



**JACEK WALUK**

A-21-6  
A-21-7

A-21-15

**WŁASNOŚCI FOTOFIZYCZNE ORTO-DWUAZYN AROMATYCZNYCH  
ORAZ ICH FORM PROTONOWANYCH**

H

Praca doktorska wykonana pod  
kierunkiem Doc.dr Anny Grabowskiej  
w Zakładzie Fotochemii i Spektroskopii  
Instytutu Chemii Fizycznej PAN  
w latach 1976-1979

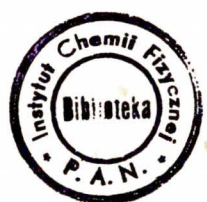
Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.186/79

**WARSZAWA 1979**



7000000011302



B 186/79

Pragnę gorąco podziękować Pani Docent Annie Grabowskiej  
za opiekę, nieustającą gotowość do dyskusji oraz wszech-  
stronną, życzliwą pomoc.

Dziękuję całemu zespołowi Zakładu Fotochemii i Spektroskopii  
za stworzenie wspaniałej, twórczej atmosfery pracy.

J. Waluk

## S P I S   T R E Ś C I

I. WSTĘP . . . . .	1
II. WYNIKI BADAŃ SPEKTROSKOPOWYCH . . . . .	13
II-1. METODYKA POMIARÓW . . . . .	13
II-2. WIDMA ABSORPCJI I LUMINESCENCJI . . . . .	15
II-3. RÓWNOWAGI KWASOWO-ZASADOWE . . . . .	27
II-4. ANALIZA KINETYCZNA DEPOPULACJI STANÓW $S_1$ I $T_1$ . . . . .	32
II-5. BADANIA METODĄ EPR . . . . .	37
III. WYNIKI OBLICZEŃ KWANTOWO-CHEMICZNYCH . . . . .	42
III-1. METODYKA OBLICZEŃ . . . . .	42
III-2. WYNIKI OBLICZEŃ METODĄ CNDO/S . . . . .	45
III-3. WYNIKI OBLICZEŃ METODĄ INDO . . . . .	55
IV. DYSKUSJA I WNIOSKI . . . . .	64
V. LITERATURA CYTOWANA . . . . .	78

## I. WSTĘP

Związki azaaromatyczne stanowią od długiego już czasu obiekt intensywnych badań spektroskopowych. Jedną z przyczyn jest fakt występowania wśród najniższych energetycznie poziomów elektronowo wzbudzonych zarówno stanów  $(\pi, \pi^*)$  jak i  $(n, \pi^*)$ . Konsekwencją tego mogą być zasadnicze zmiany własności fotofizycznych. Jak wykazał Lim<sup>1-4/</sup>, w płaskich osąstekach hetero-aromatycznych stany  $(\pi, \pi^*)$  i  $(n, \pi^*)$  mieszają się wibronowo poprzez niepełnosymetryczne drgania posapłaszczeniowe. Prowadzi to do zmiany kształtu powierzchni energii potencjalnych, a w przypadku oddziaływania pomiędzy stanami prawie zdegenerowanymi wystąpić może w dolnym stanie podwójne minimum, czemu towarzyszy zmiana położenia równowagi (pseudoeffekt Jahn-Tellera,<sup>5/</sup>). Tego rodzaju odkształcenie powierzchni energii potencjalnej może wyraźnie zwiększać szybkości przejść bezpromienistych. Drgania posapłaszczeniowe są w stanie odgrywać rolę mediatorów zarówno akceptujących jak i aktywujących<sup>6/</sup>.

Wyraźny jest też wpływ nisko leżących poziomów  $(n, \pi^*)$  na przejścia międzysystemowe. Tak zwana reguła El-Sayeda<sup>7/</sup> stwierdza, że elementy macierzowe operatora sprzężenia spinowo-orbitalnego są znacznie większe (przynajmniej o rząd wielkości) przy oddziaływaniu stanów o różnym charakterze orbitalnym ( $n\pi^1(n, \pi^*)$  i  $^3(\pi, \pi^*)$ ) niż w przypadku tego samego typu poziomów ( $^1(n, \pi^*) - ^3(n, \pi^*)$  lub  $^1(\pi, \pi^*) - ^3(\pi, \pi^*)$ ). W osąstekach azaaromatycznych nastąpić więc może wzrost szybkości przejścia międzysystemowego zarówno na skutek występowania mechanizmów pierwszego (sprzężenie spinowo-orbitalne) jak i drugiego (sprzężenia wibronowo-spinowo-orbitalne) rzędu<sup>8/</sup>.

Przesunięcie położenia poziomów wzbudzonych, zarówno w skali bezwzględnej, bądź też ich wzajemnych odległości może w znacznym stopniu modyfikować własności fotofizyczne molekuly. Śledzenie tych zmian pozwala na bardziej wnikliwe poznanie struktury stanów wzbudzonych. Eksperymentalnie realizuje się to poprzez badanie molekuly w różnych rozpuszczalnikach czy też podstawianie (np. grupami alkilowymi). Do bardzo istotnych, niekiedy drastycznych zmian własności stanów wzbudzonych prowadzi przyłączenie protonu. Badanie spektroskopowe zarówno form neutralnych, jak i protonowanych stwarza nowe możliwości poznawcze. Dzięki znajomości pewnych parametrów fotofizycznych (energii przejść) możemy bowiem określać zmiany równowagi reakcji protonacji w stanach wzbudzonych: singletowym i tripletowym. Istotny jest przy tym fakt, iż jedna z możliwych tu do zastosowania procedur, tzw. cykl Förstera<sup>9/</sup> nie wymaga ustalenia się równowagi w stanie wzbudzonym.

Prace dotyczące protonowanych form związków aromatycznych są jeszcze stosunkowo nieliczne. Jest to z kolei przyczyną małej ilości obliczeń półempirycznych, których rezultaty poważnie tracą na wiarygodności bez weryfikacji doświadczalnej. Natomiast metody ab initio, ze względu na duże rozmiary molekuly, nie mogą być dotychczas stosowane.

Yonesawa i współpracownicy<sup>10/</sup> stosowali półempiryczną metodę uwzględniającą wszystkie elektrony walencyjne do obliczeń stanów wzbudzonych pirydyny, dwuasobensów oraz ich form protonowanych. Chalvet, Rayez i Jaffé<sup>11/</sup> badali metodą CNDO/S protonowane struktury fenazyny. Korelacja z eksperymentem jest dość trudna (jak uwzględnić oddziaływanie z rozpuszczalnikiem?) i nie zawsze możliwa (jak "wyłuszczyć" przejścia słabe spod silniejszych?).

Wydaje się jednak, że metody półempiryczne mogą być bardzo

pożyteczne przy badaniach nie tyle ilościowych, co jakościowych, a więc tam, gdzie chce się prześledzić kierunki zmian pewnych parametrów (takich jak np. energie przejść czy gęstości elektro- nowe) w szeregu podobnych strukturalnie związków. Zwłaszcza w przypadku występowania jakichś specyficznych własności, wyraź- nie zaznaczonych w danej grupie molekuł i przy ich jednoczesnym braku w strukturach podobnych należy spodziewać się, że różnice te będą reprodukowane przez odpowiednie obliczenia.

Ciekawym przykładem związków, wykazujących w stanach wzbudzonych silne anomalie są protonowane dwuazyny zawierające atomy azotu w pozycji para: chinoksalina (1,4-dwuazanaftalen, Q) 1,4-dwuazafenantren (1,4-DAF) czy też 1,4-dwuazatrójfenylen (1,4-DATF). Związki te wykazują niezwykle silny wzrost zasado- wości przy wzbudzeniu do pierwszego stanu singletowego ( $S_1$ ) bądź tripletowego ( $T_1$ )<sup>12-14/</sup>. Dla przykładu: zmiany  $pK_a$  reakcji:



wynoszą dla cząsteczki 1,4-DAF: +10.1 ( $S_1$ ) oraz +5.5 ( $T_1$ ). Natomiast dla izomerycznej, "normalnej" struktury 1,7-DAF wartości te są równe odpowiednio: +4.2 oraz +1.0<sup>14/</sup>.

Następną cechą charakterystyczną dla struktur para jest wyraźny spadek własności promienistych zarówno w  $S_1$ , jak i  $T_1$ , towarzyszący pierwszemu i drugiemu przyłączeniu protonu.

Istnieje jeszcze inny objaw "anomalnego" zachowania 1,4-dwu- azyn. Parametr D, związany z rozszczepieniem stanów tripletowych w zerowym polu magnetycznym, wyraźnie maleje po przejściu od roz- puszczalnika nieprotocznego do protocznego. Tymczasem, korelując wartości parametru D z wzajemną odległością stanów  $T_1(\pi, \pi^*)$  i  $T_2(n, \pi^*)$ , należałoby oczekiwać rezultatu wręcz przeciwnego<sup>15/</sup>.

W pracach Chodkowskiej, Grabowskiej i Herbicha<sup>16-17/</sup> podany został model tłumaczący powyższe anomalie. Ogromne zmiany  $pK_a$



w stanach wzbudzonych sugerują istotny wzrost gęstości elektrowej na protonowanym asocie w stosunku do stanu podstawowego. Powoduje to zmianę hybrydyzacji—od  $sp^2$  w kierunku  $sp^3$ , co prowadzi do odkształcenia protonowanych struktur od planarności. Stany  $(\pi, \pi^*)$ ,  $(n, \pi^*)$  i  $(\sigma, \pi^*)$  przestają być separowalne, a ich mieszanie staje się efektywniejsze. Nasuwa się tu analogia z tzw. regułami Walsh<sup>18/</sup>, które przewidują, że wzrost liczby elektronów w szeregu molekuł o podobnej budowie orbitali molekularnych powodować może utratę liniowości czy też planarności.

Na gruncie tego modelu srosumiały jest wzrost szybkości stałych depopulacji bezpromienistej (rosną osynniki Francka—Condona). Należy spodziewać się, że również wiązanie wodorowe w stanie wzbudzonym nie leży w płaszczyźnie molekuly. Tłumaczy to z kolei spadek wartości parametru D wskutek silniejszego oddziaływania wibronowego w strukturze swiąsanej wodorowo (nieplanarnej w  $T_1$ ) pomiędzy stanami, które nie mają już "czystego" charakteru  $(\pi, \pi^*)$  czy też  $(n, \pi^*)$ . Utrata symetrii, powodująca wzrost oddziaływania, kompensuje z nadwyżką efekt swiąsany ze swiększeniem odległości pomiędzy stanami  $(\pi, \pi^*)$  i  $(n, \pi^*)$  (określonymi tak w stosunku do stanu podstawowego).

Łatwo zauważyć dwie cechy wspólne dla atomów azotu we wszystkich "anomalnych" dwuazynach:

- a/ znajdują się one w jednym pierścieniu
- b/ leżą w pozycji para

Bardzo istotna wydaje się odpowiedź na pytanie: która z powyższych własności determinuje specyficzność struktury?

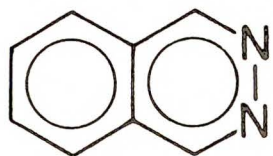
W niniejszej pracy próbowano rozwiązać ten problem przez sbadanie własności odpowiednio dobranych swiąsków modelowych. Sięgnięto do molekuł posiadających atomy azotu w pozycji orto. Wyeliminowano w ten sposób własność b/, zachowując jednocześnie a/.

Zbadano następujące cząsteczki (patrz rys. I-1): ftalasyne (2,3-dwuazanaftalen, F), 2,3-dwuazafenantren (2,3-DAF), 5,6-dwuazafenantren (5,6-DAF) oraz ich formy protonowane. Wszystkie te struktury mają taką samą, bądź też bardzo podobną symetrię, co ich "anomalne" odpowiedniki para. Szczególnie pouczające wydawało się porównanie ftalasyne i chinoksaliny-izomerycznych związków o tej samej symetrii  $C_{2v}$ . Warto zaznaczyć, że monokation chinoksaliny jest jak do tej pory najlepiej przebadaną "anomalną" strukturą<sup>17/</sup>.

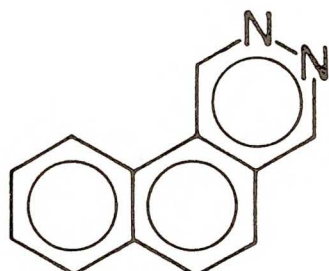
Cząsteczka 5,6-DAF badana już była stosunkowo intensywnie. Jednakże wyniki poszczególnych autorów różnią się między sobą, czasem w sposób zasadniczy.

Widma absorpcji w temperaturze pokojowej zmierzali Badger i Walker<sup>19/</sup> w cykloheksanie i w etanolu, a także Kreidler<sup>20/</sup> w kilkunastu rozpuszczalnikach o różnej polarności. Pierwszy wzbudzony stan singletowy ma niezależnie od rozpuszczalnika charakter  $(n, \pi^*)$ . Natomiast pierwszy stan tripletowy jest typu  $(\pi, \pi^*)$ , co wynika z pomiarów absorpcji  $T_1 \leftarrow S_0$  w monokryształe 5,6-DAF w temperaturze 4.2 K dokonanych przez Hochstrassera i Marsacco<sup>21/</sup>. Autorzy ci sugerują także, że bardzo blisko ( $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ ) stanu  $T_1$  znajduje się stan o charakterze  $^3(n, \pi^*)$ .

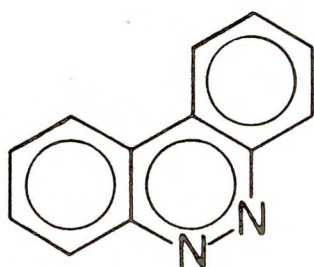
Fluorescencja 5,6-DAF została wykryta przez Lipperta<sup>22-23/</sup> zarówno w etanolu jak i w rozpuszczalniku niepolarnym. Z uwagi na jej dość nieswykłe własności, zajmowało się nią wielu autorów. Maksimum emisji oraz jej kształt w temperaturze pokojowej pozostają niesmienne niezależnie od rozpuszczalnika<sup>20,23-24/</sup>. Natomiast w rozpuszczalnikach protycznych intensywność fluorescencji początkowo rośnie, a następnie maleje z obniżaniem temperatury.



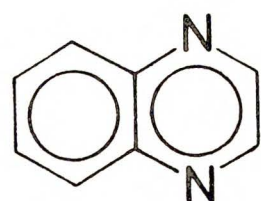
Ftalazyna (2,3-dwuzanaftalen, F)



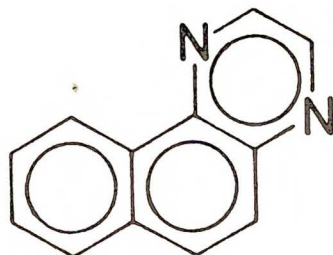
2,3-dwuzafenantren  
(2,3-DAF)



5,6-dwuzafenantren  
(5,6-DAF)



Chinoksalina  
(1,4-dwuzanaftalen, Q)



1,4-dwuzafenantren  
(1,4-DAF)

Rys. I-1. Badane cząsteczki oraz ich para-izomery.

Effekt ten, zdaniem Rawa i Bisla<sup>25/</sup>, spowodowany jest przez tworzenie w stanie podstawowym wiązania wodorowego, które w wyższych temperaturach ulega zerwaniu w stanie wzbudzonym. Przy obniżaniu temperatury (zwiększaniu lepkości rozpuszczalnika) zerwanie wiązania staje się niemożliwe. Cząsteczka związana wodorowo ma niższą symetrię, a stan  $S_1$  depopulowany jest bardziej intensywnie przez przejścia bezpromieniste. Kanałem dezaktywacji ma być tutaj przejście międzysystemowe. Na rzecz tego przemawiają jednakowe wydajności kwantowe fluorescencji 5,6-DAF i perdeuterowanego 5,6-DAF w temperaturze pokojowej.

Sprawa fosforescencji 5,6-DAF budzi szereg kontrowersji. Lippert<sup>23/</sup> doniósł o jej istnieniu zarówno w etanolu, jak i w niepolarnym szklawie metylecykloheksan-izopentan (3:1). Dewey i Hadley<sup>26/</sup> widzieli emisję w szklawie butanol-izopentan (1:2) dopiero po dodaniu 10% bromku propylu. Ich wyniki zostały z kolei zakwestionowane przez Lina i Stikeleathera<sup>27/</sup>, którzy stwierdzili, że obserwowana przez Deweya i Hadleya emisja pochodziła od obecnych w rozpuszczalniku zanieczyszczeń. Lin i Stikeleather otrzymali natomiast fosforescencję po dodaniu do rozpuszczalnika niepolarnego (izopentan lub cykloheksan) silnie protycznych alkoholi fluorowanych - 1,1,1,3,3,3-heksafluoropropanolu-2 lub 2,2,2-trójfluoroetanolu.

Również Basara<sup>28/</sup> w swojej pracy poświęconej widnom Szel-skiego niektórych fenantrolin donosi o obserwowaniu fosforescencji 5,6-DAF dopiero po dodaniu do alkoholowego roztworu 10% obj.  $CCl_4$ .

Niezależnie od powyższych rozbieżności, bardzo niska wydajność kwantowa fosforescencji 5,6-DAF jest faktem. Przyczyna tego upatrywana jest<sup>21/</sup> w szybkiej dezaktywacji bezpromienistej stanu  $T_1$ , spowodowanej przez pseudoeffekt Jahn-Tellera (silne oddziaływanie bliskoleżących stanów  $T_1 (\pi, \pi^*)$  i  $T_2 (n, \pi^*)$ ).

Wiele sporów wzbudziła także sprawa stałej szybkości przejścia międzysystemowego  $S_1(n, \pi^*) - T_1(\pi, \pi^*)$ , której wartość, zgodnie z regułą El-Sayeda, powinna być znaczna. Dewey i Hadley szacują tę wartość jako najwyżej trzy razy większą niż w fenantrenie. Doprowadziło to nawet Asumiego<sup>29/</sup> do polemiki z regułą El-Sayeda. Jednakże, jak już wspomniano, praca Deweya i Hadleya opiera się prawdopodobnie na obserwacji emisji zanieczyszczeń. Niezależnie od tego jednak, znając czas życia fluorescencji, oszacować można górną wartość stałej szybkości przejścia międzysystemowego. Zgodnie z pomiarami Lina i Stikeleathera wynosi ona  $1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ , co zdaniem Shimakury i współpracowników<sup>30/</sup> jest wartością nieoczekiwanie małą. Aby to wytłumaczyć, zaproponowali oni model, w myśl którego w przypadku występowania pomiędzy  $S_1(n, \pi^*)$  a  $T_1(\pi, \pi^*)$  stanu pośredniego  $T_2(n, \pi^*)$  na wartość stałej szybkości przejścia międzysystemowego ( $k_{ISC}$ ) składają się cztery człony, z których dwa mogą się wzajemnie kasować. Dlatego też otrzymujemy w przypadku 5,6-DAF stosunkowo małą wartość  $k_{ISC}$ .

Cząsteczkę 5,6-DAF omawia także szereg prac dotyczących: zmiany momentu dipolowego w stanie wzbudzonym  $S_1$ <sup>31/</sup>, widm Sspol-  
skiego<sup>32/</sup>, dimeryzacji w stanie podstawowym<sup>33/</sup>, widm spektrosko-  
pii fotoelektronowej<sup>34/</sup>.

Podobnie jak w 5,6-DAF, najniższy stan singletowy cząsteczeki ftalazyny ma charakter  $(n, \pi^*)$  niezależnie od rozpuszczalnika. Widma absorpcji mierzone były po raz pierwszy przez Hirta, Kinga i Cavagnola<sup>35/</sup> w cykloheksanie, etanolu i wodzie. Hochstrasser i Marzacco<sup>36/</sup> postulowali na podstawie absorpcji w 4.2 K w mono-  
kryształach ftalazyny oraz ftalazyny jako gościa w naftalenie, istnienie dwóch najniższych wzbudzonych stanów singletowych typu  $(n, \pi^*)$ , o tej samej symetrii  $A_2$ . Jednakże Hochstrasser i Wiersma<sup>37/</sup> zmierzili następnie zmianę momentu dipolowego przy wzb-

dsaniu do obu hipotetycznych stanów, otrzymując identyczne wartości zmian momentu dipolowego. Wynioskowali stąd, że oba przejścia odpowiadają temu samemu stanowi. Natomiast energię  $\sim 1700\text{cm}^{-1}$ , uważaną poprzednio za odległość  $S_1 - S_2$  przypisali teraz drganiu całkowicie symetrycznemu. Autorzy ci uważają, że jest to drganie rozciągające N - N, które ze względu na zmiany odległości pomiędzy atomami azotu w stanie wzbudzonym  $^1(n, \pi^*)$  daje bardzo duży czynnik Franck-Condonowski dla przejść bezpromienistych do stanu podstawowego. Tłumaczyłoby to ich zdaniem fakt nieszaobserwowania dotychczas fluorescencji ftalazyny.

Inną, chyba bardziej prawdopodobną przyczyną wydaje się być bardzo efektywna depopulacja bezpromienista do tripletu. Alvarez i Hadley<sup>38/</sup> otrzymali z pomiarów absorpcji triplet-triplet wydajność przejścia międzysystemowego sblizoną do jedności. Podobne rezultaty dała praca Baby i współpracowników<sup>39/</sup>, którzy, sensybilizując fosforescencję naftalenu przez przeniesienie energii z tripletu ftalazyny, stwierdzili, że wydajność przejścia międzysystemowego tej ostatniej jest nie mniejsza niż 0.7.

Przeprowadzone niedawno przez Michla i współpracowników<sup>40/</sup> badania magnetycznego dichroizmu kołowego dowodzą, że poniżej pierwszego przejścia  $^1(\pi, \pi^*)$  leżą jednak dwa stany  $^1(n, \pi^*)$ . Zgodne z tym są także rezultaty obliczeń kwantowo-chemicznych metodami RHT<sup>41/</sup>, INDO<sup>42/</sup> oraz CNDO/S (niniejsza praca, patrz rozdział III-2).

Fosforescencję ftalazyny zauważyli po raz pierwszy Müller i Dörr<sup>43/</sup>. Następnie badali ją Lim i Stanislaus<sup>44-45/</sup> oraz Baba i współpracownicy<sup>46/</sup>. Stwierdzono, że emitujący triplet jest typu  $(\pi, \pi^*)$ , jednakże bardzo blisko znajduje się poziom  $^3(n, \pi^*)$ . Świadomy o tym silny wzrost wydajności kwantowej emisji w roztworach polarnych, a także dodatnia polaryzacja pasma 0-0 w

stosunku do wzbudzenia typu  $(\pi, \pi^*)$ . Kształt krzywej polaryzacji fosforescencji wskazuje, zdaniem Baby<sup>46/</sup>, na udział w przejściu międzysystemowym drugorzędowych mechanizmów sprzężenia wibrono-wo-spinowo-orbitalnego. Wymaga to udziału niecałkowicie symetrycznego drgania posapłaszczyznowego. Niestety, rozmyta struktura fosforescencji uniemożliwia analizę oscylacyjną.

Ftalasyna badana była także metodą spektroskopii fotoelektronowej<sup>47/</sup>. Pierwsze pasmo odpowiada usunięciu elektronu z orbitalu n. Różnica pomiędzy dwoma pierwszymi potencjałami jonizacji n-elektronów wynosi 1.9 eV i jest mniejsza niż dla 5,6-DAF (2.55 eV,<sup>34/</sup>). Silniejsze oddziaływanie pomiędzy orbitalami n w 5,6-DAF korelować można z mniejszą odległością pomiędzy atomami azotu w tej cząsteczce (1.29 Å,<sup>48/</sup>) w stosunku do ftalasyzny (1.37 Å<sup>49/</sup>).

Bardzo słabo sbadana była do tej pory molekula 2,3-dwuazafenantrenu. Perkampus, Blum i Knop<sup>50/</sup> zmierzali jej widmo absorpcji w n-heptanie i w metanolu. Ci sami autorzy obserwowali także fosforescencję 2,3-DAF w szklawie eter-etanol (1:1)<sup>51/</sup>. Na podstawie krzywych polaryzacji wzbudzenia fosforescencji przypisali stanowi  $S_1$  charakter  $(n, \pi^*)$ . Nie zauważyli natomiast fluorescencji.

Obliczenia kwantowo-chemiczne uwzględniające wszystkie elektrony walencyjne są dla powyższych dwuazyn trudne z uwagi na duże rozmiary molekuli i dlatego nie ma ich dotąd zbyt wiele. Ridley i Zerner<sup>42/</sup> zastosowali metodę INDO do policzenia energii przejść i siły oscylatora dla stanów singletowych kilku azanaftalenów, w tym ftalasyzny, otrzymując niezłą zgodność z eksperymentem. Jaffé i Masmanidis<sup>52/</sup> obliczali metodą CNDO/S położenia

stanów tripletowych m.in. ftalazyny. Jednakże otrzymany przes nich najniższy poziom tripletowy typu  $(n, \pi^*)$  leży o około 1 eV ponad  $T_1(\pi, \pi^*)$ , gdy tymczasem omówione powyżej dane eksperymentalne sugerują bliskość tych stanów.

Również metodą CNDO/S liczone były położenia wzbudzonych stanów singletowych osąsteoski 2,3-DAF w cytowanej już pracy Perkampusa i współpracowników<sup>51/</sup>. Otrzymana teoretycznie kolejność pierwszych dwóch stanów wzbudzonych jest odwrotna w stosunku do eksperymentu. Wydaje się jednak, także na podstawie wyników niniejszej pracy, że autorzy ci eksperymentalnie źle ulokowali położenie stanu  $^1(n, \pi^*)$ . Uwzględnienie tego faktu prowadzi do dobrej zgodności teorii z doświadczeniem.

