

# Autoreferat

## do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

### 1. Imię i Nazwisko:

Ewa Krystkowiak

### 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe:

1993 – magister chemii – Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

2001 – doktor nauk chemicznych – Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

„Badanie kinetyki wygaszania fluorescencji tioketonów w stanie  $S_2$  w czasach pikosekundowych”

### 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

1993 – 1996      Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii  
pracownik inżynierjno–techniczny, stanowisko: technik

1996 – 2000      Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii  
studia doktoranckie

2000 – 2003      Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii  
pracownik naukowo–techniczny, stanowisko: specjalista, starszy specjalista

2003 –              Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii  
pracownik naukowo–dydaktyczny, stanowisko: adiunkt (mianowanie na czas nieokreślony)

4. Wskazanie osiągnięcia\* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) tytuł osiągnięcia naukowego:

Wpływ międzycząsteczkowych wiązań wodorowych na właściwości spektralne i fotofizyczne

b) wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe:

- H1. E. Krystkowiak, K. Dobek, A. Maciejewski\*, *Origin of the strong effect of protic solvents on the emission spectra, quantum yield of fluorescence and fluorescence lifetime of 4-aminophthalimide. Role of hydrogen bonds in deactivation of  $S_1$ -4-aminophthalimide*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **184** (2006) 250-264.
- H2. E. Krystkowiak\*, A. Maciejewski, J. Kubicki, *Spectral and photophysical properties of thioxanthone in protic and aprotic solvents: the role of hydrogen bonds in  $S_1$ -thioxanthone deactivation*, ChemPhysChem **7** (2006) 597-606.
- H3. E. Krystkowiak\*, A. Maciejewski, *Changes in energy of three types of hydrogen bonds upon excitation of aminocoumarins determined from absorption solvatochromic experiments*, Phys. Chem. Chem. Phys. **13** (2011) 11317-11324.
- H4. A. Maciejewski\*, E. Krystkowiak\*, J. Koput, K. Dobek, *Influence of Hydrogen Bonds and Nonspecific Interactions on the Spectral and Photophysical Properties of the Excited Singlet States of 4-Aminophthalimide (4-AP) in Amine Solution*, ChemPhysChem **12** (2011) 322-332.
- H5. E. Krystkowiak\*, J. Koput, A. Maciejewski, *Hydrogen bond effects in the ground and excited singlet states of 4H-1-benzopyrane-4-thione in water – theory and experiment*, Phys. Chem. Chem. Phys. **14** (2012) 8842-8851 in PCCP themed issue: Hydrogen Bonding in Electronically Excited States – praca na zaproszenie edytora.
- H6. E. Krystkowiak\*, K. Dobek, A. Maciejewski, *Intermolecular hydrogen-bonding effect on spectral and photophysical properties of 6-aminocoumarin in protic solvents*, Photochem. Photobiol. Sci. **12** (2013) 446-455.
- H7. E. Krystkowiak\*, R. A. Bachorz, J. Koput, *Ground and excited state hydrogen bonding effects of 6-aminocoumarin in water: An ab initio study*, Dyes Pigments **112** (2015) 335-340.
- H8. E. Krystkowiak\*, R. A. Bachorz, A. Maciejewski, *Hydrogen-bonded 4H-1-benzopyrane-4-thione – water complexes properties in the  $S_2$  excited state: the mechanism and dynamics of deactivation*, Phys. Chem. Chem. Phys. **18** (2016) 492-502.

**c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania:**

Tworzenie wiązań wodorowych odgrywa ogromną rolę w chemii, biologii i fizyce. Poznanie ich właściwości jest kluczowe dla określenia struktur molekularnych i funkcji wielu złożonych układów, np. sieci wiązań wodorowych w wodzie i alkoholach, struktur i właściwości związków organicznych w roztworach, struktur krystalicznych i supramolekularnych, kwasów nukleinowych i białek. Bogata wiedza obejmująca właściwości wiązań wodorowych, w szczególności ich energię i struktury, uzyskana na podstawie pomiarów widm w podczerwieni (IR), Ramana i magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) oraz obliczeń teoretycznych, dotyczy głównie elektronowego stanu podstawowego. Badania wiązań wodorowych w stanach elektronowo wzbudzonych prowadzone są znacznie rzadziej, a właśnie ich obecność i właściwości determinują przebieg wielu procesów chemicznych, fizycznych i biochemicznych. W wyniku wzbudzenia dochodzi często do znaczącej zmiany rozkładu gęstości elektronowej w cząsteczce lub kompleksie, czego konsekwencją może być zmiana właściwości istniejących wiązań wodorowych, ich energii, długości, a nawet struktury. W rezultacie wiązania wodorowe tworzone w stanie podstawowym i stanach elektronowo wzbudzonych mogą w znaczący sposób wpływać na właściwości spektralne absorpcyjne i emisyjne oraz fotofizyczne badanych związków i układów. Tworzenie wiązań wodorowych w stanach wzbudzonych może między innymi wyzwać ultraszybkie procesy dezaktywacji wzbudzonych układów molekularnych i supramolekularnych [1].

Tworzenie wiązań wodorowych w stanie podstawowym i/lub stanach elektronowo wzbudzonych może mieć charakter wewnątrz- i/lub międzycząsteczkowy. Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, oprócz tworzenia dimerów, trimerów i większych agregatów między cząsteczkami tego samego lub różnych związków znajdujących się w roztworze, mogą powstawać pomiędzy cząsteczkami danego związku i cząsteczkami rozpuszczalnika. Występowanie takich wiązań, jako specyficzne oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami będącymi donorami i/lub akceptorami wodoru, jest ważnym typem oddziaływań substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik [2-8]. Prowadzi ono często do powstawania trwałych międzycząsteczkowych kompleksów w stanie podstawowym (istniejących również po wzbudzeniu) oraz ekscipleksów w elektronowych stanach wzbudzonych i, obok polarności i polaryzowalności rozpuszczalnika, ma wpływ na właściwości spektralne i fotofizyczne cząsteczek [9-15].

Eksperymentalną identyfikację i badanie właściwości międzycząsteczkowych wiązań wodorowych substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik w stanach elektronowo wzbudzonych można prowadzić zarówno metodami spektroskopii stacjonarnej jak i czasowo-rozdzielczej. W przypadku spektroskopii



stacjonarnej podstawową cechą odzwierciedlającą obecność wiązań wodorowych substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik jest występowanie efektu solwatochromowego, przejawiające się w zmianie położenia a także kształtu i intensywności pasm w widmie absorpcji i/lub emisji wraz ze zmianą właściwości rozpuszczalnika, i/lub występowanie podwójnej fluorescencji. Obserwowane bathochromowe (dodatnie) lub hipsochromowe (ujemne) przesunięcie maksimum pasma jest wynikiem różnicy energii oddziaływań substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik w stanie podstawowym i w stanach elektronowo wzbudzonych. W badaniach czasowo–rozdzielczych obecność wiązań wodorowych w stanie wzbudzonym przejawia się zwykle znaczącym skróceniem lub wydłużeniem czasu życia w tym stanie, a nierzadko pojawieniem się dwu– lub wielowykładniczego zaniku fluorescencji w rozpuszczalnikach posiadających zdolność tworzenia wiązań wodorowych [1].

Oddziaływania substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik dzieli się ogólnie na niespecyficzne, wywołwane przez efekty polarności i polaryzowalności, i specyficzne, do których zalicza się wiązania wodorowe. Dlatego dla właściwego rozumienia i poprawnego opisu zależności właściwości spektralnych i fotofizycznych badanego związku od właściwości rozpuszczalnika, musi zostać określona jego polarność/polaryzowalność i zdolność tworzenia wiązań wodorowych [16]. Klasyfikacja rozpuszczalników pod względem polarności i zdolności tworzenia wiązań wodorowych prowadzona jest najczęściej na podstawie kryteriów zaproponowanych w oparciu o wyniki pomiarów spektralnych przez Kamleta i Tafta [17-19] oraz Catalana [20-22]. Rozpuszczalniki charakteryzujące się zdolnością tworzenia wiązań wodorowych sklasyfikowane są jako akceptory lub donory wiązań wodorowych. Właściwości akceptorowe rozpuszczalnika są uzależnione od zdolności przyjęcia przez niego atomu wodoru z cząsteczki substancji rozpuszczonej w celu utworzenia wiązania wodorowego ( $\beta$  w skali Kamleta–Tafta i SB w skali Catalana), natomiast właściwości donorowe rozpuszczalnika od jego zdolności dostarczenia atomu wodoru dla utworzenia wiązania wodorowego z cząsteczką substancji rozpuszczonej ( $\alpha$  w skali Kamleta–Tafta i SA w skali Catalana). Skala wartości  $\alpha$  rozciąga się od wartości 0,0 dla rozpuszczalników niebędących donorami atomu wodoru do 1,96 dla heksafluoroizopropanolu, natomiast skala  $\beta$  obejmuje wartości od 0,0 dla rozpuszczalników nieposiadających w cząsteczce heteroatomów z wolną parą elektronową do 1,0 dla triamidu kwasu heksametylofosforowego [23].

