

Krzysztof Kownacki

PRACA DOKTORSKA

Warszawa 1994

H-21-7

H-66

Krzysztof Kownacki

**FOTOFIZYKA ZASAD SCHIFFA
Z
WEWNĄTRZMOLEKULARNYM
WIĄZANIEM WODOROWYM**



H

Praca doktorska wykonana pod
kierunkiem prof. dr hab. Anny Grabowskiej
w Zakładzie Fotochemii i Spektroskopii
Instytutu Chemii Fizycznej PAN

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

B.307/1995

Warszawa 1994





B 307/95

Składam serdeczne podziękowania Pani profesor Annie Grabowskiej za wszechstronną pomoc, życzliwość i opiekę w trakcie powstawania pracy.

Pragnę także podziękować Panu docentowi Łukaszowi Kaczmarkowi za przeprowadzenie syntez badanych przeze mnie związków.

SPIS TREŚCI

Cel pracy	4
Wstęp	6
Rozdział 1	
Prezentacja i synteza badanych związków	17
Rozdział 2	
Własności stanu podstawowego badanych zasad Schiffa	21
Rozdział 3	
Stan wzbudzony i fototautomeryzacja	29
Rozdział 4	
Fotochromizm zasad Schiffa.....	44
Rozdział 5	
Spektroskopia oscylacyjna - widma rezonansowego rozpraszania Ramana	63
Podsumowanie	74
Literatura	76

Cel pracy

Celem tej pracy było zbadanie spektroskopowych własności grupy zasad Schiffa posiadających wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe. Związki tego typu znane są od wielu lat [1,2,3]. Na początku zajmowano się głównie badaniem zjawiska zmiany koloru kryształów pod wpływem światła. W późniejszych latach zjawisko to, nazywane efektem fotochromowym, było również badane w fazie ciekłej. Zainteresowanie tego typu związkami jest duże ze względu na podobieństwa, jakie wykazują z pigmentem odpowiedzialnym za proces widzenia (retinal w rodopsynie) [4] i biorącym udział w fotosyntezie niektórych bakterii (*Halobacterium halobium*) [5]. W szczególności cząsteczka N-salicylidenoaniliny była często wykorzystywana jako związek modelowy dla lepszego poznania fotofizyki retinalu. Pomimo pojawienia się nowych technik eksperymentalnych, takich jak czasowo rozdzielcze pomiary w podczerwieni i rezonansowego rozpraszania Ramana, nadal nie jest jasne, jakiego typu struktura jest odpowiedzialna za efekt fotochromowy. Wiadomo, że warunkiem koniecznym takiego efektu jest wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe.

Związki prezentowane w tej pracy posiadają jedno lub dwa równocenne wiązania wodorowe. Taka struktura cząsteczki umożliwia przeskok jednego lub dwu protonów w stanie wzbudzonym od atomu tlenu do atomu azotu. Jest to pierwszy etap na drodze do utworzenia tautomeru fotochromowego. W przypadku cząsteczek symetrycznych zmiana zabarwienia pod wpływem światła może zostać zrealizowana na dwa sposoby ze względu na istnienie dwu potencjalnych centrów reakcji. Rozstrzygnięcie, jaki jest rzeczywisty przebieg fototautomeryzacji nie jest łatwe, ale zastosowanie zarówno związków modelowych jak i analiza danych spektroskopowych badanych substancji może dać odpowiedź na to pytanie.

W pracy tej podjęta została próba dokładniejszego opisanie zachowania się fotochromowych zasad Schiffa w roztworach, a w szczególności cząsteczek "podwójnych" posiadających dwa równocenne centra reaktywności, ich własności spektroskopowych, a także struktury tautomeru fotochromowego. Dla lepszego poznania prezentowanych związków konieczne było zbadanie własności fizykochemicznych ich stanu podstawowego. W celu scharakteryzowania struktury

oscylacyjnej całej grupy fotochromowych zasad Schiffa zastosowane zostały czasowo rozdzielcze pomiary rezonansowego rozpraszania Ramana .

Wstęp

Dla wielu układów kwantowo-mechanicznych, a w szczególności dla cząsteczek wieloatomowych, jesteśmy w stanie zbudować pełny hamiltonian uwzględniający wszystkie oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe. Jednak rozwiązanie równania Schrödingera dla takiego hamiltonianu nie jest łatwe a w większości przypadków jest niemożliwe na drodze analitycznej. Nawet numeryczne podejście do tak postawionego problemu nie jest możliwe bez dodatkowych założeń, pomijając już czasochłonność obliczeń. Dlatego też, dla uzyskania ważnych z punktu widzenia spektroskopii molekularnej informacji, konieczne są dodatkowe założenia upraszczające nieco rozwiązanie równania Schrödingera dla układu wieloatomowego. Wśród nich najważniejszym jest przybliżenie Borna-Oppenheimera. Pozwala ono przedstawić hamiltonian w postaci sumy członów zależnych jedynie od współrzędnych związanych z danym oddziaływaniem. Przybliżenie to opiera się na fakcie, iż masa elektronu jest zaniedbywalnie mała w porównaniu z masą jąder atomowych i w konsekwencji elektrony w sposób natychmiastowy dostosowują się do aktualnego położenia jąder atomowych. Przy tym założeniu możemy całkowity hamiltonian zapisać w postaci:

$$H = H_{tr} + H_{el} + H_{vib} + H_{rot} + H_s, \quad (1)$$

gdzie każdy kolejny człon: translacyjny, elektronowy, wibracyjny, rotacyjny czy spinowy wraz z poprawkami relatywistycznymi zależy jedynie od współrzędnych z nim związanych, od pozostałych zaś tylko w sposób parametryczny. I tak na przykład najbardziej interesujący z punktu widzenia spektroskopii molekularnej człon H_{el} , można przedstawić następująco:

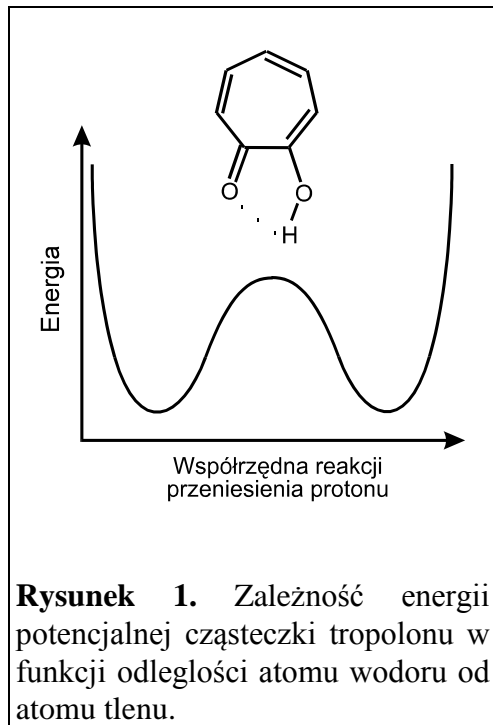
$$H_{el} = H_{el}(\mathbf{x}, \mathbf{R}),$$

gdzie \mathbf{x} jest wektorem opisującym położenia wszystkich elektronów, a \mathbf{R} jest parametrem opisującym położenia jąder atomowych (dla cząsteczki wieloatomowej \mathbf{R} jest wektorem o $3N-6$ współrzędnych, N - ilość jąder atomowych). W ten sposób dla danej konfiguracji jąder atomowych można skonstruować niezależne od czasu równanie Schrödingera:

$$H_{el}(\mathbf{x}, \mathbf{R})\Psi_{el}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{x}, \mathbf{R})\Psi_{el}(\mathbf{x}, \mathbf{R}), \quad (2)$$

gdzie Ψ_{el} jest funkcją falową opisującą ruch elektronów, a E_{el} energią elektronową. Równanie to ma nieskończenie wiele rozwiązań, z czego najistotniejsze są rozwiązania dające dyskretne poziomy energetyczne $E_{(x,R)}^{(n)}$ i odpowiadające im funkcje falowe $\Psi_{(x,R)}^{(n)}$. Stan podstawowy cząsteczki otrzymamy dla $n=0$, a dla $n=1..k$ kolejne stany wzbudzone. Jeżeli teraz rozwiążemy równanie (2) dla różnych położenia jąder \mathbf{R} , to otrzymane wartości $E_{(x,R)}^{(n)}$ opiszają nam powierzchnię potencjalną dla danego stanu elektronowego n . W ogólności jest to hiperpowierzchnia w $3N-5$ wymiarowej przestrzeni, lecz wygodniej jest rozpatrywać jedynie przekroje wzdłuż interesującej nas współrzędnej jądrowej.

W większości przypadków na powierzchni energii potencjalnej molekuly istnieje wiele ekstremów lokalnych odpowiadających różnego rodzaju konformacjom cząsteczki [6]. Minima, w prostym przypadku, mogą odpowiadać izomerom cis-trans (jak w przypadku stilbenu, polienów czy retinalu) lub o wiele bardziej skomplikowanym przegrupowaniom atomów [6].



Na rysunku 1 przedstawiony jest kształt krzywej energii potencjalnej dla cząsteczki tropolonu w funkcji odległości atomu wodoru od atomów tlenu [7]. Związek ten posiada wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe $O-H \cdots O$ i ze względu na symetrię układu energia potencjalna posiada dwa identyczne minima odpowiadające atomowi wodoru związanemu z jednym lub drugim atomem tlenu wiązaniem chemicznym.

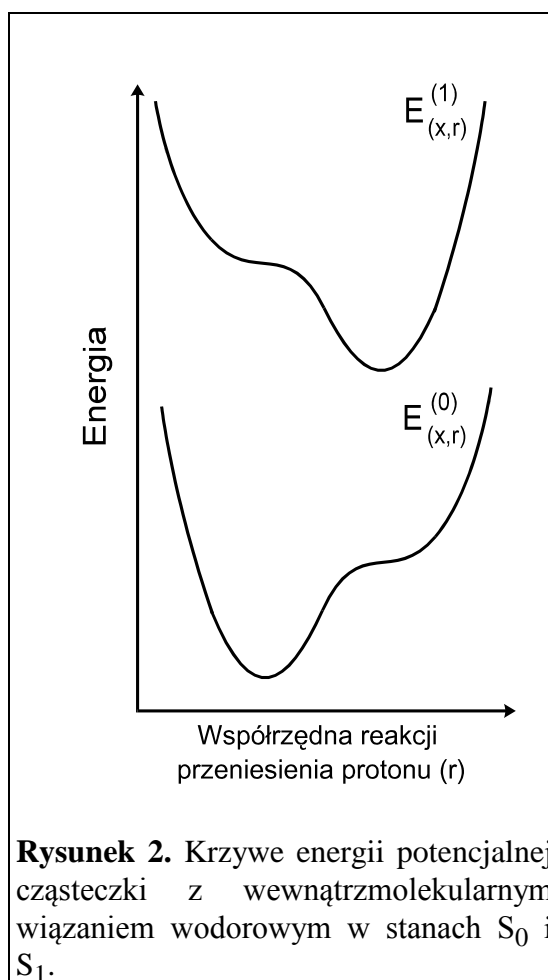
Funkcja falowa $\Psi_{(x,R)}^{(n)}$, której norma odpowiada za prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w danym punkcie, a w konsekwencji za gęstość ładunku, może w

istotny sposób zmieniać się w zależności od stanu elektronowego n , powodując nieraz bardzo dużą zmianę momentu dipolowego cząsteczki i całkowitą zmianę kształtu powierzchni potencjalnej. Ten związek pomiędzy kształtem powierzchni potencjalnej

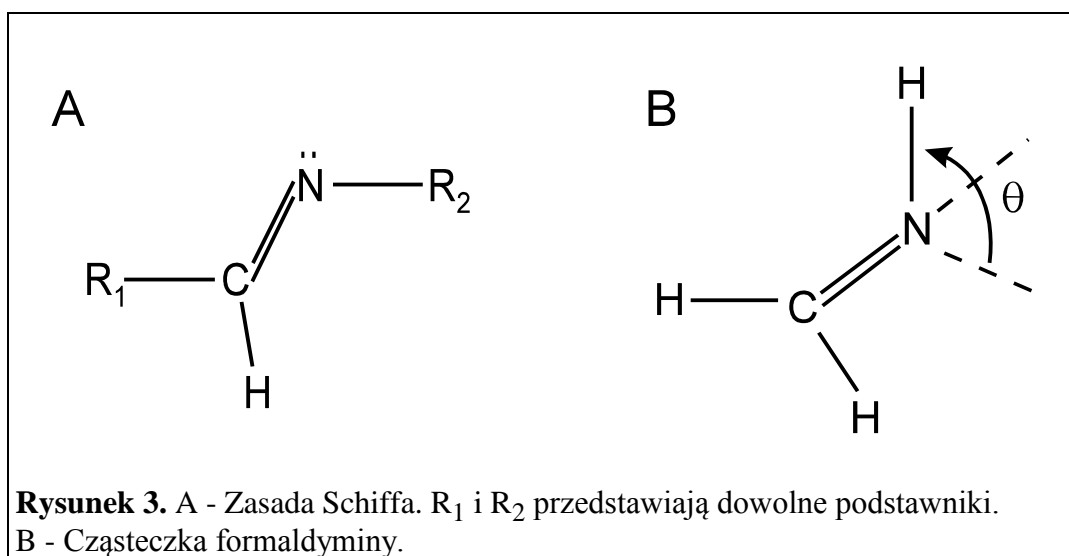
a stanem elektronowym w przypadku niektórych układów molekularnych może prowadzić do istotnej reorganizacji jąder atomowych przy przejściu z jednego stanu elektronowego do innego. W skrajnym przypadku konfiguracji, której w stanie podstawowym odpowiadało maksimum (bariera potencjalna) w stanie wzbudzonym odpowiada minimum. Takie zachowanie się powierzchni potencjalnych ilustruje między innymi cząsteczka stilbenu [8], czy omawiana poniżej grupa zasad Schiffa. Innym przykładem równie drastycznych zmian własności cząsteczek związanych ze zmianami gęstości ładunku w różnych stanach elektronowych, jest wzrost kwasowości lub zasadowości (pK) przy przejściu ze stanu podstawowego do wzbudzonego. Niektóre grupy funkcyjne, jak R-OH, R-NH₂ stają się bardziej kwasowe po wzbudzeniu, inne, jak R₂C=OH⁺, R-CO₂H bardziej zasadowe [9,10].

Zmiany kwasowości i zasadowości po przejściu cząsteczki ze stanu podstawowego do wzbudzonego, umożliwiają związkom z wewnątrz-molekularnym wiązaniem wodorowym typu np. O-H...N bardzo szybkie przeniesienie protonu i utworzenie tautomeru O...H-N. Taki układ atomowy, w przeciwieństwie do cząsteczki tropolonu (rysunek 1), tworzy niesymetryczne wiązanie wodorowe. Przykładowy przekrój przez hiperpowierzchnię energii potencjalnej wzdłuż współrzędnej określającej położenie atomu wodoru dla dwóch stanów elektronowych przedstawiony

jest na rysunku 2. W tym przypadku, w stanie podstawowym, minimum energetyczne odpowiada konfiguracji, w której atom wodoru związany jest z atomem tlenu poprzez wiązanie chemiczne, a z atomem azotu jedynie przez wodorowe. Po przejściu układu do stanu wzbudzonego gęstości ładunków na atomach azotu i tlenu zmieniają się, a w



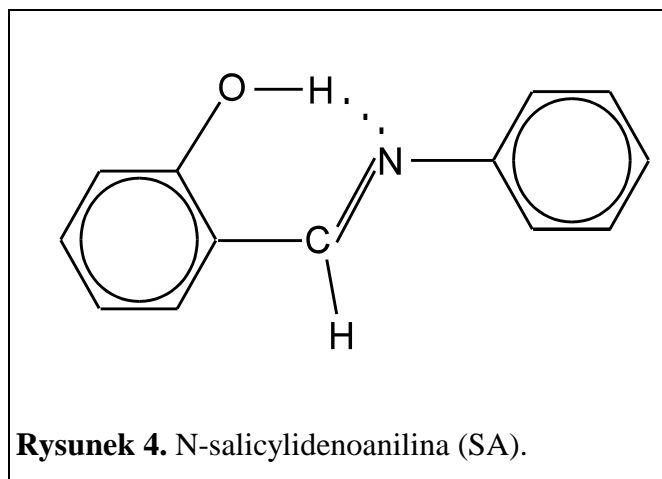
konsekwencji minimum energii w stanie wzbudzonym odpowiada tautomerowi typu $O\cdots H-N$. Sam proces przeniesienia protonu po wzbudzeniu elektronowym jest jedną z najszybszych znanych reakcji chemicznych. Trwa ułamki pikosekund [11], tyle czasu potrzeba cząsteczce na relaksację oscylacyjną ze stanu Franck-Condonowskiego. Proces ten odpowiada poruszaniu się protonu po bardzo stromym, bezbarierowym zboczu powierzchni potencjalnej. Konsekwencją takiej zmiany geometrii cząsteczki, po przeniesieniu protonu, jest fakt, iż fluorescencja tak zmienionego układu charakteryzuje się bardzo dużym przesunięciem stokesowskim, zwykle ok. 10000 cm^{-1} . W takich przypadkach przeważnie nie obserwuje się fluorescencji pierwotnej. Do rzadkości należy sytuacja, w której oprócz fluorescencji tautomerycznej występuje również pierwotna, odpowiadająca emisji cząsteczki przed przeniesieniem protonu [12-15]. Jest to możliwe jedynie wtedy, gdy na powierzchni potencjalnej opisującej ruch protonu występuje bariera energetyczna. Istnienie takiej bariery zostało potwierdzone eksperymentalnie zarówno pikosekundowymi pomiarami kinetycznymi w przypadku roztworów ciekłych cząsteczek z grupy podwójnych benzoksazoli [13], jak i w fazie gazowej w warunkach wychłodzenia w naddźwiękowych wiązkach molekularnych [14,15].



Proces fototautomeryzacji może mieć o wiele bardziej skomplikowany przebieg i nie ograniczać się jedynie do efektywnej zmiany tylko jednej współrzędnej atomowej - przeniesienia protonu. Przykładem ilustrującym bardziej skomplikowaną fotofizykę jest grupa związków z wewnątrzmolekularnym wiązaniem wodorowym, których głównym chromoforem jest zasada Schiffa (rysunek 3A). Już najprostszy

możliwy prototyp zasady Schiffa - formaldehymina, w którym $R_1=R_2=H$, ma ciekawe własności kwantowo-chemiczne badane teoretycznie metodami ab initio [16,17]. Rysunek 3B przedstawia tę cząsteczkę. Θ jest kątem utworzonym pomiędzy płaszczyzną, w której jest zawarta grupa CH_2 i płaszczyzną wyznaczoną przez atomy $C=N-H$. W stanie podstawowym cząsteczka ma minimum energetyczne dla kąta $\Theta = 0^\circ$ lub 180° , bariera ≈ 50 kcal/mol przypada dla kąta 90° . Wiązanie $C=N$ tworzą elektrony typu π atomów węgla i azotu. Dwa pozostałe elektrony atomu azotu, nie uwikłane w wiązanie $C=N$, tworzą wolną parę elektronową. Przy zmianie kąta Θ od 0° do 90° orbitale π i n mieszają się, wiązanie $C=N$ staje się nieco słabsze, zachowując jednak charakter wiązania podwójnego, cała cząsteczka zaś ma strukturę bardziej zbliżoną do dwujonowej. Dla cząsteczki o płaskiej geometrii w stanie podstawowym pierwsze dwa stany wzbudzone - tryplet i singlet - mają charakter przejścia $n\pi^*$, powierzchnie potencjalne dla tych stanów, w przeciwieństwie do stanu podstawowego, mają minimum przy kącie $\Theta = 90^\circ$. Podobny kształt powierzchni potencjalnej ma drugi stan singletowy, typu $\pi\pi^*$, jednak konfiguracja płaska i skręcona oddzielone są niewielką barierą energetyczną. Drugi stan trypletowy charakterem energetycznym przypomina stan podstawowy, z tą różnicą, że minima energetyczne dla kąta $\Theta = 0^\circ$ i 180° są bardzo płytkie.

Atom azotu w zasadzie Schiffa dzięki wolnej parze elektronowej, może tworzyć wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, tak jak w przypadku bardziej złożonej zasady Schiffa przedstawionej na rysunku 4. Związek ten po wzbudzeniu elektronowym podlega nie tylko przeniesieniu protonu od atomu tlenu do atomu azotu, według schematu z rysunku 2, ale również duża część wzbudzonych cząsteczek podlega tautomeryzacji cis-trans i tworzy stabilną, długożyjącą, formę z zerwanym wiązaniem wodorowym. Ze względu na powstanie nowego pasma absorpcji i zmianę barwy kryształów z tym związaną, powstały tautomer nazywany jest fotochromowym [2]. Kryształy SA przechowywane w ciemności są koloru żółtego, natomiast pod wpływem światła ultrafioletowego ich zabarwienie staje się czerwone. Taką samą własność związek ten przejawia w ciekłych roztworach. Dodatkowo w stanie krystalicznym niektóre zasady Schiffa zmieniają swoje zabarwienie wraz ze zmianą temperatury. Ten efekt kojarzony jest z przeniesieniem protonu w stanie podstawowym i jest obserwowany tylko w przypadku fazy krystalicznej. Tautomery

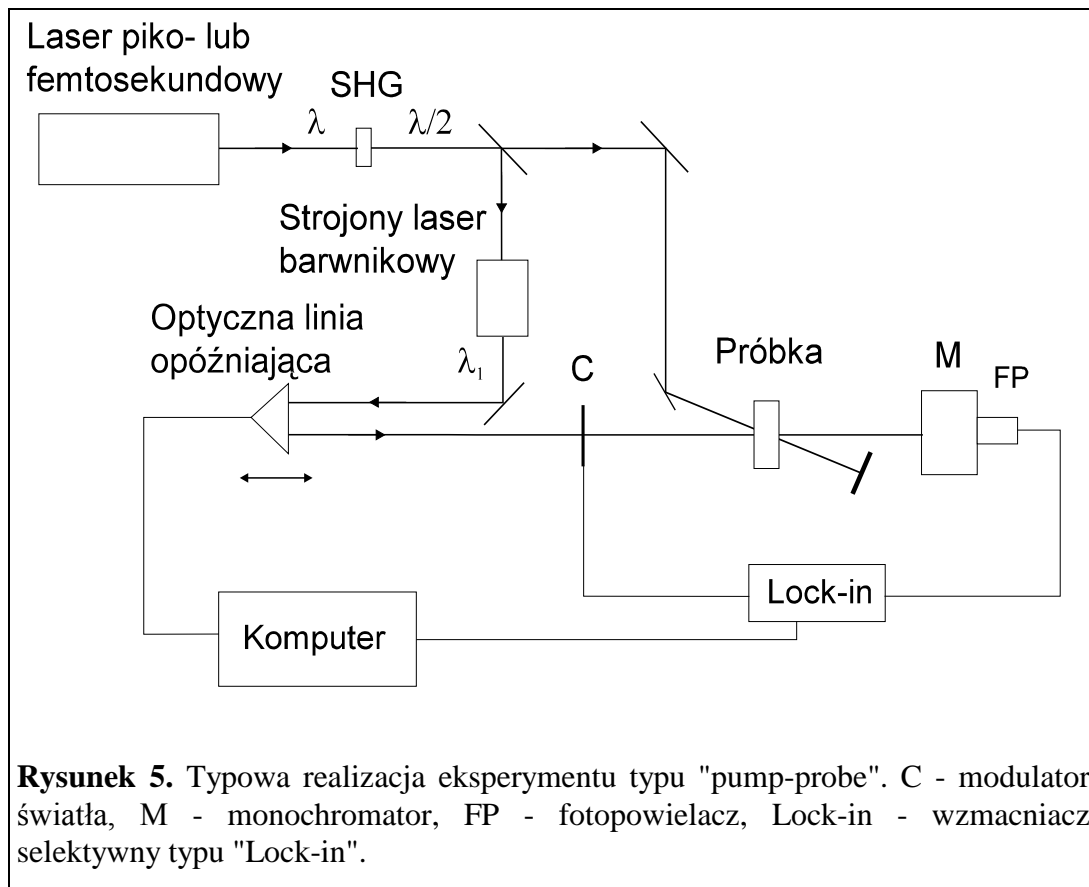


O...H-N, w sieci krystalicznej, mogą być populowane na drodze termicznej. O tym, czy dany związek jest termo- czy fotochromowy, decyduje geometria układu w komórce elementarnej kryształu. Zwykle związki o strukturze planarnej są termochromowe, związki nieplanarne - fotochromowe. Jednak znane są substancje jednocześnie foto- i termochromowe [2].

Od czasu pierwszych prac Wellera [18] poświęconych wewnątrz-molekularnemu przeniesieniu protonu salicylanu metylu w roztworze, wiele nowych układów podlegających temu zjawisku było badanych zarówno z punktu widzenia zastosowań (własności laserowe [19,20], scyntylatory do pomiarów promieniowania gamma [21], cyfrowe pamięci optyczne [22] i nowego typu przewodników [23]) jak i podstawowych własności [24,25].

Wraz z rozwojem technik eksperymentalnych pojawiają się coraz to nowe możliwości pomiarowe dające szansę śledzenia zjawisk ultraszybkich, odbywających się na skalę piko- i femtosekund, i sięgające do coraz wyższych spektralnych zdolności rozdzielczych, rzędu ułamków gigahertzów. Szczególnie pojawienie się strojonych laserów barwnikowych pracujących w oparciu o synchronizację modów i laserów jednomodowych [26] dało możliwość poznania zjawisk dotychczas niedostępnych w eksperymentach przy użyciu klasycznych źródeł światła czy nawet laserów nanosekundowych. W przypadku eksperymentów czasowo rozdzielczych pojawiają się dwa typy ograniczeń: ograniczony czas odpowiedzi urządzeń elektronicznych i detektorów oraz szerokość czasowa impulsów laserowych. Pierwsze dotyczy technik bazujących na bezpośrednim pomiarze jakiegoś zjawiska fotofizycznego. Czasowa rozdzielczość najszybszych diod wraz z oscyloskopem

stroboskopowym (samplingowym) waha się w granicach dziesiątek pikosekund. Wyższa zdolność rozdzielcza osiągnana jest przy użyciu czasowo skorelowanego zliczania fotonów, z wykorzystaniem płytek mikrokanałowych, podobne zdolności rozdzielcze rzędu pojedynczych pikosekund możliwe są również do uzyskania przy zastosowaniu kamer smugowych. Drugie ograniczenie odnosi się do tych metod pomiarowych, w których wykorzystuje się opóźnienie optyczne pomiędzy impulsami laserowymi. Są to techniki oparte na schemacie pompująco-próbkującym.



Rysunek 5. Typowa realizacja eksperymentu typu "pump-probe". C - modulator światła, M - monochromator, FP - fotopowielacz, Lock-in - wzmacniacz selektywny typu "Lock-in".

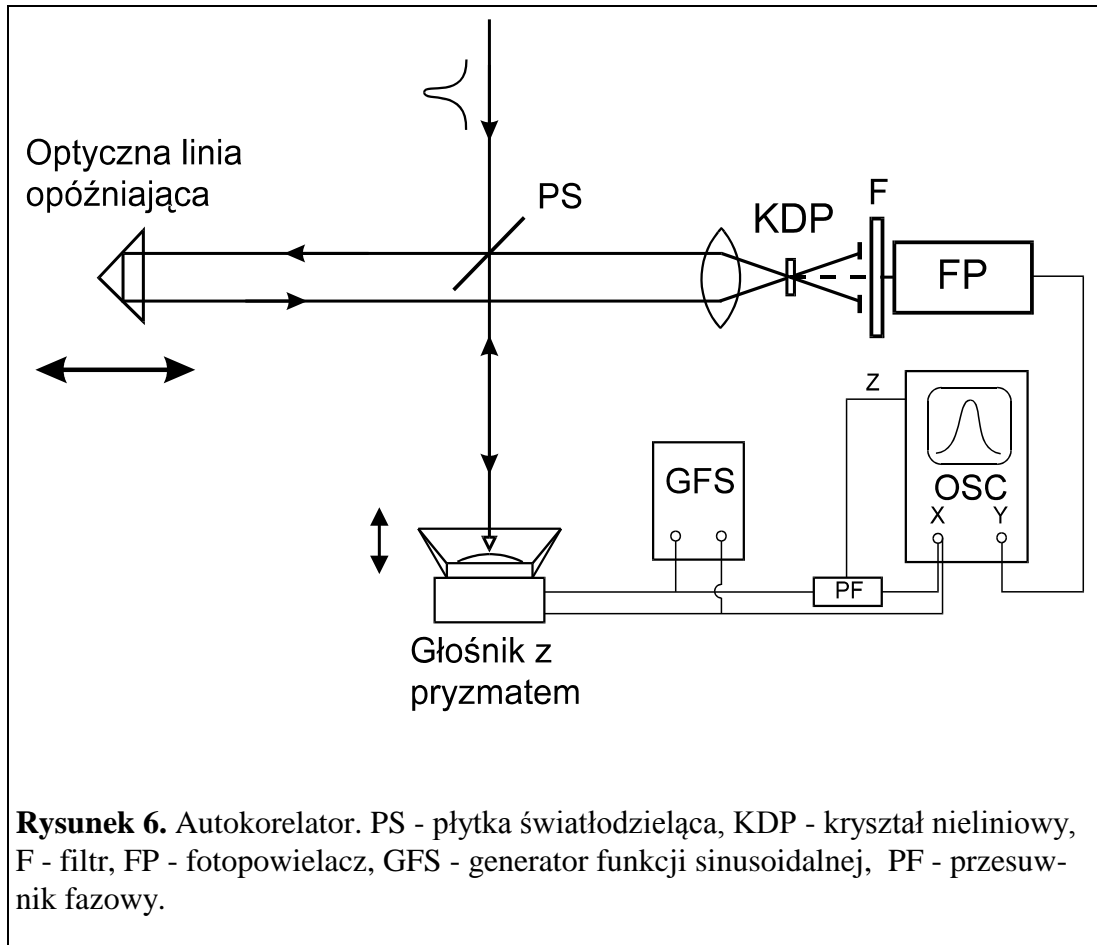
Typowy przykład realizacji tej metody przedstawiony jest na rysunku 5. Wiązka z lasera generującego impulsy piko- lub femtosekundowe z repetycją rzędu megahertzów pada na kryształ generujący drugą harmoniczną częstotliwości fundamentalnej. Następnie wiązka jest dzielona i część światła jest użyta do pompowania strojonego lasera barwnikowego, a pozostała część wiązki pada na próbkę jako światło wzbudzające. Wysoka czasowa zdolność rozdzielcza pomiarów jest uzyskiwana dzięki optycznej linii opóźniającej impuls próbujący względem pompującego. Mierzony w ten sposób sygnał jest stałoprądowy i nie wymaga szybkiego detektora. Dla polepszenia stosunku sygnał - szum w torze detekcji

umieszcza się modulator światła współpracujący ze wzmacniaczem selektywnym typu Lock-in. Komputer służy do naboru danych i kontrolowania całego eksperymentu. Istnieje wiele wersji przedstawionego schematycznie na rysunku 5 doświadczenia. Wstawiając w tor próbkujący, przed i za próbką, skrzyżowane polaryzatory, można mierzyć indukowany dichroizm [27], a modyfikując układ w ten sposób, aby obie wiązki - pompująca i próbkująca - padały kolinearnie, można dokonywać pomiaru dyfuzji rotacyjnej cząsteczek mierząc sumę częstości spolaryzowanej fluorescencji i wiązki pompującej na kryształach nieliniowych [28]. W opisanej powyżej technice pompująco-próbkującej ograniczenie stanowi jedynie czas trwania impulsu laserowego, natomiast nie jest ona limitowana szybkością detektorów czy elektroniki i dlatego w praktyce pozwala na badanie zjawisk najszybszych, odbywających się w femtosekundowej skali czasu.

