ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2025, том 522, с. 42–50

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.542,544.562

Посвящается юбилею академика РАН Анатолия Леонидовича Бучаченко

МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РЕКОМБИНАЦИОННЫХ ЭКСИПЛЕКСОВ ДИМЕТИЛ- И ДИМЕТОКСИТОЛАНА С *N,N*-ДИМЕТИЛАНИЛИНОМ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В НЕПОЛЯРНОМ РАСТВОРЕ

© 2025 г. Д. В. Стась[1,2,*], В. Н. Верховлюк[3], А. А. Степанов[1], С. Ф. Василевский[1]

Поступило 24.04.2025 г.
После доработки 18.06.2025 г.
Принято к публикации 30.06.2025 г.

На примере трех соединений показано, что при рентгеновском облучении в неполярном растворе донорно-замещенные диметил- и диметокси-(дифенилацетилены) образуют эксиплексы в паре с *N,N*-диметиланилином через рекомбинацию соответствующих ион-радикалов с интенсивной магниточувствительной полосой люминесценции. Эксиплексы диметилдифенилацетиленов обладают максимальным световыходом по сравнению со всеми известными рекомбинационными эксиплексами дифенилацетиленов. Изученные соединения и их аналоги как класс могут рассматриваться в качестве потенциальных источников синего излучения в органических электролюминесцентных системах, в том числе магниточувствительных.

Ключевые слова: люминесценция, эксиплекс, дифенилацетилен, рекомбинация ион-радикальных пар, магнитный эффект, органический светодиод

DOI: 10.31857/S2686953525030068

Хорошо известно, что при воздействии рентгеновского облучения в неполярных растворах генерируются ион-радикальные пары, рекомбинирующие с образованием электронно-возбужденных продуктов [1, 2]. Таким образом, при введении в раствор соответствующих акцепторов заряда для перехвата первичных ион-радикалов можно получать широкий спектр короткоживущих ион-радикальных и электронно-возбужденных состояний, которые практически невозможно генерировать иными способами, а для их изучения можно использовать высокочувствительные методы люминесцентного анализа [3, 4].

В последние годы исследования в растворах оказались несколько отодвинуты в тень взрывным прогрессом в изучении твердотельных систем, в особенности перспективных устройств “пластиковой” электроники и оптоэлектроники [5, 6]. Однако оказалось, что процессы радиационной генерации рекомбинационной люминесценции в неполярном растворе (образование вторичных ион-радикалов, их транспорт, рекомбинация с генерацией электронно-возбужденного состояния и его высвечивание) практически воспроизводят процессы генерации электролюминесценции в органических светодиодах – соответственно инжекцию поляронов, их транспорт, рекомбинацию с генерацией электронно-возбужденного состояния и его высвечивание [7, 8]. Учитывая огромную практическую важность оптимизации эксплуатируемых оптоэлектронных устройств и сложность используемых в них многослойных гетерогенных структур, значительно более простые жидкофазные эксперименты снова приобретают большое значение, если они способны дать ответ на интересующий в контексте твердотельных устройств вопрос.

Ключевым элементом органического светодиода является собственно излучатель, преобразующий энергию пары зарядов в квант света.

[1]*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской Академии наук, 630090 Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*
[3]*Исследовательский центр физики имени Вигнера, H-1525 Будапешт, Венгрия*
**E-mail: stass@kinetics.nsc.ru*

На сегодня разработаны разные способы генерации излучения при рекомбинации впрыскиваемых зарядов в активном слое светодиода. Но у каждого способа имеются свои слабые места. Самый очевидный и первым реализованный вариант – использование флуоресценции малых молекул [9] или полимеров [10], но при этом в силу спиновой статистики рекомбинации (1 : 3 = синглет : триплет) можно напрямую использовать лишь 1/4 созданных возбуждений. Переход к фосфоресцентным излучателям (“фосфорам”), обычно комплексам металлов платиновой группы, позволяет высветить практически все сгенерированные при рекомбинации впрыскиваемых зарядов электронные возбуждения [11, 12]. Однако большие времена жизни триплетно-возбужденных состояний (редко короче микросекунды) и их высокая реакционная способность ограничивают допустимую плотность тока через устройство и его срок службы. Электролюминесцентные системы, работа которых основана на принципе термоактивированной задержанной флуоресценции [13, 14] или инверсии синглетного и триплетного возбужденных состояний S_1/T_1 [15], позволяют быстрее высвечивать триплетные возбуждения. Но они очень критичны к тонкой настройке электронной структуры молекулы, поскольку предполагают практически вырожденные синглетное и триплетное возбужденные состояния, быстрый интеркомбинационный переход между ними и ограниченную внутримолекулярную подвижность для подавления нерадиационных переходов.

Описанные выше стратегии высвечивания возбуждения, несмотря на свои сложности и ограничения, активно развиваются, поскольку они предполагают оптимизацию отдельно взятой молекулы и поэтому очень удобны как для прогнозирования свойств перспективных источников излучения, так и для их экспериментальной проверки без необходимости создания всего устройства. Но существует еще один эффективный вариант высвечивания возбуждения – эмиссия надмолекулярных структур типа бимолекулярных эксимеров и эксиплексов [16–18], используемая самостоятельно для смещения спектра эмиссии в длинноволновую область с целью сдвига всей полосы эмиссии или для получения второй, дополнительной полосы эмиссии в устройствах с широким спектром типа “белых” светодиодов.

