

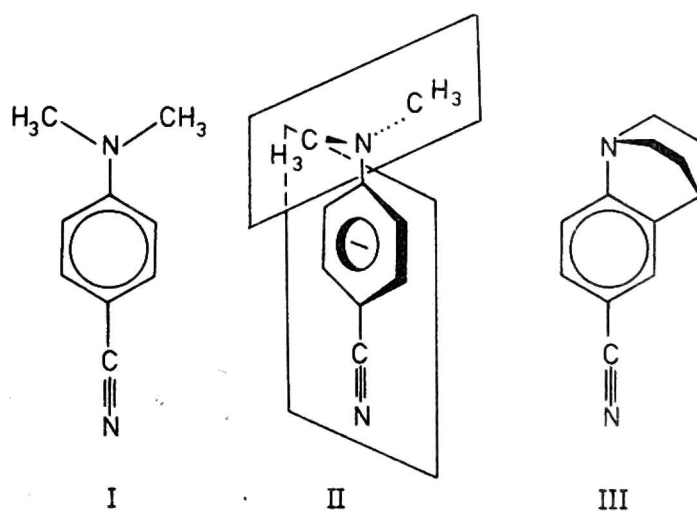
POLARNE STANY WZBUDZONE 6-CYJANOBENZOCHINUKLIDYNY

Kryścina Rotkiewicz, Wiesława Rubaszewska

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

Fluorescencja wieloatomowych cząsteczek w roztworach jest prawie zawsze związana z emisją energii z pierwszego wzbudzonego stanu singletowego,  $S_1$  [2]. Wyjątkiem od tej reguły jest fluorescencja np. azulenu, z drugiego wzbudzonego stanu singletowego. Ostatnio wykryto w widmach emisji wielu związków fluorescencje z wyższych stanów singletowych, ich natężenie jest jednakże znacznie mniejsze od natężenia fluorescencji ze stanu  $S_1$ . Pojawienie się dwu pasm fluorescencji o porównywalnym natężeniu sugeruje zachodzenie reakcji chemicznej w stanie wzbudzonym.

