

Temperature Dependence of Excited Singlet S-1-State Deactivation in
Corrole Free Bases

Peer-reviewed author version

Ajeeb, Y. H.; Karlovich, T. B.; Gladkov, L. L.; MAES, Wouter & Kruk, M. M. (2019)
Temperature Dependence of Excited Singlet S-1-State Deactivation in Corrole Free
Bases. In: JOURNAL OF APPLIED SPECTROSCOPY, 86(3), p. 389-395.

DOI: 10.1007/s10812-019-00831-3

Handle: <http://hdl.handle.net/1942/29203>

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДЕЗАКТИВАЦИИ ВОЗБУЖДЕННОГО СИНГЛЕТНОГО S_1 СОСТОЯНИЯ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ КОРРОЛОВ

Ю. Х. Аджиб,^{1,2} Т. Б. Карлович,² Л. Л. Гладков,³ В. Маес,⁴ Н. Н. Крук^{2*}

УДК 535.37+539.19

¹ Университет искусства, наук и технологий Ливана,

14-695 Бейрут, Ливан; e-mail: yousef.ajeeb@aul.edu.lb

² УО «Белорусский государственный технологический университет»

220006, Минск, ул. Свердлова, 13а, Беларусь; e-mail: m.kruk@belstu.by;

krukmikalai@yahoo.com

³ УО «Белорусская государственная академия связи»

220114, Минск, ул. Ф. Скорины, 8/2, Беларусь; e-mail: llglad@tut.by

⁴ Институт исследования материалов, Университет Хассельта

В-3590, Дипенбек, ул. Агора, 1, Бельгия; e-mail: wouter.maes@uhasselt.be

(Поступила февраля 2019)

Исследована NH-таутомеризация в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии свободного основания 5,10-мезитил-15-(2,6-дихлоропиримидинил)-коррола в интервале температур 278 – 318 К, и показано, что она является доминирующим каналом дезактивации энергии электронного возбуждения коротковолнового таутомера T2. Установлено, что NH таутомеризация обуславливает существенные изменения квантовых выходов дезактивации энергии электронного возбуждения этого таутомера в зависимости от температуры. При ее увеличении до 318 К практически 90% энергии электронного возбуждения ансамбля молекулorroла в растворе после фототаутомеризации аккумулируется на синглетном S_1 состоянии длинноволнового таутомера T1.

Ключевые слова: свободное основаниеorroла, флуоресценция, таутомерия, интеркомбинационная конверсия, квантовый выход

TEMPERATURE DEPENDENCE OF DEACTIVATION OF EXCITED SINGLET S_1 STATE OF FREE BASE CORROLES

Y. H. Ajeeb,^{1,2} T. B. Karlovich,² L. L. Gladkov,³ W. Maes,⁴ M. M. Kruk^{2*}

UDC 535.37+539.19

¹ *Art, Sciences & Technology University in Lebanon,*

PO Box 14-695, Beirut, Lebanon; e-mail: yousef.ajeab@aul.edu.lb

² *Belarusian State Technological University,*

220006, Minsk, Sverdlov Str., 13a, Belarus; e-mail: m.kruk@belstu.by;

krukmikalai@yahoo.com

³ *Belarusian State Academy of Communications,*

220114, Minsk, F. Skorina str., 8/2, Belarus; e-mail: llglad@tut.by

⁴ *Institute for Materials Research (IMO-IMOMEC), Hasselt University,*

B-3590, Diepenbeek, Agoralaan 1, Belgium; e-mail: wouter.maes@uhasselt.be

(Received February 2019)

The NH-tautomerization in the lowest singlet S_1 state of the 5,10-mesityl-15-(2,6-dichloropyrimidinyl)-corrole free base was studied in temperature range 278-318 K, and it was shown that tautomerization being the major deactivation channel of the electronic excitation energy of the short wavelength T2 tautomer. The NH-tautomerization was found to cause the dramatic changes of energy deactivation quantum yields for this tautomer as a function of temperature. Almost 90% of the electronic excitation energy of the corrole ensemble in the solution after phototautomerization accumulates on the singlet S_1 state of the long wavelength T1 tautomer when temperature rises up to 318 K.

Key words: *free base corrole, fluorescence, tautomerization, intersystem crossing, quantum yield*

Введение. Молекулы корролов относятся к группе так называемых сокращенных тетрапиррольных макроциклических соединений, поскольку в макроцикле отсутствует один из *мезо*-атомов углерода и два соседних пиррольных кольца соединены C_a-C_a связью. Чтобы обеспечить ароматическую стабилизацию сокращенного тетрапиррольного макроцикла свободного основания коррола необходимо удовлетворить правилу Хюккеля, согласно которому циклическая π -электронная система является ароматичной при условии, что она содержит $4n + 2$ π -электронов, где n - целое число. Правило удовлетворяется в результате того, что по сравнению с макроциклом свободного основания порфирина, включающем по два пиррольных и пирролениновых кольца, макроцикл свободного основания коррола содержит три пиррольных и одно пирролениновое кольцо (рис.1). Так как пиррольное кольцо донирует в π -электронную систему макроцикла на один электрон больше, чем пирролениновое, отсутствие одного π -электрона *мезо*-атома углерода компенсируется. Таким образом, молекула свободного основания коррола содержит в ядре тетрапиррольного макроцикла три протона, а не два, как молекулы свободных оснований порфиринов, что влечет за собой два важных следствия. Первое из них структурное: три протона не могут разместиться в плоскости ядра тетрапиррольного макроцикла, и стерические взаимодействия приводят к нарушению планарного строения макроцикла [1-4]. Вторым следствием является формирование нескольких конформеров, отличающихся расположением трех протонов в низкосимметричном тетрапиррольном макроцикле (NH-таутомеров, см. рис. 1) [2,4,5-8]. Электронная структура NH-таутомеров существенно различается, что приводит к одновременному существованию в растворе несколько типов поглощающих и излучающих молекул [2,6-7]. Анализ спектрально-люминесцентных и фотофизических характеристик NH-таутомеров свободных оснований корролов усложняется возможностью NH-таутомеризации в основном и/или возбужденном состояниях [6-7].

