

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



ХИМИЧ МИХАИЛ НИКОЛАЕВИЧ

ДИНАМИКА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ФОТОПЕРЕНОСА ПРОТОНА В
АМИНОФЕНИЛБЕНЗОКСАЗИНОНАХ, БЕНАЗОЛИЛАМИНОХИНОЛИНАХ И
ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ.

02.00.09 – химия высоких энергий

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., проф. Ужинов Б.М.

Научный консультант:
д.х.н., проф. Мельников М.Я.

Москва – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ.

| | |
|---|-----|
| Введение..... | 3 |
| 1. Обзор Литературы..... | 7 |
| 1.1. Внутримолекулярный фотоперенос протона в комплексах с водородной связью органических ОН-кислот..... | 7 |
| 1.1.1 В комплексах с O–H···O=C связью..... | 7 |
| 1.1.2. В комплексах с O–H···N< связью..... | 25 |
| 1.2 Внутримолекулярный фотоперенос протона в комплексах с водородной связью органических NH-кислот..... | 49 |
| 1.2.1 В комплексах с N–H···N< связью..... | 49 |
| 1.2.1. В комплексах с N–H···O=C связью..... | 54 |
| 1.3. Внутримолекулярный фотоперенос протона в комплексах O–H···π-система..... | 55 |
| 2. Внутримолекулярный фотоперенос протона в замещенных 2–аминофенилбензоксазинонах..... | 57 |
| 3. Внутримолекулярный фотоперенос протона в производных антранилового альдегида и антраниловой кислоты..... | 88 |
| 3.1 N-тозилантраниловый альдегид..... | 88 |
| 3.2 Анионная форма о-тозиламинобензальдегида..... | 101 |
| 3.3 N-замещенные производные антраниловой кислоты..... | 103 |
| 3.4 Анионные формы N-замещенных производных антраниловой кислоты..... | 122 |
| 4. Внутримолекулярный фотоперенос протона в 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинах..... | 125 |
| 4.1. Нейтральные молекулы 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинов..... | 125 |
| 4.2. Катионы 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинов..... | 133 |
| 5. Методика эксперимента..... | 160 |
| 6. Методика квантово-химических расчетов..... | 162 |
| Основные результаты и выводы..... | 164 |
| Список используемой литературы..... | 166 |

Введение

Актуальность работы. Внутримолекулярный фотоперенос протона (ВФПП) играет важную роль в химических и биологических процессах [1]. Системы с ВФПП используются в качестве активных сред фотохимических лазеров [2-4], фотостабилизаторов [7,8 5,6], сенсоров ионов металлов, для хранения информации и оптических переключателей [7], в качестве флуоресцентных зондов для измерения трансмембранного потенциала в клеточных мембранах [8] и т.п.

ВФПП происходит при возбуждении соединений с внутримолекулярной водородной связью между протонодонорной (О-Н или N-Н) и протоноакцепторной (C=O или N \leq) группами. Системы с сильной внутримолекулярной водородной связью, где донором протона является оксигруппа (ОН-кислоты), достаточно полно изучены [1]. Время фотопереноса протона в них составляет десятки фемтосекунд, что указывает на безбарьерный характер этого процесса [9,10].

Актуальным является изучение динамики ВФПП в системах с внутримолекулярной водородной связью $>N-H \cdots N \leq$ и $>N-H \cdots O=C<$ (NH-кислоты), так как имеющаяся разрозненная информация не позволяет сделать обобщающих выводов о характере ВФПП в них. Важным представляется определение энергетических характеристик процесса в возбужденном состоянии и установление других факторов, влияющих на динамику и эффективность ВФПП, таких как ротамерия, ассоциация и димеризация молекул в основном электронном состоянии, установление взаимосвязи ВФПП и релаксационных процессов в возбужденном состоянии. Выбор соединений обусловлен возможностью анализа зависимости эффективности и динамики ВФПП от кислотности донора протона - замещенной аминогруппы, которая регулировалась подбором заместителей с разной электроноакцепторной способностью

Цели и задачи исследования. Целью настоящей работы является установление кинетических закономерностей и механизма ВФПП во флуорофорах ранее не исследованных классов (аминофенилбензоксазионов, бензазолиламинохинолинов и производных антралиновой кислоты) с внутримолекулярной водородной связью $>N-H \cdots N \leq$ и $>N-H \cdots O=C<$ с различной кислотностью и основностью протонодонорных и протоноакцепторных групп, количественное описание динамики ВФПП и сопутствующих релаксационных процессов в возбужденных молекулах этих соединений. Для достижения этой цели предполагалось решить следующие задачи:

1. Найти условия протекания ВФПП в исследованных соединениях и их протонированных и депротонированных формах, определить спектрально-люминесцентные свойства образующихся в результате ВФПП таутомеров.
2. Определить эффективность, кинетические и энергетические характеристики ВФПП соединений и зависимость динамики и эффективности ВФПП от особенности строения молекулы флуорофора.
3. Изучить влияние изомерии, димеризации и ассоциации молекул в основном состоянии на динамику и эффективность ВФПП. Определить взаимосвязь ВФПП и релаксационных процессов в возбужденной молекуле. Установить механизм релаксации возбужденной молекулы таутомера и пути его дезактивации в основное состояние.

Научная новизна.

1. Впервые обнаружены реакции ВФПП в N-замещенных 2-(2-аминофенил)-4H-3,1-бензоксазин-4-онах, N-замещенных производных антраниловой кислоты и антранилового альдегида и их анионах, 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинов и их катионах.
2. Впервые методом фемтосекундной абсорбционной спектроскопии определены характеристические времена ВФПП N-замещенных 2-(2-аминофенил)-4H-3,1-бензоксазин-4-онах, N-замещенных производных антраниловой кислоты и антранилового альдегида, катиона 2-амино-3-(2'-бензоксазолил)-хинолина, а также определены характеристические времена сопутствующих релаксационных процессов и спектры $S_1 \rightarrow S_n$ и $T_1 \rightarrow T_n$ поглощения в изученных системах.
3. Показана зависимость эффективности и эффективной константы скорости ВФПП от электроноакцепторной способности заместителя в N-замещенных производных 2-(2-аминофенил)-4H-3,1-бензоксазин-4-она.
4. Расчетными методами показано существование барьера на поверхности потенциальной энергии ВФПП N-замещенных производных 2-(2-аминофенил)-4H-3,1-бензоксазин-4-она и катионах 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолина.
5. Показано влияние изомерии, димеризации и ассоциации молекул в основном состоянии на эффективность ВФПП в N-замещенных производных 2-(2-аминофенил)-4H-3,1-бензоксазин-4-он и N-замещенных производных антраниловой кислоты.

6. Обнаружена структурная релаксация продуктов ВФПП в N-замещенных производных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-он и N-замещенных производных антраниловой кислоты.

Положения, выносимые на защиту:

- Закономерности протекания ВФПП в системах с внутримолекулярной водородной связью $>N-H \cdots N \leq$ и $>N-H \cdots O=C<$ на примере трех ранее не изученных классов соединений: N-замещенных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-онах, N-замещенных производных антраниловой кислоты и антранилового альдегида, 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинов.
- Зависимость эффективности, динамики, кинетических и энергетических характеристик ВФПП от электроноакцепторной способности заместителя в молекуле флуорофора.
- Спектрально-люминесцентные и временные характеристики, а также механизмы релаксации участвующих в ВФПП интермедиатов.

Практическая и теоретическая значимость. Результаты исследования динамики и механизма ВФПП в исследованных соединениях могут быть использованы при создании люминофоров, в том числе для защиты при производстве и обращении полиграфических изделий, активных сред фотохимических лазеров, ультрафиолетовых стабилизаторов, сенсоров ионов, для хранения информации и оптических переключателей, а также при изучении реакций ВФПП в биологических системах. Результаты данной работы могут быть использованы в учебных курсах по химии высоких энергий и химической кинетике.

Методология и методы исследования.

В работе использованы методы стационарной абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии, времяразрешенной пико- и наносекундной флуоресцентной спектроскопии и времяразрешенной фемтосекундной абсорбционной спектроскопии. В квантово-химических расчетах использованы методы многоконфигурационного самосогласованного поля (MCSCF), включающие многоконфигурационную квазивыврожденную теорию возмущений (ХМСQDPT2), а также методы Хартри—Фока с одноконфигурационным взаимодействием (CIS), методы, включающие теорию возмущения Мёллера-Плессета второго порядка (MP2) и функционала плотности (DFT), а также функционала плотности с зависимостью от времени (TDDFT). Квантово-

химические расчеты проводили в программе Firefly на вычислительном комплексе «МГУ Чебышев» в НИВЦ МГУ имени М.В. Ломоносова.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных апробированных экспериментальных и теоретических методов, адекватных решаемым задачам, соответствием результатов квантово-химических расчетов экспериментальным данным, полученным в данной работе.

Личный вклад автора состоит в поиске и анализе литературы по теме диссертации, выполнении основного объема экспериментальной работы по изучению спектрально-люминесцентных свойств изученных систем, проведении квантово-химических расчетов, анализе и обработке полученных данных, интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций и докладов.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на следующих всероссийских и международных конференциях: 5th & 8th International Conference on energy storage & applied photochemistry (Luxor, Egypt 2003, 2005), XXIII Int. Conf. on Photochemistry (Cologne, Germany, 2007), VIII Всероссийская конференция-школа "Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций" (Московская область, 2013). По материалам работы опубликовано 9 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, и тезисах 4 докладов.

1. Обзор Литературы

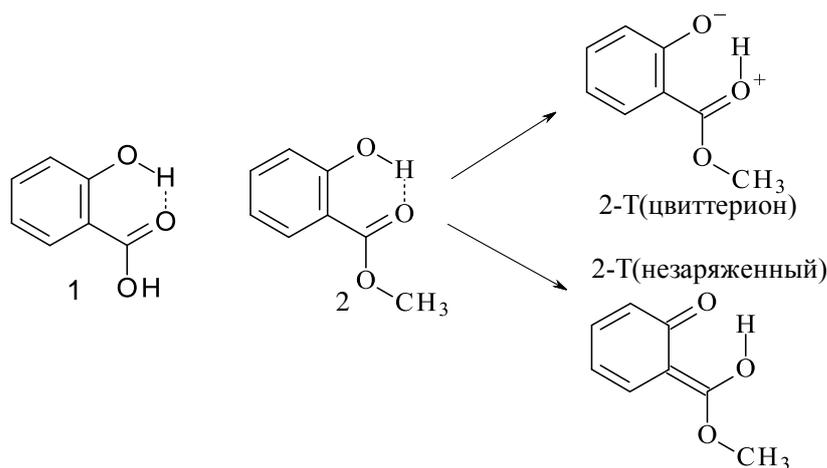
1.1. Внутримолекулярный фотоперенос протона в комплексах с водородной связью органических ОН-кислот

1.1.1 В комплексах с $O-H \cdots O=C$ связью

Водородная связь в таких комплексах является сильной водородной связью. Она присутствует в многочисленных органических соединениях, молекулы которых содержат оксигруппу и карбонильную группу в орто-положении друг к другу.

Ароматические оксикислоты, оксиальдегиды, оксикетоны и их производные

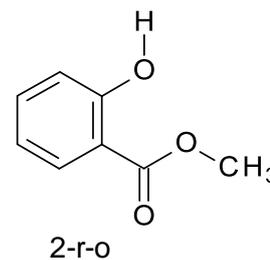
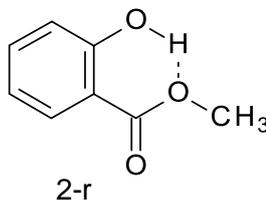
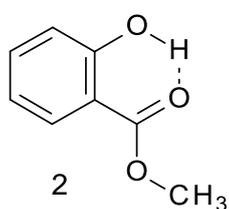
Впервые ВФПП был обнаружен в салициловой кислоте (1) и метилсалицилате (2).



В 1924 году в растворе метилсалицилата (2) Марш Д.К. наблюдал две полосы флуоресценции в ультрафиолетовой и синей областях спектра [11]. Через 30 лет Веллер А. интерпретировал эти две полосы как полосы испускания исходной возбужденной молекулы и продукта таутомеризации в возбужденном состоянии, находящихся в равновесии. Он предположил, что энергия активации ВФПП меньше, чем 10 кДж/моль, и фототаутомер может быть представлен в виде цвиттерионной структуры [12]. Существование равновесия в возбужденном состоянии предполагало наличие двух минимумов на потенциальной кривой переноса протона. Дальнейшие исследования показали, что интерпретация Веллера А. ошибочна. Испускание таутомера наблюдали при очень низких температурах в сверхзвуковых пучках [9,13-18], а также в неоновой матрице [19] и в твердом дуоле [14]. Даже при 4К скорость переноса протона была

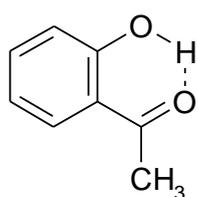
чрезвычайно высокой. Фемтосекундные исследования флуоресценции в газовой фазе при комнатной температуре привели к заключению, что перенос протона осуществляется в пределах 60 фс и фототаутомер лучше описывается не цвиттерионной, а незаряженной структурой [20]. Эти результаты и известный экспериментальный факт, что спектры возбуждения двух полос испускания не идентичны, не согласуются с двойным минимумом на потенциальной кривой переноса протона. Сандрос К. первый предположил существование равновесия между внутримолекулярным комплексом с водородной связью и формой без водородной связи уже в основном электронном состоянии [21]. Возбуждение внутримолекулярного комплекса с водородной связью приводит к ВФПП. В дальнейшем эта точка зрения получила и другие подтверждения [22-24]. В настоящее время считается общепринятым, что ответственными за полосы в спектре флуоресценции метилсалицилата являются несколько конформеров.

Фотоперенос протона в структуре с водородной связью между гидроксильной группой и карбонильным кислородом (2), приводящей к образованию фототаутомера, происходит без преодоления потенциального барьера. Это подтверждается отсутствием изотопного эффекта (OH/OD) в кинетике возрастания флуоресценции таутомерной формы [15,18]. Другим аргументом в пользу безбарьерного характера реакции является тот факт, что двухполосная флуоресценция салициловой кислоты, возникающая после возбуждения только одного ротамера, наблюдалась в сверхзвуковых струях для всех энергий возбуждения [9]. Отношение интенсивности синей и УФ флуоресценции была меньше для более высоких энергий возбуждения. Для потенциальной кривой с двумя минимумами должна была бы наблюдаться обратная картина. Для кривой с одним минимумом возбуждение с низкой энергией соответствует непертикальному переходу, непосредственно заселяя форму с переносом протона. Возрастание энергии возбуждения приводит к возрастанию фактора Франка-Кондона для УФ испускания. Другая форма с водородной связью (2-r) не претерпевает ВФПП и испускает "нормальную" УФ флуоресценцию.

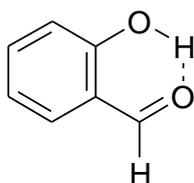


Существование обоих ротамеров (2 и 2-г) было подтверждено экспериментами по спектроскопии матричной изоляции [25]. Третья структура – "открытая" – без внутримолекулярной водородной связи (2-г-о) вносит вклад в коротковолновое испускание [21,24].

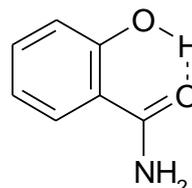
В протонном растворителе на ВФПП могут влиять межмолекулярные водородные связи. Возможно также образование циклических димеров салициловой кислоты с двойной водородной связью, двойной перенос протона в которых подтверждается экспериментом [9,17–26]. Аналогичные результаты получены и для других производных салициловой кислоты [27,28]. Интерпретация результатов аналогична таковой для метилсалицилата: две разных частицы в основном состоянии ответственны за синюю и УФ флуоресценцию. В некоторых соединениях, которые могут образовывать только один "закрытый" конформер с внутримолекулярной водородной связью, такие как о-оксиацетофенон (3), о-оксибензальдегид (4) или салициламид (5) и 3-оксипиколинамид (6), УФ флуоресценция в растворе не обнаружена [29–33].



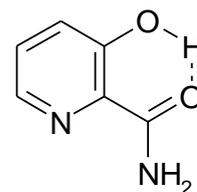
3



4

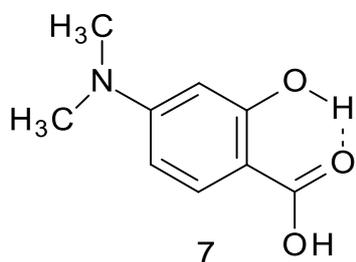


5



6

Это свидетельствует об отсутствии "открытого" конформера, аналогичного 2-г-о. Однако, открытые конформеры 3, 4 и 5 образуются при облучении в низкотемпературных матрицах инертных газов [24,34,35].

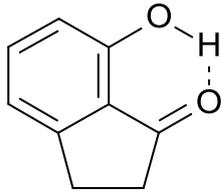


7

При внутримолекулярном фотопереносе протона в п-N,N-диметиламиносалициловой кислоте (7) в водном циклодекстриновом растворе зафиксированы три полосы флуоресценции, возникающие из локально возбужденного состояния исходной формы, таутомера, образовавшегося в результате ВФПП, и возбужденного состояния с внутримолекулярным переносом заряда (ICT). ВФПП существенно увеличивает эффективность образования ICT состояния [36].

ВФПП в о-оксиальдегидах и о-оксикетонах был впервые изучен на примере о-оксиацетофенона (3) и о-оксибензальдегида (4) [37]. Основными частицами, существующими в неполярных растворителях, являются закрытые конформеры с

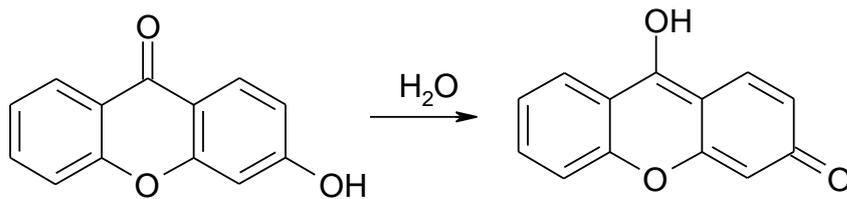
внутримолекулярной водородной связью. При возбуждении этих конформеров образуются возбужденные формы с перенесенным протоном. В спиртовых растворах основными частицами являются открытые конформеры с межмолекулярной водородной связью. Оксibenзальдегид в спиртовых растворах имеет двухполосные спектры флуоресценции. Первая полоса возникает от закрытого конформера енольной формы, а вторая полоса – от сольватированной открытой формы. Относительно невысокая скорость ВФПП объясняется $n-\pi$ характером S_1 состояния. Реакцию



8

кетто-енольной таутомеризации в возбужденном состоянии наблюдали в метилсалицилате (2), *o*-оксиацетофеноне (3), салициламиде (5) и 7-окси-1-инданоне (8) в кристаллическом дуроле и сверхзвуковых струях [13]. Ни для одного из соединений не обнаружено двух минимумов на поверхности потенциальной энергии.

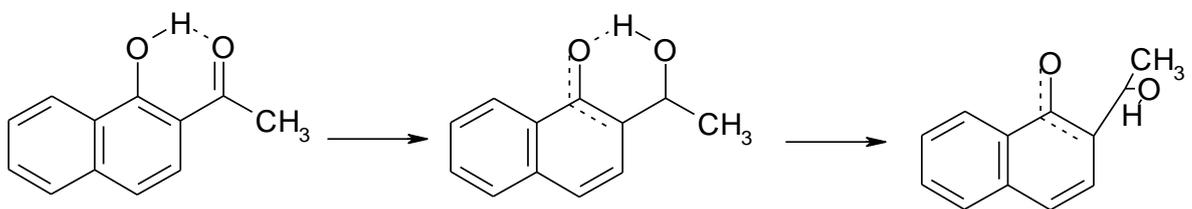
В *p*-оксифенилкетонах (9) формальный ВФПП происходит через молекулы воды с образованием соответствующих *p*-хинонметидов (9-Т) [38].



9

9-Т

Теоретическими расчетами показано существование фотоиндуцированных процессов внутреннего вращения и ВФПП с последующим внутренним вращением в 1-окси-2-ацетонафтоне (10) в возбужденном состоянии [39].



10

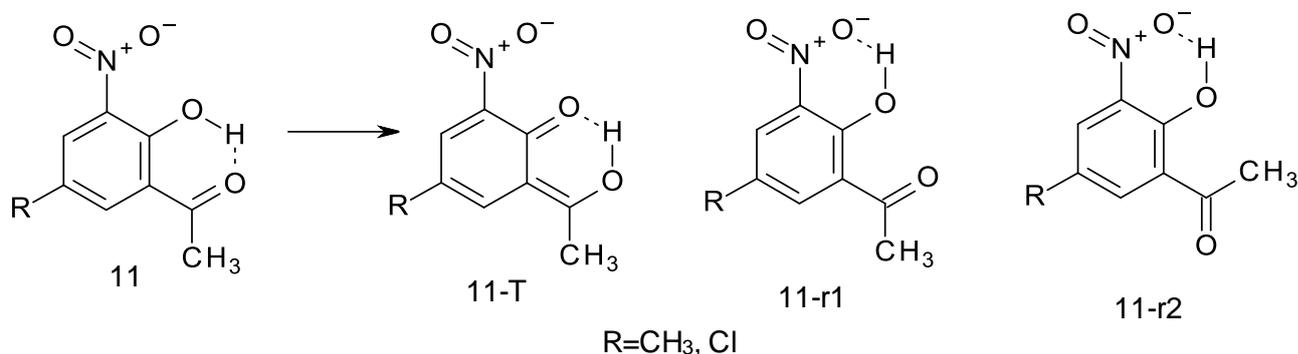
10-Т

10-Т-г

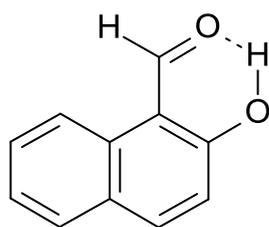
Согласно расчетам на поверхности потенциальной энергии существует несколько минимумов и энергетический барьер ВФПП (5.49 ккал/моль). Внутреннее вращение в 10-Т с энергией активации 7.53 ккал/моль дает более стабильную форму 10-Т-г. Решающую роль в динамике фотопереноса протона играют "in-plane" и "out-of-plane" колебания в комплексе с Н-связью в 10. В нейтральных водных растворах в енольной

форме 10 происходит ВФПП и последующее внутреннее вращение в образовавшемся кето-таutomере (10-Т) в течение десятков пикосекунд с образованием возбужденного ротамера (10-Т-г), имеющего время жизни несколько наносекунд [40]. В циклодекстриновых растворах динамика внутреннего вращения существенно изменяется. С уменьшением размера полости канал изомеризации, приводящий к 10-Т-г, закрывается, и наблюдается испускание флуоресценции 10-Т. При увеличении объема полости быстрая компонента анизотропии испускания комплексов становится короче, а медленная компонента – длиннее. Образование 10-Т-г экспериментально показано по зависимости флуоресценции продукта ВФПП от вязкости и полярности растворителя [41]. В ряду спиртов константа скорости безызлучательной дезактивации возрастает с ростом полярности растворителя. Для апротонных растворителей наблюдается обратная зависимость.

Для 2-ацетил-4-метил-6-нитрофенола и 2-ацетил-4-хлор-6-нитрофенола енольная форма с Н-связью (11) в основном состоянии находится в термическом равновесии с конформерами 11-г1 и 11-г2, образовавшимися в результате двугранных вращений.



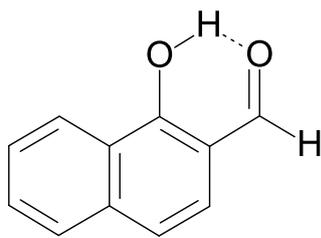
В возбужденном состоянии в неполярных апротонных растворителях в 11 происходит ВФПП, и наблюдается флуоресценция кето-конформера 11-Т с аномальным стоковым сдвигом, а конформеры 11-г1 и 11-г2 испускают флуоресценцию с нормальным стоковым сдвигом [42]. В протонных и полярных растворителях (этанол и ацетонитрил) равновесие в основном состоянии среди енольных конформеров резко смещается в сторону образования формы 11.



13

Поэтому в этих растворителях наблюдается только флуоресценция кето-конформера 11-Т.

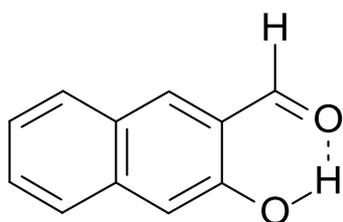
Быстрый ВФПП обнаружен в о-оксинафталяльдегидах. При возбуждении закрытого конформера с внутримолекулярной



12

водородной связью 1-окси-2-нафталальдегида (12) в растворителях различной полярности наблюдается образование возбужденного кето-конформера, о чем свидетельствует появление длинноволновой полосы в спектре флуоресценции [43]. Теоретические расчеты подтверждают протекание безбарьерного сверхбыстрого фотопереноса

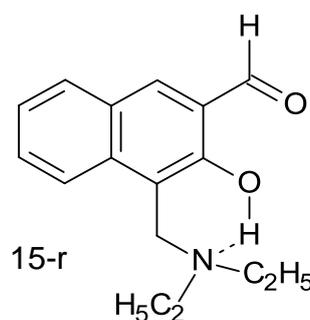
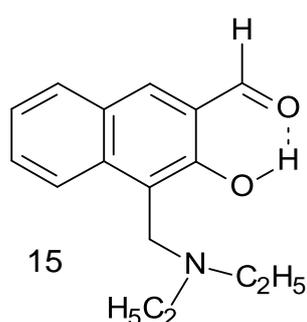
протона во внутримолекулярном комплексе с водородной связью. В 2-окси-1-нафталальдегиде (13) возбуждение открытого и закрытого конформеров приводит к двум различным полосам в спектре флуоресценции [44]. Коротковолновая полоса соответствует флуоресценции открытого конформера, а длинноволновая полоса – флуоресценции цвиттер-иона, образующегося в результате ВФПП при возбуждении закрытого конформера. Депротонирование существенно замедляется в нейтральных и анионных мицеллах по сравнению с катионными. Возрастание интенсивности флуоресценции аниона в катионных мицеллах объяснено присутствием гидроксильных ионов в ближнем окружении [45]. Интенсивность флуоресценции аниона уменьшается в анионных мицеллах за счет образования конформера с более эффективной безызлучательной дезактивацией.



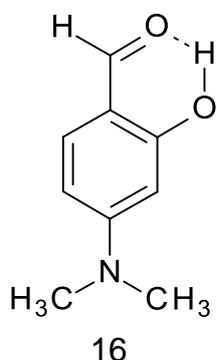
14

3-окси-2-нафталальдегид (14) в зависимости от растворителя может существовать в открытой или закрытой форме, а также в виде комплекса с водородной связью с растворителем [46]. ВФПП в 14 приводит к образованию возбужденного кето-таутомера с очень низким квантовым выходом флуоресценции (6.8×10^{-6} в циклогексане) [47].

Молекула 1-[(диэтиламино)-метил]-2-окси-3-нафталальдегида (15) содержит два конкурирующих центра, образующих водородную связь, а именно $O-H \cdots O=C<$ и $O-H \cdots NR_2^-$, что приводит к образованию в основном состоянии конформеров двух типов 15 и 15-г [47].

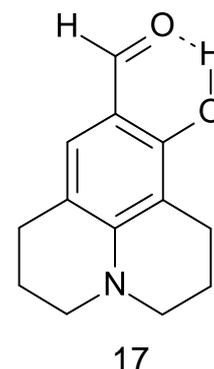


При возбуждении этих конформеров происходит ВФПП с образованием возбужденного цвиттер-иона (из 15-г, 485 нм) и возбужденного кето-таутомера (из 15, 730 нм). Фотоперенос протона очень быстрый (< 150 фс) и практически безбарьерный, поскольку не зависит от замены O–H на O–D.



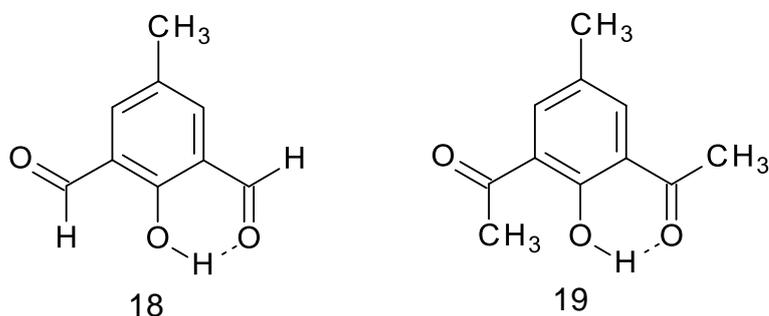
При возбуждении *p*-N,N-диметиламино-*o*-оксибензальдегида (16) в различных растворителях наблюдается как реакция переноса заряда, так и ВФПП [48]. Квантовохимические расчеты показывают, что оба процесса являются безбарьерными.

При возбуждении 2,3,6,7-тетрагидро-8-окси-1H,5H-бенз[*i,j*]хинолизин-9-карбоксальдегида (17), в котором потенциально возможен как ВФПП, так и перенос заряда, в закрытом конформере происходит только ВФПП [49]. В неполярных растворителях наблюдается только флуоресценция с аномальным стоксовым сдвигом конформера с переносом протона. В полярных растворителях наряду с этой полосой флуоресценции наблюдается коротковолновая флуоресценция, отнесенная к испусканию открытой сольватированной формы. Влияние заместителя на ВФПП в *o*-оксибензальдегиде (4) обсуждено с использованием предложенной авторами нодально-плоскостной модели [50]. При изучении ВФПП и внутренней конверсии (IC) в 4 методом фемтосекундного флешфотолиза показано, что ВФПП является баллистическим движением хорошо ограниченного волнового пакета вдоль скелетных координат цикла с H-связью [51]. Внутренняя конверсия – это термически активированный процесс с энергетическим барьером около 0.2 эВ, вызванный пересечением между π - π^* и π - σ^* состояниями. Координаты, включенные в ВФПП и IC, ортогональны.

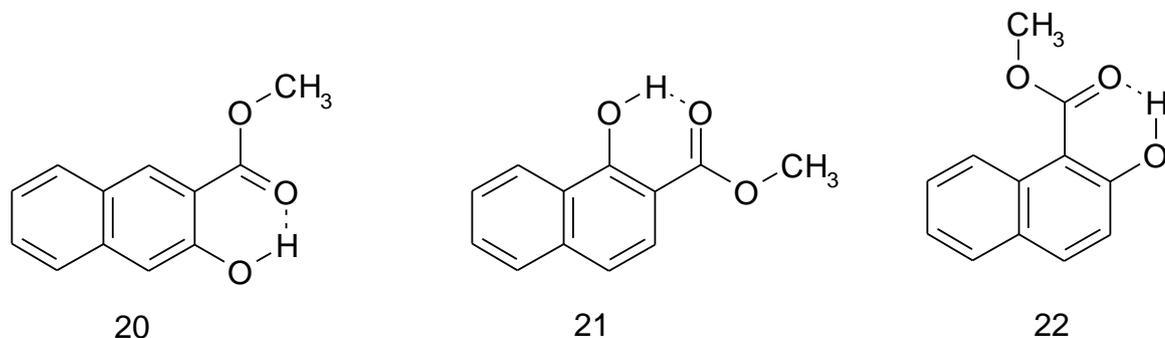


Константа скорости ВФПП в 4-метил-2,6-диформилфеноле (18) и 4-метил-2,6-диацетилфеноле (19), равная $(4-5) \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$, меньше соответствующих величин для

других соединений, что объясняется существенной скелетной перегруппировкой, необходимой для переноса протона [52]. Вслед за ВФПП происходит быстрая внутримолекулярная колебательная релаксация в пикосекундном временном диапазоне.

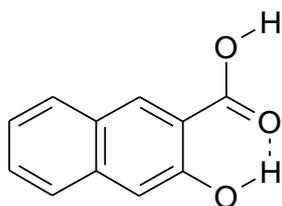


Среди эфиров о-оксинафтойной кислоты, в которых существует водородная связь в основном состоянии, – метил-2-окси-3-нафтоат (20), метил-1-окси-2-нафтоат (21) и метил-2-окси-1-нафтоат (22), только в первом наблюдается ВФПП [53]. По мнению авторов, определенная в работе высокая фотостабильность исследованных соединений и фотостабильность метилсалицилата (2) не связана с образованием таутомера в результате ВФПП. Этот вывод сделан на основании того, что фотостабильность 21 и 22, где ВФПП отсутствует, сравнима с фотостабильностью 2, где эффективность ВФПП составляет 95%. А в соединении 20 высокая фотостабильность (в 5 раз выше, чем у 2) сочетается с малой эффективностью ВФПП (по оценке авторов, всего 1.8%).

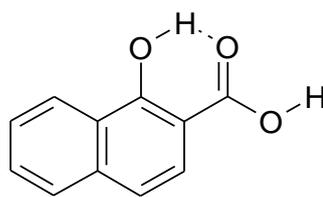


Длинноволновая полоса в спектре флуоресценции 3-окси-2-нафтойной кислоты (23) обусловлена испусканием продукта ВФПП [54]. Её относительная интенсивность зависит от концентрации, природы растворителя, pH, температуры и длины волны возбуждения. Флуоресцентные характеристики 23 в полимерной матрице зависят от концентрации, природы микроокружения и длины волны возбуждения [55]. Наблюдается двухполосная флуоресценция 23 в апротонных полимерах и однополосная флуоресценция с аномальным стоксовым сдвигом в протонных полимерах. В противоположность этому, в спектре флуоресценции 1-окси-2-нафтойной кислоты (24)

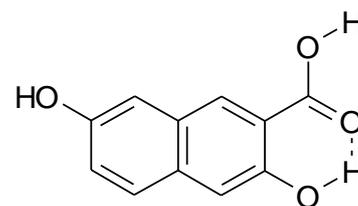
имеется одна полоса с нормальным стоковым сдвигом, как в протонных, так и в апротонных полимерах, что свидетельствует об отсутствии ВФПП в этом соединении.



23



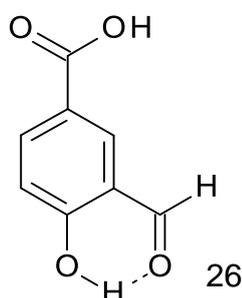
24



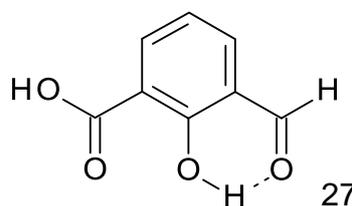
25

В апротонных растворителях ВФПП в 3,7-диокси-нафтойной кислоте (25) отсутствует, по мнению авторов, из-за образования димеров. В протонных растворителях показано протекание ВФПП в присутствии основания [56].

При возбуждении 4-окси-3-формил-бензойной кислоты (26) ВФПП происходит в апротонных растворителях как при комнатной температуре, так и при 77К независимо от присутствия основания [57]. В противоположность этому, при возбуждении 2-окси-3-формил бензойной кислоты (27) ВФПП происходит только в апротонных растворителях без добавления основания [58].

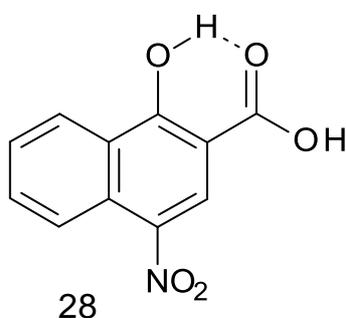


26



27

ВФПП в 1-окси-2-нафтойной кислоте (24) не наблюдается, но введение нитрогруппы в молекулу кислоты приводит к появлению ВФПП в 4-нитро-1-окси-2-нафтойной кислоте (28) [59]. По мнению авторов, это открывает путь к контролируемому ВФПП.

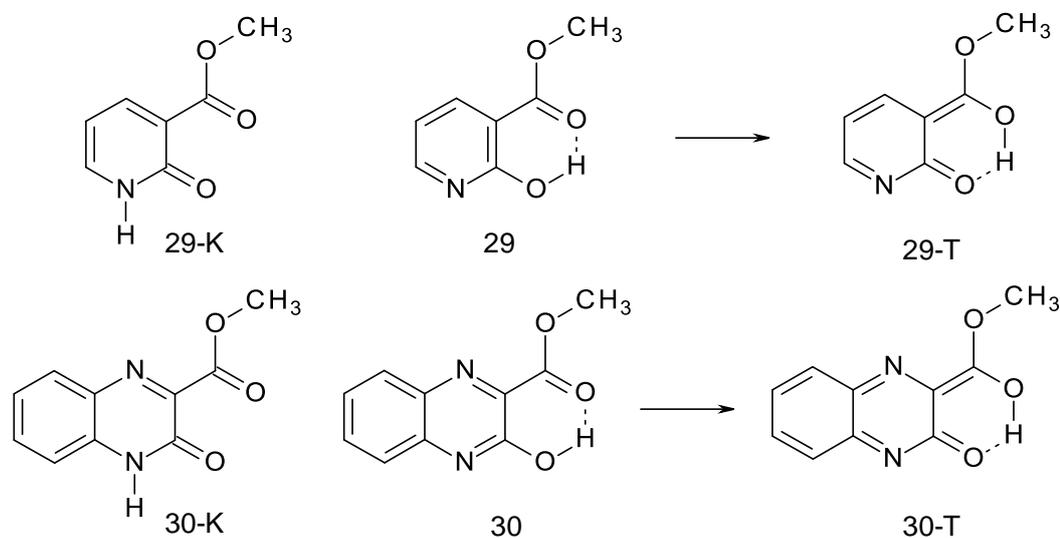


28

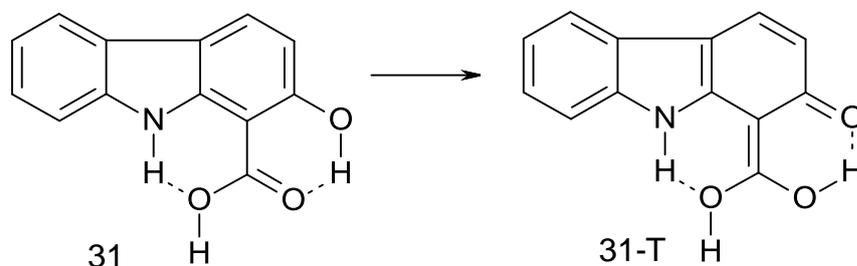
ВФПП обнаружен в метиловом эфире 2-оксиникотиновой кислоты (29) [60] и метиловом эфире 3-окси-хиноксалин-2-карбоновой кислоты (30) [61]. По мнению авторов, в слабополярных растворителях 29 и 30 в основном состоянии присутствуют в виде енольной формы, а в полярных растворителях в виде кето-формы (29-К, 30-К).

Однако этот вывод для 30 находится в противоречии с экспериментальными спектрами поглощения, поскольку они практически одинаковы в неполярных и полярных

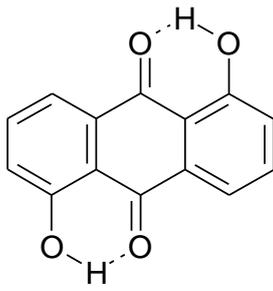
растворителях. В спектрах флуоресценции 29 и 30 в неполярных растворителях полоса с аномальным стоксовым сдвигом отнесена к испусканию таутомера (29-Т, 30-Т), образованному в результате ВФПП.



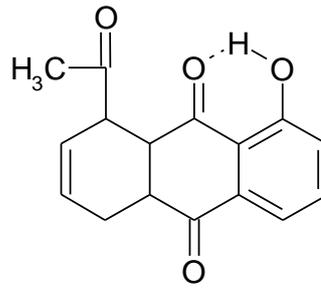
Двухполосная флуоресценция в 2-окси-9Н-карбазол-1-карбоновой кислоте (31) объяснена протеканием ВФПП с образованием возбужденного таутомера (31-Т) [62]. ВФПП происходит во всех исследованных растворителях за исключением циклогексана (флуорофор практически нерастворим) и воды (межмолекулярное депротонирование в основном состоянии).



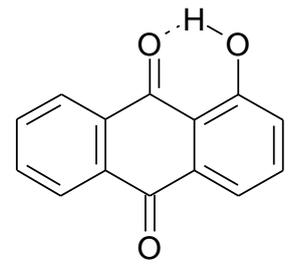
ВФПП обнаружен в 1,5-диоксиантрахиноне (32) [63] и в 1-ацетокси-8-окси-1,4,4а,9а-тетрагидроантрахиноне (33) [64], а также в 1-оксиантрахиноне (34) [65], но не в 1,4-диоксиантрахиноне (35)[63] и 1-аминоантрахиноне (36) [65].



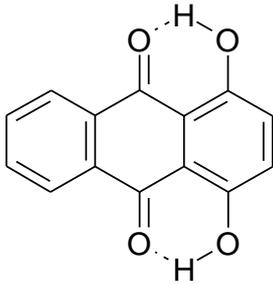
32



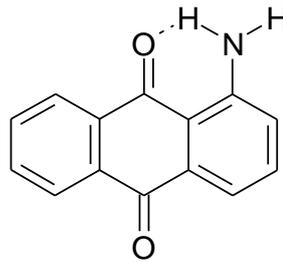
33



34



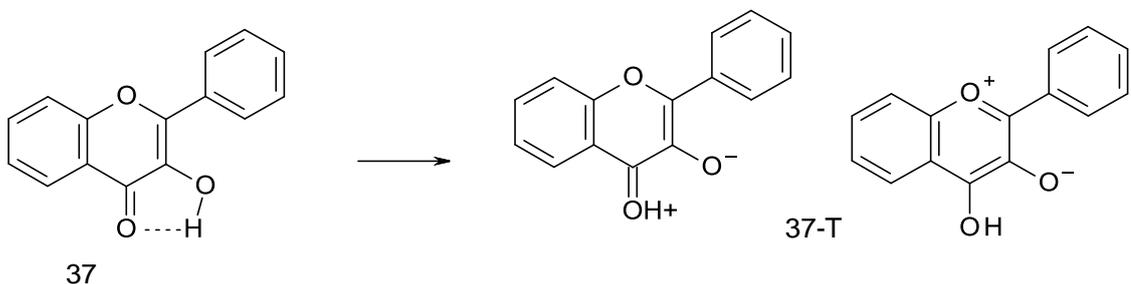
35



36

Оксифлавоны

При исследовании люминесцентных свойств 3-оксифлавона (37) Фролов Ю.Л. и сотрудники в 1974 году наблюдали две интенсивные полосы в спектре флуоресценции в этаноле при 77 К [66]. Авторы отнесли эти полосы к испусканию межмолекулярного и внутримолекулярного комплексов с водородной связью. Каша М. и Сенгупта К. в 1979 году интерпретировали эти две полосы флуоресценции с точки зрения внутримолекулярного фотопереноса протона [67].



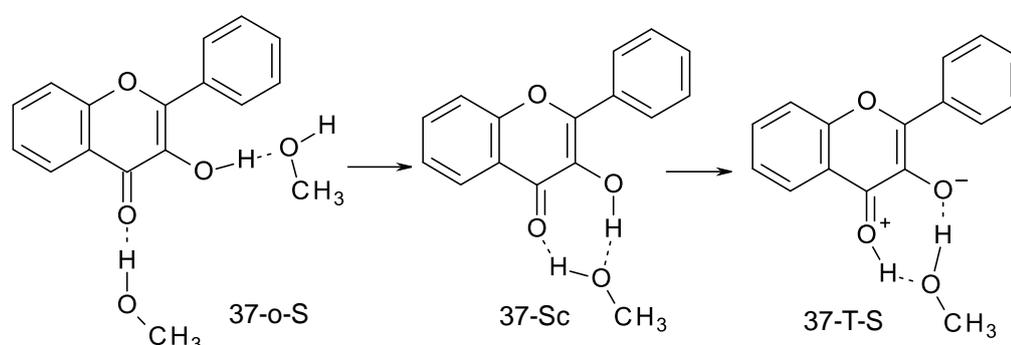
37

37-T

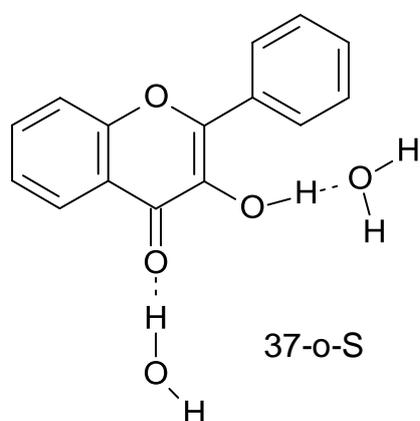
Длинноволновая полоса была отнесена к флуоресценции возбужденного таутомера (37-T), образующегося в результате реакции ВФПП, а коротковолновая полоса – к флуоресценции соединения с неперенесенным протоном. На основании идентичности спектров возбуждения коротковолновой и длинноволновой полос флуоресценции, а также того факта, что замещение протона на дейтрон приводит к относительному

уменьшению интенсивности длинноволновой полосы флуоресценции, они предположили существование барьера в реакции ВФПП.

