твердом виде (рис. 93). Спектры возбуждения *Mono-*, *Di-* и *Tetra-Naph*, полученные при мониторинге при различных длинах волн излучения, практически идентичны, что свидетельствует о динамическом характере образования эксимеров (рис. 95, d-f). Используя формулу (1), были рассчитаны отношения  $I_{ex}/I_m$  для *Mono-*, *Di-* и *Tetra-Naph* в смеси ДМСО-вода с различными соотношениями растворителей, которые суммированы в таблице 4.

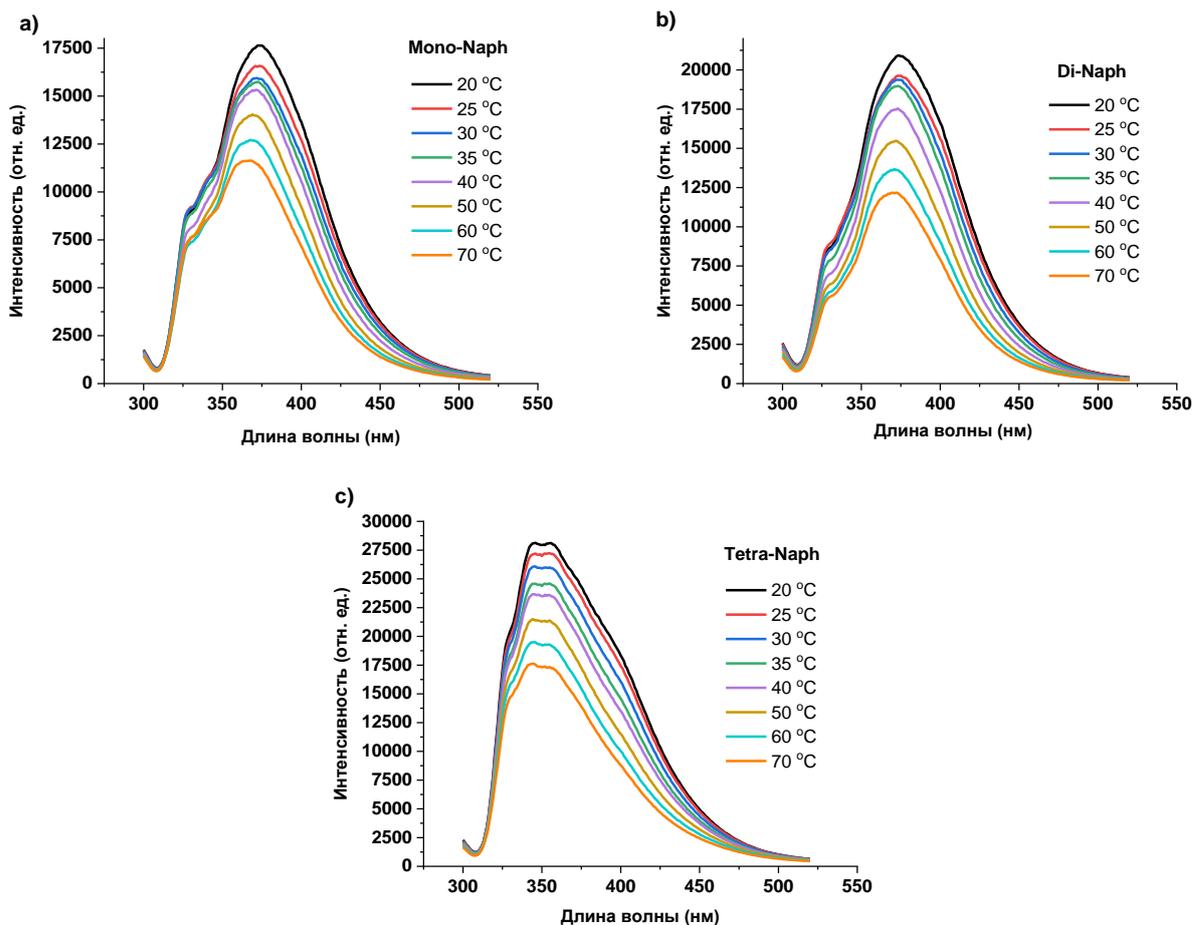


**Рисунок 95.** Нормированные спектры флуоресценции *Mono-Naph* (a), *Di-Naph* (b), *Tetra-Naph* в чистом ДМСО и смеси ДМСО-вода в различном соотношении при комнатной температуре ( $c \approx 10^{-6}$  M,  $\lambda_{\text{ex}} = 270$  nm) и соответствующие нормированные спектры возбуждения *Mono-Naph* (d), *Di-Naph* (e), *Tetra-Naph* (f) в смеси ДМСО-вода (10:90 для *Mono-Naph* и *Di-Naph*; 20:80 для *Tetra-Naph*).

**Таблица 4.** Соотношение  $I_{ex}/I_m$  в растворах *Mono-Naph*, *Di-Naph* и *Tetra-Naph* в смеси ДМСО-вода с различным соотношением при комнатной температуре с  $c \approx 10^{-6}$  М.

Соотношение ДМСО-вода	$I_{ex} / I_m$		
	<i>Mono-Naph</i>	<i>Di-Naph</i>	<i>Tetra-Naph</i>
100 : 0	0	0.02	0.03
90 : 10	0	0.02	0.03
80 : 20	0	0.02	0.30
70 : 30	0	0.04	0.53
60 : 40	0.02	1.12	0.67
50 : 50	0.14	0.99	0.78
40 : 60	0.64	1.20	0.82
30 : 70	1.10	1.50	0.92
20 : 80	1.30	1.70	0.94
10 : 90	1.67	1.98	0.95

Было исследовано влияние температуры на эффективность образования эксимеров при различных температурах от 20 до 70 °С в смеси ДМСО-вода (10:90), результаты представлены на рисунке 96. Как видно, *Mono-*, *Di-* и *Tetra-Naph* демонстрируют уменьшение доли эксимеров, а также общей интенсивности флуоресценции с повышением температуры. Соотношения  $I_{ex}/I_m$  в *Mono-*, *Di-* и *Tetra-Naph* растворах в смеси ДМСО-вода (10:90) при различных температурах рассчитывали по формуле (1) и суммировали в таблице 5. Наблюдаемые температурные зависимости типичны для арильных эксимеров в растворах и рассматриваются как следствие термической диссоциации эксимеров. Однако к такой же зависимости может приводить и распад предэксимеров, так как энергия их связи значительно ниже. Оценка вклада обоих этих процессов требует дальнейшего изучения.



**Рисунок 96.** Спектры флуоресценции *Mono-Naph* (a), *Di-Naph* (b), *Tetra-Naph* (c) в смеси ДМСО-вода (10:90) при различных температурах ( $c \approx 10^{-6}$  М,  $\lambda_{ex} = 270$  нм).

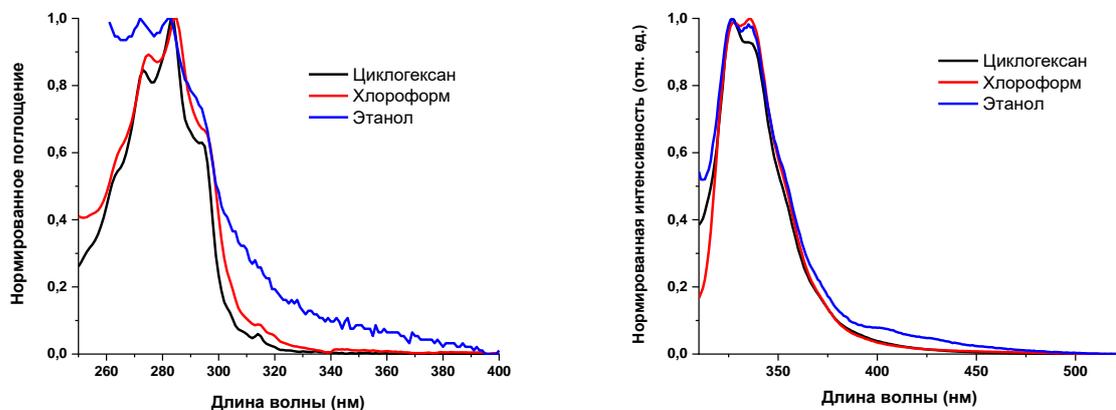
**Таблица 5.** Соотношение  $I_{ex}/I_m$  в растворах *Mono-Naph*, *Di-Naph*, *Tetra-Naph* в смеси ДМСО-вода (10:90) при различной температуре ( $c \approx 10^{-6}$  М).

Температура (°C)	$I_{ex} / I_m$		
	<i>Mono-Naph</i>	<i>Di-Naph</i>	<i>Tetra-Naph</i>
20	1.50	1.90	0.88
25	1.36	1.73	0.85
30	1.29	1.71	0.81
35	1.26	1.74	0.77
40	1.28	1.73	0.73
50	1.19	1.64	0.67
60	1.08	1.53	0.61
70	0.92	1.41	0.58

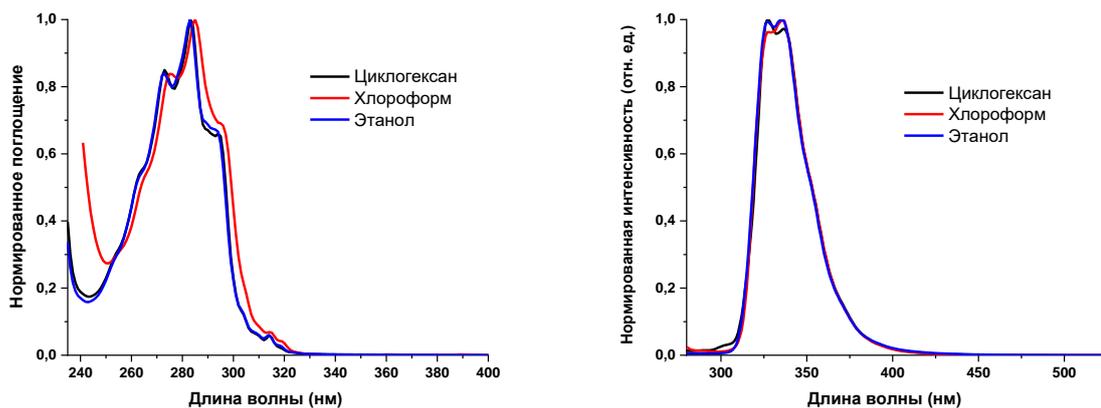
### 3.2.4.2. Полимеры с терминальными и распределёнными по цепи фрагментами нафталина

Для нафталин-содержащих полисилоксанов – терминального **29** и распределенного **30**, были исследованы физико-химические, термические и фотофизические свойства. На рисунках 97 и 98 представлены нормированные спектры поглощения и испускания растворов полимеров **Распр-Naph** и **Терм-Naph** в циклогексане, хлороформе и этаноле, соответственно. Из рисунка 97 видно, что спектры поглощения и испускания **Распр-Naph** имеют вид, характерный для производных нафталина. Однако, в случае раствора в этаноле наблюдается новая полоса

испускания при 400 нм, характерная для флуоресценции эксимеров нафталина. Появление эксимеров в растворе этанола объясняется тем, что он является осадителем для полисилоксанов, что приводит к агрегации. В то же время спектры испускания **Терм-Naph** не содержат полосу испускания эксимеров (рис. 98, справа).

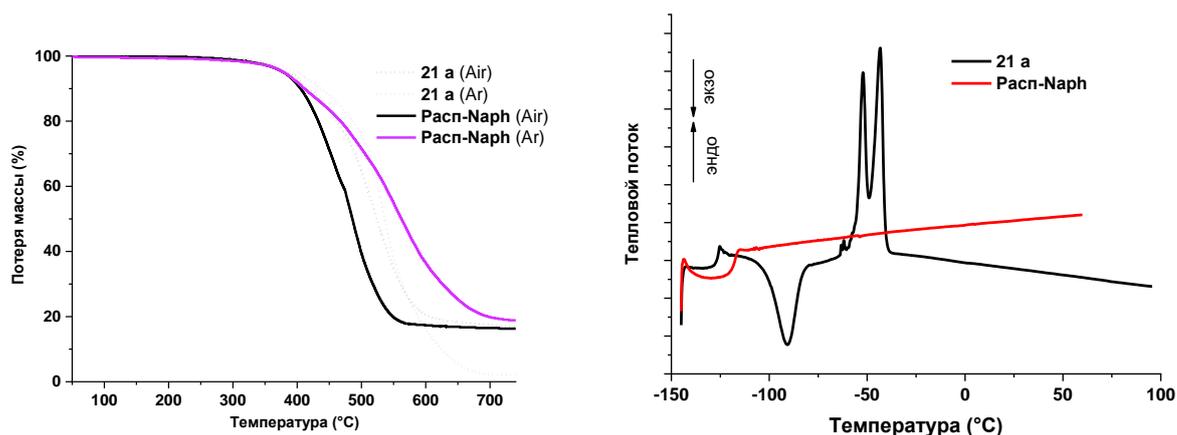


**Рисунок 97.** Нормированные спектры поглощения (слева) и флуоресценции (справа) **Распр-Naph** в различных растворителях.

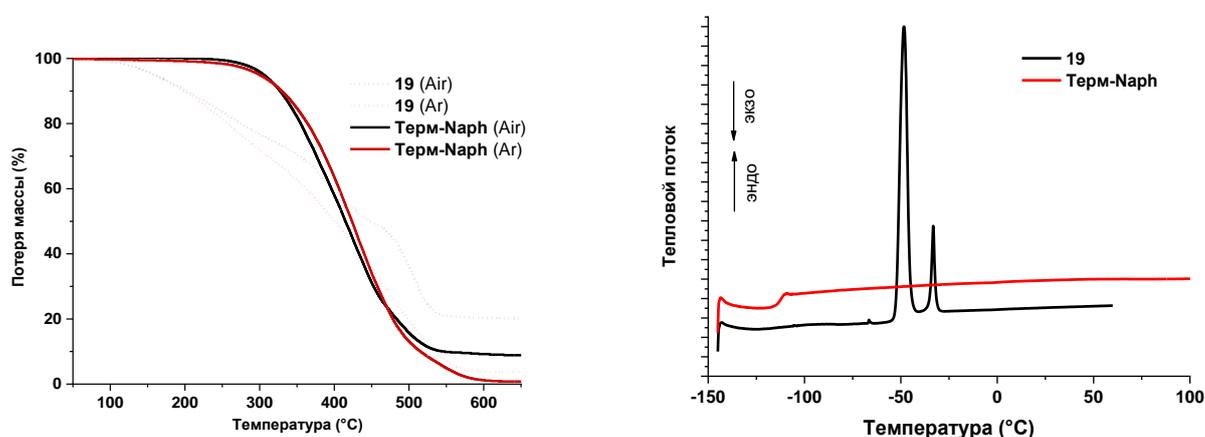


**Рисунок 98.** Нормированные спектры поглощения (слева) и флуоресценции (справа) **Терм-Naph** в различных растворителях.

Для полимеров **Распр-Naph** и **Терм-Naph** были изучены термические свойства методами ТГА и ДСК (рис. 99 и 100, табл. 6). Установлено, что полимер **Распр-Naph** имеет схожую с исходным нефункционализированным полимером термическую стабильность (рис. 99).



**Рисунок 99.** Кривые ТГА (слева) и ДСК (справа) **Распр-Naph** и исходного полидиметилсилоксана.



**Рисунок 100.** Кривые ТГА (слева) и ДСК (справа) **Терм-Naph** и исходного полидиметилсилоксана.

В то же время, введение терминальных фрагментов нафталина (**Терм-Naph**) приводит к увеличению термической стабильности от 160 до 305 на воздухе и от 158 до 300 в аргоне (рис. 100). Также следует отметить, что введение нафталина в полидиметилсилоксан приводит к потере кристаллизации последнего. На кривых ДСК **Распр-Naph** и **Терм-Naph** видны только эффекты, связанные со стеклованием данных полимеров.

**Таблица 6.** Термические свойства полимеров **Терм-Naph** и **Распр-Naph** и исходных полидиметилсилоксанов **19** и **21 a**.

Соединение	$T_d^{5\% a}$ (°C)		Остаток (%)		$T_g^b$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (Дж/г)	$T_{m1}$ (°C)	$\Delta H_{m1}$ (Дж/г)	$T_{m2}$ (°C)	$\Delta H_{m2}$ (Дж/г)
	Air	Ar	Air	Ar							
<b>19</b>	160	158	20	4	-	-	-	-48.5	39.9	-33.2	5.72
<b>21 a</b>	382	398	17	2	-127	-90.5	16.6	-52	13.84	-43	16.94
<b>Терм-Naph</b>	305	300	9	0	-112	-	-	-	-	-	-
<b>Распр-Naph</b>	378	379	16	18	-118	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup>  $T_d^{5\%}$  - температура, при которой потеря массы 5%. <sup>b</sup>  $T_g$  - температура стеклования.

### 3.3. Дибензоилметанат дифторида бора (DBMBF<sub>2</sub>)

Отличительной чертой производных DBMBF<sub>2</sub> является их полярность (дипольный момент около 6.7 Д), достаточно высокий коэффициент экстинкции (более 40 000 М<sup>-1</sup>×см<sup>-1</sup>) и способность к агрегационно-индуцированной эмиссии, сольвато- и механохромизму. В отличие от нафталина, исследование процессов образования эксимеров этих флуорофоров, привитых на различные матрицы, практически не представлено в литературе. Структуры аллильных производных DBMBF<sub>2</sub> представлены на рисунке 101.

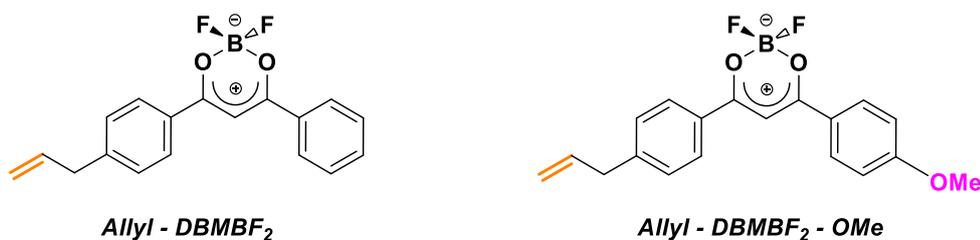


Рисунок 101. Структуры аллильных производных DBMBF<sub>2</sub>.

#### 3.3.1. Синтез аллильных производных DBMBF<sub>2</sub>

Аллильные производные DBMBF<sub>2</sub> **37 а** и **37 б** были получены по схеме, представленной на рисунке 102.

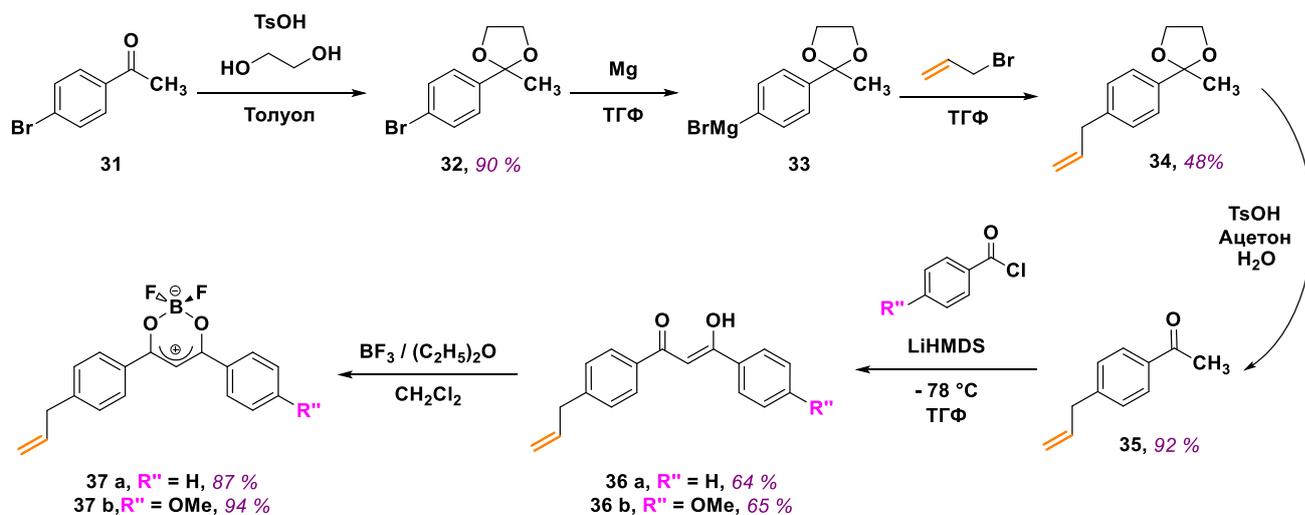
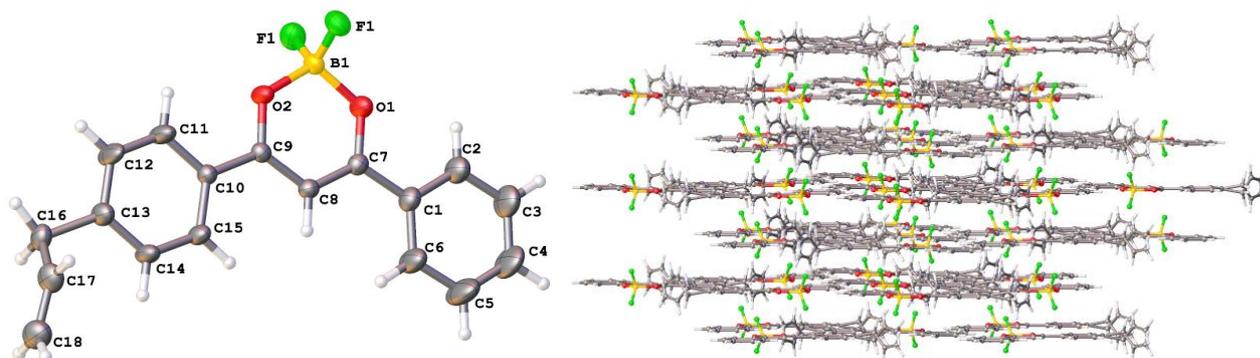


Рисунок 102. Схема синтеза аллильных производных DBMBF<sub>2</sub>.

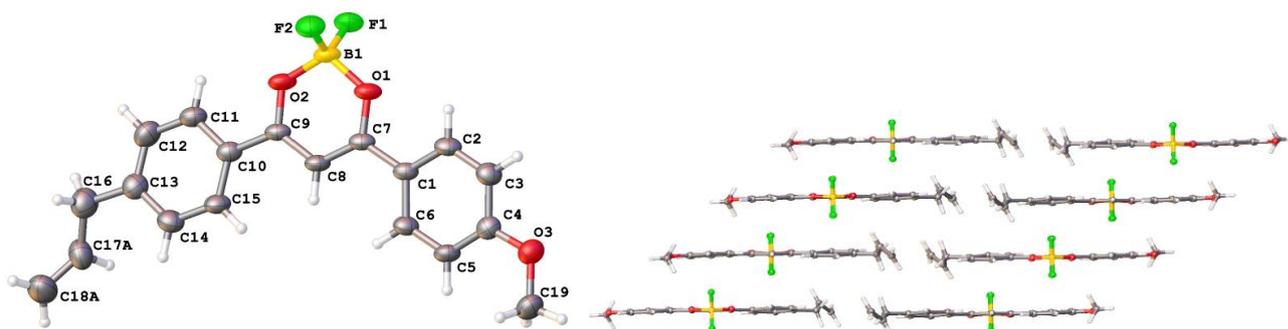
На первой стадии 4-бромацетофенон **31** был введен в реакцию с этиленгликолем в присутствии пара-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Реакция проводилась в толуоле при кипячении с отгонкой воды. Соединение **32** с диоксалановой защитной группой было получено в кристаллическом виде после перегонки при пониженном давлении с хорошим выходом. После защищенный ацетофенон **32** был введен в реакцию с магнием в абсолютном тетрагидрофуране при кипячении для получения реактива Гриньяра **33**, к которому впоследствии был добавлен аллилбромид. Полученный защищенный аллилацетофенон **34** был введен в реакцию снятия диоксалановой защиты в смеси ацетон-вода с пара-толуолсульфоновой кислотой

в качестве катализатора. 4-Аллилацетофенон **35** был получен с хорошим выходом после перекристаллизации из смеси гексан-толуол. Аллильные производные дибензоилметана **36 а** и **36 б** были получены реакцией конденсации 4-аллилацетофенона **35** с соответствующим бензоилхлоридом с использованием гексаметилдисилиламида лития (LiHMDS) в качестве енолизующего агента. Данный способ получения дикетона был выбран по причине того, что в стандартных условиях конденсации Кляйзена с использованием такого основания как гидрид натрия, происходит миграция двойной связи в аллильном заместителе, который невозможно использовать в последующей реакции гидросилилирования. Реакции конденсации были проведены в абсолютном тетрагидрофуране в атмосфере аргона при  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ацетильная группа соединения **35** была енолизована с помощью гексаметилдисилиламида лития. Затем к полученному еноляту добавляли бензоилхлорид. После выделения продукт реакции был очищен колоночной хроматографией на силикагеле, в качестве элюента был использован толуол. Борфторидные комплексы **37 а** (*Allyl-DBMBF<sub>2</sub>*) и **37 б** (*Allyl-DBMBF<sub>2</sub>-OMe*) были синтезированы из соответствующих дикетонов **36 а** и **36 б** реакцией с эфиром трёхфтористого бора. Реакция была проведена в дихлорметане при комнатной температуре. Полученные соединения были очищены с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, в качестве элюента был использован толуол. Соединения **37 а** и **37 б** получены в виде желтого кристаллического вещества.

Кристаллическую структуру соединений **37 а** и **37 б** определяли с помощью рентгеноструктурного анализа (CCDC: 2,007,808 для **37 а** и 2,007,809 для **37 б**). В кристаллах **37 а** и **37 б** борсодержащие кольца, как и сами молекулы, практически плоские (рис. 103, слева и рис. 104, слева). Молекулы расположены слоями, связанными  $\pi$ - $\pi$  стэкинг-взаимодействиями (рис. 101 справа и рис. 102, справа). Расстояние между молекулами составляет  $3.9345\text{ \AA}$  и  $3.4816\text{ \AA}$  для **37 а** и **37 б**, соответственно. В кристалле **37 а** молекулы уложены стопками, тогда как в кристалле **37 б** молекулы уложены ступенчато. Аллильный фрагмент молекул разупорядочен в обоих кристаллах, в **37 а** разупорядочение вызвано плоскостью отражения, в которой находится молекула.



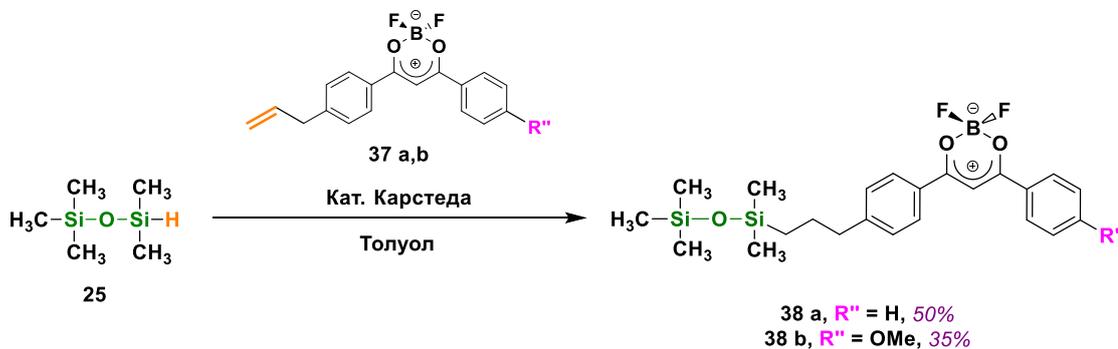
**Рисунок 103.** Молекулярная структура (слева) и молекулярная упаковка **37 а**: С (серый), Н (белый), О (красный), В (желтый), F (зеленый).



**Рисунок 104.** Молекулярная структура (слева) и молекулярная упаковка **37 б**: С (серый), Н (белый), О (красный), В (желтый), F (зеленый).

### 3.3.2. Синтез модельных соединений DBMBF<sub>2</sub>

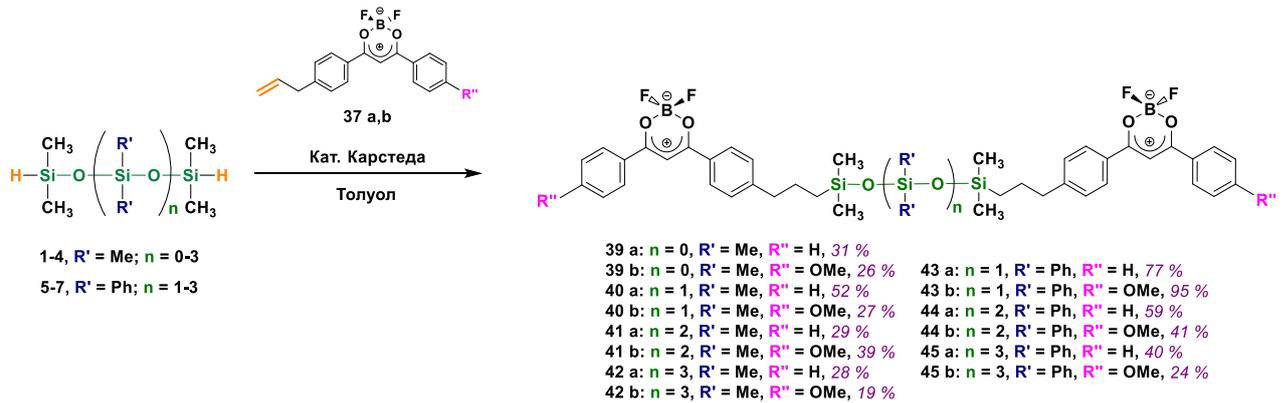
Для синтеза модельных соединений **38 а** (*Mono-DBMBF<sub>2</sub>*) и **38 б** (*Mono-DBMBF<sub>2</sub>-OMe*) аллильные производные DBMBF<sub>2</sub> **37 а** и **37 б** были введены в реакцию гидросилилирования с 1,1,1,3,3-пентаметилдисилоксаном **25** в толуоле в атмосфере аргона (рис. 105). В качестве катализатора был использован катализатор Карстеда. Продукты были очищены с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с использованием толуола в качестве элюента.



**Рисунок 105.** Схема синтеза модельных соединений DBMBF<sub>2</sub>.

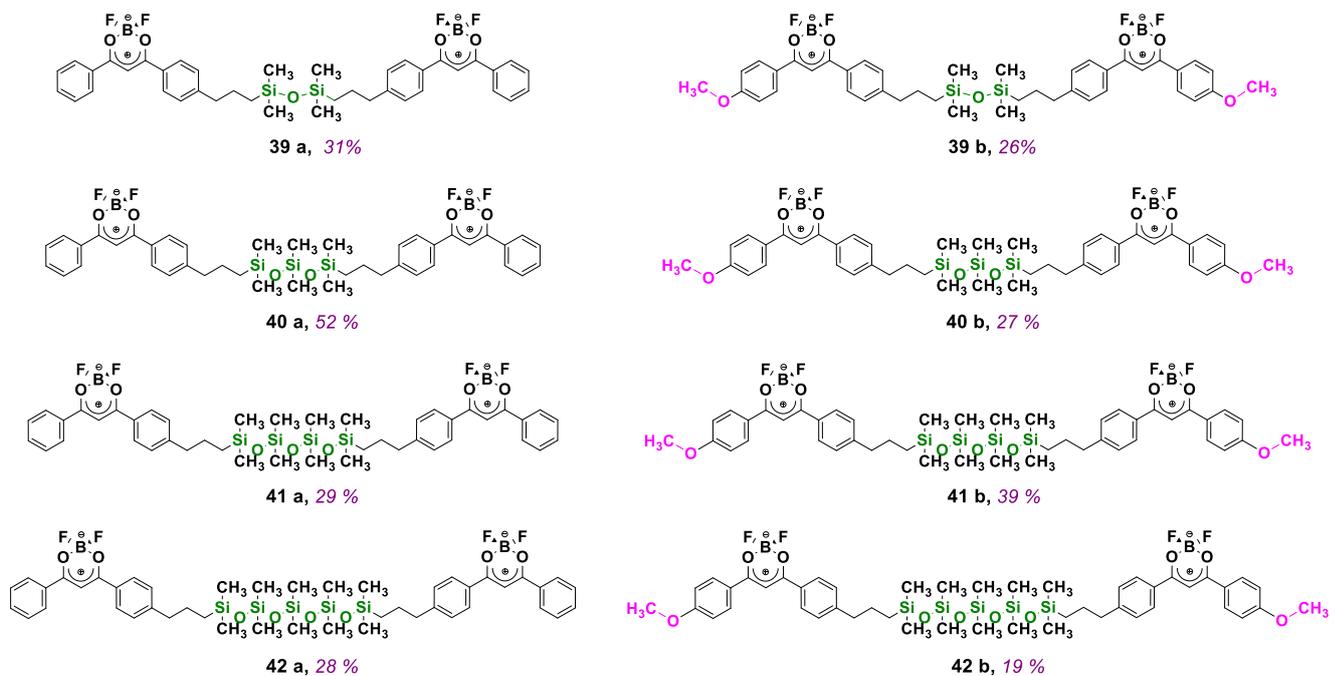
### 3.3.3. Синтез соединений на основе линейных силоксановых матриц и аллильных производных DBMBF<sub>2</sub>

Бисхромофорные соединения были получены на основе аллильных производных DBMBF<sub>2</sub> **37 a** и **37 b** и линейных силоксановых матриц с метильными заместителями при атоме кремния **1-4** и фенильными заместителями при атоме кремния **5-7** реакцией гидросилилирования в атмосфере аргона с использованием катализатора Карстеда при комнатной температуре в толуоле по схеме, представленной на рисунке 106.

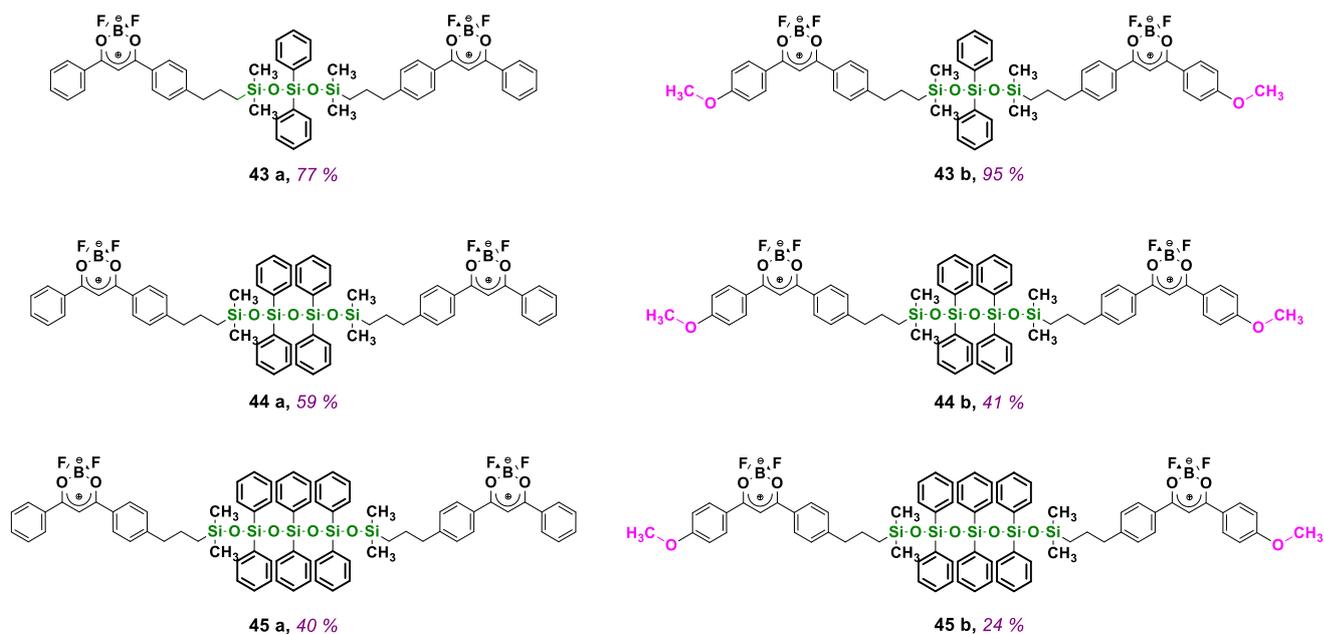


**Рисунок 106.** Схема синтеза бисхромофорных соединений на основе производных DBMBF<sub>2</sub> и линейных силоксановых матриц.

Полученные соединения с метильными и фенильными заместителями при атоме кремния были очищены с помощью колоночной хроматографии на силикагеле в различных системах растворителей (толуол или смесь толуол-хлороформ). Бисхромофорные соединения были получены с выходами от 19 до 95 % (рис. 107-108).



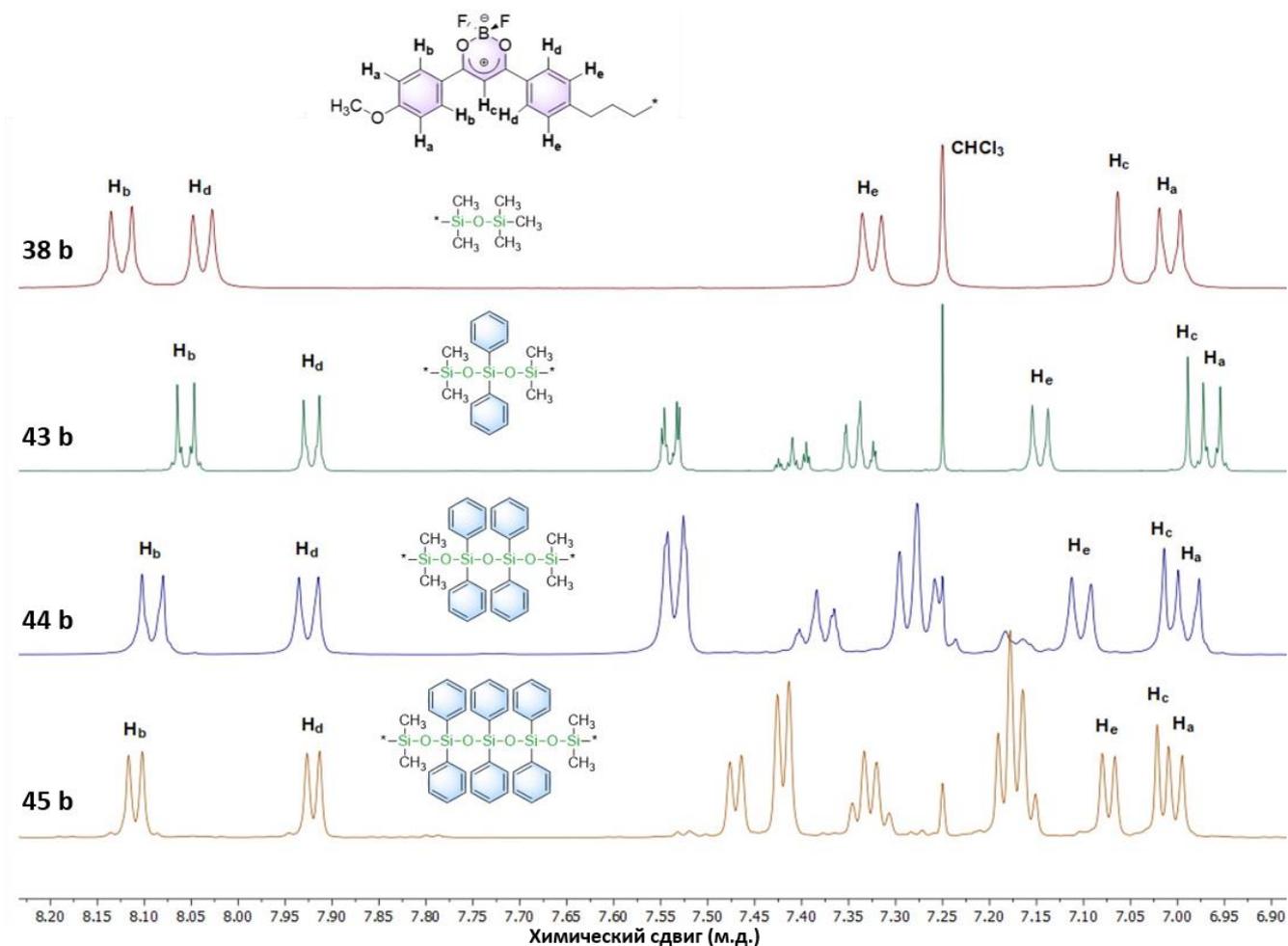
**Рисунок 107.** Бисхромофорные соединения с метильными заместителями при атоме кремния.



**Рисунок 108.** Бисхромофорные соединения с фенильными заместителями при атоме кремния.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **43-45 b** и модельного соединения **38 b**, зарегистрированные в  $\text{CDCl}_3$ , в ароматической области содержат один синглет **H<sub>c</sub>** и четыре дублета равной интенсивности, приписываемые **H<sub>a</sub>**, **H<sub>b</sub>**, **H<sub>d</sub>** и **H<sub>e</sub>**, которые относятся к фрагменту  $\text{DBMBF}_2$  (рис. 109). Сигналы протонов в **43-45 b** сдвинуты в сильное поле по сравнению с модельным соединением **38 b** вследствие эффекта кольцевого тока [393–395], который может возникать из-за  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между фрагментами  $\text{DBMBF}_2$  в конформации «лицом к лицу». Экранирующий эффект уменьшается с увеличением длины дифенилсилоксанового линкера, что хорошо видно на сдвигах **H<sub>a</sub>**, **H<sub>b</sub>** и **H<sub>c</sub>**, и аналогично полностью метилзамещенным силоксановым линкерам (рис. 110). Сильный сдвиг протонов **H<sub>e</sub>** для фенильных димеров (рис. 109) в сильное поле по сравнению с аналогами диметилсилоксана (рис. 110), вероятно, связан с дополнительным экранирующим эффектом дифенилсилоксанового линкера.

Кристаллическую структуру соединений **43 a** определяли с помощью рентгеноструктурного анализа (CCDC: 2,176,073). Молекулярная структура **43 a** представлена на рисунке 111. Соединение **43 a** образует монокристаллы с моноклинной элементарной ячейкой (пространственная группа  $P2_1/c$ ) с одной молекулой на асимметричный элемент. Высокая подвижность центральной части молекулы, а также отсутствие сильных межмолекулярных взаимодействий приводят к разупорядочению силоксанового фрагмента ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2$ ). По другую сторону силоксанового фрагмента такого разупорядочения не происходит, так как фенильные заместители у атома кремния фиксируют положение всей группы.



**Рисунок 109.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **43-45 b** и модельного соединения **38 b** в  $\text{CDCl}_3$  при комнатной температуре (ароматическая область).

В образовании диполь-дипольных  $\pi$ - $\pi$  стэкинг-взаимодействий участвуют все  $\pi$ - $\pi$  системы, кроме одного фенильного заместителя у атома кремния (фенильное кольцо C21–C26). Это кольцо почти перпендикулярно другим  $\pi$ - $\pi$  системам ( $89.86^\circ$  к средней плоскости ближайшего фенильного кольца C47–C52) и участвует только во взаимодействиях  $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ - $\pi$  и  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{C}$ . Две молекулы, связанные в основном диполь-дипольным  $\pi$ - $\pi$  взаимодействием, можно сгруппировать в блок. Каждый блок связан друг с другом взаимодействиями  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ ,  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  и  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{C}$ . Такие блоки образуют зигзагообразные слои (рис. 112).

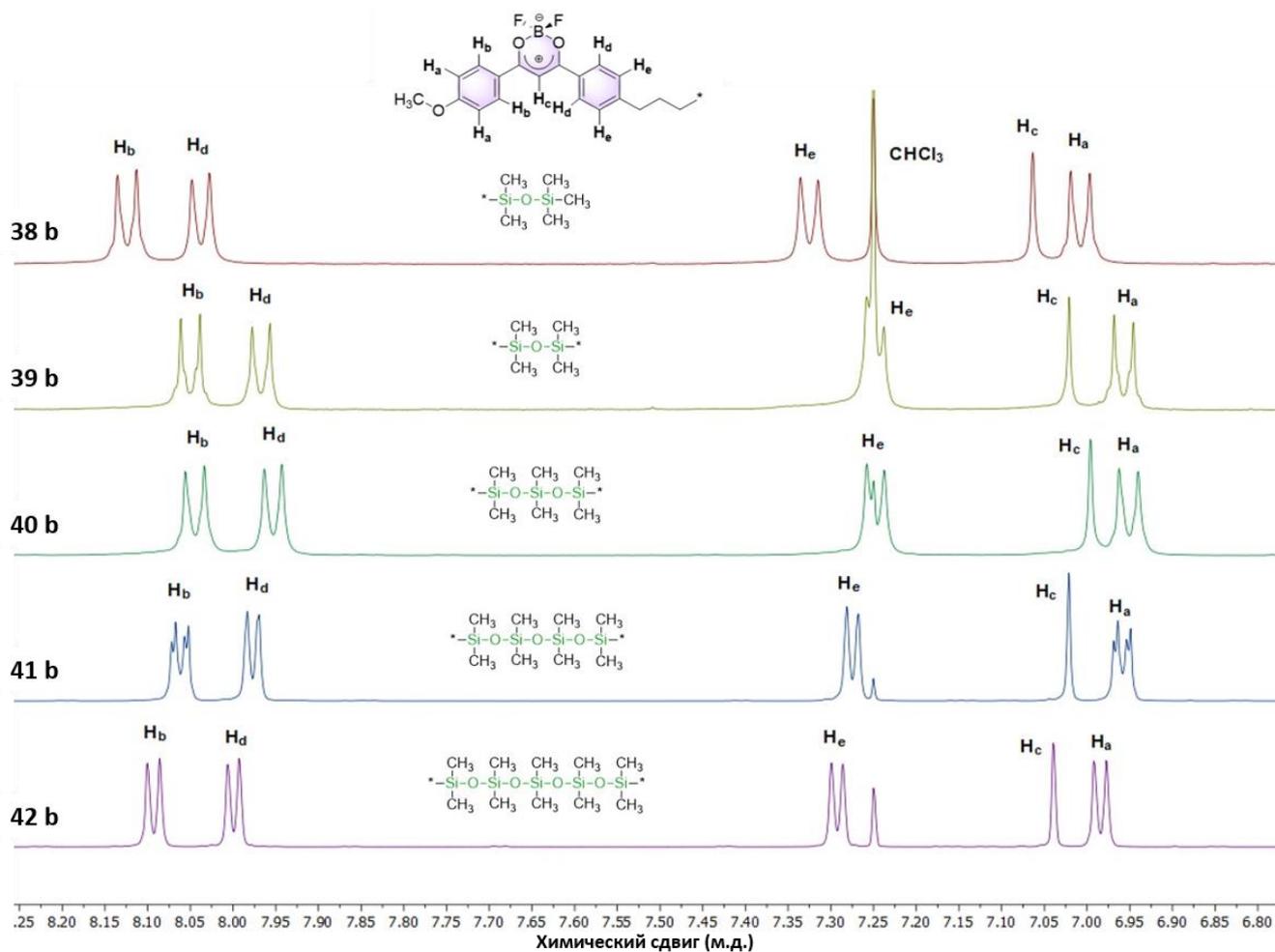


Рисунок 110. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединения 39-42 б и модельного соединения 38 б в  $\text{CDCl}_3$  при комнатной температуре (ароматическая область).

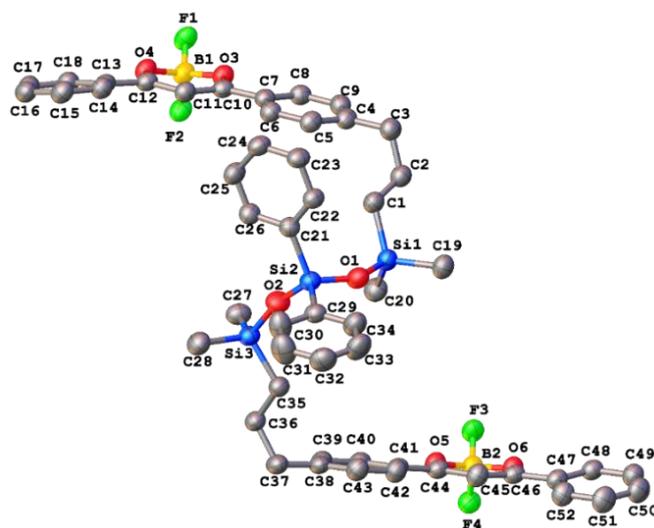


Рисунок 111. Молекулярная структура 43 а: С (серый), О (красный), В (желтый), F (зеленый), Si (синий). Атомы водорода опущены для ясности.

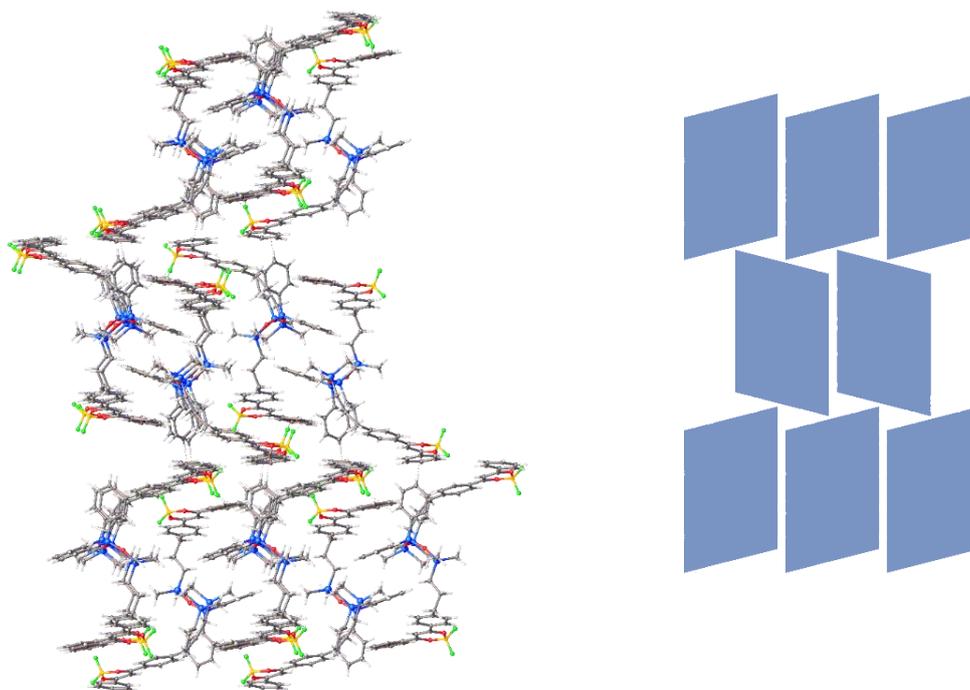


Рисунок 112. Зигзагообразные слои в кристаллах **43 а**.

### 3.3.4. Синтез соединений на основе циклических силоксановых матриц и аллильных производных DBMBF<sub>2</sub>

Тетрамерные циклосилоксаны **46 а,b** и **47 а,b**, содержащие четыре фрагмента DBMBF<sub>2</sub> были получены из соответствующих стереорегулярных тетрациклосилоксановых матриц **17 а,b** и аллильных производных DBMBF<sub>2</sub> **31 а,b** реакцией гидросилилирования в атмосфере аргона с использованием катализатора Карстеда при комнатной температуре в толуоле по схеме, представленной на рисунке 113.

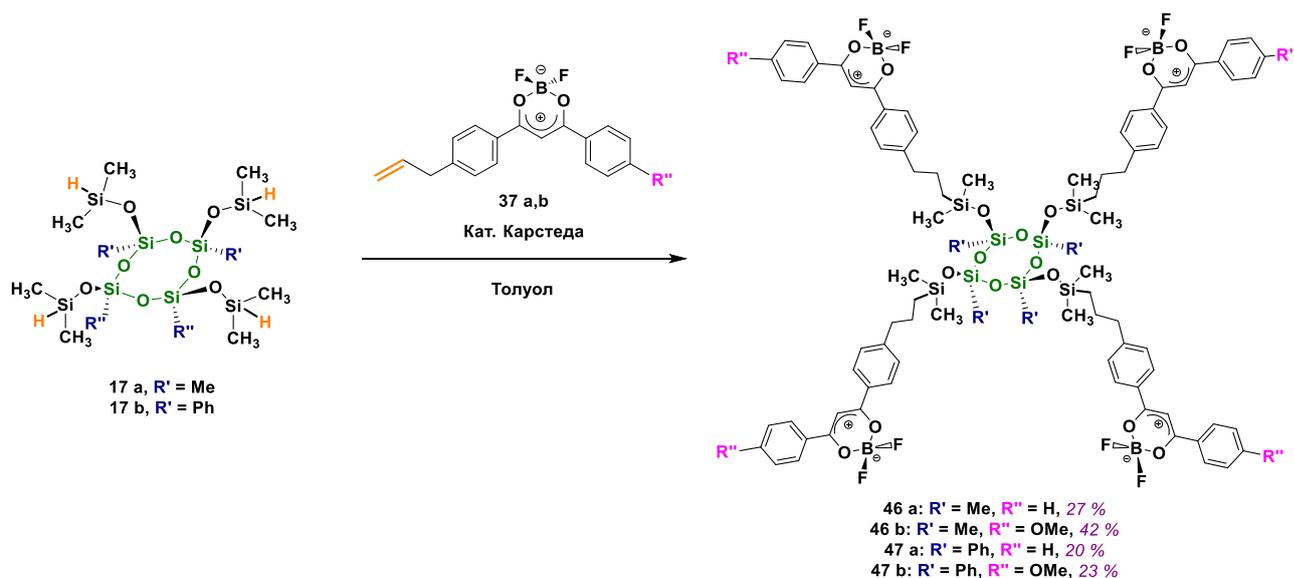
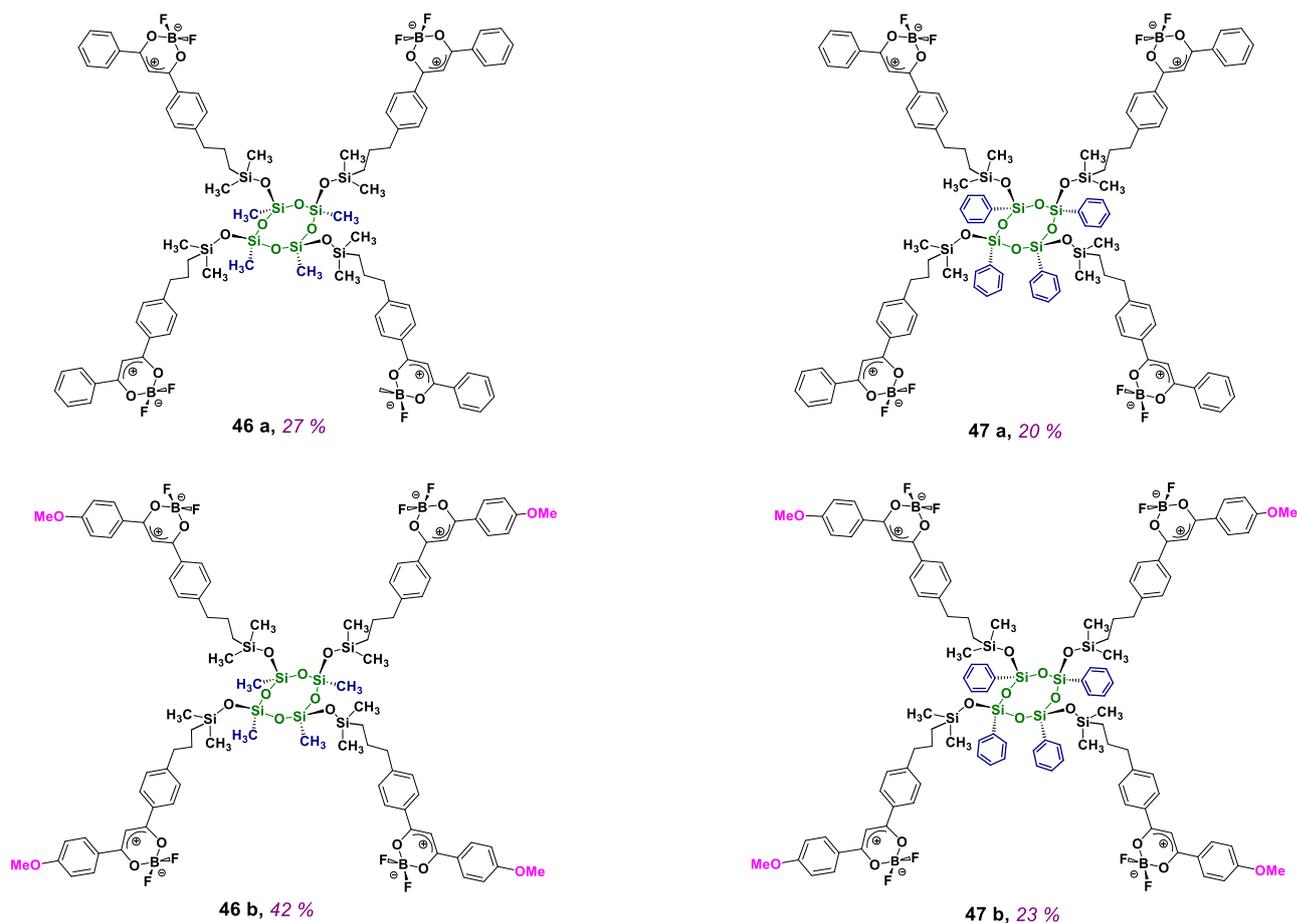


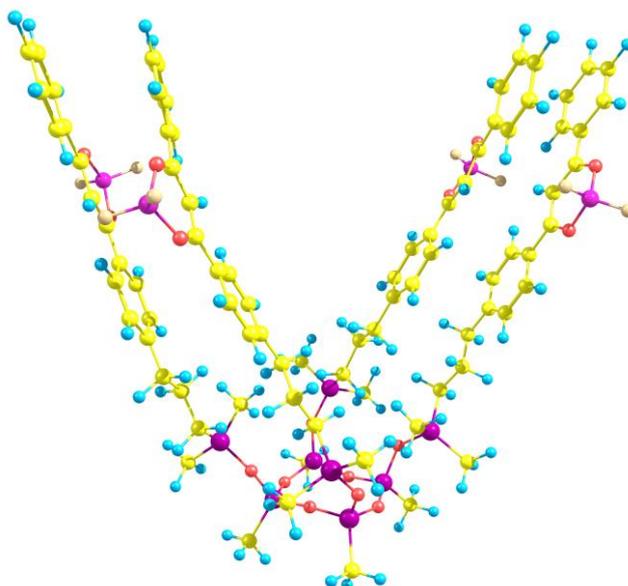
Рисунок 113. Схема синтеза тетрагетероформных соединений на основе производных DBMBF<sub>2</sub> и стереорегулярных циклосилоксановых матриц.

