

IZOMERY PORFIRYNY: PODOBIENSTWA I RÓŻNICE

PORPHYRIN ISOMERS: SIMILARITIES AND DIFFERENCES

Jacek Waluk

*Instytut Chemii Fizycznej PAN, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych,
Wóycickiego 1/3, 01-938 Warszawa
e-mail: jwaluk@ichf.edu.pl

Dedykowane Profesorowi Latosowi-Grażyńskiemu z okazji ważnej rocznicy

Abstract

Wprowadzenie

1. Struktura geometryczna i elektronowa

2. Widma elektronowe

3. Wewnętrzcząsteczkowe wiązania wodorowe

4. Tautomeria

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. Jacek Waluk pracuje w Instytucie Chemii Fizycznej PAN oraz na Uniwersytecie Kardynała Stefana Wyszyńskiego. Absolwent Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (1974). Doktorat (1979) i habilitacja (1987) w IChF PAN, w którym od roku 1991 kieruje Zakładem Fotochemii i Spektroskopii. Długotrwała współpraca i wizyty naukowe w laboratoriach prof. Josefa Michla (Salt Lake City, Austin, Boulder) i prof. Erika Thulstrup (Kopenhaga, Roskilde). Członek – korespondent PAN od roku 2013. Zainteresowania naukowe: fizykochemia związków organicznych, fotofizyka, elementarne procesy fotochemiczne, spektroskopia elektronowa i oscylacyjna, techniki wykorzystujące światło spolaryzowane, plazmonika, wiązanie wodorowe, tautomeria.



<https://orcid.org/0000-0001-5745-583X>

ABSTRACT

Porphyrins, “pigments of life”, are extremely popular objects of fundamental research and as candidates for diverse applications. The prerequisite for a successful application is the understanding of the electronic structure. For that purpose, it is instructive to compare the properties of porphyrin with those of its isomers. To date, six such isomers have been synthesized. In this work, we compare the characteristics of all “nitrogen-in”, N-confused- and neo-confused porphyrin isomers, including three structures that have not yet been obtained. We discuss the electronic spectra, intramolecular hydrogen bonding, and tautomerism. Analysis of the energy pattern of frontier orbitals allows predicting the redox properties, as well as the pattern of electronic absorption and magnetic circular dichroism (MCD) spectra. In turn, the geometry of the inner cavity is the factor that determines the strength of hydrogen bonds and, in consequence, the kinetics of tautomerization.

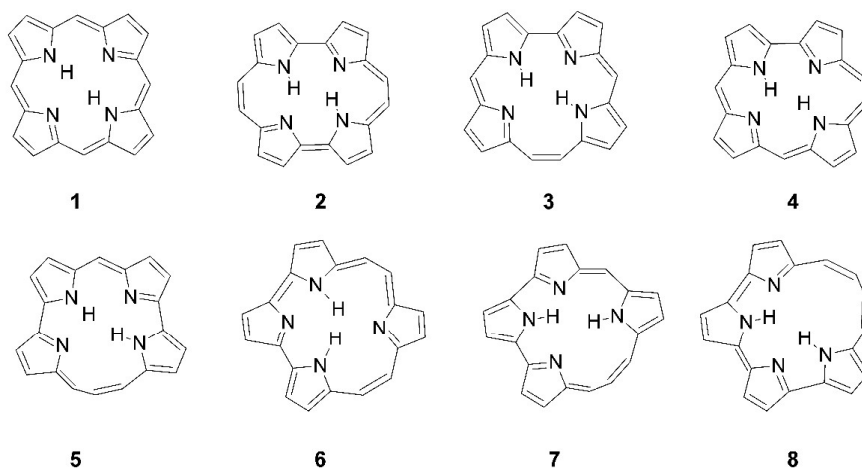
Keywords: porphyrinoids, electronic spectra, hydrogen bond, tautomerism

Słowa kluczowe: porfirynoidy, widma elektronowe, wiązanie wodorowe, tautomeria

WPROWADZENIE

Porfiryny należą do najczęściej badanych związków chemicznych, czego dowodem jest choćby objętość serii *Handbook of Porphyrin Science* (45 tomów!) [1]. Ze względu na rolę, jaką pełnią w tak ważnych procesach, jak fotosynteza czy transport tlenu, zostały one trafnie nazwane „pigmentami życia” („*pigments of life*”) [2]. Wprowadzenie hasła „porphyrin” w bazie danych programu *Scifinder* zaowocowało 119 807 pozycjami literaturowymi (dane z 4.2.2021). Tak ogromna popularność jest skutkiem zainteresowania porfirynami zarówno w aspekcie badań podstawowych, jak i możliwości różnorodnych zastosowań. Te ostatnie często wykorzystują charakterystyczne właściwości spektroskopowe i fotofizyczne, np. absorpcję promieniowania widzialnego, duże wydajności tworzenia stanu trypletowego i tlenu singletowego, bądź też możliwość fotoindukowanego przenoszenia ładunku. Strategia optymalizacji pod kątem konkretnego zastosowania opiera się zazwyczaj na modyfikacji makrocyklicznego pierścienia porfiryнового, najczęściej poprzez odpowiednie podstawienie. Rozwiązaniem ciekawszym, choć trudniejszym ze względu na syntezę, jest użycie zamiast porfiryny jednego z jej izomerów.

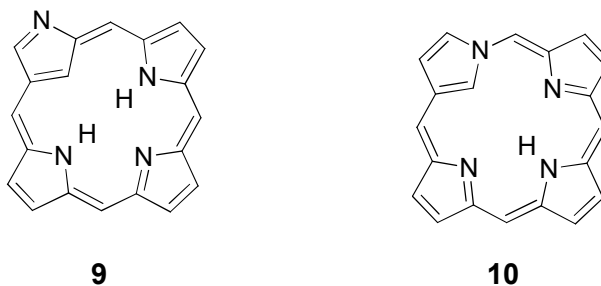
Pierwszy izomer porfiryny (**1**) – porficen (**2**), otrzymany został w roku 1986 [3]. Kilka lat później, w pracy teoretycznej [4], analizowano wszystkie możliwe izomeryczne struktury, w których cztery atomy azotu znajdują się wewnątrz pierścienia („*nitrogen-in*” isomers, Rys. 1). Trzy z nich: korficen (**3**) [5, 6], hemiporficen (**4**) [7, 8] i izoporficen (**5**) [9, 10] zostały zsyntetyzowane w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku.



Rysunek 1. Porfina - niepodstawiona porfiryна (**1**) oraz jej izomery zawierające wszystkie atomy azotu w wewnętrznej wnęce: porfycen (**2**), korfycen (**3**), hemiporfycen (**4**), izoporfycen (**5**)

Figure 1. Porphine – unsubstituted porphyrin (**1**) and its „nitrogen-in” isomers: porphycene (**2**), corphycene (**3**), hemiporphycene (**4**), isoporphycene (**5**)

Inny kierunek w obszarze syntezy porfiryńoidów obejmuje prace nad otrzymaniem izomerów porfiryńy, w których jeden lub więcej atomów azotu znajduje się poza wewnętrzną wnęką. Prekursorem tego typu związków jest „odwrócona” porfiryńa (zwana „inverted” [11] lub „N-confused” [12]), której syntezę opisano w roku 1994 (9, Rys. 2). Jeszcze inny izomer to tzw. *neo-confused porphyrin* (10, Rys. 2) [13].



Rysunek 2. „Odwrócona” („inverted” lub „N-confused”) porfiryńa (9) oraz izomer nazwany „neo-confused” (10)

Figure 2. „Inverted” or „N-confused” porphyrin (9) and the isomer called „neo-confused” (10)

Z uwagi na trudności syntetyczne, literatura dotycząca izomerów porfiryńy jest raczej uboga w porównaniu z ogromem prac poświęconych porfiryńie (65, 53 i 19 pozycji w bazie *Scifinder* dotyczących odpowiednio korficenu, hemiporficenu i izoporficenu). Dominują badania porficenu (865 pozycji) oraz odwróconej porfiryńy (829 prac). Porficeny sprawdzają się jako sensybilizatory w terapii fotodynamicznej [14] oraz modelowe związki do badania tautomerii [15], natomiast odwrócone porfiryńy są świetnym materiałem do otrzymywania nowych kompleksów metaloorganicznych o nietypowym stopniu utlenienia i geometrii [16].

