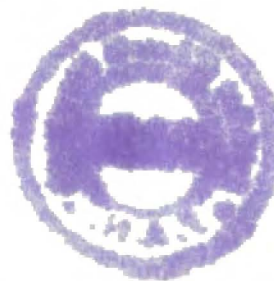


H-21-4
H-66

Paweł Borowicz

Fotofizyka związków z grupy bipirydylo-dioli

H.



Praca doktorska wykonana pod kierunkiem Prof.
dr hab. Anny Grabowskiej w Zakładzie
Fotochemii i Spektroskopii Instytutu Chemii
Fizycznej Polskiej Akademii Nauk.

H N 200

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

B.310/1995



0000000278720



3 310/95

Dziękuję Pani Prof. dr hab. Annie Grabowskiej za opiekę naukową oraz wszechstronną pomoc przy realizacji tej pracy.

Pragnę również podziękować Panu dr. hab. Łukaszowi Kaczmarkowi za wykonanie syntez opisanych tu związków, dzięki czemu miałem możliwość zrealizowania mojej pracy doktorskiej.

Za wszechstronną pomoc szczególnie w zakresie obsługi i modyfikacji aparatury oraz za umożliwienie mi kontaktu z zagranicznym środowiskiem naukowym dziękuję Panu Doc. dr. Janowi Jasnemu, jak również Panu dr. Jerzemu Sepiołowi za pomoc przy badaniach bipirydylo-dioli jako barwników laserujących.

Za umożliwienie mi wykonania pomiarów elektrooptycznych składam serdeczne podziękowania: Prof. Wolfgangowi Liptayowi, Prof. Wolframowi Baumannowi oraz Dr. Rüdigerowi Wortmannowi z Instytutu Chemii Fizycznej Uniwersytetu im. Jana Guttenberga w Moguncji.

Spis treści

I. Cel pracy	2
II. Wstęp	3
1. Ogólna charakterystyka wiązania wodorowego	3
2. Własności [2,2'-bipirydylo]-3,3'-diolu i [2,2'-bipirydylo]-3-olu	8
III. Charakterystyka obiektów oraz użytych metod badawczych	13
1. Charakterystyka badanych związków	13
2. Przygotowanie rozpuszczalników oraz znaczonych izotopowo związków	15
3. Aparatura do pomiarów spektroskopowych	15
4. Charakterystyka użytych metod kwantowo-chemicznych	18
IV. Fotofizyka stanów singletowych bipirydylo-dioli	20
1. Wprowadzenie	20
2. Własności fotofizyczne metylowych pochodnych [2,2'-bipirydylo]-3,3'-diolu	22
3. Obliczenia kwantowo-chemiczne	27
4. Badania bipirydylo-dioli metodami elektrooptycznymi	31
4.1. Elektrooptyczne pomiary absorpcyjne	31
4.2. Elektrooptyczne pomiary emisyjne	41
5. Fotofizyka 1,1'-dimetylo-[2,2'-bipirydynio]-3,3'-diolanu jako modelu reakcji przeniesienia protonu w bipirydylo-diolach	44
6. Podsumowanie	50
V. Stany trypletowe bipirydylo-dioli	51
1. Wprowadzenie	51
2. Wyniki pomiarów	53
3. Dyskusja	57
VI. Fotofizyka molekuł z jednym wewnątrzmolekularnym wiązaniem wodorowym	60
1. Wprowadzenie	60
2. Wyniki badań	61
3. Obliczenia kwantowo-chemiczne	68
4. Dyskusja	71
VII. Efekt izotopowy	78
VIII. Uwagi końcowe	83
1. Uwagi dotyczące użytych metod kwantowo-chemicznych	83
2. Podsumowanie	85
IX. Literatura	89

I. Cel badań

Powodem podjęcia pracy nad fotofizyką wewnętrznie związanych wodorowo pochodnych 2,2'-bipirydyli jest zachodząca w tych cząsteczkach reakcja przeniesienia protonu we wzbudzonym stanie singletowym. Reakcje takie należą do niezwykle żywo dyskutowanych w literaturze kilkunastu ostatnich lat [1]. Jednym z najlepiej zbadanych, podlegających fotoindukowanej reakcji przeniesienia protonu związków jest 3-hydroksyflawon [2]. Jak pokazały dotychczasowe badania, [2,2'-bipirydylo]-3,3'-diol oraz [2,2'-bipirydylo]-3-ol należą do tej samej grupy. Związki te zostały wprowadzone do literatury dzięki pracom ośrodka, z którego wywodzi się autor. Ich rosnąca popularność wynika z niezwykle ciekawych własności spektroskopowych oraz z wielorakich zastosowań. Wśród najważniejszych z nich należy wymienić: barwniki laserujące, standarty służące do kalibrowania aparatury spektralnej oraz pomiaru wydajności kwantowej emisji, ochronę folii ogrodniczych przed fotodegradacją oraz media czynne w konwerterach energii słonecznej. Dzięki intensywnie prowadzonym w macierzystym ośrodku badaniom oraz szerokiej współpracy, wymienione pochodne dwupirydyli stały się na tyle popularne, że obecnie [2,2'-bipirydylo]-3,3'-diol można kupić jako produkt komercyjny.

Celem tej pracy było dokładne zbadanie mechanizmu reakcji fototautomeryzacji bipirydylo-diolu, należącej do najszybszych znanych w przyrodzie procesów, a przede wszystkim identyfikacja jej wzbudzonego produktu. Zastosowana metoda doprowadziła do znacznego rozszerzenia pola obserwacji przez zbadanie całej klasy różnych strukturalnych modyfikacji cząsteczki macierzystej. Modyfikacje te reprezentują "słabe" i "silne" zaburzenia geometrii [2,2'-bipirydylo]-3,3'-diolu. Badania obejmują - obok porównania własności różnych molekuł - porównanie reaktywności tej samej cząsteczki w trzech różnych stanach elektronowych: podstawowym, trypletowym i pierwszym wzbudzonym stanie singletowym. To drugie w układach fototautomeryzujących jest na ogół dość trudne i zostało opisane w tej pracy na kilku wybranych przykładach. Ponadto pojawiające się podczas realizacji badań fotofizycznych pytania okazały się stymulujące dla syntezy organicznej.

II. Wstęp

1. Ogólna charakterystyka wiązania wodorowego

Cząsteczki, których badania spektroskopowe są tematem tej pracy, mają wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, dzięki czemu można w nich obserwować reakcję przeniesienia protonu. Przed przystąpieniem do omówienia stanu wiedzy o obiektach tu opisywanych zostanie podana krótka charakterystyka wiązania wodorowego.

Wiązanie wodorowe występuje w sytuacji, w której atom wodoru jest związany z więcej niż jednym, innym atomem [3]. Jeżeli symbolami X oraz Y oznaczymy dwa centra, to konfigurację, w której obserwuje się wiązanie wodorowe można zapisać następująco:



gdzie X-H oznacza "zwykłe" wiązanie chemiczne, zaś H...Y wiązanie wodorowe. Z punktu widzenia mechaniki kwantowej energię wiązania wodorowego można podzielić na pięć składników:

1. część elektrostatyczną (coulombowską);
2. część związaną z oddziaływaniem wymiennym;
3. składnik polaryzacyjny;
4. składnik związany z przeniesieniem ładunku;
5. część dyspersyjną.

Najważniejsze cechy tego wiązania, które mogą służyć do jego zdefiniowania to:

1. mniejsza niż suma odpowiednich promieni van der Waalsa odległość między atomami H oraz Y;
2. moment dipolowy związanego wodorowo kompleksu, który przewyższa sumę momentów dipolowych składników, co wynika z silnej polaryzowalności wiązania wodorowego.

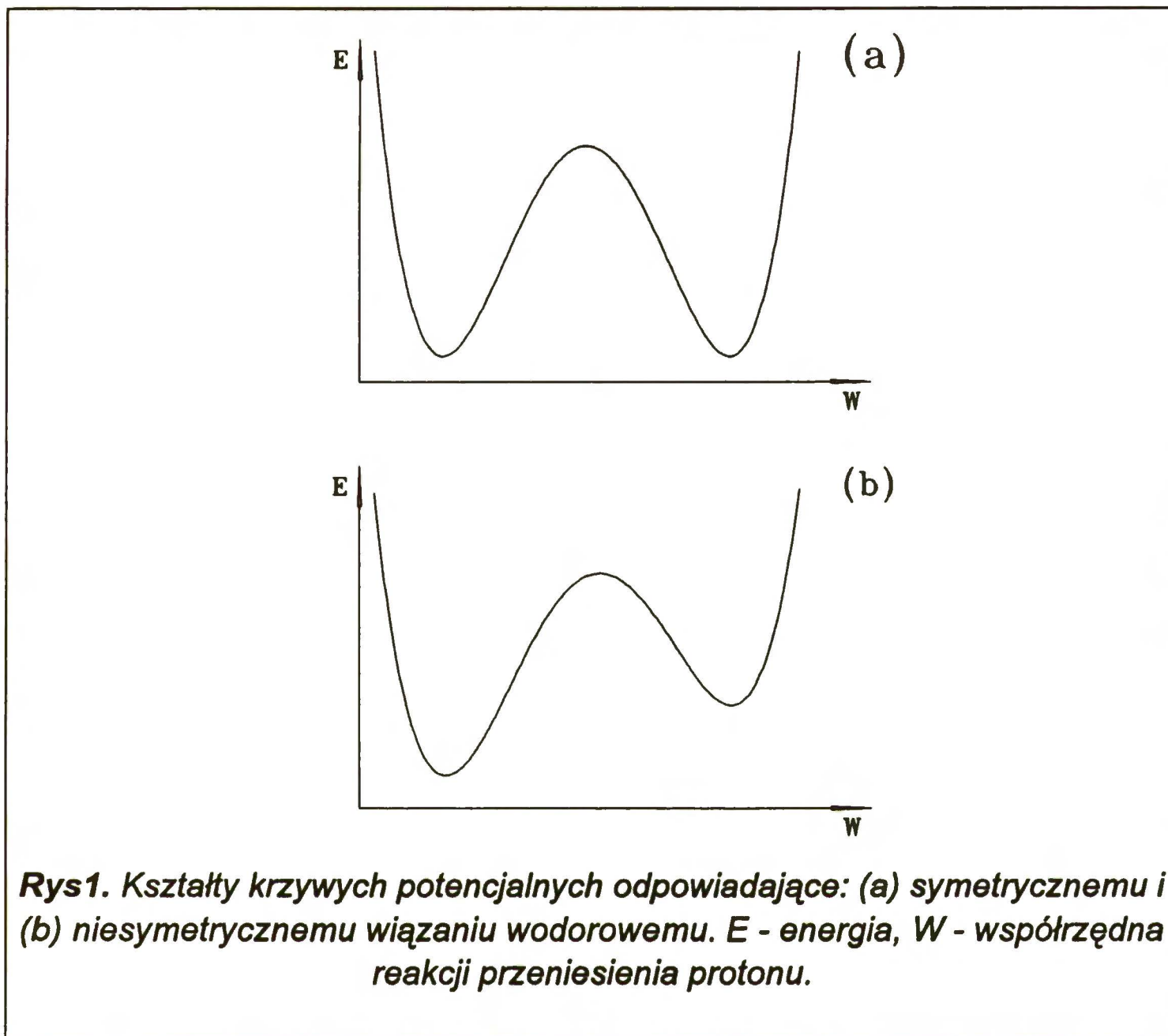
Tego rodzaju wiązania można podzielić na symetryczne i niesymetryczne (kryterium jest kształt potencjału, w którym porusza się proton), jak również na między- i wewnątrzcząsteczkowe. Na rysunku 1 pokazano kształty potencjałów odpowiadające symetrycznemu (a) oraz niesymetrycznemu (b) wiązaniu wodorowemu.

Szczegółowy opis własności wiązania wodorowego znajduje się np. w pierwszym tomie "The Hydrogen Bond". Autor ogranicza się jedynie do zwięzłego podania podstaw służących do opisu obiektów, w których występuje wiązanie wodorowe oraz do naszkicowania historii jego badań, z uwzględnieniem reakcji przeniesienia protonu, która stanowi tematykę tej pracy. Rys historyczny oraz opis teorii wiązania wodorowego zostały w dużym stopniu oparte o tę monografię [3].

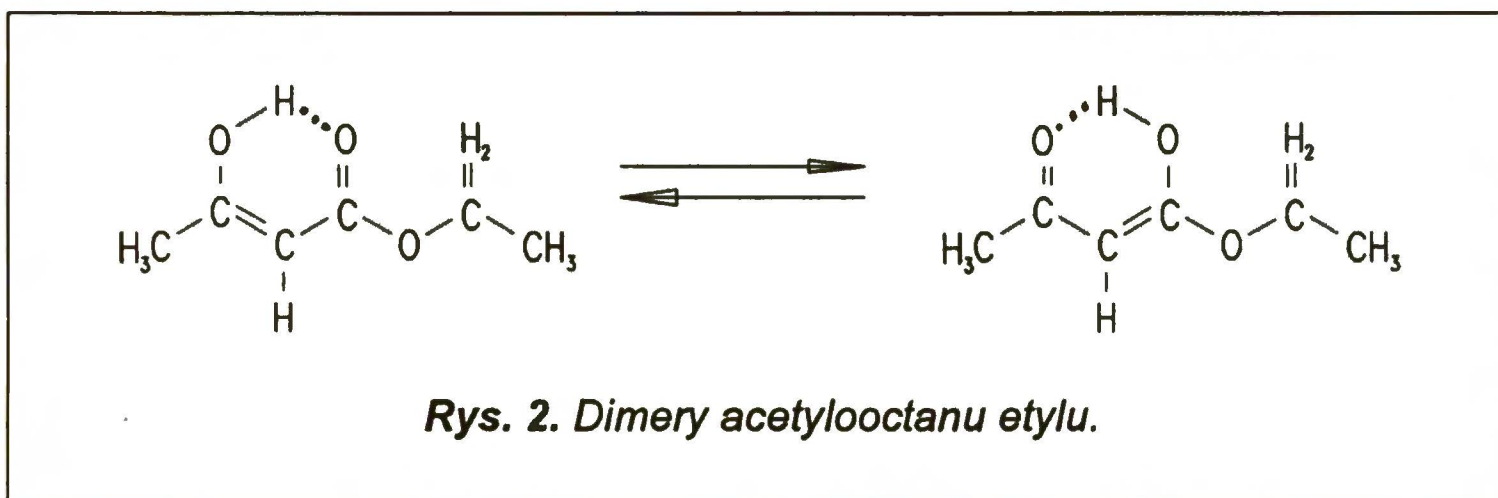
Wiązanie wodorowe zostało odkryte przez Wernera w 1902 roku jako wiązanie międzycząsteczkowe. Badania kompleksów wody z amoniakiem pokazały, że mają one następującą strukturę:



Wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe zostało opisane przez Hantzsch'a

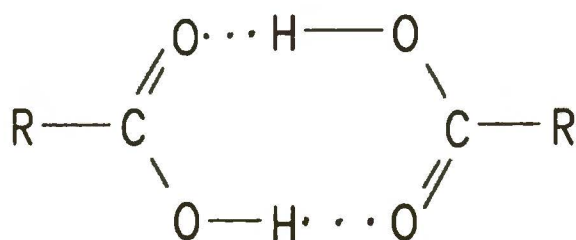


w kilka lat później. Pokazał on, że acetylooctan etylu może występować w dwóch będących między sobą w równowadze formach tautomerycznych, które pokazano na rysunku 2.



Układy, w których występują dwa wiązania wodorowe zostały opisane przez Pfeiffera w 1914 roku. Opublikowana w tej pracy struktura dimerów kwasów karboksylowych została pokazana na rysunku 3.

W 1950 roku Kasha opublikował wyniki badań wpływu wiązania



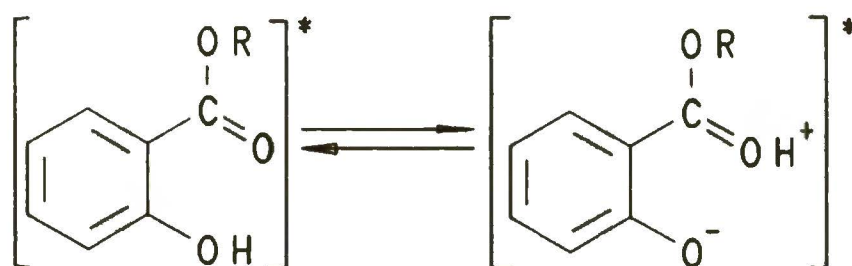
Rys. 3. Dimery kwasów karboksylowych, w których występują dwa wiązania wodorowe.

wodorowego na energię przejść elektronowych [4]. W pracy tej stwierdzono, że w cząsteczce, która ma wolną parę elektronową, przejście typu ($n \rightarrow \pi^*$) ma w rozpuszczalniku protycznym istotnie wyższą energię niż w nieprotycznym. Podwyższenie tej energii jest spowodowane stabilizacją stanu podstawowego wywołaną wytworzeniem wiązania wodorowego między badaną molekułą a rozpuszczalnikiem.

Zmiany kwasowości oraz zasadowości donora i akceptora protonu, zachodzące pod wpływem wzbudzenia elektronowego w kompleksach β -naftolu z trietylaminą zostały zaobserwowane przez Matagę i współpracowników. Są one przyczyną międzymolekularnej reakcji przeniesienia protonu w tym kompleksie. Reakcję obserwowaną przez Matagę można zapisać symbolicznie:

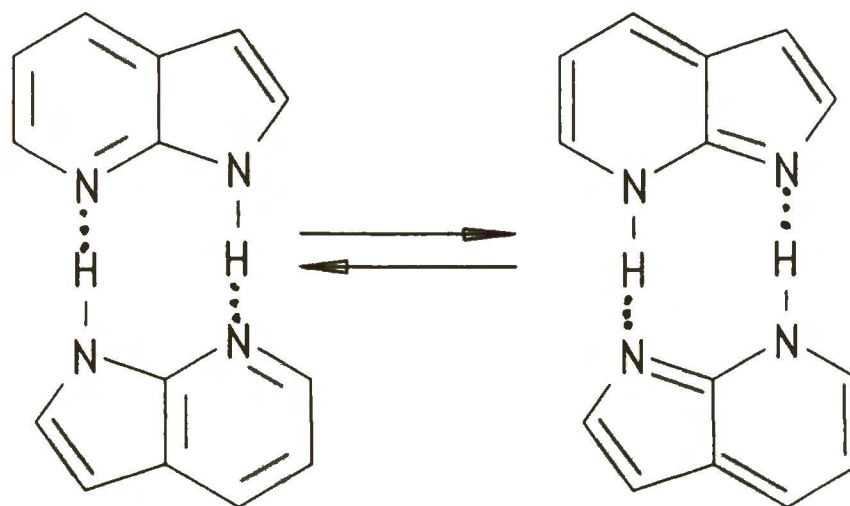


Wewnątrzmolekularne przeniesienie protonu zachodzące w stanie wzbudzonym zostało po raz pierwszy zaobserwowane przez Wellera [5] na przykładzie estru salicylowego. Struktura cząsteczki w obu obserwowanych w stanie wzbudzonym formach tautomerycznych została przedstawiona na rysunku 4. Proces synchronicznego przeniesienia protonów w stanie wzbudzonym został po raz pierwszy zaobserwowany przez Kasha'ę i



Rys. 4. Wewnątrzmolekularne przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym estru salicylowego.

współpracowników [6] w strukturach symetrycznych dimerów 7-azaindolu (rysunek 5). Dwie cząsteczki związane za pomocą mostków N–H...N tworzą dimer o płaskiej strukturze. Należy tu podkreślić, że występujące w tych kompleksach wiązanie wodorowe jest niesymetryczne.



Rys. 5. Dimery 7-azaindolu, w których zaobserwowano przeniesienie dwóch protonów.

Powyżej zostało opisane wiązanie wodorowe za pomocą składników energii oraz innych własności. Wymienione wielkości można obliczyć na gruncie nierelatywistycznej mechaniki kwantowej, gdzie podstawą opisu atomów, cząsteczek oraz ich kompleksów jest równanie Schrödingera:

$$H\Phi = i \hbar (\partial\Phi/\partial t) \quad (II.1),$$

gdzie Φ jest funkcją falową opisującą dany obiekt, zaś H oznacza operator Hamiltona spełniający równanie:

$$H = T_N + T_E + V \quad (II.2),$$

gdzie T_N jest operatorem energii kinetycznej nukleonów, T_E - operatorem energii kinetycznej elektronów, zaś V - operatorem energii potencjalnej. Dla stanu stacjonarnego postać równania Schrödingera narzuca rozwiązanie w postaci iloczynu funkcji ψ oraz ϕ , gdzie $\psi \equiv \psi(\mathbf{r})$ jest zależna tylko od współrzędnych przestrzennych, zaś $\phi \equiv \phi(t)$ - od czasu:

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \phi(t). \quad (II.3)$$

Separacja funkcji falowej Φ na iloczyn czynników: zależnego od czasu oraz zależnego od współrzędnych przestrzennych pozwala sprowadzić równanie (II.1) do postaci stacjonarnej. Przy opisie cząsteczek stosuje się przybliżenie Borna-Oppenheimera, które pozwala na "zamrożenie" geometrii cząsteczki w trakcie przejść elektronowych. Prowadzi to do równania:

$$[\mathbf{T}_N + E(\mathbf{R})] \psi = W \psi \quad (11.4),$$

gdzie W jest energią całkowitą stanu stacjonarnego opisanego funkcją ψ , zaś $E(\mathbf{R})$ jest hyperpowierzchnią stanu elektronowego opisanego funkcją χ , która spełnia "elektronowe" równanie Schrödingera:

$$\mathbf{H}' \chi = E(\mathbf{R}) \chi \quad (11.5a),$$

$$\mathbf{H}' = \mathbf{T}_E + \mathbf{V} \quad (11.5b),$$

zaś \mathbf{R} oznacza współrzędne jądra, które w równaniu (11.5a) pełnią rolę parametrów.

Jedyną cząsteczką, dla której udało się otrzymać analityczne rozwiązanie równania (11.5a) jest jednokrotnie zjonizowana molekula wodoru: H_2^+ . Dla innych cząsteczek funkcja falowa konstruowana jest z funkcji atomowych w dwóch etapach. Pierwszy z nich polega na zbudowaniu orbitali molekularnych, które są liniowymi kombinacjami orbitali atomowych lub funkcji bazy. W drugim etapie z orbitali molekularnych buduje się funkcję falową stanu elektronowego.

Założmy, że mamy dwie cząsteczki, A oraz B, które tworzą związany wodorowo kompleks AB. Każda z cząsteczek opisywana jest równaniem Schrödingera:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}'_A{}^0 \psi_A &= E_A{}^0 \psi_A{}^0, \\ \mathbf{H}'_B{}^0 \psi_B &= E_B{}^0 \psi_B{}^0, \end{aligned}$$

gdzie $\mathbf{H}'_i{}^0$ oznacza hamiltonian i-tej cząsteczki swobodnej, $E_i{}^0$ - jej energię, zaś $\psi_i{}^0$ - jej funkcję falową dla $i = A, B$. Energię tworzenia kompleksu definiuje się wzorem:

$$\Delta E = E_{AB} - (E_A{}^0 + E_B{}^0) \quad (11.6),$$

gdzie E_{AB} jest energią całkowitą kompleksu AB. Dokładne określenie kształtu potencjału $\Delta E \equiv f(\mathbf{R})$ pozwala na precyzyjny opis reakcji tworzenia kompleksów, a w szczególności wiązania wodorowego. Przewidywane własności obiektów, w których występuje wiązanie wodorowe są widoczne np. w kształcie widm ramanowskich lub oscylacyjnych. W szczególności chodzi tu o wydłużenie, występującego w mostku $\text{X-H}\cdots\text{Y}$, wiązania X-H względem wiązania swobodnego. Prowadzi to do przesunięcia obserwowanych w podczerwieni drgań oscylacyjnych tego wiązania ku niższym energiom. Innym przykładem wagi kształtu potencjału, w którym porusza się proton są obliczenia parametrów kinetycznych reakcji przeniesienia protonu. Wiąże się to z przejściem tunelowym, którego szybkość zależy od kształtu potencjału ΔE .

Wielkość ΔE można policzyć na dwa sposoby:

1. korzystając z rachunku zaburzeń,
2. bezpośrednio jako różnicę energii E_{AB} oraz E_A^0 i E_B^0 (II.6).

W pierwszym przypadku wielkość ΔE oblicza się jako wkłady pierwszego, drugiego oraz wyższych rzędów:

$$\Delta E = \Delta E_I + \Delta E_{II} + \dots \quad (\text{II.7}).$$

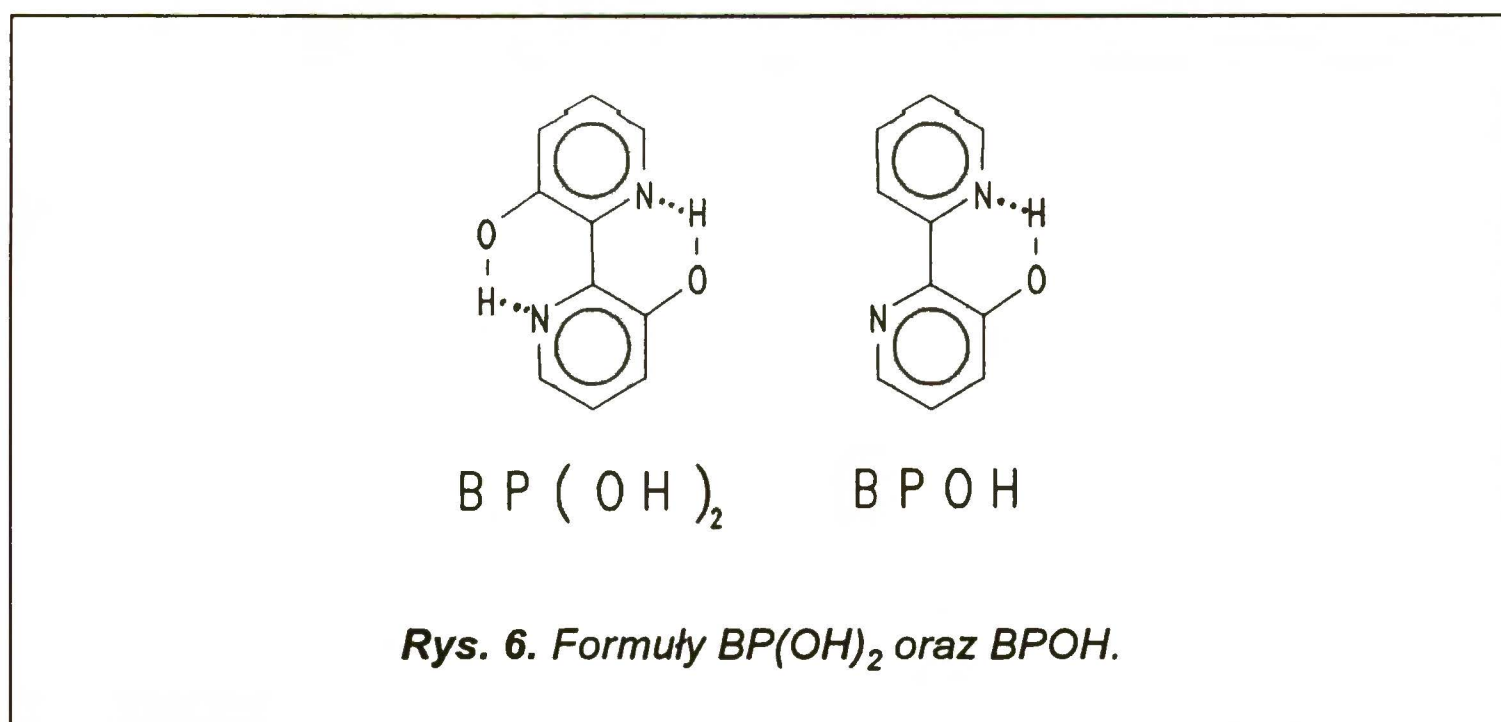
Hamiltonian opisujący kompleks AB ma postać:

$$H = H_A^0 + H_B^0 + V_{AB}(R) \quad (\text{II.8}),$$

gdzie $V_{AB}(R)$ jest potencjałem międzycząsteczkowego oddziaływania A i B. Bezpośrednie policzenie energii oddziaływania wydaje się być wolne od wszystkich niedogodności związanych z użyciem metody przybliżonej, którą jest rachunek zaburzeń. Jednakże ΔE jest wartością małą w porównaniu z energią całkowitą, co powoduje problemy numeryczne. Np. dla dimeru wody $(H_2O)_2$ $\Delta E \sim 0.005\%$ energii całkowitej.

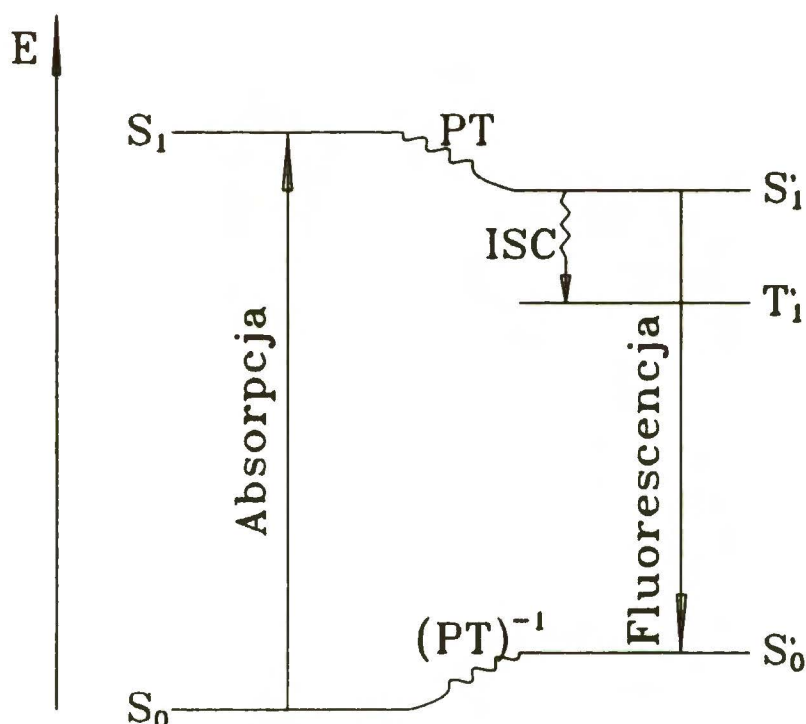
2. Własności [2,2'-bipirydylo]-3,3'-diolu oraz [2,2'-bipirydylo]-3-olu

Badania spektroskopowe cząsteczek [2,2'-bipirydylo]-3,3'-diolu ($BP(OH)_2$) [7] oraz [2,2'-bipirydylo]-3-olu ($BPOH$) [8] wykazały, że obie molekuly mają istotnie różne własności fotofizyczne niż cząsteczka macierzysta: 2,2'-bipirydyl (BP) [9]. Okazało się również, że $BPOH$ i $BP(OH)_2$ różnią się między sobą pewnymi własnościami spektroskopowymi. Różnice między wymienionymi molekułami, których struktury pokazano na rysunku 6, wynikają z liczby wewnętrznych wiązań wodorowych występujących w tych



związkach. Cząsteczka BP jest ich pozbawiona, $BPOH$ ma tylko jedno, zaś $BP(OH)_2$ - dwa.

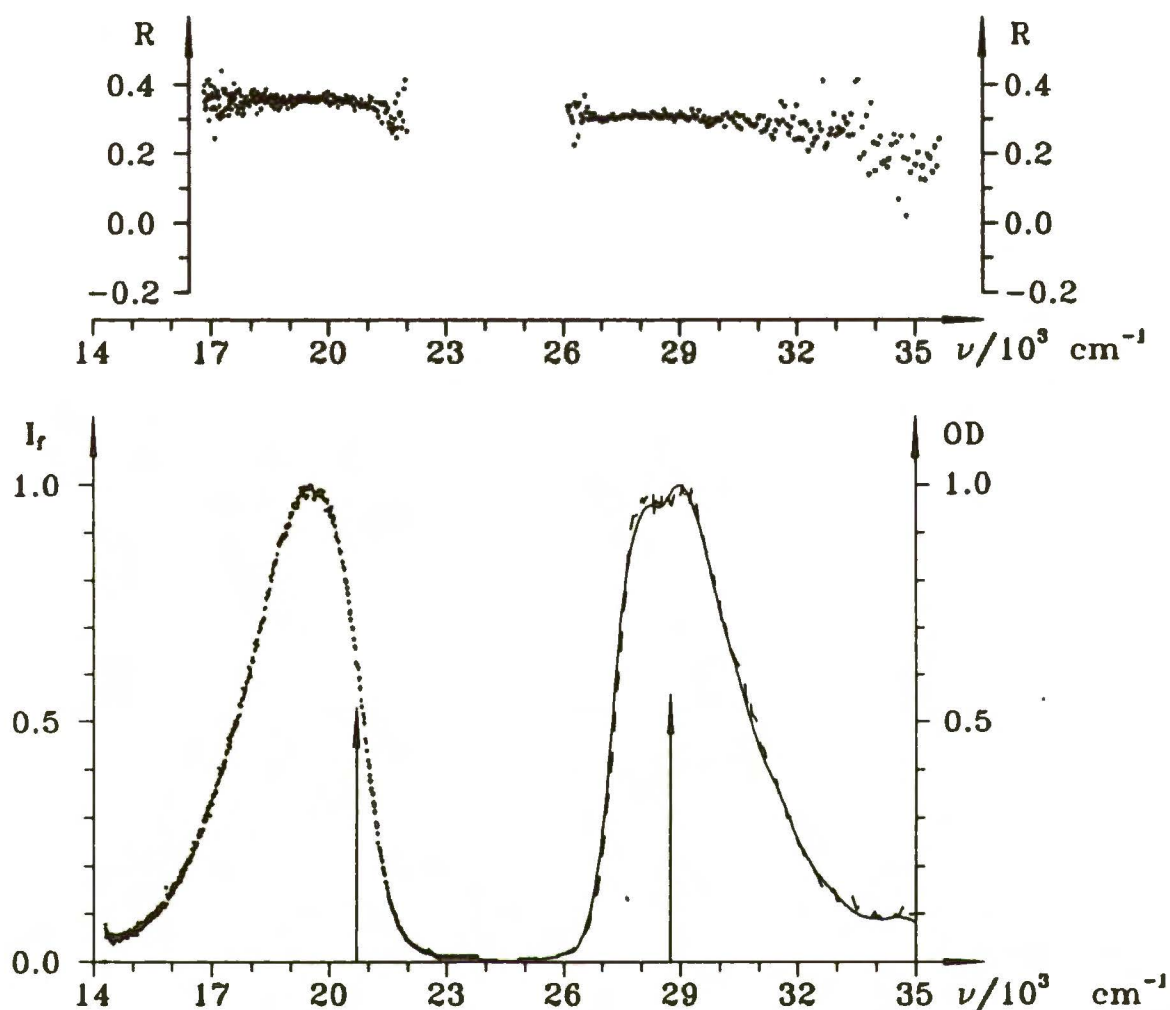
W molekułach BPOH i BP(OH)₂ można zaobserwować proces przeniesienia protonu wzdłuż wewnątrzcząsteczkowego, niesymetrycznego wiązania wodorowego. Schemat poziomów energetycznych oraz ważniejsze procesy charakteryzujące fotofizykę BP(OH)₂ pokazano na rysunku 7. Reakcja przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym BP(OH)₂, podobnie jak dla 3-hydroksyflawonu [2], jest bardzo szybka, przebiega w subpikosekundowej skali czasu [10]. Obliczone metodą INDO/S [11] zmiany gęstości elektronowych na atomach azotu i tlenu, które zachodzą pod wpływem wzbudzenia do pierwszego stanu singletowego [7], sugerują, że reakcję zachodzącą w tych cząsteczkach można zapisać następująco:



Rys. 7. Schemat poziomów energetycznych BP(OH)₂. Oznaczenia: E - energia (w jednostkach względnych), S₀ i S₁ - stany: podstawowy i singletowy wzbudzony formy pierwotnej, S'₀, S'₁ oraz T₁ - stany: podstawowy, singletowy wzbudzony i trypletowy formy fototautomerycznej, PT, (PT)⁻¹ - reakcja przeniesienia protonu, ISC - przejście międzysystemowe.

Doświadczalne objawy przeniesienia protonu ilustruje rysunek 8, na którym pokazano zmierzone w rozpuszczalniku niepolarnym, widma absorpcji i emisji BP(OH)₂. Przesunięcie Stokesa wynosi tu 10000 cm⁻¹ ÷ 12000 cm⁻¹ [7,8], podczas gdy typowa jego wartość (dla cząsteczek nie podlegających reakcji) waha się w granicach od 2000 cm⁻¹ do 3000 cm⁻¹. Inną, wspólną, oprócz anomalnie dużego przesunięcia Stokesa, cechą obu cząsteczek jest wysoka anizotropia fluorescencji oraz jej widma wzbudzenia. W przypadku

BP(OH)_2 ma ona teoretyczną wartość ($R \approx 0.4$) [7]. Dla BPOH anizotropia ma wartości z przedziału $0.35 < R < 0.40$ [8]. Stała wartość anizotropii w całym paśmie absorpcji lub emisji świadczy o jednorodności przejścia elektronowego w tym obszarze spektralnym, zaś jej wysoka wartość o tym, że kierunki wektorów momentów przejścia form emitującej i absorbującej są prawie równoległe.

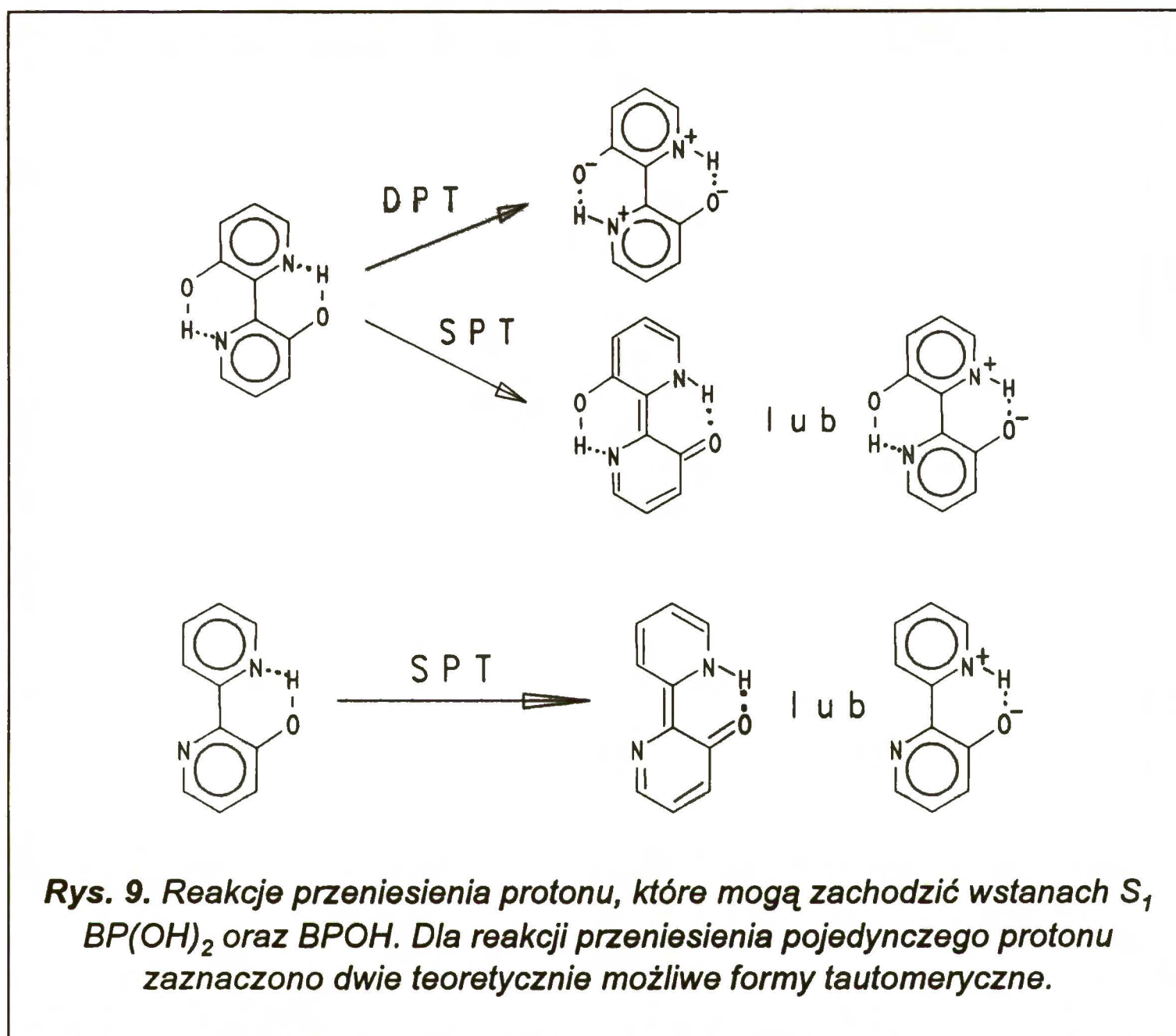


Rys. 8. Widma: absorpcji (linia ciągła), fluorescencji (punkty) oraz wzbudzenia fluorescencji (linia przerywana) BP(OH)_2 w 3-metylopentanie (dolna część rysunku) oraz anizotropie emisji i widma wzbudzenia fluorescencji (część górna). Obliczone metodą INDO/S energie przejść oznaczono strzałkami. I_f - natężenie fluorescencji, OD - gęstość optyczna (obie wielkości w jednostkach względnych).