При изучении влияния растворителя на ВФПП в 37 показано, что в углеводородном растворителе в основном состоянии существует только закрытый конформер (37), а в протонном растворителе метаноле – открытый конформер (37-о-S) [68]. По мнению авторов, существуют два разных механизма ВФПП: прямой – в углеводородном растворителе циклогексане и с участием протонного растворителя метанола через образование промежуточного конформера 37-с-S. Существование коротковолновой полосы флуоресценции 37 в спиртах уже при комнатной температуре и в углеводородах при пониженных температурах объяснено наличием барьера ВФПП.

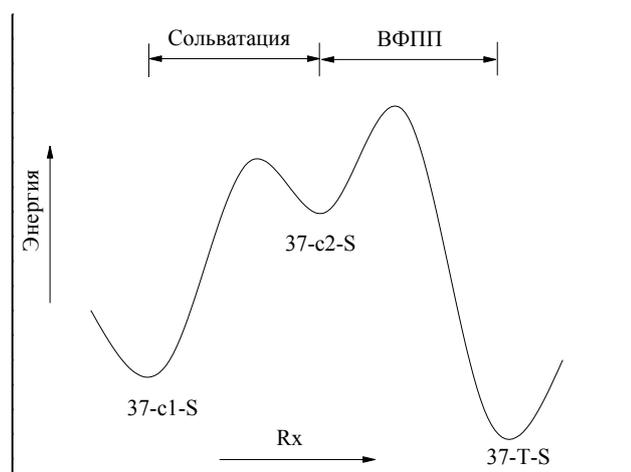
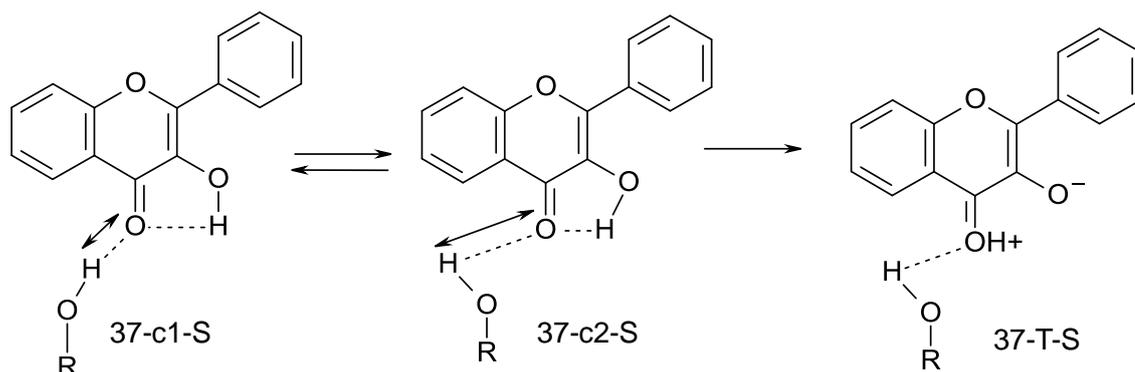


Коротковолновая полоса флуоресценции 37 обусловлена испусканием формы, в которой ВФПП не происходит вследствие высокого потенциального барьера. В ПММА авторы предположили существование более чем одного конформера в основном состоянии, и это существенно затрудняет интерпретацию результатов по флуоресценции в этой системе. По измерениям спектров и кинетики флуоресценции 37 в ТГФ определена величина энергии активации ВФПП (12 кДж/моль) [69].



Совершенно новые результаты были получены в тщательно осушенных углеводородных растворителях, где коротковолновая полоса флуоресценции 37 отсутствовала даже при 77 К. Это указывает на практически безбарьерный характер прямого (без участия растворителя) ВФПП [70,71]. Существование коротковолновой полосы флуоресценции в присутствии следов воды обусловлено испусканием полигидратной формы (37-о-S).

В спиртовых растворах 37 медленный перенос протона связан с протодонорной способностью растворителя [72]. Константа скорости переноса протона существенно меньше в 2,2,2-трифторэтаноле и 2-хлорэтаноле по сравнению с метанолом и этанолом, обладающими меньшей протодонорной способностью. Это свидетельствует об увеличении энергии активации ВФПП с ростом способности растворителя к образованию водородных связей. Энергии активации ВФПП в этаноле и 2-хлорэтаноле равны 7 и 25 кДж/моль, соответственно.



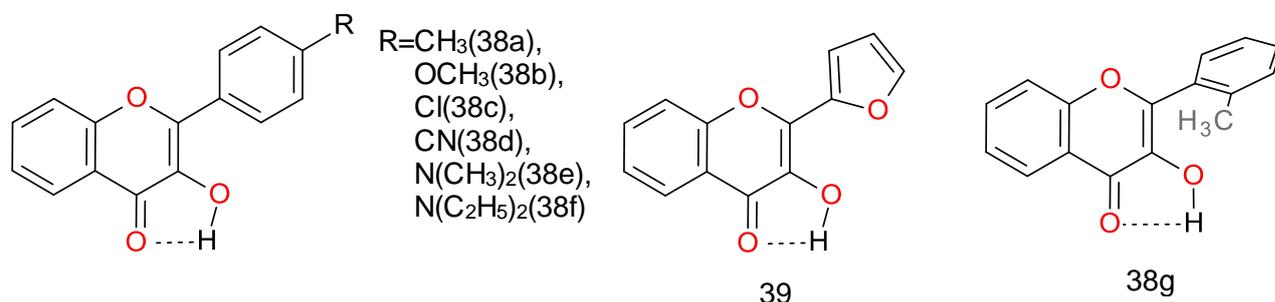
Исследование кинетики флуоресценции 37 в твердом аргоне при 15 К показало, что время нарастания длинноволновой полосы флуоресценции совпадает с временным разрешением прибора [73]. Это позволило сделать вывод о том, что константа скорости ВФПП больше 10^{12} с^{-1} , а потенциальный барьер отсутствует, и ВФПП происходит за время колебательной релаксации возбужденного состояния.

С развитием фемтосекундной абсорбционной спектроскопии появилась возможность более точного определения скорости ВФПП. В углеводородных растворителях и ацетонитриле время переноса в 37 составляет 35 фс, а в этаноле это время составляет 60 фс, что было объяснено более сильным взаимодействием флуорофора с растворителем

[74]. Исследователи отмечают, что точное определение времени переноса протона ограничено инструментальными возможностями прибора и реально оно может быть еще меньше. В этанольных растворах в кинетике ВФПП наблюдалась и пикосекундная компонента, которая была отнесена к межмолекулярному фотопереносу протона на растворитель.

Время ВФПП и обратного переноса протона в основном состоянии 37 в октане составляет 39 фс и 210 фс, соответственно [75]. Замещение протона гидроксильной группы в 37 на дейтрон приводит к уменьшению константы скорости ВФПП в 4 раза, что свидетельствует о туннельном механизме этого процесса.

Введение электронодонорных заместителей в молекулу 37, приводящее к перераспределению электронной плотности, оказывает значительное влияние на скорость ВФПП и обратного переноса протона в основном состоянии (ОПП). Для производных 3-оксифлавона: 4'-метил-3-оксифлавона (38a), 4'-метокси-3-оксифлавона (38b), 4'-хлор-3-оксифлавона (38c) и 4'-циано-3-оксифлавона (38d) измеренное время ВФПП меньше 200 фс [74].



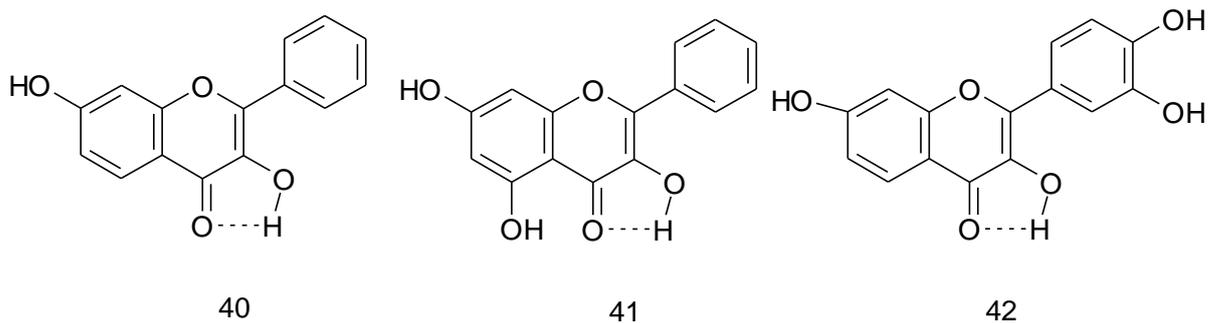
Времена ВФПП в 3-оксифлавоне (37), 3-окси-4'-метоксифлавоне (38b) и 2-фурил-3-оксихромоне (39), определенные с помощью спектроскопии Шпольского в матрице н-октана, составляют 93 фс, 210 фс и более 600 фс, соответственно. Времена ОПП для этих соединений равны 210 фс, 470 фс и более 2 пс, соответственно [76].

Введение метильной группы в орто-положение фенильного кольца приводит к взаимному скручиванию двух ароматических фрагментов в 38g и к увеличению отрицательного заряда на атоме кислорода гидроксильной группы и положительного заряда на атоме кислорода карбонильной группы [77]. Это вызывает ослабление внутримолекулярной водородной связи и увеличение энергии активации ВФПП.

Установлена связь между внутримолекулярным переносом заряда (ICT) и ВФПП при фемтосекундном возбуждении 3-окси-4'-N,N-диметиламинофлавона (38e). По мнению авторов, в неполярных растворителях при возбуждении неплоской структуры

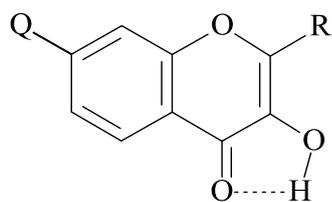
флуорофора ICT не происходит, и имеет место аномально медленный ВФПП (2 пс). В полярных растворителях ICT происходит быстро (100–200 фс), и после того, как образовавшаяся структура стабилизируется, происходит медленный ВФПП (несколько десятков пикосекунд) [78].

Увеличение давления в растворах 3-оксифлавона (37) в изобутаноле и глицерине [79] и полимерных матрицах: ПММА, поливинилацетате, полиакриловой кислоте и ацетате целлюлозы [80] в интервале 10–30 кбар подавляет образование фототаутомера, что приводит к увеличению интенсивности флуоресценции исходной формы. По мнению авторов, этот эффект обусловлен сдвигом равновесия в возбужденном состоянии. Аналогичные результаты получены для полиоксифлавонов: 3,7-диоксифлавона (40), 3,5,7-триоксифлавона (41) и 3,3',4',7-тетраоксифлавона (42) в вышеуказанных полимерных матрицах [81] и для растворов 4'-N,N-диметиламино-3-оксифлавона (38e) в полиакриловой кислоте, ацетате целлюлозы, полиакрилонитриле, полиметилметакрилате и поливинилхлориде [82]. Увеличение давления подавляет ВФПП во всех изученных полимерах.



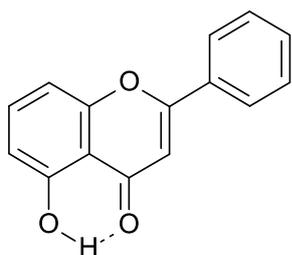
ВФПП в 37 происходит не только в конденсированной фазе, но и в парах [83]. Квантовый выход флуоресценции таутомера в этом случае зависит от энергии возбуждения, что может свидетельствовать о переносе протона на верхних колебательных подуровнях возбужденного электронного состояния S_1 .

Исследование динамического тушения производных 3-оксихромена специально подобранным тушителем по мнению авторов [84] не выявило обратимости ВФПП в исследованных сухих апротонных растворителях разной полярности. В качестве критерия обратимости предложено отклонение зависимости Штерна-Фольмера исходной формы от линейной. Однако в комментарии к статье [85] выражено несогласие с тем, что приведенные результаты свидетельствуют об отсутствии обратимости.



| Q | R |
|----|---|
| H | |
| OH | |
| H | |
| H | |

В спектре флуоресценции 5-оксифлавона (43) в циклогексане наблюдаются две полосы с максимумами 420 и 700 нм [86]. Коротковолновая полоса относится к исходной форме (43), а длинноволновая полоса – к таутомеру, образуемому в результате ВФПП за время меньше 160 фс. Временное разрешение аппаратуры не позволило обнаружить изменений в скорости ВФПП при замене протона на дейтрон.



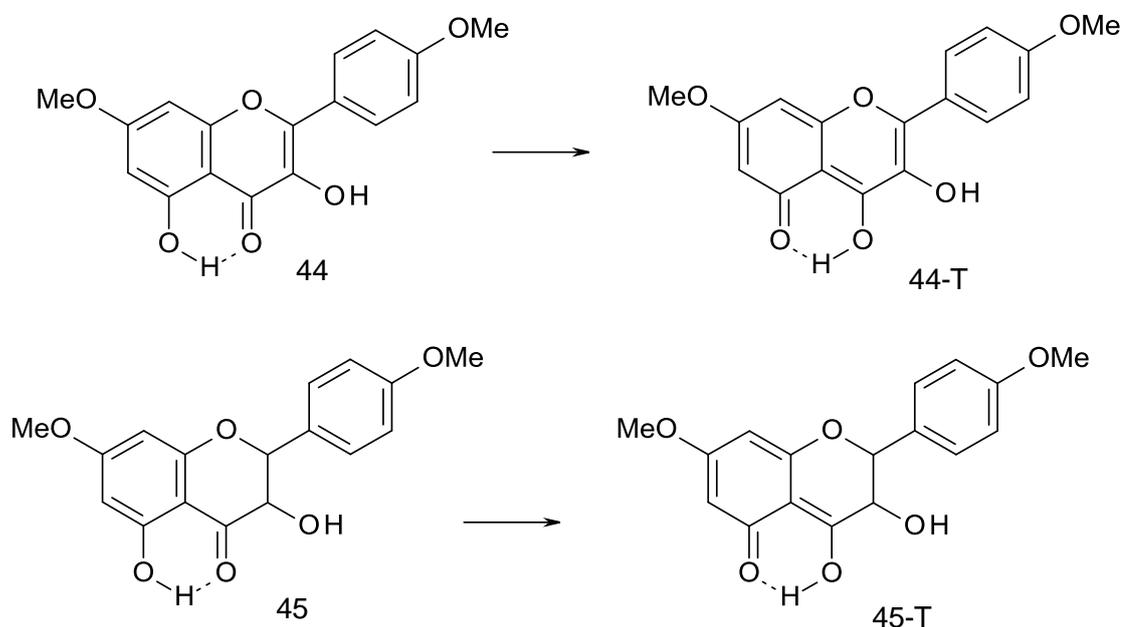
43

Сообщено о существовании реакции переноса протона с гидроксильной группы 3-оксифлавона (37) на молекулу спирта в основном электронном состоянии в нейтральных спиртовых растворах [87]. Однако, принимая во внимание достаточно низкую основность спирта и кислотность 37 в основном состоянии, протекание такой реакции кажется маловероятным.

Следует отметить, что в большинстве работ эта полоса поглощения в спиртовых растворах отсутствует [68,72,77]. Приведенные доказательства существования такой реакции вызывают сомнения, так как при очистке спиртов гидридом кальция могут оставаться следы основания, и это может приводить к появлению анионной формы флуорофора в основном состоянии.

В спектрах флуоресценции 3,5-диокси-7,4'-диметоксифлавона (44) и 3,5-диокси-7,4'-диметоксифлаванона (45) в углеводородных растворителях обнаружено три полосы [88].

Две полосы в ультрафиолетовой области с максимумами 290 и 340 нм отнесены к испусканию, локализованному на анизоильном и бензпионовом циклах, соответственно. Третья длинноволновая полоса с максимумом 550 нм отнесена к испусканию продукта ВФПП из 5-положения (44-Т, 45-Т).



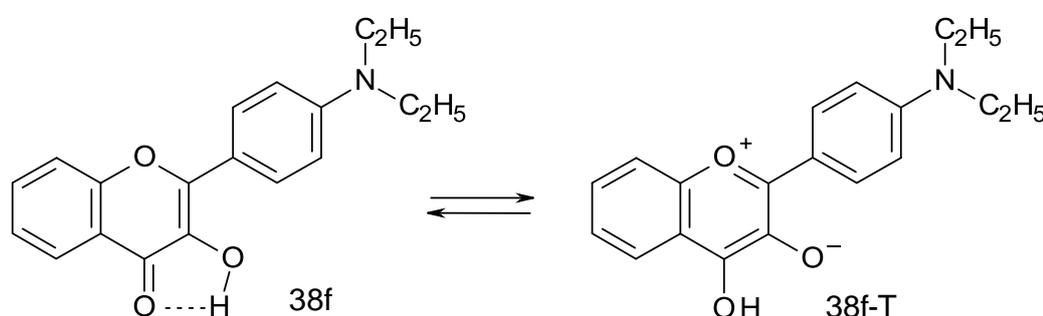
Инкапсулирование 3-оксифлавона (37) и 3,7,3',4'-тетраоксифлавона (42) в химически модифицированный β -циклодекстрин приводит к увеличению интенсивности флуоресценции фототаутомера [89]. Авторы считают, что оба флавонола находятся в гидрофобном окружении, где взаимодействия типа межмолекулярной водородной связи и полярные релаксационные эффекты минимизированы.

Фотофизические характеристики 3-оксифлавона (37) в водно-мицеллярных растворах свидетельствуют о наличии ВФПП и не связанного с ним межмолекулярного переноса протона в основном состоянии (МПП) [90]. Последний приводит к появлению длинноволнового поглощения и соответствующей флуоресценции. ВФПП приводит к возникновению двухполосной флуоресценции: коротковолновая флуоресценция соответствует возбужденной исходной молекуле, а длинноволновая – продукту ВФПП – возбужденному таутомеру. Динамика ВФПП в водно-мицеллярных растворах аналогична динамике ВФПП в протонных растворителях.

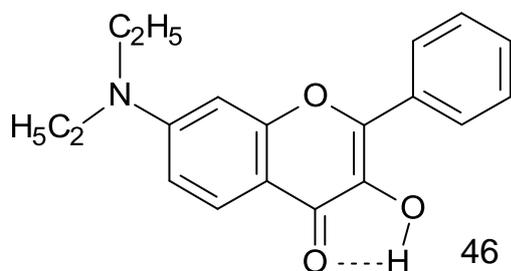
Изучение фотофизического поведения фототаутомера и аниона в основном состоянии 3-оксифлавона в липосомной мембране показало, что испускание флуоресценции фототаутомера происходит из той части флуорофора, которая расположена внутри гидрофобной оболочки, в то время как испускание флуоресценции аниона,

существующего в основном состоянии, происходит из той доли флуорофора, которая находится возле водной поверхности. Когда мембрана становится более жидкой при изменении температуры, происходит перераспределение этих долей флуорофора, приводящее к возрастанию доли аниона [91].

При возбуждении 4'-N,N-диэтиламино-3-оксифлавона (38f) в полярных растворителях вслед за быстрым переносом заряда происходит относительно медленный (несколько сотен фемтосекунд) ВФПП, конкурирующий с релаксацией растворителя [92]. Разная равновесная поляризация 38f и 38f-T приводит к появлению индуцированного растворителем барьера ВФПП. Авторы предполагают, что ВФПП в 38f является равновесным.



ВФПП в 7-N,N-диэтиламино-3-оксифлавоне (46) в полярных средах конкурирует с релаксацией растворителя, вызванной быстрым фотопереносом заряда ($\ll 120$ фс) [93].

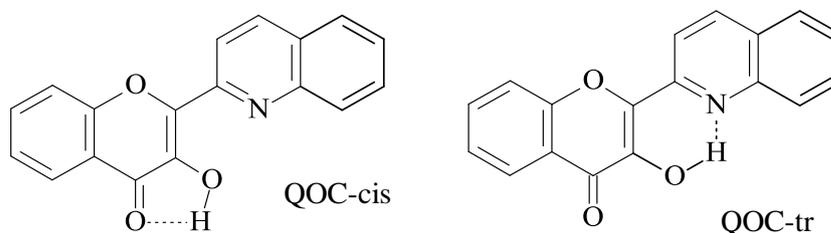


Индуцированный растворителем барьер ВФПП равен 15 кДж/моль. По мнению авторов, процесс ВФПП в 46, в отличие от 38f, экзоэргичен и вследствие этого необратим. При изучении

ВФПП в 38f в ионных жидкостях на основе иона имидазолиума методом время-разрешенной флуоресценции показано, что максимум спектра коротковолновой флуоресценции постепенно смещается в длинноволновую область в субнаносекундном временном диапазоне, а испускание флуоресценции фототаутомера задержано по отношению к коротковолновой флуоресценции [94]. Эти результаты свидетельствуют, о том, что процессы сольватации, происходящие непосредственно после возбуждения, играют существенную роль в механизме ВФПП.

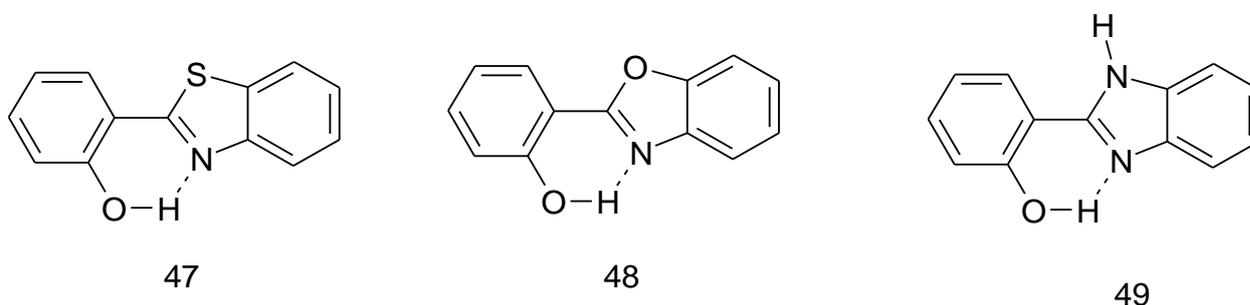
2-(хинолин-2-ил)-3-оксихромон (QOC) может существовать в виде двух форм, с конкурирующими внутримолекулярными водородными связями [95]. В QOC-cis

оксигруппа связана с атомом кислорода, как это характерная для оксихромонов, в QOC-tr с атомом азота хинолинового цикла. Форма QOC-tr преобладает в растворах, однако в возбужденном состоянии она претерпевает эффективную безызлучательную дезактивацию и не флуоресцирует. Слабая двухполосная флуоресценция в растворах QOC принадлежит следам формы QOC-cis.



1.1.2. В комплексах с O-H...N< связью

Другим типом сильной водородной связи является водородная связь O-H...N<. В спектрах флуоресценции соединений, содержащих такую водородную связь, характерно наличие длинноволновой полосы с аномальным стоксовым сдвигом. Эта полоса обусловлена испусканием фототаутомера, образующегося в результате ВФПП. Наиболее исследованными соединениями с таким типом внутримолекулярной водородной связи являются 2-(2'-оксифенил)бензазолы. К ним относятся 2-(2'-оксифенил)бензтиазол (47), 2-(2'-оксифенил)бензоксазол (48) и 2-(2'-оксифенил)бензимидазол (49).



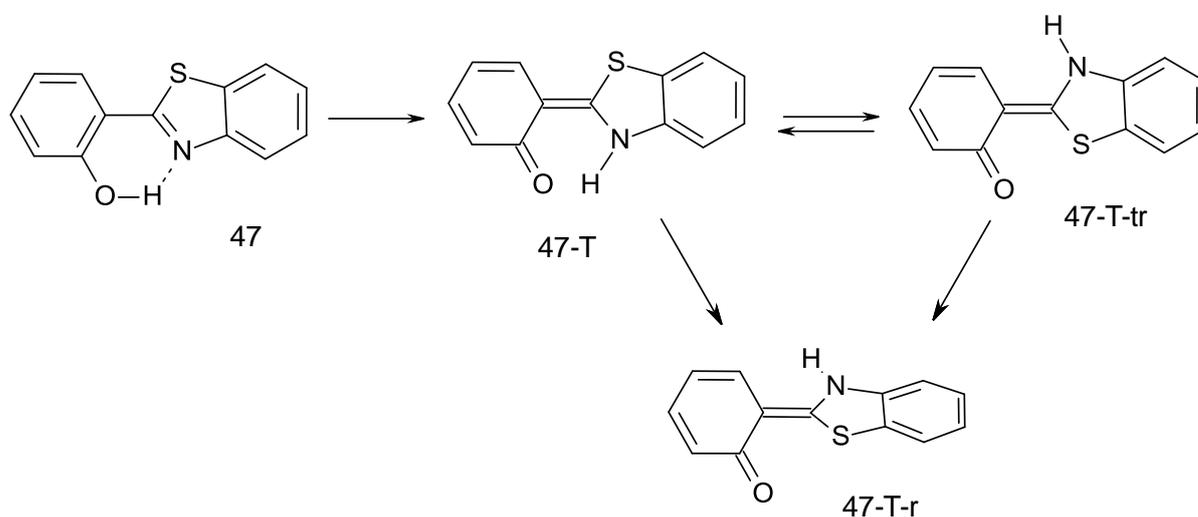
Оксибензтиазолы

Данные по временным характеристикам ВФПП уточняются с развитием методов исследования быстрых реакций. Первые фемтосекундные исследования ВФПП 2-(2'-оксифенил)бензотиазола (47) в 1988 году провел Эльсаессер Т. с сотрудниками [96].

При возбуждающем импульсе длительностью 140 фс измеренное время ВФПП в растворе 2-(2'-оксифенил)бензотиазола (47) в тетрахлорэтилене при 293К составляло 170 фс. Аналогичное время наблюдалось и в дейтерированных соединениях, что подтверждает безбарьерный ВФПП [97].

Используя возбуждающий импульс длительностью 30 фс, Лохбруннер С. с сотрудниками определил, что ВФПП в 47 в циклогексане осуществляется за 60 фс [98]. Электронная конфигурация изменяется за это же время. ВФПП приводит к когерентным колебаниям вдоль четырех скелетных мод. Цикл с Н-связью сжимается в течение и после переноса протона.

ВФПП происходит в структуре с внутримолекулярной водородной связью между гидроксильной группой и атомом азота и приводит к образованию нейтральной или цвиттерионной формы фототаутомера 47. Цвиттерионный характер постулирован для таутомера 47 в кристаллах [99]. С другой стороны, при пикосекундных инфракрасных исследованиях фотопродукта в растворе обнаружены полосы 1540 см^{-1} и 3000 см^{-1} , что совпадает с $\text{C}=\text{O}$ и NH колебаниями кето-форм [100]. Продукт ВФПП – цис-кето-форма (47-Т) – может претерпевать вращательную изомеризацию, приводя к образованию транс-кето-формы (47-Т-тр).



Обнаружены как цис (47-Т), так и транс-форма (47-Т-тр) промежуточного таутомера в основном электронном состоянии с временами жизни в микросекундном диапазоне [101–103, 104, 105]. Еще одна форма, повернутый промежуточный продукт (47-Т-г) между цис и транс структурой, предложен для объяснения эффективной безызлучательной дезактивации фототаутомера [101, 106]. Облучение 47 в полистироле приводит к новым полосам поглощения и испускания, которые исчезают после

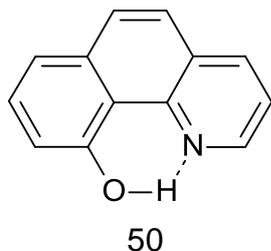
нагревания образца до 90°C . Эти новые полосы отнесены к транс-кето-конформерам в основном состоянии, образующимися из транс кето-форм в возбужденном состоянии [107]. Это может происходить, если барьер цис-транс вращения в возбужденном состоянии много меньше соответствующей величины в основном состоянии.

При изучении ВФПП в 47 в тетрахлорэтилене методом фемтосекундной время-разрешенной инфракрасной спектроскопии наблюдали задержку на 30-50 фс появления продольных колебаний С=О группы [108]. Это указывает, по мнению авторов, на то, что ВФПП осуществляется за время 30-50 фс. Центр полосы поглощения С=О группы в кето-таутомере сдвигается на $3\text{-}5\text{ см}^{-1}$. Этот эффект отнесли к внутримолекулярному перераспределению колебательной энергии и релаксации колебательной энергии.

Быстрые процессы колебательной релаксации найдены при измерении промежуточных колебательных спектров возбужденных молекул 47. Обнаружено коротковолновое смещение колебательных полос кето- S_1 формы до 7 см^{-1} . Быстрая компонента этого смещения отнесена к внутримолекулярному перераспределению избытка колебательной энергии, за которым следует медленный пикосекундный перенос избытка энергии к растворителю [109].

Детальный механизм ВФПП в 47 в циклогексане изучен методом фемтосекундной абсорбционной спектроскопии с временным разрешением 30 фс. Через 33 фс после возбуждения молекула приобретает кето-конфигурацию, и через 20 фс она приближается к потенциальному минимуму кето-формы. Время переноса обусловлено инерцией движения скелета молекулы, а не вероятностью туннелирования или скорости переноса через барьер. Динамика ВФПП определяется эволюцией волнового пакета вдоль нескольких координат скелета молекулы [10]. Участие скелетных деформаций в процессе ВФПП подтверждено квантовохимическими расчетами [110]. Идентифицированы колебательные моды, активные в этом процессе.

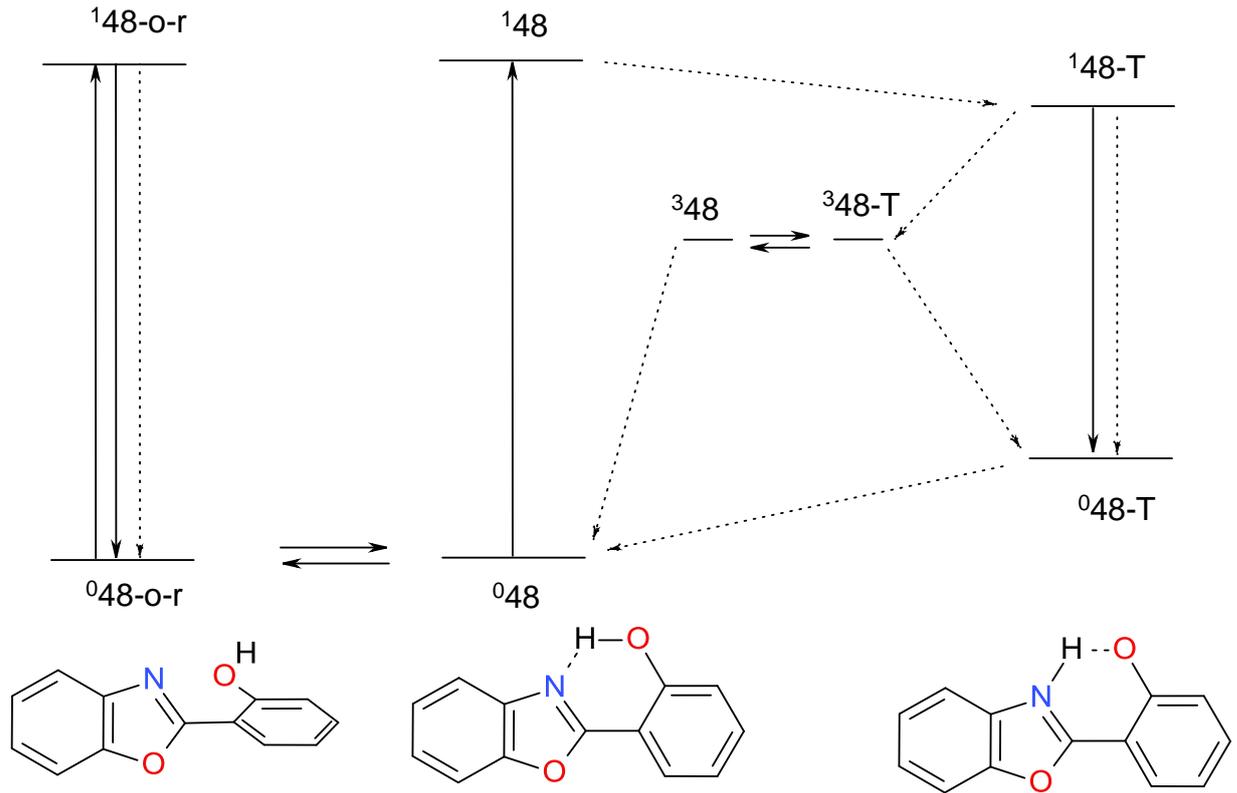
Исследование кинетики ультрабыстрой реакции ВФПП проведено в дейтерированном и протонированном 47 [111]. Рассмотрены три возможных механизма процесса: туннелирование, колебательно усиленное туннелирование и многомерная динамика волнового пакета всей системы. Показано, что малое время ВФПП (50 фс) является результатом баллистического движения волнового пакета вдоль скелетных координат, что оказывает значительное влияние на расстояние между донором и акцептором протона.



Для 47 и 10-оксибензо[h]хинолина (50) показано, что ВФПП осуществляется в интервале 30-40 фс в результате скелетных деформаций, а не простой миграции атома водорода. В обеих системах скелетные деформации приводят к сокращению расстояния O-N таким образом, что атом водорода может безбарьерно образовывать новую связь с атомом азота. В 47 скелетные деформации являются основными модами для переноса, а протон играет пассивную роль. Напротив, в 50 мода миграции атома водорода только активируется модами скелетных деформаций и растяжение O-H связи играет более активную роль [112]. При изучении ВФПП в 47, 48 и о-оксибензальдегиде (4) методом фемтосекундной абсорбционной спектроскопии обнаружено много сходства в динамике фотопереноса. После оптического возбуждения импульсом 30 фс образовавшийся волновой пакет распространяется вдоль адиабатической потенциальной поверхности S_1 состояния. Распространение волнового пакета связано с изгибом скелета молекулы, что приводит к уменьшению расстояния между донором и акцептором протона. Изменение электронной конфигурации происходит при достаточном сжатии и приводит к образованию связей в продукте ВФПП. Форма поверхности потенциальной энергии определяется взаимодействием между электронными конфигурациями енола и кетоформы, и образование новых связей может быть описано как смешение обеих конфигураций при распространении волнового пакета. Сам протон находится в локальном потенциальном минимуме, который движется вместе с движением скелета молекулы [113].

Оксибензоксазолы

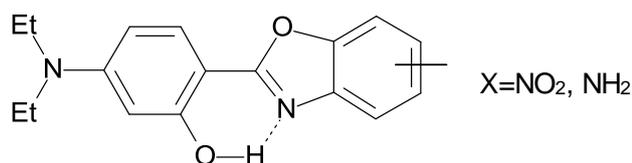
В спектрах флуоресценции 2-(2'-оксифенил)бензоксазола (48) в углеводородных растворителях наблюдаются две полосы: коротковолновая и длинноволновая с аномальным стоксовым сдвигом [104,114]. Длинноволновая полоса обусловлена испусканием таутомера – продукта ВФПП, а коротковолновая – испусканием форм, в которых ВФПП не происходит. Вульф с сотрудниками [114] первыми объяснили это существованием равновесия в основном состоянии между формой с внутримолекулярной водородной связью O-H \cdots N< (48) и формами, где такая связь отсутствует (48-o-r). Экспериментально это предположение было подтверждено различием спектров возбуждения двух полос флуоресценции.



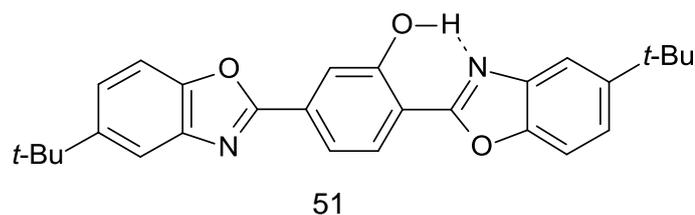
Уменьшение интенсивности длинноволновой полосы и возрастание интенсивности коротковолновой полосы показано при изучении флуоресценции 48 в полимерных матрицах при давлениях от 10 до 60 кбар. Это объясняется смещением равновесия в основном состоянии между формой с внутримолекулярной водородной связью 48 и формой без водородной связи 48-o-r [115].

Продукт ВФПП в 48 цис-кетотаутомер (48-T) аналогично другим о-оксифенилбензазолам в результате внутреннего вращения превращается в транс-кетотаутомер (48-T-tr) [116]. Квантовый выход 48-T-tr зависит от температуры и становится пренебрежимо мал при температурах ниже 160 К. В сухих инертных растворителях 48-T-tr медленно по бимолекулярному механизму превращается в енольную форму в результате двойного переноса протона. Следы воды значительно ускоряют обратный перенос протона с образованием енола.

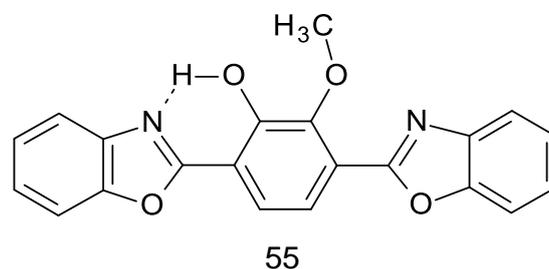
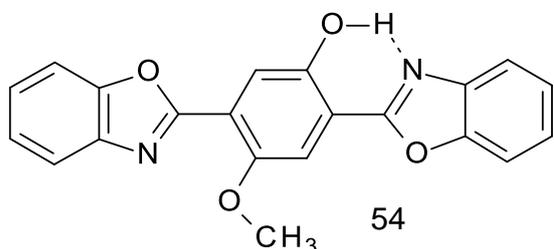
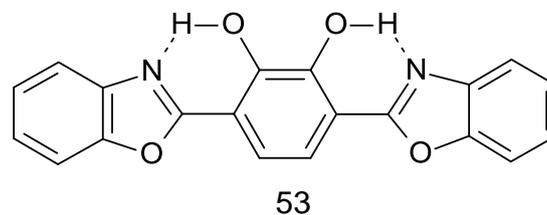
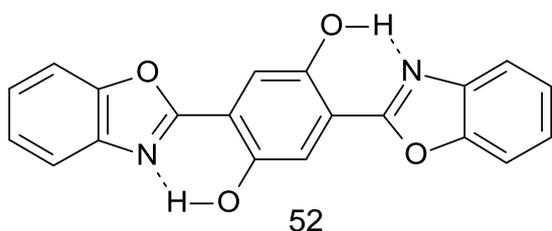
Введение электроноакцепторной нитрогруппы в бензоксазольный фрагмент диэтиламино- производного 48 приводит к увеличению основности атома азота и кислотности окси группы и способствует тем самым протеканию ВФПП [117]. Электронодонорная аминогруппа, напротив, препятствует ВФПП понижая как основность атома азота, так и кислотность окси группы.



Для растворов 2,5-бис-(5-*t*-бутил-2-бензоксазолил)фенола (51) в гексане наблюдается флуоресценция енольной и кето-таутомерной форм [118]. Спектры возбуждения и времена жизни флуоресценции обеих форм одинаковы. В охлажденной сверхзвуковой струе наблюдается флуоресценция только кетотаутомера. Изотопный эффект OH/OD в этом случае отсутствует, что свидетельствует о низком энергетическом барьере ВФПП.



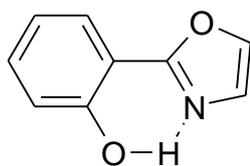
ВФПП наблюдается также в "двойных" бензоксазолах: бис-2,5-(2-бензоксазолил)-гидрохиноне (52) и бис-3,6-(2-бензоксазолил)-пирокатехине (53) [119-130]. Для установления типа ВФПП (одиночный или двойной) использовали монометоксипроизводные: бис-2,5-(2-бензоксазолил)-4-метоксифенол (54) и бис-3,6-(2-бензоксазолил)-2-метоксифенол (55).



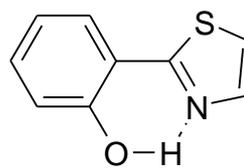
В синглетной возбужденной молекуле 52 происходит перенос только одного протона с преодолением потенциального барьера [120]. По мнению авторов, между исходной формой и фототаутомером быстро устанавливается равновесие, и ВФПП является полностью обратимым. Первоначально считалось, что в 53 фототаутомер представляет

собой продукт безбарьерного фотопереноса двух протонов. Высота потенциального барьера ВФПП в 52 составляет 121 см^{-1} [121]. Вывод авторов о туннельном механизме ВФПП подтвержден тем, что при замещении протона на дейтрон относительная интенсивность испускания фототаутомера уменьшается в 2 раза [122]. Существование барьера и туннельный механизм ВФПП подтвержден измерениями флуоресценции при низких температурах 52 в неполярных растворителях [123]. Константы скорости прямого и обратного ВФПП для 52, 53 и 54 в неполярных растворителях порядка 10^{10} с^{-1} , что существенно меньше значений, характерных для такого класса реакций [124]. Относительно малая константа скорости ВФПП в 53 не согласуется со сделанным ранее предположением о безбарьерном характере этого процесса [119,120]. Обратимый характер ВФПП в 52 [125,126], 54 [125] и 53 [126] подтвержден исследованиями кинетики флуоресценции. Температурная зависимость времени возгорания флуоресценции фототаутомера позволила сделать вывод о том, что ВФПП в 52, 53 и 54 происходит с преодолением барьера, что сказывается на малых значениях констант скорости ВФПП [127]. Константа скорости ВФПП в 52 в твердом аргоне при 15 К превышает $8 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$, что свидетельствует об отсутствии потенциального барьера ВФПП или туннельном механизме этого процесса при низких температурах [128,129]. Обнаруженная коротковолновая флуоресценция с нормальным стоксовым сдвигом отнесена к испусканию димера 52. Сравнение фотофизических характеристик 53 с монометоксипроизводным 55 и полуэмпирические квантовохимические расчеты дали основание уточнить механизм ВФПП в 53 [130]. В отличие от ранее предложенного двухпротонного механизма ВФПП авторы пришли к выводу о том, что в 53, как и в 52, происходит фотоперенос только одного протона и образуется монокетто-таутомер.

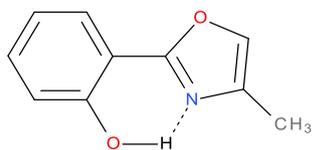
2-(2'-оксифенил)-оксазол (56) и 2-(2'-оксифенил)-тиазол (57) сходны со своими бензоаналогами 48 и 47. Эти соединения имеют двухполосную флуоресценцию в полярных и протонных растворителях из-за существования нескольких конформеров в основном состоянии, что подтверждается различием в спектрах возбуждения коротковолновой и длинноволновой полос флуоресценции [131]. В возбужденном таутомере с перенесенным протоном барьер вращения уменьшается, что приводит к повернутой структуре бирадикалоидной природы. Благодаря этому облегчается дезактивация в триплетное состояние.



56



57

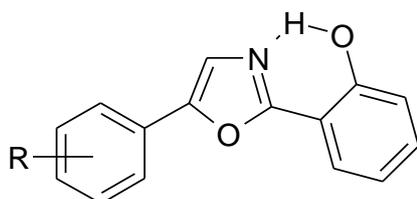


58

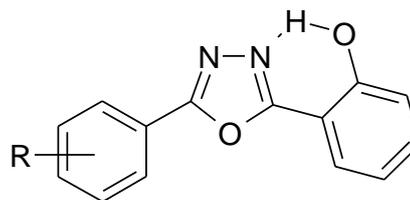
Теоретическими расчетами показано, что ВФПП в 2-(2'-оксифенил)-4-метилоксазоле (58) в газовой фазе и включенном в β -циклодекстрин существенно не отличается. Энергетический барьер ВФПП невелик. В то же время энергетический барьер внутреннего вращения в кето-форме существенно выше.

Фемтосекундные исследования показали, что вслед за быстрым процессом ВФПП следует медленный процесс внутреннего вращения [132,133].

ВФПП в окси-2,5-диарилксазолах (59) и окси-2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолах (60) сопровождается существенной безызлучательной дезактивацией таутомерной формы [134].



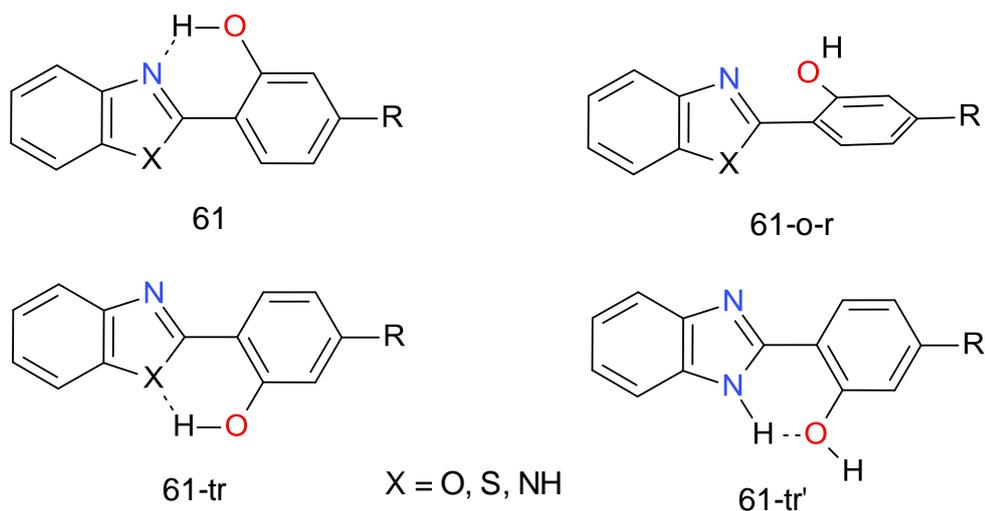
59



60

Заметного увеличения эффективности флуоресценции таутомера можно достичь введением электроноакцепторных заместителей как в протоноакцепторный, так и в протонодонорный фрагменты.