Хотя бимолекулярные излучающие структуры через подбор партнеров дают в принципе большую гибкость, они очень сложны для прогнозирования из первых принципов, поскольку требуют расчета слабосвязанного возбужденного комплекса из достаточно крупных молекул, не имеющего стабильного основного состояния [19–21], и дальнейшей экспериментальной проверки. Это предполагает синтез перспективных молекул и либо изготовление готовых электролюминесцентных устройств, либо генерацию эксиплексов в модельных условиях фотохимически или электрохимически. Первое требует быстрого доступа к соответствующим технологиям и достаточно трудоемко, а интерпретировать приходится работу всего многослойного твердотельного устройства в целом. Второе можно делать в модельных условиях, например, в растворе, но требует возможности генерации эксиплекса через объемную реакцию фотохимически [22–24] путем тушения возбужденного состояния одного партнера вторым или электрохимически [25–27] через рекомбинацию впрыскиваемых с двух электродов ион-радикалов, что требует соответственно относительно долгоживущих возбужденных состояний или относительно стабильных ион-радикалов. Это существенно ограничивает круг доступных для такого эксперимента систем, хотя к возможности образования и свойствам самого эксиплекса прямого отношения не имеет. Из-за ограниченности набора и отсутствия гомологических рядов экспериментально известных эксиплексных систем отсутствуют и какие-либо практически важные эмпирические корреляции между свойствами молекул и собираемого из них эксиплекса, которые могли бы помочь в планировании таких систем.

Недавно нами было обнаружено [28], что при рентгеновском облучении алкановых растворов люминофоров при рекомбинации ион-радикальной пары, помимо молекулярных возбуждений, можно генерировать и широкий круг эксиплексов практически без ограничений на стабильность ион-радикалов и время жизни возбужденного состояния молекулы люминофора. Видимо, необходимыми условиями для этого являются лишь возможность получить нужные ион-радикалы захватом “дырки” растворителя и электрона на введенные в раствор акцепторы (составные части будущего эксиплекса) и стерическая и энергетическая допустимость формирования данного эксиплекса. Даже собственные свойства самого́ люминофора оказываются при этом вторичными, поскольку при рекомбинации возбуждение формируется в паре уже находящихся рядом молекул. Так, наилучшим “люминофором” с точки зрения радиационно-индуцированного формирования эксиплекса неожиданно оказался дифенилацетилен (толан) [29], обладающий в

силу особенностей своего электронного строения очень низким собственным квантовым выходом (φ = 0.0036 [30]) и предельно коротким временем флуоресценции (τ = 8 пс [31]), при этом его ион-радикальная пара с партнером – катион-радикалом *N,N*-диметиланилина (**ДМА**) – имеет время жизни до рекомбинации всего порядка 10 нс. Поскольку рекомбинирующие пары в этих условиях являются спин-коррелированными и вероятность их рекомбинации в синглетном состоянии можно модулировать внешним магнитным полем [32–34], магниточувствительной оказывается и полоса эмиссии эксиплекса: ее интенсивность существенно растет при наложении постоянного магнитного поля порядка 10 мТл [29] в полном соответствии с СТВ-механизмом для радикальных пар [32–34]. Для изучения свойств и реакционной способности ион-радикалов, которые моделируют носители заряда – поляроны – в электролюминесцентном устройстве, можно применять весь арсенал экспериментальных методов радиационной спиновой химии в растворе [35].

Толан, помимо пересмотра парадигмы о необходимости “хороших” люминесцентных свойств потенциального эксиплексообразователя, оказался также исключительно удобен синтетически, поскольку замещенные дифенилацетилены можно получать единообразно и относительно просто с помощью реакций кросс-сочетания Соногаширы [36] или Кастро [37] из доступных замещенных терминальных ацетиленов/ацетиленидов и замещенных галоидбензолов. Это позволяет систематически варьировать заместители в молекуле дифенилацетилена и тем самым, не меняя молекулу донора (ДМА), исследовать влияние стерических и энергетических факторов и люминесцентных свойств люминофора на образование эксиплексов. Хотя в синтетической органической химии такие синтезы используются очень широко [38], люминесцентные свойства получаемых молекул, как правило, не исследуются, а об их способности к образованию эксиплексов ранее даже не подозревалось.

В данной работе мы на примере трех соединений представляем новый класс эксиплексообразующих производных толана – донорно-замещенные диметил- и диметокси(дифенилацетилены) – демонстрируем удобство их синтеза по сравнению с известными эксиплексообразователями типа пирена, рентгенолюминесцентные свойства в растворе и в чистом веществе, эффективное формирование из них рекомбинационных эксиплексов в паре с ДМА, магниточувствительность их эмиссии и магниторезонансные свойства соответствующих ион-радикалов.

Все эксперименты выполнены на созданных в нашей лаборатории установках. Для стационарного возбуждения использовали рентгеновскую трубку БСВ-27 с молибденовым анодом при ускоряющем напряжении 40 кВ. Подробное описание метода спектрально-разрешенной рентгеноиндуцированной люминесценции в растворе и описание истории вопроса изучения рекомбинационных эксиплексов приведены в работе [39], сравнительное описание методов записи спектров жидкофазной и твердофазной рентгенолюминесценции приведено в работе [40], модуляционные спектры оптически детектируемого ЭПР (**ОП ЭПР**) и магнитного эффекта (МАРИ-спектры) получены, как описано в работе [41].

В качестве растворителя для жидкофазных экспериментов использовали *н*-додекан (ХЧ, ТУ6-09-3730-74, Реахим, Россия), дополнительно очищенный как описано в работе [39]. Воздух из образцов стандартно удаляли тремя циклами заморозка–откачка–разморозка. Твердофазные спектры снимали с пленок из порошка чистого вещества толщиной около 0.1 мм, наклеенных на двухсторонний скотч. ДМА (99%, Sigma-Aldrich) перегоняли над цинковой пылью и хранили в холодильнике в темноте. Дифенилацетилен **1** (98%, Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Целевые соединения **2**–**4** синтезировали из стандартных реагентов по описанным ранее методикам, как кратко описано ниже, и проверяли их характеристики на соответствие известным литературным данным. В случае **4** получено значительное расхождение температуры плавления. Ниже приведены спектральные характеристики, подтверждающие результат проведенного синтеза. Структуры соединений **1**–**4** показаны на рис. 1.

