

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДЕЗАКТИВАЦИИ ВОЗБУЖДЕННОГО СИНГЛЕТНОГО $S_1$ -СОСТОЯНИЯ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ КОРРОЛОВ

Ю. Х. Аджиб<sup>1,2</sup>, Т. Б. Карлович<sup>2</sup>, Л. Л. Гладков<sup>3\*</sup>, В. Маес<sup>4</sup>, Н. Н. Крук<sup>2\*</sup>

УДК 535.372+539.19

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

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

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

<sup>4</sup> 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  $C_\alpha$ - $C_\alpha$ -связью. Чтобы обеспечить ароматическую стабилизацию сокращенного тетрапиррольного макроцикла свободного основания коррола, необходимо удовлетворить правилу Хюккеля, согласно которому циклическая  $\pi$ -электронная система является ароматической при условии, что она содержит  $4n + 2$   $\pi$ -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<sup>1,2</sup>, T. B. Karlovich<sup>2</sup>, L. L. Gladkov<sup>3\*</sup>, W. Maes<sup>4</sup>, M. M. Kruk<sup>2\*</sup> (<sup>1</sup> Art, Sciences, and Technology University in Lebanon, PO Box 14-695, Beirut, Lebanon; e-mail: youssef.ajeeb@aul.edu.lb; <sup>2</sup> Belarusian State Technological University, 13a Sverdlov Str., Minsk, 220006, Belarus; e-mail: m.kruk@belstu.by; krukmikalai@yahoo.com; <sup>3</sup> Belarusian State Academy of Communications, Minsk, 220114, Belarus; e-mail: llglad@tut.by; <sup>4</sup> 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  $\pi$ -электронную систему макроцикла на один электрон больше, чем пирролениновое, отсутствие одного  $\pi$ -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 АВ<sub>2</sub> и А<sub>3</sub>) 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<sup>-1</sup> [6]). Однако спектры флуоресценции главным образом отражают излучательную дезактивацию S<sub>1</sub>-состояния таутомера Т1, что указывает на эффективную NH-таутомеризацию Т2→Т1 в возбужденном S<sub>1</sub>-состоянии [7].

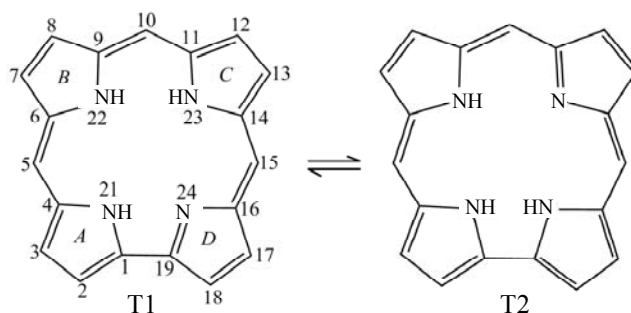


Рис. 1. Молекулярная структура макроцикла таутомеров Т1 и Т2 свободных оснований корролов с нумерацией атомов согласно номенклатуре IUPAC

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 S<sub>1</sub>-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 S<sub>1</sub>-состоянии. Построена математическая модель, описывающая диссипацию энергии электронного возбуждения в системе двух NH-таутомеров. С помощью предложенной модели определены константа скорости NH-таутомеризации в S<sub>1</sub>-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 АВ<sub>2</sub>-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 АВ<sub>2</sub>-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 S<sub>1</sub>-состоянии [7]. Поскольку интенсивности спектров флуоресценции отражают равновесные населенности S<sub>1</sub>-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 ( $\sim 1600$  см<sup>-1</sup>), которая хорошо согласуется с теоретической  $E_a = 5$  ккал/моль [4].

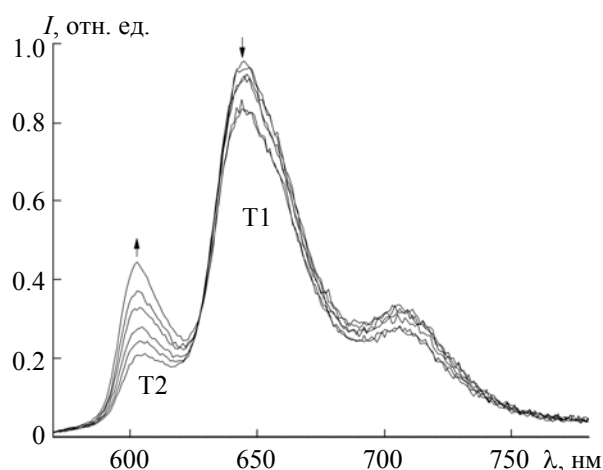


Рис. 2. Спектры флуоресценции свободного основания 5,10-мезитил-15-(2,6-дихлоропиримидинил)-коррола в этанольных растворах при возбуждении на  $\lambda = 480$  нм при  $T = 278$ —318 К (стрелки указывают направление спектральных изменений при уменьшении температуры)

