

СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ТРОЙНЫХ КОМПЛЕКСОВ 1-БРОМОНАФТАЛИН– β-ЦИКЛОДЕКСТРИН–ЦИКЛОГЕКСАН ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2025 г. Д. Е. Махров^{1,2}, Д. С. Ионов^{1,*}, И. В. Ионова¹, академик РАН М. В. Алфимов^{1,2}

Поступила 29.04.2025 г.

После доработки 27.06.2025 г.

Принято к публикации 17.07.2025 г.

Проведены исследования спектров и кинетики затухания фосфоресценции тройных комплексов 1-хлорнафталина и 1-бромнафталина с β-циклодекстрином и циклогексаном при комнатной температуре. Времена жизни фосфоресценции тройных комплексов, измеренные при комнатной температуре в отсутствие кислорода, составили 214 и 10 мс для 1-хлорнафталина и 1-бромнафталина соответственно. Для комплексов 1-бромнафталина показана возможность прямого возбуждения триплетных состояний в результате синглет-триплетного поглощения.

Ключевые слова: фосфоресценция, синглет-триплетное поглощение, 1-бромнафталин, 1-хлорнафталин, комплексы включения, β-циклодекстрин

DOI: 10.7868/S3034511125040058

ВВЕДЕНИЕ

Возбужденные триплетные состояния играют ключевую роль в современных органических материалах, используемых в оптоэлектронных устройствах [1, 2] и сцинтилляторах [3, 4]. Особый интерес представляют системы, в которых долгоживущие триплетные состояния могут быть эффективно преобразованы в излучение [5–15]. В последние годы разработка новых органических оптических материалов в значительной степени ориентирована на создание систем, способных к замедленной флуоресценции и фосфоресценции при комнатной температуре (ФКТ) [16–19].

Особым классом являются ап-конверсионные системы (*up-conversion systems*). В их основе лежит процесс триплет-триплетной аннигиляции. В такой системе энергия кванта излучаемого света выше энергии кванта поглощенного света (антистоксовая люминесценция) [20]. Ап-конверсионные системы этого типа включают две основные

составляющие. Первая — молекула-сенситизатор, которая эффективно поглощает свет и обладает высоким квантовым выходом триплетных состояний. Вторая — молекула-аннигилятор, в которой триплетные состояния образуются за счет процесса безызлучательного переноса энергии от молекулы-сенситизатора и могут эффективно аннигилировать с образованием возбужденного синглетного состояния.

Основные требования к молекуле-сенситизатору включают высокую эффективность поглощения, высокий квантовый выход триплетных состояний, малую синглет-триплетную щель и оптическую прозрачность в области флуоресценции аннигилятора. Одними из наиболее широко используемых сенситизаторов являются комплексы порфиринов Pt^{2+} и Pd^{2+} , а также структурно близкие к ним фталоцианины и другие комплексы переходных металлов. Например, рекордные значения разности между длиной волны возбуждения и излучения были достигнуты на комплексах Os^{2+} , в которых наблюдается прямое синглет-триплетное поглощение [21]. Использование прямого возбуждения триплетных состояний позволяет избежать потерь энергии, возникающих вследствие наличия синглет-триплетного расщепления, и понизить за счет этого энергию кванта возбуждающего излучения, необходимую

¹НИЦ “Курчатовский институт”, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, отделение Центр Фотохимии, 119421 Москва, Россия

²Московский физико-технический институт (государственный университет), 141707 Долгопрудный, Россия

*E-mail: dmitriy.ionov@gmail.com

для получения молекулы в возбужденном триплетном состоянии.

Известно, что многие органические молекулы, в частности содержащие тяжелые атомы галогенов [22–24], обладают синглет-триплетным поглощением, что потенциально делает возможным использование их в качестве сенситизаторов в видимой области спектра. В последнее время наблюдается повышенный интерес к изучению данного явления [25, 26]. Перспективными в этой области могут быть супрамолекулярные комплексы включения циклодекстрина с аренами, обладающие фосфоресценцией при комнатной температуре [27]. Одними из наиболее изученных комплексов такого рода являются комплексы на основе производных нафталина. Нафталин представляет собой компактную ароматическую систему с хорошо изученными фотофизическими свойствами и достаточно высокой квантовой эффективностью фосфоресценции в твердых супрамолекулярных матрицах, например, в β -циклодекстрине [28]. При встраивании молекулы “гостя” (ароматического углеводорода) в гидрофобную полость “хозяина” (циклодекстрина) происходит образование комплекса, что приводит к изменению фотофизических свойств молекулы “гостя”: может наблюдаться изменение квантового выхода, сдвиг спектральных линий и/или изменение формы спектров, появление долгоживущей флуоресценции, фосфоресценции при комнатной температуре и др. [28–31]. Размер полости молекулы циклодекстрина зависит от числа глюкопиранозных звеньев, что позволяет подобрать оптимальную молекулу “хозяина” для различных “гостей” [32]. Задавая состав комплексов, можно управлять их чувствительностью к кислороду [33, 34], изменять спектральный состав люминесценции [35] и сенситизировать возбуждение фосфоресценции за счет триплет-триплетного переноса энергии [36, 37]. Для супрамолекулярных комплексов такого типа наблюдается замедленная флуоресценция в результате триплет-триплетной аннигиляции [38], что указывает на возможность создания ап-конверсионных систем.