Полученные соединения были очищены с помощью колоночной хроматографии на силикагеле в различных системах растворителей (толуол или толуол-хлороформ) с выходами от 20 до 42 % (рис. 114).

На рисунке 115 представлена равновесная структура соединения **46 а** в основном электронном состоянии, рассчитанная методом DFT (теория функционала плотности) с дисперсионной коррекцией (DFT-D) с функционалом PBE и базисным набором SVP. В исходном состоянии каждый фрагмент  $\text{DBMBF}_2$  должен был иметь свою случайную ориентацию. Как следует из рисунка 115, в конечном состоянии четыре фрагмента  $\text{DBMBF}_2$  имеют тенденцию образовывать два агрегата Н-димеров. Рассчитанное среднее расстояние между фрагментами  $\text{DBMBF}_2$  в димере составляет около 3.5 Å, тогда как среднее расстояние между димерами  $\text{DBMBF}_2$  составляет порядка 10–14 Å. В каждом агрегате два соседних фрагмента  $\text{DBMBF}_2$  обращены в противоположных направлениях (бордифторидные фрагменты находятся по разные стороны), вероятно, из-за их больших дипольных моментов (около 6,7 D).



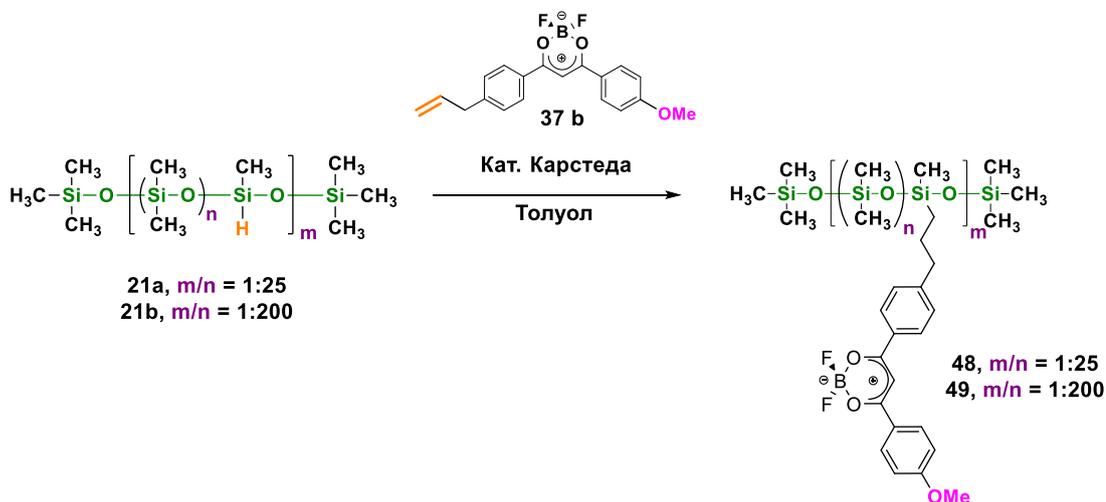
**Рисунок 114.** Тетрахромофорные соединения на основе производных  $\text{DBMBF}_2$  и стереорегулярных циклосилоксановых матриц.



**Рисунок 115.** Оптимизированная структура **46 а** в основном электронном состоянии, рассчитанная методом DFT (PBE0/SVP).

### 3.3.5. Синтез соединений на основе полимерных силоксановых матриц и аллильных производных DBMBF<sub>2</sub>

На основе полимерных силоксановых матриц с различным распределением функциональных гидридных групп по цепи реакцией гидросилилирования были получены полимеры, содержащие фрагменты DBMBF<sub>2</sub>-OMe (рис. 116). Полученные полимеры были очищены с помощью препаративной гель-проникающей хроматографии с выходами 74% и 60%.



**Рисунок 116.** Схема синтеза полимеров с распределенными по цепи фрагментами DBMBF<sub>2</sub>-OMe.

Полнота реакции подтверждалась исчезновением сигналов, отнесенных к Si-H, в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H (рис. 117), а также появлением новых сигналов, отнесенных к фрагменту DBMBF<sub>2</sub>, соответствующих протонам пропильных фрагментов (три мультиплета при 0.56, 1.70 и 2.71 м.д.), ароматическим протонам дибензоилметанового фрагмента (7.01–8.13 м.д.) и протону СН дикарбонильной группы СОСНСОН (синглет на 7.06). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si полимера **48** содержит

один сигнал при 21.91 м.д., соответствующий фрагменту  $-\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-$  (рис. 118). Отсутствие в спектре других сигналов, говорит о том, что реакция гидросилилирования протекает селективно.

ГПХ-анализ полученных полимеров, проведенный в ТГФ при 40 °С на колонке Phenogel  $10^5 \text{ \AA}$  (рис. 119, 120), показал, что в этих условиях исследуемые полимеры имеют такие молекулярные характеристики: **48** –  $M_n = 49.4 \text{ кДа}$ ,  $M_w = 453 \text{ кДа}$ ,  $\text{PDI} = 9.2$  и для **49** –  $M_n = 64.5 \text{ кДа}$ ,  $M_w = 244 \text{ кДа}$ ,  $\text{PDI} = 3.8$ . Широкое и мультимодальное молекулярно-массовое распределение можно объяснить сильным межхромомформным взаимодействием между фрагментами  $\text{DBMBF}_2\text{-OMe}$ , поскольку хорошо известно, что производные  $\text{DBMBF}_2$  склонны к агрегации и образованию Н-димеров как в растворе, так и в твердом состоянии [331]. Аргументом в пользу этого предположения является тот факт, что разбавление растворов полимеров **48** и **49** в шесть раз дает изменения в молекулярно-массовом распределении, что видно из кривых ГПХ, представленных на рисунках 119 и 120. Более заметные изменения в случае полимера **49** связаны с гораздо меньшим содержанием фрагментов  $\text{DBMBF}_2\text{-OMe}$  в полисилоксане.

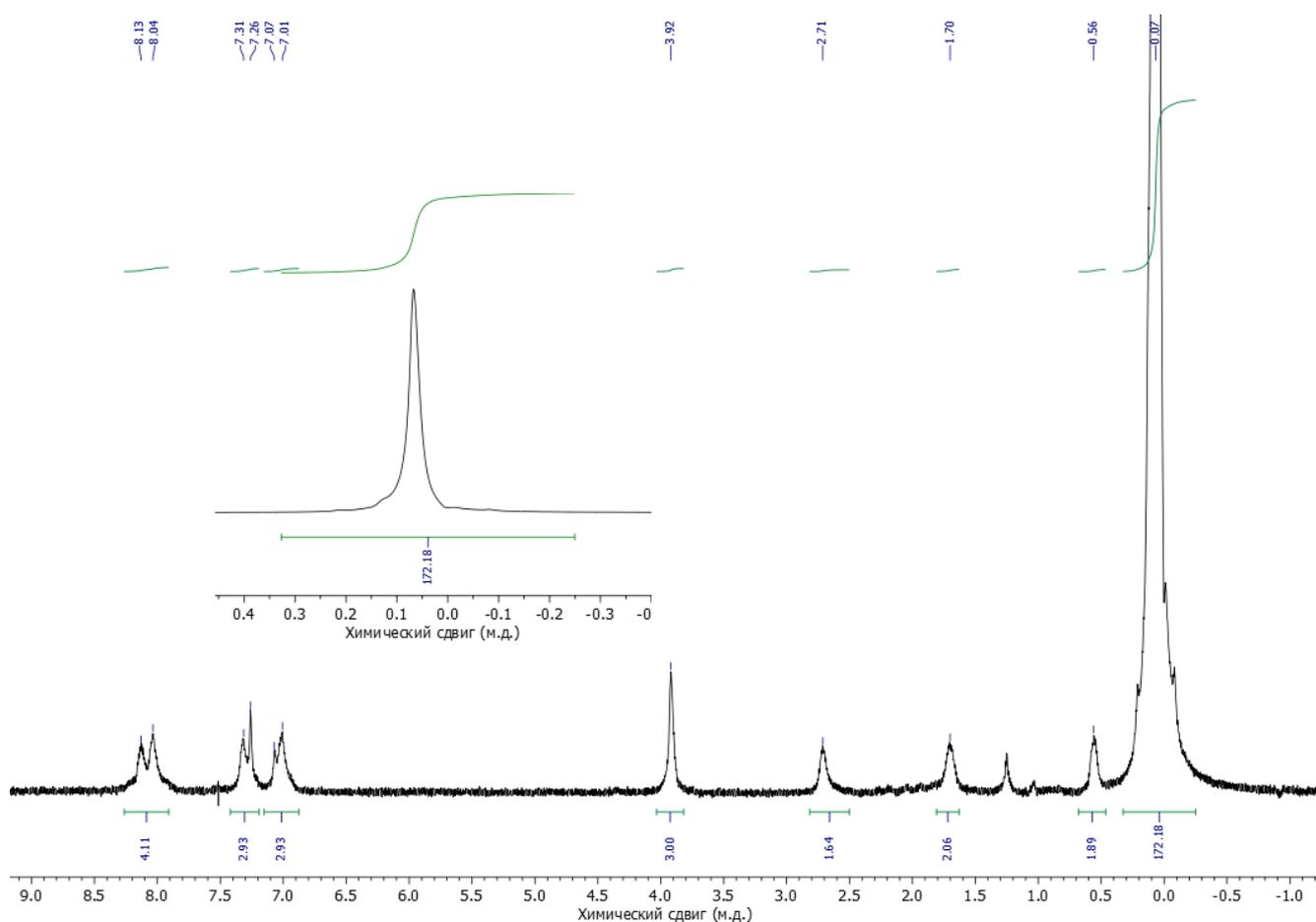


Рисунок 117.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр полимера **48** в  $\text{CDCl}_3$ .

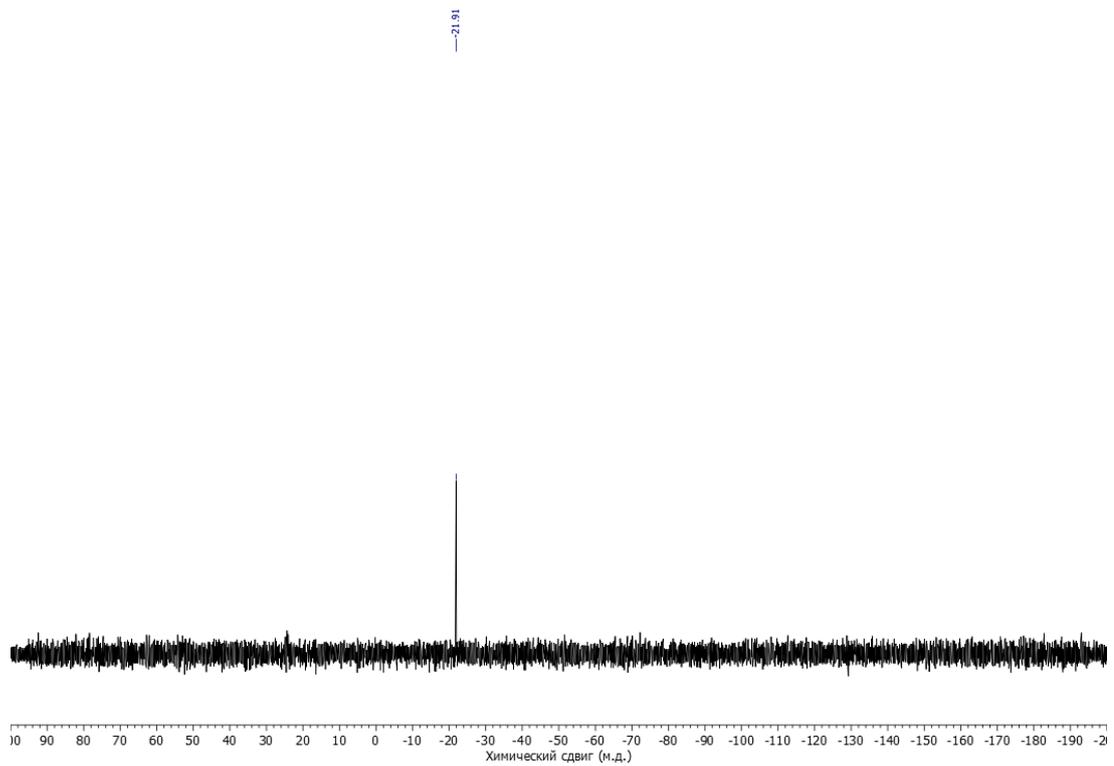


Рисунок 118.  $^{29}\text{Si}$  ЯМР спектр полимера 48 в  $\text{CDCl}_3$ .

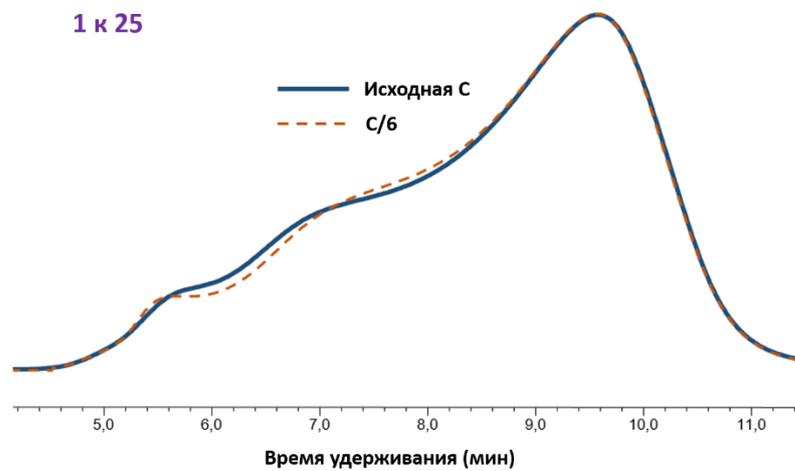
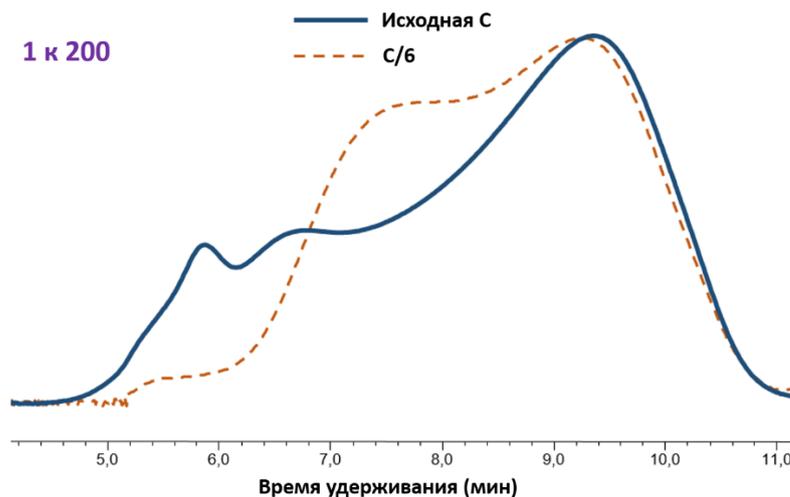


Рисунок 119. Кривые ГПХ полимера 48 при разных концентрациях, полученные в ТГФ на колонке Phenogel  $10^5 \text{ \AA}$ .



**Рисунок 120.** Кривые ГПХ полимера **49** при разных концентрациях, полученные в ТГФ на колонке Phenogel  $10^5 \text{ \AA}$ .

### 3.3.6. Изучение свойств мультихромофорных систем на основе силоксановых матриц и производных DBMBF<sub>2</sub>

#### 3.3.6.1. Модельные соединения DBMBF<sub>2</sub>

Исследованы фотофизические характеристики модельных соединений на основе DBMBF<sub>2</sub> **38 a,b**, полученные результаты представлены в таблице 7. В спектрах поглощения **38 a** (Mono-DBMBF<sub>2</sub>) переход  $S_0 \rightarrow S_1$ , состоит двух колебательных полос, максимумы которых зависят от полярности растворителя. Максимумы первой колебательной полосы (0-0 переход) лежат в диапазоне 363-372 нм, а более интенсивной второй колебательной полосы (0-1 переход) в диапазоне 379-387 нм (рис. 121, а). Максимумы колебательных полос в спектре поглощения метокси-производного **38 b** (Mono-DBMBF<sub>2</sub>-OMe) смещены в длинноволновую область и лежат для первой полосы в диапазоне 374-388 нм, для второй – в диапазоне 392-403 нм (рис. 121, b).

Молярные коэффициенты экстинкции в максимуме составляют 41 000 – 50 000  $\text{M}^{-1} \text{ см}^{-1}$  для незамещенного **38 a** и 54 000 – 66 000  $\text{M}^{-1} \text{ см}^{-1}$  для метокси-производного **38 b**.

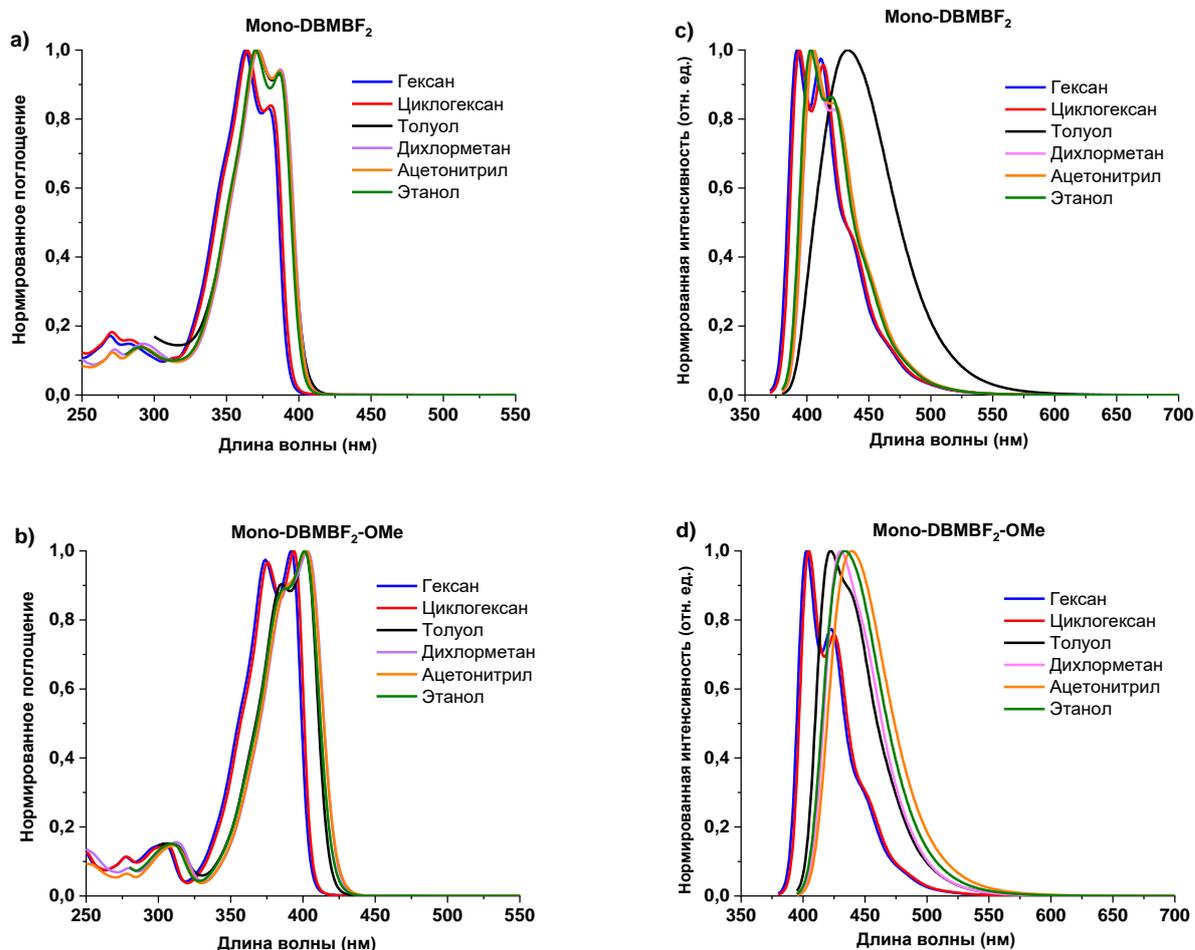
Спектры флуоресценции Mono-DBMBF<sub>2</sub> состоят из двух разрешенных пиков примерно при 392-405 нм и 411-422 нм для всех растворителей кроме толуола (рис. 121, с-d). В толуоле незамещенный DBMBF<sub>2</sub> образует эксиплекс с максимумом 433 нм [162]. Полосы флуоресценции Mono-DBMBF<sub>2</sub>-OMe смещены в красную область по сравнению с Mono-DBMBF<sub>2</sub> и имеют только один неразрешенный максимум при 432-439 нм для всех растворителей кроме гексана и циклогексана, в которых есть два разрешенных максимума при 403-405 нм и 423-425 нм.

Квантовый выход флуоресценции в аэрированных растворах составил от 14 до 82 % для Mono-DBMBF<sub>2</sub> от 76 до 87 % для Mono-DBMBF<sub>2</sub>-OMe. Время жизни флуоресценции модельных соединений находятся в диапазоне 0.48-2.83 нс.

Фотография растворов модельных соединений в дихлорметане при облучении светом с длиной волны 365 нм представлена на рисунке 122.

**Таблица 7.** Оптические свойства модельных соединений *Mono-DBMBF<sub>2</sub>* и *Mono-DBMBF<sub>2</sub>-OMe* в различных растворителях при комнатной температуре.

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\text{abs}}$ (нм)	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{em}}$ (нм)	$\Phi_f$ (Air)	$\tau$ (нс)
<b>38 a,</b> <b>Mono-DBMBF<sub>2</sub></b>	Гексан	363, 379	46 700	392, 411	0.14	-
	Циклогексан	364, 381	46 900	394, 413	0.23	0.48
	Толуол	371, 387	41 500	433	0.82	2.83
	Дихлорметан	372, 387	50 300	405, 422	0.70	1.21
	Ацетонитрил	371, 387	46 700	405, 422	0.53	-
	Этанол	370, 386	50 500	403, 420	0.44	1.12
<b>38 b,</b> <b>Mono-DBMBF<sub>2</sub>-OMe</b>	Гексан	374, 392	59 800	403, 423	0.76	-
	Циклогексан	376, 394	60 700	405, 425	0.82	1.48
	Толуол	385, 402	54 400	422	0.87	2.07
	Дихлорметан	388, 403	65 200	430	0.87	1.78
	Ацетонитрил	388, 402	65 700	439	0.85	-
	Этанол	386, 401	63 400	434	0.82	1.93



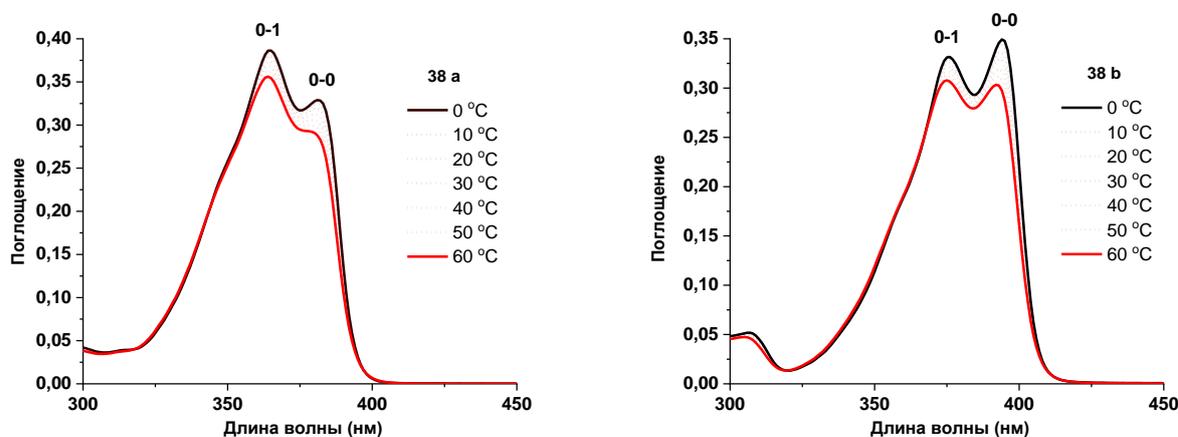
**Рисунок 121.** Нормированные электронные спектры поглощения *Mono-DBMBF<sub>2</sub>* (a) и *Mono-DBMBF<sub>2</sub>-OMe* (b) и спектры испускания *Mono-DBMBF<sub>2</sub>* (c) и *Mono-DBMBF<sub>2</sub>-OMe* (d) в различных растворителях при комнатной температуре.

Влияние температуры на агрегацию оценивали путем регистрации спектров поглощения модельных соединений **38 a,b** в циклогексане в интервале температур 0-60°C (рис. 123). Спектры

поглощения показали снижение интенсивности, а также небольшое уменьшение отношения интенсивностей колебательных переходов 0-0 и 0-1 с повышением температуры.



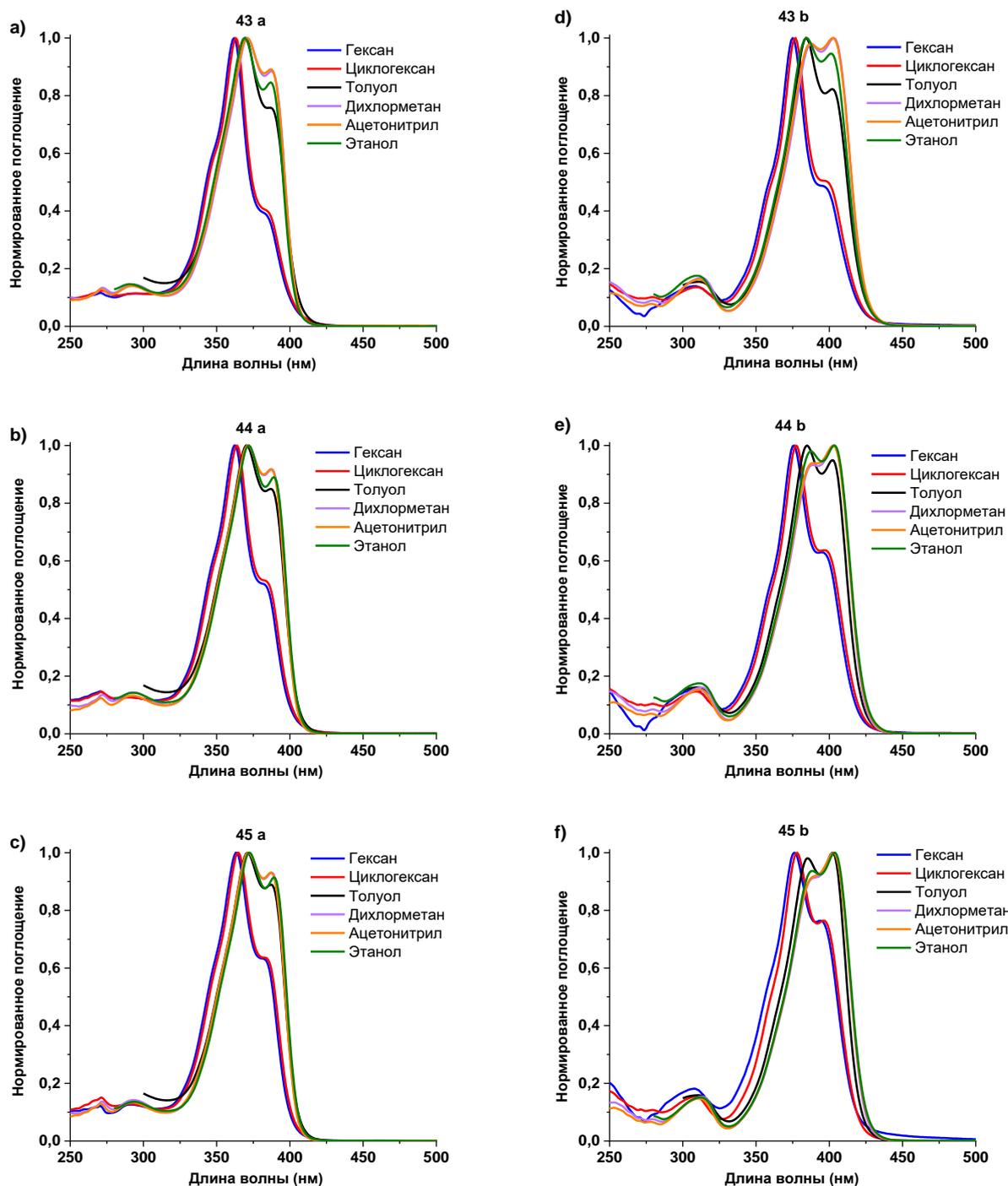
**Рисунок 122.** Фотография растворов **Mono-DBMBF<sub>2</sub>** (слева) и **Mono-DBMBF<sub>2</sub>-OMe** (справа) в дихлорметане при облучении светом с длиной волны 365 нм.



**Рисунок 123.** Спектры поглощения модельных соединений **38 a,b** в циклогексане при различной температуре.

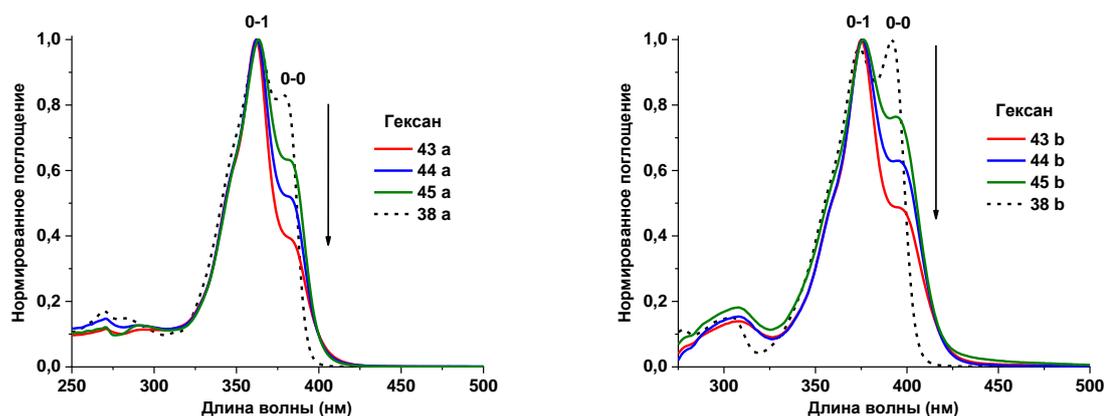
### 3.3.6.2. Димеры DBMBF<sub>2</sub> с фенильными силиксанами

Нормированные спектры поглощения линейных диад на основе дифенилсилоксановых производных **43-45 a,b** в различных растворителях при комнатной температуре показаны на рисунке 124. Спектры поглощения диад **43-45 a,b** имеют различные интенсивности колебательных переходов 0-0 и 0-1 в зависимости от растворителя и отличаются от модельных соединений отношением интенсивностей переходов  $I_{0-0}/I_{0-1}$ . Примечательно, что в случае неполярных растворителей, таких как гексан и циклогексан, интенсивность перехода 0-0 значительно падает по сравнению с переходом 0-1. Такое поведение указывает на существование внутримолекулярных H-димеров в основном состоянии (рис. 125) [396].



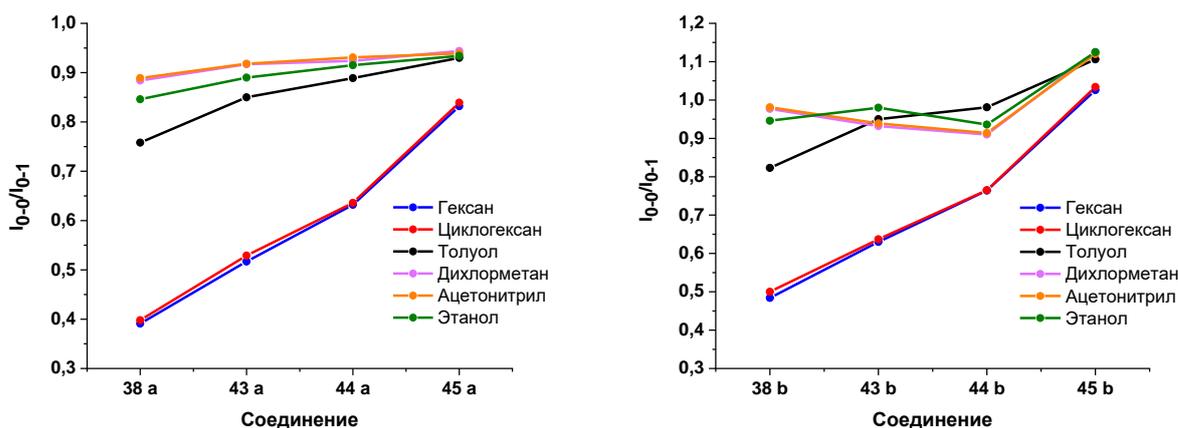
**Рисунок 124.** Нормированные спектры поглощения диад **43-45 a,b** на основе линейных силоксановых матриц с фенильными заместителями (RT,  $c \approx 1 \times 10^{-5}$  M).

Хорошо известно, что экситонные связи в H-агрегатах подавляют силы осцилляторов колебательных полос 0-0 и увеличивают силы осцилляторов колебательных полос 0-1. H-Димеры образуются, когда молекулы флуорофора собираются параллельно (укладка «голова к голове») с образованием сэндвичевой структуры. H-Димеры имеют полосы поглощения, сдвинутые в коротковолновую область спектра, и, как правило, не флуоресцируют. Такое поведение наблюдалось для аналогичных производных DBMBF<sub>2</sub> [331], а также для многих других флуорофоров, таких как мероцианин [397] и BODIPY [398].



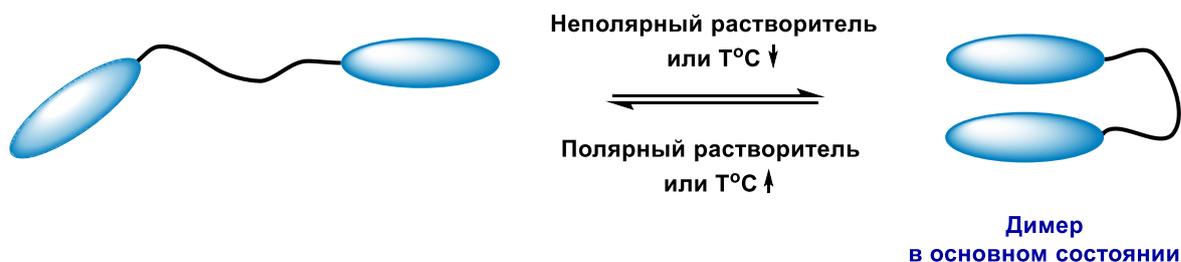
**Рисунок 125.** Нормированные спектры поглощения диад **43-45 a,b** и модельных соединений **38 a,b** в гексане (RT,  $c \approx 1 \times 10^{-5}$  M).

На рисунке 126 представлена зависимость отношения интенсивностей переходов  $I_{0-0}/I_{0-1}$  в спектрах поглощения **43-45 a** (слева) и **43-45 b** (справа) от длины спейсера в этих соединениях. Как видно из рисунков 49-50, удлинение длины линкера приводит к увеличению отношения  $I_{0-0}/I_{0-1}$ , что говорит о снижении содержания Н-агрегатов в смеси.



**Рисунок 126.** Зависимость отношения интенсивности переходов  $I_{0-0}/I_{0-1}$  в спектрах поглощения диад **43-45 a** (слева) и **43-45 b** (справа) от длины спейсера.

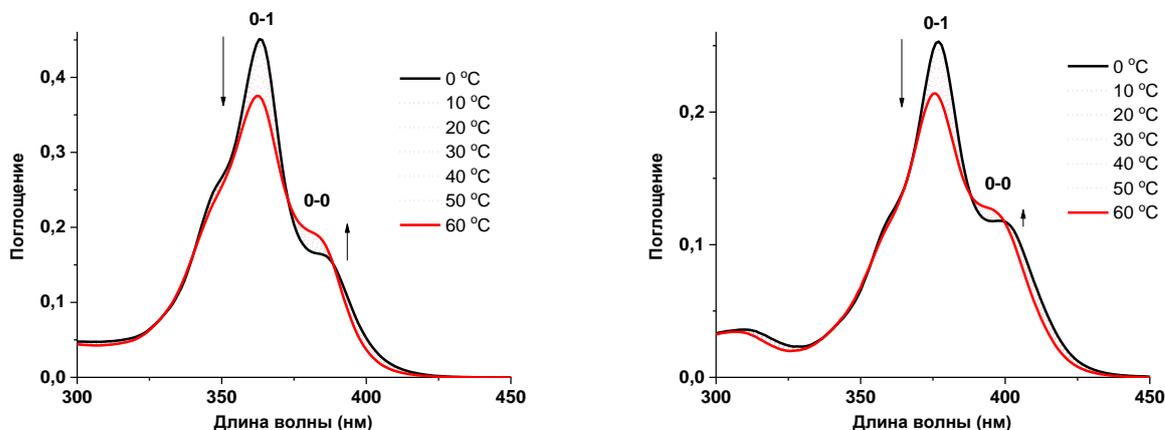
Образование внутримолекулярных Н-димеров можно представить как равновесие между открытой и свернутой конформациями (рис. 127) [331]. Вклад конформера существенно зависит от полярности растворителя и температуры. В менее полярных растворителях наблюдается сильная тенденция к димеризации в основном состоянии с преобладанием закрытой формы из-за высокого дипольного момента фрагмента  $DBMBF_2$  (около 6.7 Д) [68].



**Рисунок 127.** Схематическое изображение равновесия между открытой и складчатой конформациями в основном состоянии.

Молярные коэффициенты экстинкции для диад **43-45 a,b**, состоящих из двух фрагментов DBMBF<sub>2</sub>, примерно вдвое больше, чем у модельных соединений **38 a,b** (табл. 8). Введение в структуру DBMBF<sub>2</sub> электронодонорной метокси-группы приводит к bathochromному сдвигу полос поглощения и увеличению молярных коэффициентов экстинкции.

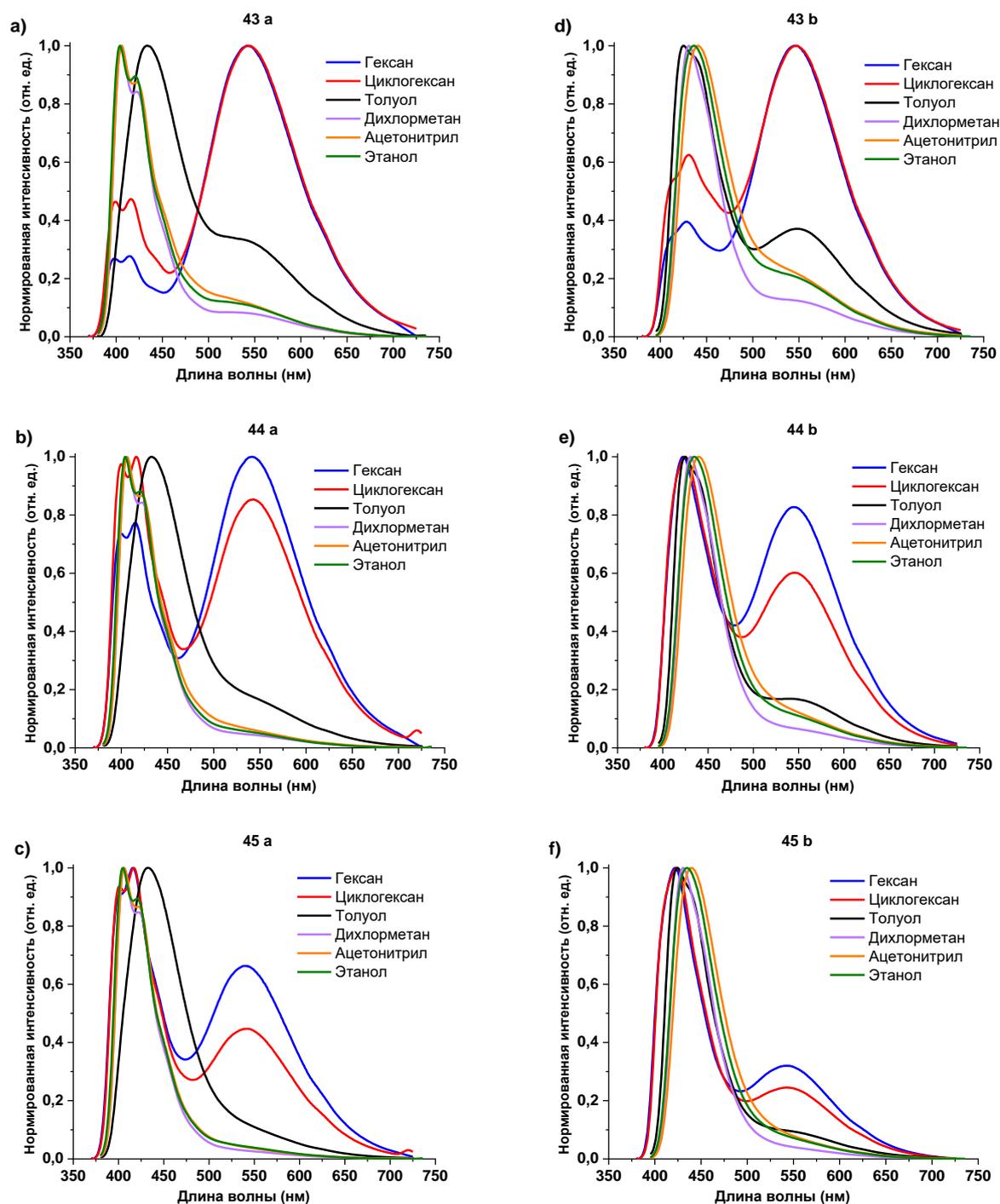
Влияние температуры на внутримолекулярную агрегацию оценивали путем регистрации спектров поглощения диад **43-45 a,b** в циклогексане в интервале температур 0-60°C (рис. 128). Спектры поглощения диад, в отличие от спектров поглощения соответствующих модельных соединений **38 a,b**, продемонстрировали значительное перераспределение пиков 0-1 (падает) и 0-0 (растет) переходов при повышении температуры. Такое поведение можно объяснить изменением соотношения открытых и складчатых конформаций диад.



**Рисунок 128.** Спектры поглощения бисхромофорных соединений **43-45 a,b** в циклогексане при различной температуре.

В отличие от спектров флуоресценции модельных соединений **Mono-DBMBF<sub>2</sub>** и **Mono-DBMBF<sub>2</sub>-OMe** спектры флуоресценции диад состоят из дополнительных широких неразрешенных полос, смещенных в длинноволновую область с максимумами около 550 нм, в то время как спектры поглощения модельных соединений и диад практически идентичны. Спектры испускания всех соединений измеряли в одном и том же наборе растворителей ( $c = 1 \times 10^{-6}$  М) при комнатной температуре в аэрируемых растворах (рис. 129). Максимумы испускания и квантовые выходы флуоресценции приведены в таблице 8.

Эксимероподобная флуоресценция в спектрах испускания димеров **43-45 a,b** предположительно связана с внутримолекулярными эксимерами, которые наблюдались в аналогичных силоксансодержащих системах [331,399]. Полярность растворителя оказывает значительное влияние на эксимерный вклад в общий эмиссионный спектр. Спектры флуоресценции с наибольшим вкладом эксимероподобного излучения наблюдаются в случае гексана и циклогексана. Вклад эксимерной эмиссии уменьшается при переходе от трисилоксановых линкеров к пентасилоксановым.



**Рисунок 129.** Нормированные спектры испускания диад **43-45 a,b** на основе линейных силоксановых матриц с фенильными заместителями (RT,  $c \approx 1 \times 10^{-6}$  M).

На рисунке 130 показано визуальное различие в цвете излучения **43 а** в различных растворителях при УФ-свете с длиной волны 365 нм.

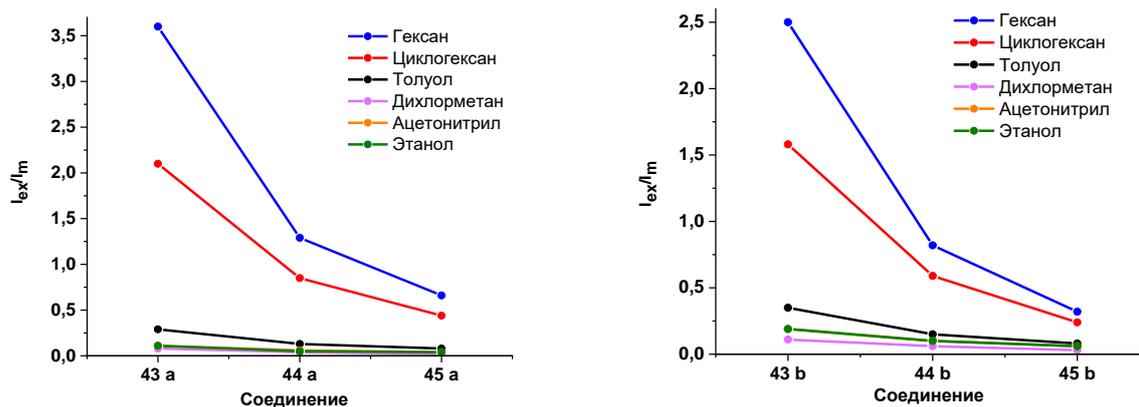


**Рисунок 130.** Фотография растворов соединения **43 а** в гексане, циклогексане, толуоле, этаноле, ацетонитриле и дихлорметане (слева направо) при облучении светом с длиной волны 365 нм.

Для количественной оценки доли внутримолекулярных эксимеров в разбавленных растворах диад **43-45 а,b**, соответствующие спектры флуоресценции сравнивались со спектрами флуоресценции модельных соединений **38 а,b**, измеренными в тех же растворителях в аэробных условиях. Затем по уравнению (2), находилось отношение эксимер/мономер

$$I_{ex}/I_m = (I_{ex540} - I_{Mono-DBMBF2540})/I_{norm} \quad (2)$$

где  $I_{ex}$  – интенсивность эксимерного излучения;  $I_m$  – интенсивность эмиссии мономера;  $I_{ex540}$  – интенсивность при 540 нм в нормированных спектрах излучения **43-45 а,b** (540 нм выбрана как длина волны, наиболее близкая к эксимерному максимуму излучения);  $I_{Mono-DBMBF2540}$  – обозначает интенсивность при 540 нм в нормированных спектрах излучения **38 а,b**;  $I_{norm}$  – интенсивность, используемая для нормирования спектров излучения в максимуме [388].



**Рисунок 131.** Соотношение  $I_{ex}/I_m$  в диадах **43-45 а,b** в различных растворителях.

Как видно из данных, приведенных в таблице 8 и на рисунке 131, самые высокие значения  $I_{ex}/I_m$  наблюдаются в гексане. Эти значения падают в два раза, когда линкер удлиняется на одно звено  $[Si(Ph)_2-O]$ . Минимальная доля эксимера наблюдается в растворах дихлорметана.

Наблюдается общая тенденция увеличения квантового выхода флуоресценции на 20-25% при переходе от **43 а** к **45 а** (0.51 → 0.62 в дихлорметане) и от **43 б** к **45 б** (0.6 → 0.75 в дихлорметане), а именно, от диад с более коротким линкером к диадам с более длинным линкером. Можно сделать вывод, что увеличение вероятности образования эксимеров, а также Н-димеров, приводит к тушению флуоресценции (0.17 в гексане → 0.51 в дихлорметане).

**Таблица 8.** Оптические свойства фенильных диад **43-45 а,б** в различных растворителях при комнатной температуре.

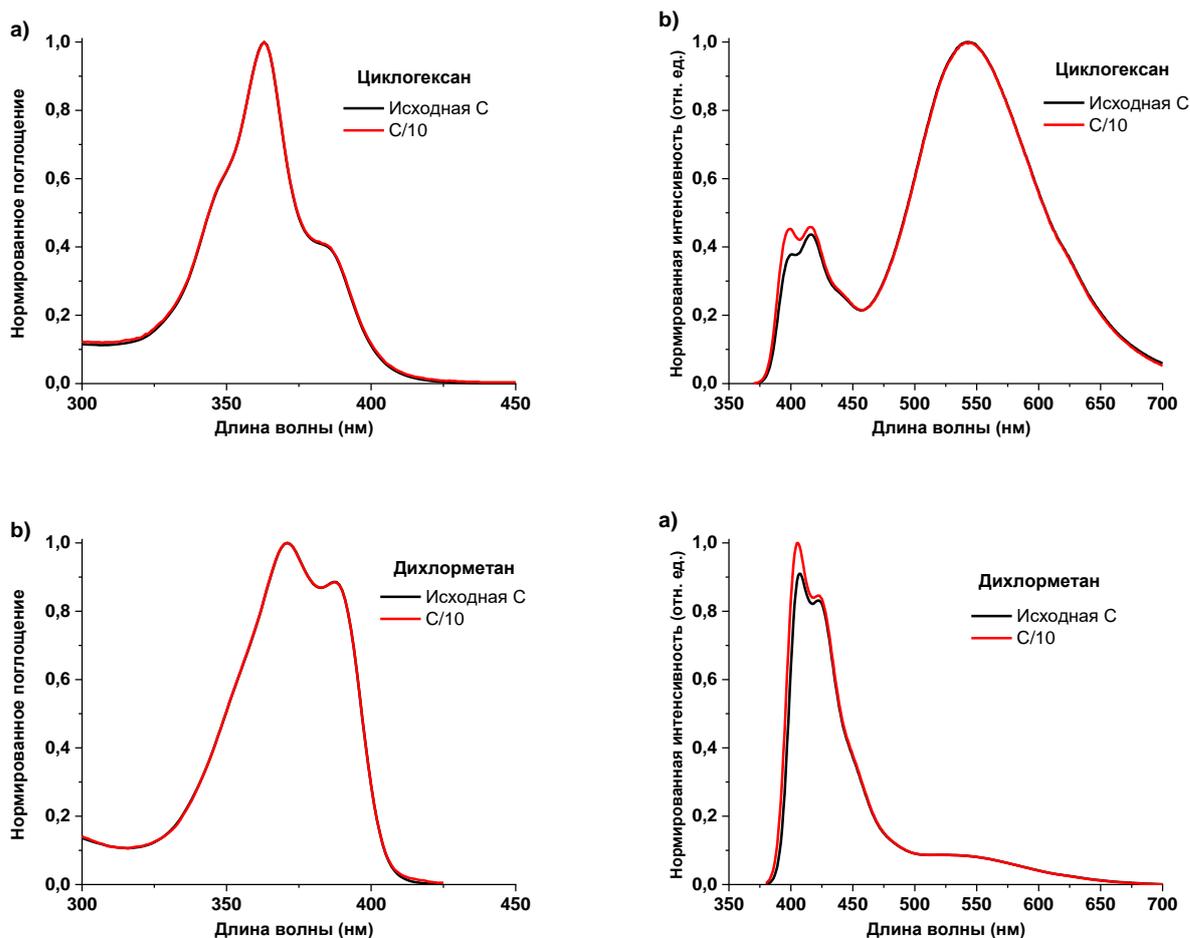
Соединение	Растворитель	$\lambda_{\text{abs}}$ (нм)	$\varepsilon$ (М <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{em}}$ (нм)	$\Phi_f$ (Air)	$I_{\text{ex}}/I_m$ (Air)	CIE
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>43 а</b>	Гексан	362 (1), 0-1 383 (0.391), 0-0	96 900	367, 415 (м), 543 (э)	0.17	3.60	0.35, 0.49
	Циклогексан	363 (1), 0-1 385 (0.398), 0-0	104 400	399, 416 (м), 544 (э)	0.19	2.10	0.34, 0.46
	Толуол	370 (1), 0-1 387 (0.758), 0-0	92 300	434 (м), 540 (э)	0.44	0.29	0.22, 0.21
	Дихлорметан	371 (1), 0-1 388 (0.884), 0-0	104 800	406, 423	0.51	0.08	0.19, 0.12
	Ацетонитрил	371 (1), 0-1 388 (0.889), 0-0	102 100	406, 423	0.36	0.11	0.19, 0.14
	Этанол	369 (1), 0-1 387 (0.846), 0-0	99 300	403, 421	0.35	0.11	0.20, 0.14
<b>43 б</b>	Гексан	375 (1), 0-1 397 (0.484), 0-0	24 500	429 (м), 545 (э)	0.25	2.50	0.34, 0.45
	Циклогексан	377 (1), 0-1 399 (0.500), 0-0	32 000	431 (м), 547 (э)	0.30	1.58	0.32, 0.40
	Толуол	384 (1), 0-1 402 (0.823), 0-0	117 000	425 (м), 549 (э)	0.42	0.35	0.24, 0.23
	Дихлорметан	388 (0.977), 0-1 403 (1), 0-0	121 300	431	0.60	0.11	0.19, 0.13
	Ацетонитрил	387 (0.981), 0-1 403 (1), 0-0	117 100	441	0.45	0.19	0.20, 0.17
	Этанол	384 (1), 0-1 401 (0.946), 0-0	48 200	436	0.48	0.19	0.20, 0.16
<b>44 а</b>	Гексан	362 (1), 0-1 383 (0.517), 0-0	37 600	400, 415 (м), 542 (э)	0.20	1.29	0.32, 0.42
	Циклогексан	364 (1), 0-1 384 (0.529), 0-0	71 100	400, 416 (м), 543 (э)	0.24	0.85	0.31, 0.38
	Толуол	370 (1), 0-1 387 (0.850), 0-0	82 800	433	0.56	0.13	0.19, 0.15
	Дихлорметан	372 (1), 0-1 387 (0.917), 0-0	94 500	405, 422	0.59	0.04	0.18, 0.08
	Ацетонитрил	371 (1), 0-1 387 (0.918), 0-0	94 400	407, 422	0.42	0.06	0.18, 0.10
	Этанол	372 (1), 0-1 389 (0.890), 0-0	42 200	404, 420	0.35	0.05	0.18, 0.09

Продолжение таблицы 8.

1	2	3	4	5	6	7	8
44 б	Гексан	376 (1), 0-1 395 (0.630), 0-0	16 700	422 (м), 545 (э)	0.32	0.82	0.29, 0.35
	Циклогексан	377 (1), 0-1 397 (0.637), 0-0	31 100	426 (м), 546 (э)	0.37	0.59	0.27, 0.30
	Толуол	385 (1), 0-1 402 (0.950), 0-0	112 400	425 (м), 546 (э)	0.54	0.15	0.20, 0.15
	Дихлорметан	388 (0.932), 0-1 403 (1), 0-0	127 500	431	0.69	0.06	0.17, 0.09
	Ацетонитрил	388 (0.939), 0-1 403 (1), 0-0	113 000	440	0.57	0.10	0.18, 0.13
	Этанол	388 (0.980), 0-1 403 (1), 0-0	42 400	435	0.61	0.10	0.18, 0.12
45 а	Гексан	363 (1), 0-1 382 (0.632), 0-0	37 500	401, 415 (м), 541 (э)	0.23	0.66	0.29, 0.35
	Циклогексан	365 (1), 0-1 383 (0.636), 0-0	100 500	401, 416 (м), 540 (э)	0.26	0.44	0.27, 0.30
	Толуол	371 (1), 0-1 387 (0.889), 0-0	91 900	433	0.68	0.08	0.18, 0.12
	Дихлорметан	372 (1), 0-1 389 (0.924), 0-0	101 500	406, 422	0.62	0.02	0.17, 0.06
	Ацетонитрил	372 (1), 0-1 387 (0.931), 0-0	109 800	406, 422	0.47	0.04	0.17, 0.07
	Этанол	372 (1), 0-1 389 (0.915), 0-0	60 900	404, 420	0.47	0.04	0.17, 0.08
45 б	Гексан	376 (1), 0-1 394 (0.764), 0-0	20 000	422 (м), 545 (э)	0.39	0.32	0.24, 0.24
	Циклогексан	378 (1), 0-1 396 (0.765), 0-0	54 600	424 (м), 545 (э)	0.46	0.24	0.23, 0.20
	Толуол	385 (0.981), 0-1 402 (1), 0-0	95 300	424	0.69	0.08	0.18, 0.11
	Дихлорметан	388 (0.910), 0-1 403 (1), 0-0	123 800	430	0.75	0.03	0.17, 0.07
	Ацетонитрил	388 (0.914), 0-1 403 (1), 0-0	112 500	440	0.65	0.06	0.17, 0.10
	Этанол	389 (0.936), 0-1 404 (1), 0-0	53 200	435	0.66	0.06	0.17, 0.09

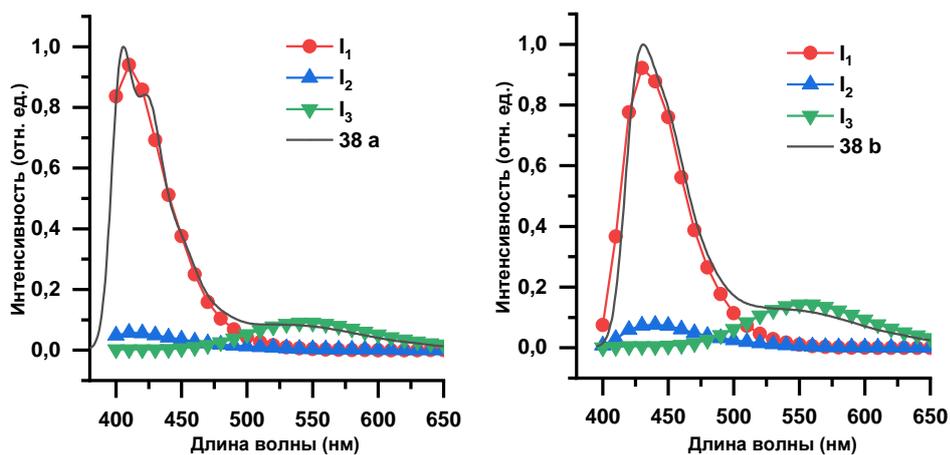
$\lambda_{\text{abs}}$  – Максимум поглощения;  $\lambda_{\text{em}}$  – максимум испускания, длина волны второго максимума испускания указана в скобках;  $\varepsilon$  – коэффициент экстинкции в максимуме поглощения;  $\Phi_f$  – квантовый выход флуоресценции, в качестве стандарта для расчета квантового выхода флуоресценции был использован 9,10-дифенилантрацен ( $\Phi_f = 0.9$ ; аргонированный раствор в циклогексане); СIE – координаты цветности.

