



A-21-7  
A-21-15

K-C-123

*Doc. dr hab. Anna Grabowska*

ANDRZEJ MORDZIŃSKI

WEWNĄTRZMOLEKULARNE PRZENOSZENIE PROTONÓW

W CZĄSTECZKACH ELEKTRONOWO WZBUDZONYCH

Praca doktorska  
wykonana pod kierunkiem  
doc. dr hab. Anny Grabowskiej  
w Instytucie Chemii Fizycznej  
Polskiej Akademii Nauk

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.234/83**



7000000011272



B 234/83

Pani Doc. dr hab. Annie Grabowskiej pragnę wyrazić swoją głęboką wdzięczność za nieustającą gotowość do dyskusji oraz serdeczną opiekę, a także za szereg krytycznych i wnikliwych uwag, ważących na ostatecznym kształcie tej pracy.

Całemu Zespołowi Zakładu Fotochemii i Spektroskopii IChF PAN dziękuję za wyjątkową serdeczność, pomocną przy realizacji tego zamierzenia.

Mojej Córeczce

## SPIS ROZDZIAŁÓW PRACY

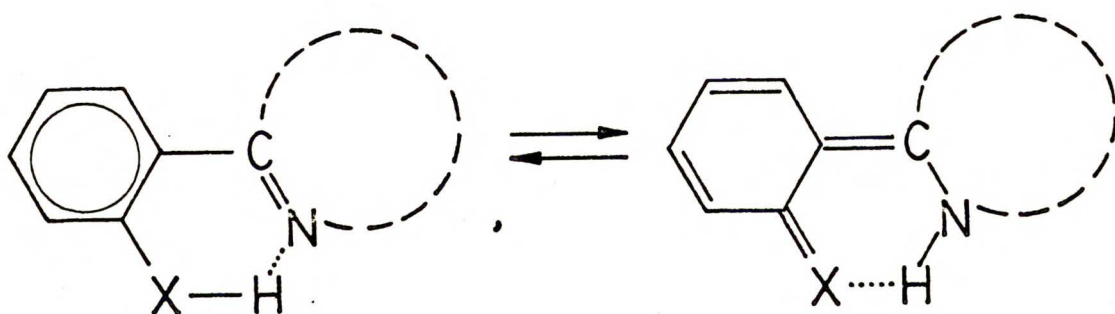
|  |    |
|--|----|
| 1. WSTĘP: przegląd literatury dotyczącej wewnątrzczas-<br>teczkowego przeniesienia protonu w stanach wzbudzonych<br>i procesów synchronicznego przeniesienia dwóch proto-<br>nów; cel pracy. . . . . | 6  |
| 2. APARATURA I METODYKA POMIARÓW SPEKTROSKOPOWYCH STACJO-<br>NARNYCH I KINETYCZNYCH. . . . .   | 23 |
| 3. SYNTEZA ZWIĄZKÓW ORAZ METODYKA CZYSZCZENIA ROZPUSZ-<br>CZALNIKÓW . . . . .  | 27 |
| 4. SPEKTROSKOPIA I FOTOFIZYKA ZWIĄZKU "POJEDYŃCZEGO"<br>2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu (I) . . . . .  | 29 |
| 4.1. Wiązanie wodorowe w stanie podstawowym w ukła-<br>dzie (I) . . . . .  | 29 |
| 4.2. Reaktywność benzoksazoli w różnych stanach<br>elektronowych. . . . .  | 32 |
| 4.3. Wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych metodą INDO/S .  | 37 |
| 4.4. Własności emisyjne 2-(2'-hydroksyfenylo)benzo-<br>ksazolu (I) w środowisku niepolarnym. . . . .   | 40 |
| 4.5. Zależności temperaturowe fluorescencji w rozpusz-<br>czalnikach niepolarnych. . . . .   | 45 |
| 4.6. Efekt izotopowy w zmianach parametrów fotofizycz-<br>nych 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu . . . . .   | 50 |
| 4.7. Bariera energetyczna w procesie przeniesienia<br>protonu. . . . .   | 55 |
| 4.8. Spektroskopia struktur z zerwanym wiązaniem wodo-<br>rowym w rozpuszczalnikach polarnych. . . . .   | 57 |
| 5. SPEKTROSKOPIA I FOTOFIZYKA UKŁADU "PODWÓJNEGO"<br>bis-2,5-(2-benzoksazolylo)hydrochinonu (IV) . . . . .   | 59 |
| 5.1. Charakterystyka spektroskopowa cząsteczki IV<br>w stanie podstawowym . . . . .  | 59 |

|  |     |
|--|-----|
| 5.2. Własności emisyjne układu (IV) w rozpuszczalnikach nieprotycznych. . . . .                            | 62  |
| 5.3. Wyniki eksperymentów kinetycznych; zależności temperaturowe fluorescencji. . . . .                    | 64  |
| 5.4. Analiza danych kinetycznych w układzie (IV), w rozpuszczalnikach nieprotycznych . . . . .             | 70  |
| 5.5. Reakcja przeniesienia protonu w schemacie nieodwracalnym. . . . .                                     | 73  |
| 5.6. Odwracalne, wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym, w układzie (IV) . . . .   | 75  |
| 5.7. Spektroskopia związku modelowego - pochodnej monometoksy- bis-2,5-(2-benzoksazolylo)hydrochinonu. . . | 79  |
| 5.8. Spektroskopia związku IV w rozpuszczalnikach polarnych. . . . .                                       | 81  |
| 6. SPEKTROSKOPIA I FOTOFIZYKA UKŁADU "PODWÓJNEGO" bis-3,6-(2-benzoksazolylo)pirokatechiny (V) . . . . .    | 87  |
| 6.1. Własności absorpcyjne i emisyjne układu (V). . . . .  | 87  |
| 6.2. Pomiar anizotropii wzbudzenia fluorescencji $F_2$ , w układzie (V) . . . . .                          | 92  |
| 6.3. Widma podczerwieni układu (V); trwałe tautomery w stanie podstawowym . . . . .                        | 93  |
| 6.4. Zależności temperaturowe fluorescencji w układzie (V) . . . . .                                       | 95  |
| 6.5. Spektroskopia pochodnej monometoksy- układu (V). . . .  | 99  |
| 6.6. Pojedyncze i podwójne przeniesienie protonu w związku V. . . . .                                      | 101 |
| 6.7. Mechanizm fototautomeryzacji dwuprotonowej, w układzie (V) . . . . .                                  | 102 |
| 7. PODSUMOWANIE UZYSKANYCH WYNIKÓW ORAZ POSTAWIENIE WYNIKŁYCH Z PRACY PYTAŃ . . . . .                      | 104 |
| 8. LITERATURA. . . . . <a href="http://rcin.org.pl">http://rcin.org.pl</a> . . . . .                       | 107 |

## 1. WSTĘP

Reakcje przeniesienia protonu należą do najprostszych i najbardziej rozpowszechnionych procesów zachodzących w biologii i chemii. Są one stadium ograniczającym szybkość niektórych reakcji katalizy kwasowo-zasadowej i katalizy enzymatycznej [1,2]. Translokacja protonu w rodopsynie jest niekiedy postulowana jako pierwotna reakcja fotochemiczna we wczesnych stadiach procesu widzenia [3,4].

Przeniesienie protonu pomiędzy dwiema różnymi strukturami wyznacza trwałe formy tautomeryczne danego związku. Do najczęściej spotykanych tautomerii w związkach heterocyklicznych należą równowagi typu:



|                       |      |
|-----------------------|------|
| laktimowo - laktamowe | X=O  |
| aminowo - iminowe     | X=NH |
| tiolowo - tionowe     | X=S  |

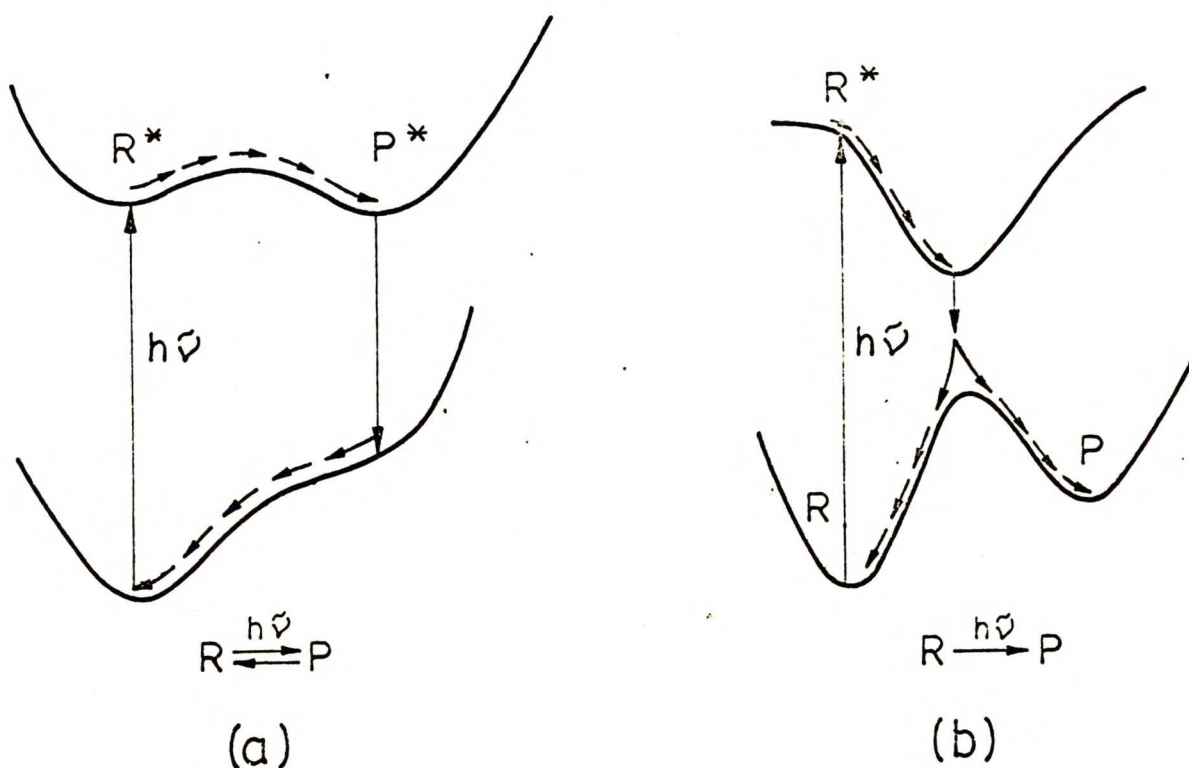
Przeniesienie protonu jest w tym przypadku procesem kolektywnym, w którym zaangażowane są zarówno drgania mostka wodorowego ( $X \cdots H \cdots N$ ), jak i pierścienia aromatycznego. Orbitale typu p atomu wodoru mogą uczestniczyć w tworzeniu kwasiaromatycznego systemu  $\pi$ -elektronowego, silnie sprzężonego z resztą cząsteczki [5].

Przegląd niektórych metod badania równowag tautomerycznych



prezentują obszerne monografie Katritzkiego i innych [6,7]. Szczególnym rodzajem tautomerii jest fototautomeria w układach heterocyklicznych, zawierających podstawniki o własnościach elektronowo-donorowych i elektronowo-akceptorowych. W wyniku wzbudzenia elektronowego występują duże, lokalne zmiany gęstości elektronowej na centrach będących donorami lub akceptorami protonu [8]. Zmiany reaktywności chemicznej, będące wynikiem wzbudzenia elektronowego są "siłą" napędową reakcji; proton ulega translokacji dostosowując się do nowego, powstałego w wyniku wzbudzenia elektronowego, rozkładu gęstości ładunku.

W cząsteczkach dysponujących centrami będącymi odpowiednio donorami i akceptorami protonu, możliwe jest zaobserwowanie procesu wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym. W większości reakcji fotochemicznych (np. fotoizomeryzacji i cyklizacji), główną drogą procesu jest przemiana adiabatyczna (rys. 1.b).



Rys. 1. Schemat adiabatycznej (a) i diabaticznej (b) reakcji fotochemicznej. <http://rcin.org.pl>

W stanie podstawowym struktura wyjściowa (R) i produkt reakcji (P) są rozdzielone wysoką barierą energetyczną dzięki czemu przemiana jest w tym stanie wolna. Cząsteczka w stanie elektronowo wzbudzonym jest nietrwała i ulega szybkiej relaksacji w kierunku stabilnych konfiguracji, R i P. Reakcje przeniesienia protonu uważa się za proces fotochemiczny zachodzący zwykle na drodze adiabatycznej [9,10] (rys. 1.a). Produkty tworzące się w stanie wzbudzonym można identyfikować w oparciu o pomiary luminescencji. Zasadniczą, wspólną cechą tego typu procesów są niewielkie wysokości barier aktywacji w stanie podstawowym i wzbudzonym. Struktura pierwotnie wzbudzona ( $R^*$ ), relaksuje wzdłuż współrzędnej reakcji do formy tautomerycznej ( $P^*$ ). Bardzo szybka reakcja odwrotna w stanie podstawowym  $P \rightarrow R$ , prowadzi ponownie do konfiguracji początkowej i w układzie nie zachodzą trwałe zmiany fotochemiczne; w konsekwencji odwracalność układu realizuje się bardzo szybko.

Układy, w których stwierdzono proces wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu, znalazły zastosowanie jako substancje efektywnie chroniące przed działaniem światła [11]. Charakteryzują je duże przekroje czynne na absorpcję w ultrafiolecie, zdolność do wydajnej degradacji energii elektronowej i duża trwałość fotochemiczna [12,13].

W tym miejscu warto zaznaczyć, że ważnym przejawem istnienia bariery (dla przeniesienia protonu) na krzywej energii potencjalnej stanu wzbudzonego jest wystąpienie dwóch emisji: odpowiednio z formy pierwotnie wzbudzonej ( $R^*$ ) oraz ze struktury utworzonej w reakcji w stanie wzbudzonym - fototautomeru  $P^*$ . W kontekście tak prosto sformułowanego kryterium występowania bariery rozdzielającej strukturę pierwotną i tautomeryczną badanie reakcji w stanie elektronowo wzbudzonym staje się szcze-

gólnie wdzięcznym obiektem zainteresowania.

Zjawisko fototautomerii zaobserwowane zostało i opisane po raz pierwszy przez A. Wellera, blisko trzydzieści lat temu, w cząsteczce kwasu salicylowego [14]. Obszerny przegląd prac do 1975 roku, dotyczący fototautomerii zawiera referat Irelanda i Wyatta [3]. W ostatnich latach, głównie w związku z rozwojem i upowszechnieniem szybkich technik impulsowych, pojawiło się dużo nowych prac dotyczących fotofizyki układów z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem protonu [15]. Obszerna literatura na ten temat dotyczy w zasadzie wąskiej grupy związków: 3-hydroksyflawonu [16-23], pochodnych kwasu salicylowego [24-34], benzofenonu i benzotriazolu [34-40] oraz benzotiazolu i benzotriazyn [41-44]. Szczególne miejsce zajmują prace L.E. Brusa i współpracowników, dotyczące dynamiki tunelowania protonu w stanach elektronowo-wzbudzonych [45]. Opublikowano również wyniki pierwszych prac dotyczących układów z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem protonu, schładzanych w naddźwiękowych wiązках molekularnych; są one cennym źródłem informacji o procesie fototautomeryzacji w układach izolowanych [24,28].

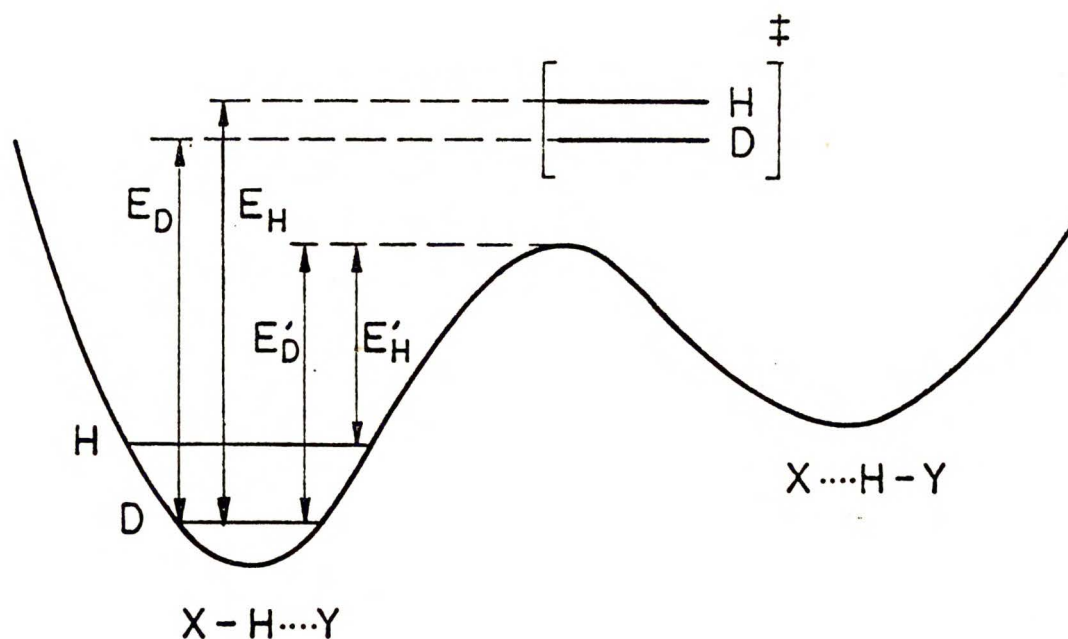
Procesy między- i wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanach elektronowo wzbudzonych, zachodzą przede wszystkim na poziomie stanu singletowego; w literaturze nie spotkałem się z przykładami procesu fototautomeryzacji w stanie  $T_1$ . Stałe szybkości procesów przeniesienia protonu są zwykle znacznie większe od typowych stałych przejścia międzysystemowego; obsadzenie stanu tripletowego nie jest w tej klasie związków konkurencyjnym kanałem dezaktywacji bezpromienistej. Pouczające wydaje się również porównanie reaktywności szeregu cząsteczek w stosunku do przyłączenia protonu, w różnych stanach elektronowych. W stosunku do stanu podstawowego, wzrost reaktywności w

stanie  $T_1$  jest zwykle znacznie mniejszy niż na poziomie stanu  $S_1$ . Można stąd wnosić, że zdolność relaksacji wzbudzonej cząsteczki w kierunku formy tautomerycznej w stanie  $T_1$  jest niewielka.

Wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu zachodzi szczególnie efektywnie i szybko wzdłuż wiązania wodorowego. W układach tak przygotowanych w stanie podstawowym, w stanach elektronowo wzbudzonych obserwuje się obniżenie intensywności emisji, w stosunku do form niezwiązanych wodorowo [46]. Przyczyny takiego zachowania, niektórzy badacze upatrują w specyficznej roli wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego w efektywnej dezaktywacji bezpromienistej. W przypadku silnych wiązań wodorowych, silne jest również sprzężenie pomiędzy ruchami elektronów i jąder w cząsteczce, a konwersja energii elektronowej w oscylacyjną może być szczególnie łatwa [36,39,40,47]. Silne wiązanie wodorowe może więc pełnić rolę modu akceptującego w szybkim przejściu bezpromienistym z formy pierwotnie wzbudzonej do stanu podstawowego.

Inni autorzy skłonni są główną drogę relaksacji bezpromienistej w tej grupie związków upatrywać w szybko realizującym się procesie fototautomeryzacji [29,42,44]. Wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu zachodzi na ogół w czasach szybszych niż 10 pikosekund nawet w temperaturach helowych i konkuruje z najszybszymi etapami relaksacji elektronowo-oscyłacyjnej w cząst. [15,23,25,29,30]. Niektóre prace zdają się świadczyć, że procesy przeniesienia protonu zachodzą w stanach "gorących", niezrelaksowanych oscylacyjnie [22,29,42,43].

Reakcje przeniesienia protonu typu  $X-H + Y \rightarrow X + H-Y$ , wymagają niekiedy znacznych energii aktywacji. Jest to konieczne dla przeprowadzenia odpowiedniej reorientacji reagentów, reorganizacji



Rys. 2. Energie zerowego poziomu drgań X-H i X-D, dla formy pierwotnej, X-H...Y, oraz stanu przejściowego ‡ w reakcji X-H + Y → X + H-Y.

cząsteczek rozpuszczalnika wokół tworzącego się produktu i przeprowadzenia samej reakcji - zerwania wiązań X-H i utworzenia Y-H [48]. W tego typu procesach należy oczekiwać dużych kinetycznych efektów izotopowych. Podstawienie izotopowe (X-H → X-D) zmniejsza stałe szybkości reakcji przeniesienia protonu, co interpretuje się zwykle różnicą odpowiednich energii poziomu zerowego drgania związanego z ruchami wzdłuż współrzędnej reakcji. Kinetyczny efekt izotopowy w reakcji translokacji protonu można opisać wyrażeniem:  $k_H/k_D = \exp(\Delta E_0/kT)$ , gdzie  $\Delta E_0 = (E_D - E_H) - (E'_D - E'_H)$ , wyznacza różnicę drgań zerowych dla OH i OD w formie XH oraz w stanie przejściowym (‡) (por. rys. 2).

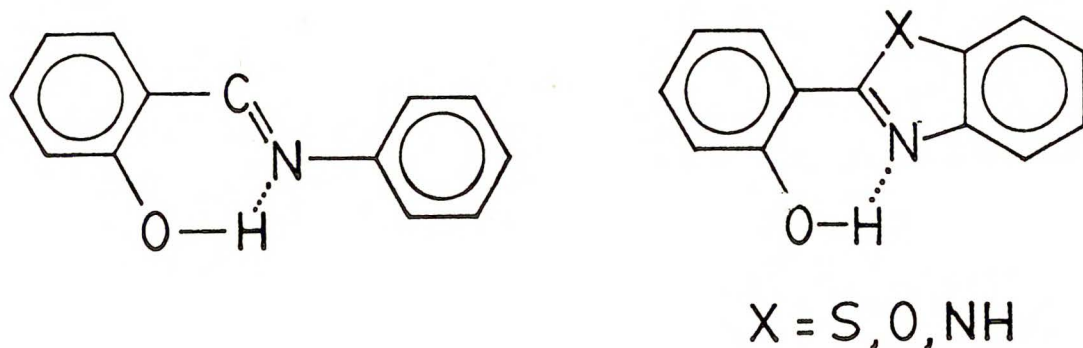
Kinetyczny efekt izotopowy rośnie więc silnie z obniżeniem temperatury i stanowi czuły test występowania bariery w procesie przeniesienia protonu. Niekiedy efekty izotopowe dla tych procesów są znacznie większe niż przewidywane na podstawie klasycznego sformułowania teorii stanu przejściowego. Dla opisan

tych procesów Bell wprowadził do wyrażenia na szybkość reakcji, poprawki na tunelowanie protonu [49].

W większości prac dotyczących wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym nie stwierdzono znaczących efektów izotopowych na parametrach kinetycznych reakcji [19,29,36,43,44]. Zwykle obserwuje się jedynie pojedynczą emisję, przypisywaną produktowi reakcji w stanie  $S_1$  - formie tautomerycznej. Skłania to do konkluzji, że bariery dla procesu przeniesienia protonu są w stanie wzbudzonym niskie. W niektórych przypadkach stwierdzono, co prawda, obecność dwóch fluorescencji, jednak bliższe badania, zarówno stacjonarne (np. pomiary widm wzbudzenia), jak i impulsowe (badanie kinetyki powstawania i zaniku obu emisji), prowadzą zwykle do wniosku, że obecność emisji pierwotnej ma związek z istnieniem różnych konformerów w stanie podstawowym [18,23,25,30,34]. Proces fototautomeryzacji zachodzi preferencyjnie z formy przygotowanej w stanie podstawowym - związanej wodorowo. Emisję o małym przesunięciu Stokesa otrzymuje się wzbudzając inne konformery, nie prowadzące zwykle do przeniesienia protonu.

Szczególna uwaga w tej pracy zwrócona jest na pochodne fenylbenzoksazolu. Literatura dotycząca własności tej klasy związków jest dość obszerna. Prace dotyczące stanu podstawowego obejmują badania widm absorpcji w podczerwieni [50-52] i ultrafiolecie [53,54], wyznaczanie równowag kwasowo-zasadowych [53,55] oraz pomiary momentów dipolowych [52]. Jednym z głównych obiektów moich badań jest 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazol (I). 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazol (rys. 3b, X=O) jest cyklicznym analogiem N-salicylideno-aniliny (rys. 3), która w stanie krystalicznym jest znanym luminoforem. W grupie analogów N-salicylideno-aniliny, 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu i 2-(2'-hydroksy-

fenylo)benzotiazolu, porównano niskopolowe sygnały NMR [56].



Rys. 3. N-salicylidenoanilina oraz jej cykliczne analogi:  
2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazol (X=O), 2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazol (X=S) oraz 2-(2'-hydroksyfenylo)benzimidazol (X=NH).

Na podstawie podobieństwa w położeniu sygnałów rezonansu jądrowego szeregu związków zawierających ugrupowanie  $-C=N$  stwierdzono, że wiązanie wodorowe tworzy się preferencyjnie z azotem. Na tej podstawie wydaje się, że wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym zachodzi między atomami tlenu i azotu wzdłuż wiązania wodorowego.

Cohen i Flavian [57] zaobserwowali anomalnie duże przesunięcia długofalowe fluorescencji w grupie N-salicylidenoaniliny; sugerowali, że emisja pochodzi z formy tautomerycznej keto- ( $-N-H\cdots O=$ ), tworzącej się w czasie życia stanu wzbudzonego formy enolowej ( $=N\cdots H-O-$ ). Nakagaki i inni [41], badając procesy fotochromowe 2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazolu, porównali niektóre wyniki z pochodną tlenową. Stwierdzili oni, że w stosunku do benzotiazolu wydajność przejścia międzysystemowego 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu jest znacznie wyższa; potwierdza to, występowanie w tej pochodnej absorpcji triplet-triplet i fosforescencji w rozpuszczalnikach nieprotycznych. Pochodne N-salicylidenoaniliny i benzotiazolu

wykazują własności fotochromowe; eksperymenty w pikosekundowej skali czasu potwierdziły istnienie pośredniego stanu wzbudzonego w przejściu od formy z przeniesieniem protonu do trwałych produktów fotochromowych. W 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu nie stwierdzono przejściowych prekursorów fotochromowych; w pracy [41] zaproponowano schemat równowag w stanie podstawowym i relaksacji w stanie wzbudzonym (rys. 4).

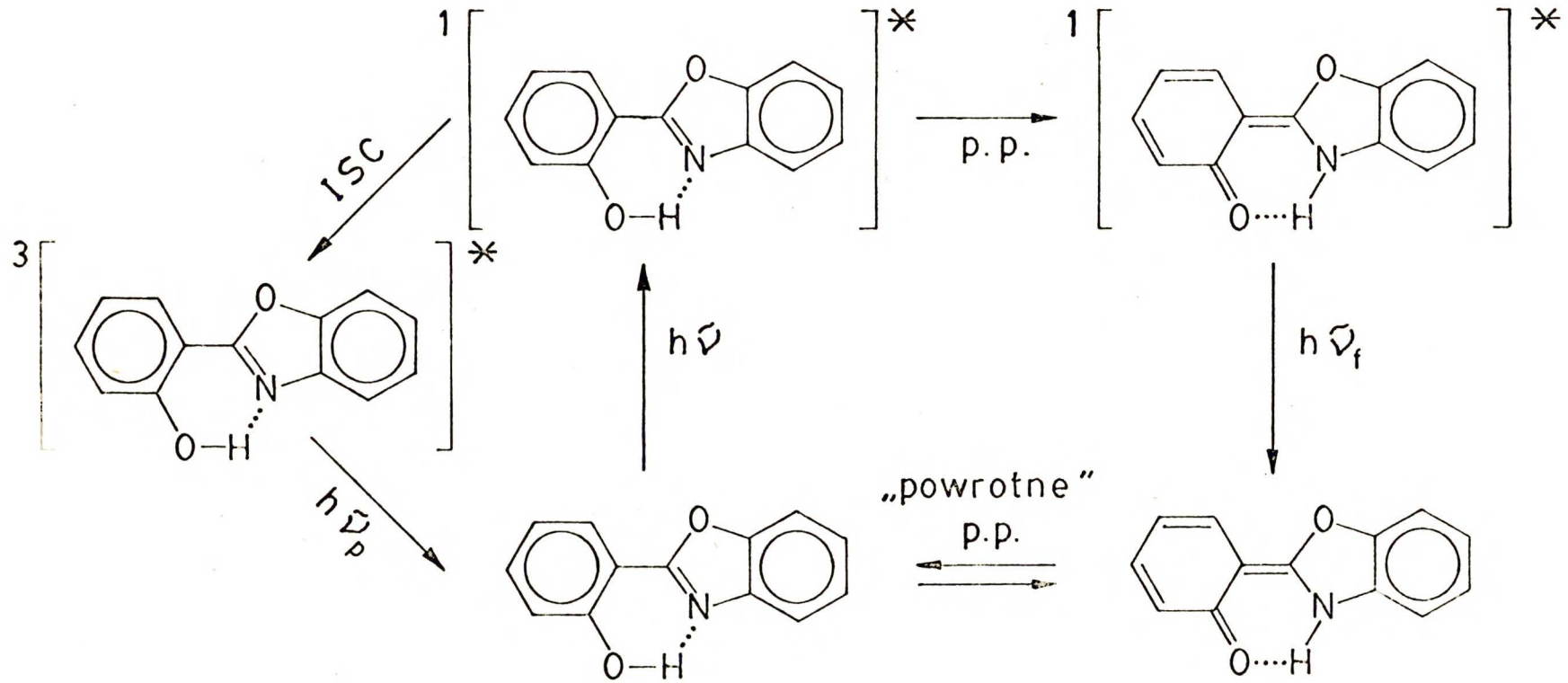
Williams i Heller [58] badając mechanizmy fotostabilności układów z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym stwierdzili redukcję wydajności kwantowej fluorescencji 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu w krystalicznej próbce w wyniku podstawienia izotopowego ( $\text{OH} \rightarrow \text{OD}$ ). Autorzy ci sugerują istnienie bariery w procesie przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym; w temperaturach niskich postuluje się udział mechanizmu tunelowego w tym procesie. Te ostatnie wnioski wydają się mieć jednak słabe udokumentowanie eksperymentalne.

Betin i inni [59] zmierzili widma absorpcji i fluorescencji pochodnych benzoksazolu i ich form protonowanych; autorzy ci sugerują jonową strukturę formy powstałej po przeniesieniu protonu.

Striukow i współpracownicy [60] badali drogi dezaktywacji 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu w rozpuszczalnikach protycznych i nieprotycznych. Złożone widmo emisji w alkoholach, sugerujące istnienie różnych struktur po przeniesieniu protonu, nie znalazło potwierdzenia w eksperymentach przeprowadzonych w naszym laboratorium.

Woolfe i współpracownicy [61] opublikowali wyniki badań fotofizycznych i kinetycznych 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu w rozpuszczalnikach polarnych. Publikacja ta, w kontekście omówionych poprzednio prac i moich wcześniejszych badań, nie poszerza jednak naszej wiedzy dotyczącej fotofizyki tego układu.

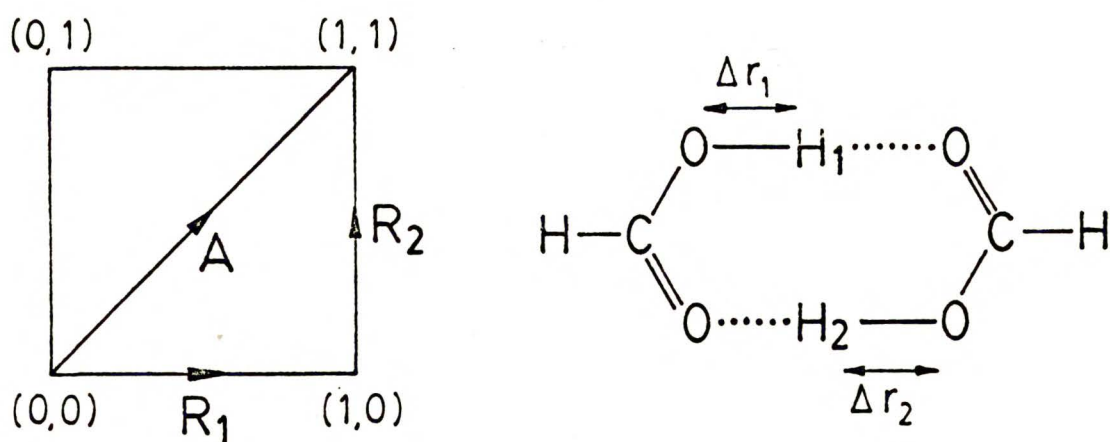




Rys. 4. Schemat procesów fotofizycznych zachodzących w różnych stanach elektronowych 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu (z pracy [41]).

W niniejszej pracy podjęto również próbę zbadania układów dysponujących większą liczbą potencjalnych centrów protonodonorowych i protonoakceptorowych, cząsteczek "podwójnych". Spektroskopia, wybranych w tej pracy "podwójnych" benzoksazoli jest słabo poznana. Widma absorpcji i fluorescencji w roztworze, w stanie krystalicznym oraz w stanie pary niektórych reprezentantów tej grupy można odszukać w pracach Reisera [62], Orlando [63] i Borisewicza [64].

W przypadku istnienia dwóch lub większej liczby równocennych centrów reaktywności pojawiają się problemy w rozstrzygnięciu drogi zachodzących przemian. Przykładowo, reakcje przeniesienia dwóch protonów mogą zachodzić albo jedna po drugiej, konsekwentnie, albo na drodze mechanizmu kooperatywnego. Synchroniczne ruchy protonów na drodze reakcji można przykładowo przedstawić na diagramie [65,67] :



$$R_i = \frac{\Delta r_i}{\Delta R_i}$$

Rys. 5. Ruch protonów  $H_1$  i  $H_2$  względem współrzędnych normalnych  $R_1$  i  $R_2$ , w dimerze kwasu mrówkowego  $\Delta R_i$  ( $i=1,2$ ) - całkowite przesunięcie protonów na drodze reakcji,  $A$  - współrzędna dla ruchu synchronicznego  $H_1$  i  $H_2$  (z pracy [65]).

Rysunek 5 pokazuje schematycznie możliwe drogi reakcji od reagenta (0,0) do produktu (1,1) w dimerze kwasu mrówkowego. W przypadku całkowitej synchronicznej migracji protonów, droga reakcji będzie przebiegać wzdłuż przekątnej A. W reakcjach kooperatywnych przeniesienie protonu na jednym centrum powoduje, że reakcja w innym miejscu cząsteczki staje się uprzywilejowana. Innymi słowy, procesy synchronicznego przeniesienia dwóch i większej liczby protonów polegają na tym, że ich ruchy na drodze reakcji wzajemnie się wspomagają; w efekcie mamy do czynienia z pojedynczym kompleksem przejściowym o energii niższej niż w procesie wielostopniowym.

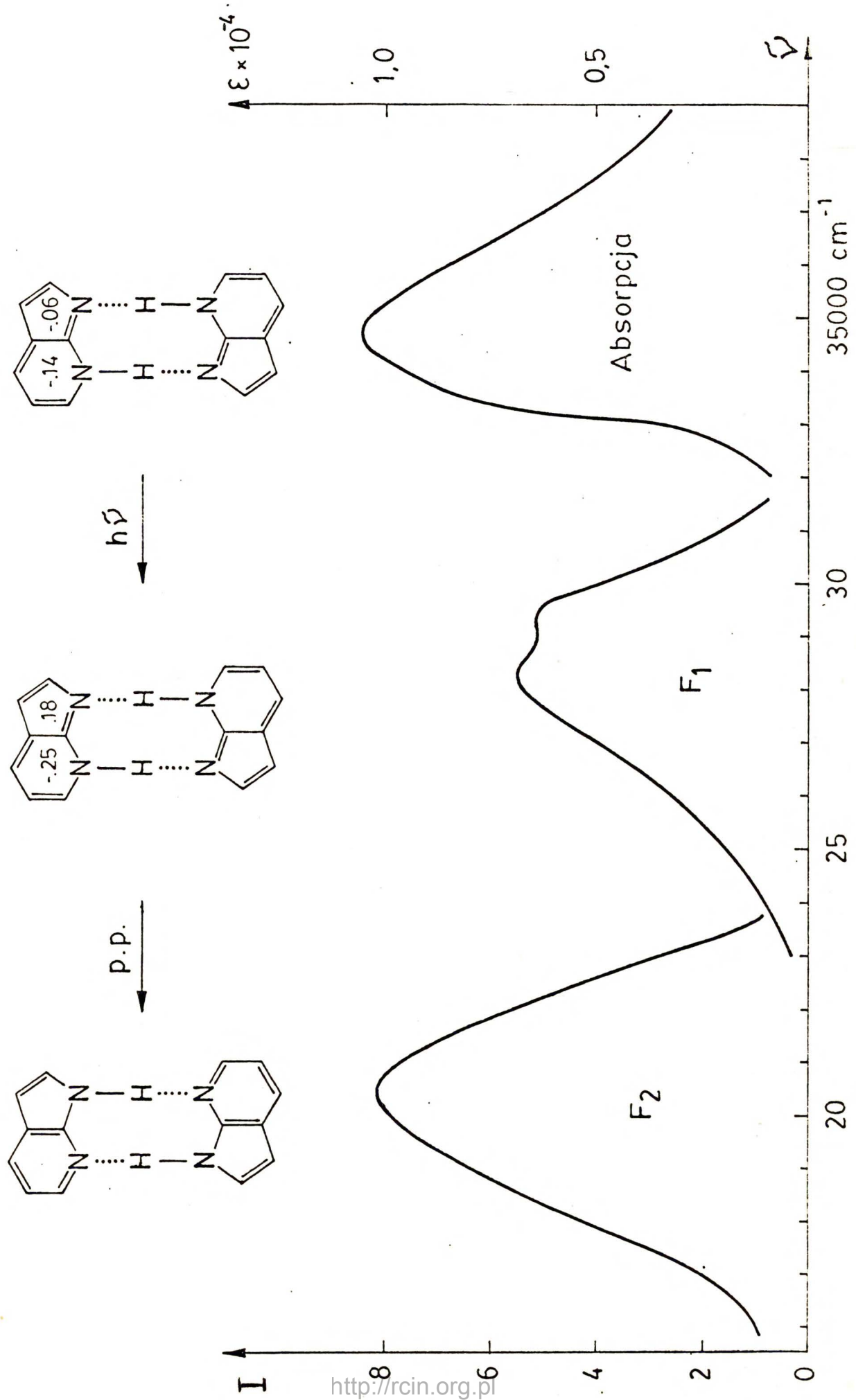
W przypadku niektórych procesów katalitycznych występują dwa centra, na których przebiegają procesy przeniesienia protonu. W reakcjach tzw. dwufunkcyjnej katalizy kwasowo-zasadowej stwierdzono zwiększoną aktywność katalityczną w stosunku do monofunkcyjnych cząsteczek kwasów i zasad. W niektórych przypadkach nie można wyróżnić decydującego o globalnej szybkości etapu. W układzie zachodzi bowiem jednoczesne zerwanie jednych<sup>wiązań</sup> i utworzenie innych; ta droga reakcji prowadzi do niższych wartości energii aktywacji niż gdyby nastąpiło zerwanie każdego z wiązań z osobna [1,68]. Obliczenia kwantowo-chemiczne sugerują w tym przypadku, że preferowana jest droga reakcji prowadząca do synchronicznego przeniesienia protonów [65-67].

