

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
ТРИАРЕНОЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРААЗАХЛОРИНОВ****С. М. Арабей^{а*}, Ж.-П. Гало^б, А. П. Ступак^в, Т. А. Павич^в,
Е. А. Макарова^г, К. Н. Соловьев^в**

УДК 535.37;539

^а Белорусский государственный аграрный технический университет,
220023, Минск, просп. Независимости, 99; e-mail: arabei@imaph.bas-net.by^б Лаборатория им. Эме Коттона, Университетский центр Орсэ, Франция^в Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск^г НИИ органических полупродуктов и красителей, Москва, Россия

(Поступила 16 февраля 2009)

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства недавно синтезированных соединений класса гидропорфиразинов — триаренотетраазахлоринов в пленках поливинилбутирала. Измерена длительность флуоресценции в пленке и растворе, оценен ее квантовый выход. Найдено, что аннелирование ароматических циклов к пиррольным кольцам тетраазахлоринового макроцикла приводит к возгоранию флуоресценции. Полуэмпирическим методом АМ1 выполнена квантово-химическая оптимизация геометрической структуры молекул пространственных изомеров свободного основания 1,2-тринафтотетраазахлорина и показана существенная непланарность двух изомеров. Экспериментально установлена возможность выжигания стабильных спектральных провалов в полосах поглощения (область длин волн излучения титан-сапфирового лазера) этого соединения и свободного основания 2,3-тринафтотетраазахлорина в пленках поливинилбутирала при 5 К, что связывается с NH-фотоизомеризацией.

Ключевые слова: триаренотетраазахлорины, спектр флуоресценции, спектр возбуждения флуоресценции, длительность флуоресценции, непланарность молекул, выжигание спектральных провалов, NH-фотоизомеризация.

The spectral-luminescent properties of the recently synthesized compounds of the class of hydro-porphyrazines, triarenotetraazachlorins, in polyvinylbutyral films have been studied. The fluorescence lifetimes have been measured in film and in solution and the fluorescence quantum yields have been estimated. It is found that the annelation of aromatic cycles to the pyrrole rings of the tetraazachlorin macrocycle leads to fluorescence enhancement. The quantum-chemical optimization of the geometrical structure of the molecules of the free-base 1,2-trinaphthotetraazachlorin has been carried out using the AM1 method, and essential non-planarity has been shown for two isomers. The possibility of persistent spectral hole burning in absorption bands of both this compound and free-base 2,3-trinaphthotetraazachlorin in polyvinylbutyral films at 5 K in the wavelength region of titanium-sapphire laser radiation is established which is ascribed to the NH photoisomerisation.

Keywords: triarenotetraazachlorins, fluorescence spectrum, fluorescence excitation spectrum, fluorescence lifetime, molecular non-planarity, spectral hole burning, NH photoisomerisation.

SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF TRIARENO SUBSTITUTED TETRAAZACHLORINS
S. M. Arabei^{a*}, J.-P. Galaup^b, A. P. Stupak^c, T. A. Pavich^c, E. A. Makarova^d, and K. N. Solovyov^c
(^a Belarusian State Agrarian Technical University, 99 Nezavisimosti Ave., 220023, Minsk, Belarus, e-mail: arabei@imaph.bas-net.by; ^b Laboratoire Aimé Cotton, Centre Universitaire d'Orsay, France; ^c B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk; ^d Organic Intermediates and Dyes Institute (NIOPIK), Moscow, Russia)

Введение. Существующая техника усиления фемтосекундных импульсов, которая основывается на их растяжении и временном сжатии до и после усиления, сталкивается с серьезной проблемой восстановления временных параметров усиленного импульса (в первую очередь фазы), которые искажаются на используемых в этом методе оптических элементах. Поскольку программирование фемтосекундных импульсов во времени невозможно из-за отсутствия достаточно быстрых модуляторов, альтернативно такое программирование может быть осуществлено путем изменения широкого спектра импульса, которое должно приводить к эквивалентному результату, так как временные и спектральные координаты взаимозаменяемы преобразованием Фурье. При обычном способе выполнения этой процедуры спектр импульса сначала диспергируется дифракционной решеткой в фокальной плоскости линзы, в которой помещается пространственный модулятор (например, точечный жидкокристаллический модуль), чтобы отдельно управлять и изменять интенсивность и/или фазу каждого частотного канала.

В работах [1, 2] предложен оригинальный подход к формированию коротких (пико- и субпикосекундных) импульсов, в котором используются материалы на основе свободных оснований порфиринов, способные к выжиганию стабильных спектральных провалов (ВССП) (persistent spectral hole burning). Особый интерес представляет адаптация метода спектрально-временной голографии для формирования и обработки ультракоротких импульсов фемтосекундной длительности в ближней ИК области (области основных длин волн оптических телекоммуникаций), т. е. применительно к импульсному излучению титан-сапфирового лазера [3—5]. Сущность метода сводится к тому, что ВССП-материалы при очень низкой температуре характеризуются высокой спектральной селективностью и по сути являются частотно-селективными запоминающими устройствами. Это означает, что они одновременно проявляют свойства спектрометра с очень высоким разрешением и фотографической пластинки или ПЗС-камеры. Поэтому любой вид спектральной информации может быть запасен в них без необходимости диспергирования спектра по пространственной координате. Временная информация, содержащаяся в спектральной голограмме, записанной на ВССП-материале, может считываться как эхо-сигнал, возникающий от дифракции короткого считывающего импульса на спектральной решетке. Таким образом, эхо-сигнал несет информацию о фазе, записанной в образце двумя первыми импульсами, что позволяет восстанавливать разрушенные во времени ультракороткие импульсы. Особенно это важно для замены операции растяжения—сжатия, необходимой при обычном способе усиления ультракоротких импульсов, поскольку данный метод восстанавливает фазу независимо от величины интенсивности.

К настоящему времени для оптической обработки ультракоротких импульсов, генерируемых титан-сапфировым лазером ($\lambda \approx 800$ нм), в основном использовались материалы, окрашенные производными свободного основания 2,3-нафталоцианина [6] и его металлокомплексами [7]. Так, изучение ВССП на кремний-2,3-нафталоцианине, внедренном в поливинилбутираль (ПВБ) с различными добавками, показало, что при двухцветном облучении образца эффективность выжигания провалов может быть увеличена, особенно в случае добавки фуллерена C_{70} [4, 8]. При использовании *трет*-бутилзамещенного 2,3-нафталоцианина, внедренного в ПВБ, реализован контроль фазы импульсов с линейной частотной модуляцией [5]. Сообщалось о восстановлении такого импульса или его полностью времяобращенной копии и предлагалось использовать ВССП-материалы в новом методе для декомпрессии времяискаженных произвольным образом импульсов. В поисках других молекул с сильным поглощением в области 800 нм недавно были проведены ВССП-эксперименты для двух стереоизомеров дибензобарреленопроизводных тетразабактериохлорина в матрицах ПВБ и силикатного ксерогеля (на основе тетраэтоксисилана) [9]. Актуальность этих работ обусловлена необходимостью поиска новых частотно-селективных светочувствительных систем с целью расширения спектрального диапазона и/или улучшения характеристик материалов, окрашенных органическими пигментами и используемых для обработки субпикосекундных импульсов путем управления их интенсивностью, фазой и поляризацией методом спектрально-временной голографии.

