

Prace Naukowe Wydziału Chemicznego  
Politechniki Wrocławskiej

4

Seria: Monografie

4

Aleksandra Lewanowicz

# Fotoaktywność układów organicznych

## Fotochromizm i fotoluminescencja

## 1,4-dihydropirydyn i zasad Schiffa

Biblioteka Główna i OINT  
Politechniki Wrocławskiej



100100168323

Wrocław 2007



Aleksandra LEWANOWICZ

Photoactivity of organic systems

Photochromism and photoluminescence of  
1,4-dihydropyridines and Schiff bases





Prace Naukowe Wydziału Chemicznego  
Politechniki Wrocławskiej

---

**4**

Seria:  
Monografie

**4**

**Aleksandra Lewanowicz**

**Fotoaktywność układów organicznych**  
**Fotochromizm i fotoluminescencja**  
**1,4-dihydropirydyn i zasad Schiffa**

---



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej · Wrocław 2007

142756

Recenzenci

Jacek P. GOC

Bolesław KOZANKIEWICZ

Opracowanie redakcyjne i korekta

Maria IZBICKA

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości, jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny, fotograficzny i inny bez zgody właściciela praw autorskich.



333992 L/1

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2007

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

<http://www.oficyna.pwr.wroc.pl>

e-mail: [oficwyd@pwr.wroc.pl](mailto:oficwyd@pwr.wroc.pl)

ISSN 1896-4532

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam nr 1054/2007.

3392

2008 | 0360 | P

## Spis treści

I. Wprowadzenie .....	7
Literatura cytowana .....	17
II. Badania własne .....	19
II.1. Fotochromizm pochodnych 1,4-dihydropirydiny .....	19
II.2. Fotoaktywność 1-metylo-2,4,4,6-tetrafenylo-1,4-dihydropirydiny .....	23
II.2.1. Struktura kryształu .....	23
II.2.2. Widmo w zakresie podczerwieni .....	25
II.2.3. Widmo rozproszenia ramanowskiego .....	30
II.2.4. Widmo absorpcji w matrycy stałej i w kryształach .....	36
II.2.5. Formy i droga reakcji. Przewidywania teoretyczne .....	40
II.2.6. Generowanie formy barwnej. Kinetyka izotermiczna .....	43
II.2.7. Optyczna detekcja termicznego wybielenia. Kinetyka nieizotermiczna .....	46
II.2.8. Elektronowy rezonans paramagnetyczny .....	51
II.2.9. Fotoluminescencja w niskich temperaturach .....	55
II.2.10. Źródło aktywności fotochromowej. Birodniki trypletowe i międzycząsteczkowa „kaskada wodorowa” .....	62
Literatura cytowana .....	65
II.3. Fotochromizm zasad Schiffa i związków pokrewnych .....	68
II.4. Fotoaktywność <i>N</i> -trifenylometylosalicylidenoiminy .....	74
II.4.1. Różnicowa kalorymetria skaningowa .....	74
II.4.2. Struktura kryształu .....	75
II.4.3. Widmo w zakresie podczerwieni .....	77
II.4.4. Widmo absorpcji – formy tautomeryczne .....	79
II.4.5. Fotoluminescencja. Wzbudzone stany singletowe; „kaskada stanów” .....	82
II.4.6. Stany trypletowe. Podwójna fosforescencja; hipoteza konformeru otwartego .....	92
II.4.7. Fotoluminescencja kryształu .....	98
II.4.8. Termochromizm i rola konformeru otwartego; fotochromizm .....	102
II.4.9. Sekwencja reakcji prowadząca ku indywiduum fotochromowemu .....	106
Literatura cytowana .....	108
III. Podsumowanie i wnioski końcowe .....	113
IV. Dodatek .....	116
A. Fotoizomeryzacja. Przegrupowanie di- $\pi$ -metanowe .....	116
Literatura cytowana .....	119
B. Fotochromizm i termochromizm. Wybrane terminy .....	120
Streszczenie w języku angielskim .....	132

# Contents

I. Introduction .....	7
Bibliography .....	17
II. Experimental and theoretical results .....	19
II.1. Photochromism of 1,4-dihydropyridines .....	19
II.2. Photoactivity of 1-methyl-2,4,4,6-tetraphenyl-1,4-dihydropyridine .....	23
II.2.1. X-ray crystal structure .....	23
II.2.2. Infrared spectra .....	25
II.2.3. Raman spectra .....	30
II.2.4. Absorption spectra in solid state .....	36
II.2.5. Proposed molecular forms and reaction path. Theoretical anticipations .....	40
II.2.6. Color form generation. Isothermal kinetics .....	43
II.2.7. Thermal bleaching process. Nonisothermal kinetics .....	46
II.2.8. Electron paramagnetic resonance .....	51
II.2.9. Photoluminescence at low temperature .....	55
II.2.10. Origin of photoactivity. Triplet biradicals and intermolecular hydrogen atom cascade .....	62
Bibliography .....	65
II.3. Photochromism of Schiff bases and related compounds .....	68
II.4. Photoactivity of <i>N</i> -triphenylmethylsalicylideneimine .....	74
II.4.1. Differential scanning calorimetry .....	74
II.4.2. X-ray crystal structure .....	75
II.4.3. Infrared spectrum .....	77
II.4.4. Absorption spectrum – a tautomeric forms .....	79
II.4.5. Photoluminescence an ambient and at low temperatures. Excited singlet states; “cascade” of states .....	82
II.4.6. Triplet state. Dual phosphorescence; open conformer hypothesis .....	92
II.4.7. Photoluminescence in solid state .....	98
II.4.8. Thermochromism – a role of the open conformer; photochromism .....	102
II.4.9. Reaction sequence towards photochromic individuals .....	106
Bibliography .....	108
III. Conclusion .....	113
IV. Appendix .....	116
A. Photoisomerisation. Mechanism of di- $\pi$ -methane rearrangement .....	116
Bibliography .....	119
B. Photochromism and thermochromism. Glossary of terms .....	120
Summary in English .....	132

*fotoaktywność, fotoluminescencja, fotochromizm,  
termochromizm, ESIPT, birodnik trypletowy,  
międzycząsteczkowy transport wodoru, zasada Schiffa,  
1,4-dihydropirydyna*

Aleksandra LEWANOWICZ\*

## **FOTOAKTYWNOŚĆ UKŁADÓW ORGANICZNYCH. FOTOCHROMIZM I FOTOLUMINESCENCJA 1,4-DIHYDROPIRYDYN I ZASAD SCHIFFA**

W monografii przedstawiono wyniki badań dotyczące fotoaktywności dwóch rodzin związków organicznych: 1,4-dihydropirydyn i zasad Schiffa. Dyskusję nad fotoaktywnością zawężono tu do fotochromizmu i fotoluminescencji przedstawicieli tych rodzin: 1-metylo-2,4,4,6-tetrafenylo-1,4-dihydropirydyny oraz *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy. Badania, wspierane przewidywaniami teoretycznymi, były prowadzone różnymi technikami (optycznymi i nieoptycznymi) i metodami pomiarowymi. Ich wyniki, mające na celu określenie mechanizmu procesu fotochromowego, prezentują kilka aspektów energetyki procesów fotofizycznych i fotochemicznych, przedstawiają struktury i właściwości cząsteczek w stanie podstawowym i w niższych wzbudzonych stanach elektronowych.

W wypadku 1,4-dihydropirydyn zanalizowano dynamikę kształtowania się indywidualów generowanych w trakcie reakcji oraz ustalono naturę niższych wzbudzonych stanów elektronowych, aktywnych w reakcjach fotochemicznych. Zaproponowano aspekt birodnikowy pierwszego etapu reakcji fotochemicznej, co – w połączeniu z międzycząsteczkowym transportem atomu wodoru („kaskada wodorowa”) – wyjaśniło mechanizm procesu fotochromowego 1-metylo-2,4,4,6-tetrafenylo-1,4-dihydropirydyny. Podstawę potwierdzającą hipotezę „kaskady wodorowej” stanowiły: analiza widm w zakresie podczerwieni, kinetyka generacji i wybielania form barwnych, sygnały EPR kryształów tego związku oraz wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej. Badania strukturalne i widmo rozproszenia ramanowskiego były pomocne w dostrzeżeniu oddziaływania typu  $\text{CH}\cdots\pi$ , określanego jako słabe, międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe. Mimo złożonej budowy i znacznych rozmiarów cząsteczki, uzyskano ustruktrowane widma fotoluminescencji w warunkach występowania efektu Szpolskiego, co umożliwiło określenie natury niższych wzbudzonych stanów elektronowych, zanalizowanie struktury wibronowej widm i scharakteryzowanie zachowań cząsteczki po wzbudzeniu w ograniczonej skali czasowej.

W zasadach Schiffa poszukiwano m.in. odpowiedzi na pytanie, czy istotnie chinoidowa struktura cząsteczki jest odpowiedzialna za przemianę termochromową, czy też – jak w wypadku anili – o właściwościach termochromowych decyduje reakcja przeniesienia protonu w stanie podsta-

---

\* Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, PL 50-370 Wrocław; e-mail: aleksandra.lewanowicz@pwr.wroc.pl

wowym, o właściwościach zaś fotochromowych – reakcja przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym. Dla luminezującej *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy, wykazującej również fotochromizm i termochromizm, zaproponowano hipotezę konformeru otwartego, ukształtowanego w stanie podstawowym, w niskich temperaturach, odpowiedzialnego za termochromizm. Pokazano, iż przemiana termochromowa jest odwracalna. Odwracalny jest także cykl generujący formę fotochromową. Zaproponowano schemat przemian związanych z generowaniem formy fotochromowej i wskazano na procesy eliminujące tę właściwość. W wieloetapowym mechanizmie przekształceń cząsteczki łączącym procesy fotofizyczne i fotochemiczne, zidentyfikowano aktywne wzbudzone stany elektronowe typu  $^1(\pi, \pi^*)$  i  $^{1,3}(n, \pi^*)$ .

## Rozdział I

# Wstęp

Fotoaktywność\* jest to wywołana światłem (promieniowaniem elektromagnetycznym) zdolność do działania (reakcji chemicznej), przy czym działanie przyjmuje formę procesu(-ów) fizycznego (fotofizycznego) i/lub chemicznego (fotochemicznego). W potocznym rozumieniu termin „światło” dotyczy przedziału 380–750 nm, stanowiącego część widzialną promieniowania elektromagnetycznego. Przez światło rozumie się zwykle, oprócz widzialnej części widma, również przylegające do niej szerokie zakresy widma elektromagnetycznego obejmujące podczerwień i nadfiolet, badane metodami optycznymi. Specjalne wymagania doświadczalne (optyka, źródła wzbudzenia) dotyczą zakresu ultrafioletu próżniowego, w którym zachodzi wiele istotnych fotochemicznie procesów, m.in. fotojonizacja, ale reakcje tego typu nie są tu omawiane.

Fotochromizm w zwykłym określeniu oznacza odwracalną zmianę koloru wywołaną światłem. Zjawisko takie nie jest niczym niezwykłym. Pierwsze doniesienia literaturowe pochodzą z drugiej połowy XIX w. i opisują takie zachowanie tetracenu [1], soli potasowej dinitroetanu [2] czy pigmentów cynkowych [3] pod wpływem światła słonecznego. Nieco później Marckwald [4], badając zachowanie benzo-1-naftyrydyny i tetrachloro-1,2-ketonaftalenonu, wprowadził do literatury chemicznej termin „fototropia”, przez analogię do opisu zachowania reakcji roślin na źródło światła. Senier i Shephard [5], badając właściwości zsyntetyzowanych zasad Schiffa, wprowadzili termin „termotropia” na określenie odwracalnej zmiany barwy w ciele stałym wywołanej temperaturą. Już wówczas zauważono, że fototropowe właściwości związków znikają po zastąpieniu *o*-hydroksyloвого podstawnika przez grupę metoksyłową, metylową czy atomem chloru. Przeczuwano, odwołując się do popularnej wówczas hipotezy Hantzsch’a i Wernera wyjaśniającej zmianę barwy roztworów, że i w wypadku ciał stałych musi następować wewnątrzcząsteczkowa znaczna reorganizacja mate-

---

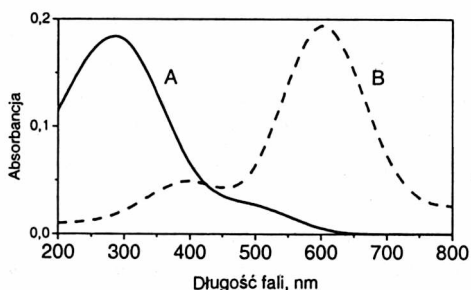
\* Według encyklopedycznego definiowania: **foto-** (*phōs*, d. *phōtós* = światło) – pierwszy człon wyrazów złożonych, pisany łącznie, wskazujący na ich związek znaczeniowy ze światłem (także z fotografią). **Aktywny** (*lat.* *activus* = czynny): działający, czynny; *chem.* zdolny do reakcji chemicznej.

riau zaburzająca agregację molekuł w kryształach. Występowanie zaś fototropii należy wiązać z obecnością dwóch stereoizomerów lub innych form izomerycznych, powstających pod wpływem promieniowania. Termin „fotochromizm”, wprowadzony w latach 50. ubiegłego wieku [6], jest powszechnie znany, spopularyzowany przez użytkowników szkieł fotochromowych stosowanych w okularach. Początkowo – przeciwsłonecznych, następnie w okularach zaopatrzonych w korekcyjne szkła optyczne, ciemniejące pod wpływem światła słonecznego i odbarwiający się w świetle rozproszonym, obecnie – także w soczewkach szkieł kontaktowych. Praktyczne użytkowanie wykazało również niespecjalistom, że właściwości fotochromowe materiału są zależne od temperatury.

Dziś fotochromizm\* jest określany jako odwracalna zmiana zabarwienia chemicznego indywiduum w stanie stałym lub w roztworze wskutek absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, związek fotochromowy zaś definiuje się jako chemiczne indywiduum wykazujące właściwości fotochromowe. Najlepiej, gdy fototransformacja następuje w układzie dwóch indywiduów, A i B, przy czym oba wykazują nie tylko różne właściwości optyczne (widma absorpcyjne), ale charakteryzują się również innymi właściwościami fizycznymi [7, 8].

Układy fotochromowe klasyfikuje się w następujące grupy:

1. Układy odwracalne („fotoodwracalne”), w których termodynamicznie stabilna forma pierwotna A, charakteryzowana przez  $\lambda_{\max,A}$  przekształca się w formę B, określoną przez  $\lambda_{\max,B}$ , przy czym maksima pasm absorpcyjnych pozostają w relacji  $\lambda_{\max,A} < \lambda_{\max,B}$  (rys. I.1).



Rys. I.1. Widma absorpcji form układu fotochromowego  
Fig. I.1. Absorption spectra of photochromic system

Dalsze rozróżnienie w obrębie tej grupy jest związane ze sposobem inicjowania reakcji powrotnej. Jeśli reakcja  $B \rightarrow A$  następuje na drodze fotochemicznej, to fotochromizm jest typu P (z jęz. ang. *photochemical*), jeśli zaś wskutek reakcji termicznej

\* Ogólnie „chromizm” to sufix oznaczający odwracalną zmianę koloru oraz odwracalną zmianę innych właściwości fizycznych. W złożeniu prefiks wskazuje na zjawisko indukujące zmianę (chromizm indukowany światłem lub promieniowaniem elektromagnetycznym to fotochromizm).



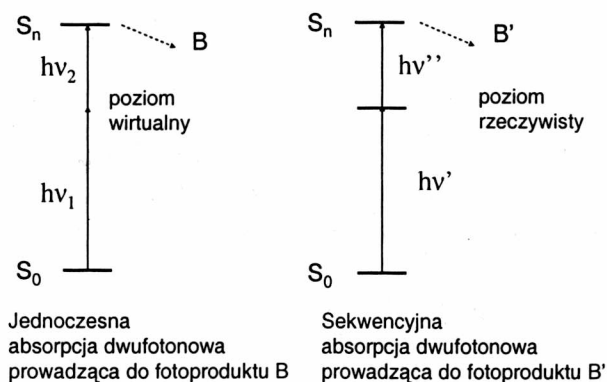
– fotochromizm typu T (z jęz. ang. *thermal*). Do tej grupy zalicza się również układy, w których proces  $B \rightarrow A$  jest wywołany zarówno reakcją termiczną, jak i fotochemiczną. Fotochromizm, zwłaszcza typu T, nie zawsze jest procesem w pełni odwracalnym. Przyczyną tego są tworzące się produkty reakcji ubocznych uniemożliwiające odtworzenie struktury pierwotnej, które prowadzą do „zmęczenia” materiału, wykluczając układ bądź znacznie ograniczając możliwości jego praktycznego zastosowania. W literaturze termin *bleached* (z jęz. ang.) oznacza odbarwienie wskutek absorpcji promieniowania z zakresu widzialnego, natomiast terminem *fade* (z jęz. ang.) określa się wybielanie termiczne.

2. Układy fotochromowe odwracalne, w których forma A absorbuje w zakresie dłuższych fal niż forma B, tzn.  $\lambda_{\max, A} > \lambda_{\max, B}$ .

3. Układy fotochromowe, w których tworzy się więcej niż jedna forma barwna. W tym wypadku trudna jest identyfikacja aktywnego indywiduum i jednoznaczne określenie sposobu „odzyskania” formy wyjściowej.

Reakcja fotochromowa, schematycznie zapisywana jako  $A \xrightleftharpoons[\lambda_2, \Delta]{\lambda_1} B$ , jest na ogół

inicjowana wskutek jednofotonowej absorpcji. Wzbudzenie może „przenosić” formę A do wzbudzonego stanu singletowego lub trypletowego,  $^1,3A^*$ , różnego pochodzenia orbitalnego. Forma B może również powstać wskutek populacji wyższych wzbudzonych stanów elektronowych, na drodze absorpcji dwufotonowej, którą schematycznie przedstawiono na rys. I.2.



Rys. I.2. Dwa schematy absorpcji dwufotonowej  
 Fig. II.2. Schemes of two-photon absorption process

Bezpośrednie generowanie formy B i związana z tym zmiana widm absorpcji lub emisji stanowi podstawę zastosowań układu w bardzo różnych dziedzinach: w optoelektronice, oftalmologii, kosmetyce. Pozostaje to w ścisłym związku ze sterowalnością światłem również innych właściwości fizycznych bądź chemicznych: współczyn-

nika załamania, przenikalności dielektrycznej, przewodnictwa elektrycznego czy przejść fazowych układu [7, 9, 10].

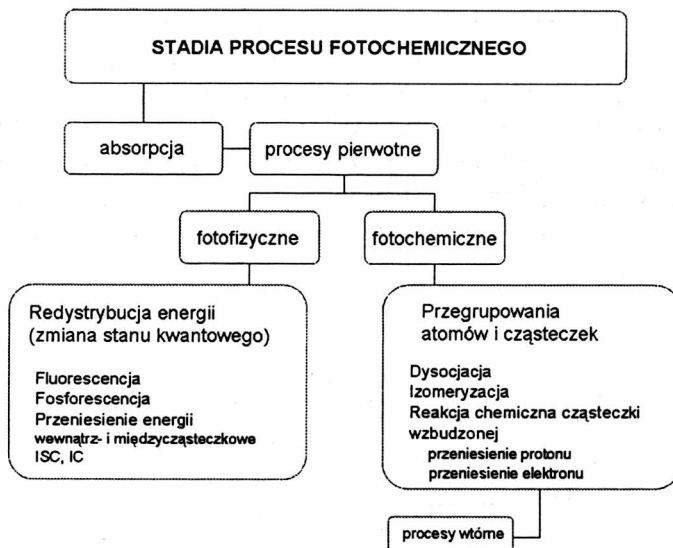
Odwracalna zmiana koloru wywołana termicznie to termochromizm. Wiele związków organicznych, nieorganicznych, organometalicznych czy supramolekularnych wykazuje tę cechę [7]. Typowymi układami termochromowymi są zasady Schiffa, anile, biantrony czy związki spiroheterocykliczne (spiropirany, spirooksazyny). Gdy termochromizm jest wynikiem asocjacji z innym medium chemicznym (jon metalu, proton) lub jest spowodowany modyfikacją środowiska przez efekty termiczne, zjawisko nazywa się termosolwatochromizmem.

W reakcjach termicznych przebiegających w normalnych temperaturach uczestniczą cząsteczki w ich podstawowych stanach elektronowych. Mają one inne właściwości fizykochemiczne niż cząsteczki w stanach wzbudzonych. Reakcje fotochemiczne są uwarunkowane wzbudzeniem przez promieniowanie tylko jednej grupy atomów; są reakcjami chemicznymi indukowanymi przez światło. Wzbudzenie jest selektywne, co oznacza, że aktywacji ulega najczęściej konkretne wiązanie lub grupa atomów. Różnica między reakcjami termicznymi i fotochemicznymi jest związana z selektywnością wzbudzenia.

Zasadniczo zarówno reakcja w stanie podstawowym, jak i wzbudzonym wymagają pokonania bariery kosztem energii cieplnej układu chemicznego. Reakcja fotochemiczna może być w istocie postrzegana jako reakcja termiczna we wzbudzonym stanie elektronowym cząsteczki. Fotochemiczne stany stacjonarne nie są stanami równowagi termodynamicznej (nie ustala się równowaga między formą pierwotną i produktami). Tylko ciągły dopływ promieniowania do układu pozwala na utrzymanie określonego stosunku stężeń reagentów, zależnego przy tym od właściwości tego promieniowania [11].

W procesie fotochemicznym można wyróżnić trzy zasadnicze stadia: absorpcję promieniowania prowadzącą do wzbudzenia elektronowego cząsteczek; procesy pierwotne, w których uczestniczą bezpośrednio cząsteczki wzbudzone; wtórne procesy termiczne, w których uczestniczą nietrwałe produkty procesów pierwotnych (rys. I.3). Procesy pierwotne mogą mieć dwojaki charakter: fotofizyczny i fotochemiczny. W pierwszym wypadku są związane ze zmianą stanów energetycznych i właściwości fizycznych cząsteczek wzbudzonych elektronowo. W drugim – obejmują chemiczne zmiany wzbudzonych elektronowo cząsteczek. Produkty przemian są często niestabilne i podlegają reakcjom wtórnym [12].

Prezentowane w monografii przykłady związków fotochromowych wykazują luminescencję, która w niskich temperaturach, w warunkach efektu Szpolskiego, wykazuje strukturę wibronową. W wypadku zasady Schiffa fluorescencja jest związana formą z przeniesieniem protonu w stanie wzbudzonym, utworzoną wskutek reakcji wywołanej światłem. Kolejnym etapem procesu fotochemicznego jest reakcja fotoizomeryzacji. Dlatego wydaje się celowe zamieszczenie kilku uwag o tych mechanizmach.

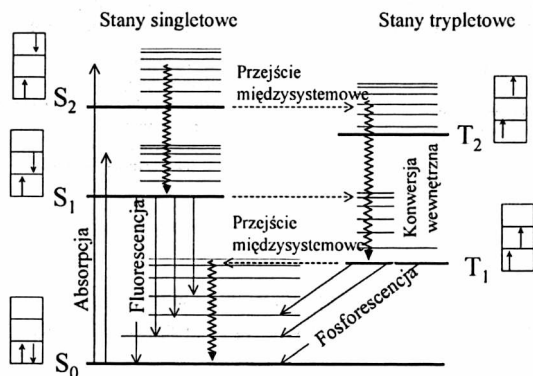


Rys. I.3. Stadia procesu fotochemicznego  
Fig. I.3. The main steps of the photochemical process

Fotoluminescencja jest promieniowaniem wysyłanym przez atomy i cząsteczki, które uległy elektronowemu wzbudzeniu dzięki absorpcji światła; towarzyszy powrotowi elektronów do stanu podstawowego. Cechuje ją nierównowagowy charakter promieniowania i skończony czas trwania, co najmniej  $10^{-10}$ – $10^{-9}$  s, przewyższający znacznie okres drgań fali świetlnej, co pozwala je odróżnić od innych rodzajów promieniowania materii. Diagram Jabłońskiego (rys. I.4) pozwala prześledzić różne drogi dezaktywacji cząsteczki po wzbudzeniu do wyższych poziomów wibronowych stanu singletowego  $S_2$ , przy jednoczesnym uwzględnieniu faktu, że bezpośrednio wzbudzenie w systemie stanów trypletowych jest formalnie wzbronione. Fotoluminescencja nie podlega prawu Kirchhoffa, nie ma charakteru promieniowania temperaturowego i jest wysyłana niezależnie od niego. Energia elektronowa wzbudzonych światłem cząsteczek jest znacznie wyższa niż odpowiada to temperaturze układu, więc układ emitujący nie znajduje się w stanie równowagi temperaturowej. Po przerwaniu wzbudzenia emisja trwa przez czas określony średnim czasem życia cząsteczek lub atomów w stanie wzbudzonym [13]. Zgodnie z regułą Kasy, luminescencja cząsteczek wieloatomowych pochodzi (prawie) zawsze z najniższego wzbudzonego stanu elektronowego o danej multipletowości (rys. I.4). Pozostaje to w ścisłym związku z dużymi wartościami (rzędu  $10^{-12}$  s $^{-1}$ ) stałych szybkości bezpromienistej dezaktywacji z wyższych stanów w porównaniu ze stałymi szybkości przejść promienistych (rzędu  $10^9$  s $^{-1}$ ).

Odkryty w 1952 roku przez Szpolskiego i wsp. efekt, pozwalający na uzyskiwanie w niskich temperaturach widm elektronowych o dużej rozdzielczości, stał się narzę-

dziem badania właściwości luminescencyjnych dużych cząsteczek organicznych [14]. Precyzyjne określenie energii stanów wzbudzonych, ich natury i drgań aktywnych w widmach, ale także wizualizacja wewnątrzcząsteczkowych sprzężeń wibronowych, identyfikacja reakcji fotochemicznych w stanie stałym i w roztworze, oddziaływania elektron–fonon, agregacji molekularnej czy procesów przenoszenia energii, to tylko kilka możliwości tej metody [15, 16, 17]. Początkowo z wymienionych wykorzystano w badaniach, luminezujących układów fotochromowych, których wyniki są przedstawione w rozdziale II.



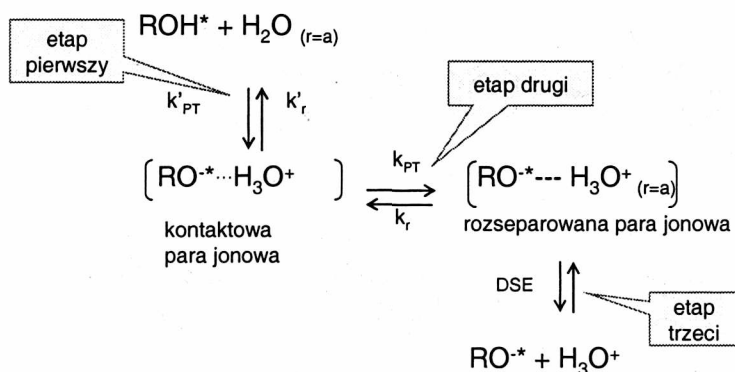
Rys. I.4. Diagram Jabłońskiego ilustrujący przejścia promienne ( $\rightarrow$ ) i bezpromienne (strzałka falista) oraz przejścia międzysystemowe ( $\dashrightarrow$ ) dla cząsteczki w podstawowym stanie singletowym. Linie poziome przedstawiają poziomy wibronowe. Dla procesów jednocząsteczkowych stałe szybkości, wyrażone w  $s^{-1}$ , wynoszą:  $10^{15}$  – absorpcja  $S_1 \leftarrow S_0$ ;  $S_2 \leftarrow S_0$ ;  $10^{12}$  – konwersja wewnętrzna i relaksacja oscylacyjna w systemie stanów singletowych oraz w systemie stanów trypletowych;  $10^9$ – $10^6$  – fluorescencja;  $10^7$  – przejście międzysystemowe ( $S_1$ – $T_2$ ,  $T_1$ );  $10^3$ – $10^{-2}$  – fosforescencja;  $10^4$ – $10^{-2}$  – przejście międzysystemowe i relaksacja oscylacyjna  $T_1$ – $S_0$

Fig. I.4. Jabłoński diagram. Radiative and radiationless transitions as well as intersystem crossings are marked with straight, wavy and dash arrows, respectively. Electronic levels as well as vibronic levels are marked with horizontal bold lines. For monomolecular processes the values of the rate constant (in  $s^{-1}$ ) are equal to:  $10^{15}$  – in the case of  $S_1 \leftarrow S_0$  and  $S_2 \leftarrow S_0$  absorption;  $10^{12}$  – internal conversion and vibronic relaxation in the frame of the singlet states and in the frame of the triplet state;  $10^9$ – $10^6$  – fluorescence;  $10^7$  – intersystem crossing  $S_1$ – $T_2$ ,  $T_1$ ;  $10^3$ – $10^{-2}$  – phosphorescence and  $10^4$ – $10^{-2}$  – intersystem crossing and vibronic relaxation  $T_1$ – $S_0$

Właściwości luminescencyjne molekuł zawierających w obrębie cząsteczki ugrupowania protonodonorowe i/lub akceptorowe są łatwo modyfikowane przez warunki zewnętrzne. Wzbudzenie elektronowe układu  $X-H \cdots Y$ , trwałego w stanie podstawowym, będzie określone przez charakter hiperpowierzchni energii potencjalnej układu w obu stanach. Ogólny podział układów na podstawie kryteriów widmowych pozwala wyróżnić trzy zasadnicze typy krzywych energii, przedstawionych jako funkcja położenia protonu w mostku wodorowym: od symetrycznej z podwójnym minimum do znacząco asymetrycznej, odpowiadającej jednej, stabilnej konfiguracji [18, 19]. Jeśli

centra donorowe i akceptorowe protonu należą do różnych molekuł, to reakcja przeniesienia protonu jest związana z tworzeniem się dimerów (lub heterodimerów) albo solwatów. Jeśli zaś centra, między którymi następuje przemieszczenie protonu są znacznie odległe, w reakcji uczestniczą cząsteczki rozpuszczalnika. Reakcja ma charakter międzycząsteczkowy: dwucząsteczkowy lub pseudojednocząsteczkowy [20]. W zmodyfikowanym modelu międzycząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym uwzględnia się trzy etapy (rys. I.5). Po wzbudzeniu – dysocjacja i utworzenie kontaktowej pary jonowej, następnie – jej rozdzielenie oraz kontrolowana przez dyfuzję odwracalna rekombinacja protonu ze wzbudzoną zasadą [21, 22].

Elementarne etapy związane ze zmianą kwasowości we wzbudzonym pierścieniowym układzie, wywołaną przeniesieniem protonu, następują w różnych skalach czasowych. Bezpośrednio po wzbudzeniu, w skali attosekundowej następuje redystrybucja ładunku. Przepływ ładunku do pierścienia indukujący przekształcenie układu trwa w skali femtosekundowej, prowadzi do wzmocnienia wiązania wodorowego z rozpuszczalnikiem i przygotowania struktury do przeniesienia protonu. Ostateczny proces przeniesienia protonu zachodzi w czasie pikosekund [23].

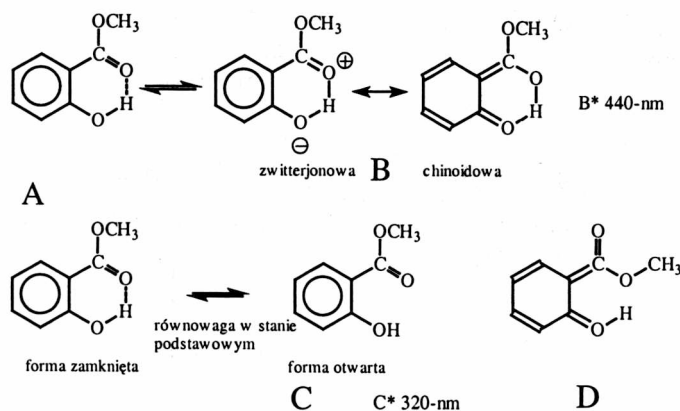


Rys. I.5. Schematyczne przedstawienie „trzech kroków” procesu międzycząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym:  $k_{PT}$  – stała szybkości reakcji przeniesienia protonu,  $k_r$  – stała szybkości procesu powrotnego, DSE – proces kontrolowany dyfuzją, opis etapu za pomocą równania Debye’a-Smoluchowskiego [11]

Fig. I.5. Three steps of the excited state intermolecular proton transfer:  $k_{PT}$  – rate constant of the proton transfer reaction,  $k_r$  – rate constant of the proton-back reaction, DSE – diffusion-controlled process according to the Debye-Smoluchowski’s equation [11]

W wielu układach fotochromowych reakcja przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym jest etapem „przygotowującym” cząsteczkę do procesu fotoizomeryzacji. Jest to reakcja fotochemiczna adiabaticzna, jedna z najszybszych reakcji elementarnych, charakteryzowana stałą szybkości rzędu  $10^{11} \text{ s}^{-1}$  [24]. Weller po raz pierwszy zaobserwował i wyjaśnił zjawisko przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym, analizując właściwości emisyjne cząsteczki metylosalicylanu [25]. Zidentyfikowaną podwójną

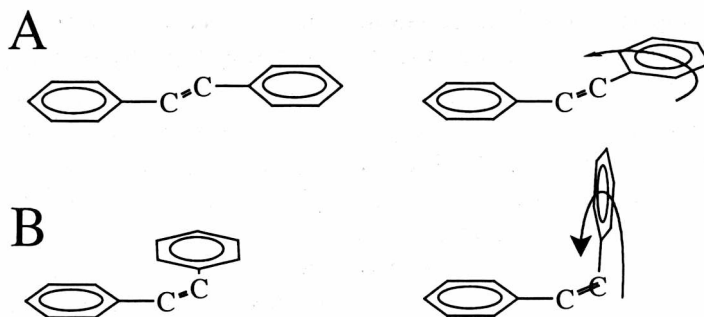
fluorescencję zinterpretował jako związaną z formą pierwotną (emisja krótkofalowa) i z formą z przeniesieniem protonu (emisja długofalowa). Formy aktywnie uczestniczące w procesie przedstawiono na rys. I.6. W stanie podstawowym istnieją trzy konformery: forma zamknięta A z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym oraz C i D jako formy otwarte; w środowisku polarnym, w równowadze są formy A i C. Forma otwarta jest stabilizowana przez międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe z rozpuszczalnikiem. Po wzbudzeniu cząsteczki, zidentyfikowane dwie emisje z maksimum przy 320 nm i 440 nm są związane z formą wzbudzoną otwartą C\* oraz formą z przeniesieniem protonu B\*. Przesunięcie Stokesa (rzędu  $10\,000\text{ cm}^{-1}$ ) wskazuje, że emisja długofalowa pochodzi od cząsteczki, która doznała znacznego przegrupowania wskutek wzbudzenia (forma z przeniesionym protonem). W wypadku formy zamkniętej faworyzowana jest relacja  $A^* \rightarrow B^*$ . Natomiast w wypadku formy otwartej C\*, proton grupy OH jest akceptowany przez rozpuszczalnik polarny protyczny, dając fenolan w stanie wzbudzonym. W środowisku aprotycznym, po wzbudzeniu, tworzy się forma D\*, której emisja ma maksimum przy 410 nm. Forma zwitterjonowa i obojętna, chinoidowa zyskują ważność w zależności od polarności środowiska.



Rys. I.6. Formy cząsteczki metylosalicylanu aktywnie uczestniczące w procesie przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym

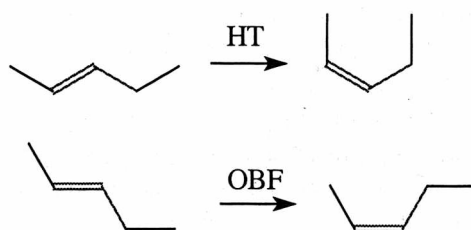
Fig. I.6. The methyl salicylate molecular forms active in the excited state proton transfer process

W wyniku reakcji fotoizomeryzacji, stanowiącej jeden z końcowych etapów procesu fotochromowego, tworzy się barwny fotoprodukt. Mechanizmy, według których może przebiegać reakcja izomeryzacji, są różne, znaczny zaś wpływ na ich przebieg mają warunki zewnętrzne: światło, środowisko i temperatura [26]. Proponowane mechanizmy izomeryzacji związane z inwersją czy rotacją fragmentów cząsteczki (rys. I.7) wymagają znacznych reakcyjnych objętości [27]. Jest to wymóg szczególnie trudny do zrealizowania w wypadku kryształów, sztywnych matryc, czy ograniczonej objętości dostępnej w układach biologicznych.



Rys. I.7. Dwa mechanizmy izomeryzacji: A – inwersja, B – rotacja  
 Fig. I.7. Two isomerization mechanisms: A – inversion, B – rotation

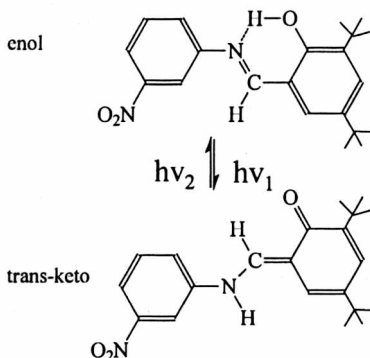
Geometryczną izomeryzację indukowaną światłem obserwował po raz pierwszy Perkin [28]. Różne koncepcje geometrycznej fotoizomeryzacji są związane z mechanizmami określanymi jako chemia widzenia. Mają na celu wyjaśnienie przebiegu reakcji fotochemicznych z udziałem dużych układów biologicznych, zawierających łańcuchy pojedynczo i podwójnie związanych jednostek C–H. Wobec problemów interpretacyjnych związanych z mechanizmem określanym jako „przeskok jednowiązaniowy” (*one-bond-flip*, OBF, rys. I.8) [27, 30], w 1978 roku Warshel zaproponował „mechanizm rowerowy” (*bicycle-pedal motion*, B-PM), szybki proces łączący jednocześnie rotację dwóch naprzemiennych wiązań pojedynczych, zapewniający zachowanie objętości chromoforu podczas przegrupowania w stanie wzbudzonym [31], a w 1985 roku Liu i Asato – mechanizm nazywany popularnie *Hula-Twist* (HT) [32]. Mechanizm HT jest bliski, choć nie tożsamy, inwersji obserwowanej w układach zawierających podwójne wiązanie C=N lub N=N.



Rys. I.8. Mechanizm Hula-Twist (HT) i przeskok jednowiązaniowy (OBF)  
 Fig. I.8. Hula-Twist (HT) and One-Bond-Flip (OBF) mechanisms of molecular transformations

Pomysł „jazdy rowerowej”, odniesiony do układów biologicznych jednak się nie sprawdził, natomiast ideę Warshela wykorzystano z powodzeniem w interpretacji fototautomeryzacji zachodzącej w cząsteczkach związków fotochromowych. Doświadczalne potwierdzenie przydatności reakcji przegrupowania według schematu

B-PM wykazano na przykładzie molekularnej fototransformacji *N*-3,5-di-*tert*-butylosalicylideno-3-nitroaniliny do barwnej formy *trans*-ketonowej (rys. I. 9).



Rys. I.9. Fototransformacja *N*-3,5-di-*tert*-butylosalicylideno-3-nitroaniliny; mechanizm B-PM  
 Fig. I.9. Phototransformation of *N*-3,5-di-*tert*-butylosalicylidene-3-nitroaniline according to the B-MP mechanism

Zgodnie z wynikami badań rentgenograficznych, zmiany wywołane odwracalną reakcją fotochromową rzeczywiście następują w ograniczonej strukturalnie objętości kryształu. Fotoizomeryzacja enol–*trans*-keto jest możliwa dzięki ruchom pierścieni benzenowych, analogicznych do ruchów symulujących jazdę rowerową, wykonywanych w kryształach przez cząsteczki azobenzenów [33].

Zasadniczo wiele pierwotnych reakcji fotochemicznych zachodzi z udziałem najniższego wzbudzonego stanu singletowego  $S_1$  lub trypletowego  $T_1$  i to wówczas, gdy zostanie osiągnięte równowagowe obsadzenie poziomów oscylacyjnych tych stanów. Dzięki temu szybkość i mechanizm reakcji nie zależą od długości fali światła wzbudzającego i od temperatury. Stale ten sam poziom energetyczny osiągany dzięki relaksacji oscylacyjnej uniezależnia przebieg reakcji od długości fali promieniowania wzbudzającego. Niezależność od temperatury jest wynikiem osiągnięcia przez cząsteczkę dostatecznej energii aktywacyjnej na innej drodze niż termiczna. Istnieją również reakcje pierwotne zależne i od temperatury, i od energii wzbudzenia, ale każda z nich musi zachodzić tak szybko, by przewyższyć szybkość procesu relaksacji oscylacyjnej lub konwersji wewnętrznej. Są to reakcje jednocząsteczkowe, m.in. dysocjacji i izomeryzacji, o stałych szybkości rzędu  $10^{11}$ – $10^{15}$  s<sup>-1</sup>. W wypadku reakcji wtórnych, ich przebieg zależny od temperatury jest opisywany równaniem Arrheniusa. Z równania wynika niezależność stałej szybkości od temperatury dla reakcji o zerowej energii aktywacji, m.in. w wypadku rekombinacji rodników powstających w pierwotnej reakcji fotochemicznej [34].

Nie ma „złotego środka” pozwalającego na rozstrzygnięcia kinetyczne przebiegu złożonych reakcji procesów fotochromowych. W wielu wypadkach jest to procedura wymagająca znacznej chemicznej intuicji i informacji pochodzącej z doświadczeń



prowadzonych różnymi technikami wspartymi modelowaniem zaawansowanymi technikami obliczeniowymi. Obiecujące propozycje procedur wraz z komentarzem można znaleźć w [7].

## Literatura cytowana

- [1] Fritsche M., Compt. Rend., (1867)1035.
- [2] Ter Meer E., Ann. Chem., 181(1876)1.
- [3] Phipson T.L., Chem. News, 43(1881)283.
- [4] Markwald W., Z. Physik. Chem., 30 (1899) 140.
- [5] Senier A., Shephard F.G., J. Chem. Soc., 45(1909)441-445; *ibid.* 1943.
- [6] Hirshberg Y., Compt. Rend., 231(1950)903.
- [6] Brown G.H. (red.), *Photochromism*, Wiley-Interscience 1971; Dürr H., and Bouas-Laurent H. (red.), *Photochromism. Molecules and Systems*, Elsevier 1990; Crano J.C., Gugliemetti J.R. (red.), *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, New York, Plenum Press 1999; Bouas-Laurent H., Dürr H., Pure Appl. Chem., 73(2001)639.
- [8] Proceedings of the 1st International Symposium on Organic Photochromism, R. Gugliemetti, A. Samat (red.), Mol. Cryst. Liq. Cryst., 246 (1994), numer specjalny.
- [9] Ramo F.M., Tomasulo M., J. Phys. Chem., 109(2005)7343.
- [10] Ayad M.I., Mashaly A., Ayad M.M., Thermochimica Acta, 184(1991)173.
- [11] Calvert J.G., Pitts J.N., *Photochemistry*, Wiley, New York 1966; P. Suppan, *Chemia i światło*, PWN, Warszawa, 1997.
- [12] Turro N.J., *Molecular Photochemistry*, (ros., red. R.F. Vasilieva), MIR, Moskwa 1967.
- [13] Hendrich W., Ruziewicz Z., *Fotochemia*, w: *Chemia fizyczna*, praca zbiorowa pod red. A. Bieańskiego, K. Gumińskiego, B. Kamińskiego, K. Pigionia, L. Sobczyk, wydanie IV zmienione, PWN, Warszawa 1980.
- [14] Szpolskij E.W., Ilina A.A., Klimowa L.A., Dokl. AN SSR, 87(1952)935; Szpolskij E.W., Usp. Fiz. Nauk, 71(1960)216; *ibid.*, 77(1962)321; *ibid.*, 80(1963)255.
- [15] S. Leach, Plenary Lectures on 2nd International Symposium on Organic Solid-state Chemistry, Rehovot, Israel 1970, M.D. Cohen (red.), London, Butterworths 1971.
- [16] Nakhimovsky L.A., Lamotte M., J. Jousot-Dubien, *Handbook of low-temperature electronic spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons*, Elsevier 1989.
- [17] Matsushita M., Bloess A., Durand Y., Butler J., Schmidt J., Groenen E.J.J., J. Chem. Phys., 117 (2002)3383.
- [18] Sobczyk L., Mol. Phys. Report, 14(1996)19; I. Majerz, Z. Malarski, L. Sobczyk, Chem. Phys. Lett., 274(1997)361; Jerzykiewicz L.B., Malarski Z., Sobczyk L., Lis T., Grech E., J. Mol. Struct., 440 (1998)175.
- [19] Pimentel G.C., JACS,77(1955)3323; Pimentel G.C., A.L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, red. W.H. Freeman & Co., London 1960.
- [20] Sobczyk L., *Oddziaływania międzycząsteczkowe*, w: *Chemia fizyczna*, praca zbiorowa pod red. A. Bieańskiego, K. Gumińskiego, B. Kamińskiego, K. Pigionia, L. Sobczyk, wydanie IV zmienione, PWN, Warszawa 1980.
- [21] Hynes J.T., Tran-Hi T.-H., Granucci G., J. Photochem. Photobiol., A, Chemistry 154(2002)3.
- [22] Leiderman P., Genosar L., Huppert D., J. Phys. Chem., A, 109(2005)5965.

- [23] Agmon N., J. Phys. Chem., A, 109(2005)13.
- [24] Shizuka H., Acc. Chem. Res., 18(1985)141.
- [25] Weller A., Z. Elektrochem., 60(1956)1144.
- [26] Simons J.P., *Fotochemia i spektroskopia*, PWN, Warszawa 1976.
- [27] Klessinger M., Michl J., *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH Publishers Inc., New York 1995.
- [28] Perkin W.H., J. Chem. Soc., 39(1881)409.
- [29] Saltiel J., Sears D.F., Jr., Ko D.-H., Pake K.-M., w: *Handbook of Photochemistry and Photobiology*, W.M. Hoorspool, P.-S. Song (red.), CRC Boca Raton FL, 1995; J. Saltiel, J. D'Agostino, E.D. Megarity, L. Mets, K.R. Neuberger, M. Wrighton, O.C. Zfiriu, Org. Photochem., 3(1973)1.
- [30] Bush G.D., Applebury M.L., Lamola A.A., Renzepis P., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 69(1972) 2802.
- [31] Warshel A., Nature, 260(1976)679.
- [32] Liu R.S.H., Asato A.E., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 82(1985)259; R.S.H. Liu, G. Hammond, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 97(2000)11153.
- [33] Harada J., Uekusa H., Ohashi Y., J. Am. Chem. Soc., 121(1999)5809; J. Harada, K. Ogawa, S. Tomoda, Acta Cryst. B, 53(1977)662.
- [34] Pigoń K., Ruziewicz Z., *Chemia fizyczna*, t. II, *Fizykochemia molekularna*, wydanie V zmienione i poprawione, pod red. L. Komorowskiego i J. Lipińskiego, PWN, 2005.

## Rozdział II

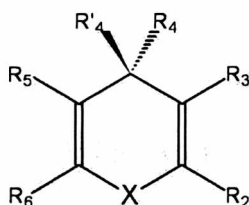
# Badania własne

### II.1. Fotochromizm pochodnych 1,4-dihydropirydyny

Dihydropirydyny, pirany i tiopirany należą do związków fotoaktywnych, które – potencjalnie – można zastosować w urządzeniach wykorzystujących procesy molekularne sterowane za pomocą światła i/lub temperatury. Sprzyja temu m.in. łatwość, z jaką związki zmieniają barwę pod wpływem warunków zewnętrznych [1]. Dihydropirydyny w reakcjach z udziałem eterów koronowych są stosowane w procesach transportu wodoru (protonu), stanowiąc centrum aktywne w reakcjach przeniesienia wodoru wewnątrz kompleksów syntetycznych typu receptor–substrat [2]. Pochodne *N*-alkilo-1,4-dihydropirydyny stanowią podręcznikowe przykłady odwracalnych układów oksydacyjno-redukcyjnych o uniwersalnym znaczeniu w przyrodzie [3]. Wzrastające zainteresowanie materiałami magnetycznymi, w których istotny element stanowią wielorodnikowe organiczne fragmenty, otwiera nowe pole zastosowań również dla dihydropirydyn przez użycie ich jako elementów budulcowych wysoko spinowych cząsteczek o wyjątkowych właściwościach magnetycznych [4]. Fotochemiczna aktywność związków heterocyklicznych o ogólnej formule przedstawionej na rys. II.1 była przedmiotem zainteresowania zwłaszcza w latach 1980–1995 [5–22]. Wiele układów należących do tej grupy związków zsyntetyzowano, ale nie badano kompleksowo.

Stwierdzono, że typowe, fotoaktywne układy z grupy 1,4-dihydropirydyn charakteryzują się długofalowym pasmem absorpcji około 300 nm. Naświetlanie formy pierwotnej promieniowaniem ultrafioletowym prowadzi do wytworzenia barwnego indywiduum charakteryzowanego pasmem absorpcji w zakresie widzialnym. Efekt obserwowano i w roztworach, i w fazie stałej. Zmiana zabarwienia kryształów następuje łatwo również pod wpływem promieniowania słonecznego. Odbarwianie nastę-

puje bądź spontanicznie, w ciemności – w kryształach jest procesem długotrwałym, bądź na drodze termicznej.



Rys. II.1.1. Wzór chemiczny 1,4-dihydropirydyn i związków pokrewnych:

X=O, S, N, NH, NCH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = aryl; R<sub>3</sub> = H, CH<sub>3</sub>; R<sub>4</sub> = aryl, CH<sub>3</sub>; R<sub>5</sub> = H, R<sub>6</sub> = aryl

Fig. II.1.1. Chemical formula of the family of 1,4-dihydropyridines and closely related compounds:

X=O, S, N, NH, NCH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = aryl; R<sub>3</sub> = H, CH<sub>3</sub>; R<sub>4</sub> = aryl, CH<sub>3</sub>; R<sub>5</sub> = H, R<sub>6</sub> = aryl

Zgodnie z ogólnymi regułami, wywołane światłem przegrupowania następują wskutek mechanizmu wymagającego drastycznych zmian konformacyjnych i konfiguracyjnych wzdłuż drogi reakcji chemicznej. Dla danej grupy atomów tworzących cząsteczkę i molekularnych ruchów o charakterze niespecyficznym istnieją fizyczne przeszkody, które ograniczają bądź hamują swobodę przekształcania się. Prowadzi to do zróżnicowanych dróg reakcji fotochemicznych. Ograniczenia mają charakter przeszkód natury wewnętrznej, gdy przeszkody ograniczające ruchy molekularne są elementem architektury układu samego w sobie, lub zewnętrznej, gdy pochodzą od środowiska, w którym znajduje się badany układ (sztywna matryca, faza krystaliczna). Matryca, wprowadzając uporządkowanie układu wskutek istnienia oddziaływań z badaną cząsteczką (oddziaływania elektrostatyczne, siły van der Waalsa, wiązanie wodorowe), powoduje jednocześnie ograniczenie lub zahamowanie swobody ruchów molekularnych zarówno przed, jak i w trakcie reakcji, wpływając na drogę reakcji. Wśród „matryc”, dzięki strukturalnej analizie rentgenowskiej, najlepiej zdefiniowany jest stan krystaliczny, choć wprowadza największe ograniczenia ruchów rotacyjnych i translacyjnych. Możliwość alternatywnych dróg reakcji w wypadku różnie podstawionych cząsteczek lub badanych w różnych warunkach powoduje, że molekularny mechanizm procesu fotochromowego jest dodatkowo złożony.

W podstawionych 1,4-dihydropirydynach i związkach pokrewnych, mechanizm rządzący procesami inicjowanymi światłem i ustalenie reguł umożliwiających manipulowanie ich biegiem są nadal dyskutowane. Związki tej grupy nie ulegają „prostej” reakcji fotochromowej A→B→A, zasadnicze pytania zaś dotyczą natury barwnych indywiduów i dróg reakcji prowadzących do ich powstania.

Reakcja odwracalnego fotozabarwiania i kinetyka fotoizomeryzacji 4H-tiopiranów dała możliwość śledzenia za pomocą techniki NMR tworzenia się termodynamicznie stabilniejszych 2H-izomerów. Postulowano wewnątrzcząsteczkowe przemieszczenie pierścienia fenylowego oraz tworzenie się tiabicykloheksenu jako formy pośredniej

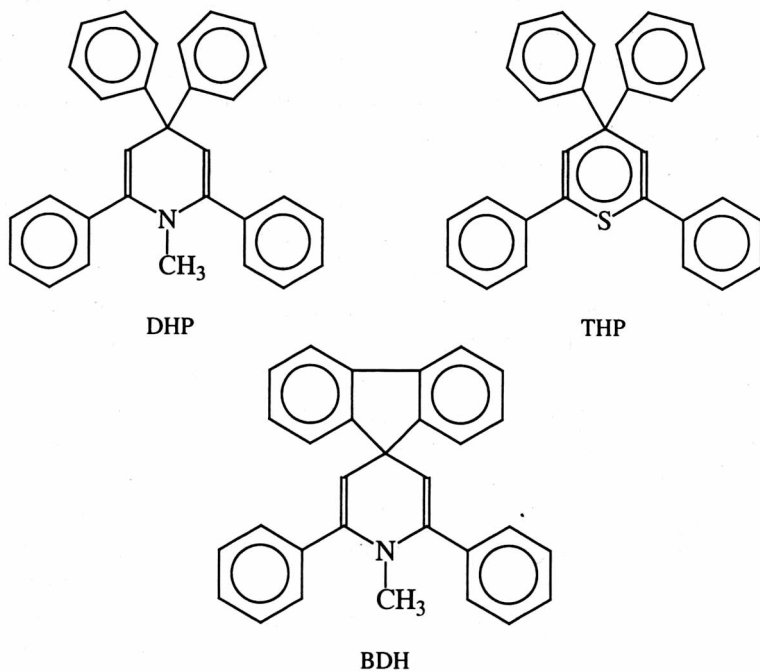
w zachodzącej reakcji fotochemicznej [21, 22]. Proponowano również, oprócz migracji pierścienia, odwracalną reakcję tworzenia mostka łączącego pozycje 3 i 5 w pierścieniu centralnym cząsteczki [12–20]. W dalszej sekwencji procesów elementarnych, również w obrębie pierścienia centralnego, rozważano tworzenie się mostka łączącego pozycje 2 i 4 [10, 12, 16, 17], przemieszczenie się wodoru [21, 22], przegrupowanie molekuly prowadzące do struktur o charakterze cyklopropanowym, birodnikowym, zwłaszcza w pierwszym etapie po wzbudzeniu materiału [5–10, 22], czy nawet destrukcję pierścienia centralnego [23]. Wykazano odmienność zachowań roztworów w temperaturze pokojowej i w 77 K. Wskazano, że w roztworze proces odbarwiania nie koresponduje z formą wyjściową, bezbarwną. Choć struktura formy barwnej pozostawała sprawą otwartą, to wydawało się pewne, że za barwę roztworu czy kryształu jest odpowiedzialne więcej niż jedno centrum reakcyjne. Proponowano różne drogi reakcji, czyniono sugestie odnośnie do tworzących się form pośrednich. Ze względu na czułość związków na obecność tlenu badania, szczególnie w roztworach, prowadzono w atmosferze azotu [10, 12, 19, 22].