Цель данной работы заключалась в исследовании возможности возбуждения ФКТ тройных комплексов галогенпроизводных нафталина с β -циклодекстрином и циклогексаном за счет синглет-триплетного поглощения.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе были использованы соединения: β -циклодекстрин (β -CD) (98%; ООО “Кемикал

Лайн”, Россия), 1-хлорнафталин (NaphCl) (96%; Maclin, Китай), 1-бромнафталин (NaphBr) (98%; ООО “Кемикал Лайн”, Россия) и циклогексан (CyH) (99.7%; Scharlab, Испания). 1-Бромнафталин предварительно перегоняли под вакуумом; остальные соединения использовали без предварительной очистки. Суспензии, содержащие тройные комплексы NaphCl- β -CD-CyH и NaphBr- β -CD-CyH, получали добавлением 43 мкл раствора нафталина в циклогексане с концентрацией 30 мМ к 10 мл раствора β -CD в воде (8 мМ), чтобы молярное соотношение Naph : β -CD в получаемых образцах составляло 1 : 100, а молярное соотношение β -CD : CyH при этом составляло 1 : 3. Для приготовления водного раствора β -CD использовали деионизированную воду с удельным сопротивлением 18 МОм см (25°C). Приготовленные суспензии, содержащие тройные комплексы NaphCl- β -CD-CyH и NaphBr- β -CD-CyH, выдерживали при комнатной температуре в герметичных емкостях не менее 4 ч.

Микрофотографии суспензий получали с помощью люминесцентного микроскопа IX81 (Olympus, Япония) и цифровой CCD-матричной камеры C7780 (Hamamatsu, Япония). Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Zolix OmniFluo-900 (Китай). При измерении спектров люминесценции после выходной щели монохроматора возбуждения был установлен фильтр УФС-5 (толщина 3 мм), перед входной щелью монохроматора детектора – фильтр HOYA UV30 (оптическая плотность в диапазоне 200–290 нм более 5, в диапазоне 320–700 нм – менее 0.2). При регистрации спектров возбуждения люминесценции перед входной щелью монохроматора детектора был установлен фильтр ФОТООПТИК LL-t 510 (оптическая плотность в диапазоне 200–495 нм более 5, в диапазоне 520–650 нм – менее 0.2).

Спектры возбуждения фосфоресценции NaphBr- β -CD-CyH в диапазоне 400–500 нм дополнительно записывали на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Agilent, США) в режиме фосфоресценции. При этом прибор регистрировал спектр люминесценции, наблюдаемый при возбуждении импульсной ксеноновой лампой с длительностью вспышки 100 мкс. Детектор прибора включался с задержкой 200 мкс после вспышки и интегрировал люминесценцию 10 мс. Измерения проводились с периодом 30 мс в течение 30 с в каждой точке. Использование такой схемы измерения позволяет кинетически отделить сигнал фосфоресценции от

рассеянного света и быстрой люминесценции. Для минимизации попадания на детектор рассеянного света источника перед входной щелью монохроматора детектора был установлен фильтр ФОТООПТИК LL-t 540 (оптическая плотность в диапазоне 200–520 нм более 5, в диапазоне 550–650 нм – менее 0.2). Для исключения возможности возбуждения высшими порядками дифракции и минимизации влияния рассеянного света, проходящего через монохроматор источника, перед образцом был установлен фильтр ФОТООПТИК SS-t 500 (оптическая плотность в диапазонах 200–330 и 520–600 нм более 5, в диапазоне 400–490 нм – менее 0.2). Дополнительно был включен встроенный фильтр монохроматора возбуждения прибора, пропускающий свет в диапазоне 335–620 нм. Полученные спектры возбуждения люминесценции были скорректированы с учетом спектров пропускания используемых фильтров.

Измерения кинетики затухания люминесценции проводили с помощью спектрофлуориметра FluoTime 300 (PicoQuant, Германия). Перед входной щелью монохроматора ФЭУ спектрофлуориметра устанавливали светофильтр ФОТООПТИК LL-t 450 (оптическая плотность в диапазоне 200–430 нм более 5, в диапазоне 460–700 нм менее 0.2). Для возбуждения люминесценции образцов на длине волны 275 нм использовался светодиод PLS-270, а на длине волны 441 нм – лазерная головка LDH-P-C-440. Возбуждающий импульс имел прямоугольную форму с шириной 200 мс в случае 1-хлорнафталина и 6.2 мс в случае 1-бромнафталина. При использовании лазера перед образцом устанавливался светофильтр ФОТООПТИК SS-t 450 (оптическая плотность в диапазоне 460–700 нм более 5, в диапазоне 400–440 нм менее 0.2) и светофильтр Zeiss T* UV (оптическая плотность в диапазоне 200–390 нм более 4, в диапазоне 410–700 нм менее 0.2). Используемая комбинация светофильтров пропускала свет в диапазоне 400–450 нм. Для измерения зависимости кинетики фосфоресценции от интенсивности возбуждающего света использован светодиодный модуль TiaoChongYi (Китай) мощностью 1 Вт с длиной волны 275 нм, цикл включения–выключения которого был синхронизирован с циклом измерения спектрофлуориметра. Время включения и выключения светодиода составляло менее 40 мкс. Интенсивность возбуждающего света регулировали изменением напряжения тока, подаваемого на светодиод. Максимальная интенсивность возбуждающего света (I_0) на образце составляла 0.9 Вт мм⁻². Совместно