W niniejszej pracy omówiono właściwości izomerów porfiryńy, po pierwsze, pod kątem ich struktury elektronowej, której zrozumienie jest kluczem do interpretacji widm absorpcji i emisji, a także magnetycznego dichroizmu kołowego (MCD). Druga część poświęcona jest wewnątrzcząsteczkowym wiązaniom wodorowym, w szczególności korelacji pomiędzy siłą wiązania a geometrią wewnętrzną wnęki. Analiza właściwości wiązania wodorowego pozwala przewidywać mechanizm i kinetykę tautomerii.

1. STRUKTURA GEOMETRYCZNA I ELEKTRONOWA

W Tabeli 1 przedstawiono obliczone względne energie najbardziej stabilnych form tautomerycznych porfiryńy i jej izomerów. Warto zwrócić uwagę na korelację pomiędzy energią i momentem doniesienia o syntezie. Pierwszy otrzymany izomer – porficenu – to struktura o najniższej energii a najmłodszy związek (10) ma najwyższą energię ze wszystkich znanych dotąd izomerów. Trzy izomery, dla

których obliczenia przewidują najwyższe energie (**6** - **8**) nie zostały jeszcze otrzymane.

Tabela 1. Obliczone (B3LYP/6-31G(d,p)) względne energie (E), momenty dipolowe (μ), energie orbitali granicznych oraz częstotliwości drgań rozciągających NH (ν_{NH})

Table 1. Calculated (B3LYP/6-31G(d,p)) relative energies (E), dipole moments (μ), frontier orbital energies, and frequencies of NH stretching vibrations (ν_{NH})

	E [kcal/mol]	μ [D]	E(HOMO-1) E(HOMO) [eV]	E(LUMO) E(LUMO+1) [eV]	ν_{NH} [cm ⁻¹]
1	0.97 (1.2) ^a	0.00	-5.30 -5.16	-2.25 -2.23	3558a ^b 3601s
2	0.0 (0.0)	0.00	-5.32 -5.26	-2.82 -1.50	2878a 2899s
3	13.3 (13.8)	0.51	-5.32 -5.29	-2.35 -2.28	3452(a) 3523(s)
4	6.0 (6.4)	0.58	-5.32 -5.28	-2.54 -1.98	3313(a) 3353(s)
5	21.0 (21.2)	0.53	-5.33 -5.31	-2.43 -2.31	3099 3358
6	31.4 (32.0)	0.57	-5.29 -5.27	-2.91 -1.63	3472a 3503s
7	41.9 (42.2)	1.31	-5.33 -5.24	-2.66 -2.08	3588(a) 3640(s)
8	71.5 (71.7)	1.95	-5.32 -5.19	-2.93 -1.83	3552(a) 3575(s)
9	18.1 (18.4)	2.95	-5.48 -5.13	-2.47 -2.36	3597a 3623s
10	26.6 (26.3)	1.29	-5.49 -4.89	-2.34 -1.98	3594

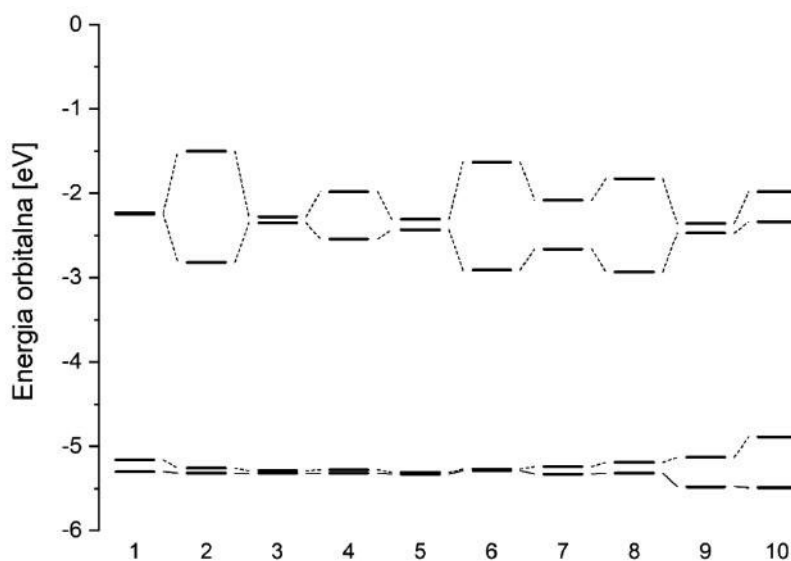
^a w nawiasie wartości uwzględniające energię punktu zerowego. ^b antysymetryczna (a) lub symetryczna (s) kombinacja drgań NH. W nawiasie przypadki, kiedy ten podział ma jedynie przybliżony charakter.

Energia porfircenu jest nieco niższa niż porfiryny, co, zdaniem niektórych, może dziwić, bowiem wydawać by się mogło, że natura wybierze do realizacji swych celów najbardziej stabilny związek. Chyba jednak tak jest, ponieważ, ze względu na symetrię i parametry wewnętrznej wnęki, kompleksy porfiryny z metalami są energetycznie znacznie korzystniejsze niż w przypadku porfircenu. Z kolei geometria wnęki w porfircenie prowadzi do bardzo silnych wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych, czego konsekwencją jest niezwykle szybka tautomeryzacja. Zostanie to omówione poniżej.

Wszystkie znane dotąd izomery są płaskie lub niemal płaskie. W przypadku związków **6** - **8** obliczenia przewidują niepłaską strukturę jedynie dla tego ostatniego.

Bardzo istotnymi parametrami dla przewidywania reaktywności oraz struktury widm elektronowych są energie tzw. orbitali granicznych (*frontier orbitals*), czyli dwóch najwyższych zajętych (HOMO) i dwóch najniższych niezajętych (LUMO) orbitali π . Wartości energii orbitalnych podano w Tabeli 1, a na Rys. 3 porównano je dla wszystkich izomerów. Widać, że energia obu orbitali HOMO

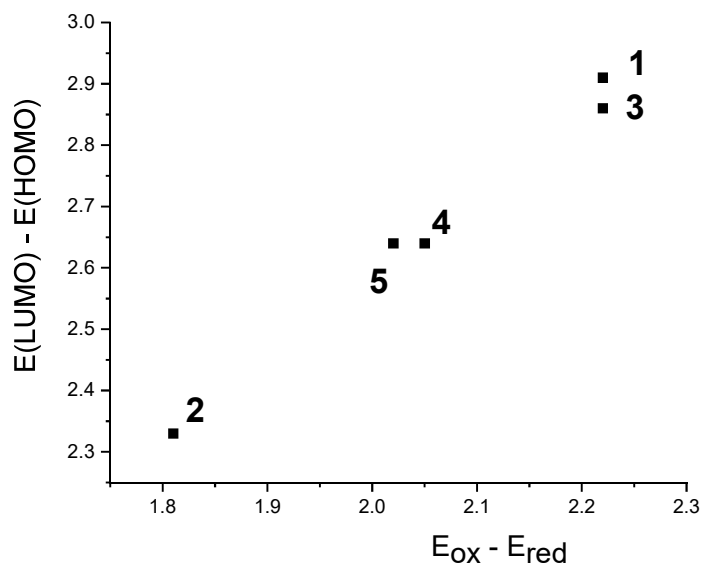
w izomerach **1** – **8** zmienia się stosunkowo niewiele. Natomiast zupełnie odmienne zachowanie wykazują orbitale LUMO. W porfirynie, korficyenie, izoporficyenie i odwróconej porfirynie mają one podobne energie, natomiast w pozostałych izomerach, szczególnie w porficyenie i związkach **6** i **8**, widoczne jest duże rozszczepienie wywołane stabilizacją jednego z orbitali LUMO i destabilizacją drugiego.



