

mgr Katarzyna Filipczak
Zakład Fotochemii i Spektroskopii
Wydział Chemii
Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu

Właściwości spektralne, fotofizyczne i fotochemiczne wybranych fotochromowych zasad Schiffa.

Fotochromowe zasady Schiffa są bardzo intensywnie badane ze względu na zachodzący u nich proces wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT), ich właściwości fotochromowe oraz na liczne zastosowania. Mogą one występować w postaci tautomeru enolowego i tautomeru keto. Każdy z nich może występować w postaci dwóch izomerów, odpowiednio syn i anti oraz cis i trans, te z kolei mogą tworzyć po kilka konformerów (rotamerów). Ponadto, zasady Schiffa mogą tworzyć dimery, i to nawet dla małych stężeń ($\sim 10^{-5}$ mol/dm³), a także większe agregaty. W rozpuszczalnikach, z którymi tworzą silne wiązania wodorowe (np. z heksafluoroizopropanolem i dimetylosulfotlenkiem) mogą tworzyć kompleksy. Tak więc w próbce badanej zasady Schiffa może być obecnych kilka różnych indywiduów.

Wszystkie dotychczasowe badania spektralne, fotofizyczne i fotochemiczne tych związków prowadzone były przy założeniu, że w zakresie stosowanych stężeń (10^{-4} - 10^{-5} mol/dm³) zasady Schiffa występują wyłącznie w postaci monomerów. W badaniach stosowano stacjonarne i rozdzielcze w czasie spektrometry absorpcyjne i emisyjne. W tych warunkach mierzona absorbanca jest zawsze sumą absorpcji wszystkich indywiduów obecnych w badanej próbce, tak samo również emisja. Nie było więc możliwe bezpośrednie i jednoznaczne stwierdzenie, jakie indywidua są obecne w badanej próbce zasady Schiffa przed wzbudzeniem, jakie jest ich stężenie, czy i jak zmienia się ono po wzbudzeniu oraz jakie są ich właściwości spektralne, fotofizyczne i fotochemiczne. Dlatego najważniejszym celem pracy było uzyskanie odpowiedzi na te ważne pytania. Ważne było także zbadanie wpływu otoczenia (polarności, protyczości, lepkości) na uzyskiwane wyniki, w tym na mechanizm i dynamikę procesu ESIPT.

W ramach pracy doktorskiej badane były aromatyczne, fotochromowe zasady Schiffa z grupy salicylidenów i hydrochinonów w rozpuszczalnikach homogenicznych oraz w micelach (TX-100, SDS, CTAB). Cząsteczki te posiadają jedno lub dwa miejsca tworzenia

równocennych wiązań wodorowych, co umożliwia, w stanie wzbudzonym, przeniesienie jednego lub dwóch protonów w procesie ESIPT.

Realizacja postawionych celów była możliwa dzięki zastosowaniu szeregu dobrze uzupełniających się metod badawczych. Część badań została przeprowadzona przy użyciu absorpcyjnych i emisyjnych spektrometrów, zarówno stacjonarnych, jak i rozdzielczych w czasie. Jednak kluczowe dla realizacji badań było wszechstronne wykorzystanie układu UPLC-Abs-Em składającego się z aparatu UPLC[®] bezpośrednio sprzężonego ze spektrofotometrem fotodiodowym (zarazem detektorem absorpcyjnym) i bardzo czułym spektrofluorymetrem (zarazem detektorem emisyjnym). Zastosowanie wspomnianego układu gwarantowało najczęściej całkowite, a przynajmniej bardzo znaczne rozseparowanie pików chromatograficznych, a tym samym bezpośrednie stwierdzenie, ile indywiduów jest obecnych w badanej zasadzie Schiffa i jakie jest ich stężenie, nawet wtedy, gdy jest ono bardzo małe (10^{-7} mol/dm³). Opracowana metodyka badań i analizy wyników uzyskanych metodą UPLC-Abs-Em zapewniła poprawne przypisanie indywiduów do obserwowanych pików chromatograficznych oraz wyeliminowanie wpływu zanieczyszczeń na uzyskiwane wyniki. Umożliwiła także podanie poprawnego diagramu Jabłońskiego, który zawiera istniejące indywidua, charakterystykę ich właściwości, w tym czasy życia, wydajności kwantowe fluorescencji i innych zachodzących procesów. Co istotne, zrozumienie złożonych właściwości zasad Schiffa jest konieczne z punktu widzenia badań zorientowanych aplikacyjnie i potencjalnych praktycznych zastosowań.

Warto podkreślić, że znaczenie badań wykracza poza właściwości zasad Schiffa, a stosowany układ UPLC-Abs-Em oraz opracowana metodyka badań i analizy wyników będą szerzej stosowane, w szczególności do badania innych związków o podobnie złożonych właściwościach.