со светодиодом использовали фильтр УФС-5. Фитинг полученных кинетик фосфоресценции осуществлялся в программе EasyTau3 (PicoQuant, Германия). Для выбора подходящего количества экспоненциальных членов ориентировались на однородность распределения невязок и автокорреляционной функции, а также на значение χ^2 , которое, согласно рекомендациям IUPAC [39], должно находиться в диапазоне 0.8–1.3.

Измерения спектров и кинетик люминесценции тройных комплексов на основе NaphCl и NaphBr проводили в миллиметровой кварцевой кювете, расположенной под углом 40°–45° к возбуждающему лучу. Удаление кислорода осуществлялось барботированием аргона через кювету в течение 10 мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При добавлении раствора галогенпроизводного нафталина в циклогексане к водному раствору β -циклодекстрина происходит выпадение кристаллического осадка. Осадок представляет собой кристаллогидраты, в которых люминофоры NaphBr или NaphCl включены в кристаллическую матрицу β -CD–CuH, образуя тройные комплексы NaphBr– β -CD–CuH и NaphCl– β -CD–CuH соответственно [28, 40, 41]. При центрифугировании дисперсий в супернатанте галогенпроизводные нафталина не удается обнаружить спектрофотометрически или спектрофлуориметрически. На рис. 1 и 2 приведены микрофотографии суспензий, содержащих тройные комплексы на основе NaphCl и NaphBr, и их люминесценция при возбуждении 275 нм. Здесь и далее обозначение λ_{ex} – длина волны возбуждающего света, λ_{em} – длина волны регистрации сигнала. Средний размер микрокристаллов в суспензиях составляет 10–20 мкм. В спектрах люминесценции комплексов, приведенных на рис. 3а, в области 300–400 нм наблюдается флуоресценция, в области 450–750 нм – фосфоресценция комплексов. Спектры фосфоресценции NaphBr– β -CD–CuH совпадают с результатами, полученными для данной системы ранее [40, 41]. Спектры возбуждения фосфоресценции, измеренные на длине волны 530 нм, приведены на рис. 3б. На вставке рис. 3б приведены спектры возбуждения в диапазоне 370–500 нм. Для NaphBr– β -CD–CuH наблюдается спектр возбуждения, коррелирующий со спектрами синглет-триплетного поглощения галогенпроизводных нафталина [22–24].

Кинетики затухания фосфоресценции на длине волны 525 нм при возбуждении на длине волны 275 нм приведены на рис. 4.

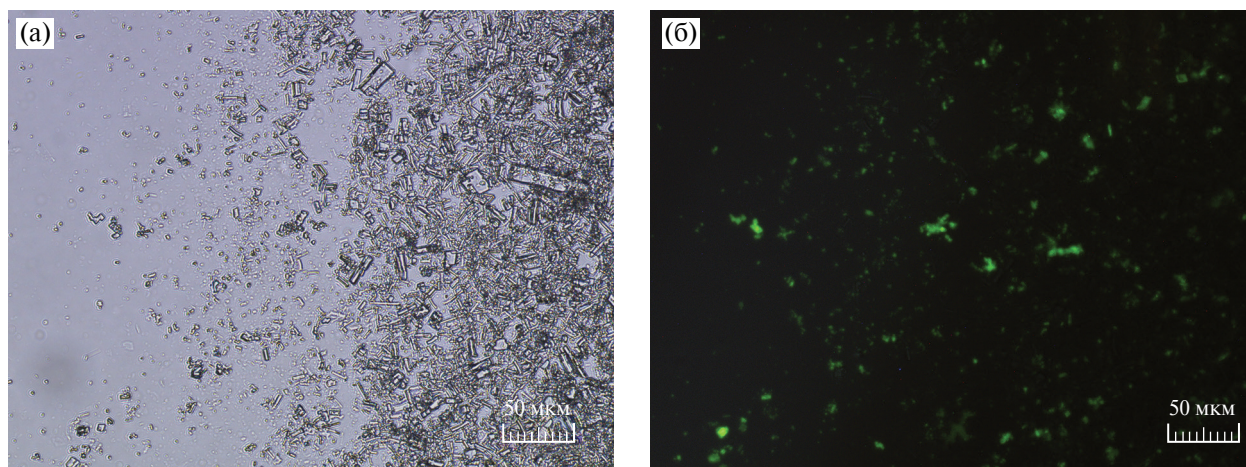


Рис. 1. Микрофотографии кристаллов тройных комплексов NaphCl-β-CD-CyH (а) и их люминесценция ($\lambda_{\text{ex}} = 275 \text{ nm}$) (б).