Najkrótsze obecnie generowane impulsy laserowe osiągają szerokości połówkowe rzędu pojedynczych femtosekund. Dla uzyskania tak krótkich impulsów wykorzystuje się techniki kompresji w ośrodkach dyspersyjnych, takich jak pryzmaty czy światłowody, już poza wnęką laserową. Jednak pomiar szerokości czasowej impulsów krótszych niż pojedyncze pikosekundy jest możliwy tylko pośrednio poprzez pomiar funkcji autokorelacji zdefiniowanej jako:

$$G(t') = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t) I(t-t') dt, \quad (3)$$

gdzie $I(t)$ oznacza intensywność impulsu laserowego w funkcji czasu. Pomiar taki daje się zrealizować przy użyciu tzw autokorelatora przedstawionego na rysunku 6. Układ ten, oparty na interferometrze Michaelsona-Moreleya, wykorzystuje zjawisko generacji drugiej harmonicznej światła przez kryształ nieliniowy. Układ przedstawiony na rysunku 6 pozwala na ciągły pomiar funkcji autokorelacji i stały jej podgląd na ekranie oscyloskopu.



Opisane powyżej techniki eksperymentalne dają możliwość badania zjawisk fotofizycznych szybkich i bardzo szybkich. Drugim nurtem zainteresowań współczesnej spektroskopii molekularnej są pomiary oparte na domenie spektralnej. Chcąc badać strukturę oscylacyjno-rotacyjną cząsteczek konieczne staje się stosowanie metod spektroskopowych bazujących na pomiarze rozpraszania Ramana i absorpcji w podczerwieni lub technik opartych na pomiarach w temperaturach bliskich zeru bezwzględnemu takich jak spektroskopia w naddźwiękowych wiązkach molekularnych czy spektroskopia w oparciu o matryce z gazów szlachetnych. Szczególnie, rezonansowe rozpraszanie Ramana jest bardzo ciekawą techniką pomiarową dostarczającą informacji nie tylko o strukturze oscylacyjnej cząsteczki, ale w szczególności o tej części molekuly, która jest głównym chromoforem dla przejścia elektronowego, z którym jest w rezonansie światło próbkujące. Drgania, które zlokalizowane są na atomach, których orbitale zmieniają się w istotny sposób przy przejściu z jednego stanu elektronowego do innego ulegają znacznemu wzmocnieniu w rezonansowym rozpraszaniu ramanowskim w porównaniu z analogicznym widmem

mierzonym poza rezonansem elektronowym. Takie własności zjawiska Ramana w połączeniu z czasowo rozdzielczą spektroskopią dają możliwość badania struktury oscylacyjnej indywiduów przejściowych w różnych skalach czasu. W szczególności eksperymentalny schemat typu "pump-probe" jest szeroko wykorzystywany. Pierwszy laser przygotowuje cząsteczkę w danym stanie przejściowym, np. trypletowym T_1 , lub powoduje fototautomeryzację, a po pewnym opóźnieniu drugi laser próbkuje wygenerowany w ten sposób stan.

W niniejszej pracy wykorzystane zostały następujące przyrządy i układy pomiarowe:

1. Widma absorpcji zmierzone były na spektrofotometrze Shimadzu UV 3100.
2. Stacjonarne widma fluorescencji, widma wzbudzenia fluorescencji oraz ich zależności temperaturowe na spektrofluorymetrze konstrukcji doc. J. Jasnego [29].
3. Widma absorpcji przejściowej oraz krzywe zaników związków fotochromowych zostały zmierzone przy wykorzystaniu dwu aparatów:
 - a) nanosekundowego spektrometru absorpcyjnego konstrukcji doc. J. Jasnego [30],
 - b) układu do pomiaru fotolizy błyskowej opisanego dokładniej w rozdziale 4. Układ ten znajduje się w laboratorium dra R. Wilbrandta w Risø National Laboratory w Danii.
4. Pomiar widm rezonansowego rozpraszania Ramana oraz niestacjonarne pomiary widm fluorescencji zostały wykonane we wspomnianym wyżej laboratorium dr R. Wilbrandta. Dokładniejszy opis tego układu został przedstawiony w rozdziale 5.
5. Do obliczeń półempirycznych został użyty program INDO/S [31], natomiast program PCModel [32] został wykorzystany do obliczeń metodą mechaniki molekularnej MMX. Rysunek 40 w rozdziale 4 przedstawiający orbitale molekularne został wykonany przy pomocy programu MOPLOT prof. T. Bally'ego z Uniwersytetu we Fribourgu.
6. Pomiary momentów dipolowych, metodą dielektryczną, w stanie podstawowym zostały wykonane przez autora w Zakładzie Fizykochemii Dielektryków na

Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego dzięki uprzejmości dra K. Zboińskiego.

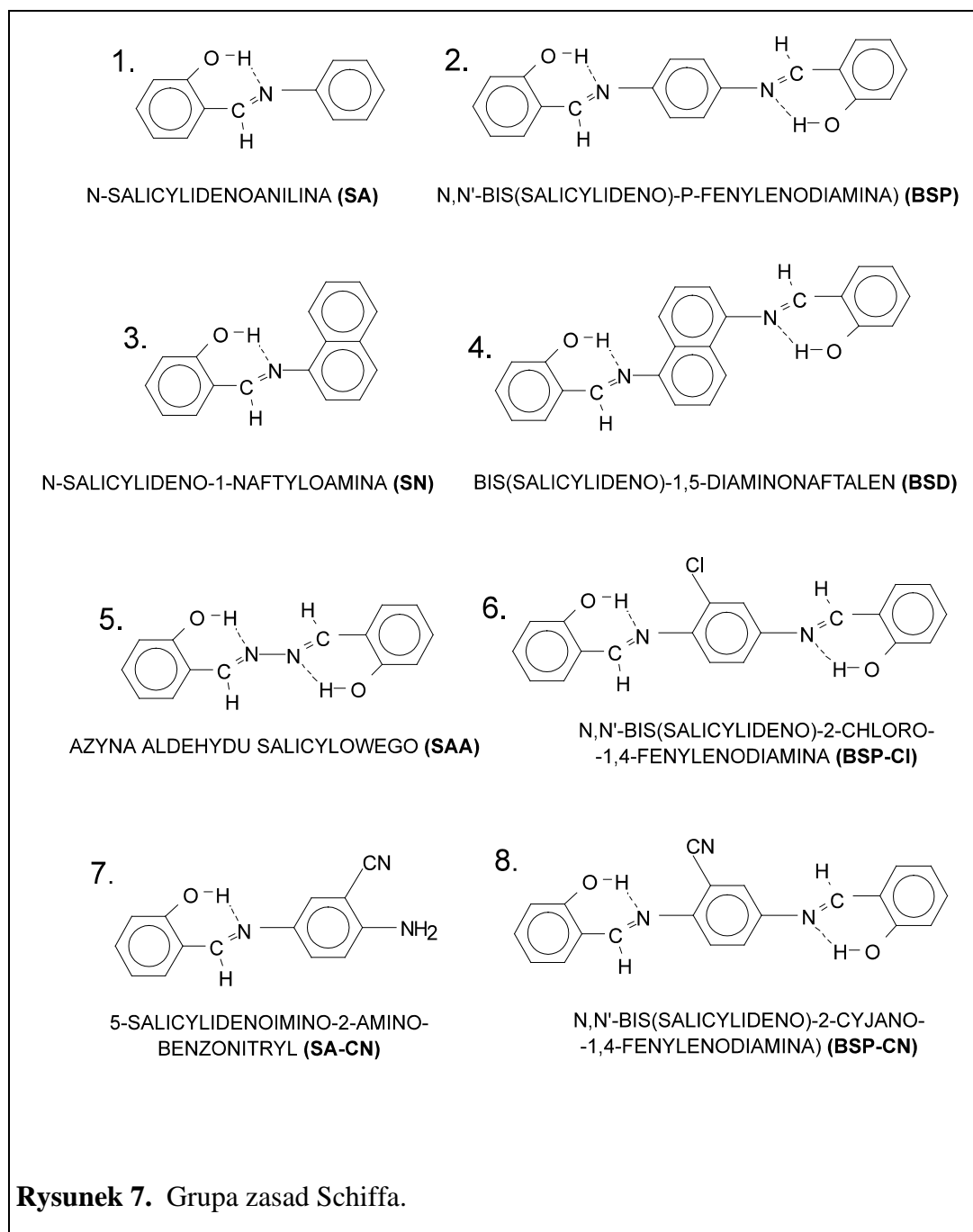
Związki 1-4 z rysunku 7 autor zawdzięcza uprzejmości prof. Y. Maruyamy i dra T. Inabe (Institute of Molecular Sciences Okazaki)

Syntezy zasad Schiffa 5-8 z rysunku 7, oraz związków przedstawionych na rysunku 8 zostały przeprowadzone przez doc. Ł. Kaczmarka z Instytutu Chemii Organicznej PAN. Doc. Ł. Kaczmarek podjął również próbę syntezy niesymetrycznie zmetylowanej cząsteczki BSP. Dokładniejszy opis tej syntezy znajduje się w pracy [33].

Spektroskopowe pomiary cząsteczki 3,6-BPC-ME były możliwe dzięki docentowi S. Jaroszowi z Instytutu Chemii Organicznej PAN, który dokonał separacji chromatograficznej w/w związku od pozostałych produktów reakcji metoksylowania.

1. Prezentacja i synteza badanych związków.

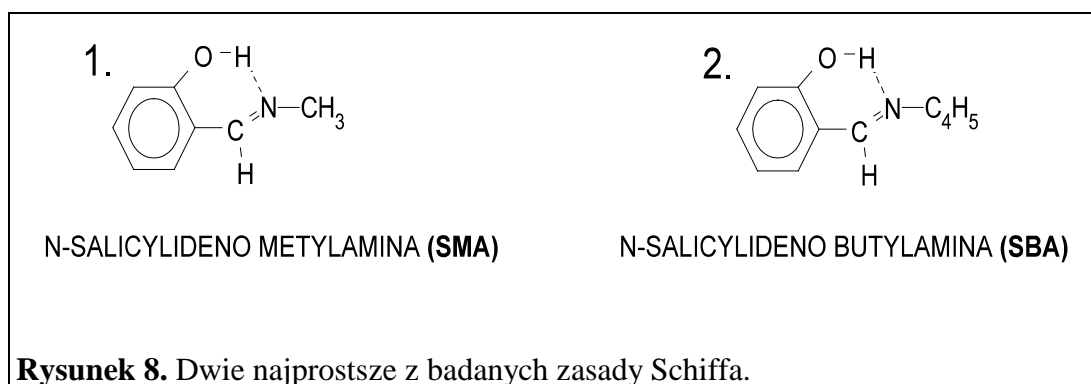
Związki będące przedmiotem tej pracy należą do grupy zasad Schiffa. Dodatkową wspólną cechą tych związków jest wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe utworzone przez grupę hydroksylową z pierścienia salicylidenowego z atomem azotu. Rysunki 7 i 8 przedstawiają wspomniane cząsteczki.



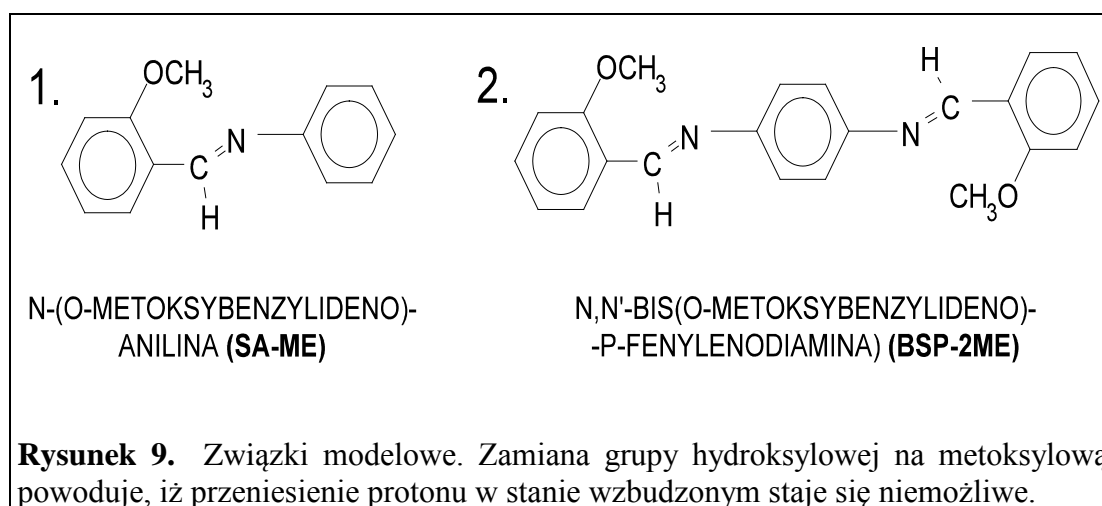
Rysunek 7. Grupa zasad Schiffa.



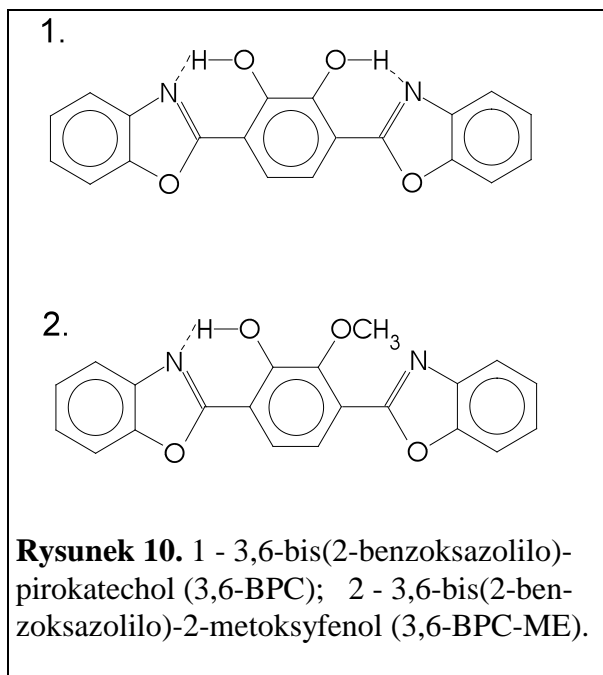
Wszystkie zasady przedstawione na rysunku 7 podlegają tautomerzacji w stanie wzbudzonym w ciekłych roztworach. Tautomerzacja przebiega dwuetapowo -



przeniesienie protonu od atomu tlenu do atomu azotu i dalej utworzenie metatrwałego tautomeru fotochromowego. Związki modelowe z rysunku 9 nie przejawiają żadnej tautomerii tego typu. Obie cząsteczki zamiast wodoru grupy hydroksylowej mają podstawioną grupę metylową. Modyfikacja ta powoduje zlikwidowanie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, a w konsekwencji uniemożliwia przeniesienie atomu wodoru w stanie wzbudzonym i dalszą tautomerzację cząsteczki. Jest to zmiana chemiczna w strukturze związku, która poza eliminacją wiązania wodorowego nie wprowadza poważnej modyfikacji układu.



Dwie najmniejsze z badanych zasady Schiffa przedstawione na rysunku 8 również wykazują efekt fotochromowy, jednak w przeciwieństwie do związków z

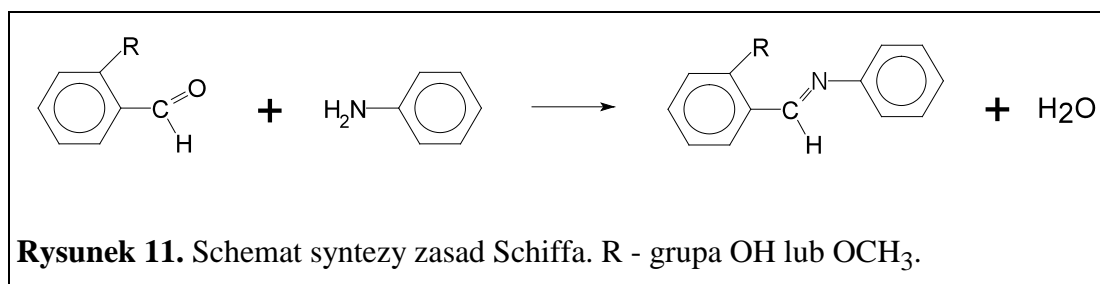


rysunków 7 i 9 nie są tak trwałe chemicznie. W fazie gazowej bardzo szybko podlegają rozpadowi do substratów.

Rysunek 10 przedstawia dwa związki należące do grupy benzoksazoli. Również w ich przypadku możliwy jest "przeskok" atomu wodoru w stanie elektronowo wzbudzonym. Jednak proces fototautomeryzacji kończy się na tym etapie i cząsteczka powraca radiacyjnie, z 5-6 % wydajnością

kwantową fluorescencji, do stanu podstawowego. Ze względu na fakt, iż związek 1 z rysunku 10 posiada potencjalnie dwa centra reakcji przeniesienia protonu, powstaje pytanie, czy fototautomeryzacja zachodzi symetrycznie i oba protony przesuują się do atomów azotu, czy tylko jeden podlega reakcji. Odpowiedź na to pytanie może przynieść porównanie własności spektroskopowych obu cząsteczek z rysunku 10. Drugi związek został zmodyfikowany chemicznie w ten sposób, aby uniemożliwić przeniesienie dwóch protonów. Związek ten i jego fotofizyka odgrywają tu rolę modelu.

Wszystkie związki z rysunków 7 - 9, oprócz struktury 7.5, zostały

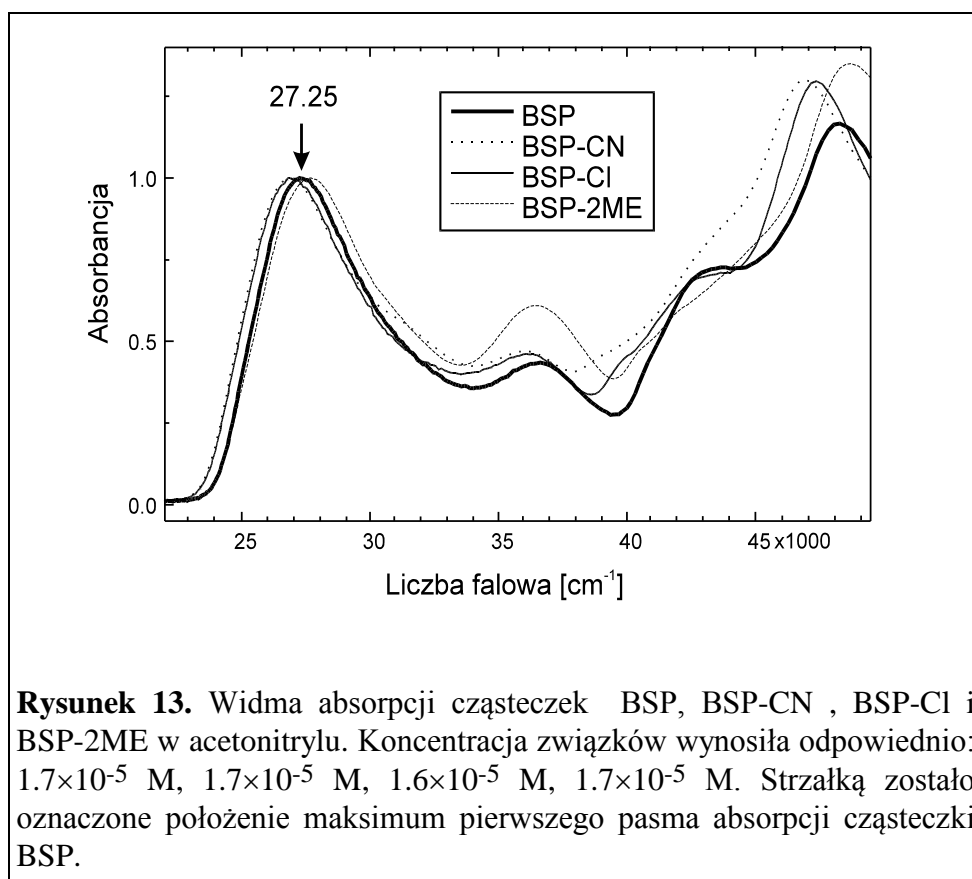
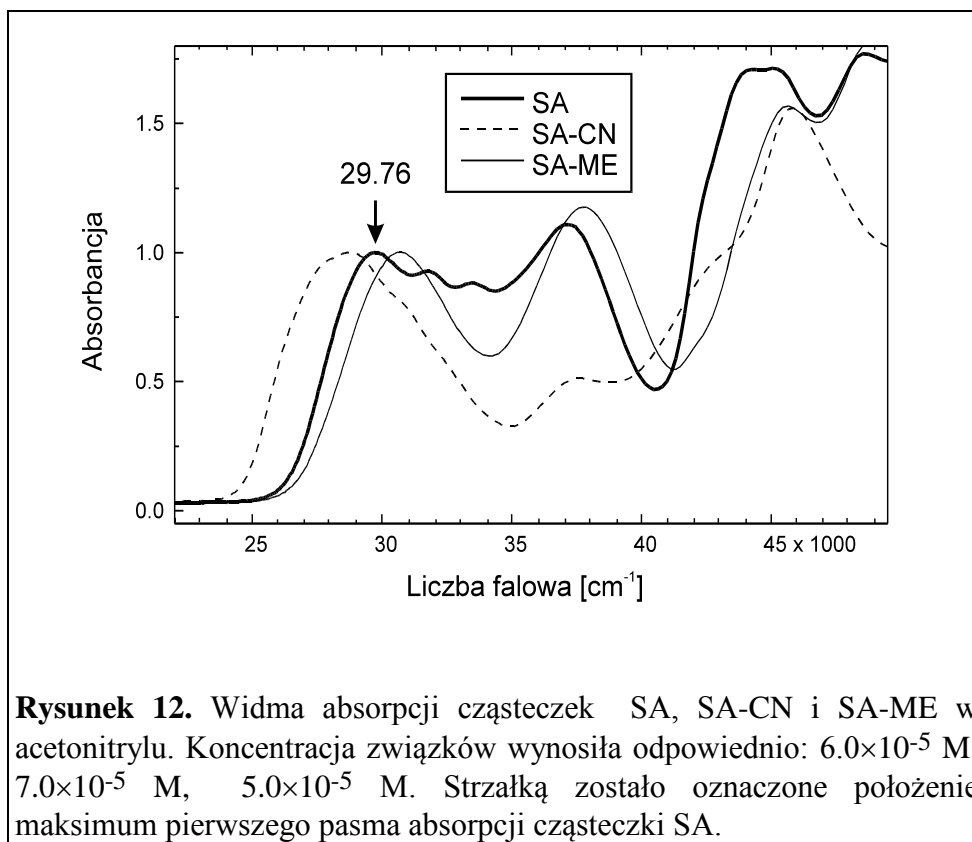


zsyntezowane poprzez kondensację odpowiedniej aminy i aldehydu w roztworze wodno-alkoholowym. Przykładowy schemat takiej reakcji przedstawiony został na rysunku 11.

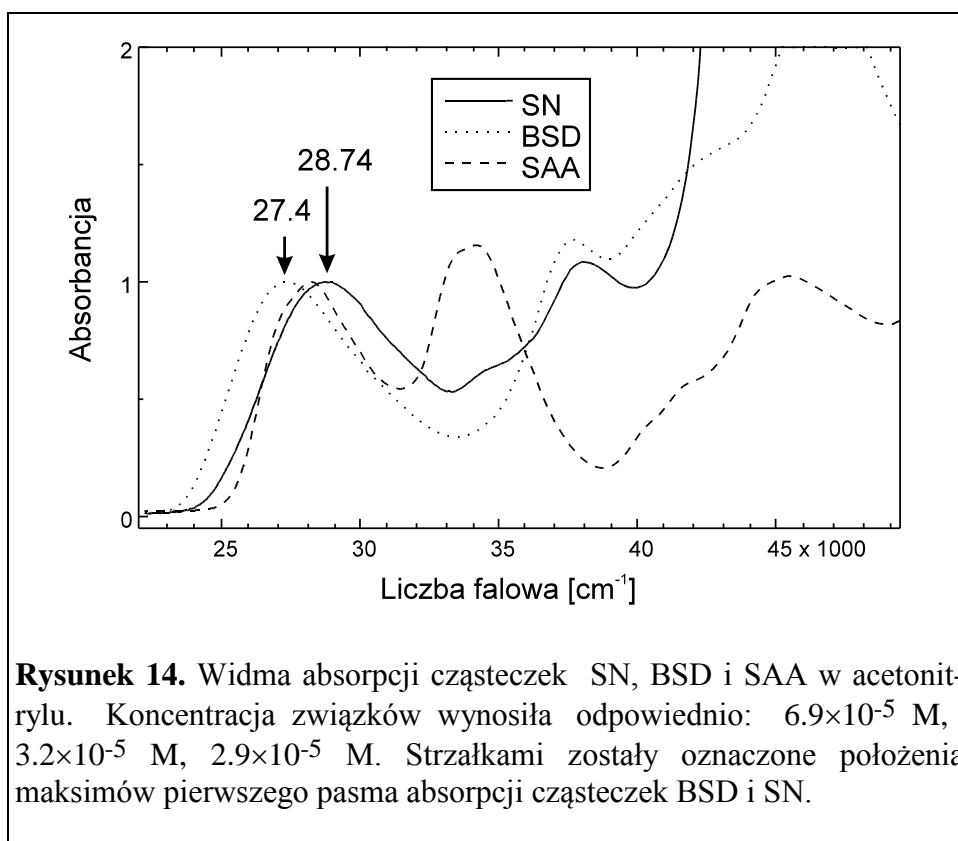
Po syntezie wszystkie otrzymane substancje zostały przekrystalizowane (z wyjątkiem związków z rysunku 8) a w przypadku BSP i SA czystość została sprawdzona na drodze chromatograficznej i poprzez analizę masową.

W przeciwieństwie do związku 3,6-BPC synteza pojedynczo zmetoksyłowanej cząsteczki BSP okazała się niemożliwa [33]. Kolejne próby syntezy cząsteczki niesymetrycznej prowadziły w końcowym efekcie do związków symetrycznych dimetoksy lub dihydroksy. Okazuje się, iż tego typu zasadę Schiffa charakteryzuje bardzo silna tendencja do zachowania symetrii. Po nieudanych próbach syntezy związku niesymetrycznego został przeprowadzony test polegający na zmieszaniu związku dimetylo (BSP-2ME) i aldehydu salicylowego w proporcji molowej 1:1, następnie roztwór ten został ogrzany. W wyniku tego eksperymentu otrzymane zostały związki BSP i BSP-2ME. W roztworze nie został wykryty oczekiwany związek pojedynczo zmetylowany. Wniosek wynikający z powyższego doświadczenia jest następujący: w przeciwieństwie do cząsteczki 3,6-BPC, chemiczne zablokowanie jednego z potencjalnych centrów reakcji przeniesienia protonu jest dla związku BSP nieosiągalne.

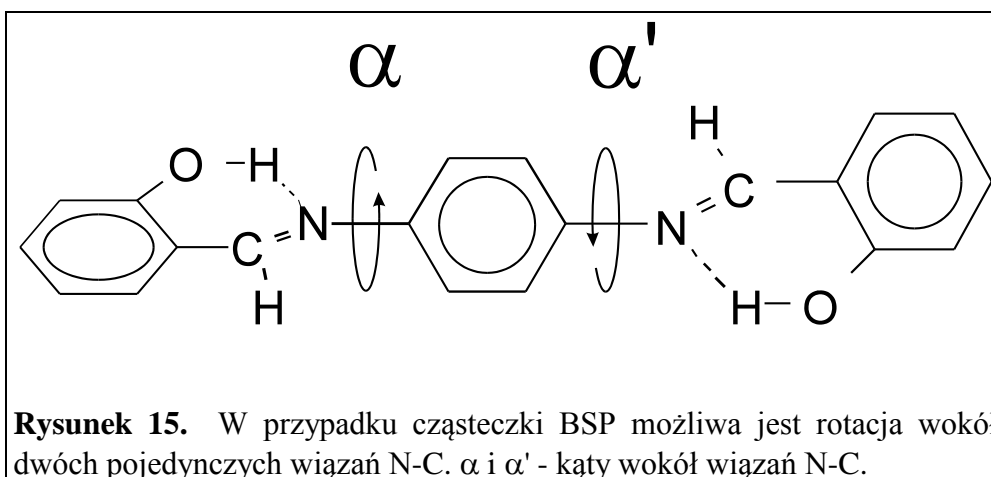
2. Własności stanu podstawowego badanych zasad Schiffa.



Rysunki 12, 13 i 14 przedstawiają widma absorpcji badanych zasad Schiffa w acetonitrylu. Widma te odpowiadają absorpcji z formy enolowej. Dane krystalograficzne cząsteczek BSP, SA i SAA [34,35,36] pokazują, że w sieci krystalicznej w temperaturze pokojowej związki te występują w postaci tautomeru enolowego.



