

*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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

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

**Официальные оппоненты:** **Алентьев Дмитрий Александрович**  
кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

**Зайцев Кирилл Владимирович**  
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

**Ведущая организация:** **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»**

Защита диссертации состоится «27» апреля 2023 года в 11 часов на заседании диссертационного совета 24.1.161.02 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, адрес сайта <https://ineos.ac.ru/>.

Автореферат разослан «    »                    2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.1.161.02  
кандидат химических наук

Беломоина Н.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 ( $dkBF_2$ ), в частности производные дибензоилметаната дифторида бора ( $DBMBF_2$ ), 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  $O_2$ , аминов и различных ионов, а также в качестве органических люминесцентных термометров и pH-сенсоров. Было показано, что одним из наиболее перспективных применений производных  $DBMBF_2$  является их использование в качестве сенсоров для селективного обнаружения следовых количеств паров бензола, толуола и ксилолов (ВТХ). Известно, что  $DBMBF_2$  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 <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>29</sup>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 наноконпозиты» (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 Кононевичу 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).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** к диссертации обоснована актуальность научного исследования, определены цели диссертационной работы. В **литературном обзоре** проведен анализ работ, посвященных внутримолекулярным эксимерам различных производных ароматических соединений, хинолина, карбазола и флуорофоров на основе бордифторидных комплексов  $\beta$ -дикетонатов. Также, отдельно рассмотрены различные матрицы, которые используются для прививки флуорофоров с мономер-эксимерной флуоресценцией, особое внимание уделено соединениям на основе силанов и силоксанов различной архитектуры. **Обсуждение результатов** состоит из четырех разделов, в которых представлен синтез силоксановых матриц различного строения (линейного, циклического, полимерного), функциональных производных органических флуорофоров (нафталина и дибензоилметаната дифторида бора), исследование свойств полученных мультихромофорных систем с мономер-эксимерной флуоресценцией и их потенциальное применение.

### Силоксановые матрицы

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 (коммерчески доступны и/или могут быть получены из коммерчески доступных реагентов, позволяют привить два флуорофора на близком расстоянии, рис. 1, **1-7**);
- стереорегулярные циклические силоксаны с метильными и фенильными заместителями при атоме кремния (позволяют привить четыре флуорофора в одной плоскости, рис. 1, **17 a,b**);
- полимеры с терминальными и распределенными по цепи силгидридными группами (позволяют регулировать длину силоксанового спейсера, а также получать полимеры с различным распределением флуорофоров по цепи, рис. 1, **19** и **21 a,b**).

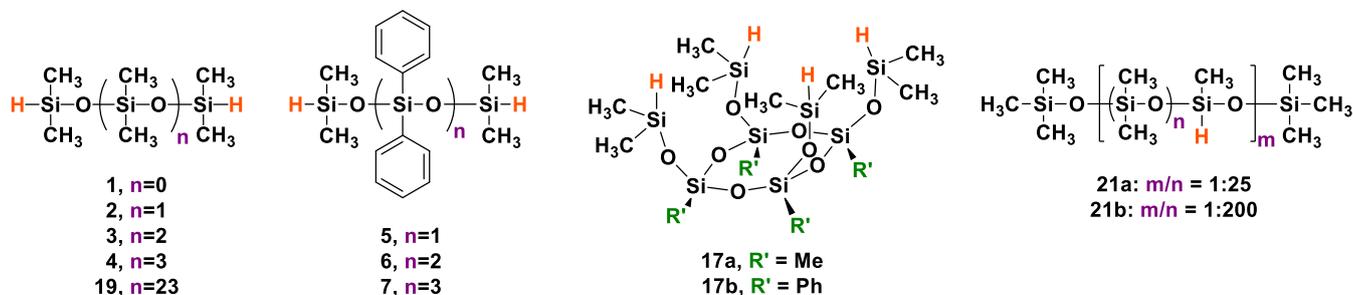


Рисунок 1. Силоксановые матрицы различного строения.

Силоксаны **1-4** являются коммерчески доступными реагентами, а силоксаны **5-7** были получены из коммерчески доступных силанолов и хлорсиланов по схеме, представленной на рисунке 2.

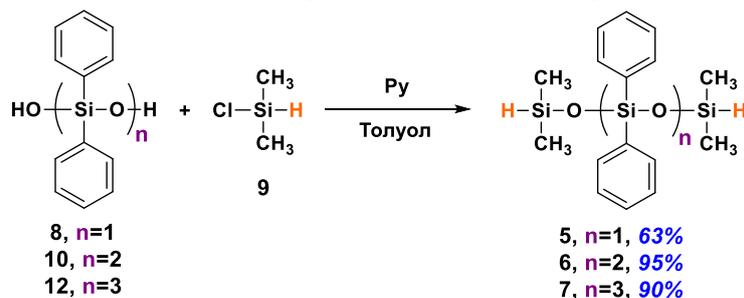


Рисунок 2. Схема синтеза линейных силоксанов с фенильными заместителями **5-7**.

Циклические стереорегулярные *цис*-тетрациклосилоксаны **17 a,b** были получены из трифункциональных алкоксисиланов **13 a,b** по схеме, представленной на рисунке 3. Использование данного подхода позволяет эффективно получать функциональные стереорегулярные силоксановые циклы с высокими выходами.

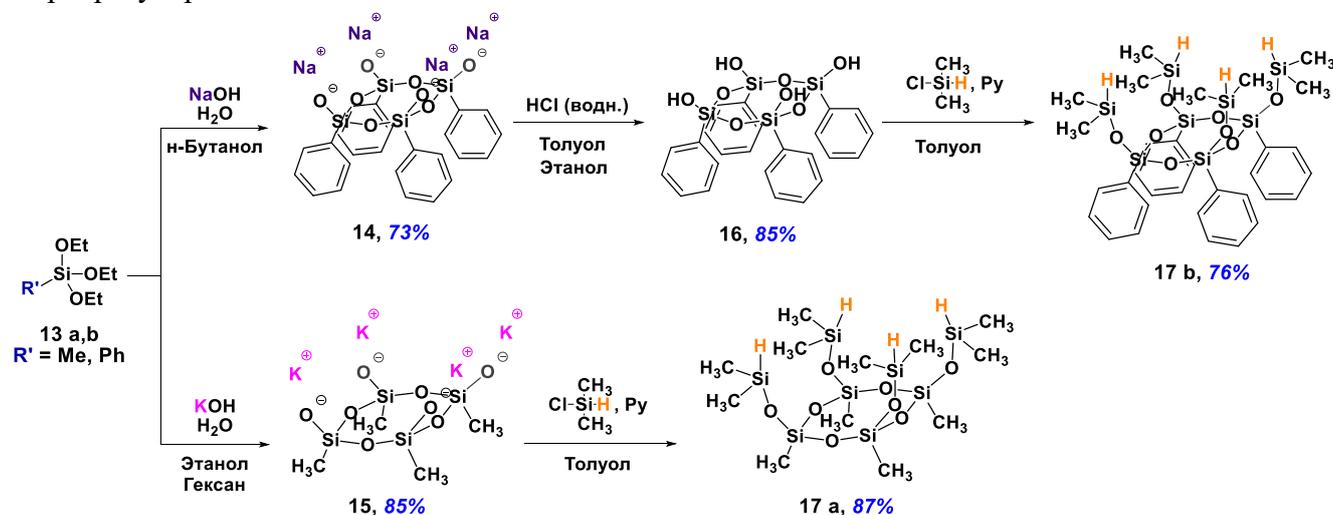


Рисунок 3. Синтез стереорегулярных *цис*-тетрациклосилоксанов **17 a,b**.

### Органические флуорофоры

В качестве флуорофоров для получения мультихромоморфных систем были выбраны нафталин и два производных дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF<sub>2</sub>).

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. Аллильное производное нафталина **24** было получено с количественным выходом из соответствующей бороновой кислоты **22** по схеме, представленной на рисунке 4.

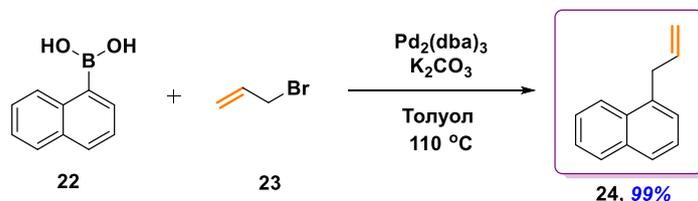


Рисунок 4. Схема синтеза 1-аллилнафталина.

Отличительной чертой производных  $\text{DBMBF}_2$  является их полярность, достаточно высокий коэффициент экстинкции (более  $40\ 000\ \text{M}^{-1}\times\text{cm}^{-1}$ ) 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. Аллильные производные  $\text{DBMBF}_2$  **37 a,b** были получены из п-бром-ацетофенона по схеме, представленной на рисунке 5.