Rysunek 3. Energie orbitali granicznych porfiryny i jej izomerów (dokładne wartości zamieszczono w Tabeli 1)

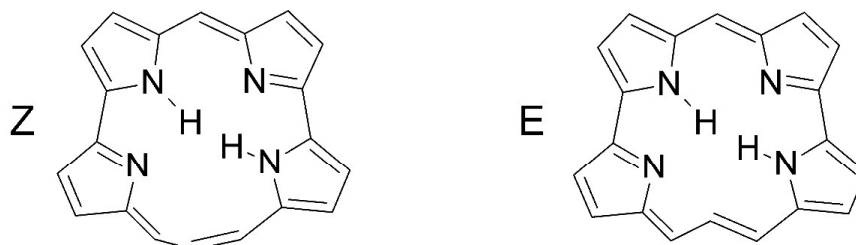
Figure 3. Frontier orbital energies of porphyrin and its isomers (exact values are shown in Table 1)

Analiza położenia orbitali granicznych prowadzi do wniosku, że o ile potencjały utlenienia **1** – **8** powinny być podobne, to redukcja każdego z izomerów będzie łatwiejsza. Największych różnic należy spodziewać się dla porficyenu oraz pochodnych **6**, **8**, **7** i **4**. Eksperyment w pełni potwierdza te przewidywania, Rysunek 4 przedstawia korelację pomiędzy wartościami $E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO})$ (ang. *HOMO-LUMO gap*) a eksperymentalnie wyznaczoną różnicą potencjałów utlenienia i redukcji, uzyskaną dla pochodnych oktaetylowych [17]. Warto podkreślić, że wzięto pod uwagę obliczenia dla izomeru E izoporficyenu (Rys. 5), który dla pochodnej oktaetylowej jest bardziej stabilny niż izomer Z, najniższa energetycznie forma dla niepodstawionej struktury **5**. Dane obliczeniowe uzyskane dla oktaetylowej pochodnej izomeru Z zupełnie nie pasują do korelacji. Wynik ten ładnie pokazuje użyteczność obliczeń dla określenia geometrycznej struktury.



Rysunek 4. Korelacja pomiędzy obliczoną różnicą energii orbitali LUMO i HOMO a wyznaczoną eksperymentalnie różnicą potencjałów utlenienia i redukcji dla pochodnych β -oktaetylowych izomerów **1 - 5**

Figure 4. Correlation between the calculated LUMO-HOMO difference and the experimentally determined difference between the oxidation and reduction potentials for the β -octaethyl derivatives of isomers **1 - 5**



Rysunek 5. Formy Z i E izoporficenu

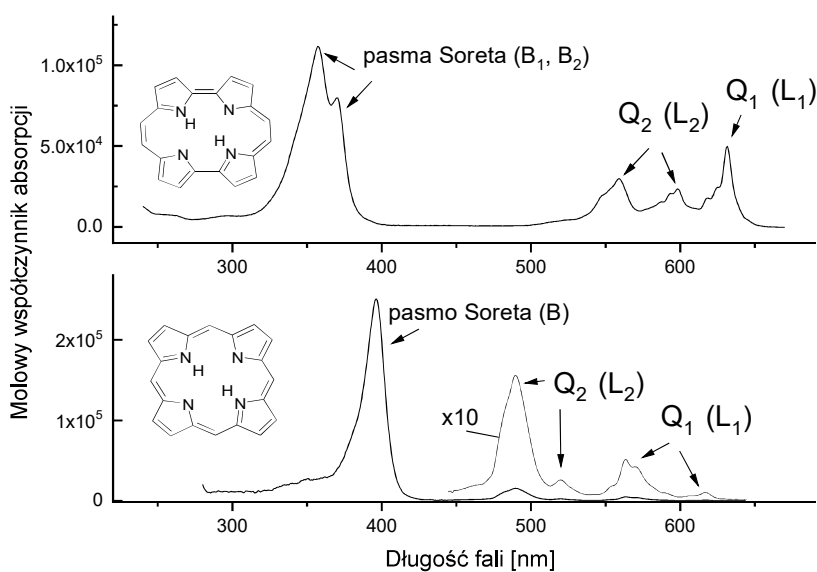
Figure 5. Z and E forms of isoporphycene

Z Rys. 3 wynika, że izomery **9** i **10** wykazują odmienny schemat energii orbitalnych. Dla obu z nich różnica energii między dwoma najwyższymi orbitalami ($\Delta HOMO$) jest większa niż wartość rozszczepienia energii dla najniższych orbitali niezapełnionych ($\Delta LUMO$). Powoduje to istotną modyfikację widm absorpcji i zasadniczą zmianę widm MCD, ponieważ wartości rozszczepień orbitalnych mają

zasadniczy wpływ na postać widm elektronowych. Temu zagadnieniu poświęcony jest następny rozdział.

2. WIDMA ELEKTRONOWE

Widma elektronowe porfiryn mają charakterystyczną postać: bardzo silne (wsp. absorpcji rzędu kilkuset tysięcy $M^{-1}cm^{-1}$) pasmo z maksimum około 400 nm (tzw. pasmo Soreta lub pasmo B) oraz słabe przejścia (nazywane pasmami Q lub L) w czerwonej części obszaru widzialnego (Rys. 6). Pasma Soreta i Q odpowiadają czterem przejściom elektronowym, spolaryzowanym w płaszczyźnie cząsteczki równolegle do kierunku NH – HN (Q_x) lub prostopadle do niego (Q_y). Zastąpienie dwóch wewnętrznych atomów wodoru metalem prowadzi do wyższej symetrii ($D_{2h} \rightarrow D_{4h}$), co powoduje degenerację przejść L i B i uproszczenie widma: zamiast czterech pasm Q obserwowane są dwa, z których niższe odpowiada przejściu 0-0, a wyższe zawiera komponenty wibronowe.



Rysunek 6. Widma absorpcji porfiryny (na dole) i porfircenu (na górze) zmierzone w temperaturze pokojowej dla roztworów w *n*-heksanie

Figure 6. Room temperature absorption spectra of *n*-hexane solutions of porphyrin (bottom) and porphycene (top)

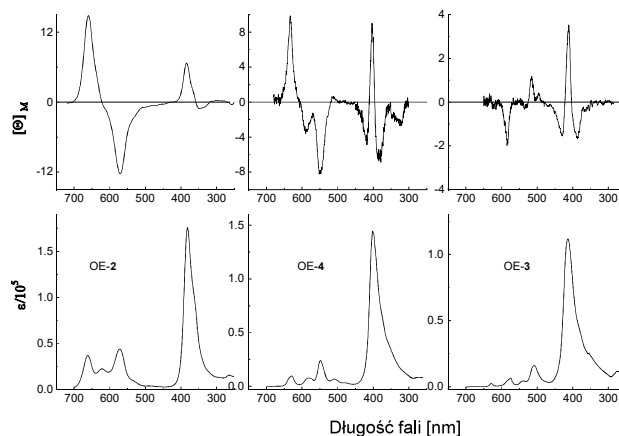
Ta charakterystyczna dla porfiryń struktura widmowa zachowana jest we wszystkich izomerach, natomiast różnice ilościowe są ogromne. Największe występują w porfircenie. Współczynnik absorpcji dla pasma $Q_x(0-0)$ jest około 50 razy większy niż w porfiryń, a z kolei intensywność pasma Soreta jest dwukrotnie mniejsza. Pasma Q_x i Q_y leżą w porfircenie znacznie bliżej siebie niż w porfiryń. Oba są przesunięte w stronę niższych energii. Niższa symetria izomerów pozwala na dowolny kierunek momentów przejść elektronowych w płaszczyźnie cząsteczki. Pomimo tego, obliczenia sugerują podobne jak w porfiryń względne położenia momentów przejść do stanów S_1 i S_2 . Dla porfircenu zostało to potwierdzone eksperymentalnie [18-20].

Różnice w absorpcji przekładają się też na właściwości emisyjne. Wydajność kwantowa fluorescencji porfircenu jest około pięciokrotnie wyższa niż porfiryń. Czasy zaniku emisji są podobne, co oznacza, że za niższą wydajność świecenia porfiryń odpowiada mniejsza wartość stałej radiacyjnej.

Widma innych izomerów mają strukturę pośrednią (Rys. 7). Absorpcja korfircenu przypomina widmo porfiryń, natomiast widma hemiporfircenu są bliższe porfircenowi (choć w przypadku hemiporfircenu struktura jest bardziej skomplikowana ze względu na obecność dwóch form tautomerycznych).