W przeciwieństwie do cząsteczki SA, która w sieci krystalicznej jest niepłaska (kąąt skręcenia obu pierścieni wynosi 49°) [35] cząsteczka BSP wykazuje jedynie



niewielkie odchylenie od płaskości - 3° pomiędzy skrajnymi pierścieniami [34].

W ciekłych roztworach omawiane cząsteczki charakteryzują się silną absorpcją; w obszarze UV widma odpowiadającą dozwolonym przejściom typu $\pi\pi^*$ ($\epsilon \sim 10^4$). Położenie maksimum pierwszego przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ silnie zależy od wielkości cząsteczki, czyli od zasięgu sprzężenia π -elektronowego [33,37].

Podstawienie grupy metylowej w miejsce atomu wodoru z grupy OH w niewielkim stopniu modyfikuje widmo absorpcji cząsteczki SA i prawie w ogóle nie wpływa na zmianę widma cząsteczki BSP. Likwiduje ono możliwość utworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego przy jednoczesnym zachowaniu istotnych cech struktury π -elektronowej związków.

Więzy usztywniające cząsteczkę w sieci krystalicznej nie obowiązują w ciekłych roztworach. W konsekwencji przejścia cząsteczki z fazy krystalicznej do fazy ciekłej umożliwiona zostaje rotacja wokół pojedynczego wiązania N-C (rysunek 15). W przypadku związku BSP możliwa jest rotacja wokół dwóch takich wiązań. W kryształach cząsteczka BSP pozostaje centrosymetryczna, więc nie posiada momentu dipolowego. Jednak po przejściu do fazy ciekłej obserwuje się niezerowy moment dipolowy. Pomiary momentów dipolowych w stanie podstawowym zostały wykonane przy wykorzystaniu metody dielektrycznej Debye'a [38]. W niepolarnych rozpuszczalnikach (benzen, toluen) mierzone były: stała dielektryczna oraz współczynnik załamania światła roztworów w funkcji stężenia badanej substancji. Otrzymane wyniki eksperymentalne wraz z obliczeniami wykonanymi metodą mechaniki molekularnej MMX [32] przedstawione są w Tabeli 1.

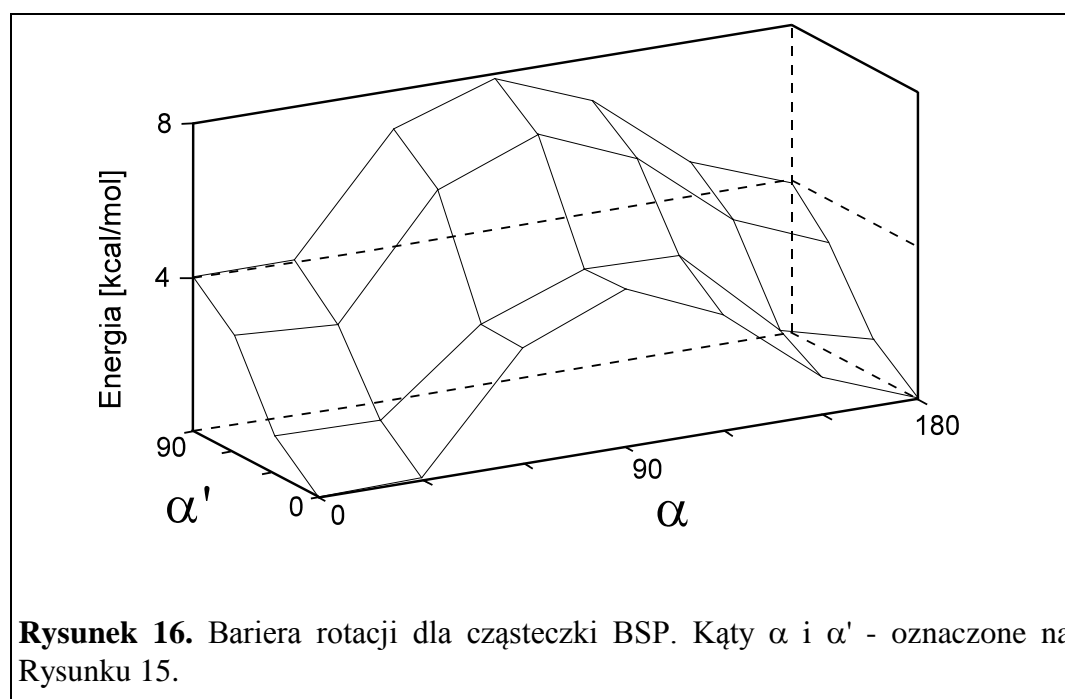
Tabela 1. Mierzone i obliczone momenty dipolowe SA, BSP i BSP-2ME.

Związek	Mechanika Molekularna [D]*	Eksperyment [D]
SA	2.4	2.3±0.3
BSP	3.0	2.8±0.5
BSP-2ME	4.0	3.8±0.8

* 1 D = 3.33×10^{-30} Cm.

W przypadku cząsteczki SA rotacja wokół wiązania N-C nie wpływa w istotny sposób na wielkość momentu dipolowego. Wszystkie liczone rotamery mają podobny moment dipolowy odpowiadający wartości otrzymanej eksperymentalnie. Uzyskana wielkość momentu dipolowego 2.3 D jest zgodna wielkością znaną z literatury [39].

W przeciwieństwie do SA w cząsteczce BSP poprzez rotację obniża się symetria, co wpływa na wykreowanie mierzanego eksperymentalnie momentu dipolowego. Moment dipolowy został obliczony w funkcji kąta α' , a końcową wartość uzyskano poprzez uśrednienie funkcji $\bar{\mu}(\alpha')$. Rachunki zostały przeprowadzone w uproszczony sposób. Kąt α został ustalony na $\alpha=0^\circ$, a kąt α' był zmieniany w granicach od 0° do 180° ze skokiem co 20° . Dla każdego kąta α' zoptymalizowane zostały wszystkie pozostałe parametry molekularne. W ten sposób uzyskane dyskretne



wartości funkcji $\bar{\mu}(\alpha')$ zostały zinterpolowane, a funkcja $\bar{\mu}(\alpha')$ została uśredniona po kącie α' . Obliczenia były prowadzone metodą mechaniki molekularnej i nie uwzględniały rozkładu statystycznego rotamerów wynikającego z istnienia niewielkiej bariery energetycznej na rotację (rysunek 16). W podobny sposób został również obliczony moment dipolowy cząsteczki BSP-2ME.

Tą samą techniką policzona została bariera energetyczna dla rotacji wokół wiązania N-C na przykładzie związków SA i BSP. W obu przypadkach bariera jest

taka sama i wynosi około 4 kcal/mol. Rysunek 16 przedstawia wyniki obliczeń dla BSP, dla którego prowadzona była optymalizacja geometrii przy ustalonych dwóch kątach rotacji α i α' . Z rachunków tych wynika, że dwie części cząsteczki rotują, pokonując niewielką barierę, praktycznie niezależnie od siebie. Na poziomie obliczeń mechaniki molekularnej rotacja jednego fragmentu BSP nie wpływa na zachowanie się drugiej części.

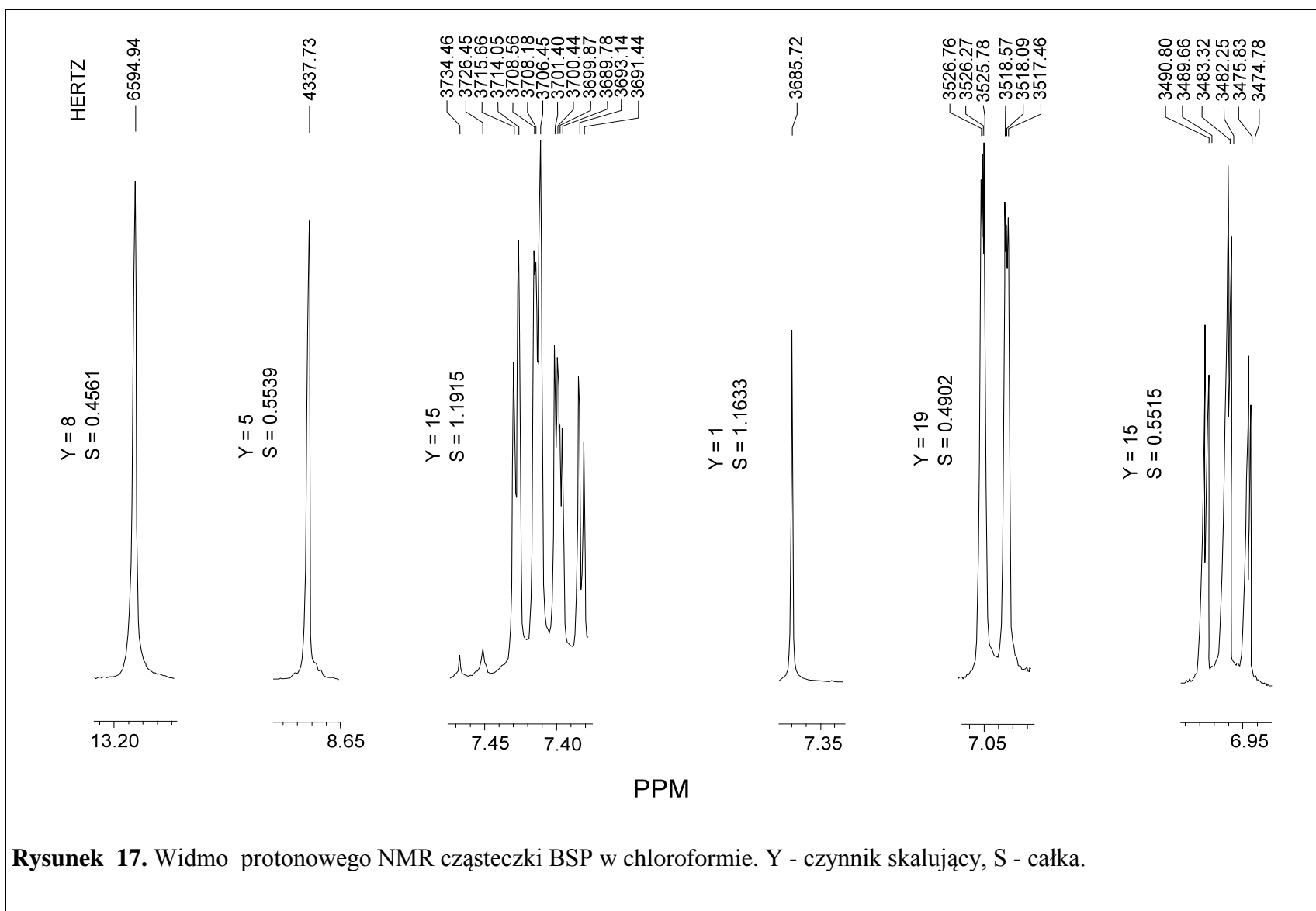
Widmo NMR cząsteczki BSP (rysunek 17) potwierdza, że bariera na rotację, jeżeli istnieje, to musi być niewielka <10 kcal/mol. Sygnał protonowego NMR pochodzący od atomów wodoru z centralnego pierścienia BSP - 3685.72 Hz (7.26 ppm) jest pojedynczy i nie rozszczepiony, co świadczy, iż z punktu widzenia NMR wszystkie protony w centralnym pierścieniu BSP są równocenne. Całka z tego sygnału wynosi 1.16, co daje ok. 0.3 jednostki na jeden proton. Drugi nierozszczepiony sygnał 4337.73 Hz (8.67 ppm), którego całka odpowiada dwu protonom, pochodzi z grupy CH zasady Schiffa. Grupa OH daje również pojedynczy sygnał przy 6594.94 Hz (13.19 ppm). Pozostałe sygnały uwidocznione na rysunku 17 są rozszczepione i odpowiadają protonom z pierścienia salicylowego - w sumie 8 protonów. Rozszczepienie to ze stałymi sprzężenia ok. 8 i 2 Hz odpowiada wzajemnemu oddziaływaniu protonów w pierścieniu aromatycznym. Rysunek 18 przedstawia widmo protonowe NMR cząsteczki BSP-2ME. W tym przypadku sygnał z maksimum 3642.97 Hz (7.28 ppm), pochodzący od protonów ze środkowego pierścienia jest nierozszczepiony i pośrednio potwierdza wyniki pomiaru niezerowego momentu dipolowego w stanie podstawowym, tak jak w przypadku cząsteczki BSP. Pozostałe sygnały protonowe cząsteczki BSP-2ME są również bardzo zbliżone swym charakterem i położeniem do sygnałów cząsteczki BSP z tą różnicą, iż zamiast sygnału z nieobecnej grupy OH obserwuje się maksimum przy 3.91 ppm (nieuwidocznione na rysunku) pochodzące od protonów grup metylowych.

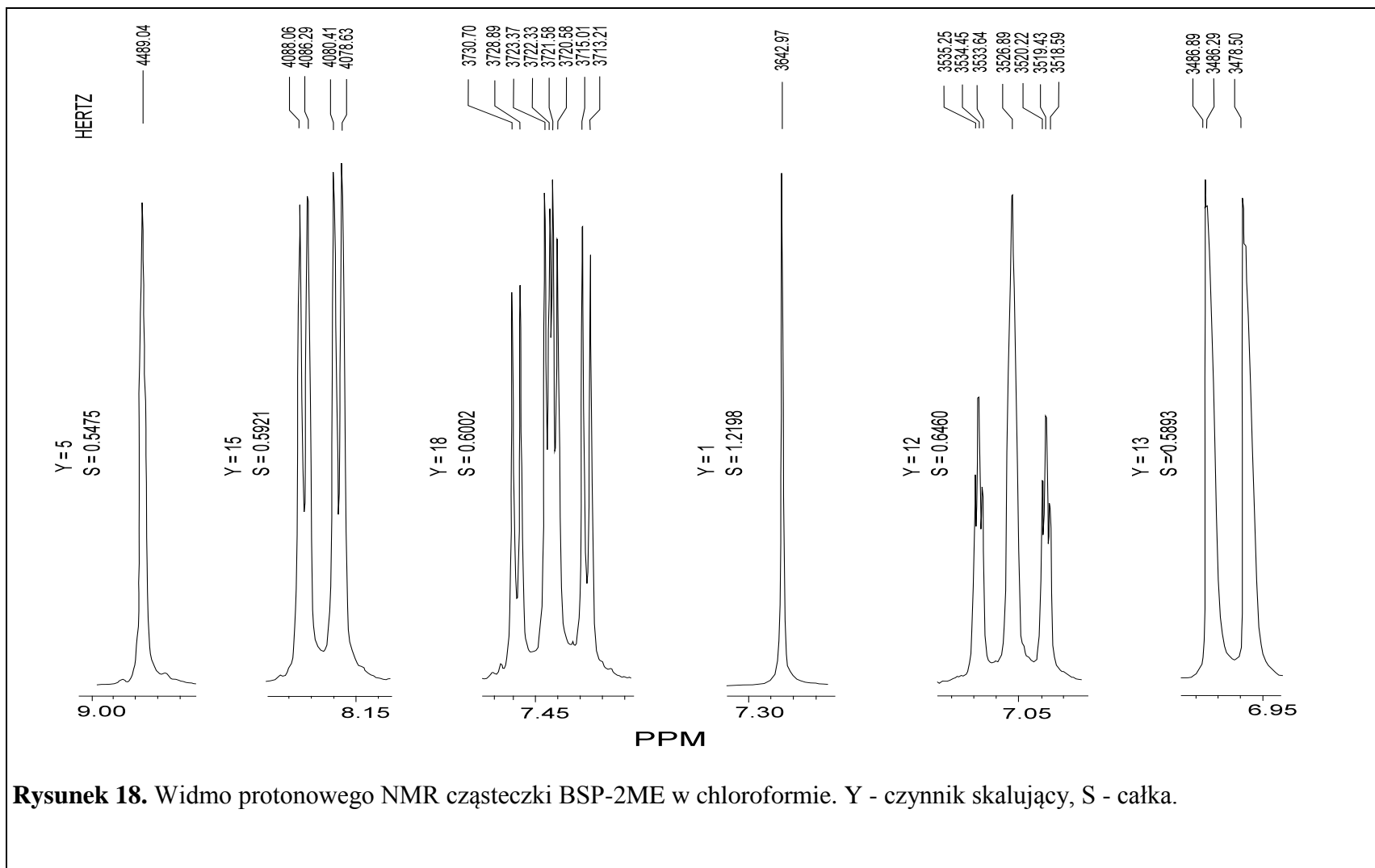
W przypadku związków SN i BSD na efekt spowodowany przez barierę na rotację wokół wiązania N-C nakłada się możliwość oddziaływania sterycznego atomu wodoru z pierścienia naftalenowego z atomem wodoru z grupy NH. W wyniku modelowania tej sytuacji metodą mechaniki molekularnej otrzymana została bariera w wysokości 19 kcal/mol.

Cząsteczka BSP badana była również z punktu widzenia efektu termochromowego (tautomeryzacja enol-keto) w sieci krystalicznej [40]. Pomiar

temperaturowe NMR wskazują na obecność dwu form termochromowych monoketo i diketo. Tautomery te są różnią się od siebie energią 8.5 kJ/mol. Z kolei forma enolowa jako najstabilniejsza leży o 4 kJ/mol poniżej formy monoketo. Wyniki te znajdują potwierdzenie w obliczeniach półempirycznych [41]. Obliczenia wykorzystujące metody AM1 i PM3 dają bardzo niewielką różnicę pomiędzy oboma tautomerami termochromowymi.

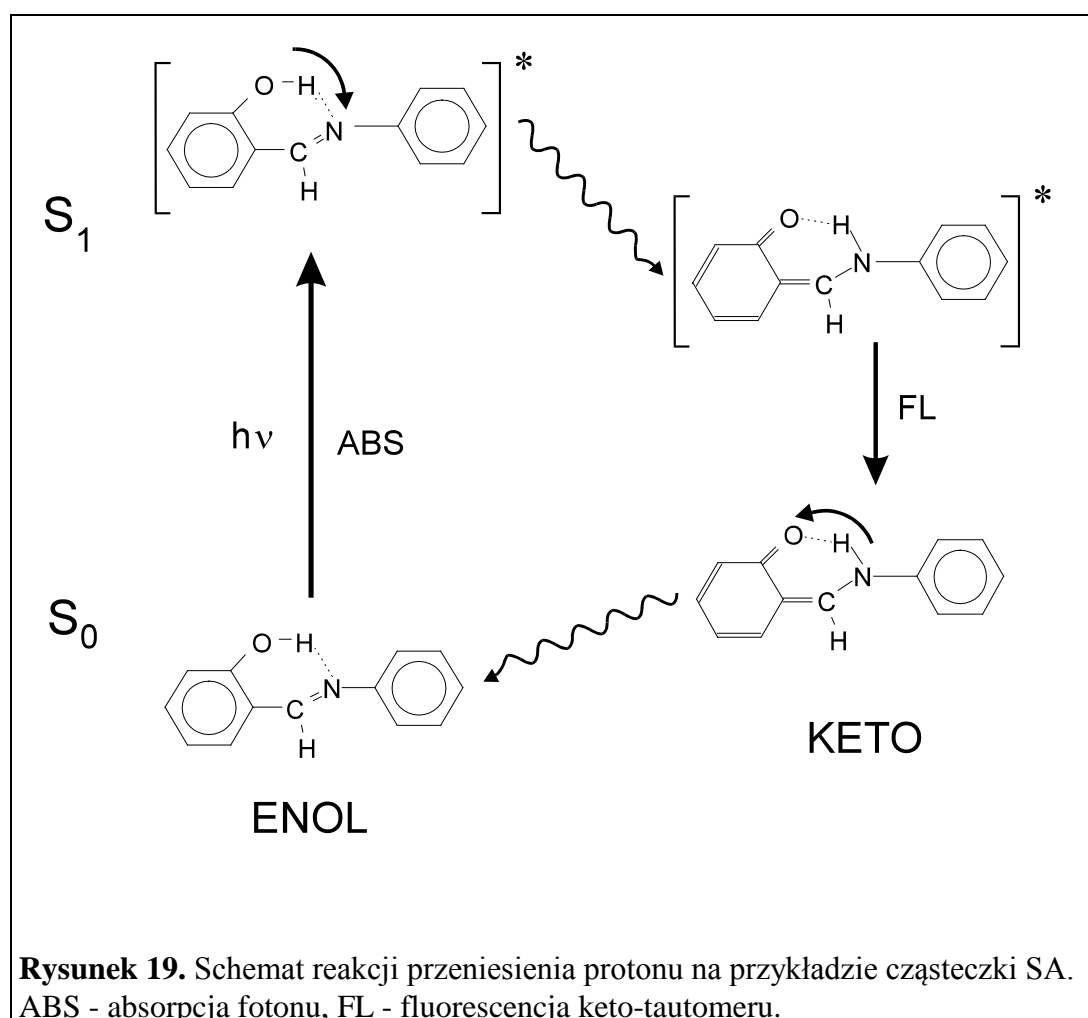
Wszystkie rezultaty eksperymentów oraz symulacje komputerowe wyjaśniają przyczyny niezerowego momentu dipolowego cząsteczek, które w sieci krystalicznej są symetryczne - w roztworze mogą one niemal swobodnie rotować wokół pojedynczego wiązania N-C.



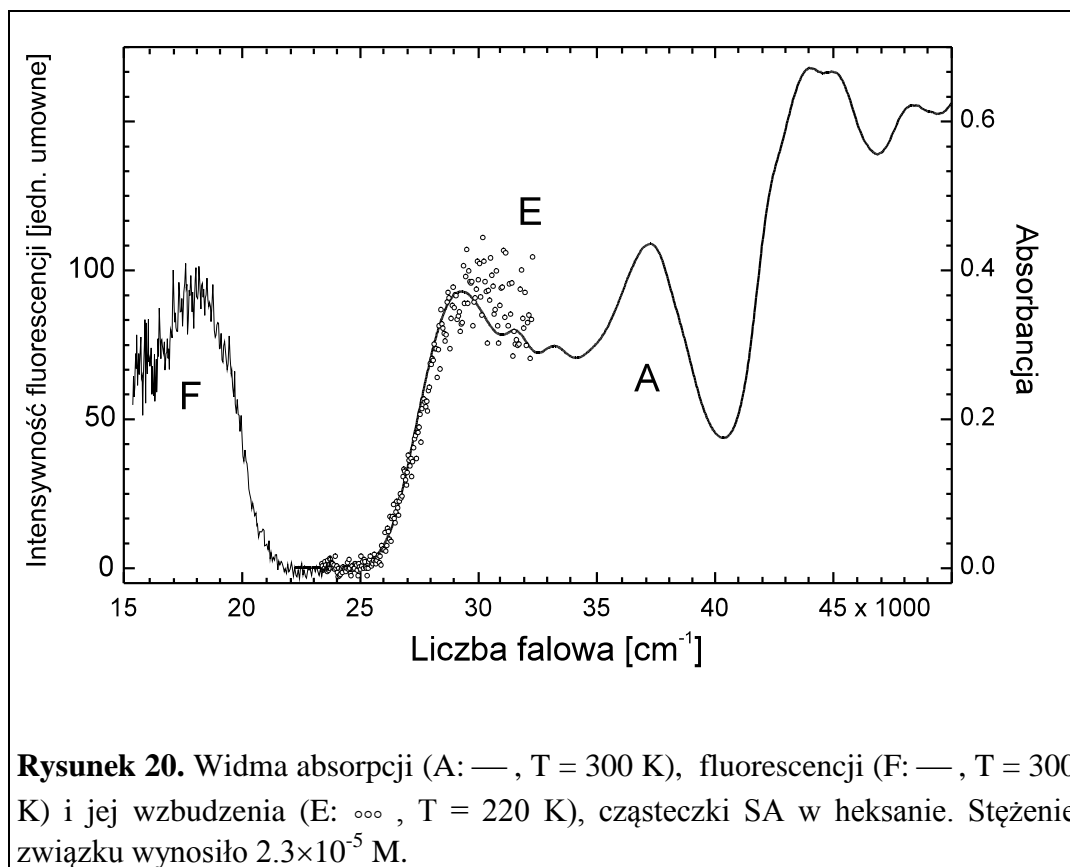


3. Stan wzbudzony i fototautomeryzacja.

Rozpatrywane związki przedstawione na rysunkach 7, 8 i 10 posiadają wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe. Jego długość w sieci krystalicznej dla SA [35], BSP [34], SAA [36] wynosi odpowiednio: 2.598 Å, 2.607 Å, 2.645 Å, co świadczy o dużej jego sile [42]. Wiązanie to wpływa na wysoką reaktywność cząsteczek w stanie elektronowo wzbudzonym. Po absorpcji fotonu i osiągnięciu stanu wzbudzonego następuje istotna zmiana cząsteczkowej funkcji falowej i reorganizacja rozkładu ładunku elektrycznego w cząsteczce. Grupa hydroksylowa staje się bardziej dodatnio naładowana niż w stanie podstawowym natomiast na atom



azotu przesuwa się część gęstości elektronowej, co powoduje, że proton grupy OH jest silnie przyciągany w stronę bardziej ujemnie naładowanego atomu azotu. Sytuację tę, w symbolice powierzchni potencjalnych, ilustruje rysunek 2. Cząsteczka po



przejściu ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego ulega bardzo szybkiej tautomeryzacji [43] polegającej na przeskoku protonu z grupy hydroksylowej do atomu azotu. Pociąga to za sobą reorganizację wiązań chemicznych w cząsteczce. Pierścień salicylowy przestaje być aromatyczny, cząsteczka z formy enolowej przechodzi do formy typu keto (rysunek 19).

Widma fluorescencji, absorpcji oraz widmo wzbudzenia fluorescencji cząsteczki SA zostały przedstawione na rysunku 20. Ze względu na bardzo szybką tautomeryzację zachodzącą w stanie wzbudzonym omawiane związki z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym charakteryzują się dużym przesunięciem Stokesowskim widm absorpcji i emisji, typowo około 10000 cm^{-1} . Ponieważ proces przeniesienia protonu w przypadku zasad Schiffa zachodzi "bezbarierowo" w czasie poniżej jednej pikosekundy [43], więc nie obserwuje się fluorescencji pierwotnej, pochodzącej bezpośrednio z tautomeru enolowego.

Wszystkie omawiane związane wodorowo zasady Schiffa charakteryzują się bardzo niską wydajnością kwantową fluorescencji (tabela 2). W konsekwencji czasy życia fluorescencji w temperaturze pokojowej są bardzo krótkie: SA - 8 ps w

metylocykloheksanie [43], BSP - 10 ps w acetonitrylu [44]. Cząsteczki z grupami metoksyłowymi w miejscu grup hydroksylowych nie wykazują żadnej mierzalnej fluorescencji.

Jak się okazuje, cykl fototautomeryczny badanych zasad Schiffa nie kończy się na przeniesieniu protonu i fluorescencji pochodzącej z tautomeru typu keto. Po przejściu cząsteczek do stanu wzbudzonego bardzo wydajnie populowany jest inny tautomer - tautomer fotochromowy. Jego formowanie się jest bardzo efektywnym kanałem dezaktywacji ze stanu wzbudzonego. Dokładniejszemu omówieniu tego procesu będzie poświęcony następny rozdział pracy.

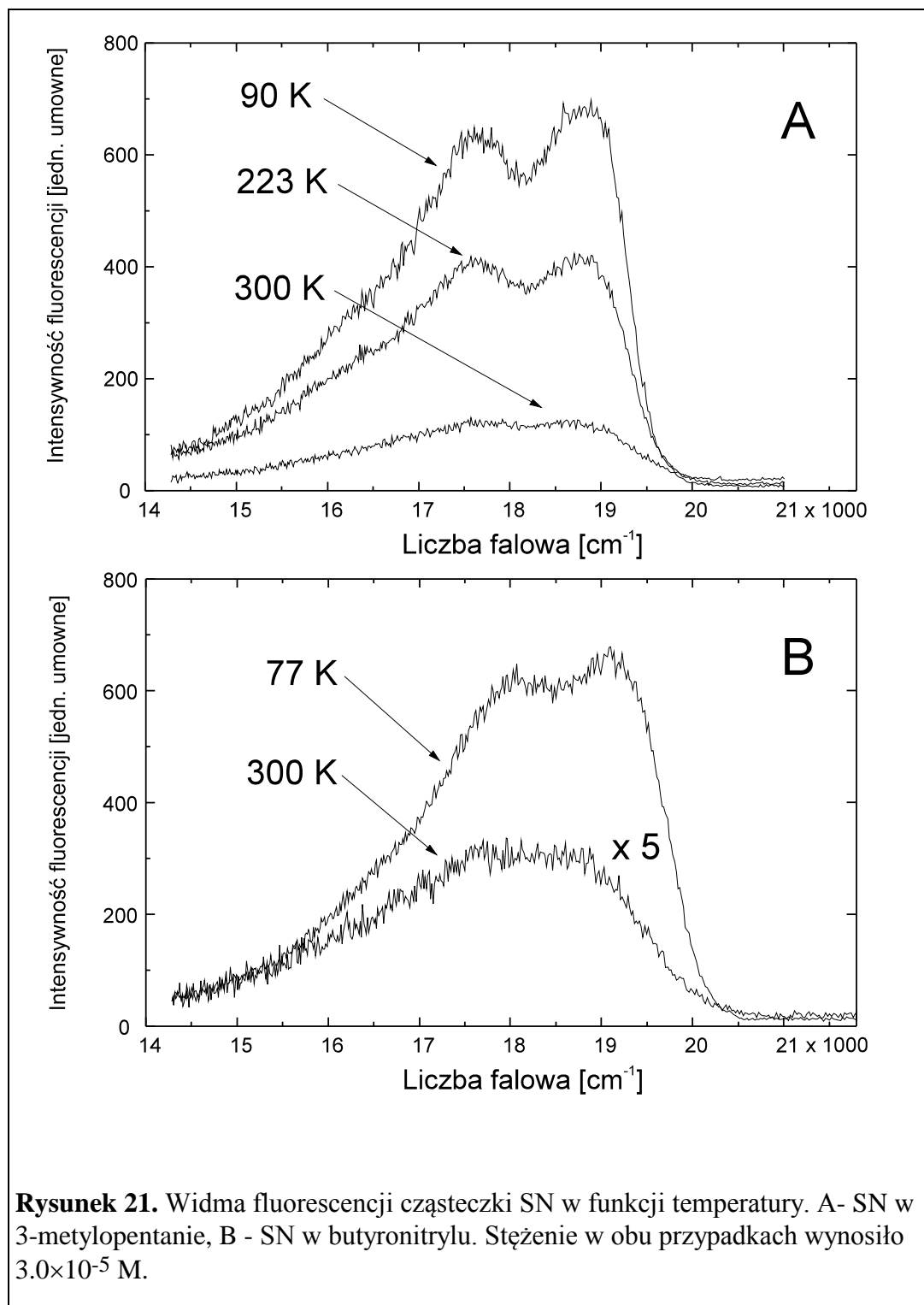
Tabela 2. Wydajności kwantowe fluorescencji (η_F) w acetonitrylu oraz czasy życia fluorescencji (τ_F) w temperaturze pokojowej.