Istnieje wiele klas związków organicznych, których cząsteczki oprócz aromatycznych pierścieni, posiadają w swej strukturze liczne heteroatomy z wolnymi parami elektronowymi (np. N, O, S) oraz grupy funkcyjne zawierające protyczne atomy wodoru (np. –OH, –NH<sub>2</sub>, –NHR). Dlatego związki te oddziałują z cząsteczkami rozpuszczalnika tworząc wiązania wodorowe o charakterze akceptorowym i/lub donorowym. Energia tych wiązań zmienia się zwykle w wyniku wzbudzenia elektronowego,

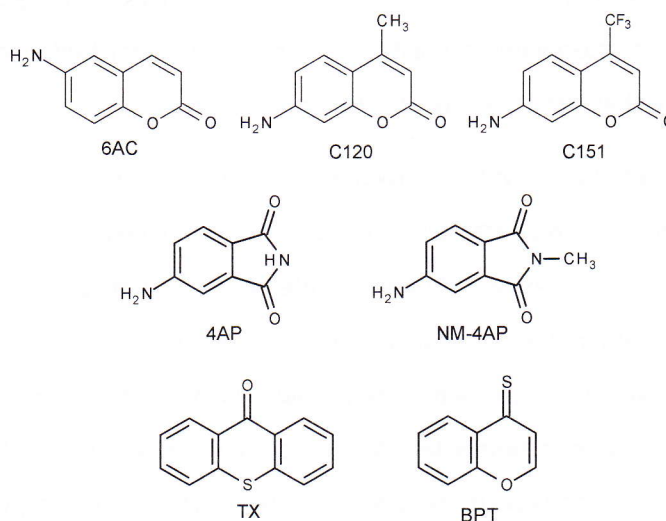


ze względu na znaczą zmianę gęstości elektronowej w cząsteczce [24-30]. W przypadku cząsteczek o złożonej budowie liczba wiązań wodorowych tworzonych z cząsteczkami rozpuszczalnika może być duża. Nie jest łatwo scharakteryzować wówczas wpływ właściwości rozpuszczalnika na widma absorpcji i emisji oraz właściwości fotofizyczne badanego związku. Dlatego ważne i pomocne jest prowadzenie badań z zastosowaniem cząsteczek o mniej złożonej budowie, posiadających w swej strukturze chromofory charakterystyczne dla większych struktur.

Ważną rolę w badaniach wpływu tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik na właściwości spektralne i fotofizyczne cząsteczek i kompleksów, które one tworzą odgrywa modelowanie teoretyczne [31-34]. Obejmuje ono wyznaczenie struktur i energii kompleksów substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik tworzonych w stanie podstawowym i w stanach elektronowo wzbudzonych oraz zmian energii wiązań wodorowych w wyniku przejść pomiędzy różnymi stanami elektronowymi, jak również położenia pasm spektralnych, z uwzględnieniem oddziaływań niespecyficznych z rozpuszczalnikiem [1, 35-37]. Wyznaczenie struktury i energii wiązań wodorowych w stanie podstawowym jest niezbędne dla określenia czy w wyniku ich tworzenia mogą powstać trwałe kompleksy związku badanego z cząsteczkami rozpuszczalnika. Obliczenia teoretyczne dotyczące stanów wzbudzonych prowadzone są zwykle dla układów modelowych z mniejszą liczbą atomów, aby możliwe było zastosowanie najnowocześniejszych metod kwantowo–chemicznych umożliwiających uzyskanie jak najdokładniejszych wyników.

Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego [H1-H8] obejmują wyniki eksperymentalnych i teoretycznych badań właściwości międzycząsteczkowych wiązań wodorowych tworzonych między cząsteczkami badanych związków w stanie podstawowym i w stanach elektronowo wzbudzonych oraz cząsteczkami rozpuszczalników. Zbadany został wpływ tych wiązań, w szczególności energii, na tworzenie w roztworach przez cząsteczki badanego związku różnych indywiduów zarówno w stanie podstawowym jak i w stanach elektronowo wzbudzonych, na właściwości spektralne, absorpcyjne i emisyjne, tych indywiduów oraz na mechanizm i dynamikę zachodzących procesów ich dezaktywacji. Badania prowadzone były dla cząsteczek o właściwościach donorowo–akceptorowych: 4-aminoftalimidu, 4AP; 4-amino-N-metylo-ftalimidu, NM-4AP; 7-aminokumaryn (kumaryny-120, C120 i kumaryny-151, C151); 6-aminokumaryny, 6AC, oraz dla wybranych związków z grupy ketonów (tioksantonu, TX) i tioketonów (benzopirantionu, BPT). Struktury badanych cząsteczek zostały przedstawione na rys. 1. Wymienione związki wykorzystuje się

m.in. jako sondy molekularne w badaniach właściwości układów złożonych, np. micel, cyklodekstryn, cieczy jonowych, jako układy modelowe i sensybilizatory.



Rys. 1 Struktury cząsteczek 6-aminokumaryny (6AC), kumaryny-120 (C120), kumaryny-151 (C151), 4-aminofthalimidu (4AP), 4-amino-N-metylo-ftalimidu (NM-4AP), tioksantonu (9H-tioksanten-9-onu, TX) i benzopirantionu (4H-1-benzopiran-4-tionu, BPT).

Jak wspomniane zostało wyżej wpływ na zmiany spektralne, wydajności kwantowe emisji i czasy życia w stanach wzbudzonych badanego związku obserwowane wraz ze zmianą właściwości rozpuszczalnika mają oddziaływania niespecyficzne i specyficzne (wiązania wodorowe) pomiędzy cząsteczkami tego związku i rozpuszczalnika. W przypadku związków posiadających w cząsteczce grupy donorowe i/lub akceptorowe, takich jak związki badane w ramach prac [H1-H8], poprawna interpretacja wyników badań spektralnych, fotofizycznych i fotochemicznych wymaga rozdzielenia i niezależnego określenia wpływu obu typów oddziaływań z otoczeniem. Dlatego, jak pokazane zostało w pracach [H1, H2, H3], bardzo ważnym aspektem takich badań prowadzonych w roztworach jest odpowiedni wybór rozpuszczalników. Zaproponowane zostało zastosowanie rozpuszczalników, które nie tworzą wiązań wodorowych (oddziałują wyłącznie niespecyficznie) z cząsteczkami badanego związku oraz takich, które tworzą jeden typ wiązań wodorowych (donorowe lub akceptorowe) [H1, H2, H3]. Tylko wtedy można rozdzielić i ilościowo określić wpływ oddziaływań niespecyficznych i wiązań wodorowych każdego typu na właściwości spektralne i fotofizyczne badanego związku, na indywidualia, które tworzy on z rozpuszczalnikami o różnych właściwościach oraz na dynamikę ich dezaktywacji.



W omawianych pracach [H1, H3-H6, H8] jako rozpuszczalniki oddziałujące wyłącznie niespecyficznie wybrane zostały 1-chloro-n-alkany. Nie tworzą one wiązań wodorowych z cząsteczkami badanych związków, wartości parametrów Kamleta–Tafta opisujących zdolność tworzenia tych wiązań  $\alpha = 0$  i  $\beta = 0$  [17, 23, 38]. 1-chloro-n-alkany nie posiadają  $\pi$ -elektronów, nie mają charakteru donorowo–akceptorowego, a inne oddziaływania wyższego rzędu, w szczególności kwadrupolowe, mogą zostać pominięte [39]. Obecność tylko jednego atomu chloru w cząsteczce 1-chloro-n-alkanu uniemożliwia występowanie oddziaływań halogen–halogen [40, 41]. Dla badanych aminokumaryn [H3, H6, A8], 4AP [H1], NM-4AP [H4] oraz BPT [H5, H8] stwierdzono liniową zależność położenia maksimum długofalowego pasma w widmie absorpcji i maksimum pasma fluorescencji od funkcji polarności rozpuszczalnika, co dowodzi wyłącznie niespecyficznych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami tych związków i 1-chloro-n-alkanów oraz dobrego spełnienia przez nie modelu Onsagera [24-27]. Wyniki badań spektralnych absorpcyjnych i emisyjnych dla cząsteczek o charakterze donorowo–akceptorowym, tj. 4AP [H1] i 6AC [H3, H6, A8] w rozpuszczalnikach oddziałujących z nimi wyłącznie niespecyficznie pokazują, że wpływ polarności rozpuszczalnika na położenie maksimum pasma fluorescencji,  $\nu_F^{\max}$ , jest znacznie większy niż na położenie maksimum długofalowego pasma absorpcji,  $\nu_A^{\max}$ . Bardzo małe nachylenie prostej na wykresie solwatochromowym absorpcji wskazuje, że moment dipolowy cząsteczek 4AP i 6AC w stanie  $S_1$ -LE bezpośrednio po wzbudzeniu jest niewiele większy niż w stanie podstawowym  $S_0$  i różnica energii pomiędzy tymi stanami jest w małym stopniu zależna od oddziaływań niespecyficznych z cząsteczkami rozpuszczalnika. Natomiast moment dipolowy cząsteczki związku badanego w emitującym stanie  $S_1$ -ICT musi być znacznie większy niż w stanie podstawowym  $S_0$  i energia stanu  $S_1$ -ICT w sposób znaczący zależy od oddziaływań niespecyficznych z cząsteczkami rozpuszczalnika. Należy podkreślić, że na wykresach solwatochromowych powinny być prezentowane oddzielnie zależności maksimum pasm absorpcji i emisji [H1], a nie jak często spotyka się w pracach przesunięcia Stokes’a pomiędzy widmami absorpcji i emisji, od funkcji polarności, zwłaszcza wówczas, gdy stany wzbudzone obserwowane w widmach absorpcji i emisji różnią się rozkładem gęstości elektronowej i/lub geometrią. Dla przykładu obliczenia metodami *ab-initio* dla cząsteczki 4AP [H4] pokazały, że we wzbudzonym emitującym stanie  $S_1^{\text{rel}}$ -ICT atomy wodoru i atom azotu grupy aminowej położone są w płaszczyźnie cząsteczki, natomiast w stanie  $S_1$ -LE, który jest obserwowany w widmach absorpcji, tak samo jak w stanie podstawowym  $S_0$ , grupa aminowa przyjmuje strukturę piramidalną. Energia w stanie  $S_1^{\text{rel}}$ -ICT wyznaczona w wyniku optymalizacji geometrii cząsteczki 4AP w tym stanie jest o  $6250 \text{ cm}^{-1}$  niższa niż w stanie  $S_1^{\text{FC}}$ -LE.