Na rysunku 7 przedstawiono, obok widm absorpcji, odpowiadające im widma MCD. Te ostatnie wykazują spektakularne różnice pomiędzy izomerami. W widmie porfircenu intensywności MCD w obszarze pasm Q są znacznie większe niż dla pasm Soreta [21], podczas gdy dla korfircenu jest odwrotnie [22]. Natomiast w hemiporfircenie intensywności pasm Q i Soreta są podobne [23].

Aby zrozumieć różnice w widmach, należy pamiętać, że energie dwóch orbitali HOMO i dwóch LUMO są dla porfiryń bardzo podobne. Dlatego też do prawidłowego (choćby jakościowo) opisu przejść elektronowych w porfiryń potrzebne jest uwzględnienie przynajmniej tych czterech orbitali. Na takim podejściu opiera się tzw. *four-orbital model* Goutermana [24] oraz jego rozwinięcie – model obwodowy (*perimeter model*) opracowany przez Michla [25]. W obu tych modelach, każde z czterech najniższych przejść π -elektronowych w porfiryń opisane jest przez kombinację czterech konfiguracji elektronowych. Odpowiadają one przeniesieniu pojedynczego elektronu z jednego z dwóch orbitali HOMO na jeden z dwóch orbitali LUMO. Prostota modeli umożliwia otrzymanie równań opisujących intensywności pasm absorpcji oraz parametry Faradaya, charakteryzujące znak i intensywności pasm w widmach MCD [26-28]. W tych wyrażeniach ważną rolę odgrywają względne wartości rozszczepienia energii orbitali granicznych: ΔHOMO i ΔLUMO . Dla przykładu, stosunek intensywności pasm Q i Soreta jest funkcją $\Delta\text{HOMO}^2 - \Delta\text{LUMO}^2$. Z kolei, sekwencja znaków w widmach MCD zależy od znaku $|\Delta\text{HOMO}| - |\Delta\text{LUMO}|$.

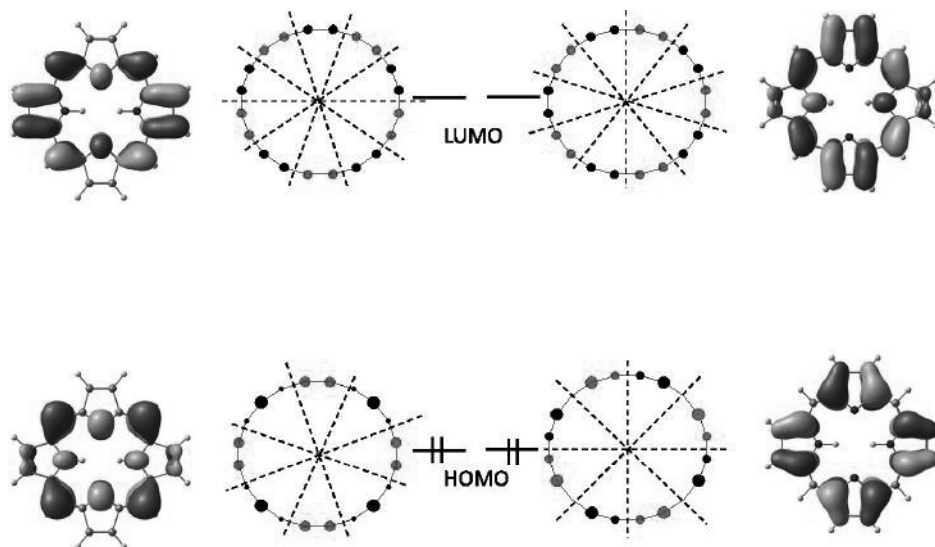


Rysunek 7. Od lewej: widma absorpcji (na dole) i MCD (na górze) oktaetylowych pochodnych porficenu, hemiporficenu i korficenu w acetonitrylu w temperaturze pokojowej. ϵ – molowy współczynnik absorpcji ($M^{-1}cm^{-1}$), $[\theta_M]$ – magnetycznie indukowana eliptyczność molowa ($deg\ m^{-1}\ M^{-1}\ G^{-1}$)

Figure 7. From left: absorption (bottom) and MCD (top) of octaethyl derivatives of porphycene, hemiporphycene, and corphycene in acetonitrile at room temperature. ϵ is the molar absorption coefficient ($M^{-1}cm^{-1}$), $[\theta_M]$ is the magnetically induced molar ellipticity ($deg\ m^{-1}\ M^{-1}\ G^{-1}$)

Szczególnie ciekawa jest sytuacja, w której $|\Delta HOMO| \approx |\Delta LUMO|$. W tym przypadku mała zmiana strukturalna, np. podstawienie grupą alkilową, prowadzić może do różnych znaków parametrów Faradaya w zależności od miejsca podstawienia. Ponadto, dla podobnych wartości $\Delta HOMO$ i $\Delta LUMO$ należy spodziewać się dużej różnicy intensywności przejść Q i Soreta: pasma Q powinny być słabe, a ich intensywność czuła nawet na niewielkie zaburzenia struktury. Jeśli natomiast rozszczepienie jednej z par orbitali jest małe w stosunku do drugiego, zaburzenia takie nie powinny mieć dużego wpływu na widma. Konsekwencją powyższych rozważań jest zaproponowanie nazewnictwa $(4N+2)$ - π -elektronowych chromoforów aromatycznych z podziałem na „miękkie” (*soft*), dla których $|\Delta HOMO| \approx |\Delta LUMO|$ i „twarde” (*hard*), w których $|\Delta HOMO| \neq |\Delta LUMO|$. Przewidywania modelu obwodowego dotyczące absorpcji i MCD zostały pozytywnie zweryfikowane dla setek związków, w których istotną rolę pełniły porfiryny i ich izomery. Dużą zaletą modelu jest możliwość przewidywania postaci widm bez konieczności wykonywania obliczeń. Do oszacowania względnych wartości $|\Delta HOMO|$ i $|\Delta LUMO|$ wystarcza analiza kształtu orbitali granicznych idealnego, cyklicznego niezaburzonego annulenu złożonego z n grup CH i zawierającego $4N+2$ π -elektronów (Rys. 8). Energie zdegenerowanych w idealnym obwodzie orbitali HOMO i LUMO ulegają przesunięciu pod wpływem takich zaburzeń jak deformacja okręgu, utworzenie wiązania między atomami k i j ,

podstawieniu w pozycji l , czy też wymiany grupy CH na heteroatom. Wielkość tego przesunięcia zależy od natury zaburzenia oraz współczynnika LCAO w określonej pozycji. Współczynnik ten wynika z postaci analitycznej orbitalu i jest określony dla danego n i N .

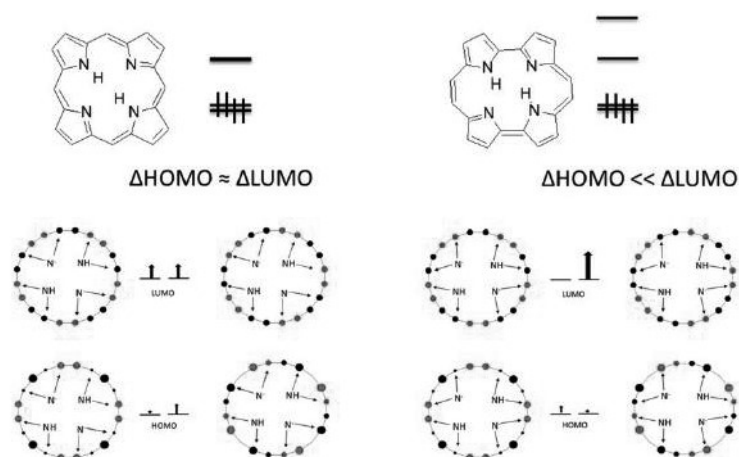


Rysunek 8. Orbitale graniczne dikationu [20]annulenu oraz odpowiadające im orbitale porfiryny uzyskane z obliczeń metodą funkcjonału gęstości (B3LYP/6-31G(d,p)). Linie przerywane wskazują położenie płaszczyzn węzłowych

