

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДЕЗАКТИВАЦИИ ВОЗБУЖДЕННОГО СИНГЛЕТНОГО S_1 -СОСТОЯНИЯ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ КОРРОЛОВ

Ю. Х. Аджиб^{1,2}, Т. Б. Карлович², Л. Л. Гладков^{3*}, В. Маес⁴, Н. Н. Крук^{2*}

УДК 535.372+539.19

¹ Университет искусства, наук и технологий Ливана,
14-695, Бейрут, Ливан; e-mail: youssef.ajeeb@aul.edu.lb

² Белорусский государственный технологический университет,
220006, Минск, ул. Свердлова, 13а, Беларусь; e-mail: m.kruk@belstu.by; krukmikalai@yahoo.com

³ Белорусская государственная академия связи, 220114, Минск, Беларусь; e-mail: llglad@tut.by

⁴ Институт исследования материалов, Университет Хассельта,
B-3590, Дипенбек, Бельгия; e-mail: wouter.maes@uhasselt.be

(Поступила 13 февраля 2019)

Исследована NH-таутомеризация в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии свободного основания 5,10-мезитил-15-(2,6-дихлоропиримидинил)-коррола в растворе в интервале температур 278—318 К. Показано, что она является доминирующим каналом дезактивации энергии электронного возбуждения его 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 электронно-возбужденных молекул коррола после фототаутомеризации аккумулируется на синглетном S_1 -состоянии длинноволнового таутомера T1.

Ключевые слова: свободное основание коррола, флуоресценция, таутомерия, интеркомбинационная конверсия, квантовый выход.

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. It was shown that the NH-tautomerization was the dominant channel for the deactivation of the electronic excitation energy of the short wavelength T2 tautomer. The NH-tautomerization was found to cause the significant changes in quantum yields of the electronic energy deactivation of this tautomer as a function of temperature. When temperature rises up to 318 K, almost 90% of the electronic excitation energy of the corrole ensemble in the solution accumulates on the singlet S_1 state of the long wavelength T1 tautomer after phototautomerization.

Keywords: 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_α - C_α -связью. Чтобы обеспечить ароматическую стабилизацию сокращенного тетрапиррольного макроцикла свободного основания коррола, необходимо удовлетворить правилу Хюккеля, согласно которому циклическая π -электронная система является ароматической 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 пор-

TEMPERATURE DEPENDENCE OF DEACTIVATION OF EXCITED SINGLET S_1 STATE OF CORROLE FREE BASES

Y. H. Ajeeb^{1,2}, T. B. Karlovich², L. L. Gladkov^{3*}, W. Maes⁴, M. M. Kruk^{2*} (¹ Art, Sciences, and Technology University in Lebanon, PO Box 14-695, Beirut, Lebanon; e-mail: youssef.ajeeb@aul.edu.lb;

² Belarusian State Technological University, 13a Sverdlov Str., Minsk, 220006, Belarus; e-mail: m.kruk@belstu.by; krukmikalai@yahoo.com; ³ Belarusian State Academy of Communications, Minsk, 220114, Belarus; e-mail: llglad@tut.by; ⁴ Institute for Materials Research (IMO-IMOMEC), Hasselt University, B-3590, Diepenbeek, Belgium; e-mail: wouter.maes@uhasselt.be)

фирина, включающим в себя 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]. Второе — 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 нескольких 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]. Для семейства свободных оснований симметрично замещенных 5,10,15-триарилкорролов (типов АВ₂ и А₃) при комнатной температуре в растворах сосуществуют два NH-таутомера (длинноволновый NH-таутомер принято обозначать Т1, коротковолновый — Т2). Уменьшение температуры до 77 К и ниже приводит к стабилизации Т2, в результате чего как электронные спектры поглощения, так и спектры флуоресценции раствора отражают характеристики этого таутомера [7, 9]. При комнатной температуре оба таутомера вносят практически одинаковый вклад в формирование спектра поглощения (разница в высоте энергетического барьера для переходов Т1→Т2 и Т2→Т1 всего 33 см⁻¹ [6]). Однако спектры флуоресценции главным образом отражают излучательную дезактивацию S₁-состояния таутомера Т1, что указывает на эффективную NH-таутомеризацию Т2→Т1 в возбужденном S₁-состоянии [7].

