

02 Механофлуорохромизм и термофлуорохромизм 3-метиламино-1,3-дифенил-2-пропен-1-оната дифторида бора

© А.Г. Мирочник¹, Г.О. Третьякова^{1,2}, И.В. Свистунова², Н.Д. Подложнюк², Е.В. Федоренко^{1,¶}

¹ Институт химии ДВО РАН,
690022 Владивосток, Россия

² Дальневосточный федеральный университет,
690091 Владивосток, Россия

¶ e-mail: gev@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 16.05.2018 г.

Обнаружены механофлуорохромизм и термофлуорохромизм для 3-метиламино-1,3-дифенил-2-пропен-1-оната дифторида бора. При растирании кристаллов наблюдается существенное изменение спектра возбуждения люминесценции, обнаружена зависимость спектра люминесценции от длины волны возбуждающего света, что свидетельствует о наличии двух люминесцентных центров различного строения. При нагревании растертого образца наблюдается дальнейшая эволюция спектров люминесценции и возбуждения люминесценции. Предложен механизм эффектов, связанный с диссоциацией и образованием *J*-агрегатов.

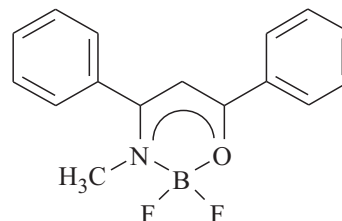
DOI: 10.21883/OS.2018.10.46700.134-18

Одним из важнейших направлений развития современных технологий является поиск новых „smart and intelligent materials“. В последнее время возрос интерес к органическим соединениям, оптические, электрические или магнитные свойства которых чувствительны к различным внешним воздействиям. Такие соединения перспективны для создания материалов, используемых в области хранения данных, различных датчиков, перезаписываемых носителей, защитных чернил и оптоэлектронных устройств [1–3].

В настоящее время наблюдается интенсивное развитие исследований, посвященных механофлуорохромным материалам, спектр флуоресценции которых изменяется при внешних воздействиях (например, при измельчении, прессовании, воздействии паров органического растворителя и температуры) [4–6]. Впервые для β -дикетонатов дифторида бора механохромные свойства были описаны для производного авобензона [7]. Позднее механохромные свойства были обнаружены для ряда β -дикетонатов [8–12], β -кетоиминатов [13] и комплексов салицилдиимидов с дифторидом бора [14,15]. Механохромные свойства β -дикетонатов дифторида бора в основном связаны с образованием или разрушением межмолекулярных агрегатов [15,16].

В кристаллах β -дикетонатов дифторида бора часто наблюдается формирование *J*-агрегатов и эксимерных ловушек [17–19]. Богатый набор межмолекулярных взаимодействий в кристаллах β -дикетонатов дифторида бора способствует появлению уникальных оптических свойств и позволяет рассматривать данный класс соединений как перспективный для разработки новых функциональных материалов. В связи с этим исследование взаимосвязи строения и спектрально-люминесцентных свойств β -дикетонатов дифторида бора является актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена исследованию механофлуорохромных и термофлуорохромных свойств 3-метиламино-1,3-дифенил-2-пропен-1-оната дифторида бора (**1**):



Экспериментальная часть

3-Метиламино-1,3-дифенил-2-пропен-1-онат дифторида бора (**1**) был получен по методике, описанной в [20]. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu-RF5301. Спектры флуоресценции с временным разрешением измерены по технологии времякоррелированного счета одиночных фотонов (TCSPC) на лазерном пикосекундном спектрофлуориметре FluoTime 200 (PicoQuant), источник PDL 800-B ($\lambda_{ex} = 370$ nm).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены нормированные спектры возбуждения люминесценции и люминесценции растворов и кристаллов **1**. Максимумы спектров возбуждения люминесценции и люминесценции кристаллов значительно bathochromно смещены относительно спектров растворов ($\lambda_{ex} = 372$ и 431 nm, $\lambda_{lum} = 424$ и 500 nm для раствора в хлороформе и кристаллов соответственно). Спектр возбуждения люминесценции кристаллов представляет собой узкую интенсивную полосу с максимумом 431 nm