Rentgenowska analiza strukturalna wydawała się najprostszym sposobem identyfikacji formy barwnej wytworzonej wskutek naświetlania. Wyniki nie dały odpowiedzi ani w wypadku 1-metylo-2,4,4,6-tetrafenylo-1,4-dihydropirydyny (zwanej dalej DHP), ani innych pochodnych z tej grupy związków; dane strukturalne próbki pierwotnej (niepoddanej naświetlaniu) i barwnej nie różniły się [7, 11]. Nie było jasnych rozstrzygnięć dotyczących tworzenia się sugerowanej formy rodnikowej. Nie uzyskano sygnału EPR, więc nie wiązano formy barwnej bezpośrednio z indywiduum paramagnetycznym [6, 22]. Nie badano właściwości luminescencyjnych 1,4-dihydropirydyn, wspominając tylko o prawdopodobnej fluorescencji pokrewnych 4H-tiopiranów w roztworze [22]. Widma w zakresie podczerwieni i badania techniką NMR tej grupy związków również nie dały spodziewanych wyników. Przyczyna tkwiła – jak sądzono – we względnie małym stężeniu powstającej formy barwnej. Identyfikację produktów reakcji fotochemicznej prowadzono głównie metodą chromatograficzną. Analiza wieloskładnikowych mieszanin powstających wskutek fotolizy umożliwiła, co najwyżej, identyfikację jednego składnika. Mimo tych trudności sygnały NMR rejestrowane we wczesnym stadium naświetlania DHP świadczyły o tworzeniu się fragmentu cyklopropylowego. Potwierdzono migrację pierścienia fenylowego i utworzenie się mostka łączącego pozycje 4 i 2 w pierścieniu centralnym, identyfikując obecność 2-azabicyklo[3.1.0]-3-heksenu [8].

Za pomocą techniki NMR badano zachowanie się grup bocznych, ich orientację i dynamikę również na przykładzie DHP i 4,4-(bisfenylo-2,2'-diylo)-2,6-difenyl-1-metylo-1,4-dihydropirydyny (BDH, por. rys. II.1.2). Stwierdzono, że DHP istnieje w postaci jednej stabilnej formy. Natomiast cząsteczka BDH, usztywniona przez obecność wiązania chemicznego łączącego pierścienie fenylowe przyłączone w pozycji 4, ma dwie stabilne formy, których energie w stanie podstawowym różnią się o 2,42 kJ/mol. Analizując widma  $^{13}\text{C}$  i  $^1\text{H}$  NMR, znaleziono przesłanki świadczące o niskiej barierze energetycznej zmian konformacyjnych w DHP,

w porównaniu z BDH, lecz ze względów doświadczalnych nie można było określić wysokości bariery [26].

Zasadniczą część prac dotyczących właściwości podstawionych tetrafenyl-1,4-dihydropirydyn stanowiły badania kinetyki reakcji zabarwienia i wybielania [12, 16, 17, 18, 24]. Stwierdzono, że proces wybielania zależy istotnie od warunków prowadzonych doświadczeń. W rozcieńczonych roztworach, w temperaturze pokojowej, stała szybkości przewyższa o kilka rzędów wielkości wartość wyznaczoną w próbce polikrystalicznej [12, 18]. Co więcej, kinetyka procesu w roztworze jest reakcją pierwszego rzędu, podczas gdy taki sam proces w ciele stałym charakteryzuje rozkład stałych szybkości [12, 25].



Rys. II.1.2. Wzory cząsteczek: 1-metylo-2,4,4,6-tetrafenyl-1,4-dihydropirydyna (DHP), 2,4,4,6-tetrafenyl-4H-tiopyran (THP) i 4,4-(bisfenyl-2,2'-diyl)-2,6-difenyl-1-metylo-1,4-dihydropirydyna (BDH)

Fig. II.1.2. Chemical formulas of 1-methyl-2,4,4,6-tetraphenyl-1,4-dihydropyridine (DHP), 2,4,4,6-tetraphenyl-4H-tiopyran (THP) and 4,4-(bisphenyl-2,2'-diyl)-2,6-diphenyl-1-methyl-1,4-dihydropyridine (BDH)

Zróznicowanie efektywnych wartości stałych szybkości reakcji stworzyło interesujące możliwości łączenia odpowiednich technik pomiarowych. W badaniach kinetycznych, nieizotermicznych, prowadzonych za pomocą różnicowej kalymetrii skaningowej, zastosowano technikę wygrzewania częściowego [24]. Dzięki temu

zidentyfikowano obecność dwóch reakcji istotnych w procesie wybielania krystalicznych próbek związków tej grupy i określono ich energie aktywacji [26]. Nadal nie było dowodów tworzenia się form rodnikowych, potwierdzenia typu przegrupowań aktywnych po wzbudzeniu oraz informacji o reaktywnych stanach elektronowych.

W monografii są prezentowane etapy badań prowadzących do sformułowania molekularnego obrazu przemiany fotochromowej układu modelowego, DHP, przebadanego kompleksowo, wraz z odwołaniami do charakterystyk innych przedstawicieli tej rodziny\*, m.in. (THP) czy (BDH), których wzory są przedstawione na rys. II.1.2.

Wielość powstających form pośrednich, ich niestabilność, mała wydajność oraz zróżnicowane drogi reakcji łatwo modyfikowalne przez środowisko i temperaturę wymagały teoretycznej analizy przebiegu procesów. Umożliwiło to eliminację etapów niekorzystnych energetycznie. Wsparcie dla przeprowadzonych doświadczeń stanowiła teoretyczna analiza procesów kinetycznych i diagramy energetyczne monorodnika oraz wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych struktury elektronowej i energii stanów elektronowych różnych form DHP.

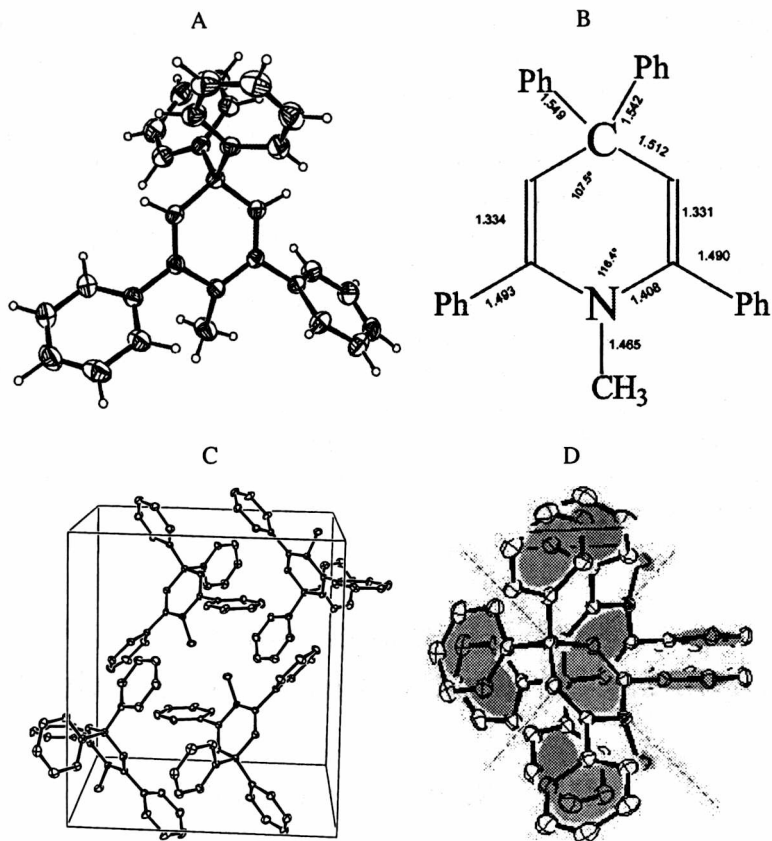
## **II.2. Fotoaktywność 1-metylo-2,4,4,6-tetrafenylo-1,4-dihdropirydyny**

### **II.2.1. Struktura kryształu**

Bezbarwne kryształy DHP, poddane długotrwałemu naświetlaniu promieniowaniem UV, uzyskują ciemnofioletowe zabarwienie, utrzymujące się przez wiele dni (w matrycy KBr nawet przez wiele miesięcy). Metodami analizy rentgenowskiej poszukiwano różnic strukturalnych między próbką pierwotną i barwną. Zgodnie z danymi [11] nieznacznie, acz zauważalnie różnią się długości wiązań międzypierścieniowych C–C w cząsteczce DHP. Dotyczy to przyłączeń pierścieni w pozycjach 2 i 6. Pewną nierównocенność wykazują wiązania C=C układu chinoidowego w pierścieniu centralnym. Mogłoby to sugerować, nieudowodnione dostatecznie w literaturze na przykładach innych cząsteczek, ewentualne zmiany strukturalne w obrębie pierścienia centralnego, związane z utworzeniem formy rodnikowej. Z tego między innymi powodu przeprowadzono ponownie badania strukturalne kryształów DHP: formy pierwotnej i poddanych długotrwałemu naświetlaniu.

---

\* Próbki do badań zsyntetyzowane przez prof. J. Kuthana i dr. S. Böhma (Wyższa Szkoła Chemiczno-Technologiczna, Praga, Czechy) otrzymałam dzięki uprzejmości prof. S. Nešpúrka (Instytut Chemii Makromolekularnej Czeskiej Akademii Nauk).



Rys. II.2.1.1. Struktura cząsteczki  $C_{30}H_{25}N$ , DHP: A – wizualizacja za pomocą programu ORTEPIII, elipsoidy przesunięć termicznych są przedstawione z 20% prawdopodobieństwem. Dla klarowności obrazu usunięto atomy wodoru; B – geometria centralnego fragmentu cząsteczki; C – cząsteczki w komórce elementarnej; D – fragment upakowania w kryształach, wyróżniono względną orientację cząsteczek: linie przerywane dzielą pierścienie centralny

Fig. II.2.1.1. X-ray structure of  $C_{30}H_{25}N$ , DHP: A – ORTEPIII plot. The thermal ellipsoids correspond to the 20% probability. H atoms are omitted for clarity; B – the geometry of DHP molecule central ring; C – unit cell of DHP; D – fragment of the packing diagram with relative molecular orientation: dashed lines divide the central rings

DHP, o wzorze sumarycznym cząsteczki  $C_{30}H_{25}N$ , krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupa przestrzenna  $P2_1/c$ . Parametry komórki elementarnej wynoszą:  $a = 12,549(2)$  Å,  $b = 13,973(2)$  Å,  $c = 12,893(2)$  Å,  $\beta = 93,47^\circ$ ,  $Z = 4$ ; gęstość  $d = 1,18$  g/cm<sup>3</sup>. Wizualizacje cząsteczki, wiązań centralnego pierścienia i upakowania w komórce elementarnej są przedstawione na rys. II.2.2.1a–d. Cząsteczki w komórce elementarnej tworzą dwie pary, w parze zaś są skrócone względem siebie o kąt bliski  $90^\circ$  (rys. II.2.1.c i d). Nie stwierdzono różnic strukturalnych między kryształem DHP przed i po długotrwałym



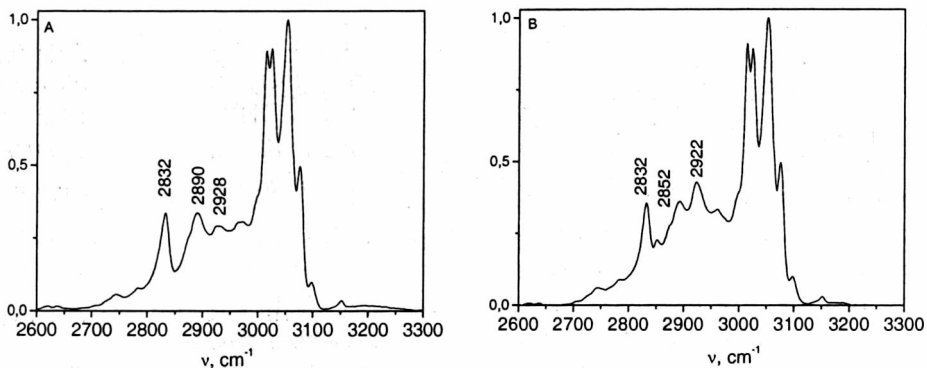
naświetlaniu (ciemnofioletowy, forma fotochromowa). W wypadku organicznych kryształów fotochromowych – na ogół – nie jest możliwe uzyskanie wystarczającego stężenia tworzących się indywiduów ze względu na powierzchniowy charakter reakcji fotochemicznej [27] (por. także rozdz. II.2.8).

Długości wiązań międzypierścieniowych C–C są zróżnicowane ze względu na pozycję przyłączenia pierścieni fenylowych. W pozycji 2 i 6 są wyraźnie krótsze w stosunku do wiązań C–C pierścieni przyłączonych w pozycji 4. Cząsteczka DHP jest układem silnie niepłaskim, choć pierścień centralny nie wykazuje istotnego odchylenia od płaszczyzny; planarność pierścienia centralnego w cząsteczce DHP jest większa niż w innych pochodnych 1,4-dihydropirydynowych. „Profil” cząsteczki wskazuje, że grupa metylova jest wyraźnie wypchnięta poza płaszczyznę pierścienia centralnego, którego silnie chinoidowy charakter podkreślają długości wiązań C=C. Kąty tworzone przez pierścienie fenylowe przyłączone w pozycjach 2, 4, 4 i 6 względem pierścienia centralnego wynoszą: 51,5°, 56,9°, 75,6° i 60,8° [7, 11]. Zastąpienie ugrupowania N–CH<sub>3</sub> przez N–H zasadniczo zmienia przestrzenną geometrię cząsteczki. Odpowiednie kąty wynoszą wówczas 46,6°, 106,4°, 62,3° i 30,5°, przy zachowanych czterech cząsteczkach w komórce elementarnej [11]. Inne odległości i kontakty międzycząsteczkowe, ważne w dyskusji procesów analizowanych w DHP, są przedstawione w podrozdziałach II.2.3 i II.2.8. Odległość węgiel–węgiel między dwiema cząsteczkami tworzącymi parę w komórce elementarnej wynosi 3,650 Å, co nie wykluczałoby możliwości nawet ewentualnego międzycząsteczkowego „przyjęcia” pierścienia fenylowego.

## II.2.2. Widmo w zakresie podczerwieni [28, 61]

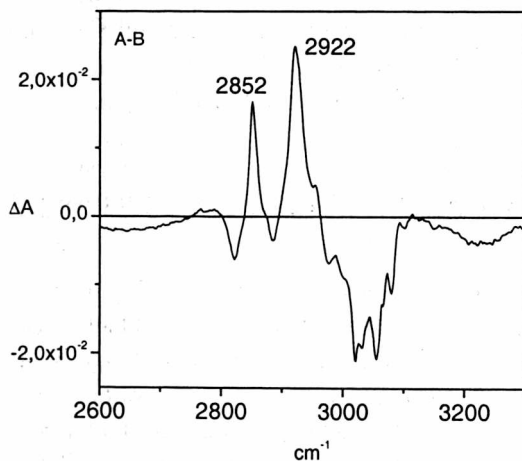
Znaczne natężenie pasm związanych z obecnością drgań C=C i drgań szkieletowych w widmach oscylacyjnych IR rokowało nadzieję na dostrzeżenie różnic w wypadku widm wyraźnie odmiennych form układu fotochromowego. Zweryfikowanie proponowanych mechanizmów przegrupowań stanowiło wyzwanie, ponieważ doświadczenia innych autorów w stosowaniu techniki widm w zakresie podczerwieni do detekcji formy fotochromowej w 1,4-dihydropirydynach były negatywne [6, 8, 22].

Porównanie widma IR formy pierwotnej i barwnej wskazuje na niewielkie przetasowania natężeń pasm w kilku zakresach częstości, m.in. około 1620 cm<sup>-1</sup>, 1500–1400 cm<sup>-1</sup> i 900–600 cm<sup>-1</sup> (widma nie są prezentowane). Nie stwierdzono obecności drgania rozciągającego grupy OH, świadczącego o tworzeniu się produktów utlenienia, natomiast istotne zmiany widma wskutek naświetlenia kryształu zaobserwowano w zakresie 3000–2800 cm<sup>-1</sup>. Widma odpowiednich form kryształu DHP są przedstawione na rys. II.2.2.1 A, B i II.2.2.3, zestawienie zaś częstości drgań podstawowych i ich względnych natężeń – w tabeli II.2.1. Ocenę natężeń prowadzono względem drgania  $\nu_{\text{CH}_{\text{ar}}}$  o częstości 3051,8 cm<sup>-1</sup>.



Rys. II.2.2.1. Znormalizowane widmo IR kryształu DHP w zakresie 3300–2600  $\text{cm}^{-1}$ : A – próbka pierwotna; B – próbka po naświetlaniu promieniowaniem UV, barwna. Widma rejestrowano stosując technikę odbiciową, za pomocą spektrofotometru Perkin Elmer 2000 FTIR Multiscope System

Fig. II.2.2.1. The IR spectrum (normalized) of DHP in solid state in the range of 3300–2600  $\text{cm}^{-1}$ : A – original form; B – the same sample after UV irradiation. The spectra were registered in reflection mode using Perkin Elmer 2000 FTIR Multiscope System spectrophotometer



Rys. II.2.2.2. Widmo różnicowe (A–B), próbek krystalicznych DHP, w zakresie 3300–2500  $\text{cm}^{-1}$   
Fig. II.2.2.2. The IR differential spectrum (A–B) DHP in solid state registered in range 3300–2500  $\text{cm}^{-1}$

By zintensyfikować obraz zmian w widmie formy barwnej zanalizowano widmo różnicowe („forma pierwotna minus forma barwna”). W przedziale częstości 3000–2400  $\text{cm}^{-1}$  oczekiwano drgań charakterystycznych, związanych z grupą metylową (por. np. rys. II.2.1.1): 2872  $\text{cm}^{-1}$  – odpowiadającego synchronicznym drganiom pulsacyjnym trzech wiązań CH, oraz 2962  $\text{cm}^{-1}$  – odpowiadającego drganiom asymetrycznym. Natomiast w widmie różnicowym łatwo dostrzec drgania o innych częstościach:

i  $2922\text{ cm}^{-1}$  (rys. II.2.2.2). Ich wartości są zgodne z częstościami charakterystycznymi (identyfikacyjnymi) dla drgań rozciągających CH grupy metylenowej. Jednak ugrupowanie takie nie występuje w formie pierwotnej cząsteczki DHP (por. rys. II.1.2). Stąd nieoczekiwany wniosek: w widmie podczerwonym kryształów formy barwnej DHP zidentyfikowano pasma wskazujące obecność indywiduum zawierającego ugrupowanie  $\text{CH}_2$ .

Tabela II.2.1. Zestawienie częstości drgań podstawowych próbek DHP, bezbarwnej i naświetlonej, aktywne w widmie podczerwonym, w zakresie  $2830\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$

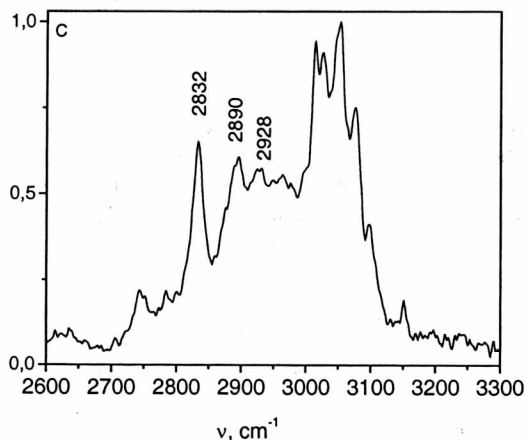
Table II.2.1. Fundamental vibration frequencies identified in the IR spectra of DHP differing in color forms being active in range of  $2830\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$

DHP_b*		DHP_f*		Przypisanie
Natężenie względne	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	Natężenie względne	
0,323	2831,8	2832,3	0,355	N-CH <sub>3</sub>
	–	2852,0	0,226	$\nu\text{CH}_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$
	–	2874,5	0,286	$\nu\text{CH}_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$
0,313	2890,4	2892,0	0,360	?
0,259	2927,7	2923,9	0,428	$\nu\text{CH}_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
0,303	2962,7	2961,0	0,333	$\nu\text{CH}_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
0,303	2972,7	–		?
0,891	3014,8	3014,8	0,910	$\nu\text{CH}_{\text{ar}}$
0,904	3024,5	3024,3	0,893	$\nu\text{CH}_{\text{ar}}$
1,000	3052,6	3051,8	1,000	$\nu\text{CH}_{\text{ar}}$
0,497	3075,6	3075,6	0,496	$\nu\text{CH}?$

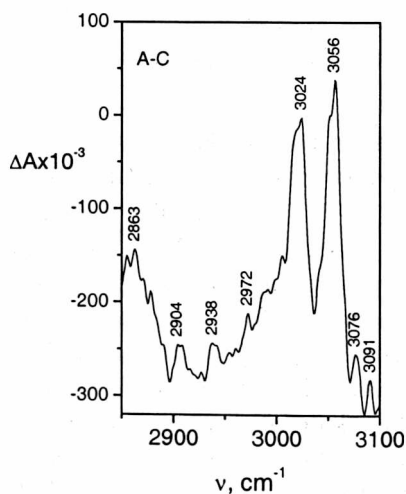
\* b – próbka pierwotna (bezbarwna), f – próbka naświetlona (fioletowa)

Próbka DHP w matrycy KBr, po wielokrotnych cyklach naświetlanie $\leftrightarrow$ wybielanie termiczne, zyskuje trwale pomarańczoworude zabarwienie. Nadal jest aktywne silne drganie  $\nu(\text{C}=\text{C})$  o częstości  $1618\text{ cm}^{-1}$  (ten zakres widma nie jest przedstawiony na rysunku), ale „wzór” pasm w zakresie  $3300\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$  jest bliższy, choć nie identyczny ze wzorem charakterystycznym dla formy pierwotnej, bezbarwnej (rys. II.2.2.1A). W widmie różnicowym „forma pierwotna minus produkt końcowy” zarejestrowano dodatkowo wartości zmiany natężenia około  $3060\text{ cm}^{-1}$  (rys. II.2.2.4). Dwa nowe pasma o częstościach  $2900$  i  $2940\text{ cm}^{-1}$  zidentyfikowano w zakresie charakterystycznym dla układu cyklopropylogowego [29]. Mogą one świadczyć o tym, że wskutek reakcji termicznego wybielania, produktem reakcji końcowej jest struktura zmostkowana w pozycji 2 i 4 pierścienia centralnego. Potwierdzałoby to przewidywania teoretyczne dotyczące energetyki drogi reakcji i tworzenia się form przejściowych oraz produktów reakcji końcowej procesu wybielania wskutek reakcji termicznej [30] (por. rozdz. II.5).

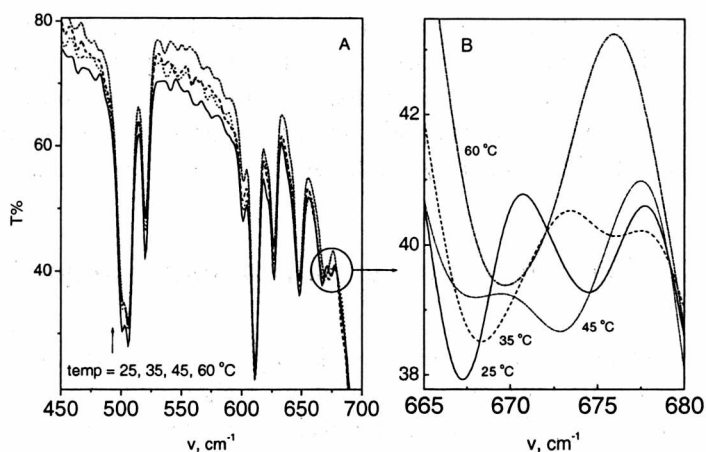
Oświetlanie kryształu promieniowaniem UV i stymulacja termiczna reakcji powrotnej nie wpływają w widoczny sposób na cechy pasma drgania rozciągającego  $\nu(\text{C}=\text{C})$  o częstotliwości  $1668\text{ cm}^{-1}$ , charakterystycznego chinoidowego pierścienia centralnego.



Rys. II.2.2.3. Znormalizowane widmo IR kryształu DHP w zakresie  $3300\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ ; próbka DHP po wielokrotnych cyklach naświetlanie $\leftrightarrow$ wygrzewanie  
Fig. II.2.2.3. The IR spectrum (normalized) of DHP crystal registered in  $3300\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$  range; the sample after multiple cycles of irradiation $\leftrightarrow$ thermal bleaching

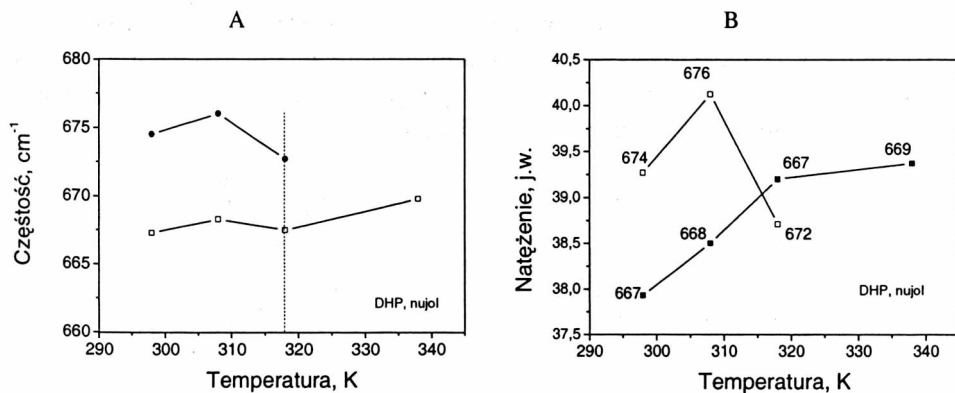


Rys. II.2.2.4. Widmo różnicowe A-C (próbka pierwotna minus próbka DHP po wielokrotnych cyklach naświetlanie $\leftrightarrow$ wygrzewanie)  
Fig. II.2.2.4. The IR differential A-C spectrum (original sample minus DHP sample after multiple irradiation $\leftrightarrow$ thermal bleaching cycles)



Rys. II.2.2.5. Zależność temperaturowa widma IR DHP w nujolu (zakres temperatury 298–340 K); strzałka wskazuje widma rejestrowane we wzrastającej temperaturze; po prawej: powiększony fragment widm z przedziału częstości 680–665  $\text{cm}^{-1}$

Fig. II.2.2.5. Temperature-dependent IR spectrum of DHP in nujol (temperature range of 298–340 K); the spectra registered at increasing temperature are shown with arrow; on the right – enlarged part the spectra in of the frequency range of 680–665  $\text{cm}^{-1}$



Rys. II.2.2.6. Temperaturowe zmiany częstości i natężenia pasm w zakresie podczerwieni, zarejestrowane dla DHP w nujolu: A – dyspersja częstości drgań pierścieniowych (deformacyjnych), B – dyspersja natężenia pasm

Fig. II.2.2.6. The temperature dependent changes of frequency and intensity in the selected DHP IR bands in nujol: A – the ring deformation frequency dispersion, B – the intensity dispersion of IR bands

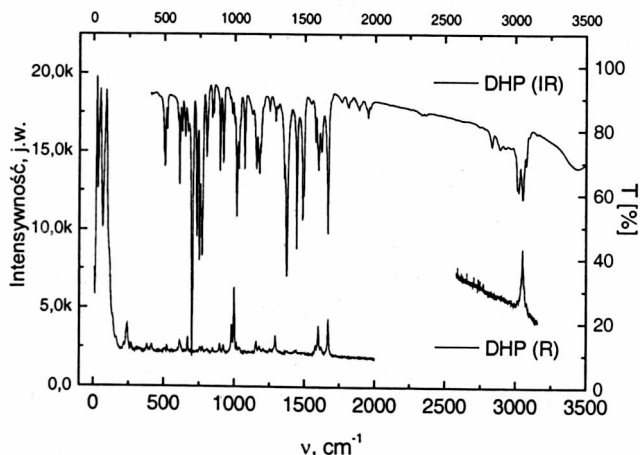
Pasma o zmiennym natężeniu, zależnym od rodzaju podstawników, odpowiadające drganiom deformacyjnym pierścienia, występują w kilku przedziałach częstości, w zakresie 680–450  $\text{cm}^{-1}$ . Zbadano wpływ temperatury na widmo IR formy pierwotnej DHP w nujolu w tym zakresie. Na rysunku II.2.2.5 jest zamieszczony fragment widma podczerwonego zarejestrowanego w kilku temperaturach, z wyróżnionym przedziałem wy-

rażnych zmian dotyczących częstości drgań podstawowych  $674,5$  oraz  $667,3 \text{ cm}^{-1}$ . Obie wartości odpowiadają – najprawdopodobniej – pozapłaszczyznowym drganiom pierścieniowym  $\delta\text{CC}$ , przy czym wyższa częstość jest związana z podstawnikami fenyloowymi. Punkt „krytyczny” obu drgań podstawowych, zarówno dyspersji częstości (rys. II.2.2.6A), jak i dyspersji natężenia (rys. II.2.2.6B), wyznacza temperatura około  $320 \text{ K}$ .

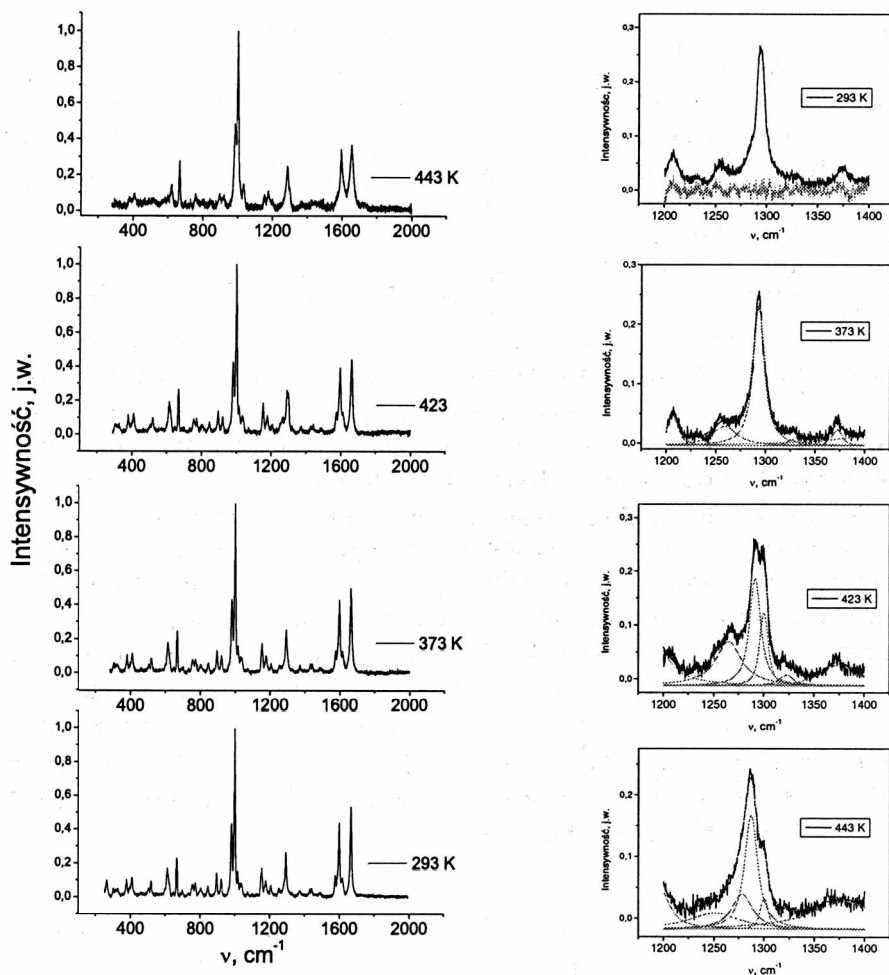
### II.2.3. Widmo rozproszenia ramanowskiego [28]

Badania prowadzone metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), wskazujące na stałą anomalię towarzyszącą sygnałowi reakcji wybielania formy barwnej DHP [48, 49], dały impuls do sprawdzenia zachowania się podczas ogrzewania polikrystalicznej próbki niepoddanej uprzednio naświetlaniu.

Konwencjonalną spektroskopię ramanowską wybrano z kilku powodów. Po pierwsze – w widmach rozproszenia ramanowskiego cząsteczki DHP powinny być dobrze widoczne przede wszystkim pasma odpowiadające wiązaniom niepolarnym i symetrycznym, tu: układ chinoidowy  $\text{C}=\text{C}$  centralnego fragmentu cząsteczki oraz wiązania  $\text{C}-\text{C}$  międzypierścieniowe; w cząsteczce brak jest charakterystycznych grup chromoforowych polarnych. Po drugie – dyspersja częstości i względnych natężeń pasm w widmie może wskazać źródło niewyjaśnionych anomalii zarejestrowanych metodami kalorymetrycznymi. Po trzecie – wzajemna relacja między drganiami aktywnymi w widmie ramanowskim, międzypierścieniowym  $\text{C}-\text{C}$  i zginającym  $\text{CH}$ , jest wskaźnikiem sprzężenia geometrii ze strukturą elektronową [31, 32, 33].



Rys. II.2.3.1. Porównanie widma rozproszenia ramanowskiego (R) i widma w zakresie podczerwieni (IR) kryształów DHP (forma pierwotna), zarejestrowanych w  $T = 295 \text{ K}$   
 Fig. II.2.3.1. Comparison of the Raman (R) and infrared (IR) spectra of DHP solid sample (original form), measured at  $T = 295 \text{ K}$



Rys. II.2.3.2. Widma rozproszenia ramanowskiego krystalicznej próbki DHP (forma bezbarwna, próbka w kapilarze Lindemana) zarejestrowane w różnych temperaturach:  $T = 293, 373, 423$  i  $443$  K. Po prawej: odpowiadające im widma w zakresie  $1200\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ . Na tle krzywych doświadczalnych – obwiednie subpasm; dekonwolucja według standardowej procedury nieliniowego dopasowania krzywych przy założeniu gaussowskiego kształtu pasma

Fig. II.2.3.2. The Raman spectra of DHP in solid state (colorless form, sample in the Lindeman capillary), registered at different temperatures:  $T = 293, 373, 423$  i  $443$  K (from top to bottom). On the right: the related spectra in  $1200\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  range. Deconvolutions assuming Gauss shape of the Raman band were done according to the standard procedure; sub-bands are also marked

Na rysunku II.2.3.1 jest przedstawione widmo w zakresie podczerwieni i widmo rozproszenia ramanowskiego kryształów formy pierwotnej DHP. Widmo rozproszenia ramanowskiego analizowano w przedziale temperatury  $290\text{--}450$  K, zwracając uwagę na

zakres drgań rozciągających, zależnych od rodzaju pierścienia i podstawników (rys. II.2.3.2). Najsilniejsze drganie w widmie, o częstości  $999,8\text{ cm}^{-1}$ , odpowiada drganiu pulsacyjnemu, „oddechowemu”, pierścienia i nie poddaje się wpływowi temperatury. Towarzyszy mu drganie szkieletowe  $980,7\text{ cm}^{-1}$ . Inne silne drgania mają częstości  $1293,9$ ;  $1598,8$  i  $1667,7\text{ cm}^{-1}$  [34]. Pierwsze z nich odpowiada drganiu rozciągającemu międzypierścieniowemu i ma wartość taką samą jak zidentyfikowane w cząsteczce bipyridyny [35] czy bifenylu [36].

Drganie pierścieniowe C–C ( $1598,8\text{ cm}^{-1}$ ), międzypierścieniowe C–C<sub>inter-ring</sub> ( $1294,4\text{ cm}^{-1}$ ) oraz chinoidowe C=C ( $1667,7\text{ cm}^{-1}$ ), charakterystyczne dla pierścienia centralnego cząsteczki, mają typowe wartości częstości [34]. Obecność rdzenia bifenylowego w DHP każe zwrócić uwagę również na drganie  $\delta\text{CH}_{\text{ip,bend}}$ , które tu ma częstość  $1254,5\text{ cm}^{-1}$  i obok drgania C–C<sub>inter-ring</sub> jest ważne w analizie sprzężenia geometrii i struktury cząsteczki, co stwierdzono w wypadku polifenyli [31, 47]. Drganie  $\delta\text{CH}$  ma częstość zgodną z wartością charakterystyczną dla cząsteczek z nieliniowym układem podstawników fenylowych [37] i nieco wyższą niż w bifenylach [38].

Podwyższenie temperatury ujawnia następujące cechy spektralne DHP w kryształach. Drganie rozciągające C–C „mięknie” liniowo ze wzrostem temperatury, przy czym zmiana częstości  $\Delta\nu/\Delta T = 3\text{ cm}^{-1}/\text{K}$ , natomiast liniowe zmiany dyspersji częstości  $1294,4$  i  $1667,7\text{ cm}^{-1}$  są zachowane w ograniczonym zakresie. W wypadku częstości drgania chinoidowego temperaturą skoku zmiany jest  $T_{\text{gr}} = 420\text{ K}$ . Wartości  $\Delta\nu/\Delta T$  charakteryzujące przedział nisko- i wysokotemperaturowy różnią się o rząd wielkości i wynoszą  $0,03$  i  $0,3\text{ cm}^{-1}/\text{K}$ . W wypadku drgania międzypierścieniowego dyspersja częstości traci liniowy charakter dopiero powyżej  $T_{\text{gr}}$ .

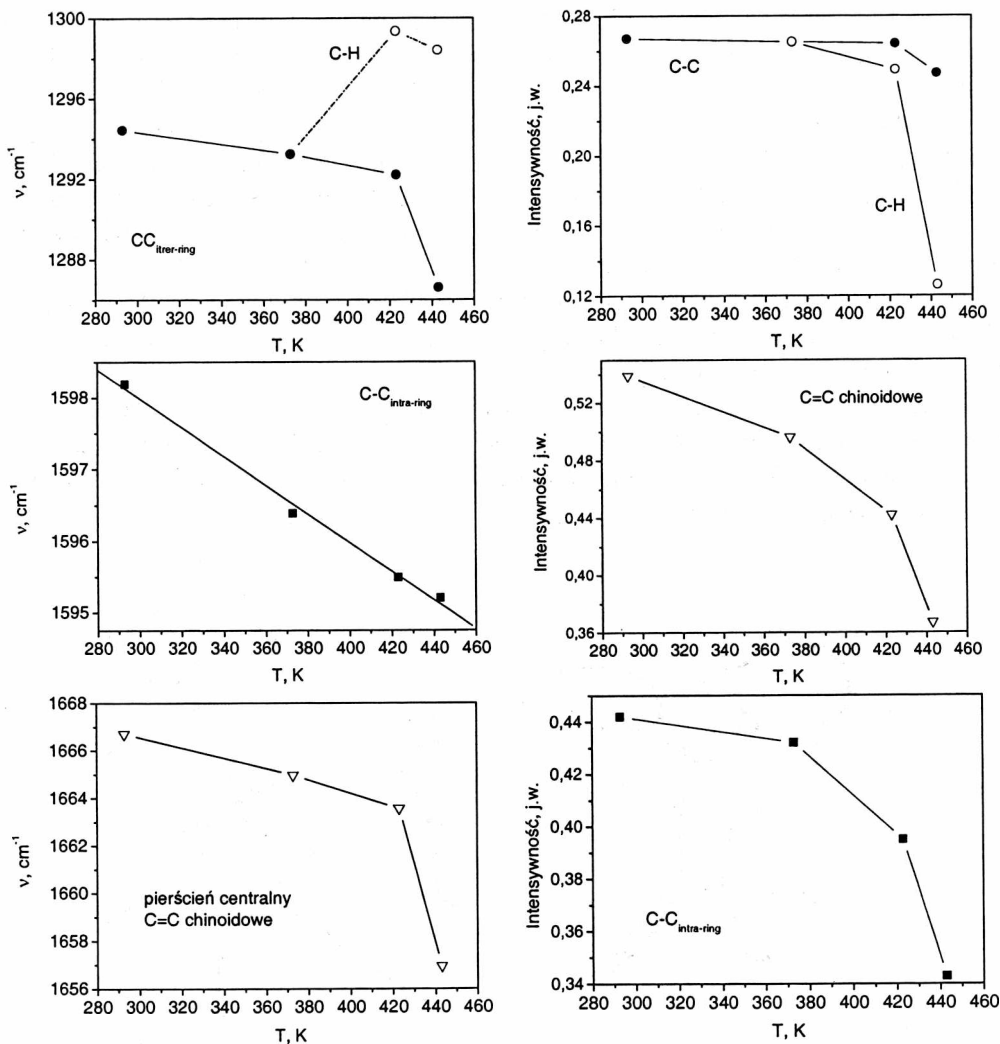
Tabela II.2.2. Częstości drgań podstawowych aktywnych w widmie rozproszenia ramanowskiego DHP w fazie stałej, mierzonego w zakresie temperatury 293–450 K

Table II.2.2. The fundamental vibration frequencies of DHP in solid state active in the Raman spectrum, measured in temperature range 293–450 K

Temperatura, K	293	373	423	443
Częstość, $\text{cm}^{-1}$	1231,3	1231,0	1231,8	1240,0
	1254,5	1253,9	1253,5	–
	–	(1268,0)	1266,8	1268,6
	1290,9 rozm.	–	–	–
	1294,4	1293,2	1292,2	1286,7
	–	–	1299,3	1298,4

Częstość drgania  $1294,4\text{ cm}^{-1}$  wykazuje „niebieskie” przesunięcie z temperaturą (tabela II.2.2).





Rys. II.2.3.3. Dyspersja częstości (po lewej) i względnego natężenia pasm (po prawej) drgań 1294,4 1598 i 1668  $\text{cm}^{-1}$ , w przedziale temperatury 295–440 K

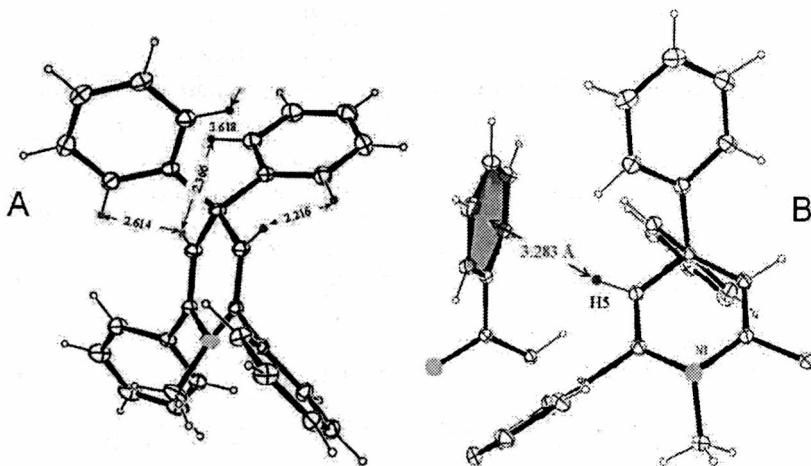
Fig. II.2.3.3. The dispersion of the frequency (on the left) and the relative intensity (on the right) of 1294,4 1598 and 1668  $\text{cm}^{-1}$  fundamentals vibration detected in temperature range of 295–440 K

W punkcie skoku wartości  $\Delta\nu/\Delta T$ , w zakresie charakterystycznym dla drgania deformacyjnego  $\delta\text{CH}$  stowarzyszonego z  $\text{C=C}$  [39, 40], ujawnia się dodatkowa częstość o wartości 1299,3  $\text{cm}^{-1}$ . Obecność drugiego, silnego drgania  $\delta\text{CH}$  jest niespodziewanym wynikiem obserwacji. Można przypuszczać, że wskutek wzrostu temperatury (powyżej 360 K) i zwiększenia amplitudy libracji podstawników fenylowych następuje „rozfazowanie” ruchów pierścieni fenylowych przyłączonych w pozycji 4 pierścienia cen-

tralnego. Powoduje to odmienność mikrootoczenia dla ugrupowań >CH w pozycjach 3 i 5 pierścienia centralnego DHP i jest przyczyną zróżnicowania częstości ich drgań zginających (rys. II.2.3.4).

W połowie lat 90. XX w. pokazano, że w niektórych związkach kompleksowych z udziałem m.in. halogenków czy układów zawierających ugrupowania O–H, N–H, C–H, można wyróżnić oddziaływanie istniejące między pierścieniem aromatycznym lub cyklopropanowym i związkami typu X–H, noszące cechy słabego wiązania wodorowego. Nazwano je wiązaniem wodorowym (słabym) typu CH $\cdots\pi$  [41–46]. W kryształach DHP, między układem  $\pi$ -elektronowym jednego z pierścieni i atomem wodoru, istnieje również międzycząsteczkowa relacja geometryczna wskazująca na możliwość oddziaływań tego typu (rys. II.2.3.4).

Zgodnie z wynikami analizy strukturalnej kryształu DHP, w komórce elementarnej znajdują się cztery cząsteczki zgrupowane w pary. Cząsteczki tworzące parę są skrzyżowane względem siebie tak, że osie przechodzące przez środek pierścieni centralnych tworzą kąt bliski 90° (por. rys. II.2.1.1).



Rys. II.2.3.4. Wizualizacja cząsteczki DHP za pomocą programu ORTEPIII: A – odległości międzyatomowe H $\cdots$ H (*orto*-wodoru), wskazujące na zróżnicowane mikrootoczenie ugrupowań >C3–H3 i >C5–H5 cząsteczki w kryształach,  $r_{\text{CH}_3\cdots\text{H}} = 2,614 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{CH}_5\cdots\text{H}} = 2,216 \text{ \AA}$ ; B – kontakty międzycząsteczkowe –C–H5 $\cdots\odot$  (atom wodoru–centroid)

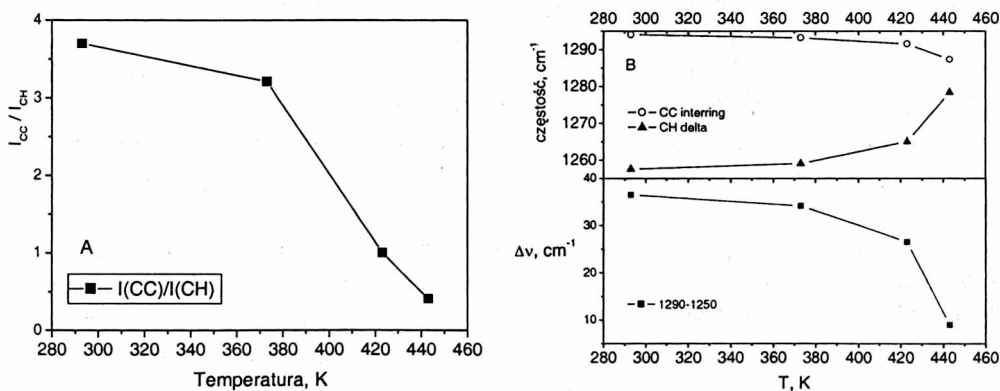
Fig. II.2.3.4. ORTEPIII plot of DHP: A – the interatomic distances of the H $\cdots$ H atoms (*ortho*-hydrogen atoms) and C3–H3 and >C5–H5 molecular micro-environment dissimilarity in the crystal,  $r_{\text{CH}_3\cdots\text{H}} = 2.614 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{CH}_5\cdots\text{H}} = 2.216 \text{ \AA}$ ; B – intermolecular contacts –C–H5 $\cdots\odot$  (hydrogen atom–centroid)

Z tego powodu atom wodoru pierścienia centralnego znajduje się blisko pierścienia benzenowego (podstawnik fenyłowy) cząsteczki stowarzyszonej, tworząc układ wzajemny, określany jako typ T (*T-shape*, centralne ustawienie atomu wodoru w stosunku do pierścienia benzenowego). Odległość między atomem wodoru ugrupowania

CH pierścienia chinoidowego i centrum jednego z podstawników fenylowych cząsteczki stowarzyszonej (centroid)  $H5 \cdots \otimes$  wynosi 3,283 Å, przy czym wartość kąta  $C5-H5 \cdots \otimes$  wynosi 170,3° ( $\angle C21-\otimes \cdots H5$  wynosi 81,5°, podczas gdy w wypadku  $H3 \cdots \otimes$  odległość jest wyraźnie większa i wynosi 3,590 Å). Wobec tego jest wysoce prawdopodobne, że również w kryształach DHP istnieje słabe oddziaływanie międzycząsteczkowe typu  $CH \cdots \pi$ , konkurujące z oddziaływaniem  $H \cdots H$  *orto*-wodorów, którego przejawy są widoczne na widmach rozproszenia ramanowskiego, zarejestrowanych w różnej temperaturze (tabela II.2.2).

W cząsteczkach polifenili dobrym wskaźnikiem sprężenia pierścieni w łańcuchu jest stosunek natężeń pasm odpowiadających oscylacjom C–C międzypierścieniowym i CH zginającym. Jest jednocześnie miarą stopnia płaskości układu, ponieważ liczba sprężonych pierścieni wpływa na zmniejszenie kąta torsyjnego między nimi. Taka zależność sprawdza się również w wypadku tylko dwóch pierścieni – w cząsteczce bifenyli [31, 47].

W DHP cztery pierścienie fenylowe są przyłączone pojedynczym wiązaniem do pierścienia centralnego w pozycjach 2, 4 i 6 (por. rozdz. II.2.1). Czy można zastosować taką regułę w wypadku nieliniowego połączenia fragmentów cząsteczki wykazujących (zróżnicowane) oddziaływanie między *orto*-wodorami? Jeśli tak, to „test planarności” powinien wykazać, czy i w jakim stopniu dostrzeżony efekt jest wynikiem zmiany stopnia sprężenia między fenylami (w cząsteczce DHP, w stanie podstawowym, ze względu na przeszkody steryczne, pierścienie fenylowe są znacznie skrzyśnione względem siebie).



Rys. II.2.3.5. Temperaturowe zależności częstotliwości drgań CH aktywnych w widmie rozproszenia ramanowskiego: A – „test planarności”; stosunek natężenia pasma drgania międzypierścieniowego C–C rozciągającego do C–H zginającego (w płaszczyźnie),  $I_{CC}/I_{CH}$ ; B – dyspersja częstotliwości 1294,4  $cm^{-1}$  ( $\nu_1$ ) i 1254,4  $cm^{-1}$  ( $\nu_2$ ) oraz ich różnicy,  $\Delta\nu$ , w przedziale temperatury 293–443 K

Fig. II.2.3.5. Temperature-dependent CH and CC fundamental vibrations identified in the Raman spectrum: A – the ratio of C–C<sub>inter-ring</sub> to CH<sub>bend, ip</sub> intensity as the ‘test of planarity’; B – the frequency dispersion of 1294.4  $cm^{-1}$  ( $\nu_1$ ) and 1254.4  $cm^{-1}$  ( $\nu_2$ ) fundamental vibration frequencies as well as dispersion of their difference,  $\Delta\nu$ , in the temperature range 293–443 K

Badania NMR wykazały, że względne ruchy podstawników fenylowych przyłączonych w pozycji 4 są skorelowane [26, 68], co skutkuje podwyższeniem symetrii z  $C_s$  do  $C_{2v}$ . Jeśli spowodowane podwyższeniem temperatury „rozszczerzenie” drgań oznacza uaktywnienie częstości ze znacznym udziałem drgania  $\delta CH$ , to stosunek natężeń pasm  $C-C_{inter-ring}/C-H_{bend}$ , mierzony w funkcji temperatury, musi wykazać zmianę zachodzącą około 360–370 K, dodatkowo wzmocnioną przez „przekazanie” aktywności  $\delta CH_{sym} \rightarrow \delta CH_{as}$ . W cząsteczce DHP, temperaturowa zależność  $I_{C-Cinter}/I_{C-H}$  jest zbliżona do obserwowanej w bifenyli, ale spadek wartości w końcowej fazie wzrostu temperatury nie wykazuje wyraźnej stabilizacji na rzecz przyjmowania struktury płaskiej (rys. II.2.3.5) [31]. Trudno jednoznacznie powiązać ewolucję wykazaną w teście planarności z przejściem fazowym, choć nie można jej wykluczyć. Zbieżność wartości tej temperatury z temperaturą skoku dyspersji częstości i natężeń drgań podstawowych oraz temperaturą występowania anomalii na krzywych DSC jest zastanawiająca (por. rozdz. 2.7), choć pomiary kalorymetryczne, przeprowadzone na próbce pierwotnej DHP, nie wykazały obecności przejścia fazowego [26].

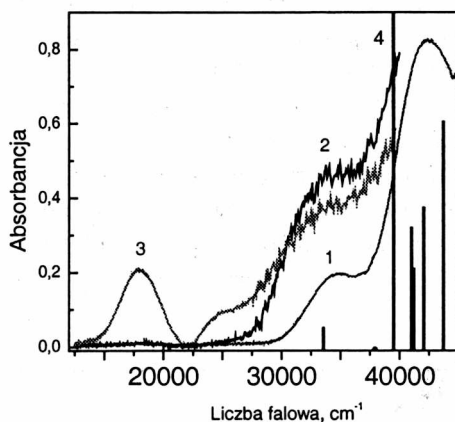
## II.2.4. Widma absorpcji w matrycy stałej i w kryształach [48–50]

Znajomość widma absorpcji formy pierwotnej daje możliwość zainicjowania typowego cyklu doświadczalnego: naświetlanie materiału długością fali odpowiadającą określone pasmu, prowadzące do wytworzenia formy fotochromowej oraz wybleśnianie realizowane na drodze optycznej bądź termicznej.