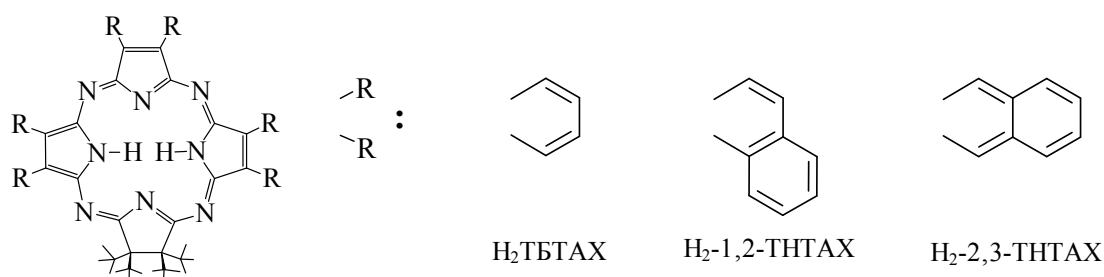
Несмотря на значительные усилия в разработке светочувствительных сред, к настоящему времени используются окрашенные аморфные матрицы (органические полимеры или неорганические ксерогели) с шириной неоднородной полосы поглощения в ближней ИК области, не превы-

шающей 20 нм, что обеспечивает обработку импульсов с минимальной длительностью 15—20 фс. Для обработки более коротких импульсов (единицы фс) необходимы системы со значительно большим неоднородным уширением соответствующих полос поглощения (до ~100 нм). Эти молекулярные системы должны обладать высокой скоростью фотопревращений, а спектр фотопродукта таких превращений должен быть смещен за пределы полосы поглощения основного вещества (обеспечение сохранности выжигаемых провалов). По-видимому, эти ограничения — основная причина очень малого числа красителей, используемых в экспериментах по спектрально-временной голографии, осуществляемых с помощью ультракоротких импульсов титан-сапфирового лазера. Очевидно, что необходим поиск новых материалов, обладающих определенным набором спектральных, фотохимических свойств и способных к эффективному ВССП в полосах поглощения ~800 нм.

Недавно [10, 11] впервые синтезированы гидропорфиразины с расширением сопряженной системы путем аннелирования бензольных и нафталиновых (ангулярного и линейного аннелирования) фрагментов к тетраазахлороному макроциклу. Аренозамещенные гидропорфиразины образуют класс гидрированных тетраазапорфиринов с уникальными спектральными свойствами и представляют интерес для разработки новых светочувствительных сред. Эти соединения имеют неоднородно уширенные полосы поглощения в области 720—820 нм.

Цель настоящей работы — получить новую информацию о спектральных, кинетических и фотохимических свойствах бензо- и нафтозамещенных тетраазахлоронов в твердотельных матрицах, выяснить возможность их использования при создании светочувствительных элементов для обработки ультракоротких световых импульсов ближнего ИК диапазона.

Объекты исследования и методика эксперимента. Исследованы бензо- и нафтозамещенные тетраазахлороны с четырьмя метильными группами на гидрированном пиррольном кольце: свободное основание трибензотетраазахлороина (H_2TBTAx), свободное основание 1,2-тринафто-тетраазахлороина ($H_2-1,2-THTAx$) и свободное основание 2,3-тринафтотетраазахлороина ($H_2-2,3-THTAx$):



В аббревиатурах наличие метильных групп не указывается.

Методики их синтеза описаны в [10,11]. Так, H_2TBTAx выделен экстракцией технического продукта горячим хлорбензолом с последующей хроматографией на силикагеле хлороформом. $H_2-2,3-THTAx$ очищен экстракцией технического продукта горячим трихлорбензолом с последующей фильтрацией экстракта через слой нейтрального оксида алюминия и дальнейшим пересаживанием гексаном из трихлорбензола. Следует отметить, что в процессе синтеза соединения $H_2-1,2-THTAx$ образуется (в отличие от линейного 2,3-нафтоконденсированного соединения $H_2-2,3-THTAx$) в виде смеси возможных структурных изомеров — рандомеров. Теоретически $H_2-1,2-THTAx$ может образовывать смесь из четырех изомеров (подробнее см. ниже). Попытки хроматографического разделения этих рандомеров были безуспешными, поэтому в настоящей работе исследован $H_2-1,2-THTAx$ как смесь его структурных изомеров.

Одна из причин неустойчивости гидрированных производных тетраазапорфина (H_2TAP) — автоокисление гидрированной связи, что приводит к образованию соответствующих негидрированных соединений или даже к деструкции молекул. Как оказалось, незамещенный трибензотетраазахлороин менее устойчив к окислению по сравнению с незамещенным тетраазахлороном (H_2TAX), что является следствием расширения π -системы сопряжения [12, 13]. Чтобы частично решить проблему химической стабильности, авторами [10, 11] были синтезированы новые бен-

зо- и нафтоконденсированные производные H_2TAX , стабилизированные метильными группами. Наличие двух метильных заместителей у каждого из двух четвертичных атомов углерода гидрированного пиррольного кольца придает соединениям большую устойчивость к окислению и предотвращает преобразование макроцикла в соответствующие производные H_2TAP .

Кроме того, наличие в структуре исследуемых соединений двух четвертичных атомов углерода с присоединенными метильными группами на гидрированном пиррольном кольце, выходящими из плоскости макроцикла, придает этим соединениям гораздо большую растворимость, чем у фталоцианина ($H_2Фц$) или нафталоцианина ($H_2Нц$) — главных сопутствующих продуктов реакций их синтеза. Это позволило практически полностью отделить их от менее растворимых примесей путем экстракции неочищенного продукта и дополнительного применения колоночной хроматографии. Необходимо отметить, что четвертичные атомы в β -положениях гидрированного пиррольного кольца (C_b) и C_b-C_b -связь практически выключены из сопряженной системы макроцикла (эффекты сверхсопряжения слабы). Поэтому их метилирование не должно заметно отражаться на энергии возбужденных электронных состояний изучаемых молекул. Подтверждением сказанного может служить сходство спектров поглощения незамещенного H_2TAX [14] и его производного с присоединенным к гидрированному кольцу дибензобарреленовым фрагментом [15]. Для этих же объектов показана близость спектров и квантового выхода флуоресценции [16, 17].