Innym przykładem są kooperatywne zmiany konformacyjne związane z przenoszeniem protonu w reakcjach enzymatycznych [2]. W układach enzymatycznych, dysponujących dużą liczbą równocennych centrów reaktywności, reakcje kwasowo-zasadowe mogą zachodzić jednocześnie. Kooperatywność w reakcjach enzymatycznych, obniża energię formowania się stadium przejściowego, ograniczającego szybkość reakcji, w stosunku do procesu pojedynczego [66].

Obiektem licznych badań prowadzonych zarówno w stanie podstawowym jak i wzbudzonym, są pochodne porfiny; stanowią one piękny przykład cząsteczki, w której następuje szybka translokacja dwóch wewnętrznych protonów. Henning i Limbach [69], badali zależności temperaturowe kształtu linii NMR; zaproponowali oni udział mechanizmu tunelowego w synchronicznym ruchu dwóch protonów. S. Völker i J. van der Waals [70], badając widma Szpol-  
skiego, stwierdzili istnienie dwóch form izomerycznych wolnej porfiny; w wyniku absorpcji światła, w stanie wzbudzonym następuje szybkie przechodzenie jednego tautomeru w drugi, wywołane jednoczesnym przesunięciem dwóch atomów wodoru w cząsteczce.

Badanie reakcji kooperatywnego przeniesienia dwóch protonów w stanach elektronowo wzbudzonych jest tematem stosunkowo niewielkiej liczby prac. Szczególnie dobrze ugruntowanym w literaturze przykładem są prace dotyczące międzycząsteczkowego przeniesienia protonów w układach dimerycznych. Taylor, El-Bayoumi i Kasha opisali proces fototautomeryzacji obejmujący przeniesienie dwóch protonów w związany wodorowo dimerze 7-azaindolu [71]. Przepływ gęstości elektronowej pomiędzy pierścieniem pięcio- i sześciocząłowym, jest czynnikiem powodującym translokację protonów do nowego centrum zasadowości. Ilustruje to rys. 6, na którym pokazano zmiany nadmiarowych gęstości ładunku na pierścieniach heteroaromatycznych, w 7-azaindolu wywołane wzbudzeniem elektronowym [72]. Fluorescencja  $F_2$  (rys. 6) została zinterpretowana jako pochodząca ze struktury powstałej w stanie wzbudzonym w wyniku synchronicznego procesu dwuprotonowego. Przeniesienie protonów pomiędzy atomami azotu pierścienia pirolowego i wolną parą elektronową azotu pirydynowego, realizujące się w stanie elektronowo wzbudzonym, zaobserwowano również w dimerze 1-azakarbazolu [73,74] oraz w mieszanych di-

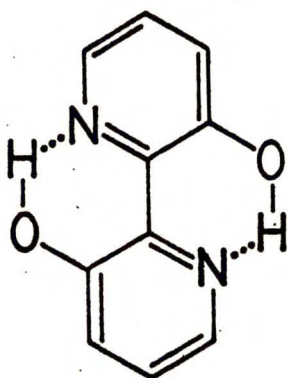
Rys. 6. Spektroskopia dimeru 7-azaindolu w  $\beta$ -metylopentanie, widma absorpcji i fluorescencji  $F_1$  i  $F_2$  w temperaturze pokojowej; w/g pracy [99]; wyniki obliczeń INDO/S nadmiarowej gęstości elektronowej na pierścieniach pirolowym i pirydynowym w stanach  $S_0$  i  $S_1$ , w/g pracy [72].



merach 7-azaindolu i 1-azakarbazolu [75].

W bogatej literaturze dotyczącej zagadnień związanych z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem protonu w stanie wzbudzo-  
nym, nie podjęto jak dotąd systematycznych badań układów, dys-  
ponujących większą liczbą centrów reaktywności.

Ostatnio H. Bulska [76] opublikowała wyniki badań procesu foto-



Rys. 7.

2-(2'-dwupirydylo)3-3'-diol

tautomeryzacji w 2-(2'-dwupiry-  
dylo)3-3'-diolu. W związkach mo-  
delowych dysponujących tylko jed-  
nym centrum reaktywności, prze-  
niesienie protonu nie zachodzi;  
na tej podstawie sformułowano  
wniosek, że reakcja w stanie  
wzbudzonym w 2-(2'-dwupirydylo)3-  
-3'-diolu, obejmuje translację  
dwóch protonów.

Badanie procesów fototautomeryzacji dwuprotonowej w syste-  
mach wewnątrzcząsteczkowych ma szereg istotnych zalet. Po pierw-  
sze, istnieje możliwość posłużenia się dobrze zdefiniowanymi  
układami modelowymi. Związki modelowe, w których zabłokowano  
możliwość reakcji na jednym centrum, powinny umożliwić rozróżnie-  
nie pomiędzy pojedynczym i podwójnym przeniesieniem protonu w  
układzie. Zaprojektowane układy modelowe, w których realizuje się  
proces pojedynczego przeniesienia protonu, mogą również dobrze  
naśladować elementarne stadium w reakcji wielostopniowej; daje  
to wgląd w drogę reakcji tautomeryzacji wieloprotonowej.

Innym czynnikiem stanowiącym o zaletach stosowania układów z wew-  
nątrzcząsteczkowym przeniesieniem protonu w badaniach procesów  
kooperatywnych, jest to iż proces ten można w pierwszym przybli-  
żeniu traktować jako ściśle intramolekularny; szereg czynników

charakterystycznych dla procesów dwucząsteczkowych, można tu pominąć.

Wybranymi obiektami moich badań fotofizycznych są dwie zasadnicze klasy związków: "pojedyncze" i "podwójne" pochodne benzoksazolu, w których oczekiwać można wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (rys. 8 przedstawia formuły wszystkich badanych związków).

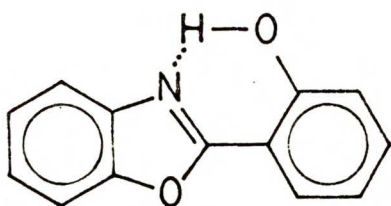
Zasadnicze cele niniejszej pracy są następujące:

- zbadanie fotofizyki wybranych układów oraz wyznaczenie parametrów kinetycznych i termodynamicznych reakcji przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym,
- próba określenia kryterium spektroskopowego, pozwalającego na rozróżnienie pomiędzy przeniesieniem jednego lub dwóch protonów,
- obserwacja wewnątrzcząsteczkowego procesu wieloprotonowego w stanie wzbudzonym,
- próba rozstrzygnięcia pomiędzy kooperatywnym i konsekwentnym mechanizmem przeniesienia dwóch protonów w stanie wzbudzonym; czy procesy związane z przeniesieniem protonu, przebiegające na różnych centrach reaktywności wzajemnie się wspomagają?

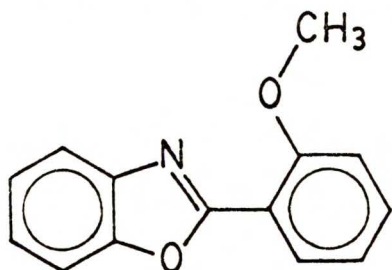
Zbadano własności spektroskopowe związku "pojedynczego" - 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu (I) oraz związków modelowych: 2-(2'-metoksyfenylo)benzoksazolu (II) i 2-fenylobenzoksazolu (III), w których nie ma możliwości tautomeryzacji.

Związki "podwójne": bis-2,5-(2-benzoksazolylo)hydrochinon (IV) oraz bis-3,6-(2-benzoksazolylo)pirokatechina (V) dysponują dwoma potencjalnymi centrami reaktywności w procesie przeniesienia protonu. Podobnie jak w przypadku związku "pojedynczego" również w tym przypadku posłużono się związkami modelowymi - monometoksy, w których zablokowano przebieg reakcji na jednym centrum.

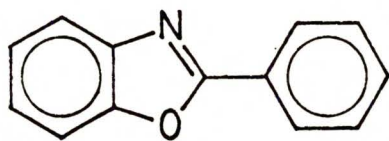




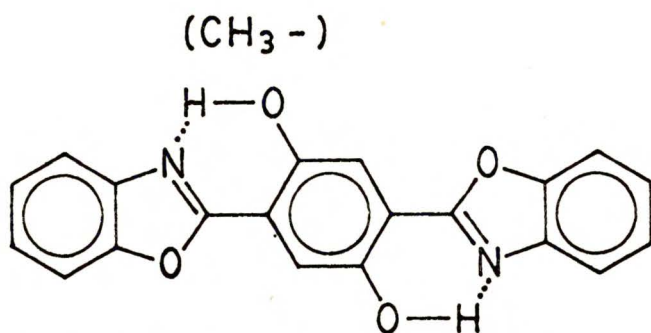
2 - (2'- hydroksyfenylo) benzoksazol (I)



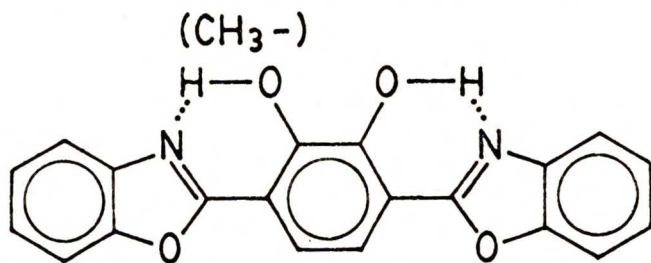
2 - (2'- metoksyfenylo) benzoksazol (II)



2 - fenylobenzoksazol (III)



bis-2,5 - (2 - benzoksazolylo) hydrochinon (IV)



bis-3,6 - (2 - benzoksazolylo) pirokatechyna (V)

Rys. 8. Formuły związków będących przedmiotem badań spektroskopowych.

## 2. APARATURA I METODYKA POMIARÓW SPEKTROSKOPOWYCH, STACJONARNYCH I KINETYCZNYCH

Widma absorpcji były mierzone na spektrofotometrze typu Specord UV-VIS, Carl Zeiss, Jena.

Widma luminescencji, wzbudzenie luminescencji, odpowiednie widma anizotropii oraz niskotemperaturowe widma absorpcji zostały wykonane na wielofunkcyjnym spektrofluorymetrze modułowym J. Jasnego [77]. Część pomiarów luminescencji wykonano w kiuwetach kwarcowych z użyciem wkładki o kącie  $90^\circ$  między wiązką wzbudzającą i kierunkiem obserwacji fluorescencji. Pomiar widm luminescencji w szklivach, w temperaturze 77 K, przeprowadzono w kwarcowym naczyniu Dewara. Widma luminescencji w obniżonych temperaturach w zakresie od 80 - 260 K oraz pomiary wydajności kwantowych luminescencji wykonano przy użyciu specjalnej wkładki do pomiarów temperaturowych. Wszystkie widma emisji zostały skorygowane ze względu na rozkład czułości toru detekcyjnego. Jako źródła światła użyto lamp wysokociśnieniowych firmy Osram: ksenonowych XBO-150W, ksenonowo-rtęciowych HgXe-200W lub rtęciowych HBO-200W; w torze analizującym zastosowano fotopowielacze EMI 6256B i EMI 9558 QB. Stabilność świecenia lamp kontrolowano przy pomocy "licznika kwantów" (rodamina B,  $c = 6 \cdot 10^{-3}$  M).

Wydajności kwantowe luminescencji ( $\eta$ ) wyznaczono metodą porównania ze znanym wzorcem, zachowując w czasie pomiaru niezmienną parametry wzbudzenia i obserwacji. Wydajności kwantowe fluorescencji oceniano ze wzoru

$$(1) \quad \eta_p = \eta_{wz} \times \frac{I_p}{I_{wz}} \times \frac{10^{-A_{wz}}(l_1) - 10^{-A_{wz}}(l_2)}{10^{-A_p}(l_1) - 10^{-A_p}(l_2)} \times \frac{n_p^2}{n_{wz}^2}$$

indeksy - wz i p odnoszą się odpowiednio do wzorca i próbki

$\eta$  - wydajność kwantowa

$A(l)$  - absorpcja wzorca lub badanej próbki na drodze odpowiednio  $l_1$ ;  $l_2$

$I$  - integralne intensywności emisji

$n$  - średnie współczynniki załamania światła

W temperaturze pokojowej jako substancji wzorcowej używano siarczanu chininy w 0.1 N  $H_2SO_4$ ,  $\eta_{wz} = 0.51$  [78]. Wydajność kwantową fluorescencji w temperaturach niskich wyznaczono z zależności temperaturowej intensywności emisji, z użyciem wydajności kwantowej mierzonej w temperaturze pokojowej jako wzorca. Uwzględniano przy tym zmiany absorpcji w funkcji temperatury. W pomiarach nie brano pod uwagę zmian współczynnika załamania światła ( $n$ ) wraz z obniżeniem temperatury. Wydajność kwantową fosforescencji w temperaturze niskiej oceniano przez porównanie z wydajnością fluorescencji, jako wzorca wewnętrznego, w tych samych warunkach. W celu wyeliminowania wpływu reabsorpcji, stosowano roztwory o niskich stężeniach.

Widmo wzbudzenia mierzono dla roztworów rozcieńczonych o absorpcji maksymalnie nie przekraczającej 0.05. Jednocześnie z pomiarem natężenia luminescencji w funkcji długości fali wzbudzenia, mierzono rozkład spektralny świecenia źródła wzbudzającego. Używano przy tym lamp ksenonowych i monochromatorów w siatkowych o spektralnej zdolności rozdzielczej 0.3 nm (wartość ekstrapolowana do nieskończonej małej szerokości szczelin).

Widna anizotropii wzbudzenia wykonano używając przystawki z wkładką polaryzacyjną z pryzmatami Glana umieszczonymi przed i za komorą pomiarową. W krańcowych położeniach płaszczyzna polaryzacji światła przechodzącego przez pryzmat była prostopadła (V) lub równoległa (H) do płaszczyzny wyznaczonej przez osie

optyczne wiązki światła wzbudzającego i emitowanego. Stopień anizotropii obliczono posługując się wzorem

$$(2) \quad R = \frac{I_{VV} - I_{VH} \frac{I_{HV}}{I_{HH}}}{I_{VV} + 2I_{VH} \frac{I_{HV}}{I_{HH}}}$$

gdzie I - natężenie luminescencji przy wzajemnym położeniu V lub H polaryzatorów; pierwszy indeks dotyczy polaryzatora w torze wzbudzającym, drugi polaryzatora toru luminescencji. Pomiary polaryzacji wykonano w sztywnym ośrodku (szkliwach). W celu wyeliminowania czynników depolaryzujących (depolaryzacja rotacyjna i stężeniowa) pomiar anizotropii wykonano w kilku temperaturach i w możliwie rozcieńczonych roztworach.

Zmiany intensywności fluorescencji w funkcji ciśnienia tlenu mierzono stosując wkładkę ciśnieniową. Stanowi ona moduł spektrofluorymetru i jest zaopatrzona w manometr i kiuwetę kwarcową o długości 1 cm. Ciśnienie tlenu nad roztworem mierzono z dokładnością około 2 atm. Próbkę nasycano gazem przez kilka godzin pod ciśnieniem około 100 atm. Niższe ciśnienia gazu realizowano wypuszczając częściowo tlen i wytrząsając przez 30 minut, do ustalenia się równowagi ciecz-gaz. Po zakończeniu każdego cyklu pomiarowego dokonano ponownie pomiaru widm absorpcji i emisji próbki poddanej działaniu tlenu i porównano z odpowiednimi widmami roztworu nienasyconego tlenem. Nie zaobserwowano żadnych zmian widmowych; pozwoliło to na wyeliminowanie reakcji fotochemicznych w obecności tlenu i świadczy o pełnej odwracalności procesu.

Pomiary czasu życia fosforescencji wykonano umieszczając w torze wzbudzającym spektrofluorymetru wkładkę modułową z migawką o czasie zamykania około 300 mikrosekund. Krzywe zaniku

fosforescencji mierzono w torze emisyjnym przy pomocy fotopowielacza EMI 9558 QB sprzężonego z analizatorem wielokanałowym DATA LAB typu DL 905 Transient Recorder, przedwzmacniaczem i rejestratorem Hewletta-Packarda.

Krzywe narastania i zaniku fluorescencji w funkcji czasu mierzono przy pomocy impulsowego lasera azotowego GT50 - wykonanego w Centralnym Instytucie Optyki i Spektroskopii Akademii Nauk NRD. Długość fali emitowanego światła - 337.1 nm; częstotliwość powtarzania impulsu 30-40 Hz; energia impulsu około 20 mJ; nominalna szerokość połówkowa  $\sim 500$  ps. Analizatorem sygnału był układ próbkujący złożony z uśredniacza sygnału Boxcar Averager Model 163 firmy Princeton Applied Research z wkładką wyposażoną w głowicę próbkującą o czasie narastania ok. 120 ps. Pomiar polegał na zarejestrowaniu intensywności emisji, przebiegu impulsu laserowego i linii zerowej w funkcji czasu. Po przejściu przez tor analizujący (fotopowielacz, linia opóźniająca i układ próbkujący) zarejestrowany sygnał jest splotem pierwotnego sygnału luminescencji i funkcji aparaturowej wynikającej ze skończonych czasów narastania sygnału w fotopowielaczu i układzie próbkującym oraz rozmyciu na linii opóźniającej. Czasy narastania i zaniku fluorescencji wyznaczono numerycznie metodą najmniejszych kwadratów. Konstrukcja komory pomiarowej, analogiczna jak w pomiarach stacjonarnych umożliwia pomiar zależności temperaturowych w zakresie od 300 do 100 K.

Pomiary widm podczerwieni w zakresie  $650-2500\text{ cm}^{-1}$  wykonano w nujolu na spektrometrze IR Beckmann 4240. W zakresie od  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  pomiar przeprowadzono na spektrometrze Perkin Elmer 580 B w Instytucie Fizyki PAN.

Część pomiarów dotyczących fotofizyki 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu została przeze mnie wykonana w Laboratorium Fizyki Chemicznej Politechniki w Zürichu.

Widma fluorescencji, fosforescencji i wzbudzenia były rejestrowane na komputerowo kontrolowanym spektrometrze luminescencyjnym z użyciem techniki zliczania fotonów [79]. Czasy życia fosforescencji, w obszarze milisekund, były mierzone w tym samym układzie z użyciem fotopowielacza o płynnie przesuwającej się bramce [80]. Pomiaru temperatury intensywności emisji wykonano w kriostacie Oxford cf-100 w zakresie od 10-300 K.

Zmierzenie czasu życia fluorescencji wymagało wzbudzenia próbki drugą harmoniczną lasera barwnikowego (rodamina B), z synchronizacją modów, pompowanego modulowanym laserem argonowym. Szczegóły dotyczące detekcji w układzie zliczania pojedynczych fotonów i analizatora wielokanałowego oraz analizy numerycznej krzywych zaniku fluorescencji zawiera praca [81].

W obliczeniach kwantowo-chemicznych zastosowano metodę INDO/S w oryginalnej parametryzacji Ridleya i Zenera [82]. W wykonanych obliczeniach energii przejść elektronowych oraz rozkładu gęstości elektronowych w stanach wzbudzonych wykorzystano wszystkie pojedynczo wzbudzone konfiguracje o energii poniżej 10 eV.

### 3. SYNTEZA ZWIĄZKÓW ORAZ METODYKA CZYSZCZENIA ROZPUSZCZALNIKÓW

2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazol (I) i 2-(2'-metoksyfenylo)benzoksazol (II) zostały otrzymane w Katedrze Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w wyniku kondensacji aldehydu salicylowego lub o-metoksybenzoowego z o-aminofenolem. Próbki krystalizowano z heksanu i sublimowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

2-fenylobenzoksazol (III) otrzymany, dzięki uprzejmości dr A. Olszowskiego z Politechniki Wrocławskiej, został oczyszczony przez chromatografię kolumnową na SiO<sub>2</sub> i kilkukrotną krystalizację.

cję z alkoholu. Syntezy związków "podwójnych": bis-2,5-(2-benzoksazolylo)hydrochinonu (IV) i bis-3,6-(2-benzoksazolylo)pirokatichiny (V) dokonał dr W. Kühnle z Instytutu Biofizyki Chemicznej Maxa Plancka w Getyndze. Związki te otrzymano przez kondensację o-aminofenolu z odpowiednimi kwasami: 2,5-dwuhydroksytereftalowym lub 2,3-dwuhydroksytereftalowym i krystalizowano z dwumetyloformamidu.

Deuterowaną próbkę związku I otrzymano w Zakładzie Fizykochemii Chemipan-u, poprzez wielokrotną rekrytalizację 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu z  $D_2O$ . Nie udało się natomiast uzyskać formy deuterowanej związku IV.

Syntezy pochodnych monometoksy- odpowiednio związków IV i V wykonał dr A. Króweczyński z Instytutu Chemii Organicznej PAN, metylując związki wyjściowe  $(CH_3)_2SO_4$  w alkalicznym metanolu. Zawartość pochodnej monometoksy- określono przy pomocy spektrometrii masowej; nie stwierdzono w mieszaninie obecności pochodnej dwumetoksy-

Rozpuszczalniki spektralne czyste: n-heptan (Merck), 3-metylopentan (Fluka), acetonitryl (Merck) były czyszczone i suszone na kolumnach chromatograficznych z  $SiO_2$  oraz  $Al_2O_3$ . Acetonitryl destylowano dodatkowo znad  $P_2O_5$ . W przypadku benzenu (Eastman), oddestylowano azeotrop benzen-woda a następnie suszono  $C_6H_6$  nad sitami molekularnymi. Butanol (Merck) był destylowany bezpośrednio przed pomiarem. 2-metylotetrahydrofuran (Fluka) wstępnie oczyszczono z KOH, a następnie suszono z  $Na_2SO_4$  i destylowano pod chłodnicą zwrotną. Kolejnym etapem była chromatografia kolumnowa z wypełnieniem z tlenkiem glinu oraz destylacja znad wodoru litowo-glinowego. 0.1 N  $H_2SO_4$  (Merck do spektroskopii) i stężony  $H_2SO_4$  (Merck) były używane bez czyszczenia.

#### 4. SPEKTROSKOPIA I FOTOFIZYKA ZWIĄZKU "POJEDYŃCZEGO" - 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu (I)

##### 4.1. Wiązania wodorowe w stanie podstawowym w układzie (I)

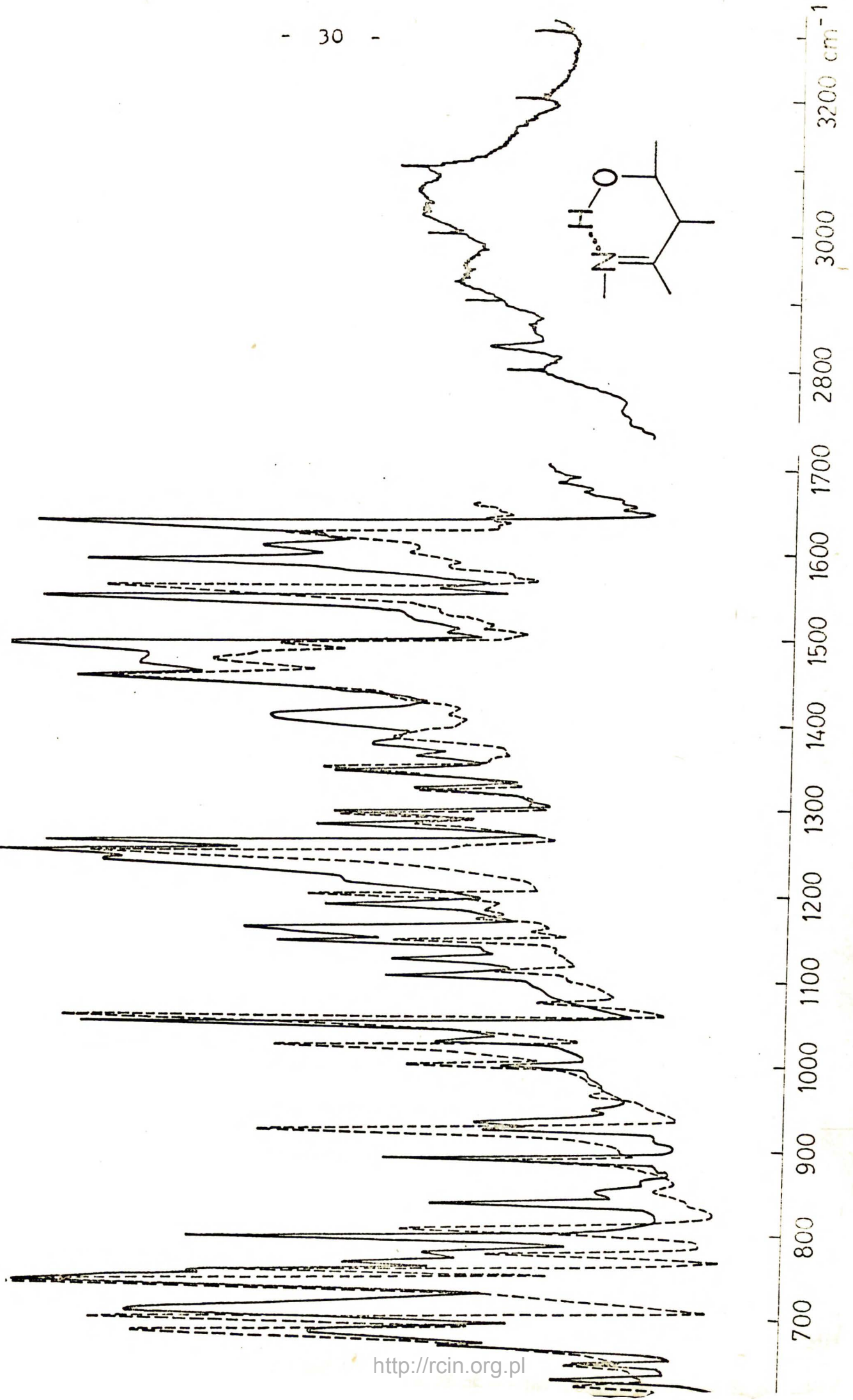
W stanie podstawowym 2-(2'-hydroksyfenylo) benzoksazol (I) wykazuje symptomy silnego, wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. Wiązanie wodorowe jest szczególnie silne w sprzężonych układach chelatowych tworzących cykl sześcioczłonowy.

W widmie podczerwieni, istnienie wiązania wodorowego sprzężonego z układem  $\pi$ -elektronowym manifestuje się silnie przesuniętym pasmem drgań rozciągających grupy hydroksylowej, z około  $3600\text{ cm}^{-1}$  na  $2500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  [83]. W widmie podczerwieni związku (I) w KBr istotnie obserwuje się szerokie pasmo związanej grupy O-H w rejonie  $2900\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  (rys. 9), typowe dla wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego (O-H...N) w sprzężonym układzie chelatowym. Widma IR w stanie krystalicznym są zgodne z poprzednimi pomiarami Minkina i innych [52] oraz Durmisa i innych w  $\text{CCl}_4$  [53]. Interpretacja widma podczerwieni układu (I) nie była przedmiotem szczegółowej analizy w niniejszej pracy; kompletną analizę widma IR 2-fenylobenzoksazolu (III) zawiera praca [50]. Większość pasm zmierzona dla 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu jest dobrze zgodna z odpowiednim widmem układu III (rys. 9); pojawiają się nieliczne, nowe pasma głównie związane z różnymi kombinacjami drgania grupy C-O w ugrupowaniu C-O-H. Podstawienie izotopowe nie wpływa na znaczący sposób na zmianę częstości drgań normalnych; niewielki efekt izotopowy zaobserwowano jedynie na częstości  $1024\text{ cm}^{-1}$  przypisywanej symetrycznemu drganiu C-O lub =C-O-C [84].

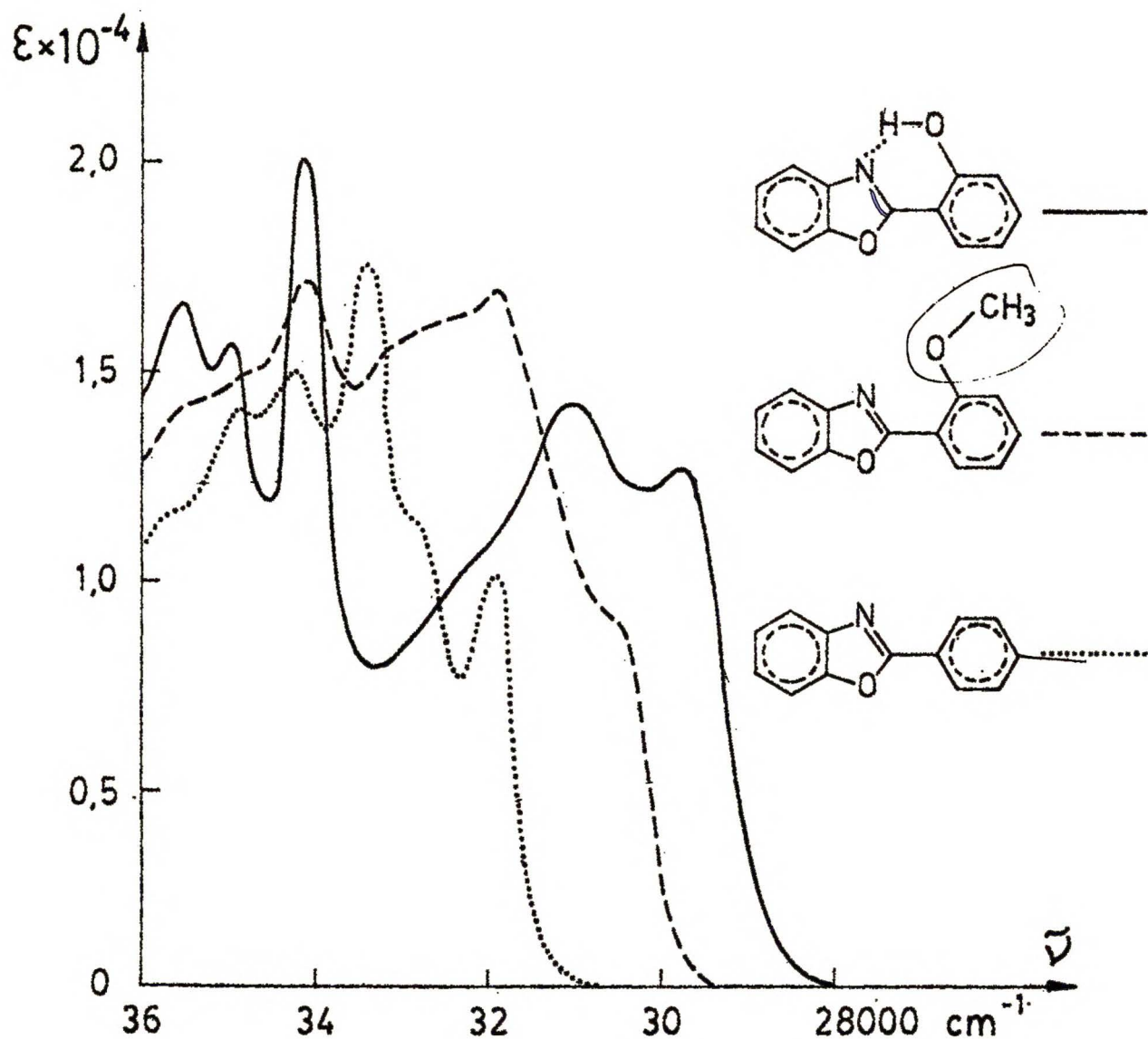
Porównano również widma absorpcji w ultrafiolecie układu I oraz związków modelowych metoksy-(II) oraz niepodstawionego (III)



Rys. 9. Porównanie widm absorpcji w podczerwieni: 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazol (—) i 2-fenylobenzoksazol (----) w KBr.



w rozpuszczalnikach protycznych i nieprotycznych. W układach modelowych obserwuje się szerokie pasmo absorpcji, w którym uczestniczą dwa silnie zmieszane przejścia elektronowe (rys. 10). Część długofalową pasma przypisuje się absorpcji



Rys. 10. Porównanie widm absorpcji 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu (I), 2-(2'-metoksyfenylo)benzoksazolu (II) i 2-fenylobenzoksazolu (III) w n-heptanie w temperaturze pokojowej.

chromoforu benzylideno-iminowego, pasmo krótkofalowe wywodzi się od pierwszego pasma absorpcji (typu  $B_{2u}$ ) chromoforu pierścienia

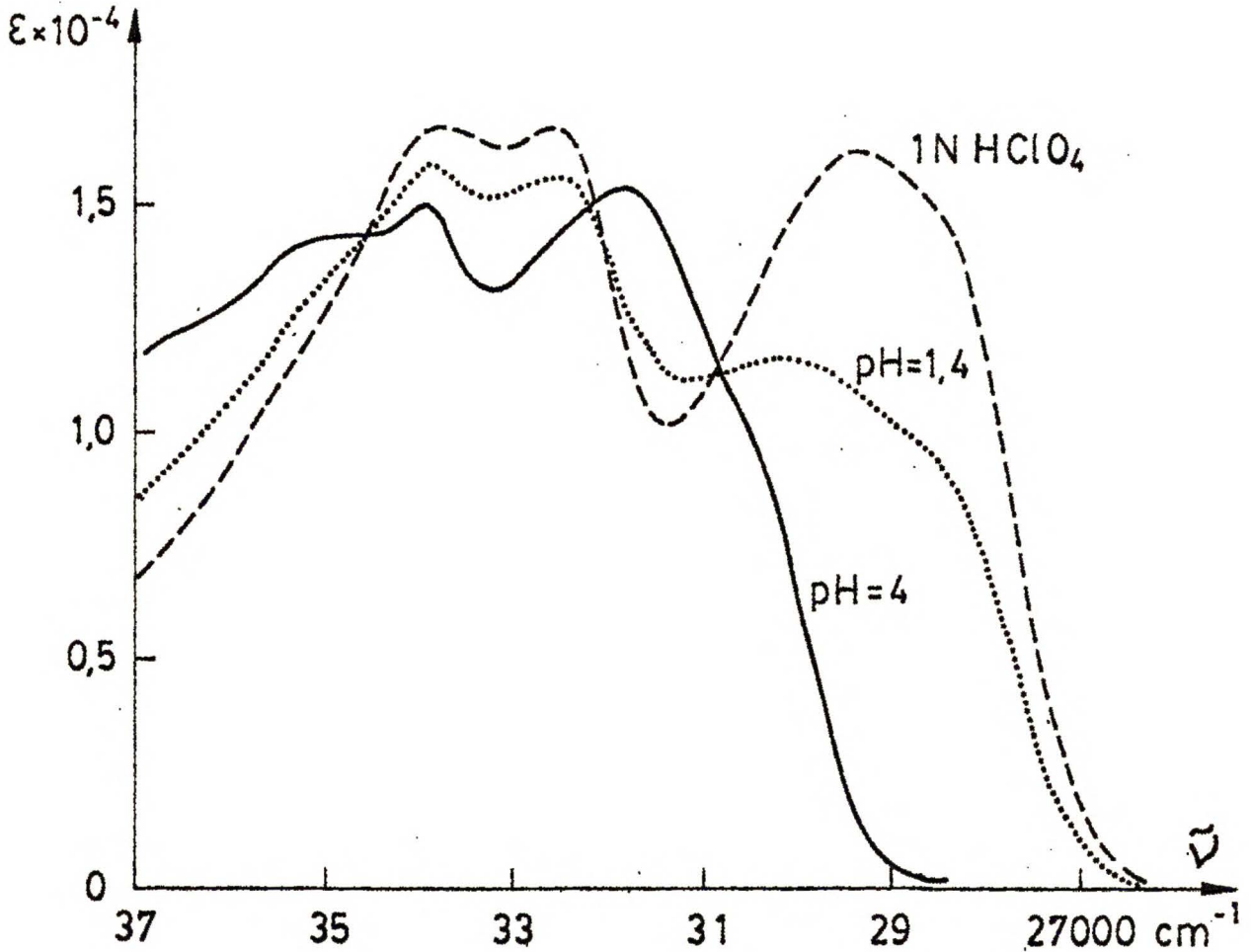
benzenowego [54]. Włączenie oddziaływania typu wiązania wodorowego, w pochodnej hydroksylowej fenylobenzoksazolu-(I), redukuje sprzężenie benzylideno-iminowe i w efekcie obserwuje się strukturowaną absorpcję wolnego chromoforu benzenowego (rys. 10, krzywa ciągła). Najniższy elektronowy stan wzbudzony, w układzie (I), jest silnie stabilizowany przez wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe. W układach niezwiązanych wodorowo, II i III, najniższe pasma absorpcji, odpowiadające przejściu  $S_1 \leftarrow S_0$ , występują w obszarze bardziej krótkofalowym (por. rys. 10). Widmo absorpcji (I) ulega przesunięciu w obszar wyższych energii przy przejściu od rozpuszczalników nieprotocnych do protocnych; w tych warunkach następuje bowiem zerwanie wiązania wodorowego  $\text{>N}\cdots\text{H-O-}$  w części cząsteczek.