Ciekłe roztwory 1,4-dihydropirydyn absorbują w zakresie UV, około 34600 i 42400  $cm^{-1}$ . Pasma absorpcji są bardzo szerokie i bez struktury. Obliczone wartości energii przejść elektronowych i siły oscylatora wskazują na jedną z przyczyn ich złożonego charakteru: w obrębie pasma znajduje się więcej niż jedno przejście elektronowe. Widma absorpcji DHP w matrycy stałej, w ciekłym roztworze oraz obliczone wartości siły oscylatora przejść elektronowych są przedstawione na rys. II.2.4.1.

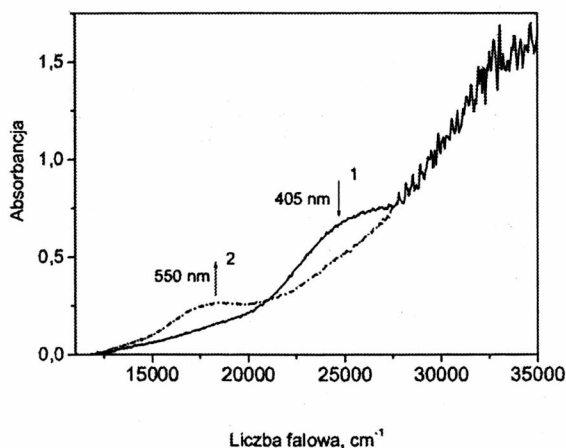
W wypadku DHP, w kryształach (lub w roztworze), podczas naświetlania promieniowaniem UV o energii  $\sim 32000\text{ cm}^{-1}$  (w zakresie pierwszego pasma absorpcji) obserwuje się zmianę barwy kryształu z białej (bezbarwnej) na ciemnofioletową, czemu towarzyszy narastanie pasm w zakresie widzialnym  $\sim 18000\text{ cm}^{-1}$  (dalej określane jako 550 nm) oraz  $\sim 25000\text{ cm}^{-1}$  (dalej określane jako 400 nm) [12, 48] (por. rys. II.2.4.1). Pasma niżej energetyczne zanika spontanicznie po ustaniu naświetlania; odbarwienie (w ciemności) przebiega bardzo powoli. „Optyczne odzyskanie” formy barwnej, 550 nm, kosztem formy absorbującej przy 400 nm, wymaga ponownego wzbudzenia próbki promieniowaniem o energii  $25000\text{ cm}^{-1}$  (w paśmie  $\sim 400\text{ nm}$ ). Proces generowania i zaniku formy barwnej prowadzony w takich warunkach jest w pełni odwracalny. Analiza długofalowej części widma absorpcji polikrystalicznej próbki DHP (por. rys. II.2.4.1, krzywe 1 i 2)

przewodzona metodą Marquardta–Levenberga przy założeniu gaussowskiego kształtu pasma wykazała, że stosunkowi integralnych natężeń pasm o maksimach 34050, 24800 i 17920  $\text{cm}^{-1}$  odpowiadają liczby 31:1:6.



Rys. II.2.4.1. Widmo absorpcji DHP w różnych środowiskach, w temperaturze pokojowej: 1 – forma pierwotna, polikryształ, w matrycy KBr; 2 – forma barwna (po naświetleniu w pasmie  $\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$ ), polikryształ, w matrycy KBr; 3 – roztwór *n*-heptanowy; 4 – obliczone wartości siły oscylatora przejść elektronowych (linie pionowe) dla formy pierwotnej

Fig. II.2.4.1. Absorption spectra of DHP in different matrices: 1 – original form, polycrystalline sample, in KBr matrix; 2 – color form (after illumination at  $\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$ ), polycrystalline sample, in KBr; 3 – in liquid *n*-heptane; 4 – the values of calculated oscillator strength of electronic transition of original form



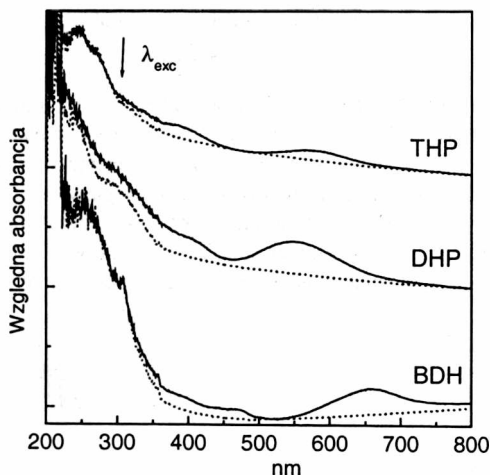
Rys. II.2.4.2. Widma absorpcji DHP w matrycy KBr, cykl fotochromowy: 1 – optyczne odbarwienie pasma 550 nm, 2 – optyczne „odzyskiwanie” formy barwnej w wyniku naświetlania promieniowaniem o  $\lambda = 405 \text{ nm}$

Fig. II.4.2. Absorption spectrum of DHP in KBr matrix, photochromic cycle: 1 – the spectrum after optical bleaching; 2 – the spectrum after excitation of  $\lambda = 405 \text{ nm}$  (optically “recovered” color form)

Jeśli siłą napędową procesu wybielania jest reakcja termiczna, to proces jest złożony. Zanikowi pasma 550 nm nie towarzyszą zmiany spektralne około 400 nm; w reakcji nie bierze udziału forma absorbująca przy 400 nm.

Na rysunku II.2.4.2 są przedstawione zmiany obserwowane w długofalowym zakresie widma absorpcyjnego (z pominięciem aktu wzbudzenia), ilustrujące fotochromizm DHP: B(550)↔C(400), (por. rys. II.2.4.1).

Porównanie zachowań fotochromowych obserwowanych w widmach absorpcji DHP i innych pochodnych tej grupy związków zamieszczono na rys. II.2.4.3. Położenie maksimum pasma absorpcji formy barwnej tiopiranu i DHP jest zbliżone, natomiast forma fotochromowa BDH, pochodnej 1,4-dihydropirydyny z usztywnionym trwałym wiązaniem chemicznym układem pierścieni fenylowych podstawionych w pozycji 4 (por. wzór na rys. II.1.2), absorbuje przy niższej energii, przy czym  $\Delta E_{\text{DHP-BDH}} \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ .

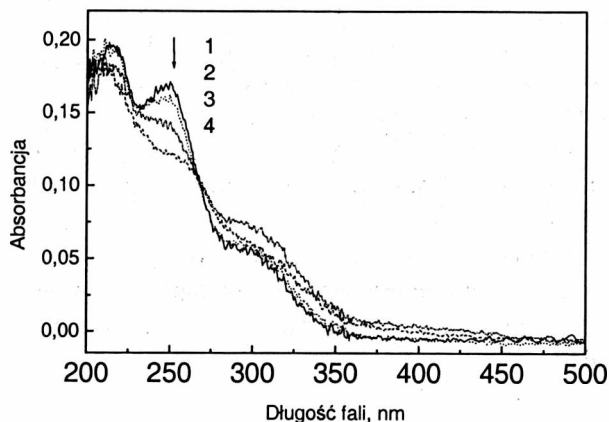


Rys. II.2.4.3. Optyczna generacja form barwnych w 1,4-dihydropirydynach i związkach pokrewnych (polikrystaliczne próbki w matrycy KBr): THP – 2,4,4,6-tetrafenylo-4H-tiopiran; DHP – 1-metylo-2,4,4,6-tetrafenylo-1,4-dihydropirydyna; BDH – 4,4-(bisfenylo-2,2'-diilo)-2,6-difenyl-1-metylo-1,4-dihydropirydyna. Oznaczenia: linia przerywana – forma pierwotna; linia ciągła – forma barwna; strzałka wskazuje długość fali światła wzbudzającego

Fig. II.2.4.3. Optical generation of the color forms in 1,4-dihydropyridines and related compounds (polycrystalline sample in KBr matrix): THP – 2,4,4,6-tetraphenyl-4H-tiopyran; DHP – 1-methyl-2,4,4,6-tetraphenyl-1,4-dihydropyridine; BDH – 4,4-(bisphenyl-2,2'-diil)-2,6-diphenyl-1-methyl-1,4-dihydropyridine. Legend: dashed line – original form, solid line – color form; the excitation wavelength with an arrow

Badania zmian spektralnych DHP immobilizowanej w matrycy polimerowej (alkohol poliwinylowy) wskazują na nieco inną drogę aktywowanych światłem przemian DHP (rys. II.2.4.4). Wskutek długotrwałego oświetlania promieniowaniem UV zareje-

stowano spadek absorbancji w zakresie wysokoenergetycznym (~248 nm) i słabe wahania (narastanie) absorbancji ~300 nm oraz na granicy zakresu ultrafiolet-widzialny ~400 nm. Natomiast nie zaobserwowano trwałego zabarwienia próbki, tak charakterystycznego dla próbek polikrystalicznych. Co więcej, reakcja termiczna wskazuje na współzależność indywidualów absorbujących przy 248 nm i 400 nm.



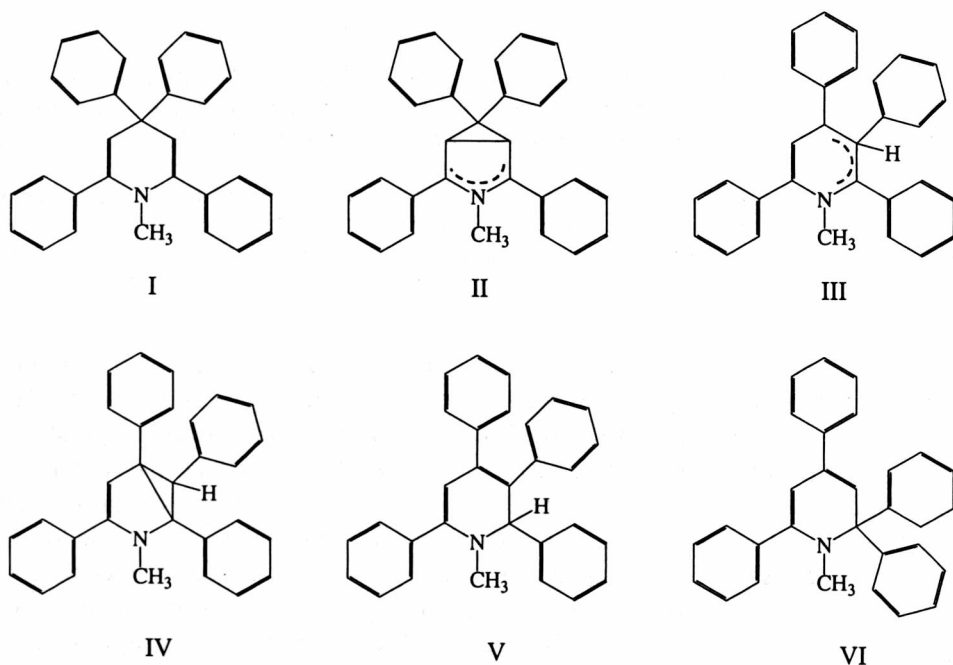
Rys. II.2.4.4. Widmo absorpcji DHP w matrycy polimerowej (PVA),  $T = 295$  K: 1 – próbka przed naświetleniem, 2 – próbka po naświetlaniu promieniowaniem 313 nm (lampa HBO 200, czas ekspozycji  $t = 300$  s); 3 – po naświetlaniu pełnym światłem lampy, czas ekspozycji  $t = 300$  s; 4 – próbka po wygrzewaniu w  $T = 323$  K

Fig. II.2.4.4. Absorption spectrum of DHP in polymeric matrix (PVA) at  $T = 295$  K: 1 – original sample, before irradiation, 2 – the same sample after 313 nm irradiation (HBO 200 mercury lamp,  $t = 300$  s); 3 – the same sample after full light illumination (without filtering of light),  $t = 300$  s; 4 – the sample after annealing at  $T = 323$  K

W 1,4-dihydropirydynach współdziałanie procesu inicjowanego optycznie i termicznie wskazuje, że – zgodnie z podziałem zaproponowanym w [1] – fotochromizm DHP jest typu  $T$ . W początkowych cyklach procesu fotochromowego stopień konwersji jest znaczny. Jednak wielokrotny cykl  $B \leftrightarrow C$  z udziałem reakcji termicznej prowadzi do „zmęczenia” materiału i akumulacji produktu (lub produktów) reakcji końcowej (por. rozdz. II.2.2 i nast.); próbka zmienia barwę – staje się pomarańczoworuda. Istotną siłą napędową odbarwienia jest reakcja termiczna. Skutek jej działania zależy od środowiska reagującej molekuly. Porównanie widm indywidualów kreowanych przez światło w próbkach stałych (wyłączając matrycę polimerową PVA) i w roztworze wskazuje na tworzenie się form bardzo zbliżonych. Pewne rozstrzygnięcie postaci powstających form dają m.in. badania kinetyczne i spektroskopowe oraz odwołanie do wyników obliczeń kwantowo-chemicznych [48–50].

## II.2.5. Formy i droga reakcji. Przewidywania teoretyczne [30, 48, 53]

Dyskusja nad molekularnym mechanizmem procesów składających się na fotochromizm 1,4-dihydropirydyn dotyczyła zasadniczo dwóch procesów: migracji pierścienia fenyłowego i reakcji zmostkowania w pierścieniu centralnym. Pierwszy z nich, wewnątrzcząsteczkowy, prowadzi do powstania układu bicyklicznego, stanowiącego punkt wyjścia reakcji nieodwracalnej, zależnej od rodzaju podstawnika w pierścieniu centralnym. Drugi jest związany z tworzeniem nowego połączenia, mostka między pozycjami 3 i 5 lub 2 i 4. Propozycje uwzględniały udział struktur jonowych i rodnikowych szczególnie w pierwszej fazie po wzbudzeniu. Dane literaturowe są niekompletne i niejednorodne – obliczenia prowadzono metodami o zróżnicowanym stopniu zaawansowania, więc tu wzbogacono je o dodatkowe, możliwe stabilne formy V i VI oraz indywiduum o charakterze monorodnikowym, powstające w prawdopodobnym procesie migracji pierścienia fenyłowego po wzbudzeniu. Wiązały się z tym nowe możliwości przebiegu reakcji fotochromowej w DHP.



Rys. II.2.5.1. Propozycje chemicznych struktur DHP: stabilna forma (I) oraz kilka możliwych form pośrednich i końcowych, powstających wskutek naświetlania formy pierwotnej (I)  
Fig. II.2.5.1. Proposed chemical formulae of stable (I), possible intermediate and final product of DHP (II–VI) formed upon irradiation of original form (I)



Do zaproponowania drogi reakcji z uwzględnieniem proponowanych struktur (rys. II.2.5.1) konieczna była znajomość wartości energii wzbudzonych stanów elektronowych substratów, produktów i stanów przejściowych. Reakcja wewnątrzcząsteczkowa, związana z migracją pierścienia fenyłowego, wymagała również teoretycznego opisu tworzenia się formy rodnikowej. Obliczenia kwantowo-chemiczne, wykonane przez J. Lipińskiego, były prowadzone metodą GRINDOL [51], zaś pełna optymalizacja geometrii analizowanych form – metodą półempiryczną MNDO Dewara i Thiela [52]. Porównanie z doświadczeniem obliczonych wartości energii wyższych wzbudzonych stanów elektronowych cząsteczki DHP zestawiono w tabeli II.2.5.1. Odniesieniem są dane doświadczalne uzyskane z niskotemperaturowego ( $T = 77$  K) widma wzbudzenia fotoluminescencji DHP w matrycy Szpolskiego.

Tabela II.2.5.1. Wartości energii wzbudzonych stanów elektronowych (singletowych i trypletowego) cząsteczki DHP obliczone i wyznaczone doświadczalnie  
Table II.2.5.1. The energy values (experimental and calculated) of the excited singlet and triplet electronic states of DHP molecule

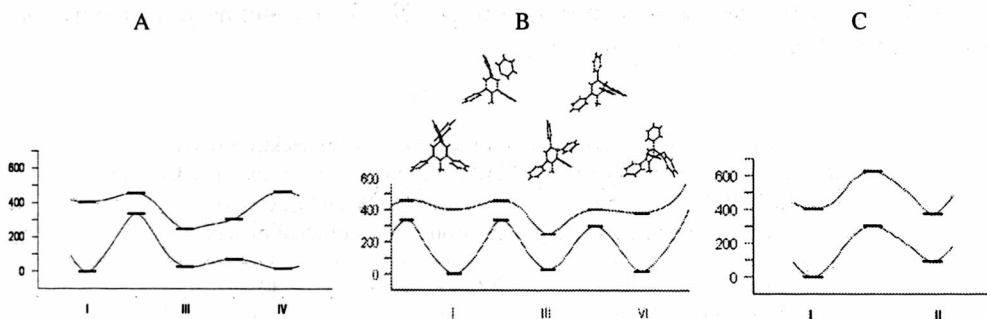
Stan elektronowy	$E_{obl}^*$ $cm^{-1}$	Siła oscylatora $f_{obl}$	$E_{obs}^{**}$ $cm^{-1}$
S <sub>1</sub>	33564	0,0095	29410
S <sub>2</sub>	33887	0,0009	32160
S <sub>3</sub>	37918	0,0001	35200
S <sub>4</sub>	37983	0,0006	37500
S <sub>5</sub>	38016	0,0003	
S <sub>6</sub>	39476	0,5098	38820
S <sub>7</sub>	40994	0,0541	40500
T <sub>1</sub>	24296		23640

\* Wartości energii obliczone wg [51, 52]; \*\* wartości energii określone na podstawie analizy widma wzbudzenia fluorescencji ( $T = 77$  K).

Wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych wskazały prawdopodobną geometrię formy stabilnej DHP, możliwych form pośrednich, produktu końcowego reakcji fotochemicznej oraz geometrię prawdopodobnych indywiduów w stanach przejściowych. Propozycje dróg reakcji dozwolonych i niekorzystnych ze względów energetycznych są przedstawione na rys. II.2.5.2 A–C. Schematycznie przedstawiono prawdopodobne formy pośrednie uczestniczące w transformacji DHP w sekwencji I → III → VI.

W tabeli II.2.5.2 są zestawione wartości energii stanu podstawowego oraz stanów wzbudzonych, singletowych (S<sub>1</sub>) i trypletowych (T<sub>1</sub>), prawdopodobnych form stabilnych oraz form przejściowych zaproponowanych dla cząsteczki DHP

(por. rys. II.2.5.1). Dane wskazują, że żadna z analizowanych form nie wykazuje znaczącej absorpcji ( $S_1 \leftarrow S_0$ ) przy 400 nm. W związku z tym, że reakcja prowadząca do wytworzenia barwnego indywiduum wymaga przegrupowania wiązań chemicznych (m.in. z migracją pierścienia fenyłowego), jest prawdopodobne, iż powstaje indywiduum rodnikowe. Istnienie takich form dla kilku pochodnych 1,4-dihydropirydyn sugerowano w [8, 22]. W teoretycznej analizie również rozważono tworzenie się monorodnika poprzedzającego przeniesienie pierścienia fenyłowego [25, 49, 57].



Rys. II.2.5.2. Energie (w kJ/mol) stanu podstawowego i najniższego wzbudzonego stanu singletowego formy pierwotnej DHP (I) oraz postulowanych form pośrednich i końcowych (II–VI) wskazujące dozwolone ze względów energetycznych drogi reakcji (A, B), w sekwencji I → III → IV oraz I → III → VI (nad krzywymi B przedstawiono struktury form pośrednich). Przebiegi niekorzystne ze względów energetycznych (C) dotyczą przegrupowania między formami I → II. Cyfry rzymskie są zgodne z oznaczeniami form przedstawionych na rys. II.2.5.1

Fig. II.2.5.2. The ground and the lowest excited singlet state energies of DHP (molecule I) and postulated products of photochemical reactions (II–VI) as well as transition states between the reagents. Permitted (A, B) reaction sequences: I → III → IV and I → III → VI; forbidden one (C): I → II. Roman numbers correspond to the numbers presented in Fig. II.2.5.1

Stany elektronowe form rodnikowych mają energie w przedziale  $10000\text{--}12000\text{ cm}^{-1}$ , co jest decydujące dla drogi reakcji z ich udziałem, także około  $25000\text{ cm}^{-1}$  i co może odpowiadać za absorpcję około 400 nm. Istnieje pewna niedogodność wyników obliczeń: wartość energii najniższego wzbudzonego stanu elektronowego rodnika DHP jest mniejsza od wartości energii stanu przejściowego, determinującego barierę reakcji przeniesienia pierścienia fenyłowego. Niemniej jednak, tworzenie się formy rodnikowej wskutek naświetlania próbki krystalicznej potwierdzono doświadczalnie, zarówno w wypadku DHP, jak i BDH (por. rozdz. II.2.8).

Tabela II.2.5.2. Wartości energii (w  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) stanów elektronowych cząsteczki DHP i proponowanych form tworzących się w trakcie reakcji. Numeracja form cząsteczki jest zgodna z oznaczeniami na rys. II.2.5.1

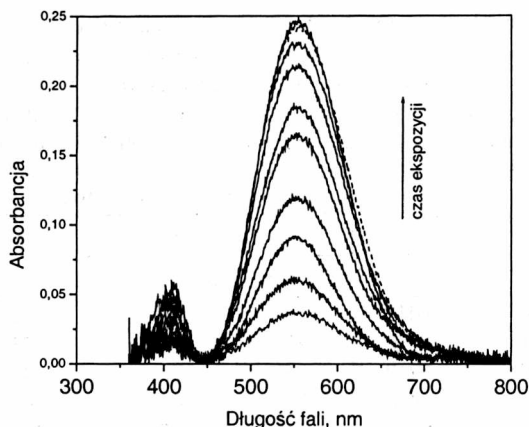
Table II.2.5.2. The values of energy of the ground and the lowest excited electronic states of DHP and postulated products of chemical reactions. The symbols are identical as in Fig. II.2.5.1

Cząsteczka		Stany elektronowe		
		S <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>
Stabilne formy cząsteczki				
I	DHP	0	290	402
II	DHP	92		373
III	DHP	29	48	247
IV	DHP	17	306	465
V	DHP	-59	167	293
VI	DHP	19		377
Metastabilne formy cząsteczki				
(I-III)	DHP	335	318	457
(I-II)	DHP	306		612
(III-IV)	DHP	71	113	305
(III-V)	DHP	117	147	344
(III-VI)	DHP	298		401
Monorodnik (RA* + fenyl): stany elektronowe: podstawowy wzbudzone				
	DHP	177	309	456

## II.2.6. Generowanie formy barwnej. Kinetyka izotermiczna [48–50, 57]

Wynik optycznej detekcji procesu tworzenia się form barwnych jest przedstawiony na rys. II.2.6.1–II.2.6.3. Nowo powstałe indywidua absorbują promieniowanie o wyraźnie różniących się długościach fali; maksima ich pasm absorpcji, o znacznie różniących się integralnych natężeniach, są przesunięte względem siebie o  $\Delta E = 75 \text{ kJ/mol}$ . Dominuje niskoenergetyczne indywiduum ( $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ ), z którym jest związane blisko 80% wartości globalnego integralnego natężenia absorpcji w zakresie widzialnym promieniowania (rys. II.2.6.1).

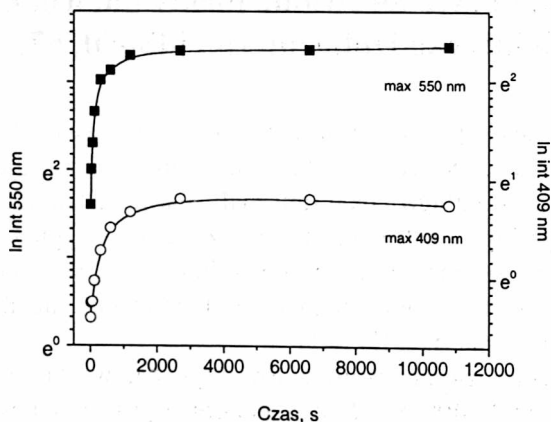
Sygnal o znacznym poziomie szumów towarzyszy nowo kreowanemu pasmu absorpcji z maksimum około 400 nm. Prawdopodobnie jest to skutek rozproszenia wywołanego matrycą KBr. Jednak rejestrowane przebiegi niewielkich wartości absorbancji systematycznie wzrastały wraz ze wzrostem czasu naświetlania próbki; zmiany absorbancji przewyższały niedokładności pomiarowe.



Rys. II.2.6.1. Zmiany zachodzące w widmie absorpcji polikrystalicznej próbki DHP, wywołane naświetlaniem promieniowaniem UV ( $T = 295$  K). Czas ekspozycji próbki z przedziału  $10-10^4$  s; kryształki DHP umieszczano w matrycy KBr w stosunku 1:400, prasowano pod ciśnieniem  $2 \cdot 10^7$  Pa, naświetlano promieniowaniem lampy rtęciowej HBO 200 z filtrem 313 nm i montowano w specjalnie skonstruowanej komórce pomiarowej, umieszczonej wewnątrz spektrofotometru Shimadzu UV-2101PC

Fig. 2.II.6.1. UV-light-induced changes in absorption spectrum of polycrystalline sample of DHP ( $T = 295$  K). Exposure time range of  $10-10^4$  s; crystallites of DHP were mixed with KBr (ca. 1:400), ground and compressed at  $p = 2 \cdot 10^7$  Pa. The samples obtained in such a way were mounted in temperature-controlled sample holder of special cell and placed to Shimadzu UV-2101PC spectrometer

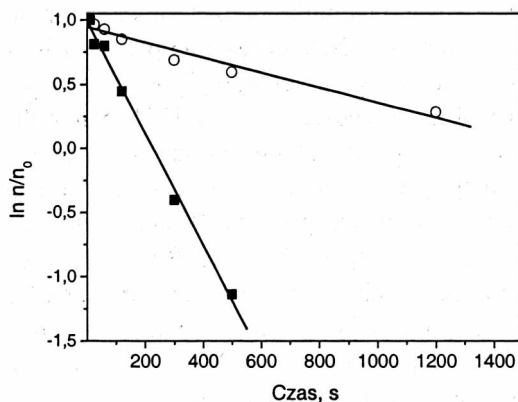
Zmiany integralnych natężeń pasm w funkcji czasu naświetlania, charakteryzujące indywiduala, są przedstawione na rys. II.2.6.2.



Rys. II.2.6.2. Zależność czasowa generowania pasm  $\sim 400$  nm i 550 nm, związanych z formami barwnymi

Fig. II.2.6.2. Time-dependent generation of color forms monitored at absorption band peaked at  $\sim 400$  nm and 550 nm

Kinetyka reakcji fotochemicznych zachodzących w badanych układach przedstawia zmianę natężenia pasm generowanych wskutek naświetlenia materiału analizowaną w funkcji czasu ekspozycji. Jeśli przyjąć, że jest to proces pierwszego rzędu, czasowe zmiany absorbancji zaś można transformować do zmian stężenia zgodnie z prawem Lamberta–Beera, według zależności:  $(n/n_0) = (A_\infty - A)/(A_\infty - A_0)$ , to stałą szybkości daje nachylenie prostej przedstawiającej czasową zależność logarytmu stężenia formy barwnej. W powyższym wzorze  $n$ ,  $n_0$  oznaczają stężenia chwilowe i początkowe;  $A$ ,  $A_0$ ,  $A_\infty$  – chwilową absorbancję, absorbancję w chwili  $t = 0$  oraz  $t \rightarrow \infty$ . Na rysunku II.2.6.3 są przedstawione wyniki monitorowania pasm absorpcji 400 nm i 550 nm, pozwalające określić stałe szybkości fotogeneracji nowo powstających form DHP.



Rys. II.2.6.3. Kinetyka pierwszego rzędu fotogeneracji barwnych form DHP (w matrycy KBr), monitorowanej w pasmie absorpcji 400 nm (■) i 550 nm (○);  $T = 295$  K, wzbudzenie  $\lambda_{\text{exc}} = 313$  nm  
 Fig. II.2.6.3. First-order kinetics of DHP color form photogeneration (in KBr matrix) monitored at 400 nm (■) and 550 nm (○);  $T = 295$  K, excitation  $\lambda_{\text{exc}} = 313$  nm

Wyznaczone wartości stałych szybkości optycznej generacji indywidualów wynoszą odpowiednio:  $k_{550} = 5,9 \pm 0,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  and  $k_{400} = 4,4 \pm 0,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Tak znacznie różniące się wartości świadczą o istnieniu dwóch niezależnych procesów aktywnych w początkowej fazie generowania form barwnych (ze względu na stosowane procedury analizowania przebiegów, tylko pierwsza faza mogła być brana pod uwagę).

Optyczna detekcja procesu wybielenia krystalicznych próbek DHP w matrycy KBr, w warunkach izotermicznych, nie wydawała się celowa ze względu na trwałość utrzymywania się barwy przez okres wielu tygodni (patrz: techniki nieizotermiczne), natomiast była stosowana z powodzeniem dla ciekłych roztworów DHP oraz w metodzie niebezpośredniej (widma odbiciowe), [23]. Przebiegi kinetyki izotermicznej w roztworze wskazują, że reakcja jest pierwszego rzędu, ze stałą szybkości równą  $5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ , podczas gdy w ciele stałym, w temperaturze pokojowej, monitorowana przy 550 nm, stała szybkości reakcji wybielenia jest wielokrotnie niższa [23, 48–50, 57].

Izotermiczne przebiegi zmiany absorbancji z funkcji czasu dla próbek w fazie stałej, mierzone w zakresie 298–337 K, dały możliwość oszacowania wartości energii aktywacji procesu wybielania próbki. Wyznaczona wartość dla  $T > 337$  K wynosi około 60 kJ/mol [50].

## II.2.7. Optyczna detekcja termicznego wybielania Kinetyka nieizotermiczna [48–50, 53]

Ze względu na ograniczoną odwracalność układu fotochromowego do badania procesu termicznego zastosowano technikę nieizotermiczną, analogiczną do przedstawionej w [24]. Dzięki temu możliwe było określenie parametrów kinetycznych reakcji na podstawie rejestracji pojedynczego przebiegu. Sposób analizy wyników prowadzono wzorując się na metodologii przedstawionej w [25]. Najogólniej, nieizotermiczna metoda zawiera w pomiarze „odpowiedź” próbki na wzrost temperatury. Jeśli analizę zmian (spadku) absorbancji prowadzić przy wzrastającej temperaturze, to można uzyskać informacje o energii aktywacji procesu. W doświadczeniu zwykle stosuje się liniową zmianę temperatury,  $T = T_0 + \beta t$ , gdzie  $\beta$  jest szybkością grzania (zwykle  $\beta = \text{const}$ ). Stężenie reagującego indywiduum (lub pochodna stężenia po czasie,  $dn/dt$ ) jest parametrem równania pozwalającego na wyznaczenie energii aktywacji. Jeśli kinetyka procesu jest reakcją pierwszego rzędu, to równanie Arrheniusa opisujące zależność temperaturową stężenia przyjmują postać

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\nu}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT\right).$$

Całka w powyższym równaniu nie ma dokładnego rozwiązania, ale dla założenia:  $E_a \gg RT$  oraz  $T > T_0$ , przybliżoną wartość przedstawia równanie

$$n = n_0 \exp\left[-\frac{\nu RT^2}{\beta E_a} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\right],$$

oraz

$$\frac{dn}{dt} = -n_0 \nu \exp\left(-\frac{E_a}{RT} - \frac{\nu}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT\right).$$

W powyższych równaniach  $\nu$  jest czynnikiem częstości,  $E_a$  – energią aktywacji,  $T_0$  – temperaturą początkową pomiaru. W dostatecznie niskich temperaturach, w równaniu  $dn/dt$ , drugi człon wyrażenia w nawiasie jest zaniedbywalnie mały, wobec

tego energię aktywacji można obliczyć bezpośrednio z początkowej części krzywej. Jeśli, dodatkowo, zdefiniować pomocną funkcję

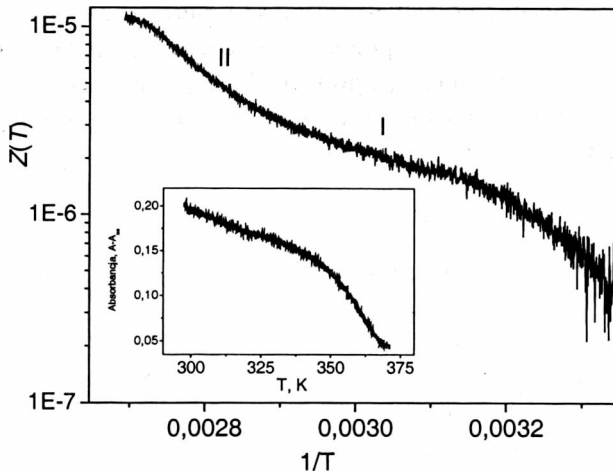
$$Z(T) = T^{-2} \ln \frac{n_0}{n},$$

to  $Z(T)$ , w połączeniu z równaniem opisującym zależność  $n = f(T)$  daje związek

$$Z(T) = \frac{\nu R}{\beta E_a} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Przedstawienie tak przygotowanych danych we współrzędnych Arrheniusa daje możliwość wyznaczenia energii aktywacji z prostoliniowego przebiegu zależności  $\ln Z = f(1/T)$ .

Kinetykę termicznie sterowanej reakcji wybielenia polikrystalicznej próbki DHP badano metodą optyczną. Przebieg reakcji monitorowano w pasmie 550 nm, rejestrując zmianę absorbancji w funkcji temperatury. Typowy wynik – zależność temperaturową stężenia dla polikrystalicznych próbek DHP, uzyskany zgodnie z procedurą opisaną powyżej – jest przedstawiony na rysunku II.2.7.1.



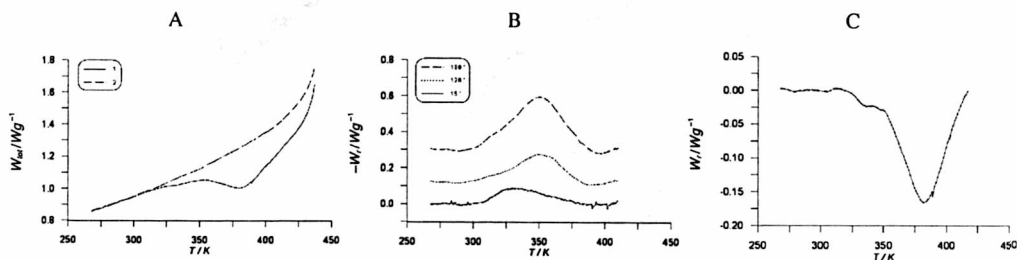
Rys. II.2.7.1. Analiza nieizotermicznej kinetyki wybielenia próbki polikrystalicznego DHP w zakresie temperatury 300–380 K, mierzonej metodą optyczną; zależność przedstawiona we współrzędnych Arrheniusa. *Wstawka*: spadek absorbancji po naświetlaniu promieniowaniem UV 313 nm przez  $t = 90$  min, monitorowany w pasmie 550 nm, przy szybkości grzania 0,25 K/min. Monitorowanie dynamicznych zmian absorbancji prowadzono w specjalnej komórce pomiarowej (własnej konstrukcji), umieszczonej wewnątrz spektrofotometru Shimadzu UV-2101PC

Fig. II.2.7.1. The analysis of the nonisothermal bleaching process of DHP polycrystalline sample in temperature range of 300–380 K detected using optical method; the results of transformations of the kinetics data are plotted in the Arrhenius coordinates. *Insert*: the decay of absorbance in experimental cell mounted inside of the Shimadzu UV-2101PC spectrophotometer

Oszacowana wartość energii aktywacji procesu kontrolującego wybielenie w pierwszej fazie,  $T \sim 320$  K, wynosi około 10,9 kJ/mol, drugiego, w temperaturze  $T \sim 340$  K, wynosi 31,2 kJ/mol i jest zbliżona do wartości wyznaczonej dla DHP w MgO.

Optyczna detekcja czasowej zależności termicznego wybielenia w stanie stałym ujawniła istnienie dwóch procesów, które charakteryzują się odmiennymi szybkościami zmian absorpcji. Temperatura „graniczna”  $T_{gr}$  dzieląca procesy wynosi 340 K. Poniżej  $T_{gr}$  szybkość zmian absorpcji wynosi  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , natomiast powyżej jest wyższa i wynosi  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Reakcja termiczna jest siłą napędową wybielenia kryształu. Jej szybkość zależy od środowiska reagującej molekuly. Dla DHP w matrycy KBr stała szybkości jest rzędu  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , większa w przedziale poniżej  $T_{gr}$ , niż w przedziale 350–420 K.

Metodę niezotermicznego wybielenia zastosowano również w badaniach kinetycznych barwnych form 1,4-dihydropirydyn prowadzonych za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej [26]. Zastosowano technikę pojedynczego przebiegu i metody częściowego wygrzewania. Pojedynczy przebieg DSC, wyrażający przepływ ciepła w funkcji temperatury, w wypadku nienaświetlonych kryształów DHP nie wykazywał żadnych zmian egzo- bądź endotermicznych (rys. II.2.7.2.A), natomiast po ekspozycji promieniowaniem UV (313 nm) wbudowywały się endotermiczne anomalie. Dwie, związane z procesem wybielenia, dostrzeżono w temperaturze około 320 i 350 K oraz niezdefiniowaną (sugerowano ewentualną przemianę fazową któregoś z licznych produktów reakcji), występującą w temperaturze około 300 K (rys. II.2.7.2 C).



Rys. II.2.7.2: Przebiegi DSC rejestrowane dla próbek DHP w fazie stałej: A – pomiary kalorymetryczne wykonane metodą wygrzewania pojedynczego (1 – próbka po naświetleniu; 2 – ponowny pomiar na tej samej próbce); B – przepływ ciepła  $W_t$  wywołany zachodzącą reakcją; C – przepływ ciepła – krzywa różnicowa dla próbek o różnych czasach naświetlania (różnica między pierwszym i drugim przebiegiem), wg [26]

Fig. II.2.7.2. DSC curves of DHP in solid state: A – single calorimetric measurements (1 – sample after exposure to UV and 2 – after the second measurement of the same sample); B – heat flow as the result of reaction; C – differential curve for the samples after different times of their exposure to irradiation [26]

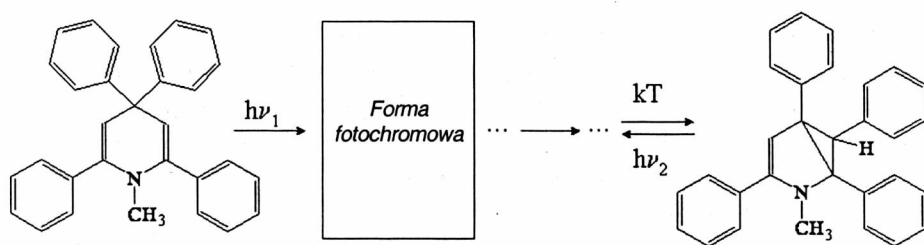


Wyjaśnień na drodze niezależnego doświadczenia wymagały również dane opisujące energetykę procesu wybielania. Technika różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) udało się wyznaczyć z wiarygodną dokładnością tylko energię aktywacji procesu inicjowanego przy  $T = 360$  K. Jej wartość wynosi  $150 \pm 40$  kJ/mol i jest wyraźnie większa niż wyznaczona metodą optyczną. *De facto* metodą DSC uzyskano rozkład stałych szybkości towarzyszący przypadkowym zmianom mikrootoczenia reagujących molekuł i w efekcie – szeroki przedział wartości energii [26, 53].

Jakie jest odniesienie wyników badań kinetycznych wskazujących na istnienie równoległych, niezależnych procesów wybielania do reakcji przeniesienia pierścienia fenylowego, czy utworzenia wiązania w pozycjach 3 i 5 pierścienia centralnego w cząsteczce DHP?

1. Przede wszystkim wyniki obliczeń wskazują, że odwracalność reakcji zmostkowania w pozycjach 3 i 5 (reakcja przegrupowania prowadząca do utworzenia formy II w reakcji  $I \rightarrow II$ , por. rys. II.2.5.1), choć jest energetycznie prawdopodobna – wartość  $\Delta E (S_0-S_1)$  odpowiada pasmu absorpcji 400 nm – to musi być odrzucona. Powodem jest wysoka bariera energetyczna dla takiego procesu, zarówno w stanie podstawowym, jak i wzbudzonym.

2. Konfrontacja wyników badań własnych z wynikami prac innych autorów [8–10, 12, 17, 19, 21, 22] prowadzi do wniosku, że najkorzystniejszy mechanizm reakcji jest następujący. W wyniku naświetlania stabilnej formy DHP tworzy się forma barwna. Jej kreowanie jest związane z udziałem reakcji rodnikowych, aktywnych w pierwszym etapie procesu.



Rys. II.2.7.3. Ogólny schemat sekwencji fotoreakcji w DHP: forma pierwotna, forma fotochromowa, produkt końcowy

Fig. II.2.7.3. General scheme of the DHP photoreaction: original form, photochromic form and the result of side reaction

3. Proces wybielania umożliwia odtworzenie formy wyjściowej, ale jednocześnie, w dłuższej skali czasu, mogłyby być związane z tworzeniem się wiązania między pozycjami 2 i 4 w centralnym pierścieniu. Odpowiada temu reakcja tworzenia się formy z mostkiem 2, 4 za pośrednictwem formy fotochromowej. Wysokość bariery – większa w stanie wzbudzonym niż w stanie podstawowym – oznacza, że reakcja może być aktywowana termicznie, co istotnie wykazały przeprowadzone doświadczenia.

Czy przedstawiona propozycja godzi wyniki otrzymane różnymi technikami doświadczalnymi i teoretycznymi? Przede wszystkim rozważania teoretyczne wskazują, że jest możliwe współistnienie równoległych procesów termicznego wybielania. Chodzi tu o tworzenie się mostka w pozycji 2 i 4 pierścienia centralnego, z czym jest związana bariera energetyczna około 40 kJ/mol oraz wewnątrzcząsteczkowe przemieszczenie atomu wodoru z barierą obliczoną na około 90 kJ/mol. Obie reakcje mogą być odwracalne, ponieważ barwna forma jest generowana w reakcjach fotochemicznych.

Wyniki doświadczeń pozostają w zgodności z powyższymi twierdzeniami. Potwierdzają istnienie równoległych procesów termicznego wybielania, których bariery są zróżnicowane i wynoszą nieco powyżej 31 kJ/mol ( $\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$ ) i około 150 kJ/mol ( $\sim 10500 \text{ cm}^{-1}$ ). Określona wartość niższej bariery wyznaczona technikami spektroskopowymi jest zgodna z przewidywaniami teoretycznymi. W wypadku wysokości drugiej bariery wartości doświadczalne (pomiar techniką różnicowej kalorymetrii skaningowej) i teoretyczne różnią się o około 60%. Przyczyna może tkwić m.in. w tym, że obliczenia dotyczą swobodnej cząsteczki, natomiast doświadczenie wyraża wartości dotyczące molekule w matrycy (kryształ). Z pewnością nie można zaniedbać wpływu środowiska i oddziaływań natury zewnętrznej – defektów oraz zmiany geometrii. Dowodzą tego wyniki badań widma rozproszenia ramanowskiego i widma w zakresie podczerwieni w funkcji temperatury, prowadzone na krystalicznej próbce DHP. Znacząca zmiana oddziaływania wewnątrzcząsteczkowego wywołana podwyższoną temperaturą dotyczy różnicowania mikrootoczenia ugrupowań >CH pierścienia centralnego cząsteczki już w kryształach formy pierwotnej. Podobnego efektu można oczekiwać również w wypadku formy barwnej. Wyjaśnia to, być może, źródło trudności interpretacyjnych mierzonych efektów cieplnych i w konsekwencji znacznej różnicy w określeniu wysokości bariery energetycznej wyznaczonej techniką częściowego wygrzewania. Najprawdopodobniej różnica w wartościach nie jest wynikiem znacznego błędu pomiarowego, jak sugerowano w [26], a raczej skutkiem modyfikacji drogi reakcji przez wielokrotne cykle termiczne.

Dyskusja ogólnego obrazu reakcji, przedstawionego na rys. II.2.7.3, wymaga krótkiego komentarza. Zgodnie ze schematem, energia promieniowania użytego do naświetlania formy pierwotnej ( $\lambda_1 = 313 \text{ nm}$ ) nie powinna wzbudzać formy mostkowej (por. dane w tabeli II.2.5.2). Zasadniczo nie może aktywować reakcji między formą mostkową i fotochromową. Wydaje się jednak, że obliczone energie wzbudzenia, odniesione do analizowanych geometrii molekuł, podobnie jak zależność tych energii w stanie wzbudzonym od oddziaływań molekuł ze środowiskiem, wykazują obniżenie wartości energii stanu  $S_1$  w kryształach.

Kinetyka reakcji jest dodatkowo komplikowana przez obecność indywiduów metastabilnych, długożyjących, jakimi są formy rodnikowe. Ich obecność nie może być niezauważona, zwłaszcza w naświetlanych kryształach DHP. Dotyczy to etapów mechanizmu fotochromowego wiążących przegrupowania odpowiadające sekwencji

transformacji: forma pierwotna  $\rightarrow$  birodnik  $\rightarrow \dots \rightarrow$  forma zmostkowana w pozycji 2,4. Doświadczenie wskazuje, że proces tworzenia się formy birodnikowej wymaga pokonania niewielkiej bariery energetycznej (tu: 10,9 kJ/mol), podczas gdy transformacja do formy zmostkowanej wymaga ponadtrzykrotnie większego nakładu energii.

Efektywne szybkości reakcji wybielenia w roztworze i w kryształach różnią się o kilka rzędów: od milisekund w roztworze, do – co najmniej – godzin w ciele stałym. Oznacza to, że w kryształach reakcja z udziałem birodników jest procesem kontrolującym wybielenie (por. rozdz. II.2.8).

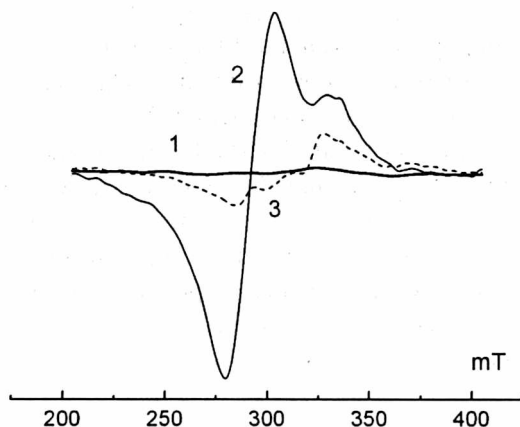
W dalszych rozważaniach uwzględniono tworzenie się innych form, prowadzących m.in. do migracji pierścienia fenylowego (por. rys. II.2.5.1). Wybór postaci formy uzasadnia m.in. fotochemia pochodnych 4,4-difenylocykloheksadienów (por. Dodatek A), w których podobną strukturę – z powrotem – włączono do schematu przegrupowania 1-metyleno-4,4-difenylocykloheksadienu [65].

Na koniec ważny wniosek: kryształy DHP tylko w ograniczonym zakresie wypełniają rygory istotne dla odwracalnego układu fotochromowego, szczególnie wówczas, gdy temperatura stanowi siłę napędową reakcji wybielenia. Tworzenie się produktu(-ów) reakcji końcowych powodujących „zmęczenie” materiału, szczególnie w wypadku próbek sprasowanych w stałej matrycy, powinno się uwzględnić – nie tylko jakościowo – w proponowanym schemacie reakcji. Jednak trudno jednoznacznie określić rodzaj wszystkich powstających form końcowych.

## II.2.8. Elektronowy rezonans paramagnetyczny [53, 57, 61]

W wypadku naświetlonego kryształu DHP, zabarwionego na ciemnofioletowo, czas życia stanu fotochromowego jest znacznie dłuższy ( $\sim 10^5$  razy) niż stanów trypletowych związków organicznych, np. trójfenyleny [54] czy bifenyly [55]. Utrzymujące się długotrwałe zabarwienie kryształu DHP było dobrym prognostykiem do sprawdzenia, czy z formą fotochromową są związane centra paramagnetyczne. Dlatego wybrano metodę stacjonarnej spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego nadającą się do badań stanów trypletowych o długich czasach życia. Widmo EPR zarejestrowano w zakresie indukcji magnetycznej 200÷500 mT naświetlając *in situ* krystaliczną próbkę DHP (rys. II.2.8.1). Otrzymano wyraźny sygnał około 300 mT, bez struktury nadsubtelnej, szeroki i asymetryczny. Wskazuje to na birodnikowy charakter formy powstałej po naświetleniu (birodnik trypletowy) [4, 56]. Wyznaczone wartości czynnika  $g$  są nieco większe niż wartości charakterystyczne dla wolnego elektronu i wynoszą 2,0167 ( $B = 334,6$  mT) i 2,2939 ( $B = 294,2$  mT) [57]; należy je traktować jako wielkości efektywne. Poszerzenie sygnału jest wynikiem oddziaływania spinów dwóch niesparowanych elektronów, asymetria zaś wynika z różnicy w czynnikach dwóch centrów rodnikowych.

Choć informacje z otrzymanych widm są ograniczone, to obecność paramagnetycznych indywiduów po naświetleniu próbek jest niewątpliwa. Ich zanik obserwowano podczas procesu wybielania kryształów. Dotyczy to zarówno próbek DHP, jak i BDH, choć w drugim wypadku sygnał absorpcyjny pochodzący od próbki barwnej był znacznie słabszy. Złożone struktury birodnikowe, stanowiące krótko żyjące formy przejściowe pochodnych 1,4-dihydropirydiny, proponowano wcześniej. Nie odnoszono ich do formy barwnej, ponieważ nie zarejestrowano sygnału EPR świadczącego o obecności birodnika w próbce [8].

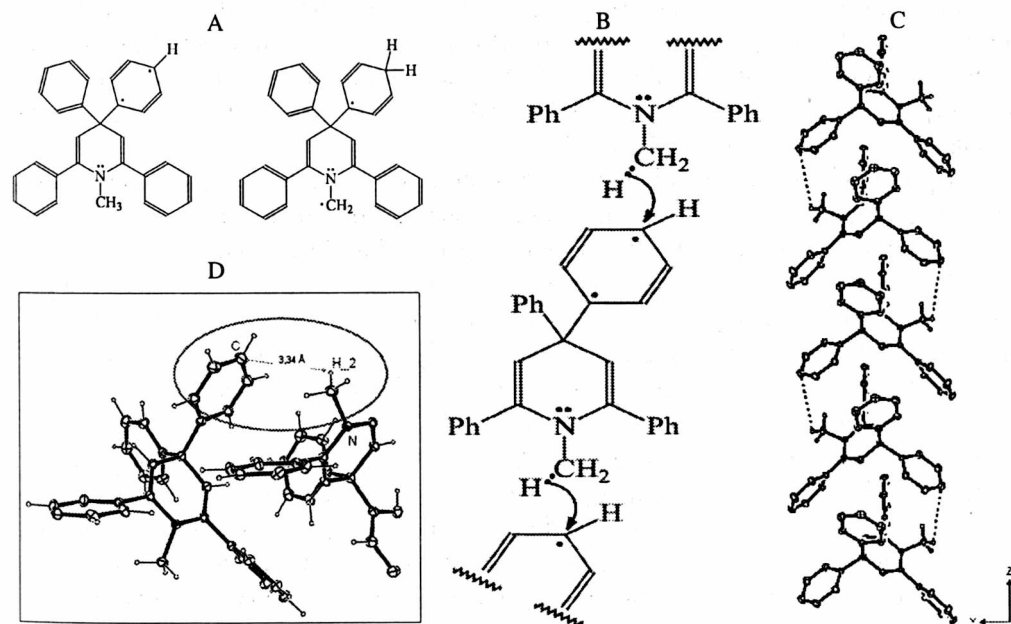


Rys. II.2.8.1. Sygnały EPR krystalicznej próbki DHP: 1 – forma pierwotna, kryształ bezbarwny, 2 – forma fotochromowa (próbka barwna, ciemnofioletowa; naświetlanie promieniowaniem  $\lambda = 365$  nm, doprowadzonym światłowodem, bezpośrednio do wnęki pomiarowej; czas ekspozycji 20'), 3 – próbka odbarwiona wskutek reakcji termicznej (wygrzewanie w  $T = 400$  K, czas wygrzewania 30 min.)

Fig. II.2.8.1. EPR signal of DHP in solid state: 1 – original form, colorless crystal, 2 – photochromic form, violet in color, upon *in situ* irradiation  $\lambda = 365$  nm, 20 exposure time; 3 – sample after thermal bleaching (annealing at  $T = 400$  K,  $t = 30$  min)

Jakościowo, jeden z możliwych schematów etapu tworzenia się formy birodnikowej w kryształach DHP wymaga, by pod wpływem wzbudzenia nastąpiła izolacja centrów rodnikowych. Sprzyja temu niepełność cząsteczki. Delokalizacja niesparowanego elektronu na układ pierścieni aromatycznych zmniejsza reaktywność w takim stopniu, że stan rodnikowy może być utrzymywany przez długi czas. Jednocześnie oba fragmenty cząsteczki, zachowując skręcenie względem siebie, utrzymują niesprężone układy  $\pi$ -elektronowe; efekt stabilizacyjny jest związany z przeszkodami sterycznymi, gwarantującymi trwałość układu. Na przykład, wartości kątów skręcenia mogą być znaczne, m.in. dla dihydrodiantronu kąt wynosi  $90^\circ$ , czy trójfenylometylu – około  $30^\circ$ , zaś wartość energii stabilizacji – około 40 kJ/mol określone dla rodnika metylofenylowego [58, 59].