Bardzo ważnym osiągnięciem jest opracowanie metody wyznaczania zmian energii międzycząsteczkowych wiązań wodorowych substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik w wyniku przejść pomiędzy stanem podstawowym i różnymi stanami elektronowo wzbudzonymi wyłącznie w oparciu o wyniki eksperymentalnych pomiarów spektralnych absorpcyjnych i emisyjnych. Zaproponowana w pracy [H1] dla 4AP metoda została zastosowana dla jego n-metylo pochodnej, NM-4AP [H4] oraz dla innych badanych związków, tj. BPT [H5, H8], TX [H2], C120, C151 [H3] i 6AC [H3, H6, A9]. W proponowanej metodyce w pierwszej kolejności konieczne jest wyznaczenie eksperymentalnych maksimum pasm absorpcji i/lub emisji dla badanego związku w kilku różniących się polarnościami rozpuszczalnikach oddziałujących z cząsteczkami badanego związku wyłącznie niespecyficznie a następnie w rozpuszczalnikach, które tworzą z nią wiązania wodorowe. W przypadku badań związków o właściwościach donorowo–akceptorowych, odpowiedni dobór rozpuszczalników, charakteryzujących się zdolnością do tworzenia wiązań wodorowych wyłącznie typu donorowego lub wyłącznie typu akceptorowego, pozwala na wyznaczenie zmian energii wiązań wodorowych określonego typu. W omawianych pracach jako rozpuszczalniki tworzące wiązania wodorowe wyłącznie typu donorowego zastosowano 1,1,1,3,3,3-heksafluoroizopropanol, HFIP, ( $\alpha = 1,96$ , w skali Kamleta–Tafta) oraz 2,2,2-trifluoroetanol, TFE, ( $\alpha = 1,51$ ) [H1-H3, H6] a wyłącznie typu akceptorowego dimetylosulfotlenek, DMSO, ( $\beta = 0,76$ , w skali Kamleta–Tafta) oraz heksametylofosforoamid, HMPA, ( $\beta = 1,00$ ) [H1-H3, A9]. Zaproponowana metoda wyznaczania zmian energii międzycząsteczkowych wiązań wodorowych jest cytowana w licznych publikacjach oraz omówiona w książce poświęconej wiązaniom wodorowym w stanach wzbudzonych [1] (str. 99). Wartości zmian energii wiązań wodorowych w wyniku przejść pomiędzy podstawowym i wzbudzonymi singletowymi stanami elektronowymi, wyznaczone tą metodą w oparciu o absorpcyjne pomiary solwatochromowe, pozostają w bardzo dobrej zgodności z wynikami zaawansowanych obliczeń teoretycznych dla 4AP [H4], kumaryn C120 i C151 [H3], 6AC [H6] oraz BPT [H5, H8]. Zaproponowana metoda stanowi alternatywę dla powszechnie stosowanych procedur opracowanych przez Kamleta–Tafta [17, 18] i Catalana [20-22]. Jej zaletą jest możliwość stosowania w badaniach solwatochromowych małej liczby rozpuszczalników, przy starannym doborze ich właściwości. Zastosowanie 1-chloro-n-alkanów o różnej długości łańcucha, należących do tej samej grupy związków chemicznych i charakteryzujących się jednakowym typem oddziaływań z cząsteczką badanego związku, jako rozpuszczalników oddziałujących wyłącznie niespecyficznie, pozwala na wyznaczenie prostej opisującej zależność maksimum pasma absorpcji i pasma emisji badanego związku od funkcji polarności z bliskim jedności współczynnikiem korelacji. Dlatego pomimo ograniczonego zakresu polarności 1-chloro-n-alkanów (wartości funkcji polarności Lipperta–Matagi od 0,110 dla 1-chloro-n-heksadekanu do 0,226 dla 1-chloro-n-propanu) można z dużą dokładnością



wyznaczyć wkład oddziaływań niespecyficznych substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik dla rozpuszczalników o mniejszej i większej polarności. Bardzo dobre ilościowe skorelowanie położenia maksimum pasma absorpcji (emisji) i funkcji polarności rozpuszczalnika umożliwia również wyznaczenie z dużą dokładnością małych zmian momentu dipolowego i energii wiązań wodorowych substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik w wyniku przejść między stanami elektronowymi. Dla związków badanych wyznaczone najmniejsze wartości zmian energii wiązań wodorowych wynoszą np.  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$  dla C120 i C151 w wodzie [H3],  $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$  dla 6AC w nitylach [A9], a nawet zaledwie  $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$  dla BPT w metanolu, są więc znacznie mniejsze niż wielkości błędów w obliczeniach teoretycznych energii wiązań wodorowych.

W pracy [H3], w oparciu o wyniki solwatochromowych pomiarów absorpcyjnych przeprowadzonych dla często badanych kumaryn C120 i C151 oraz dla 6AC, po raz pierwszy wykazano, że wynikiem wzbudzenia elektronowego  $S_0 \rightarrow S_1$  jest znaczne osłabienie wiązania wodorowego tworzonego przez atom azotu grupy aminowej cząsteczki aminokumaryny z cząsteczkami protycznych rozpuszczalników. Tłumaczy to obserwowane eksperymentalnie, nieoczekiwane, hipsochromowe przesunięcie maksimum długofalowego pasma w widmie absorpcji tych związków w silnie protycznym heksafluoroizopropanolu, HFIP. Wyniki otrzymane dla trzech badanych aminokumaryn w dimetylosulfotlenku, DMSO, pozwoliły natomiast na jednoznaczne stwierdzenie, że wiązania wodorowe tworzone z cząsteczkami rozpuszczalnika przez atomy wodoru grupy aminowej cząsteczki aminokumaryny ulegają w wyniku wzbudzenia elektronowego  $S_0 \rightarrow S_1$  znacznemu wzmocnieniu, co było wcześniej przedmiotem kontrowersji w literaturze [42, 43].

Wyniki przeprowadzonych badań [H1-H6, H8] pokazują, że tworzenie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik ma znaczący wpływ na rodzaj, stężenie i właściwości indywidualów obecnych w roztworze w stanie podstawowym i w stanach elektronowo wzbudzonych. Ich obecność można stwierdzić na podstawie eksperymentalnych solwatochromowych badań spektralnych [H1-H6, H8]. Jak wspomniano wyżej, wyniki tych badań pozwalają (przy odpowiednim doborze rozpuszczalników) na wyznaczenie zmian energii wiązań wodorowych w wyniku przejść pomiędzy stanami elektronowymi. Jednak wyznaczenie struktur kompleksów substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik oraz energii wiązań wodorowych w danym stanie elektronowym możliwe jest jedynie w oparciu o obliczenia teoretyczne. Na podstawie wyników obliczeń metodami *ab-initio* dla cząsteczki 4AP w roztworze trimetyloaminy, stwierdzono, że może ona tworzyć z cząsteczkami tego rozpuszczalnika trzy silne wiązania wodorowe poprzez grupę aminową i imidową [H4]. Ważnym wynikiem jest wykazanie, że największą energią spośród nich w stanie podstawowym  $S_0$  charakteryzuje się wiązanie wodorowe tworzone przez grupę

imidową cząsteczki 4AP, które nie zmienia znacząco swej energii w wyniku wzbudzenia elektronowego do stanu  $S_1$ , nie ma więc wpływu na właściwości spektralne. Należy zwrócić uwagę, że w obliczeniach zostały uwzględnione cztery konfiguracje dla każdego z trzech możliwych typów kompleksów 4AP–trimetyloamina, tzn. konfiguracje równowagowe dla stanów zrelaksowanych  $S_0^{rel}$  i  $S_1^{rel}$  oraz konfiguracje nierównowagowe  $S_0^{FC}$  i  $S_1^{FC}$  powstające w wyniku przejść wertykalnych z konfiguracji równowagowych  $S_1^{rel}$  (emisja) oraz  $S_0^{rel}$  (absorpcja). Brak wpływu tworzenia wiązań wodorowych przez grupę imidową cząsteczki 4AP na właściwości spektralne oraz mechanizm i dynamikę dezaktywacji ze stanu  $S_1$  zostało zaobserwowane wcześniej na podstawie porównania wyników badań eksperymentalnych dla cząsteczki 4AP oraz NM-4AP, w której w miejsce atomu wodoru w grupie imidowej podstawiono grupę metylową [H1, H4, C1].