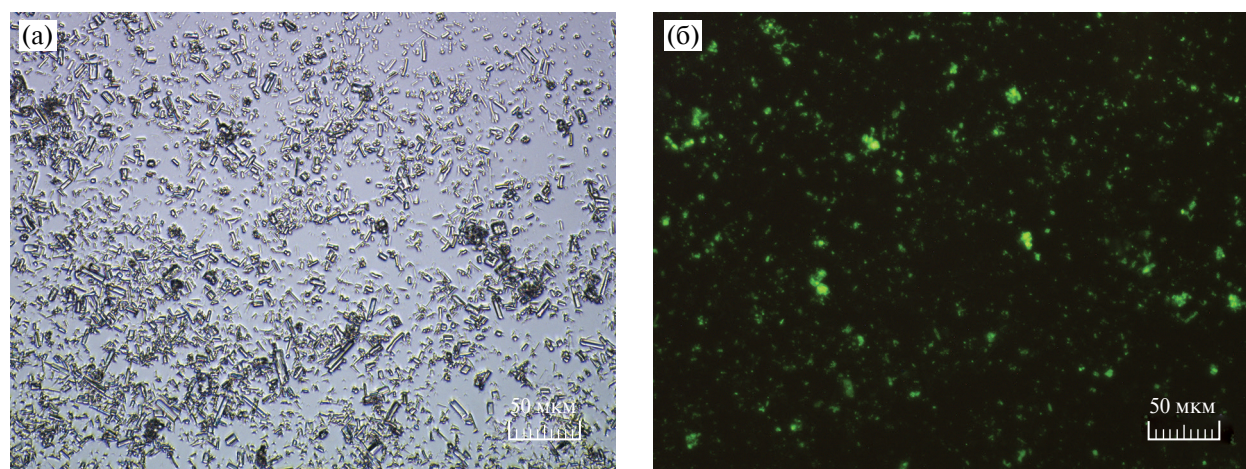


Рис. 2. Микрофотографии кристаллов тройных комплексов NaphCl-β-CD-CyH (а) и их люминесценция ($\lambda_{\text{ex}} = 275 \text{ nm}$) (б).

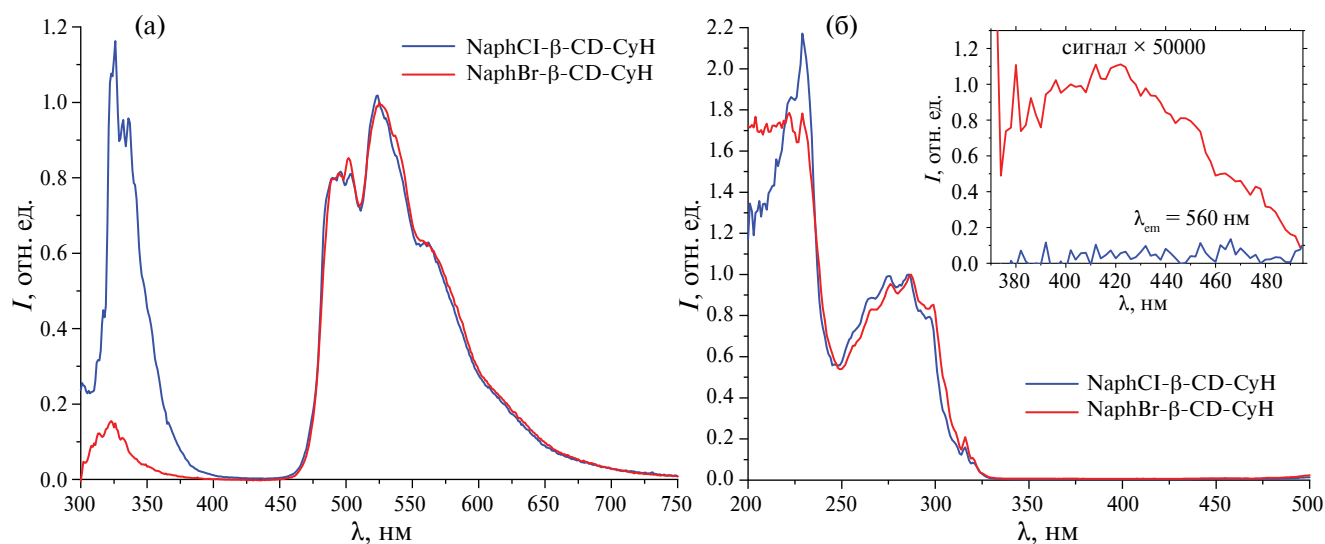


Рис. 3. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 265 \text{ nm}$) (а) и возбуждения ($\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$) (б) суспензий, содержащих тройные комплексы галогенпроизводных нафталина с β-циклодекстрином и циклогексаном.

