

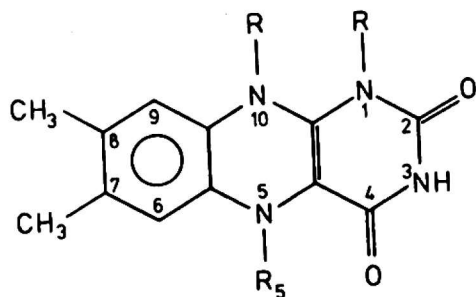
ZMIANY GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ W STANACH WZBUDZONYCH ZWIĄZKÓW
AZAAROMATYCZNYCH ORAZ ICH FORM PROTONOWANYCH

Jacek Waluk, Anna Grabowska

Instytut Chemii Fizycznej PAN, 01-224 Warszawa, Kasprzaka 44/52

Celem niniejszej pracy było opisanie zmian równowagi kwasowo-zasadowej oraz własności fotofizycznych trzech izomerycznych dwuazafenantrenów (DAF) oraz ich form protonowanych w stanach elektronowo wzbudzonych singletowym S_1 i tripletowym T_1 . Wykazano, że własności te korelują z przepływem gęstości elektronowej na wzbudzony, protonowany pierścień heterocykliczny, z wartościami obliczonymi metodą chemii kwantowej - INDO.

Struktura geometryczna molekuly zależy od rozkładu gęstości elektronowej. Jako przykład służyć mogą flawiny [3] - klasa związków, w których wzrost gęstości elektronowej na leżących w pozycji para atomach azotu (prowadzący do hybrydyzacji sp^3) powodować może niepłaskość molekuly, natomiast ubytek ładunku elektronowego na tych atomach (przejście do hybrydyzacji sp^2) wywołuje wypłaszczenie cząsteczki. Efekt ten zależy od własności elektronodonorowych podstawników R_1 i R_5 .

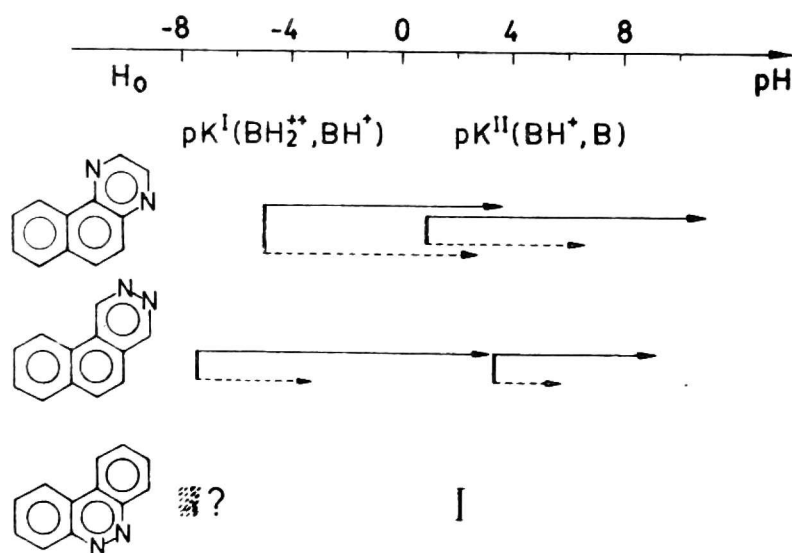


Innym procesem zasadniczo zmieniającym rozkład gęstości ładunku w cząsteczce, jest wzbudzenie elektronowe. Ilustracją tego mogą być badania związków dwaazaromatycznych i ich form protonowanych [1, 4]. Związki te grają rolę modeli, prostszych niż spotykane w układach biologicznych, na których prześledzić można szcze-

gółowo własności chemiczne i fotofizyczne, zmienione w wyniku wzbudzenia elektronowego.

W N-heterocyklach zawierających dwa atomy azotu w pozycji para następuje ogromny wzrost zasadowości, przewyższający niekiedy 10 jednostek pH, w wyniku wzbudzenia do pierwszego stanu singletowego (S_1), bądź też tripletowego (T_1). Anomalne własności fotofizyczne protonowanych struktur para, polegające również na obniżeniu wydajności kwantowych luminescencji po przyłączeniu pierwszego i drugiego protonu, zostały zinterpretowane [2] jako wynik odchylenia od planarności w stanach S_1 i T_1 . Źródłem tego odchylenia wydaje się być, podobnie jak we flawinach, zmiana hybrydyzacji $sp^2 \rightarrow sp^3$ na atomach azotu.