Figure 8. Frontier orbitals of [20]annulene dication and the corresponding porphyrin orbitals obtained by DFT calculations (B3LYP/6-31G(d,p)). Dashed lines indicate the position of nodal planes

Przykład zastosowania modelu orbitalnego do porównania struktury energetycznej granicznych orbitali porfiryny i porficenu przedstawiono na Rysunku 9. Wyjściowy [20]annulen to 20-członowy pierścień 18-to elektronowy: $C_{20}H_{20}^{2+}$. Użycie takiej struktury, a nie [18]annulenu może wzbudzać pewne kontrowersje wśród chemików organicznych. Jest ono jednak uzasadnione. Wiadomo, że dwa najniższe przejścia elektronowe w dikationach annulenów są zdegenerowane, natomiast neutralne annuleny wykazują dużą różnicę energii pomiędzy dwoma pierwszymi stanami wzbudzonymi. Porfiryne i jej izomery przypominają swoją charakterystyką spektralną dikation [20]annulenu, a więc, zgodnie z metodologią rachunku zaburzeń taką właśnie formę należy przyjąć jako model niezaburzonego układu. Zaburzenie prowadzące do porfiryneoidu polega na zmostkowaniu pierścienia dwiema grupami -NH- i dwiema grupami -N-. Różne pozycje podstawienia prowadzą do różnych wartości $|\Delta HOMO|$ i $|\Delta LUMO|$. W przypadku porfiryny (a także korficenu) przesunięcia energii orbitalnych idealnego pierścienia

w wyniku zaburzenia są bardzo podobne. Dlatego też spodziewane są małe i zbliżone wartości rozszczepień. Porfiryra i korficen są więc miękkimi chromoforami. Natomiast przy tworzeniu porficyenu jeden z orbitali LUMO silnie zmienia swoją energię, a drugi nie, ponieważ mostki znajdują się w płaszczyźnie węzłowej. Z kolei przesunięcia energii obu orbitali HOMO są podobne i niewielkie. Prowadzi to do nierówności $|\Delta\text{HOMO}| \ll |\Delta\text{LUMO}|$, co czyni porficyen „najtwardszym” chromoforem porfirynowym. Jakościowe przewidywania pozostają w pełnej zgodzie z wynikami obliczeń, przedstawionymi na Rys. 3 i w Tabeli 1 oraz z danymi eksperymentalnymi [21].



Rysunek 9. U dołu: Przewidywane przesunięcia energii orbitali towarzyszące powstawaniu porfiryry i porficyenu poprzez zaburzenie dikationu [20]annulenu. U góry: Przewidywane rozszczepienia energii orbitali HOMO i LUMO

Figure 9. Bottom: predicted shifts of orbital energies upon formation of porphyrin and porphycene by perturbation of [20]annulene dication. Top: predicted splittings of HOMO and LUMO orbitals

Na podstawie powyżej przedstawionej analizy łatwo zrozumieć dlaczego spośród izomerów porfiryry porficyen wykazuje najsilniejsze przejścia w obszarze pasm Q, a porfiryra i korficen najsłabsze. Hemiporficyen zajmuje miejsce „pośrodku”, co dobrze usprawiedliwia jego nazwę.

Najbardziej spektakularne różnice między izomerami porfiryry obserwowane są w widmach MCD. Zmiana znaku $|\Delta\text{HOMO}| - |\Delta\text{LUMO}|$ powoduje bowiem zmianę znaku widma. Zgodnie z Rys. 3, izomery **9** i **10** powinny więc

charakteryzować się widmami MCD o przeciwnych znakach niż izomery **2 – 8**. Zostało to eksperymentalnie potwierdzone dla pochodnych izomeru **9** [29].

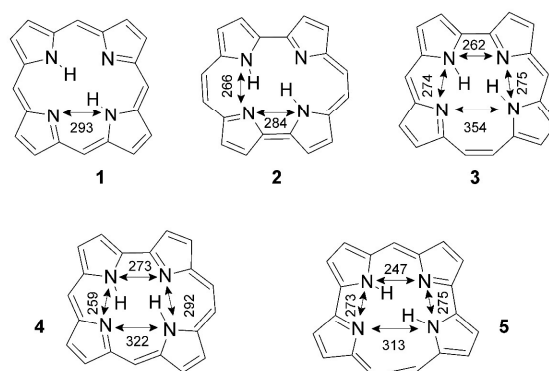
3. WEWNĄTRZCZĄSTECZKOWE WIĄZANIA WODOROWE

Częstość drgań rozciągających grupy NH (ν_{NH}) jest dobrym wskaźnikiem siły wiązania wodorowego NH...N jakie może tworzyć ta grupa, zarówno w przypadku wiązań między-, jak i wewnątrzcząsteczkowych, obecnych w porfirynie i jej izomerach. Wyniki obliczeń (Tabela 1) sugerują ogromne różnice między izomerami (przesunięcie częstości o ponad 700 cm^{-1}). Wynika to z różnic w rozmiarach i kształcie wewnętrznej wnęki: niemal kwadratowej w przypadku porfiryny, prostokątnej w porfircenie, trapezoidalnej w korfircenie i izoporfircenie.

Rysunek 10 przedstawia obliczone dla **1 - 5** odległości pomiędzy atomami azotu tworzącymi wewnętrzną wnękę. Odległości pomiędzy atomami biorącymi udział w wewnątrzcząsteczkowym wiązaniu wodorowym zmieniają się w bardzo szerokim zakresie. Na przykład w izoporfircenie jedno z wiązań ma długość 247 pm, a drugie 313 pm. Jak należało się spodziewać, te różnice powodują przesunięcia częstości. Jednakże wartość ν_{NH} , a zatem siła wiązania wodorowego, nie jest prostą funkcją odległości azot-azot. Równie istotnym parametrem jest kąt NHN charakteryzujący liniowość wiązania. W wiązaniach międzycząsteczkowych nie ma zwykle przeszkód do utworzenia liniowej konfiguracji atomów tworzących wiązanie. Natomiast w przypadku wiązań wewnątrzcząsteczkowych kąt NHN narzucony jest przez geometrię układu. Dla izomerów porfiryny obliczone wartości tego kąta zmieniają się od 101° (w izomerze **7**) do 160° (izoporfircen **5**). Dla utworzenia silnego wiązania potrzebne są korzystne wartości obu parametrów: (a) jak najmniejsza odległość N-N; (b) jak największy kąt NHN. Taka sytuacja występuje w przypadku porfircenu (266 pm/ 153°). Dla izomerów, w których wiązania wodorowe są znacznie krótsze, ale mniej liniowe, obliczenia przewidują wyższe wartości ν_{NH} . Jest tak na przykład w przypadku jednego z wiązań w hemiporfircenie (259 pm/ 129°) i izoporfircenie (247 pm/ 135°).

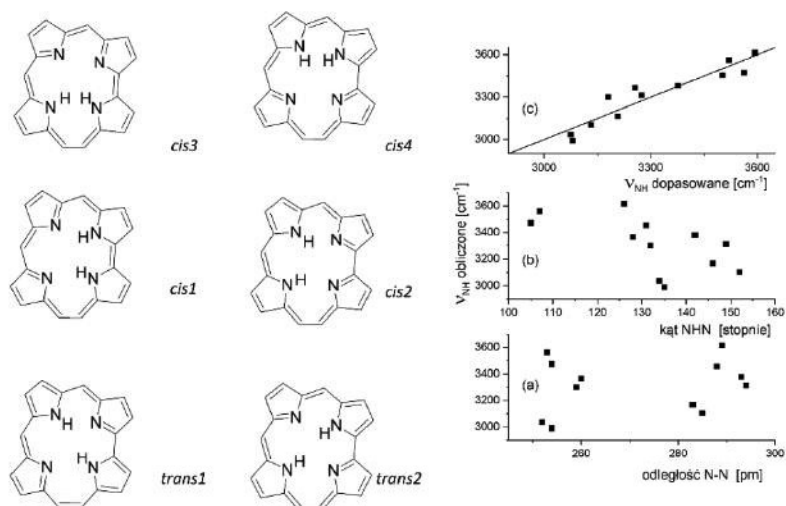
Powyższa analiza prowadzi do dwóch istotnych wniosków. Po pierwsze, dłuższe wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe nie musi oznaczać wiązania słabszego. Po drugie, poprawne przewidywanie siły wiązania wymaga wzięcia pod uwagę zarówno jego długości, jak i kąta. O ile odległość pomiędzy ciężkimi atomami jest zwykle dostępna z danych krystalograficznych, lokalizacja atomów wodoru nie jest łatwym zadaniem. W takich przypadkach pomocne mogą być obliczenia. Przykładem takiego podejścia jest analiza wiązań wodorowych w sześciu możliwych tautomerach hemiporfircenu (Rys. 11) [30]. Ze względu na brak wysokiej symetrii, w każdej z form występują dwa wiązania wodorowe