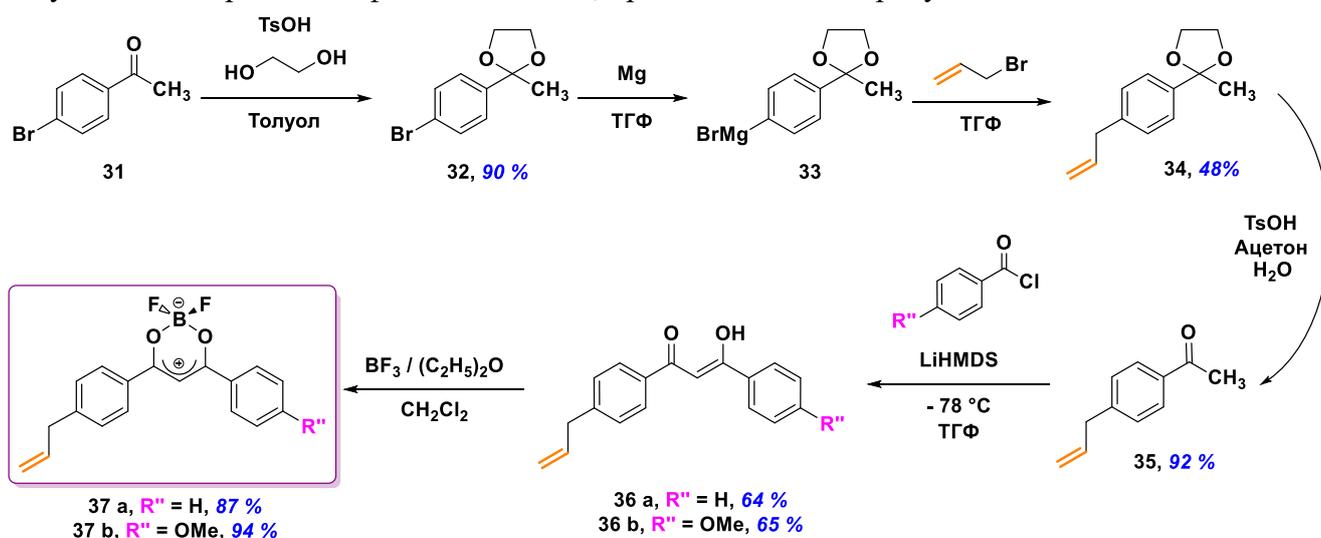


Рисунок 5. Схема синтеза аллильных производных  $\text{DBMBF}_2$ .

### Соединения на основе силоксановых матриц и аллильного производного нафталина

Все соединения на основе силоксановых матриц различного строения и органических флуорофоров были синтезированы реакцией гидросилилирования в толуоле с катализатором Карстеда в атмосфере аргона и очищены методом колоночной хроматографии. Общая схема синтеза представлена на рисунке 6. Для нафталина было получено модельное соединение **26** и несколько производных на основе силоксановых матрицах различного строения – линейного (**27**), циклического (**28**) и полимерного (**29** и **30**) (Рис. 7).

Исследованы фотофизические характеристики полученных соединений в различных растворителях и в смеси ДМСО-вода. Полученные результаты для **Mono-**, **Di-** и **Tetra-Naph** (**26**, **27** и **28**, соответственно) приведены в таблице 1, 2.

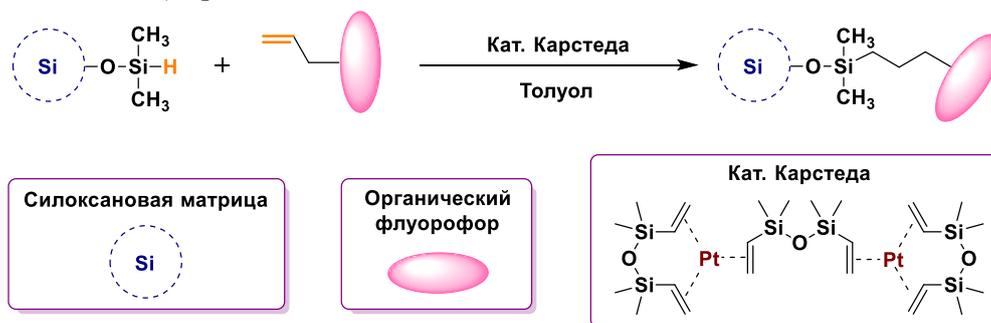


Рисунок 6. Общая схема синтеза соединений на основе силоксановых матриц и органических флуорофоров.

Максимумы поглощения растворов в циклогексане, дихлорметане, этаноле и ДМСО колеблются в диапазоне 283-285 нм, что свидетельствует о том, что полярность растворителя не оказывает значительного влияния на спектры поглощения. Следует отметить, что спектры поглощения **Di-** и **Tetra-Naph** по форме полностью совпадают со спектрами **Mono-Naph**, что свидетельствует об отсутствии внутримолекулярных электронных взаимодействий между нафталиновыми хромофорами в основном состоянии.

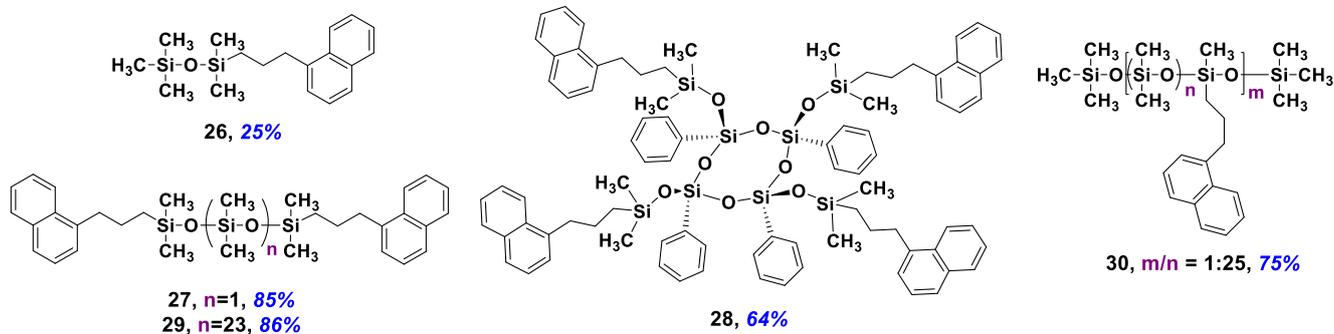


Рисунок 7. Соединения на основе силиконовых матриц и нафталина.

Молярный коэффициент экстинкции ( $\epsilon$ ) для **Mono-Naph** составляет около  $7\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ , что близко по значению для незамещенного нафталина. В случае **Di-** и **Tetra-Naph** молярный коэффициент экстинкции  $\epsilon$  составляет около  $13\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  и  $28\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ , соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о том, что увеличение количества фрагментов нафталина приводит к почти пропорциональному увеличению  $\epsilon$ , а полярность растворителя не оказывает влияния. Установлено, что полярность растворителя не влияет на спектры флуоресценции исследуемых соединений. Полученные спектры флуоресценции имеют хорошо выраженные максимумы при 327-328 нм и 336-340 нм и плечо около 360 нм. Квантовый выход флуоресценции увеличивается при переходе от моно- к тетрахромофорному производному ( $0.24 \rightarrow 0.25 \rightarrow 0.27$ ). Кроме того, **Mono-**, **Di-** и **Tetra-Naph** подвержены тушению кислородом, в азрированных растворах квантовый выход флуоресценции падает вдвое, что характерно для производных нафталина и связано с большим временем жизни их возбужденных состояний.

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

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

где  $I_{ex}$  - интенсивность эмиссии эксимера;  $I_m$  - интенсивность эмиссии мономера;  $I_{ex400}$  - интенсивность при 400 нм в нормированных спектрах испускания **Di-Naph** и **Tetra-Naph** (400 нм - длина волны, близкая к максимуму испускания эксимера);  $I_{Mono-Naph400}$  - интенсивность при 400 нм в нормированных спектрах испускания **Mono-Naph**;  $I_{norm}$  - интенсивность, используемая для нормирования спектров испускания в максимуме (циклогексан - 328 нм, дихлорметан и ДМСО - 337 нм, этанол - 338 нм).

Полученные результаты показывают, что **Di-Naph** и **Tetra-Naph** могут образовывать эксимеры с соотношением  $I_{ex}/I_m$  в диапазоне 0.01-0.03 в разбавленных растворах при комнатной температуре. Незначительная доля эксимера в разбавленных растворах является следствием слабых дисперсионных взаимодействий между флуорофорами. В смеси ДМСО-вода заметно наличие эксимерной флуоресценции уже при соотношениях 50:50 для **Mono-Naph**, 60:40 для **Di-Naph** и 80:20 для **Tetra-Naph**, что, вероятно, связано с гидрофобным эффектом, приводящим к агрегации флуорофоров.

