

**MOLEKULASZERKEZET ÉS MIKROKÖRNYEZET
HATÁSA A GERJESZTETT MOLEKULÁK
ENERGIAVESZTÉSI FOLYAMATAIRA**

Doktori értekezés

írta:

NAGY KRISZTINA

témavezetők:

Dr. Nagypál István
a kémia tudomány doktora

és

Dr. Biczók László
a kémia tudomány doktora

Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai Tanszék
Szeged

MTA Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet
Budapest

2003.

Tartalomjegyzék

I. Bevezetés.....	3
I.1. A molekulaszerkezet és a mikrokörnyezet hatása.....	4
I.2. Fotoindukált folyamatok hidrogénhíddal összetartott rendszerekben.....	4
I.3. Elméleti áttekintés.....	6
I.3.1. Fotofizikai folyamatok.....	6
I.3.2. Sebességi együtthatók.....	8
I.3.3. Fénykibocsátással járó folyamatok.....	9
I.4. Vizsgált vegyületcsaládok.....	10
I.4.1. 3-Azafluorenok.....	10
I.4.2. Nílus vörös.....	11
I.4.3. N-piridil-naftálimidek.....	13
I.4.4. [1,2,3]triazolo[4,5d]-piridazinok.....	15
II. Célkitűzések.....	17
III. Kísérleti rész.....	18
III.1. Felhasznált anyagok.....	18
III.2. Mérési módszerek.....	20
III.2.1. UV-látható elnyelési spektrumok felvétele.....	20
III.2.2. Emissziós spektrumok felvétele.....	20
III.2.3. Fluoreszcencia intenzitás időfüggésének mérése.....	21
III.2.4. A triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőjének mérése.....	24
III.2.5. Ciklikus voltammetriás mérések.....	26
IV. Számítási módszerek.....	27

IV.1. Alapállapotú egyensúlyi állandó meghatározása elnyelési spektrumokból.....	27
IV.2. Fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényező meghatározása.....	29
IV.3. Fluoreszcencia élettartam és kioltási együttható meghatározása.....	31
IV.4. A triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőjének meghatározása.....	32
V. Mérési eredmények és kiértékelésük.....	34
V.1. 3-Azafluorenonok.....	34
V.1.1. Elnyelési és fluoreszcenciaspektrumok.....	34
V.1.2. Fotofizikai tulajdonságok.....	37
V.1.3. A gerjesztett állapot energiavesztési folyamatai.....	38
V.2. Nílus vörös.....	42
V.2.1. Elnyelési és fluoreszcenciaspektrumok.....	42
V.2.2. Fotofizikai tulajdonságok.....	44
V.2.3. A hidrogénhid-kötés hatása.....	47
V.3. N-piridil-naftálimidek.....	50
V.3.1. Elnyelési és fluoreszcenciaspektrumok.....	50
V.3.2. Fotofizikai tulajdonságok.....	53
V.3.3. Hidrogénhid-kötés hexafluoro-izopropanollal.....	54
V.3.4. Hidrogénhid-kötésű ionpár képzése trifluorecetsavval.....	58
V.3.5. Hidrogénhid-kötés fenolokkal.....	62
V.3.6. Exciplex képzés naftalinnal.....	66
V.4. [1,2,3]triazolo[4,5-d]-piridazinok.....	75
V.4.1. Fotofizikai tulajdonságok.....	75
V.4.2. A hidrogénhid-kötés hatása.....	78
V.4.3. Villanófény fotolízis vizsgálatok.....	80
V.4.4. A gerjesztett állapot energiavesztési folyamatai.....	82
VI. Összefoglalás.....	85
VII. Summary.....	90
Irodalomjegyzék.....	95

I. BEVEZETÉS

A fluoreszcenciás módszerek egyre inkább teret hódítanak az anyagtudományban, környezetvédelmi, kémiai, biológiai és orvosi kutatásokban. Sokoldalú felhasználásuk és népszerűségük nagy érzékenységüknek, jó szelektivitásuknak és egyszerűségüknek köszönhető.

A modern technológiákban növekszik az igény a legkülönbözőbb területeken alkalmazható fluoreszcenciás szenzorok iránt. A világszerte folyó intenzív kutatások eredményeit és a legfontosabb feladatokat sok áttekintő jellegű cikk és könyv foglalta össze az utóbbi években [1-7]. A molekulák közötti kölcsönhatások, a természetes vagy mesterséges makromolekulák szerkezetváltozása, a molekuláris rétegekben, nanoszerkezetekben, biomembránokban lejátszódó folyamatok is kiválóan követhetők fluoreszkáló molekulák segítségével. Az alkalmazható berendezések napjainkra már olyan mértékben fejlődtek, hogy egyetlen molekula által kibocsátott foton is detektálható [8-12]. Fluoreszcencia nemcsak fényelnyelés hatására jöhet létre, hanem elektromos áram [13,14], hang [15,16] vagy hő hatására is. Intenzív kutatások folynak annak a feltárására, hogy mi a mechanizmusa az élő szervezetekben a lumineszcencia kisugárzásnak [17,18]. E munkák segítik az új, nagyobb hatásfokkal kemilumineszkáló rendszerek felfedezését.

A fluoreszcenciás jelzőanyagok sok területen kiszorították a korábban alkalmazott izotópos nyomjelzést. Például a fluoreszcenciás immunvizsgálat érzékenysége hasonló mint a korábban elterjedt sugárzó izotópot alkalmazó módszeré, de sokkal olcsóbb, és munkavédelmi, környezetvédelmi szempontból is előnyös, hogy nem igényel radioaktív anyagot. Mivel a fluoreszcencia hullámhossz-eloszlása, élettartama, polarizációfoka erősen függ a mikrokörnyezettől, így fluoreszkáló csoport beépítésével nemcsak a jelzett molekulák mennyisége határozható meg, hanem információt nyerhetünk a jelző szubsztituens körül kialakult lokális polaritásról, viszkozitásról és hidrogénhid-kötő anyagok jelenlétéről is.

A fluoreszcenciás technikák fontosságát bizonyítja, hogy az utóbbi években különösen gyorsan növekedett a közlemények száma ezen a területen.

I.1. A molekulaszervezet és a mikrokörnyezet hatása

Ahhoz, hogy a fent említett alkalmazási területeknek leginkább megfelelő anyagokat megtaláljuk, lényeges a molekulaszervezet és a fluoreszcenciás sajátságok közötti kapcsolat feltárása. Ehhez meg kell vizsgálni, hogy az egyes vegyületcsaládokban a fluoreszcenciás sajátságok hogyan változnak különböző izomerek illetve szubsztituensek esetén. A fluoreszcenciás jelzőanyagok tervezésekor és alkalmazásakor alapvető fontosságú, hogy ismerjük a mikrokörnyezet hatását a fotofizikai sajátságokra. A gerjesztett állapotok energiájának oldószerfüggése segítheti vagy gátolhatja a sugárzás nélküli átmenetet az alapállapotba. A fotofizikai vizsgálatok egyik fő célja, hogy a kapott ismeretek birtokában előre lehessen jelezni további új vegyületek fluoreszcenciás tulajdonságát is. Lehetőség nyílna arra is, hogy egy adott alkalmazási területen szisztematikus tervezéssel ki lehessen választani az adott célra leginkább megfelelő vegyületet.

I.2. Fotoindukált folyamatok hidrogénhíddal összetartott rendszerekben

Mivel a természetes és mesterséges szupramolekuláris rendszereket [19-26] összetartó legfontosabb erő a hidrogénhid-kötés [25-30], ezért nagyon fontos a hidrogénhíddal összekapcsolt rendszerekben végbemenő fotokémiai, fotofizikai folyamatok mechanizmusának és kinetikájának felderítése. Például fehérjékhez vagy nukleinsavakhoz kötődés során alapvetően megváltozik a fluoreszkáló vagy fluoreszcenciásan jelzett molekulák mikrokörnyezete.

A hidrogénhid-kötés alapvetően befolyásolja az energiavesztési folyamatok sebességét. Az $n-\pi^*$ és $\pi-\pi^*$ gerjesztett állapotokkal rendelkező molekulákban hidrogénhid-kötés hatására megváltozhat az energiaszintek egymáshoz viszonyított helyzete, ami be-

folyásolja a szingulett és triplett gerjesztett állapotok közötti átmenet sebességi együtthatóit. Az intermolekuláris hidrogénhid-kötések kialakulása vagy azok erősségének változása hatékony rezgési csatolást okozhat az alap és gerjesztett állapotok között.

A vizsgálandó anyagokat úgy választottam meg, hogy a következőkben felsorolt reakciótípusokat külön-külön, szelektíven tudjam tanulmányozni.

1. Hidrogénhid-kötés hatása a sugárzásmentes energiavesztés sebességére

Hidrogénhid-komplex képződés hatására a szingulett gerjesztett fluorenon származékok gyors folyamatban energiát veszítenek és visszatérnek alapállapotba [31,32]. A naftálimidek teljesen eltérő viselkedést mutatnak [33]. Fontos kérdés, hogy mi ennek az oka, és hogy a jelenséget milyen tényezők befolyásolják.

2. Protonátadás hidrogénhíddal összekötött rendszerekben

A fény hatására lejátszódó protonátadás a világszerte folyó fotokémiai vizsgálatok egyik legfőbb iránya, mivel az optoelektronikai ipar rendkívül ígéretesnek tartja ezt a területet többek között azért, mert hidrogénhíddal kötött szupramolekulákban a fotoiniciált protonátadás-sorozat rendkívül gyors töltésszeparációt eredményezhet.

3. Csatolt elektron-proton mozgás gerjesztett hidrogénhid-komplexekben

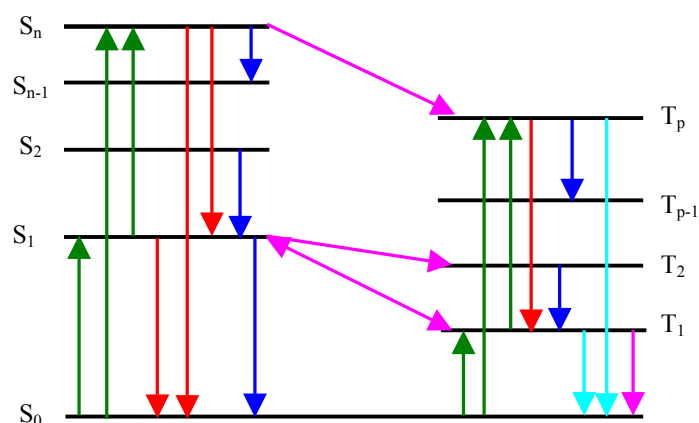
A csatolt elektron-proton mozgás alapvető fontosságú biológiai rendszerekben és napenergia hasznosítási folyamatokban. A szupramolekulákban, proteinekben, enzimekben végbemenő töltésszeparálódást gyakran segíti a protonátadás. Az irodalomban csak az utóbbi években kezdett előtérbe kerülni annak a vizsgálata, hogy a hidrogénhid miként befolyásolja az elektronátadás sebességét és hatásfokát [34-37]. Cukier legújabb

közleményeiben megkísérli a csatolt elektron-proton mozgással járó folyamatok elméleti leírását [38,39].

I.3. Elméleti áttekintés

I.3.1. Fotofizikai folyamatok

Fényelnyelés hatására megváltoznak a molekulák energiája, elektroneloszlása, sav-bázis, illetve redoxi tulajdonságai. A fényelnyelést követő folyamatokat az 1. ábra mutatja.



1. ábra

A fotofizikai folyamatok Jablonski diagramja. S_i szingulett állapotok, T_i triplett állapotok.
 Abszorpció, fluoreszcencia, foszforeszcencia, belső konverzió, spinváltó átmenet.

Az alapállapotot S_0 , a szingulett gerjesztett állapotokat $S_1, S_2, \dots, S_n$, a triplett gerjesztett állapotokat $T_1, T_2, \dots, T_p$ jelöli.

Az egyes **fotofizikai folyamatok**:

1. Abszorpció: a molekula foton elnyelésével gerjesztett állapotba kerül. A megengedett átmenetek: $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_n$.

2. Lumineszcencia: a molekula foton kibocsátással alacsonyabb energiaszintre kerül.

a.) *Fluoreszcencia*: azonos multiplicitású állapotok közötti átmenet, a fotonkibocsátás a gerjesztést közvetlenül követi ($\sim 10^{-12}$ - 10^{-7} s). (A továbbiakban a rövidítése „F”).

Legáltalánosabb formája: $S_1 \rightarrow S_0$ (10^{-3} - 10^2 ns), ritkább esetekben: $S_n \rightarrow S_0$, $T_p \rightarrow T_1$.

b.) *Foszforeszcencia*: különböző multiplicitású állapotok közötti átmenet, a fotonkibocsátás általában 10^{-6} - 10 s alatt történik.

Legáltalánosabb formája: $T_1 \rightarrow S_0$, ritkább esetekben: $T_p \rightarrow S_0$.

3. Sugárzás nélküli átmenet: a gerjesztett molekula foton kibocsátás nélkül kerül kisebb energiájú elektronállapotba.

a.) *Belső konverzió*: azonos multiplicitású gerjesztett állapotok közötti átmenet. (Az általánosan használt „internal conversion” rövidítését, az „IC”-t használom).

1. $S_2 \rightarrow S_1$, $S_n \rightarrow S_{n-1}$: következménye az elhanyagolható $S_n \rightarrow S_0$ fluoreszcencia.
2. $T_2 \rightarrow T_1$, $T_p \rightarrow T_{p-1}$: következménye az elhanyagolható $T_p \rightarrow S_0$ foszforeszcencia.
3. $S_1 \rightarrow S_0$: fluoreszcenciával versengő folyamat.

b.) *Spinváltó átmenet*: különböző multiplicitású gerjesztett elektronállapotok közötti sugárzás nélküli átmenet. (Az általánosan használt „intersystem crossing” rövidítését, az „ISC”-t használom)

1. $S_1 \rightarrow T_1$, $S_1 \rightarrow T_p$: fluoreszcenciával versengő folyamat, ritkább esetekben: $S_n \rightarrow T_p$.

2. $T_1 \rightarrow S_0$: foszforeszcenciával versengő folyamat.
3. $T_1 \rightarrow S_1$: termikus aktiváció esetén következik be, következménye a késleltetett fluoreszcencia.

I.3.2. Sebességi együtthatók

Egységnyi koncentrációjú oldatban egy folyamat sebességét a sebességi együttható adja meg:

$$-\frac{d[X^*]}{dt} = k_x[X^*], \quad (1)$$

ahol $[X^*]$ a gerjesztett molekula koncentrációja,
 k_x az adott folyamat(ok) sebességi együtthatója.

A fluoreszcencia kibocsátás sebességi együtthatója (k_F) Stricker és Berg javaslata szerint [40]:

$$k_F = 2.88 \cdot 10^{-9} n^2 \langle \bar{\nu}_F^{-3} \rangle_{Av}^{-1} \int \epsilon d\bar{\nu} / \bar{\nu}, \quad (2)$$

ahol $\langle \bar{\nu}_F^{-3} \rangle_{Av}^{-1}$ a fluoreszcencia átlagos frekvenciája,
 $\int \epsilon d\bar{\nu} / \bar{\nu}$ az abszorpciós sáv alatti terület,
 n a közeg törésmutatója.

A fluoreszcenciával versenyző unimolekulás folyamatok a belső konverzió, a spin-váltó átmenet és a különböző fotokémiai átalakulások. Az 1. ábra alapján kifejezhető Φ_F , a fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezője:

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{ISC} + k_{IC} + k_D}, \quad (3)$$

ahol k_F a fluoreszcencia sebességi együtthatója,
 k_{ISC} a spinváltó átmenet sebességi együtthatója,
 k_{IC} a belső konverzió sebességi együtthatója,
 k_D a fotokémiai folyamatok sebességi együtthatója.

A fluoreszcencia élettartam definíciója a következő:

$$\tau_F = \frac{1}{k_F + k_{ISC} + k_{IC} + k_D}. \quad (4)$$

Bármely folyamat kvantumhasznosítási tényezője az illető folyamat sebességi együtthatójának és a $k_F + k_{ISC} + k_{IC} + k_D$ összeg arányaként adható meg. Ebből következően az energiavesztési folyamatok sebességi együtthatói így adhatók meg:

$$k_F = \frac{\Phi_F}{\tau_F}, \quad k_{ISC} = \frac{\Phi_{ISC}}{\tau_F} \quad \text{és} \quad k_{IC} = \frac{1 - \Phi_F - \Phi_{ISC}}{\tau_F}. \quad (5a, b, c)$$

I.3.3. Fénykibocsátással járó folyamatok

A fénykibocsátást eredményező folyamatok a gerjesztés módjától függően csoportosíthatók: ha a gerjesztést elektromágneses sugárzás okozza, fotolumineszcenciának, ha kémiai reakció energiája kelti, kemolumineszcenciának, ha pedig élő szervezetből történik, akkor biolumineszcenciának nevezzük.

Az oldatokban általánosan megfigyelt folyamat a *Stokes fluoreszcencia*. Ekkor a kibocsátott foton energiája kisebb, mint az elnyelt fotoné. *Anti-Stokes fluoreszcencia* is létrejöhet, ha egy gerjesztett állapotban levő molekulával termikus energiát közlünk. Ekkor az elnyelt foton hullámhosszánál rövidebb hullámhosszú a kibocsátott foton. Ha az elnyelt és a kibocsátott foton energiája megegyezik, azt rezonancia fluoreszcenciának nevezzük.

Egy elektron úgy is szert tehet több energiára, hogy közben nem kerül át magasabb energiaszintre. Ezt az energiát 10^{-15} másodpercen belül foton formájában ki is bocsátja. Ekkor a kibocsátott fény hullámhossza megegyezik a gerjesztő fény hullámhosszával. Ez a *Rayleigh-szórás*. Intenzitása a hullámhossz negyedik hatványának függvényében változik, így a zavaró hatás megfelelő gerjesztő hullámhossz kiválasztásával minimalizálható.

A *Raman-szórás* a fluoreszcencia spektrumban a Rayleigh-csúcsnál kisebb, illetve ritkább esetben nagyobb energiánál jelenik meg. Ennek oka az, hogy a molekula rezgési energiát nyer vagy veszít. Intenzitása sokkal kisebb, mint a Rayleigh-csúcsé.

I.4. Vizsgált vegyületcsaládok

Vizsgálataimat négy, a fentiekben leírt alkalmazási területeken használt vegyülettípusra terjesztettem ki.

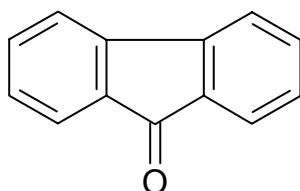
I.4.1. 3-Azafluorenonok

A fluorenon származékok fluoreszcenciás tulajdonságai az utóbbi időben felkeltették a figyelmet, mivel kiváló modellként szolgálnak annak tanulmányozásához, hogy a sugárzásmentes energiavesztés sebességére miként hat a molekulaszervezet [32,41-44], a hőmérséklet [45,46] és a mikrokörnyezet [47-51] (a fluorenon szerkezetét lásd 2. ábra (F)).

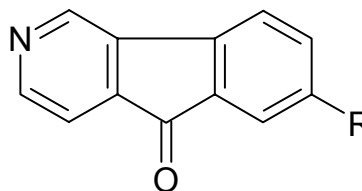
Szisztematikus vizsgálatok rámutattak a különböző relaxációs folyamatok közötti versengést befolyásoló tényezőkre és feltárták a hidrogénhid-kötés által okozott kioltás mechanizmusát [31,32,52-54].

A fluorenon származékok biokémiai, farmakológiai alkalmazása az utóbbi egy-két évben különösen előtérbe került [55-59]. A fiziológiásan aktív vegyületek szintéziséhez

kiindulási anyagként szolgálnak. Hidantoin és szukcimid származékaik aldóz reduktáz inhibitor hatást mutatnak [60,61].



F



3-AF

2. ábra

A fluorenon váz (F) és a 3-azafluorenon származékok (3-AF) szerkezeti képlete; R = H, F, CH₃.

A bioaktív, természetes alkaloidok egy alapvető csoportja, mint például az onychin származékok is azafluorenon vázzal rendelkeznek [62-64]. Az 1,8-diazafluorenon kiváló reagensnek bizonyult alfa-aminosavak fluoreszcenciás módszerekkel történő kimutatására [65]. Ez az eljárás sokkal érzékenyebb, mint a hagyományos ninhidrint alkalmazó analízis, és jól automatizálható. Annak ellenére, hogy a gerjesztett állapotú fluorenonok iránt nagy az érdeklődés, a nitrogén-tartalmú heterociklusos homológok fluoreszcenciás viselkedését és az energiavesztési folyamatait eddig még nem tanulmányozták.

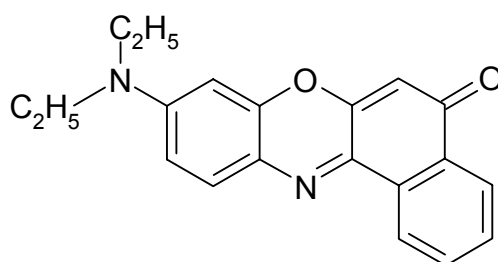
A 3-azafluorenon származékok példáján mutatom be, miként befolyásolja a heterociklusos nitrogén és a különböző szubsztituensek jelenléte a fluoreszcenciás viselkedést és a szingulett gerjesztett állapot energiavesztési folyamatainak kinetikáját különböző polaritású oldószerekben. A vizsgált vegyületeket a 2. (3-AF) ábra mutatja.

I.4.2. Nílus vörös

A benzo[a]fenoxazin-5-on vegyületcsalád fluoreszcenciás sajátosságait széles körben hasznosítják. Egyes benzo[a]fenoxazin-5-on származékok erős fluoreszcenciát bocsátanak ki a 600 nm-nél hosszabb hullámhossz-tartományban, ahol más, pl. biológiai rend-

szerekben jelenlévő anyagok zavaró hatása nem érvényesül [66]. Nagy stabilitásuk lehetővé teszi, hogy a modern biológiai, biokémiai módszerekhez is megfelelő jelzőanyagok legyenek.

A nílus vörös benzofenoxazinon típusú hidrofób, erősen fluoreszkáló (szolvatokróm) festék (3. ábra).



3. ábra
A nílus vörös szerkezeti képlete.

Széles körben alkalmazzák biológiai és mikroheterogén rendszerek szerkezetének, dinamikájának és környezetének tanulmányozásához. Zeolit polaritás [67,68], lipid ketőseetek [69] ionos folyadékok [70], Langmuir-Blodgett filmek [71] és folyadékkristályok [72] tanulmányozása során azt a sajátosságát alkalmazzák, hogy elnyelési és fluoreszcencia spektruma nagyon érzékeny a mikrokörnyezetre. A nílus vörös kedvező elnyelési és fluoreszcencia spektroszkópiás sajátosságai folytán nagyon kis koncentrációban is hatékony jelzőanyag, és mivel ilyen körülmények között nem toxikus, ezért *in vivo* kísérletekben is kiválóan használható például sejten belüli morfológiai változások követésére [73] vagy májkárosodást előidéző vegyületek kiszűréséhez [74].

Meglepő, hogy a gerjesztett állapot jellegére és még a legegyszerűbb fluoreszcenciás jellemzőre, a fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezőre ismert adatok is nagyon ellentmondásosak [72,75,76]. Nem ismert az sem, hogy a mikrokörnyezettel milyen kölcsönhatás befolyásolja e jelzőanyag fluoreszcenciás sajátosságait. További kérdés az is,

hogy a hidrogénhíd-kötés jelentős hatással van-e a fluoreszcenciás sajátságokra és hogy a viszkozitásnak milyen szerepe van az energiavesztési folyamatokban.

I.4.3. N-piridil-naftálimidek

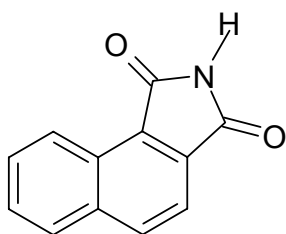
Az elmúlt néhány évben rohamosan nőtt a naftálimidek gyakorlati alkalmazásával, farmakológiai hatékonyságával foglalkozó közlemények száma.

A naftálimid származékok az optoelektronikai iparban is felhasználhatók lehetnek folyadékkristályos kijelzők [77], szerves fényemittáló diódák [78], optikai szenzorok [79], Langmuir-Blodgett filmek [80] gyártásához.

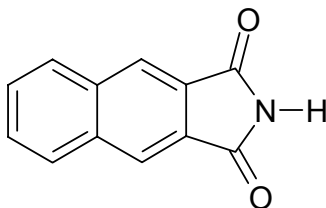
Még a teljességre nem törekvő irodalmi áttekintés során is több mint 50 cikk illetve szabadalom van a naftálimidek rák- és vírusellenes hatásáról. Néhány naftálimidszármazék klinikai kipróbálásig is eljutott, másokat hipoxiás tumorsejtek szelektív kimutatására használják [81-85]. Az imidgyűrű nagyon hasonló a DNS és RNS nukleotid bázisainak és a dehidrogénező enzimek egyik fontos alkotórészének, a flavinoknak a szerkezetéhez, így a naftálimidek tanulmányozásával kapott eredmények segítik a biológiai folyamatok megértését is.

Az 1,8-naftálimid két hidrogénhíd-akceptor és egy hidrogénhíd-donor hellyel rendelkezik. A 2,3- illetve az 1,2-naftálimid molekulában az imidcsoport ötös gyűrűt alkot, a kötésszögek mások, mint az 1,8-származékban. (lásd 4. ábra.)

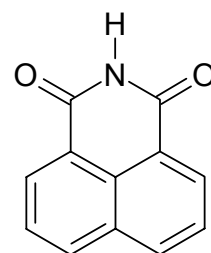
A különböző naftálimid izomerek fluoreszcenciás viselkedése meglepően nagy mértékben eltér egymástól [33,86,87]. A hidroxinaftálimidek fluoreszcenciás tulajdonságait jelentősen módosítja a hidrogénhíd-komplex képződés. A gerjesztett állapotú komplex élettartamát és energiavesztési folyamatait a hidrogénhíd-akceptor komponens aromaticitása és protonaffinitása határozza meg [88].



1,2-NI



2,3-NI

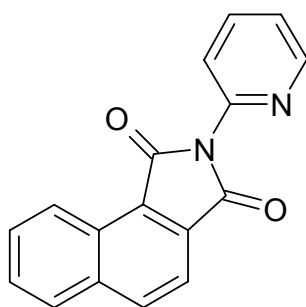


1,8-NI

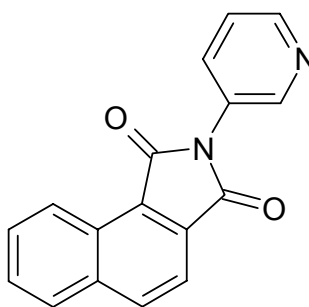
4. ábra

Az 1,2-, 2,3- és 1,8-naftálimid szerkezeti képlete.

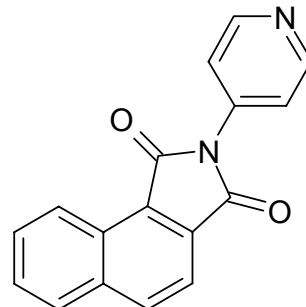
Munkám során újonnan előállított naftálimidszármazékok fotofizikai sajátságait tártam fel. A vizsgált vegyületeket az 5. ábra mutatja.



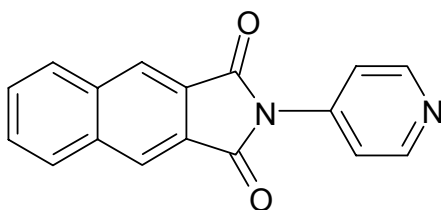
1,2-NIPY(2)



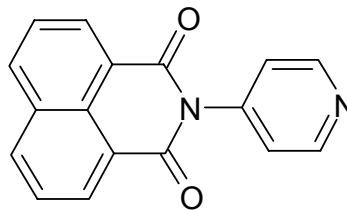
1,2-NIPY(3)



1,2-NIPY(4)



2,3-NIPY(4)



1,8-NIPY(4)

5. ábra

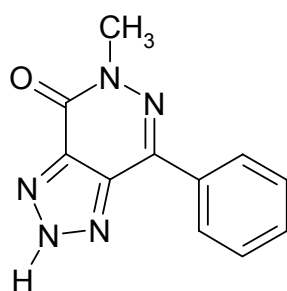
Az N-(2-piridil)-, az N-(3-piridil)- és az N-(4-piridil) 1,2-naftálimid (1,2-NIPY(2), 1,2-NIPY(3), 1,2-NIPY(4)), az N-(4-piridil) 2,3-naftálimid (2,3-NIPY(4)) és az N-(4-piridil) 1,8-naftálimid (1,8-NIPY(4)) szerkezeti képlete.