Obliczenia przeprowadzone metodami mechaniki molekularnej oraz "ab initio", jak również badania krystalograficzne pokazują, że obie cząsteczki są płaskie [12]. Wskazuje to na istotny wpływ wiązania wodorowego na własności pochodnych bipyrydyli. Molekuły BPOH i BP(OH)_2 różnią się między sobą ilością mostków $-\text{O}-\text{H} \cdots \text{N} \llcorner$. Cząsteczka BP(OH)_2 , która posiada dwa wiązania wodorowe, teoretycznie może podlegać reakcji przeniesienia jednego lub dwóch protonów w stanie wzbudzonej. W odróżnieniu od niej, BPOH ma wyeliminowane jedno z centrów takiej reakcji. Procesy, którym mogą podlegać obie molekuły przedstawiono schematycznie na rysunku 9.

Innym problemem jest struktura produktu reakcji przeniesienia jednego protonu, którą można zapisać jako cząsteczkę mającą charakter dwujonowy

albo zawierającą grupę ketonową. Obie hipotetyczne struktury, odpowiadające produktowi reakcji pojedynczego przeniesienia protonu, przedstawiono również na rysunku 9. Badania mające na celu określenie struktury produktu tej reakcji wchodzą w zakres tematyki niniejszej pracy.



Rys. 9. Reakcje przeniesienia protonu, które mogą zachodzić w stanach S_1 , $BP(OH)_2$ oraz $BPOH$. Dla reakcji przeniesienia pojedynczego protonu zaznaczono dwie teoretycznie możliwe formy tautomeryczne.

Na rysunku 8 widać, że widma wzbudzenia fluorescencji, które zaznaczono liniami przerywanymi, odtwarzają kształt najniższego pasma absorpcji. Świadczy to o tym, że odpowiada ono (pasmo absorpcji) **wyłącznie** związanym wodorowo cząsteczkom [7,8]. Występowanie któregośkolwiek z tych związków ($BPOH$ lub $BP(OH)_2$) w stanie S_0 w dwóch konformacjach mających energie zbliżone do przejścia $S_0 \rightarrow S_1$, z których jedna nie podlegałaby w stanie wzbudzonym reakcji wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu, byłoby widoczne jako rozbieżność między pasmem absorpcji a odpowiadającym mu widmem wzbudzenia fluorescencji.

Anomalnie duże przesunięcie Stokesa oraz silna absorpcja obu omawianych związków mieszcząca się w nadfioletowym obszarze widma spowodowały, że obie cząsteczki znalazły zastosowanie do ochrony folii polietylenowych przed fotodegradacją [13]. Ponadto [2,2'-bipirydylo]-3,3'-diol był badany jako kandydat na substancję służącą do przetwarzania energii słonecznej [14]. Związek ten jest również polecany jako wzorzec fluorescencji

[15] oraz barwnik laserujący w rozpuszczalnikach niepolarnych i nieprotoczących [16,17].

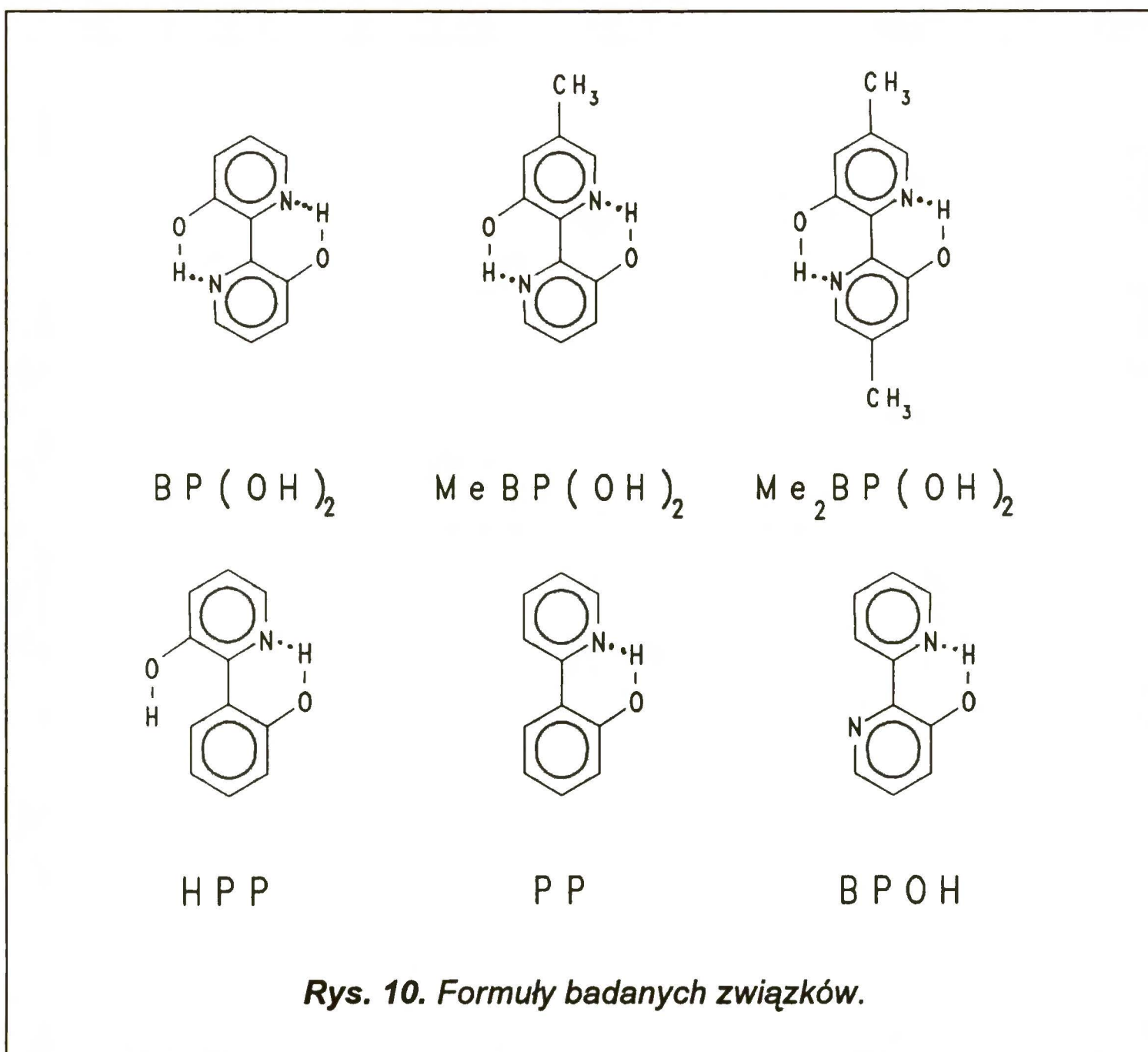
Własnością fotofizyczną, która różni BPOH od BP(OH)₂ jest wydajność kwantowa fluorescencji. Dla cząsteczki z jednym wiązaniem wodorowym jest ona rzędu 10⁻³, zaś dla molekuly, w której występują dwa mostki –O–H...N≡ sięga 3×10⁻¹ [8] w temperaturze pokojowej. Związki z tej grupy podlegające reakcji przeniesienia protonu nie emitują łatwo wykrywalnej fosforescencji [7,8], w odróżnieniu od macierzystego bipyrydylu, który fosforyzuje przy całkowitym braku fluorescencji [9].

Cząsteczka BP(OH)₂ nawet po schłodzeniu do temperatury 4.2 K nie wykazuje dodatkowych pasm odpowiadających emisji formy pierwotnej [7]. Badania spektroskopowe BPOH przeprowadzone w temperaturze ciekłego azotu dały identyczny efekt [8]. Pomiar absorpcji przejściowej BP(OH)₂, jak również obserwacja opóźnionej fluorescencji tej cząsteczki [17,18] udowadniają obsadzenie długo żyjącego (rzędu 1 μs) stanu wzbudzonego formy fototautomerycznej. Obserwację tę potwierdzają również pomiary przeprowadzone techniką fotoakustyczną [19]. Wspomniane badania udowodniły, że jest to stan trypletowy. Wiedzę na temat własności bipyrydyliolu uzupełnia spostrzeżenie braku zależności wydajności kwantowej fluorescencji i czasu jej zaniku od podstawienia atomów wodoru w grupach O–H atomami deuteru [8].

III. Charakterystyka badanych obiektów oraz użytych metod badawczych

1. Charakterystyka badanych związków

Związki, których badania opisano w niniejszej pracy, zostały zsyntetyzowane przez dr. hab. Łukasza Kaczmarka z Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk. Na rysunku 10 przedstawiono wzory strukturalne badanych cząsteczek. Część górna tego rysunku pokazuje rodzinę bipirydylo-diolei, która posiada dwa mostki $-O-H\cdots N\leftarrow$. Część dolna przedstawia struktury pochodnych bipirydyny, które posiadają tylko jedno wiązanie wodorowe.



Jako pierwszy spośród pokazanych powyżej związków był zsyntetyzowany $BP(OH)_2$ [20]. Dwa pozostałe bipirydylo-diole: 5-metylo-[2,2'-bipirydylo]-3,3'-diol ($MeBP(OH)_2$) oraz 5,5'-metylo-[3,3'-bipirydylo]-3,3'-diol ($Me_2BP(OH)_2$) są przykładami struktur, w których geometria związku pierwotnego [2,2'-bipirydylo]-3,3'-diolu została delikatnie zaburzona. Cząsteczka $MeBP(OH)_2$ realizuje zniesienie równocności obu centrów przenoszących proton przez podstawienie atomu wodoru grupą metylową w

pierścieniu pozycji 5. Symetryczne przyłączenie drugiej grupy metylowej ($\text{Me}_2\text{BP}(\text{OH})_2$) dało możliwość zbadania wpływu tego podstawienia na własności molekuly w układzie o symetrycznej strukturze. Synteza podstawionych w pozycji 5, 5' grupami metylowymi bipyridylo-dioli została opublikowana [21]. Wpływ podstawienia izotopowego na własności $\text{BP}(\text{OH})_2$ oraz jego pochodnych zbadano dla dwóch przypadków:

1. dla cząsteczki $\text{BP}(\text{OH})_2$, w której atomy wodoru w pierścieniach pirydynowych zastąpiono atomami deuteru;
2. dla $\text{Me}_2\text{BP}(\text{OH})_2$, w której podstawienie przeprowadzono dla atomów wodoru z grup O–H.

Należy tu dodać, że drugi przypadek stanowi uzupełnienie doświadczeń przeprowadzonych wcześniej dla $\text{BP}(\text{OH})_2$ [8].

Wśród związków pokazanych na rysunku 10 cząsteczka [2,2'-bipyridylo]-3-olu (BPOH) była badana wcześniej, co zostało opisane w rozdziale II. Jej synteza została opublikowana w 1985 roku [22]. Cząsteczka 2-(2'-pirydylo)-fenolu (PP) została wcześniej opisana w literaturze [23]. Jednakże opublikowana ostatnio, zastosowana na użytek niniejszej pracy, synteza tych związków [24] jest oryginalna i przebiega ze znacznie wyższą niż poprzednie wydajnością, owocem jej jest m. in. nowy związek 2-(2'-hydroksyfenylo)-pirydyno-3-ol (HPP).

Pod względem struktur krystalograficznych, które rozwiązał J. Lipkowski, pokazane na rysunku 10 molekuly można podzielić na dwie grupy. Do pierwszej z nich należy zaliczyć $\text{BP}(\text{OH})_2$, $\text{MeBP}(\text{OH})_2$, $\text{Me}_2\text{BP}(\text{OH})_2$, BPOH oraz PP. Wyniki badań rentgenograficznych pokazują, że $\text{BP}(\text{OH})_2$ oraz BPOH [12] jak również PP [24] są cząsteczkami płaskimi. W dwóch pierwszych przypadkach również optymalizacja geometrii cząsteczek przeprowadzona metodami mechaniki molekularnej i "ab initio" wskazuje na koplanarność pierścieni tworzących szkielet molekuly [12]. W odróżnieniu od poprzednich cząsteczka HPP [24], tworzy kryształy o skomplikowanej geometrii. Występuje ona w czterech różnych konformacjach o kątach wzajemnego skręcenia płaszczyzn pierścieni w zakresie od 8° do 40° . Oprócz wewnątrzmolekularnych wiązań wodorowych $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ oraz $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-$ występują też wiązania międzymolekularne, które tworzy HPP z wbudowanymi w kryształy cząsteczkami wody. Inne molekuly tworzą kryształy bez tego rodzaju wtrąceń, co zostało pokazane w opublikowanych strukturach [12,24].

Opisane, w dalszym ciągu pracy, badania fotofizyki omawianych tu związków pokazują, że badania krystalograficzne, choć dotyczą układów tworzących ciało stałe, są pomocne przy interpretacji pomiarów spektroskopowych przeprowadzonych w roztworach. Podobnie obliczenia kwantowo-chemiczne, które są wykonywane dla cząsteczek swobodnych, również wnoszą dużo informacji użytecznych przy opisie własności fotofizycznych roztworów badanych molekuł.

2. Przygotowanie rozpuszczalników oraz znaczonych izotopowo związków

3-metylopentan (3MP), dwuchloroetan (CH_2Cl_2) oraz butyronitryl (CH_3CN) były czyszczone chromatograficznie na kolumnie wypełnionej tlenkiem glinu oraz silica-żel. Rozpuszczalniki użyte do pomiarów solwatochromowych bipyrydylo-dioli: heptan (HP), czterochlorek węgla (CCl_4), tetrahydrofuran (THF), dwuchloroetan (CH_2Cl_2) oraz butyronitryl, były suszone za pomocą destylacji znad węgla aktywnego. Butanol (BuOH) użyty do pomiarów spektroskopowych HPP był przedestylowany w atmosferze argonu. Cykloheksan "Do spektroskopii w nadfiolecie" (Fluka), alkohol etylowy (EtOH) (Merck), benzen (Merck) oraz 0.1 N roztwór kwasu siarkowego (Merck), wszystkie trzy rozpuszczalniki określane przez producenta jako "Do spektroskopii fluorescencyjnej", jak również deuterowany alkohol butylowy (BuOD) były użyte do pomiarów bez dodatkowego czyszczenia.

Wszelkie operacje związane z przygotowaniem roztworów HPP oraz innych związków, które miały atomy wodoru w grupach O–H podstawione atomami deuteru, były wykonane w "suchej skrzynce" w atmosferze suchego azotu.

Rozpuszczalniki użyte do badań elektrooptycznych były przed użyciem rektyfikowane oraz destylowane znad sodu/potasu.

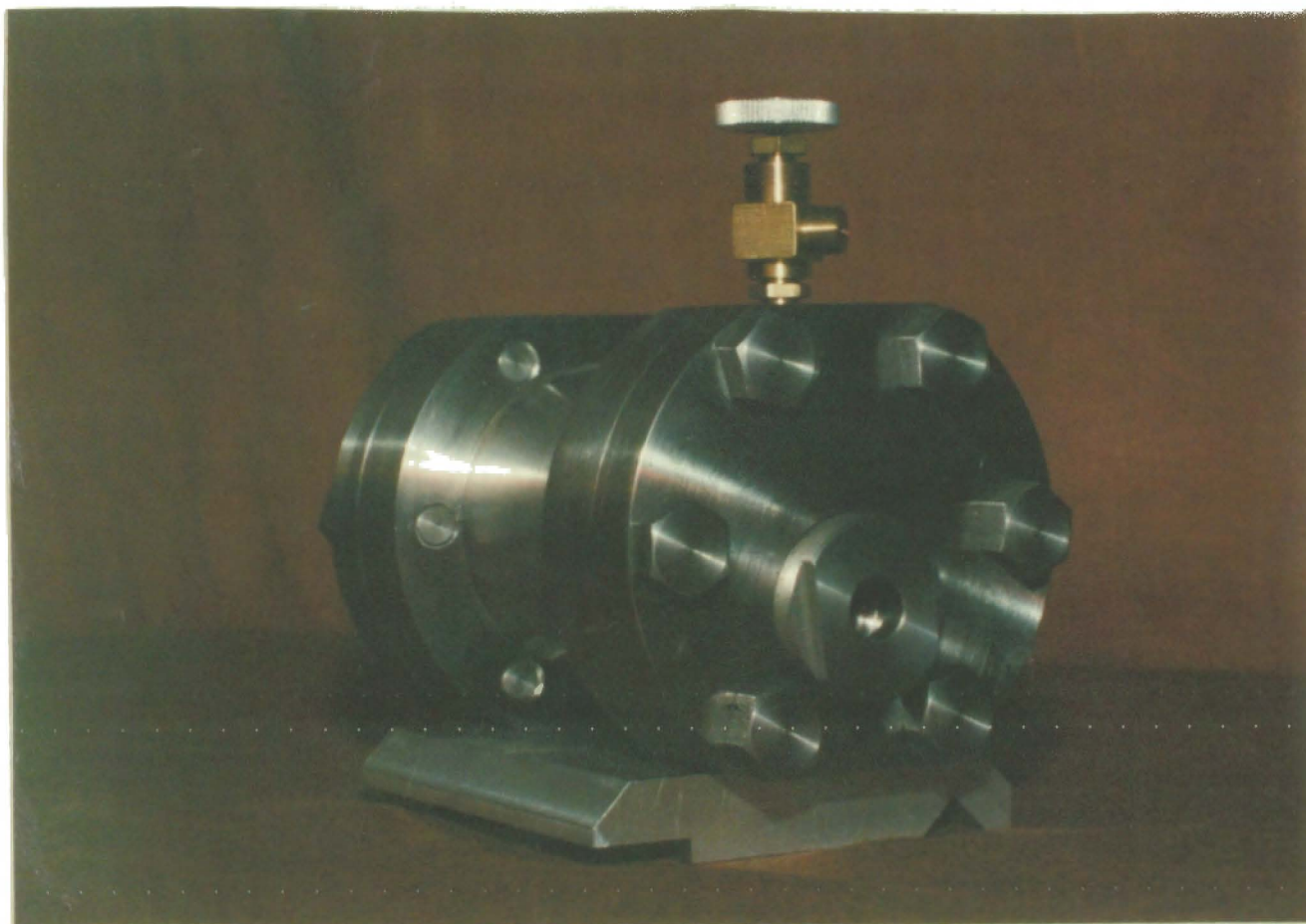
Wszystkie użyte rozpuszczalniki były przed właściwymi pomiarami sprawdzone w tych samych warunkach, w których wykonywano badania spektroskopowe. W żadnym przypadku nie stwierdzono sygnałów absorpcyjnych bądź emisyjnych przewyższających poziom szumów użytej aparatury.

Perdeuterowana molekula $\text{BP}(\text{OH})_2$ ($\text{BP}(\text{OH})_2\text{-pd}$) została otrzymana przez dr. hab. Łukasza Kaczmarka. Związek, w którym podstawienia dokonano w grupach O–H autor tej pracy otrzymał przez wielokrotne wytrząsanie benzenowego roztworu 5,5'-metylo-[2,2'-bipyrydylo]-3,3'-diolu z ciężką wodą. Następnie rozpuszczalnik odparowano w atmosferze argonu pod obniżonym ciśnieniem.

3. Aparatura do pomiarów spektroskopowych

Pomiary widm absorpcji wykonano na spektrofotometrach typów: Specord M40 (Zeiss Jena), Shimadzu 3100 UV oraz Perkin-Elmer 340 UV/VIS/NIR. Każdy z użytych przyrządów był sterowany komputerem. Do pomiarów absorpcji wzbronionej singlet-tryplet użyto wysokociśnieniowej, stalowej, zaopatrzonej w kwarcowe okienka kuwety własnej konstrukcji (Fot. 1.), którą można było napełnić gazem pod maksymalnym ciśnieniem równym 150 atm. Wewnątrz niej znajdowała się kuweta kwarcowa z benzenowym roztworem badanego związku, o długości drogi optycznej 10 cm. Tlen, którym indukowano absorpcję singlet-tryplet rozpuszczano w roztworze pod ciśnieniem 80 do 140 atmosfer. W celu przyspieszenia procesu

rozpuszczania tlenu w benzenie kuweta z roztworem była wytrząsana przez



Fot. 1. Pancerna kuweta używana do pomiarów spinowo wzbronionej absorpcji singlet-tryplet.

około 15 minut.

Widma emisyjne zmierzono za pomocą opisanego w literaturze [25] modułowego spektrofluorymetru konstrukcji J. Jasnego. W stosunku do stanu opisanego w cytowanym artykule zostały wprowadzone następujące modyfikacje:

1. silniki powodujące płynny obrót elementów dyspersyjnych w monochromatorach zostały zastąpione silnikami krokowymi;
2. analogowy pomiar sygnału wychodzącego z fotopowielacza został zastąpiony techniką liczenia fotonów;
3. sterowanie urządzeniem odbywa się przy pomocy komputera.

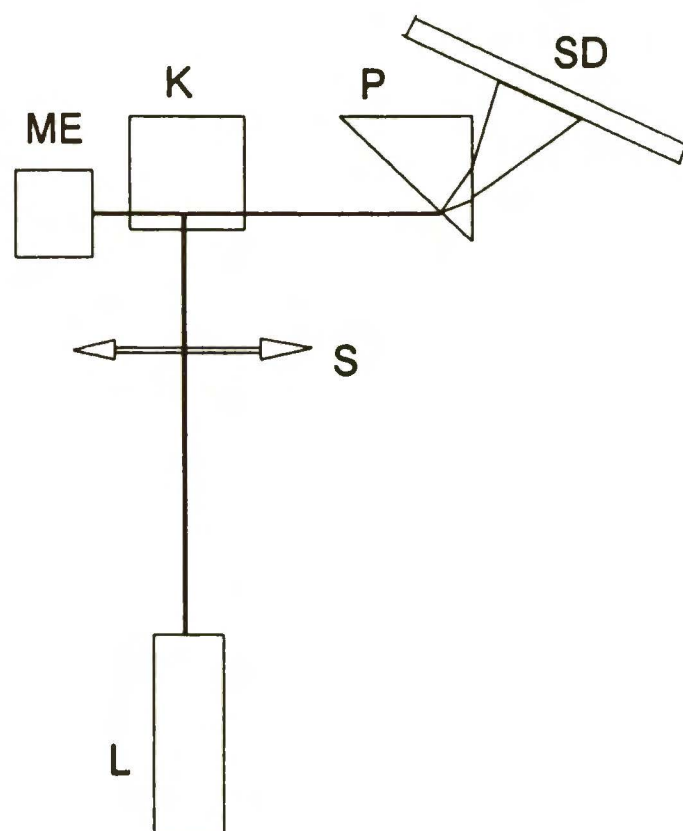
Czasy zaniku fluorescencji zostały zmierzone przy pomocy nanosekundowego taumetru emisyjnego zbudowanego w Zakładzie Fotochemii i Spektroskopii IChF PAN ([26]).

Obszar strojenia oraz wydajność akcji laserowej zmierzono za pomocą zbudowanej przez J. Sepiła wnęki rezonansowej pokazanej na rysunku 11. Układ składał się z lasera azotowego typu IGL 300/2 (ZWG) służącego do wzbudzenia badanego roztworu, oraz z pojedynczego rezonatora, w skład którego wchodziły: kuweta kwarcowa z roztworem bipyrydylo-diolu, szklany pryzmat, siatka dyfrakcyjna oraz płytka płaskorównoległa. Światło emitowane przez próbkę padało na siatkę dyfrakcyjną po poszerzeniu przez pryzmat. Szklana płytka odbijała kilka procent emitowanej fluorescencji realizując tą

metodą sprzężenia zwrotne. Do pomiaru energii impulsu użyto miernika typu PEM 521 (ZWG). Wydajność laserowania zdefiniowano za pomocą wzoru:

$$\eta_L = \varepsilon_{\text{uot}} / \varepsilon_{\text{in}}, \quad (\text{III.1})$$

gdzie ε_{uot} jest energią impulsu emitowanego przez roztwór, a ε_{in} - energią impulsu lasera wzbudzającego.



Rys.11. Układ do pomiaru wydajności laserowania. Oznaczenia: L - laser azotowy, S - soczewka kwarcowa, K - kuweta z badanym roztworem, P - pryzmat, SD - siatka dyfrakcyjna, ME - miernik energii impulsu.

Fosforescencja formy tautomerycznej dwóch związków należących do rodziny bipyrydylioli ($\text{BP}(\text{OH})_2$ oraz $\text{Me}_2\text{BP}(\text{OH})_2$) została zmierzona we współpracy z autorem w Instytucie Maxa Plancka w Mülheim za pomocą układu opracowanego do obserwacji fosforescencji tlenu singletowego [27].

Pomiary elektrooptyczne zostały wykonane przez autora w Instytucie Chemii Fizycznej Uniwersytetu im. Jana Gutenberga w Moguncji, we współpracy z prof. W. Liptayem, prof. W. Baumannem oraz dr. R. Wortmannem. Aparatura służąca do tego rodzaju pomiarów jest opisana w literaturze [28,29]. Ponieważ pomiary elektrooptyczne polegają na wyławianiu małego sygnału z dużego tła, detekcja używana w tego rodzaju pomiarach opiera się o techniki fazoczułe. Pomiary w emisji możliwe są w dwóch wersjach: spektralnie rozdzielczej oraz całkującej po paśmie fluorescencji. Różnice między nimi będą omówione przy opisanu wyników badań elektrooptycznych wykonanych dla bipyrydylioli. Elektrooptyczne pomiary absorpcyjne uzupełnia się danymi dotyczącymi: gęstości roztworu mierzonej

za pomocą gęstościomierza DMA 02 (Paar KG, Graz), jego przenikalności dielektrycznej, do określenia której służy precyzyjny dipolometr DM 01 (WTW, Weinheim) oraz współczynnika załamania światła badanego przy użyciu refraktometru skonstruowanego i wykonanego w Instytucie Chemii Fizycznej Uniwersytetu Mogunckiego [30].

4. Charakterystyka użytych metod kwantowo-chemicznych

Do obliczeń kwantowo-chemicznych użyto dwóch programów semiempirycznych:

1. MOPAC wersja 5.0 [31],
2. INDO/S [11] w tej samej parametryzacji, którą wcześniej zastosowano do obliczeń wykonanych dla BPOH oraz BP(OH)₂.

Pierwszy z wymienionych programów zastosowano do optymalizacji geometrii cząsteczek oraz obliczenia momentów dipolowych i polaryzowalności w stanach: podstawowym i wzbudzonym (S_1). Metodą INDO/S posłużono się do określenia wielkości opisujących przejścia elektronowe: energii, siły oscylatora i momentu przejścia, jak również momentów dipolowych.

Program MOPAC 5.0 posiada cztery różne operatory Hamiltona: AM1, MNDO, MINDO/3 oraz PM3. W celu wybrania najlepiej opisującej bipirydylo-diole metody dokonano optymalizacji geometrii cząsteczki BP(OH)₂ przy użyciu każdego z wymienionych hamiltonianów. Okazuje się, że jedynie ostatni z nich optymalizuje geometrię cząsteczki z koplanarnymi pierścieniami. Porównanie PM3 z bardzo popularną w literaturze metodą AM1 można znaleźć w pracy dotyczącej badań elektrooptycznych bipirydylo-diole w absorpcji [32]. Skręcenie płaszczyzn pierścieni cząsteczek, w których występuje wiązanie wodorowe w mostku $-O-H\cdots N\leq$, otrzymywane przy optymalizacji geometrii za pomocą hamiltonianu AM1 zostało również opisane dla 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu i jego metylowanej pochodnej [33]. Wydaje się, że opis wiązania wodorowego zawarty w tej metodzie daje dobre wyniki, gdy potencjał, w którym porusza się proton, jest wytwarzany przez dwa atomy tlenu, np. w 3-hydroksyflawonie. Optymalizacja geometrii tej cząsteczki metodą AM1, a następnie zastosowanie jej do obliczeń własności stanów wzbudzonych metodą INDO/S [34] dały wynik dobrze zgodny z danymi doświadczalnymi. Dla układów, w których występuje wewnętrzne wiązanie wodorowe z atomem azotu hamiltonian AM1 nie daje poprawnej optymalizacji geometrii.

Symulacji hipotetycznych struktur, które byłyby produktami przeniesienia jednego protonu w bipirydylo-diolach dokonano w oparciu o dane krystalograficzne. Przyjęto tu następujące długości wiązań: C-C: 1.530 Å, C=C: 1.330 Å, C=O: 1.222 Å, N-H: 0.890 Å oraz C-N: 1.380 Å. Wiązania C-H, C-O oraz O-H wzięto ze struktury krystalograficznej 2,2'-bis-(6-metylo-3-pirydynolu) [35]. Następnie dokonano optymalizacji kątów między wiązaniami

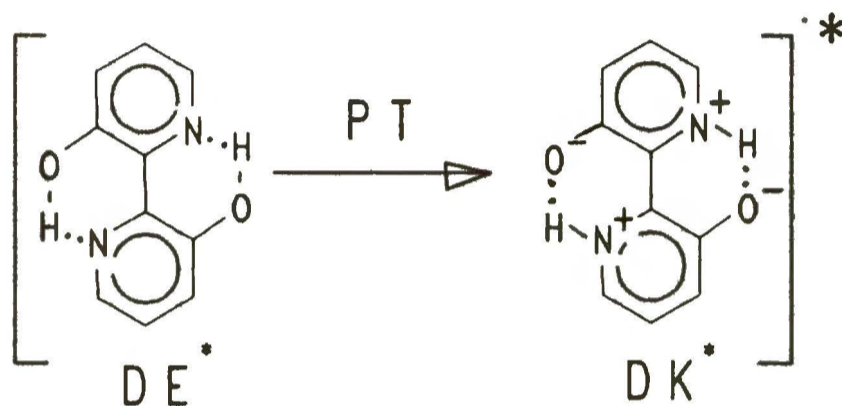
za pomocą programu MNDO [36]. Dla struktury o zasymulowanej według powyższego opisu geometrii wykonano obliczenia metodą INDO/S.

Ze względu na dużą popularność w literaturze hamiltonianu AM1 wykonano również przy jego użyciu obliczenia wielkości opisujących cząsteczkę, takich jak: moment dipolowy czy polaryzowalność. Założono wtedy płaską strukturę bipirydylo-dioli. Otrzymane w ten sposób wartości porównano z wynikami otrzymanymi za pomocą PM3.

IV. Fotofizyka stanów singletowych bipyrydylo-dioli

1. Wprowadzenie

Jednym z najważniejszych pytań w badaniach własności stanów singletowych $BP(OH)_2$ jest określenie struktury produktu otrzymanego na drodze fotoindukowanej reakcji przeniesienia protonu w stanie S_1 . W opublikowanych wcześniej pracach opisujących tę cząsteczkę [7,8] zasugerowano, że produkt reakcji przeniesienia protonu ma strukturę symetryczną, tzn. zachodzi według schematu pokazanego na rysunku 12. Brak było jednak doświadczalnego potwierdzenia tej hipotezy.

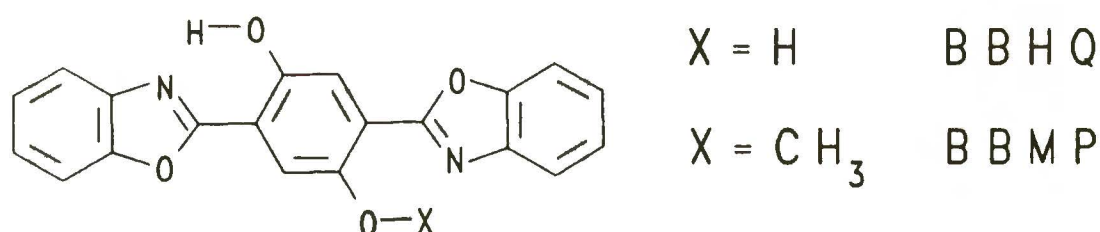


Rys.12. Reakcja przeniesienia dwóch protonów w stanie S_1 cząsteczki $BP(OH)_2$. DE^* oznacza formę pierwotną (dienolową), DK^* - fototautomeryczną (diketonową), PT - reakcję przeniesienia protonu.

Z obliczeń przeprowadzonych przez Bulsą metodą INDO/S [7,8] dla geometrii cząsteczki, którą skonstruowano na podstawie danych krystalograficznych podobnego układu [35], można sądzić, że zasadniczą różnicą między hipotetycznymi produktami reakcji przeniesienia jednego lub dwóch protonów jest moment dipolowy molekuly. W obu przypadkach (przeniesienia zarówno jednego, jak i dwóch protonów) produkt reakcji powinien być cząsteczką o koplanarnych pierścieniach. Dla geometrii, w której symulowano przeniesienie jednego protonu, obliczony moment dipolowy wynosił około 3 D, druga forma jest niepolarna. Na podstawie pomiarów przeprowadzonych techniką solwatochromową stwierdzono, że położenia spektralne maksimum absorpcji i emisji $BP(OH)_2$ są niezależne od polarności rozpuszczalnika. Do obliczenia momentu dipolowego wzbudzonego stanu fluoryzującego, przy zastosowaniu klasycznych równań tej metody, niezbędna jest znajomość jego wielkości w stanie podstawowym, gdyż z przesunięć spektralnych można jedynie wyznaczyć różnicę momentów dipolowych w stanach wzbudzonym i podstawowym. Ponieważ obiektem badań jest produkt reakcji przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym, który nie ma trwałego odpowiednika w stanie S_0 , zastosowanie metody

solwatochromowej nie daje możliwości oszacowania momentu dipolowego stanu fluoryzującego.

Inną metodą określenia własności badanego obiektu jest porównanie go ze związkiem modelowym, w którym grupy funkcyjne podejrzane o kreowanie pewnych własności zostały zastąpione przez podstawienie chemiczne innymi, neutralnymi z punktu widzenia badanego zjawiska atomami lub grupami atomów. Przykładem takiego sposobu badania własności produktu reakcji przeniesienia protonu jest porównanie widm 2,5-bis-(hydroksybenzoksazolo)-hydrochinonu (BBHQ) oraz jego monometylowanej pochodnej (BBMP), w której jeden z atomów wodoru w grupach O–H podstawiono grupą metylową [37]. Struktury obu cząsteczek pokazano na rysunku 13. Na podstawie podobieństwa widm fluorescencji obu cząsteczek stwierdzono, że BBHQ ulega reakcji przeniesienia jednego protonu. W przypadku BP(OH)₂ modyfikacja polegająca na zablokowaniu jednego z centrów reakcji prowadzi jednak do tak dużej zmiany własności cząsteczki, że trudno jest na tej podstawie wnioskować na temat reakcji przeniesienia protonu zachodzącej w bipyrydylo-diolu. Przykładem może być [2,2'-bipyrydylo]-3-ol (BPOH), którego własności spektroskopowe zostały wcześniej opublikowane [8]. Usunięcie jednego z wiązań wodorowych (w stosunku do BP(OH)₂) prowadzi do zmniejszenia sztywności cząsteczki, co w zasadniczy sposób zmienia jej własności fotofizyczne, np. zwiększa udział dezaktywacji stanu wzbudzonego poprzez drgania torsyjne pierścieni [12]. Widocznym tego efektem jest spadek wydajności kwantowej luminescencji BPOH w stosunku do BP(OH)₂ o



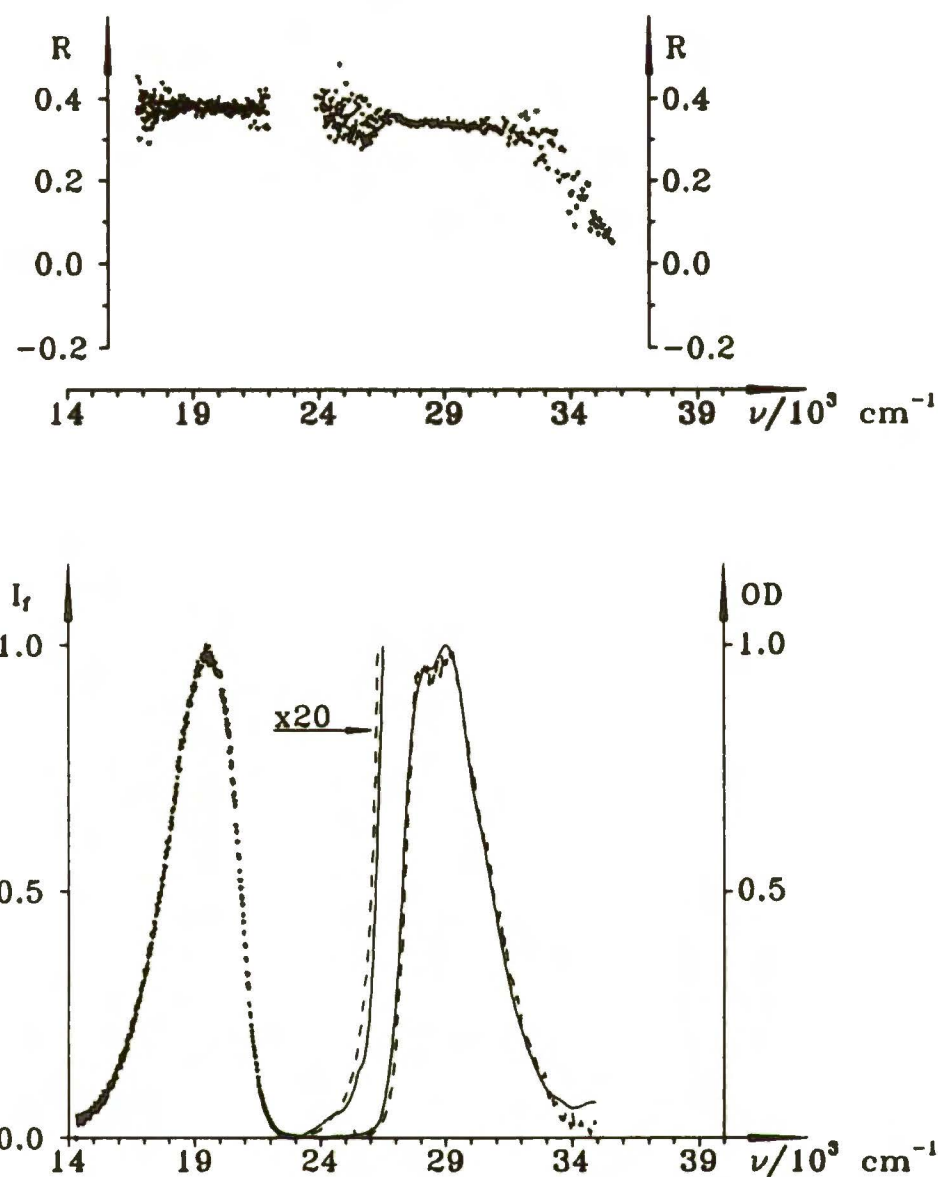
Rys.13. Wzory strukturalne BBHQ oraz BBMP.

dwa rzędy wielkości (z 3×10^{-1} do około 10^{-3}) [8].

W celu uniknięcia dużych zmian własności cząsteczki otrzymywanych w przypadku wyeliminowania jednego z mostków $-O-H \cdots N \leftarrow$ zdecydowano się zbadać molekuly, których geometrię zaburzone delikatnie za pomocą podstawienia grupą metylową atomu wodoru w pierścieniu pirydynowym w pozycji 5. Wzory strukturalne badanych związków pokazano w rozdziale III. Własności stanów singletowych molekuł 5-metylo-[2,2'-bipyrydylo]-3,3'-diolu (MeBP(OH)₂) oraz 5,5'-dimetylo-[2,2'-bipyrydylo]-3,3'-diolu (Me₂BP(OH)₂) zbadano przy użyciu standartowej spektroskopii absorpcyjnej oraz emisyjnej, w tym metody solwatochromowej, jak również przeprowadzono pomiar momentu dipolowego stanu fluoryzującego techniką elektrooptyczną, która nie wymaga jego znajomości w stanie podstawowym.