Предложены новые флуоресцирующие бензазолилвиниленовые мономеры и полимеры с ВФПП (61) [135]. Бензоксазольные и бензимидазольные производные флуоресцируют в голубой области спектра, а бензтиазольные – в зеленой. Наблюдаемая в некоторых случаях двухполосная флуоресценция объясняется существованием конформационного равновесия в основном состоянии, зависящего от полярности растворителя. Коротковолновая полоса принадлежит ротамерам (61-o-r, 61-tr, 61-tr'), в которых перенос протона не происходит, а длинноволновая – продукту фотопереноса протона в ротамере 61.



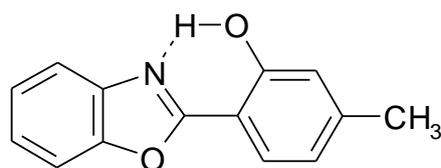
ВФПП в 48 происходит и в триплетном состоянии [136-143]. Триплетные состояния 348 -Т и 348 заселяются исключительно из S_1 -состояния кетоформы, образующейся в результате ВФПП [136]. Обратный перенос протона в триплетном состоянии 348 -Т \rightarrow 348 является важным путем дезактивации при низкой температуре.

Молекула испускает двойную фосфоресценцию, принадлежащую енольной и кетоформе [137,138]. Соотношение между полосами практически не зависит от температуры. Обе полосы фосфоресценции 48 в жидких углеводородах затухают моноэкспоненциально с одинаковыми константами скорости [137], а в замороженных стеклообразных растворах кинетика затухания фосфоресценции полиэкспоненциальна [138].

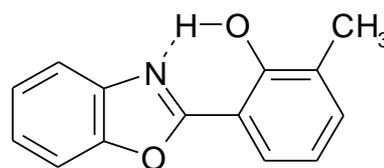
В противоположность нижнему возбужденному синглетному состоянию, триплетные уровни обоих таутомеров почти изоэнергетичны и разделены барьером около 30-50 кДж/моль [139]. В триплетном состоянии 48 в жидких неполярных растворителях в температурном интервале 55-200 К устанавливается кето-енольное равновесие. При низких температурах ВФПП протекает по туннельному механизму.

ВФПП в триплетном состоянии 48, 2-(2'-окси-4'-метилфенил)бензоксазола (62) и их дейтерированных аналогов происходит по туннельному механизму в температурном интервале 35-250 К в алканах, вязкость которых сильно отличается при низких температурах [140,141]. ВФПП в триплетном состоянии 48 обратим, поскольку обе формы изоэнергетичны, а в 62 ВФПП сдвинут в сторону образования енола, так как кетоформа имеет большую энергию, чем енол. Несмотря на это различие наблюдаемые константы скорости ВФПП этих двух соединений имеют практически одинаковые величины. Температурная зависимость константы скорости ВФПП не чувствительна к

вязкости растворителя, то есть туннелирование протона в этих соединениях не зависит от молекулярного трения ни при промежуточных, ни при очень низких температурах.

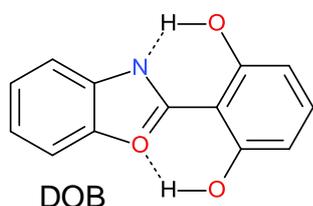


62



63

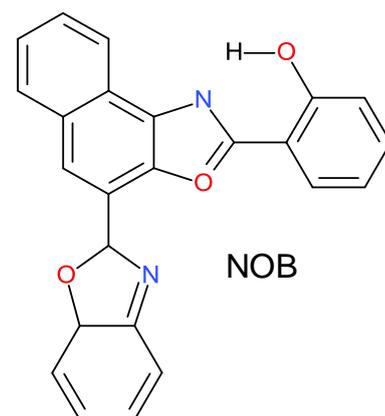
В отличие от 62 в 2-(2'-окси-3'-метилфенил)бензоксазоле (63) триплетный уровень енола расположен выше, и поэтому ВФПП не происходит [144].



DOB

В 2-(2',6'-диоксифенил)бензоксазоле (DOB) две водородные связи $O-H \cdots N$ и $O-H \cdots O$ приводят к уплощению структуры бензоксазольного и фенольного фрагментов по сравнению с 48, что значительно увеличивает эффективность ВФПП и испускание кето-таутомера [145].

В спектре флуоресценции 2-(4-бензо[d]оксазол-2-ил)нафто[1,2-d]оксазол-2-ил)фенола (NOB) в неполярных растворителях присутствуют две полосы [146]. Длинноволновая полоса с большим стоксовым сдвигом принадлежит продукту ВФПП. В полярных растворителях в спектре флуоресценции только одна коротковолновая полоса. Согласно TDDFT расчетам в неполярном растворителе более стабилен возбужденный продукт ВФПП.



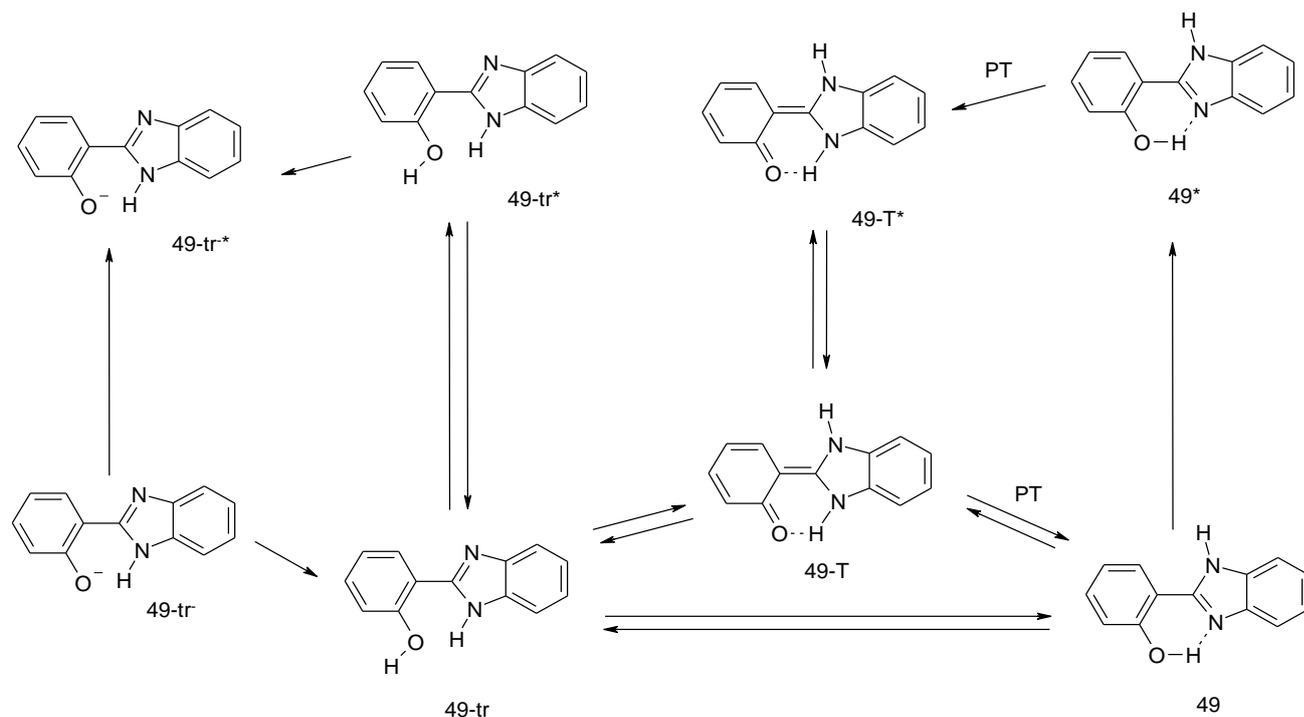
NOB

Оксибензимидазолы

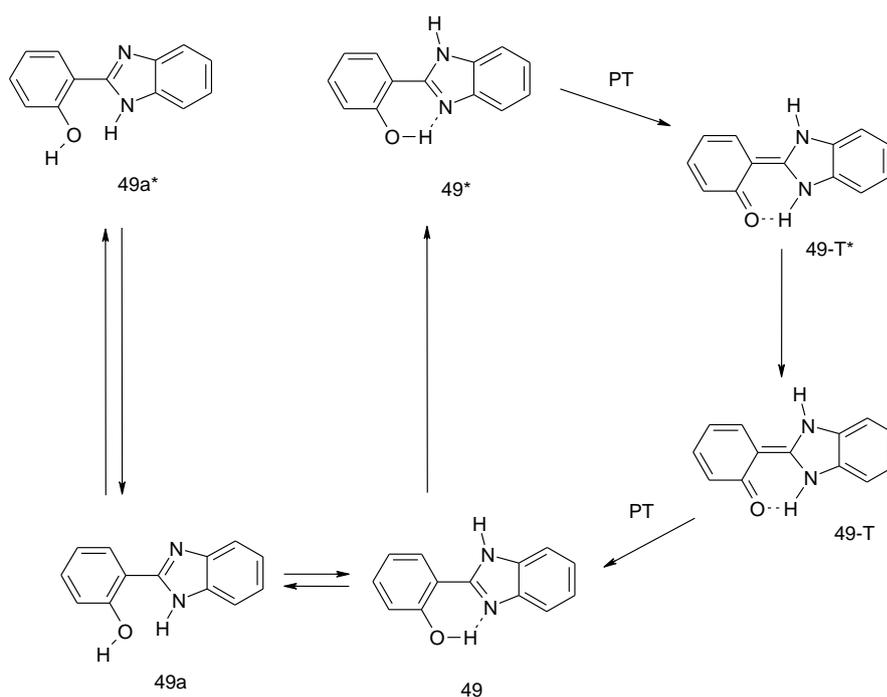
В основном состоянии 2-(2'-оксифенил)бензимидазола (49) существуют два ротамера, находящиеся в равновесии [147]. Возбуждение одного из них приводит к нормальной флуоресценции, в то время как другой ротамер претерпевает ВФПП и образует таутомер с большим стоксовым сдвигом флуоресценции. Существование двух ротамеров подтверждается различными спектрами возбуждения нормальной и таутомерной флуоресценции. Квантовохимические расчеты показывают, что барьер взаимопревращения одного ротамера в другой в возбужденном состоянии возрастает по

сравнению с основным состоянием как для 49, так и для 48, поэтому взаимопревращение ротамеров в возбужденном состоянии затруднено [148].

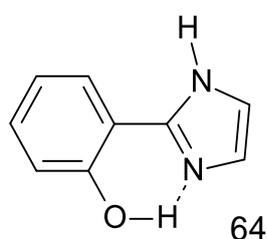
В нейтральных водных растворах 49 в основном состоянии присутствует в виде трех форм, связанных между собой таутомерным и конформационным равновесиями [149]. Наряду с цис-енольной (49) и транс-енольной (49-tr) формами существует кето-форма (49-T).



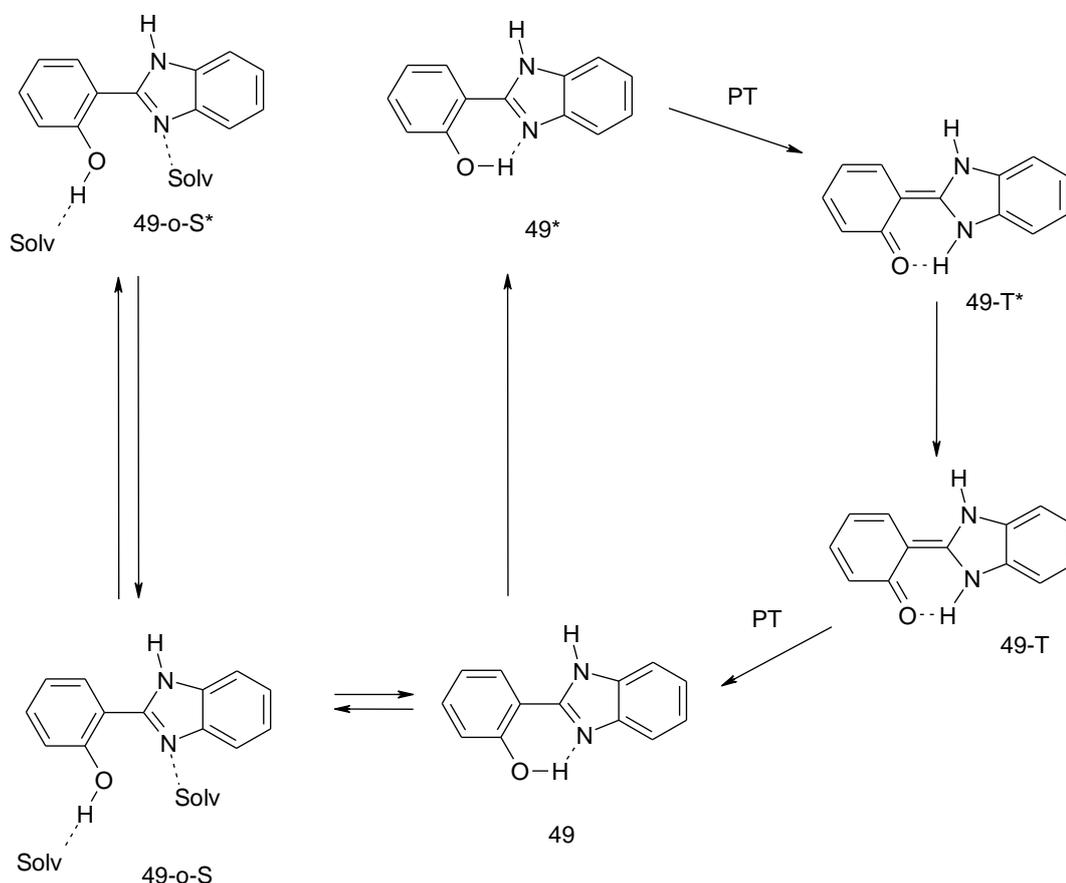
В этаноле существуют только формы 49 и 49-tr, находящиеся в конформационном равновесии.



Как в воде, так и в этаноле цис-енольная форма претерпевает ВФПП, в результате которого образуется возбужденная кето-форма (49-Т*), флуоресцирующая с аномальным стоксовым сдвигом. В 49-tr* в обоих растворителях ВФПП не происходит. Испусканием этой формы обусловлена коротковолновая флуоресценция в этаноле. В воде происходит межмолекулярный фотоперенос протона на молекулу растворителя с образованием возбужденного аниона 49-tr^{-*}.

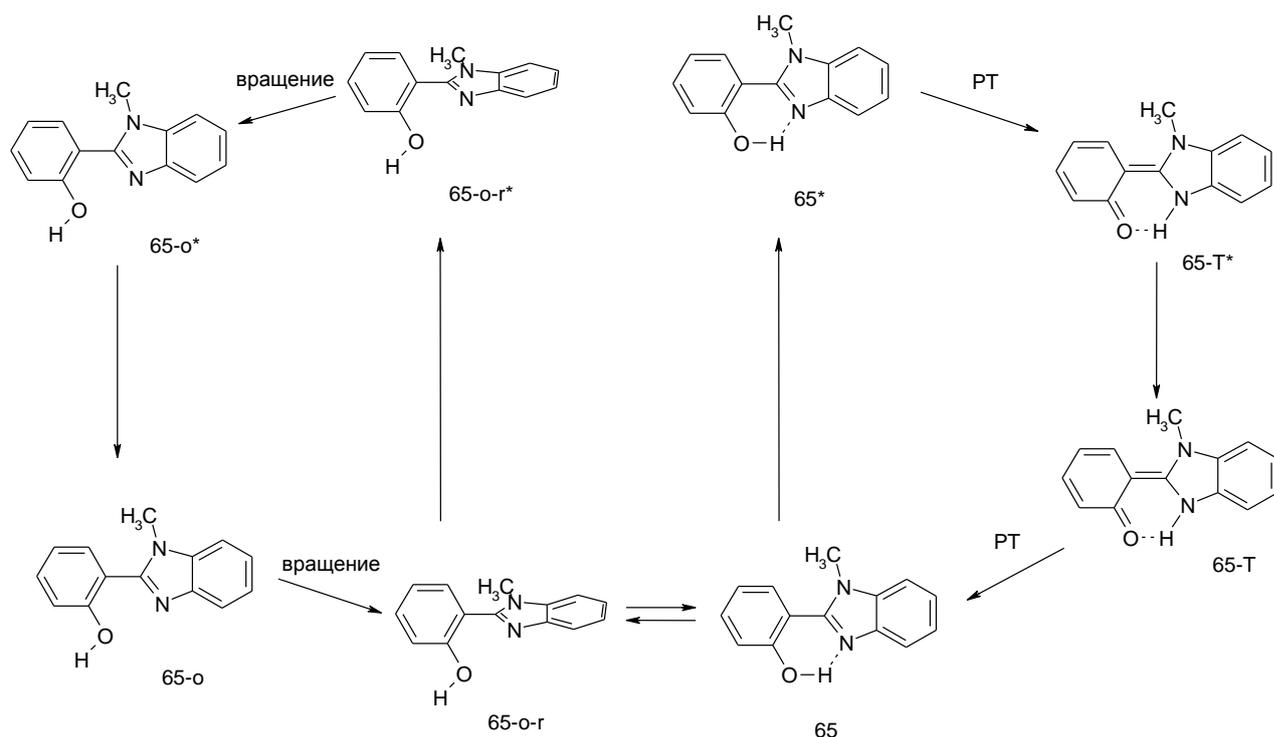


В сухих неполярных растворителях в спектрах флуоресценции 2-(2'-оксифенил)имидазола (64), 2-(2'-оксифенил)бензимидазола (49) и их производных наблюдается единственная полоса с аномально большим стоксовым сдвигом, которую относят к таутомеру, образуемому в результате ВФПП [150].

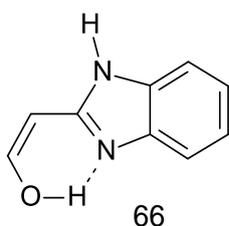


Появление коротковолновой флуоресценции с нормальным стоксовым сдвигом в растворах этих флуорофоров в протонодонорных растворителях объяснено присутствием в основном состоянии небольшой доли открытой формы енола (49-o-S), не претерпевающей реакцию фототаутомеризации. Это объяснение отличается от модели, предложенной другими авторами [147–149].

В основном состоянии 1-метил-2-(2'-оксифенил)бензимидазола (65) существует конформационное равновесие, зависящее от растворителя [151].



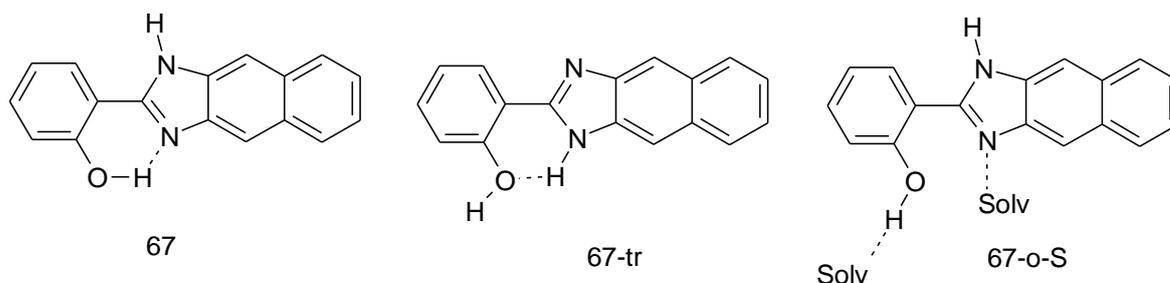
Цис-енол-конформер (65), имеющий внутримолекулярную водородную связь и плоскую структуру, преобладает в апротонных растворителях и претерпевает ВФПП, образуя кето-таутомер (65-T). В водном растворе существует только неплоский енол-конформер (65-o-r), при возбуждении которого происходит перенос протона на молекулу воды и образование возбужденного аниона. В спиртовых растворах присутствуют оба енол-конформера, соотношение между которыми определяется кислотностью растворителя. Цис-енол-конформер претерпевает ВФПП, а в неплоском енол-конформере происходит внутреннее вращение с образованием плоской структуры (65-o) без внутримолекулярной водородной связи, испускающей флуоресценцию с нормальным стоксовым сдвигом.



Существование различных ротамеров в основном состоянии 2-(2'-оксифенил)имидазола (64) и 2-(2'-оксивинил)бензимидазола (66) подтверждено квантовохимическими расчетами [152]. Авторы делают вывод, что ротамеризм в 64 в основном и возбужденном состояниях аналогичен ротамеризму в 2-(2'-оксифенил)бензимидазоле (49) [147–149]. Енольные цис- и транс-ротамеры взаимопревращаемы друг в друга в основном состоянии, но не в возбужденном

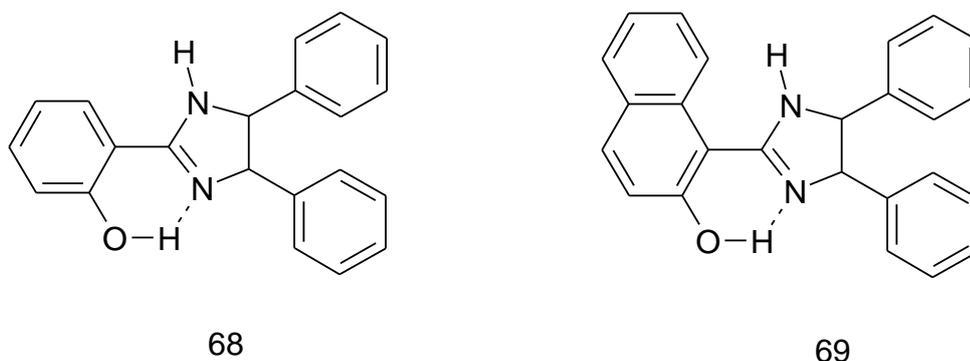
состоянии. В 2-(2'-оксивинил)бензимидазоле (66) взаимопревращение затруднено как в основном, так и в возбужденном состояниях.

Присутствие трех различных конформеров в основном состоянии показано для 2-(2'-оксифенил)-1Н-нафто-[2,3-d]имидазола (67) [153]. В неполярных растворителях существуют ротамер 67-tr, испускающий нормальную флуоресценцию и не претерпевающий ВФПП, и ротамер 67, при возбуждении которого происходит ВФПП.



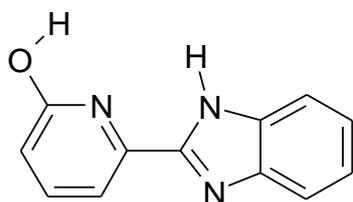
Образующийся фототаутомер имеет спектр флуоресценции с аномально большим стоксовым сдвигом. В протонодонорных растворителях наряду с ротамерами 67 и 67-tr существует открытый конформер 67-o-S, связанный водородными связями с растворителем. Возрастание интенсивности коротковолновой флуоресценции при добавлении воды или метанола к диоксановому раствору флуорофора объясняется либо увеличением в основном состоянии доли ротамера, в котором ВФПП невозможен, либо уменьшением скорости безызлучательной дезактивации этого возбужденного ротамера.

Время ВФПП в 4,5-дифенил-(2-оксифенил)имидазоле (68), имеющем плоское строение реакционного центра, мало (<100 фс), в то время как в 4,5-дифенил-(2-оксинафтил)имидазоле (69), имеющем неплоскую структуру реакционного центра и ослабленную в силу этого внутримолекулярную водородную связь, время ВФПП возрастает примерно в 3,5 раза, так как оно определяется временем конформационной перестройки молекулы [154,155].

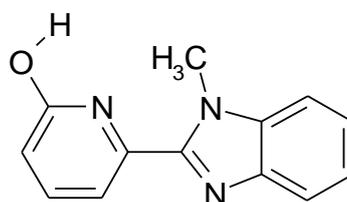


Зависящее от растворителя таутомерное равновесие обнаружено для 2-(6'-окси-2'-пиридил)бензимидазола (70) и 1-метил-(6'-окси-2'-пиридил) бензимидазола (71) в

основном состоянии между лактимом (70) (нормальная форма) и лактамом (70-T-1) (таутомер), образующимся в результате переноса протона от гидроксильной группы к атому азота пиридинового кольца [156].

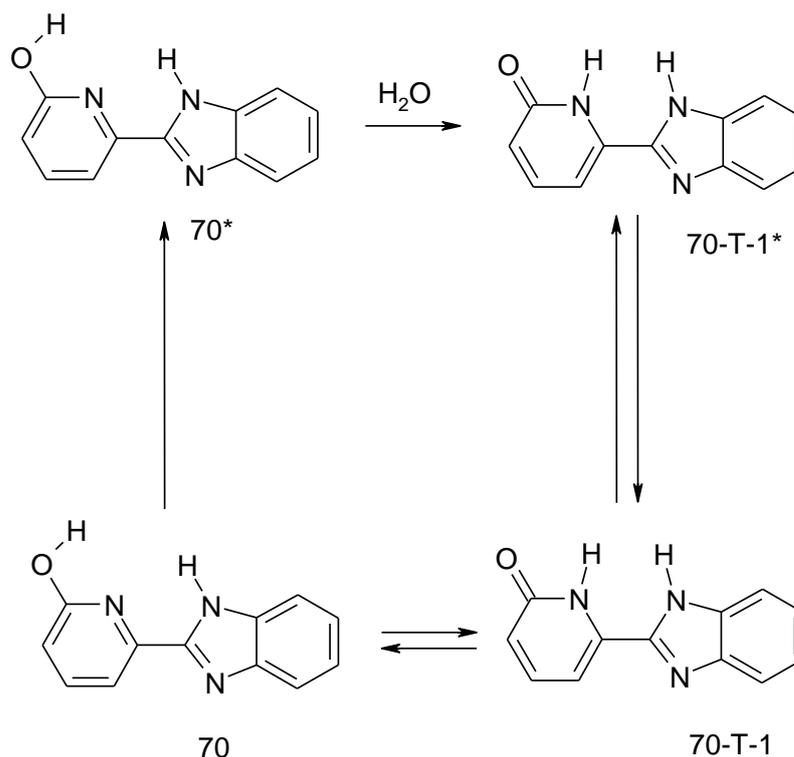


70

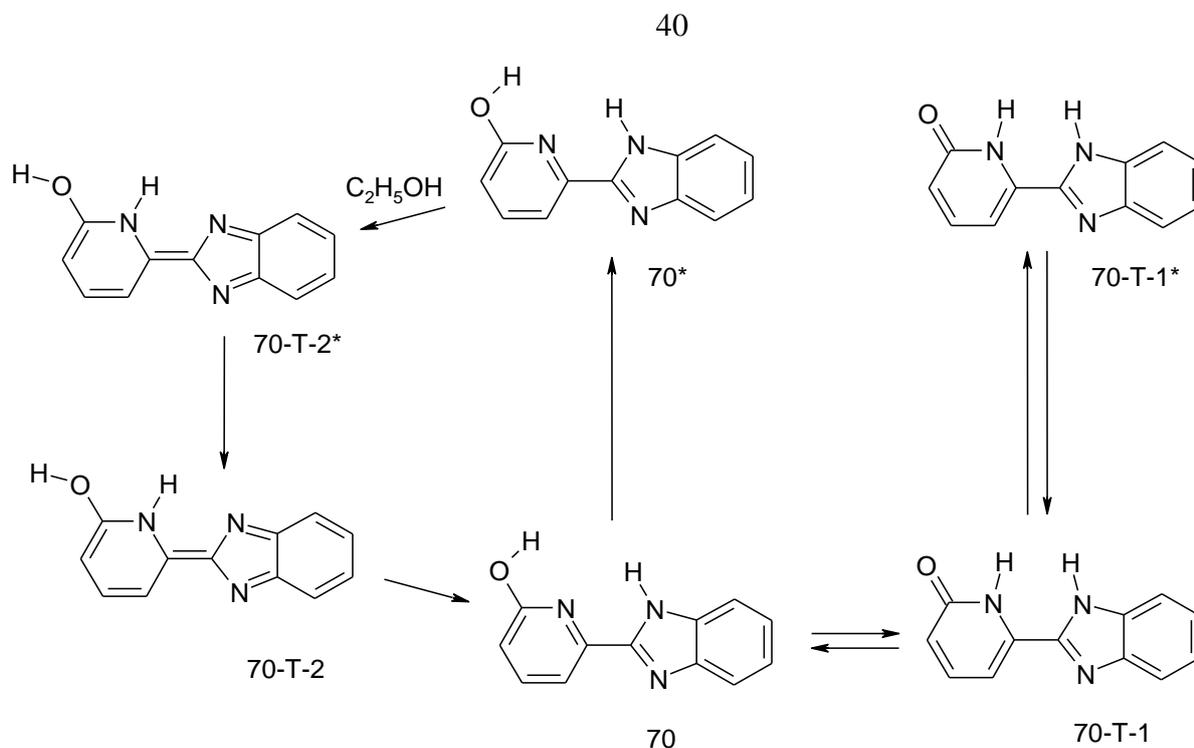


71

В апротонном растворителе ацетонитриле ВФПП не наблюдается. Протонные растворители – этанол и вода – облегчают фотоперенос протона, но каждый растворитель катализирует различный процесс ВФПП. В воде возбужденные молекулы лактима (70*) обоих соединений претерпевают реакцию переноса протона от гидроксильной группы к атому азота пиридинового кольца (ОН→N перенос через молекулу воды) с образованием таутомера лактама (70-T-1*) в возбужденном состоянии.

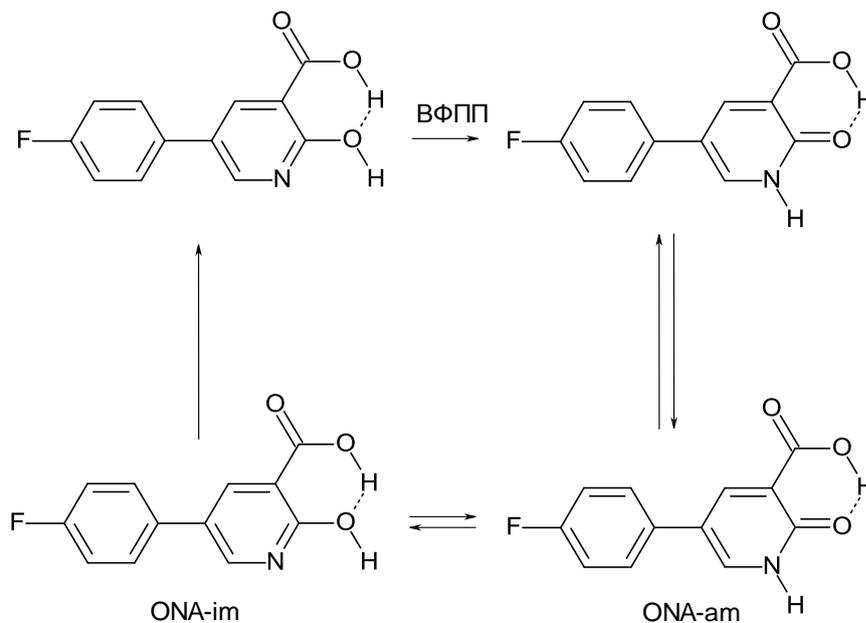


В 70* в этаноле происходит перенос протона от NH группы бензимидазола к атому азота пиридинового кольца (NH→N перенос через молекулу спирта) с образованием нового таутомера (70-T-2*), который отсутствует в основном состоянии.



Эта реакция не наблюдается в 1-метил-(6'-окси-2'-пиридил)бензимидазоле (71), где NH-группа отсутствует.

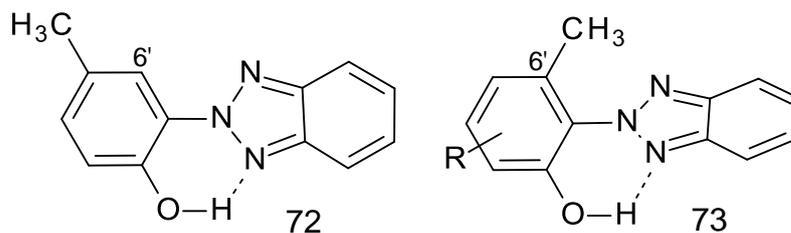
2-окси-5-(4-фторфенил)никотиновая кислота (ONA) в основном состоянии существует в виде лактимной (ONA-im) и лактамной (ONA-am) формы [157]. В результате возбуждения каждой из этих форм наблюдается флуоресценции только лактамной формы, что свидетельствует о протекании ВФПП в лактимной форме.



2-(2'-оксифенил)бензотриазолы

При возбуждении 2-(2'-окси-5'-метилфенил)бензотриазола (Тинувин-Р, 72) происходит быстрый ВФПП с константой скорости 10^{13} с^{-1} . Таутомерная форма переходит в

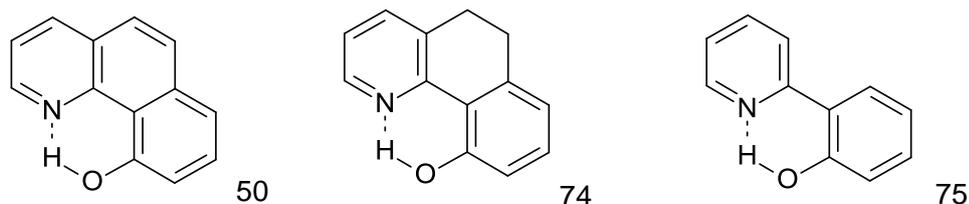
основное состояние с константой скорости $6.7 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$, а обратный перенос протона в основном состоянии происходит с константой скорости $1.7 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$ [158].



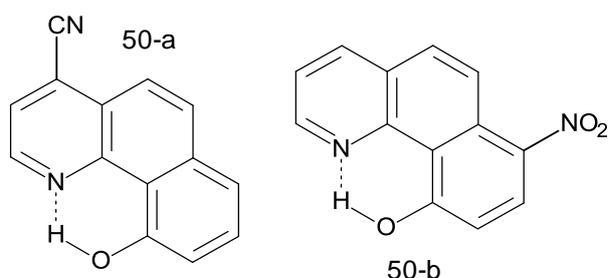
Введение метильной группы в 6'-положение замещенного фенильного кольца производных 72 ослабляет внутримолекулярную водородную связь и приводит к неплоской структуре молекулы 73, что затрудняет ВФПП [159].

Оксопиридины и оксихинолины

В 10-оксибензо[h]хинолине (50) и 10-окси-5,6-дигидробензо[h]хинолине (74) ВФПП происходит в неполярных и протонных растворителях [160].

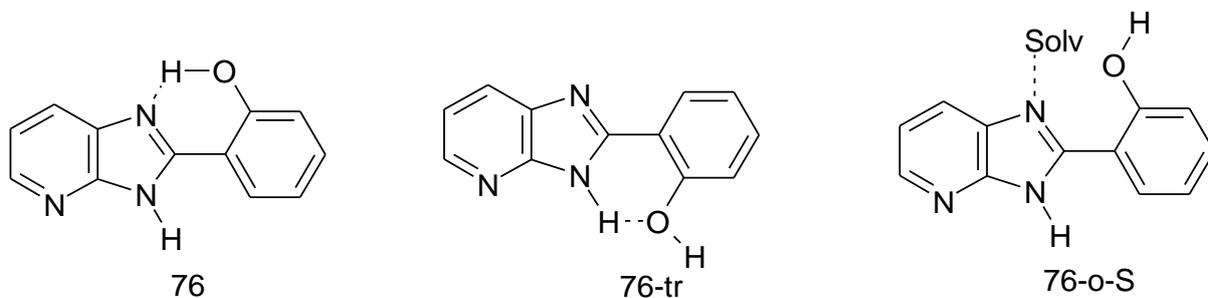


Длинноволновая флуоресценция фототаутомера - продукта ВФПП в 2-(2'-оксифенил)пиридине (74) обнаружена только в апротонных растворителях в замороженных растворах. Отсутствие флуоресценции 75 в жидких растворах связывают с дезактивацией фототаутомера по механизму внутреннего вращения, которое невозможно в связанных 50 и 74 [160]. Изучение фемтосекундной динамики ВФПП в 50 позволило сделать вывод о том, что ВФПП в этом соединении является безбарьерным [161].

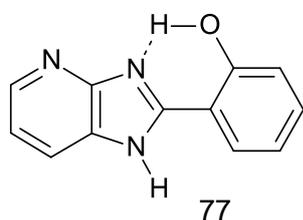


ВФПП обнаружен в производных 10-оксибензо[h]хинолина 50-a и 50-b [162]. Согласно TDDFT расчету в первом этот процесс протекает намного легче чем во втором (величина потенциального барьера 15.6 и 74.4 кДж/моль соответственно).

В 2-(2'-оксифенил)-3H-имидазо[4,5-b]пиридине (76) в апротонных растворителях обнаружено присутствие двух различных ротамеров в основном состоянии [163].



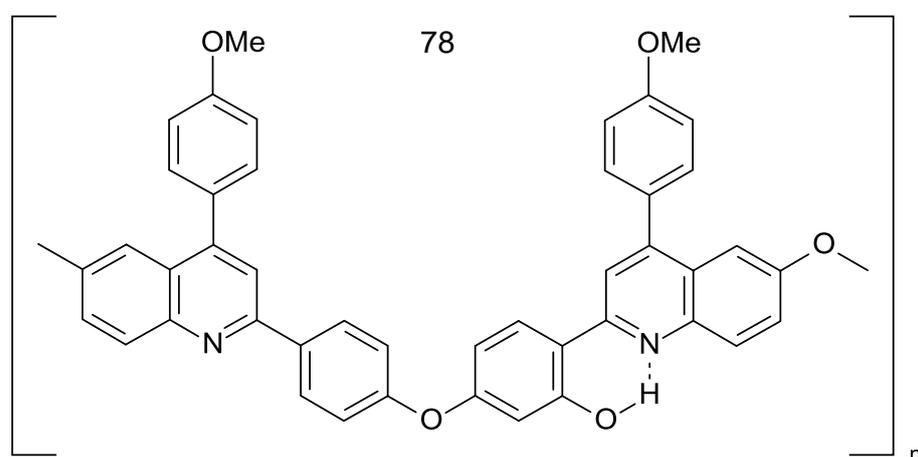
Один из ротамеров ответственен за флуоресценцию с нормальным стоксовым сдвигом. При возбуждении второго ротамера возникает флуоресценция таутомера с аномальным стоксовым сдвигом. Равновесие между обоими ротамерами, существующее в основном состоянии, не устанавливается в возбужденном состоянии, так как энергетический барьер взаимопревращения изомеров в возбужденном состоянии возрастает. Аналогичные результаты получены для 2-



(2' -оксифенил)-1H-имидазо[4,5-b]пиридина (77) [164]. ВФПП наблюдали также для протонированного катиона 76 [165].

При возбуждении полихинолина (78) наблюдали ВФПП.

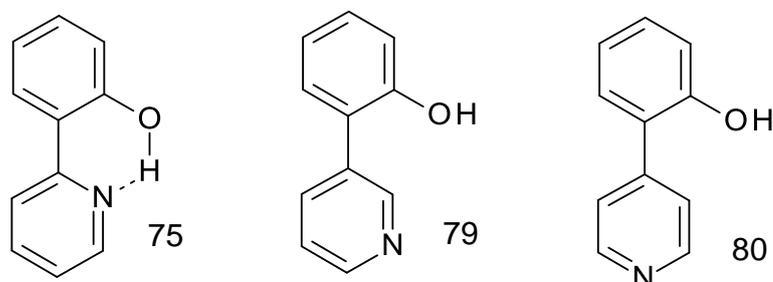
В растворе в тетрахлорэтаноле в спектре флуоресценции присутствуют полосы енола и кетоформы, в полимерной пленке наблюдается только флуоресценция кетоформы [166]. Время ВФПП в полимерной пленке составляет 55 фс, динамика ВФПП монодисперсна.



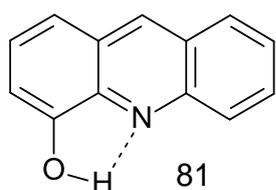
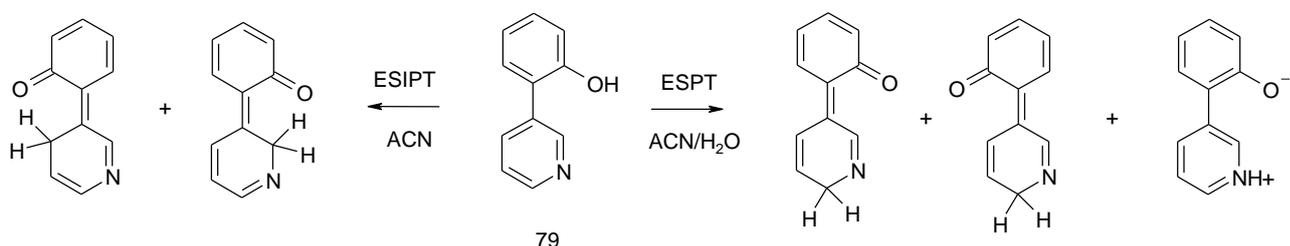
В жидких растворах существует конформационная неоднородность, связанная с различными значениями диэдрального угла между фенольным и хинолиновым фрагментами и, как следствие, разными величинами длины водородной связи $\text{OH}\cdots\text{N}$. Увеличение длины ВВС приводит к появлению барьера ВФПП, к широкому распределению скорости ВФПП и появлению двухполосной флуоресценции, так как скорость ВФПП существенно зависит от длины водородной связи $\text{OH}\cdots\text{N}$. В жидком

растворе время ВФПП составляет 130 фс, но это время характерно только для 30% молекул, а остальные имеют большее время, то есть, кинетика ВФПП полидисперсна.

При изучении ВФПП в 2-,3- и 4-(2'-оксифенил)пиридинах найдено, что для 2-(2'-оксифенил)пиридина (75) наблюдается только ВФПП от гидроксильной группы к атому азота пиридиниевого кольца [167].



Для 3-(2'-оксифенил)пиридина (79) и 4-(2'-оксифенил)пиридина (80) в ацетонитриле в присутствии воды наблюдается фотоперенос протона как на атом азота, так и на атом углерода пиридиниевого кольца в результате внутри- и межмолекулярного (с участием молекулы воды) фотопереноса протона. Доля ВФПП на атом углерода, измеренного по включению дейтерия, определяется количеством воды в растворителе.

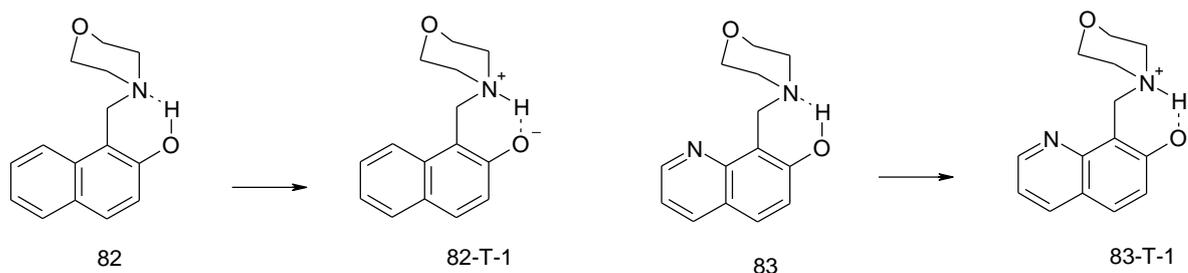


Молекула 4-оксиакридина (81) существует в основном состоянии в виде пятичленного внутримолекулярного комплекса с водородной связью в апротонных растворителях и сольватированного комплекса с водородной связью в протонных растворителях [168]. В неполярных апротонных растворителях 4-

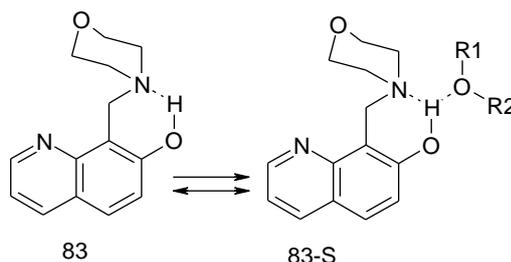
оксиакридин (81) не флуоресцирует. В полярных апротонных растворителях и в обращенных мицеллах появляется коротковолновая флуоресценция закрытого конформера с водородной связью. В протонных растворителях, за исключением воды, наблюдается широкая полоса флуоресценции сольватированного комплекса с водородной связью. В воде наряду с полосой флуоресценции сольватированного комплекса с водородной связью наблюдается слабая длинноволновая флуоресценция, отнесенная к испусканию фототаутомера, образованного в результате ВФПП через

молекулу растворителя. Теоретические расчеты свидетельствуют о малом барьере ВФПП в несольватированной молекуле и безбарьерном фотопереносе протона с участием молекулы воды.