Нами выполнены спектральные исследования производных H_2TAX в органическом полимере — ПВБ. Образцы на основе ПВБ в виде тонких пленок ($d \approx 0.5-1.0$ мм), окрашенных производными H_2TAX , изготовлены методом полива из раствора выбранного пленкообразующего полимера в хлороформе. Хлороформ как растворитель использовался по причине хорошей растворимости в нем как ПВБ, так и исследуемых соединений. Полив осуществлялся на стеклянную горизонтальную подложку, обеспечивающую однородность пленки по толщине. Оптическая плотность в максимумах длинноволновых полос поглощения исследуемых соединений в полимерных пленках была на уровне 0.2—0.3, что ослабляло эффект реабсорбции при люминесцентных измерениях. Электронные спектры поглощения образцов измерялись на спектрофотометре Cary-500 Scan (Varian, США). Измерения спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции проводились на спектрометрической установке на базе двух монохроматоров при возбуждении светом узкого спектрального диапазона, выделенным монохроматором из излучения ксеноновой лампы. Флуоресцентный сигнал регистрировался фотоумножителем ФЭУ-79, работающим в одноэлектронном режиме, и электронной системой счета фотонов. Длительность флуоресценции измерялась на импульсном флуориметре PRA-3000 (Канада), работающем в режиме времякоррелированного счета фотонов. Теоретическая оптимизация геометрии молекул рандомеров $H_2-1,2-THTAX$ выполнена с использованием полуэмпирического квантово-химического метода AM1.

ВССП-эксперименты проведены при температуре жидкого гелия (большинство при фиксированной температуре ≈ 5 К) на образцах, помещенных в оптический гелиевый криостат (SMC-L'Air Liquide). ВССП выполнено с использованием диодных лазеров с $\lambda_{изл} \approx 781$ и 825 нм ($\Delta\nu = 0.1$ см⁻¹) с блоком температурной стабилизации. Типичная мощность излучения в экспериментах по выжиганию провалов была в диапазоне 3—14 мВт, что соответствовало плотности мощности 12—50 мВт/см². Спектральные провалы регистрировались в спектрах пропускания, которые затем преобразовывались в спектры поглощения путем компьютерной обработки. Белый свет от лампы, прошедший через образец, регистрировался до и после выжигания провала чувствительным в красной области ФЭУ (R943-02, Hamamatsu), помещенным после монохроматора HRP 600 Jobin Yvon (обратная линейная дисперсия 1.2 нм/мм). Сигнал с ФЭУ поступал на пикоамперметр и обрабатывался компьютером.

Результаты и их обсуждение. Влияние присоединения (аннелирования) бензольных колец к четырем пиррольным кольцам молекулы H_2TAP — образование $H_2Фц$ — на ее спектральные свойства изучено различными методами достаточно подробно [18—20]. Из соединений последовательного аннелирования бензольных колец для настоящей работы представляет интерес три-

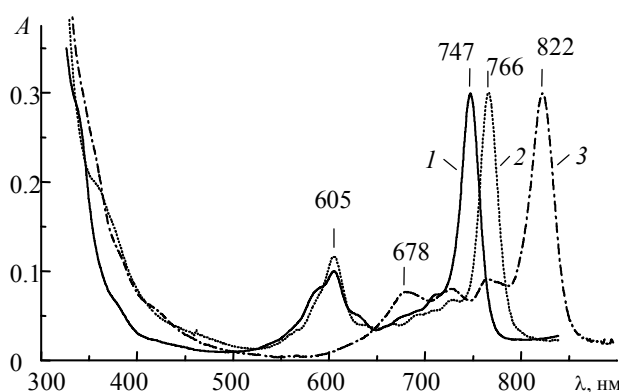


Рис. 1. Спектры поглощения свободных оснований трибензотетраазахлорина (1), 1,2-тринафтотетраазахлорина (2) и 2,3-тринафтотетраазахлорина (3) в поливинилбутирале при 293 К

бензотетраазапорфин ($H_2TBTAП$) [21]. Такое несимметричное бензозамещение приводит к гипсохромному сдвигу двух интенсивных полос поглощения чисто электронных переходов $S_1 \leftarrow S_0$ и $S_2 \leftarrow S_0$ $H_2Фц$ от 698 и 664 нм [19] до 675 и 594 нм для $H_2TBTAП$ [21]. Дальнейшее структурное изменение $H_2TBTAП$, а именно гидрирование незамещенного пиррольного кольца, т. е. образование $H_2TBТАХ$, сопровождается усилением и длинноволновым смещением полос поглощения переходов $S_1 \leftarrow S_0$ и $S_2 \leftarrow S_0$ до 746 и 604 нм [10]. В качестве примера на рис. 1 представлен полученный спектр поглощения $H_2TBТАХ$ в ПВБ (кривая 1) при 293 К. Сравнение с данными работы [10] показывает, что переход от жидкого раствора к твердой полимерной пленке практически не влияет на спектр поглощения: имеет место bathochromic сдвиг полос на ~ 1 нм при сохранении их полуширин и соотношения интенсивностей.

Согласно данным магнитного кругового дихроизма (МКД) [10], полоса 605 нм $H_2TBТАХ$ принадлежит чисто электронному переходу $S_2 \leftarrow S_0$. Энергетический интервал S_2-S_1 для этой молекулы составляет 3140 см^{-1} , длинноволновая Q_1 -компонента более интенсивна. Влияние азамещения и гидрирования пиррольных колец на спектры производных порфина подробно рассмотрено в обзоре [20] на основании результатов квантово-химических расчетов. Оба этих структурных фактора существенно изменяют свойства молекул тетрапирролов. Влияние их сочетания на электронную структуру и спектры гидрированных производных $H_2ТАП$ исследовано в работах [17, 22, 23] с использованием квантово-химических расчетов.