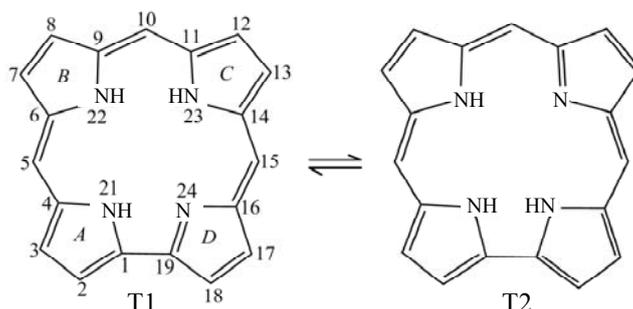


Рис. 1. Молекулярная структура макроцикла таутомеров Т1 и Т2 свободных оснований корролов с нумерацией атомов согласно номенклатуре IUPAC

Из-за сильного спектрального перекрытия электронных спектров поглощения NH-таутомеров и малых стоковых сдвигов селективное фотовозбуждение и измерение фотофизических характеристик отдельных NH-таутомеров свободных оснований корролов при комнатной температуре не представляются возможными. Однако интересно установить доминирующие каналы дезактивации энергии электронного возбуждения и определить их квантовые выходы и константы скорости для каждого NH-таутомера. Поскольку константа скорости NH-таутомеризации в S₁-состоянии зависит от температуры [7], соотношение квантовых выходов всех каналов дезактивации этого состояния должно зависеть от температуры. Температура (микро)окружения может быть использована в качестве управляющего сигнала для оптического переключения, поэтому важно определить пределы изменения этого соотношения при варьировании температуры. Решение данных задач — цель настоящей работы. 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 Т2 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 [10]. Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции растворов исследуемого соединения в этаноле зарегистрированы на спектрофлуорометре СМ 2203 (ЗАО “Солар”, Беларусь). Концентрация коррола в растворах $\leq 1 \cdot 10^{-5}$ М определялась спектрофотометрически с использованием известных коэффициентов экстинкции [10]. Эксперименты выполнены в стандартных кварцевых кюветах 1×1 см, помещенных в термостатированное кюветное отделение спектрофлуорометра.

Результаты и их обсуждение. На рис. 2 приведены спектры флуоресценции АВ₂-коррола, измеренные в диапазоне температур 278—318 К. Видны существенные изменения относительных интенсивностей полос флуоресценции, принадлежащих таутомерам Т2 (605 нм) и Т1 (650 нм), в зависимости от температуры: возрастание интенсивности одной из полос 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 изменяется слабо, что свидетельствует о близких квантовых выходах флуоресценции двух таутомеров. Такой вид температурной зависимости можно 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, анализ температурной зависимости выполнен с помощью уравнения Вант-Гоффа (рис. 3). Полученная зависимость линеаризуется, что указывает на активационный характер NH-таутомеризации и позволяет оценить энергию активации (высоту активационного барьера) для Т2→Т1 таутомеризации $E_a = 4.6$ ккал/моль (~ 1600 см⁻¹), которая хорошо согласуется с теоретической $E_a = 5$ ккал/моль [4].