Wzbudzone stany singletowe 5,6-DAF obliczane były jak dotąd tylko metodą PPP<sup>24,53/</sup>. Na uwagę zasługuje praca Sundboma<sup>54/</sup>, który w schemacie PPP uwzględnił także niewiążące elektrony atomów azotu. Parametryzacja metody wykorzystywała wartości potencjałów jonizacji i przejść elektronowych  $(n, \pi^*)$  pirydyny i dwuazabenzenów. Otrzymano energie stanów wzbudzonych typu  $(\pi, \pi^*)$  i  $(n, \pi^*)$  między innymi dla ftalazyny i 5,6-DAF. Wyniki dość dobrze zgadzają się z danymi doświadczalnymi.

Z wyjątkiem pracy Dörre i współpracowników<sup>24/</sup>, w której stosowano metodę PPP w celu obliczenia najniższych stanów  $(\pi, \pi^*)$  dla 5,6-DAFH<sup>+</sup>, brak dotychczas publikacji kwantowo-chemicznych dotyczących protonowanych form omawianych dwuazyn.

Celem niniejszej pracy była próba znalezienia tych cech dwuazyn, które determinować mogą anomalne zachowanie w stanach wzbudzonych. Zbadano własności fotofizyczne powyższych molekuł i ich form protonowanych oraz porównano te struktury z "anomalnymi" isomerami para. Zmierzono widma absorpcji i emisji w



zakresie 77-293 K. Otrzymano wartości wydajności kwantowych i czasów życia fluorescencji i fosforescencji. Zbadano krzywe polaryzacji oraz polaryzacji wzbudzenia fluorescencji i fosforescencji.

Na podstawie widm obliczono smiany  $pK_a^I$  i  $pK_a^{II}$  przy wzbudzeniu do  $S_1$  i  $T_1$ . Nie znane dotąd wartości stałych równowagi w stanie podstawowym otrzymano metodą spektrofotometryczną.

Oszacowano także wartości stałych depopulacji promienistej i bezpromienistej stanów  $S_1$  i  $T_1$ .

Stany tripletowe badano również metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Otrzymano wartości parametrów rozszczepienia w polu zerowym: D i E.

Próbowano korelować wyniki doświadczalne z rezultatami obliczeń półempirycznych. W celu otrzymania energii singletowych stanów wzbudzonych posłużono się metodą CNDO/S. Natomiast gęstości elektronowe w stanie podstawowym i w stanach wzbudzonych liczone metodą INDO z parametryzacją Chejneckiego i Lipińskiego<sup>55</sup>.

Metodykę badań doświadczalnych, parametry widmowe, smiany stałych równowagi, analizę kinetyczną oraz rezultaty otrzymane metodą EPR przedstawiono w rozdziale II.

Rozdział III omawia metodykę i wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych.

Dyskusja oraz wnioski zawarte są w rozdziale IV.

## II. WYNIKI BADAŃ SPEKTROSKOPOWYCH

### II-1. METODYKA POMIARÓW

Ftalazynę (Aldrich) oczyszczono przez krystalizację z etanolu, a następnie kilkakrotną sublimację pod próżnią.

Próbka 5,6-DAF nie wymagała, poza sublimacją, dalszego oczyszczenia.

2,3-DAF syntetyzowany został w Instytucie Podstawowych Problemów Chemii Uniwersytetu Warszawskiego według procedury opisanej w <sup>56/</sup>. Produkt krystalizowano z mieszaniny: benzenu:heksan (1:1), po czym sublimowano.

Czystość próbek badano metodami spektroskopowymi i chromatografii cienkowarstwowej. Zmierzono również temperatury topnienia. Podaje je tabela II-1-1.

Tabela II-1-1. Temperatury topnienia badanych związków

Substancja	Zmierzona temperatura topnienia [°C]	Wartość literaturowa [°C]
F	90.4-90.6	90-91 <sup>57/</sup>
5,6-DAF	158.3-158.5	158.2 <sup>58/</sup>
2,3-DAF	117-117.2	115-117 <sup>59/</sup> 122-123 <sup>56/</sup>

Metanol, etanol i propanol wytrąsane były przez 24 godz. z węglem aktywnym, a następnie destylowane.

0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck) oraz stężony H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> os.d.a. (Polskie Odczynniki Chemiczne) stosowane były bez dalszego oczyszczenia.

Widma absorpcji w temperaturze pokojowej mierzone są pomocą

spektrofotometru SPECORD UV VIS. Natomiast pomiarów absorpcji niskotemperaturowej, widm luminescencji, wzbudzenia i polaryzacji dokonywano przy użyciu spektrofluorometru J. Jasnego<sup>60/</sup>.

Widma emisji otrzymywano jako widma kwantowe:  $I=f(\lambda)$ , skorygowane na czułość spektralną aparatury. Przed każdą serią eksperymentów kontrolowano luminescencję rozpuszczalników.

Czasy życia fluorescencji badano metodą próbkowania. Do wzbudzenia stosowano laser azotowy ( $\lambda=337.1$  nm, energia impulsu  $\sim 1$  mJ, szerokość połówkowa  $\sim 3$  ns). Dekonwolucji krzywej zaniku i sygnału laserowego dokonywano przy użyciu procedury numerycznej.

Czasy życia fosforescencji obliczano z krzywych zaniku zapisywanych na rejestratorze przebiegów zmiennych "Transient recorder" DL 905 Datalab.

Wydażności kwantowe emisji mierzono stosując jako wzorzec roztwór siarczanu chininy w 0.1 N  $H_2SO_4$  ( $\varphi_{fl}=0.51$ <sup>61/</sup>).

Pomiary metodą EPR przeprowadzono na spektrometrze JEOL JES-ME 3X na pasmo X z modulacją pola równą 100 kHz. Użyto wnęki rezonansowej o modzie  $TE_{011}$ . Wartości natężenia pola otrzymywano za pomocą magnetometru protonowego MJ 106. Stosowano ciągle wzbudzanie próbki lampą wysokociśnieniową HBO-200.

Momenty dipolowe w stanie podstawowym wyznaczono ekstrapolacyjną metodą Hederstrandta<sup>62/</sup>, dzięki uprzejmości mgr G. Bałakier. Jako rozpuszczalnik stosowano benzen w 293 K. Natomiast zmianę momentu dipolowego molekuly 2,3-DAF po wzbudzeniu do  $S_1$  zmierzono badając przesunięcia maksimów widm absorpcji i fluorescencji w różnych rozpuszczalnikach, a następnie stosując wzór Lipperta<sup>63/</sup>.

## II-2. WIDMA ABSORPCJI I LUMINESCENCJI

Widma absorpcji, luminescencji, polaryzacji emisji oraz polaryzacji wzbudzenia pokazane są na rysunkach II-2-1/3. Przyjęte następujące oznaczenia: (—) — widmo absorpcji; (----) — widmo fluorescencji; (.....) — widmo fosforescencji; (.....) — widmo polaryzacji emisji; (□□□□) — widmo polaryzacji wzbudzenia fluorescencji; (△△△) — widmo polaryzacji wzbudzenia fosforescencji. Strzałkami oznaczone miejsca, w których odbierane widma polaryzacji wzbudzenia, bądź też wzbudzane widma polaryzacji emisji.

Intensywność widm emisji przedstawiono w jednostkach względnych (wysokość normalizowano do maksimum pierwszego wydzielonego pasma absorpcji).

Zmierzone także widma wzbudzenia fluorescencji i fosforescencji, nie pokazane na rysunkach. Ich kształt zgodny jest w sposób naderwajający z widmami absorpcji w tej samej temperaturze.

Ze względu na niską wartość  $pK_a^I$ , struktury podwójnie protonowane w stanie podstawowym ( $FH_2^{++}$  oraz 2,3- $DAFH_2^{++}$ ) mogą być otrzymane jedynie w przypadku zastosowania jako rozpuszczalnika stężonego  $H_2SO_4$  (nawet w tych warunkach nie powstaje jeszcze 5,6- $DAFH_2^{++}$ ). Niemożliwe okazały się pomiary polaryzacji oraz absorpcji niskotemperaturowej próbek rozpuszczonych w stężonym  $H_2SO_4$ . Dlatego też widmo wzbudzenia fosforescencji  $FH_2^{++}$  i 2,3- $DAFH_2^{++}$  porównywane z widmem absorpcji w temperaturze pokojowej.

Absorpcję i fluorescencję monokationu ftalaniny badano zarówno w roztworach kwasu siarkowego, jak i w środowisku bezwodnym, uzyskanym przez dodanie kwasu trójfluorooctowego do metylecykloheksanu. Identyfikacja widm w obu przypadkach dowodzi,

że pochodzą one od monokationu, a nie od mogących się tworzyć w środowisku wodnym hydratów<sup>93/</sup>.

W widmach absorpcji widoczne są pewne prawidłowości wspólne dla wszystkich badanych dwuasyn. Kolejne protonacje powodują przesunięcie nisko leżących pasm ( $\pi, \pi^*$ ) ku czerwieni, tak że już w pojedynczo protonowanych strukturach pierwszy obserwowany w absorpcji stan jest zawsze typu ( $\pi, \pi^*$ ). Przesunięciu batochromowemu towarzyszy wzrost siły oscylatora oraz rozmycie struktury pasm. Mimo to są one w dalszym ciągu możliwe do wydzielenia.

Cząsteczka ftalazyny (rys. II-2-1 oraz tab. II-2-1), jak już wspomniano we wstępie, wykazuje jedynie fosforescencję. Po przyłączeniu pierwszego protonu następuje wyraźny wzrost własności promienistych. Pojawia się fluorescencja, wydajność kwantowa i czas życia fosforescencji są dwukrotnie większe niż w formie neutralnej. Przy wzbudzeniu do stanu  $S_1(\pi, \pi^*)$  otrzymuje się dodatnią, wysoką wartość polaryzacji fluorescencji, co świadczy, że emisja zachodzi z tego stanu. Natomiast ujemnie spolaryzowane przejście 0-0 fosforescencji oraz jej stosunkowo długi (1.4 s) czas życia stanowią argument dla przypisania również pierwszemu stanowi tripletowemu charakteru ( $\pi, \pi^*$ ). Nastąpiła więc interkonwersja stanów  $^1(n, \pi^*)$  i  $^1(\pi, \pi^*)$  oraz rozseparowanie stanów  $^3(\pi, \pi^*)$  i  $^3(n, \pi^*)$ , leżących bardzo blisko w molekuale nieprotonowanej.

Kształt krzywej polaryzacji wzbudzenia fluorescencji - nagły spadek wartości polaryzacji przy wzbudzeniu powyżej  $32000 \text{ cm}^{-1}$  sugeruje obecność w tym rejonie innego poziomu elektronowego. Najbardziej prawdopodobne wydaje się ulokowanie w tym miejscu stanu  $^1(n, \pi^*)$ , bowiem maksimum drugiego z kolei przejścia  $^1(\pi, \pi^*)$  znajduje się dopiero przy około  $37000 \text{ cm}^{-1}$ . Przypomnieć należy, że w cząsteczce ftalazyny stan  $S_1(n, \pi^*)$  leży w okolicach

$30-31000 \text{ cm}^{-1}$ . Protonacja powodowałaby więc jedynie bardzo małą destabilizację tego stanu ( $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ ). Jest to rezultat dość nieskazitawo wobec znanego faktu silnego przesunięcia hipsochromowego przejść ( $n, \pi^*$ ) w rozpuszczalnikach protywnych. Obszerniejsza dyskusja tego problemu w połączeniu z wynikami obliczeń kwantowo chemicznych znajduje się w rozdziale III.

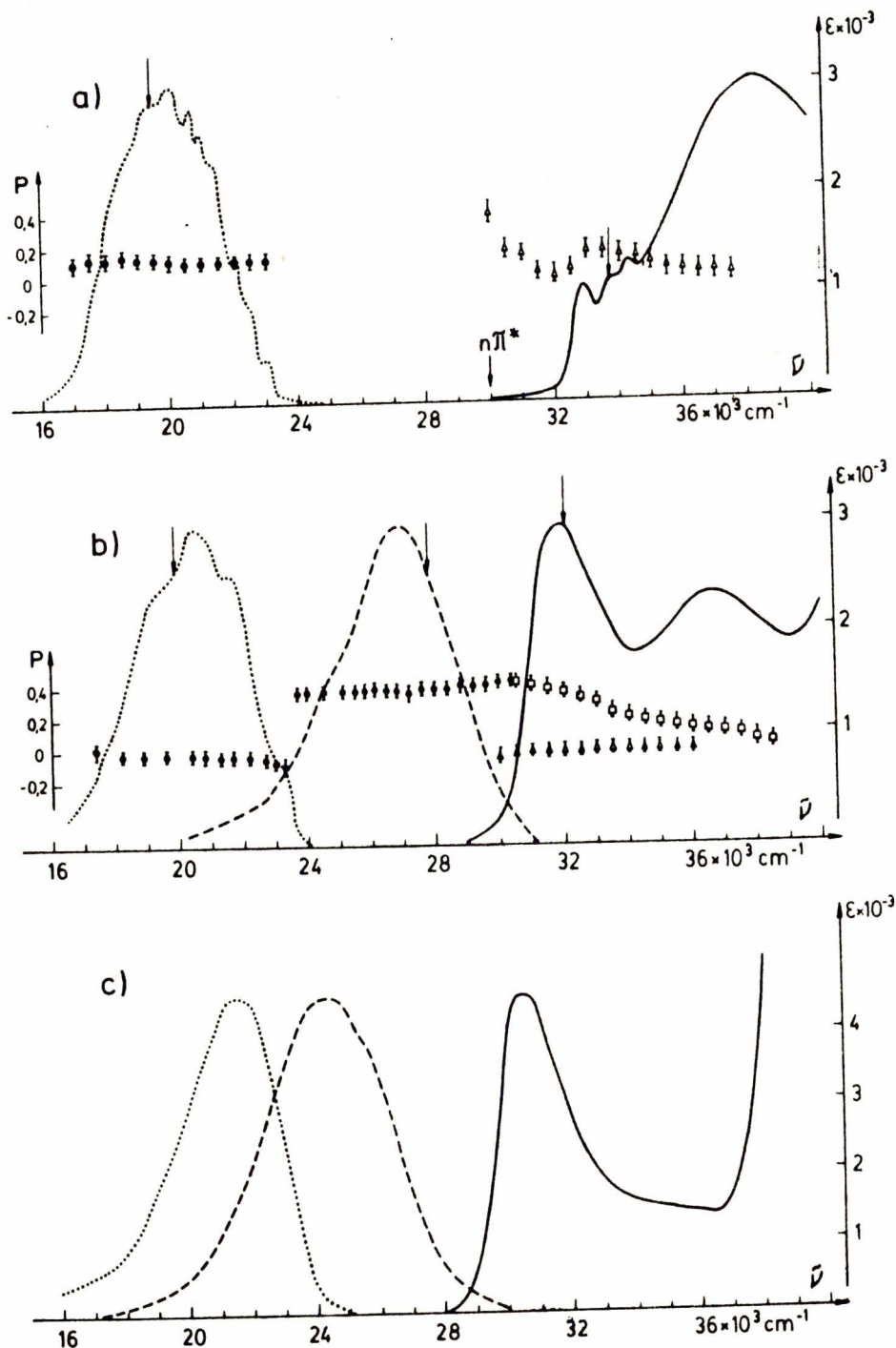
Przyłączenie drugiego protonu pociąga za sobą dalsze wzmocnienie własności promienistych. Wzrastają zarówno wydajności kwantowe, jak i czasy życia obu emisji.

Należy w tym miejscu przypomnieć, że "anomalna" struktura, paraizomer ftalazyny-chinoksalina wykazuje wręcz przeciwno własności spektroskopowe<sup>63/</sup>. Wydajności kwantowe emisji wyraźnie maleją w szeregu  $0 \rightarrow \text{QH}^+ \rightarrow \text{QH}_2^{++}$ .

Bardzo podobnie do ftalazyny zachowuje się druga z badanych w niniejszej pracy molekuł-2,3-DAF (rys. II-2-2, tab. II-2-2). Kolejnym protonacjom towarzyszy bardzo wyraźny wzrost wydajności kwantowych i czasów życia fluorescencji<sup>62</sup>. Wprawdzie wydajność kwantowa fosforescencji maleje, ale tłumaczyć to należy raczej zmniejszeniem wydajności tworzenia tripletu niż utratą własności promienistych. Wskazuje na to fakt, że wydajność kwantowa fosforescencji 2,3-DAFH<sup>+</sup> jest około 4 razy mniejsza niż w 2,3-DAF, natomiast czas życia wzrasta o 30%.

W przeciwieństwie do ftalazyny, cząsteczka 2,3-DAF fluoryzuje. Emisja ta przypomina kształtem fluorescencję macierzystego węglowodaru-fenantrenu. Również obliczona wartość stałej szybkości depopulacji promienistej stanu  $S_1$  (patrz tab. II-4-3)  $k_F^x = 2.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  zbliżona jest do odpowiedniej wielkości dla fenantrenu ( $2.1 \times 10^6$ ,<sup>64/</sup>). Wydaje się więc, że można przypisać stanowi  $S_1$  charakter ( $\pi, \pi^*$ ). Bardzo blisko tego stanu leży

<sup>62</sup> wyjątek stanowi 2,3-DAFH<sub>2</sub><sup>++</sup> w temperaturze pokojowej (patrz dalej)

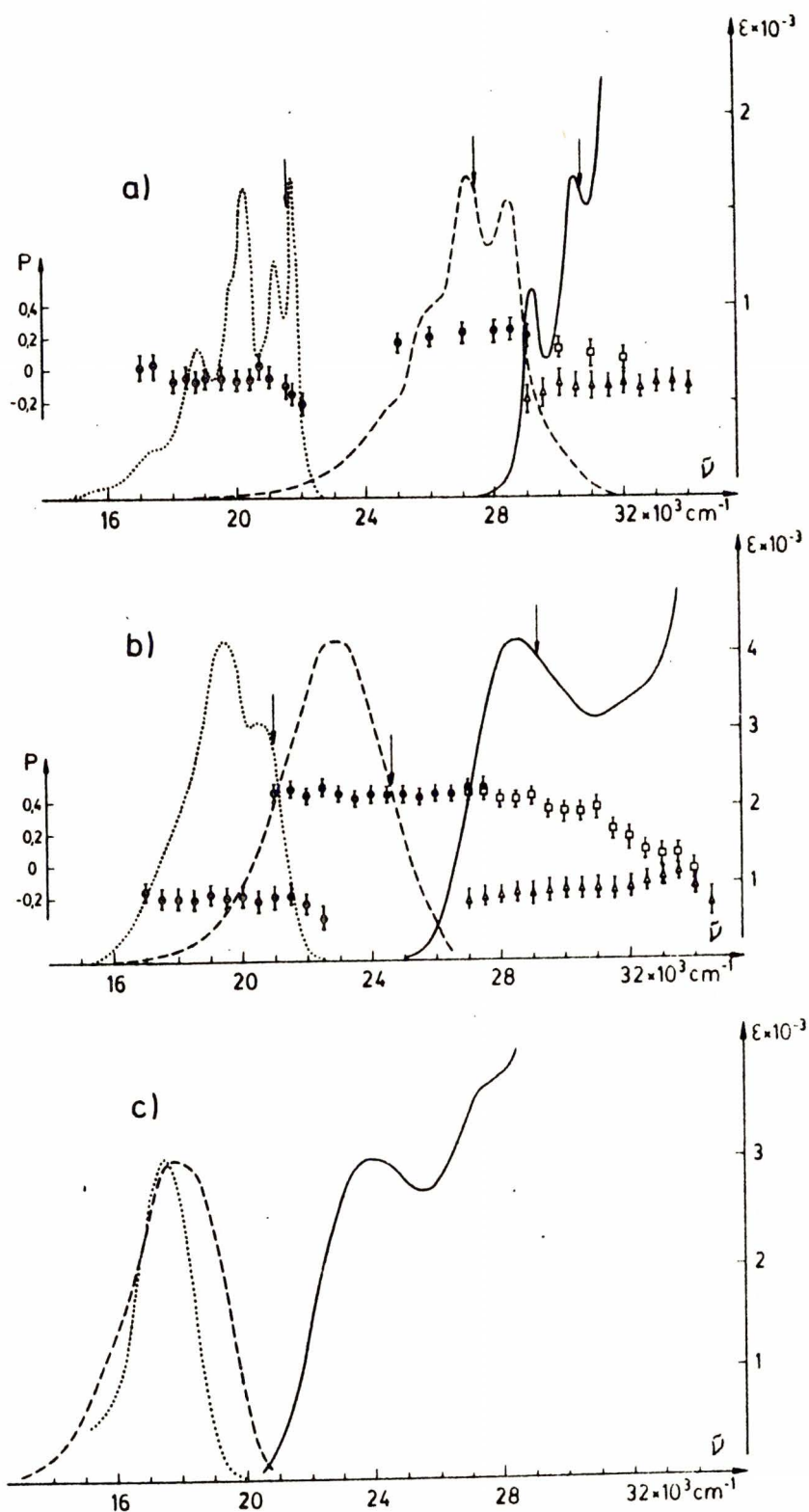


Rys. II-2-1. a) F w mieszaninie etanol:metanol (4:1):absorpcja (293 K) i fosforescencja (77 K); b)  $FH^+$  w mieszaninie  $H_2SO_4$ :n-propanol:etanol (1:8:1):absorpcja, fluorescencja (293 K), fosforescencja (77 K), widna polaryzacji (103 K); c)  $FH_2^{++}$  w stężonym  $H_2SO_4$ :absorpcja, fluorescencja (293 K), fosforescencja (77 K). Sposób oznaczenia widm omówiono na początku rozdziału II-2.

Tabela II-2-1. Wydajności kwantowe i czasy życia fluorescencji (fl) i fosforescencji (fs) ftalazyny oraz jej form protonowanych

	$\varphi_{fl}$	$\tau_{fl}$ [ns]	$\varphi_{fs}$	$\tau_{fs}$ [s]
	T=77 K			
F	-	-	0.08 <sup>44/</sup>	0.54 <sup>44/</sup>
FH <sup>+</sup>	0.025 <sub>±</sub> 0.05	1.0 <sub>±</sub> 0.2	0.15 <sub>±</sub> 0.05	1.40 <sub>±</sub> 0.15
	(293 K)			
	0.10 <sub>±</sub> 0.03	3.8 <sub>±</sub> 0.4		
	(77 K)			
FH <sub>2</sub> <sup>++</sup>	0.07 <sub>±</sub> 0.02	5.0 <sub>±</sub> 0.6	0.45 <sub>±</sub> 0.10	3.8 <sub>±</sub> 0.2
	(293 K)			
	0.16 <sub>±</sub> 0.05	8.3 <sub>±</sub> 1.0		
	(77 K)			





Rys. II-2-2. a) 2,3-DAF w mieszaninie etanol:metanol (4:1):  
 :absorpcja, fluorescencja (293 K), fosforescencja (77 K), widma  
 polaryzacji (93 K); b) 2,3-DAFH<sup>+</sup> w mieszaninie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:n-propanol:  
 :etanol (1:8:1): absorpcja, fluorescencja 293 K, fosforescen-  
 oja (77 K), widma polaryzacji (113 K); c) 2,3-DAFH<sub>2</sub><sup>+</sup> w stęś.  
 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: absorpcja, fluorescencja (293 K), fosforescencja (77 K).