Silne wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe utrwała planarną strukturę układu (I); potwierdzają to zarówno obliczenia momentów dipolowych [52] jak i dane krystalograficzne [85]. Odległość O-N w 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu wynosząca 2,7 Å, podobnie jak w przypadku pochodnych N-salicylidenoaniliny jest znacznie mniejsza niż przeciętna odległość atomów O i N w wiązaniu wodorowym typu (N $\cdots$ H-O) [86,87]. W obrębie tak przygotowanej struktury atom wodoru jest szczególnie ruchliwy i możliwa jest jego efektywna translokacja pomiędzy atomami tlenu i azotu, prowadząca do różnych form tautomerycznych.

#### 4.2. Reaktywność benzoksazoli w różnych stanach elektronowych

W grupie "pojedynczych" benzoksazoli określono zmiany własności protonoakceptorowych w stanach  $S_1$  i  $T_1$ , w stosunku do stanu podstawowego. Stałe równowagi w stanie podstawowym,  $pK_a$ , reakcji przyłączenia protonu do azotu pierścienia benzo-

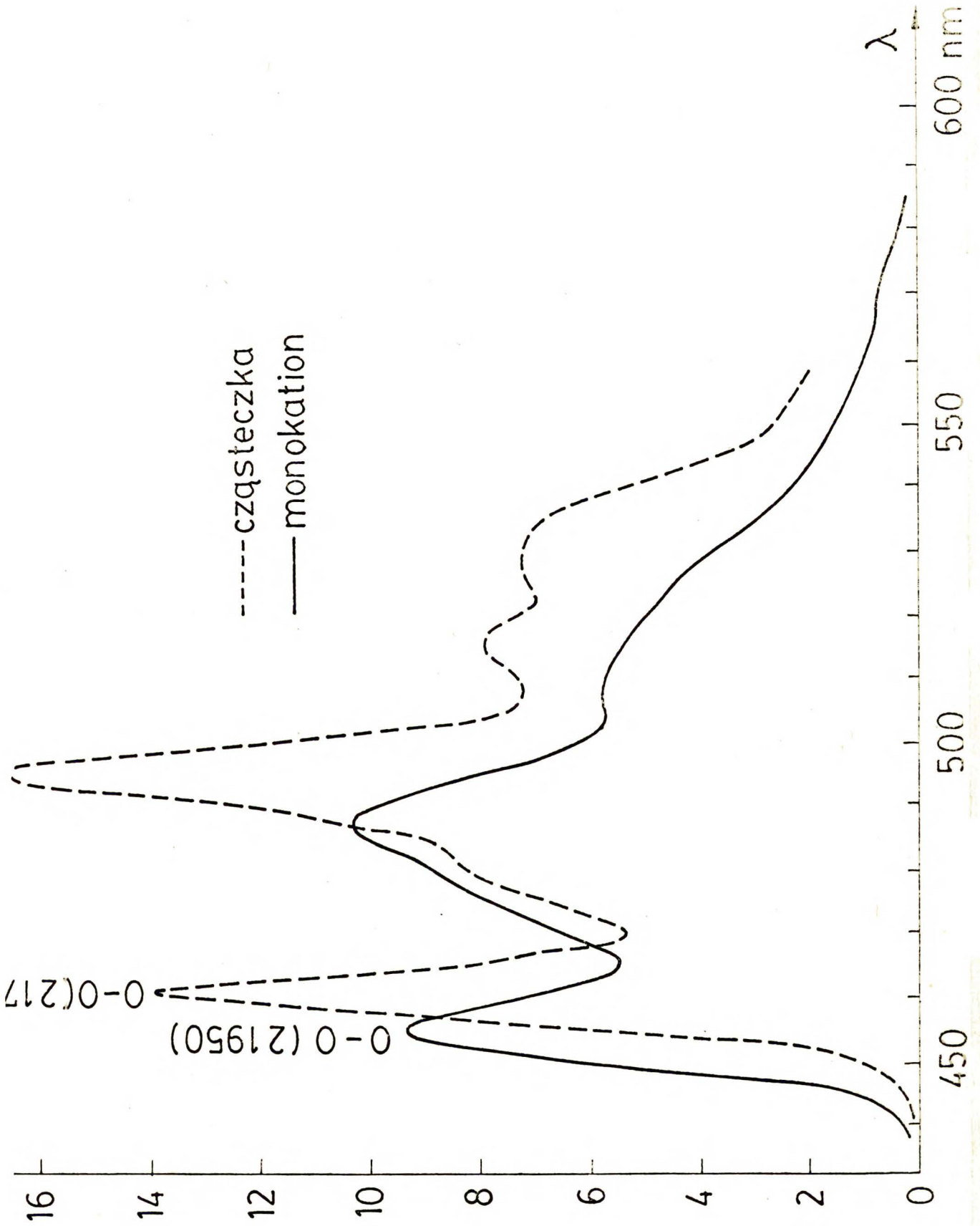
ksazolowego, wyznaczono spektrofotometrycznie (rys. 11);

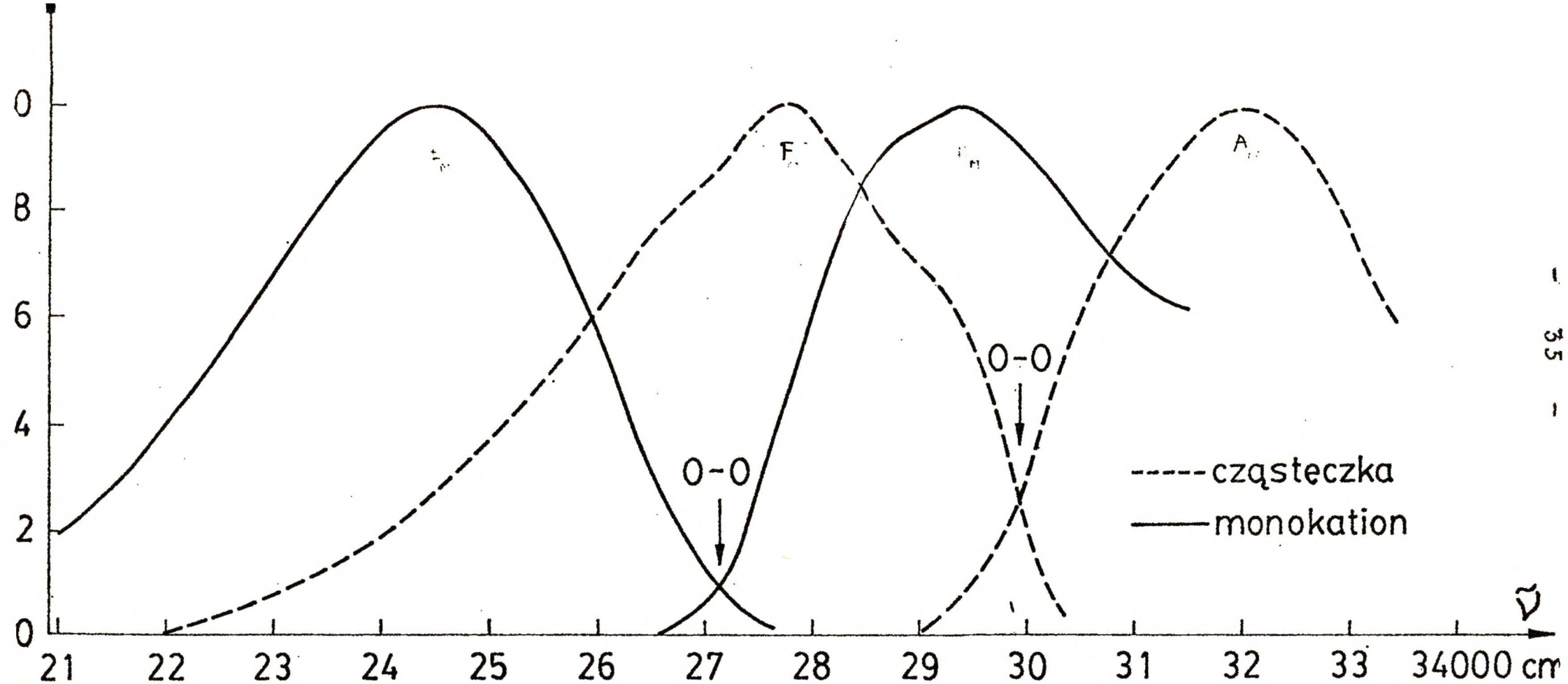


Rys. 11. Równowaga monokation-cząsteczka w 2-(2'-metoksyfenyl)benzoksazolu (II); wyznaczenie stałej równowagi  $K_a$  metodą spektrofotometryczną.

otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 1. Precyzyjne wyznaczenie  $pK_a$  w związku (I) było trudne ze względu na jego niską rozpuszczalność w wodnych mieszaninach buforowych. Mimo to, w granicy błędów, wartości  $pK_a$  w stanie  $S_o$ , dla układów (I) i (II), są dobrze zgodne co potwierdza, że protonacja prowadzi do "otwarcia" cyklu utworzonego przez wewnętrzne wiązanie wodorowe. W polarnym środowisku, (I) znajduje się przede wszystkim w formie "otwartej". Różnice w stałych równowagi, w układach (II)

Rys. 12. Energie przejść 0-0 w stanie tripletowym cząsteczki 2-(2'-metoksyfenylo)benzoksazolu (II) oraz formy protonowanej; widma fosforescencji cząsteczki i monokationu zmierzono odpowiednio, w szkliwie etanolowym oraz mieszaninie  $\text{HClO}_4$ /etanol 1:4, w 77 K.





Rys. 13. Absorpcja i fluorescencja cząsteczki 2-(2'-metoksyfenylo)benzoksazolu (II) ---- oraz formy protonowej — w roztworach etanolowym i mieszaninie etanol/kwas nadchlorowy w temperaturze pokojowej; wyznaczenie przejść 0-0 dla cząsteczki i monokationu.



Tabela 1. Równowagi kwasowo-zasadowe badanych układów "pojedynczych" (I), (II) i (III), w trzech najniższych stanach elektronowych; wyznaczone spektrofotometrycznie wartości  $pK_a$

| związek                              | stan elektronowy   |               |                  |
|--------------------------------------|--------------------|---------------|------------------|
|                                      | $S_0$              | $S_1$         | $T_1$            |
| 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazol (I) | $1.3^{++} \pm 0.3$ | -             | -                |
| 2-(2'-metoksyfenylo)benzoksazol (II) | $1.62 \pm 0.02$    | $8.0 \pm 0.5$ | $2.1 \pm 0.1$    |
| 2-fenylobenzoksazol (III)            | $-0.34 \pm 0.02$   | $5.0 \pm 0.5$ | $0.16^+ \pm 0.1$ |

+ położenie przejść 0-0 w widmie fosforescencji cząsteczki (III) jest dobrze zgodne z pomiarami Olszewskiego i innych w matrycach niskotemperaturowych [51]

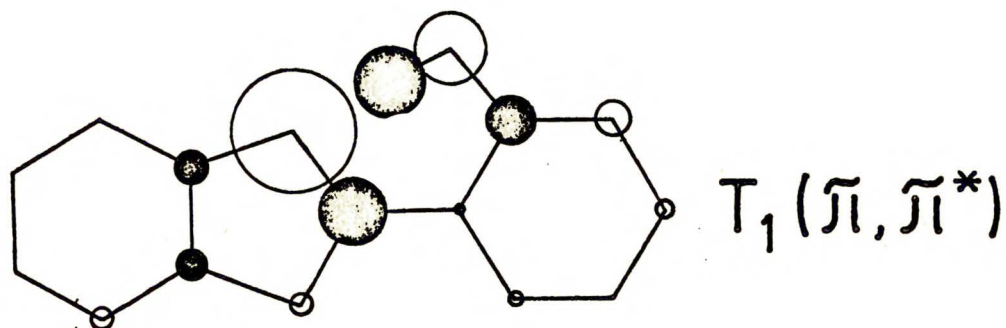
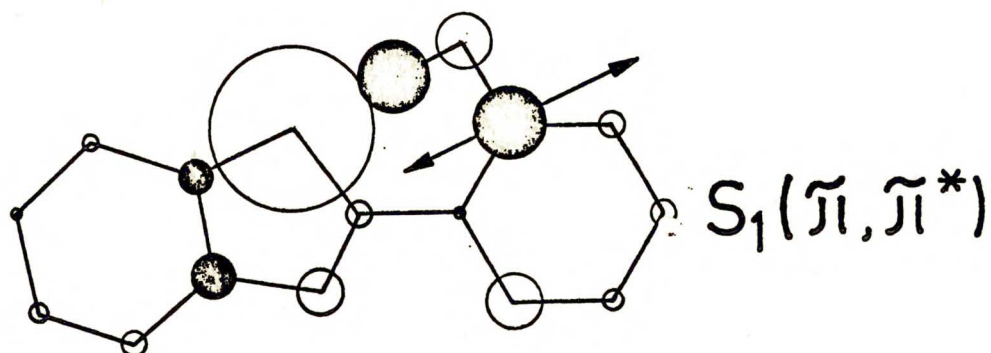
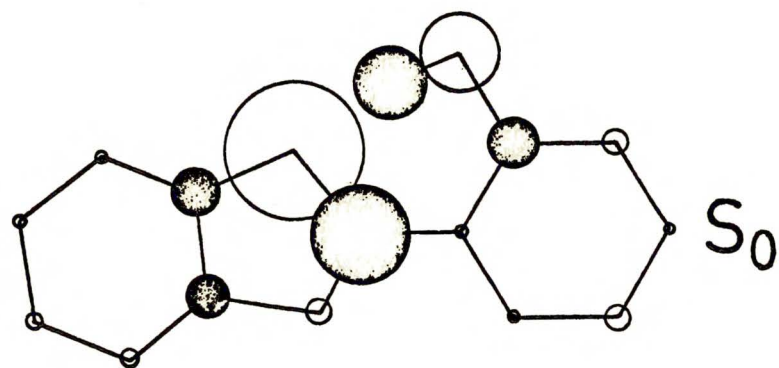
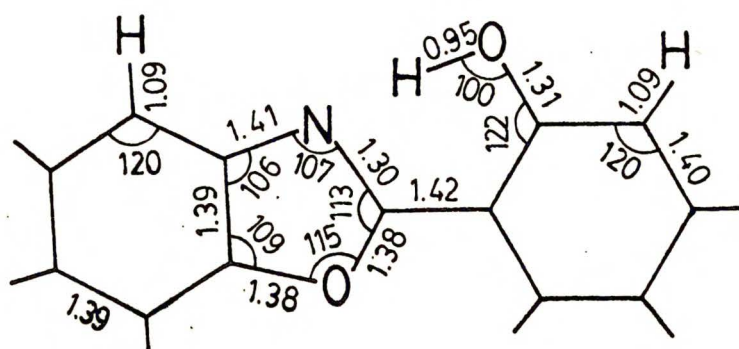
++  $pK_a$  w układzie I, podana przez Blattmana i Hellera / $pK(S_0) = 0.9$ / [55] jest dobrze zgodna z moimi wynikami; wartość  $pK(S_1)$ , pochodząca z tej samej pracy jest w mojej opinii niepewna.

oraz (III) można wiązać z pewnym skruceniem pierścienia fenylo-  
wego w stosunku do płaszczyzny cząsteczki; efekt steryczny gru-  
py metylowej ułatwia protonację w skruconej pochodnej (II).

Zmiany zasadowości ( $pK_a$ ) w stanach  $S_1$  i  $T_1$  wyznaczono z  
termodynamicznego cyklu Förstera [88]. Określenia nowej równo-  
wagi w stanie wzbudzonym dokonano mierząc przesunięcia pasm  
absorpcji i emisji formy obojętnej oraz protonowanej (rys. 12,  
13); otrzymane wyniki zamieszczono w tabeli 1. Obserwuje się  
duży wzrost własności protonoakceptorowych benzoksazoli w sta-  
nie fluoryzującym  $S_1$ . Zmiany zasadowości na poziomie stanów  
tripletowych są małe. W przypadku benzoksazoli reaktywność  
cząsteczek w reakcji przeniesienia protonu w stanie  $S_1$  i  $T_1$   
jest różna; niewielkie zmiany zasadowości w stanie  $T_1$  pozwalają  
przewidzieć, że tautomeria w stanie wzbudzonym przebiegać  
będzie przede wszystkim na poziomie stanów singletowych.

#### 4.3. Wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych metodą INDO/S

Metodą INDO/S w parametryzacji Ridleya i Zenera wykonano  
dla 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu, obliczenia momentów di-  
polowych, energii przejść elektronowych oraz rozkładu gęstości  
ładunku w różnych stanach. W obliczeniach użyto geometrii, kom-  
pleksu chelatowego 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu z metalami  
dwuwartościowymi, wyznaczonej metodami rentgenostrukturalnymi  
[85]. Długość wiązań i kąty w pierścieniu fenylowym uśredniono:  
 $r_{C-C} = 1.39 \text{ \AA}$  oraz  $\angle C-C-C = 120^\circ$ . Dla liniowego wiązania  $N \cdots H-O$   
kąt  $C-O-H$  wynosi  $86.3^\circ$ , a długość wiązania wodorowego  $r_{N \cdots H-O} =$   
 $= 2.72 \text{ \AA}$ . Obliczony moment dipolowy w stanie podstawowym wyniósł  
 $\mu_D^{obl.} = 2.9 \text{ D}$  i jest dobrze zgodny z wynikiem eksperymentalnym,  
 $\mu_D^{exp.} = 2.3 \text{ D}$  [71]. Minkin i współpracownicy [71] pokazali, że



Rys. 14. Wyniki obliczeń gęstości elektronowych metodą INDO/S przeprowadzone dla 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu; kropki "pełne" - niedomiar ładunku elektronowego na atomie, "puste" - nadmiarowy ładunek elektronowy; strzałka charakteryzuje kierunek momentu przejścia  $S_1 \leftarrow S_0$ .

tylko dla płaskiej struktury, tworzącej wewnątrzcząsteczkowe wiązanie typu  $N \cdots H-O$ , otrzymuje się dobrą zgodność momentów dipolowych obliczonych i wyznaczonych eksperymentalnie. Po wzbudzeniu do najniższego stanu singletowego wartość momentu dipolowego obniża się, co jest jakościowo zgodne z obserwowanym przesunięciem krótkofalowym pasma absorpcji, przy przejściu do rozpuszczalników o rosnącej polarności.

Rozkład gęstości  $\pi$ -elektronowej w stanie podstawowym, pokazano na rys. 14. Wyniki te charakteryzują duże nadmiarowe gęstości elektronowe na centrum protonoakceptorowym (N) w stosunku do tlenu grupy hydroksylowej. Wydaje się że w całkowitej funkcji falowej opisującej różne możliwe struktury rezonansowe układu z silnym wiązaniem wodorowym, udział form z przeniesieniem ładunku typu  $(\overset{-}{N} \cdots \overset{+}{H}-O)$  jest duży.

Po wzbudzeniu  $S_1(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$  istotnej zmianie ulega rozkład gęstości  $\pi$ -elektronowej; zmiany gęstości występują przede wszystkim na centrach protonodonorowych i protonoakceptorowych. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 14. Tak więc, również w obliczeniach prowadzonych dla geometrii stanu podstawowego można prześledzić zmiany reaktywności cząsteczki w stosunku do przyłączenia protonu, wywołanej wzbudzeniem elektronowym.

Wyniki obliczeń INDO/S dla cząsteczki 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu wskazują, również, że w stanie wzbudzonym następuje wzrost siły wewnętrznego wiązania wodorowego  $\overset{>}{N} \cdots H'-O-$ .

Moment przejścia do najniższego stanu wzbudzonego  $S_1$  jest zgodny z kierunkiem wyznaczonym przez atomy N, H i O, zaangażowane w wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe. Wzbudzenie elektronowe  $S_1 \leftarrow S_0$  sprzyja translacji protonu wzdłuż wiązania wodorowego  $N \cdots H-O$ .

W stanie  $T_1(\pi, \pi^*)$  nie obserwuje się, tak rozumianej "siły"

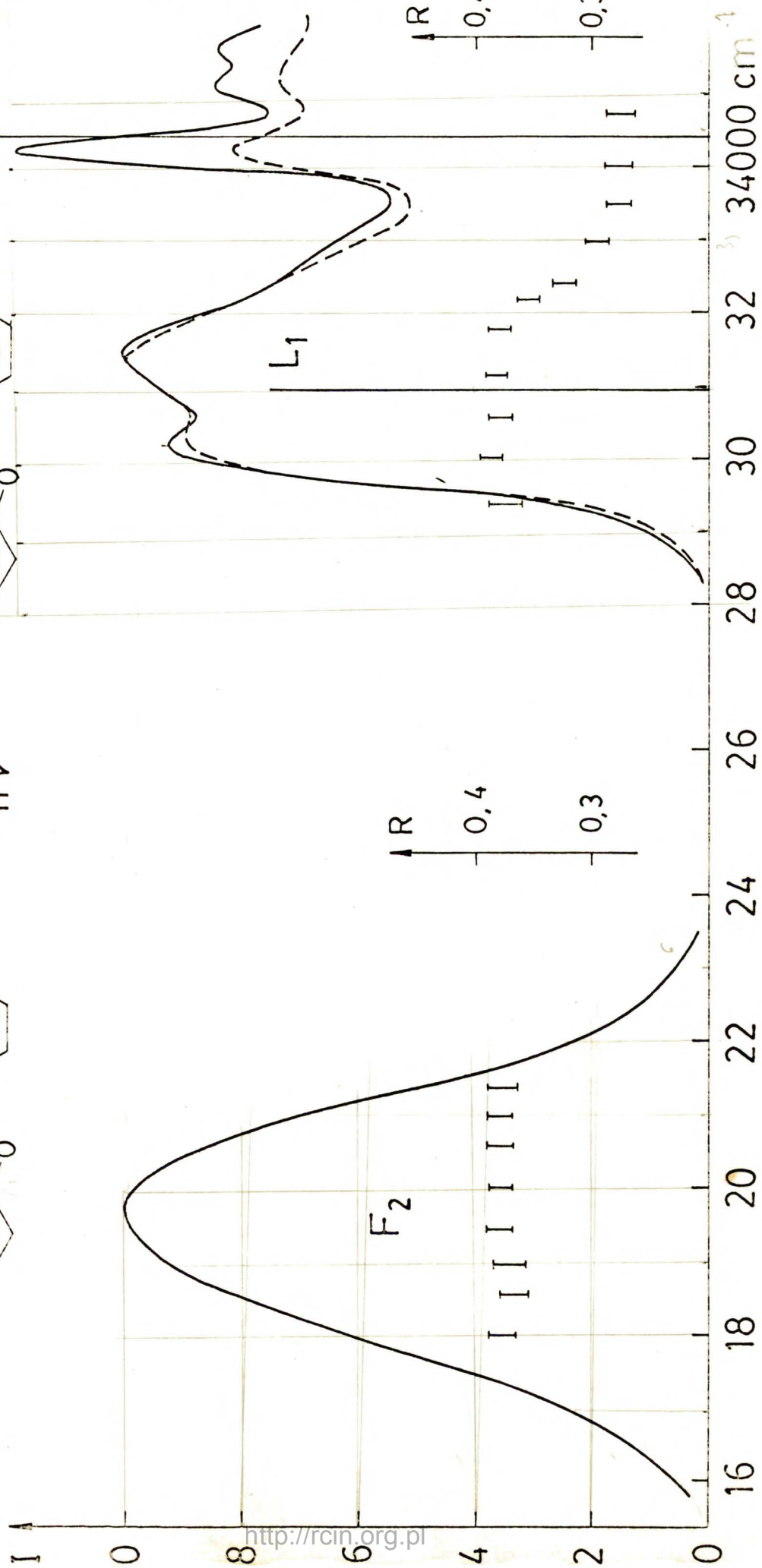
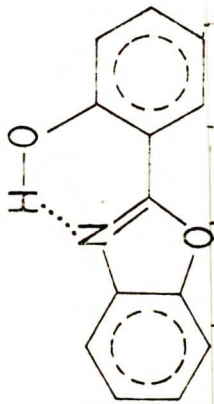
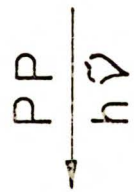
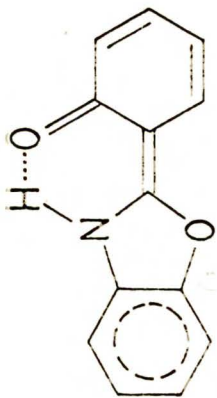
napędowej reakcji fototautomeryzacji. Niewielkie zmiany gęstości elektronowej na centrum protonoakceptorowym (rys. 14) znajdują swój wyraz w małej zmianie zasadowości w tym stanie (tabela 1). Położenie przejść  $S_1 \leftarrow S_0$  oraz  $S_2 \leftarrow S_0$  w 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu, wyznaczone w pomiarach widm absorpcji i polaryzacji wzbudzenia fluorescencji oraz obliczone teoretycznie metodą INDO/S, są dobrze zgodne.

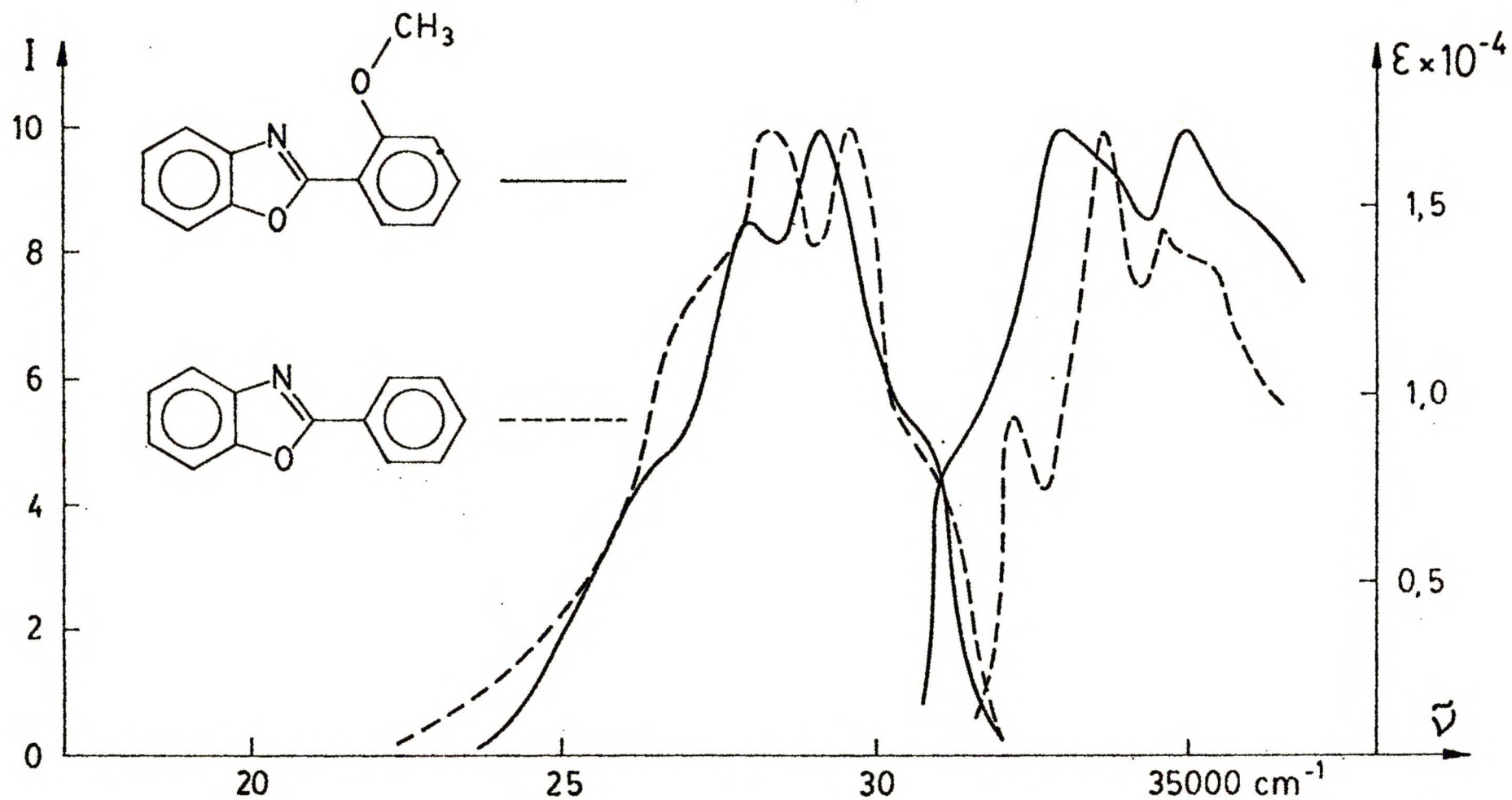
#### 4.4. Własności emisyjne 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu (I) w środowisku niepolarnym

Wzbudzając związek I, zarówno w pierwszym jak i drugim pasmie elektronowym otrzymujemy szeroką, niestrukturowaną fluorescencję  $F_2$  o dużym przesunięciu Stokesa (rys. 15). Widmo wzbudzenia emisji  $F_2$  jest zgodne z widmem absorpcji z tym, że intensywność fluorescencji wzbudzonej w drugim pasmie jest istotnie niższa. Świadczy to o efektywnej dezaktywacji bezpromienistej z drugiego stanu elektronowego, konkurującej z obsadzeniem stanu fluoryzującego. Emisja  $F_2$  pochodzi z formy tautomerycznej ( $\text{>N-H}\cdots\text{O}=\text{<}$ ) powstałej w wyniku przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym [57]. Intensywność fluorescencji  $F_2$  silnie zależy od temperatury i zmienia się, od 300 K do 140 K, przeszło dwudziestokrotnie (tabela 2).

Zbadałem również własności widmowe związków modelowych, II i III, w których możliwość przeniesienia protonu jest zablokowana lub po prostu nie istnieje. W układach tych występuje bardzo intensywna emisja o małym przesunięciu Stokesa i strukturze oscylacyjnej będącej "lustrzanym odbiciem" pierwszego pasma absorpcji (rys. 16). Potwierdza to diagnozę, że emisja  $F_2$  w związku I pochodzi z formy tautomerycznej ( $\text{>N-H}\cdots\text{O}=\text{<}$ ); jej struktura różni się istotnie od formy pierwotnie wzbudzonej

Rys. 15. Absorpcja i fluorescencja 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu (I) w rozpuszczalnikach niepolarnych w temperaturze pokojowej;  $F_2$  - fluorescencja w n-heptanie; widmo absorpcji (—) i wzbudzenia (----)  $F_2$ . Zmiany anizotropii wzbudzenia i emisji (R) w 3-metylopentanie w 123 K;  $L_1$  i  $L_2$  - energie przejść  $S_1 \leftarrow S_0$  i  $S_2 \leftarrow S_0$ , obliczone metodą INDO/S.





Rys. 16. Absorpcja i fluorescencja pochodnych benzoksazolu, (—) II i (----) III, z zablokowaną możliwością przeniesienia protonu, w n-heptanie.



Tabela 2. Parametry fotofizyczne pojedynczych benzoksazoli; wydajności kwantowe ( $\eta$ ) i czasy życia ( $\tau$ ) fluorescencji i fosforescencji 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu I (OH), pochodnej deuterowej I (OD) oraz związku modelowego - 2-(2'-metoksyfenylo)benzoksazolu II (OCH<sub>3</sub>); znaczenie symboli - porównaj rys. 13.

| T(K)             | I (OH)                                   | I (OD)  | II (OCH <sub>3</sub> )                |
|------------------|--|---------|---------------------------------------|
| $\eta_f''$ (300) | 0.018                                    | 0.019   |                                       |
| $\eta_f''$ (140) | 0.395                                    | 0.275   |                                       |
| $\tau_f''$ (300) | 0.2 ns                                   | 0.2 ns  |                                       |
| $\tau_f''$ (77)  | 5.6 ns                                   | 5.8 ns  |                                       |
| $k_f'' + k_d^0$  | 1.85 x 10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup>   |         |                                       |
| $\eta_p'$ (77)   | 0.002                                    | 0.003   | 0.002                                 |
| $\tau_p'$ (77)   | 0.083 s                                  | 0.090 s | 0.450 <sup>✱</sup> s                  |
| $k_f'$           | 2.9 x 10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> ✱✱ |         | 3.1 x 10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> |
| $\eta_f'$ (300)  |  |         | 0.58                                  |
| $\tau_f'$ (300)  |  |         | 1.6 ns                                |

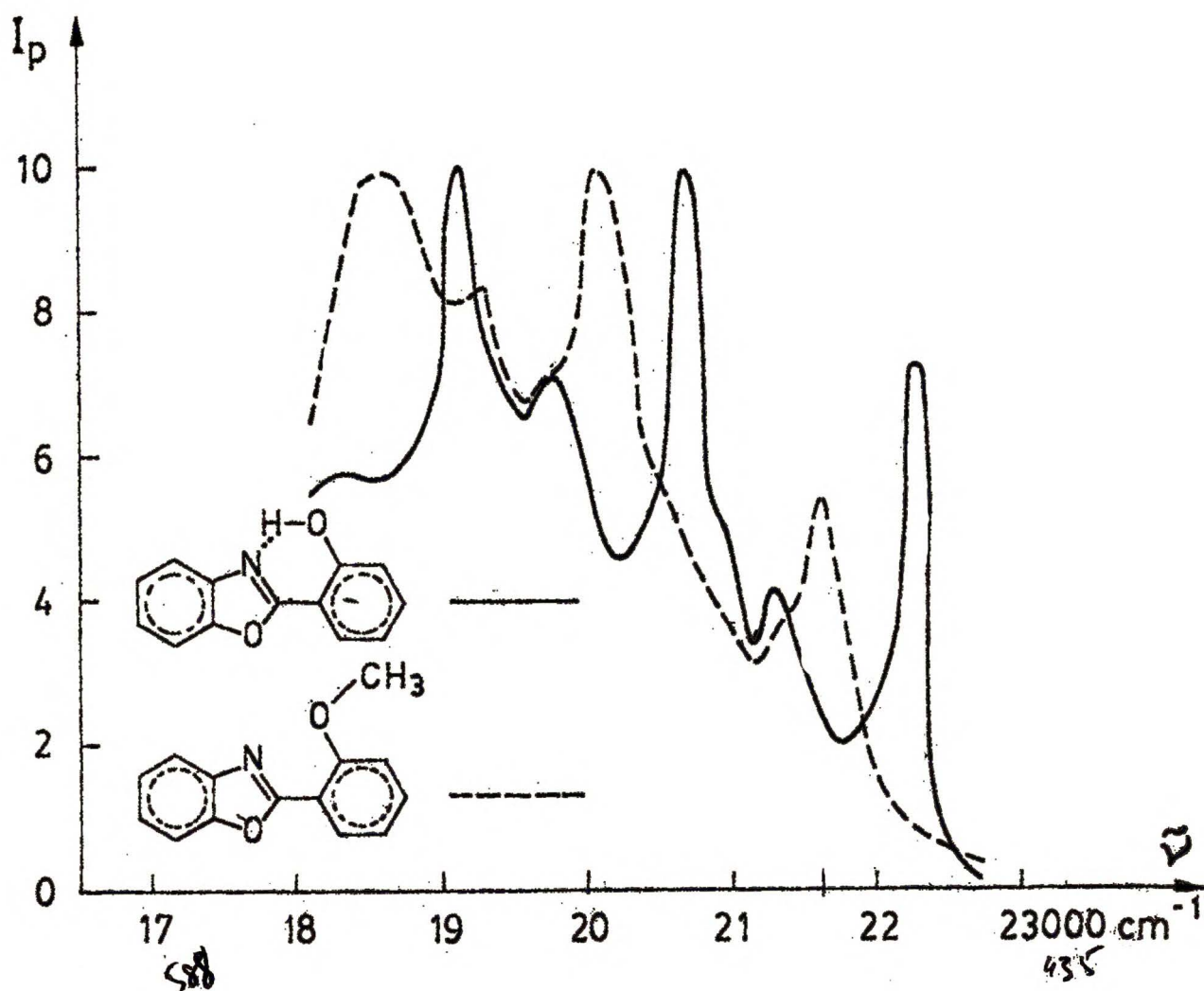
✱ wartość  $\tau_p' = 3$ . sek. podana w pracy [60] nie znalazła potwierdzenia w moich badaniach

✱✱  $k_f'$  - oceniono ze scałkowanego pasma absorpcji na podstawie wzoru Sticklera-Berga [97]

( $\text{=N}\cdots\text{H-O-}$ ), dominującej w stanie podstawowym. Pojawienie się w układzie I fluorescencji F<sub>2</sub> jest przejawem zachodzącej w stanie wzbudzonym reakcji przeniesienia protonu.

W rozpuszczalnikach niepolarnych  $F_2$  jest jedyną fluorescencją zaobserwowaną dla układu I; nie obserwuje się fluorescencji z formy pierwotnej,  $F_1$ . Eksperyment prowadzono również w warunkach wzbudzenia na "czerwonym" krańcu pasma absorpcji, w okolicy przejścia 0-0 i w temperaturze około 10 K.

W niższych temperaturach zaobserwowano dodatkowo słabą, fosforescencję (rys. 17) o bogatej strukturze oscylacyjnej, izoenergetyczną z emisją  $F_2$  fototautomeru [41]



Rys. 17. Porównanie widm fosforescencji układów I — i II  
--- w szklivię 3-MP w 77 K.