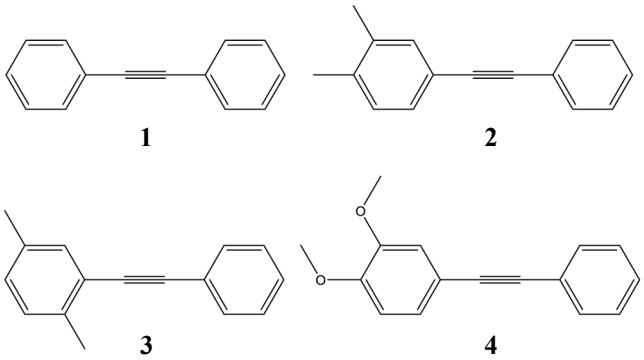

Рис. 1. Дифенилацетилен (толан, **1**) и три дизамещенных толана, с которыми велись дальнейшие исследования: 1,2-диметил-4-(фенилэтинил)бензол (**2**), 1,4-диметил-2-(фенилэтинил)бензол (**3**), 1,2-диметокси-4-(фенилэтинил)бензол (**4**).

1,2-Диметил-4-(фенилэтинил)бензол **2**. К раствору 1.16 г (5 ммоль) 4-йод-1,2-диметилбензола, 3 мг (0.0043 ммоль) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, 3 мг (0.015 ммоль) CuI в 13 мл (91 моль) Et_3N приливали 0.459 г (4.5 ммоль) фенилацетилена и перемешивали 2 ч в токе аргона при 70°C. По окончании реакции смесь охлаждали и отгоняли растворитель при пониженном давлении. Сухой остаток хроматографировали нефрасом через слой SiO_2 (18 см^3). Последовательно перекристаллизовывали из гексана, этанола и метанола. Выход 255 мг (24%), т. пл. 61–62°C (т. пл. лит. 65–66°C [42]).

1,4-Диметил-2-(фенилэтинил)бензол **3**. Получен аналогично. Выход 150 мг (15%), т. пл. 82–83°C (т. пл. лит. 82–84°C [43]).

1,2-Диметокси-4-(фенилэтинил)бензол **4**. Получен аналогично. Выход 221 мг (46%), т. пл. 84–86°C (т. пл. лит. 99–101°C [43]). ИК (KBr), υ, см$^{-1}$: 1250, 1465, 1510, 1601, 2219 (C≡C). ^{1}H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$, δ, м. д., *J*, Гц): 3.93 (с, 3H), 3.94 (с, 3H), 6.87 (д, 1H, *J* 8.2), 7.07 (д, 1H, *J* 1.9), 7.16 (д.д., 1H, *J* 1.9, *J* 8.2), 7.33–7.38 (м., 3H), 7.55 (д.д., 2H, *J* 1.7, *J* 8.1). ^{13}C ЯМР (125 МГц, $CDCl_3$, δ, м. д.): 55.95, 87.98 (C≡C), 89.49 (C≡C), 111.13, 114.40, 115.53, 123.50, 124.94, 128.02, 128.33, 131.48, 148.73, 149.57.

На рис. 2 представлены спектры радиационно-индуцированной люминесценции для растворов соединений **1**–**4** с концентрацией 10^{-2} М в *н*-додекане (рис. 2а) и нормированные на количество вещества спектры радиационно-индуцированной люминесценции для чистых порошков **1**–**4** (рис. 2б). Хотя при рентгеновском возбуждении малопоглощающих органических образцов нельзя дать точную количественную характеристику, эквивалентную квантовому выходу флуоресценции при фотовозбуждении, приведенные на рисунках вертикальные оси в относительных единицах позволяют сравнить эффективности рентгенолюминесценции разных соединений в двух типах экспериментов. Косвенным показателем является также сравнение отношения сигнал–шум, имея в виду, что количества люминесцирующего вещества в растворных и порошковых образцах сопоставимы, порядка мг.

Как и исходный толан, его производные **2**–**4** умеренно люминесцируют в облучаемом неполярном растворе и значительно лучше – в чистом твердом виде. Необычные фотофизические свойства толана и некоторых его производных изучены очень хорошо, их краткое обсуждение можно найти, например, во введении к работе [44], и связаны с высокосимметричной структурой линейной молекулы и возможностью быстрой интеркомбинационной конверсии после возбуждения $^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ (D_{2h}) через промежуточное изогнутое состояние $^1B_{1u}$ (D_{2h}) → ^1A_u (C_{2h}) → $^1A_{1g}$ (D_{2h}), конкурирующее с флуоресцентным разрешенным переходом $^1B_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ (D_{2h}) [45]. Не перестраивающие π-систему небольшие индуктивные заместители частично сохраняют такое поведение [46], и, например, монозамещенные дифенилацетилены с одной акцепторной CF_3- или одной донорной OCH_3-группой в *мета*- или *пара*-положении к этинильному фрагменту имеют оцениваемые времена жизни флуоресценции не длиннее 200 пс при квантовых выходах порядка 1% и