W celu sprawdzenia, czy i jak cechy te są charakterystyczne dla struktur para zbadano związki izomeryczne, zawierające również 2 atomy azotu w pierścieniu heterocyklicznym, ale w pozycji orto: 2,3-dwuazanaftalen, 2,3-dwuazafenantren i 5,6-dwuazafenantren.

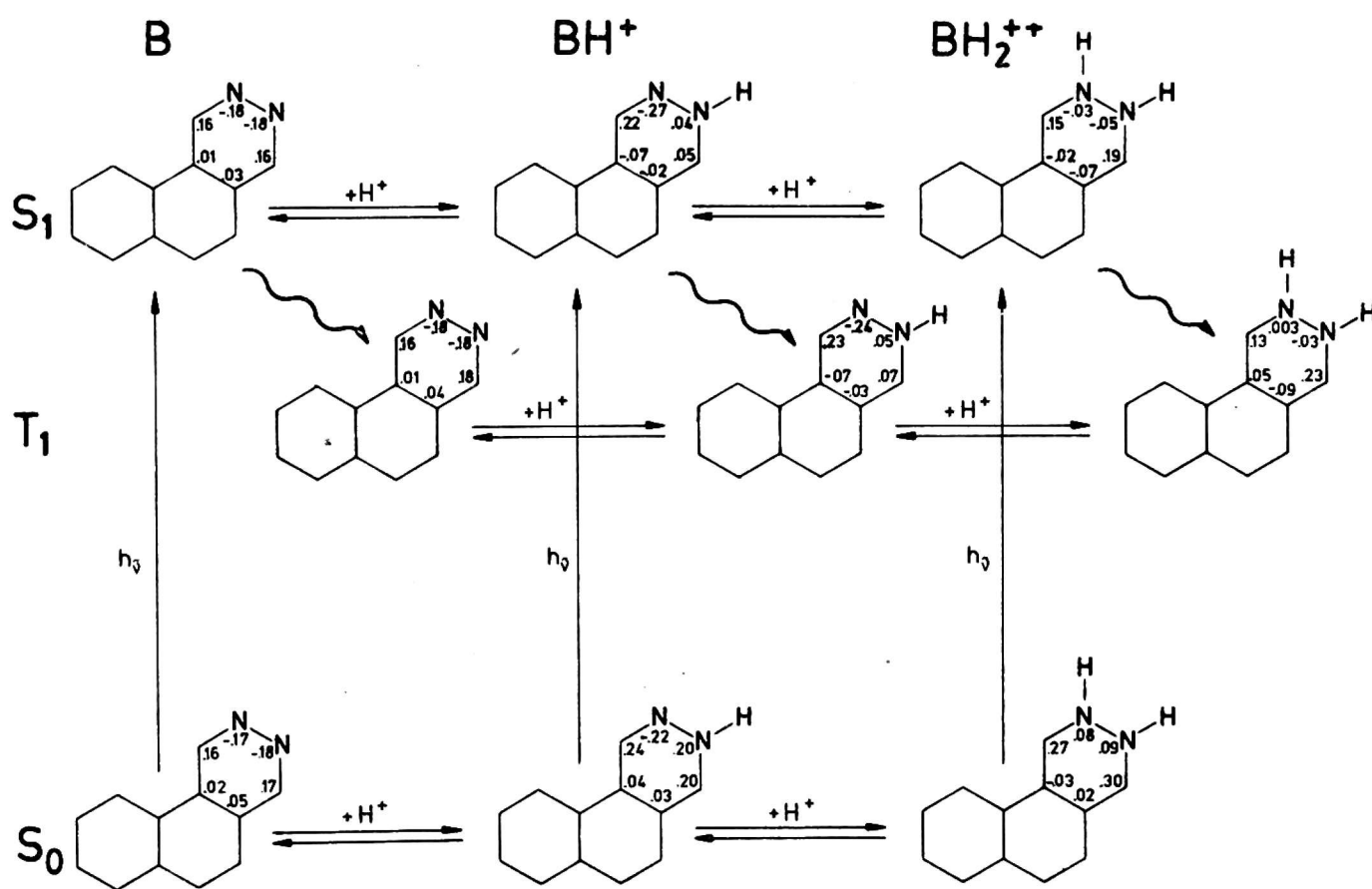


Rys. 1. Zmiany stałych równowagi pierwszej i drugiej protonacji po wzbudzeniu do S_1 (linia ciągła) i T_1 (linia przerywana). Pionowe kreski oznaczają wartości pK_a w stanie podstawowym

Pomiary wydajności kwantowych fluorescencji (φ_{f1}) i fosforescencji (φ_{fs}) struktur orto wykazały, w przeciwieństwie do izomerów para, wzrost φ_{f1} i φ_{fs} po przyłączeniu pierwszego i drugiego protonu. Jest to zgodne z oczekiwanym zachowaniem molekuł posiadających blisko leżące stany (n, π) i (π, π^*) w zespole sing-