Dla cząsteczki BPT pokazano [H5, H8], że tworzy ona z cząsteczkami wody tak silne wiązania wodorowe, że w stanie podstawowym  $S_0$  i wzbudzonym  $S_2(\pi, \pi^*)$  występuje w roztworze wodnym wyłącznie w postaci kompleksów. Dlatego za emisję ze stanu  $S_2^{rel}$  odpowiedzialne są wyłącznie kompleksy BPT–woda a nie jak wcześniej zakładano [44] cząsteczki  $S_2$ –BPT. Różnica w wartościach energii wiązań wodorowych BPT–woda w stanach  $S_0$  i  $S_2$  nie jest duża. Natomiast w wyniku wzbudzenia elektronowego  $S_0 \rightarrow S_1$  następuje znaczne osłabienie wiązań wodorowych BPT–woda w stanie wzbudzonym  $S_1(n, \pi^*)$ , ale nie całkowite ich zerwanie [H5].

Wyniki obliczeń zaprezentowanych w pracach [H7, H8] dla cząsteczek 6AC oraz BPT pokazują, że w roztworze wodnym każda z wymienionych cząsteczek tworzy poprzez wiązania wodorowe z cząsteczkami wody struktury bardziej złożone niż wynikałoby to z analizy potencjalnych miejsc tworzenia wiązań wodorowych cząsteczka związku badanego – cząsteczki rozpuszczalnika. Na podstawie wyników obliczeń metodami *ab-initio* [H7] stwierdzono, że cząsteczka 6AC w roztworze wodnym tworzy złożony kompleks z pięcioma cząsteczkami wody w otoczeniu grupy aminowej oraz dwoma cząsteczkami wody w otoczeniu grupy karbonylowej tej cząsteczki. Wyniki obliczeń wskazują, że obserwowane eksperymentalnie nieoczekiwane hipsokromowe przesunięcie maksimum długofalowego pasma w widmie absorpcji 6AC w wodzie [H3] jest spowodowane znaczącym obniżeniem w wyniku wzbudzenia elektronowego  $S_0 \rightarrow S_1$  całkowitej energii wiązań wodorowych utworzonych przez grupę aminową cząsteczki 6AC z otaczającymi ją cząsteczkami wody. Cząsteczka BPT natomiast w stanie podstawowym  $S_0^{rel}$  tworzy w roztworze wodnym poprzez wiązania wodorowe trwałe struktury z pięcioma lub z czterema cząsteczkami wody w jej otoczeniu [H8]. Ponieważ energia tych wiązań nie zmienia się znacząco w wyniku wzbudzenia  $S_0 \rightarrow S_2$ , struktury takie istnieją również bezpośrednio po wzbudzeniu w stanie  $S_2^{FC}$  oraz w emitującym stanie  $S_2^{rel}$ . Warto podkreślić, że obliczenia wykonane dla kompleksów BPT–woda zawierających różną liczbę (od jednej do sześciu)



cząsteczek wody obejmowały optymalizację struktur w stanie podstawowym  $S_0^{rel}$  i emitującym stanie wzbudzonym  $S_2^{rel}$  oraz wyznaczenie zmian energii wiązań wodorowych w wyniku wzbudzenia (absorpcji)  $S_0^{rel} \rightarrow S_2^{FC}$  oraz dezaktywacji (emisji)  $S_2^{rel} \rightarrow S_0^{FC}$ . W przeciwieństwie do struktur cząsteczek i kompleksów w stanie podstawowym  $S_0$ , w emitujących stanach wzbudzonych są one wyznaczone dość rzadko, zwłaszcza w przypadku większych indywiduów takich jak kompleksy 6AC i BPT z kilkoma cząsteczkami wody.

Wyniki badań fotofizycznych uzyskanych w ramach osiągnięcia habilitacyjnego pokazują, że tworzenie poprzez wiązania wodorowe kompleksów substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik ma znaczący wpływ nie tylko na kształt i położenie widm absorpcji i emisji, ale również na wydajność kwantową emisji i czas życia w stanach wzbudzonych. Dla 4AP [H1, H4] i 6AC [H6], cząsteczek o charakterze donorowo–akceptorowym, obserwujemy wyraźne zmniejszenie wydajności kwantowej fluorescencji i skrócenie czasu życia w stanie  $S_1$ -ICT w rozpuszczalnikach protycznych w porównaniu z odpowiednimi wartościami w rozpuszczalnikach oddziałujących wyłącznie niespecyficznie. Znacznie mniejsza wartość wydajności kwantowej fluorescencji wyznaczona dla tych związków w rozpuszczalnikach protycznych, a zarazem ich trwałość fotochemiczna, wskazuje na dominujący proces bezpromienistej dezaktywacji stanu wzbudzonego  $S_1$ -kompleksów substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik. Stwierdzona dla  $S_1$ -kompleksów 6AC–rozpuszczalnik liniowa zależność logarytmu stałej szybkości dezaktywacji bezpromienistej od wielkości przerwy energetycznej  $\Delta E(S_1-S_0)$  dowodzi, że w przypadku tych kompleksów dominującą rolę w ich dezaktywacji ze stanu  $S_1$  odgrywa proces konwersji wewnętrznej. Dodatkowo pokazuje, że prawo przerwy energetycznej jest spełnione nie tylko w przypadku dezaktywacji ze stanu  $S_1$ -ICT wzbudzonych cząsteczek, ale również dla  $S_1$ -kompleksów substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik. Warto zauważyć, że ponad dwukrotnie mniejsza wartość stałej radiacyjnej dla 4AP i 6AC w rozpuszczalnikach protycznych niż w rozpuszczalnikach oddziałujących wyłącznie niespecyficznie (1-chloro-n-alkanach) może być, obok energii wiązań wodorowych, jednym z kryteriów stwierdzenia, że badana cząsteczka tworzy trwałe kompleksy z cząsteczkami rozpuszczalników protycznych.

W przypadku TX [H2], którego cząsteczka może tworzyć wiązania wodorowe wyłącznie typu akceptorowego, tworzone w rozpuszczalnikach protycznych  $S_1$ -kompleksy, charakteryzują się znacznie dłuższym czasem życia niż cząsteczki  $S_1$ -TX w rozpuszczalnikach aprotycznych, a więc inaczej niż dla cząsteczek o właściwościach donorowo–akceptorowych. Kompleksy te dezaktywują się z bardzo dużym udziałem w procesie fluorescencji, zachodzącym z dużą wydajnością kwantową ( $\sim 0,5$ ), oraz w procesie przejścia międzysystemowego do stanu  $T_1$ . Natomiast udział procesu konwersji wewnętrznej w dezaktywacji  $S_1$ -kompleksów tworzonych przez TX jest mały, głównie

ze względu na znacznie większą wartość przerwy energetycznej  $\Delta E(S_1-S_0)$  niż dla kompleksów 4AP i 6AC z rozpuszczalnikami protoczynnymi. Warto zauważyć, że choć badane cząsteczki należą do różnych klas związków, to wartość stałej szybkości procesów bezpromienistej dezaktywacji dla wszystkich  $S_1$ -kompleksów wyraźnie zależy od wielkości przerwy energetycznej  $\Delta E(S_1-S_0)$ .

Obecnością w roztworze co najmniej dwóch typów emitujących  $S_2$ -kompleksów BPT–woda wyjaśniona została zaobserwowana dla roztworu BPT w wodzie [H8] silna zależność kształtu i położenia widma oraz wydajności kwantowej  $S_2$ -fluorescencji od długości fali wzbudzenia, jak również widma wzbudzenia  $S_2$ -fluorescencji od długości fali emisji. Ze względu na małą wartość wydajności kwantowej procesów  $S_2$ -fluorescencji i  $T_1$ -fosforescencji oraz znaczące zmniejszenie przerwy energetycznej  $\Delta E(S_2-S_1)$  w porównaniu do cząsteczki BPT w perfluorowęglowodorach i węglowodorach alifatycznych [45, 46], procesem dominującym w dezaktywacji stanu  $S_2^{rel}$  kompleksów BPT–woda jest konwersja wewnętrzna do stanu  $S_1$ , a następnie przejście międzysystemowe do stanu  $T_1$ . Należy podkreślić, że dużo większa (około 25 razy) wartość stałej szybkości dezaktywacji bezpromienistej w procesie  $S_2^{rel} \rightsquigarrow S_1$  dla kompleksów BPT–woda w porównaniu do cząsteczek BPT wskazuje na około 5 razy większe sprzężenie elektronowe między stanami  $S_2(\pi, \pi^*)$  i  $S_1(n, \pi^*)$  w kompleksach BPT–woda niż w cząsteczce BPT.

Przedstawione wyniki badań jasno pokazują, że tworzenie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik w sposób znaczący wpływa na obecność innych niż cząsteczki badanego związku, bardziej złożonych, indywiduów w roztworze. Energie tych wiązań w stanie podstawowym są często tak duże, że większość cząsteczek związku badanego tworzy trwałe kompleksy z cząsteczkami rozpuszczalnika. W wielu przypadkach wiązania wodorowe substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik ulegają jeszcze wzmocnieniu w wyniku wzbudzenia, co powoduje, że praktycznie wszystkie cząsteczki związku badanego tworzą kompleksy w stanie wzbudzonym. Procesy dezaktywacji wzbudzonych kompleksów substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik mogą różnić się znacząco od procesów dezaktywacji wzbudzonych cząsteczek tej substancji zachodzących w rozpuszczalnikach oddziałujących z nimi wyłącznie niespecyficznie. Tymczasem w badaniach spektralnych, w tym solwatochromowych, tworzenie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik jest często pomijane lub marginalizowane [25, 47-49]. Rozpuszczalniki charakteryzuje się za pomocą funkcji polarności, uwzględniającej wyłącznie oddziaływania niespecyficzne substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik. Może to prowadzić do błędów w interpretacji wyników, szczególnie w przypadku



bardzo często stosowanych jako rozpuszczalniki alkoholi (rozpuszczalniki protyczne) i cząsteczek badanych zawierających protyczne atomy wodoru i/lub liczne heteroatomy, np.: azotu, tlenu, siarki, fluoru, posiadające wolne pary elektronowe.