Związek	$\eta_F \times 10^3$	τ_F
SA	0.6±0.1	8 ps *
BSP	1.0±0.2	10 ps **
SN	1.4±0.2	<300 ps
BSD	2.4±0.1	<300 ps

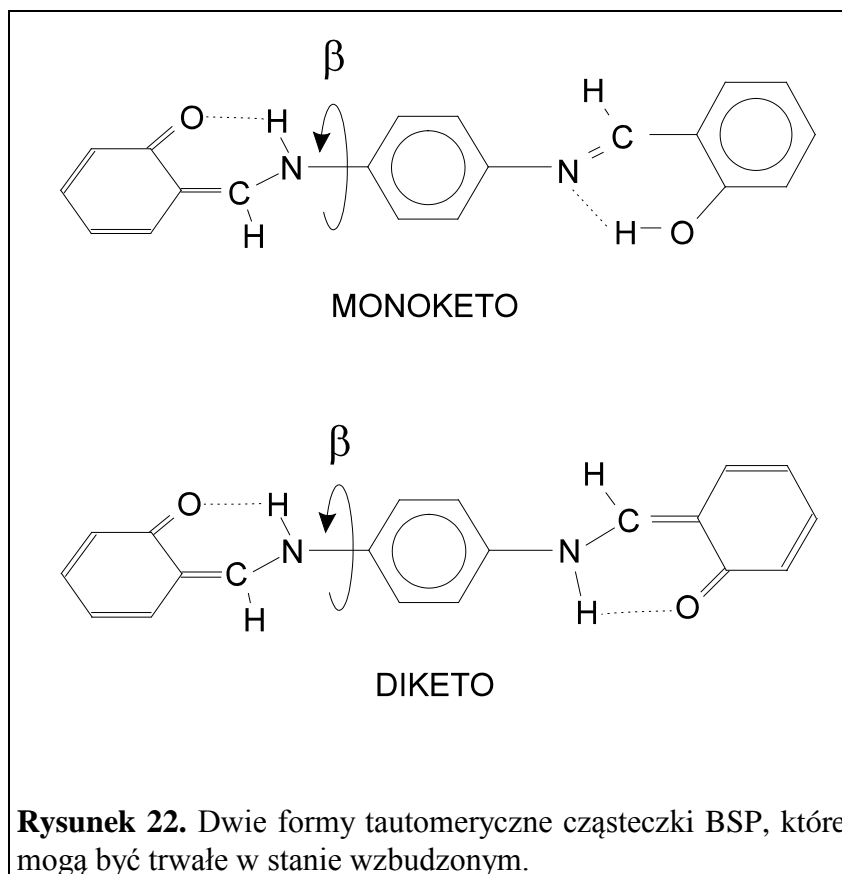
* - czas życia SA w metylocykloheksanie [43],

** - czas życia BSP w acetonitrylu [44].

W miarę obniżania temperatury intensywność fluorescencji szybko rośnie. Wydłuża się również jej czas życia osiągając wartości paru nanosekund w temperaturach zbliżonych do temperatury ciekłego azotu (77 K). W całym zakresie temperatur nie obserwuje się pojawienia fosforescencji. Na rysunku 21 przedstawione są widma cząsteczki SN w zależności od temperatury w dwóch rozpuszczalnikach, polarnym (butyronitryl) i niepolarnym (3-metylopentan). Charakterystyczną cechą wszystkich badanych zasad Schiffa jest niewielki efekt solwatochromowy zarówno w absorpcji jak i w emisji. Maksimum widma fluorescencji cząsteczki SN na rysunkach 21 A i 21 B przesuwają się bardzo nieznacznie przy przejściu z rozpuszczalnika o niewielkiej polarności - 3-metylopentan ($\epsilon = 1.895$) - do polarnego, takiego jak



butyronitryl ($\epsilon = 20.3$). Cząsteczka BSP również nie wykazuje istotnych efektów solwatochromowych w widmach fluorescencji. Maksima fluorescencji w CCl_4 ($\epsilon = 2.238$) i acetonitrylu ($\epsilon = 37.5$) różnią się jedynie o około 500 cm^{-1} . Ta nieczułość widm fluorescencji na polarność rozpuszczalnika znajduje swoje odbicie w półempirycznych obliczeniach (INDO/S) momentów dipolowych, jednak nie daje

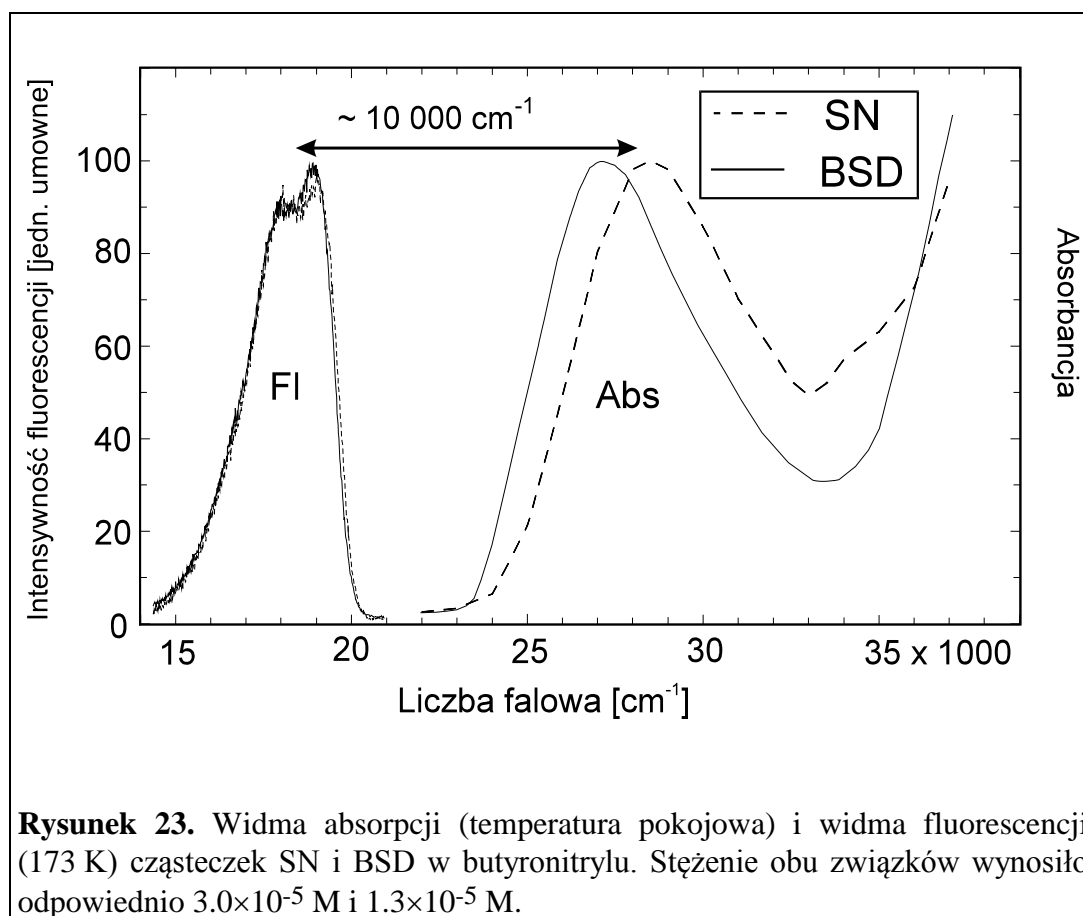


możliwości rozstrzygnięcia, na jakiej drodze przebiega tautomerizacja w stanie wzbudzonym. Rysunek 22 przedstawia dwa tautomery - mono- i diketo. Dodatkową komplikacją, tak jak w stanie podstawowym, jest możliwość rotacji cząsteczki wokół wiązań N-C. Dla uproszczenia, na rysunku zaznaczono tylko jeden kąt rotacji β . Obliczenia momentu dipolowego w stanach S_0 i S_1 zostały przeprowadzone dla różnych wartości kąta β . Tabela 3 przedstawia uzyskane wyniki. W przypadku obu tautomerów obliczone zmiany momentów dipolowych przy przejściu ze stanu wzbudzonego do podstawowego są bardzo niewielkie, co odpowiada eksperymentalnie obserwowanemu brakowi istotnych efektów solwatochromowych w widmach fluorescencji. Jedynie rotamer o kącie $\beta = 0^\circ$ tautomeru monoketo może wносить wkład do efektu solwatochromowego (tabela 3), jednak sumaryczny efekt, od wszystkich rotamerów, jest bardzo niewielki.

Tabela 3. Obliczone metodą INDO/S wartości momentów dipolowych w stanie podstawowym (μ_0) i wzbudzonym (μ_1) dwu tautomerów cząsteczki BSP. Optymalizacja geometrii przeprowadzona została metodą mechaniki molekularnej (MM2). β - kąt oznaczony na rysunku 22.

β	MONOKETO		DIKETO	
	μ_0	μ_1	μ_0	μ_1
	[D]		[D]	
0°	4.5	0.4	0	0
45°	4.4	2.8	2.9	2.9
135°	7.3	7.2	6.6	6.9
180°	8.3	7.9	7.1	7.4

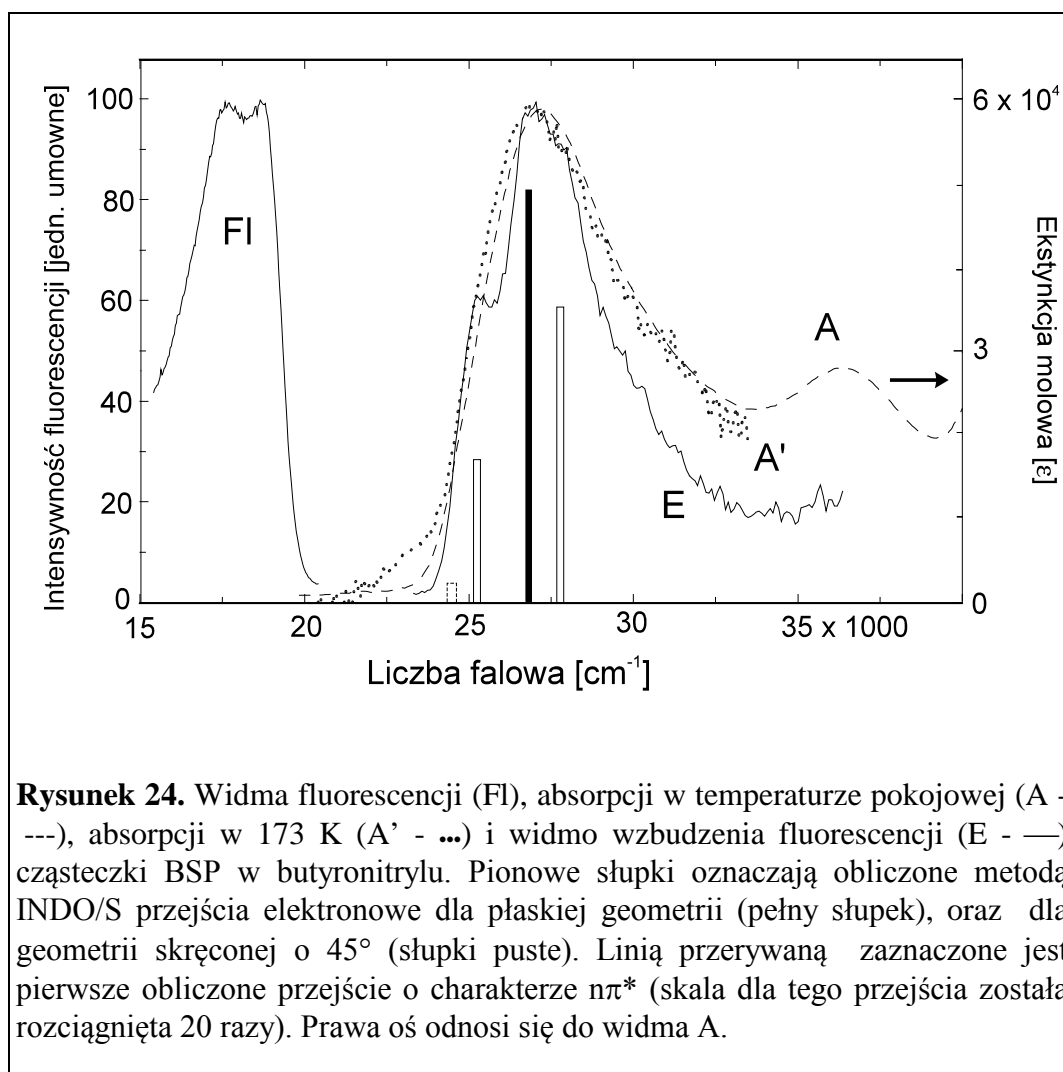
Widma absorpcji zasad Schiffa z rysunków 11-13 wykazują duże zróżnicowanie w zależności od rodzaju cząsteczki. W szczególności położenie maksimum pierwszego pasma absorpcji skorelowane jest z wielkością molekularnego



układu π -elektronowego. W przeciwieństwie do tego faktu, widma fluorescencji badanych związków są bardzo zbliżone do siebie, a w niektórych przypadkach wręcz identyczne, tak jak ma to miejsce dla związków SN i BSD (rysunek 23).

To wzajemne podobieństwo widm fluorescencji związanych wodorowo zasad Schiffa świadczy, iż chromofory odpowiedzialne za emisję muszą być bardzo podobne we wszystkich przypadkach. Widma fluorescencji związków "podwójnych", takich jak BSP, BSD czy SAA, w których potencjalnie możliwe jest przeniesienie dwóch protonów, są bardzo podobne do widm fluorescencji związków, w których możliwy jest przeskok tylko jednego protonu w stanie wzbudzonym. W przypadku gdyby związki te wykazywały efekt "podwójnego" przeniesienia protonu należałoby się spodziewać istotnej różnicy we fluorescencji w porównaniu ze związkami "pojedynczymi".

Bariera na rotację wokół wiązania N-C jest niewielka (<10 kcal/mol) [45]. Świadczą o tym pomiary momentu dipolowego w stanie podstawowym jak również



widma protonowe NMR. Wydaje się, że kąt α (rysunek 14), jaki tworzą płaszczyzny, w których leżą pierścienie aromatyczne cząsteczki, odgrywa istotną rolę przy tautomeryzacji w stanie wzbudzonym. Rysunek 24 przedstawia widma absorpcji cząsteczki BSP w temperaturze pokojowej i w 173 K wraz z widmem wzbudzenia fluorescencji oraz widmo fluorescencji. Ze względu na bardzo niską wydajność kwantową fluorescencji dwa ostatnie widma zmierzone zostały w obniżonej temperaturze. Widma absorpcji w temperaturze pokojowej i niskiej są, poza niewielkim przedpasmem, dobrze zgodne. Nie jest jasne pochodzenie tego niewielkiego niskoenergetycznego pasma. Może być ono przypisane przejściu typu $n \rightarrow \pi^*$ widocznemu jedynie w niskiej temperaturze. Natomiast widmo wzbudzenia fluorescencji w sposób istotny odbiega od widma absorpcji. Niezgodność ta nie zależy od długości fali, dla jakiej widmo to jest mierzone. Różnice takie o bardzo podobnym charakterze obserwuje się również dla związków SN i BSD. Natomiast widmo wzbudzenia cząsteczki SA o wiele lepiej pokrywa się z widmem absorpcji (rysunek 20).

Pionowe słupki na rysunku 24 przedstawiają dwa najniższe przejścia o dużej sile oscylatora obliczone metodą INDO/S dla enolowej formy cząsteczki BSP, dla dwu rotamerów: $\alpha = 0^\circ$ - pełny słupek, i $\alpha = 45^\circ$ - puste słupki. Linia przerywaną oznaczone zostało pierwsze przejście typu $n\pi^*$. Wysokości słupków odpowiadają obliczonej sile oscylatora tylko w przypadku przejść o charakterze $\pi\pi^*$. Geometrie użyte do obliczeń uzyskane zostały w drodze pełnej optymalizacji metodą mechaniki molekularnej przy określonym kącie α . Wyniki dla pierwszych trzech stanów elektronowych podane są w tabeli 4.

Przy założeniu płaskiej geometrii cząsteczki BSP ($\alpha = 0^\circ$) dwa pierwsze przejścia elektronowe mają charakter przejścia typu $n\pi^*$ o niemal zerowej sile oscylatora. Przedpasmo w okolicy 23000 cm^{-1} w widmie absorpcji zmierzonym w obniżonej temperaturze (rysunek 24) może odpowiadać przejściu $n\pi^*$, jednak nie istnieją żadne inne eksperymentalne dowody takiego przypisania. Dopiero przejściu trzeciemu odpowiada duża siła oscylatora i przejście to dobrze odpowiada pierwszemu maksimum widma absorpcji. W przypadku drugiego rozpatrywanego rotameru, o kącie $\alpha = 45^\circ$, drugie przejście elektronowe zyskuje bardzo na sile oscylatora. Wszystkie trzy przejścia dla obu rotamerów mają podobny charakter

orbitalny z tą różnicą, że ze względu na skrócenie o 45° - dwa pierwsze - w przypadku rotameru niepłaskiego, tracą charakter czystych przejść typu $n\pi^*$.

Tabela 4. Obliczone przejścia elektronowe dla dwóch rotamerów cząsteczki BSP. Numery w pierwszej kolumnie oznaczają obliczone kolejne przejścia $S_0 \rightarrow S_n$, f - siła oscylatora.

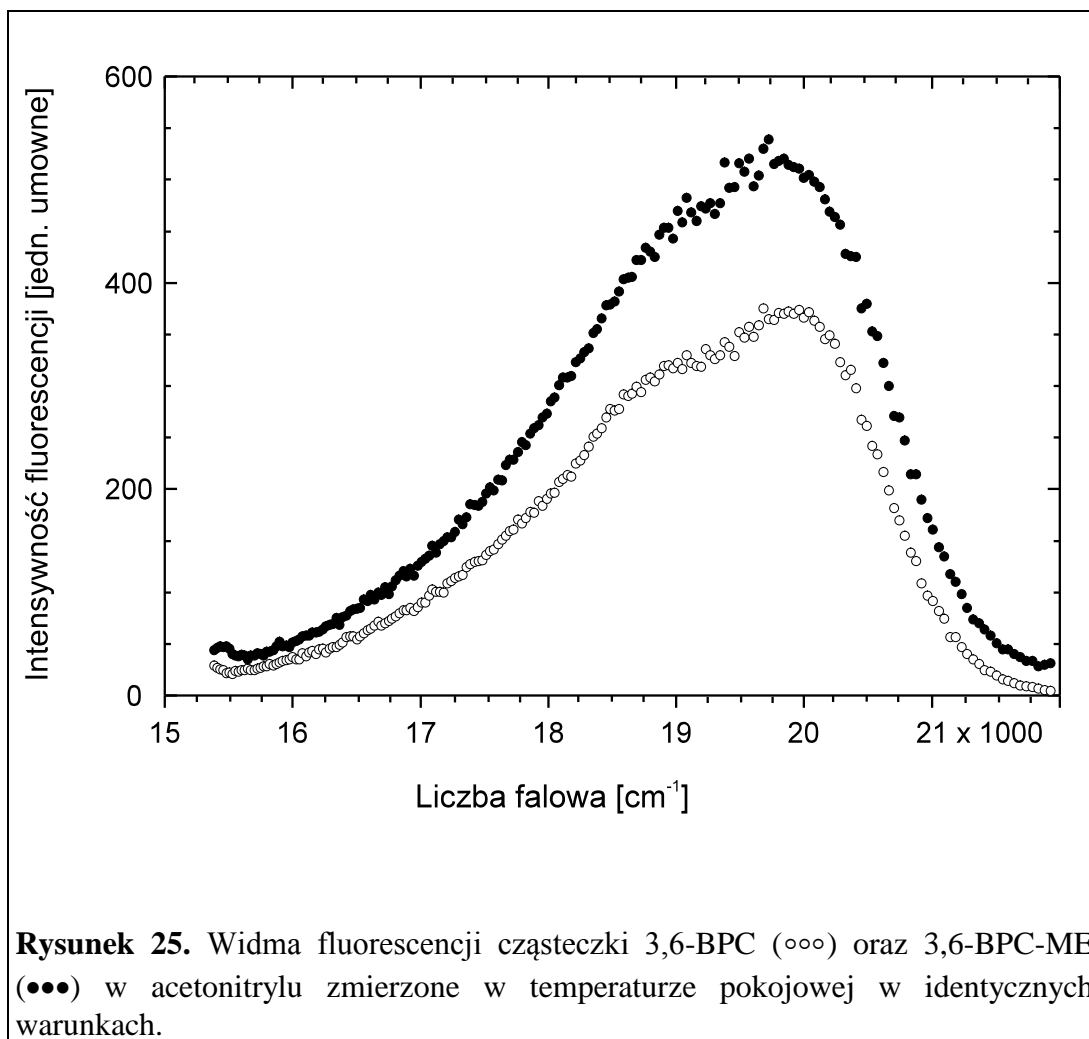
α nr.	0°		45°	
	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	f	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	f
1.	24650	0.003	24600	0.005
2.	25210	0.006	25450	0.484
3.	26490	1.745	27900	1.170

Na rysunku 24 pierwsze zaznaczone przejście o dużej sile oscylatora, przy $\tilde{\nu} = 25450 \text{ cm}^{-1}$, odpowiada obszarowi dużej niezgodności pomiędzy widmami absorpcji a widmem wzbudzenia fluorescencji. Fakt ten może świadczyć o tym, że niepłaskie rotamery preferencyjnie dezaktywują się bezpromieniście ze stanu wzbudzonego w przeciwieństwie do cząsteczek płaskich, które dają główny wkład do widma wzbudzenia poprzez emisję tautomeryczną. W ten sposób poprzez pomiar widma wzbudzenia fluorescencji widoczna jest jedynie część rotamerów, które wykazują silniejszą emisję, natomiast widmo absorpcji jest tworzone poprzez pełen rozkład rotamerów obecnych w roztworze. Można uznać, iż poprzez obserwację fluorescencji widzimy widmo absorpcji części rotamerów.

Cykl fototautomeryzacyjny nie kończy się na przeniesieniu protonu i fluorescencji z formy keto. Po wzbudzeniu obserwuje się bardzo długo żyjącą - w temperaturze pokojowej rzędu milisekund w polarnym rozpuszczalniku, absorpcję przejściową (rozdział 4). Ze względu na tak długi czas życia absorpcja ta mogłaby teoretycznie również być przyczyną niezgodności widm absorpcji i wzbudzenia fluorescencji. Przy ciągłym naświetlaniu roztworu, tak jak to ma miejsce przy pomiarze widma wzbudzenia fluorescencji, można wykreować stacjonarną populację tautomeru fotochromowego jednocześnie zubożając koncentrację formy enolowej. W odpowiednio dobranych warunkach można by obserwować "wybielanie" stanu podstawowego, co mogłoby również wytłumaczyć niezgodność widm, gdyby absorpcja przejściowa posiadała silne pasmo w obszarze największej niezgodności

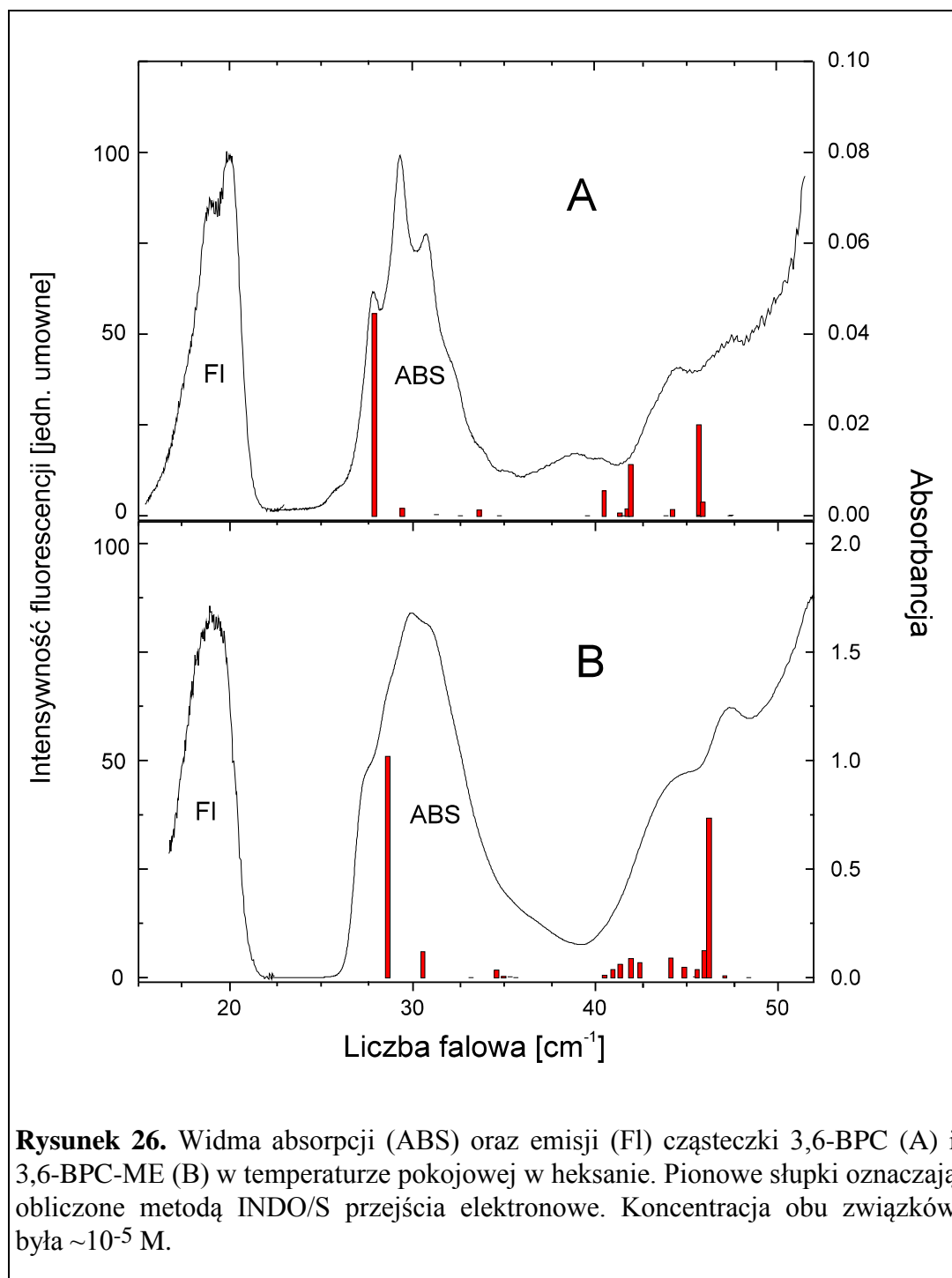
widm absorpcji i wzbudzenia fluorescencji. Ponieważ czas życia tautomeru fotochromowego bardzo silnie zależy od temperatury i w obniżonej temperaturze rośnie aż do dziesiątek minut, więc widmo absorpcji mierzone w podobnych warunkach do widma wzbudzenia fluorescencji (podobne natężenie światła wzbudzającego) lecz w niskiej temperaturze, powinno jeszcze bardziej odbiegać swoim przebiegiem od absorpcji w temperaturze pokojowej. Tak jednak nie jest (rysunek 24) i widma absorpcji w obu temperaturach zgodne są z dokładnością do małego przedpasma w niskiej temperaturze. W rozdziale poświęconym fotochromizmowi przedstawione są widma przejściowe tautomeru fotochromowego w obszarze ultrafioletowym. Bezpośrednie porównanie widma przejściowego cząsteczki BSP z obszaru UV z widmem absorpcji również pokazuje, iż potencjalny przyczynik absorpcji przejściowej do niezgodności widm z rysunku 24 jest nieistotny, a główną przyczyną tej różnicy jest najprawdopodobniej wkład pochodzący od różnych rotamerów.

Dodatkowym wzbogaceniem fotofizyki części badanych zasad Schiffa - związków "podwójnych", jest możliwość fototautomeryzacji na dwa sposoby (rysunek 22); proton przeskakuje tylko z jednej strony cząsteczki, zaś drugie potencjalne centrum reakcji pozostaje w formie enolowej lub obie części cząsteczki podlegają symetrycznie reakcji po wzbudzeniu. Z chemicznego punktu widzenia obie drogi reakcji są prawdopodobne, a rozstrzygnięcie tego problemu może być możliwe na drodze eksperymentalnej. Omówiona wcześniej próba wyznaczenia drogi tautomeryzacji, przy wykorzystaniu efektu solwatochromowego, nie dała jednoznacznej odpowiedzi. Inną metodą może być taka modyfikacja chemiczna układu, aby zablokować przeniesienie protonu tylko z jednej części cząsteczki, jednocześnie jak najmniej naruszając cały układ π -elektronowy. Zamiana grupy hydroksylowej na grupę metoksyłową jest właśnie taką modyfikacją. Opisany poniżej przykład ma charakter modelu i dobrze ilustruje metodykę badania układów symetrycznych.