I.4.4. [1,2,3]triazolo[4,5-d]piridazinok

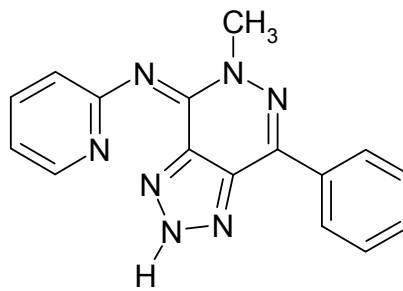
Napjainkban egyre szélesebb körben alkalmazzák a piridazin és a triazolo származékokat. A 3(2H)-piridazinok szubsztituált származékai közül sok felhasználható a gyógyászatban [89]. Pirazolo[4,5-d]piridazin-4-on származékokat használnak nukleotid bázis analógok szintézisére [90]. Az 1-aril-1H-1,2,3-triazolok alkalmazhatók indol származékok fotokémiai előállítására [91]. E két vegyülettípus szintézisével előállíthatók a triazolo-piridazinok, amelyek gyakorlati hasznosítása is egyre jobban teret hódít. A szintézis többféle módon is megvalósítható [92-98]. A legújabb eljárás a vegyértékkötés izomerizáció, amellyel a 6. ábrán látható vegyületeket is előállították [99]. Ezek a származékok újfajta robbanóanyagok gyártásnál kiindulási anyagként szolgálhatnak [100], illetve a biológiai kutatásokban is alkalmazhatók adenin receptorként [101-103]. Bár a vegyületcsalád előállítása és alkalmazása a 80-as évekre nyúlik vissza [94,104-106], a gerjesztett állapotát eddig még nem tanulmányozták.

Ebből a vegyületcsaládból a 6. ábrán bemutatott három [1,2,3]triazolo[4,5-d]piridazin származék fotostabilitását, fotofizikai tulajdonságait és energiavesztési folyamatait vizsgáltam.

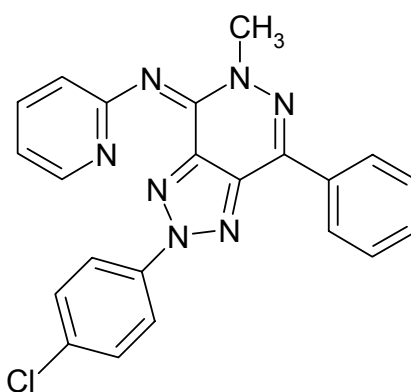
Különös figyelmet fordítottam a hidrogénhíd-kötés és a mikrokörnyezet hatásának tanulmányozására is.



TP1



TP2



TP3

6. ábra

Az 5-metil-7-fenil-2,5-dihidro-[1,2,3]-triazolo-[4,5-d]piridazin vegyületek szerkezeti képlete; 5-metil-7-fenil-2,5-dihidro-[1,2,3]-triazolo-[4,5-d]piridazin-4-on (TP1), (5-metil-7-fenil-2,5-dihidro-[1,2,3]-triazolo-[4,5-d]piridazin-4-ilidin)-piridin-2-il-amin (TP2), (2-(4-kloro-fenil)5-metil-7-fenil-2,5-dihidro-[1,2,3]-triazolo-[4,5-d]piridazin-4-ilidin)-piridin-2-il-amin (TP3).

II. CÉLKITŰZÉSEK

Munkám fő célja, hogy feltárjam az ismertetett vegyületek szerkezetének és a mikrokörnyezetnek a hatását a fluoreszcenciás viselkedésükre, valamint az általuk kialakított hidrogénhíd-komplexek hatását az energiavesztési folyamatokra. Ezekkel az eredményekkel szeretném tovább szélesíteni a vegyületcsaládokról szerzett ismereteket, amelyek elősegítik az általános törvényszerűségek feltárását, és a fotokémiai reakciók két legfontosabb típusát, az energiavesztéssel járó és az elektronátadási folyamatokat befolyásoló tényezők további megismerését, valamint értelmezhetővé és előre láthatóvá teszik a hidrogénhíd-kötés hatását különféle molekulaszervezetű rendszerek esetén.

III. KÍSÉRLETI RÉSZ

III.1. Felhasznált anyagok

1. A 3-azafluorenont, a 7-fluoro-3-azafluorenont és a 7-metil-3-azafluorenont Dr. Evan P. Kyba (Alcon Laboratories Inc., Forth Worth, TX, USA) állította elő [107].
2. A nílus vörös Aldrich gyártmányú volt.
3. Az 1,2-naftálimid korábbi munkák során készült [36]. Az N-piridil naftálimideket a megfelelő aminopiridin és naftalindikarbonsav-anhidrid izomer kondenzációjával készítettem dimetilformamidban 6 órán át reagáltatva 153 °C-on. A terméket dimetilformamidból átkristályosítottam és szilikagél oszlopon kromatografáltam CHCl₃-t alkalmazva eluálószerként. Az aminopiridinek Aldrich gyártmányúak voltak.

Az N-piridil naftálimidek szerkezetét NMR és infravörös mérésekkel igazolták az MTA KKKI-ben. A vegyületek adatai:

1,2-NIPY(2):

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 30°C): δ 7.38 (ddd, 8 Hz, 5 Hz, 1 Hz, 1H), 7.52 (ddd, 7.5 Hz, 1 Hz, 1 Hz, 1H), 7.70 (ddd, 8 Hz, 7.5 Hz, 1.5 Hz, 1H), 7.78 (ddd, 8Hz, 8Hz, 1.5 Hz, 1 H), 7.91 (ddd, 8Hz, 7.5 Hz, 2 Hz, 1 H), 7.98 (d, 8.5 Hz, 1 H), 8.01 (ddd, 7.5 Hz, 1.5 Hz, 1 Hz, 1 H), 8.25 (d, 8.5 Hz, 1 H), 8.72 (ddd, 5 HZ, 2 Hz, 1 Hz, 1 H), 9.02 (ddd, 8 Hz, 1.5 Hz, 1 Hz, 1 H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 30°C): 119.0, 122.2, 123.4, 125.4, 127.3, 128.5, 129.0, 129.3, 130.0, 131.3, 135.9, 137.1, 138.4, 146.5, 149.8, 167.4, 168.0.

IR (KBr): 1770, 1725, 1705, 1580, 1470, 1428, 1360, 1177, 1100, 1065, 830, 780, 760, 620, 603, 493 ± 2 cm⁻¹.

1,2-NIPY(3):

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 30°C): δ 7.48 (dd, 8.2 Hz, 4.5 Hz, 1H), 7.72 (ddd, 8.0 Hz, 7.0 Hz, 1.5 Hz, 1 H), 7.79 (ddd, 8.5 Hz, 7.0 Hz, 1.5 Hz, 1 H), 7.90 (ddd, 8.2 Hz, 2.2 Hz, 1.5 Hz, 1 H), 7.98 (d, 8.7 Hz, 1 H), 8.02 (ddd, 8.0 Hz, 1.8 Hz, 1 Hz, 1 H), 8.26 (d, 8.7 Hz, 1 H), 8.65 (dd, 4.5 Hz, 1.5 Hz, 1 H), 8.86 (d, 2.2 Hz, 1 H), 9.0 (ddd, 8.5 Hz, 1.5 Hz, 1 Hz, 1 H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 30°C): 118.9, 123.8, 125.3, 127.1, 128.4, 129.1, 129.4, 130.1, 131.2, 133.7, 136.0, 137.1, 144.3, 147.6, 148.8, 167.2, 167.5.

IR (KBr): 1720, 1705, 1570, 1480, 1422, 1375, 1080, 825, 758, $690 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

1,2-NIPY(4):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 30°C): δ 7.68 (m, 2 H), 7.73 (ddd, 8 Hz, 7 Hz, 1 Hz, 1 H), 7.80 (ddd, 8 Hz, 7 Hz, 0.8 Hz, 1 H), 7.97 (d, 8.2 Hz, 1 H), 8.02 (dd, 8 Hz, 1 Hz, 1 H), 8.28 (d, 8.2 Hz, 1 H), 8.77 (m, 2 H), 9.02 (dd, 8 Hz, 0.8 Hz, 1 H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 30°C): δ 118.7, 119.2 (2 C), 125.1, 126.7, 128.2, 128.9, 129.3, 130.1, 130.8, 136.0, 137.0, 139.8, 150.8 (2 C), 166.9, 167.5.

IR (KBr): 1774, 1719, 1687, 1590, 1569, 1504, 1416, 1384, 1182, 1099, 1082, 837, 813, 772, 764, 624, 528, $499 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

2,3-NIPY(4):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 30°C): δ 7.68 (m, 2 H), 7.77 (m, 2 H), 8.12 (m, 2 H), 8.51 (s, 1 H), 8.78 (m, 2 H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 30°C): δ 118.6 (2 C), 123.2 (2 C), 124.3 (2 C), 126.5, 128.3 (2 C), 129.1 (2 C), 134.3 (2 C), 149.2 (2 C), 159.9 (2 C).

IR (KBr): 1700, 1680, 1580, 1388, 1116, 1108, 894, 790, 750, 608, 535, $470 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

1,8-NIPY(4):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 30°C): δ 7.32 (m, 2 H), 7.82 (dd, 8.5 Hz, 8.2 Hz, 2 H), 8.30 (d, 8.5 Hz, 2 H), 8.66 (d, 8.2 Hz, 2 H), 8.83 (m, 2 H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 30°C): δ 122.4 (2 C), 124.1 (2 C), 127.1 (2 C), 128.6, 131.8, 131.9 (2 C), 134.7 (2 C), 143.4, 151.1 (2 C), 163.6 (2 C).

IR (KBr): 1700, 1676, 1662, 1580, 1340, 1232, 1172, 846, 805, 780, 682, 636, 515, $500 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

4. Az 5-metil-7-fenil-2,5-dihidro-[1,2,3]triazolo[4,5-d]piridazin-4-ont (1), az (5-metil-7-fenil-2,5-dihidro-[1,2,3]triazolo[4,5-d]piridazin-4-ilidén)-piridin-2-il-amint (2) és a (2-(4-kloro-fenil)-5-metil-7-fenil-2,5-dihidro-[1,2,3]triazolo[4,5-d]piridazin-4-ildén)-piridin-2-il-amint (3) az MTA KKKI Szerves kémia osztályától kaptuk [99].

5. Az adalékként használt 1,1,1,3,3,3-hexafluoroizopropanol, trifluorecetsav, naftalin, fenol, 4-nitrofenol, 3-ciano-fenol, 4-metoxi-fenol Aldrich gyártmányú volt. A fenolo-kat felhasználás előtt átkristályosítottam.

A perilén, a szilikagél, a fluorenon, a krezil-ibolya, a Rodamin 101, a kinin-szulfát és a ferrocén Aldrich, a tetrabutyl-ammonium-hexafluoro-foszfát Fluka, a kénsav Reanal gyártmányú volt.

A HPLC minőségű oldószerek Aldrich és Merck gyártmányúak voltak.

III.2. Mérési módszerek

III.2.1. UV-látható elnyelési spektrumok felvétele

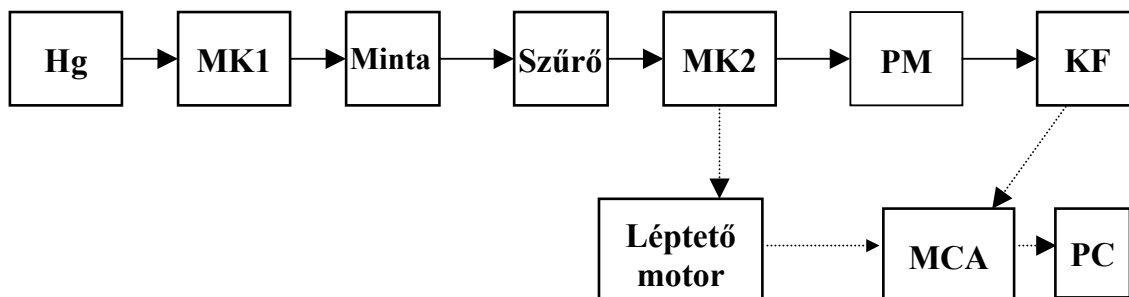
Az UV-látható elnyelési spektrumokat a *hp8452* szoftver által vezérelt Hewlett-Packard 8452 diódasoros spektrofotométerrel vettem fel. A mérésekhez 1x1x4 cm-es kvarc küvettát használtam. A spektrumok felbontása 2 nm volt.

III.2.2. Emissziós spektrumok felvétele

A fluoreszcenciaspektrumokat egy fotonszámlálós detektálást alkalmazó, házi építésű, nagyérzékenységű spektrofluoriméterrel vettem fel. A berendezés vázlata a 7. ábrán látható.

A gerjesztő fényt egy 200W-os nagynyomású higanygőzlámpa (Hg) szolgáltatja. A kívánt hullámhosszt az MK1 jelű nagyintenzitású monokromátor választja ki. A minta lumineszcenciáját a gerjesztő fény irányára merőlegesen elhelyezkedő MK2 jelű Applied Photophysics M300 nagyintenzitású monokromátorhoz csatolt RCA928-as fotoelektronsokszorozó (PM) érzékeli. A fotoelektronsokszorozó jele a Princeton Applied Research 1140 A/B típusú kvantumfotométeren (KF) keresztül kerül a KFKI ICA 70 sokcsatornás analizátorba (MCA). Az analizátor a hullámhosszat 0.5 nm lépésekben változtatja, és minden monokromátor állásnál azonos ideig számlálja az érzékelt fluoreszcenciafotonokat. A kedvezőbb jel/zaj viszont érdekében a léptetőmotor sebességét 3×10^6 μ s-nak vá-

lasztottam. A fluoreszcenciaspektrumot korrigálni kell, ugyanis a fotoelektronsokszorozó és a monokromátorok érzékenysége is hullámhossz-függő.



7. ábra

A spektrofluoriméter működésének sematikus rajza. HG: higanygőzlámpa, MK:monokromátor, PM: fotoelektron sokszorozó, KF: kvantumfotométer, MCA: sokcsatornás analízátor, PC: számítógép, —> optikai jel,> elektronikus jel.

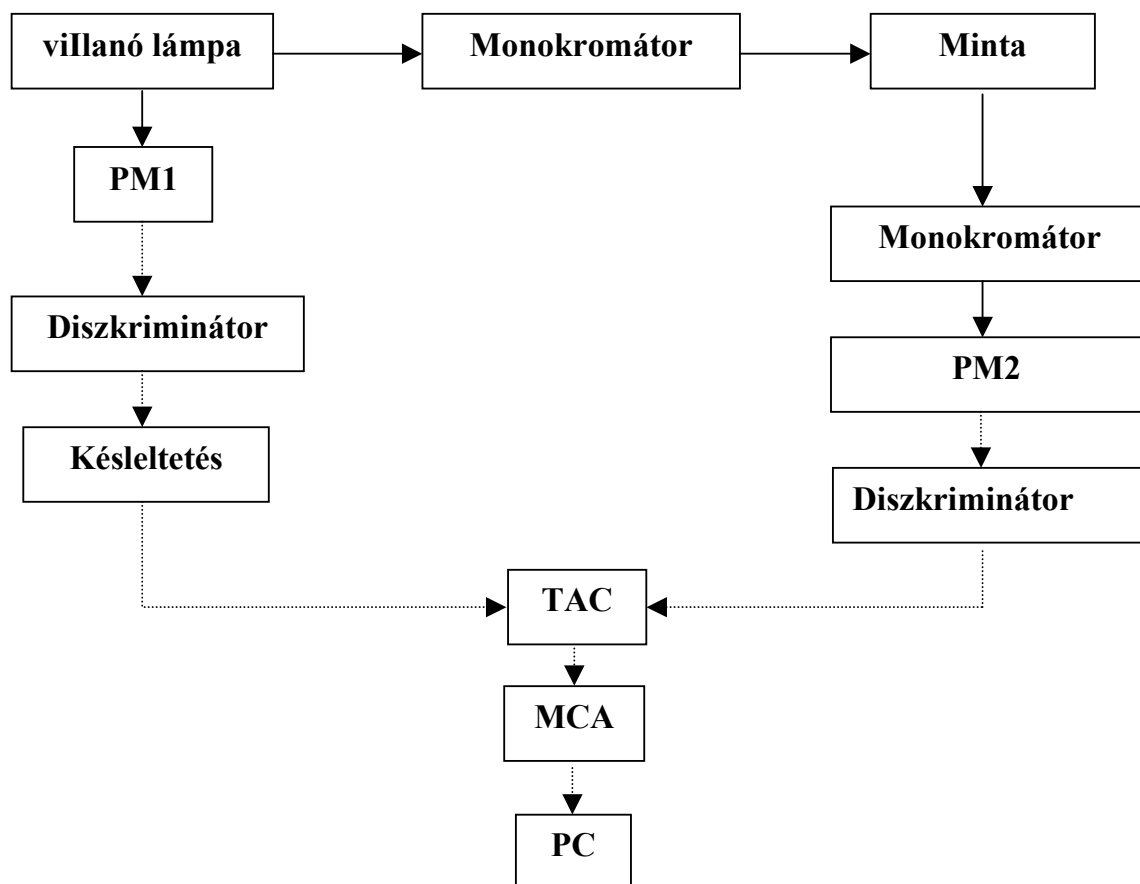
A korrekciós függvényt egy kalibrált hőmérsékletű (2650 K hőmérsékletű feketetest sugárzásának megfelelő) halogén lámpa mért spektruma alapján határoztuk meg. A spektrumok korrigálását, és a korrigált spektrumok kiértékelését az analízátorhoz kapcsolt számítógéppel végeztem. A berendezéssel 5×10^{-4} fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezőjű anyagok spektruma még jól mérhető.

III.2.3. A fluoreszcencia intenzitás időfüggésének mérése

A szingulett molekulák élettartama általában a 10 ps-100 ns időtartományba esik. Az ilyen nagyságrendű élettartamok mérésére használt egyik eljárás az időkorrelált első fotonszámlálás módszere. Elve, hogy a gerjesztést követő fotonkibocsátás valószínűségeloszlása megegyezik a gerjesztés következtében kibocsátott összes foton intenzitás-idő eloszlásával. Nagyszámú mintavételezéssel előáll a valószínűségeloszlás, azaz a fluoreszcencia lecsengés.

A mérésekhez két rendszert használtam:

1. A 400 nm-nél kisebb hullámhosszú fényt elnyelő mintákat egy Applied Photophysics SP-2 berendezéssel mértem (8. ábra).



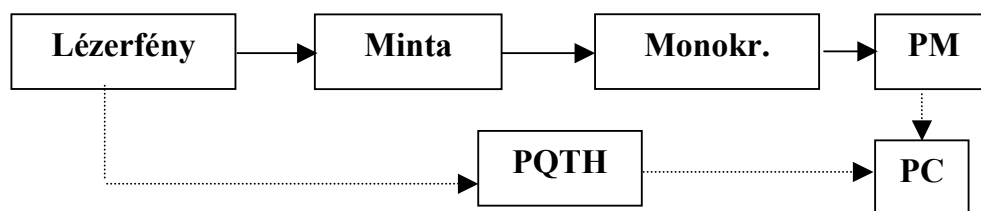
8. ábra

400 nm alatt elnyelő minták fluoreszcencia élettartam mérésére használt berendezés sematikus rajza. TAC: idő-amplitúdó konverter, MCA: sokcsatornás analízátor, PC: számítógép,
→ optikai jel, elektronikus jel.

A fényforrás egy 40 kPa nyomású hidrogénnel töltött villanólámpa, amely 23 kHz frekvenciával villog. A kibocsátott fényimpulzus félértékszélessége 2–3 ns. A szelektív gerjesztésről a mintatartó előtt elhelyezett nagyintenzitású monokromátor gondoskodik. A fluoreszcenciát vágósűrővel különítettem el a gerjesztő fénytől. A lámpa villanását

egy RCA 1P28 típusú fotoelektron-sokszorozó (PM1), a minta fluoreszcenciáját a gerjesztő fény beesési irányára merőlegesen elhelyezett Mullard XP 2020Q fotoelektron-sokszorozó (PM2) érzékeli. A lámpavillanás által keltett elektromos impulzus diszkriminátoron keresztül jut az idő–amplitúdó konverterbe (TAC), és ott elindítja egy kondenzátor feltöltését. Eközben a minta fluoreszkálni kezd. A monokromátor réseit úgy kell beállítani, hogy 50 villanásonként csak egyetlen fotont érzékeljünk. A detektált foton által keltett jel megállítja a kondenzátor feltöltődését a TAC-ban. A TAC a kondenzátoron levő feszültséggel arányos jelet küld a KFKI ICA 70 sokcsatornás analízatornak (MCA), ami a megfelelő csatornában eggyel növeli a beütésszámot.

2. A 400 nm-nél nagyobb hullámhosszú fényt elnyelő minták méréséhez Picoquant dióda lézer 400 nm illetve 632 nm hullámhosszú fénye szolgált gerjesztő fényforrásként. A kibocsátott fényvillanás félértékszélessége 60 ps volt. A minta fluoreszcenciáját a gerjesztő fény beesési irányára merőlegesen elhelyezett Oriel 0.25 m-es monokromátorhoz csatlakoztatott Hamamatsu H5783 fotoelektron-sokszorozó érzékelt. A jelfeldolgozást a Picoquant Timeharp 100 elektronika végezte. A berendezés vázlata a 9. ábrán látható.



9. ábra
 400 nm felett elnyelő minták fluoreszcencia élettartam mérésére használt berendezés sematikus rajza. PQTH: Pico Quant Timeharp elektronika, PC: számítógép, —> optikai jel,> elektronikus jel.

A méréseket 36 ps-os csatornaszélesség mellett végeztem.

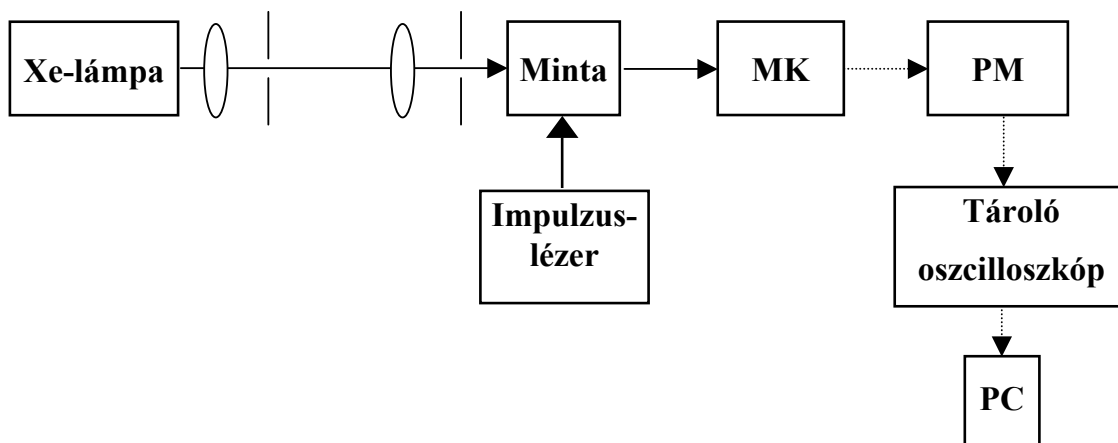
Nagyszámú villanás után az analizátor memóriájában a fluoreszcenciaintenzitás időfüggése ($I(t)$) jelenik meg. Mivel a villanás félértékszélessége és az élettartamok közel azonos nagyságrendbe esnek, ezért az észlelt időfüggést a készülék időfelbontására jellemző ($H(t)$) függvény és a valódi lecsengés ($G(t)$) konvolúciójaként kapjuk meg:

$$I(t) = \int_0^t G(t - t') H(t') dt' \quad (6)$$

A $H(t)$ függvényt úgy határoztam meg, hogy fényszóró anyagot tettem a minta helyére. $I(t)$ és $H(t)$ ismeretében iteratív dekonvolúciós módszerrel a valódi fluoreszcencia lecsengést leíró függvény ($G(t)$) számítható.

III.2.4. A triplettképződés¹ kvantumhasznosítási tényezőjének mérése

A fényelnyelés következtében a molekulák szingulett gerjesztett állapotba kerülnek. Ez az állapot néhány ns alatt tripletté alakul, vagy a molekula visszatér alapállapotba. A triplett állapot keletkezésekor megváltozik a vizsgált anyag fényelnyelése. A triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőjének (Φ_{ISC}) meghatározását az energiaátadást követő triplett–triplett elnyelés mérésén alapuló módszerrel végeztem. Mérhető triplettképződés csak nagy intenzitású gerjesztő fény alkalmazásával érhető el. Ugyanakkor ahhoz, hogy a triplett molekulák koncentrációjának időfüggését megismerjük, érdemes minél rövidebb fényimpulzust használni. Ezeknek a követelményeknek jól megfelel a rövid lézer-villanással történő gerjesztés. A mérésekhez Lambda Physik EMG 101 típusú XeCl töltetű lézert használtam. A mérési elrendezés vázlata a 10. ábrán látható.



10. ábra
 Tranziens abszorpciós villanófény fotolízis berendezés. MK: monokromátor, PM: Fotoelektron-sokszorozó, PC: számítógép, —> optikai jel,> elektronikus jel.

A lézer villanásideje kb. 15 ns, energiája ≈ 50 mJ, a kibocsátott fény hullámhossza 308 nm. A gerjesztő lézervillanás beesési irányára merőlegesen halad át a mintán az analízáló fény. Ez egy 250W-os xenonlámpából ered, amelynek fénye áthalad a megfelelő hullámhosszra beállított Oriel 0.25 m-es monokromátoron és egy RCA 1P28 fotoelektron-sokszorozóra esik. Ez utóbbi érzékeli a minta fényelnyelésének változását. A fotoelektron-sokszorozó jele egy Hitachi digitális tároló oszcilloszkópon keresztül jut a számítógépbe. A kísérleteket oxigénmentesített közegben kell végezni, mivel az oxigén a triplett állapotot kioltja. Perilén energiaakceptort alkalmaztam [33], melynek koncentrációját olyan nagyra választottam, hogy a vizsgált anyagok triplett gerjesztett állapotát 1 μ s alatt csaknem 100 %-ban kioltsa. A folyamatban triplett perilén keletkezik, aminek az elnyelése 480 nm-en jól mérhető. A kiértékelésnél a triplett perilén időfüggő abszorbanciáját a lézervillanás időpontjára extrapoláltam. A Φ_{ISC} meghatározása relatív módszerrel történt. A mérendő mintával 308 nm-en megegyező abszorbanciájú oldatot készítettem az irodalomból ismert Φ_{ISC} -jú anyagból (Φ_{ISC}^0) is. Mindkét oldathoz ugyanolyan mennyiségű (2×10^{-4} mol/dm³) perilént adtam, és mértem az energiaátadás során keletkező triplett perilén elnyelését.

¹ Az angolszász irodalomban intersystem-crossing-nak nevezik.

A triplett abszorpciós spektrumok felvételét perilén hozzáadása nélkül kell végezni. A gerjesztést követően 5-10 nm-es lépésekben végigpásztázzuk a vizsgált spektrumtartományt, és az anyag abszorpciójának változását, vagyis az analizáló fény gyengülését a monokromátorral beállított hullámhosszon fotoelektron-sokszorozó segítségével detektáljuk. A $t=0$ időpillanatra extrapolált abszorbancia értékekből kirajzolódik a minta triplett elnyelési spektrumra.

III.2.5. Ciklikus voltammertiás mérések

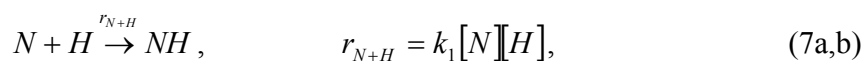
A ciklikus voltammertiás méréseket az *Acquisition 101* szoftverhez kapcsolódó Cypress Systems, Inc. OMNI-101 mikroprocesszorral vezérelt potenciosztáttal végeztem. Az oldatba grafit munkaelektrod, és platina segédelektrod merült. A méréshez referencia elektródként egy KCl/AgCl oldatba merülő ezüst szál szolgált. A mérendő anyagot 0.1 M-os tetrabutylammónium-hexafluorofoszfát vezetősót tartalmazó oxigénmentesített benzonitrilben oldottam fel. A mért potenciálokat ferrocénnel ellenőriztem, amelynek redoxipotenciálja az irodalomból jól ismert [109,110].