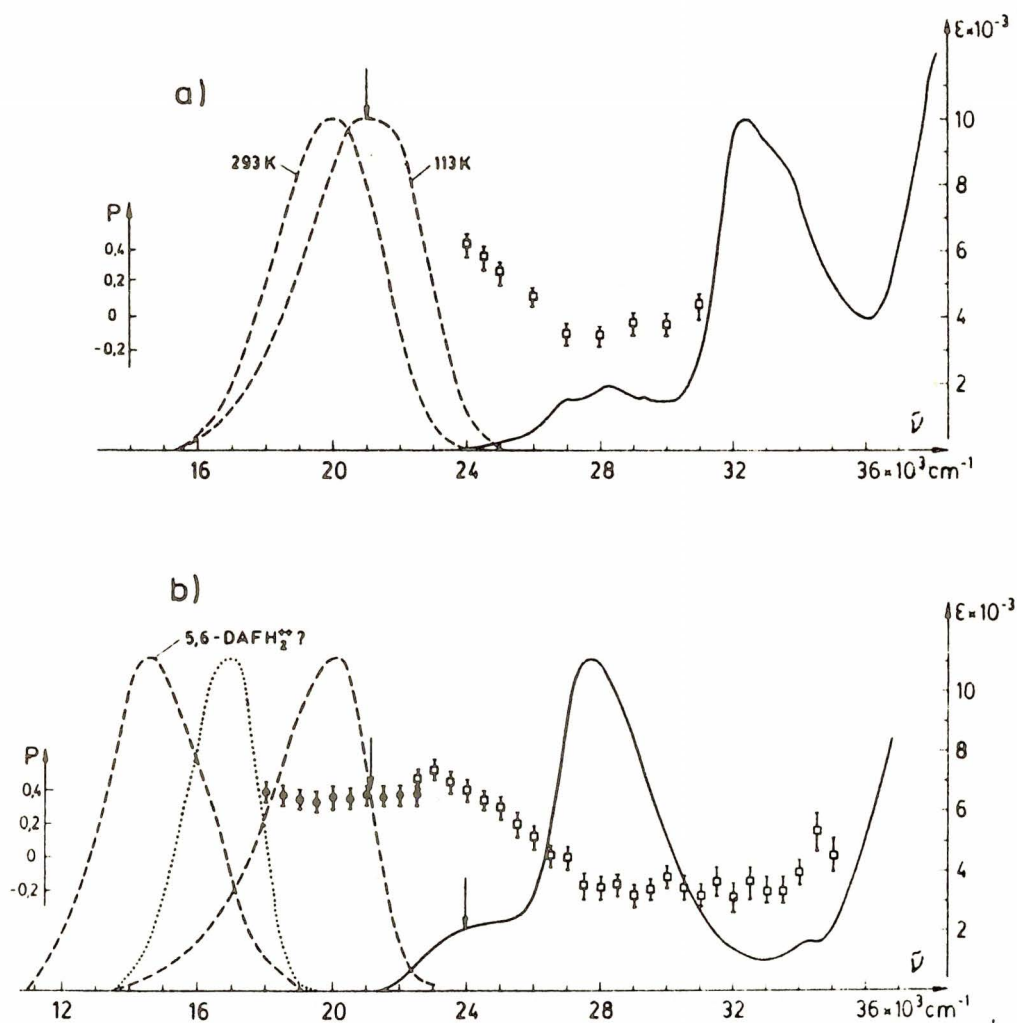
Tabela II-2-2. Wydajności kwantowe i czasy życia emisji 2,3-DAF oraz form protonowanych  
(oznaczenia jak w tabeli II-2-1)

	$\varphi_{fl}$	$\tau_{fl}$ [ns]	$\varphi_{fs}$ T=77 K	$\tau_{fs}$ [s]
2,3-DAF	$(4.3 \pm 0.8) \times 10^{-3}$ (293 K)	$1.4 \pm 0.3$	$0.13 \pm 0.03$	$2.4 \pm 0.2$
	$(1.7 \pm 0.5) \times 10^{-2}$ (77 K)	$6.5 \pm 1.5$		
2,3-DAFH <sup>+</sup>	$0.15 \pm 0.04$ (293 K)	$5.8 \pm 1.5$	$0.033 \pm 0.010$	$3.2 \pm 0.2$
	$0.26 \pm 0.05$ (77 K)	$11.0 \pm 1.5$		
2,3-DAFH <sub>2</sub> <sup>++</sup>	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-2}$ (293 K)	$4.5 \pm 1.0$	$(1.6 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	$0.65 \pm 0.10$
	$0.85 \pm 0.2$ (77 K)	$38.0 \pm 4.0$		

prawdopodobnie poziom  $^1(n, \pi^*)$ . Zaobserwowano bowiem, że przy przejściu od alkoholi do rozpuszczalników niepolarnych intensywność fluorescencji 2,3-DAF gwałtownie maleje. Przyczynę tego upatrywać należy w silnym, krytycznie zależnym od separacji energetycznej, oddziaływaniu wibronowym blisko leżących stanów  $^1(\pi, \pi^*)$  i  $^1(n, \pi^*)$ , które prowadzi do efektywnej dezaktywacji bezpromienistej<sup>1/</sup>.

Niestety, analiza krzywych polaryzacji wzbudzenia nie pozwala w tym przypadku na ułokowanie stanu  $^1(n, \pi^*)$ . Spadek wartości polaryzacji w miarę coraz wyższych energii wzbudzenia spowodowany może być bowiem przejściem do drugiego poziomu  $^1(\pi, \pi^*)$ . Natomiast analiza krzywej polaryzacji fosforescencji przy wzbudzeniu do  $S_1(\pi, \pi^*)$  (wyraźnie ujemnie spolaryzowane przejście 0-0) oraz wartość czasu życia fosforescencji (2.4 s) prowadzą do wniosku, że pierwszy stan tripletowy jest typu  $(\pi, \pi^*)$ .

Jak już wspomniano we wstępie, widmo fluorescencji cząsteczki 5,6-DAF (rys. i tab. II-2-3) zmienia się w dość ciekawy sposób przy obniżaniu temperatury. Intensywność emisji początkowo rośnie, a następnie maleje, czemu towarzyszy zmiana kształtu widma i przesunięcie maksimum w stronę wyższych energii. Zdaniem Rana<sup>25/</sup>, w temperaturze pokojowej emisja następuje po zerwaniu wiązania wodorowego, natomiast w niższych temperaturach, przy wzroście lepkości rozpuszczalnika, fluoruje forma swiązana wodorowo. Wyniki niniejszej pracy wydają się potwierdzać tę hipotezę. Zmierzone czasy życia fluorescencji w zakresie 113-293 K. W temperaturze pokojowej oraz w 113 K mamy do czynienia z pojedynczymi szczytami emisji. Natomiast w temperaturach pośrednich (143-173 K), w których następuje wyraźna zmiana kształtu pasma, otrzymuje się dwa różne czasy zaniku, w zależ-



**Rys. II-2-3. a) 5,6-DAF w etanolu: absorpcja (293 K), fluorescencja (293 i 113 K), widno polaryzacji wzbudzenia fluorescencji (113 K); b) 5,6-DAFH<sup>+</sup> w mieszaninie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:n-propanol:etanol (1:8:1): absorpcja, fluorescencja (293 K), fosforescencja (77 K), widna polaryzacji (113 K), domniemana fluorescencja 5,6-DAFH<sub>2</sub><sup>++</sup> (293 K).**

Tabela II-2-3. Wydajności kwantowe i czasy życia emisji 5,6-DAF oraz formy pojedynczo protonowanej (oznaczenia jak w tabeli II-2-1)

	$\varphi_{fl}$	$\tau_{fl}$ [ns]	$\varphi_{fs}$	$\tau_{fs}$ [s]
			T=77 K	
5,6-DAF	$(5.7 \pm 1.0) \times 10^{-3}$	$4.2 \pm 0.5$	—	—
	(293 K)			
	$(2.2 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$2.0 \pm 0.3$		
	(113 K)			
5,6-DAFH <sup>+</sup>	$(1.7 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	$9.5 \pm 1.5$	$(2.6 \pm 1.0) \times 10^{-4}$	$0.085 \pm 0.010$
	(293 K)			
	$(5.7 \pm 1.5) \times 10^{-2}$	$15.0 \pm 1.5$		
	(113 K)			

ności od energii badanego wycinka widma (tab. II-2-4). Dłuższy czas ( $\sim 4$  ns), mierzony w niskoenergetycznej części, wydaje się pochodzić od formy nie sziąsanej wodorowo, natomiast czas krótszy ( $\sim 2$  ns), otrzymany przy odbiorze w części krótkofalowej, przypisać należy zanikowi emisji struktur, w których nie dochodzi do zerwania wiązania wodorowego w stanie wzbudzonym. Mniejsza wydajność kwantowa fluorescencji molekuly sziąsanej wodorowo jest prawdopodobnie konsekwencją bliższej odległości stanów  $S_1(n, \pi^*)$  i  $S_2(\pi, \pi^*)$  niż w strukturze pozbawionej wiązania wodorowego. Kanałem dezaktywacji bespromienistej jest tu przypuszczalnie przejście międzysystemowe, ponieważ fluorescencja nie wykazuje efektu izotopowego (wydajność kwantowa nie zmienia się po sdeuterowaniu<sup>25/</sup>).

Tabela II-2-4. Czasy zaniku fluorescencji 5,6-DAF w propanolu mierzony w nisko i wysokoenergetycznej części widma

Temperatura [ K ]	Czas zaniku [ ns ]	
	$\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 18000 \text{ cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 22000 \text{ cm}^{-1}$
293		4.2
213		5.0
173		5.1
163	4.4	3.1
143	3.8	2.6
113	2.4	2.0

W formie pojedynczo protonowanej pojawia się fosforescencja, której nie obserwowano w molekule. Wydajność kwantowa fluorescencji 5,6-DAFH<sup>+</sup> jest wyższa niż w 5,6-DAF. Warto

zauważyć, że widma fluorescencji są równo cząsteczkami, jak i monokationu zajmują ten sam obszar spektralny, choć emisje te pochodzą z innych stanów -  $^1(n, \pi^*)$  w 5,6-DAF i  $^1(\pi, \pi^*)$  w 5,6-DAFH<sup>+</sup> (patrz krzywe polaryzacji na rys. II-2-3).

Druga protonacja 5,6-DAF okazała się niemożliwa do zrealizowania w stanie podstawowym, nawet w stężonym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zaobserwowano natomiast przy badaniu luminescencji w stężonym kwasie siarkowym pojawienie się obok "normalnej" fluorescencji monokationu nowego, skrajnie słabego długofalowego pasma emisji (rys. II-2-3). Można je przypisać fluorescencji dwukationu, powstającego w stanie wzbudzonego wskutek zwiększonej kwasowości formy 5,6-DAFH<sup>+</sup>. Bardzo trudno jest jednakże zidentyfikować bezpośrednio emitujące indywidualum. Tym niemniej położenie spektralne fluorescencji oraz to, że emisja ta nie występuje w samym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wskazują, iż pochodzi ona od dwukationu.

Reasumując wyniki tego rozdziału podkreślić należy, że wszystkie badane molekuly wykazują podobne własności emisyjne. Kolejne protonacje wzmagają w wyraźny sposób zdolności promieniste. Jest to zupełnie zrozumiałe na gruncie modelu, który zakłada, że protonacje wpływają destabilizująco na stany  $(n, \pi^*)$ , powodując "oczyszczanie" stanów  $(\pi, \pi^*)$ , co z kolei hamuje efektywność przejść bezpromienistych.

Równocześnie widać także, że wszystkie trzy ortodwuzyny zachowują się przeciwnie niż ich para-odpowiedniki. Z punktu widzenia własności widmowych nie mogą być więc uznane za "anomalne".

### II-3. RÓWNOWAGI KWASOWO-ZASADOWE

Korzystając z cyklu Förstera<sup>9/</sup> wyznaczono zmiany stałych równowagi reakcji:



przy wzbudzeniu do  $S_1$  i  $T_1$ . Stosowane wzór:

$$\Delta pK_a = pK_a^{\text{II}} - pK_a = \frac{h\nu_{0-0}}{kT \ln 10} (\tilde{\nu}_{0-0}^{\text{B}} - \tilde{\nu}_{0-0}^{\text{A}}) = 0.0021 (\tilde{\nu}_{0-0}^{\text{B}} - \tilde{\nu}_{0-0}^{\text{A}}).$$

Wyrażenie w nawiasie jest różnicą wartości energii przejść 0-0 w cząsteczce zasady i sprzężonego z nią kwasu.

Wyniki przedstawione w tabelach II-3-1/2. Energię przejścia 0-0 aproksymowane w następujący sposób:

a/ dla przejść  $S_0 \leftrightarrow S_1$  za  $\tilde{\nu}_{0-0}$  uważane energię odpowiadającą przecięciu się pierwszego pasma absorpcji i normalizowanego do niego pasma fluorescencji. Dla molekuly F znane jest tylko orientacyjne położenie pasma absorpcji  $S_1(n, \pi^*)$

b/ dla przejść  $S_0 \leftrightarrow T_1$  wliczamy  $\tilde{\nu}_{0-0}$  z położeniem pasma 0-0 w fluorescencji. W przypadku niestrukturowanej fluorescencji przybliżano  $\tilde{\nu}_{0-0}$  przez linie falewą odpowiadającą połowie wysokości widma emisji. Postępowanie to dało dobre wyniki przy badaniu cząsteczki 1,4-dwanatrójfenylenu<sup>66/</sup> - porównywane wartości zmian  $pK_a$  wyznaczone za pomocą dwóch różnych metod: z cyklu Förstera oraz z absorpcji triplet-triplet były zadowalająco zgodne.

Pominięcie absorpcji  $S_0 \leftrightarrow T_1$  i korzystanie przy określaniu  $\tilde{\nu}_{0-0}$  jedynie z widm fluorescencji, która w 77 K zachodzi z nierekrelaxowanego stanu Francka-Condona, wprowadza pewien błąd systematyczny. Ponieważ przy wyznaczaniu  $\Delta pK_a$  interesują nas jedynie różnice energii, błąd ten ulega jednakże częściowej kompensacji<sup>66/</sup>.



Tabela II-3-1. Wartości energii przejścia 0-0 badanych orto-dwuażyn oraz ich form protonowanych w stanach  $S_1(S)$  i  $T_1(T)$

		F		2,3-DAF		5,6-DAF	
		S	T	S	T	S	T
$\tilde{\nu}_{0-0} \times 10^{-3} [\text{cm}^{-1}]$	B	30.0	23.1±0.1	28.9±0.2	21.8±0.1	22.5±0.5	18.1±0.2 <sup>a/</sup>
	BH <sup>+</sup>	30.3±0.2	23.1±0.1	26.0±0.2	20.6±0.2	22.0±0.3	18.0±0.2
	BH <sub>2</sub> <sup>++</sup>	28.8±0.2	23.1±0.2	20.7±0.3	18.5±0.2	-	-

a/ przejście 0-0 fosforescencji w obecności alkoholi fluorowanych<sup>27/</sup>

Tabela II-3-2. Wartości stałych równowagi reakcji przyłączenia protonu w stanach  $S_0$ ,  $S_1$  i  $T_1$  badanych orto-dwuażyn.  $pK_G$  - stan podstawowy,  $pK_S$  - pierwszy wzbudzony stan singletowy,  $pK_T$  - pierwszy wzbudzony stan tripletowy

$K^{II}(B/BH^+); K^I(BH^+/BH_2^{++})$	F	2,3-DAF	5,6-DAF
$pK_G^{II}$	3.47 <sup>67/</sup>	3.30±0.05	2.2 <sup>68/</sup>
$\Delta pK_S^{II}$	-1 < $\Delta pK$ < 0	+5.8±0.8	~ 0
$pK_S^{II}$	2.47-3.47	9.1±0.9	~ 2.2
$\Delta pK_T^{II}$	0.0±0.4	+2.4±1.2	~ 0
$pK_T^{II}$	3.47±0.4	5.7±1.3	~ 2.2
$pK_G^I$	-7.0±1.0	-7.5±0.5	< -7.5
$\Delta pK_S^I$	+3.0±0.8	+10.6±1.0	> 0
$pK_S^I$	-4.0±1.8	+3.1±1.5	-
$\Delta pK_T^I$	0.0±0.6	+4.2±0.8	-
$pK_T^I$	-7.0±1.6	-3.3±1.3	-

Nie znane dotąd wartości stałych równowagi w stanie podstawowym ( $pK_G$ ) zmierzono zostały metodą spektrofotometryczną.

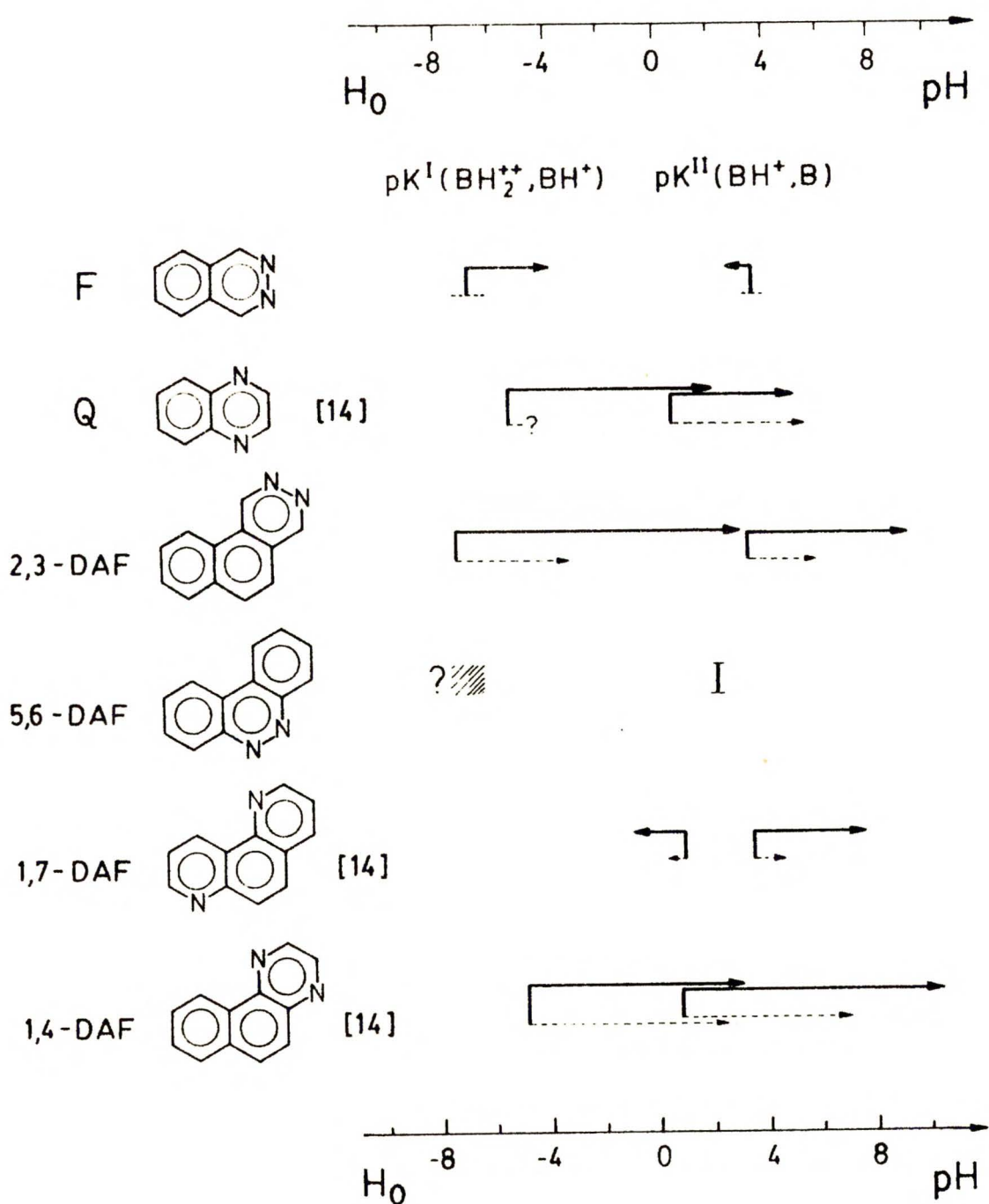
Rysunek II-3-1 przedstawia zmiany  $pK_G$  przy wzbudzeniu do  $S_1$  i  $T_1$  w badanych strukturach orto, a także w "anomalnych" moleku-  
lach chinoksaliny i 1,4-DAF oraz w "normalnym" 1,7-DAF. Zarówno ftalazyna, jak i 5,6-DAF zachowują praktycznie po wzbudzeniu wartość  $pK_G^{II}$ . W przypadku ftalazyny otrzymuje się ujemne  $\Delta pK_S^{II}$ . Jest to zrozumiałe, bowiem stan  $S_1$  ma charakter  $(n, \pi^*)$ , co oznacza spadek gęstości elektronowej na atomach azotu, a tym samym zmniejszenie zasadowości w stosunku do stanu podstawowego. Warto jednak zauważyć, że "anomalna" chinoksalina zachowuje się zupełnie inaczej ( $\Delta pK_S^{II} = +4.3$ ,  $\Delta pK_T^{II} = +4.5$ , <sup>12/</sup>), choć jej naj-  
niższe stany wzbudzone są tego samego typu orbitalnego co ftala-  
zyny ( $S_1(n, \pi^*)$  i  $T_1(\pi, \pi^*)$ ). Również wartość  $\Delta pK_S^I$  chinoksaliny (+7.7) jest znacznie większa niż ftalazyny (+3.0).

Zasadowość molekuly 2,3-DAF rośnie po wzbudzeniu do  $S_1$  i  $T_1$ . Przypomnijmy jednak (rozdz. II-2-2), że najniższy stan singletowy ma tutaj charakter  $(\pi, \pi^*)$ . W odróżnieniu od F czy 5,6-DAF należy więc spodziewać się nie spadku, a raczej wzrostu sumarycznej gęstości elektronowej na atomach azotu.

Wartości  $\Delta pK_S^{II}$  i  $\Delta pK_T^{II}$  w 2,3-DAF (+5.8, +2.4) są nieco większe niż w "normalnym" 1,7-DAF (+4.2, +1.0), wyraźnie natomiast mniejsze niż w "anomalnym" 1,4-DAF (+10.1, +5.5).

Zwraca natomiast uwagę bardzo wysoka wartość  $\Delta pK_S^I$  (+10.6), większa niż w chinoksalinie (+7.7) i 1,4-DAF (+8.5) i niewiele mniejsza niż w 1,4-DATF (+12). Zmiana stałej równowagi reakcji przyłączenia drugiego protonu do 2,3-DAF musi więc być uznana za anomalną. Natomiast zarówno ftalazyna, jak i 5,6-DAF zachowują się "normalnie" z punktu widzenia zmian  $pK_G$ .

Rys. II-3-1. Równowagi kwasowo-zasadowe wybranych dwuzapochodnych naftalenu i fenantrenu w stanach  $S_0$ ,  $S_1$  i  $T_1$ . Kreski pionowe oznaczają wartości  $pK_G$ . Zmiany  $pK_a$  w stanie  $S_1$  oznaczone linią ciągłą, w stanie  $T_1$  - linią przerywaną.



## II-4. ANALIZA KINETYCZNA DEPOPULACJI STANÓW $S_1$ I $T_1$

Wydaźności kwantowe ( $\varphi$ ) oraz czasy 2ycia ( $\tau$ ) fluorescencji i fosforescencji określone s2 przez znane zaleźności:

$$\varphi_{fl} = \frac{k_p^x}{k_p^x + k_{ISC} + k_{S_1}^{nr}}$$

$$\tau_{fl} = \frac{1}{k_p^x + k_{ISC} + k_{S_1}^{nr}}$$

$$\varphi_{fs} = \frac{k_p^x}{k_p^x + k_{T_1}^{nr}} \times \varphi_T$$

$$\tau_{fs} = \frac{1}{k_p^x + k_{T_1}^{nr}}$$

gdzie  $k_p^x$ ,  $k_p^r$  oznaczaj2 stałe depopulacji promienistej stanów  $S_1$  i  $T_1$ ;  $k_{ISC}$ ,  $k_{S_1}^{nr}$ ,  $k_{T_1}^{nr}$  - stałe depopulacji bezpromienistej tych poziomów, a  $\varphi_T$  jest wydaźnością przejścia mi2dzy systemowego  $S_1 \rightarrow T_1$ .

Korzystaj2c z powyższych wzorów, wyznaczyć moźna wartości wszystkich stałych depopulacji stanów  $S_1$  i  $T_1$ , jeźli znane s2  $\varphi_{fl}$ ,  $\tau_{fl}$ ,  $\varphi_{fs}$ ,  $\tau_{fs}$  i  $\varphi_T$ . W pracy niniejszej zamierzono wartości pierwszych czterech parametrów (podaj2 je tabele II-2-1/3). Niestety nie powiodły si2 próby określenia  $\varphi_T$  metod2 sensybilizowanej opóźnionej fluorescencji<sup>69/</sup>. Wartość ta była jedynie szacowana:

$$\varphi_{fs} \leq \varphi_T \leq 1 - \varphi_{fl}$$

Stosuj2c powyższ2 procedur2, moźna jedynie podać przedział moźliwych wartości stałych depopulacji (wyj2tek stanowi  $k_p^x$ , określona

przez relację:  $k_p^r = \frac{\varphi_{fl}}{\tau_{fl}}$ ). Ocena jest oczywiście tym dokładniejsza, im mniejszy możliwy zakres  $\varphi_T$ , tj. im wydajniejsze są obie emisje. Dlatego też zrezygnowano z podania wartości stałych dla 5,6-DAF i 5,6-DAFH<sup>+</sup> z powodu zbyt małych wydajności kwantowych fluorescencji i fosforescencji (patrz tab. II-2-3).

Tabela II-4-1 podaje wartości stałych depopulacji w cząsteczce ftalazyny i jej protonowanych formach. Dla porównania przytoczono dane dotyczące "anomalnej" struktury-monokationu chinoksaliny<sup>16/</sup>.

Tabela II-4-1. Stałe depopulacji promienistej i bezpromienistej stanów S<sub>1</sub> i T<sub>1</sub> ftalazyny i jej form protonowanych (T = 77 K) w porównaniu z QH<sup>+</sup>

Stała szybkości [s <sup>-1</sup> ]	F a/	FH <sup>+</sup>	FH <sub>2</sub> <sup>++</sup>	QH <sup>+</sup> 16/
$k_p^r \times 10^{-7}$	0.25	2.6	1.9	0.6
$k_{S_1}^{nr} \times 10^{-8}$	> 230	< 2.0	< 0.7	6.0
$k_{ISC} \times 10^{-8}$	> 2300	0.4-2.4	0.5-1.0	6.0
$k_p^r$	0.16	0.1-0.7	0.1-0.3	0.10
$k_{T_1}^{nr}$	1.69	< 0.6	< 0.1	8.83

$k_p^r, k_p^r$  - stałe depopulacji promienistej stanów S<sub>1</sub> i T<sub>1</sub>

$k_{S_1}^{nr}, k_{T_1}^{nr}$  - stałe depopulacji bezpromienistej stanów S<sub>1</sub> i T<sub>1</sub>

$k_{ISC}$  - stała przejścia międzysystemowego S<sub>1</sub> → T<sub>1</sub>

a/ przyjęto:  $\varphi_{fl} < 10^{-5}$ ;  $\varphi_T = 0.9^{38/}$

Widać, że kolejne protonacje nie wpływają w istotny sposób na wartości stałych promienistych  $k_p^r$  i  $k_{T_1}^{nr}$  (stała  $k_p^r$  dla F dotyczy poziomu  $^1(n, \pi^*)$ , dla  $FH^+$  i  $FH_2^{++}$  -  $^1(\pi, \pi^*)$ ). Obniżeniu ulegają natomiast wszystkie stałe bezpromieniste. Bardzo interesujące wydaje się porównanie wartości stałych w  $FH^+$  i  $QH^+$ . Depopulacja bezpromienista zachodzi znacznie efektywniej w  $QH^+$ , i to zarówno w  $S_1$ , jak i  $T_1$ ; wartości  $k_{S_1}^{nr}$  i  $k_{T_1}^{nr}$  są tu o rząd wielkości większe niż w  $FH^+$ , natomiast stałe promieniste są podobne.