Obecność silnych wiązań wodorowych substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik (tworzenie kompleksów) nie zawsze jest łatwa do stwierdzenia w eksperymencie, ponieważ wpływ na właściwości spektralne (widma absorpcji i emisji) mają zmiany energii wiązań wodorowych w wyniku przejść pomiędzy stanami elektronowymi a nie sama ich obecność w danym stanie. Ponadto brak wyraźnego wpływu wiązań wodorowych na kształt i położenie widm absorpcji i/lub emisji nie wyklucza ich znaczącej roli w procesach dezaktywacji. Dlatego dla wyjaśnienia, jakie indywidua istnieją w stanie podstawowym i/lub wzbudzonym i jak zmienia się ich stężenie w wyniku przejść do innych stanów elektronowych, niezbędne jest łączenie wyników obliczeń teoretycznych, pozwalających na wyznaczenie struktur i energii kompleksów występujących w danym stanie elektronowym, z wynikami badań eksperymentalnych. Wyznaczenie energii wiązań wodorowych tworzonych przez cząsteczkę związku badanego z cząsteczkami rozpuszczalnika, zarówno w stanie podstawowym jak i w stanach wzbudzonych, pozwala nie tylko na stwierdzenie w formie jakich indywiduów występuje on w badanej próbce i na zrozumienie ich właściwości spektralnych i fotofizycznych, ale również może dostarczać informacji niezbędnych dla prawidłowego opisu właściwości otoczenia, w tym bardziej złożonego, np. struktur tworzonych przez cząsteczki rozpuszczalnika, mieszanin rozpuszczalników, miceli, cyklodekstryn i cieczy jonowych.

Do najważniejszych osiągnięć z przedstawionych powyżej wyników należy zaliczyć:

- Wskazanie na konieczność uwzględnienia obecności i energii wiązań wodorowych substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik w stanie podstawowym i stanach elektronowo wzbudzonych oraz zmiany energii tych wiązań w wyniku przejść między stanami przy interpretacji wyników badań spektralnych, fotofizycznych i fotochemicznych [H1-H8].
- Wykazanie, że zmiany energii międzycząsteczkowych wiązań wodorowych substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik, a nie zmiany momentu dipolowego, są głównie odpowiedzialne za obserwowane zmiany spektralne i mierzone wartości wydajności kwantowych i czasów życia emisji oraz decydują o właściwościach cząsteczek donorowo–akceptorowych zarówno w stanie podstawowym, jak i w stanach elektronowo wzbudzonych [H1, H3, H4, H6].
- Zaproponowanie metody dokładnego wyznaczania zmian energii wiązań wodorowych substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik w wyniku absorpcyjnych i emisyjnych przejść

pomiędzy stanami elektronowymi, wyłącznie na podstawie solwatochromowych badań spektralnych [H1-H6].

- Wykazanie, że odpowiedni wybór rozpuszczalników do badań solwatochromowych, uwzględniający ich oddziaływanie niespecyficzne i specyficzne z cząsteczką związku badanego, pozwala nie tylko na użycie niewielkiej liczby rozpuszczalników w tych badaniach, ale zapewnia możliwość dokładnego wyznaczenia zmian energii wiązań wodorowych i momentu dipolowego zachodzących w wyniku wzbudzenia i/lub dezaktywacji [H1-H3, H6].
- Zaproponowanie do badań solwatochromowych 1-chloro-n-alkanów, jako rozpuszczalników oddziałujących z cząsteczką badanego związku wyłącznie niespecyficznie i dobrze spełniających założenia modelu Onsagera [H1, H3-H6, H8].
- Wykazanie, że podobieństwo widm absorpcji i/lub emisji badanego związku w rozpuszczalnikach, które mogą tworzyć z nim wiązania wodorowe do odpowiednich widm w rozpuszczalnikach oddziałujących wyłącznie niespecyficznie nie świadczy o braku tworzenia trwałych kompleksów substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik i ich znaczącej roli w procesach dezaktywacji ze stanów wzbudzonych [H4, H5, H8].
- Stwierdzenie, że prawo przerwy energetycznej poprawnie opisuje nie tylko procesy dezaktywacji bezpromienistej ze stanu  $S_1$ -ICT wzbudzonych cząsteczek, ale również dezaktywacji bezpromienistej  $S_1$ -kompleksów substancja rozpuszczona–rozpuszczalnik [H6].
- Stwierdzenie, że energia wiązań wodorowych substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik tworzonych w stanie podstawowym i wzbudzonych stanach singletowych przez cząsteczki tioketonów aromatycznych jest równie duża jak dla ketonów aromatycznych, pomimo znacznie mniejszej elektroujemności atomu siarki (2,5) niż atomu tlenu (3,5) [H5, H8].

Na podstawie przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników można sformułować ogólny wniosek wskazujący na konieczność łączenia eksperymentalnych badań spektralnych i fotofizycznych prowadzonych w rozpuszczalnikach tworzących wiązania wodorowe i obliczeń teoretycznych w celu poprawnej interpretacji wyników. W szczególności jest to niezbędne dla wyjaśnienia, jakie indywidualia istnieją w roztworze w danym stanie elektronowym oraz jak zmienia się ich stężenie i właściwości w wyniku procesów wzbudzenia lub dezaktywacji [H3, H4, H5, H7, H8].

*Literatura cytowana:*

1. K.-L. Han, G.-J. Zhao, eds. *Hydrogen Bonding and Transfer in the Excited State*. 2011, John Wiley & Sons Ltd.
2. Y. Liu, J. Ding, R. Liu, D. Shi, J. Sun, *Revisiting the electronic excited-state hydrogen bonding dynamics of coumarin chromophore in alcohols: Undoubtedly strengthened not cleaved*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 201 (2009) 203-207.



3. P. Zhou, P. Song, J. Liu, K. Han, G. He, *Experimental and theoretical study of the rotational reorientation dynamics of 7-aminocoumarin derivatives in polar solvents: hydrogen-bonding effects*, Phys. Chem. Chem. Phys. **11** (2009) 9440-9449.
4. E. Pines, D. Pines, Y.-Z. Ma, G. R. Fleming, *Femtosecond Pump-Probe Measurements of Solvation by Hydrogen-Bonding Interactions*, Chem. Phys. Chem. **9** (2004) 1315-1327.
5. E. T. J. Nibbering, H. Fidder, E. Pines, *Ultrafast chemistry: using time-resolved vibrational spectroscopy for interrogation of structural dynamics*, Annu. Rev. Phys. Chem. **56** (2005) 337-367.
6. G.-J. Zhao, K.-L. Han, *Ultrafast Hydrogen Bond Strengthening of the Photoexcited Fluorenone in Alcohols for Facilitating the Fluorescence Quenching*, J. Phys. Chem. A **111** (2007) 9218-9223.
7. W. Zhao, L. Pan, W. Bian, J. Wang, *Influence of Solvent Polarity and Hydrogen Bonding on the Electronic Transition of Coumarin 120: A TDDFT Study*, ChemPhysChem **9** (2008) 1593-1602.
8. G.-J. Zhao, K.-L. Han, *Hydrogen bonding in the electronic excited state*, Acc. Chem. Res. **45** (2012) 404-413.
9. G. Jones II, W. R. Jackson, A. M. Halpern, *Medium effects on fluorescence quantum yields and lifetimes for coumarin laser dyes*, Chem. Phys. Lett. **72** (1980) 391-395.
10. M. J. Kamlet, C. Dickinson, R. W. Taft, *Linear solvation energy relationships. Solvent effects on some fluorescent probes*, Chem. Phys. Lett. **77** (1981) 69-72.
11. V. Masilamani, B. M. Sivaram, *Solvent effects on the spectral and gain characteristics of a DAMC dye laser* J. Lumin. **27** (1982) 147-152.
12. T. Lopez Arbeloa, F. Lopez Arbeloa, M. J. Tapia, I. Lopez Arbeloa, *Hydrogen-bonding effect on the photophysical properties of 7-aminocoumarin derivatives*, J. Phys. Chem. **97** (1993) 4704-4707.
13. A. Morimoto, T. Yatsuhashi, T. Shimada, L. Biczok, D. A. Tryk, H. Inoue, *Radiationless deactivation of an intramolecular charge transfer excited state through hydrogen bonding: Effect of molecular structure and hard-soft anionic character in the excited state*, J. Phys. Chem. A **105** (2001) 10488-10496.
14. L. Biczok, T. Berces, H. Linschitz, *Quenching processes in hydrogen-bonded pairs: Interactions of excited fluorenone with alcohols and phenols* J. Am. Chem. Soc. **119** (1997) 11071-11077.
15. V. Vetokhina, M. Kijak, G. Wiosna-Satyga, R. P. Thummel, J. Herbich, J. Waluk, *On the origin of fluorescence quenching of pyridylindoles by hydroxylic solvents*, Photochem. Photobiol. Sci. **9** (2010) 923-930.
16. A. R. Katritzky, D. C. Fara, H. Yang, K. Tamm, T. Tamm, M. Karelson, *Quantitative Measures of Solvent Polarity*, Chem. Rev. **104** (2004) 175-198.
17. M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft, *Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters,  $p^*$ ,  $a$ , and  $b$ , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation*, J. Org. Chem. **48** (1983) 2877-2887.
18. Y. Marcus, M. J. Kamlet, R. W. Taft, *Linear solvation energy relationships. Standard molar Gibbs free energies and enthalpies of transfer of ions from water into nonaqueous solvents* J. Phys. Chem. **92** (1988) 3613-3622.
19. M. J. Kamlet, R. W. Taft, *The solvatochromic comparison method. I. The  $\beta$ -scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities* J. Am. Chem. Soc. **98** (1976) 377-383.
20. J. Catalan, C. Diaz, V. Lopez, P. Perez, J.-L. G. de Paz, J. G. Rodriguez, *A generalized solvent basicity scale: The solvatochromism of 5-nitroindoline and its homomorph 1-methyl-5-nitroindoline* Liebigs Ann. **11** (1996) 1785-1794.
21. J. Catalan, *Acid-base interactions*, w *Handbook of solvents*, G. Wypych, Editor. 2001, ChemTec Publishing William Andrew Publishing: Toronto - New York. s. 583-638.
22. J. Catalan, *Toward a generalized treatment of the solvent effect based on four empirical scales: Dipolarity (SdP, a new scale), polarizability (SP), acidity (SA), and basicity (SB) of the medium* J. Phys. Chem. B **113** (2009) 5951-5960.
23. Y. Marcus, *The Properties of Solvents*. 1998, Chichester, U. K.: Wiley.
24. P. Suppan, N. Ghoneim, *Solvatochromism*. 1997: The Royal Society of Chemistry, Information Services.
25. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Second ed. 1999, New York: Kluwer Academic/Plenum Publisher.
26. B. Valeur, *Molecular Fluorescence*. 2002: Wiley-VCH Publishers.