2. Własności fotofizyczne metylowych pochodnych BP(OH)₂

Na rysunku 14 pokazano widma absorpcji, fluorescencji oraz widmo jej

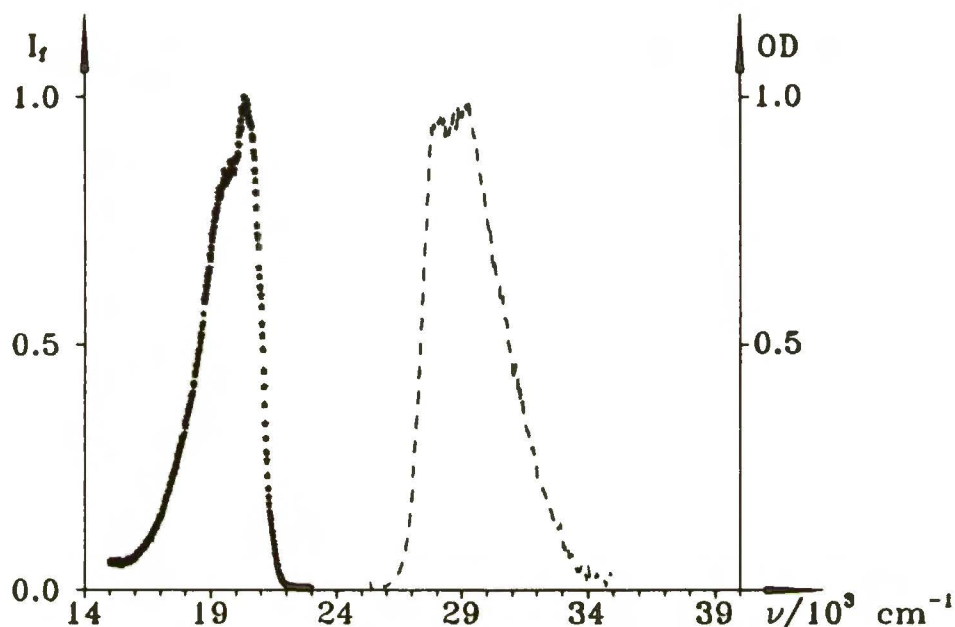


Rys.14. Absorpcja (linia ciągła), fluorescencja (punkty, $\tilde{\nu}_{exc.} = 28000 \text{ cm}^{-1}$) oraz jej widmo wzbudzenia (linia przerywana, $\tilde{\nu}_{obs.} = 20000 \text{ cm}^{-1}$) cząsteczki MeBP(OH)₂ w 3-metylopentanie w temperaturze pokojowej. Oznaczenia: I_f - natężenie fluorescencji, OD - gęstość optyczna (obie wielkości w jednostkach względnych). Na dolnej części rysunku naniesiono również niskoenergetyczny "ogon". Górna część rysunku pokazuje anizotropie (R) widm: fluorescencji oraz jej widma wzbudzenia. Stężenie roztworu wynosi około $5 \times 10^{-6} \text{ M}$.

wzbudzenia zmierzone dla MeBP(OH)₂ w rozpuszczaniku niepolarnym w temperaturze pokojowej. Naniesiono tu również anizotropie emisji i jej widma wzbudzenia zmierzone w tym samym środowisku w temperaturze ciekłego azotu. Analogiczne widma otrzymane dla BP(OH)₂ oraz Me₂BP(OH)₂ dają identyczny obraz. Widma absorpcji i luminescencji tworzą obłe, pozbawione struktury oscylacyjnej pasma. Pomiar widmowe wykonane dla tych związków w temperaturze ciekłego azotu wykazują również brak struktury. Widmo wzbudzenia fluorescencji pokrywa się z najniższym pasmem absorpcji. Każdy ze związków z rodziny bipyrydylo-dioli charakteryzuje się

również anomalnie dużym, sięgającym 10000 cm^{-1} przesunięciem Stokesa. Uwagę zwraca także wysoka, prawie teoretyczna anizotropia obserwowana dla luminescencji oraz jej widma wzbudzenia, własność zaskakująca w cząsteczce ulegającej reakcji fotochemicznej. Kolejną cechą charakterystyczną fotofizyki bipyrydylo-dioli jest brak ostrego przejścia 0–0 w absorpcji. Można natomiast zaobserwować ciągnący się do około 23500 cm^{-1} "ogon". Anizotropia widma wzbudzenia fluorescencji jest stała i prawie teoretyczna również w tym niskoenergetycznym fragmencie pasma.

Nie zaobserwowano również śladów innej niż fototautomeryczna emisji w



Rys. 15. Fluorescencja ($\tilde{\nu}_{exc.} = 28000\text{ cm}^{-1}$) oraz jej widmo wzbudzenia ($\tilde{\nu}_{obs.} = 20000\text{ cm}^{-1}$) cząsteczki MeBP(OH)_2 zmierzone w 3-metylopentanie w temperaturze 10 K. Koncentracja roztworu około $5 \times 10^{-6}\text{ M}$.

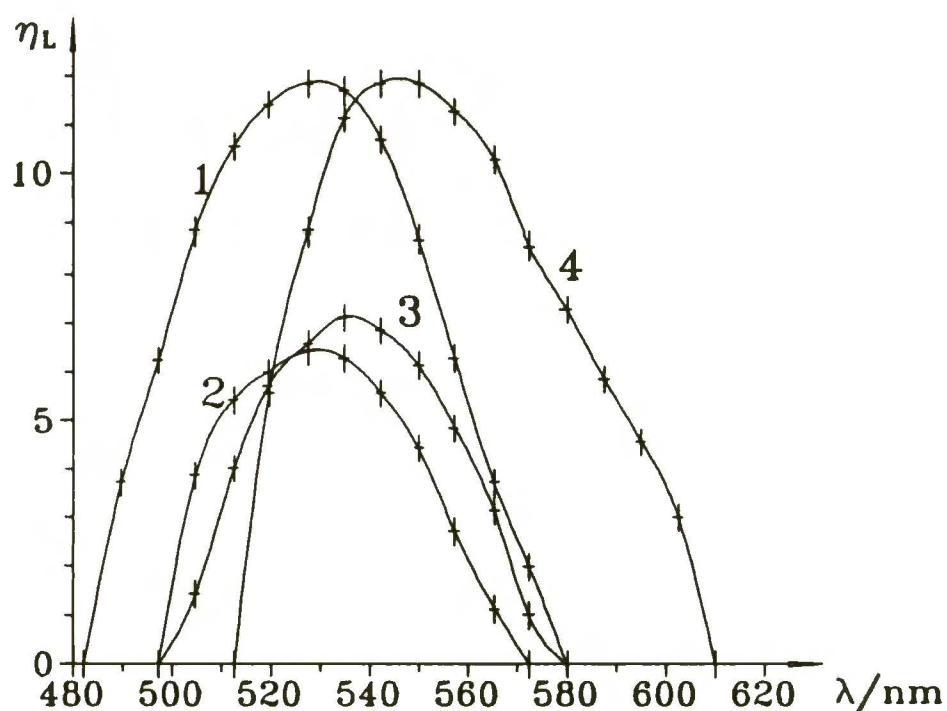
całym dostępnym zakresie temperatur, tj. od pokojowej do około 10 K. Przeprowadzone, dla wszystkich trzech bipyrydylo-dioli, w temperaturze 10 K, pomiary widma wzbudzenia fluorescencji nie wykazują występowania cząsteczek w stanie podstawowym formy tautomerycznej. Ponadto nie zaobserwowano w najniższych temperaturach istotnych zmian w kształtach widm luminescencji oraz jej widm wzbudzenia. Oba pasma są również pozbawione struktury oscylacyjnej i przypominają widma otrzymane w temperaturze pokojowej. Na rysunku 15 pokazano fluorescencję oraz jej widmo wzbudzenia $\text{Me}_2\text{BP(OH)}_2$ zmierzone w temperaturze 10 K.

Podobieństwo między BP(OH)_2 oraz jego metylowymi pochodnymi widać również z porównania wydajności kwantowych i czasów życia fluorescencji, które zestawiono w tabelce 1. Wydajność kwantowa emisji wynosi w temperaturze pokojowej około 0.3 i rośnie wraz z obniżeniem temperatury do 100 K do wartości około 0.7. Analogicznie czas zaniku fluorescencji zmienia się od około 3 ns do 5 ns.

Tabela 1. Czasy życia (τ_f) oraz wydajności kwantowe (η_f) fluorescencji bipirydylo-diolu w 3-metylopentanie w temperaturze pokojowej.

Związek	τ_f [ns]	η_f roztwór nasycony powietrzem	η_f roztwór po usunięciu powietrza
BP(OH) ₂	3.2±0.2	0.32±0.03	–
MeBP(OH) ₂	2.6±0.3	0.32±0.03	0.37±0.03
Me ₂ BP(OH) ₂	2.5±0.3	0.27±0.03	0.30±0.03

Drobne różnice pomiędzy poszczególnymi bipirydylo-diolami zaobserwowano podczas badania tych związków jako barwników laserujących. Na rysunku 16 pokazano wydajność laserowania zmierzona za pomocą układu przedstawionego w rozdziale III. W rozpuszczalnikach niepolarnych, takich jak heksan, metylowe pochodne wykazują zdolność do laserowania z trochę mniejszą wydajnością niż BP(OH)₂. Natomiast w alkoholach akcja laserowa otrzymana z każdego bipirydylo-diolu była bardzo słaba, dlatego nie uwzględniono jej na rysunku. Na rysunku 16 zaznaczono również dla porównania wydajność laserowania Kumaryny 153 zmierzoną



Rys. 16. Wydajność laserowania: (1) - BP(OH)₂, (2) - MeBP(OH)₂, (3) - Me₂BP(OH)₂ w cykloheksanie; (4) - kumaryny 153 w alkoholu etylowym.

tym samym układem.

Ponieważ moment dipolowy badanych cząsteczek jest bardzo ważnym parametrem charakteryzującym strukturę produktu reakcji przeniesienia protonu, zostaną w tej pracy krótko opisane różne metody pomiaru momentów dipolowych cząsteczek wzbudzonych. Jako pierwsza będzie naszkicowana teoria pomiarów solwatochromowych. Obszerniejszą dyskusję efektów rozpuszczalnikowych można znaleźć w literaturze [38]. Cząsteczka związku w roztworze znajduje się w polu elektrycznym wytwarzanym przez rozpuszczalnik. Hamiltonian oddziaływania molekuly obdarzonej momentem dipolowym μ z polem elektrycznym rozpuszczalnika E dany jest wzorem:

$$H_E = \mu E \quad (IV.1)$$

Przyjmuje się, że to oddziaływanie nie zmienia położenia jąder atomów wchodzących w skład cząsteczki, oraz że można je traktować jako zaburzenie. Korzystając z rachunku zaburzeń można energię cząsteczki rozpuszczonej będącej w stanie zrównoważonym "m", w którym moment dipolowy μ jest równoległy do pola elektrycznego, opisać wzorem:

$$w_m = w_m^0 - \langle m | \mu | m \rangle E_m - 1/2 \langle m | \alpha | m \rangle E_m^2 \quad (IV.2)$$

gdzie w_m^0 jest energią cząsteczki w próżni, drugi człon równania (IV.2) opisuje energię związaną z oddziaływaniem trwałego momentu dipolowego μ , zaś trzeci, indukowanego momentu dipolowego z polem elektrycznym E_m . Indukowany moment dipolowy jest opisywany za pomocą średniej polaryzowalności α cząsteczki w stanie "m". Korzystając z teorii Onsagera oraz z następujących założeń:

1. podziału pola reakcji na części: orientującą, która nie zmienia się przy przejściu elektronowym, oraz indukcyjną, która za nim nadąża,
2. emisja zachodzi ze zrównoważonego stanu wzbudzonego do stanu Francka-Condon w stanie podstawowym,
3. polaryzowalność cząsteczki jest uśredniona po stanach, między którymi zachodzi przejście elektronowe,

można wyprowadzić następujący wzór na różnicę położenia maksimów absorpcji i fluorescencji:

$$\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_E = m_1 f(\epsilon, n, A) + \text{const.} \quad (IV.3),$$

gdzie m_1 jest współczynnikiem zależnym od kwadratu różnicy momentów dipolowych μ_e i μ_g stanów pomiędzy którymi zachodzi przejście, oraz iloczynu pól a , b , c wnętrza Onsagera (h oznacza stałą Plancka, c_0 prędkość światła w próżni) i wyraża się wzorem:

$$m_1 = 2(\mu_e - \mu_g)^2 / (abhc_0) \quad (IV.4),$$

$f(\epsilon, n, A)$ funkcją zależną od stałej dielektrycznej rozpuszczalnika ϵ , jego współczynnika załamania światła n , funkcji wielkości i kształtu wnęki Onsagera A oraz polaryzowalności cząsteczki jako parametru. Jeżeli momenty dipolowe stanów podstawowego (indeks g) oraz wzbudzonego (indeks e) są równoległe, to znając μ_g można ze współczynnika m_1 obliczyć μ_e .

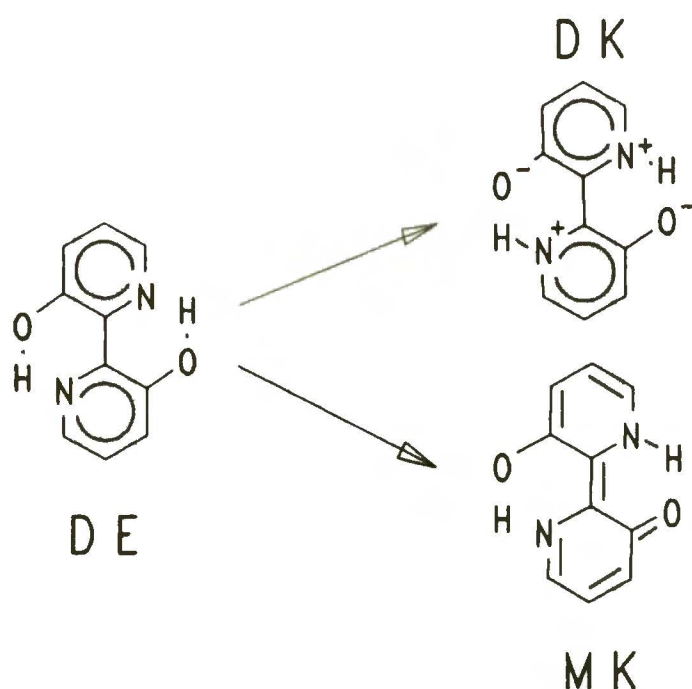
W tabelce 2 przedstawiono położenia maksimum pasm absorpcji i fluorescencji zmierzone w rozpuszczalnikach o różnej polarności: od 3-metylopentanu o stałej dielektrycznej równej 1.8 do acetonitrylu, dla którego $\epsilon=37.5$. Dane zamieszczone w tabelce pokazują stałe położenie maksimum pasm emisji formy tautomerycznej i absorpcji formy pierwotnej z dokładnością do 200 cm^{-1} . Należy stąd wnosić, że moment dipolowy nie ulega zmianie przy żadnym z wyżej wymienionych przejść elektronowych. Ze względu na zachodzącą w stanie S_1 fotoindukowaną reakcję przeniesienia protonu nie można na podstawie tych danych obliczyć momentu dipolowego w stanie wzbudzonym formy tautomerycznej bez dodatkowych założeń.

Tabela 2. Położenia spektralne maksimum absorpcji i fluorescencji MeBP(OH)_2 oraz $\text{Me}_2\text{BP(OH)}_2$ w zależności od stałej dielektrycznej rozpuszczalnika (ϵ).

Rozpuszczalnik	ϵ	Położenie spektralne maksimum [cm^{-1}]			
		MeBP(OH)_2		$\text{Me}_2\text{BP(OH)}_2$	
		Absorpcja	Emisja	Absorpcja	Emisja
3-metylopentan	1.895	29060	19850	29060	19860
heptan	1.924	29020	19810	29000	19860
czterochlorek węgla	2.238	28900	19780	28880	19860
tetrahydrofuran	7.580	29020	19690	28980	19780
dwuchloro etan	8.930	29100	19880	29060	20060
acetonitryl	37.500	29260	19690	29200	19720

3. Obliczenia kwantowo-chemiczne

Optymalizację geometrii bipirydylo-diolu przeprowadzono za pomocą programu MOPAC 5.0, który scharakteryzowano w rozdziale III. Koplanarność pierścieni tworzących szkielet molekuly wynika z występowania w niej dwóch wiązań wodorowych, które je spinają za pomocą mostków $-O-H\cdots N\leftarrow$. Otrzymaną w ten sposób geometrię użyto do obliczeń spektroskopowych wykonanych metodą INDO/S. Przed omówieniem wyników obliczeń należy dodać, że część z nich, np. momenty dipolowe lub polaryzowalności, będzie szczegółowo dyskutowana razem z odpowiednimi danymi doświadczalnymi. Rysunek 17 ukazuje dwie reakcje przeniesienia



Rys. 17. Dwie teoretycznie możliwe reakcje przeniesienia protonu w $BP(OH)_2$. DE oznacza formę dienolową, MK - monoketonową, a DK - diketonową.

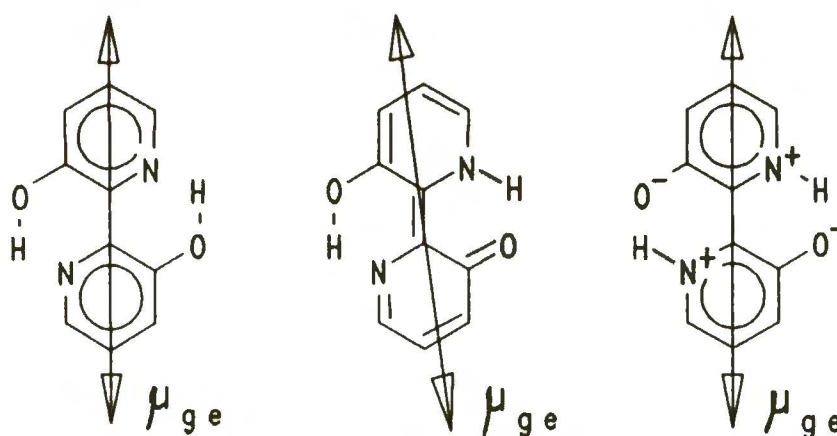
protonu, które mogą zachodzić w bipirydylo-diolach. Wyniki obliczeń przeprowadzonych dla wszystkich cząsteczek zestawiono w tabelce 3.

Energie przejść liczone dla form pierwotnych molekuł pokazują dobrą zgodność z doświadczeniem. W przypadku form fototautomerycznych leżą one 1500 cm^{-1} do 2000 cm^{-1} powyżej maksimum fluorescencji, co należy również uznać za zadowalającą zgodność. Dotyczy to hipotetycznych, przedstawionych na rysunku 17 form tautomerycznych, które odpowiadają przeniesieniu jednego lub dwóch protonów. Ponadto należy zauważyć, że momenty przejść obliczone metodą INDO/S zarówno dla formy pierwotnej DE jak również dla form tautomerycznych: MK i DK są prawie równoległe do wiązania łączącego pierścienie pirydynowe. Tłumaczy to wysoką anizotropię obserwowaną przy pomiarach luminescencyjnych. Z tabelki 3 wynika również, że momenty przejść $S_0 \rightarrow S_n(\pi, \pi^*)$ (dla $n=1,2$) mają duże wartości dla wszystkich rozważanych form. Przykłady obliczonego dla różnych form tej

Tabela 3. Obliczone metodą INDO/S energie oraz momenty przejść $S_0 \rightarrow S_n(\pi, \pi^*)$ bipyrydylo-dioli. Oznaczenia: DE - forma pierwotna, MK - monoketonowa, DK - diketonowa. Dla MeBP(OH)₂ MK-1 i MK-2 oznaczają dwie nierównocenne formy MK. Energie przejść do stanów (n, π^*) zostały pominięte, gdyż użyta metoda nie reprodukuje ich dokładnie.

Związek	Forma tautomeryczna	Przejście	Energia przejścia [cm ⁻¹]	Moment przejścia [D]
BP(OH) ₂	DE	$S_0 \rightarrow S_1$	29100	6.27
	MK	$S_0 \rightarrow S_2$	23300	7.81
	DK	$S_0 \rightarrow S_1$	20800	7.50
MeBP(OH) ₂	DE	$S_0 \rightarrow S_1$	28900	6.36
	MK-1	$S_0 \rightarrow S_2$	23700	7.75
	MK-2	$S_0 \rightarrow S_2$	23200	7.80
	DK	$S_0 \rightarrow S_1$	20800	7.53
Me ₂ BP(OH) ₂	DE	$S_0 \rightarrow S_1$	28700	6.43
	MK	$S_0 \rightarrow S_1$	23400	7.80
	DK	$S_0 \rightarrow S_1$	20700	7.39

samej cząsteczki położenia wektora momentu przejścia μ_{ge} pokazano na rysunku 18.

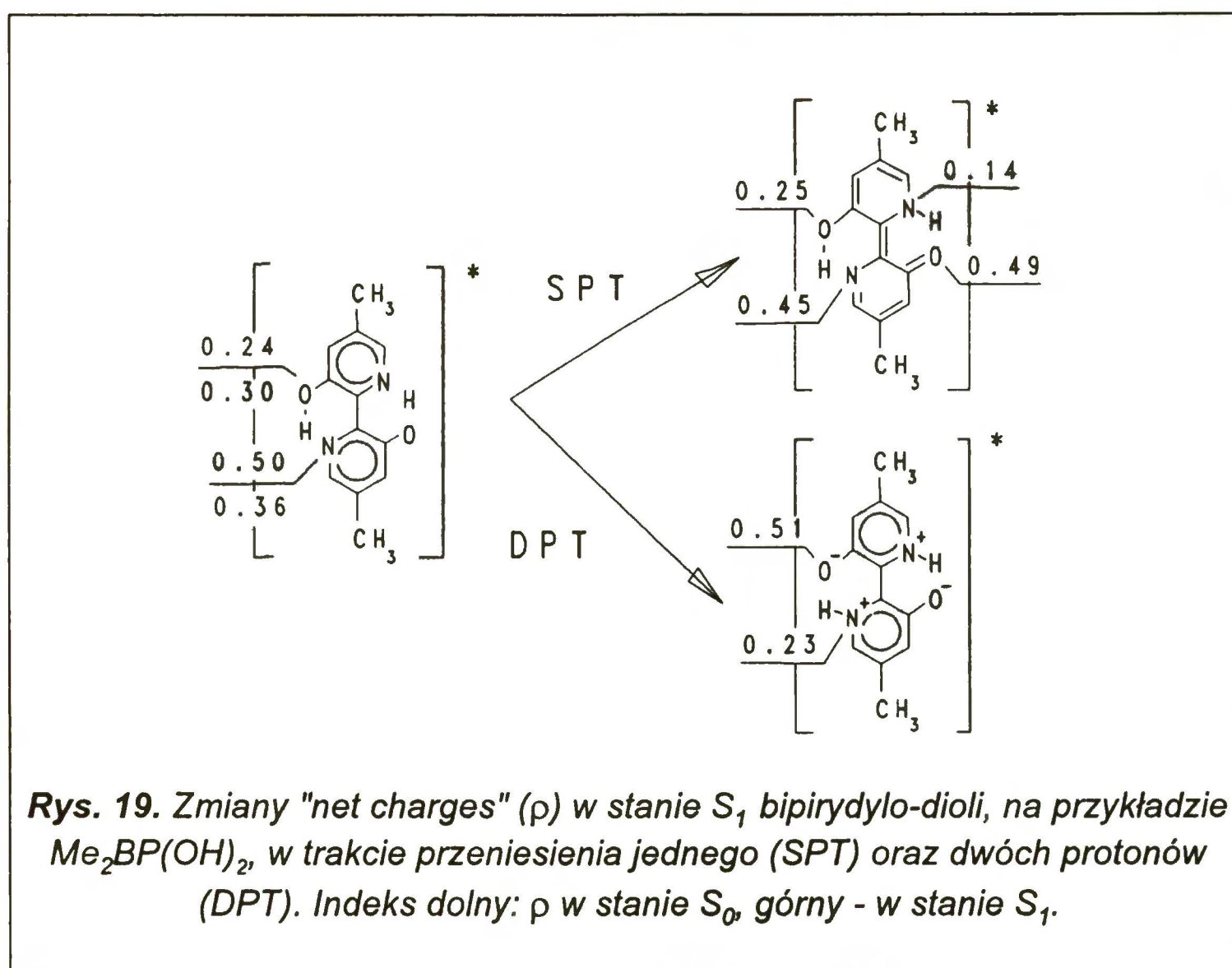


Rys.18. Obliczone metodą INDO/S kierunki momentów przejść w bipyrydylo-diolach na przykładzie BP(OH)₂.

Przytoczone powyżej wyniki obliczeń nie dają żadnej wskazówki odnośnie możliwości rozróżnienia przy pomocy standartowych pomiarów spektroskopowych, z jakim produktem reakcji przeniesienia protonu mamy do czynienia w przypadku bipyrydylo-dioli. Obie hipotetyczne formy tautomeryczne mogą w zasadzie charakteryzować się dużą wydajnością

kwantową fluorescencji, o czym świadczy podobna siła oscylatora, oraz wysoką anizotropią, gdyż kierunek wektora momentu przejścia w obu przypadkach jest podobny. Także obliczone energie przejść $S_0 \rightarrow S_n(\pi, \pi^*)$ w obu formach tautomerycznych są w granicach dokładności metody INDO/S, równe. Należy tu również podkreślić, że zaburzenie geometrii, które wprowadza podstawienie atomu wodoru grupą metylową w pozycji 5 w pierścieniu nie ma istotnego wpływu na wyniki obliczeń.

Pewnych sugestii na temat struktury produktu reakcji przeniesienia protonu w bipyrydylo-diolach dostarcza analiza ładunków netto ("net charges") na atomach azotu i tlenu. Rysunek 19 przedstawia zmiany tego parametru w cząsteczce $\text{Me}_2\text{BP}(\text{OH})_2$ pod wpływem wzbudzenia, a następnie obu możliwych reakcji przeniesienia protonu. Widoczny jest wzrost gęstości ładunku ujemnego na atomie azotu oraz jej spadek na atomie tlenu pod wpływem wzbudzenia elektronowego. Następnie przeniesienie protonu w



stanie wzbudzonym zachodzące wzdłuż wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego powoduje wzrost ładunku ujemnego na pierwszym z nich i spadek na drugim. W przypadku symulacji reakcji przeniesienia jednego protonu stwierdzono, że zmiany ładunków w obu centrach reakcji są wzajemnie niezależne, gdyż przeniesienie protonu po jednej stronie cząsteczki nie wywołało istotnych zmian "net charges" po stronie drugiej, tak więc centrum, które nie uległo reakcji przeniesienia protonu nadal zachowuje gotowość do niej. Spostrzeżenie to można traktować jako sugestię na rzecz symetryczności produktu reakcji przeniesienia protonu w bipyrydylo-diolach.

Ponadto należy dodać brak wpływu grupy metylowej na wyniki obliczeń. "Ładunki netto" obliczone dla MeBP(OH)₂ na atomach azotu i tlenu w pierścieniu z dołączoną grupą metylową są równe wartościom otrzymanym dla tych samych atomów w drugim pierścieniu. Ponadto porównanie wyników obliczeń otrzymanych dla cząsteczek BP(OH)₂, MeBP(OH)₂ oraz Me₂BP(OH)₂ nie wykazuje różnic pomiędzy poszczególnymi molekułami.

Tabela 4. Obliczone metodą INDO/S momenty dipolowe stanów elektronowych S_0 oraz $S_n(\pi, \pi^*)$. Oznaczenia DE, MK i DK, patrz tabela 3.

Związek	Forma tautomeryczna	Stan elektronowy	Moment dipolowy [D]
BP(OH) ₂	DE	S ₀	0.01
		S ₁	0.01
	MK	S ₀	2.19
		S₂	4.29
	DK	S ₀	0.01
		S ₁	0.02
MeBP(OH) ₂	DE	S ₀	0.45
		S ₁	0.61
	MK-1	S ₀	2.69
		S₂	3.95
	MK-2	S ₀	1.86
		S₂	4.89
	DK	S ₀	0.44
		S ₁	0.41
Me ₂ BP(OH) ₂	DE	S ₀	0.11
		S ₁	0.14
	MK	S ₀	2.31
		S₁	4.47
	DK	S ₀	0.11
		S ₁	0.11

W tabelce 4 zestawiono momenty dipolowe bipyrydylo-dioli obliczone metodą INDO/S w stanach S₀ oraz S₁ dla formy pierwotnej oraz form tautomerycznych wszystkich cząsteczek. W przypadku cząsteczki z jedną grupą metylową moment dipolowy form symetrycznych wynosi około 0.5 D. Formy niesymetryczne - odpowiadające przeniesieniu jednego protonu

powinny mieć moment dipolowy zawarty w granicach 3 D + 5 D. Ponieważ krótki czas życia stanu podstawowego formy tautomerycznej bipyrydylo-dioli uniemożliwia określenie jego momentu dipolowego za pomocą metody przenikalności dielektrycznej roztworu, jedynie bezpośredni pomiar tej wielkości w stanie fluoryzującym może rozstrzygnąć, jaką strukturę ma wzbudzony produkt reakcji fototautomeryzacji.

4. Badania bipyrydylo-dioli metodami elektrooptycznymi

Bipyrydylo-diole badano za pomocą metod elektrooptycznych: emisyjnej i absorpcyjnej. Pierwsza z wyżej wymienionych technik doświadczalnych posłużyła do wyznaczenia momentu dipolowego produktu reakcji przeniesienia protonu, druga do obserwacji stanu wzbudzonego formy pierwotnej. Należy tu podkreślić, że stan S_1 formy enolowej żyje nie dłużej niż 2 ps [10], co czyni go niedostępnym dla wielu spektroskopowych technik doświadczalnych. Ponieważ pewne dane otrzymane z pomiarów w absorpcji wykorzystano przy wyznaczeniu momentu dipolowego formy fluoryzującej, wyniki elektrooptycznych pomiarów absorpcyjnych będą prezentowane jako pierwsze. Przed omówieniem danych otrzymanych dla $BP(OH)_2$ i jego pochodnych zostaną zreferowane sposoby obróbki mierzonych widm prowadzące do otrzymania wielkości takich jak moment dipolowy, czy polaryzowalność.

4.1. Elektrooptyczne pomiary absorpcyjne

Obszerną dyskusję teorii opisującej oddziaływanie cząsteczek z polem elektrycznym, a w szczególności wpływ pola na własności przejść elektronowych można znaleźć w pracach Liptaya i współpracowników [38,39]. Krótki jej opis przytoczony w tej pracy ma na celu pokazanie sposobu otrzymywania z mierzonych widm wielkości mikroskopowych opisujących własności badanej cząsteczki. Zastosowana konwencja prezentacji równań elektrooptycznych jest identyczna z używaną w nowszych pracach grupy mogunckiej [40].

W celu opisanie zależności współczynnika ekstynkcji κ od zewnętrznego pola elektrycznego, E_a , wprowadza się funkcję $L=L(\chi, \tilde{\nu})$ wyrażoną wzorem:

$$L(\chi, \tilde{\nu}) = (\kappa^E(\chi, \tilde{\nu}) - \kappa(\tilde{\nu})) / \kappa(\tilde{\nu}) E_a^2 \quad (IV.5)$$

gdzie χ jest kątem pomiędzy wektorami pól elektrycznych: zewnętrznego - E_a oraz absorbowanej fali elektromagnetycznej, $\tilde{\nu}$ jest liczbą falową, a górny indeks "E" oznacza absorpcję w obecności zewnętrznego pola elektrycznego. Dla jednorodnego elektrooptycznie przejścia elektronowego oraz jednorodnego zewnętrznego pola elektrycznego, funkcję L można przedstawić w postaci:

$$L = D r + (1/6) E s + F r t + G s t + H r u + I s u \quad (\text{IV.6}),$$

gdzie r oraz s są funkcjami kąta χ wyrażanymi wzorami:

$$r \equiv r(\chi) = (2 - \cos^2\chi / 5) \quad (\text{IV.7}),$$

$$s \equiv s(\chi) = (3 \cos^2\chi - 1) / 5 \quad (\text{IV.8}).$$

Funkcje t oraz u zależne od liczby falowej $\tilde{\nu}$, otrzymuje się przez numeryczne różniczkowanie ilorazu $\kappa/\tilde{\nu}$:

$$t \equiv t(\tilde{\nu}) = (1/hc_0) (\kappa/\tilde{\nu})^{-1} d/d\tilde{\nu}(\kappa/\tilde{\nu}) \quad (\text{IV.9}),$$

$$s \equiv s(\tilde{\nu}) = (1/h^2c_0^2) (\kappa/\tilde{\nu})^{-1} d^2/d\tilde{\nu}^2(\kappa/\tilde{\nu}) \quad (\text{IV.10}).$$

Współczynniki D , E , F , G , H oraz I opisują zależności między własnościami elektrooptycznymi (np. momentem dipolowym, polaryzowalnością) cząsteczki w roztworze a funkcją L . Wyrażają się one wzorami:

$$D = (1/kT) R_1^T \mu + S_1 \quad (\text{IV.11}),$$

$$E = (1/k^2T^2)[3(m^T \mu)^2 - \mu^2] + (1/kT)[3(m^T \alpha m) - \text{Tr}(\alpha)] + (3/kT)R_2^T \mu + 3S_2 \quad (\text{IV.12}),$$

$$F = (1/kT) \mu^T \Delta \mu + (1/2) \text{Tr}(\Delta \alpha) + R_1^T \Delta \mu \quad (\text{IV.13}),$$

$$G = (1/kT) (m^T \mu) (m^T \Delta \mu) + (1/2)m^T \Delta \alpha m + (1/2) R_2^T \Delta \mu \quad (\text{IV.14}),$$

$$H = (\Delta \mu)^2 \quad (\text{IV.15}),$$

$$I = (m^T \Delta \mu)^2 \quad (\text{IV.16}),$$

gdzie k oznacza stałą Boltzmana, T temperaturę, m wektor jednostkowy równoległy do wektora momentu przejścia; μ oraz α oznaczają odpowiednio moment dipolowy oraz tensor polaryzowalności cząsteczki w stanie podstawowym. Symbole $\Delta \mu$ i $\Delta \alpha$ opisują zmiany wielkości μ oraz α pod wpływem wzbudzenia elektronowego. Skalary S_1 i S_2 oraz wektory R_1 i R_2 opisują wpływ zewnętrznego pola elektrycznego na wektor momentu przejścia. Wielkości te są na ogół małe i dlatego mogą być pominięte. Dokładną dyskusję tych wielkości można znaleźć w literaturze [41].

Wielkości występujące w równaniach (IV.11) do (IV.16) opisują cząsteczkę oddziaływującą z rozpuszczalnikiem. Na gruncie modelu Onsagera [39], w którym cząsteczka zajmuje elipsoidalną wnękę w ośrodku ciągłym o stałej dielektrycznej ϵ_r i współczynniku załamania światła n , można wartości momentu dipolowego oraz polaryzowalności otrzymane dla

molekuły w rozpuszczalniku, przeliczyć na wielkości opisujące cząsteczkę swobodną. Jeżeli oznaczyć przez μ_g i α_g moment dipolowy i polaryzowalność w stanie podstawowym oraz przez μ_a i α_a analogiczne wielkości w stanie wzbudzonym, (indeks "a" został w tym przypadku użyty zamiast "e" w celu zachowania zgodności z oznaczeniami tradycyjnie używanymi w pracach Liptaya i współpracowników) to wzory opisujące oddziaływanie molekuły z rozpuszczalnikiem można zapisać w postaci:

$$\mu = f_0 (1 - f \alpha_g)^{-1} \mu_g \quad (\text{IV.17}),$$

$$\alpha = f_0^2 (1 - f \alpha_g)^{-1} \alpha_g \quad (\text{IV.18}),$$

$$\Delta\mu = f_0 (1 - f' \alpha_a)^{-1} (1 - f \alpha_g)^{-1} (1 - f' \alpha_g) (\mu_a - \mu_g) + f_0^{-1} f \Delta\alpha \mu_g \quad (\text{IV.19}),$$

$$\Delta\alpha = f_0^2 (1 - f' \alpha_a)^{-1} (1 - f \alpha_g)^{-2} (1 - f' \alpha_g) (\alpha_a - \alpha_g) \quad (\text{IV.20}).$$

Tensory f , f' oraz f_0 można znaleźć w literaturze i dlatego równania łączące ich wartości z parametrami rozpuszczalnika i wnęki Onsagera nie będą tu podane.

W równaniach opisujących własności substancji w zależności od parametrów rozpuszczalnika przyjęto, zgodnie z konwencją grupy mogunckiej, oznaczać indeksem "1" wielkości określające czysty rozpuszczalnik, indeksem "2" - badaną substancję.

Pomiary elektrooptyczne uzupełnia się dodatkowymi wielkościami opisującymi stan podstawowy: wartościami momentu dipolowego oraz śladu tensora polaryzowalności. Wielkości te otrzymuje się z pomiarów przenikalności dielektrycznej ϵ_r , współczynnika załamania światła n oraz gęstości roztworu ρ . Pomiary wyżej wymienionych wielkości wykonuje się dla roztworów o różnych stężeniach, a następnie rozwija się równania wyrażające zależność parametrów ϵ_r , n , ρ roztworu od tych samych parametrów rozpuszczalnika w funkcji ilorazu mas: związku do rozpuszczalnika - w_2 . Ucinając rozwinięcie na liniowym wyrazie znajduje się parcjalne wielkości molowe V_2^* , Z_2^* i $Z_2'^*$ poprzez dopasowanie linii prostej do punktów doświadczalnych. Równania, które służą do obliczenia wielkości molowych mają natępującą postać:

$$1/\rho = 1/\rho^* + [V_2^*/M_2 - 1/\rho^*] w_2 + \dots \quad (\text{IV.21}),$$

$$(\epsilon_r - 1)/\rho = (\epsilon_r^* - 1)/\rho^* + [Z_2^*/M_2 - (\epsilon_r^* - 1)/\rho^*] w_2 + \dots \quad (\text{IV.22}),$$

$$(n^2 - 1)/\rho = (n^{*2} - 1)/\rho^* + [Z_2'^*/M_2 - (n^{*2} - 1)/\rho^*] w_2 + \dots \quad (\text{IV.23}),$$

gdzie M_2 oznacza masę molową związku. Korzystając z parcjalnych molowych wielkości oblicza się "molarne wielkości modelowe" ζ_2^* i $\zeta_2'^*$, które w modelu Onsagera można wyrazić przez parametry mikroskopowe

cząsteczki. Zależność między wielkościami modelowymi oraz parcjalnymi wyrażają następujące równania:

$$\zeta_2^* = Z_2^* - (\rho^*/M_1) [Z_2^* - (\epsilon_r - 1) V_2^*] (d\zeta_1/d\epsilon_r)^* \quad (\text{IV.24}),$$

$$\zeta_2'^* = Z_2'^* - (\rho^*/M_1) [Z_2'^* - (n^{*2} - 1) V_2^*] (d\zeta_1'/dn^2)^* \quad (\text{IV.25}),$$

gdzie M_1 oznacza masę molową rozpuszczalnika, a $(d\zeta_1/d\epsilon_r)^*$ oraz $(d\zeta_1'/dn^2)^*$ są poprawkami stabelaryzowanymi dla danego rozpuszczalnika. Modelowe wielkości molarne wyrażają się przez wielkości molekularne następującymi wzorami:

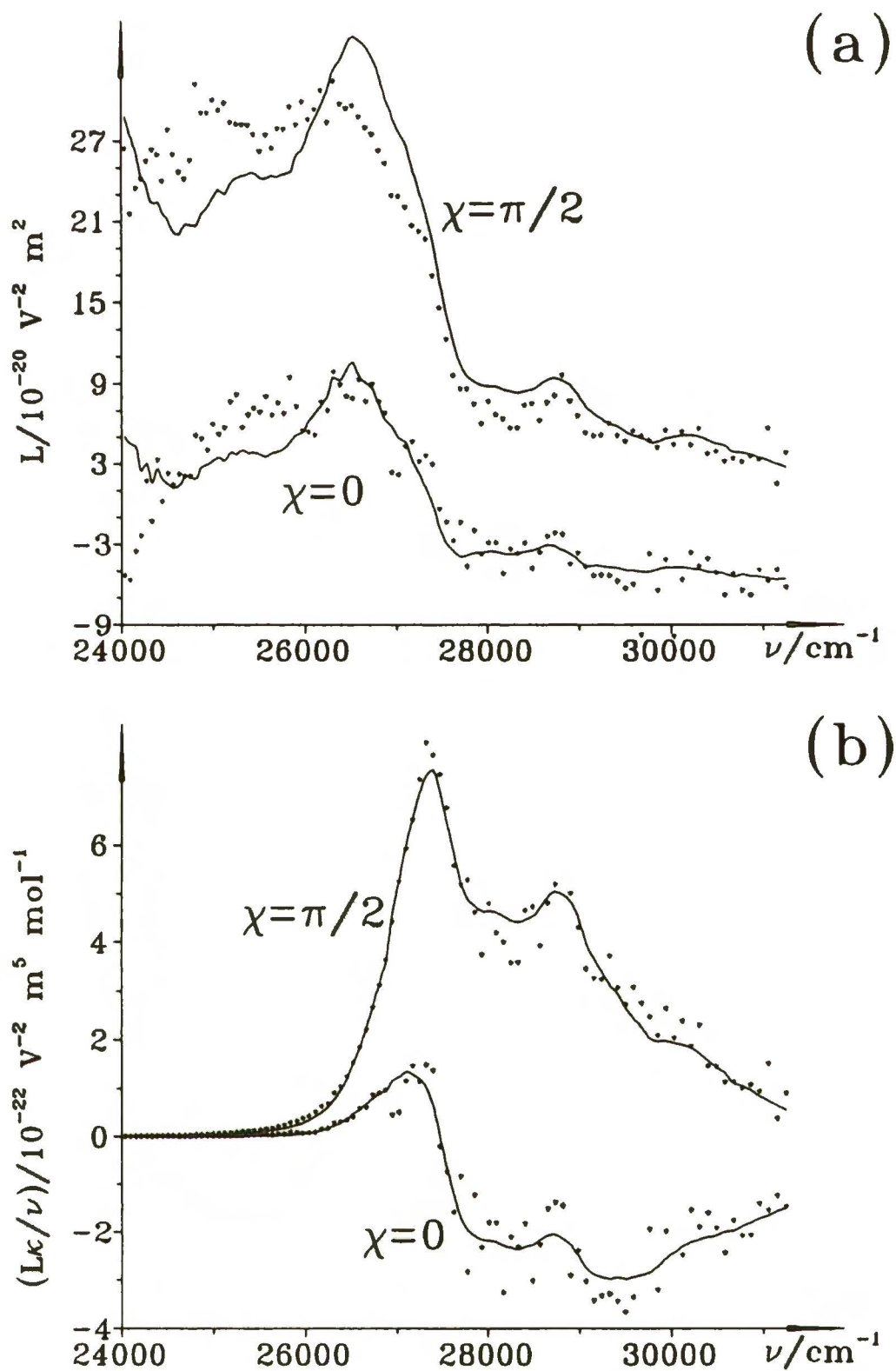
$$\zeta_2^* = (N_A/3\epsilon_0) [(1/kT) \mu_g^T f_g (1 - f \alpha_g)^{-2} \mu_g + \text{Tr}[f_g (1 - f \alpha_g)^{-1} \alpha_g] \quad (\text{IV.26})$$

$$\zeta_2'^* = (N_A/3\epsilon_0) \text{Tr}[f_g' (1 - f' A_g)^{-1} A_g] \quad (\text{IV.27})$$

gdzie N_A oznacza liczbę Avogadro, ϵ_0 stałą dielektryczną próżni, α_g i A_g oznaczają odpowiednio tensory statycznej i optycznej polaryzowalności. Pozostałe symbole mają to samo znaczenie co w poprzednich równaniach.