Birodnik ma określoną strukturę i czas życia dający się zmierzyć, jest określonym tworem chemicznym, produktem pośrednim reakcji, w odróżnieniu od stanu przejściowego [4, 60]. W wypadku DHP widma w zakresie podczerwieni wskazują, że w obrębie ugrupowań nowo kreowanego indywiduum(-ów) powinien znajdować się pierścień chinoidowy i grupa  $\text{CH}_2$ . Oznacza to, że pod wpływem promieniowania UV reorganizacja cząsteczki prowadzi do wytworzenia się struktur birodnikowych [61]. Możliwe do zaakceptowania, generowane układy birodnikowe mogą przyjąć postaci struktur przedstawionych na rys. II.2.8.2 A.



Rys. II.2.8.2. A – Proponowane struktury birodnikowe, generowane optycznie w pierwszym etapie fotoreakcji; B – możliwy schemat uwzględniający międzycząsteczkowy transport wodoru; C – wizualizacja ORTEPIII (projekcja 100), ilustrująca sposób rozwijania się „kaskady wodorowej”  $-\text{[CH}\cdots\text{Me}-\text{CH}\cdots\text{Me}-]$  w kryształach; D – wizualizacja ORTEPIII: fragment komórki elementarnej ze wskazaniem centrów biorących udział w transferze wodoru

Fig. II.2.8.2. A – The proposed optically generated biradical structures active in the first step of photo-reaction; B – possible scheme of intermolecular hydrogen transfer process; C – ORTEPIII drawing (100 projection) to illustrate how the hydrogen is spreading in the crystal; D – ORTEPIII visualization: a part of unit cell and molecular centers active in the intermolecular hydrogen transfer process

Obliczenia metodą AM1 wskazują, że maksimum pierwszego przejścia elektrowego w widmie absorpcji, charakterystyczne dla formy z rozseparowanymi centrami rodnikowymi, jest położone około 700 nm, natomiast odpowiednie maksimum drugiej z proponowanych form birodnikowych jest położone na granicy zakresu

widzialnego; względny rozkład stanów elektronowych wskazuje, że forma ta jest bliższa energetycznie stabilnej formie pierwotnej DHP. Z obu struktur birodnikowych przedstawionych na rys. II.2.8.2 jest możliwa transformacja do formy mostkowanej w pozycji 2, 4, stanowiącej najprawdopodobniej ostatnie ogniwo reakcji termicznego wybielania (por. rozdz. 2.7 oraz 2.10). Jak się wydaje, inicjowana światłem reakcja rodnikowa prowadzi do tworzenia się struktury stanowiącej rodzaj kaskady, związanej z międzycząsteczkowym przeniesieniem atomu wodoru [61]. Propozycja schematu reakcji jest przedstawiona na rys. II.2.8.2 B. Przeniesienie  $[-\text{CH}_3\cdots\text{C}_{\text{Ar}}-\text{CH}_3\cdots\text{C}_{\text{Ar}}-]$  następuje między grupą metylową i ugrupowaniem CH w jednym z podstawników fenylowych przyłączonych w pozycji 4. W kryształach, ze względów strukturalnych, jest to prawdopodobne. Oznacza to możliwość przemieszczania się atomu wodoru w zakresie 2–3 Å. Wizualizacja utworzonej „kaskady wodnorodowej” na podstawie wyników rentgenowskiej analizy strukturalnej jest przedstawiona na rys. II.2.8.2 C i rys. II.2.8.2 D).

Na podstawie analizy przebiegu procesu termicznego wybielania kryształu, rejestrowanego techniką nieizotermiczną, oszacowana wartość energii aktywacji procesu stanowiącego „pierwszy krok”, forma pierwotna  $\rightarrow$  birodnik, wynosi 10,96 kJ/mol [61]. Tak niska bariera jest charakterystyczna dla między- i wewnątrzcząsteczkowych procesów fotochemicznego odrywania atomu wodoru w cieczach, szklivach czy kryształach. W takich wypadkach wartości energii aktywacji są na ogół zawarte między 8 a 16 kJ/mol [62]. Są więc wyraźnie mniejsze niż energia wiązania C–H, która – wg obliczeń – mieści się w przedziale wartości 80–200 kJ/mol.

W niedawno opublikowanych pracach dotyczących kilku nowych kryształów z grupy diarylodionów, wykazujących właściwości fotochromowe doniesiono, że w *trans-syn-3,3'*-diaryl-2,2'-diindenylideno-1,1'dionach, pod wpływem oświetlenia światłem słonecznym są generowane rodniki tworzące względnie stabilną formę o naturze trypletowej [63, 64]. Szeroki sygnał EPR, bez struktury nadsubtelnej, potwierdzający birodnikowy charakter formy jest bardzo zbliżony do otrzymanego w wypadku DHP.

Dwa przykłady reakcji fotochemicznych, w których powstają indywidua birodnikowe przedstawiono w Dodatku A. Schematy zawierają etapy przekształceń podobne do proponowanych dla DHP. Wybór drogi reakcji zależy od natury podstawnika w pozycji 4 oraz od natury stanu trypletowego uczestniczącego w reakcji. Migracja pierścienia fenyloвого i adaptacja do układu strukturalnie nowego następuje z udziałem stanu trypletowego typu  $^3n,\pi^*$ , natomiast szkieletowe zmiany wywołane utworzeniem mostka wewnętrznego i podwójna migracja pierścienia fenylowego wymagają udziału stanu trypletowego typu  $^3\pi,\pi^*$  [65, 66].

W wypadku DHP identyfikację stanu trypletowego cząsteczki ustalono metodami fotoluminescencyjnymi, w niskich temperaturach (por. rozdz. 2.9).

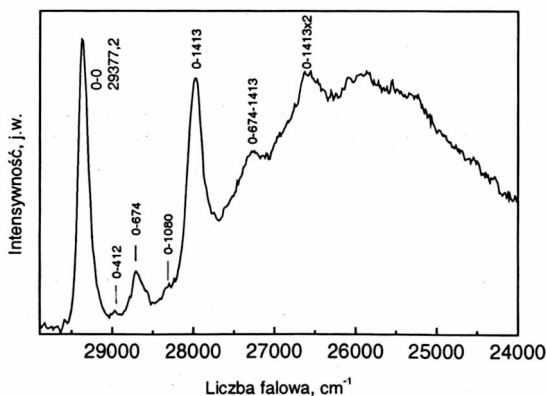
## II.2.9. Fotoluminescencja w niskich temperaturach [67, 68]

Widma fotoluminescencji cząsteczki w matrycy Szpolskiego, stanowiącej przykład izolowanej cząsteczki zamkniętej w klatce rozpuszczalnika, dostarczają m.in. bezpośrednich informacji o energii i naturze niższych wzbudzonych stanów elektronowych. Najniższe stany wzbudzone  $S_1$  i  $T_1$  są stanami reaktywnymi fotochemicznie. Znajomość natury tych stanów jest konieczna do analizowania drogi reakcji fotochemicznej.

*Fluorescencja i fosforescencja.* Zamrożone do 77 K roztwory DHP w *n*-alkanach fluoryzują i fosforyzują. Wbrew regułom stawianym cząsteczkom w matrycy Szpolskiego, dla silnie niepłaskiej cząsteczki, jaką jest DHP, otrzymano widma z wyraźnie rozdzieloną strukturą. Najlepszą matrycą okazał się w *n*-heptan [68].

Widmo fluorescencji  $S_1 \rightarrow S_0$  rozciąga się w zakresie  $29\,400\text{--}24\,000\text{ cm}^{-1}$  (rys. II.2.9.1). Linii przejścia 0–0, o znacznym natężeniu, odpowiada liczba falowa  $\tilde{\nu}_{00} = 29\,377,2\text{ cm}^{-1}$ .

Wśród częstości drgań podstawowych zidentyfikowanych w widmie najaktywniejsze ma częstość  $1413\text{ cm}^{-1}$  (tabela II.2.9.1). W odległości około  $1800\text{ cm}^{-1}$  od przejścia 0–0 widmo traci strukturę wibronową. Gaśnięcie fluorescencji jest zgodne z prawem wykładniczym. Czas życia fluorescencji w matrycy niepolarnej (*n*-heptan), w 77 K, wynosi  $7,9 \pm 0,1\text{ ns}$  i jest sześciokrotnie dłuższy niż zmierzony w 295 K. Pierwszy wzbudzony stan singletowy w cząsteczce jest stanem typu  $\pi, \pi^*$ . Potwierdza to m.in. znaczna intensywność pasma absorpcji (przejście nie jest wzbudzone ze względów symetrii) oraz badania wpływu rozpuszczalnika, także przewidywania teoretyczne.

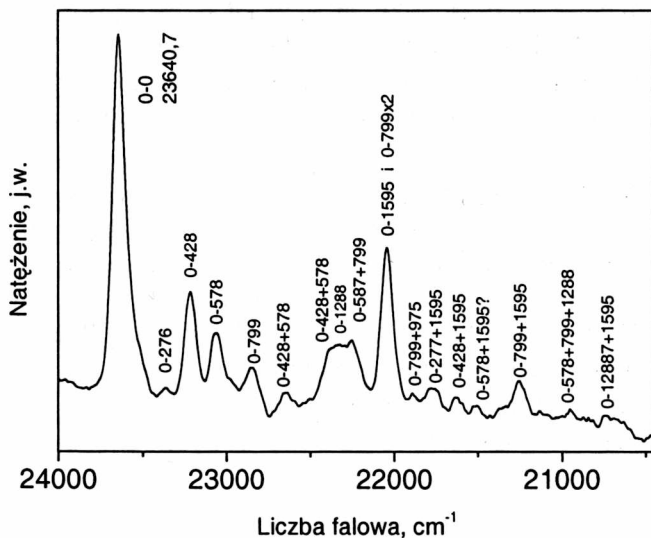


Rys. II.2.9.1. Widmo fluorescencji DHP w *n*-heptanie,  $T = 77\text{ K}$ . Nad widmem zaznaczono częstości drgań podstawowych i przejścia wibronowe zinterpretowane jako kombinacyjne  
 Fig. II.2.9.1. The fluorescence spectrum of DHP in *n*-heptane, at 77 K. Numbers on the spectrum correspond to the fundamental vibration frequencies, the overtones and their combinations



Usztywnienie wiązaniem chemicznym podstawników w pozycji 4 (por. BDH na rys. II.2.1.2) powoduje wyraźne krótkofalowe przesunięcie widma; emisja gaśnie bieksponencjalnie z czasami  $\tau_1 = 3,1$  ns i  $\tau_2 = 4,9$  ns. Analiza wibracyjna widma wskazuje na obecność przynajmniej dwóch emitujących indywiduów [68].

Niebieska fosforescencja DHP, wzbudzana w zakresie silnego przejścia elektrownego  $\sim 37\,000\text{ cm}^{-1}$ , obejmuje zakres liczb falowych  $24\,000\text{--}20\,200\text{ cm}^{-1}$  (rys. II.2.9.2). Emisja utrzymuje się wiele sekund po odcięciu wzbudzenia, zanika zgodnie z prawem wykładniczym. Czas zaniku emisji nie zależy od częstości monitorowanej widma i wynosi  $\tau_{\text{ph}} = 4,99 \pm 0,03$  s.



Rys. II.2.9.2. Widmo fosforescencji DHP w *n*-heptanie,  $T = 77$  K. Nad widmem zaznaczono częstości drgań podstawowych i ich kombinacje

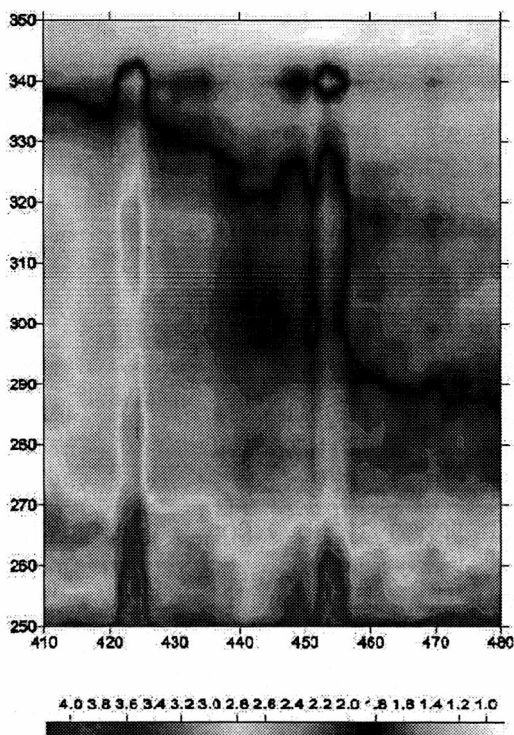
Fig. II.2.9.2. The phosphorescence spectrum of DHP in *n*-heptane at 77 K.

Numbers over the spectrum correspond to the fundamental vibration frequencies and their combinations

Przejście  $T_1 \rightarrow S_0$  jest dozwolone ze względów symetrii. Silna linia przejścia 0–0 jest ponaddwukrotnie silniejsza niż najsilniejsza linia przejścia wibronowego (por. także rys. II.2.9.3). Struktura widma wskazuje na dobre wbudowanie się molekuł do matrycy. Zidentyfikowano sześć częstości drgań podstawowych aktywnych w widmie. Najsilniejsze drganie ma częstość  $1595\text{ cm}^{-1}$  (por. tabela II.2.9.1) i jest zaangażowane we wszystkie przejścia kombinacyjne. Zakres widma nie obejmuje energii, w której można by zidentyfikować nadton drgania pierścieniowego, nie zidentyfikowano również nadtonów innych drgań.



Pewien problem interpretacyjny dotyczył poszerzonych linii przejść wibronowych, znajdujących się w odległości około  $1250\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  od przejścia  $0\text{--}0$ . Zastosowanie techniki widm dwuwymiarowych [69] umożliwiło ich rozdzielenie. Dzięki temu dokładnie określono wartość częstości drgania międzypierścieniowego. Na rysunku II.2.9.3 jest przedstawione dwuwymiarowe widmo luminescencji DHP w *n*-heptanie, w 77 K, w układzie: wzbudzenie–emisja (oś pozioma, długość fali w nm), skala szarości odpowiada wybranej arbitralnie skali natężenia.



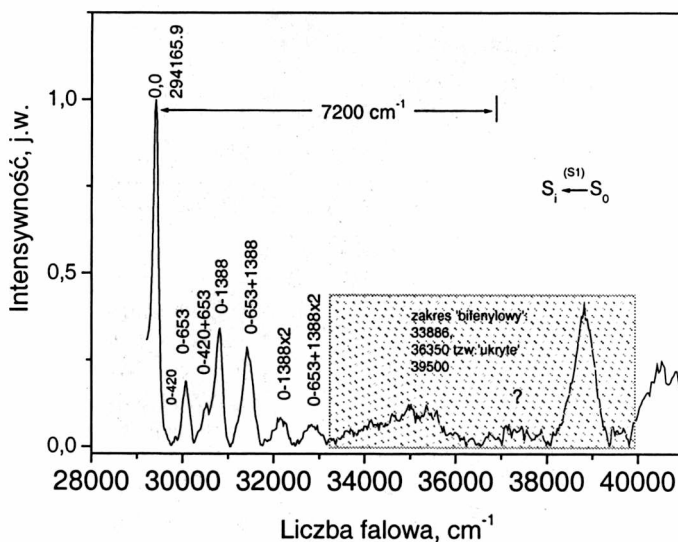
Rys. II.2.9.3. Widmo dwuwymiarowej fosforescencji DHP w *n*-heptanie,  $T = 77\text{ K}$ , energia wzbudzenia  $37\,000\text{ cm}^{-1}$  przedstawione w układzie emisja ( $X$ ) i widmo wzbudzenia emisji ( $Y$ ). Na obu osiach – długość fali jest wyrażona w nm; dolna skala – arbitralnie wybrana skala natężenia powierzchni widmowej

Fig. II.2.9.3. 2-D phosphorescence spectrum of DHP in *n*-heptane,  $T = 77\text{ K}$ , energy excitation =  $37\,000\text{ cm}^{-1}$ . The  $X$ - and  $Y$ -coordinates of that spectrum represent the emission and excitation emission spectra, respectively; wavelength, in nm; the intensity scale, in arbitrary units

W żadnym z analizowanych widm elektronowych cząsteczki DHP w zamrożonych matrycach *n*-alkanowych nie stwierdzono obecności drgania  $\text{C}=\text{C}$  chinoidowego. Wartość czasu gaśnięcia emisji, struktura oscylacyjna widma, a także wielkość roz-

szczepienia singlet-tryplet wskazują, że najniższy wzbudzony stan trypletowy jest stanem typu  $\pi, \pi^*$ .

*Widma wzbudzenia emisji.* Zarówno widmo wzbudzenia fluorescencji, jak i widmo wzbudzenia fosforescencji są zasadniczo zgodne z widmem absorpcji (por. rys. II.2.9.4, II.2.9.5 oraz II.2.4.1 i II.2.9.6). Emitujący stan trypletowy jest związany ze stanem singletowym  $S_1(\pi, \pi^*)$  o energii  $29384 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$ . Analiza wibracyjna struktury widm wzbudzenia dała możliwość określenia drgań aktywnych w przejściu  $S_1 \leftarrow S_0$  (tabela II.2.9.1).

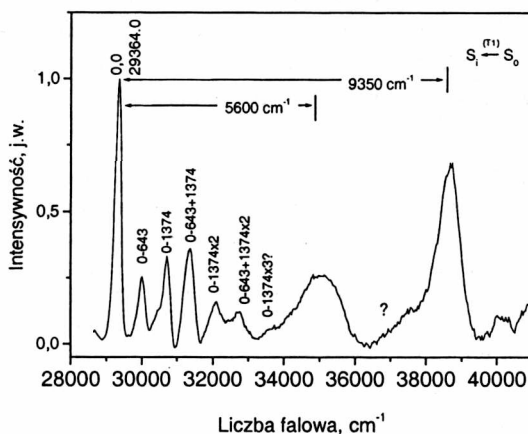


Rys. II.2.9.4. Znormalizowane widmo wzbudzenia fluorescencji DHP w *n*-heptanie, w  $T = 77 \text{ K}$ , monitorowane w pasmie przejścia wibronowego  $0\text{--}1413 \text{ cm}^{-1}$  (por. rys. II.2.9.1). Nad krzywą zaznaczono wartości częstości drgań podstawowych i przejścia kombinacyjne. Ramką wyróżniono zakres widmowy charakterystyczny dla bifenylowego układu pierścieni; znakiem „?” – jest oznaczone przejście elektronowe do stanu singletowego będącego odpowiednikiem przejścia „ukrytego” w bifenylu

Fig. II.2.9.4. Fluorescence excitation spectrum (normalized) of DHP in *n*-heptane, at  $77 \text{ K}$ , monitored in vibronic transition of  $0\text{--}1413 \text{ cm}^{-1}$  (cf. fig. II.2.9.1). Numbers on the spectrum correspond to the fundamental vibration frequencies and their combinations; in the frame, characteristic biphenyl spectral range was marked together with hidden biphenyl electronic transition

Istnienie symetrii zwierciadlanej między widmem fluorescencji i widmem absorpcji (wzbudzenia fluorescencji) w zamrożonym *n*-heptanie wskazuje, że wzbudzenie powoduje niewielkie zmiany w geometrii cząsteczki, istnieje duże podobieństwo różnic energii między poziomami oscylacyjnymi w obu stanach elektronowych (por. także rys. II.2.9.6).

Układ „bifenylowy” w cząsteczce DHP znajduje odzwierciedlenie w systemie wzbudzonych stanów singletowych, wśród których słabe i rozmyte przejścia  $\sim 34\ 000$  oraz  $\sim 37\ 000\ \text{cm}^{-1}$  są odpowiednikami słabych, ale charakterystycznych przejść do stanów  $S_1$  i  $S_2$  w bifenylu [70].



Rys. II.2.9.5. Znormalizowane widmo wzbudzenia fosforescencji (znormalizowane) DHP w *n*-heptanie, w  $T = 77\ \text{K}$ , monitorowane w przejściu 0–0. Nad krzywą zaznaczono wartości częstości drgań podstawowych i przejścia kombinacyjne oraz względne położenia przejść do wyższych stanów wzbudzonych. Liczba falowa odpowiadająca wartości energii przejścia  $S_1 \leftarrow S_0$  wynosi  $29365\ \text{cm}^{-1}$  i jest w granicach pomiaru identyczna ze zmierzona w widmie fluorescencji (por. także widmo absorpcji w  $295\ \text{K}$ , rys. II.2.4.1)

Fig. II.2.9.5. Phosphorescence excitation spectrum (normalized) of DHP in *n*-heptane matrix, at  $T = 77\ \text{K}$ , monitored at 0–0 transition. Numbers on the spectrum correspond to the fundamental vibration frequencies and their combinations. Within the experimental accuracy, the value of the  $S_1 \leftarrow S_0$  transition is identical to the one obtained in the fluorescence spectrum (cf. also the absorption spectrum of DHP at  $295\ \text{K}$ , fig. II.2.4.1)

Analiza widm fotoluminescencji wskazuje na kilka nieoczekiwanych cech charakteryzujących DHP.

Po pierwsze – struktura widm fotoluminescencji jest dość dobrze rozdzielona, co w wypadku niepłaskich cząsteczek jest nieczęste. Otrzymanie ustrukturowanych widm wymaga zwykle specjalnych zabiegów, jak m.in. skrajnie niska temperatura (ciekły hel) czy matryce z gazów szlachetnych (ksenon). Analiza wibracyjna widm umożliwiła określenie częstości drgań podstawowych aktywnych w widmach i skonfrontowanie ich z danymi z widm oscylacyjnych. Brak w widmach niskotemperaturowej fotoluminescencji charakterystycznej częstości chinoidowej,  $\text{C}=\text{C}$ , może świadczyć o wyraźnej zmianie geometrii cząsteczki w matrycy Szpolskiego w porównaniu z geometrią cząsteczki w kryształach (kryształ DHP nie wykazuje fotoluminescencji, a źródłem informacji o stanach oscylacyjnych są widma z zakresu podczerwieni i rozproszenia ramanowskiego). Oznaką odmienności strukturalnej jest również obecność nowego, silnego drgania

o częstości  $578\text{ cm}^{-1}$ . Analiza wibracyjna widma wskazuje, że jest to drganie podstawowe, jednak w widmach oscylacyjnych formy pierwotnej DHP nie można odnaleźć jego odpowiednika. Podobny jest zasadniczy „wzór” widm wzbudzenia fluorescencji i fosforescencji, ale istnieją cechy różnicujące ich strukturę wibronową (rys. II.2.9.4 i II.2.9.5, tabela II.2.9.1). Choć zachowana jest aktywność oddziaływań międzypierścieniowych, to poszerzenie pasma wibronowego związanego z drganiem C–C<sub>inter-ring</sub> może wskazywać na zmiany w oddziaływaniu wewnątrzcząsteczkowym, zbliżone do zmian dostrzeżonych w widmie rozproszenia ramanowskiego.

Tabela II.2.9.1. Zestawienie częstości drgań podstawowych (w  $\text{cm}^{-1}$ ) aktywnych w widmach fotoluminescencji DHP (*n*-heptan, 77 K) i odpowiadające im drgania aktywne w widmie IR kryształu DHP wraz z propozycją przypisania

Table II.2.9.1. Comparison of the fundamental vibration frequencies (in  $\text{cm}^{-1}$ ) active in photoluminescence spectra of DHP (*n*-heptane,  $T = 77\text{ K}$ ) and in the IR spectrum of the DHP crystal, together with assignments

$S_1 \leftarrow \tau_1 - S_0$ wwPh <sup>1</sup>	$S_1 \leftarrow s_1 - S_0$ wwFL <sup>2</sup>	$S_1 \rightarrow S_0$	$T_1 \rightarrow S_0$	IR <sup>3</sup>	Proponowane przypisanie
	420 w	412 w – 596 vw	277 w 428 ms 578 m	265.0 420/426 –	N–CH <sub>3</sub> , CC <sub>oop</sub> ( <i>inter-ring</i> ?) Ph <sub>def</sub> ? (CH <sub>oop, bend</sub> + CC <sub>oop, def</sub> )?
643 m	653 m	674 mw 1080 w	799 m	611.2 667.2 674.5 801.3	vPh δPh <sub>def</sub> δPh <sub>def, ip</sub> vPh? γCH <sub>oop, bend</sub> ?
1374 s	1388 s	1413 vs	1288 m diff.	1070.5 1294.4	δCH vC–C ( <i>inter-ring</i> )
			1595 s	1373.6 1431.6 1597.4	δCH <sub>3</sub> vPh <sub>centr</sub> CC <sub>ar</sub>

<sup>1</sup> wwPh – widmo wzbudzenia fosforescencji monitorowane w przejściu 0–0; <sup>2</sup> wwFL – widmo wzbudzenia fluorescencji monitorowane w przejściu wibronowym 0–1413; <sup>3</sup> dane dotyczą widma w podczerwieni kryształu formy pierwotnej DHP; oszacowane natężenie: w – słabe, m – średnie, s – silne, vs – bardzo silne, diff – rozmyte; *inter-ring* – międzypierścieniowe, oop – pozapłaszczyznowe (out of plane), def – deformacyjne, bend – zginające (bending), ip w płaszczyźnie (in plane), centr – centralny, ar – aryl (in plane)

Po drugie – wartość rozszczepienia singlet-tryplet jest niewielka i wynosi  $\Delta E_{S-T} = 5700\text{ cm}^{-1}$  (por. rys. II.2.9.6, krzywa 4, 3a i 3b). Wartość  $\Delta E_{S-T}$  jest znacznie mniejsza niż charakteryzująca stany typu  $\pi, \pi^*$  w cząsteczkach związków aromatycznych i większa niż w wypadku stanów  $n, \pi^*$  cząsteczek azaaromatycznych [71]. Oznacza małe przekrywanie się orbitali zaangażowanych w przejściu elektronowym.

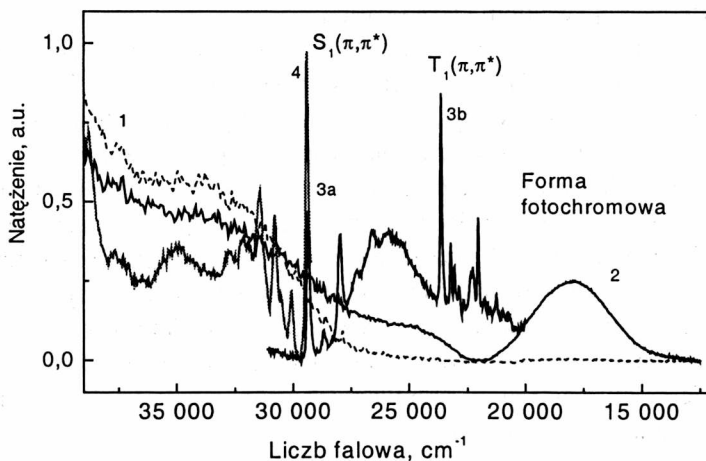
Po trzecie – silna linia przejścia 0–0 dominuje w widmie  $T_1 \rightarrow S_0$ , które nieoczekiwanie wykazuje wyraźną strukturę wibronową (por. rys. II.2.9.2). Natężenie linii 0–0 w widmie fosforescencji, przewyższające kilkakrotnie natężenia przejść wibronowych,

świadczy o silnym sprzężeniu spinowo-orbitalnym, natomiast zaobserwowana, dobrze rozdzielona struktura może świadczyć o „wypłaszczeniu się” cząsteczki we wzbudzonym stanie trypletowym. W układzie cząsteczki DHP są cztery pierścienie fenylowe, przyłączone do metylopirydynowej „jednostki centralnej”, skrócone pod znacznymi kątami względem pierścienia centralnego (por. rozdz. II.2.1). Jest wysoce prawdopodobne, że w stanie trypletowym cząsteczka wykazuje tendencję do przyjmowania konfiguracji płaskiej.

W cząsteczce DHP, w przegrupowaniach inicjowanych światłem biorą udział stany wzbudzone typu  $^{1,3}\pi,\pi^*$  (por. rys. II.2.9.6, krzywa 4, 3a, 3b oraz 2).

Wreszcie – stan wzbudzony typu  $\pi,\pi^*$  również może być przedstawiony jako birodnik, zaś długotrwale utrzymujące się zabarwienie w kryształach DHP (także w kryształach BDH) – forma fotochromowa (por. rozdz. II.2.8, rys. II.2.9.6, krzywa 2) – może wskazywać na postać birodnika [4, 72].

Jeśli reakcja fotochemiczna bierze początek w stanie trypletowym, to produkt pierwotny jest birodnikiem trypletowym. Birodnik nie może przekształcić się w cząsteczkę zamkniętopowłokową przed inwersją spinu i tym samym ma dłuższy czas życia, co stwarza szansę na jego uczestnictwo w reakcji przyłączania z inną cząsteczką. Długożyjące produkty pierwotne mogą uczestniczyć w dalszych procesach dwucząsteczkowych, podczas gdy stany singletowe prowadzą do szybkiego przegrupowania [73].



Rys. II.2.9.6. Zestawienie widm elektronowej absorpcji i fotoluminescencji DHP: 1 – widmo absorpcji próbki pierwotnej (KBr, RT); 2 – widmo absorpcji formy barwnej (KBr, RT); 3 – fotoluminescencja w *n*-heptanie, 77 K (a – fluorescencja, b – fosforescencja); 4 – widmo wzbudzenia fluorescencji (*n*-heptan, 77 K)

Fig. II.2.9.6. Absorption and photoluminescence spectra of DHP: 1 – absorption spectrum of the original sample (in KBr, RT), 2 – absorption spectrum of the color form (in KBr, RT), 3 – photoluminescence spectrum in *n*-heptane, 77 K (a – fluorescence spectrum, b – phosphorescence spectrum); 4 – fluorescence excitation spectrum (in *n*-heptane, 77 K)

W wypadku stabilnych 1,4-biroadników – produktów pośrednich reakcji fotochemicznej z udziałem [2.2]paracyklofanu, obserwowano dobrze rozdzielone widma luminescencji i ich rezonansową zgodność z widmem wzbudzenia [60]. Nie można również wykluczyć, że i w cząsteczce DHP, w niskotemperaturowej matrycy Szpolskiego, charakteryzującej się długim czasem życia fosforescencji, wskutek naświetlania tworzą się biroadniki. Jednak nie stwierdzono fotochromizmu w tych warunkach, co wskazuje na konieczność istnienia określonych, strukturalnych relacji międzycząsteczkowych.

## II.2.10. Źródło aktywności fotochromowej. Biroadniki trypletowe i międzycząsteczkowa „kaskada wodorowa” [48, 49, 61]

W cząsteczce DHP natura niższych wzbudzonych stanów elektronowych, singletowego i trypletowego, determinuje drogę reakcji inicjowanej światłem. Wskutek przegrupowania tworzą się asymetryczne struktury biroadnikowe, z których niżej energetyczna jest formą fotochromową. Wskutek reakcji termicznego wybielania następują wewnątrzcząsteczkowe przegrupowania związane z utworzeniem mostka łączącego pozycje 2 i 4 w pierścieniu centralnym oraz migruje pierścień fenyłowy. W wyniku obliczeń zweryfikowano hipotezy dotyczące powstających wskutek reakcji aktywowanej światłem i temperaturą.

Po pierwsze – należy odrzucić możliwość zmostkowania z pozycjach 3, 5 centralnego pierścienia cząsteczki DHP ze względu na znaczną wysokość bariery, istniejącej w stanie podstawowym i w pierwszym wzbudzonym stanie singletowym.

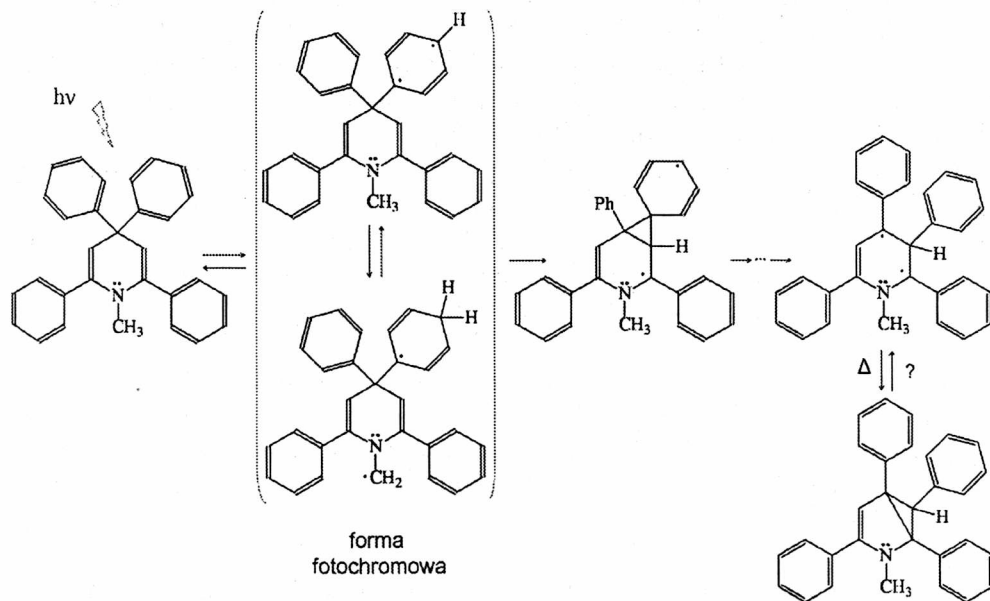
Po drugie – tworzenie się formy barwnej jest tożsame z powstaniem formy biroadnikowej (w stanie trypletowym), a nie jak sugerowano w pracach innych autorów [12, 15], przede wszystkim przekształceń w ramach reakcji wewnątrzcząsteczkowej. Transformacja biroadnika prowadzi do formy charakteryzującej się znaczną separacją centrów – elektronów rodnikowych. Stabilizacja formy biroadnikowej jest zapewniona m.in. wówczas, gdy centra są ulokowane na wyraźnie oddzielonych fragmentach molekuly. W DHP formie fotochromowej odpowiada struktura biroadnikowa o słabym sprzężeniu wzajemnym elektronów rodnikowych (por. rys. II.2.8.2), a skutecznej ich izolacji sprzyja niepłaskość cząsteczki.

Po trzecie – efektywna fototransformacja jest niemal procesem bezbarierowym. Niewielka wartość energii aktywacji procesu tworzenia się biroadnika, formy fotochromowej, uzasadnia łatwość, z jaką następuje zmiana barwy kryształu (już pod wpływem światła dziennego). Esencją transformacji generowanych optycznie biroadników jest reakcja międzycząsteczkowego przeniesienia atomu wodoru. Idea „kaskady wodorowej”,  $[-CH_3 \cdots C_{Ar} - CH_3 \cdots C_{Ar} -]$ , znajduje uzasadnienie doświadczalne. Surowe wymagania geometryczne niezbędne dla przebiegu reakcji w kryształach są tu spełnione (por. rys. II.2.8.2).

Wreszcie – przekształcenie formy birodnikowej prowadzi do odtworzenia formy pierwotnej. Jednak w podwyższonej temperaturze, w sekwencji reakcji z udziałem innych form birodnikowych, prowadzi do powstania formy zmostkowanej w pozycjach 2, 4. Związana z tym możliwość migracji pierścienia fenylowego jest procesem nieodwracalnym.

Zaproponowany ogólny schemat procesu fotochromowego (rys. II.2.10.1) jest zgodny z wynikami doświadczeń spektroskopowych i kinetycznych.

Wskutek naświetlania promieniowaniem UV kryształ DHP zmienia barwę, czemu towarzyszy powstanie nowych form. Dwa nowe indywidua, zidentyfikowane już w pierwszej fazie po wzbudzeniu, są generowane optycznie ze stałymi szybkości różniącymi się o blisko rząd wielkości, przy czym  $k_{400} > k_{550}$ . Sygnał EPR naświetlonego kryształu DHP potwierdził, że są to indywidua paramagnetyczne. Wsparcie teoretyczne wskazało, który z birodników jest formą fotochromową. Dane spektroskopowe m.in. obecności drgań rozciągających ugrupowania  $\text{CH}_2$  pozwoliły na sprecyzowanie postaci struktur birodnikowych. Analogiczne rozstrzygnięcia zaproponowano dla reakcji diazen  $\rightarrow \dots \rightarrow$  bicyklo[2.1.0] pentan, w której indywiduum pośrednim jest również trypletowy birodnik [29].



Rys. II.2.10.1. Proponowany ogólny schemat reakcji fotochromowej DHP, uwzględniający tworzenie się struktur birodników, migrację pierścienia fenylowego oraz tworzenie się formy zmostkowanej w pozycjach 2, 4, stanowiącej produkt końcowy reakcji zainicjowanej światłem

Fig. II.2.10.1. The general scheme proposed for DHP photochromic reaction in which biradical structures, phenyl migration and forming 2,4-bridged DHP as a final result of side reaction are taken into account



Znaczna trwałość birodnikowego stanu trypletowego wskazuje na słabość sprzężenia elektronów rodnikowych spowodowaną ich izolacją. W zaproponowanych strukturach asymetrycznych centra rodnikowe są ulokowane na znacznie oddalonych, krańcowych fragmentach molekuly: grupie >CH jednego z podstawników fenylowych oraz grupie metylowej, stanowiącej fragment >N-CH<sub>3</sub> pierścienia centralnego cząsteczki. Zapewnia to skuteczną separację elektronów rodnikowych (przez pierścien i dwa pojedyncze wiązania), dodatkowo wzmocnioną niepłaskością cząsteczki.

Nowa idea, inicjowana światłem kaskada atomów wodoru, łącząca fotomagnetyzm i fotochromizm kryształów DHP, jest uzasadniona ze względów geometrycznych i została zweryfikowana metodami doświadczalnymi. Bliski kontakt międzycząsteczkowy centrów zaangażowanych w procesie transferu wodoru oznacza przemieszczenie atomu tylko na odległość około 2–3 Å.

O ile wędrówka indywiduum rodnikowego zależy od jego ruchliwości w środowisku, o tyle zaproponowany proces kaskadowy jest czynnikiem determinującym jego szybkość w kryształach. Reakcja rozpoczęta na powierzchni, ze względu na niedogodności strukturalne, ma ograniczone możliwości penetracji objętości kryształu; przebiega z ograniczoną wydajnością. Na podstawie wartości integralnej absorpcji i siły oscylatora przejścia uzyskanej z obliczeń kwantowo-chemicznych, oszacowany stopień konwersji DHP do formy barwnej nie przekracza 20%. Małe stężenie i struktura formy są przyczyną niepowodzenia identyfikacji formy fotochromowej DHP metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Lokalizacja atomu wodoru niecałkowicie obsadzonej struktury, tzn. innej w warstwie przypowierzchniowej niż w głębi kryształu, była niemożliwa ze względu na zbyt niskie maksima gęstości elektronowej na różnicowej mapie Fouriera. Można z dużym prawdopodobieństwem sądzić, że również w tym tkwi przyczyna niemożności identyfikacji struktury formy fotochromowej i innych pochodnych 1,4-dihydropirydyny, na co wskazywano w pracach [7, 11].

Birodnik trypletowy wytworzony w kryształach DHP jest stabilny, a reakcja powrotna jest spontaniczna i odwracalna pod warunkiem utrzymywania kryształu w ciemności. Birodnik jest jednak termicznie labilny w podwyższonej temperaturze. Efektywne stałe czasowe procesu wybielenia w kryształach są rzędu  $10^{-4}$  s<sup>-1</sup>, zaś energia aktywacji procesu wynosząca około 30 kJ/mol jest porównywalna z wartością energii stabilizacji rodników.

Proces wybielenia w kryształach jest znacznie wolniejszy niż w roztworze. W środowisku ciekłym stałe szybkości mają wartości:  $k_1 = 1,5 \pm 0,5 \times 10^3$  s<sup>-1</sup>, określająca zanik produktu pośredniego,  $k_2 = 6 \pm 1 \times 10^3$  s<sup>-1</sup> – określająca zanik formy barwnej oraz suma stałych szybkości wybielenia formy barwnej równa  $k_i = 5 \pm 1 \times 10^2$  s<sup>-1</sup> [48].

Podstawniki fenyłowe w pozycji 4 prawdopodobnie mają udział w dyssypacji energii wzbudzenia. Zgodnie z wynikami badań NMR, charakteryzuje je ograniczona swoboda rotacji i istnieje możliwość tylko skorelowanych w fazie ruchów pierścieni



fenylowych [68]. Ich rola wzrasta w procesie termicznego wybielania kryształu. Potwierdzają to również wyniki badań widm rozproszenia ramanowskiego nienasświetlonego kryształu DHP. Zgodnie z opinią przedstawioną w pracy [71], wzrastająca temperatura, powodując zmiany geometrii cząsteczki w kryształach, m.in. w obrębie kątów torsyjnych, może modulować wartość rozszczepienia singlet–tryplet, powodując delokalizację elektronów rodnikowych w obrębie cząsteczki. Znaczące zmiany strukturalne w kryształach DHP, wywołane podwyższoną temperaturą, są prawdopodobnie przyczyną komplikującą przebieg energetyki procesu wybielania DHP prowadzonego metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej.

Najistotniejszy wniosek dotyczący mechanizmu wyjaśniającego fotochromizm DHP można sformułować następująco:

*Fotomagnetyzm indukuje fotochromizm w kryształach DHP. Inicjowana światłem reakcja generowania birodników jest związana z międzycząsteczkowym transportem wodoru. Wzajemna transformacja birodników – kaskada wodorowa – jest źródłem fotochromizmu w kryształach DHP.*

Przedstawiona propozycja przemiany fotochromowej jest rozwinięciem schematu zaproponowanego w pracach [49, 57]. Istotnym, nowym elementem są zidentyfikowane birodniki trypletowe i zaproponowana struktura kaskadowa, w ramach której następuje proces międzycząsteczkowego transportu wodoru. Reakcja tego typu, szczególnie ważna w układach biologicznych, m.in. w katalizie enzymatycznej [75], nie była dotychczas analizowana jako charakterystyczna dla układów fotochromowych i – co więcej – jako decydująca o ich fotochromizmie.

1-Metylo-2,4,4,6-tetrafenylo-1,4-dihydropirydyna jest pierwszym – o ile mi wiadomo – przykładem związku, w którym stwierdzono tę właściwość.

W wypadku innych przedstawicieli 1,4-dihydropirydyn, m.in. BDH, reakcja inicjowana światłem, prowadząca do powstania formy barwnej, choć różni się w szczegółach, to wyniki doświadczeń wskazują, że w pierwszym etapie przebiega również z udziałem birodnika.

## Literatura cytowana

- [1] Brown G.H. (ed.), *Photochromism*, Wiley-Interscience (1971); Dürr H., Bouas-Laurent H. (eds.), *Photochromism. Molecules and Systems*, Elsevier (1990); Crano J.C., Gugliemetti J.R. (eds.) *Organic photochromic and thermochromic compounds*, New York, Plenum Press 1999 i cytowania tamże; Bouas-Laurent H., Dürr H., *Pure Appl. Chem.*, 73(2001)639–665; Marder S.S., Sohn J.E., Stucky G.D. (eds.) *Materials for Nonlinear Optics. Chemical Perspectives*, Am. Chem. Soc. (1991); *Photochromism – memories and switches*, M. Irie (ed.), *Chem. Rev.*, 100(2000)1683, numer specjalny.
- [2] Scherl M., Harrer D., Fischer J., DeCian A., Lehn J.-M., Eichen Y., *J. Phys. Chem.*, 100(1996) 16175.

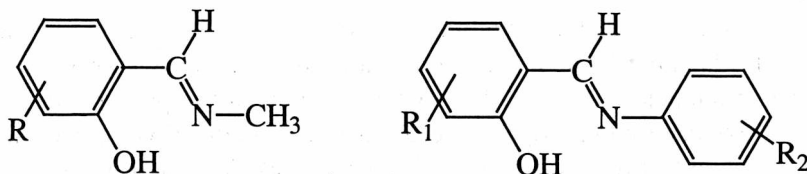
- [3] Mastalerz P., *Chemia Organiczna*, Warszawa, PWN, 1986.
- [4] Rajca A., Chem. Rev., 94(1994)871; A. Rajca, J. Wongsriratanakul, Rajca S., Science, 294(2001) 1503.
- [5] Maeda K., Nakamura M., J. Photochem. 17(1981) 87.
- [6] Maeda K., Nakamura M., Sakai M., J. Chem. Soc. Perkin Trans., I (1983)837.
- [7] Iwasaki F., Watanabe T., Maeda K., Bull. Chem. Soc. Japan, 60 (1987)1255.
- [8] Shibuya J., Nabeshima M., Nagano H., Maeda K., J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1988)1607.
- [9] Mori Y., Maeda K., J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1991) 2061.
- [10] Ohashi Y. (ed.), *Reactivity in Molecular Crystals*, Kodansha and VCH (1994).
- [11] Hašek J., Ondráček J., Acta Cryst. C46 (1990)1256.
- [12] Nešpůrek S., Schnabel W., J. Photochem. Photobiol. A60 (1991)151.
- [13] Nešpůrek S., Schwartz M., Böhm S., Kuthan J., J. Photochem. Photobiol. A, 60(1991)345.
- [14] Vojtěchovský J., Hašek J., Nešpůrek S., Adamec M., Coll. Czech. Chem. Commun. 57(1992)1326.
- [15] Šebek P., Nešpůrek S., Hrabal R., Adamec M., Kuthan J., J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1992) 310.
- [16] Böhm S., Hocek M., Nešpůrek S., Kuthan J., Coll. Czech. Chem. Commun. 59(1994)263.
- [17] Nešpůrek S. and Schnabel W., J. Photochem. Photobiol. A81 (1994) 37.
- [18] Böhm S., Šebek P., Nešpůrek S., Kuthan J., Coll. Czech. Chem. Commun. 59(1994)1115.
- [19] Nešpůrek S., Böhm S., Kuthan J., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 246 (1994)139.
- [20] Böhm S., Adamec M., Nešpůrek S., Kuthan J., Coll. Czech. Chem. Commun. 60(1995)1621.
- [21] Pirelahi H., Rahmani H., Mouradzadegun A., Fathi A., Moujoodi A., J. Photochem. Photobiol. A101(1996)33.
- [22] Rahmani H., Pirelahi H., J. Photochem. Photobiol. A, 111(1997)15.
- [23] Nešpůrek S., Sworakowski J., Lipiński J., Böhm S., Kuthan J., *Photocolouration of hypervalent heterocycles, w: Multiphoton and light driven multielectron processes in organics: new phenomena, materials and applications*, NATO Advanced Research Workshop on Multiphoton and Light Driven Multielectron Processes in Organics: New Phenomena, Materials and Applications (F. Kajzar, M.V. Agranovich eds.), Kluwer Academic Publ., 2000, NATO Science, Ser. 3, High Techn.; vol. 79, pp. 261–280.
- [24] Sworakowski J., Nešpůrek S., Chem. Phys., 238(1998)343.
- [25] Sworakowski J., Janus K., Nešpůrek S., Adv. Coll. Interface Sci., 116(2005)97; Janus K., Sworakowski J., Struct. Chem., 15 (2004) 465–472; Janus K., Koshets I. A., Sworakowski J., Nešpůrek S., J. Mater. Chem., 12(2002)1657–1663.
- [26] Śliwińska E., *Kalorymetryczne i spektroskopowe metody badania kinetyki i energetyki reakcji w układach fotochromowych*, Rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2002.
- [27] Animato K., Kawato T., J. Photochem. Photobiol. C, Photochemistry Rev., 6(2005)207; Bernard S., Yu P., Chem. Commun., 2000, 65.
- [28] Lewanowicz A., Sworakowski J., *Wpływ temperatury na widma IR i Ramana fotochromowej 1-metylo-2,4,4,6-tetrafenylo-1,4-dihydropirydyny*, Mat. Ogólnopolskiej Konferencji Kryształów Molekularne '06, Łódź–Smardzewice 2006, p. 35.
- [29] Showalter B.M., Benz T.C., Ryzhkov L.R., Hadad Ch.M., Toscano J.P., J. Phys. Org. Chem., 13(2000)309–312.
- [30] Lewanowicz A., Lipiński J., Nešpůrek S., Olszowski A., Śliwińska E., Sworakowski J., J. Photochem. Photobiol. A, Chemistry, 121(1999)125.
- [31] Cuff L., Kertesz M., Macromolecules, 27(1994)762.
- [32] Chandrasekhar M., Guha S., Graupner W., Adv. Mater., 13(2001)613.
- [33] Heimel G., Somitsch D., Knoll P., Brédas J., Zojer E., J. Chem. Phys., 122(2005)114511.
- [34] Barańska H., Łabuzińska A., Terpiński J., *Laserowa spektrometria ramanowska, zastosowania analityczne*, PWN, Warszawa, 1981.

- [35] Ould-Moussa L., Poizat O., Castella-Ventura M., Buntix G., Kassab E., *J. Phys. Chem.*, 100(1996)2072.
- [36] Kanda Y., Shimada R., Sakai Y., *Spectrochim. Acta*, 17(1961)1.
- [37] Halls M.D., Tripp C.P., Schlegel B.H., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3(2001)2131.
- [38] Toudic B., Limelette P., Froyer G., Le Gac F., Moréac A., Rabiller P., *Phys. Rev. Lett.*, 95(2000) 215502.
- [39] Hollas J.M., *Modern Spectroscopy*, 4th Edition, Wiley, 2004.
- [40] Godec J., Colombo L., *J. Chem. Phys.*, 65(1976)4693.
- [41] Steiner T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 95.
- [42] Grabowski S., *J. Chem. Res.*, (1996), 534.
- [43] Nishio M., Umezawa Y., Sirota M., Takeuchi Y., *Tetrahedron*, 51(1995)8665.
- [44] Baiocchi F.A., Williams J.H., Klemperer W., *J. Phys. Chem.*, 87(1983)2079.
- [45] Rozas I., Alkorta I., Elguero J., *J. Phys. Chem.*, 101(1997)9457.
- [46] Morita So-ichi, Fuji A., Mikami N., Tsuzuki S., *J. Phys. Chem.*, 110(2006) 10583.
- [47] Leising G., Verdon T., Louran G., Lefrant S., *Synth. Met.*, 41(1991)279.
- [48] Sworakowski J., Nešpůrek S., Lipiński J., Śliwińska E., Lewanowicz A., Olszowski A., *Kinetics of photochromic processes in dihydropyridine derivatives*, w: *Multiphoton and light driven multielectron processes in organics: New phenomena, materials and applications*, NATO Advanced Research Workshop on Multiphoton and Light Driven Multielectron Processes in Organics: New Phenomena, Materials and Applications (F. Kajzar, M.V. Agranovich eds.), Kluwer Academic Publ., 2000, NATO Science, Ser. 3, High Techn.; Vol. 79, p. 249.
- [49] Sworakowski J., Nešpůrek S., Lipiński J., Lewanowicz A., *J. Photochem. Photobiol. A Chemistry*, 129(1999)81; Lewanowicz A., Olszowski A., Sworakowski J. (1998). *Mat. XI Ogólnopolskiej Konferencji Kryształy Molekularne'98*, Gdańsk–Jelitkowo, p. 89.
- [50] Lewanowicz A., Lipiński J., Nešpůrek S., Olszowski A., Śliwińska E., Sworakowski J., *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.*, 35(1999)139; Lewanowicz A., Olszowski A., Śliwińska E., Sworakowski J. (1998), *Zachowanie fotochromowe dihydropirydyny i jej analogów zdeponowanych w matrycach stałych*. *Mat. XLI Zjazdu Naukowego PTCh i SITPCh Wrocław*, p. 162.
- [51] Lipiński J., *Int. Quant. Chem.*, 34(1988)423.
- [52] Dewar M.J.S., Thiel W., *J. Am. Chem. Soc.*, 99(1977)4899.
- [53] Lewanowicz A., Lipiński J., Olszowski A., Sworakowski J., *Phase Tr.*, 76(2003)847; Lewanowicz A., Lipiński J., Komorowska M., Nešpůrek S. (1999), *On the mechanism of photochromic activity in a substituted dihydropyridine*. *Math. International Workshop on Reactive Intermediates (IWRI'99)*, Szczyrk, p. 18.
- [54] Ruziewicz Z., *Badania kwaziliniowych widm luminescencji cząsteczek wieloatomowych w zamrożonych roztworach krystalicznych*. *Rozprawa habilitacyjna*, Politechnika Wroclawska 1966. *Zesz. Nauk. PWr., Chem.* 14.
- [55] Diun P.P., Petrov A.A., Sveshnikov B.Y., *Zhur. Eksp. Teoret. Fiz.*, 21(1951)150.
- [56] Liu Y., Lahti P.M., *Molecules*, 9(2004)725.
- [57] Sworakowski J., Nešpůrek S., Lipiński J., Lewanowicz A., Śliwińska E., *Mol. Cyst.Liq. Cryst*, 356 (2001)163.
- [58] Kotrüm G., Littmann G., Theilacker W., *Z. Naturforsch.* 12a(1957)401.
- [59] Adrian F.J., *J. Chem Phys.*, 28(1958)608.
- [60] Kaupp G., Teufel E., Hopf H., *Angew. Chem. Int Ed. Engl.*, 15(1976)442; G. Kaupp, *J. Mol. Struct.*, 786(2006) 140.
- [61] Lewanowicz A., Gancarz R., *J. Photochem. Photobiol. Chem.A*, (2007), in press; Lewanowicz A., Gancarz R., (2007), *Biradical step in photochromism of 1-methyl-2,4,4,6-tetraphenyl-1,4-dihydropyridyne in solid state*, XIII International Conference on Photochemistry, Cologne 2007, Germany, p. 241.
- [62] Colpa J.P., Stehlik D., *Chem. Phys.*, 81(1983)163; J. P. Colpa, B. Brass, D. Stehlik, *Chem. Phys. Lett.*, 107(1984) 469.