Analiza kinetyczna stanów wzbudzonych molekuly 2,3-DAF i jej form protonowanych przedstawiona jest w tabeli II-4-2. Podobnie jak we ftalazynie, protonacja powoduje zmniejszenie wartości stałych depopulacji bezpromienistej;  $k_{ISC}$ ,  $k_{S_1}^{nr}$  i  $k_{T_1}^{nr}$  w 2,3-DAFH<sup>+</sup> są również mniejsze niż w  $QH^+$ .

Tabela II-4-2. Stałe depopulacji promienistej i bezpromienistej stanów  $S_1$  i  $T_1$  w cząsteczce 2,3-DAF i jej protonowanych formach  
(T = 77 K)

Stała szybkości [s <sup>-1</sup> ]	2,3-DAF	2,3-DAFH <sup>+</sup>	2,3-DAFH <sub>2</sub> <sup>++</sup>
$k_p^r \times 10^{-7}$	0.26	2.4	2.2
$k_{S_1}^{nr} \times 10^{-8}$	< 13.1	< 6.3	< 0.4
$k_{ISC} \times 10^{-8}$	2.0-15.1	0.3-6.7	0.004-0.4
$k_p^r$	0.06-0.42	0.01-0.31	0.02-1.54
$k_{T_1}^{nr}$	< 0.37	< 0.30	< 1.50

Znaczenie symboli - jak w tabeli II-4-1.

Inaczej niż we ftalazynie, fluorescencja wszystkich trzech form 2,3-DAF zachodzi z tego samego poziomu  $^1(\pi, \pi^*)$ . Stała depopulacji promienistej tego stanu wsrasta wyraźnie po przyłączeniu pierwszego protonu. Natomiast przyłączenie drugiego nie zmienia jej wartości, podobnie jak w  $FH^+$  i  $FH_2^{++}$ .

Choć pełna analiza kinetyczna molekuly 5,6-DAF nie była możliwa, z uwagi na bardzo szeroki zakres możliwych wartości  $\varphi_T$ , to i w tym przypadku należy spodziewać się analogii do F i 2,3-DAF. Wynika to z własności widmowych. Monokation 5,6-DAFH<sup>+</sup> fluoryzuje i fosforyzuje silniej niż neutralna cząsteczka. Stała  $k_F^x$  monokationu jest mniejsza niż w  $FH^+$ , a wydajności kwantowe fluorescencji są podobne. Wartość  $k_{S_1}^{RF}$  będzie więc nie większa niż w  $FH^+$ .

Oprócz przedstawionej powyżej analizy kinetycznej dokonano także porównania wartości stałych  $k_F^x$  obliczonych z czasów życia i wydajności kwantowych fluorescencji z wynikami otrzymanymi z całkowania pierwszego pasma absorpcji przy użyciu wzoru:<sup>70/</sup>

$$k_F^x = 2.88 \times 10^{-9} n^2 \langle \tilde{\nu}_{fl}^{-1} \rangle_{Av} \int \epsilon d \ln \tilde{\nu} ;$$

symbol Av oznacza wartość średnią, wyrażenia w nawiasie.

Rezultaty przedstawia tabela II-4-3. Widać dość dobrą zgodność wartości otrzymanych obiema metodami. Jest to, obok pomiarów polaryzacyjnych, jeszcze jeden dowód na to, że fluorescencja zachodzi z pierwszego widocznego w absorpcji stanu.

Zbliżone wartości  $k_F^x$  w 293 i 77 K dowodzą, że stałe promieniste badanych struktur nie zależą od temperatury. Wyjątkiem jest 2,3-DAFH<sub>2</sub><sup>++</sup>.

Wyniki analizy kinetycznej, podobnie jak omawiane dotąd inne własności dowodzą dobitnie, że ortodwuszyny zachowują się inaczej niż ich para-odpowiedniki. Wymownym przykładem jest porównanie  $FH^+$  i  $OH^+$ . W "anomalnym" monokationie chinoksaliny otrzymane



Tabela II-4-3. Porównanie stałych promienistych obliczonych z wzoru Stricklera-Berga z otrzymanymi doświadczalnie

	$k_{SB}^r \times 10^{-7} [s^{-1}]$	$k_{dośw} \times 10^{-7} [s^{-1}]$	
		293 K	77 K
F	0.25±0.1 a/	-	-
FH <sup>+</sup>	1.3±0.5	2.5±1.0	2.6±1.0
FH <sub>2</sub> <sup>++</sup>	2.9±0.9	1.4±0.6	1.9±0.8
2,3-DAF	- b/	0.31±0.1	0.26±0.1
2,3-DAFH <sup>+</sup>	3.1±0.9	2.6±0.8	2.4±0.8
2,3-DAFH <sub>2</sub> <sup>++</sup>	1.7±0.6	0.33±0.1	2.2±0.7
5,6-DAF	0.18±0.05 c/	0.14±0.05	0.11±0.05
5,6-DAFH <sup>+</sup>	- b/	0.18±0.07	0.37±0.12

a/ całkowanie pasma absorpcji w metylocykloheksanie; wartość stałej obliczona ze wzoru Bowena-Wokesa<sup>71/</sup>

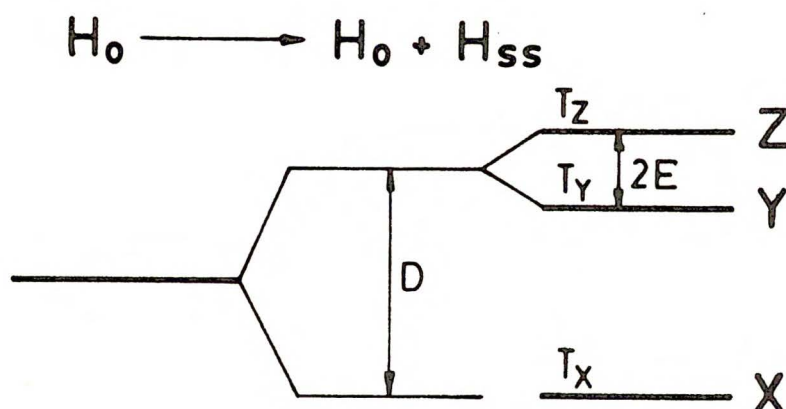
b/ całkowanie niemożliwe z powodu zbyt słabo wydzielonego pierwszego pasma absorpcji

c/ całkowanie pierwszego pasma absorpcji w cykloheksanie

znacznie większe wartości stałych depopulacji bezpromienistej. Przynajmniej wydaje się być nieplanarność  $QH^+$  w stanie  $S_1$  i wynikający stąd wzrost czynników Francka-Condon (patrz wstęp).

II-5. BADANIA METODĄ EPR

Stany tripletowe cząsteczek nie posiadających symetrii sferycznej są niezdegenerowane nawet w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego. Główną przyczynę stanowi oddziaływanie spin-spin dwóch niesparowanych elektronów<sup>72/</sup>. W odpowiednio dobranym układzie ortogonalnych współrzędnych (x,y,z) tensor oddziaływania spin-spin ulega diagonalizacji, a energie podpoziomów spinowych określone są przez elementy diagonalne X, Y i Z:



Ponieważ  $X+Y+Z=0$ , do opisu rozszczepienia w polu zerowym wystarczają dwa parametry: D i E:

$$D = -3/2 X \quad ; \quad E = 1/2(Y-Z)$$

Jeżeli w opisie rozszczepienia w polu zerowym rozpatruje się jedynie oddziaływanie spin-spin, to wartości D i E są proporcjonalne do następujących wyrażeń:

$$D \sim \langle {}^3\phi_{T_1} \mid \frac{3x^2-r^2}{r^5} \mid {}^3\phi_{T_1} \rangle$$

$$E \sim \langle {}^3\phi_{T_1} \mid \frac{y^2-z^2}{r^5} \mid {}^3\phi_{T_1} \rangle$$

${}^3\phi_{T_1}$  jest orbitalną funkcją falową stanu tripletowego<sup>73/</sup>.

Wartość  $D$  jest miarą średniej odległości  $r$  niesparowanych elektronów ( $D \sim 1/r^3$ ), natomiast  $E$  charakteryzuje odchylenie od symetrii osiowej.

Wyznaczenia wartości  $X$ ,  $Y$  i  $Z$  (a więc także  $D$  i  $E$ ) oraz ich względnych znaków możliwe jest poprzez zbadanie subtelnej struktury widm EPR<sup>74/</sup>.

W niniejszej pracy zmierzono wartości parametrów rozszczepienia dla  $F$ , 2,3-DAF oraz ich form protonowanych. Brak fosforescencji 5,6-DAF oraz jej niska wydajność kwantowa w 5,6-DAFH<sup>+</sup> uniemożliwiły zbadanie tej molekuly.

W celu przypisania odpowiednich wartości energii odpowiednim osiom tensora struktury subtelnej zastosowano metodę magnetofotoselekcji<sup>75/</sup>. Światło wzbudzające o wektorze spolaryzowanym w płaszczyźnie prostopadłej do wektora zewnętrznego pola magnetycznego powoduje (w przypadku wzbudzania do stanów  $^1(\pi, \pi^*)$ ) względny wzrost intensywności sygnałów EPR związanych z osią prostopadłą do płaszczyzny molekuly. Wzbudzanie światłem o wektorze  $\vec{E} \parallel \vec{H}$  daje efekt przeciwny.

Wyniki badań ftalazyny, porównane z danymi dla chinoksaliny i macierzystego węglowodoru-naftalenu<sup>15/</sup> zestawiono w tabeli II-5-1. Parametr  $D$  maleje w szeregu  $F \rightarrow FH^+ \rightarrow FH_2^{++}$ . Jednakże jego wartość jest zarówno w  $F$ , jak i w  $FH^+$  większa niż w naftalencie. Przyczynę tego stanowić może większa niż w naftalencie lokalizacja gęstości spinowej w jednym fragmencie molekuly (zgodnie z zależnością  $D \sim 1/r^3$ , gdzie  $r$  jest odległością pomiędzy elektronami).

Przy interpretacji wyników EPR bardzo korzystne byłoby wyznaczenie znaku  $D$ . Niestety, nie powiodły się próby uzyskania sygnału próbki ftalazyny w monokryształe durenu<sup>76/</sup>.

Tabela II-5-1. Wartości parametrów rozsczepienia w polu merowym ftalazyny i jej form protonowanych porównane z danymi dla chinoksaliny i naftalenu<sup>15/</sup>

		X	Y	Z	D	E
F	a/	-0.0752	0.0224	0.0539	0.1128	-0.0157
	b/	-0.0755	0.0215	0.0540	0.1133	-0.0163
	c/	-0.0760	0.0219	0.0541	0.1140	-0.0161
FH <sup>+</sup>	d/	-0.0706	0.0120	0.0588	0.1059	-0.0234
FH <sub>2</sub> <sup>++</sup>	e/	-0.0638	-0.0019	0.0650	0.0957	-0.0420
Q	f/				0.0993	-0.0192
	g/				0.0960	-0.0185
	c/				0.0954	-0.0184
QH <sup>+</sup>	d/				0.0834	-0.0172
Naftalen	c/				0.1008	-0.0154

- 39 -

$D = -\frac{3}{2}X; E = \frac{1}{2}(Y-Z)$   
 Y  
 X osiǎ prostopadłǎ do płaszczyzny molekuly. Wyboru znaku X dokonano arbitralnie

a/ n-propanol    b/ metanol:woda (5:1)    g/ metanol:woda (2:1)  
 d/ etanol:n-propanol:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:8:1) (FH<sup>+</sup>) lub (1:5:2) (QH<sup>+</sup>)  
 e/ stęż. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>    f/ metylocykloheksan:isopentan (4:1)+10% nujolu

Bardzo pouczające wydaje się porównanie smian parametru D we ftalazynie i w chinoksalinie w zależności od rozpuszczalnika. Przy przejściu do rozpuszczalników bardziej protocznych rośnie wartość D ftalazyny, podczas gdy w chinoksalinie maleje. Spadek wartości D w chinoksalinie stanowił jeden z argumentów na rzecz traktowania struktury  $QH^+$ , czy też Q z wiązaniem wodorowym, jako niepłaskiej w stanie  $T_1$  (patrz wstęp). Natomiast wzrost D we ftalazynie w rozpuszczalnikach bardziej protocznych tłumaczyć można w "normalny", standardowy sposób - zmniejszeniem oddziaływań wibronowych między stanami  $^3(\pi, \pi^*)$  i  $^3(n, \pi^*)$  77,78/. Te ostatnie doszają bowiem przesunięcia hipsochromowego w rozpuszczalnikach protocznych.

Kolejnym protonacjom ftalazyny towarzyszy bardzo wyraźny wzrost wartości bezwzględnej E. Gęstość spinowa jest zatem "rozciągnięta" wzdłuż jednej z osi leżących w płaszczyźnie cząsteczki. Można to zrozumieć, jeśli zauważy się, że protonacje ftalazyny w pozycjach 2 i 3 "wydłużają" molekułę w kierunku długiej osi, bez zmiany jej wymiarów względem osi krótkiej. Niestety pomiary w szklkach nie pozwalają na wyznaczenie rozkładu gęstości spinowej.

Tabela II-5-2 podaje rezultaty badań EPR dla molekuły 2,3-DAF oraz jej form protonowanych, a także dla porównania dane dotyczące 1,4-DAF<sup>15/</sup>. Parametr D, którego wartość już w 2,3-DAF jest mniejsza niż w fenantrenie, wyraźnie maleje po przyłączeniu kolejnych protonów. Zwraca uwagę szczególnie mała wartość D w 2,3-DAFH<sub>2</sub><sup>++</sup>. W "normalnych" dwuzafenantrenach pierwsza protonacja obniża wartość D, natomiast druga powoduje jej wzrost<sup>79/</sup>. Niestety nie zmierzono dotąd wartości D w dwukationach "anomalnych" paradwuzyn (nie udało się uzyskać wystarczającego stężenia stacjonarnego (dwukationów w stanie tripletowym).

Tabela II-5-2. Wartości parametrów rozszczepienia w polu zerowym molekuly 2,3-DAF i jej form protonowanych porównane z danymi dla 1,4-DAF i fenantrenu<sup>15/</sup>

		X	Y	Z	D	E
2,3-DAF	a/	-0.0670	-0.0060	0.0730	0.1005	-0.0395
	b/	-0.0657	-0.0056	0.0713	0.0986	-0.0385
2,3-DAFH <sup>+</sup>	d/	-0.0590	-0.0013	0.0603	0.0885	-0.0308
2,3-DAFH <sub>2</sub> <sup>++</sup>	e/	-0.0367	0.0132	0.0235	0.0551	-0.0052
1,4-DAF	f/				0.0954	-0.0445
	g/				0.0907	-0.0437
	a/				0.0876	-0.0422
1,4-DAFH <sup>+</sup>	d/				0.0736	-0.0352
Fenantren	c/				0.1051	-0.0468

Znaczenie symboli jak w tabeli II-5-1

Inaczej niż we ftalazynie, kolejne protonacje 2,3-DAF powodują obniżenie parametru  $E$ . Bardzo mała wartość  $E$  w 2,3-DAFH<sub>2</sub><sup>++</sup> dowodzi, że rozkład gęstości spinowej w płaszczyźnie dwukationu nie wyróżnia żadnej z dwóch osi.

W niniejszej pracy najbardziej znaczącym wynikiem badań metodą EPR wydaje się być zależność wartości parametru  $D$  we ftalazynie od protoczności rospuszczalnika. W przeciwieństwie bowiem do chinoksaliny, zachowanie ftalazyny można i tym razem wytłumaczyć bez odwoływania się do modelu "anomalnej", odkształconej w stanach wzbudzonych struktury.

### III. WYNIKI OBLICZEŃ KWANTOWO-CHEMICZNYCH

#### III-1. METODYKA OBLICZEŃ

Wyniki badań eksperymentalnych niniejszej pracy pozwalają wybrać pewne wielkości fizyczne, których korelacja z obliczeniami wydaje się pouczająca. Są to: energie stanów wzbudzonych oraz gęstości elektronowe i ich zmiany po wzbudzeniu i po przyłączeniu protonu. Trudno niestety o metodę półempiryczną, która dobrze odtwarza obie te wielkości równocześnie. Dlatego też do obliczeń energii singletowych stanów wzbudzonych użyto metody CNDO/S, natomiast gęstości elektronowe otrzymano stosując metodę INDO<sup>82</sup>. Przeprowadzono obliczenia zarówno dla badanych w pracy struktur orto, jak i dla "anomalnej" chinoksaliny.

Zastosowano metodę CNDO/S w oryginalnej parametryzacji Del Bene i Jaffe<sup>80/</sup>; całki kulombowskie liczone według wzoru Matagi i Nishimoto<sup>81/</sup>. W procedurze CI uwzględniano 60 najniższych energetycznie, pojedynczo wzbudzonych konfiguracji. Wiek-

<sup>82</sup> obliczeń dla F i Q dokonano dzięki uprzejmości twórcy programu, dr J. Lipińskiego

ssa ich liczba nie zmieniała w sposób istotny położenia nisko leżących stanów. Natomiast przy ograniczeniu liczby konfiguracji do 30 otrzymywano stany  $(n, \pi^*)$  położone o około  $2000 \text{ cm}^{-1}$  wyżej, niż uzyskiwane przy 60 konfiguracjach.

Przy ustalaniu geometrii stanu podstawowego F, 5,6-DAF i  $QH^+$  posłużono się danymi krystalograficznymi<sup>48,49,82/</sup>. Natomiast dla 2,3-DAF przyjęto, że kąty C-C-C i H-C-C wynoszą  $120^\circ$ , a odległości: C-C- $1.4 \text{ \AA}$ , C-N- $1.3 \text{ \AA}$ . Bardzo istotny wpływ na położenie stanów  $(n, \pi^*)$  ma wartość odległości pomiędzy atomami azotu. Najlepszą zgodność z doświadczeniem otrzymano w przypadku F i 2,3-DAF dla  $r_{N-N}=1.32 \text{ \AA}$ . Tę też wartość stosowano zamiast  $1.37 \text{ \AA}$  (dane krystalograficzne dla F,<sup>48/</sup>). Identyczną wartość stosowali Ridley i Zerner przy obliczaniu metodą INDO położenia stanów tripletowych pirydaminy<sup>83/</sup>.

Obliczenia dla form protonowanych przeprowadzono bez zmiany geometrii molekuly. Proton umieszczano w odległości  $1 \text{ \AA}$  od atomu azotu; kąt H-N-N wynosił  $120^\circ$ . Stwierdzono, że zmiana odległości azot-proton w granicach  $0.88-1.02 \text{ \AA}$  nie wpływa na położenie najniższych stanów wzbudzonych.

Atomy azotu w molekule 2,3-DAF nie są topologicznie równocenne. Trudno jest a priori stwierdzić, przy którym z nich zachodzi pierwsza protonacja. Obliczone gęstości elektronowe w stanie podstawowym są na obu atomach azotu takie same. Obliczenia stanów wzbudzonych dla obu hipotetycznych monokationów dają również bardzo podobne wyniki. Widma odtworzone są nieco lepiej dla struktury protonowanej przy asocie w pozycji 3. Taką też formę uważa się w pracy za monokation. Należy zaznaczyć, że z punktu widzenia omawianych poniżej własności (energii stanów wzbudzonych i gęstości elektronowych) otrzymuje się jakościowo takie same wyniki niezależnie od tego, który z atomów azotu przyjął za



centrum pierwszej protonacji.

W celu porównania obliczonych teoretycznie intensywności z danymi eksperymentalnymi stosowano wzór:

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \varepsilon_{\max} \Delta \tilde{\nu}_{1/2}.$$

Przyjęto, że pasma mają kształt symetryczny względem  $\tilde{\nu}_{\max}$ , oraz że ich szerokość połówkowa nie ulega zmianie po protonacji. W przypadkach kiedy nie można było odczytać szerokości połówkowej bezpośrednio z widma zakładano, że  $\Delta \tilde{\nu}_{1/2} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ . Błąd z tym związany ocenić można następująco: zmiana  $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$  o  $1000 \text{ cm}^{-1}$  powoduje przesunięcie wartości  $\log \varepsilon_{\max}$  co najwyżej o 0.2 jednostki.

Do obliczeń gęstości elektronowych użyto metody INDO w parametryzacji Lipińskiego, Noweka i Chojnackiego<sup>55/</sup>. Przyjęto taką samą geometrię molekuł, jaka stosowana była w obliczeniach metodą CNDO/S. W procedurze CI wykorzystywano kilka (6-8) pojedynczo wzbudzonych konfiguracji o odpowiedniej symetrii. Uwzględnienie większej ilości konfiguracji nie prowadziło do istotnej zmiany gęstości elektronowych. Natomiast położenie stanów wzbudzonych różniło się niekiedy od otrzymanego metodą CNDO/S, a ich kolejność odbiegała od ustalonej eksperymentalnie.

Z punktu widzenia niniejszej pracy bardzo ważne są rozkłady gęstości elektronowej w stanach  $S_1$  i  $T_1$ . Stany te identyfikowano wśród obliczonych metodą INDO mając za podstawę eksperyment oraz wyniki obliczeń CNDO/S. Korelacja taka jest na ogół jednoznaczna (patrz rys. III-2-1/4). Wątpliwości istnieją jedynie w przypadku ftalazyny (dwa blisko leżące stany  $^1(n, \pi^*)$  - za  $S_1$  przyjęto poziom  $^1B_2$ ) oraz monokationu chinoksaliny (za  $S_1$  przyjęto poziom  $^1(\pi, \pi^*)$  pochodzący od stanu  $L_a$  w cząsteczce).

Na koniec warto zauważyć, że obliczenia półempiryczne mają największy sens wtedy, gdy stosowane są do porównywania niewiele

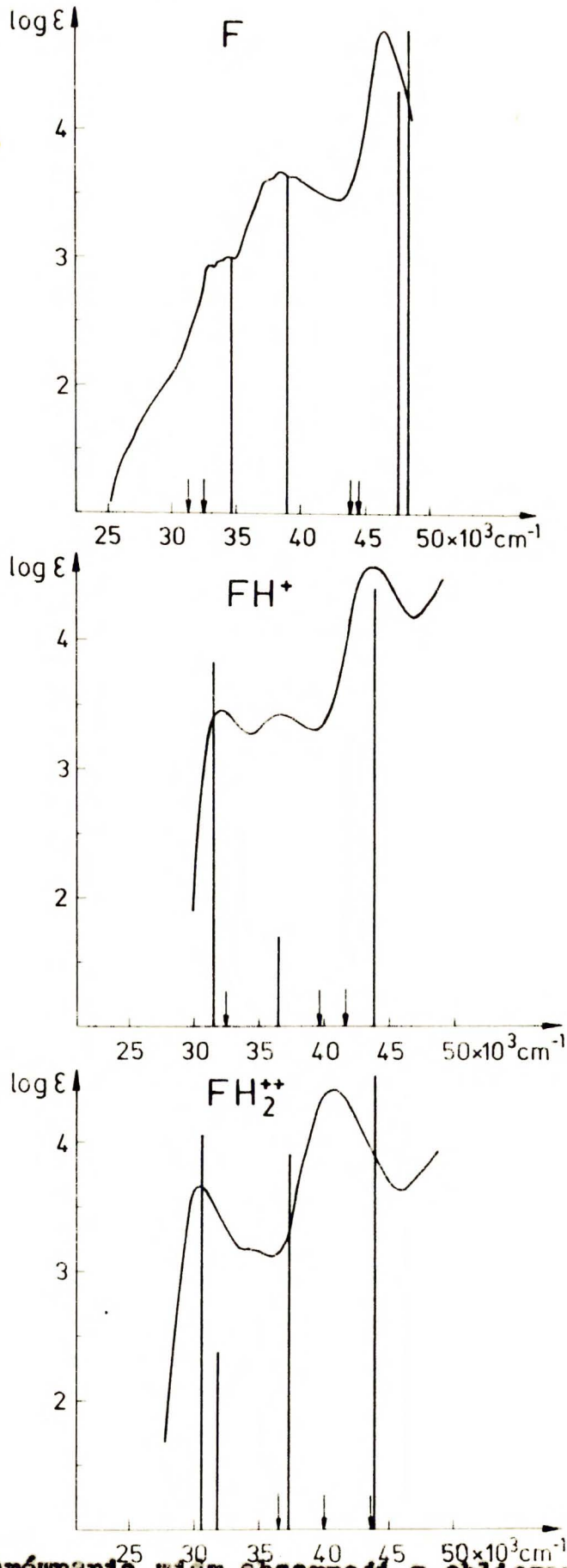
różniących się budową wiązków. Z taką sytuacją mamy do czynienia w niniejszej pracy. Związki ftalazyna i chinoksalina stanowią "idealną" parę—są izomeryczne, izoelektronowe oraz należą do tej samej grupy symetrii- $C_{2v}$ .