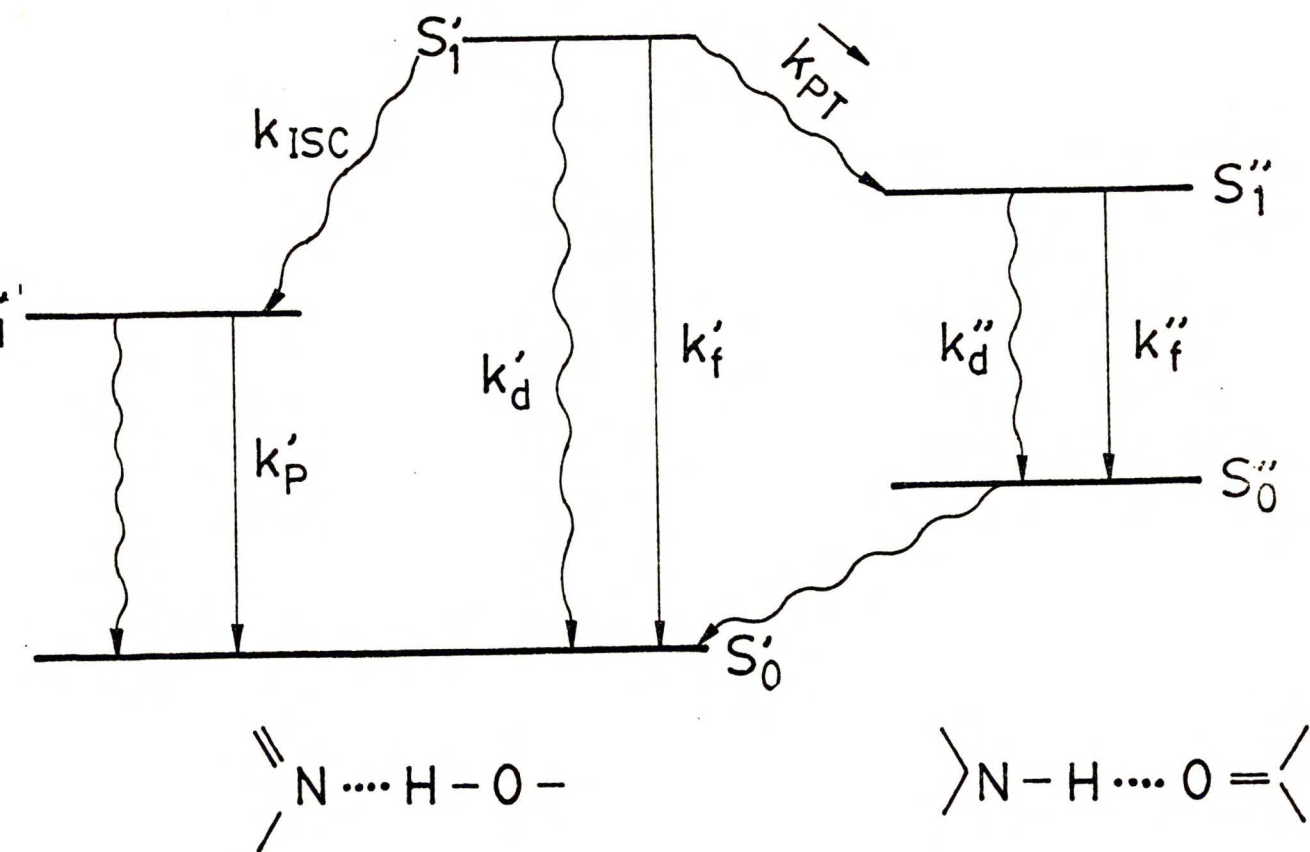
Fosforescencja w układzie I pochodzi ze struktury pierwotnej związanej wodorowo ( $\rightleftharpoons N \cdots H-O-$ ). Taką interpretację wsparto na następujących faktach doświadczalnych: zgodności widma wzbudzenia fosforescencji z niskotemperaturowym widmem absorpcji formy związanej wodorowo ( $\rightleftharpoons N \cdots H-O$ ) oraz na niewielkim przesunięciu energii przejścia 0-0 w widmach fosforescencji cząsteczki I i odpowiednich układów modelowych, II i III (rys. 17).

Energetyczne podobieństwo widm fosforescencji w układach I, II i III potwierdza, że przeniesienie protonu w stanie tripleto- wym nie zachodzi; jest to w zgodzie ze stwierdzoną uprzednio niewielką zmianą zasadowości ( $\Delta pK_e$ ) w stosunku do przyłączenia protonu w tym stanie.

#### 4.5. Zależności temperaturowe emisji w rozpuszczalnikach niepolarnych

Intensywność fluorescencji  $F_2$ , formy tautomerycznej ( $\rightleftharpoons N-H \cdots O=$ ) jest złożoną funkcją temperatury. Wydajność kwantowa i czas życia fluorescencji rosną silnie w zakresie temperatur od pokojowej do 150 K. Poniżej temperatury 150 K, wydajność temperaturowa fluorescencji maleje; w 10 K względna intensywność emisji  $F_2$ , mierzona w stosunku do fosforescencji, jako standardu wewnętrznego maleje do około 1/3 wartości obserwowanej w temperaturze 77 K. Na rys. 18 przedstawiono możliwe procesy populacji i dezaktywacji form: tautomerycznej i pierwotnej. 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazol nie wykazuje emisji  $F_1$  z formy pierwotnej, związanej wodorowo ( $S_1'$ ) w rozpuszczalnikach niepolarnych.

Wydaje się więc, że proces fototautomeryzacji można traktować jako reakcję w pełni nieodwracalną;  $\vec{k}_{PT} \gg \overleftarrow{k}_{PT}$ . W tym



Rys. 18. Schemat możliwych dróg dezaktywacji w układzie I.

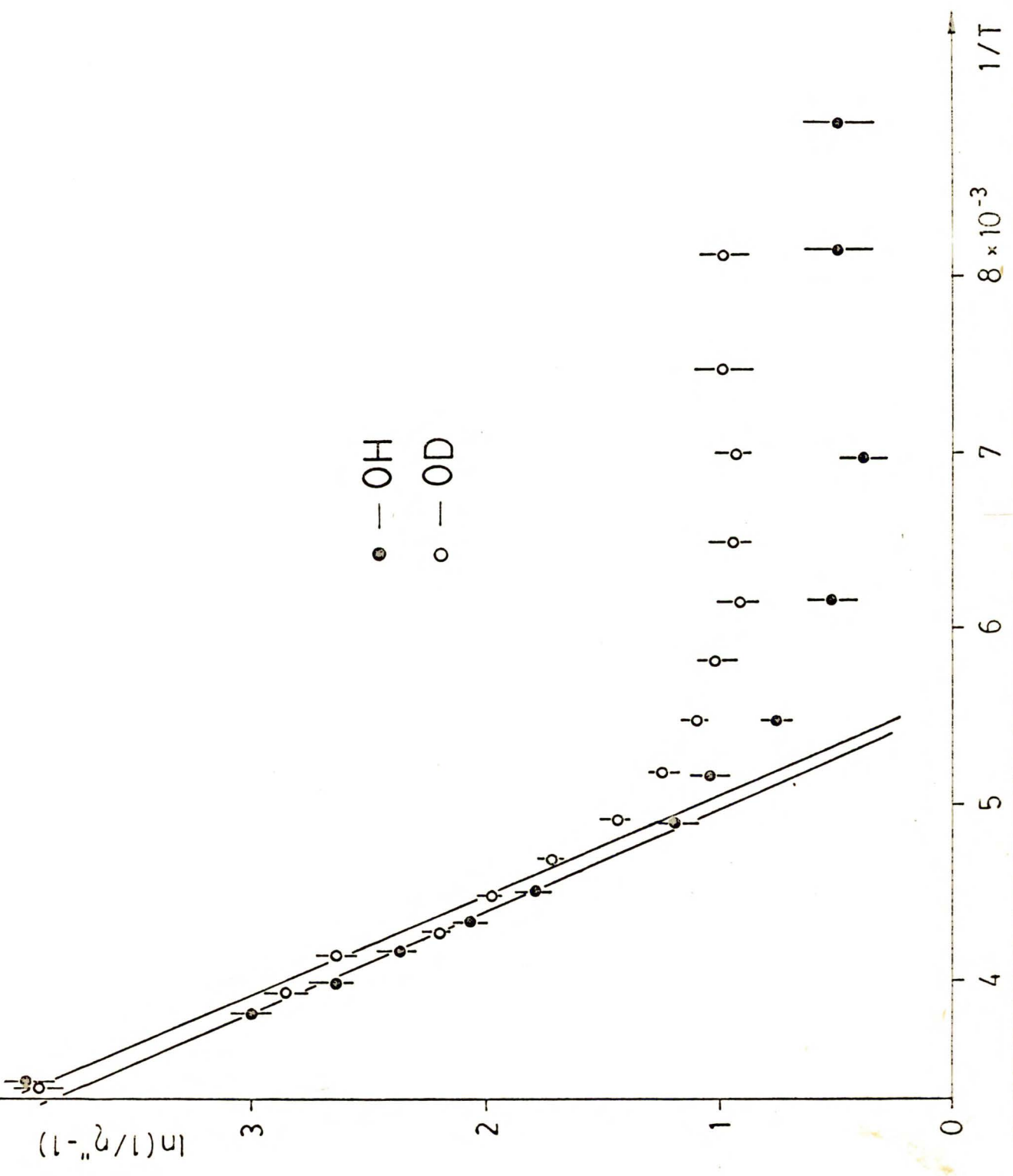
przypadku stosując oznaczenia zdefiniowane na rysunku 18., wydajność kwantową ( $\eta_f''$ ) i czas życia fluorescencji ( $\tau_f''$ ) można wyrazić w sposób następujący:

$$(3) \quad \eta_f'' = \frac{\vec{k}_{PT}}{\vec{k}_{PT} + k'_d + k'_f} \approx k_f'' \tau_f'' ; \quad \tau_f'' = (k_f'' + k_d'')^{-1}$$

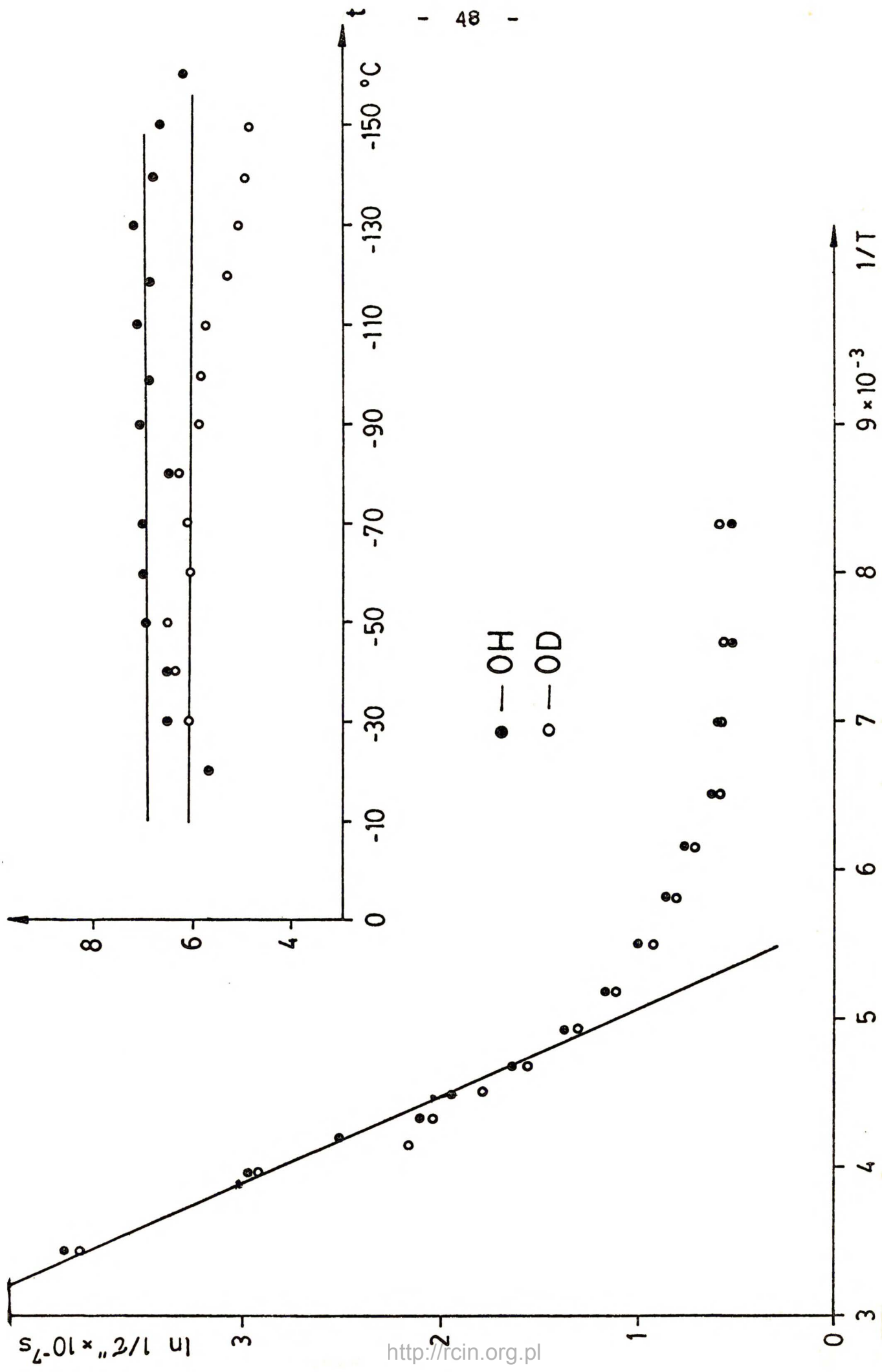
Rysunki 19 i 20 pokazują przebieg zależności  $\ln(1/\eta_f'' - 1)$  i  $\ln(1/\tau_f'')$  od temperatury. W zakresie silnej zależności temperaturowej obie funkcje prowadzą do podobnych energii aktywacji,  $3.6 \pm 0.1$  kcal/mol. Zdaje się to świadczyć, że obie funkcje ( $\eta_f'', \tau_f'' = f(T)$ ) są zdominowane przez zależność temperaturową tego samego procesu elementarnego.

Analiza wyrażeń opisujących, przy pomocy stałych szybkości,  $\eta_f''$  i  $\tau_f''$  prowadzi do wniosku, że poszukiwanym procesem może być

Rys. 19. Zależności temperaturowe wydajności kwantowych fluorescencji  $F_2$   
2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu (●) oraz formy deuterowanej (○)  
w 3-metylopentanie.



Rys. 20. Zależności temperaturowe czasów życia fluorescencji 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu (●) i pochodnej deuterowanej (◐) w 3-metylopentanie; wpływ temperatury i podstawienia izotopowego na wydajność procesu przeniesienia protonu  $\Phi_{PT}$ .





jedynie aktywowana termicznie dezaktywacja bezpromienista formy tautomerycznej ( $S_1''$ ),  $k_d''$ .

Zależność temperaturową stałej dezaktywacji,  $k_d''$  można opisać wzorem:  $k_d'' = k_d^0 + k_d^1 \times \exp(-\Delta E/kT)$ , gdzie odpowiednio  $k_d^0$  oznacza stałą bezpromienistą niezależną od temperatury,  $k_d^1$  - czynnik przedeksponencjalny,  $\Delta E$  - energię aktywacji w procesie bezpromienistym,  $k$  i  $T$  - stałą Boltzmana i temperaturę w kelwinach. Czynnik niezależny od temperatury  $k_d^0$ , oceniono z odwrotności czasu życia w najniższych temperaturach ( $\frac{1}{\tau_f''} = k_f''$ ).

Posługując się wyznaczonymi eksperymentalnie wartościami czasów życia w różnych temperaturach, można na podstawie powyższego wyrażenia ocenić czynnik  $k_d^1$  oraz wartość energii aktywacji; wynoszą one odpowiednio,  $\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$  i 3.6 kcal/mol. Wysoka wartość czynnika przedeksponencjalnego, świadczy o tym, że mamy do czynienia z aktywowanym termicznie procesem bezpromienistym, dozwolonym spinowo.

Na podstawie danych uzyskanych w spektroskopii w podczerwieni [89] można sformułować pogląd, że siła wiązania wodorowego obniża się w następującym szeregu:  $\text{O-H}\cdots\text{N} > \text{O-H}\cdots\text{O} \approx \text{N-H}\cdots\text{N} > \text{N-H}\cdots\text{O}$ . O istotnym wzroście trwałości cyklu utworzonego przez wiązanie ( $\text{N}\cdots\text{H-O}$ ) w stosunku do ( $\text{N-H}\cdots\text{O}$ ), można również wnosić posługując się odpowiednimi indeksami kwasiaromatyczności [90]. Tak więc planarność struktury cząsteczki 2-(2'-hydroksyfenylo)-benzoksazolu, utrwalona przez silne, wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, jest w większej mierze zagwarantowana dla formy pierwotnej.

We wzbudzonej strukturze tautomerycznej ( $\text{>N-H}\cdots\text{O}<$ ) bariera dla aktywowanych termicznie drgań torsyjnych jest prawdopodobnie obniżona [101]; sprzężenie tych drgań z przejściem elektronowym może stać się efektywne i prowadzić do szybkiej, bezpromienistej

redystrybucji energii. W sztywnym ośrodku, w którym rotacja wokół wiązania pomiędzy pierścieniem fenylovym i benzoksazolowym jest zahamowana, procesy bezpromieniste ze stanu singletowego formy tautomerycznej są wolniejsze.

Podobne do zmierzonych przeze mnie wartości czynników przedeksponencjalnych oraz energii aktywacji dla procesów bezpromienistych,  $S_1'' \leftarrow S_0''$ , były obserwowane w szeregu prac, w analogicznych układach [21,23,25,29]. W niższych temperaturach ujawnia się drugi, aktywowany termicznie proces fotofizyczny, który jest odpowiedzialny za obniżenie wydajności kwantowej fluorescencji, przy jednoczesnej stałości jej czasu życia. W efekcie, w temperaturze około 140 K obserwujemy maksymalną wartość wydajności kwantowej fluorescencji formy tautomerycznej. Świadczyć to może o temperaturowej zależności stałej szybkości przeniesienia protonu. Bliższych danych o zależności temperaturowej procesu fototautomeryzacji, jak również bariery w procesie przeniesienia protonu, dostarczają badania kinetycznego efektu izotopowego.

#### 4.6. Efekt izotopowy w zmianach parametrów fotofizycznych

##### 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu

Badano efekty podstawienia OH $\rightarrow$ OD na intensywności i czasy życia emisji w układzie I. W wyniku wymiany wodoru na deuter w grupie hydroksylowej obserwuje się pewne obniżenie wydajności kwantowej fluorescencji  $F_2(\eta_f'')$  (rys. 19 i tabela 3). Efekt izotopowy OH $\rightarrow$ OD jest funkcją temperatury; maksymalny stosunek  $\eta_f''^{OH}/\eta_f''^{OD}$  osiągnął w 140 K wartość 1.43. Czasy życia fluorescencji  $F_2$  nie są czułe na wymianę OH $\rightarrow$ OD w grupie hydroksylowej; można to prześledzić na rys. 20.

Tabela 3. Efekt podstawienia OH→OD na wydajność kwantową fluorescencji  $F_2(\eta_f'')$  w 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu (I), w 3-metylopentanie; wpływ temperatury na wielkość efektu izotopowego.

| temperatura [K] | $\eta_f''^{OH} \times 10^2$ | $\eta_f''^{OD} \times 10^2$ | $\eta_f''^{OH} / \eta_f''^{OD}$ |
|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| 293             | 1.7                         | 1.8                         | 0.94                            |
| 253             | 6.1                         | 5.3                         | 1.15                            |
| 243             | 8.0                         | 6.9                         | 1.16                            |
| 233             | 10.5                        | 9.3                         | 1.13                            |
| 223             | 14.0                        | 11.9                        | 1.17                            |
| 203             | 22.1                        | 18.4                        | 1.20                            |
| 193             | 25.4                        | 21.4                        | 1.19                            |
| 183             | 30.3                        | 24.8                        | 1.22                            |
| 163             | 35.8                        | 28.9                        | 1.24                            |
| 143             | 39.5                        | 27.5                        | 1.43                            |
| 123             | 37.5                        | 26.8                        | 1.40                            |

Zbadałem również wpływ podstawienia izotopowego na formę pierwotną; zmiany parametrów fotofizycznych fosforescencji formy pierwotnej pokazano w tabeli 2. Wydajność kwantowa fosforescencji  $\eta_p'$  rośnie w wyniku podstawienia OH→OD. Podobnie jak w przypadku czasów życia fluorescencji, odpowiednie czasy zaniku ze stanu tripletowego ( $\tau_p'$ ) praktycznie nie zmieniają się przy przejściu od układu (I) do formy podstawionej izotopowo.

Zakładając nieodwracalność reakcji przeniesienia protonu, wydajności kwantowe fluorescencji ( $\eta_f''$ ) i fosforescencji ( $\eta_p'$ ) można opisać następującymi wyrażeniami:

$$(4) \quad \eta_f'' = \frac{\bar{k}_{PT}}{\bar{k}_{PT} + k_f' + k_d' + k_{ISC}} \times k_f'' \tau_f'' = \Phi_{PT} \Phi_f''$$

$$(5) \quad \eta_p' = \frac{k_{ISC}}{\bar{k}_{PT} + k_f' + k_d' + k_{ISC}} \times k_p' \tau_p' = \Phi_{ISC} \Phi_p'$$

gdzie odpowiednio: stałe szybkości są zdefiniowane na schemacie,  $\Phi_{PT}$  i  $\Phi_{ISC}$  oznaczają wydajności procesów przeniesienia protonu i przejścia międzysystemowego, zaś  $\Phi_f''$  i  $\Phi_p'$  - wewnętrzne wydajności kwantowe fluorescencji i fosforescencji.

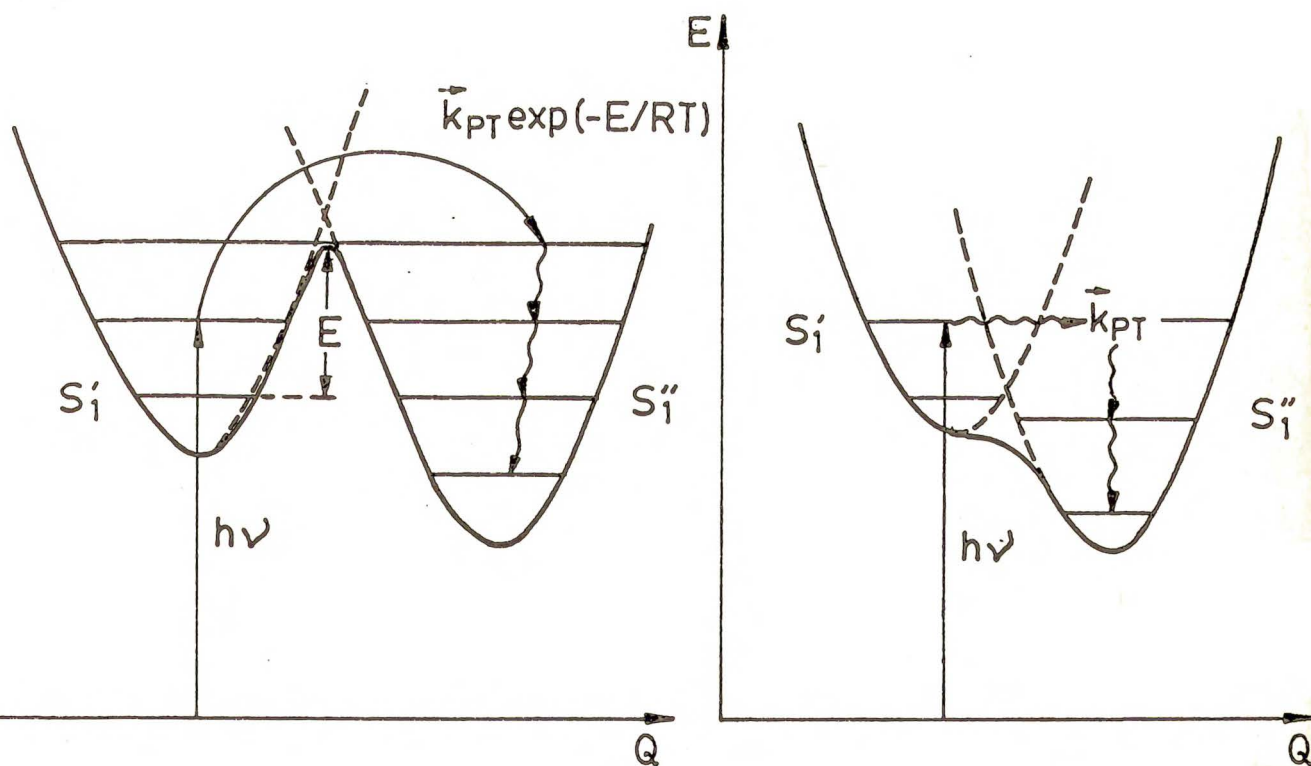
Obserwowane obniżenie wydajności kwantowej fluorescencji  $F_2$ , wywołane podstawieniem  $OH \rightarrow OD$  ( $\eta_f^{OH} > \eta_f^{OD}$ ) (tablica 3), można w oparciu o równanie (4), wyjaśnić czułością stałej szybkości przeniesienia protonu  $\bar{k}_{PT}$ . Jeśli powyższe przypuszczenie jest słuszne powinniśmy obserwować odwrotny efekt izotopowy na intensywności emisji formy pierwotnej wzbudzonej. Eksperyment dobrze potwierdza takie przewidywania; zgodnie z formułą (5), obserwuje się wzrost wydajności kwantowej fosforescencji, pochodzącej z formy pierwotnej ( $\eta_p'$ ), w wyniku podstawienia izotopowego (tabela 2).

Z równania (4) wynika, że  $\Phi_{PT} = \eta_f'' / \tau_f'' k_f''$ , gdzie  $\eta_f''$  i  $\tau_f''$  są parametrami mierzonymi bezpośrednio, zaś  $k_f''$  jest oceniona z maksymalnej wartości czasu życia fluorescencji, w obszarze niezależnym od temperatury,  $k_f'' \leq 1.85 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Wydajność procesu przeniesienia protonu maleje przy przejściu od związku (I) do pochodnej deuterowej (rys. 20). Wykorzystując ocenioną od góry wartość stałej promienistej,  $k_f''$ , można przy pomocy powyższego wyrażenia, oszacować zmianę  $\Phi_{PT}$ ;  $\Phi_{PT}^{OH} \geq 0.37$  i  $\Phi_{PT}^{OD} \geq 0.32$ . W niższych temperaturach  $\Phi_{PT}$  maleje; obserwowany efekt izotopowy jest funkcją temperatury i rośnie do wartości 1.43 w ok. 130 K.

Przedyskutujmy obecnie, czy obserwowany efekt izotopowy na stałej szybkości przeniesienia protonu świadczy bezsprzecznie o istnieniu bariery dla reakcji tautomeryzacji w stanie wzbudzonym. Zależność stałej szybkości  $\bar{k}_{PT}$  od podstawienia  $OH \rightarrow OD$  może być bowiem związana z różnymi czynnikami.

Rysunek 21.a,b pokazuje możliwe kształty krzywych energii potencjalnych stanu wzbudzonego formy pierwotnej ( $S_1'$ ) i tautomerycznej ( $S_1''$ ) w przypadku tzw. silnego sprzężenia stanów.

Efektywne przeniesienie protonu można traktować albo jako aktywne termicznie przejście bezpromieniste przebiegające pomiędzy stanami  $S_1'$  i  $S_1''$  (a), albo jako proces relaksacji oscylacyjnej formy pierwotnie wzbudzonej prowadzący do niżej energetycznej formy tautomerycznej (b).



Rys. 21. Kształty krzywych energii potencjalnych stanu wzbudzonego w przypadku silnego sprzężenia stanów; a) bariera dla przejścia  $S_1' \rightarrow S_1''$ , b) przejście bezpromieniste bez bariery aktywacji;  $Q$  - współrzędna normalna reakcji.

W pierwszym przypadku, podstawienie OH→OD prowadzi do tzw. kinetycznego efektu izotopowego, opisanego we wstępie do niniejszej pracy. Jeśli reakcja przeniesienia protonu wymaga niezerowej energii aktywacji, to wymiana atomu wodoru na deuter w grupie protonodonorowej prowadzi do obniżenia stałej szybkości  $\bar{k}_{PT}$ . Zasadniczą rolę w redukcji stałej szybkości reakcji odgrywa zmiana zerowych energii oscylacyjnych drgań, związanych z ruchem protonu. Wielkość kinetycznego efektu izotopowego silnie rośnie wraz z obniżeniem temperatury [94-96].

Z drugiej strony wartość stałej szybkości konwersji energii elektronowej na oscylacyjną  $k_{1m}$  ulega zmianie wraz z wymianą OH→OD; stałą  $k_{1m}$  można najprościej opisać posługując się tzw. złotą regułą [91]:

$$(6) \quad k_{1m} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_m V_{1m}^2 \rho_m$$

gdzie  $V_{1m}$  jest elementem macierzowym operatora sprzężenia stanów początkowego (1) i końcowego (m), a  $\rho_m$  - gęstość stanów m.

Podstawienie izotopowe OH→OD zwiększa zarówno gęstość stanów końcowych jak i wielkość sprzężenia  $V_{1m}$ ; w efekcie w formie deuterowej nastąpi przyspieszenie procesu. Wymiana OH→OD prowadzi do odwrotnego efektu izotopowego,  $\bar{k}_{PT}^{OH} / \bar{k}_{PT}^{OD} < 1$ .

Dane eksperymentalne pozwalają na rozstrzygnięcie pomiędzy dwoma możliwymi mechanizmami. Podstawienie izotopowe w grupie hydroksylowej prowadzi do obniżenia wydajności procesu przeniesienia protonu; jednocześnie efekt izotopowy rośnie wraz z obniżeniem temperatury osiągając w ok. 140 K wartość 1.43 (tabela 3).

Przemawia to na korzyść kinetycznego charakteru obserwowanego efektu i potwierdza istnienie bariery dla przeniesienia protonu (schemat a).

Bariera aktywacji jest jednak prawdopodobnie niska, porównywalna

z czynnikiem  $kT$  w temperaturze pokojowej. W efekcie, w obszarze wyższych temperatur, w którym następuje termiczne populowanie obsadzeń wyższych poziomów oscylacyjnych, proces przeniesienia protonu przebiega częściowo ponad barierą. W takim przypadku można go opisywać w oparciu o schemat b i traktować jako proces relaksacji elektronowooscylacyjnej. W istocie w temperaturach najwyższych obserwuje się niewielki, odwrotny efekt izotopowy ( $\eta_f^{OH}/\eta_f^{OD} = 0.94$  wok. 300 K), co jest przewidywane przez model (b) dla przejść bezpromienistych.

Warto również zwrócić uwagę, iż niektóre prace zarówno teoretyczne jak i eksperymentalne [92,93] przewidują niewielkie wartości maksymalnego kinetycznego efektu izotopowego w układach silnie związanych wodorowo.

#### 4.7. Bariera energetyczna w procesie przeniesienia protonu

Większość prac, które ukazały się w ciągu ostatnich lat, a dotyczyły mechanizmu fototautomeryzacji, stwierdza, że przeniesienie protonu w stanach elektronowo wzbudzonych, zachodzi w czasach szybszych niż 10 pikosekund, nawet w temperaturach helowych. Procesowi fototautomeryzacji towarzyszą zanedbywalnie małe energie aktywacji i zwykle nie obserwuje się emisji z formy pierwotnie wzbudzonej. W efekcie, w cytowanych we wstępie przykładach, podstawienie izotopowe nie modyfikuje parametrów kinetycznych reakcji, w stanie wzbudzonym.

W przypadku układu (I) zagadnienie istnienia bariery w stanie elektronowo wzbudzonym jest bardziej złożone. Interpretacja opiera się na następujących spostrzeżeniach eksperymentalnych:

- 1) zaobserwowanie obniżenia wydajności procesu przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym w obszarze temperatur poniżej 150 K,

2) istnienie kinetycznego efektu izotopowego na stałej szybkości procesu fototautomeryzacji, 3) zależność temperaturowa efektu izotopowego. Wnioski te pochodzą bezpośrednio z analizy zależności temperaturowych i efektów izotopowych na wydajnościach kwantowych oraz czasach życia fluorescencji i fosforescencji, dyskutowanych w poprzednich częściach pracy. Wydaje się w rezultacie, że obniżenie temperatury oraz podstawienie izotopowe spowalnia szybkość reakcji fototautomeryzacji. Fakt ten zdaje się wskazywać na istnienie bariery w stosunku do przeniesienia protonu w stanie  $S_1$ . W wyższych temperaturach przeniesienie protonu jako proces aktywowany termicznie zachodzi ponad barierą; świadczy o tym stałość  $\Phi_{PT}$  oraz odwrotny efekt izotopowy ( $\Phi_{PT}^{OH} / \Phi_{PT}^{OD} < 1$ ), w tych warunkach. Bariera jest bowiem w istocie niska; w tej sytuacji badanie udziału mechanizmu tunelowego w procesie fototautomeryzacji jest bardzo utrudnione i w tej pracy takiej dyskusji nie podjęto.

Powstaje jednak problem, dlaczego w obszarze niskich temperatur, w którym czynnik  $kT$  jest niewielki w stosunku do domniemanej wysokości bariery, nie obserwuje się emisji z formy pierwotnej. Wydaje się, iż w stanie singletowym formy silnie związanej wodorowo ( $\text{>N}\cdots\text{H-O-}$ ) efektywna dezaktywacja bezpromienista  $S_1 \rightsquigarrow S_0$  konkuruje z szybkim przeniesieniem protonu. W wyniku wzbudzenia elektronowego, następuje wzrost siły chelatowego wiązania wodorowego w strukturze pierwotnej (por. wyniki obliczeń INDO/S, której towarzyszą zmiany geometrii w stosunku do stanu podstawowego. W sumie w formie z silnym wiązaniem wodorowym, należy oczekiwać dużych członów Francka-Conzona dla procesu konwersji wewnętrznej. Postulowany mechanizm dezaktywacji bezpromienistej w strukturach związanych wodorowo można prześledzić na poziomie stanu tripletowego formy pierwotnej.

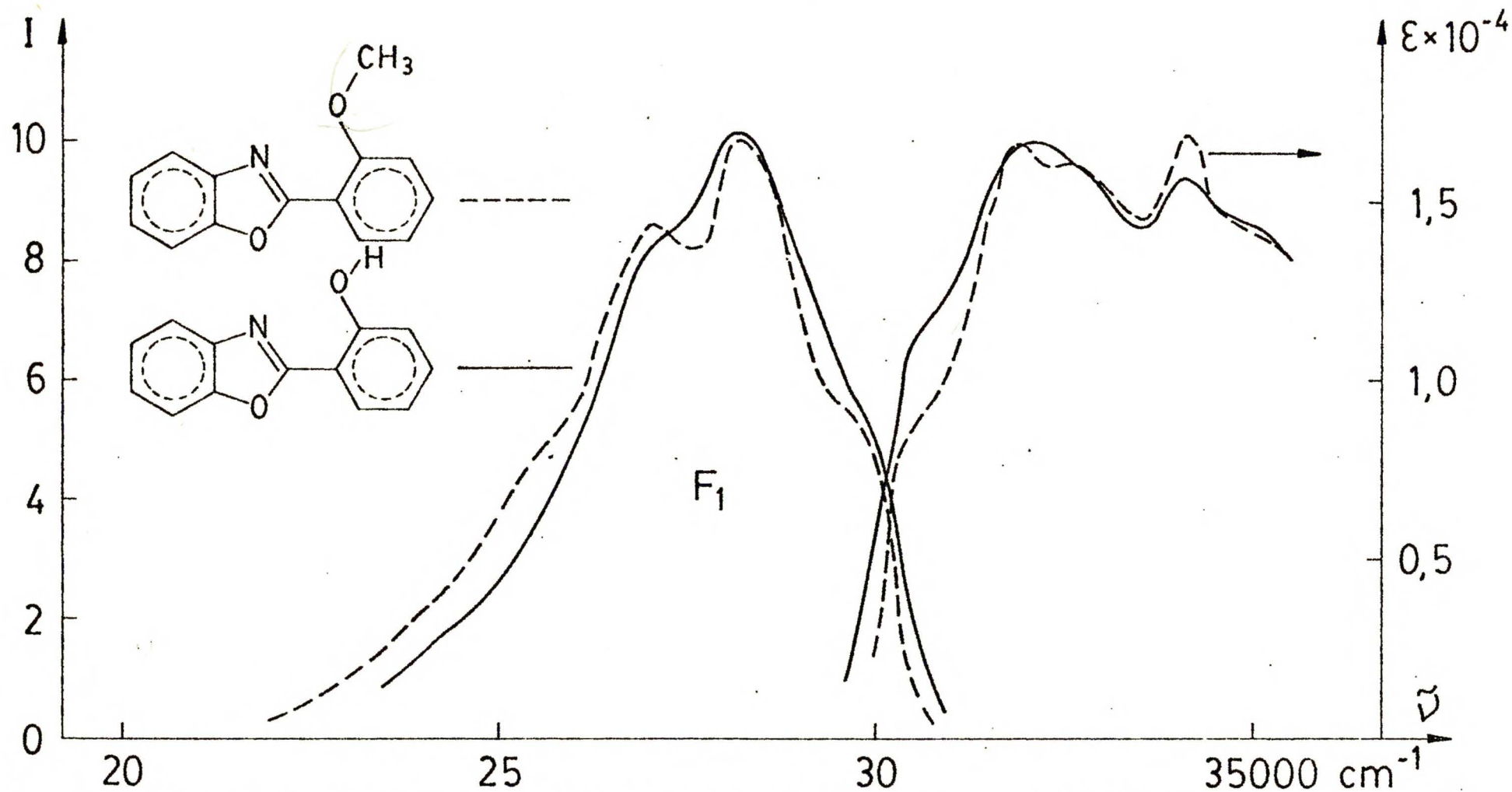


W tabeli 2 pokazano m.in. czasy życia fosforescencji struktury związanej wodorowo (I) ( $\tau_p' = 90$  msek) i układu (II) - modelu formy z zerwanym wiązaniem wodorowym ( $\tau_p = 450$  msek). Istotne skrócenie czasu życia fosforescencji w układzie (I), zdaje się potwierdzać rolę silnego, wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, w uruchomieniu kanału efektywnej konwersji wewnętrznej.

#### 4.8. Spektroskopia struktur z zerwanym wiązaniem wodorowym w rozpuszczalnikach polarnych

W rozpuszczalnikach protycznych obok emisji  $F_2$  pojawia się w temperaturze pokojowej nowe pasmo fluorescencji  $F_1$ , o małym przesunięciu Stokesa. Widmo wzbudzenia tej emisji jest niezacznie przesunięte w kierunku wyższych energii w stosunku do pasma absorpcji (rys. 22). Położenia pasma fluorescencji  $F_1$  oraz jego widma wzbudzenia są dobrze zgodne z odpowiednimi widmami układu metoksy- (II) - stanowiącego model struktury z zerwanym wiązaniem wodorowym.