Pomiary polaryzowalności oraz momentu dipolowego w stanie podstawowym wykonano dla dwóch substancji: $\text{BP}(\text{OH})_2$ oraz $\text{Me}_2\text{BP}(\text{OH})_2$. Zbyt mała stojąca do dyspozycji ilość $\text{MeBP}(\text{OH})_2$ spowodowała, że pomiar przenikalności dielektrycznej roztworu nie był dla tego związku możliwy. Pomiary elektrooptyczne wykonano dla wszystkich dioli przy dwóch wartościach kąta χ równych: 0° oraz 90° . Funkcje $t(\tilde{\nu})$ oraz $u(\tilde{\nu})$ otrzymano zgodnie ze sposobem opisanym w równaniach (IV.9) oraz (IV.10). Współczynniki od D do I otrzymano przez dopasowanie funkcji $L(\chi, \tilde{\nu})$ w postaci przedstawionej równaniem (IV.6) do danych doświadczalnych. Stwierdzono, że widmo elektrooptyczne w reprezentacji L uwypukla wkład niskoenergetycznej części pasma ("ogona"), zaś w $L\kappa/\tilde{\nu}$ wkład głównej części pasma. Należy tu podkreślić, że wybór reprezentacji nie ma wpływu na wartość dopasowanych współczynników. Przykłady widm elektrooptycznych $\text{BP}(\text{OH})_2$ w obu wyżej wymienionych reprezentacjach pokazano na rysunku 20. Widma elektrooptyczne otrzymane dla pozostałych molekuł mają prawie taki sam kształt jak przedstawione poniżej.

Wielkości otrzymane ze wszystkich pomiarów, tzn. parcjalne molowe: V_2^* , Z_2^* , $Z_2'^*$; modelowe molowe: ζ_2^* i $\zeta_2'^*$ oraz współczynniki D do I, zestawiono w tabelce 5. Pierwszym spostrzeżeniem dotyczącym wszystkich molekuł jest słaby sygnał elektrooptyczny generowany przez cząsteczki. Współczynniki D, H oraz I mają, w granicach doładności pomiaru, wartości równe zero. Współczynniki F oraz G są dla wszystkich molekuł jednakowe z dokładnością do błędu eksperymentalnego. Współczynnik E większy dla $\text{MeBP}(\text{OH})_2$ w porównaniu z pozostałymi diolami sugeruje występowanie niedużego momentu dipolowego.



Rys. 20. Elektrooptyczne widma absorpcyjne BP(OH)_2 w reprezentacjach: (a) L , (b) $L(\kappa/\tilde{\nu})$.

Ponieważ mamy do dyspozycji jedynie dwa niezależne, doświadczalne źródła informacji na temat głównych składowych tensora polaryzowalności, nie można wszystkich trzech określić eksperymentalnie. Do obliczenia głównych składowych tensora \mathbf{A}_g posłużono się metodą dodawania tensorów, w której użyto podane w literaturze [41] dane dotyczące optycznej polaryzowalności pirydyny, odpowiednich grup funkcyjnych oraz wiązań. W celu obliczenia tensora α_g wprowadzono empiryczny mnożnik równy 1.05 [39]. W celu wyliczenia z danych eksperymentalnych wartości mikroskopowych parametrów opisujących cząsteczkę, posłużono się prostopadłą do płaszczyzny pierścieni składową tensora polaryzowalności statycznej α_{gx} . Pozostałe składowe α_{gy} oraz α_{gz} można obliczyć korzystając z

pomiarów elektrooptycznych (równanie (IV.12)) oraz na podstawie danych dotyczących przenikalności dielektrycznej roztworu (równanie (IV.26)). Uwaga: ponieważ w pracy rozważa się jedynie główne składowe tensora polaryzowalności, będzie tu używana notacja uproszczona, zarówno dla stanów podstawowego - indeks "g", jak również wzbudzonego - indeks "a",: $\alpha_{\gamma v}$ zamiast pełnej α_{γ^v} , gdzie $\gamma=g,a$ oraz $v=x,y,z$. Założenie dla składowej prostopadłej do płaszczyzny pierścieni wartości otrzymanej z obliczeń nie wprowadza istotnej niedokładności w obliczeniu pozostałych, głównych składowych tensora polaryzowalności. Wielkość α_{gx} stanowi około 20% śladu tensora polaryzowalności $\text{Tr}(\alpha_g)$. Przy założonym maksymalnym błędzie wartości α_{gx} równym 15% jej wartości, maksymalny błąd określenia pozostałych składowych został obliczony na poziomie odpowiednio 5% oraz 0.5% dla α_{gy} i α_{gz} .

Tabela 5. Rezultaty pomiarów: gęstości, przenikalności dielektrycznej roztworu, jego współczynnika załamania światła oraz współczynników elektrooptycznych.

	BP(OH) ₂	MeBP(OH) ₂	Me ₂ BP(OH) ₂
$V_2^* / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	141±2	–	179±2
$Z_2^* / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	320±2	–	377±2
$Z_2'^* / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	245±2	–	293±2
$\zeta_2^* / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	293±2	–	348±2
$\zeta_2'^* / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	231±2	–	280±2
$D / (10^{-20} \text{V}^{-2} \text{m}^2)$	0±2	2±2	1±2
$E / (10^{-20} \text{V}^{-2} \text{m}^2)$	107±5	202±5	144±5
$F / (10^{-40} \text{C V}^{-1} \text{m}^2)$	25±3	27±3	24±3
$G / (10^{-40} \text{C V}^{-1} \text{m}^2)$	23±3	26±3	23±3
$H / (10^{-60} \text{C}^2 \text{m}^2)$	6±6	1±6	2±6
$I / (10^{-60} \text{C}^2 \text{m}^2)$	2±6	5±6	3±6

Półosie wnęki Onsagera dobrano w oparciu o wyoptymalizowaną geometrię cząsteczek. Do każdej półosi wnęki otrzymanej na podstawie długości wiązań molekuly dodano promień van der Waalsa skrajnego atomu oraz empiryczną poprawkę równą 0.4 Å [40]. Należy tu podkreślić, że oszacowana na tej podstawie objętość wnęki Onsagera wykazuje dobrą zgodność z objętością obliczoną na podstawie parcjalej objętości molowej

Tabela 6. Experimentalne oraz obliczone polaryzowalności i momenty dipolowe formy pierwotnej bipirydylo-dioli.

	BP(OH) ₂	MeBP(OH) ₂	Me ₂ BP(OH) ₂
	$a_x, a_y, a_z / \text{nm}$		
	0.23, 0.42, 0.62	0.23, 0.42, 0.66	0.23, 0.42, 0.70
	$(a_x a_y a_z)^{1/3} / \text{nm}$		
	0.38	0.40	0.40
	$(3 V_2^* / 4 \pi N_A)^{1/3} / \text{nm}$		
	0.38	–	0.41
	$\alpha_{gx}, \alpha_{gy}, \alpha_{gz} / 10^{-24} \text{ cm}^3$		
ST	12, 24, 27	13, 25, 30	15, 27, 31
model WS	–, 26, 29	–	–, 28, 35
model WE	–, 24, 38	–	–, 26, 47
MOPAC-AM1 ^(a)	8.7, 25.8, 34.5	10.3, 27.3, 38.5	12.3, 34.3, 42.5
MOPAC-PM3 ^(a)	8.7, 24.8, 33.8	10.4, 26.3, 37.1	12.0, 27.7, 41.2
	$A_{gx}, A_{gy}, A_{gz} / 10^{-24} \text{ cm}^3$		
ST	12, 22, 26	13, 24, 28	14, 26, 31
model WS	12, 24, 27	–	14, 26, 33
model WE	11, 22, 34	–	14, 23, 43
MOPAC-AM1	2.7, 20.1, 28.8	3.9, 20.9, 32.1	5.2, 27.2, 35.4
MOPAC-PM3	3.0, 19.1, 28.1	4.0, 19.9, 30.7	4.9, 20.6, 34.1
	$\alpha_{az} / 10^{-24} \text{ cm}^3$		
model WS	46±2	50±2	50±2
model WE	60±2	69±2	71±3
MOPAC-AM1 ^(a)	65±7	72±8	80±9
MOPAC-PM3 ^(a)	60±6	66±6	73±6
	μ_{gz} / D		
model WS	–	0.51	–
model WE	–	0.66	–
MOPAC-AM1	0.0	0.46	0.0
MOPAC-PM3	0.0	0.42	0.0

Uwaga:

1. (a) - wartości składowych tensorów α_g (α_a) otrzymane za pomocą programu MOPAC skonstruowano jako sumy odpowiednich składowych tensorów A_g (A_a) oraz sferycznie symetrycznej poprawki jądrowej obliczonej metodą MOPAC-MNDO (dla ustalonych geometrii molekuł);
2. wprowadzono następujące oznaczenia: WS - wnęka sferyczna, WE - wnęka elipsoidalna (w modelu Onsagera); ST oznacza wartości tensora polaryzowalności otrzymane z sumowania odpowiednich wartości grup funkcyjnych.

V_2^* . W tabelce 6 zestawiono dla każdej cząsteczki promień "doświadczalny" wnęki: $r=(3V_2^*/4\pi N_A)^{1/3}$ z średnim promieniem obliczonym na podstawie oszacowanych długości półosi wnęki elipsoidalnej: $r=(a_x a_y a_z)^{1/3}$. W tabelce 6 zestawiono własności mikroskopowe cząsteczek bipirydylo-dioli. Ze względu na dobrą rozpuszczalność dioli w benzenie użyto tego rozpuszczalnika do pomiarów własności stanu podstawowego zamiast heksanu, w którym wykonano pomiary elektrooptyczne. Użycie C_6H_6 powoduje jednak, pewną komplikację, istnienie niezaniechanego momentu kwadrupolowego rozpuszczalnika. Efekt ten uwzględniono przyjmując dla benzenu $\epsilon_r=5.0$.

Teraz należy przyjrzeć się równaniom elektrooptycznym. Mała, porównywalna z odchyleniem standardowym wartość współczynnika D wskazuje na zaniechanany wpływ pola elektrycznego na moment przejścia $S_0 \rightarrow S_1$. Stąd wszystkie składniki w równaniach (IV.11)+(IV.16), w których występują skalary S_1 i S_2 oraz wektory R_1 i R_2 można zaniechać. Równe zero, z dokładnością do błędu pomiarowego, współczynniki H oraz I sugerują brak zmiany momentu dipolowego molekuł pod wpływem wzbudzenia elektronowego. Z wysokiej, prawie teoretycznej anizotropii widm fluorescencji, jak również jej widma wzbudzenia można wnioskować, że moment przejścia w bipirydylo-diolach jest równoległy do długiej osi cząsteczki. To spostrzeżenie potwierdzają obliczenia wykonane metodą INDO/S. Równość współczynników F i G razem z uwzględnieniem innych przytoczonych wyżej spostrzeżeń sugeruje, że zmiana tensora polaryzowalności $\Delta\alpha$ zachodzi jedynie wzdłuż osi z (długiej osi cząsteczki). Symetria struktury bipirydylo-dioli wskazuje na to, że dla $BP(OH)_2$ oraz $Me_2BP(OH)_2$ moment dipolowy $\mu=0$, zaś dla $MeBP(OH)_2$ możliwe jest występowanie niedużego momentu dipolowego wzdłuż osi z: $\mu=\mu_z \neq 0$. Zatem nietrywialne równania elektrooptyczne można dla bipirydylo-dioli zapisać w postaci:

$$E = (2/k^2T^2) \mu_z - (1/kT) (2\alpha_z - \alpha_y - \alpha_x)$$

$$F = G = (1/2) \Delta\alpha_z$$

przy czym należy uwzględnić $\mu_z=0$ dla struktur centrosymetrycznych. Dla cząsteczek $BP(OH)_2$ oraz $Me_2BP(OH)_2$ obliczono główne składowe tensora polaryzowalności stanu podstawowego w kierunkach y oraz z, a następnie

składową z tego tensora w stanie wzbudzonym. Korzystając z pomiarów współczynnika załamania światła roztworu, obliczono dla tych molekuł główne składowe tensora polaryzowalności optycznej zgodnie ze wzorem [39]:

$$\alpha_g = u_g A_g \quad (\text{IV.28}),$$

gdzie u_g jest mnożnikiem skalującym. Dla MeBP(OH)_2 przyjęto statyczną polaryzowalność równą średniej arytmetycznej wartości znalezionych dla molekuł symetrycznych, a następnie korzystając z równania na współczynnik E znaleziono moment dipolowy w stanie podstawowym $\mu_z \approx 0.5$ D. Ponadto z pomiarów otrzymano również główną składową tensora polaryzowalności w stanie S_1 w kierunku osi z .

W tabelce 6 zestawiono oprócz wyników doświadczalnych obliczone programem MOPAC wartości momentów dipolowych i polaryzowalności. Polaryzowalność jądrową obliczono metodą MNDO dla geometrii zoptymalizowanej metodą PM3 i uwzględniono jako addytywną poprawkę dodaną do każdej głównej składowej tensora polaryzowalności optycznej. Ze względu na dużą obfitość w literaturze obliczeń wykonywanych metodą AM1, podano również wartości polaryzowalności i momentu dipolowego obliczone tą metodą dla płaskiej geometrii badanych molekuł.

Elektrooptyczna metoda absorpcyjna pozwoliła zmierzyć moment dipolowy oraz polaryzowalność wzbudzonej formy pierwotnej w stanie S_1 , pomimo dużej szybkości reakcji przeniesienia protonu, która jest głównym kanałem depopulacji stanu wzbudzonego (narastanie fluorescencji tautomerycznej zachodzi w subpikosekundowej skali czasu [10]).

Obliczenia wielkości opisujących cząsteczkę swobodną wykonano dla dwóch możliwych wnęk Onsagera: elipsoidalnej i sferycznej. Równoległe do osi y składowe polaryzowalności statycznej oraz optycznej w stanie podstawowym obliczone dla cząsteczek centrosymetrycznych dla obu rodzajów wnęk są zgodne z wartościami otrzymanymi metodą dodawania tensorów oraz z obliczeń semiempirycznych. Należy jeszcze podkreślić, że wartości zarówno α_{gy} jak i A_{gy} nie zależą od rodzaju wnęki. Trochę inaczej wyglądają wyniki otrzymane dla równoległych do osi z głównych składowych tensorów polaryzowalności. Wartości obliczone dla wnęki elipsoidalnej są większe niż dla sferycznej. Ponadto obliczona dla obu wnęk odpowiednia składowa polaryzowalności optycznej przewyższa wartość otrzymaną metodą dodawania tensorów zarówno dla BP(OH)_2 , jak również dla $\text{Me}_2\text{BP(OH)}_2$. Jest to wynikiem wzajemnego oddziaływania pierścieni pirydynowych w cząsteczkach. Dla molekuł o dużym sprzężeniu pomiędzy grupami funkcyjnymi jest to typowy efekt.

Spójność otrzymanych wyników można sprawdzić porównując składowe A_{gz} tensora polaryzowalności optycznej otrzymane dla [2,2'-bipirydylo]-3,3'-diolu oraz jego dwumetylowej pochodnej. Różnica między wartościami otrzymanymi dla obu cząsteczek wynika z podstawienia atomów wodoru w $\text{Me}_2\text{BP(OH)}_2$ dwoma grupami metylowymi w pozycjach 5 oraz 5'. Z

porównania tensorów polaryzowalności benzenu i toluenu [42] wynika, że spodziewana różnica powinna wynosić około $6.7 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$. Wartości otrzymane z pomiarów wynoszą $6 \pm 1 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ oraz $9 \pm 1 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ odpowiednio dla sferycznej i elipsoidalnej wnęki Onsagera. Moment dipolowy pierścienia aromatycznego, w którym jeden z atomów wodoru podstawiono grupą metylową (toluenu) wynosi 0.37 D [43]. Wartości otrzymane z pomiarów przeprowadzonych dla MeBP(OH)_2 przy zastosowaniu obu wnęk Onsagera wynoszą 0.51 D dla sfery oraz 0.66 D dla elipsoidy. Przewyższają one dane dla toluenu, ale wykazują dobrą zgodność z semiempirycznymi obliczeniami, które przewidują wartość z przedziału 0.4 D do 0.6 D zależnie od użytej metody (tabelki 3 i 6). Wynikają stąd dwa wnioski:

1. zastosowanie obu rodzajów wnęk daje dolne i górne ograniczenie na wartości otrzymywane w wyniku pomiarów momentu dipolowego lub polaryzowalności;
2. dobór modelu i jego parametrów może w istotny sposób wpływać na wartości mierzonych parametrów otrzymywanych dla cząsteczki swobodnej.

Iloraz $\text{Tr}(\alpha_g)/\text{Tr}(\mathbf{A}_g)$, równy współczynnikowi u_g z równania (IV.28), wynosi: dla BP(OH)_2 1.08 dla wnęki sferycznej i 1.11 dla wnęki elipsoidalnej oraz dla $\text{Me}_2\text{BP(OH)}_2$, odpowiednio 1.05 i 1.09 dla obu rodzajów wnęk. Są to typowe wartości dla cząsteczek aromatycznych. Dane doświadczalne sugerują tu brak w stanie podstawowym dużej polaryzowalności związanej z istnieniem wiązania wodorowego, obserwowanej przez Zundela i współpracowników w widmach w podczerwieni [44]. Jest to związane z kształtem potencjału w którym porusza się proton. W układach wykazujących dużą polaryzowalność statyczną, przewyższającą nawet o dwa rzędy polaryzowalność optyczną, mamy do czynienia z dwoma lub więcej prawie izoenergetycznymi minimami potencjału, więc proton może być zlokalizowany na każdym z wchodzących w skład mostka wodorowego atomie z porównywalnym prawdopodobieństwem. W przypadku bipyrydylo-diole w stanie podstawowym proton jest zlokalizowany na atomie tlenu, a jego prawdopodobieństwo zlokalizowania na atomie azotu jest małe.

Pod wpływem wzbudzenia elektronowego równoległa do osi z składowa tensora polaryzowalności statycznej α_{az} rośnie o 50% wartości w stosunku do stanu podstawowego. Dla porównania w węglowodorach aromatycznych wzrost statycznej polaryzowalności waha się w zakresie od 20% do 70% [40], a w all-trans polienach nawet od 300% do 400% [45].

Brak wzrostu polaryzowalności cząsteczek, związanego z ruchem protonów pod wpływem wzbudzenia elektronowego, można tłumaczyć symetrią reakcji przeniesienia protonu w bipyrydylo-diolach. Protony w każdym z centrów reakcji poruszają się w przeciwnych kierunkach, więc sumaryczny efekt obserwowany za pomocą metody elektrooptycznej powinien być równy zeru.

Zerowa, z dokładnością do błędu doświadczalnego, wartość współczynników H oraz I, świadcząca o niezmienności momentu dipolowego

dioli pod wpływem wzbudzenia elektronowego, jest zgodna z doświadczeniami przeprowadzonymi metodą solwatochromową, które dały stałe położenie pasma absorpcji w funkcji polarności rozpuszczalnika. Równość, pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami, współczynników F oraz G wskazuje na słaby wpływ podstawienia atomu wodoru w pozycji 5 grupą metylową na własności molekuł. W szczególności podstawienie wykonane tylko w jednym z pierścieni pirydynowych zaburzające symetrię $BP(OH)_2$ nie ma istotnego wpływu na mechanizm reakcji, która i w tym przypadku polega na podwójnej fototautomeryzacji.

Ostatnim problemem, który można opisać w opaciu o elektrooptyczne widma absorpcyjne oraz anizotropię wzbudzenia fluorescencji jest pochodzenie niskoenergetycznej części pasma absorpcji ciągnącej się do około 23500 cm^{-1} . Współczynniki opisujące zależność funkcji L od własności molekuł są stałe dla różnych obszarów dopasowania: włączenie do widma punktów odpowiadających obszarowi niskoenergetycznemu nie zmienia wartości współczynników dopasowania powyżej granicy błędu pomiarowego. Jak widać z zestawienia widm przedstawionego na rysunku 14, anizotropia widma wzbudzenia fluorescencji jest stała w całym obszarze absorpcji, z "ogonem" włącznie. Sugeruje to, że zarówno główna, jak również niskoenergetyczna część pasma należą do jednego przejścia elektronowego. Tego rodzaju zachowanie było obserwowane także dla innych związanych wewnątrznie wodorowo cząsteczek [46], a które w niniejszej pracy zostało przypisane.

4.2 Elektrooptyczne pomiary emisyjne.

Elektrooptyczna metoda pomiaru momentu dipolowego cząsteczek fluoryzujących może być stosowana w dwóch wersjach: spektralnie rozdzielczej oraz całkującej po paśmie fluorescencji. Ze względu na słaby sygnał elektrooptyczny zdecydowano się na użycie drugiego wariantu pomiaru. Wersja integralna poprawia statystykę obserwowanych fotonów, ale traci się w niej informację na temat polaryzowalności stanu, z którego następuje emisja, dostępną przy użyciu pierwszej z wymienionych wersji. Oddziaływanie cząsteczek z polem elektrycznym opisuje w drugiej wersji funkcja $X_1(\phi)$:

$$X_1(\phi) = (\Phi_1^E(\phi) - \Phi_1(\phi)) / \Phi_1(\phi) E_a^2 \quad (\text{IV.29}),$$

gdzie $\Phi_1^E(\phi)$ oraz $\Phi_1(\phi)$ oznaczają strumienie fotonów odpowiednio w obecności i nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego E_a , ϕ jest kątem pomiędzy wektorami pól elektrycznych: zewnętrznego oraz liniowo spolaryzowanej fali elektromagnetycznej emitowanej przez roztwór badanego związku. Dokładny opis teorii emisyjnej elektrooptycznej metody pomiaru momentu dipolowego można znaleźć w literaturze [29]. Metodę zastosowano z powodzeniem w obu wersjach do obserwacji własności stanów

wzbudzonych cząsteczek [47]. W tej pracy opis teorii pomiarów emisyjnych będzie ograniczony do niezbędnego minimum.

Pomiary elektrooptyczne w luminescencji mogą być stosowane gdy mamy do czynienia ze stanem zrównoważonym. W przypadku roztworów oznacza to, że fluorescencyjny czas życia badanej substancji powinien być nie krótszy niż kilka nanosekund. Bipirydylo-diole, dla których $\tau_f \cong 3$ ns spełniają ten warunek. Wprowadzenie stałego, zewnętrznego pola elektrycznego prowadzi do częściowego zorientowania cząsteczek na skutek oddziaływania z ich stałym momentem dipolowym (μ) i/lub ich anizotropowym tensorem polaryzowalności (α). Pomiary są wykonywane podobnie jak w absorpcji, dla dwóch wartości kąta ϕ 0° oraz 90° . Współczynnik E, który wiąże moment dipolowy oraz polaryzowalność z widmem elektrooptycznym wyraża się równaniem:

$$E \cong 10 (X_i(0^\circ) - X_i(90^\circ)) \cong (1/k^2T^2) [3 (m^T \mu)^2 - \mu^2] + (1/kT) [3 (m^T \alpha m) - \text{Tr}(\alpha)] \quad (\text{IV.30}),$$

gdzie k oznacza stałą Boltzmana, T - temperaturę, a m wektor jednostkowy równoległy do momentu przejścia elektronowego w formie fluoryzującej. Wysoka anizotropia luminescencji obserwowana w emisji oraz jej widmie wzbudzenia sugeruje, że wektor momentu przejścia $\mu_{g\bullet}$ formy tautomerycznej jest równoległy do wektora $\mu_{g\bullet}$ formy dienolowej, który jest równoległy do osi z. Dla symetrycznych form tautomerycznych obserwowany moment dipolowy stanu fluoryzującego powinien być równy zeru. Geometria cząsteczek, które byłyby produktami hipotetycznej reakcji przeniesienia tylko jednego z protonów wskazuje na to, że moment dipolowy powinien być prawie równoległy do osi z i istotnie różny od zera, co potwierdzają prezentowane wcześniej obliczenia. Równanie (IV.30) można dla dioli uprościć do postaci:

$$10 (X_i(0^\circ) - X_i(90^\circ)) = (2/k^2T^2) \mu_z^2 + (1/kT) (2\alpha_z - \alpha_y - \alpha_x) \quad (\text{IV.30a}).$$

Dla cząsteczek charakteryzujących się dużym momentem dipolowym człon związany z polaryzowalnościami jest na ogół zanedbywalnie mały. Gdy molekula ma mały moment dipolowy, drugi człon równania (IV.30a) staje się istotny. W przypadku bipirydylo-dioli mały sygnał elektrooptyczny przy intensywnej luminescencji wskazuje na małą wartość μ_z . Ponieważ elektrooptyczna metoda emisyjna w wersji integralnej gubi informację na temat polaryzowalności, można na podstawie jej wyników oszacować górną granicę momentu dipolowego przyjmując główne składowe tensora polaryzowalności w stanie fluoryzującym równe odpowiednim składowym tensora we Franck-Condonowskim stanie wzbudzonym formy pierwotnej (otrzymanym z pomiarów w absorpcji). Na podstawie tak przeprowadzonego oszacowania, po przeliczeniu przy użyciu modelu Onsagera danych otrzymanych dla roztworu, na wartości opisujące cząsteczkę swobodną, można stwierdzić, że $\mu_{ez} < 1.0$ D na poziomie ufności około 95%. Dane

doświadczalne zestawiono w tabelce 7. Z porównania danych eksperymentalnych z wykonanymi obliczeniami semiempirycznymi należy wnosić, że struktura produktu reakcji przeniesienia protonu jest symetryczna, czyli że każda z badanych cząsteczek ulega reakcji przeniesienia dwóch protonów. Z przeprowadzonych badań wynika również, że zaburzenie struktury BP(OH)₂ za pomocą podstawienia atomu wodoru w jednym lub obu pierścieniach pirydynowych grupą metylową w pozycji 5 nie wpływa w istotny sposób na własności reakcji. Nawet niesymetryczna pochodna [2,2'-bipirydylo]-3,3'-diolu (MeBP(OH)₂) demonstrowa podobne własności fotofizyczne co pozostałe opisane w tym rozdziale molekuly. Na zakończenie opisu wyników uzyskanych przy użyciu elektrooptycznej metody emisyjnej należy podkreślić dwa fakty:

1. zastosowana technika pomiarowa umożliwiła określenie struktury, niedostępnej standardowej spektroskopii, produktu reakcji fotoindukowanego przeniesienia protonu;
2. technika eksperymentalna nie określa sposobu zachodzącej w bipirydylo-diolach fototautomeryzacji, gdyż obserwacja dotyczy stanu zrelaksowanego; stąd też pytanie, czy proces przeniesienia dwóch protonów jest kooperatywny bądź dwustopniowy pozostaje nadal bez odpowiedzi.

Jednakże symetria "przygotowanej" formy DE sugeruje raczej synchroniczny mechanizm reakcji.

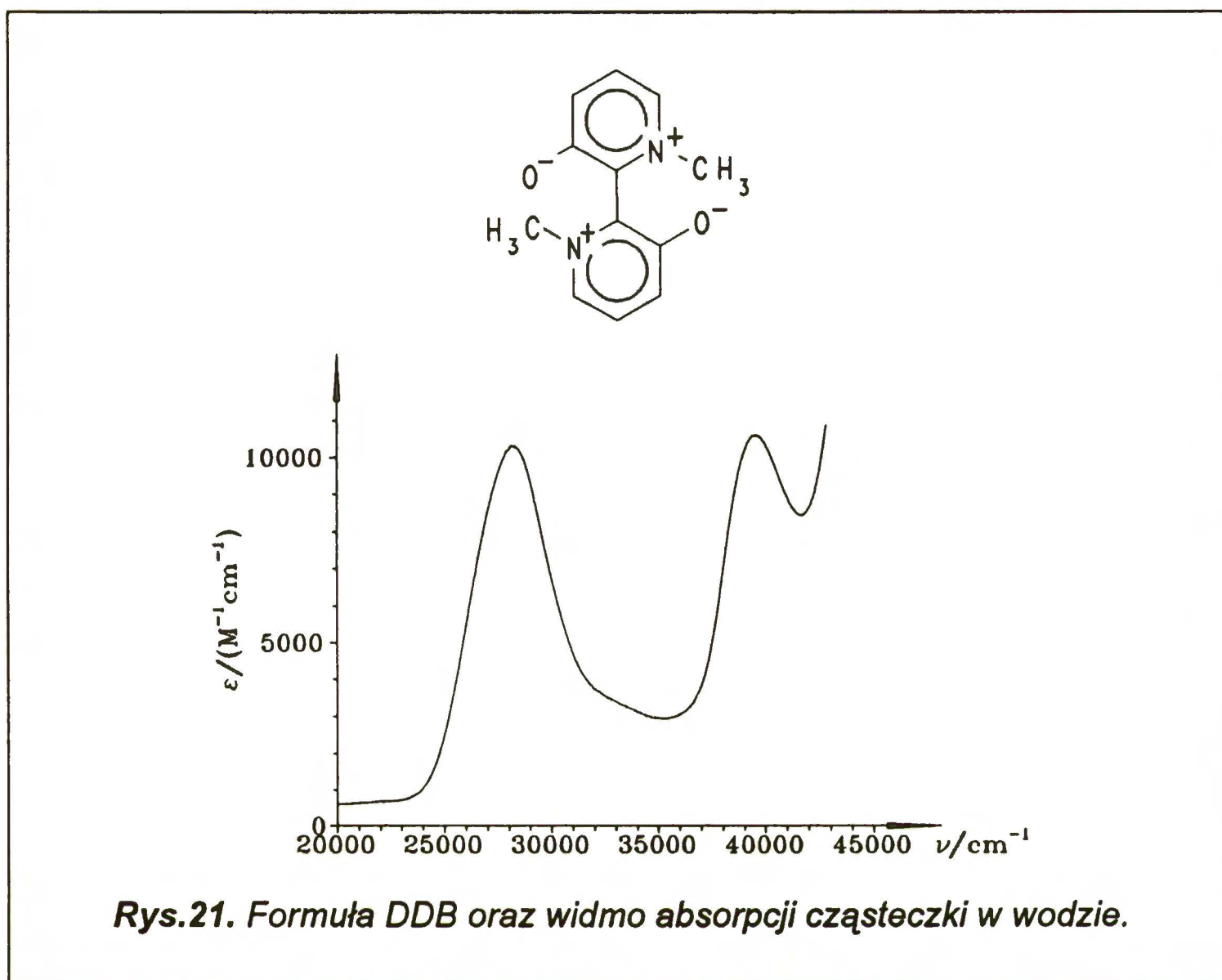
Tabela 7. Zmierzone za pomocą elektrooptycznej metody emisyjnej momenty dipolowe stanów fluoryzujących bipirydylo-diolu.

Cząsteczka	Moment dipolowy [D]
BP(OH) ₂	< 1.0
MeBP(OH) ₂	< 1.0
Me ₂ BP(OH) ₂	< 1.0

5. Fotofizyka 1,1'-dimetylo-[2,2'-bipirydynio]-3,3'-diolanu jako modelu produktu reakcji przeniesienia protonu w bipirydylo-diolach

Strukturę cząsteczki 1,1'-dimetylo-[2,2'-bipirydynio]-3,3'-diolanu (DDB) przedstawiono na rysunku 21. Podjęto syntezę tego nieznanego związku (Ł. Kaczmarek) celem przetestowania w stanie podstawowym układu przypominającego wzbudzony produkt reakcji przeniesienia protonów w bipirydylo-diolach, a w szczególności jego zwitterjonowego charakteru. Polarność otrzymanego indywiduum spowodowała, że związek nie

rozpuszczał się w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych. W metyloctetrahydrofuranie udawało się DDB rozpuścić na krótko przy

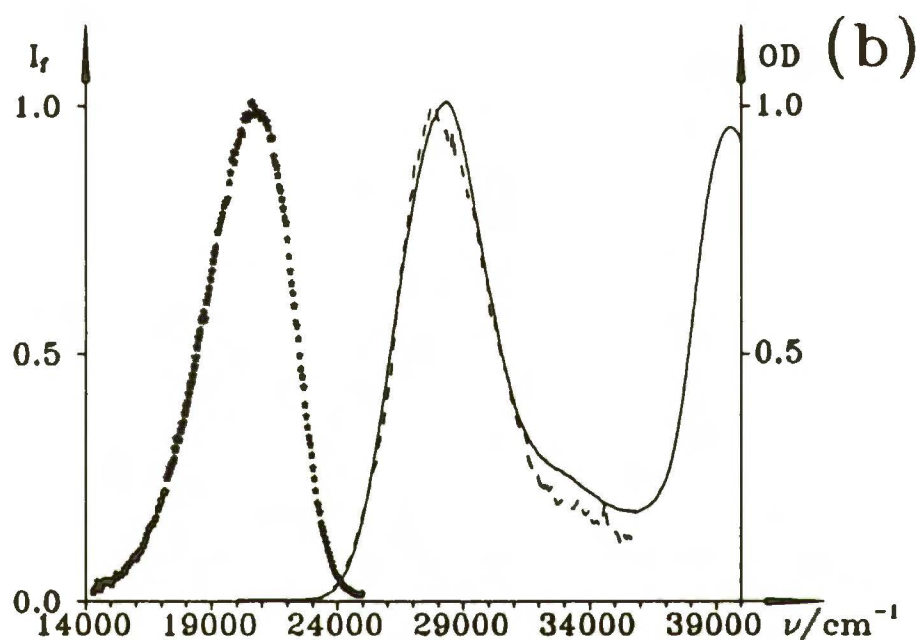
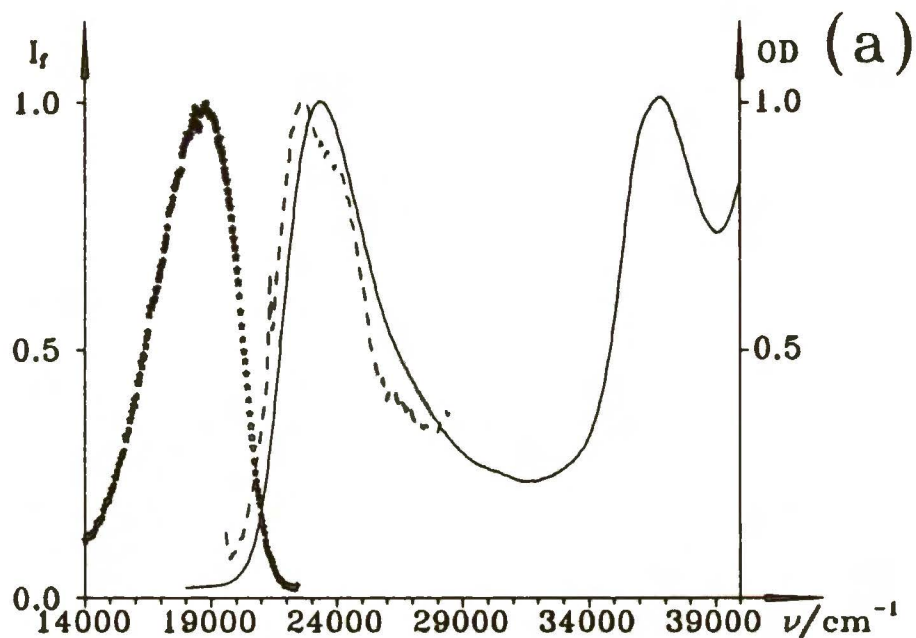


wspomaganiu płuczką ultradźwiękową. Dopiero przy użyciu silnie polarnego medium, butyronitrylu, udało się uzyskać duże, niemalejące z upływem czasu stężenie roztworu.

Na rysunku 22a pokazano zestawienie widm: absorpcji, fluorescencji oraz jej widma wzbudzenia, cząsteczki DDB w butyronitrylu. Uwagę zwracają położenia maksimum pasm: absorpcji o energii równej około 23500 cm^{-1} oraz fluorescencji: około 19100 cm^{-1} . Przesunięcie Stokesa wynosi, więc w tym przypadku około 4400 cm^{-1} . W wodzie (rysunek 22b) - najbardziej polarnym rozpuszczalniku, w którym badano DDB, położenia obu pasm wynoszą odpowiednio 20700 cm^{-1} oraz 28500 cm^{-1} , a przesunięcie Stokesa rośnie do 7800 cm^{-1} . Położenie pasm absorpcji i fluorescencji w rozpuszczalnikach o pośrednich polarnościach będzie dyskutowane w dalszym ciągu rozdziału.

Inną charakterystyczną cechą DDB, widoczną na powyższym rysunku, jest brak pokrywania się widm absorpcji i wzbudzenia fluorescencji w butyronitrylu. Maksimum widma wzbudzenia fluorescencji związku w butyronitrylu jest położone przy $\tilde{\nu} \approx 22300\text{ cm}^{-1}$, co daje przesunięcie względem pasma absorpcji równe 1200 cm^{-1} . W wodzie widma absorpcji oraz wzbudzenia luminescencji pokazują dobrą zgodność. Należy tu również podkreślić fakt, że zależność położenia pasma od polarności rozpuszczalnika jest dużo większa w absorpcji niż emisji. Maksimum pasma absorpcji przy

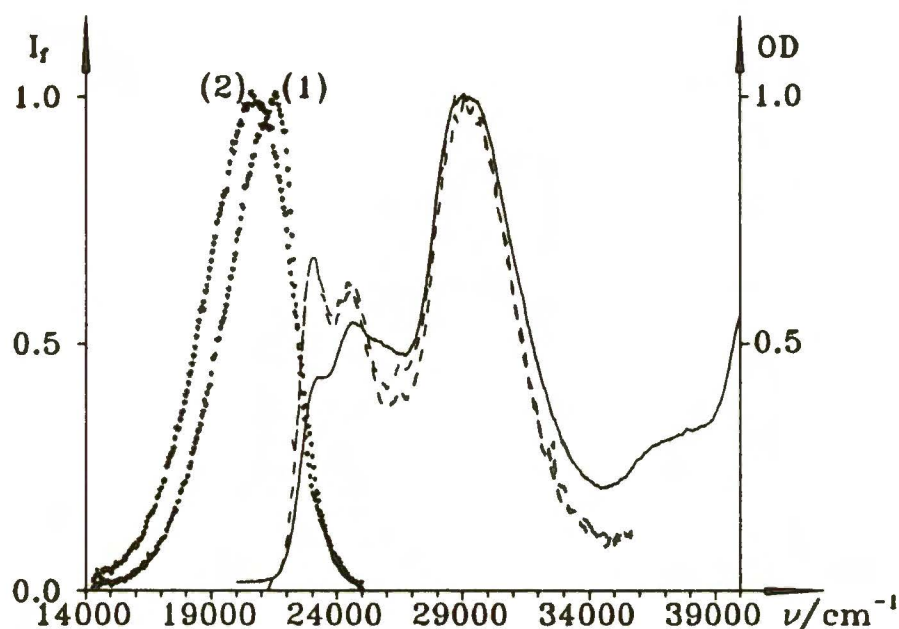
zmianie rozpuszczalnika z butyronitrylu na wodę przesuwają się o 5000 cm^{-1} . Analogiczna wartość dla fluorescencji wynosi 1600 cm^{-1} .



Rys. 22. Absorpcja (linia ciągła), fluorescencja (punkty) oraz jej widmo wzbudzenia (linia przerywana) DDB: (a) w butyronitrylu, (b) w wodzie zmierzone w temperaturze pokojowej. Oznaczenia: I_f - natężenie fluorescencji, OD - gęstość optyczna (obie wielkości w jednostkach względnych). Warunki pomiarów: $\tilde{\nu}_{exc.}$ 23000 cm^{-1} i 28000 cm^{-1} dla (a) oraz (b); odpowiednio $\tilde{\nu}_{obs.}$ 18000 cm^{-1} i 20500 cm^{-1} (w tej samej konwencji); stężenie roztworu wynosi około $1 \times 10^{-5}\text{ M}$.

Na rysunku 23 pokazano widma absorpcji, emisji oraz jej widmo wzbudzenia $\text{BP}(\text{OH})_2$ w wodzie w porównaniu z fluorescencją DDB. Podobieństwo luminescencji obu związków, DDB, oraz $\text{BP}(\text{OH})_2$, jest uderzające. Otrzymany wynik jest tym ciekawszy, że molekula 1,1'-dimetylo-[2,2'-bipirydynio]-3,3'-diolanu ma niekoplanarne pierścienie (vide infra), a położenie spektralne obserwowanej fluorescencji sugeruje znaczne pomiędzy nimi sprzężenie. W absorpcji oraz widmie wzbudzenia fluorescencji $\text{BP}(\text{OH})_2$ pojawia się po niskoenergetycznej stronie głównego - dodatkowe pasmo,

którego położenie spektralne odpowiada prawdopodobnie absorpcji ze stanu podstawowego formy tautomerycznej. Badania fotofizyki BP(OH)_2 oraz jego pochodnych w wodzie będą przedmiotem dalszej pracy.