A méréseket szobahőmérsékleten végeztem.

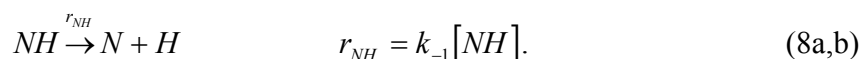
IV. SZÁMÍTÁSI MÓDSZEREK

IV.1. Alapállapotú egyensúlyi állandó meghatározása elnyelési spektrumokból

Az alapállapotú hidrogénhid-kötés egyensúlyi állandóját a spektrumokban az adalék hatására bekövetkezett változásokból határoztam meg. A kiszámítás alapja a



reakció, ahol r_{N+H} a reakciósebesség, k_1 a sebességi együttható. Ellentétes irányban:



Dinamikus egyensúlyban az 1:1 komplex képződésére felírható:

$$k_1[N][H] = k_{-1}[NH]. \quad (9)$$

Az egyensúlyi állandó:
$$K_1 = \frac{[NH]}{[N][H]} = \frac{\alpha[N]_0}{(1-\alpha)[N]_0[H]_0 - \alpha N_0}, \quad (10)$$

ahol $[N]$ a szabad molekula egyensúlyi koncentrációja,
 $[H]$ az adalék egyensúlyi koncentrációja,
 $[NH]$ az 1:1 komplex koncentrációja,
 α az 1:1 komplexált molekulák hányada,
 $[N]_0$ a szabad molekula kiindulási koncentrációja,
 $[H]_0$ a kiindulási adalék koncentráció.

Ha $[H]_0 \gg \alpha[N]_0$, akkor $[H] \approx [H]_0$, és

$$K_1 = \frac{\alpha}{(1-\alpha)[H]_0}. \quad (11)$$

Amennyiben 2:1 komplex is képződik, a következő egyensúlyi állandót is figyelembe kell venni:

$$K_2 = \frac{[NH_2]}{[NH][H]} = \frac{\alpha\beta[N]_0}{(1-\beta)\alpha[N]_0[[H]_0 - \alpha[N]_0 - \alpha\beta[N]_0]} \quad (12)$$

ahol $[NH_2]$ a 2:1 komplex koncentrációja,
 β a 2:1 komplexált molekulák hányada.

Ha $[H]_0 \gg \alpha[N]_0$ és $\alpha\beta[N]_0$ akkor $[H] \approx [H]_0$, és

$$K_2 = \frac{\beta}{(1-\beta)[H]_0}. \quad (13)$$

A fényelnyelésre felírható a Beer-Lambert törvény:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l, \quad (14)$$

ahol I_0 a megvilágító fényintenzitás,
 I az oldatból kilépő, észlelt fényintenzitás,
 ε az abszorpciós tényező,
 l a kuvetta hossza,
 c a vizsgált anyag koncentrációja.

Adalék nélkül: $A_0 = [N]_0 \varepsilon_{sz} l, \quad (15)$

adalékkal: $A = (1-\alpha)[N]_0 \varepsilon_{sz} l + \alpha[N]_0 \varepsilon_k l, \quad (16)$

ahol $A_0, [N]_0$ az adalékanyag nélküli abszorbancia illetve koncentráció,
 $\varepsilon_{sz}, \varepsilon_k$ a szabad molekula illetve a komplex moláris abszorpciós együtthatója.

A (11)-ből α -t kifejezve és a (16)-ba helyettesítve:

$$A = A_0 \left(\frac{1 + K_1 [H]_0 \varepsilon_k / \varepsilon_{sz}}{1 + K_1 [H]_0} \right). \quad (17)$$

2:1 komplex kialakulása esetén:

$$A = (1-\beta)(1-\alpha)[N]_0 \varepsilon_{sz} l + (1-\beta)\alpha[N]_0 \varepsilon_{k1} l + \beta\alpha[N]_0 \varepsilon_{k2} l, \quad (18)$$

ahol ε_{k1} , ε_{k2} az 1:1 illetve a 2:1 komplex moláris abszorpciók együtthatója.

(13)-ból a β -t kifejezve és a (18)-ba helyettesítve:

$$A = A_0 \left(\frac{1 + K_1[H]_0 \varepsilon_{k1} / \varepsilon_{sz} + K_1 K_2 [H]_0^2 \varepsilon_{k2} / \varepsilon_{k1}}{1 + K_1[H]_0 + K_1 K_2 [H]_0^2} \right). \quad (19)$$

A (17) illetve a (19) függvény nemlineáris illesztésével a K_1 és K_2 egyensúlyi állandók a mérési pontokból közvetlenül, transzformáció nélkül megkaphatók.

IV.2. Fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényező meghatározása

A fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényező (Φ_F) relatív méréssel, irodalomból ismert kvantumhasznosítási tényezőjű anyagot (Φ_F^0) vonatkoztatási alapel választva számítható ki. Ismerve a két oldat törésmutatóját (n , n_0), a gerjesztő fény hullámhosszán mért abszorbananciákat (A , A_0), illetve a teljes spektrumban kibocsátott fluoreszcenciafotonok számát (I , I_0), (a referenciaanyagra vonatkozó mennyiségeket 0-val jelölve) a vizsgált anyag fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezője:

$$\Phi_F = \Phi_F^0 \frac{I}{I_0} \frac{(1 - 10^{-A_0}) n^2}{(1 - 10^{-A}) n_0^2}, \quad (20)$$

ahol I és I_0 a mért spektrumokból számított terület.

Komplexbépződés gerjesztett állapotban

A gerjesztett állapotú komplexbépződés több módon valósulhat meg.

1. Nincs alapállapotú komplexbépződés, a komplex csak gerjesztett állapotban létezik. Ezt exciplexképződésnek nevezik. Ekkor az abszorpciók spektruma az adalék hatására nem változik.

- a) Ha a szabad molekula fluoreszkál, de a komplex nem, akkor dinamikus kioltás tapasztalható. Felírható a Stern-Volmer összefüggés a gerjesztett állapot **kioltási sebességi együtthatóját** (k_q) adja meg.

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [H], \quad (21)$$

ahol I_0 az adalék nélkül mért fluoreszcencia intenzitás,
 I a fluoreszcencia intenzitás adalékanyag hozzáadása után,
 $[H]$ az adalékanyag koncentrációja,
 k_q a gerjesztett állapot kioltás sebességi együtthatója,
 τ_0 a gerjesztett molekula élettartama, adalék nélkül.

- b) Ha csak a komplex fluoreszkál, akkor a mérés folyamán a komplex képződése követhető nyomon, ilyenkor a fluoreszcencia intenzitás növekedése figyelhető meg.
- c) Ha a szabad molekula és a komplex is fluoreszkál, akkor a mért mennyiség a két anyagfajta aránya szerint változik attól függően, hogy melyik fluoreszkál erősebben.
2. Ha alapállapotú és gerjesztett komplexek is egyidejűleg jelen vannak, az alapállapotú egyensúly kialakulása az elnyelési spektrumban követhető.

- a) Ha csak a szabad molekula fluoreszkál, kioltás figyelhető meg. A (21) szerinti ábrázolás egyenestől elhajló görbét ad, ami a következő kifejezéssel írható le:

$$\frac{I_0}{I} = (1 + K[H])(1 + k_q \tau_0 [H]), \quad (22)$$

ahol K az alapállapotú egyensúlyi állandót jelenti.

- b) Ha csak a komplex fluoreszkál, akkor a mérési eredmények a komplex képződését mutatják, de ebben az alapállapotú egyensúly is szerepel.

c) Ha a szabad molekula és a komplex is fluoreszkál, Φ_F a hidrogénhid-képző adalék koncentrációjának bonyolult a függvénye [111]. Azokban az esetekben, ha gerjesztett állapotban a hidrogénhid-kötés képződés és felhasadás sebességi együtthatói nagyon nagyok vagy nagyon kicsik a szabad molekula és a komplex élettartamának reciprokához képest, a kifejezés a következő alakra egyszerűsíthető:

$$\Phi_F = \Phi_F^0 \left(\frac{1 + a[H]_0}{1 + b[H]_0} \right) \quad (23)$$

Φ_F^0, Φ_F a szabad illetve a komplexált molekula fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezője,
 a, b a rendszerre jellemző állandók.

a) Ha $k_{képz.} \gg \frac{1}{\tau_{sz}}$ és $k_{felhas.} \gg \frac{1}{\tau_k}$, a és b paraméter a gerjesztett állapot hidrogénhid-komplex képzésének egyensúlyi állandóját is tartalmazza.

b) Ha $k_{képz.} \ll \frac{1}{\tau_{sz}}$ és $k_{felhas.} \ll \frac{1}{\tau_k}$, a és b paraméter az alapállapotú egyensúlyi állandót tartalmazza.

IV.3. Fluoreszcencia élettartam és kioltási együttható meghatározása

A hidrogénlámpával mért adatokat a [112] irodalom alapján készült kiértékelő programmal, míg a lézerrel mért adatokat a Picoquant Fluofit programmal nemlineáris legkisebb négyzetösszeg dekonvolúciós módszerrel értékeltem ki. A fluoreszcencia lecsengést egy illetve két exponenciális tagot tartalmazó függvény(ek)kel illesztettem:

$$y = C_1 * e^{-\frac{t}{\tau_1}} (+ C_2 * e^{-\frac{t}{\tau_2}}), \quad (24)$$

így megkaptam a τ_1 és τ_2 élettartamok és a C_1, C_2 preexponenciális tényezők értékét.

Mindkét kiértékelési eljárás Marquart algoritmust használ, ahol a program a maradékértéket (25) illetve az illesztés jóságát (26) a

$$r(t_i) = \frac{[I_m(t_i) - I_{sz}(t_i)]}{\sqrt{I_m(t_i)}} \quad (25)$$

és

$$\chi^2 = \frac{1}{N-p} \sum_{i=1}^N \frac{[I_m(t_i) - I_{sz}(t_i)]^2}{I_m(t_i)} \quad (26)$$

függvények alapján számolja,

ahol N a mérési adatok száma,
 p az illesztett paraméterek száma,
 $I_m(t_i)$ az i -edik csatornában mért érték,
 $I_{sz}(t_i)$ az ehhez tartozó számított érték.

A maradékérték egyenletes eloszlása mellett a $\chi^2 < 1.2$ feltételt teljesítő paraméter-értékeket fogadtam el.

Adalékanyag hatására felléphet a dinamikus kioltás:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_q[H]. \quad (27)$$

A kifejezés Stern-Volmer szerinti ábrázolásban

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [H], \quad (28)$$

is egyenest ad, amelynek meredekségéből meghatározható a kioltási sebességi együttható.

IV.4. A triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőjének meghatározása

A vizsgálandó anyag triplettképződésének kvantumhasznosítási tényezőjét a következő összefüggés alapján számoltam:

$$\Phi_{ISC} = \Phi_{ISC}^0 \frac{{}^3A(1 - 10^{-A_0})}{{}^3A_0(1 - 10^{-A})}, \quad (29)$$

ahol ${}^3A_0, {}^3A$ a vonatkoztatási alapul választott illetve a mérendő anyagot tartalmazó
perilén tartalmú oldat triplett elnyelése a detektálási hullámhosszon,
 A_0, A a vonatkoztatási alapul választott illetve a mérendő anyag elnyelése a
gerjesztési hullámhosszon.

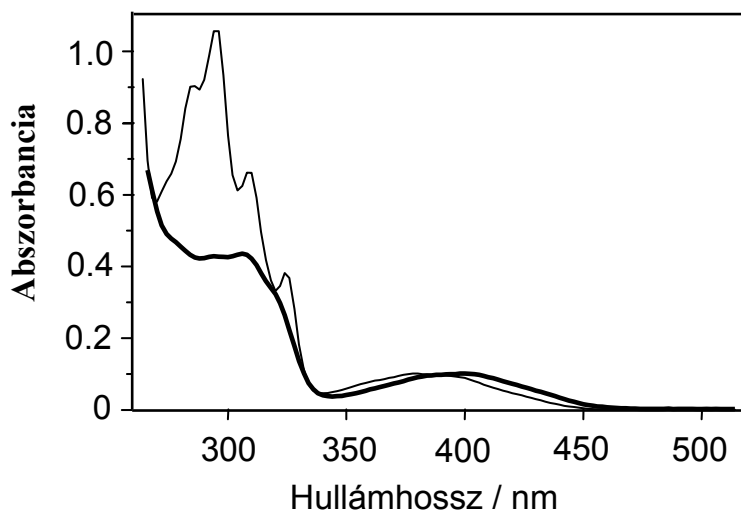
V. MÉRÉSI EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉSÜK

V.1. 3-Azafluorenonok

Ebben a részben a 3-azafluorenon származékok fotofizikai sajátságait mutatom be. Célom az volt, hogy az eredményeket összehasonlítsam a fluorenonéval és feltárjam, hogy a 7-es helyzetben a szubsztitúció fluorral és metil csoporttal hogyan befolyásolja a fotofizikai paramétereket. Az oldószerhatást hexánban, toluolban, etilacetátban, diklórmetánban és acetonitrilben vizsgáltam.

V.1.1. Elnyelési és fluoreszcenciaspektrumok

A 3-azafluorenon és a fluorenon (szerkezetüket lásd a 2. ábrán) abszorpciós spektruma a 11. ábrán látható.

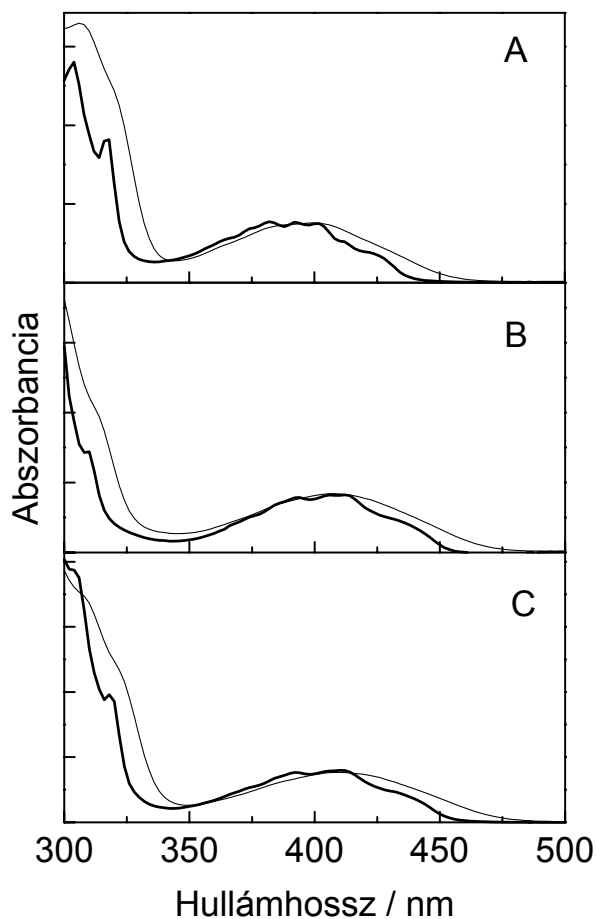


11. ábra

A fluorennon (vékony vonal) és a 3-azafluorennon (vastag vonal) elnyelési spektruma acetonitrilben.

Mindkét anyag esetén a legnagyobb elnyelés a 225-310 nm tartományban tapasztalható. A kisebb energiáknál megjelenő sáv az azaszármazék esetén enyhén eltolódott a nagyobb hullámhosszak felé.

A hexánban és acetonitrilben kapott elnyelési spektrumokat a 12. ábra mutatja.



12. ábra

A 3-azafluorenon (A), a 7-fluor-3-azafluorenon (B) és a 7-metil-3-azafluorenon (C) elnyelési spektruma hexánban (vastag vonal) és acetonitrilben (vékony vonal).

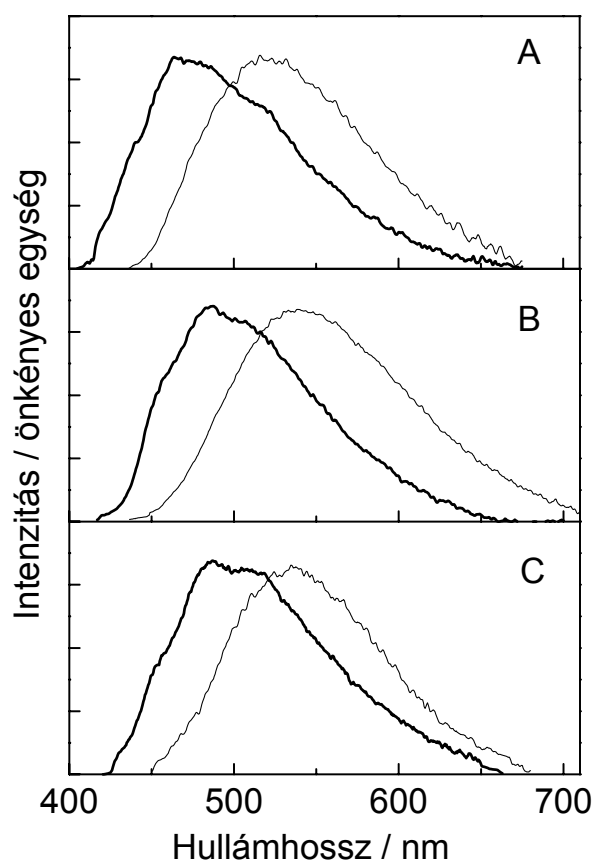
Poláros oldószerekben nem látható a rezgési szerkezet, és a hexánhoz képest az elnyelési sávok a kisebb energiák felé tolódnak. A négy polárosabb közegben oldószerhatást gyakorlatilag nem tapasztaltam.

A fluor és a metil szubsztituensek beépítése a 7-es helyzetbe a nagyobb hullámhossznál levő sáv enyhe batokróom eltolódását okozza. A hosszabb hullámhosszú sáv elnyelési maximumait különböző oldószerekben az 1. táblázat tartalmazza. Az oldószer polaritás jellemzésére az $E_T(30)$ paramétert [113] választottam.

1. táblázat
A 3-azafluorenon és származékai elnyelési és fluoreszcencia maximumai különböző oldószerekben.

Oldószer	$E_T(30)$ Polaritás paraméter	Absz. max / nm	Fluor. max / nm
3-azafluorenon			
Hexán	30.9	402	483
Toluol	33.9	402	493
Etilacetát	38.1	400	512
Diklórmétán	40.7	402	517
Acetonitril	45.6	400	525
7-fluoro-3-azafluorenon			
Hexán	30.9	410	485
Toluol	33.9	414	493
Etilacetát	38.1	408	512
Diklórmétán	40.7	412	517
Acetonitril	45.6	406	524
7-metil-3-azafluorenon			
Hexán	30.9	410	511
Toluol	33.9	410	525
Etilacetát	38.1	408	523
Diklórmétán	40.7	412	545
Acetonitril	45.6	410	555

A fluoreszcenciaspektrumok (13. ábra) az oldószer polaritás növekedésével a nagyobb hullámhosszak irányába tolódnak. A vizsgált származékok fluoreszcenciaspektrumának maximumát is az 1. táblázat tartalmazza. A 3-azafluorenon fluoreszcencia maximumánál kisebb Stokes-eltolódás tapasztalható mint a fluorenon esetén [45,46]. Ebből arra lehet következtetni, hogy az aszázszármazékok legkisebb energiájú szingulett gerjesztett állapotának dipólusmomentuma kisebb.



13. ábra
A 3-azafluorenon (A), a 7-fluor-3-azafluorenon (B) és a 7-metil-3-azafluorenon (C) fluoreszcencia spektrumai hexánban (vastag vonal) és acetonitrilben (vékony vonal).

Az abszorpciós és a fluoreszcenciaspektrum metszéspontjából meghatározható a legkisebb energiájú gerjesztett szingulett állapot (S_1) energiája. A 2. táblázat adataiból látható, hogy mindhárom vegyület esetén az oldószer polaritásának növekedésével az S_1 állapot energiája csökken.

V.1.2. Fotofizikai tulajdonságok

A fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezőt (vonatkoztatási alap az acetonitrilben oldott fluorenon, $\Phi_F^0=0.032$ [45,46]), a τ_F és a Φ_{ISC} értékeket (vonatkoztatási alap a

toluolban oldott fluorenon $\Phi_{ISC}^0=0.93$ [114]) és az ezekből származtatott sebességi együtthatókat a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat
A 3-azafluorenon származékok fotofizikai tulajdonságai különböző oldószerekben.

Oldószer	$E_T(30)$ kJ mol ⁻¹	$E(S_1)$ kJ mol ⁻¹	Φ_{ISC}	τ_F ns	Φ_F 10 ⁻³	k_{ISC} 10 ⁷ s ⁻¹	k_{IC} 10 ⁷ s ⁻¹	k_F 10 ⁷ s ⁻¹
Fluorenon^a								
CH ₃ CN	191	268	0.46	18.7	32	2.5	2.7	0.17
3-azafluorenon								
Hexán	129	279	0.97	<0.6	0.4	>160	^c	>0.06
Toluol	142	269	0.92	2.2	8.6	42	3.2	0.39
Etac ^b	160	267	0.86	2.4	9.4	35	5.4	0.39
CH ₂ Cl ₂	170	266	0.56	6.1	22	9.2	6.9	0.36
CH ₃ CN	191	264	0.53	6.7	24	7.9	6.7	0.36
7-fluoro-3-azafluorenon								
Hexán	129	269	0.96	<0.6	1.7	>160	^c	>0.28
Toluol	142	262	0.65	4.5	12	14	7.5	0.27
Etac ^b	160	259	0.49	6.6	20	7.4	7.4	0.30
CH ₂ Cl ₂	170	259	0.25	6.3	18	4.0	12	0.29
CH ₃ CN	191	257	0.14	5.6	15	2.5	15	0.27
7-metil-3-azafluorenon								
Hexán	129	268	0.88	<0.7	3.2	>125	^c	>0.46
Toluol	142	259	0.65	6.6	31	9.8	4.8	0.47
Etac ^b	160	258	0.47	7.4	36	6.4	6.7	0.48
CH ₂ Cl ₂	170	255	0.19	5.9	22	3.2	13	0.37
CH ₃ CN	191	254	0.15	5.3	19	2.8	16	0.36

^a a [45,46] közleményekből átvett adatok; ^b etilacetát; ^c a k_{ISC} -hez képest túl kicsi

V.1.3. A gerjesztett állapot energiavesztési folyamatai

A 3-AF fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezője a legapolárosabb oldószertől a legpolárosabbig haladva hatvanszorosára, a fluoreszcencia élettartam tízszeresére nő. Az oldószer polaritása befolyásolja a szingulett állapotok energiáját; a legapolárosabb oldószerben, a hexánban valószínűleg $n-\pi^*$ típusú a legkisebb energiájú szingulett gerjesztett állapot, így ebben az oldószerben a 3-azafluorenon nagyon kevésbé fluoreszkál ($\Phi_F =$

0.0004). Mivel a T_1 triplett gerjesztett állapot $\pi\text{-}\pi^*$ típusú, így igen nagy a szingulett-triplett átmenet sebessége (k_{ISC}), hiszen ez a folyamat különböző jellegű ($n\text{-}\pi^* \leftrightarrow \pi\text{-}\pi^*$) állapotok között a leghatékonyabb.

Hexánban a triplettképződés a meghatározó energiavesztési folyamat, de polárossabb oldószerekben is Φ_{ISC} 0.5 feletti érték marad. k_{ISC} hexánban a legnagyobb, az oldószer polaritással értéke nagymértékben csökken. A belső konverzió sebességét az oldószer polaritás sokkal kevésbé befolyásolja, k_{IC} kb. kétszeresére nő toluoltól acetonnitrilig haladva. k_F minden oldószerben kicsi.

Fluorral és metil csoporttal szubsztituált 3-AF-ban is a spinváltó átmenet a meghatározó energiavesztési folyamat. A szubsztitúció mindkét esetben lelassítja a triplettképződés sebességét. k_{ISC} az összes oldószerben legkisebb a metil származékban. Φ_F és τ_F a szubsztituált vegyületekben maximum görbe szerint változnak. k_F a molekulaszervezetre és az oldószer polaritásra gyakorlatilag nem érzékeny.

A 3-AF Φ_F -je és τ_F -a hőmérsékletfüggő. Etilacetátban 2.2 és 4.1 ns fluoreszcencia élettartamot mértem 296 és 242 K-en, míg ebben a hőmérséklet-tartományban Φ_F 0.0094-ről 0.017-re nőtt. Ez azt jelenti, hogy szingulett gerjesztett állapotból a spinváltó átmenet nemcsak az alacsonyan fekvő energiaszintekre történik, hanem hőmérséklet aktivált átmenetek is létrejönnek olyan triplett energiaszintekre (T_n) is, amelyek az S_1 energiaszintnél kicsit magasabban helyezkednek el.

Apoláros oldószerekben, ahol az S_1 és T_n energiaszintek közel vannak, az $S_1 \rightarrow T_n$ átmenetet az alacsony aktiválási energia gyorsítja, ezért a triplettképződés gyorsan végbemegegy.

A növekvő oldószer polaritás csökkenti az S_1 állapot energiáját, így az S_1 - T_n energiaszintek távolsága nagyobb lesz. k_{ISC} folyamatos csökkenése az oldószer polaritás növekedésével (2. táblázat) onnan ered, hogy az $S_1 \rightarrow T_n$ átmenet aktiválási energiája nő. A hexánban kapott jóval nagyobb k_{ISC} azt jelenti, hogy a szingulett és triplett gerjesztett állapotok közötti csatolás ebben az oldószerben sokkal hatékonyabb (S_1 $n\pi^*$, T_n $\pi\pi^*$ jellegű), mint poláros közegben, ahol S_1 $\pi\pi^*$ jellegű.

Az acetonitrilben oldott fluorenont és a 3-azafluorenont összehasonlítva megállapítható, hogy k_{ISC} a 3-AF esetében jóval nagyobb (2. táblázat). Ez annak tulajdonítható, hogy a fluorenon S_1 - T_n energiaszintjei közötti távolság nagy, így hőmérsékletaktivált triplettképződés nem valósul meg. A 3-AF oldatban azonban a termikus energia elősegíti az S_1 - T_n átmenetet ($\tau_F=6.7$ ns 295 K-en és 9.6 ns 242 K-en), és ezzel egyidejűleg a Φ_{ISC} csökkenése is megfigyelhető. A nitrogéntartalmú heterociklikus gyűrű jelenléte elősegíti a szingulett és triplett gerjesztett állapotok közötti, illetve az S_1 - S_0 állapotok közötti rezgési csatolást, s így meggyorsítja a sugárzás nélküli átmeneteket.

A 3-azaszármazékok S_1 és T_n energiaszintjei egymáshoz közel helyezkednek el, és szobahőmérsékleten a termikus energia elég ahhoz, hogy az $S_1 \rightarrow T_n$ energiaátmenetek is lejátszódjanak, ezzel hozzájárulva az alacsonyan fekvő triplett energiaszintekre történő hőmérsékletfüggetlen átmenetek sebességéhez.

A szubsztitúció hatása k_{ISC} értékében (2. táblázat) szintén a S_1 - T_n energiaszintek távolságával magyarázható. A fluor, de különösen az elektronküldő metil szubsztituens növeli az $S_1 \rightarrow T_n$ átmenet aktiválási energiáját, ezért a triplettképződés sebessége csökken.

A belső konverzió sebessége mindhárom származék esetében az oldószer polaritás növekedésével nő. A 2. táblázatban látható a k_{IC} értékek változása, amely az energiakülönbség-törvénnyel [115,116] írható le:

$$k_{IC} \propto e^{-\frac{\gamma E(S_1)}{h\omega_M}}, \quad (30)$$

ahol $E(S_1)$ a legkisebb energiájú szingulett gerjesztett állapot energiája,
 ω_M az energiavesztést eredményező rezgés frekvenciája,
 γ állandónak tekinthető, mivel $E(S_1)$ függvényében elhanyagolható mértékben változik.

Mivel az oldószer-oldott anyag kölcsönhatás csökkenti a szingulett gerjesztett állapot energiáját, ezért az S_1 és S_0 állapotok közötti rezgési csatolás növekedése k_{IC} növekedését okozza.