- [63] Tanaka K., Toda F., J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1(2000)873.
- [64] Tanaka K., Yamamoto Y., Ohba S., Chem. Comm., (2003)1866.
- [65] Zimmerman H.E., Wilson J.W., J. Am. Chem. Soc., 86(1964)4036; H.E. Zimmerman, K.G. Hancock, *ibid.*, 90(1968)3749.
- [66] Bellus O., Kearns D.R., Schaffner K., Helv. Chim. Acta, 52(1969)971.
- [67] Lewanowicz A., Palewska K., Sworakowski J., Gancarz R., (1999), *Spectroscopy of substituted dihydropyridines*. Math. Vth International Conference on Molecular Spectroscopy. *From Molecules to Molecular Biological Systems and Molecular Materials: Role of Molecular Interaction and Recognition*, Wrocław–Łądek Zdrój, p. 37.
- [68] Śliwińska E., Palewska K., Lewanowicz A., Lipiński J., Sworakowski J., Gancarz R., Nešpúrek S., Polish J. Chem., 76(2002)235.
- [69] Suter G., A. Khallir J., Wild U.P., Lumin J., 31–32(1984)532; Palewska K., *Wielowymiarowe widma luminescencji cząsteczek organicznych w niskotemperaturowych matrycach Szpolskiego*, Prace Naukowe Instytutu Chemii Fizycznej I Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej, ser. Monografie, OW PWr., Wrocław 2003.
- [70] Kanda Y., Shimada R., Sakai Y., Spectrochim. Acta, 17(1961)1.
- [71] Mc Glynn S.P., Azumi T., Kinoshita M., *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice-Hall, Inc., 1969.
- [72] Baltrop J.A., Coyle J.D., *Fotochemia, podstawy*, PWN, Warszawa, 1987.
- [73] Michl J., J. Am. Chem. Soc., 118(1996)3568
- [74] Shultz D.A., Bodnar S.H., Lee H., Kampf J.W., Incarvito C.D., Rheingold A.L., J. Am. Chem. Soc., 124(2002)10054.
- [75] Cha Y., Murray C.J., Klinman Science J.P., , 243(1989)1325; Bruno W.J., Bialek W., Biophys. J., 63(1992)689; Klinman J.P., Pure Appl. Chem., 75(2003)601.

## II.3. Fotochromizm zasad Schiffa i związków pokrewnych

W aromatycznych zasadach Schiffa należących do związków fotochromowych, reakcja przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym oraz izomeryzacja odgrywają najważniejszą rolę w procesach fototransformacji cząsteczek [1, 2, 3]. W ich wyniku, z formy wyjściowej (bezbarwnej) powstaje barwny, pomarańczowoczerwony fotoprodukt. Na taki efekt zwrócili uwagę Senier i Shepheard, którzy 100 lat temu zapoczątkowali systematyczne badania spektroskopowe wielu zsyntetyzowanych przez siebie układów z tej grupy związków. Zauważyli, że niektóre pochodne aldehydu salicylowego, posiadające grupę *o*-hydroksylową, wykazują zmianę koloru pod wpływem światła. Dostrzegli wpływ temperatury na barwę substancji; już wówczas niskotemperaturowe badania właściwości tych związków sugerowały możliwości zastosowań praktycznych. Pokazali również, że tylko niektóre polimorficzne formy związków zmieniają barwę pod wpływem warunków zewnętrznych. Poszukiwania takich form w obrębie układów znanych od dawna i dziś stanowią wyzwanie.

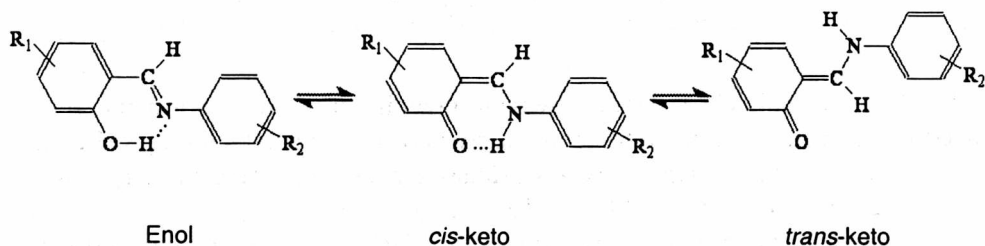


Rys. II.3.1. Wzór cząsteczki modelowej: najmniejsza zasada Schiffa z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym – po lewej; anil (por. Dodatek B) – po prawej  
 Fig. II.3.1. Chemical formula of the model molecule: minimal Schiff base with intramolecular H-bond (on the left); anil (on the right) (cf. DODATEK B)

W *o*-hydroksyanilach, w których reakcja przeniesienia protonu jest możliwa ze względu geometrycznych, tautomeryczne równowagi badano techniką NMR [6, 7], metodami spektroskopowymi w zakresie podczerwieni [8, 9, 10, 11, 12] i rozproszenia ramanowskiego [9, 13, 14], a także rentgenograficznie [15, 16]. W połowie lat 60. ubiegłego wieku, Cohen, Schmidt i wsp. [17] opublikowali serię kilkudziesięciu prac prezentujących wyniki badań właściwości fotochemicznych i fotofizycznych tej grupy związków w połączeniu z badaniami strukturalnymi. Wykazali, że wiele krystalicznych anili wykazuje dimorfizm i w wielu wypadkach dwie formy różnią się barwą – są żółte lub pomarańczowoczerwone. Potwierdzili i wzmocnili doświadczeniami spektroskopowymi wcześniejsze spostrzeżenia związane z rolą grupy OH w procesie fotochromowym. Badali termochromizm i sformułowali wniosek, w myśl którego fotochromizm i termochromizm krystalicznych anili są wzajemnie wykluczającymi się efektami. Zaproponowali podział anili na dwie grupy: związki fotochromowe, nie luminezujące, ale wykazujące termochromizm oraz luminezujące, niewykazujące fotochromizmu. Fotochemiczne właściwości kryształów są kontrolowane topochemicznie. Zgodnie z danymi strukturalnymi, cząsteczki kryształów termochromowych są niemal płaskie i upakowane w zwarte stopy, przy czym najkrótsza odległość między płaszczyznami wynosi 3,5 Å. Grupa iminowa jest blokowana przez wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, zaś reakcja przeniesienia protonu zachodzi, w podwyższonej temperaturze, już w stanie podstawowym. Natomiast cząsteczki związków fotochromowych są niepłaskie w kryształach, co wyklucza bliski kontakt cząsteczek w sieci krystalicznej. Co więcej, płaszczyzna pierścienia anilinowego jest skrzyżowana wokół pojedynczego wiązania o kąt 55°. Powoduje to zmniejszenie zasadowości atomu azotu wskutek częściowego nakładania się orbitalu wolnej pary elektronowej atomu azotu z orbitalem  $\pi$  pierścienia. Skutkuje to wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem protonu dopiero po wzbudzeniu elektronowym. Zaproponowane procesy termochromowy i fotochromowy przebiegały według schematu pokazanego na rys. II.3.2 [17].

W płaskich cząsteczkach zasadowość iminowego azotu jest większa niż w niepłaskich ze względu na brak oddziaływania między wolną parą elektronową i pierście-

niem anilinowym. W związku z tym wiązanie  $\text{OH}\cdots\text{N}$  jest silniejsze w stanie podstawowym, w układach płaskich. Wzrost temperatury powoduje, że w kryształach termochromowych populacja formy *cis*-keto wzrasta, powodując pogłębienie się barwy kryształu. W układach niepłaskich istniejąca bariera uniemożliwia przeniesienia protonu i generowanie formy *cis*-keto, natomiast proces taki jest możliwy w stanie wzbudzonym. Dotyczy to również „otwartej struktury” cząsteczki, w której upakowanie nie wskazuje na istnienie bliskiego kontaktu międzycząsteczkowego.



Rys. II.3.2. Tautomerizacja enol-keto w anilach  
Fig. II.3.2. Enol-keto tautomerization in anils

Fotokromizm jest związany ze znacznymi przekształceniami strukturalnymi, powodującymi zniszczenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego między atomem tlenu i azotu. Jest poprzedzony reakcją przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym, prowadzącą do tautomerii enol–*trans*-keto. Zastąpienie fenolowego protonu innym podstawnikiem lub zastosowanie silnie alkalicznego czy kwasowego środowiska (w obu wypadkach reakcja przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym jest niemożliwa) powoduje utratę właściwości foto- i termochromowych. Podobny wpływ ma obecność objętościowych podstawników w pozycji *orto* w pierścieniu benzenowym, utrudniająca strukturalne przekształcenie prowadzące do zmiany zabarwienia. Istnieje współzawodnictwo między strukturalnym przekształceniem prowadzącym do powstania formy fotokromowej i termalizacją, podczas gdy fluorescencja formy z przeniesieniem protonu nie konkuruje z fotokromizmem [18].

Fotokromizm anili jest wynikiem złożenia bardzo szybkich procesów: reakcji przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym, połączonej z wibronową relaksacją oraz zmian strukturalnych pierwotnej formy enolowej; nadmiar energii wibracyjnej (po początkowym przeniesieniu protonu) jest jeszcze wystarczający do powstania barwnego produktu końcowego. Badanie takich procesów jest możliwe w skali femtosekundowej. Jak pokazano na podstawie analizy dynamiki przekształceń w procesie fotokromowym amfifilowej pochodnej salicylidenoaniliny, istotnie, adiabatyczna relaksacja z wibronowych gorących stanów formy *cis*-keto prowadzi do utworzenia „przed-stanu” na powierzchni energii potencjalnej stanu podstawowego formy *trans*, która doznaje termalizacji do zerowego poziomu wibronowego w procesie trwającym



kilka femtosekund [19]. Reakcja przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (z ang. *Excited State Intramolecular Proton Transfer*, ESIPT – skrót używany powszechnie) oraz proces fotochromowy są związane z pierwszym wzbudzonym stanem singletowym, podczas gdy proces fotofizyczny, [1] „normalna” fluorescencja, o czasie życia rzędu pikosekund, pochodzi z drugiego wzbudzonego stanu singletowego [20]. Jednocześnie na drodze teoretycznej pokazano, że reakcja przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym jest procesem ponadbarierowym. Powolne przejście międzysystemowe ze stanu związanego z produktem końcowym jest spowodowane obecnością względnie wysokiej bariery dla procesu wybielania. Na przykładzie *N,N'*-bis(salicylideno)-*p*-fenylenodiaminy pokazano, że charakterystyczny czas reakcji przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym jest <50 fs i prowadzi do powstania tautomeru keto, o czasie życia stanu wzbudzonego 10,5 ps, zaś czas reakcji powrotnej protonu jest zawarty w przedziale 0,5–1,5 ps. Natomiast przejściowa forma fotochromowa, o czasie życia stanu podstawowego 3,1 ms, jest generowana wskutek przekształceń keto tautomeru w stanie  $S_1$  ze stałą szybkości  $k = 2,8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  w [21].

Indukowana światłem reakcja przeniesienia protonu oferuje interesujący sposób tworzenia molekularnych układów o właściwościach kontrolowanych optycznie. Dlatego ważne jest określenie reguł prowadzących do zrealizowania układów fotochromowych, w których stabilność form tautomerycznych może być zastosowana w konkretnym rozwiązaniu praktycznym. Znajomość energii i natury niższych wzbudzonych stanów elektronowych jest kluczowa zarówno w analizie procesów przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym, jak i fotochromizmu [22, 23]. Zgierski i Grabowska analizowali teoretycznie, zaawansowanymi metodami obliczeniowymi, strukturę i właściwości możliwych konformerów powstających wskutek fotoizomeryzacji salicylidenometyloaminy, modelowego układu dla zasad Schiffa (por. rys. II.3.1). Wykazali, że wśród kilku przewidywanych, stabilnych konformacji cząsteczki w stanie podstawowym i wzbudzonym, istotne znaczenie ma konfiguracja silnie niepłaska, związana ze wzbudzonym stanem singletowym typu  $n, \pi^*$  [22].

W zasadach Schiffa i anilach doświadczalna identyfikacja wzbudzonych stanów typu  $n, \pi^*$  nie jest rozstrzygnięta. Ottolenghi i McClure, tłumacząc zachowanie fotochromowe salicylidenoaniliny, zaproponowali kontrowersyjną drogę reakcji fototransformacji uwzględniającą konkurencję procesów promienistych i bezpromienistych z udziałem stanów  $^{1,3}(n, \pi^*)$ . Po wzbudzeniu do wyższego stanu singletowego typu  $\pi, \pi^*$ , wskutek konwersji wewnętrznej, następuje szybkie obsadzenie stanu singletowego  $S_1(n, \pi^*)$  o energii  $27400 \text{ cm}^{-1}$  (365 nm) [24]. Jednocześnie, wskutek przejścia międzysystemowego do stanu trypletowego  $T_2(n, \pi^*)$  i fosforescencji  $T_2 \rightarrow S_0$ , osiągnięty zostaje stan podstawowy. Czas życia tej emisji, gasnącej eksponencjalnie, określono na 80  $\mu\text{s}$ . Jednak najniższym wzbudzonym stanem trypletowym jest nieemitujący stan  $^3(\pi, \pi^*)$ . Brak całkowitej konwersji wewnętrznej między stanami  $^3(n, \pi^*)$  i  $^3(\pi, \pi^*)$  wymagał założenia niekonwencjonalnej drogi populacji stanu trypletowego  $T_1$  przez stan singletowy  $^1(\pi, \pi^*)$ . Późniejsze badania dotyczące fotoizomeryzacji foto-

chromowych anili techniką flesztową nie potwierdziły takiego mechanizmu. Wskazano raczej, że obserwowana emisja ma charakter fluorescencji opóźnionej. Możliwość występowania fosforescencji typu  $n, \pi^*$  związanej z formą enolową uważano za mało prawdopodobną [25, 26].

Badania fotochromizmu salicylidenoaniliny prowadzone zaawansowanymi technikami spektroskopowymi, m.in. femtosekundowej absorpcji przejściowej i pikosekundowej spektroskopii fluorescencyjnej w zakresie wysokoenergetycznych wzbudzeń do stanów singletowych typu  $\pi, \pi^*$  ( $37000 \text{ cm}^{-1}$ ), nie dały rozstrzygnięć dotyczących określenia energii stanów wzbudzonych  $^1,3n, \pi^*$ , natomiast ujawniły fluorescencję zwierciadlanie symetryczną względem pierwszego pasma absorpcyjnego, istniejącą niezależnie od charakterystycznej emisji długofalowej formy z przeniesieniem protonu. Względnie długi czas życia stanu  $S_2$  związanego z nową emisją, mierzony w skali pikosekundowej, wyjaśniono m.in. wielością procesów składowych związanych ze stanem  $S_2$  i deformacją hiperpowierzchni energii potencjalnej tego stanu [19].

Badania reakcji przeniesienia protonu w tej samej molekułe techniką schładzania cząsteczki w dyszy naddźwiękowej wykazały istnienie silnego oddziaływania w obrębie stanów singletowych. Przejawiało się to jako „rozmycie” struktury widma wzbudzenia fluorescencji. W zarejestrowanych widmach zaobserwowane poszerzenie pasm wibronowych jest jednorodne i pozostaje w ścisłym związku z bardzo szybką konwersją wewnętrzną między stanami singletowym o różnej naturze orbitalnej oraz z reakcją przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym. Nie ustalono wartości energii wzbudzonych stanów singletowych  $^1(\pi, \pi^*)$  i  $^1(n, \pi^*)$  akceptując jedynie wyniki obliczeń [27].

Czas życia cząsteczek w stanach wzbudzonych jest związany z wydajnością ich fotochemicznej transformacji. Szczególne znaczenie mają stany trypletowe. Nie ma zbyt wielu doniesień dotyczących udziału stanów trypletowych w procesach dezaktywacji stanów wzbudzonych cząsteczek, w których zachodzi reakcja przeniesienia protonu [28, 29]. Powodów jest kilka. Ekstremalnie szybki proces przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym na ogół eliminuje, ze względów czasowych, przejście międzysystemowe zapewniające populację stanu trypletowego, stowarzyszonego ze stanem singletowym formy pierwotnej. Niska energia stanu trypletowego (poniżej  $14000 \text{ cm}^{-1}$ ) nie sprzyja detekcji w takim zakresie spektralnym. I wreszcie, trudność sprawia rozróżnienie między fototautomerem w stanie trypletowym i przejściową formą metastabilną, występującą również w stanie trypletowym [30].

Rozpoczęte jeszcze w latach 60. ubiegłego wieku systematyczne badania właściwości emisyjnych małych cząsteczek, aromatycznych aldehydów i ketonów, udokumentowały fakt, iż efekt bliskości stanów  $^3(n, \pi^*)$  i  $^3(\pi, \pi^*)$  decyduje o właściwościach emisyjnych stanu trypletowego. Jest również wyznacznikiem fotochemicznej reaktywności tych związków [31, 32], wpływa na strukturę widm emisyjnych [33], własności magnetyczne [34], daje sposobność obserwacji podwójnej fosforescencji [35, 36, 37]. Nie ma jednej przyczyny takich zachowań emisyjnych. Obserwowana



podwójna fosforescencja może pochodzić ze stanów trypletowych o różnym pochodzeniu orbitalnym i być wynikiem termicznego pompowania wyższego stanu, skutecznie konkurującego z szybkim procesem konwersji wewnętrznej [38, 39, 40]. Może być związana ze stanami trypletowymi różnych konformerów [41, 42] lub agregatów [43], wskazywać na silne oddziaływanie z otoczeniem przez tworzenie wiązań wodorowych [44], czy – jak w wypadku serii fluoropochodnych benzaldehydu badanych w fazie gazowej – ujawniać istnienie izomerów rotacyjnych [45].

Analiza tautomerii keto-enol w zasadach Schiffa na przykładzie hydroksylowych pochodnych związków heteroaromatycznych wykazała, że w 2-hydroksynaftylideno-(8-aminochinolinie), stabilnej jako struktura typu keto, po wzbudzeniu, następuje niezwykle sposób relaksacji. Jej wyjaśnienie wymaga uwzględnienia udziału kilku niższych wzbudzonych stanów trypletowych typu  $\pi, \pi^*$  i stanu  ${}^3n, \pi^*$  tworzących długożyciową pułapkę – kaskadę stanów trypletowych, przejawiającą się jako pasmo absorpcji tryplet-tryplet [46].

Pewien aspekt teoretyczny udziału stanu trypletowego w reakcji przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym przedstawiono również na przykładzie niedawno zsyntetyzowanych 7-fenylsalicylideno-benzylaminy i 7-etylsalicylidenoaniliny [47]. Obliczenia metodą AM1 wykazały, że reakcja przeniesienia protonu w stanie podstawowym jest mniej preferowana niż w stanie wzbudzonym. Ze względu na niewielką wysokość bariery w stanach wzbudzonych reakcja przeniesienia protonu może zachodzić również w stanie trypletowym. Rozstrzygnięcia pozostają w sferze teorii, ponieważ oba układy nie fosforyzują.

W wypadku małych cząsteczek, wywodzących się z aldehydu salicylowego, interesujące wyniki uzyskano wskutek zastosowania efektu wewnętrznego ciężkiego atomu. Dzięki temu, przy użyciu wysokoczułej techniki detekcji emisji w zakresie bliskiej podczerwieni, zidentyfikowano stan trypletowy formy enolowej i formy ketonowej 3,5-dijodopochodnej aldehydu salicylowego. Zarejestrowano także, w zakresie bliskiej podczerwieni, bardzo słabą, szerokopasmową emisję formy ketonowej, charakteryzowaną czasem gaśnięcia  $\tau_p = 2 \mu\text{s}$  i wydajnością około  $5 \times 10^{-4}$  [48].

Poszukiwania stanów trypletowych prowadzono również w dużych układach z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym, wykazujących fluorescencję tautomeryczną: bipyrydylach, zasadach Schiffa czy benzoksazolach [49, 50, 51, 52]. I tak, w cząsteczce 2-(2'-hydroksyfenylo)-benzoksazolu dwa blisko leżące stany trypletowe, związane – odpowiednio – z formą enolową i formą ketonową, są obsadzone wyłącznie za pośrednictwem stanu singletowego tautomeru keto. Wydajność przejścia międzysystemowego silnie zależy od temperatury ze względu na termicznie aktywowane przejścia bezpromieniste. Procesy bezpromieniste są stosunkowo powolne w niskich temperaturach, zaś reakcja powrotu protonu w cyklu enol-keto jest związana z przejściem  $T_{1,\text{keto}} \rightarrow T_{1,\text{enol}}$  [51, 52]. W obu wypadkach emisja gaśnie wykładniczo, przy czym czas zaniku fosforescencji formy keto jest krótszy [53].

Cząsteczkami modelowymi do badaniach fotoaktywności układów z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym są: salicylidenometyloamina (SmA), najmniejsza zasada Schiffa i *N*-salicylidenoanilina (SA), najmniejszy z anili (por. rys. II.3.1). Pierwszy układ, SmA, jest często stosowany w badaniach teoretycznych (por. np. [22, 23, 54]). Zdecydowały o tym dwa czynniki: rozmiar cząsteczki i łatwość modelowania strukturalnego – z jednej strony oraz słaba „podatność” doświadczalna, wynikająca z przewagi procesów bezpromienistych nad promienistymi – z drugiej [55]. Nieliczne prace doświadczalne dotyczą syntezy i równowagi enol-keto w stanie podstawowym w metanolu [56], widm w zakresie podczerwieni [57, 58, 59], rozproszenia ramanowskiego [13]. Przykład drugi, SA, wielu lat jest w polu zainteresowania badań i doświadczalnych, i teoretycznych (np. [4, 17f, 23, 60, 61]).

Cząsteczka *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy jest analogiem salicylidenometyloaminy, w której atomy wodoru grupy metylowej zastąpiono pierścieniami fenylowymi. Jej podatność na działanie światła, fotoaktywność, przejawia się na wiele sposobów. Dwojaka fluorescencja, podwójna fosforescencja, także termochromizm i fotochromizm modyfikowane warunkami zewnętrznymi, to tylko kilka przykładów zjawisk z udziałem procesów fotofizycznych i fotochemicznych. *N*-trifenylometylosalicylidenoimina ma szansę stać się „wzorcową, dużą” zasadą Schiffa.

## II.4. Fotoaktywność *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy

### II.4.1. Różnicowa kalorymetria skaningowa [62, 63]

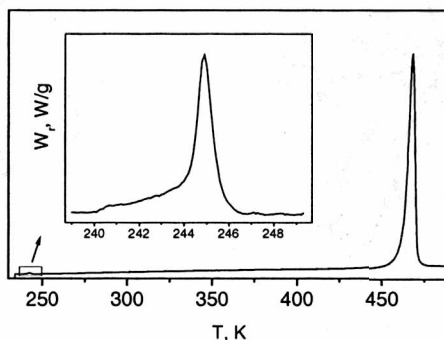
Związki, z których wywodzi się *N*-trifenylometylosalicylidenoimina\* (określana dalej jako MS1) są termochromowe. Dlatego w kryształach MS1 poszukiwano przemiany fazowej odpowiedzialnej za tę cechę. Stosowano metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), prowadząc pomiary w zakresie temperatury 77–460 K.

Stwierdzono obecność dwóch anomalii: słabej, w temperaturze 243,5 K, oraz ostrej, oznaczającej topnienie, w temperaturze 461,7 K, dla której  $\Delta H = 36,15$  kJ/mol. Wielokrotne cykle chłodzenia i grzania prowadzone poniżej  $T_{top}$  wskazują na niewielką histerezę z  $\Delta T = 1,5^\circ$ . Słaba anomalia jest związana najprawdopodobniej z przemianą fazową typu porządek–nieporządek. Wyznaczona wartość entalpii  $\Delta H_{pf} = 0,13$  kJ/mol. Po przekroczeniu temperatury topnienia, w procesie krystalizacji, na krzywej prze-

---

\* Próbkę krystalicznej *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy do badań podarował prof. Mirosław Sorka, z ówczesnego Instytutu Chemii Organicznej, Biochemii i Biotechnologii Politechniki Wrocławskiej.

plywu ciepła zaobserwowano kilka nowych maksimów świadczących o prawdopodobnym rozkładzie badanego związku.



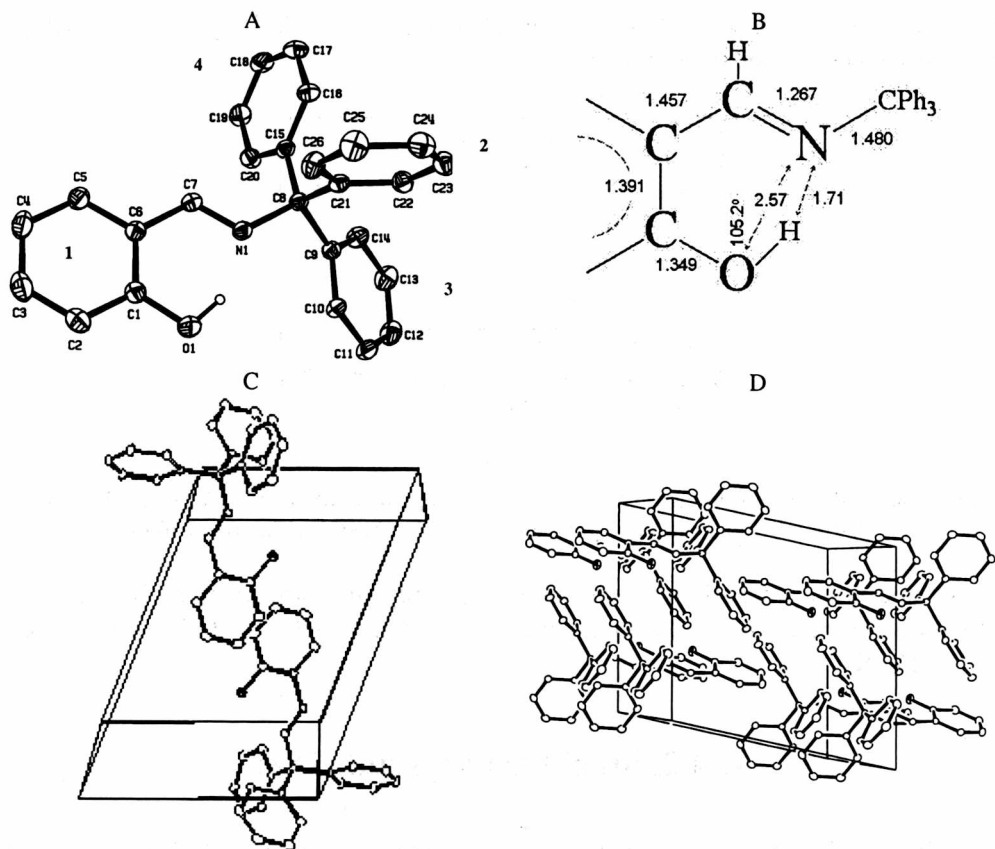
Rys. II.4.1.1. Krzywe pomiarowe DSC w polikrystalicznej próbce MS1, szybkość grzania 10 K/min  
Fig. II.4.1.1. DSC curves for polycrystalline sample of MS1, heating rate of 10 K/min

Na podstawie mikroskopowych obserwacji wpływu temperatury na barwę kryształów MS1 stwierdzono skokową zmianę barwy: żółta→biała (utrata koloru) w pobliżu  $T = 243$  K.

## II.4.2. Struktura kryształu [64]

Wizualizacja cząsteczki *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy (MS1) za pomocą programu ORTEPIII jest przedstawiona na rys. II.4.2.1. Pryzmatyczne, żółte kryształy krystalizują w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej  $P\bar{1}$ . Parametry komórki elementarnej wyznaczone w  $T = 295$  K wynoszą:  $a = 9,0236(12)$ ,  $b = 10,9034(11)$ ,  $c = 11,0734(13)$  Å,  $\alpha = 77,331(9)^\circ$ ,  $\beta = 68,143(12)^\circ$ ,  $\gamma = 87,083(9)^\circ$ ;  $Z = 2$ . Relacje kątowe między pierścieniami:  $\angle 1-2 = 84,0(2)^\circ$ ,  $\angle 1-3 = 39,9(2)^\circ$  i  $\angle 1-4 = 68,5(2)^\circ$  (por. opis na rys. II.4.2.1). Pierścień 1 nie ma sąsiada w odległości mniejszej niż 5,3 Å.

Wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe jest utworzone między atomem wodoru fenolowej grupy hydroksylowej i atomem azotu grupy iminowej, zamykając prawie płaski pierścień chelatowy. Szczegóły geometryczne są przedstawione na rysunku II.4.2.1B. Długość wiązania iminowego jest niemal identyczna z podaną przez Levine'a dla wiązania podwójnego C=N [65]. Odległość między atomem tlenu i azotu jest bliska wartości wyznaczonych dla pierścieni chelatowych chloropochodnych salicylidenoaniliny [66] i znacznie krótsza niż średnia wartość wskazana przez Pimentela i McClellana dla wiązania OH...N [67]. Należy się spodziewać względnie silnego oddziaływania, skutkującego m.in. poszerzeniem pasma grupy hydroksylowej w widmie podczerwonym tego związku.



Rys. II.4.2.1. *N*-trifenylmetylosalicylidenoimina,  $C_{26}H_{21}NO$  (MS1): A – obraz cząsteczki według programu ORTEPIII; elipsoidy przesunięć termicznych są wyznaczone z 50% prawdopodobieństwem. Oznaczenia pierścieni cząsteczki: 1 – C1--C6, 2 – C21--C26, 3 – C9--C14, 4 – C15--C20; B – geometria pierścienia chelatu (por. rys. II.4.3.2); C – cząsteczki w komórce elementarnej; D – upakowanie cząsteczek w kryształ. Dla klarowności obrazu usunięto atomy wodoru

Fig. II.4.2.1. *N*-triphenylmethyl-salicylideneimine,  $C_{26}H_{21}NO$  (MS1); A – ORTEPIII plot, the ellipsoids correspond to the 50% probability. Numbers 1, 2, 3, 4, indicate the following phenyl rings C1--C6, C21--C26, C9--C14, C15--C20, respectively; B – the chelate ring geometry (cf. Fig. II.4.3.2); C – two molecules of MS1 in the unit cell; D – the molecular packing. H atoms are omitted for clarity

Mając na uwadze wyniki różnicowej kalorymetrii skaningowej (rozdz. II.4.1) wykonano również badania strukturalne w temperaturze poniżej 240 K. Przy kontrakcji objętości równej  $6 \text{ \AA}^3$ , parametry komórki elementarnej wynoszą:  $a = 9,0145(14)$ ,  $b = 10,8760(12)$ ,  $c = 11,0480(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 77,302(10)^\circ$ ,  $\beta = 68,109(13)^\circ$ ,  $\gamma = 87,067(10)^\circ$ ; oszacowana gęstość  $d_x = 1,232 \text{ Mgm}^{-3}$ . Nie stwierdzono zasadniczych zmian strukturalnych ani w obrębie wiązań tworzących łańcuch centralny cząsteczki, ani w bezpośrednim otoczeniu atomu węgla C8, utrzymującego znaczny objętościowo podstawnik

(rys. II.4.2). W obu temperaturach są zachowane wartości kątów międzypłaszczyznowych pierścieni fenylowych względem układu salicylowego, zaś maksymalna różnica w długościach wiązań jest na poziomie  $3\sigma$ . Niewielkie zmiany spowodowane obniżeniem temperatury, m.in. 1,5-procentowe skrócenie wiązania C4–C5, są raczej wynikiem zahamowanych libracji pierścieni cząsteczki niż przyjęciem wymuszonej niską temperaturą struktury chinoidowej. Zauważalna zmiana dotyczy kątów  $\angle C1O1H$  ( $\Delta = 2,7^\circ$ ) w obrębie pierścienia chelatowego,  $\angle N1C7H7$  ( $\Delta = 1,5^\circ$ ) w grupie iminowej oraz  $\angle C6C7H7$  ( $\Delta = 1,5^\circ$ ) w łańcuchu centralnym.

### II.4.3. Widmo w zakresie podczerwieni [68]

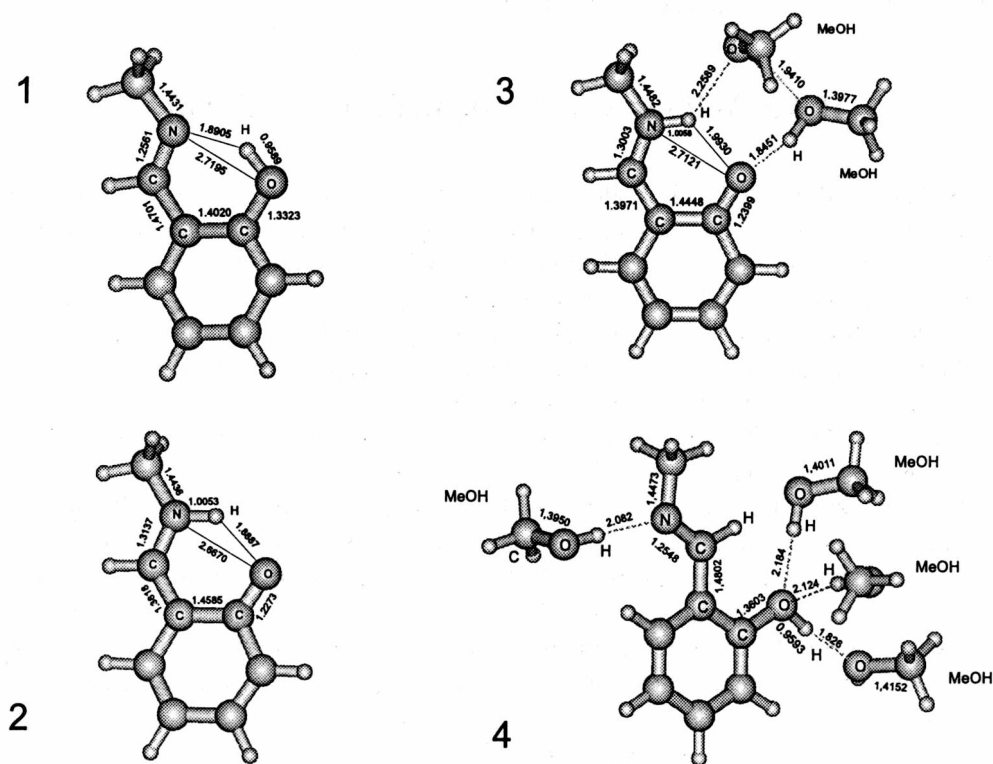
Badania widm w zakresie podczerwieni, dając informacje o częstościach przejść między poziomami oscylacyjnymi, uzupełniają opis oddziaływań również w obrębie pierścienia chelatowego cząsteczki MS1 (rys. II.4.2.1B). W fotochromowych i termochromowych zasadach Schiffa kontrowersje dotyczyły rozstrzygnięć związanych z określeniem struktury formy barwnej. Proponowano struktury konkurencyjne wobec struktury benzenowej: chinoidowe, zwitterjonową, czy hybrydową [69, 70, 71]. W związku z tym rozważano przede wszystkim przypisania częstości drgań, szczególnie z zakresu  $1700\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ , natomiast zmian częstości drgania  $\nu\text{OH}$  zasadniczo nie dyskutowano, z wyjątkiem pracy [72].

W wypadku *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy, w przedziale  $4000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ , nie zidentyfikowano drgania rozciągającego, charakterystycznego dla swobodnej grupy OH, zwykle występującego około  $3600\text{ cm}^{-1}$ , za to stwierdzono w widmie obecność znacznie poszerzonego pasma OH, występującego w zakresie  $3700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ , stanowiącego tło dla drgań  $\text{CH}_{\text{ar}}$ . Przesunięcie maksimum o około  $500\text{ cm}^{-1}$  ku niższym częstościom świadczy o zaangażowaniu grupy OH w wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe  $\text{OH}\cdots\text{N}$ .

Siłę wiązania  $\text{OH}\cdots\text{N}$  w cząsteczce (i pewną jego hermetyczność) potwierdziły wyniki modelowania oddziaływania wpływu mikrootoczenia polarnego na wiązanie OH w cząsteczce. Obliczenia dotyczyły wzorcowej zasady Schiffa, *N*-salicylidenoaminy, otaczanej sukcesywnie przez cząsteczki metanolu (maksymalnie cztery). Dopiero forma otwarta cząsteczki (rotometr) stworzyła możliwość utworzenia stabilnej struktury niecyklicznej. Struktura tego typu jest mniej trwała niż w pełni solwatowana forma cykliczna (rys. II.4.3.1) [61].

Widmo w zakresie podczerwieni MS1 w KBr jest przedstawione na rysunku II.4.3.2. W przedziale  $1700\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ , drganie o znacznym natężeniu ma częstość  $1623\text{ cm}^{-1}$ . Jego intensywność jest porównywalna z natężeniami najsilniejszych drgań występujących w widmie ( $\nu\text{CH}$ ,  $702,2$  i  $754,8\text{ cm}^{-1}$ ). Prawdopodobnie jest to silnie obniżona i wzmocniona częstość drgania iminowego C=N. Przyczyną zmian jest

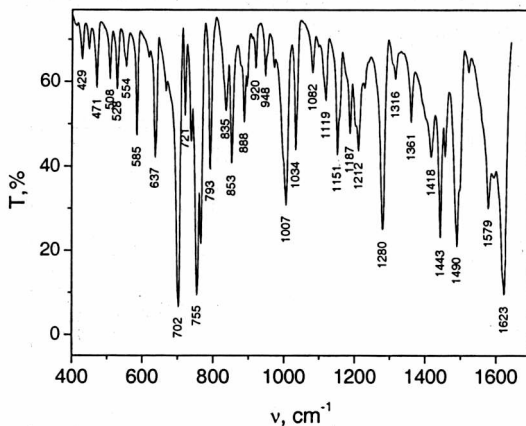
wspomniane wyżej zaangażowanie ugrupowania w wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe OH...N. Nie zidentyfikowano innej częstości około  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Obliczona wartość częstości najsilniejszego drgania odpowiadającego ugrupowaniu iminowemu wynosi  $1688,9\text{ cm}^{-1}$ . Wartość jest wyraźnie wyższa niż wartości częstości zidentyfikowane w widmie IR w tym zakresie (por. stwierdzenie powyżej i rys. II.4.3.2) i bardzo bliska wartości częstości aktywnej w widmie niskotemperaturowej luminescencji MS1 w matrycy Szpolskiego (por. rozdz. nast.).



Rys. II.4.3.1. Wyniki modelowania oddziaływania cząsteczka-rozpuszczalnik polarny dla układu zasada Schiffa (SmA) – metanol: 1 – cykliczne wiązanie wodorowe – minimum globalne; 2 – wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe – minimum lokalne, 3 – stabilizacja układu przez dwie cząsteczki rozpuszczalnika, międzycząsteczkowe wiązania wodorowe  $\text{O}\cdots\text{HO}_{\text{rozp}}$ ,  $\text{NH}\cdots\text{OH}_{\text{rozp}}$ , 4 – stabilizacja rotametu przez cztery cząsteczki rozpuszczalnika, międzycząsteczkowe wiązania wodorowe  $\text{N}\cdots\text{HO}_{\text{rozp}}$ ,  $\text{H}\cdots\text{OH}_{\text{rozp}}$  i  $\text{OH}\cdots\text{O}_{\text{rozp}}$  oraz  $\text{OH}\cdots\text{O}_{\text{rozp}}$   $\text{O}\cdots\text{HO}_{\text{rozp}}$  [61]

Fig. II.4.3.1. The result of solute–polar solvent interaction modeling for the Schiff base (SmA)–methanol system: 1 – cyclic hydrogen bond, global minimum; 2 – intramolecular hydrogen bond, local minimum; 3 – stabilization of the system by the binding of two molecules of the solvent, the intermolecular hydrogen bonds  $\text{O}\cdots\text{HO}_{\text{rozp}}$ ,  $\text{NH}\cdots\text{OH}_{\text{rozp}}$ , 4 – stabilization of SmA rotamer by four molecules of the solvent, the intermolecular hydrogen bonds  $\text{N}\cdots\text{HO}_{\text{rozp}}$ ,  $\text{H}\cdots\text{OH}_{\text{rozp}}$  and  $\text{OH}\cdots\text{O}_{\text{rozp}}$  as well as  $\text{OH}\cdots\text{O}_{\text{rozp}}$   $\text{O}\cdots\text{HO}_{\text{rozp}}$  [61]

W zakresie  $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ , oprócz drgań płaskich CH, zgodnie z oczekiwaniem, zidentyfikowano silne drganie rozciągające C–O o częstości  $1279,5\text{ cm}^{-1}$  oraz  $C_{ar}\text{--}C_{im}$  o częstości  $1211,7\text{ cm}^{-1}$ . Jest to także zakres odpowiadający drganiom centralnego łańcucha cząsteczki decydującego o jej „giętkości”. Wśród nich najsilniejsza częstość,  $1007,6\text{ cm}^{-1}$ , odpowiada drganiu rozciągającemu  $\nu\text{N--C}$ . Wyraźne poszerzenie tego pasma wskazuje na obecność bliskiej częstości związanej z drganiem C=C.



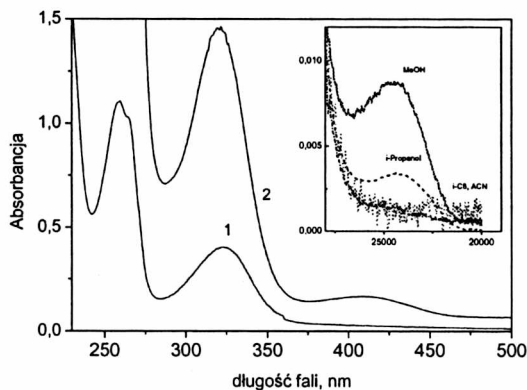
Rys. II.4.3.2. Widmo w zakresie podczerwieni MS1 w pastylce KBr, przedział częstości  $1700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$   
Fig. II.4.3.2. The IR spectrum of MS1 in KBr pellet, the frequency range of  $1700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$

Wiele wartości częstości drgań podstawowych MS1 aktywnych w podczerwieni można odnaleźć w widmach modelowych zasad Schiffa, *o*-hydroksybenzylidenometyloaminy oraz jej analogu bez wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego [73, 74].

## II.4.4. Widmo absorpcji – formy tautomeryczne [61, 62]

Przez kilka lat, w literaturze, toczyła się dyskusja dotycząca natury długofalowego pasma absorpcyjnego w widmach anili i zasad Schiffa, którego maksimum przypadało około  $430\text{ nm}$ . Początkowo sądzono, że jest ono związane z przejściem typu  $S_1(n,\pi^*)\leftarrow S_0$ . Natomiast badania widm w zakresie podczerwieni, efekty rozpuszczalnikowe i zależności temperaturowe widm absorpcyjnych UV–VIS wskazywały na obecność dwóch indywidualnych o różnej polarności, absorbujących około  $330$  i  $430\text{ nm}$ . Oznaczało to, że zasady Schiffa istnieją w środowisku polarnym jako mieszanina tautomeryczna  $\text{OH}\cdots\text{N}$  i  $\text{O}\cdots\text{HN}$ . W związku z tym jest prawdopodobne przeniesienie protonu z grupy hydroksylowej do iminowej z utworzeniem struktury chinoidowej. Tę sugestię potwierdziły wyniki badań widm  $^1\text{H NMR}$ . Ostatecznie zgodzono się, że pasmo długofalowe nie jest związane z przejściem  $S_1(n,\pi^*)\leftarrow S_0$ , lecz odpowiada formie z przeniesieniem protonu już w stanie podstawowym [75–82].

Wpływ natury rozpuszczalnika na położenie pasm w widmie absorpcyjnym ciekłych roztworów *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy jest przedstawiony na rys. II.4.4.1 – II.4.4.3. MS1, podobnie jak i zasady Schiffa wywodzące się z *o*-hydroksybenzaldehydu, w zakresie UV-VIS charakteryzują cztery pasma odpowiadające przejściom typu  $\pi, \pi^*$ . Pasma występujące w przedziałach 316–380 nm i 238–256 nm świadczą o obecności formy enolowej, natomiast w przedziałach 404–425 i 260–280 nm – formy ketonowej [83, 84, 85]. Wierzchołkom głównych pasm absorpcyjnych MS1 odpowiadają liczby falowe  $\sim 24400 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 410 \text{ nm}$ ),  $\sim 31250 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 320 \text{ nm}$ ) i  $\sim 38500 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 260 \text{ nm}$ ) (rys. II.4.4.1).

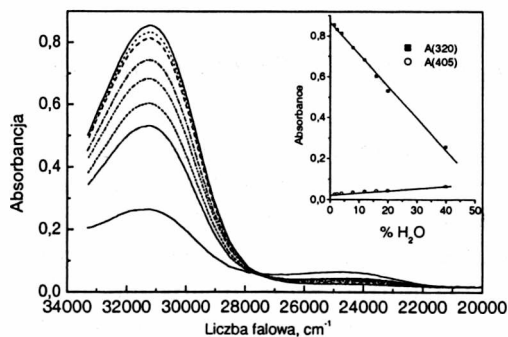


Rys. II.4.4.1. Widmo absorpcyjne ciekłych roztworów MS1: 1 – izooktan, 2 – metanol (MeOH).

Wstawka: powiększony zakres absorpcji dla pasma długofalowego około  $25000 \text{ cm}^{-1}$

Fig. II.4.4.1. Absorption spectrum of MS1 in different solvents: 1 – isooctan, 2 – methanol.

Insert: enlarged VIS-range of absorbance scale in the vicinity of  $25000 \text{ cm}^{-1}$



Rys. II.4.4.2. Długofalowa część widma absorpcyjnego *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy w acetonitrylu (ACN) z dodatkiem wody ( $T = 295 \text{ K}$ ). Wstawka: absorbancja w funkcji procentowego dodatku wody.

Zmiany monitorowano przy  $31250 \text{ cm}^{-1}$  (■) oraz  $29400 \text{ cm}^{-1}$  (●)

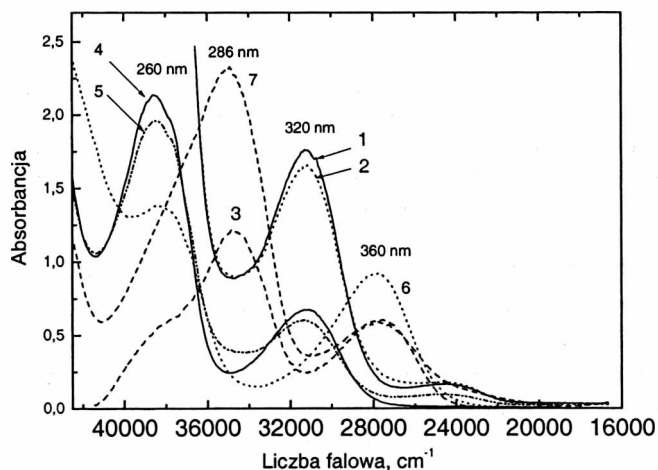
Fig. II.4.4.2. Long-wavelength of the absorption spectrum of *N*-triphenylmetylosalicylidenoiminy in acetonitrile (ACN) with a dash of water ( $T = 295 \text{ K}$ ). Insert: absorbance changes as a function of water addition at  $31250 \text{ cm}^{-1}$  (■) and  $29400 \text{ cm}^{-1}$  (●)



Rozcieńczanie wodą polarnego, aprotycznego środowiska (ACN), powoduje skuteczną konkurencję z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym, powodując jego zerwanie. Punktowi równowagi energetycznej dwóch form odpowiada liczba falowa  $27528\text{ cm}^{-1}$  ( $363\text{ nm}$ ). Narastające w długofalowej części widma absorpcyjnego, słabe pasmo ma maksimum ( $\sim 24455\text{ cm}^{-1}$ ) odpowiada wierzchołkowi pasma zidentyfikowanego również w widmie MS1 w ciekłym metanolu (rys. II.4.4.2).

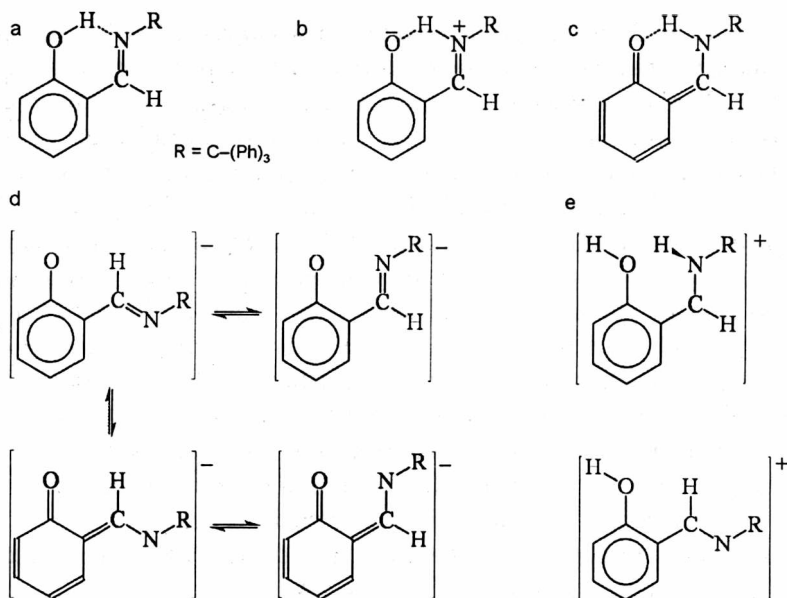
W środowisku polarnym protycznym tylko 10% zespołu molekuł MS1 stanowi forma ketonowa, pozostająca w równowadze z formą enolową. Dodatek kwasu lub zasady do metanolu lub acetonitrylu zasadniczo zmienia obraz widma. W mieszaninie metanol + HCl istotnego osłabienia doznają pasma skrajne, natomiast pojawiają się nowe, o znacznym natężeniu, a ich wierzchołkom odpowiadają liczby falowe  $27800$  i  $34950\text{ cm}^{-1}$  (rys. II.4.4.3). Pierwsze z wymienionych, obok pasma krótkofalowego, występuje także wówczas, gdy jako dodatek zastosować NaOH. Podobną strukturę wykazuje widmo MS1 w środowisku polarnym aprotycznym z dodatkiem NaOH. Znaczne podobieństwo wykazują widma w zakwaszonym acetonitrylu i w mieszaninie metanol + HCl.

Zaproponowane struktury form aktywnych w widmach MS1 w rozpuszczalnikach o różnej polarności są przedstawione na rys. II.4.4.4.



Rys. II.4.4.3. Widmo absorpcyjne *N*-trifenylmetylosalicylidenoiminy w rozpuszczalnikach mieszanych ( $T = 295\text{ K}$ ): 1 – metanol, 2 – metanol +  $0,1\text{ m NaOH}$ , 3 – metanol +  $0,1\text{ m HCl}$ , 4 – acetonitryl, 5 – acetonitryl +  $\text{H}_2\text{O}$ , 6 – acetonitryl +  $0,1\text{ m NaOH}$ , 7 – acetonitryl +  $0,1\text{ m HCl}$ . Stosunek integralnych intensywności pasm absorpcyjnych wyznaczono względem pasma  $38460\text{ cm}^{-1}$ , ( $260\text{ nm}$ ),  $P_{260}/P_{320} = 0,99$  (w acetonitrylu);  $0,76$  (w izooktanie);  $0,75$  (w metanolu). Uwzględniając odmienną strukturę widma w metanolu,  $P_{260}/P_{410} = 7,7$  oraz  $P_{320}/P_{410} = 10,2$

Fig. II.4.4.3. Absorption spectra of *N*-triphenylmethylsalicylideneimine in mixed solvents ( $T = 295\text{ K}$ ): 1 – pure methanol, 2 – methanol +  $0.1\text{ m NaOH}$ , 3 – methanol +  $0.1\text{ m HCl}$ , 4 – pure acetonitrile, 5 – acetonitrile +  $\text{H}_2\text{O}$ , 6 – acetonitrile +  $0.1\text{ m NaOH}$ , 7 – acetonitrile +  $0.1\text{ m HCl}$ . The ratio of the band intensities was estimated. The absorption band that peaked at  $38460\text{ cm}^{-1}$ , ( $260\text{ nm}$ ), was used as a model it is independent of solvent strength (nature, character)



Rys. II.4.4.4. Schematyczne przedstawienie możliwych struktur tautomerycznych MS1, tworzących się w różnych środowiskach: a – niepolarnie; b, c – polarne protyczne; d – metanol z dodatkami zasady, e – metanol zakwaszony, forma z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym, zamknięta (po lewej) i forma otwarta (po prawej)

Fig. II.4.4.4. Tautomeric structures of MS1 formed in different solvents: a – nonpolar; b, c – polar protic; d – alkalinized methanol; e – acidified methanol, intramolecular hydrogen bond, closed form (on the left) and open form (on the right)

W obu rozpuszczalnikach polarnych użytych w doświadczeniu powstają formy jonowe, przy czym po zakwaszeniu reakcje jonowe zachodzą tym chętniej, im bardziej środowisko jest polarne. Częsteczka macierzysta przyjmuje formę konformera otwartego ze względu na grupę –OH; atom azotu ulega protonowaniu. W kwaśnym metanolu przeważa forma *trans*-zamknięta, natomiast w zakwaszonym acetonitrylu – forma *trans*-otwarta ze strukturalną reorganizacją centrum.

Nie stwierdzono zmiany barwy żadnego z badanych ciekłych roztworów MS1 podczas długotrwałego oświetlania promieniowaniem ultrafioletowym.

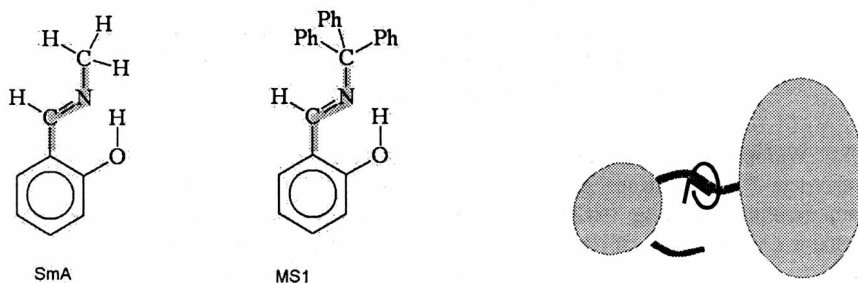
## II.4.5. Fotoluminescencja [86, 87]

### Wzbudzone stany singletowe; „kaskada stanów”

Na podstawie teoretycznych przewidywań dotyczących zmian konformacyjnych w *N*-salicylidonometryloaminie, modelowej cząsteczce dla zasad Schiffa (por. rys.

II.3.1 i II.3.2) stwierdzono, że *cis*-ketonowa [88] forma tej cząsteczki jest stabilniejsza w stanie  $^1\pi,\pi^*$  i jest to jej najniższy wzbudzony stan singletowy. Natomiast najniższym singletowym stanem wzbudzonym tautomeru *trans*-keto jest stan  $^1(n,\pi^*)$ . Droga reakcji prowadząca do utworzenia tautomeru *trans*-keto wymaga szybkiej adaptacji strukturalnej z udziałem niepłaskiej konfiguracji cząsteczki w stanie  $^1n,\pi^*$  i bardzo szybkiej konwersji wewnętrznej [22].