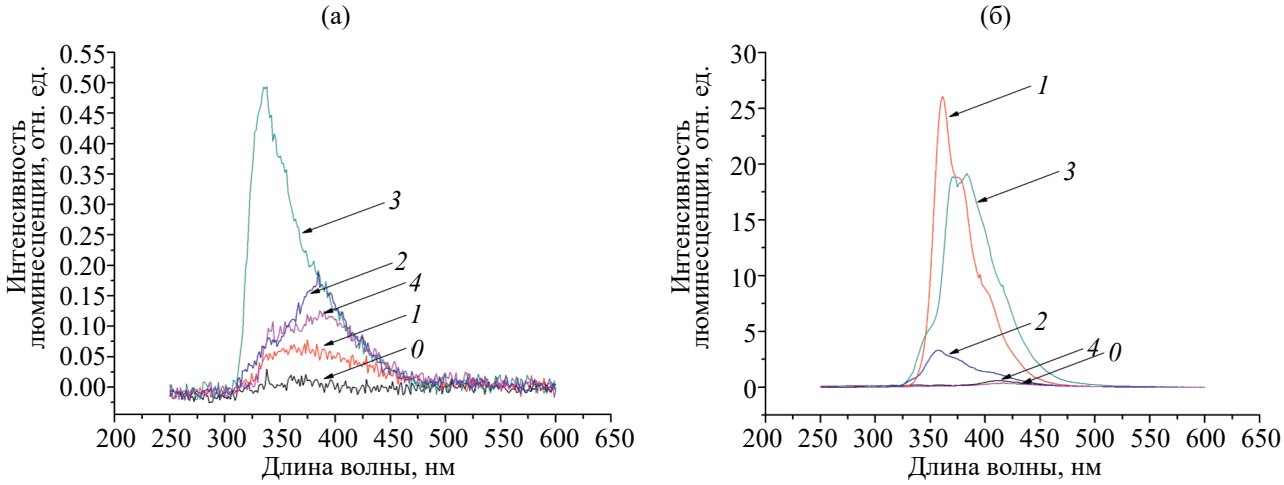

Рис. 2. Спектры радиационно-индуцированной люминесценции для растворов соединений **1**–**4** с концентрацией 10^{-2} М в *н*-додекане (а) и нормированные на количество вещества спектры радиационно-индуцированной люминесценции для чистых порошков исследуемых соединений (б). Цифрами *1*–*4* обозначены спектры соответствующих соединений **1**–**4**, цифрой *0* – фоновые спектры, от ампулы с чистым растворителем (а) и чистой подложки (б).

менее [44]. Значительное расширение π-системы в хорошо известных “молекулярных проводах” на основе сопряженных поли(*п*-фениленэтиниленов) дает уже хорошо флуоресцирующие системы [47]. Переход от индивидуальной молекулы в растворе к молекулярному кристаллу приводит к аналогичному эффекту. Порошковые спектры рентгенолюминесценции для толана и его двух диметилпроизводных практически аналогичны спектрам стандартных люминофоров с высокими выходами флуоресценции типа *п*-терфенила и антрацена, хотя диметокситолан **4** практически не дает твердотельной эмиссии.

На рис. 3 представлены спектры жидкофазной рентгеноиндуцированной люминесценции растворов смесей соединений **1**–**4** с ДМА в *н*-додекане. На каждом из четырех графиков приведены спектры радиационно-индуцированной люминесценции раствора соответствующего соединения с концентрацией 10^{-2} М в *н*-додекане (спектр *1*), 10^{-2} М раствора ДМА с концентрацией 10^{-2} М в *н*-додекане (спектр *2*), смеси соединений **1**–**4** с ДМА (спектр *3*) и этой смеси в приложенном внешнем постоянном магнитном поле 20 мТл (спектр 4). Как и толаны **1**–**4**, ДМА сам проявляет умеренные люминесцентные свойства ($\varphi = 0.11$, $\tau = 2.4$ нс [48]) и обладает собственной эмиссией. Можно видеть, что во всех случаях спектры смесей не аддитивны по компонентам, и в них присутствует выраженная смещенная в длинноволновую область полоса эмиссии с очень характерной чувствительностью к внешнему магнитному полю, однозначно свидетельствующая об образовании рекомбинационных эксиплексов через радиационно-генерируемые пары из анион-радикалов **1**–**4** и катион-радикалов ДМА [29].