Rys. 23. Absorpcja (linia ciągła), fluorescencja (punkty - (1), $\tilde{\nu}_{exc.} = 26000 \text{ cm}^{-1}$) oraz jej widmo wzbudzenia (linia przerywana, $\tilde{\nu}_{obs.} = 21000 \text{ cm}^{-1}$) BP(OH)_2 w wodzie zmierzone w temperaturze pokojowej. Oznaczenia: I_f - natężenie fluorescencji, OD - gęstość optyczna (obie wielkości w jednostkach względnych). Stężenie roztworu wynosiło około $1 \times 10^{-5} \text{ M}$. Punktami (2) zaznaczono widmo fluorescencji DDB w wodzie.

Podobieństwo między własnościami bipyrydylo-diolu oraz modelu jego fototautomeru w wodzie nie kończy się na położeniu spektralnym i kształcie widm fluorescencji. W tabelce 8 zestawiono czasy zaniku luminescencji oraz jej wydajności kwantowe. Czas życia fluorescencji BP(OH)_2 , τ_f , w wodzie wynosi około 1 ns i jest zgodny z wcześniej opublikowaną wartością [14]. Czas zmierzony dla DDB w różnych rozpuszczalnikach wynosi około 0.7 ns.

Tabela 8. Porównanie czasów życia fluorescencji (τ_f) oraz wydajności kwantowej fluorescencji (η_f) DDB i BP(OH)_2 .

Związek / Rozpuszczalnik	τ_f [ns]	η_f
DDB / H_2O	0.74 ± 0.13	0.032 ± 0.002
DDB / BuCN	0.72 ± 0.10	0.019 ± 0.001
BP(OH)_2 / H_2O	0.92 ± 0.10	0.040 ± 0.002

Zmierzona w wodzie wydajność kwantowa fluorescencji BP(OH)₂ jest bardzo zbliżona do wartości otrzymanej dla DDB.

Silna zależność położenia absorpcji i emisji DDB od polarności otoczenia sugeruje, że cząsteczka jest obdarzona dużym momentem dipolowym. Ze wzrostem stałej dielektrycznej pasma absorpcji i fluorescencji przesuwiają się w kierunku wyższych energii. Ilustruje to tabelka 9, w której zestawiono położenia maksimum widm absorpcji oraz fluorescencji w zależności od stałej dielektrycznej rozpuszczalnika. Dzięki pomiarom solwatochromowym udało

Tabela 9. Położenia maksimum pasm absorpcji i fluorescencji DDB w funkcji stałej dielektrycznej (ϵ) użytych rozpuszczalników.

Rozpuszczalnik	ϵ	Położenie maksimum pasma [cm ⁻¹]	
		Absorpcji	Fluorescencji
<i>MTHF</i>	7.580	22920	18940
<i>PrCN</i>	15.80	23500	19100
<i>BuOH</i>	17.51	25450	20090
<i>EtOH</i>	24.58	25640	19680
<i>MtOH</i>	32.70	26150	19680
<i>H₂O</i>	80.20	28500	20700

Uwaga: użyto następujących oznaczeń rozpuszczalników:

MTHF - metylotetrahydrofuran

PrCN - butyronitryl

BuOH - butanol

EtOH - etanol

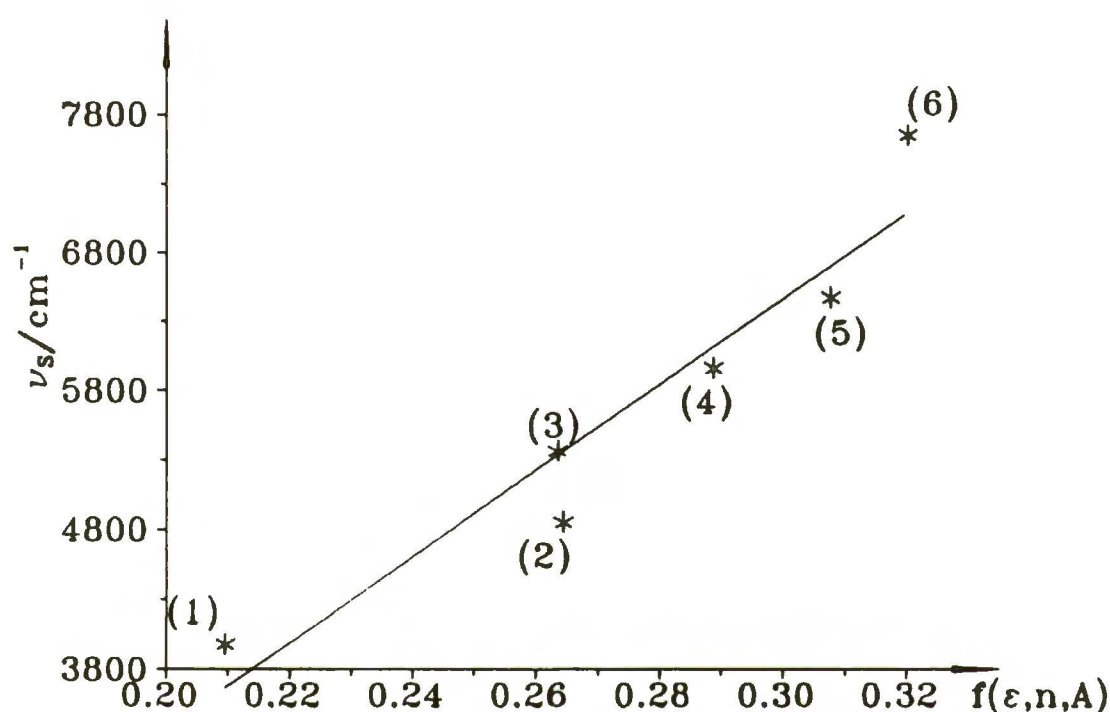
MtOH - metanol

się stwierdzić, że moment dipolowy ulega silnej redukcji na skutek wzbudzenia elektronowego. Na rysunku 24 pokazano zależność różnicy położenia maksimum pasm absorpcji oraz fluorescencji od funkcji rozpuszczalnikowej $f(\epsilon, n, A)$. Korzystając ze zoptymalizowanej geometrii molekuly oraz adytywnej, empirycznej poprawki [40] określono długości półosi wnęki Onsagera: $a=6.2 \text{ \AA}$, $b=4.7 \text{ \AA}$ oraz $c=3.2 \text{ \AA}$. Funkcję rozpuszczalnikową obliczono dla wnęki kulistej, której promień wzięto jako średnią geometryczną z półosi a , b , c zgodnie ze wzorem:

$$r = (a b c)^{1/3}$$

Współczynnik m_1 otrzymano z liniowego dopasowania prostej do punktów doświadczalnych zgodnie z równaniem (IV.3). Obliczona na podstawie wzoru (IV.4) różnica momentów dipolowych wynosi około -14 D, przy czym w wyrażeniu na funkcję $f(\epsilon, n, A)$ pominięto człony, w których skład wchodzi polaryzowalność cząsteczki. Otrzymana tą metodą wartość może być przeszacowana (porównanie z obliczeniami - vide infra), ale fakt istotnej redukcji momentu dipolowego pod wpływem przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ nie ulega wątpliwości.

Obliczenia kwantowo-chemiczne przeprowadzono dla DDB przy pomocy



Rys. 24. Zależność przesunięcia Stokesa ($\tilde{\nu}_s$) w DDB od polarności rozpuszczalnika. Rozpuszczalniki: (1) - MTHF, (2) - PrCN, (3) - BuOH, (4) - EtOH, (5) - MtOH, (6) - H₂O.

programów MOPAC oraz INDO/S. Optymalizacja geometrii metodami PM3 oraz AM1 dała prawie identyczne rezultaty. Ponieważ dla bipirydylo-dioli obliczenia wykonywano używając hamiltonianu PM3, do programu INDO/S wstawiono geometrię otrzymaną z optymalizacji tą metodą. Podstawową różnicą między [2,2'-bipirydylo]-3,3'-diolem i jego metylowanymi pochodnymi, a 1,1'-dimetylo-[2,2'-bipirydynio]-3,3'-dianem jest kąt dwuścienny między płaszczyznami pierścieni pirydynowych. O ile w przypadku bipirydylo-dioli mamy do czynienia z układami koplanarnymi, to dla DDB otrzymany z optymalizacji kąt wynosi 56°. Obliczone gęstości elektronowe netto na atomach azotu, $\rho(N)$, oraz tlenu, $\rho(O)$, sugerują dwujonowy charakter molekuly: $\rho(N)=+0.73$, $\rho(O)=-0.44$. Otrzymany za pomocą metody MOPAC-PM3 moment dipolowy w stanie podstawowym wynosi 6.02 D, metoda INDO/S daje 8.76 D. Główny wkład do momentu dipolowego pochodzi od ładunków grupujących się na atomach azotu oraz tlenu. Potwierdzają to proste rozważania geometryczne: przyjmijmy, że mamy cząsteczkę DDB, w

której na atomach tlenu są ładunki równe $-e$, zaś na atomach azotu $+e$ (e oznacza ładunek elementarny). Tabelka 10 pokazuje wartości μ_0 dla kilku różnych kątów między pierścieniami, obliczone na podstawie wzoru:

$$\mu_0 = 2 e l \sin(\phi/2) = \mu_0 \sin(\phi/2),$$

gdzie $\mu_0 = 2el$. Na podstawie wyoptymalizowanej geometrii otrzymano wartość $\approx 3.38 \text{ \AA}$, kąt ϕ określa wzajemne skrócenie płaszczyzn pierścieni wokół centralnego wiązania.

Tabela 10. Zależność momentu dipolowego od kąta skrócenia płaszczyzny pierścieni dla ładunków punktowych symulujących strukturę dwuzwitterjonową.

Kąt skrócenia [°]	Moment dipolowy [D]
0	0.00
30	8.40
56	15.24
60	16.23
90	22.95

Mające zwitterjonowy charakter związki mogą charakteryzować się silną redukcją momentu dipolowego przy wzbudzeniu elektronowym [48]. Przy założeniu, że w DDB występuje silne skumulowanie ładunku na atomach azotu i tlenu (rzędu ładunku elementarnego), to otrzymany z optymalizacji geometrii kąt skrócenia wystarcza do wykreowania na tyle dużego momentu dipolowego w stanie podstawowym, że zmierzona jego redukcja (pod wpływem wzbudzenia elektronowego) nie powinna prowadzić do zmiany zwrotu wektora. Z kolei obliczenia przeprowadzone metodami PM3 oraz INDO/S szacują tę wielkość w przedziale 6÷9 D. Ponadto DDB jest molekułą na tyle polarną, że rozpuszcza się jedynie w ośrodkach o dużej stałej dielektrycznej, gdzie może być silnie solwatowana, co z kolei może nie pasować do stosowanego modelu. Przedstawione wyżej własności powodują, że na podstawie przesunięć spektralnych można wyciągnąć jedynie jakościowe wnioski.

Opisane wyżej badania przeprowadzone dla DDB wskazują na duży udział charakteru zwitterjonowego w strukturze fototautomerów bipirydylo-dioli. 1,1'-dimetylo-[2,2'-bipirydynio]-3,3'-diolan nie jest jednak idealnym, choć najlepszym jaki udało się otrzymać, modelem produktu fotoindukowanej reakcji przeniesienia protonu, która zachodzi w bipirydylo-diolach.

Podstawową różnicą jest niekoplanarność DDB, która powoduje dużą (wspomnianą wyżej) polarność cząsteczki. W odróżnieniu od tego bipirydylo-diole są płaskie zarówno w formie pierwotnej, jak i tautomerycznej, a symetria powoduje, że ich moment dipolowy jest równy zeru. Porównanie własności molekuly modelowej oraz dioli utrudnia dodatkowo konieczność użycia w badaniach DDB rozpuszczalników polarnych lub protycznych, gdyż związek ten nie rozpuszcza się w środowiskach obojętnych.

6. Podsumowanie

Najistotniejszym wynikiem badań stanów singletowych bipirydylo-dioli jest stwierdzenie symetryczności wzbudzonych produktów fotoindukowanej reakcji przeniesienia protonu zachodzącej w tych cząsteczkach. Przewidywane struktury tautomerów wskazują na moment dipolowy jako cechę różniącą molekuly, w których nastąpiło przeniesienie dwóch lub jednego protonu. Przeprowadzone metodami semiempirycznymi obliczenia określają go jako zerowy w pierwszym oraz zawarty w przedziale 3 D do 5 D w drugim przypadku. Na podkreślenie zasługuje fakt, że elektrooptyczna metoda emisyjna, którą posłużono się do pomiaru momentu dipolowego stanu wzbudzonego formy tautomerycznej, nie wymaga żadnych założeń na temat własności jego stanu podstawowego, w odróżnieniu od metody solwatochromowej, która "widzi" jedynie różnicę momentów dipolowych stanów elektronowych pomiędzy którymi zachodzi przejście. Drugim wnioskiem wynikającym z pomiarów elektrooptycznych jest wykazanie, iż zaburzenie wprowadzone przez grupę metylową jest zbyt słabe aby zakłócić dwuprotonowy charakter procesu. Należy jednak zwrócić uwagę, że pomiar elektrooptyczny nie rozstrzyga pytania dotyczącego mechanizmu reakcji fotoindukowanego przeniesienia protonu zachodzącej w bipirydylo-diolach. Problem niezależności bądź skorelowania ruchu protonów pozostaje nadal otwarty.

V. Stany trypletowe bipirydylo-dioli

1. Wprowadzenie

O ile własności cząsteczek podlegających reakcji przeniesienia protonu w singletowym stanie wzbudzonym są badane oraz szeroko opisywane [49], to publikacje, w których dyskutuje się analogiczne własności stanów trypletowych są rzadkością [50]. Powody takiego stanu rzeczy można podzielić na dwie grupy. Pierwsza z nich związana jest z krótkim czasem życia wzbudzonego substratu reakcji przeniesienia protonów. Powoduje to kinetyczne upośledzenie obsadzania stanu trypletowego formy pierwotnej. W przypadku formy fototautomerycznej kłopoty związane są prawdopodobnie z niską energią przejść do stanów trypletowych. Absorpcja i fluorescencja fototautomeryczna są charakteryzowane dużym, sięgającym 10000 cm^{-1} przesunięciem Stokesa. Dlatego przy absorpcji położonej w ultrafiolecie (maksimum około 29000 cm^{-1}) otrzymuje się emisję leżącą głęboko w obszarze widzialnym (maksimum około 20000 cm^{-1}). Stąd energia przejścia $T_1 \rightarrow S_0$ w grupie molekuł, dla których rozszczepienie singlet-tryplet jest rzędu kilku tysięcy cm^{-1} , powinna leżeć w obszarze bliskiej podczerwieni, który jest trudno dostępny dla obserwacji w emisji.

Bipirydylo-diole, których własności w stanach singletowych zostały opisane w poprzednim rozdziale, są przykładami molekuł podlegających szybkiej reakcji przeniesienia protonu w stanie S_1 . Czas życia stanu wzbudzonego formy pierwotnej BP(OH)_2 nie przekracza 2 ps [10]. Dla żadnego z badanych bipirydylo-dioli nie obserwuje się fluorescencji odpowiadającej depopulacji formy pierwotnej nawet w szklwie 3-metylopentanowym schłodzonym do temperatury 10 K (vide supra oraz [7]). Nie obserwowano również innych niż fluorescencja świeceń, a w szczególności emisji charakteryzujących się czasem zaniku rzędu mikrosekund lub dłuższym. Z przytoczonych powyżej obserwacji można wysnuć wniosek, że fotoindukowana reakcja przeniesienia protonu w stanach singletowych bipirydylo-dioli jest bezbarierowa, więc przebiega na tyle szybko, że proces przejścia międzysystemowego w formie pierwotnej nie jest obserwowalny. Wykonane metodą INDO/S obliczenia energii stanu trypletowego formy fototautomerycznej [2,2'-bipirydylo]-3,3'-diolu [17,18], określają ją na poziomie 13400 cm^{-1} , co odpowiada długofalowej granicy obszaru widzialnego.

Badania własności stanów singletowych oraz trypletowych molekuł podlegających reakcji wewnątrzmolekularnego przeniesienia protonu pokazały, że proces może przebiegać z różną szybkością w każdym z wymienionych stanów. Przykładem, który ilustruje powyższe stwierdzenie jest cząsteczka 2-(2'-hydroksyfenylo)-benzoksazolu (HBO), dla której udowodniono, że zachodząca bezbarierowo w stanie S_1 [37] reakcja jest spowalniana w stanie T_1 przez barierę energetyczną [50]. W bipirydylo-

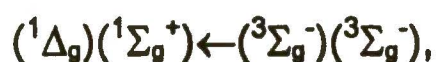
diolach stwierdzono obsadzenie stanu trypletowego formy tautomerycznej za pomocą pomiarów opóźnionej fluorescencji, metody fotoakustycznej oraz na podstawie widm absorpcji przejściowej [18,19].

W celu zbadania własności stanu trypletowego formy pierwotnej podjęto próbę obsadzenia go z pominięciem stanu S_1 . W absorpcji podwyższono intensywność spinowo-wzbronionego przejścia singlet-tryplet przez nasycenie badanego roztworu tlenem pod wysokim ciśnieniem. Twórcą tej techniki był D. F. Evans [51], który zastosował ją do określenia energii stanu trypletowego wielu związków aromatycznych. Wzmocnienie intensywności przejścia $S_0 \rightarrow T_1$ jest możliwe za pomocą dwóch mechanizmów: efektu ciężkiego atomu oraz tworzenia z tlenem kompleksów typu "charge-transfer" (CT) [52], w których tlen jest akceptorem elektronu a badana molekula jego donorem. Zaobserwowane w roztworach nasyconych tlenem mechanizmu podwyższenia intensywności spinowo wzbronionego przejścia za pomocą oddziaływania badanych molekuł z tlenem jest tym ciekawsze, że nie obserwuje się tu trwałych kompleksów. Opracowana przez Evansa technika eksperymentalna była stosowana m. in. w badaniach fotoizomeryzacji 1,2-dichloroetylenów [53] lub stilbenu [54]. Porównanie wydajności obu mechanizmów intensyfikowania spinowo wzbronionej absorpcji wykazuje, że silniejszy efekt osiąga się w przypadku zastosowania tlenu niż zewnętrznego ciężkiego atomu [55]. Skłoniło to autora do zastosowania do własnych pomiarów absorpcyjnych metody "tlenowej".

W pomiarach emisyjnych posłużono się techniką fosforescencji uczulanej, która pozwala obsadzić stan trypletowy badanej molekuly (akceptora) za pomocą innej cząsteczki (donora), która ma dużą efektywność przejścia międzysystemowego (ISC) oraz wyżej położony stan T_1 . Opracowana przez Dextera [56] teoria przekazu energii między stanami trypletowymi różnych molekuł opiera się na oddziaływaniach wymiennych. Ich zasięg jest na tyle krótki, że praktycznie wymaga kontaktu molekuł, między którymi zachodzi przekazywanie energii. Z tego powodu w ciekłych roztworach proces wymiany energii pomiędzy stanami trypletowymi różnych cząsteczek jest kontrolowany przez dyfuzję, która determinuje częstotliwość zderzeń reagujących obiektów. W przypadku szkliv rozpuszczalników organicznych lub innych ośrodków sztywnych, przekazywanie energii opisuje model sfery oddziaływania. Jego istotą jest to, że dla odległości między donorem i akceptorem nie większych od promienia tej sfery prawdopodobieństwo obsadzenia trypletu akceptora jest równe jedności; w przeciwnym przypadku nie ma interakcji między molekułami. Krótki zasięg oddziaływania wymiany oznacza, że przy obserwacji fosforescencji uczulanej w niskich temperaturach trzeba użyć roztworów o możliwie wysokich stężeniach reagentów. Technika sensybilizowanej fosforescencji została zastosowana m. in. przez Ermolajewa do badania stanów trypletowych cząsteczek organicznych [57]. Mechanizm przekazu energii między stanami trypletowymi posłużył również do wytłumaczenia różnic pomiędzy widmami fosforescencji toluenu tworzącego ciało stałe w temperaturze 4 K oraz jego roztworu w EPA w temperaturze 77 K [58].

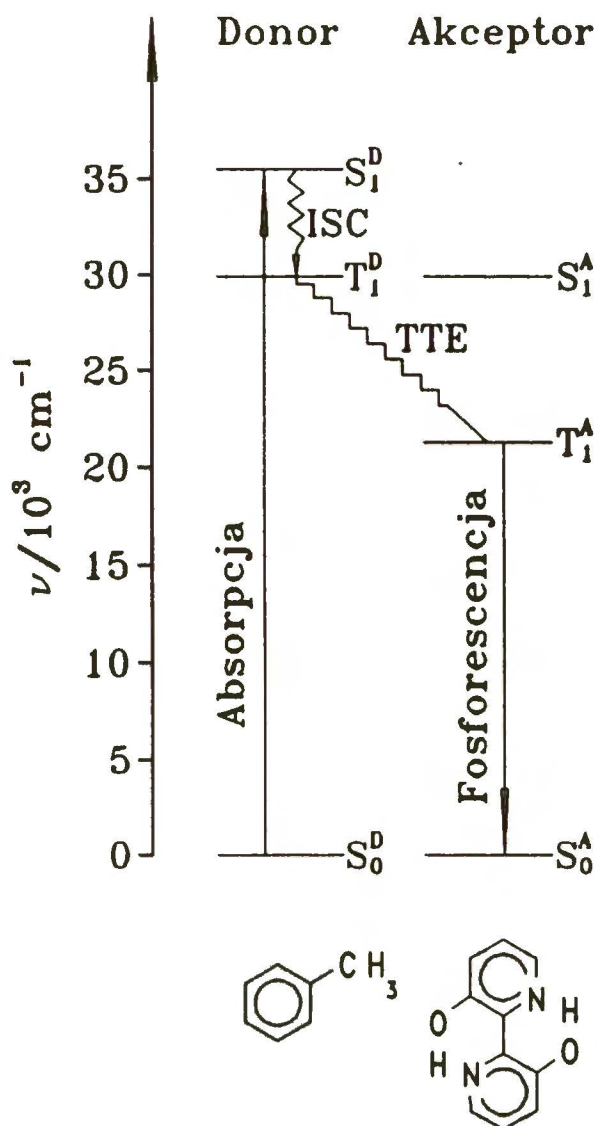
2. Wyniki pomiarów

Pomiary spinowo-wzbronionej absorpcji zostały wykonane w dwóch rozpuszczalnikach: cykloheksanie oraz benzenie. W obu rozpuszczalnikach zastosowano koncentracje BP(OH)₂: 3×10⁻³ M oraz 8×10⁻² M, odpowiednio dla pierwszego i drugiego roztworu. Zaobserwowano zależność między absorbancją, a koncentracją molekuł: diolu i rozpuszczonego O₂ (która zależy od ciśnienia tlenu nad powierzchnią swobodną roztworu). W kontrolnym eksperymencie przeprowadzonym przy ciśnieniu tlenu równym 150 atm. zaobserwowano dobrze znaną absorpcję dimolu tlenu, [O₂]₂:

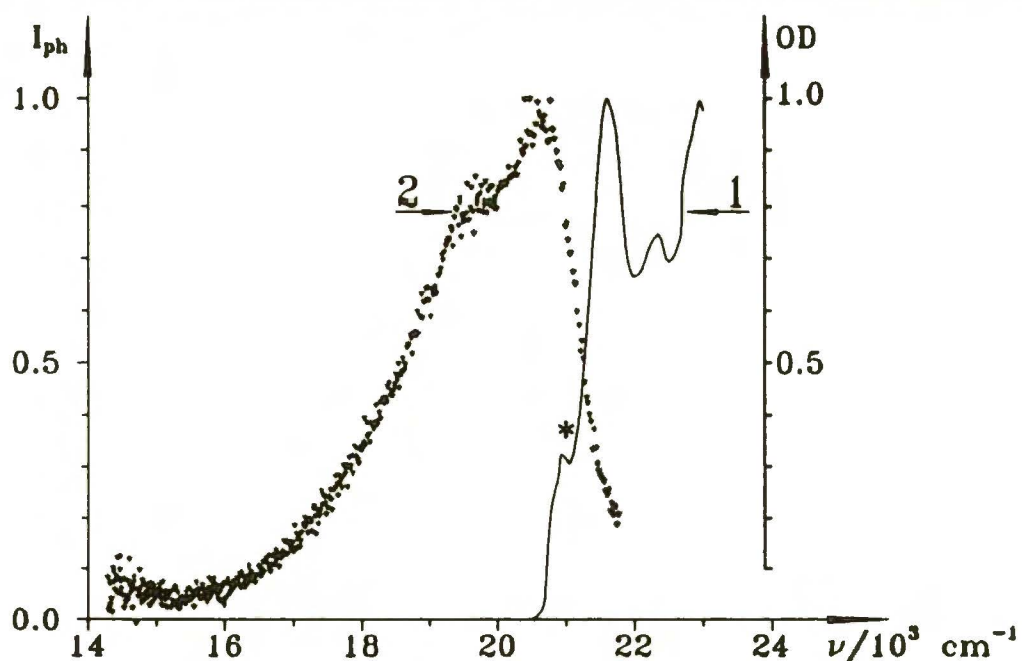


której maksimum ma energię równą 20900±100 cm⁻¹. Obserwowane przejście jest również widoczne po niskoenergetycznej stronie pasma absorpcji S₀→T₁ BP(OH)₂ zmierzonego w opisanych warunkach.

Fosforescencja BP(OH)₂ była uczulana ksantonem oraz toluenem. Pomiary wykonano w zakresie temperatur od 88 K do 120 K, przy czym podwyższanie temperatury prowadziło do szybkiego spadku natężenia sensybilizowanej fosforescencji. Dla temperatur wyższych niż 120 K nie obserwowano żadnej długożyjącej (o czasie życia rzędu 1μs lub dłuższym) emisji. Widma fosforescencji BP(OH)₂ otrzymane dla obu uczulaczy są jednakowe. Należy tu podkreślić różnice między standartowym badaniem sensybilizowanej fosforescencji a uczulaniem stanu trypletowego BP(OH)₂. Po pierwsze, brak obsadzania tego stanu formy pierwotnej metodą standartową (przez ISC) powoduje, że ograniczenie dotyczące selektywnego wzbudzenia donora nie musi być restrykcyjnie przestrzegane. Z drugiej strony cząsteczki bipyrydylo-diolu nie mają w absorpcji jednoznacznie zdefiniowanego przejścia 0-0. Niskoenergetyczna część przejścia S₀→S₁ formy enolowej ciągnie się w postaci ogona i może być obserwowana nawet dla energii fotonów równej około 23000 cm⁻¹ (maksimum jest widoczne przy $\tilde{\nu} \approx 29000$ cm⁻¹). Powoduje to niemożliwość uniknięcia współwzbudzenia związku uczulanego, a tym samym obniża intensywność procesu przekazywania energii. Należy zatem tak wybrać sensybilizator, by skojarzyć jego wysoką absorpcję z niską bipyrydylo-diolu bez konieczności przestrzegania reżimu wzajemnego położenia stanów singletowych obu związków. Można zatem wprowadzić pewne ułatwienie w przeprowadzanych pomiarach: możliwość takiego wyboru donora, by jego energia przejścia S₀→T₁ była dużo większa niż w związku uczulanym. Powoduje to dobrą separację fosforescencji obu substancji. Przykładem takiego doboru jest uczulanie toluenem, którego pasmo absorpcji mające energię przejścia równą około 35000 cm⁻¹ leży pomiędzy dwoma silnymi przejściami BP(OH)₂, których energie wynoszą odpowiednio około 29000 cm⁻¹ i 40000 cm⁻¹. Schemat poziomów energetycznych układu toluen-BP(OH)₂ pokazano na rysunku 25.



Rys. 25. Schemat poziomów energetycznych w układzie toluen- $BP(OH)_2$. S_0^D , S_1^D i T_1^D oznaczają stan podstawowy, wzbudzony singletowy oraz trypletowy donora. Oznaczenia: S_0^A , S_1^A i T_1^A spełniają analogiczną konwencję dla akceptora. ISC oznacza przejście międzysystemowe, TTE - przekaz energii między stanami trypletowymi.

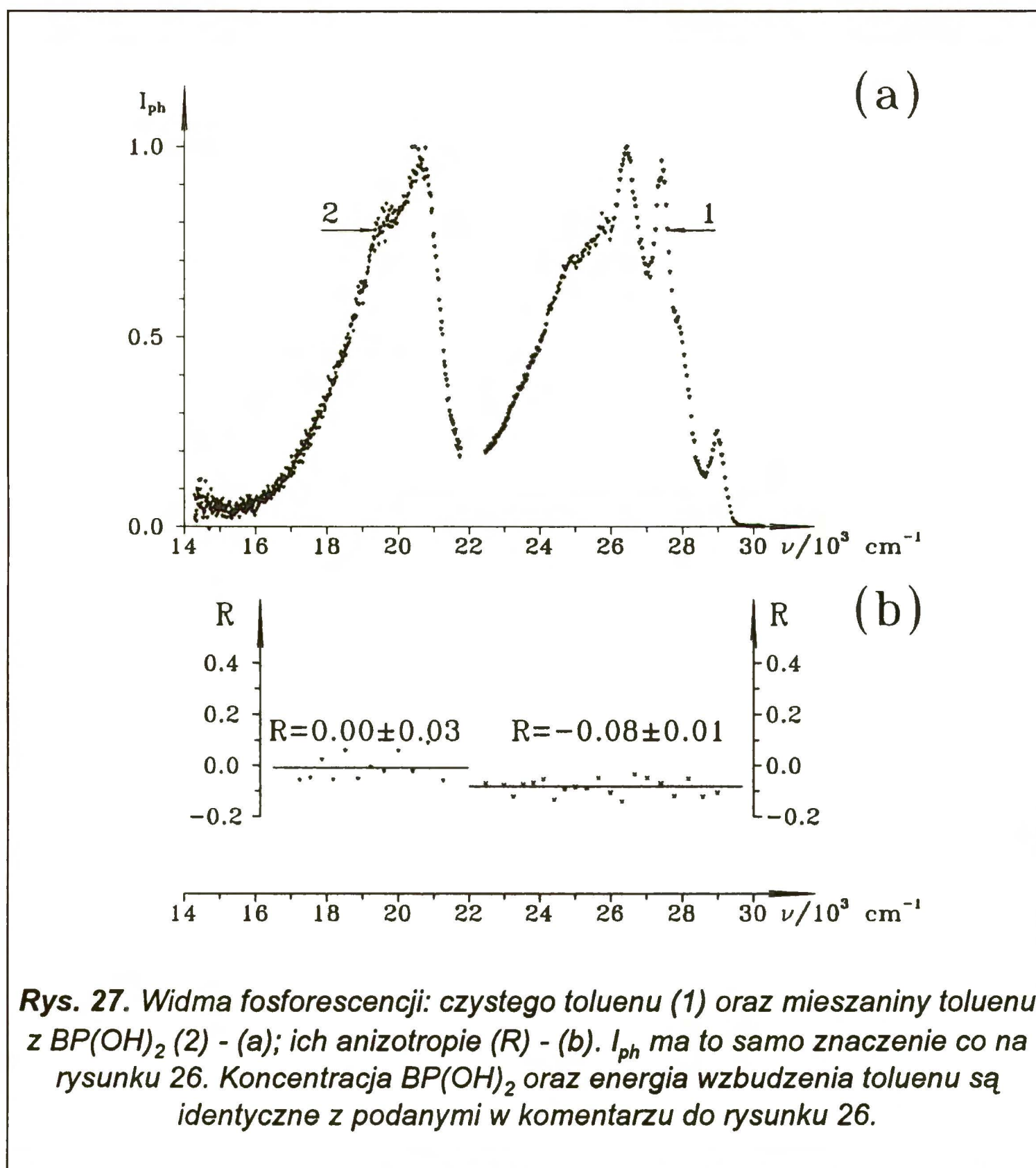


Rys. 26. (1) Intensyfikowana tlenem spinowo wzbroniona absorpcja singlet-tryplet $BP(OH)_2$ w benzenie (concentracja 8×10^{-2} M), w temperaturze pokojowej, oraz (2) uczulana tolueniem fosforescencja w 3-metylopentanie (concentracja $BP(OH)_2$ 8×10^{-3} M, $\tilde{\nu}_{exc.}$ 37000 cm^{-1}), w temperaturze 88 K. Gwiazdka oznacza absorpcję dimolu tlenu. Inne oznaczenia: I_{ph} - natężenie fosforescencji, OD - gęstość optyczna (obie wielkości w jednostkach względnych).

Ponieważ w przypadku obu zastosowanych uczulaczy: ksantonu i toluenu otrzymano podobne wyniki, a drugi z użytych sensybilizatorów daje lepszą separację fosforescencji akceptora, autor zdecydował się zaprezentować widma emisyjne otrzymane za pomocą toluenu.

Rysunek 26 pokazuje widma: zmierzonej w temperaturze pokojowej, uaktywnionej tlenem spinowo-wzbronionej absorpcji singlet-tryplet oraz zarejestrowanej w 88 K, uczulanej toluenem fosforescencji $\text{BP}(\text{OH})_2$. Z punktu przecięcia obu pasm można odczytać w przybliżeniu energię przejścia (0,0), która wynosi około $21300 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$.

Na rysunku 27 pokazano, obserwowane w niskiej temperaturze, widma fosforescencji toluenu i $\text{BP}(\text{OH})_2$ oraz anizotropię (R) zmierzoną dla obu emisji. Dla czystego toluenu otrzymano zgodną z literaturą wartość $R = -0.08 \pm 0.01$, dla mieszaniny $R \approx 0$. Tego rodzaju zmiana wartości anizotropii wskazuje na to, że układ emitujący stracił informację o kierunku momentu przejścia



Rys. 27. Widma fosforescencji: czystego toluenu (1) oraz mieszaniny toluenu z $\text{BP}(\text{OH})_2$ (2) - (a); ich anizotropie (R) - (b). I_{ph} ma to samo znaczenie co na rysunku 26. Koncentracja $\text{BP}(\text{OH})_2$ oraz energia wzbudzenia toluenu są identyczne z podanymi w komentarzu do rysunku 26.

indywiduum wzbudzonego, co jest typowym symptomem luminescencji generowanej na drodze międzymolekularnego przekazu energii.

W tabelce 11 zestawiono wyniki obliczeń wykonane metodą INDO/S dla stanów trypletowych form pierwotnej oraz tautomerycznej bipyrydylo-dioli. Energie otrzymane dla formy DE cząsteczek leżą w granicach od 23000 cm^{-1} do 23600 cm^{-1} , zaś dla formy DK od 12500 cm^{-1} do 12700 cm^{-1} . Na rysunku 28 pokazano zmiany gęstości elektronowych na atomach azotu i tlenu zachodzące przy fototautomeryzacji bipyrydylo-dioli w stanie T_1 (uwzględniono obie teoretycznie możliwe reakcje przeniesienia jednego i dwóch protonów) na przykładzie BP(OH)_2 . Obliczone dla formy pierwotnej energie przejść elektronowych są zgodne w granicach 2500 cm^{-1} ze zmierzoną energią odpowiadającą przejściu 0–0 w widmie singlet-tryplet BP(OH)_2 . Zmiany

Tabela 11. Obliczone metodą INDO/S energie przejść $S_0 \rightarrow T_1$ w formie pierwotnej i obu teoretycznie możliwych fototautomerach bipyrydylo-dioli.

Skróty DE, MK i DK oznaczają odpowiednio formy: dienolową, monoketonową i diketonową. Dla cząsteczki MeBP(OH)_2 symbole MK-1 oraz MK-2 oznaczają dwie nierównoważne struktury monoketonowe, oznaczenie "zwitterjon" określa symulację geometrii formy MK przy zachowaniu aromatyczności pierścieni.

Cząsteczka	Forma	Energia przejścia $S_0 \rightarrow T_1$ [cm^{-1}]	
		Obliczona	Eksperymentalna
BP(OH)_2	DE	23300	21300±300
	MK	13600	
	MK(zwitterjon)	16300	
	DK	13400	
MeBP(OH)_2	DE	23700	–
	MK-1	14000	–
	MK-1(zwitterjon)	16700	–
	MK-2	13700	–
	MK-2(zwitterjon)	16500	–
	DK	13700	–
$\text{Me}_2\text{BP(OH)}_2$	DE	23600	–
	MK	13900	–
	MK(zwitterjon)	16600	–
	DK	13700	12740±200

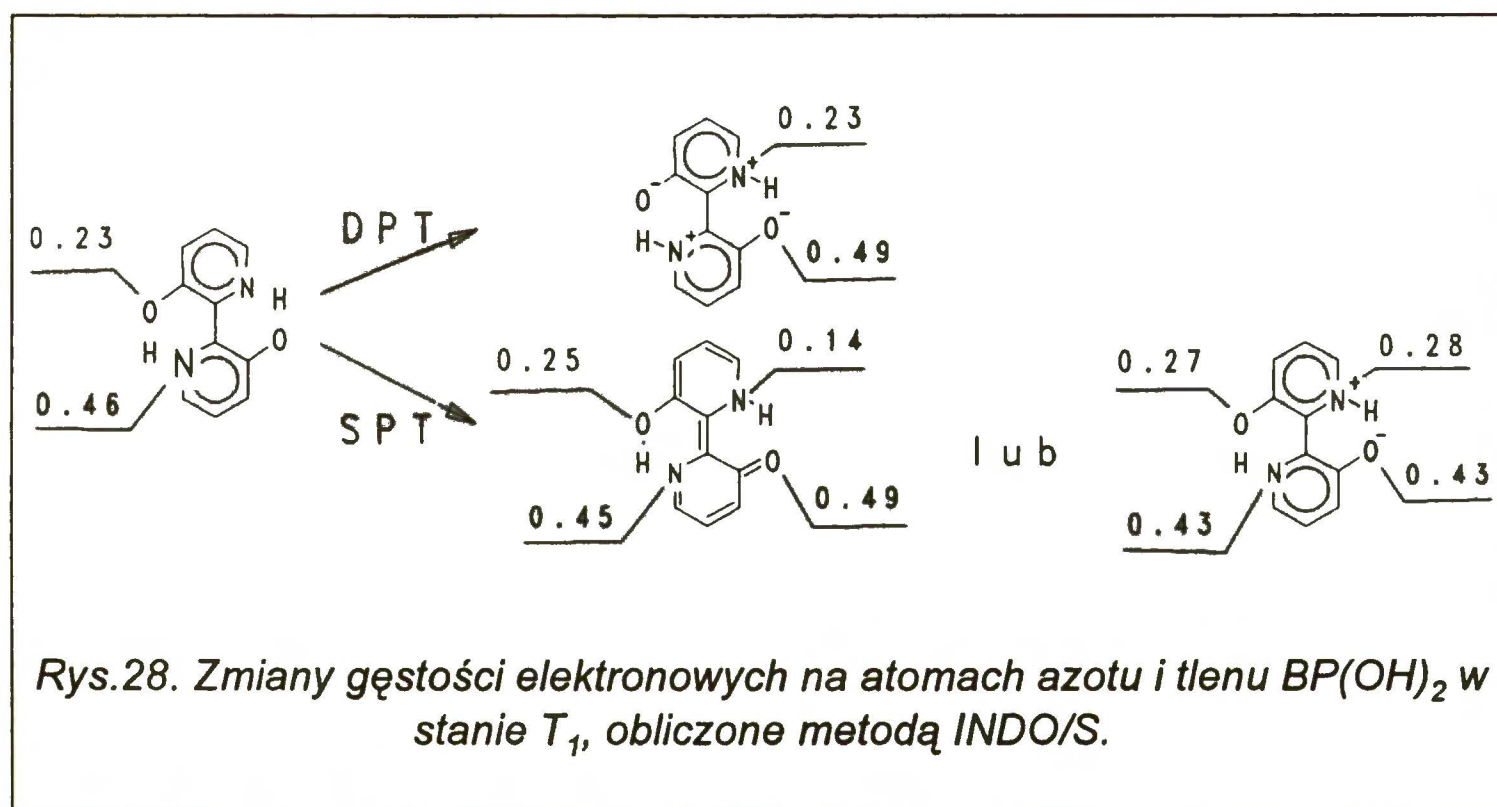
gęstości elektronowych na atomach azotu i tlenu sugerują, że diole przez analogię do stanów singletowych powinny tautomeryzować do formy diketo.

Zmierzone [59] energie stanów trypletowych formy tautomerycznej BP(OH)_2 oraz $\text{Me}_2\text{BP(OH)}_2$ wynoszą odpowiednio 12660 cm^{-1} oraz 12460 cm^{-1} .

Geometrie produktów zasymulowano dla hipotetycznej reakcji przeniesienia jednego protonu na dwa sposoby:

1. jako formę zwitterjonową, w której zmiany geometrii ograniczyły się do przemieszczenia protonu;
2. korzystając z danych krystalograficznych według schematu opisanego w rozdziale III.

Przytoczone w tabelce 11 obliczone dla form odpowiadających przeniesieniu jednego protonu energie przejść pokazują, że małe zmiany długości wiązań (rzędu 0.1 \AA) mogą wywołać różnicę w oszacowaniu energii przejścia do stanu trypletowego równą około 3000 cm^{-1} . Wartość tę należy traktować jako ograniczenie, które uniemożliwia użycie metody INDO/S do określenia struktury produktu reakcji przeniesienia protonu w stanie T_1 bipyrydylo-diolu.