Таблица 1. 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)
<b>26,</b> <b>Mono-Naph</b>	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)	-	-	-	-
<b>27,</b> <b>Di-Naph</b>	Циклогексан	284	12 800	328 (340)	0.12	0.25	<b>0.02</b>	-
	Дихлорметан	285	12 700	338 (328)	-	-	<b>0.02</b>	-
	Этанол	283	12 600	338 (328)	-	-	<b>0.03</b>	-
	ДМСО	285	13 100	337 (328)	-	-	<b>0.01</b>	37.2
<b>28,</b> <b>Tetra-Naph</b>	Циклогексан	284	28 300	328 (340)	0.13	0.27	<b>0.03</b>	-
	Дихлорметан	285	27 700	338 (328)	-	-	<b>0.02</b>	-
	Этанол	283	20 600	328 (338)	-	-	<b>0.03</b>	-
	ДМСО	285	28 000	337 (328)	-	-	<b>0.03</b>	24, 40.9

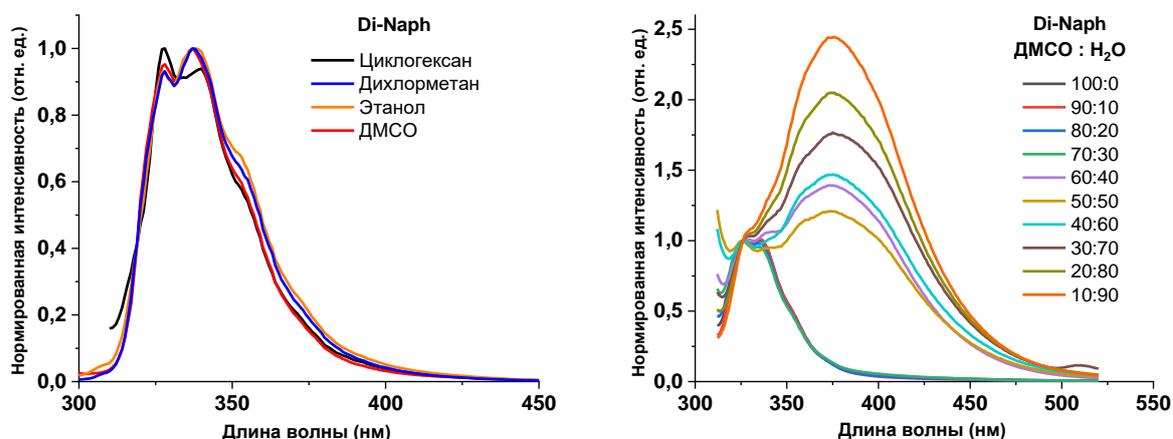


Рисунок 8. Нормированные спектры испускания *Di-Naph* в различных растворителях и в смеси ДМСО-вода в различном соотношении при комнатной температуре ( $c \approx 10^{-6} \text{ M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$ ).

Измерения времени жизни флуоресценции были выполнены для *Di-* и *Tetra-Naph* в ДМСО. Кривая затухания флуоресценции, полученная для *Di-Naph*, хорошо согласуется с моноэкспоненциальной моделью со временем жизни 37.2 нс. Кинетика затухания флуоресценции для *Tetra-Naph* описывается двумя экспонентами с временами жизни 24 и 40.9 нс, что свидетельствует об образовании эксимеров.

Таблица 2. Соотношение  $I_{\text{ex}}/I_{\text{m}}$  в растворах *Mono-Naph*, *Di-Naph* и *Tetra-Naph* в смеси ДМСО-вода с различным соотношением при комнатной температуре с  $c \approx 10^{-6} \text{ M}$ .

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

Для нафталин-содержащих полисилоксанов – терминального **29** (*Терм-Naph*) и распределенного **30** (*Распр-Naph*), были исследованы физико-химические, термические и фотофизические свойства. Данные показали, что спектры поглощения и испускания *Распр-Naph*

характерны для производных нафталина, а 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

Термические свойства, изученные методом ТГА, показали, что полимер **Распр-Naph** имеет схожую термическую стабильность с нефункционализированным полимером (рис. 9, слева), в то же время, введение терминальных фрагментов нафталина в **Терм-Naph** приводит к увеличению термической стабильности (рис. 9, справа). На кривых ДСК **Распр-Naph** и **Терм-Naph** проявляются только эффекты, связанные со стеклованием данных полимеров. Также следует отметить, что введение нафталина в полисилоксан приводит к потере кристаллизации последнего.

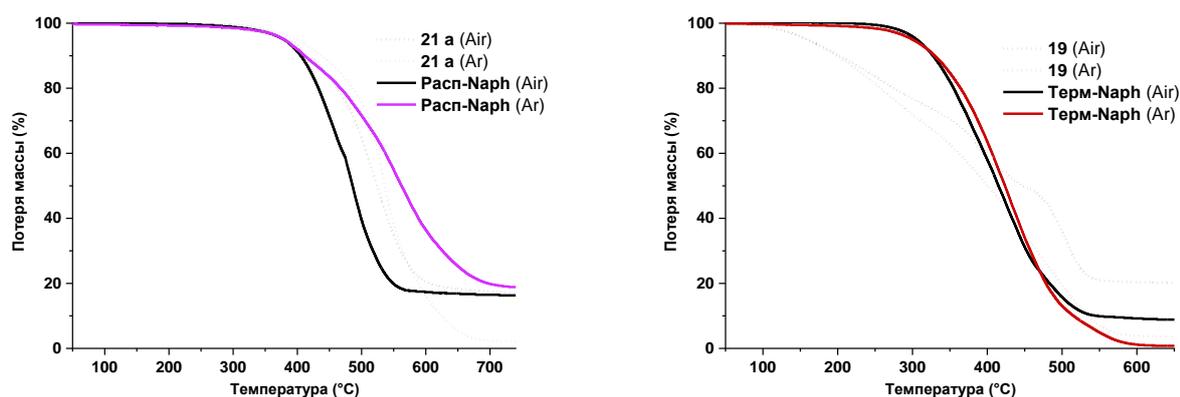


Рисунок 9. Кривые ТГА **Распр-Naph**, **Терм-Naph** и исходных полисилоксанов.

### Соединения на основе силоксановых матриц и аллильных производных дибензоиметаната дифторида бора

На основе незамещенного и метокси-производного дибензоилметаната дифторида бора были синтезированы модельные соединения **38 a,b**, а также ряд производных на основе линейных с метильными (**39 a,b – 42 a,b**) и фенильными (**43 a,b – 45 a,b**) заместителями, циклических (**46 a,b – 47 a,b**) и полимерных силоксанов (**48, 49**) (рис. 10). Все соединения были получены реакцией гидросилилирования в толуоле с катализатором Карстеда в атмосфере аргона и очищены методом колоночной хроматографии (рис. 6).

**Модельные соединения.** Исследованы фотофизические характеристики модельных соединений **38 a,b** (табл. 3). В спектрах поглощения **38 a** 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. Максимумы колебательных полос в спектре поглощения метокси-производного **38 b** смещены в длинноволновую область и лежат для первой полосы в диапазоне 374-388 нм, для второй – в диапазоне 392-403 нм. Молярные коэффициенты экстинкции в максимуме составляют 41 000-50 000  $M^{-1}cm^{-1}$  для **38 a** и 54 000-66 000  $M^{-1}cm^{-1}$  для **38 b**. Спектры флуоресценции **38 a** состоят из двух разрешенных колебательных полос с максимумами, зависящими от природы растворителя, и лежащими в диапазонах 392-405 нм и 411-422 нм для всех растворителей кроме толуола. В толуоле **38 a** образует эксиплекс с молекулами растворителя, поэтому спектр флуоресценции состоит из одной бесструктурной полосы с максимумом при 433 нм.

Полосы флуоресценции **38 b** смещены в длинноволновую область по сравнению с **38 a** и имеют только один максимум при 432-439 нм для всех растворителей кроме гексана и

циклогексана. В этих растворителях наблюдается колебательная структура с двумя колебательными полосами, максимумы которых лежат в диапазоне 403-405 нм и 423-425 нм. Квантовые выходы флуоресценции в аэрированных растворах зависят от природы растворителя и лежат в диапазонах от 14 до 82 % для **38 a** от 76 до 87 % для **38 b**. Время жизни флуоресценции модельных соединений находятся в диапазоне 0.48-2.83 нс.

Таблица 3. Оптические свойства модельных соединений **38 a,b** в различных растворителях.

Соединение	Растворитель	$\lambda_{abs}$ (нм)	$\epsilon$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ )	$\lambda_{em}$ (нм)	$\Phi_f$ (Air)	$\tau$ (нс)
<b>38 a,</b> <b>Мono-</b> <b>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>Мono-</b> <b>DBMBF<sub>2</sub>-</b> <b>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