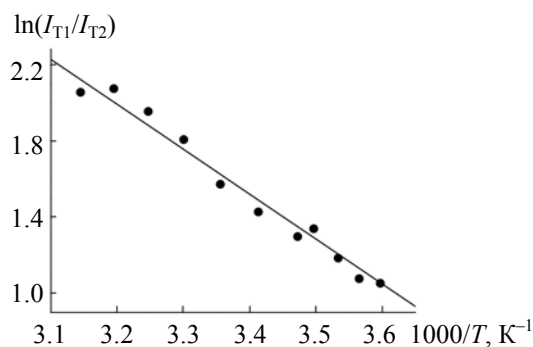


Рис. 3. Зависимость Вант-Гоффа для отношения интегральных интенсивностей флуоресценции таутомеров Т1 и Т2 при  $T = 278$ —318 К

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  $990 \text{ см}^{-1}$  ниже  $S_1$ -состояния таутомера T2 [7], вероятность  $T1 \rightarrow T2$  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  $T2 \rightarrow T1$  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  $T2 \rightarrow T1$  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  $T2 \rightarrow T1$  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  $k_{31} = k_{64} = 0.01k_{23}$ .

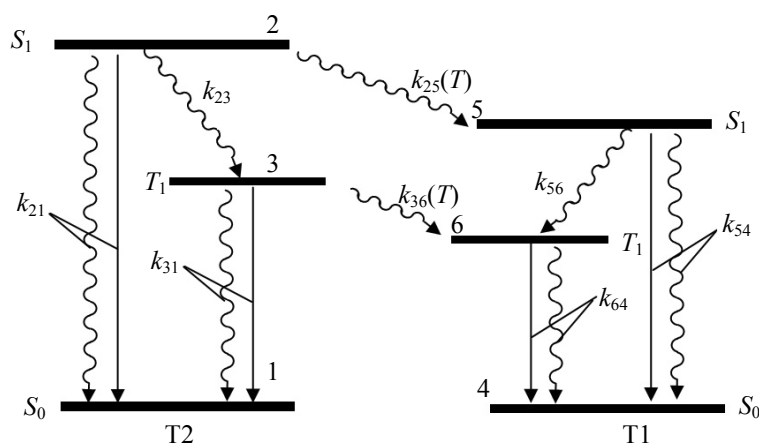


Рис. 4. Схема электронных состояний системы NH-таутомеров свободного основания королюла

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

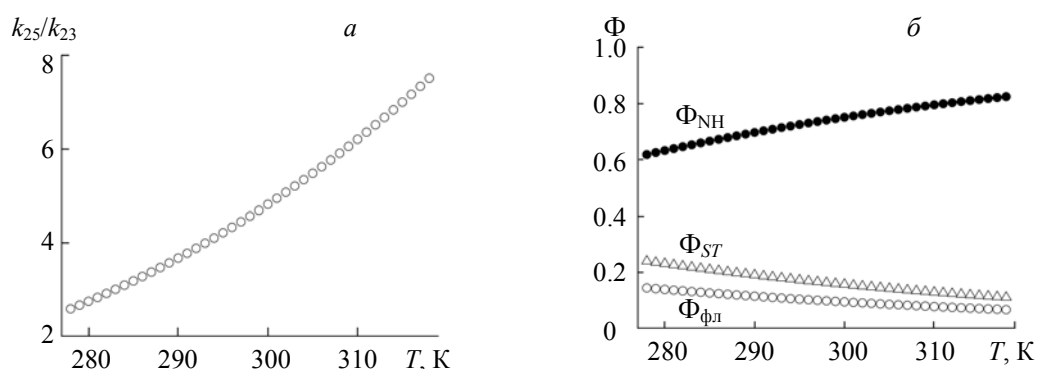


Рис. 5. Температурные зависимости: а — отношения константы скорости NH-таутомеризации свободного основания 5,10-мезитил-15-(2,6-дихлоропиримидинил)-коррола в нижнем синглетном  $S_1$ -состоянии к константе скорости интеркомбинационной  $S_1 \rightarrow T_1$  конверсии; б — квантовых выходов флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$ , интеркомбинационной  $S_1 \rightarrow T_1$  конверсии  $\Phi_{ST}$  и таутомеризации  $\Phi_{\text{NH}}$  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  $\Phi_{\text{NH}}$  увеличивается с ростом температуры, достигая  $\sim 0.8$  при 318 К, при одновременном уменьшении квантовых выходов флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$  и интеркомбинационной конверсии  $\Phi_{ST}$ , сумма которых  $\sim 0.2$ .

**Закключение.** 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 АВ<sub>2</sub>-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