Utworzenie konkurencyjnego wiązania międzycząsteczkowego w protycznym ośrodku prowadzi do "otworzenia" kwasiaromatycznego cyklu w strukturze (I). W stanie podstawowym współistnieją z sobą struktury "otwarte", których własności dobrze naśladuje związek metoksy- (II) oraz formy "spięte" silnym wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym. Podobną modyfikację spektroskopii układu (I) wywołuje wzrost polarności rozpuszczalnika; w polarnym środowisku następuje prawdopodobnie specyficzna solwatacja cząsteczki. Wzrost temperatury i polarności otoczenia zmienia istotnie równowagę pomiędzy strukturami niezwiązanymi i związanymi wodorowo; następuje preferencyjne obsadzanie struktur "otwartych".



Rys. 22. Widma fluorescencji  $F_1$  i wzbudzenia emisji krótkofalowej 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu w acetonitrylu (—) w temperaturze pokojowej; porównanie z odpowiednimi widmami emisji i absorpcji 2-(2'-metoksyfenylo)benzoksazolu (----) - układu modelowego dla struktur "otwartych".

Przeniesienie protonu w układzie I zachodzi szczególnie efektywnie wzdłuż wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. W strukturach silnie solwatowanych (przez polarny lub protyczny rozpuszczalnik), przeniesienie protonu nie zachodzi ze względów sterycznych; w rezultacie obserwuje się fluorescencję, z formy "otwartej", w obszarze widmowym właściwym do emisji formy pierwotnej.

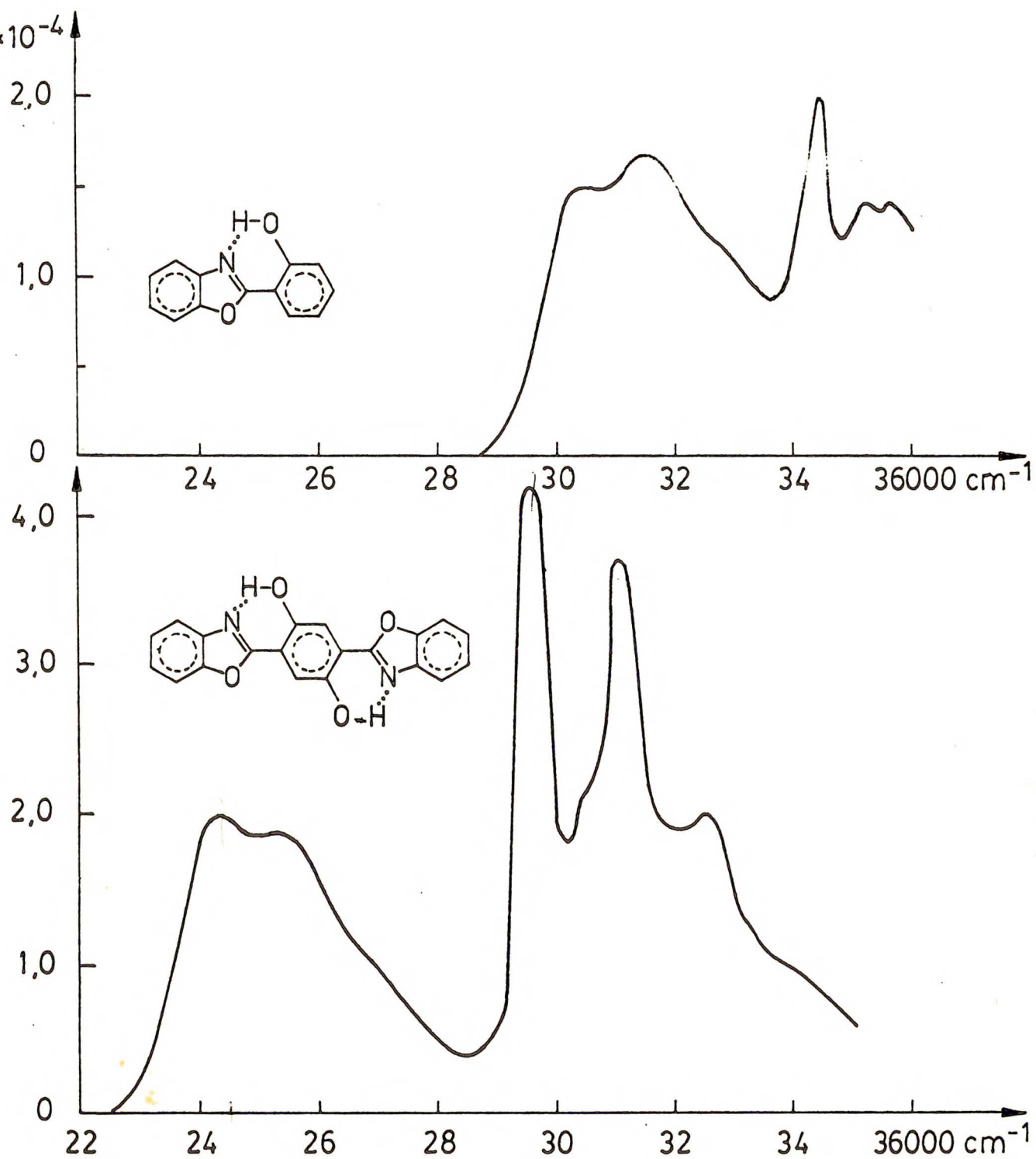
## 5. SPEKTROSKOPIA I FOTOFIZYKA UKŁADU "PODWÓJNEGO" IV:

bis-2,5-(2-benzoksazolylo)hydrochinonu

### 5.1. Charakterystyka spektroskopowa cząsteczki IV w stanie podstawowym

Widma absorpcji układu (IV) w rozpuszczalnikach protycznych i nieprotycznych przypominają swoim charakterem odpowiednie widma cząsteczki (I) (rys.23). Wyróżnić w nich można dwa dobrze izolowane pasma: szerokie pasmo  $S_1 \leftarrow S_0$  i strukturowane pasmo absorpcji do drugiego stanu elektronowego. W stosunku do absorpcji (I), widmo układu (IV) jest przesunięte w kierunku niższych energii o około  $5000 \text{ cm}^{-1}$ , a współczynnik ekstynkcji w obu pasmach jest ponad dwa razy większy. Stałe promienne,  $k_p$ , wyznaczone ze wzoru Stricklera-Berga [97] wynoszą w benzenie  $2.6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  i  $2.9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ , odpowiednio dla związku I i IV (porówn. tabela 2 i 4). W rozpuszczalnikach polarnych i protycznych oba pasma absorpcji ulegają niewielkiemu przesunięciu krótkofalowemu.

Jak pokazano w pracy [54], na przykładzie układu (I), dobra separacja dwóch chromoforów, z których wywodzi się widzialną część pasma absorpcji jest zagwarantowana jedynie dla czas-



Rys. 23. Porównanie widm absorpcji układu "pojedynczego" (I) i "podwójnego" (IV); efekt powiększenia sprzężonego układu  $\pi$ -elektronowego.

Tabela 4. Parametry fotofizyczne fluorescencji  $F_1(X)$  i  $F_2(Y)$  bis-2,5-(2-benzoksazolylo)hydrochinonu (IV oraz pochodnej monometoksy (IV-OCH<sub>3</sub>) w a) 3-metylopen-tanie oraz b) n-butanolu.

| T(K)                              | (IV)                 | (IV-OCH <sub>3</sub> ) |
|-----------------------------------|----------------------|------------------------|
| a) $\eta_X$ (300 K)               | $8 \times 10^{-3}$   | $6 \times 10^{-2}$     |
| $\eta_X$ (143 K)                  | $3 \times 10^{-3}$   | -                      |
| $\tau_X$ (300 K)( $10^{-9}$ s)    | 0.7                  | 4.5                    |
| $\tau_X$ (143 K)( $10^{-9}$ s)    | 6.4                  | -                      |
| $k'_f$ (benzen)(s <sup>-1</sup> ) | $2.6 \times 10^8$    |                        |
| a) $\eta_Y$ (300 K)               | $3.7 \times 10^{-2}$ | $1.25 \times 10^{-1}$  |
| $\eta_Y$ (143 K)                  | $2.9 \times 10^{-1}$ | -                      |
| $\tau_Y$ (300 K)( $10^{-9}$ s)    | 0.8                  | 4.0                    |
| $\tau_Y$ (143 K)( $10^{-9}$ s)    | 6.2                  | -                      |
| b) $\eta_Y$ (300 K)               | $1.1 \times 10^{-2}$ |                        |
| $\eta_Y$ (143 K)                  | $1.6 \times 10^{-1}$ |                        |
| $\tau_Y$ (300 K)( $10^{-9}$ s)    | 1.0                  |                        |
| $\tau_Y$ (143 K)( $10^{-9}$ s)    | 4.8                  |                        |

$k'_f$  - ze wzoru Stricklera-Berga [97]

teczki płaskiej. Planarność struktury jest szczególnie skutecznie utrwalona przez silne, wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe. Pomiar absorpcji w podczerwieni cząsteczki (IV) w KBr ujawnia szerokie pasmo drgań rozciągających związanej grupy hydroksylowej; wskazuje to na obecność w badanym układzie silnego

wiązania typu  $\text{>N}\cdots\text{H-O}$ . <http://rcin.org.pl>

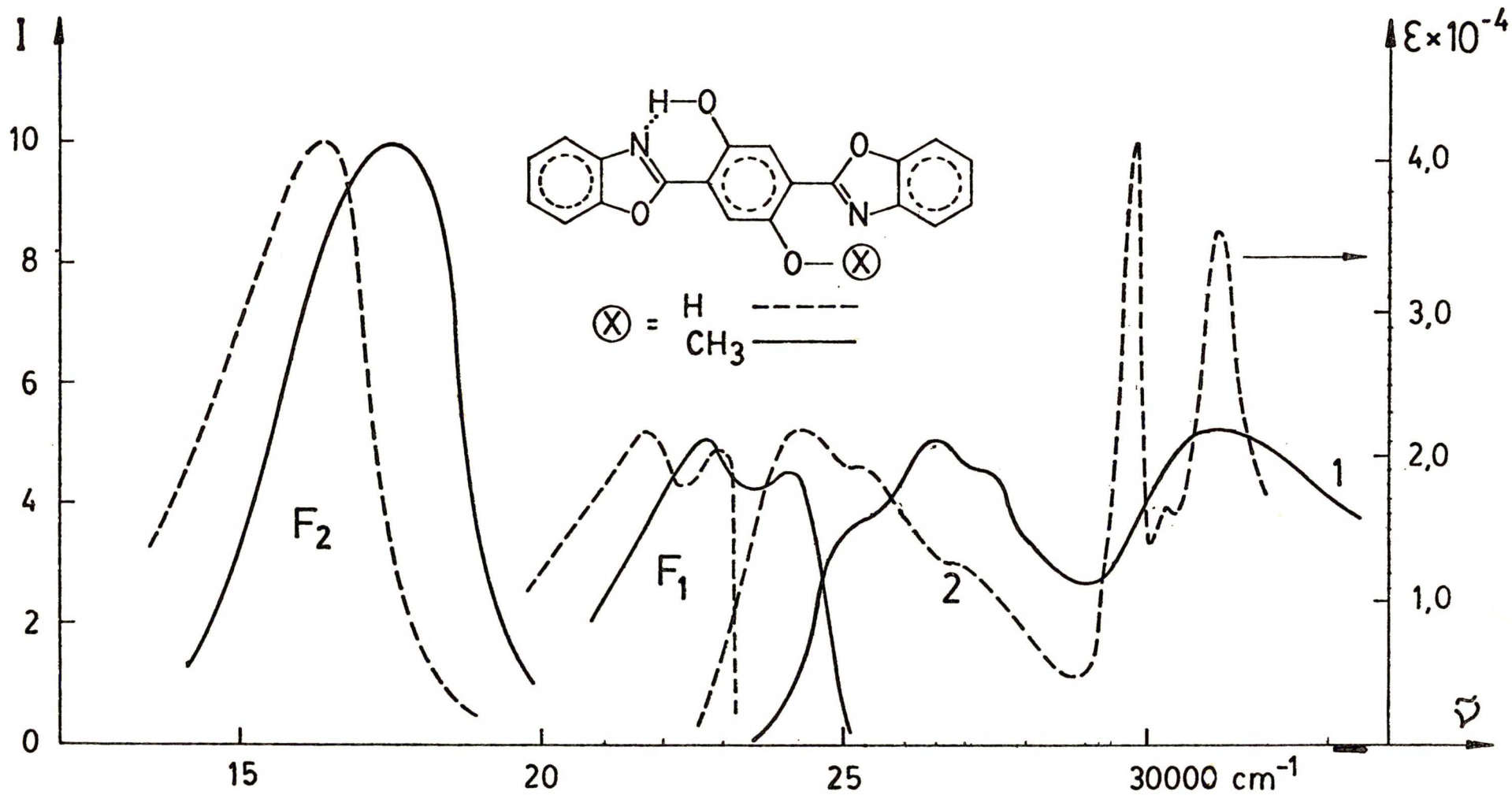
## 5.2. Własności emisyjne układu (IV) w rozpuszczalnikach nieprotocznych

Wzbudzenie elektronowe układu (IV) w rozpuszczalnikach nieprotocznych i niepolarnych (np. węglowodorach), prowadzi w temperaturze pokojowej do otrzymania dwóch pasm fluorescencji,  $F_1$  i  $F_2$  (rys. 24, krzywe przerywane). Widma wzbudzenia emisji  $F_1$  i  $F_2$  są zgodne i dobrze odtwarzają widmo absorpcji w obrębie pierwszego i drugiego przejścia elektronowego. W zakresie stężeń  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  M, nie stwierdzono wpływu stężenia na stosunek fluorescencji  $F_1$  i  $F_2$ ; przedział użytych stężeń był ograniczony niską rozpuszczalnością związku (IV) w środowisku nieprotocznym. Pozwala to wyeliminować wpływ reakcji dwucząsteczkowych w zakresie stężeń, w którym prowadzone były eksperymenty.

Fluorescencja  $F_1$  wykazuje niewielkie przesunięcie widmowe w stosunku do pasma odpowiadającego najniższemu przejściu elektronowemu, struktura oscylacyjna tej emisji stanowi "odbicie lustrzane" pasma absorpcji. Wszystkie powyższe przesłanki zdają się wskazywać, że emisja  $F_1$  pochodzi ze struktury pierwotnej, związanej wodorowo.

Fluorescencja  $F_2$ , o przesunięciu Stokesa ponad  $8000 \text{ cm}^{-1}$  jest szeroka i niestrukturowana; jej intensywność silnie zależy od temperatury. Emisja ta wykazuje brak struktury oscylacyjnej nawet w temperaturach helowych [98]. Forma emitująca fluorescencję  $F_2$ , ma strukturę istotnie różną od geometrii stanu wyjściowego-podstawowego. W istocie, emisja  $F_2$  pochodzi z formy tautomerycznej, powstałej w stanie wzbudzonym w wyniku wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu.

Obecność dwóch fluorescencji,  $F_1$  i  $F_2$  interpretowanych jako pochodzące odpowiednio ze struktury pierwotnej wzbudzonej (pre-



Rys. 24. Spektroskopia bis-2,5-(2-benzoksazolylo)hydrochinonu (IV) oraz układu modelowego mono-  
 metoksy-, w rozpuszczalnikach niepolarnych i nieprotocznych; pasma fluorescencji  $F_1$   
 i  $F_2$  w n-heptanie, widmo absorpcji (2) i wzbudzenia fluorescencji (1), odpowiednio  
 dla układu (IV) i pochodnej -  $\text{OCH}_3$ .

$$\lambda = 4175 \text{ \AA} \pm 2 \text{ \AA} \quad 4778 \text{ \AA} \pm 0.3 \text{ \AA}$$

kursora) i struktury tautomerycznej (tworzącej się w stanie wzbudzonym) ma ważne konsekwencje fotofizyczne. Sugeruje to istnienie trwałego minimum na krzywej energii potencjalnej stanu wzbudzonego. Struktura pierwotna i produkt reakcji w stanie wzbudzonym rozdzielone są barierą odpowiadającą energii aktywacji w procesie przeniesienia protonu.

W szklkach nieprotycznych i protycznych, w temperaturze 77 K, nie obserwuje się fosforescencji.

### 5.3. Wyniki eksperymentów kinetycznych; zależności temperaturowe fluorescencji

Zgodność widm wzbudzenia fluorescencji  $F_1$  i  $F_2$ , z widmem absorpcji układu (IV) świadczy o współistnieniu w stanie wzbudzonym dwóch struktur związanych wodorowo: formy pierwotnie wzbudzonej ( $\text{>N}\cdots\text{H-O-}$ ) i tautomerycznej ( $\text{>N-H}\cdots\text{O=<}$ ), powstałej w reakcji w stanie  $S_1$ . Na tym etapie eksperymentu nie jest jednak jasne, na jakiej drodze tworzą się struktury odpowiedzialne za fluorescencję  $F_1$  i  $F_2$ . Bliższych informacji dotyczących związków pomiędzy obiema formami dostarczyć mogą eksperymenty kinetyczne. W niniejszej pracy posłużono się techniką gaśnięcia tlenem oraz analizą krzywych zaniku fluorescencji jako niezależnymi metodami umożliwiającymi wyznaczenie parametrów powstawania i zaniku formy pierwotnej i tautomerycznej.

Przeprowadziłem pomiary czasów życia fluorescencji  $F_1$  i  $F_2$  w 3-metylopentanie w szerokim zakresie temperatur (tabela 5). Zaniki obu fluorescencji są dobrze reprodukowane przez "pojedyncze" eksponenty w całym zakresie współistnienia obu form. Pomiedzy temperaturą pokojową (300 K), a niską (około 190 K) stwierdzić można, w granicy błędów pomiaru, dobrą zgodność czasów życia



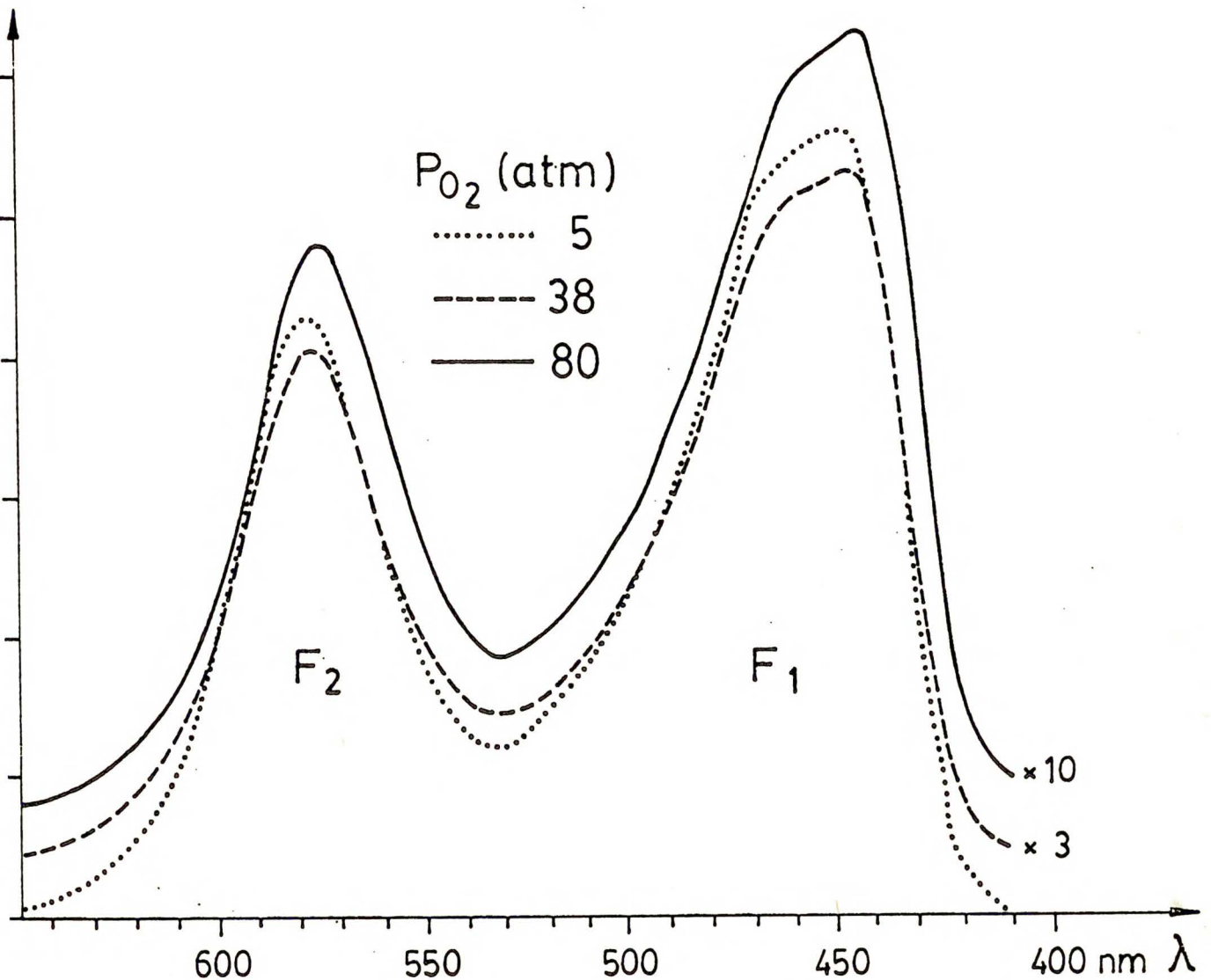
Tabela 5. Czasy życia fluorescencji  $F_1$  i  $F_2$  bis-2,5-(2-benzokszazolylo)hydrochinonu (IV) w 3-metylopentanie, w różnych temperaturach.

| temperatura<br>[K] | emisja $F_1$<br>$\nu_{\text{obs.}} 22500 \text{ cm}^{-1}$ | emisja $F_2$<br>$\nu_{\text{obs.}} 16500 \text{ cm}^{-1}$ |
|--------------------|---|---|
| 293                | 0.7 $\pm$ 0.3 (0.8) <sup>*</sup>                          | 0.8 $\pm$ 0.3 (0.9)                                       |
| 263                | 1.9 $\pm$ 0.1 (1.4)                                       | 2.1 $\pm$ 0.2 (1.2)                                       |
| 253                | 2.2 $\pm$ 0.3   | 2.3 $\pm$ 0.3   |
| 243                | 2.3 $\pm$ 0.1 (2.1)                                       | 2.3 $\pm$ 0.1 (1.9)                                       |
| 233                | 2.5 $\pm$ 0.2 (2.1)                                       | 2.4 $\pm$ 0.2 (2.2)                                       |
| 223                | 2.4 $\pm$ 0.3 (2.5)                                       | 2.5 $\pm$ 0.2 (2.3)                                       |
| 213                | 3.0 $\pm$ 0.2 (2.8)                                       | 2.8 $\pm$ 0.2 (2.6)                                       |
| 203                | 3.3 $\pm$ 0.2 (3.3)                                       | 3.0 $\pm$ 0.3 (2.9)                                       |
| 193                | 3.9 $\pm$ 0.2 (3.4)                                       | 4.0 $\pm$ 0.3 (3.0)                                       |
| 183                | 4.5 $\pm$ 0.3 (4.1)                                       | 4.3 $\pm$ 0.4 (3.6)                                       |
| 173                | (4.8)   | (4.2)   |
| 163                | 5.0 $\pm$ 0.4   | 5.2 $\pm$ 0.5 (4.8)                                       |
| 143                | 6.4 $\pm$ 0.5   | 6.2 $\pm$ 0.6 (5.7)                                       |
| 123                |   | 5.6 $\pm$ 0.6 (5.7)                                       |

\* pomiary umieszczone w nawiasach wykonane zostały w czasie mojego pobytu w Instytucie Optyki i Spektroskopii Akademii Nauk NRD w Berlinie

fluorescencji  $F_1$  i  $F_2$  (por. tabelę 5). W najniższych temperaturach czas życia emisji  $F_1$  jest nieznacznie dłuższy niż  $F_2$ .

Technika gaszenia tlenem może być wykorzystana jako niezależna metoda badania kinetyki reakcji, jak również stanowić



Rys. 25. Wpływ tlenu na fluorescencję bis-2,5-(2-benzoksazolylo)hydrochinonu; gaszenie tlenem pod wysokim ciśnieniem, emisji  $F_1$  i  $F_2$ , w n-heptanie w temperaturze pokojowej.

kryterium jej odwracalności. Zakładając, że szybkość wygaszania, kontrolowana przez dyfuzję jest jednakowa w przypadku obu indywidualów wzbudzonych, odpowiedzialnych za emisję  $F_1$  i  $F_2$ , można ilościowo opisać wpływ stężenia tlenu na ich wzajemny stosunek.

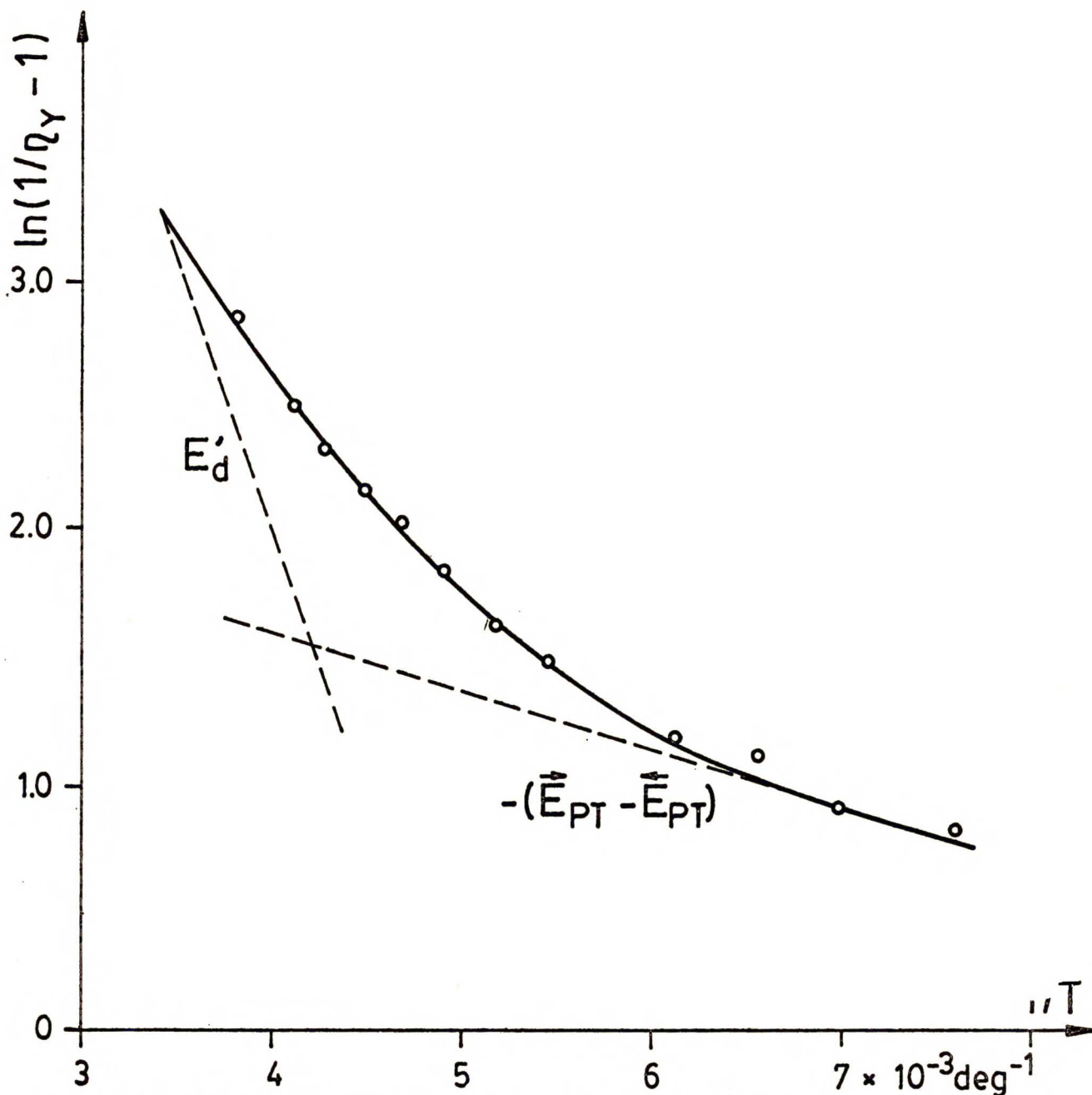
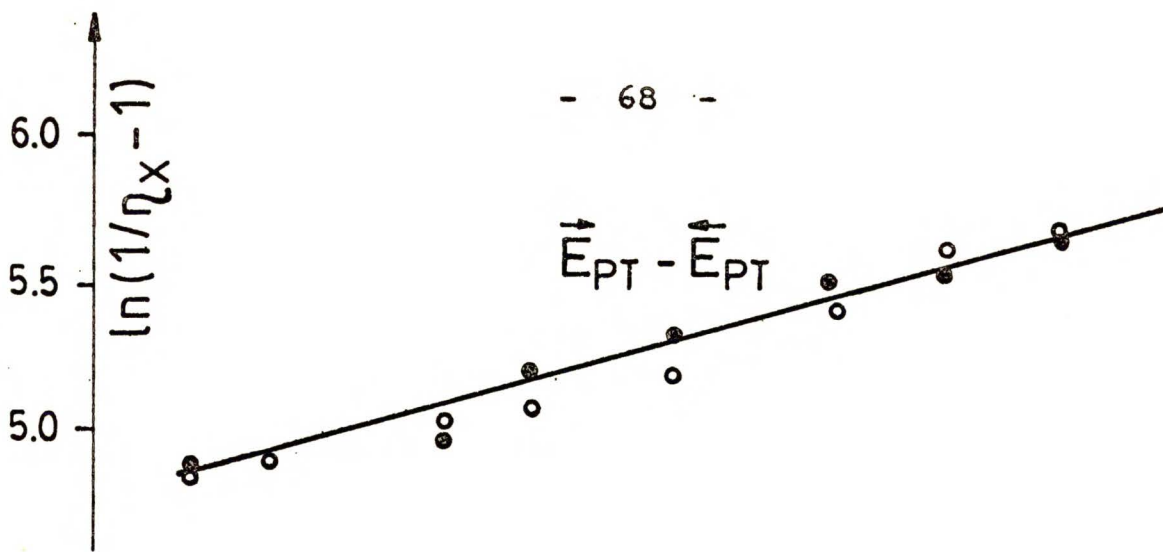
W pracy tej wyznaczyłem wpływ stężenia tlenu na względne intensywności emisji  $F_1$  i  $F_2$ . W obszarze ciśnień  $O_2$  od 1 do 80 atmosfer, intensywności obu fluorescencji w n-heptanie obniżyły

się około 10 razy (rys. 25); wynik ten jest równoważny temu, iż stosunek  $I_{F_1}/I_{F_2}$  nie ulega zmianie, w badanym zakresie stężeń wygaszacza. Efektywny proces dezaktywacji bezpromienistej związany z obecnością dużego stężenia tlenu, przesuwa badany układ w obszar bardzo krótkich czasów życia fluorescencji. Wyniki eksperymentu tlenowego informują, na niezależnej drodze, o równości czasów życia emisji  $F_1$  i  $F_2$  w temperaturze pokojowej; wobec największego stężenia tlenu czasy życia fluorescencji ( $\tau_{F_1} = \tau_{F_2} \approx 0.7 - 0.8$  ns) ulegają skróceniu do wartości poniżej 100 pikosekund.

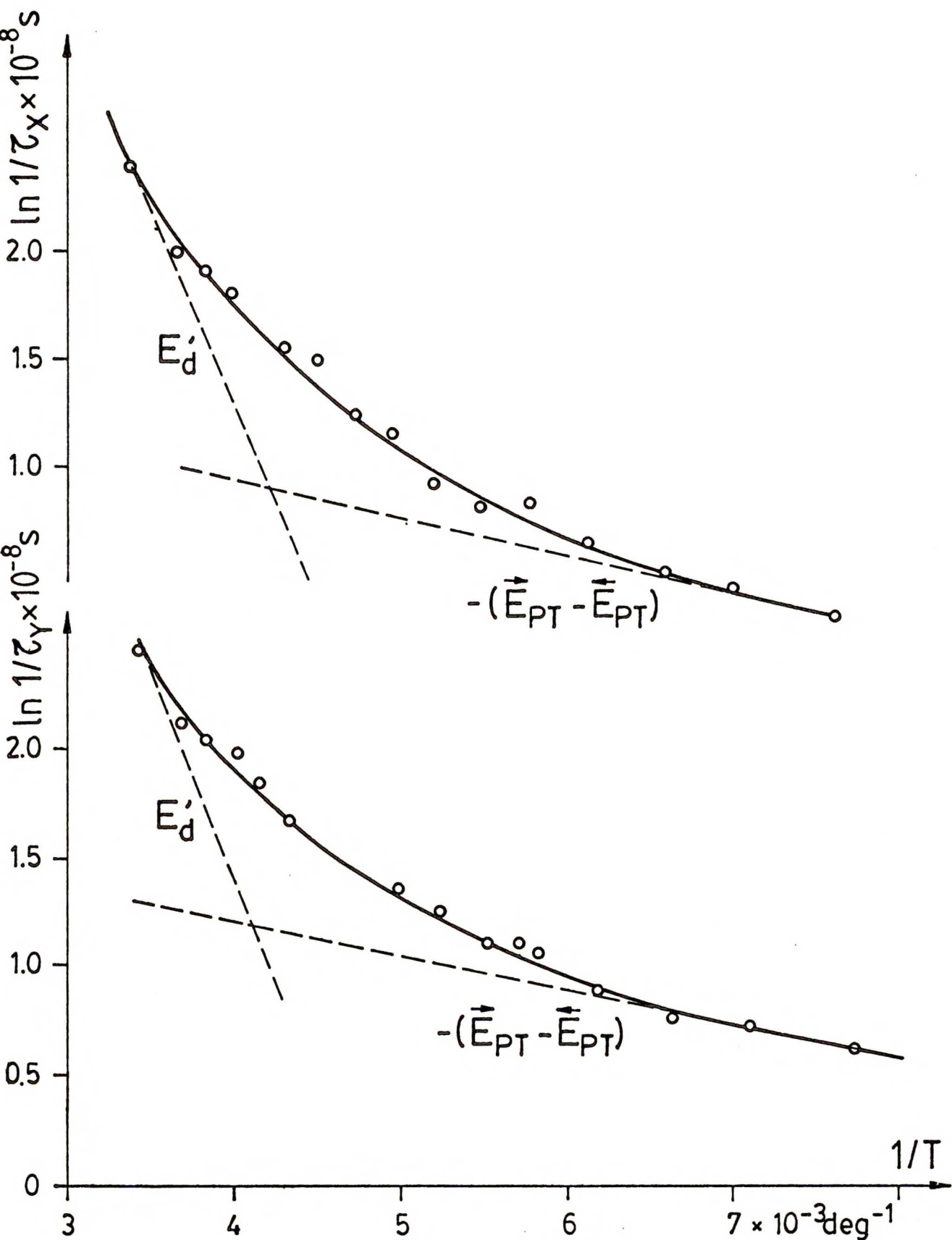
Na tej podstawie można sądzić, iż również w tych warunkach, pomiędzy formą pierwotną i tautomeryczną ustala się szybka równowaga. Stałe szybkości przemiany formy pierwotnie wzbudzonej w produkt reakcji w stanie  $S_1$  są znacznie większe niż suma pozostałych dróg dezaktywacji obu form;  $k_{PT}, \bar{k}_{PT} \gg \frac{1}{\tau_{F_1}} \approx 1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ .

Dokonałem również pomiaru zależności temperatury czasów życia oraz wydajności kwantowych fluorescencji  $F_1$  i  $F_2$ . Otrzymane wyniki pokazano na rys. 26 i 27. Intensywność emisji  $F_1(\eta_X)$  wraz z obniżeniem temperatury nieznacznie maleje (por. tabelę 4); w tych warunkach wydajność kwantowa fluorescencji  $F_2(\eta_Y)$  silnie rośnie. Czasy życia fluorescencji  $F_1(\tau_X)$  oraz  $F_2(\tau_Y)$  pozostają równe w szerokim zakresie zmian temperatury i również rosną.

Złożony charakter zależności  $1/\eta_Y$  i  $1/\tau_{X,Y}$  świadczy o tym, że opis wpływu temperatury wymaga wzięcia pod uwagę szeregu konkurujących z sobą procesów fotofizycznych.



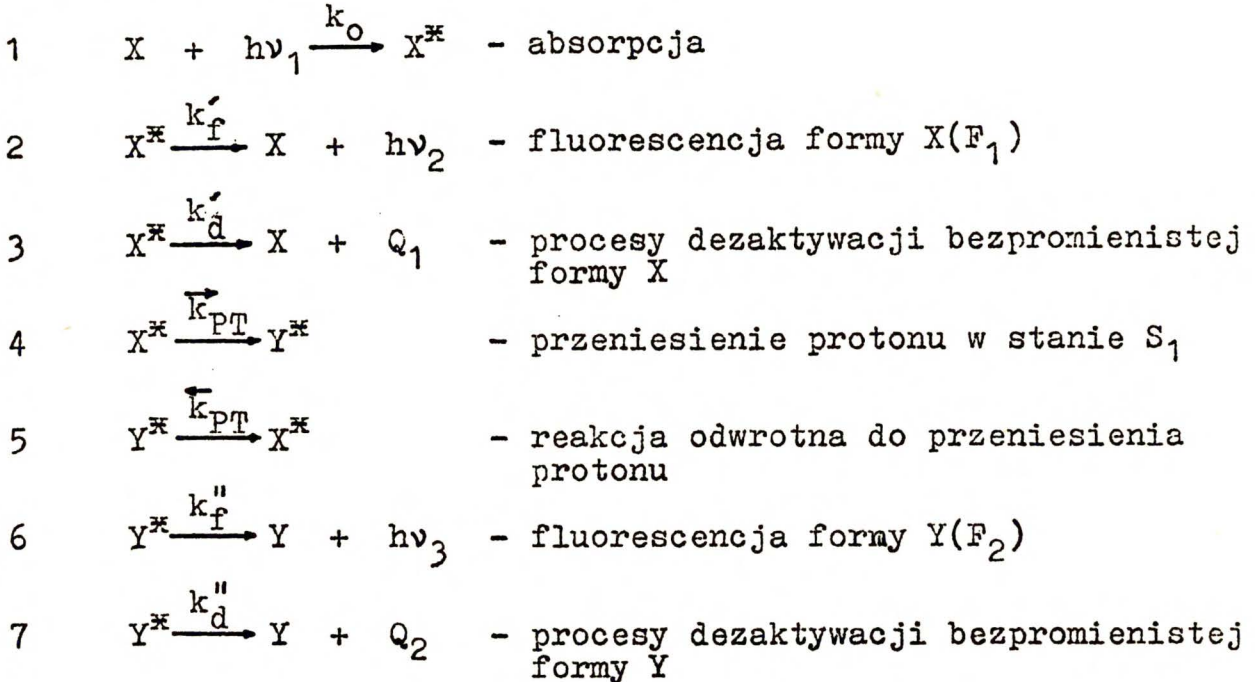
Rys. 26. Zależności temperaturowe wydajności kwantowej fluorescencji  $F_1$  i  $F_2$  w bis-2,5-(2-benzoksazolylo)hydrochinonie, w 3-metylopentanie;  $c = 6 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$  M.