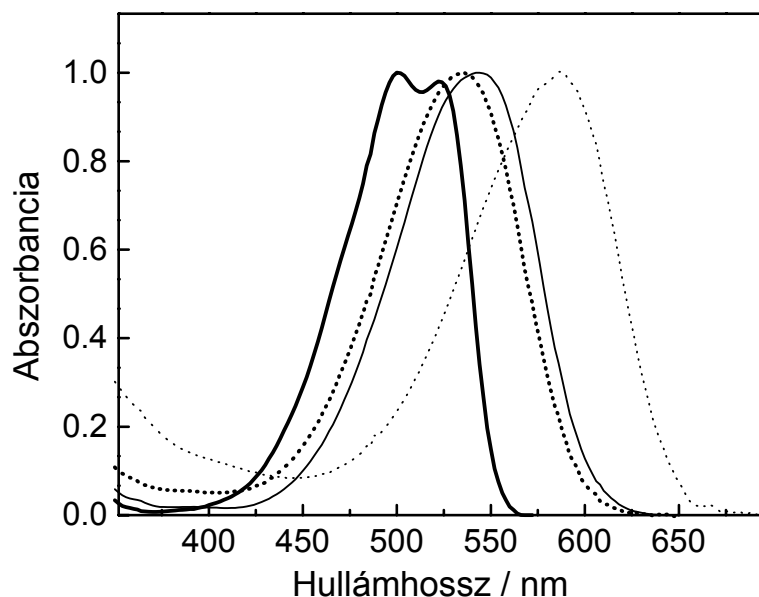
A szubsztituált 3-azafluorenok belső konverziójának sebességi együtthatója minden oldószerben kisebb, mint a 3-AF-é. Ez annak a következménye, hogy a 3-AF-ban nagyobb az S_1 gerjesztett állapot energiája.

V.2. Nílus vörös

Ebben a részben a nílus vörös – szerkezeti képlete a 3. ábrán látható – OH-csoportot nem tartalmazó oldószerekben és alkoholokban mért fotofizikai sajátságait mutatom be széles oldószer polaritás tartományban. Vizsgálataim arra is kiterjedtek, hogy a hidrogénhíd-képzés miként befolyásolja a gerjesztett állapot energiavesztési folyamatait.

V.2.1. Elnyelési és fluoreszcenciaspektrumok

A nílus vörös elnyelési spektrumának legfőbb jellemzője a 400-650 nm között található elnyelési sáv. A 14. ábra az elnyelési spektrumokat mutatja be; OH-csoportot nem tartalmazó oldószerek közül egy apoláros (CCl_4) és egy poláros (acetonitril), alkoholok közül egy kevésbé poláros (1-dekanol) és egy nagyon poláros (trifluoretanol) szerepel rajta.

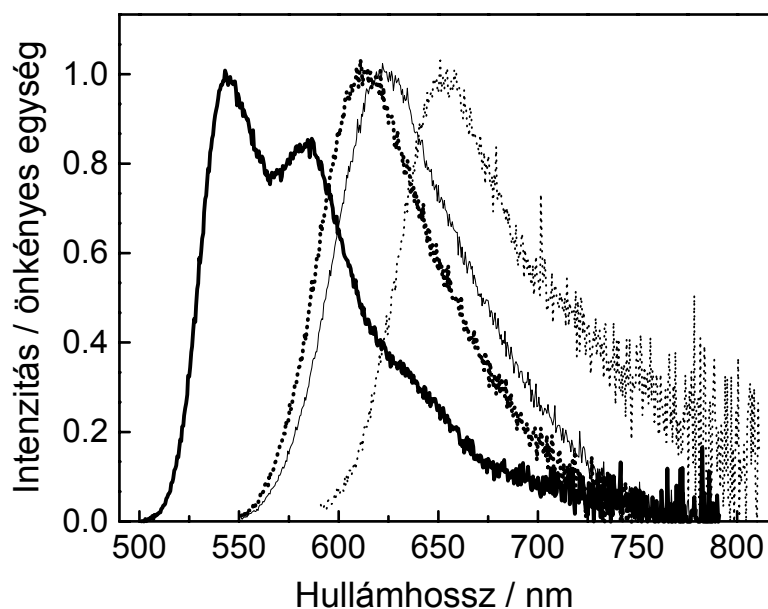


14. ábra

A nílus vörös elnyelési spektruma széntetrakloridban (vastag vonal), acetonitrilben (szaggatott vastag vonal), 1-dekanolban (vékony vonal) és trifluoretanolban (szaggatott vékony vonal).

Látható, hogy az oldószer polaritás növekedésével az elnyelési sáv a hosszabb hullámhosszak felé tolódik. Az elnyelési maximumokat a vizsgált 23 oldószer esetében a 3. táblázat tartalmazza. OH-csoportot nem tartalmazó oldószerekben ez a 486-546, alkoholokban az 544-588 nm hullámhossz-tartományba esik. Az elnyelési maximum eltolódása mindkét típusú oldószerben a polaritás tartományon belül jelentős, több, mint 40 nm.

A 15. ábrán a 14. ábrán bemutatott elnyelési spektrumoknak megfelelő fluoreszcenciaspektrumok láthatók.



15. ábra

A nílus vörös fluoreszcenciaspektruma széntetrazokloridban (vastag vonal), acetonitrilben (szaggatott vastag vonal), 1-dekanolban (vékony vonal) és trifluoretanolban (szaggatott vékony vonal).

A vizsgált oldószerekben felvett fluoreszcenciaspektrumok maximuma a 3. táblázatban található. Az oldószer polaritás növekedésével a fluoreszcencia maximum is egyre jobban a vörös felé tolódik, OH-csoportot nem tartalmazó oldószerekben ez az 536-635, alkoholokban a 642-668 nm hullámhossz-tartományt jelenti. A változás OH-csoportot nem tartalmazó oldószerek használatakor jelentősebb mértékű.

V.2.1. Fotofizikai tulajdonságok

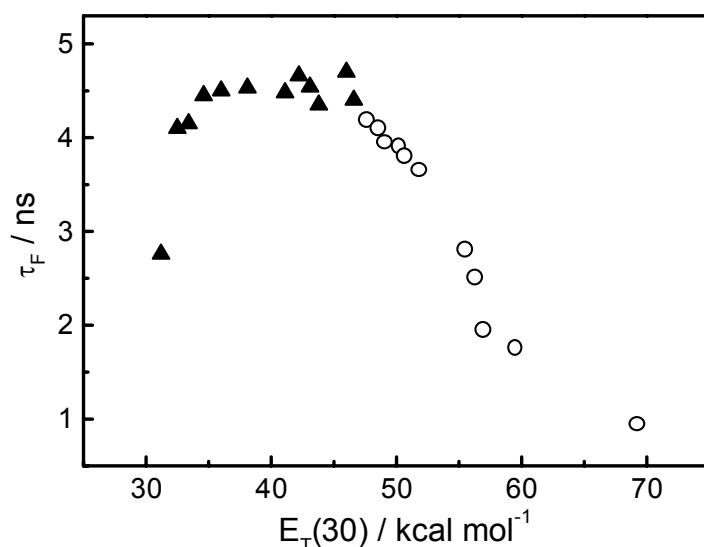
A 3. táblázat jól mutatja, hogy az oldószer polaritás jellemzésére használt $E_T(30)$ paraméter növekedésével $E(S_1)$ jelentősen csökken.

3. táblázat
A nílusvörös fotofizikai tulajdonságai különböző oldószerekben.

Oldószer	$E_T(30)$ / kcalM ⁻¹	Absz. max. / nm	Fluor. max. / nm	$E(S_1)$ /kJmol ⁻¹	τ_F / ns	Φ_F	k_F / 10 ⁸ s ⁻¹	k_{IC} / 10 ⁸ s ⁻¹
Ciklohexán	31.2	486	536	227	2.76	0.49	1.78	1.85
CCl ₄	32.5	500	557	221	4.10	0.71	1.73	0.71
Dibutiléter	33.4	502	566	221	4.15	0.72	1.73	0.67
Dietiléter	34.6	512	576	218	4.45	0.73	1.64	0.61
Dioxán	36.0	524	601	212	4.50	0.76	1.69	0.53
Etilacetát	38.1	522	608	211	4.53	0.75	1.66	0.55
CH ₂ Cl ₂	41.1	540	614	206	4.48	0.78	1.74	0.49
Aceton	42.2	534	624	205	4.66	0.75	1.61	0.54
Butironitril	43.1	536	624	204	4.54	0.77	1.70	0.51
Dimetil- formamid	43.8	546	640	201	4.35	0.73	1.68	0.62
Acetonitril	46.0	536	625	203	4.70	0.76	1.62	0.51
Propilén- karbonát	46.6	542	635	202	4.40	0.72	1.64	0.64
1-Dekanol	47.7	544	642	202	4.19	0.64	1.53	0.86
2-Propanol	48.6	548	642	201	4.10	0.61	1.49	0.95
1-Pentanol	49.1	548	644	200	3.95	0.60	1.52	1.01
1-Butanol	50.2	548	647	199	3.91	0.59	1.51	1.05
1-Propanol	50.7	548	649	198	3.80	0.58	1.53	1.11
Etanol	51.9	548	651	197	3.65	0.57	1.56	1.18
Metanol	55.5	552	653	196	2.80	0.40	1.43	2.14
1,2-Etándiol	56.3	572	656	195	2.50	0.39	1.56	2.44
Glicerol	57.0	574	658	194	1.95	0.34	1.74	3.38
CF ₃ CH ₂ OH	59.5	588	660	192	1.76	0.24	1.36	4.32
(CF ₃) ₂ CHOH	69.3	613	667	187	0.94	0.09	0.96	9.68

A fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényező (Φ_F^0 metanolban oldott krezilibolya ($\Phi_F^0=0.545$) [117] és abszolút etanolban oldott rodamin 101 ($\Phi_F^0=1.00$) [118] volt) OH-csoportot nem tartalmazó oldószerekben nagyon nagy, 0.71-0.76 közötti érték (3. táblá-

zat). Az erősen apoláros ciklohexán kivételével Φ_F csekély mértékben változik. Alkoholokban azonban Φ_F nagyon jelentős mértékben csökken (0.64-ről 0.09-re). A fluoreszcencia élettartamokat (τ_F) az egy exponenciális tagot tartalmazó függvény (24) jól leírta. A 3. táblázatban feltüntetett fluoreszcencia élettartamokat az oldószer polaritás paraméter függvényében ($E_T(30)$) a 16. ábra mutatja.



16. ábra

Nílus vörös fluoreszcencia élettartam alkoholokban (○) és azokban az oldószerekben, amelyek nem képesek vele hidrogénhíd-kötést létesíteni (▲).

Az OH-csoportot nem tartalmazó oldószerekben és az alkoholokban mért élettartamok két teljesen elkülönülő csoportot alkotnak. Az olyan közegben, ahol hidrogénhíd-kötés nem tud létrejönni, az élettartam alig függ az oldószer polaritástól. Egyetlen kivétel a ciklohexán, amelyben τ_F jóval kisebb, mint a többi OH-csoportot nem tartalmazó oldószerben. Az alkoholok OH-csoportja a karbonil oxigénnel hidrogénhíd-kötést képez. A hidrogénhíd-kötő képesség növekedésével a fluoreszcencia élettartama több, mint negyed részére csökken az 1-dekanoltól az 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-izopropanolig (HFIP).

Lézer villanófény fotolízises módszerrel igazoltam, hogy triplett állapotú nílus vörös nem képződik és fotokémiai bomlást sem tapasztaltam. A fluoreszcencia élettartam csak a fluoreszcencia kibocsátás és a belső konverzió sebességi együtthatóinak (k_F és

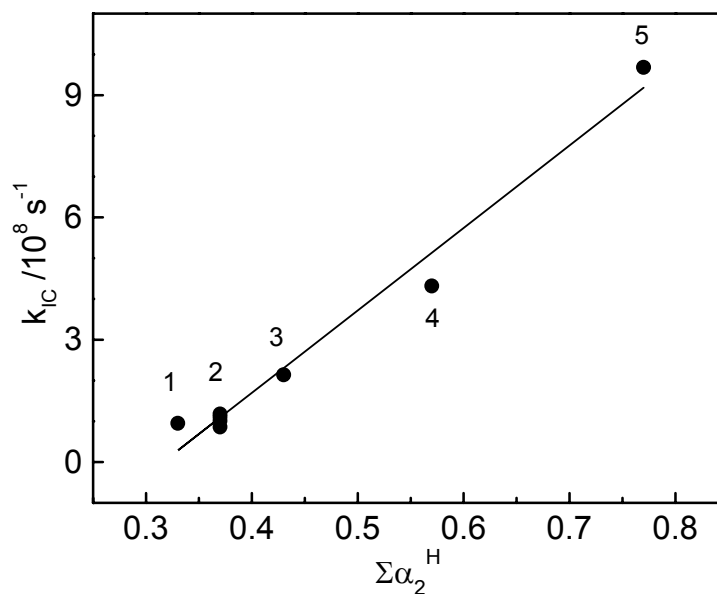
k_{IC}) összegétől függ.

A 3. táblázatból látható, hogy a belső konverzió sebességi együtthatója az, ami a fluoreszcencia élettartam oldószer függését meghatározza. OH-csoportot nem tartalmazó oldószerekben a k_F sebességi együttható változása sokkal kisebb mértékű. Nagy polaritású, alkoholos OH-csoportot nem tartalmazó oldószerekben a k_{IC} értéke alig változik, mert a nem specifikus dielektromos kölcsönhatások nem gyorsítják az energiavesztést. Ciklohexánban és széntetrakloridban a k_{IC} értéke megnő, és mind az elnyelési, mind a fluoreszcenciaspektrum strukturáltabb lesz.

A k_{IC} értékének növekedése alkoholokban a hidrogénhid-kötésnek tulajdonítható. S_1 energiaszintre történő gerjesztéskor a nílus vörös dipólusmomentuma jelentősen megnő ($\Delta\mu=6.8-10$ Debye) [119-121]. Ez azért következik be, mert részleges töltés átrendeződés történik a dietilamino csoport nitrogénje és a karbonil oxigén között. Mivel a karbonil oxigénen a legnagyobb az elektronsűrűség, ezért ez a legkedvezőbb hely a hidrogénhid-kötés kialakításához.

Az oldószerek hidrogénhid-kötési képességének mértékéül az Abraham-féle $\Sigma\alpha_2^H$ hidrogénkötés-erősség paramétert [122] választottam. A 17. ábrán látható, hogy a $\Sigma\alpha_2^H$ paraméter és a belső konverzió sebességi együtthatója között egyenes arányosság áll fenn ($R=0.989$).

A nílus vörös fluoreszcencia élettartama 1.50 és 1.25-szörösére nő deuterált metanolban illetve etanolban a nem deuteráltakéhoz képest. A jelentős izotópeffektus azt mutatja, hogy a hidrogénhid-kötés jelentős szerepet játszik a gerjesztett állapot energiavesztésében, vagyis a hatékony energiavesztés a hidrogénhid-kötés rezgésein keresztül valósul meg.



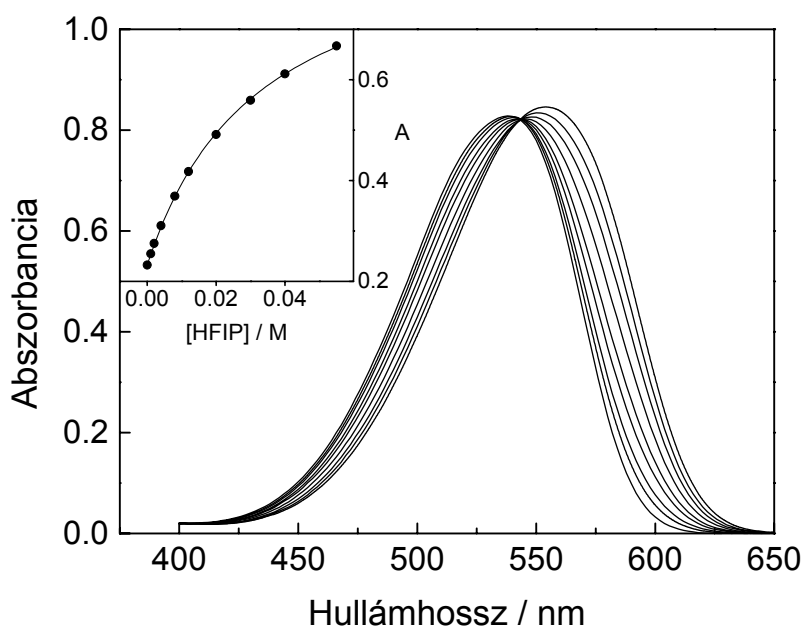
17. ábra

Az oldószer $\Sigma\alpha_2^H$ paramétere és a belső konverzió sebességi együtthatója közti összefüggés. 2-propanol (1), etanol, 1-propanol, 1-pentanol, 1-dekanol (2), metanol (3), 1,1,1-trifluoetanol (4), HFIP (5).

V.2.3. A hidrogénhíd-kötés hatása

A nílus vörös HFIP-lal kialakított hidrogénhíd-kötését apoláros oldószerekben vizsgáltam. HFIP hatására az elnyelési spektrumban jelentős változást történik (18. ábra).

A HFIP koncentráció fokozatos növelése az elnyelési spektrum batokróm eltolódását okozza. 543 nm-nél izobesztikus pont található. A belső ábra az 580 nm-en megfigyelt abszorbanciaváltozást mutatja be a HFIP koncentráció függvényében. A mérési pontok nagyon jól leírhatók az 1:1 komplex képződésére levezetett függvényvel (17). A nemlineáris legkisebb négyzetösszeges illesztéssel $K=31\pm2 M^{-1}$ értéket kaptam az alapállapotú hidrogénhíd-kötési egyensúlyi állandóra.

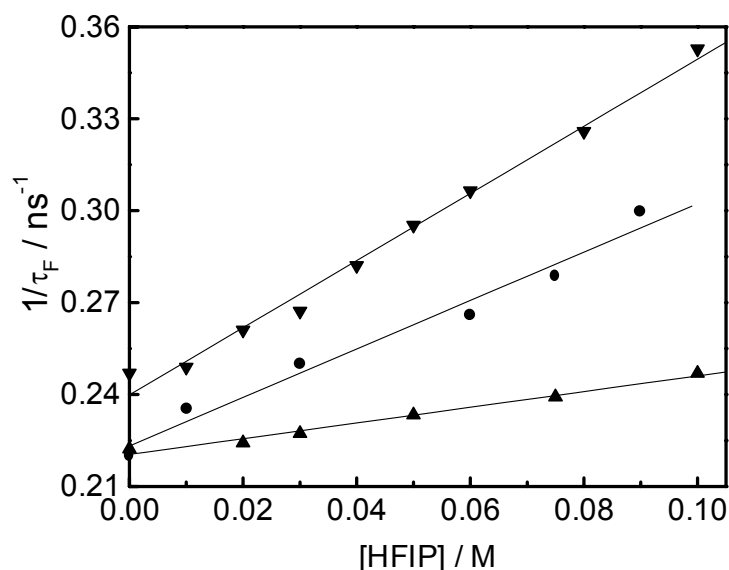


18. ábra

Az elnyelési spektrum eltolódása HFIP hozzáadás hatására. Belső ábra: Az abszorbancia változás 580 nm-en a HFIP koncentráció függvényében; a vonal a (17) egyenlet legjobb illesztését mutatja.

A szingulett gerjesztett állapot is kölcsönhatásba lép a HFIP-lal, amit a fluoreszcencia élettartam csökkenése mutat. A 19. ábra három oldószerben mutatja be, hogy a HFIP koncentráció függvényében miként változik a fluoreszcencia élettartam reciproka.

A mérési pontok mindhárom esetben leírhatók egyenessel, amelyek meredeksége a (27) összefüggés alapján a kioltási sebességi együtthatót (k_q) adja meg. Széntetrakloridban, diklórmétánban és propilénkarbonátban $k_q = 1.1 \times 10^9$, 0.79×10^9 és $0.26 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értékeket kaptam. Az, hogy k_q értéke ilyen sorrendben csökken, egyrészt annak tulajdonítható, hogy a hidrogénhíd-kötés gyengül a közeg polaritásának növekedésekor, másrészt a propilénkarbonát hidrogénhíd-komplexet képez a HFIP-vel, így a szabad HFIP koncentráció csökken. Fényelnyelés hatására a karbonilcsoport oxigénjén az elektronsűrűség jelentősen nő, így a gerjesztett nilus vörös molekula sokkal jobb hidrogénhíd-akceptor mint az alapállapotú. A szingulett gerjesztett állapotban keletkező hidrogénhíd-komplex gyors folyamatban energiát veszít, így fluoreszcencia kioltás tapasztalható.



19. ábra

A fluoreszcencia-élettartam reciprokának változása a HFIP koncentrációval CCl₄-ban (▼), CH₂Cl₂-ban (●), propilénkarbonátban (▲).

Figyelemre méltó, hogy a viszkozitás alig befolyásolja a nílus vörös fluoreszcenciás viselkedését. A 3. táblázatban látható, hogy a nagyon nagy viszkozitású glicerolban τ_F és k_{IC} értéke beleillik a többi alkoholban mért adatok menetébe. A valamivel nagyobb k_F a glicerol nagyobb törésmutatójának ($n=1.474$) tulajdonítható. Hogy a viszkozitást széles tartományban változtatni tudjam, glicerintriacetátban végeztem méréseket különböző hőmérsékleten. A fluoreszcencia élettartam 4.05 ns-ról 4.37 ns-ra nőtt a 293-233 K hőmérséklet-tartományban, miközben a viszkozitás [123] 20-ról 125000 cP-ra változott. Mivel a viszkozitás elhanyagolható hatást gyakorol a fluoreszcencia élettartamra, megállapíthatjuk, hogy az elektrondonor dietilaminocsoport elfordulása a nílus vörös molekula gyűrűrendszeréhez képest nem játszhat szerepet a gerjesztett állapot energiavesztésében. Az irodalomban korábban azt állították, hogy a dietilaminocsoport elfordulásával és a töltés átcsoportosulással az alapállapotától eltérő geometriájú gerjesztett állapot keletkezik [71,119-121,124]. Eredményeim ezt a hipotézist nem támasztják alá, de összhangban vannak Dias és mtsai ab initio és szemiempirikus számolásaival [125], amelyek azt mutatták, hogy a nílus vörös szerkezete mind gerjesztett, mind alapállapotban sík.

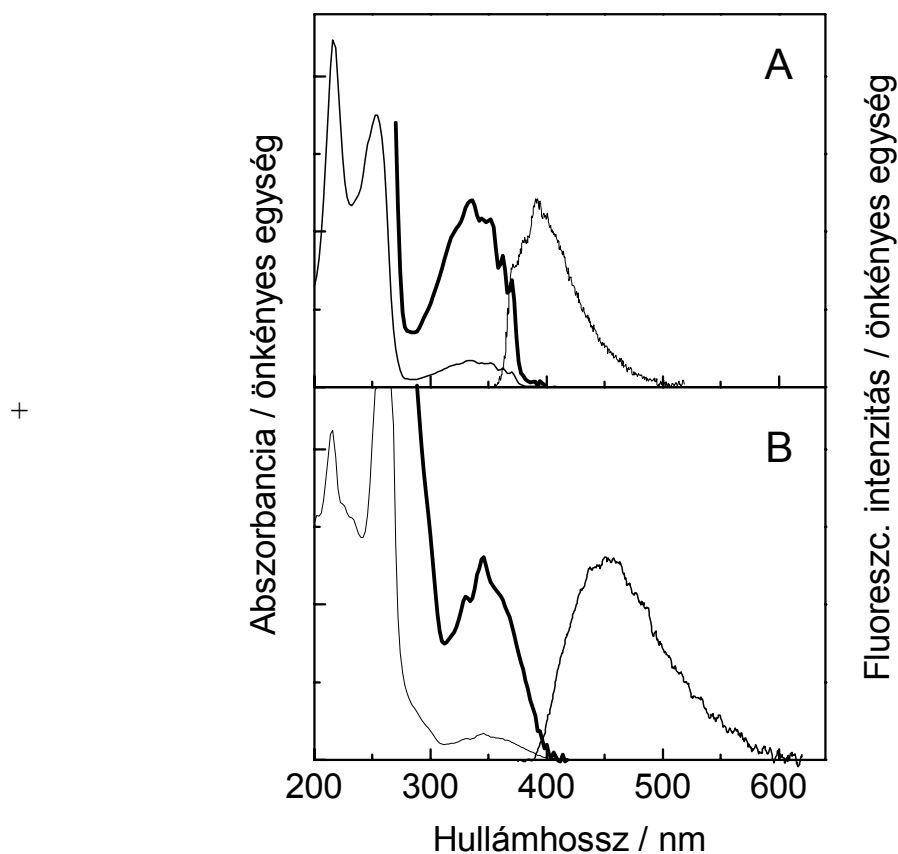
V.3. N-piridil-naftálimidek

Ebben a részben az N-piridil-naftálimidek fotofizikai tulajdonságait mutatom be. Először arra kerestem a választ, hogy miként módosítja a gerjesztett molekula sajátságait, ha az N-piridil-imid csoport a naftalin gyűrű különböző részéhez kapcsolódik, illetve ha a piridil csoport nitrogénjének helyzete változik. Ezután a különböző tulajdonságú hidrogénhíd-képző adalékanyagok hatását vizsgáltam meg. Végül az aromás gyűrűk kölcsönhatását tanulmányoztam gerjesztett állapotban. Ehhez adalékként naftalint használtam.

V.3.1. Elnyelési és fluoreszcenciaspektrumok

Az 1,2-naftálimid elnyelési és fluoreszcencia spektruma nagyon hasonlít az irodalomban közölt N-metil-1,2-naftálimidéhez [33,86]. Három abszorpciós sávja van, amelyek maximumai 216, 253 és 336 nm hexánban. A 20. ábrán látható, hogy a legutolsó csúcs jóval gyengébb, mint a másik kettő és hexánban megfigyelhető a rezgési szerkezet is.

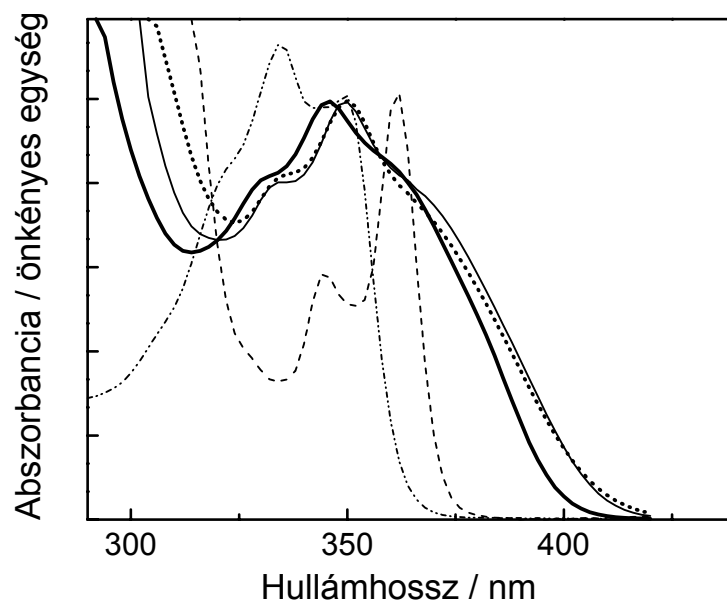
Az N-piridil szubsztitúció (20.b ábra) nemcsak a sávok egymáshoz viszonyított intenzitását, hanem az alakjukat is megváltoztatja. A csúcsok a kisebb energiák felé tolódnak és két váll jelenik meg a 223-240 és a 278-311 nm-es hullámhossz-tartományban. Mivel a spektrum nem az 1,2-naftálimid és a piridin csoportok elnyelésének összege, az eltérés a molekulán belüli konjugációra utal. Az 1,2-NIPY(4) nagyobb Stokes-eltolódása azt mutatja, hogy a fluoreszkáló anyagfajta molekulaszervezete különbözik az alapállapotúétól, azaz fényelnyelés hatására a piridil és naftálimid csoportok síkja által közbezárt szög megváltozik.



20. ábra
Az 1,2 náftálimid (A) és a 4-N-piridil-1,2 naftálimid (B) elnyelési és fluoreszcencia spektruma hexánban. A vastag vonal a 7-szeresére nagyított spektrumot mutatja.

Az N-piridil konformereket – az 1,2-NIPY(2)-t, az 1,2-NIPY(3)-t, az 1,2-NIPY(4)-t, az 2,3-NIPY(4)-t és az 1,8-NIPY(4)-t – (lásd 5. ábra) toluolban vizsgáltam, mert ebben az oldószerben mindegyik izomer oldható. A fenti öt vegyület elnyelési spektrumát a 21. ábra mutatja.