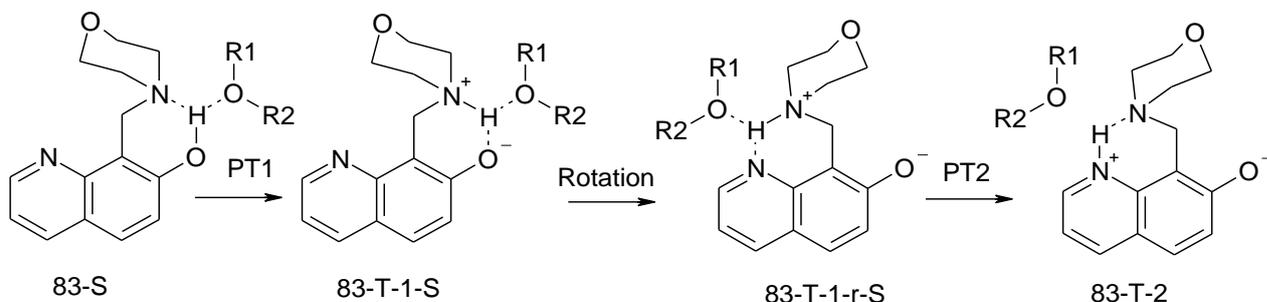
ВФПП в 2-окси-1-(N-морфолинометил)нафталине (82) во всех растворителях и в 7-окси-8-(N-морфолинометил)хинолине (83) во всех растворителях, за исключением протоноакцепторных, приводит к образованию фототаутомеров 82-T-1 и 83-T-1, соответственно [169].



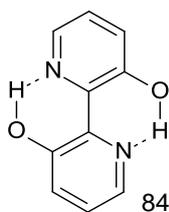
В протоноакцепторных растворителях (ТГФ, диоксан), по мнению авторов, существует равновесие между молекулами с несольватированной оксигруппой (83) и молекулами, где есть дополнительная межмолекулярная водородная связь с растворителем (83-S).



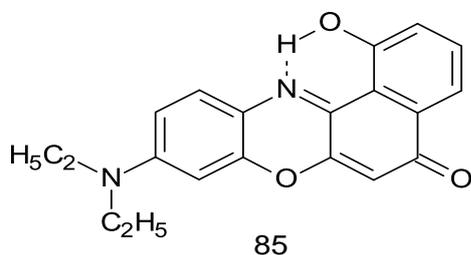
Возбуждение 83 и 83-S приводит к ВФПП с образованием фототаутомеров 83-T-1 и 83-T-1-S. Более слабая внутримолекулярная водородная связь в 83-T-1-S делает возможным вращение протонированного фрагмента. В образующейся в результате этого вращения форме 82-T-1-r-S происходит ВФПП на атом азота хинолинового цикла с образованием фототаутомера 83-T-2.



Двойной ВФПП происходит в (2,2'-бипиридил)-3,3'-диоле (84). Синхронный двойной перенос и первая стадия последовательного переноса протекают за время 50 фс. Вторая



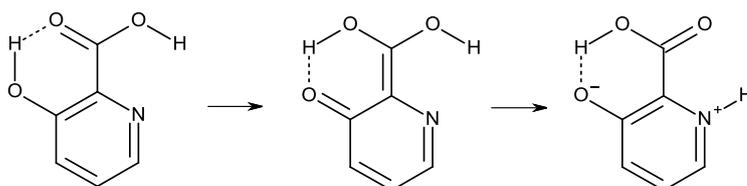
стадия последовательного ВФПП происходит за 10 пс. Окончательных выводов о механизме ВФПП – синхронный или последовательный – не сделано [170].



Обнаружена двухполосная флуоресценция 1-оксизамещенного нильского красного (85) в красной и инфракрасной спектральных областях [171]. Полоса в инфракрасной области с аномальным стоксовым сдвигом принадлежит продукту ВФПП.

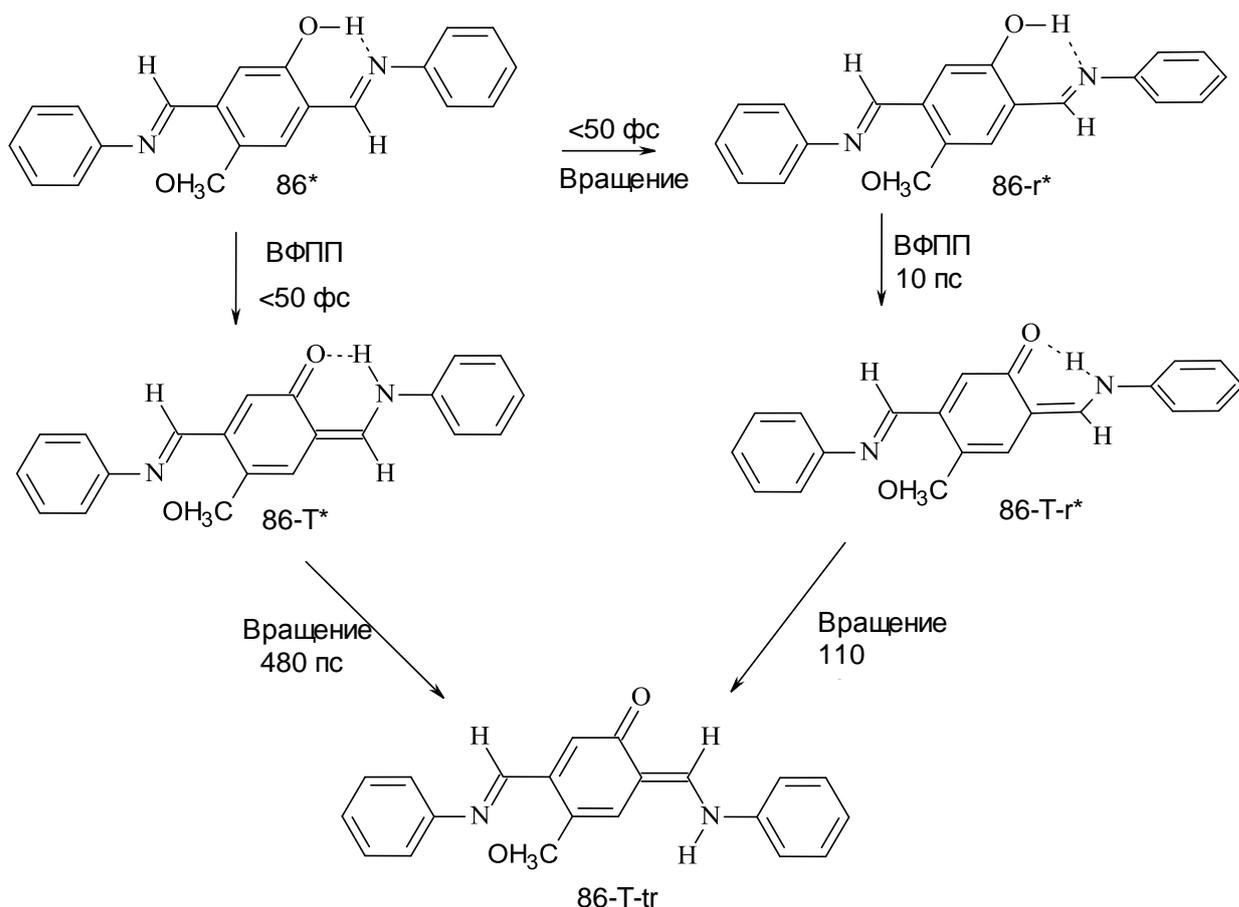
Соотношение полос существенно зависит от полярности растворителя. В отличие от 85 в 2-оксизамещенном нильском красном ВФПП не происходит.

Согласно квантово-химическим *ab initio* расчетам в 3-оксипиколиновой кислоте происходит двойной фотоперенос протона [172]. Карбоксильная группа служит передатчиком протона от окси группы к атому азота.

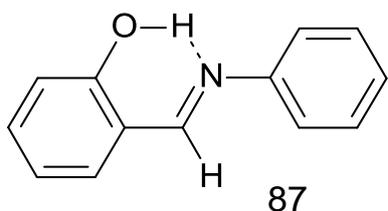


Шиффовы основания

Необычные конформационные эффекты обнаружены при изучении ВФПП в 4-метокси-2,5-бис(фенилиминометил)феноле (86) и его аналогах [173]. При возбуждении плоской енольной формы происходят два быстрых (<50 фс) конкурирующих процесса: ВФПП с образованием плоского кето-конформера (86-Т*), и скручивание енольной формы вокруг С-С связи между центральным фенильным кольцом и фенилимино-группой. Значительно более медленный (с временной константой 10 пс) ВФПП происходит в скрученной енольной форме (86-г*) и приводит к образованию неплоского кето-конформера (86-Т-г*). В обоих кето-конформерах 86-Т* и 86-Т-г* происходит вращение вокруг С-С связи между центральным фенильным кольцом и фенилимино-группой с временами 480 и 110 пс, соответственно, и приводит к образованию метастабильной фотохромной формы – транс-кетотаутомера (86-Т-tr).



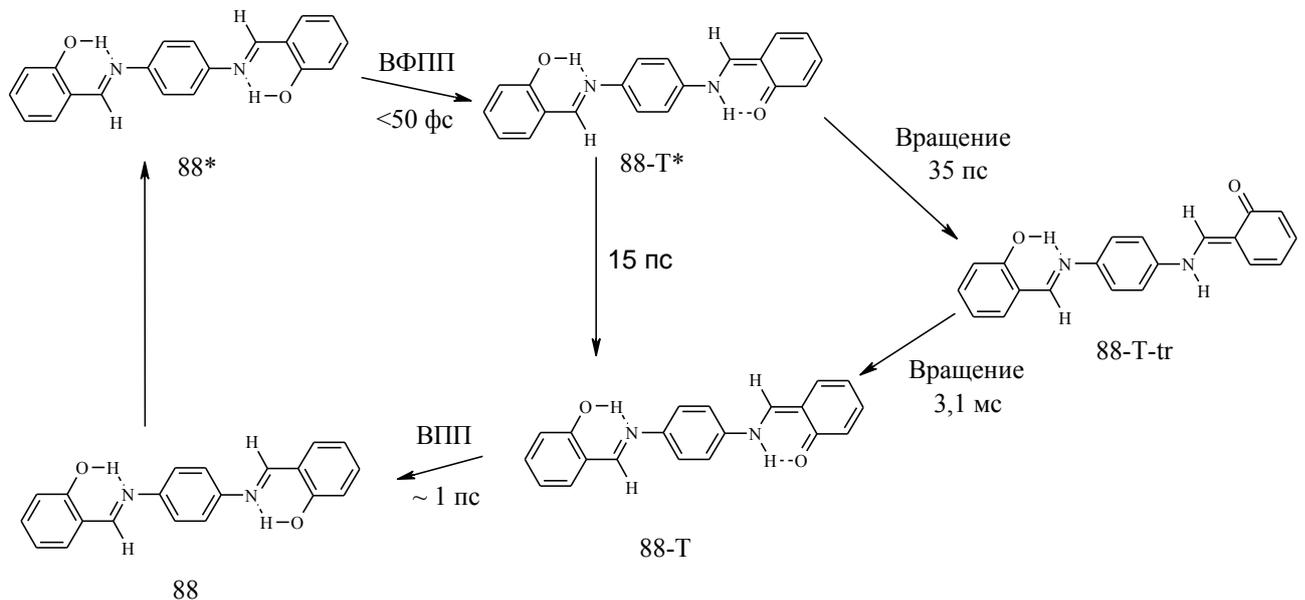
При возбуждении плоской енольной формы происходят два быстрых ($<50\text{ фс}$) конкурирующих процесса: ВФПП с образованием плоского кето-конформера (86-T*), и скручивание енольной формы вокруг С-С связи между центральным фенильным кольцом и фенилимино-группой. Значительно более медленный (с временной константой 10 пс) ВФПП происходит в скрученной енольной форме (86-r*) и приводит к образованию неплоского кето-конформера (86-T-r*). В обоих кето-конформерах 86-T* и 86-T-r* происходит вращение вокруг С-С связи между центральным фенильным кольцом и фенилимино-группой с временами 480 и 110 пс, соответственно, и приводит к образованию метастабильной фотохромной формы – транс-кетотаутомера (86-T-tr).



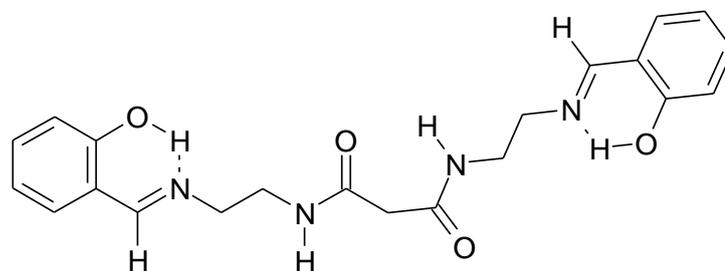
Широкая полоса без вибронной структуры в индуцированных лазером спектрах флуоресценции и дисперсных спектрах флуоресценции в охлажденной струе N-салицилиденанилина (87) обусловлена, по мнению авторов, однородным уширением вибронных полос в результате быстрой внутренней конверсии ($\pi\text{-}\pi^* \rightarrow n\text{-}\pi^*$) и ВФПП [174]. В дисперсных спектрах флуоресценции наблюдаются две полосы, отстоящие друг от друга на $700\text{-}1000\text{ см}^{-1}$, что, по мнению авторов, указывает на образование двух кето-таутомеров в результате

ВФПП. Согласно квантовохимическим расчетам в результате ВФПП возможно образование трех цис-кето форм, две из которых неплоские, и плоской транс-кето-формы.

В N,N' - бис(салицилиден)- p -фенилендиамина (88), содержащем две внутримолекулярные водородные связи, происходит ВФПП по одной из связей [175]. Время ВФПП менее 50 фс. В возбужденном кето-таутомере (88-Т*) происходят два конкурирующих процесса: дезактивация в основное состояние (88-Т) и образование фотохромной транс-кето формы (88-Т-тр). Время обратного переноса протона в основном состоянии (ВПП) составляет 0.5-1.5 пс.



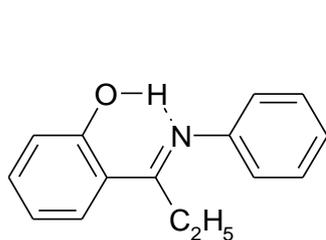
Существование ВФПП установлено для N,N' -бис{2-[(2-оксибензилиден)амино]этил}малонамида (89) с двумя внутримолекулярными водородными связями и предложен двухстадийный механизм (диенол – енол-кето – дикето) в противоположность одностадийному (диенол – дикето) механизму [176].



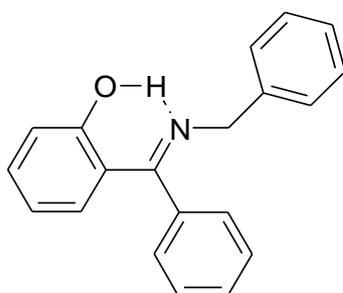
89

ВФПП обнаружен в спиртовых и водных растворах 7-этилсалицилиденанилина (90) [177]. В жидких растворах 7-фенилсалицилиденбензиламина (91) [177] и 7-этилсалицилиден-бензиламина (92) [178] флуоресценция фототаутомера отсутствует.

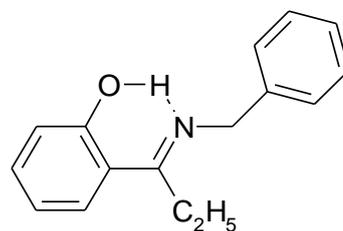
Однако, в твердых и замороженных при 77К растворах флуоресценция с аномальным стоксовым сдвигом, свидетельствующая о протекании ВФПП, наблюдается для всех трех соединений.



90

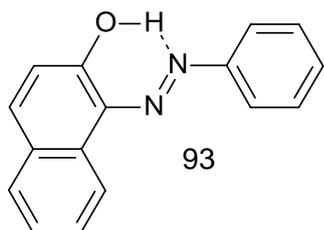


91

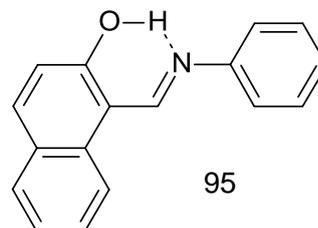


92

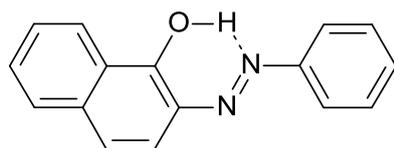
ВФПП происходит при возбуждении имеющих внутримолекулярную водородную связь ароматических азокрасителей 1-фенилазо-2-нафтола (93), 2-фенилазо-1-нафтола (94) и шиффовых оснований N-(2-окси-1-нафтилметилен) анилина (95) и N-(1-окси-2-нафтилметилен) анилина (96) [179].



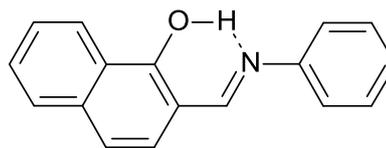
93



95



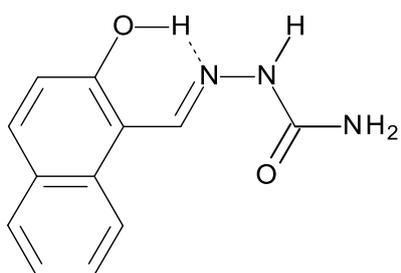
94



96

При возбуждении енольной формы происходит быстрый ВФПП с образованием фототаутомера. Во всех соединениях флуоресцирует только фототаутомер. Квантовый выход флуоресценции существенно возрастает при понижении температуры. Введение электроноакцепторных или электронодонорных групп в пара-положение фенильного кольца уменьшает скорость дезактивации и приводит к увеличению времени жизни флуоресценции.

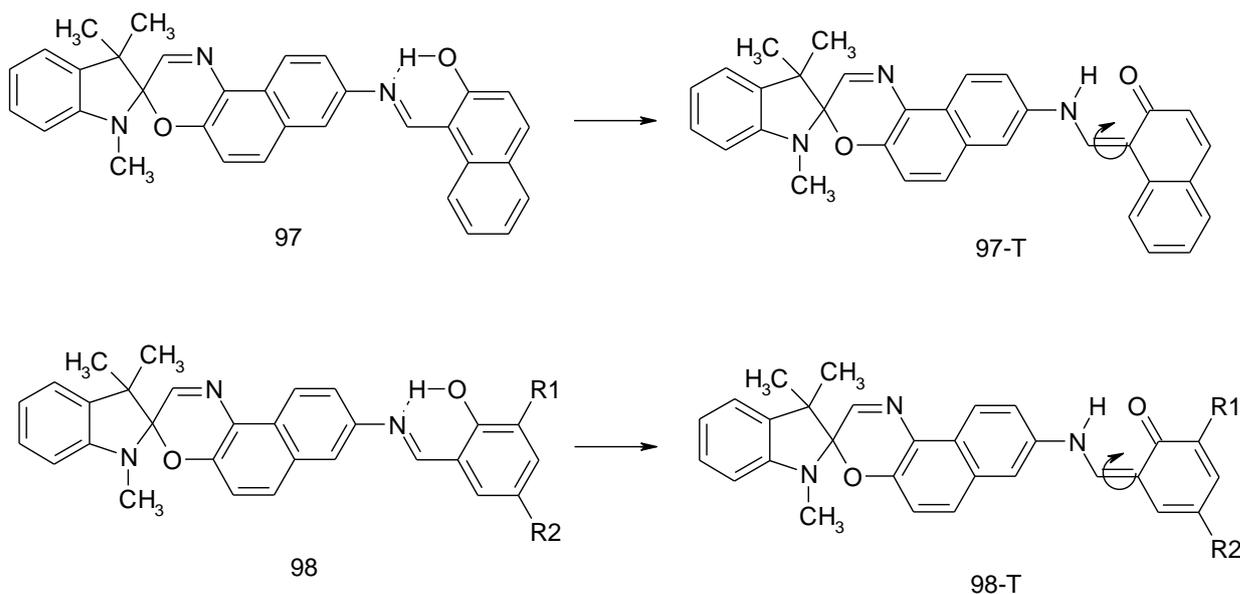
В полярном, протонодонорном метаноле семикарбазон 2-окси-1-нафталдегид существует в енольной форме () как в основном так и возбужденном состоянии [180].



При возбуждении в неполярном н-гептане происходит ВФПП, который приводит к образованию кето-таутомера, флуоресцирующего в длинноволновой области.

ВФПП в салицилидениминоспиронафтооксазинах (97, 98) протекает с константой скорости $1.25 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ [181].

Образующийся фототаутомер стабилизируется за счет вращения фенильного кольца вокруг С-С связи ($k=2.5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, для 97). Параллельно с ВФПП происходит разрыв С-О связи в спиронафтооксазиновом фрагменте.

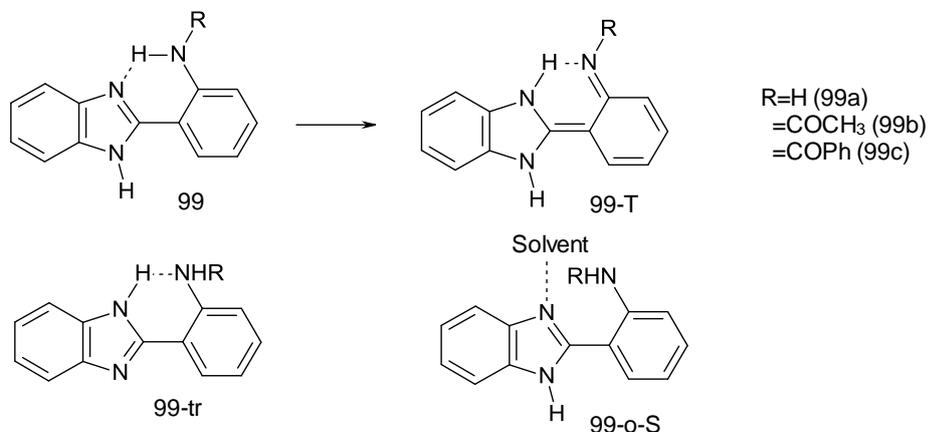


1.2 Внутримолекулярный фотоперенос протона в комплексах с водородной связью органических NH-кислот

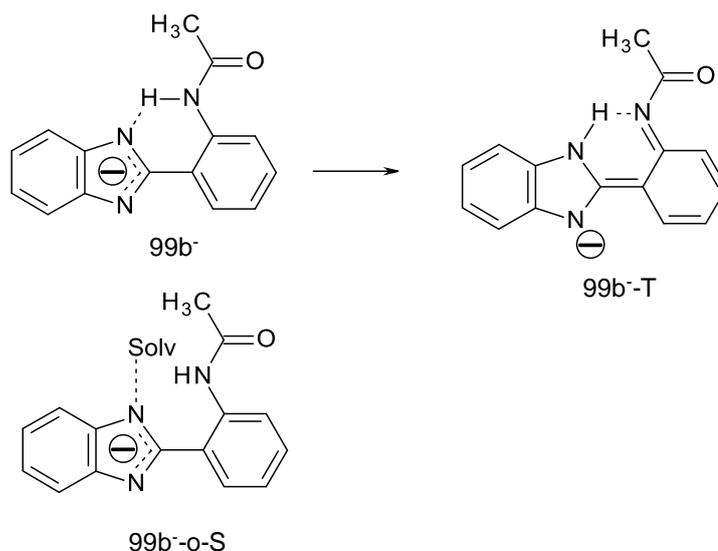
1.2.1 В комплексах с N-H...N< связью

В растворах 2-(2'-аминофенил)бензимидазолов (99) наблюдается двухполосная флуоресценция [182-184]. Флуоресценция с нормальным стоксовым сдвигом возникает из ротамера 99-tr (в апротонных растворителях) и 99-tr и 99-o-S (в протонных растворителях). Длинноволновая флуоресценция происходит из таутомера 99-T, образующегося в результате ВФПП при возбуждении ротамера 99. Интенсивность флуоресценции таутомера уменьшается с увеличением полярности растворителя и его протонодонорной способности. Различное время жизни нормальной и таутомерной флуоресценции свидетельствует, по мнению авторов, о том, что ротамеры 99-tr и 99-T

не находятся в равновесии в возбужденном состоянии. Относительная интенсивность длинноволновой полосы флуоресценции в 99b и 99c выше, чем в 99a. Это связано с увеличением кислотности аминогруппы при введении в нее электроноакцепторных ацетильного и бензоильного заместителей.

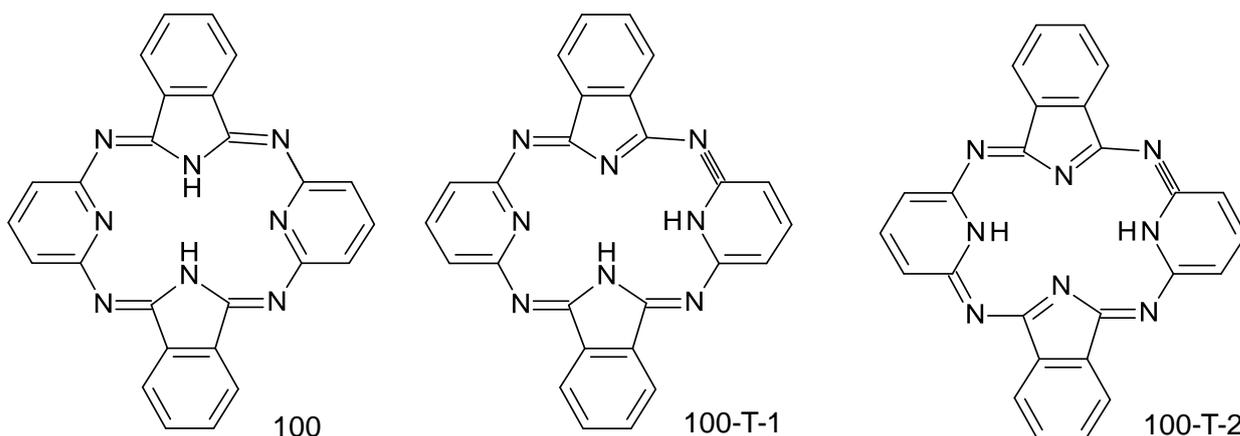


Двухполосную флуоресценцию наблюдали также в моноанионе 2-(2'-ацетиламинофенил)бензимидазола (99b) в водных растворах [185].



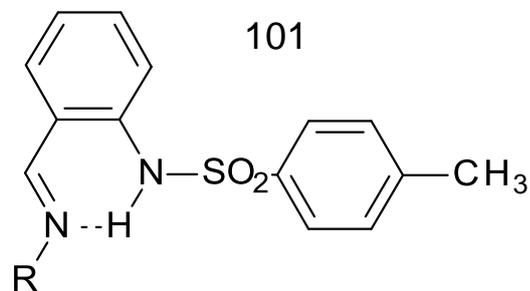
Длинноволновая флуоресценция отнесена к таутомеру (99b⁻-T), образуемому в результате ВФПП, а коротковолновая – к флуоресценции комплекса с растворителем (99b⁻-o-S), в котором ВФПП не происходит. По мнению авторов, это первая система, в которой обнаружен ВФПП в моноанионе.

В гемипорфиразине (100), являющемся аналогом фталоцианина, в молекуле которого два противоположающихся индольных фрагмента заменены на два пиридиновых цикла, могут существовать три таутомерные формы: 100, 100-T-1 и 100-T-2 [186].

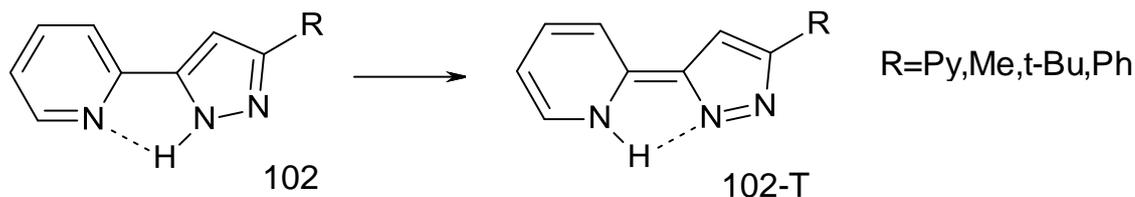


Согласно расчетам в основном состоянии присутствует преимущественно форма 100, имеющая спектр поглощения с максимумами 338 (основной) и 417 (плечо) нм. В спектре флуоресценции в диметилформамиде присутствуют две полосы с максимумами 420 и 675 нм. Коротковолновая флуоресценция отнесена к испусканию таутомера 100, а длинноволновая полоса – к испусканию таутомера 100-T-2, образованного в результате двойного ВФПП. Расчеты показывают, что таутомер 100-T-1 может быть только промежуточной частицей с малым временем жизни, поэтому он практически не проявляется в спектрах флуоресценции.

Флуоресценцию с аномальным стоксовым сдвигом в замороженных стеклообразных растворах анилов *o*-тозиламинобензальдегида (101) отнесли к таутомеру, образуемому в результате ВФПП во внутримолекулярном комплексе с водородной связью N-HN [187]. В отличие от анилов *o*-оксибензальдегида [188] в 101 не реализуются следующие за ВФПП процессы акомпанаризации кето-фрагмента.



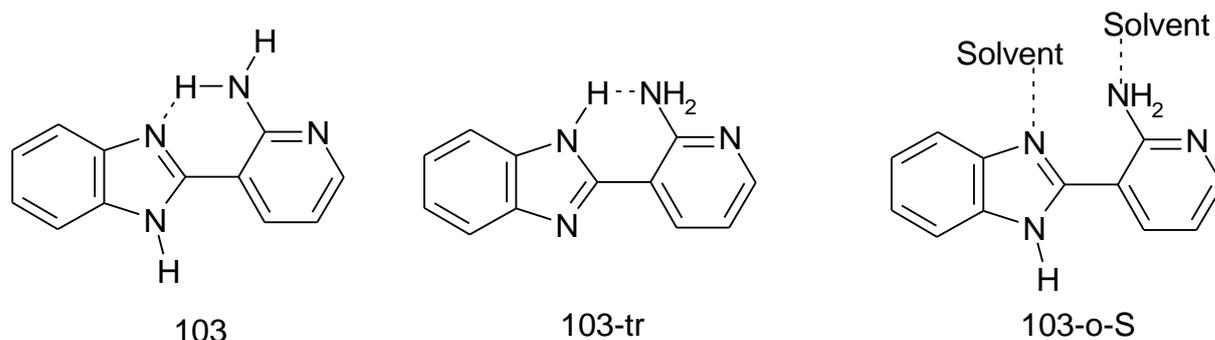
При возбуждении пятичленных внутримолекулярных комплексов с N-H...N водородной связью 5-(2-пиридил)-1-Н-пиразолов (102) происходит ВФПП [189].



В спектре флуоресценции присутствуют две полосы: коротковолновая, относящаяся к 102, и длинноволновая – к 102-T. При этом коротковолновая флуоресценция

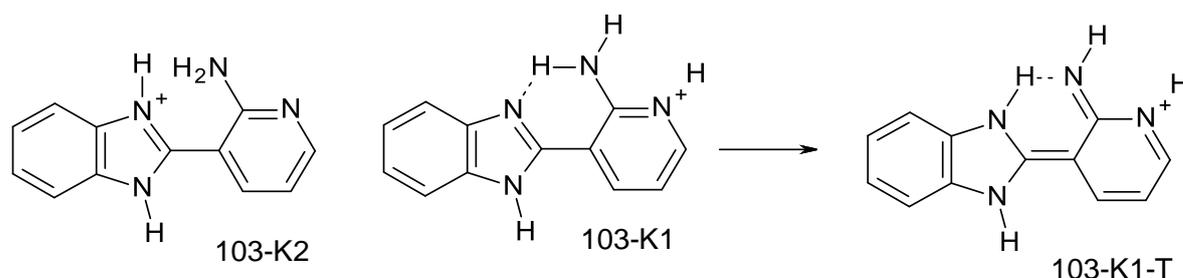
преобладает. Это объяснено существованием значительного потенциального барьера в возбужденном состоянии, возникающего в результате реорганизации скелета молекулы в возбужденном состоянии.

Двухполосная флуоресценция 2-(2'-амино-3-пиридил)бензимидазола (103) объяснена существованием в основном состоянии трех ротамеров – 103, 103-tr и 103-o-S [190].



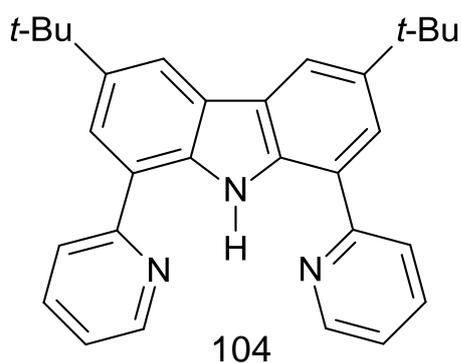
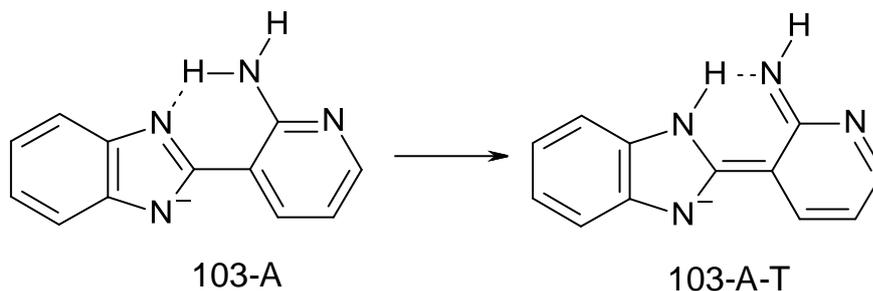
Коротковолновая флуоресценция принадлежит ротамеру 103-tr в неполярных растворителях и ротамеру 103-o-S – в полярных протонных растворителях. Длинноволновая флуоресценция принадлежит таутомеру, образуемому в результате ВФПП из ротамера 103. Расчетная энергия активации превращения 103 в 103-tr в основном состоянии составляет 2.6 кДж/моль, а в возбужденном – 44.3 кДж/моль.

В спектрах флуоресценции монокатионной формы 2-(2'-амино-3-пиридил)бензимидазола (103) в воде и органических растворителях и моноанионной формы в воде присутствуют две полосы [191]. В основном состоянии существуют два монокатиона: 103-K1, стабильная в полярных растворителях, и 103-K2, стабильная в неполярных растворителях. Коротковолновая полоса флуоресценции обусловлена испусканием формы 103-K2, длинноволновая – испусканием формы 103-K1-Т, образуемой в результате ВФПП. Равновесие в возбужденном состоянии между формами 103-K1 и 103-K1-Т не устанавливается.



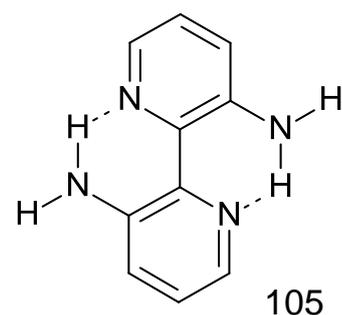
В спектрах флуоресценции моноанионной формы 2-(2'-амино-3-пиридил)бензимидазола (103-A) в воде присутствуют две полосы [191]. Коротковолновая полоса флуоресценции

обусловлена испусканием открытой сольватированной формы, длинноволновая – испусканием формы 103-A-T, образующейся в результате ВФПП из 103-A.

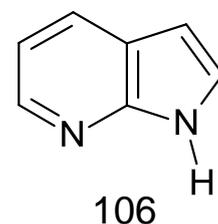


Спектры флуоресценции 2,9-(ди-2'-пиридил)-4,7-ди(*t*-бутил)карбазола (104) в неполярных и полярных, протонных и апротонных растворителях содержат две полосы [192]. Совпадение спектров возбуждения обеих полос флуоресценции указывают на существование в основном состоянии только одной формы. Длинноволновая полоса отнесена к фототаутомеру, образованному в результате ВФПП. Коротковолновая полоса обусловлена испусканием частиц, в которых ВФПП отсутствует. Уменьшение константы скорости ВФПП при замещении протия на дейтерий свидетельствует о вкладе туннелирования в ВФПП. Отмечается сильная зависимость безызлучательной дезактивации фототаутомера от температуры, вязкости растворителя и замещения протия на дейтерий.

ВФПП в [2,2'-бипиридил]-3,3'-диаминае (105) протекает по двум путям: а) сверхбыстрый двойной перенос протона (< 100 фс), за которым следует внутреннее вращение (~ 250 фс); б) объединенный процесс двойного переноса протона и вращения с временем ~ 250 фс [193]. Этот механизм отличается от предложенного для ВФПП в (2,2'-бипиридил)-3,3'-диоле (84). Колебательная релаксация в продукте ВФПП происходит за время 2-10 пс.

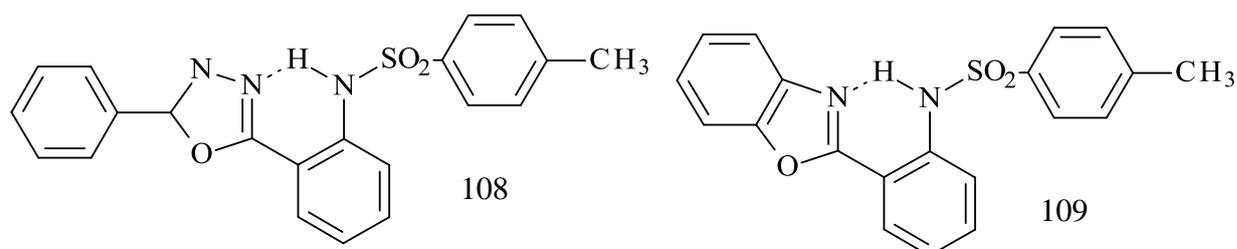


Тройной фотоперенос протона с участием двух молекул протонодонорного растворителя исследован в комплексах 7-азоиндола (106) с молекулами воды и метанола [194]. По мнению авторов процесс протекает по асинхронному согласованному



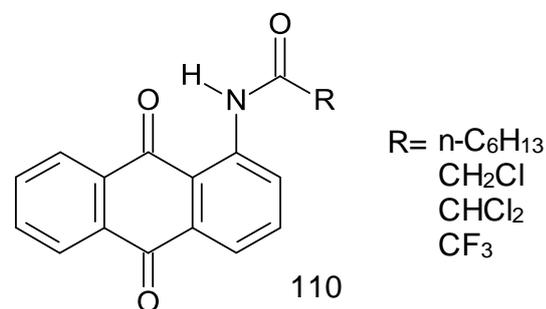
механизму за время короче 100 фс.

При возбуждении 2-(2'-тозиламинофенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола (108) и 2-(2'-тозиламинофенил)бензоксазола (109) в этаноле образуется генерирующая лазерное излучение частица. Она получается в результате ВФПП от атома азота аминогруппы фенильного кольца к атомам азота оксадиазольного (108) и оксазольного (109) циклов [195].



1.2.1. В комплексах с N-H...O=C связью

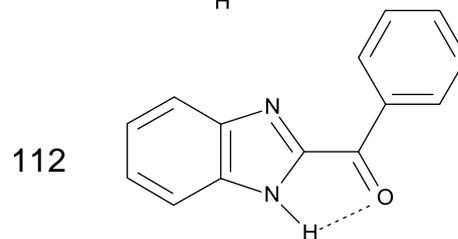
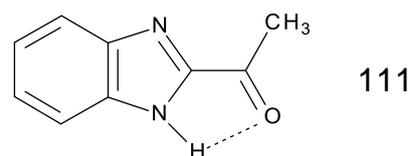
Системы с ВФПП от атома азота к атому кислорода немногочисленны. Впервые внутримолекулярный фотоперенос протона этого типа был обнаружен у 1-(ациламино)антрахинонов (110) [196]. Время фотопереноса протона, оцененное по времени



возрастания флуоресценции таутомера, находится в пределах 300 фс, то есть, меньше, чем релаксация растворителя. Эффективность ВФПП возрастает с увеличением электроноакцепторной способности заместителя R. По мнению авторов, процесс ВФПП является равновесным и протекает по туннельному механизму.

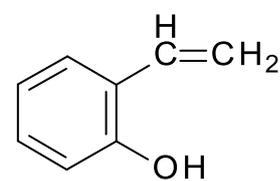
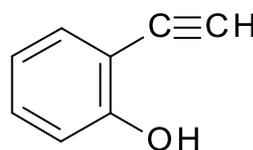
На основании измеренного стоксова сдвига спектров флуоресценции 2-ацетилбензимидазола (111) и 2-бензоилбензимидазола (112) в углеводородных растворителях [197] авторы сделали вывод о существовании ВФПП в этих соединениях, который может происходить при возбуждении закрытого конформера – пятичленного внутримолекулярного комплекса с водородной связью. Однако это заключение вызывает сомнения, поскольку величина стоксова сдвига спектров флуоресценции, приведенная авторами в статье, невелика. В протонных растворителях более

эффективны реакции межмолекулярного фотопереноса протона с растворителем, по-видимому, из-за слабой внутримолекулярной водородной связи [198].



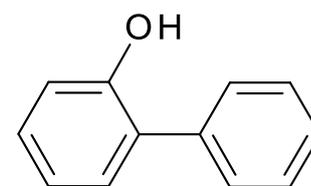
1.3. Внутримолекулярный фотоперенос протона в комплексах O-H...π-система.

В последнее десятилетие появились работы, в которых изучен внутримолекулярный фотоперенос протона от OH-группы на атом углерода [199-207].

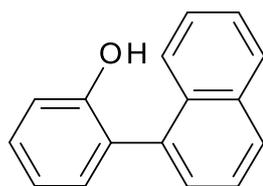


Первыми соединениями, в которых обнаружен ВФПП с оксигруппы на атом углерода, являются о-оксифенилацетилен (113) [199] и о-оксистириол (114) [200]. При возбуждении в водном растворе эти соединения претерпевают ВФПП от оксигруппы на β-углеродный атом с образованием соответствующего таутомера – о-хинонметида.

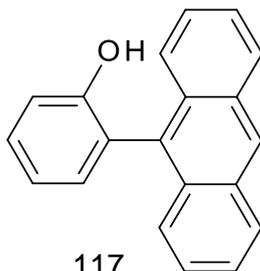
ВФПП от OH-группы на sp^2 -гибридизованный атом углерода ароматического кольца происходит в 2-фенилфеноле (115) [201,202]. Осуществление ВФПП фиксировали по H-D обмену, а также по появлению длинноволновой полосы флуоресценции в растворах, содержащих воду.



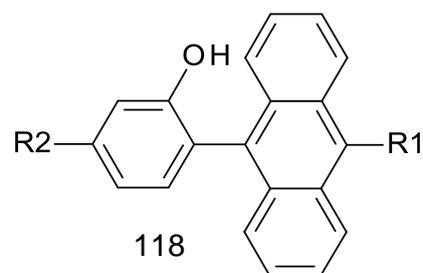
Предположено, что в ВФПП могут принимать участие только о-оксибиарилы, в молекулах которых возможно внутреннее вращение фрагментов в основном состоянии. Вращение позволяет s-орбитали протона оксигруппы перекрываться с акцепторной π-системой, образуя слабую водородную связь в основном состоянии, которая является пререквизитом для фотопереноса протона. Аналогичные результаты получены для 2-нафтил-фенола (116) в ацетонитриле с добавкой воды [203] и для 9-(2'-оксифенил)антрацена (117) в ацетонитриле [204], а также для четырех его производных (118) [205]. Во всех рассматриваемых случаях также необходимо присутствие воды.



116



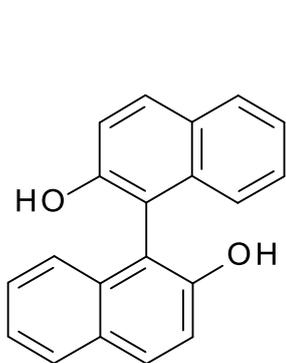
117



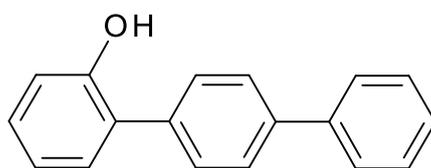
118

R1=H, R2=OH
 R1=CH₃, R2=H
 R1=Ph, R2=H
 R1=4-OHPh, R2=H

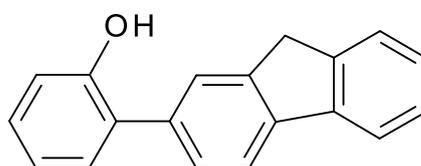
ВФПП происходит от гидроксильной группы на атом углерода нафтильных колец в 1,1'-бис-2-нафтоле (119) [206] и терфенильного и флуоренильного колец в 2-окси[1,1';4',1'']терфениле (120), 2''-окси[1,1';2',1''] терфениле (121) и 2-(2'-оксифенил)-9H-флуорене (122), соответственно [207].



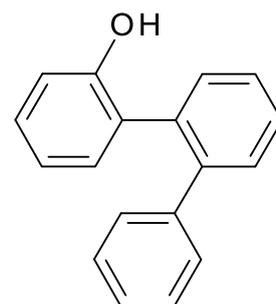
119



120



122

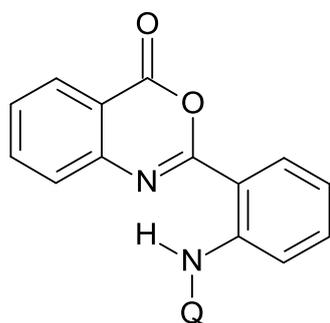


121

Авторы этих исследований считают, что ВФПП на атом углерода может протекать как внутримолекулярно, так и через цепочку молекул воды. Однако убедительные экспериментальные доказательства прямого внутримолекулярного ВФПП в сухом апротонном растворителе отсутствуют. Во всех случаях для осуществления ВФПП необходимо присутствие воды или другого протонного растворителя, при этом осуществляется так называемый "water relay" механизм ВФПП.