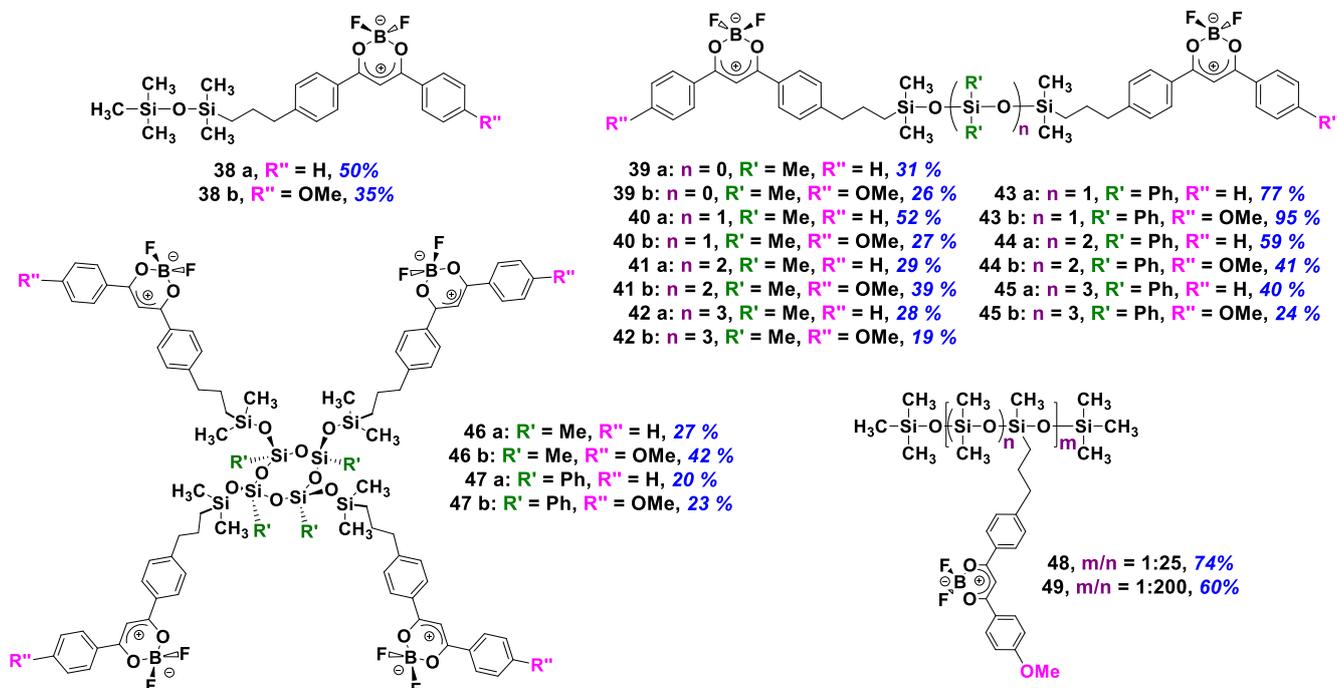


Рисунок 10. Соединения на основе силиконовых матриц и производных DBMBF<sub>2</sub>.

**Фенильные диады.** 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 (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. 15, слева). 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 уже наблюдалось для аналогичных производных DBMBF<sub>2</sub>.

Образование внутримолекулярных Н-димеров можно представить, как равновесие между открытой и свернутой конформациями. 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  $\text{DBMBF}_2$  (6,7 Д).

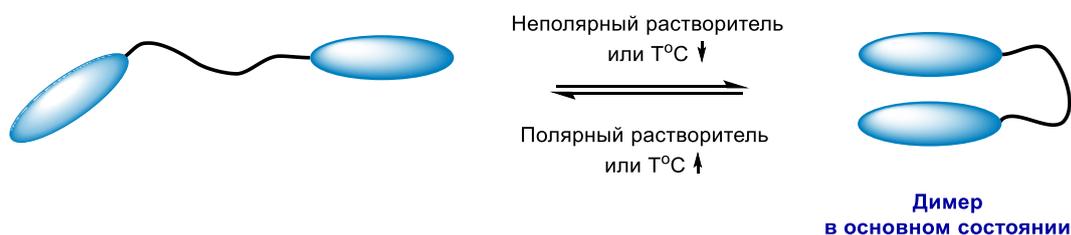


Рисунок 11. Схематическое изображение равновесия между открытой и складчатой конформациями в основном состоянии.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  димеров **43-45 b** и модельного соединения **38 b**, зарегистрированные в  $\text{CDCl}_3$ , в ароматической области содержат один синглет  $\text{H}_c$  и четыре дублета равной интенсивности, приписываемые  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_d$  и  $\text{H}_e$ , которые относятся к фрагменту  $\text{DBMBF}_2$  (рис. 12). Сигналы протонов в **43-45 b** сдвинуты в сильное поле по сравнению с модельным соединением **38 b** вследствие эффекта кольцевого тока, 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  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$  и  $\text{H}_c$ . Аналогичный эффект наблюдается для метилзамещенных димеров.

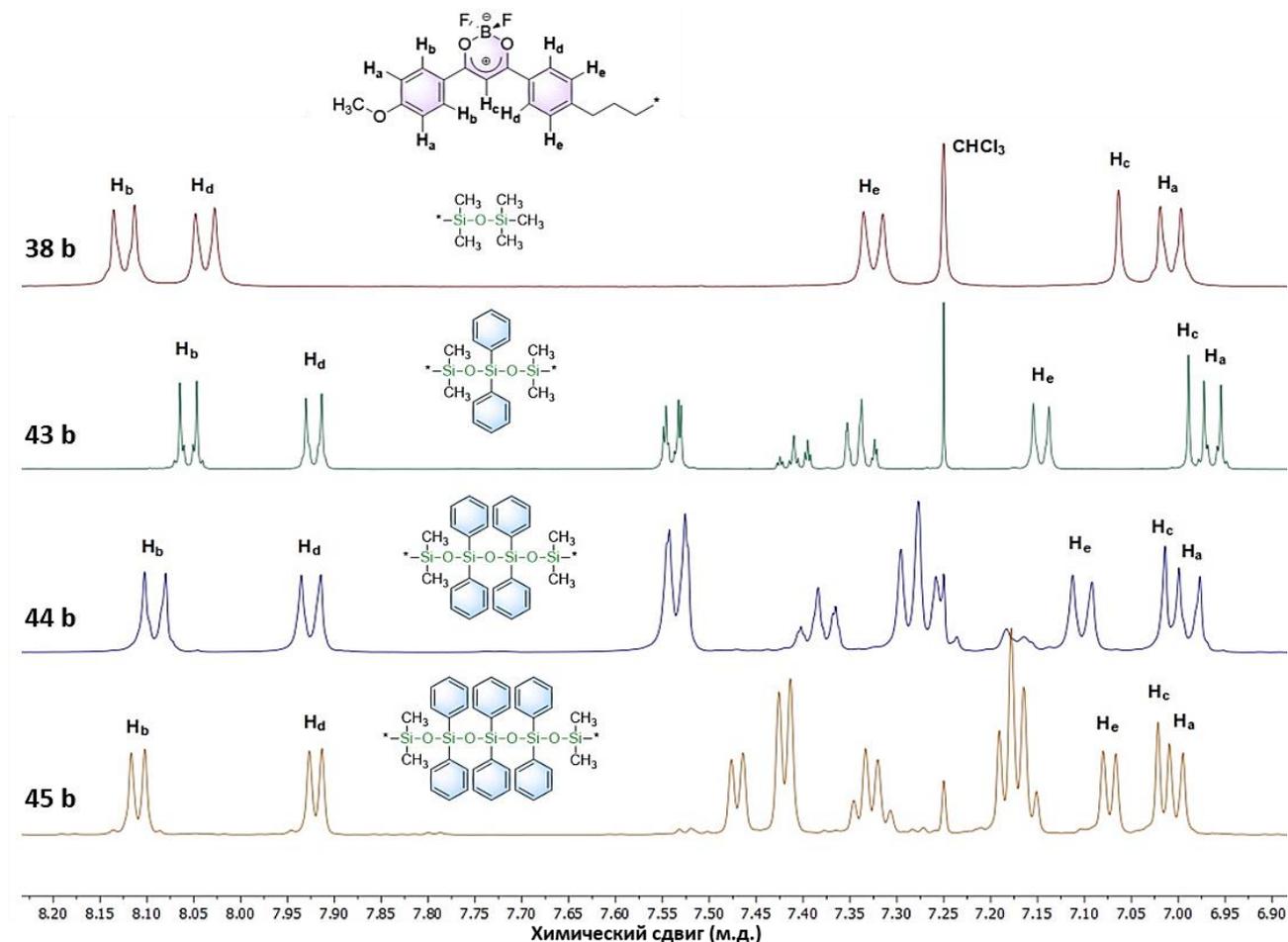


Рисунок 12. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  димеров **43-45 b** и модельного соединения **38 b** в  $\text{CDCl}_3$  при комнатной температуре (ароматическая область).

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**. Введение в структуру DBMBF<sub>2</sub> электронодонорной метокси-группы приводит к батохромному сдвигу полос поглощения и увеличению молярных коэффициентов экстинкции.

В отличие от спектров флуоресценции модельных соединений **38 a,b**, спектры флуоресценции диад **43-45 a,b** помимо полосы эмиссии мономера дополнительно содержат широкие бесструктурные полосы, смещенные в длинноволновую область с максимумами около 550 нм, в то время как спектры поглощения модельных соединений и диад практически идентичны. Флуоресценция в данной области предположительно связана с внутримолекулярными эксимерами, которые наблюдались в аналогичных силоксансодержащих системах. Полярность растворителя оказывает значительное влияние на вклад эксимерной флуоресценции в общий эмиссионный спектр. Спектры флуоресценции с наибольшим вкладом эксимерного излучения наблюдаются в случае гексана и циклогексана.

Наблюдается общая тенденция увеличения квантового выхода на 20-25% при переходе от **43 a** к **45 a** (0.51→0.62 в дихлорметане) и от **43 b** к **45 b** (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).

Для количественной оценки доли внутримолекулярных эксимеров в разбавленных растворах диад **43-45 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 интенсивности флуоресценции эксимера и мономера:

$$I_{ex} / I_m = (I_{ex540} - I_{Mono-DBMBF:540}) / I_{norm} \quad (2)$$

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

Вклад эксимерной эмиссии уменьшается при переходе от трисилоксановых линкеров к пентасилоксановым. Как видно из данных, приведенных на рисунке 13, самые высокие значения  $I_{ex}/I_m$  наблюдаются в гексане. Эти значения падают в два раза, когда линкер удлиняется на одно звено [Si(Ph)<sub>2</sub>-O]. Минимальная доля эксимера наблюдается в растворах дихлорметана.