### III-2. WYNIKI OBLICZEŃ METODĄ CNDO/S<sup>22</sup>

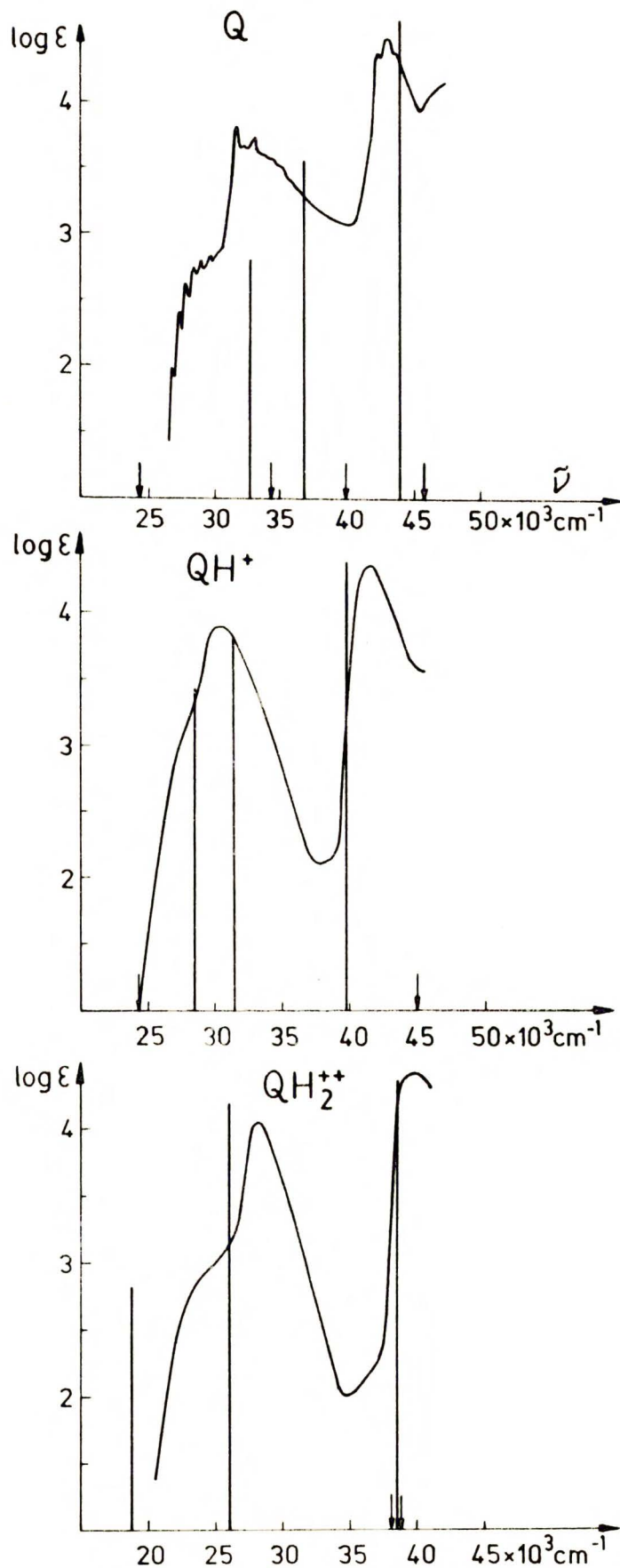
Rysunki III-2-1/4 zawierają porównanie wyników obliczeń metodą CNDO/S z widmami absorpcji badanych struktur. Zgodność z doświadczeniem jest na ogół dobra—najlepiej dla F i 5,6-DAF, a więc tam, gdzie po pierwsze znana była geometria stanu podstawowego, a po drugie można było zmierzyć widmo absorpcji w niepolarnym rozpuszczalniku. Jednakże i w pozostałych przypadkach obliczone energie stanów wzbudzonych nie odbiegają więcej niż o 1000–2000  $cm^{-1}$  od maksimów absorpcji. Wyjątek stanowią tutaj położenia najniższych stanów  $S_1$  ( $\pi, \pi^*$ ) w  $OH_2^{++}$  oraz 2,3-DAFH<sub>2</sub><sup>++</sup> (patrz niżej).

Jak już wspomniano, przyłączenie drugiego protonu do 5,6-DAF okazało się niemożliwe do zrealizowania w stanie podstawowym. Dlatego też rysunek III-2-4 zawiera jedynie wyniki obliczeń dla dwukationu. Zamieszczenie ich wydaje się celowe dla prześledzenia przynajmniej kierunków przesunięć energii stanów wzbudzonych.

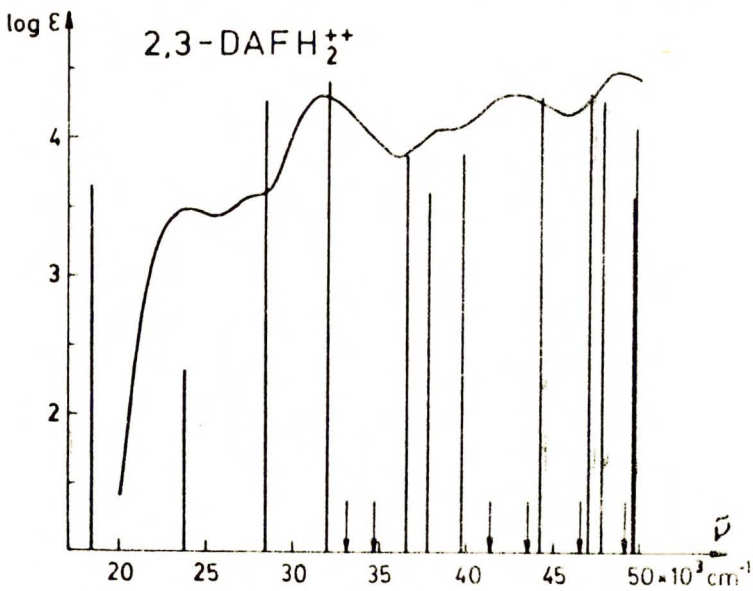
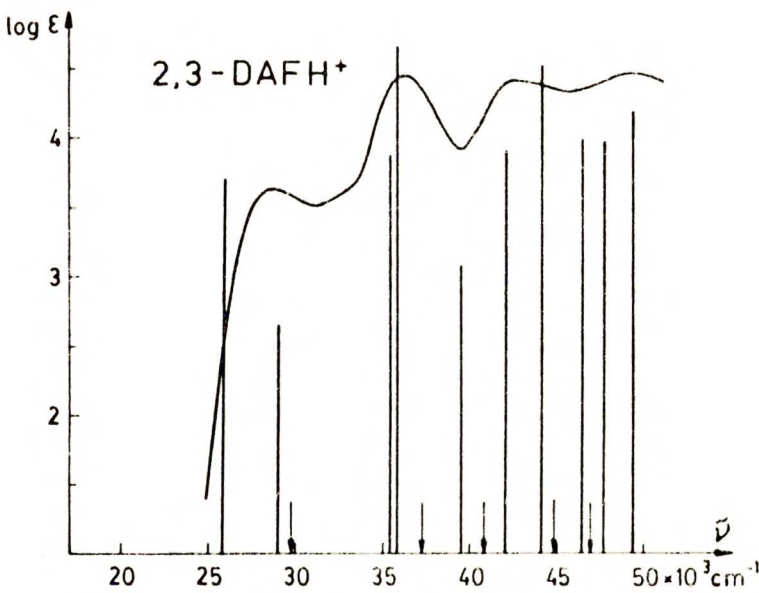
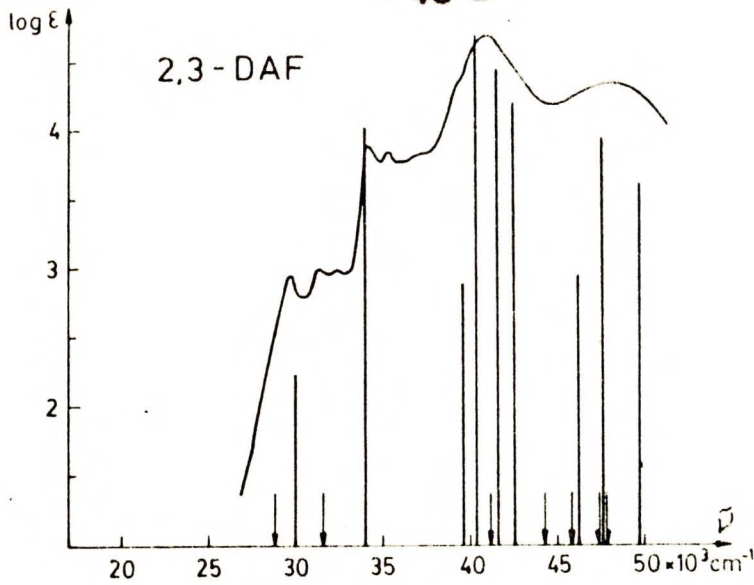
Wpływ protonacji na położenie stanów wzbudzonych—przesunięcia poszczególnych poziomów i, co za tym idzie, zmiany ich wzajemnych odległości przedstawiono za pomocą diagramów korelacyjnych (rys. III-2-5/6). Przed omówieniem tychże diagramów należy wyraźnie swrócić uwagę na ich przybliżony charakter. Wynika on po pierwsze z użycia w obliczeniach procedury CI. Korelowano pomiędzy sobą tylko takie stany, w których wyróżnić można było wyraźnie udział określonej konfiguracji. Po drugie, przy przej-  
<sup>22</sup> częściowe wyniki obliczeń zawarte są w pracy<sup>84/</sup>



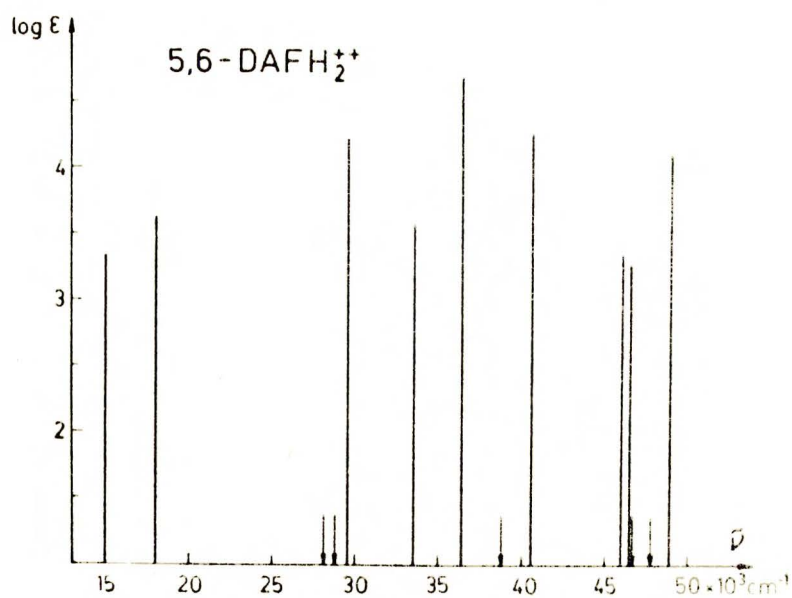
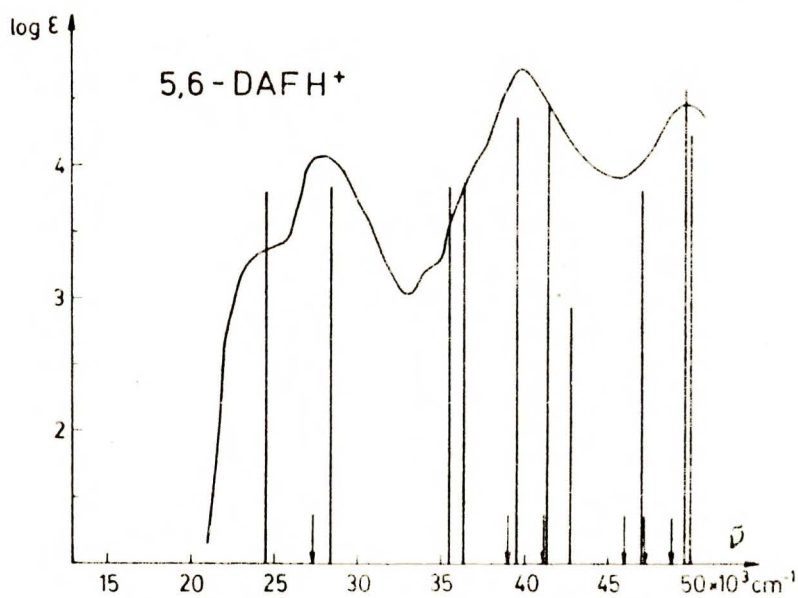
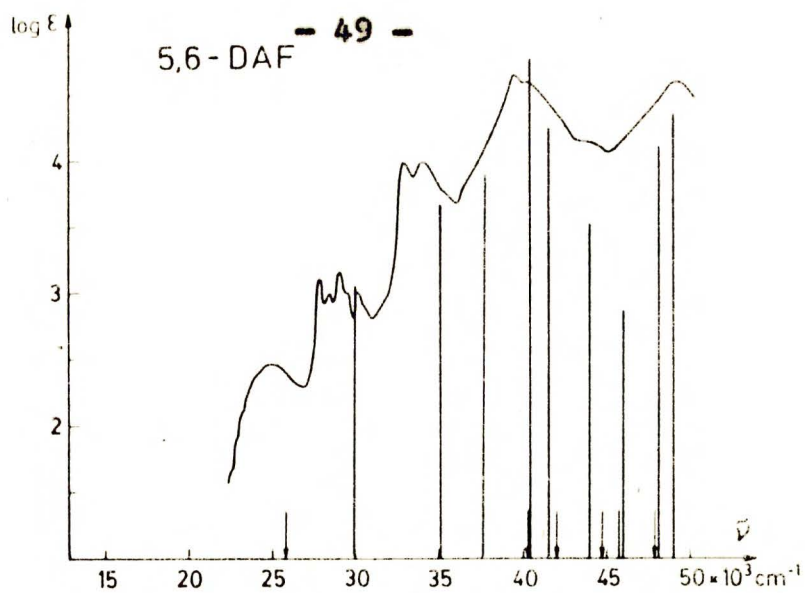
Rys. III-2-1. Porównanie widm absorpcji z obliczeniami CNDO/S: a) F w cykloheksanie; b) FH<sup>+</sup> w 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; c) FH<sub>2</sub><sup>++</sup> w stężonym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Przejścia (π, π\*) oznaczono linią ciągłą. Strzałki pokazują obliczone położenia stanów (n, π\*) i (σ, π\*).



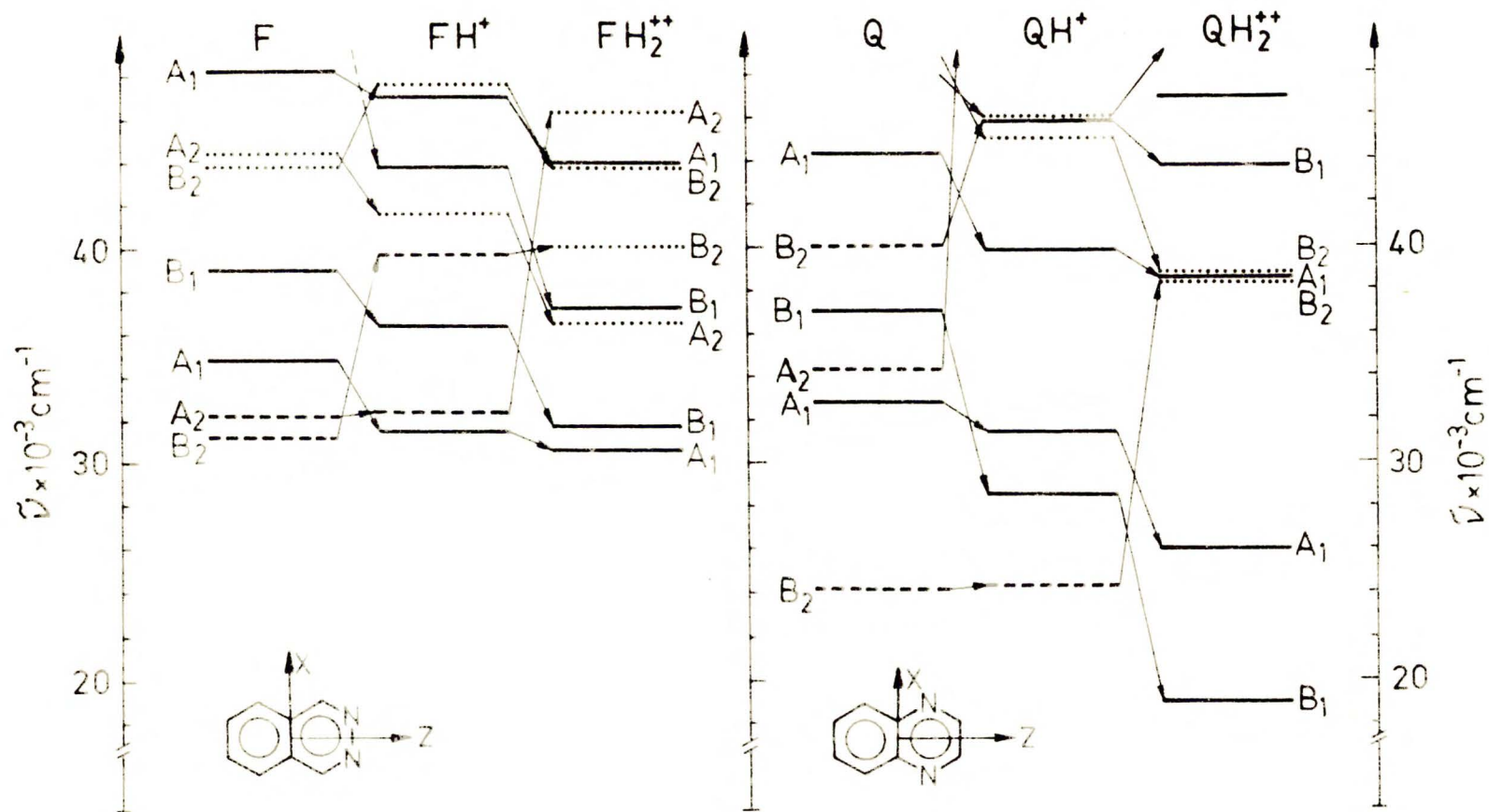
Rys. III-2-2. Porównanie widm absorpcji z obliczeniami CNDO/S:  
a) Q w n-heptanie; b) QH<sup>+</sup> w 10 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; c) QH<sub>2</sub><sup>++</sup> w stężonym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Oznaczenia jak na rys. III-2-1.



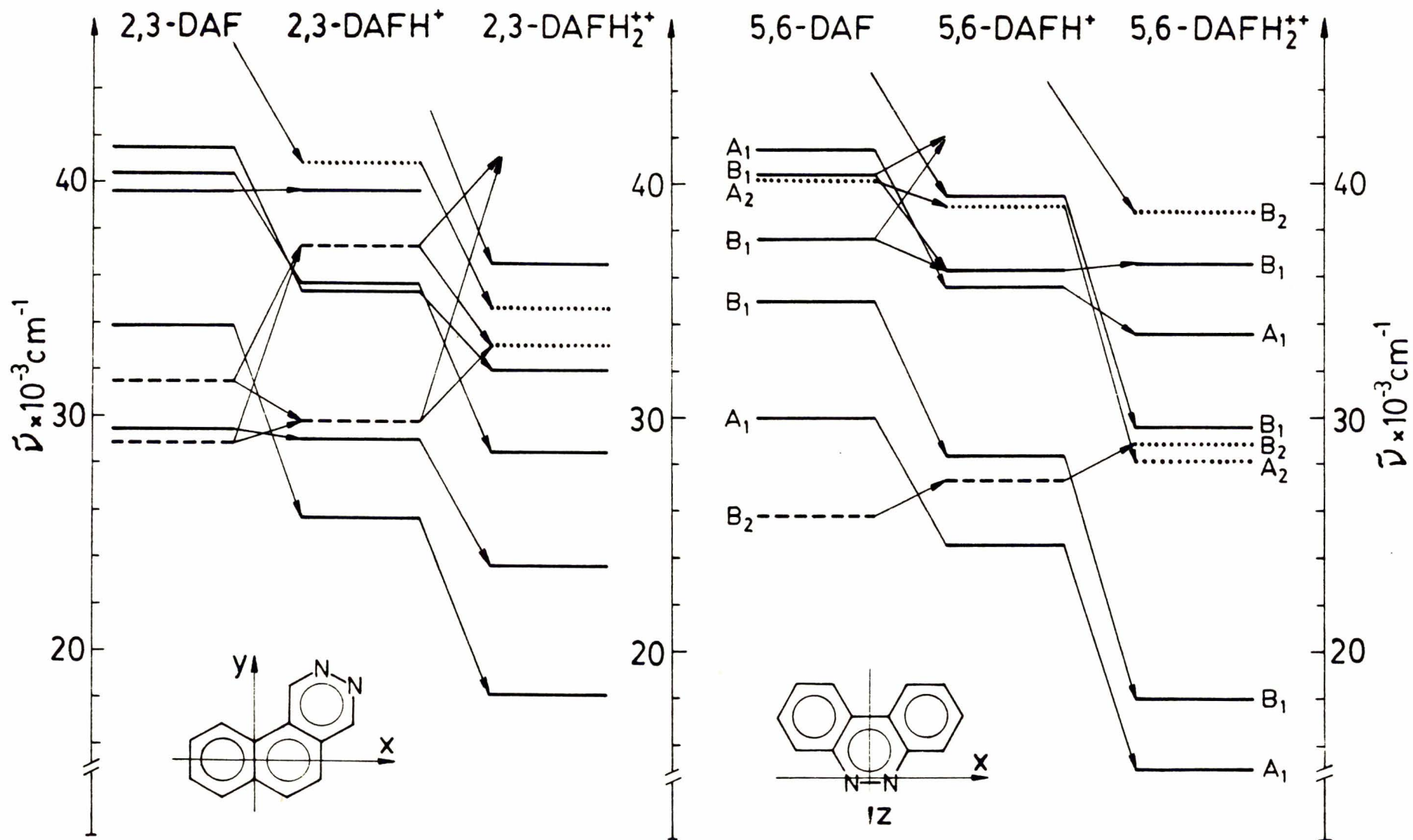
Rys. III-2-3. Porównanie widm absorpcji z obliczeniami CNDO/S:  
a) 2,3-DAF w n-heptanie; b) 2,3-DAFH<sup>+</sup> w 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  
c) 2,3-DAFH<sub>2</sub><sup>2+</sup> w stężonym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Oznaczenia jak na rys. III-2-1.



**Rys. III-2-4. Porównanie widm absorpcji z obliczeniami CNDO/S:**  
 a) 5,6-DAF w cykloheksanie; b) 5,6-DAFH<sup>+</sup> w 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; c) wyniki obliczeń dla 5,6-DAFH<sub>2</sub><sup>++</sup>. Oznaczenia jak na rys. III-2-1.



Rys. III-2-5. Korelacje pomiędzy najniższymi obliczonymi singletowymi stanami wzbudzonymi w formach B, BH<sup>+</sup> i BH<sub>2</sub><sup>++</sup> fthalazyny i chineksaliny. (—) - stany ( $\pi, \pi^*$ ); (---) - stany ( $n, \pi^*$ ); (.....) - stany ( $\sigma, \pi^*$ ).



Rys. III-2-6. Korelacje pomiędzy najniższymi obliczonymi singletowymi stanami wzbudzonymi w formach B, BH<sup>+</sup> i BH<sub>2</sub><sup>++</sup> molekuł 2,3-DAF i 5,6-DAF. Oznaczenia jak na rys. III-2-5.



ściu od cząsteczki do monokationu, a następnie do dwukationu mamy do czynienia w przypadkach F, Q i 5,6-DAF ze zmianami symetrii:  $C_{2v} \rightarrow C_s \rightarrow C_{2v}$ .

Stany należące do różnych reprezentacji nieprzywiedlnych w grupie symetrii  $C_{2v}$  (np.  $A_1$  i  $B_1$ ), po przejściu do  $C_s$  transformują się według tej samej reprezentacji ( $A'$ ). Przy korelowaniu stanów o różnej symetrii korzystano z tego, że kształt orbitali molekularnych był podobny w obu porównywanych strukturach - protonacja nie powodowała istotnej zmiany współczynników LCAO.

Z wyżej wymienionych powodów niektóre stany na rysunkach III-2-5/6 skorelowane są nie z jednym, lecz z dwoma poziomami. Wydaje się jednak, że pomimo tych zastrzeżeń stosowanie tego rodzaju korelacji ma sens (zwłaszcza w stosunku do najniższych stanów, nieźle aproksymowanych przez pojedyncze wzbudzenia). Pozwala to bowiem na prześledzenie w poglądowy sposób zmian położenia stanów przy przyłączaniu kolejnych protonów.