2. Внутримолекулярный фотоперенос протона в замещенных 2-аминофенилбензоксазинонах

Выбор соединений обусловлен актуальностью анализа зависимости эффективности и динамики ВФПП от кислотности донора протона - замещенной аминогруппы. Кислотность последней регулировалась подбором заместителей (Q) с разной электрооакцепторной способностью. Исследованы 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-он (АРВ1) и его N-замещенные производные: 2-(2-ацетиламинофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-он (АРВ2), 2-(2-трихлорацетиламинофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-он (АРВ3), 2-(2-бензоиламинофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-он (АРВ4), 2-(2-[4-толуил]аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-он (АРВ5), 2-(2-метилсульфониламинофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-он (АРВ6), 2-(2-тозиламинофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-он (АРВ7) и 2-(2-[н-гексилкарбонил]-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-он (АРВ8)¹.



- Q = Н (АРВ1)
 COCH₃ (АРВ2)
 COCl₃ (АРВ3)
 C₆H₅ (АРВ4)
 C₆H₄CH₃ (АРВ5)
 SO₂CH₃ (АРВ6)
 SO₂C₆H₄CH₃ (АРВ7)
 COOC₆H₁₃ (АРВ8)

Спектры поглощения исследованных соединений расположены в ближней УФ-области (Табл. 2.1, Рис. 2.1) и для АРВ2–АРВ8 испытывают гипсохромный сдвиг с увеличением полярности растворителя, составляющий для АРВ2 при переходе от гептана к ацетонитрилу 13 нм (Рис. 2.2) [208].

¹ Основные результаты, которые изложены в данной главе, опубликованы в работах [208-210].

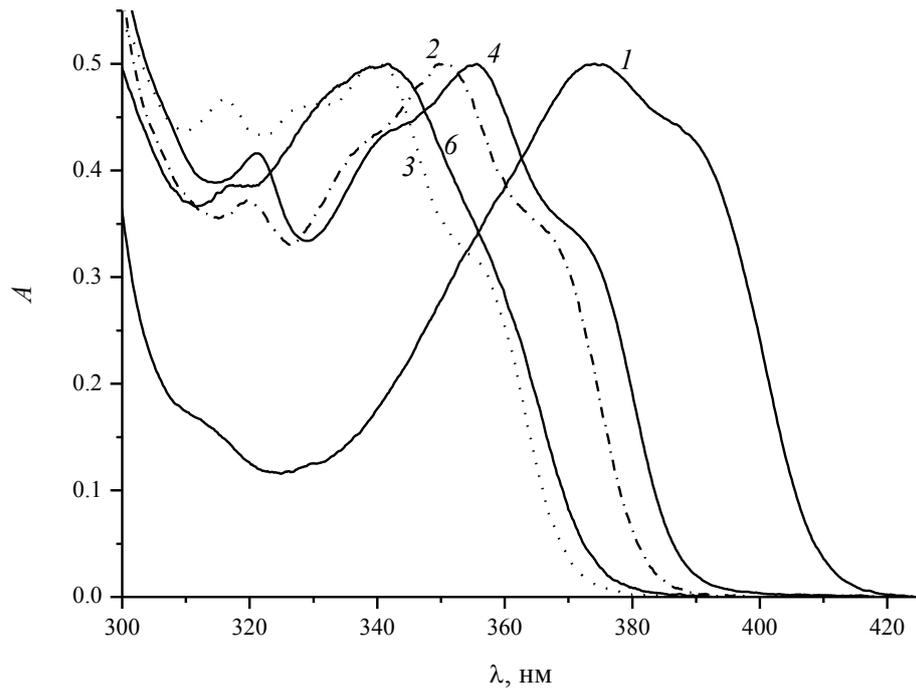


Рис. 2.1. Спектры поглощения аминофенилбензоксазинов в метилциклогексане при комнатной температуре: 1 – АРВ1, 2 – АРВ2, 3 – АРВ3, 4 – АРВ4, 5 – АРВ6.

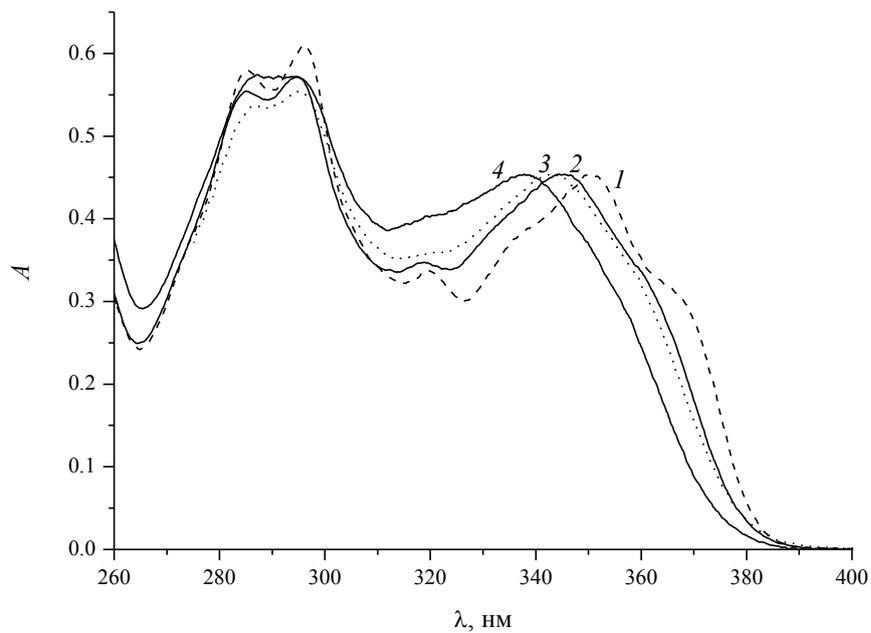


Рисунок 2.2. Спектры поглощения АРВ2 в различных растворителях при комнатной температуре: 1 – МЦГ, 2 – диэтиловый эфир, 3 – ТГФ, 4 – этанол.

Таблица 2.1. Максимумы спектров поглощения (λ_a^{\max}) и флуоресценции (λ_f^{\max}), квантовый выход флуоресценции (φ_f) и относительная интегральная интенсивность коротковолновой полосы флуоресценции (S_{sw}/S) аминифенилбензоксазинонов в различных растворителях при комнатной температуре.

| Соединение | Растворитель | λ_a^{\max} | λ_{fsw}^{\max} | λ_{fLW}^{\max} | φ_f | S_{sw}/S |
|------------|--------------|--------------------|------------------------|------------------------|-------------|------------|
| | | нм | | | | |
| APB1 | МЦГ | 374 | 429 | | 1.1 | 100 |
| | Эфир | 383 | 445 | | 13.9 | 100 |
| | Этанол | 387 | 467 | - | 1.3 | 100 |
| | Ацетонитрил | 379 | 467 | | 2.3 | 100 |
| APB2 | МЦГ | 351 | 404 | 564 | 0.32 | 34.3 |
| | Эфир | 346 | 412 | 567 | 0.25 | 41.3 |
| | Этанол | 338 | 416 | 556 | 0.19 | 39.2 |
| | Ацетонитрил | 338 | 422 | 573 | 0.16 | 42.9 |
| APB3 | МЦГ | 340 | | 539 | 9.1 | 0.04 |
| | Эфир | 336 | | 542 | 2.1 | 0.1 |
| | Этанол | 334 | - | 540 | 1 | 0.3 |
| | Ацетонитрил | 331 | | 538 | 0.5 | 0.4 |
| APB4 | МЦГ | 355 | 409 | 564 | 1 | 14.8 |
| | Эфир | 349 | 415 | 565 | 0.23 | 18.7 |
| | Этанол | 343 | 421 | 562 | 0.31 | 15.5 |
| | Ацетонитрил | 341 | 422 | 566 | 0.25 | 18.1 |
| APB5 | МЦГ | 356 | 411 | 562 | 1.3 | 22 |
| | Эфир | 351 | 418 | 568 | 0.31 | 25.2 |
| | Этанол | 344 | 423 | 563 | 0.34 | 21.5 |
| | Ацетонитрил | 343 | 424 | 568 | 0.25 | 20.4 |
| APB6 | МЦГ | 340 | | 564 | 0.27 | 1.6 |
| | Эфир | 337 | | 555 | 0.14 | 4.6 |
| | Этанол | 334 | - | 547 | 0.12 | 3 |
| | Ацетонитрил | 332 | | 552 | 0.13 | 2.9 |
| APB7 | МЦГ | 333 | | 560 | 0.4 | 0.6 |
| | Эфир | 326 | | 558 | 0.13 | 1.3 |
| | Этанол | 323 | - | 550 | 0.15 | 1.3 |
| | Ацетонитрил | 322 | | 551 | 0.12 | 2.2 |
| APB8 | МЦГ | 350 | 404 | 555 | 0.98 | 9.3 |
| | Эфир | 345 | 412 | 554 | 0.29 | 14.6 |
| | Этанол | 342 | 421 | 555 | 0.26 | 19.5 |
| | Ацетонитрил | 341 | 423 | 559 | 0.12 | 20.1 |

При этом для АРВ2–АРВ8 они слабо зависят от способности растворителя образовывать водородные связи, в отличие от АРВ1, спектры поглощения которого значительно сдвигаются в длинноволновую область в растворителях, способных образовывать водородные связи с аминогруппой. Для характеристики эффективности флуоресценции в разных полосах спектра использована относительная интегральная интенсивность (отношение площади в коротковолновой полосе к общей площади под спектром флуоресценции), а не квантовый выход флуоресценции, так как неизвестны концентрации и коэффициенты экстинкции частиц, возбуждение которых приводит к флуоресценции в разных полосах спектра. Спектры флуоресценции всех исследованных соединений, за исключением АРВ1, состоят из двух полос: коротковолновой – с нормальным стоксовым сдвигом и максимумом 400–430 нм и длинноволновой – с аномально большим стоксовым сдвигом (около 200 нм) с максимумом 540–570 нм (Рис. 2.3).

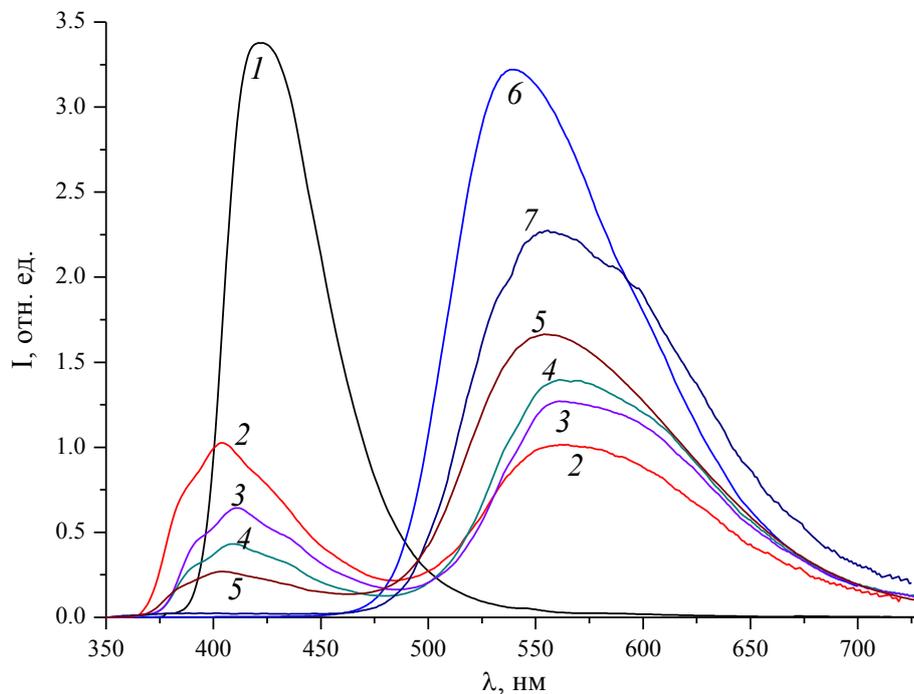


Рисунок 2.3. Спектры флуоресценции аминофенилбензоксазионов в метилциклогексане при комнатной температуре: 1 – АРВ1, 2 – АРВ2, 3 – АРВ5, 4 – АРВ4, 5 – АРВ8, 6 – АРВ3, 7 – АРВ7 .

В спектрах флуоресценции APB1 наблюдается только одна полоса с нормальным стоксовым сдвигом. Спектры возбуждения флуоресценции в коротковолновой и длинноволновой полосах замещенных APB при комнатной температуре близки (Рис. 2.4). Это свидетельствует о том, что обе полосы флуоресценции вызваны возбуждением частиц, чья структура в основном состоянии если и отличается, то отличается незначительно.

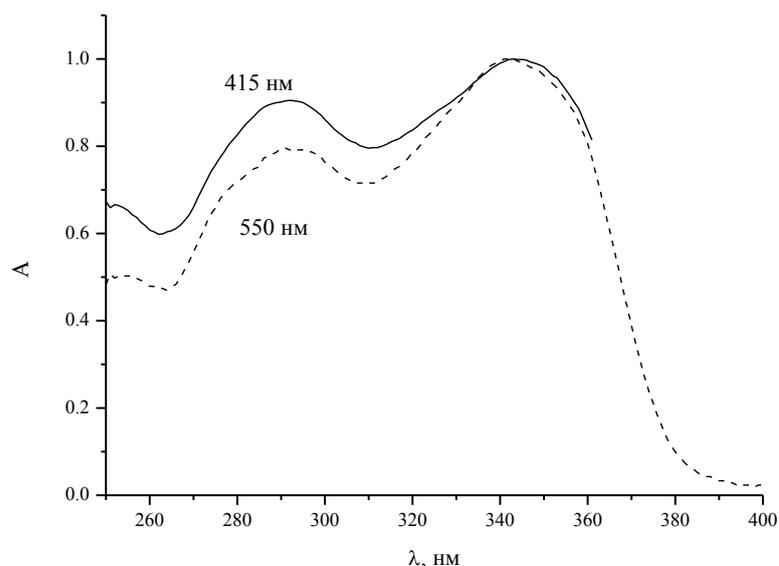
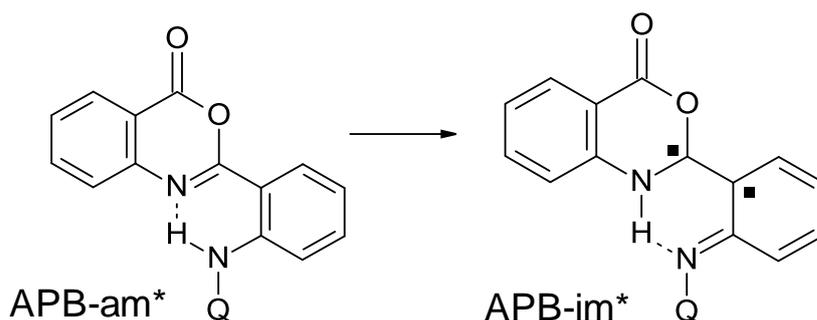


Рисунок 2.4. Спектры возбуждения коротковолновой (415 нм) и длинноволновой (550 нм) полос флуоресценции APB2 в этаноле при комнатной температуре.

Аномально большое значение стоксового сдвига длинноволновой полосы флуоресценции указывает на протекание процесса в возбужденном состоянии. Тот факт, что стоксов сдвиг сохраняет свое аномальное значение при низких температурах (до 77 К) и в условиях высокой вязкости (пленка полиметилметакрилата и стеклообразные растворы в этаноле, бутиронитриле и метилциклогексане) свидетельствует о том, что этот процесс внутримолекулярный фотоперенос протона.



Длинноволновая полоса спектров флуоресценции APB2–APB8 принадлежит возбужденному продукту ВФПП (APB-im*). Присутствие в спектре флуоресценции коротковолновой полосы, принадлежащей форме, где перенос протона не произошел (APB-am*), свидетельствует о неполном выходе ВФПП. Доля длинноволновой полосы флуоресценции $(S_{lw}/S)^2$, т.е. эффективность ВФПП зависит от электроноакцепторной способности заместителя Q, для оценки которой можно использовать индуктивную константу заместителя (Табл. 2.2). С увеличением электроноакцепторной способности заместителя Q возрастает протонодонорная способность замещенной аминогруппы.

Таблица 2.2. Индуктивная константа заместителя Q (σ^*) и относительная интегральная интенсивность длинноволновой полосы флуоресценции (S_{lw}/S) соответствующих аминофенилбензоксазионов в метилциклогексане при комнатной температуре.

| Соединение | заместитель | S_{lw}/S | σ^* |
|------------|------------------------------------|------------|------------|
| APB1 | -H | 0.00 | 0 |
| APB2 | -COCH ₃ | 0.66 | 1.77 |
| APB5 | -COTol | 0.78 | 2.13 |
| APB4 | -COPh | 0.85 | 2.13 |
| APB8 | -COOC ₆ H ₁₃ | 0.91 | 2.43 |
| APB6 | -SO ₂ CH ₃ | 0.98 | 3.85 |
| APB7 | -SO ₂ Tol | 0.99 | 3.95 |
| APB3 | -COCCl ₃ | 1.00 | 3.84 |

Малый выход флуоресценции продукта ВФПП в общем случае может быть следствием нескольких факторов (Рис. 2.5):

² Принимая во внимание тот факт, что к двухполосной флуоресценции может приводить возбуждение двух разных типов частиц, для характеристики эффективности флуоресценции в разных полосах спектра использована относительная интегральная интенсивность - отношение площади в коротковолновой полосе к общей площади под спектром флуоресценции. Определение квантового выхода флуоресценции каждой из полос в этом случае затруднено, так как неизвестны концентрации и коэффициенты экстинкции этих типов частиц.

1. В основном состоянии флуорофор существует в виде формы, в которой внутримолекулярная водородная связь N–H···N отсутствует (APB-tr-am) и процесс ВФПП невозможен.
2. Процесс фотопереноса протона конкурирует с процессами дезактивации APB-am*. Константа скорости ВФПП меньше константы скорости дезактивации исходной формы APB-am* вследствие существования барьера на кривой поверхности потенциальной энергии фотопереноса протона.
3. Процесс фотопереноса протона обратим.
4. Эффективная безызлучательная дезактивация продукта фотопереноса протона приводит к малому выходу флуоресценции последнего.

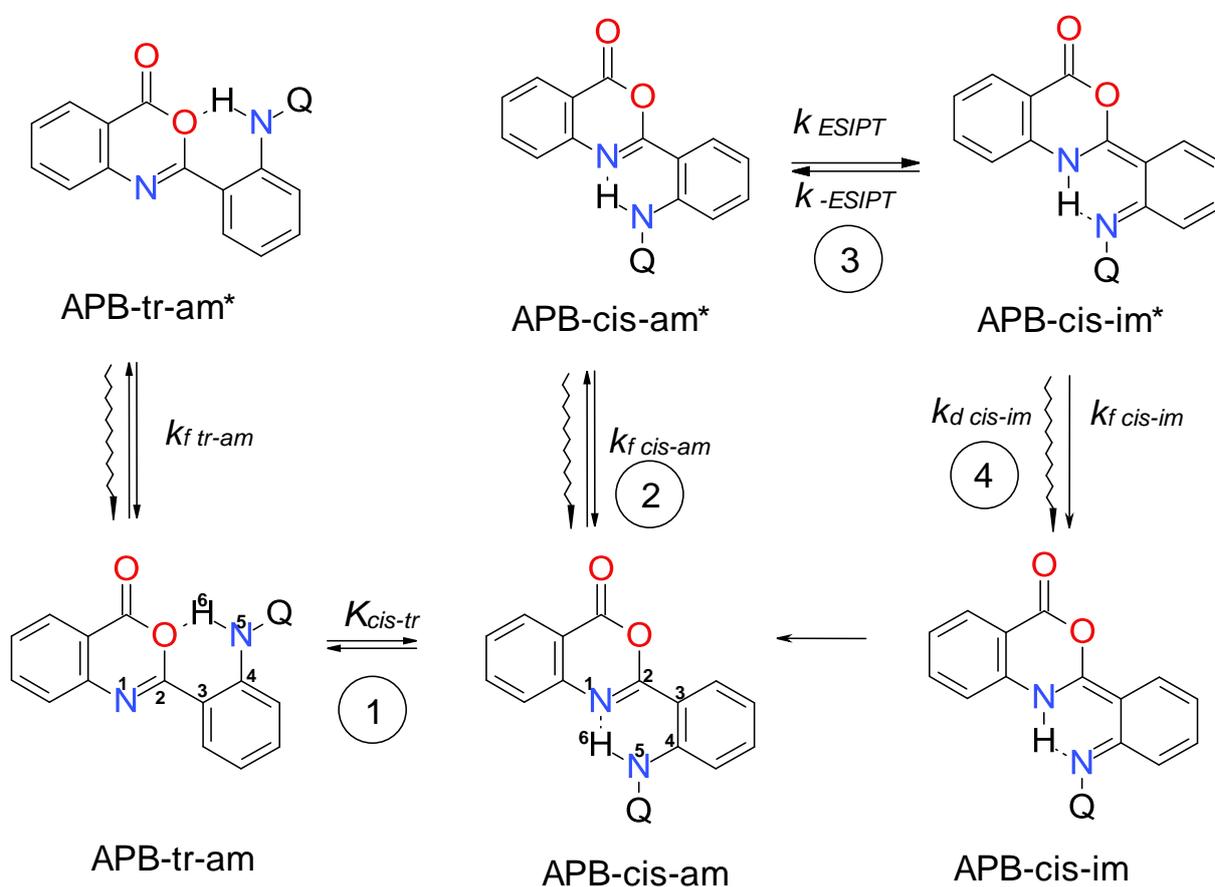


Рисунок 2.5. Внутримолекулярный перенос протона в основном и возбужденном состояниях аминифенилбензоксазинов.

Протонодонорная способность аминогруппы может влиять на каждый из факторов, от которых зависит эффективность ВФПП.

Для исследованных аминофенилбензоксазинонов можно предположить существование двух ротамеров, находящихся в равновесии (Рис. 2.5): APB-cis-am, представляющий собой комплекс с внутримолекулярной водородной связью N–H···N, и APB-tr-am с более слабой водородной связью N–H···O. ВФПП может протекать только в APB-cis-am, в APB-tr-am ВФПП невозможен вследствие низкой основности атома кислорода. Основной вклад в разность энергии между этими двумя ротамерами вносит разность энергий водородных связей: N–H···N и менее прочной N–H···O. Высокая кислотность аминогруппы может способствовать усилению внутримолекулярной водородной связи N–H···N и увеличению таким образом доли способного к ВФПП ротамера APB-cis-am.

Гипотеза о конформационном равновесии в основном состоянии подтверждается квантово-химическими расчетами. Оптимизация геометрии ротамеров при фиксированных двугранных углах N1-C2-C3-C4 показала существование двух энергетических минимумов. Эти минимумы соответствуют ротамеру с водородной связью N–H···N (APB-cis) с двугранным углом N1-C2-C3-C4 от 13 (APB1)° до 31° (APB7) и ротамеру с водородной связью N–H···O (APB-tr) с двугранным углом N1-C2-C3-C4 от 141° (APB6) до 150° (APB1) (Рис. 2.6, Табл. 2.3). При этом энергетически более выгодным является ротамер с водородной связью N–H···N (Табл. 2.3).

В ряду APB1, APB2, APB4, APB6 относительная стабильность цис-ротамера увеличивается с ростом протонодонорной способности замещенной аминогруппы и коррелирует с ростом относительной интегральной интенсивности длинноволновой полосы флуоресценции. Однако, во всем ряду исследованных APB такой корреляции не наблюдается. Также цис-транс ротамеризмом нельзя объяснить отсутствие в спектре флуоресценции незамещенного APB1 полосы продукта ВФПП, так как в данном соединении также преобладает цис-ротамер. Эти данные свидетельствуют о том, что цис-транс ротамерия вносит свой вклад в присутствие коротковолновой полосы флуоресценции, но не является единственной причиной малой эффективности ВФПП в бензоксазинонах с малой электроноакцепторной способностью N-заместителя.

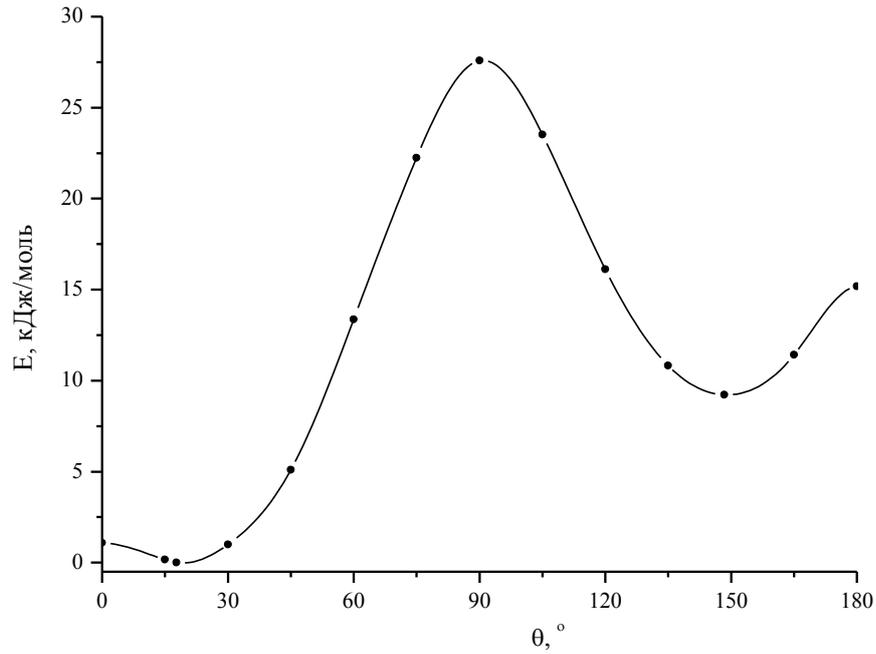


Рисунок 2.6. Зависимость энергии APB2 в основном состоянии от двугранного угла между фенильным и бензоксазиновым фрагментами.

Таблица 2.3. Энергия цис-транс ротамеризации (ΔE_{rot}) и величины двугранного угла N1-C2-C3-C4 (θ) в ротамерах исследованных аминофенилбензоксазинонах.

| Соединение | S_{lw}/S | $\Delta E_{\text{rot}},$ кДж/моль | $\theta_{\text{APB-cis}}, ^\circ$ | $\theta_{\text{APB-tr}}, ^\circ$ |
|------------|-------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| APB1 | 0 | 8 | 13 | 150 |
| APB2 | 0.66 | 9 | 18 | 148 |
| APB5 | 0.78 | 15 | 13 | 149 |
| APB4 | 0.85 | 14 | 16 | 149 |
| APB8 | 0.91 | 12 | 18 | 146 |
| APB6 | 0.98 | 15 | 15 | 141 |
| APB7 | 0.99 | 11 | 31 | 149 |
| APB3 | 1 | 15 | 15 | 145 |

Для установления энергетических характеристик ВФПП для всех исследованных аминифенилбензоксаинонов рассчитаны профили пути реакции ВФПП и определены высота барьера (E_a) и энергия ВФПП³ ($\Delta E_{\text{ВФПП}}$) в этом процессе (Табл. 2.4, Рис. 2.7).

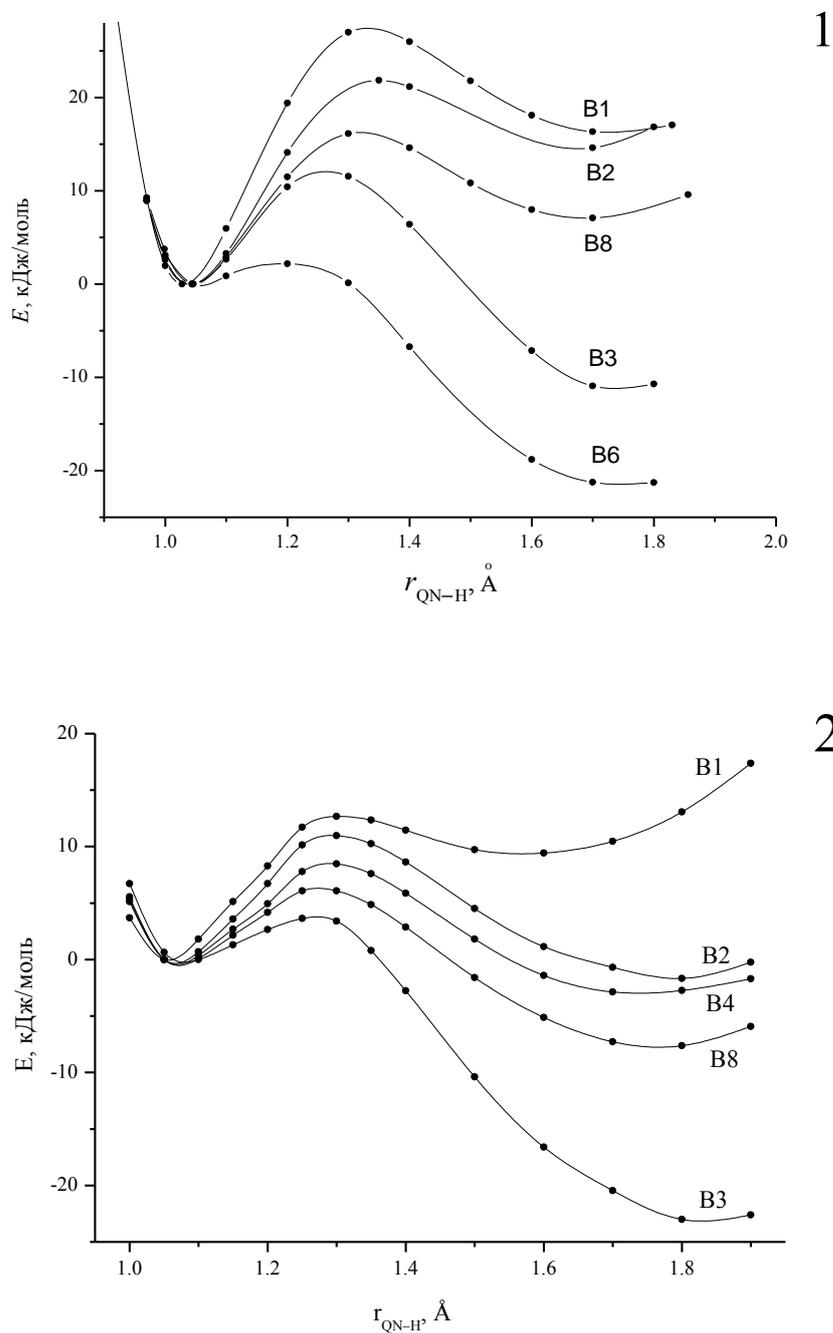


Рисунок 2.7. Зависимость потенциальной энергии аминифенилбензоксаинонов в возбужденном состоянии от расстояния QN–H определенная методом TDDFT (1) и x-MCQDPT2(2).

³ Под «энергией ВФПП» здесь и далее подразумевается разность потенциальной энергии продукта ВФПП и потенциальной энергии исходного таутомера.

Таблица 2.4. Высота барьера (E_a) и энергия ($\Delta E_{\text{ВФПП}}$) ВФПП.

| соединение | E_a | $\Delta E_{\text{ВФПП}}$ | E_a | $\Delta E_{\text{ВФПП}}$ |
|------------|----------|--------------------------|-----------|--------------------------|
| | TDDFT | | x-MCQDPT2 | |
| | кДж/моль | | | |
| APB1 | 27 | 16 | 17 | 9 |
| APB2 | 22 | 15 | 11 | -2 |
| APB5 | 23 | 13 | 9 | -1 |
| APB4 | 22 | 11 | 9 | -3 |
| APB8 | 17 | 7 | 6 | -8 |
| APB3 | 12 | -11 | 4 | -23 |
| APB7 | 3 | -19 | – | – |
| APB6 | 2 | -21 | – | – |

С увеличением электроноакцепторной способности заместителя величина потенциального барьера и энергия ВФПП уменьшаются (Рис. 2.7). Определенная методом x-MCQDPT2 высота потенциального барьера и энергия ВФПП значительно меньше, чем величина, определенная методом TDDFT. Наблюдается соответствие энергии ВФПП (x-MCQDPT2) экспериментальным данным. В тех соединениях, для которых характерна длинноволновая полоса флуоресценции, энергия ВФПП отрицательна. Фотоперенос протона термодинамически невыгоден только в APB1, что согласуется с экспериментальными данными. Данные по x-MCQDPT2 расчету для APB6 и APB7 отсутствуют, так как не удалось получить адекватные орбитали и конфигурации на этапе MCSCF расчета. Однако, принимая во внимание описанную выше закономерность уменьшения энергии и высоты потенциального барьера ВФПП при переходе от метода TDDFT к методу x-MCQDPT2, можно предположить, что ВФПП в APB6 и APB7 протекает практически безбарьерно и значительно экзоэргичен.

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что отсутствие ВФПП в APB1 связано со значительным поглощением энергии в результате этого процесса. Относительно малая эффективность ВФПП в APB2, APB4 и APB5 может быть связана как с высоким барьером ВФПП так и обратимостью этого процесса.

При комнатной температуре квантовый выход флуоресценции замещенных APB не превышает 10%, а в большинстве случаев меньше 1%, время жизни флуоресценции

составляет менее 1 нс. Малый квантовый выход флуоресценции и время жизни возбужденного состояния замещенных аминифенилбензоксазионов свидетельствует об эффективных безызлучательных процессах дезактивации возбужденного состояния. Обескислороживание растворов исследованных аминифенилбензоксазионов не изменяет квантовый выход флуоресценции, что свидетельствует об отсутствии тушения возбужденных молекул кислородом. С понижением температуры квантовый выход флуоресценции и время жизни возбужденного состояния этих соединений, значительно возрастают, достигая для АРВ2 в этаноле при 115 К 30% и 5.6 нс (Рис. 2.8, Табл. 2.5) [209].

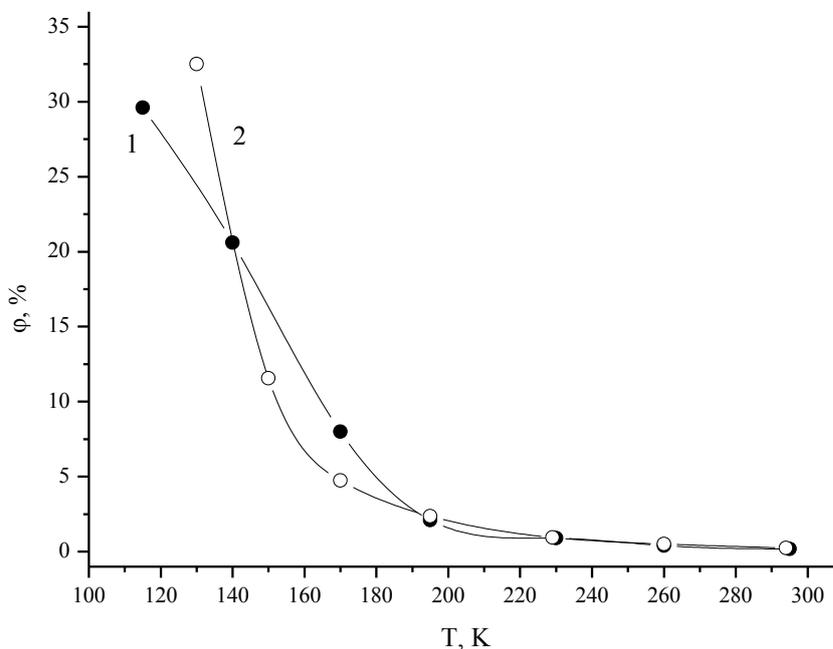


Рисунок 2.8. Зависимость квантового выхода флуоресценции АРВ2 в этаноле (1) и диэтиловом эфире (2) от температуры.

Наибольшее увеличение наблюдается в той области, где существенно возрастает вязкость растворителя. В жидких растворах в бутиронитриле и диэтиловом эфире, вязкость которых незначительно изменяется при охлаждении, значительное и резкое возрастание квантового выхода происходит в узкой области стеклования (Рис. 2.8). Влияние вязкости среды на скорость безызлучательной дезактивации также подтверждается значительно большими значениями квантового выхода флуоресценции

и времени жизни возбужденного состояния для АРВ2 в жесткой матрице ПММА по сравнению с жидкими растворами ($\tau=4.5$ нс, $\phi_f=20\%$).

Таблица 2.5. Квантовый выход флуоресценции (ϕ) АРВ2 в этаноле и относительная интегральная интенсивность флуоресценции полосы продукта ВФПП (S_{sw}/S).

| T | ϕ | S_{sw}/S |
|-----|--------|------------|
| K | % | |
| 295 | 0.2 | 61 |
| 260 | 0.4 | 67 |
| 230 | 0.9 | 71 |
| 195 | 2.1 | 80 |
| 170 | 8.0 | 89 |
| 140 | 20.6 | 97 |
| 115 | 29.6 | 99 |
| 77 | 44.0 | 99 |

Для всех замещенных аминифенилбензоксазинов в использованных растворителях, за исключением предельных углеводородов (метилбутана и метилциклогексана), с понижением температуры происходит возрастание относительной интенсивности флуоресценции в длинноволновой полосе (Рис. 2.9). Это может происходить в результате подавления безызлучательной дезактивации возбужденного продукта ВФПП. Кроме того, увеличение интенсивности флуоресценции в длинноволновой полосе может быть вызвано смещением равновесия в основном состоянии в сторону формы с внутримолекулярной водородной связью $NH\cdots N$, в которой возможен ВФПП, а также увеличением выхода продукта ВФПП. Значительная доля безызлучательной дезактивации продукта ВФПП, приводящей к малой относительной интенсивности флуоресценции АРВ-im* в жидких растворах при комнатной температуре, подтверждается тем, что в жесткой матрице ПММА относительная интенсивность флуоресценции продукта ВФПП при комнатной температуре (80%) значительно больше, чем в жидком растворе диэтилового эфира (58.5%) (Рис. 2.10).

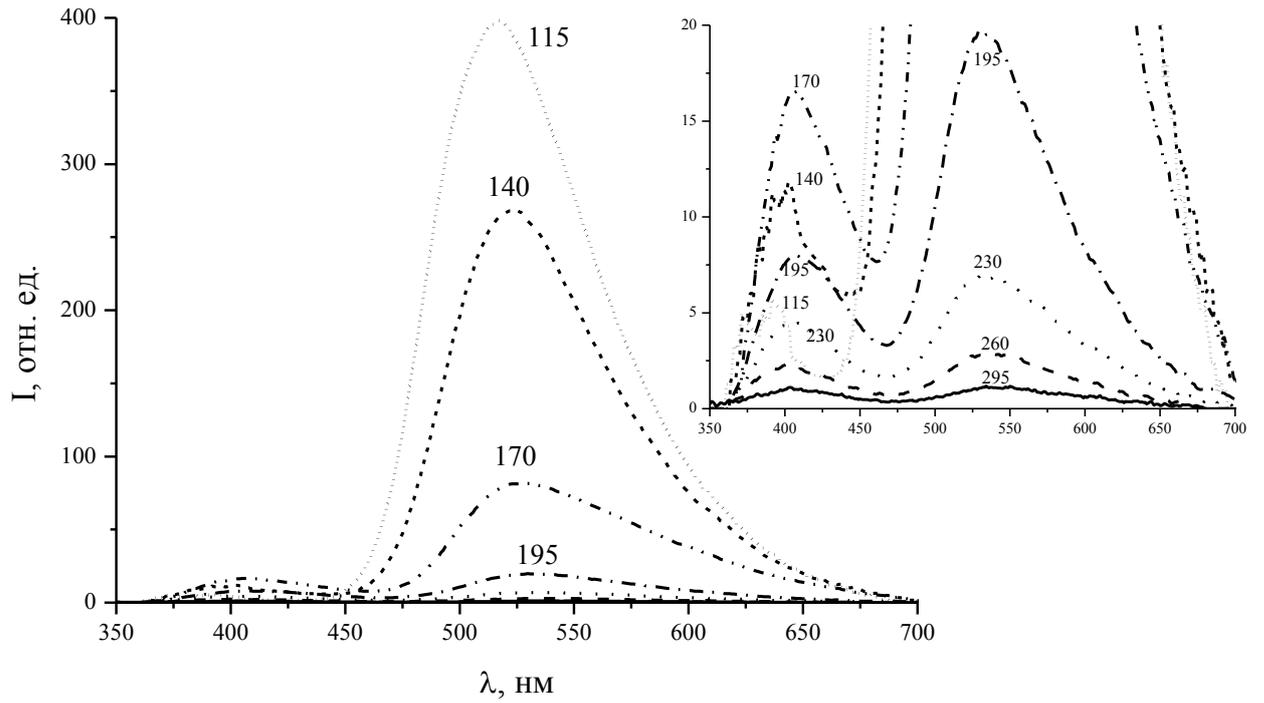


Рисунок 2.9. Спектры флуоресценции APB2 в этаноле при различных температурах.

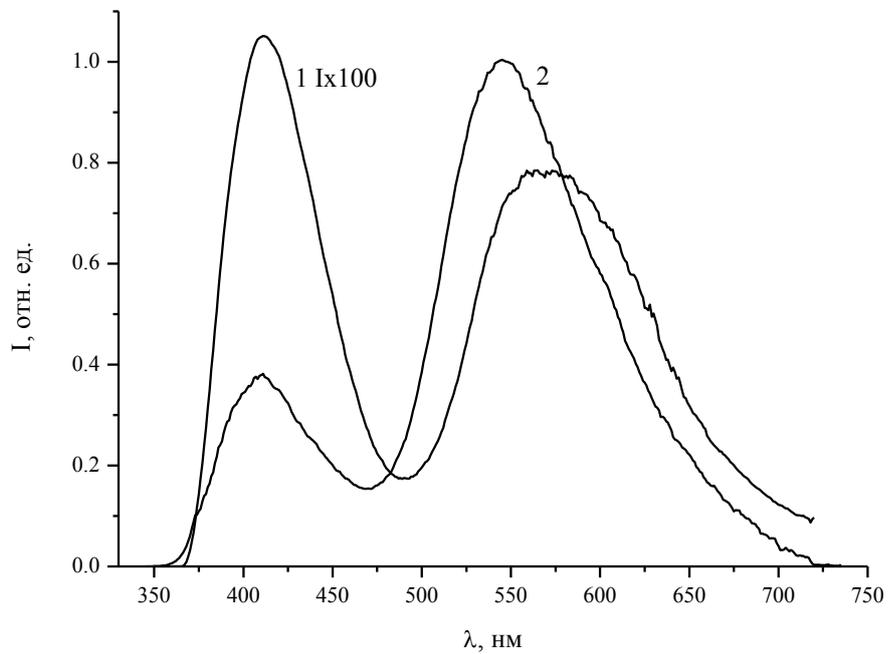


Рисунок 2.10. Спектры флуоресценции APB2 в диэтиловом эфире (1) и ПММА (2) при комнатной температуре.

Одним из возможных путей, приводящих к безызлучательной дезактивации APB-im* , может быть структурная релаксация, заключающаяся во взаимном повороте фрагментов молекулы. Возможность такого поворота по связи между фенильным и бензоксазиновым фрагментами в форме APB-im* подтверждается квантово-химическим конформационным анализом зависимости полной энергии молекулы от двугранного угла $N_1-C_2-C_3-C_4$ (Рис. 2.11).

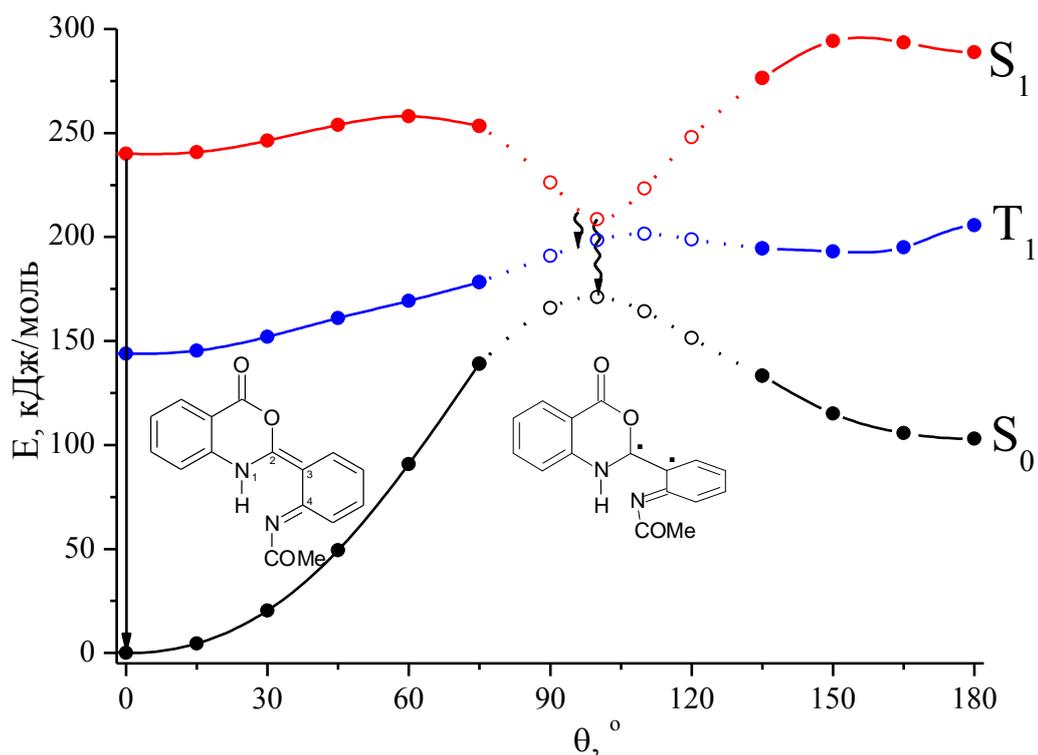


Рисунок 2.11 Зависимость потенциальной энергии продукта ВФПП APB2 от двугранного угла (θ) между бензоксазиновым и замещенным фенильным фрагментами в S_0 , S_1 и T_1 , состояниях.