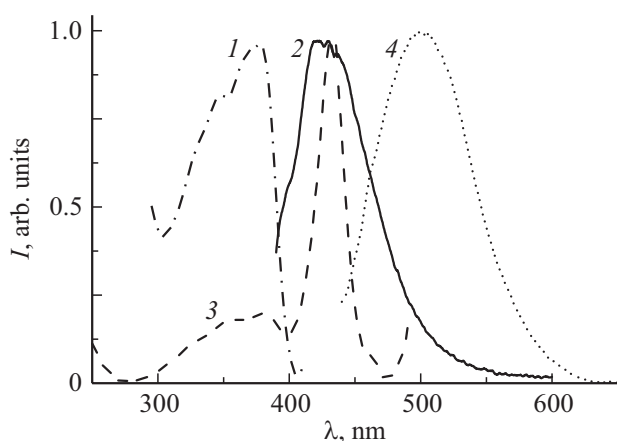


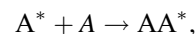
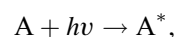
Рис. 1. Нормированные спектры **1**: 1, 2 — раствор в хлороформе $C = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; 3, 4 — кристаллы; 1, 3 — спектры возбуждения люминесценции; 2, 4 — спектры люминесценции.

и группу полос меньшей интенсивности в коротковолновой части спектра с максимумами 355, 383 nm. Согласно предыдущим работам [19,21], такой спектр возбуждения люминесценции является характерным для β -дикетонатов и β -кетоиминатов дифторида бора, в кристаллах которых наблюдается образование J -агрегатов. Узкая интенсивная полоса соответствует возбуждению агрегатов, а малоинтенсивные полосы в коротковолновой части спектра соответствуют колебательной структуре спектра возбуждения раствора (рис. 1) и относятся к возбуждению одиночных молекул на поверхности кристалла. Как правило, для таких соединений bathochromное смещение спектра люминесценции обусловлено образованием эксимеров. Действительно, кинетика люминесценции кристаллов **1** является трехэкспоненциальной с преобладанием долгоживущего процесса: $\tau_1 = 27.3 \text{ ns}$ (59.48%), $\tau_2 = 2.6 \text{ ns}$ (16.88%), $\tau_3 = 0.8 \text{ ns}$ (23.64%).

Кристаллическая структура **1** определена в работе [20], молекулы **1** действительно организованы в бесконечные стопки, состоящие из димеров, представляющих собой эксимерные ловушки.

При растирании кристаллов **1** наблюдается значительное перераспределение интенсивности полос в спектре возбуждения люминесценции: максимальную интенсивность имеют полосы 352 и 379 nm, соответствующие возбуждению мономерной люминесценции, полоса возбуждения J -агрегатов сдвигается bathochromно с 431 до 418 nm и ее интенсивность значительно уменьшается. При этом максимум спектра люминесценции смещается bathochromно (рис. 2). Такие изменения свидетельствуют о разрушении или уменьшении размера J -агрегатов при растирании кристаллов. Во время разрешения спектра также происходят изменения: кинетика остается трехэкспоненциальной, но наблюдается значительное уменьшение времени жизни долгоживущего процесса и увеличение вклада короткоживущих процессов: $\tau_1 = 12.8 \text{ ns}$ (35.01%), $\tau_2 = 3.3 \text{ ns}$ (55.37%), $\tau_3 = 0.9 \text{ ns}$ (9.61%).

Изменения, наблюдаемые в спектрах возбуждения люминесценции и люминесценции, свидетельствуют об изменении структуры люминесцентных центров при измельчении кристаллов. При этом наблюдается зависимость положения максимума спектра люминесценции от длины волны возбуждающего света (рис. 2): при $\lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$ $\lambda_{max} = 478 \text{ nm}$, а при $\lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$ $\lambda_{max} = 493 \text{ nm}$. Следовательно, при растирании кристаллов **1** образуются два типа люминесцентных центров. Кинетика люминесценции, записанная при $\lambda_{reg} = 478$ и 493 nm, различается незначительно и соответствует эксимерной люминесценции. Часто при растирании кристаллических β -дикетонатов дифторида бора часть вещества переходит в аморфную фазу [22–24]. Поглощение возбуждающего света осуществляется не только J -агрегатами с последующим образованием эксимеров как в кристалле, а отдельными молекулами в аморфной фазе, которые образуют эксимеры по следующей схеме:



Как показано в [19,25], одно соединение может образовывать эксимеры различного строения, при этом положение максимумов спектров люминесценции таких эксимеров также может значительно отличаться.