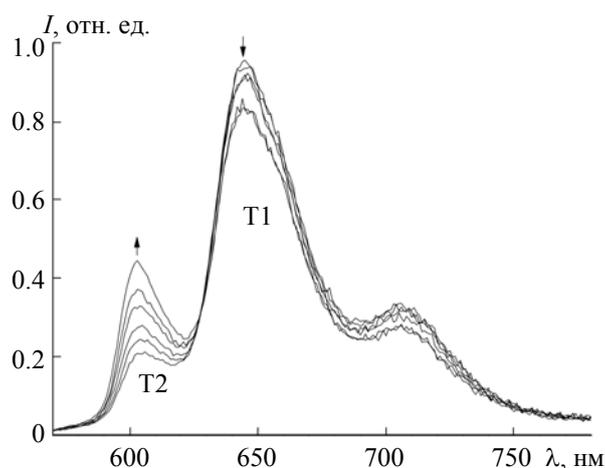


Рис. 2. Спектры флуоресценции свободного основания 5,10-мезитил-15-(2,6-дихлоропиримидинил)-коррола в этанольных растворах при возбуждении на $\lambda = 480$ нм при $T = 278$ —318 К (стрелки указывают направление спектральных изменений при уменьшении температуры)

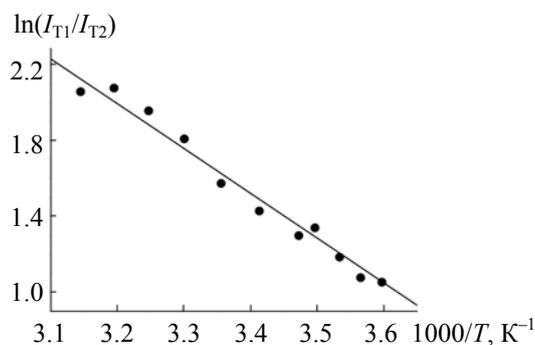


Рис. 3. Зависимость Вант-Гоффа для отношения интегральных интенсивностей флуоресценции таутомеров Т1 и Т2 при $T = 278$ —318 К

Для описания процессов дезактивации энергии электронного возбуждения в системе двух взаимодействующих NH-таутомеров свободных оснований королюла предлагается шестиуровневая схема энергетических состояний (рис. 4). Поскольку нижнее синглетное S_1 -состояние таутомера T1 лежит на 990 см^{-1} ниже S_1 -состояния таутомера T2 [7], вероятностью $T_1 \rightarrow T_2$ таутомеризации при рассмотрении каналов дезактивации энергии электронного возбуждения пренебрегаем. Что касается возможности NH-таутомеризации в нижнем триплетном T_1 -состоянии, в настоящее время определенно ответить нельзя. Однако независимо от того, возможны ли такие процессы и в каком направлении они протекают, на результаты изучения каналов дезактивации нижнего синглетного S_1 -состояния, как 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) характеризуются 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 определяется из экспериментальных данных (см. ниже). Скорость $T_2 \rightarrow T_1$ таутомеризации в возбужденном T_1 -состоянии также полагаем зависящей от температуры с константой скорости $k_{36}(T)$. Начальные приближения для констант скоростей переходов выбраны на основании измеренных квантовых выходов и времен жизни флуоресценции [7, 9]. Для упрощения вычислений использованы относительные значения констант скоростей, константы скорости интеркомбинационной конверсии k_{23} и k_{56} (в таутомерах T2 и T1) приняты равными единице. Суммарные константы скорости $S_1 \rightarrow S_0$ и $T_1 \rightarrow S_0$ дезактивации приняты одинаковыми для двух таутомеров: $k_{21} = k_{54} = 0.6k_{23}$ и $k_{31} = k_{64} = 0.01k_{23}$.

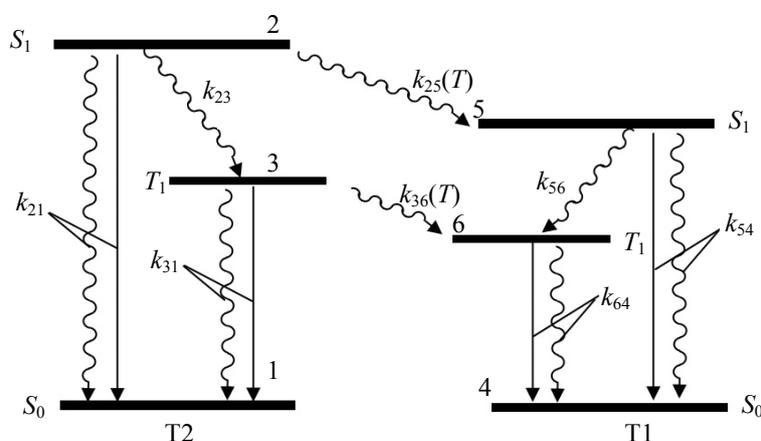


Рис. 4. Схема электронных состояний системы NH-таутомеров свободного основания королюла