Ранее для семейства свободных оснований симметрично замещенных 5,10,15-три-арил-корролов (AB_2 и A_3 типов) было показано, что при комнатной температуре в растворах сосуществуют два NH-таутомера (длинноволновой NH-таутомер принято обозначать как таутомер T1, а коротковолновой – таутомер T2) [6,7]. Уменьшение температуры до 77 К и ниже приводит к стабилизации коротковолнового таутомера T2, в результате чего как электронные спектры поглощения, так и спектры флуоресценции раствора отражают характеристики этого таутомера [7,9]. При комнатной температуре

оба таутомера дают практически одинаковый вклад в формирование спектра поглощения (разница в высоте энергетического барьера для переходов T1→T2 и T2→T1 составляет всего 33 см⁻¹ [6]). Однако, спектры флуоресценции главным образом, отражают излучательную дезактивацию S₁ состояния длинноволнового таутомера T1, что указывает на эффективную NH-таутомеризацию T2→T1 в возбужденном S₁ состоянии [7].

Из-за сильного спектрального перекрытия электронных спектров поглощения NH-таутомеров и малых сдвигов Стокса селективное фотовозбуждение и измерение фотофизических характеристик отдельных NH-таутомеров свободных оснований корролов при комнатной температуре не представляется возможным. Однако представляет значительный интерес установить доминирующие каналы дезактивации энергии электронного возбуждения и определить их квантовые выходы и константы скорости для каждого из NH-таутомеров. Поскольку константа скорости NH-таутомеризации в S₁ состоянии зависит от температуры [7], то и соотношение квантовых выходов всех каналов дезактивации этого состояния должно зависеть от температуры. Поскольку температура (микро)окружения может быть использована в качестве управляющего сигнала для оптического переключения, важно определить пределы изменения этого соотношения при варьировании температуры. Решение данных задач являлось целью настоящей работы. Нами выполнены измерения спектров поглощения и флуоресценции свободного основания 5,10-мезитил-15-(2,6-дихлоропиримидинил)-коррола в зависимости от температуры, определена энергия активации NH-таутомеризации в S₁ состоянии. Построена математическая модель, описывающая диссипацию энергии электронного возбуждения в системе двух NH-таутомеров. С помощью предложенной модели определены константа скорости NH-таутомеризации в S₁ состоянии, квантовые выходы флуоресценции, интеркомбинационной конверсии и NH-таутомеризации коротковолнового таутомера T2 как функция температуры.

Материалы и методы. В качестве объекта исследования выбрана молекула свободного основания 5,10-мезитил-15-(2,6-дихлоропиримидинил)-коррола (далее – АВ₂ коррол), синтезированная по методике описанной в [10]. Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции растворов исследуемого соединения в этаноле регистрировали на спектрофлуорометре СМ 2203 (ЗАО «Солар», Беларусь). Концентрация коррола в

растворах составляла не более $1 \cdot 10^{-5}$ М и определялась спектрофотометрически с использованием известных величин коэффициентов экстинкции [10]. Эксперименты выполнены в стандартных кварцевых кюветах 1×1 см, которые помещались в термостатированное кюветное отделение спектрофлуорометра.

Результаты и их обсуждение. На рисунке 2, а приведены спектры флуоресценции АВ₂ коррола, измеренные в температурном диапазоне 278 – 318 К. Очевидны существенные изменения в относительных интенсивностях флуоресценции полос, принадлежащих таутомерам Т2 (605 нм) и Т1 (650 нм) в зависимости от температуры, причем возрастание интенсивности одной из полос наблюдается при одновременном уменьшении интенсивности другой. Так, увеличение температуры приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции таутомера Т2 и одновременному росту интенсивности флуоресценции таутомера Т1. Суммарная интенсивность флуоресценции при этом меняется слабо, что свидетельствует о близких величинах квантовых выходов флуоресценции двух таутомеров. Такой вид температурной зависимости следует объяснить ростом константы скорости NH-таутомеризации Т2→Т1 в возбужденном синглетном S₁ состоянии [7]. Поскольку интенсивности спектров флуоресценции отражают равновесные населенности S₁ состояния соответствующих таутомеров, то анализ температурной зависимости выполнен с помощью уравнения Вант Гоффа (рисунок 2, б). Полученная зависимость линеаризуется, что указывает на активационный характер NH-таутомеризации, и позволяет оценить величину энергии активации (высоту активационного барьера) E_a для Т2→Т1 таутомеризации, которая составляет 4,6 ккал/моль (~ 1600 см⁻¹). Рассчитанная величина энергии активации находится в хорошем согласии с теоретическим значением E_a = 5 ккал/моль [4].