Związkiem “próbnym” jest 3,6-BPC przedstawiony na rysunku 10. Widma fluorescencji cząsteczki, 3,6-BPC i związku 3,6-BPC-ME, w acetonitrylu przedstawione są na rysunku 25. Wydajność kwantowa fluorescencji w tym rozpuszczalniku w temperaturze pokojowej wynosi odpowiednio 3,6-BPC - 5% i 3,6-BPC-ME - 6%, a czasy życia fluorescencji są równe 2.1 ns i 2.2 ns. Już samo podobieństwo obu widm sugeruje podobny charakter emitującego chromoforu. Widma absorpcji oraz emisji związku macierzystego (3,6-BPC) w heksanie oraz związku 3,6-BPC-ME, w którym jedna grupa OH została zastąpiona grupą metoksyłową, przedstawia rysunek 26. Przejścia elektronowe, obliczone metodą INDO/S dla zoptymalizowanej metodą mechaniki molekularnej geometrii, zaznaczone zostały na rysunku w postaci pionowych słupków. Moment przejścia

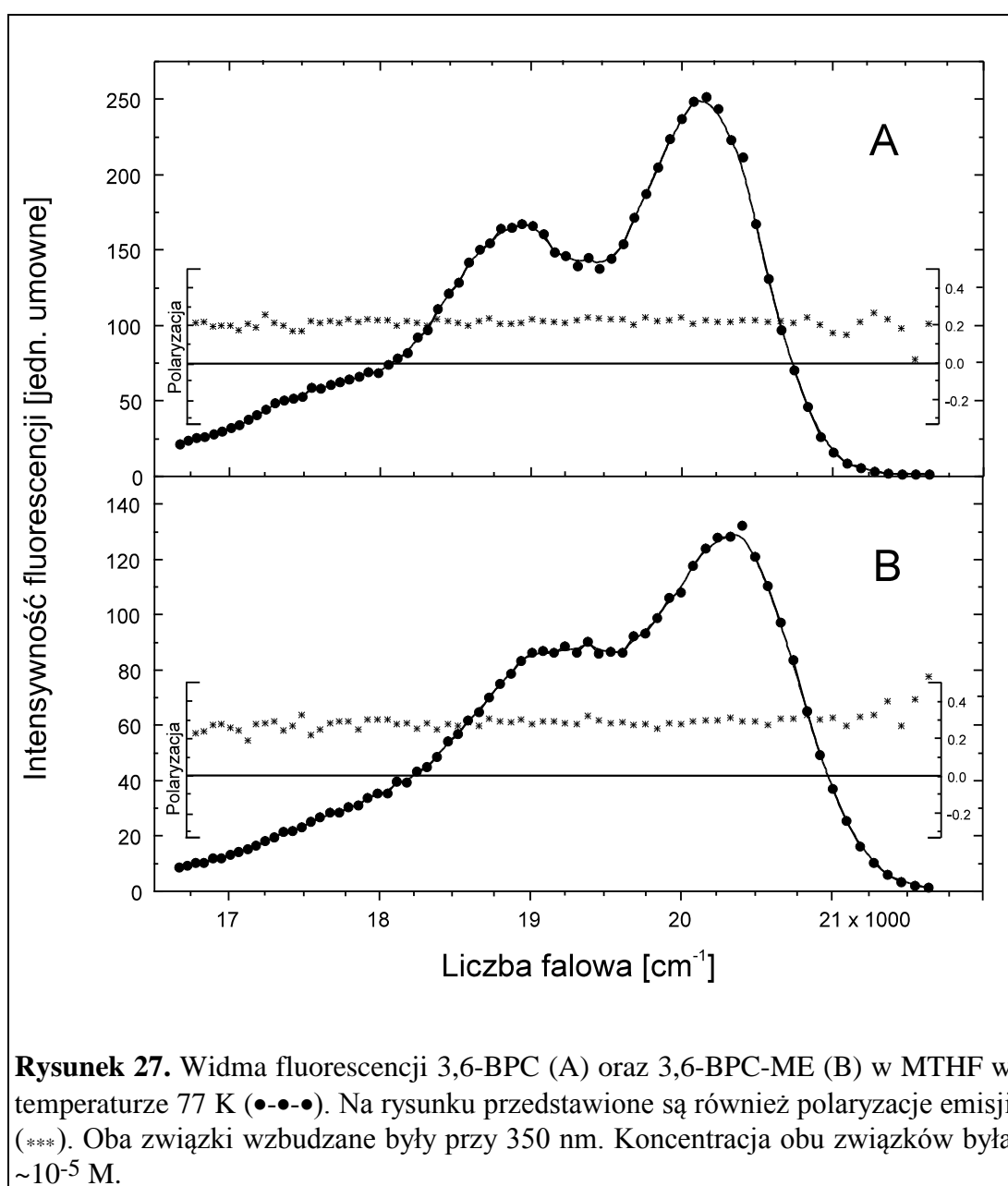
pierwszego silnego pasma w przypadku obu związków pokrywa się z osią długą cząsteczki. W tabeli 5 podane zostały obliczone wartości kątów pomiędzy osią długą



cząsteczek a momentem dipolowym przejścia różnych tautomerów, oraz wyniki eksperymentalne wynikające z pomiarów polaryzacji emisji w dwu rozpuszczalnikach (MTHF i butyronitryl). Widma emisji wraz z polaryzacją emisji zmierzone w temperaturze ciekłego azotu (77 K) w metyloctetrahydrofuranie

(MTHF) przedstawia rysunek 27. W obu przypadkach polaryzacja fluorescencji jest stała, a oba widma są do siebie również bardzo podobne.

Na podstawie wyników eksperymentalnych oraz obliczeń zamieszczonych w tabeli 5 można wyciągnąć wniosek, iż w przypadku cząsteczki 3,6-BPC-ME obliczenia INDO/S dobrze odtwarzają kąt pomiędzy momentem dipolowym pierwszego przejścia w absorpcji a momentem dipolowym przejścia odpowiedzialnym za emisję, wynikający z eksperymentu polaryzacyjnego. Dla cząsteczki 3,6-BPC możliwe jest utworzenie dwóch tautomerów w stanie wzbudzonym - monoketo i diketo. Teoretyczna wartość kątów w obu przypadkach



powinna wynosić odpowiednio około 40° i 90°. Z eksperymentu wartość ta wynosi 42° w butyronitrylu i 40° w MTHF. Biorąc pod uwagę ogromne podobieństwo widm fluorescencji oraz bardzo dobrą zgodność wyników pomiaru polaryzacji i obliczeń INDO/S dla formy monoketo (przeniesienie tylko jednego protonu) **wyduje się, że właśnie niesymetryczny tautomer typu monoketo jest populowany w stanie wzbudzonym.**

Tabela 5. Obliczone oraz eksperymentalne wartości kąta (α) pomiędzy wektorem momentu dipolowego absorpcji (formy dienolowej DE) i emisji fototautomerów w cząsteczkach 3,6-BPC i 3,6-BPC-ME. MK - tautomer monoketo, DK tautomer diketo, P - wartość eksperymentalna polaryzacji fluorescencji, α - kąt obliczony na podstawie polaryzacji P, BuCN - butyronitryl, MTHF - metyloctetrahydrofuran.

Związek	INDO/S		BuCN		MTHF	
3,6-BPC	MK	DK	P	$\alpha^{*})$	P	$\alpha^{*})$
	40°	90°	0.09	48.6°	0.21	40.1°
3,6-BPC-ME	KETO		P	$\alpha^{*})$	P	$\alpha^{*})$
	35°		0.18	42.0°	0.31	32.0°

*) kąt α został obliczony ze wzoru na polaryzację $P = \frac{3\cos^2 \alpha - 1}{\cos^2 \alpha + 3}$.

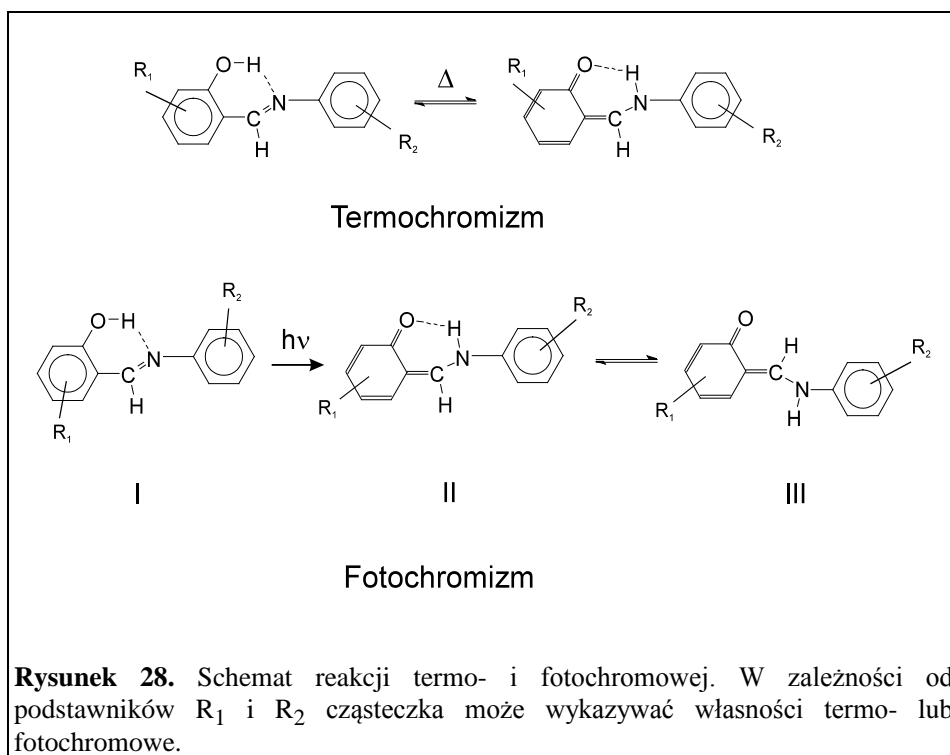
Cząsteczka 3,6-BPC jest bardzo dobrze znana z literatury [12,13,46,47], jednak mierzona fluorescencja fototautomeru przypisywana była dotychczas formie diketo. W pracach tych autorzy nie dysponowali czystym związkiem modelowym, jakim jest cząsteczka mono-metylowana - 3,6-BPC-ME. Główny problem w tym przypadku polega na wiarygodnym oczyszczeniu związku modelowego, tak aby w pomiarze fluorescencji nie było udziału luminescencji związku macierzystego lub związku podwójnie zmetylowanego. W niniejszej pracy czystość obu związków została sprawdzona na drodze analizy masowej o zdolności rozdzielczej dającej możliwość rozdzielenia różniących się izotopowo cząsteczek, jak również na drodze chromatograficznej. W wyniku dokładnego pomiaru masy cząsteczki 3,6-BPC-ME uzyskano wynik 358.09489 m.u. (teoretyczna wartość 358.095357 m.u.), co przy braku sygnału jonowego cząsteczki 3,6-BPC daje pewność, iż związek ten został skutecznie oczyszczony.

Próba analogicznego podejścia w celu rozstrzygnięcia pomiędzy pojedynczym a podwójnym przeniesieniem protonu w przypadku zasady Schiffa, BSP, nie powiodła się [33]. Okazało się, że synteza niesymetrycznie metoksylowanej cząsteczki BSP jest niemożliwa a związek ten cały czas zachowuje tendencję do symetrii ze względu na grupę OH (OCH₃). Dokładny opis różnych prób syntez znajduje się w pracy [33].

4. Fotochromizm zasad Schiffa.

Komentarz [hn1]: Page: 37

Efekt fotochromizmu - odwracalnej zmiany zabarwienia pod wpływem światła - w niektórych kryształach anilowych został wykryty na początku wieku przez Seniera i współpracowników [1]. Okazało się, że tylko niektóre rodzaje kryształów zbudowanych z zasad Schiffa (rysunek 3 A) wykazują własności fotochromowe. Ze względu na problemy eksperymentalne wspomniani wyżej autorzy nie umieli wytłumaczyć obserwowanego efektu. Dopiero w latach 60-tych Cohen i współpracownicy pokazali, iż niezbędnym elementem budowy cząsteczek tworzących

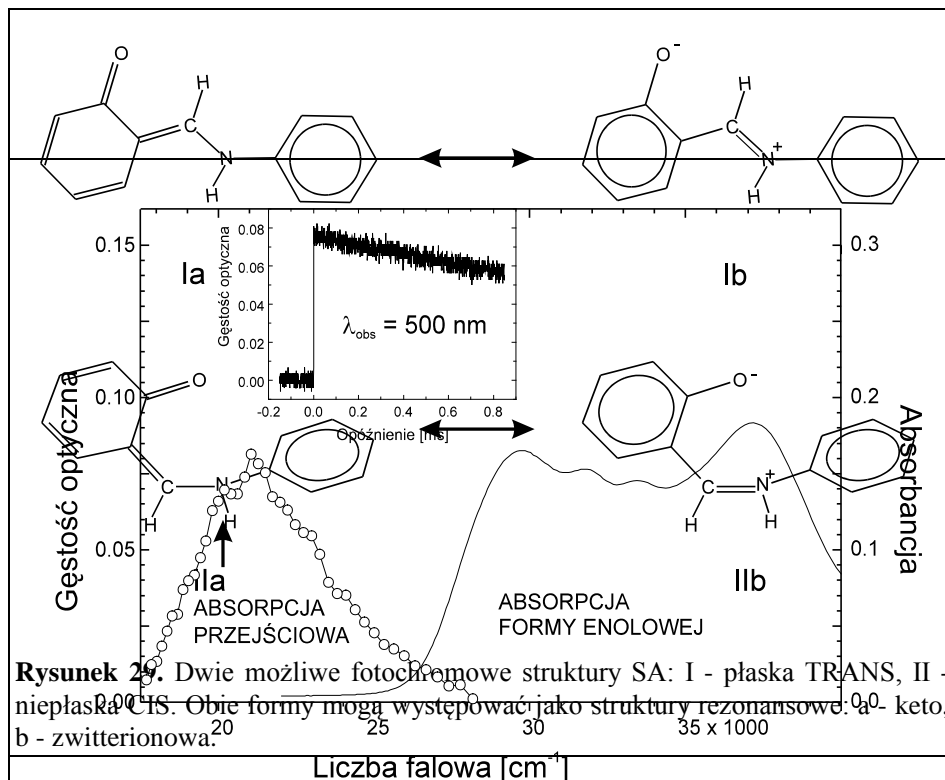


kryształ fotochromowy jest grupa OH w pozycji orto [48]. Dodatkowo okazało się, że niektóre kryształy zmieniają swoje zabarwienie przy zmianie temperatury a nie pod wpływem światła. Ci sami autorzy zauważyli również, że związki, które w sieci krystalicznej są płaskie, wykazują efekt termochromowy, natomiast te, które odbiegają od planarności podlegają tautomeryzacji pod wpływem światła ultrafioletowego. Rysunek 28 przedstawia przebieg obu typów tautomeryzacji. Podstawniki w pierścieniach R_1 i R_2 determinują strukturę sieci krystalicznej dla

danego związku, a w konsekwencji termo- lub fotochromowe jego własności. Większość zasad Schiffa z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym wykazuje tylko jeden wspomniany efekt tautomeryzacji, lecz są znane przypadki związków jednocześnie foto- i termochromowych.

W przeciwieństwie do reakcji termochromowej przeniesienie protonu (rysunek 28, II) w procesie fotochromowym zachodzi w stanie wzbudzonym, po czym cząsteczka podlega bardzo szybkiej tautomeryzacji cis-trans tworząc stabilny tautomer fotochromowy (rysunek 28, III). Reakcja ta jest odwracalna, a cząsteczka może powrócić do formy enolowej (rysunek 28, I) poprzez absorpcję światła z obszaru widzialnego lub też w ciemności pokonując barierę na powierzchni potencjalnej stanu podstawowego.

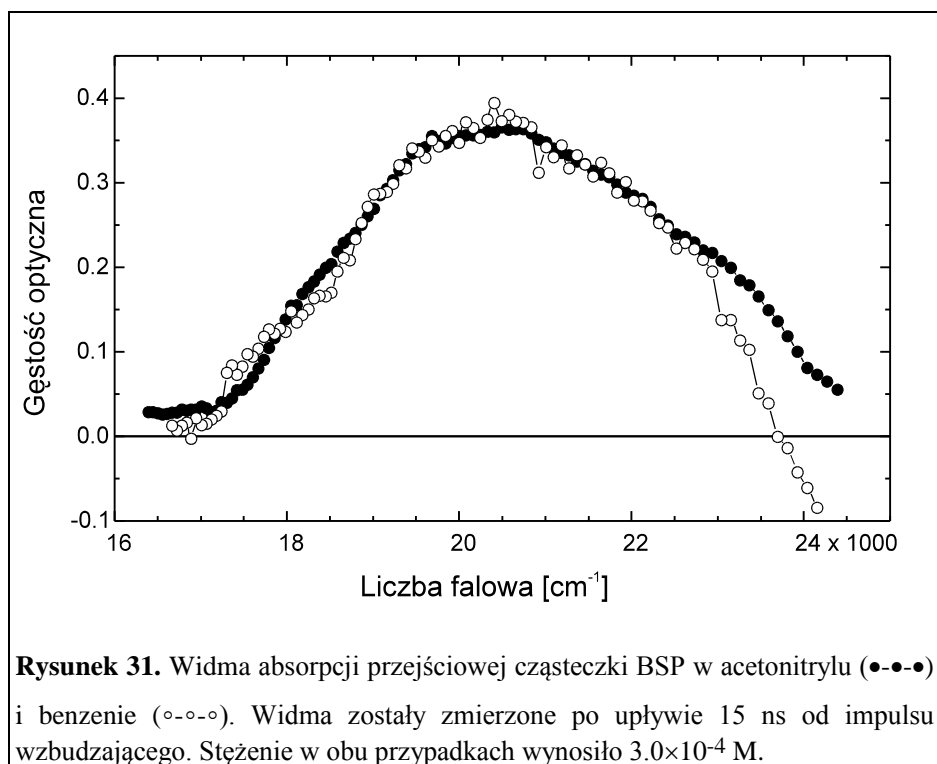
Późniejsze badania pokazały, że zjawisko fotochromizmu obserwowane jest nie tylko w czystej fazie krystalicznej, ale i w domieszkowanych kryształach dibenzylu [49], a także w fazie ciekłej - w szklivach i ciekłych rozpuszczalnikach [48].



Rysunek 29. Dwie możliwe fotochromowe struktury SA: I - płaska TRANS, II - niepłaska CIS. Obie formy mogą występować jako struktury rezonansowe: a - keto, b - zwitterionowa.

Rysunek 30. Widma absorpcji formy stacjonarnej oraz absorpcji przejściowej cząsteczki SA w temperaturze pokojowej w acetonitrylu. Widmo przejściowe odtworzone zostało z krzywych zaniku absorpcji formy fotochromowej ekstrapolowanych do chwili zerowej. Pionową strzałką zaznaczone jest miejsce, dla którego przedstawiony został fragment zaniku widma tautomeru fotochromowego. Stężenie związku wynosiło $3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Fotochromowe zasady Schiffa były przedmiotem intensywnych badań na przełomie lat 60-70 zarówno w fazie krystalicznej jak i w roztworach [2]. Nadal jednak nie jest jasne, jakiego typu struktura tautomeryczna jest odpowiedzialna za efekt fotochromizmu. Początkowo autorzy przypisywali efekt fotochromowy jednemu z możliwych tautomerów typu keto-trans z zerwanym wewnątrz-cząsteczkowym

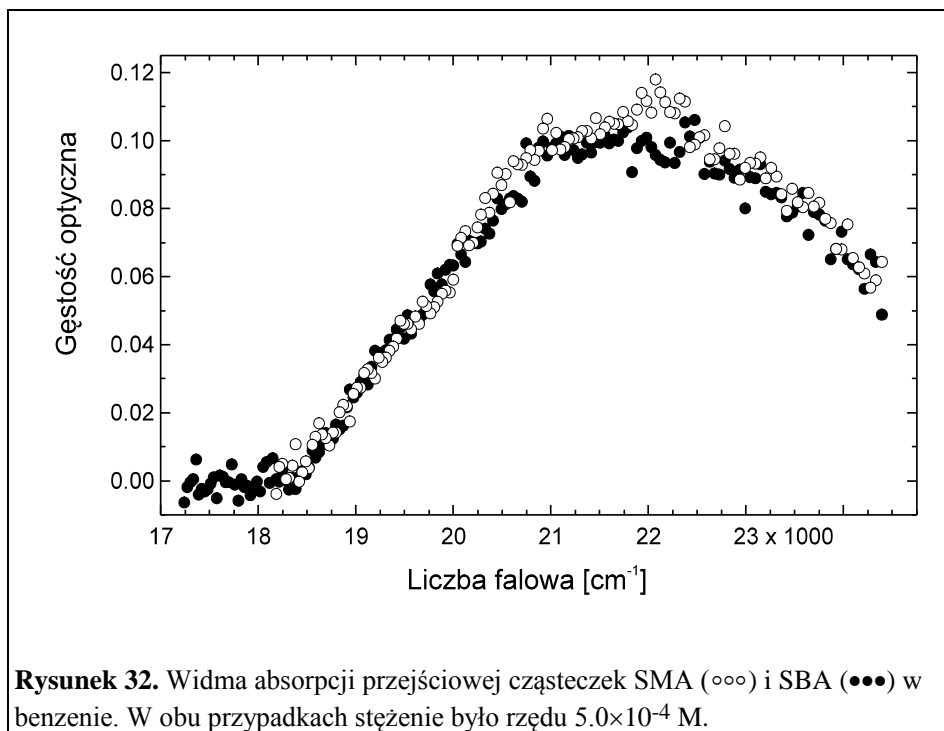


wiązaniem wodorowym (rysunek 28, struktura III). Wraz z rozwojem technik eksperymentalnych przypisanie takie stawało się coraz bardziej wątpliwe. W 1982 roku Lewis i Sandorfy [50], na podstawie pomiarów widm absorpcji formy fotochromowej w podczerwieni, zaproponowali, iż za fotochromizm odpowiedzialna jest struktura o charakterze zwitterionowym. Rysunek 29 przedstawia dwie możliwe rezonansowe struktury fotochromowej formy związku SA. Również i późniejsze prace oparte na technikach spektroskopii oscylacyjnej rozdzielczej w czasie - widmach w podczerwieni [51,52] i pomiarach rozpraszania Ramana [53], prezentują różne przypisanie widm oscylacyjnych tautomeru fotochromowego.

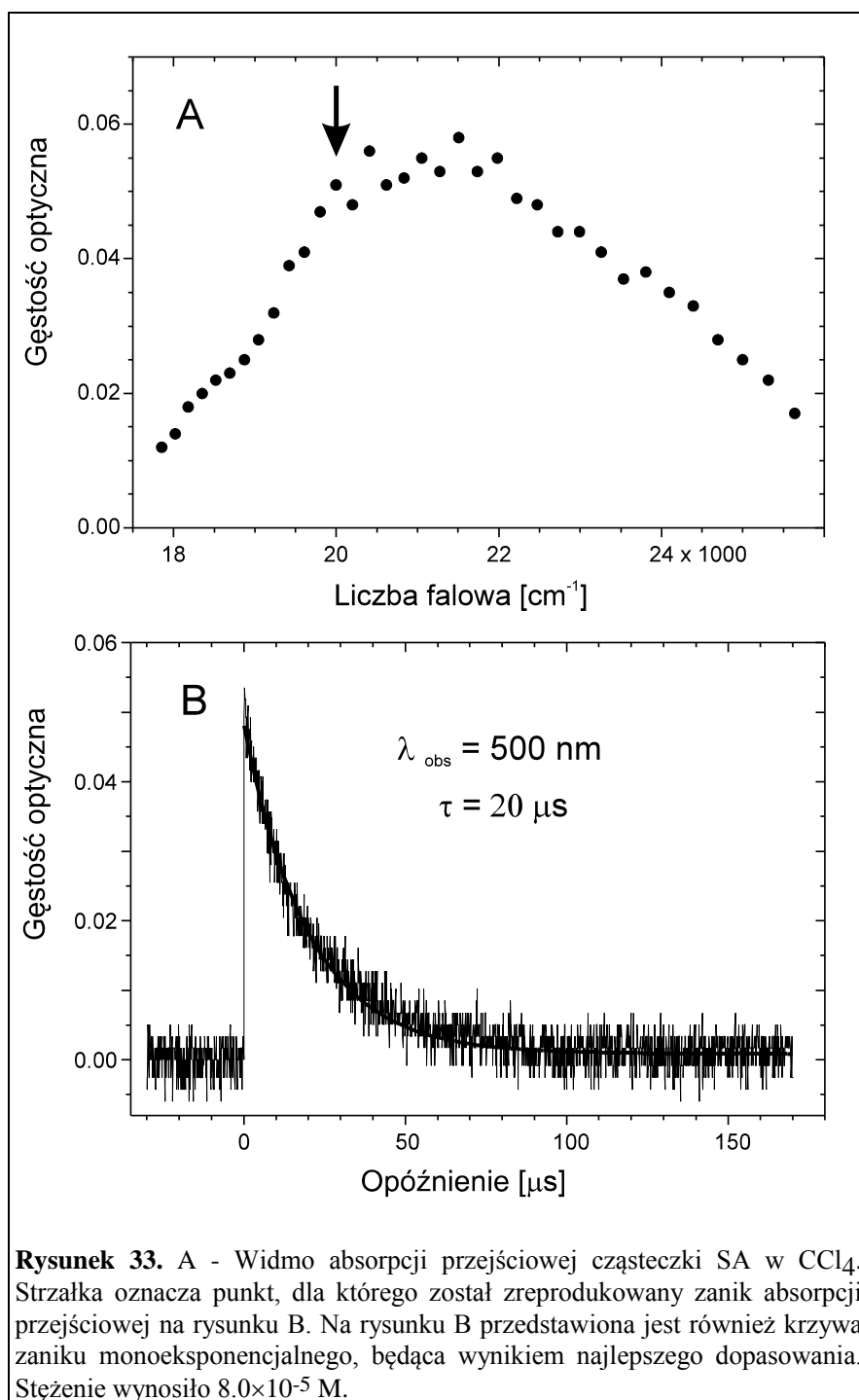
Wszystkie omawiane, związane wewnątrz-molekularnie wiązaniem wodorowym zasady Schiffa wykazują bardzo silne pasmo absorpcji przejściowej w

obszarze widzialnym. Na rysunku 30 przedstawione jest przykladowe widmo absorpcji stabilnej formy enolowej czasteczki SA oraz formy przejsciowej - fotochromowej. Oba widma zostaly zmierzone w temperaturze pokojowej w polarnym, nieprotocznym rozpuszczalniku - acetonitrylu. W tych warunkach czas zycia formy fotochromowej wynosi $\tau = 3.5$ ms. Pozostale fotochromowe związki po wzbudzeniu w pasmie absorpcji formy enolowej wykazują niemal identyczna absorpcje przejsciowa o podobnym czasie zycia, rzędu milisekund, w polarnych, nieprotocznych rozpuszczalnikach. Również w rozpuszczalnikach niepolarnych po wzbudzeniu generowany jest twór fotochromowy, jednak czas jego zycia staje się krótszy o około trzy rzędy wielkości przy zachowaniu niemal identycznego charakteru spektralnego absorpcji. Rysunek 33 A przedstawia absorpcje przejsciowa czasteczki SA zmierzona w czterochlorku węgla, rysunek 33 B - zanik absorpcji tautomeru fotochromowego wraz z dopasowana do niego krzywa monoeksponencjalna. Czas zycia w tym przypadku wynosi 20 μ s. Na rysunku 31 pokazane są dwa widma absorpcji przejsciowej czasteczki BSP zmierzone w acetonitrylu i benzenie. Pomimo duzej różnicy polarności obu rozpuszczalników widma są niemal identyczne i nie wykazują efektu solwatochromowego. Różnica widoczna jest głównie w krótkofalowym obszarze widm przejsciowych i jest spowodowana większym udziałem absorpcji formy enolowej w przypadku roztworu benzenowego.

Widma absorpcji przejściowej są nieczułe nie tylko na polarność rozpuszczalnika, ale również są niemal identyczne w przypadku dużych cząsteczek o rozległym układzie π -elektronowym, jak BSP czy BSD, i dla najmniejszego z badanych układu fotochromowego, czyli cząsteczki SMA. Widma absorpcji przejściowej dwu najmniejszych prezentowanych fotochromowych zasad Schiffa



przedstawione są na rysunku 32.



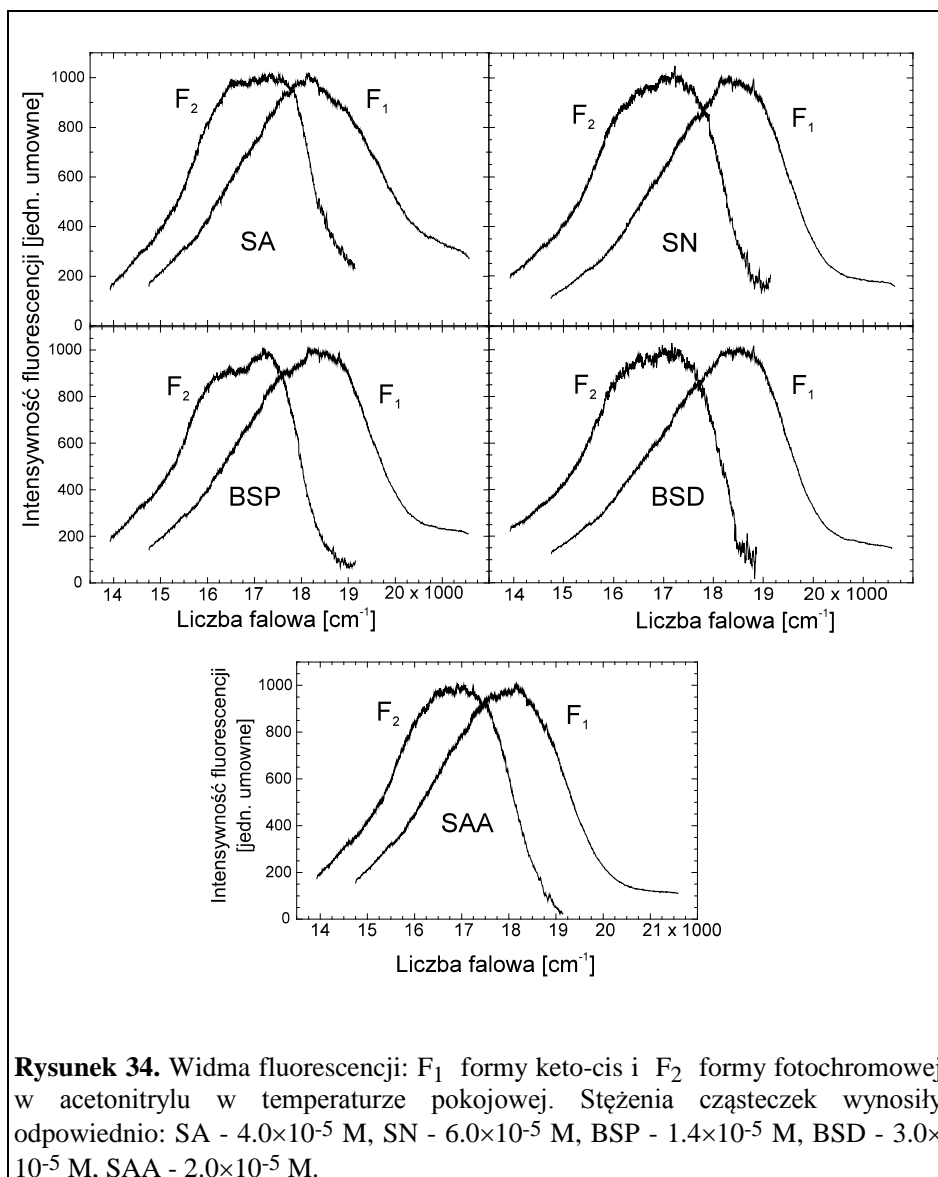
Dane literaturowe dotyczące czasów życia absorpcji przejściowej fotochromowych zasad Schiffa w rozpuszczalnikach polarnych są bardzo niespójne.