В результате такого поворота образуется скрученный ротамер APB-im-r* , в котором близки энергии S_0 , T_1 и S_1 состояний и велика вероятность безызлучательной дезактивации по механизмам внутренней и интеркомбинационной конверсий, то есть, структурная релаксация в данном случае приводит к тушению флуоресценции. Экспериментальное определение констант скорости излучательной и безызлучательной

деактивации таутомеров затруднено вследствие возможного ротамеризма в основном состоянии и обратимости ВФПП в возбужденном состоянии.

При понижении температуры растворов АРВ2, АРВ4, АРВ5 и АРВ8 в метилциклогексане и метилбутане до 230К происходит увеличение квантового выхода флуоресценции, соотношение интенсивностей полос практически не изменяется. При температуре 220К и ниже (в зависимости от флуорофора и его концентрации в растворе) в спектре флуоресценции появляется новая интенсивная полоса с максимумом 460 нм (Рис. 2.12).

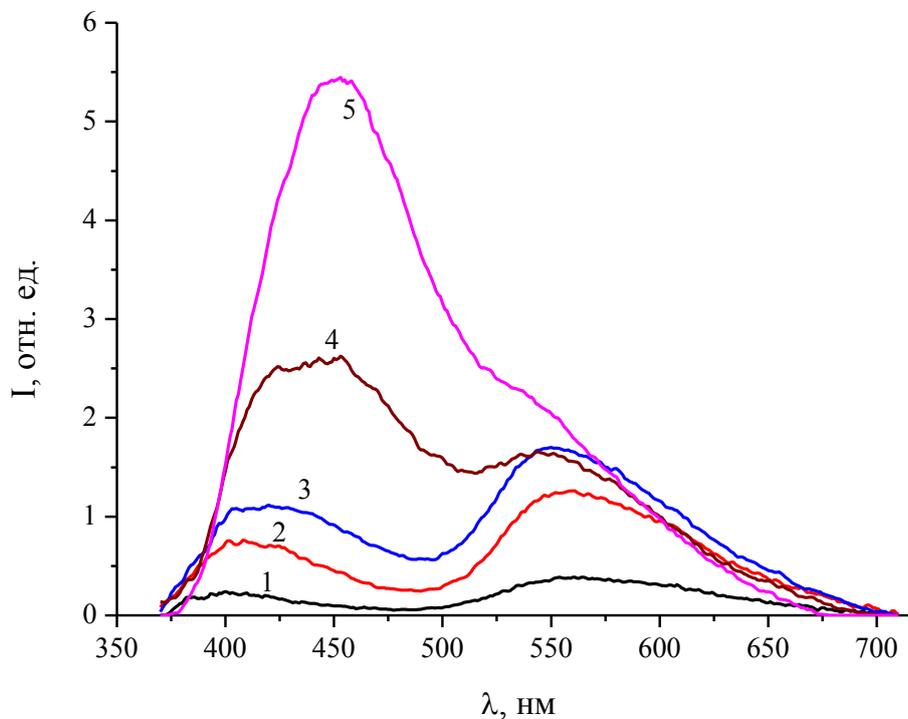


Рисунок 2.12. Спектры флуоресценции АРВ2 в метилбутане при различных температурах (1 -295К, 2 - 240К, 3 - 226К, 4 - 220К, 5 - 210К).

Относительная интенсивность флуоресценции этой полосы тем больше, чем выше концентрация флуорофора (Рис. 2.13).

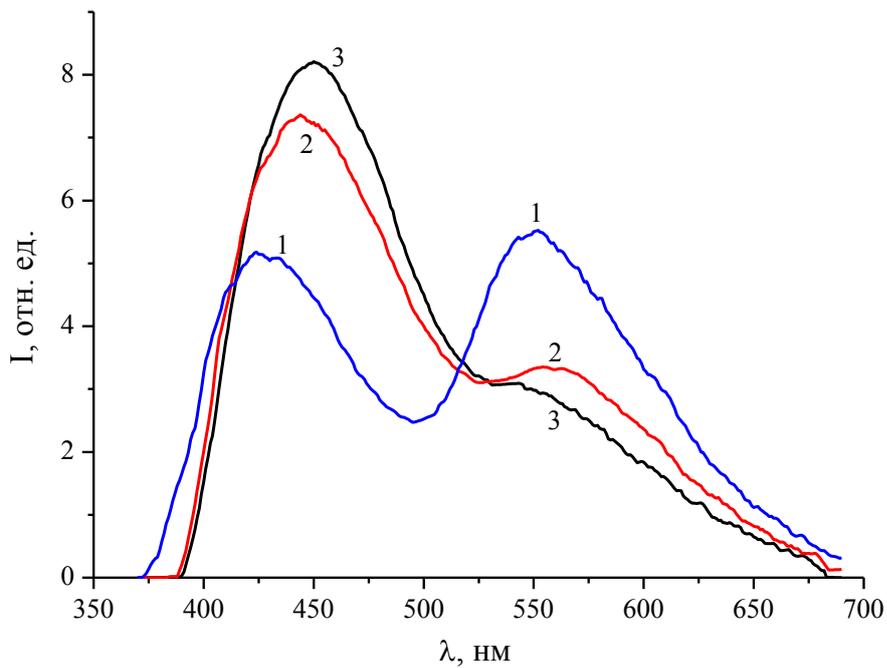


Рисунок 2.13. Спектры флуоресценции растворов APB2 в метилциклогексане при различных концентрациях флуорофора (1 - $3.88 \cdot 10^{-6}$, 1 - $1.2 \cdot 10^{-5}$, 1 - $2.83 \cdot 10^{-5}$).

При возбуждении стеклообразных растворов APB2, APB4, APB5 и APB8 в метилциклогексане и метилбутане, полученных путем быстрого охлаждения до 77К, эта полоса флуоресценции также присутствует, однако, относительная интенсивность флуоресценции в этой полосе меньше, чем в растворе той же концентрации, полученном медленным охлаждением. Зависимость относительной интенсивности флуоресценции в этой полосе от концентрации флуорофора и от скорости охлаждения свидетельствует о протекании процессов ассоциации молекул флуорофора. Необходимо отметить, что наличие этой полосы флуоресценции при возбуждении твердого раствора, полученного в темноте, свидетельствует об ассоциации молекул в основном состоянии.

Полоса флуоресценции, принадлежащая ассоциату, наблюдается при комнатной температуре в спектре флуоресценции кристаллического образца APB4, перекристаллизованного из дихлорэтана. При этом в растворах при комнатной температуре эта полоса отсутствует. В спектрах ИК-поглощения кристаллического APB4 полосы, относящиеся к колебаниям гетероциклической и амидной карбонильных групп, сдвинуты в низкочастотную область на 10 и 13 см^{-1} относительно тех же полос в

ИК-спектрах растворов АРВ4 и АРВ2 в CCl_4 и на 12 и 20 cm^{-1} относительно полос в ИК-спектре кристаллического АРВ2 (Табл. 2.6).

Таблица 2.6. Характеристические частоты полос карбонильных групп амидного фрагмента ($\nu_{\text{C=O}}^A$) и бензоксаинонового фрагмента ($\nu_{\text{C=O}}^B$) в ИК-спектрах кристаллических АРВ2 и АРВ4 и в растворе в CCl_4 .

| Соединение | $\nu_{\text{C=O}}^A$ | $\nu_{\text{C=O}}^B$ |
|-----------------------|----------------------|----------------------|
| | cm^{-1} | |
| АРВ2 (тв.) | 1691 | 1774 |
| АРВ2 в CCl_4 | 1684 | 1772 |
| АРВ4 (тв.) | 1671 | 1762 |
| АРВ4 в CCl_4 | 1684 | 1772 |

Этот сдвиг и отсутствие ассоциата в растворах АРВ2 и АРВ4 в CCl_4 и кристаллическом АРВ2 свидетельствуют об участии этих групп в межмолекулярных водородных связях при образовании ассоциата. В спектре флуоресценции кристаллического образца АРВ2, перекристаллизованного из уксусной кислоты, полосы характерной для ассоциата не наблюдается. Однако эта полоса появляется при замораживании растворов в CCl_4 и ацетонитриле. По-видимому, кристаллизация растворителя сопровождается кристаллизацией флуорофора в виде ассоциата.

Причиной ассоциации молекул может быть слабая сольватация флуорофора в предельных углеводородах. В полярных и ароматических растворителях сольватация препятствует образованию ассоциата. Существенный сдвиг (на 100 нм) максимума полосы флуоресценции ассоциата относительно максимума полосы флуоресценции продукта ВФПП свидетельствует об отсутствии переноса протона в ассоциате.

Спектр возбуждения флуоресценции ассоциата АРВ2 в метилциклогексане при 77К сдвинут относительно спектра возбуждения флуоресценции продукта ВФПП - АРВ- im^* в длинноволновую область на 6 нм (Рис. 2.14). Это может свидетельствовать о разной структуре молекул флуорофора, находящихся в комплексе с внутримолекулярной водородной связью и в ассоциате.

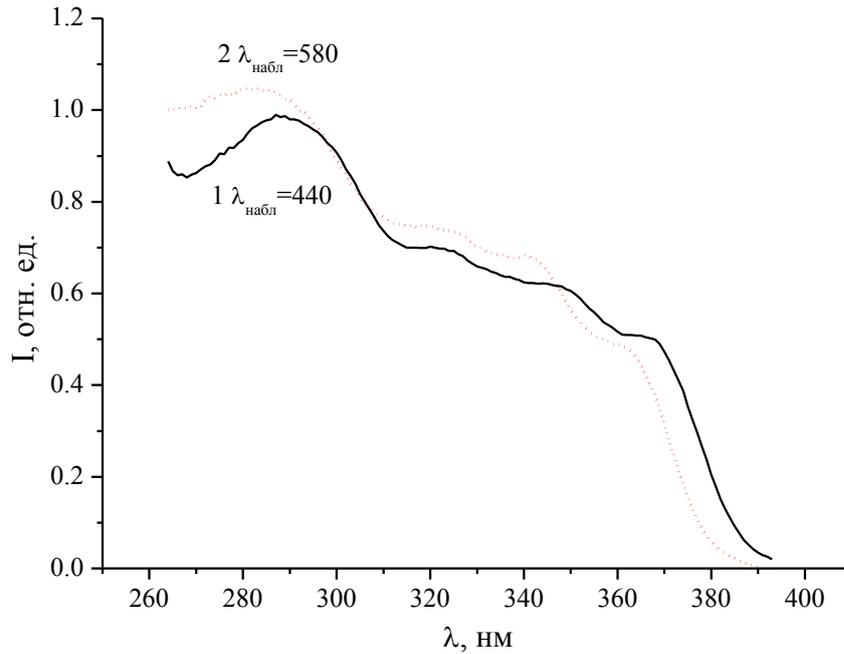


Рисунок 2.14. Спектры возбуждения флуоресценции APB2 в МЦГ при 77К: 1 - в полосе ассоциата ($\lambda_{\text{набл}}=440$ нм) , 2 - в полосе продукта ВФПП ($\lambda_{\text{набл}}=580$ нм).

Динамика ВФПП и сопутствующих процессов исследована методом фемтосекундной абсорбционной спектроскопии [210]. В спектрах фотоиндуцированного поглощения N-замещенных аминофенилбензоксазинов (APB2-APB8) через 50 фс после возбуждения можно выделить две области: интенсивная коротковолновая полоса с максимумом на 400-435 нм и область менее интенсивного поглощения 450-750 нм (Рис. 2.15). Коротковолновая полоса смещается в коротковолновую область на 5-15 нм в течение 100-120 фс после возбуждения. Интенсивность поглощения в этой полосе увеличивается. Время возрастания интенсивности поглощения в этой полосе для замещенных аминофенилбензоксазинов увеличивается с уменьшением константы индуктивности N-заместителя. Максимум интенсивности поглощения достигается для APB6, APB7 за 0.2-0.3 пс, для APB3 и APB8 - за 0.5 и 0.8 пс, соответственно. Для соединений с малой индуктивной константой N-заместителя - APB2, APB4 и APB5 максимум поглощения достигается за 3 пс, кинетика поглощения немонотонноэкспоненциальна (Рис. 2.16).

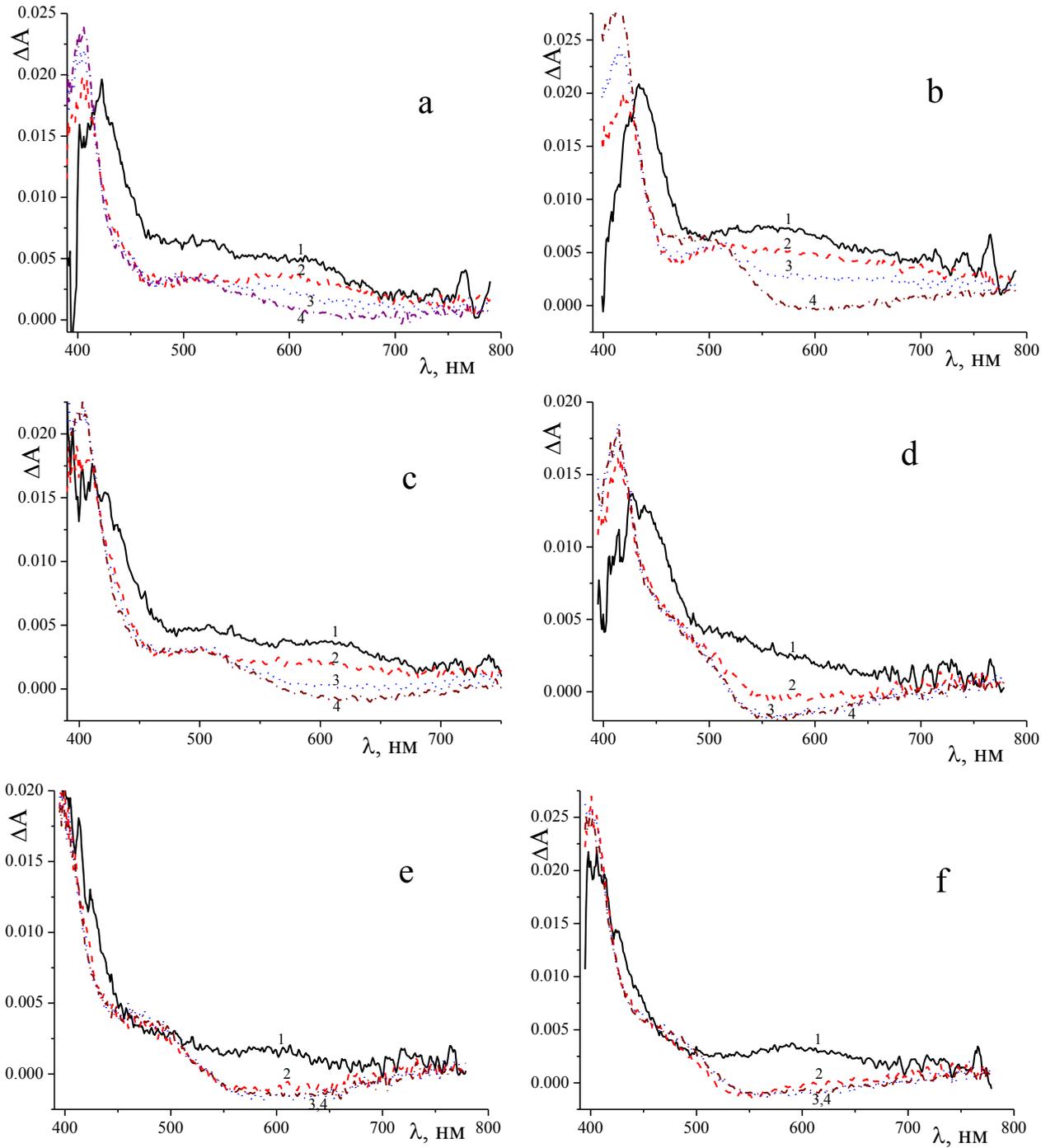


Рисунок 2.15. Спектры фотоиндуцированного $S_1 \rightarrow S_N$ поглощения APB2 (a), APB4 (b), APB8 (c), APB3 (d), APB6 (e) и APB7 (f) в ацетонитриле при комнатной температуре при временах задержки 50 фс (1), 200 фс (2), 500 фс (3) и 2000 фс (4).

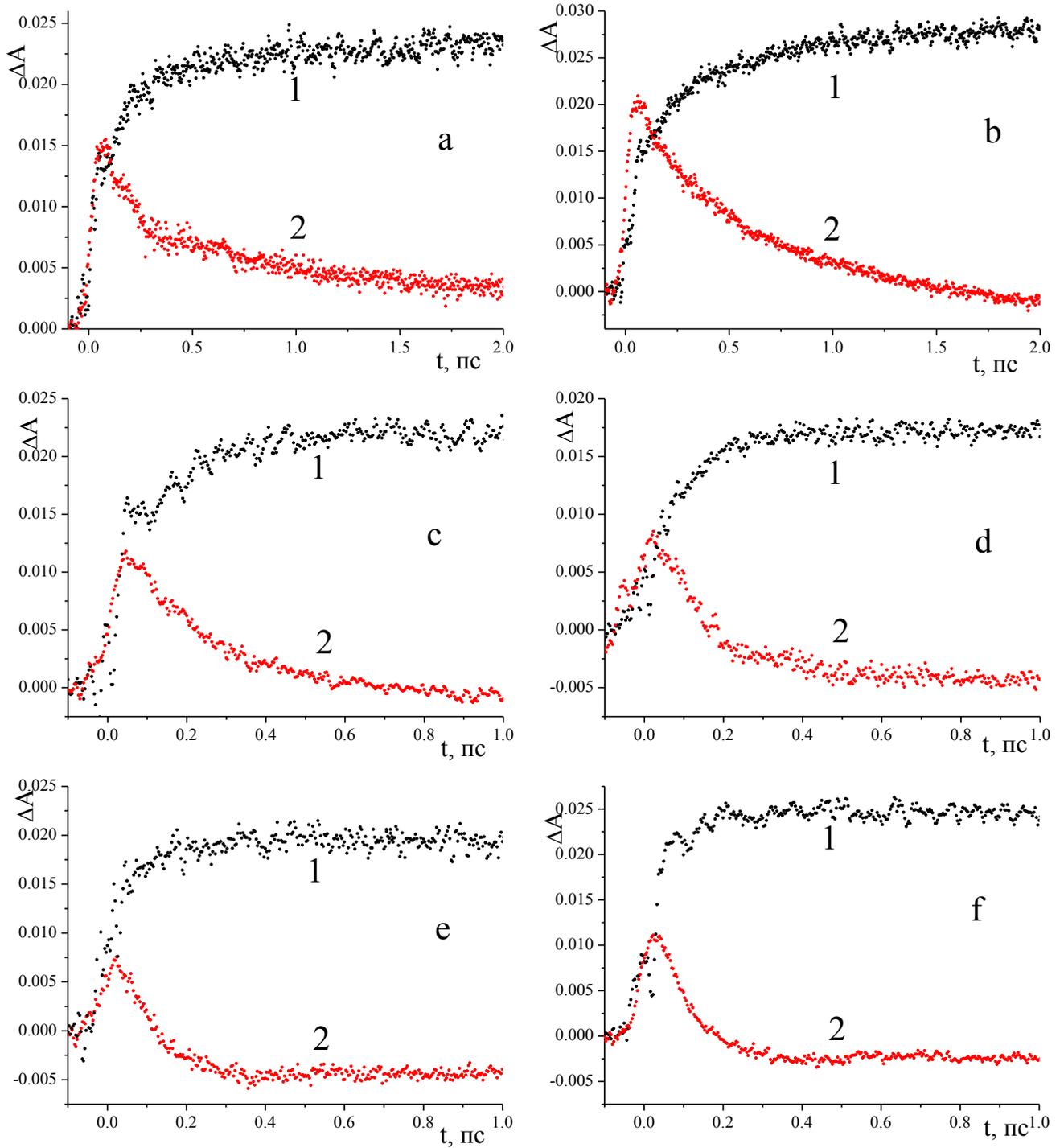


Рисунок 2.16. Кинетика фотоиндуцированного $S_1 \rightarrow S_N$ поглощения APB2 (a), APB4 (b), APB8 (c), APB3 (d), APB6 (e) и APB7 (f) в ацетонитриле при комнатной температуре на длине волны регистрации 405 нм (1) и 600 нм (2).

После достижения максимума, интенсивность поглощения в этой полосе убывает. Эта полоса поглощения исчезает с характеристическим временем в субнаносекундом

диапазоне, в частности для АРВ2, АРВ4 и АРВ3 со временем 27, 45 и 200 пс, соответственно.

В спектральной области 450-750 нм возрастание интенсивности поглощения для всех изученных аминофенилбензоксазионов менее существенно и происходит в пределах 100 фс. Затем следует уменьшение интенсивности поглощения, скорость которого различна во всей этой спектральной области. В диапазоне 450-520 нм оно происходит с тем же временем, что и уменьшение интенсивности коротковолновой полосы. А в диапазоне 520-750 нм интенсивность поглощения уменьшается значительно быстрее, достигая отрицательных значений в области 550-650 нм. Время, за которое интенсивность поглощения становится минимальной в этом диапазоне, зависит от константы индуктивности N-заместителя и близко ко времени, за которое интенсивность коротковолновой полосы принимает максимальное значение. Для АРВ6, АРВ7 оно составляет 0.3-0.4 пс, для АРВ3 и АРВ8 - 0.6 и 1 пс, соответственно. Для соединений с малой индуктивной константой N-заместителя - АРВ2, АРВ4 и АРВ5 - 4 пс. В диапазоне 520-750 нм поглощение исчезает с тем же характеристическим временем, что и поглощение в коротковолновой области.

В спектрах фотоиндуцированного $S_1 \rightarrow S_N$ поглощения незамещенного аминофенилбензоксазиона (АРВ1) через 50 фс после возбуждения наблюдаются две полосы поглощения: коротковолновая с максимумом 420 нм и широкая длинноволновая с максимумом около 700 нм (Рис. 2.17(a)). Между ними находится область отрицательного поглощения с минимумом 465 нм. Во временном интервале до 300 фс после возбуждения происходит возрастание интенсивности коротковолновой и длинноволновой полос спектра фотоиндуцированного поглощения, углубление минимума в области отрицательного поглощения (Рис. 2.17(b)). На кинетической кривой поглощения в области 750 нм возрастание происходит в течение 50 фс, после чего во временном интервале 50-300 фс следует небольшое уменьшение интенсивности (Рис. 2.17(b)). Поглощение во всем спектральном диапазоне исчезает с характеристическим временем 300 пс (Рис. 2.17(c)). На участке спектра 400-550 нм присутствует осциляция сигнала, затухающая в течение нескольких пикосекунд.

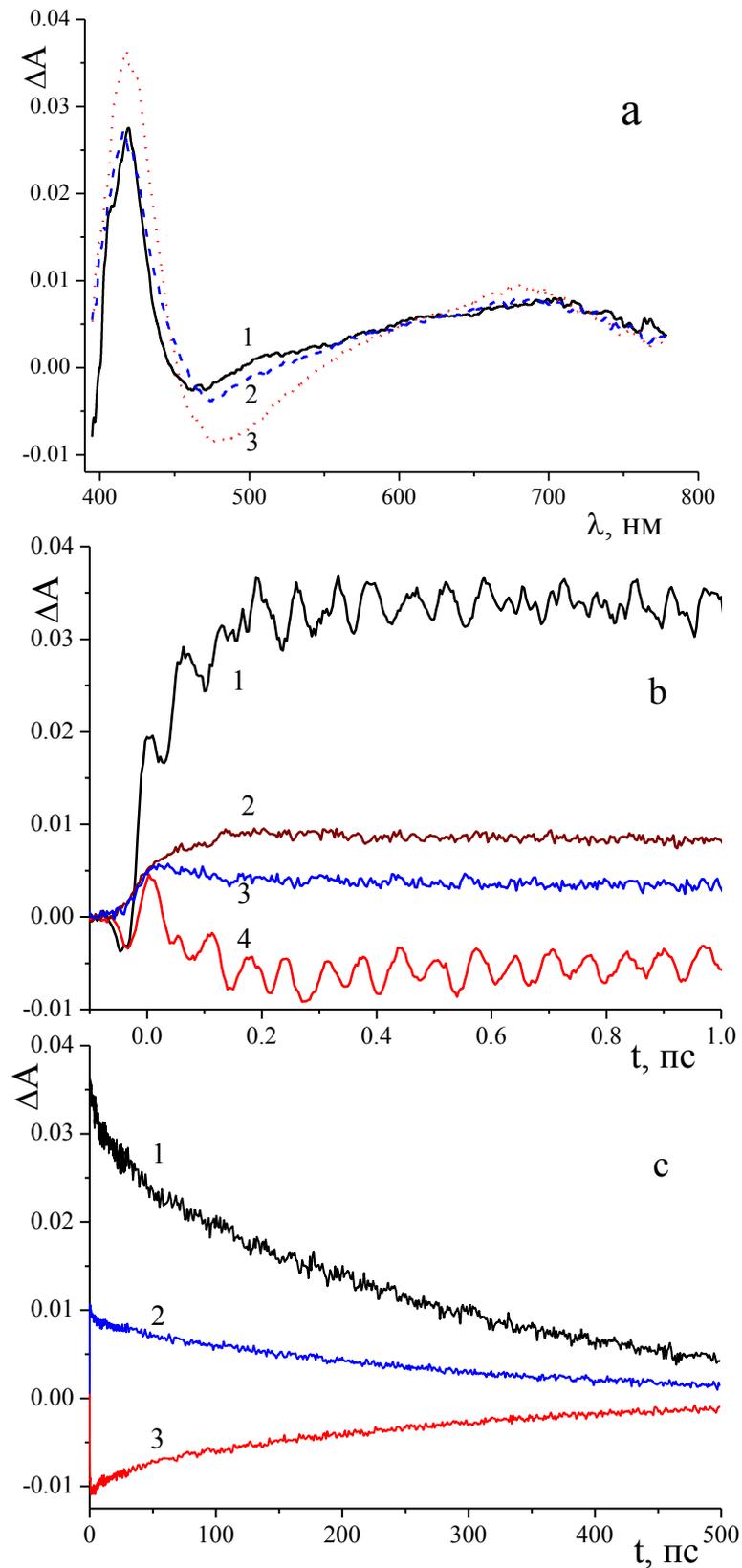


Рисунок 2.17. Спектры (а) фотоиндуцированного $S_1 \rightarrow S_N$ поглощения APB1 при временах задержки 50 фс (1), 100 фс (2) и 200 фс (3) и кинетика (b,c) фотоиндуцированного поглощения APB1 на длинах волн регистрации 420 (1), 465 (2), 680 (3) и 750 нм (4).

Область отрицательного поглощения (550-700 нм) совпадает с полосой флуоресценции (500-750) продукта ВФПП АРВ2-им*. Это дает основание считать, что отрицательное поглощение в этой области вызвано вынужденным испусканием продукта ВФПП АРВ2-им*. Таким образом, время уменьшения поглощения в этой области соответствует времени образования АРВ2-им* то есть времени ВФПП. Это подтверждается обратной зависимостью времени уменьшения поглощения в этой области от индуктивной константы N-заместителя и расчетной высоты барьера ВФПП.

Значительное время возрастания интенсивности коротковолновой полосы (Рис. 2.16) свидетельствует о том, что в этой области преимущественно поглощает продукт реакции, а не исходная форма АРВ2-ам*. Корреляция этого времени со временем уменьшения интенсивности в области вынужденного испускания и аналогичная зависимость от индуктивной константы заместителя в аминогруппе позволяет сделать вывод о том, что возрастания интенсивности поглощения в коротковолновой полосе вызвано протеканием ВФПП, а поглощение в этой области обусловлено поглощением продукта ВФПП.

Следует отметить отклонение кинетики возрастания поглощения в коротковолновой полосе и кинетики уменьшения поглощения в области вынужденного испускания, особенно заметное для соединений с малой константой индуктивности N-заместителя (АРВ2, АРВ4 и АРВ5). Это отклонение видимо является следствием протекания релаксационного процесса АРВ2-ам* параллельно фотопереносу протона. Характеристическое время этого процесса сравнимо со временем ВФПП в этих соединениях. Таким процессом может быть релаксация сольватной оболочки, вызванная изменением дипольного момента молекулы при возбуждении [211]. О его значительном изменении свидетельствует гипсохромный сдвиг спектров поглощения с увеличением полярности растворителя (13 нм или 1100 см^{-1} для АРВ2 при переходе от МЦГ к ацетонитрилу).

Немоноэкспоненциальность кинетики поглощения АРВ2, АРВ4 и АРВ5 можно объяснить также внутримолекулярным перераспределением энергии (IVR) в форме A_r^* (типичное значение усредненной константы скорости этого процесса 2 пс^{-1}). В этом случае при возбуждении молекула бензоксазинона получает некоторую избыточную колебательную энергию, в том числе и по тем степеням свободы, движение по которым

приводит к ВФПП. Параллельно ВФПП происходит релаксация, приводящая к уменьшению колебательной энергии и, следовательно, к уменьшению константы скорости ВФПП во времени. Малое отклонение кинетики ВФПП от моноэкспоненциальной модели для соединений APB3, APB6 и APB7 связано с тем, что барьер ВФПП в этих соединениях мал или отсутствует и IVR, даже если она протекает в какой-то степени, не оказывает значительного влияния на скорость ВФПП.

Другим возможным процессом может быть сверхбыстрая структурная реорганизация, заключающаяся в уплощении возбужденной молекулы. Подобный процесс, предшествующий ВФПП и протекающий за время порядка 350 фс, обнаружен в N-(2-гидроксипбензилиден)анилине [212]. Стабилизация плоской конформации формы APB2-am аминофенилбензоксазионов при возбуждении подтверждается квантово-химическими расчетами. Уплощение молекулы может приводить к некоторому увеличению константы скорости ВФПП, за счет сближения групп донора и акцептора протона.

Схему возможных процессов в возбужденном состоянии N-замещенных аминофенилбензоксазионов можно представить следующим образом:



Данная модель хорошо описывает экспериментальные данные для соединений с малой индуктивной константой заместителя (APB2, APB4 и APB5). Для описания данной моделью массива экспериментальных данных $\Delta A(t, \lambda)$, использовался метод глобальной подгонки с применением сингулярного разложения [213]. Это позволило определить спектры и кинетику фотоиндуцированного поглощения интермедиатов APB-am*, APB-am*_r, APB-im* для этих соединений (Рис. 2.18), а также константы скорости процессов (Табл. 2.7). Релаксация возбужденной молекулы APB-am* происходит с константой скорости (k_R) 7-10 пс⁻¹. Константа скорости ВФПП в форме APB-am*_r порядка 1 пс⁻¹. Дезактивация образующегося возбужденного таутомера APB2-im и APB4-im протекает с характеристическим временем 27 и 45 пс, соответственно. Столь малое время жизни обусловлено описанной выше безызлучательной дезактивацией фототаутомера APB-im*.

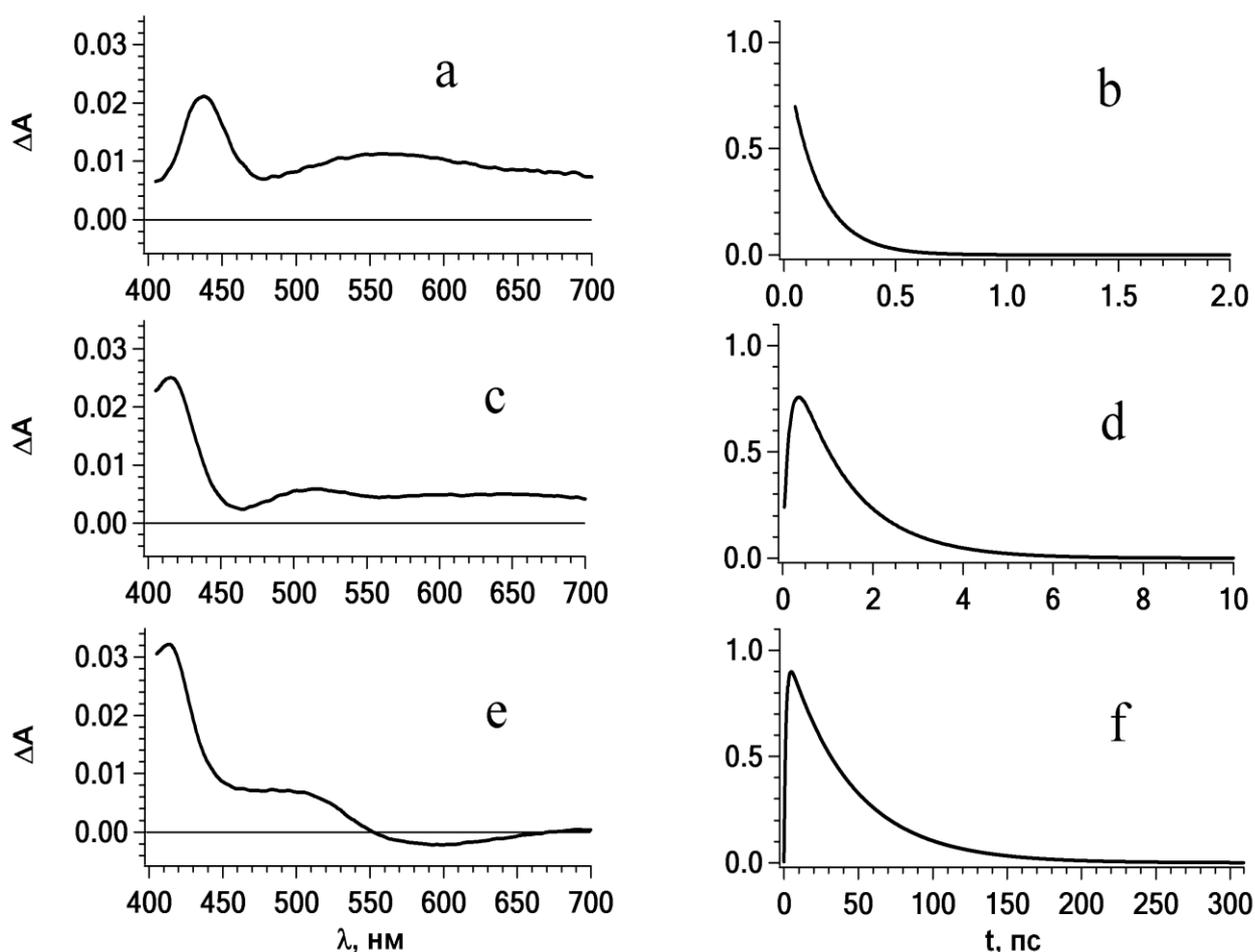


Рисунок 2.18. Спектры и кинетические кривые превращения интермедиатов для соединения APB2: APB2-am* – a, b; APB2-am_r* – c, d; APB2-im* – e, f.

В APB3, APB6, APB7 и APB8 кинетика изменения поглощения моноэкспоненциальна, поскольку значительная электроакцепторная способность N-заместителя увеличивает энергию водородной связи по сравнению с соединениями с малой индуктивной константой N-заместителя, что приводит к более плоской структуре молекулы уже в основном состоянии. Для этих соединений константа скорости ВФПП определена по моноэкспоненциальной модели (Табл. 2.7). Полученные значения констант скорости ВФПП возрастают с ростом констант индуктивности заместителя в аминогруппе и коррелируют с расчетной величиной потенциального барьера ВФПП (Табл. 2.7, Рис. 2.19).

Таблица 2.7. Индуктивная константа заместителя (σ^*), константа скорости ВФПП (k_{eff}), определенная с ее помощью энергия активации ($E_{a \text{ eff}}$) и расчетная (xMCQDPT2) высота потенциального барьера (E_a) ВФПП.

| Соединение | заместитель | σ^* | k_{eff} , пс^{-1} | $E_{a \text{ eff}}$ | E_a |
|------------|------------------------------------|------------|-------------------------------------|---------------------|-----------------|
| | | | | кДж/моль | |
| APB1 | -H | 0 | – | – | 17 |
| APB2 | -COCH ₃ | 1.77 | 1.2 | 6 | 11 |
| APB4 | -COPh | 2.13 | 1.1 | 6 | 9 |
| APB5 | -COTol | 2.13 | 0.7 | 8 | 9 |
| APB8 | -COOC ₆ H ₁₃ | 2.43 | 4.6 | 3 | 6 |
| APB3 | -COCCl ₃ | 3.84 | 8.2 | 1 | 4 |
| APB6 | -SO ₂ CH ₃ | 3.85 | 10.1 | 0.9 | <2 ⁴ |
| APB7 | -SO ₂ Tol | 3.95 | 10.9 | 0.7 | <3 |

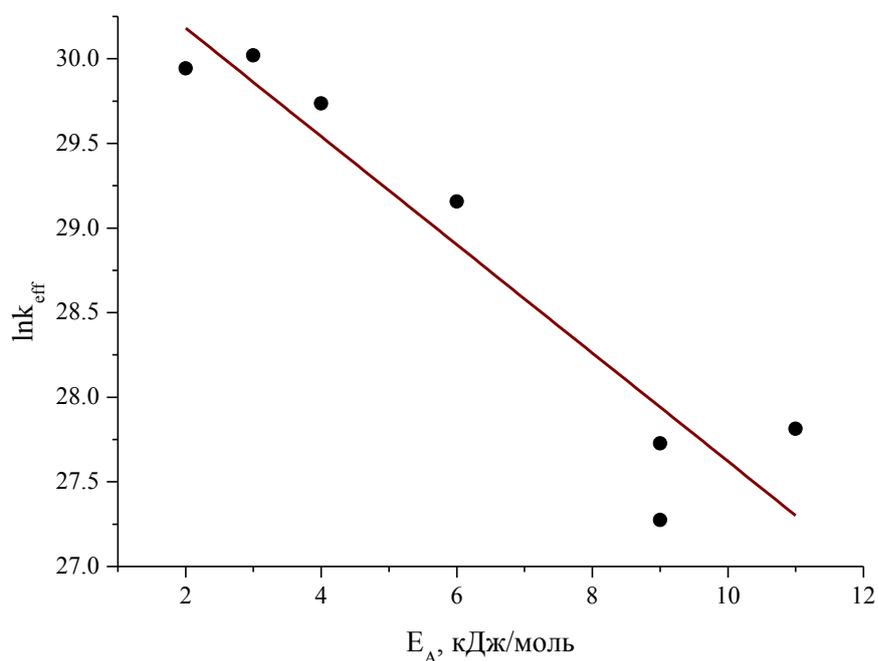


Рисунок 2.19. Зависимость эффективной константы ВФПП исследованных аминифенилбензоксазинонов от расчетной высоты потенциального барьера ВФПП (xMCQDPT2*).

⁴ Для APB6 APB7 указаны значения высоты потенциального барьера оцененные на основании сравнения xMCQDPT2 и TDDFT методов.

На основании полученных значений k_{eff} оценена эффективная энергия активации ВФПП $E_{\text{A eff}}$ (Табл. 2.7). Для оценки величины предэкспоненциального множителя для всех исследованных АРВ использовалась частота встречных колебаний групп донора и акцептора протона в АРВ1 (500 см^{-1}) определенная ниже. Некоторое уменьшение константы скорости и возрастание энергии активации ВФПП при переходе от АРВ2 к АРВ4 и АРВ5 может быть связано с тем, что объемная фенильная и толильная группы затрудняют сближение фрагментов донора и акцептора протона. Быстрый ВФПП в АРВ6 и АРВ7 (порядка 100 фс) свидетельствует о том, что этот процесс практически безбарьерный.

Значительный интерес представляет установление механизма фотопереноса протона в том случае, если кривая ППЭ характеризуется энергетическим барьером. Учитывая небольшую массу протона и небольшое расстояние, которое он преодолевает в реакции внутримолекулярного фотопереноса, этот процесс может происходить не только по классическому аррениусовскому механизму, но и в результате туннелирования через барьер. Оценка верхней температурной границы преобладания туннельного механизма проведена по формуле предложенной Гольданским [214]:

$$T_t = \frac{\hbar}{\pi \cdot k_B \cdot d} \sqrt{\frac{2 \cdot E_a}{m}}$$

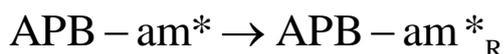
где \hbar - приведенная постоянная Планка, k_B - постоянная Больцмана, d - ширина барьера, E_a - высота барьера, m - масса протона.

Определенная таким образом температура туннелирования составляет от 196 до 230 К в зависимости от заместителя в аминогруппе. Следует, однако, отметить, что согласно предложенной гипотезе ВФПП промотируется колебаниями групп донора и акцептора протона. В таком случае формула значительно усложняется, так как необходимо учитывать движение всех атомов участвующих в таких колебаниях.

Полоса отрицательного поглощения АРВ1 близка к единственной полосе в его спектре флуоресценции, которая соответствует испусканию формы без ВФПП. Отсюда можно сделать вывод о том, что отрицательное поглощение обусловлено вынужденным испусканием АРВ-ам* и (или) продуктов его превращений, исключая ВФПП. Дополнительным подтверждением этого является равенство времени затухания полосы вынужденного испускания и времени жизни флуоресценции АРВ1, которое определено

методом счета одиночных фотонов. Несовпадение максимумов этих полос (отрицательное поглощение $\lambda_{\max}=495$ нм при $t=2$ пс и флуоресценция $\lambda_{\max}=467$ нм) обусловлено перекрыванием полос вынужденного испускания и $S_1 \rightarrow S_N$ поглощения в спектре фотоиндуцированного поглощения APB1.

Тот факт, что возрастание интенсивности в этой полосе не заканчивается в течение возбуждающего импульса, а продолжается в течение 300 фс, свидетельствует о протекании релаксационного процесса в возбужденном состоянии APB1.



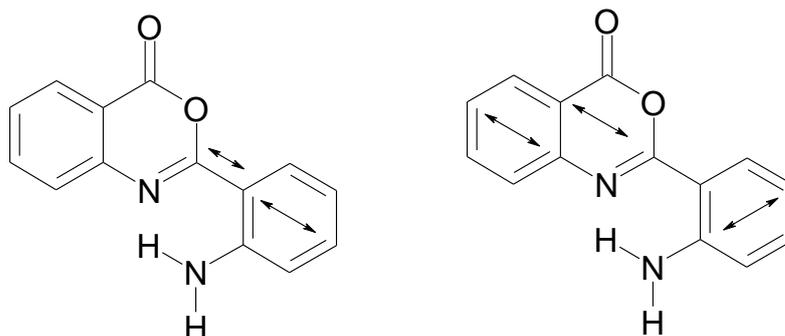
Вполне вероятно, что это процесс, который характерен для замещенных аминофенилбензоксазионов, - релаксация сольватной оболочки или сверхбыстрая реорганизация структуры возбужденной молекулы, заключающаяся в её уплощении.

Анализ кинетических кривых на 420, 465, 680 и 750 нм позволяет отнести полосы при 420 и 680 нм к $S_1 \rightarrow S_N$ поглощению формы APB-am*_R, полосу отрицательного поглощения к вынужденному испусканию APB-am*_R. В области 750 нм в большей степени поглощает форма APB-am*. Поэтому уменьшение поглощения в этой области в диапазоне 50-300 фс обусловлено уменьшением её концентрации. Таутомер APB1-im* в спектрах фотоиндуцированного поглощения не наблюдается так же, как и в стационарных спектрах флуоресценции. Это подтверждает сделанный ранее вывод о том, что ВФПП в APB1 не происходит.

На кинетических кривых исчезновения поглощения и вынужденного испускания во всем спектральном диапазоне 400-750 нм кроме медленной компоненты со временем 300 пс присутствуют две быстрых – со временем 1 и 11 пс с меньшей амплитудой. Процессами, протекающими в таком временном диапазоне, могут быть как изменение геометрии молекулы, так и колебательная релаксация [211]. За 11 пс (как и за 300 пс) может происходить дезактивация возбужденного состояния одного из ротамеров с внутримолекулярной водородной связью NH–N или NH–O, между которыми существует равновесие в возбужденном состоянии. Однако причина столь быстрой гибели одного из конформеров не ясна. Процессом, протекающим за это время, может быть образование или дезактивация продукта ВФПП, но экспериментальных или расчетных подтверждений протекания ВФПП в APB1 нет.