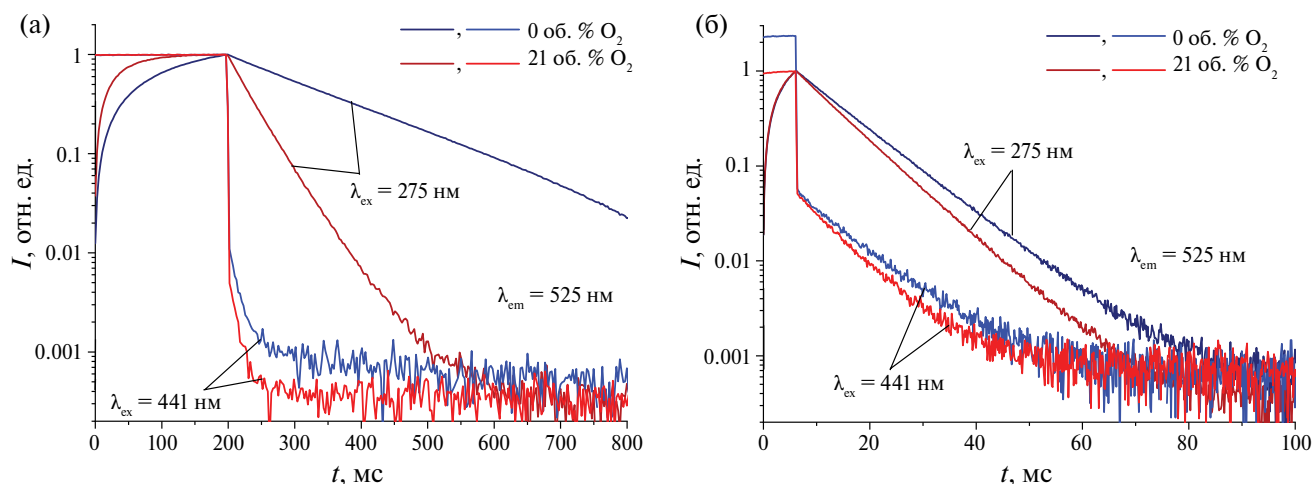


Рис. 4. Кинетики затухания флуоресценции NaphCl-β-CD-CyH (а) и NaphBr-β-CD-CyH (б) при длинах волн возбуждения 275 и 441 нм в отсутствие кислорода и воздушнонасыщенных суспензиях.

В присутствии кислорода для обоих образцов наблюдается моноэкспоненциальная кинетика затухания флуоресценции. Время жизни флуоресценции суспензий на воздухе составляет 41 мс для NaphCl-β-CD-CyH и 8 мс для образцов NaphBr-β-CD-CyH. При удалении кислорода кинетика затухания флуоресценции для NaphCl описывается одной экспонентой со временем 214 мс. Для NaphBr-β-CD-CyH при моноэкспоненциальном фитинге кинетики затухания флуоресценции в отсутствие кислорода значение времени жизни составило 9.88 мс при $\chi^2 = 1.6$. Данное значение χ^2 не удовлетворяет критерию IUPAC [39], поэтому была использована модель с двумя экспонентами. В этом случае значение χ^2 составило 1.1. Таким образом, кинетика затухания флуоресценции комплексов NaphBr-β-CD-CyH в отсутствие кислорода описывается двумя экспоненциальными членами с временами жизни 10 и 5 мс. Характерное время второго экспоненциального члена в два раза меньше времени первого. Этот факт свидетельствует о том, что наблюдаемая кинетика может быть связана с процессом триплет-триплетной аннигиляции [42].

Для проверки этой гипотезы была изучена зависимость формы кинетики затухания флуоресценции от интенсивности возбуждающего света (рис. 5) [38]. Соответствующие результаты фитинга представлены в табл. 1. Найдено, что кинетические кривые затухания флуоресценции, полученные при различных интенсивностях возбуждающего света, описываются двухэкспоненциальной моделью с временами жизни 10 и 5 мс. Вклад экспоненциального члена с временем жизни 5 мс не зависит от интенсивности

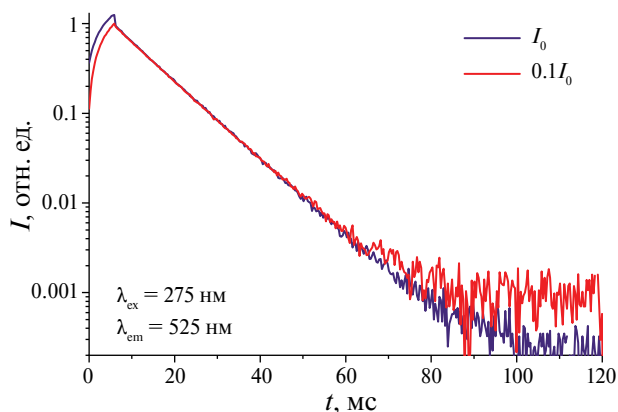


Рис. 5. Кинетики затухания флуоресценции NaphBr-β-CD-CyH при длине волны возбуждения 275 нм, измеренные при интенсивности возбуждающего света I_0 и $0.1I_0$ в отсутствие кислорода.

возбуждающего света, что не подтверждает предположение о наличии процесса Т-Т-аннигиляции. Наличие постоянной составляющей с вкладом около 5% может быть связано с гетерогенностью окружения нафталина в супрамолекулярной матрице β-CD-CyH [38] или невозможностью полностью удалить кислород из внутреннего объема кристаллов [43, 44].

На рис. 4а приведена кинетика затухания флуоресценции образцов на длине волны 525 нм при возбуждении лазером 441 нм. В этом случае для образцов NaphCl-β-CD-CyH наблюдается только короткая, по сравнению с временем жизни флуоресценции образцов, компонента, связанная, по-видимому, с рассеянным светом лазера. Кинетика не зависит от присутствия кислорода.