Доказательством в пользу предположения о внутримолекулярном характере образования эксимеров является тот факт, что десятикратное разбавление растворов **43 а** в циклогексане и дихлорметане не приводит к изменению как спектров поглощения, так и спектров излучения (рис. 132). Небольшие изменения в коротковолновой части спектров излучения обусловлены эффектом реабсорбции, обусловленным высокой оптической плотностью исследуемых растворов.



**Рисунок 132.** Нормированные спектры поглощения и испускания **43 а** в циклогексане (наверху) и в дихлорметане (внизу) до и после разведения в 10 раз (исходная  $c \approx 2 \times 10^{-5}$  М,  $\lambda_{\text{ex}} = 360$  нм для циклогексана и  $\lambda_{\text{ex}} = 370$  нм для дихлорметана).

В отличие от модельных соединений **38 а,b**, кинетика затухания флуоресценции диад **43-45 а,b** не является моноэкспоненциальной. Затухания флуоресценции, измеренные при 436 нм для **43-45 а** длительнее по сравнению с **38 а**, тогда как затухания **43-45 б** лежат в той же временной шкале, что и у **38 б**. Для удовлетворительного описания наблюдаемых кинетических кривых требуется не менее двух экспонент. Кинетика флуоресценции, полученная при 540 нм для всех соединений, имеет длительную составляющую с временем жизни около 55 нс, что аналогично времени жизни, полученному для эксимеров DBMBF<sub>2</sub>. Для детального понимания процессов в возбужденных состояниях диад **43-45 а,b** и выбора подходящей модели для описания кинетических кривых флуоресценции были получены эмиссионные спектры с временным разрешением (TRES) для диад **43 а,b** в дихлорметане. Для удовлетворительного описания результирующего TRES следует использовать трехэкспоненциальную модель затухания (результаты в таблице 9). Полученные спектры интенсивностей, соответствующие трем экспоненциальным членам, в сравнении со стационарными спектрами флуоресценции представлены на рисунке 133.



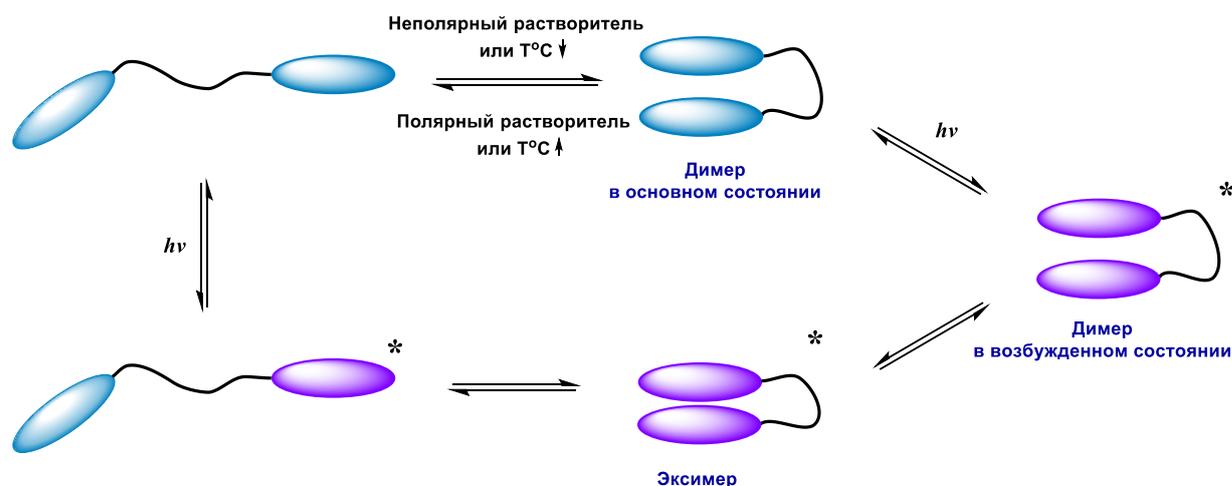
**Рисунок 133.** Спектры интенсивностей  $I_1 - I_3$ , соответствующие экспоненциальным членам с временами жизни  $\tau_1 - \tau_3$ , полученные из глобальной аппроксимации затухания флуоресценции в дихлорметане в сравнении со стационарными спектрами флуоресценции для **43 a** (слева) и **43 b** (справа).

**Таблица 9.** Результаты глобальной аппроксимации для затухания флуоресценции соединений **43 a,b** в диапазоне длин волн 380-650 нм ( $\lambda_{ex} = 375$  нм).

Соединение	$\tau_1$ (нс)	$\tau_2$ (нс)	$\tau_3$ (нс)
<b>43 a</b>	0.91	5.19	54.3
<b>43 b</b>	1.17	6.21	54.0

Как было установлено выше, в основном состоянии существует равновесие между открытой и складчатой конформациями. После лазерного импульса на 375 нм в растворе должны присутствовать возбужденные состояния как складчатой, так и открытой конформации. Таким образом, в излучении, соответствующем этим возбужденным состояниям, должны наблюдаться по крайней мере две экспоненты. Спектры интенсивностей, полученные для экспоненциального члена со временем жизни  $\tau_1$ , подобны спектрам флуоресценции соответствующих модельных соединений **38 a,b**. Стоит отметить, что  $\tau_1$  короче по сравнению с временем жизни **38 a,b**, по-видимому, за счет дополнительных процессов конформационной перестройки. Поэтому можно предположить, что компонента  $\tau_1$  связана с распадом возбужденного состояния открытой конформации. Значения  $\tau_2$  превышают значения времен жизни **38 a,b**. Спектры интенсивности, соответствующие компоненте  $\tau_2$ , имеют плечо в районе 475 нм. Показатель степени со временем  $\tau_2$  предположительно связан с возбужденным состоянием «складчатой» конформации. Хотя форма спектров компоненты  $\tau_2$ , по-видимому, является суперпозицией спектров открытой и «складчатой» конформаций, где вклады должны зависеть от констант скоростей распадов состояний и конформационных перестроек. Величина  $\tau_3$  почти на порядок превышает  $\tau_1$  и  $\tau_2$  и соответствует временам жизни, полученным для эксимеров DBMBF<sub>2</sub>. Этот факт, а также колоколообразная бесструктурная форма спектров, относящихся к компоненте  $\tau_3$ , свидетельствует о том, что эта компонента соответствует внутримолекулярному эксимеру. Схема

предполагаемой перестройки конформации в основном и возбужденном состоянии представлена на рисунке 134.



**Рисунок 134.** Схема предполагаемой перестройки в основном и возбужденном состоянии для диады.

Таким образом, трехэкзоненциальная модель использовалась для глобальной аппроксимации для всех соединений в трех растворителях при 436 и 540 нм (табл. 10). В толуоле и дихлорметане с увеличением числа фенилсилоксановых звеньев вклад  $\tau_1$  при 436 нм увеличивается, а вклад  $\tau_2$  уменьшается, что указывает на меньшее количество складчатой конформации. Это наблюдение подтверждает предположения о природе компонентов  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , рассмотренные ранее. В циклогексане наблюдается обратная тенденция. Для объяснения этого факта требуется более детальное кинетическое исследование, которое планируется в будущем. По-видимому, в кинетике, измеренной при 436 нм, присутствует дополнительная быстрая компонента с временем жизни около 100 пс. Можно предположить, что в циклогексане диада может существовать более чем в трех конформациях. Примечательно, что при этом значения  $\tau_1$ , полученные в толуоле и дихлорметане, увеличиваются с увеличением длины спейсера, что связано с уменьшением скорости структурной перестройки открытых конформаций.

**Таблица 10.** Результаты глобальной аппроксимации для затухания флуоресценции соединений **38 a,b** и **43-45 a,b** в циклогексане, толуоле и дихлорметане при 436 нм и 540 нм ( $\lambda_{ex} = 375$  нм).

Соединение	Циклогексан			Толуол			Дихлорметан		
	$\tau$ (нс)	$I_{436\text{нм}}$ (%)	$I_{540\text{нм}}$ (%)	$\tau$ (нс)	$I_{436\text{нм}}$ (%)	$I_{540\text{нм}}$ (%)	$\tau$ (нс)	$I_{436\text{нм}}$ (%)	$I_{540\text{нм}}$ (%)
<b>43 a</b>	0.37	76.5	1.0	1.68	79.2	13.9	0.96	95.2	6.3
	1.25	18.6	0.6	4.92	15.6	4.6	5.67	4.8	5.6
	56.5	4.9	98.4	57.2	5.3	81.6	52.9	0.0	88.1
<b>44 a</b>	0.46	67.8	1.4	1.75	81.7	17.3	1.05	97.9	11.2
	1.20	27.9	0.9	2.64	18.2	5.7	5.18	2.1	5.6
	56.6	4.3	97.7	55.2	0.2	77.0	54.0	0.0	83.2
<b>45 a</b>	0.44	48.2	1.2	2.14	96.1	33.3	1.14	97.9	18.6
	1.09	50.2	2.8	5.20	3.9	3.7	5.17	2.1	5.1
	56.0	1.6	96.0	56.2	0.0	63.1	53.4	0.0	76.3

Продолжение таблицы 10.

<b>38 a</b>	0.48	-	-	2.83	-	-	1.21	-	-
<b>43 b</b>	0.74	47.6	1.0	0.91	52.9	3.1	1.18	94.4	3.0
	1.94	50.6	3.0	1.55	41.3	3.1	5.83	5.6	8.6
	53.5	1.8	96.1	55.3	5.8	93.8	54.2	0.0	88.4
<b>44 b</b>	0.53	25.9	0.5	1.25	89.3	9.3	1.37	97.0	18.4
	1.34	71.5	2.9	2.36	10.7	3.3	6.49	3.0	12.8
	57.4	2.5	96.6	54.7	0.0	87.4	52.7	0.0	68.8
<b>45 b</b>	0.77	30.0	0.8	1.40	91.4	14.1	1.50	97.5	29.6
	1.60	65.7	3.9	2.56	7.8	5.1	4.69	2.5	6.5
	54.9	4.4	95.3	54.0	0.8	80.8	52.4	0.0	63.9
<b>38 b</b>	1.48	-	-	2.07	-	-	1.78	-	-

Суммируя полученные данные, можно сделать вывод, что увеличение длины силоксанового спейсера в фенильных диадах **43-45 a,b** существенно влияет на образование Н-димеров в основном состоянии – в спектрах поглощения (рис. 135, слева) происходит увеличение интенсивности 0-0 перехода от трисилоксана к пентасилоксану, а в спектрах испускания (рис. 135, справа) значительно уменьшается доля эксимера от трисилоксана к пентасилоксану.

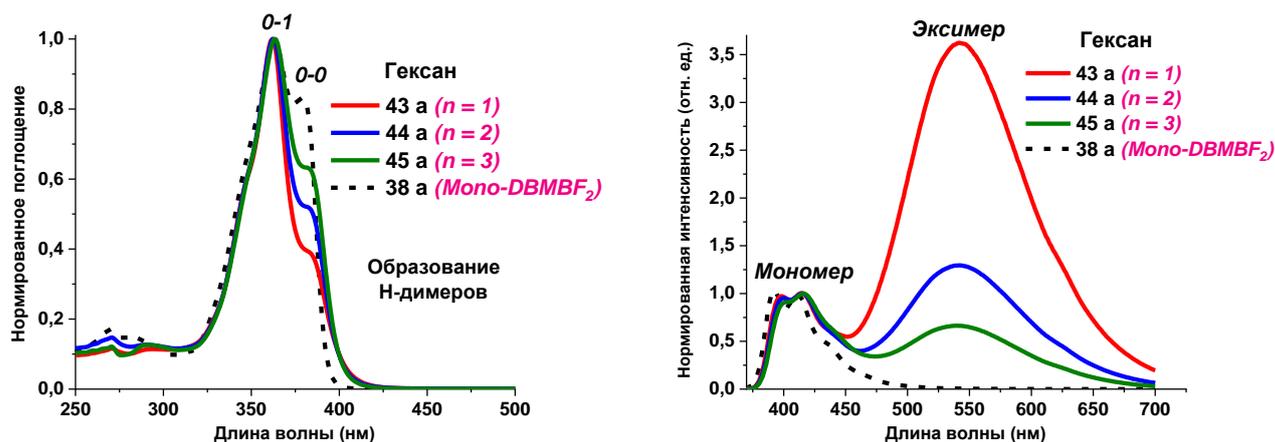
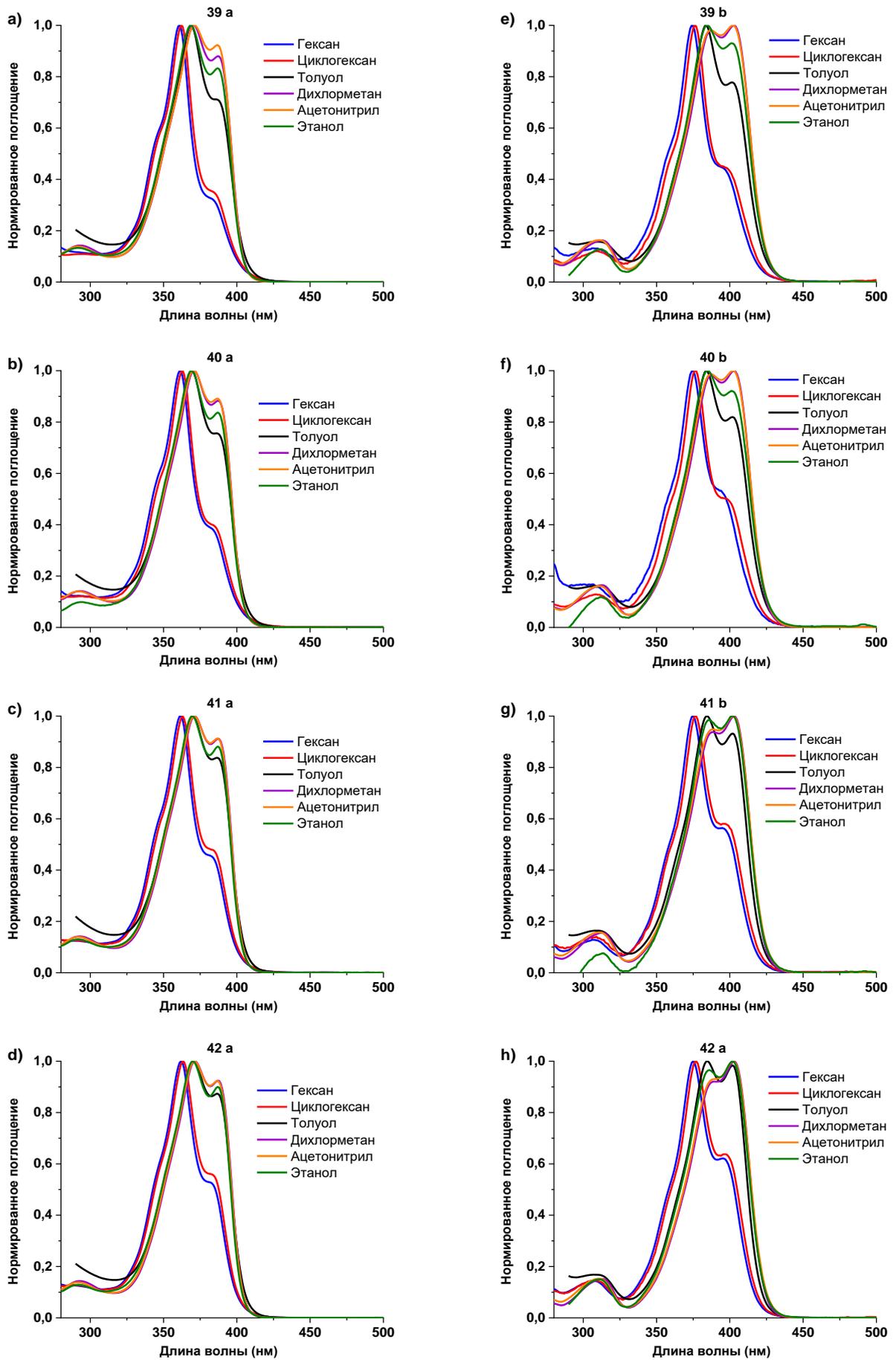


Рисунок 135. Нормированные спектры поглощения (слева) и испускания (справа) диад **43-45 a** и модельного соединения **38 a** в гексане.

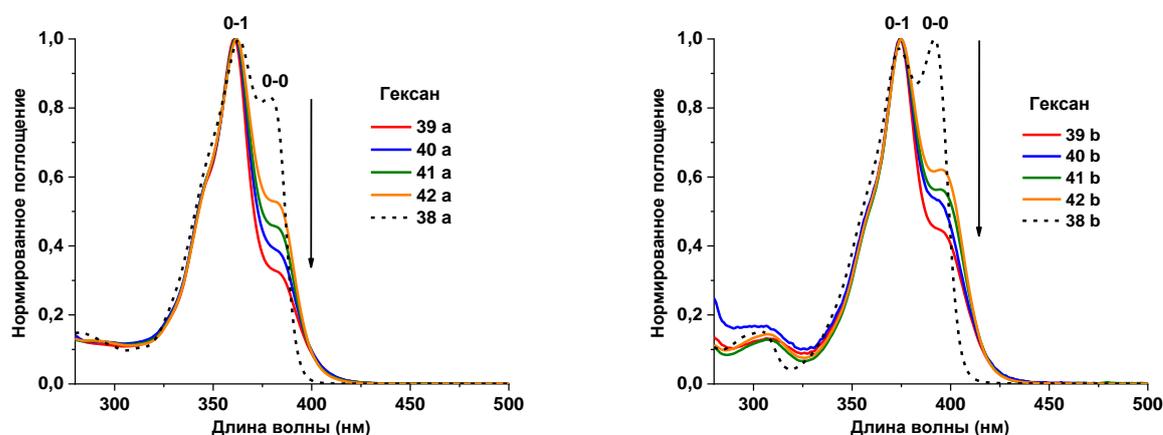
### 3.3.6.3. Димеры DBMBF<sub>2</sub> с метильными силоксанами

Нормированные спектры поглощения линейных диад на основе диметилсилоксановых производных **39-42 a,b** в различных растворителях при комнатной температуре показаны на рисунке 136. Данные системы ведут себя аналогично с диадами на основе дифенилсилоксановых матриц **43-45 a,b** (рис. 124).



**Рисунок 136.** Нормированные спектры поглощения диад 39-42 **a,b** на основе линейных силоксановых матриц с метильными заместителями (RT,  $c \approx 1 \times 10^{-5}$  М).

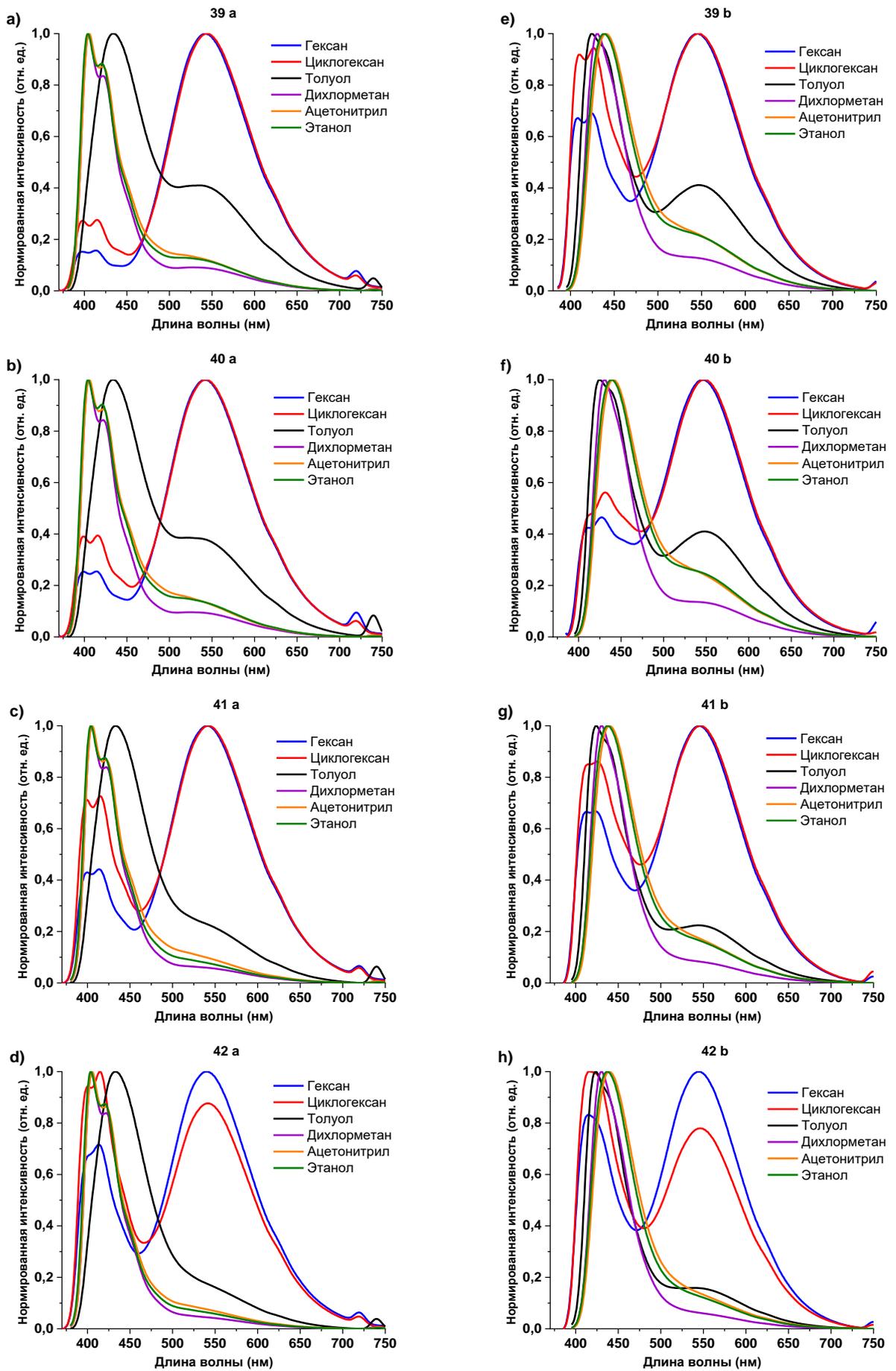
Для данных систем также происходит изменение интенсивности перехода 0-0 по сравнению с переходом 0-1, что указывает на существование внутримолекулярных Н-димеров в основном состоянии (рис. 137) в соответствии со схемой, представленной ранее на рисунке 127.



**Рисунок 137.** Нормированные спектры поглощения диад **39-42 a,b** и модельных соединений **38 a,b** в гексане (RT,  $c \approx 1 \times 10^{-5}$  M).

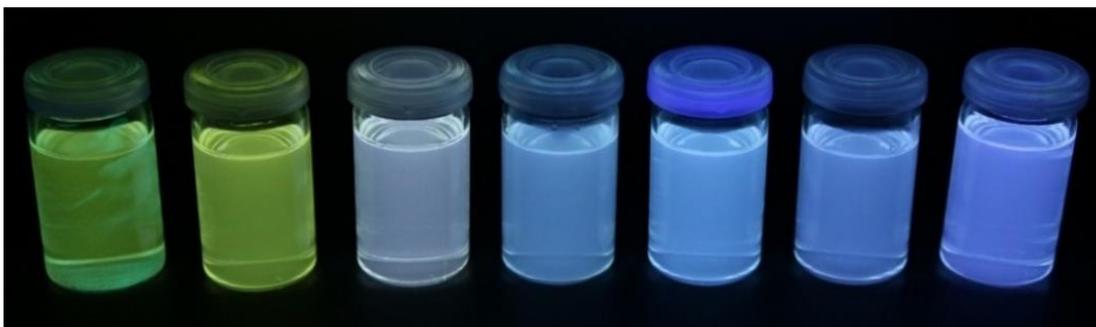
Молярные коэффициенты экстинкции для диад **39-42 a,b**, состоящих из двух фрагментов DBMBF<sub>2</sub>, примерно вдвое больше, чем у модельных соединений **38 a,b** (табл. 11). Введение в структуру DBMBF<sub>2</sub> электронодонорной метокси-группы приводит к батохромному сдвигу полос поглощения и увеличению молярных коэффициентов экстинкции.

Спектры флуоресценции диад **39-42 a,b** подобны спектрам диад **43-45 a,b**. Спектры испускания всех соединений измеряли в том же наборе растворителей ( $c = 1 \times 10^{-6}$  M) при комнатной температуре в аэрируемых растворах (рис. 138). Максимумы испускания и квантовые выходы флуоресценции приведены в таблице 11. Как видно из рисунка 138, в спектрах флуоресценции диад **39-42 a,b** присутствуют дополнительные широкие неструктурированные низкоэнергетические полосы с максимумами около 550 нм. Полярность растворителя оказывает значительное влияние на вклад эксимерной флуоресценции в общий эмиссионный спектр. Спектры флуоресценции с наибольшим вкладом эксимероподобного излучения наблюдаются в случае гексана и циклогексана. Вклад эксимерной эмиссии уменьшается при переходе от дсилоксановых линкеров к пентасилоксановым.



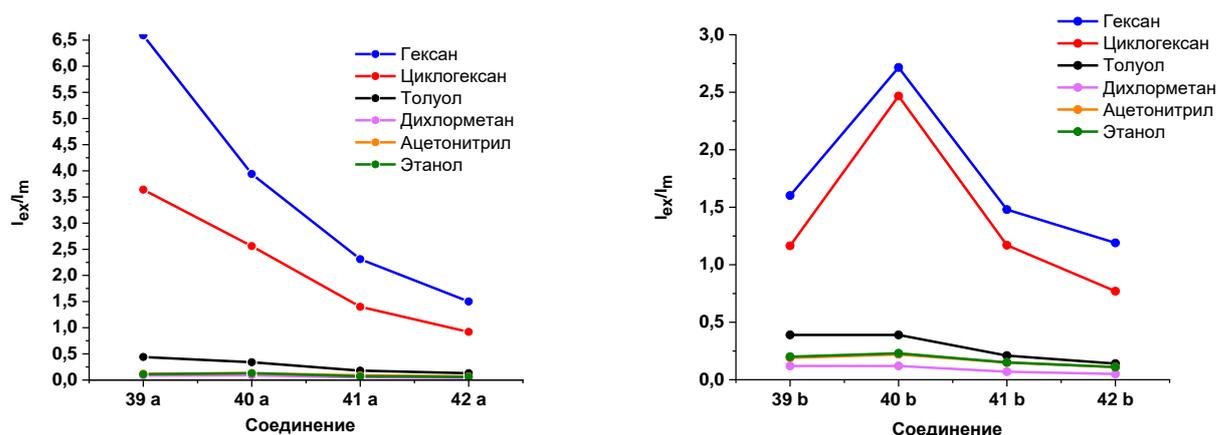
**Рисунок 138.** Нормированные спектры испускания диад **39-42 a,b** на основе линейных силоксановых матриц с метильными заместителями (RT,  $c \approx 1 \times 10^{-6}$  M).

На рисунке 139 показано визуальное различие в цвете излучения **39 b** в различных растворителях при УФ-свете с длиной волны 365 нм.



**Рисунок 139.** Фотография растворов соединения **39 b** в гексане, циклогексане, толуоле, метаноле, ацетонитриле, этаноле и дихлорметане (слева направо) при облучении светом с длиной волны 365 нм.

Для количественной оценки доли внутримолекулярных эксимеров в разбавленных растворах диад **39-42 a,b**, соответствующие спектры флуоресценции сравнивали со спектрами флуоресценции модельных соединений **38 a,b**, измеренными в тех же растворителях в аэробных условиях. Затем по уравнению (2), находили отношение эксимер/мономер.



**Рисунок 140.** Соотношение  $I_{ex}/I_m$  в диадах **39-42 a,b** в различных растворителях.

Как видно из данных, приведенных в таблице 11 и на рисунке 140, самые высокие значения  $I_{ex}/I_m$  наблюдаются в гексане. Эти значения падают, когда линкер удлиняется на одно звено  $[\text{Si}(\text{Me})_2\text{-O}]$ . Минимальная доля эксимера наблюдается в растворах дихлорметана. Подобная закономерность наблюдается и в фенильных диадах.

**Таблица 11.** Оптические свойства метильных диад **39-42 а,б** в различных растворителях при комнатной температуре.

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\text{abs}}$ (нм)	$\varepsilon$ (М <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{em}}$ (нм)	$\Phi_f$ (Air)	$I_{\text{ex}}/I_{\text{m}}$ (Air)
1	2	3	4	5	6	7
<b>39 а</b>	Гексан	361 (1), 0-1 382 (0.327), 0-0	38 700	397, 414 (м) 542 (э)	0.14	6.59
	Циклогексан	362 (1), 0-1 383 (0.354), 0-0	60 600	397, 414 (м) 544 (э)	0.16	3.64
	Толуол	369 (1), 0-1 387 (0.710), 0-0	74 400	434 534 (э)	0.34	0.44
	Дихлорметан	371 (1), 0-1 387 (0.880), 0-0	85 500	404, 422 (м) 528 (э)	0.42	0.08
	Ацетонитрил	371 (1), 0-1 386 (0.922), 0-0	94 700	404, 422 (м) 528 (э)	0.31	0.12
	Этанол	369 (1), 0-1 387 (0.833), 0-0	79 900	404, 421 (м) 528 (э)	0.32	0.11
<b>39 б</b>	Гексан	374 (1), 0-1 395 (0.446), 0-0	12 500	407, 423 (м) 544 (э)	0.23	1.60
	Циклогексан	376 (1), 0-1 396 (0.449), 0-0	8 800	409, 427 (м) 545 (э)	0.26	1.17
	Толуол	384 (1), 0-1 402 (0.778), 0-0	106 900	424 (м) 547 (э)	0.39	0.39
	Дихлорметан	386 (0.978), 0-1 403 (1), 0-0	111 300	431	0.59	0.12
	Ацетонитрил	387 (0.982), 0-1 402 (1), 0-0	110 500	441	0.48	0.19
	Этанол	385 (1), 0-1 401 (0.931), 0-0	20 100	437	0.48	0.20
<b>40 а</b>	Гексан	361 (1), 0-1 382 (0.388), 0-0	21 900	398, 414 (м) 540 (э)	0.15	2.56
	Циклогексан	363 (1), 0-1 383 (0.401), 0-0	14 400	399, 415 (м) 542 (э)	0.17	3.94
	Толуол	369 (1), 0-1 387 (0.755), 0-0	84 100	434 531 (э)	0.36	0.34
	Дихлорметан	371 (1), 0-1 387 (0.883), 0-0	93 000	404, 424	0.43	0.09
	Ацетонитрил	371 (1), 0-1 386 (0.890), 0-0	91 700	406, 422	0.32	0.13
	Этанол	369 (1), 0-1 387 (0.837), 0-0	18 300	404, 421	0.33	0.13
<b>40 б</b>	Гексан	375 (1), 0-1 395 (0.526), 0-0	6 300	406, 423 (м) 545 (э)	0.28	2.72
	Циклогексан	376 (1), 0-1 396 (0.503), 0-0	13 500	412, 430 (м) 546 (э)	0.27	2.47
	Толуол	384 (1), 0-1 402 (0.820), 0-0	99 300	425 (м) 547 (э)	0.39	0.39
	Дихлорметан	386 (0.979), 0-1 403 (1), 0-0	105 600	430	0.57	0.12
	Ацетонитрил	387 (0.987), 0-1 402 (1), 0-0	106 200	442	0.47	0.22
	Этанол	385 (1), 0-1 401 (0.921), 0-0	12 700	438	0.48	0.23
<b>41 а</b>	Гексан	362 (1), 0-1 382 (0.456), 0-0	45 000	399, 413 (м) 539 (э)	0.16	2.31
	Циклогексан	363 (1), 0-1 383 (0.479), 0-0	14 00	399, 414 (м) 542 (э)	0.18	1.40

Продолжение таблицы 11.

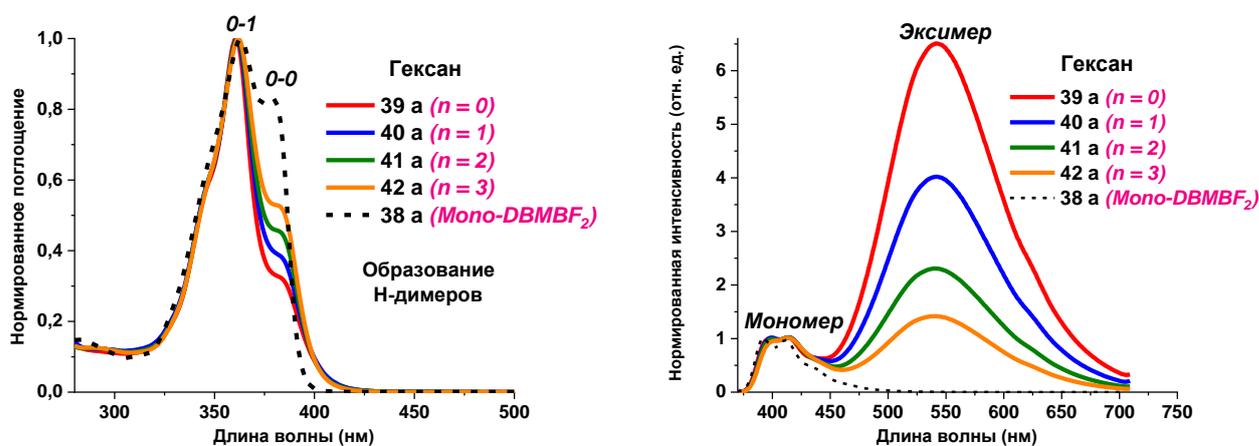
1	2	3	4	5	6	7
<b>41 а</b>	<i>Толуол</i>	370 (1), 0-1 387 (0.837), 0-0	76 900	433	0.43	0.18
	<i>Дихлорметан</i>	371 (1), 0-1 387 (0.912), 0-0	93 200	404, 422	0.46	0.05
	<i>Ацетонитрил</i>	371 (1), 0-1 386 (0.912), 0-0	91 100	404, 422	0.32	0.09
	<i>Этанол</i>	370 (1), 0-1 387 (0.882), 0-0	54 200	404, 421	0.30	0.07
<b>41 б</b>	<i>Гексан</i>	375 (1), 0-1 395 (0.564), 0-0	26 200	412, 423 (м) 544 (э)	0.25	1.48
	<i>Циклогексан</i>	376 (1), 0-1 396 (0.580), 0-0	4 500	413, 425 (м) 546 (э)	0.30	1.17
	<i>Толуол</i>	384 (1), 0-1 402 (0.932), 0-0	97 600	424 (м) 545 (э)	0.47	0.21
	<i>Дихлорметан</i>	386 (0.930), 0-1 403 (1), 0-0	111 100	430	0.66	0.07
	<i>Ацетонитрил</i>	387 (0.946), 0-1 402 (1), 0-0	111 300	441	0.52	0.15
	<i>Этанол</i>	386 (0.985), 0-1 402 (1), 0-0	5 300	437	0.52	0.15
<b>42 а</b>	<i>Гексан</i>	362 (1), 0-1 382 (0.527), 0-0	66 000	399, 414 (м) 539 (э)	0.16	1.50
	<i>Циклогексан</i>	363 (1), 0-1 383 (0.559), 0-0	37 000	400, 415 (м) 541 (э)	0.20	0.92
	<i>Толуол</i>	370 (1), 0-1 387 (0.873), 0-0	80 800	433	0.46	0.13
	<i>Дихлорметан</i>	371 (1), 0-1 387 (0.924), 0-0	95 000	404, 422	0.49	0.04
	<i>Ацетонитрил</i>	371 (1), 0-1 386 (0.922), 0-0	94 700	406, 422	0.37	0.07
	<i>Этанол</i>	370 (1), 0-1 387 (0.900), 0-0	56 900	403, 421	0.35	0.06
<b>42 б</b>	<i>Гексан</i>	375 (1), 0-1 395 (0.622), 0-0	51 300	414 (м) 545 (э)	0.28	1.19
	<i>Циклогексан</i>	377 (1), 0-1 396 (0.638), 0-0	9 600	416 (м) 546 (э)	0.33	0.77
	<i>Толуол</i>	385 (1), 0-1 402 (0.196), 0-0	101 500	424 (м) 542 (э)	0.53	0.14
	<i>Дихлорметан</i>	386 (0.910), 0-1 403 (1), 0-0	114 100	430	0.71	0.05
	<i>Ацетонитрил</i>	387 (0.925), 0-1 402 (1), 0-0	118 700	440	0.57	0.11
	<i>Этанол</i>	386 (0.966), 0-1 402 (1), 0-0	29 600	437	0.59	0.11

$\lambda_{\text{abs}}$  – Максимум поглощения;  $\lambda_{\text{em}}$  – максимум испускания;  $\varepsilon$  – коэффициент экстинкции в максимуме поглощения;  $\Phi_f$  – квантовый выход флуоресценции, в качестве стандарта для расчета квантового выхода флуоресценции был использован 9,10-дифенилантрацен ( $\Phi_f = 0.9$ ; аргонированный раствор в циклогексане).

Наблюдается общая тенденция увеличения квантового выхода флуоресценции на 12-17% при переходе от **39 а** к **42 а** (0.42  $\rightarrow$  0.49 в дихлорметане) и от **39 б** к **42 б** (0.59  $\rightarrow$  0.71 в

дихлорметане), а именно, от диад с более коротким линкером к диадам с более длинным линкером. Можно сделать вывод, что увеличение вероятности образования эксимеров, а также Н-димеров, приводит к тушению флуоресценции (0.14 в гексане  $\rightarrow$  0.42 в дихлорметане).

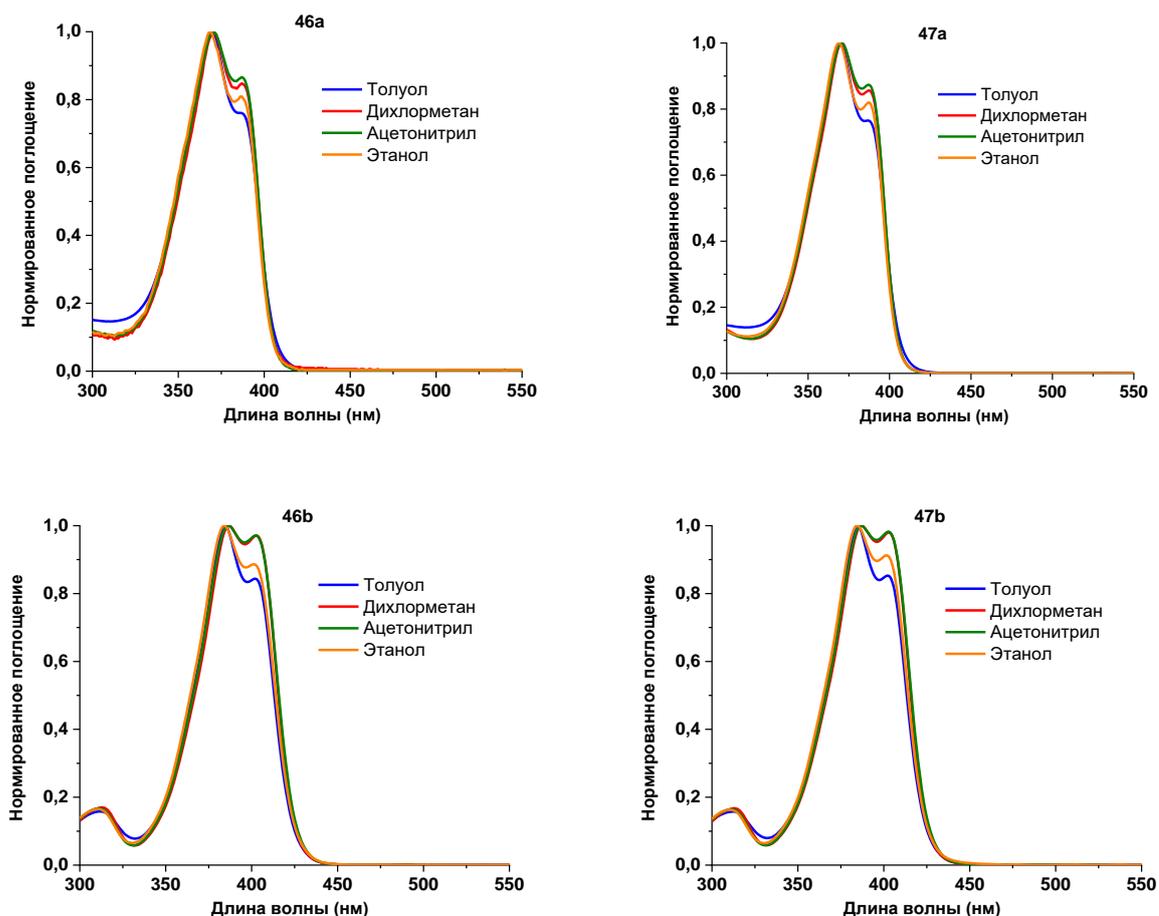
Суммируя полученные данные, можно сделать вывод, что увеличение длины силоксанового спейсера в метильных диадах **39-42 a,b** существенно влияет на образование Н-димеров в основном состоянии – в спектрах поглощения (рис. 141, слева) происходит увеличение интенсивности 0-0 перехода от дисилоксана к пентасилоксану, а в спектрах испускания (рис. 141, справа) вклад эксимерной эмиссии уменьшается при переходе от дисилоксановых линкеров к пентасилоксановым.



**Рисунок 141.** Нормированные спектры поглощения (слева) и испускания (справа) диад **39-42 a** и модельного соединения **38 a** в гексане.

#### 3.3.6.4. Тетрамеры DBMBF<sub>2</sub>

Нормированные спектры поглощения тетрахромоформных соединений **46-47 a,b** в различных растворителях при комнатной температуре представлены на рисунке 142. Спектры поглощения **46 a** и **47 a** имеют практически идентичную колебательную структуру, характерную для незамещенных производных DBMBF<sub>2</sub>. Колебательная структура спектров поглощения соединений **46 b** и **47 b** также практически идентична, что характерно для производных DBMBF<sub>2</sub>-OMe. Максимумы поглощения растворов всех исследованных соединений в толуоле, дихлорметане, ацетонитриле и этаноле варьируются в диапазоне 364–371 нм для **46 a** и **47 a** и 379–387 нм для **46 b** и **47 b**, что указывает на отсутствие сильного влияния полярности растворителя на спектры поглощения (табл. 12).



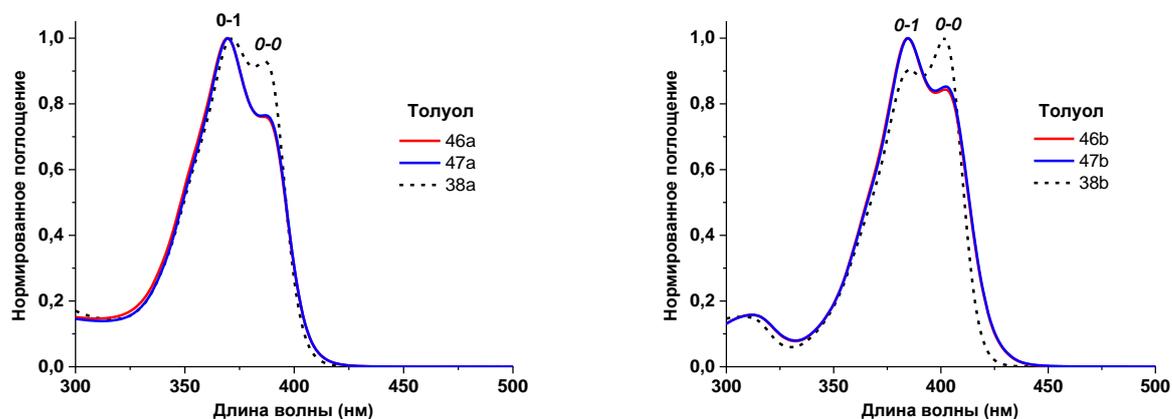
**Рисунок 142.** Нормированные спектры поглощения тетрамеров **46-47 a,b** на основе стереорегулярных циклических силоксановых матриц (RT,  $c \approx 0.4 \times 10^{-5}$  M).

В случае тетрахромофорных соединений, как и для диад, отношение интенсивности колебательных полос, соответствующих 0-0 и 0-1 переходам, также значительно падает, по сравнению с модельными соединениями, что свидетельствует о существовании внутримолекулярных Н-димеров в основном состоянии (рис. 143, табл. 12).

Молярные коэффициенты экстинкции для всех соединений составляют примерно  $1.8-2.3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (зависит от растворителя). Для тетрахромофорных соединений **46-47 a,b**, состоящих из четырех фрагментов  $\text{DBMBF}_2$ , эти значения увеличиваются в четыре раза (табл. 12). Заниженные значения коэффициентов экстинкции в этаноле связаны с низкой растворимостью соединений в данном растворителе.

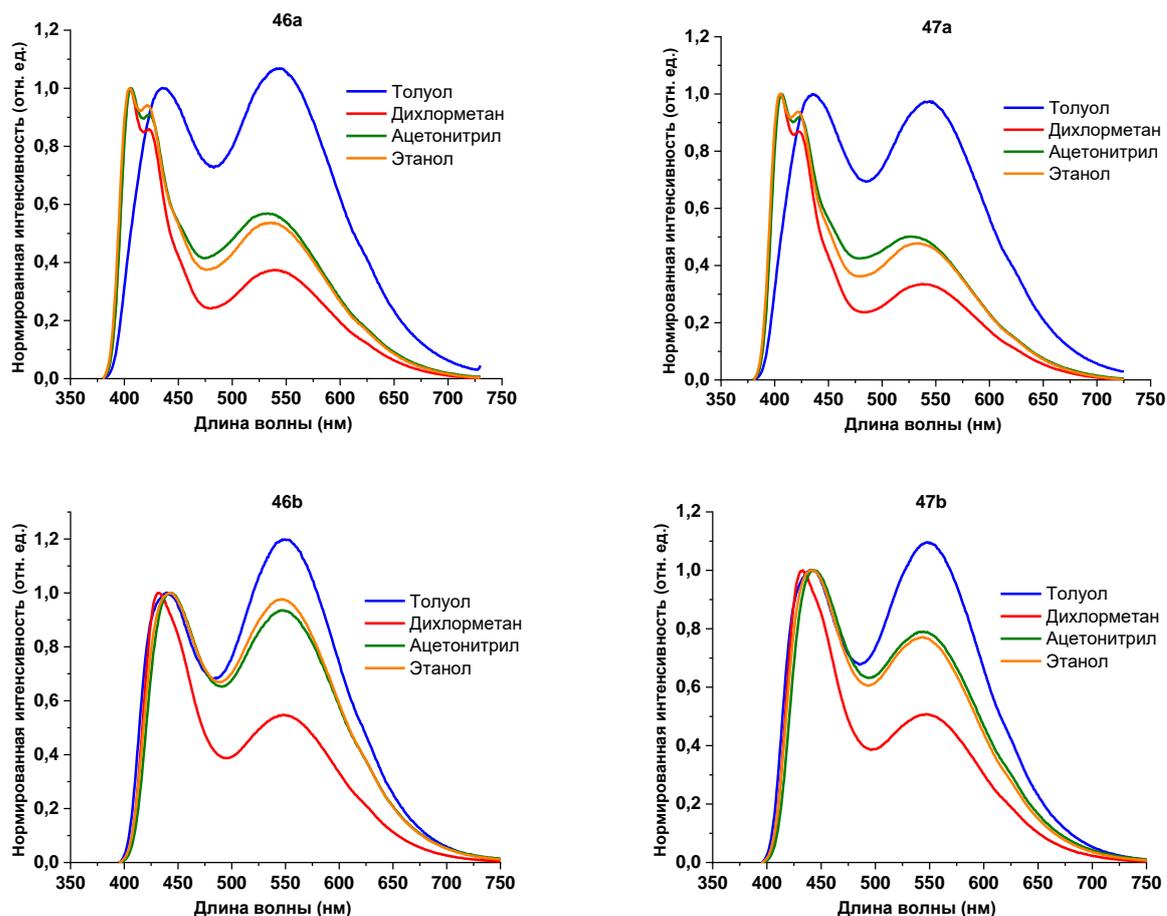
Спектры испускания всех исследованных соединений были зарегистрированы в толуоле, дихлорметане, ацетонитриле, этаноле ( $c = 0.4 \times 10^{-6}$  M), при комнатной температуре в аэрированных условиях и представлены на рисунке 144 и в таблице 12. Как видно на рисунке 144, спектры флуоресценции тетрахромофорных систем включают дополнительные широкие бесструктурные низкоэнергетических эксимерные полосы с максимумами около 550 нм

(подобно линейным метильным и фенильным диадам). Полярность растворителя существенно влияет на вклад эксимерной флуоресценции в общий спектр излучения.



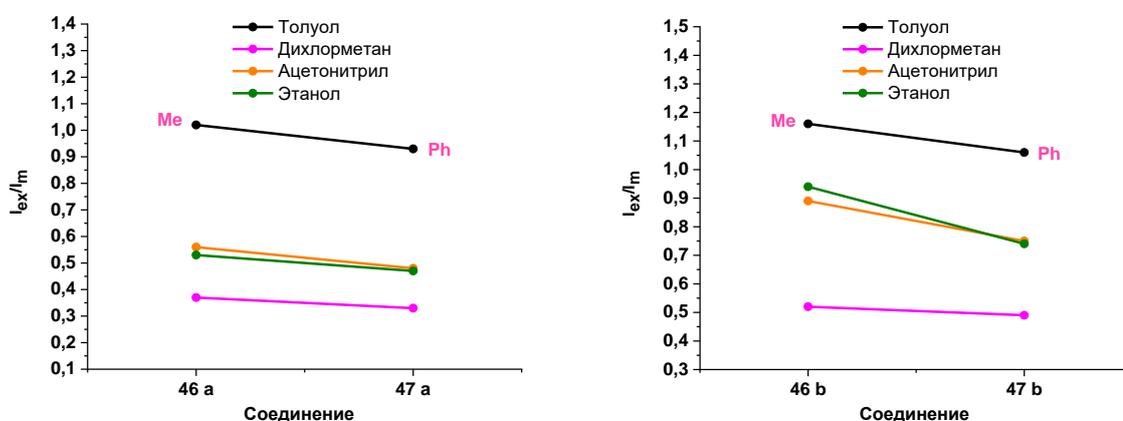
**Рисунок 143.** Нормированные спектры поглощения тетрамеров **46-47 a,b** и модельных соединений **38 a,b** в толуоле (RT,  $c \approx 0.4 \times 10^{-5}$  M).

Наибольшая доля эксимерной флуоресценции наблюдаются в случае толуола, наименьшая – в растворе дихлорметана. Для ацетонитрила и этанола наблюдается почти одинаковая доля эксимера.



**Рисунок 144.** Нормированные спектры испускания тетрамеров **46-47 a,b** на основе стереорегулярных циклических силоксановых матриц (RT,  $c \approx 0.4 \times 10^{-6}$  M).

Для количественной оценки доли внутримолекулярных эксимеров в разбавленных растворах соединений **46-47 a,b** в толуоле, дихлорметане, ацетонитриле и этаноле по уравнению (2) было найдено соотношение интенсивности флуоресценции эксимера и мономера (рис. 145, табл. 12). Как видно из данных, приведенных на рисунке 145, самые высокие значения  $I_{ex}/I_m$  наблюдаются в толуоле (в гексане и циклогексане тетрамеры не изучались из-за плохой растворимости). Минимальная доли эксимера наблюдается в растворах дихлорметана. Для ацетонитрила и этанола наблюдается почти одинаковая доля эксимера, которая является промежуточной между толуолом и дихлорметаном. Доля эксимера меньше для фенильных циклосилоксанов по сравнению с метильными и меньше для незамещённых производных DBMBF<sub>2</sub> по сравнению с DBMBF<sub>2</sub>-OMe, что можно связать со стерическим фактором фенильного радикала.



**Рисунок 145.** Соотношение  $I_{ex}/I_m$  в тетрамерах **46-47 a,b** в различных растворителях.

Как видно из таблицы 12, квантовые выходы флуоресценции исследуемых соединений увеличиваются при переходе от метилсилоксана к фенилсилоксану и от незамещенного производного DBMBF<sub>2</sub> (23-34%) к DBMBF<sub>2</sub>-OMe (31-43%).

**Таблица 12.** Оптические свойства тетрамеров **46-47 a,b** в различных растворителях при комнатной температуре.

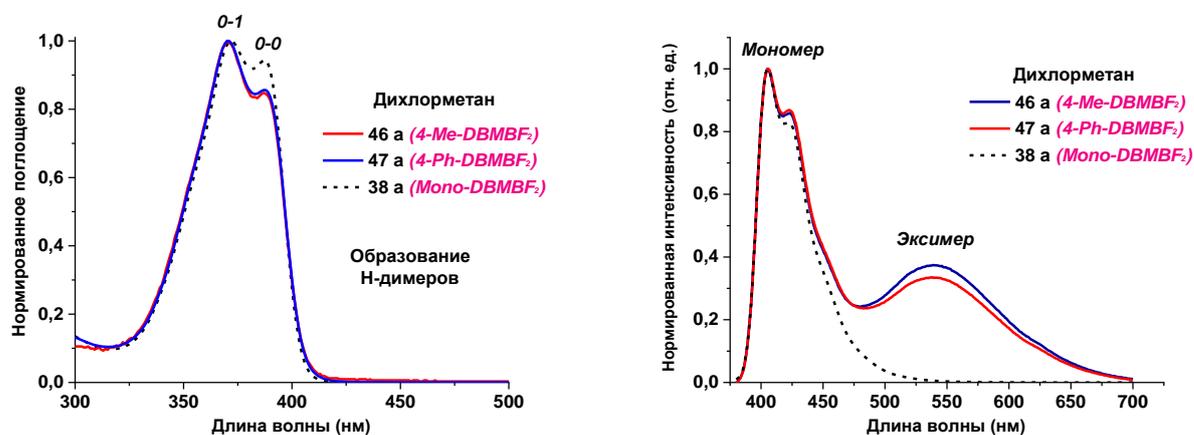
Соединение	Растворитель	$\lambda_{abs}$ (нм)	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{em}$ (нм)	$\Phi_f$ (Air)	$I_{ex}/I_m$ (Air)
1	2	3	4	5	6	7
<b>46 a</b>	Толуол	369 (1), 0-1 387 0 (0.760), 0-0	182 100	436 (М), 545 (э)	0.28	1.02
	Дихлорметан	370 (1), 0-1 387 (0.848), 0-0	203 300	405, 423 (М), 540 (э)	0.31	0.37
	Ацетонитрил	370 (1), 0-1 387 (0.867), 0-0	201 900	406, 423 (М), 532 (э)	0.23	0.56
	Этанол	368 (1), 0-1 386 (0.809), 0-0	114 200	405, 421 (М), 536 (э)	0.23	0.53
<b>47 b</b>	Толуол	370 (1), 0-1 387 (0.765), 0-0	210 700	435 (М), 545 (э)	0.28	0.93
	Дихлорметан	371 (1), 0-1 387 (0.856), 0-0	231 400	406, 422 (М), 538 (э)	0.34	0.33
	Ацетонитрил	370 (1), 0-1 387 (0.874), 0-0	222 900	406, 424 (М), 526 (э)	0.26	0.48
	Этанол	369 (1), 0-1 387 (0.820), 0-0	83 000	405, 422 (М), 534 (э)	0.26	0.47

Продолжение таблицы 12.

1	2	3	4	5	6	7
46 б	Толуол	384 (1), 0-1 402 (0.844), 0-0	190 900	440 (м), 550 (э)	0.33	1.16
	Дихлорметан	387(1), 0-1 403 (0.971), 0-0	195 900	431 (м), 549 (э)	0.41	0.52
	Ацетонитрил	386 (1), 0-1 403 (0.971), 0-0	199 900	444 (м), 548 (э)	0.31	0.89
	Этанол	384 (1), 0-1 402 (0.886), 0-0	83 100	442 (м), 548 (э)	0.32	0.94
47 б	Толуол	385 (1), 0-1 402 (0.853), 0-0	179 300	441 (м), 548 (э)	0.33	1.06
	Дихлорметан	387 (1), 0-1 404 (0.977), 0-0	185 800	433 (м), 547 (э)	0.43	0.49
	Ацетонитрил	387 (1), 0-1 403 (0.982), 0-0	187 900	444 (м), 545 (э)	0.31	0.75
	Этанол	384 (1), 0-1 403 (0.909), 0-0	103 900	442 (м), 544 (э)	0.33	0.74

$\lambda_{abs}$  – Максимум поглощения;  $\lambda_{em}$  – максимум испускания;  $\varepsilon$  – коэффициент экстинкции в максимуме поглощения;  $\Phi_f$  – квантовый выход флуоресценции, в качестве стандарта для расчета квантового выхода флуоресценции был использован 9,10-дифенилантрацен ( $\Phi_f = 0.9$ ; аргонированный раствор в циклогексане).

Суммируя полученные данные, можно сделать вывод, что для тетрахромоформных соединений также свойственно образование Н-димеров в основном состоянии, а влияние матрицы незначительно (рис. 146, слева). В спектрах испускания влияние матрицы также незначительно и доля эксимера немного больше для метильных циклосилоксанов (рис. 146, справа).