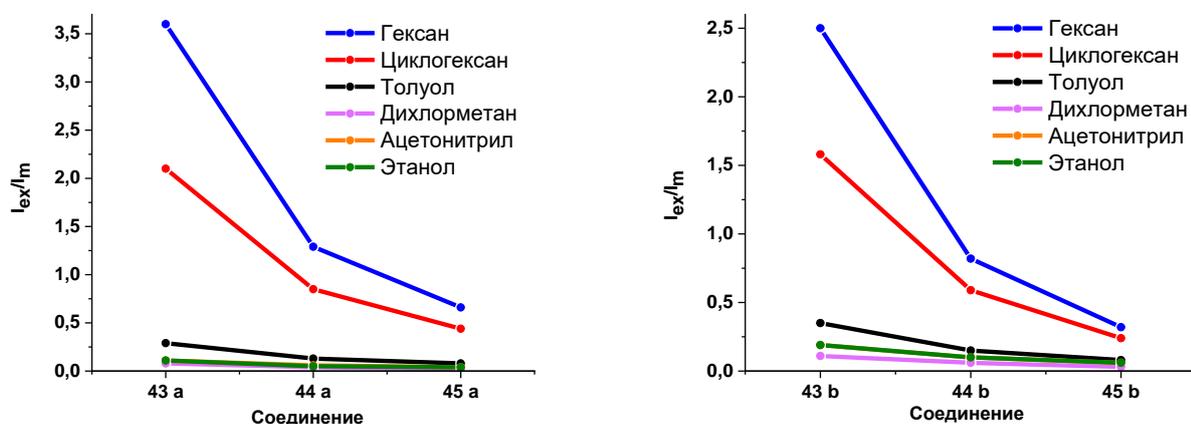


Рисунок 13. Соотношение  $I_{ex}/I_m$  в диадах **43-45 a,b** в различных растворителях.

Подводя итог всему вышесказанному, 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. 14, слева) происходит увеличение интенсивности 0-0 перехода от трисилоксана к пентасилоксану, а в спектрах испускания (рис. 14, справа) значительно уменьшается доля эксимера от трисилоксана к пентасилоксану.

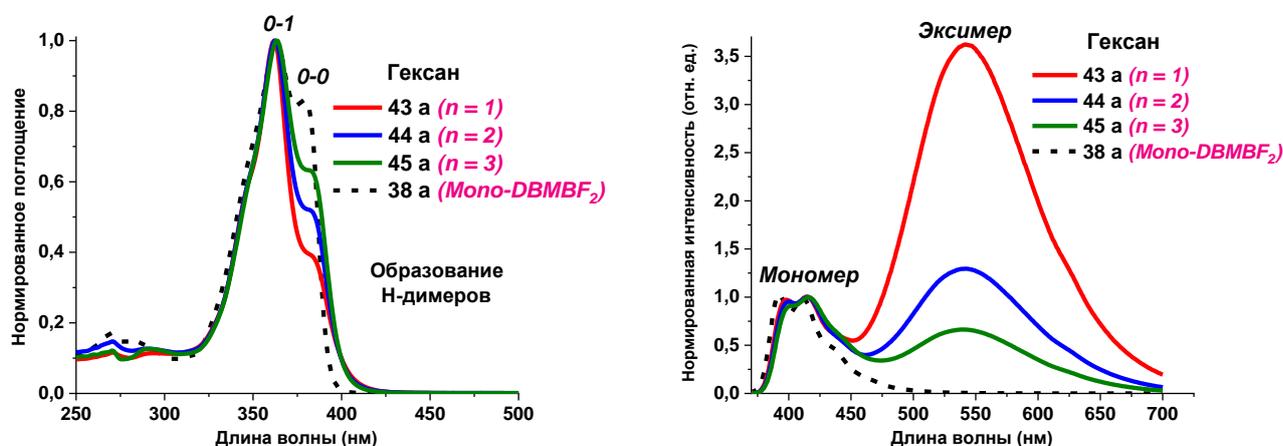


Рисунок 14. Нормированные спектры поглощения (слева) и испускания (справа) диад **43-45 a** и модельного соединения **38 a** в гексане.

**Метильные диады.** Линейные диады с метильными заместителями при атоме кремния **39-42 a,b** проявляют свойства аналогичные диадам с фенильными заместителями **43-45 a,b** в различных растворителях при комнатной температуре в аэрируемых растворах. В спектрах поглощения данных систем также происходит изменение интенсивности 0-0 перехода по сравнению с переходом 0-1, что указывает на существование внутримолекулярных Н-димеров в основном состоянии (рис. 16, слева).

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**. Введение в структуру DBMBF<sub>2</sub> электронодонорной метокси-группы приводит к батохромному сдвигу полос поглощения и увеличению молярных коэффициентов экстинкции.

Наблюдается общая тенденция увеличения квантового выхода на 12-17% при переходе от **39 a** к **42 a** (0.42→0.49 в дихлорметане) и от **39 b** к **42 b** (0.59→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 → 0.42 в дихлорметане).

Спектры флуоресценции диад **39-42 a,b** подобны спектрам диад **43-45 a,b**. Полярность растворителя оказывает значительное влияние на эксимерный вклад в общий эмиссионный спектр. Как видно из данных, приведенных на рисунке 15, самые высокие значения  $I_{ex}/I_m$  наблюдаются в гексане. Эти значения падают, когда линкер удлиняется на одно звено [Si(Me)<sub>2</sub>-O]. Минимальная доля эксимера наблюдается в растворах дихлорметана. Подобная закономерность наблюдается и в фенильных диадах. Также можно видеть, что данные для дисилоксана **39 b** в гексане и циклогексане не укладываются в линейную зависимость, что является предметом дальнейшего изучения и, вероятно, связано с конформацией образующегося димера.

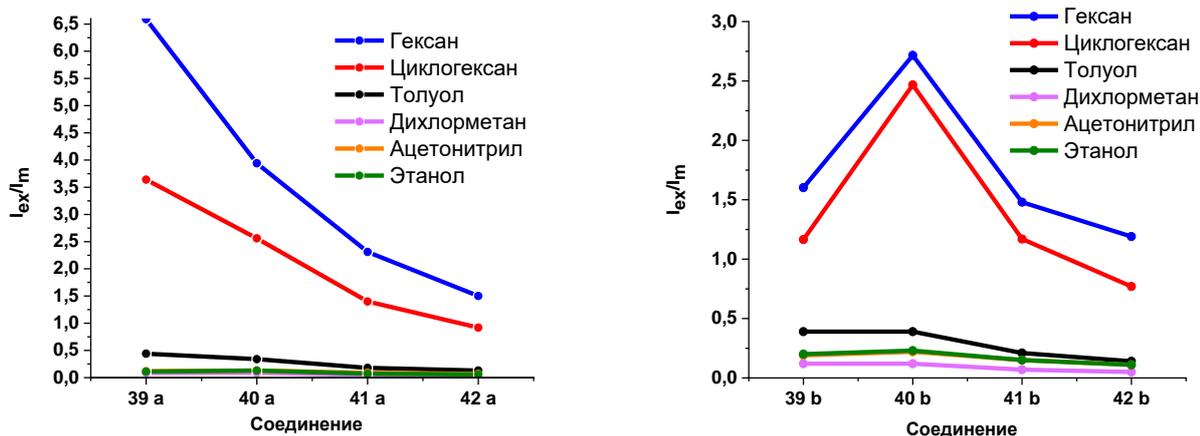


Рисунок 15. Соотношение  $I_{ex}/I_m$  в диадах 39-42 a,b в различных растворителях.

Подводя итог всему вышесказанному, 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. 16, слева) происходит увеличение интенсивности 0-0 перехода от дисилоксана к пентасилоксану, а в спектрах испускания (рис. 16, справа) вклад эксимерной эмиссии уменьшается при переходе от дисилоксановых линкеров к пентасилоксановым.

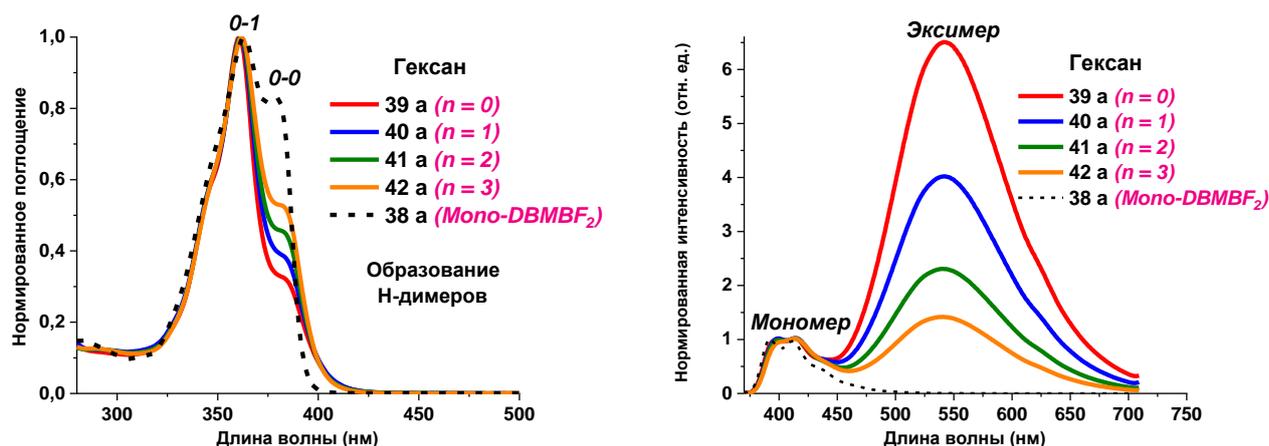


Рисунок 16. Нормированные спектры поглощения (слева) и испускания (справа) диад 39-42 a и модельного соединения 38 a в гексане.