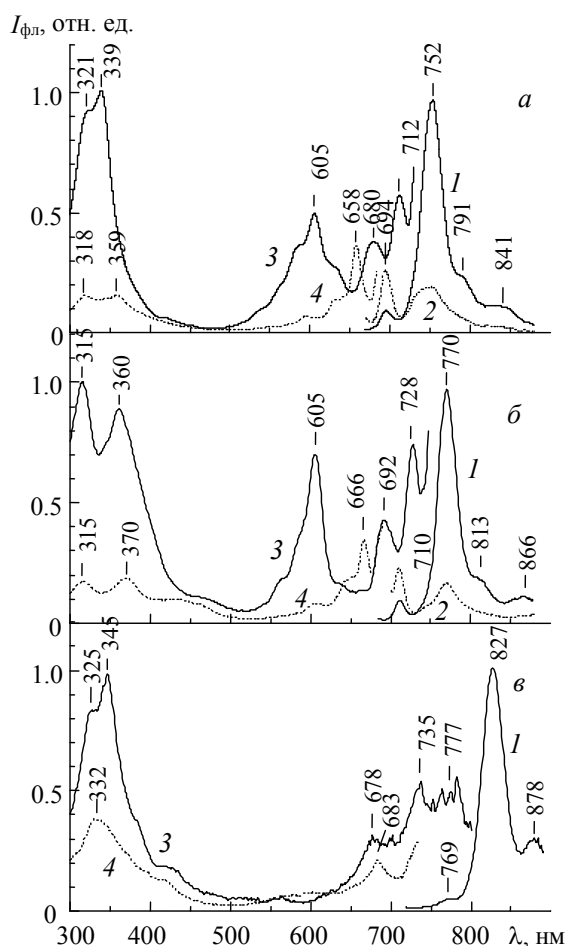
Аренозамещение — аннелирование бензольных или более сложных ароматических циклов к пиррольным кольцам — третий вид структурной модификации порфиринового макроцикла, который также сильно влияет на электронные спектры. В наших объектах исследования собраны все три указанных фактора. Отметим, что в работах [10, 11] выполнены квантово-химические расчеты электронных и колебательных состояний.

При комнатной температуре проведены исследования люминесцентных свойств $H_2TBТАХ$ в ПВБ (рис. 2, а). Спектр флуоресценции (кривая 1), полученный при монохроматическом возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 339 \text{ нм}$), имеет максимум при 752 нм. При этом стоксов сдвиг $\sim 90 \text{ см}^{-1}$ сопоставим с таковым для $H_2Фц$, что свидетельствует о жесткости ароматического кольца при комнатной температуре. Спектр возбуждения флуоресценции $H_2TBТАХ$, полученный при селективной регистрации в максимуме 0—0-полосы флуоресценции (кривая 3), практически совпадает со спектром поглощения $H_2TBТАХ$ в ПВБ (рис. 1, кривая 1), что указывает на подавляющее количество основного вещества в образце. Тем не менее малоинтенсивная полоса флуоресценции при 694 нм свидетельствует о том, что образец $H_2TBТАХ$ имеет незначительное количество примеси. Спектр возбуждения флуоресценции при $\lambda_{\text{рег}} = 696 \text{ нм}$ (рис. 2, а, кривая 4) позволил сделать вывод о присутствии в образце незначительного количества $H_2Фц$.

На рис. 1 представлены также спектры поглощения H_2 -1,2-ТНТАХ и H_2 -2,3-ТНТАХ в ПВБ. Положение длинноволновой полосы поглощения тринафтопроизводных смещено в более длинноволновую область, чем для $H_2TBТАХ$, по причине расширения системы сопряженных связей.

Максимальное батохромное смещение этой полосы (822 нм) наблюдается для H_2 -2,3-ТНТАХ, что является результатом более эффективного расширения системы сопряжения при линейном аннелировании нафталиновых фрагментов к тетрапиррольному макроциклу (причина различия между линейным и угловым аннелированием выявлена на основе квантово-химических расчетов в [24]). Как отмечено выше, для H_2 ТБТАХ интервал S_2-S_1 (Q_2-Q_1) составляет 3140 см^{-1} . Для H_2 -1,2-ТНТАХ он увеличивается и достигает 3470 см^{-1} с коротковолновой компонентой при 605 нм и длинноволновой при 766 нм. Из рис. 1 видно, что 2,3-нафтопроизводное имеет довольно сложный спектр поглощения, обусловленный наложением колебательной структуры Q_1 -состояния на более коротковолновую и малоинтенсивную Q_2 -компоненту. Данные МКД-спектров позволили авторам [10] оценить величину $\Delta E_{Q_2Q_1}$ H_2 -2,3-ТНТАХ как $\sim 2560\text{ см}^{-1}$ (Q_2 -полоса соответствует экспериментальной полосе при 678 нм на рис. 1 и 2, в, кривые 3). При линейном аннелировании интервал Q_2-Q_1 оказывается значительно меньшим, чем для H_2 -1,2-ТНТАХ и H_2 ТБТАХ (см. табл. 1). Тенденция к уменьшению $\Delta E_{Q_2Q_1}$ при линейном аннелировании дополнительных бензольных колец известна для H_2 -2,3-Нц (см., например, [25]), у которого этот интервал близок к нулю. На рис. 2, б и в показаны спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции H_2 -1,2-ТНТАХ и H_2 -2,3-ТНТАХ в ПВБ при 293 К. Стоксов сдвиг, определенный по положениям 0-0-полос флуоресценции в этих спектрах, составляет $\sim 70\text{ см}^{-1}$.

Рис. 2. Спектры флуоресценции (1, 2) и возбуждения флуоресценции (3, 4) производных тетраазахлорина в поливинилбутирале при 293 К: а — H_2 ТБТАХ при $\lambda_{\text{возб}} = 339$ (1) и 658 нм (2), $\lambda_{\text{рег}} = 753$ (3) и 696 нм (4); б — H_2 -1,2-ТНТАХ при $\lambda_{\text{возб}} = 360$ (1) и 666 нм (2), $\lambda_{\text{рег}} = 770$ (3) и 710 нм (4); в — H_2 -2,3-ТНТАХ при $\lambda_{\text{возб}} = 345$ нм (1), $\lambda_{\text{рег}} = 830$ (3) и 769 нм (4)



Выше отмечалось, что экспериментальный спектр поглощения H_2 -1,2-ТНТАХ (рис. 1, кривая 2) получен только для смеси его четырех изомеров (вследствие трудностей их разделения). При этом дополнительное уширение полос поглощения не наблюдается, что свидетельствует

Т а б л и ц а 1. Энергетические и кинетические характеристики аренопроизводных тетраазахлорина в поливинилбутирале при 293 К

Соединение	E_{Q_1}	E_{Q_2}	E_{B_1}	E_{B_2}	$\Delta E_{Q_2Q_1}$	$\Delta E_{B_2B_1}$	$\nu_{00}^{\text{фл}}$, см^{-1} (нм)	$\Delta \nu_{\text{ст}}$, см^{-1}	$\tau_{\text{фл}}$, нс (бензол)
	см^{-1} (нм)				см^{-1}				
H_2 ТБТАХ	13390 (747)	16530 (605)	29500 (339)	31150 (321)	3140	1650	13300 (752)	90	3.7 (2.9)
H_2 -1,2-ТНТАХ	13060 (766)	16530 (605)	27780 (360)	31750 (315)	3470	3970	12990 (770)	70	2.8 (2.1)
H_2 -2,3-ТНТАХ	12170 (822)	14750 (678)	28990 (345)	30770 (325)	2580	1780	12090 (827)	70	1.6 (1.5)

или об одинаковой энергии электронных переходов четырех изомеров, или о существенном количественном преобладании одного из них. Заметим, что в работе [11] получены спектры поглощения четырех изомеров никелевых комплексов Ni-1,2-ТНТАХ, которые показывают незначительные различия энергий переходов $Q \leftarrow G$ для всех четырех изомеров, что соответствует результатам квантово-химических расчетов.