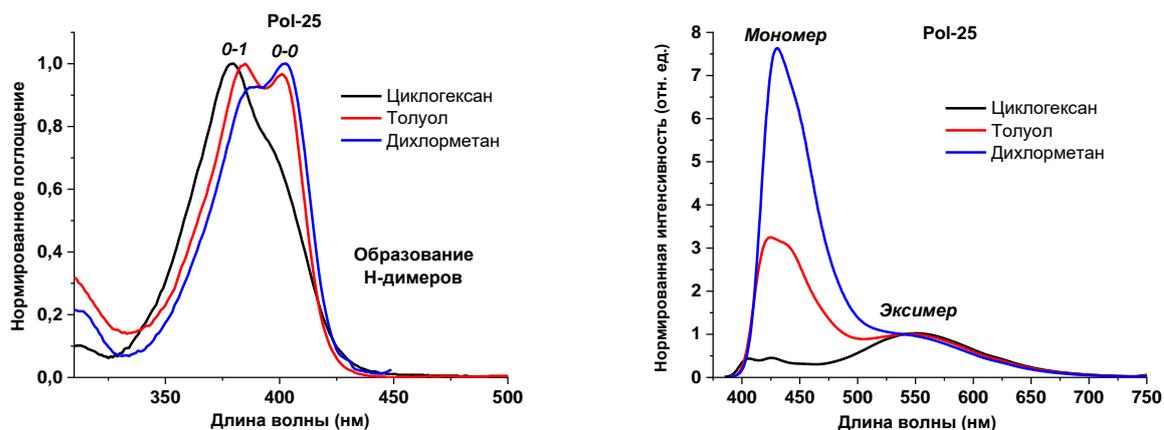


**Рисунок 146.** Нормированные спектры поглощения (слева) и испускания (справа) тетрамеров 46-47 а и модельного соединения 38 а в дихлорметане.

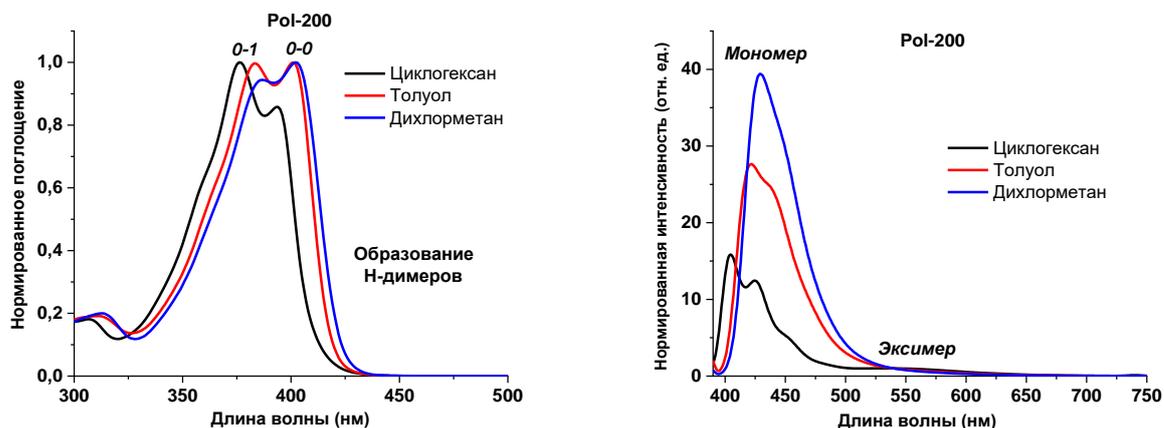
### 3.3.6.5. Полимеры с распределёнными по цепи фрагментами DBMBF<sub>2</sub>

Для полимеров, содержащих привитые по цепи фрагменты DBMBF<sub>2</sub>-OMe с различным распределением, были изучены фотофизические свойства в растворе и в твердом виде. Соотношения «звено без флуорофора» : «звено с флуорофором» относятся как 25:1 (48, Pol-25)

и 200:1 (49, Pol-200). Как видно из рисунков 147-148, спектры поглощения и флуоресценции растворов полимеров **Pol-25** и **Pol-200** сильно зависят от природы растворителя.



**Рисунок 147.** Нормированные спектры поглощения (слева) и флуоресценции (справа) **Pol-25** в различных растворителях.

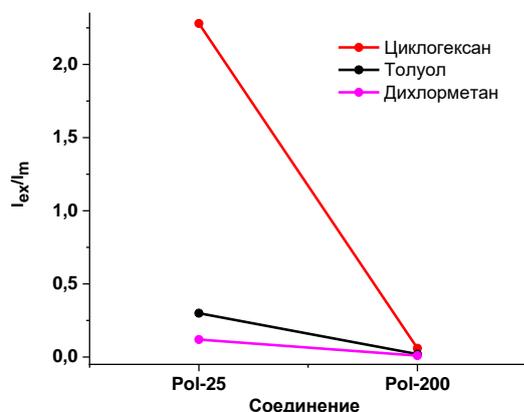


**Рисунок 148.** Нормированные спектры поглощения (слева) и флуоресценции (справа) **Pol-200** в различных растворителях.

Следует отметить, что в случае неполярных растворителей, таких как циклогексан, интенсивность перехода 0-0 значительно падает по сравнению с переходом 0-1, подобно димерным и тетрамерным системам. Такое поведение указывает на существование внутримолекулярных Н-димеров в основном состоянии. Как видно из рисунков 147 и 148 (слева), в случае полимера **Pol-25** с большей концентрацией привитых фрагментов  $\text{DBMBF}_2\text{-OMe}$ , содержание Н-димеров значительно больше, чем в случае полимера **Pol-200**. Также содержание Н-димеров сильно зависит от полярности растворителя и максимально в менее полярных растворителях, таких как циклогексан.

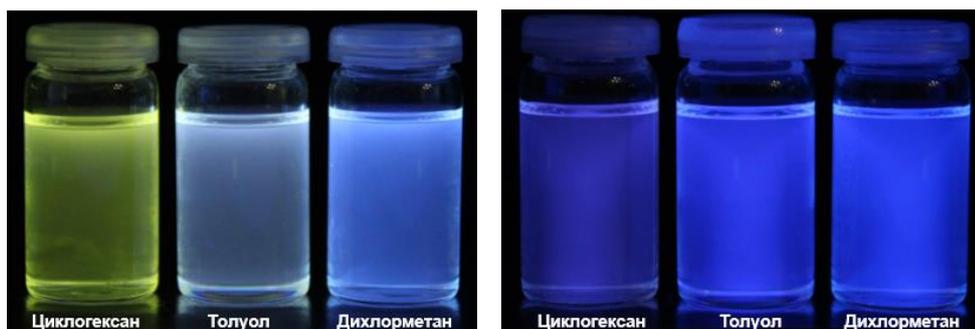
В менее полярном растворителе (циклогексане) доля флуоресценции эксимера (полоса при 540 нм) больше. Что касается полисилоксана с более редко привитыми фрагментами  $\text{DBMBF}_2\text{-OMe}$  **Pol-200**, наблюдается минимальная доля эксимерной флуоресценции (см. значение,

рассчитанное по формуле (2), табл. 13, рис. 149), что происходит вследствие уменьшения доли флуорофора в цепи в 10 раз. При этом отношение  $I_{ex}/I_m$  падает в 38 раз для циклогексана, в 15 раз для толуола и в 12 раз для дихлорметана, а квантовый выход флуоресценции увеличивается в 1.2-1.8 раз в аэрированных растворах (что также связано с уменьшением степени агрегации).



**Рисунок 149.** Соотношение  $I_{ex}/I_m$  в полимерах **48-49** в различных растворителях.

На рисунке 150 представлены фотографии исследуемых растворов полимеров в УФ-свете с длиной волны 365 нм.



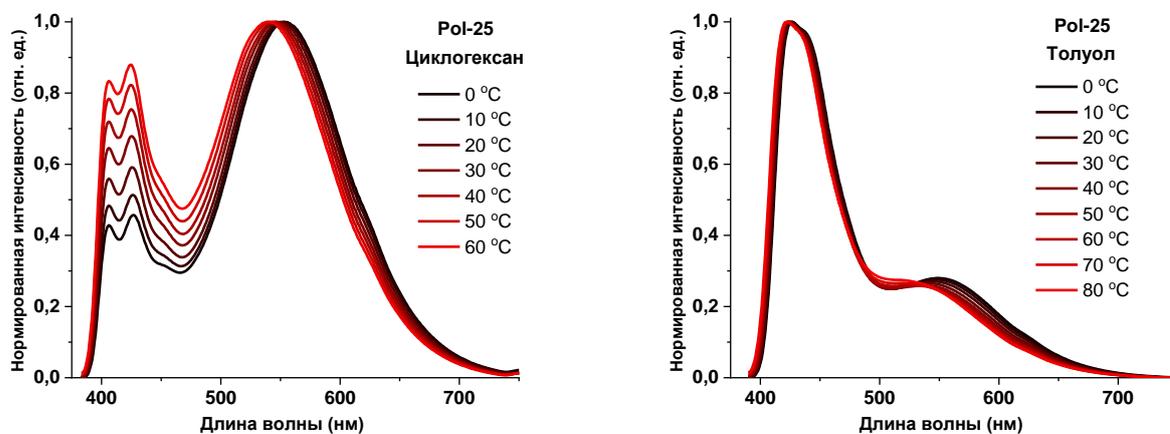
**Рисунок 150.** Фотография растворов соединения **48 (Pol-25)** в различных растворителях при возбуждении светом 365 нм

Квантовый выход флуоресценции полимера **Pol-25** варьируется от 28% до 60%, а для **Pol-200** от 50% до 73%. Более высокие значения квантового выхода для **Pol-200** можно связать с большим распределением флуорофоров по цепи и, следовательно, меньшей степенью образования безызлучательных агрегатов.

**Таблица 13.** Оптические свойства полимеров **48 (Pol-25)** и **49 (Pol-200)** в различных растворителях при комнатной температуре.

Соединение	Растворитель	$\lambda_{abs}$ (нм)	$\lambda_{em}$ (нм)	$\Phi_f$ (Air)	$I_{ex} / I_m$
<b>48, Pol-25</b>	<i>Циклогексан</i>	379	406, 426 (м) 550 (э)	0.28	2.28
	<i>Толуол</i>	385, 401	424 (м) 545 (э)	0.44	0.30
	<i>Дихлорметан</i>	387, 403	430	0.60	0.12
<b>49, Pol-200</b>	<i>Циклогексан</i>	376, 394	405, 425	0.50	0.06
	<i>Толуол</i>	383, 401	422	0.73	0.02
	<i>Дихлорметан</i>	386, 402	429	0.73	0.01

Было исследовано влияние температуры на спектры флуоресценции полимера **Pol-25** в циклогексане и толуоле (рис. 151). Для этого были измерены спектры флуоресценции растворов полимера при различных температурах от 0 до 60 °С для циклогексана и от 0 до 80 °С для толуола.

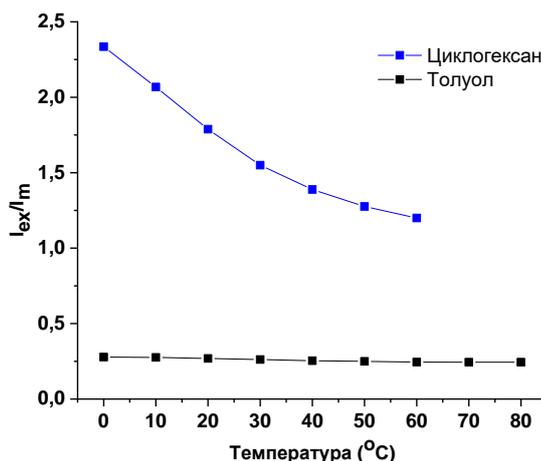


**Рисунок 151.** Нормированные спектры флуоресценции **Pol-25** в циклогексане (слева) и толуоле (справа) при разных температурах.

Как видно из рисунка 151 (слева), полимер в циклогексане показывает значительное уменьшение доли эксимера и гипсохромный сдвиг максимума эксимерной флуоресценции при увеличении температуры. Напротив, в растворе толуола наблюдается только гипсохромный сдвиг максимума эксимерной флуоресценции и едва заметное уменьшение эксимерной эмиссии с повышением температуры. Соответствующие отношения  $I_{ex}/I_m$  при различных температурах были рассчитаны с использованием вышеупомянутого уравнения (2) и представлены в таблице 14 и на рисунке 152.

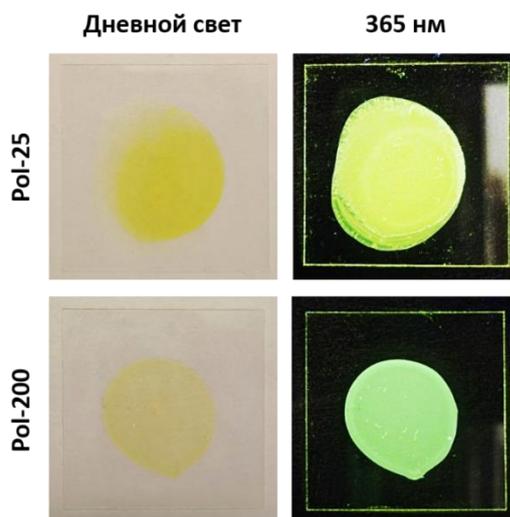
**Таблица 14.** Соотношение  $I_{ex}/I_m$  в растворах полимера **Pol-25** в циклогексане и толуоле при различных температурах.

Соединение	Растворитель	T (°C)	$I_{ex}/I_m$	Растворитель	T (°C)	$I_{ex}/I_m$
<b>Pol-25</b>	Циклогексан	0	2.34	Толуол	0	0.28
		10	2.07		10	0.28
		20	1.79		20	0.27
		30	1.55		30	0.26
		40	1.39		40	0.25
		50	1.28		50	0.25
		60	1.2		60	0.25
	-	-	70	0.24		
	-	-	80	0.24		

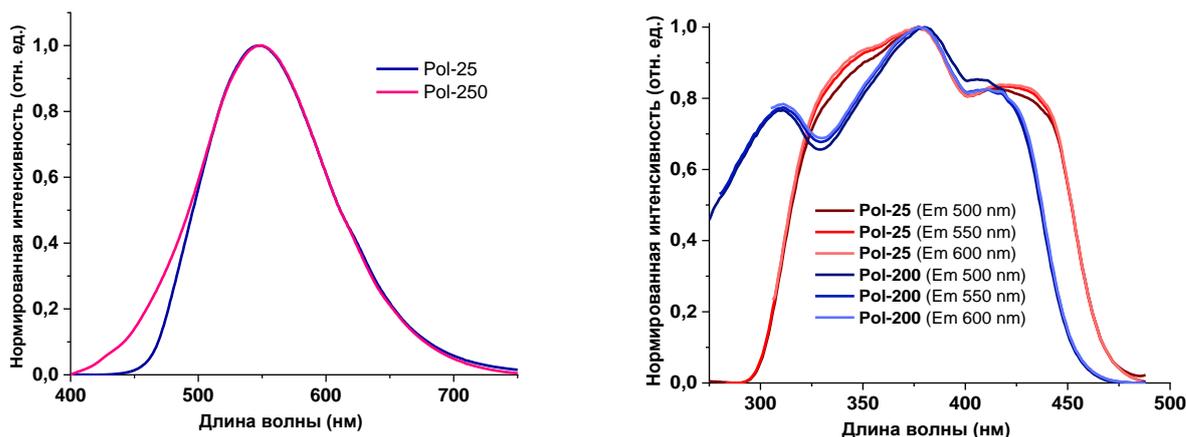


**Рисунок 152.** Зависимость отношения  $I_{ex}/I_m$  от температуры в циклогексане и толуоле для полимера **Pol-25** при различных температурах.

Флуоресцентные свойства полимеров исследовались также в твердом состоянии (в виде вязких жидкостей). Полимер **Pol-25** демонстрирует желтую ( $\lambda_{em}=550$  нм), а **Pol-200** – зеленовато-желтую ( $\lambda_{em}=550$  нм) флуоресценцию при возбуждении светом с длиной волны 365 нм (рис. 153). Из спектров видно, что в твердом виде практически все фрагменты DBMBF<sub>2</sub> агрегированы, что приводит к флуоресценции только эксимеров с максимумом около 540 нм (рис. 154, слева). Небольшие изменения в коротковолновой части спектра испускания для **Pol-25**, по-видимому, обусловлены эффектом реабсорбции из-за большого числа флуорофоров. На рисунке 154 (справа) представлены нормированные спектры возбуждения флуоресценции полимеров в твердом состоянии. Как видно из спектров возбуждения, в случае полимера **Pol-25**, который содержит примерно в 10 раз больше фрагментов DBMBF<sub>2</sub>, чем полимер **Pol-200**, образуется большое количество агрегатов, о чем свидетельствует уширенная полоса в длинноволновой области спектра.

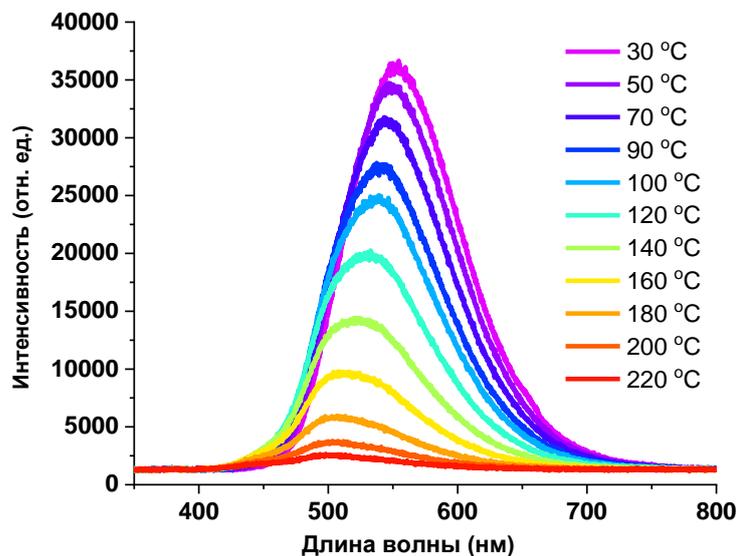


**Рисунок 153.** Фотографии полимеров **Pol-25** и **Pol-200** при дневном свете и при возбуждении светом 365 нм.



**Рисунок 154.** Нормированные спектры флуоресценции (слева) и нормированные спектры возбуждения флуоресценции полимеров **Pol-25** и **Pol-200** в твердом виде.

Изучение флуоресцентных свойств **Pol-25** при различной температуре в твёрдом виде показало, что данный полимер является чувствительным к температурным изменениям (рис. 155). Повышение температуры от 30 к 220 °С приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции и коротковолновому сдвигу максимума флуоресценции. Данный эффект может быть использован для получения «флуоресцентного термометра» на основе данных систем. Таким образом, варьируя распределением фрагментов DBMBF<sub>2</sub> по полисилоксановой цепи, можно тонко настраивать эмиссию полимерного материала и при необходимости достичь белой флуоресценции, что важно для монофлуорофорных OLED систем.



**Рисунок 155.** Спектры излучения полимера **Pol-25** в твердом состоянии при разных температурах.

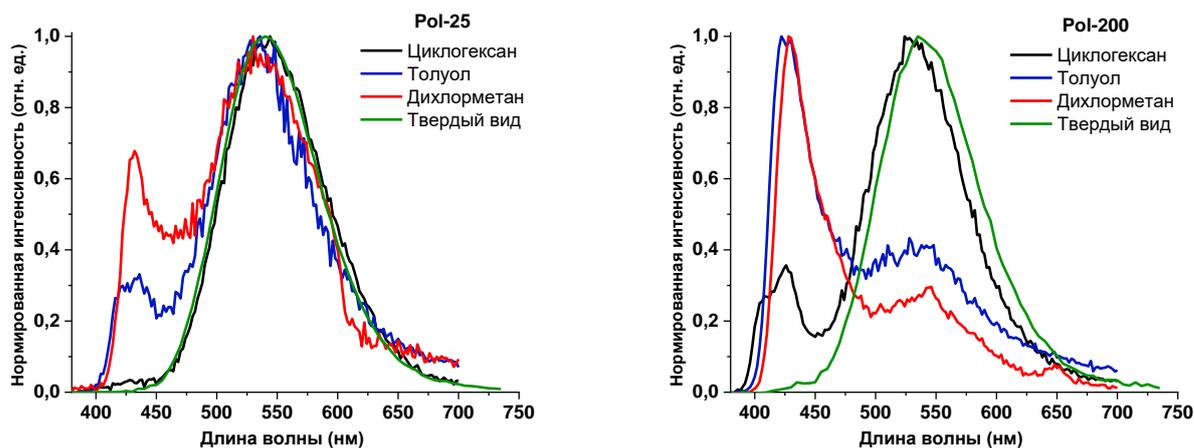
Кинетики затухания флуоресценции растворов исследованных полимеров не моноэкспоненциальны. Для глобальной аппроксимации кинетических кривых, полученных для

набора длин волн в диапазоне 380–700 нм, необходимо использовать модель, включающую четыре экспоненциальных члена, в отличие от диад, описанных выше, для которых достаточно трех экспоненциальных членов (см. таблицу 15). Четвертый экспоненциальный член, который не наблюдается в диадах, имеет максимум спектра около 500 нм и более короткое время жизни флуоресценции около 10 нс. Можно предположить, что эта компонента соответствует некоторым комплексам в возбужденном состоянии с геометрией, отличной от равновесной геометрии эксимеров. Образование таких комплексов, по-видимому, является результатом стерических затруднений движения флуорофора, возникающих при взаимодействии с полимерными цепями.

**Таблица 15.** Результаты глобальной аппроксимации затухания флуоресценции полимеров **Pol-25** и **Pol-200** в различных растворителях,  $\lambda_{ex} = 375$  нм.

Соединение	Растворитель	$\tau_1$ (нс)	$\tau_2$ (нс)	$\tau_3$ (нс)	$\tau_4$ (нс)
<b>Pol-25</b>	Циклогексан	0.16	1.1	6.18	56.0
	Толуол	0.52	1.39	10.9	48.5
	Дихлорметан	0.23	1.26	3.53	52.5
<b>Pol-200</b>	Циклогексан	0.27	1.45	7.65	55.3
	Толуол	0.44	1.84	10.85	54
	Дихлорметан	0.18	1.7	6.5	51.1

Для полимеров в растворе и в твердом состоянии была обнаружена замедленная флуоресценция. Спектры замедленной флуоресценции представлены на рисунке 156. В твердом состоянии замедленная флуоресценция обоих образцов имеет одну неструктурированную полосу с максимумами при 540 нм, напоминающую эксимерную флуоресценцию.



**Рисунок 156.** Спектры замедленной флуоресценции полимеров **Pol-25** (слева) и **Pol-200** (справа) в различных растворителях и твердом состоянии.

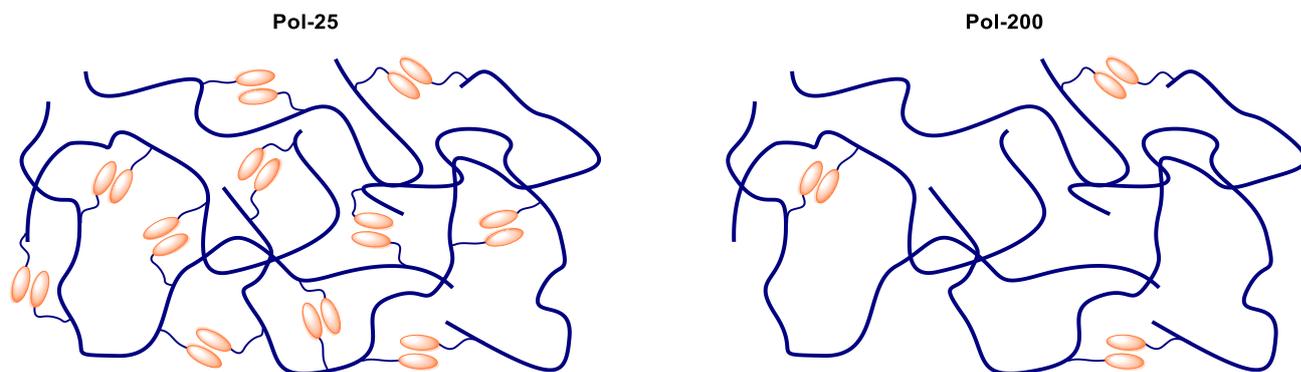
Как сообщалось ранее, для флуорофоров этого класса, замедленная флуоресценция наблюдается для агрегатов и происходит по механизму термической активации [400,401]. В растворе спектры замедленной флуоресценции имеют две полосы: первая с максимумом при 430 нм и вторая с максимумом около 540 нм. Вклад полосы при 430 нм увеличивается с увеличением

полярности растворителя, по-видимому, за счет увеличения подвижности флуорофора и уменьшается с ростом концентрации флуорофора из-за увеличения степени агрегации. Замедленная флуоресценция во всех случаях сильно тушится кислородом. Кинетика затухания флуоресценции может быть описана двумя экспоненциальными членами (табл. 16).

**Таблица 16.** Результаты мультиэкспоненциальной аппроксимации кинетики замедленной флуоресценции полимеров **Pol-25** и **Pol-200** при 540 нм в различных растворителях и твердом состоянии ( $\lambda_{ex} = 375$  нм).

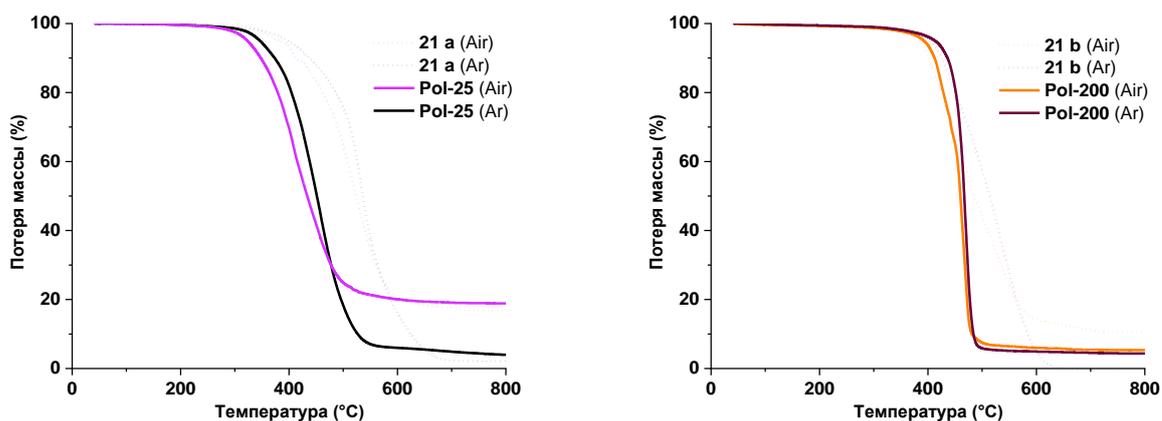
Соединение	Растворитель	$\tau$ (нс)	A (%)
<b>Pol-25</b>	В твердом состоянии	15800	15
		5600	28
		570	57
	Циклогексан	44	16
		9	84
	Толуол	51	13
		8	88
	Дихлорметан	68	57
		14	43
<b>Pol-200</b>	В твердом состоянии	15800	38
		400	62
	Циклогексан	142	30
		31	70
	Толуол	96	33
		15	67
	Дихлорметан	64	20
		10	80

Исходные полимеры **21 a,b** представляют собой бесцветные вязкие масла, а синтезированные полимеры **Pol-25** и **Pol-200** представляют собой желтые эластичные вещества. Как упоминалось ранее, производные DBMBF<sub>2</sub> склонны к агрегации и образованию Н-димеров из-за высокого дипольного момента фрагмента DBMBF<sub>2</sub>. Это объясняет наличие сильных межмолекулярных взаимодействий, приводящих к появлению эластомерных свойств у полимеров **Pol-25** и **Pol-200**. Структуры полимеров **Pol-25** и **Pol-200**, в которых содержание DBMBF<sub>2</sub>-OMe различается почти на порядок, можно представить схематично, как показано на рисунке 157.



**Рисунок 157.** Схематическое изображение полимеров.

Термическое поведение полимеров **Pol-25** и **Pol-200** исследовали методами термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомеханического анализа (ТМА). Термостабильность исходных полимеров и продуктов оценивали методом ТГА как на воздухе, так и в аргоне в диапазоне температур от 50 до 800 °С, данные представлены на рисунке 158 и в таблице 17.

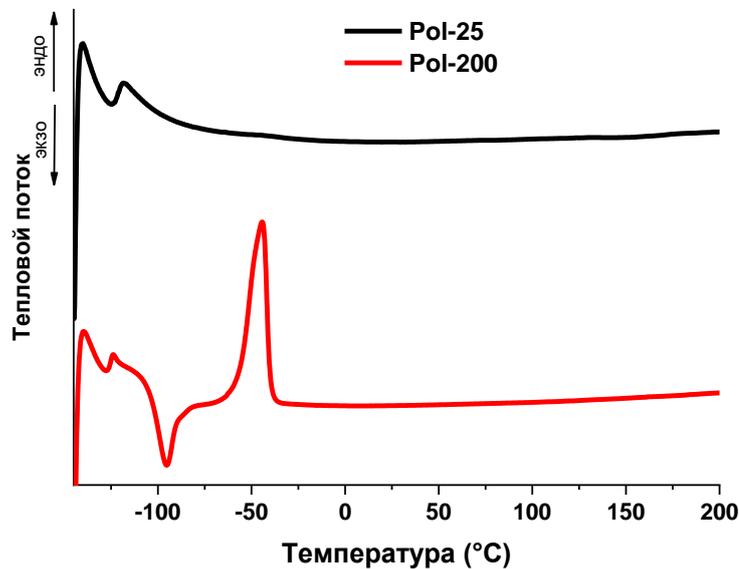


**Рисунок 158.** Кривые ТГА соединений **21 a,b** и **Pol-25** и **Pol-200** на воздухе и в аргоне при скорости нагрева 10 °С/мин.

По данным ТГА термическая и термоокислительная стабильность силлигидридсодержащего ПДМС **21 a,b** близка к справочным данным, наблюдаемым для ПДМС (около 380 °С на воздухе и 400 °С в аргоне) [402]. Включение небольшого количества фрагментов DBMBF<sub>2</sub>-OMe в случае полимера **Pol-200** приводит к небольшому увеличению термической ( $T_d^{5\%} = 393$  °С), а также термоокислительной ( $T_d^{5\%} = 413$  °С) стабильности. Напротив, полимер **Pol-25** с наибольшим количеством фрагментов DBMBF<sub>2</sub>-OMe, значительно менее стабилен, чем исходным ПДМС **21 a**, как на воздухе, так и в атмосфере аргона ( $T_d^{5\%}$  **Pol-25** составляет 323 °С на воздухе и 347 °С в аргоне).

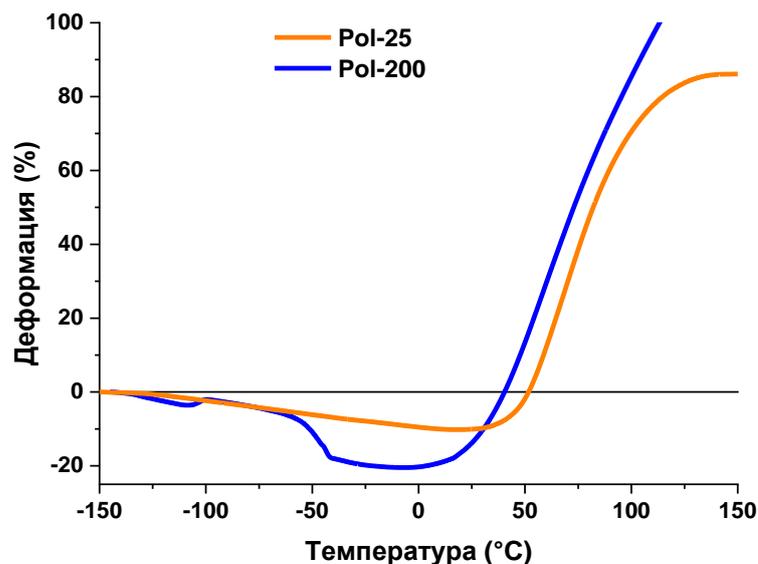
Кривые ДСК для исследованных полимеров представлены на рисунке 159, а температуры стеклования, а также наблюдаемые тепловые эффекты приведены в таблице 17. По данным ДСК, включение небольшого количества фрагментов DBMBF<sub>2</sub>-OMe в ПДМС (**Pol-200**) приводит к

частичному подавлению кристаллизации по сравнению с ПДМС [403], что выражается в виде мономодального пика плавления при  $-44\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В то же время в случае полимера **Pol-25** кристаллизационная способность ПДМС полностью подавлена.



**Рисунок 159.** Кривые ДСК для полимеров **Pol-25** и **Pol-200** при скорости нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

На кривых ТМА для всех образцов наблюдается деформация, связанная с переходами из стеклообразного состояния в высокоэластичное, а затем в вязкотекучее состояние (рис. 160). Начало перехода в вязкотекучее состояние для полимера **Pol-25** наблюдалось при более высокой температуре (около  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), чем у полимера **Pol-200** (около  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).



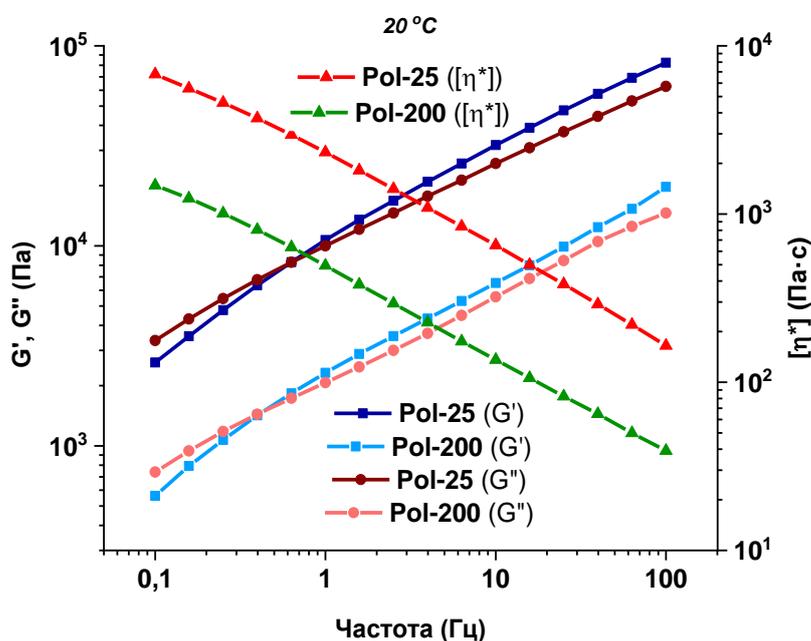
**Рисунок 160.** Кривые ТМА для полимеров **Pol-25** и **Pol-200** при скорости нагрева  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  в дилатометрическом режиме с постоянной нагрузкой  $0.01\text{ Н}$ .

**Таблица 17.** Термические свойства полимеров **Pol-25** и **Pol-200** и исходных полидиметилсилоксанов **21 a,b**.

Соединение	$T_d^{5\% a}$ (°C)		Остаток (%)		$T_g^b$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (Дж/г)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (Дж/г)
	Air	Ar	Air	Ar					
<b>21 a</b>	382	398	17	2					
<b>21 b</b>	383	404	10	0					
<b>48 (Pol-25)</b>	323	347	19	4	-121	-	-	-	-
<b>49 (Pol-200)</b>	393	413	5	4	-125	-95	12	-44	25

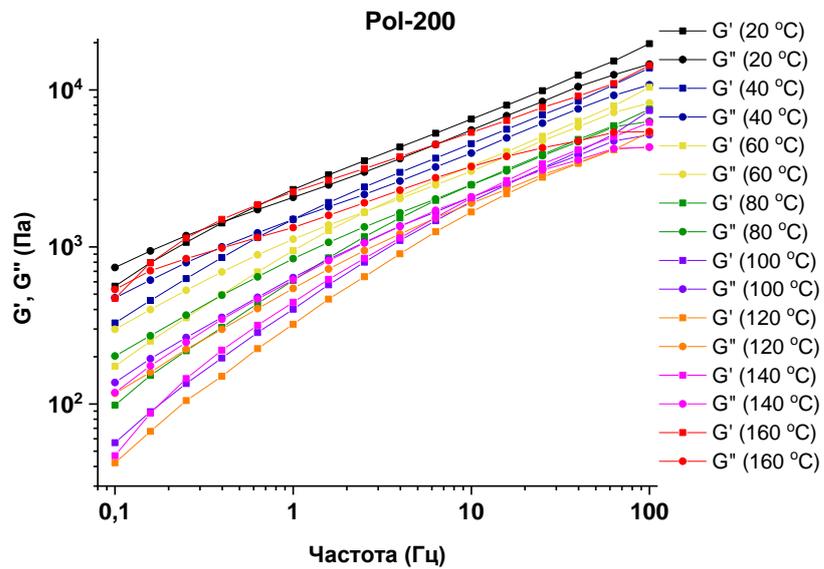
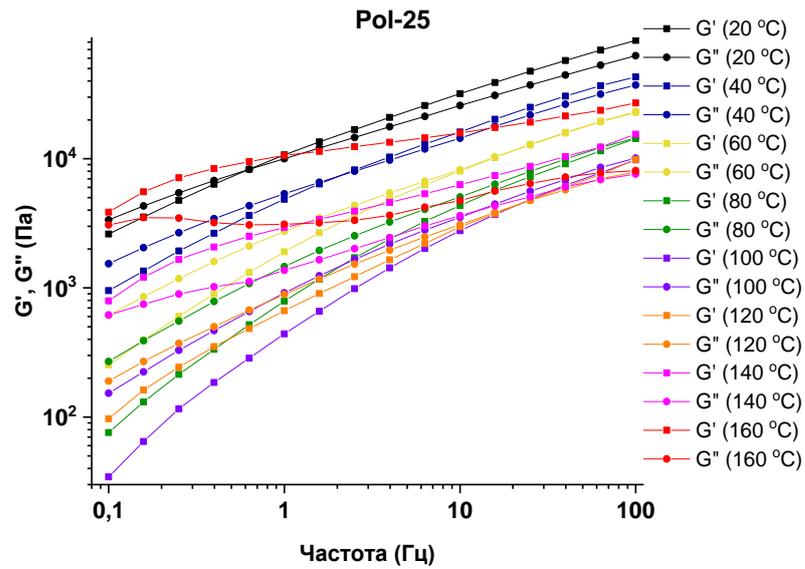
<sup>a</sup>  $T_d^{5\%}$  - температура, при которой потеря массы 5%. <sup>b</sup>  $T_g$  – температура стеклования.

Методом реометрии в осцилляционном режиме были определены вязкоупругие характеристики полимеров **Pol-25** и **Pol-200** – модуль накопления ( $G'$ ), модуль потерь ( $G''$ ) и комплексная вязкость ( $[\eta^*]$ ) (рис. 161). Из частотных зависимостей видно, что полимеры при низких частотах осцилляций при комнатной температуре являются вязкоупругими жидкостями ( $G' < G''$ ). Более того,  $G'$ ,  $G''$  и  $[\eta^*]$  для **Pol-25** превышают аналогичные значения для **Pol-200**. Увеличение частоты приводит к инверсии (кроссоверу) зависимостей  $G'$  и  $G''$ , что свидетельствует о переходе полимеров от вязкого к характерному для эластомеров поведению, и говорит о начале формирования физической сетки.

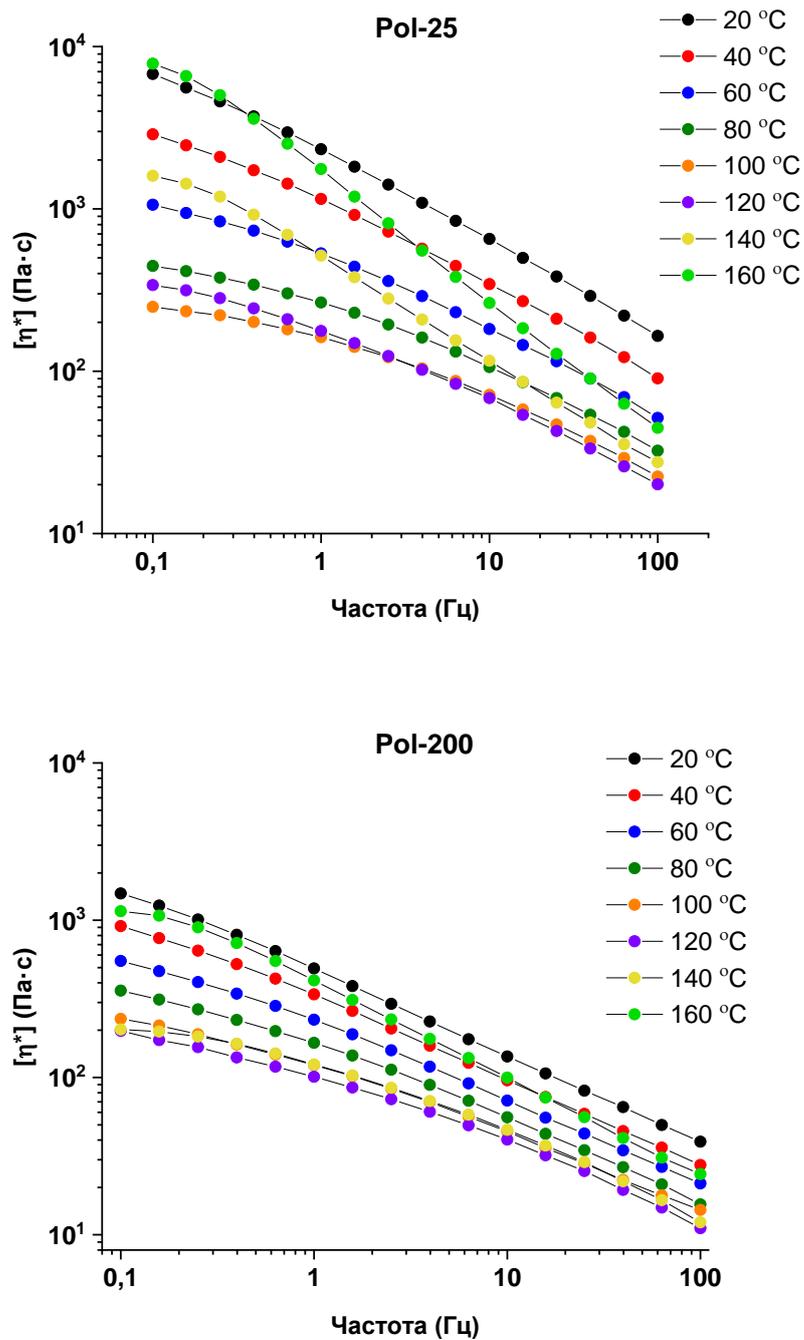


**Рисунок 161.** Частотные зависимости  $G'$ ,  $G''$  и  $[\eta^*]$  при 20 °C для полимеров **Pol-25** и **Pol-200**.

При повышении температуры до 100 °C наблюдается уменьшение  $G'$ ,  $G''$  и  $[\eta^*]$  во всем диапазоне частот для обоих полимеров (рис. 162-163). При этом положение кроссовера смещено в сторону более высоких частот. При повышении температуры выше 120 °C наблюдается увеличение  $G'$ ,  $G''$  и  $[\eta^*]$ , продолжающееся до 160 °C.



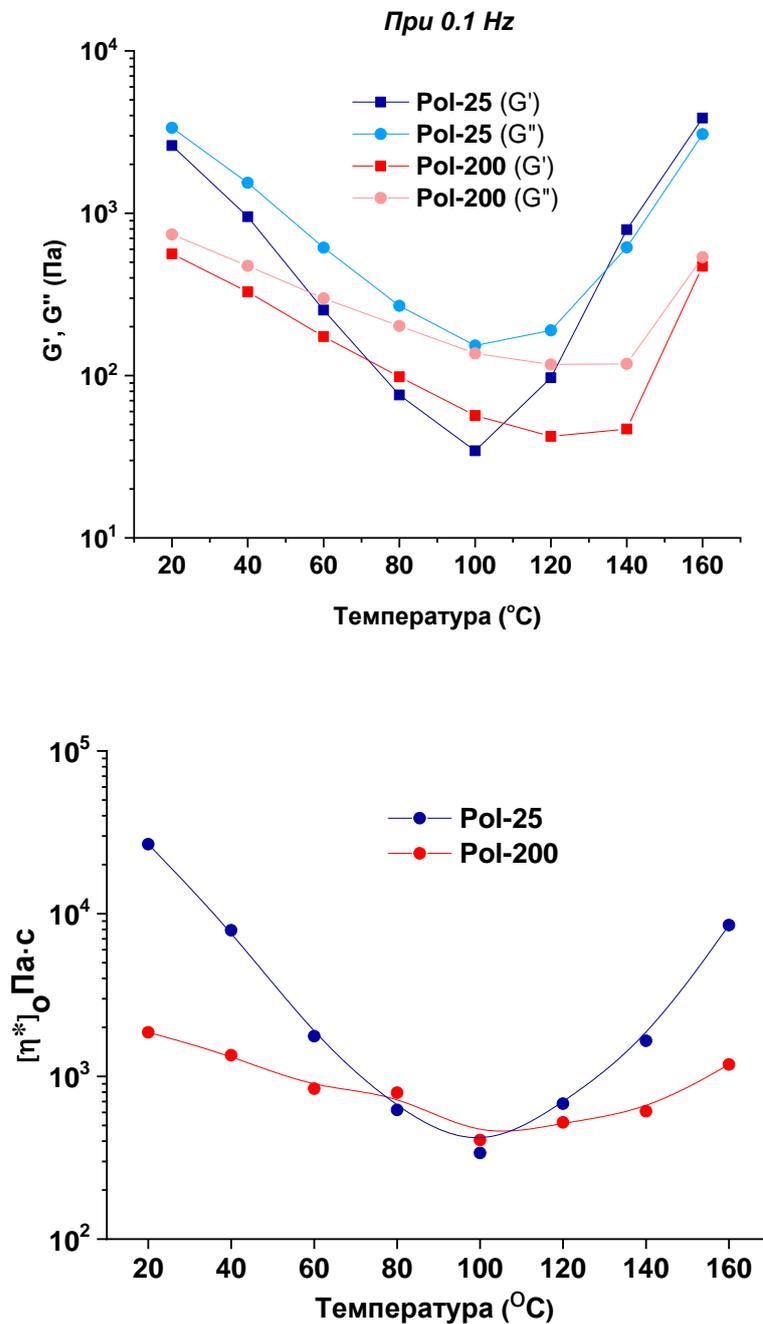
**Рисунок 162.** Частотные зависимости  $G'$  и  $G''$  для полимеров **Pol-25** (вверху) и **Pol-200** (внизу) при разных температурах.



**Рисунок 163.** Частотные зависимости  $[\eta^*]$  для полимеров **Pol-25** (вверху) и **Pol-200** (внизу) при различной температуре.

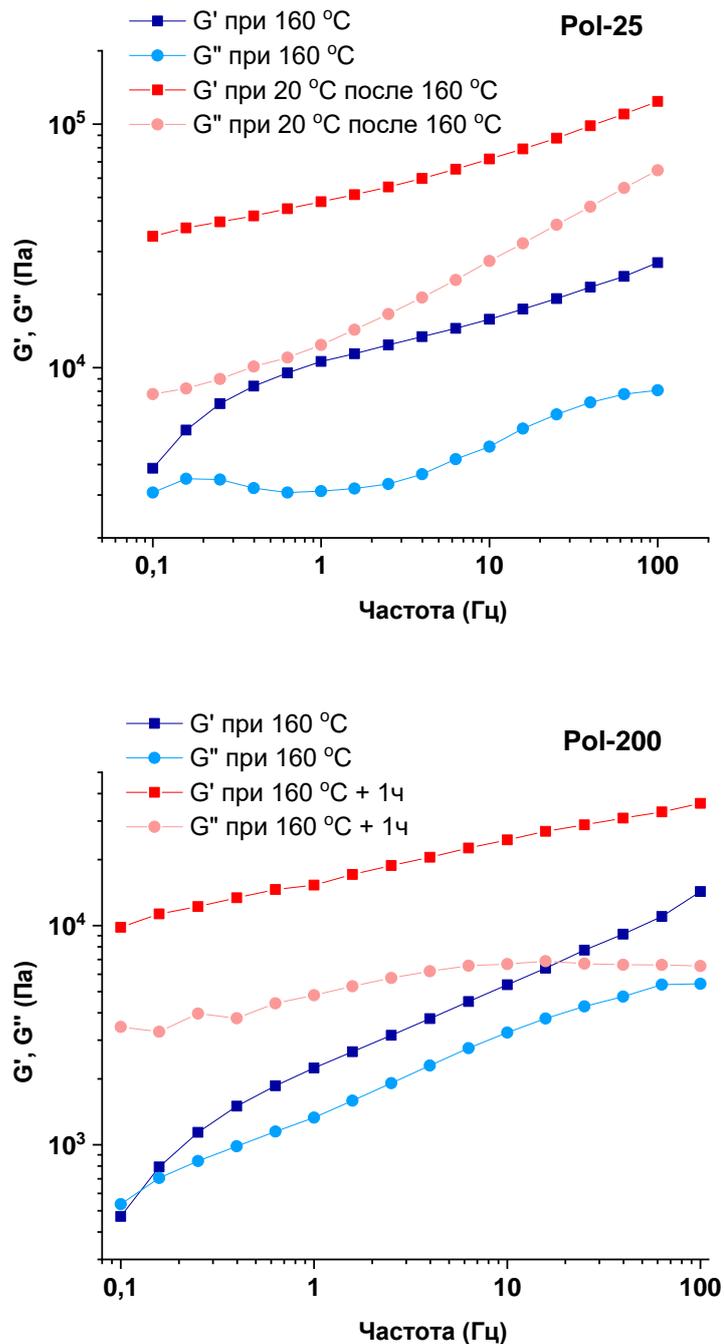
При этой температуре происходит качественное изменение частотной зависимости  $G'$  и  $G''$  (рис. 164, вверху). На частотной зависимости  $G'$  появляется ярко выраженное плато высокой эластичности, что свидетельствует о формировании достаточно устойчивой сетчатой структуры. Особенно это заметно для полимера **Pol-25** с высоким содержанием фрагментов  $\text{DBMBF}_2$ . На рисунке 164 (внизу) показаны зависимости  $[\eta^*]_0$  от температуры, где  $[\eta^*]_0$  — комплексная вязкость при нулевой скорости сдвига, рассчитанная по модели Карро-Ясуда [404]. Видно, что для полимеров минимум вязкости наблюдается при 100 °C. Можно предположить, что в

результате увеличения подвижности макромолекул становится возможным переход от внутримолекулярных взаимодействий к межмолекулярным, что приводит к образованию прочной сетчатой структуры.



**Рисунок 164.** Частотные зависимости  $G', G''$  (вверху) и  $[\eta^*]_0$  (внизу) для полимеров **Pol-25** (вверху) и **Pol-200** при разных температурах.

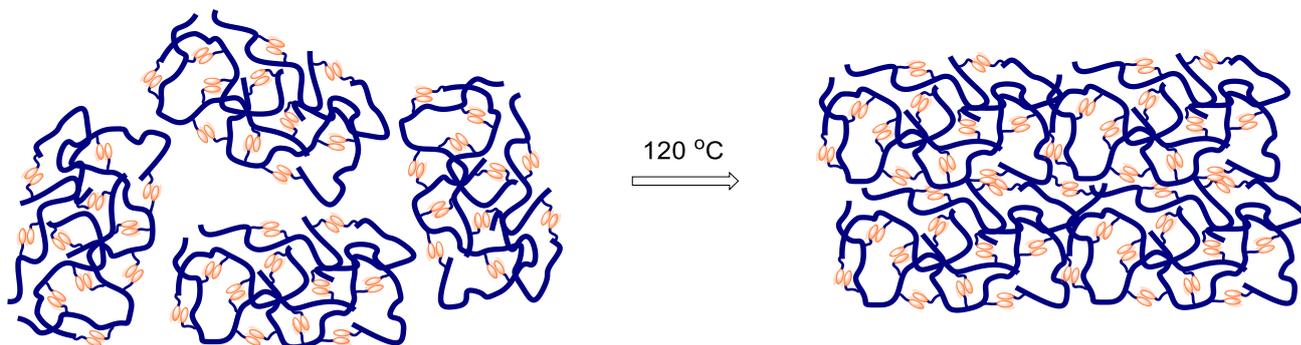
Пространственная сетка, сформированная при 160 °C, достаточно устойчива и после дополнительного прогрева полимера в измерительном блоке вискозиметра в течение часа  $G'$  увеличивается (рис. 165). После охлаждения полимеров со 160 °C до 20 °C их модуль упругости увеличивается, что может свидетельствовать об образовании большего количества узлов сетки.



**Рисунок 165.** Частотные зависимости  $G'$  и  $G''$  для полимеров **Pol-25** (вверху) при 160 °C и после охлаждения до 20 °C и для полимера **Pol-200** (внизу) при 160 °C и после прогрева при 160 °C в течение 1 ч.

Так, нагрев полимеров при температурах выше 120 °C сопровождается увеличением  $[\eta^*]$ ,  $G'$  и  $G''$  за счет образования пространственной сетки физических связей при высоких температурах. Следует отметить, что образование такой сетки при нагревании ПДМС, содержащих карбоксильные, амидные, сложноэфирные группы, склонных к образованию специфических взаимодействий, уже наблюдалось ранее. [405–407]. В случае DBMBF<sub>2</sub>-OMe,

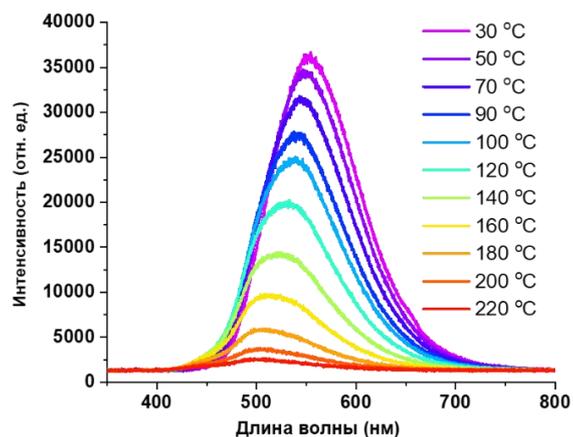
сильные межхромофорные взаимодействия приводят к образованию стабильной пространственной сетчатой структуры при прогреве полимера, поскольку при этом происходит изменение исходной конформации силоксановых цепей (разворачивание макромолекул), которая определяется условиями синтеза и очисткой модифицированного ПДМС, и фиксации узлов за счет парных хромофорных взаимодействий (рис. 166). После синтеза и последующего пересадения в осадителе, макромолекулы полидиметилсилоксана приобретают более плотную конформацию, чем в хорошем растворителе. Эта конформация стабилизируется внутримолекулярными парными взаимодействиями групп DBMBF<sub>2</sub>-OMe (рис. 151). При повышении температуры становится возможной диссоциация внутримолекулярных физических связей между функциональными группами, обусловленная спецификой силоксановой цепи, и происходит статистическая перестройка внутримолекулярных связей в межмолекулярные [408,409]. Образующаяся сетка физических связей достаточно стабильна и даже увеличивает количество физических узлов при 160 °С, о чем свидетельствует увеличение G' после дополнительного нагрева. Возможность полного растворения полимеров с DBMBF<sub>2</sub>-OMe в кипящем хлороформе при анализе гель-фракции свидетельствует об обратимости образования такой сетки.



**Рисунок 166.** Схематическое изображение формирования физической сетки в полимерах после нагревания до 120 °С.

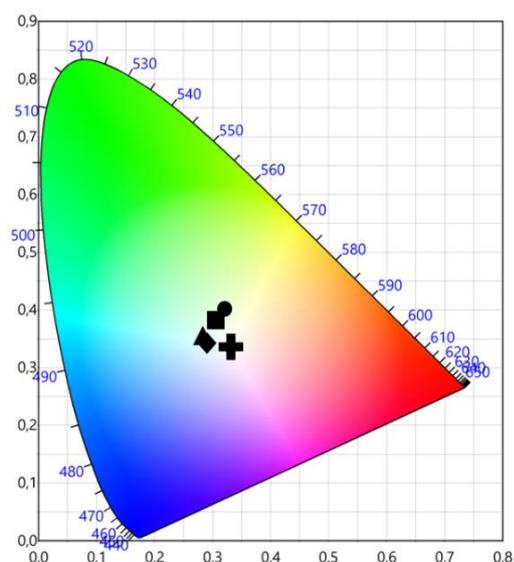
### 3.4. Потенциальное применение

Полученные соединения проявляют свойства, которые позволяют использовать их в качестве сенсоров, например, на полярность растворителя и температуру (рис. 167). Соединение **39 b** демонстрирует изменение соотношения эксимер/мономер из-за различной сольватации полярного и неполярного фрагментов молекулы (рис. 167, слева), а полимер **48** изменяет свои флуоресцентные свойства в твердом виде в диапазоне температур 30-220 °С (рис. 167, справа).



**Рисунок 167.** Сенсорные свойства полученных соединений – димер **39 b** в различных растворителях (слева) и полимер **48** в твердом виде при различной температуре (справа).

Исследуемые диады **43 b**, **44 a,b** и **45 a** в растворах гексана и циклогексана имеют координаты цветности Международной комиссии по освещению (CIE), очень близкие к точке белого цвета ( $x, y = 0.33, 0.33$ ), таблица 8, рисунок 168. Фотографии растворов при облучении УФ-светом с длиной волны 365 нм, представленные на рисунке 169, демонстрируют флуоресценцию, близкую к белой. Это свойство может быть полезно для разработки белых органических светодиодов (WOLED), поскольку они применяются в освещении, в дисплеях и прочем. Современные тенденции двигаются в сторону использования одного излучателя в OLED для уменьшения сложности структуры устройства и, как следствие, высокой стоимости изготовления [410–412]. Таким образом, способность исследуемых соединений флуоресцировать в широком диапазоне видимого спектра за счет комбинации мономерного и эксимерного излучения делает их перспективными объектами при разработке материалов для белого освещения следующего поколения.