Wśród przedstawionych na rys. III-2-5/6 wyników obliczeń, następujące fakty wydają się godne uwagi:

a/ w molekułach F i 2,3-DAF otrzymuje się dwa nisko leżące stany  $^1(n, \pi^*)$ . Protonacja powoduje wyraźną destabilizację jednego z nich, natomiast położenie drugiego poziomu zmienia się bardzo nieznacznie. Warto wspomnieć, że oba wymienione stany związane są głównie ze wzbudzeniem z tego samego niewiążącego orbitalu  $n$ .

b/ drugi poziom  $^1(n, \pi^*)$  leży w chinoksalinie o około  $10000 \text{ cm}^{-1}$  wyżej niż pierwszy, a w 5,6-DAF odnajduje się on dopiero przy  $48000 \text{ cm}^{-1}$  (niżej, przy  $40300 \text{ cm}^{-1}$  leży stan  $^1(5, \pi^*)$ ). Podobnie jak w F i 2,3-DAF, również w Q i w 5,6-DAF przyłączenie pierwszego protonu w bardzo niewielkim stopniu destabilizuje pierwszy stan  $^1(n, \pi^*)$

- c/ stany typu  $L_a^{\equiv} (S_4(\pi, \pi^*))$  w F, Q i 2,3-DAF) stabilizowane są przez przyłączenie protonów znacznie silniej niż stany  $L_b$ . Już w monokationach  $QH^+$  i 2,3-DAFH<sup>+</sup> są one najniższymi poziomami  $^1(\pi, \pi^*)$
- d/ kolejne protonacje 5,6-DAF w porównywalny sposób obniżają położenie stanów  $L_a$  i  $L_b$
- e/ w  $FH_2^{++}$  stan  $S_3(\sigma, \pi^*)$  leży blisko ( $\sim 6000 \text{ cm}^{-1}$ ) stanu  $S_4(\pi, \pi^*)$ , natomiast w  $QH_2^{++}$  różnica  $S_3(\sigma, \pi^*) - S_4(\pi, \pi^*)$  wynosi  $\sim 19000 \text{ cm}^{-1}$ .

Obliczenia nie uwzględniają oczywiście oddziaływań z rozpuszczalnikiem (solvatacja, tworzenie par jonowych, itp). Wydaje się, że błąd z tym związany jest tym większy, z im bardziej czułym na protonację stanem mamy do czynienia. Dla przykładu: położenie poziomu  $L_b$  odtwarzane jest bardzo dobrze zarówno w F, jak i w  $FH^+$  oraz  $FH_2^{++}$ . Przyłączenie obu protonów przesunęło ten stan zaledwie o  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Natomiast bardzo wrażliwe na protonacje stany  $L_a$  obliczone są w  $QH_2^{++}$  i w 2,3-DAFH<sub>2</sub><sup>++</sup> o około  $5000 \text{ cm}^{-1}$  za nisko. Być może w stężonym  $H_2SO_4$  następuje tworzenie się par jonowych. Efekt ten neutralizowałby częściowo dodatkni ładunek dwukationu - powstaje forma, która na diagramach korelacyjnych powinna zajmować miejsce "pomiędzy" mono- a dwukationem. W przypadku  $FH_2^{++}$  zmienia to jedynie nieznacznie położenie najniższego poziomu  $^1(\pi, \pi^*) (L_b)$ , natomiast w  $QH_2^{++}$  i w 2,3-DAFH<sub>2</sub><sup>++</sup> prowadzić może do wyraźnych przesunięć energetycznych stanów  $L_a$ .

Bardzo istotne z punktu widzenia niniejszej pracy wydaje się ułożenie stanów  $(n, \pi^*)$  w monokationach. Jak już wspomniano, we wszystkich badanych strukturach typu  $BH^+$  obliczenia dają

<sup>85/</sup> notacja Platt'a; w stanach  $L_a$  funkcja falowa posiada na atomach strzałki, w stanach  $L_b$  - węzły.

nisko leżący stan  $^1(n, \pi^*)$ . Nasuwa się jednak pytanie: czy i jak dalece położenie tego poziomu ulega destabilizacji po oddziaływaniu z rozpuszczalnikiem?

W tym miejscu odwołać się należy do analizy krzywej polaryzacji wzbudzenia fluorescencji  $FH^+$  (patrz rozdział II-2, rys. II-2-1). Przebieg krzywej sugerował obecność w rejonie 32-33000  $\text{cm}^{-1}$  stanu, z którym związany jest moment przejścia skierowany inaczej niż przy absorpcji do  $S_1(\pi, \pi^*)$ . Drugi stan  $^1(\pi, \pi^*)$  leży przy około 36500  $\text{cm}^{-1}$ , a więc 4000  $\text{cm}^{-1}$  wyżej. Dlatego też wydaje się rozsądne ulokowanie w tym miejscu stanu  $^1(n, \pi^*)$ .

Z obliczeń dla  $FH^+$  otrzymuje się stan  $^1(n, \pi^*)$  przy 32500  $\text{cm}^{-1}$ . Zgodność z eksperymentem byłaby więc bardzo dobra.

Na tej podstawie można przypuszczać, że również i w pozostałych monokationach obliczone energie przejść  $^1(n, \pi^*)$  nie różnią się istotnie od wartości rzeczywistych.

Bardzo pożądana wydaje się również doświadczalna weryfikacja wyniku wymienionego w punkcie e/ -otrzymania nisko leżącego stanu  $^1(\sigma, \pi^*)$  w  $FH_2^{++}$ . Duża wartość wydajności kwantowej fosforescencji  $FH_2^{++}$  stanowi argument przemawiający za tym, że poziom  $^1(\sigma, \pi^*)$  ulokowany został dobrze. Mała odległość pomiędzy stanami  $^1(\sigma, \pi^*)$  i  $^3(\pi, \pi^*)$  prowadzi bowiem, zgodnie z regułą El-Sayedą<sup>7/</sup> do silnego oddziaływania spin-orbita, co z kolei wpływa na zwiększenie własności promienistych stanu tripletowego.

Kato i współpracownicy<sup>10/</sup> obliczali półempiryczną metodą ASMO SCF położenia najniższych stanów wzbudzonych dla protonowanych dwuazabenzenu. W dwukationie pirydazyny (1,2-dwuazabenzenu) otrzymali oni stan  $^1(\sigma, \pi^*)$  prawie izoenergetyczny ze stanem  $^1(\pi, \pi^*)$ , natomiast w przypadku izomeru para-pirazyliny poziom  $^1(\sigma, \pi^*)$  leżał około 7000  $\text{cm}^{-1}$  ponad  $S_1(\pi, \pi^*)$ . Wyniki uzyskane w

niniejszej pracy dla  $\text{FH}_2^{++}$  i  $\text{OH}_2^{++}$  są analogiczne (patrz punkt e), chociaż stany  $S_3(6, \pi^*)$  i  $S_4(\pi, \pi^*)$  w  $\text{FH}_2^{++}$  nie są zdegenerowane. Wiąże się to ze stabilizacją orbitali molekularnych typu 6 przy przejściu od układów mono- do dwucyklicznych.

### III-3. WYNIKI OBLICZEŃ METODĄ INDO

Korelacja obliczonych wartości gęstości elektronowych z danymi eksperymentalnymi jest zadaniem bardziej skomplikowanym niż porównywanie doświadczalnych wartości stanów wzbudzonych z uzyskanymi teoretycznie. Gęstość elektronowa na atomie nie jest bowiem wielkością mierzalną, a poza tym sposób jej obliczenia w metodach półempirycznych zakłada pewne uproszczenia. Tym niemniej analiza jakościowa rozkładu elektronów w molekuła okazuje się częstokroć bardzo pożyteczna, zwłaszcza gdy stosowana jest do celów porównawczych, jak to ma miejsce w niniejszej pracy.

Aby sprawdzić do jakiego stopnia miarodajne są wyniki otrzymane dla badanych dwuazyn, porównano wartości obliczonych momentów dipolowych w stanach  $S_0$  i  $S_1$  z dostępnymi danymi doświadczalnymi (pomiarów w stanie podstawowym chinoksaliny, 2,3-DAF oraz w stanie  $S_1$  2,3-DAF dokonano w niniejszej pracy). Wyniki przedstawia tabela III-3-1. Zgodność jest bardzo dobra, zawiera się w granicach 20%. Na tej podstawie założać można, że również gęstości elektronowe (z których korzysta się przy obliczaniu momentów dipolowych) odtworzone zostały dla badanych struktur poprawnie.

Rysunki III-3-1/4 przedstawiają nadmiarowe gęstości elektronowe na atomach w formach: B,  $\text{BH}^+$  i  $\text{BH}_2^{++}$  w stanach  $S_0$ ,  $S_1$  i  $T_1$  badanych ortodwuazyn oraz "anomalnej" chinoksaliny.

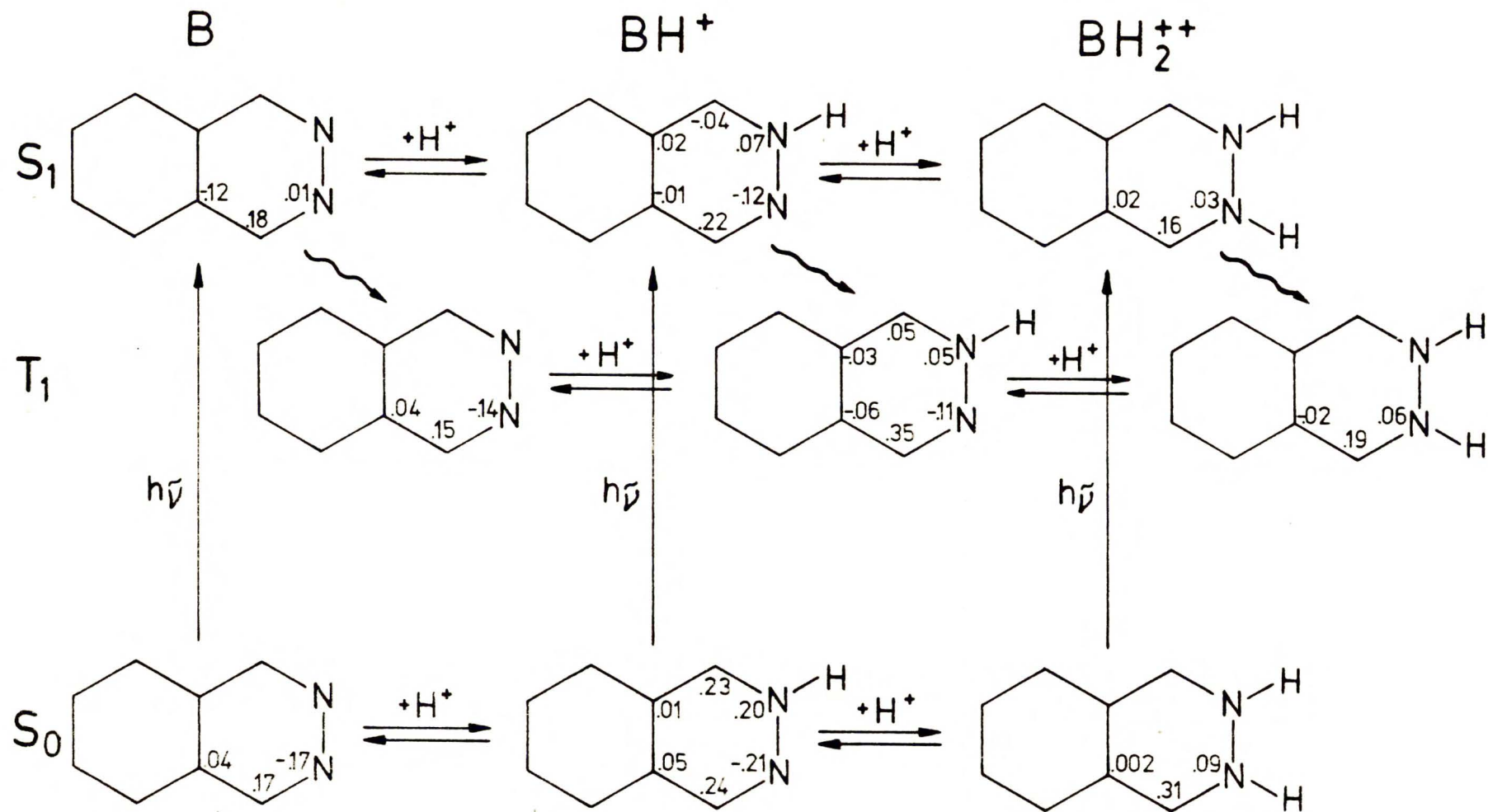
Widoczne są wyraźne różnice pomiędzy ftalazyną a chinoksaliną

- w stanach  $S_1$ , które zarówno w F jak i Q są typu  $(n, \pi^*)$ , gęstość elektronowa na atomach azotu maleje w stosunku do stanu  $S_0$ . We ftalazynie spadek ten jest bardziej widoczny  $(-.17 \rightarrow .04)$  niż w chinoksalinie  $(-.30 \rightarrow -.24)$ . W stanach tripletowych, mających w obu cząsteczkach charakter  $(\pi, \pi^*)$ , nadmiarowy ładunek na atomach azotu praktycznie nie ulega zmianie w porównaniu z  $S_0$
- po wzbudzeniu  $QH^+$  do stanu  $S_1$  występuje wyraźny wzrost gęstości elektronowej na obydwu atomach azotu. Natomiast  $PH^+$  wykazuje w stanie  $S_1$  wzrost gęstości jedynie na atomie protonowanym, przy czym uzyskany ładunek nadmiarowy  $(+.07)$  jest znacznie mniejszy niż w  $QH^+$   $(-.10)$ . Analogicznie wygląda porównanie poziomów  $T_1$  w obu strukturach
- również w stanach wzbudzonych dwukationów ftalazyny i chinoksaliny zwraca uwagę wyraźny wzrost gęstości elektronowej na atomach azotu w  $QH_2^{++}$   $(.10 \rightarrow -.10$  w  $S_1$ ,  $.10 \rightarrow -.08$  w  $T_1)$ . W  $PH_2^{++}$  nadmiarowy ładunek również w znacznie mniejszym stopniu  $(.09 \rightarrow .03$  w  $S_1$ ,  $.09 \rightarrow .06$  w  $T_1)$ .

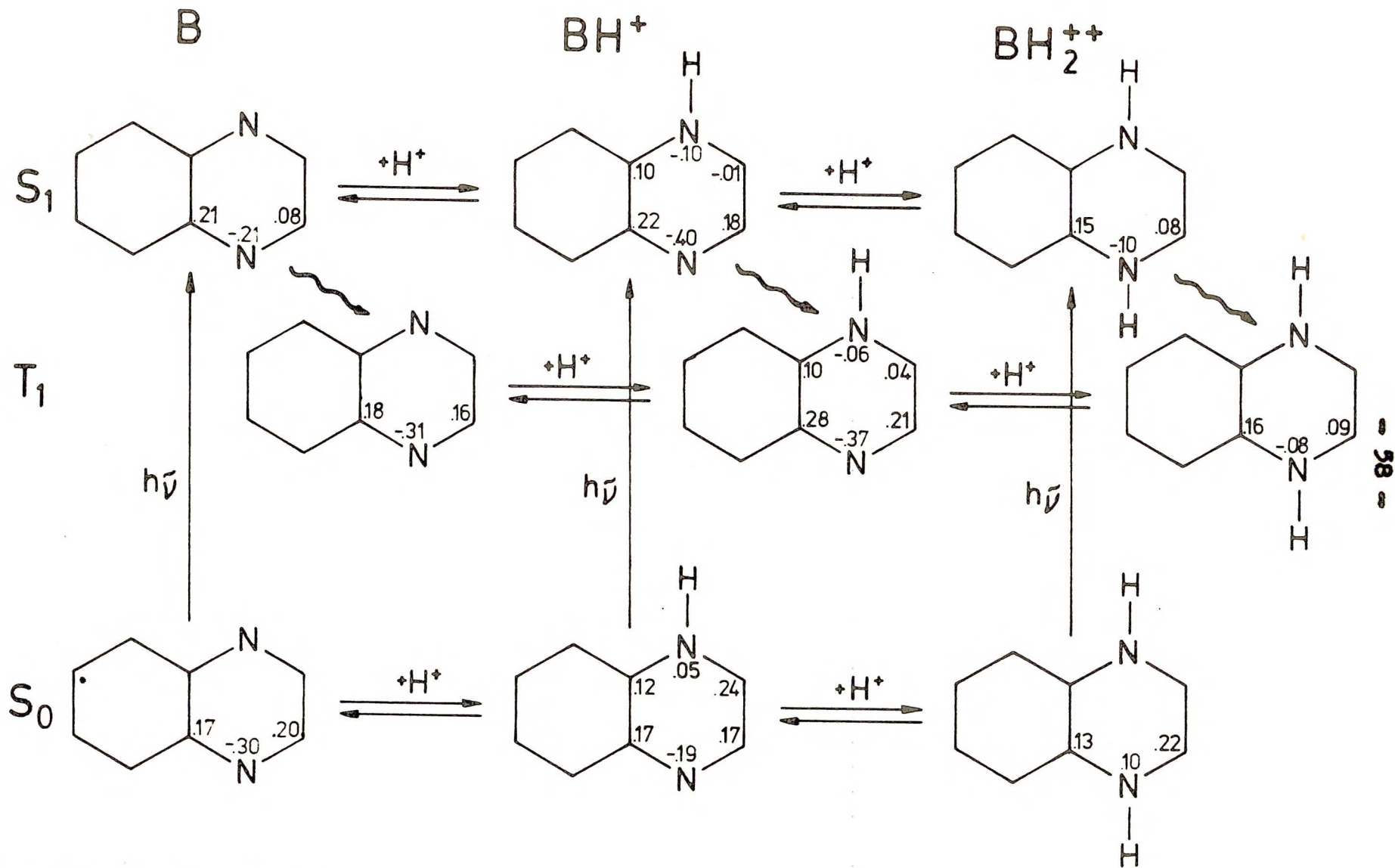
Tabela III-3-1. Porównanie eksperymentalnych wartości momentów dipolowych z obliczonymi teoretycznie

	Stan	$\mu$ teor [ D ]	$\mu$ eksp [ D ]
F	$S_0$	4.30	4.88 <sup>37/</sup>
	$S_1(n, \pi^*)$	1.74	1.83 <sup>37/</sup>
Q	$S_0$	0.36	<1.4 <sup>a/</sup>
5,6-DAF	$S_0$	3.67	3.93 <sup>31/</sup>
	$S_1(n, \pi^*)$	1.28	1.15 <sup>31/</sup>
2,3-DAF	$S_0$	4.24	5.15 <sup>a/</sup>
	$S_1(\pi, \pi^*)$	4.65	5.15 <sup>a/</sup>

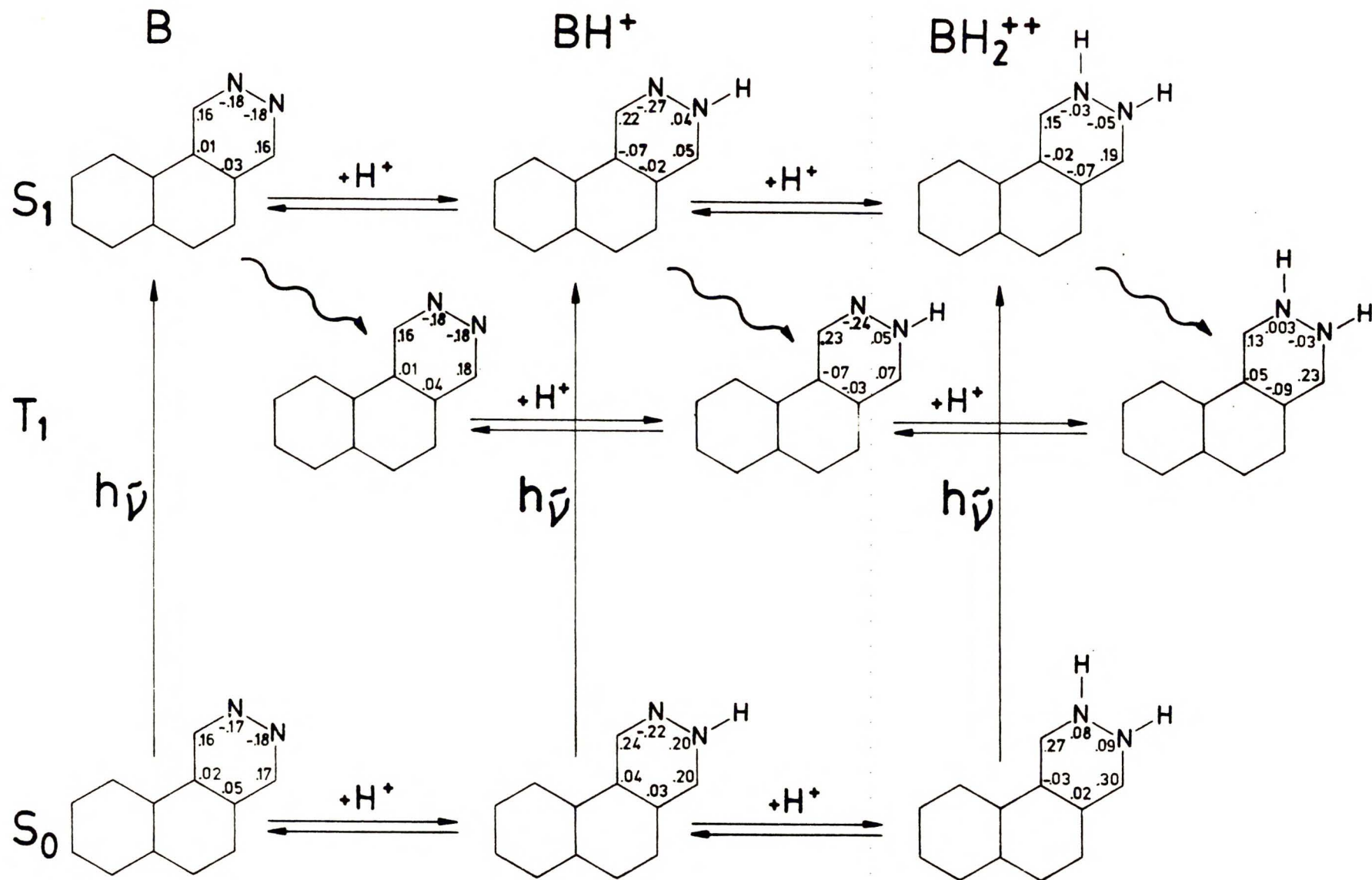
a/ mierzone w niniejszej pracy



Rys. III-3-1. Nadmiarowe gęstości elektronowe w pierścieniu heterocyklicznym fthalazyny i jej form protonowanych w stanach  $S_0$ ,  $S_1$  i  $T_1$ .

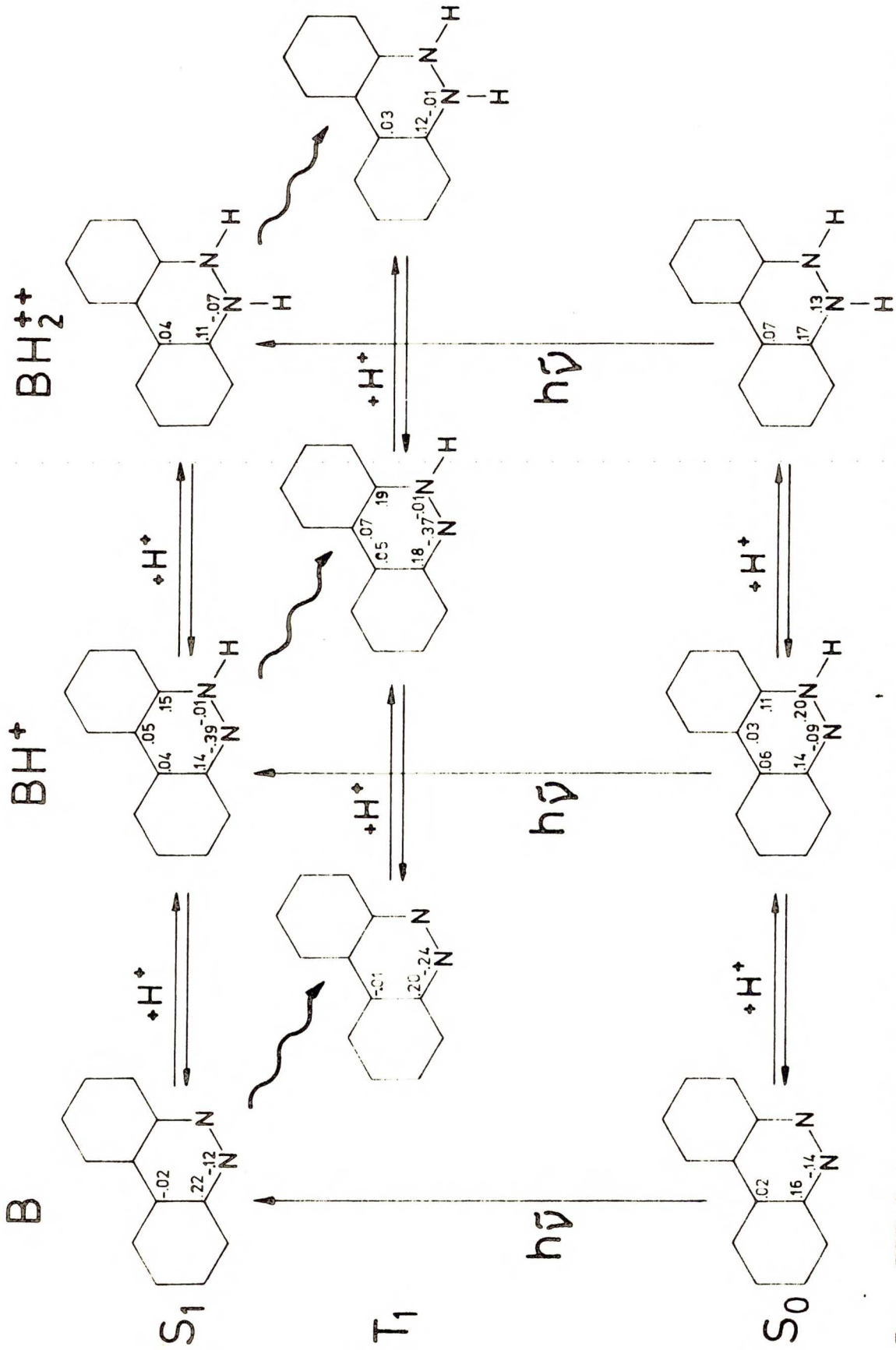


Rys. II-3-2. Nadmiarowe gęstości elektronowe w pierścieniu heterocyklicznym chinoksaliny i jej form protonowanych w stanach S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> i T<sub>1</sub>...