27. N. G. Bakshshiew, *Solvatochromism*. 1989, Leningrad: Leningradskij Gosudarstwiennyj Uniwersitet.
28. R. B. Cundall, R. E. Dale, *Time Resolved Fluorescence in Biochemistry and Biology*, w *NATO ASI Series A: Life Science*. 1983, Plenum Press: New York.
29. C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 1988, New York: WCH: Weinheim.
30. C. Reichardt, *Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators* Chem. Rev. 94 (1994) 2319-2358.
31. G.-J. Zhao, J.-Y. Liu, L.-C. Zhou, K.-L. Han, *Site-Selective Photoinduced Electron Transfer from Alcoholic Solvents to the Chromophore Facilitated by Hydrogen Bonding: A New Fluorescence Quenching Mechanism*, J. Phys. Chem. B 111 (2007) 8940-8945.
32. G.-J. Zhao, K.-L. Han, *Effects of hydrogen bonding on tuning photochemistry: Concerted hydrogen-bond strengthening and weakening* ChemPhysChem 9 (2008) 1842-1846.
33. G.-J. Zhao, K.-L. Han, *Early time hydrogen-bonding dynamics of photoexcited coumarin 102 in hydrogen-donating solvents: theoretical study*, J. Phys. Chem. A 111 (2007) 2469-2474.
34. H. Wang, M. Wang, M. Xin, E. Liu, C. Yang, *Excited-state hydrogen bonding dynamics of methyl isocyanide in methanol solvent: A DFT/TDDFT study*, Cent. Eur. J. Phys. 9 (2011) 792-799.
35. C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. 2004, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
36. F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. 1999, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
37. L. González, D. Escudero, L. Serrano-Andrés, *Progress and Challenges in the Calculation of Electronic Excited States*, ChemPhysChem 13 (2012) 28-51.
38. M. H. Abraham, *Scales of solute hydrogen-bonding: their construction and application to physicochemical and biochemical processes* Chem. Soc. Rev. 22 (1993) 73-83.
39. D. V. Matyushov, G. A. Voth, *A perturbation theory for solvation thermodynamics: Dipolar–quadrupolar liquids*, J. Chem. Phys. 111 (1999) 3630-3638.
40. S. L. Price, A. J. Stone, J. Lucas, R. S. Rowland, A. E. Thornley, *The Nature of -Cl.cntdot..cntdot..cntdot.Cl- Intermolecular Interactions*, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 4910-4918.
41. G. R. Desiraju, R. Parthasarathy, *The nature of halogen...halogen interactions: Are short halogen contacts due to specific attractive forces or due to close packing of nonspherical atoms?*, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 8725-8726.
42. T. Gustavsson, L. Cassara, V. Gulbinas, G. Gurzadyan, J. C. Mialocq, S. Pommeret, M. Sorgius, P. van der Meulen, *Femtosecond spectroscopic study of relaxation processes of three amino-substituted coumarin dyes in methanol and dimethyl sulfoxide*, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 4229-4245.
43. K. Das, B. Jain, H. S. Patel, *Hydrogen bonding properties of coumarin 151, 500, and 35: the effect of substitution at the 7-amino position*, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 1698-1704.
44. G. Burdziński, A. Maciejewski, G. Buntinx, O. Poizat, P. Toele, H. Zhang, M. Glasbeek, *Femtosecond fluorescence up-conversion and transient absorption studies of the S<sub>2</sub> state in the hydrogen-bonded benzopyranthione-water complex* Chem. Phys. Lett. 393 (2004) 102-106.
45. A. Maciejewski, D. R. Demmer, D. R. James, A. Safarzadeh-Amiri, R. E. Verrall, R. P. Steer, *Relaxation of the second excited singlet states of aromatic thiones: The role of specific solute-solvent interactions* J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 2831-2837.
46. A. Maciejewski, M. Milewski, M. Szymański, *A method of determination of quantum yields of S<sub>3</sub><sup>~</sup>>S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub><sup>~</sup>>S<sub>1</sub>, and S<sub>3</sub><sup>~</sup>>S<sub>0</sub> intramolecular radiationless transitions*, J. Chem. Phys. 111 (1999) 8462-8468.
47. P. Suppan, *Invited review solvatochromic shifts: The influence of the medium on the energy of electronic states* J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 50 (1990) 293-330.
48. S. Nath, M. Kumbhakar, H. Pal, *Effect of H-bonding on the Photophysical Behaviour of Coumarin Dyes, w Hydrogen Bonding and Transfer in the Excited State*, K.-L. Han, G.-J. Zhao, Editors. 2011, John Wiley & Sons Ltd. s. 419-431.
49. M. Ali, S. K. Saha, *Hydrogen-Bonded Large Molecular Aggregates of Charged Amphiphiles and Unusual Rheology: Photochemistry and Photophysics of Hydroxyaromatic Dopants*, w *Hydrogen Bonding and Transfer in the Excited State*, K.-L. Han, G.-J. Zhao, Editors. 2011, John Wiley & Sons Ltd. s. 711-745.



## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

Dorobek naukowo–badawczy obejmujący prace opublikowane po doktoracie poza stanowiącymi omawiany wyżej cykl [H1-H8] można podzielić tematycznie na różne obszary. Prace te zostały wyszczególnione w punkcie IIA i IIC w załączniku 4, a w poniższym opisie oznaczone odpowiednio jako A1-A9 oraz C1-C9.

Pierwszym z obszarów tematycznych jest badanie szybkich dwucząsteczkowych procesów zależnego od czasu wygaszania fluorescencji. Prowadzone w tym obszarze badania będące kontynuacją tematyki realizowanej w ramach doktoratu zaowocowały trzema publikacjami [A3, A4, A5], zawierającymi częściowo wyniki badań przedstawione w rozprawie doktorskiej, dotyczącymi procesu wygaszania fluorescencji tioketonów ze stanu  $S_2$  w czasach pikosekundowych. Badania obejmowały analizę zarejestrowanych na pikosekundowym spektrometrze laserowym z układem detekcji pracującym w oparciu o metodę skorelowanego w czasie zliczania pojedynczych fotonów, TCSPC (*Time Correlated Single Photon Counting*) eksperymentalnych zaników fluorescencji tioketonów ze stanu  $S_2$  w rozpuszczalnikach perfluorowęglowodorowych w obecności różnych węglowodorów stosowanych jako wygaszacze. Do opisu kinetyki procesu wygaszania zastosowany został sformułowany dla procesów kontrolowanych lub częściowo kontrolowanych przez dyfuzję model Smoluchowskiego–Collinsa–Kimballa (SCK), zakładający ciągłość ośrodka, w którym poruszają się indywidua biorące udział w procesie. Pozwala on na wyznaczenie parametrów molekularnych charakteryzujących badane układy, takich jak suma promieni oraz współczynników dyfuzji cząsteczek donora i wygaszacza, a także właściwej stałej szybkości zaniku pary spotkaniowej donor – wygaszcz [1]. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano sześć układów do stosowania jako modelowe w dalszych badaniach procesów zależnego od czasu wygaszania fluorescencji [A3]. Stwierdzono również, że model SCK może być stosowany do opisu kinetyki zaniku fluorescencji tylko w przypadku układów charakteryzujących się dobrze zdefiniowanym, najlepiej sferycznym, kształtem cząsteczek wygaszacza i ich izotropową reaktywnością w procesie wygaszania [A4]. Prowadzone badania obejmowały dodatkowo pomiar makroskopowych wartości współczynników dyfuzji donora i wygaszacza w stosowanych rozpuszczalnikach. Stwierdzono, że wartości współczynników dyfuzji wyznaczonych na podstawie modelu SCK nie są zgodne ze zmierzonymi wartościami makroskopowymi. Fakt ten sugeruje różnicę pomiędzy współczynnikiem dyfuzji translacyjnej w skali molekularnej i makroskopowej oraz zależność wartości molekularnego współczynnika dyfuzji od drogi przebytej przez cząsteczki donora i wygaszacza w trakcie czasu życia wzbudzonego donora [A3, A5].