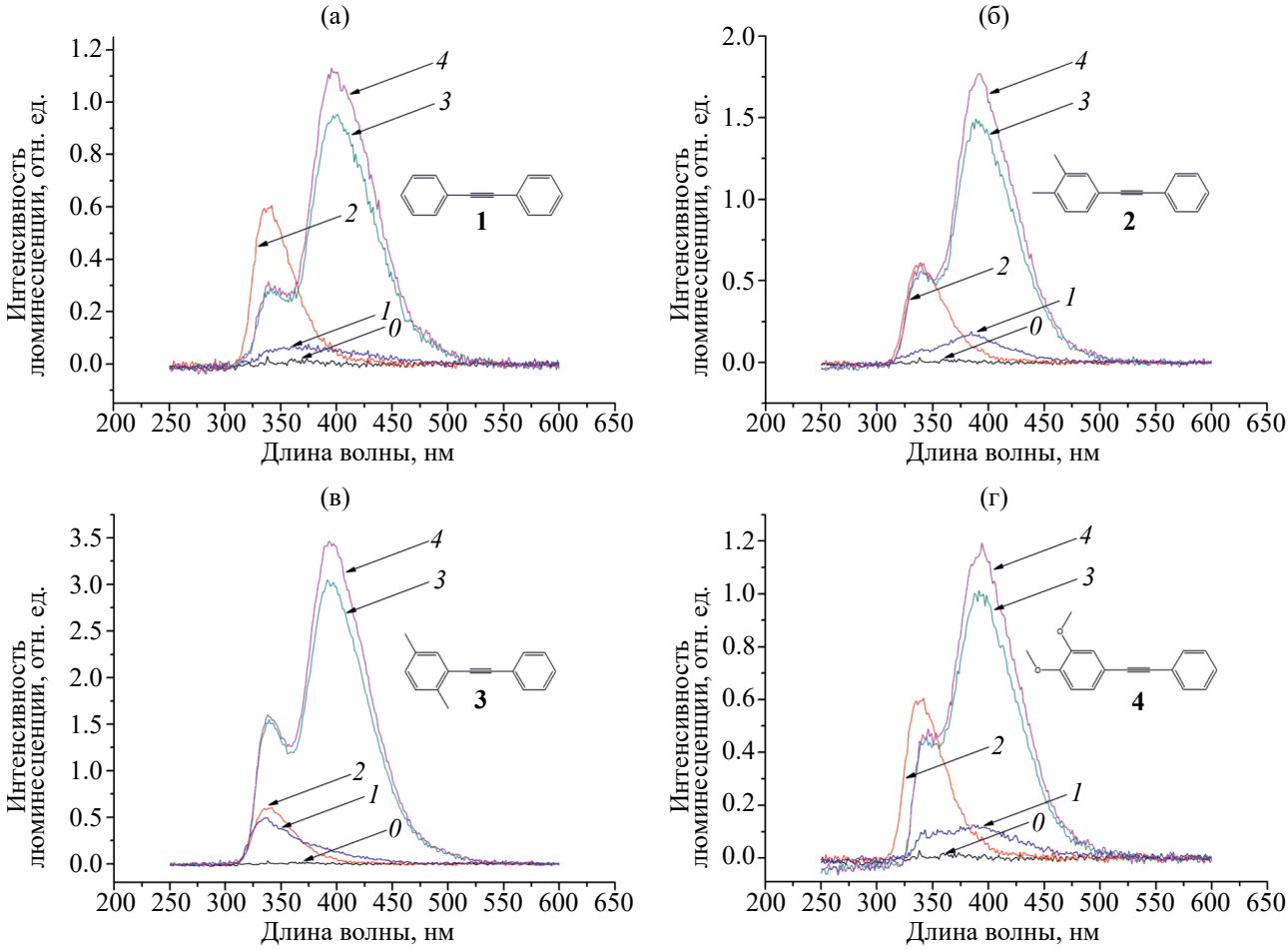

Рис. 3. Спектры радиационно-индуцированной люминесценции для растворов в *н*-додекане смесей четырех исследуемых соединений **1**–**4** с ДМА в поле 0 и 20 мТл. На каждом графике цифрами указаны спектры чистого *н*-додекана (*0*), раствора соответствующего соединения с концентрацией 10^{-2} М в *н*-додекане (*1*), 10^{-2} М ДМА (*2*), смеси растворов соответствующего соединения и ДМА в *н*-додекане (концентрация каждого компонента 10^{-2} М) в поле 0 мТл (*3*) и 20 мТл (*4*).

В качестве внутреннего репера для сравнения интенсивности эмиссии эксиплекса можно использовать спектр раствора ДМА (спектр *2*), одинаковый на всех графиках.

Полоса эмиссии эксиплекса на основе диметил- и диметокси-замещенных дифенилацетиленов **2**–**4** практически не смещена относительно толанового эксиплекса (примерно на 6 нм в коротковолновую область для всех трех новых систем). При этом в стандартных условиях эмиссия соединений **2** и **3** интенсивнее, чем у толана (и чем у всех изученных ранее монозамещенных толанов [44]). Можно сделать вывод, что два введенных заместителя не создают стерических и электронных препятствий для формирования эксиплекса толан–ДМА, ключевым фактором для которого, по результатам первых расчетов для близкой системы [49], является взаимодействие атомов углерода тройной связи с ароматическим кольцом ДМА. Это же взаимодействие приводит и к изгибу фенилэтинильного фрагмента [49], видимо, снимающему симметрийные запреты на эмиссию в высокосимметричном толане. Таким образом, соединения **2**–**4** и их аналоги могут рассматриваться в качестве потенциальных источников синего излучения в электролюминесцентных системах. Перспективными можно считать и попытки встраивания толанового ядра в более сложные молекулы без расширения π-системы.

Модуляционные спектры ОД ЭПР и МАРИ в растворах для соединений **2**–**4** при нескольких характерных для подобных экспериментов концентрациях, индивидуально и с добавлением ДМА, представлены на рис. 4. Если не оговорено иное, амплитуда СВЧ-поля в ОД ЭПР-экспериментах B_1 = 0.05 мТл, амплитуда модуляции 0.2 мТл. В МАРИ-экспериментах СВЧ-накачка не использовалась, амплитуда модуляции составляла 0.5 мТл. Частота модуляции – 170 Гц. Анализируя полученные результаты, можно отметить следующее: для всех соединений спектры ОД ЭПР имеют схожую неразрешенную сверхтонкую структуру с шириной спектра ЭПР катион- и анион-радикалов порядка 1 мТл (“от пика до пика” в первой производной); при добавлении в раствор ДМА в концентрации 10^{-2} М происходит ожидаемая передача электрона с молекулы ДМА на катион-радикал растворителя с формированием исходной молекулы растворителя и катион-радикала ДМА, что отражается в появлении малозаметной “широкой” подложки в спектрах ОД ЭПР и гораздо более явно выраженном появлении в МАРИ-спектре инвертированного сигнала в нулевом поле, который свидетельствует о различной ширине спектров ЭПР партнеров ион-радикальной пары, ответственной за сигнал [50]. Аналогичная ситуация возникает и в случае низкой концентрации дифенилацетилена (показано для соединения **3**, рис. 4в,г, спектры *1*), где в качестве катион-радикала выступает в основном первичный катион-радикал растворителя (*н*-додекана) с несколько большей шириной спектра ЭПР. Такое поведение очень характерно для катион-радикалов *н*-алканов в собственной матрице. Несмотря на формально очень высокую концентрацию, коллапса спектра ЭПР катион-радикала, вызванного реакцией вырожденного электронного обмена, в данном случае не происходит из-за подавления обмена практически на два порядка ниже диффузионно-контролируемого предела за счет конформационной динамики углеродной цепи *н*-алкана [51], и обужение наблюдаемого спектра относительно исходной ширины порядка 1–1.5 мТл [52] не так значительно. Здесь для регистрации сигнала ОД ЭПР для короткоживущей пары с участием катион-радикала растворителя пришлось увеличить амплитуду резонансного СВЧ поля до 0.2 мТл. При увеличении концентрации дифенилацетилена до 0.1 М происходит значительное, примерно в 3 раза, уменьшение ширины спектра ОД ЭПР и параллельное исчезновение в МАРИ-спектре инвертированного сигнала в нулевом поле (показано для **2**, рис. 4д,е, спектры *3*), что отражает процесс быстрого вырожденного электронного обмена или димеризации (образование комплекса из ион-радикала и нейтральной материнской молекулы) одного из партнеров рекомбинирующей пары [41]. В целом можно сделать вывод, что соединения **2**–**4** образуют стабильные ион-радикалы без каких-либо особенностей и вполне пригодны для транспорта заряда к рекомбинационному эксиплексу.