Transformacja *cis*-keto $\leftrightarrow$ *trans*-keto jest związana z synchroniczną rotacją wokół wiązań C–N i N–C. Ruchy molekularne tego typu, „rowerowe” (*bicycle-pedal motion*, B–PM) [89], stanowiące siłę napędową reakcji fotoizomeryzacji w układach biologicznych, uznano za wiodące również w strukturalnej reorganizacji szkieletu fotochromowych anili [90] (por. schemat na rys. II.4.5.1).

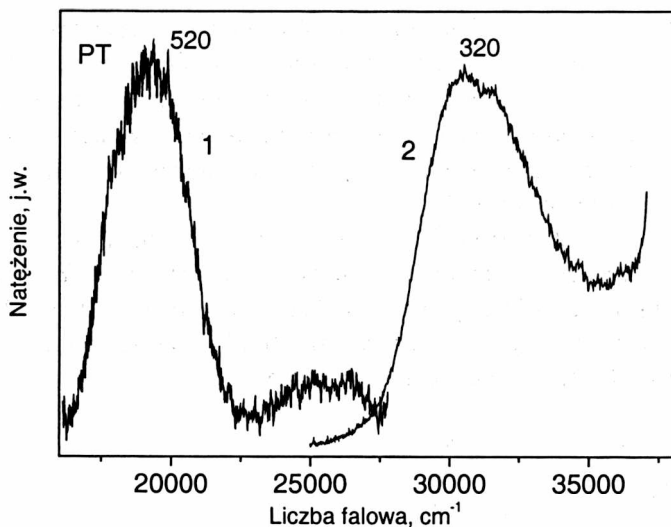


Rys. II.4.5.1. Modelowe zasady Schiffa: „mała”, SmA – *N*-metylo-2-hydroksybenzylidenoamina (*N*-salicylidenometyloamina); „duża”, MS1 – *N*-trifenylometylosalicylidenoimina. Po prawej: ilustracja z ruchów cząsteczkowych typu B–PM

Fig. II.4.5.1. The model molecules of the Schiff base: “little” SmA (*N*-methyl-2-hydroxybenzylideneamine (*N*-salicylidene-methylamine). On the right: the model of the B–PM-type molecular movement

Niezbędnym warunkiem fotochromowej aktywności zasad Schiffa jest pewna giętkość układu molekularnego. Tę cechę wykazuje cząsteczka MS1, „duża” zasada Schiffa z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym. Trzy pierścienie fenylo- we jako podstawniki przyłączone za pośrednictwem atomu węgla do iminowego azotu stanowią przeciwagę układu fenolowego, zaś łącznikiem jest łańcuch z centrum iminowym (por. rys. II.4.5.1). Znaczny objętościowy podstawnik znajdujący się obok atomu azotu sprzyja – po wzbudzeniu – zogniskowaniu zmian geometrii w centralnej części molekuly.

W wyniku absorpcji promieniowania, w zakresie przejścia  $S_1 \leftarrow S_0$ , cząsteczka MS1 osiąga stan wzbudzony  $^1(\pi,\pi^*)$ . Naturalny średni czas życia cząsteczki w stanie wzbudzonym, obliczony z integralnego współczynnika absorpcji za pomocą uproszczonej formuły Stricklera–Berga [91], wynosi  $\tau = 4,5$  ns. W ciekłym roztworze niepolarnym przejście emisyjne  $S_1 \rightarrow S_0$ , rozciągające się w zakresie 22500–16500  $\text{cm}^{-1}$ , jest złożone z dwóch pasm, których wierzchołkom odpowiadają liczby falowe około 26300 i 19400  $\text{cm}^{-1}$  (rys. II.4.5.2).

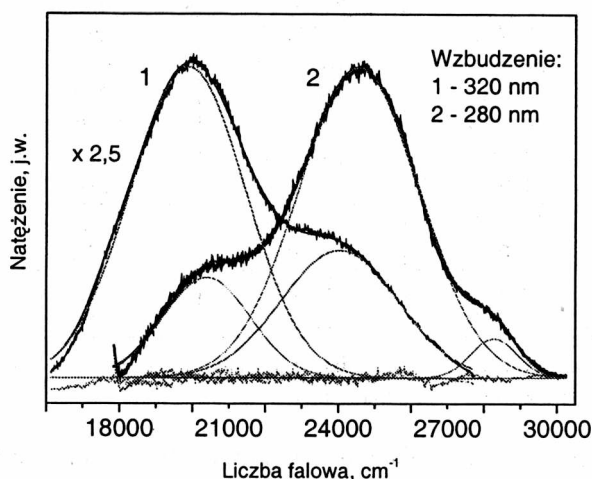


Rys. II.4.5.2. Widma fotoluminescencji *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy w izooktanie ( $T = 295\text{ K}$ ): 1 – fluorescencja PT, wzbudzana promieniowaniem o energii  $31280\text{ cm}^{-1}$ ; 2 – widmo wzbudzenia fluorescencji monitorowane przy  $19420\text{ cm}^{-1}$ . Kształt i położenie pasm widm fluorescencji nie wykazują zmian w zakresie stężeń  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  M. Wartości liczbowe nad krzywymi oznaczają maksimum pasma wyrażone w nm

Fig. II.4.5.2. Photoluminescence spectra of *N*-triphenylmethylsalicylideneimine in isoctane ( $T = 295\text{ K}$ ): 1 – PT fluorescence, excitation at  $31280\text{ cm}^{-1}$ ; 2 – fluorescence excitation spectrum, monitoring at  $19420\text{ cm}^{-1}$ . The shape of the fluorescence spectrum as well as peak position were constant in the concentration range of  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  M. Numbers on the curves represent band max in nm

Fluorescencja wykazująca znaczne przesunięcie stokesowskie ( $\sim 12000\text{ cm}^{-1}$ ) względem pierwszego pasma absorpcyjnego jest związana z formą keto utworzoną wskutek reakcji przeniesienia protonu w stanie wzbudzonej (PT). Widmo wzbudzenia fluorescencji, monitorowane w maksimum pasma emisji formy PT, odtwarza pierwsze pasmo przejścia  $^1(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$  (por. rys. II.4.4.1). Emisja o znacznie mniejszym natężeniu, z przedziału liczb falowych  $22500$ – $27500\text{ cm}^{-1}$ , stanowi tylko 10% całkowitego natężenia luminescencji i pochodzi prawdopodobnie od wzbudzonej formy enolowej. Słaby sygnał i położenie spektralne uniemożliwiły rejestrację widma wzbudzenia tej emisji. Uwzględniając wartość stałej  $k_F = 2,2 \times 10^8\text{ s}^{-1}$ , którą określono na podstawie równania Stricklera–Berga oraz niską wydajność ( $\Phi \approx 10^{-4}$ ) fluorescencji o bardzo słabym natężeniu, oszacowano wartość czasu życia stanu wzbudzonego formy enol na kilkaset ferutosekund. To daje podstawę do przypuszczenia, iż emisja pochodzi ze stanu singletowego wzbudzonej formy enolowej. W oszacowaniu wzorowano się na przypisaniach zaproponowanych dla *N,N*-bis(salicylideno)-*p*-fenylenodiaminy [21].

W środowisku polarnym protycznym widmo luminescencji jest również pasmowe, o podobnej wartości przesunięcia Stokesa (rys. II.4.5.3).



Rys. II.4.5.3. Wpływ energii wzbudzenia na widmo fluorescencji *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy w metanolu (MeOD,  $T = 295$  K): 1 – wzbudzenie niskoenergetyczne ( $31280\text{ cm}^{-1}$ ), 2 – wzbudzenie wysokoenergetyczne ( $34700\text{ cm}^{-1}$ ). Linie pogrubione oznaczają obwiednię uzyskaną na podstawie analizy nieliniowego dopasowania subpasm. Pod krzywymi zamieszczono widmo resztkowe. Stosunek natężeń pasm fluorescencji ( $F_{500}/F_{400}$ ) wynosi 2,4 i 0,24, dla wzbudzenia nisko- i wysokoenergetycznego Fig. II.4.5.3. Dependence of energy excitation on *N*-triphenylmethylsalicylideneimine fluorescence spectrum in methanol (MeOD,  $T = 295$  K): 1 – low-energy excitation ( $31280\text{ cm}^{-1}$ ); 2 – high-energy excitation ( $34700\text{ cm}^{-1}$ ). Bold line is an envelope of the spectrum obtained as a result of nonlinear curve fit of the spectrum (Gaussian shape of a band was used)

Udział emisji krótkofalowej jest znacznie większy niż w środowisku niepolarnym i stanowi 56% całkowitej luminescencji; w tych warunkach forma chinoidowa jest aktywna w mniejszym stopniu. Po wzbudzeniu cząsteczki są warunki sprzyjające tworzeniu się konformeru otwartego; wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe zostaje zastąpione przez wiązanie międzycząsteczkowe z polarnym rozpuszczalnikiem (por. rys. II.4.4.3). Można sądzić, że zarówno atom azotu, jak i atom tlenu poddają się międzycząsteczkowemu wiązaniu z rozpuszczalnikiem [68].

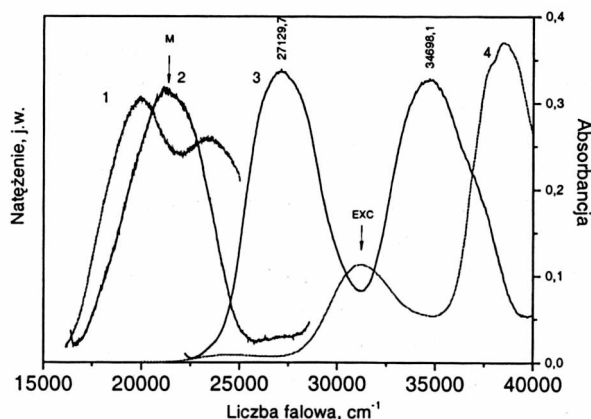
Polarność środowiska, niezależnie od tego, czy jest protyczne czy aprotyczne, powoduje wzrost wydajności kwantowej luminescencji. Dlatego w widmie luminescencji pasmo fluorescencji krótkofalowej, skrajnie słabe w izooktanie, jest wzmocnione w rozpuszczalnikach polarnych. Wzbudzenie cząsteczki sprzyja reakcji przeniesienia protonu, więc nawet w niepolarnym izooktanie obserwuje się wyraźną emisję z maksimum około  $19500\text{ cm}^{-1}$ . Częściowe przeniesienie protonu w stanie podstawowym następuje tylko w środowisku protycznym, stąd silniejsza emisja formy PT w metanolu niż w acetonitrylu czy izooktanie.

Tabela II.4.5.1. Cechy charakterystyczne subpasm widma fluorescencji  
*N*-trifenylometylosalicylidenoiminy w środowisku niepolarnym i polarnym protycznym,  $T = 295$  K

Fluorescencja	$\tilde{\nu}$ , $\text{cm}^{-1}$	$w_{1/2}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\text{Int}_{\text{max}}$	$A_{\text{Total}}$
MeOD $\tilde{\nu}_{\text{exc}} = 31250 \text{ cm}^{-1}$	19876,3	1570,883	29,934	$6,73 \times 10^4$
	24043,6 (17748,0)	1602,640 499,946	12,255 1,250)	
MeOD $\tilde{\nu}_{\text{exc}} = 34700 \text{ cm}^{-1}$	20400,9	1196,804	24,701	$1,62 \times 10^5$
	24566,7 (28281,8)	1644,348 633,619	76,750 9,686)	
MeOH $\tilde{\nu}_{\text{exc}} = 31250 \text{ cm}^{-1}$	19497,0	1555,0	115,3	
	23800,0	2040,1	107,5	
izooktan $\tilde{\nu}_{\text{exc}} = 31250 \text{ cm}^{-1}$	19335,5	3213,0	1,85	
	25620,0	1635,0	0,17	

$\tilde{\nu}$  – liczba falowa odpowiadająca wierzchołkowi pasma;  $w_{1/2}$  – szerokość połówkowa pasma,  $\text{Int}$  – intensywność,  $A_{\text{Total}}$  – intensywność integralna pasma

W środowisku polarnym, w niskich temperaturach, emituje zasadniczo jeden typ centrów (rys. II.4.5.4). Maksimum fluorescencji jest długofalowo przesunięte w stosunku do pierwszego pasma fluorescencji wysokotemperaturowej. Integralne natężenie pasma wskazuje na ponaddziesięciokrotnie większą aktywność formy otwartej, związanej wodorowo z rozpuszczalnikiem, niż formy zamkniętej.

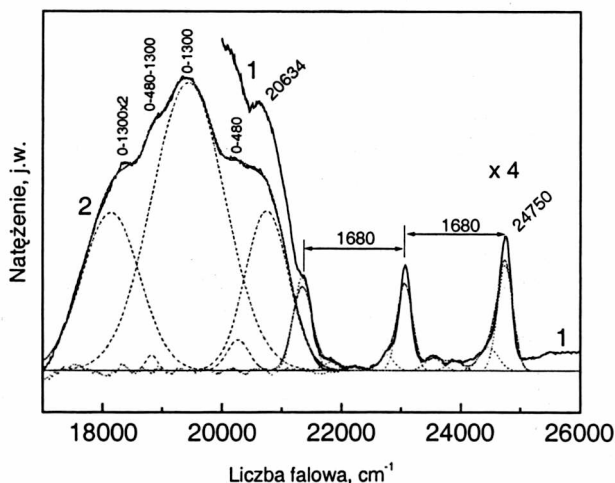


Rys. II.4.5.4. Widma fotoluminescencji *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy w metanolu: 1 – widmo fluorescencji w  $T = 295$  K (porównawczo); 2 – widmo fluorescencji w 77 K (maksimum =  $20950 \text{ cm}^{-1}$ , szerokość połówkowa pasma  $w_{1/2} = 5000 \text{ cm}^{-1}$ ); 3 – widmo wzbudzenia fluorescencji w 77 K; 4 – widmo absorpcji w 295 K (porównawczo). Strzałki wskazują energię emisji ( $\text{EXC} = 31280 \text{ cm}^{-1}$ ) i monitorowania widma emisji ( $M = 20950 \text{ cm}^{-1}$ )

Fig. II.4.5.4. Photoluminescence spectra of *N*-triphenylmethylsalicylideneimine in methanol: 1 – fluorescence spectrum at  $T = 295$  K (for comparison); 2 – fluorescence spectrum at 77 K (max =  $20950 \text{ cm}^{-1}$ , half width  $w_{1/2} = 5000 \text{ cm}^{-1}$ ); 3 – fluorescence excitation spectrum at 77 K; 4 – absorption spectrum at 295 K (for comparison); EXC – excitation ( $31280 \text{ cm}^{-1}$ ) and M – monitoring ( $20950 \text{ cm}^{-1}$ )

Dwa przejścia elektronowe do stanów singletowych typu  $^1(\pi,\pi^*)$ , odległych o  $7500\text{ cm}^{-1}$ , widoczne w widmie wzbudzenia fluorescencji mają porównywalne, znaczne natężenie (rys. II.4.5.4, krzywa 3). Przykrywają one słabe (o niezerowej absorpcji) przejście elektronowe do stanu  $^1(\pi,\pi^*)$ , o energii  $31250\text{ cm}^{-1}$ . Proces odwrotny – wzbudzenie, niezależnie od wyboru dominującego przejścia, zawsze prowadzi do fluorescencji z maksimum  $20950\text{ cm}^{-1}$  (por. rys. II.4.5.4, krzywa 2). Odwołując się do widma absorpcji w temperaturze pokojowej, w kwaśnym metanolu, można sądzić, że dobrym kandydatem odpowiadającym za tę fluorescencję jest forma o strukturze hybrydowej, przedstawiająca konformer otwarty, ze sprotonowanym atomem azotu (por. rys. II.4.4.2).

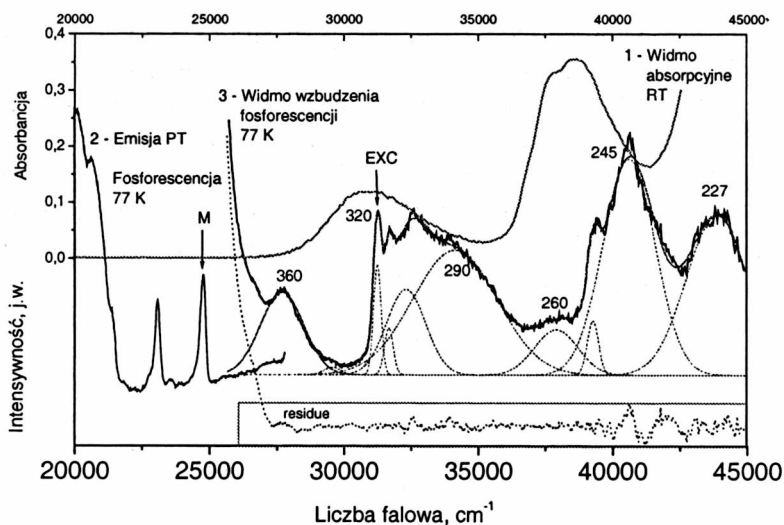
Temperatura równie silnie modyfikuje cechy spektralne MS1 w środowisku niepolarnym. Z obniżeniem temperatury znacznie wzrasta wydajność fluorescencji długofalowej ( $16000\text{--}21000\text{ cm}^{-1}$ ), a pasmo zyskuje strukturę wibronową (rys. II.4.5.5). W widmie emisji zarejestrowanym w reżimie (modzie) fluorescencyjnym wyróżnione interwały mają częstości  $\sim 480$  i  $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ . Przez analogię do salicylidenoaniliny [92], silne drganie o częstości około  $1300\text{ cm}^{-1}$ , świadczące o aktywności drgania rozciągającego C–N w łańcuchu C–C–N–C, jest związane z indywidualum utworzonym wskutek fotoizomeryzacji (por. rozdz. następny).



Rys. II.4.5.5. Widmo fotoluminescencji *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy w izooktanie, w 77 K, rejestrowane w reżimie fluorescencyjnym, energia wzbudzenia =  $31280\text{ cm}^{-1}$ : 1 – fosforescencja (widmo w czterokrotnym powiększeniu); 2 – fluorescencja formy z przeniesieniem protonu; nad krzywymi widma wyjaśniona struktura wibronowa. Linie przerywane – wynik dekonwolucji widma

Fig. II.4.5.5. Photoluminescence spectrum of *N*-triphenylmethylsalicylideneimine in iso-octane at 77 K registered in fluorescence-type mode, excitation energy =  $31280\text{ cm}^{-1}$ : 1 – the phosphorescence spectrum (enlarged); 2 – the fluorescence spectrum of proton transferred form; the vibronic structure of that spectrum is explained over both electronic spectra. Deconvolution of the spectrum – dashed line

Po krótkofalowej stronie silnej, pasmowej fluorescencji w zakresie  $16000\text{--}21000\text{ cm}^{-1}$  i przypisanej formie z przeniesieniem protonu w stanie wzbudzonym, w przedziale  $25000\text{--}21000\text{ cm}^{-1}$  zidentyfikowano nową emisję, niezależną od stężenia. Widmo wzbudzenia tej emisji zarejestrowane w izooktanie, w  $77\text{ K}$ , jest przedstawione na rys. II.4.5.6. Zakres  $25000\text{--}45000\text{ cm}^{-1}$  obejmuje kilka przejść elektronowych (por. rys. II.4.4.1). W celu wydzielenia subpasów przeprowadzono analizę widma za pomocą standardowej procedury nieliniowego dopasowania krzywych uwzględniającej gausowski kształt pasma. Wykres różnicowy widm „doświadczenie–dopasowanie” (*residue plot*), potwierdza bardzo dobrą jakość przeprowadzonej dekonwolucji.



Rys. II.4.5.6. Widma absorpcji i fotoluminescencji MS1 w izooktanie: 1 – widmo absorpcyjne ciepłego roztworu; 2 – widmo emisji rejestrowane w reżimie (modzie) fluorescencyjnym (fragment widma fluorescencji formy PT i fosforescencja konformeru otwartego), strzałka EXC – wskazuje pozycję ( $3120\text{ cm}^{-1}$ ) wzbudzenia emisji; 3 – niskotemperaturowe widmo wzbudzenia fosforescencji, strzałka M wskazuje pozycję ( $24744\text{ cm}^{-1}$ ) monitorowania widma. Linia przerywaną zaznaczono subpasma będące wynikiem dekonwolucji widma, linia pogubiona stanowi obwiednię Francka–Conдона

Fig. II.4.5.6. Absorption and photoluminescence spectra of MS1 in iso-octane: 1 – the absorption spectrum of MS1 at room temperature, 2 – the emission spectrum registered in fluorescence-type mode; a part of PT fluorescence and the phosphorescence of the open conformer of MS1, 3 – low-temperature phosphorescence excitation spectrum monitored (M) at  $24744\text{ cm}^{-1}$ . Bold line is an Franck–Condon envelope of the spectrum, dashed line – sub-band as a results of deconvolution of the spectrum

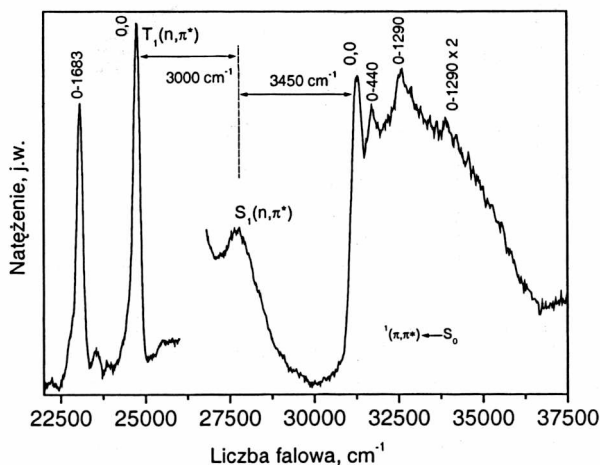
Widmo wzbudzenia emisji niskotemperaturowej jest zgodne z widmem absorpcyjnym MS1, zarejestrowanym w ciepłym roztworze, z ważnym zastrzeżeniem: *pasmo najniższej energetyczne w widmie wzbudzenia, z wierzchołkiem o liczbie falowej  $\sim 27700\text{ cm}^{-1}$ , nie ma odpowiednika w widmie ciepłego roztworu. Można sądzić, że jako stowarzyszone z przejściem emisyjnym rozpoczynającym się około  $24700\text{ cm}^{-1}$ , jest tego samego*



pochodzenia orbitalnego. Pozorne plateau w zakresie  $39000\text{--}42600\text{ cm}^{-1}$ , oddzielające silne przejścia, skrywa pasmo z maksimum  $37920\text{ cm}^{-1}$ , dla którego w  $T = 295\text{ K}$  wartość współczynnika  $\varepsilon = 1.2 \cdot 10^5\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ cm}^{-1}$ . Około  $40000\text{ cm}^{-1}$  następuje wyraźne przetasowanie intensywności w stosunku do widma absorpcyjnego w ciekłym roztworze, potwierdzające aktywność formy enolowej.

Na rysunku II.4.5.7 jest przedstawiony fragment widma emisji krótkofalowej i jej widmo wzbudzenia obejmujące zakres  $22000\text{--}37000\text{ cm}^{-1}$ . Wyraźna struktura wibronowa w obrębie przejścia elektronowego  $S_2(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$  umożliwiła określenie wartości energii tego stanu singletowego,  $E_{S_2} = 31280\text{ cm}^{-1}$ , oraz wyróżnienie dwóch interwałów aktywnych w widmie o częstości  $\sim 440$  i  $\sim 1290\text{ cm}^{-1}$ .

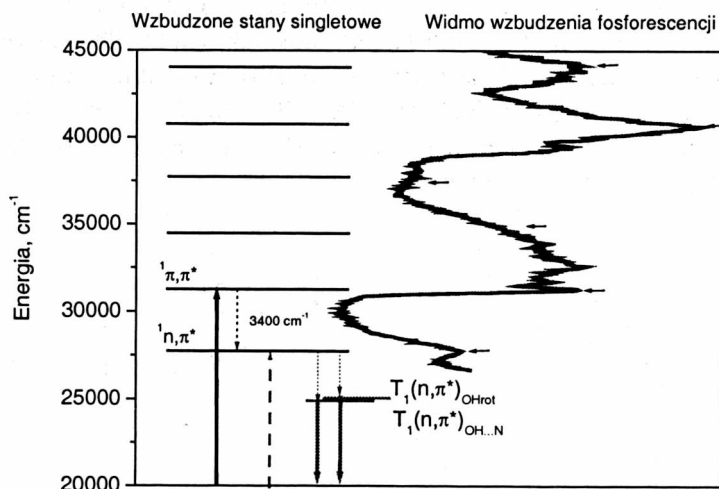
Częstość  $\sim 1290\text{ cm}^{-1}$  najprawdopodobniej odpowiada drganiu szkieletowemu silnie sprzężonego układu pierścieni fenolowy–pierścieni chelatowy, zamkniętego wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym  $\text{OH}\cdots\text{N}$  (por. np. [92]). Może też być obniżoną w widmie wzbudzenia wartością częstości drgania  $\text{C}=\text{N}$ . Taki efekt stwierdzono w wypadku częstości drgania  $\nu\text{C}=\text{O}$ , analizując widmo absorpcji i widmo wzbudzenia fosforescencji benzaldehydu [100, 101]. Analogia jest uzasadniona, ponieważ w schematycznym obrazie cząsteczki MS1 istotny jest wyróżniający się rdzeń benzaldehydowy (por. rozdz. następny).



Rys. II.4.5.7. Widma fotoluminescencji MS1 w izooktanie,  $T = 77\text{ K}$ : po prawej – niskoenergetyczny fragment widma wzbudzenia emisji krótkofalowej monitorowanej przy  $24744\text{ cm}^{-1}$ ; po lewej – niskotemperaturowa emisja  $T \rightarrow S_0$  (energia wzbudzenia =  $31280\text{ cm}^{-1}$ ). Zaznaczono wartość rozszczepienia  $S-T$ , odstęp energetyczny  $S_1-S_2$  oraz wartości częstości drgań podstawowych (liczby nad krzywą widma) Fig. II.4.5.7. Photoluminescence spectra of MS1 in isooctane at  $T = 77\text{ K}$ : on the right – low-energy part of the emission excitation spectrum monitored at  $24744\text{ cm}^{-1}$ ; on the left – low-temperature  $T \rightarrow S_0$  emission spectrum (excitation energy =  $31280\text{ cm}^{-1}$ ). The  $S-T$  splitting energy, the  $S_1-S_2$  energy gap and fundamental vibration frequencies are marked (numbers over the spectra)

Zgodnie z teoretycznymi przewidywaniami, wspólnym prekursorem fluoryzującego tautomeru keto- i formy fotochromowej jest niestabilny, płaski tautomer enolowy w stanie ( $\pi, \pi^*$ ) [22, 23]. W trakcie eksperymentu prowadzonego na próbce MS1 w zamrożonej matrycy izooktanowej zaobserwowano kumulowanie się metastabilnej, barwnej (pomarańczowej) formy fotochromowej. Jej narastanie – łatwiejsze do detekcji w wypadku badania fotoluminescencji w ciele stałym – obserwowano za pośrednictwem widm wzbudzenia fluorescencji MS1 w kryształach, w 77 K (por. rozdz. II.4.7, rys. II.4.7.5).

Analiza widma absorpcyjnego MS1 w ciekłym roztworze polarnym, niepolarnym i w rozpuszczalnikach mieszanych pozwoliła na zidentyfikowanie pasm związanych z różnymi formami cząsteczki w stanie podstawowym (por. rozdz. 4). Dzięki temu, zwłaszcza w wypadku widma wzbudzenia fosforescencji, było możliwe uściślenie wartości energii wyższych wzbudzonych stanów singletowych.



Rys. II.4.5.8. Diagram singletowych stanów wzbudzonych cząsteczki MS1. Wartości energii pochodzą z doświadczeń (por. r. II.4). Widmo wzbudzenia fosforescencji w izooktanie, w 77 K, przedstawiono w odwróconym układzie osi (*energia, intensywność*), strzałkami zaznaczono początki kolejnych stanów wzbudzonych

Fig. II.4.5.8. Diagram of the singlet excited states of MS1. The energy values are obtained from different experiments presented in Ch. II.4. The phosphorescence excitation spectrum in isoootane at 77 K is presented in the reversed Cartesian coordinate system; the energies of the excited singlet states are marked with arrows

Zestawienie względnego rozkładu wzbudzonych stanów singletowych cząsteczki MS1, o energiach z przedziału 25000–45000  $\text{cm}^{-1}$ , przedstawia diagram na rys. II.4.5.8. Zaskakuje regularność rozkładu stanów: odstęp energetyczny wynosi około 3400  $\text{cm}^{-1}$ , co odpowiada wartości częstości drgania rozciągającego grupy OH związanej wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym (i/lub wartości nadtonu drga-

nia  $\nu\text{C}=\text{N}$ ). Trudno stwierdzić przyczynę obserwowanej rytmiczności, stanowiącej rodzaj „kaskady energetycznej”, niewykluczone, iż związanej z formami charakteryzowanymi obecnością bądź brakiem wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego.

Czy zbieżność stopnia kaskady stanów elektronowych z wartością  $\nu\text{OH}$  jest przypadkowa? Czy należy szukać odniesienia do mechanizmu przenoszenia protonu w stanie wzbudzonym? W molekułach wieloatomowych, ze względu na indywidualne strukturalne ograniczenia, nie ma „ogólnego” mechanizmu takiej reakcji przebiegającej w stanie wzbudzonym. Prostym modelem może być drganie rozciągające,  $\nu\text{OH}$ , które przedstawia czyste przesunięcie protonu w kierunku grupy akceptorowej. Częstość drgania daje możliwość oceny czasu przeniesienia protonu na 10 fs, co jest wartością znacznie krótszą niż wartości doświadczalne [21, 93]. Obecnie przyjmuje się, że reakcja ES IPT, wobec silnego sprzężenia anharmonicznego, wymaga zaangażowania kilku drgań o wyraźnie zróżnicowanych częstościach. Obok drgania rozciągającego,  $\nu\text{OH}$ , istotny jest udział drgań deformacyjnych (zginających) pierścienia chelatowego. Na przykładzie 2,5-bis(2'-benzoksazoilo)-hydrochinonu pokazano, że reakcja wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu następuje w czasie 110 fs, co jest zgodne z połową cyklu drgania o częstości  $118\text{ cm}^{-1}$ , odpowiadającego za zginanie pierścienia chelatowego cząsteczki [93].

Badania oddziaływań chromoforowych w małych cząsteczkach zawierających grupę OH wykazały, że specyficzne oddziaływania mogą być przenoszone z cząsteczki do cząsteczki [94]. Kaskada daje możliwość dostrajania długości fali światła próbkującego do pojedynczego drgania cząsteczki w procesie wielofotonowej absorpcji. Tę ideę – szczególną selektywność modów – próbuje się wykorzystać w fotochemii oscylacyjnej, stosując promieniowanie laserowe o dużym natężeniu [95]. Układ molekularny z elektronowym wzbudzeniem nadtonów może stanowić molekularny, modyowy przełącznik między stanami, ale w praktyce takiego pomysłu nie udało się zrealizować.

Krótkie podsumowanie wyników badań fotoaktywności *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy z udziałem stanów singletowych\* można ująć następująco:

1. Określono energię i naturę niższych wzbudzonych stanów singletowych różnego pochodzenia orbitalnego cząsteczki MS1: stanu  $S_1(n,\pi^*)$  – po raz pierwszy w tej grupie związków, w bezpośrednim doświadczeniu, oraz stanu  $S_2(\pi,\pi^*)$ . Zidentyfikowano również fluorescencję wzbudzonej formy enolowej.

2. Forma cząsteczki, utworzona wskutek reakcji przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym, wykazuje fluorescencję w szerokim przedziale temperatury. Cykl enol-keto jest w pełni odwracalny. Metody stacjonarnej fotoluminescencji nie pozwoliły na stwierdzenie obecności formy barwnej w ciepłym środowisku, natomiast w niskich

---

\* Obecnie rozpoczęto badania kinetyki procesów fotochemicznych i fotofizycznych MS1 w zakresie pikosekundowym, we współpracy z innymi ośrodkami.

temperaturach, oprócz cyklu enol-keto, uaktywniają się dodatkowe procesy fotofizyczne (fosforescencja) oraz fotochemiczne prowadzące do fotochromizmu MS1.

3. Usztywnienie matrycy niepolarnej powoduje „ukierunkowanie fotochemiczne”, sprzyjając generowaniu formy fotochromowej. Bariera powstrzymująca *re*-izomeryzację jest przyczyną kumulacji barwnego indywiduum. Uwolnienie uwięzionej w matrycy metastabilnej formy barwnej i powrót do struktury pierwotnej wymaga ponownego przegrupowania, z czym wiąże się uaktywnienie ruchów centralnej części cząsteczki. Reakcja izomeryzacji związana z powrotem protonu w stanie podstawowym, zachodząca w podwyższonej temperaturze, zamyka cykl przemian, odtwarzając formę pierwotną. Wspólnym prekursorem fluoryzującego tautomeru keto- i formy fotochromowej jest niestabilny tautomer enolowy w stanie  $^1(\pi, \pi^*)$ .

4. W zamrożonym izooktanie nie obserwuje się fluorescencji formy pierwotnie wzbudzonej.

5. W matrycy polarnej, w stanie wzbudzonym, skutek blokady możliwości wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu, nie ma sprzyjających warunków dla reakcji fotochemicznej. Konsekwencją tego jest zahamowanie procesu fotochromowego.

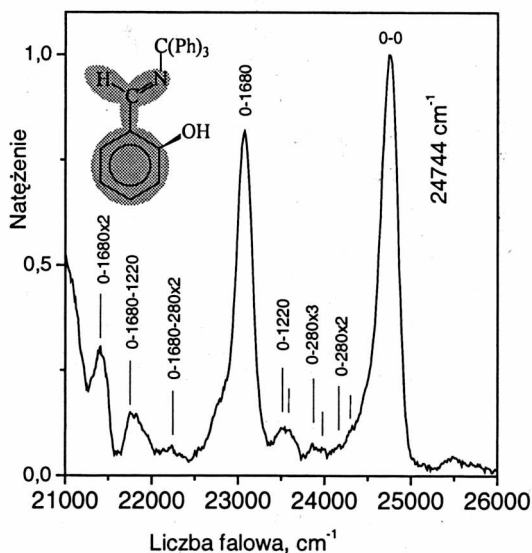
## II.4.6. Stany trypletowe.

### Podwójna fosforescencja; hipoteza konformeru otwartego

Emisję cząsteczki MS1 w środowisku niepolarnym, w 77 K, wzbudzaną w zakresie pierwszego przejścia elektronowego, rejestrowano w dwóch reżimach (modach): fluorescencyjnym i fosforescencyjnym (z opóźnieniem czasowym). Wyniki obu rodzajów detekcji są przedstawione na rys. II.4.6.1 i II.4.6.2 ( $26000\text{--}16000\text{ cm}^{-1}$ ). W widmie fosforescencji wzbudzanym w zakresie przejścia  $^1(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$ , zarejestrowanym w modzie fluorescencyjnym, występuje kilkanaście pasemek o bardzo zróżnicowanym natężeniu i szerokości połówkowej (rys. II.4.6.1). Ze względu na to, że powyżej  $3400\text{ cm}^{-1}$  od przejścia 0–0 rozciąga się pasmo silnej fluorescencji formy PT, detekcja była możliwa tylko w przedziale  $25000\text{--}21000\text{ cm}^{-1}$ . Silne i stosunkowo wąskie pasemko, o szerokości połówkowej  $w_{1/2} = 230\text{ cm}^{-1}$ , rozpoczynające widmo, któremu odpowiada liczba falowa  $24744\text{ cm}^{-1}$ , wyznacza energię stanu trypletowego  $T_1$ .

Zasadniczy wynik przeprowadzonej analizy wibracyjnej widma jest przedstawiony na rys. II.4.6.1. Liczby nad krzywą odpowiadają wartościom częstości drgań podstawowych, nadtonów i kombinacji z ich udziałem. Najsilniejsze drganie podstawowe zidentyfikowane w widmie ma częstość równą  $1680\text{ cm}^{-1}$  i natężenie porównywalne z natężeniem przejścia 0–0. Główny udział wzbudzenia związany z tworzeniem się stanu trypletowego jest zogniskowany w centralnej części cząsteczki i obejmuje grupę C=N oraz – w mniejszym stopniu – grupę OH, w przybliżeniu, w proporcji 2:1. Około

37% całkowitego natężenia fosforescencji jest wynikiem aktywności drgania rozciągającego C=N, podczas gdy aktywność drgań grupy OH jest zaangażowana tylko w 18%. Drganie iminowe „nadając rytm” fosforescencji można odnieść do równie wyrazistej aktywności drgania C=O, charakterystycznej dla widm emisji  $^3(n,\pi^*) \rightarrow S_0$  związków karbonylowych [96–101]. Prawdopodobnie aktywne drganie o częstotliwości  $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$  odpowiada drganiu  $\delta\text{OH}$  swobodnej grupy OH. Wartość ta jest tylko nieco mniejsza niż wartość częstotliwości drgania charakterystycznego dla otwartej formy cząsteczki aldehydu salicylowego, zidentyfikowana w badaniach równowag konformacyjnych prowadzonych techniką izolacji matrycowej [102]. Udziały wibronowe typu *in-plane* i *out-of-plane* (fenylowe), aktywne w fosforescencji wskazują, że objętościowy podstawnik w sąsiedztwie atomu azotu, utworzony przez pierścienie fenylowe (por. rys. II.4.2.1), pełni rolę moderatora właściwości luminescencyjnych cząsteczki.



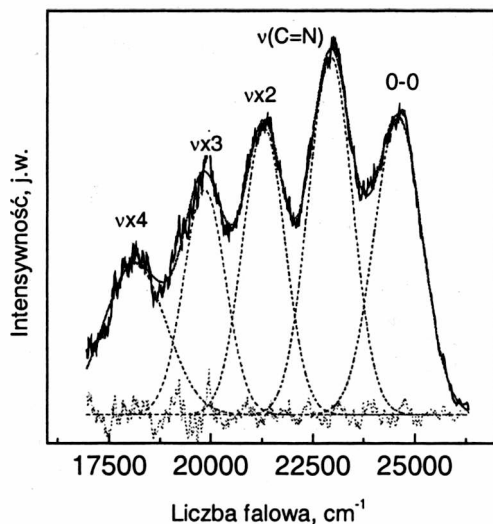
Rys. II.4.6.1. Unormowane widmo fosforescencji  $T_1(n,\pi^*) \rightarrow S_0$  MS1 w izooktanie, w 77 K, rejestrowane w reżimie fluorescencyjnym, wzbudzenie  $E_{\text{exc}} = 31280 \text{ cm}^{-1}$ . Liczby nad widmem odpowiadają wyznaczonym częstościom drgań podstawowych, nadtonom i kombinacjom z ich udziałem. Wzór: OH rotamer MS1, konformer otwarty

Fig. II.4.6.1. The  $T_1(n,\pi^*) \rightarrow S_0$  phosphorescence spectrum (normalized) of MS1 in iso-octane at 77 K registered in fluorescence-type mode; excitation  $E_{\text{exc}} = 31280 \text{ cm}^{-1}$ . Numbers over the curve denote energy of the 0–0 transition, fundamental vibration frequencies, overtones and their combinations.

Chemical formula: OH rotamer of MS1, open conformer

Emisja gaśnie niewykładniczo. Dwom, wyraźnie zróżnicowanym składowym procesom, odpowiadają czasy:  $\tau_1 = 87,8 \pm 4 \text{ ms}$  – składowa „szybka” i  $\tau_2 = 554 \pm 60 \text{ ms}$  – składowa „wolna”, zmierzone w paśmie przejścia 0–0 emisji.

Detekcja emisji wzbudzonej w zakresie przejścia  ${}^1(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$ , prowadzona z opóźnieniem czasowym (rys. II.4.6.2), umożliwiła zapis widma emisji w trzykrotnie szerszym przedziale energii, 26000–17000  $\text{cm}^{-1}$ . Dzięki temu udało się zidentyfikować – oprócz drgania rozciągającego  $\nu\text{C}=\text{N}$  – również trzy jego nadtony. Wyznaczony współczynnik anharmoniczności sukcesywnie malejącej częstości wynosi  $x = 8,87 \times 10^{-3}$ . Wyraźna struktura widma jest raczej nieoczekiwana dla układu z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym. Silna linia 0–0 wskazuje, że przejście  $T_1 \rightarrow S_0$  jest dozwolone, milisekundowa zaś skala czasowa gaśnięcia – że emisja jest przejściem typu  ${}^3(n, \pi^*) \rightarrow S_0$ .



Rys. II.4.6.2. Widmo fosforescencji MS1 w izooktanie,  $T = 77 \text{ K}$ , zarejestrowane z opóźnieniem czasowym, wzbudzenie = 31280  $\text{cm}^{-1}$ . Nad widmem zaznaczono przejście 0–0 oraz nadtony drgania rozciągającego  $\nu\text{C}=\text{N}$  o częstości 1680  $\text{cm}^{-1}$

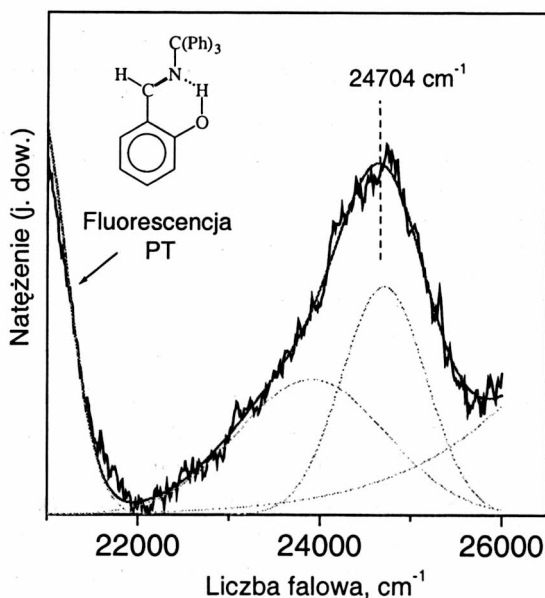
Fig. II.4.6.2. The phosphorescence spectrum of MS1 in iso-octane,  $T = 77 \text{ K}$ , registered in phosphorescence-type mode; excitation = 31280  $\text{cm}^{-1}$ . Numbers over the curve denote energy of the 0–0 electronic transition and C=N stretching vibration frequency being equal to 1680  $\text{cm}^{-1}$ , as well as its overtones

Znaczne poszerzenie pasm jest spowodowane względami aparaturowymi. Słabe natężenie fosforescencji obserwowanej w reżimie fluorescencyjnym (por. krzywe 1 i 2 na rys. II.4.5.5), w wypadku rejestracji z opóźnieniem czasowym, wymagało stosowania szczelin o znacznej szerokości spektralnej.

Widmo fosforescencji MS1 w niskotemperaturowej matrycy izooktanowej wykazuje silną zależność od energii wzbudzenia. Wzbudzone promieniowaniem z zakresu przejścia  $S_1(n, \pi^*) \leftarrow S_0$ , przedstawione na rys. II.4.6.3, jest wyraźnie odmienne od widma emisji wzbudzonej promieniowaniem z zakresu przejścia  $S_2(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$  (rys.

II.4.6.1). Choć obejmuje ten sam zakres spektralny, to brak w nim nie tylko przejawów charakterystycznego drgania rozciągającego  $\nu\text{C}=\text{N}$ , ale jakiegokolwiek struktury wibronowej. Pojedynczemu, szerokiemu pasmu ( $w_{1/2} = 1300\text{ cm}^{-1}$ ) rozciągającemu się w przedziale  $25700\text{--}22000\text{ cm}^{-1}$  odpowiada maksimum przy  $24700\text{ cm}^{-1}$ . Podobny efekt obserwowano podczas wzbudzenia wysokoenergetycznego, w pasmie przypuszczalnie również związanym z formą otwartą cząsteczki ( $E_{\text{exc}} = 35700\text{ cm}^{-1}$ , por. rozdz. II.4.4 i rys. II.4.5.6). Najprawdopodobniej emisja jest związana z konformerem „zamkniętym”, z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym.

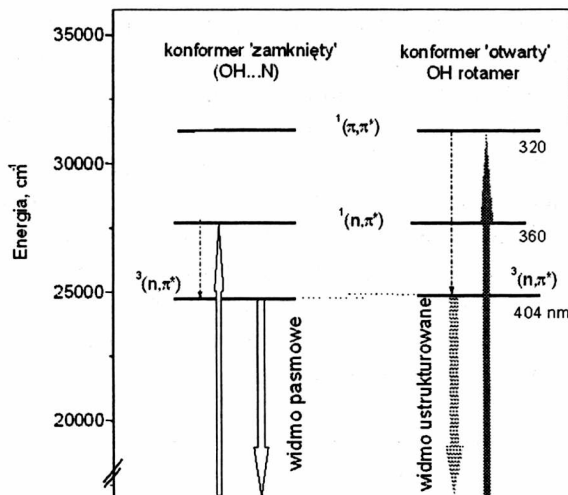
Widmo fluorescencji formy z przeniesieniem protonu i słaba fosforescencja zidentyfikowane przy wzbudzeniu w przejściu  $S_1(n,\pi^*)\leftarrow S_0$  wskazują na konkurencyjność obu dróg dezaktywacji stanu wzbudzonego.



Rys. II.4.6.3. Widmo fosforescencji  ${}^3(n,\pi^*)\rightarrow S_0$ , MS1 w izooktanie,  $T = 77\text{ K}$ ; detekcja w reżimie (modzie) fluorescencyjnym przy wzbudzeniu niskoenergetycznym, w zakresie przejścia  $S_1(n,\pi^*)\leftarrow S_0$ . Szerokości połowkowe subpasem wynoszą około  $1100\text{ cm}^{-1}$  (maksimum około  $24700\text{ cm}^{-1}$ ) i  $1900\text{ cm}^{-1}$  (maksimum około  $24000\text{ cm}^{-1}$ )

Fig. II.4.6.3. The  ${}^3(n,\pi^*)\rightarrow S_0$  phosphorescence spectrum of MS1 in isoctane, at  $77\text{ K}$ ; detection in a fluorescence - type mode with low-energy excitation in the  $S_1(n,\pi^*)\leftarrow S_0$  electronic transition. The sub-bands half-width are equal to  $1100$  and  $1900\text{ cm}^{-1}$  of  $\text{max} = 24700\text{ cm}^{-1}$  and  $24000\text{ cm}^{-1}$ , respectively

Względny rozkład wzbudzonych stanów elektronowych, singletowych i trypletowych, cząsteczki MS1 jest przedstawiony na rys. II.4.6.4.



Rys. II.4.6.4. Diagram niższych wzbudzonych stanów elektronowych cząsteczki MS1 izolowanej w matrycy Szpolskiego (izooktan,  $T = 77$  K). Wzbudzenie wysokoenergetyczne prowadzi do ustrukturowanej fosforescencji  ${}^3(n,\pi^*) \rightarrow S_0$  zdominowanej przez drganie  $\nu C=N$  (konformer „otwarty”), natomiast wzbudzenie niskoenergetyczne – do emisji szerokopasmowej  ${}^3(\pi,\pi^*) \rightarrow S_0$  (konformer zamknięty)

Fig. II.4.6.4. Diagram of the lowest electronic excited states of MS1 molecule isolated in the Shpolski matrix (isooctan,  $T = 77$  K). High-energy excitation causes the structured  ${}^3(n,\pi^*) \rightarrow S_0$  phosphorescence of open conformer with domination of  $\nu C=N$  stretching vibration. Low-energy excitation causes wide-band emission of  ${}^3(\pi,\pi^*) \rightarrow S_0$  type of closed conformer

Dla obu konformerów wartości energii stanów elektronowych wyznaczonej metodą bezpośrednią są prawie identyczne. Wartość energii rozszczepienia singlet-tryplet dla stanów typu  $n,\pi^*$  wynosi  $\Delta E_{S-T} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ . Stan trypletowy  ${}^3(\pi,\pi^*)$ , znajdujący się powyżej  ${}^3(n,\pi^*)$ , nie jest widoczny w warunkach prowadzonych doświadczeń. Odstęp energetyczny  ${}^3(n,\pi^*) - {}^3(\pi,\pi^*)$  jest nieco mniejszy w wypadku konformeru otwartego (rotamer OH), niż konformeru zamkniętego wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem  $\text{OH}\cdots\text{N}$ . Można sądzić, że  $\Delta E_{S-T}$  dla stanów  ${}^{1,3}(\pi,\pi^*)$  jest nawet mniejsza niż  $5000 \text{ cm}^{-1}$ . Na diagramie (rys. II.4.6.4) strzałkami zaznaczono wzbudzenie w systemie stanów singletowych, zasadnicze drogi dezaktywacji i emisję pochodzącą ze stanów trypletowych  ${}^3(n,\pi^*)$  dwóch konformerów.

Opis właściwości emisyjnych MS1 wymaga przyjęcia hipotezy o istnieniu różnych konformerów, szczególnie w wypadku uwięzienia cząsteczki w niskotemperaturowej matrycy Szpolskiego.

Konformer „zamknięty” stanowi układ związany wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym (por. wzory na rys. II.4.6.1 i rys. II.4.6.3, także rozdz. II.4.7), natomiast konformer „otwarty”, z charakterystycznym pasmem absorpcyjnym, którego maksimum wynosi  $\sim 360 \text{ nm}$ , jest rotamerem, w którym grupa OH nie znajduje sprzyjających warunków do utworzenia wiązania  $\text{OH}\cdots\text{N}$ . O możliwości przyjmo-



wania takiej struktury przez cząsteczkę MS1 świadczą następujące fakty doświadczalne: 1° – punkt izobestyczny (izoabsorpcyjny) oraz pasma w widmach absorpcyjnych w ciekłych rozpuszczalnikach mieszanych; 2° – struktura widm fosforescencji w niskotemperaturowej matrycy Szpolskiego, wzbudzanych w różnych przejściach elektronowych; 3° – niskotemperaturowe widmo wzbudzenia fosforescencji monitorowanej w paśmie 0–0 ustrukturowanej emisji; 4° – endotermiczna anomalia zidentyfikowana w pomiarach kalorymetrycznych; 5° – wyniki strukturalnej analizy rentgenowskiej przeprowadzonej w różnych temperaturach.

Zaobserwowane dwie fosforescencje pochodzą z różnie zrelaksowanych stanów trypletowych konformerów. Oba konformery mają zbliżoną geometrię, ponieważ są zlokalizowane w tej samej, niskotemperaturowej matrycy, choć w zmodyfikowanym mikrootoczeniu. Wartości energii ich emitujących stanów trypletowych są niemal identyczne.

Wywołane obniżeniem temperatury zmiany geometryczne następują już w stanie podstawowym. Wskazują na to wyniki badań prowadzonych metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej oraz dane rentgenowskiej analizy strukturalnej, określone w 295 K i 230 K (por. rozdz. 4.1 i rozdz. 4.2). Wyniki fotoluminescencyjne wskazują, że w tych warunkach konformer otwarty dominuje nad zamkniętym. Po wzbudzeniu, w otwartej formie cząsteczki istnieją sprzyjające warunki rozwinięcia struktury wibracyjnej widma. Uderzające jest podobieństwo analizy wibracyjnej widma fosforescencji cząsteczki MS1 i benzaldehydu z dominującymi częstościami drgań rozciągających, odpowiednio C=N i C=O (por. wyróżniony fragment cząsteczki MS1 na rys. II.4.6.1). W wypadku MS1, utworzenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego OH...N, usztywniającego centralny fragment cząsteczki, wprowadza m.in. znaczne ograniczenie swobody drgań grupy iminowej i jest przyczyną rozmycia struktury widma emisji konformeru zamkniętego.

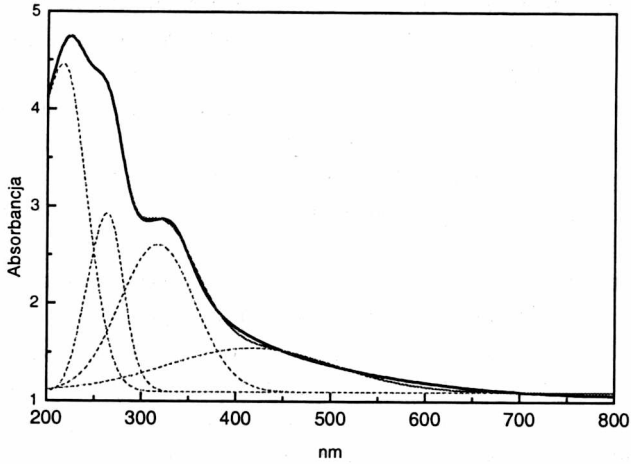
W obu wypadkach emitujące stany trypletowe są stanami typu  $^3(n, \pi^*)$ .

Oto krótkie podsumowanie wyników badań fotoaktywności *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy, przejawiającej się w systemie stanów trypletowych i badanej technikami stacjonarnej luminescencji:

1. Badana cząsteczka jest rzadkim przykładem zasady Schiffa wykazującym ustrukturowaną emisję ze stanu trypletowego.
2. Zidentyfikowana w warunkach występowania efektu Szpolskiego podwójna fosforescencja jest w istocie emisją pochodzącą ze stanów trypletowych dwóch różnie zrelaksowanych konformerów MS1.
3. Zaproponowano postaci dwóch konformerów: „otwartego”, charakteryzującego się ustrukturowaną emisją  $T_1 \rightarrow S_0$  i „zamkniętego” wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym, z którym jest związana emisja pasmowa.
4. Określono metodą bezpośrednią wartości energii i typ emitujących stanów trypletowych obu konformerów.