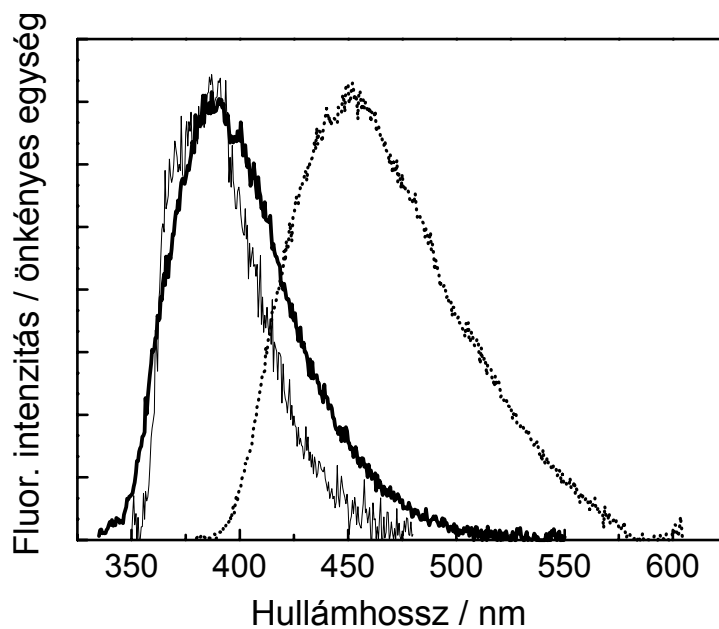
Látható, hogy az 1,2-NIPY(4) vegyületek spektruma hasonló jellegű (az elnyelési maximumok a 4. táblázatban vannak). A maximum közelében található egy váll (4. táblázatban zárójelben). A 2,3-NIPY(4) elnyelési spektruma teljesen eltér az előzőektől. Sokkal élesebb a legkisebb energiánál található elnyelési maximum (362 nm), és a spektrum meredekebben fut le. A kisebb hullámhossznál az előzőekben leírt váll helyett csúcs jelentkezik. Az 1,8-NIPY(4) elnyelési spektruma a nagyobb energiák felé tolódott, 300 nm-nél nagyobb hullámhosszaknál két csúcs található.



21. ábra

Az N-piridil-naftálimidek elnyelési spektruma toluolban; 1,2-NIPY(2) (vastag vonal), 1,2-NIPY(3) (vastag pontozott vonal), 1,2-NIPY(4) (vékony vonal), 2,3-NIPY(4) (szaggatott vonal) és 1,8-NIPY(4) (pont-vonal).

A fenti vegyületek fluoreszcenciaspektruma a 22. ábrán látható.



22. ábra

Az N-4-piridil-naftálimidek fluoreszcencia spektrumai toluolban; 1,2-NIPY(4) (pontozott vonal), 2,3-NIPY(4) (vékony vonal) és 1,8-NIPY(4) (vastag-vonal).

A fluoreszcencia maximokat a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

Az 1,2-naftálimid és az N-piridil-naftálimidek elnyelési és fluoreszcencia maximuma toluolban.

	Absz.max. / nm	Fluor.max. / nm
1,2-NI	(318) 336	423
1,2-NIPY(2)	(328) 346	446 ^a
1,2-NIPY(3)	(334) 350	448 ^a
1,2-NIPY(4)	(333) 350	448
2,3-NIPY(4)	(344) 362	387
1,8-NIPY(4)	(335) 349	387

^a becslült érték.

Az 1,2-NIPY(2) és az 1,2-NIPY(3) nagyon gyengén fluoreszkál. A spektrumok alakja hasonlít az 1,2-NIPY(4)-éhez, de csak becslést tudtam megadni a maximumokra. Az 1,2-NIPY származékok Stokes-eltolódása a legnagyobb, tehát e vegyületek gerjesztett állapotának szerkezete jelentősen különbözik az alapállapotétól.

V.3.2. Fotofizikai tulajdonságok

Az öt vegyület fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezőjét (vonatkoztatási alap acetonnitrilben oldott fluorennon ($\Phi_F^0=0.032$) [45,46], és vízben oldott kininszulfát ($\Phi_F^0=0.546$) [126] volt), a fluoreszcencia élettartamát, a triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőjét és a belőlük származtatott sebességi együtthatókat az 5. táblázatban foglaltam össze.

Megállapítható, hogy szingulett gerjesztett 1,2-naftálimid leggyorsabb energiavesztési folyamata a fluoreszcencia. Az N-(4-piridil) szubsztitúció jelentősen felgyorsítja a belső konverziót és csökkenti a fluoreszcencia sebességi együtthatóját.

A 2,3-NIPY(4) teljesen eltérő tulajdonságokkal rendelkezik.

5. táblázat
Az 1,2-naftálimid és az N-piridil-naftálimidek fotofizikai tulajdonságai toluolban.

	$E(S_1) /$ kJ mol^{-1}	Φ_F	Φ_{ISC}	$\tau_F /$ ns	Φ_{IC}	$k_F /$ 10^7s^{-1}	$k_{ISC} /$ 10^7s^{-1}	$k_{IC} /$ 10^7s^{-1}
1,2-NI	311	0.63	0.35	16	0.02	3.9	2.2	0.13
1,2-NIPY(2)	298	$<10^{-4}$	<0.030	≤ 0.2	>0.97	<0.05	^a	>500
1,2-NIPY(3)	296	$<10^{-4}$	0.036	≤ 0.35	0.96	<0.03	^a	>290
1,2-NIPY(4)	296	0.061	0.14	9.7	0.80	0.63	1.4	8.2
2,3-NIPY(4)	328	0.41	0.52	6.4	0.07	6.5	8.2	1.1
1,8-NIPY(4)	334	0.0082	0.20	0.60	0.79	1.3	33	132

^a Meghatározásához τ_F és Φ_{ISC} túl kicsi.

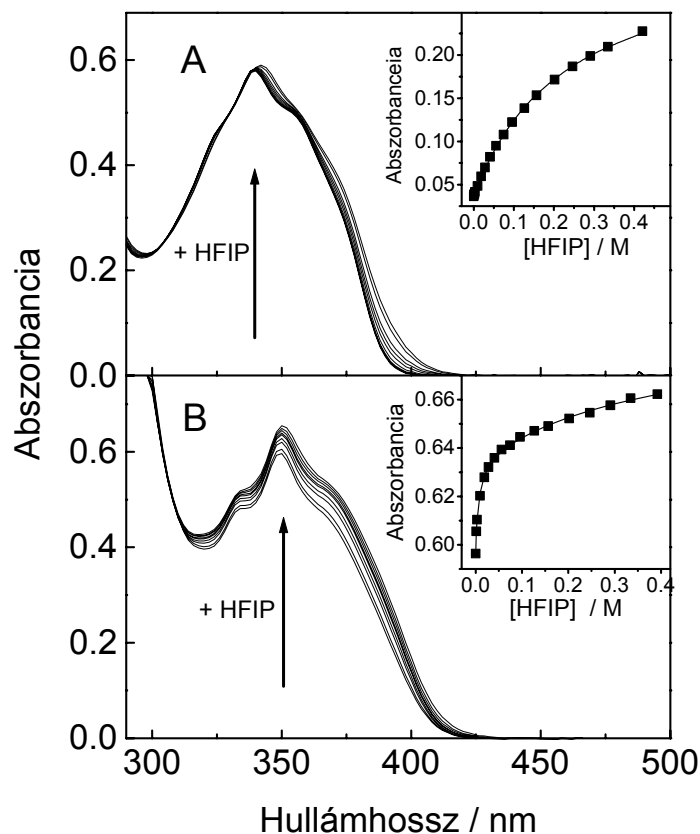
A 4-piridil-karboxilimid rész helyzete szerint $1,8 > 2,3 > 1,2$ -NIPY(4) sorrendben k_{IC} két nagyságrendnyit csökken. E jelenség azzal magyarázható, hogy az S_2 és S_1 állapotok közti energia különbség az $1,2\text{-NI} > 1,2\text{-NIPY}(4) > 1,2\text{-NIPY}(3) \approx 1,2\text{-NIPY}(2)$ sorrendben változik. A hatékonyabb rezgési csatolás a közel fekvő S_1 és S_2 gerjesztett állapotok között jelentősen megnöveli a belső konverzió sebességét.

V.3.3. Hidrogénhíd-kötés hexafluoro-izopropanollal

Először azt vizsgáltam, hogy az alkohol hozzáadás miként hat a fluoreszcenciás viselkedésre. Ehhez 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-izopropanolt (HFIP) használtam, amelynek pK -ja 9.3 [44]. A 23. ábra az 1,2-NI és 1,2-NIPY(4) vegyületek elnyelési spektrumának változását mutatja be.

HFIP hatására mindkét esetben a spektrum a vörös felé tolódik. A legnagyobb változás az 1,2-NI spektrum lefutó részében és az 1,2-NIPY(4) spektrum abszorbancia maximumához közeli tartományban figyelhető meg. Az 1,2-NIPY(2) és 1,2-NIPY(3) spektrumok az 1,2-NIPY(4)-éhez hasonlóan változnak. Az 1,8-NIPY(4) két elnyelési maximuma a HFIP hatására úgy változik, hogy a nagyobb intenzitású csökken, és a vörös felé tolódik, míg a nagyobb hullámhossznál lévő kisebb intenzitású (349 nm) fokozatosan eltűnik, és helyette 342 nm-nél jelenik meg egy új csúcs, amely intenzívebb

lesz. A 2,3-NIPY(4) elnyelési spektrumában HFIP hatására az elnyelési maximum intenzitású nő és a vörös felé tolódik.



23. ábra

Az 1,2-NI (A) és 1,2-NIPY(4) (B) elnyelési spektrumának változása HFIP hozzáadás hatására toluolban. Belső ábra: Az abszorbancia változása a HFIP koncentráció függvényében. A folytonos vonal a 390 (A) és 362 (B) nm-en a mért abszorbanciák nemlineáris illesztésének legjobb eredményét mutatja.

A 23. belső ábrán feltüntettem egy-egy hullámhosszon mért abszorbancia változást a HFIP koncentráció függvényében. Az 1,2-NI és az N-piridil származékok egyes hullámhosszaknál kapott abszorbancia változásai más alakú görbén helyezkednek el. Ez arra utal, hogy az N-piridil származékok oldataiban nemcsak egy egyensúly alakul ki, ahol is az alkohol a karbonil csoporthoz kötődik, hanem még egy, mert az OH-hidrogénnek lehetősége van a piridil csoport nitrogénjéhez is kötődni. Jónéhány hullámhosszhoz tartozó mérési pontokat nemlineáris négyzetösszeges paraméterbecsléssel

illesztetem. Az illesztésekből a hidrogénhid-komplex képződésére kapott egyensúlyi állandókat a 6. táblázat tartalmazza.

6. táblázat
A HFIP-lal képzett 1:1 és 2:1 komplexképződés alapállapotú egyensúlyi állandója toluolban és az 1:1 komplex képződéshez szükséges HFIP koncentráció.

	K_1 / M^{-1}	K_2 / M^{-1}	$[\text{HFIP}] / \text{M}$
1,2-NI	4.1 ± 0.3	---	---
1,2-NIPY(2)	54 ± 8	0.96 ± 0.09	0.160
1,2-NIPY(3)	67 ± 6	0.75 ± 0.09	0.160
1,2-NIPY(4)	130 ± 12	1.9 ± 0.4	0.160
2,3-NIPY(4)	78 ± 8	5.3 ± 0.6	0.0093
1,8-NIPY(4)	89 ± 9	2.6 ± 0.3	0.130

Az illesztés során az 1,2-NI mérési pontjait 1:1 komplex létezését leíró egyenlettel is tudtam illeszteni (17), míg az N-piridil származékok adataira csak a 2:1 komplex képződését is tartalmazó (19) egyenlet adott jó illesztést. A K_1 és K_2 értékek nagysága több, mint egy nagyságrenddel eltér. Az 1,2-NI egyensúlyi állandója egy nagyságrendbe esik az N-piridil származékok K_2 egyensúlyi állandójával. Ebből feltételezhető, a NIPY vegyületekben a hidrogénhid-kötés először a piridil nitrogénhez kapcsolódik, majd csak ezt követően a karbonil oxigénhez.

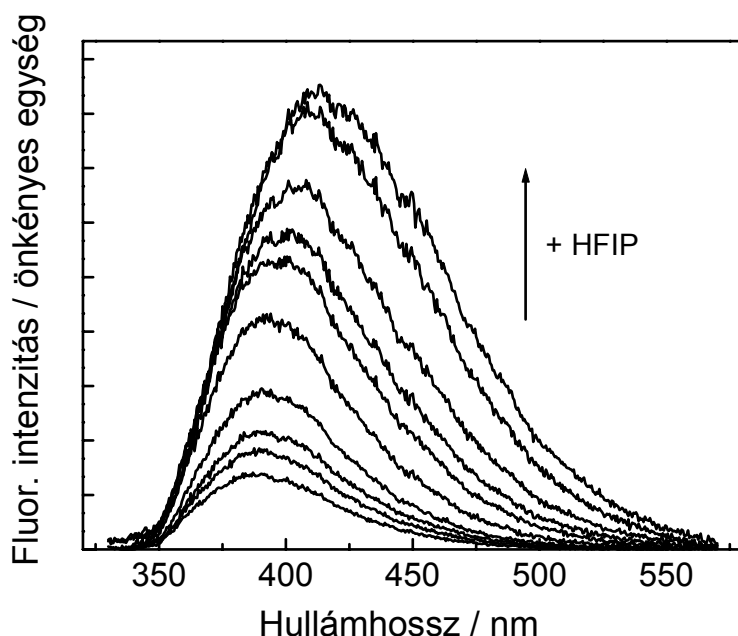
Az abszorbancia-koncentráció görbékből leolvastam, hogy hol van az a HFIP koncentráció, ahol a NIPY kb. 95%-a 1:1 komplexben van. A komplexek vizsgálatánál ezeket a koncentrációkat használtam, és a 6. táblázatban tüntettem fel.

A fluoreszcenciás méréseknél minden esetben intenzitás növekedést és vörös eltolódást tapasztaltam. Egy jellegzetes fluoreszcenciaspektrum sorozatot mutat a 24. ábra.

A 7. táblázat a 6. táblázatban feltüntetett HFIP koncentrációknál tanulmányozott 1:1 komplexek fotofizikai adatait tartalmazza.

7. táblázat
A HFIP-lal képzett 1:1 N-piridil-naftálimid-komplexek fotofizikai tulajdonságai toluolban.

	$E(S_1) /$ kJmol^{-1}	Φ_F	Φ_{ISC}	$\tau_F /$ ns	Φ_{IC}	$k_F /$ 10^7 s^{-1}	$k_{ISC} /$ 10^7 s^{-1}	$k_{IC} /$ 10^7 s^{-1}
1,2-NIPY(2)	290	0.011	0.027	0.68	0.96	1.6	4.0	140
1,2-NIPY(3)	293	0.0036	0.033	0.66	0.96	0.55	5.0	150
1,2-NIPY(4)	291	0.51	0.084	37	0.41	1.4	0.23	1.1
2,3-NIPY(4)	326	0.53	0.47	6.9	<0.01	7.7	6.8	<0.14
1,8-NIPY(4)	329	0.064	0.36	1.7	0.58	3.8	21	34

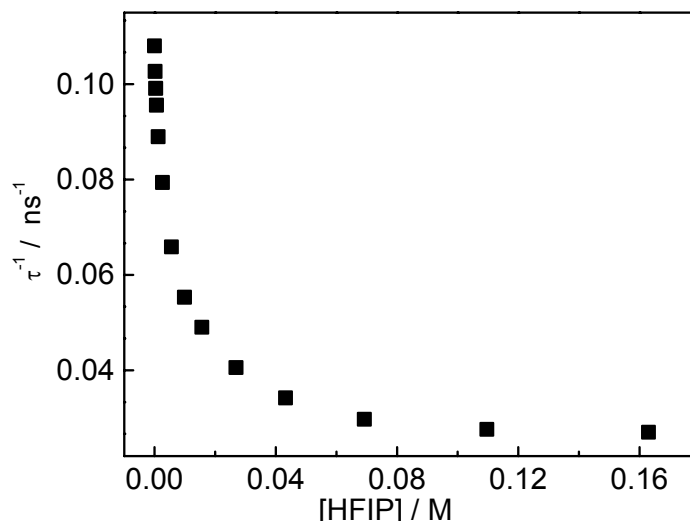


24. ábra
Az 1,8-NIPY(4) fluoreszcencia spektrumának változása HFIP hozzáadás hatására toluolban.
[HFIP] = 0 - 0.126 M.

A HFIP nélküli adatokkal (5. táblázat) összehasonlítva megállapítható, hogy a fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényező és élettartam is minden esetben növekedett. A HFIP koncentráció függvényében mért 1,2-NIPY(4) élettartamok reciprok értékének változását mutatja be a 25. ábra.

A különböző adalék koncentrációknál felvett lecsengési görbéket az egy exponenciális tagot tartalmazó függvény (24) írja le, amely magában foglalja a szabad és a komplexált molekula élettartamát. 0.12 M HFIP koncentrációig, vagyis a teljes 1:1 komp-

lexálódásig az élettartam nő. Efelett τ csökken, mert a hidrogénhíd-képződés a karbonilcsoport oxigénjével hatékony energiavesztést tesz lehetővé.



25. ábra

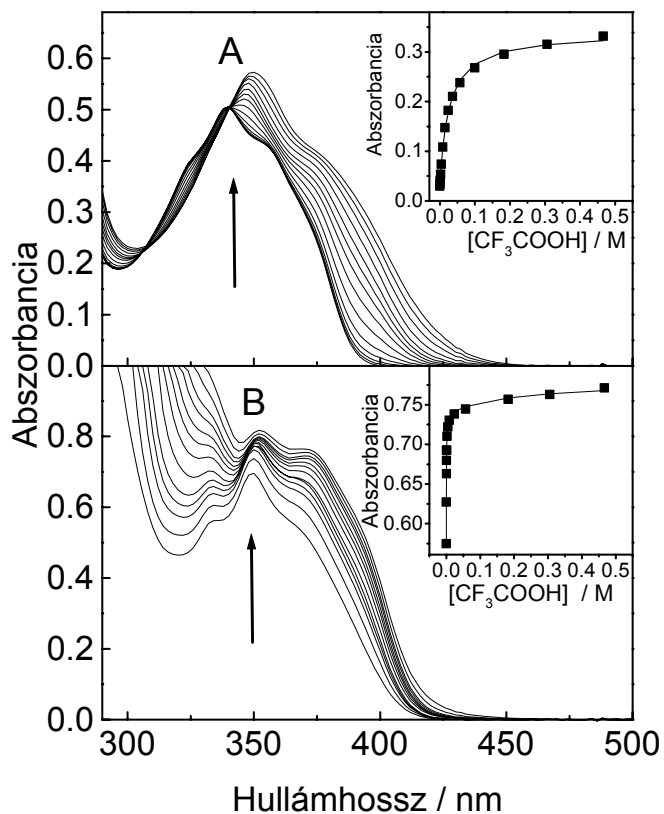
Az 1,2-NIPY(4) fluoreszcencia élettartamának reciprok értéke különböző HFIP koncentrációk jelenlétében toluolban.

V.3.4. Hidrogénhíd-kötésű ionpár képzése trifluorecetsavval

Az előző részben leírtakhoz hasonló méréseket végeztem trifluorecetsav hozzáadásával. A trifluorecetsav erős sav, $\text{pK} = 0.22$ [128]. Az alkoholos mérésekkel történő összehasonlíthatóság kedvéért a 26. ábrán az 1,2-NI és 1,2-NIPY(4) spektrumok változását mutatom be.

Mindkét esetben a spektrumok változása jóval nagyobb mértékű, mint az alkohol hatására. Az 1,2-NI (A) spektrum lefutó részben kb. 40 nm-, míg az 1,2-NIPY(4) (B) az elnyelési maximumához közeli részen, kb. 20 nm a vörös eltolódás. Ez a nagymértékű változás azt jelenti, hogy nem egyszerű hidrogénhíd-kötés képződik, hanem az erős sav protonálja az 1,2-naftálimideket. Apoláros közegben az ionok nem disszociálnak, a közöttük fellépő Coulomb kölcsönhatás összetartja őket, ezért ionpár képződik. Az egyes

hullámhosszakon kapott görbék az 1:1 komplex jelenlétét feltételező kifejezéssel (17) (1,2-NI), illetve a 2:1 komplex jelenlétét feltételező egyenlettel (19) (1,2-NIPY(4)) írhatók le.



26. ábra

Az 1,2-NI (A) és 1,2-NIPY(4) (B) elnyelési spektrumának változása trifluorecetsav hozzáadás hatására toluolban. Belső ábra: Az abszorbancia változása a trifluorecetsav koncentráció függvényében. A folytonos vonal a 390 (A) és 362 (B) nm-en mért abszorbanciák nemlineáris illesztésének legjobb eredményét mutatja.

A kapott eredményeket a 8. táblázatban foglaltam össze.

8. táblázat

A trifluorecetsavval képzett 1:1 és 2:1 komplexek alapállapotú egyensúlyi állandója toluolban és az 1:1 komplex képződéséhez szükséges trifluorecetsav koncentráció.

	K_1 / M^{-1}	K_2 / M^{-1}	$[\text{CF}_3\text{COOH}] / \text{M}$
1,2-NI	37±3	---	---
1,2-NIPY(2)	2000±220	40±15	7.42x10 ⁻³
1,2-NIPY(3)	1100±100	39±7	7.25x10 ⁻³
1,2-NIPY(4)	2300±200	5.0±3.0	4.66x10 ⁻⁴
2,3-NIPY(4)	2000±200	35±20	1.22x10 ⁻³
1,8-NIPY(4)	2000±200	4±2	7.25x10 ⁻³

A K_1 egyensúlyi állandó majdnem két nagyságrenddel nagyobb, mint a K_2 . A 23. (b) és 26. (b) belső ábrák összehasonlításából látszik, hogy a görbe felfutó szakasza trifluorecetsav hozzáadásakor jóval meredekebb, és a telítési szakaszt is jóval hamarabb éri el. Ez azt jelenti, hogy az 1:1 és 2:1 komplexek is jóval kisebb trifluorecetsav koncentrációknál képződnek, mint HFIP hozzáadásakor.

A 8. táblázatban feltüntetett trifluorecetsav koncentrációknál képződött ionpár fotofizikai tulajdonságait a 9. táblázat tartalmazza.

9. táblázat

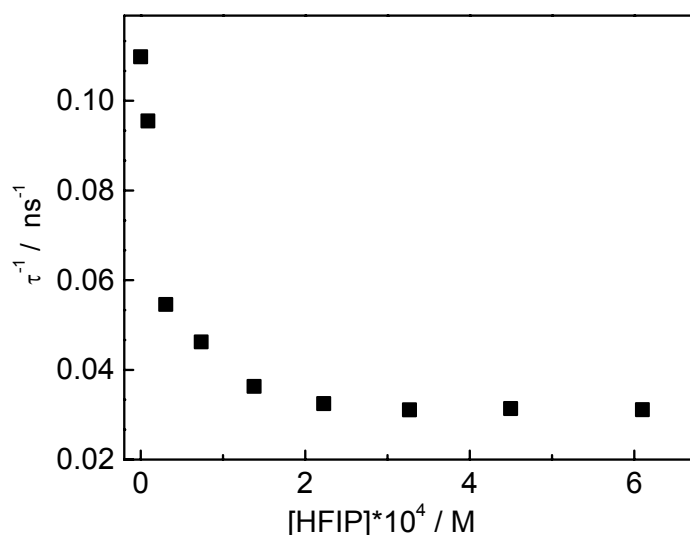
A trifluorecetsavval képzett 1:1 N-piridil-naftálimid-komplexek fotofizikai tulajdonságai toluolban.

	$E(S_1) / \text{kJ mol}^{-1}$	Φ_F	Φ_{ISC}	τ_F / ns	Φ_{IC}	$k_F / 10^7 \text{s}^{-1}$	$k_{ISC} / 10^7 \text{s}^{-1}$	$k_{IC} / 10^7 \text{s}^{-1}$
1,2-NIPY(2)	293	0.006	0.019	0.85	0.97	0.71	2.2	110
1,2-NIPY(3)	292	0.049	0.030	2.7	0.92	1.8	1.1	34
1,2-NIPY(4)	294	0.94	0.059	34	<0.01	2.8	0.17	<0.3
2,3-NIPY(4)	321	0.48	0.32	7.0	0.20	6.9	4.6	2.9
1,8-NIPY(4)	330	0.11	0.16	2.0	0.74	5.4	8.0	37

Sav hatására is a fotofizikai paraméterek olyan irányban változnak, mint HFIP hozzáadás esetén. A legszembetűnőbb változás az 1,2-NIPY(4) esetében látható. Itt ugyanis a Φ_F értéke a kezdeti 0.061-ről 0.16 M HFIP hatására 0.51-re nő, míg 4.66x10⁻⁴ M sav

hatására 0.94-re! Ez azt jelenti, hogy találtam egy olyan anyagot, amelynek protonált formája közel 15-szörös erősséggel fluoreszkál és Φ_F -je 1-hez közeli érték. Ez a vegyület a gyakorlati alkalmazásban is fontos szerepet játszhat, mert viszonylag könnyen előállítható, és analitikai elemzésekhez nyomnyi savak kimutatására, vagy lézerfestékek is használható lehet.

Az élettartam mérések azt mutatták, hogy mind az öt esetben a hidrogénhíddal kötött ionpár hosszabb élettartamú, mint a szabad molekula. A 27. ábra ezt mutatja be a legnagyobb változáson átment 1,2-NIPY(4) példáján.



27. ábra

Az 1,2-NIPY(4) fluoreszcencia élettartamok reciprok értéke különböző trifluorecetsav koncentrációk jelenlétében toluolban.

A fluoreszcencia élettartam növekedése is sokkal kisebb koncentrációnál következik be, mint a HFIP hatására.

Az eredmények alapján elmondható, hogy mind a hidrogénhíd-kötés, mind a protonálódás meggátolja a konjugáció kiterjedését a naftálimid- és piridilcsoport között. Az S_1 és S_2 állapotok közti rezgési csatolás gyengül, ez lassabb belső konverzióhoz vezet.

V.3.5. Hidrogénhíd-kötés fenolokkal

A további vizsgálatokhoz az eddigi eredmények alapján az 1,2-NIPY(4)-et használtam, mivel a fotofizikai tulajdonságok az adalékok hatására itt változtak a legjelentősebben. Fenolos OH-csoportot tartalmazó anyagokat használtam adalékként, amelyek a 4-nitrofenol, a 3-cianofenol, a fenol és a 4-metoxifenol voltak.

A hidrogénhíd-kötés tulajdonságairól leírtak alapján [129] azt vártam, hogy a fenolok az 1,2-NIPY(4) piridil csoportjával szelektíven lépnek kölcsönhatásba alapállapotban, mivel az imid csoport hidrogénhíd-kötő képessége sokkal gyengébb.

Az abszorbancia változásokat fenolok hozzáadásakor is az 1:1 (1,2-NI) illetve a 2:1 (1,2-NIPY(4)) komplex képződésére levezetett (17) illetve (19) függvény írta le. Az abszorbancia változások nemlineáris illesztéséből kapott eredményeket a 10. táblázat tartalmazza.

10. táblázat
Az hidrogénhíd-kötés alapállapotú egyensúlyi állandói és az időfelbontott fluoreszcenciás mérések eredménye.

		4-NO ₂ - fenol	3-CN- fenol	fenol	4-MeO- fenol
	pK _a	7.15	8.34	10.00	10.21
	E ^{ox} / V vs. SCE ^a	1.73	1.63	1.40	1.09
1,2-NI	K ₁ / M ⁻¹	^b	15	2.3	0.7
	$\frac{K_1 \varepsilon_1 k_1^F}{\varepsilon_2 k_2^F} / M^{-1}$	276	90	^c	^d
	τ_1 / ns	≤ 0.36	≤ 0.30	^c	^d
	k _q / 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	12	9.7	10	11
1,2-NIPY(4)	K ₁ / M ⁻¹	105	78	69	2.6
	K ₂ / M ⁻¹	^b	6.9	3.0	---
	$\frac{K_1 \varepsilon_1 k_1^F}{\varepsilon_2 k_2^F} / M^{-1}$	349	105	10	^d
	τ_1 / ns	0.62	0.46	0.45	^d
	k _q / 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	7.8	7.9	8.0	9.7

^a [130].

^b Az elnyelési spektrumok átlapolódása miatt nem határozható meg.

^c A rövid élettartamú fluoreszkáló komponens hozzájárulása túl kicsi.

^d Egy exponenciális taggal leírható lecsengés.

