

Volha Vetokhina  
Ph.D. Thesis

## **Spektroskopia, fotofizyka, równowagi konformacyjne i fotoindukowana tautomeryzacja wybranych bifunkcyjnych cząsteczek azaaromatycznych posiadających donor i akceptor protonu**

### **STRESZCZENIE**

Praca niniejsza poświęcona jest badaniu właściwości spektroskopowych, procesów fotofizycznych i reakcji fotochemicznych w trzech seriach dwufunkcyjnych lub trójfunkcyjnych układów molekularnych, posiadających zarówno donor jak akceptor wiązania wodorowego. Cel pracy, a mianowicie jakościowa i ilościowa charakterystyka: (i) parametrów fotofizycznych, (ii) zależnej od rozpuszczalnika rotameryzacji, oraz (iii) tautomeryzacji na poziomie stanu podstawowego i wzbudzonego, został pomyślnie zrealizowany dzięki zastosowaniu stacjonarnych i rozdzielczych w czasie (w zakresie nanosekund i pikosekund) metod spektroskopowych UV-VIS, spektrometrii  $^1\text{H}$  NMR i obliczeń kwantowo chemicznych. W celu zbadania wpływu otoczenia, eksperymenty prowadzono w roztworach i w warunkach izolacji w naddźwiękowych wiązkach molekularnych.

7-hydroksychinolino-8-karbaldehydy (**7-HQCs**, patrz „abstract”) mogą występować w dwóch formach tautomerycznych: **OH** (7-chinolinol) i **NH** (7(1*H*)-chinolinon). Związki te są złożone z dwóch fragmentów: molekularnej „ramy” (7-hydroksychinoliny, **7-HQs**) i protonowego „dźwigu” (grupa karbaldehydowa), co sprawiło, że zaproponowano je jako model odwracalnego sterowanego optycznie przełącznika molekularnego. Badania porównawcze spektroskopii i fotofizyki serii **7-HQCs** i **7-HQs** i ich reakcji prototropowych w szerokim zakresie rozpuszczalników pozwoliły nam na wyjaśnienie mechanizmu zależnej od rozpuszczalnika dalekozasięgowej tautomeryzacji na poziomie stanu podstawowego  $S_0$  i stanu wzbudzonego  $S_1$ .

Następne dwie serie badanych związków: (i) 2-(1*H*-pirazolo-5-yl)-pirydyny (**2-PPs**) i (ii) **pochodne indolu**, posiadają zarówno donor jak akceptor wiązania wodorowego, które znajdują się w różnych częściach cząsteczki połączonych wiązaniem pojedynczym. Związki te mogą tworzyć dwa konformery *syn* (donor i akceptor po tej samej stronie) i *anti* (oba centra po przeciwnych stronach) poprzez obrót wokół tego wiązania.

Wykazano, że **2-PPs** są rzadkim przykładem cząsteczek, które wykazują trzy rodzaje reakcji przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESPT): (i) wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu (ESIPT) w formie *syn*, (ii) międzycząsteczkowe przeniesienie dwóch protonów (ESDPT) w dimerach tworzonych w niepolarnym środowisku, oraz (iii) ESDPT w związanych wodorowo kompleksach o stechiometrii 1:1 z protycznymi „partnerami”. Procesy w stanie wzbudzonym prowadzi do pojawienia się podwójnej luminescencji; oba pasma emisji są sprzężone kinetycznie w ramach modelu opisującego proces nieodwracalny. Wykryto i omówiono równowagi *syn-anti* w stanie  $S_0$ . Udział formy *anti* o wyższej energii różni się dla różnych pochodnych i jest silnie zależny od polarności rozpuszczalnika oraz jego zdolności do oddawania lub przyłączania protonu.

W odróżnieniu od **2-PPs**, spektroskopia i fotofizyka wybranych dwufunkcyjnych **pochodnych indolu**, zawierających tiofen, tiazol, i furan, nie zależy od właściwości rozpuszczalnika – niezależne od polarności i zdolności protycznych rozpuszczalnika, związki te charakteryzują się w pełni dozwoloną i wydajną fluorescencją. To odkrycie nie było

oczekiwane ze względu na fakt, że rotamery *syn* tych związków mogą tworzyć cykliczne, podwójnie związane wodorowo kompleksy z protycznym „partnerem”, które po wzbudzeniu elektronowym do stanu  $S_1$  mogą być efektywnie depopulowane na drodze procesu konwersji wewnętrznej i/lub przeniesienia protonu. Z drugiej strony, luminescencja 3-pirydyn-4-yl-1*H*-indolu (**3-PI**) jest silnie wygaszana w alkoholach i w wodzie. Zaproponowano mechanizm dezaktywacji stanu wzbudzonego prowadzący do wygaszania fluorescencji.