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

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

где суммарные константы скоростей переходов

$$k_2 = k_{21} + k_{23} + k_{25}(T), \quad k_3 = k_{31} + k_{36}(T), \quad k_5 = k_{56} + k_{54}, \quad (2)$$

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

$$\sum_{i=1}^6 p_i = 1. \quad (3)$$

Аналитическое решение системы (1) основано на использовании преобразования Лапласа по времени:

$$p_i(\mu) = \int_0^{\infty} \exp(-\mu t) p_i(t) dt. \quad (4)$$

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

$$\begin{aligned} \mu p_1 &= k_{21} p_2 + k_{31} p_3, \\ \mu p_2 - 1/2 &= -k_2 p_2, \\ \mu p_3 &= -k_3 p_3 + k_{23} p_2, \\ \mu p_4 &= k_{54} p_5 + k_{64} p_6, \\ \mu p_5 - 1/2 &= -k_5 p_5 + k_{25}(T) p_2, \\ \mu p_6 &= -k_{64} p_6 + k_{36}(T) p_3 + k_{56} p_5. \end{aligned} \quad (5)$$

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

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

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.

Измеряемая суммарная интенсивность флуоресценции двух NH-таутомеров определяется не мгновенными значениями населенностей p_2 и p_5 , а интегральными:

$$I(T1 + T2) = \Phi_{5\text{фл}} n_5 + \Phi_{2\text{фл}} n_2,$$

где $\Phi_{5\text{фл}}$ и $\Phi_{2\text{фл}}$ — квантовые выходы флуоресценции таутомеров T1 или T2; n_5 и n_2 — их интегральные населенности:

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

Согласно (7), интегральная населенность 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 единице [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 квантовый выход флуоресценции $\Phi_{5\text{фл}}$ определяется отношением $k_{54}/(k_{54} + k_{56})$ и не зависит от температуры (хотя количество молекул, которые дезактивируются таким образом, безусловно, вырастет из-за таутомеризации). Соответственно, квантовый выход флуоресценции $\Phi_{2\text{фл}} = k_{21}/(k_{21} + k_{23} + k_{25}(T))$ и суммарная интенсивность флуоресценции двух NH-таутомеров:

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

Выражение (8) использовано для определения константы скорости NH-таутомеризации $k_{25}(T)$. Итерационным методом рассчитывали суммарную интенсивность флуоресценции при различных температурах, добиваясь минимального среднеквадратичного отклонения от измеренной температурной зависимости и варьируя частотный фактор. Рассчитанные константы скорости NH-таутомеризации $k_{25}(T)$ приведены на рис. 5, а. Отклонение рассчитанной интенсивности флуоресценции от экспериментальной $\leq 5\%$, частотный фактор $k_{25}^0 = 1.25 \cdot 10^4 k_{23}$ (для $k_{23} = 3.7 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ [9] $k_{25}^0 = 4.6 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$). Рассчитанная по частотному фактору энтропия активации $\Delta S = -2.55 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Отрицательный знак энтропии активации, 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 показывает, что константа скорости NH-таутомеризации $k_{25}(T)$ самая большая 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 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 выше константы скорости флуоресценции. Однако для заселения T_1 -состояния не требуется преодоления активационного