Таблица 1. Результаты моно- и биэкспоненциальной обработки кривых затухания фосфоресценции NaphBr- β -CD-CyH в отсутствие кислорода при длине волны возбуждения 275 нм

Интенсивность возбуждающего света	Моноэкспоненциальная модель		Биэкспоненциальная модель				
	τ , ^b мс	χ^2	τ_1 , ^c мс	τ_2 , ^d мс	A_1 , ^e %	A_2 , ^f %	χ^2
I_0^a	9.92	1.60	10.04	4.92	94.7	5.3	1.28
$0.75I_0$		1.35			94.2	5.8	1.11
$0.5I_0$		1.24			95.0	5.0	1.08
$0.375I_0$		1.32			95.1	4.9	1.10
$0.175I_0$		1.43			94.8	5.2	1.25
$0.1I_0$		1.22			95.2	4.8	1.12

^a Максимальная интенсивность источника. ^b Время жизни фосфоресценции, полученное при аппроксимации моноэкспоненциальной моделью. ^{c, d, e, f} Времена жизни (τ) фосфоресценции и соответствующие вклады по амплитуде (A), полученные при аппроксимации моделью с двумя экспонентами.

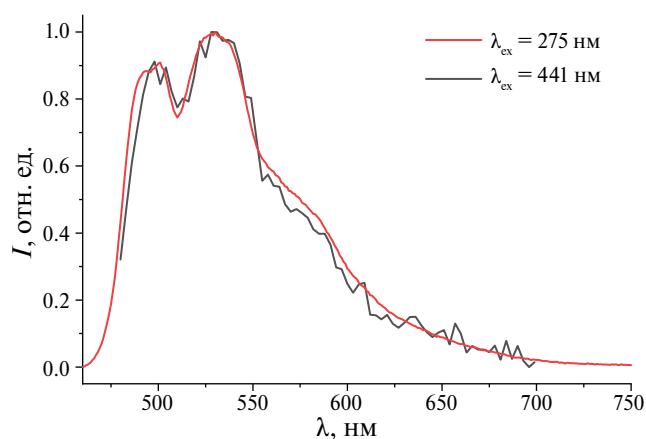


Рис. 6. Сравнение спектра долгоживущей компоненты люминесценции NaphBr- β -CD-CyH, измеренного при возбуждении лазером 441 нм, и спектра фосфоресценции, измеренного при возбуждении светодиодом 275 нм.

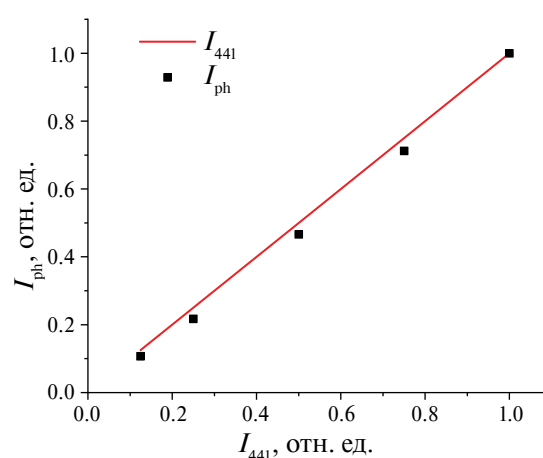


Рис. 7. Зависимость интенсивности фосфоресценции NaphBr- β -CD-CyH от интенсивности возбуждающего света лазера на длине волны 441 нм в присутствии кислорода.

Для образца NaphBr- β -CD-CyH, наряду с быстрой компонентой, наблюдается медленная кинетика в миллисекундном диапазоне с характерным временем 8 мс, соответствующим кинетике, измеренной при возбуждении 275 нм. Кинетика описывается одной экспонентой. При удалении кислорода время жизни медленной компоненты кинетики, полученной при возбуждении на 441 нм, увеличивается с 8 до 10 мс, как и для фосфоресценции NaphBr- β -CD-CyH, измеренной при возбуждении на 275 нм (рис. 46).

При возбуждении лазером (441 нм) были измерены кинетики затухания люминесценции NaphBr- β -CD-CyH в зависимости от длины волны (время-разрешенный спектр люминесценции). Спектр, соответствующий медленной кинетике в миллисекундном диапазоне, полученный

из измеренных данных, совпадает со спектром фосфоресценции, измеренным при возбуждении на длине волны 275 нм (рис. 6). Эти факты свидетельствуют о том, что при облучении 441 нм в образцах NaphBr- β -CD-CyH наблюдается образование возбужденных триплетных состояний, что может происходить либо путем прямого синглет-триплетного поглощения, либо через нелинейный многофотонный процесс.

Для проверки возможности многофотонного возбуждения наблюдаемой фосфоресценции в случае NaphBr- β -CD-CyH была измерена зависимость интенсивности фосфоресценции от интенсивности возбуждающего излучения. Интенсивность, соответствующая медленной кинетике, линейно зависит от интенсивности возбуждающего света (рис. 7).