Осцилляция сигнала на участке спектра 400-550 нм исчезает в течение десятков пикосекунд. На спектре мощности, полученном в результате Фурье-преобразования,

выделяются линии, соответствующие частотам 254 и 508 см^{-1} . К этим частотам в расчетном колебательном спектре А* АРВ1 наиболее близки частоты колебаний ароматических фрагментов навстречу друг другу со сжатием С-С связи (248 см^{-1}) и колебаний сжатия/растяжения анилинового фрагмента по оси, проходящей через аминогруппу, и бензоксазинонового фрагмента (491 см^{-1}). Расчетные частоты колебаний указаны с использованием корректирующего множителя 0.9 для учета систематического завышения [215].



В замещенных аминофенилбензоксазинонах осцилляция выражена значительно слабее, предположительно из-за быстрой фазовой релаксации когерентных колебаний волнового пакета в данных соединениях. Одной из возможных причин такого быстрого затухания может быть образование продукта ВФПП.

Выводы

В основном электронном состоянии аминофенилбензоксазинов существует равновесие между формой, представляющей собой комплекс с внутримолекулярной водородной связью $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$, и формой с водородной связью $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$. ВФПП происходит только при возбуждении комплекса $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$, эта форма преобладает во всех исследованных соединениях. Испускание формы с водородной связью $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ вносит свой вклад в коротковолновую полосу в спектре флуоресценции исследованных аминофенилбензоксазинов.

В растворах АРВ2, АРВ4, АРВ5 и АРВ8, содержащих амидную карбонильную группу, в предельных углеводородах при низких температурах происходит ассоциация молекул флуорофора. ВФПП в ассоциате не происходит.

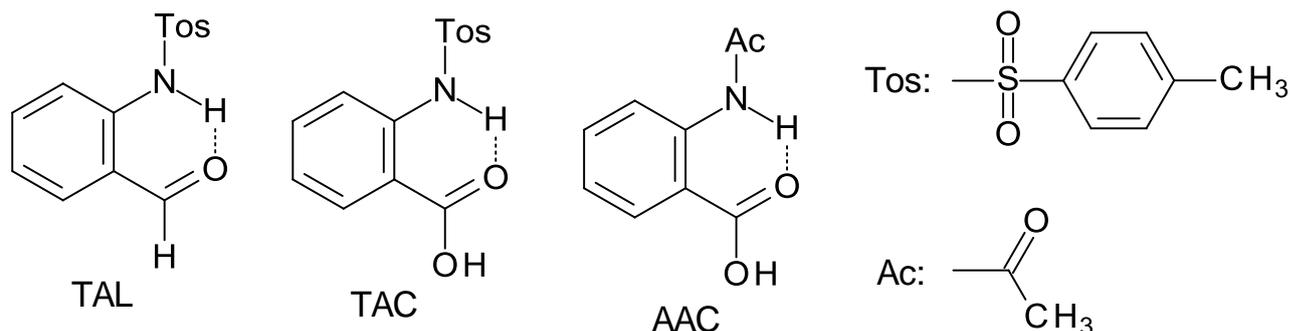
Константа скорости ВФПП в N-замещенных аминофенилбензоксазинонах зависит от индуктивной константы заместителя и составляет $0.7-11 \text{ пс}^{-1}$. Наблюдается обратная корреляция константы скорости и рассчитанной высоты барьера ВФПП. Для

аминофенилбензоксазионов с малой индуктивной константой N-заместителя характерно протекание быстрого релаксационного процесса, предшествующего ВФПП. Для ВФПП в APB2, APB4, APB5 и APB8 существует потенциальный барьер. Он обусловлен слабой кислотностью аминогруппы, которая определяется электроноакцепторной способностью N-заместителя. В APB6 и APB7 ВФПП протекает безбарьерно.

В возбужденном продукте ВФПП в аминофенилбензоксазионах происходит структурная релаксация, заключающаяся во взаимном повороте фрагментов молекулы и приводящая к образованию конформера с перпендикулярным расположением ароматических фрагментов. Образующийся возбужденный конформер претерпевает эффективную безызлучательную дезактивацию.

3. Внутримолекулярный фотоперенос протона в производных антраилового альдегида и антраиловой кислоты

В настоящей главе приводятся результаты исследования ВФПП в N-тозилантраиловом альдегиде (TAL) и N-тозилантраиловой (TAC) и N-ацетилантраиловой (AAC) кислотах и их анионных формах⁵.



3.1 N-тозилантраиловый альдегид

Спектры поглощения N-тозилантраилового альдегида (TAL) в нейтральных и подкисленных растворах расположены в УФ области (Табл. 3.1, Рис. 3.1). Для TAL характерен небольшой гипсохромный сдвиг спектров поглощения с увеличением полярности растворителя (составляющий 7 нм при переходе от метилциклогексана к этанолу) [216]. Этот сдвиг связан с изменением направления дипольного момента молекулы флуорофора при возбуждении, вследствие переноса заряда. При этом оптимальная для основного состояния сольватная оболочка становится не выгодной для возбужденной молекулы. Изменение температуры оказывает незначительное влияние на спектры поглощения, однако нагревание этанольного раствора до 60° С приводит к появлению слабой длинноволновой полосы в области 400 нм.

Флуоресценция TAL в при комнатной температуре характеризуется небольшим квантовым выходом, спектр представляет собой одну полосу с аномально большим стоксовым сдвигом (Табл. 3.1).

⁵ Основные результаты, которые изложены в данной главе, опубликованы в работах [216-219].

Таблица 3.1. Максимум спектров поглощения (λ_a^{\max}) и флуоресценции (λ_f^{\max}) и квантовый выход (ϕ_f) флуоресценции TAL при комнатной температуре.

| Растворитель | λ_a^{\max} | λ_f^{\max} | $\phi_f \cdot 10^2$ |
|---------------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| | нм | | |
| метилциклогексан | 329 | 528 | 0.02 |
| эфир | 324 | 528 | 0.02 |
| бутиронитрил | 323 | 525 | 0.05 |
| бутиронитрил+Et ₃ N | 391 | 501 | 42.9 |
| этанол | 322 | 526 | 0.11 |
| этанол+H ₂ SO ₄ | 322 | 521 | 0.05 |
| этанол+Et ₃ N | 373 | 529 | 1.9 |

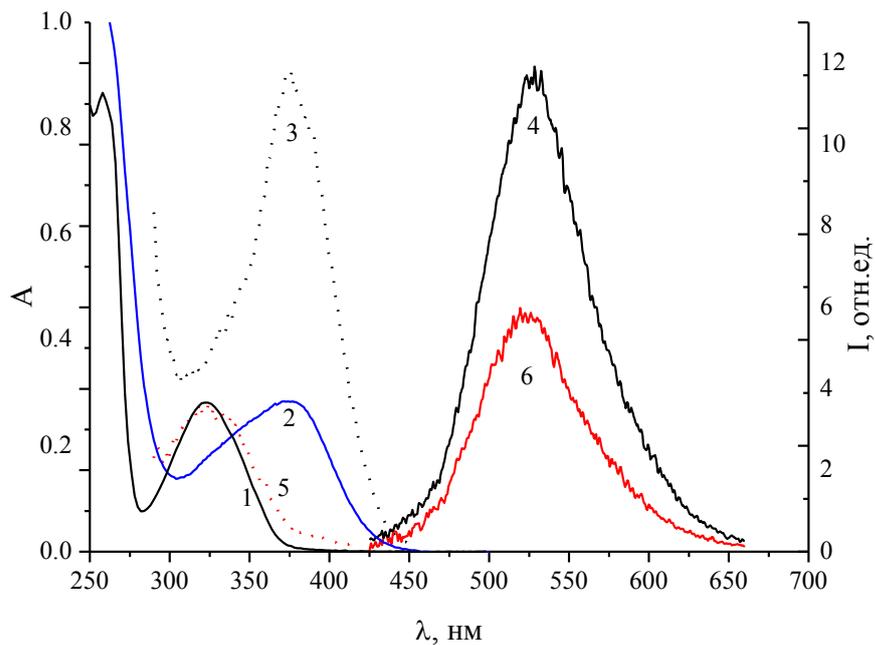


Рисунок 3.1. Спектры поглощения TAL в этаноле (1), в этаноле с добавлением трифениламина (2), спектры возбуждения и испускания флуоресценции в этаноле (3, 4) и подкисленном этанольном растворе (5, 6).

В этаноле квантовый выход флуоресценции вдвое больше чем в бутиронитриле, а в спектре возбуждения флуоресценции преобладает длинноволновая полоса, которая

отсутствует в спектре поглощения в этом растворителе при комнатной температуре (Рис. 3.1) и в спектрах возбуждения и поглощения в других растворителях. Слабое поглощение появляется в этой области при нагревании этанольного раствора. Эти экспериментальные факты свидетельствуют о присутствии в основном состоянии небольшого количества некой формы TAL, которая характеризуется максимумом поглощения на 380 нм и значительной интенсивностью флуоресценции с максимумом на 530 нм с аномально большим стоксовым сдвигом. Значительное возрастание доли этой формы в присутствии основания позволяет предположить, что это депротонированный анион TAL-A, который стабилизируется в этаноле благодаря образованию межмолекулярных водородных связей и высокой полярности. Исчезновение длинноволновой полосы в спектре возбуждения флуоресценции (Рис. 3.1) и уменьшение общего квантового выхода флуоресценции (Табл. 3.1) при подкислении этанольного раствора TAL подтверждает это предположение. Таким образом, спектр флуоресценции нейтрального этанольного раствора TAL представляет собой наложение спектров молекулярной формы TAL и небольшого количества интенсивно флуоресцирующей анионной формы TAL-A.

Для установления природы флуоресценции в неполярных и апротонных растворителях и подкисленном этаноле необходимо сравнить спектры возбуждения флуоресценции со спектрами поглощения исходной формы TAL-al (Рис. 3.1). Подобие этих спектров свидетельствует о том, что данная флуоресценция возбуждается из исходной нейтральной формы TAL-al, которая представляет собой комплекс с внутримолекулярной водородной связью между донором и акцептором протона. Отсутствие "открытой" формы, где нет вышеупомянутой связи является следствием высокой электроакцепторной способности тозильной группы. Существование TAL-al в виде комплекса с внутримолекулярной водородной связью, т.е. в конфигурации необходимой для ESIPT, подтверждается квантово-химическими расчетами зависимости потенциальной энергии TAL от двугранного угла $C_1-C_2-C_3-O_4$. Конформационный анализ показывает существование двух энергетических минимумов соответствующих плоским формам с углами 0° и 180° (Рис. 3.2).

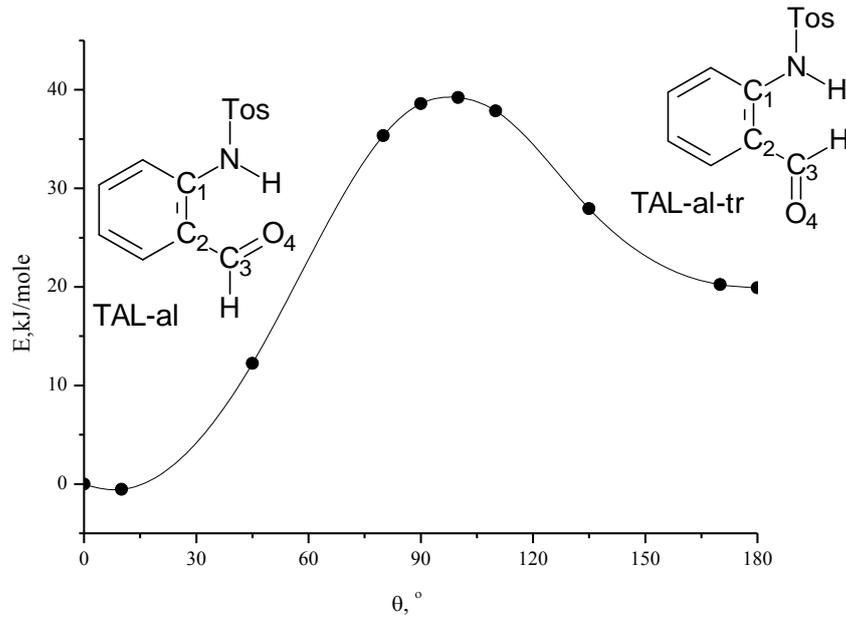
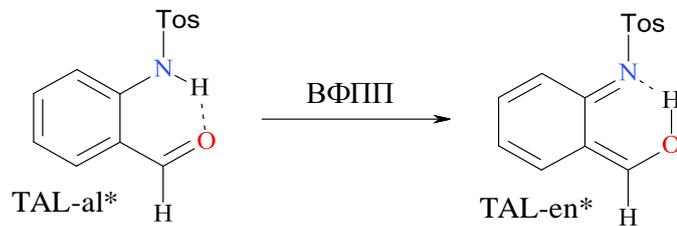


Рисунок 3.2. Зависимость потенциальной энергии ротамера от двугранного угла (θ) $C_1-C_2-C_3-O_4$ в основном состоянии.

Ротамер с внутримолекулярной связью $N-H \cdots N$ (TAL-al) значительно более выгоден энергетически.

Аномально большой Stokes сдвиг TAL указывает на протекание процесса в возбужденном состоянии. Независимость значения этого сдвига от температуры, вязкости и полярности среды свидетельствует о том что этот процесс ВФПП и флуоресценция принадлежит продукту (TAL-en).



Согласно квантово-химическим расчетам ВФПП в TAL-al* протекает безбарьерно (Рис. 3.3) с выходом 100%.

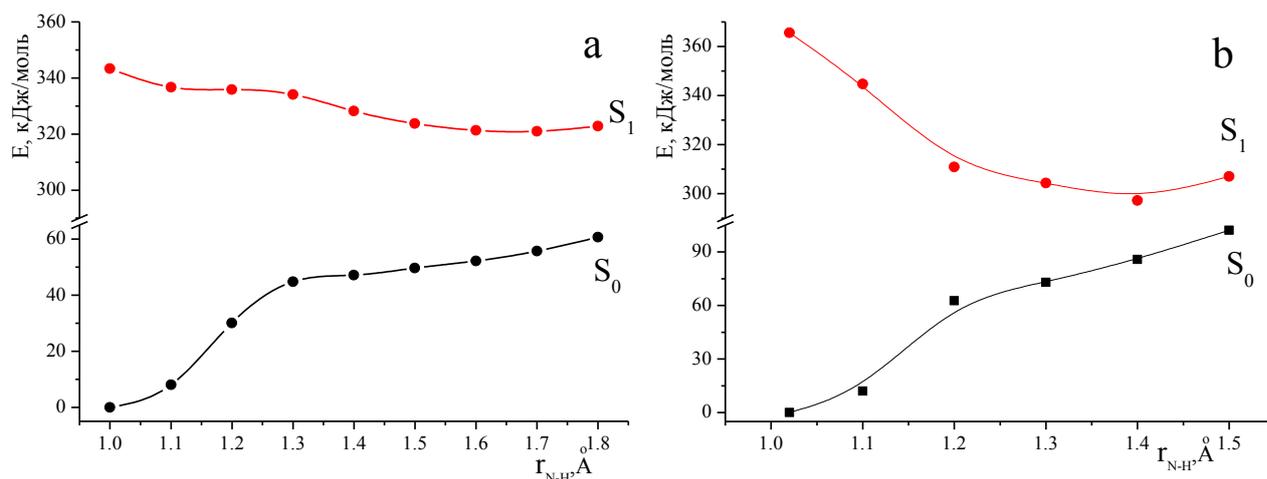


Рисунок 3.3. Зависимость потенциальной энергии TAL от длины связи N–H в основном и возбужденном состоянии, определенная методом TDDFT (a) и x-MCQDPT2 (b).

Низкий квантовый выход флуоресценции таутомера TAL-en при комнатной температуре является результатом его эффективной безызлучательной дезактивации. С понижением температуры квантовый выход флуоресценции возрастает (Рис. 3.4, Табл. 3.2). Один из возможных механизмов дезактивации TAL-en* это вращение C(H)OH-группы. Этот механизм подтверждается квантово-химический конформационным анализом зависимости потенциальной энергии молекулы от двугранного угла C₁-C₂-C₃-O₄ (Рис. 3.5). Согласно этому анализу вращение приводит к образованию скрученного ротамера TAL-en-r, в котором поверхность потенциальной энергии S₁ состояния близка к поверхностям S₀ и T₁ состояний. В таком ротамере существует высокая вероятность безызлучательной дезактивации возбужденной молекулы по механизмам внутренней и интеркомбинационной конверсии.

Таблица 3.2. Квантовый выход флуоресценции TAL в этаноле при различных температурах.

| T, K | $\phi \cdot 10^2$ |
|------|-------------------|
| 292 | 0.05 |
| 264 | 0.12 |
| 227 | 0.31 |
| 202 | 0.58 |
| 172 | 0.86 |
| 142 | 1.3 |

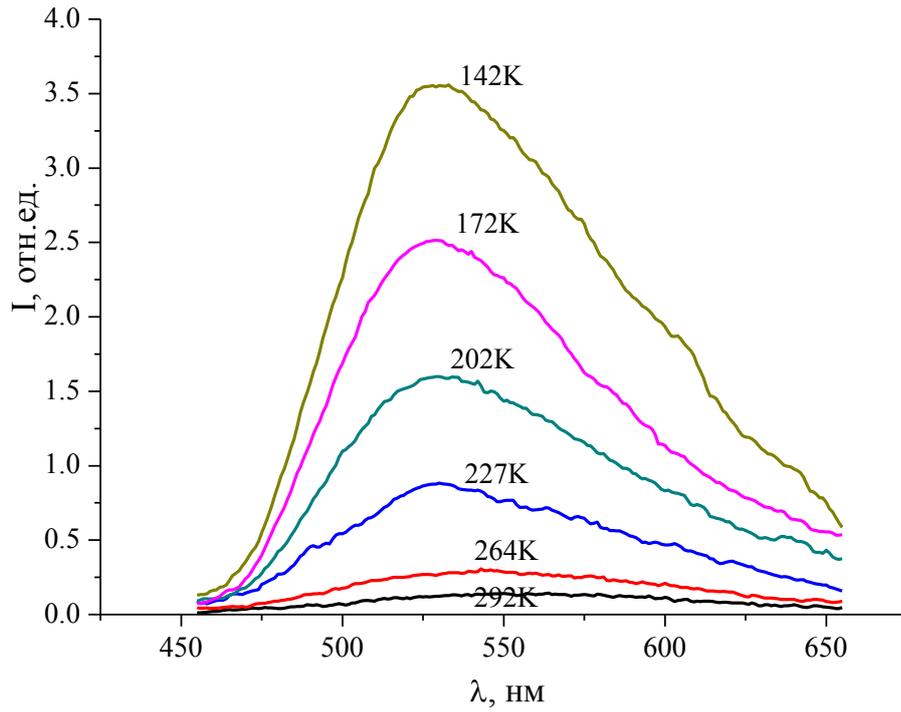


Рисунок 3.4. Спектры флуоресценции TAL в этаноле при различных температурах.

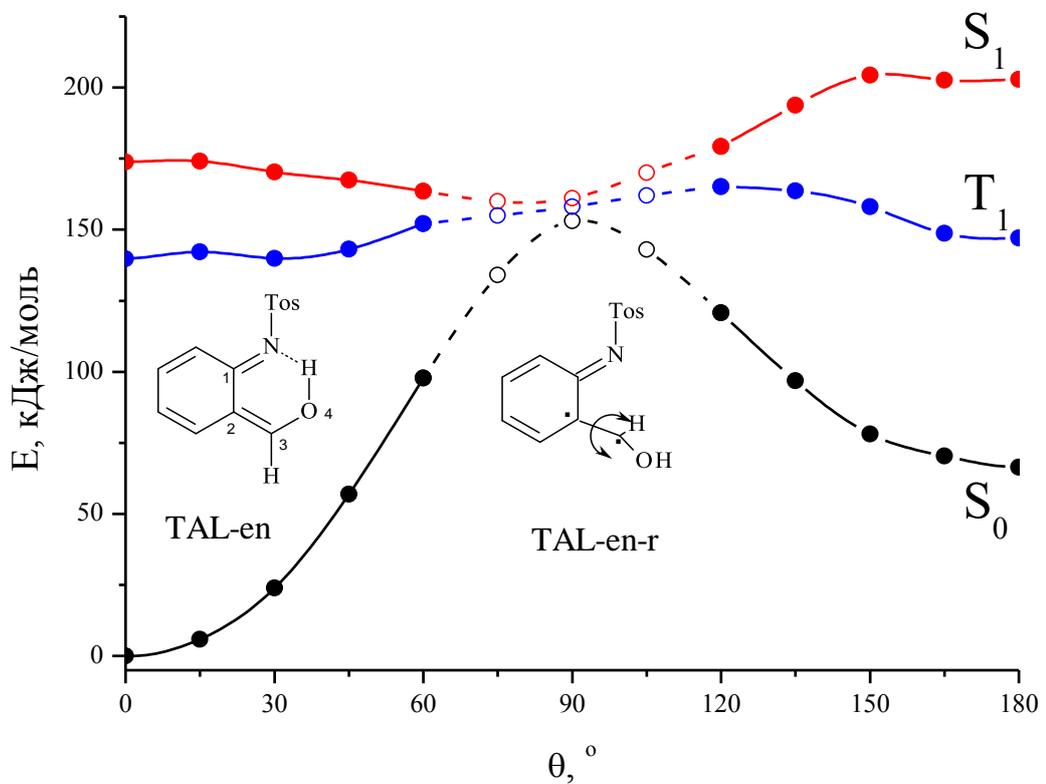


Рисунок 3.5. Зависимость потенциальной энергии продукта ВФПП TAL-en от двугранного угла $C_1-C_2-C_3-O_4$ (θ) в S_0 , S_1 и T_1 состояниях.

Динамика и механизм ВФПП и сопутствующих процессов в TAL исследованы методом абсорбционной фемтосекундной спектроскопии [217]. В дифференциальных спектрах TAL наблюдается вынужденное испускание SE ($\Delta A < 0$) и поглощение в возбужденном состоянии ESA ($\Delta A > 0$) (Рис. 3.6).

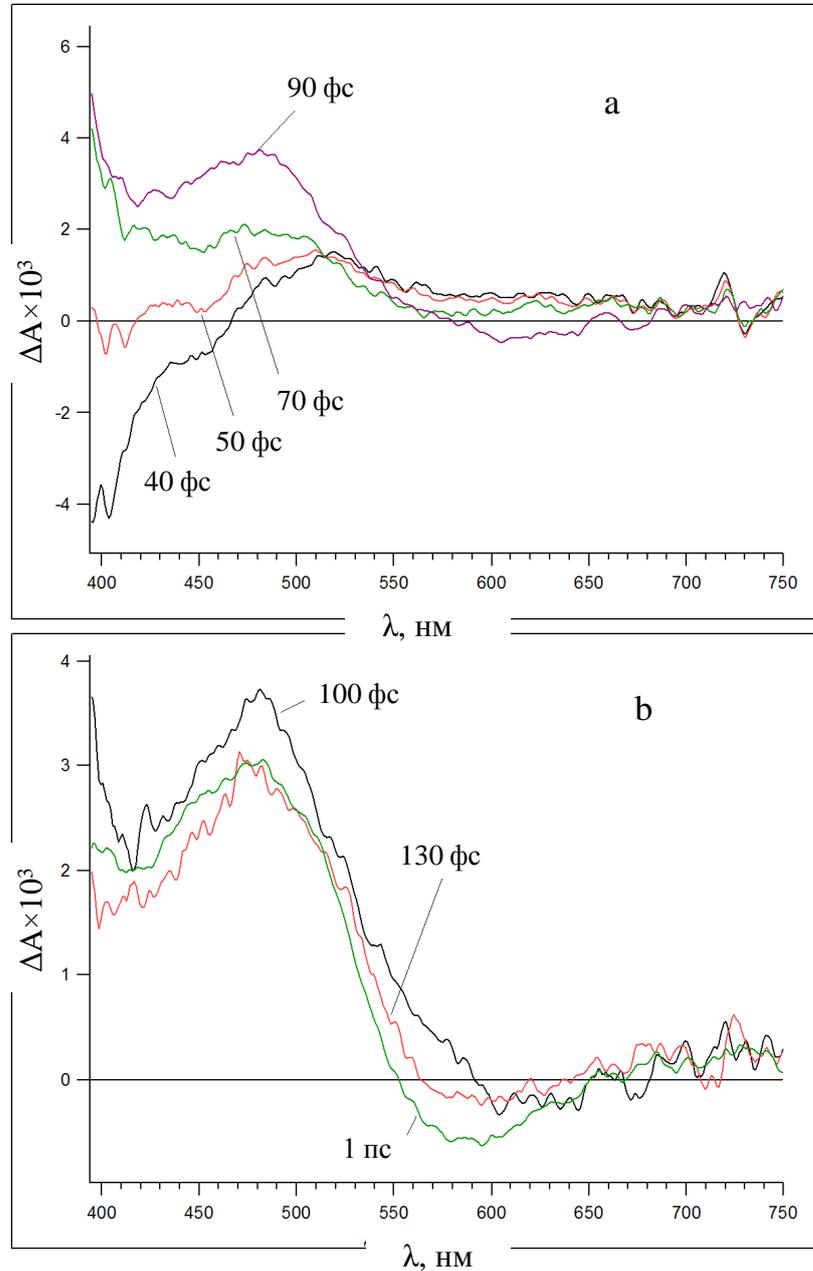


Рисунок 3.6. Дифференциальные спектры поглощения TAL при разных временах задержки.

Полоса BL ($\Delta A < 0$), обусловленная обеднением основного состояния TAL-a1, в спектральном окне 400-750 нм не наблюдается, так как поглощение TAL в основном состоянии находится в области до 375 нм. На рис. 3.6а плечо полосы SE, находящееся в

области 400-470 нм при временах задержки $\sim 40 - 50$ фс, так же, как и широкую полосу ESA с максимумом ~ 520 нм, следует отнести к начальному возбужденному состоянию TAL-al*. Полосы SE и ESA начального состояния трансформируются к 90 фс в новую длинноволновую полосу SE 590-660 нм и полосу ESA с максимумом ~ 485 нм. Длинноволновая полоса вынужденной люминесценции SE (585 нм) и спектр стационарной флуоресценции продукта ВФПП (TAL-en*) находятся в одной спектральной области. Таким образом, появление полос SE ~ 585 нм и ESA ~ 485 нм свидетельствует о реакции переноса протона и указывает на образование продукта реакции в возбужденном состоянии (TAL-en*).

Характерное время ВФПП, оцененное из кинетики исчезновения SE TAL-al* на 410 нм (Рис. 3.7а), составляет 80 ± 30 фс. Аппроксимируя кривую роста интенсивности SE 585 нм (Рис. 3.7с) экспоненциальной зависимостью, можно определить характерное время ВФПП. Эта оценка дает величину 95 ± 5 фс, что в пределах погрешности измерений совпадает с величиной, определенной из кинетики затухания SE TAL-al*. Характерное время ВФПП порядка 100 фс свидетельствует о безбарьерном характере этого процесса в TAL-al*. Во временном интервале до 1 пс длинноволновая полоса SE 590-660 нм претерпевает гипсохромный сдвиг на ~ 20 нм к ~ 585 нм. При этом происходит небольшое уменьшение интенсивности в полосе ESA ~ 485 нм. Это связано либо с внутримолекулярной релаксацией колебательной энергии отдельных мод (IVR) в электронно-возбужденном состоянии TAL-en*, либо с поляризацией растворителя и его ориентационной релаксацией. Существенное влияние поляризации растворителя на динамику ВФПП отмечено в дициан-производных оксибензоксазола и оксибензтиазола, в которых внутримолекулярный перенос протона конкурирует с внутримолекулярным переносом заряда [220].

В кинетических кривых ΔA на Рис. 3.7 наблюдаются осцилляции. На вставках к рисункам с кинетическими кривыми приведена плотность мощности S Фурье образа соответствующей кинетической кривой $\Delta A(\lambda, t)$. Частоты пиков суммированы в Табл. 3.3. Положение пиков в ряде случаев совпадает для кинетических кривых на разных длинах волн.

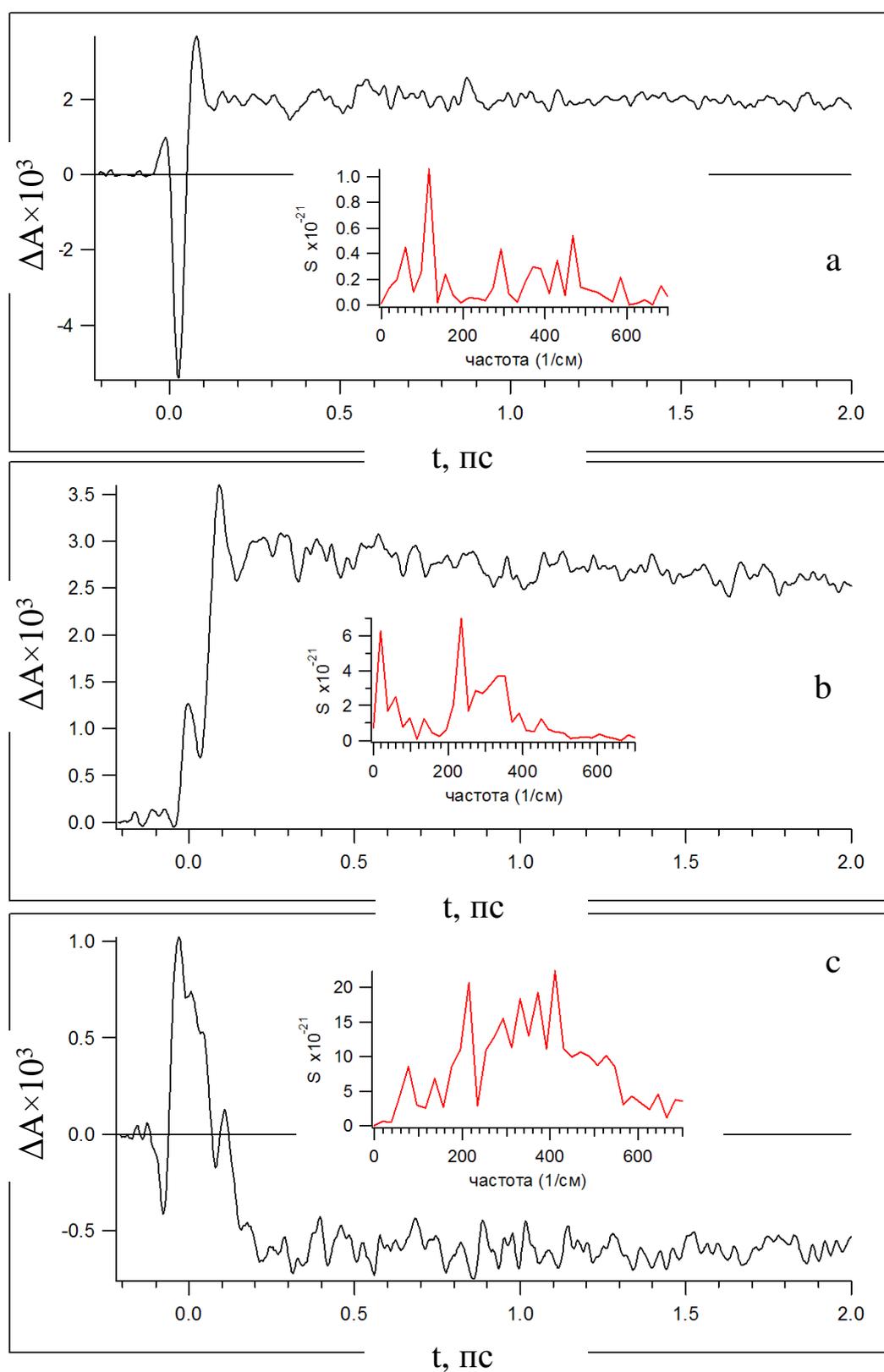
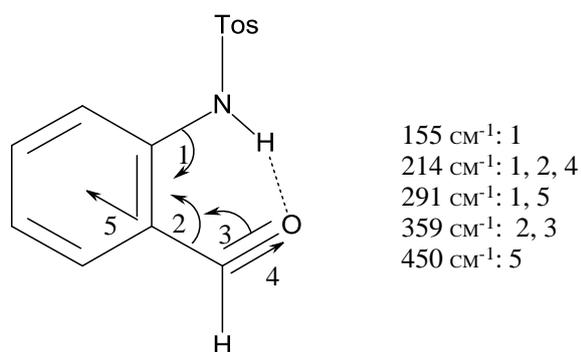


Рисунок 3.7. Кинетические кривые дифференциального поглощения ТАЛ на длинах волн наблюдения 410 нм (а), 485 нм (b) и 585 нм(с). На вставках показан спектр мощности S Фурье образа кинетической кривой.

Таблица 3.3. Частоты пиков в спектрах плотности мощности Фурье образа кинетических кривых во временном окне от 50 фс до 2 пс на длинах волн наблюдения 410, 490 и 590 нм и частоты промотирующих колебаний, определенные квантово-химическим расчетом ($\tilde{\nu}_{\text{расч}}$).

| $\tilde{\nu}_{410}, \text{см}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_{490}, \text{см}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_{590}, \text{см}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_{\text{расч}}, \text{см}^{-1}$ |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|
| 137 | 137 | 156 | 155 |
| 215 | 234 | – | 214 |
| 293 | 273 | 293 | 291 |
| 370 | 390 | 371 | 359 |
| 469 | 450 | 469 | 450 |

Когерентность волнового пакета сохраняется до $\sim 1 - 2$ пс, то есть, когерентность пакета, образовавшегося при возбуждении TAL-al* 30 фс импульсом, сохраняется в процессе ВФПП и наблюдается в продукте переноса протона TAL-en*. Быстрое протекание ВФПП с характерным временем ~ 100 фс, сопоставимым с периодом осцилляций, позволяет предположить, что выявленные волновые пакеты могут относиться к промотирующим колебаниям переноса протона, то есть, к колебаниям, в результате которых уменьшается расстояние между атомами донора и акцептора протона. Пять экспериментально определенных частот можно отнести к частотам промотирующих колебаний, определенных в результате квантово-химического расчета.



Характерным признаком формы TAL-al* является полоса SE $\sim 400-470$ нм, которая затухает со временем ~ 100 фс. Следовательно, обратная реакция TAL-en* \rightarrow TAL-al* не происходит. Осцилляции во временном диапазоне до 2 пс, по-видимому, обусловлены квантовой интерференцией колебательных состояний, то есть,

колебательным волновым пакетом и не связаны с квантовыми биениями пары состояний TAL-al* и TAL-en*, то есть, с прямым и обратным переносом протона.

Во временном интервале от 1 пс до 500 пс SE \sim 585 нм исчезает и в дифференциальном спектре поглощения остается одна полоса с максимумом \sim 470 нм (Рис. 3.8). Кинетика затухания ESA \sim 485 нм и SE \sim 585 нм характеризуется моноэкспоненциальной зависимостью с характерным временем 16 пс (Рис. 3.9).

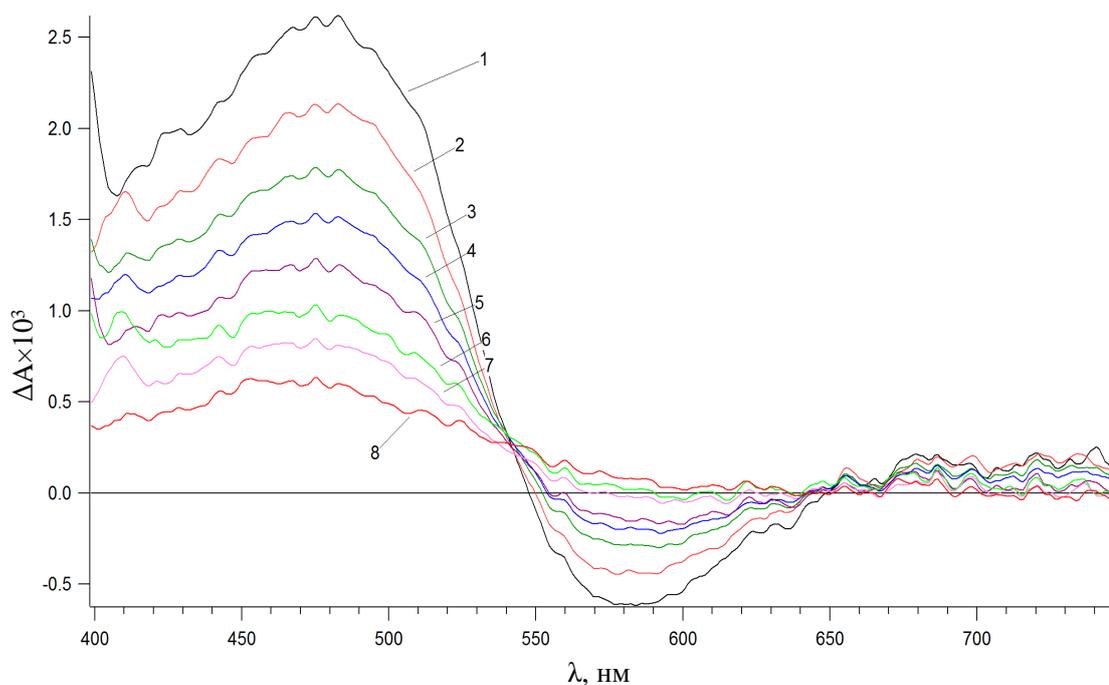


Рисунок 3.8. Дифференциальные спектры поглощения TAL для времен задержки от 2 пс до 500 пс: 1 - 2 пс; 2- 7 пс; 3 – 12 пс ; 4 – 17 пс; 5 – 22 пс; 6 – 37 пс; 7 – 47 пс; 8 – 500 пс.

Вынужденное излучение SE \sim 585 нм исчезает практически полностью, тогда как после спада полосы ESA \sim 485 нм остается полоса поглощения с максимумом 470 нм, которая принадлежит продукту релаксации возбужденного состояния формы TAL-en*. Релаксация электронно-возбужденного состояния продукта ВФПП (TAL-en*) может быть обусловлена либо дезактивацией в основное состояние (TAL-en), либо протеканием структурного релаксационного процесса следующего за ВФПП, как это наблюдалось в N-замещенных производных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-она, либо переходом в другое электронно возбужденное состояние, например триплетное состояние системы [221].

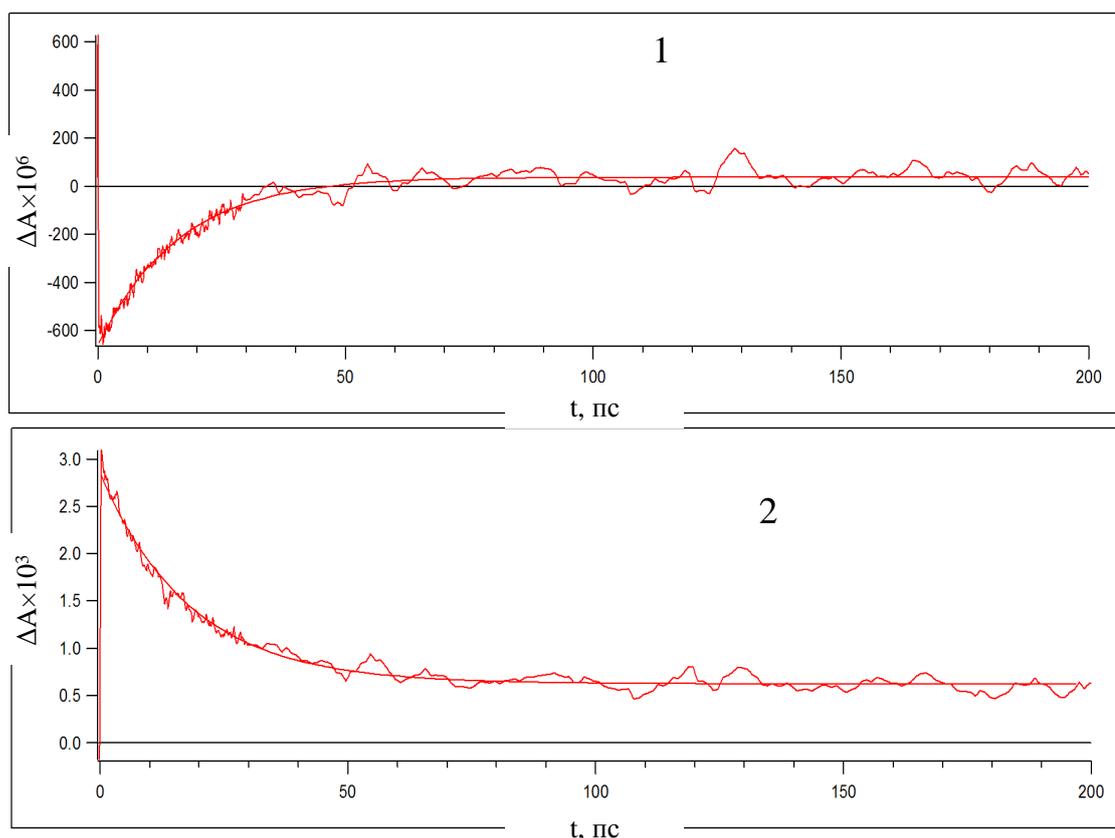
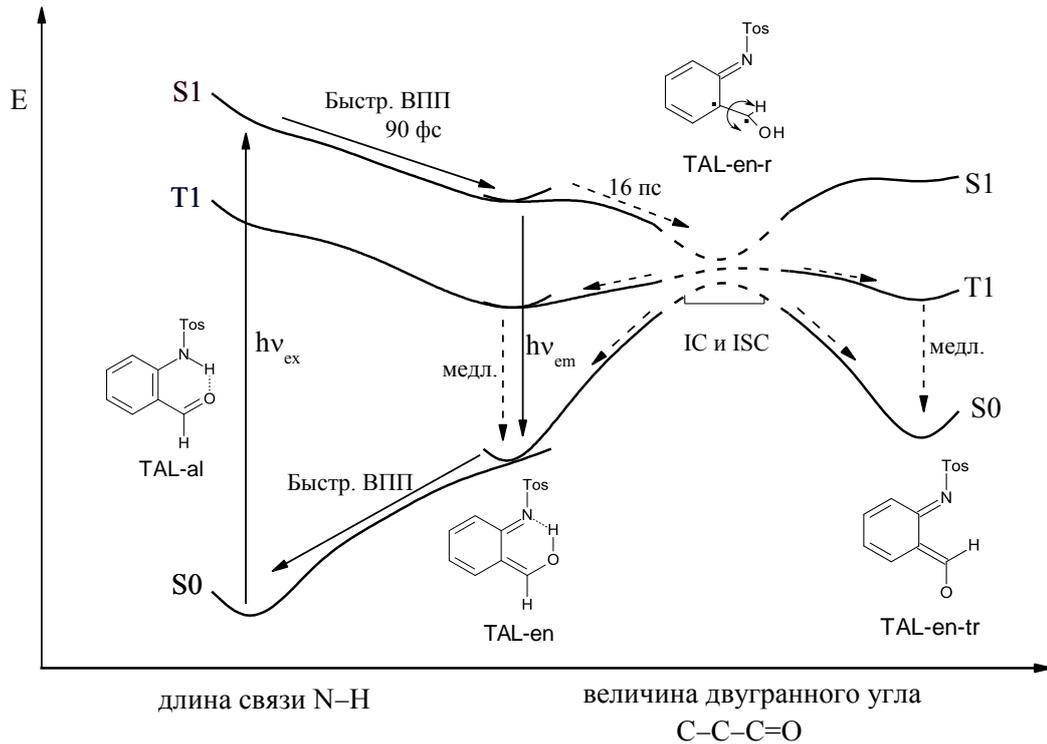


Рисунок 3.9. Кинетические кривые дифференциального поглощения до 200 пс на длине волны наблюдения 595 нм (1) и 485 нм (2) и их моноэкспоненциальная аппроксимация.

Продукт релаксации отличается высокой стабильностью, его поглощение наблюдается вплоть до максимального времени задержки – 500 пс. Согласно квантово-химическому расчету в основном состоянии TAL-en не стабилен и должен претерпевать обратный безбарьерный перенос протона с образованием исходной формы TAL-al, поглощение которой находится в области до 375 нм. Как уже было отмечено, для TAL-en* характерно скручивание группы акцептора протона относительно плоскости ароматического кольца. В образующемся ротамере TAL-en-r существует высокая вероятность безызлучательной дезактивации возбужденной молекулы по механизмам внутренней и интеркомбинационной конверсии.



Интеркомбинационная конверсия приводит к образованию молекул цис- и транс-таутомера в триплетном состоянии (${}^3\text{TAL-en}$ и ${}^3\text{TAL-en-tr}$). По-видимому, они являются долгоживущими продуктами релаксации TAL-en^* с максимумом спектра поглощения в области 470 нм. Внутренняя конверсия приводит к продуктам в основном состоянии TAL-en и TAL-en-tr . В первом, как показано выше, происходит быстрый обратный перенос протона с образованием TAL-al . Обратный перенос протона в молекуле TAL-en-tr затруднен и либо требует поворота фрагмента молекулы с преодолением значительного потенциального барьера (согласно кваново-химическому расчету порядка 200 кДж/моль), либо нуждается в участии других молекул – флуорофора или растворителя. Таким образом, TAL-en-tr также может быть наблюдаемым продуктом релаксации TAL-en^* .