Для описания процессов дезактивации энергии электронного возбуждения в системе двух взаимодействующих NH-таутомеров свободных оснований корролов нами предложена шестиуровневая схема энергетических состояний (рис. 3). Поскольку нижнее синглетное S₁ состояние таутомера Т1 лежит на 990 см⁻¹ ниже S₁ состояния таутомера Т2 [7], то вероятностью Т1→Т2 таутомеризации при рассмотрении каналов дезактивации энергии электронного возбуждения пренебрегали. Что касается возможности NH-таутомеризации в нижнем триплетном T₁ состоянии, то в настоящее время определенного ответа на него дать нельзя. Однако, вне зависимости от того,

возможны ли такие процессы и в каком направлении они протекают, на результаты изучения каналов дезактивации нижнего синглетного S_1 состояния, как будет показано ниже, это не влияет. Детально вопрос о таутомеризации в нижнем триплетном T_1 состоянии будет рассмотрен в отдельной работе, а в настоящей работе для определенности предположена возможность $T_2 \rightarrow T_1$ таутомеризации. Для упрощения модели без ущерба для понимания протекающих процессов излучательные и безызлучательные переходы из возбужденных S_1 и T_1 состояний в основное S_0 состояние (прямые и волнистые стрелки) характеризовали суммарными константами скорости. Скорость $T_2 \rightarrow T_1$ таутомеризации в возбужденном S_1 состоянии определяется зависящей от температуры константой скорости $k_{25}(T)$, которая удовлетворяет уравнению Аррениуса $k_{25}(T) = k_{25}^0 \exp(-E_a/RT)$, где E_a - энергия активации, R - универсальная газовая постоянная, k_{25}^0 - предэкспоненциальный множитель (частотный фактор), который определяли из экспериментальных данных (см. ниже). Скорость таутомеризации из $T_2 \rightarrow T_1$ в возбужденном T_1 состоянии также полагали зависящей от температуры с константой скорости $k_{36}(T)$. Начальные приближения для констант скоростей переходов выбирали на основании измеренных величин квантового выхода и времени жизни флуоресценции [7,9], при этом, чтобы упростить вычисления, использовали относительные значения констант скоростей, приняв константу скорости интеркомбинационной конверсии k_{23} и k_{56} (в таутомерах T_2 и T_1 , соответственно) равной 1. Суммарные константы скорости $S_1 \rightarrow S_0$ дезактивации и $T_1 \rightarrow S_0$ дезактивации приняты одинаковыми для двух таутомеров: $k_{21} = k_{54} = 0,6k_{23}$ и $k_{31} = k_{64} = 0,01k_{23}$.

Система балансных уравнений для населенностей p_i шестиуровневой системы, соответствующих диагональным элементам матрицы, имеет вид:

$$\begin{aligned}
\frac{dp_1}{dt} &= k_{21}p_2 + k_{31}p_3, \\
\frac{dp_2}{dt} &= -k_2p_2, \\
\frac{dp_3}{dt} &= -k_3p_3 + k_{23}p_2, \\
\frac{dp_4}{dt} &= k_{54}p_5 + k_{64}p_6, \\
\frac{dp_5}{dt} &= -k_5p_5 + k_{25}(T)p_2, \\
\frac{dp_6}{dt} &= -k_{64}p_6 + k_{36}(T)p_3 + k_{56}p_5,
\end{aligned} \tag{1}$$

где введены следующие обозначения для суммарных констант скоростей переходов:

$$\begin{aligned}
k_2 &= k_{21} + k_{23} + k_{25}(T), \\
k_3 &= k_{31} + k_{36}(T), \\
k_5 &= k_{56} + k_{54},
\end{aligned} \tag{2}$$

причем $k_2 \sim k_5 \gg k_3$. Для населенностей системы выполняется условие нормировки:

$$\sum_{i=1}^6 p_i = 1. \tag{3}$$

Аналитическое решение системы (1) основано на использовании преобразования

$$\text{Лапласа по времени: } p_i(\mu) = \int_0^{\infty} \exp(-\mu t) p_i(t) dt. \tag{4}$$

В результате, с учетом начальных условий $p_2(0) = p_5(0) = 1/2$, система дифференциальных уравнений преобразуется в систему алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned}
\mu p_1 &= k_{21}p_2 + k_{31}p_3, \\
\mu p_2 - 1/2 &= -k_2p_2, \\
\mu p_3 &= -k_3p_3 + k_{23}p_2, \\
\mu p_4 &= k_{54}p_5 + k_{64}p_6, \\
\mu p_5 - 1/2 &= -k_5p_5 + k_{25}(T)p_2, \\
\mu p_6 &= -k_{64}p_6 + k_{36}(T)p_3 + k_{56}p_5.
\end{aligned} \tag{5}$$

