**ФОТОДИМЕРИЗАЦИЯ КЕТОИМИНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ**

Третьякова Г.О.1,2, Трифонов А.В.1, Федоренко Е.В.2, Мирочник А.Г.2, Курявый В.Г.2 , Лим Л.А.1, Реутов В.А.1

1 Дальневосточный Федеральный Университет, Владивосток, Россия

2 Институт химии ДВОРАН, Владивосток Россия

e-mail: tretyakova\_galin@list.ru

В последнее время усиливается интерес к изучению люминесцентных свойств азотсодержащих аналогов β‑дикетонатов дифторида бора [1,2, 3]. Кетоиминаты дифторида бора обладает интенсивной люминесценцией в кристаллическом состоянии и перспективны для разработки полимерных функциональных материалов.

В докладе представлены результаты изучения твердофазной реакции фотодимеризации ряда кетоиминатов дифторида бора (схема, **I** – **IV**) методами люминесцентной, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии. Показано, что при УФ-облучении кристаллов соединений **I** – **IV** наблюдается увеличение интенсивности люминесценции в 2-3 раза. При этом наблюдаются изменения в спектрах люминесценции, характер которых зависит от особенностей кристаллической упаковки соединений **I** – **IV**. Для соединений (**I**, **III** и **IV**), склонных к образованию эксимеров, помимо возрастания интенсивности люминесценции наблюдается гипсохромное смещение максимумов полос. С другой стороны, в случае кристаллов (**II**), в которых степень перекрывания молекул в кристалле невелика, смещения максимумов полосы люминесценции не наблюдается. Наблюдаемые спектральные изменения связаны с процессом фотодимеризации молекул люминофора на поверхности кристаллов **I** – **IV**. Выдерживание облученных образцов в темновых условиях приводит к дальнейшему увеличению интенсивности люминесценции в 2-3 раза.

По данным электронной микроскопии для **I** при УФ-облучении происходит растрескивание кристаллов, обусловленное образованием фотодимеров (см. схема). Во время темновой фазы протекает реакция, обратная фотодимеризации, при этом наблюдается восстановление морфологии поверхности кристаллов.



Тенденция к разгоранию люминесценции прослеживается и для полиэтиленовых композиций на основе кетоиминатов дифторида бора **I** – **IV**. При этом, в отличие от кристаллов, при облучении полимерных композиций наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции, однако во время темновой фазы интенсивность люминесценции восстанавливается.

Обнаруженные фотохимические свойства кетоиминатов дифторида бора могут быть использованы для разработки перспективных функциональных оптических материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ в рамках реализации проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (шифр заявки № 1517) и частично при поддержке ДВФУ, проект №14-08-3/6-31\_и.

**Литература**

[1] Kubota, Y. et al. Strategy to Enhance Solid-State Fluorescence and Aggregation-Induced Emission Enhancement Effect in Pyrimidine Boron Complexes // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 3326-3341.

[2] Benelhadj, K. et al. Solution- and Solid-State Luminescent Borate Complexes Based on a Substituted π-Conjugated 2-(6?-Hydroxy-5?-benzofuryl) Scaffold // Eur. J. Org. Chem. 2014. V. 32. P. 7156-7164.

[3] Itoh, K., Fujimoto, M., Hashimoto, M. Photodimerization of enaminoketonatoboron dufluorides // New. J. Chem. 2002. V. 26. P. 1070-1075.