Таким образом, в настоящей работе на примере трех соединений на основе толана показано, что дважды донорно-замещенные толаны эффективно образуют рекомбинационные эксиплексы с ДМА, причем для диметилтоланов световыход превышает наблюдавшийся ранее для толана и всех его монопроизводных. Изученные соединения и их аналоги как класс могут рассматриваться как потенциальные источники синего излучения в электролюминесцентных системах. Перспективным можно считать и встраивание толанового ядра в более сложные молекулы для создания органических электрооптических устройств, в том числе магнитоуправляемых.

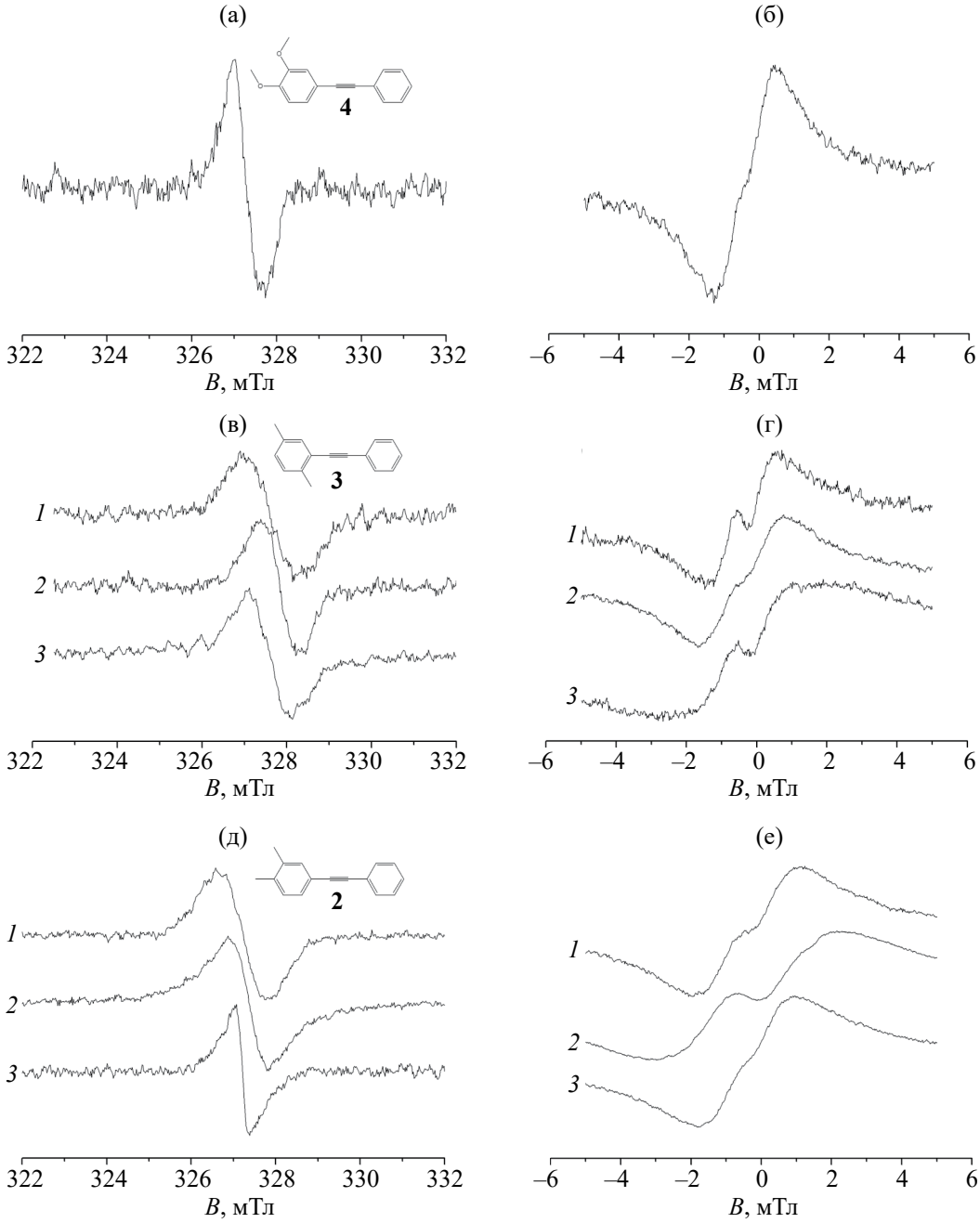

Рис. 4. Модуляционные спектры ОД ЭПР (а, в, д) и МАРИ (б, г, е) в растворах образцов в *н*-додекане, содержащих: 10^{-2} М **4** (а, б), 10^{-3} М **3** (в, г – спектры *1*), 10^{-2} М **3** (в, г – спектры *2*), 10^{-3} М **3** + 10^{-2} М ДМА (в, г – спектры *3*), 10^{-2} М **2** (д, е – спектры *1*), 10^{-2} М **2** + 10^{-2} М ДМА (д, е – спектры *2*), 10^{-1} М **2** (д, е – спектры *3*).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Belloni J., Delcourt M.O., Houee-Levin C., Mostafavi M.* // Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C. Phys. Chem. 2000. V. 96. P. 225–295. https://doi.org/10.1039/B001203N
2. *Green N.J.B., Pilling M.J., Pimblott S.M.* // Int. J. Radiat. Appl. Instrum. C. Radiat. Phys. Chem. 1989. V. 34. P. 105–114. https://doi.org/10.1016/1359-0197(89)90014-3
3. *Anisimov O.A.* Ion pairs in liquids. In: Radical ionic systems: Properties in condensed phases. V. 6. Lund A., Shiotani M. (ed.). Dordrecht, Springer, 1991. P. 285–309. https://doi.org/10.1007/978-94-011-3750-8_10
4. *Shkrob I.A., Sauer M.C., Trifunac A.D.* Radiation chemistry of organic liquids: Saturated hydrocarbons. In: Studies in physical and theoretical chemistry. V. 87. Jonah C.D., Madhava Rao B.S. (eds.). Amsterdam, Elsevier, 2001. P. 175–221. https://doi.org/10.1016/S0167-6881(01)80011-2

5. *Braun D.* // Mater. Today. 2002. V. 5. № 6. P. 32–39. https://doi.org/10.1016/S1369-7021(02)00637-5
6. *Sirringhaus H.* // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 1319–1335. https://doi.org/10.1002/adma.201304346
7. *Chen Y., Liu R., Cai M., Shinar R., Shinar J.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. Art. 235442. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.235442
8. *Shinar J.* // Laser. Photonics. Reviews. 2012. V. 6. P. 767–786. https://doi.org/10.1002/lpor.201100026
9. *Tang C.W., VanSlyke S.A.* // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. P. 913–915. https://doi.org/10.1063/1.98799
10. *Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., MacKay K., Friend R.H., Burns P.L., Holmes A.B.* // Nature. 1990. V. 347. № 6293. P. 539–541. https://doi.org/10.1038/347539a0
11. *Reineke S., Walzer K., Leo K.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. Art. 125328. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.125328
12. *Cocchi M., Kalinowski J., Stagni S., Muzzioli S.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. Art. 083306. https://doi.org/10.1063/1.3081491
13. *Uoyama H., Goushi K., Shizu K., Nomura H., Adachi C.* // Nature. 2012. V. 492. № 7428. P. 234–238. https://doi.org/10.1038/nature11687
14. *Wong M.Y., Zysman-Colman E.* // Adv. Mater. 2017. V. 29. Art. 1605444. https://doi.org/10.1002/adma.201605444
15. *Rishi V., Taka A.A., Hratchian H.P., McCaslin L.M.* // J. Phys. Chem. Lett. 2025. V. 16. № 21. P. 5213–5220. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5c00827
16. *Skuodis E., Tomkeviciene A., Reghu R., Peciulyte L., Ivaniuk K., Volyniuk D., Bezvikonnyi O., Bagdziunas G., Gudeika D., Grazulevicius J.V.* // Dyes. Pigment. 2017. V. 139. P. 795–807. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.01.016