Az 1,2-NIPY(4) K_2 egyensúlyi állandója egy nagyságrendbe az 1,2-NI K_1 egyensúlyi állandójával, ahol a hidrogén-kötés az imid csoport oxigénjéhez kapcsolódik (10. táblázat). Egy nagyságrenddel nagyobb az egyensúlyi állandó akkor, ha a hidrogén-híd a piridil csoporthoz kapcsolódik. Már kaptak hasonló eredményeket a fenol-piridin típusú komplexekre [129]. Nagy 4-nitrofenol koncentráció esetén az abszorbanciák átlapolódása nem teszi lehetővé a 2:1 komplex egyensúlyi állandójának meghatározását.

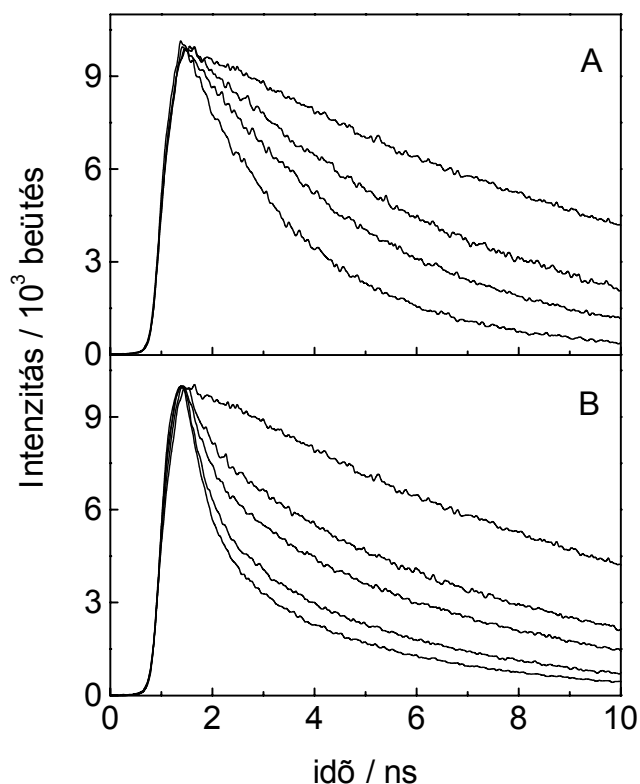
Fluoreszcencia kioltás

A fluoreszcenciás vizsgálatokat olyan fenol koncentráció-tartományban végeztem, ahol a 2:1 komplex kialakulása még elhanyagolható. Fenolok hatására a fluoreszcenciaspektrum intenzitása jelentősen lecsökkent.

Ciklikus voltammetriás méréseket végeztem annak érdekében, hogy felderítsem, hogy a fenolok képesek-e redukálni a szingulett gerjesztett állapotú 1,2-naftálimideket. Reverzibilis redoxi reakciót észleltem benzonitril oldószerben. Telített kalomel elektródhoz viszonyítva -1.29 V-ot kaptam az 1,2-NI és -1.15 V-ot az 1,2-NIPY(4) redukációs potenciáljára. Ezeket az értékeket, a szingulett gerjesztett állapot energiákat (5. táblázat) és a fenolok oxidációs potenciálját (15. táblázat) [130] számba véve az mondható, hogy a naftálimidek fenolokkal történő fluoreszcenciás kioltása elektronátadási folyamat.

Az időfelbontott mérések feltárták a fluoreszcenciás kioltás mechanizmusának részleteit. Ha az 1,2-naftálimid oldatokhoz fenolokat adunk, két típusú fluoreszcencia lecsengés figyelhető meg (28. ábra). Fokozatosan rövidülő élettartamú egy exponenciális tagot tartalmazó lecsengés látható a 4-metoxifenol koncentráció növelésével (28.a ábra). Ebben az esetben az alapállapotú hidrogénhíd-komplex nem fluoreszkál és a szabad naftálimid gerjesztett állapota dinamikus folyamatban kioltódik. A (27) összefüggés alapján meghatároztam a kioltási sebességi együtthatókat (lásd 10. táblázat). A időfelbontott

mérések a többi fenol jelenlétében összetettebb kinetikát mutatnak (28.b ábra). Az adatok két exponenciális tagot tartalmazó függvénnyel (24) jellemezhetők. A rövid élettartamú komponens élettartama (τ_1) gyakorlatilag állandónak tekinthető és a gerjesztett állapotú hidrogénhíd-komplexnek tulajdonítható. A 10. táblázatból látható, hogy τ_1 nagyobb, ha a hidrogénhíd-kötés a piridil csoport nitrogénjével alakul ki, mivel az elektrondonor és akceptor csoportok távolabb helyezkednek el egymástól.



28. ábra

A fluoreszcencia lecsengések változása az 1,2-NIPY(4)-nél 0, 7.62, 14.5, 32 mM metoxifenol (A) és 0, 4.76, 9.09, 20, 31 mM 3-cianofenol (B) hatására.

Az 1,2-NIPY(4) 4-nitrofenollal alkotott komplexe a leghosszabb fluoreszcencia élettartamú. Ebben az esetben a legkisebb az elektronátadás sebessége.

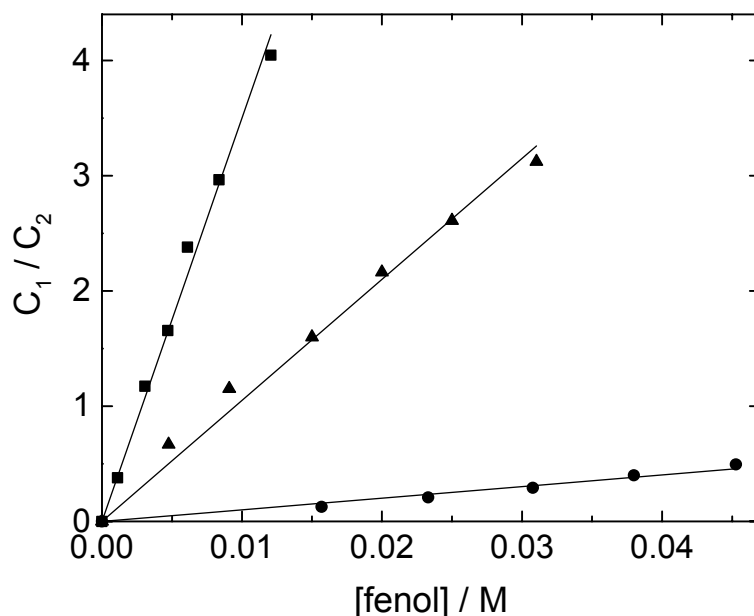
Amikor a könnyen oxidálható 4-metoxifenol az elektrondonor, az elektronátadás a fluoreszcencia kibocsátás sebességéhez képest jóval gyorsabb. Ennek következtében a

fluoreszcencia lecsengésben nem jelenik meg a rövid élettartamú komponens.

Ha a fenol koncentrációt növeljük, a szabad N-piridil-naftálimid mennyisége csökken, ezért a lassabb lecsengésű komponens amplitudója (C_2) kisebb lesz. Az amplitudók aránya lineáris összefüggésben van a fenol koncentrációval (lásd 29. ábra), amely így írható fel:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{\varepsilon_1 k_1^F}{\varepsilon_2 k_2^F} K_1 [ROH] \quad (31)$$

ahol $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ illetve k_1^F/k_2^F a szabad illetve a komplexben lévő 1,2-naftálimidnek a gerjesztő hullámhosszon mért moláris abszorpciós együtthatóinak, illetve a fluoreszcencia sebességi együtthatóinak aránya.



29. ábra

Az 1,2-NIPY(4) kétszakaszú lecsengés komponenseinek amplitudó aránya a 4-nitrofenol (■), 3-cianofenol (▲) és fenol (●) koncentráció függvényében.

A 10. táblázat tartalmazza a (31) egyenlet alapján kapott egyenesek meredekségeit. $K_1 \varepsilon_1 k_1^F / \varepsilon_2 k_2^F$ párhuzamosan változik a K_1 -gyel, amely megerősíti a feltételezett mechanizmust.

A hosszú élettartam, amely a szabad naftálimid fluoreszcenciájának tulajdonítható, hasonló fenol koncentráció-függést mutat, mint a 4-metoxi fenol jelenlétében tapasztalt. A bimolekulás kioltási sebességi együttható meghatározásához a (27) összefüggést használtam. A 10. táblázatból az is nyilvánvaló, hogy k_q diffúzió kontrollált, ezért értéke a fenolok típusától függően alig változik. Ez összhangban van azzal, hogy az összes fenol esetén az elektronátadás a meghatározó.

Megállapítható, hogy az N-piridil-naftálimidek gerjesztett komplexeinek energia-vesztési módjait az adalék sűrűsége, a H-híd kötő képessége és a redoxipotenciálja határozza meg. Ezek az új rendszerek alkalmasak lehetnek az elektron-proton mozgás dinamikájának tanulmányozására.

V.3.6. Exciplex képzés naftalinnal

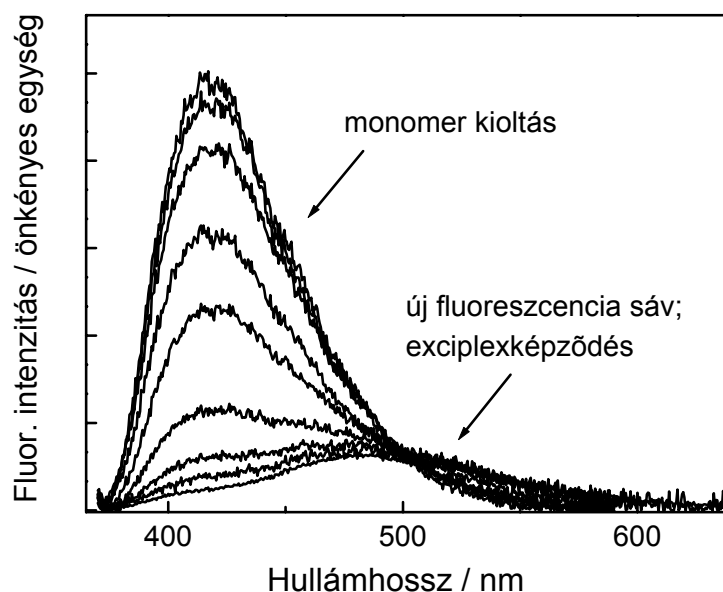
Irodalomból ismert, hogy a pirén molekulák egymással gerjesztett állapotban képeznek komplexet [131,132]. Ilyenkor a két aromás gyűrű egymás felett párhuzamosan helyezkedik el, és a két π rendszer kölcsönhatása tartja össze a gerjesztett komplexet. Mivel az 1,2-NI és az 1,2-NIPY(4) eltérő fotofizikai sajátságokkal rendelkezik, és az 1,2-NIPY(4) protonálása is jelentős változásokat okoz a fotofizikai tulajdonságokban, ennek a három anyagnak a kölcsönhatását vizsgáltam naftalinnal toluolban.

Naftalin hatására az elnyelési spektrumok változása a mérési hibahatáron belül elhanyagolható volt, ami azt jelentette, hogy alapállapotú komplex egyik anyagnál sem képződött.

A 30. ábrán az 1,2-NI fluoreszcenciaspektrumának változását mutatom be a naftalin hozzáadás hatására.

Mindhárom esetben kezdetben fluoreszcencia kioltás figyelhető meg, de a növekvő naftalin koncentráció hatására a vörösebb tartományban fokozatosan egy új sáv jelenik meg, amely az exciplex jelenlétét igazolja. Mivel a fluoreszcenciaspektrumok a

naftalin nélküli kivételével két anyagfajta spektrumából tevődnek össze, az exciplex fluoreszcenciaspektruma jól leírható Gauss görbével. Így minden naftalin koncentrációnál elkülöníthetjük a szabad molekula és az exciplex spektrumát. A kiindulási anyagok Φ_F -je már ismert (5. és 7. táblázat), ezért a fluoreszcencia hozzájárulások az egyes spektrumokhoz kiszámolhatók a spektrumok területeinek arányából.

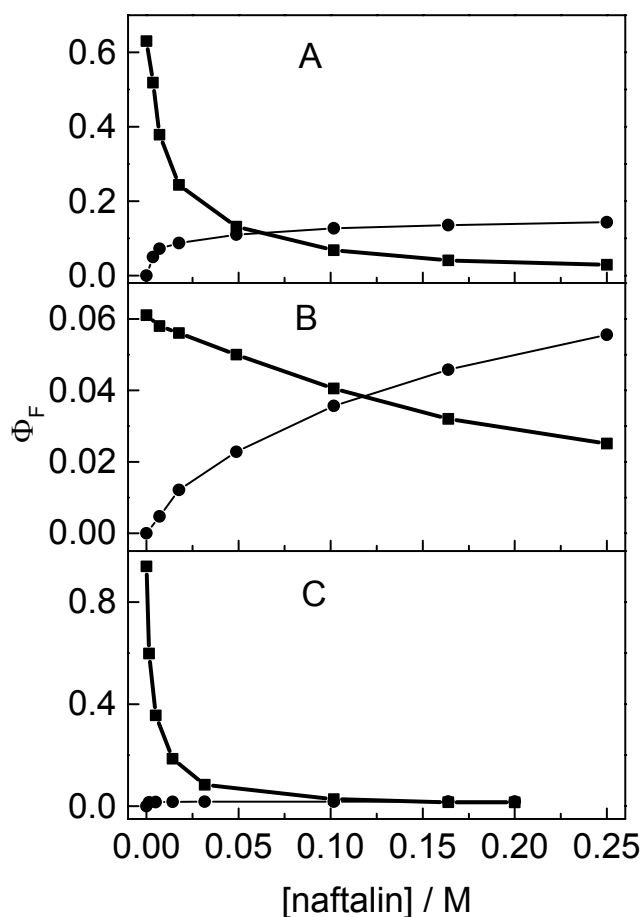


30. ábra
Az 1,2-NI fluoreszcenciaspektrumának változása naftalin hozzáadására toluolban.
[naftalin] = 0 - 0.25 M.

A 31. ábrán a vastag vonal a szabad molekula mennyiségének csökkenését, a vékony vonal az exciplex mennyiségének növekedését mutatja.

Az 1,2-NIPY(4), 1,2-NI, 1,2-NIPY(4) H^+ sorrendben nemcsak a szabad molekula kiindulási Φ_F -je nő, de a naftalin által okozott változás mértéke is. Mindhárom esetben reverzibilis exciplex képződés történik, de az egyensúly eltolódása ugyanilyen sorrendben egyre kisebb naftalin koncentráció hatására következik be. Ez azt jelenti, hogy kialakult exciplexek erőssége is ilyen sorrendben változik. Az exciplex Φ_F -jének növekedése

az előző sorrenddel ellentétes irányú. Az 1,2-NIPY(4) szabad molekula Φ_F -jének kb. 100%-a, az 1,2-NI 25%-a, az 1,2-NIPY(4) H^+ 10%-a.



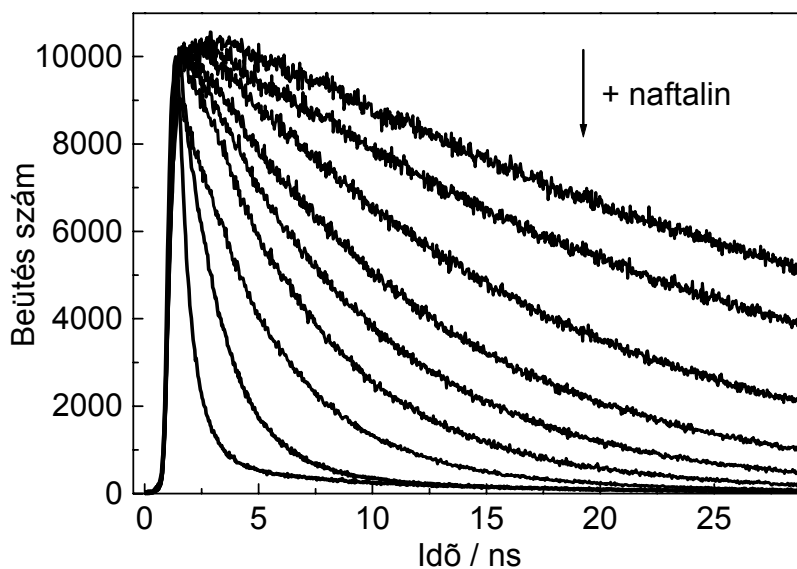
31. ábra

Az 1,2-NI (A), az 1,2-NIPY(4) (B) és az 1,2-NIPY(4) H^+ (C) fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezőjének változása naftalin hozzáadására toluolban; szabad molekula (vastag vonal), exciplex (vékony vonal).

A jelenség magyarázata nem nyilvánvaló, ezért fluoreszcencia élettartamok méréseiből meghatároztam a három rendszer kinetikai paramétereit. Mindhárom esetben két hullámhosszon, a szabad molekulára illetve az exciplexre jellemző fluoreszcencia sávban detektáltam.

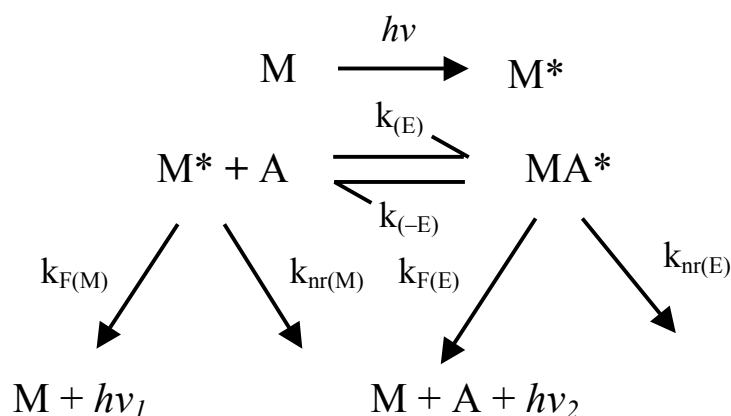
A 32. ábra az 1,2-NIPY(4) H^+ fluoreszcencia lecsengésének változását mutatja be naftalin hozzáadására.

A szabad molekulára jellemző sávban a fluoreszcencia élettartam rövidülése figyelhető meg. A hosszabb hullámhosszon az exciplex képződés követhető. Mindhárom esetben a két hullámhosszon mért görbe dekonvolúciója naftalin koncentrációnként ugyanazt a két élettartamot adta. A kinetikai modell felállításához a kapott τ_1 és τ_2 értékek reciprokainak összegét és szorzatát ábrázoltam a naftalin koncentráció függvényében.



32. ábra
Az 1,2-NIPY(4)H⁺ fluoreszcencia élettartam lecsengési görbéinek változása naftalin hozzáadására toluolban 450 nm-en. [naftalin]= 0 - 0.25 M.

Mindkét ábrázolási mód mindegyik naftálimid származék esetén egyenest adott. Az egyenesek metszéspontjából és meredekségéből meghatározhatók a feltételezett modell (33. ábra) [133] kinetikai paraméterei.



33. ábra
A folyamat kinetikai modellje.

A modell első lépésben a szabad molekula gerjesztését feltételezi. Második lépésben a gerjesztett szabad molekula (M^*) az adalékkal kölcsönhatásba lép és megfordítható folyamatban exciplex képződik (MA^*). A szabad molekula (τ_0) és az exciplex (τ_E) fluoreszcencia élettartama a (32) és (33)

$$\tau_0 = \frac{1}{k_{F(M)} + k_{nr(M)} + k_{(E)}} \quad (32)$$

$$\tau_E = \frac{1}{k_{F(E)} + k_{nr(E)} + k_{(-E)}} \quad (33)$$

kifejezésekkel adható meg, ahol

- | | |
|---------------------------------|---|
| $k_{F(M)}$ illetve $k_{F(E)}$ | a szabad molekula illetve az exciplex fluoreszcencia sebességi együtthatója, |
| $k_{nr(M)}$ illetve $k_{nr(E)}$ | a szabad molekula illetve az exciplex sugárzásmentes energiavesztésének sebességi együtthatója, |
| $k_{(E)}$ illetve $k_{(-E)}$ | az exciplex képződés illetve visszaalakulás sebességi együtthatója. |

A modellben szereplő M^* és MA^* anyagok koncentráció változása a

$$\frac{d[M^*]}{dt} = -(k_{(E)} + k_{F(M)} + k_{nr(M)})[M^*] + k_{(-E)}[MA^*] \quad (34)$$

$$\text{és} \quad \frac{d[MA^*]}{dt} = -(k_{(-E)} + k_{F(E)} + k_{nr(E)})[MA^*] + k_{(E)}[M^*] \quad (35)$$

differentiál egyenletekkel írható fel. Az egyenletrendszer megoldása megadja az egyes naftalin koncentrációkhoz tartozó élettartamok reciprokait:

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{1,2} = \frac{X + Y \mp \sqrt{(X - Y)^2 + 4k_{(-E)}k_{(E)}[A]}}{2}, \quad (36)$$

$$\text{ahol} \quad X = \frac{1}{\tau_0} + k_{(E)}[A] \quad (37)$$

$$\text{és} \quad Y = \frac{1}{\tau_E}, \quad (38)$$

További összefüggések származtathatók a (36) egyenletből:

$$\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_E} + k_{(E)}[A] \quad (39)$$

$$\text{és} \quad \frac{1}{\tau_1} * \frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_0} * \frac{1}{\tau_E} + \frac{1}{\tau_E}[A]. \quad (40)$$

A (39) és (40) egyenletből meghatározhatók a $k_{(E)}$, $k_{(-E)}$ és $k_{F(E)} + k_{nr(E)} = k_{(exc)}$ kinetikai paraméterek. A számolás nem teszi lehetővé a fluoreszcencia és a sugárzásmentes sebességi együttható szétválasztását. Az exciplexek kinetikai adatait a 11. táblázat tartalmazza.

11. táblázat
Az exciplexek kinetikai adatai.

	$\tau_E /$ ns	$K_{(E)} /$ 10^9 s^{-1}	$k_{(-E)} /$ 10^7 s^{-1}	$k_{(exc)} /$ 10^7 s^{-1}	$K_{exc} /$ M^{-1}	$\Delta G_{kin.} /$ eV
1,2-NIPY(4)	1.7	2.6	56	3.1	4.6	-0.04
1,2-NI	7.9	4.7	6.8	5.8	69	-0.11
1,2-NIPY(4) H^+	10.4	9.0	0.051	8.5	18000	-0.25

Az exciplex fluoreszcencia élettartama a 1,2-NIPY(4), 1,2-NI, 1,2-NIPY(4)H⁺ sorrendben nő. Az eltérés mértéke közel azonos, mint a Φ_F értékekben. Az exciplexképződés sebessége ($k_{(E)}$) is ebben a sorrendben nő, 10⁹ s⁻¹-es nagyságrendű, de alig több, mint háromszoros a növekedés. Az exciplex visszaalakulása ($k_{(-E)}$) és az energiavesztési folyamatok ($k_{(exc)}$) két nagyságrenddel lassabban mennek végbe. Míg az energiavesztési folyamatok sebességnövekedésének mértéke kisebb, mint háromszoros, addig az exciplex visszaalakulás sebessége együtthatója ezred részére csökken az előbbi sorrendben. Az exciplex élettartama harmad-ötöd része a kiindulási anyagokénak (5. és 7. táblázat).

A kinetikai paraméterekből számolt gerjesztett állapot egyensúlyi állandója, a

$$K_{exc} = \frac{k_{(E)}}{k_{(-E)}} \quad (41)$$

értéke is ugyanebben a sorrendben nő. A kapott kinetikai paraméterek értékei magyarázatul szolgálnak a 31. ábrán látottakhoz. K_{exc} ismeretében a kinetikai mérésekből számolt gerjesztett állapot képződési szabadentalpiája:

$$\Delta G_{kin} = -RT \ln K_{exc} \quad (42)$$

Az eV-ra átszámolt ΔG_{kin} értékek a 11. táblázat utolsó oszlopában szerepelnek, amelyekből az látszik, hogy a folyamat az 1,2-NIPY(4), 1,2-NI, 1,2-NIPY(4)H⁺ sorrendben egyre nagyobb hajtóerővel rendelkezik.

A további vizsgálatokhoz ciklikus voltammetriás méréseket végeztem. A naftalin oxidációs potenciálját ($E_{ox} = 1.31$ V) és a redukciós potenciálokat (12. táblázat) ferrocénhez viszonyítva adtam meg.

12. táblázat
A ciklikus voltammetriás mérések. Oldószer: benzonitril.

	$E(S_1) / \text{eV}$	$E_{\text{red}}^a / \text{V}$	$\Delta G_{\text{el.kém.}} / \text{eV}$
1,2-NIPY(4)	3.07	-1.60	-0.16
1,2-NI	3.29	-1.74	-0.24
1,2-NIPY(4)H ⁺	3.05	-1.25 ^b	-0.49

^a ferrocénhez viszonyítva.

^b az irreverzibilis redukciós csúcs potenciálja.

Az exciplex képződés szabadentalpiája a Weller-egyenlet [134] szerint számolható:

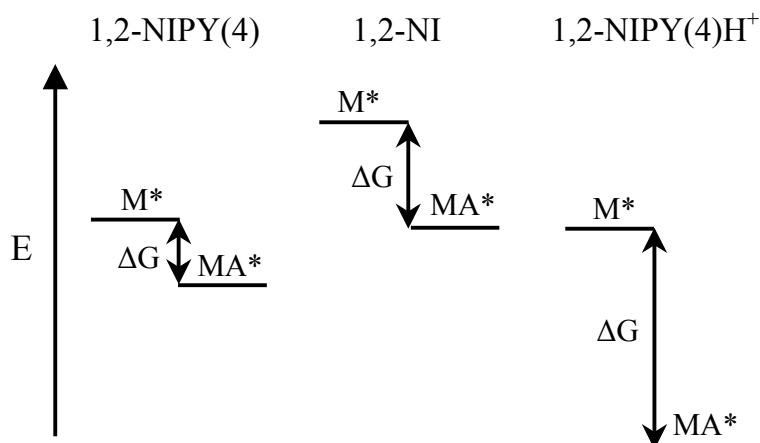
$$\Delta G_{\text{el.kém.}} = E^{\text{ox}} - E^{\text{red}} - \frac{e_0^2}{\epsilon_a} - E(S_1) \quad (43)$$

ahol e_0^2/ϵ_a az a távolságra található ionok kölcsönhatásának mértéke az ϵ dielektromos állandójú oldatban.

Az eredmények a 12. táblázat utolsó oszlopában szerepelnek. A kinetikai mérésekből és az elektrokémiai mérésekből kapott ΔG -k tendenciája mindkét esetben megegyezik, vagyis az 1,2-NIPY(4), 1,2-NI, 1,2-NIPY(4)H⁺ sorrendben egyre negatívabb.

A ciklikus voltammertiás eredményeket kvalitatív összehasonlításra használtam. Bár a különböző oldószerekben kapott eredmények átszámolására már írtak fel összefüggést [135], de a formula közelítéseken alapul, és apoláris oldószerre nem érvényes.

A 34. ábra a három vizsgált anyag gerjesztett szabad molekuláinak és exciplexeinek energiaviszonyát szemlélteti.



34. ábra
A vizsgált anyagok energia diagramjai.

A szabad 1,2-NIPY(4) és 1,2-NIPY(4)H⁺ molekula S₁ szingulett gerjesztett állapot energiája (12. táblázat) nagyon hasonló értékek, míg az 1,2-NI-é magasabb. Az exciplexképződés szabadentalpiája a 1,2-NIPY(4) > 1,2-NI > 1,2-NIPY(4)H⁺ sorrendben változik, így az 1,2-NI-exciplex energiája a másik két szabad molekula E(S₁) energiájával lesz közel azonos. Az 1,2-NIPY vegyületeket összehasonlítva, a protonált forma ΔG-jének csökkenése több, mint háromszoros a nemprotonált formához képest.

Megállapítható, hogy a naftálimidek a naftalinnal fluoreszkáló exciplexet képeznek reverzibilis folyamatban. Az exciplex energia csökkenés az 1,2-NIPY(4) > 1,2-NI > 1,2-NIPY(4)H⁺ sorrendben több, mint három nagyságrendnyi csökkenést okoz az exciplex → gerjesztett naftálimid reakció sebességében, míg az energiavesztési folyamatok sebessége együttthatója alig nő.

V.4. [1,2,3]triazolo[4,5-d]piridazinok

Ebben a részben a 6. ábrán bemutatott szerkezeti képletű [1,2,3]triazolo[4,5-d]piridazinok fotofizikai sajátságait mutatom be. Vizsgálataim kiterjedtek arra is, hogy milyen változásokat idéz elő, ha ezek a vegyületek hidrogénhid-komplexet képeznek.