Dalszy etap badań procesów wygaszania fluorescencji przy pomocy modelu Smoluchowskiego–Collinsa–Kimballa prowadzony był we współpracy z pracownikami Wydziału Fizyki

Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu i obejmował analizę numerycznie generowanych zaników wygaszania fluorescencji dla donorów charakteryzujących się subnanosekundowymi czasami życia. W wyniku badań zostały określone wzajemne korelacje pomiędzy parametrami molekularnymi (suma promieni oraz współczynników dyfuzji cząsteczek donora i wygaszacza, właściwa stała szybkości) wyznaczanymi na podstawie modelu SCK. Określona również została minimalna liczba pomiarów zaników wygaszania fluorescencji niezbędna do wyznaczenia parametrów funkcji SCK (zwłaszcza wartości właściwej stałej szybkości) z zadowalającą dokładnością oraz zaproponowana została metoda wyznaczania wielkości względnego przesunięcia skali czasu w pomiarach funkcji aparaturowej. Otrzymane wyniki zostały opublikowane w pracy [A6].

Drugim z obszarów tematycznych jest badanie właściwości spektralnych i fotofizycznych cząsteczek aromatycznych w rozpuszczalnikach o różnych właściwościach. Tematyka tych badań jest poszerzeniem i uzupełnieniem opisanych wyżej badań przedstawionych jako osiągnięcie habilitacyjne.

Jak zostało wspomniane wyżej, do badań międzycząsteczkowych wiązań wodorowych substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik w elektronowym stanie podstawowym i stanach wzbudzonych wybrane zostały m. in. cząsteczki aminokumaryny [H3]. Ponieważ cząsteczka 6-aminokumaryny, 6AC, w przeciwieństwie do często badanych 7-aminokumaryny, była rzadko opisywana w literaturze, przeprowadzone zostały dla niej kompleksowe badania spektralne i fotofizyczne. Na podstawie ich wyników można stwierdzić znacznie większy wpływ rozpuszczalnika zarówno na położenie maksimum pasma emisji, jak i wydajność kwantową i czas życia fluorescencji 6AC niż dla 7-aminokumaryny o podobnej budowie cząsteczki, tj. kumaryny-120, C120, i kumaryny-151, C151 [2, 3]. Kolejno opublikowane zostały prace dotyczące badań właściwości spektralnych i fotofizycznych 6-aminokumaryny w rozpuszczalnikach oddziałujących z nią wyłącznie niespecyficznie [A8] oraz właściwości i procesów dezaktywacji różnego typu kompleksów tworzonych poprzez wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczką 6AC w stanie  $S_1$  i cząsteczkami rozpuszczalników protycznych ( $\alpha \gg 0$ ,  $\beta = 0$  w skali Kamleta–Tafta) [H6] i aprotycznych zawierających elektroujemne heteroatomy i chromofory ( $\beta \gg 0$ ,  $\alpha = 0$ ) [A9].

Stwierdzono [A8], że we wszystkich stosowanych w badaniach rozpuszczalnikach oddziałujących z cząsteczką 6AC wyłącznie niespecyficznie, tj. węglowodorach, tetrachlorometanie i 1-chloro-n-alkanach proces emisji związany jest ze stanem  $S_1$ -ICT cząsteczki 6AC. W nitylach, gdzie możliwe jest oddziaływanie cząsteczki rozpuszczalnika z cząsteczką 6AC poprzez wiązania wodorowe w procesie emisji mają również udział tworzone  $S_1$ -ekscykleksy. Ze względu na małą wartość stałej radiacyjnej, bez względu na rodzaj rozpuszczalnika, w procesie dezaktywacji stanu  $S_1$ -ICT cząsteczki 6AC znaczącą



rolę odgrywają procesy bezpromieniste konwersji wewnętrznej  $S_1 \rightarrow S_0$  i przejścia międzysystemowego  $S_1 \rightarrow T_1$ . Proces konwersji wewnętrznej jest zdecydowanie najbardziej wydajny w rozpuszczalnikach o małej polarności ze względu na silne sprzężenie wibronowe blisko siebie położonych stanów  $S_1$ -ICT( $\pi, \pi^*$ ) i  $S_2(n, \pi^*)$  w tych rozpuszczalnikach.

Wyniki badań właściwości spektralnych i fotofizycznych dla 6AC w szeregu rozpuszczalników aprotycznych przedstawione zostały w pracy [A9]. Pozwoliły one jednoznacznie stwierdzić, że zgodnie z wynikami absorpcyjnych badań spektralnych dla trzech aminokumaryn (6AC, C120, C151) w dimetylosulfotlenku, DMSO, prezentowanymi w pracy [H3], dwa wiązania wodorowe o charakterze donorowym tworzone pomiędzy atomami wodoru grupy aminowej cząsteczki kumaryny i atomami tlenu cząsteczek aprotycznego rozpuszczalnika ulegają znacznemu wzmocnieniu w wyniku wzbudzenia elektronowego  $S_0 \rightarrow S_1$ . Na podstawie wyników prezentowanych w pracy [A9] oraz wyników badań dla 6AC w rozpuszczalnikach protycznych [H6] (omówionych w cyklu prac stanowiących osiągnięcie habilitacyjne), można stwierdzić, że decydującą rolę w procesach dezaktywacji 6AC, zarówno w rozpuszczalnikach protycznych jak i aprotycznych zawierających elektroujemne heteroatomy, odgrywa tworzenie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik. Można również stwierdzić, że niezależnie od rodzaju tworzonego kompleksu 6AC–rozpuszczalnik dominującą rolę w dezaktywacji ze stanu  $S_1$  odgrywa proces konwersji wewnętrznej. Wartość stałej szybkości dezaktywacji  $S_1$ -kompleksów w procesach bezpromienistych rośnie wykładniczo wraz ze zmniejszaniem się przerwy energetycznej  $\Delta E$  ( $S_1 - S_0$ ), przy czym, co ciekawe, zależność ta nie różni się znacząco dla kompleksów 6AC z rozpuszczalnikami protycznymi i aprotycznymi.

Trzecim z obszarów tematycznych jest badanie właściwości spektralnych i fotofizycznych cieczy jonowych. W ramach tej tematyki we współpracy z grupą prof. J. Pernaka z Politechniki Poznańskiej prowadzone były badania fizykochemiczne, będące częścią szerszych badań, w tym aktywności biologicznej, barwnych cieczy jonowych (czwartorzędowych soli amoniowych). Na ich podstawie stwierdzono, że kation obecny w strukturze cieczy jonowej nie ma wpływu na jej właściwości spektralne [A7].

Prowadzone były również badania właściwości spektralnych i fotofizycznych cieczy jonowych syntetyzowanych przez grupę prof. J. Pernaka, m.in. azotanu i mleczanu didecyldimetyloamoniowego oraz badania właściwości spektralnych i fotofizycznych 4-aminoftalimidu, 4AP, 6-aminokumaryny, 6AC i barwnika Reinhardta w tych cieczach stosowanych jako rozpuszczalniki [C2].

Ostatnim z omawianych obszarów tematycznych są badania możliwości tworzenia dimerów cząsteczek kumaryny-120, C120. Wspominana już wielokrotnie wyżej, cząsteczka C120 należy do grupy 7-aminokumaryn i jest często stosowana jako sonda fluorescencyjna [4-8], chemosensor [9] oraz jako barwnik laserowy [10], a ostatnio wykazano jej właściwości przeciwgruźlicze [11], przeciwbakteryjne i przeciwgrzybiczne [12]. Powszechnie uważa się, że w zakresie stężeń  $10^{-4}$  –  $10^{-5}$  mol·dm<sup>-3</sup>, najczęściej stosowanych w badaniach spektralnych i fotofizycznych, C120, podobnie jak inne aminokumaryny, występuje w roztworze w postaci pojedynczych cząsteczek i/lub, w przypadku rozpuszczalników tworzących wiązania wodorowe, w postaci kompleksów substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik [3, 13, 14]. Jednak ostatnie doniesienia literaturowe dotyczące możliwości tworzenia agregatów przez cząsteczki kumaryn [15-18] w połączeniu z budową cząsteczki C120 (obecność grupy aminowej – donorowej i karbonylowej – akceptorowej) stały się inspiracją do dokładniejszych badań [C5, C7, C8].