Структура четырех возможных изомеров H_2 -1,2-ТНТАХ (**1**—**4**) изображена на рис. 3. Согласно результатам оптимизации геометрии этих изомеров (полуэмпирический квантово-химический метод AM1), два из них имеют плоское строение (**1** и **3**) и два — неплоское (**2** и **4**). Очевидно, что причиной, вызывающей непланарные искажения, является стерическое отталкивание между локальными структурами этих молекул. Из рис. 3 видно, что именно для изомеров **2** и **4** длинные оси двух конденсированных нафталиновых фрагментов направлены так, что нафталиновые кольца могут контактировать друг с другом, в то время как ориентация этих колец для **1** и **3** исключает такую возможность. Вероятнее всего у изомеров **2** и **4** имеет место ван-дер-ваальсово взаимодействие (отталкивание) между атомами водорода двух сближенных нафталиновых колец. Такой тип стерического отталкивания не наблюдается у изомеров **1** и **3**, для которых расстояния между атомами водорода разных нафталиновых колец гораздо больше, что и подтверждают выполненные расчеты: для обоих изомеров имеет место фактически плоское π -сопряжение.

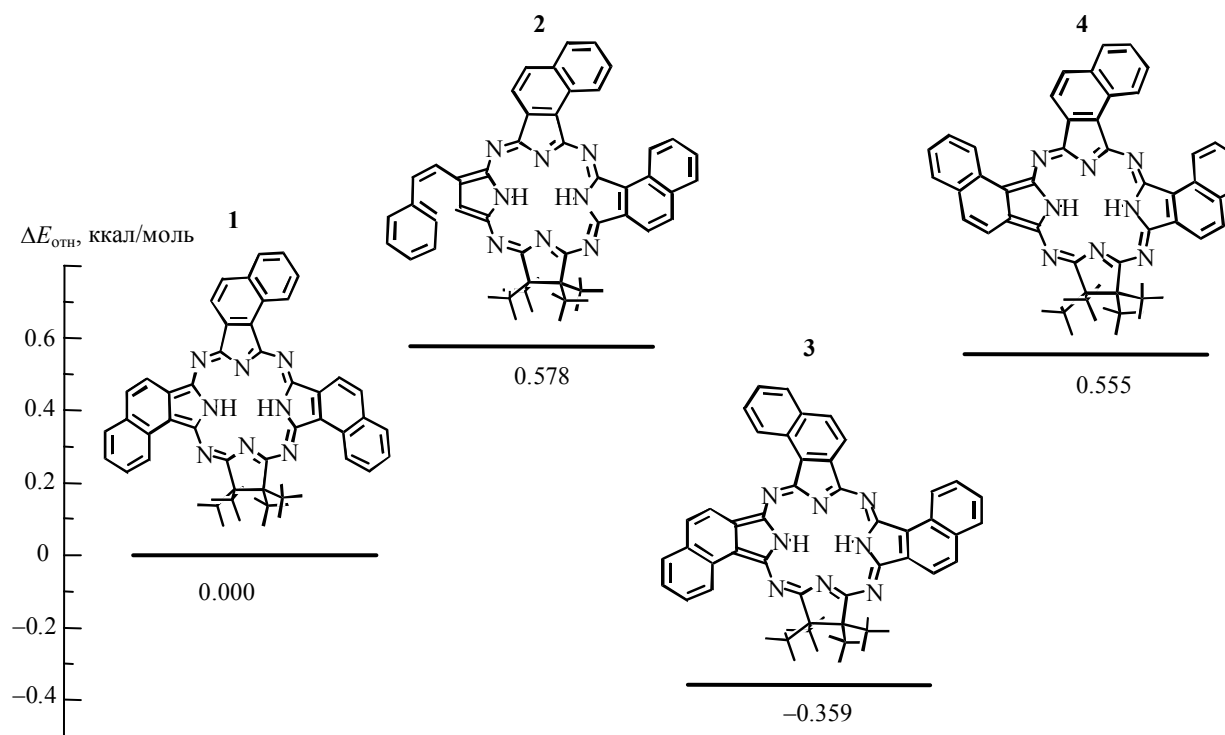


Рис. 3. Возможные химические структуры изомеров 1,2-тринафтотетраазахлорина и энергии их связей относительно изомера **1** (-9753.275 ккал/моль)

Как показывают результаты оптимизации геометрии соединений, их гидрированные пиррольные кольца лежат в плоскости четырех центральных атомов N, несмотря на то что к sp^3 -углероду присоединены метильные группы. Метилирование гидрированного кольца сказывается на его взаимодействии с аннелированными нафталиновыми фрагментами. Так, сравнение двух плоских изомеров **1** и **3** показывает, что электронная энергия основного состояния, т. е. энергия связей изомера **3**, у которого только один нафталиновый фрагмент повернут в сторону геминальных метильных групп, на 126 см^{-1} (0.359 ккал/моль) меньше энергии связей изомера **1**, у которого два нафталиновых кольца ориентированы в направлении гидрированного кольца. Такая же тенденция, хотя и менее выраженная, имеет место и для неплоских изомеров **2** и **4**. Энер-

гия связей изомера **4** (два нафталиновых фрагмента направлены в противоположную сторону от метильных групп) меньше энергии связей изомера **2**. Можно полагать, что стерическое отталкивание между локальными структурами изомеров **1—4** соединения H_2 -1,2-ТНТАХ может воздействовать на количественное содержание (выход) каждого из них в смеси при химическом синтезе. С этой позиции изомер **3** может иметь предпочтение как изомер с наименьшими стерическими препятствиями и быть главным компонентом исследованной нами смеси рандомеров.

Анализ спектров возбуждения флуоресценции H_2 -1,2-ТНТАХ и H_2 -2,3-ТНТАХ в ПВБ (рис. 2, б и в) позволил сделать следующие выводы. Во-первых, величина энергетического интервала $B_2—B_1$ $\Delta E_{B_2B_1}$ (область полосы Core) повторяет ситуацию для $\Delta E_{Q_2Q_1}$: для H_2 -1,2-ТНТАХ $\Delta E_{B_2B_1} \approx 3970$ см⁻¹, что значительно больше $\Delta E_{B_2B_1} \approx 1780$ см⁻¹ для H_2 -2,3-ТНТАХ. При этом B_1 -полоса H_2 -2,3-ТНТАХ наблюдается в более коротковолновой области, чем для H_2 -1,2-ТНТАХ (в противоположность длинноволновым Q -полосам). Во-вторых, малоинтенсивные коротковолновые полосы флуоресценции, наблюдаемые при 710 нм для H_2 -1,2-ТНТАХ и при 769 нм для H_2 -2,3-ТНТАХ, принадлежат трудноотделяемым примесям, вероятнее всего незамещенным формам H_2 Фц и H_2 -2,3-Фц, о чем свидетельствуют спектры возбуждения флуоресценции при регистрации свечения в этих полосах (см. рис. 2, б и в, кривые 4). Данные о спектрах флуоресценции включены в табл. 1.