Becker i inni podają $\tau = 400 \mu\text{s}$ dla SA w acetonitrylu [54], w niniejszej pracy $\tau = 3.5$ ms, a Melzig w pracy [44], czas $\tau = 2.8$ ms dla BSP w acetonie. Wydaje się, iż te rozbieżności są spowodowane zależnością czasu życia i typu kinetyki zaniku tautomeru fotochromowego od jego koncentracji. Jedynie przy niedużych energiach lasera pompującego i niewysokiej koncentracji związku zaniki można z dobrą dokładnością dopasować do krzywej monoeksponencjalnej [55]. Dodatkowy efekt pojawienia się drugiego pasma absorpcji przejściowej z maksimum ok. 530 nm obserwowano w obniżonej temperaturze dla związków SA i SN [55] oraz pochodnej metylowej cząsteczki SA [56]. W takich warunkach kinetyka ma charakter dwumodalny i daje się zreprodukować poprzez sumę dwu zaników monoeksponencjalnych o różnych udziałach w zależności od długości fali światła monitorującego. Jednak przypisanie długofalowego pasma w obu przypadkach jest różne. W pracy [56] autorzy przypisują to pasmo absorpcji innemu konformerowi fotochromowemu, natomiast dokładniejsza analiza przeprowadzona w pracy [55] pokazuje, iż pasmo to jest czułe na obecność tlenu w próbce i może być przypisane absorpcji ze stanu trypletowego ($T_1 \rightarrow T_n$).

Bardzo istotny wpływ na fotofizykę omawianych zasad Schiffa mają protyczne zanieczyszczenia w rozpuszczalnikach nieprotycznych. Wiadomo, że związki te w alkoholach [2,50,54,57,58] wykazują dodatkowe pasma absorpcji w obszarze zbliżonym do absorpcji tautomeru fotochromowego. Efekt ten był interpretowany jako możliwość istnienia równowagi pomiędzy tautomerem enolowym a tautomerem typu keto-trans [56,59] lub formą zwitterionową [52,53] już w stanie podstawowym.

Pomiary czasów życia absorpcji przejściowej w funkcji długości fali zostały przeprowadzone na układzie do pomiaru fotolizy błyskowej w Risø National Laboratory. Jako źródło światła pompującego został użyty laser ekscimerowy ($\lambda = 308$ nm). Światło monitorujące z lampy ksenonowej prześwietlało próbkę pod kątem 90° do wzbudzenia. Transmisja światła w funkcji opóźnienia dla danej długości fali światła mierzona była na skomputeryzowanym oscyloskopie cyfrowym. Układ ten umożliwił pomiar widm przejściowych w zakresie od 230 nm do 600 nm. Dokładniejszy opis tego zestawu pomiarowego znajduje się w pracy [60]. Widma absorpcji przejściowej mierzone były również na innym zestawie, konstrukcji doc. J. Jasnego [30], pracującym w oparciu o laser azotowy. Część światła z lasera N_2^+

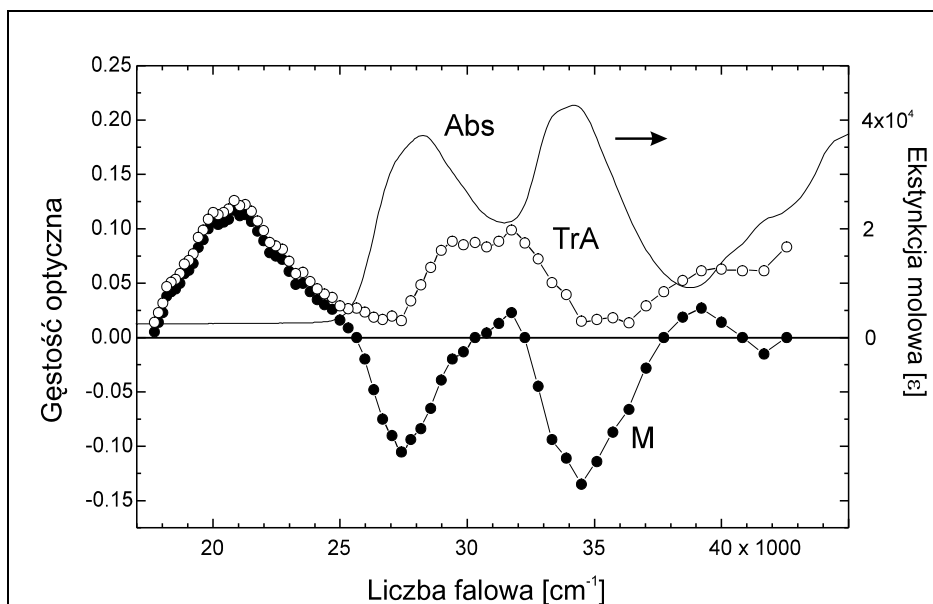
(337 nm) używana jest do wzbudzenia próbki, pozostała część wiązki pompuje laser barwnikowy mogący pracować w zakresie 390-700 nm. Jest on wykorzystywany jako laser próbkujący. Opóźnienie pomiędzy impulsami pompującym i próbkującym od 0 do 100 ns jest realizowane poprzez optyczną linię opóźniającą. Opis tego układu zawarty jest w pracach [30]. W grupie omawianych związków tautomer fotochromowy jest bardzo efektywnie populowany po wzbudzeniu elektronowym formy enolowej. Dodatkowo czas jego życia jest bardzo długi w porównaniu z czasem życia fluorescencji z formy keto [43,44,54]. Okazuje się, iż możliwy jest, w eksperymencie dwulaserowym, pomiar fluorescencji formy fotochromowej. W tym celu został użyty laser Nd:YAG firmy Quantel, którego trzecia harmoniczna (355 nm) o energii 8-10 mJ i czasie trwania impulsu ok 10 ns wzbudzała próbkę. Ze względu na duże energie laserów i możliwość szybkiego zniszczenia badanych związków roztwór był umieszczony w rotującej kuwecie. Po 170 ns od wzbudzenia próbka była prześwietlana promieniem z lasera barwnikowego FL 3002 pompowanego laserem ekscimerowym EMG 102E (308 nm). Długość fali lasera barwnikowego dobrano tak, aby prześwietlać próbkę w okolicy maksimum absorpcji formy fotochromowej (495 nm). Energia lasera barwnikowego wynosiła 3 mJ, a absorpcja dla długości fali 355 nm była utrzymywana w granicach 2.5 - 4 na cm. W ten sposób wygenerowana fluorescencja jest ogniskowana na szczeliny wejściowej spektrografu poprzez układ optyczny. Rozwinięty spektralnie obraz odwzorowany zostaje na linijce fotodiodowej, z której zintensyfikowany sygnał przesyłany jest do komputera. Przedstawione na rysunku 34 widma fluorescencji uśrednione zostały z 200 impulsów laserowych i nie są skorygowane na odpowiedź spektralną aparatury. Fluorescencje F_1 mierzone były, gdy pracował tylko laser wzbudzający (355 nm). Odpowiadają one emisjom cząsteczek z formy keto po przeniesieniu protonu w stanie wzbudzonym. Pomimo braku korekcji spektralnej fluorescencje te są bardzo zbliżone do widm uzyskiwanych w pomiarach stacjonarnych (rysunki 21-23, rozdział 3). Widma oznaczone na rysunku jako F_2 zmierzone zostały, gdy oba lasery prześwietlały próbkę i nie były widoczne w przypadku, gdy którykolwiek laser został wyłączony. Fluorescencje te odpowiadają emisji formy fotochromowej.



Intensywności obu emisji (mierzonych w tych samych warunkach) są bardzo zbliżone, co świadczy o wysokiej wydajności kwantowej emisji tautomeru fotochromowego w porównaniu z wydajnością kwantową fluorescencji formy keto-cis. Wynika to z faktu, iż fluorescencja F₁ generowana jest światłem laserowym (355 nm, 8 mJ) ze stabilnej w stanie podstawowym formy enolowej, natomiast aby uzyskać fluorescencję F₂ należy wygenerować pewną koncentrację tautomeru fotochromowego impulsem laserowym (355 nm, 8 mJ), a dopiero drugi laser (490 nm, 4 mJ) wzbudza metastabilną formę do stanu S₁^{PC} powodując jej fluorescencję

(schemat energetyczny przedstawiony jest na rysunku 41). Dodatkowo wydaje się, iż udział fluorescencji F_1 w F_2 i na odwrót, jest niemierzalny, o ile w ogóle istnieje. Ta ostatnia obserwacja świadczy o tym, że po wzbudzeniu formy enolowej i przeniesieniu protonu, tautomer fotochromowy generowany jest od razu w stanie podstawowym z pominięciem stanu wzbudzonego.

Jak wiadomo z literatury podobną fluorescencję obserwowano jedynie w warunkach stacjonarnego naświetlania w niskich temperaturach w szklkach [61] oraz w domieszkowanych kryształach dibenzylu i stilbenu [49]. **W niniejszej pracy [37] po raz pierwszy zostały zaprezentowane widma fluorescencji tautomeru fotochromowego zmierzone w eksperymencie czasowo rozdzielczym w temperaturze pokojowej .**



Rysunek 35. Absorpcja formy enolowej (Abs), mierzona absorpcja przejściowa (M) oraz skorygowane widmo absorpcji formy fotochromowej uzyskane po odjęciu efektu "wybielania" (TrA) cząsteczki SAA w acetonitrylu w temperaturze pokojowej. Absorpcja przy 308 nm wynosiła 0.7. Prawa oś wykresu odnosi się do widma Abs.

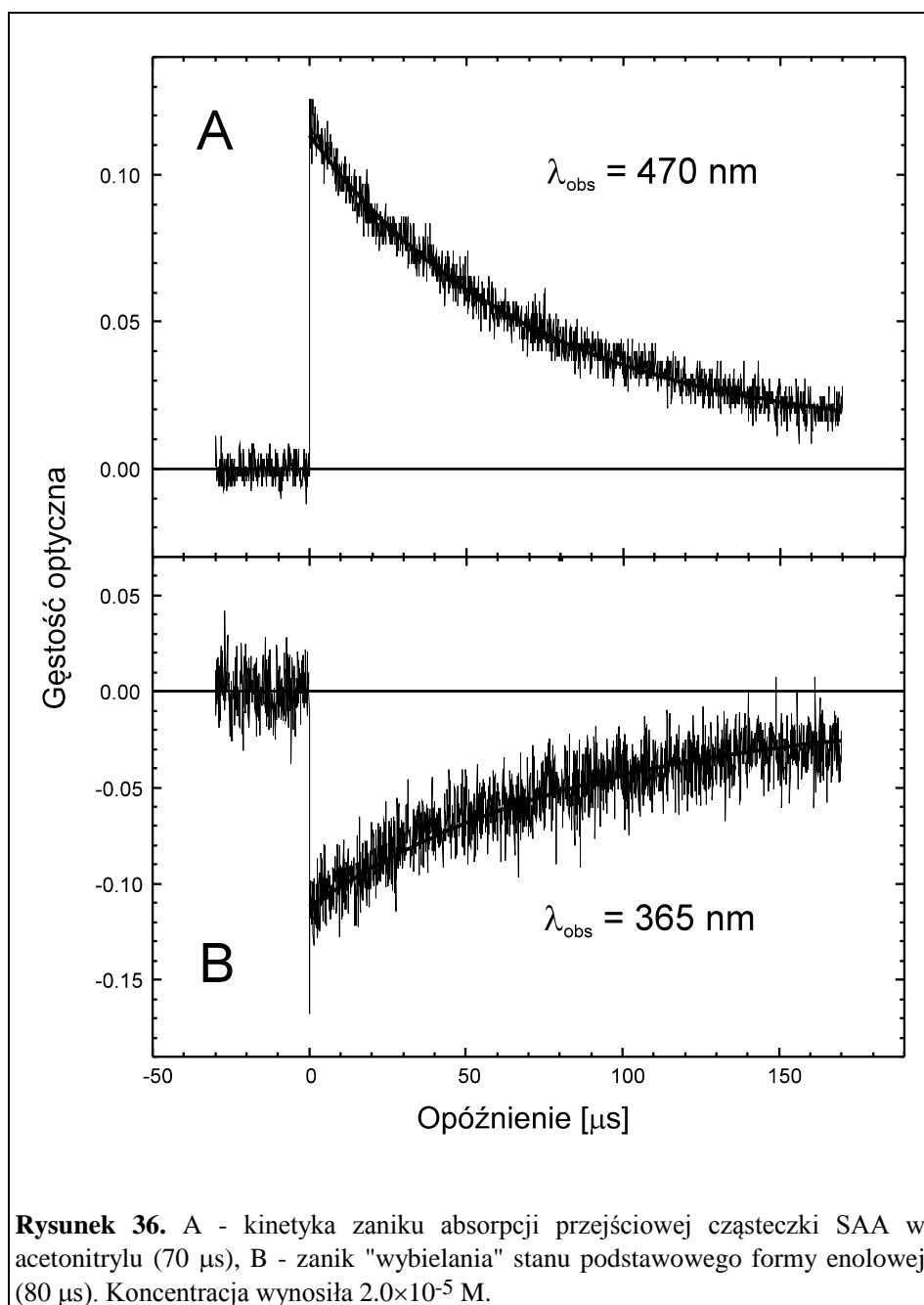
Opisany wcześniej układ eksperymentalny przeznaczony do pomiaru absorpcji nietrwałych indywiduów pozwala na rejestrację absorpcji przejściowej od 230 nm. Jednak w obszarze poniżej 400 nm absorpcja ze stanu podstawowego formy enolowej utrudnia pomiar absorpcji przejściowej. Pomimo tego utrudnienia pomiar widma

absorpcji w poszerzonym obszarze widmowym jest możliwy. Obserwowane zaniki (o ujemnej lub dodatniej amplitudzie) są efektem nałożenia się dwu zjawisk: absorpcji przejściowej formy fotochromowej i efektu wybielania absorpcji ze stanu podstawowego formy enolowej. Ten drugi efekt spowodowany jest zubożeniem koncentracji formy enolowej na skutek przejścia części cząsteczek do formy fotochromowej. Rysunek 35 przedstawia przykładowe widma uzyskane dla cząsteczki SAA w acetonitrylu. Widmo TrA zostało uzyskane ze wzoru (oznaczenia, jak na rysunku 35) :

$$\text{TrA} = \text{M} + c \times \text{Abs},$$

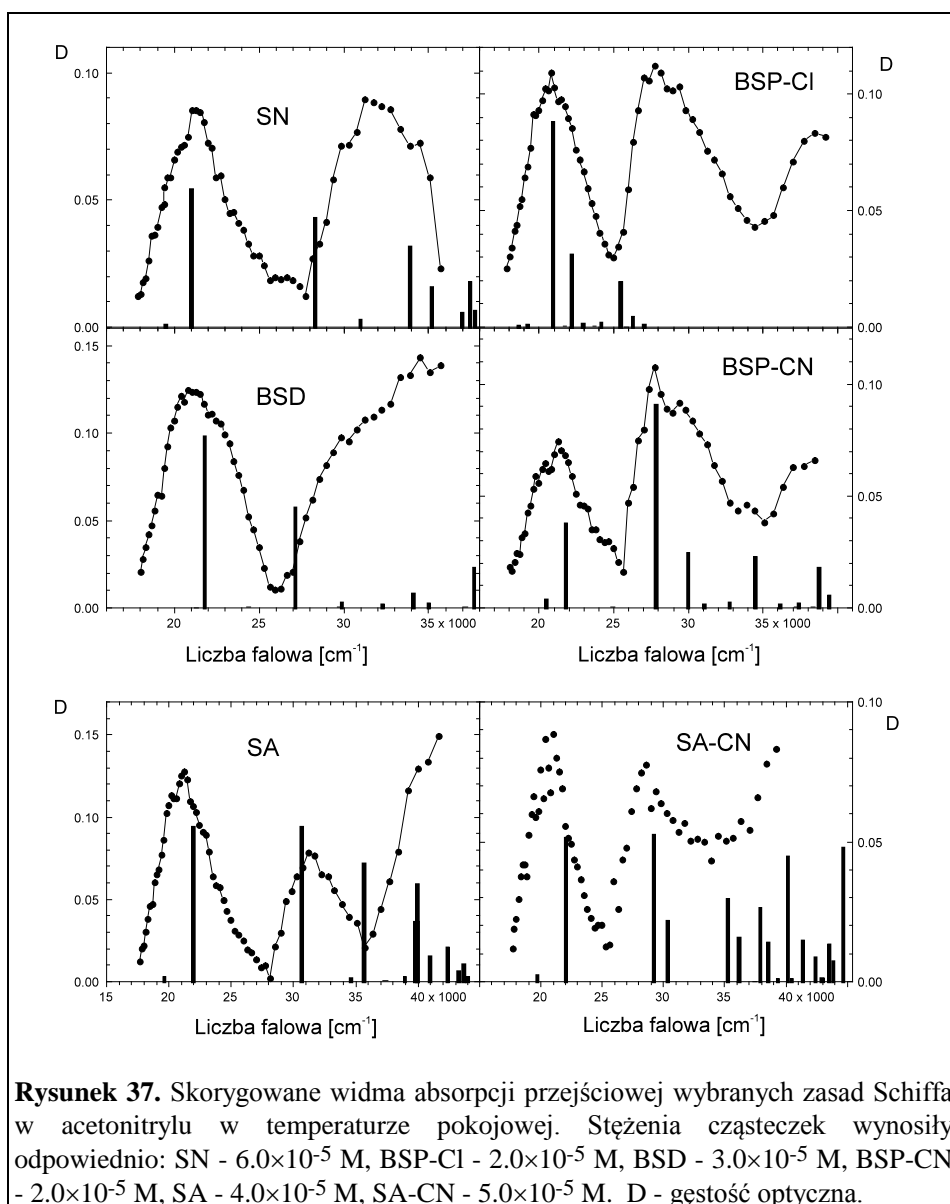
gdzie c jest stałą dobraną w ten sposób, aby uniknąć ujemnej absorpcji. Dobór stałej c jest w pewnej mierze subiektywny, jednak zmiana jej w rozsądnych granicach tj., aby absorpcja była dodatnia i jednocześnie, żeby widmo nie było w widoczny sposób zdominowane przez absorpcję formy enolowej, wpływa jedynie na zmianę wzajemnych intensywności kolejnych pasm absorpcji, nie zmieniając w istotny sposób położenia maksimów.

Czas życia formy fotochromowej mierzony w temperaturze pokojowej w okolicach maksimum pierwszego pasma absorpcji przejściowej jest stały, a zanik ma charakter monoeksponencjalny. Ten sam czas (narastania) odnajduje się również dla ujemnej absorpcji przejściowej - w obszarze "wybielania" stanu podstawowego. Po przejściu impulsu laserowego populacja stanu podstawowego formy enolowej odtwarzana jest z tą samą stałą czasową z jaką zanika tautomer fotochromowy. Na rysunku 36 przedstawione są: zanik absorpcji przejściowej mierzony przy 470 nm i krzywa narastania związana z efektem wybielania cząsteczki SAA w acetonitrylu. W obu przypadkach czasy życia są sobie równe w granicach błęd pomiarowego - 70 μs i 80 μs . Takie zachowanie się widm absorpcji przejściowej jest typowe dla grupy badanych fotochromowych zasad Schiffa. Cząsteczka SAA ma jedynie bardzo krótki



czas życia formy fotochromowej w polarnym rozpuszczalniku w porównaniu z innymi związkami z tej grupy (tabela 6). Rysunek 37 przedstawia zestawienie widm absorpcji przejściowej mierzonej od 250 nm do 550 nm uzyskanych po odjęciu udziału absorpcji form enolowych. Na rysunku tym uwidocznione są również obliczone metodą INDO/S przejścia elektronowe. We wszystkich przypadkach użyte geometrie

otrzymane zostały po optymalizacji metodą mechaniki molekularnej MMX. Przy optymalizacji założono, iż struktura cząsteczek jest typu zwitterionowego w konfiguracji cis. Przeprowadzone obliczenia dla struktury trans przewidują bardzo zbliżoną sekwencję przejść elektronowych. Natomiast geometria typu keto-trans lub keto-cis (rysunek 29, Ia i IIa) w obliczeniach INDO/S daje pierwsze silne przejście elektronowe dopiero w obszarze 24000-25000 cm^{-1} .

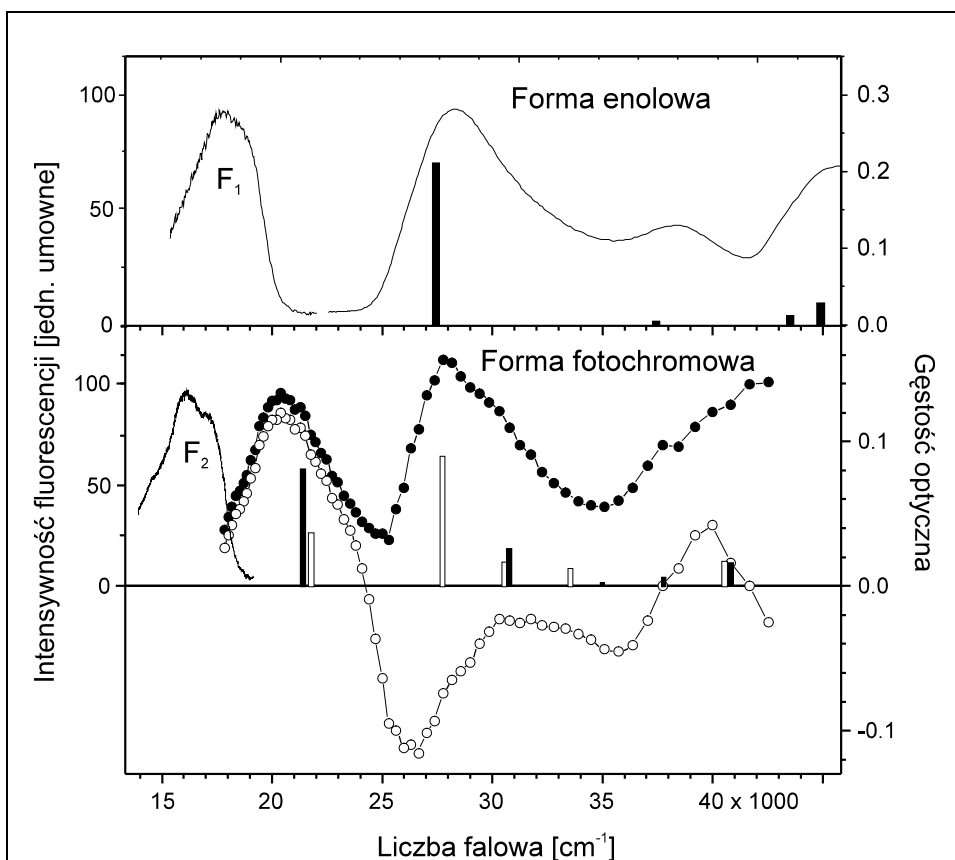


Dla porównania własności spektroskopowych obu form - enolowej i fotochromowej na rysunku 38 zostały przedstawione przykładowe widma absorpcji i fluorescencji. Z porównania tego widać, że zarówno absorpcja jak i fluorescencja obu form jest specyficzna dla każdego tautomeru. Położenia maksimum fluorescencji F_1 i F_2 różnią się o 50 nm. Pierwsza emisja (F_1) jest przesunięta Stokesowsko o ponad 10000 cm^{-1} w stosunku do przejścia w absorpcji, co świadczy o istotnej zmianie geometrii na poziomie stanu wzbudzonego, natomiast emisję F_2 charakteryzuje typowe przesunięcie Stokesowskie rzędu 4000 cm^{-1} . Można więc powiedzieć, że w przypadku tautomeru fotochromowego za absorpcję i fluorescencję jest odpowiedzialna ta sama forma.

Tabela 6. Czasy życia form fotochromowych badanych zasad Schiffa w acetonitrylu w temperaturze pokojowej.

Związek	Czas życia [ms]
SA	3.50
SN	0.98
BSP	3.10
BSD	0.72
SAA	0.08
BSP-CI	0.53
BSP-CN	0.31
SA-CN	0.42

Wszystkie przedstawione obliczenia przejść elektronowych przeprowadzone zostały półempiryczną metodą INDO/S. W obliczeniach uwzględniono oddziaływanie wszystkich pojedynczo wzbudzonych konfiguracji o energii niższej niż 12 eV. Obliczenia zrobione były dla uprzednio zoptymalizowanych geometrii metodą mechaniki molekularnej (MMX) [32]. W przypadku struktur typu enolowego uzyskana geometria była bardzo zbliżona do dostępnych danych krystalograficznych badanych związków (BSP [34], SAA [36], SA [35]) lub do związków zbliżonych strukturalnie [62]. Odtworzenie geometrii form fotochromowych jest o wiele bardziej skomplikowane zarówno ze względu na brak danych krystalograficznych, jak również

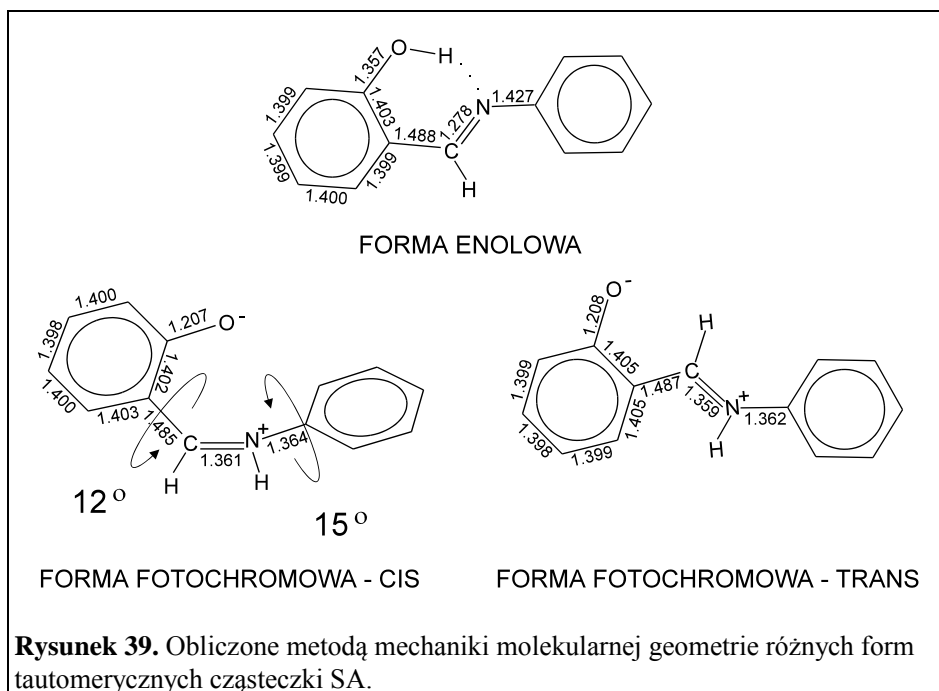


Rysunek 38. Widma absorpcji i fluorescencji dwu form cząsteczki BSP w acetonitrylu. Dolny rysunek przedstawia: mierzone widmo absorpcji (ooo) oraz widmo skorygowane (●●●) według procedury opisanej w tekście. Pionowe słupki oznaczają energię obliczonych przejść elektronowych. Dla formy fotochromowej pełne słupki oznaczają przejścia dla tautomeru symetrycznego, puste - tautomer, w którym reakcja miała miejsce tylko w jednej części cząsteczki.

jest spowodowane możliwością istnienia wielu potencjalnie akceptowalnych konformerów i ich struktur rezonansowych. Przy założeniu zwitterionowego charakteru tautomeru fotochromowego obliczenia mechaniki molekularnej dają przynajmniej dwa stabilne minima dla cząsteczek "pojedynczych" (rysunek 29). W obliczeniach dla cząsteczek "podwójnych" dochodzi dodatkowa komplikacja w postaci możliwości pojedynczego lub dwucentrowego przebiegu reakcji przeniesienia protonu a w konsekwencji utworzenia formy fotochromowej na dwa sposoby. Na rysunku 38 pionowymi słupkami zaznaczone zostały obliczone przejścia elektronowe właśnie w takim przypadku. Słupki pełne odpowiadają obliczeniom dla cząsteczki

BSP w formie fotochromowej symetrycznej, natomiast słupki puste, to cząsteczka niesymetryczna. Jak widać wyniki obliczeń są dosyć zbliżone do siebie i trudno na tej podstawie rozstrzygać, jaki dokładnie przebieg ma reakcja fototautomeryzacji.