Нестационарное решение для населенностей $p_i(t)$ электронных состояний имеет вид:

$$\begin{aligned}
p_1(t) &= \frac{k_{21}}{2k_2}(1 - e^{-k_2 t}) + \frac{k_{31}k_{23}}{2(k_2 - k_3)} \left(\frac{1}{k_3} [1 - e^{-k_3 t}] - \frac{1}{k_2} [1 - e^{-k_2 t}] \right), \\
p_2(t) &= \frac{1}{2} e^{-k_2 t}, \\
p_3(t) &= \frac{k_{23}}{2(k_2 - k_3)} (e^{-k_3 t} - e^{-k_2 t}), \\
p_4(t) &= \frac{k_{54}}{2k_5} \left(1 + \frac{k_{25}(T)}{k_2 - k_5} \right) (1 - e^{-k_5 t}) - \frac{k_{54}}{2k_2} \frac{k_{25}(T)}{k_2 - k_5} (1 - e^{-k_2 t}) + \\
&+ \frac{k_{64}k_{56}}{2(k_5 - k_{64})} \left(1 + \frac{k_{25}(T)}{k_2 - k_5} \right) \left(\frac{1}{k_{64}} [1 - e^{-k_{64} t}] - \frac{1}{k_5} [1 - e^{-k_5 t}] \right) - \\
&- \frac{k_{64}k_{56}k_{25}(T)}{2(k_2 - k_5)(k_2 - k_{64})} \left(\frac{1}{k_{64}} [1 - e^{-k_{64} t}] - \frac{1}{k_2} [1 - e^{-k_2 t}] \right) + \\
&+ \frac{k_{64}k_{23}k_{36}(T)}{2(k_2 - k_3)(k_3 - k_{64})} \left(\frac{1}{k_{64}} [1 - e^{-k_{64} t}] - \frac{1}{k_3} [1 - e^{-k_3 t}] \right) - \\
&- \frac{k_{64}k_{23}k_{36}(T)}{2(k_2 - k_3)(k_2 - k_{64})} \left(\frac{1}{k_{64}} [1 - e^{-k_{64} t}] - \frac{1}{k_2} [1 - e^{-k_2 t}] \right), \\
p_5(t) &= \frac{1}{2} e^{-k_5 t} + \frac{k_{25}(T)}{2(k_2 - k_5)} (e^{-k_5 t} - e^{-k_2 t}), \\
p_6(t) &= \frac{1}{2} \frac{k_{56}}{k_5 - k_{64}} \left(1 + \frac{k_{25}(T)}{k_2 - k_5} \right) (e^{-k_{64} t} - e^{-k_5 t}) - \frac{1}{2} \frac{k_{56}k_{25}(T)}{(k_2 - k_5)(k_2 - k_{64})} (e^{-k_{64} t} - e^{-k_2 t}) + \\
&\frac{1}{2} \frac{k_{23}k_{36}(T)}{(k_3 - k_{64})(k_2 - k_3)} (e^{-k_{64} t} - e^{-k_3 t}) - \frac{1}{2} \frac{k_{23}k_{36}(T)}{(k_2 - k_{64})(k_2 - k_3)} (e^{-k_{64} t} - e^{-k_2 t}).
\end{aligned} \tag{6}$$

Анализ решения (6) позволяет заключить, что населенности $p_i(t)$ содержат как не изменяющиеся во времени слагаемые, так и экспоненциально затухающие компоненты с константами скоростей, представляющими собой линейные комбинации констант скоростей переходов между уровнями таутомеров.

Суммарная интенсивность флуоресценции двух NH-таутомеров, измеряемая в эксперименте, определяется не мгновенными значениями населенностей p_2 и p_5 , а интегральными и равна $I(T1+T2) = \Phi_{5\text{фл}} n_5 + \Phi_{2\text{фл}} n_2$, где $\Phi_{5\text{фл}}$ и $\Phi_{2\text{фл}}$ - квантовые выходы флуоресценции таутомеров T1 или T2, соответственно, а n_5 и n_2 - их интегральные населенности, определяемые выражениями:

$$n_5 = \int_0^{\infty} p_5(t) dt = \frac{k_2 + k_{25}(T)}{2k_2k_5}, \quad n_2 = \int_0^{\infty} p_2(t) dt = \frac{1}{2k_2}. \tag{7}$$

Следует отметить, что согласно (7) величина интегральных населенностей не зависит ни от населенностей триплетных состояний p_3 и p_6 , ни от наличия NH-таутомеризации в триплетном T_1 состоянии.

С учетом того, что суммарные квантовые выходы флуоресценции и интеркомбинационной конверсии в пределах ошибки измерения в сумме близки к 1 [9], можно принять, что константы скорости k_{21} и k_{54} представляют собой константы скорости излучательной дезактивации синглетных S_1 состояний двух NH-таутомеров. Тогда величина квантового выхода флуоресценции $\Phi_{5\text{фл}}$ будет определяться отношением $k_{54}/(k_{54}+k_{56})$ и не будет зависеть от температуры (хотя количество молекул, которые дезактивируются таким образом, безусловно вырастет из-за таутомеризации). Соответственно, величина квантового выхода флуоресценции $\Phi_{2\text{фл}} = k_{21}/(k_{21} + k_{23} + k_{25}(T))$, и выражение для суммарной интенсивности флуоресценции двух NH-таутомеров принимает вид:

$$I(T1+T2) = \frac{k_{54}}{2(k_{54} + k_{56})} \frac{k_2 + k_{25}(T)}{2k_2k_5} + \frac{k_{21}}{2(k_{21} + k_{23} + k_{25}(T))} \frac{1}{2k_2}. \quad (8)$$