Rys. 27. Zależność temperaturowa czasów życia fluorescencji  $F_1$  i  $F_2$  w bis-2,5-(2-benzoksazolylo)hydrochinonu (IV) w 3-metylopentanie. <http://rcin.org.pl>

5.4. Analiza danych kinetycznych w układzie IV w rozpuszczalnikach nieprotoczących

Rozważmy następujący schemat możliwych procesów zachodzących w układzie IV:



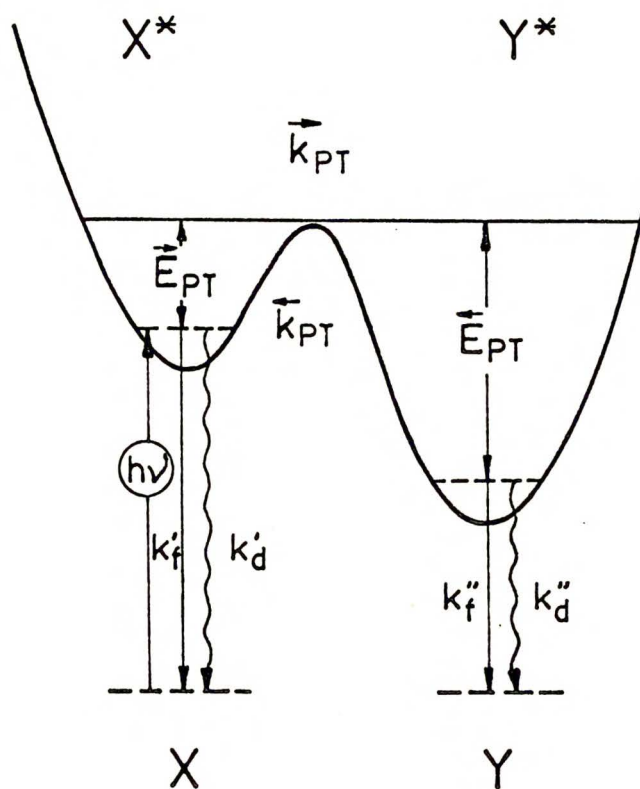
Równania różniczkowe opisujące zależność czasową stężeń  $X^{\#}$  i  $Y^{\#}$  mają następującą postać:

$$(8) \quad d[X^{\#}]/dt = k_0 + \overleftarrow{k}_{PT}[Y^{\#}] - (k'_f + k'_d + \vec{k}_{PT}) [X^{\#}]$$

$$(9) \quad d[Y^{\#}]/dt = \vec{k}_{PT}[X^{\#}] - (k''_f + k''_d + \overleftarrow{k}_{PT}) [Y^{\#}]$$

gdzie  $k_0$  jest stałą szybkości absorpcji fotonu.

Wydajności kwantowe fluorescencji są niezależne od długości fali wzbudzającej ( $\lambda_{exc}$ ) w całym zakresie temperatur. Wobec tego można sądzić, iż relaksacja z wyższych stanów wzbudzonych jest dużo szybsza, w stosunku do zachodzącej przemiany, i reakcja przeniesienia protonu zachodzi w czasie życia najniższego, zrównoważonego stanu wzbudzonego,  $S_1$ . Wzbudzenie formy pierwotnej impulsem w postaci  $\delta$  - Diraca, prowadzi do następujących warunków



Rys. 28. Procesy populacji i depopulacji formy pierwotnej X oraz produktu reakcji fototautomeru Y.

brzegowych: w chwili  $t=0$ ,  $[X^*] = [X^*]_0$  oraz  $[Y^*] = 0$ . Wobec tego możliwe staje się ogólne rozwiązanie równań (8), (9) [100] prowadzące do następujących postaci:

$$(10) \quad [X^*](t) = \frac{[X^*]_0}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[ (\lambda_2 - k_X) e^{-\lambda_1 t} + (k_X - \lambda_1) e^{-\lambda_2 t} \right]$$

$$(11) \quad [Y^*](t) = \frac{\bar{k}_{PT} [X^*]_0}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[ e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t} \right]$$

gdzie  $\lambda_{1,2} = 1/2 \left\{ k_X + k_Y \mp \left[ (k_Y - k_X)^2 + 4\bar{k}_{PT} \bar{k}_{PT} \right]^{1/2} \right\}$ , zaś  $k_X = k_d' + k_f' + \bar{k}_{PT}$  oraz  $k_Y = k_d'' + k_f'' + \bar{k}_{PT}$ .

Znaczenie wszystkich, użytych w rozważaniach kinetycznych, symboli objaśniono na rys. 28.

W takim ujęciu można zdefiniować tzw. funkcję odpowiedzi  $i_j(t)$ , przy wzbudzeniu funkcją  $-\delta$ , dla dowolnego procesu związanego ze stałą szybkości  $k_j$ , w formie  $X^*$  i  $Y^*$ :

$$(12) \quad i_{jX}(t) = \frac{k_{jX}[X^*]}{[X^*]_0} \quad \text{oraz} \quad i_{jY}(t) = \frac{k_{jY}[Y^*]}{[X^*]_0}$$

W zupełnie ogólnym przypadku należy oczekiwać dwufazowego charakteru funkcji odpowiedzi dla obu form: dwueksponencjalnego zaniku formy X oraz składowej narastania ( $\lambda_2$ ) i zaniku ( $\lambda_1$ ) dla Y.

Przechodząc do stanu stacjonarnego, można określić całkowitą wydajność kwantową ( $\eta_j$ ) dla każdej składowej zaniku formy X i Y, w szczególności wydajności kwantowe fluorescencji formy X ( $\eta_X$ ) i Y ( $\eta_Y$ ):

$$(13) \quad \eta_j = \int_0^{\infty} i_j(t) dt ; \quad \text{np. } \eta_X = \frac{k'_F \int_0^{\infty} [X^*] dt}{[X^*]_0} \quad \text{i} \quad \eta_Y = \frac{k''_F \int_0^{\infty} [Y^*] dt}{[X^*]_0}$$

Posługując się przedstawioną powyżej metodyką analizy danych kinetycznych można spróbować opisać następujące fakty pochodzące zarówno z doświadczeń stacjonarnych, jak i kinetycznych dla cząsteczki IV :

1. równość czasów życia fluorescencji  $F_1$  i  $F_2$  w szerokim zakresie temperatur,
2. zmniejszenie wydajności kwantowej fluorescencji  $F_1$  ( $\eta_X$ ) wraz z obniżeniem temperatury,
3. wzrost wydajności kwantowej emisji  $F_2$  ( $\eta_Y$ ) oraz czasów życia fluorescencji  $F_1$  i  $F_2$ , w tych warunkach,
4. nieliniowe przebiegi zależności temperaturowych,  $\ln(1/\eta_Y - 1)$  oraz  $\ln(1/\tau_{X, Y})$ .



Innymi słowy należy, na podstawie zaprezentowanych powyżej równań, przedyskutować w jakich warunkach możliwe jest zreprodukowanie uzyskanych wyników eksperymentalnych. Na wstępie zanalizujemy dwa szczególne przypadki prowadzące do identycznych składowych zaniku formy pierwotnej ( $X^*$ ) i tautomerycznej ( $Y^*$ ).

### 5.5. Reakcja przeniesienia protonu w schemacie nieodwracalnym

Reakcję przeniesienia protonu można w wielu przypadkach traktować jako proces nieodwracalny. Należy wobec tego założyć, że reakcja powrotna  $\bar{k}_{PT}$  jest stosunkowo wolna:  $\bar{k}_{PT} \ll k_X, k_Y$ . W konsekwencji równania (10) i (11) ulegną znacznemu uproszczeniu i parametry zaniku będą równe odpowiednio,  $\lambda_1 = k_X$  i  $\lambda_2 = k_Y$ .

Funkcje odpowiedzi  $i_j(t)$  dla formy  $X^*$  i  $Y^*$  przyjmą postać:

$$(14) \quad i_{jX} = k_{jX} e^{-k_X t}$$

$$(15) \quad i_{jY} = \frac{k_{jY} \bar{k}_{PT}}{k_Y - k_X} (e^{-k_X t} - e^{-k_Y t})$$

Zakładając dodatkowo, że forma tautomeryczna  $Y$  żyje bardzo krótko, a więc wobec  $k_Y \gg k_X$ , z równań (14) i (15) wynika bezpośrednio, że w efekcie będziemy obserwowali jednakowy zanik obu form.

Wspólnym parametrem zaniku, obserwowanym na fluorescencji  $F_1$  i  $F_2$ , będzie  $\lambda_1 = k_X = \bar{k}_{PT} + k'_d + k'_f$ .

Wyrażenia opisujące wydajności kwantowe fluorescencji  $F_1$  i  $F_2$ , otrzymane ze scałkowania funkcji  $i_j(t)$  będą w tym przypadku następujące:

$$(16) \quad \eta_X = \frac{k_f'}{k_f' + k_d' + \vec{k}_{PT}} = \frac{k_f'}{k_X}$$

$$(17) \quad \eta_Y = \frac{k_f''}{k_f' + k_d' + \vec{k}_{PT}} \times \frac{\vec{k}_{PT}}{k_f'' + k_d''} = \frac{k_f''}{k_f'' + k_d''} \times \frac{\vec{k}_{PT}}{k_X}$$

Prześledźmy obecnie, który z elementarnych, aktywowanych termicznie procesów fotofizycznych jest odpowiedzialny za obserwowane efekty temperaturowe, mierzone na intensywności fluorescencji  $F_1$  i  $F_2$ .

Na podstawie wyrażeń (16) i (17) łatwo prześledzić warunki, w jakich obserwowana będzie różnica w zachowaniu się obu emisji pod wpływem temperatury, a więc niewielkie obniżenie intensywności fluorescencji  $F_1$  oraz silny wzrost wydajności kwantowej emisji z formy tautomerycznej. Wobec, małego prawdopodobieństwa zależności stałych promienistych ( $k_f'$ ,  $k_f''$ ) od temperatury, obserwowane różnice trzeba upatrywać, przede wszystkim, w czułości temperaturowej stałej  $k_d''$ . Redukcja stałej szybkości dezaktywacji bezpromienistej formy tautomerycznej wraz z obniżeniem temperatury jest dość rozpowszechnionym zjawiskiem występującym w szeregu struktur ulegających wewnątrzcząsteczkowemu przeniesieniu protonu w stanie wzbudzonym.

Okazuje się jednak, iż zależność temperaturowa stałej  $k_d''$  w żaden sposób nie tłumaczy silnego efektu temperaturowego na czasach życia fluorescencji  $F_1$  i  $F_2$ . Parametr zaniku  $\lambda_1$  zależy bowiem jedynie od możliwych dróg dezaktywacji formy pierwotnej,  $X^*$ !

Podsumowując, konsekwentne stosowanie założeń przyjętych w modelu nieodwracalnym dla reakcji przeniesienia protonu, nie pozwala na spójną interpretację wyników pochodzących z pomiarów stacjonarnych i kinetycznych. W efekcie konieczne staje się

wyjście poza ten model i rozważenie, czy eksperymentalne dane kinetyczne dadzą się opisać, gdy przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym będziemy traktować jako proces w pełni odwracalny.

#### 5.6. Odwracalne, wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym w układzie (IV)

Posłużmy się w ramach modelu reakcji odwracalnych tzw. przybliżeniem wysokotemperaturowym [100]. W takim przypadku stałe szybkości przemiany formy pierwotnej w produkt reakcji, w stanie wzbudzonym, są duże w stosunku do innych dróg dezaktywacji formy  $X^{\ddagger}$  i  $Y^{\ddagger}$ ,  $\bar{k}_{PT}, \bar{k}_{PT} \gg k_d'', k_f'', k_d', k_f'$ .

Wobec tych założeń można pokazać, że parametr zaniku

$\lambda_2 \approx \bar{k}_{PT} + \bar{k}_{PT}$ . Należy oczekiwać, że wobec dużych stałych szybkości przemiany formy  $X^{\ddagger}$  w  $Y^{\ddagger}$ , człon  $\exp(-\lambda_2 t)$  jest bardzo mały; w przeprowadzonych w tej pracy eksperymentach subnanosekundowych, jego udział może być pominięty. W ramach przybliżenia wysokotemperaturowego układ, w stanie wzbudzonym znajduje się w warunkach równowagi dynamicznej, gdzie stała równowagi  $K_e = \bar{k}_{PT}/\bar{k}_{PT}$ . W obszarze równowagi dynamicznej, cząsteczki w stanie wzbudzonym są podzielone pomiędzy formę  $X^{\ddagger}$  i  $Y^{\ddagger}$ ; oznaczmy  $f_X = 1/(K_e + 1)$  oraz  $f_Y = K_e/(1 + K_e)$  jako odpowiednie funkcje podziału. W takim przypadku funkcje odpowiedzi  $i_j(t)$  dla formy  $X^{\ddagger}$  i  $Y^{\ddagger}$  przyjmą prostą formę:

$$(18) \quad i_{jX}(t) = k_{jX} f_X e^{-\lambda_1 t}$$

oraz

$$i_{jY}(t) = k_{jY} f_Y e^{-\lambda_1 t}$$

gdzie  $\lambda_1 = (k_d' + k_f')f_X + (k_d'' + k_f'')f_Y$

Formy X i Y charakteryzują się wspólnym czasem życia,  $\tau = 1/\lambda_1$ , i obie zanikają monoeksponencjalnie.

Wykorzystując postać funkcji odpowiedzi  $i_j(t)$  dla formy X i Y można wyprowadzić wyrażenia na  $\eta_X$  i  $\eta_Y$  w przybliżeniu wysokotemperaturowym:

$$(19) \quad \eta_X = \frac{k_f' \overleftarrow{k}_{PT}}{(k_d'' + k_f'') \overleftarrow{k}_{PT} + (k_d' + k_f') \overleftarrow{k}_{PT}}$$

$$(20) \quad \eta_Y = \frac{k_f'' \overrightarrow{k}_{PT}}{(k_d'' + k_f'') \overrightarrow{k}_{PT} + (k_d' + k_f') \overleftarrow{k}_{PT}}$$

Proste przekształcenia algebraiczne prowadzą do wygodniejszych w użyciu wzorów (21) i (22):

$$(21) \quad 1/\eta_X - 1 = \frac{k_d'' + k_f''}{k_f'} \left( K_e + \frac{k_d'}{k_d'' + k_f''} \right)$$

$$(22) \quad 1/\eta_Y - 1 = \frac{1}{k_f''} \left( \frac{k_f' + k_d'}{K_e} + k_d'' \right)$$

Na wstępie zwróćmy uwagę na fakt, że maksimum fluorescencji  $F_2$  w układzie IV występuje w obszarze niewiele ponad 600 nm (rys. 24); przerwa energetyczna,  $S_1 - S_0$ , w formie tautomerycznej jest więc szczególnie mała. W związku z tym, należy oczekiwać istotnego zwiększenia stałej szybkości konwersji wewnętrznej ( $k_d''$ ) w tej formie. Z drugiej strony forma pierwotna dysponuje dwoma silnymi, wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi typu  $\text{>N} \cdots \text{H-O-}$ ; silna anharmoniczność drgań, w obrębie mostka wodorowego, może uruchamiać efektywny kanał dezaktywacji i bezpromienistej ( $k'$ ) tej formy. Doświadczenia zgromadzone dla cząsteczek I i V świadczą o tym, iż nie należy oczekiwać silnego

efektu temperaturowego na stałych promienistych,  $k_f'$  i  $k_f''$ .

Założmy, że stała szybkości dezaktywacji bezpromienistej formy pierwotnej X jest najsilniejszą funkcją temperatury w układzie oraz dodatkowo, że  $k_d'(T) < k_d''$ , w całym zakresie temperatur. Wobec powyższych ograniczeń dla stałych szybkości, równania (21) i (22) przyjmą postać:

$$(23) \quad 1/\eta_X - 1 = \frac{k_d'' + k_f''}{k_f'} K_e \equiv A \times K_e(T)$$

$$(23) \quad 1/\eta_Y - 1 = \frac{1}{k_f''} \left( k_d'' + \frac{k_f' + k_d'}{K_e} \right) \equiv B + C \frac{k_f' + k_d'(T)}{K_e(T)}$$

gdzie A, B, oraz C - oznaczają czynniki niezależne od temperatury.

Założmy, że zależności temperaturowe stałych szybkości,  $\vec{k}_{pT}$  i  $\overleftarrow{k}_{pT}$ , są w postaci:  $\vec{k}_{pT} = \vec{k}_{pT}^{\circ} \exp(-\vec{E}_{pT}/kT)$  oraz  $\overleftarrow{k}_{pT} = \overleftarrow{k}_{pT}^{\circ} \exp(-\overleftarrow{E}_{pT}/kT)$ , gdzie  $\vec{k}_{pT}^{\circ}$  i  $\overleftarrow{k}_{pT}^{\circ}$  są odpowiednimi czynniki przedeksponencjalnymi,  $\vec{E}_{pT}$  i  $\overleftarrow{E}_{pT}$  - energiami aktywacji dla procesu przeniesienia protonu i reakcji powrotnej (por. rys. 28), k - stałą Boltzmana.

Na podstawie ogólnych równań termodynamicznych można pokazać, że stała równowagi  $K_e = \frac{\vec{k}_{pT}^{\circ}}{\overleftarrow{k}_{pT}^{\circ}} e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT}$ , gdzie  $\Delta H = \vec{E}_{pT} - \overleftarrow{E}_{pT}$  oraz  $\Delta S$  oznaczają zmiany entalpii i entropii reakcji w stanie wzbudzonym, R - stałą gazową.

Badanie zależności temperaturowej stałej  $K_e$  pozwala na wyznaczenie entalpii reakcji przeniesienia protonu,  $\Delta H$ .

Przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym można w wielu wypadkach traktować jako proces egzotermiczny. W rzeczywistości, w układzie IV, obserwuje się wzrost stałej równowagi  $K_e$  wraz z obniżeniem temperatury; w efekcie zmiana  $K_e$  jest odpowiedzialna

za redukcję intensywności fluorescencji  $F_1$  formy pierwotnej X. Z nachylenia funkcji  $\ln(1/\eta_Y - 1) = f(T^{-1})$  (rys. 26) wyznaczono zmianę entalpii reakcji przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym,  $\Delta H = \overline{E}_{PT} - \overleftarrow{E}_{PT} = -0.5$  kcal/mol. Wartość entalpii reakcji  $\Delta H$  jest niewielka i równowaga, w obszarze wyższych temperatur, realizuje się bardzo łatwo.

W najniższych temperaturach emisja  $F_1$  nie jest obserwowana; stała szybkości reakcji powrotnej,  $\overleftarrow{k}_{PT}^0 \exp(-\overleftarrow{E}_{PT}/RT)$ , ulega silnej redukcji i przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym zachowuje się jak proces nieodwracalny.

Zależność temperaturowa intensywności fluorescencji  $F_2$  ma złożony charakter. W obszarze temperatur wyższych, dominuje silna zależność temperatury, będąca podstawowym źródłem wzrostu wydajności kwantowej emisji  $F_2$  oraz czasów życia fluorescencji  $F_1$  i  $F_2$ . Wobec, poczynionych uprzednio założeń, główny udział w tym efekcie można upatrywać w zależności temperaturowej bezpromienistej stałej szybkości  $k'_d$ .

W niższych temperaturach wartość  $k'_d(T)$  staje się mała wobec  $k'_f$ , co umożliwia ujawnienie się kolejnego zależnego od temperatury procesu, związanego z efektem cieplnym reakcji,  $\Delta H = \overline{E}_{PT} - \overleftarrow{E}_{PT}$ . Zmniejszenie bezpromienistej stałej szybkości  $k'_d$  oraz wzrost stałej równowagi  $K_e$  wraz z obniżeniem temperatury, tłumaczą nieliniowy przebieg  $\ln(1/\eta_Y - 1)$  oraz  $\ln 1/\tau_X, \tau_Y$ .

Analiza graficzna uzyskanych wyników (rys. 26 i 27) pozwala na separację zależności temperaturowej  $K_e$  oraz  $k'_d$ . W efekcie możliwe staje się uzyskanie wartości energii aktywacji procesu związanego z bezpromienistą depopulacją formy pierwotnej,

$$\Delta E'_d = 3.6 \pm 0.2 \text{ kcal/mol.}$$

$E'_d$  - jest zbliżona do wartości energii, aktywowanych termicznie przejść bezpromienistych, w licznych formach tautomerycznych;

jako przykład mogą posłużyć cząsteczki I i V oraz prace [21,23, 25,29,34,42].

#### 5.7. Spektroskopia związku modelowego - pochodnej monometoksybis-2,5-(2-benzoksazolylo)hydrochinonu

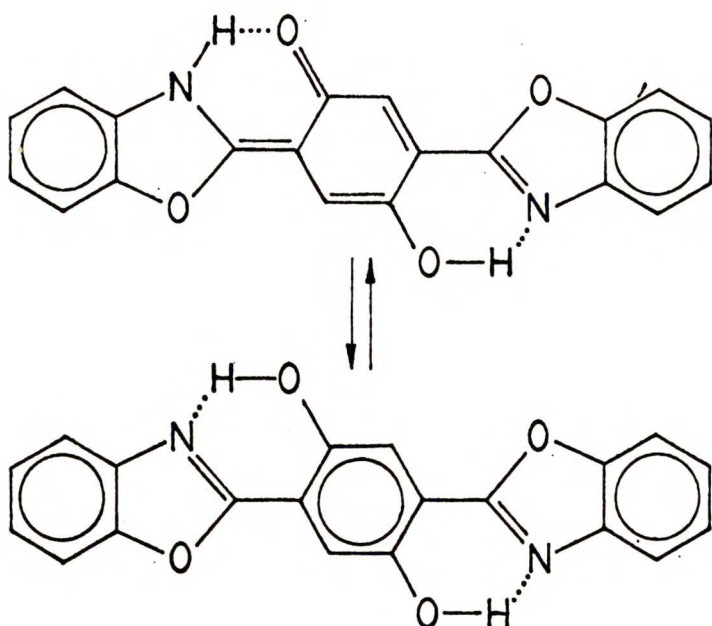
Porównano spektroskopię układu (IV) w rozpuszczalnikach niepolarnych z własnościami pochodnej monometoksy- (rys. 24, krzywe ciągłe). Wymiana podstawnika hydroksylowego na metoksy- lowy prowadzi w tej grupie związków do silnego zmieszania dwóch najniższych przejść elektronowych, co opisano w pracy [54] na przykładzie związków I i II. W wyniku podstawienia  $\text{OH} \rightarrow \text{OCH}_3$  następuje efektywne sprzężenie się dwóch indywidualnych chromo- forów; prowadzi to do zaniku struktury oscylacyjnej w obrębie pasma absorpcji (porównaj rys. 10 i 24).

W związku  $-\text{OCH}_3$  występują dwa pasma fluorescencji,  $F_1$  oraz  $F_2$ , o dobrze zgodnych widmach wzbudzenia. Pasma obu emisji oraz odpowiednie widma wzbudzenia są tu w stosunku do związku IV przesunięte krótkofalowo o około  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Wydaje się to zrozumiałe jeśli zważymy, że nastąpiło zerwanie wewnątrzcząstecz- kowego wiązania wodorowego, stabilizującego zarówno formę pier- wotną, jak i tautomeryczną w układzie IV, a atom wodoru został zastąpiony dużym podstawnikiem metylowym. Wymiana  $\text{OH} \rightarrow \text{OCH}_3$  może w efekcie prowadzić do skrócenia pierścienia benzoksazolowego względem płaszczyzny cząsteczki i wywołać pewne rozprężenie jego układu  $\pi$ -elektronowego. Należy zatem oczekiwać przesunię- cia pasm absorpcji i fluorescencji cząsteczki w obszar krótko- falowy, co zostało rzeczywiście zaobserwowane.

Podstawienie  $\text{OH} \rightarrow \text{OCH}_3$  nie zmienia charakterystyki spektralnej właściwej dla układu IV; również w przypadku pochodnej monome-

toksy- obserwuje się dwie fluorescencje,  $F_1$  i  $F_2$ . Czasy życia obu emisji, mierzone w n-heptanie w temperaturze pokojowej, są praktycznie równe i wynoszą odpowiednio  $\tau_{F_1} = 4.7$  ns i  $\tau_{F_2} = 4.6$  ns. Jest to jak pokazano poprzednio dobre kryterium osiągnięcia w stanie wzbudzonym, równowagi pomiędzy dwiema strukturami rozdzielonymi barierą aktywacji.

W sumie można sądzić, że zarówno w układzie IV jak również w pochodnej monometoksy- mamy doczynienia z procesem pojedynczego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym. Struktura kanoniczna powstała w wyniku przeniesienia pojedynczego protonu jest jedynym możliwym tautomerem układu IV, bez konieczności odwoływania się do struktur jonowych czy jonorodnikowych.



Rys. 29. Równowaga tautomeryczna (keto-enolowa) dla bis-2,5-(2-benzoksazolylo)hydrochinonu.

Obecność struktur jonowych w formie z przeniesieniem protonu wydaje się raczej mało prawdopodobna; w tym przypadku należałoby oczekiwać wpływu rosnącej stałej dielektrycznej na przemianę w formę tautomeryczną. W rzeczywistości, wydaje się.



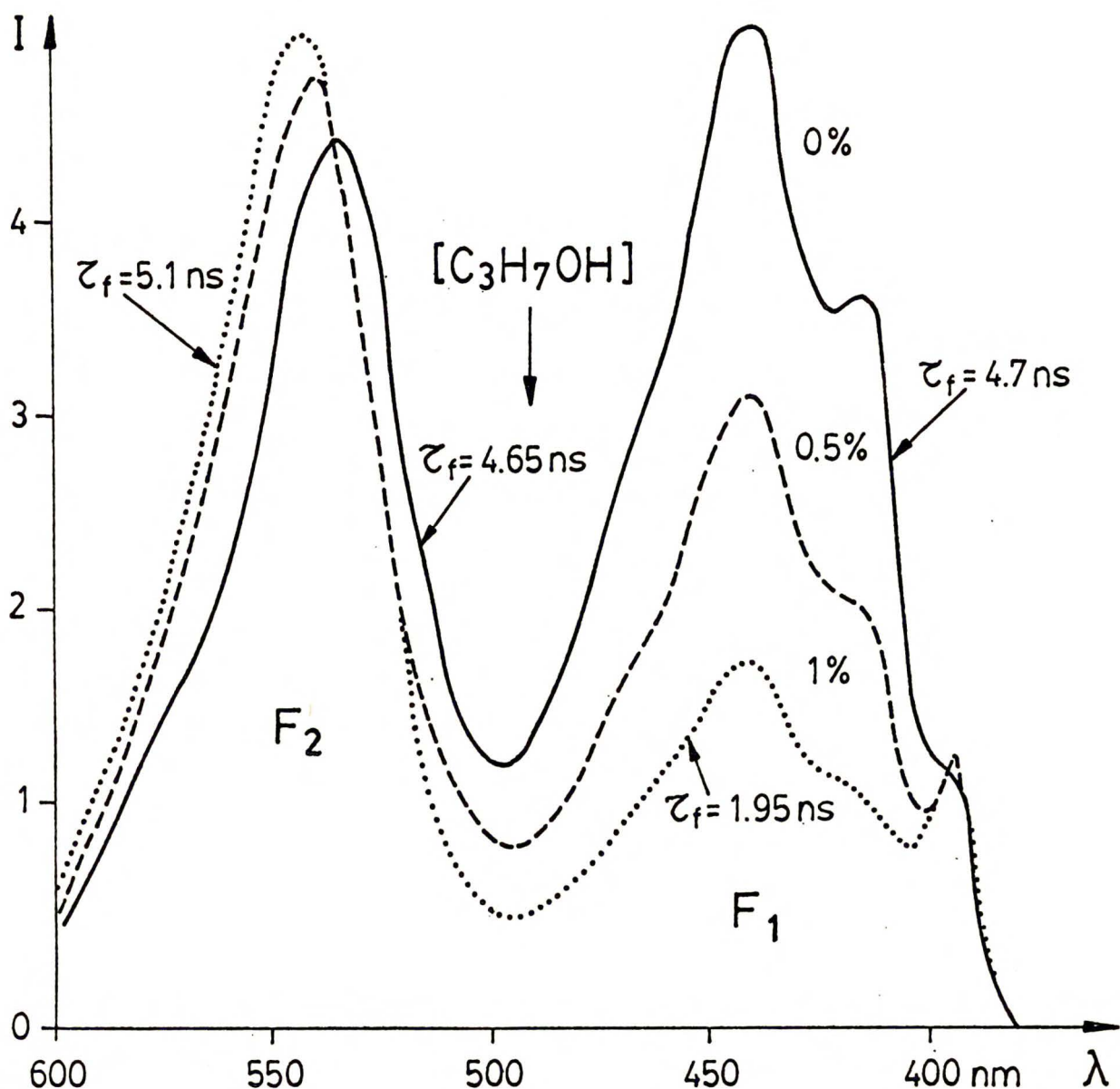
iż polarny rozpuszczalnik nie sprzyja zwiększeniu efektywności procesu; w układzie IV obserwuje się nawet pewne obniżenie wydajności fototautomeryzacji wraz ze wzrostem polarności środowiska.

W stosunku do układu (IV), intensywności i czasy życia fluorescencji obserwowane na obu pasmach,  $F_1$  i  $F_2$ , w pochodnej monometoksy-, istotnie rosną (tabela 3). Wzrost wydajności kwantowej fluorescencji, będący konsekwencją podstawienia  $\text{OH} \rightarrow \text{OCH}_3$ , dotyczy w jednakowym stopniu struktury pierwotnej, jak i tautomerycznej. Wydaje się, więc, iż przejście od układu (IV) do pochodnej monometoksy- nie modyfikuje poważnie wydajności procesu przeniesienia pojedynczego protonu. Przyczyny tego zjawiska należy poszukiwać pośród innych procesów relaksacji bezpromienistej, wzbudzonej elektronowo cząsteczki. Obie struktury tworzą silne wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe typu chelatowego, sprzęgające drgania w obrębie mostka wodorowego z  $\pi$ -elektronowym szkieletem cząsteczki. Oddziaływanie mieszające funkcje elektronową i oscylacyjną w układach sprzężonych, których reprezentantem jest związek (IV), jest szczególnie efektywne. W wyniku zaburzenia struktury cząsteczki przez podstawienie  $\text{OH} \rightarrow \text{OCH}_3$ , ten kanał dezaktywacji bezpromienistej staje się prawdopodobnie znacznie mniej wydajny; w pochodnej monometoksy- obserwujemy w efekcie duży wzrost intensywności obu fluorescencji.

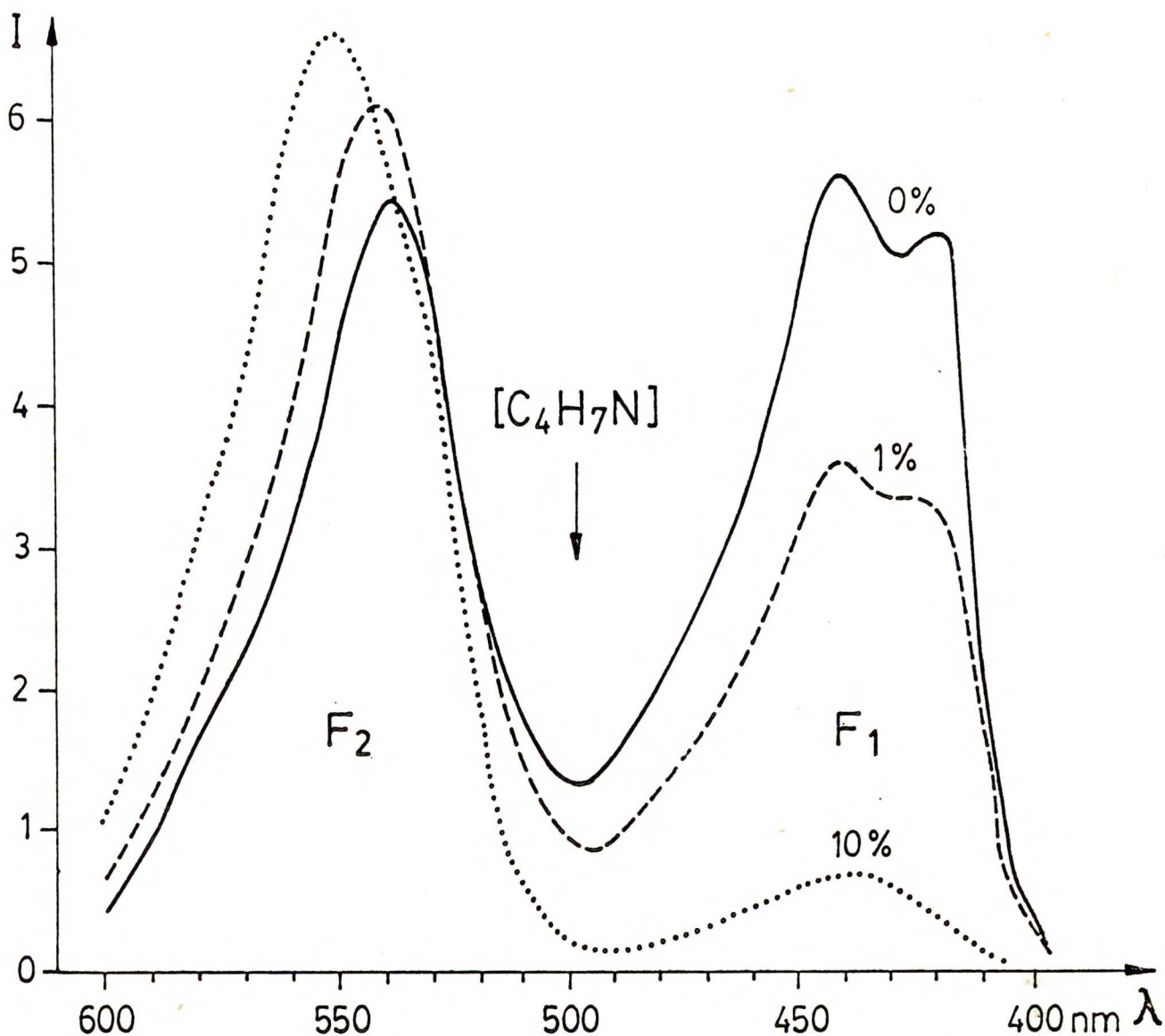
#### 5.8. Spektroskopia związku (IV) w rozpuszczalnikach polarnych

Spektroskopia bis-2,5-(2-benzoksazolylo)hydrochinonu zależy silnie od charakteru użytego rozpuszczalnika; dwie fluorescencje,  $F_1$  i  $F_2$ , obserwuje się jedynie w wąskiej grupie rozpuszczalników o charakterze nieprotocznym i niepolarnym.

Zbadałem wpływ dodania polarnego rozpuszczalnika na emisję  $F_1$  i  $F_2$  w układzie (IV) oraz pochodnej monometoksy-. Efekt rozpuszczalnikowy mierzono w układach mieszanych: butyronitryl-heptan i izopropanol-heptan, w temperaturze pokojowej. W obu przypadkach obserwuje się bardzo efektywne gaszenie fluorescencji pierwotnej,  $F_1$  (rys. 30, 31); w czystym alkoholu lub butyronitrylu, emisja  $F_1$  praktycznie nie występuje. Tak scharakteryzo-



Rys. 30. Wpływ dodatku protycznego rozpuszczalnika na fluorescencję pochodnej monometoksy- układu IV; zmiany intensywności oraz czasów życia emisji  $F_1$  i  $F_2$ , w n-heptanie i mieszaninie n-heptan-propanol-2.



Rys. 31. Fluorescencja  $F_1$  i  $F_2$  w pochodnej monometoksy- układu IV w n-heptanie oraz mieszaninie n-heptan-butyronitrylu.

wany wpływ domieszki rozpuszczalnika polarnego, dotyczy w jednakowym stopniu układu (IV), jak i pochodnej monometoksy-. Emisja  $F_2$  jest znacznie mniej czuła na wzrost polarności ośrodka; w przypadku (IV) obserwuje się obniżenie, w pochodnej  $-OCH_3$ , pewne podwyższenie jej intensywności.

Zupełnie analogiczny jest wpływ dodatku polarnego rozpuszczalnika na czasy życia fluorescencji  $F_1$  i  $F_2$ . Wzrost stężenia wygaszacza powoduje skrócenie czasu życia emisji pierwotnej  $F_1$ .