17. *Sarma M., Chen L.-M., Chen Y.-S., Wong K.-T.* // Mater. Sci. Eng. R. 2022. V. 150. Art. 100689. https://doi.org/10.1016/j.mser.2022.100689
18. *Dong B., Yan J., Li G., Xu Y., Zhao B., Chen L., Wang H., Li W.* // Org. Electron. 2022. V. 106. Art. 106528. https://doi.org/10.1016/j.orgel.2022.106528
19. *Safonov A.A., Bagaturyants A.A., Sazhnikov V.A.* // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. P. 8182–8187. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b03519
20. *Krueger R.A., Blanquart G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 10325–10335. https://doi.org/10.1039/C9CP02027F
21. *do Casal M.T., Cardozo T.M.* // Theor. Chem. Acc. 2020. V. 139. Art. 144. https://doi.org/10.1007/s00214-020-02658-0
22. *Ottolenghi M.* / /Acc. Chem. Res. 1973. V. 6. P. 153–160. https://doi.org/10.1021/ar50065a002
23. *Birks J.B.* // Rep. Prog. Phys. 1975. V. 38. P. 903–974. http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/38/8/001
24. *Kuzmin V.A., Darmanyan A.P., Levin P.P.* // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 63. P. 509–514. https://doi.org/10.1016/0009-2614(79)80701-0
25. *Armstrong N.R., Wightman R.M., Gross E.M.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 2001. V. 52. P. 391–422. https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.52.1.391
26. Electrogenerated chemiluminescence. Bard A.J. (ed.). Marcel Dekker, New York, 2004. 552 p.
27. *Ketter J.B., Wightman R.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 10183–10189. https://doi.org/10.1021/ja047602t
28. *Мельников А.Р., Кальнеус Е.В., Королев В.В., Дранов И.Г., Стась Д.В.* // ДАН. 2013. Т. 452. С. 638–641. https://doi.org/10.1134/S0012501613100084
29. *Melnikov A.R., Kalneus E.V., Korolev V.V., Dranov I.G., Kruppa A.I., Stass D.V.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2014. V. 13. P. 1169–1179. https://doi.org/10.1039/C3PP50432H
30. *Ferrante C., Kensy U., Dick B.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 13457–13463. https://doi.org/10.1021/j100153a008
31. *Hirata Y., Okada T., Mataga N., Nomoto T.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 6559–6563. https://doi.org/10.1021/j100195a011
32. *Бучаченко А.А., Сагдеев Р.З., Салихов К.М.*, Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.
33. *Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л.* // УФН. 1988. Т. 155. С. 3–45. https://doi.org/10.3367/UFNr.0155.198805a.0003
34. *Chakraborty B., Sengupta C., Basu S.* // J. Photochem. Photobiol. 2024. V. 21. 100238. https://doi.org/10.1016/j.jpap.2024.100238
35. *Borovkov V., Stass D., Bagryansky V., Molin Y.* Study of spin-correlated radical ion pairs in irradiated solutions by optically detected EPR and related techniques. In: Applications of EPR in radiation research. Lund A., Shiotani M. (eds.). Springer, Cham, 2014. https://doi.org/10.1007/978-3-319-09216-4_17
36. *Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N.* // Tetrahedron Lett. 1975. V. 16. P. 4467–4470. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)91094-3
37. *Stephens R.D., Castro C.E.* // J. Org. Chem. 1963. V. 28. P. 3313-3315. https://doi.org/10.1021/jo01047a008
38. *Василевский С.Ф., Степанов А.А.* // ЖОХ. 2023 Т. 93 Вып. 10, С. 1479-1556. https://doi.org/10.31857/S0044460X23100013
39. *Nikul'shin P.V., Fedunov R.G., Kuibida L.V., Maksimov A.M., Glebov E.M., Stass D.V.* // Int. J. Mol. Sci. 2023, V. 24, Art. 7568. https://doi.org/10.3390/ijms24087568
40. *Stass D.V., Vorotnikova N.A., Shestopalov M.A.* // J. Appl. Phys. 2021. V. 129. Art. 183102. https://doi.org/10.1063/5.0049769
41. *Verkhovlyuk V.N., Stass D.V., Lukzen N.N., Molin Y.N.* // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 413. P. 71–77. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.07.060