Выражение (8) использовалось для определения константы скорости NH-таутомеризации $k_{25}(T)$. Итерационным методом рассчитывали суммарную интенсивность флуоресценции при различных температурах, добиваясь минимального среднеквадратичного отклонения от экспериментально измеренной температурной зависимости варьируя величину частотного фактора. Рассчитанные значения константы скорости NH-таутомеризации $k_{25}(T)$ показаны на рисунке 4. Отклонение рассчитанных значений интенсивности флуоресценции от экспериментальных не превысило 5%, а частотный фактор k_{25}^0 оказался равным $1,25 \cdot 10^4 k_{23}$ (для $k_{23} = 3,7 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ [9], $k_{25}^0 = 4,6 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$). Величина энтропии активации ΔS , рассчитанная по величине частотного фактора, составляет $-2,55 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Отрицательный знак энтропии активации ΔS по-видимому указывает на формирование в результате таутомеризации молекулярной конформации макроцикла, которая характеризуется меньшей степенью молекулярной подвижности, в результате чего ансамбль длинноволновых таутомеров $T1$ более упорядочен, по сравнению с ансамблем коротковолновых таутомеров $T2$.

Анализ полученных значений показывает, что константа скорости NH-таутомеризации $k_{25}(T)$ является самой большой из всех констант скоростей процессов, дезактивирующих нижнее возбужденное синглетное S_1 состояние таутомера $T2$. Так,

при температуре 293 К величина $k_{25}(T)$ в четыре раза превышает величину k_{23} . В отсутствие NH-таутомеризации доминирующим каналом дезактивации энергии S_1 состояния является интеркомбинационная $S_1 \rightarrow T_1$ конверсия, константа скорости которой на порядок превышает константу скорости флуоресценции. Однако для заселения T_1 состояния не требуется преодоление активационного барьера, как в случае таутомеризации. Поэтому, чтобы обеспечить успешную конкуренцию NH-таутомеризации с интеркомбинационной конверсией величина $k_{25}(T)$ должна быть не просто сравнима с величиной k_{23} , а превышать ее.

Очевидно, что NH-таутомеризация становится с ростом температуры доминирующим процессом дезактивации S_1 состояния таутомера T2. Температурные зависимости квантовых выходов флуоресценции $\Phi_{\text{фл}} = k_{21}/(k_{21} + k_{23} + k_{25}(T))$, интеркомбинационной конверсии $\Phi_{\text{S-T}} = k_{23}/(k_{21} + k_{23} + k_{25}(T))$ и NH-таутомеризации $\Phi_{\text{NH}} = k_{25}(T)/(k_{21} + k_{23} + k_{25}(T))$ для таутомера T2 представлены на рисунке 5. Действительно, квантовый выход таутомеризации Φ_{NH} увеличивается с ростом температуры, достигая величины $\sim 0,8$ при 318 К, при одновременном уменьшении квантовых выходов флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ и интеркомбинационной конверсии $\Phi_{\text{S-T}}$, сумма которых составляет всего около 0,2.

Заключение. Представленные в работе результаты показывают, что NH-таутомеризация в нижнем синглетном S_1 состоянии является доминирующим каналом дезактивации энергии электронного возбуждения коротковолнового таутомера T2 свободного основания 5,10-мезитил-15-(2,6-дихлоропиримидинил)-коррола. Величина константы скорости NH-таутомеризации k_{25} растет с увеличением температуры: при 293 К она равна $1,48 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, а при 318 К составляет $2,78 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. NH-таутомеризация в нижнем синглетном S_1 состоянии подчиняется уравнению Аррениуса с энергией активации $E_a = 4,6$ ккал/моль и частотным фактором $k_{25}^0 = 4,6 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$.

Установлено, что NH таутомеризация в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии коротковолнового таутомера T2 обуславливает существенные изменения квантовых выходов дезактивации энергии электронного возбуждения этого таутомера в зависимости от температуры. В результате, при температуре 318 К практически 90% энергии электронного возбуждения ансамбля молекул АВ₂-коррола в растворе после

фототаутомеризации аккумулируется на нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии длинноволнового таутомера T1.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (задание 1.3.01).

- [1] **Harrison H.R., Hodder O.J.R., Hodgkin D.C.**, J. Chem. Soc. (B), (1971) 640-645.
- [2] **Beenken W.J.D., Presselt M., Ngo T.H., Dehaen W., Maes W., Kruk M.M.**, J. Phys. Chem. A. **118** (2014) 862-871.
- [3] **Кленицкий Д.В., Крук Н.Н.**, Труды БГТУ: Химия, технол. органич. веществ и биотехнол., **177** (2015) 24-28. [Есть англоязычная версия: **Klenitsky D.V. Kruk M.M.** Trudy BGTU [Proceedings of Belarusian State Technological University (BSTU)] no. 4: Chem., Technol. Org. Subst. and Biotechnol. **177** (2015) 20–23 (transl. into English)].
- [4] **Capar J., Conradie J., Beavers C.M., Ghosh A.**, J. Phys. Chem. A., **119** (2015) 3452-3457.
- [5] **Ding T., Harvey J.D., Ziegler C.J.**, J. Porph. Phthal., **9** (2005) 22-27.
- [6] **Ivanova Yu.B., Savva V.A., Mamardashvili N.Zh., Starukhin A.S., Ngo T.H., Dehaen W., Maes W., Kruk M.M.**, J. Phys. Chem. A., **116** (2012) 10683-10694.
- [7] **M. M. Kruk, T. H. Ngo, P. Verstappen, A. S. Starukhin, J. Hofkens, W. Dehaen, W. Maes**, Journal of Physical Chemistry, A., **116** (2012) 10695-10703.
- [8] **M. M. Kruk, T. H. Ngo, V.A. Savva, A. S. Starukhin, W. Dehaen, W. Maes**, Journal of Physical Chemistry, A., **116** (2012) 10704-10711.
- [9] **Knuykshto V.N., Ngo T.H., Dehaen W., Maes W., Kruk M.M.**, RSC Adv., **6** (2016) 43911-43915.
- [10] **Maes W., Ngo T. H., Vanderhaeghen J., Dehaen W.**, Org. Lett. **9** (2007) 3165–3168.