letów i tripletów. Również zmiany pK_a po wzbudzeniu do S_1 i T_1 (rys. 1) nie wykazują, z wyjątkiem stałej odpowiadającej przyłączeniu drugiego protonu do 2,3-DAF, anomalii charakterystycznych dla struktur para.

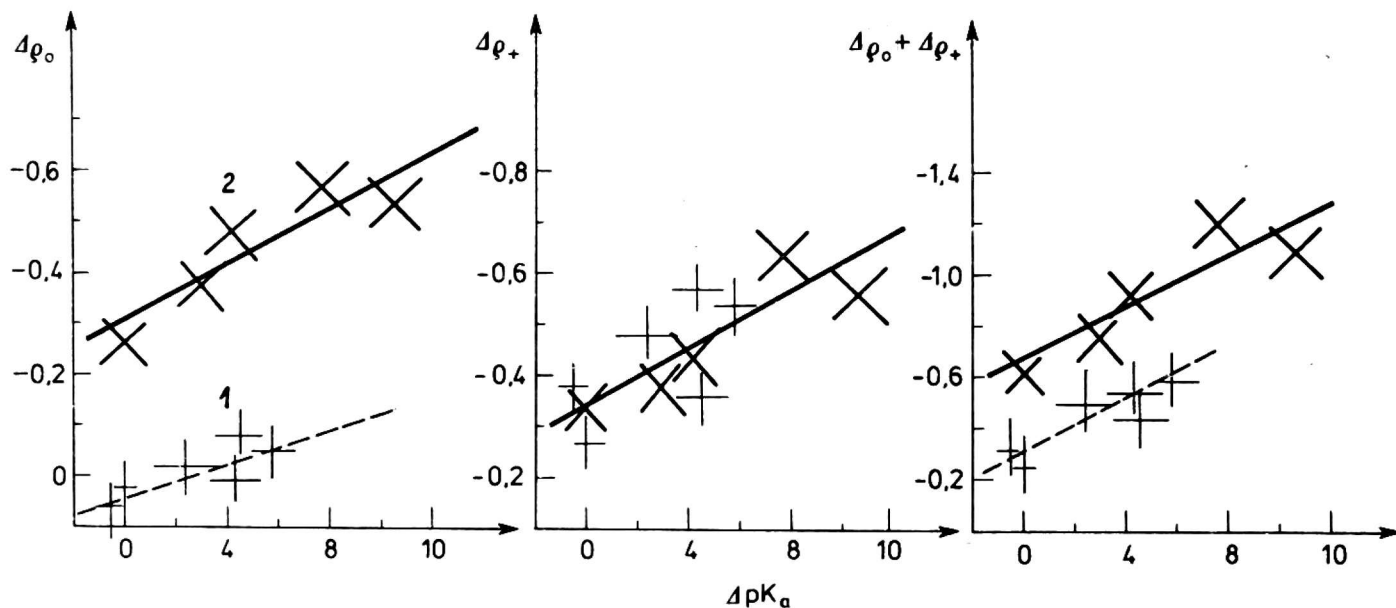
Zarówno zmiany własności fotofizycznych, jak i stałych równowag kwasowo-zasadowych wydają się mieć wspólne podłoże w postaci przepływu gęstości elektronowej na pierścień heterocykliczny. Celowe wydawało się więc skorelowanie wyników eksperymentalnych z obliczonymi metodami chemii kwantowej wartościami zmian gęstości elektronowej w badanych cząsteczkach i ich formach protonowanych. Do obliczeń wybrano metodę INDO w parametryzacji Lipińskiego [5]. Rysunek 2 przedstawia na przykładzie 2,3-DAF rozkład ładunku nadmiarowego w stanie podstawowym (S_0) i dwóch stanach wzbudzonych S_1 i T_1 .