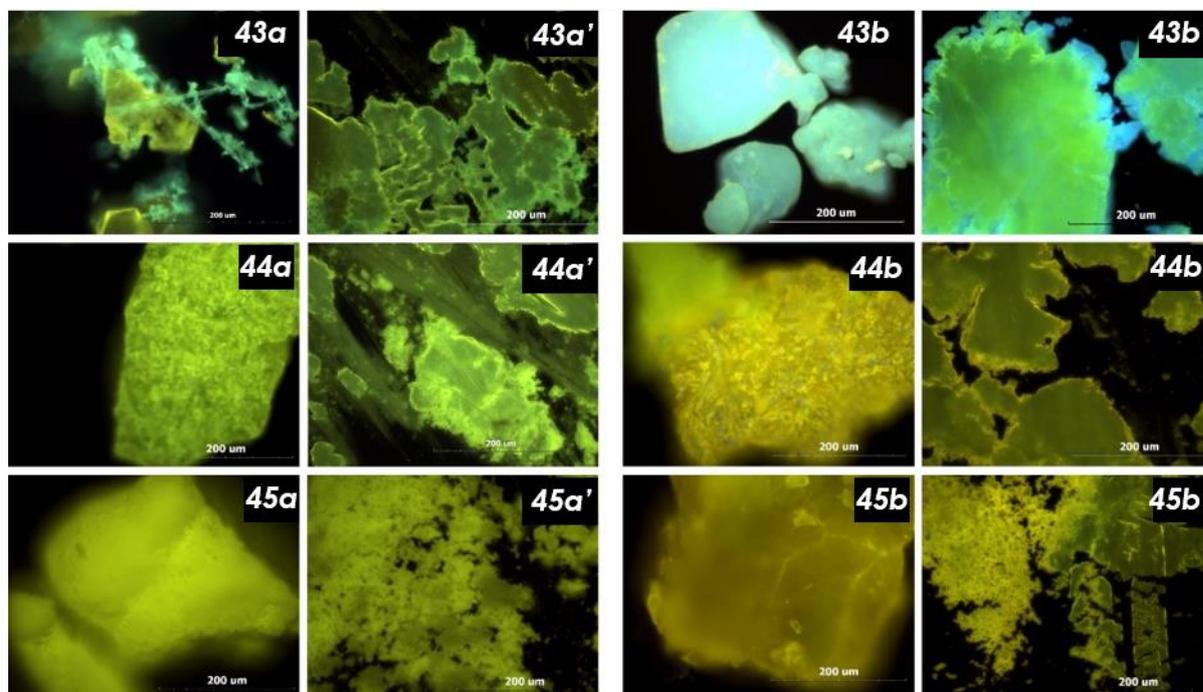


**Рисунок 168.** CIE 1931 координаты растворов **43 b** в циклогексане (●), **44 a** в циклогексане (■), **44 b** в гексане (◆), **45 a** в гексане (▲). Точка белого цвета (+).

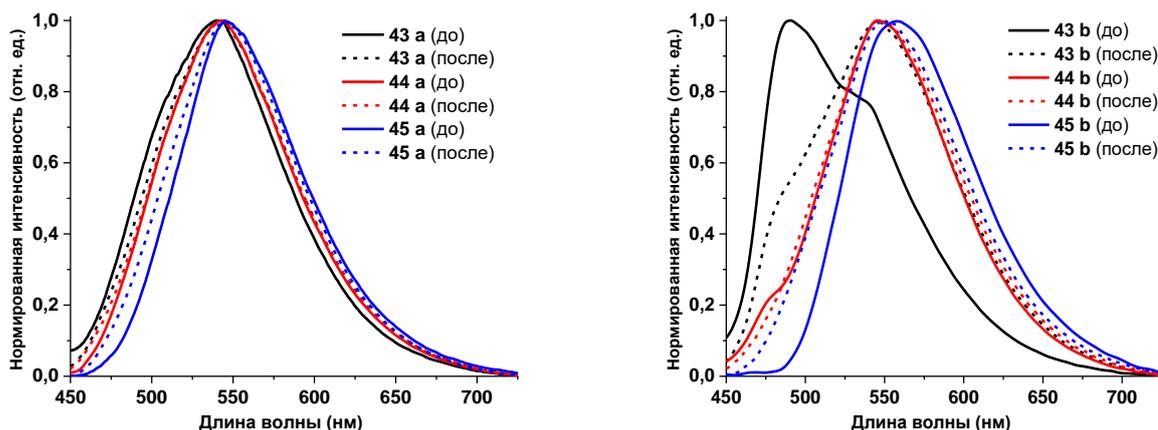


**Рисунок 169.** Фотография растворов **43 b** в циклогексане, **44 a** в циклогексане, **44 b** в гексане, **45 a** в гексане при облучении светом с длиной волны 365 нм.

Соединения **43-45 a,b** в твердом состоянии проявляют флуоресцентные свойства. Синтезированные кристаллы **43 a**, **44 a,b**, **45 a,b** демонстрируют желтую ( $\lambda_{em} = 540$  нм), а **43 b** – зеленовато-голубую ( $\lambda_{em} = 490$  нм) флуоресценцию при возбуждении светом с длиной волны 365 нм (рис. 170). Для соединений **43-45 a,b** также изучены их механофлуорохромные свойства. Для этого кристаллы **43-45 a,b** были измельчены, а после повторно исследованы их флуоресцентные свойства. Как видно из спектров флуоресценции, представленных на рисунке 171, максимумы флуоресценции соединений **43 a**, **44 a,b**, **45 a,b** практически не смещаются. Однако максимум флуоресценции **43 b** смещен в красную область на 55 нм. Такое поведение можно объяснить предположением, что механическое напряжение и переход в аморфное состояние приводят к появлению новой упаковки с разной степенью перекрытия, описанных ранее [120,413]. Механофлуорохромное поведение исследованных диад может быть использовано в сенсорных материалах, чувствительных к нагрузкам.



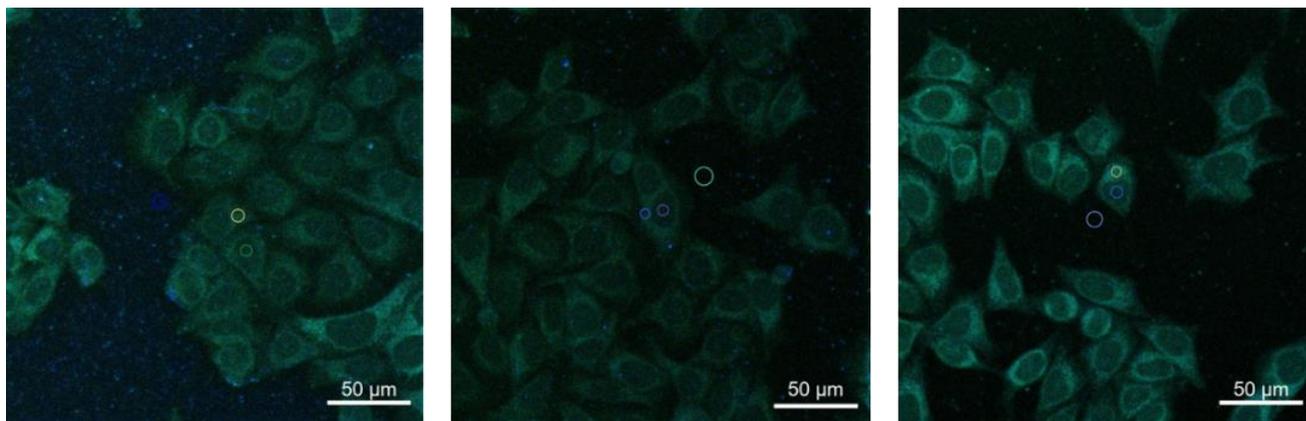
**Рисунок 170.** Изображения кристаллов под флуоресцентным микроскопом до (**43-45 a,b**) и после измельчения (**43-45 a',b'**).



**Рисунок 171.** Нормированные спектры испускания кристаллов **43-45 a,b** до и после измельчения.

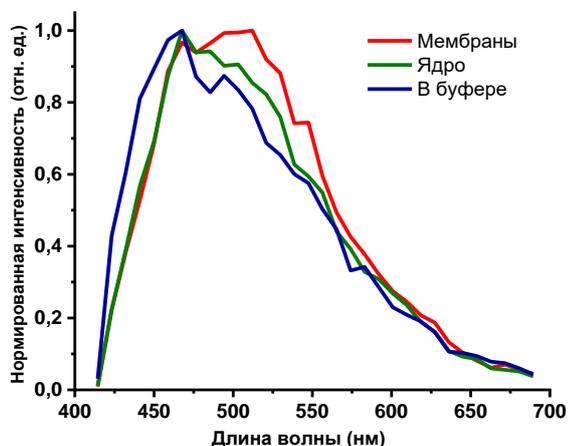
Для оценки потенциала применимости синтезированных олигомеров DBMBF<sub>2</sub> в исследованиях живых систем, были проведены эксперименты по мечению эукариотических клеток линии HeLa производными DBMBF<sub>2</sub> с дифенилтрисилоксановым (**43 b**) и гексафенилпентасилоксановым (**45 b**) линкерами, а также привитыми на полисилоксан (**48**). Поскольку все анализируемые соединения не растворяются в воде, их сначала растворяли в органических растворителях (димеры в ДМСО, полимер в ТГФ), а затем разбавляли в 20 раз водным буфером (PBS) и добавляли к клеткам. Образовавшиеся дисперсии красителей в воде были довольно стабильными и не выпадали в осадок как минимум в течение нескольких суток. Через час после добавления красителя к клеткам практически не наблюдалось флуоресцентного сигнала от красителя в клетке и была видна в основном флуоресценция красителя в растворе. Достаточно небольшой уровень флуоресценции клеток наблюдался только через сутки инкубации, что накладывает определенные ограничения на применение данных красителей в биологических исследованиях. Стоит отметить, что флуоресцентный сигнал даже после суток инкубации с красителями был довольно слабым по сравнению с обычными метками вроде DAPI, BODIPY, FAM и другими. Кроме того, под действием лазера краситель довольно быстро деградировал, что также накладывает ограничения на возможное применение соединений с DBMBF<sub>2</sub> для изучения живых систем.

Как было показано в спектрофотометрических экспериментах, свойства красителя сильно зависят от среды. В зависимости от полярности среды наблюдается появление полос эмиссии эксимеров с максимумом при ~550 нм в дополнение к полосам эмиссии мономера при ~450 нм. Чтобы оценить спектральные характеристики красителей в клеточных структурах использовали возбуждающий лазер 405 нм, а эмиссию регистрировали с использованием 32 канального детектора, измеряющего флуоресцентный сигнал в диапазоне 410-690 нм (рис. 172).



**Рисунок 172.** Окрашивание клеток HeLa соединениями **43 b**, **45 b** и **48** (слева направо). Приведены конфокальные изображения с наложением интенсивностей флуоресценции в 32 каналах в диапазоне 410-690 нм.

В результате наблюдалось однотипное окрашивание клеток независимо от локализации красителя (рис. 173). Максимум эмиссии находился в районе 500 нм, что свидетельствует об эмиссии как мономера, так и эксимера. Наибольшие спектральные изменения в зависимости от локализации красителя наблюдались для димера **43 b**. В мембранных структурах максимум эмиссии флуоресценции находился при 510 нм, тогда как в области ядра максимум приходился на 470 нм. Снаружи клеток в буферном растворе максимум эмиссии также находился в районе 470 нм, однако преобладала флуоресценция мономера в коротковолновом диапазоне.

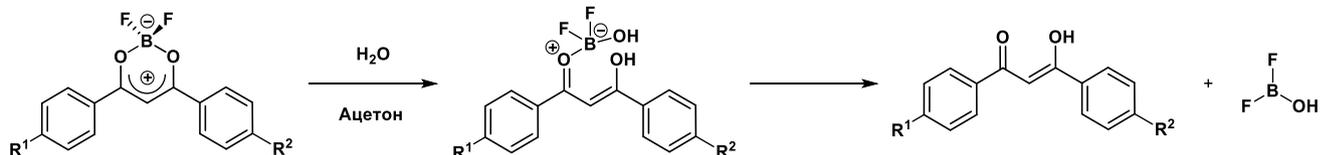


**Рисунок 173.** Нормализованные спектры эмиссии флуоресценции димера **43 b** в зависимости от клеточной локализации, полученные с помощью 32-канального детектора конфокального микроскопа Zeiss LSM 980.

Таким образом, полученные системы могут проявлять чувствительность к окружению в живых системах, однако их применение сопряжено с рядом сложностей, таких как долгое время накопления в клетке, низкий уровень флуоресцентного сигнала и низкая фотостабильность. Потенциально часть этих сложностей можно решить с помощью FLIM (Fluorescence-Lifetime Imaging Microscopy), результаты которой слабо зависят от концентрации красителя, а как было

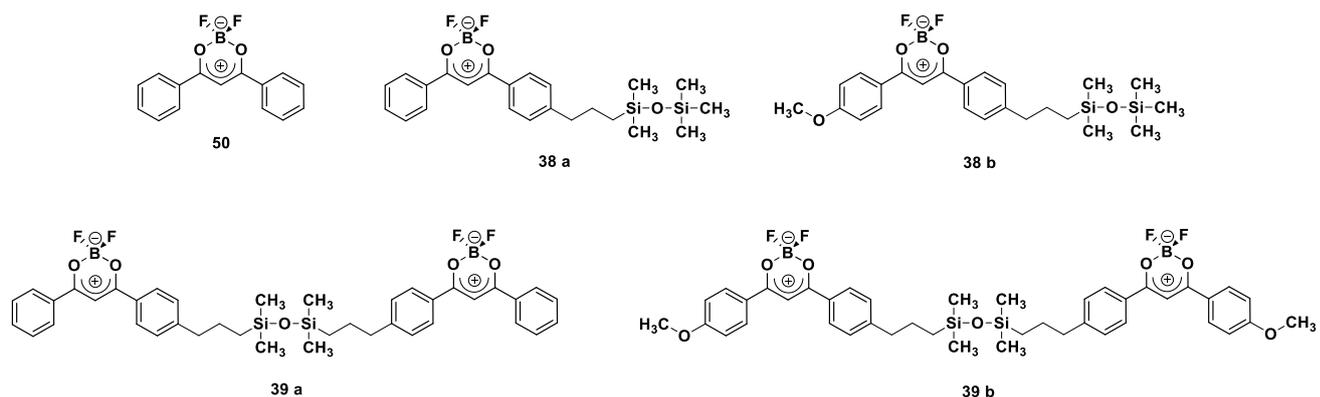
показано ранее, время жизни флуоресценции эксимера на порядок больше времени жизни флуоресценции мономера.

Как известно, для использования флуоресцентных соединений в живых системах важна также их гидролитическая стабильность. Производные  $\text{DBMBF}_2$  при взаимодействии с водой подвергаются гидролизу до соответствующего diketона, который в большинстве случаев не обладает флуоресцентными свойствами (рис. 174).



**Рисунок 174.** Предполагаемая схема гидролиза производных  $\text{DBMBF}_2$ .

Исследование гидролитической стабильности производных  $\text{DBMBF}_2$  (представлены на рисунке 175) проводили путем измерения интенсивности флуоресценции соответствующего соединения, растворенного в водно-ацетоновой смеси в разные моменты времени. С течением времени для всех соединений наблюдалось падение интенсивности флуоресценции.



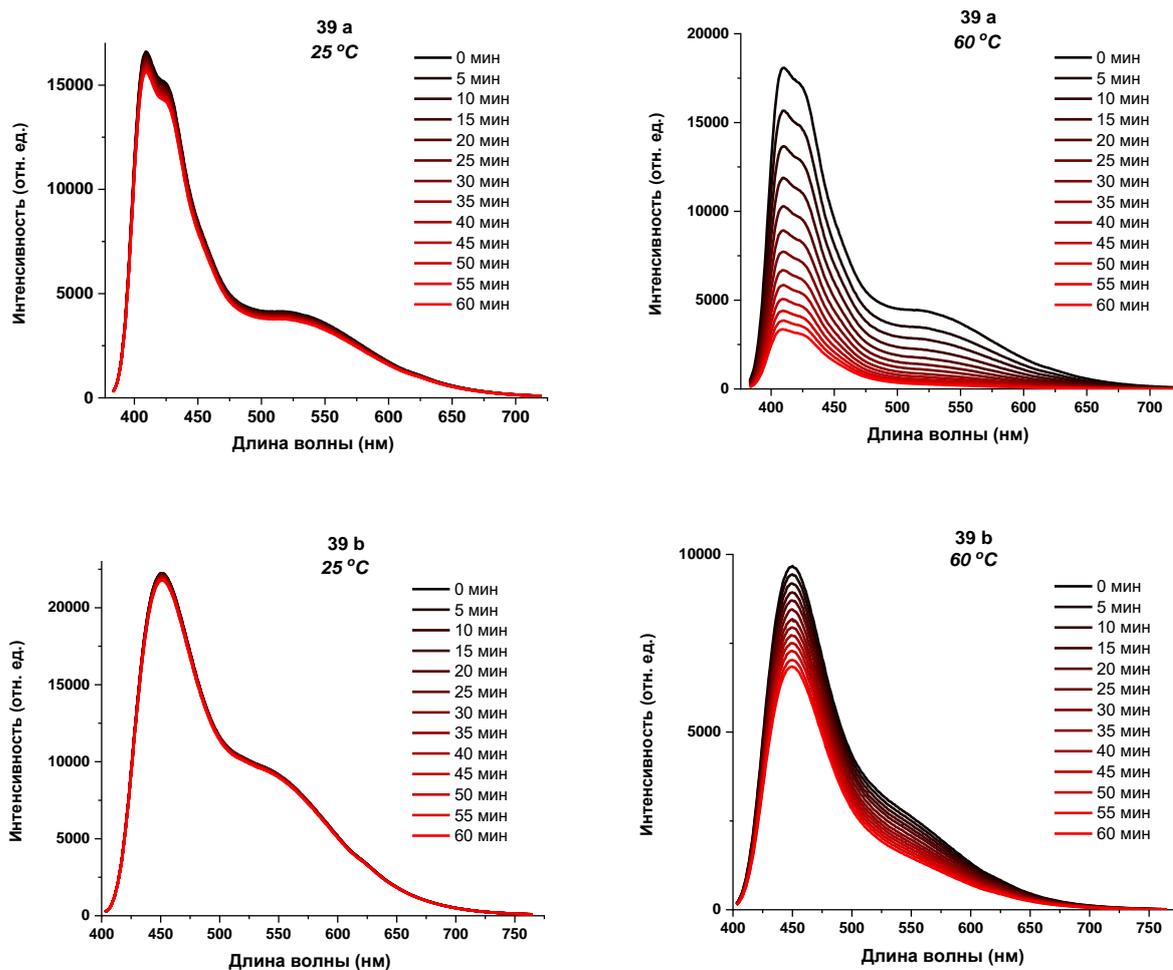
**Рисунок 175.** Производные  $\text{DBMBF}_2$ .

В таблице 18 приведены константы скорости гидролиза при различной температуре. Данные демонстрируют, что введение заместителя в соединение **50** приводит к значительному увеличению гидролитической стабильности. Также, для незамещенных производных  $\text{DBMBF}_2$  – модельного **38 a** и димера **39 a** данные находятся в одном числовом диапазоне, а для метокси-производных характерна большая гидролитическая стабильность, чем для незамещенных производных в 5-10 раз. Также стоит отметить, что наиболее гидролитически стабильным является димер метокси-производного **39 b** (даже по сравнению со своим модельным соединением **38 b**), что можно связать с образованием агрегатов и уменьшением степени доступности бордифторидных групп.

**Таблица 18.** Константы скорости реакции гидролиза производных DBMBF<sub>2</sub> при различных температурах.

Соединение	$k \times 10^6 \text{ (с}^{-1}\text{)}$				
	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C	60 °C
<b>50</b>	17 ± 1	58 ± 1	230 ± 4	770 ± 16	1530 ± 35
<b>38 a</b>	14.6 ± 0.2	34.2 ± 0.4	113.3 ± 0.5	292 ± 1	518 ± 1
<b>38 b</b>	7.1 ± 0.3	9.1 ± 0.2	24.8 ± 0.2	66.8 ± 0.2	117.9 ± 0.3
<b>39 a</b>	16.7 ± 0.3	36.2 ± 0.3	101.4 ± 0.4	289.6 ± 0.8	469 ± 1
<b>39 b</b>	6.5 ± 0.3	7.2 ± 0.4	13.3 ± 0.7	52.6 ± 0.5	97.1 ± 0.8

На рисунке 176 представлено изменение спектров флуоресценции димеров **39 a** (вверху) и **39 b** (внизу) в водно-ацетоновой смеси при 25 °C и 60 °C во времени. Можно видеть, что при 25 °C для обоих соединений происходит незначительное падение интенсивности флуоресценции в течение часа, а при 60 °C – для димера **39 a** происходит резкое падение интенсивности, а интенсивность димера **39 b** также падает, но с меньшей скоростью, что демонстрирует его большую гидролитическую стабильность при повышении температуры.



**Рисунок 176.** Изменение спектров флуоресценции димеров DBMBF<sub>2</sub> **39 a** (вверху) и **39 b** (внизу) в водно-ацетоновой смеси при 25 °C и 60 °C во времени.

## 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 4.1. Реагенты и методы исследования

Все растворители были осушены и очищены перед использованием. Толуол был осушен гидридом кальция и перегнан. Тетрагидрофуран был осушен над натрием с бензофеноном. Дихлорметан был перегнан над пентаоксидом фосфора. Реагенты: нафталин-1-бороновая кислота,  $[Pd_2(dba)_3]$ , катализатор Карстеда (комплекс платина(0)-1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан), магний,  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $Na_2SO_4$ , КОН, NaOH,  $CaCl_2$ ,  $K_2CO_3$ , дифенилсиландиол, 1,1,3,3-тетрафенил-1,3-дисилоксандиол, 1,1,3,3,5,5-гексафенил-1,5-трисилоксандиол, диметилхлорсилан, дифенилдихлорсилан, метилтриэтоксисилан, фенилтриэтоксисилан, пентаметилдисилоксан, аллилбромид, бензоил хлорид, 4-метоксибензоил хлорид, 4-бромацетофенон, магний, аллилбромид, 4-толуолсульфоновая кислота, гексаметилдисиламида лития, эфират трёхфтористого бора, 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, 1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксан, 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметилтетрасилоксан, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-декаметилпентасилоксан, октаметилциклотетрасилоксан, гексаметилдисилоксан, Амберлист 15 и гептаметилциклотетрасилоксан были получены из коммерческих источников (Sigma-Aldrich, Acros Organics, ABCR) и использовались без дополнительной очистки. Контроль реакций осуществлялся методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) с использованием пластин для ТСХ Fluka silica gel (60 F 254, 0.25 мм). Колоночная хроматография была осуществлена на силикагеле Merck 60 (230–400 mesh). Визуализация была осуществлена при помощи УФ-лампы. Температура плавления синтезированных соединений была измерена в капилляре. ИК-спектры были записаны на ИК-спектрометрах с преобразователем Фурье Bruker «Tensor 37» (Германия), Bruker Equinox 55/S (Германия) и Shimadzu IRTracer-100 (Япония).  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{19}F$ ,  $^{29}Si$  ЯМР спектры были записаны на спектрометрах Bruker Avance 300 (300 МГц, Германия), Bruker Avance 400 (400 МГц, Германия) и Bruker Avance 600 (600 МГц, Германия). Химические сдвиги приведены относительно сигнала хлороформа ( $\delta=7.26$  м.д.) для  $^1H$  ЯМР, и сигнала хлороформа ( $\delta=77.00$  м.д.) для  $^{13}C$  ЯМР. Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) были измерены на приборе Bruker micrOTOF II (Германия) с ионизацией электроспреем (ESI). Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-25001PC (Япония). Спектры флуоресценции в растворе измеряли на спектрофлуорофотометрах Agilent Cary Eclipse (США) и Shimadzu RF-6000 (Япония). Растворители для спектроскопии (Aldrich) использовали для измерения поглощения в УФ-видимой области и флуоресценции. Оптическая плотность обычно составляла от 0.7 до 0.9 для измерений поглощения и около 0.03-0.09 для измерений флуоресценции. Квантовый выход флуоресценции измеряли с использованием нафталина и 9,10-дифенилантрацена в качестве эталона. Кривые затухания флуоресценции были получены на

времяразрешенном спектрофлуориметре Picoquant Fluotime 300 (Германия). В качестве источника возбуждения использовался лазер LDH-D-C-375 ( $\lambda_{\text{ex}} = 375$  нм). Аппроксимация данных была выполнена с использованием программного обеспечения Easytau2 (Picoquant). Программа использует следующую модель для мультиэкспоненциальной аппроксимации экспериментальных данных (где IRF — функция импульсного отклика):

$$\text{Dec}(t) = \left[ \int_{-\infty}^t dt' [\text{IRF}(t - \text{Shift}_{\text{IRF}}) - \text{Bkg}_{\text{IRF}}] \left[ \sum_{i=1}^{n_{\text{Exp}}} A_i e^{-\frac{t-t'}{\tau_i}} + A_{\text{Scatt}} \delta(t-t') \right] \right] + \text{Bkg}_{\text{Dec}}$$

$$I_m = A_m \tau_m$$

$$\tau_{\text{Av Int}} = \frac{\sum_{\substack{i=1 \\ I_i > 0}}^{n_{\text{exp}}} I_i \tau_i}{\sum_{\substack{i=1 \\ I_i > 0}}^{n_{\text{exp}}} I_i}$$

$$\tau_{\text{Av Amp}} = \frac{\sum_{\substack{i=1 \\ A_i > 0}}^{n_{\text{exp}}} A_i \tau_i}{\sum_{\substack{i=1 \\ A_i > 0}}^{n_{\text{exp}}} A_i}$$

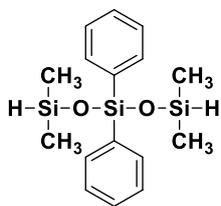
При измерении зависимостей кривых затухания флуоресценции от длины волны регистрации время накопления в каждой точке было одинаковым и определялось временем накопления 10 000 событий на длине волны максимума флуоресценции. Для выбора подходящего количества экспоненциальных членов использовались критерии того, что  $\chi^2$  находится в диапазоне 0.8-1.3 и равномерность распределения невязок и автокорреляционной функции около нуля. FWHM функции отклика прибора (IRF) составляла около 180 пс. Анализы ГПХ проводились в толуоле и тетрагидрофуране (1 мл/мин) с использованием системы Shimadzu Prominent, оснащенной детектором показателя преломления RID-20A (Япония). Колонки для ГПХ (Phenogel) калибровались по полистирольным стандартам (PSS). Рентгеноструктурные исследования проведены в НИЦ «Курчатовский институт» с использованием синхротронного излучения ( $\lambda = 0,7879$  Å) и в ИНЭОС РАН на дифрактометре Bruker APEX DUO (излучение MoK $\alpha$  и CuK $\alpha$ , CCD-детектор Bruker APEX II). Для предотвращения повреждения образцов и уменьшения теплового движения атомов измерения проводились при 120 К. Структура расшифровывалась с помощью уточненного по Fhkl двухпространственного алгоритма методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически. Все расчеты выполнены с использованием программ SHELXT, SHELXL и OLEX2. Координаты CIE рассчитывались с помощью программы ColorCalculator v.7.77. Термогравиметрический анализ (ТГА) выполнялся на одновременном термоанализаторе ТГ/ДТА Shimadzu DTG-60H (Япония) на образцах массой около 5 мг при скорости нагрева 10 °С/мин в воздухе и аргоне. Температура, при которой была обнаружена потеря массы на 5%, считалась температурой начала разложения. Анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводился на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-3 Mettler Toledo (Швейцария) при скорости нагрева 10 °С/мин в аргоне. Термомеханический анализ (ТМА) проводился на термомеханическом анализаторе TMA/SDTA 2 + LN/600 фирмы Mettler

Toledo (Швейцария) при скорости нагрева 5 °С/мин. Анализ гель-фракций проводился экстракцией полимеров хлороформом в течение 72 ч в аппарате Сокслета. Образцы высушивали в вакуумной печи при 1 мбар и 80 °С до достижения постоянного веса. Гель-фракции в образцах рассчитывали по следующему уравнению, где  $W_0$  и  $W_1$  — масса высушенного геля до и после экстракции, соответственно:

$$\text{Gel fraction (\%)} = W_1 / W_0 \times 100$$

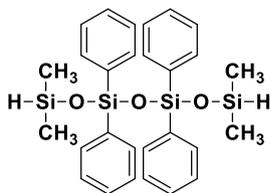
## 4.2. Синтез силоксановых матриц

### 4.2.1. Синтез линейных силоксанов



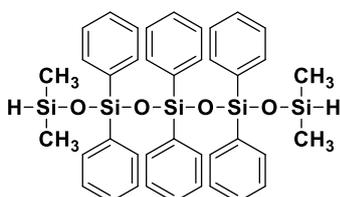
**1,1,5,5-Тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксан (5).** К раствору

диметилдихлорсилана **9** (0.068 моль) и пиридина (0.068 моль) в толуоле присыпают дифенилсиландиол **8** (0.028 моль). Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре 2 ч. Выливают в воду, экстрагируют толуолом (3 раза по 100 мл). После отделения органической фракции и сушки безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель отгоняют на роторном испарителе. Продукт был выделен перегонкой при пониженном давлении (1 мбар) в кристаллическом виде. **Выход:** 63%.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.47 (с, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 5.15 (2H, SiH), 7.5-7.9 (10H, Ar).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.7, 127.7, 129.9, 134.1, 135.8.  $^{29}\text{Si}$  ЯМР (79 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -44.9, -4.0. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2961, 2130, 1428, 1255, 1123, 1066, 902, 835, 769, 701, 511.



**1,1,7,7-Тетраметил-3,3,5,5-тетрафенилтетрасилоксан (6).** К раствору

диметилдихлорсилана **9** (0.068 моль) и пиридина (0.068 моль) в толуоле присыпают 1,1,3,3-тетрафенилдисилоксан-1,3-диол **10** (0.028 моль). Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре 2 ч. Выливают в воду, экстрагируют толуолом (3 раза по 100 мл). После отделения органической фракции и сушки безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель отгоняют на роторном испарителе. Продукт был выделен перегонкой при пониженном давлении (1 мбар) в кристаллическом виде. **Выход:** 95%.  $T_{\text{пл}} = 33-35$  °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.27 (с, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 4.98 (2H, SiH), 7.4-7.9 (20H, Ar).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.6, 127.6, 129.9, 134.2, 135.4.  $^{29}\text{Si}$  ЯМР (79 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -45.6, -3.9. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3070, 2961, 2130, 1428, 1255, 1125, 1064, 903, 836, 769, 744, 716, 700, 85, 516, 485.

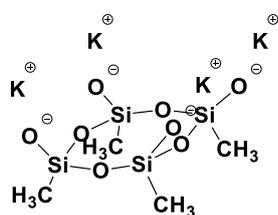


**1,1,9,9-Тетраметил-3,3,5,5,7,7-гексафенилпентасилоксан (7).**

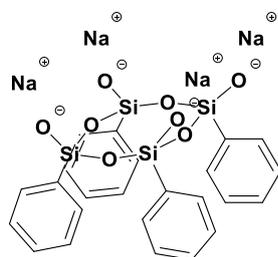
Дифенилдихлорсилан **11** (0.15 моль) прикапывают в течение 45 минут к раствору карбоната аммония (0.21 моль) в воде (0.15 моль) и диэтиловом эфире (140 мл) и перемешивают при кипении 12 ч. Выливают в воду (100 мл), отделяют органическую фракцию и сушат безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,

растворитель отгоняют на роторном испарителе. Методом последовательной перекристаллизации из толуола выделяют гексафенилтрисилоксандиол **12** с примесью дифенилсиландиола **8** и тетрафенилсиландиола **11**. Смесь диолов делят методом обращенно-фазовой хроматографии, элюент – смесь ацетонитрил-вода (5:1). После этого, силоксан **7** был получен по методике, описанной для соединений **5** и **6**. **Выход:** 90%.  $T_{пл} = 38-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H ЯМР}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.02 (с, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 4.71 (2H, SiH), 7.2-7.6 (30H, Ar).  $^{13}\text{C ЯМР}$  (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.6, 127.5, 127.6, 129.9, 130.0, 134.3, 134.5, 134.9, 135.2.  $^{29}\text{Si ЯМР}$  (79 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -45.9, -45.6, -3.9. **ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3070, 3051, 3025, 2960, 2902, 2130, 1592, 1485, 1428, 1255, 1125, 1053, 903, 836, 769, 742, 718, 699, 587, 518.

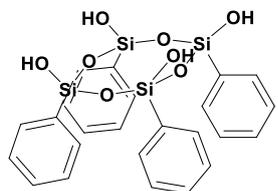
#### 4.2.2. Синтез циклических силоксанов



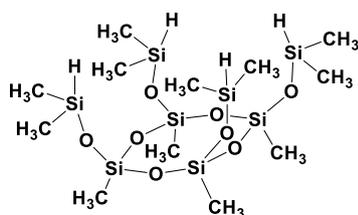
**Цис-тетрамethylциклотетрасилоксанолит калия (14).** К смеси гексана (20 мл), KOH (0.025 моль), воды (0.45 мл, 0.025 моль) и этанола (3 мл) прикапывают метилтриэтоксисилан **13 а** (0.025 моль). Реакционную смесь перемешивают 2 часа при комнатной температуре. Через несколько дней при температуре  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  из раствора начинают выпадать мелкие белые кристаллы. Осадок отфильтровывают, промывают гексаном и сушат на роторном испарителе. Получают белый кристаллический порошок. **Выход:** 73%. **Элементный анализ:** рассчитано (%) для  $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{K}_4\text{O}_{14}\text{Si}_4$ : C, 13.83; H, 3.87; K, 30.02; Si, 21.56, найдено C, 13.90; H, 3.60; K, 30.29; Si, 21.66



**Цис-тетрафенилциклотетрасилоксанолит натрия (15).** Раствор фенилтриэтоксисилана **13 б** (38.7 ммоль), NaOH (38.7 ммоль) и воды (0.7 мл, 38.7 ммоль) кипятят в н-бутаноле (60 мл) в течение 1 ч. После охлаждения осадок отфильтровывают на фильтре Шотта и высушивают в вакууме. **Выход:** 85% (на основании количества Si равного 8.52%).

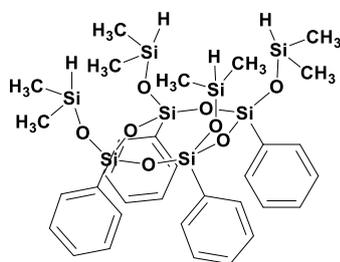


**Цис-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол (16).** Соединение **15** растворяют в смеси толуол/этанол (2:1) и прикапывают раствор 500 мл воды, содержащей 9 мл соляной кислоты при температуре  $3-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  при интенсивном перемешивании. Белый осадок, образовавшийся во время реакции, отделяют фильтрованием и промывают водой до нейтральной реакции. Затем промывают толуолом и сушат в вакууме над  $\text{CaCl}_2$ . **Выход:** 85%. **Элементный анализ:** рассчитано (%) для  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Si}_4\text{O}_8$ : C, 52.14; H, 4.38; Si, 20.33, найдено C, 52.29; H, 4.11; Si, 20.19.  $^1\text{H ЯМР}$  (300 МГц, ацетон- $d_6$ ): 7.503 (д, 2H, o-Ph), 7.327 (т, 1H, p-Ph), 7.189 (т, 2H, m-Ph), 6.260 (с, 1H, SiOH).  $^{29}\text{Si ЯМР}$  (300 МГц, ацетон- $d_6$ ): -69.68 (с).



**Цис-тетра[метил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан (17 а).**

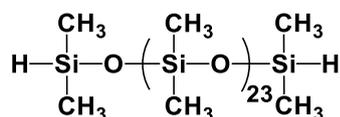
Соединение **14** (0.01 моль) порциями присыпают к раствору хлордиметилсилана (0.06 моль) и пиридина (0.06 моль) в толуоле (50 мл). Перемешивают при комнатной температуре 6 часов. Твердый осадок отфильтровывают и фильтрат промывают водой. Органический слой отделяют и сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель упаривают в вакууме, получая вещество в виде бесцветного масла. Продукт очищают перегонкой в вакууме (1 мбар). **Выход:** 87 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.07 (с, 12H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.22 (д, 24H,  $J = 2.7$  Гц,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.72 (м, 4H, SiH).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.2, 0.5.  $^{29}\text{Si}$  ЯМР (59 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): -65.35, -5.24. ИК ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2966, 2135, 1269, 1254, 1124, 1078, 1053, 910. Масс-спектр (ESI)  $m/z$  рассчитано для  $\text{C}_{12}\text{H}_{40}\text{NaO}_8\text{Si}_8$  [(M+Na) $^+$ ]: 559.0770, найдено 559.0761. Элементный анализ: рассчитано (%) для  $\text{C}_{12}\text{H}_{40}\text{O}_8\text{Si}_8$ : C, 26.83; H, 7.51; Si, 41.83, найдено: C, 27.17; H, 7.84; Si, 41.62.



**Цис-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан (17 б).**

Соединение **16** (0.01 моль) медленно присыпают к раствору хлордиметилсилана (0.06 моль) и пиридина (0.06 моль) в толуоле (50 мл). Перемешивают при комнатной температуре 6 часов. Твердый осадок отфильтровывают и фильтрат промывают водой. Органический слой отделяют и сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель упаривают в вакууме, получая вещество в виде бесцветного масла. **Выход:** 76 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.38 (д, 24H,  $J = 2.9$  Гц,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.25 (м, 4H,  $J = 2.8$  Гц, SiH), 6.99 (т, 8H,  $J = 7.4$  Гц, Ph), 7.06 (т, 4H,  $J = 7.4$  Гц, Ph), 7.65 (д, 8H,  $J = 6.7$  Гц, Ph).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (150 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.6, 127.5, 130.0, 132.4, 133.9.  $^{29}\text{Si}$  ЯМР (119 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -77.65, -3.38. ИК ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2963, 2135, 1258, 1135, 1120, 1067, 901, 698, 486. Масс-спектр (ESI)  $m/z$  рассчитано для  $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{NaO}_8\text{Si}_8$  [(M+Na) $^+$ ]: 807.1396, найдено 807.1384. Элементный анализ: рассчитано (%) для  $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_8\text{Si}_8$ : C, 48.94; H, 6.16; Si, 28.61, найдено: C, 49.18; H, 6.15; Si, 28.35.

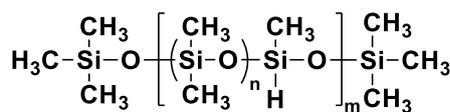
#### 4.2.3. Синтез полимерных силоксанов



**Полисилоксан с терминальными Si-H группами (19).**

Октаметилциклотетрасилоксан **18** (0.16 моль), тетраметилдисилоксан **1** (0.032 моль) в качестве обрывателя цепи и катионит Amberlyst 15 в качестве катализатора перемешивали при 80 °С в течение 24 часов. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали Amberlyst 15. После этого реакционную смесь сушили в вакууме (1 мбар) при 100 °С. Полимер **19** был получен в виде бесцветного масла. **Выход:** 72%.  $M_n = 2.5$  кДа,  $M_w = 4.1$  кДа, PDI = 1.66.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.06 (с, 141H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.18 (д, 12H,  $J = 2.7$  Гц,  $\text{SiCH}_3$ ), 4.70 (м, 2H, SiH).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.7, 0.9, 1.0.  $^{29}\text{Si}$  ЯМР

(79 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -21.88, -21.76, -19.80, -6.87. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2963, 2905, 2128, 1413, 1261, 1093, 1023, 914, 864, 798, 704, 660.



*Общая методика синтеза полисилоксанов с распределенными по цепи Si-H группами (21 a,b).*

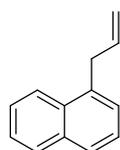
Октаметилциклотетрасилоксан **18** (**21 a** – 0.0506 моль, **21 b** – 0.0338 моль) и гептаметилциклотетрасилоксан **20** (**21 a** – 0.00506 моль, **21 b** – 0.000676 моль) в качестве исходных реагентов, гексаметилдисилоксан (**21 a** – 0.00078 моль, **21 b** – 0.000338 моль) в качестве обрывателя цепи и катионит Amberlyst 15 в качестве катализатора, перемешивали при 60 °С в течение 24 ч. После, реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, растворяли в толуоле (150 мл) и отфильтровывали от катализатора. Полимеры были очищены переосаждением из толуола, добавлением ацетонитрила. Полимеры были получены в виде бесцветных вязких жидкостей.

*Полисилоксан с распределенными по цепи Si-H группами 1 к 25 (21 a):* Выход: 65%.  $M_n = 31.8$  кДа,  $M_w = 47$  кДа,  $PDI = 1.48$ . <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.07 (с, 173 H, Si-CH<sub>3</sub>), 4.68 (м, 1H, Si-H). <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.4, 1.3, 1.0, 0.9, 0.8, 0.6. <sup>29</sup>Si ЯМР (79 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -20.53, -21.61, -21.90. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2964, 2906, 2157, 1413, 1262, 1094, 1024, 913, 865, 801, 704.

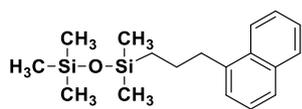
*Полисилоксан с распределенными по цепи Si-H группами 1 к 200 (21 b):* Выход: 80%.  $M_n = 30.8$  кДа,  $M_w = 47.2$  кДа,  $PDI = 1.53$ . <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.07 (с, 1240 H, Si-CH<sub>3</sub>), 4.68 (м, 1H, Si-H). <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.0. <sup>29</sup>Si ЯМР (79 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -21.90. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2964, 2906, 2156, 1413, 1262, 1095, 1022, 865, 801, 704.

### 4.3. Синтез соединений на основе нафталина

#### 4.3.1. Моно-, Ди- и Тетра-Нафталин

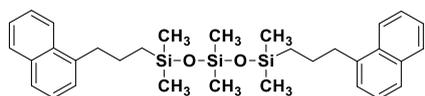


*1-Аллилнафталин (24).* Смесь нафталин-1-бороновой кислоты **22** (1.16 ммоль), аллилбромид **23** (1.74 ммоль), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10 ммоль) и [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] (1 mol%) в сухом толуоле (10 мл) кипятят 12 часов в атмосфере аргона. После, реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и выливают в воду. Водный слой экстрагируют дихлорметаном (3×10 мл), органический слой сушат над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, растворитель отгоняют на роторном испарителе. Продукт был очищен методом колоночной хроматографии на силикагеле, в качестве элюента был использован гексан. Выход: 99%. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.88 (д, 2H,  $J = 6.3$  Гц, Ar-CH<sub>2</sub>-CH), 5.11-5.16 (м, 2H, CH<sub>2</sub>-CH), 6.10-6.20 (м, 1H, CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>), 7.37-7.38 (д, 1H,  $J = 6.9$  Гц, Ar), 7.43-7.47 (т, 1H, Ar), 7.49-7.56 (м, 2H, Ar), 7.77 (д, 1H,  $J = 8.2$  Гц, Ar), 7.89 (д, 1H,  $J = 7.2$  Гц, Ar), 8.06 (д, 1H,  $J = 8.1$  Гц, Ar). <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 37.3, 124.0, 125.5, 125.6, 125.8, 126.3, 126.9, 128.7, 131.9, 133.8, 136.1, 136.9. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3070, 3053, 3012, 2983, 2917, 2856, 1643, 1600, 1514, 1436, 1399, 1262, 1167, 997, 916, 779.



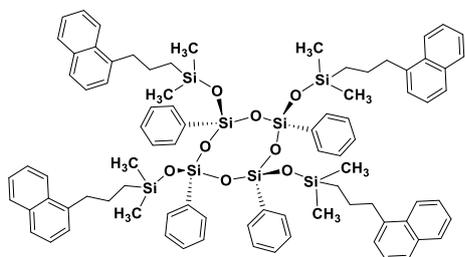
**1,1,1,3,3-Пентаметил-3-(3-(нафтаден-1-ил)пропил)дисилоксан (26).**

Раствор 1-аллилнафталина **24** (0.6 ммоль), пентаметилдисилоксана **25** (0.67 ммоль) и катализатора Карстеда (0.3 mol% [Pt]) в сухом толуоле (10 мл) перемешивают при комнатной температуре в атмосфере аргона 24 часа. После завершения реакции растворитель упаривают на роторном испарителе, а полученный продукт очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле, в качестве элюента был использован гексан. **Выход:** 25%. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.07 (с, 15H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.69-0.73 (т, 2H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.77-1.86 (м, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.10-3.14 (т, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Ar), 7.34-7.36 (д, 1H, J = 6.9 Гц, Ar), 7.41-7.44 (т, 1H, Ar), 7.47-7.54 (м, 2H, Ar), 7.72-7.74 (д, 1H, J = 8.1 Гц, Ar), 7.87-7.88 (д, 1H, J = 7.1 Гц, Ar), 8.06-8.08 (д, 1H, J = 8.2 Гц, Ar). <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.4, 1.9, 18.8, 24.8, 36.9, 123.9, 125.3, 125.5, 125.6, 125.9, 126.4, 128.7, 131.9, 133.9, 138.9. <sup>29</sup>Si ЯМР (79 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -48.1, 7.4. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3070, 3052, 3014, 2962, 2940, 2904, 2877, 1402, 1257, 1173, 1058, 967, 874, 845, 813, 795, 759, 695.



**1,1,3,3,5,5-Гексаметил-1,5-бис(3-(нафтаден-1-ил)пропил)трисилоксан (27).**

Раствор 1-аллилнафталина **24** (1.5 ммоль), 1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксана **2** (0.68 ммоль) и катализатора Карстеда (0.3 mol% [Pt]) в сухом толуоле (10 мл) перемешивают при комнатной температуре в атмосфере аргона 24 часа. После завершения реакции растворитель упаривают на роторном испарителе, а полученный продукт очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле, в качестве элюента был использован гексан. **Выход:** 85%. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.01 (с, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.07 (с, 12H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.68-0.72 (т, 4H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.76-1.84 (м, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.07-3.11 (т, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Ar), 7.32-7.33 (д, 2H, J = 6.8 Гц, Ar), 7.39-7.43 (т, 2H, Ar), 7.46-7.53 (м, 4H, Ar), 7.71-7.73 (д, 2H, J = 8.1 Гц, Ar), 7.85-7.88 (д, 2H, J = 8.6 Гц, Ar), 8.04-8.06 (д, 2H, J = 8.0 Гц, Ar). <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.2, 1.3, 18.6, 24.7, 36.8, 123.9, 125.3, 125.5, 125.6, 125.9, 126.4, 128.7, 131.9, 133.8, 138.8. <sup>29</sup>Si ЯМР (79 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -20.9, 7.3. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3070, 3052, 3014, 2962, 2935, 2875, 2802, 1600, 1514, 1464, 1401, 1259, 1173, 1076, 1047, 967, 841, 796, 782, 733, 706.

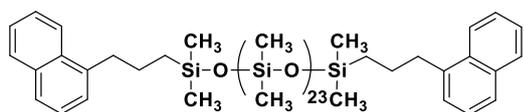


**Tetra-Naph (9):** Раствор 1-аллилнафталина **24** (1.5 ммоль),

цис-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана **17b** (0.34 ммоль) и катализатора Карстеда (0.3 mol% [Pt]) в сухом толуоле (10 мл) перемешивают при комнатной температуре в атмосфере аргона 24 часа. После завершения реакции растворитель упаривают на роторном испарителе, а полученный продукт очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле, в качестве элюента была использована смесь гексан:толуол (1:1). **Выход:** 64%. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.17 (с, 24H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.74-0.78 (т, 8H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.71-1.79 (м, 8H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.99-3.02 (т, 8H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Ar), 7.03-7.07 (т, 8H,

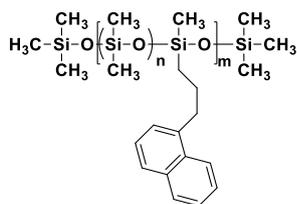
Ar), 7.20-7.36 (м, 23H, Ar), 7.40-7.46 (м, 9H, Ar), 7.67-7.69 (д, 4H, Ar), 7.82-7.84 (м, 4H, Ar), 7.95-7.97 (д, 4H, Ar).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.3, 18.4, 24.5, 36.7, 123.8, 125.3, 125.5, 125.6, 125.9, 126.3, 127.3, 128.6, 129.7, 131.9, 132.9, 133.8, 133.9, 138.6.  $^{29}\text{Si}$  ЯМР (79 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -79.5, 10.7. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3075, 3056, 3016, 2962, 2937, 2875, 2801, 1598, 1515, 1462, 1434, 1414, 1400, 1258, 1135, 1105, 1062, 967, 843, 793, 782, 735, 702, 573, 490, 446.

#### 4.3.2. Полимеры с фрагментами нафталина



*Полисилоксан с терминальными фрагментами нафталина (29):* Выход: 87%.  $M_n = 3.6$  кДа,  $M_w = 5$  кДа, PDI = 1.39. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$

0.08 (с, 151H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.71 (м, 2H,  $\text{SiCH}_2$ ), 1.80 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.09 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.31 (д, 2H, Ar), 7.40 (т, 2H, Ar), 7.48 (м, 4H, Ar), 7.72 (д, 2H, Ar), 7.85 (д, 2H, Ar), 8.04 (д, 2H, Ar).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -0.65, 0.20, 0.32, 17.80, 23.90, 36.01, 123.06, 124.48, 124.65, 124.76, 125.11, 125.56, 127.85, 133.02, 137.95.  $^{29}\text{Si}$  ЯМР (79 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -21.91, 7.36. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3096, 3062, 3048, 2962, 2905, 2873, 2797, 2662, 2499, 1943, 1597, 1511, 1445, 1412, 1400, 1260, 1093, 1020, 863, 796, 703, 662, 504.



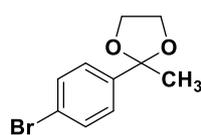
*Полисилоксан с распределенными по цепи фрагментами нафталина 1*

*к 25 (30):* Выход: 92%.  $M_n = 44.2$  кДа,  $M_w = 76.7$  кДа, PDI = 1.73.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.06 (с, 176H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.66 (м, 2H,  $\text{SiCH}_2$ ), 1.80 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.06 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.29 (д, 2H, Ar), 7.36 (т, 2H, Ar), 7.45 (м, 4H, Ar),

7.68 (д, 2H, Ar), 7.82 (д, 2H, Ar), 8.02 (д, 2H, Ar).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.8, 1.2, 1.6, 18.0, 24.5, 36.8, 124.1, 125.5, 125.6, 125.7, 126.1, 126.5, 128.8.  $^{29}\text{Si}$  ЯМР (79 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -50.01, -21.91. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3097, 3063, 3048, 2963, 2906, 2799, 2663, 2500, 2052, 1944, 1598, 1512, 1446, 1412, 1400, 1261, 1095, 1020, 864, 799, 703, 687, 662, 499.

#### 4.4. Синтез соединений на основе DBMBF<sub>2</sub>

##### 4.4.1. Синтез аллильных производных DBMBF<sub>2</sub>



*2-(4-бромфенил)-2-метил-1,3-диоксалан (32).* Смесь 4-бромацетофенона **31**

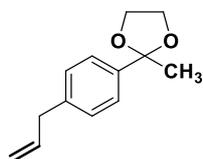
(0.5 моль), этиленгликоля (2.5 моль) и 4-толуолсульфоновой кислоты (0.05 моль)

кипятят в толуоле (300 мл) с насадкой Дина-Старка 6 часов. После окончания

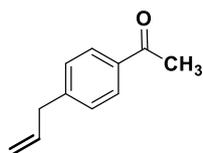
выделения воды реакционную смесь охлаждают, декантируют этиленгликоль, толуол упаривают на роторном испарителе. Продукт реакции перегоняют в вакууме при 1 мбар ( $T_{\text{кип}} = 125$  °С).

Получают вещество **32** в виде прозрачных кристаллов. Выход: 90 %.  $T_{\text{пл.}} = 44-46$  °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.61 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.70-3.80 (м, 2H,  $\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.99-4.04 (м, 2H,  $\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$ ), 7.33 (д, 2H,  $J = 8.6$  Гц, Ar), 7.44 (д, 2H,  $J = 8.6$  Гц, Ar).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$

27.5, 64.5, 108.4, 121.9, 127.14, 131.3, 142.5. **ИК** (CsI,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2988, 2895, 1909, 1591, 1480, 1455, 1392, 1375, 1245, 1227, 1197, 1093, 1082, 1031, 1010, 945, 893, 874, 822, 767, 723, 604, 505, 429. **Элементный анализ**: рассчитано (%) для  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrO}_2$ : С, 49.41; Н, 4.56; Br, 32.87; найдено: С, 48.44; Н, 4.76; Br, 32.05.



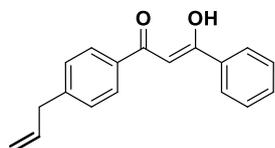
**2-(4-Аллилфенил)-2-метил-1,3-диоксолан (34)**. В прокаленную и охлажденную в токе аргона трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и термометром, помещают магний (0.098 моль) и добавляют кристалл йода для активации поверхности магния. Затем прикапывают раствор соединения **32** (0.089 моль) в абсолютном ТГФ, поддерживая температуру кипения реакционной смеси. После полного прикапывания реакционную смесь кипятят еще 1 ч. После чего, реакционную смесь охлаждают и прикапывают аллилбромид (0.125 моль). Вымешивают при комнатной температуре еще 1 ч. После, добавляют воду и экстрагируют этилацетатом. Органический слой отделяют и высушивают над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После упаривания растворителя на роторном испарителе остаток перегоняют в вакууме. Получают продукт в виде бесцветного кристаллического вещества. **Выход**: 48 %.  $T_{\text{пл.}}$  = 28–30 °С.  **$^1\text{H}$  ЯМР** (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.65 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.39 (д, 2H,  $J = 6.6$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 3.72–3.83 (м, 2H, O- $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -O), 3.97–4.08 (м, 2H, O- $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -O), 5.05–5.13 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.90–6.03 (м, 1H, CH), 7.18 (д, 2H,  $J = 8.4$  Гц, Ar), 7.41 (д, 2H,  $J = 7.9$  Гц, Ar).  **$^{13}\text{C}$  ЯМР** (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  27.6, 39.9, 64.6, 108.8, 115.9, 125.3, 128.3, 137.2, 139.6, 141.0. **ИК** (CsI,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2991, 2889, 1255, 1198, 1041. **Масс-спектр (ESI)**  $m/z$  рассчитано для  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NaO}_2$  [(M+Na) $^+$ ]: 227.1043, найдено 227.1054; **Элементный анализ**: рассчитано (%) для  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ : С, 76.44; Н, 7.90; найдено: С, 76.24; Н, 7.93.



**1-(4-Аллилфенил)этан-1-она (35)**. Раствор соединения **34** (0.009 моль) в смеси ацетон:вода с 4-толуолсульфоновой кислотой кипятят 2 ч, выливают в воду и экстрагируют этилацетатом. После отделения органической фракции и сушки безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель отгоняют на роторном испарителе. Полученное вещество перекристаллизовывают из смеси гексан-толуол. Продукт получают в виде бесцветных кристаллов. **Выход**: 65 %.  **$^1\text{H}$  ЯМР** (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.57 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.43 (д, 2H,  $J = 6.6$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 5.05–5.12 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.88–6.01 (м, 1H, CH), 7.27 (д, 2H,  $J = 7.3$  Гц, Ar), 7.88 (д, 2H,  $J = 8.4$  Гц, Ar).  **$^{13}\text{C}$  ЯМР** (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  26.5, 40.1, 116.6, 128.5, 128.8, 135.2, 136.3, 145.7, 197.8. **ИК** (CsI,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1687, 1606, 1414, 1358, 1265, 1182, 920. **Масс-спектр (ESI)**  $m/z$  рассчитано для  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NaO}$  [(M+Na) $^+$ ]: 183.0780, найдено 183.0793; **Элементный анализ**: рассчитано (%) для  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ : С, 82.46; Н, 7.55; найдено: С, 78.24; Н, 7.25.

**Общая методика синтеза производных DBM (36 a,b)**. В прокаленную и охлажденную в токе аргона трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и термометром, помещают 4-аллилацетофенон **35** (0.031 моль), затем через капельную воронку добавляют 50 мл абсолютного

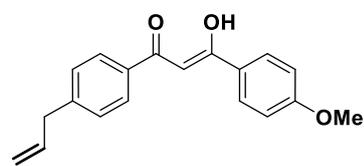
ТГФ. При  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  по каплям добавляют раствор LiHMDS (34 мл, 0.034 моль, 1 М в ТГФ) в атмосфере аргона. После полного добавления реакционную смесь перемешивают 1 ч при  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Затем к реакционной смеси прикапывают бензоилхлорид (0.034 моль) и медленно поднимают температуру до уровня комнатной. При комнатной температуре реакционную смесь



перемешивают 2 ч и затем выливают в воду. Продукт экстрагируют этилацетатом (3 раза по 50 мл). После отделения органической фракции и сушки безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель отгоняют на ротаторном испарителе.

Полученный продукт очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - толуол). Получают продукт в виде светло-коричневого порошка.

**(Z)-1-(4-Аллилфенил)-3-гидрокси-3-фенилпроп-2-ен-1-он (36 a):** Выход: 60 %.  $T_{\text{пл}} = 57\text{-}59\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H ЯМР}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.46 (д, 2Н,  $J = 6.6$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 5.09-5.15 (м, 2Н,  $\text{CH}_2$ ), 5.91-6.04 (м, 1Н, CH), 6.84 (с, 1Н,  $\text{COCHCO}$ ), 7.31 (д, 2Н,  $J = 8.1$  Гц, Ar), 7.46-7.57 (м, 3Н, Ar), 7.93 (д, 2Н,  $J = 8.1$  Гц, Ar), 7.98 (д, 2Н,  $J = 7.0$  Гц, Ar), 16.92 (с, 1Н, OH).  $^{13}\text{C ЯМР}$  (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  40.1, 92.9, 116.6, 127.1, 127.4, 128.6, 128.9, 132.3, 133.5, 135.6, 136.4, 145.1, 185.3, 185.8. ИК ( $\text{CsI}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3057, 2908, 1635, 1604, 1527, 1483, 1435, 1308, 1228, 1186, 997, 930, 773, 692. Масс-спектр (ESI)  $m/z$  рассчитано для  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2$   $[(\text{M}+\text{H})^+]$ : 265.1223, найдено 265.1230. Элементный анализ, рассчитано (%) для  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ : С, 81.79; Н, 6.10; найдено: С, 81.40; Н, 6.23.