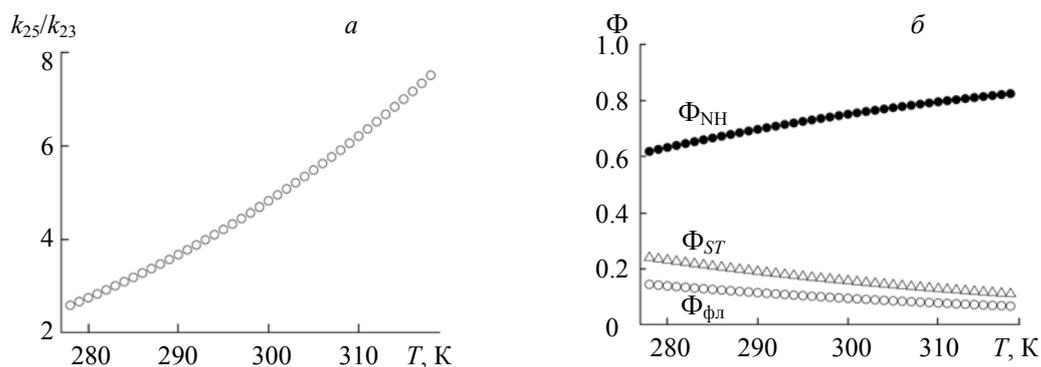


Рис. 5. Температурные зависимости: а — отношения константы скорости NH-таутомеризации свободного основания 5,10-мезитил-15-(2,6-дихлоропиримидинил)-коррола в нижнем синглетном S_1 -состоянии к константе скорости интеркомбинационной $S_1 \rightarrow T_1$ конверсии; б — квантовых выходов флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$, интеркомбинационной $S_1 \rightarrow T_1$ конверсии Φ_{ST} и таутомеризации Φ_{NH} в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии таутомера T2 свободного основания 5,10-мезитил-15-(2,6-дихлоропиримидинил)-коррола

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 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 $\Phi_{ST} = k_{23}/(k_{21} + k_{23} + k_{25}(T))$ и NH-таутомеризации $\Phi_{\text{NH}} = k_{25}(T)/(k_{21} + k_{23} + k_{25}(T))$ для таутомера T2 представлены на рис. 5, б. Действительно, квантовый выход таутомеризации Φ_{NH} увеличивается с ростом температуры, достигая ~ 0.8 при 318 К, при одновременном уменьшении квантовых выходов флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ и интеркомбинационной конверсии Φ_{ST} , сумма которых ~ 0.2 .

Заключение. Показано, 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. Константа скорости NH-таутомеризации k_{25} растет с увеличением температуры: при 293 К $k_{25} = 1.48 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, при 318 К $k_{25} = 2.78 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. 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 электронно-возбужденных 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] H. R. Harrison, O. J. R. Hodder, D. C. Hodgkin. J. Chem. Soc. (B) (1971) 640—645
- [2] W. J. D. Beenken, M. Presselt, T. H. Ngo, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk. J. Phys. Chem. A, **118** (2014) 862—871
- [3] Д. В. Кленецкий, Н. Н. Крук. Тр. БГТУ, Химия, технол. орган. веществ и биотехнол., **177** (2015) 24—28 [D. V. Klenitsky, M. M. Kruk. Proc. BSTU, N 4, Chem., Technol. Org. Subst. Biotechnol., **177** (2015) 20—23]
- [4] J. Capar, J. Conradie, C. M. Beavers, A. Ghosh. J. Phys. Chem. A, **119** (2015) 3452—3457
- [5] T. Ding, J. D. Harvey, C. J. Ziegler. J. Porph. Phthal., **9** (2005) 22—27
- [6] Yu. B. Ivanova, V. A. Savva, N. Zh. Mamardashvili, A. S. Starukhin, T. H. Ngo, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk. 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. J. Phys. Chem., A, **116** (2012) 10695—10703
- [8] M. M. Kruk, T. H. Ngo, V. A. Savva, A. S. Starukhin, W. Dehaen, W. Maes. J. Phys. Chem., A, **116** (2012) 10704—10711
- [9] V. N. Knuyksho, T. H. Ngo, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk. RSC Adv., **6** (2016) 43911—43915
- [10] W. Maes, T. H. Ngo, J. Vanderhaeghen, W. Dehaen. Org. Lett., **9** (2007) 3165—3168