**Тетрамеры.** Спектры поглощения 46 a и 47 a показывают практически идентичную колебательную структуру до 415 нм, что характерно для незамещенных производных DBMBF<sub>2</sub>, а 46 b и 47 b состоят из практически идентичной колебательной структуры до 435 нм, 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. Подобно метильным и фенильным диадам, в случае тетрахромофорных соединений интенсивность перехода 0-0 так же падает, что свидетельствует о существовании внутримолекулярных Н-димеров в основном состоянии (рис. 18, слева).

Молярные коэффициенты экстинкции для 46 a,b и 47 a,b составляют примерно  $1.8-2.3 \times 10^5$  М<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> и увеличиваются в 4 раза по сравнению с модельными соединениями 38 a,b.

Квантовые выходы флуоресценции для незамещенных производных DBMBF<sub>2</sub> составляют 23-34%, а для метокси-производных DBMBF<sub>2</sub>-OMe 31-43%.

Как видно из данных, приведенных на рисунке 17, самые высокие значения  $I_{ex}/I_m$  наблюдаются в толуоле (в гексане и циклогексане тетрамеры не изучались из-за плохой растворимости). Минимальная доля 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 незамещенных производных DBMBF<sub>2</sub> по сравнению с DBMBF<sub>2</sub>-OMe, что можно связать со стерическим фактором фенильного радикала.

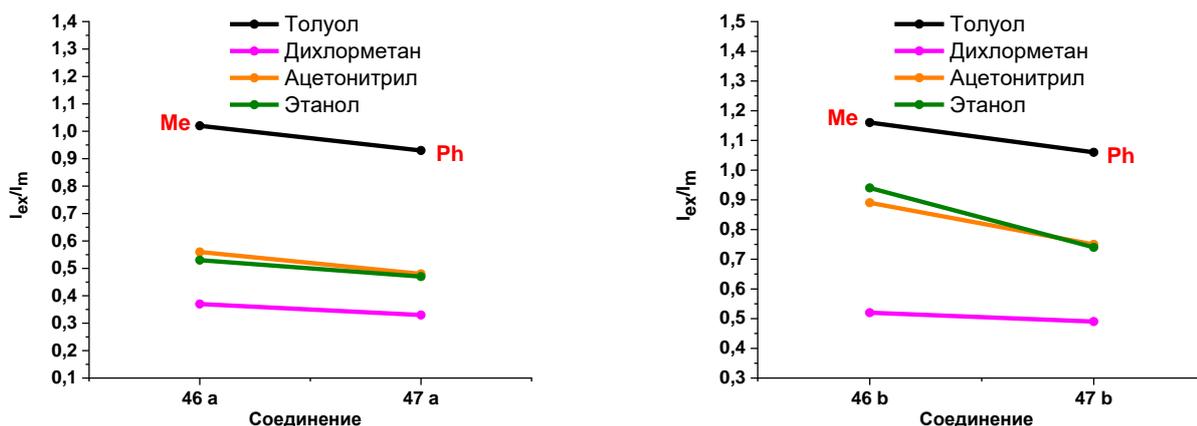


Рисунок 17. Соотношение  $I_{ex}/I_m$  в тетрамерах 46-47 a,b в различных растворителях.

Суммируя полученные данные, можно сделать вывод, что для тетрахромофорных соединений, как и для диад, свойственно образование Н-димеров в основном состоянии, а влияние заместителя при атоме кремния в циклической силоксановой матрице незначительно (рис. 18, слева). В спектрах испускания влияние матрицы незначительно и доля эксимера немного больше для метильных циклосилоксанов (рис. 18, справа).

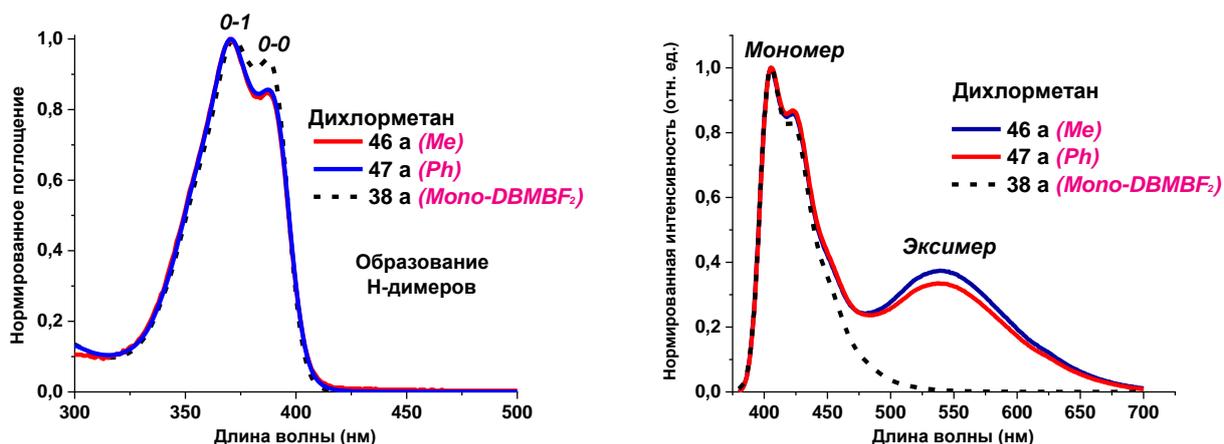


Рисунок 18. Нормированные спектры поглощения (слева) и испускания (справа) тетрамеров 46-47 a и модельного соединения 38 a в дихлорметане.

**Полимеры.** В случае 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). Спектры поглощения и испускания растворов полимера **Pol-25**

зависят от природы растворителя. В менее полярном растворителе вклад флуоресценции эксимеров (полоса при 540 нм) больше. Для полисилоксана с более редко привитыми фрагментами DBMBF<sub>2</sub>-OMe **Pol-200**, наблюдается минимальная доля эксимеров (рассчитана по формуле (2), табл. 4), 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 (рис. 19, слева), а квантовый выход увеличивается в 1.2-1.8 раз в аэрированных растворах (что также связано с уменьшением доли агрегации). На рисунке 19, справа, представлены спектры испускания полимеров в твердом виде, которые демонстрируют только эксимерную флуоресценцию с максимумом при 550 нм.

Таблица 4. 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>	Циклогексан	379	406, 426 (м) 550 (э)	0.28	<b>2.28</b>
	Толуол	385, 401	424 (м) 545 (э)	0.44	<b>0.30</b>
	Дихлорметан	387, 403	430	0.60	<b>0.12</b>
<b>49, Pol-200</b>	Циклогексан	376, 394	405, 425	0.50	<b>0.06</b>
	Толуол	383, 401	422	0.73	<b>0.02</b>
	Дихлорметан	386, 402	429	0.73	<b>0.01</b>

Термическое поведение полимеров **48** и **49** исследовалось методами ТГА и ДСК, данные представлены в таблице 5. По данным ТГА термическая и термоокислительная стабильность силлилгидридсодержащего ПДМС **21 a,b** близка к справочным данным, наблюдаемым для ПДМС (около 380 °С на воздухе и 400 °С в аргоне). 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).

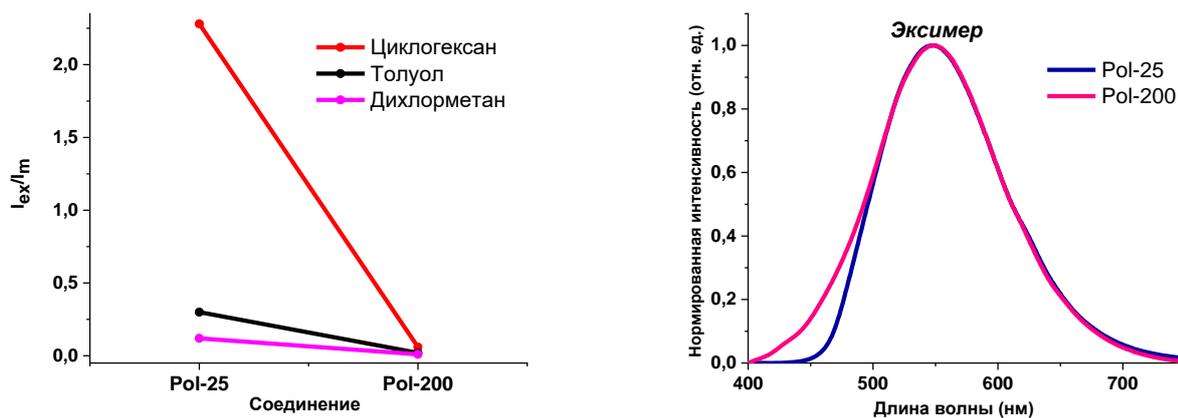


Рисунок 19. Соотношение  $I_{ex}/I_m$  в различных растворителях (слева) и нормированные спектры испускания полимеров **48** и **49** в твердом виде (справа).