При нагревании растертого образца **1** до 70°C наблюдается гипсохромное смещение спектра люминесценции и уменьшение интенсивности люминесценции (рис. 3,4). В спектре возбуждения люминесценции при нагревании происходит уменьшение полосы возбуждения одиночных молекул, уже при 45°C коротковолновые полосы практически исчезают, и в спектре остается полоса возбуждения J -агрегатов. Вероятно, при нагревании растертого образца **1** наблюдается кристаллизация аморфной фазы.

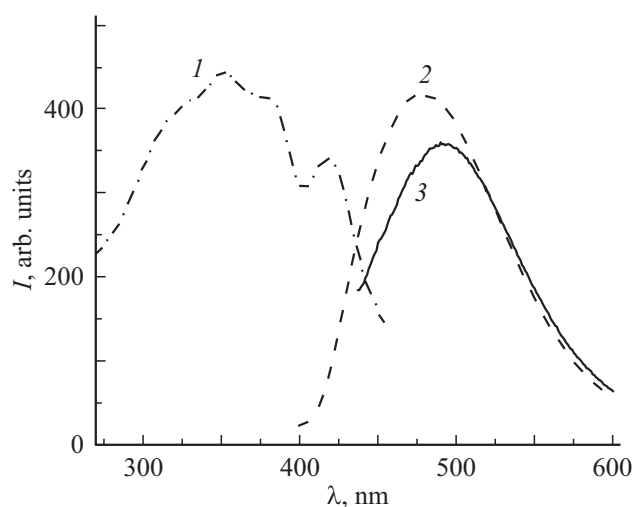


Рис. 2. Спектры растертого порошка **1**: 1 — возбуждения люминесценции, $\lambda_{reg} = 480 \text{ nm}$; 2 — люминесценции, $\lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$; 3 — люминесценции, $\lambda_{ex} = 418 \text{ nm}$.

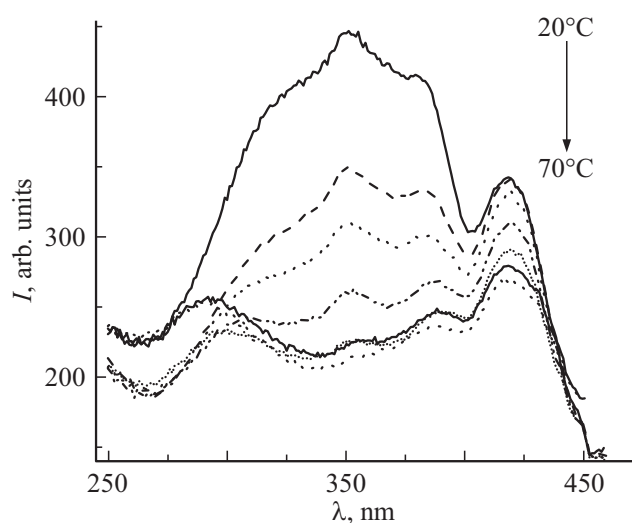


Рис. 3. Эволюция спектра возбуждения люминесценции растертого образца **1** при нагревании.