Rys. 2. Nadmiarowe gęstości elektronowe na atomach w pierścieniu heterocyklicznym molekuły 2,3-DAF i jej form protonowanych w stanach S_0 , S_1 i T_1

Okazuje się, że dla kilkunastu zbadanych dotąd związków dwuazaaromatycznych zmiany stałych równowag pierwszej i drugiej protonacji po wzbudzeniu do stanów singletowego i tripletowego kore-

lują z obliczonymi wartościami przepływu gęstości elektronowej na pierścień heterocykliczny. Dotyczy to zarówno przepływów gęstości w formach zasadowych - B lub BH^+ ($\Delta\rho_0$), jak i w kwaśnych - BH^+ i BH_2^{++} ($\Delta\rho_+$). Wyniki przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Korelacje między zmierzonymi wartościami zmian pK_a w stanach wzbudzonych a obliczonymi przepływami gęstości elektronowych na pierścień heterocykliczny w formach zasadowej ($\Delta\rho_0$) i kwaśnej ($\Delta\rho_+$); 1 - pierwsza protonacja; 2 - druga protonacja. Wykorzystano rezultaty badań 2,3-dwuazanaftalenu, 1,4-dwuazanaftalenu oraz trzech dwuazafenantrenów przedstawionych na rys. 1

Istnienie korelacji wyraźnie potwierdza model, zgodnie z którym duży wzrost gęstości elektronowej w wyniku wzbudzenia i przyłączenia protonów prowadzi do wystąpienia anomalnych własności. Wzrost ten uwarunkowany jest topologią molekuly, co a priori trudne było do przewidzenia. Na podstawie porównania własności różnie podstawionych flawin oraz modelowych związków dwuazaaromatycznych w stanach wzbudzonych wydaje się, że struktura zawierająca dwa atomy azotu w pozycji para jest szczególnie podatna na typ deformacji, o którym była mowa w niniejszej pracy.

LITERATURA

1. Bułska H., Chodkowska A., Grabowska A., Pakuła B., Słanina Z.: *J. Luminescence*, 10, 39, 1975
2. Chodkowska A., Grabowska A., Herbich J.: *Chem. Phys. Lett.* 51, 365, 1977

3. Hemmerich P., Haas W.: Reactivity of flavines (C.K. Yagi, Ed.), University of Tokyo Press, 1, 1976
4. Herbich J., Grabowska A.: Chem. Phys. Lett., 46, 371, 1977
5. Lipiński J., Nowek A., Chojnacki H.: Acta Phys. Pol., A53, 229 1978

Я. Валук, А. Грабовска

ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В ВОЗБУЖДЕННЫХ
СОСТОЯНИЯХ АЗААРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ
ПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ

Р е з ю м е

Описаны изменения кислотно-основных равновесий и фотофизические свойства трех изомерических диазафенантронов и их протонированных форм в электронно-возбужденных состояниях: синглетном (S_1) и триплетном (T_1). Показано, что существует корреляция между этими свойствами и вычисленным методом INDO переплывом электронной плотности на возбужденное, протонированное гетероциклическое кольцо.

J. Waluk, A. Grabowska

ELECTRON DENSITY CHANGES IN THE EXCITED STATES OF NEUTRAL
AND PROTONATED DIAZAAROMATICS

S u m m a r y

Changes of acid-base equilibria and photophysical properties of three isomeric diazaphenanthrenes and their protonated forms in electronically excited singlet (S_1) and triplet (T_1) states have been described. It has been shown that the above properties can be correlated with INDO-calculated electron density flow into excited, protonated heterocyclic ring.