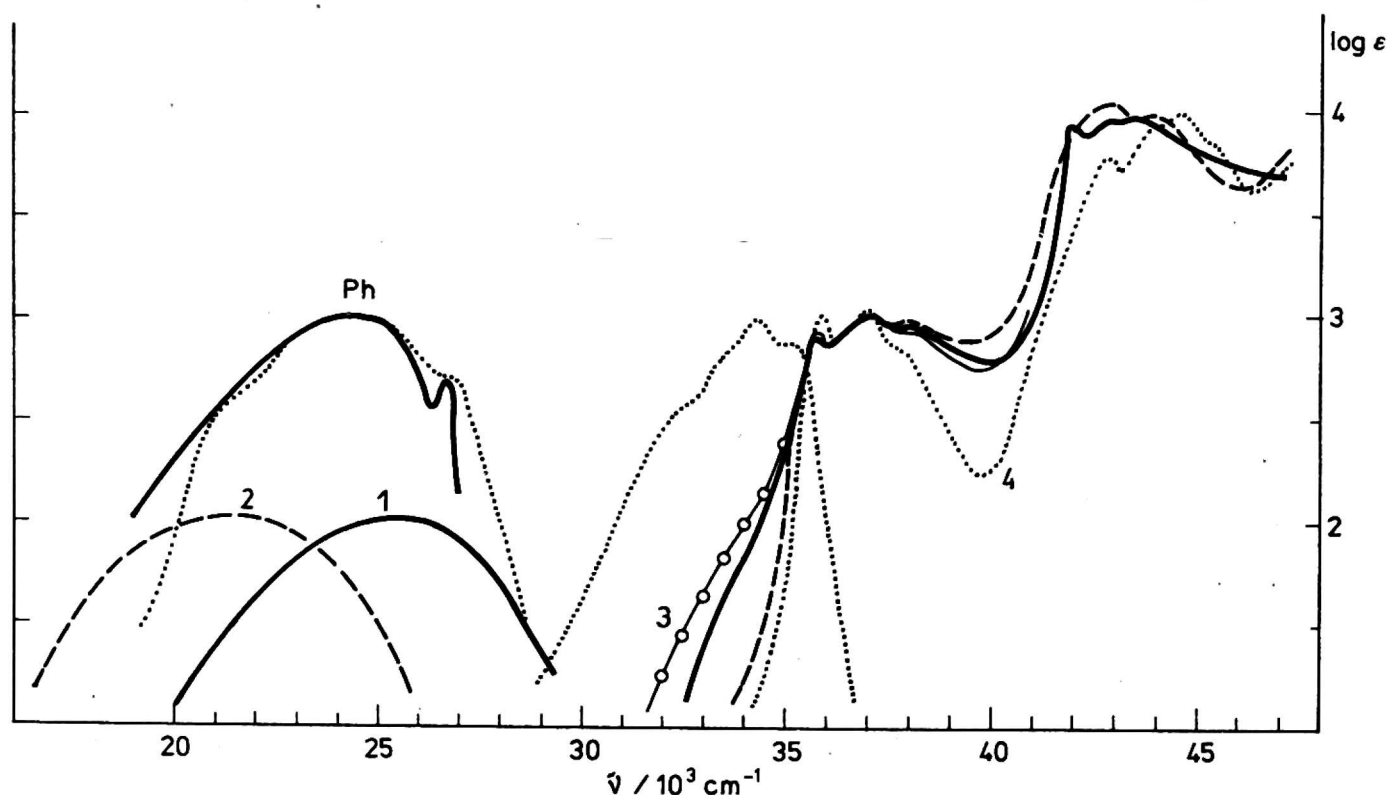
Anomalna, podwójna fluorescencja p-cyano-N, N-dwumetyloaniliny (CDMA, I) i jej niektórych pochodnych została przez nas zinterpretowana [1] jako fluorescencja dwu form wzbudzonej cząsteczki. Forma, odpowiedzialna za pierwotną, wyższą energetyczną fluorescencję ma strukturę cząsteczki w stanie podstawowym. Forma II, odpowiedzialna za fluorescencję długofalową w rozpuszczalnikach polarnych, powstaje w wyniku relaksacji stanu pierwotnie wzbudzonego, polegającej na obrocie grupy aminowej o  $90^\circ$  wokół wiązania  $\text{C-N}$  z równoczesnym wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem elektronu z tej grupy na odpowiedni  $\pi$ -elektronowy orbital benzonitrylowego fragmentu cząsteczki (akceptora elektronu). Stany wzbudzone o strukturze II nazwano stanami TICT (skrót od angielskiej nazwy Twisted Intramolecular Charge Transfer State). Opisywana w tej



Fluorescencja dwu form wzbudzonej cząsteczki. Forma, odpowiedzialna za pierwotną, wyższą energetyczną fluorescencję ma strukturę cząsteczki w stanie podstawowym. Forma II, odpowiedzialna za fluorescencję długofalową w rozpuszczalnikach polarnych, powstaje w wyniku relaksacji stanu pierwotnie wzbudzonego, polegającej na obrocie grupy aminowej o  $90^\circ$  wokół wiązania  $\text{C-N}$  z równoczesnym wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem elektronu z tej grupy na odpowiedni  $\pi$ -elektronowy orbital benzonitrylowego fragmentu cząsteczki (akceptora elektronu). Stany wzbudzone o strukturze II nazwano stanami TICT (skrót od angielskiej nazwy Twisted Intramolecular Charge Transfer State). Opisywana w tej

pracy 6-cyjanobenzochinoklidy (CBQ) ma sztywną geometrię TICT'u [5].