42. *Васильев А.В., Руденко А.П.* // ЖОрХ. 1997. Т. 33. Вып. 11. С. 1639–1667.
43. *Руденко А. П., Васильев А.В.* // ЖОрХ. 1995. Т. 31. Вып. 10. С. 1502–1522.
44. *Melnikov A.R., Davydova M.P., Sherin P.S., Korolev V.V., Stepanov A.A., Kalneus E.V., Benassi E., Vasilevsky S.F., Stass D.V.* // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122. P. 1235–1252. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b11634
45. *Amatatsu Y., Hosokawa M.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 10238–10244. https://doi.org/10.1021/jp047308n
46. *Wierzbicka M., Bylinska I., Czaplewski C., Wiczk W.* // RSC Adv. 2015, V. 5. P. 29294–29303. https://doi.org/10.1039/C5RA01077B
47. *Koenen J.-M., Zhu X., Pan Z., Feng F., Yang J., Schanze K.S.* // ACS Macro. Lett. 2014. V. 3. P. 405–409. https://doi.org/10.1021/mz500067k
48. *Berlman I.B.* Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules. New York: Academic Press, 1971. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-092656-5.X5001-1
49. *Nikul'shin P.V., Filippova E.A., Fedunov R.G., Kuibida L.V., Glebov E.M., Stass D.V.* // High Energy Chem. 2023. V. 57. P. S445–S454. https://doi.org/10.1134/S0018143923090102
50. *Sergey N.V., Verkhovlyuk V.N., Kalneus E.V., Korolev V.V., Melnikov A.R., Burdukov A.B., Stass D.V., Molin Yu.N.* // Chem. Phys. Lett. 2012. V. 552. P. 32–37. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.08.069
51. *Borovkov V.I., Bagryansky V.A., Yeletskikh I.V., Molin Yu.N.* // Mol. Phys. 2002. V. 100. P. 1379–1384. https://doi.org/10.1080/00268970110117908
52. *Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 5891–5912. https://doi.org/10.1063/1.443863

Dedicated to the jubilee of Anatoly L. Buchachenko, Academician of the RAS

MAGNETOSENSITIVE LUMINESCENCE OF RECOMBINATION EXCIPLEXES OF DIMETHYL AND DIMETHOXY TOLAN WITH *N,N*-DIMETHYLANILINE GENERATED BY X-IRRADIATION IN NONPOLAR SOLUTION

D. V. Stass[a,b,#], V. N. Verkhovlyuk[c], A. A. Stepanov[a], S. F. Vasilevsky[a]

[a]*V.V. Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russian Federation*

[b]*Novosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russian Federation*

[c]*HUN-REN Wigner Research Centre for Physics, P.O. Box 49, H-1525 Budapest, Hungary*

[#]*E-mail: stass@kinetics.nsc.ru*

On the example of three compounds it is demonstrated that upon X-irradiation in nonpolar solution donor-substituted dimethyl- and dimethoxy-(diphenylacetylenes) form exciplexes with *N,N*-dimethylaniline *via* recombination of the respective radical ions with an intense magnetosensitive band of luminescence. Exciplexes of dimethyldiphenylacetylenes have the highest light production of all recombination exciplexes of diphenylacetylenes known so far. The studied compounds and their analogs as a class may be considered as potential blue emitters for organic electroluminescent systems, including magnetosensitive ones.

Keywords: Luminescence, exciplex, diphenylacetylene, radical ion pair recombination, magnetic field effect, OLED