Линейная зависимость однозначно указывает на однофотонный характер процесса возбуждения фосфоресценции по механизму синглет-триплетного поглощения. Отсутствие прямого заселения триплетного уровня в случае NaphCl может быть связано со значительно меньшей интенсивностью полосы синглет-триплетного поглощения [23, 24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследована фосфоресценция при комнатной температуре тройных комплексов NaphCl- β -CD-CuH и NaphBr- β -CD-CuH. Получены спектры люминесценции и возбуждения фосфоресценции, а также измерены и проанализированы кинетики затухания фосфоресценции. Для комплексов NaphBr- β -CD-CuH показана возможность возбуждения фосфоресценции комплексов NaphBr- β -CD-CuH лазером с длиной волны 441 нм. Линейная зависимость интенсивности фосфоресценции от интенсивности возбуждающего света свидетельствует о прямом возбуждении триплетных состояний комплексов NaphBr- β -CD-CuH в результате синглет-триплетного поглощения. Полученные результаты показывают потенциальную возможность использования комплексов данного типа для создания ап-конверсионных систем.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Измерение времен жизни флуоресценции выполнено с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” НИЦ “Курчатовский институт” в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа по получению комплексов и изучению оптических свойств была выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 24-13-00443).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Organic photovoltaics. Brabec C., Scherf U., Dyakonov V. (eds.). Germany, Wiley-VCH, 2014. <https://doi.org/10.1002/9783527656912>
- Organic semiconductors for optoelectronics. Naito H. (ed.). Wiley, 2021. <https://doi.org/10.1002/9781119146131>
- Birks J.B. The theory and practice of scintillation counting. Elsevier, 1964. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-01791-4>
- Organic scintillators and scintillation counting. Horrocks D.L., Peng C.-T. (eds.). Elsevier, 1971. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-356250-0.X5001-5>
- Zhou W.-L., Lin W., Liu Q., Chen Y., Liu Y. // Chem. Sci. 2022. V. 13. № 27. P. 7976–7989. <https://doi.org/10.1039/d2sc01770a>
- Zhang Y., Li H., Yang M., Dai W., Shi J., Tong B., Cai Z., Wang Z., Dong Y., Yu X. // Chem. Commun. 2023. V. 59. № 36. P. 5329–5342. <https://doi.org/10.1039/d3cc00923h>
- Lei Y., Dai W., Li G., Zhang Y., Huang X., Cai Z., Dong Y. // J. Phys. Chem. Lett. 2023. V. 14. № 7. P. 1794–1807. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c03914>
- Sun H., Zhu L. // Aggregate. 2023. V. 4. № 1. e253. <https://doi.org/10.1002/agt2.253>
- Ma X.K., Liu Y. // Acc. Chem. Res. 2021. V. 54. № 17. P. 3403–3414. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00336>
- Zhao W., He Z., Tang B.Z. // Nat. Rev. Mater. 2020. V. 5. № 12. P. 869–885. <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0223-z>
- Shi H., Yao W., Ye W., Ma H., Huang W., An Z. // Acc. Chem. Res. 2022. V. 55. № 23. P. 3445–3459. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.2c00514>
- Gao R., Kodaimati M.S., Yan D. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. № 9. P. 5564–5589. <https://doi.org/10.1039/d0cs01463j>
- Wu Z., Choi H., Hudson Z.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2023. V. 62. № 32. e202301186. <https://doi.org/10.1002/anie.202301186>
- Hirata S. // Adv. Opt. Mater. 2017. V. 5. № 17. 1700116. <https://doi.org/10.1002/adom.201700116>
- Datta S., Xu J. // ACS Appl. Bio Mater. 2023. V. 6. № 11. P. 4572–4585. <https://doi.org/10.1021/acsabm.3c00677>
- Zhao M., Wan P., Shi J., Ji L. // J. Mater. Chem. C. 2025. V. 13. № 11. P. 5424–5438. <https://doi.org/10.1039/D4TC04139A>
- Zhang H., Tan Y., Gong S. // Chem. A Eur. J. 2025. V. 31. № 18. e202404452. <https://doi.org/10.1002/chem.202404452>
- Dos Santos J.M., Hall D., Basumatary B., Bryden M., Chen D., Choudhary P., Comerford T., Crovini E., Danos A., De J. // Chem. Rev. 2024. V. 124. № 24. P. 13736–14110. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00755>
- Thermally activated delayed fluorescence organic light-emitting diodes (TADF-OLEDs). Duan L. (ed.). Elsevier, 2022. <https://doi.org/10.1016/C2019-0-00250-6>
- Gray V., Moth-Poulsen K., Albinsson B., Abrahamsson M. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 362. P. 54–71. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.011>
- Sasaki Y., Amemori S., Yanai N., Kimizuka N. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2021. V. 94. № 6. P. 1760–1768. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20210114>
- Marchetti A.P., Kearns D.R. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 4. P. 768–777. <https://doi.org/10.1021/ja00980a007>
- Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. (пер. с англ.). М.: Мир, 1972, 448 с.