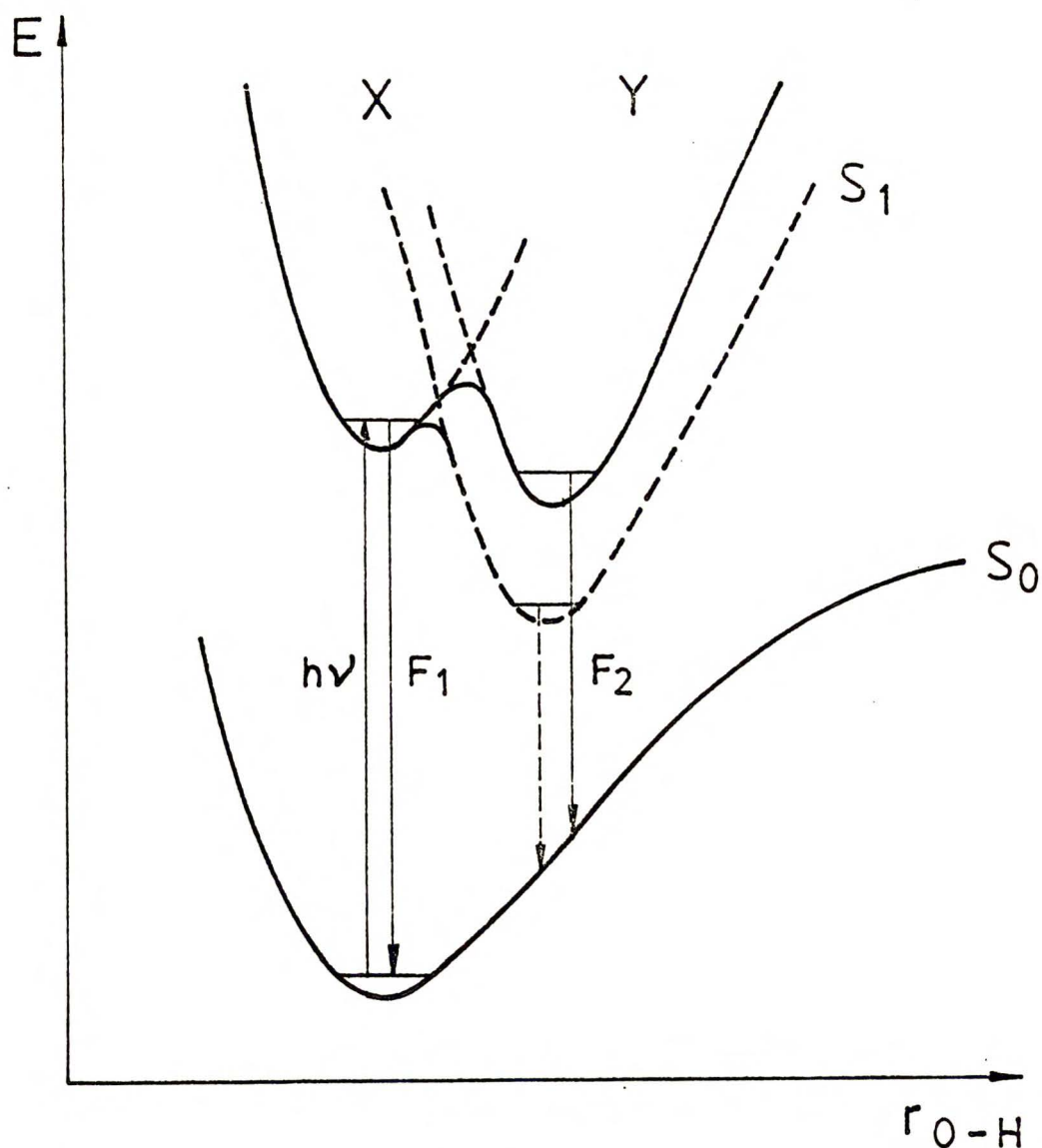
Przykładowo w układzie monometoksy- przejście od czystego n-heptanu do 1 % roztworu propanolu-2 w heptanie redukuje intensywność emisji  $F_1$  2.5-krotnie (rys. 30). W tych warunkach czas życia ulega obniżeniu z 4.7 ns do 1.95 ns. Nie obserwuje się znaczącego wpływu stężenia propanolu na  $\tau_{F_2}$ .

Jak pokazano poprzednio, dodatek niespecyficznego wygaszacza dynamicznego - tlenu pod wysokim ciśnieniem, wpływa w jednakowy sposób na obniżenie intensywności obu emisji. W przypadku użycia polarnego rozpuszczalnika, jako czynnika gaszącego, obserwujemy selektywne wygaszanie emisji pierwotnej.

Powstaje pytanie, jaki mechanizm wygaszania fluorescencji przez cząsteczki polarnego rozpuszczalnika można zaproponować w omawianym przypadku. Na wstępie należy rozważyć, czy proces gaszenia obejmuje cząsteczki elektronowo wzbudzone, czy dotyczy reakcji zachodzącej w stanie podstawowym. W przypadku typowego gaszenia statycznego, spadek intensywności fluorescencji może być wywołany tworzeniem się w stanie podstawowym niefluoryzującego kompleksu cząsteczki z rozpuszczalnikiem. Obniżenie wydajności kwantowej, fluorescencji  $F_1$  wraz ze wzrostem stężenia wygaszacza można również opisać w terminach procesu dynamicznego, w którym gaszenie modyfikuje drogi dezaktywacji stanu wzbudzonego cząsteczki. Prostem kryterium umożliwiającym wybór pomiędzy tymi dwoma mechanizmami dostarcza analiza wpływu stężenia wygaszacza na czasy fluorescencji.

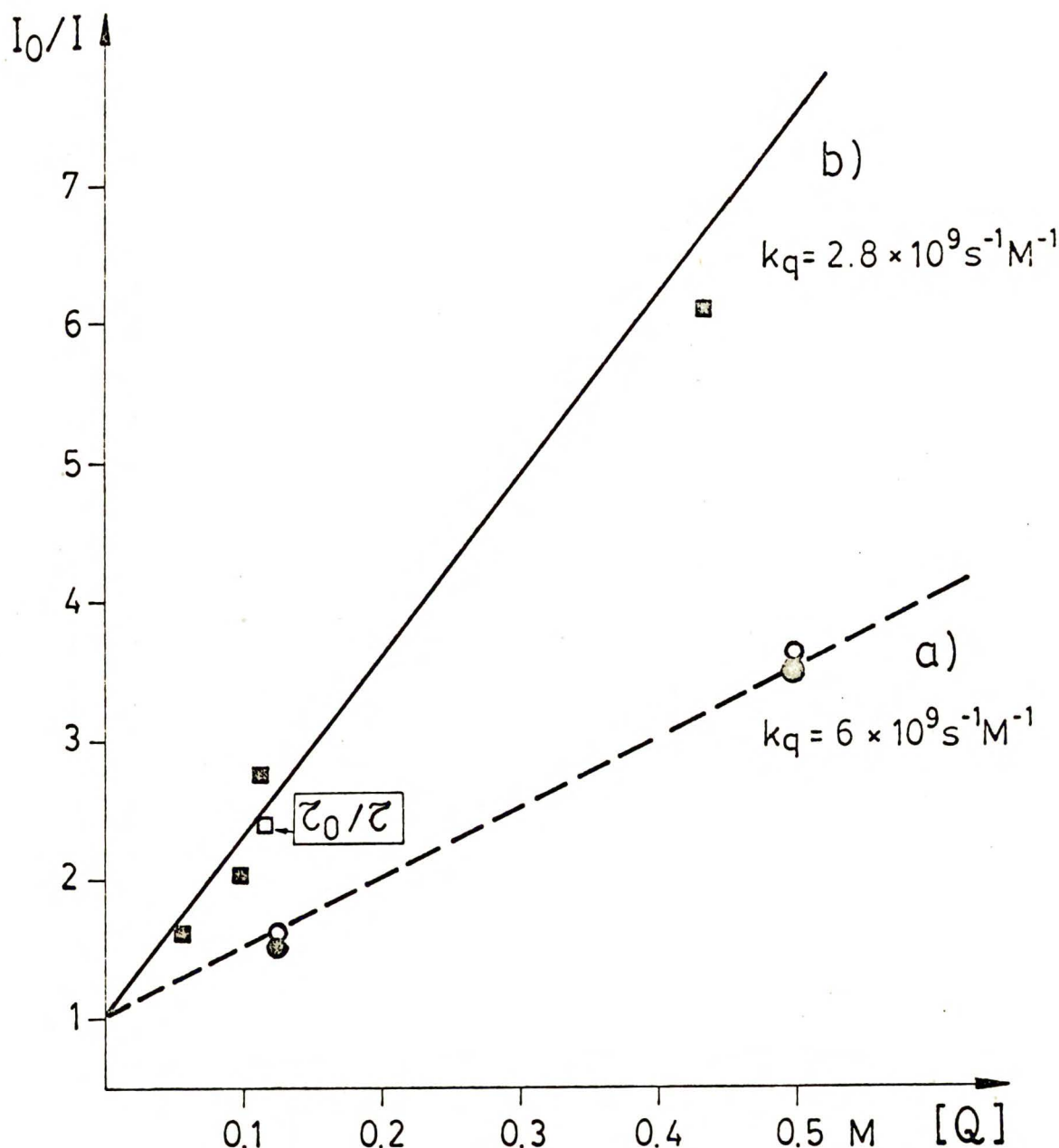
Wyniki eksperymentalne wskazują bezpośrednio na jednoczesne obniżenie wydajności kwantowej i skrócenie czasu życia emisji  $F_1$ ; świadczy to o dynamicznym mechanizmie procesu wygaszania w badanym w tej pracy przykładzie.

Struktury  $X^*$  i  $Y^*$  różnią się znacznie wartością momentów dipolowych; forma pierwotna w układzie IV jest niepolarna.



Rys. 32. Wpływ polarnego otoczenia wokół wzbudzonej cząsteczki na energię formy pierwotnej X i tautomerycznej Y; zmiany krzywej energii potencjalnej stanu wzbudzonego w polarnym ośrodku (----).

Pojedyncze przeniesienie protonu prowadzi do otrzymania polarnej formy tautomerycznej (porównaj rys. 29). W efekcie należy oczekiwać różnej stabilizacji obu form przez polarne otoczenie formujące się wokół wzbudzonej cząsteczki. W środowiskach niepolarnych forma pierwotna  $X^{\ddagger}$  wykazująca emisję  $F_1$  oraz produkt reakcji ( $Y^{\ddagger}$ ) są rozdzielone barierą dla przeniesienia protonu. W czasie życia stanu wzbudzonego ustala się równowaga pomiędzy obiema formami. Jak pokazano na rys. 32 względne obniżenie



Rys. 33. Wygaszanie fluorescencji  $F_1$  w układzie IV (a) oraz pochodnej monometoksy- b) w funkcji rosnącego stężenia propanolu-2  $[Q]$  w n-heptanie; wykres Sterna-Volmera.

energii formy  $Y^{\ddagger}$  wobec struktury pierwotnie wzbudzonej prowadzi do zmniejszenia wysokości bariery w procesie przeniesienia protonu. Jednocześnie silnie wzrasta energia aktywacji,  $E_{pT}$ , związana z możliwością przebiegu reakcji powrotnej.. W konsekwencji efektywna stała szybkości  $k_{pT}$  ulega redukcji i równowaga, w polarnym ośrodku, przestaje być osiągnięta.

W układzie monometoksy- obserwuje się, że wraz ze wzrostem stężenia wygaszacza następuje jednoczesne przesunięcie długofalowej emisji  $F_2$  oraz wzrost wydajności przeniesienia protonu. Oba te fakty doświadczalne są bezpośrednią konsekwencją zaproponowanego mechanizmu (porównaj rys. 32).

Zmiany natężenia fluorescencji  $\eta_o/\eta$  wywołane udziałem konkurującego procesu wygaszania,  $k_q[Q]$ , można próbować opisać posługując się klasycznym równaniem Sterna-Volmera,  $\eta_o/\eta = 1 + \tau_o k_q[Q]$ , gdzie  $\eta_o$  i  $\tau_o$  - oznaczają odpowiednio wydajność kwantową i czas życia fluorescencji w nieobecności wygaszacza, a  $k_q$  i  $[Q]$  - stałą szybkości gaszenia oraz stężenie molowe substancji gaszącej.

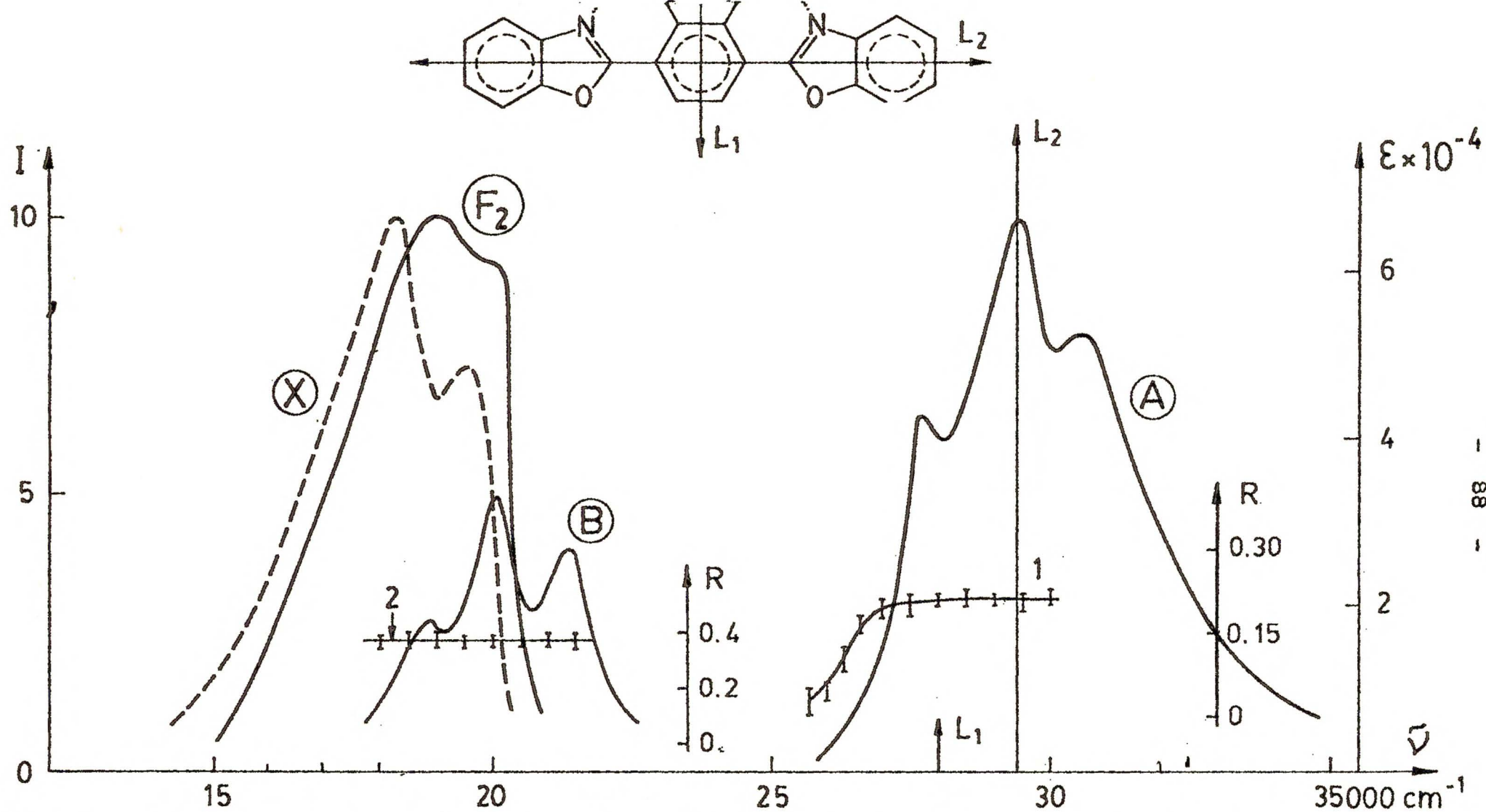
Z nachylenia prostej Sterna-Volmera można wyznaczyć stałą gaszenia  $K = \tau_o * k_q [Q]$ ; znając, z niezależnego pomiaru, czas życia fluorescencji  $\tau_o$  - możemy bezpośrednio wyznaczyć stałą szybkości wygaszania  $k_q$  (rys. 33). Jeśli jako wygaszacza użyć propanolu-2, wartości stałych szybkości  $k_q$  wyniosą  $6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  i  $2.8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , odpowiednio dla układu IV i pochodnej monometoksy-. Wielkość  $k_q$  zdaje się świadczyć, że proces gaszenia fluorescencji  $F_1$  jest ograniczony przez dyfuzję wygaszacza do polarnego centrum wzbudzonej cząsteczki.

## 6. SPEKTROSKOPIA I FOTOFIZYKA UKŁADU "PODWÓJNEGO":

### bis-3,6-(2-benzoksazolylo)pirokatechiny (V)

#### 6.1. Własności absorpcyjne i emisyjne układu (V)

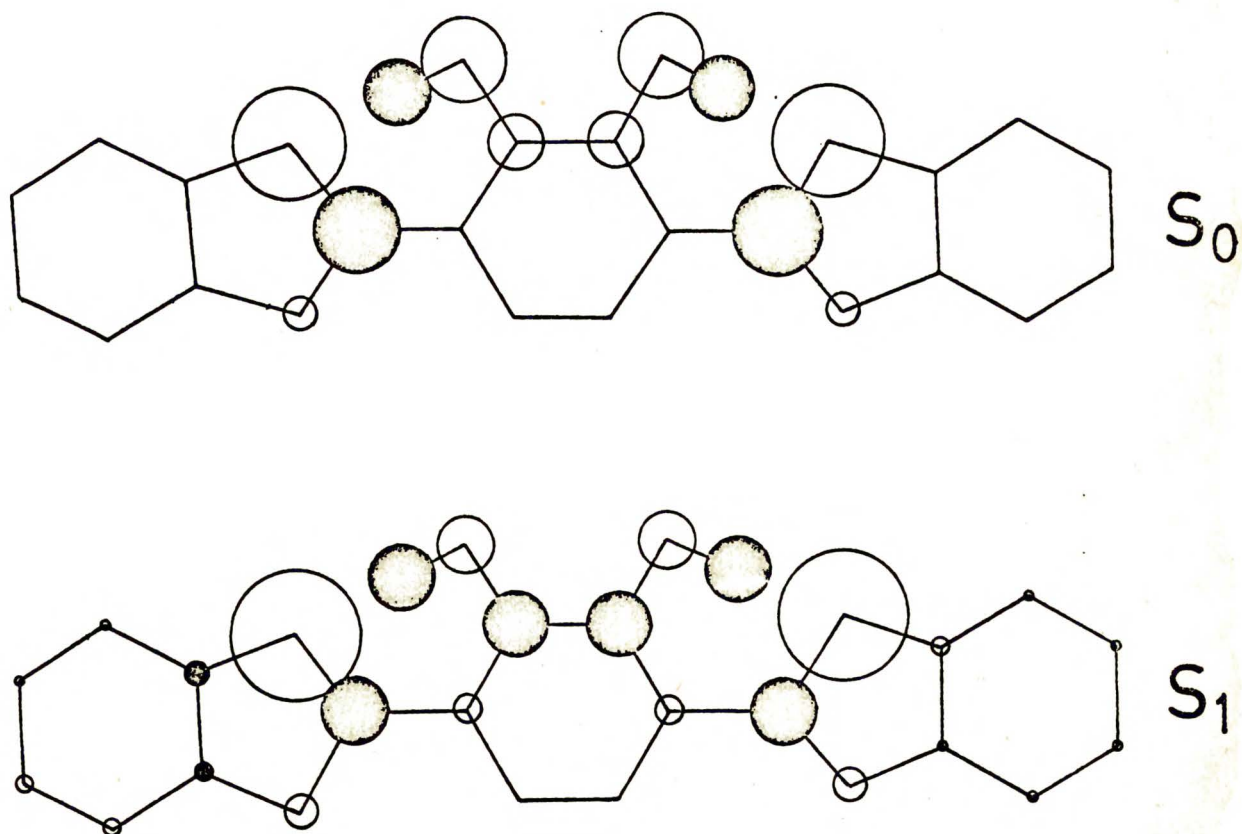
W rozpuszczalnikach zarówno protycznych jak i nieprotycznych, obserwuje się szerokie, strukturowane pasmo absorpcji związku V (rys. 34, krzywa A). Wzbudzenie elektronowe w tym pasmie prowadzi do otrzymania emisji  $F_2$ , o przesunięciu Stokesa sięgającym  $\Delta\nu \sim 10000 \text{ cm}^{-1}$ . Widmo wzbudzenia emisji  $F_2$  dokład-



Rys. 34. Spektroskopia bis-3,6-(2-benzoksazolylo)pirokatechiny (V) w MTHF, w temperaturze pokojowej; — emisja  $F_2$  wzbudzona w głównym pasmie absorpcji A; 1 - zmiany anizotropii wzbudzenia emisji  $F_2$  w MTHF w 123 K; ---- emisja X wzbudzona w obszarze długofalowym pasma absorpcji, B - widmą wzbudzenia emisji X, 2-anizotropia wzbudzenia fluorescencji X w szkliwie 2-MTHF.  $L_1$  i  $L_2$  - energie przejść  $S_1 \leftarrow S_0$  i  $S_2 \leftarrow S_0$ , policzone metodą INDO/S.



nie odtwarza widmo absorpcji układu (V). Istnienie fluorescencji o dużym przesunięciu Stokesa jest przejawem zachodzącej w stanie wzbudzonym reakcji:, proces przeniesienia protonu jest w grupie badanych benzoksazoli wydajną drogą degradacji energii elektronowej. Położenie maksimum absorpcji i fluorescencji ( $F_1$ ), pochodnej układu (V), pozbawionej grup hydroksylowych; można prześledzić na podstawie pracy [62]. W strukturze z zablokowaną możliwością tautomeryzacji obserwuje się strukturowaną emisję  $F_1$ , o wysokiej wartości wydajności kwantowej ( $\eta_{F_1} = 0.90$  w 300 K) i o małym przesunięciu energetycznym w stosunku do maksimum absorpcji.



Rys. 35. Zmiany nadmiarowej gęstości elektronowej w układzie (V), wyznaczone przy pomocy metody INDO/S, dla dwóch najniższych stanów singletowych.

Z punktu widzenia wyników obliczeń nadmiarowych gęstości elektronowych w stanach  $S_0$  i  $S_1$  (rys. 35), układ (V) jest w istocie podatny na zmianę reaktywności w stanie elektronowo wzbudzonym. Obliczenia przeprowadzono metodą INDO/S, z wykorzystaniem geometrii pierścienia benzoksazolowego właściwej dla układu "pojedynczego" (I). W wyniku wzbudzenia elektronowego  $S_1(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$  następuje wzrost i obniżenie gęstości elektronowej, odpowiednio na centrach protonoakceptorowych i protonodonorowych; stanowi to o istnieniu "siły" napędowej dla przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym.

Pomiar widma wzbudzenia fluorescencji przeprowadzony w temperaturze pokojowej w zakresie od 300 do 600 nm ujawnia w obszarze długofalowym nowe pasmo (rys. 34, krzywa B), niedostępne w pomiarze widma absorpcji w roztworze. W wyniku wzbudzenia w pasmie B otrzymuje się emisję X, nieznacznie przesuniętą w stosunku do pasma fluorescencji  $F_2$ , w kierunku niższych energii. Emisje  $F_2$  i X różnią się w znaczący sposób czasem życia fluorescencji. W temperaturze pokojowej, czas życia fluorescencji  $F_2$  (wzbudzanej laserem azotowym,  $\lambda = 337$  nm) wynosi 0.9 nanosekundy. Fluorescencja X wzbudzona została przy pomocy lasera barwnikowego w zakresie 450-500 nm; z eksperymentu przeprowadzonego również w temperaturze pokojowej wynika, że emisja X żyje dłużej,  $\tau_X = 2.6$  ns. Wzbudzenie w pasmie B pozwala na selekcję różnych struktur w stanie podstawowym; doświadczenie nie pozwala jednak odpowiedzieć na pytanie, czy słabą emisję X, prawie izoenergetyczną z fluorescencją  $F_2$ , można otrzymać w wyniku wzbudzenia w głównym pasmie absorpcji, A.

W stosunku do pasma B, fluorescencja X wykazuje niewielkie przesunięcie widmowe. Anizotropia wzbudzenia emisji X jest stała i wysoka w całym pasmie B (rys. 34). Wskazuje to na podobień-

stwo struktury emitującej i absorbującej; kierunki odpowiednich momentów przejścia nie ulegają w czasie życia stanu wzbudzonego, reorientacji.

Wydajność kwantowa fluorescencji  $F_2$  rośnie od 0.02 do 0.34 w zakresie temperatur 300 - 140 K; w tych warunkach intensywność emisji X maleje. Na tej podstawie można sądzić, iż względny udział struktur wykazujących fluorescencję X, w niskich temperaturach staje się coraz mniejszy. Również polarność otoczenia wpływa w różnym stopniu na obie struktury. W 2-MTHF, pasma fluorescencji  $F_2$  i X są jedynie nieznacznie przesunięte energetycznie względem siebie (rys. 34). Wraz ze wzrostem polarności użytych rozpuszczalników, różnica pomiędzy położeniem pasm fluorescencji staje się coraz wyraźniejsza.

Warto w tym miejscu zaznaczyć iż temperatura oraz polarność otoczenia są typowymi czynnikami sterującymi równowagami tautomerycznymi [7].

Podsumowując, spektroskopia układu (V) wskazuje na współistnienie w stanie podstawowym dwóch różnych struktur; przeważającą część stanowi forma pierwotna związana wodorowo ( $\text{>N}\cdots\text{H-O-}$ ), relaksująca w stanie wzbudzonym do formy z przeniesieniem protonu ( $\text{>N-H}\cdots\text{O}<$ ).

W układzie (V) nie zaobserwowano nawet w temperaturach helowych emisji pochodzącej ze struktur pierwotnie wzbudzonych ( $F_1$ ) [98]. W szklkach niskotemperaturowych polarnych i niepolarnych, nie stwierdzono również obecności fosforescencji.

## 6.2. Pomiar anizotropii wzbudzenia fluorescencji $F_2$ w układzie (V)

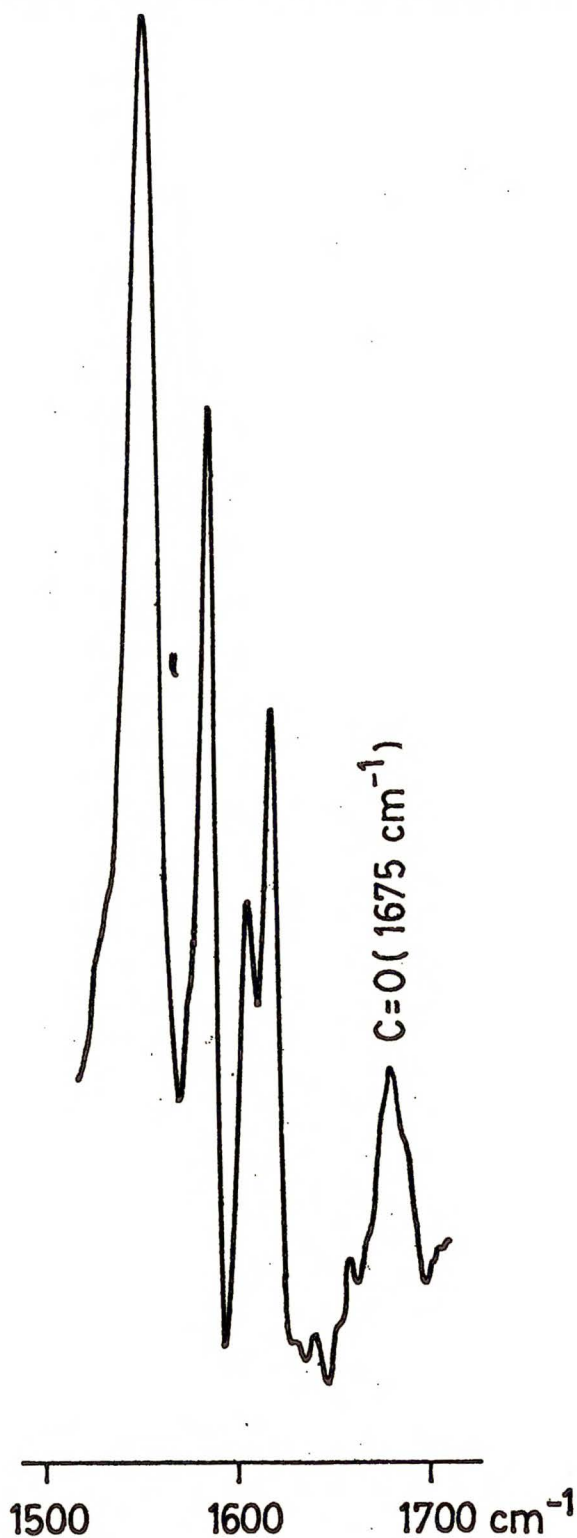
Zmierzyłem widma anizotropii wzbudzenia i emisji  $F_2$  w 2-metylotetrahydrofuranie. Widmo anizotropii wzbudzenia emisji tautomerycznej wskazuje na istnienie w obrębie szerokiego pasma absorpcji A, dwóch stanów elektronowych (rys. 34). Fluorescencja  $F_2$  jest spolaryzowana dodatnio w stosunku do przejścia  $S_2 \leftarrow S_0$ . W obszarze widmowym odpowiadającym przejściu  $S_1 \leftarrow S_0$ , stopień anizotropii emisji spada i fluorescencja formy tautomerycznej staje się zdepolaryzowana w stosunku do najniższego przejścia elektronowego. Istotna zmiana anizotropii emisji dla dwóch najniższych stanów elektronowych jest w zgodzie z różnicą kierunków momentów przejść przebiegających odpowiednio wzdłuż krótkiej i długiej osi cząsteczki.

Obecność dwóch blisko leżących stanów znalazło swoje potwierdzenie w obliczeniach kwantowo-chemicznych. Istotnie, wyniki obliczeń INDO/S wskazują na istnienie dwóch stanów  $^1(\pi, \pi^*)$ :

$S_1(L_b)$  i  $S_2(L_a)$ , odpowiednio o symetrii  $A_1$  i  $B_2$ , odległych o około  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Energie przejść oraz kierunki momentów przejść do stanów  $S_1$  i  $S_2$ , pokazano na rys. 34. Intensywności przejść  $S_1 \leftarrow S_0(f_1)$  i  $S_2 \leftarrow S_0(f_2)$  są znacząco różne; siła oscylatora  $f_2$  jest o przeszło rząd większa od  $f_1$ . Można sądzić iż stan  $S_1$  stanowi więc niewielką domieszkę w szerokim, bardzo intensywnym pasmie absorpcji; eksperymentalnie jego obecność ujawnia jedynie niskotemperaturowy pomiar anizotropii wzbudzenia fluorescencji.

6.3. Widma podczerwieni układu V; trwałe tautomery  
w stanie podstawowym

Celem bliższej identyfikacji form tautomerycznych obecnych  
w stanie podstawowym, zmierzyłem widma podczerwieni układu (V)



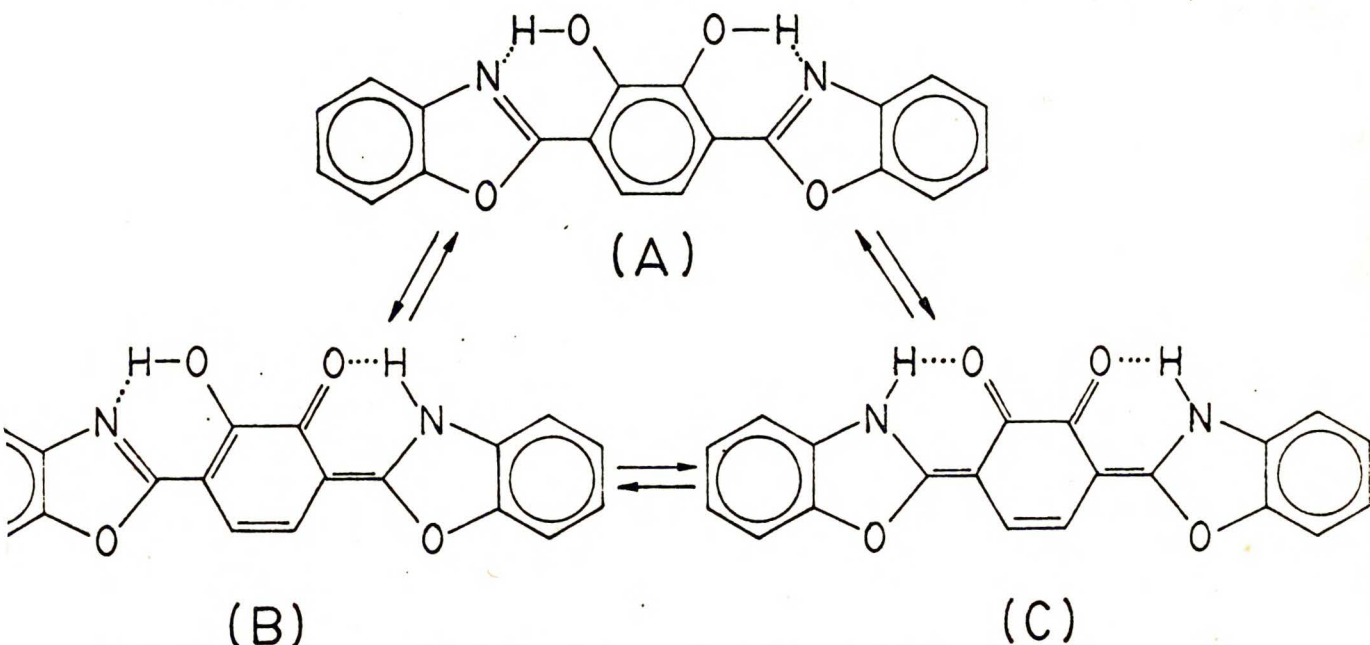
Rys. 36. Pasma drgań rozciągających grupy karbonylowej; fragment widma absorpcji w podczerwieni bis-3,6-(2-benzokszazolylo)pirokatechiny w KBr.

w stanie krystalicznym, w KBr i w nujolu. Stwierdziłem istnienie dwóch, istotnych dla postawionego problemu, pasm. Pierwsze z nich, bardzo szerokie pasmo, występujące w obszarze 3200-2900  $\text{cm}^{-1}$ , jest charakterystyczne dla wszystkich związanych wodorowo benzoksazoli. Pochodzi ono od drgań rozciągających grupy hydroksylowej i wskazuje na obecność we wszystkich badanych strukturach silnego wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego typu

$>N\cdots H-O-$ . Drugie charakterystyczne pasmo występuje przy częstotliwości  $\nu = 1675 \text{ cm}^{-1}$  (rys. 36); interpretuje się je jako pasmo drgań rozciągających grupy karbonylowej  $C=O$  [34].

Pasmo grupy karbonylowej może pochodzić jedynie od cząsteczek tautomeru będącego, w stanie podstawowym w formie "keto".

Względnie mała intensywność pasma drgań grupy  $C=O$ , w stosunku do innych charakterystycznych pasm w cząsteczce, zdaje się wskazywać, że pochodzi ono od niewielkiej "domieszki" cząsteczek tautomerycznych, w tej formie. Rozważmy następujące struktury graniczne układu V, będące potencjalnym źródłem obecności w widmie podczerwieni drgań o częstotliwości charakterystycznej dla grupy  $C=O$ . Możliwe są trzy różne formy tautomeryczne w układzie (V):



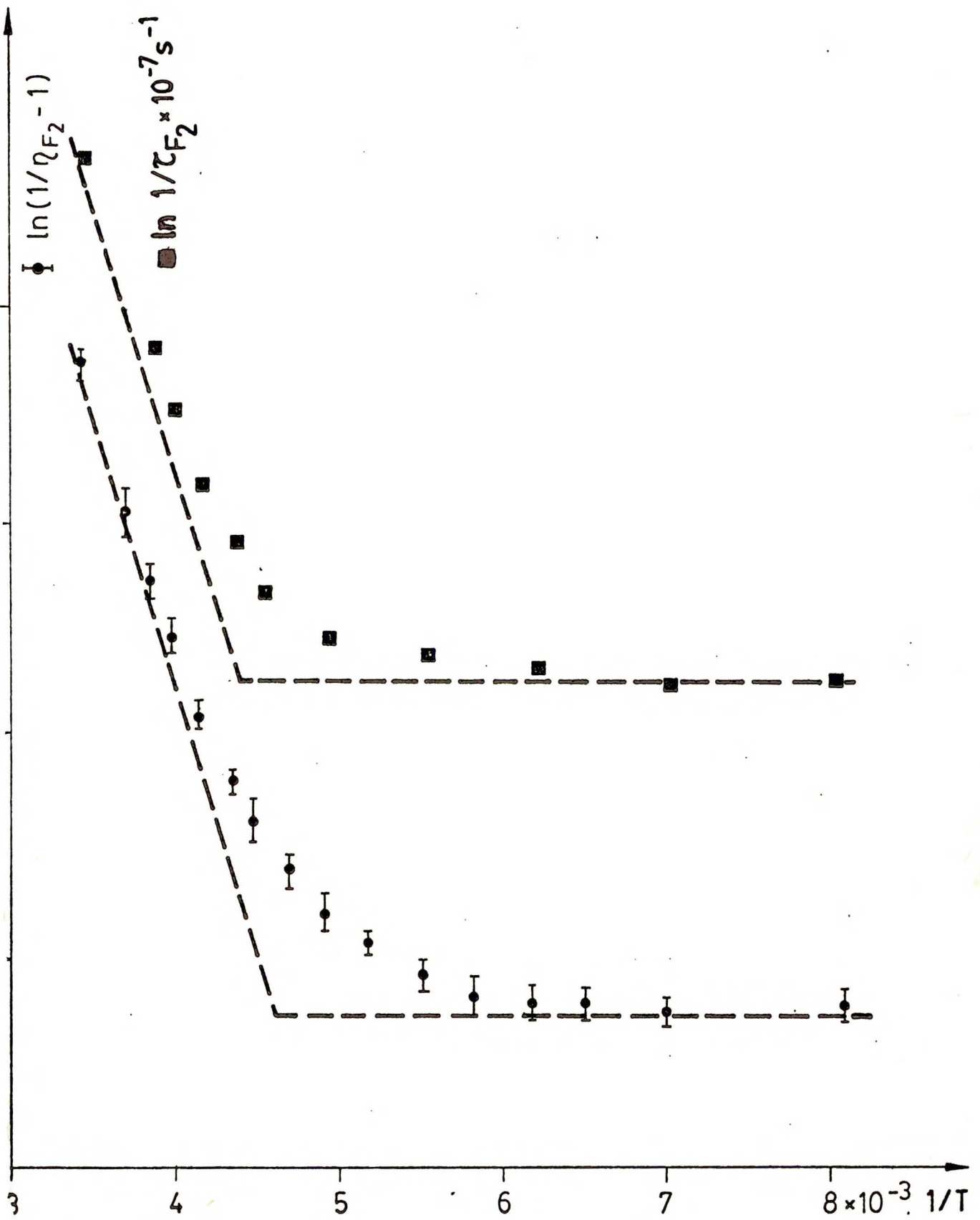
Rys. 37. Trzy możliwe formy tautomeryczne bis-3,6-(2-benzoksazolylo)pirokatechiny.