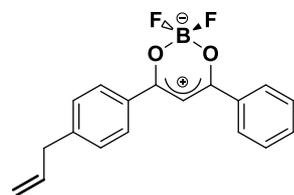


**(Z)-1-(4-Аллилфенил)-3-гидрокси-3-(4-метоксифенил)проп-2-ен-**

**1-он (36 b):** Выход: 65%.  $T_{\text{пл}} = 61\text{-}63\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H ЯМР}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):

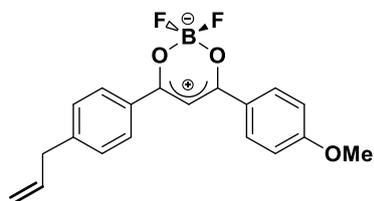
$\delta$  3.45 (д, 2Н,  $J = 6.6$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 3.87 (с, 3Н,  $\text{OCH}_3$ ), 5.09-5.13 (м, 2Н,  $\text{CH}_2$ ), 5.92-6.02 (м, 1Н, CH), 6.77, (с, 1Н,  $\text{COCHCO}$ ), 6.97 (д, 2Н,  $J = 8.8$  Гц, Ar), 7.29 (д, 2Н,  $J = 8.1$  Гц, Ar), 7.90 (д, 2Н,  $J = 8.2$  Гц, Ar), 7.96 (д, 2Н,  $J = 8.8$  Гц, Ar).  $^{13}\text{C ЯМР}$  (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  40.1, 55.4, 92.1, 113.9, 116.5, 127.2, 128.2, 128.9, 129.2, 133.5, 136.4, 144.8, 163.1, 184.1, 185.8. ИК ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3080, 3060, 3011, 2979, 2940, 2897, 2838, 1603, 1528, 1494, 1435, 1401, 1305, 1260, 1228, 1179, 1113, 1022, 913, 841, 782. Масс-спектр (ESI)  $m/z$  рассчитано для  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$   $[(\text{M}+\text{H})^+]$ : 295.1329, найдено 295.1333.

**Общая методика синтеза производных 4-аллил-DBMBF<sub>2</sub> (37 a,b).** К раствору дикетона **36 a** или **36 b** (0.019 моль) в дихлорметане (100 мл) добавляют эфират трёхфтористого бора (0.028 моль). Реакционную смесь перемешивают 2 ч при комнатной температуре. После удаления растворителя в вакууме, продукт очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент - толуол). Получают продукт в виде желтого кристаллического вещества.



**4-Аллил-DBMBF<sub>2</sub> (37 a):** Выход: 87%.  $T_{\text{пл}} = 160\text{-}162\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H ЯМР}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.48 (д, 2Н,  $J = 6.6$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 5.09-5.17 (м, 2Н,  $\text{CH}_2$ ), 5.89-6.03 (м, 1Н, CH), 7.14 (с, 1Н,  $\text{COCHCO}$ ), 7.36 (д, 2Н,  $J = 8.4$  Гц, Ar), 7.53 (т, 2Н,  $J = 7.7$  Гц, Ar), 7.66 (т, 1Н,  $J = 7.3$  Гц, Ar), 8.06 (д, 2Н,  $J = 8.4$  Гц,

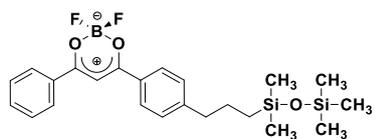
Ar), 8.11 (д, 2H,  $J = 7.7$  Гц, Ar).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  40.3, 93.3, 117.2, 128.8, 129.2, 129.3, 129.5, 130.2, 132.4, 135.0, 135.6, 148.8, 183.0, 183.4.  $^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -140.22 (22%,  $^{10}\text{B-F}$ ), -140.28 (78%,  $^{11}\text{B-F}$ ). ИК ( $\text{CsI}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1552, 1493, 1373, 1248, 1101, 1043, 775. Масс-спектр (ESI)  $m/z$  рассчитано для  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NaBF}_2\text{O}_2$  [(M+Na) $^+$ ]: 335.1029, найдено 335.1028. Элементный анализ: рассчитано (%) для  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BF}_2\text{O}_2$ : C, 69.27; H, 4.84; B, 3.46; F, 12.17; найдено: C, 68.84; H, 4.84; B, 3.47; F, 12.05.



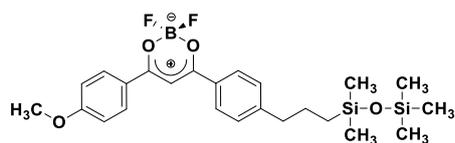
**4-Аллил-4'-метокси-DBMBF<sub>2</sub> (37 b):** Выход: 94%.  $T_{\text{пл}}=164-166$  °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.48 (д, 2H,  $J = 6.6$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 3.92 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.10-5.16 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.90-6.01 (м, 1H,  $\text{CH}$ ), 7.01 (д, 2H,  $J = 8.9$  Гц, Ar), 7.06 (с, 1H,  $\text{COCHCO}$ ), 7.35 (д, 2H,  $J = 8.2$  Гц, Ar), 8.05 (д, 2H,  $J = 8.3$  Гц, Ar), 8.13 (д, 2H,  $J = 8.9$  Гц, Ar).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  40.2, 55.8, 92.2, 114.6, 117.1, 124.3, 128.9, 129.4, 130.2, 131.5, 135.8, 148.0, 165.6, 181.4, 181.9.  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -140.48 (21%,  $^{10}\text{B-F}$ ), -140.54 (79%,  $^{11}\text{B-F}$ ). ИК ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3152, 3054, 2916, 2844, 1607, 1553, 1501, 1373, 1313, 1269, 1248, 1181, 1128, 1098, 1071, 1040, 804. Масс-спектр (ESI)  $m/z$  рассчитано для  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{BFO}_3$  [(M)]: 323.1253, найдено: 323.1254.

#### 4.4.2. Синтез модельных соединений DBMBF<sub>2</sub>

**Общая методика синтеза модельных соединений на основе DBMBF<sub>2</sub> (38 a,b).** Смесь гидридсилана **25** (0,069 ммоль), аллильного производного **37 a** или **37 b** (0,076 ммоль) и катализатора Карстеда (30 мкл) в толуоле (20 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. После завершения реакции растворитель удаляли с помощью роторного испарителя. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент - толуол или смесь толуол:хлороформ).



**1-(ПропилDBMBF<sub>2</sub>)-1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксан (38 a):** Выход: 50 %.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.04 (с, 6H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.05 (с, 9H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.55 (м, 2H,  $\text{SiCH}_2$ ), 1.68 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.73 (т, 2H,  $J = 7.5$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 7.17 (с, 1H,  $\text{COCHCO}$ ), 7.35 (д, 2H,  $J = 8.3$  Гц, Ar), 7.54 (т, 2H,  $J = 7.8$  Гц, Ar), 7.67 (т, 1H,  $J = 7.4$  Гц, Ar), 8.07 (д, 2H,  $J = 8.3$  Гц, Ar), 8.13 (д, 2H,  $J = 7.4$  Гц, Ar).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.3, 2.0, 18.1, 25.0, 39.8, 93.1, 128.8, 129.1, 129.2, 129.4, 132.1, 135.0, 151.7, 182.5, 183.2.  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -139.79 (21%,  $^{10}\text{B-F}$ ), -139.85 (79%,  $^{11}\text{B-F}$ ).  $^{29}\text{Si}$  ЯМР (79 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.18, 7.60. ИК ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3165, 3053, 2955, 2932, 2859, 1605, 1551, 1508, 1492, 1453, 1418, 1374, 1306, 1253, 1184, 1137, 1097, 1067, 1043, 999, 954, 841, 815, 779, 758, 717, 686, 643, 624, 597, 566, 522, 498. Масс-спектр (ESI)  $m/z$  рассчитано для  $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NaBF}_2\text{O}_3\text{Si}_2$  [(M+Na) $^+$ ]: 483.1770, найдено 483.1762.



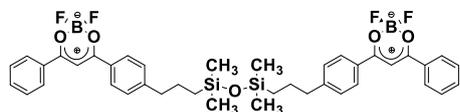
**1-(Пропил-DBMBF<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>)-1,1,3,3,3-пентаметил**

**дисилоксан (38 b): Выход:** 35 %. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  0.04 (с, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0.05 (с, 9H, SiCH<sub>3</sub>), 0.54 (м, 2H, SiCH<sub>2</sub>), 1.67 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.72 (т, 2H,  $J = 7.5$  Гц, CH<sub>2</sub>), 3.92 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.01 (д, 2H,  $J = 8.9$  Гц, Ar), 7.06 (с, 1H, COCHCO), 7.33 (д, 2H,  $J = 8.2$  Гц, Ar), 8.04 (д, 2H,  $J = 8.2$  Гц, Ar), 8.12 (д, 2H,  $J = 8.9$  Гц, Ar). <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.3, 2.0, 18.1, 25.0, 39.7, 55.8, 92.1, 114.6, 124.3, 128.8, 129.3, 129.8, 131.5, 151.0, 165.5, 181.5, 181.6. <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -140.56 (21%, <sup>10</sup>B-F), -140.62 (79%, <sup>11</sup>B-F). <sup>29</sup>Si ЯМР (79 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.20, 7.57. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3156, 2957, 2930, 2861, 1607, 1557, 1530, 1503, 1467, 1445, 1424, 1376, 1315, 1252, 1182, 1126, 1097, 1067, 1039, 953, 840, 807, 753, 704, 595, 550, 518, 492. Масс-спектр (ESI) m/z рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>NaBF<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> [(M+Na)<sup>+</sup>]: 513.1876, найдено 513.1869.

**4.4.3. Синтез димеров DBMBF<sub>2</sub>**

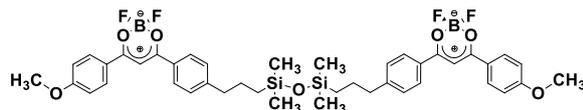
**Общая методика синтеза димеров на основе DBMBF<sub>2</sub> (39-45 a,b).** К раствору аллильного производного **37 а** или **37 б** (0,3 ммоль) и соответствующего гидридсилана (0,125 ммоль) в сухом толуоле (20 мл) в атмосфере аргона добавляют 30 мкл катализатора Карстеда. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 24 ч. После чего растворитель упаривают на роторном испарителе, а полученный продукт очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле или в смеси толуол-хлороформ.



**1,3-Ди(пропил-DBMBF<sub>2</sub>)-1,1,3,3-тетра**

**метилдисилоксан (39 a): Выход:** 31%. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц,

CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.04 (с, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 0.54 (м, 4H, SiCH<sub>2</sub>), 1.66 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.69 (т, 2H,  $J = 7.5$  Гц, CH<sub>2</sub>), 7.15 (с, 2H, COCHCO), 7.29 (д, 4H,  $J = 8.3$  Гц, Ar), 7.50 (т, 4H,  $J = 7.8$  Гц, Ar), 7.64 (т, 2H,  $J = 7.4$  Гц, Ar), 8.02 (д, 4H,  $J = 8.3$  Гц, Ar), 8.07 (д, 4H,  $J = 7.3$  Гц, Ar). <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.4, 18.0, 24.9, 39.6, 93.0, 128.8, 129.0, 129.1, 129.3, 131.9, 135.0, 151.5, 182.4, 182.9. <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -139.50 (21%, <sup>10</sup>B-F), -139.56 (79%, <sup>11</sup>B-F). <sup>29</sup>Si ЯМР (79 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.42. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2953, 2931, 2864, 1605, 1543, 1508, 1489, 1454, 1419, 1373, 1307, 1285, 1251, 1188, 1171, 1138, 1098, 1071, 1041, 1000, 955, 844, 805, 781, 716, 686, 639, 597, 565, 516, 495. Масс-спектр (ESI) m/z рассчитано для C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>NaB<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> [(M+Na)<sup>+</sup>]: 781.2756, найдено 781.2754.

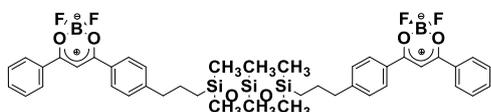


**1,3-Ди(пропил-DBMBF<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>)-1,1,3,3-тетра**

**метилдисилоксан (39 b): Выход:** 26%. <sup>1</sup>H ЯМР (400

МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.04 (с, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 0.53 (м, 4H, SiCH<sub>2</sub>), 1.65 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.67 (т, 4H,  $J = 7.5$  Гц, CH<sub>2</sub>), 3.91 (с, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.96 (д, 4H,  $J = 8.9$  Гц, Ar), 7.02 (с, 2H, COCHCO), 7.25 (д, 4H,  $J = 7.8$  Гц, Ar), 7.97 (д, 4H,  $J = 8.3$  Гц, Ar), 8.05 (д, 4H,  $J = 8.9$  Гц, Ar). <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.4, 18.1, 25.0, 39.6, 55.8, 92.1, 114.6, 124.2, 128.8, 129.2, 129.7, 131.5, 150.8, 165.6, 181.3, 181.6. <sup>19</sup>F ЯМР

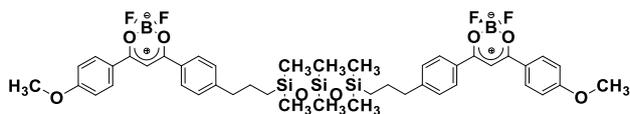
(376 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -140.19 (21%, <sup>10</sup>B-F), -140.26 (79%, <sup>11</sup>B-F). <sup>29</sup>Si ЯМР (79 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.44. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3155, 2951, 2927, 2855, 1608, 1553, 1501, 1466, 1445, 1425, 1375, 1270, 1250, 1180, 1127, 1098, 1069, 1039, 953, 839, 799, 733, 704, 673, 634, 593, 550, 518, 492. Масс-спектр (ESI)  $m/z$  рассчитано для C<sub>42</sub>H<sub>48</sub>NaB<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>2</sub> [(M+Na)<sup>+</sup>]: 841.2968, найдено 841.2960.



**1,5-Ди(пропил-DBMBF<sub>2</sub>)-1,1,3,3,5,5-гексаметил**

**трисилоксан (40 а): Выход: 52%. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.01 (с, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0.06 (с, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 0.56 (м,**

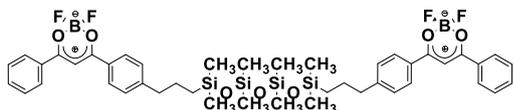
**4H, SiCH<sub>2</sub>), 1.66 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.67 (т, 4H,  $J = 7.5$  Гц, CH<sub>2</sub>), 7.13 (с, 2H, СОСНСО), 7.29 (д, 4H,  $J = 8.1$  Гц, Ar), 7.50 (т, 4H,  $J = 7.6$  Гц, Ar), 7.64 (т, 2H,  $J = 7.3$  Гц, Ar), 8.01 (д, 4H,  $J = 8.2$  Гц, Ar), 8.07 (д, 4H,  $J = 7.6$  Гц, Ar). <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.2, 1.3, 17.9, 24.9, 39.7, 93.0, 128.8, 129.07, 129.13, 129.3, 131.9, 135.0, 151.6, 182.4, 183.0. <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -139.43 (21%, <sup>10</sup>B-F), -139.49 (79%, <sup>11</sup>B-F). <sup>29</sup>Si ЯМР (79 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -20.67, 7.15. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2957, 2927, 2861, 1607, 1547, 1506, 1492, 1450, 1419, 1374, 1306, 1256, 1190, 1167, 1132, 1095, 1073, 1042, 954, 843, 795, 716, 685, 568. Масс-спектр (ESI)  $m/z$  рассчитано для C<sub>42</sub>H<sub>50</sub>KB<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>3</sub> [(M+K)<sup>+</sup>]: 871.2684, найдено 871.2686.**



**1,5-Ди(пропил-DBMBF<sub>2</sub>-OMe)-1,1,3,3,5,5-гекса**

**метилтрисилоксан (40 б): Выход: 27%. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.01 (с, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0.06**

**(с, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 0.55 (м, 4H, SiCH<sub>2</sub>), 1.65 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.64 (т, 4H,  $J = 7.6$  Гц, CH<sub>2</sub>), 3.89 (с, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.95 (д, 4H,  $J = 8.9$  Гц, Ar), 7.00 (с, 2H, СОСНСО), 7.25 (д, 4H,  $J = 8.1$  Гц, Ar), 7.95 (д, 4H,  $J = 8.2$  Гц, Ar), 8.04 (д, 4H,  $J = 8.2$  Гц, Ar). <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.2, 1.3, 18.0, 24.9, 39.7, 55.7, 92.1, 114.6, 124.1, 128.8, 129.2, 129.6, 131.4, 150.8, 165.5, 181.2, 181.4. <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -140.16 (21%, <sup>10</sup>B-F), -140.23 (79%, <sup>11</sup>B-F). <sup>29</sup>Si ЯМР (79 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -21.42, 7.28. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2956, 2928, 2862, 1608, 1560, 1502, 1466, 1445, 1424, 1377, 1315, 1252, 1181, 1128, 1097, 1070, 1039, 953, 839, 795, 706, 636, 594, 550, 519, 490. Масс-спектр (ESI)  $m/z$  рассчитано для C<sub>44</sub>H<sub>54</sub>KB<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>3</sub> [(M+K)<sup>+</sup>]: 931.2896, найдено 931.2877.**

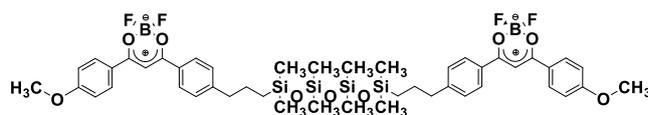


**1,7-Ди(пропил-DBMBF<sub>2</sub>)-1,1,3,3,5,5,7,7-окта**

**метилтрисилоксан (41 а): Выход: 29%. <sup>1</sup>H ЯМР (400**

**МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.02 (с, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 0.06 (с, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0.57 (м, 4H, SiCH<sub>2</sub>), 1.68 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.71 (т, 4H,  $J = 7.5$  Гц, CH<sub>2</sub>), 7.15 (с, 2H, СОСНСО), 7.32 (д, 4H,  $J = 8.3$  Гц, Ar), 7.53 (т, 4H,  $J = 7.6$  Гц, Ar), 7.66 (т, 2H,  $J = 7.0$  Гц, Ar), 8.04 (д, 4H,  $J = 8.3$  Гц, Ar), 8.11 (д, 4H,  $J = 8.7$  Гц, Ar). <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.2, 1.2, 18.0, 24.9, 39.7, 93.0, 128.8, 129.08, 129.13, 129.31, 129.35, 132.0, 135.0, 151.6, 182.4, 183.0. <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -139.55 (21%, <sup>10</sup>B-F), -139.61 (79%, <sup>11</sup>B-F). <sup>29</sup>Si ЯМР (79 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -21.40, 7.26. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2958, 2928, 2874, 1605, 1555, 1491,**

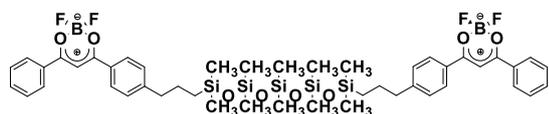
1450, 1418, 1375, 1306, 1257, 1188, 1135, 1098, 1073, 1043, 841, 797, 716, 687. **Масс-спектр (ESI)**  $m/z$  рассчитано для  $C_{44}H_{56}NaB_2F_4O_7Si_4 [(M+Na)^+]$ : 929.3134, найдено 929.3152.



**1,7-Ди(пропил-DBMBF<sub>2</sub>-OMe)-1,1,3,3,5,5,7,7-**

**октаметилтрисилоксан (41 b): Выход: 39%.**

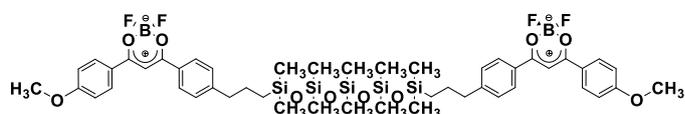
**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.01 (с, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0.06 (с, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 0.55 (м, 4H, SiCH<sub>2</sub>), 1.65 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.64 (т, 4H,  $J = 7.6$  Гц, CH<sub>2</sub>), 3.90 (с, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.95 (д, 4H,  $J = 9$  Гц, Ar), 7.0 (с, 2H, COCHCO), 7.25 (д, 4H,  $J = 8.2$  Гц, Ar), 7.95 (д, 2H,  $J = 8.3$  Гц, Ar), 8.05 (д, 4H,  $J = 9$  Гц, Ar). **<sup>13</sup>C ЯМР** (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.2, 1.2, 18.0, 24.9, 39.7, 55.7, 92.1, 114.6, 124.2, 128.8, 129.2, 129.7, 131.4, 150.8, 165.5, 181.3, 181.5. **<sup>19</sup>F ЯМР** (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -140.34 (21%, <sup>10</sup>B-F), -140.28 (79%, <sup>11</sup>B-F). **<sup>29</sup>Si ЯМР** (79 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -21.47, 7.24. **ИК** (KBr, см<sup>-1</sup>): 2958, 2929, 2858, 1607, 1554, 1502, 1446, 1424, 1375, 1314, 1253, 1181, 1125, 1096, 1071, 1038, 953, 839, 797, 705, 635, 593, 552, 518, 492. **Масс-спектр (ESI)**  $m/z$  рассчитано для  $C_{46}H_{60}KB_2F_4O_9Si_4 [(M+K)^+]$ : 1005.3085, найдено 1005.3108.



**1,9-Ди(пропил-DBMBF<sub>2</sub>)-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-окта**

**метилтрисилоксан (42 a): Выход: 28%. <sup>1</sup>H ЯМР** (400

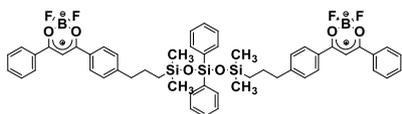
МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.03 (с, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 0.04 (с, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0.07 (с, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 0.58 (м, 4H, SiCH<sub>2</sub>), 1.68 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.71 (т, 4H,  $J = 7.5$  Гц, CH<sub>2</sub>), 7.15 (с, 2H, COCHCO), 7.32 (д, 4H,  $J = 8.2$  Гц, Ar), 7.53 (т, 4H,  $J = 7.7$  Гц, Ar), 7.66 (т, 2H,  $J = 7.4$  Гц, Ar), 8.05 (д, 4H,  $J = 8.2$  Гц, Ar), 8.11 (д, 4H,  $J = 8.0$  Гц, Ar). **<sup>13</sup>C ЯМР** (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.2, 1.1, 1.2, 18.0, 24.9, 39.8, 93.1, 128.8, 129.1, 129.2, 129.4, 132.1, 135.0, 151.6, 182.5, 183.1. **<sup>19</sup>F ЯМР** (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -139.69 (21%, <sup>10</sup>B-F), -139.75 (79%, <sup>11</sup>B-F). **<sup>29</sup>Si ЯМР** (119 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -22.12, -21.28, 7.26. **ИК** (KBr, см<sup>-1</sup>): 2960, 2929, 2866, 1605, 1548, 1492, 1416, 1375, 1307, 1257, 1188, 1153, 1096, 1072, 1041, 955, 839, 800, 715, 685, 567. **Масс-спектр (ESI)**  $m/z$  рассчитано для  $C_{46}H_{62}KB_2F_4O_8Si_5 [(M+K)^+]$ : 1019.3062, найдено 1019.3037.



**1,9-Ди(пропил-DBMBF<sub>2</sub>-OMe)-1,1,3,3,5,5,**

**7,7,9,9-октаметилтрисилоксан (42 b):**

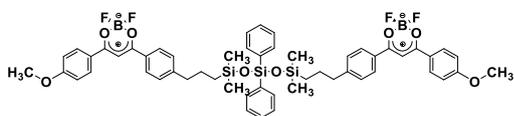
**Выход: 19%. <sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.03 (с, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 0.04 (с, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0.06 (с, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 0.57 (м, 4H, SiCH<sub>2</sub>), 1.67 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.69 (т, 4H,  $J = 7.6$  Гц, CH<sub>2</sub>), 3.90 (с, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.98 (д, 4H,  $J = 9.0$  Гц, Ar), 7.04 (с, 2H, COCHCO), 7.29 (д, 4H,  $J = 8.3$  Гц, Ar), 8.00 (д, 4H,  $J = 8.3$  Гц, Ar), 8.09 (д, 4H,  $J = 9.0$  Гц, Ar). **<sup>13</sup>C ЯМР** (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.2, 1.1, 1.2, 18.0, 24.9, 39.7, 55.8, 92.1, 114.6, 124.2, 128.8, 129.2, 129.7, 131.4, 150.9, 165.5, 181.4, 181.5. **<sup>19</sup>F ЯМР** (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -140.37 (21%, <sup>10</sup>B-F), -140.42 (79%, <sup>11</sup>B-F). **<sup>29</sup>Si ЯМР** (119 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -22.14, -21.30, 7.27. **ИК** (KBr, см<sup>-1</sup>): 2960, 2932, 2863, 1607, 1554, 1502, 1375, 1315, 1254, 1182, 1126, 1096, 1070, 1038, 953, 839, 799, 707, 551. **Масс-спектр (ESI)**  $m/z$  рассчитано для  $C_{48}H_{66}KB_2F_4O_{10}Si_5 [(M+K)^+]$ : 1079.3274, найдено 1079.3255.



**1,5-Ди(пропил-DBMBF<sub>2</sub>)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенил**

**трисилоксан (43 а): Выход: 77%. <sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ

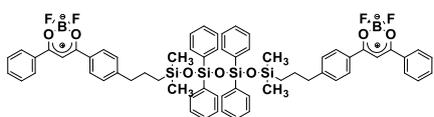
0.07 (с, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 0.55 (м, 4H, SiCH<sub>2</sub>), 1.59 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.57 (т, 4H, *J* = 7.6 Гц, CH<sub>2</sub>), 7.12 (с, 2H, COCHCO), 7.18 (д, 4H, *J* = 8.2 Гц, Ar), 7.34 (т, 4H, *J* = 7.7 Гц, Ar), 7.41 (т, 2H, *J* = 7.4 Гц, Ar), 7.49-7.55 (м, 8H, Ar), 7.65 (т, 2H, *J* = 7.4 Гц, Ar), 7.97 (д, 4H, *J* = 8.3 Гц, Ar), 8.08 (д, 4H, *J* = 8.5 Гц, Ar). **<sup>13</sup>C ЯМР** (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.3, 18.1, 24.7, 39.7, 93.0, 127.7, 128.8, 129.08, 129.09, 129.3, 129.9, 132.0, 134.1, 135.0, 136.2, 151.4, 182.4, 183.0. **<sup>19</sup>F ЯМР** (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -139.54 (21%, <sup>10</sup>B-F), -139.60 (79%, <sup>11</sup>B-F). **<sup>29</sup>Si ЯМР** (79 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -47.13, 9.71. **ИК** (KBr, см<sup>-1</sup>): 2955, 2924, 2860, 1604, 1546, 1490, 1373, 1306, 1250, 1188, 1171, 1120, 1096, 1070, 1043, 838, 775, 713, 565, 513. **Масс-спектр (ESI) *m/z*** рассчитано для C<sub>52</sub>H<sub>54</sub>KB<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>3</sub> [(M+K)<sup>+</sup>]: 995.3000, найдено 995.2976.



**1,5-Ди(пропил-DBMBF<sub>2</sub>-OMe)-1,1,5,5-тетраметил-**

**3,3-дифенилтрисилоксан (43 б): Выход: 95 %.** **<sup>1</sup>H ЯМР**

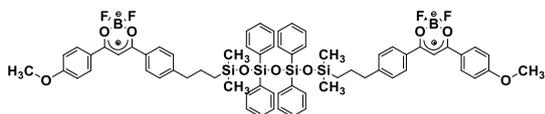
(500 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.07 (с, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 0.55 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.59 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.54 (т, 4H, *J* = 7.6 Гц, CH<sub>2</sub>), 3.90 (с, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.96 (д, 4H, *J* = 9.0 Гц, Ar), 6.99 (с, 2H, COCHCO), 7.15 (д, 4H, *J* = 8.4 Гц, Ar), 7.34 (т, 4H, *J* = 7.5 Гц, Ar), 7.41 (тт, 2H, *J*<sub>1</sub>=7.4 Гц, *J*<sub>2</sub>=1.5 Гц, Ar), 7.54 (дт, 4H, *J*<sub>1</sub>=6.6 Гц, *J*<sub>2</sub>=1.4 Гц, Ar), 7.92 (д, 4H, *J* = 8.4 Гц, Ar), 8.06 (д, 4H, *J* = 9.1 Гц, Ar). **<sup>13</sup>C ЯМР** (126 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.3, 18.1, 24.7, 39.6, 55.7, 92.1, 114.6, 124.1, 127.7, 128.7, 129.1, 129.6, 129.9, 131.4, 134.1, 136.2, 150.7, 165.5, 181.2, 181.5. **<sup>19</sup>F ЯМР** (471 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -140.21 (21%, <sup>10</sup>B-F), -140.27 (79%, <sup>11</sup>B-F). **<sup>29</sup>Si ЯМР** (119 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -47.17, 9.74. **ИК** (KBr, см<sup>-1</sup>): 2952, 2925, 2853, 1607, 1549, 1500, 1371, 1313, 1271, 1249, 1177, 1125, 1095, 1070, 1037, 841, 796, 700, 551, 511. **Масс-спектр (ESI) *m/z*** рассчитано для C<sub>54</sub>H<sub>58</sub>KB<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>3</sub> [(M+K)<sup>+</sup>]: 1055.3212, найдено 1055.3189.



**1,7-Ди(пропил-DBMBF<sub>2</sub>)-1,1,7,7-тетраметил-3,3,5,5-тетра**

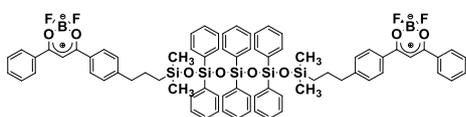
**фенил-тетрасилоксан (44 а): Выход: 59%. <sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц,

CDCl<sub>3</sub>): δ -0.02 (с, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 0.46 (м, 4H, SiCH<sub>2</sub>), 1.50 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.51 (т, 4H, *J* = 7.5 Гц, CH<sub>2</sub>), 7.14 (д, 4H, *J* = 8.0 Гц, Ar), 7.15 (с, 2H, COCHCO), 7.29 (т, 8H, *J* = 7.4 Гц, Ar), 7.40 (т, 4H, *J* = 7.4 Гц, Ar), 7.51-7.56 (м, 12H, Ar), 7.66 (т, 2H, *J* = 7.4 Гц, Ar), 7.98 (д, 4H, *J* = 8.3 Гц, Ar), 8.11 (д, 4H, *J* = 8.0 Гц, Ar). **<sup>13</sup>C ЯМР** (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.1, 17.8, 24.6, 39.6, 93.0, 127.6, 128.7, 129.0, 129.1, 129.2, 129.3, 129.9, 132.0, 134.2, 135.0, 135.6, 151.5, 182.4, 183.0. **<sup>19</sup>F ЯМР** (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -139.50 (21%, <sup>10</sup>B-F), -139.56 (79%, <sup>11</sup>B-F). **<sup>29</sup>Si ЯМР** (79 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -47.07, 10.04. **ИК** (KBr, см<sup>-1</sup>): 3069, 3048, 3003, 2954, 2926, 2861, 1607, 1590, 1549, 1506, 1491, 1450, 1429, 1419, 1373, 1306, 1250, 1190, 1176, 1123, 1094, 1074, 1043, 998, 954, 836, 814, 787, 775, 743, 717, 700, 635, 600, 568, 559, 518, 487. **Масс-спектр (ESI) *m/z*** рассчитано для C<sub>64</sub>H<sub>64</sub>NaB<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>4</sub> [(M+Na)<sup>+</sup>]: 1177.3764, найдено 1177.3756.



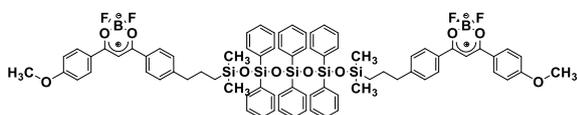
**1,7-Ди(пропил-DBMBF<sub>2</sub>-OMe)-1,1,7,7-тетраметил-3,3,5,5-тетрафенилтетрафилоксан (44 б):** Выход:

41%. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -0.04 (с, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 0.43 (м, 4H, SiCH<sub>2</sub>), 1.47 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.47 (т, 4H, J = 7.4 Гц, CH<sub>2</sub>), 3.91 (с, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.99 (д, 4H, J = 9.1 Гц, Ar), 7.01 (с, 2H, COCHCO), 7.10 (д, 4H, J = 7.9 Гц, Ar), 7.28 (д, 8H, J = 7.2 Гц, Ar), 7.38 (т, 4H, J = 6.9 Гц, Ar), 7.53 (д, 8H, J = 6.8 Гц, Ar), 7.92 (д, 4H, J = 7.9 Гц, Ar), 8.09 (д, 4H, J = 8.6 Гц, Ar). <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.1, 17.9, 24.6, 39.6, 55.7, 92.0, 114.6, 124.2, 127.6, 128.7, 129.1, 129.5, 129.9, 131.4, 134.3, 135.6, 150.7, 165.5, 181.3, 181.5. <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -140.26 (21%, <sup>10</sup>B-F), -140.31 (79%, <sup>11</sup>B-F). <sup>29</sup>Si ЯМР (99 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -47.13, 10.02. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3070, 2953, 2931, 2849, 1606, 1582, 1546, 1525, 1500, 1429, 1372, 1316, 1273, 1246, 1176, 1125, 1097, 1070, 1039, 951, 841, 796, 747, 716, 700, 554, 518. Масс-спектр (ESI) m/z рассчитано для C<sub>66</sub>H<sub>68</sub>NaB<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O<sub>9</sub>Si<sub>4</sub> [(M+Na)<sup>+</sup>]: 1237.3976, найдено 1237.3960.



**1,9-Ди(пропил-DBMBF<sub>2</sub>)-1,1,9,9-тетраметил-3,3,5,5,7,7-гексафенил-пентасилоксан (45 а):** Выход: 40%. <sup>1</sup>H ЯМР

(400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -0.07 (с, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 0.41 (м, 4H, SiCH<sub>2</sub>), 1.44 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.47 (т, 4H, J = 7.5 Гц, CH<sub>2</sub>), 7.10 (д, 4H, J = 8.2 Гц, Ar), 7.14 (с, 2H, COCHCO), 7.16-7.22 (м, 12H, Ar), 7.32-7.37 (м, 6H, Ar), 7.44 (д, 8H, J = 7.0 Гц, Ar), 7.50 (т, 4H, J = 7.0 Гц, Ar), 7.55 (д, 4H, J = 7.7 Гц, Ar), 7.67 (т, 2H, J = 7.4 Гц, Ar), 7.97 (д, 4H, J = 8.2 Гц, Ar), 8.12 (д, 4H, J = 8.0 Гц, Ar). <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.0, 0.1, 17.8, 24.6, 39.6, 93.1, 127.5, 127.6, 128.7, 129.0, 129.1, 129.2, 129.3, 129.8, 129.9, 132.0, 134.3, 134.5, 134.8, 135.0, 135.3, 151.5, 182.4, 183.1. <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -139.64 (21%, <sup>10</sup>B-F), -139.70 (79%, <sup>11</sup>B-F). <sup>29</sup>Si ЯМР (79 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -48.05, -46.98, 9.97. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3069, 3048, 3025, 2954, 2925, 2861, 1593, 1551, 1508, 1490, 1452, 1426, 1374, 1307, 1249, 1188, 1173, 1124, 1095, 1072, 1043, 1000, 956, 837, 774, 744, 719, 701, 639, 600, 563, 515, 484. Масс-спектр (ESI) m/z рассчитано для C<sub>76</sub>H<sub>74</sub>KB<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>5</sub> [(M+K)<sup>+</sup>]: 1391.4008, найдено 1391.3983.



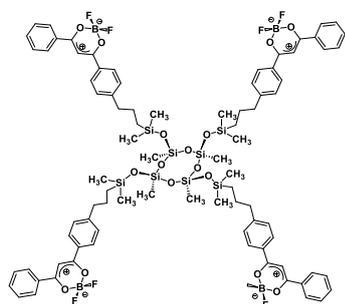
**1,9-Ди(пропил-DBMBF<sub>2</sub>-OMe)-1,1,9,9-тетраметил-3,3,5,5,7,7-гекса-фенилпентасилоксан (45 б):** Выход: 24%. <sup>1</sup>H ЯМР

(400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -0.10 (с, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 0.39 (м, 4H, SiCH<sub>2</sub>), 1.42 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.44 (т, 4H, J = 7.5 Гц, CH<sub>2</sub>), 3.91 (с, 6H, OCH<sub>3</sub>), 7.00 (д, 4H, J = 9.0 Гц, Ar), 7.02 (с, 2H, COCHCO), 7.07 (д, 4H, J = 8.3 Гц, Ar), 7.14-7.19 (м, 12H, Ar), 7.30-7.35 (м, 6H, J = 6.9 Гц, Ar), 7.42 (д, 8H, J = 7.6 Гц, Ar), 7.47 (д, 4H, J = 6.8 Гц, Ar), 7.92 (д, 4H, J = 8.3 Гц, Ar), 8.11 (д, 4H, J = 9.0 Гц, Ar). <sup>13</sup>C ЯМР (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.1, 17.8, 24.6, 39.5, 55.8, 92.1, 114.6, 124.2, 127.5, 127.6, 128.7, 129.2, 129.5, 129.8, 129.9, 131.4, 134.3, 134.5, 134.9, 135.4, 150.8, 165.5, 181.4, 181.5. <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -140.44 (21%, <sup>10</sup>B-F), -140.50 (79%, <sup>11</sup>B-F). <sup>29</sup>Si ЯМР (119 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -47.03, -46.60, 9.96. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3068, 3046, 3019,

2953, 2922, 2852, 1607, 1578, 1546, 1499, 1463, 1429, 1369, 1314, 1274, 1246, 1177, 1124, 1094, 1066, 1040, 838, 793, 767, 743, 719, 699, 634, 583, 552, 511, 482. **Масс-спектр (ESI)  $m/z$**  рассчитано для  $C_{78}H_{78}KB_2F_4O_{10}Si_5 [(M+K)^+]$ : 1451.4220, найдено 1451.4190.

#### 4.4.4. Синтез тетрамеров DBMBF<sub>2</sub>

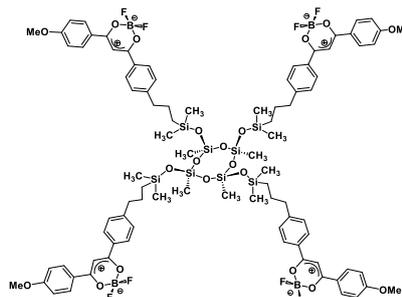
**Общая методика синтеза тетрамеров на основе DBMBF<sub>2</sub> (46-47 a,b).** К раствору аллильного производного **37 а** или **37 б** (0,6 ммоль) и соответствующего гидридсилана (0.14 ммоль) в сухом толуоле (20 мл) в атмосфере аргона добавляют 30 мкл катализатора Карстеда. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 24 ч. После чего растворитель упаривают на роторном испарителе, а полученный продукт очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: **46-47 а** – толуол; **46-47 б** – хлороформ:этилацетат (30:1)).



##### **Цис-тетра[метил(пропил)DBMBF<sub>2</sub>-диметилсилокси]**

**циклотетра-силоксан (46 а):** Выход: 27 %. <sup>1</sup>H ЯМР (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.05 (с, 12Н, SiCH<sub>3</sub>), 0.10 (с, 24Н, SiCH<sub>3</sub>), 0.58 (м, 18Н, SiCH<sub>2</sub>), 1.66 (м, 8Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.64 (т, 8Н,  $J = 7.6$  Гц, Ar-CH<sub>2</sub>), 7.11 (с, 4Н, COCHCO), 7.26 (д, 8Н,  $J = 8.0$  Гц, Ar), 7.48 (т, 8Н,  $J = 7.8$  Гц, Ar), 7.62 (т, 4Н,  $J = 7.4$  Гц, Ar), 7.98 (д, 8Н,  $J = 8.3$  Гц, Ar), 8.05 (д, 8Н,  $J = 7.4$  Гц, Ar).

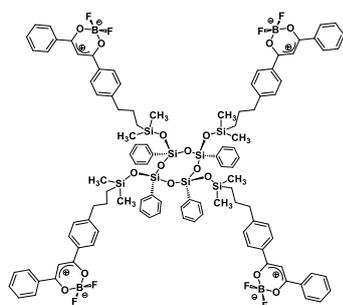
<sup>13</sup>C ЯМР (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -2.7, 0.1, 17.8, 24.7, 39.7, 93.0, 128.8, 129.06, 129.10, 129.25, 129.29, 131.8, 135.0, 151.4, 182.35, 182.84. <sup>19</sup>F ЯМР (564 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -139.39 (21%, <sup>10</sup>B-F), -139.45 (79%, <sup>11</sup>B-F). <sup>29</sup>Si ЯМР (119 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -66.37, 9.01. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2958, 2926, 2860, 1606, 1548, 1508, 1490, 1375, 1252, 1188, 1100, 1042, 845, 780, 715, 683. **Масс-спектр (ESI)  $m/z$**  рассчитано для  $C_{84}H_{100}KB_4F_8O_{16}Si_8 [(M+K)^+]$ : 1823.5086, найдено 1823.5071.



##### **Цис-тетра[метил(пропил)DBMBF<sub>2</sub>-OMe-диметилсилокси]**

**цикло-тетрасилоксан (46 б):** Выход: 42 %. <sup>1</sup>H ЯМР (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.05 (с, 12Н, SiCH<sub>3</sub>), 0.09 (с, 24Н, SiCH<sub>3</sub>), 0.58 (м, 18Н, SiCH<sub>2</sub>), 1.65 (м, 8Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.61 (т, 8Н,  $J = 7.5$  Гц, Ar-CH<sub>2</sub>), 3.89 (с, 12Н, OCH<sub>3</sub>), 6.94 (д, 8Н,  $J = 8.9$  Гц, Ar), 6.97 (с, 4Н, COCHCO), 7.22 (д, 8Н,  $J = 8.1$  Гц, Ar), 7.92 (д, 8Н,  $J = 8.1$  Гц, Ar),

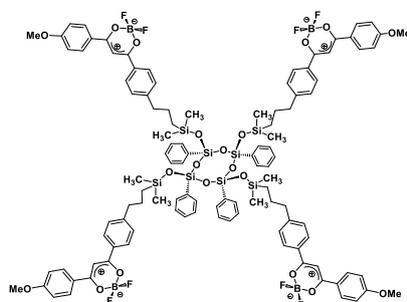
8.03 (д, 8Н,  $J = 8.8$  Гц, Ar). <sup>13</sup>C ЯМР (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -2.6, 0.1, 17.8, 24.7, 39.6, 55.7, 92.1, 114.6, 124.1, 128.8, 129.2, 129.6, 131.5, 150.7, 165.6, 181.1, 181.5. <sup>19</sup>F ЯМР (282 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -140.01 (21%, <sup>10</sup>B-F), -140.07 (79%, <sup>11</sup>B-F). <sup>29</sup>Si ЯМР (99 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -66.42, 8.99. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2960, 2929, 2857, 1607, 1550, 1501, 1374, 1314, 1270, 1250, 1180, 1124, 1099, 1040, 843, 787, 552. **Масс-спектр (ESI)  $m/z$**  рассчитано для  $C_{88}H_{108}NaB_4F_8O_{20}Si_8 [(M+Na)^+]$ : 1927.5771, найдено 1927.5785.



**Цис-тетра[фенил(пропил)DBMBF<sub>2</sub>-диметилсилокси]**

**циклотетра-силоксан (47 a): Выход:** 13 %. <sup>1</sup>H ЯМР (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.18 (с, 24H, SiCH<sub>3</sub>), 0.60 (м, 8H, SiCH<sub>2</sub>), 1.64 (м, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.57 (т, 8H, *J* = 7.6 Гц, Ar-CH<sub>2</sub>), 7.08 (т, 8H, *J* = 7.6 Гц, Ar), 7.10 (с, 4H, COCHCO), 7.16 (д, 8H, *J* = 8.2 Гц, Ar), 7.26 (д, 8H, *J* = 6.8 Гц, Ar), 7.29 (т, 4H, *J* = 8.0 Гц, Ar), 7.51 (т, 8H, *J* = 7.8 Гц, Ar), 7.65

(т, 4H, *J* = 7.4 Гц, Ar), 7.93 (д, 8H, *J* = 8.2 Гц, Ar), 8.07 (д, 8H, *J* = 7.4 Гц, Ar). <sup>13</sup>C ЯМР (150 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.3, 17.9, 24.7, 39.7, 93.0, 127.5, 128.8, 129.11, 129.14, 129.29, 129.30, 130.1, 131.9, 132.6, 133.8, 135.1, 151.3, 182.4, 182.9. <sup>19</sup>F ЯМР (564 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -139.43 (22%, <sup>10</sup>B-F), -139.49 (78%, <sup>11</sup>B-F). <sup>29</sup>Si ЯМР (119 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -79.36, 10.55. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2955, 2926, 2860, 1604, 1547, 1490, 1374, 1250, 1188, 1133, 1102, 1044, 840, 777, 699, 569, 490. Масс-спектр (ESI) *m/z* рассчитано для C<sub>104</sub>H<sub>108</sub>KB<sub>4</sub>F<sub>8</sub>O<sub>16</sub>Si<sub>8</sub> [(M+K)<sup>+</sup>]: 2072.5722, найдено 2072.5676.

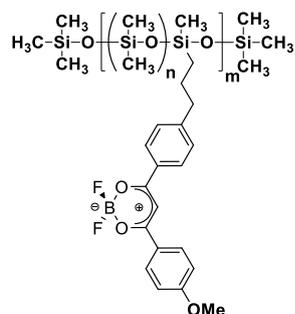


**Цис-тетра[фенил(пропил)DBMBF<sub>2</sub>-OMe-диметилсилокси]**

**цикло-тетрасилоксан (47 b): Выход:** 23 %. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.16 (с, 24H, SiCH<sub>3</sub>), 0.59 (м, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.61 (м, 8H, CH<sub>2</sub>), 2.54 (т, 8H, *J* = 7.6 Гц, CH<sub>2</sub>), 3.90 (с, 12H, OCH<sub>3</sub>), 6.95 (с, 4H, COCHCO), 6.96 (д, 8H, *J* = 9.1 Гц, Ar), 7.06 (т, 8H, *J* = 7.8 Гц, Ar), 7.12 (д, 8H, *J* = 8.4 Гц, Ar), 7.24 (дт, 8H, *J*<sub>1</sub> = 6.8 Гц, *J*<sub>2</sub> = 1.5 Гц, Ar),

7.28 (тт, 4H, *J*<sub>1</sub> = 7.5 Гц, *J*<sub>2</sub> = 1.4 Гц, Ar), 7.87 (д, 8H, *J* = 8.4 Гц, Ar), 8.03 (д, 8H, *J* = 9.0 Гц, Ar). <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.3, 17.9, 24.7, 39.6, 55.8, 92.0, 114.6, 124.1, 127.5, 128.7, 129.1, 129.6, 130.0, 131.4, 132.7, 133.9, 150.6, 165.6, 181.1, 181.5. <sup>19</sup>F ЯМР (471 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -140.15 (21%, <sup>10</sup>B-F), -140.22 (79%, <sup>11</sup>B-F). <sup>29</sup>Si ЯМР (99 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ -79.33, 10.50. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2954, 2928, 2858, 1607, 1548, 1499, 1373, 1316, 1271, 1248, 1178, 1131, 1098, 1039, 953, 841, 795, 732, 699, 572, 554, 490. Масс-спектр (ESI) *m/z* рассчитано для C<sub>108</sub>H<sub>116</sub>NaB<sub>4</sub>F<sub>8</sub>O<sub>20</sub>Si<sub>8</sub> [(M+Na)<sup>+</sup>]: 2175.6403, найдено 2175.6417.

#### 4.4.5. Синтез полимеров, содержащих фрагменты DBMBF<sub>2</sub>



**Общая методика синтеза полимеров на основе DBMBF<sub>2</sub> (48 и 49).** К

раствору аллильного производного **37 b** (1.1 экв. на каждую Si-H группу в полисилоксане) и соответствующего полисилоксана с гидридными группами, распределенными по цепи **21 a,b** в сухом толуоле (20 мл) в атмосфере аргона добавляют 30 мкл катализатора Карстеда. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 24 ч. После завершения

реакции, растворитель удаляют на роторном испарителе, а остаток очищают методом

препаративной гель-проникающей хроматографии. Полимеры **48** и **49** были получены в виде желтых эластичных твердых веществ.

**Полисилоксан с фрагментами DBMBF<sub>2</sub>-OMe 1 к 25 (48):** Выход: 25%.  $M_n = 49.4$  кДа,  $M_w = 453$  кДа,  $PDI = 9.2$ .  $^1H$  ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.07 (с, 172H, SiCH<sub>3</sub>), 0.56 (м, 2H, SiCH<sub>2</sub>), 1.70 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.71 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.92 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.01 (м, 2H, Ar), 7.06 (с, 1H, COCHCO), 7.31 (м, 2H, Ar), 8.04 (м, 2H, Ar), 8.13 (м, 2H, Ar).  $^{13}C$  ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  181.6, 181.5, 165.5, 150.9, 131.5, 129.8, 129.2, 128.8, 124.2, 114.6, 92.1, 55.8, 39.6, 24.7, 17.2, 1.4, 1.1, 1.0, 0.7, -0.5.  $^{29}Si$  ЯМР (79 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -21.91. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2963, 2906, 1607, 1551, 1501, 1444, 1414, 1375, 1315, 1261, 1178, 1093, 1019, 864, 798, 703, 662, 554.

**Полисилоксан с фрагментами DBMBF<sub>2</sub>-OMe 1 к 200 (49):** Выход: 80%.  $M_n = 64.5$  кДа,  $M_w = 244$  кДа,  $PDI = 3.8$ .  $^1H$  ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.07 (с, 1240 H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.56 (м, 2H, SiCH<sub>2</sub>), 1.71 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.73 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.93 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.03 (d, 2H,  $J = 8.5$  Гц, Ar), 7.08 (с, 1H, COCHCO), 7.33 (м, 2H,  $J = 6.0$  Гц, Ar), 8.05 (м, 2H,  $J = 8.2$  Гц, Ar), 8.15 (м, 2H,  $J = 8.8$  Гц, Ar).  $^{13}C$  ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0.65, 1.02, 1.39.  $^{29}Si$  ЯМР (79 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -21.93. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2963, 2906, 1607, 1550, 1501, 1445, 1413, 1376, 1261, 1092, 1018, 865, 800, 703, 662.

## 5. ВЫВОДЫ

1. Синтезирован ряд функциональных силоксановых матриц линейного, циклического и полимерного строения; функциональные производные нафталина и дибензоилметаната дифторида бора. На основе силоксановых матриц и органических флуорофоров получены модельные соединения, бис- и тетра-хромофорные и полимерные системы. Строение полученных соединений подтверждено данными  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$  ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI) и изучены их свойства.

2. Установлено влияние полярности растворителя на процесс образования эксимеров в изучаемых системах. Для систем с нафталином было показано, что в моно-растворителе доля эксимерной флуоресценции близка к нулю и значительное количество эксимеров образуется только в смеси ДМСО:вода; для полимера с распределённым по цепи нафталином эксимеры образуются в этаноле. Для диад с производными дибензоилметаната дифторида бора характерно образование эксимеров в моно-растворителях – высокая доля в растворах гексана и низкая в дихлорметане. Для метильных диад доля эксимеров падает на 1-2 порядка, а для фенильных – 1-1.5 порядка, при изменении растворителя с гексана на дихлорметан. Для циклических матриц при переходе от толуола к дихлорметану доля эксимеров падает в 2.2-2.8 раз.

3. Доказано влияние длины и гибкости силоксанового спейсера на эффективность образования внутримолекулярных Н-димеров и эксимеров. Длина спейсера в диадах существенно влияет на образование Н-димеров в основном состоянии – в спектрах поглощения происходит увеличение интенсивности 0-0 перехода от дисилоксана к пентасилоксану для метильных диад и от трисилоксана к пентасилоксану для фенильных диад. В спектрах испускания вклад эксимерной флуоресценции уменьшается при увеличении длины силоксанового линкера – в 2-4.4 раза для метильных диад и в 3.5-7.8 раз для фенильных диад. Для стереорегулярных циклических матриц доля эксимера падает при переходе от метильных циклических матриц к фенильным в 1.1-1.3 раз.

4. Показано, что для полисилоксанов с распределенными по цепи фрагментами дибензоилметаната дифторида бора вследствие уменьшения распределения флуорофора по цепи в 10 раз в растворе происходит падение доли эксимерной флуоресценции на 1-3.8 порядка. В твердом виде полимеры проявляют только эксимерную флуоресценцию.

5. Полисилоксаны с фрагментами дибензоилметаната дифторида бора при комнатной температуре представляют собой вязкоупругие жидкости ( $G' < G''$ ). Увеличение частоты осцилляций приводит к инверсии (кроссоверу) зависимостей  $G'$  и  $G''$ , что свидетельствует о переходе полимеров к характерному для эластомеров поведению и начале формирования физической сетки. Нагревание полимеров при температурах выше 120 °C сопровождается увеличением  $[\eta^*]$ ,  $G'$  и  $G''$  за счет образования пространственной сетки физических связей при высоких температурах.

6. Полученные мультихромофорные соединения проявляют свойства, позволяющие потенциально использовать их в качестве светоизлучающего слоя для OLED-приложений с монофлуорофорным белым излучением, в биовизуализации, в качестве температурных, механо- и сольватохромных сенсоров.

**Перспективы** дальнейшей работы по теме диссертационного исследования заключаются в продолжении изучения использования полученных систем в биовизуализации для изучения живых систем, а также устранения таких ограничений применения как плохая растворимость в биологических средах и низкая гидролитическая стабильность некоторых флуорофоров. Также, начальные исследования оптических, термических и реологических свойств полимеров на основе полисилоксанов и метокси-производного дибензоилметаната дифторида бора показывают, что переход от индивидуальных соединений к системам на основе силоксановых полимеров с различным распределением флуорофоров по цепи, дает возможность получать материалы с оптическими свойствами, которые позволят использовать их в качестве светоизлучающего слоя в органических светодиодах, а также в качестве сенсорных температуро- и механохромных покрытий.

## 6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mojsiewicz-Pieńkowska K. and Krenczkowska D. Evolution of consciousness of exposure to siloxanes—review of publications // *Chemosphere*. – 2018. – V. 191. – P. 204–217.
2. Mark J.E. Overview of Siloxane Polymers // *ACS Symposium Series*. – 2000. – V. 729. – P. 1–10.
3. Yi B., Wang S., Hou C., Huang X., Cui J. and Yao X. Dynamic siloxane materials: From molecular engineering to emerging applications // *Chem. Eng. J.* – 2021. – V. 405. – № 5. – P. 127023.
4. Yilgör E. and Yilgör I. Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications // *Prog. Polym. Sci.* – 2014. – V. 39. – № 6. – P. 1165–1195.
5. Jakobsen J., Sanborn D.M. and Winer W.O. Pressure Viscosity Characteristics of a Series of Siloxane Fluids // *J. Lubr. Technol.* – 1974. – V. 96. – № 3. – P. 410.
6. Brooks H.L. Mold release compositions from mixtures of silicone resins and siloxane fluids: pat. US3684756 USA. 1970.
7. Soule E.C. and Falls N. Process for production of hydroxyendblocked siloxane fluids: pat. US3355474 USA. 1943.
8. Carr P. Preparation of hydroxy-endblocked siloxane fluids: pat. US3309390 USA. 1974.
9. Chester W., Us O.H., Us O.H., Arthur C., Thoen J.K. and Chester W. Process for treating a lipophilic fluid in the form of a siloxane emulsion: pat. US6914040 USA. 2005.
10. Zoldesi C.I., Van Walree C.A. and Imhof A. Deformable hollow hybrid silica/siloxane colloids by emulsion templating // *Langmuir*. – 2006. – V. 22. – № 9. – P. 4343–4352.
11. Ahmad S., Gupta A.P., Sharmin E., Alam M. and Pandey S.K. Synthesis, characterization and development of high performance siloxane-modified epoxy paints // *Prog. Org. Coatings*. – 2005. – V. 54. – № 3. – P. 248–255.
12. Thelen D., Martin J., Allen S. and SA S. Cosmetic makeup and/or care process using a siloxane resin and a film-forming polymer: pat. US20100310489A1 USA. 2017.
13. Sacripante G. Sulfonated polyester-siloxane resin: pat. US6664015 USA. 2002.
14. Charu C.A. Acrylic-siloxane resin paint and painted article: pat. US3650812 USA. 2015.
15. Hong J., Lee J., Jung D. and Shim S.E. Thermal and electrical conduction behavior of alumina and multiwalled carbon nanotube incorporated poly(dimethyl siloxane) // *Thermochim. Acta*. – 2011. – V. 512. – № 1–2. – P. 34–39.
16. Simmons S., Shah M., Mackevich J. and Chang R.J. Polymer outdoor insulating materials. Part III-Silicone elastomer considerations // *IEEE Electr. Insul. Mag.* – 1997. – V. 13. – № 5. – P. 25–32.
17. Landon I.S.J., Lake B., In B. and Joseph E. Room temperature-cured siloxane sealant compositions of reduced gas permeability: pat. US7674857 USA. 2010.
18. de Buyl F. Silicone sealants and structural adhesives // *Int. J. Adhes. Adhes.* – 2001. – V. 21. – № 5. – P. 411–422.
19. Plains M. Fast curing oximo-ethoxy functional siloxane sealants: pat. US4973623 USA. 2008.
20. Surita S.C. and Tansel B. A multiphase analysis of partitioning and hazard index characteristics of siloxanes in biosolids // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2014. – V. 102. – № 1. – P. 79–83.
21. Curtis J. and Colas A. Medical Applications of Silicones // *Biomaterials Science*. Third Edit. – 2013.