Z pokazanych na powyższym rysunku zmian "net charges" można wnioskować, że przeniesienie protonu w jednym związanym wodorowo mostku, nie zmniejsza reaktywności drugiego centrum reakcji przeniesienia protonu. Jest to zachowanie analogiczne do obserwowanego w obliczeniach przeprowadzonych dla stanów singletowych.

3. Dyskusja

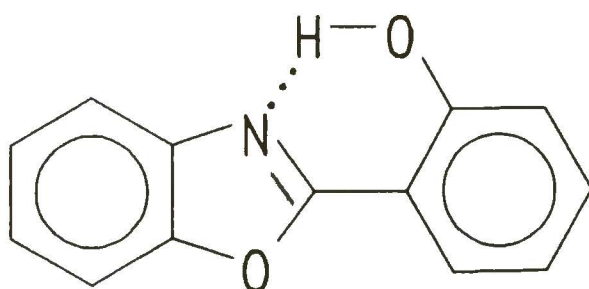
Duża szybkość reakcji przeniesienia protonu w bipyrydylo-diolach, która powoduje upośledzenie przejścia międzysystemowego w formie pierwotnej, zmusiła autora do zastosowania techniki uczulanej fosforescencji w celu zbadania eksperymentalnego stanów trypletowych. Jak wspomniano w powyższym paragrafie, duża różnica między energiami przejścia do stanu trypletowego uczulacza i związku badanego umożliwiła łatwą separację obu fosforescencji. Z porównania energii obliczonych dla stanów trypletowych

form pierwotnej i tautomerycznej $\text{BP}(\text{OH})_2$ wynika, że emisja zmierzona metodą sensybilizowanej fosforescencji pochodzi z formy pierwotnej; zgodność energii obliczonej metodą INDO/S (23000 cm^{-1}) ze zmierzoną (przejście 0-0: $21300 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$) można uznać za dobrą. Podobnie wyniki otrzymane dla formy tautomerycznej (około 12500 cm^{-1} - INDO/S) są zgodne z opublikowanymi wynikami eksperymentalnymi [59] (12400 cm^{-1} do 12700 cm^{-1}). Należy tu dodać, że emisja ze stanów trypletowych bipyrydylo-dioli jest bardzo słaba. Świadczy o tym technika pomiaru, który wykonano w bromobenzenie w celu podwyższenia natężenia emisji za pomocą efektu zewnętrznego ciężkiego atomu. Otrzymane wyniki są różnicą sygnałów zarejestrowanych w temperaturze pokojowej roztworów: nasyconego powietrzem oraz odtlenionego. Brak w pierwszym przypadku obserwowanej emisji jest wynikiem reakcji gaszenia fosforescencji molekuly X przez tlen cząsteczkowy w stanie podstawowym :



O zachodzącej reakcji świadczy również luminescencja o "ujemnym" natężeniu, której maksimum ma energię równą 7874 cm^{-1} [59]. Zinterpretowano ją jako fosforescencję singletowego tlenu ze stanu $\text{O}_2({}^1\Delta_g)$, obsadzanego w wyniku reakcji opisanej równaniem (V.1).

Możliwość obserwacji fosforescencji $\text{BP}(\text{OH})_2$ pochodzącej z formy pierwotnej świadczy o występowaniu bariery energetycznej na drodze reakcji przeniesienia protonu w stanie T_1 . Jest to sytuacja istotnie różniąca się od procesu zachodzącego w stanach S_0 i S_1 , gdzie występuje bezbarierowe przeniesienie protonów, o czym świadczą między innymi pomiary luminescencyjne wykonane w temperaturze 10 K (rozdział IV). Przypadek odmiennej reaktywności molekuly w stanach singletowym i trypletowym nie jest odosobniony. Potwierdzają to, opisane we wprowadzeniu obserwacje wykonane dla cząsteczki HBO, dla której barierę energetyczną w stanie T_1



Rys. 29. Struktura 2-(2'-hydroksyfenylo)-benzoksazolu (HBO).

oszacowano na około 40 kJ/mol [37,50].

Analogia między HBO oraz $\text{BP}(\text{OH})_2$ nie jest pełna. Przede wszystkim pierwsza z tych molekuly może przenosić jedynie jeden proton - posiada tylko jeden mostek $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}\llcorner$, podczas gdy $\text{BP}(\text{OH})_2$ w stanie singletowym

podlega reakcji przeniesienia dwóch protonów. Drugą różnicą jest obserwowane w stanie trypletowym 2-(2'-hydroksyfenylo)-benzoksazolu powrotne przeniesienie protonu [50]. W przypadku bipyrydylo-diolu obliczona za pomocą skojarzenia metod MOPAC-PM3 oraz INDO/S różnica energii stanów trypletowych form pierwotnej i tautomerycznej wynosi około 7000 cm^{-1} , co upośledza reakcję powrotnego przeniesienia protonów w tym stanie. Obserwowana doświadczalnie [59] fosforecencja fototautomeryczna, którą otrzymano za pomocą "tradycyjnego" obsadzenia stanu trypletowego (przez odpowiedni singlet) pochodzi z formy diketonowej, do której zachodzi fototautomeryzacja we wzbudzonym stanie singletowym. Powyższe spostrzeżenie potwierdzają również obliczenia kwantowo-chemiczne oraz widma rezonansowego, czasowo-rozdzielczego rozpraszania Ramana. Otrzymane metodą INDO/S gęstości elektronowe na atomach azotu i tlenu (rysunek 28) sugerują, że diole powinny również w stanie T_1 tautomeryzować do formy diketonowej. Obliczenia wykonane metodą "ab initio" [60] pokazały, że geometrie charakterystyczne dla form pierwotnej i tautomerycznej odpowiadają stabilnym, na hyperpowierzchni energetycznej stanu T_1 , strukturom. Z tej oceny wynika, że struktura odpowiadająca formie fototautomerycznej jest stabilniejsza. Widma ramanowskie również potwierdzają fakt, że obserwowanym, metatrwałym stanem jest tryplet symetrycznej formy fototautomerycznej [60,61].

VI. Fotofizyka molekuł z jednym wewnątrzmolekularnym wiązaniem wodorowym

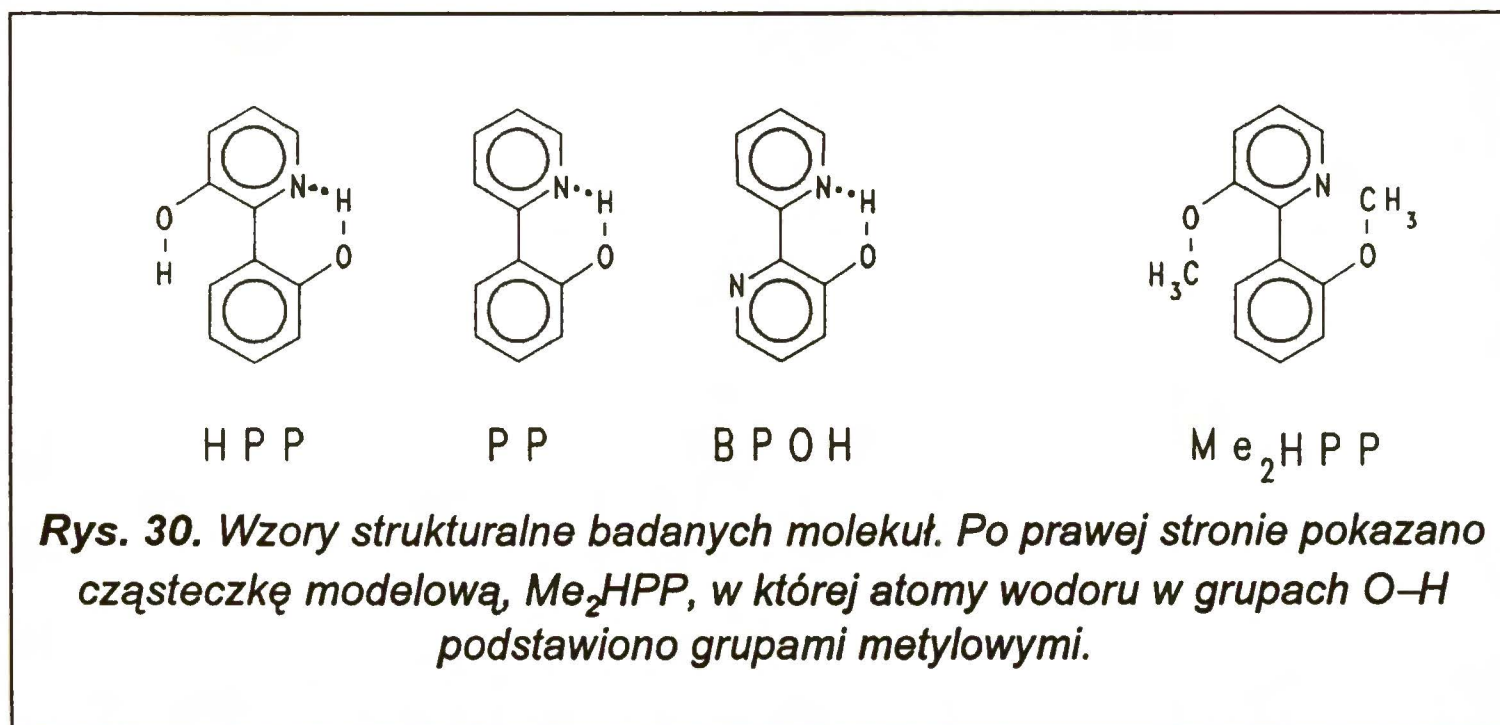
1. Wprowadzenie

Badania bipirydylo-diole pokazały, że związki, których struktura jest usztywniona dwoma wewnątrzmolekularnymi wiązaniami wodorowymi wykazują duży udział procesów promienistych w depopulacji stanu singletowego fototautomeru. Opublikowane w 1986 roku badania dotyczące [2,2'-bipirydylo]-3-olu (BPOH), którego strukturę pokazano na rysunku 30, [8] udowodniły, że usunięcie z bipirydylo-diolu jednego wiązania wodorowego ma istotny wpływ na jego własności. W odróżnieniu od niepolarniej molekuly BP(OH)₂ cząsteczka BPOH jest obdarzona w stanie podstawowym momentem dipolowym rzędu 2 D. Emituje jednakże podobną kształtem fluorescencją. Podobnie jak w bipirydylo-diolach występuje tu anomalnie duże przesunięcie Stokesa, które sięga 12000 cm⁻¹ w rozpuszczalniku niepolarnym. Świadczy ono o zachodzącej w stanie S₁ fotoindukowanej reakcji przeniesienia protonu. Istotną różnicą między BP(OH)₂ oraz BPOH jest wydajność kwantowa ich fluorescencji. Molekuły posiadające strukturę związaną dwoma mostkami –O–H...N≡ fluoryzują z wydajnością kwantową równą około 30% w temperaturze pokojowej i około 70% w temperaturze ciekłego azotu. Dla BPOH odpowiednie wartości są rzędu dziesiątych procenta oraz pojedynczych procentów. Należy tu podkreślić, że pomimo iż wraz z obniżeniem temperatury wydajność kwantowa fluorescencji bipirydylo-3-olu wykazuje pięciokrotnie większy wzrost **względny**, to nie osiąga **bezwzględnej wartości** zmierzonej dla bipirydylo-diole. Wynika stąd sugestia dotycząca wzrostu znaczenia procesów bezpromienistych w depopulacji stanu wzbudzonego form pierwotnej i tautomerycznej, np. drgań torsyjnych pierścieni pirydynowych [12].

W celu zidentyfikowania przynajmniej części procesów powodujących zmiany własności BP(OH)₂ po wyeliminowaniu jednego z wiązań wodorowych podjęto badania trzech molekuł będących strukturalnymi modyfikacjami bipirydylo-diolu, których wzory pokazano na rysunku 30. Są nimi: 2-(2'-hydroksyfenylo)pirydyno-3-ol (HPP), 2-(2'-pirydylo)fenol (PP) oraz BPOH. Powtórzone znane z literatury dane [8] dla [2,2'-bipirydylo]-3-olu, będą tu przytoczone w celu pokazania zgodności przeprowadzonych przez autora badań z danymi literaturowymi oraz porównania trzech modyfikacji struktury "wzorcowej" - BP(OH)₂. Przeprowadzone eksperymenty oraz obliczenia semiempiryczne mają na celu:

1. potwierdzenie wpływu sztywności molekuly na proces dezaktywacji bezpromienistej wzbudzonego stanu singletowego;
2. próbę ewentualnego stwierdzenia wpływu innych niż drgania torsyjne czynników;

3. próbę znalezienia korelacji między kątem skręcenia płaszczyzn pierścieni pirydynowych cząsteczki, a własnościami wiązania wodorowego, a w szczególności reakcją przeniesienia protonu.



Należy tu zauważyć, że badane molekuły stanowią trzy możliwe modyfikacje BP(OH)₂, które mogą realizować przeniesienie jednego protonu. Badany poprzednio BPOH jest związkiem, w którym jedną z grup O–H diolu zastąpiono atomem wodoru. W przypadku HPP oraz PP zmiana polega na zastąpieniu pierścienia pirydynowego fenyłowym, przy czym pierwsza z wymienionych substancji zachowuje obie grupy O–H.

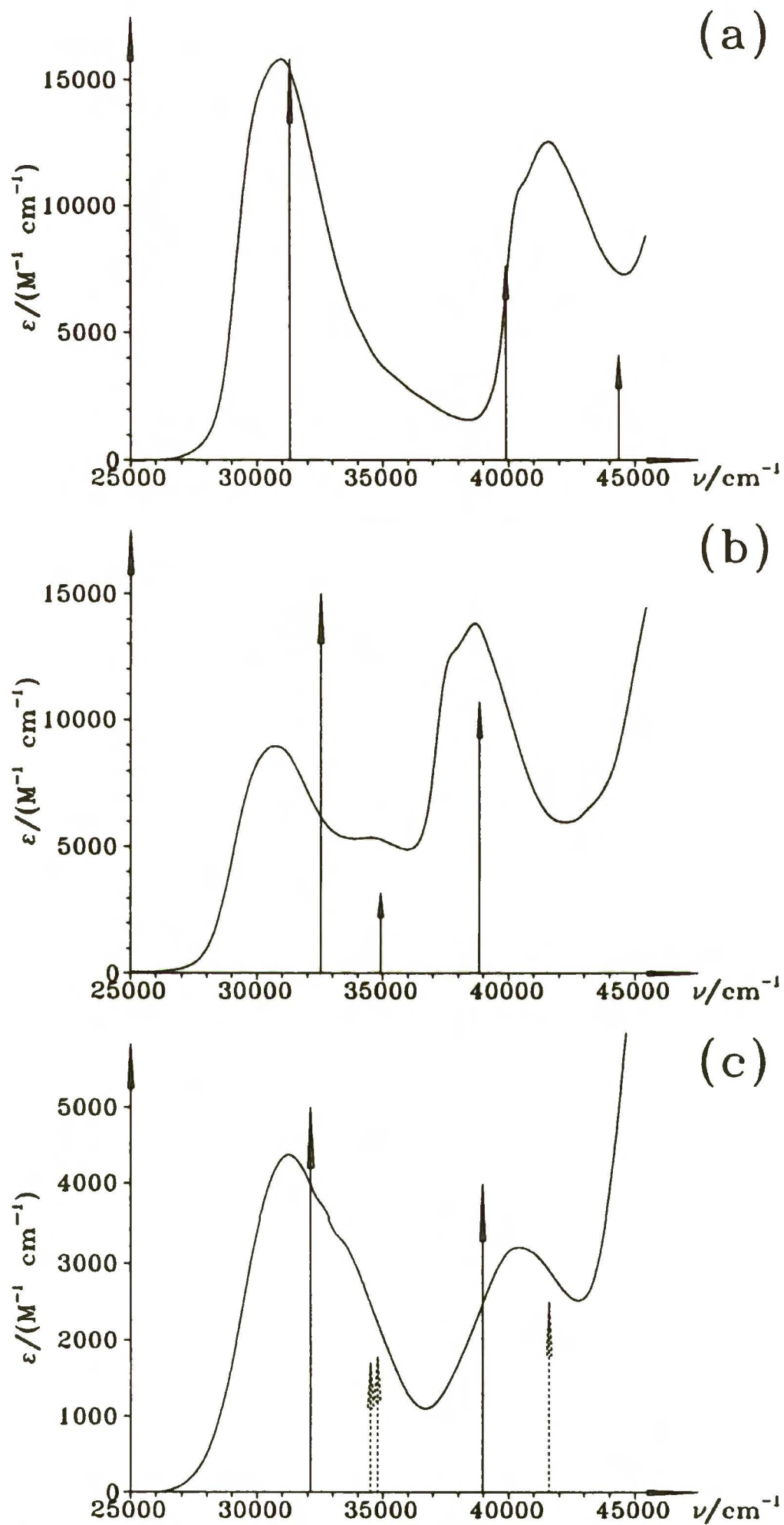
Oprócz danych spektroskopowych i obliczeń semiempirycznych wykonanych przez autora, do interpretacji otrzymanych rezultatów zostaną wykorzystane wykonane przez J. Lipkowskiego, wyniki badań struktur krystalograficznych cząsteczek PP, HPP i BPOH [12,24].

2. Wyniki badań

Rysunek 31 pokazuje widma absorpcji BPOH, HPP oraz PP wykonane w niepolarnym i nieprotocznym rozpuszczalniku organicznym. Strzałkami oznaczono energie przejść obliczone metodą INDO/S dla wyoptymalizowanych geometrii (PM3). Dla cząsteczki HPP uwzględniono obie otrzymane za pomocą programu MOPAC geometrie odpowiadające molekułom związanym wodorowo oraz "otwartym" (vide infra). Długość strzałek, którymi zaznaczono przejścia elektronowe jest proporcjonalna do obliczonych sił oscylatora.

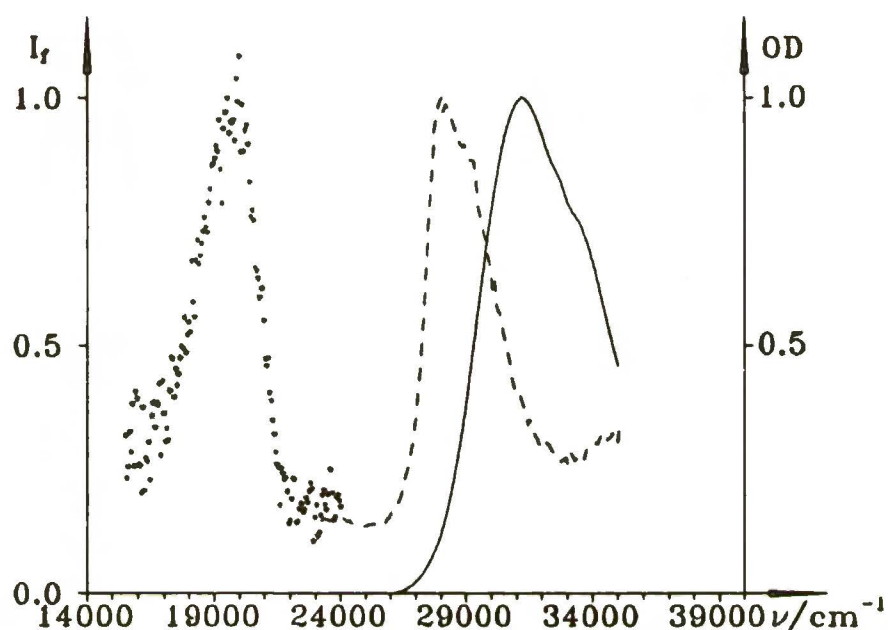
HPP

Fluorescencję, jej widmo wzbudzenia oraz najniższe energetycznie pasmo absorpcji HPP, zmierzone w 3-metylopentanie, w temperaturze pokojowej, pokazano na rysunku 32. Widmo wzbudzenia fluorescencji HPP



Rys. 31. Widma absorpcji (a) BPOH, (b) PP, (c) HPP w 3-metylopentanie w temperaturze 293 K. Strzałkami oznaczono obliczone metodą INDO/S energie przejść, których siły oscylatora są nie mniejsze niż 10%. Dla cząsteczki HPP strzałki ciągłe odpowiadają rotamerowi II, przerywane - rotamerowi I (szczegóły w tekście).

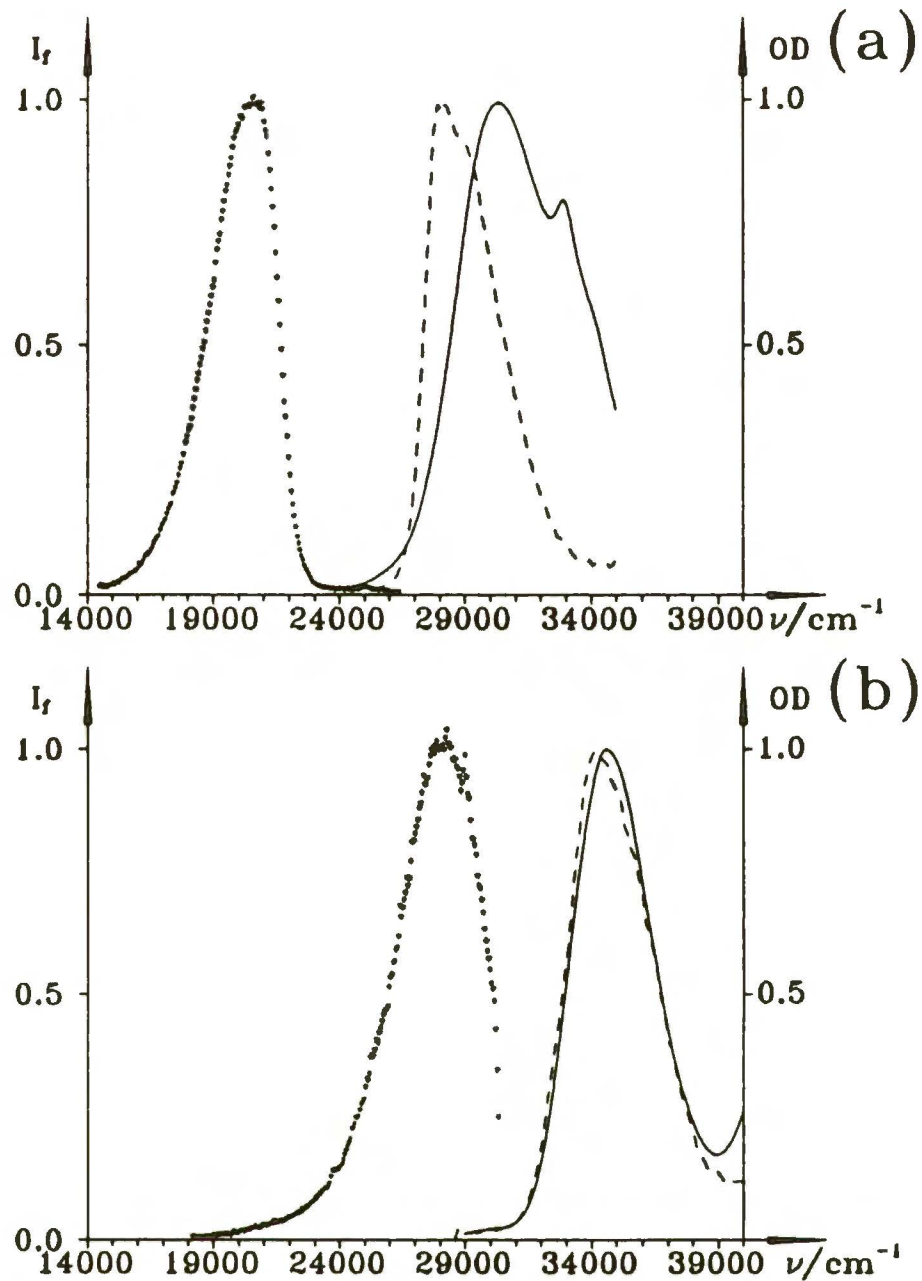
nie pokrywa się z jego najniższym pasmem absorpcji, lecz leży w jego niskoenergetycznej części, a półszerokość jest mniejsza niż obserwowana w absorpcji. Odległość między maksimami obu pasm wynosi około 3000 cm^{-1} . Porównanie widm wzbudzenia fluorescencji fototautomerów HPP oraz $\text{BP}(\text{OH})_2$ (rozdział IV) wykazuje duże ich podobieństwo zarówno pod względem położenia spektralnego, jak również kształtu i półszerokości pasma. Wnioski dotyczące porównania własności fotofizycznych obu molekuł będą dyskutowane później.



Rys. 32. Widma: absorpcji (linia ciągła), fluorescencji (punkty, $\tilde{\nu}_{exc.} = 27800\text{ cm}^{-1}$), oraz wzbudzenia fluorescencji (linia przerywana, $\tilde{\nu}_{obs.} = 20000\text{ cm}^{-1}$), HPP w 3-metylopentanie w temperaturze 293 K. I_f - natężenie fluorescencji, OD - gęstość optyczna (w jednostkach względnych).

Na rysunku 33 pokazano widma analogiczne jak na rysunku 32 zmierzone w temperaturze pokojowej, w protycznym rozpuszczalniku - butanolu. Część (a) dotyczy HPP, część (b) - widma związku modelowego Me_2HPP , w którym atomy wodoru w grupach O-H podstawiono grupami metylowymi. W obu rozpuszczalnikach HPP wykazuje w temperaturze pokojowej podobne własności. Fluorescencja oraz jej widmo wzbudzenia w butanolu są prawie identyczne z odpowiednimi widmami w 3-metylopentanie, pod względem położenia na skali energii, kształtu i półszerokości. W absorpcji widoczne są pewne różnice. Maksimum pasma przesuwają się o około 1000 cm^{-1} w kierunku niższej energii. Powoduje to zmianę odległości między maksimami pasm absorpcji i wzbudzenia fluorescencji z 3000 cm^{-1} na 2000 cm^{-1} . Zmienia się również kształt samego widma absorpcji, pojawia drugi, niższy niż maksimum, pik o energii równej około 33000 cm^{-1} . W cząsteczce modelowej obserwuje się widma przesunięte w kierunku wyższych energii względem odpowiednich pasm w HPP. Absorpcja Me_2HPP , której kształt odtwarza widmo wzbudzenia tego związku, pokrywa się z "niebieską" częścią pasma absorpcji HPP (maksimum przy $\tilde{\nu} \approx 34700\text{ cm}^{-1}$). Fluorescencja ma maksimum położone przy liczbie falowej równej około

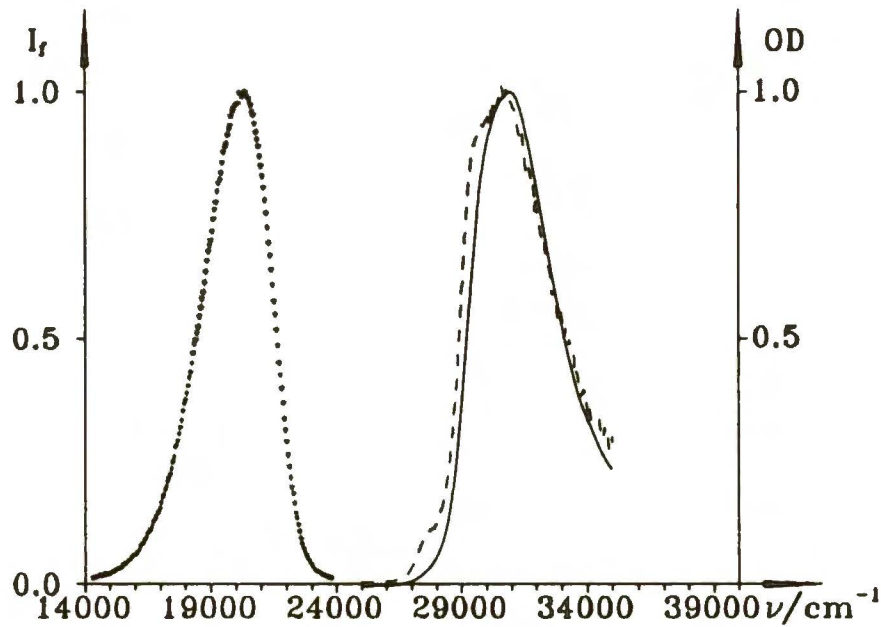
28000 cm^{-1} . Nie zarejestrowano tu natomiast "zielonej" obserwowanej dla HPP emisji.



Rys. 33. Widma: absorpcji (linia ciągła), fluorescencji (punkty) oraz wzbudzenia fluorescencji w butanolu (a) HPP i (b) Me_2HPP w temperaturze 293 K. Warunki wykonania pomiarów: $\tilde{\nu}_{\text{exc}}$ równe 27800 cm^{-1} i 33000 cm^{-1} odpowiednio dla HPP i Me_2HPP , analogicznie $\tilde{\nu}_{\text{obs}}$ wynoszą 19500 cm^{-1} oraz 27000 cm^{-1} . I_f - natężenie fluorescencji, OD - gęstość optyczna (w jednostkach względnych).

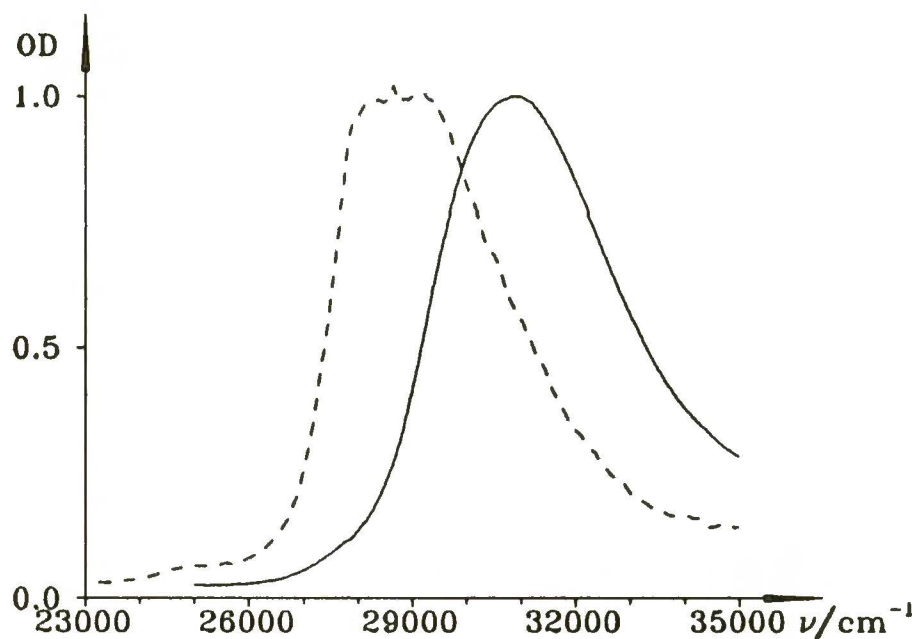
BPOH

Na rysunku 34 pokazano widma BPOH obserwowane w temperaturze 103 K w niepolarnym szklwie organicznym.



Rys. 34. Widma: absorpcji (linia ciągła), fluorescencji (punkty, $\tilde{\nu}_{exc.}=30000\text{ cm}^{-1}$) oraz wzbudzenia fluorescencji (linia przerywana, $\tilde{\nu}_{obs.}=20000\text{ cm}^{-1}$) BPOH w 3-metylopentanie w temperaturze 103 K. I_f - natężenie fluorescencji, OD - gęstość optyczna (w jednostkach względnych). Stężenie roztworu około $5 \times 10^{-5}\text{ M}$.

Widma BPOH dobrze odtwarzają wyniki otrzymane przez Bulską i innych [8]. Najniższe pasmo absorpcji ma maksimum przy $\tilde{\nu} \approx 30000\text{ cm}^{-1}$, co jest trochę wyższą wartością energii niż obserwowana dla BP(OH)_2 i jego pochodnych. Podobnie jak w bipyrydylo-diolach występuje tu anomalnie duże przesunięcie Stokesa: około 12000 cm^{-1} . Fluorescencja emitowana przez tę



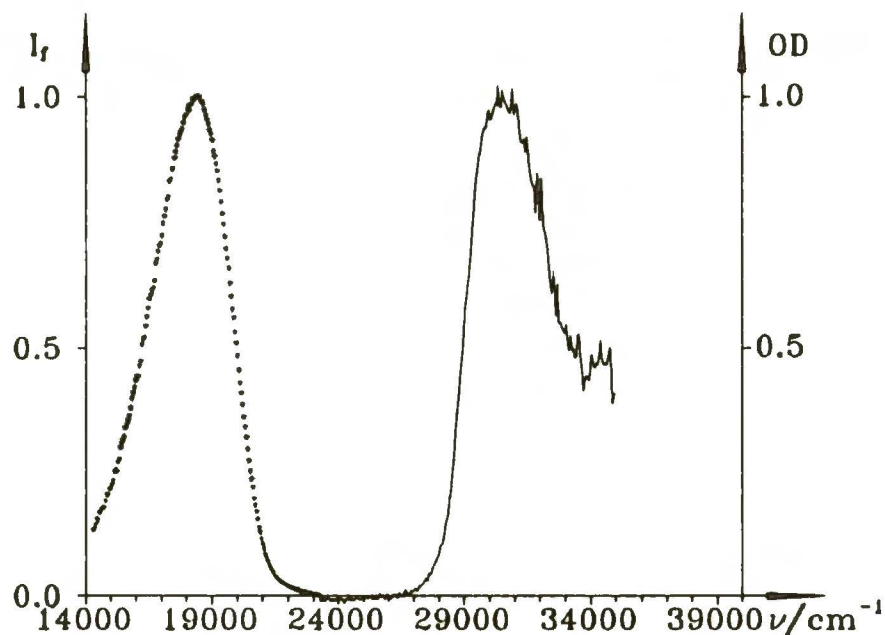
Rys. 35. Widma: absorpcji (linia ciągła) oraz wzbudzenia fluorescencji (linia przerywana $\tilde{\nu}_{obs.}=24000\text{ cm}^{-1}$), BPOH w butanolu w temperaturze 293 K. OD - gęstość optyczna (w jednostkach względnych).

cząsteczkę ma maksimum o energii równej około 20000 cm^{-1} oraz

niestrukturowane pasmo. Zarówno emisja, jak i przypominające absorpcję widmo wzbudzenia fluorescencji wykazują wysoką choć nieco niższą niż bipyrydylo-diole anizotropię. Pojawia się także w widmie wzbudzenia fluorescencji, opisane wcześniej w literaturze [8], niskoenergetyczne przedpasmo, którego pochodzenie będzie dyskutowane później. Na rysunku 35 pokazano widma absorpcji oraz wzbudzenia fluorescencji BPOH wykonane w butanolu. Widmo wzbudzenia fluorescencji (maksimum przy $\tilde{\nu}=28500\text{ cm}^{-1}$) jest położone po niskoenergetycznej stronie pasma absorpcji (maksimum przy $\tilde{\nu}=31000\text{ cm}^{-1}$), a przesunięcie ich wynosi 2500 cm^{-1} .

PP

Dla PP przedstawiono na rysunku 36 jedynie absorpcję i fluorescencję, gdyż uzyskanie dobrego stosunku sygnału do szumu wymagało użycia roztworu o wysokim stężeniu (ze względu na małą wydajność kwantową emisji - vide infra), który uczynił pomiar widma wzbudzenia fluorescencji niemożliwym. Należy tu zauważyć, że wydajność kwantowa fluorescencji PP jest na tyle niska, iż dopiero obniżenie temperatury roztworu do 77 K umożliwia jej pomiar w niepolarnym ośrodku. Molekuła PP emituje fluorescencję z anomalnie dużym przesunięciem Stokesa, które wynosi około 11000 cm^{-1} . Należy tu jeszcze dodać, że niezależnie od natury rozpuszczalnika fluorescencji tej cząsteczki w temperaturze pokojowej nie daje się zaobserwować.



Rys. 36. Widma PP: absorpcji (linia ciągła) oraz fluorescencji (punkty, $\tilde{\nu}_{exc.}=30000\text{ cm}^{-1}$), w temperaturze 77 K. Koncentracja około 10^{-3} M . I_f - natężenie fluorescencji, OD - gęstość optyczna (w jednostkach względnych).

Czasy zaniku fluorescencji oraz jej wydajności kwantowe

W tabelce 12 zestawiono czasy życia oraz wydajności kwantowe fluorescencji cząsteczek: BPOH, HPP i PP. Zmierzone w 3-metylopentanie, w temperaturze pokojowej wydajności kwantowe wszystkich cząsteczek nie przekraczają jednego procenta. W butanolu rosną do około dwóch procent

Tabela 12. Wydajności kwantowe fluorescencji (η_f) oraz ich czasy życia (τ_f) molekuł: BPOH HPP oraz PP.

Związek Rozpuszczalnik	Wydajność kwantowa fluorescencji η_f	Czas życia fluorescencji τ_f [ns]
BP(OH) ₂ 3MP	0.32±0.03 [15]	3.2±0.3 [15]
BPOH 3MP BuOH	(5.5±1.1)×10 ⁻³ (2.4±0.5)×10 ⁻²	3.0±0.3 –
HPP 3MP BuOH	(9.0±3.1)×10 ⁻⁴ (1.7±0.3)×10 ⁻²	– ^(a) 2.9±0.3
PP 3MP BuOH	<1×10 ⁻⁵ <1×10 ⁻⁵	– –

Uwagi:

do oznaczenia rozpuszczalników użyto następujących skrótów: BuOH - butanol, 3MP - 3-metylopentan

^(a) - zanik fluorescencji cząsteczki HPP w 3MP nie jest monoeksponencjalny;

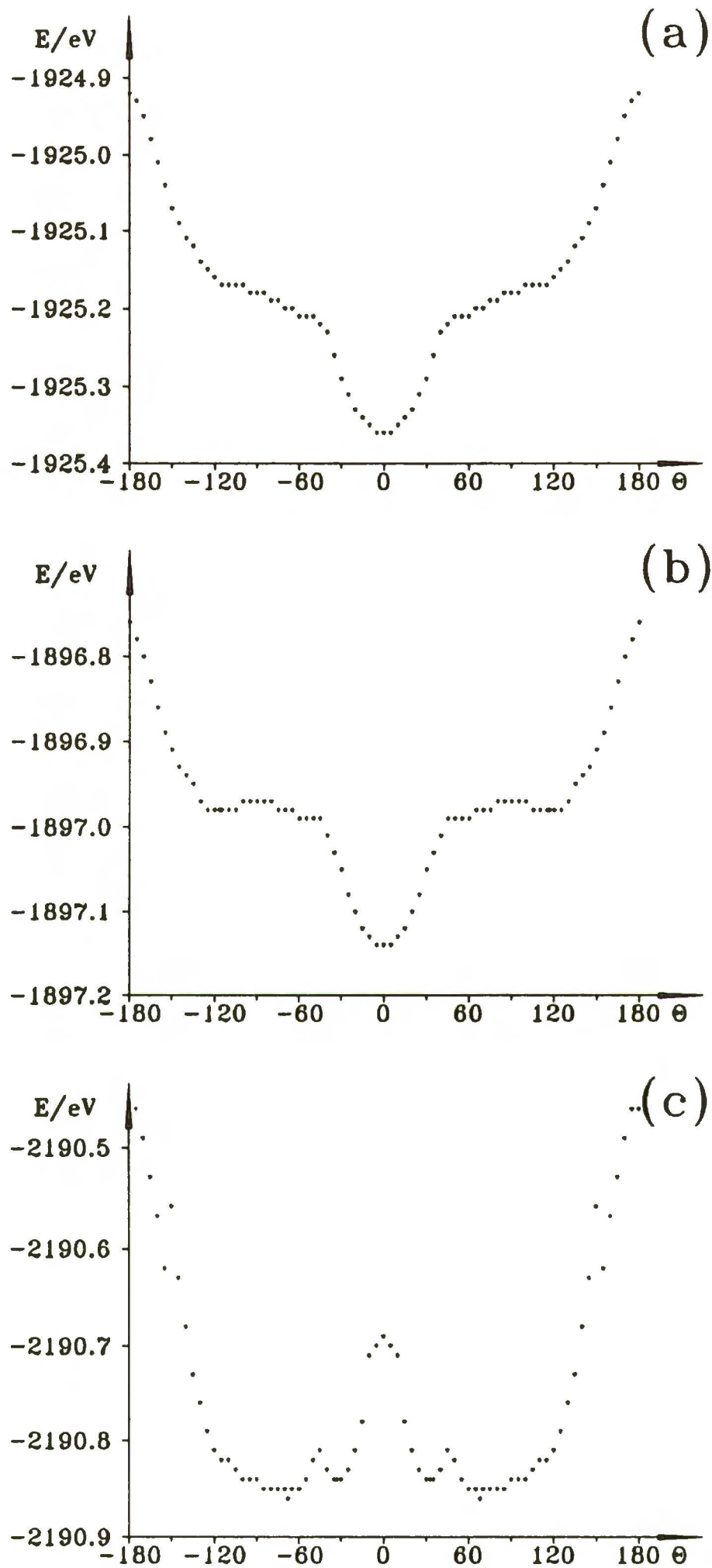
dla BPOH i HPP. Na uwagę zasługuje również zgodność czasów zaniku fluorescencji BPOH i HPP (rzędu 3 ns) z wartościami otrzymanymi dla BP(OH)₂ i jego pochodnych (rozdział IV). Wartości wydajności kwantowej

fluorescencji podane dla PP (poniżej 10^{-5}) są granicą czułości użytej aparatury).