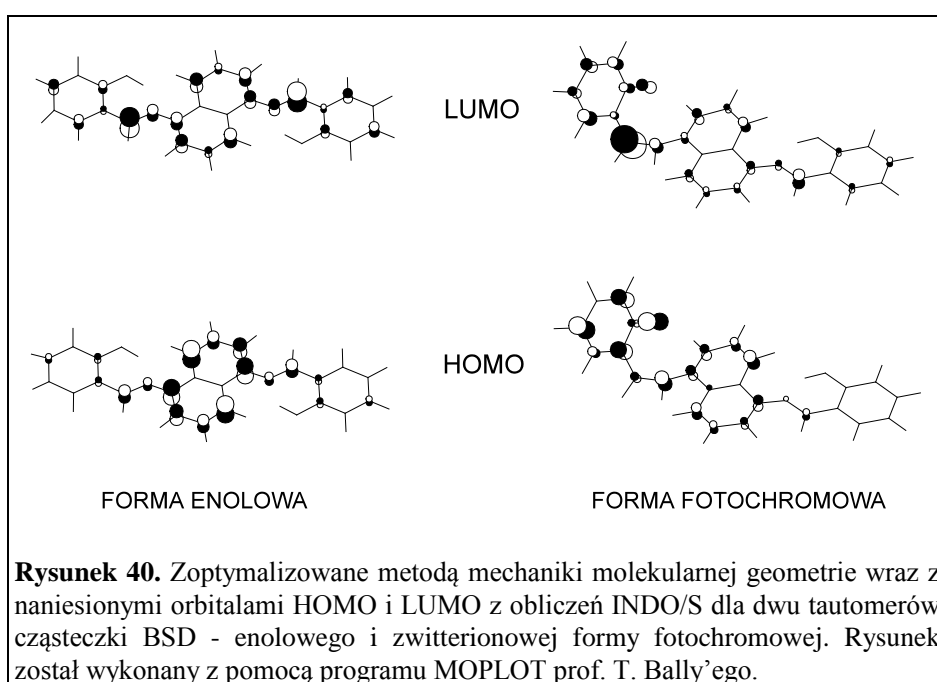
Przykładowe zoptymalizowane geometrie cząsteczki SA wraz z niektórymi



istotniejszymi parametrami molekularnymi przedstawia rysunek 39. W przeciwieństwie do struktury keto-trans (rysunek 28, III) w formie zwitterionowej pierścienie zachowują aromatyczność a wiązania odpowiednio charakter pojedynczych (C-C, C-O) i podwójnego (C=N). Zmieniają się jedynie ich długości, co jest odbiciem dwujonowego charakteru cząsteczki. Oba konformery zwitterionowe, cis i trans, mają prawie identyczne długości wszystkich wiązań. Różnią się natomiast tym, że konformacja cis jest silnie niepłaska w przeciwieństwie do geometrii trans.

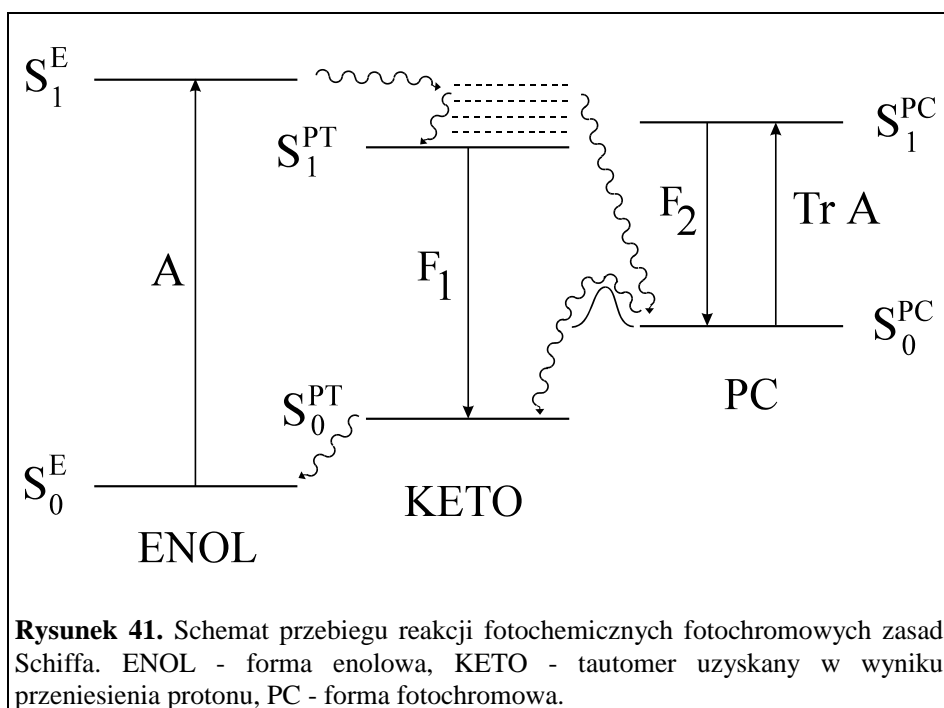
Analiza orbitalnego charakteru pierwszego silnego przejścia dla form zwitterionowych fotochromowych zasad Schiffa pokazuje, że przejście to można z dobrym przybliżeniem scharakteryzować pojedynczą konfiguracją (HOMO → LUMO). Podobne przybliżenie jest również uzasadnione dla form enolowych. W obu przypadkach konfiguracja HOMO → LUMO ma ponad 90 % udział w przejściu elektronowym. Dla przykładu na rysunku 40 zostały zobrazowane orbitale HOMO i

LUMO dla formy enolowej i zwitterionowej (cis) cząsteczki BSD. W formie enolowej oba orbitale obejmują symetrycznie całą cząsteczkę, natomiast w przypadku rozpatrywanej formy fotochromowej orbitale HOMO i LUMO są silnie zlokalizowane na tej części cząsteczki, która uległa fototautomeryzacji. Obliczenia dla pozostałych omawianych związków fotochromowych pokazują ten sam efekt lokalizacji wzbudzenia na części salicylidenowej cząsteczek. Te przewidywania obliczeń półempirycznych pozostają w zgodzie z eksperymentalnie obserwowanym



zachowaniem się widm absorpcji obu form. Położenie pierwszego pasma absorpcji silnie zależy od wielkości układu π -elektronowego (rysunek 12-14) w przeciwieństwie do widma absorpcji przejściowej, w którym pierwsze maksimum jest obserwowane praktycznie przy tej samej długości fali (~ 470 nm), niezależnie czy jest to duża cząsteczka, jak BSD, czy najmniejsza badana zasada Schiffa, SMA. Również pomiary widm rezonansowego rozpraszania Ramana, przedstawione w następnym rozdziale, potwierdzają obserwację, iż chromofor odpowiedzialny za absorpcję przejściową prezentowanych związków jest niemal identyczny w każdym przypadku.

Rysunek 41 przedstawia schemat fototautomeryzacji fotochromowych zasad Schiffa skonstruowany w oparciu o przedstawione wyniki oraz na podstawie danych dostępnych w literaturze [43,49-51,55]. W wyniku wzbudzenia elektronowego



stabilnej formy enolowej cząsteczka podlega bardzo szybkiej reakcji przeniesienia protonu na powierzchni potencjalnej stanu wzbudzonego. Przebieg kolejnych etapów fototautomeryzacji od chwili wzbudzenia cząsteczki do czasu osiągnięcia stanu podstawowego, formy keto czy fotochromowej nie jest dokładnie znany. Wiadomo [43], że w niskiej temperaturze cząsteczkę SA charakteryzuje fluorescencja, w której skład wchodzi dwie komponenty o maksimach 520 i 550 nm. W kinetyce składowej niskoenergetycznej (550 nm), przy rozdzielczości pojedynczych pikosekund, można wyróżnić czas narastania tej emisji wynoszący około 5 ps. Z takim samym czasem zanika druga składowa fluorescencji z maksimum 520 nm. Wynika stąd wniosek, że w stanie wzbudzonym populowane są dwie formy, z których jedna jest prekursorem drugiej. Jednocześnie w wyniku wzbudzenia populowany jest natychmiastowo (na skali czasu nanosekundowej) tautomer fotochromowy w stanie podstawowym. Na tej samej skali czasu nie jest widoczna absorpcja przejściowa formy keto, co sugeruje, że

powrót do formy enolowej następuje bardzo szybko. Na podstawie zależności wydajności kwantowej fluorescencji od temperatury oraz wydajności tworzenia tautomeru fotochromowego w funkcji temperatury dla cząsteczki SN w niepolarnym i nieprotycznym rozpuszczalniku (3MP) w pracy [55] wnioskuje się, że energia aktywacji obu tych procesów jest identyczna, a więc forma fotochromowa jest populowana ze stanu, dla którego obserwowana jest stacjonarna fluorescencja. Zaproponowano przypisanie tej fluorescencji tautomerowi, którego wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe zostało już zerwane (tautomer fotochromowy). Dodatkowo w przypadku tej cząsteczki (SN) widoczne jest drugie pasmo absorpcji przejściowej, innego tautomeru fotochromowego. Różnica pomiędzy oboma tautomerami fotochromowymi polega na tym, że w pierwszym przypadku cząsteczka jest skrzywiona, natomiast drugi konformer jest płaski.

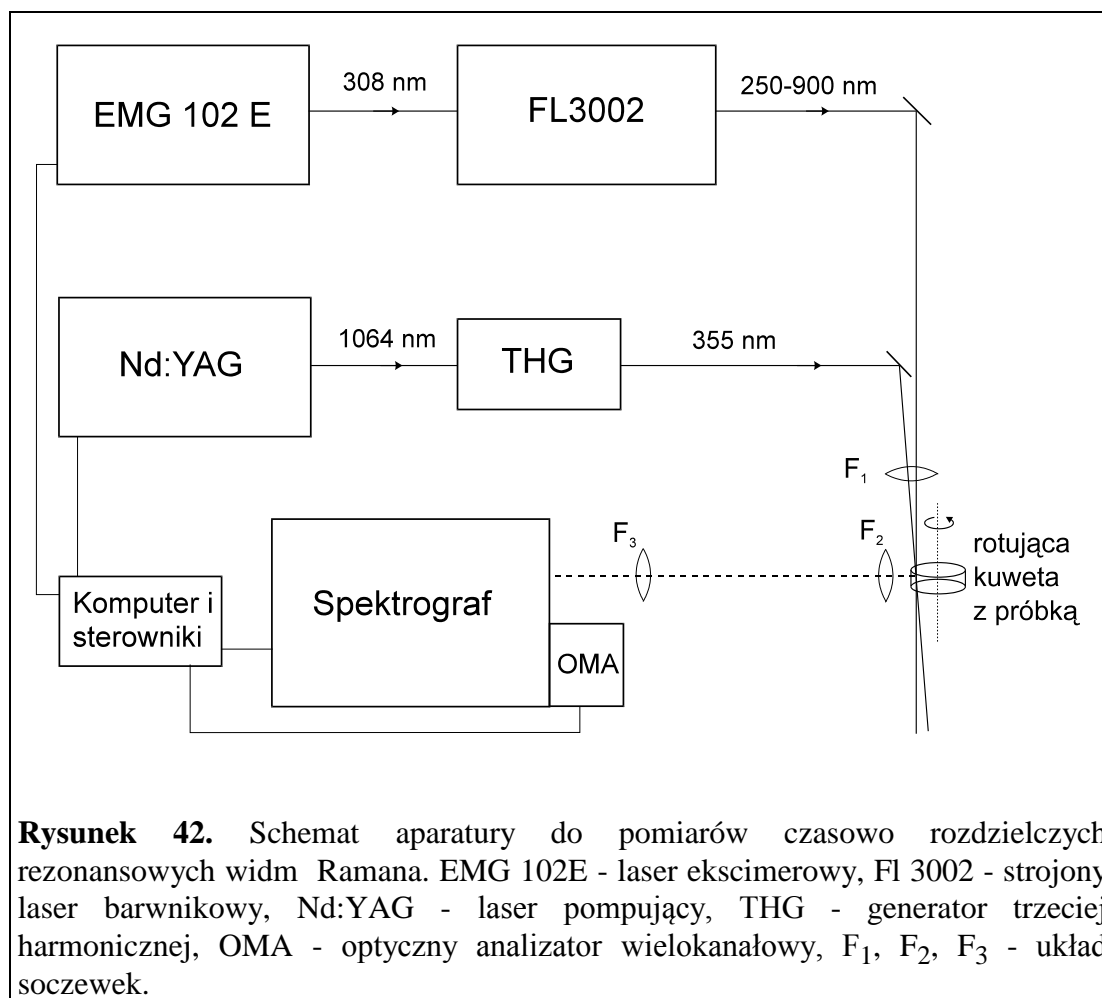
W następnym rozdziale omówione zostaną widma rezonansowego rozpraszania Ramana badanych zasad Schiffa. Widma zostały zmierzone dla obu form tautomerycznych i dostarczają bardziej subtelnej informacji o strukturze form niestabilnych badanych związków.

5. Spektroskopia oscylacyjna - widma rezonansowego rozpraszania Ramana.

Wysokorozdzielcza spektroskopia oscylacyjna daje możliwość wglądu w strukturę cząsteczek. Poprzez pomiar widm absorpcji w podczerwieni oraz widm prerezonansowego rozpraszania Ramana można uzyskać pełną informację o oscylacjach danej molekuly w stanie podstawowym. Jednak interpretacja takich widm w ogólnym przypadku nie jest prosta. Dużym ułatwieniem w przypisaniu mierzonych pasm oscylacyjnych danym drganiom cząsteczki jest porównanie widm tego samego związku w różnie izotopowo podstawionych jej formach. W ten sposób daje się zinterpretować niektóre drgania, a w szczególności zlokalizowane, w których dominuje jeden mod. Pełna, dokładna analiza struktury oscylacyjnej staje się możliwa dopiero po zastosowaniu zaawansowanych obliczeń ab-initio. W wyniku pełnej optymalizacji geometrii uzyskuje się macierz stałych siłowych, na podstawie której oblicza się częstości harmoniczne drgań i ich intensywności rozpraszania Ramana oraz aktywności w podczerwieni.

Wspomniana powyżej metoda pomiaru nierezonansowego rozpraszania Ramana polega na rejestracji światła rozproszonego o liczbie falowej ($\tilde{\nu} - \Delta \tilde{\nu}$), gdzie $\tilde{\nu}$ jest liczbą falową odpowiadającą światłu padającemu na próbkę (najczęściej laserowemu), a $\Delta \tilde{\nu}$ jest liczbą falową związaną z charakterystycznymi drganiami cząsteczki. W tym przypadku światło próbujące $\tilde{\nu}$ jest światłem o długości fali z obszaru, w którym dany związek nie absorbuje, po stronie długofalowej. Sytuacja komplikuje się, gdy światło lasera próbującego zacznie wchodzić w obszar absorpcji związku. Wówczas mamy do czynienia ze zjawiskiem rezonansowego rozpraszania Ramana [63] a w cały proces zostaje uwikłany stan wzbudzony cząsteczki. Okazuje się, że otrzymane widma są istotnie różne od prerezonansowego rozpraszania Ramana. W szczególności zmieniają się intensywności drgań, natomiast w mniejszym stopniu położenie energetyczne pasm oscylacyjnych. Teoretyczne podejście do tego zagadnienia jest o wiele bardziej złożone. Również i obliczenia kwantowo-chemiczne na skutek konieczności optymalizacji geometrii stanu wzbudzonego stają się bardzo skomplikowane i bazują na szeregu przybliżeń i założeń mających na celu między innymi uniknięcie bardzo złożonego rachunku związanego z optymalizacją geometrii stanu wzbudzonego [64-67]. W praktyce w

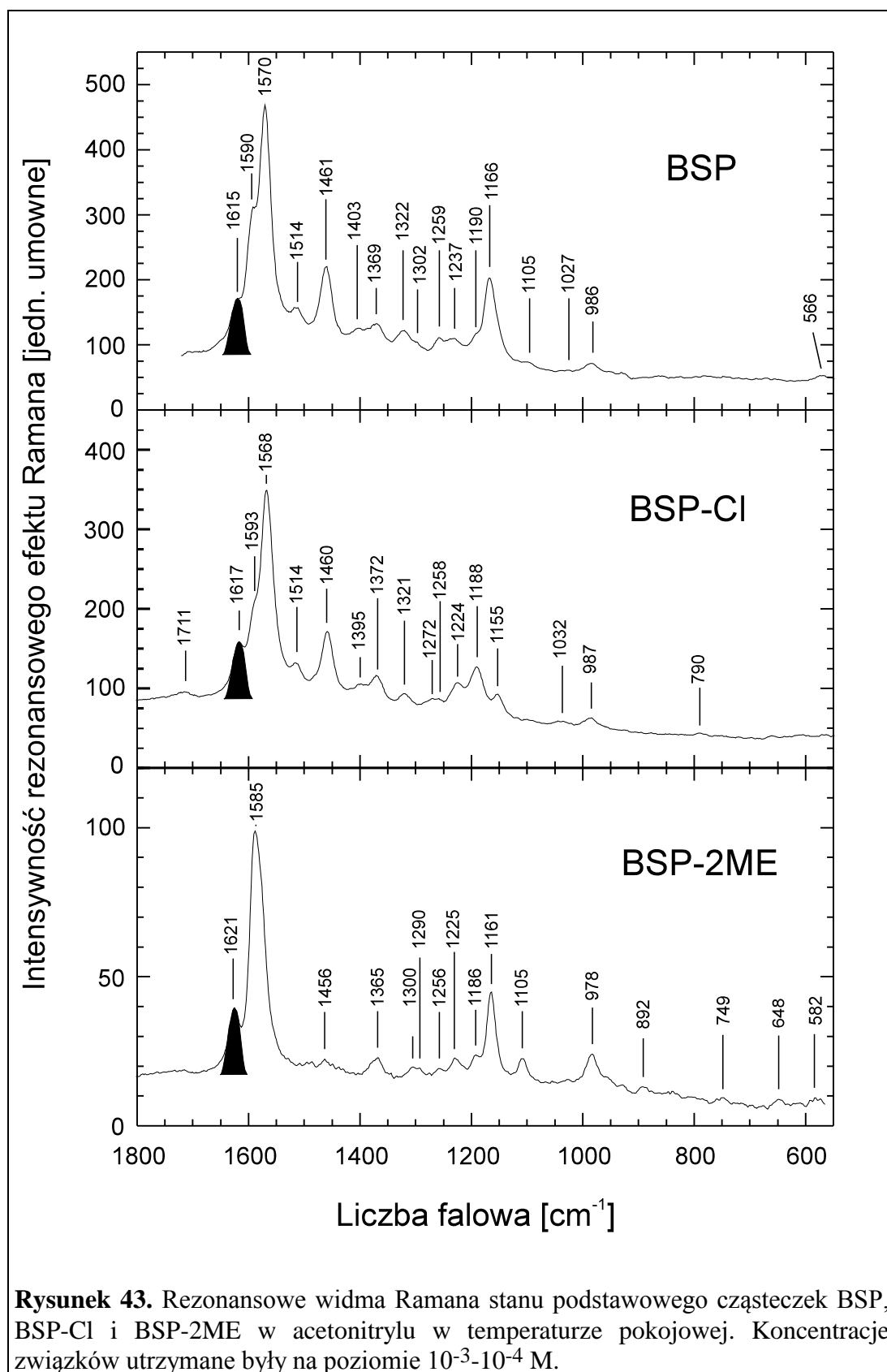
rezonansowym widmie Ramana wzmocnione są intensywności tych drgań, które są związane ze współrzędną cząsteczkową (np. odległość pomiędzy atomami czy kąt, jaki tworzą dwa wiązania w cząsteczce) ulegającą istotnej zmianie po przejściu z jednego stanu elektronowego do innego. Dzięki tej własności rezonansowego rozpraszania Ramana widma dostarczają informacji o chromoforze związanym z badanym



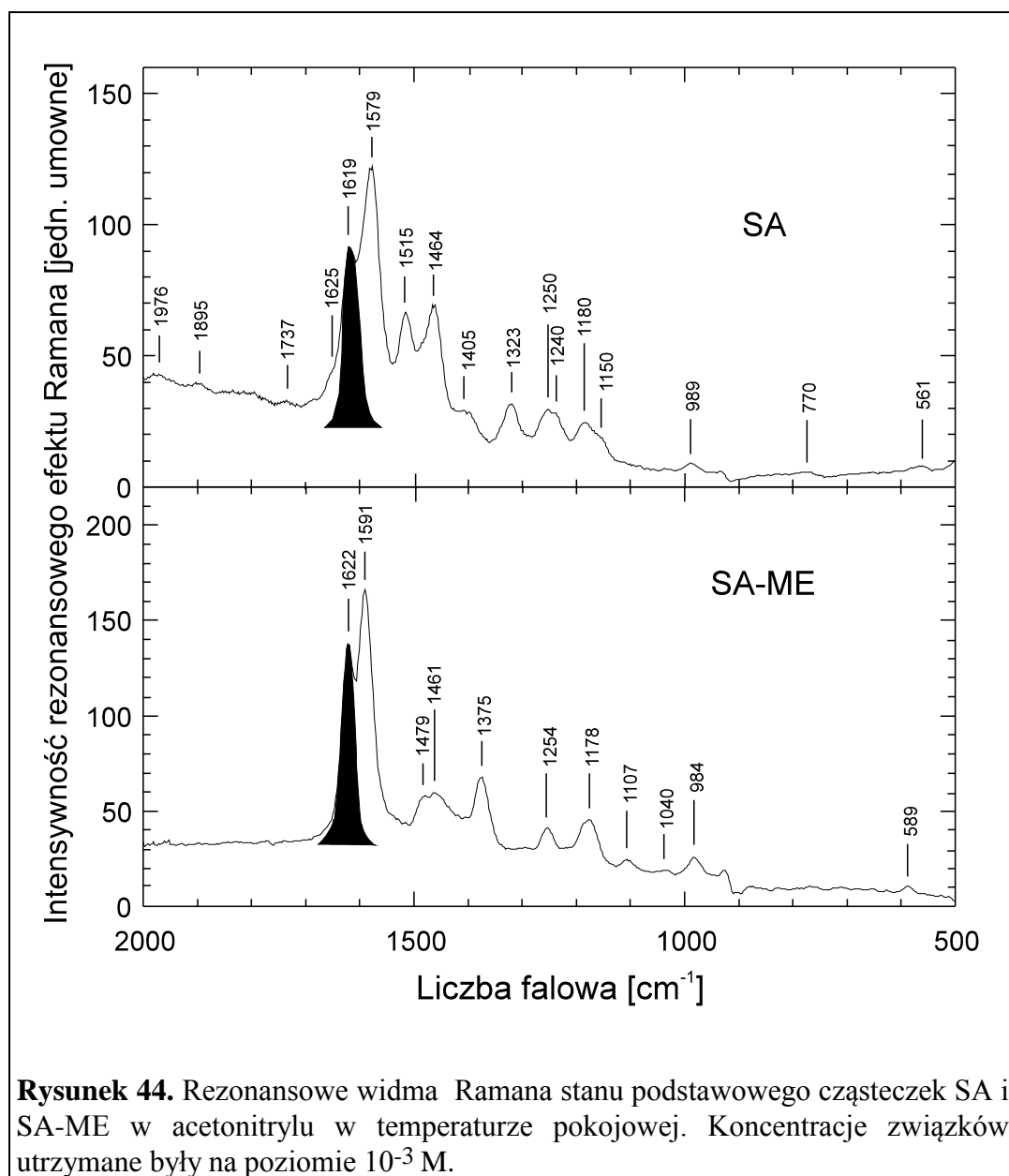
przejściem, czy jest zlokalizowany i z jakimi współrzędnymi cząsteczkowymi związany. Dodatkowo, stosując dwa czasowo opóźnione lasery można badać tą metodą nietrwale, przejściowe indywidua np. cząsteczek metatrwałych, czy stanów trypletowych. Taka wersja pomiarów nazywana jest czasowo rozdzielczą spektroskopią ramanowską.

Pomiary rezonansowych widm Ramana różnych zasad Schiffa pozwalają, już poprzez samo porównanie widm tautomerów fotochromowych i form enolowych, na

wyciągnięcie wniosków odnośnie chromoforu, jaki bierze udział w przejściu $S_0 \rightarrow S_1$ obu form.



Na rysunku 42 przedstawiony jest schemat aparatury, na której przeprowadzone zostały pomiary rezonansowych widm Ramana. Układ ten został

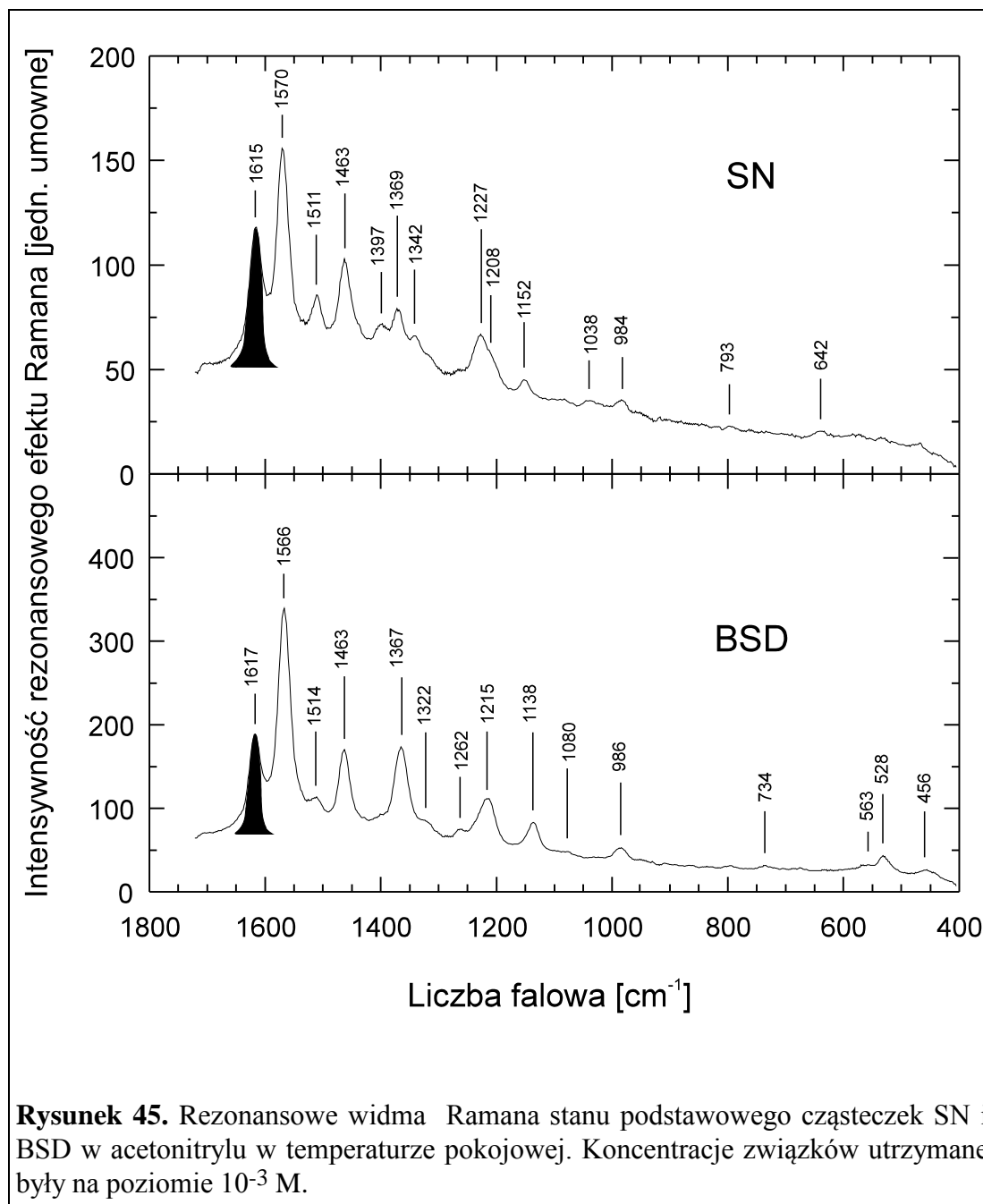


również wykorzystany do pomiarów widm fluorescencji opisanych w poprzednim rozdziale. Ze względu na pożądaną różną zdolność rozdzielczą w obu typach pomiarów w spektrografie zainstalowane były siatki dyfrakcyjne o innej ilości rys na milimetr.

Na poziomie form enolowych, z punktu widzenia spektroskopii elektronowej, badane zasady Schiffa różnią się między sobą w istotny sposób (rysunki 12-14). Podobieństwo wykazują jedynie cząsteczki różniące się tylko podstawnikami np.

BSP, BSP-Cl, BSP-2ME. Analogiczne podobieństwa można zauważyć w rezonansowych widmach Ramana wspomnianych związków w stanie podstawowym. Rysunki 43-46 przedstawiają rezonansowe widma Ramana stanu podstawowego.