- № 2002. – P. 1106–1116.
22. Ratner B.D. and Hoffman A.S. Non-Fouling Surfaces // *Biomaterials Science*. – 2013. – V. 2. – P. 241–247.
  23. Neu T., Van der Mei H., Busscher H., Dijk F. and Verkerke G.. Biodeterioration of medical-grade silicone rubber used for voice prostheses: a SEM study // *Biomaterials*. – 1993. – V. 14. – № 6. – P. 459–464.
  24. Whitford M.J. The chemistry of silicone materials for biomedical devices and contact lenses // *Biomaterials*. – 1984. – V. 5. – № 5. – P. 298–300.
  25. Ustbas B., Kilic D., Bozkurt A., Aribal M.E. and Akbulut O. Silicone-based composite materials simulate breast tissue to be used as ultrasonography training phantoms // *Ultrasonics*. – 2018. – V. 88. – P. 9–15.
  26. Su K., DeGroot, Jr. J. V., Norris A.W. and Lo P.Y. Siloxane materials for optical applications. – 2006. – P. 60291C-60291C – 8.
  27. Yi Y. and Zheng S. Synthesis and self-assembly behavior of organic–inorganic macrocyclic molecular brushes composed of macrocyclic oligomeric silsesquioxane and poly(N-isopropylacrylamide) // *RSC Adv*. – 2014. – V. 4. – № 54. – P. 28439–28450.
  28. Zheng P. and McCarthy T.J. Rediscovering Silicones: Molecularly Smooth, Low Surface Energy, Unfilled, UV/Vis-Transparent, Extremely Cross-Linked, Thermally Stable, Hard, Elastic PDMS // *Langmuir*. – 2010. – V. 26. – № 24. – P. 18585–18590.
  29. McGrath J.E., Riffle J.S., Banthia A.K., Yilgor I. and Wilkes G.L. An Overview of the Polymerization of Cyclosiloxanes // *Initiation of polymerization*. – 1983. – P. 145–172.
  30. Weyenberg D.R., Findlay D.E., Cekada J. and Bey a. E. Anionic emulsion polymerization of siloxanes // *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp*. – 2007. – V. 27. – № 1. – P. 27–34.
  31. Wales S., Kingdom U., Application F., Data P., Dyke V., Examiner P., Yoon T. and William F. Polymerization of cyclosiloxanes in the presence of fillers: pat. US6001928 USA. 1999.
  32. Wang Q., Zhang H., Prakash G.K.S., Hogen-Esch T.E. and Olah G. a. Cationic Ring-Opening Polymerization of Cyclosiloxanes Initiated by Electron-Deficient Organosilicon Reagents 1a // *Macromolecules*. – 1996. – V. 29. – № 21. – P. 6691–6694.
  33. Sigwalt P. New Developments in Cationic Polymerization of Cyclosiloxanes // *Polym. J*. – 1987. – V. 19. – № 5. – P. 567–580.
  34. Molenberg A. and Möller M. A fast catalyst system for the ring-opening polymerization of cyclosiloxanes // *Macromol. Rapid Commun*. – 1995. – V. 16. – № 6. – P. 449–453.
  35. Cazacu M., Marcu M., Dr?gan S. and Matrical? C. Anionic polymerization of cyclosiloxanes in heterogeneous medium // *J. Appl. Polym. Sci*. – 1996. – V. 60. – № 5. – P. 731–734.
  36. Kim C. and Son S. Preparation of double-layered dendritic carbosilanes // *J. Organomet. Chem*. – 2000. – V. 599. – № 2. – P. 123–127.
  37. Casado C.M., Cuadrado I., Morán M., Alonso B., Barranco M. and Losada J. Cyclic siloxanes and silsesquioxanes as cores and frameworks for the construction of ferrocenyl dendrimers and polymers // *Appl. Organomet. Chem*. – 1999. – V. 13. – № 4. – P. 245–259.

38. Sołtysiak J.T. and Białocka-Florjańczyk E. Synthesis and Properties of Liquid-Crystalline Cyclic Siloxanes Containing Azo Dye Groups // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2006. – V. 460. – № 1. – P. 23–33.
39. Medeiros D.R., Hale M. a., Hung R.J.P., Leitko J.K. and Willson C.G. Ferroelectric cyclic oligosiloxane liquid crystals // *J. Mater. Chem.* – 1999. – V. 9. – № 7. – P. 1453–1460.
40. Pelletier E. and Harrod J.F. Cyclosiloxanes as frameworks for multimetallic compounds. 3. Proton NMR spectra of some substituted methylcyclosiloxanes // *Organometallics.* – 1984. – V. 3. – № 7. – P. 1070–1075.
41. Ganesan P., van Lagen B., Marcelis A.T.M., Sudhölter E.J.R. and Zuilhof H. Siloxanes with Pendent Naphthalene Diimides: Synthesis and Fluorescence Quenching // *Org. Lett.* – 2007. – V. 9. – № 12. – P. 2297–2300.
42. Ren Z., Zhang R., Ma Y., Wang F. and Yan S. Synthesis of ring-structured polysiloxane as host materials for blue phosphorescent device // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – № 21. – P. 7777–7781.
43. Ronchi M., Pizzotti M., Orbelli Biroli A., Righetto S., Ugo R., Mussini P., Cavazzini M., Lucenti E., Salsa M. and Fantucci P. Second-Order Nonlinear Optical (NLO) Properties of a Multichromophoric System Based on an Ensemble of Four Organic NLO Chromophores Nanoorganized on a Cyclotetrasiloxane Architecture // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – № 7. – P. 2745–2760.
44. Kownacka A., Kownacki I., Kubicki M., Marciniec B. and Taylor R. Synthesis and structure of well-defined tricarbonyl iron(0) complexes with multivinylsilicon ligands // *J. Organomet. Chem.* – 2014. – V. 750. – P. 132–139.
45. Marciniec B., Waehner J., Pawluc P. and Kubicki M. Highly stereoselective synthesis and application of functionalized tetravinylcyclotetrasiloxanes via catalytic reactions // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2007. – V. 265. – № 1–2. – P. 25–31.
46. Unno M., Takada K. and Matsumoto H. Synthesis, Structure, and Reaction of the Tetrahydroxycyclotetrasiloxane, [(i-Pr)(OH)SiO]<sub>4</sub> // *Chem. Lett.* – 1998. – V. 27. – № 6. – P. 489–490.
47. Unno M., Takada K. and Matsumoto H. Formation of Supermolecule by Assembling of Two Different Silanols // *Chem. Lett.* – 2000. – V. 29. – № 3. – P. 242–243.
48. Unno M., Suto A. and Matsumoto H. Pentacyclic Laddersiloxane // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – № 8. – P. 1574–1575.
49. Shchegolikhina O.I., Pozdnyakova Y.A., Molodtsova Y.A., Korkin S.D., Bukalov S.S., Leites L.A., Lyssenko K.A., Peregudov A.S., Auner N. and Katsoulis D.E. Synthesis and Properties of Stereoregular Cyclic Polysilanol: cis -[PhSi(O)OH]<sub>4</sub>, cis -[PhSi(O)OH]<sub>6</sub>, and Tris- cis -tris- trans - [PhSi(O)OH]<sub>12</sub> // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41. – № 25. – P. 6892–6904.
50. Pozdnyakova Y.A., Korlyukov A.A., Kononova E.G., Lyssenko K.A., Peregudov A.S. and Shchegolikhina O.I. Cyclotetrasiloxanetetrals with Methyl Groups at Silicon: Isomers all-cis - and cis-trans-cis- [MeSi(O)OH]<sub>4</sub> // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – № 2. – P. 572–577.
51. Li G. and Pittman C.U. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers, Copolymers, and Resin Nanocomposites // *J. Inorg. Organomet. Polym.* – 2001. – V. 11. – № 3. – P. 79–131.
52. Shchegolikhina O., Igonin V., Molodtsova Y., Pozdnyakova Y., Zhdanov A., Strelkova T. and

- Lindeman S. Synthesis and characterization of large stereoregular organosiloxane cycles // *J. Organomet. Chem.* – 1998. – V. 562. – № 2. – P. 141–151.
53. Sergienko N. V, Trankina E.S., Pavlov V.I., Zhdanov A.A., Lyssenko K.A., Antipin M.Y. and Akhmet"eva E.I. Reactions of cage-like copper/sodium organosiloxanes with  $\text{CuCl}_2$  // *Russ. Chem. Bull.* – 2004. – V. 53. – № 2. – P. 351–357.
54. Shchegolikhina O., Pozdniakova Y., Antipin M., Katsoulis D., Auner N. and Herrschaft B. Synthesis and Structure of Sodium Phenylsiloxanolate // *Organometallics.* – 2000. – V. 19. – № 6. – P. 1077–1082.
55. Pozdniakova Y.A., Lyssenko K.A., Korlyukov A.A., Blagodatskikh I. V., Auner N., Katsoulis D. and Shchegolikhina O.I. Alkali-Metal-Directed Hydrolytic Condensation of Trifunctional Phenylalkoxysilanes // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – V. 2004. – № 6. – P. 1253–1261.
56. Han J. and Zheng S. Highly Porous Polysilsesquioxane Networks via Hydrosilylative Polymerization of Macrocyclic Oligomeric Silsesquioxanes // *Macromolecules.* – 2008. – V. 41. – № 13. – P. 4561–4564.
57. Han J., Zhu L. and Zheng S. Synthesis and characterization of organic–inorganic macrocyclic molecular brushes with poly( $\epsilon$ -caprolactone) side chains // *Eur. Polym. J.* – 2012. – V. 48. – № 4. – P. 730–742.
58. Zhu L., Zhang C., Han J., Zheng S. and Li X. Formation of nanophases in epoxy thermosets containing an organic–inorganic macrocyclic molecular brush with poly( $\epsilon$ -caprolactone)-block-polystyrene side chains // *Soft Matter.* – 2012. – V. 8. – № 26. – P. 7062.
59. Han J. and Zheng S. Organic–inorganic hybrid brushes consisting of macrocyclic oligomeric silsesquioxane and poly( $\epsilon$ -caprolactone): Synthesis, characterization, and supramolecular inclusion complexation with  $\alpha$ -cyclodextrin // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2009. – V. 47. – № 24. – P. 6894–6907.
60. Wei K., Liu N., Li L. and Zheng S. A stereoregular macrocyclic oligomeric silsesquioxane bearing epoxide groups: synthesis and its nanocomposites with polybenzoxazine // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – № 94. – P. 77274–77287.
61. Yilgör İ. and McGrath J.E. Polysiloxane containing copolymers: A survey of recent developments // *Polysiloxane Copolymers/Anionic Polymerization.* – 2005. – P. 1–86.
62. Yilgor I., Riffle J.S. and McGrath J.E. Reactive Difunctional Siloxane Oligomers // *ACS Symposium Series.* – 1985. – P. 161–174.
63. Marciniak B. Hydrosilylation // *Earth / ed. Marciniak B. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009. Vol. 1. 424 p.*
64. Putzien S., Nuyken O. and Kühn F.E. Functionalized polysilalkylene siloxanes (polycarbosiloxanes) by hydrosilylation—Catalysis and synthesis // *Prog. Polym. Sci.* – 2010. – V. 35. – № 6. – P. 687–713.
65. Cohen C., Damiron D., Dkhil S. Ben, Drockenmuller E., Restagno F. and Léger L. Synthesis of well-defined poly(dimethylsiloxane) telechelics having nitrobenzoxadiazole fluorescent chain-ends via thiol-ene coupling // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2012. – V. 50. – № 9. – P. 1827–1833.

66. Burger C. and Kreuzer F.-H. Polysiloxanes and Polymers Containing Siloxane Groups // *Silicon in Polymer Synthesis*. – 1996. № 1. – P. 113–222.
67. Morgan G.T. Researches on residual affinity and coordination. Part XXI. Boron  $\beta$ -diketone difluorides // *J. Chem. Soc.* – 1924. – V. 125. – P. 1963–1967.
68. Brown M.D. and Bladon P. Spectroscopy and Structure of (1,3-Diketonato)boron Difluorides and Related Compounds // *J. Chem. Soc.* – 1969. – P. 526–532.
69. Cogné-Laage E., Allemand J.F., Ruel O., Baudin J.B., Croquette V., Blanchard-Desce M. and Jullien L. Diaroyl(methanato)boron Difluoride Compounds as Medium-Sensitive Two-Photon Fluorescent Probes // *Chem. Eur. J.* – 2004. – V. 10. – № 6. – P. 1445–1455.
70. Lanoë P.-H., Mettra B., Liao Y.Y., Calin N., D'Aléo A., Namikawa T., Kamada K., Fages F., Monnereau C. and Andraud C. Theoretical and Experimental Study on Boron  $\beta$ -Diketonate Complexes with Intense Two-Photon-Induced Fluorescence in Solution and in the Solid State // *ChemPhysChem*. – 2016. – V. 17. – № 14. – P. 2128–2136.
71. Ono K., Yoshikawa K., Tsuji Y., Yamaguchi H., Uozumi R., Tomura M., Taga K. and Saito K. Synthesis and photoluminescence properties of BF<sub>2</sub> complexes with 1,3-diketone ligands // *Tetrahedron*. – 2007. – V. 63. – № 38. – P. 9354–9358.
72. Zhang X. and Zhang G. Hydrochromic fluorescence of organo-boronium-avobenzene complexes // *Anal. Methods*. – 2012. – V. 4. – № 9. – P. 2641–2643.
73. Hauser C.R. and Eby C.J. The Conversion of  $\beta$ -Ketonitriles to  $\beta$ -Ketoamides by Boron Fluoride in Aqueous Acetic Acid and by Polyphosphoric Acid // *J. Am. Chem. Soc.* – 1957. – V. 79. – № 3. – P. 725–727.
74. Wolfe J.F. and Mao C. Reaction of Benzoylacetonitrile and  $\alpha$ -Benzoylphenylacetonitrile with Acetic Anhydride in the Presence of Boron Trifluoride // *J. Org. Chem.* – 1966. – V. 31. – № 9. – P. 3069–3070.
75. Durden J.A. and Crosby D.G. The Boron Trifluoride Catalyzed Reaction of Acetophenone with Acetic Anhydride // *J. Org. Chem.* – 1965. – V. 30. – № 5. – P. 1684–1687.
76. Sagredos A.N. Beitrag zur Gewinnung von  $\beta$ -Diketonen über ihre Bordifluorid-Komplexe // *Justus Liebigs Ann. Chem.* – 1966. – V. 700. – № 1. – P. 29–31.
77. Donatus J., -Buchberg M. and Sagredos A.N. Über die Bildung alkylierter  $\gamma$ -Pyrone bei der mit Bortrifluorid katalysierten Kondensation von Carbonsäureanhydriden und Ketonen // *Justus Liebigs Ann. Chem.* – 1965. – V. 681. – № 1. – P. 118–122.
78. Mao C.-L., Frostick F.C., Man E.H., Manyik R.M., Wells R.L. and Hauser C.R. Dual formation of  $\beta$ -diketones from methylene ketones and acetic anhydride by means of boron trifluoride. Improved method of synthesis of certain  $\beta$ -diketones // *J. Org. Chem.* – 1969. – V. 34. – № 5. – P. 1425–1429.
79. Reynolds G.A., Van Allan J.A. and Seidel A.K. Synthesis of chromones // *J. Heterocycl. Chem.* – 1979. – V. 16. – № 2. – P. 369–370.
80. Tavares D.F., O'Sullivan W.I. and Hauser C.R. Acetylation of Benzenesulfonylacetone with Acetic Anhydride by Means of Boron Fluoride to Form the Terminal Methyl Derivative 1,2 // *J. Org. Chem.* – 1962. – V. 27. – № 4. – P. 1251–1254.

81. Vanallan J.A. and Reynolds G.A. The Reactions of 2,2-Difluoro-4-methylnaphtho[1,2-e]-1,3,2-dioxaborin and Its [2,1-e] Isomer with Carbonyl Compounds and with Aniline // *J. Heterocycl. Chem.* – 1969. – V. 6. – № 1. – P. 29–35.
82. Kästner D. Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie 14. Das Borfluorid als Katalysator bei chemischen Reaktionen // *Angew. Chemie.* – 1941. – V. 54. – № 25–26. – P. 296–304.
83. McOmie J.F.W. and Tute M.S. A New Synthesis of Cluvatol and of Sorbicillin. // *J. Chem. Soc.* – 1958. – P. 3226–3227.
84. Young F.G., Frostick F.C., Sanderson J.J. and Hauser C.R. Conversion of Ketone Enol Esters to  $\gamma$ -Diketones by Intramolecular Thermal Rearrangement and by Intermolecular Acylations using Boron Fluoride // *J. Am. Chem. Soc.* – 1950. – V. 72. – № 8. – P. 3635–3642.
85. Hauser C.R. and Man E.H. Evidence for the intermolecular mechanism of the fries reaction. Some exchange experiments // *J. Org. Chem.* – 1952. – V. 17. – № 3. – P. 390–396.
86. Youssefeyeh R.D. Acylations of Ketals and Enol Ethers // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – V. 85. – № 23. – P. 3901–3902.
87. House H.O. and Reif D.J. The Rearrangement of  $\alpha,\beta$ -Epoxy Ketones. II. Migratory Aptitudes 1 // *J. Am. Chem. Soc.* – 1955. – V. 77. – № 24. – P. 6525–6532.
88. House H.O., Reif D.J. and Wasson R.L. The Rearrangement of  $\alpha,\beta$ -Epoxy Ketones. VI. 1,1-Disubstituted Ethylene Oxides // *J. Am. Chem. Soc.* – 1957. – V. 79. – № 10. – P. 2490–2495.
89. House H.O. and Reif D.J. The Rearrangement of  $\alpha,\beta$ -Epoxy Ketones. VII. The  $\alpha$ -Ethylbenzalacetophenone Oxide System // *J. Am. Chem. Soc.* – 1957. – V. 79. – № 24. – P. 6491–6495.
90. House H.O. The Rearrangement of  $\alpha,\beta$ -Epoxy Ketones. III. The Intramolecular Nature of the Rearrangement // *J. Am. Chem. Soc.* – 1956. – V. 78. – № 10. – P. 2298–2302.
91. Truong T.-T., Brenner V., Ledoux G. and Tran-Thi T.-H. Exciplexes or ground state complexes of (dibenzoylmethanato)boron difluoride and benzene derivatives? A study of their optical properties revisited via liquid state investigations and structure calculations // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2006. – V. 5. – № 7. – P. 686.
92. Mirochnik A.G., Bukvetskii B. V., Gukhman E. V., Zhikhareva P.A. and Karasev V.E. Crystal structure and excimer fluorescence of dibenzoylmethanatorboron difluoride // *Russ. Chem. Bull.* – 2001. – V. 50. – № 9. – P. 1612–1615.
93. Fabian J. and Hartmann H. 1,3,2-Dioxaborines as potential components in advanced materials-a theoretical study on electron affinity // *J. Phys. Org. Chem.* – 2004. – V. 17. – № 5. – P. 359–369.
94. Guerro M., Roisnel T. and Lorcy D. Tetrathiafulvalenyl-acetylacetonate complexes of difluoroboron // *Tetrahedron.* – 2009. – V. 65. – № 31. – P. 6123–6127.
95. Rohde D., Yan C.J. and Wan L.J. C-H...F hydrogen bonding: The origin of the self-assemblies of bis(2,2'-difluoro-1,3,2-dioxaborine) // *Langmuir.* – 2006. – V. 22. – № 10. – P. 4750–4757.
96. Tanaka K. and Chujo Y. Recent progress of optical functional nanomaterials based on organoboron complexes with  $\beta$ -diketonate, ketoiminate and diiminate // *NPG Asia Mater.* – 2015. – V. 7. – № 11. – P. e223–e223.

97. Gorlitz G. and Hartmann H. On the Formation and Solvolysis of 4-Aryl-2,2-difluoro-6-methyl-1,3,2-(2H)-dioxaborines // *Heteroat. Chem.* – 1997. – V. 8. – № 2. – P. 147–155.
98. Toporcer L.H., Dessy R.E. and Green S.I. The Preparation and Properties of Some Tetracoordinate Boron Compounds. The Pseudo-Metal Ion Concept // *Inorg. Chem.* – 1965. – V. 4. – № 11. – P. 1649–1655.
99. Mirochnik A.G., Gukhman E. V., Karasev V.E. and Zhikhareva P.A. Fluorescence and photochemical properties of crystalline boron difluorides  $\beta$ -diketonato // *Russ. Chem. Bull.* – 2000. – V. 49. – № 6. – P. 1024–1027.
100. Chow Y.L., Johansson C.I., Zhang Y., Gautron R., Yang L., Rassat A. and Yang S. Spectroscopic and electrochemical properties of 1,3-diketonatoboron derivatives // *J. Phys. Org. Chem.* – 1996. – V. 9. – № 1. – P. 7–16.
101. Chen P.-Z., Niu L.-Y., Chen Y.-Z. and Yang Q.-Z. Difluoroboron  $\beta$ -diketonate dyes: Spectroscopic properties and applications // *Coord. Chem. Rev.* – 2017. – V. 350. – P. 196–216.
102. Mirochnik A.G., Bukvetskii B. V., Fedorenko E. V. and Karasev V.E. Crystal structures and excimer fluorescence of anisoylbenzoylmethanoboron and dianisoylmethanoboron difluorides // *Russ. Chem. Bull.* – 2004. – V. 53. – № 2. – P. 291–296.
103. Mirochnik A.G., Bukvetskii B. V., Gukhman E. V., Zhikhareva P. a and Karasev V.E. Crystal structure and fluorescence properties of p-nitrobenzoylanisoylmethane and its complex with boron difluoride // *Russ. Chem. Bull.* – 2002. – V. 51. – № 9. – P. 1715–1719.
104. Mirochnik A.G., Fedorenko E. V., Karpenko A.A., Gizzatulina D.A. and Karasev V.E. Size-dependent fluorescence of dibenzoylmethanate and ditoluylmethanate of boron difluoride // *Luminescence.* – 2007. – V. 22. – № 3. – P. 195–198.
105. Mirochnik A.G., Fedorenko E. V., Kaidalova T.A., Merkulov E.B., Kuryavyi V.G., Galkin K.N. and Karasev V.E. Reversible luminescence thermochromism and phase transition in crystals of thiophenylacetylacetonatoboron difluoride // *Journal of Luminescence.* – 2008. – V. 128. – № 11. – P. 1799–1802.
106. Bukvetskii B. V., Fedorenko E. V., Mirochnik A.G. and Karasev V.E. Crystal Structure of Boron Difluoride 3-Phenylthiopentane-2,4-dionate.  $\pi$ -Stacking Interactions and Luminescence of Boron Difluoride Acetyl Acetonates // *J. Struct. Chem.* – 2007. – V. 48. – № 6. – P. 1148–1151.
107. Ilge H.-D., Kozmenko M.V. and Kuzmin M.G. Spectroscopy, photophysics and photochemistry of 1,3-diketoboronates VI: The exciplexes of 2-naphthyl-substituted 1,3-diketoboronates // *J. Photochem.* – 1987. – V. 36. – № 1. – P. 27–37.
108. Mirochnik A.G., Fedorenko E. V., Kuryavyi V.G., Bukvetskii B. V. and Karasev V.E. Luminescence and Reversible Luminescence Thermochromism of Bulk and Microcrystals of Dibenzoylmethanoboron Difluoride // *J. Fluoresc.* – 2006. – V. 16. – № 3. – P. 279–286.
109. Zhang G., Lu J., Sabat M. and Fraser C.L. Polymorphism and Reversible Mechanochromic Luminescence for Solid-State Difluoroboron Avobenzene // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – № 7. – P. 2160–2162.
110. Frath D., Massue J., Ulrich G. and Ziessel R. Luminescent materials: Locking  $\pi$ -conjugated and

- heterocyclic ligands with boron(III) // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – № 9. – P. 2290–2310.
111. Li D., Zhang H. and Wang Y. Four-coordinate organoboron compounds for organic light-emitting diodes (OLEDs) // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – № 21. – P. 8416.
112. Morris W.A., Liu T. and Fraser C.L. Mechanochromic luminescence of halide-substituted difluoroboron  $\beta$ -diketonate dyes // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – V. 3. – № 2. – P. 352–363.
113. Louis M., Piñero García C., Brosseau A., Allain C. and Métivier R. Mechanofluorochromism of a Difluoroboron- $\beta$ -Diketonate Derivative at the Nanoscale // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2019. – V. 10. – № 16. – P. 4758–4762.
114. Liu W., Wang Y., Ge G., Ma L., Ren L. and Zhang Y. Design, synthesis, photophysical properties and intrinsic mechanism of two difluoroboron  $\beta$ -diketonate complexes with TPE and N-alkyl pyrrole units // *Dye. Pigment.* – 2019. – V. 171. – P. 107704.
115. Fedorenko E. V., Mirochnik A.G. and Gerasimenko A. V. o-Hydroxydibenzoylmethanate of boron difluoride: A complex with multi-stimuli-responsive emission effects // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2019. – V. 223. – P. 117367.
116. Zhang L., Ma L.-L., Wang X. and Zhao X.-Y. Dependence of mechanofluorochromic property at room temperature on alkyl chain structure for  $\beta$ -diketone boron complex and its polymer blend film // *J. Lumin.* – 2019. – V. 214. – P. 116560.
117. Yoshii R., Suenaga K., Tanaka K. and Chujo Y. Mechanofluorochromic Materials Based on Aggregation-Induced Emission-Active Boron Ketoimines: Regulation of the Direction of the Emission Color Changes // *Chem. Eur. J.* – 2015. – V. 21. – № 19. – P. 7231–7237.
118. Zhang Z., Wu Z., Sun J., Yao B., Zhang G., Xue P. and Lu R. Mechanofluorochromic properties of  $\beta$ -iminoenolate boron complexes tuned by the electronic effects of terminal phenothiazine and phenothiazine-S,S-dioxide // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – V. 3. – № 19. – P. 4921–4932.
119. Sagawa T., Ito F., Sakai A., Ogata Y., Tanaka K. and Ikeda H. Substituent-dependent backward reaction in mechanofluorochromism of dibenzoylmethanateboron difluoride derivatives // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2016. – V. 15. – № 3. – P. 420–430.
120. Kononevich Y.N., Temnikov M.N., Korlyukov A.A., Volodin A.D., Dorovatovskii P. V., Sazhnikov V.A., Safonov A.A., Ionov D.S., Ivanov A.A., Surin N.M., et al. Tetrahedral Silicon-Centered Dibenzoylmethanateboron Difluorides: Synthesis, Crystal Structure, and Photophysical Behavior in Solution and the Solid State // *Chempluschem.* – 2020. – V. 85. – № 6. – P. 1111–1119.
121. Wang F., DeRosa C.A., Daly M.L., Song D., Sabat M. and Fraser C.L. Multi-stimuli responsive luminescent azepane-substituted  $\beta$ -diketones and difluoroboron complexes // *Mater. Chem. Front.* – 2017. – V. 1. – № 9. – P. 1866–1874.
122. Liu M., Zhai L., Sun J., Xue P., Gong P., Zhang Z., Sun J. and Lu R. Multi-color solid-state luminescence of difluoroboron  $\beta$ -diketonate complexes bearing carbazole with mechanofluorochromism and thermofluorochromism // *Dye. Pigment.* – 2016. – V. 128. – P. 271–278.
123. Morris W.A., Kolpaczynska M. and Fraser C.L. Effects of  $\alpha$ -Substitution on Mechanochromic

- Luminescence and Aggregation-Induced Emission of Difluoroboron  $\beta$ -Diketonate Dyes // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – V. 120. – № 39. – P. 22539–22548.
124. Zhang H., Chen P.-Z., Niu L.-Y. and Yang Q.-Z. A difluoroboron  $\beta$ -diketonate-based luminescent material with tunable solid-state emission and thermally activated delayed fluorescence // *Mater. Chem. Front.* – 2020. – V. 4. – № 1. – P. 285–291.
125. Poon C.-T., Lam W.H., Wong H.-L. and Yam V.W.-W. A Versatile Photochromic Dithienylethene-Containing  $\beta$ -Diketonate Ligand: Near-Infrared Photochromic Behavior and Photoswitchable Luminescence Properties upon Incorporation of a Boron(III) Center // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – № 40. – P. 13992–13993.
126. Poon C.-T., Lam W.H. and Yam V.W.-W. Synthesis, Photochromic, and Computational Studies of Dithienylethene-Containing  $\beta$ -Diketonate Derivatives and Their Near-Infrared Photochromic Behavior Upon Coordination of a Boron(III) Center // *Chem. – A Eur. J.* – 2013. – V. 19. – № 10. – P. 3467–3476.
127. Li Z., Pei Y., Hou S., Dai Y., Liu D., Zhu J., Zhu Y.-P. and Liu X. Dithienylethene-bridged difluoroboron  $\beta$ -diketonate dyes: Optical switching behaviors and triple sensing for volatile amine vapors // *Dye. Pigment.* – 2020. – V. 179. – P. 108419.
128. Li Z., Xie Y., Zhu M., Song Y., Qin M. and Hu X. Dithienylethene-functionalized difluoroboron  $\beta$ -diketonate complexes: Synthesis, photophysical properties and NIR photochromism // *Opt. Mater. (Amst).* – 2019. – V. 94. – P. 257–265.
129. Li Z., Wang Y., Li M., Chen H., Xie Y., Li P., Guo H. and Ya H. Solvent-dependent and visible light-activated NIR photochromic dithienylethene modified by difluoroboron  $\beta$ -diketonates as fluorescent turn-on pH sensor // *Dye. Pigment.* – 2019. – V. 162. – P. 339–347.
130. Li Z., Li M., Liu G., Wang Y., Kang G., Li C. and Guo H. Synthesis, photophysical properties and NIR photochromism of photoresponsive difluoroboron  $\beta$ -diketonate complex based on dithienylethene unit // *Dye. Pigment.* – 2019. – V. 160. – P. 597–603.
131. Hu J., He Z., Wang Z., Li X., You J. and Gao G. A simple approach to aggregation-induced emission in difluoroboron dibenzoylmethane derivatives // *Tetrahedron Lett.* – 2013. – V. 54. – № 32. – P. 4167–4170.
132. Gao H., Xu D., Liu X., Han A., Zhou L., Zhang C., Li Z. and Dang J. Tetraphenylethene-based  $\beta$ -diketonate boron complex: Efficient aggregation-induced emission and high contrast mechanofluorochromism // *Dye. Pigment.* – 2017. – V. 139. – P. 157–165.
133. Wang J.-X., Zhang T.-S., Zhu X., Li C.-X., Dong L., Cui G. and Yang Q.-Z. Organic Thermometers Based on Aggregation of Difluoroboron  $\beta$ -Diketonate Chromophores // *J. Phys. Chem. A.* – 2020. – V. 124. – № 48. – P. 10082–10089.
134. Jiang Q., Zhang M., Wang Z., Song J., Yang Y., Li W., Gu W., Xu X., Xu H. and Wang S. Nopinone-based aggregation-induced emission (AIE)-active difluoroboron  $\beta$ -diketonate complex: photophysical, electrochemical and electroluminescence properties // *RSC Adv.* – 2018. – V. 8. – № 52. – P. 30055–30060.
135. Mizuno Y., Yisilamu Y., Yamaguchi T., Tomura M., Funaki T., Sugihara H. and Ono K.

- (Dibenzoylmethanato)boron Difluoride Derivatives Containing Triphenylamine Moieties: A New Type of Electron-Donor/ $\pi$ -Acceptor System for Dye-Sensitized Solar Cells // *Chem. - A Eur. J.* – 2014. – V. 20. – № 41. – P. 13286–13295.
136. Li P., Liang Q., Hong E.Y.-H., Chan C.-Y., Cheng Y.-H., Leung M.-Y., Chan M.-Y., Low K.-H., Wu H. and Yam V.W.-W. Boron(III)  $\beta$ -diketonate-based small molecules for functional non-fullerene polymer solar cells and organic resistive memory devices // *Chem. Sci.* – 2020. – V. 11. – № 42. – P. 11601–11612.
137. Zhang G., Chen J., Payne S.J., Kooi S.E., Demas J.N. and Fraser C.L. Multi-Emissive Difluoroboron Dibenzoylmethane Polylactide Exhibiting Intense Fluorescence and Oxygen-Sensitive Room-Temperature Phosphorescence // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – № 29. – P. 8942–8943.
138. Pfister A., Zhang G., Zareno J., Horwitz A.F. and Fraser C.L. Boron Polylactide Nanoparticles Exhibiting Fluorescence and Phosphorescence in Aqueous Medium // *ACS Nano.* – 2008. – V. 2. – № 6. – P. 1252–1258.
139. Zhang G., Palmer G.M., Dewhirst M.W. and Fraser C.L. A dual-emissive-materials design concept enables tumour hypoxia imaging // *Nat. Mater.* – 2009. – V. 8. – № 9. – P. 747–751.
140. Kersey F.R., Zhang G., Palmer G.M., Dewhirst M.W. and Fraser C.L. Stereocomplexed Poly(lactic acid)–Poly(ethylene glycol) Nanoparticles with Dual-Emissive Boron Dyes for Tumor Accumulation // *ACS Nano.* – 2010. – V. 4. – № 9. – P. 4989–4996.
141. Zhuang M., Joshi S., Sun H., Batabyal T., Fraser C.L. and Kapur J. Difluoroboron  $\beta$ -diketonate polylactic acid oxygen nanosensors for intracellular neuronal imaging // *Sci. Rep.* – 2021. – V. 11. – № 1. – P. 1076.
142. DeRosa C.A., Seaman S.A., Mathew A.S., Gorick C.M., Fan Z., Demas J.N., Peirce S.M. and Fraser C.L. Oxygen Sensing Difluoroboron  $\beta$ -Diketonate Polylactide Materials with Tunable Dynamic Ranges for Wound Imaging // *ACS Sensors.* – 2016. – V. 1. – № 11. – P. 1366–1373.
143. DeRosa C.A., Hiroto S. and Fraser C.L. Amplified Heavy-Atom Free Phosphorescence from meta-Dimethoxy Difluoroboron  $\beta$ -Diketonate Charge-Transfer Materials // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – V. 123. – № 33. – P. 20488–20496.
144. DeRosa C.A., Daly M.L., Kerr C. and Fraser C.L. Methoxy-Substituted Difluoroboron Benzoylacetate Complexes with Color-Tunable Phosphorescence // *ChemPhotoChem.* – 2019. – V. 3. – № 1. – P. 31–36.
145. Liu T., Zhang G., Evans R.E., Trindle C.O., Altun Z., DeRosa C.A., Wang F., Zhuang M. and Fraser C.L. Phosphorescence Tuning through Heavy Atom Placement in Unsymmetrical Difluoroboron  $\beta$ -Diketonate Materials // *Chem. - A Eur. J.* – 2018. – V. 24. – № 8. – P. 1859–1869.
146. Zhai L., Shu Y., Sun J., Sun M., Song Y. and Lu R. Spirofluorene-Cored Difluoroboron  $\beta$ -Diketonate Complexes with Terminal Carbazole: Synthesis, Self-Assembling, and Fluorescent Sensory Properties // *European J. Org. Chem.* – 2019. – V. 2019. – № 20. – P. 3093–3100.
147. Sun J., Qian C., Xu S., Jia X., Zhai L., Zhao J. and Lu R. H- and J-aggregates formed from a nontraditional  $\pi$ -gelator depending on the solvent polarity for the detection of amine vapors // *Org. Biomol. Chem.* – 2018. – V. 16. – № 40. – P. 7438–7445.

148. Tamilarasan D., Suhasini R., Thiagarajan V. and Balamurugan R. Reversible Addition of Cyanide to Triphenylamine Attached Difluoroboron  $\beta$ -Diketonate Facilitated Selective Colorimetric and Fluorimetric Detection of Cyanide Ion // *European J. Org. Chem.* – 2020. № 8. – P. 993–1000.
149. Wang J.-X., Yu Y.-S., Niu L.-Y., Zou B., Wang K. and Yang Q.-Z. A difluoroboron  $\beta$ -diketonate based thermometer with temperature-dependent emission wavelength // *Chem. Commun.* – 2020. – V. 56. – № 46. – P. 6269–6272.
150. Chow Y.L. and Johansson C.I. Exciplexes of (dibenzoylmethanato)boron/benzenes: The control of exciplex electronic structure // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – № 49. – P. 17558–17565.
151. Chow Y.L. and Johansson C.J. Exciplex binding energy and kinetic rate constants of the interaction between singlet excited state (dibenzoylmethanato)boron difluoride and substituted benzenes // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – № 49. – P. 17566–17572.
152. Ionov D.S., Yurasik G.A., Kononevich Y.N., Surin N.M., Svidchenko E.A., Sazhnikov V.A., Muzafarov A.M. and Alfimov M.V. Ink-Jet Printing of Chemosensing Layers Based on Surface-Functionalized Silica Nanoparticles // *Nanotechnologies Russ.* – 2017. – V. 12. – № 7–8. – P. 338–351.
153. Kononevich Y.N., Sazhnikov V.A., Belova A.S., Korlyukov A.A., Volodin A.D., Safonov A.A., Yurasik G.A., Ionov D.S. and Muzafarov A.M. Turn-on exciplex fluorescence induced by complexation of nonfluorescent pentafluorinated dibenzoylmethanato boron difluoride with benzene and its derivatives // *New J. Chem.* – 2019. – V. 43. – № 35. – P. 13725–13734.
154. Sazhnikov V.A., Aristarkhov V.M., Mirochnik A.G., Fedorenko E. V. and Alfimov M. V. Fluorescence quenching of silica gel-adsorbed (Dibenzoylmethanato)boron difluoride by polar solvent vapor // *Dokl. Phys. Chem.* – 2011. – V. 437. – № 1. – P. 35–37.
155. Sazhnikov V.A., Muzafarov A.M., Kopysov V.N., Aristarkhov V.M., Kononevich Y.N., Meshkov I.B., Voronina N. V. and Alfimov M. V. Silica Nanoparticles with Covalently Attached Fluorophore as Selective Analyte-responsive Supramolecular Chemoreceptors // *Nanotechnologies Russ.* – 2012. – V. 7. – № 1–2. – P. 6–14.
156. Ionov D.S., Sazhnikov V.A., Yurasik G.A., Safonov A.A., Kononevich Y.N. and Alfimov M. V. Exciplexes of Fluorinated and Methylated Derivatives of Dibenzoylmethanato boron Difluoride with Benzene and Toluene on the Surface of Trimethylsilylated Aerosil // *High Energy Chem.* – 2018. – V. 52. – № 6. – P. 485–491.
157. Kononevich Y.N., Surin N.M., Sazhnikov V.A., Svidchenko E.A., Aristarkhov V.M., Safonov A.A., Bagaturyants A.A., Alfimov M. V. and Muzafarov A.M. Synthesis and photophysical properties of halogenated derivatives of (dibenzoylmethanato)boron difluoride // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2017. – V. 175. – P. 177–184.
158. Arias Espinoza J.D., Sazhnikov V., Smits E.C.P., Ionov D., Kononevich Y., Yakimets I., Alfimov M. and Schoo H.F.M. Gas Response Behaviour and Photochemistry of Borondiketonate in Acrylic Polymer Matrices for Sensing Applications // *J. Fluoresc.* – 2014. – V. 24. – № 6. – P. 1735–1744.
159. Ionov D.S., Sazhnikov V.A., Yurasik G.A., Antonov A. V., Kononevich Y.N. and Alfimov M. V. Model of the formation of dibenzoylmethanato boron difluoride exciplexes with aromatic

- hydrocarbons on silica surface // *High Energy Chem.* – 2015. – V. 49. – № 3. – P. 183–188.
160. Ionov D., Yurasik G., Kononevich Y., Sazhnikov V., Muzafarov A. and Alfimov M. Simple Fluorescent Sensor for Simultaneous Selective Quantification of Benzene, Toluene and Xylene in a Multicomponent Mixture // *Procedia Eng.* – 2016. – V. 168. – P. 341–345.
161. Ionov D.S., Yurasik G.A., Molchanov S.P., Sazhnikov V.A., Aristarkhov V.M., Kononevich Y.N., Meshkov I.B., Voronina N. V., Muzafarov A.M. and Alfimov M. V. Preparation of chemosensor materials based on silica nanoparticles with covalently anchored fluorophores by inkjet printing // *Nanotechnologies Russ.* – 2016. – V. 11. – № 7–8. – P. 444–453.
162. Chow Y.L., Cheng X. and Johansson C.I. Molecular interactions of dibenzoylmethanoboron difluoride (DBMBF<sub>2</sub>) in the excited and ground states in solution // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 1991. – V. 57. – № 1–3. – P. 247–255.
163. Sakai A., Tanaka M., Ohta E., Yoshimoto Y., Mizuno K. and Ikeda H. White light emission from a single component system: remarkable concentration effects on the fluorescence of 1,3-diaroylmethanoboron difluoride // *Tetrahedron Lett.* – 2012. – V. 53. – № 32. – P. 4138–4141.
164. Kamtekar K.T., Monkman A.P. and Bryce M.R. Recent Advances in White Organic Light-Emitting Materials and Devices (WOLEDs) // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22. – № 5. – P. 572–582.
165. Mukherjee S. and Thilagar P. Organic white-light emitting materials // *Dye. Pigment.* – 2014. – V. 110. – P. 2–27.
166. Hu J.-Y., Pu Y.-J., Nakata G., Kawata S., Sasabe H. and Kido J. A single-molecule excimer-emitting compound for highly efficient fluorescent organic light-emitting devices // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – № 67. – P. 8434.
167. Thirion D., Romain M., Rault-Berthelot J. and Poriel C. Intramolecular excimer emission as a blue light source in fluorescent organic light emitting diodes: a promising molecular design // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – № 15. – P. 7149.
168. Hu J.-Y., Pu Y.-J., Yamashita Y., Satoh F., Kawata S., Katagiri H., Sasabe H. and Kido J. Excimer-emitting single molecules with stacked  $\pi$ -conjugated groups covalently linked at the 1,8-positions of naphthalene for highly efficient blue and green OLEDs // *J. Mater. Chem. C.* – 2013. – V. 1. – № 24. – P. 3871.
169. Shimizu K., Okuma A., Katsumi S., Ito F. and Kobatake S. Synthesis and multicolor emission properties of polystyrene with difluoroboron avobenzene complexes at side chains // *Dye. Pigment.* – 2020. – V. 177. – P. 108283.
170. Forster T. and Kasper K. Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz. // *Zeitschrift für Phys. Chemie.* – 1954. – V. 1. – № 5–6. – P. 275–277.
171. Birks J.B. Excimers and Exciplexes // *Nature.* – 1967. – V. 214. – № 5094. – P. 1187–1190.
172. Birks J.B. Excimers // *Reports Prog. Phys.* – 1975. – V. 38. – № 8. – P. 903–974.
173. Birks J.B. and Christophorou L.G. Excimer Formation in Polycyclic Hydrocarbons and their Derivatives // *Nature.* – 1963. – V. 197. – № 4872. – P. 1064–1065.
174. Stevens B. and Hutton E. Radiative Life-time of the Pyrene Dimer and the Possible Role of Excited Dimers in Energy Transfer Processes // *Nature.* – 1960. – V. 186. – № 4730. – P. 1045–1046.

175. Birks J.B., Dyson D.J. and Munro I.H. 'Excimer' fluorescence II. Lifetime studies of pyrene solutions // *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* – 1963. – V. 275. – № 1363. – P. 575–588.
176. Birks J.B. and Christophorou L.G. Excimer fluorescence spectra of pyrene derivatives // *Spectrochim. Acta.* – 1963. – V. 19. – № 2. – P. 401–410.
177. Drummen G. Fluorescent Probes and Fluorescence (Microscopy) Techniques — Illuminating Biological and Biomedical Research // *Molecules.* – 2012. – V. 17. – № 12. – P. 14067–14090.
178. Winnik F.M. Photophysics of preassociated pyrenes in aqueous polymer solutions and in other organized media // *Chem. Rev.* – 1993. – V. 93. – № 2. – P. 587–614.
179. Kadyan A. and Pandey S. Microviscosity Offered by Ionic Liquids and Ionic Liquid–Glycol Mixtures Is Probe Dependent // *J. Phys. Chem. B.* – 2017. – V. 121. – № 5. – P. 1081–1091.
180. Maçanita A.L. and Zachariasse K.A. Viscosity Dependence of Intramolecular Excimer Formation with 1,5-Bis(1-pyrenylcarboxy)pentane in Alkane Solvents as a Function of Temperature // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – V. 115. – № 15. – P. 3183–3195.
181. Trivedi S. and Pandey S. Interactions within a [Ionic Liquid + Poly(ethylene glycol)] Mixture Revealed by Temperature-Dependent Synergistic Dynamic Viscosity and Probe-Reported Microviscosity // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – V. 115. – № 22. – P. 7405–7416.
182. Rai R. and Pandey S. Excimer formation of 6-(1-pyrenyl)hexyl-11(1-pyrenyl)undecanoate within an ionic liquid and cosolvent-modified ionic liquid mixture // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – № 7. – P. 2389.
183. Döller E. and Förster. Der Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz des Pyrens // *Zeitschrift für Phys. Chemie.* – 1962. – V. 34. – № 1–4. – P. 132–150.
184. Birks J.B. and Christophorou L.G. Excimer Fluorescence of Aromatic Hydrocarbons in Solution // *Nature.* – 1962. – V. 194. – № 4827. – P. 442–444.
185. Barashkov N.N., Sakhno T. V, Nurmukhametov R.N. and Khakhel' O.A. Excimers of organic molecules // *Russ. Chem. Rev.* – 1993. – V. 62. – № 6. – P. 539–552.
186. Smith T.A. Time-Resolved Fluorescence / Measurements in Polymer Science // *Encyclopedia of Modern Optics.* – 2005. – P. 184–192.
187. Hirayama F. Intramolecular Excimer Formation. I. Diphenyl and Triphenyl Alkanes // *J. Chem. Phys.* – 1965. – V. 42. – № 9. – P. 3163–3171.
188. Jones P.F. and Nicol M. Excimer Fluorescence of Crystalline Anthracene and Naphthalene Produced by High Pressure // *J. Chem. Phys.* – 1965. – V. 43. – № 10. – P. 3759–3760.
189. Jones P.F. and Nicol M. Fluorescence of Doped Crystals of Anthracene, Naphthalene, and Phenanthrene under High Pressures: The Role of Excimers in Energy Transfer to the Guest Molecules // *J. Chem. Phys.* – 1968. – V. 48. – № 12. – P. 5457–5464.
190. Jones P.F. and Nicol M. Excimer Emission of Naphthalene, Anthracene, and Phenanthrene Crystals Produced by Very High Pressures // *J. Chem. Phys.* – 1968. – V. 48. – № 12. – P. 5440–5447.
191. Nicol M., Vernon M. and Woo J.T. Raman spectra and defect fluorescence of anthracene and naphthalene crystals at high pressures and low temperatures // *J. Chem. Phys.* – 1975. – V. 63. – № 5. – P. 1992–1999.

192. Uchida K., Tanaka M. and Tomura M. Excimer emission of crystalline naphthalene // *J. Lumin.* – 1979. – V. 20. – № 4. – P. 409–414.
193. Birks J.B. and Aladekomo J.B. Excimer fluorescence spectra of aromatic liquids // *Spectrochim. Acta.* – 1964. – V. 20. – № 1. – P. 15–21.
194. Narayan B., Nagura K., Takaya T., Iwata K., Shinohara A., Shinmori H., Wang H., Li Q., Sun X., Li H., et al. The effect of regioisomerism on the photophysical properties of alkylated-naphthalene liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2018. – V. 20. – № 5. – P. 2970–2975.
195. Castanheira E.M.S. and Martinho J.M.G. Solvatochromic shifts of naphthalene and pyrene excimers // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 1994. – V. 80. – № 1–3. – P. 151–156.
196. Aladekomo J.B. and Birks J.B. ‘Excimer’ fluorescence VII. Spectral studies of naphthalene and its derivatives // *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* – 1965. – V. 284. – № 1399. – P. 551–565.
197. Engeser M., Fabbrizzi L., Licchelli M. and Sacchi D. A fluorescent molecular thermometer based on the nickel(II) high-spin/low-spin interconversion // *Chem. Commun.* – 1999 № 13. – P. 1191–1192.
198. Vera M., Santacruz Ortega H., Inoue M. and Machi L. Bichromophoric naphthalene derivatives of diethylenetriaminepentaacetate (DTPA): fluorescent response to  $H^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , and  $Cd^{2+}$  // *Supramol. Chem.* – 2019. – V. 31. – № 5. – P. 336–348.
199. Mohanambe L. and Vasudevan S. Aromatic Molecules in Restricted Geometries: Photophysics of Naphthalene Included in a Cyclodextrin Functionalized Layered Solid // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – № 47. – P. 22523–22529.
200. Kawakami J., Komai Y., Sumori T., Fukushi A., Shimozaki K. and Ito S. Intramolecular excimer formation and complexing behavior of 1,n-bis(naphthalenecarboxy)oxaalkanes as fluorescent chemosensors for calcium and barium ions // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2001. – V. 139. – № 1. – P. 71–78.
201. Picraux L.B., Weldon B.T. and McCusker J.K. Intramolecular Excimer Formation in a Naphthalene-Appended Dinuclear Iron–Oxo Complex // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – № 2. – P. 273–282.
202. Banerjee A., Sahana A., Guha S., Lohar S., Hauli I., Mukhopadhyay S.K., Sanmartín Matalobos J. and Das D. Nickel(II)-Induced Excimer Formation of a Naphthalene-Based Fluorescent Probe for Living Cell Imaging // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – № 10. – P. 5699–5704.
203. Xiang X., Wang D., Guo Y., Liu W. and Qin W. Photophysical study of a polyoxo ethylene linked naphthalene-based fluorescent chemosensor for  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  detection // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2013. – V. 12. – № 7. – P. 1232–1241.
204. Agarwal C. and Prasad E. Metal ion detection by naphthylthiourea derivatives through ‘turn-on’ excimer emission // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – № 16. – P. 8015.
205. Adhikari S., Mandal S., Ghosh A., Guria S. and Das D. Sn(II) induced concentration dependent dynamic to static excimer conversion of a conjugated naphthalene derivative // *Dalt. Trans.* – 2015. – V. 44. – № 32. – P. 14388–14393.
206. Pina J., Seixas de Melo J., Pina F., Lodeiro C., Lima J.C., Parola A.J., Soriano C., Clares M.P., Albelda M.T., Aucejo R., et al. Spectroscopy and Coordination Chemistry of a New

- Bisnaphthalene–Bisphenanthroline Ligand Displaying a Sensing Ability for Metal Cations // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – № 21. – P. 7449–7458.
207. Machi L., Santacruz H., Sánchez M. and Inoue M. Bichromophoric Naphthalene Derivatives of Ethylenediaminetetraacetate: Fluorescence from Intramolecular Excimer, Protonation and Complexation with Zn<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> // *Supramol. Chem.* – 2006. – V. 18. – № 7. – P. 561–569.
208. Chandross E.A. and Dempster C.J. Intramolecular excimer formation and fluorescence quenching in dinaphthylalkanes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – V. 92. – № 12. – P. 3586–3593.
209. Subudhi P.C. and Lim E.C. Conformational Difference Between Singlet and Triplet Excimers of Naphthalene as Revealed by Luminescence of 1,2-di- $\alpha$ -Naphthylethane // *Chem. Phys. Lett.* – 1976. – V. 44. – № 3. – P. 479–481.
210. Okajima S., Subudhi P.C. and Lim E.C. Triplet Excimer Formation and Phosphorescence in Fluid Solutions of Diarylalkanes: Excimer Phosphorescence of Dinaphthylalkanes and Monomer Phosphorescence of Diphenylpropane // *J. Chem. Phys.* – 1977. – V. 67. – № 10. – P. 4611–4615.
211. Chandross E.A. and Dempster C.J. Excimer fluorescence and dimer phosphorescence from a naphthalene sandwich pair // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – V. 92. – № 3. – P. 704–706.
212. Avouris P., Kordas J. and El-Bayoumi M.A. Time-resolved fluorescence study of intramolecular excimer interaction in dinaphthylpropane // *Chem. Phys. Lett.* – 1974. – V. 26. – № 3. – P. 373–376.
213. Hashimoto S. and Yamaji M. Observation of intramolecular singlet and triplet excimers of tethered naphthalene moieties under the geometric constraints imposed by the host framework of zeolites // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – V. 10. – № 21. – P. 3124.
214. Karatsu T., Shibata T., Nishigaki A., Kitamura A., Hatanaka Y., Nishimura Y., Sato S. and Yamazaki I.  $\pi$ - $\pi$  and  $\sigma$ - $\pi$  Interactions in  $\alpha,\omega$ -Di-(9-anthryl) and Di-(1-naphthyl) Oligosilanes Studied by Time-Resolved Fluorescence in Solution // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – № 44. – P. 12184–12191.
215. Imai K., Hatano S., Kimoto A., Abe J., Tamai Y. and Nemoto N. Optical and electronic properties of siloxane-bridged cyclic dimers with naphthylene or pyrenylene moieties // *Tetrahedron.* – 2010. – V. 66. – № 40. – P. 8012–8017.
216. Narikiyo H., Gon M., Tanaka K. and Chujo Y. Control of intramolecular excimer emission in luminophore-integrated ionic POSSs possessing flexible side-chains // *Mater. Chem. Front.* – 2018. – V. 2. – № 8. – P. 1449–1455.
217. González-Álvarez M.J., Méndez-Ardoy A., Benito J.M., García Fernández J.M. and Mendicuti F. Self-association of a naphthalene-capped- $\beta$ -cyclodextrin through cooperative strong hydrophobic interactions // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2011. – V. 223. – № 1. – P. 25–36.
218. Yana D., Shimizu T., Hamasaki K., Mihara H. and Ueno\* A. Double Naphthalene-Tagged Cyclodextrin-Peptide Capable of Exhibiting Guest-Induced Naphthalene Excimer Fluorescence // *Macromol. Rapid Commun.* – 2002. – V. 23. – № 1. – P. 11–15.
219. Tamura M., Gao D. and Ueno A. A series of polyrotaxanes containing  $\alpha$ -cyclodextrin and naphthalene-modified  $\alpha$ -cyclodextrin and solvent effects on the fluorescence quenching by terminal units // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* – 2001. – V. 33. – № 10. – P. 2012–2021.
220. Minato S., Osa T., Morita M., Nakamura A., Ikeda H., Toda F. and Ueno A. Intramolecular excimer

- formation and molecular recognition of modified cyclodextrins appended by two naphthalene rings // *Photochem. Photobiol.* – 1991. – V. 54. – № 4. – P. 593–597.
221. Grabner G., Rechthaler K., Mayer B., Köhler G. and Rotkiewicz K. Solvent Influences on the Photophysics of Naphthalene: Fluorescence and Triplet State Properties in Aqueous Solutions and in Cyclodextrin Complexes // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104. – № 7. – P. 1365–1376.
222. Antony Muthu Prabhu A., Subramanian V.K. and Rajendiran N. Excimer formation in inclusion complexes of  $\beta$ -cyclodextrin with salbutamol, sotalol and atenolol: Spectral and molecular modeling studies // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2012. – V. 96. – P. 95–107.
223. Ikeda H., Nakamura M., Ise N., Oguma N., Nakamura A., Ikeda T., Toda F. and Ueno A. Fluorescent Cyclodextrins for Molecule Sensing: Fluorescent Properties, NMR Characterization, and Inclusion Phenomena of N-Dansylleucine-Modified Cyclodextrins // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – № 45. – P. 10980–10988.
224. Kano K., Takenoshita I. and Ogawa T. Fluorescence quenching of pyrene and naphthalene in aqueous cyclodextrin solutions. Evidence of three-component complex formation // *J. Phys. Chem.* – 1982. – V. 86. – № 10. – P. 1833–1838.
225. Nazarov V.B., Avakyan V.G., Vershinnikova T.G., Alfimov M. V and Rudyak V.Y. Inclusion complexes naphthalene- $\gamma$ -cyclodextrin-adamantane and naphthalene- $\gamma$ -cyclodextrin-o-carborane: the structure and luminescence properties // *Russ. Chem. Bull.* – 2012. – V. 61. – № 3. – P. 665–667.
226. Park J.W., Song H.E. and Lee S.Y. Facile Dimerization and Circular Dichroism Characteristics of 6-O-(2-Sulfonato-6-naphthyl)- $\beta$ -cyclodextrin // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – № 20. – P. 5177–5183.
227. Sau S., Solanki B., Orprecio R., Van Stam J. and Evans C.H. Higher-Order Cyclodextrin Complexes: The Naphthalene System // *J. Incl. Phenom.* – 2004. – V. 48. – № 3/4. – P. 173–180.
228. Ghaddar T.H., Whitesell J.K. and Fox M.A. Excimer Formation in a Naphthalene-Labeled Dendrimer // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. – № 37. – P. 8729–8731.
229. Flamigni L., Camaioni N., Bortolus P., Minto F. and Gleria M. Intramolecular naphthalene triplet excimers in solutions of phosphazene copolymers // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – № 2. – P. 971–975.
230. Gleria M., Minto F., Flamigni L. and Bortolus P. Photo-chemical behaviour of poly(organophosphazenes): Part VI—Photo-stabilization of poly[bis(4-benzoylphenoxy)]phosphazene by energy transfer processes // *Polym. Degrad. Stab.* – 1988. – V. 22. – № 2. – P. 125–135.
231. Itagaki H., Sugiura K. and Sato H. Intramolecular Excimer Formation of Poly( $\gamma$ -(1-naphthylmethyl)-L-glutamate) // *Macromol. Chem. Phys.* – 2001. – V. 202. – № 1. – P. 90–96.
232. Weberskirch Ral. and Nuyken O. Synthesis and characterization of water-soluble block copolymers with an end-tagged naphthalene probe // *J. Macromol. Sci. Part A.* – 1999. – V. 36. – № 5–6. – P. 843–857.
233. Seixas de Melo J., Pina J., Pina F., Lodeiro C., Parola A.J., Lima J.C., Albelda M.T., Clares M.P., Garcia-España E. and Soriano C. Energetics and Dynamics of Naphthalene Polyaminic Derivatives.