Związek V występuje przede wszystkim w formie enolowej (A), która jest układem pierwotnie wzbudzonym. W stanie podstawowym współistnieją z nią jedna z dwóch struktur tautomerycznych (B) lub (C). Są one potencjalnym źródłem obecności grupy karbonylowej w widmie IR. W stanie wzbudzonym następuje fototautomeryzacja struktury A prowadząca również do jednej z dwóch wymienionych powyżej form. Rozróżnienie pomiędzy strukturami B i C w stanie podstawowym i wzbudzonym przynosi badanie spektroskopii związku modelowego (monometoksy-) (rozdział 6.5), w którym jedno potencjalne centrum protonodonorowe jest wyłączone z reakcji.

#### 6.4. Zależności temperaturowe fluorescencji w układzie (V)

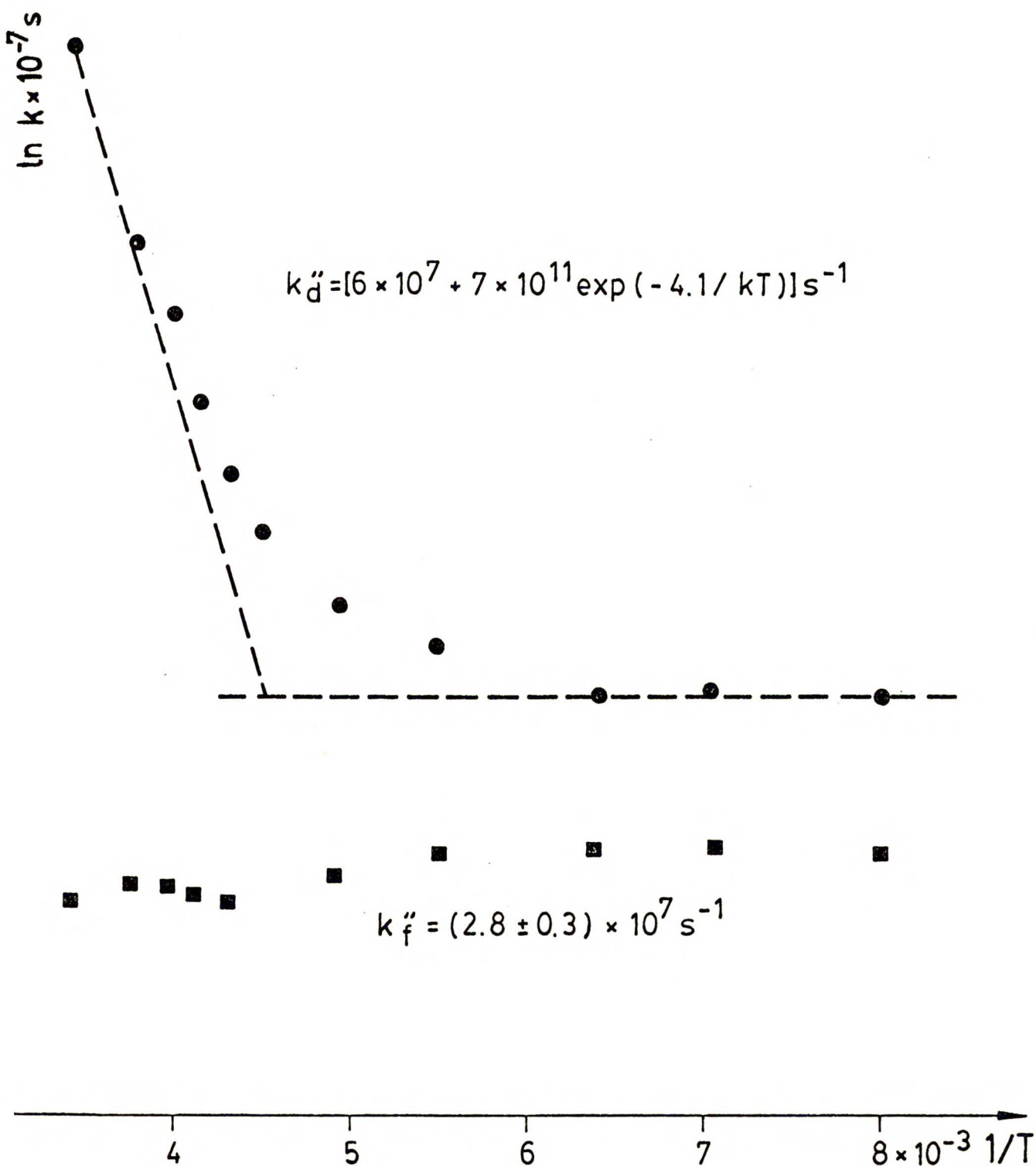
Przeprowadziłem pomiary wpływu temperatury na wydajności kwantowe i czasy życia fluorescencji  $F_2$  w układzie (V). Otrzymane wyniki zaprezentowałem na rys. 38. Przebieg  $\ln 1/\tau_{F_2}$  i  $\ln(1/\eta_{F_2} - 1)$  w funkcji  $1/T$  prowadzą do bardzo podobnych energii aktywacji,  $\Delta E = (4.5 \pm 0.2)$  kcal/mol. Wydaje się iż wyniki pomiarów zarówno stacjonarnych jak i kinetycznych są przejawem czułości temperaturowej tego samego procesu elementarnego. Proces przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym przebiega bez energii aktywacji, na co wskazuje brak fluorescencji z formy pierwotnej, nawet w temperaturach helowych [93].

Reakcję fototautomeryzacji można w takim przypadku opisać w terminach procesu nieodwracalnego i zastosować formalizm kinetyczny użyty już uprzednio dla cząsteczki "pojedynczej" (I). Mierzoną wydajność kwantową fluorescencji ( $\eta_{F_2}$ ) można bezpośrednio powiązać z wydajnością przeniesienia protonu ( $\Phi_{PT}$ ) i wewnętrzną wydajnością emisji z formy tautomerycznej ( $\Phi_{F_2}$ )



Rys. 38. Zależność temperaturowa wydajności kwantowej ( $\eta_{F_2}''$ ) i czasów życia ( $\tau_{F_2}''$ ) fluorescencji  $F_2$  w MTHF, dla układu V.





Rys. 39. Zmiana stałych szybkości: promienistej  $k_f''$  oraz bezpromienistej  $k_d''$  w funkcji temperatury w bis-3,6-(2-benzoksazolylo)pirokatechinie w 2-MTHF.

$$(23) \quad \eta_{F_2} = \Phi_{PT} \cdot k_f'' \cdot \tau_{F_2} \equiv \frac{\vec{k}_{PT}}{\vec{k}_{PT} + \sum_i k_i'} \cdot \bar{\Phi}_{F_2}$$

gdzie  $k_f''$  jest stałą promienistą, a  $\sum_i k_i' = k_d' + k_f'$ , sumą stałych szybkości dezaktywacji formy pierwotnej (por. rys. 13).

Na podstawie danych literaturowych można sądzić iż stała szybkości przeniesienia protonu,  $\vec{k}_{PT}$ , jest zwykle bardzo duża ( $> 5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ) nawet w najniższych temperaturach. Wobec

$\vec{k}_{PT} \gg \sum_i k_i'$  wydajność procesu przeniesienia protonu

$$\Phi_{PT} = \frac{\vec{k}_{PT}}{\vec{k}_{PT} + \sum_i k_i'} \approx 1$$

Z drugiej strony zbliżone przebiegi  $\eta_{F_2}$ ,  $\tau_{F_2} = f(T)$  wskazują, że stosunek  $\eta_{F_2}/\tau_{F_2}$  nie zmienia się w szerokim zakresie temperatur. Wobec tych przesłanek wydaje się, że założenie iż  $\Phi_{PT} = 1$  i nie zależy od temperatury jest całkowicie uzasadnione.

W takim przypadku uzyskane przeze mnie dane eksperymentalne są wystarczające dla prześledzenia efektów temperaturowych na elementarnych stałych szybkości: stałej promienistej  $k_f'' = \eta_{F_2}/\tau_{F_2}$

i bezpromienistej  $k_d'' = \frac{1}{\tau_{F_2}} - \frac{\eta_{F_2}}{\tau_{F_2}}$ , dezaktywacji formy tautomerycznej. Uzyskane na tej drodze rezultaty pokazano na rys. 39.

Wzrost wydajności kwantowej oraz wydłużenie czasów życia fluorescencji  $F_2$  są związane przede wszystkim ze zmniejszeniem stałej  $k_d''$  wraz z obniżeniem temperatury;  $k_d'' = [6 \cdot 10^7 + 7 \cdot 10^{11} \times \exp(-4.1/kT)] \text{ s}^{-1}$ . Wielkość czynnika przedeksponencjalnego oraz energii aktywacji jest zbliżona do wartości uzyskanych dla układu (I). Zmiany stałej promienistej ( $k_f''$ ) są w zakresie temperatur, dostępnych w przeprowadzonym eksperymencie, niewielkie.

## 6.5. Spektroskopia pochodnej monometoksy- układu bis-3,6-(2-benzoksazolylo)pirokatechiny

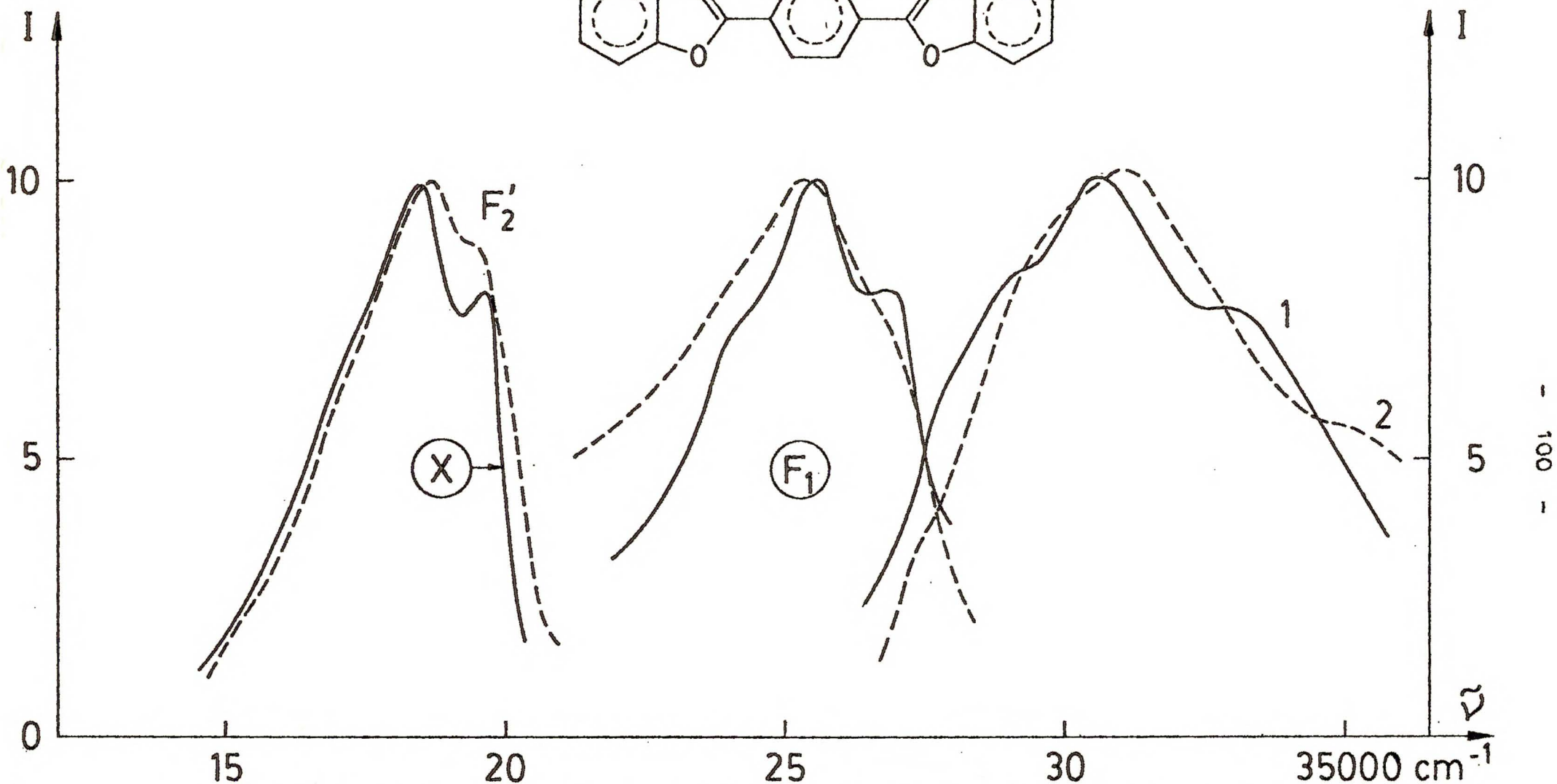
Wymiana jednej grupy hydroksylowej na metoksyłową w związku (V) ma istotny wpływ na zmianę własności widm zarówno absorpcji jak i fluorescencji.

Widmo absorpcji związku monometoksy-, w stosunku do układu (V), charakteryzuje się niewielkim przesunięciem krótkofalowym, poszerzeniem pasma i zanikiem struktury w obrębie drugiego przejścia elektronowego; jest to właściwe dla podstawienia  $\text{OH} \rightarrow \text{OCH}_3$  w tej grupie związków.

Znacznie poważniejsze są zmiany widmowe w obrębie fluorescencji związku monometoksy-. Obserwuje się bowiem dwa pasma fluorescencji,  $F_1$  i  $F_2$  (rys. 40). Emisja  $F_1$  wykazuje niewielkie przesunięcie Stokesa, a jej struktura w benzenie jest odbiciem "lustrzanym" pasma absorpcji. Emisja ta ma charakter fluorescencji ze struktury pierwotnie wzbudzonej, związanej wodorowo. Druga emisja  $F_2'$ , wykazująca przesunięcie Stokesa rzędu  $10000 \text{ cm}^{-1}$ , pochodzi z formy tautomerycznej powstałej w czasie życia stanu wzbudzonego, w procesie przeniesienia protonu.

Wystąpienie emisji pierwotnej w temperaturze pokojowej świadczyć może o istnieniu bariery dla przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym.

Proces fototautomeryzacji zachodzi więc również w strukturze pozbawionej jednego centrum protonodonorowego. Struktura tautomeryczna powstała w stanie wzbudzonym jest więc formą z pojedynczym przeniesieniem protonu - B (rys. 37). Fluorescencja  $F_2'$  jest przesunięta długofalowo w stosunku do emisji  $F_2$  w układzie (V), ale niemal identyczna z emisją X wzbudzoną w pasmie długofalowym, (por. krzywą  $F_2'$  i X na rys. 40).



Rys. 40. Widma emisji ( $F_1$ ,  $F_2'$ ) i wzbudzenia fluorescencji (1, 2) pochodnej monometoksyukładu (V) w benzenie (—) i MTHF (----); dla porównania zamieszczono również pasmo fluorescencji X w układzie (V) (por. rys. 34).

Porównanie własności spektroskopowych układu zdolnego potencjalnie do fototautomeryzacji dwuprotonowej i struktury z możliwością jedynie pojedynczego przeniesienia protonu, jest podstawą przypisania pochodzenia emisji  $F_2$  i X w układzie (V). Pozwala to również dyskutować mechanizm dwuprotonowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym.

#### 6.6. Pojedyncze i podwójne przeniesienie protonu w związku V

Badanie spektroskopii układu (V) oraz pochodnej monometoksy-, pozwala na próbę odpowiedzi na pytanie, o możliwość podwójnego przeniesienia protonu w układzie wewnątrzcząsteczkowym. W stanie podstawowym, w układzie (V) dominuje forma pierwotna A (rys. 34, pasmo A, w widmie absorpcji), a współistnieje z nią niewielki ułamek cząsteczek w formie ketonowej, obecny jako "naturalna" domieszka (pasmo B w widmie wzbudzenia). Spektroskopia układu monometoksy- pozwala scharakteryzować tę domieszkę i przypisać jej strukturę właściwą dla tautomeru B; fluorescencja X pochodzi z formy z pojedynczym przeniesieniem protonu. Emisja  $F_2$ , o przesunięciu Stokesa świadczącym o zachodzącej w stanie wzbudzonym reakcji, jest w sposób wyraźny różna od fluorescencji X. Charakteryzuje się zarówno dobrze zdefiniowaną różnicą widm luminescencji, jak również różnym czasem życia. Struktury będące źródłem emisji  $F_2$  i X, są w różny sposób czułe na niektóre czynniki fizykochemiczne, sterujące równowagami tautomerycznymi (temperatura, polarność środowiska, stan fizyczny). W rezultacie, w sposób naturalny narzuca się struktura tautomeru tworzącego się w stanie wzbudzonym i scharakteryzowanego fluorescencją  $F_2$ . Reakcja fototautomeryzacji, obejmująca proces dwuprotonowy, prowadzi do struktury C; w stanie wzbudzonym reakcja przebiega bez bariery aktywacji.

Ponadto jak pokazano powyżej zablokowanie możliwości podwójnego przeniesienia protonu z pochodnej monometoksy- nie zamyka drogi do tautomerizacji w stanie wzbudzonym. Okazuje się, że następuje wtedy pojedyncze przeniesienie protonu w stanie  $S_1$ , co znajduje swój wyraz w pojawieniu się emisji  $F_2'$ . Bariera w procesie translokacji pojedynczego protonu w stanie wzbudzonym jest istotnie wyższa niż w procesie dwuprotonowym; obserwuje się bowiem emisję formy pierwotnie wzbudzonej,  $F_1$ .

#### 6.7. Mechanizm fototautomerizacji dwuprotonowej w układzie (V)

W układzie (V) tautomeria w stanie wzbudzonym obejmuje translokację dwóch protonów i prowadzi w efekcie do otrzymania formy typu C (rys. 37). W przypadku tautomerii dwuprotonowej nasuwa się pytanie o mechanizm zachodzącego procesu. W przypadku procesu kooperatywnego ruch protonów na drodze reakcji jest synchroniczny. Migracja protonów może również przebiegać przez kilka niezależnych, następujących po sobie procesów pojedynczych. We wstępie scharakteryzowałem na kilku przykładach istotne cechy kooperatywnego mechanizmu reakcji, zachodzących w układach chemicznych i biologicznych. We wszystkich przypadkach, synchroniczny ruch protonów prowadzi do przebiegu reakcji na szczególnie korzystnej energetycznie drodze.

W przypadku "podwójnych" benzoksazoli, dysponujemy dwoma dobrze zdefiniowanymi przykładami reakcji, w stanie wzbudzonym, prowadzących do formy z pojedynczym przeniesieniem protonu.

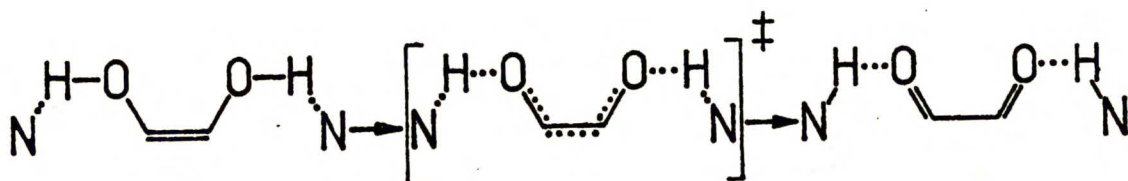
W przypadku układu (IV) oraz pochodnej monometoksy- układu (V), obok fluorescencji pochodzącej z formy tautomerycznej, powstałej w wyniku pojedynczego przeniesienia protonu, występuje również emisja z formy pierwotnie wzbudzonej. Świadczyłoby to

o istnieniu podwójnego minimum na powierzchni energii potencjalnej stanu wzbudzonego; forma pierwotna i tautomeryczna rozdzielone są barierą aktywacji właściwą dla procesu przeniesienia jednego protonu.

W układzie (V) w którym prawdopodobnie realizuje się podwójne przeniesienie protonu, nie zaobserwowano emisji pierwotnej, nawet w temperaturach helowych.

Na tej podstawie wydaje się, że proces pojedynczego i podwójnego przeniesienia protonu realizuje się na zupełnie innej drodze; bariery aktywacji wymagane dla obu procesów są prawdopodobnie różne. Tak zdefiniowane kryterium termodynamiczne różniące procesy migracji jednego lub dwóch protonów, ma również dalej idące konsekwencje. Przypuśćmy, że proces tautomerizacji dwuprotonowej jest złożeniem dwóch następujących po sobie reakcji pojedynczych. W takim przypadku tworzący się kompleks przejściowy byłby właściwy dla elementarnej reakcji pojedynczego przeniesienia protonu. W sumie procesy pojedynczego i podwójnego (zachodzącego według schematu następczego) przeniesienia protonu nie różniłyby się drogą przebiegu reakcji, a jej parametry termodynamiczne nie byłyby jakościowo różne.

W przypadku układu (V) wydaje się, że proces dwuprotonowy, dominujący w stanie wzbudzonym, opisać należy w terminach procesu kooperatywnego. Translokacja protonów, prowadząca do formy tautomerycznej, przebiega przez pojedynczy kompleks przejściowy; wszystkie elementy symetrii układu w trakcie przebiegu reakcji są zachowane:



Synchroniczne ruchy protonów prowadzą do relaksacji formy pierwotnej na bardziej korzystnej drodze. Innymi słowy proces fototautomeryzacji dwuprotonowej jest procesem kolektywnym i ruchy protonów na drodze reakcji wzajemnie się wspomagają.

## 7. PODSUMOWANIE

Praca dotyczy procesów przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym w grupie pochodnych fenylobenzoksazolu. Wybrane związki dysponują różnorodnymi możliwościami tautomeryzacji; w rozróżnieniu pomiędzy procesami pojedynczego i podwójnego przeniesienia protonu posłużono się układami modelowymi (monometoksy-), w których jedno centrum protonodonorowe zostało zablokowane.

Główne rezultaty można w skrócie ująć następująco:

- w bis-3,6-(2-benzoksazolylo)pirokatechinie (V) zaobserwowano proces wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia dwóch protonów w stanie wzbudzonym; fototautomeryzacja w układzie (V) zachodzi bez bariery aktywacji,
- dla opisu procesu dwuprotonowego zaproponowano mechanizm kooperatywny reakcji; w takim przypadku ruchy protonów na drodze reakcji wzajemnie się wspomagają,
- we wszystkich badanych układach, w których realizuje się pojedyncze przeniesienie protonu: 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu (I), bis-2,5-(2-benzoksazolylo)hydrochinonie (IV) oraz pochodnej monometoksy- układu (V), istnieje bariera dla przeniesienia protonu,
- w układzie (IV), w rozpuszczalnikach niepolarnych, pomiędzy formą pierwotną i tautomeryczną ustala się równowaga w stanie wzbudzonym; polarne otoczenie wpływa na obniżenie bariery aktywacji dla przeniesienia protonu,



- w układach (I), (IV) i (V) zidentyfikowano dwie ważne drogi dezaktywacji bezpromienistej cząsteczki elektronowo wzbudzonej: aktywowane termicznie przejście  $S_1 \rightsquigarrow S_0$  w formie tautomerycznej oraz efektywną konwersję energii elektronowej na oscylacyjną w strukturze pierwotnej, z silnym wiązaniem wodorowym,
- reaktywność cząsteczek wobec przyłączenia protonu w stanie tripletowym jest niewielka; nie stwierdzono, aby reakcja przeniesienia protonu biegła na poziomie stanu tripletowego. Zapropozowano również proste kryterium spektroskopowe, pozwalające na rozstrzygnięcie pomiędzy kooperatywnym i konsekwentnym mechanizmem procesu przeniesienia protonu; wymaga ono potwierdzenia na większej liczbie obiektów. Grupa układów będąca przedmiotem tej pracy stanowi dogodny punkt wyjścia dla doboru, odpowiednich dla realizacji takiego programu, struktur.

Praca ta implikuje również szereg pytań oraz problemów, które mogłyby w przyszłości stać się tematem poszerzonych badań:

- bis-2,5-(2-benzoksazolylo)hydrochinon (IV) jest jednym z nielicznych układów, w którym proces wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu wymaga znaczącej bariery aktywacji; w moim przekonaniu badanie kinetycznego efektu izotopowego, w tym układzie, byłoby pomocne dla bliższego scharakteryzowania parametrów bariery a również pozwoliło ocenić ewentualny udział mechanizmu tunelowego na przebieg reakcji,
- problemem samym w sobie jest poznanie istoty mechanizmu dezaktywacji bezpromienistej w układach z silnym wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym; pewną przesłanką dla zrozumienia mechanizmu zachodzących procesów może być fakt, iż przy przejściu od układu (IV) do pochodnej monometoksy- następuje częściowe zablokowanie tego kanału dezaktywacji,

- nie jest również jasna istota mechanizmu dezaktywacji i bezpromienistej formy tautomerycznej; dla rozwiązania tego problemu bardzo obiecujące mogłyby okazać się badania cząsteczek I, IV i IV-OCH<sub>3</sub> oraz V w fazie skondensowanej, w szerokim zakresie zmian lepkości, oraz eksperymenty dla cząsteczek izolowanych w fazie gazowej, w matrycach niskotemperaturowych oraz molekularnych wiązkach naddźwiękowych.

Niektóre wyniki uzyskane w niniejszej pracy zostały już opublikowane:

- 1) A. Mordziński i A. Grabowska, "Intramolecular Proton Transfer in Excited Benzoxazoles", Chem. Phys. Lett., 90 (1982), 122-127
- 2) A. Mordziński, A. Grabowska, W. Kühnle i A. Krówczyński, "Intramolecular Single and Double Proton Transfer in Benzoxazole Derivatives", Chem. Phys. Lett., 101 (1983), 291-296

## 8. LITERATURA

1. M. Eigen, "Proton Transfer and General Acid-Base Catalysis" w "Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics" Nobel Symposium No 5 (1967), 245-255
2. G.G. Hammes, Adv. Chem. Phys., 39 (1978), 117
3. K. Peters, M.L. Applebury i P.M. Rentzepis, Proc. Nat. Ac. Sci., 74 (1977) 3119
4. A. Sarai, T. Kakitani i N. Kakitani, Photochem. Photobiol., 33 (1981), 875
5. D.N. Szigorin, "Wodorodnaja swiaz w sistemach z  $\pi$ -elektro-nami" w "Wodoro-dnaja swiaz" pod red. N.D. Sokołowa, wyd. Nauka 1964, str. 195-222
6. A.R. Katritzky i J.M. Lagowski, "Advances in Heterocyclic Chemistry", pod red. A.R. Katritzkiego, wyd. Academic Press 1963, tom I, str. 312-340 oraz tom II, str. 56-59 i 75-76
7. J. Elguero, C. Marzin, A.R. Katritzky i P. Linda, "Advances in Heterocyclic Chemistry" suppl. I, wyd. Academic Press 1976, str. 1-70
8. J.F. Ireland i P.A.H. Wyatt, "Advances in Physical Organic Chemistry", pod red. V. Golda i D. Bethella, wyd. Academic Press 1976, tom 12, str. 131-221
9. Th. Förster, Pure Appl. Chem., 34 (1973), 225
10. E. Lippert, "Organic Molecular Photophysics" pod red. J.B. Birksa, wyd. Wiley-Interscience, 1975, tom 2, str. 1
11. W. Klöpffer, Adv. Photochemistry, tom 10, str. 312-358
12. J.E.A. Otterstedt, J. Chem. Phys., 58 (1973), 5716
13. H.J. Heller i H.R. Blattmann, Pure Appl. Chem., 30 (1972), 145
14. A. Weller, Z. Elektrochem., 60 (1956), 1144
15. D. Huppert, M. Gutman i K.J. Kaufmann, Adv. Chem. Phys., tom 47, część 2, str. 643-681

16. K. Segupta i M. Kasha, Chem. Phys. Lett., 68 (1979), 382
17. A. Salman i H.G. Dickamer, J. Chem. Phys., 75 (1981), 572;  
77 (1982), 3329
18. A.J. Strandjord, S.H. Courtney, D.M. Friedrich i P.F. Barbara, J. Phys. Chem., 87 (1983), 1125
19. A.J. Strandjord i P.F. Barbara, Chem. Phys. Lett.,  
98 (1983), 21
20. O.S. Wolfbeis i E. Furlinger, JACS, 104 (1982), 4069
21. M. Itoh, K. Takuma, Y. Tanimoto, Y. Okada, H. Takeuchi,  
K. Obi i T. Tanaka, JACS, 103 (1982), 4146
22. M. Itoh i H. Kurokawa, Chem. Phys. Lett., 91 (1982), 487
23. G.J. Woolfe i P.J. Thistlethwaite, JACS, 103 (1981), 6916;  
J. Chem. Phys., 75 (1981), 5201
24. L. Heimbrook, J.E. Kenny, B.F. Kohler i G.W. Scott, J. Phys.  
Chem., 87 (1983), 280
25. K.K. Smith i K.J. Kaufmann, J. Phys. Chem., 82 (1978), 2286
26. J. Goodman i L.E. Brus, JACS, 100 (1978), 7472
27. W. Klöpffer i G. Kaufmann, J. Luminescence, 20 (1979), 233
28. P.M. Falker, W.H. Lambert i A.H. Zewail, J. Chem. Phys.,  
77 (1982), 1603
29. P.F. Barbara, P.M. Rentzepis i L.E. Brus, JACS, 102 (1980),  
2786
30. P.J. Thistlethwaite i G.J. Woolfe, Chem. Phys. Lett.,  
63 (1979), 401
31. D. Ford, P.J. Thistlethwaite i G.J. Woolfe, Chem. Phys. Lett.,  
69 (1980), 246
32. G. Woolfe i P.J. Thistlethwaite, JACS, 102 (1980), 6917
33. A.U. Acuña, P. Armat-Guerri, J. Catalán i P. González-Toblan,  
J. Phys. Chem., 84 (1980), 629
34. A.U. Acuña, J. Catalan i F. Toriblo, J. Phys. Chem.,  
85 (1981), 241

35. S.R. Flom i P.F. Barbara, Chem. Phys. Lett., 94 (1983), 488
36. A.L. Huston i G.W. Scott, Proc. International Opt. Eng., SPIE, tom 322, str. 215-223
37. A.L. Huston, G.W. Scott i A. Gupta, J. Chem. Phys., 76 (1982), 4978
38. T. Werner, J. Phys. Chem., 83 (1979), 320
39. T. Werner, G. Wöessner i H.E.A. Kramer, ACS Symp. No 191 (1981), 1
40. S.Y. Hou, W.M. Hetherington III, G.M. Koreniowski i K.B. Eisenthal, Chem. Phys. Lett., 68 (1979), 282
41. R. Nakagaki, T. Kobayashi i S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Japan, 51 (1978) 1671
42. P.F. Barbara, L.E. Brus i P.F. Rentzepis, JACS, 102 (1980), 5631
43. K. Ding, S.J. Courtney, A.J. Strandjord, S. Flom, D. Friedrich i P.F. Barbara, J. Phys. Chem., 87 (1983), 1184
44. H. Shizuka, K. Matsui, Y. Hirata i I. Tanaka, J. Phys. Chem., 81 (1977), 2243; 80 (1976), 2070; 79 (1975), 2731
45. R. Rossetti, R.C. Haddon i L.E. Brus, JACS, 102 (1980), 6913; R. Rossetti i L.E. Brus, J. Chem. Phys., 73 (1980), 1546; R. Rossetti, R. Rayford, R.C. Haddon i L.E. Brus, JACS, 103 (1981), 4303
46. N. Mataga i I. Kubota, "Molecular Interaction and Electronic Spectra", wyd. M. Decker, 1970, str. 322-365  
J.P. Merrill i R.G. Bennett, J. Chem. Phys., 43 (1965), 1410
47. H. Inoue, M. Hlida, N. Nakashima i K. Yoshihara, J. Phys. Chem., 86 (1982), 3184
48. R.P. Bell, J. Chem. Soc., II 76 (1980), 954
49. R.P. Bell, "The Tunnel Effect in Chemistry", wyd. Chapman/Hall 1980, str. 77-105

50. N.P. Noskowa, *Žurn. Prikl. Spektroskopii*, 24 (1976), 292
51. A. Olszowski, H. Romanowski i Z. Ruziewicz, *Bull. Ac. Sci. Ser. Math. Astr. Phys.*, (1973), 389
52. W. Minkin, U.A. Ždanow, I.D. Sadekow, U.A. Ostriumow, N.E. Szelepin i O.A. Rajewski, *Doklady Ak. Nauk. SSSR*, 169 (1966), 1095
53. J. Durmis, M. Karvaš i Z. Manašek, *Coll. Czechosl. Chem. Comm.*, 38 (1973), 215
54. R. Passerini, *J. Chem. Soc.*, (1954), 2256
55. J.H. Heller i H.R. Blattman, *Pure Appl. Chem.*, 36 (1973), 141
56. M.D. Cohen i G.M.J. Schmidt, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962), 2442
57. M.D. Cohen i S. Flavian, *J. Chem. Soc., B* (1967), 317
58. D.L. Williams i A. Heller, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970), 4473
59. O.I. Betin, R.N. Nurmukhamietow, D.I. Szigorin i I. Czernowa, *Dokl. Ak. Nauk SSSR*, 227 (1976), 126
60. M.D. Striukow, A. Lubarskaja i M. Kniazanskii, *Žurn. Prikl. Spektr.*, 37 (1977), 1055
61. G.J. Woolfe, M. Melzing, S. Schneider i F. Dörr, *Chem. Phys.*, 77 (1983), 213
62. A. Reiser, L.J. Leyshon, D. Saunders, M.V. Mijovic, A. Bright i J. Bogie, *JACS*, 74 (1973), 2414
63. C.M. Orlando, J.G. Wirth i D.R. Heath, *J. Chem. Soc. (Chem. Comm.)*, (1971), 1551
64. N.A. Borisiewicz, L.A. Barkowa i W.W. Gruzinski, *Acta Phys. Chem.*, 20 (1974), 251
65. S.Scheiner i C.W. Kern, *JACS*, 101 (1979), 4081
66. W.P. Jencks, *Chem. Rev.*, 72 (1972), 705  
M.M. Cox i W.P. Jencks, *JACS*, 103 (1981), 580
67. J.P. Elrod, R.D. Gandour, J.L. Hogg, M. Kise, G.M. Maggiora, R.L. Schowen i K.S. Venkatasubban, *Faraday Symp. Chem. Soc.*,

No 10 (1975), 145

68. M. Eigen, Discussion Faraday Soc., 39 (1965), 7
69. J. Hemming i H.H. Limbach, J. Che. Soc. Faraday Trans. II, 75 (1979), 752
70. S. Völker i J.J. van der Waals, Mol. Phys., 32 (1976), 1703
71. C.A. Taylor, M.A. El-Bayoumi i M. Kasha, Proc. Nat. Ac. Sci., USA, 63 (1969), 253
72. B. Bulska, A. Grabowska, J. Sepioł, J. Waluk i U.P. Wild, J. Luminescence - w druku
73. C. Chang, N. Shabestary i M.A. El-Bayoumi, Chem. Phys. Lett., 75 (1980), 107
74. J. Waluk, A. Grabowska, B. Pakuła i J. Sepioł, J. Phys. Chem., - w druku
75. J. Sepioł i U.P. Wild, Chem. Phys. Lett., 93 (1982), 204
76. H. Bulska, Chem. Phys. Lett., 98 (1983), 398
77. J. Jasny, J. Luminescence, 17 (1978), 149
78. W.H. Melhuish, "Absolute Spectrofluorimetry" NBS Special Publ. 1973, tom 378, 137-150
79. H.J. Grisser i U.P. Wild, J. Chem. Phys., 73 (1980), 4715
80. G. Suter, praca doktorska - ETH Zürich, 1982
81. U.P. Wild, A.R. Holzwarth i H.P. Good, Rev. Sci. Inst, 48 (1977), 1621
82. J.C. Ridley i M.C. Zerner, Theoret. Chim. Acta, 32 (1976), 111
83. L.J. Bellamy, "IR Spectra of Complex Molecules.", tom I, wyd. Chapman Rall 1975, str. 116-121
84. K. Nakaninishi i P.H. Solomon, "IR Absorption Spectroscopy", wyd. Holden Day Inc. 1977, str. 25-27 i 38-44
85. P. Stensen, Acta Chem.Scand., 23 (1969), 1514
86. G.G. Pimentel i A.L. Mc Clellan, "The Hydrogen Bond", wyd. Freedman and Co., 1960, str. 285-293

87. J. Bergman, L. Leiserowitz i G.M. Schmidt, J. Chem. Soc.,  
(1964), 2068
88. Z.R. Grabowski i A. Grabowska, Z. Phys. Chem., Bd 101 (1976),  
197
89. H.H. Freedman, JACS, 83 (1961), 2900
90. J. Kruszewski i R. Skowroński, Soc. Sci. Łódź Acta (1973),  
157
91. K.F. Freed, Acc. Chem. Res., 11 (1978), 74
92. J. Sühnel i K. Gustav, Chem. Phys., 70 (1982), 109
93. A.J. Kresge, Pure Appl. Chem., 55 (1981), 189
94. K.B. Wiberg, Chem Rev., 55 (1955), 713
95. A. Heller, Mol. Photochem., 1 (1969), 257
96. W. Siebrand. J. Chem. Phys., 50 (1969), 1040
97. S. Strickler i R. Berg, J. Chem. Phys., 37 (1962), 814
98. S. Völker - informacja prywatna
99. A. Grabowska, A. Mordziński i H. Bulska, materiały Konferencji  
Spektroskopowej w Albanie, wrzesień 1980
100. J.B. Birks, Nouv. Jour. Chim., 1 (1977), 455;  
J.B. Birks, "Molecular Photophysics", wyd. Wiley Interscience  
1970, str. 301-316
101. S. Schneider, E. Lili, P. Heffernle i F. Dörr, Il Nouvo  
Cimento, 63 (1981), 411



B 234/83



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.234/83



70000000011272