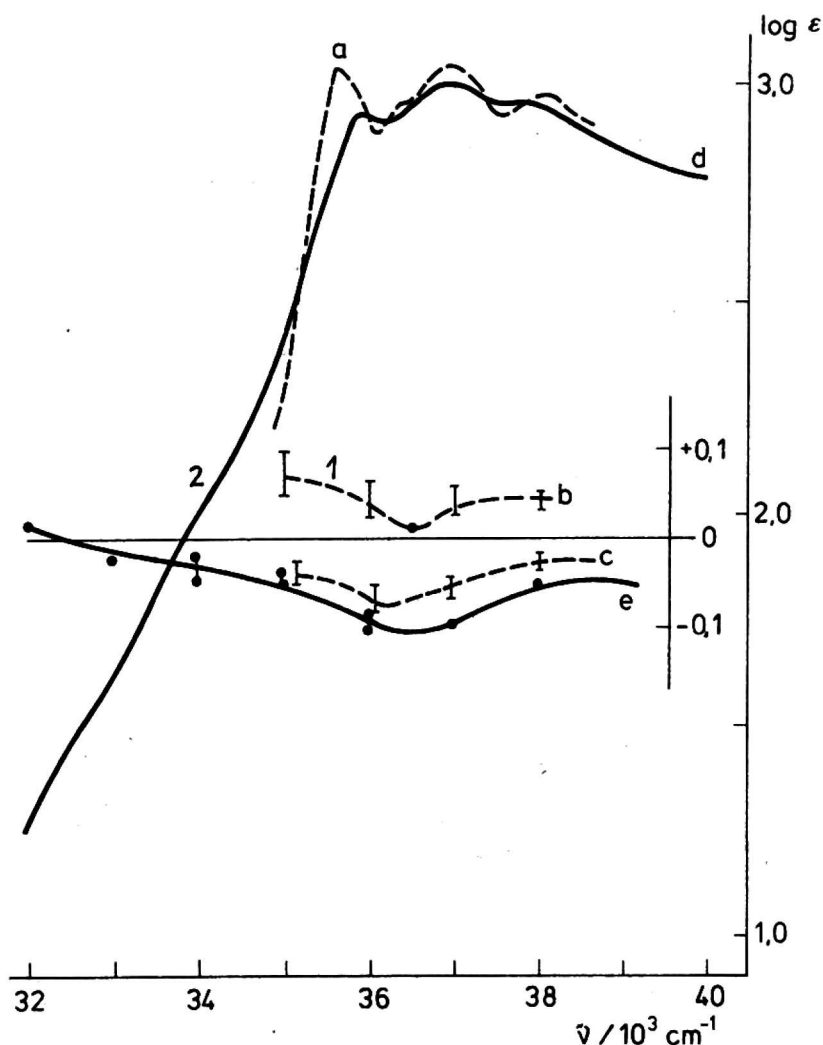
Słabość oddziaływań podukładów donora i akceptora w cząsteczce CBQ, wynikająca z wzajemnej prostopadłości orbitalu wolnej pary elektronowej grupy aminowej (donora) i  $\pi$ -elektronowych orbitali akceptora, znajduje pełne potwierdzenie w podobieństwie widma absorpcji CBQ do widma absorpcji jej protonowanej formy oraz benzonitrylu (rys. 1). Również fosforescencja CBQ jest emisją z prawie nie zaburzonego lokalnego stanu tripletowego akceptorowego fragmentu cząsteczki (rys. 1).



Rys. 1. Widma III; 1 - absorpcja i fluorescencja w temperaturze pokojowej w izooktanie oraz fosforescencja (Ph) w n-propanolu w 77 K, 2 - w metanolu, 3 - w acetonitrylu (kółka odpowiadają zmierzonym wartościom widma wzbudzenia); 4 - widma absorpcji i fluorescencji kationu 6-cyjanobenzochinoklidy w zakwaszonym n-propanolu w temperaturze pokojowej oraz fosforescencji w 77 K

Na długofalowym zboczku pasma absorpcji  $^1(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$  obserwuje się słabą absorpcję, o współczynniku ekstynkcji około 100, wykazującą charakterystyczne dla absorpcji do stanu  $^1(n, \pi^*)$  przesunięcie w kierunku wyższych energii w rozpuszczalnikach protycznych (alkohole, woda). Stan  $^1(n, \pi^*)$  w przypadku CBQ musiałby być identyczny z postulowanym stanem TICT, gdyż odpowiada on przeniesieniu elektronu z orbitalu wolnej pary elektronowej donora na  $\pi$ -elektronowy ortogonalny orbital akceptora.