Нами выполнены также измерения длительности флуоресценции ($\tau_{фл}$) в пленке ПВБ и в бензольном растворе, результаты которых приведены в табл. 1. Они позволяют качественно оценить квантовый выход флуоресценции, используя подобие спектров поглощения H_2 ТАХ и его аренопроизводных в области перехода $Q_1 \leftarrow G$. Из этого подобия следует, что величина $k_{фл}$ — вероятность (константа скорости) излучательного перехода $S_1 \rightarrow S_0$ ($Q_1 \rightarrow G$) — должна быть приближенно пропорциональна экстинкции ϵ_{\max} в максимуме $Q_1(0—0)$ -полосы (пренебрегаем частотным фактором). Для производного H_2 ТАХ с дибензобарреленовым фрагментом на гидрированном пиррольном кольце (H_2 ТАХ^t) в толуоле $\phi_{фл} = 0.06$ и $\tau_{фл} = 1.3$ нс [16]. В работах [16, 17] отмечается, что значения $\phi_{фл}$ и $\tau_{фл}$ у H_2 ТАХ и H_2 ТАХ^t различаются несущественно, но количественные данные не приведены. Различия спектров поглощения этих соединений незначительны [14, 15]. Это означает, что выводы о фотофизике молекул H_2 ТАХ^t можно переносить на H_2 ТАХ. Из известных соотношений

$$\phi_{фл} = k_{фл}/(k_{фл} + k_{\Sigma}), \quad \tau_{фл} = 1/(k_{фл} + k_{\Sigma}),$$

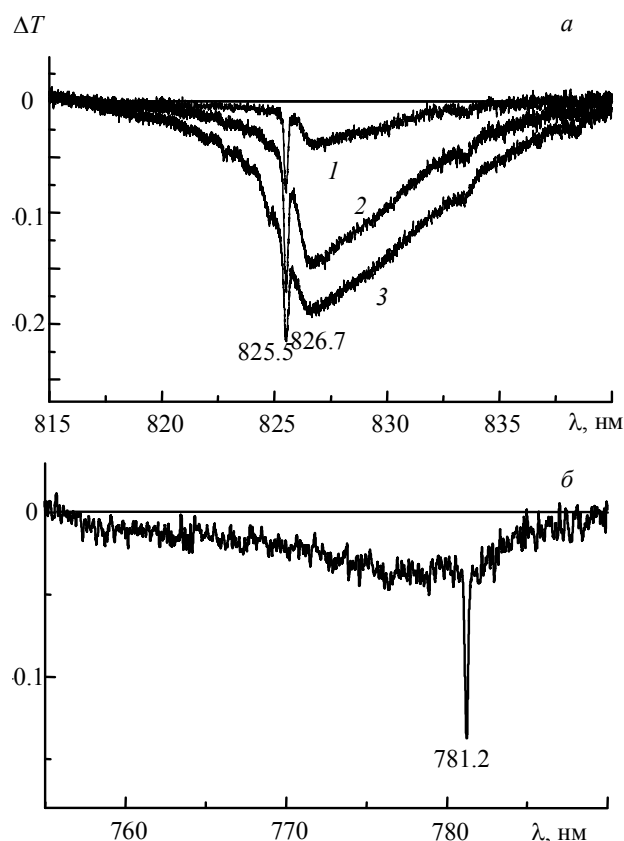
где k_{Σ} — суммарная вероятность безызлучательной дезактивации S_1 -состояния, следует, что в случае H_2 ТАХ $k_{фл} = 4.6 \cdot 10^7$ с⁻¹, $k_{\Sigma} = 1/\tau_{фл} - k_{фл} \approx 7.2 \cdot 10^8$ с⁻¹. Для H_2 ТБТАХ $\tau_{фл} = 2.9$ нс, $k_{фл}$ (по оценке с использованием ϵ_{\max}) должна быть в 2.06 раза больше, т. е. $k_{фл} = 9.5 \cdot 10^7$ с⁻¹. Таким образом, $k_{\Sigma} \approx 3.5 \cdot 10^8 — 9.5 \cdot 10^7 \approx 2.5 \cdot 10^8$ с⁻¹, т. е. в 2.9 раза меньше, чем у H_2 ТАХ^t, а $\phi_{фл} = k_{фл}\tau_{фл} \approx 0.28$ — в 4.6 раза больше, чем у H_2 ТАХ^t. Отметим, что при переходе от H_2 ТАХ^t к H_2 ТБТАХ $Q_1(0—0)$ -полоса смещается батохромно от 678 нм в толуоле [16] к 747 нм в хлороформе [10]. Обычно при батохромном смещении за 700 нм для родственных по структуре молекул наблюдается тушение флуоресценции за счет возникновения эффективного канала дезактивации $S_1 \rightsquigarrow S_0$. Наши экспериментальные данные недостаточны для обсуждения отмеченного выше обратного эффекта — возгорания флуоресценции.

Аналогичные расчеты для H_2 -2,3-ТНТАХ дают $\phi_{фл} = 0.18$, $k_{фл} = 1.2 \cdot 10^8$ с⁻¹ и $k_{\Sigma} = 5.4 \cdot 10^8$ с⁻¹, для H_2 -1,2-ТНТАХ — $\phi_{фл} = 0.08$, $k_{фл} = 3.7 \cdot 10^7$ с⁻¹ и $k_{\Sigma} = 4.4 \cdot 10^8$ с⁻¹. Возрастание k_{Σ} относительно H_2 ТБТАХ может хотя бы частично объясняться возрастанием вероятности внутренней конверсии $S_1 \rightsquigarrow S_0$ вследствие понижения уровня S_1 (Q_1). Однако в случае 1,2-производного следует обратить внимание на уменьшение интенсивности поглощения полосы $Q_1(0—0)$ относительно H_2 ТБТАХ. По-видимому, это обусловлено непланарностью молекул, которая может повышать вероятности неоптических переходов $S_1 \rightsquigarrow S_0$ и $S_1 \rightsquigarrow T_1$.