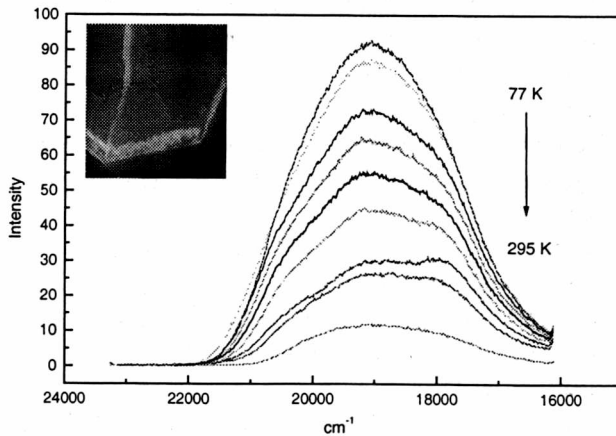
## II.4.7. Fotoluminescencja kryształu [103]

Widmo absorpcji polikrystalicznej próbki MS1 sprasowanej w matrycy KBr jest przedstawione na rys. II.4.7.1.



Rys. II.4.7.1. Widmo absorpcji polikrystalicznej próbki MS1, sprasowanej w matrycy KBr;  $T = 295$  K. Liniami przerywanymi zaznaczono subpasma

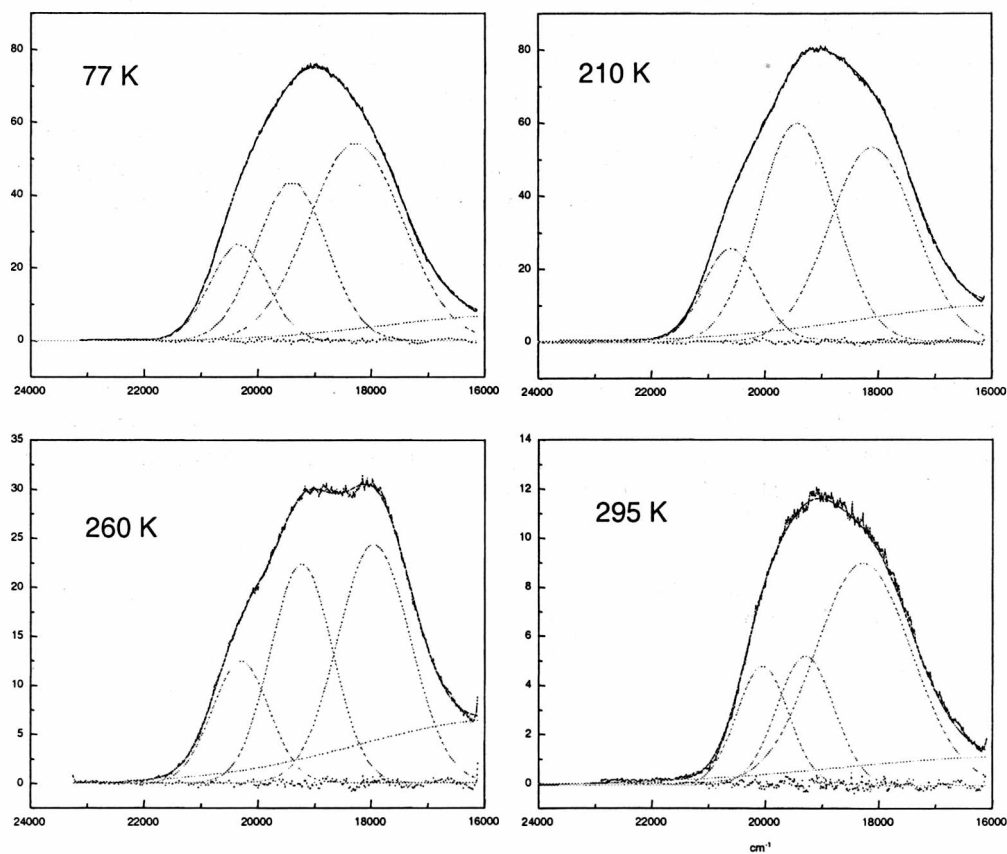
Fig. II.4.7.1. Absorption spectrum of polycrystalline sample of MS1 in KBr matrix,  $T = 295$  K. Sub-bands are marked with dashed lines



Rys. II.4.7.2. Wpływ temperatury na natężenie widma fluorescencji kryształu MS1 (energia wzbudzenia =  $31280$   $\text{cm}^{-1}$ , zakres temperatury 77–295 K). Fotografia: fluorescujący kryształ MS1, zdjęcie mikroskopowe ( $T = 295$  K)

Fig. II.4.7.2. Temperature changes of the fluorescence spectrum of MS1 crystal (excitation energy =  $31280$   $\text{cm}^{-1}$ , temperature range of 77–295 K). Microphotography: fluoresced MS1 crystal ( $T = 295$  K)

Żółte kryształy *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy wzbudzone promieniowaniem UV wykazują – także w temperaturze pokojowej – silną, zielonożółtą fluorescencję, o znacznym przesunięciu stokesowskim (por. rys. II.4.7.2 i rys. II.4.3). Podobnie jak w niepolarnym środowisku, fluorescencja kryształu jest związana z formą ketonową. Inicjowana światłem reakcja przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT) jest bezbarierowa i odgrywa dominującą rolę w dyssypacji energii wzbudzenia. Cykl enol-keto jest w pełni odwracalny. W temperaturze pokojowej nie stwierdzono fluorescencji formy pierwotnie wzbudzonej. Nie stwierdzono również kumulowania formy barwnej.



Rys. II.4.7.3. Kilka przykładów temperaturowej ewolucji pasma fluorescencji kryształu MS1 w zakresie 77–295 K. Subpasma wygenerowano stosując procedury nieliniowego dopasowania krzywych, zakładając gaussowski kształt pasma

Fig. II.4.7.3. Evolution in temperature of the fluorescence spectrum of MS1 crystal in the range of 77–295 K; a few examples. The sub-bands under the spectrum were generated using a non-linear curve fit assuming Gaussian-type shape of the band

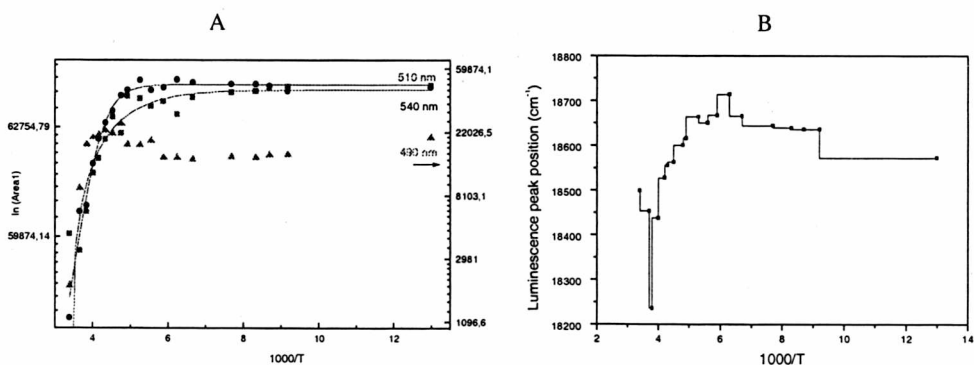
Obniżenie temperatury wzmacnia natężenie emisji (rys. II.4.7.2), co świadczy o zmianie wzajemnych relacji między promienistymi i bezpromienistymi sposobami dezaktywacji stanu wzbudzonego. Analiza ewolucji kształtu pasma fluorescencji w funkcji temperatury dała możliwość wyróżnienia subpasem odpowiadających trzem grupom emitujących centrów: 490 nm, 510 nm i 540 nm (rys. II.4.7.3). Przykładowe przebiegi zależności temperaturowych położenia maksimum emisji centrów oraz ich integralnych natężeń analizowane w zakresie temperatur 77–295 K są przedstawione na rys. II.4.7.4.

Malejące natężenie fluorescencji wraz z podwyższeniem temperatury wskazuje na istnienie bariery energetycznej związanej z procesami bezpromienistymi. W temperaturze powyżej 210 K uaktywniają się libracyjne ruchy molekularne pierścienia fenolowego oraz libracje pierścieni fenylowych podstawnika objętościowego, na co wskazują wyniki badań strukturalnych (por. rozdz. II.4.2).

Analizę energetyki zmian, wyrażającą relację między wpływem centrów emitujących (E) i nieemitujących (D), związanej z integralnym natężeniem fluorescencji. Ubytek form emitujących na rzecz powstającego produktu można opisać równaniem

$$\frac{n_D}{n_E} = A \exp\left(-\frac{\Delta H_r^0}{RT}\right) = \frac{n}{n_E} - 1.$$

Jeśli liczba centrów emitujących jest proporcjonalna do integralnego natężenia emisji, to dla ustalonego stanu stacjonarnego  $n \sim I_0$  oraz  $n_E \sim I$ , gdzie  $I_0$  jest maksymalną wartością natężenia luminescencji procesu ustalonego w czasie, niezależnego od temperatury;  $A$  jest czynnikiem częstości.

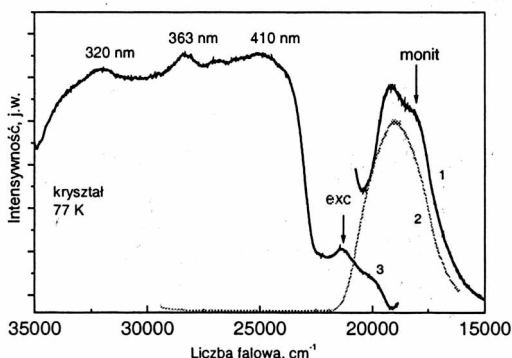


Rys. II.4.7.4. Temperaturowa zależność zmian integralnej intensywności subpasem w widmie fluorescencji kryształu MS1 (A) oraz dyspersja położenia subpasma 540 nm (B)

Fig. II.4.7.4. The sub-bands integral intensity temperature changes observed in the fluorescence spectrum of MS1 crystal (A) and dispersion of the luminescence peak position (B)

Z zależności Arrheniusa wyznaczono wartość  $\Delta H_f^\circ$  dla trzech fluoryzujących indywiduów. Wartość jest identyczna dla indywiduum 490 nm i 510 nm i wynosi 4,73 kJ/mol (z czynnikiem częstości  $A = 1,793 \times 10^8$ ), zaś dla indywiduum 540 nm jest mniejsza i wynosi 2,95 kJ/mol ( $A = 1,106 \times 10^5$ ). W tym ostatnim wypadku przesunięcie ku czerwieni maksimum fluorescencji wynosi około 5,3 kJ/mol, wskazując na przewagę bezpromienistego sposobu dezaktywacji stanu wzbudzonego, podobnie jak to obserwowano i w innych związkach tej grupy [104].

Długotrwałe oświetlenie promieniowaniem UV prowadzi do wytworzenia się na powierzchni kryształu pomarańczowoczerwonego indywiduum – formy fotochromowej któremu towarzyszy nowe pasmo z maksimum około  $21300 \text{ cm}^{-1}$  charakterystyczne również dla innych związków fotochromowych wywodzących się z rodziny zasad Schiffa. Detekcję narastania formy barwnej prowadzono za pomocą widma wzbudzenia fluorescencji, monitorowanej w pasmie fluorescencji formy PT (rys. II.4.7.5).



Rys. II.4.7.5. Luminescencja kryształu MS1 w  $T = 77 \text{ K}$ : 1 – widmo fluorescencji wzbudzone w pasmie  $21280 \text{ cm}^{-1}$  (exc); 2 – widmo fluorescencji wzbudzone w przejściu  ${}^1(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$  o energii  $31280 \text{ cm}^{-1}$ ; 3 – widmo wzbudzenia fluorescencji monitorowane w pasmie  $18500 \text{ cm}^{-1}$  (monit)

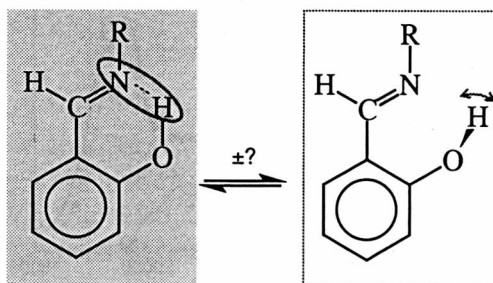
Fig. II.4.7.5. The luminescence spectrum of MS1 crystal at 77 K: 1 – the fluorescence spectrum excited at  $21280 \text{ cm}^{-1}$  (exc); 2 – the fluorescence spectrum excited at  $31280 \text{ cm}^{-1}$  (in the  ${}^1(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$  electronic transition); 3 – fluorescence excitation spectrum monitored at  $18500 \text{ cm}^{-1}$  (monit)

Forma fotochromowa powstaje wskutek fotoizomeryzacji z udziałem fototautomeru keto. Podobnie jak w wypadku salicylidenoaniliny i jej pochodnych [105], i w tym wypadku wysokoenergetyczne centra są kinetycznym prekursorem indywiduum odpowiedzialnego za niskoenergetyczną składową luminescencji (540 nm). Emisja wzbudzana w pasmie absorpcji formy barwnej jest długofalowo przesunięta w stosunku do fluorescencji formy z przeniesieniem protonu. Przyczyną dodatkowego przesunięcia, tu o około  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , są znaczniejsze zmiany geometryczne wskutek fotoizomeryzacji niż przegrupowania spowodowanego tautomerią enol-keto. Metastabilna forma fotochromowa zanika wraz z podwyższeniem temperatury kryształu.

## II.4.8. Termochromizm i rola konformeru otwartego; fotochromizm [63a, 106]

Temperatura i światło wpływają na zmianę zabarwienia kryształów MS1. Obniżenie temperatury, oprócz zmiany natężenia fluorescencji, ujawnia właściwości termochromowe kryształu. Reakcja termochromowa jest odwracalna, zaś granicą zmiany barwy jest temperatura  $T = 240$  K, poniżej której kryształ traci żółtą barwę, staje się bezbarwny. Wielokrotne cykle temperaturowe schładzanie $\leftrightarrow$ ogrzewanie nie niszczą kryształu; reakcja termochromowa jest odwracalna, podobnie jak zanik i tworzenie się formy fotochromowej.

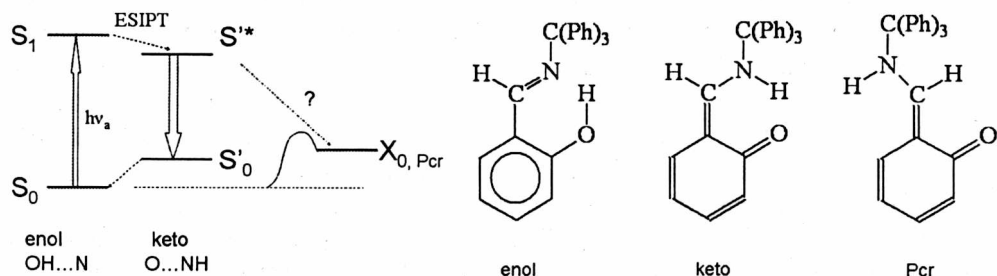
W kryształach, w stanie podstawowym, cząsteczka MS1 istnieje w postaci dwóch form: enolowej określonej jako wysokotemperaturowa (HT, konformer zamknięty), przyjmującej postać żółtych kryształów oraz również enolowej, niskotemperaturowej (LT, konformer otwarty) w postaci kryształów bezbarwnych. Propozycje form są przedstawione na rys. II.4.8.1.



Rys. II.4.8.1. Propozycje struktur konformeru zamkniętego i konformeru otwartego MS1  
Fig. II.4.8.1. The structures proposed for closed and open conformer of MS1

Na taką hipotezę pozwalają wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej, prowadzonej w temperaturze 295 i 230 K oraz wyniki badań kalorymetrycznych. Po pierwsze, nie stwierdzono niskotemperaturowego wymuszenia struktury chinoidowej kryształów MS1 [106]. Przemiana termochromowa zidentyfikowana w kryształach MS1, w temperaturze 243 K, jest związana z odwracalną zmianą geometryczną, zachodzącą w obrębie pierścienia chelatowego, i prowadzi do powstania formy *trans*-enolowej, otwartej (rys. II.4.8.1). Po drugie, takie przypuszczenia są zgodne z propozycjami popartymi wynikami badań spektroskopowych i rentgenograficznych innej zasady Schiffa, *N-N'*-disalicylideno-1,6-pirenodiaminy. I w tym wypadku również – wbrew wcześniejszym wynikom badań optycznych [107] – nie stwierdzono przesunięcia protonu w mostku wodorowym wskutek reakcji termicznej [108]. Po trzecie, wymuszenie przez niską temperaturę postaci konformeru otwartego, czemu towarzyszy

subtelna zmiana geometryczna, można odnieść do zidentyfikowanej przemiany fazowej, zachodzącej w temperaturze 243,5 K, charakteryzującej się także niewielkim efektem cieplnym [63, 106].



Rys. II.4.8.2. Schemat cyklu enol-keto z udziałem wewnątrzcząsteczkowego procesu przeniesienia protonu; bariera energetyczna w niskich temperaturach sprzyja kumulacji formy barwnej (Pcr). Po prawej – schematycznie przedstawione formy enolowa, ketonowa i fotochromowa (Pcr) cząsteczki MS1

Fig. II.4.8.2. Scheme of the enol-keto cycle with intramolecular transfer of proton in excited-state; at low temperature the energy barrier is responsible for the accumulation of the color form (Pcr). On the right – the different forms of MS1: enol, keto as well as photochromic ones

W wyniku wzbudzenia formy enolowej otwartej MS1 jak i enolowej zamkniętej, tworzy się fototautomer  $O\cdots HN$  (rys. II.4.8.2). Cząsteczka „traci pamięć” o swej naturze w stanie podstawowym i jest to kolejna, ogólna cecha molekuł wywodzących się z grupy zasad Schiffa [21, 30]. Reakcja fotochemiczna związana z przeniesieniem protonu w stanie wzbudzonym jest niemal bezbarierowa. Głównym, ale nie jedynym, kanałem dezaktywacji wzbudzonego stanu singletowego jest przejście promieniste – fluorescencja formy PT (rys. II.4.8.2). To również jest właściwość cząsteczek z tej rodziny związków [27, 109–113].

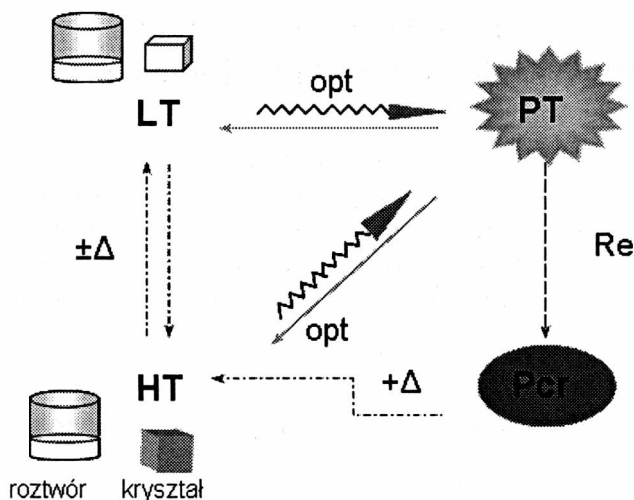
W niskich temperaturach, po wzbudzeniu, uaktywnia się znacząco fotochemiczny kanał dezaktywacji angażujący stany  $n, \pi^*$ . Fotoizomeryzacja prowadzi do wytworzenia metastabilnej formy fotochromowej (Pcr), przy czym reaktywność fotochromowa ma „zlokalizowany” charakter [22, 114]. Wzajemne przekształcanie formy enol i *trans*-keto następuje najprawdopodobniej również wskutek ruchów B-PM centralnego fragmentu molekuly MS1, jak pokazano w wypadku fotochromowego kryształu *N*-3,5-di-*tert*-butylosalicylideno-3-nitroaniliny [90]. Istniejąca bariera energetyczna, blokując reakcję powrotną, sprzyja kumulacji form(y) barwnej(-ych); stabilizuje konfigurację NH otwartą (Pcr, rys. II.4.8.2). Proces termiczny, który jest siłą napędową reakcji powrotnej  $Pcr \rightarrow \dots \rightarrow$  enol, umożliwia odtworzenie struktury formy pierwotnej. Niestety, formy barwnej MS1 nie udało się jej wydzielić w postaci osobnego związku chemicznego. Wielość tworzących się form pośrednich, aktywnych w zakresie spektralnym  $23000\text{--}35000\text{ cm}^{-1}$ , zidentyfikowanych w widmie wzbudzenia fluores-

scencji (por. wyraźne maksima ~320, ~360, ~410 nm na rys. II.4.7.5), uniemożliwiła analizę ilościową.

Jeśli, zgodnie z teorematem Cohena i Schmidta [17f], reakcja w ciele stałym przebiega z udziałem minimalnej liczby ruchów atomowych lub molekularnych, to reakcja fotochemiczna prowadząca do zerwania wiązania wodorowego, zniszczenia układu chelatowego i wytworzenia barwnej formy *trans*-keto musi być ograniczona warunkami wymuszonymi przez strukturę krystaliczną. Tylko potencjalne centra pierwszego etapu fotoizomeryzacji – przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym – nie wymagają zmian objętościowych. Przebieg reakcji w ciele stałym jest zdeterminowany geometrią sieci substancji reagującej, reakcje zaś są kontrolowane przez wzajemne odległości między potencjalnymi centrami wyznaczonymi przez strukturę krystaliczną. Dla każdego typu reakcji w takich warunkach istnieje określona granica odległości, powyżej której reakcja nie może nastąpić [17f]. W wypadku kryształu MS1 pierścień fenylowy nie ma partnerów w odległości mniejszej niż 5,3 Å. Wobec tego fotoizomeryzacja, wymagająca znaczącej reorganizacji z udziałem łańcucha >C–C–N– i stanowiąca esencję reakcji fotochemicznej, prowadzącej do powstania formy fotochromowej w anilach [115], znajduje dostateczną objętość również w kryształach MS1 [106]. Trudno orzec, na podstawie analizy widm wzbudzenia fluorescencji (rys. II.4.7.5), czy proces następuje z pominięciem fazy niskotemperaturowej formy keto-zamkniętej (keto na rys. II.4.8.2).

Manipulowanie światłem i temperaturą umożliwia przekształcanie trzech barwnych form kryształu MS1 w sekwencji: żółta↔biała (brak zabarwienia)→ pomarańczowoczerwona → żółta; termicznie stymulowany proces fotochromowy jest w pełni odwracalny (rys. II.4.8.3). Fakt, iż w temperaturze bliskiej pokojowej nie obserwuje się fotochromizmu, jest wynikiem najprawdopodobniej znacznej szybkości wybielenia kryształu. W wypadku fotochromowych krystalicznych anili sytuacja jest odmienna. Związki te nie fluoryzują powyżej pewnej minimalnej temperatury, w której następuje indukowana światłem zmiana barwy. W wyjaśnieniu zjawiska przyjęto hipotezę o chinoidowej strukturze cząsteczki wzbudzonej, przyjmując za podstawę zmiany zabarwienia kryształów, fotoindukowane i odbarwiane termicznie w ciemności. Stwierdzono również stabilizację chinoidowej struktury wskutek izomeryzacji *cis-trans* (por. rys. II.2.2) oraz decydującą rolę takiej transformacji (nie enol-keto) w procesie zaniku fotoproduktu [3]. Odwracalną fotoreaktywność wykazują również kryształy mieszane *N*-salicylidenoaniliny w dibenzylu i w stilbenie, których odbarwienie następuje na drodze fotochemicznej lub termicznej. Wyjaśniając przebieg reakcji zaproponowano w przegrupowaniu udział dwóch indywidualnych chinoidowych, ponieważ także i tu reakcja fotochemiczna nie jest ograniczona tylko do migracji protonu w ramach cyklu enol-keto, ale obejmuje zmiany geometryczne całej cząsteczki [116].





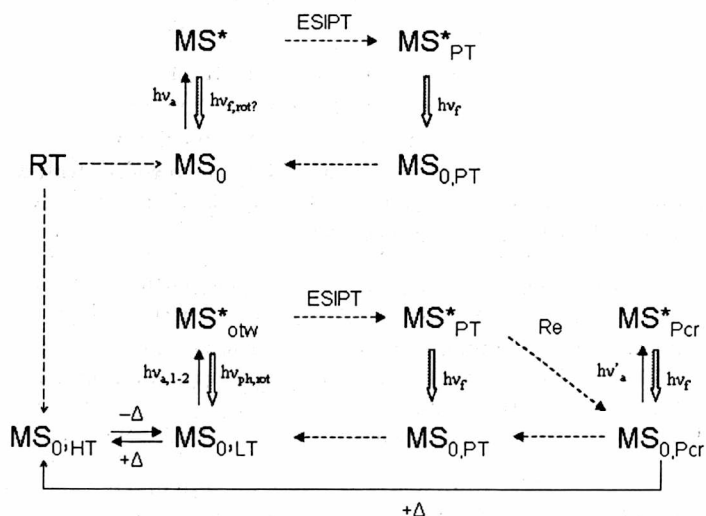
Rys. II.4.8.3. Ogólny schemat transformacji MS1 po wzbudzeniu promieniowaniem UV: przejścia optyczne (opt, absorpcja i fluorescencja) i przegrupowania strukturalnych (Re) w temperaturze pokojowej (HT) i w poniżej 240 K (LT); PT – forma z przeniesieniem protonu, Pcr – forma barwna, metastabilna (fotochromowa). Cykl fototransformacji próbek HT obejmuje reakcję przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (PT) i fluorescencję, nie obserwowano kumulacji barwnej formy Pcr

Fig. II.4.8.3. The general scheme of the MS1 transformation after UV excitation: optical transitions (opt., absorption and fluorescence spectra), structural rearrangements (Re) at an ambient temperature (HT) and below 240 K (LT); PT – proton-transferred form, Pcr – metastable color form (photochromic). In the phototransformation cycle of HT sample, we deal with the transfer of proton (PT) are the excited state and the fluorescence emission. Accumulation of the color form was not observed.

W dyskusji nad fotochromizmem powraca problem rozważany jeszcze w połowie ubiegłego wieku, dotyczący roli defektów sieci i ich istotnej roli w mechanizmie reakcji w ciele stałym [117]. O przyczynach niedoskonałości sieci i ich decydującym wpływie na kinetykę procesu czy tylko powierzchniowym gromadzeniu się fotoproduktu donoszono w pracach dotyczących fotochromizmu spirooksazyn i spiropiranów [118], sugerowano je również w dihydropirydynach [119]. Odnosząc się do problemu, można przytoczyć opinię Cohena i Schmidta, pochodzącą z pierwszej pracy otwierającej cykl kilkudziesięciu publikacji, pod wspólnym tytułem „Topochemistry”, analizujących szczegółowo czynniki kontrolujące reakcję w ciele stałym: *koncentrowanie się na nieregularnościach sieci krystalicznej prowadzi do ignorowania podstawowej cechy stanu krystalicznego, jaką jest trójwymiarowa regularność i jej wpływ na mechanizm reakcji, szybkość i powstające produkty*. Wprawdzie lokalizacja (zapoczątkowanie) określonej przemiany może być przypadkowa, to jednak sekwencję etapów determinują czynniki nieprzypadkowe.

## II.4.9. Sekwencja reakcji prowadząca ku indywidualum fotochromowemu

Fotoaktywność *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy zależy od stanu skupienia, natury środowiska, czy temperatury. Przejawia się na wiele sposobów: przez specyficzną solwatochromię, fluorescencję o różnym natężeniu, modulowaną warunkami zewnętrznymi, także podwójną fosforescencję oraz termochromizm i fotochromizm uwarunkowane obniżoną temperaturą. Procesy fotofizyczne i fotochemiczne są komplementarne.



Rys. II.4.9.1. Schemat procesów fotofizycznych i fotochemicznych zachodzących w *N*-trifenylometylosalicylidenoimynie (MS1) w temperaturze pokojowej (schemat górny) i w niskich temperaturach (schemat dolny). Oznaczenia: HT – forma „wysokotemperaturowa”; ( $\dots$ )<sub>0</sub>, ( $\dots$ )\* – forma w stanie podstawowym lub wzbudzonym; ES IPT – *excited state intramolecular proton transfer*, reakcja przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym; rot – rotametr; PT – *proton transfer*, forma z przeniesieniem protonu;  $h\nu_a$  – wzbudzenie, 1–2 – różne energie wzbudzenia;  $h\nu_f$  – fluorescencja; LT – forma niskotemperaturowa (otwarta), Pcr – forma fotochromowa,  $h\nu_{ph}$  – fosforescencja (dotyczy matrycy Szpolskiego); Re – przekształcenia strukturalne po przeniesieniu protonu związane z generacją formy Pcr,  $\pm\Delta$  – efekty cieplne związane z termochromizmem

Fig. II.4.9.1. Scheme of photophysical and photochemical processes in *N*-triphenylmethylsalicylideneimine (MS1) an ambient (on the top) and at low temperatures (bottom). Legend: : HT – high temperature form, ( $\dots$ )<sub>0</sub>, ( $\dots$ )\* – ground and excited state form, ES IPT – *excited state intramolecular proton transfer* process, rot – rotametr; PT – *proton transfer*,  $h\nu_a$  – excitation, 1–2 – different excitation energies;  $h\nu_f$  – fluorescence; LT – low-temperature (open form), Pcr – photochromic form,  $h\nu_{ph}$  – phosphorescence emission (in Shpolskii matrix, only); Re – rearrangement after PT process and Pcr form generation,  $\pm\Delta$  – thermal effects in the frame of the thermochromism

Ogólny schemat mechanizmu przemian zapoczątkowany wzbudzeniem i regulowany temperaturą jest przedstawiony na rys. II.4.9.1. Część górna dotyczy fotofizycznych i fotochemicznych procesów w temperaturze pokojowej, dolna – w temperaturze 77 K. Obie części dotyczą – z pewnymi zastrzeżeniami – jednocześnie i roztworu niepolarnego, i kryształu. Wskazano kolejne etapy bez zachowania względnej energii kreowanych form. Dla przejrzystości nie uwzględniono właściwości spektralnych cząsteczki w środowisku polarnym. Częściowe przeniesienie protonu w stanie podstawowym i utworzenie wiązania wodorowego z rozpuszczalnikiem determinuje zachowanie się układu po wzbudzeniu eliminując fotochromizm i możliwość wystąpienia podwójnej fluorescencji.

Uwzględnienie w procesach fotofizycznych i fotochemicznych struktury otwartej, „przygotowanej” już w stanie podstawowym, jest pomocne w wyjaśnieniu fotoaktywności *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy w niskich temperaturach. Właściwości emisyjne są związane nie tylko z cyklem enol-keto, uwzględniającym reakcję przeniesienia protonu w singletowym stanie wzbudzonym. Emitujący stan trypletowy jest związany z rotamerem OH (konformer otwarty, na schemacie  $MS_{10,LT}$ ), istniejącym w niskich temperaturach [106]. Zidentyfikowane w tych warunkach niższe wzbudzone stany elektronowe, singletowy i trypletowy, są stanami typu  $n, \pi^*$ . Sprzyja to drodze reakcji prowadzącej do utworzenia formy fotochromowej z udziałem niepłaskiej konfiguracji cząsteczki. Przewidywania teoretyczne wskazują, że szybka adaptacja strukturalna i bardzo szybka konwersja wewnętrzna wymaga zaangażowania stanu  $^1n, \pi^*$  [22].

Transformacja między formami keto $\leftrightarrow$ Pcr prawdopodobnie jest związana z synchroniczną rotacją wokół wiązań C–N i N–C. Drgania tego typu, „rowerowe” (B-PM), stanowiące siłę napędową w reakcji fotoizomeryzacji, także i tu można uznać za wiodące. Jednak, ze względu na niejednoznaczność otrzymanych wyników, strukturę formy Pcr, przedstawioną np. na rys. II.4.8.2, należy traktować tylko jako propozycję, natomiast niewątpliwie powrót do struktury wyjściowej, enolowej ( $MS_{10,HPcr} \leftrightarrow MS_{10,HT}$ ), wymaga pokonania znaczącej bariery energetycznej.

Termochromizm (na schemacie  $MS_{10,HT} \leftrightarrow MS_{10,LT}$ ) jest związany z odwracalnym przejściem strukturalnym między formami enol–enol<sub>rot</sub> (konformer otwarty, forma niechinoidowa). Potwierdzeniem są wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej i – pośrednio – pomiary DSC. Granicą zmiany barwy jest  $T \approx 240$  K. Badania fotoluminescencyjne również wskazują, iż forma otwarta cząsteczki jest faworyzowana w niskich temperaturach. W roztworach niepolarnych i w kryształach reakcja fotochemiczna związana z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem protonu w stanie wzbudzonym i proces fotofizyczny – fluorescencja formy PT – są obserwowane w szerokim zakresie temperatur. Zróżnicowana droga reakcji, w ostatecznym etapie, prowadzi do odtworzenia struktury pierwotnej.

Fotoaktywność *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy zależy od stanu skupienia, natury środowiska i temperatury. Niezwykłe cechy cząsteczki wskazują na dwoistość jej zachowań spektralnych. O ile fluorescencja, przede wszystkim fluorescencja formy

z przeniesieniem protonu, wykazuje cechy wspólne dla innych cząsteczek z rodziny zasad Schiffa zawierających podstawnik *o*-hydroksylowy, np. [21], o tyle fosforescencja jest taka, jak zidentyfikowana w benzaldehydzie [45, 100], z parametrami spektroskopowymi (m.in. energią stanu trypletowego) zbliżonymi do *o*-hydroksybenzaldehydu [44]. Silnie zaznaczone cechy „osobnicze” dotyczą kaskadowego względnego rozkładu wzbudzonych stanów singletowych.

Prezentowane wyniki dają odpowiedź twierdzącą na pytanie postawione w pracy [30]: *Czy można znaleźć taki układ, w którym reakcja przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym jest z jakichś powodów na tyle spowolniona, że jest możliwa obserwacja emisji formy pierwotnej i tautomerycznej.* W wypadku *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy odpowiedź jest twierdząca, choć nie tyle chodzi o podwójną fluorescencję, charakteryzującą układ z aktywnym, wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym, ile o fosforescencję (też podwójną) formy enolowej, bardzo rzadko występującą w zasadach Schiffa.

## Literatura cytowana

- [1] Dürr H., Bouas-Laurent H. (eds.), *Photochromism: Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [2] Brown G.H. (ed.), *Photochromism*, Wiley Interscience, New York, 1971.
- [3] Hadjoudis E., Mavridis I.M., *Chem. Soc. Rev.*, 33(2004)579.
- [4] Senier A., Shephard F.G., *J. Chem. Soc.*, 95, (1909)441.
- [5] Arod F., Gardon M., Pattison P., Chapuis G., *Acta Cryst. C* 61(2005)317; Taneda M., Amimoto K., Koyama H., Kawato T., *Org. Biomom. Chem.*, 2(2004)499–504.
- [6] Dudek G.O., Dudek E.P., *JACS*, 86(1964)4283; *ibid.*, 88(1966)2407.
- [7] Takeda S., Chihara H., Inabe T., Mitani T., Maruyama Y., *Chem. Phys. Lett.*, 189(1992)13.
- [8] Freedman H., *JACS*, 83(1961)2900.
- [9] Ledbetter J.W. Jr., *J. Phys. Chem.*, 81(1977) 54; Ledbetter J.W., *J. Phys. Chem.*, 86(1982)2449.
- [10] Nakagki R., Kobayashi T., Nakamura J., Nagakura S., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 50(1977)1909.
- [11] Lewis J.W., Sandorfy C., *Can. J. Chem.*, 60(1982)1727.
- [12] Yuzawa T., Takahashi H., Hamaguchi H., *Chem. Phys. Lett.*, 202(1993)221.
- [13] Lee Ho-hi, Kitagawa T., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 59(1986)2897.
- [14] Tubeville W., Dutta P.K., *J. Phys.Chem.*, 94(1990)4060.
- [15] (a) Ubbelohde A.R., Gallager K.J., *Acta Cryst.*, 8(1955)71.
- [16] Yıldız M., Ünver H., Erdener D., Ocağ N., Erdönmez A., Nuri Durlu T., *Cryst. Res. Technol.*, 41 (2006)600.
- [17] (a) Cohen M.D., Hirshberg H.Y., Schmidt G.M. J., *Bull. Res. Council. Isr.*, 6A,167(1957); (b) Bergman J., Leiserowitz L., Schmidt G.M.J., *J. Chem. Soc.*, 1964, 2068; (c) Cohen M.D., Schmidt G.M.J., *J. Chem. Soc.*, 1969 (1964); (d) Cohen M.D., Flavian S., Leiserowitz L., *J. Chem. Soc.*; B, 329 (1967); (e) Cohen M.D., Flavian S., *J. Chem. Soc. B*, 334 (1967); (f) Schmidt G.M.J. i wsp., *Solid state photochemistry*, Ginsburg D. (ed.) w: *Monographs in Modern Chemistry*, Ebel H.F. (ed.), Verlag Chemie, Weinheim 1976.

- [18] Amimoto K., Kawato, J. Photochem. Photobiol. Chem. Rev. 6(2005)207; Rosenfeld T., Ottolenghi M., Meyer A.Y., Mol. Photochem., 5(1973)39; Knyazansky M., Metelitsa A.V., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 246(1994)315.
- [19] Mitra S., Tamai N., Chem. Phys., 282(1998)391.
- [20] Mitra S., Tamai N., Chem. Phys., 246(1999)463.
- [21] Ziółek M., Kubicki J., Maciejewski A., Naskręcki R., Grabowska A., Chem. Phys. Lett., 369(2003)80–89; Phys. Chem. Chem. Phys., 6(2004)4682–4689.
- [22] Zgierski M.Z., Grabowska A., J. Chem. Phys., 112(2000)6329; M. Z. Zgierski, A. Grabowska, J. Chem. Phys., 113(2000)7845.
- [23] Ortiz-Sánchez J.M., Gelabert R., Moreno M., Lluch J.M., J. Phys. Chem., 110(2006)4649.
- [24] Ottolenghi M., Mc Clure D.S., J. Chem. Phys., 46(1967)4620.
- [25] Potashnik R., Ottolenghi M., J. Chem. Phys., 51(1969)3671.
- [26] Richey W.F., Becker R.S., J. Chem. Phys., 49(1968)2092.
- [27] Otsubo N., Okabe C., Mori H., Sakota K., Amimoto K., Kawato T., Sekiya H., J. Photochem. Photobiol. A, Chem., 154(2002)33.
- [28] Yamaguchi S., Hirota N., J. Photochem. Photobiol. C, Photochem. Rev., 4(2003)109.
- [29] Suzuki T., Arai T., Chem. Lett. 30 (2001)124.
- [30] Grabowska A., *Proton transfer reactions prepared by the hydrogen bonds in electronically excited polyatomic molecules*, in: Proc. Int. Research Workshop *Ultrafast reaction dynamics and solvent effect*, Abbaye de Royaumont, 1993, Y. Gauduel, P. Rossy, (eds.), American Institute of Physics, New York, 1994. s. 255.
- [31] Lamola A.A., Turro N.J., *Energy Transfer and Organic Photochemistry*, w: *Technique of Organic Chemistry* (red.) P.A. Leermakers i A. Weissberger, vol. XIV, Interscience Publishers, New York 1969.
- [32] Cowan D.O., Drisco R.L., *Elements of organic photochemistry*, Plenum Press, 1978.
- [33] Duben A.J., Goldman L., Koyanagi M., *Interstate interaction in aromatic aldehydes and ketones*, in: E.C. Lim (ed.) *Excited States*, Academic Press, New York, 1974.
- [34] Souto M., Wagner P., El-Sayed M.A., Chem. Phys., 6(1974)193.
- [35] Yang N.C., Murrov S., J. Chem. Phys., 45(1966)4358.
- [36] Hayashi H., Nagakura S., Chem. Phys. Lett., 18(1973)63.
- [37] Khalil O., Goodman L., J. Am. Chem. Soc., 99(1977)5924.
- [38] Long M., Lim E.C., Chem. Phys. Lett., 20(1973)413.
- [39] Migirdicyan E., Chem. Phys. Lett., 12(1972)473.
- [40] Itoh T., J. Chem. Phys., 87(1987)4361.
- [41] Kanamaru N., Long M.E., Lim E.C., Chem. Phys. Lett., 26(1974)1.
- [42] Wagner P.J., May M., Haug A., Chem. Phys. Lett., 13(1972)545.
- [43] Tanimoto Y., Hirota N., Nagakura S., Bull. Chem. Soc. Jpn, 48(1975)41.
- [44] Nagaoka Shin-ichi, Hirota N., Sumitani M., Yoshihara K., J. Am. Chem. Soc., 105(1983)4220.
- [45] Itoh T., J. Mol. Struct., 705(2004)113.
- [46] Fita P., Luzina E., Dziembowska T., Kopeć D., Piątkowski P., Radzewicz Cz., Grabowska A., Chem. Phys. Lett., 416(2005)305.
- [47] Mandal A., Fitzmaurice D., Waghorne E., Koll A., Filarowski A., Guha D., Mukherjee S., J. Photochem. Photobiol., A, Chemistry, 153(2002)67.
- [48] Chou Pi-Tai, Chiou Chau-Shuen, Yu wei-Shan, Wu Guo-Ray, Wei Tai-Huei, Chem. Phys. Lett., 370(2003)745.
- [49] Grabowska A., Borowicz P., Martire D.O., Braslavsky S.E., Chem. Phys. Lett., 185(1991)206.
- [50] Rodriguez Prieto M.F., Nickel B., Grellman K.H., Mordziński A., Chem. Phys. Lett., 146(1988) 387.
- [51] Mordziński A., Grellmann K.H., J. Phys. Chem., 90(1986)5503.
- [52] Nakamura H., Terazima M., Hirota N., J. Phys. Chem., 97(1993)8952.

- [53] Nickel B., Ruth A.A., Chem. Phys., 184(1994)261.
- [54] Filarowski A., J. Phys. Org. Chem., 18(2005)686.
- [55] Grabowska A., Kownacki K., Kaczmarek Ł., Acta Phys. Polon. A, 88(1995)1081.
- [56] Goodson L.H., Christophes H., J. Am. Chem. Soc., 71(1949)1117.
- [57] Carles M., Eloy D., Pujol L., Bodot H., J. Mol. Struct., 156(1987)43.
- [58] Filarowski A., Koll A., Karpfen A., Wolschann P., Chem. Phys., 297(2004)323; (b) A. Filarowski, J. Phys. Org. Chem., 18(2005)686.
- [59] Matusiak M., Wrzeszcz W., Dziembowska T., Hawranek J. P., J. Mol. Struct., 704(2004)223.
- [60] Crano J.C., Guglielmetti R.J., *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, t. 2. Physicochemical Studies, Biological Applications and Thermochromism, Kluwer Academic, New York 1999.
- [61] Lewanowicz A., Olszowski A., Dziekoński P., Leszczyński J., J. Mol. Model., 11(2005)398.
- [62] Lewanowicz A. (2001), Math. VIth International Conference on Molecular Spectroscopy, Wrocław–Łądek Zdrój, p. 46.
- [63] (a) Lewanowicz A., Mol. Cyst. Liq. Cyst., 467(2007)339; (b) Lewanowicz A., Śliwińska E. (2001), 14.Ulm-Freiberger Kalorimetrietage, *Gesellschaft für Thermische Analyse*, TU Bergakademie Freiberg, Germany, p. 89.
- [64] Olszowski A., Lewanowicz A., Turowska-Tyrk I., Dziekoński P. (2000), Math. XVIII IUPAC Symposium on Photochemistry, Dresden, Germany, p. 379–379.
- [65] Levine I.N., J. Chem. Phys., 38(1963)2326.
- [66] Bergman J., Leiserowitz L., Osaki K., J. Chem. Soc., 1964, 2086.
- [67] Pimentel G.C., McClellan A.L., *The Hydrogen Bond*, red. W.H. Freeman, San Francisco 1960.
- [68] Olszowski A., Lewanowicz A., Dziekoński P., Sokalski W.A., Leszczyński J., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 427(2005)245.
- [69] R Nakagki., Kobayashi T., Nakamura J., Nagakura S., Bull. Chem. Soc. Jpn, 50(1977)1909.
- [70] Lewis J.W., Sandorfy C., Can. J. Chem., 60(1982)1727.
- [71] Yuzawa T., Takahashi H., Hamaguchi H., Chem. Phys. Lett., 202(1993)221.
- [72] Freedman H., JACS, 83(1961)2900.
- [73] Matusiak M., Wrzeszcz W., Dziembowska T., Hawranek J.P., J. Mol. Struct., 704(2004)223.
- [74] Filarowski A., Koll A., Karpfen A., Wolschann P., Chem. Phys., 297(2004)323.
- [75] Cohen M.D., Schmidt G.M.J., J. Phys. Chem., 66(1962)2442.
- [76] Kozlov Y.I., Shigorin D.N., Nurmukhametov R.N., Puchkov V.A., Russ. J. Phys. Chem., 37(1963)1315.
- [77] Minkin V.I., Osipov O.A., Kogan V.A., Shagidulhin R.R., Terenteev R.L., Raevskii O.A., Russ. J. Phys. Chem., 38(1964) 938.
- [78] Charette J., Falthansl G., Teyssie P., Spectrochim. Acta, 20(1964)597.
- [79] Dudek G.O., Dudek E.P., J. Am. Chem. Soc., 88(1966)2407.
- [80] Lewis J.W., Sandorfy C., Can. J. Chem., 60(1982)1727.
- [81] Barbara P.F., Renzepis P.M., Bruss L.E., J. Am. Chem. Soc., 102(1980)2786.
- [82] Becker R.S., LeNoble C., Zein A., J. Phys. Chem. 91(1987)3509.
- [83] Heinert D., Martel A.E., J. Am. Chem. Soc., 85(1963)183; Heinert D., Martel A.E., J. Am. Chem. Soc., 85(1963)188.
- [84] Burawoy A., Salem A.G., Thompson A.R., J. Chem. Soc., 1957, 497.
- [85] Ćadži D., J. Chem Soc., 1956, 2143.
- [86] Lewanowicz A. (2001) Math. VIth International Conference on Molecular Spectroscopy. From Molecules to Molecular Biological Systems and Molecular Materials: *Role of Noncovalent Interactions and Molecular Recognition in Supramolecular Systems*, Wrocław–Łądek Zdrój, p. 46.
- [87] Olszowski A., Lewanowicz A., (2000), Materiały XII Ogólnopolskiej Konferencji *Kryształowe Molekularne 2000*, Kraków, Wydział Fizyki i Techniki Jądrowej AGH 2000, s. 262–264; Lewanowicz A., (2002), Materiały Ogólnopolskiej Konferencji *Kryształowe Molekularne'02*, Warszawa–Konstancin–Jeziorna, p. 136–137; Lewanowicz A., (2005) *Spectral features of anil-type system in frozen matrices*, Math. International Conference Erpos-10, Cagère, France, p. 38.

- [88] Określenie *cis*-keto i *trans*-keto jest zachowane ze względów historycznych. Obie formy cząsteczki są formami typu *trans* ze względu na podwójne wiązanie C=N: *cis*-keto jest formą zamkniętą (O··HN) cząsteczki, zaś forma *trans*-keto jest tautomerem (O··NH) powstałym wskutek fototransformacji i stanowiącym otwartą formę cząsteczki z przeniesionym protonem.
- [89] Warshel A., *Nature* (London), 260(1976)679.
- [90] Harada J., Uekusa H., Ohashi Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 121(1999)5809–5810.
- [91] Strickler S.J., Berg R.A., *J. Chem. Phys.*, 37(1962)814.
- [92] Yuzawa T., Takahashi H., Hamaguchi H., *Chem. Phys. Lett.*, 202(1993)221.
- [93] N.P. Ernsting, Kovalenko S.A., Senyushkina T., Saam J., Farzudinov V., *J. Phys. Chem.*, A 105 (2001) 3443.
- [94] Boyarkin O.V., Lubich L., Settle R.D.F., Perry D.S., Rizzo T.R., *J. Chem. Phys.*, 197(1997)8409.
- [95] Suppan P., *Chemia i światło*, PWN, Warszawa 1997
- [96] Porter G., Windsor M.W., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A245(1958)238.
- [97] Kasha M., *Radiation Res., Suppl.*, 2(1960)243.
- [98] Ermolaev W.L., *Usp. Fiz. Nauk*, 80(1963)3.
- [99] Mc Glynn S.P., Azumi T., Kinoshita M., *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York 1969.
- [100] Olmsted III J., El-Sayed M.A., *J. Mol. Spectr.*, 1(1977)71.
- [101] Duben A.J., Goodman L., Koyanagi M., *Interstate interaction in aromatic aldehydes and ketones*, w: E.C. Lim (ed.) *Excited States*, Academic Press, New York 1974.
- [102] Gębicki J., Kranz A., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2(1984)1617.
- [103] Lewanowicz A., *SPIE*, 5136(2002)301; Lewanowicz A., *Photo- and thermochromism: crystalline N-triphenylmethylsalicylideneimine*. *Math. International Conference on Solid State Crystals. Materials, Science and Applications, Zakopane*, s.194; Lewanowicz A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 467(2007)339–351; Lewanowicz A., *Photoluminescence study of chromic anil-type molecule: N-triphenylmethylsalicylideneimine in the solid state*. *Math. 6th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter EXCON'04, Cracow 2004*, s. 107.
- [104] A Mordziński., Kühnle W., *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 1455.
- [105] Barbara P.F., Renzeps P.M., Brus L.E., *JACS*, 102(1980)2786.
- [106] Lewanowicz A., Turowska-Tyrk I., *Thermally modified and photoinduced PT process of N-triphenylmethylsalicylideneimine*. *Math. 6th International Conference Electronic Processes in Organic Materials, Gurzuf, Great Yalta, Ukraine, 2006*, p. 7.
- [107] Hoshoinio N., Inabe T., Mitani T., Maruyama Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62(1988)4207.
- [108] Inabe T., Hoshoinio N., Mitani T., Maruyama Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62(1989)2245.
- [109] Richey W.F., Becker R.S., *J. Chem. Phys.*, 49(1968).
- [110] Weller A., *Z. Elektrochem.*, 60(1956)1144; Kownacki K., Mordziński A., Wilbrandt R., Grabowska A., *Chem. Phys. Lett.*, 227(1994)270.
- [111] Josi H., Kamounah F., Gooijer C., van der Zwan G., Antonov L., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 152(2002)183.
- [112] Mandal A., Fitzmaurice D., Waghorne E., Koll A., Filarowski A., Guha D., Mukherjee S., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 153(2002)67.
- [113] Otsubo N., Okadze C., Mori H., Sakota K., Animoto K., Kawato T., Seida H., *J. Photochem. Photobiol. A, Chemistry*, 154(2002)33.
- [114] Kramer H.E.A., *Tautomerism by hydrogen bond*, w: *Photochromism. Molecules and Systems*, pod red. H. Dürra i H. Bouas-Laurenta, Elsevier, Amsterdam 1990; Hadjoudis E., *Tautomerism by hydrogen transfer in anils, aci-nitro and related compounds*, w: *Photochromism. Molecules and Systems*, pod red. H. Dürra i H. Bouas-Laurenta, Elsevier, Amsterdam 1990 (i cytowania); *Organic*

*Photochromic and Thermochromic Compounds*, pod red. J.C. Crano i R.J. Guglielmettiego, New York, Plenum Press 1999 (i cytowania).

- [115] Harada J., Uekusa H., Ohashi Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 121(1999)5809.
- [116] Higelin D., Sixl H., *Chem. Phys.*, 77(1983)391.
- [117] *The chemistry of the solid state*, pod red. J. Garnera, London 1955; *Reactivity of solids*, pod red. E. de Boera, Amsterdam 1961; I.C. Paul, D.Y. Curtin, *Acc. Chem. Res.*, 6(1973)217.
- [118] Bernard S., Yu P., *Chem. Com.*, 2000, 65; Suzuki M., Asahi T., Masuhara H., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4(2002)185.
- [119] Iwasaki F., Watanabe T., Maeda K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60 (1987)1255; Hašek J., Ondráček J., *Acta Cryst. C*46 (1990)1256.



## Rozdział III

# Podsumowanie i wnioski końcowe

Fotoaktywność układów organicznych analizowano na przykładzie 1-metylo-2,4,4,6-tetrafenylo-1,4-dihydropirydyny oraz *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy, reprezentujących dwie rodziny związków fotochromowych: 1,4-dihydropirydyny i zasady Schiffa. Badano skutki działania czynników zewnętrznych – światła i temperatury – modelujących właściwości badanych związków.

Zasadniczym celem było określenie mechanizmu przemian fotochromowych. Dla jego zrealizowania zastosowano różne techniki pomiarowe dające wgląd w przebiegi procesów fotofizycznych i fotochemicznych.

Znajomość początkowego stanu układu dało pogląd na stopień „przygotowania” struktury w stanie podstawowym i gotowość do przyjęcia oraz dystrybucji energii wzbudzenia. Określenie sytuacji przed reakcją ustalono metodami strukturalnej analizy rentgenowskiej, różnicowej kalorymetrii skaningowej, spektroskopii w podczerwieni i ramanowskiej oraz absorpcji UV–VIS, skorzystano również z przewidywań teoretycznych dotyczących energetyki układów.

Światło, przeprowadzając cząsteczki w stan wzbudzony, indukuje sekwencję zdarzeń związaną z procesami fotofizycznymi i reakcjami fotochemicznymi, których przebieg modyfikowała temperatura. Fotoluminescencja, reakcja przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym i fotoizomeryzacja w wypadku zasad Schiffa, czy fotogeneracja struktur biodnikowych i ściśle z tym związany kaskadowy proces międzycząsteczkowego przeniesienia atomów wodoru oraz fotoluminescencja w 1,4-dihydropirydynach, stanowią ważne sposoby przegrupowania i dezaktywacji molekuly pierwotnie wzbudzonej. Zastosowana sztywna matryca – kryształ, zestalone *n*-alkany, także KBr – stabilizowała produkt(-y) reakcji pośredniej, który(-e) można było analizować metodami optycznymi i nieoptycznymi. Stosowano metody stacjonarnej luminescencji w temperaturze pokojowej, fotoluminescencję w niskich temperaturach, spektrofotometrię, spektroskopię zakresie podczerwieni, rozproszenie ramanowskie, elektronowy rezonans paramagnetyczny, różnicową kalorymetrię skaningową oraz rentgenowską analizę strukturalną.