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, что выражается в виде мономодального пика плавления при -44 °С. В то же время в случае полимера **Pol-25** кристаллизационная способность ПДМС полностью подавлена.

Таблица 5. Термические свойства полимеров **48** и **49** и исходных полидиметилсилоксанов **21 a,b**.

Соединение	$T_d^{5\% a}$ (°C)		Остаток (%)		$T_g^{b,c}$ (°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 **48-49** – модуль накопления ( $G'$ ), модуль потерь ( $G''$ ) и комплексная вязкость ( $[\eta^*]$ ) (рис. 20, слева). 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.

На рисунке 20, справа, показаны зависимости  $[\eta^*]_0$  от температуры, где  $[\eta^*]_0$  – комплексная вязкость при нулевой скорости сдвига. Видно, что для полимеров **48-49** минимум вязкости наблюдается при 100 °C, а с увеличением температуры растет. Нагрев полимеров при температурах выше 120 °C сопровождается увеличением  $[\eta^*]$ ,  $G'$  и  $G''$  за счет образования пространственной сетки физических связей при высоких температурах. Можно предположить, что в результате увеличения подвижности макромолекул становится возможным переход от внутримолекулярных взаимодействий к межмолекулярным, что приводит к образованию прочной сетчатой структуры. Пространственная сетка, сформированная при 160 °C, достаточно устойчива и после дополнительного прогрева полимера в измерительном блоке вискозиметра в течение часа  $G'$  увеличивается, а после охлаждения полимеров со 160 °C до 20 °C, модуль упругости увеличивается, что может свидетельствовать об образовании большего количества узлов сетки.

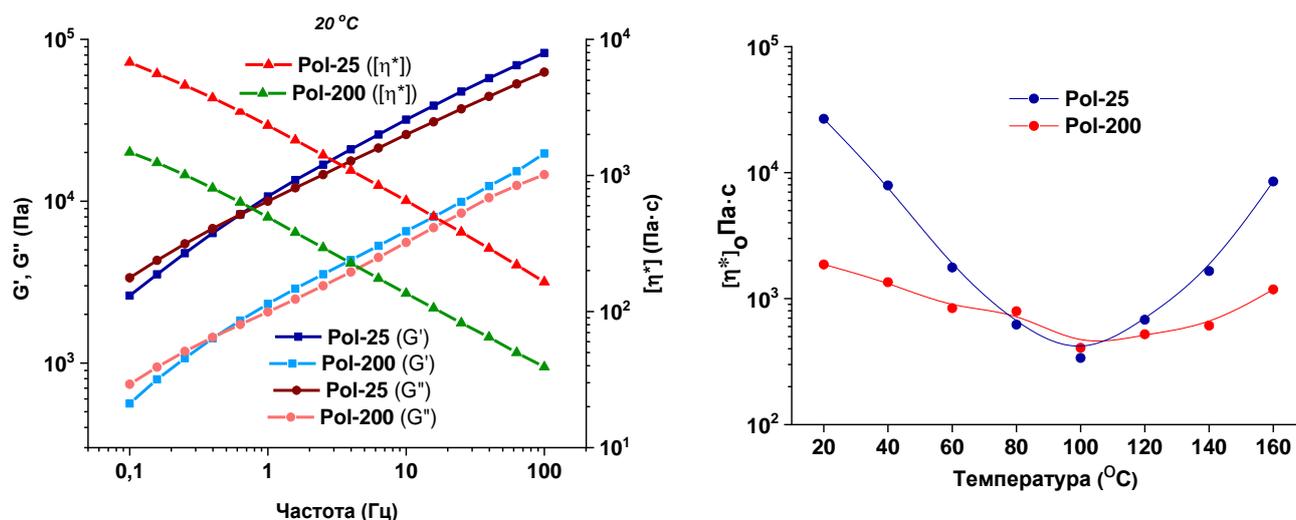


Рисунок 20. Частотные зависимости  $G'$ ,  $G''$  и  $[\eta^*]$  при 20 °C (слева) и зависимость  $[\eta^*]_0$  при разных температурах (справа) для полимеров **48-49**.

Следует отметить, что образование такой сетки при нагревании ПДМС, содержащих карбоксильные, амидные, сложноэфирные группы, склонных к образованию специфических взаимодействий, уже наблюдалось ранее. В случае DBMBF<sub>2</sub>-OMe, сильные межхромоморные

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. После синтеза и последующего пересаживания в осадителе, макромолекулы полидиметилсилоксана приобретают более скрученную конформацию, чем в хорошем растворителе. Эта конформация стабилизируется внутримолекулярными парными взаимодействиями групп  $\text{DBMBF}_2\text{-OMe}$ . При повышении температуры становится возможной диссоциация внутримолекулярных физических связей между функциональными группами, обусловленная спецификой силоксановой цепи, и происходит статистическая перестройка внутримолекулярных связей в межмолекулярные (рис. 21). Образующаяся сетка физических связей достаточно стабильна и даже увеличивает количество физических узлов при  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , о чем свидетельствует увеличение  $G'$  после дополнительного нагрева. Возможность полного растворения полимеров с  $\text{DBMBF}_2\text{-OMe}$  в кипящем хлороформе при анализе гель-фракции свидетельствует об обратимости образования такой сетки.

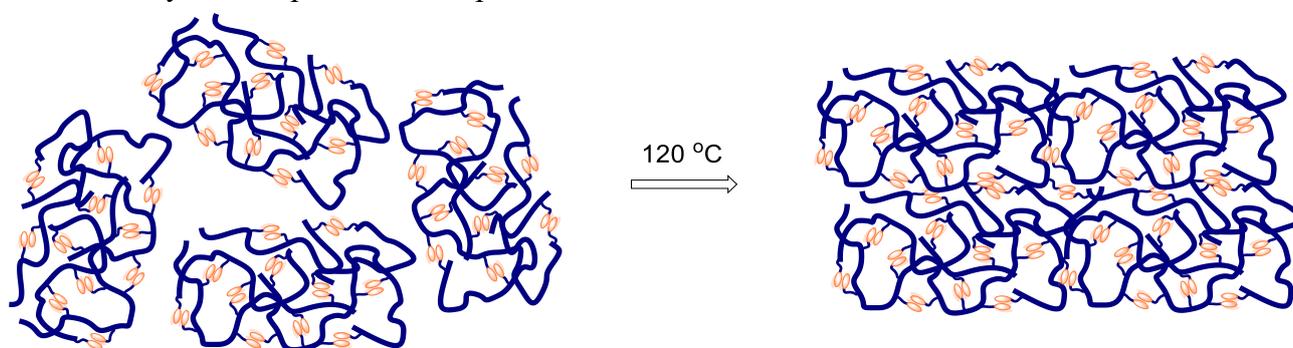


Рисунок 21. Схематическое изображение формирования физической сетки в полимерах после нагревания.

### Потенциальное применение

Полученные соединения проявляют свойства, которые позволяют использовать их в качестве сенсоров, чувствительных к изменению полярности растворителя и температуры (рис. 22). Соединение **39 b** демонстрирует изменение соотношения флуоресценции эксимеров и мономеров из-за различной сольватации полярного и неполярного фрагментов молекулы (рис. 22, слева), а полимер **48** изменяет свои флуоресцентные свойства в твердом виде в диапазоне температур  $30\text{-}220\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 22, 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 ( $x, y = 0,33, 0,33$ ). Фотографии растворов при облучении УФ-светом с длиной волны  $365\text{ нм}$ , представленные на рисунке 23, демонстрируют флуоресценцию, близкую к белой. Подобные свойства проявляют другие диады и тетрамеры в различных растворителях. Это свойство может быть полезно для разработки светоизлучающего слоя в белых органических светодиодах (WOLED), которые применяются в дисплеях и в освещении.