Rys. III-3-3. Nadmiarowe gęstości elektrone w pierścieniu heterocyklicznym molekuly 2,3-DAF i jej form protonowanych w stanach  $S_0$ ,  $S_1$  i  $T_1$ .





Rys. III-3-4. Nadmiarowe gęstości elektronowe w przejściu heterocyklicznych molekuły 5,6-DAP i jej form protonowanych w stanach S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> i T<sub>1</sub>.

Powyższe rezultaty bardzo dobrze zgadzają się z podanymi w tabeli II-3-2 wartościami zmian stałych równowagi protonacji. Znaczący wzrost  $pK_a$  w  $S_1$  i  $T_1$  dla reakcji przyłączenia protonów do obinoksaliny znajduje odzwierciedlenie w obliczeniach, które wskazują na przepływ gęstości elektronowej na atomy azotu.

W "normalnej", nie wykazującej znaczących zmian  $pK_a$  italazy- nie obliczenia nie dają dużego wzrostu ładunku nadmiarowego na centrach protonacji po wzbudzeniu.

Analogicznie korelować można zmiany  $pK_a$  z gęstościami elektronowymi w 2,3-DAF. Częściowa zachowuje praktycznie zarówno w  $S_1$  i w  $T_1$  strukturę elektronową stanu podstawowego. Natomiast w monokationie i w dwukationie następuje wyraźny przepływ gęstości elektronowej na oba atomy azotu. Przypomnijmy (tab. II-3-2), że  $pK^I$  wzrasta znacząco w  $S_1$  ( $\Delta pK_S^I = +10.6$ ), natomiast zmiana  $pK^{II}$  jest mniejsza ( $\Delta pK_S^{II} = +5.8$ ). W świetle powyższych wyników jest to zrozumiałe, ponieważ wpływ na zmianę  $pK_a$  wywierają zmiany gęstości zarówno w formie zasadowej jak i kwaśnej. W przypadku reakcji przyłączenia drugiego protonu obie formy partycypują w przesunięciu  $pK_a$  w stronę wyższych wartości (wzrasta gęstość elektronowa na atomach azotu w  $S_1$  zarówno w 2,3-DAFH<sup>+</sup> jak i w 2,3-DAFH<sub>2</sub><sup>++</sup>). Natomiast na zmianę  $pK_a$  pierwszej protonacji wpływa jedynie zwiększenie gęstości elektronowej na atomach azotu w 2,3-DAFH<sup>+</sup>.

W 5,6-DAF oraz w 5,6-DAFH<sup>+</sup> obliczenia wykazują wyraźny wzrost gęstości elektronowej na atomach azotu w stanie  $T_1$ . Nie bardzo daje się to pogodzić z zerową wartością  $\Delta pK_T^{II}$  (tabl. II-3-2). Jednakże stan  $T_1(\pi, \pi^*)$  w 5,6-DAF jest silnie zmieszany z blisko leżącym poziomem  ${}^3(n, \pi^*)$  (patrz wstęp). Rzeczywista gęstość elektronowa pochodzi więc od obu tych stanów. Domieszka stanu  ${}^3(n, \pi^*)$  obniżać będzie sumaryczny ładunek nadmiarowy na atomach

azotu. Spodziewać się więc można, że gęstość elektronowa na atomach azotu w 5,6-DAF w stanie  $T_1$  jest w istocie mniejsza niż przedstawia to rysunek III-3-4.

Warto natomiast zauważyć duży wzrost ładunku ujemnego w stanie  $S_1$  na nieprotonowanym atomie azotu w 5,6-DAFH<sup>+</sup> oraz na obu atomach azotu w 5,6-DAFH<sub>2</sub><sup>++</sup>. Jest to jeszcze jeden argument przemawiający za tym, że  $\Delta pK_S^I > 0$ , i że druga protonacja 5,6-DAF, niemożliwa do zrealizowania w stanie podstawowym, zachodzić może w  $S_1$  (patrz rozdział II-2).

Jak już wspomniano, oprócz gęstości elektronowych policzone także momenty dipolowe w stanach  $S_0$ ,  $S_1$  i  $T_1$ . W 2,3-DAFH<sup>+</sup> i w 2,3-DAFH<sub>2</sub><sup>++</sup> otrzymano (tab. III-3-2) wyraźne zmniejszenie wartości momentu dipolowego po wzbudzeniu do  $S_1$  ( $\Delta \mu = -9.34$  D dla monokationu,  $-11.80$  D dla dwukationu). Charakterystyczne jest, że obliczone metodą CNDO/S położenia stanów  $S_1$  właśnie w tych przypadkach wyraźnie odbiegają od eksperymentalnych (rys. III-2-3). Zmniejszenie momentu dipolowego w stanie wzbudzonym powoduje, że w roztworze otrzymuje się pasmo absorpcji przesunięte hipsokromowo w stosunku do przejścia zachodzącego w molekułę izolowaną. Z kolei obliczenia dotyczą oczywiście cząsteczki nie oddziaływującej z rozpuszczalnikiem. Rossądne wydaje się więc przypuszczenie, że przyczyna rozbieżności pomiędzy teorią a eksperymentem leży w omawianych przypadkach w dużej ujemnej zmianie momentu dipolowego w stanie  $S_1$ .

Z drugiej strony, ponieważ momenty dipolowe struktur protonowanych nie mogą być wyznaczone doświadczalnie, właśnie korelowanie teoretycznych i eksperymentalnych energii przejść z obliczonymi wartościami momentów dipolowych pozwala przypuszczać, że zawarte w tabeli III-3-2 wyniki uzyskane metodą INDO dobrze opisują badane mono- i dwukationy.

Tabela III-3-2. Obliczone wartości momentów dipolowych protonowanych form F, Q, 2,3-DAF i 5,6-DAF w trzech stanach elektronowych:  $S_0$ ,  $S_1$  i  $T_1$

	Moment dipolowy [D]		
	$S_0$	$S_1$	$T_1$
$FH^+$	3.82	2.39	0.44
$FH_2^{++}$	9.39	3.63	5.48
$QH^+$	5.99	6.61	5.36
$QH_2^{++}$	6.45	2.85	1.91
2,3-DAFH <sup>+</sup>	11.12	1.78	3.37
2,3-DAFH <sub>2</sub> <sup>++</sup>	23.27	11.47	15.18
5,6-DAFH <sup>+</sup>	8.30	13.70	12.80
5,6-DAFH <sub>2</sub> <sup>++</sup>	13.69	18.73	15.97

#### IV. DYSKUSJA I WNIOSKI

Wydaje się, że na podstawie rezultatów doświadczalnych niniejszej pracy badane struktury orto salicydy można do "normalnych" dważyn. Wskazują na to następujące fakty:

- a/ zmiany stałych równowagi reakcji przyłączenia protonu po wzbudzeniu do  $S_1$  i  $T_1$  (tab. II-3-2) są stosunkowo niewielkie, a znak  $\Delta pK_a$  daje się skorelować z orbitalnym charakterem wzbudzenia molekuly (ujemne  $\Delta pK_S^{II}$  we ftalazynie, której stan  $S_1$  jest typu  $(n, \pi^*)$ ; w chinoksalinie, mimo iż poziom  $S_1$  ma również charakter  $(n, \pi^*)$ ,  $\Delta pK_S^{II}$  wynosi  $+4.3$ ). Występuje tu jednak pewien wyjątek (omówiony zostanie niżej) - jest nim reakcja drugiej protonacji 2,3-DAF, dla której  $pK_a$  wykazuje po wzbudzeniu ogromny wzrost ( $\Delta pK_S^I = +10.6$ )
- b/ kolejne protonacje powodują wyraźne wzmocnienie własności promienistych (tab. II-2-1/3). Wzrastają wydajności i czasy życia zarówno fluorescencji, jak i fosforescencji (wyjątek stanowi stosunkowo niska wydajność kwantowa fluorescencji 2,3-DAFH<sub>2</sub><sup>++</sup> w temperaturze pokojowej).
- c/ stałe depopulacji bezpromienistej stanów  $S_1$  i  $T_1$  (tab. II-4-1/2) maleją w szeregu  $B \rightarrow BH^+ \rightarrow BH_2^{++}$ . W  $FH^+$  ich wartości są znacznie mniejsze (o około rząd wielkości) niż w "anomalnym" monokationie chinoksaliny
- d/ parametr D, związany z rozszczepieniem podpoziomów tripletowych w zerowym polu magnetycznym, wzrasta we ftalazynie przy przejściu do bardziej protycznego rozpuszczalnika. Można to zadowalająco interpretować zakładając, że zachodzi "rozsunięcie" stanów  $^3(\pi, \pi^*)$  i  $^3(n, \pi^*)$  (poziomy  $(n, \pi^*)$  ulegają przesunięciu hipsochromowemu, a  $(\pi, \pi^*)$  - batochromowemu), co prowadzi do zmniejszenia oddziaływań wibronowych pomiędzy nimi.

Tego rodzaju "standartowe" tłumaczenie zawodzi w przypadku "anomalnych" para-dwuazyn, gdzie obserwuje się efekt wręcz odwrotny - parametr  $D$  maleje przy przejściu do rozpuszczalników o większej protoczności<sup>15/</sup>.

Stwierdzenie, że badane dwuażyny zachowują się "normalnie" jest równoznaczne z odpowiedzią na postawione we wstępie pytanie o przyczynę anomalii związków para. Widać, że obecność dwóch atomów azotu w pierścieniu nie determinuje w żadnym stopniu specyficzności struktury. Anomalne zachowanie 1,4-dwuażyn wpływa więc stąd, że atomy azotu umieszczone są w pozycjach para.

Nasuwa się natychmiast pytanie: dlaczego właśnie te pozycje w tak zasadniczy sposób określają zachowanie związku? Ściśle związany z tym jest inny problem: czy jedynie związki para (a nie na przykład orto-1,2 czy też meta) posiadają własności odmienne od "normalnych" struktur?

Jak pokazano w rozdziale III-3, znaczny wzrost  $pK_a$  w stanach wzbudzonych można było skorelować ze zmianami gęstości elektronicznych na centrach protonacji. Co więcej: z obliczeń CNDO/S (patrz rys. III-2-5/6), a także z wykonanych metodą PPP przez Panciřa i Słaninę<sup>86/</sup> dla 1,4-DAF, 1,4-DATF i 5,12-DATF wynika bardzo istotny wniosek: we wszystkich "anomalnych" strukturach najniższe wzbudzone poziomy singletowe i tripletowe monokationów i dwukationów odpowiadają stanom  $L_a$  (ściślej mówiąc, dokładne rozróżnienie stanów  $L_a$  i  $L_b$  możliwe jest tylko w molekułach o wystarczająco wysokiej symetrii ( $C_{2v}$ ); jednakże w przypadku rozpatrywanych struktur można mówić o stanach "zbliżonych" do  $L_a$ , bądź też  $L_b$  - dzięki temu sresztą powstały diagramy korelacyjne, przedstawione na rys. III-2-5/6).

W stanach  $L_a$  struktur para następuje wyraźny przepływ gęstości elektronowej na atomy azotu, co prowadzi do "anomalnego" wzrostu  $pK_a$ . Natomiast w strukturach "normalnych" protonacje nie powodują inwersji poziomów  $L_a$  i  $L_b$ . Najniższe stany wzbudzone monokationów i dwukationów są tutaj typu  $L_b$  zarówno w  $S_1$  jak i w  $T_1$ .

W  $FH^+$  i  $FH_2^{++}$  wzrost ładunku nadmiarowego na atomach azotu po wzbudzeniu jest stosunkowo niewielki - odpowiadają temu małe zmiany  $pK_a$ . Natomiast w stanach  $S_1$  i  $T_1$  ( $L_b$ )  $5,6-DAFH^+$  i  $5,6-DAFH_2^{++}$  gęstość na centrach protonacji jest znacznie wyższa niż w stanie podstawowym. Niestety, nie wyznaczono doświadczalnie wartości  $pK_a^I$ , nie można więc stwierdzić czy jej wielkość jest "anomalna" (wiadomo jednakże, iż  $\Delta pK_a^I > 0$ , patrz tab. II-3-2).

W molekułe 2,3-DAF stan  $S_1$  ma charakter  $L_b$ ; ładunek na atomach azotu pozostaje praktycznie niezmieniony w stosunku do  $S_0$ . Natomiast w mono- i dwukationie poziom  $S_1$  jest, podobnie jak w "anomalnych" dwuasynach - typu  $L_a$ . I rzeczywiście: gęstości elektronowe na atomach azotu silnie wzrastają. Zwłaszcza równowaga reakcji przyłączenia drugiego protonu przesunięta jest w porównaniu ze stanem podstawowym niezwykle daleko ( $\Delta pK_a^I = +10.6$ ) w stronę  $2,3-DAFH_2^{++}$ . Ogromna zmiana  $pK_a$  spowodowana jest tutaj zarówno przez zwiększenie gęstości elektronowej w  $S_1$  na protonowanych atomach azotu w dwukationie, jak i przez wzrost ładunku na nieprotonowanym atomie azotu w monokationie.

Stała równowagi przyłączenia pierwszego protonu do 2,3-DAF zmienia się w stanie  $S_1$  znacznie mniej. Wkład do przesunięcia równowagi pochodzi tu bowiem jedynie od monokationu (rośnie ładunek na protonowanym azocie); cząsteczka natomiast zachowuje w  $S_1$  strukturę elektronową stanu podstawowego (co potwierdzają

również zmierzane i obliczone wartości momentu dipolowego).

O ile w przypadku drugiej protonacji 2,3-DAP obie znajdujące się w równowadze formy uzyskiwały po wzbudzeniu strukturę elektronową sprzyjającą zwiększeniu  $pK_a$ , to przy przyłączeniu pierwszego protonu wkład do przesunięcia stałej równowagi pochodził jedynie od monokationu (cząsteczka zachowywała się "neutralnie"). Również w chinoksalinie o zwiększeniu  $pK_a$  reakcji pierwszej protonacji decyduje jedynie struktura monokationu (stan  $S_1$  typu  $L_a$ , wyraźny wzrost ładunku na atomach azotu), bowiem w cząsteczce następuje po wzbudzeniu spadek gęstości elektronicznej na atomach azotu (poziom  $S_1$  jest typu  $(n, \pi^*)$ ).

Powyższe rozważania mają charakter czysto jakościowy. Podobnie jest w pracach Rayona<sup>87/</sup>, który stosując metodę PPP korelował zmiany  $pK_a$  w stanach wzbudzonych barwników tiazynowych, proflawiny, akrydyny i fenażyny ze zmianami gęstości  $\pi$ -elektronowej na centrach protonacji.

W pracy niniejszej spróbowano w sposób przynajmniej półilościowy ująć zależność pomiędzy eksperymentalnymi wartościami  $\Delta pK_a$ , a obliczonymi zmianami gęstości elektronicznej w stanach wzbudzonych. Jak wiadomo, stała równowagi reakcji kwas-zasada jest ilorazem stałych szybkości oddysocjowania i przyłączenia protonu:



Holjtin<sup>88/</sup> zakładał, że logarytm stałej szybkości przyłączenia protonu do atomu węgla podwójnie naładowanego anionu aromatycznego (np. naftalenu) jest liniowo zależny od gęstości elektronicznej na tym atomie węgla. Kocyan i Fahrenhorst<sup>89/</sup> znaleźli podobną zależność pomiędzy indeksem wolnej wartościowości a stałą szybkości przyłączenia rodników trójchlorometylowych do węglowodarów aromatycznych.



Jeśli założyć, że w analogiczny sposób potraktować można reakcję przyłączenia protonu do związków azaromatycznych, otrzymuje się:

$$k_{-1} = k'_{-1} \exp \left[ \frac{C_{-1} \rho_0}{kT} \right]$$

oraz, po przyjęciu takiej samej zależności dla stałej oddysocjowania protonu:

$$k_1 = k'_1 \exp - \left[ \frac{C_1 \rho_+}{kT} \right] ;$$

stałe  $C_1$  i  $C_{-1}$  są tak dobrane, że  $C \rho$  ma wymiar energii.

Wynika stąd, że:

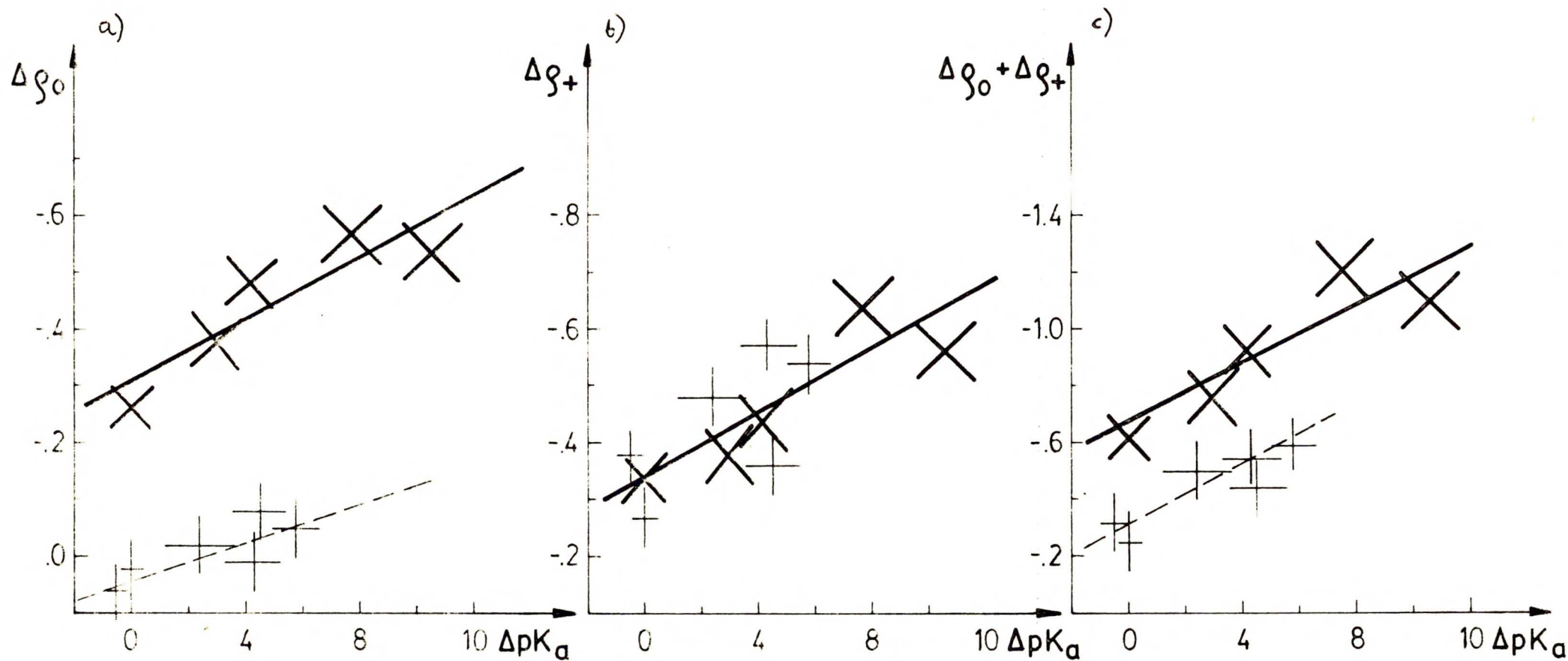
$$\Delta pK_a = C_{-1} \Delta \rho_0 + C_1 \Delta \rho_+ ;$$

$\Delta \rho_0$  i  $\Delta \rho_+$  są zmianami gęstości elektronowej po wzbudzeniu w formach: zasadowej i kwaśnej. Powstaje problem: gdzie lokalizować te gęstości? Ograniczenie się jedynie do atomów azotu nie prowadzi do uzyskania liniowej korelacji pomiędzy  $\Delta pK_a$  i zmianami ładunku elektronowego. Zależność taką otrzymuje się natomiast, jeśli przyjąć, że  $\Delta \rho_0$  i  $\Delta \rho_+$  są przepływami gęstości elektronowej na cały pierścień heterocykliczny. Takie postępowanie nie oznacza bynajmniej, że przestaje się uważać atomy azotu za centra protonacji. Jednakże sumując nadmiarowe ładunki na sześciu atomach w pierścieniu kasuje się częściowo błędy, jakimi obarczone są pojedyncze wartości gęstości elektronowej na atomach. Poza tym zgodność obliczonych i eksperymentalnych wartości momentów dipolowych (uważana w niniejszej pracy za test wiarygodności rezultatów uzyskanych metodą INDO) świadczy jedynie o tym, że w miarę poprawnie policzono środki ciężkości ładunków, a nie pojedyncze wielkości ładunków nadmiarowych. Dlatego też sumaryczna gęstość elektronowa w pierścieniu wydaje się mieć większy sens fizyczny niż ładunek nadmiarowy na atomie.

Rezultaty przedstawia rys. IV-1. Widać, że dla reakcji przyłączenia pierwszego protonu otrzymuje się liniową zależność pomiędzy  $\Delta pK_a$  i  $\Delta \xi_0$  (rys. IV-1-a), a nie pomiędzy  $\Delta pK_a$  i  $\Delta \xi_+$  (rys. IV-1-b). Natomiast zmiana stałej równowagi drugiej protonacji uzależniona jest w równym stopniu od przepływu gęstości elektronowej na pierścień heterocykliczny w formie zasadowej (rys. IV-1-a), co i w kwaśnej (rys. IV-1-b).

Przybliżony charakter powyższych zależności wynika zarówno z głębokich uproszczeń, jakie tkwią w modelu eksponencjalnej zależności stałych szybkości od ładunku, jak i z faktu saniedbania wszelkich efektów solwatacyjnych (struktury protonowane solwatowane są zupełnie inaczej niż obojętne cząsteczki).

Warto jeszcze w tym miejscu zauważyć, że obliczenia dały pewien dość ciekawy wynik: najniższe poziomy tripletowe protonowanej ftalazyny i 5,6-DAF (a także "normalnej" struktury 5,12-DATPH<sup>+</sup> i 5,12-DATPH<sub>2</sub><sup>++</sup>, liczonej metodą PPP) mają charakter  $L_b$ . Wynika to z porównywalnej wielkości rozszczepienia singlet-triplet w stanach  $L_a$  i  $L_b$  w tych strukturach. Wiadomo natomiast, że w węglowodorach macierzystych, a więc w naftalenie i fenantrenie rozszczepienie singlet-triplet jest znacznie większe w przypadku poziomów  $L_a$  niż  $L_b$ , czego konsekwencją jest, że stan  $T_1$  ma charakter  $L_a$ . Podobny rezultat uzyskano w niniejszej pracy dla wszystkich neutralnych molekuł, a więc także i dla F i 5,6-DAF. Jednakże już pierwsza protonacja tych dwóch ostatnich powoduje, iż wartości rozszczepienia singlet-triplet stają się porównywalne w stanach  $L_a$  i  $L_b$ . Ponieważ stan  $S_1$  jest tutaj typu  $L_b$ , ten sam charakter ma również poziom  $T_1$ . Przyczyny tego wyjaśnia tabela IV-1. Stany  $L_a$  i  $L_b$  mogą być w dobrym przybliżeniu opisane przez kombinacje liniowe konfiguracji pochodzących od przejść elektronów z dwóch najwyżej leżących zajętych (1,2)



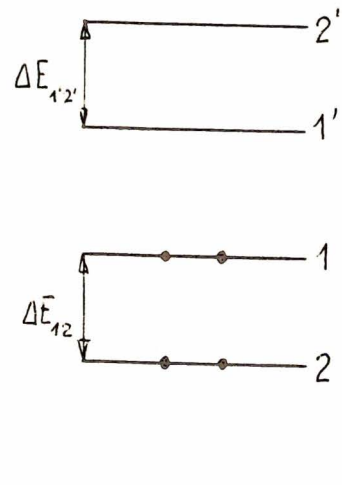
Rys. IV-1. Korelacje pomiędzy zmianami  $pK_a$  a przepływem gęstości elektronowej na pierścień heterocykliczny w stanach wzbudzonych;  $\Delta\rho_0$  - zmiana ładunku w formach zasadowych ( $B, BH^+$ );  $\Delta\rho_+$  - zmiana ładunku w formach kwaśnych ( $BH^+, BH_2^{++}$ ); + - pierwsza protonacja; X - druga protonacja

na dwa najniższe nieobsadzone ( $1'$ ,  $2'$ ) orbitale  $\pi$ . W węglowodoraх naprzemiennych różnice energii pomiędzy orbitalami 1 i 2 oraz  $1'$  i  $2'$  są jednakowe. Stan  $L_b$  jest liniową kombinacją wzbudzeń  $1 \rightarrow 2'$  i  $2 \rightarrow 1'$ , przy czym współczynniki rozwinięcia a i b są równe co do wielkości, natomiast różnią się znakiem. Konsekwencją tego jest zerowa wartość rozszczepienia singlet-triplet w stanach  $L_b$ . Nadto, ponieważ wielkość rozszczepienia S-T w stanach  $L_a$  jest większa niż odległość  ${}^1L_a - {}^1L_b$ , najniższy triplet ma charakter  $L_a$ .