Konfrontacja wyników doświadczeń i przewidywań teoretycznych umożliwiła wnioskowanie o związkach między przebiegiem reakcji i prawdopodobną strukturą generowanego produktu:

1. O złożonej fotoaktywności obu prezentowanych związków decyduje – w pierwszym etapie – bądź modulowany światłem i temperaturą ruch protonu w mostku wodorowym na dystansie rzędu 1 Å, bądź międzycząsteczkowa kaskada atomów wodoru, wymagająca przemieszczenia atomów na odległość około 2,5 Å.

2. Fotochromizm obu grup związków nie jest opisywany prostą reakcją, w której – pod wpływem promieniowania – termodynamicznie stabilna forma pierwotna przekształca się bezpośrednio w formę barwną. Osiągnięcie stanu wzbudzonego cząsteczki warunkuje sekwencję procesów fotofizycznych i fotochemicznych. Zaproponowane schematy, uwzględniające różne stany skupienia, opisują wieloetapowe cykle przemian fotochromowych, których siłę napędową reguluje temperatura – moderator tych przemian. Temperatura umożliwia reakcję wybielenia i moduluje fotochromizm w kryształach dihydropirydyn, a podwyższona – pozwala na pokonanie istniejącej bariery energetycznej, wpływa również na przebieg procesów niepożądanych. Decyduje o „przygotowaniu” struktury w stanie podstawowym, hamuje bądź sprzyja pokonywaniu bariery reakcji izomeryzacji, ułatwiając uwolnienie skumulowanej formy barwnej – w zasadach Schiffa. Obniżona sprawia, iż ujawniają się właściwości termochromowe kryształu *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy.

3. Jednoczesność występowania termochromizmu i fotochromizmu w modelowej zasadzie Schiffa każe odrzucić regułę „wzajemnego wykluczania”, ustaloną dla anili. Zgodnie z nią termochromizm jest nieodłączną cechą molekuł płaskich, niewykazujących luminescencji, podczas gdy cząsteczki niepłaskie wykazują fotochromizm, ale nie są termochromowe. *N*-trifenylometylosalicylidenoimina jest układem niepłaskim, luminezuje, wykazuje i termochromizm, i fotochromizm.

4. Analiza właściwości widmowych *N*-trifenylometylosalicylidenoiminy pozwoliła na uzyskanie bezpośrednich informacji o reaktywnych wzbudzonych stanach elektro-nowych typu  $^{1,3}(n, \pi^*)$ . W wypadku zasady Schiffa nowością jest zaproponowanie i zweryfikowanie hipotezy dwóch konformerów: otwartego i zamkniętego wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym, umożliwiającą wyjaśnienie właściwości emisyjnych cząsteczki, w tym źródła podwójnej fosforescencji. Należy podkreślić, że *N*-trifenylometylosalicylidenoimina jest rzadkim przykładem zasady Schiffa wykazującym ustrukturowaną fosforescencję. Nieoczekiwanym wynikiem analizy właściwości luminescencyjnych jest „rytmika” ustrukturowanej fosforescencji, związanej z konformerem otwartym, nadana przez pełnosymetryczne drganie iminowe C=N.

5. Hipoteza konformerów i dane pochodzące z analizy strukturalnej lepiej tłumaczą termochromizm w obniżonej temperaturze prezentowanej zasady Schiffa, niż stosowany dotąd schemat transformacji „Q $\leftrightarrow$ B” (struktura chinoidowa $\leftrightarrow$ struktura benzenoidowa).

Zidentyfikowaną w kryształach przemianę fazową typu porządek-nieporządek, zachodzącą w temperaturze identycznej jak przemiana termochromowa, również odniesiono do hipotezy konformerów, wskazując na jej związek z formą „otwartą” cząsteczki. Przemiana termochromowa jest odwracalna, odwracalny jest także cykl generujący formę fotochromową.

6. 1-Metylo-2,4,4,6-tetrafenylo-1,4-dihydropirydyna jest przykładem związku, w którym pokazano po raz pierwszy, że fotomagnetyzm i fotochromizm są nierozłączne, zaś łącznikiem jest indukowana światłem reakcja transportu wodoru tworząca strukturę kaskadową. To kaskada wodorowa wynikająca z przegrupowań struktur birodnikowych jest źródłem fotochromizmu w kryształach, birodnik trypletowy zaś jest formą fotochromową. Fotogeneracja birodników została udowodniona w bezpośrednim doświadczeniu.

7. Wyniki doświadczeń, potwierdzone przewidywaniami teoretycznymi, pozwoliły ustalić drogę procesu fotochromowego i określić jego energetykę. Niższe wzbudzone stany elektronowe aktywne fotochemicznie są stanami typu  $^{1,3}(\pi, \pi^*)$ , co ustalono m.in. na podstawie wyników badań fotoluminescencyjnych w niskich temperaturach; nie stwierdzono fotochromizmu w warunkach występowania efektu Szpolskiego.

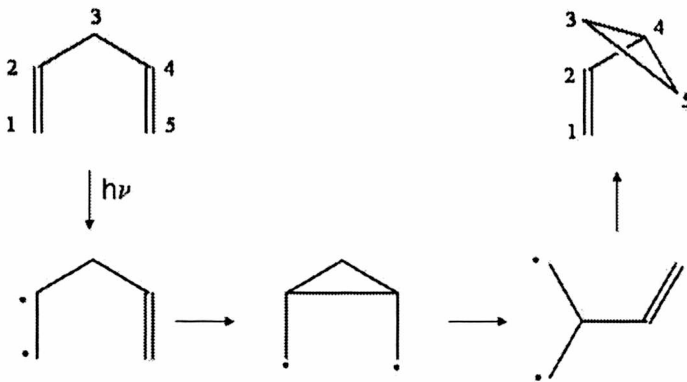
8. Badania strukturalne wykazały, że 1-metylo-2,4,4,6-tetrafenylo-1,4-dihydropirydyna przyjmuje strukturę typu „T-shape”, świadczącą o istnieniu w kryształach słabego międzycząsteczkowego wiązania wodorowego  $\text{CH}\cdots\pi$ . Wpływ temperatury ujawnił nietypowe oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe w kryształach 1-metylo-2,4,4,6-tetrafenylo-1,4-dihydropirydyny, co się przejawia m.in. jako anomalne, niebieskie, przesunięcie częstości drgania CH.

## Rozdział IV

### Dodatek

#### A. Fotoizomeryzacja. Przegrupowanie di- $\pi$ -metanowe

Reakcja przegrupowania di- $\pi$ -metanowego odnosi się do cząsteczek, w których dwa wiązania podwójne są rozdzielone przez dwa wiązania pojedyncze z udziałem wspólnego atomu węgla. W wyniku przegrupowania powstają cząsteczki niestabilne (termicznie), m.in. trójczłonowe (węglowe) pierścienie cyklopropanowe, wykorzystywane jako substraty w procesach termicznych. Pierwsze przykłady przedstawiono w połowie lat 60. ubiegłego wieku [1]–[5]. Punktem wyjścia przegrupowania jest cząsteczka w stanie wzbudzonym typu  $\pi, \pi^*$ . Typowy przebieg sekwencji reakcji przegrupowania di- $\pi$ -metanowego jest następujący:



Przegrupowanie tego typu wykorzystywano m.in. do wyjaśnienia przebiegu złożonych reakcji fotochemicznych z udziałem stanów  $n, \pi^*$ , zachodzących w związkach

karbonylowych [2]. Z początkiem lat 60. ubiegłego wieku podjęto systematyczne badania fotochemiczne molekuł nie zawierających orbitali niewiążących. W serii kilkudziesięciu prac dotyczących fotochemii organicznej zaproponowano mechanizmy fotochemicznego zachowania się molekuł, w których dostępne są jedynie stany typu  $\pi, \pi^*$  [7–14] (i cytowania tamże).

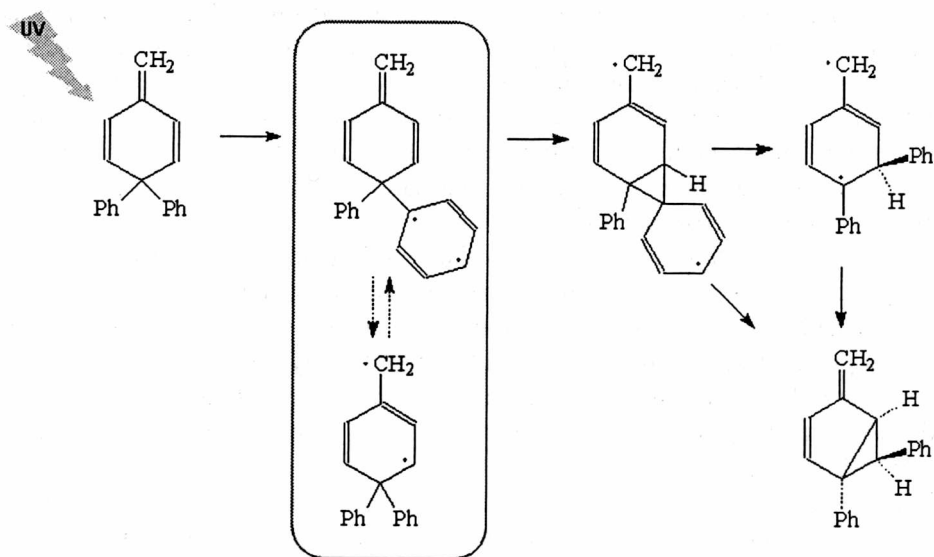
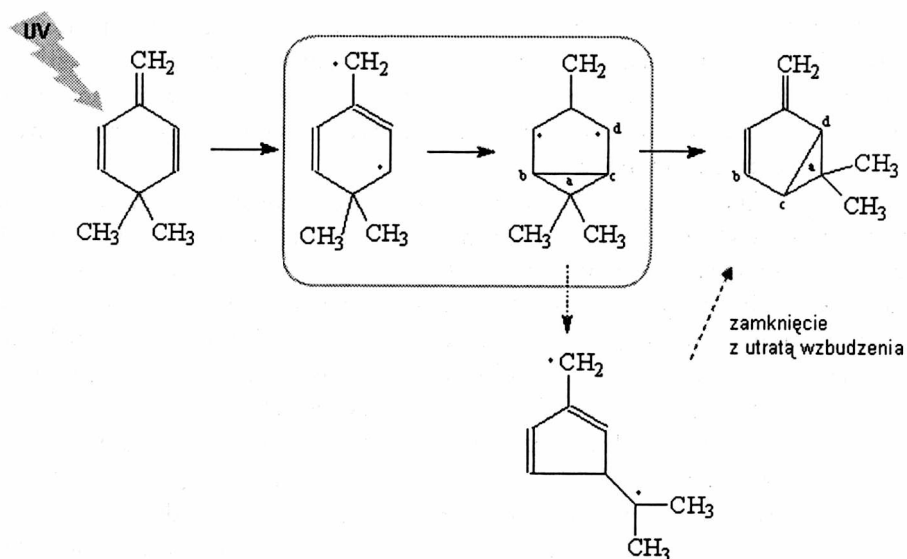
Dobrym przykładem są 4,4-dimetylo- i 4,4-difenylopodstawione cykloheksadienu. Schematy fototransformacji obu układów są przedstawione na rys. IV.A.1. Mimo znacznego podobieństwa strukturalnego i tworzącego się w wyniku przekształceń – w obu wypadkach – bicyklo[3.1.0]heksenu, drogi reakcji różnią się zasadniczo. Wieloetapowe, fotoindukowane przegrupowania 1-metyleno-4,4-difenylocykloheksadienu (A) i 1-metyleno-4,4-dimetylo-2,5-cykloheksadienu (B) mogą być pomocne w interpretacji fotochemicznych zachowań 1,4-dihydropirydyn. Dotyczy to szczególnie złożoności pierwszego etapu ich przegrupowań, w którym tworzą się indywidua rodnikowe (por. rozdz. II.2.10).

Trzeba dodać, że stan wzbudzony typu  $\pi, \pi^*$  może być przedstawiony również jako birodnik, który ulega przegrupowaniu wskutek cyklizacji do rzeczywistego birodnika, z następczym przegrupowaniem do produktu końcowego.

W wypadku układu (A), w stanie wzbudzonym tworzy się mostek łączący pozycje 3 i 5 prowadząc do utworzenia birodnika w stanie wzbudzonym. Dalsza transformacja prowadzi do bicyklicznego dienu. Jednocześnie z otwarciem pierścienia trójczłonowego powstaje indywiduum birodnikowe innego typu, zaś ponowne zamknięcie pierścienia daje produkt ze mostkowaniem w pozycji 2, 4 oraz „przeniesionymi” grupami metylowymi. Centra rodnikowe są różnie zlokalizowane. Produkt końcowy powstaje bezpośrednio, w jednym kroku, wskutek mechanizmu „ślizgowego” węgli w pozycjach a, b i c formy pierwotnej do pozycji c i d.

W wypadku układu (B) zawierającego jako podstawniki dwa pierścienie fenylowe przyłączone w pozycji 4, reakcja ma inny przebieg, choć również ma cechy przegrupowania di- $\pi$ -metanowego. Istotna zmiana dotyczy stanu wzbudzonego, w którym przekształcenie ma raczej charakter fenyl-winył niż winył-winył. Separacja centrów rodnikowych też jest zróżnicowana. W stanie wzbudzonym energia jest „podzielona” między fragment trienowy i fenylowy, tym łatwiej, że mają podobne energie wzbudzenia.

Rozdział energii ma raczej charakter równowagi dynamicznej niż nakładania się wzbudzenia; wzbudzenie następuje bez zmiany geometrii. Świadczą o tym widma absorpcyjne, w których brak jest oddziaływań Francka-Condona. „Wędrówka” pierścieni fenylowych jest procesem nadrzędnym w stosunku do tworzenia się wewnątrzcząsteczkowego wiązania. Przewaga migracji nad reakcją zmostkowania wynika z nienormalnie niewydajnego procesu winył-winył w przegrupowaniu di- $\pi$ -metanowym. Łatwość przemieszczania pierścieni wskutek fotolizy jest interpretowana jako wewnętrzna preferencja fenyli w procesie dyssypacji energii.



Rys. IV.A.1. Dwa przykłady schematu przegrupowania di- $\pi$ -metanowego w układach cykloheksadienowych. Pochodna 4,4-dimetylowa (A) i pochodna 4,4-dimetylowa (B)  
 Fig. IV.A.1. Two examples of di- $\pi$ -methane rearrangement in cyclohexadiene molecular systems. 4,4-dimethyl (A) and 4,4-dimethyl (B) derivatives

Przedstawione przegrupowania di- $\pi$ -metanowe następują z udziałem singletowego stanu wzbudzonego. Inicjuje je grupa metylenowa, która w cząsteczkach pełni rolę aktywnego i swobodnego rotora. Przekształcenie w stanie trypletowym jest powolne i źródłem powstrzymywania transformacji w tym stanie jest sposób dyssypacji energii wzbudzenia, o czym decyduje grupa metylenowa.

Dostrzeżono również aspekt stereoselektywności: *trans*-stereoizomer 2-metyleno-5,6-difenylobicyklo[3.1.0]-3-heksenu dominuje nad izomerem *cis* w relacji 36:1 (przykład B).

## Literatura cytowana

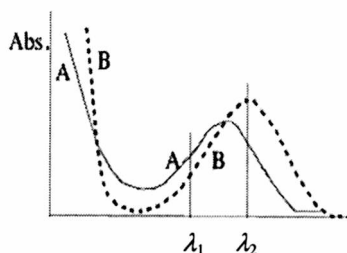
- [1] Griffin G.W., Covell J., Petterson R.C., Dodson R.M., Klose G., JASC, 87(1965)1410.
- [2] Griffin G.W., Marcantonio A.F., Kristinsson H., Petterson R.C., Irving C.S., Tetrahedron Lett., 1965, 2951.
- [3] Zimmerman H.E., Grunewald G.L., JACS, 88(1966)183.
- [4] Meiwald J., Smith G.W., JACS, 89(1967)4923.
- [5] Srinivasan R., Carlough K.H., JACS, 89(1967)4932.
- [6] Cowan D.O., Disco D.L., *Elements of Organic Photochemistry*, Plenum Press, New York, 1978.
- [7] Zimmerman H.E., Schuster D.I., 83(1961) 4486.
- [8] Zimmerman H.E., Hackett P., Juers D.F., Schroeder B., JACS, 89(1967)5973.
- [9] Zimmerman H.E., Mariano P.S., 91(1969)1718.
- [10] Zimmerman H.E., Dodd J.R., JACS, 92(1970)6507.
- [11] Zimmerman H.E., McKelvey R., JACS, 93(1971)3638.
- [12] Zimmerman H.E., Juers D.F., McCall J.M., Schroeder B., JACS, 93(1971)3662.
- [13] Zimmerman H.E., Samuelson G.E., JACS, 89(1971) 5971;
- [14] *ibid.* 91 (1969)5307.

## B. Fotochromizm i termochromizm. Wybrane terminy\*

Terminy i przykłady rodzin związków oraz reakcji związanych z fotochromizmem, które w skondensowanej formie przybliżają szeroką tematykę związaną z fotochromizmem, wybrano z raportu specjalnego IUPAC, przygotowanego przez H. Bouas-Laurent i H. Dürra, na zlecenie komisji fotochemii.

**Chirochromizm** jest związany z odwracalną zmianą płaszczyzny polaryzacji światła charakteryzującą dwa chiralne diastereoizomery, tworzące układ fotochromowy. Wewnętrzna zmiana dwóch enancjomerów związku fotochromowego, które – z definicji – mają identyczne widma absorpcji w środowisku nieaktywnym optycznie, nie jest fotochromizmem. Jednak enancjomery mogą wykazywać różne widma absorpcyjne w chiralnych rozpuszczalnikach, szczególnie w matrycach stałych. Fotoindukowana, odwracalna zmiana widma absorpcyjnego związanego z dwoma diastereoizomerami A i B nazywa się **fotochromizmem diastereoselektywnym** albo **diastereofotochromizmem**. Diastereoizomeryczny nadmiar energii ( $E_{\text{dia}}$ ) w stanie fotostacjonarnym (sf) wywołany naświetlaniem mieszaniny A i B światłem niespolaryzowanym o określonej długości fali ( $\lambda$ ) zależy od współczynników ekstynkcji i wydajności kwantowej przekształcenia wewnętrznego  $\Phi_{AB}(A \rightarrow B)$  i  $\Phi_{BA}(B \rightarrow A)$  zgodnie z zależnością

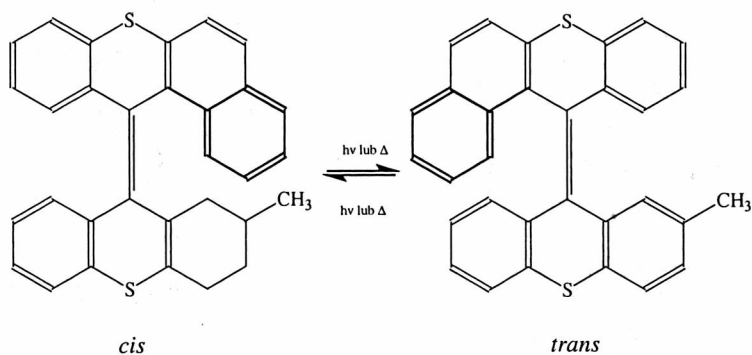
$$[E_{\text{dia}}]_{\text{sf}} = \frac{[A] - [B]}{[A] + [B]} = \frac{(\varepsilon_B \phi_{BA} - \varepsilon_A \phi_{AB}) \lambda}{(\varepsilon_B \phi_{BA} + \varepsilon_A \phi_{AB}) \lambda}$$



\* H. Bouas-Laurent, H. Dürr, Pure Appl. Chem., 73(2001)639–665.



Mieszanina (A, B) jest wzbogacana w składnik B przy naświetlaniu promieniowaniem o długości fali  $\lambda_1$ , zaś w składnik A – przy  $\lambda_2$ . Jeśli A i B zawierają chiralne podjednostki, ich wewnętrzne przekształcenie będzie przebiegać w różnym stopniu, zależnie od płaszczyzny polaryzacji światła wzbudzającego, co można zmierzyć za pomocą dichroizmu kołowego. Tę cechę materiałów wykorzystano w konstrukcji *chirooptycznych przetworników molekularnych*

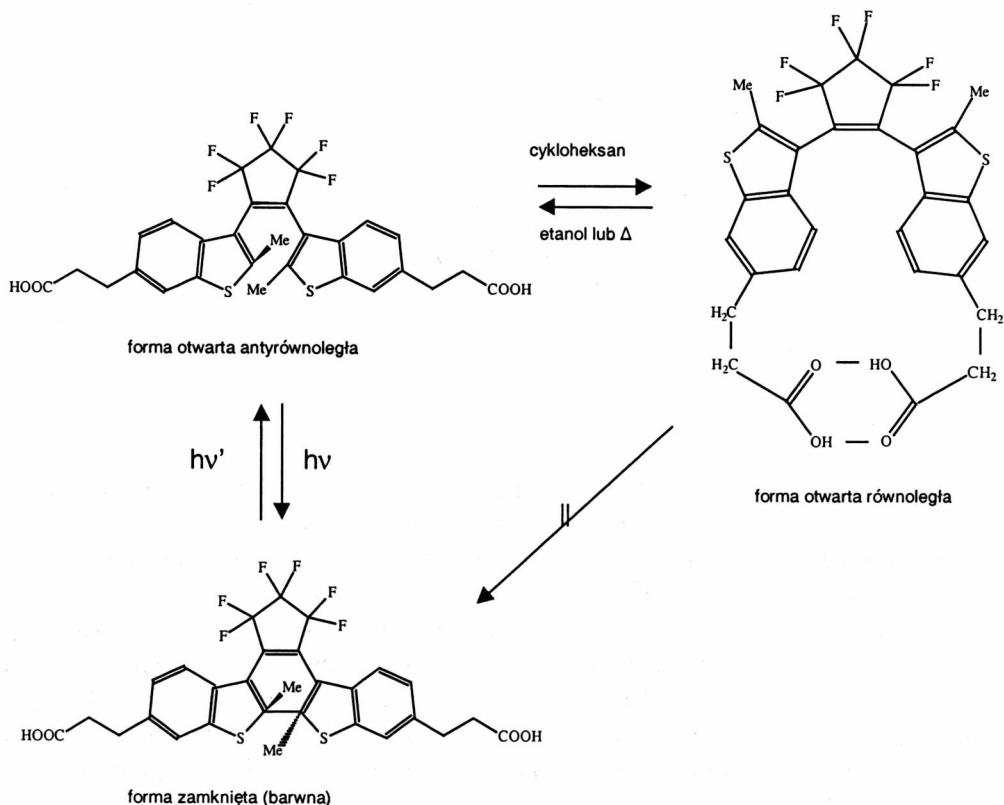


Enancjomerycznie czyste, sterycznie niepłaskie układy heterocykliczne w formie *cis* i *trans* wykazują stereospecyficzną fotochemiczną izomeryzację (diastereofotokromizm). Przedstawione na schemacie diastereoizomery są termicznie stabilne i nie wykazują izomeryzacji w ciemności, w temperaturze pokojowej. Jeśli reakcja jest kontrolowana termicznie, to nosi nazwę **diastereotermochromizm**. Izomeryzacji towarzyszy jednoczesna zmiana kierunku skręcenia fragmentów cząsteczki wokół centralnego wiązania, co można śledzić za pomocą widma dichroizmu kołowego. Niektóre chiralne fotokromowe układy, zbliżone do przedstawionych, charakteryzują się różnymi widmami luminescencyjnymi, które można modyfikować przez reakcją odwracalnego protonowania (por. „fotokromizm bramkowany”).

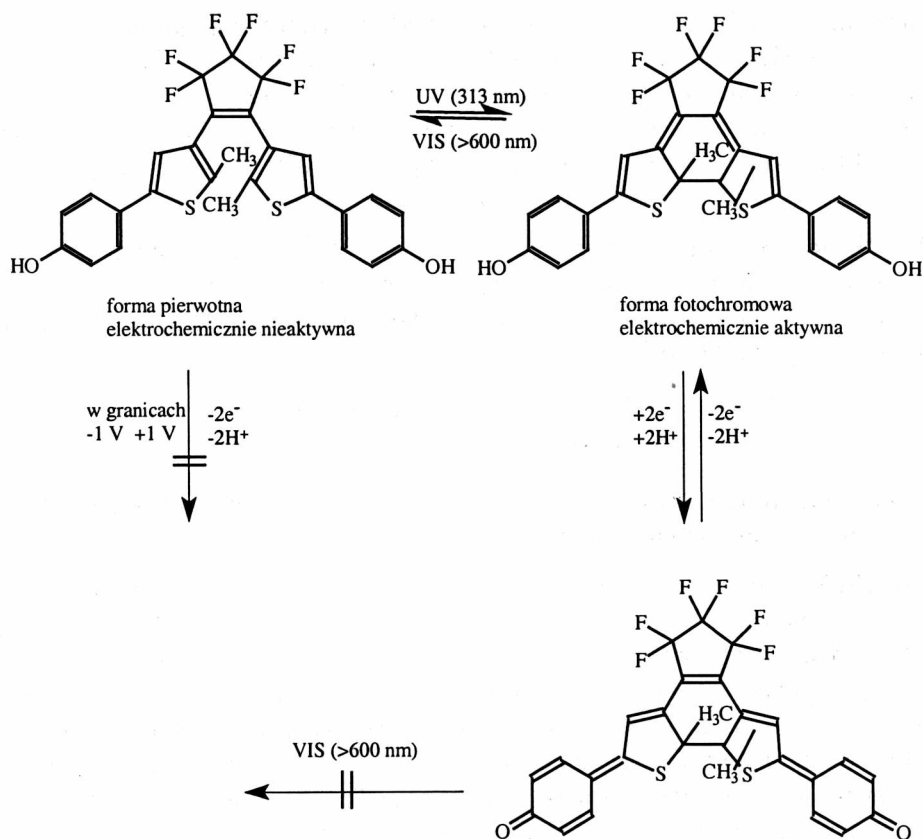
**Elektrokromizm** jest odwracalną zmianą widma absorpcyjnego między dwiema formami wywołaną reakcją elektrochemiczną (utlenianie/redukcja).

Wśród wielości rodzajów fotokromizmu, ciekawym przykładem jest **fotokromizm „bramkowany”** (por. schemat poniżej). W tym wypadku jedna lub obie formy układu fotokromowego są przekształcane odwracalnie, na drodze chemicznej lub elektrochemicznej, w formę niewykazującą fotokromizmu. Proces fotokromowy jest regulowany, podobnie jak przepływ przez przegrodę (bramkę), której otwarcie lub zamknięcie zależy od zewnętrznego czynnika. Tym czynnikiem może być protonowanie, utlenianie i redukcja, roztwarzanie czy temperatura. Przykładem związku wykazującego tak sterowany fotokromizm jest diaryloeten. Konrotacyjnej fotocyklizacji ulega tylko forma antyrównoległa związku w etanolu, natomiast w cykloheksanie i w dekalinie reakcja jest całkowicie wstrzymana. Powodem tego jest usztywnienie formy otwartej, równoległej, wskutek utworzenia się wewnątrzcząsteczkowego wiązania

wodorowego. Ogrzanie do temperatury 100 °C (lub dodanie etanolu) zrywa wiązanie wodorowe, co umożliwia przebieg reakcji fotochemicznej między formą barwną (zamkniętą) i formą antyrównoległą (otwartą).



W niektórych układach złożonych występuje **fotokromizm podwójny** (bimodowy), aktywizowany kolejno przez dwa różne, zewnętrzne bodźce: światło i prąd elektryczny. Substancje, w których fotokromizm i elektrochromizm stanowią etapy cyklu fotokromowego, znajdują zastosowanie w urządzeniach optoelektrycznych jako przełączniki bimodowe. Urządzenie może być odwracalnie „przełączane” między stanami stabilnymi termicznie, związanymi z różnymi indywidualnymi chemicznymi o odmiennych widmach absorpcyjnych. Forma pierwotna, która jest nieaktywna elektrochemicznie, może być w sposób odwracalny, na drodze reakcji fotochemicznej, przekształcana w formę fotokromową, elektrochemicznie aktywną. W tym wypadku reakcja utlenienia formy fotokromowej prowadzi do utworzenia formy chinoidowej, stabilnej fotochemicznie.



Schemat przedstawiony powyżej prezentuje zasadę praktycznego zastosowania przemian. Informacja zapisana światłem UV jest chroniona przez proces elektrochemiczny (utlenianie), ale może być odczytana światłem z zakresu widzialnego (około 600 nm). Natomiast po elektrochemicznej redukcji formy, naświetlanie światłem widzialnym powoduje usunięcie informacji.

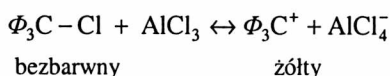
**Fototropizm**, zjawisko obserwowane w biologii, odniesione do roślin i opisujące indukowany światłem wzrost roślin (w kierunku zgodnym lub przeciwnym do źródła światła).

**Heliochromizm**, termin odniesiony do soczewek słonecznych. Związki heliochromowe charakteryzują się wysoką wydajnością zabarwienia powodowanego promieniowaniem UV i niską wydajnością odbarwienia w świetle widzialnym, jak i średnią wydajnością termicznego blaknięcia w temperaturze pokojowej. Związki tego typu są aktywowane niefiltrowanym światłem słonecznym i dezaktywowane rozproszonym światłem dziennym.

**Halosolwatochromizm** oznacza zmianę barwy wskutek wzrostu siły jonowej środowiska bez chemicznej zmiany chromoforu. Przykładem są barwniki betainowe wy-

kazujące znaczną solwatochromię. Roztwory acetonitrylowe barwników betainowych w obecności takich soli jak KJ,  $\text{Ca}(\text{SCN})_2$  czy  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  wykazują znaczny efekt hipsochromowy widma absorpcyjnego (przesunięcie ku niższym energiom) ze wzrostem stężenia kationów. Złożenie obu efektów nosi nazwę „halosolwatochromizm” (**solwatochromizm** oznacza odwracalną zmianę właściwości widmowych – absorpcja, emisja – chemicznego indywiduum wywołaną przez rozpuszczalnik).

**Halochromizm**, termin wprowadzony przez von Bayera (1902), oznaczający często obserwowaną zmianę koloru substancji (barwnika) po dodaniu kwasu lub zasady. W wyniku reakcji powstaje nowy chromofor jako wskaźnik przebiegu reakcji kwasowo-zasadowej (patrz: protochromizm)

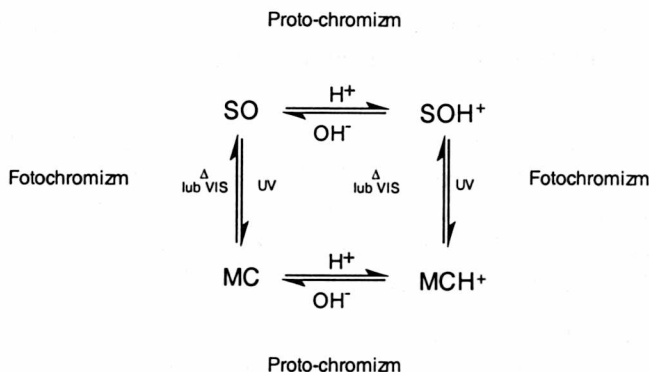


**Jonochromizm** jest odwracalną zmianą koloru spowodowaną dodatkiem soli. Występuje obok fotochromizmu i moduluje przewodnictwo.

**Piezochromizm** jest zjawiskiem związanym ze zmianą koloru obserwowanym w kryształach poddanych mechanicznemu kruszeniu (szlifowaniu). *Indukowana odwracalna* zmiana barwy następuje wówczas, gdy kryształ poddany czynności mechanicznej jest trzymany w ciemności lub jest rozpuszczany w organicznych rozpuszczalnikach. Kruszenie generuje formę metastabilną, co stwierdzono m.in. w wypadku difenyloflawenu. *Nieodwracalna* zmiana koloru kryształu wskutek mechanicznej obróbki nazywa się **tribochromizmem**. W tym wypadku również zachowane są cechy wymienione wyżej (trwałość barwy czy metastabilność).

**Protochromizm** (protonochromizm, acidichromizm)

Protonowane formy i sprzężone zasady niektórych związków (fenole, aminy aromatyczne) cechuje zasadnicza odmienność widm absorpcyjnych występująca niezależnie od fotochromizmu. Tę cechę wykazują spirooksazyny, z których można fotochemicznie wytworzyć merocyjaniny według schematu



Podobne efekty obserwuje się i w innych zjawiskach określanych jako halochromizm i jonochromizm.

**Zabarwienie** (koloryzacja) określa podatność bezbarwnych lub tylko nieznacznie zabarwionych związków fotochromowych (najczęściej jasnożółtych) na pogębianie barwy. W roztworach rozcieńczonych, początkowa absorbancja  $A_0(\lambda)$  natychmiast po fotolizie (naświetleniu) jest wprost proporcjonalna do wydajności kwantowej koloryzacji,  $\Phi_{col}$ , molowego współczynnika absorpcji formy barwnej,  $\epsilon_B$  oraz stężenia formy bezbarwnej,  $c_A$ , przy danej długości fali:  $A_0(\lambda) = k \cdot \Phi_{col} \cdot \epsilon_B \cdot c_A$ , przy czym stała proporcjonalności  $k$  uwzględnia m.in. strumień fotonów.

**Zmęczenie, cykliczność, liczba czytań.** Fotochromizm, jeśli nie jest procesem odwracalnym, prowadzi do powstania produktów reakcji ubocznych. Straty w odtwarzaniu formy wyjściowej mierzone w funkcji czasu, wywołane chemiczną degradacją materiału określa się jako „zmęczenie”. Główną przyczyną utraty właściwości fotochromowych (zniszczenie substancji fotochromowej) jest utlenienie. Monokryształy metylo pochodnych ditienloperfluorocyklopentenu, które są stabilne w temperaturze 100 °C, utrzymują właściwości fotochromowe przez  $10^5$  cykli. Jednak wskutek fizycznego zniszczenia powierzchni wywołanego fotoizomeryzacją przezroczystość kryształów zmniejsza się po  $10^4$  cyklach. Natomiast w wypadku bakteriorodopsyny, wyizolowana z *halobacterium halobium*, nawet po  $10^5$  cyklach nie zauważono żadnej szkodliwej zmiany.

Liczba cykli, jakim może być poddawany układ fotochromowy w określonych warunkach (roztwarzalnik, matryca, stężenie, temperatura), jest ważnym parametrem doświadczalnym. Przez *cykl* rozumie się proces, w którym forma A na drodze fotochemicznej jest przekształcana w formę B, po czym powraca do formy A (termicznie lub fotochemicznie); w odniesieniu do etapów cyklu stosuje się określenia „włączanie” i „wyłączanie”.

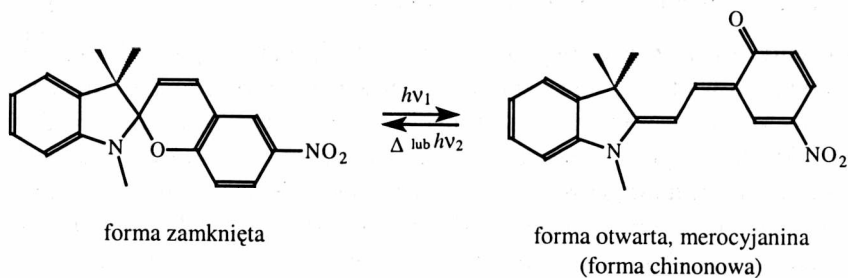
W warunkach idealnych, wydajności dwóch reakcji są zgodne ilościowo, jednak ze względu na tworzenie się produktów pośrednich i końcowych następuje stopniowa degradacja. Jeśli stopień degradacji cyklu określić jako  $x$ , to ułamek nie zdegradowanej formy po  $n$  cyklach wynosi:  $y = (1 - x)^n$ . Dla małych wartości  $x$  i dużych  $n$  równanie przyjmuje postać  $y \approx 1 - nx$ . Oznacza to, że dla wydajności równej 99,9% ( $x = 0,001$ ), po  $10^3$  cyklach, forma A zostaje stracona w 63%, zaś po  $10^4$  cyklach nie powinno być już śladów formy A. Dla celów normalizacyjnych wprowadzono termin „cykliczność”,  $Z_{50}$ . Jest to liczba cykli powodujących obniżenie o 50% wartości początkowej absorbancji formy barwnej, mierzonej przy określonej długości fali. Inną wielkością porównawczą jest czas niezbędnym do termicznego wybielania formy barwnej przez zmniejszenie jej absorbancji o 50%, nazywany „czasem połówkowym”,  $T_{1/2}$ . Absorbancja jest mierzona przy określonej wartości długości fali, podczas jednego cyklu.

W urządzeniach typu ROM (z jęz. ang., *read only memory*) wygodnym parametrem charakteryzującym układ jest „liczba czytań” w warunkach ciągłego naświetla-

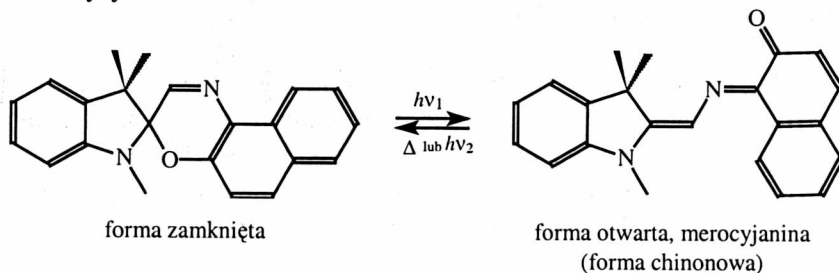
nia. Jeśli się założy czas czytania równy  $10 \mu\text{s}$ , to możliwość powtórzeń czytania jest większa niż  $8 \times 10^9$ .

## Rodziny związków fotochromowych (we wszystkich wypadkach: $h\nu_2 > h\nu_1$ )

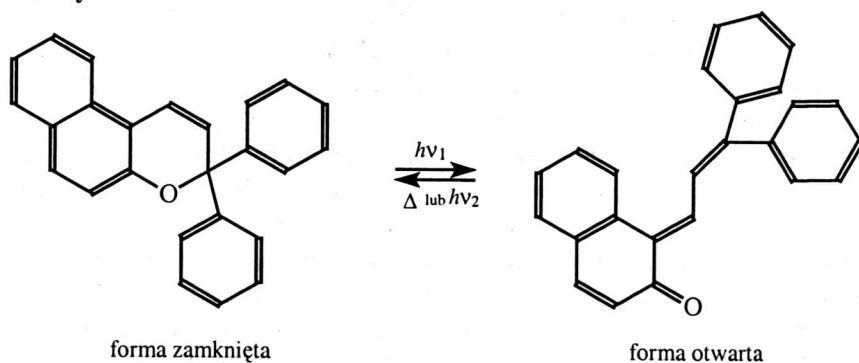
### Spiropirany



### Spirooksazyny

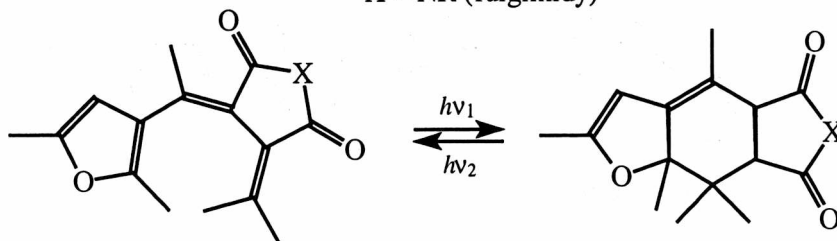


### Chromeny



## Fulgidy i fulgimidy

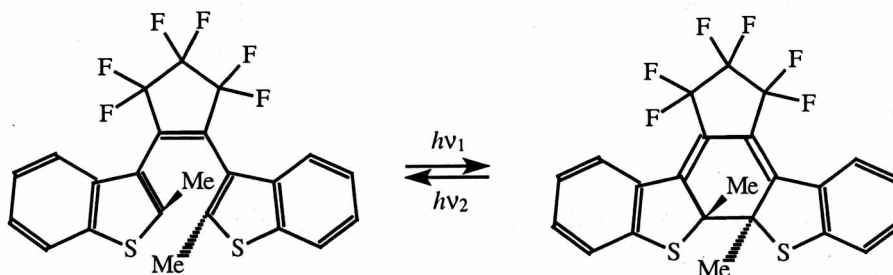
X = O (fulgidy)  
X = NR (fulgimidy)



forma otwarta

forma zamknięta

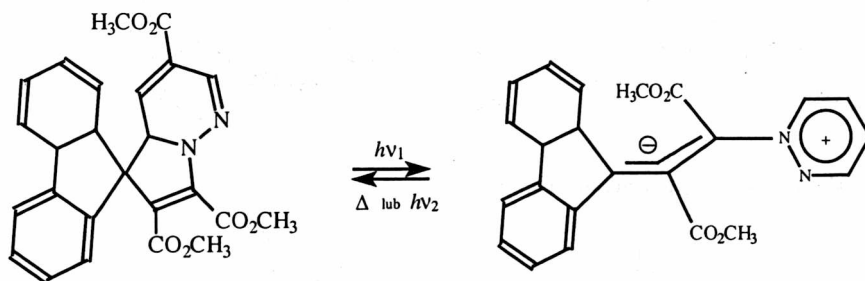
## Diaryloeteny i związki pokrewne



forma otwarta

forma zamknięta

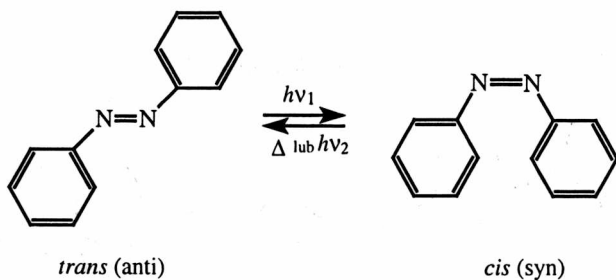
## Spirodihydroindolizyny



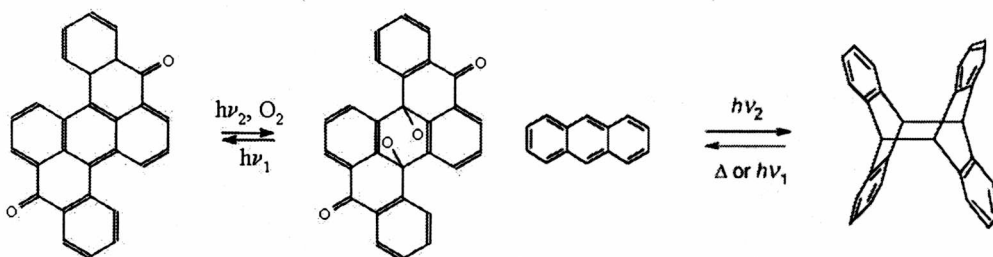
forma zamknięta

forma otwarta

### Azo związki

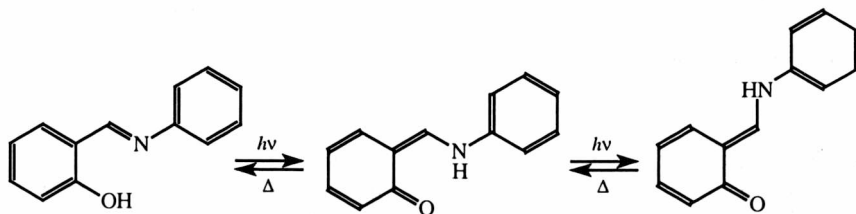


### Policykliczne związki aromatyczne

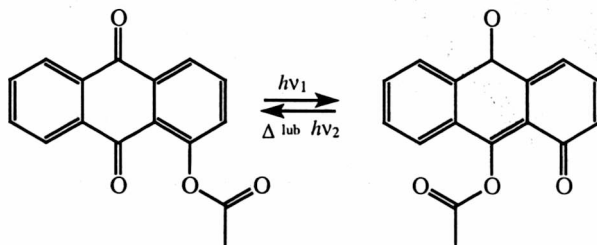


### Anile i związki pokrewne (przeniesienie protonu)

Aldehydy reagując z aminami pierwszorzędowymi tworzą iminy (zasady Schiffa), gdy aminą jest anilina – imina nosi nazwę „anil”.

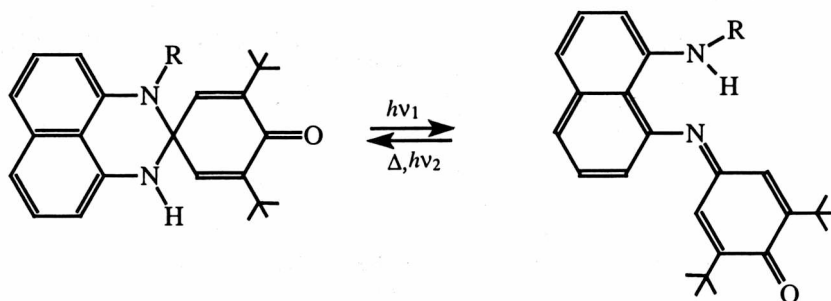


### Policykliczne chinony (perialiloksychinony)

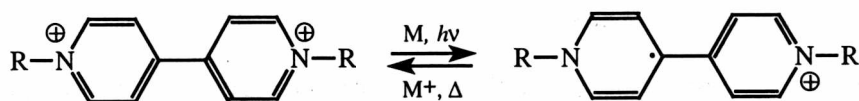




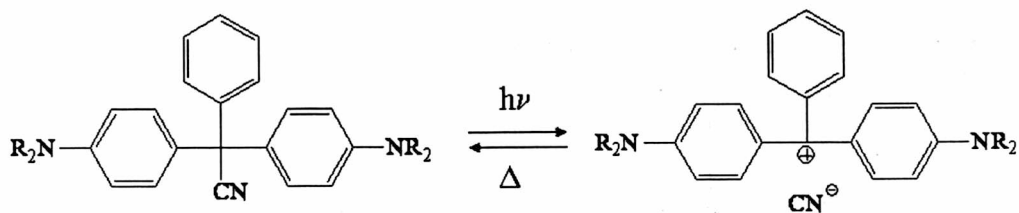
### Perimidinospirokloheksadienony



### Wiologeny



### Triarylomety

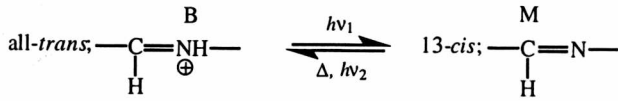
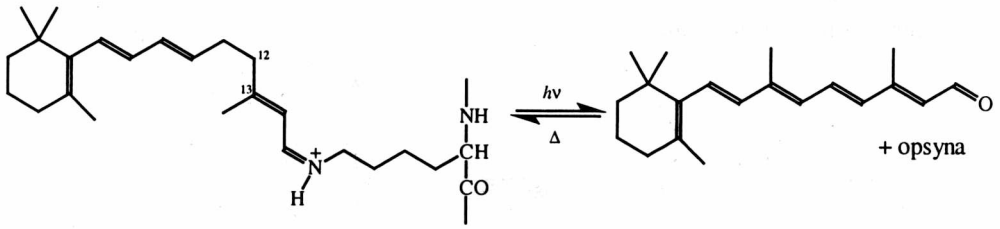


## Fotochromowe receptory biologiczne

Wiele biologicznych układów wykazuje właściwości fotochromowe, ale tylko niektóre z nich wyizolowano z żyjących komórek.

### Proteiny retinalowe

Rodopsyna: chromofor, retinal jest związany z proteiną za pośrednictwem lizyny przez protonowaną zasadę Schiffa. Poniżej – schemat cyklu fotochromowego (rodopsyna jest zasadą Schiffa).



$\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$

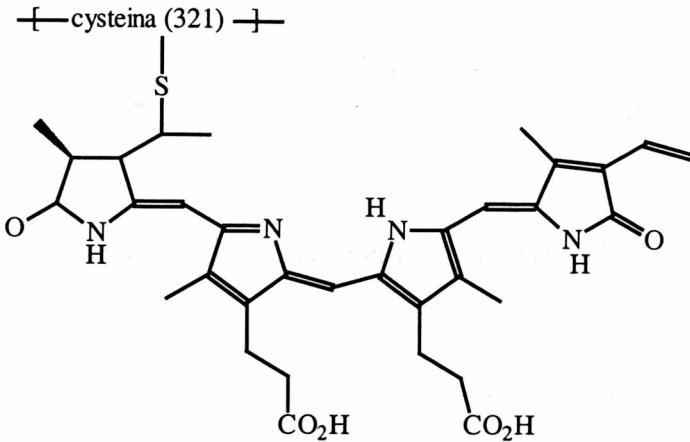
rodopsyna z 11-*cis*-retinalu

$\lambda_{\text{max}} = 412 \text{ nm}$

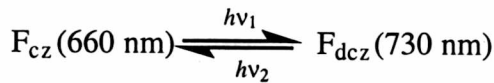
all-*trans*-retinal

Bakteriorodopsyna; retinal jest także związany z fragmentem lizeinowym proteiny występującym w purpurowej membranie *halobacterium halobium*; poniżej: uproszczony schemat cyklu fotochromowego:

**Fitochrom (F)** kontrolujący fotomorfogenezę roślin:



Struktura formy czerwonej fitochromu F(660 nm)



cz – czerwony, absorbujący w czerwieni;  
dcz – daleka czerwień, absorbujący w dalekiej czerwieni.

## Chemiczne procesy związane z fotochromizmem związków organicznych

**Izomeryzacja *cis-trans*.** Występuje w cząsteczkach zawierających podwójne wiązanie C=C, N=N, C=N, np. w stilbenach, związkach azowych, pochodnych tioindygowych, także w niektórych układach receptorów biologicznych stanowiących fragmenty żywych układów.

**Wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu.** Dla procesów fotochromowych szczególnie istotna jest reakcja z udziałem stanu wzbudzonego. Reakcja wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu następuje w anilach, benzylopirydynach, nitrozwiązkach i ich pochodnych, pochodnych salicylowych, triazolach, oksazolach, w związkach metalopochodnych ditazonu i niektórych spiroheksadienonach.

**Wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ugrupowań.** Najczęściej dotyczy to policyklicznych chinonów, szczególnie perialiloksyparachinonów, także obserwowane w dihydropirydynach.

**Procesy dysocjacyjne.** Heterocykliczne rozerwanie wiązania występujące w triarylometanach i związkach pochodnych. Fotochromia jest związana z rozerwaniem wiązania C–O (dysocjacja, której może towarzyszyć tworzenie się rodników) oraz reakcją cyklizacji. Homocykliczne rozerwanie wiązania w dimerach triaryloimidazolu, tetrachloronaftalenie, perchlorotoluenie, hydrazynie i in., opisywane jako odwracalna reakcja dysocjacji na dwa identyczne rodniki.

**Przeniesienie elektronu (odwracalna reakcja redoks).** Fotoindukowany proces (reakcja redoksowa), zidentyfikowany w wiologenach i w związkach pochodnych, wykazujących jednocześnie elektrochromizm.

# Photoactivity of organic systems. Photochromism and photoluminescence of 1,4-dihydropyridines and Schiff bases

Photoactivity of two families of organic compounds; i.e. 1,4-dihydropyridines and Schiff bases, are presented. The photoactivity of 1-methyl-2,4,4,6-tetraphenyl-1,4-dihydropyridine (DHP) and *N*-triphenylmethylsalicylideneimine (MS1) was also discussed. It was limited to their photochromism and to the photoluminescence. Different experimental techniques, i.e., optical and non-optical, were presented and supported by quantum-chemical calculations. The results revealed new ideas for energetic of the photo-physical and photochemical processes. The molecular structures and optically generated molecular forms of the compounds studied were proposed. Based on experimental results and theoretical considerations the mechanisms of photochromic behavior were suggested.

For the first time it was demonstrated that an intermolecular hydrogen transfer process ("hydrogen cascade") induces photochromism of 1-methyl-2,4,4,6-tetraphenyl-1,4-dihydropyridine in the solid state. Hydrogen atom moves from the CH<sub>3</sub> group to aromatic carbon atom therefore the intermolecular hydrogen transfer in the solid state over a distance of 2–3 Å takes place. Two nonsymmetrical triplet biradical structures take part in the hydrogen cascade. Moreover, photomagnetism and photochromism are inseparable. The DHP is the first example of photochromic organic material that exhibits this novel feature. Additionally, the T-shape-type structure of DHP provides a clear evidence of the weak intermolecular hydrogen bond in DHP crystalline form.

The hypothesis of the open and closed conformers in the ground state was helpful for explaining the complexity of photoactivity in *N*-triphenylmethylsalicylideneimine. Thermochromism has been interpreted as a result of geometry changes of chelate ring rather than the shift of the tautomeric equilibrium benzenoid-to-quinoid form. Both open and closed conformers of MS1 were probably responsible for dual phosphorescence observed at low temperature in the Shpolskii matrix. The well resolved phosphorescence spectrum, related to the open form, is "stigmatized" by the activity of an C=N stretching mode of the imine part, similar to the C=O stretching vibration in the case of carbonyl compounds. The dual fluorescence of MS1 was identified at ambient temperature. The highly shifted Stokes fluorescence of proton transferred form, beside dual phosphorescence, was detected and analyzed at 77 K. The energy of the S<sub>1</sub> (*n,π\**)-type state of MS1, which was active in photochemical reactions, was directly determined in the photoluminescence measurements. Both thermochromism and photochromism are reversible in MS1.

General conclusion: the hydrogen transfer process initiates the photochromism in the organic compounds under discussion.



PRACE NAUKOWE WYDZIAŁU CHEMICZNEGO  
(wydane w latach 2006–2007)

- Nr 1, Monografie nr 1, A. Mucha, *Fosfonamidowe oraz fosfinopeptydowe inhibitory metaloproteaz*, Wrocław 2006
- Nr 2, Monografie nr 2, G. Plaza, *Bioremediacja gruntów silnie zanieczyszczonych związkami ropopochodnymi metodą bioprzemy*, Wrocław 2006



BIBLIOTEKA GŁÓWNA

333992 L/1

Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej  
są do nabycia w księgarni  
„Tech”  
plac Grunwaldzki 13, 50-377 Wrocław  
budynek D-1 PWr., tel. (0-71) 320 29 35  
Prowadzimy sprzedaż wysyłkową

ISSN 1896-4532