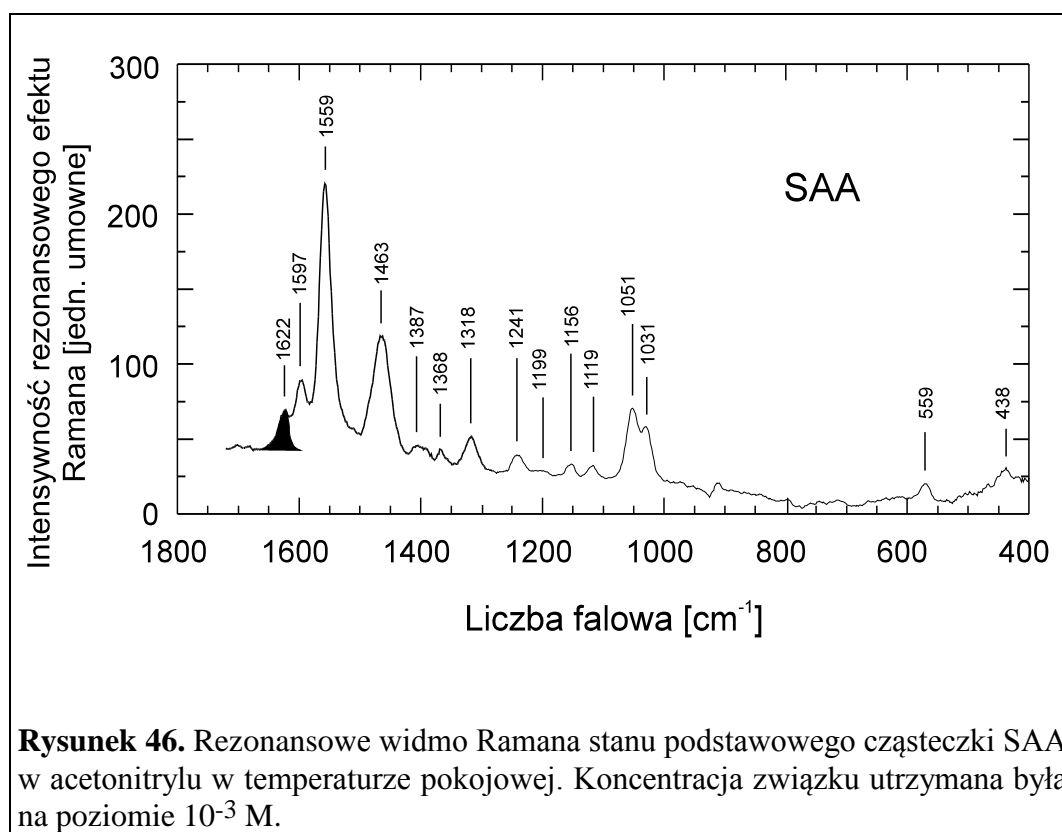
Przypisanie obserwowanych pasm rezonansowych widm Ramana danym



drzaniom cząsteczki jest trudne. Najwięcej danych eksperymentalnych i teoretycznych dostępnych jest na razie dla związku SA [2,50,52,53,68] i jego pochodnych [69]. Porównując widma Ramana rezonansowe i mierzone poza rezonansem [68] można

zauważyć, że niektóre drgania są widoczne w obu przypadkach, jednak ich intensywności są bardzo różne. Pasma 1619 cm^{-1} , 1579 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} , 1405 cm^{-1} , 1320 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1183 cm^{-1} , 1155 cm^{-1} , 989 cm^{-1} można zaobserwować w obu typach pomiarów ramanowskich. Z obliczeń ab-initio (RHF w bazie 6-31G**) [68] dla stanu podstawowego wynika, że zdecydowana większość pasm oscylacyjnych w cząsteczce SA jest zdelokalizowana i nie da się opisać udziałem jednego zlokalizowanego drgania np. rozciągającego C-C, czy drganiem jednego pierścienia. Wyjątkiem jest pasmo 1619 cm^{-1} , które daje się przypisać w 70 % drganiu rozciągającemu C=N. Drganie to jest również widoczne w widmach wszystkich pozostałych cząsteczek i zostało wyróżnione na rysunkach 43-46.

Prezentowane powyżej widma zmierzone zostały w eksperymencie jednolaserowym przy użyciu lasera barwnikowego (420 nm) lub trzeciej harmonicznej



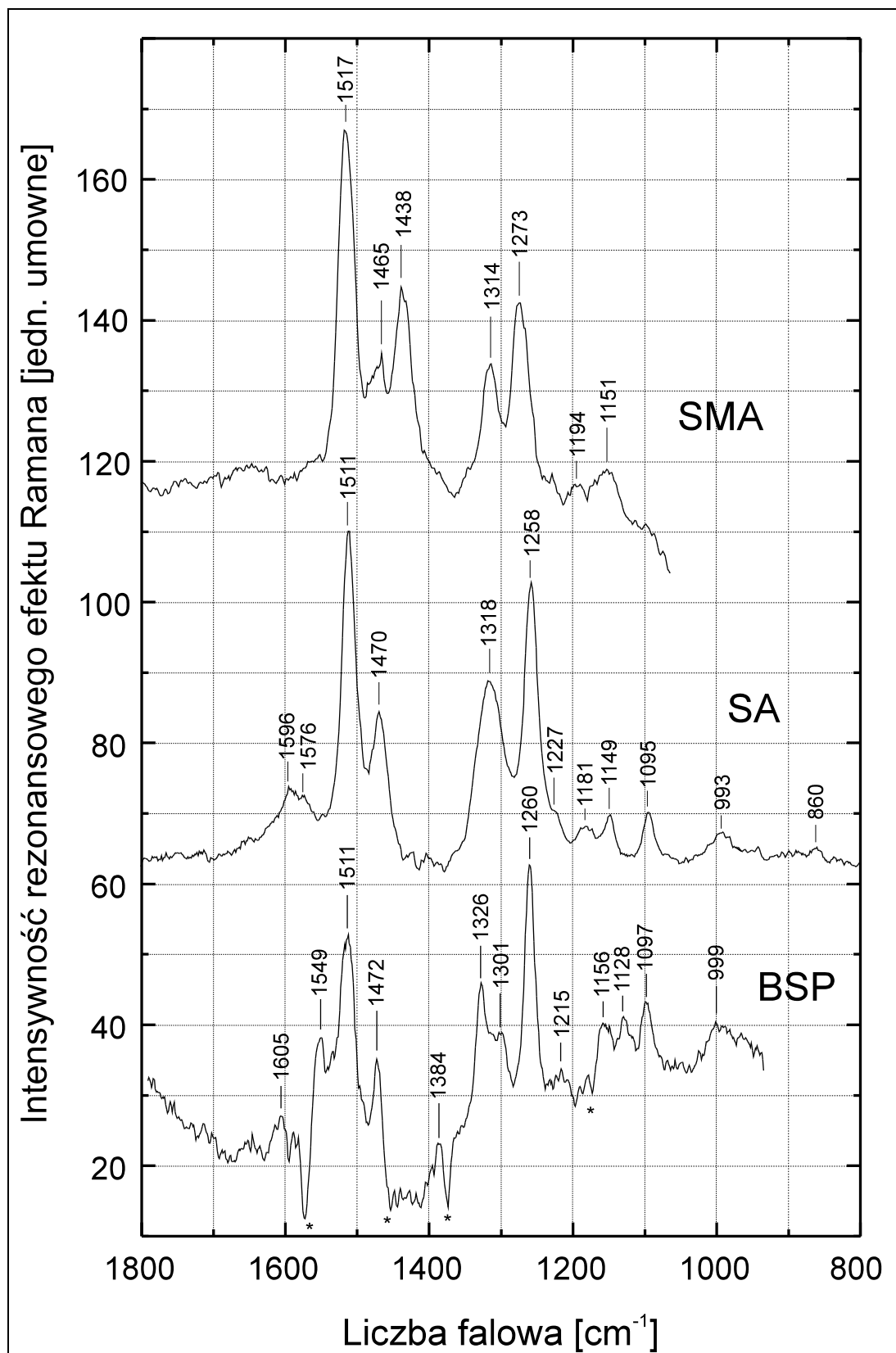
lasera Nd:YAG (SA, SA-ME). Widmo mierzone w ten sposób jest sumą rezonansowego widma Ramana badanej cząsteczki oraz prerezonansowego widma Ramana rozpuszczalnika, w tym przypadku acetonitrylu. Widma na rysunkach są widmami po korekcy, z odjętym udziałem pasm rozpuszczalnika. Nieznaczne uskoki

w okolicy 900 cm^{-1} są spowodowane istnieniem silnego pasma ramanowskiego acetonitrylu w tym obszarze.

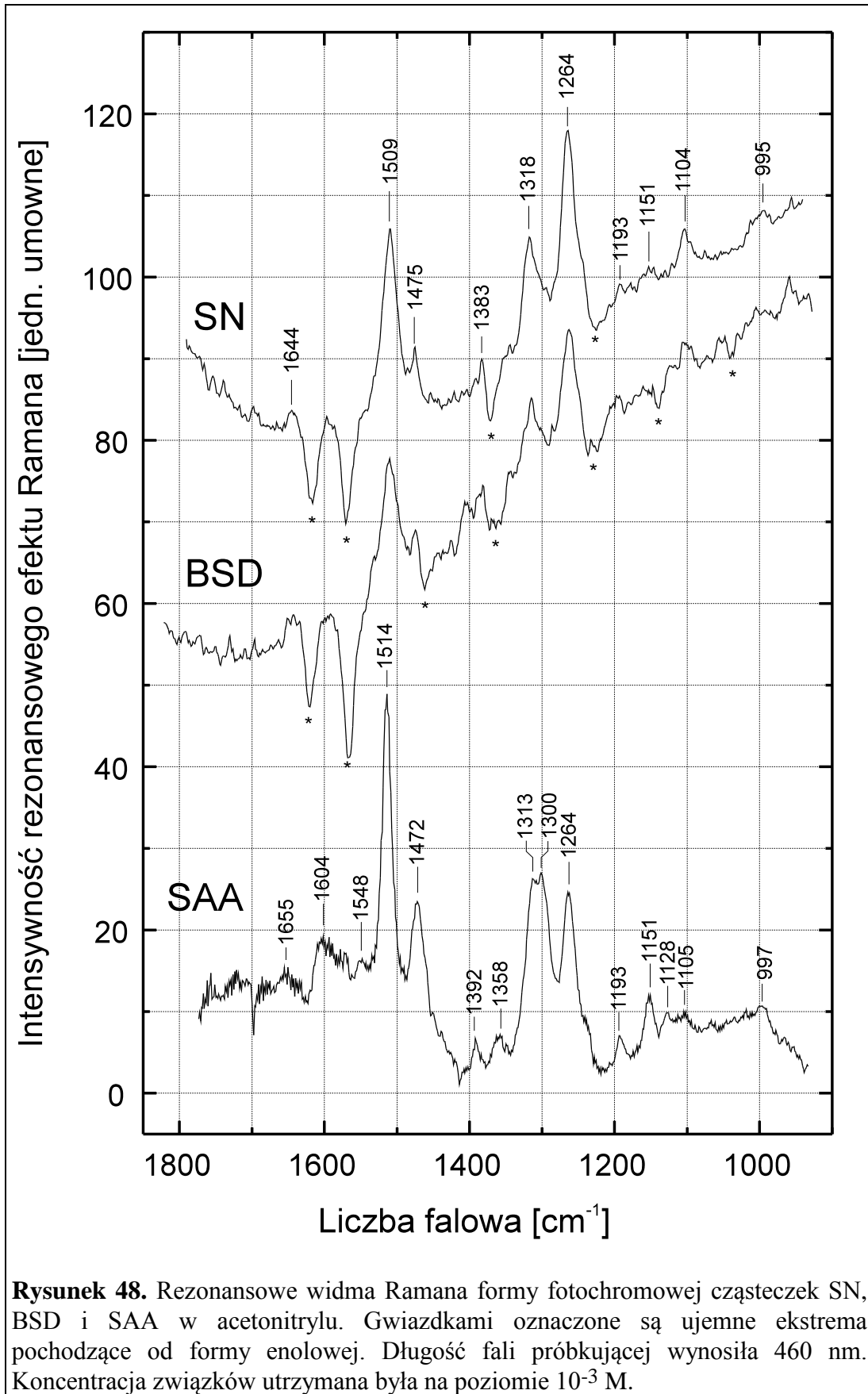
W podobny sposób zostały zmierzone widma rezonansowego rozpraszania Ramana omawianych związków w formie fotochromowej. W tym eksperymencie konieczne było użycie dwu laserów. Pierwszy (Nd:YAG - 355 nm) generował przejściowy tautomer wzbudzając formę enolową, drugi laser (barwnikowy - $430\text{-}460\text{ nm}$) padał na próbkę z opóźnieniem ok. $100\text{-}200\text{ ns}$. Generowane w ten sposób rezonansowe rozproszenie pochodziło w głównej mierze od cząsteczek w formie fotochromowej. Na rysunkach 47 i 48 przedstawione są odpowiednie rezonansowe widma Ramana omawianych związków. Został tu także odjęty udział pasm pochodzących od rozpuszczalnika.

W przeciwieństwie do rezonansowych widm Ramana form enolowych, widma tautomerów fotochromowych są bardzo zbliżone do siebie. Główne cechy widm zachowują się niemal niezmiennie dla wszystkich związków. Cztery najsilniejsze maksima: $\sim 1511\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1470\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1318\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1258\text{ cm}^{-1}$ są widoczne na wszystkich prezentowanych widmach, również i inne pasma oscylacyjne powtarzają się. Tak dalekie podobieństwo widm rezonansowego rozpraszania Ramana świadczy o tym, że chromofory tych związków w formie fotochromowej muszą mieć niemal identyczną strukturę. Dodatkowo struktura ta musi być zupełnie różna od stabilnej formy enolowej. Po wzbudzeniu i przejściu do formy fotochromowej omawiane zasady Schiffa bardzo się do siebie upodobniają zarówno ze względu na swoją strukturę (stałe siłowe) jak i na charakter przejść elektronowych.

Omawiane rezonansowe widma Ramana prawie nie reagują na zmianę polarności rozpuszczalnika. Widma cząsteczek SMA i SA w cyklopentanie i acetonitrylu są niemal identyczne. W przypadku większych układów pomiar w rozpuszczalnikach niepolarnych staje się niemożliwy ze względu na złą rozpuszczalność związków. Wydaje się, iż stała dielektryczna rozpuszczalnika ma



Rysunek 47. Rezonansowe widma Ramana formy fotochromowej cząsteczek SMA w cyklopentanie, SA i BSP w acetonitrylu. Gwiazdkami oznaczone są ujemne ekstrema pochodzące od formy enolowej. Długość fali próbującej wynosiła: SMA - 430 nm, SA - 440 nm, BSP - 460 nm. Koncentracja związków utrzymana była na poziomie 10⁻³ M.



jedynie wpływ na barierę potencjalną związaną z powrotem cząsteczek z formy fotochromowej do enolowej (rysunek 41), co uzewnętrznia się wydłużeniem czasu życia tautomeru fotochromowego przy przejściu od roztworów niepolarnych do polarnych o trzy rzędy wielkości ($\sim\mu\text{s} \rightarrow \sim\text{ms}$).

Na widmach związków BSP, SN i BSD widoczne są pasma o "ujemnej" intensywności. Zaznaczone są one gwiazdką na rysunkach 47 i 48. Efekt ten jest związany ze znaną z literatury cechą substancji podlegających przeniesieniu protonu w stanie wzbudzonym, polegającą na tym, iż absorpcja ze stanu podstawowego ciągnie się długim "ogonem" w stronę długofalową [72,24,70]. Okazuje się, że nawet przy próbkowaniu bardzo daleko od pierwszego pasma absorpcji cząsteczek BSP, SN i BSD w widmie przejściowym widoczny jest udział rezonansowego rozpraszania Ramana pochodzącego z formy enolowej. Efekt ten widoczny jest jedynie dla większych z prezentowanych układów.

Dane literaturowe dotyczące widm oscylacyjnych można znaleźć jedynie dla cząsteczki SA [50-53,71]. Są to głównie widma absorpcji w podczerwieni w fazie krystalicznej. Jednak na podstawie widm w fazie ciekłej [52] można wnioskować, że struktura tautomeru fotochromowego musi być bardzo zbliżona w obu fazach: stanie stałym i w roztworze.

Ze względu na niską symetrię cząsteczki SA w widmach IR i ramanowskich obserwuje się podobne pasma oscylacyjne. Maksima przy 1511 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} i 1318 cm^{-1} są widoczne w czasowo rozdzielczych [52] i stacjonarnych pomiarach w podczerwieni [51], jak również w rezonansowym widmie Ramana krystalicznej próbki SA [53]. Interpretacja cech widmowych jest niezmiernie trudna, nawet przy zastosowaniu podstawienia izotopowego ^{15}N i ^{18}O . W pracy [51] autorzy przypisują pasma w okolicy 1511 cm^{-1} i 1470 cm^{-1} rozciągającym drganiom szkieletowym $\text{NHC}=\text{CC}=\text{O}$, a maksimum 1326 cm^{-1} drganiu C-N. Jednak w pracy [52] jej autorzy unikają dokładnego przypisania oscylacji ze względu na niespójność interpretacji przesunięć pasm związanych z podstawieniami izotopowymi. Konkluzją z tej pracy jest stwierdzenie, że struktura tworzy fotochromowego ma geometrię pomiędzy pośrednią, chinoidową (keto trans) a zwitterionową.

Rozwiązanie struktury formy fotochromowej cząsteczki SA jest kluczem do interpretacji widm całej gamy prezentowanych zasad Schiffa z wewnątrz-molekularnym wiązaniem wodorowym. Argumenty związane z półempirycznymi obliczeniami INDO/S skłaniają ku strukturze zwitterionowej, jakkolwiek brak efektu solwatochromowego dla absorpcji przejściowej wydaje się świadczyć przeciwko takiemu wnioskowi. Wszystkie te wątpliwości mogą zostać wyjaśnione na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych ab-initio. W przypadku tego typu obliczeń sprawdzianem poprawności wyoptymalizowanej struktury jest możliwość odtworzenia rezonansowego widma Ramana na podstawie stałych siłowych uzyskanych w wyniku optymalizacji.

Podsumowanie

Przedstawiona w niniejszej pracy grupa zasad Schiffa z wewnątrz-molekularnym wiązaniem wodorowym stanowi zbiór nieznanych lub słabo poznanych związków. Wyjątkiem jest cząsteczka SA. Związki te zostały dobrane tak, aby posiadały jedno lub dwa potencjalne centra reakcji przeniesienia protonu. Cząsteczki modyfikowane były podstawnikami o różnych właściwościach chemicznych (H, Cl, CN).

Całą grupę badanych związków charakteryzują bardzo zbliżone własności fotofizyczne. Wzajemne podobieństwo staje się coraz bardziej uderzające na kolejnych etapach tautomerizacji (schemat na rysunku 41) po absorpcji fotonu przez formę enolową. Zarówno klasyczne pomiary absorpcji i fluorescencji, jak również czasowo rozdzielcze rezonansowe widma Ramana potwierdzają tę obserwację. W pracy tej zmierzono po raz pierwszy, w temperaturze pokojowej, widma fluorescencji tautomerów fotochromowych (F_2); są one niemal identyczne, niezależnie od związku. Na spektroskopowy efekt tautomerizacji nie wpływa redukcja rozmiarów cząsteczki od dużych układów aromatycznych jak BSP czy BSD do związku SMA. Wprowadzenie nowego wiązania typu N-N, tak jak w cząsteczce SAA, też nie wnosi istotnej zmiany do widm produktów reakcji fotochromowej.

Zbadane w dwulaserowym eksperymencie dwie fluorescencje F_1 i F_2 emitowane w cyklu fotochromowym całej rodziny badanych zasad Schiffa wykazują uniwersalność odpowiedzi emisyjnej tej grupy cząsteczek po wzbudzeniu elektronowym.

Próba chemicznej modyfikacji związku "podwójnego" - BSP, poprzez zmetylowanie jednej grupy OH nie przyniosła oczekiwanego rezultatu. Dało to natomiast okazję do wykazania na gruncie syntezy ograniczonej [33] głębokich różnic reaktywności cząsteczki BSP stanach S_0 i S_1 . Metoda ta, zastosowana dla cząsteczki 3,6-BPC pozwoliła rozstrzygnąć, czy w stanie wzbudzonym następuje przeskoczenie jednego czy dwu protonów. Niestety okazało się, że w przypadku cząsteczki BSP niesymetryczna metoksylacja jest niemożliwa.

Widma protonowe NMR, pomiary momentów dipolowych w stanie podstawowym cząsteczek "symetrycznych" (BSP, BSP-2ME) oraz obliczenia metodą

mechaniki molekularnej pokazują, że w grupie omawianych zasad Schiffa, w temperaturze pokojowej możliwa jest swobodna rotacja wokół wiązania N-C.

Przeprowadzone obliczenia kwantowo-chemiczne dla całej grupy badanych związków dobrze odtwarzają własności spektroskopowe cząsteczek, zarówno na poziomie form enolowych, jak i dla proponowanych struktur zwitterionowych tautomerów fotochromowych. Analiza charakteru orbitalnego stanów S_0 i S_1 potwierdza takie przypisanie. Obliczenia przewidują również poprawnie zmianę rozkładu gęstości elektronowych na atomach tlenu i azotu tak, aby możliwy był przeskok protonu po wzbudzeniu przy przejściu $S_0 \rightarrow S_1$ w przypadku form enolowych.

Z przedstawionych powyżej obserwacji wynika, że tworzony w wyniku absorpcji fotonu długościowy tautomer fotochromowy jest bardzo podobny strukturalnie w całej grupie omawianych zasad Schiffa. W konsekwencji preferowaną drogą fototautomeryzacji związków posiadających dwa centra reakcji (BSP, BSD) jest przeskok tylko jednego protonu od atomu tlenu do atomu azotu i dalej utworzenie niesymetrycznego tautomeru fotochromowego.

Nadal nie rozwiązany zagadnieniem pozostaje wiarygodne przypisanie obserwowanych drgań w rezonansowym widmie Ramana tautomeru fotochromowego. Problem ten, ze względu na swoją uniwersalność w grupie omawianych związków stanowi bardzo atrakcyjny obiekt dla zaawansowanych obliczeń ab initio. Również pomiary w świetle spolaryzowanym w podczerwieni w niskotemperaturowych matrycach z gazów szlachetnych mogą dostarczyć informacji o strukturze przejść oscylacyjnych i pomóc w ostatecznym przypisaniu drgań tautomeru fotochromowego.

Literatura

- [1] A. Senier, F.G. Shepherd, *J. Chem. Soc.* 95 (1909) 1943;
A. Senier, F.G. Shepherd, R. Clarke, *ibid* 101 (1912) 1952
- [2] E. Hadjoudis w "Photochromism. Molecules and Systems", ed. H. Dürr,
H. Bouas-Laurent, "Studies in Organic Chemistry", Elsevier 1990, vol. 40.
- [3] S.M. Ormson, R.G. Brown, *Prog. Reaction Kinetics.* 19 (1994) 45.
- [4] R.S. Becker, *Photochem. Photobiol.* 48 (1988) 369.
- [5] D. Oesterhelt, W. Stoeckenius, *Nature New Biology* 233 (1971) 149.
- [6] "Rearrangements in Ground and Excited States", Paul de Mayo ed., "Organic
Chemistry", Academic Press, New York 1980. Vol 42.
- [7] A.C.P. Alves, J.M. Hollas, *Mol.Phys.* 23 (1972) 927;
Y. Tomioka, M. Ito, N. Mikami, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 4401.
- [8] G.R. Fleming, "Chemical Application of Ultrafast Spectroscopy", Oxford
University Press, New York, 1986.
- [9] L.G. Arnaut, S.J. Formosinho, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 75 (1993) 1
- [10] J. Waluk "Intermolecular Excited State Double Proton Transfer", Instytut
Chemii Fizycznej PAN, Warszawa 1986.
- [11] W. Frey, T. Elsaesser, *Chem. Phys. Lett.* 189 (1992) 565.
- [12] A. Mordziński, A. Grabowska, W. Kühnle, A. Krówczyński, *ibid*
101 (1983) 291.
- [13] A. Grabowska, A. Mordziński, N. Tamai, K. Yoshihara, *ibid* 153 (1988) 389;
ibid 169 (1990) 450.
- [14] U. Brackmann, N.P. Ernsting, D. Ouw, K. Schmitt, *ibid* 110 (1984) 319;
N.P. Ernsting, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4932; N.P. Ernsting,
Th. Arthen-Engeland, M.A. Rodriguez, W. Thiel, *ibid* 97 (1992) 3914.
- [15] H. Sekiya, M. Habu, H. Ujita, T. Tsuji, A. Mori, H. Takeshita, Y. Nishimura,
H. Petek, K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.* 215 (1993) 641.
- [16] J. Michl, V. Bonacić-Koutecký "Electronic Aspects of Organic
Photochemistry", Wiley-Interscience, New York 1990.
- [17] V. Bonacić-Koutecký, M. Persico, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3388.
- [18] Weller, *Naturwissenschaften*, 42 (1955) 175; *Z. Elektrochem.*, 60 (1956) 1144;
Prog. React. Kinet., 1 (1961) 189.
- [19] P. Chou, D. Mc Morrow, T.J. Aartsma, M. Kasha, *J. Phys. Chem.*
88 (1988) 4596.
- [20] A.U. Acuña, A. Costela, J.M. Munoz, *ibid* 90 (1986) 2807.
- [21] I.A. Harrah, C.L. Renschler, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A* 235 (1985) 41.
- [22] R.W. Munn, *Chemistry in Britain* 1984, 518.
- [23] T. Inabe, *New J. Chem.* 15 (1990) 129.
- [24] S.J. Formosinho, L.G. Arnaut, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 75 (1993) 21.
- [25] A. Grabowska w "Ultrafast Reaction Dynamics and Solvent Effects", AIP
Conference Proceedings 298, Abbaye de Royaumont 1993, str. 298.
- [26] F. Kaczmarek "Wstęp do fizyki laserów", PWN Warszawa 1986.
- [27] G.S. Beddard, M.J. Westby, *Chem. Phys.* 57 (1981) 121.
- [28] G.S. Beddard, T. Doust, G. Porter, *ibid* 61 (1981) 17; P. Myśliński,
D. Wiczorek, K. Kownacki, *Chem. Phys. Lett.* 155 (1989) 256.
- [29] J. Jasny, *J. Luminescence* 17 (1978) 149.

- [28] G.S. Beddard, T. Doust, G. Porter, *ibid* 61 (1981) 17; P. Myśliński, D. Wieczorek, K. Kownacki, *Chem. Phys. Lett.* 155 (1989) 256.
- [29] J. Jasny, *J. Luminescence* 17 (1978) 149.
- [30] J. Jasny, J. Sepioł, J. Karpiuk, J. Gilewski, *Rev. Sci. Instrum.* 65 (1994); J. Jasny, J. Sepioł, *J. Phys. E* 14(1981) 493; J. Jasny, J. Sepioł, J. Karpiuk, J. Gilewski, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 1711 (1992) 203.
- [31] J.E. Ridley, M.C. Zerner, *Teoret. Chim. Acta* 32 (1973) 111, 42 (1976) 229.
- [32] PCModel, Serena Software.
- [33] K. Kownacki, Ł. Kaczmarek, A. Grabowska, *Chem. Phys. Lett.* 210 (1993) 373.
- [34] N. Hoshino, T. Inabe, T. Mitani, Y. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988) 4207.
- [35] R. Destro, A. Gavezzotti, M. Simonetta, *Acta Cryst. B*34 (1978) 2867.
- [36] G. Arcovito, M. Bonamico, A. Domenicano, A. Vaciago, *J. Chem. Soc. (B)* (1969) 733.
- [37] K. Kownacki, A. Mordziński, R. Wilbrandt, A. Grabowska, *Chem. Phys. Lett.* 227 (1994) 270.
- [38] W.I. Minkin, O.A. Osipow, J.A. Żdanow, "Momenty dipolowe w chemii organicznej" PWN, Warszawa 1970.
- [39] O.A. Osipow, W.I. Minkin, W.A. Kogan, *Z. Fiz. Chim.* 37 (1963) 1492.
- [40] S. Takeda, H. Chihara, T. Inabe, T. Mitani, Y. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* 189 (1992) 13.
- [41] S. Alvarez-Santos, A. González-Lafont, J.M. Lluch, *New J. Chem.* 18 (1994) 837.
- [42] G.C. Pimentel, A.L. McClellan, "The Hydrogen Bond", W.H. Freeman, San Francisco 1960, p. 289.
- [43] P.F. Barbara, P.M. Rentzepis, L.E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2786.
- [44] M. Melzig, "Spektroskopische Untersuchung der Dynamik des intramolekularen Protonentransfers mit Isomerisierung an Enoliminen", Technische Universität, München 1981.
- [45] A. Grabowska, K. Kownacki, Ł. Kaczmarek, *J. Luminescence* 60&61 (1994) 886.
- [46] A. Grabowska, A. Mordziński, K. Kownacki, E. Gilabert, C. Rullière, *Chem. Phys. Lett.* 177 (1991) 17.
- [47] A. Grabowska, J. Sepioł, C. Rullière, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 10493.
- [48] M.D. Cohen, G.M.J. Schmidt, *J. Chem. Phys.* 66 (1962) 2442; M.D. Cohen, Y. Hirshberg i G.M.J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* (1964) 2051.
- [49] D. Higelin, H. Sixl, *Chem. Phys.* 77 (1983) 391.
- [50] J.W. Lewis, C. Sandorfy, *Can. J. Chem.* 60 (1982) 1738; *ibid.* 60 (1982) 1727.
- [51] R. Nakagaki, T. Kobayashi, J. Nakamura, S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50 (1977) 1909.
- [52] T. Yuzawa, H. Takahashi, H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* 202 (1993) 221.
- [53] W. Turbeville, P.K. Dutta, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 4060.
- [54] R. Beker, C. Lenoble, A. Zein, *ibid* 91 (1987) 3509.
- [55] A. Mordziński, K. Kownacki, R. Wilbrandt, C. Rios, *J. Inf. Rec. Mats.* 21 (1994) 601; J. Stephan, C. Rios, K.H. Grellmann, A. Mordziński, *Chem. Phys. Lett.* w druku.
- [56] T. Rosenfeld, M. Ottolenghi, A.Y. Meyer, *Mol. Photochem.* 5 (1973) 39.



B 307/95

- [61] W.F. Richey, R.S. Becker, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 2092.
- [62] J. Bregman, L. Leiserowitz, K. Osaki, *J. Chem. Soc.* (1964) 2086; J. Bregman, L. Leiserowitz, G.M.J. Schmidt, *ibid Soc.* (1964) 2068.
- [63] B.B. Johnson, W.L. Peticolas, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 27 (1976) 465.
- [64] A. Mordziński, K. Kownacki, A. Leś, N.A. Oyler, L. Adamowicz, F.W. Langkilde, R. Wilbrandt, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 5212.
- [65] L.A. Peteanu, R.A. Mathies, *ibid* 96 (1992) 6910.
- [66] P.J. Reid, A.P. Shreve, R. A. Mathies, *ibid* 97 (1993) 12691.
- [67] L.M. Markham, L.C. Mayne, B.S. Hudson, M.Z. Zgierski, *ibid* 97 (1993) 10319.
- [68] A. Mordziński, K. Kownacki, H. Takahashi, R. Wilbrandt, L. Adamowicz, A. Leś, praca w przygotowaniu.
- [69] A. Takase, S. Sakagami, K. Nonaka, T. Koga, *J. Ram. Spec.* 24 (1993) 447.
- [70] A. Mordziński "Excited State Intramolecular Proton Transfer: The Structural and Dynamic Aspects", Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa 1990.
- [71] J.W. Ledbetter, Jr., *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 54.
- [72] R. Wortmann, K. Elich, S. Lebus, W. Liptay, P. Borowicz, A. Grabowska, *ibid* 96 (1992) 9724.

B.307/1995



0000000278430