o różnej sile. W formie *trans1* mamy do czynienia z przypadkiem, kiedy wiązanie dłuższe jest silniejsze niż krótsze. Analiza parametrów dwunastu drgań rozciągających wykazała brak korelacji pomiędzy ν_{NH} a długością wiązania (d_{NN}) lub kątem (α_{NHN}). Natomiast dobrą korelację zaobserwowano biorąc pod uwagę oba te parametry jednocześnie: $\nu_{\text{NH}} = a_0 + b \times d_{\text{NN}} + c \times \alpha_{\text{NHN}}$.



Rysunek 10. Obliczone (B3LYP/6-31G(d,p)) odległości (w pm) pomiędzy atomami azotu uczestniczącymi w wewnątrzcząsteczkowych wiązaniach wodorowych

Figure 10. Calculated (B3LYP/6-31G(d,p)) distances (in pm) between the nitrogen atoms participating in intramolecular hydrogen bonds



Rysunek 11. Możliwe formy tautomeryczne hemiporfirycenu oraz relacje pomiędzy obliczonymi wartościami ν_{NH} a odległościami N-N (a), kątami NHN (b) oraz (c) wartościami ν_{NH} uzyskanymi z relacji:

$$\nu_{\text{NH}} = a_0 + b \times d_{\text{NN}} + c \times \alpha_{\text{NHN}}$$

Figure 11. Possible tautomeric forms of hemiporphycene and the relations between the calculated ν_{NH} values and (a) N-N distances, (b) NHN angles, and (c) ν_{NH} values obtained by fitting to the function: $\nu_{\text{NH}} = a_0 + b \times d_{\text{NN}} + c \times \alpha_{\text{NHN}}$

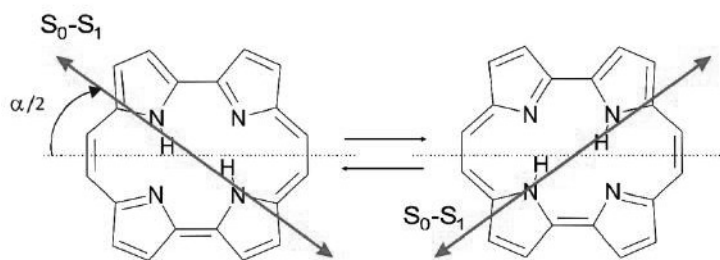
Ze względu na różne symetrie, izomery porfiryny można podzielić na takie, w których wiązania wodorowe są jednakowe lub różne. Do tych pierwszych należą **1**, **2**, **6** i **9**. W tych związkach drgania rozciągające NH reprezentowane są przez symetryczną (s) lub antysymetryczną (a) kombinację drgań każdej z grup NH. W każdym przypadku częstość drgania a jest niższa niż s. Można to tłumaczyć większą odległością pomiędzy dwoma wewnętrznymi wodorami, a tym samym mniejszym ich odpychaniem. W pozostałych związkach termin s lub a ma jedynie charakter przybliżony, bądź też nie daje się zastosować, ponieważ każde z dwóch drgań zlokalizowane jest na jednej grupie NH.

Symetria wiązań wodorowych lub jej brak odgrywają kluczową rolę w mechanizmie i dynamice tautomerii w porfirynach, omawianej w następnym rozdziale.

4. TAUTOMERIA

Każdy z izomerów porfiryny może istnieć w postaci rozmaitych form tautomerycznych. Najbardziej stabilne okazują się formy *trans*, w których wodory umieszczone są na przeciwległych atomach azotu. W zależności od symetrii, dwie formy *trans* (a także *cis*) mogą być równoważne (**1**, **2**, i **5**) lub nie.

Badanie kinetyki reakcji, w której substrat i produkt są chemicznie jednakowe wymaga specjalnych metodologii. Z pomocą przychodzą tu techniki NMR [31-36] oraz spektroskopia z użyciem światła spolaryzowanego [20, 37-40]. W tej ostatniej metodycie wykorzystuje się zmianę elektronowego momentu przejścia w wyniku tautomerizacji *trans-trans* (Rys. 12). Analiza przebiegów czasowych anizotropii absorpcji przejściowej lub emisji pozwala wyznaczyć stałe szybkości tautomerizacji, zarówno w podstawowym (S_0), jak i wzbudzonym (S_1) stanie elektronowym.



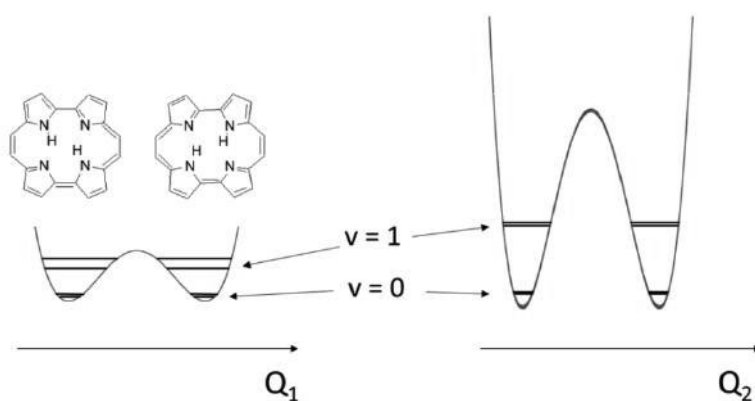
Rysunek 12. Zmiana kierunku momentu przejścia S_0-S_1 będąca konsekwencją tautomerii *trans-trans* w porficyenie

Figure 12. Change of the S_0-S_1 transition moment direction as a consequence of *trans-trans* tautomerism in porphycene

Ze względu na dobrze zdefiniowane parametry wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, porfiryne i jej izomery są świetnymi związkami modelowymi do badania mechanizmów tautomerizacji. Co więcej, parametry te można w kontrolowany sposób modyfikować przez odpowiednie podstawienie, co zostało wykorzystane w badaniach porfircenów. Stałe szybkości tautomerizacji wyznaczone zostały z pomiarów czasowych zmian anizotropii dla kilkudziesięciu pochodnych, w których odległość N-N zmienia się pomiędzy ok. 250-280 pm [20, 37, 41-43]. Zaobserwowano ogromną rozpiętość wartości stałych szybkości. W pochodnych o najkrótszej odległości (mezo-podstawione alkilporfirceny) reakcja przebiega w stanie S_0 w czasach rzędu kilkudziesięciu femtosekund, natomiast dla pochodnych, w których atomy azotu są oddalone o 280 pm (pochodne oktaalkilowe) tautomeria zachodzi w czasach rzędu kilkuset pikosekund. Warto podkreślić, że czas reakcji w stanie S_1 jest, dla każdej z pochodnych, kilkakrotnie dłuższy niż w S_0 . Wynika to z faktu, że wzbudzenie elektronowe prowadzi do zwiększenia odległości azot-azot, a więc osłabienia siły wiązania wodorowego.