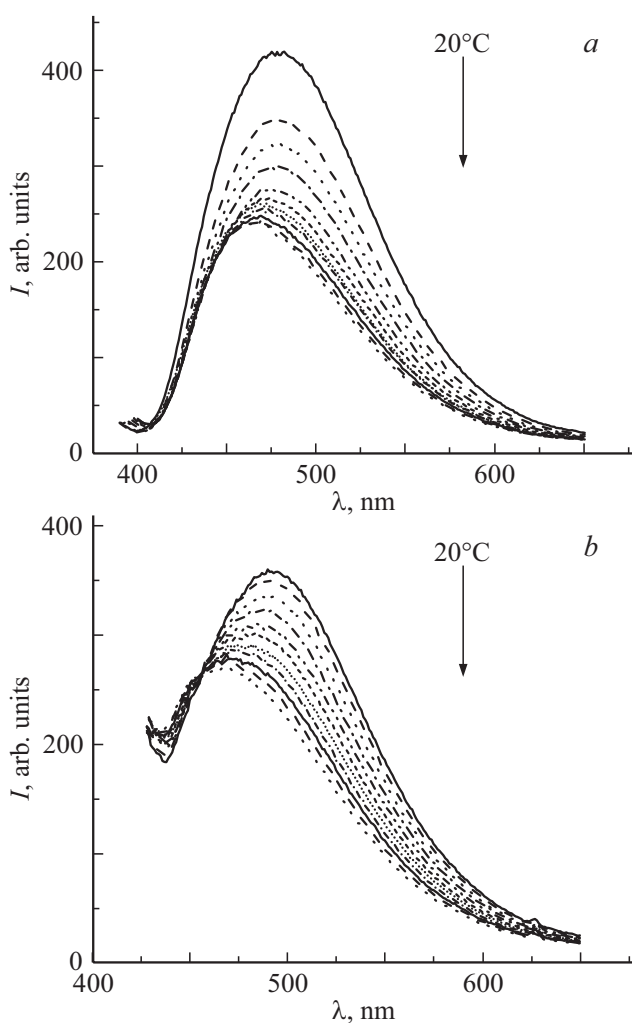


Рис. 4. Эволюция спектра люминесценции растертого порошка **1** при нагревании: $\lambda_{ex} = 380$ (a), 418 nm (b).

Следует отметить, что для двух люминесцентных центров, наблюдаемых в растертом образце **1**, эволюция спектров люминесценции при нагревании отличается (рис. 4). Интегральная интенсивность люминесценции при $\lambda_{ex} = 380$ nm уменьшается в два раза, положение максимума спектра гипсохромно смещается с 478 до 465 nm (рис. 4, a). При $\lambda_{ex} = 418$ nm уменьшение интенсивности люминесценции значительно меньше (1.3 раза), при этом смещение максимума спектра более значительно: с 493 до 465 nm (рис. 4, b). Кинетика люминесценции при нагревании образца также меняется: незначительно уменьшается время жизни с 12.8 до 12.6 ns и уменьшается вклад компоненты (до 29.04%), относящейся к люминесценции эксимеров. Уменьшение интенсивности люминесценции и гипсохромное смещение спектра люминесценции обусловлено увеличением вклада безызлучательных процессов и ускорением дезактивации возбужденного состояния при повышении температуры, что приводит к уменьшению интенсивности люминесценции эксимеров. При этом наблюдается в основном люминесценция *J*-агрегатов.

Для 3-метиламино-1,3-дифенил-2-пропен-1-оната дифторида бора обнаружены механофлуорохромизм и термофлуорохромизм. Для комплекса наблюдается заметное изменение люминесцентных свойств при механическом воздействии и нагревании. При растирании кристаллов наблюдается существенное изменение спектра возбуждения люминесценции, обнаружена зависимость спектра люминесценции от длины волны возбуждающего света, что свидетельствует о наличии двух люминесцентных центров различного строения. При нагревании растертого образца наблюдается дальнейшая эволюция спектров люминесценции и возбуждения люминесценции. Предложен механизм эффектов, связанный с диссоциацией и образованием *J*-агрегатов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18-33-00281 мол_а.