*Literatura cytowana:*

- A1. M.Sikorski, E.Krystkowiak, R.P.Steer, *The kinetics of fast fluorescence quenching processes*, J.Photochem.Photobiol. A: Chem. **117** (1998) 1-16.
- A2. M.Sikorski, E.Krystkowiak, R.P.Steer, *Numerical Simulations of Thione  $S_2 \rightarrow S_0$  Fluorescence Decay: An Aid for Modeling Fast Quenching Kinetics*, J.Fluorescence **8** (1998) 273-280.
- A3. E. Krystkowiak, A. Maciejewski, *Kinetics of fluorescence quenching of  $S_2$ -thioketones studied by the Smoluchowski–Collins–Kimball model. Standard systems*, J. Chem. Phys. **117** (2002) 2246-2254.
- A4. E. Krystkowiak, A. Maciejewski, *Examination of the viability of the Smoluchowski–Collins–Kimball model in fluorescence quenching of  $S_2$ -xanthione*, J. Chem. Phys. **117** (2002) 5802-5809.
- A5. E. Krystkowiak, *Rapid fluorescence quenching of  $S_2$ -xanthione by 3,3-diethylpentane in perfluorohydrocarbons*, J. Chem. Phys. **120** (2004) 8166-8171.
- A6. J. Kubicki\*, E. Krystkowiak\*, D. Komar, A. Maciejewski, *Numerical experiments of fluorescence quenching studied by the Smoluchowski-Collins-Kimball model*, Chemical Physics **344** (2008) 251-263.
- A7. J. Pernak, A. Świerczyńska, F. Walkiewicz, E. Krystkowiak, A. Maciejewski, *Long Alkyl Chain bis-Quaternary Ammonium-based ionic Liquids as Biologically Active Xanthenes Dyes*, J. Braz. Chem. Soc. **20** (2009) 839-845.
- A8. E. Krystkowiak\*, K. Dobek, G. Burdziński, A. Maciejewski, *Radiationless deactivation of 6-aminocoumarin from  $S_1$ -ICT state in nonspecifically interacting solvents*, Photochem. Photobiol. Sci. **11** (2012) 1322-1330.
- A9. E. Krystkowiak\*, K. Dobek, A. Maciejewski, *Deactivation of 6-aminocoumarin intramolecular charge transfer excited state through hydrogen bonding*, Int. J. Mol. Sci. **15** (2014) 16628-16648.
- C1. A. Maciejewski, G. Burdziński, K. Dobek, A. Grabowska, J. Karolczak, E. Krystkowiak, J. Kubicki, A. Łukaszewicz, R. Naskręcki, M. Ziótek, *Właściwości spektralne i fotofizyczne wybranych cząsteczek aromatycznych i indywiduów przejściowych w krótkożyjących stanach wzbudzonych*, Wiadomości Chemiczne **61** (2007) 137-165.
- C2. A. Maciejewski, K. Filipczak, N. Gutowska, M. Kiszko, E. Krystkowiak, J. Józkowiak, *Zadziwiająca możliwość badania tworzenia indywiduów ich właściwości spektralnych metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej*, „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, praca zbiorowa pod red. Prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, Lublin 2013, 367-380, ISBN 978-83-937272-0-9.
- C3. E. Krystkowiak, K. Dobek, A. Maciejewski, *6-aminokumaryna – sonda do badań międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w roztworach*, „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe



- wyzwania i możliwości”, praca zbiorowa pod red. Prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, Lublin 2013, 381-384, ISBN 978-83-937272-0-9.
- C4. E. Krystkowiak, R. Bachorz, J. Koput, *Wpływ tworzenia kompleksów 6-aminokumaryny z wodą na absorpcyjne właściwości spektralne*, „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, praca zbiorowa pod red. Prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, Lublin 2014, 117, ISBN 978-83-939465-1-8.
- C5. E. Krystkowiak, M. Kiszko, J. Józkwski, A. Maciejewski, *Zastosowanie metody UPLC do badania tworzenia dimerów kumaryny-120 w roztworze*, „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, praca zbiorowa pod red. Prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, Lublin 2014, 118-120, ISBN 978-83-939465-1-8.
- C6. E. Krystkowiak, A. Maciejewski, *Efekt solwatochromowy w badaniach kompleksów sonda-rozpuszczalnik w stanie podstawowym i wzbudzonym*, IX Poznańska Konferencja Naukowa „Chemia – nowe wyzwania dla nauki i przemysłu”, materiały konferencyjne, Polskie Towarzystwo Chemiczne Oddział Poznański, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań, 5 grudnia 2014, 117, ISBN 978-83-62783-02-1.
- C7. E. Krystkowiak, M. Kiszko, A. Maciejewski, *Badania tworzenia dimerów kumaryny-120 metodą UHPLC*, IX Poznańska Konferencja Naukowa „Chemia – nowe wyzwania dla nauki i przemysłu”, materiały konferencyjne, Polskie Towarzystwo Chemiczne Oddział Poznański, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań, 5 grudnia 2014, 117, ISBN 978-83-62783-02-1.
- C8. M. Kiszko, E. Krystkowiak, J. Józkwski, A. Maciejewski, *Właściwości emisyjne monomerów aminokumaryny C120 i jej kompleksów z acetonitrylem badane za pomocą układu UHPLC*, „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, praca zbiorowa pod red. Prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, Lublin 2015, 440, ISBN 978-83-939465-5-6.
- C9. E. Krystkowiak, *Wpływ tworzenia wiązań wodorowych sonda – rozpuszczalnik na właściwości spektralne i fotofizyczne*, „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, praca zbiorowa pod red. Prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, Lublin 2015, 957-966, ISBN 978-83-939465-5-6.
1. M. Sikorski, E. Krystkowiak, R. P. Steer, *The kinetics of fast fluorescence quenching processes*, J. Photochem. Photobiol. A Chem. **117** (1998) 1-16.
2. S. Nad, H. Pal, *Unusual Photophysical Properties of Coumarin-151*, J. Phys. Chem. A **105** (2001) 1097-1106.
3. H. Pal, S. Nad, M. Kumbhakar, *Photophysical properties of coumarin-120: Unusual behavior in nonpolar solvents*, J. Chem. Phys. **119** (2003) 443-452.
4. N. Nandi, K. Bhattacharyya, B. Bagchi, *Dielectric relaxation and solvation dynamics of water in complex chemical and biological systems*, Chem. Rev. **100** (2000) 2013-2046.
5. B. D. Wagner, *The use of coumarins as environmentally-sensitive fluorescent probes of heterogeneous inclusion systems*, Molecules **14** (2009) 210-237.
6. S. George, M. Kumbhakar, P. K. Singh, R. Ganguly, S. Nath, H. Pal, *Fluorescence spectroscopic investigation to identify the micelle to gel transition of aqueous triblock copolymer solutions*, J. Phys. Chem. B **113** (2009) 5117-5127.
7. M.-G. Choi, E. Lee, H.-S. Chung, S.-H. Jang, C. W. Lee, *A fluorogenic method for measuring enteropeptidase activity: spectral shift in the emission of GD<sub>4</sub>K-conjugated 7-amino-4-methylcoumarin*, BMB Rep. **44** (2011) 458-461.
8. M. Yodoshi, A. Tani, Y. Ohta, S. Suzuki, *optimized conditions for high-performance liquid chromatography analysis of oligosaccharides using 7-amino-4-methylcoumarin as a reductive amination reagent*, J. Chromatogr. A **1203** (2008) 137-145.
9. M. Grazula, E. Budzisz, *Biological activity of metal ions complexes of chromones, coumarins and flavones*, Coord. Chem. Rev. **253** (2009) 2588-2598.
10. S. S. Anufrik, V. V. Tarkovsky, *3-(2-Benzimidazolyl)coumarin derivatives: Highly effective laser media*, J. Appl. Spectr. **77** (2010) 640-647.

11. R. Tandon, P. Ponnann, N. Aggarwal, R. Pathak, A. S. Baghel, G. Gupta, A. Arya, M. Nath, V. S. Parmar, H. G. Raj, A. K. Prasad, M. Bose, *Characterization of 7-amino-4-methylcoumarin as an effective antitubercular agent: structure-activity relationships*, J. Antimicrob. Chemother. 66 (2011) 2543-2555.
12. X. Liu, M. Dong, X. Chen, M. Jiang, X. Lv, J. Zhou, *Antimicrobial activity of an endophytic Xylaria sp.YX-28 and identification of its antimicrobial compounds 7-amino-4-methylcoumarin*, Appl. Microbiol. Biotechnol. 78 (2008) 241-247.
13. K. Rechthaler, G. Kohler, *Excited state properties and deactivation pathways of 7-aminocoumarins*, Chem. Phys. 189 (1994) 99-116.
14. T. Lopez Arbeloa, F. Lopez Arbeloa, M. J. Tapia, I. Lopez Arbeloa, *Hydrogen-bonding effect on the photophysical properties of 7-aminocoumarin derivatives*, J. Phys. Chem. 97 (1993) 4704-4707.
15. X. Liu, J. M. Cole, K. S. Low, *Molecular Origins of Dye Aggregation and Complex Formation Effects in Coumarin 343*, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 14723-14730.
16. P. Verma, H. Pal, *Unusual H-Type Aggregation of Coumarin-481 Dye in Polar Organic Solvents*, J. Phys. Chem. A 117 (2013) 12409-12418.
17. P. Verma, H. Pal, *Aggregation studies of dipolar coumarin-153 dye in polar solvents: a photophysical study*, J. Phys. Chem. A 118 (2014) 6950-6964.
18. M. Cigan, J. Donovalova, V. Szöcs, J. Gaspar, K. Jakusowa, A. Gaplovsky, *7-(Dimethylamino)coumarin-3-carbaldehyde and Its Phenylsemicarbazone: TICT Excited State Modulation, Fluorescent H-Aggregates, and Preferential Solvation*, J. Phys. Chem. A 117 (2013) 4870-4883.

Ewa Krystkowiak