Korelacja pomiędzy stałą szybkości tautomerizacji a siłą wiązania wodorowego, wyrażoną poprzez takie parametry jak odległość azot-azot, wartość ν_{NH} , czy przesunięcie chemiczne protonów NH (δ_{NH}) jest niewątpliwa [41]. Widoczne są jednak również bardziej subtelne efekty. Dla przykładu, bardzo podobnym wartościom δ_{NH} odpowiadają kilkakrotnie różne wartości stałych szybkości. Wyjaśnienie tych efektów tkwi w ważnej roli dwóch czynników, rzadko branych pod uwagę w dyskusji tautomerii: (a) tunelowania i (b) wpływu specyficznego wzbudzenia oscylacyjnego na szybkość reakcji. Badania reakcji w funkcji temperatury udowodniły, że tunelowanie jest, nawet w temperaturze pokojowej, głównym procesem odpowiedzialnym za konwersję *trans-trans* w porfircenach [44]. Przy czym, istotne jest zarówno tunelowanie z podstawowego, zerowego poziomu oscylacyjnego, jak i tunelowanie ze wzbudzonego poziomu oscylacyjnego. Ten właśnie proces odpowiada za zmiany szybkości reakcji z temperaturą, a wyznaczona z wykresu Arrheniusa energia aktywacji nie jest wysokością bariery potencjału, natomiast odpowiada ona częstości jednego z drgań porfircenu. Chodzi o pełnosymetryczne drganie niskiej częstości, które jednocześnie moduluje obie odległości azot-azot, a więc siłę wiązań wodorowych. Drganie to objawia się w widmach elektronowych porfircenów izolowanych w naddźwiękowych wiązkach molekularnych [45-47] i w nanokropelkach helowych [48]. Wysoka rozdzielczość widm otrzymanych w takich warunkach umożliwia obserwacje rozszczepień tunelowych dla pasm wibronowych. Rozszczepienia te są konsekwencją delokalizacji funkcji oscylacyjnych w symetrycznym potencjale o podwójnym minimum, odpowiadającym dwóm

równoważnym tautomerom *trans* (Rys. 13). Spośród wszystkich drgań porfircenu (w sumie 108) [49], największe rozszczepienie tunelowe wykazuje drganie wspomniane wyżej, a jego częstość (180 cm^{-1}) zgadza się z energią aktywacji wyznaczoną z pomiarów dla faz skondensowanych [44]. Dla większości innych drgań obserwowane wartości są zbliżone do rozszczepienia obserwowanego dla zerowego poziomu oscylacyjnego. Istnieją jednak drgania wykazujące wyższe lub niższe rozszczepienia. Konsekwencje tej obserwacji są wielorakie. Po pierwsze, bariera dla przeniesienia dwóch atomów wodoru zależy od sposobu wzbudzenia oscylacyjnego, a więc istnieją drgania „promujące” i „hamujące” reakcję, jak również drgania „neutralne”. Po drugie, siła wiązania wodorowego może zmieniać się w zależności od sposobu wzbudzenia oscylacyjnego. Powyższe wnioski w dobitny sposób pokazują wielowymiarowy charakter tak podstawowej reakcji chemicznej jak przeniesienie protonu czy atomu wodoru.



Rysunek 13. Rozszczepienia tunelowe dwóch najniższych poziomów oscylacyjnych dla dwóch różnych współrzędnych normalnych w układzie z podwójnym symetrycznym minimum potencjału

Figure 13. Tunneling splittings of the two lowest vibrational levels for two different normal coordinates in a system with symmetric double minimum potential

Dominujący charakter tunelowania pozwala również zrozumieć obserwację, że przeniesienie dwóch atomów wodoru (konwersja *trans-trans*) zachodzi szybciej niż pojedynczego (konwersja *trans-cis-trans*) pomimo że obliczona bariera jest niższa w przypadku tej ostatniej [50]. Dla związków o niższej symetrii (np. hemiporfircen) spodziewać się należy innego, „krok po kroku” (*stepwise*) mechanizmu tautomerizacji. Ciekawe, że obecnie przyjęty model tautomerii w porfirynie [32] postuluje taki właśnie mechanizm: wzbudzenie oscylacyjne, a następnie przeniesienie pojedynczego atomu wodoru do konfiguracji *cis*, z której cząsteczka, przenosząc następny atom wodoru, wraca do wyjściowego tautomeru *trans*, bądź

też przechodzi w tautomer *trans* równoważny. Szybkość tautomerizacji w porfirynach (mikrosekundy) jest o wiele rzędów wielkości mniejsza niż w porfircenach [35]. Można jednak znacznie ją zwiększyć, poprzez odpowiednie podstawienie porfiryny, dzięki czemu wewnętrzna wnęka zaczyna się upodabniać do wnęki w porfircenach [51], a wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe staje się mocniejsze. Wynik ten pokazuje kluczową rolę siły wiązania wodorowego w dynamice tautomerizacji.

Tautomerię w izomerach porfiryny – porfircenie [19, 52-54] i hemiporfircenie [55] badano również na poziomie pojedynczych cząsteczek. Wyniki te potwierdziły zasadniczą rolę tunelowania i wpływ otoczenia na dynamikę procesu. Dla podzbioru populacji cząsteczek umieszczonych w foliach polimerowych zaobserwowano ogromne spowolnienie reakcji [53, 54], związane z tym, że za osiągnięcie symetrycznego podwójnego minimum odpowiedzialna jest wolna relaksacja matrycy polimerowej. Z kolei badania technikami mikroskopii skaningowej porfircenu umieszczonego na kryształach metali [56-62] pokazały ogromny wpływ podłoża na względną stabilność tautomerów oraz dynamikę tautomerizacji. Bardzo ciekawym rezultatem było wykazanie, że tautomerizacja w pojedynczej cząsteczce porfircenu może być kontrolowana poprzez zbliżanie do niej pojedynczego atomu miedzi [57]. Uzyskano w ten sposób szczególnego rodzaju „nanoprzełącznik” molekularny.

UWAGI KOŃCOWE

Systematyczna analiza struktury elektronowej porfiryny i jej izomerów pozwala nie tylko zrozumieć podobieństwa i różnice ich właściwości, ale też jest punktem wyjścia do racjonalnej syntezy związków o pożądanym parametrach. Badania porfiryroidów dostarczają wiele satysfakcji, stwarzają nowe wyzwania, a wreszcie często owocują nowymi, niezwykle ciekawymi osiągnięciami, od syntetycznych począwszy, a skończywszy na czysto teoretycznych. Przykładem tych ostatnich może być niedawna praca poświęcona kwantowemu opisowi dynamiki tautomerizacji w porfircenie, w której pokazano, że mechanizm reakcji zmienia się z temperaturą [63].

Rzadko kiedy badania podstawowe i aplikacyjne splatają się tak ściśle, jak w przypadku porfiryn. Warto, na koniec, wskazać na jeszcze inny aspekt badania porfiryny i jej izomerów: edukacyjny. Związki te świetnie służą do ilustrowania tak ważnych w chemii pojęć jak model orbitalny i jego zastosowania do opisu widm elektronowych, właściwości redoks, wiązania wodorowego i tautomerii, czy też struktury metalokompleksów. Zdaniem autora możliwe jest stworzenie studenckiego kursu chemii ogólnej – obejmującego podstawy chemii organicznej, fizycznej i teoretycznej – opartego niemal wyłącznie na rezultatach badań porfiryn i ich pochodnych.