V.4.1. Fotofizikai tulajdonságok

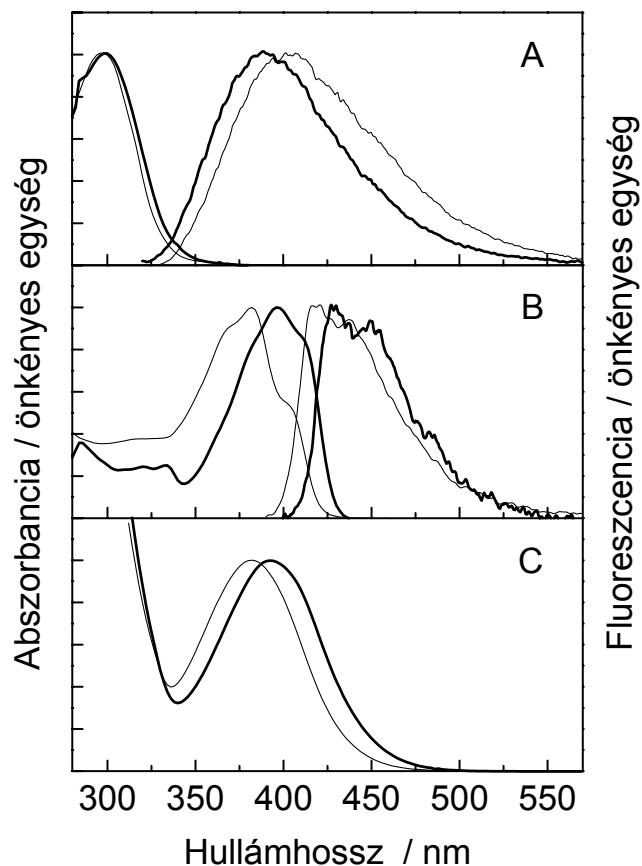
A fotofizikai sajátságok feltárásához három oldószert, toluolt, acetonitrilt és etanolt használtam, amelyek az oldószer polaritási skála nagy részét felölelték.

A TP1, TP2 és TP3 elnyelési és fluoreszcenciaspektrumát toluolban és etanolban a 35. ábrán mutatom be. Az acetonitriben felvett spektrumok ezek között találhatók. Az elnyelési és emissziós sávok maximumait a 13. táblázat tartalmazza.

13. táblázat
Az [1,2,3]triazolo[4,5-d]piridazin származékok és HFIP-lal képzett hidrogénhid-komplexeinek elnyelési és fluoreszcencia maximumai és a szingulett gerjesztett állapot energiája különböző oldószerekben.

oldószer	λ_{abs} nm	$\lambda_{\text{fl max}}$ nm	$E(S_1)$ kJ mol ⁻¹
TP1			
Toluol	299	388	354
CH ₃ CN	299	405	349
Etanol	296	405	353
TP1 – HFIP komplex			
Toluol	300	405	352
TP2			
Toluol	410 ^a	428	286
CH ₃ CN	402	423	291
Etanol	382	419	293
TP2 – HFIP komplex			
Toluol	409	426	287

^a váll a kis energiánál.



35. ábra
A TP1 (A), TP2 (B) és TP3 (C) elnyelési és fluoreszcencia spektruma toluolban (vastag vonal) és etanolban (vékony vonal).

Mindhárom vegyület első abszorpciós sávja hipszokróóm eltolódást mutat toluoltól etanol felé haladva. Csak a TP2 első sávjának van rezgési szerkezete, és nemcsak a maximum helye, hanem az abszorpciós spektrum alakja is oldószerfüggő. Ha a TP2 triazin gyűrűjéhez egy 4-klór-fenil-csoport kapcsolódik, akkor eltűnik a rezgési szerkezet és a második sáv abszorbanciája növekszik (35.b ábra.). A TP1 fluoreszcenciaspektruma tükröszimmetrikus az elnyelési spektrum hosszú hullámhosszú sávjára, de a nagy Stokes-eltolódás valamint az, hogy a növekvő oldószer polaritással a fluoreszcencia és az abszorpciós spektrumokban ellentétes eltolódás figyelhető meg, azt mutatja, hogy gerjesztés hatására a molekula szerkezete jelentősen változik. A jelentős Stokes-eltolódás nagyon jellemző a karbonil vegyületekre; az alkanonok és cikloalkanonok is hasonlóan vi-

selkednek. A TP2 spektrumok a kisebb hullámhosszak felé tolódnak az oldószer polaritás növekedésével és egyre kisebb a távolság az abszorpció és a fluoreszcencia maximumok között. A TP3 elnyelési maximumainak értéke toluolban 392, acetonitrilben 382, etanolban 380 nm. Mindegyik oldószerben nagyon gyengén fluoreszkál, ezért a továbbiakban ezt a vegyületet nem vizsgáltam.

Az S_1 szingulett gerjesztett állapot energiák ($E(S_1)$) a 13. táblázat 3. oszlopában láthatók. TP2 esetén ($E(S_1)$) az oldószer polaritással nő, míg TP1 esetén a közeg dielektromos állandójának változásával van összefüggésben.

A mért fotofizikai mennyiségek, a Φ_F (vonatkoztatási alap az 1 N H_2SO_4 -ban oldott kininszulfát volt ($\Phi_F^0=0.546$)) [126]) τ_F és Φ_{ISC} és a belőlük származtatott energia-vesztési sebességi együtthatók a 14. táblázatban láthatók.

14. táblázat
Az [1,2,3]triazolo[4,5-d]piridazin származékok és HFIP-lal képzett hidrogénhíd-komplexeinek a fotofizikai paraméterei különböző oldószerekben.

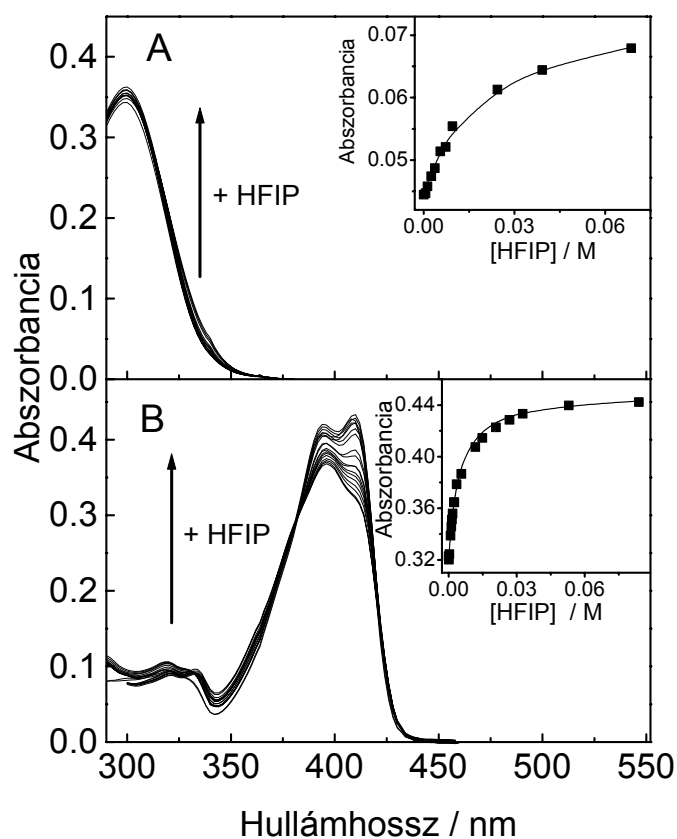
Oldószer	ϵ^a	$E_T(30)$ kJmol^{-1}	$E(S_1)$ kJmol^{-1}	Φ_{ISC}	τ_F	Φ_F	Φ_{IC}	k_{ISC} 10^8 s^{-1}	k_{IC} 10^8 s^{-1}	k_F 10^7 s^{-1}
TP1										
Toluol	2.38	142	354	0.23	1.2	3.1	0.74	1.9	6.2	2.6
CH ₃ CN	37.5	193	349	0.34	2.0	4.2	0.62	1.7	3.1	2.1
Etanol	24.55	217	353	0.21	1.9	3.3	0.76	1.1	4.0	1.7
TP1-HFIPA komplex										
Toluol	2.38	142	352	0.35	2.0	3.9	0.61	1.8	3.1	2.0
TP2										
Toluol	2.38	142	286	0.07	0.30	2.4	0.91	2.1	27	7.1
CH ₃ CN	37.5	193	291	0.05	0.3	2.7	0.92	1.5	28	8.2
Etanol	24.55	217	293	0.06	0.4	4.1	0.90	1.4	20	9.3
TP2-HFIPA komplex										
Toluol	2.38	142	287	^b	0.6	5.9	0.94	---	14	8.6

^a az oldószer dielektromos állandója [113]. ^b túl kicsi ahhoz, hogy mérni lehessen.

TP2 Φ_F -jének növekedése 0.024-ről 0.041-re az oldószer $E_T(30)$ paraméterének változását követi. TP1 Φ_F -je és τ_F -a az oldószer dielektromos állandójával párhuzamosan változik. Mindkét esetben a meghatározó energiavesztési folyamat a belső konverzió.

V.4.2. A hidrogénhíd-kötés hatása

A hidrogénhíd kölcsönhatás vizsgálatához ebben a vegyületcsaládban is az erős hidrogénhíd donor HFIP-t használtam adalékként. Mivel a HFIP savassága kicsi ($pK_a = 9.3$ vízben [127]), az [1,2,3]triazolo[4,5-d]piridazinok nem protolálódnak. A méréseket toluolban végeztem, mivel apoláris közegben várható a legerősebb hidrogénhíd-kötés. A 36. ábrán a HFIP hozzáadás hatására bekövetkező elnyelési spektrum változások láthatók.



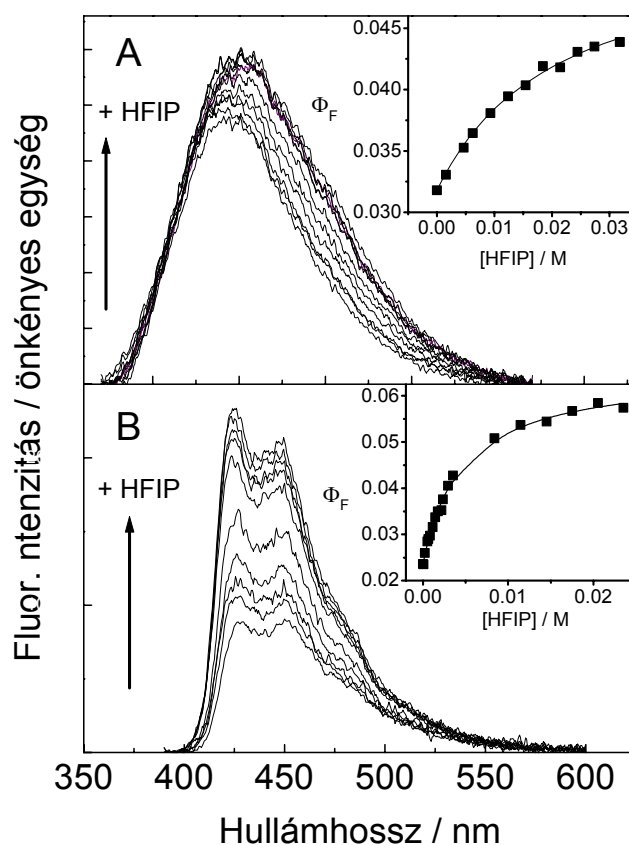
36. ábra

A hidrogénhíd-kötés hatása az elnyelési spektrumokra TP1 (A) és TP2 (B) esetén toluolban. Belső ábra: 336 nm-en (TP1) és 410 nm-en (TP2) a HFIP koncentráció függvényében ábrázolt abszorbancia változást legjobban leíró nemlineáris illesztés.

A TP1 esetén a változás ugyan elég kicsi, de a TP2-ben az adalék hatására hipszokróm eltolódás tapasztalható és az abszorpció sáv rezgési szerkezetének relatív intenzi-

tása is megváltozik. 382 nm-nél izobesztikus pont van, amely az 1:1 hidrogénhíd-komplex kialakulását erősíti meg. A 36. belső ábrái a HFIP koncentráció változásának függvényében mutatják az abszorbancia változást 336 (TP1) és 410 (TP2) nm-en. A mérési pontokra a (17) összefüggést illeszttem. A legjobb illesztést az ábrákon folytonos vonalak jelzik. Az illesztést több hullámhosszon is elvégeztem. Az egyes hullámhosszaknál kapott eredményeket átlagoltam. Így TP1 illetve TP2 hidrogénhíd-képződésének egyensúlyi állandójára $K=57\pm6$ illetve $K=215\pm9\text{ M}^{-1}$ értéket kaptam.

Megvizsgáltam azt is, hogy a HFIP hozzáadása miként hat a fluoreszcenciaspektrumra. Ez a 37. ábrán látható.



37. ábra

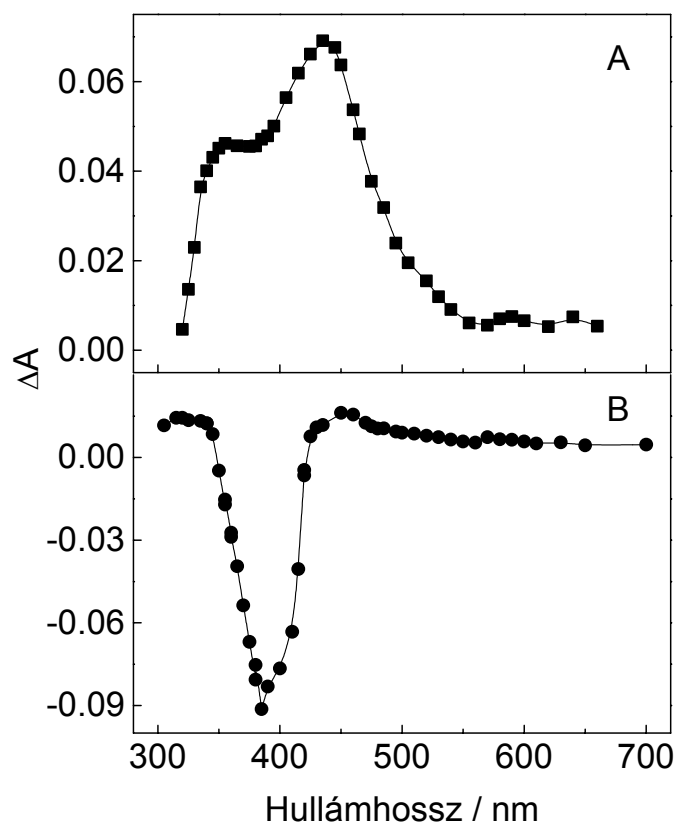
A hidrogénhíd-kötés hatása a fluoreszcencia spektrumokra TP1 (A) és TP2 (B) esetén toluolban.
Belső ábra: A HFIP koncentráció függvényében a fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényező változása.

A TP1 fluoreszcencia intenzitása kis mértékben növekszik és a fluoreszcencia maximum vörös eltolódását tapasztaltam. A TP2 fluoreszcencia HFIP hatására sokkal intenzívebbé válik. A belső ábrák a Φ_F változását mutatják a HFIP koncentráció függvényében. A kapott görbék jól leírhatók a (23) összefüggéssel. A legjobb illesztést adó “b” paraméterek 47 ± 6 (TP1) és $219 \pm 10 \text{ M}^{-1}$ (TP2). Ezek az értékek jó egyezésben vannak az elnyelési spektrumokból számolt alapállapotú hidrogénhid-komplex képződés egyensúlyi állandójával. Ez azt jelenti, hogy gerjesztett állapotban a hidrogénhid-képződés és felhasadás sebességi együtthatói kicsik a szabad és a komplexben kötött gerjesztett molekulák energiavesztési sebességi együtthatójához képest. Tehát ebben az esetben a “b” paraméter megfelel az alapállapotú hidrogénhid-képződés egyensúlyi állandójának.

A hidrogénhid-komplexek fotofizikai adatait a 14. táblázat tartalmazza. HFIP hatására a TP1 Φ_F -je, τ_F -a és Φ_{ISC} -je nőtt. A TP2-komplex Φ_F -je és τ_F -je nő.

V.4.3. Villanófény fotolízis vizsgálatok

A villanófény fotolízis vizsgálatokhoz használt berendezés vázlata a 10. ábrán látható. A tranziens abszorpciós elnyelésből meghatározott triplett élettartam $200 \text{ } \mu\text{s}$ (TP1) és $60 \text{ } \mu\text{s}$ (TP2). Felvettem ezeknek az anyagoknak a triplett spektrumát. A 38. ábrán a toluolban felvett TP1 (A) és TP2 (B) triplett abszorpciós spektrumok láthatók. Ezek a spektrumok a triplett-triplett elnyelésnek tulajdoníthatók, mivel (i) az oxigén jelenlétében a tranziens elnyelést nem tapasztaltam (ii) a perilén hozzáadása lerövidítette a tranziens lecsengési idejét és egyidejűleg triplett állapotú perilén kialakulását figyeltem meg. A triplett élettartamban nem volt jelentős eltérés etanolban és hidroxilcsoportot nem tartalmazó oldószerekben. Mivel alkoholokkal nem jön létre hidrogén lehasadás, ez arra utal, hogy mind a TP1, mind a TP2 legalacsonyabb triplett állapota $\pi\pi^*$ jellegű.



38. ábra
A TP1 (a) és a TP2 (b) triplett-triplett elnyelési spektruma toluolban.

A triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőjét az alapvegyületekre és a hidrogénhíd-komplexekre – 0.03 M HFIP jelenlétében – a 14. táblázat tartalmazza. A Φ_{ISC} oldószerfüggésének meghatározása ezzel a technikával jó egyezést mutatott egy másik mérési módszerrel kapott eredményekkel, ahol a vizsgált vegyületek kezdeti triplett-triplett elnyelését különböző oldószerekben hasonlítottam össze.

A TP3 Φ_{ISC} -je toluolban 0.02 volt. Polárosabb oldószerekben triplett képződést nem tapasztaltam. Mivel ez a vegyület alig fluoreszkál, így azt a következtetést lehet levonni, hogy a belső konverzió annyira gyors, hogy a szingulett gerjesztett állapot többi energiavesztési folyamata nem képes versenyezni vele.

V.4.4. A gerjesztett állapot energiavesztési folyamatai

A 14. táblázatból nyilvánvaló, hogy mindegyik esetben szingulett gerjesztett állapotból a meghatározó energiavesztési folyamat a belső konverzió. A TP1 különböző oldószerekben mért τ_F -a és Φ_{ISC} -je nagyobb, mint TP2-é. A molekulaszervezet és az oldószer változása alig hat a fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezőre.

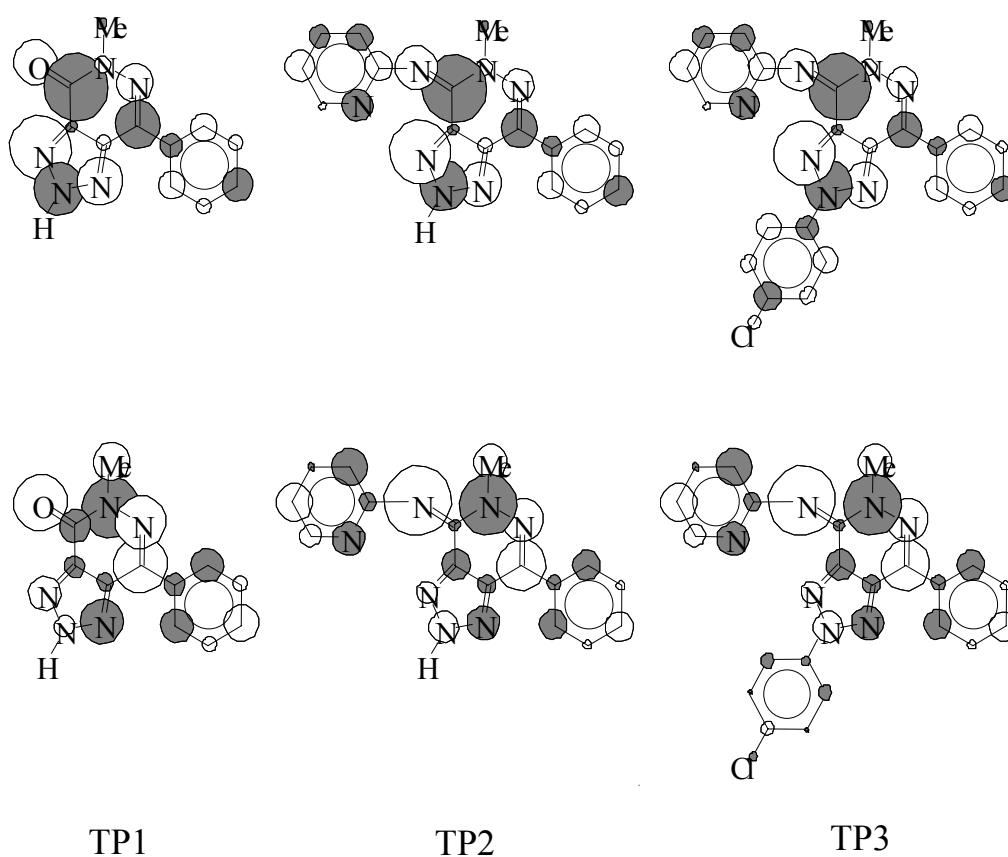
A k_{ISC} értékek mindkét vegyület esetén nagyon hasonlóak és csökkennek a növekvő oldószer polaritással. Ugyanez a tendencia figyelhető meg a TP1 fluoreszcencia sebességi együtthatójában is. A TP2 k_F sebességi együtthatója a polárosabb közeg felé haladva növekszik. Ez az ellentétes oldószerhatás a Strickler-Berg egyenlettel (2) magyarázható. Az összefüggés szerint k_F a kisugárzott foton energiájának harmadik hatványával arányosan nő, ezért oldószerfüggését főként a fluoreszcencia maximum eltolódása határozza meg. Ezért k_F megnő, ha a TP2 fluoreszcencia sávja a nagyobb energiák felé tolódik, míg a növekvő oldószer polaritással a TP1 fluoreszcenciaspektrumának vörös eltolódása kisebb k_F értékeket eredményez.

A 14. táblázatból az is látható, hogy a TP2 rövid fluoreszcencia élettartama a gyors belső konverzióknak köszönhető. TP2 jelentősen nagyobb k_{IC} értékei összhangban vannak az energiakülönbség törvénnyel (30) [115], amely szerint az energiavesztés sebessége exponenciálisan függ az S_1 szingulett gerjesztett és az alapállapot energiák különbségétől. Mivel a TP2 S_1 állapotának energiája körülbelül 60 kJ mol⁻¹-al kisebb, mint a TP1-é, az alapállapotba történő sugárzásmentes átmenet TP1 esetén jelentősen felgyorsul. A gyors belső konverzió valószínűleg a közel fekvő $n\pi^*$ és $\pi\pi^*$ szingulett gerjesztett állapotok rezgési csatolásának következménye.

A 14. táblázat adatai azt is bemutatják, hogy a hidrogénhíd-kötés csak kis mértékben hat a gerjesztett állapot energiájára és az energiavesztést okozó folyamatok sebességére. A hidrogénhíd-kötés hatására a fluoreszcencia élettartam és a kvantumhasznosítási tényező növekedése a belső konverzió lassulásának tulajdonítható. Ez a hatás ellentétes azzal, amit antrakinnonoknál [139-142] és fluorenonoknál [34,45,55-57] találtak, ahol a

hidrogénhíd-kötés rezgésein keresztül hatékony energiavesztés megy végbe. A TP1 és TP2 hidrogénhíd-komplex képzése nem csökkenti a gerjesztett állapot energiáját, hiszen a szabad és a komplexált molekulák $E(S_1)$ értéke alig különbözik egymástól.

Demeter Attila kvantumkémiai számolásokat végzett szemiempirikus és Hückel MO módszer alkalmazásával TP1-re, TP2-re és TP3-ra. Kiszámította a molekulák elektroneloszlását alap és gerjesztett állapotban. A kapott eredmények a 39. ábrán láthatók; az alsó sor az alapállapotú, a felső sor az S_1 gerjesztett állapotú molekulák elektroneloszlását mutatja.



39. ábra
A Hückel módszerrel végzett számítások eredményei.

A két számítási módszerrel kapott eredményekből jól egyező következtetések vonhatók le. Alapállapotban a legnagyobb negatív töltéssűrűség a karbonilcsoport oxigénjén (TP1) és a Schiff-bázis nitrogénjén (TP2), (TP3) van (39. ábra, alsó sor, üres körök). Ezért a molekulán ezek a helyek rendelkeznek hidrogénhíd-akceptor jelleggel. Az eredmények alapján az látszik, hogy gerjesztés hatására az elektronsűrűség jelentősen lecsökken ezeken az atomokon és a legnagyobb elektronsűrűség eltolódik a triazin gyűrű felé (felső sor, üres körök). A töltéseltolódás TP2 és TP3 esetén TP1-hez képest nagyobb.

Az elméleti számolások azt is megmutatták, hogy fényelnyelés hatására nem nő a dipólusmomentum, így a hidrogénhíd-kötés nem lehet erősebb gerjesztett állapotban. E tényezők okozzák azt, hogy a szabad és a komplexben lévő molekulák fotofizikai tulajdonságai elég hasonlóak.

VI. ÖSSZEFOGLALÁS

Ebben a munkában négy vegyülettípus fotofizikai tulajdonságait tanulmányoztam. Vizsgálataimat két fő kérdésre összpontosítottam:

1. miként hat a molekulaszerkezet és a mikrokörnyezet a gerjesztett molekulák energiavesztési folyamataira,
2. a kialakított hidrogénhíd-kötés mennyiben befolyásolja a meghatározó energiavesztési folyamatokat és azok sebességét.

1. 3-azafluorenonok

1. Különböző oldószerekben meghatároztam a 3-azafluorenon és a 7 helyzetben szubsztituált származékai fotofizikai paramétereit.
2. Az S_1 szingulett gerjesztett állapot energiája és a spinváltó átmenet sebességi együtthatója hexánban jóval nagyobb, mint polárosabb oldószerekben.
3. A fluor és metil csoporttal történő szubsztitúció és az oldószer polaritásának növekedése lassítja a triplettképződést. Ez annak tulajdonítható, hogy a legalacsonyabban fekvő szingulett és a közel fekvő nagyobb energiájú triplett gerjesztett állapot közötti átmenet aktiválási energiája nő.
4. Az oldószer polaritás növekedésével a belső konverzió szerepe egyre jelentősebbé válik, és poláros közegben a szubsztituált származékok meghatározó energiavesztési folyamata lesz. A belső konverzió sebességi együtthatójának változása az energiakülönbség-törvénnyel értelmezhető.

2. Nílus vörös

1. A nílusvörös elnyelési és fluoreszcencia spektruma alkoholokban nagy mértékben a vörös felé tolódik.
2. A nílus vörös alkoholokkal mind alap, mind gerjesztett állapotban hidrogénhíd-kötést hoz létre.
3. A nílus vörös fotofizikai viselkedése OH-csoportot nem tartalmazó oldószerekben és alkoholokban jelentős mértékben különbözik. Azokban az oldószerekben, amelyek nem képesek hidrogénhíd-kötést létesíteni, a fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezője és az élettartama a közeg polaritásának csökkenésével alig változik. Az oldószer-oldott anyag kölcsönhatás nem gyorsítja a gerjesztett állapot energiavesztését.
4. Alkoholokban a fluoreszcencia élettartam és a fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényező jelentősen csökken a közeg hidrogénhíd kialakító képességével.
5. Az oldószer hidrogénhíd-kötő képességét jellemző (α_2^H) paraméter függvényében a belső konverzió sebességi együtthatója egyenes arányban változik.
6. Apoláros oldószerekben 1,1,1,3,3,3-hexafluoroizopropanol hatására kioltás figyelhető meg. A kioltási sebességi együttható az oldószer polaritásának növekedésével csökken.
7. A deutériumeffektus igazolja, hogy alkoholokban az energiavesztés a hidrogénhíd-kötéssel kapcsolatos rezgéseken keresztül valósul meg.

8. A viszkozitás változása csak kis mértékben hat a fluoreszcenciás viselkedésre, így a nílusvörös dietilamino csoportjának forgása nem játszik szerepet az energiavesztési folyamatokban.