Fluorescencja CBQ wykazuje duże przesunięcie widma w kierunku niższych energii w miarę wzrostu polarności rozpuszczalnika, co dowodzi dużej polarności stanu wzbudzonego, z którego jest emitowana. Oszacowany z wielkości przesunięć Stokesa w rozpuszczalnikach aprotycznych o różnej polarności, w oparciu o wzór Kawskiego [3] moment dipolowy stanu emitującego fluorescencję wynosi  $15D \leq \mu^* \leq 19D$  [moment dipolowy w stanie podstawowym  $\mu_g = 4D$  wzięto z obliczeń kwantowo-mechanicznych Lipińskiego 4]. Jest to wartość bliska momentowi dipolowemu formy II cząsteczki CDMA. Ponadto fluorescencja CBQ wykazuje inne podobieństwa do fluorescencji II: radiacyjny czas życia rzędu  $10^{-7}$  s, podobną energię przejścia, szerokość połówkową widma i brak struktury oscylacyjnej.



Rys. 2. Widma III w n-propanolu (1); a - absorpcja i b - anizotropia wzbudzenia fluorescencji w 150 K (pionowe odcinki odpowiadają rozrzutowi punktów pomiarowych), c - anizotropia wzbudzenia fosforescencji w 77 K; widma III w 2-metylotetrahydrofuranie (2); d - absorpcja w temperaturze pokojowej, e - anizotropia wzbudzenia fosforescencji w 77 K; kółka odpowiadają punktom pomiarowym

Bliski zeru (niewielki dodatni) stopień anizotropii  $\bar{r}$  fluorescencji wzbudzonej światłem o częstości  $36000 \text{ cm}^{-1}$  i również bliski zeru (niewielki ujemny)  $\bar{r}$  fosforescencji wzbudzonej w obszarze absorpcji do stanu  $^1(n, \pi^*)$  - rys. 2 wskazuje na to, że moment przejścia do tego stanu obok składowej prostopadłej do płaszczyzny cząsteczki CBQ zawiera składową, leżącą w płaszczyźnie. Ta ostatnia pochodzi prawdopodobnie od wibronowo sprzężonego stanu  $^*(\pi, \pi)$ , od którego przejście do stanu  $^1(n, \pi^*)$  „pożycza” intensywność.

Wzbudzony polarny stan CBQ, z którego zachodzi fluorescencja można na podstawie przedstawionych faktów identyfikować jako stan TICT. Duże przesunięcie Stokes'a,  $9000 \text{ cm}^{-1}$  już w rozpuszczalnikach niepolarnych świadczy o pewnej zmianie struktury w stanie wzbudzonym, prawdopodobnie kątów walencyjnych i długości wiązań.

#### LITERATURA

1. Grabowski Z.R., Rotkiewicz K., Siemiarczuk A., Cowley D.J., Baumann W.: *Nouv. J. Chimie* 3, 443, 1979
2. Kasha M.: *Discuss. Faraday Soc.* 9, 14, 1950
3. Kawski A.: *Postępy Fizyki*, 16, 579, 1965
4. Lipiński J.: nieopublikowane dane.
5. Rotkiewicz K., Krówczyński A.: VIIth Intern. Congr. Photobiology, Rome, Abstracts, P8, 1976; Rotkiewicz K., Rubaszewska W., Krówczyński A.: to be published.

K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska

#### ПОЛЯРНЫЕ ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ 6-ЦИАНОБЕНЗХИНУКЛИДИНА

#### Р е з ю м е

6-цианобензхинуклидин - это соединение с орбиталом свободной электронной пары азота аминной группы, перпендикулярной к  $\pi$ -электронным орбиталем ароматического кольца. На основании спектроскопических исследований показано, что флуоресцентное возбужденное состояние составляет сильно полярный синглет с полной сепарацией заряда.

K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska

POLAR EXCITED STATES OF 6-CYANOBENZQUINUCLIDINE

S u m m a r y

6-cyanobenzquinuclidine is a compound of a rigid structure in which the lone pair orbital of amino group nitrogen atom and  $\pi$ -electronic orbitals of aromatic ring are mutually perpendicular. On the basis of spectroscopic evidence the fluorescent state was assigned as a strongly polar singlet with a full charge separation.