PODZIĘKOWANIA

Lista koleżanek i kolegów z którymi miałem przyjemność współpracować przy pracy z porfirynami i ich izomerami sięga stu nazwisk i obejmuje uczonych z pięciu kontynentów. Dlatego też wymienię tylko dwa nazwiska: Josefa Michla i Emanuela Vogla, dzięki którym już od ponad trzech dekad czerpię radość z badania tych niezwykłych związków.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Handbook of Porphyrin Science: with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine, Smith, K. M.; Kadish, K. M.; Guillard, R., eds., World Scientific, Singapore, 2010-2019.
- [2] A.R. Battersby, C.J.R. Fookes, G.W.J. Matcham, E. McDonald, *Nature*, 1980, **285**, 17.
- [3] E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, *J. Lex, Angew. Chem. Int. Ed.*, 1986, **25**, 257.
- [4] J. Waluk, J. Michl, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 2729.
- [5] M.A. Aukauloo, R. Guillard, *New J. Chem.*, 1994, **18**, 1205.
- [6] J.L. Sessler, E.A. Brucker, S.J. Weghorn, M. Kisters, M. Schäfer, *J. Lex, E. Vogel, Angew. Chem. Int. Ed.*, 1994, **33**, 2308.
- [7] H.J. Callot, B. Metz, T. Tschamber, *New J. Chem.*, 1995, **19**, 155.
- [8] E. Vogel, M. Bröring, S.J. Weghorn, P. Scholz, R. Deponte, *J. Lex, H. Schmickler, K. Schaffner, S.E. Braslavsky, M. Müller, S. Pörting, C.J. Fowler, J.L. Sessler, Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**, 1651.
- [9] E. Vogel, M. Bröring, C. Erben, R. Demuth, *J. Lex, M. Nendel, K.N. Houk, Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**, 353.
- [10] E. Vogel, P. Scholz, R. Demuth, C. Erben, M. Bröring, H. Schmickler, *J. Lex, G. Hohlneicher, D. Bremm, Y.D. Wu, Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 2919.
- [11] P.J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Glowiak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1994, **33**, 779.
- [12] H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 767.
- [13] T.D. Lash, A.D. Lammer, G.M. Ferrence, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2011, **50**, 9718.
- [14] J.C. Stockert, M. Cañete, A. Juaranz, A. Villanueva, R.W. Horobin, J. Borrell, J. Teixidó, S. Nonell, *Curr. Med. Chem.*, 2007, **14**, 997.
- [15] J. Waluk, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 2447.
- [16] P.J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2510.
- [17] J.P. Gisselbrecht, M. Gross, E. Vogel, P. Scholz, M. Bröring, J.L. Sessler, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **507**, 244.
- [18] J. Waluk, E. Vogel, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 4530.
- [19] H. Piwoński, C. Stupperich, A. Hartschuh, J. Sepioł, A. Meixner, J. Waluk, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 5302.
- [20] P. Fita, N. Urbańska, C. Radzewicz, J. Waluk, *Chem.-Eur. J.*, 2009, **15**, 4851.
- [21] J. Waluk, M. Müller, P. Swiderek, M. Köcher, E. Vogel, G. Hohlneicher, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 5511.
- [22] A. Gorski, E. Vogel, J.L. Sessler, J. Waluk, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 8139.
- [23] A. Gorski, E. Vogel, J.L. Sessler, J. Waluk, *Chem. Phys.*, 2002, **282**, 37.
- [24] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.*, 1961, **6**, 138.
- [25] J. Michl, *Tetrahedron*, 1984, **40**, 3845.

- [26] J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 6801.
- [27] J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 6812.
- [28] J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 6819.
- [29] C.J. Ziegler, N.R. Erickson, M.R. Dalby, V.N. Nemykin, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 11499.
- [30] J. Ostapko, K. Nawara, M. Kijak, J. Buczyńska, B. Leśniewska, M. Pietrzak, G. Orzanowska, J. Waluk, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 17311.
- [31] M. Schlabach, B. Wehrle, H. Rumpel, J. Braun, G. Scherer, H.H. Limbach, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 821.
- [32] J. Braun, M. Schlabach, B. Wehrle, M. Köcher, E. Vogel, H.H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 6593.
- [33] J. Braun, H.H. Limbach, P.G. Williams, H. Morimoto, D.E. Wemmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 7231.
- [34] J.M.L. del Amo, U. Langer, V. Torres, M. Pietrzak, G. Buntkowsky, H.M. Vieth, M.F. Shibl, O. Kühn, M. Bröring, H.H. Limbach, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 2193.
- [35] B. Wehrle, H.H. Limbach, M. Köcher, O. Ermer, E. Vogel, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, 1987, **26**, 934.
- [36] P. Bernatowicz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 8732.
- [37] P. Fita, M. Pszona, G. Orzanowska, D. Sánchez-García, S. Nonell, E. Vauthey, J. Waluk, *Chem.- Eur. J.*, 2012, **18**, 13160.
- [38] P. Fita, L. Grill, A. Listkowski, H. Piwoński, S. Gawinkowski, M. Pszona, J. Sepioł, E.T. Mengesha, T. Kumagai, J. Waluk, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 4921.
- [39] P. Kasprzycki, P. Kopycki, A. Listkowski, A. Gorski, C. Radzewicz, D.J.S. Birch, J. Waluk, P. Fita, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 17117.
- [40] M. Gil, J. Waluk, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 1335.
- [41] P. Ciącka, P. Fita, A. Listkowski, M. Kijak, S. Nonell, D. Kuzuhara, H. Yamada, C. Radzewicz, J. Waluk, *J. Phys. Chem. B*, 2015, **119**, 2292.
- [42] P. Fita, P. Ciącka, I. Czernski, M. Pietraszkiewicz, C. Radzewicz, J. Waluk, *Z. Phys. Chem.*, 2013, **227**, 1009.
- [43] P. Fita, P. Garbacz, M. Nejbauer, C. Radzewicz, J. Waluk, *Chem.- Eur. J.*, 2011, **17**, 3672.
- [44] P. Ciącka, P. Fita, A. Listkowski, C. Radzewicz, J. Waluk, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, **7**, 283.
- [45] J. Sepioł, Y. Stepanenko, A. Vdovin, A. Mordziński, E. Vogel, J. Waluk, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **296**, 549.
- [46] A. Vdovin, J. Sepioł, N. Urbańska, M. Pietraszkiewicz, A. Mordziński, J. Waluk, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 2577.
- [47] E.T. Mengesha, J. Sepioł, P. Borowicz, J. Waluk, *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 174201.
- [48] A. Vdovin, J. Waluk, B. Dick, A. Slenczka, *ChemPhysChem*, 2009, **10**, 761.
- [49] S. Gawinkowski, Ł. Walewski, A. Vdovin, A. Slenczka, S. Rols, M.R. Johnson, B. Lesyng, J. Waluk, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 5489.
- [50] M. Gil, J. Dobkowski, G. Wiosna-Sałyga, N. Urbańska, P. Fita, C. Radzewicz, M. Pietraszkiewicz, P. Borowicz, D. Marks, M. Glasbeek, J. Waluk, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 13472.
- [51] S. Gawinkowski, G. Orzanowska, K. Izdebska, M.O. Senge, J. Waluk, *Chem.- Eur. J.*, 2011, **17**, 10039.
- [52] H. Piwoński, A. Hartschuh, N. Urbańska, M. Pietraszkiewicz, J. Sepioł, A. Meixner, J. Waluk, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 11514.
- [53] H. Piwoński, A. Sokołowski, M. Kijak, S. Nonell, J. Waluk, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 3967.

-
- [54] L. Piatkowski, C. Schanbacher, F. Wackenhut, A. Jamrozik, A.J. Meixner, J. Waluk, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**, 1211.
- [55] V. Kim, L. Piatkowski, M. Pszona, R. Jäger, J. Ostapko, J. Sepiol, A.J. Meixner, J. Waluk, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 26591.
- [56] T. Kumagai, F. Hanke, S. Gawinkowski, J. Sharp, K. Kotsis, J. Waluk, M. Persson,
- [57] T. Kumagai, F. Hanke, S. Gawinkowski, J. Sharp, K. Kotsis, J. Waluk, M. Persson, L. Grill, *Nature Chem.*, 2014, **6**, 41.
- [58] J.N. Ladenthin, L. Grill, S. Gawinkowski, S. Liu, J. Waluk, T. Kumagai, *ACS Nano*, 2015, **9**, 7287.
- [59] H. Böckmann, S. Liu, J. Mielke, S. Gawinkowski, J. Waluk, L. Grill, M. Wolf, T. Kumagai, *Nano Lett.*, 2016, **16**, 1034.
- [60] J. Ladenthin, T. Frederiksen, M. Persson, J. Sharp, S. Gawinkowski, J. Waluk, T. Kumagai, *Nature Chem.*, 2016, **8**, 935.
- [61] M. Koch, M. Pagan, M. Persson, S. Gawinkowski, J. Waluk, T. Kumagai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 12681–12687.
- [62] T. Kumagai, J. Ladenthin, Y. Litman, M. Rossi, L. Grill, S. Gawinkowski, J. Waluk, M. Persson, *J. Chem. Phys.*, 2018, **148**, 102330.
- [63] Y. Litman, J.O. Richardson, T. Kumagai, M. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 2526.

Praca wpłynęła do Redakcji 9 marca 2021 r.