Список литературы

- [1] Ariga K., Mori T., Hill J.P. // Adv. Mater. 2012. V. 24. N 2. P. 158. doi 10.1002/adma.201102617
- [2] Gong Y.Y., Tan Y.Q., Liu J., Lu P., Feng C.F., Yuan W.Z. // Chem. Commun. 2013. V. 49. N 48. P. 4009. doi 10.1039/C3CC39243K
- [3] Xu B., Chi Z., Zhang X., Li H., Chen C., Liu S. // Chem. Commun. 2011. V. 47. N 39. P. 11080. doi 10.1039/C1CC13790E
- [4] Pucci A., Ruggeri G. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. N 23. P. 8282. doi 10.1039/C0JM03653F
- [5] Zhang X., Chi Z., Zhang Y., Liu S., Xu J. // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. N 21. P. 3376. doi 10.1039/C3TC30316K
- [6] Calvino C., Neumann L., Weder C., Schrettl S. // J. Polym. Sci. A. 2017. V. 55. N 4. P. 640. doi 10.1002/pola.28445
- [7] Zhang G., Lu J., Sabat M., Fraser C.L. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. N 7. P. 2160. doi 10.1021/ja9097719
- [8] Morris W.A., Liu T., Fraser C.L. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. N 2. P. 352. doi 10.1039/C4TC02268H

- [9] *Sagawa T., Ito F., Sakai A., Ogata Y., Tanaka K., Ikeda H.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2016. V. 15. N 3. P. 420. doi 10.1039/c5pp00453e
- [10] *Morris W.A., Butler T., Kolpaczynska M., Fraser C.L.* // Mater. Chem. Front. 2017. V. 1. N 1. P. 158. doi 10.1039/C6QM00008H
- [11] *Liu T., Chien A.D., Lu J., Zhanga G., Fraser C.L.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. N 23. P. 8401. doi 10.1039/C0JM04326E
- [12] *Liu M., Zhai L., Sun J., Xue P., Gong P., Zhang Z., Sun J., Lu R.* // Dyes Pigm. 2016. V. 128. P. 271. doi 10.1016/j.dyepig.2016.02.005
- [13] *Zhou L., Xu D., Gao H., Han A., Liu X., Zhang C., Li Z., Yang Y.* // Dyes Pigm. 2017. V. 137. P. 200. doi 10.1016/j.dyepig.2016.10.019
- [14] *Zhang Z., Wu Z., Sun J., Yao B., Zhang G., Xue P., Lu R.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. N 19. P. 4921. doi 10.1039/C5TC00463B
- [15] *Zhang Z., Xue P., Gong P., Zhang G., Peng J., Lu R.* // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. N 44. P. 9543. doi 10.1039/C4TC01639D
- [16] *Calvino C., Neumann L., Weder C., Schrettl S.* // J. Polym. Sci. A. 2017. V. 55. N 4. P. 640. doi 10.1002/pola.28445
- [17] *Guieu S., Pinto J., Silva V.L., Rocha J., Silva A.M.* // Eur. J. Org. Chem. 2015. V. 2015. N 16. P. 3423. doi 10.1002/ejoc.201500318
- [18] *Maeda H., Mihashi Y., Haketa Y.* // Org. Lett. 2008. V. 10. N 15. P. 3179. doi 10.1021/ol801014z
- [19] *Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Yu.* // J. Luminesc. 2018. V. 196. P. 316. doi 10.1016/j.jlumin.2017.12.071
- [20] *Itoh K., Okazaki K., Fujimoto M.* // Aust. J. Chem. 2003. V. 56. N 12. P. 1209. doi 10.1071/CH02158.
- [21] *Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Lvov I.B., Vovna V.I.* // Spectrochim. Acta A. 2014. V. 120. P. 119. doi 10.1016/j.saa.2013.10.016
- [22] *Gao H., Xu D., Wang Y., Wang Y., Liu X., Han A., Zhang C.* // Dyes Pigm. 2018. V. 150. P. 59. doi 10.1016/j.dyepig.2017.11.018
- [23] *Butler T., Morris W., Samonina-Kosicka J., Fraser C.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. N 2. P. 1242. doi 10.1021/acsami.5b09688.
- [24] *Zhao J., Peng J., Chen P., Wang H., Xue P., Lu R.* // Dyes Pigm. 2018. V. 149. P. 276. doi 10.1016/j.dyepig.2017.10.007
- [25] *Mataga N., Torishashi Y., Ota Y.* // Chem. Phys. Lett. 1967. V. 1. N 9. P. 385. doi 10.1016/0009-2614(67)80043-5