3. Obliczenia kwantowo-chemiczne

Jak wspomniano w poprzednich rozdziałach, jedynie zastosowanie hamiltonianu PM3 spośród czterech dostępnych w pakiecie MOPAC 5.0 umożliwiło wyoptymalizowanie geometrii bipirydylo-dioli jako cząsteczek o koplanarnych pierścieniach. Pozostałe testowane metody nie uwzględniały istnienia dostatecznie silnego wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego $H\cdots N$. Wobec powyższego spostrzeżenia wyoptymalizowano przy użyciu tego samego programu również geometrie molekuł, w których występuje tylko jeden mostek $-O-H\cdots N$. W celu znalezienia ewentualnych niezwiązanych wodorowo konformerów w stanie podstawowym przeprowadzono obliczenia energii całkowitej cząsteczek w funkcji kąta wzajemnego skręcenia płaszczyzn pierścieni. Kąt dwuścienny zmieniano co 5° w przedziale od 0° do 180° , a dla każdej jego wartości wykonano optymalizację długości wiązań oraz kątów między nimi.

Wyniki obliczeń pokazano na rysunku 37. Część (a) pokazuje energię całkowitą otrzymaną dla BPOH, część (b) dla PP, a część (c) dla HPP. Dla dwóch pierwszych cząsteczek znaleziono tylko jedno minimum dla kąta Θ równego 0° . Kształt potencjału opisującego energię całkowitą w funkcji kąta wzajemnego skręcenia płaszczyzn między pierścieniami aromatycznymi tworzącymi cząsteczkę charakteryzuje się stromym wzrostem dla kątów w zakresie od 0° do 60° . Natępnie, do 120° , wzrost potencjału staje się łagodniejszy, po czym w zakresie od 120° do 180° występuje znów stromy wzrost energii całkowitej. Tego rodzaju charakter zmian potencjałów obliczonych dla BPOH i PP można wytłumaczyć występowaniem dwóch czynników. W pierwszym obszarze silnego wzrostu wartości energii występuje wiązanie wodorowe w mostku $-O-H\cdots N$, które powoduje usztywnienie molekuly przez sześciokątny quaspierścień domknięty wiązaniem wodorowym. Zwiększenie wartości kąta Θ powoduje naprężenie wiązania $H\cdots N$, co zwiększa energię cząsteczki. Przy skręceniu płaszczyzn pierścieni równego około 60° następuje zerwanie wiązania wodorowego i dalszy obrót wokół wiązania C-C odbywa się przy dużo słabszym oddziaływaniu między pierścieniami tworzącymi cząsteczkę. Dla kątów równych 120° lub większych grupa O-H znajduje się na tyle blisko atomu wodoru związanego z atomem węgla będącym w drugim pierścieniu w pozycji 3, że zawada przestrzenna powoduje stromy wzrost potencjału. Zależność energii całkowitej molekuly od kąta wzajemnego skręcenia płaszczyzn pierścieni dla HPP jest inna niż w przypadku dwóch pozostałych omawianych tu cząsteczek. Charakteryzują ją dwa prawie izoenergetyczne minima: pierwsze wąskie dla kąta Θ równego około 33° , drugie szerokie, tworzące plateau w obszarze od około 60° do około 120° . Oba minima są



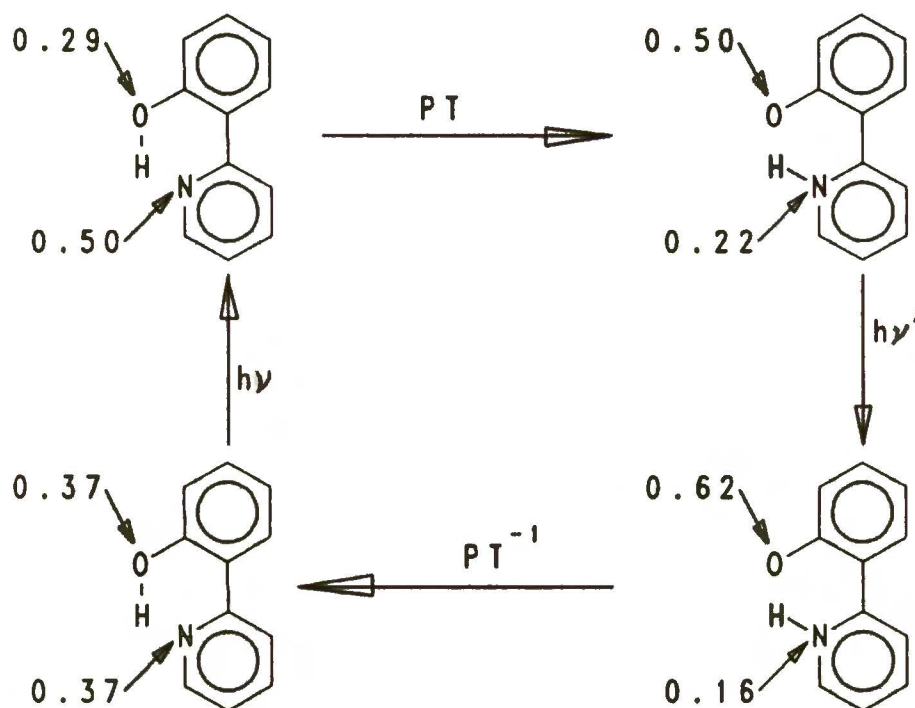
Rys. 37. Obliczona metodą MOPAC 5.0 - PM3 energia całkowita (E) w funkcji kąta dwuściennego (θ) pomiędzy płaszczyznami pierścieni cząsteczek: (a) BPOH, (b) PP, (c) HPP. Szczegóły dotyczące sposobu obliczeń podano w tekście.

oddzielone barierą o wysokości około 2000 cm^{-1} , ponadto widoczne są strome zbocza potencjału dla kątów dwuściennych w obszarach $0^\circ\div 33^\circ$ oraz $120^\circ\div 180^\circ$. Pomimo odmiennego niż dla PP i BPOH kształtu potencjału opisującego HPP, zmiany wartości energii całkowitej w funkcji Θ można wytłumaczyć w oparciu o podobne efekty jak dla pozostałych molekuł.

Występowanie w HPP pierścieni: fenylowego oraz pirydynowego, a ponadto dwóch grup O–H powoduje, że forma związana wodorowo ma dużą zawadę przestrzenną na skutek sąsiedztwa atomu wodoru i grupy wodorotlenowej. Efektem tego jest niepłaskość tej formy na poziomie kąta dwuściennego równego 33° . Dalsze zwiększenie Θ powoduje podwyższenie energii molekuly w mechanizmie tego samego typu jak przy wychylaniu BPOH i PP w zakresie od 0° do 60° . Dla około 60° następuje zerwanie mostka $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ i dalszy wzajemny obrót pierścieni odbywa się przy słabej interakcji między nimi. Dla kątów Θ w zakresie od 120° do 180° dwie grupy O–H znajdują się w bliskim sąsiedztwie, a duża zawada przestrzenna powoduje gwałtowny wzrost energii całkowitej molekuly przy zwiększeniu kąta pomiędzy pierścieniami powyżej 120° . Wąskie minimum widoczne dla kąta równego około 150° należy uważać raczej za artefakt, niż świadectwo zasymulowania, widocznego w strukturze krystalograficznej [24], wiązania wodorowego w układzie $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-$. Struktura HPP odpowiadająca formie związanej wodorowo (wiązanie $\text{N}\cdots\text{H}$) będzie w dalszym ciągu pracy nazywana "konformerem II" lub "rotamerem II", analogicznie struktura otwarta (z rozerwanym wiązaniem $\text{H}\cdots\text{N}$) "konformerem I" lub "rotamerem I".

Obliczone, za pomocą metody INDO/S i pokazane na rysunku 38, zmiany gęstości elektronowych na biorących udział w wiązaniu wodorowym atomach azotu i tlenu wywołane wzbudzeniem elektronowym do stanu S_1 , wskazują na gotowość cząsteczek BPOH, PP oraz rotameru II HPP do reakcji. Obliczone ładunki netto (a dokładniej ich wartości bezwzględne) na atomach azotu rosną, a na atomach tlenu maleją. Wartości ładunków obliczone dla molekuł opisywanych w tym rozdziale są zbliżone do "net charges" otrzymanych dla $\text{BP}(\text{OH})_2$ i jego pochodnych. Sugeruje to tego samego rzędu "siłę sprawczą" (driving force) dla reakcji przeniesienia protonu w cząsteczkach obdarzonych jednym i dwoma centrami reakcji przeniesienia protonu. Podobnie jak w bipyrydylo-diolach zmieniają się rozpatrywane gęstości elektronowe pod wpływem zmian geometrii symulujących reakcję przeniesienia protonu. Z kolei przejście do stanu podstawowego formy tautomerycznej wywołuje efekt odwrotny do wzbudzenia formy pierwotnej, tzn. znów wzrost bezwzględnej wartości "net charges" na atomach tlenu i jej spadek na atomach azotu. Obliczona zmiana gęstości elektronowych wywołana dezaktywacją stanu fluoryzującego formy fototautomerycznej sugeruje istnienie powrotnego przeniesienia protonu w stanie podstawowym związanych wodorowo molekuł.

Na rysunku 39 pokazano obliczone metodą INDO/S, dla trzech opisywanych w tym rozdziale molekuł, energie stanów $^1(n,\pi^*)$ oraz $^1(\pi,\pi^*)$. Wyniki obejmują zarówno formy pierwotne jak tautomeryczne cząsteczek

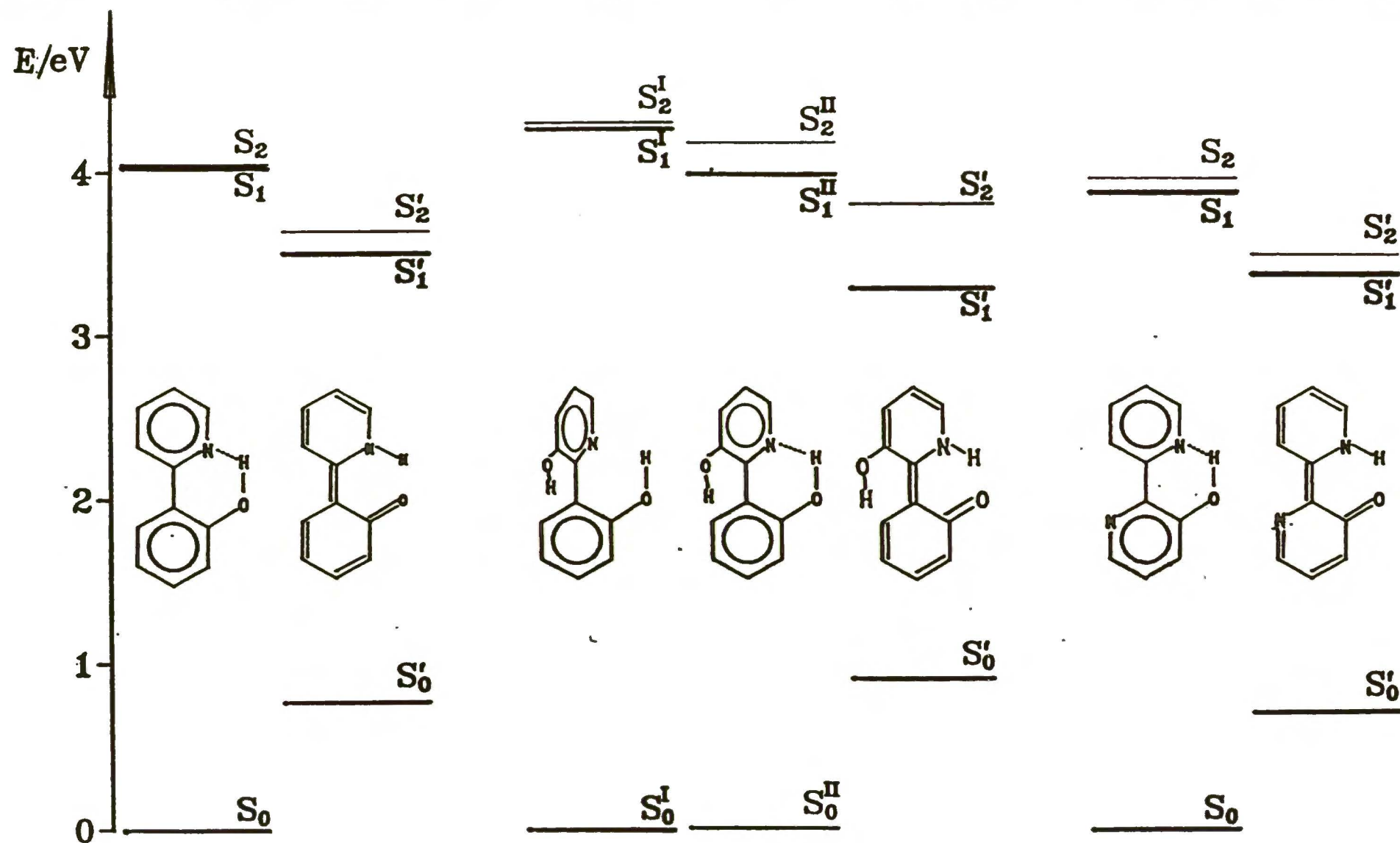


Rys. 38. Cząsteczka PP. Obliczone metodą INDO/S zmiany gęstości elektronowych na atomach azotu i tlenu zachodzące pod wpływem przejść elektronowych oraz reakcji przeniesienia protonu. Wartości otrzymane dla BPOH i HPP nie różnią się od pokazanych o więcej niż 0.04 ładunku elementarnego.

podlegających reakcji przeniesienia protonu oraz konformer I HPP. Użyto tu geometrii otrzymanych za pomocą optymalizacji programem MOPAC, a jako energie stanu podstawowego tautomerów różnice energii całkowitych form pierwotnej i tautomerycznej otrzymane z obliczeń metodą PM3. Dla molekuly HPP, która może występować w trzech konformerach, przyjęto najniższy energetycznie rotamer I jako podstawę, względem której obliczono energie stanów podstawowych rotameru II i fototautomeru. Na rysunku zwracają uwagę różnice energii stanów ${}^1(n,\pi^*)$ oraz ${}^1(\pi,\pi^*)$ otrzymane dla różnych molekuł. Dyskusja tego rozszczepienia, a w szczególności jego związek z wydajnością kwantową luminescencji badanych cząsteczek z uwzględnieniem własności użytych rozpuszczalników będzie przedstawiona w następnym paragrafie.

4. Dyskusja

Widma molekuł mających jeden mostek $-O-H\cdots N\rightleftharpoons$ wskazują na istnienie w najniższym singletowym stanie wzbudzonym fotoindukowanej reakcji przeniesienia protonu, jednak obciążanie odpowiedzialnością za niską wydajność kwantową luminescencji wyłącznie drgań torsyjnych [12] lub leżącego blisko stanu (n,π^*) formy tautomerycznej [8] wydaje się być w świetle otrzymanych wyników stwierdzeniem ryzykownym. Ponadto pokazano, że wzajemne skręcenie płaszczyzn pierścieni tworzących cząsteczkę, na poziomie około 30° , nie powoduje zahamowania reakcji przeniesienia protonu, co pokazuje porównanie widm: fluorescencji, jej widma



Rys. 39. Obliczone metodami MOPAC-PM3 oraz INDO/S energie stanów $S_1(\pi, \pi^*)$ i $S_2(n, \pi^*)$ formy pierwotnej oraz S_0' , $S_1'(\pi, \pi^*)$ i $S_2'(n, \pi^*)$ formy tautomerycznej molekuł: (a) PP, (b) HPP i (c) BPOH. Dla HPP uwzględniono występowanie dwóch konformerów. Szczegóły obliczeń w tekście.

wzbudzenia i absorpcji, mierzonych dla HPP oraz płaskich pochodnych BP(OH)_2 . Obliczenia przeprowadzone programem MOPAC-PM3 nie rozróżniają odległości między wchodzącymi w skład mostka $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}\leftarrow$, atomami azotu i tlenu dla różnych cząsteczek. Z optymalizacji geometrii otrzymuje się standartowo 2.7 Å. Jednakże z opublikowanych struktur krystalograficznych wynika, że dla BP(OH)_2 , BPOH oraz PP, zmierzone dystanse $\text{N}\cdots\text{O}$ zawierają się w przedziale 2.54 Å do 2.57 Å, zaś dla formy HPP z wiązaniem wodorowym $\text{H}\cdots\text{N}$ otrzymuje się 2.63 Å [12,24]. Należy stąd wnosić, że w skręconej cząsteczce wiązanie wodorowe powinno być słabsze niż w płaskich.

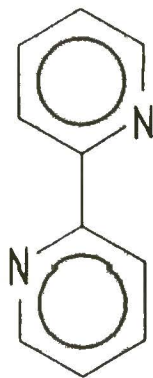
Innym istotnym wnioskiem o charakterze metodologicznym jest porównanie danych krystalograficznych z wyoptymalizowaną za pomocą obliczeń geometrią. Tego rodzaju podejście jest często uważane za niewłaściwe. Świadczy o tym przykład bifenyłu, cząsteczki o geometrii w kryształach (molekuła płaska [62]) różniącej się zasadniczo od struktury w roztworze lub stanie pary (kątem między płaszczyznami pierścieni fenylowych jest oceniany na około 30° do 45° [63]). Badania przeprowadzone dla omawianych tu molekuł pokazują, że przy zachowaniu pewnej ostrożności można za pomocą badań krystalograficznych wyciągnąć wiele ciekawych wniosków. Przede wszystkim należy zauważyć, że złożona struktura krystalograficzna HPP odpowiada bardziej skomplikowanej niż w przypadku pozostałych cząsteczek fotofizyce, jak również występowaniu w stanie podstawowym więcej niż jednego konformera, co można próbować przewidzieć za pomocą obliczeń kwantowo-chemicznych. Porównanie geometrii optymalizowanej metodą PM3 z strukturą krystalograficzną pokazuje, że kąt wzajemnego skręcenia płaszczyzn pierścieni konformera, w którym występuje mostek wodorowy $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}\leftarrow$ jest prawie identyczny w cząsteczce swobodnej i w kryształach. Wydaje się, że badane w tej pracy wiązanie wodorowe $\text{H}\cdots\text{N}$ jest na tyle silne, że krystalograficzna struktura połączeń, w których ono występuje, jest podobna do geometrii tych układów w roztworze. Oprócz HPP zostało to potwierdzone dla pozostałych molekuł opisywanych w tej pracy, które zarówno w kryształach, jak i w roztworach są płaskie. Stwierdzenie to może się wydawać trywialne, jednakże autor pragnie zwrócić uwagę, że dotyczy ono również cząsteczki BPOH, która posiada niezwiązany wodorowo atom azotu i w roztworach tworzy kompleksy z protocznymi zanieczyszczeniami rozpuszczalników. Zostało to pokazane na rysunku 35, jak również opisane w literaturze [8]. Pomimo tego BPOH tworzy kryształy bez wtrąceń [12].

Przewidywany dla swobodnej cząsteczki HPP rotamer o "otwartej" strukturze odpowiada całemu spektrum konformerów, których pierścienie tworzą kąt dwuścienny o wartościach z zakresu 60°÷120°. Z kształtu obliczonego potencjału należy wnosić, że dla kąta równego 60° następuje całkowite zerwanie wiązania wodorowego, a dalszy obrót wokół centralnego wiązania C–C nie zmienia w istotny sposób energii całkowitej cząsteczki.

Otrzymany wynik jest o tyle ciekawy, że jak pokazują badania spektroskopowe, istnieje duże podobieństwo między widmami fluorescencji bipyrydylo-dioli lub BPOH z jednej strony a rotameru zamkniętego HPP - z drugiej. W obu użytych rozpuszczalnikach, 3-metylopentanie i butanolu, fluorescencje HPP, z wyjątkiem natężeń, są bardzo podobne. To spostrzeżenie dotyczy również widma wzbudzenia tej fluorescencji. Widmo absorpcji natomiast pokazuje efekt stabilizacji wiązania wodorowego przez butanol.

Z pokazanych widm wynika, że fototautomeryzacja wybiera konformery o najniższej energii - molekuly z wewnętrznym wiązaniem wodorowym. Energie te są w obu rozpuszczalnikach prawie identyczne. Obecność cząsteczek z rozerwanym wiązaniem wodorowym jest potwierdzona przez widmo absorpcji związku modelowego, w którym aktywne protony zostały zastąpione przez grupy metylowe. Maksimum absorpcji Me₂HPP [rys. 33(b)] koreluje się z "niebieskim" składnikiem pasma absorpcji HPP [rys. 33(a)]. Fluorescencja emitowana przez struktury otwarte HPP może być obserwowana w niskich temperaturach (widma w pracy nie zamieszczono). Różnice energii między maksimami pasm: absorpcji oraz wzbudzenia fluorescencji (3000 cm⁻¹ dla 3MP oraz 2000 cm⁻¹ dla BuOH) odpowiadają z dobrą zgodnością różnicy najniższych obliczonych, dla konformerów otwartego i zamkniętego, energii przejść, które pokazano na rysunku 31.

Porównajmy teraz własności trzech grup związków: 2,2'-bipyrydylu (BP), jego strukturę pokazano na rysunku 40, rodziny bipyrydylo-dioli oraz molekuł: BPOH, HPP i PP.



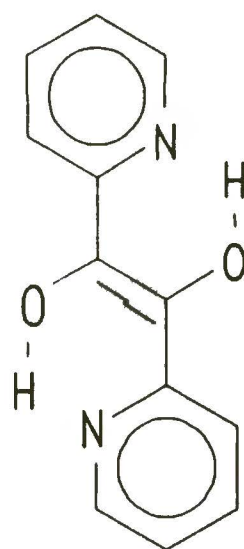
B P

Rys. 40. Formuła 2,2'-bipyrydylu.

Pierwsze spostrzeżenie dotyczy stanów trypletowych formy pierwotnej. Dodatkowy kanał depopulacji wzbudzonego stanu singletowego formy pierwotnej, którym jest reakcja przeniesienia protonu powoduje kinetyczne upośledzenie przejścia międzysystemowego. Dotyczy to zarówno cząsteczek przenoszących dwa, jak również jeden proton. W odróżnieniu od nich, BP emituje jedynie fosforescencję [9]. Z tego porównania wynika, że reakcja

przeniesienia protonu w omawianych układach jest na tyle szybka, że uniemożliwia efektywne obsadzanie stanów trypletowych na drodze przejścia międzysystemowego w strukturze pierwotnej (rozdział V).

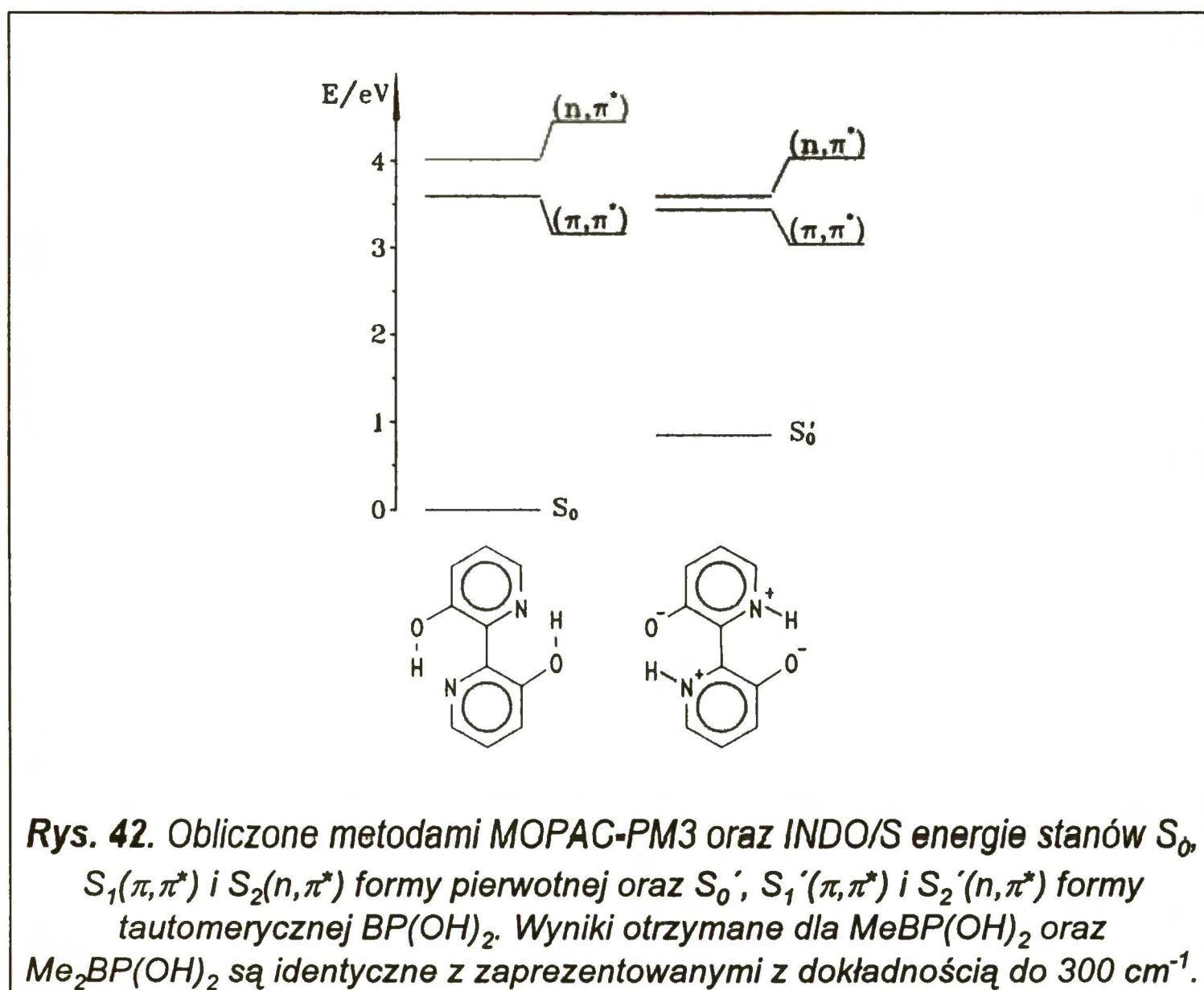
Drugi problem, to przyczyny niskiej, w porównaniu z bipyrydylo-diolami, wydajności kwantowej fluorescencji molekuł mających jedno wiązanie wodorowe. Problem nie ogranicza się do pochodnych dwupirydyli. Wydajność kwantowa fluorescencji rzędu 10^{-3} , lub, niższa jest charakterystyczna m. in. dla zasad Schiffa [64] - cząsteczek, których depopulacja zachodzi między innymi poprzez reakcję fotochromową [65]. Różnice w wydajnościach kwantowych pochodnych bipyrydyli mających jedno lub dwa wiązania wodorowe są tym bardziej intrygujące, że czasy zaniku fluorescencji fototautomerów są dla obu grup związków podobne, rzędu 3 nanosekund. Sugeruje to podobny schemat depopulacji wzbudzonych fototautomerów. Procesy bezpromieniste, które mogą prowadzić do depopulacji stanu wzbudzonego są dwojakiemu rodzaju. Pierwszy z nich był dyskutowany w literaturze [12] na przykładzie porównania molekuł BPOH z $BP(OH)_2$. Usunięcie z cząsteczki jednego z mostków $-O-H\cdots N\leftarrow$ powoduje osłabienie sztywności molekuly. Sugestię tę potwierdzają badania α -pirydoiny, której strukturę pokazano na rysunku 41, wykonane przez Gudipatiego [66]. Usztywnienie badanej molekuly przez odpowiednie środowisko (tworzące kompleksy z obserwowanymi obiektami) spowodowało pojawienie się silnej luminescencji w cząsteczce, która jako swobodna ma zerową wydajność kwantową emisji.



Rys. 41. Formuła α -pirydoiny [66].

Osiągana w matrycach niskotemperaturowych wydajność kwantowa emisji tautomerycznej BPOH, HPP oraz PP jest jednak co najmniej o rząd niższa niż obserwowana w tych samych warunkach dla bipyrydylo-diolu, co wskazuje, że takie usztywnienie nie wystarcza. Porównanie obliczonych metodą INDO/S (rys. 39) separacji energetycznych stanów $^1(\pi,\pi^*)$ i $^1(n,\pi^*)$ ze zmierzonymi wydajnościami kwantowymi emisji wskazuje na możliwy udział

"proximity effect" [67] w depopulacji formy pierwotnej wzbudzonych cząsteczek. Dla PP, którego wydajność kwantowa fluorescencji nie przekracza 10^{-5} , dyskutowane stany są w formie pierwotnej prawie izoenergetyczne, odstęp między nimi jest rzędu 100 cm^{-1} . Dla cząsteczki BPOH, która w temperaturze pokojowej ma mierzalną wydajność kwantową fluorescencji, separacja wzrasta do kilkuset cm^{-1} . Jeżeli porównanie wzbogacić o wyniki otrzymane dla dioli, które przedstawiono na rysunku 42, to dyskutowana tendencja jeszcze mocniej się potwierdza. Wymagający komentarza problem, to dokładność z jaką metoda INDO/S reprodukuje energie stanów wzbudzonych. Z literatury wiadomo [68], że energie stanów (n,π^*) są reprodukowane z dużo mniejszą dokładnością niż stanów (π,π^*) .



Dlatego istotne w rozumowaniu korzystającym z obliczeń są nie tyle otrzymane liczby, co tendencja wzrostu odstępu energetycznego między stanami w szeregu molekuł: PP, BPOH oraz bipyrydylo-diole. Przeprowadzenie opisanego powyżej rozumowania jest również umotywowane tym, że geometrie wszystkich molekuł były optymalizowane przy użyciu programu MOPAC-PM3. Takie postępowanie powinno pozwolić uniknąć błędu związanego z zależnością energii przejścia od drobnych zmian geometrii molekuly (rozdział V).

Wydajności kwantowe fluorescencji HPP i BPOH w butanolu są kilkakrotnie wyższe niż w 3-metylopentanie. Przyczyny takiego zachowania się obu cząsteczek są różne. W pierwszym przypadku (HPP) skomplikowana

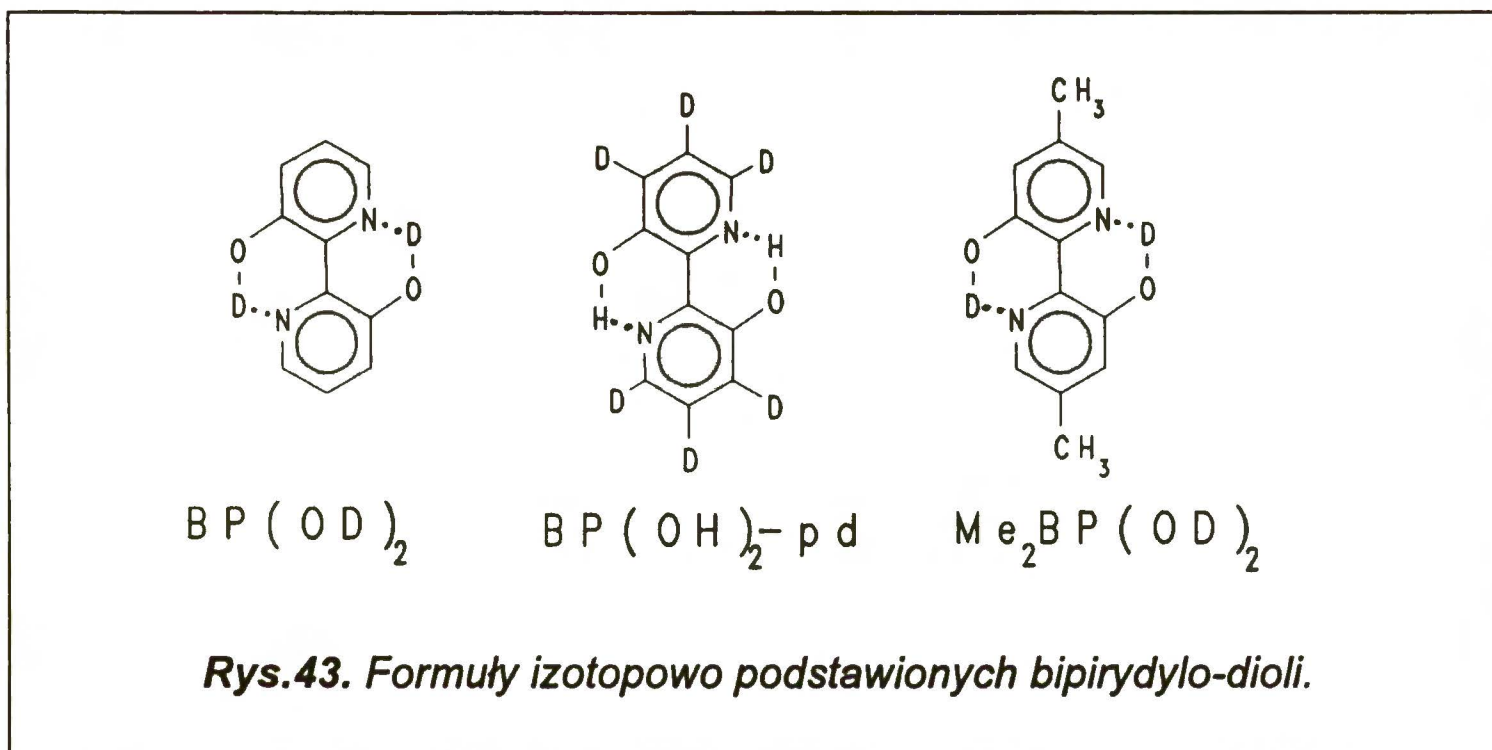
struktura rentgenograficzna [24], w której występują zewnętrzne wiązania wodorowe z wbudowanymi w kryształ molekułami wody oraz formy wzajemnie zmieszane mostkiem $-O-H\cdots O-$, sugeruje możliwość występowania dimerów HPP w nieoddziaływującym rozpuszczalniku, jak 3MP. W butanolu, w którym rozpuszczalność związku jest znacznie wyższa, należy się spodziewać wzrostu monomerycznych, zdolnych do fototautomeryzacji cząsteczek. Jest to najbardziej prawdopodobna przyczyna pokazanego w tabelce 12 wzrostu η_f . Molekuła BPOH, która posiada atom azotu nie uczestniczący w wewnątrzmolekularnym wiązaniu wodorowym być może jest przykładem ilustrującym "proximity effect" stanów $(n,\pi^*) / (\pi,\pi^*)$.

Badania związków z jednym wewnątrzmolekularnym wiązaniem wodorowym pokazują, że usunięcie jednego mostka $-O-H\cdots N\text{<}$ w $BP(OH)_2$ powoduje uaktywnienie bezpromienistych procesów depopulujących formę pierwotną, co upośledza kinetycznie efektywność reakcji przeniesienia protonu.

VII. Efekt izotopowy

Zaprezentowane tu wyniki należy traktować wyłącznie jako wstęp do systematycznych badań efektu podstawienia izotopowego $\text{BP}(\text{OH})_2$ oraz jego pochodnych.

Efekt izotopowego podstawienia atomów wodoru atomami deuteru zmierzono dla dwóch znakowanych izotopowo bipirydylo-dioli, których formuły pokazano na rysunku 43. Po pierwsze powtórzono dla $\text{Me}_2\text{BP}(\text{OH})_2$ pomiary wcześniej wykonane dla $\text{BP}(\text{OD})_2$ [8]. Polegały one na określeniu wydajności



kwantowej fluorescencji molekuł, w których atomy wodoru w grupach O–H podstawiono atomami deuteru. Badania wykonano na dwa sposoby:

1. $\text{Me}_2\text{BP}(\text{OD})_2$, (sposób otrzymania opisano w rozdziale III) rozpuszczono w suchym 3-metylopentanie;
2. związek niezdeuterowany rozpuszczono w butanolu O-D, który w dalszej części pracy będzie nazywany "ciężkim butanolem".

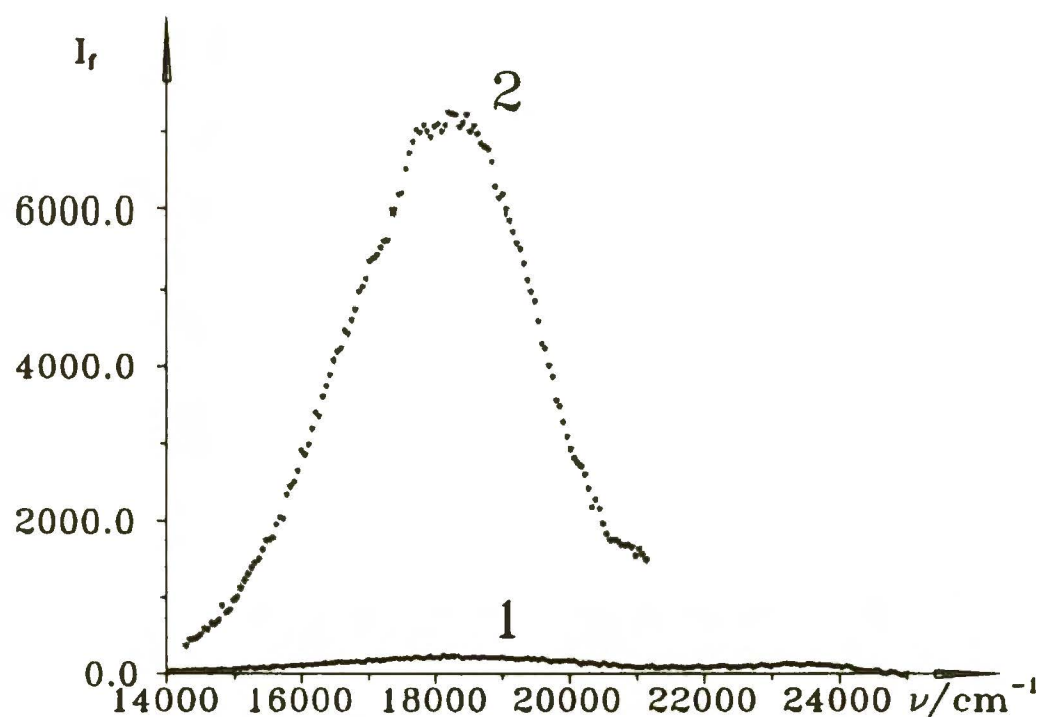
Drugą badaną modyfikacją był zdeuterowany w pierścieniu [2,2'-bipirydylo]-3,3'-diol ($\text{BP}(\text{OH})_2\text{-pd}$) dla którego zmierzono wydajność kwantową fluorescencji oraz czas jej zaniku w 3-metylopentanie. Nie zaobserwowano tu żadnych zmian w kształcie lub położeniu pasm w stosunku do wyników otrzymanych dla substancji nie podstawionych izotopowo.

W tabelce 13 zestawiono wydajności kwantowe oraz czasy życia fluorescencji badanych bipirydylo-dioli w temperaturze 293 K. Zmierzono również wydajności kwantowe fluorescencji podstawionych izotopowo molekuł w temperaturze 103 K. Dla żadnej z cząsteczek nie stwierdzono zmian mierzonej wielkości w porównaniu z molekułami, w których nie dokonano podstawienia izotopowego. Wyniki własne autor uzupełnił literaturowymi danymi dotyczącymi wpływu podstawienia izotopowego na czas życia oraz wydajność kwantową fluorescencji bipirydylo-dioli.

Tabela 13. Czas życia fluorescencji oraz jej wydajność kwantowa podstawionych izotopowo bipyrydylo-diolei, w temperaturze 293 K.