- Influence of Structural Design in the Balance Static vs Dynamic Excimer Formation // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. – V. 107. – № 51. – P. 11307–11318.
234. Albelda M.T., García-España E., Gil L., Lima J.C., Lodeiro C., Seixas de Melo J., Melo M.J., Parola A.J., Pina F. and Soriano C. Intramolecular Excimer Formation in a Tripodal Polyamine Receptor Containing Three Naphthalene Fluorophores // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – № 27. – P. 6573–6578.
235. Abad S., Vayá I., Jiménez M.C., Pischel U. and Miranda M.A. Diastereodifferentiation of Novel Naphthalene Dyads by Fluorescence Quenching and Excimer Formation // *ChemPhysChem.* – 2006. – V. 7. – № 10. – P. 2175–2183.
236. Climent C., Barbatti M., Wolf M.O., Bardeen C.J. and Casanova D. The photophysics of naphthalene dimers controlled by sulfur bridge oxidation // *Chem. Sci.* – 2017. – V. 8. – № 7. – P. 4941–4950.
237. Karatsu T., Nakamura T., Terasawa M., Yagai S., Kitamura A., Nishimura Y. and Yamazaki I. Time-resolved fluorescence of  $\alpha,\omega$ -di(1-naphthyl)oligosilanes and 1-naphthyloligosilanes: intramolecular excimer formation and charge-transfer interactions // *Res. Chem. Intermed.* – 2013. – V. 39. – № 1. – P. 347–357.
238. Itoh Y. and Inoue M. Alternating copolymers containing an aromatic chromophore in every monomer unit 3. Intramolecular excimer formation and energy transfer in poly(1-naphthylmethyl methacrylate-alt-2-vinylnaphthalene) // *Eur. Polym. J.* – 2000. – V. 36. – № 12. – P. 2605–2610.
239. Lewis F.D., Kurth T.L. and Liu W. Luminescence of extended and folded N,N'-diarylureas // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2002. – V. 1. – № 1. – P. 30–37.
240. Gundermann K.-D., Romahn E. and Zander M. A Photophysical Study of Tri-chromophoric Systems Containing Two Naphthalene Moieties: Intramolecular Excimer Fluorescence, Energy Transfer, Phosphorescence, and Delayed Fluorescence // *Zeitschrift für Naturforsch. A.* – 1992. – V. 47. – № 7–8. – P. 877–881.
241. Mendicuti F., Saiz E., Zúñiga I., Patel B. and Mattice W.L. Intramolecular excimer formation in model compounds for polyesters. Diesters from 2-naphthol and aliphatic dicarboxylic acids // *Polymer (Guildf).* – 1992. – V. 33. – № 10. – P. 2031–2035.
242. Pozuelo J., Mendicuti F. and Mattice W.L. Intramolecular excimer formation in naphthalene-containing polyesters. Bichromophoric model compounds derived from phthalic, succinic or malonic acid and 2-hydroxynaphthalene or 2-hydroxymethylnaphthalene // *Macromol. Chem. Phys.* – 1995. – V. 196. – № 5. – P. 1779–1790.
243. Tung C.-H. and Wu L.-Z. Enhancement of intramolecular excimer formation, photodimerization and energy transfer of naphthalene end-labelled poly(ethylene glycol) oligomers via complexation of alkali-metal and lanthanide cations // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1996. – V. 92. – № 8. – P. 1381.
244. Cheng L., Wang G. and Winnik M.A. Intramolecular excimer formation in 1-naphthylmethyl methacrylate/methyl methacrylate copolymers // *Polymer (Guildf).* – 1990. – V. 31. – № 9. – P. 1611–1614.
245. Mendicuti F., Patel B. and Mattice W.L. Intramolecular excimer formation in model compounds for polyesters prepared from 2,6-naphthalene dicarboxylic acid and eight different glycols // *Polymer*

- (Guildf). – 1990. – V. 31. – № 3. – P. 453–457.
246. Ito S., Yamamoto M. and Nishijima Y. Kinetic Studies on Intramolecular Excimer Formation in Dinaphthylalkanes // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1981. – V. 54. – № 1. – P. 35–40.
247. Turro N.J., Okubot T. and Weed G.C. Enhancement of intramolecular excimer formation of 1,3-bichromophoric propanes via application of high pressure and via complexation with cyclodextrins. Protection from oxygen quenching. // *Photochem. Photobiol.* – 2008. – V. 35. – № 3. – P. 325–329.
248. Ito S., Yamamoto M. and Nishijima Y. Conformational Analysis of Intramolecular Excimer Formation in Dinaphthylalkanes // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1982. – V. 55. – № 2. – P. 363–368.
249. Anderson R.A., Reid R.F. and Soutar I. Intramolecular excimer formation in macromolecules—IV // *Eur. Polym. J.* – 1980. – V. 16. – № 10. – P. 945–950.
250. Ibemesi J.A., Kinsinger J.B. and El-Bayoumi M.A. Intramolecular excimer formation in polyamides with widely separated naphthyl groups in the backbone // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* – 1980. – V. 18. – № 3. – P. 879–890.
251. Itagaki H., Obukata N., Okamoto A., Horie K. and Mita I. Normal and second intramolecular excimer fluorescence of 1,3-bis(4-methoxy-1-naphthyl)propane and 1,3-bis-(4-hydroxy-1-naphthyl)propane // *Chem. Phys. Lett.* – 1981. – V. 78. – № 1. – P. 143–146.
252. Itagaki H., Guillet J.E., Sienicki K. and Winnik M.A. A new method to measure molecular weight dependence of intramolecular excimer formation in polymer solutions // *J. Polym. Sci. Part C Polym. Lett.* – 1989. – V. 27. – № 1. – P. 21–24.
253. Jiang X.K., Hui Y.Z. and Fei Z.X. The effect of hydrophobic-lipophilic interactions on chemical reactivity. 8. Large-ring intramolecular excimer formation brought about by hydrophobic forces // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109. – № 19. – P. 5862–5864.
254. Nishimoto S., Yamamoto K. and Kagiya T. Photodegradation of 1-naphthyl methacrylate-butyl methacrylate copolymers in benzene solution. 2. Effect of intramolecular excimer formation // *Macromolecules.* – 1982. – V. 15. – № 4. – P. 1180–1185.
255. Pajot-Augy E., Bokobza L., Laupretre F., Monnerie L. and de Schryver F.C. Conformational analysis of intramolecular excimer formation in meso and racemic 1,1'-di (2-naphthyl) diethylether // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* – 1986. – V. 136. – № 1–2. – P. 1–14.
256. Phillips D., Roberts A.J. and Soutar I. Transient decay studies of photophysical processes in aromatic polymers: 2. Investigation of intramolecular excimer formation in copolymers of 1-vinyl naphthalene and methyl acrylate // *Polymer (Guildf).* – 1981. – V. 22. – № 3. – P. 293–298.
257. Reid R.F. and Soutar I. Intramolecular excimer formation in macromolecules. II. Energy migration and excimer formation in acenaphthylene-methyl methacrylate copolymers // *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* – 1980. – V. 18. – № 3. – P. 457–467.
258. Todesco R.V. and Put J. Intramolecular excimer formation in 2-(1-naphthyl)-ethyl 1-naphthylmethyl ether: kinetic and thermodynamic results // *J. Photochem.* – 1986. – V. 34. – № 3. – P. 305–322.
259. Todesco R., Gelan J., Martens H., Put J. and De Schryver F.C. Kinetic scheme for intramolecular excimer formation in bis(.alpha.-naphthylmethyl)ether, involving different starting conformations // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 103. – № 24. – P. 7304–7312.

260. Tung C.H., Zhen Z. and Xu H.J. Microenvironmental effects of cyclodextrins I: Enhancement of intramolecular excimer formation of polymethylene-bis $\beta$ -naphthoate via inclusion with cyclodextrins // *J. Photochem.* – 1986. – V. 32. – № 3. – P. 311–317.
261. Rodríguez L., Delgado-Pinar E., Sornosa-Ten A., Alarcón J., García-España E., Cano M., Lima J.C. and Pina F. Effect of Water/Carboxymethylcellulose Gel on the Excimer Formation of Polyamine Ligands Functionalized with Naphthalene // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 113. – № 47. – P. 15455–15459.
262. Davidson R.S. and Whelan T.D. Geometrical requirements for fluorescent intramolecular excimer formation and fluorescence quenching // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1977 № 11. – P. 361.
263. Beddard G.S., Davidson R.S. and Whelan T.D. N-n-butyl-N,N-di(2-naphthylmethyl)amine: A compound exhibiting intramolecular excimer and exciplex formation // *Chem. Phys. Lett.* – 1978. – V. 56. – № 1. – P. 54–58.
264. Dangreau H., Joniau M. and De Cuyper M. Phase transitions in phospholipid dispersions studied with an intramolecular excimer forming fluorescent probe, 1,3-bis ( $\beta$ -naphthyl)propane // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 1979. – V. 91. – № 2. – P. 468–474.
265. Goldenberg M., Emert J. and Morawetz H. Intramolecular excimer study of rates of conformational transitions. Dependence on molecular structure and the viscosity of the medium // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – V. 100. – № 23. – P. 7171–7177.
266. Reid R.F. and Soutar I. Intramolecular excimer formation in macromolecules. I. Energy migration and excimer formation in copolymers exhibiting nearest-neighbor excimer interactions // *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* – 1978. – V. 16. – № 2. – P. 231–244.
267. Turro N.J., Aikawa M. and Yekta A. A comparison of intermolecular and intramolecular excimer formation in detergent solutions. Temperature effects and microviscosity measurements // *J. Am. Chem. Soc.* – 1979. – V. 101. – № 3. – P. 772–774.
268. Anderson R.A., Reid R.F. and Soutar I. Intramolecular excimer formation in macromolecules—III // *Eur. Polym. J.* – 1979. – V. 15. – № 10. – P. 925–929.
269. Cho D.W., Fujitsuka M., Sugimoto A. and Majima T. Intramolecular Excimer Formation and Photoinduced Electron-Transfer Process in Bis-1,8-Naphthalimide Dyads Depending on the Linker Length // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – № 31. – P. 7208–7213.
270. Barros T.C., Filho P.B., Toscano V.G. and Politi M.J. Intramolecular excimer formation from 1,8-N-alkyldinaphthalimides // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 1995. – V. 89. – № 2. – P. 141–146.
271. Hayashi T., Suzuki T., Mataga N., Sakata Y. and Misumi S. Intramolecular excimer fluorescence, its solvent dependence, and photodimerization of 1,2-dianthrylethanes // *Chem. Phys. Lett.* – 1976. – V. 38. – № 3. – P. 599–601.
272. Chanmungkalakul S., Ervithayasuporn V., Boonkitti P., Phuekphong A., Prigyai N., Kladsomboon S. and Kiatkamjornwong S. Anion identification using silsesquioxane cages // *Chem. Sci.* – 2018. – V. 9. – № 40. – P. 7753–7765.
273. Takaishi K., Iwachido K., Takehana R., Uchiyama M. and Ema T. Evolving Fluorophores into Circularly Polarized Luminophores with a Chiral Naphthalene Tetramer: Proposal of Excimer

- Chirality Rule for Circularly Polarized Luminescence // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – V. 141. – № 15. – P. 6185–6190.
274. Chatterjee S., Gohil H., Raval I., Chatterjee S. and Paital A.R. An Anthracene Excimer Fluorescence Probe on Mesoporous Silica for Dual Functions of Detection and Adsorption of Mercury (II) and Copper (II) with Biological In Vivo Applications // *Small*. – 2019. – V. 15. – № 13. – P. 1804749.
275. Schwarze T., Dosche C., Flehr R., Klamroth T., Löhmansröben H.-G., Saalfrank P., Cleve E., Buschmann H.-J. and Holdt H.-J. Combination of a CT modulated PET and an intramolecular excimer formation to quantify PdCl<sub>2</sub> by large fluorescence enhancement // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – № 12. – P. 2034.
276. Smith T.A., Scholes G.D., Turner G.O. and Ghiggino K.P. Faraday communications. Intramolecular excimer formation in 1,5-di(9-anthryl)-n-pentane // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1994. – V. 90. – № 18. – P. 2845.
277. Lin Z., Priyadarshy S., Bartko A. and Waldeck D.H. Photophysics and intramolecular excimer formation in a constrained anthracenyl diadduct // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 1997. – V. 110. – № 2. – P. 131–139.
278. Rettig W., Paepflow B., Herbst H., Müllen K., Desvergne J.-P. and Bouas-Laurent H. Intramolecular excimer formation in short- and long-chainlength di(9-anthryl) bichromophoric compounds and relation to ground state properties // *New J. Chem.* – 1999. – V. 23. – № 4. – P. 453–460.
279. Yao H., Okada T. and Mataga N. Solvation-induced charge separation in the excited state of composite systems with identical halves and intramolecular excimer formation by recombination: picosecond laser photolysis studies on 1,2-dianthrylethanes // *J. Phys. Chem.* – 1989. – V. 93. – № 21. – P. 7388–7394.
280. Zhang G., Yang G., Wang S., Chen Q. and Ma J.S. A Highly Fluorescent Anthracene-Containing Hybrid Material Exhibiting Tunable Blue–Green Emission Based on the Formation of an Unusual “T-Shaped” Excimer // *Chem. - A Eur. J.* – 2007. – V. 13. – № 13. – P. 3630–3635.
281. Hinoue T., Shigenoi Y., Sugino M., Mizobe Y., Hisaki I., Miyata M. and Tohnai N. Regulation of  $\pi$ -Stacked Anthracene Arrangement for Fluorescence Modulation of Organic Solid from Monomer to Excited Oligomer Emission // *Chem. - A Eur. J.* – 2012. – V. 18. – № 15. – P. 4634–4643.
282. Suzuki Y., Morozumi T., Nakamura H., Shimomura M., Hayashita T. and Bartsh R.A. New Fluorimetric Alkali and Alkaline Earth Metal Cation Sensors Based on Noncyclic Crown Ethers by Means of Intramolecular Excimer Formation of Pyrene // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – № 40. – P. 7910–7917.
283. Jin T., Ichikawa K. and Koyama T. A fluorescent calix[4]arene as an intramolecular excimer-forming Na<sup>+</sup> sensor in nonaqueous solution // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1992. № 6. – P. 499.
284. Das S., Sahana A., Banerjee A., Lohar S., Safin D.A., Babashkina M.G., Bolte M., Garcia Y., Hauli I., Mukhopadhyay S.K., et al. Ratiometric fluorescence sensing and intracellular imaging of Al<sup>3+</sup> ions driven by an intramolecular excimer formation of a pyrimidine–pyrene scaffold // *Dalt. Trans.* – 2013. – V. 42. – № 14. – P. 4757.
285. Ji H.-F., Yang Y., Xu X. and Brown G. A calixarene based fluorescent Sr<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> probe // *Org.*

- Biomol. Chem. – 2006. – V. 4. – № 5. – P. 770.
286. Zhao M., Zhou X., Tang J., Deng Z., Xu X., Chen Z., Li X., Yang L. and Ma L.-J. Pyrene excimer-based fluorescent sensor for detection and removal of Fe<sup>3+</sup> and Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2017. – V. 173. – P. 235–240.
287. Fages F., Bodenant B. and Weil T. Fluorescent, Siderophore-Based Chelators. Design and Synthesis of a Trispyrenyl Trishydroxamate Ligand, an Intramolecular Excimer-Forming Sensing Molecule Which Responds to Iron(III) and Gallium(III) Metal Cations // *J. Org. Chem.* – 1996. – V. 61. – № 12. – P. 3956–3961.
288. Lee J.Y., Kim S.K., Jung J.H. and Kim J.S. Bifunctional Fluorescent Calix[4]arene Chemosensor for Both a Cation and an Anion // *J. Org. Chem.* – 2005. – V. 70. – № 4. – P. 1463–1466.
289. Moriuchi-Kawakami T., Hisada Y., Higashikado A., Inoue T., Fujimori K. and Moriuchi T. Bis(1-pyrenylmethyl)-2-benzyl-2-methyl-malonate as a Cu<sup>2+</sup> Ion-Selective Fluoroionophore // *Molecules.* – 2017. – V. 22. – № 9. – P. 1415.
290. Lodeiro C., Lima J.C., Parola A.J., Seixas de Melo J.S., Capelo J.L., Covelo B., Tamayo A. and Pedras B. Intramolecular excimer formation and sensing behavior of new fluorimetric probes and their interactions with metal cations and barbituric acids // *Sensors Actuators B Chem.* – 2006. – V. 115. – № 1. – P. 276–286.
291. Deng M., Schley N.D. and Ung G. Solvent-Dependent Sensitization of Ytterbium and Neodymium via an Intramolecular Excimer // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57. – № 24. – P. 15399–15405.
292. Zhao M., Zhou X., Tang J., Deng Z., Xu X., Chen Z., Li X., Yang L. and Ma L.-J. Pyrene excimer-based fluorescent sensor for detection and removal of Fe<sup>3+</sup> and Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2017. – V. 173. – P. 235–240.
293. Alidağı H.A., Tümay S.O., Şenocak A. and Yeşilot S. Pyrene functionalized cyclotriphosphazene-based dyes: Synthesis, intramolecular excimer formation, and fluorescence receptor for the detection of nitro-aromatic compounds // *Dye. Pigment.* – 2018. – V. 153. – P. 172–181.
294. Sun Z., Jin Q., Yu Y., Cheng J., Ji Z., Li G. and You J. A highly sensitive and selective method for analysis of biomarkers of diisocyanate exposure in human urine by high-performance liquid chromatography with intramolecular excimer-forming fluorescence derivatization // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* – 2018. – V. 41. – № 17–18. – P. 982–991.
295. Nishikawa H., Tabata T. and Kitani S. Simple Detection Method of Biogenic Amines in Decomposed Fish by Intramolecular Excimer Fluorescence // *Food Nutr. Sci.* – 2012. – V. 03. – № 07. – P. 1020–1026.
296. Plakidi E.S., Maragou N.C., Dasenaki M.E., Megoulas N.C., Koupparis M.A. and Thomaidis N.S. Liquid chromatographic determination of biogenic amines in fish based on pyrene sulfonyl chloride pre-column derivatization // *Foods.* – 2020. – V. 9. – № 5. – P. 1–20.
297. Yoshida H., Harada H., Nakano Y., Nohta H., Ishida J. and Yamaguchi M. Liquid chromatographic determination of polyamines in human urine based on intramolecular excimer-forming fluorescence derivatization using 4-(1-pyrene)butanoyl chloride // *Biomed. Chromatogr.* – 2004. – V. 18. – № 9. – P. 687–693.

298. Yoshida H., Kido F., Yoshitake M., Todoroki K., Nohta H. and Yamaguchi M. Determination of Catecholamines and Indoleamines in Human Urine Based on Intramolecular Excimer-forming Derivatization and Fluorescence Detection // *Anal. Sci.* – 2007. – V. 23. – № 4. – P. 485–488.
299. Al-Dirbashi O.Y., Jacob M., Al-Hassnan Z., Chabayta R.W., El-Badaoui F. and Rashed M.S. Determination of methylmalonic acid in urine by HPLC with intramolecular excimer-forming fluorescence derivatization // *Biomed. Chromatogr.* – 2006. – V. 20. – № 1. – P. 54–60.
300. Al-Dirbashi O.Y., Jacob M., Al-Amoudi M., Al-Kahtani K., Al-Odaib A., El-Badaoui F. and Rashed M.S. Quantification of glutaric and 3-hydroxyglutaric acids in urine of glutaric acidemia type I patients by HPLC with intramolecular excimer-forming fluorescence derivatization // *Clin. Chim. Acta.* – 2005. – V. 359. – № 1–2. – P. 179–188.
301. Nohta H., Sonoda J., Yoshida H., Satozono H., Ishida J. and Yamaguchi M. Liquid chromatographic determination of dicarboxylic acids based on intramolecular excimer-forming fluorescence derivatization // *J. Chromatogr. A.* – 2003. – V. 1010. – № 1. – P. 37–44.
302. Yoshida H., Araki J., Sonoda J., Nohta H., Ishida J., Hirose S. and Yamaguchi M. Screening method for organic aciduria by spectrofluorometric measurement of total dicarboxylic acids in human urine based on intramolecular excimer-forming fluorescence derivatization // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – V. 534. – № 2. – P. 177–183.
303. Yoshida H., Nohta H., Harada Y., Yoshitake M., Todoroki K., Yamagata K. and Yamaguchi M. A simple liquid chromatographic method based on intramolecular excimer-forming derivatization and fluorescence detection for the determination of tyrosine and tyramine in urine // *J. Chromatogr. B.* – 2005. – V. 821. – № 1. – P. 88–93.
304. Yoshida H., Sudo M., Todoroki K., Nohta H. and Yamaguchi M. Highly selective and simple method for determination of polythiols based on liquid chromatography with postcolumn excimer fluorescence derivatization // *Anal. Sci.* – 2009. – V. 25. – № 6. – P. 829–832.
305. Inoue T., Sudo M., Yoshida H., Todoroki K., Nohta H. and Yamaguchi M. Liquid chromatographic determination of polythiols based on pre-column excimer fluorescence derivatization and its application to  $\alpha$ -lipoic acid analysis // *J. Chromatogr. A.* – 2009. – V. 1216. – № 44. – P. 7564–7569.
306. Yoshida H., Harada H., Nohta H. and Yamaguchi M. Liquid chromatographic determination of bisphenols based on intramolecular excimer-forming fluorescence derivatization // *Anal. Chim. Acta.* – 2003. – V. 488. – № 2. – P. 211–221.
307. Lee K.-J., Hwang S.-J., Kim J.S., Kim D.-D., Shin Y.-H. and Lee C.-H. Effects of HPE-101, a skin penetration enhancer, on human erythrocyte membranes // *Int. J. Pharm.* – 2004. – V. 285. – № 1–2. – P. 43–49.
308. Pérez-Hernández I.H., Avendaño-Flores Y.S. and Mejía-Zepeda R. Analysis of the membrane fluidity of erythrocyte ghosts in diabetic, spontaneously hypertensive rats // *Acta Diabetol.* – 2010. – V. 47. – № S1. – P. 47–55.
309. Ortiz G.G., Pacheco-Moisés F., El Hafidi M., Jiménez-Delgado A., Macías-Islas M.A., Corral S.A.R., de la Rosa A.C., Sánchez-González V.J., Arias-Merino E.D. and Velázquez-Brizuela I.E. Detection of Membrane Fluidity in Submitochondrial Particles of Platelets and Erythrocyte Membranes from

- Mexican Patients with Alzheimer Disease by Intramolecular Excimer Formation of 1,3-Dipyrenylpropane // *Dis. Markers*. – 2008. – V. 24. – № 3. – P. 151–156.
310. Zachariasse K.A., Vaz W.L.C., Sotomayor C. and Kühnle W. Investigation of human erythrocyte ghost membranes with intramolecular excimer probes // *Biochim. Biophys. Acta - Biomembr.* – 1982. – V. 688. – № 2. – P. 323–332.
311. Storch J. and Schachter D. Dietary induction of acyl chain desaturases alters the lipid composition and fluidity of rat hepatocyte plasma membranes // *Biochemistry*. – 1984. – V. 23. – № 6. – P. 1165–1170.
312. Almeida L.M., Vaz W.L.C., Zachariasse K.A. and Madeira V.M.C. Fluidity of sarcoplasmic reticulum membranes investigated with dipyrenylpropane, an intramolecular excimer probe // *Biochemistry*. – 1982. – V. 21. – № 23. – P. 5972–5977.
313. Almeida L.M., Vaz W.L.C., Stuenkel J. and Madeira V.M.C. Effect of short-chain primary alcohols on fluidity and activity of sarcoplasmic reticulum membranes // *Biochemistry*. – 1986. – V. 25. – № 17. – P. 4832–4839.
314. Jurado A.S., Almeida L.M. and Madeira V.M.C. Fluidity of bacterial membrane lipids monitored by intramolecular excimerization of 1,3-di(2-pyrenyl)propane // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 1991. – V. 176. – № 1. – P. 356–363.
315. Cicchi S., Fabbrizzi P., Ghini G., Brandi A., Foggi P., Marcelli A., Righini R. and Botta C. Pyrene-Excimers-Based Antenna Systems // *Chem. - A Eur. J.* – 2009. – V. 15. – № 3. – P. 754–764.
316. Duhamel J. New Insights in the Study of Pyrene Excimer Fluorescence to Characterize Macromolecules and their Supramolecular Assemblies in Solution // *Langmuir*. – 2012. – V. 28. – № 16. – P. 6527–6538.
317. Gardinier W.E. and Bright F. V. Temperature-Dependent Tail–Tail Dynamics of Pyrene-Labeled Poly(dimethylsiloxane) Oligomers Dissolved in Ethyl Acetate // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – V. 109. – № 31. – P. 14824–14829.
318. Cook R.E., Phelan B.T., Kamire R.J., Majewski M.B., Young R.M. and Wasielewski M.R. Excimer Formation and Symmetry-Breaking Charge Transfer in Cofacial Perylene Dimers // *J. Phys. Chem. A*. – 2017. – V. 121. – № 8. – P. 1607–1615.
319. Gorman J., Pandya R., Allardice J.R., Price M.B., Schmidt T.W., Friend R.H., Rao A. and Davis N.J.L.K. Excimer Formation in Carboxylic Acid-Functionalized Perylene Diimides Attached to Silicon Dioxide Nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*. – 2019. – V. 123. – № 6. – P. 3433–3440.
320. Yoo H., Yang J., Yousef A., Wasielewski M.R. and Kim D. Excimer Formation Dynamics of Intramolecular  $\pi$ -Stacked Perylenediimides Probed by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – № 11. – P. 3939–3944.
321. Mac M., Uchacz T., Danel A., Danel K., Kolek P. and Kulig E. A New Fluorescent Sensor Based on 1H-pyrazolo[3,4-b]quinoline Skeleton. Part 2 // *J. Fluoresc.* – 2011. – V. 21. – № 1. – P. 375–383.
322. Patra S., Gunupuru R., Lo R., Suresh E., Ganguly B. and Paul P. Cation-induced fluorescent excimer emission in calix[4]arene-chemosensors bearing quinoline as a fluorogenic unit: experimental, molecular modeling and crystallographic studies // *New J. Chem.* – 2012. – V. 36. – № 4. – P. 988.
323. Mikata Y., Kizu A., Nozaki K., Konno H., Ono H., Mizutani S. and Sato S. TQOPEN (N,N,N',N'-

- Tetrakis(2-quinolylmethyl)-3-oxa-1,5-pentanediamine) Family as Heptadentate Fluorescent Cd<sup>2+</sup> Sensors // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – № 13. – P. 7404–7415.
324. Mikata Y., Nozaki K., Tanaka M., Konno H., Matsumoto A., Kawamura M. and Sato S. Switching of Fluorescent Zn/Cd Selectivity in N,N',N''-Tetrakis(6-methoxy-2-quinolylmethyl)-1,2-diphenylethylenediamine by One Asymmetric Carbon Atom Inversion // *Inorg. Chem.* – 2020. – V. 59. – № 8. – P. 5313–5324.
325. Mikata Y. Quinoline- and isoquinoline-derived ligand design on TQEN (N,N',N''-tetrakis(2-quinolylmethyl)ethylenediamine) platform for fluorescent sensing of specific metal ions and phosphate species // *Dalt. Trans.* – 2020. – V. 49. – № 48. – P. 17494–17504.
326. Mikata Y., Takeuchi S., Higuchi E., Ochi A., Konno H., Yanai K. and Sato S. Zinc-specific intramolecular excimer formation in TQEN derivatives: fluorescence and zinc binding properties of TPEN-based hexadentate ligands // *Dalt. Trans.* – 2014. – V. 43. – № 43. – P. 16377–16386.
327. Mikata Y., Ohnishi R., Nishijima R., Matsumoto A. and Konno H. Pyrophosphate-Induced Intramolecular Excimer Formation in Dinuclear Zinc(II) Complexes with Tetrakisquinoline Ligands // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57. – № 13. – P. 7724–7734.
328. Mikata Y., Ugai A., Ohnishi R. and Konno H. Quantitative Fluorescent Detection of Pyrophosphate with Quinoline-Ligated Dinuclear Zinc Complexes // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – № 18. – P. 10223–10225.
329. Boo B.H. Time-resolved Fluorescence Studies of Carbazole and Poly({it N}-vinylcarbazole for Elucidating Intramolecular Excimer Formation // *J. Korean Phys. Soc.* – 2010. – V. 57. – № 2(1). – P. 406–411.
330. Itoh Y., Nakada M., Satoh H., Hachimori A. and Webber S.E. Intramolecular excimer formation and energy transfer in alternating carbazole copolymers // *Macromolecules.* – 1993. – V. 26. – № 8. – P. 1941–1946.
331. Sun X., Zhang X., Li X., Liu S. and Zhang G. A mechanistic investigation of mechanochromic luminescent organoboron materials // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – № 33. – P. 17332–17339.
332. Uranga-Barandiaran O., Catherin M., Zaborova E., D'Aléo A., Fages F., Castet F. and Casanova D. Optical properties of quadrupolar and bi-quadrupolar dyes: intra and inter chromophoric interactions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2018. – V. 20. – № 38. – P. 24623–24632.
333. Catherin M., Uranga-Barandiaran O., Brosseau A., Métivier R., Canard G., D'Aléo A., Casanova D., Castet F., Zaborova E. and Fages F. Exciton Interactions, Excimer Formation, and [2 $\pi$ +2 $\pi$ ] Photodimerization in Nonconjugated Curcuminoid-BF<sub>2</sub> Dimers // *Chem. – A Eur. J.* – 2020. – V. 26. – № 17. – P. 3818–3828.
334. Fedorenko E. V., Mirochnik A.G. and Beloliptsev A.Y. New polymers containing BF<sub>2</sub>-benzoylacetate groups. Synthesis, luminescence, excimer and exciplex formation // *J. Lumin.* – 2017. – V. 185. – P. 23–33.
335. Kondo S., Taguchi Y. and Bie Y. Solvent dependent intramolecular excimer emission of di(1-pyrenyl)silane and di(1-pyrenyl)methane derivatives // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – № 8. – P. 5846–5849.

336. Boong Chung Y., Jang D.-J., Kim D., Lee M., Sook Kim H. and Hyun Boo B. Intramolecular excimer formation dynamics of bis (9-fluorenyl) methane // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – V. 176. – № 5. – P. 453–458.
337. Zachariasse K.A., Duveneck G. and Busse R. Intramolecular excimer formation with 1,3-di(1-pyrenyl)propane. Decay parameters and influence of viscosity // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – V. 106. – № 4. – P. 1045–1051.
338. Zachariasse K.A., Duveneck G. and Kühnle W. Double-exponential decay in intramolecular excimer formation: 1,3-di(2-pyrenyl)propane // *Chem. Phys. Lett.* – 1985. – V. 113. – № 4. – P. 337–343.
339. Johnson G.E. Intramolecular excimer formation in carbazole double molecules // *J. Chem. Phys.* – 1974. – V. 61. – № 8. – P. 3002–3008.
340. Johnson G.E. Intramolecular excimer formation in 1,3-bis(N-carbazolyl)propane: Solvent viscosity effects // *J. Chem. Phys.* – 1975. – V. 63. – № 9. – P. 4047.
341. Dangreau H., Joniau M. and De Cuyper M. Phase transitions in phospholipid dispersions studied with an intramolecular excimer forming fluorescent probe, 1,3-bis ( $\beta$ -naphthyl)propane // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 1979. – V. 91. – № 2. – P. 468–474.
342. Yadav A., Kurur N.D. and Pandey S. Intramolecular Excimer Formation Dynamics of 1,3-Bis-(1-pyrenyl)propane within 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and Its Polyethylene Glycol Mixtures // *J. Phys. Chem. B.* – 2015. – V. 119. – № 42. – P. 13367–13378.
343. Sarkar A., Trivedi S. and Pandey S. Polymer Molecular Weight-Dependent Unusual Fluorescence Probe Behavior within 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate + Poly(ethylene glycol) // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 113. – № 21. – P. 7606–7614.
344. Chakraborty T. and Lim E.C. Conformation-Dependent Intramolecular Excimer Formation in Jet-Cooled 1,3-Diphenylpropane // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – № 49. – P. 17505–17508.
345. De Schryver F.C., Collart P., Vandendriessche J., Goedeweck R., Swinnen A.M. and Van der Auweraer M. Intramolecular excimer formation in bichromophoric molecules linked by a short flexible chain // *Acc. Chem. Res.* – 1987. – V. 20. – № 5. – P. 159–166.
346. Henderson C.N., Selinger B.K. and Watkins A.R. Solvent effects on intramolecular excimer formation of dipyrenylalkanes // *J. Photochem.* – 1981. – V. 16. – № 2. – P. 215–222.
347. Reynders P., Dreeskamp H., Kühnle W. and Zachariasse K.A. Conformer analysis and intramolecular excimer formation with the meso and racemic diastereoisomers of 2,4-di(2-pyrenyl)pentane. Comparison of NMR and single-photon-counting data // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91. – № 15. – P. 3982–3992.
348. Yadav A. and Pandey S. Excimer Formation Dynamics of Dipyrenyldecane in Structurally Different Ionic Liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2017. – V. 121. – № 48. – P. 10922–10933.
349. Kirkus M., Janssen R.A.J. and Meskers S.C.J. Intramolecular Excimer Formation between 3,6-Di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2 H ,5 H)-dione Chromophoric Groups Linked by a Flexible Alkyl Spacer // *J. Phys. Chem. A.* – 2013. – V. 117. – № 23. – P. 4828–4837.
350. Zachariasse K.A., Maçanita A.L. and Kühnle W. Chain Length Dependence of Intramolecular Excimer Formation with 1, n -Bis(1-pyrenylcarboxy)alkanes for n = 1–16, 22, and 32 // *J. Phys. Chem.*

- B. – 1999. – V. 103. – № 43. – P. 9356–9365.
351. Ahmed O. and Yamamoto S. Effects of the ring size and solvent polarity on the stability of the cyclic intramolecular excimer of saturated diamines // *J. Phys. Org. Chem.* – 1995. – V. 8. – № 7. – P. 484–489.
352. Bravo J., Mendicuti F., Saiz E. and Mattice W.L. Intramolecular energy transfer in compounds with two 1-pyrenoate groups separated by methylene spacers // *J. Fluoresc.* – 1996. – V. 6. – № 1. – P. 41–50.
353. Wang Y.-C. and Morawetz H. Studies of intramolecular excimer formation in dibenzyl ether, dibenzylamine, and its derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. – V. 98. – № 12. – P. 3611–3615.
354. Nohta H., Satozono H., Koiso K., Yoshida H., Ishida J. and Yamaguchi M. Highly Selective Fluorometric Determination of Polyamines Based on Intramolecular Excimer-Forming Derivatization with a Pyrene-Labeling Reagent // *Anal. Chem.* – 2000. – V. 72. – № 17. – P. 4199–4204.
355. Marks (Rupp) H.S. and Anderson C.R. Determination of putrescine and cadaverine in seafood (finfish and shellfish) by liquid chromatography using pyrene excimer fluorescence // *J. Chromatogr. A.* – 2005. – V. 1094. – № 1–2. – P. 60–69.
356. Kim J.S. and Quang D.T. Calixarene-Derived Fluorescent Probes // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107. – № 9. – P. 3780–3799.
357. Kalyani V.S., Malkhede D.D. and Mohanty J. Cyclodextrin-assisted modulation of the photophysical properties and acidity constant of pyrene-armed calix[4]arene // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – V. 19. – № 32. – P. 21382–21389.
358. Kim S.K., Kim S.H., Kim H.J., Lee S.H., Lee S.W., Ko J., Bartsch R.A. and Kim J.S. Indium(III)-Induced Fluorescent Excimer Formation and Extinction in Calix[4]arene–Fluoroionophores // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – № 22. – P. 7866–7875.
359. Jin T., Jin T. and Monde K. Synthesis and optical resolution of a fluorescent chiral calix[4]arene with two pyrene moieties forming an intramolecular excimer // *Chem. Commun.* – 1998. № 13. – P. 1357–1358.
360. Yeşilot S., Çoşut B., Alidağı H.A., Hacırvelioğlu F., Özpınar G.A. and Kılıç A. Intramolecular excimer formation in hexakis(pyrenyloxy)cyclotriphosphazene: photophysical properties, crystal structure, and theoretical investigation // *Dalt. Trans.* – 2014. – V. 43. – № 9. – P. 3428–3433.
361. Alidağı H.A., Çoşut B., Kılıç A. and Yeşilot S. Synthesis and spectral properties of a hexameric pyrene-fluorene chromophore based on cyclotriphosphazene // *Polyhedron.* – 2014. – V. 81. – P. 436–441.
362. Abd-El-Aziz A.S., Abdelghani A.A., Wagner B.D. and Abdelrehim E.M. Aggregation enhanced excimer emission (AEEE) with efficient blue emission based on pyrene dendrimers // *Polym. Chem.* – 2016. – V. 7. – № 19. – P. 3277–3299.
363. Lekha P.K. and Prasad E. Aggregation-Controlled Excimer Emission from Anthracene-Containing Polyamidoamine Dendrimers // *Chem. - A Eur. J.* – 2010. – V. 16. – № 12. – P. 3699–3706.
364. De Schryver F., Demeyer K., Huybrechts J., Bouas-Laurent H. and Castellán A. Intramolecular excimer fluorescence of di(9-(10-phenyl)-anthryl methyl) ethers with various chain lengths // *J.*

- Photochem. – 1982. – V. 20. – № 4. – P. 341–354.
365. Mimura Y., Kitamura S., Shizuma M., Kitamatsu M. and Imai Y. Circular dichroism and circularly polarised luminescence of bipyrenyl oligopeptides, with piperidines added in the peptide chains // *Org. Biomol. Chem.* – 2018. – V. 16. – № 37. – P. 8273–8279.
366. Dukši M., Baretić D., Čaplar V. and Piantanida I. Novel bis-phenanthridine derivatives with easily tunable linkers, study of their interactions with DNA and screening of antiproliferative activity // *Eur. J. Med. Chem.* – 2010. – V. 45. – № 6. – P. 2671–2676.
367. Liu S., He Y., Chan W.H. and Lee A.W.M. Cholic acid-based high sensitivity fluorescent sensor for  $\alpha,\omega$ -dicarboxylate: an intramolecular excimer emission quenched by complexation // *Tetrahedron.* – 2006. – V. 62. – № 50. – P. 11687–11696.
368. Basu Roy M., Ghosh S., Bandyopadhyay P. and Bharadwaj P.. Time-resolved emission studies of tris-acetylpyrene derivative of a cryptand exhibiting localised monomer, intramolecular exciplex and intramolecular excimer emissions in different environments // *J. Lumin.* – 2000. – V. 92. – № 1–2. – P. 115–121.
369. Lee W.-E., Kim J.-W., Oh C.-J., Sakaguchi T., Fujiki M. and Kwak G. Correlation of Intramolecular Excimer Emission with Lamellar Layer Distance in Liquid-Crystalline Polymers: Verification by the Film-Swelling Method // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – № 8. – P. 1406–1409.
370. Zhao C., Wu D., Lian X., Zhang Y., Song X. and Zhao H. Amphiphilic Asymmetric Comb Copolymer with Pendant Pyrene Groups and PNIPAM Side Chains: Synthesis, Photophysical Properties, and Self-Assembly // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – V. 114. – № 19. – P. 6300–6308.
371. Chakraborty D.K., Heitzhaus K.D., Hamilton F.J., Harwood H.J. and Mattice W.L. Experimental characterization and molecular modeling of the intramolecular excimer in poly(p-tert-butylstyrene) // *Macromolecules.* – 1991. – V. 24. – № 1. – P. 75–78.
372. Mendicuti F. and Mattice W.L. Intramolecular excimer formation in polyesters from terephthalic acid and cyclohexanediols with different stereochemical compositions // *Polymer (Guildf).* – 1992. – V. 33. – № 19. – P. 4180–4183.
373. Cuniberti C. and Perico A. Intramolecular excimer formation in polymers // *Eur. Polym. J.* – 1980. – V. 16. – № 9. – P. 887–893.
374. Mendicuti F., Patel B., Waldeck D.H. and Mattice W.L. Intramolecular excimer formation by phthaloyl, isophthaloyl and terephthaloyl groups in polyesters with different numbers of methylene and oxyethylene spacers // *Polymer (Guildf).* – 1989. – V. 30. – № 9. – P. 1680–1684.
375. Mendicuti F., Patel B., Viswanadhan V. and Mattice W.L. Identification of conformations conducive to intramolecular excimer formation in polyesters with different numbers of methylene units between aromatic rings // *Polymer (Guildf).* – 1988. – V. 29. – № 9. – P. 1669–1674.
376. Soutar I., Phillips D., Roberts A.J. and Rumbles G. Transient decay studies of photophysical processes in aromatic polymers. VI. Intramolecular excimer formation and dissociation in polystyrene and styrene–methyl methacrylate copolymers // *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* – 1982. – V. 20. – № 10. – P. 1759–1770.
377. Boo B.H., Ryu S.Y., Yoon M., Koh S.G. and Park K.L. Fluorescence Spectroscopic and Time-

- Dependent DFT Studies for Intramolecular Excimer Formation of Di-9 H -fluoren-9-yl dimethylsilane: Dynamics and Energetics for Conformational Change // *J. Phys. Chem. A.* – 2010. – V. 114. – № 34. – P. 8969–8974.
378. Boo B.H. and Kang D. Global and Target Analysis of Time-Resolved Fluorescence Spectra of Di-9 H -fluoren-9-yl dimethylsilane: Dynamics and Energetics for Intramolecular Excimer Formation // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109. – № 19. – P. 4280–4284.
379. Maeda H., Nishimura K.I., Mizuno K., Yamaji M., Oshima J. and Tobita S. Synthesis and photochemical properties of stilbenophanes tethered by silyl chains. Control of  $(2\pi + 2\pi)$  photocycloaddition, cis-trans photoisomerization, and photocyclization // *J. Org. Chem.* – 2005. – V. 70. – № 24. – P. 9693–9701.
380. van Walree C.A., Kaats-Richters V.E.M., Jennekens L.W., Williams R.M. and van Stokkum I.H.M. Intramolecular excimer and exciplex emission of 1,4-dipyrenyl substituted cyclohexasilane // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 355. – № 1–2. – P. 65–70.
381. Mróz W., Bombenger J.P., Botta C., Orbelli A., Pizzotti M., Deâ Angelis F., Belpassi L., Tubino R. and Meinardi F. Oligothiophenes Nano-organized on a Cyclotetrasiloxane Scaffold as a Model of a Silica-Bound Monolayer: Evidence for Intramolecular Excimer Formation // *Chem. - A Eur. J.* – 2009. – V. 15. – № 46. – P. 12791–12798.
382. Shi H., Yang J., You M., Li Z. and He C. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS)-Based Hybrid Soft Gels: Molecular Design, Material Advantages, and Emerging Applications // *ACS Mater. Lett.* – 2020. – V. 2. – № 4. – P. 296–316.
383. Swapna V.P., Abhisha V.S. and Stephen R. Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposite membranes for pervaporation // *Polymer Nanocomposite Membranes for Pervaporation.* – 2020. – P. 201–229.
384. Itoh T. and Yang M.-H. Intramolecular Excimer Formation of the Copolymers Based on Methylphenylsiloxane and Dimethylsiloxane Units in Solution // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – № 9. – P. 2196–2202.
385. Itoh T., Yang M.-H. and Chou C. Intramolecular excimer formation in diphenylsiloxane-based copolymers // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1996. – V. 92. – № 19. – P. 3593.
386. Brouwer A.M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* – 2011. – V. 83. – № 12. – P. 2213–2228.
387. Mataga N., Tomura M. and Nishimura H. Fluorescence decay times of naphthalene and naphthalene excimers // *Mol. Phys.* – 1965. – V. 9. – № 4. – P. 367–375.
388. Mendicuti F., Patel B. and Mattice W.L. Intramolecular Excimer Formation in Model Compounds for Polyesters Prepared from 2,6-Naphthalene Dicarboxylic Acid and Eight Different Glycols // *Polymer (Guildf.)* – 1990. – V. 31. – № 3. – P. 453–457.
389. Bravo J., Mendicuti F. and Mattice W.L. Intramolecular Formation of Excimers in Model Compounds for Polyesters Obtained from 2,6-Naphthalene Dicarboxylic Acid and Cyclohexanediols // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* – 1994. – V. 32. – № 8. – P. 1511–1519.
390. Birks J.B. Excimer Fluorescence of Aromatic Compounds // *Progress in reaction kinetics* / ed. Porter

- G. – 1970. – P. 181–272.
391. Stevens B. and Dickinson T. 1043. Excimer Fluorescence of Some Naphthalene Derivatives in the Molten State // *J. Chem. Soc.* – 1963. – P. 5492.
392. Bunkin N.F., Shkirin A. V., Lyakhov G.A., Kobelev A. V., Penkov N. V., Ugraitkaya S. V. and Fesenko E.E. Droplet-like heterogeneity of aqueous tetrahydrofuran solutions at the submicrometer scale // *J. Chem. Phys.* – 2016. – V. 145. – № 18. – P. 184501.
393. Nakano T. and Yade T. Synthesis, Structure, and Photophysical and Electrochemical Properties of a  $\pi$ -Stacked Polymer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – № 50. – P. 15474–15484.
394. Thirion D., Poriel C., Métivier R., Rault-Berthelot J., Barrière F. and Jeannin O. Violet-to-Blue Tunable Emission of Aryl-Substituted Dispirofluorene-Indenofluorene Isomers by Conformationally-Controllable Intramolecular Excimer Formation // *Chem. - A Eur. J.* – 2011. – V. 17. – № 37. – P. 10272–10287.
395. Nandy R., Subramoni M., Varghese B. and Sankararaman S. Intramolecular  $\pi$ -Stacking Interaction in a Rigid Molecular Hinge Substituted with 1-(Pyrenylethynyl) Units // *J. Org. Chem.* – 2007. – V. 72. – № 3. – P. 938–944.
396. Hestand N.J. and Spano F.C. Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer // *Chem. Rev.* – 2018. – V. 118. – № 15. – P. 7069–7163.
397. Nüesch F. and Grätzel M. H-aggregation and correlated absorption and emission of a merocyanine dye in solution, at the surface and in the solid state. A link between crystal structure and photophysical properties // *Chem. Phys.* – 1995. – V. 193. – № 1–2. – P. 1–17.
398. Bergstroem F., Mikhalyov I., Haeggloef P., Wortmann R., Ny T. and Johansson L.B.A. Dimers of dipyrrometheneboron difluoride (BODIPY) with light spectroscopic applications in chemistry and biology. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – № 2. – P. 196–204.
399. Kononevich Y.N., Belova A.S., Sazhnikov V.A., Safonov A.A., Ionov D.S., Volodin A.D., Korlyukov A.A. and Muzafarov A.M. Synthesis and properties of new dibenzoylmethanoboron difluoride dyads connected by flexible siloxane linkers // *Tetrahedron Lett.* – 2020. – V. 61. – № 31. – P. 152176.
400. Sun X., Wang X., Li X., Ge J., Zhang Q., Jiang J. and Zhang G. Polymerization-Enhanced Intersystem Crossing: New Strategy to Achieve Long-Lived Excitons // *Macromol. Rapid Commun.* – 2015. – V. 36. – № 3. – P. 298–303.
401. Fedorenko E. V., Tretyakova G.O., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Y., Svistunova I. V., Sazhnikov V.A. and Atabekyan L.S. Nitrogen-Containing Analog of Dibenzoylmethanate of Boron Difluoride: Luminescence, Structure, Quantum Chemical Modeling, and Delay Fluorescence // *J. Fluoresc.* – 2016. – V. 26. – № 5. – P. 1839–1847.
402. Camino G., Lomakin S. and Lazzari M. Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects // *Polymer (Guildf).* – 2001. – V. 42. – № 6. – P. 2395–2402.
403. Clarson S., Dodgson K. and Semlyen J. Studies of cyclic and linear poly(dimethylsiloxanes): 19. Glass transition temperatures and crystallization behaviour // *Polymer (Guildf).* – 1985. – V. 26. – № 6. – P. 930–934.

404. Yasuda K., Armstrong R.C. and Cohen R.E. Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes // *Rheol. Acta.* – 1981. – V. 20. – № 2. – P. 163–178.
405. Vasil'ev V.G., Pryakhina T.A., Shragin D.I., Kononevich Y.N., Papkov V.S. and Muzafarov A.M. Formation of a physical crosslinked structure in polydimethylsiloxanes modified with long-chain hydrocarbon substituents with polar fragments // *Polym. Sci. Ser. B.* – 2017. – V. 59. – № 3. – P. 320–327.
406. Gorodov V. V., Demchenko N. V., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Shragin D.I., Papkov V.S. and Muzafarov A.M. Synthesis and thermal and rheological properties of carboxyl-containing polydimethylsiloxanes // *Russ. Chem. Bull.* – 2017. – V. 66. – № 7. – P. 1290–1299.
407. Gorodov V. V., Tikhonov P.A., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Milenin S.A., Shragin D.I., Papkov V.S. and Muzafarov A.M. Synthesis and Thermal and Rheological Properties of Polydimethylsiloxanes Modified with Benzoic Acid Fragments // *Polym. Sci. Ser. B.* – 2018. – V. 60. – № 3. – P. 290–298.
408. Flory P.J., Crescenzi V. and Mark J.E. Configuration of the Poly-(dimethylsiloxane) Chain. III. Correlation of Theory and Experiment // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – V. 86. – № 2. – P. 146–152.
409. Mark J.E. Thermoelastic Properties of Rubberlike Networks and Their Thermodynamic and Molecular Interpretation // *Rubber Chem. Technol.* – 1973. – V. 46. – № 3. – P. 593–618.
410. Fleetham T. and Li J. Recent advances in white organic light-emitting diodes employing a single-emissive material // *J. Photonics Energy.* – 2014. – V. 4. – № 1. – P. 040991.
411. Yang Q.-Y. and Lehn J.-M. Bright White-Light Emission from a Single Organic Compound in the Solid State // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – № 18. – P. 4572–4577.
412. Li D., Hu W., Wang J., Zhang Q., Cao X.-M., Ma X. and Tian H. White-light emission from a single organic compound with unique self-folded conformation and multistimuli responsiveness // *Chem. Sci.* – 2018. – V. 9. – № 26. – P. 5709–5715.
413. Sakai A., Ohta E., Yoshimoto Y., Tanaka M., Matsui Y., Mizuno K. and Ikeda H. New Fluorescence Domain “excited Multimer” Formed upon Photoexcitation of Continuously Stacked Diaroylmethanoboron Difluoride Molecules with Fused  $\pi$ -Orbitals in Crystals // *Chem. - A Eur. J.* – 2015. – V. 21. – № 50. – P. 18128–18137.

## 7. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи в журналах

- 1) Kononevich Yu. N. Synthesis and properties of new dibenzoylmethanatorboron difluoride dyads connected by flexible siloxane linkers / Yu. N. Kononevich, **A. S. Belova**, V. A. Sazhnikov, A. A. Safonov, D. S. Ionov, A. D. Volodin, A. A. Korlyukov, A. M. Muzafarov // *Tetrahedron Lett.* — 2020. — Vol. 61, № 31. — P. 152176.
- 2) **Belova A. S.** Solvent-controlled intramolecular excimer emission from organosilicon derivatives of naphthalene / **A. S. Belova**, Yu. N. Kononevich, V. A. Sazhnikov, A. A. Safonov, D. S. Ionov, A. A. Anisimov, O. I. Shchegolikhina, A. M. Muzafarov // *Tetrahedron.* — 2021. — Vol. 93. — P. 132287.
- 3) Ionov D. S. Hydrolytic Stability and Photostability of Boron Complexes of Dibenzoylmethane with Various Substituents at the Boron Atom / D. S. Ionov, I. V. Ionova, N. A. Lobova, Yu. N. Kononevich, **A. S. Belova**, D. A. Burgart, V. A. Sazhnikov, A. M. Muzafarov, M. V. Alfimov // *High Energy Chem.* — 2021. — Vol. 55, № 5. — P. 368–374.
- 4) Kononevich Yu. N. Novel DBMBF<sub>2</sub>-BODIPY dyads connected via flexible linker: synthesis and photophysical properties / Yu. N. Kononevich, **A. S. Belova**, D. S. Ionov, V. A. Sazhnikov, A. A. Pakhomov, M. V. Alfimov, A. M. Muzafarov // *New J. Chem.* — 2022. — Vol. 46, № 26. — P. 12739–12750.
- 5) **Belova A. S.** Intramolecular H-Type Dimer and Excimer Formation in Dibenzoylmethanatorboron Difluoride Dyads Connected via Diphenylsiloxane Linkers / **A. S. Belova**, Yu. N. Kononevich, V. A. Sazhnikov, D. S. Ionov, A. D. Volodin, A. A. Korlyukov, P. V. Dorovatovskii, M. V. Alfimov, A. M. Muzafarov // *Dyes Pigm.* — 2022. — Vol. 208. — P. 110852.
- 6) **Belova A. S.** Polydimethylsiloxanes with grafted dibenzoylmethanatorboron difluoride: synthesis and properties / **A. S. Belova**, A. G. Khchoyan, T. M. Il'ina, Yu. N. Kononevich, D. S. Ionov, D. A. Khanin, A. M. Muzafarov // *Polymers.* — 2022. — Vol. 14, № 23. — P. 5075.

### Тезисы докладов

- 1) **Белова А.С.**, Синтез флуоресцентных силоксановых красителей на основе DBMBF<sub>2</sub>, Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017», Москва, Россия, 10-14 апреля, 2017. С. 13.
- 2) **Белова А.С.**, Кононевич Ю.Н., Сажников В.А., Сурин Н.М., Анисимов А.А., Щеголихина О.И., Музафаров А.М., Синтез и фотофизические свойства флуоресцентных силоксановых красителей на основе DBMBF<sub>2</sub>, «ИНЭОС OPEN CUP» - Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров, Москва, Россия, 20-23 ноября, 2017. С. 124-125.

- 3) **Белова А.С.**, Синтез флуоресцентных силоксановых красителей на основе DBMBF<sub>2</sub>, Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018», Москва, Россия, 9-13 апреля, 2018. С. 520.
- 4) **Belova A.S.**, Kononevich Y.N., Anisimov A.A., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M., Synthesis of fluorescent siloxane dyes based on DBMBF<sub>2</sub>, XIV Andrianov Conference "Organosilicon compounds. Synthesis, properties, applications», Москва, Россия, 3-6 июня, 2018. С. 55.
- 5) Kononevich Yu.N., **Belova A.S.**, Anisimov A.A., Temnikov M.N., Sazhnikov V.A., Surin N.M., Svidchenko E.A., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M., Synthesis and Photophysical Properties of New Stereospecific Multichromophoric Systems with Monomer-Excimer Fluorescence in a Wide Range of Wavelengths, 3rd International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive Materials, Капарика, Португалия, 3-6 сентября, 2018. С. 158.
- 6) Kononevich Yu.N., **Belova A.S.**, Anisimov A.A., Sazhnikov V.A., Surin N.M., Svidchenko E.A., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M., Stereospecific multichromophoric systems based on organosilicon matrixes: synthesis and photophysical properties, 9th European Silicon Days, Саарбрюкен, Германия, 9-12 сентября, 2018. С. 83.
- 7) **Anastasia S. Belova**, Yuriy N. Kononevich, Viacheslav A. Sazhnikov, Nikolay M. Surin, Evgeniya A. Svidchenko, Aziz M. Muzafarov, Synthesis of fluorescent siloxane dyes based on DBMBF<sub>2</sub>, 9th European Silicon Days, Саарбрюкен, Германия, 9-12 сентября, 2018. С. 210.
- 8) **Белова А.С.**, Кононевич Ю.Н., Сажников В.А., Сурин Н.М., Свидченко Е.А., Музафаров А.М., Синтез и фотофизические свойства флуоресцентных красителей на основе силоксановых матриц и производных DBMBF<sub>2</sub>, VII Бакеевская конференция «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокompозиты», Москва, Россия, 7-12 октября, 2018. С. 143.
- 9) **Belova A.S.**, Kononevich Yu.N., Sazhnikov V.A., Surin N.M., Svidchenko E.A., Muzafarov A.M., Synthesis of fluorescent dyes based on siloxane linear matrixes and DBMBF<sub>2</sub> derivatives, The Fifth International Scientific Conference: «Advances in Synthesis and Complexing», Москва, Россия, 22-26 апреля, 2019. С. 105.
- 10) **A. Belova**, Yu. Kononevich, A. Anisimov, V. Sazhnikov, N. Surin, E. Svidchenko, O. Shchegolikhina, A. Muzafarov, Synthesis and Photophysical Properties of Multichromophoric Macrocycles with Monomer-Excimer Fluorescence, 14th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Лечче, Италия, 2-6 июня, 2019. С. 216.
- 11) **Белова А.С.**, Кононевич Ю.Н., Сажников В.А., Анисимов А.А., Щеголихина О.И., Музафаров А.М., Синтез и фотофизические свойства мультихромоморфных систем с мономер-эксимерной флуоресценцией на основе силоксановых матриц и органических флуорофоров, Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», Москва, Россия, 10-27 ноября, 2020. С. 704.

12) **Белова А.С.**, Кононевич Ю.Н., Анисимов А.А., Сажников В.А., Щеголихина О.И., Музафаров А.М., Синтез мономеров и олигомеров с мономер-эксимерной флуоресценцией на основе силоксановых матриц, Восьмая Всероссийская Каргинская Конференция. Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ. «Полимеры — 2020», Москва, Россия, 9-13 ноября, 2020. С. 432.

13) **A.S. Belova**, Y.N. Kononevich, A.A. Anisimov, D.S. Ionov, V.A. Sazhnikov, O.I. Shchegolikhina, A.M. Muzafarov, Synthesis of compounds with monomer-excimer fluorescence based on siloxane matrices and organic fluorophores, 8th International Bakeev Conference «Macromolecular Nanoobjects And Polymer Nanocomposites» (Bakeev Conference-2020), Москва, Россия, 21-22 декабря, 2020. С. 41.

14) **Belova A.S.**, Kononevich Yu.N., Ionov D.S., Sazhnikov V.A., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M., Intramolecular Excimer Formation In Stereoregular Tetrameric Cyclosiloxanes Containing Dibenzoylmethanatorboron Difluoride, XII Международная Конференция Молодых Ученых «Менделеев 2021», Санкт-Петербург, Россия, 6-10 сентября, 2021. С. 527.

15) **Белова А.С.**, Кононевич Ю.Н., Ионов Д.С., Ханин Д.А., Сажников В.А., Музафаров А.М., Синтез и изучение свойств мультихромофорных систем на основе линейных силоксановых матриц и органических флуорофоров с мономер-эксимерной флуоресценцией, XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы», Нальчик, Россия, 5-10 июля, 2021. С. 25.

16) **А. Белова**, Ю. Кононевич, А. Анисимов, Д. Ионов, О. Щеголихина, В. Сажников, А. Музафаров, Синтез новых мультихромофорных систем на основе силоксановых матриц и органических флуорофоров с мономер-эксимерной флуоресценцией в широком диапазоне длин волн, Всероссийская молодежная научная школа-конференция "Актуальные проблемы органической химии", Шерегеш, Россия, 20-26 марта, 2022. С. 58

17) **А.С. Белова**, Ю.Н. Кононевич, Д.С. Ионов, В.А. Сажников, О.И. Щеголихина, А.М. Музафаров, Синтез и свойства мультихромофорных систем на основе силоксановых матриц и органических флуорофоров с мономер-эксимерной флуоресценцией, XV Андриановская конференция "Кремнийорганические соединения. Синтез. Свойства. Применение.", Москва, Россия, 31 октября-02 ноября, 2022. С. 26.