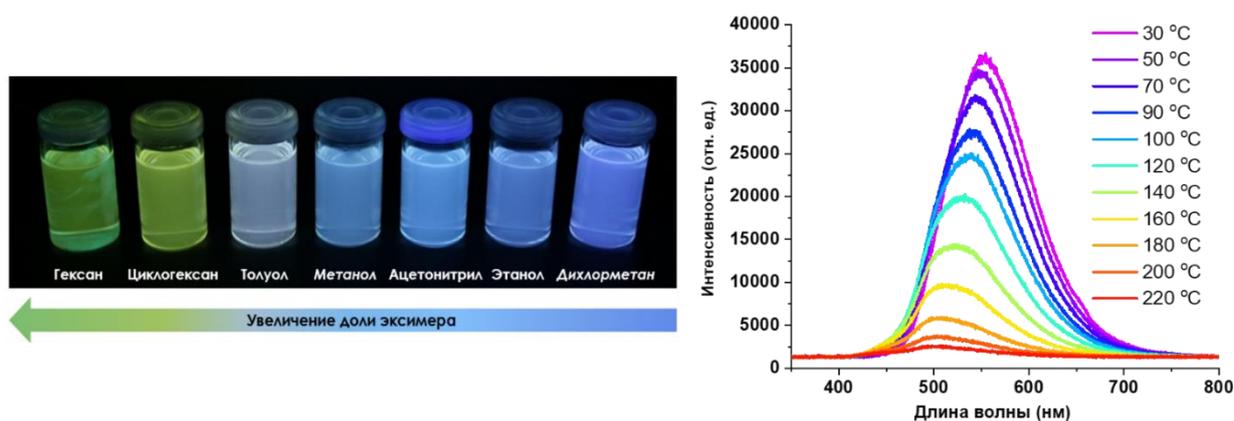


Рисунок 22. Сенсорные свойства полученных соединений – димер **39 b** в различных растворителях (слева) и полимер **48** в твердом виде при различной температуре (справа).

Современные тенденции направлены в сторону использования одного эмиттера в WOLED для уменьшения сложности структуры устройства и высокой стоимости изготовления. 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.

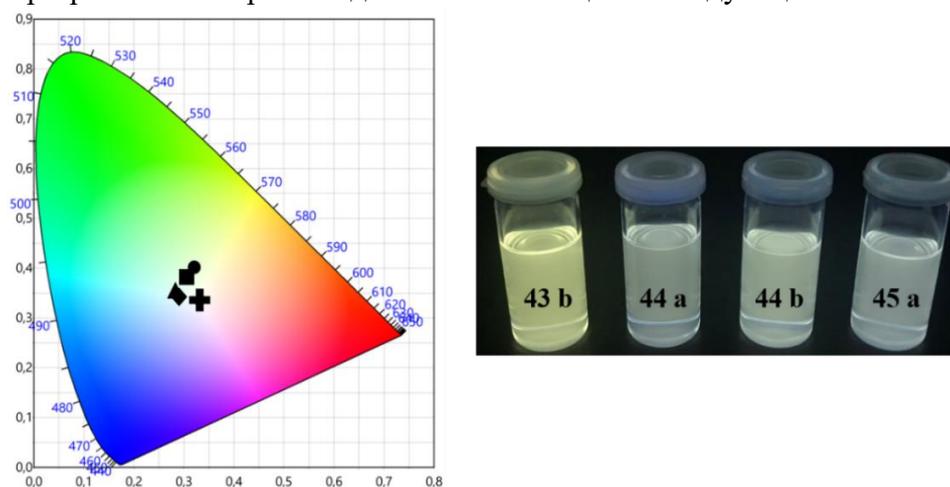


Рисунок 23. CIE 1931 координаты растворов **43 b** (●) и **44 a** (■) в циклогексане, **44 b** (◆) и **45 a** (▲) в гексане, точка белого цвета (+) (слева) и фотография растворов **43 b** и **44 a** (в циклогексане), **44 b** и **45 a** (в гексане) при облучении УФ-светом с длиной волны 365 нм.

Соединения **43-45 a,b** в твердом состоянии проявляют флуоресцентные свойства. Кристаллы соединений **43 a**, **44 a,b**, **45 a,b** демонстрируют желтую ( $\lambda_{em} = 540$  нм), а **43b** – зеленовато-голубую ( $\lambda_{em} = 490$  нм) флуоресценцию при возбуждении светом с длиной волны 365 нм. Для соединений **43-45 a,b** были изучены их механофлуорохромные свойства. Для этого кристаллы соединений **43-45 a,b** были измельчены растиранием на подложке, а после повторно исследованы их флуоресцентные свойства. Как видно из спектров флуоресценции (рис. 24, слева), максимумы флуоресценции соединений **44 b** и **45 b** практически не смещаются. В то же время, максимум флуоресценции **43 b** смещается в красную область на 55 нм. Такое поведение можно объяснить предположением, что механическое напряжение и переход в аморфное состояние приводят к появлению новой кристаллической упаковки с разной степенью перекрытия электронных облаков. Механофлуорохромное поведение исследованных диад может быть использовано в сенсорных материалах, чувствительных к механическим нагрузкам и деформации.

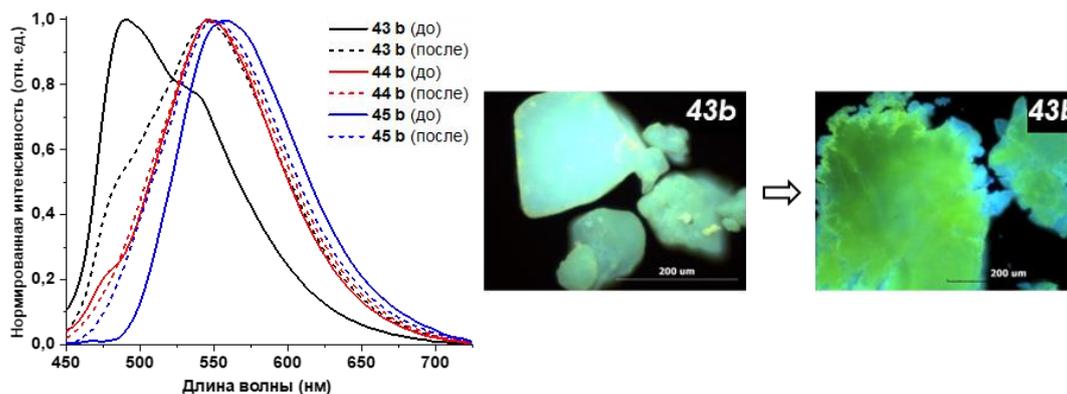


Рисунок 24. Нормированные спектры испускания кристаллов **43-45 a,b** до и после измельчения.

Было показано, что свойства исследуемых соединений сильно зависят от полярности среды, что проявляется в появлении полос эмиссии эксимеров с максимумом при  $\sim 550$  нм в дополнение к полосам эмиссии мономеров при  $\sim 450$  нм. Данное свойство изучаемых мультихромофоров может быть использовано в биовизуализации живых клеток. Так, при обработке клеток HeLa данными соединениями наблюдается однотипное окрашивание независимо от локализации красителя (рис. 25). Максимум эмиссии находится в районе 500 нм, что свидетельствует об эмиссии как мономера, так и эксимера. Наибольшие спектральные изменения в зависимости от локализации красителя наблюдались для **43 b**. В мембранных структурах максимум эмиссии флуоресценции находится при 510 нм, тогда как в области ядра максимум приходится на 470 нм. Снаружи клеток в буферном растворе максимум эмиссии также находится в районе 470 нм, однако преобладала флуоресценции мономера в коротковолновом диапазоне. 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.

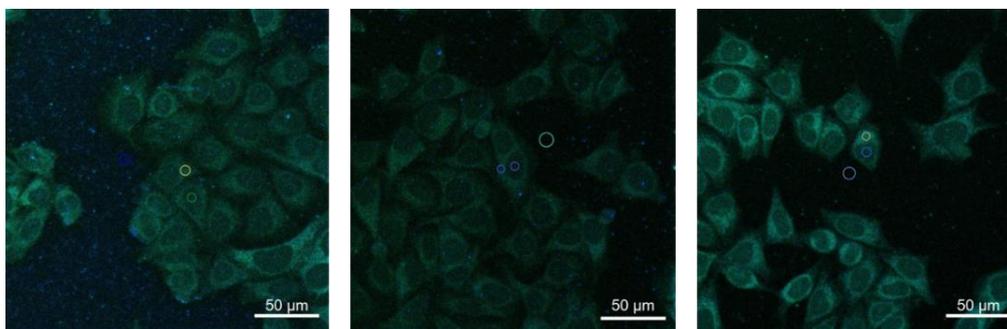


Рисунок 25. Окрашивание клеток HeLa соединениями **43 b**, **45 b** и **48**. Приведены конфокальные изображения с наложением интенсивностей флуоресценции в 32 каналах в диапазоне 410-690 нм.

## 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 распределёнными 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 °С 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 температурно- и механохромных покрытий.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

#### Статьи в журналах

1) Kononevich Yu. N. Synthesis and properties of new dibenzoylmethanoboron 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. — V. 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. — V. 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. — V. 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. — V. 46. — № 26. — P. 12739–12750.

5) **Belova A. S.** Intramolecular H-Type Dimer and Excimer Formation in Dibenzoylmethanoboron 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. — V. 208. — P. 110852.

6) **Belova A. S.** Polydimethylsiloxanes with grafted dibenzoylmethanoboron 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. — V. 14. — № 23. — P. 5075.

#### Тезисы докладов

1) **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, Lecce, Italy, 2-6 June, 2019, P. 216.

2) **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.

3) **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 Dibenzoylmethanoboron Difluoride // XII Международная Конференция Молодых Ученых «Менделеев 2021», Санкт-Петербург, Россия, 6-10 сентября, 2021, С. 527.

4) **Белова А.С.**, Кононевич Ю.Н., Ионон 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.

5) **А. Белова**, Ю. Кононевич, А. Анисимов, Д. Ионон, 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", Шереш, Россия, 20-26 марта, 2022, С. 58

6) **А.С. Белова**, Ю.Н. Кононевич, Д.С. Ионон, 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.