3. N-piridil-naftálimidek

1. A szingulett gerjesztett 1,2-naftálimid leggyorsabb energiavesztési folyamata a fluoreszcencia.
2. A 4-piridil csoporttal történő szubsztitúció jelentősen felgyorsítja a belső konverziót és csökkenti a fluoreszcencia kibocsátás sebességi együtthatójának értékét.
3. Az 1,2-NIPY(2) és az 1,2-NIPY(3) alig fluoreszkál a gyors belső konverzió miatt.
Az 2,3-NIPY(4) jelentősen eltérő fotofizikai sajátosságokkal rendelkezik a többi N-piridil származékhoz képest.
4. A 4-piridil-karboxilimid csoport helyzetének változtatásakor 1,8-NIPY(4), 1,2-NIPY(4), 2,3-NIPY(4) sorrendben k_{IC} két nagyságrendnyit csökken. Az S_2 és S_1 állapotok közti energia különbség az $1,2-NI > 1,2-NIPY(4) > 1,2-NIPY(3) \approx 1,2-NIPY(2)$ sorrendben változik. A hatékonyabb rezgési csatolás a közel fekvő S_1 és S_2 gerjesztett állapotok között jelentősen megnöveli a belső konverzió sebességét.
5. Az OH-vegyületek a piridil csoporttal 1:1 komplexet képeznek.
6. A alkohol és sav hatására létrejött hidrogénhid-kötés illetve protonálódás a belső konverzió sebességét csökkenti, mert gátolja a konjugációt a naftálimid- és a piridilcso-

port között. Az S_1 és S_2 állapotok közti rezgési csatolás gyengül, ez lassabb belső konverzióhoz vezet.

7. A 1,2-NIPY(4) H^+ -CF₃COO⁻ komplex fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezője nagyon nagy ($\Phi_F = 0.94$), ezért alkalmas lehet lézerfestéknek vagy analitikai elemzésekhez nyomnyi savak kimutatására.
8. A fluoreszcencia kioltás fenolokkal mind dinamikus, mind statikus folyamatban megvalósul. Az elektronátadás lassabb az olyan hidrogénhíd-komplexekben, ahol a fenolok piridil szubsztituenshez kapcsolódnak. Ez az elektrondonor és akceptor csoportok közötti nagyobb távolságnak tulajdonítható.
9. Az N-piridil-naftálimidek gerjesztett hidrogénhíd-komplexeinek energiavesztési módjait az OH-vegyület sáverőssége, a hidrogénhíd-kötő képessége és a redoxipotenciálja határozza meg.
10. A naftálimidek a naftalinnal fluoreszkáló exciplexet képeznek reverzibilis folyamatban. Az exciplex energia csökkenés az 1,2-NIPY(4) > 1,2-NI > 1,2-NIPY(4) H^+ sorrendben több, mint három nagyságrendnyi csökkenést okoz az exciplex → gerjesztett naftálimid reakció sebességében, míg az energiavesztési sebességi együttható értéke alig nő.

4. [1,2,3]triazolo[4,5-d]piridazinok

1. Mindhárom vizsgált vegyület abszorpciós spektrumában hipszokróm eltolódás tapasztalható az oldószer polaritás növekedésekor.
2. A nagy Stokes-eltolódás valamint a fluoreszcencia- és abszorpciós spektrumok ellentétes irányú eltolódása az oldószer polaritás növekedésével azt mutatja, hogy a molekulákban gerjesztés hatására jelentős szerkezeti változások történnek. Ezt kvantumkémiai számolások is alátámasztották.
3. A 4-klorfenil származék fluoreszcenciája és triplett képződése elhanyagolható sebességgel a gyors belső konverzióhoz képest.
4. Villanófény fotolízis vizsgálatokkal igazoltam, hogy TP1 és TP2 legkisebb energiájú triplett állapota $\pi\pi^*$ jellegű.
5. A hidrogénhíd-kötés alig befolyásolja a szingulett gerjesztett állapotú molekulák energiáját és az energiavesztési folyamatok sebességét. A hidrogénhíd-komplexek nagyobb fluoreszcencia élettartama és fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezője abból ered, hogy a gerjesztett komplex belső konverziója lassabb, mint a komplexátlan molekuláé.

VII. SUMMARY

This work deals with the photophysical properties of four types of compounds. I focused on the following questions:

1. how the molecular structure and the microenvironment affect the energy dissipation pathways from the excited state.
2. how the hydrogen bond formation influences the dominant energy dissipation pathways and the kinetics of singlet excited molecules.

1. 3-Azafluorenones

1. Photophysical properties have been determined for 3-azafluorenone and its 7-substituted derivatives in various solvents.
2. The energy of the lowest excited singlet state and the rate of intersystem crossing are found to be significantly higher in hexane relative to those in more polar solvents.
3. The substitution with fluor and methyl groups as well as the solvent polarity enhancement considerably decelerate the triplet formation. This effect is attributed to the increase in the activation energy of the transition from the lowest singlet to a close lying higher triplet excited state.
4. The internal conversion gains importance with increasing solvent polarity and becomes the major excited state depopulating process for the substituted derivatives in polar media. The changes in the internal conversion rate constants can be rationalized based on the energy gap law.

2. Nile Red

1. The absorption and fluorescence spectra of Nile Red has a red shift in alcohols.
2. Hydrogen bonding of Nile Red with alcohols can occur both in the ground and excited states.
3. The photophysical properties of Nile Red significantly differ in apolar solvents and in alcohols. There is only a little change in the fluorescence yield and lifetime in the media incapable of hydrogen bonding with Nile Red. The dielectric solvent-solute interaction does not accelerate the relaxation of the excited state.
4. The fluorescence lifetime and quantum yield are found to diminish significantly with increasing hydrogen bond donating power of the medium.
5. There is a good linear correlation between the rate constant of the radiationless deactivation to the ground state and the hydrogen bond acidity parameter (α_2^H).
6. In apolar solvents the addition of 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol shortens the fluorescence lifetime indicating dynamic quenching. The value of the quenching rate constant diminishes with increasing solvent polarity.
7. The observed deuterium effect clearly shows that deactivation in alcohols takes place via the vibrations related to hydrogen bonding.

8. Because of the small impact of viscosity on the fluorescent behaviour, twisting of the diethylamino moiety of Nile Red is not involved in the dissipation of the excitation energy.

3. N-pyridyl-naphthalimides

1. Fluorescence emission is the dominant energy dissipation pathway of singlet excited 1,2-naphthalimide.
2. Introduction of the 4-pyridyl substituent into the imide moiety significantly accelerates the internal conversion and diminishes the value of the radiative rate constant.
3. 1,2-NIPY(2) and 1,2-NIPY(3) scarcely fluoresce because of the rapid internal conversion.
2,3-NIPY(4) does not have close-lying excited states. Therefore, its photophysical properties are very different from that of the other isomers.
4. The internal conversion rate constant strongly depends on the position of the N-(4-pyridyl)-dicarboximide moiety on the naphthalene ring. It increases in the series of 2,3-NIPY(4), 1,2-NIPY(4), 1,8-NIPY(4). The energy gap between S_2 and S_1 states decreases in the series of $1,2\text{-NI} > 1,2\text{-NIPY}(4) > 1,2\text{-NIPY}(3) \approx 1,2\text{-NIPY}(2)$. The more efficient vibronic coupling between close-lying S_1 and S_2 excited states significantly enhances the rate of internal conversion .
5. OH-compounds form 1:1 complex interacting with pyridyl group.

6. Hydrogen bonding on addition of alcohol and acid significantly decelerates the internal conversion, because it prevents the extended conjugation between naphthalimide and pyridyl moieties. The vibronic coupling between S_1 and S_2 states is weakened leading to slower internal conversion.
7. Fluorescence quantum yield is very high for the $1,2\text{-NIPY}(4)\text{H}^+\text{-CF}_3\text{COO}^-$ complex ($\Phi_F = 0.94$) therefore, its solution can be used as a laser dye or for indication of trace amount of acid.
8. Fluorescence quenching with phenols takes place both is dynamic and static processes. Electron transfer is slower in the hydrogen bonded complex where phenols are linked to the pyridyl moiety due to the larger distance between the electron donor and acceptor components.
9. The energy dissipation pathways of N-pyridyl-naphthalimides are controlled by the acidity, hydrogen bond capability and redox potencial of the additive.
10. Naphthalimides form fluorescent exciplex with naphthalene in a reversible process in toluene. The decrease of the exciplex energy in the series of $1,2\text{-NIPY}(4) > 1,2\text{-NI} > 1,2\text{-NIPY}(4)\text{H}^+$ leads to ca. three orders of magnitude diminution in the rate of exciplex $\rightarrow$ excited naphthalimide reaction, whereas the values of the rate constants of energy dissipation processes from the singlet excited state rise slightly.

4. [1,2,3]triazolo[4,5-d]pyridazines

1. All of the three studied compounds exhibit hypsochromic shift with increasing solvent polarity.
2. The large Stokes shift as well as the opposite displacement in the fluorescence and absorption spectra with increasing solvent polarity indicate significant change in the molecular structures upon excitation. Theoretical calculations revealed the change of electron distribution on excitation.
3. Introduction of 4-chloro-phenyl moiety to the 2 position of triazolo[4,5-d]pyridazines strongly decreases the fluorescence and the rate of triplet formation.
4. The fast internal conversion is probably the consequence of vibronic coupling between close-lying $n\pi^*$ and $\pi\pi^*$ singlet excited states.
5. Laser flash photolysis measurements revealed that the lowest triplet state of the studied compounds have $\pi\pi^*$ character.
6. Hydrogen bonding has little impact on the energy and the relaxation kinetics of the singlet excited molecules. The increase of the fluorescence lifetime and yield on hydrogen bonding is attributed to the deceleration of the internal conversion in the complex.

Irodalomjegyzék

- [1] J. N. Demas, B. A. DeGraff, P. B. Colemann, *Anal. Chem.*, **71**, 793A (1999).
- [2] Special issue on Chemical sensors, *Acc. Chem. Res.*, **31**, május (1998).
- [3] J.P. Desvergne, A.W. Czarnik, *Chemosensors of ion and molecular recognition*, Kluwer Publ. Dordrecht (1997).
- [4] A.P. DeSilva, H.Q.N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A.J.M. Huxley, C.P. McCoy, J.T. Rademacher, T.E. Rice, *Chem. Rev.*, **97**, 1515 (1997).
- [5] D.Y. Sasaki, D.R. Shnek, D.W. Pack, F.H. Arnold, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 905 (1995).
- [6] Fluorescent chemosensors for ion and molecular recognition, Ed. A. W. Czarnik, ACS Symposium Series 538, Am. Chem. Soc. (1993).
- [7] L. Fabbrizzi, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.*, **24**, 197 (1995).
- [8] Ph. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, M. Orrit, *J. Phys. Chem. A.*, **104**, 1 (2000).
- [9] W.E. Moerner, M. Orrit, *Science*, **283**, 1670 (1999).
- [10] S. Weiss, *Science*, **283**, 1676 (1999).
- [11] J.K. Gimzewski, C. Joachim, *Science*, **283**, 1683 (1999).
- [12] J. Michaelis, C. Hettich, J. Mlynek, V. Sandoghdar, *Nature*, **405**, 325 (2000).
- [13] R.H. Fried, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Brédas, M. Lögdlund, W.R. Salaneck, *Nature*, **397**, 121 (1999).
- [14] Y. Cao, I.D. Parker, G. Yu, C. Zang, A. J. Heeger, *Nature*, **397**, 414 (1999).
- [15] S. Hilgenfeldt, S. Grossmann, D. Lohse, *Nature*, **398**, 402 (1999).
- [16] W.B. McNamara III., Y. T. Didenko, K. S. Suslick, *Nature*, **401**, 772 (1999).
- [17] F.G. Prendergast, *Nature*, **405**, 291 (2000).
- [18] S. Johnsen, E.J. Balser, E.A. Widder, *Nature*, **398**, 113 (1999).

- [19] J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle, *Comprehensive supramolecular chemistry*, 1-11 kötet,. Eds. Pergamon, London (1996).
- [20] J.M. Lehn, *Supramolecular chemistry*, Wiley-VCH (1995).
- [21] A. Kaifer, M. Gomez-Kaifer, *Supramolecular electrochemistry*, Wiley-VCH (1999).
- [22] Current challenges on large supramolecular assemblies, NATO ASI Ser. C, 518. kötet, Kluwer Acad. Publ. (1999).
- [23] Supramolecular Science: Where it is and where it is going, NATO ASI Ser. C, 527. kötet, Kluwer Acad. Publ. (1999).
- [24] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1154 (1996).
- [25] D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.*, **95**, 2229 (1995).
- [26] G.W. Whitesides, E.E. Simanek, J.P. Mathias, C.T. Seto, D.N. Chin, M. Mammen, D.M. Gordon, *Acc. Chem. Res.*, **28**, 37 (1995).
- [27] M.M. Conn, J. Rebek, *Chem. Rev.*, **97**, 1647 (1997).
- [28] Special issue on Molecular recognition, *Chem. Rev.*, **97**, júlis-augusztus (1997).
- [29] J.V. Barth, J. Weckesser, C. Cai, P. Günter, L. Bürgi, O. Jeandupeux, K. Kern, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **39**, 1230 (2000).
- [30] S. G. Bott, A. P. Marchand, Eds., *Struct. Chem.* **10**, special issue, Kluwer Acad. Publ. (1999).
- [31] L. Biczók, T. Bérces, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11071 (1997).
- [32] L. Biczók, T. Bérces, H. Inoue, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 3837 (1999).
- [33] V. Wintgens, P. Valat, J. Kossanyi, L. Biczók, A. Demeter, T. Bérces, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 411 (1994).
- [34] P.J.F. de Rege, S.A. Williams, M.J. Therien, *Science*, **269**, 1409 (1995).
- [35] R.P. Sijbesma, F.H. Beijer, L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, J.H.K. Hirschberg, R.F.M. Lange, J.K.L. Lowe, E.W. Meijer, *Science*, **278**, 1601 (1997).
- [36] T.Z. Hu, S. Tsukiji, S. Shinkai, S. Oishi, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 241 (2000).

- [37] R.I. Cukier, D.G. Nocera, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **49**, 337 (1998).
- [38] R.I. Cukier, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 5989 (1999).
- [39] R.I. Cukier, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10598 (1999).
- [40] S.J. Stricker, R.A. Berg, *J. Chem. Phys.*, **37**, 814 (1962).
- [41] S.J. Weininger, Y. Ren, Z. Wang, L. Chen, W.G. McGimpsey, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 5477 (1999).
- [42] T. Yatsushashi, Y. Nakajima, T. Shimada, H. Inoue, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3018 (1998).
- [43] R.S. Murphy, C.P. Moorlag, W.H. Green, C. Bohne, *J. Photochem. Photobiol. A*, **110**, 123 (1997).
- [44] R.S. Moog, N.A. Burozski, M.M. Desai, W.R. Good, C.D. Silvers, P.A. Thompson, J.D. Simon, *J. Phys. Chem.*, **95**, 8466 (1991).
- [45] L. Biczók, T. Bérces, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3842 (1988).
- [46] L. Biczók, T. Bérces, F. Márta, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8895 (1993).
- [47] P.A. Thompson, J.D. Simon, *J. Chem. Phys.*, **97**, 4792 (1992).
- [48] P.A. Thompson, J.D. Simon, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5657 (1993).
- [49] L. Biczók, L. Jicsinszky, H. Linschitz, *J. Inclusion Phenom.*, **18**, 237 (1994).
- [50] R.S. Murphy, T.C. Barros, J. Barnes, B. Mayer, G. Marconi, C. Bohne, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 137 (1999).
- [51] L.M. Ilharco, A.R. Garcia, J.L. Dasilva, M.J. Lemos, L.F.V. Ferreira, *Langmuir*, **13**, 3787 (1997).
- [52] T. Yatsushashi, H. Inoue, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 8166 (1997).
- [53] T. Yatsushashi, Y. Nakajima, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 8657 (1998).
- [54] M. Sugita, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2012 (2001).
- [55] Z. R. Wu, D. S. Thiriot, A. E. Ruoho, *Biochemical Journal*, **354**, 485 (2001).

- [56] G. Bischoff, U. Gromann, S. Lindau, R. Skolziger, W. Witkowski, C. Bohley, S. Naumann, J. Sagi, W.V. Meiser, S. Hoffmann, *J. Biomol. Struct. Dynamics*, **18**, 199 (2000).
- [57] Z. Wu, A.E. Ruoho, *Biochemistry*, **39**, 13044 (2000).
- [58] M.T. Tierney, M.W. Grinstaff, *J. Org. Chem.*, **65**, 5355 (2000).
- [59] Y. Han, A. Bisello, C. Nakamoto, M. Rosenblatt, M. Chorev, *J. Peptide Res.*, **55**, 230 (2000).
- [60] C.A. Lipinski, N.J. Hutson, *Annual Reports in Medicinal Chemistry*, D. M. Bailey, Ed.; Academic Press, New York, 19. kötet, 17. fej. (1984).
- [61] B.M. York, *Eur. Pat. Appl.*, **137**, 333 (Chem. Abstr., 103, 87876g), U. S. Pat. 4,537,892 (1985).
- [62] E.M.K. Wijeratne, L.B. DeSilva, T. Kikuchi, Y. Tezuka, A.A.L. Gunatilaka, D.G.I. Kongston, *J. Natural Products*, **58**, 459 (1995).
- [63] F. Bracher, *Synlett*, 95 (1991).
- [64] D. Tadić, B.K. Cassels, A. Cavé, *Heterocycles*, **27**, 407 (1988).
- [65] R. Grigg, T. Mongkolaussavatrata, C.A. Pounds, S. Sivagnanam, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 7215 (1990).
- [66] M.B. Brown, J.N. Miller, N.J. Seare, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **13**, 1011 (1995).
- [67] S. Uppili, K.J. Thomas, E.M. Crompton, V. Ramamurthy, *Langmuir*, **16**, 265 (2000).
- [68] J.L. Meinershagen, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 448 (1999).
- [69] D.M. Freeman, R.R. Kroe, R. Ruffles, J. Robson, J.R. Coleman, C.A. Grygon, *Biophys. J.*, **80**, 2375 (2001).
- [70] A.J. Carmichael, K.R. Seddon, *J. Phys. Org. Chem.*, **13**, 591 (2000).
- [71] A.K. Dutta, K. Kamada, K. Ohta, *Chem. Phys. Lett.*, **258**, 369 (1996).
- [72] M. Choi, D. Jin, H. Kim, T.J. Kang, S.C. Jeoung, D. Kim, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 8092 (1997).

- [73] H. Morjani, N. Aouali, R. Belhoussine, R.J. Veldman, T. Levade, M. Manfait, *Intern. J. Cancer*, **94**, 157 (2001).
- [74] M.K. McMillian, E.R. Grant, Z. Zhong, J.B. Parker, L. Li, R.A. Zivin, M.E. Burczynski, M.D. Johnson, *In Vitro & Mol. Toxicol.*, **14**, 177, (2001).
- [75] M.M. Krisna, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 3589 (1999).
- [76] N.C. Maiti, M.M.G. Krishna, P.J. Britto, N. Periasamy, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 11051 (1997).
- [77] I. Grabchev, I. Moneva, V. Bojinov, S. Guittonneau, *J. Mater. Chem.*, **10** (6), 1291 (2000).
- [78] D. Kolosov, V. Adamovich, P. Djurovich, M.E. Thompson, C. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9945(2002).
- [79] C.G. Niu, Z.Z. Li , X.B. Zhang, W.Q. Lin, G.L. Shen, R.Q. Yu, *Anal. Bioanal. Chem.*, **372**, 519 (2002).
- [80] Y.Q. Liu, W.P. Hu, Y. Xu, S.G. Liu, D.B. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11859 (2000).
- [81] J. Gallego, B.R. Reid, *Biochemistry-US*, **38**, 15104 (1999).
- [82] K. Kawai, K. Kawabata, S. Tojo, T. Majima, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **12**, 2363 (2002).
- [83] J.E. Rogers, B. Abraham, A. Rostkowski, L.A. Kelly, *Photochem. Photobiol.*, **74**, 521 (2001).
- [84] J.M. Perez, I. Lopez-Solera, E.I. Montero, M.F. Brana, C. Alonso, S.P. Robinson, C. Navarro-Ranninger, *J. Med. Chem.*, **42**, 5482 (1999).
- [85] C. Bailly, X.G. Qu, J.B. Chaires, P. Colson, C. Houssier, M. Okhubo, S. Nishimura, T. Yoshinari, *J. Med. Chem.*, **42**, 2927 (1999).
- [86] A. Demeter, T. Bérces, L. Biczók, V. Wintgens, P. Valat, J. Kossanyi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 2635 (1994).
- [87] A. Demeter, T. Bérces, L. Biczók, V. Wintgens, P. Valat, J. Kossanyi, *J. Phys. Chem.*, **100**, 2001 (1996).

- [88] L. Biczók, P. Valat, V. Wintgens, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4759 (1999).
- [89] B.U.W. Maes, O.R`kyek, J. Kosmrlj, G.L.F. Lemiére, E. Esmans, J. Rozenski, R.A. Dommissie, A. Haemers, *Tetrahedron*, **57**, 1323 (2001).
- [90] J.C. Bussolari, J.D. Stoeckler, R.P. Panzica, *Bioorg. And Med. Chem.*, **4**, 1725 (1996).
- [91] (a) Y. Nagawa, K. Honda, H. Nakanishi, *Heterocycles*, **51**, 1093 (1999), (b) M. Kurumi, K. Sasaki, H. Takata, T. Nakayama, *Heterocycles*, **53**, 2809 (2000).
- [92] S.T. Abu-Orabi, R. Al-Hamdany, S. Shahateet, K. Abu-Shandi, *Heterocycl. Commun.*, **6**, 443 (2000).
- [93] K.C.V. Ramanaiah., M.L. Trudell, *Abstr. Pap. Am. Chem.*, S 217: 478-ORGN Part 2. (1999).
- [94] O. Livi, V. Scartoni, *Farmaco*, **52**, 205 (1997).
- [95] G. Biagi, I. Giorgi, O. Livi, C. Manera, V. Scartoni, *J. Heretocyclic Chem.*, **34**, 65 (1997).
- [96] A.B. Theocharis, N.E. Alexandrou, A. Terzis, *J. Heterocyclic Chem.*, **27**, 1741 (1990).
- [97] E. Oishi, A. Yamada, E. Hayashi, T. Higashino, *Chem. Pharm. Bull.*, **35**, 2686 (1987).
- [98] J. Kosáry, *Magy. Kém. Foly.*, **86**, 564 (1980).
- [99] P. Kövér, Gy. Hajós, Zs. Riedl, L. Párkányi, G. Kollenz, *Chem. Commun.*, 1785 (2000).
- [100] K.C.V. Ramanaiah, E.D. Stevens, M.L. Trudell, *J. Heterocycl. Chem.*, **37**, 1597 (2000).
- [101] G. Biagi, F. Ciambone, I. Giorgi, O. Livi, V. Scartoni, P.L. Barili, *J. Heterocyclic Chem.*, **39**, 889 (2002).
- [102] G. Biagi, I. Giorgi, O. Livi, C. Manera, V. Scartoni, L. Betti, G. Giannaccini, A. Lucacchini, *Farmaco*, **54**, 615 (1999).

- [103] G. Biagi, I. Giorgi, O. Livi, C. Manera, V. Scartoni, A. Lucacchini, G. Senatore, *Farmaco*, **51**, 601 (1996).
- [104] A. Csámpai, P. Kövér, G. Hajós, Zs. Riedl, *J. Mol. Struct.*, **616**, 73 (2002).
- [105] E. Oishi, A. Yamada, E. Hayashi, T. Higashino, *Chem. Pharm. Bull.*, **35**, 514 (1987).
- [106] E. Oishi, Y. Asahina, E. Hayashi, *Heterocycles*, **21**, 747 Sp. Iss. SI (1984).
- [107] E.P. Kyba, S.T. Liu, K. Chockalingam, B.R. Reddy, *J. Org. Chem.*, **53**, 3513 (1988).
- [108] K. Suzuki, A. Demeter, W. Kühnle, E. Tauer, K.A. Zachariasse, S. Tobita, H. Shizuka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 981, (2000).
- [109] G. Gritzner, J. Kuta, *Pure and Appl. Chem.*, **56**, 461 (1984).
- [110] I.E. Philip, A.E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12678 (2002).
- [111] N. Mataga, T. Kubota, *Molecular Interactions and Electronic Spectra*, Marcel Dekker, Inc., New York. 348. old. (1970).
- [112] P.R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill, Inc., New York, 5. fej. (1969).
- [113] C. Reichardt, *Solvent effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim (1979).
- [114] (a) R.A. Caldwell, R.P. Gajewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 533 (1971). (b) A.A. Lamola, G.S. Hammond, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2129 (1965), (c) L.J. Andrews, A. Deroulede, H. Linschitz, *J. Phys. Chem.*, **82**, 2304 (1978).
- [115] K. F. Freed, J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **52**, 6272, (1970).
- [116] R. Englman, J. Jortner, *Mol. Phys.*, **18**, 145 (1970).
- [117] D. Madge, J. H. Brannon, T. L. Cremers, *J. Phys. Chem.*, **83**, 696 (1979).
- [118] T. Karstens, K. Kobs, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1872 (1980).
- [119] N. Sarkar, K. Das, D. N. Nath, K. Bhattacharyya, *Langmuir*, **10**, 326 (1994).
- [120] A.K. Dutta, K. Kamada, K. Ohta, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **93**, 57 (1996).

- [121] N. Ghoneim, *Spectrochim. Acta*, **56**, 1003 (2000).
- [122] M.H. Abraham, *Chem. Soc. Rev.*, **73**, (1993).
- [123] L. Andrussov, B. Schramm (Eds.), *Landolt/Brönstein Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, Eigenschaften der Materie in Ihren Aggregatzuständen*, 5a. Teil, Transportphänomene I, Springer, Berlin, 706. old (1969).
- [124] A. Dutta, D. Mandal, S.K. Pal, K. Bhattacharyya, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10221 (1997).
- [125] L.C. Dias, R. Custodio, F.B.T. Pessine, *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 505 (1999).
- [126] (a) D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.*, **60**, 1107 (1988). (b) W. H. Melhuish, *J. Phys. Chem.*, **65**, 229 (1961).
- [127] W.J. Middleton, R.V. Lindsey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4948 (1964).
- [128] (a) J.B. Milne, T.I. Parker, *J. Sol. Chem.*, **10**, 479 (1981), (b) Z. Pawelka, M. C. Haulait-Pirson, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1052 (1981), (c) B. Chawla, S.K. Mehta, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2650 (1984), (d) H. Fox, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2323 (1951).
- [129] M.D. Joesten, L.J. Schaad, *Hydrogen Bonding*, Marcel Dekker, Inc. New York (1974).
- [130] L. Biczók, N. Gupta, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12601 (1997).
- [131] Th. Förster, K. Kasper, *Z. Electrochem.*, **59**, 977 (1955).
- [132] Th. Förster, K. Kasper, *Z. Phys. Chem.*, **1**, 275 (1954).
- [133] B. László, S. Förgeteg, T. Bérces, F. Márta, *J. Photochem.*, **27**, 49 (1984).
- [134] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.*, **8**, 259 (1970).
- [135] A. Weller, *Z. Phys. Chem.*, **133**, 93 (1982).
- [136] H. Inoue, M. Hida, N. Nakashima, K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3184 (1982).
- [137] S. R. Flom, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4489 (1985).

- [138] J. Ritter, H.U. Borst, T. Lindner, M. Hauser, S. Brosig, K. Bredereck, U.E. Steiner, D. Kühn, J. Kelemen, H.E.A. Kramer, *J. Photochem. Photobiol. A*, **41**, 227 (1988).
- [139] H.U. Borst, J. Kelemen, J. Fabian, M. Nepras, H.E.A. Kramer, *J. Photochem. Photobiol. A*, **69**, 97 (1992).

Köszönetnyilvánítás

Ezúton mondok köszönetet témavezetőimnek Dr. Nagypál István egyetemi tanárnak, hogy a Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszékén lehetőséget biztosított arra, hogy a reakciókinetika tudományágban mélyebb ismeretekre tehessek szert. Vezetésével elsajátíthattam az oldatkinetikában használt alapvető mérési technikákat és megismerhettem a reakciókinetika korszerű számítógépes kiértékelési módszereit.

Köszönöm másik témavezetőmnek, Dr. Biczók László tudományos tanácsadónak, hogy az MTA Kémiai Kutatóközpont Fotokémiai csoportjában biztosította, hogy a disszertációban található méréseket elvégezhessem. Megismerttetett a fotokémiában alkalmazott mérési módszerekkel, valamint javaslatokkal és hasznos tanácsokkal látott el, elősegítve munkám minél nagyobb hatékonyságát.