24. McClure D.S., Blake N.W., Hanst P.L. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. № 2. P. 255–258.
<https://doi.org/10.1063/1.1740046>
25. Yuan J., Chen R., Tang X., Tao Y., Xu S., Jin L., Chen C., Zhou X., Zheng C., Huang W. // Chem. Sci. 2019. V. 10. № 19. P. 5031–5038.
<https://doi.org/10.1039/C8SC05198D>
26. Alexander E., Chavez J., Ceresa L., Seung M., Pham D., Gryczynski Z., Gryczynski I. // Dyes Pigments. 2023. V. 217. P. 111389.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111389>
27. Назаров В.Б., Авакян В.Г., Алфимов М.В., Вершинникова Т.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. Т. 52. № 4. С. 869–876.
<http://dx.doi.org/10.1023/A:1024404526893>
28. Avakyan V.G., Nazarov V.B., Alifimov M.V. Luminescence of naphthalene in self-assembled inclusion complexes with cyclodextrins. In: Naphthalene: structure, properties and applications. Antsyforov G.I., Ivanski A.F. (eds.). Nova Science Publishers Inc, New York, 2012. pp. 127–153.
29. Назаров В.Б., Герко В.И., Алфимов М.В. // Письма в ЖЭТФ. 1997. V. 65. № 7. P. 507–510.
<https://doi.org/10.1134/1.567393>
30. Назаров В.Б., Герко В.И., Алфимов М.В. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. Т. 46. № 8. С. 1450–1452.
<https://doi.org/10.1007/BF02505671>
31. Лившиц В.А., Назаров В.Б., Ионова И.В., Авакян В.Г., Дзиковский Б.Г., Громов С.П., Алфимов М.В. // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 11–12. С. 27–42.
<https://doi.org/10.1134/S1995078011060085>
32. Назаров В.Б., Авакян В.Г., Вершинникова Т.Г., Алфимов М.В., Рудяк В.Ю. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 3. С. 662–664.
<https://doi.org/10.1007/s11172-012-0098-2>
33. Nazarov V.B., Avakyan V.G., Rudyak V.Y., Alifimov M.V., Vershinnikova T.G. // J. Lumin. 2011. V. 131. № 9. P. 1932–1938.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.02.004>
34. Махров Д.Е., Ионов Д.С., Ионова И.В., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 2025. Т. 59. № 1. С. 18–25.
<https://doi.org/10.31857/S0023119325010036>
35. Назаров В.Б., Авакян В.Г., Вершинникова Т.Г., Алфимов М.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 10. С. 1716–1723.
<https://doi.org/10.1007/BF02496337>
36. Nazarov V.B., Avakyan V.G., Alifimov M.V. // J. Lumin. 2020. V. 219. P. 116909.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116909>
37. Назаров В.Б., Авакян В.Г., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 2. С. 100–105.
<https://doi.org/10.1134/S0023119319020116>
38. Ионов Д.С., Ионова И.В., Мазалов М.А., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. № 2. С. 91–99.
<https://doi.org/10.31857/S0023119323010060>
39. Eaton D.F. // Pure Appl. Chem. 1990. V. 62. № 8. P. 1631–1648.
<https://doi.org/10.1351/pac199062081631>
40. Zhu Y.-X., Peng J.-H., Zhang Y. // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 583. № 2. P. 364–369.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.10.055>
41. Xie J.W., Xu J.O., Chen G.Z., Liu C.S. // Sci. China B. Chem. 1996. V. 39. № 4. P. 416–424.
42. Паркер С.А. Фотолуминесценция растворов. Москва: Мир, 1972. 507 с.
43. Назаров В.Б., Авакян В.Г., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 3. С. 195–205.
<https://doi.org/10.31857/S0023119321020091>
44. Avakyan V.G., Titov S.V., Nazarov V.B., Alifimov M.V. // J. Lumin. 2022. V. 242. P. 118581.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118581>

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

SINGLET-TRIPLET EXCITATION OF ROOM-TEMPERATURE PHOSPHORESCENCE OF 1-BROMONAPHTHALENE– β -CYCLODEXTRIN–CYCLOHEXANE TERNARY COMPLEXES

D. E. Makhrov^{a,b}, D. S. Ionov^{a,#}, I. V. Ionova^a, Academician of the RAS M. V. Alifimov^{a,b}

^a*Photochemistry Center, Crystallography and Photonics Complex, NRC Kurchatov Institute,
119421 Moscow, Russian Federation*

^b*Moscow Institute of Physics and Technology, 141707 Dolgoprudny, Russian Federation*

[#]*E-mail: dmitriy.ionov@gmail.com*

The spectra and kinetics of room-temperature phosphorescence of ternary complexes of 1-chloronaphthalene and 1-bromonaphthalene with β -cyclodextrin and cyclohexane were studied. The lifetimes of phosphorescence of ternary complexes measured at room temperature in the absence of oxygen were 214 and 10 ms for 1-chloronaphthalene and 1-bromonaphthalene, respectively. Triplet-triplet annihilation was detected for 1-bromonaphthalene complexes and the possibility of direct excitation of triplet states as a result of singlet-triplet absorption was shown.

Keywords: phosphorescence, singlet-triplet absorption, triplet-triplet annihilation, 1-bromonaphthalene, 1-chloronaphthalene, inclusion complexes, β -cyclodextrin