Данные табл. 1 показывают, что у всех исследованных объектов величины $\tau_{фл}$ в пленке несколько выше, чем в растворе. Причиной такого тушения с уменьшением вязкости может быть участие в дезактивации S_1 -состояния непланарных деформаций, например, с участием CH_3 -групп, которые затормаживаются в твердой фазе.

Главная цель работы — выяснить способность выбранных веществ к ВССП. Эксперименты показали, что полоса $Q_1(0—0)$ у нафтопроизводных при гелиевых температурах уширена неоднородно и это неоднородное уширение устраняется при воздействии монохроматического лазерного излучения.

При понижении температуры покрашенных пленок до 5 К $Q_1(0—0)$ -полосы H_2 -1,2-ТНТАХ и H_2 -2,3-ТНТАХ незначительно смещаются в коротковолновую сторону до 763 и 819 нм (см. рис. 2). На рис. 4 показаны некоторые результаты воздействия лазерного излучения на контуры этих полос в виде разностных спектров, полученных компьютерным вычитанием исходного контура из возникающего. Из данных для



для H_2 -2,3-ТНТАХ при $\lambda_{\text{выж}} = 825.5$ нм (рис. 4, а) следует, что узкий спектральный провал, соответствующий бесфононным линиям (БФЛ) выжигаемых провалов (бесфононный провал, zero-phonon hole), образуется в секундном диапазоне и уже при 40 с достигает насыщения. Глубина провала при этом достаточно велика: $\approx 50\%$ исходной оптической плотности. Вместе с тем по мере воздействия лазерного излучения наблюдается рост интенсивности фононного и псевдофононного крыльев при 826.7 нм, которая возрастает и при $t > 40$ с.

Рис. 4. ВССП-спектры производных тетраазахлорина в поливинилбутирале при 5 К: а — H_2 -2,3-ТНТАХ при $W_{\text{выж}} = 12$ мВт/см², $\lambda_{\text{выж}} = 825.5$ нм, $t_{\text{выж}} = 3$ (1), 40 (2) и 820 с (3); б — H_2 -1,2-ТНТАХ при $W_{\text{выж}} = 48$ мВт/см², $\lambda_{\text{выж}} = 781.2$ нм, $t_{\text{выж}} = 300$ с

На рис. 4, б показан результат ВССП для H_2 -1,2-ТНТАХ в пленке ПВБ. В этом случае псевдофононное крыло не возникает, а фононное — довольно интенсивно. Различие между двумя случаями по условиям эксперимента состоит в том, что длина волны $\lambda_{\text{выж}} = 825.5$ нм близка к максимуму $0—0$ -полосы H_2 -2,3-ТНТАХ (819 нм), а $\lambda_{\text{выж}} = 781.2$ нм расположена на крае $0—0$ -полосы H_2 -1,2-ТНТАХ (763 нм). Псевдофононное крыло возникает в результате выжигания центров, поглощающих свет в области своего фононного крыла, т. е. центров с $\lambda_{\text{БФЛ}} > \lambda_{\text{выж}}$. Естественно, что таких центров на длинноволновом крае $0—0$ -полосы еще меньше, чем для $\lambda_{\text{выж}}$.

Кинетические характеристики флуоресценции исследуемых молекул показывают, что однородная ширина длинноволнового $0—0$ -перехода может быть очень малой. В работе [9] нами наблюдалось ВССП для объектов с $\tau_{\text{фл}} \sim 100$ пс, т. е. в 20 раз короче, чем у объектов настоящего исследования. Соответственно, можно ожидать, что ширина провалов в десятки раз меньше, чем в [9]. Однако ширина бесфононного провала в обоих случаях оказалась больше, чем для изомеров замещенного тетраазахлорина [9] (ширина образуемых бесфононных провалов достигает 4 см⁻¹). Очевидно, однородная ширина для нафтотетраазахлоринов в ПВБ больше, чем для указанных изомеров. Это можно объяснить тем же, что и сравнительно высокую интенсивность фононных крыльев — значительным электрон-фононным взаимодействием. Возможно также, что СН-связи метильных групп способны к торсионным движениям, а это влияет на ширину БФЛ, соответствующих $Q_1(0—0)$ -переходу.

В результате фотовыжигания молекулярных примесных центров исследованных нафтохлоринов в спектрах поглощения возникают “антипровалы” — новые полосы поглощения при 722 нм (H_2 -1,2-ТНТАХ) и 804 нм (H_2 -2,3-ТНТАХ). Эти полосы принадлежат фотопродуктам. Для хлоринов с углеродными, а не азотными мостиками фотовыжигание молекулярных примесных центров в твердотельных матрицах наблюдалось в работах [26—31] и обоснованно приписано NH-фототаутомерии (см. также [32]). Имеются экспериментальные [33] и теоретические [34] данные, свидетельствующие о структуре фотоизомера, в которой иминоводороды расположены вдоль оси C_2 сопряженной системы молекулы хлорина, тогда как у основного изомера они расположены вдоль перпендикулярной оси в плоскости макроцикла. Иначе говоря, при NH-перестройке ось NH—NH изменяет ориентацию на 90° , аналогично тому, как это имеет место у негидрированных порфиринов [32].

Повышение энергии уровня $S_1(Q_1)$ при фотопревращении у исследуемых триаренотетраазахлоринов (на $\sim 750\text{ см}^{-1}$ у H_2 -1,2-ТНТАХ и на $\sim 220\text{ см}^{-1}$ у H_2 -2,3-ТНТАХ) сопоставимо с приведенными выше значениями для обычных хлоринов. На этом основании мы относим образование “антипровалов” при фотовыжигании к образованию NH-фотоизомеров с такой же структурой, как у незамещенного хлорина и его замещенных. Отметим вновь, что при 2,3-аннелировании нафталиновых колец имеет место сближение Q_1 - и Q_2 -уровней, а это означает выравнивание свойств центральных атомов азота. Поэтому значение 220 см^{-1} для повышения энергии перехода $G \rightarrow Q_1$ при NH-перестройке представляется вполне разумным.

Имеется особенность и в случае H_2 -1,2-ТНТАХ, а именно: интенсивность возникающего поглощения заметно больше интегральной интенсивности просветления в области выжигания. Напомним, что для этого соединения интенсивность $Q_1(0 \rightarrow 0)$ -полосы меньше, чем у других тетраазахлоринов. Не исключено, что в данном случае структура основного изомера не такая, как приведена выше, а соответствует структурам NH-фотоизомеров других хлоринов, т. е. с одним протоном у атома азота гидрированного пиррольного кольца и одним протоном у противоположного атома азота. “Нормальная” хлориновая структура при этом возникает в результате NH-фотоизомеризации.