Рисунок 1

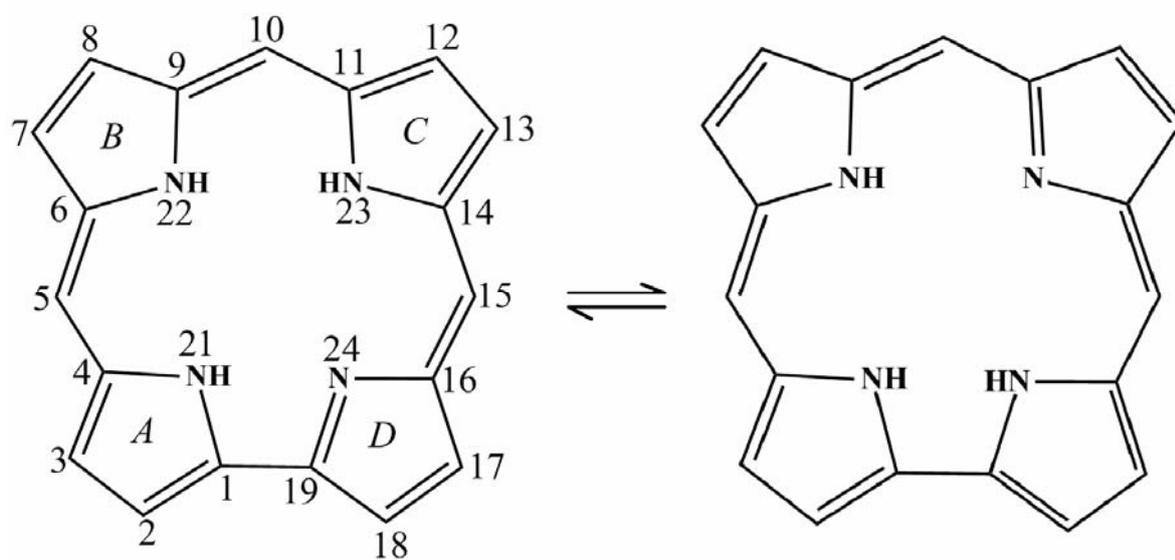


Рисунок 2 а

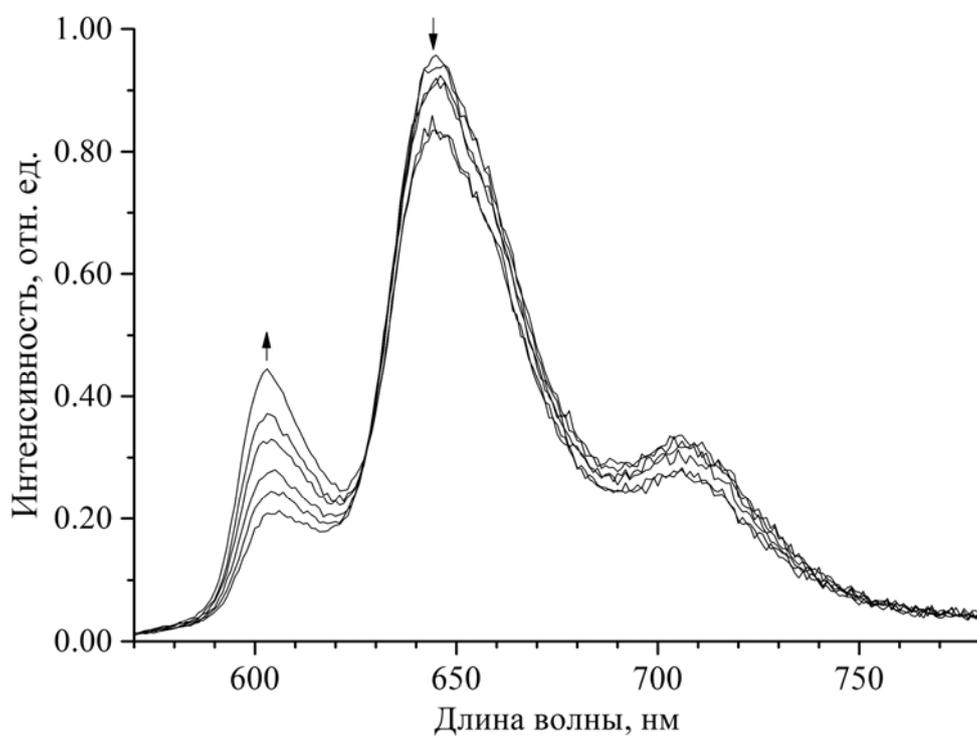


Рисунок 2 б

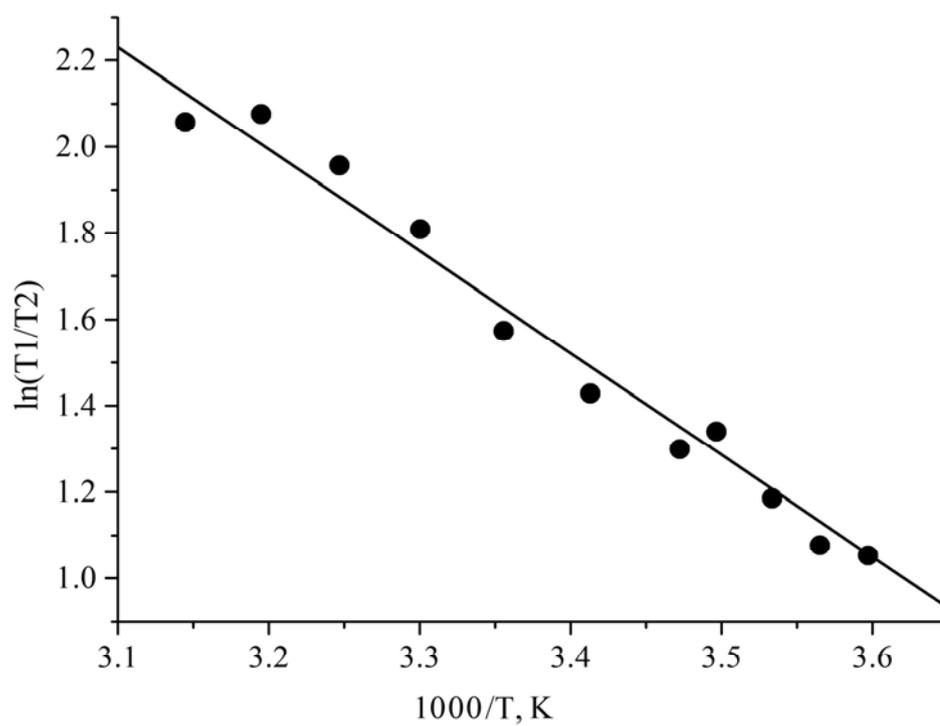


Рисунок 3

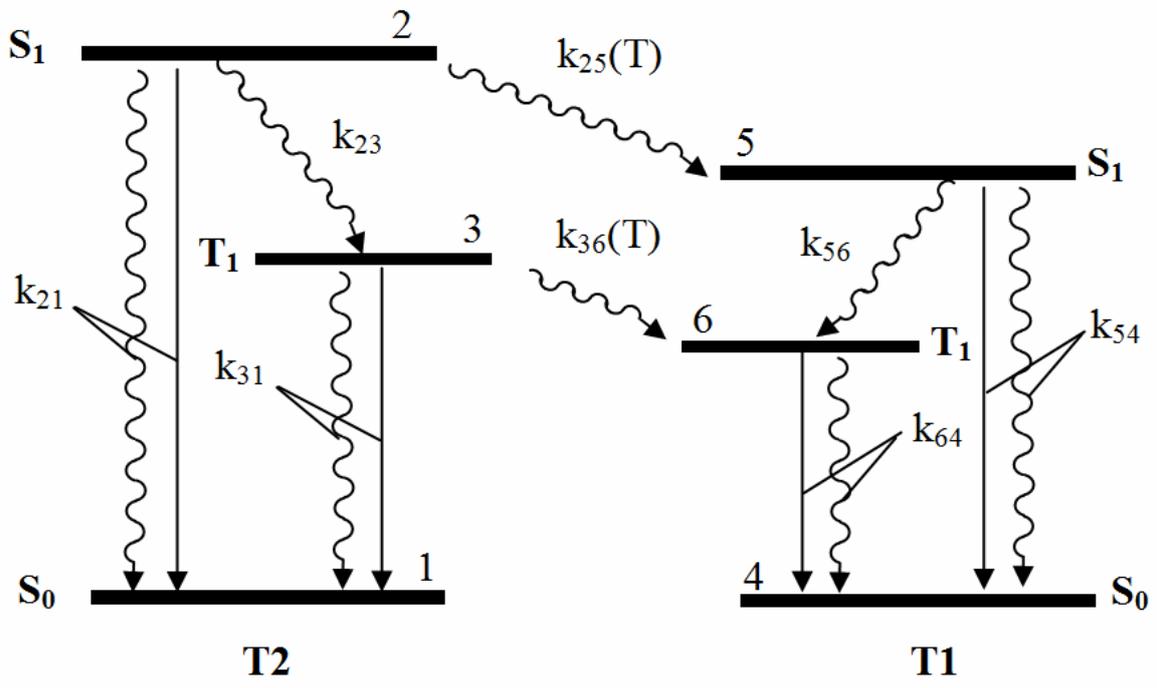


Рисунок 4

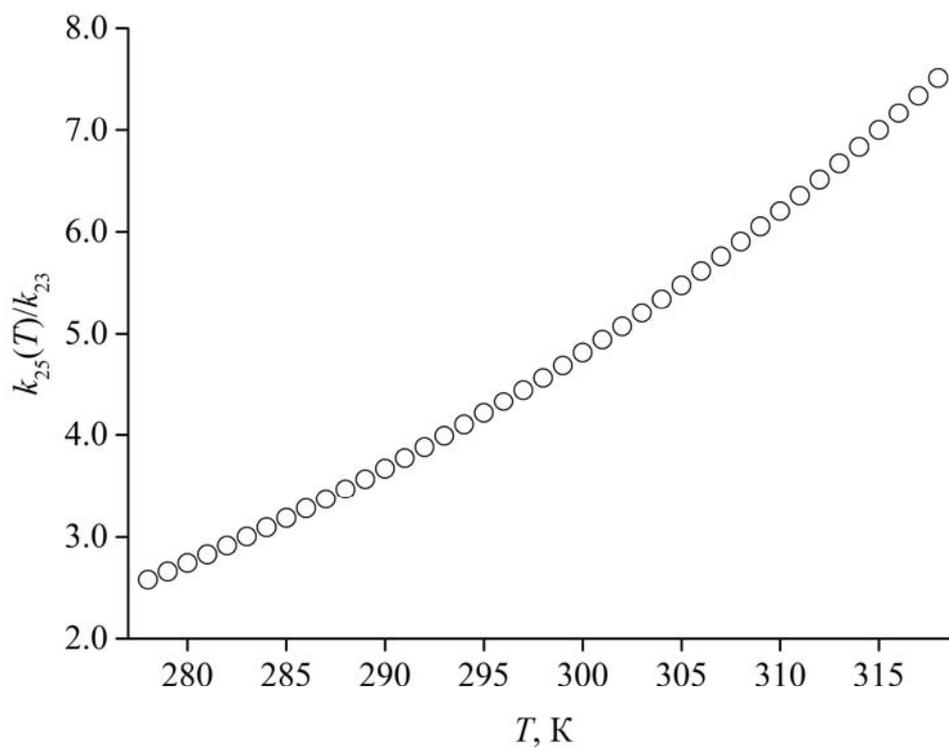
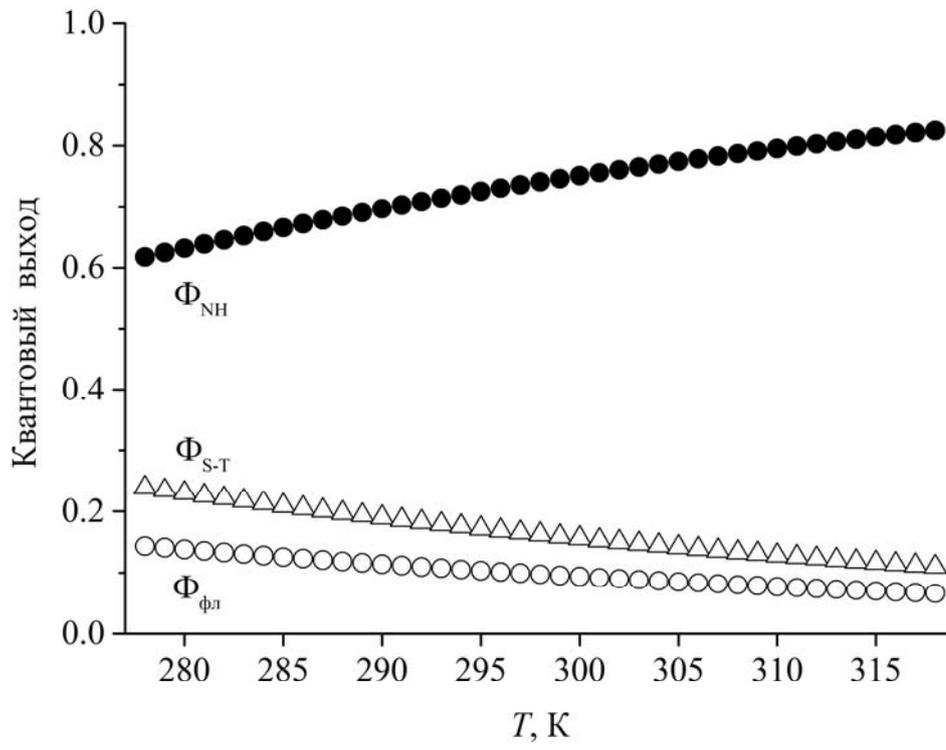


Рисунок 5



Подписи к рисункам:

Рис. 1. Молекулярная структура макроцикла двух таутомеров свободных оснований корролов с нумерацией атомов согласно номенклатуре IUPAC: слева - таутомер T1; справа таутомер T2.

Рис. 2. а) Спектры флуоресценции свободного основания 5,10-мезитил-15-(2,6-дихлоропиримидинил)-коррола в этанольных растворах при возбуждении на длине волны 480 нм в диапазоне температур 278 - 318 К. Стрелки указывают направление спектральных изменений при уменьшении температуры; б) График Вант Гоффа для отношения интегральных интенсивностей флуоресценции таутомеров T1 и T2 в диапазоне температур 278 - 318 К.

Рис. 3. Схема электронных состояний системы двух NH-таутомеров свободного основания коррола. Обозначения приведены в тексте.

Рис. 4. Зависимость отношения константы скорости NH-таутомеризации свободного основания 5,10-мезитил-15-(2,6-дихлоропиримидинил)-коррола в нижнем синглетном S_1 состоянии к константе скорости интеркомбинационной $S_1 \rightarrow T_1$ конверсии.

Рис. 5. Температурная зависимость квантовых выходов флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$, интеркомбинационной $S_1 \rightarrow T_1$ конверсии Φ_{S-T} и таутомеризации Φ_{NH} в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии таутомера T2 свободного основания 5,10-мезитил-15-(2,6-дихлоропиримидинил)-коррола.