Zastąpienie dwóch atomów węgla przez atomy azotu powoduje, że  $\Delta E_{1-2}$  nie jest już równe  $\Delta E_{1'-2'}$ , a współczynniki konfiguracji tworzących stan  $L_b$  różnią się zarówno wielkością, jak i znakiem. Jednakże, ponieważ  $\Delta E_{1-2} \approx \Delta E_{1'-2'}$  i  $a \approx b$ , istnieje nadal analogia pomiędzy naprzemiennymi węglowodorami aromatycznymi a ich azapochodnymi. Wprawdzie rozszczepienie singlet-triplet dla stanów  $L_b$  nie jest już równe zero, ale jego wartość jest w dalszym ciągu mniejsza od wielkości rozszczepienia S-T dla stanów  $L_a$ . Posiomy  $S_1$  i  $T_1$  mają więc taki sam charakter jak w macierzystym węglowodorze.

Natomiast przyłączenie protonu bardzo poważnie zmienia wzajemne położenie orbitali molekularnych - jeden z dwóch najniższych niezapełnionych stabilizowany jest znacznie bardziej niż drugi (który z nich - zależy to od położenia atomów azotu). W wyniku tego  $\Delta E_{1-2} \neq \Delta E_{1'-2'}$ , a stan  $L_b$  daje się teraz, podobnie jak  $L_a$ , przedstawić przez pojedynczą konfigurację. Prowadzi to do porównywalnych wartości rozszczepienia S-T w stanach  $L_a$  i  $L_b$ . Najniższy wzbudzony stan tripletowy będzie teraz takiego typu jak stan  $S_1$ . W protonowanych formach ftalazyny i 5,6-DAF posiomy  $S_1$  są typu  $L_b$ , natomiast w analogicznych strukturach chinoksaliny i 2,3-DAF-typu  $L_a$ . Odpowiednio do tego otrzymuje się dla pierwszej grupy struktur stany  $T_1$  o charakterze  $L_b$ , dla drugiej - o charakterze  $L_a$ .

Tabela IV-1. Własności stanów  $L_a$  i  $L_b$  w węglowodorach naprzemiennych, ich pochodnych azaaromatycznych i w protonowanych strukturach azaaromatycznych



	Węglowodory naprzemiennie	Związki azaaromatyczne	Protonowane struktury azaaromatyczne
<p>opis stanu <math>L_b</math></p>	$\Delta E_{12} = \Delta E_{1'2'}$ $a(1 \leftrightarrow 2') - b(2 \leftrightarrow 1')$ $a = b$	$\Delta E_{12} \approx \Delta E_{1'2'}$ $a(1 \leftrightarrow 2') - b(2 \leftrightarrow 1')$ $a \approx b$	$\Delta E_{12} \neq \Delta E_{1'2'}$ $a(1 \leftrightarrow 2') - b(2 \leftrightarrow 1')$ $a \gg b$
<p>opis stanu <math>L_a</math></p>	$\approx c(1 \rightarrow 1')$ $\Delta E_{ST}(L_b) = 0$	$\approx c(1 \rightarrow 1')$ $\Delta E_{ST}(L_b) < \Delta E_{ST}(L_a)$	$c(1 \rightarrow 1')$ $\Delta E_{ST}(L_b) \approx \Delta E_{ST}(L_a)$
<p><math>S_1</math></p>	<p><math>L_b</math></p>	<p><math>L_b</math></p>	<p><math>L_b</math> lub <math>L_a</math></p>
<p><math>T_1</math></p>	<p><math>L_a</math></p>	<p><math>L_a</math></p>	<p><math>L_b</math> lub <math>L_a</math></p>

Dobra korelacja pomiędzy wzrostem gęstości elektronowych na atomach azotu a dużą dodatnią zmianą  $pK_a$  stanowi pierwszą przesłankę na rzecz słuszności omawianego we wstępie modelu odkształcenia protonowanych struktur od planarności w stanie wzbudzonym. Warunkiem koniecznym zmiany hybrydyzacji na atomach azotu od  $sp^2$  w kierunku  $sp^3$  jest bowiem oczywiście zwiększenie się na nich ładunku elektronowego. Spośród badanych struktur orto jedynie w 2,3-DAFH<sup>+</sup> i w 2,3-DAFH<sub>2</sub><sup>++</sup> obliczenia wykazują, że stan  $S_1$  ma charakter  $L_a$ , a ładunki nadmiarowe na obu atomach azotu są znacznie większe niż w  $S_0$ . I właśnie w tym przypadku eksperymentalnie wyznaczona wartość  $\Delta pK_a$  jest niezwykle wysoka (+10.6).

Dwukrotnie 2,3-DAFH<sub>2</sub><sup>++</sup> należy więc uznać za strukturę "anomalną" z punktu widzenia zmiany  $pK_a$ . Również własności promieniste tego związku mogą być zrozumiane, jeśli przyjąć, że w temperaturze pokojowej następuje odkształcenie struktury w stanie  $S_1$ . Przypomnijmy bowiem, że stała promienista depopulacji stanu  $S_1$  ( $k_p^F$ ) liczona z ilorazu wydajności kwantowej i czasu zaniku fluorescencji jest w 293 K prawie o rząd wielkości mniejsza niż otrzymana ze wzoru Stricklera-Berga (tab. II-4-3). Ta ostatnia wartość odpowiada oczywiście geometrii stanu podstawowego. Po obniżeniu temperatury do 77 K obie wartości stają się sobie równe (ręczywista stała promienista, liczona ze wzoru  $k_p^F = \frac{\phi f_1}{\tau f_1}$  rośnie, osiągając wielkość stałej uzyskanej z całkowania absorpcji).

Wydajność kwantowa fluorescencji 2,3-DAFH<sub>2</sub><sup>++</sup> wzrasta przy obniżeniu temperatury do 77 K sześćdziesięciokrotnie (tab. II-2-2). Taka sama zmiana temperatury powoduje w przypadku "normalnych" dwuasyn najwyżej trzy-czterokrotny wzrost intensywności emisji (tab. II-2-1/3). Stałe depopulacji promienistej stanu  $S_1$  mają

przy tym jednakową wartość w 293 i 77 K (tab. II-4-3). Warto także zauważyć, że 2,3-DAFH<sub>2</sub><sup>++</sup> i FH<sub>2</sub><sup>++</sup> badane były w tym samym środowisku - stężonym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. W dwukationie ftalazyny  $\varphi_{fl}$  rośnie zaledwie dwukrotnie przy przejściu od temperatury pokojowej do temperatury ciekłego azotu. Pozwala to przypuszczać, że tak silna zależność temperaturowa fluorescencji nie jest wywołana przyczynami trywialnymi (np. wygaszanie emisji przez zawarte w kwasie zanieczyszczenia). Bardziej prawdopodobne jest, że omawiane powyżej zależności  $k_f^F$  i  $\varphi_{fl}$  dwukationu 2,3-DAFH<sub>2</sub><sup>++</sup> od temperatury mogą być uznane za przejaw "anomalii" - odkształcenia tej struktury w stanie S<sub>1</sub> w temperaturze pokojowej. W 77 K sztywna matryca rozpuszczalnika "zamraża" strukturę stanu podstawowego, nie dopuszczając do odkształcenia.

Effekt ten pojawia się we wszystkich "anomalnych" azynach. Fluorescencja protonowanych struktur może być niekiedy obserwowana dopiero w niskiej temperaturze (OH<sup>+</sup>, 1,4-DATFH<sup>+</sup>), bądź też bardzo wyraźnie (o około rząd wielkości) rośnie z obniżeniem temperatury (1,4-DAFH<sup>+</sup>, monokation benzofenazyny).

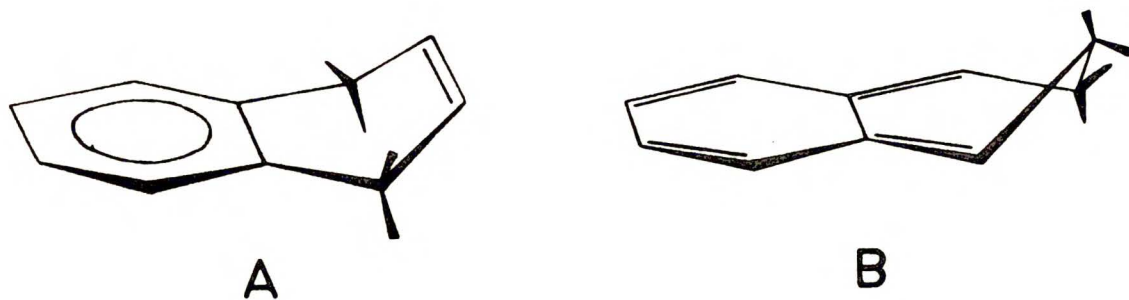
Procedurą, która pozwoliłaby na bardziej wnikliwe zbadanie mechanizmu odpowiedzialnego za temperaturowe wygaszanie fluorescencji 2,3-DAFH<sub>2</sub><sup>++</sup> jest zbadanie energii aktywacji tego procesu i nadanie jej sensu fizycznego. Można by w ten sposób ustalić, czy wygaszanie ma charakter zewnętrzny, czy też wewnątrzmolekularny i z kolei, czy odkształcenie jest typu statycznego, czy też dynamicznego. Niestety, ponieważ 2,3-DAFH<sub>2</sub><sup>++</sup> badano w stężonym kwasie siarkowym, niemożliwe było dokładne prześledzenie temperaturowej zależności fluorescencji.

Jeszcze raz przypomnijmy, że model odkształcenia zakładał, iż na skutek wyraźnego wzrostu ładunku elektronowego na atomach azotu następuje zmiana hybrydyzacji od sp<sup>2</sup> w kierunku sp<sup>3</sup>. W wyniku tego pierścień zawierający atomy azotu przestaje być płaski.

Wiadomo<sup>90/</sup>, że protonacja niektórych amin aromatycznych zachodzi w stanie podstawowym na węglu pierścieniowym, a nie na azocie. Zakłada się także istnienie podobnych struktur w singletowych stanach wzbudzonych naftyloamin<sup>91/</sup>. Rezultaty obliczeń metodą INDO - duży wzrost gęstości  $\pi$ -elektronowej na pierścieniu heterocyklicznym we wzbudzonych "anomalnych" mono i dwukationach nie wykluczają, że odkształcone struktury protonowane mają właśnie taką budowę. Zauważyć trzeba, że zdecydowanie największy ładunek ujemny w stanach  $S_1$  i  $T_1$  mieści się na atomach azotu, które tym samym na pewno nie przestają być centrum protonacji. Można jednak wyobrazić sobie strukturę, w której proton znajduje się nad pierścieniem - w jednakowej odległości od obu atomów azotu.

Próby optymalizacji geometrii pierwszego singletowego stanu wzbudzonego protonowanej pirazyny (1,4-dwuazabenzenu) nie dały niestety rezultatów (nie osiągnano dostatecznie szybkiej zbieżności).

Można natomiast pokusić się o próbę wytłumaczenia różnicy pomiędzy ftalazyną a chinoksaliną na drodze chemicznej, porównując dwie hipotetyczne, krańcowo odkształcone struktury, w których nastąpiła pełna rehybrydyzacja  $sp^2 \rightarrow sp^3$  na atomach azotu:



Rys. IV-2. Struktura przestrzenna hipotetycznie odkształconych dwukationów: chinoksaliny (A) i ftalazyny (B).



Następuje częściowe "odaromatyzowanie", prowadzące w przypadku chinoksaliny do powstania części "benzenowej" i "etylenowej". Natomiast po odkształceniu ftalazyny tworzy się struktura orto-chinonowa, niezwykle reaktywna, a więc posiadająca wysoką energię, co wykazali Michl i współpracownicy<sup>92/</sup>. Tłumaczyłoby to, dlaczego wzbudzone struktury  $\text{OH}^+$ , czy też  $\text{OH}_2^+$  mogą łatwo ulegać relaksacji w kierunku formy nieplanarnej, podczas gdy w  $\text{FH}^+$  i  $\text{FH}_2^+$  proces taki nie zachodzi (wymagałoby to dużego nakładu energii).

Reasumując, wyniki niniejszej pracy przedstawiają się następująco:

- 1/ zbadano trzy ortodwiazyny: ftalazynę, 2,3-dwuzasafenantren i 5,6-dwuzasafenantren oraz ich formy protonowane. Stwierdzono, że z punktu widzenia własności spektroskopowych oraz kwasowo-zasadowych nie wykazują one anomalii charakterystycznych dla struktur para (wyjątek stanowi 2,3-DAFH<sub>2</sub><sup>++</sup>)
- 2/ na podstawie wyników eksperymentalnych oraz rezultatów obliczeń kwantowo-chemicznych pokazano, że przyczyny anomального zachowania tkwią w topologii molekuł, a więc w tym, jaką konkretnie pozycję w pierścieniu zajmują atomy azotu. Natomiast sam fakt położenia dwóch atomów azotu w jednym pierścieniu nie determinuje zachowania struktury.
- 3/ stwierdzono, że zaproponowany uprzednio model odkształcenia od planarności na skutek zmiany hybrydyzacji od  $\text{sp}^2$  w kierunku  $\text{sp}^3$  wydaje się słuszny. Istnieje bowiem ścisła korelacja pomiędzy eksperymentalnie wyznaczonymi anomalnymi zmianami  $\text{pK}_a$  w stanach wzbudzonych a dużym wzrostem gęstości elektronowej na centrach protonacji uzyskanym z obliczeń półempirycznych. Z kolei anomalne własności spektroskopowe przejawiają tylko te protonowane struktury, w których występuje ogromny

wzrost zasadowości w stanie wzbudzonym. Procesy zachodzące w anomalnych dwuazynach można więc opisać przez poniższy schemat:

w z b u d z e n i e  $\rightarrow$  d u ż y w z r o s t g ę s -  
t o ś c i e l e k t r o n o w e j n a a t o m a c h  
a z o t u  $\rightarrow$  s m i a n a h y b r y d y z a c j i o d  
s p <sup>2</sup> w k i e r u n k u s p <sup>3</sup>  $\rightarrow$  o d k s z t a ł c e -  
n i e o d p l a n a r n o ś c i  $\rightarrow$  a n o m a l n e  
w ł a s n o ś c i s p e k t r o s k o p o w e .

Praca generuje również szereg problemów, których rozwiązanie wymaga dalszych badań. Należą do nich:

- eksperymentalne ulokowanie poziomów <sup>1,3</sup>(n,  $\pi^*$ ) w monokationach oraz <sup>1,3</sup>( $\sigma$ ,  $\pi^*$ ) w dwukationach. Oprócz pomiarów polaryzacyjnych bardzo pomocne może okazać się przy tym badanie absorpcji  $S_1 \rightarrow S_n$  ( $T_1 \rightarrow T_n$ )
- wyznaczenie energii aktywacji procesu temperaturowego wygaszania fluorescencji "anomalnych" struktur
- optymalizacja geometrii stanów wzbudzonych:  $S_1$  i  $T_1$  i porównanie otrzymanych tą metodą, wyników dla "normalnych" i "anomalnych" struktur
- przypisanie stanom  $T_1$  form protonowanych charakteru  $L_a$  bądź też  $L_b$
- obliczenie wartości parametrów rozszczepienia w zerowym polu magnetycznym i porównanie ich z rezultatami doświadczeń (które w niniejszej pracy traktowane były w sposób czysto fenomenologiczny).

Ponadto, bardzo pożyteczne wydaje się zbadanie protonowanych 1,3- i 1,2-dwuazyn. Zarówno bowiem 1,3-dwuazanaftalen (chinasolina), jak i 1,2-dwuazanaftalen (cinnolina) stanowią ze względu na położenie atomów azotu (jeden w pozycji  $\alpha$ , drugi w  $\beta$ ) przypadek pośredni pomiędzy "normalną" ftalazyną a "anomalną" chinoksaliną.

V. LITERATURA CYTOWANA

1. E.C. Lim, "Excited states" (E.C. Lim ed.), tom 3, Academic Press 1977, str. 305.
2. E.C. Lim, Y.H. Li i R. Li, J. Chem. Phys., 52 (1970) 2443.
3. R. Li i E.C. Lim, J. Chem. Phys., 57 (1972) 605.
4. R. Li i E.C. Lim, Chem. Phys. Lett., 9 (1971) 279 .
5. R.M. Hochstrasser i C.A. Marracco, "Molecular luminescence" (E.C. Lim ed.), Benjamin 1979, str. 631.
6. N. Kanamaru i E.C. Lim, J. Chem. Phys., 62 (1975) 3252.
7. M.A. El-Sayed, J. Chem. Phys., 38 (1963) 2834.
8. C. Lim i J. Yu, J. Chem. Phys., 47 (1967) 3270.
9. T. Förster, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem., 54 (1950) 42.
10. H. Kato, H. Katô, H. Konishi i T. Yonesawa, Bull. Chem. Soc. Jap., 42 (1965) 923.
11. O. Chalvet, H.H. Jaffé i J.C. Rayes, Photochem. and Photobiol., 26 (1977) 353.
12. A. Grabowska, J. Herbich, E. Kirker-Kamińska i B. Pakuza, J. Luminescence, 11 (1976) 403.
13. H. Bulska, A. Chodkowska, A. Grabowska i B. Pakuza, J. Luminescence, 10 (1975) 39.
14. Z.R. Grabowski i A. Grabowska, Z. Physik. Chem. NF, 101 (1976) 197.
15. A. Chodkowska, A. Grabowska i J. Herbich, Chem. Phys. Lett., 51 (1977) 365.
16. J. Herbich i A. Grabowska, Chem. Phys. Lett., 46 (1977) 372.
17. J. Herbich, Praca doktorska, Warszawa 1978.
18. A.D. Walsh, J. Chem. Soc., (1953) 2266; tamże, str. 2321.
19. G.M. Badger i J.S. Walker, J. Chem. Soc., (1956) 122.
20. E.M. Kreidler, Praca doktorska, Stuttgart 1966.

21. R.M. Hochstrasser i C. Marzacco, J. Chem. Phys., 43 (1966) 4681.
22. E. Lippert, E. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boos, H. Prigge i J. Seibold-Blankenstein, Angew. Chem., 73 (1961) 695.
23. E. Lippert i W. Voos, Z. Physik. Chem. NF, 31 (1962) 324.
24. F. Derr, G. Hohlneicher i S. Schneider, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 70 (1966) 803.
25. H. Rau i H. Bisle, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 77 (1973) 231.
26. H. Dewey i S.G. Hadley, Chem. Phys. Lett., 12 (1971) 57.
27. C.T. Lin i J.A. Stikoleather, Chem. Phys. Lett., 38 (1976) 561.
28. H. Basara, Praca doktorska, Wrocław 1975.
29. T. Asumi, Chem. Phys. Lett., 17 (1972) 211.
30. N. Shimakura, J. Fujimura i T. Nakajima, Chem. Phys., 19 (1977) 155.
31. C. Mugliya i H. Baba, Bull. Chem. Soc. Jap., 40 (1967) 2201.
32. H. Basara i Z. Ruziewicz, J. Luminescence, 6 (1973) 212.
33. D.N. de Vries Reilingh, R.P.H. Rettschmick i G.J. Hoytink, J. Chem. Phys., 54 (1971) 2722.
34. N.S. Hush, A.S. Cheung i P.R. Hilton, J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom., 7 (1975) 385.
35. R.C. Hirt, F.T. King i J.C. Cavagnol, J. Chem. Phys., 25 (1956) 574.
36. R.M. Hochstrasser i C. Marzacco, J. Chem. Phys., 48 (1968) 4079.
37. R.M. Hochstrasser i D. Wiersma, J. Chem. Phys., 56 (1972) 528.
38. V.L. Alvarez i S.G. Hadley, J. Phys. Chem., 76 (1972) 3937.
39. H. Baba, Y. Yamazaki i T. Takemura, Bull. Chem. Soc. Jap., 42 (1969) 276.
40. M. Vašák, M.R. Whipple i J. Michl, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 6838.
41. A.D. Jordan, I.G. Ross, R. Hoffman, J.R. Swenson i R. Gleiter, Chem. Phys. Lett., 10 (1971) 572.

42. J.E. Ridley i M.C. Zerner, *J. Mol. Spectr.*, 50(1974)457.
43. R. Müller i F. Dörr, *Z. Elektrochem.*, 63(1959)1150.
44. E.C. Lim i J. Stanislaus, *J. Chem. Phys.*, 52(1970)2096.
45. J. Stanislaus, *Diss. Abstr. Inf. Sec. B*, 12(1972)6283.
46. H. Baba, Y. Yamagaki i G. Takemura, *Spectrochim. Acta*, 27A  
(1971) 1271.
47. D.M.W. van de Ham i D. van der Meer, *Chem. Phys. Lett.*, 12  
(1972)447.
48. H. van der Meer, *Acta Cryst. Sec. B.*, 28(1972)367.
49. C. Huissoon i B.W. van de Waal, A.B. van Egmond i S. Harkema,  
*Acta Cryst. Sec. B*, 28(1972)3415.
50. H.H. Perkampus, T. Blum i J.V. Knop, *Spectr. Acta*, 28A(1972)  
2179.
51. T. Blum, H.H. Perkampus i J.V. Knop, *Ber. Bunsenges. phys.  
Chem.*, 76(1972)1251.
52. H.H. Jaffé i C.A. Masmanidis, *Chem. Phys. Lett.*, 24(1974) 416.
53. T. Yoshinaga, H. Hiratsuka i Y. Tanigaki, *Bull. Chem. Soc.  
Jap.*, 50(1977)2548.
54. M. Sundbom, *Acta Chim. Scand.*, 25(1971)487.
55. J. Lipiński, A. Nowek i H. Chojnacki, *Acta phys. pol.*, A52  
(1978)229.
56. J. Kope, A. Krocavčić, B. Stanovnik i M. Eišler, *Croat. Chem.  
Acta*, 41(1969)245.
57. *Dictionary of organic compounds*, London 1965, tom 5, str.2740.
58. *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, 23(1951)23311.
59. H.H. Perkampus i T. Blum, *Tetrahedron*, 28(1972)2099.
60. J. Jasny, *J. Luminescence*, 17(1978)149.
61. "Accuracy in spectrophotometry and luminescence measurements",  
NBS special publication 378, 1973, str. 238.
62. J. Jadžyn i J. Małecki, *Wiadomości Chemiczne*, 2(1970)157.

63. E. Lippert, Z. Elektrochem., 61(1957) 962.
64. Handbook of photochemistry, Dekker 1973, str. 5.
65. A. Grabowska, J. Waluk i A. Mordziński, Materiały zjazdu PTCh i SITPCh, Łódź 1978.
66. H. Bulska, Praca doktorska, Warszawa 1974.
67. D.D. Perrin, "Dissociation constants of organic bases in aqueous solution", Butterworths 1965, str. 275.
68. Tamże, str. 326.
69. C.A. Parker, "Photoluminescence of solutions", Elsevier 1966, str. 309.
70. S.J. Strickler i R.A. Berg, J. Chem. Phys., 37 (1962) 814.
71. E.J. Bowen i F. Wokes, "Fluorescence of solutions", Longmans, 1953.
72. J.H. van der Waals i M.S. de Groot, J. Chim. Phys., (1964) 1643.
73. J. Herbich, J. Dobkowski i B. Kozankiewicz, Wiadomości Chemiczne, 30(1966) 50; tamże, 31 1977 181.
74. P. Kottis i R. Lefévre, J. Chem. Phys., 39(1963) 293; tamże, 41(1964) 379.
75. M.A. El-Sayed i E. Siegel, J. Chem. Phys. 44(1966) 1416.
76. J. Herbich, informacja prywatna.
77. H. Hayashi i S. Nagakura, Mol. Phys., 24(1972) 801; tamże, 24 (1974) 969.
78. M.S. de Groot, I.A.M. Hasselman, F.J. Reinders i J.H. van der Waals, Mol. Phys., 29(1975) 37.
79. A. Chodkowska i Z.R. Grabowski, Chem. Phys. Lett., 24(1974) 11.
80. J. Del Bene i H.H. Jaffé, J. Chem. Phys., 48(1968) 1807.
81. K. Nishimoto i N. Mataga, Z. Physik. Chem., 12(1957) 335.
82. J. Lipkowski, Cryst. Struct. Comm., 6(1977) 197.
83. J.E. Ridley i M.C. Zerner, Theor. Chim. Acta, 42(1976) 223.
84. J. Waluk, Chem. Phys. Lett., w druku.

85. J. Platt, J. Chem. Phys., 17 (1949) 484.
86. J. Panciř i Z. Slanina, informacja prywatna.
87. J.C. Rayez, Praca doktorska, Bordeaux 1974.
88. G.J. Hoijtink, Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, 11 (1957) 885.
89. E.C. Kooyman i E. Fahrenhorst, Trans. Far.Soc., 49 (1953) 58.
90. H. Mataga, Bull. Chem. Soc. Jap., 36 (1963) 1109.
91. H. Shizuka, J. Ishii i T. Morita, Chem. Phys. Lett., 51 (1977) 40.
92. R.D. Miller, J. Kolc, M.A. Souto, J. Castellan, K.L. Tseng i J. Michl, w: "VI-th IUPAC Symposium on Photochemistry. Contributed papers", Aix-en-Provence, 1976, str. 217.
93. A. Albert, Adv. Heterocycl. Chem., 20 (1976) 117.



B 186/79

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.186/79**



7000000011302