Заключение. В результате выполненных фотофизических исследований молекул триаренотетраазахлоринов в пленках поливинилбутирала и растворах показано, что аннелирование ароматических циклов к пиррольным кольцам тетраазахлоринового макроцикла приводит к уменьшению вероятности безызлучательной дезактивации нижнего возбужденного электронного состояния. Для H_2 -1,2-ТНТАХ оптимизация геометрической структуры с помощью квантово-химического метода AM1 выявила существенную непланарность молекул для двух пространственных изомеров. Эксперименты по выжиганию спектральных провалов при 5 К в области генерации титан-сапфирового лазера показали способность H_2 -1,2-ТНТАХ и H_2 -2,3-ТНТАХ к фотовыжиганию стабильных спектральных провалов. Вместе с тем ширина образуемых бесфононных провалов достигает 4 см^{-1} , что свидетельствует о заметном однородном уширении (квази)линий поглощения. Как и значительная интенсивность фононных провалов, это связано с взаимодействием примесных центров с фононами. Возможно, что матрица поливинилбутирала неидеальна для избранных молекулярных объектов. На основании аналогии с хлоринами, имеющими углеродные (метиновые) мостики в тетрапиррольном макроцикле, явление фотовыжигания стабильных спектральных провалов у триаренотетраазахлоринов связывается с NH-фотоизомеризацией.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № Ф07 МС-011).

[1] A.Rebane, K.Kaarli, P.Sauri, A.Anijals, K.Timpmann. Opt. Commun., **47** (1983) 173—176

[2] P.Saari, P.Kaarli, A.Rebane. J. Opt. Soc. Am. B, **3** (1986) 527—534

[3] A.V.Turukhin, A.A.Gorokhovskiy, C.Moser, I.V.Solomatina, D.Psaltis. J. Lumin., **86** (2000) 399—405

[4] S.Fraigne, J.H.Rice, J.-P.Galaup. J. Lumin., **94/95** (2001) 649—652

[5] T.Chanelière, S.Fraigne, J.-P.Galaup, M.Joffre, J.-L.Le Gouët, J.-P.Lihforman, D.Ricard. Eur. Phys. J. Appl. Phys., **20** (2002) 205—211

[6] A.Rebane, M.Drobizhev, C.Sigel. Opt. Lett., **25** (2000) 1633—1635

[7] J.-P.Galaup, S.Fraigne, N.Landraud, F.Chaput, J.-P.Boilot. J. Lumin., **98** (2002) 189—196

- [8] S.Fraigne, J.-P.Galaup. *J. Lumin.*, **98** (2002) 231—235
- [9] J.-P.Galaup, S.M.Arabei, K.N.Solovyov, T.A.Pavich, E.A.Makarova. *J. Phys. Chem. A*, **108** (2004) 9510—9515
- [10] T.Fukuda, E.A.Makarova, E.A.Luk'yanets, N.Kobayashi. *Chem. Eur. J.*, **10** (2004) 117—133
- [11] E.A.Makarova, T.Fukuda, E.A.Luk'yanets, N.Kobayashi. *Chem. Eur. J.*, **11** (2005) 1235—1250
- [12] N.Kobayashi, T.Fukuda. *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 8021—8034
- [13] N.Kobayashi, H.Miwa, V.N.Nemykin. *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 8007—8020
- [14] E.A.Makarova, Г.В.Королева, Е.А.Лукьянец. *ЖОХ*, **69** (1999) 1356—1361
- [15] E.A.Makarova, G.V.Korolyova, O.L.Tok, E.A.Lukyanets. *J. Porph. Pht.*, **4** (2000) 525—531
- [16] И.К.Шушкевич, П.П.Першукевич, Е.А.Макарова, К.Н.Соловьев. *Журн. прикл. спектр.*, **68**, № 5 (2001) 669—672
- [17] V.A.Kuzmitsky, E.A.Makarova, P.P.Pershukevich, K.N.Solovyov, I.K.Shushkevich, V.B.Tusov. *Chem. Phys.*, **298** (2004) 1—16
- [18] Б.Д.Березин. Координационные свойства порфиринов и фталоцианинов, Москва, Наука (1978) 280
- [19] M.Gouterman. In "The Porphyrins", Ed. D.Dolphin, vol. III, New York, Academic Press (1978) 1—165
- [20] В.А.Кузьмицкий, К.Н.Соловьев, М.П.Цвирко. В кн. "Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение", под ред. Н.С.Ениколопяна, Москва, Наука (1987) 7—126
- [21] J.A.Elvidge, J.H.Golden, R.P.Linstead. *J. Chem. Soc.*, N 6 (1957) 2466—2472
- [22] H.Miwa, E.A.Makarova, R.Ishii, E.A.Luk'yanets, N.Kobayashi. *Chem. Eur. J.*, **8** (2002) 1082—1090
- [23] Д.И.Волкович, В.А.Кузьмицкий, Е.А.Макарова, П.П.Першукевич, А.Н.Собчук, К.Н.Соловьев, И.К.Шушкевич. *Журн. прикл. спектр.*, **74**, № 3 (2007) 395—407
- [24] В.А.Кузьмицкий, К.Н.Соловьев, В.Н.Кнюкшто, И.К.Шушкевич, В.Н.Копраненков, А.М.Воротников. *Теор. exper. химия*, **19** (1983) 655—663
- [25] S.M.Arabei, J.-P.Galaup, K.N.Solovyov, V.F.Donyagina. *Chem. Phys.*, **311** (2005) 307—319
- [26] S.Völker, R.M.Macfarlane. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **50** (1979) 213—216
- [27] S.Völker, R.M.Macfarlane. *J. Chem. Phys.*, **73** (1980) 4476—4482
- [28] С.Ф.Шкирман, С.М.Арабей, Г.Д.Егорова. *Журн. прикл. спектр.*, **31**, № 5 (1979) 817—821
- [29] С.М.Арабей, Г.Д.Егорова, К.Н.Соловьев, С.Ф.Шкирман. *Журн. прикл. спектр.*, **40**, № 1 (1984) 92—98
- [30] K.Mauring, R.Avarmaa. *Chem. Phys. Lett.*, **81** (1981) 446—449
- [31] К.Х.Мауринг, Р.А.Авармаа. *Изв. АН ЭССР. Физика и математика*, **31** (1982) 155—160
- [32] К.Н.Соловьев, Л.Л.Гладков, А.С.Старухин, С.Ф.Шкирман. *Спектроскопия порфиринов: Колебательные состояния*, Минск, Наука и техника (1985)
- [33] С.М.Арабей, Г.Д.Егорова, М.А.Катибников, К.Н.Соловьев, С.Ф.Шкирман. *Теор. exper. химия*, **25** (1989) 306—311
- [34] Л.Л.Гладков, В.А.Кузьмицкий, К.Н.Соловьев. *Журн. прикл. спектр.*, **63**, № 4 (1996) 631—640