Związek	Wydajność kwantowa fluorescencji η_f	Czas zaniku fluorescencji τ_f [ns]
BP(OH) ₂	0.32±0.03 ^[24]	3.2±0.3 ^[24]
BP(OD) ₂	brak efektu ^[17]	brak efektu ^[17]
BP(OH) ₂ -pd	0.34±0.02	3.2±0.3
Me ₂ BP(OH) ₂	0.27±0.03	2.5±0.3
Me ₂ BP(OD) ₂	0.29±0.03	-

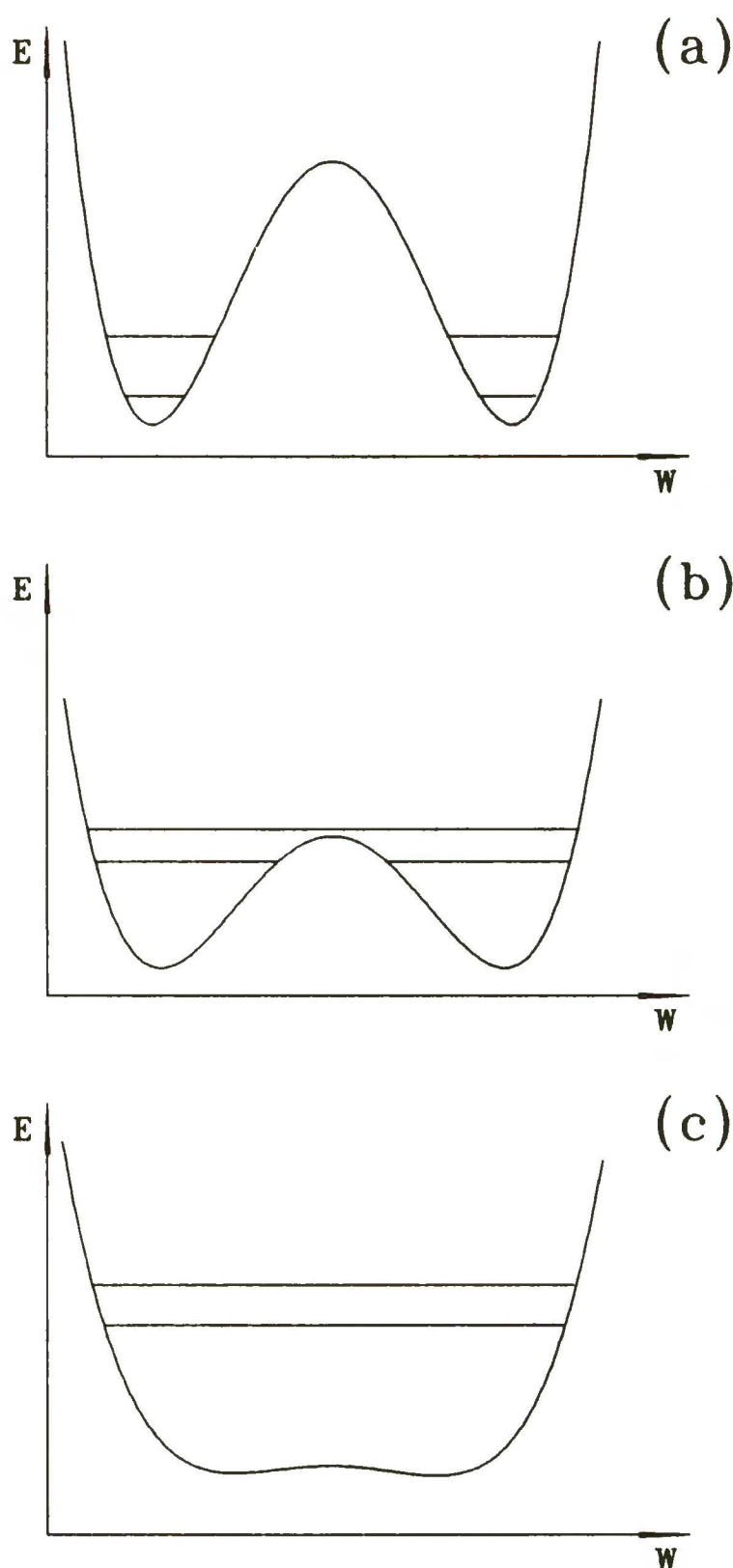
Dla cząsteczek z jednym wewnątrzmolekularnym wiązaniem wodorowym efekt podstawienia atomu wodoru atomem deuteru w grupie O–H zbadano na przykładzie PP. Pomiar wykonano dla substancji rozpuszczonej w ciężkim butanolu. W temperaturze pokojowej nie udało się zaobserwować żadnej



Rys.44. Widma fluorescencji PP zmierzone w temperaturze 103 K w zwykłym (1) oraz ciężkim (2) butanolu $\tilde{\nu}_{exc.} = 29600 \text{ cm}^{-1}$, koncentracje roztworów około $5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

emisji. W temperaturze 103 K zarejestrowano słabą fluorescencję związku, która położeniem oraz kształtem przypomina emisję nie podstawionej izotopowo cząsteczki PP zmierzoną w 3-metylopentanie w temperaturze 77 K (rozdział VI). Zmierzono również fluorescencję tej molekuly w zwykłym butanolu (także w temperaturze 103 K). Szacowana w ciężkim alkoholu wydajność kwantowa fluorescencji PP wynosi $(2.0 \pm 0.3) \times 10^{-2}$. Widma fluorescencji otrzymane w obu alkoholach pokazano na rysunku 44.

Badanie efektu podstawienia atomów wodoru atomami deuteru w molekułach z wewnętrznym wiązaniem wodorowym ma dwa aspekty: obserwację ewentualnej bariery energetycznej w reakcji przeniesienia



Rys.45. Krzywe potencjalne dla różnych reakcji przeniesienia protonu: (a) wysoka bariera, (b) niska bariera, (c) reakcja bezbarierowa. E - energia, W - współrzędna reakcji.

protonu, zmianę stałych szybkości procesów bezpromienistych.

Mechanizm reakcji przeniesienia protonu zależy od kształtu potencjału, w którym porusza się proton. Trzy klasy możliwych przypadków pokazano na rysunku 45: (1) przeniesienie protonu przez barierę energetyczną, (2) przeniesienie protonu w układzie, w którym energie najniższych stanów oscylacyjnych są porównywalne z wysokością bariery, (3) reakcja zachodząca w potencjale bezbarierowym. Ważną rolę może odgrywać przejście tunelowe przez barierę energetyczną [69]. Przypadki (2) oraz (3) są na ogół obserwowane w silnych wiązaniach wodorowych [70]. Podstawienie atomu wodoru atomem deuteru powoduje obniżenie energii stanów oscylacyjnych. W przypadku (1), gdy stany oscylacyjne są położone dużo poniżej maksimum bariery potencjału, efekt może być słaby. Ostatnia z pokazanych na rysunku 45 sytuacji również nie daje łatwo wykrywalnych zmian w szybkości reakcji, gdyż zarówno dla atomów wodoru jak i deuteru zachodzi ona bezbarierowo. Najsilniejszy efekt podstawienia izotopowego w grupach O–H jest zauważalny dla przypadku (2). Najkorzystniejsza do obserwacji jest sytuacja, w której stany oscylacyjne układu przed podstawieniem leżą powyżej wierzchołka bariery, a dla atomów deuteru poniżej. Obserwacje izotopowego podstawienia atomów wodoru w mostku –O–H...N≪ przeprowadzone dla bipyrydylo-dioli potwierdzają bezbarierowość reakcji przeniesienia protonu w tych molekułach, stwierdzoną również przy pomocy pomiarów luminescencyjnych w temperaturach helowych (rozdział IV i [7]).

Wydajność kwantową fluorescencji BP(OH)₂ można przedstawić równaniem [8]:

$$\eta'_f = (k_{pT} / (k_{pT} + k_f + k_{nr})) (k'_f / (k'_f + k'_{nr})) = \Phi_{pT} k'_f \tau'_f \quad (\text{VII.1}),$$

gdzie k_{pT} oznacza stałą szybkości reakcji przeniesienia protonu, k_f i k'_f stałe promieniste form pierwotnej i tautomerycznej, a k_{nr} i k'_{nr} stałe szybkości opisujące bezpromienistą depopulację wzbudzonych form: pierwotnej i wtórnej. Efektywność reakcji przeniesienia protonu oznaczono Φ_{pT} , a czas zaniku fluorescencji τ'_f . Zgodnie z równaniem (VII.1) wielkości te wyrażają się wzorami:

$$\Phi_{pT} = k_{pT} / (k_{pT} + k_f + k_{nr}) \quad (\text{VII.2}),$$

$$\tau'_f = 1 / (k'_f + k'_{nr}) \quad (\text{VII.3}).$$

Wpływ podstawienia izotopowego na czasu zaniku fluorescencji sugerowałby zmianę stałej k'_{nr} . Opisana w literaturze niezmiennosc τ'_f BP(OH)₂ przy podstawieniu O–H → O–D oraz energia aktywacji procesów bezpromienistych fototautomeru rzędu 100 cm⁻¹ [8] wskazuje na brak udziału angażujących atom wodoru drgań w depopulacji stanu wzbudzonego. Jest to efekt odmienny od obserwowanego w międzymolekularnych wiązaniach

wodorowych, w których podstawienie mobilnego protonu deuterem powoduje obniżenie stałej szybkości procesów bezpromienistych [71]. Udowodniona w tej pracy niewrażliwość czasu życia fluorescencji BP(OH)₂ na podstawienie atomów wodoru w pierścieniach eliminuje drgania C–H, które w węglowodorach aromatycznych są typowym kanałem bezpromienistej depopulacji stanu wzbudzonego [67]. Jest to spostrzeżenie o tyle istotne, że wpływ podstawienia izotopowego C–H→C–D był obserwowany dla stanów trypletowych o energii przejścia $S_0 \leftrightarrow T_1$ równej około 20000 cm⁻¹ [72]. Podstawowe spostrzeżenie dotyczące wydajności kwantowej podstawionych izotopowo bipyrydylo-dioli można sformułować następująco: wydajności kwantowe tych cząsteczek są z dokładnością do błędu doświadczalnego równe wartościom otrzymanym dla substancji niedeuterowanych. Zgodnie z równaniem (VII.1) oznacza to niezależność efektywności przeniesienia protonów od podstawienia izotopowego zarówno w grupach O–H, jak również w pierścieniach. Wartość energii aktywacji sugeruje, że odpowiedzialne za bezradiacyjną dysypację energii mogą być drgania rozciągające mostka –O···H–N<, które angażują tylko ciężkie atomy [73]. Planuje się zweryfikowanie tej hipotezy przez zbadanie znaczonego izotopowo tlenem BP(OH)₂. Mechanizmem dezaktywacji mogą być również drgania torsyjne pierścieni lub drgania je zginające. Ostatni z wymienionych procesów został opisany w literaturze dla przenoszących proton i posiadających jeden pierścień aromatyczny molekuł [74]. Rozstrzygnięcie, który mechanizm jest decydujący na podstawie otrzymanych wyników nie jest możliwe.

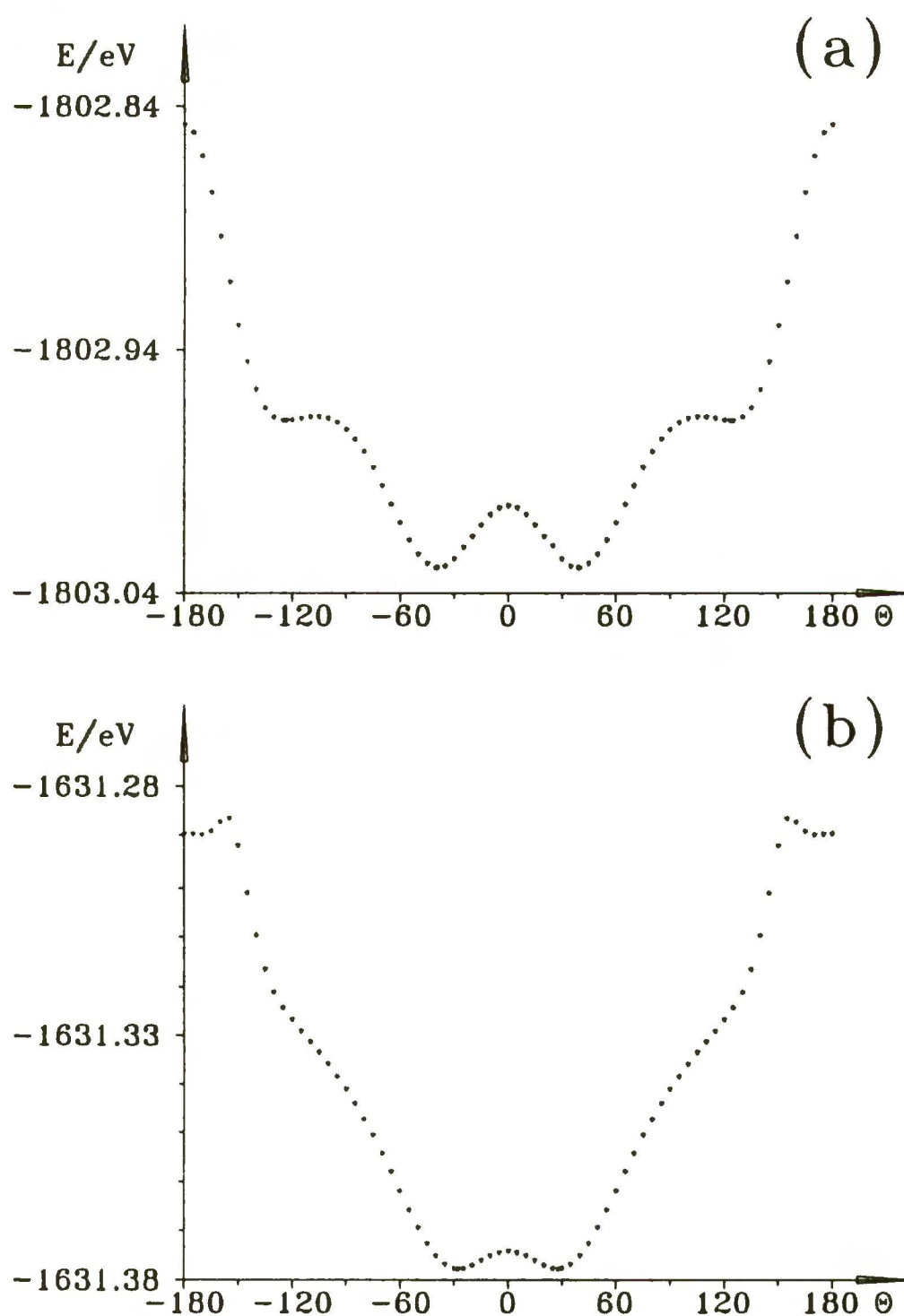
W przypadku cząsteczki PP pojawienia się w temperaturze 103 K fluorescencji fototautomeru o wydajności kwantowej równej około 2% nie można przypisać, bez pomiaru czasu zaniku fluorescencji, żadnej z form: pierwotnej lub fototautomerycznej. Należy jednak podkreślić, że efekt jest na tyle słaby, że można go było zaobserwować jedynie "na tle" skrajnie słabej fluorescencji cząsteczki PP.

Z porównania wyników otrzymanych dla obu cząsteczek wynika, że reakcja przeniesienia protonu w płaskich pochodnych dwupirydylu jest bezbarierowa w przypadkach, gdy mamy do czynienia zarówno z jednym, jak i z dwoma wewnątrzmolekularnymi wiązaniami wodorowymi. Dla BP(OH)₂ oraz jego metylowych pochodnych bezbarierowość reakcji jest dodatkowo potwierdzona przez pomiary emisyjne w temperaturach helowych.

VIII. Uwagi końcowe.

1. Uwagi dotyczące użytych metod kwantowo-chemicznych

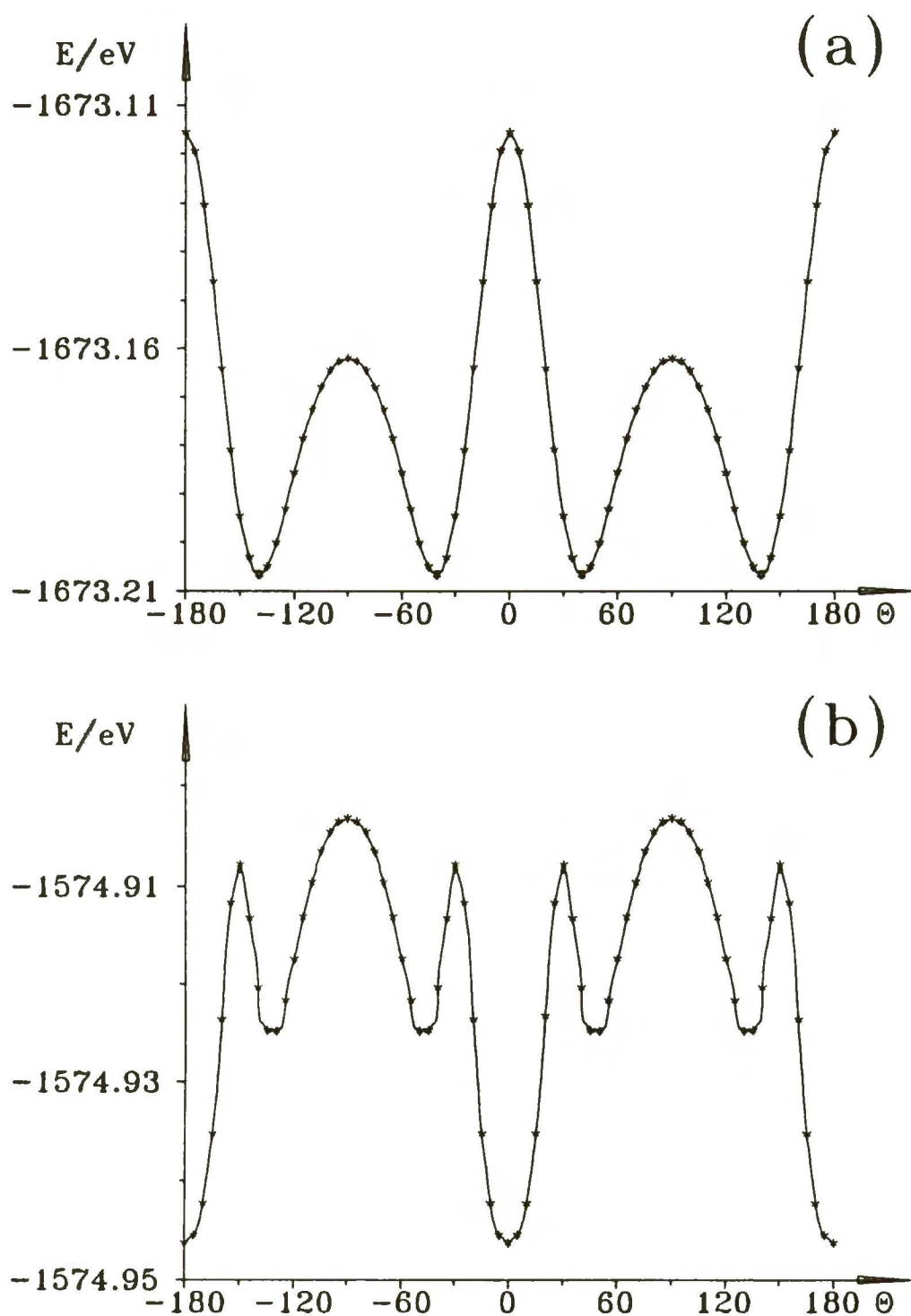
Z obliczeń optymalizujących geometrię bipirydylo-dioli wynika, że jedynie hamiltonian PM3 (spośród czterech dostępnych w pakiecie MOPAC) daje sensowną optymalizację geometrii tego typu cząsteczki. Autor pragnie jednak uniknąć wrażenia, iż uważa tę metodę za panaceum, którym można dość dobrze przewidzieć strukturę każdej badanej molekuly. Oprócz cytowanej literatury, dotyczącej 3-hydroksyflawonu, gdzie dobrą zgodność z doświadczeniem otrzymuje się dla obliczeń przeprowadzonych metodą AM1,



Rys. 46. Obliczona metodą: (a) AM1 oraz (b) PM3 energia całkowita (E) cząsteczki BP w funkcji kąta dwuściennego między pierścieniami pirydynowymi (θ). Szczegóły dotyczące obliczeń opisano w rozdziale VI.

pewne wnioski dotyczące stosowalności obu hamiltonianów można wyciągnąć z porównania zależności energii całkowitej od kąta wzajemnego skręcenia płaszczyzn pierścieni molekuł bipirydyli (BP) i bifenyli (BF). Obliczenia przeprowadzono dla obu obiektów przy użyciu hamiltonianów AM1 oraz PM3. Zmiany kąta skręcenia oraz optymalizacje części parametrów przeprowadzono identycznie jak w rozdziale VI dla BPOH, HPP i PP.

Na rysunku 46 pokazano wyniki otrzymane dla BP. Wyniki otrzymane za pomocą obu metod są podobne. W obu wypadkach geometria cząsteczki charakteryzuje się skręceniem płaszczyzn pierścieni tworzących jej szkielet. Kąt oraz bariera energetyczna między symetrycznymi minimami otrzymane przy pomocy hamiltonianu PM3 są mniejsze niż w przypadku AM1.



Rys. 47. Obliczona metodą: (a) AM1 oraz (b) PM3 energia całkowita cząsteczki (E) BF w funkcji kąta dwuściennego między płaszczyznami pierścieni fenylowych (θ). Szczegóły dotyczące obliczeń opisano w rozdziale VI.

Inaczej wyglądają zależności otrzymane dla BF i pokazane na rysunku 47. Potencjał otrzymany przy użyciu AM1 jest zgodny z danymi doświadczalnymi [63]: cząsteczka w stanie podstawowym ma pierścienie skrócone o około 40°. Hamiltonian PM3 oprócz minimum energii odpowiadającego danym doświadczalnym, przewiduje jeszcze jedną stabilną formę dla $\Theta=0^\circ$. To obliczone minimum energii całkowitej należy uznać za artefakt.

Ogólnie można przyjąć, że w przypadku cząsteczek, w których występują atomy azotu, lepsze wyniki powinna dawać metoda PM3, jednak w innych przypadkach może ona "zauważać" wiązania wodorowe tam, gdzie one na prawdę nie występują.

2. Podsumowanie

Najważniejszym postawionym tej pracy celem było określenie struktury wzbudzonego produktu reakcji przeniesienia protonu w bipyrydylo-diolach. Zostało to osiągnięte przy pomocy pomiaru momentu dipolowego stanu fluoryzującego. W przypadku cząsteczki BP(OH)₂ oraz jej metylowych pochodnych, pomiar tej wielkości jest sprawą nietrywialną, gdyż należą one do klasy związków podlegających reakcji chemicznej w stanie wzbudzonym o nietrwałych produktach. Standartowo używana do pomiaru momentu dipolowego (μ_e) w stanie elektronowo wzbudzonym metoda solwatochromowa, określająca jedynie różnicę momentów dipolowych stanu podstawowego oraz wzbudzonego, jest w tym wypadku bezużyteczna. Zastosowanie elektrooptycznej metody emisyjnej, która bezpośrednio określa wartość μ_e , w przypadku bipyrydylo-dioli nie większą niż 1.0 D, pozwoliła stwierdzić, że wszystkie badane, posiadające dwa wiązania wodorowe molekuly ulegają reakcji przeniesienia dwóch protonów, dając produkt o symetrycznej strukturze. Dodatkowo udało się zaobserwować wzbudzony substrat reakcji przeniesienia protonu, czyli cząsteczki: BP(OH)₂, MeBP(OH)₂ i Me₂BP(OH)₂ we Franck-Condonowskim stanie S₁ formy enolowej. Tego rodzaju badanie umożliwiła elektrooptyczna metoda absorpcyjna pomiaru momentu dipolowego. Z badań przeprowadzonych w absorpcji wynikają dwa wnioski. Po pierwsze stwierdzono, że podstawienie atomu wodoru znajdującego się w jednym z dwóch pierścieni pirydynowych w pozycji 5 grupą metylową nie powoduje istotnych zmian własności molekuly. Cząsteczka MeBP(OH)₂ charakteryzuje się momentem dipolowym rzędu 0.5 D. Drugi ważny wynik dotyczy polaryzowalności. Użyta w tych badaniach elektrooptyczna metoda emisyjna w wersji całkującej natężenie luminescencji po całym paśmie nie daje informacji na temat polaryzowalności. Zatem do oszacowania górnej granicy wartości μ_e posłużono się wartościami głównych składowych tensora polaryzowalności α_a otrzymanymi z pomiarów w absorpcji dla stanu S₁ formy pierwotnej. Należy jeszcze dodać, że nie zaobserwowano dużej polaryzowalności atomowej, która charakteryzuje symetryczne wiązania wodorowe [44]. Jej brak można tłumaczyć asymetrią

wiązania w stanie podstawowym i symetrią reakcji przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym.

Cząsteczki MeBP(OH)_2 oraz $\text{Me}_2\text{BP(OH)}_2$ można polecić jako barwniki laserujące w rozpuszczalnikach nieoddziaływujących. W alkoholach wydajność laserowania tych molekuł jest, podobnie jak macierzystego BP(OH)_2 , znikoma. Metylowe pochodne [2,2'-bipirydylo]-3,3'-diolu można również polecić jako wzorce służące do kalibracji aparatury spektralnej i wyznaczania wydajności kwantowej emisji. Ich dużą atrakcyjność powodują: fotostabilność oraz obły kształt pasma fluorescencji nawet w helowych temperaturach. Opisane własności wszystkich bipirydylo-dioli czynią z nich poważnych kandydatów na substancję roboczą w konwerterach energii słonecznej.

Kolejnym zrealizowanym w tej pracy celem jest doświadczalne określenie energii stanu trypletowego formy pierwotnej oraz stwierdzenie istnienia bariery energetycznej na drodze reakcji przeniesienia protonu w stanie trypletowym bipirydylo-dioli. Dzięki zastosowaniu do pomiarów techniki intensyfikowania tlenem spinowowo wzbronionej absorpcji singlet-tryplet oraz uczulanej fosforescencji udało się stosunkowo dokładnie określić energię przejścia $S_0 \rightarrow T_1(0-0)$ dla formy dienolowej BP(OH)_2 . Otrzymana doświadczalnie wartość jest zgodna z przewidywaną za pomocą obliczeń wykonanych metodą INDO/S. Obliczona tą samą metodą energia przejścia do trypletu w formie tautomerycznej koresponduje z wartością eksperymentalną otrzymaną we współpracy z laboratorium Max-Plancka [59].

Dokonano również porównania kilku kwantowo-chemicznych, semiempirycznych metod służących do:

1. optymalizacji geometrii cząsteczek;
2. obliczania takich wielkości jak: energie przejść elektronowych, ich sił oscylatorów oraz momentów dipolowych i polaryzowalności w stanach podstawowym i wzbudzonym.

Stwierdzono, że popularny w literaturze hamiltonian AM1 nie reprodukuje dobrze geometrii z wewnątrzmolekularnym wiązaniem wodorowym $\text{H}\cdots\text{N}$. W tym przypadku można polecić metodę PM3. Ponadto stwierdzono, że dla dobrze zoptymalizowanej geometrii bipirydylo-dioli wszystkie użyte metody (tzn. INDO/S, AM1 i PM3) przewidują zgodne z eksperymentalnymi wielkości. Dyskusję zakresu stosowalności hamiltonianu PM3 do optymalizacji geometrii przedstawiono w paragrafie pierwszym tego rozdziału.

Zbadano specjalnie zsyntezowany nowy związek 1,1'-dimetylo-[2,2'-bipirydynio]-3,3'-diolan (DDB) naśladujący strukturę wzbudzonego fototautomeru BP(OH)_2 . Zbadanie jego własności umożliwiło stwierdzenie znacznego udziału dwujonowych struktur we wzbudzonym produkcie reakcji przeniesienia protonu w bipirydylo-diolach. Ten model formy tautomerycznej BP(OH)_2 jest najlepszy, jaki udało się zsyntezować. Nie jest on jednak idealny. Najważniejszą w stosunku do badanych molekuł różnicą jest polarność cząsteczki DDB wynikająca z jej niekoplanarności. W odróżnieniu od niej bipirydylo-diole mają zerowy moment dipolowy jako płaskie struktury.

O ile metylowe pochodne $\text{BP}(\text{OH})_2$ można traktować jako struktury, w których dokonano słabego zaburzenia geometrii cząsteczki macierzystej, to molekuly z jednym wewnątrzmolekularnym wiązaniem wodorowym reprezentują silne zakłócenie. Badania układów mających jeden mostek $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}\leftarrow$ pozwoliły lepiej poznać procesy bezpromieniste odpowiedzialne za depopulację stanu wzbudzonego związanych wodorowo molekuł. Przeprowadzone badania wskazują na udział dwóch procesów. Pierwszy z nich to drgania torsyjne pierścieni tworzących szkielet cząsteczki, które w molekułach mających jedno wiązanie wodorowe są istotniejsze niż w bipyrydylo-diolach, ze względu na większą labilność molekuł z jednym wiązaniem wodorowym. Tego rodzaju mechanizm depopulacji stanu wzbudzonego był proponowany w literaturze dla BPOH [12]. Drugim ważnym mechanizmem depopulacji stanów wzbudzonych badanych cząsteczek jest "proximity effect" [67], polegający na sprzężeniu oscylacyjnym między blisko położonymi na skali energetycznej stanami $^1(\pi,\pi^*)$ i $^1(n,\pi^*)$. Wydaje się, że zachodzi on głównie w formach pierwotnych, co sugerują obliczenia przeprowadzone metodą INDO/S. Innym ważnym wnioskiem wynikającym z badań cząsteczek z jednym wewnątrzmolekularnym wiązaniem wodorowym jest stwierdzenie występowania reakcji przeniesienia protonu w cząsteczce o niekoplanarnych pierścieniach. Dla HPP, gdzie należy się spodziewać skręcenia płaszczyzn pierścieni o kąt rzędu 30° , zaobserwowano reakcję przeniesienia protonu zachodzącą nawet w temperaturze około 100 K. Na podstawie przeprowadzonych programem MOPAC-PM3 obliczeń należy się spodziewać, że zerwanie wiązania wodorowego powinno zajść przy kącie skręcenia zbliżonym do 60° . Z zestawienia danych należy więc wnosić, że koplanarność pierścieni nie jest warunkiem koniecznym zachodzenia reakcji przeniesienia protonu w związanych wodorowo pochodnych 2,2'-bipyrydyłu.

Nie stwierdzono w bipyrydylo-diolach występowania efektu izotopowego podstawienia atomów wodoru atomami deuteru. Dotyczy to zarówno wymiany atomów wodoru w grupach $\text{O}-\text{H}$, jak również w pierścieniach. Brak zmian w wydajnościach kwantowych fluorescencji oraz ich czasach zaniku wyklucza drgania $\text{C}-\text{H}$ oraz drgania wiązania wodorowego angażujące atom wodoru jako kanały bezpromienistej depopulacji stanu wzbudzonego. Ponadto zaobserwowano słaby efekt izotopowy w postaci wzrostu wydajności kwantowej tautomerycznej fluorescencji PP. Przeprowadzone obserwacje spektroskopii izotopowo podstawionych w grupach $\text{O}-\text{H}$ molekuł sugerują brak bariery energetycznej na drodze reakcji przeniesienia protonu w płaskich, wewnątrznie związanych wodorowo pochodnych dwupirydyłu. Dla cząsteczek z dwoma wiązaniami wodorowymi sugestia jest dodatkowo potwierdzona pomiarami luminescencji w temperaturach helowych.

Przeprowadzone badania poszerzyły istniejącą wiedzę na temat fotoindukowanej reakcji przeniesienia protonu w pochodnych [2,2'-bipyrydylo]-3,3'-diolu, która zachodzi w stanie wzbudzonym z bardzo dużą szybkością i jest stosunkowo mało poznana w porównaniu do reakcji przeniesienia

protonu w stanie podstawowym. Ponadto dzięki uzyskanym wynikom udało się wskazać na pewne praktyczne zastosowania badanych związków.

IX. Literatura

- [1]. S. M. Ormson and R. G. Brown, *Prog. Reaction Kinetics* **19** (1994) 45
- [2]. P. K Sengupta and M. Kasha, *Chem. Phys. Lett.* **68** (1979) 382
S. J. Formosinho and L. G. Arnaut, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **75** (1993) 21
- [3]. "The Hydrogen Bond" vol.1, Ed. P. Schuster, G. Zundel and C. Sanorfy, North-Holland Publishing Company, Amsterdam-New York-Oxford 1976
- [4]. M. Kasha, *Disc. Faraday. Soc.* **9** (1950) 14
- [5]. A. Weller, *Prog. React. Kinet.* **1** (1961) 188
- [6]. C. A. Taylor, M. A. El-Bayoumi and M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci. US* **63** (1969) 253
- [7]. H. Bulska, *Chem. Phys. Lett.* **98** (1983) 398
- [8]. H. Bulska, A. Grabowska and Z. R. Grabowski, *J. Lumin.* **35** (1986) 189
- [9]. H. Bulska and J. Kotlicka, *Pol. J. Chem.* **53** (1979) 2103
- [10]. A. Grabowska, A. Mordziński, N. Tamai and K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.* **169** (1990) 450
- [11]. J. Ridley and M. Zerner, *Theoret. Chim. Acta.* **32** (1973) 11, **42** (1976) 223
- [12]. J. Lipkowski, A. Grabowska, J. Waluk, G. Calestani and B. A. Hess Jr., *J. Cryst. Spectr. Res.* **22** (1992) 563
- [13]. A. Grabowska, H. Bulska i G. Rymarz, *Polski Patent No 257033* (1990)
- [14]. M. Eyal, R. Reisfeld, V. Chernyak, Ł. Kaczmarek and A. Grabowska, *Chem. Phys. Lett.* **176** (1991) 531
R. Reisfeld and Ch. K. Jorgensen, "Optical Properties of Colorants or Luminescence Species in Sol-Gel Glasses", Springer Verlag, Berlin-Heidelberg 1991
- [15]. H. Bulska, *J. Lumin.* **39** (1988) 293
- [16]. J. Sepioł, H. Bulska and A. Grabowska, *Chem. Phys. Lett.* **140** (1987) 607
- [17]. A. Grabowska and Ł. Kaczmarek, *Pol. J. Chem.* **66** (1992) 715
- [18]. J. Sepioł, A. Grabowska, H. Bulska, A. Mordziński, F. Perez-Salgado and R. P. H. Rettschnick, *Chem. Phys. Lett.* **163** (1989) 443
- [19]. J. Komorowski, Z. R. Grabowski and W. Zielenkiewicz, *J. Photochem.* **30** (1989) 443
- [20]. Ł. Kaczmarek, *Pol. J. Chem.* **59** (1985) 1141
- [21]. Ł. Kaczmarek, B. Nowak, J. Żukowski, P. Borowicz, J. Sepioł and A. Grabowska, *J. Mol. Struct.* **248** (1991) 189
- [22]. Ł. Kaczmarek, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.* **33** (1985) 401
- [23]. M. L. Martinez, W. C. Cooper and P. Chou, *Chem. Phys. Lett.* **193** (1992) 801
Ł. Kaczmarek and P. Nantka-Namirski, *Pol. J. Chem.* **66** (1992) 801

- [24]. Ł. Kaczmarek, R. Balicki, J. Lipkowski, P. Borowicz and A. Grabowska, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2* (1994) 1603
- [25]. J. Jasny, *J. Lumin.* **17** (1978) 149
- [26]. J. Karpiuk and Z. R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.* **98** (1983) 398
- [27]. S. Noell, P. F. Aramedia, K. Heihoff, R. M. Negri and S. E. Braslavsky, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 5879
- [28]. W. Baumann, *Ber. Bunsen.-Ges. Phys. Chem.* **80** (1976) 231
- [29]. W. Baumann and H. Bischof, *J. Mol. Struct.* **84** (1982) 181
- [30]. O. Bodmann, *Chem.-Ing.-Tech.* **29** (1957) 486
- [31]. J. P. Stewart, MOPAC 5.0 A general purpose molecular-orbital package (QCPE 455)
J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **10** (1989) 209
- [32]. R. Wortmann, K. Elich, S. Lebus, W. Liptay, P. Borowicz and A. Grabowska, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 9724
- [33]. L. Lavtchieva, V. Enchev and Z. Smedarchina, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 306
- [34]. B. Dick, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 5752
- [35]. J. H. L. Vogt and J. G. Writh, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 5402
- [36]. M. J. S. Dewar and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899, 4907
- [37]. A. Mordziński, "Excited State Intramolecular Proton Transfer: The Structural and Dynamics Aspects", Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 1990
- [38]. A. Kawski, "Fotoluminescencja roztworów", Uniwersytet Gdański, Gdańsk 1986
W. Liptay, "Excited states" vol. 1, Ed. E. C. Lim, Academic Press, New York-London-Toronto-Sydney-San Francisco 1979, p. 129
- [39]. W. Liptay, D. Wehning, J. Beckner and T. Rehm, *Z. Naturforsch.* **37a** (1982) 1369
W. Liptay, J. Beckner, D. Wehning and W. Lang, *Z. Naturforsch.* **37a** (1982) 1396
W. Liptay and J. Beckner, *Z. Naturforsch.* **37a** (1982) 1409
W. Liptay, D. Wehning, J. Beckner and T. Rehm, *Z. Naturforsch.* **37a** (1982) 1416
W. Liptay, T. Rehm, D. Wehning, L. Schanne, W. Baumann and W. Lang, *Z. Naturforsch.* **37a** (1982) 1427
- [40]. W. Liptay, R. Wortmann, H. Schaffrin, O. Bukhard, W. Reitingner and N. Detzer, *Chem. Phys.* **120** (1988) 429
- [41]. W. Liptay, B. Dumbacher and H. Weisenberger, *Z. Naturforsch.* **23a** (1968) 1369
- [42]. H. A. Stuart, *Molekülstruktur*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1967
- [43]. Ed.: D. R. Linde, *Handbook of Chemistry and Physics*, 72nd ed., CRC Press: Boca Rabon - Ann Arbor - Boston, 1991

- [44]. G. Zundel and J. Fritsch, "The Chemical Physics of Solvation" Part B, Eds. R. R. Dogonadze, E. Kalman, A. A. Kornyschew, J. Ulstrup, Elsevier: Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo 1986, p. 24
R. Janoschek, E. G. Weidemann, H. Pfeifer and G. Zundel, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2387
- [45]. R. Wortmann, K. Elich and W. Liptay, *Chem. Phys.* **120** (1988) 439
- [46]. T. Nishiya, S. Yamauchi, N. Hirota, M. Baba and I. Hanazaki, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 5730
A. Mordziński, *J. Mol. Struct.* **177** (1988) 385
- [47]. W. Baumann and H. Bischof, *J. Mol. Struct.* **129** (1985) 125
R. Wortmann, K. Elich and W. Liptay, *Chem. Phys.* **124** (1988) 395
- [48]. E. Åkesson, G. C. Walker and P. F. Barbara, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 4188
N. E. Levinger, A. E. Jonston, G. C. Walker and P. F. Barbara, *Chem. Phys. Lett.* **196** (1991) 159
- [49]. *Chem. Phys.* **133**, Nr 2 (1989); Special Issue on Spectroscopy and Dynamics of Elementary Proton Transfer in Polyatomic Systems.
- [50]. A. Mordziński and K. H. Grellmann, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 5503
M. F. Rodriguez-Prieto, B. Nickel, K. H. Grellmann and A. Mordziński, *Chem. Phys. Lett.* **146** (1988) 387
K. H. Grellmann, A. Mordziński and A. Heinrich, *Chem. Phys.* **136** (1989) 201
- [51]. D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* (1957) 1351, 3885; (1959) 2753; (1960) 1735; (1961) 1987, 2566
- [52]. J. N. Murrell, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 5037
H. Tsubomura and R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 5966
- [53]. Z. R. Grabowski and A. Bylina, *Trans. Faraday Soc.* **60** (1964) 1131
- [54]. A. Bylina and Z. R. Grabowski, *Trans. Faraday Soc.* **65** (1969) 458
- [55]. A. Grabowska, *Spectrochim. Acta* **19** (1963) 307
- [56]. D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 836
- [57]. A. Terenin and W. Ermolajew *Trans. Faraday Soc.* **52** (1956) 1042
W. Ermolajew, *Opt. i spekt.* **6** (1959) 642; **13** (1962) 90
- [58]. Y. Kanda and H. Sponer, *J. Chem. Phys.* **28** (1958) 798
- [59]. A. Grabowska, P. Borowicz, D. O. Mártire and S. E. Braslavsky, *Chem. Phys. Lett.* **185** (1991) 206
- [60]. A. Mordziński, K. Kownacki, A. Leś, N. O. Oyler, L. Adamowicz, F. W. Langkilde and R. Wilbrandt, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 5212
- [61]. F. W. Langkilde, A. Mordziński and R. Wilbrandt, *Chem. Phys. Lett.* **190** (1992) 305
- [62]. A. Hargreaves and S. H. Rizvi, *Acta Cryst.* **15** (1962) 365
- [63]. O. Bastiansen, *Acta Chem. Scand.* **3** (1949) 408
H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **32** (1954) 1340
R. M. Barrett and D. Steele, *J. Mol. Struct.* **11** (1972) 105

- V. J. Eaton and D. Steele, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II* **69** (1973) 1601
- [64]. A. Grabowska, K. Kownacki and Ł. Kaczmarek, *J. Lumin.* **60&61** (1994) 886
- [65]. K. Kownacki, A. Mordziński, R. Wilbrandt and A. Grabowska *Chem. Phys. Lett.* **227** (1994) 270
- [66]. M. S. Gudipati, *J. Phys. Chem.* **63** (1993) 8602
- [67]. E. C. Lim, "Excited states" vol. 3, Ed. E. C. Lim, Academic Press, New York-London-Toronto-Sydney-San Francisco 1979, p. 305
- [68]. A. Böttcher, G. Raabe and J. Michl, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 5050
- [69]. D. Borgis and J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 3619
- [70]. D. Borgis, G. Tarjus and H. Azzouz, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 3188
D. Borgis, G. Tarjus and H. Azzouz, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 1390
- [71]. J. Waluk and S. J. Komorowski, *Chem. Phys. Lett.* **133** (87) 368
- [72]. W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 2411
- [73]. D. Hadži and S. Bratos, "Vibrational spectroscopy of the hydrogen bond", in: "The Hydrogen Bond" vol.2, Ed. P. Schuster, G. Zundel and C. Sanorfy, North-Holland Publishing Company, Amsterdam-New York-Oxford 1976, p. 565
- [74]. A. L. Sobolewski, C. Woywod and W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5627

Większość zebranych w tej pracy materiałów została opublikowana w następujących artykułach:

1. Ł. Kaczmarek, B. Nowak, J. Żukowski, P. Borowicz, J. Sepioł and A. Grabowska, *J. Mol. Struct.* **248** (1991) 189
2. A. Grabowska, P. Borowicz, D. O. Mártire and S. E. Braslavsky, *Chem. Phys. Lett.* **185** (1991) 206
3. R. Wortmann, K. Elich, S. Lebus, W. Liptay, P. Borowicz and A. Grabowska, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 9724
4. P. Borowicz, A. Grabowska, R. Wortmann and W. Liptay, *J. Lumin.* **52** (1992) 265
5. Ł. Kaczmarek, R. Balicki, J. Lipkowski, P. Borowicz and A. Grabowska, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2* (1994) 1603



B 310/95



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

B.310/1995



00000000278720