Гипотеза дезактивации TAL-en^* через триплетное состояние подтверждается в экспериментах с использованием микросекундного импульсного фотолиза. В обескислороженном растворе наблюдается фотоиндуцированное поглощение с максимумом в области 450 нм, исчезающее со временем 30 ± 1 мкс. В присутствии кислорода это поглощение не наблюдается.

3.2 Анионная форма о-тозиламинобензальдегида

Как было показано ранее, высокая кислотность NH-группы в TAL приводит к образованию анионной формы TAL-A в этаноле в основном состоянии. Добавление основания триэтиламина (B) приводит к появлению интенсивной длинноволновой полосы поглощения TAL-A (с максимумом на 377 нм) (Табл. 3.1, Рис. 3.10)

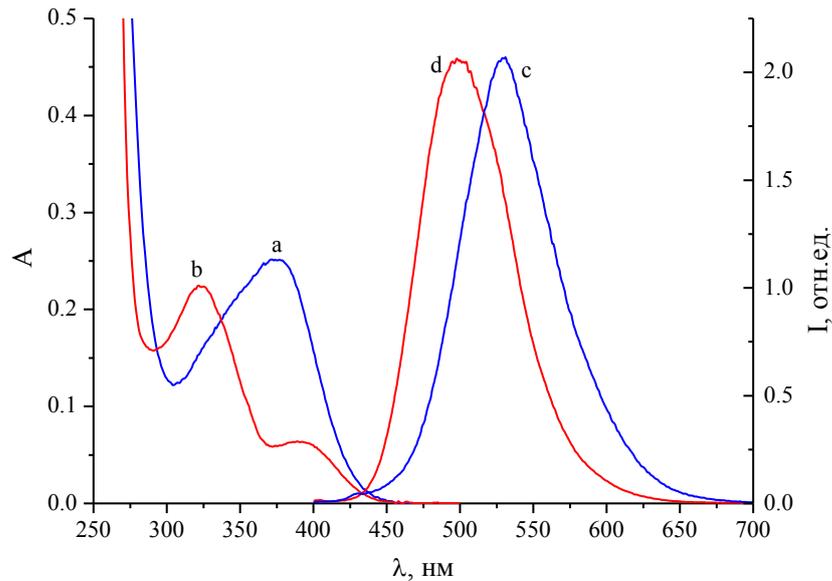
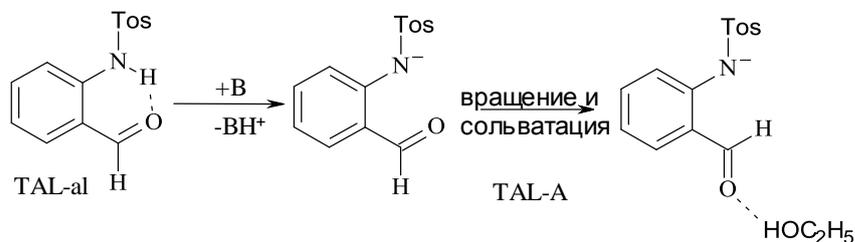


Рисунок 3.10. Спектры поглощения (a,b) и нормированные спектры флуоресценции (c,d) TAL в этаноле (a,c) и бутиронитриле (b,d) в присутствии триэтиламина при комнатной температуре.

Переориентация карбонильной группы и образование водородных связей с растворителем стабилизируют TAL-A.



Возбуждение TAL-A в этаноле приводит к испусканию флуоресценции в той же области, что и флуоресценция TAL-en (Рис. 3.10) с аномально большим стоксовым сдвигом ~ 150 нм. Квантовый выход флуоресценции анионной формы значительно превышает квантовый выход нейтрального TAL (Табл. 3.1).

При добавлении триэтиламина к раствору TAL в бутиронитриле образование TAL-A происходит в меньшей степени чем в этаноле благодаря отсутствию стабилизации межмолекулярными водородными связями. Спектр флуоресценции TAL-A в бутиронитриле сдвинут в коротковолновую область по сравнению со спектром в этаноле (Рис. 3.10).

При понижении температуры наблюдается не только увеличение квантового выхода флуоресценции TAL-A в этаноле, но и значительный постепенный коротковолновый сдвиг спектра (Рис. 3.11).

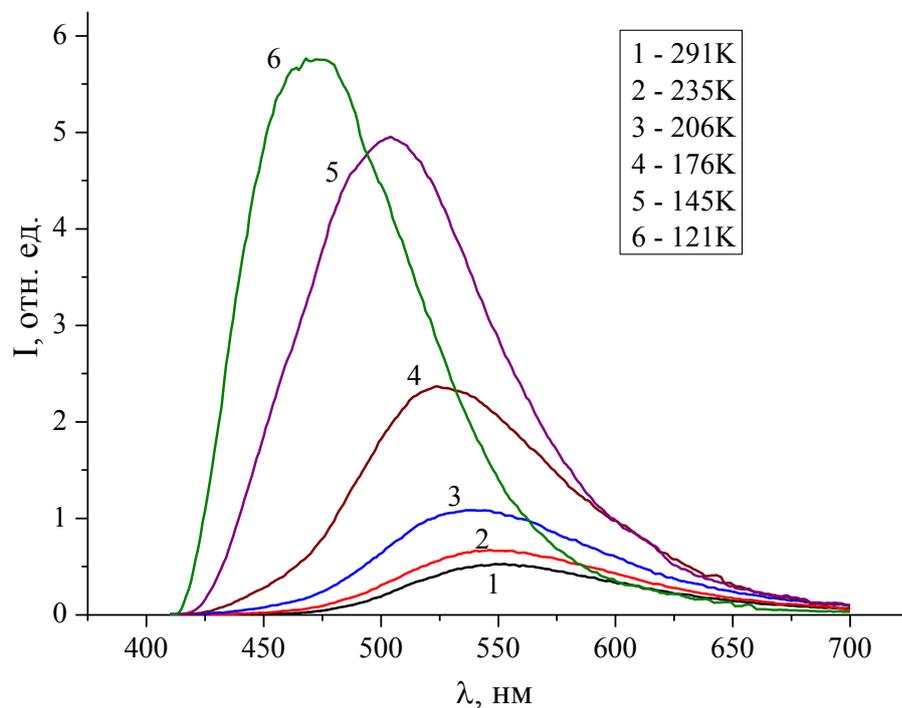
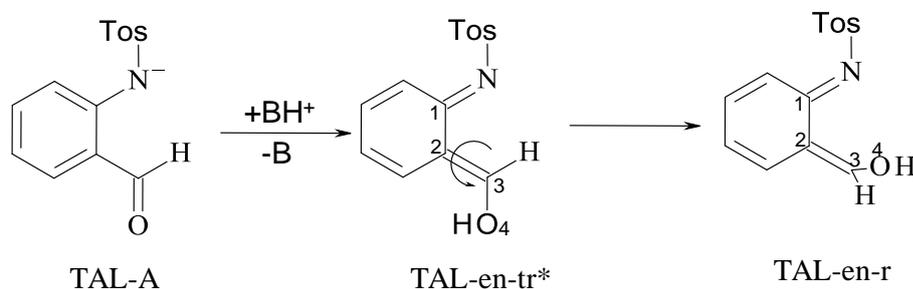


Рисунок 3.11. Спектры флуоресценции TAL-A в этаноле при различных температурах.

Аномально большой стоксов сдвиг TAL-A свидетельствует о протекании некоего релаксационного процесса в возбужденном состоянии. Коротковолновый сдвиг спектра флуоресценции при увеличении вязкости раствора типичен для систем, в которых протекает ориентационная релаксация растворителя [222]. Меньший стоксов сдвиг в менее полярном бутиронитриле также свидетельствует о протекании в возбужденном состоянии ориентационной релаксации растворителя.

Принимая во внимание значительное возрастание основности карбонильной группы нейтрального TAL при возбуждении можно ожидать возрастание основности

этой группы и в TAL-A. Благодаря этому при возбуждении возможно протекание (обратного) межмолекулярного фотопереноса протона с протонированного триэтиламина (BH^+) на карбонильный атом кислорода TAL-A* с участием молекул протонодонорного растворителя - этанола.



Образующийся в результате этого процесса транс-таутомер TAL-en-tr* еще более чем цис-таутомер TAL-en*, образующийся при ВФПП в нейтральном TAL, склонен к внутреннему вращению C(H)OH группы приводящему к скрученному ротимеру TAL-en-r. Как было показано выше последний претерпевает эффективную безызлучательную дезактивацию. Эта дезактивация может быть причиной относительно низкого квантового выхода флуоресценции TAL-A в этаноле.

3.3 N-замещенные производные антралиновой кислоты

Спектры поглощения растворов о-тозиламинобензойной (ТАС) и о-ацетиламинобензойной (ААС) кислот расположены в УФ-области (Табл. 3.4, Рис. 3.12-3.14) [218]. На положение максимума спектров поглощения оказывают влияние концентрация флуорофора и способность растворителя образовывать водородные связи. При увеличении концентрации ТАС и ААС наблюдается батахромный сдвиг спектров поглощения (Рис. 3.12). При переходе от эфира и бутиронитрила к этанолу спектры поглощения ТАС и ААС испытывают гипсохромный сдвиг на 4-5 нм (Рис. 3.13, 3.14).

Таблица 3.4. Максимумы спектров поглощения (λ_a^{\max}) и флуоресценции (λ_f^{\max}) и квантовый выход флуоресценции (Φ_f) исследованных соединений в различных растворителях при комнатной температуре.

| Соединение | Растворитель | λ_a^{\max} | λ_f^{\max} | Φ_f |
|------------|---------------------------|--------------------|--------------------|----------|
| | | нм | | |
| ТАС | Эфир | 307 | 480 | 0.071 |
| | Бутиронитрил ⁶ | 306 | 479 | 0.044 |
| | Этанол ⁶ | 302 | 467 | 0.080 |
| | Этанол+NaOH | 292 | 420 | 0.50 |
| ААС | Эфир | 310 | 366 | 0.18 |
| | Бутиронитрил ⁶ | 309 | 376 | 0.23 |
| | Этанол ⁶ | 305 | 380 | 0.23 |
| | Этанол+NaOH | 295 | 438 | 0.14 |

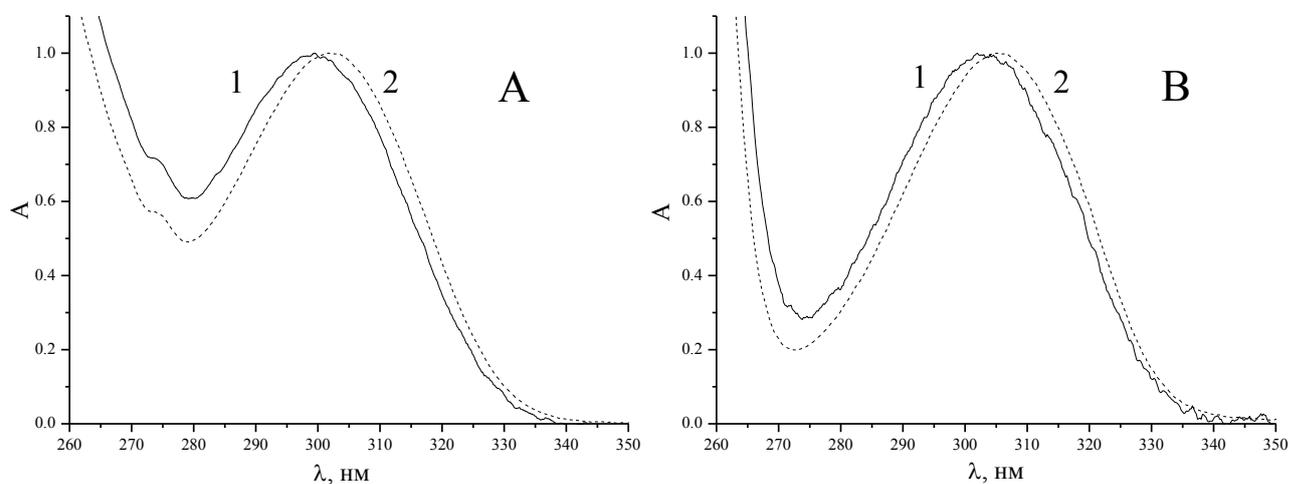


Рисунок 3.12. Нормированные спектры поглощения ТАС (А) при концентрациях $3.1 \cdot 10^{-6}$ (1) и $6.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л (2) и ААС (В) при концентрациях $1.2 \cdot 10^{-6}$ (1) и $2.5 \cdot 10^{-5}$ (2) моль/л в этаноле.

⁶ Для нейтрализации небольшого количества анионной формы раствор подкисляли $C(H_2SO_4) = 10^{-3}$ моль/л.

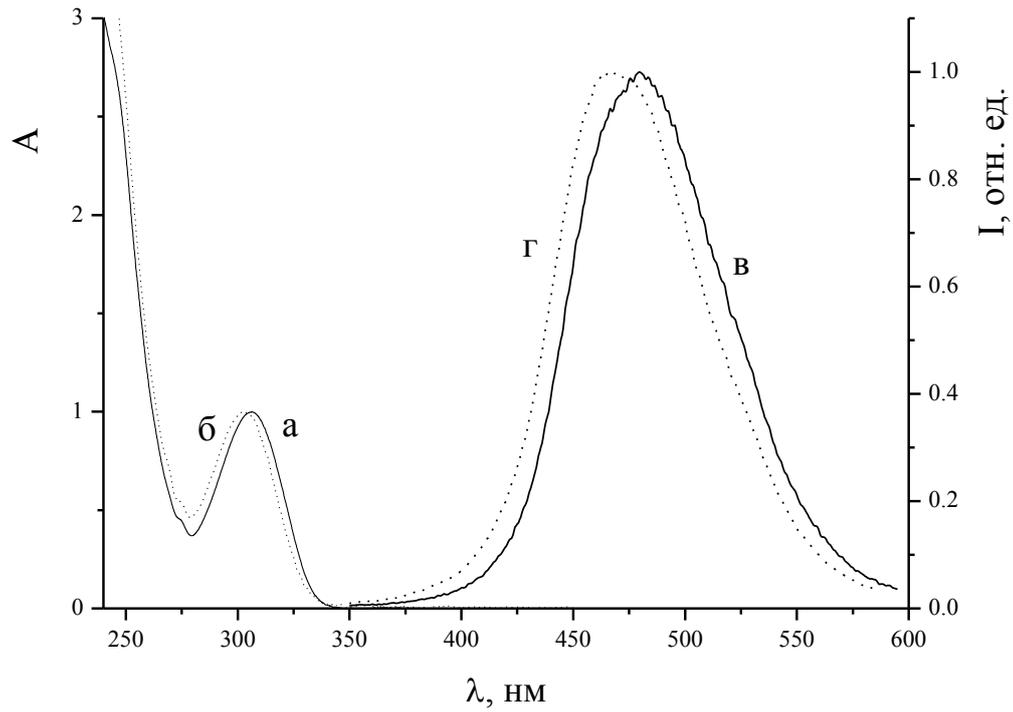


Рисунок 3.13. Нормированные спектры поглощения (а,б) и флуоресценции (в,г) ТАС в диэтиловом эфире (а,в) и этаноле (б,г).

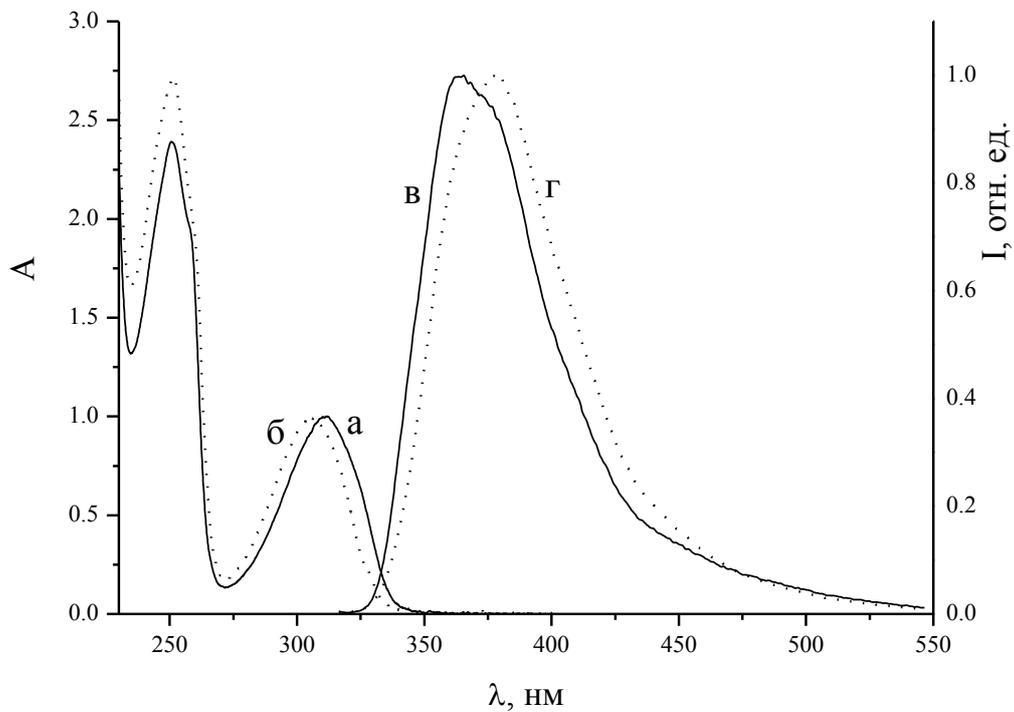
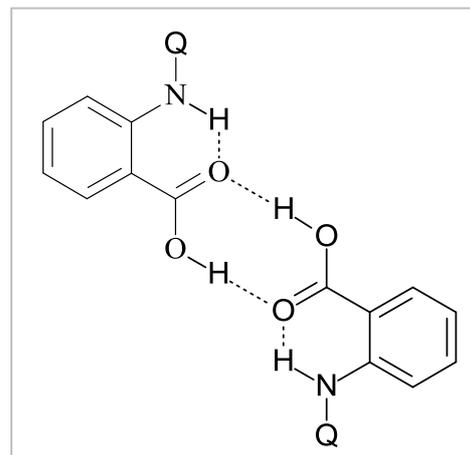


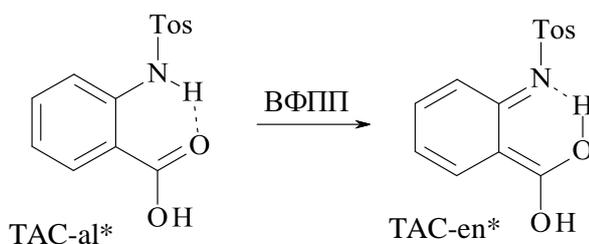
Рисунок 3.14. Нормированные спектры поглощения (а,б) и флуоресценции (в,г,д) ААС в диэтиловом эфире (а,в), этаноле (б,г).

Для исследованных флуорофоров вероятен процесс самоассоциации с образованием водородных связей между карбоксильными группами. В малополярных апротонных растворителях возможно равновесие между мономером и циклическим димером, с двумя водородными связями [223]. В полярном протонодонорном этаноле возможно также существование ациклического димера с одной межмолекулярной водородной связью [223].



Согласно квантово-химическим расчетам (TDDFT B3LYP-функционал) для циклического димера характерен длинноволновый сдвиг спектра поглощения на 10 нм относительно спектра поглощения мономера. Таким образом, зависимость положения спектра поглощения от концентрации и растворителя можно объяснить равновесием димер-мономер. С увеличением концентрации флуорофора равновесие сдвигается в сторону образования димера, что приводит к батохромному сдвигу спектра поглощения. В полярном и протонодонорном этаноле сольватация флуорофора конкурирует с димеризацией. Это приводит к меньшей доле димера чем в апротонных эфире и бутиронитриле и гипсохромному сдвигу спектра.

В спектрах флуоресценции растворов ТАС присутствует одна полоса (Рис. 3.13). Аномально большой стоксов сдвиг этой полосы флуоресценции (порядка 10^4 см^{-1}) указывает на существование процесса в возбужденном состоянии. Тот факт, что стоксов сдвиг сохраняет аномально большое значение с понижением температуры вплоть до 77К и увеличением вязкости вплоть до стеклования раствора, позволяет сделать вывод о том, что таким процессом является внутримолекулярный фотоперенос протона (ВФПП). Наблюдаемая однополосная флуоресценция принадлежит продукту ВФПП.

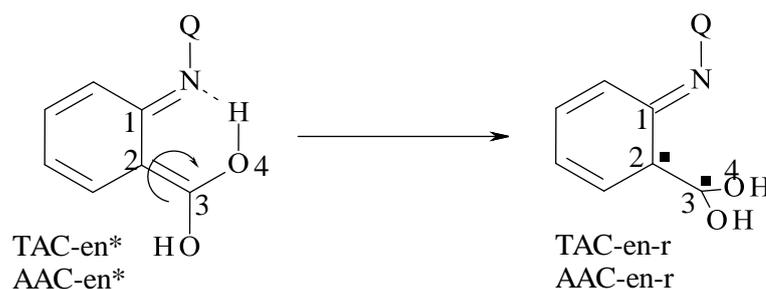


В растворах ТАС при переходе от апротонных бутиронитрила и диэтилового эфира к протонодонорному этанолу наряду с гипсохромным сдвигом спектра поглощения наблюдается также гипсохромный сдвиг спектра флуоресценции (Табл. 3.4,

Рис. 3.13). Его вероятной причиной является, отмеченная выше, меньшая степень димеризации флуорофора в этаноле.

В спектре флуоресценции ААС в этаноле, бутиронитриле, диэтиловом эфире и ПММА при комнатной температуре преобладает коротковолновая полоса с нормальным стоксовым сдвигом (порядка 4900 см^{-1}) (Табл. 3.4, Рис. 3.14). Величина стоксового сдвига данной полосы указывает на ее принадлежность форме, в которой ВФПП не произошел. Длинноволновая флуоресценция, которую можно отнести к продукту ВФПП, не выражена.

Низкий выход или отсутствие флуоресценции продукта ВФПП в ААС может быть следствием низкой эффективности процесса ВФПП или существования эффективной безызлучательной дезактивации продукта ВФПП ААС-en*. Дезактивация, заключающаяся в повороте протонированной альдегидной группы в молекуле продукта ВФПП, обнаружена в TAL. Аналогичный поворот протонированной карбоксильной группы может происходить в продуктах ВФПП ТАС и ААС.



Конформационный анализ зависимости потенциальной энергии AC-en в S_0 , S_1 и T_1 состояниях от величины двугранного угла $C_1-C_2-C_3-O_4$ показывает, что этот поворот приводит к образованию скрученного ротамера AC-en-r, в котором велика вероятность внутренней и интеркомбинационной конверсии. Следует отметить, что такая дезактивация должна затрудняться по сравнению с TAL-en* вследствие большей полярности карбоксильной группы, её способности к образованию водородных связей с растворителем и участию в димеризации. Это экспериментально подтверждается большим квантовым выходом флуоресценции ТАС-en* (4.4-8%) по сравнению с TAL-en* (0.02-0.05%).

Важную информацию о дезактивации таутомеров ААС, а также о причинах малой эффективности ВФПП в ААС дает анализ спектров флуоресценции при низких температурах и в жесткой матрице ПММА. В спектрах флуоресценции ААС в диэтиловом эфире длинноволновая флуоресценция отсутствует во всем диапазоне

температур (от комнатной до 130 К). В спектрах флуоресценции ААС в ПММА при понижении температуры интенсивность флуоресценции изменяется незначительно, а при 230 К и ниже в области 450 нм наблюдается интенсивная фосфоресценция (Рис. 3.15).

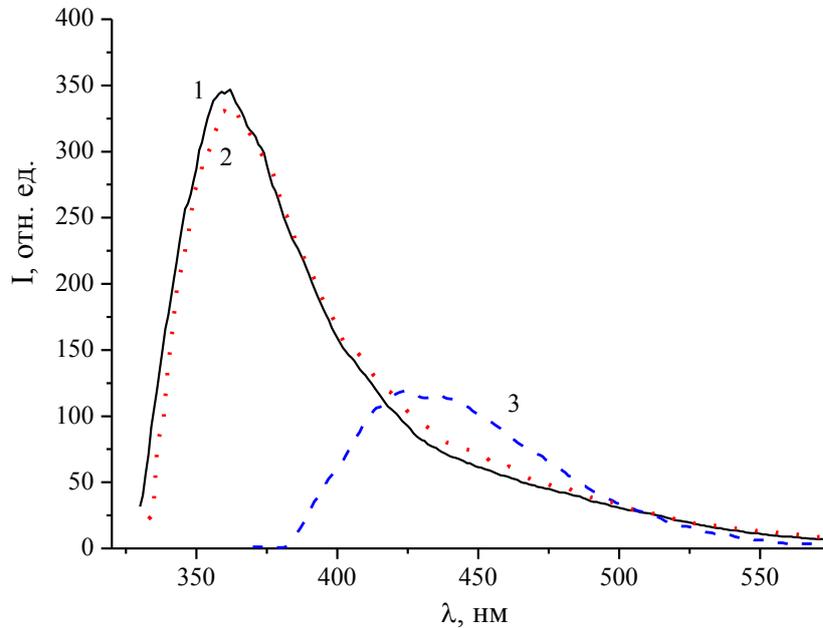


Рисунок 3.15. Спектры флуоресценции (1, 2) и фосфоресценции (3) ААС в ПММА при температурах 293 К (1) и 230 К (2⁷, 3).

Важным является установление формы, которой принадлежит эта фосфоресценция. Ей может являться исходный таутомер ${}^3\text{AAC-al}^*$ или продукт фотопереноса протона ${}^3\text{AAC-en}^*$. Учитывая, что максимум полосы флуоресценции продукта ВФПП ТАС-en* расположен в области 500 нм, в этой же области следует ожидать флуоресценцию ААС-en*. T_1 -состояние, из которого происходит фосфоресценция, расположено ниже по энергии, чем флуоресцирующее S_1 -состояние. Таким образом, полоса фосфоресценции ${}^3\text{AAC-en}^*$ должна характеризоваться bathochromic сдвигом относительно 500 нм, а наблюдаемая полоса фосфоресценции с максимумом на 450 нм соответствует фосфоресценции исходной формы ${}^3\text{AAC-al}^*$.

⁷ Спектр флуоресценции получен вычитанием спектра фосфоресценции из суммарного спектра люминесценции.

В бутиронитриле коротковолновая полоса также преобладает во всем диапазоне температур, однако при температурах ниже 140 К появляется слабая длинноволновая полоса (Рис. 3.16).

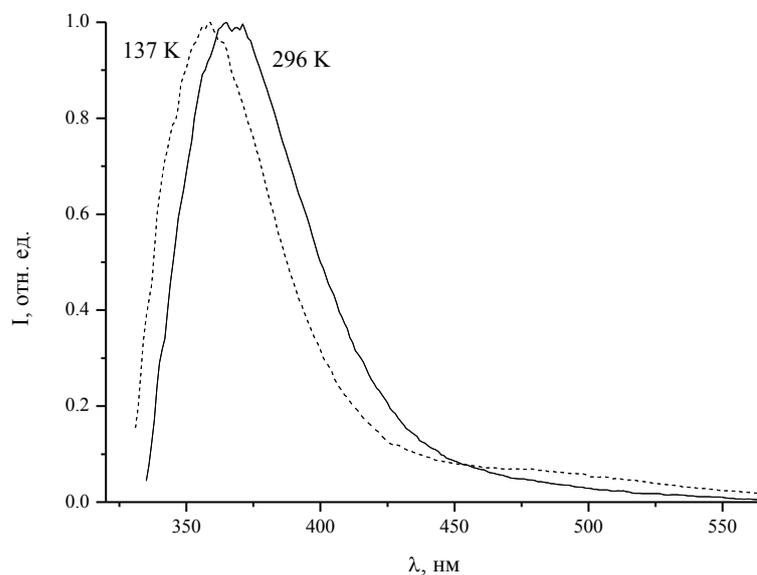


Рисунок 3.16. Нормированные спектры флуоресценции ААС в бутиронитриле.

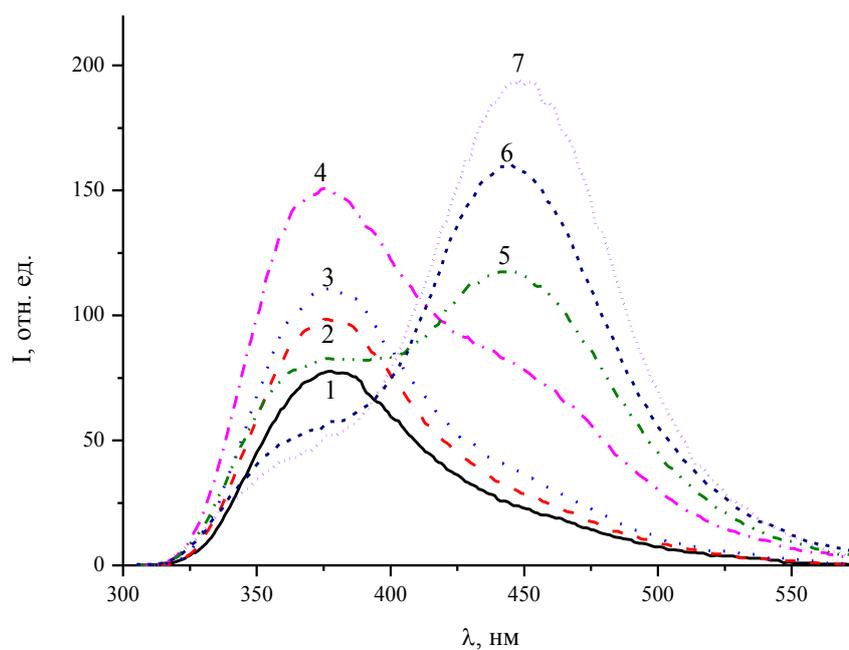


Рисунок 3.17. Спектры флуоресценции ААС в этаноле при различных температурах (1 – 293 К, 2 – 260 К, 3 – 230 К, 4 – 200 К, 5 – 170 К, 6 – 150 К, 7 – 133 К).

В этаноле при понижении температуры до 200 К происходит увеличение интенсивности коротковолновой полосы флуоресценции (Рис. 3.17). При температуре 200 К появляется длинноволновая полоса с аномальным стоксовым сдвигом. При 170 К и ниже эта полоса преобладает, а интенсивность коротковолновой полосы уменьшается.

Отсутствие полосы флуоресценции продукта ВФПП в эфире при низких температурах в стеклообразном растворе, т.е. в условиях затрудненной безызлучательной дезактивации, позволяет сделать вывод о том, что в этом растворителе ВФПП неэффективен. Увеличение интенсивности флуоресценции в длинноволновой полосе в спектре ААС в этаноле, сопровождающееся уменьшением интенсивности в коротковолновой полосе, свидетельствует об увеличении выхода ВФПП в этом растворителе с понижением температуры. Таким образом, выход ВФПП в ААС зависит как от полярности растворителя, так и от температуры или зависящей от неё вязкости.

Основная причина низкой эффективности ВФПП в ААС заключается в малой электроноакцепторной способности ацетильного заместителя в аминогруппе по сравнению с тозилным, что приводит к ослаблению кислотности замещенной аминогруппы в ААС. Низкая кислотность замещенной аминогруппы может приводить к ослаблению внутримолекулярной связи $N-H \cdots O=C$ и таким образом к уменьшению доли внутримолекулярного комплекса с этой связью в основном состоянии. Шестичленный цикл с необходимой для ВФПП водородной связью может разрушаться в результате поворота карбоксильной группы. Поворот на углы, значительно отличающиеся от 0° или 180° , связан с нарушением сопряжения. Оптимизация геометрии ротамеров при фиксированном значении двугранного угла $(N)C=C-C=O$ показала существование двух энергетических минимумов, соответствующих формам с углами $0^\circ-15^\circ$ (ТАС-al и ААС-al) и $165^\circ-150^\circ$ (ТАС-al-tr и ААС-al-tr) (Рис. 3.18). ВФПП возможен только в ТАС-al и ААС-al. Этот ротамер преобладает в обоих исследованных соединениях, причем в ААС его доля больше чем в ТАС.

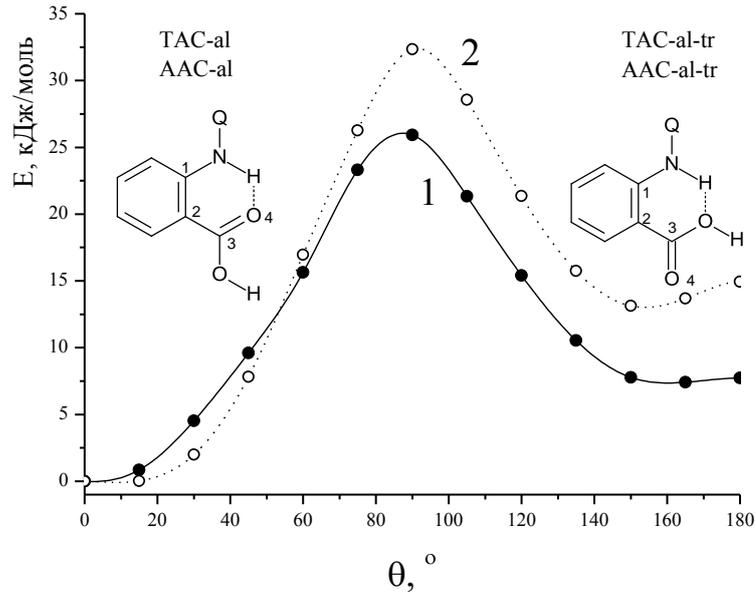


Рисунок 3.18. Зависимость потенциальной энергии ТАС (1) и ААС (2) от двугранного угла $C_1=C_2-C_3=O_4$ (θ) в основном состоянии.

Водородные связи, которые образует карбоксильная группа с протонодонорным растворителем или в димере, стабилизируют транс-форму - энергия транс-формы ТАС понижается с 7.8 до 4.9 кДж/моль, транс-формы ААС с 13.1 до 7.8 кДж/моль. Дипольные моменты обоих ротамеров (3.0 и 2.9 D, соответственно) и их способность к образованию водородных связей близки. Таким образом, в обоих соединениях в основном состоянии преобладает оптимальная для ВФПП конфигурация и зависимость эффективности ВФПП от полярности растворителя не связана с ротамеризмом в основном состоянии.

Для анализа энергетики внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии с помощью квантово-химических расчетов определены профили поверхности потенциальной энергии этого процесса (Рис. 3.19). На графике зависимости потенциальной энергии ТАС от длины N-H связи как в димере, так и в мономере отсутствуют минимумы энергии, соответствующие исходному таутомеру ТАС-al*. Это свидетельствует о том, что ВФПП в ТАС является безбарьерным и необратимым процессом.

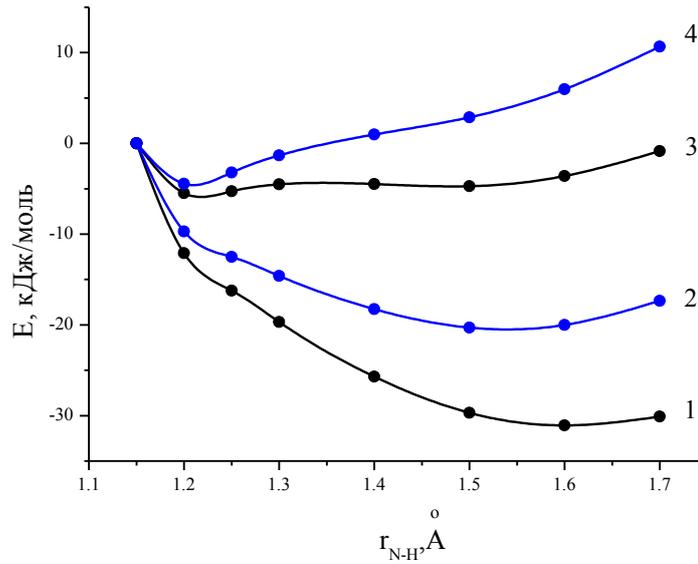
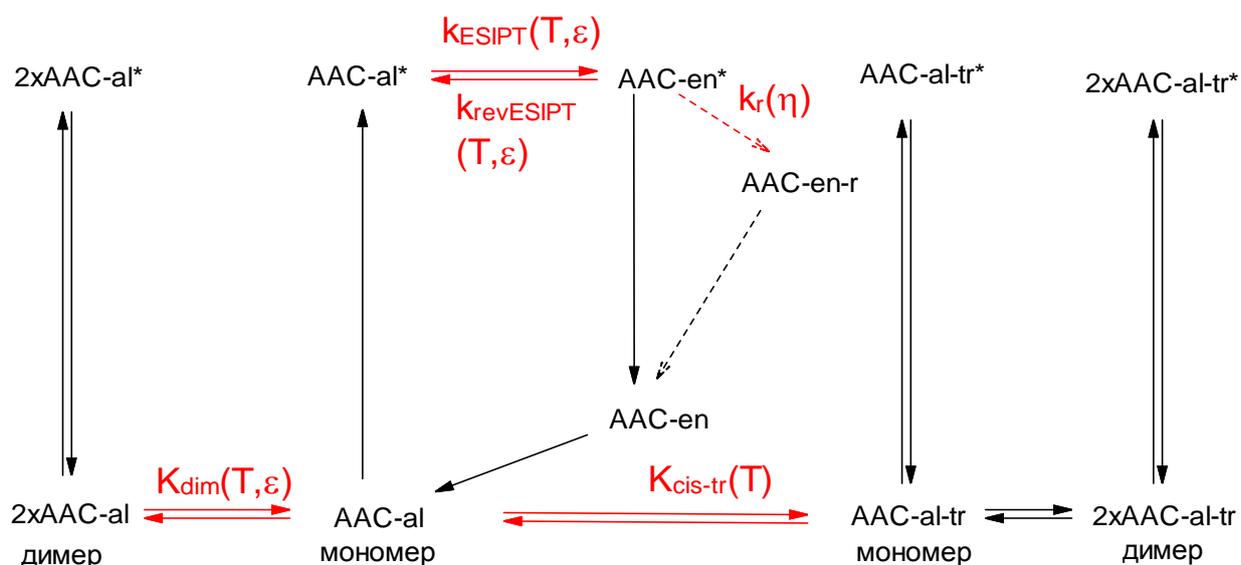


Рисунок 3.19. Зависимость потенциальной энергии мономеров ТАС (1) и ААС (3) и димеров ТАС (2) и ААС (4) от длины связи N–H в S_1 состоянии.

Энергия ВФПП в димере меньше чем в мономере. Низкая электрооакцепторная способность ацетильного заместителя по сравнению с тозильным приводит к значительному увеличению энергии ВФПП в ААС, в результате чего этот процесс согласно квантово-химическим расчетам становится невыгодным, как в мономере (кривая 3) так и в димере (кривая 4). В мономере этот процесс близок к изоэнергетическому ($\Delta E < 1$ кДж/моль), а на профиле поверхности потенциальной энергии ААС в димере отсутствует локальный минимум соответствующий продукту ВФПП - енольной форме ААС-en*. Такая зависимость согласуется с возрастанием эффективности ВФПП в ААС с ростом полярности растворителя, который вызывает уменьшение степени димеризации. Зависимость эффективности ВФПП от полярности растворителя и температуры (вязкости) можно объяснить с помощью схемы, которая включает:

- димеризацию флуорофора (K_{dim}),
- цис-транс изомеризацию (K_{cis-tr}) мономера в основном состоянии,
- прямой (k_{ESIPT}) и обратный ($k_{revESIPT}$) ВФПП в мономере,
- безызлучательную дезактивацию продукта ВФПП (k_r).



Согласно предложенной схеме ВФПП возможен только в мономере AAC-al. При комнатной температуре отсутствие полосы флуоресценции продукта ВФПП объясняется эффективной безызлучательной дезактивацией продукта ВФПП AAC-en*, которая аналогична описанной выше дезактивации в TAL-en*. С понижением температуры (увеличением вязкости) в неполярных и апротонных растворителях дезактивация подавляется, однако возрастает доля димера, где ВФПП не происходит. Поэтому в таких растворителях наблюдение флуоресценции продукта ВФПП затруднено во всем диапазоне температур. В этаноле, образующем водородные связи с карбоксильной группой, доля димера при всех температурах небольшая и коротковолновая полоса в спектре флуоресценции может быть обусловлена существованием транс-ротамера AAC-al-tr и обратимостью ВФПП. При понижении температуры значительно возрастает вязкость этанола и подавляется безызлучательная дезактивация, кроме этого, как показано выше, происходит возрастание эффективности ВФПП. Возрастание эффективности ВФПП можно объяснить как сдвигом равновесия (K_{cis-tr}) в сторону AAC-al основном состоянии, так и преобладанием прямого ВФПП (k_{ESIPT}) над обратным ($k_{revESIPT}$) в возбужденном состоянии. О возможной обратимости ВФПП в мономере AAC-al* свидетельствует близость энергий AAC-al* и AAC-en*.

Зависимость обратимости ВФПП от полярности растворителя может быть связана с различием дипольных моментов возбужденных таутомеров – исходного AAC-al* и продукта ВФПП AAC-en*. При возбуждении AAC-al уменьшается величина (с 2.6 Д до 0.7 Д) и значительно меняется направление (угол между векторами превышает 100°) дипольного момента молекулы. Дипольный момент продукта ВФПП AAC-en* (2.6 Д),

напротив, близок к дипольному моменту невозбужденного ААС-al. Энергия ВФПП при учете нерелаксированной сольватной оболочки, оптимальной для основного состояния, понижается с 0.8 до -1.7 кДж/моль. Таким образом, сольватная оболочка, оптимальная для основного состояния ААС-al, стабилизирует продукт ВФПП ААС-en*.

Динамика и механизм ВФПП и сопутствующих процессов в N-замещенных производных о-аминобензойной кислоты исследованы методом абсорбционной фемтосекундной спектроскопии [219]. В дифференциальных спектрах поглощения ТАС можно наблюдать вынужденное испускание SE ($\Delta A < 0$) и поглощение в возбужденном состоянии ESA ($\Delta A > 0$). Полоса BL ($\Delta A < 0$), обусловленная обеднением основного состояния, в спектральном диапазоне 400-750 нм не наблюдается, так как поглощение ТАС в основном состоянии находится в области до 345 нм. В дифференциальных спектрах поглощения на временах задержки ~ 50 –60 фс (Рис. 3.20) наблюдается плечо полосы SE в области 400-425 нм и широкую полосу ESA с максимумом ~ 650 нм. Обе эти полосы следует отнести к начальному электронно-возбужденному состоянию ТАС-al*. Это подтверждается тем, что плечо полосы SE находится в той же спектральной области где полоса флуоресценции ААС, принадлежащая форме ААС-al*. Полоса SE начального состояния исчезает за 200 фс, в этой области появляется полоса ESA с максимумом 420 нм, а в области 450–550 нм появляется новая длинноволновая полоса SE. Длинноволновая полоса вынужденной люминесценции SE (500 нм) и спектр стационарной флуоресценции продукта ВФПП (ТАС-en*) находятся в одной спектральной области. Таким образом, появление полос SE ~ 500 нм и ESA ~ 400 нм свидетельствует о реакции фотопереноса протона и указанные полосы относятся к продукту реакции (ТАС-en*). После 100 фс исчезает компонента SE ~ 400 -425 нм и сигнал ΔA становится положительным (Рис. 3.21).

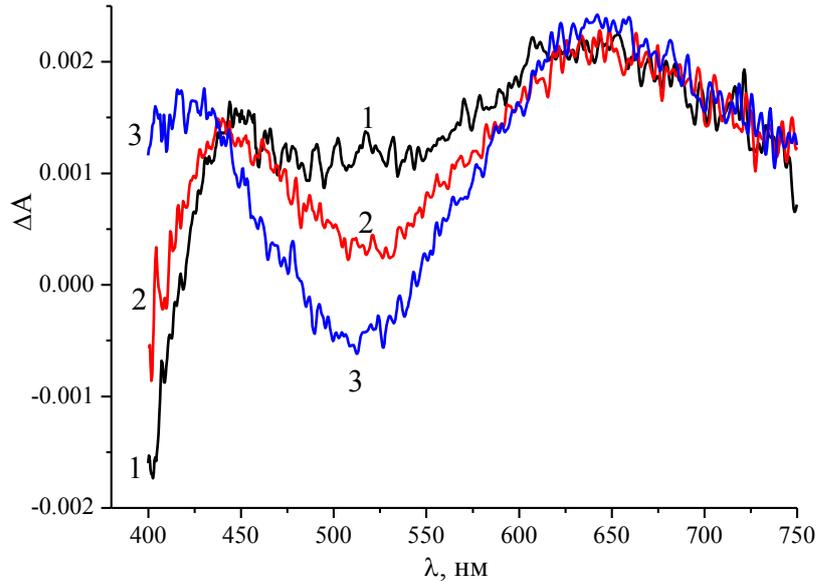


Рисунок 3.20. Дифференциальные спектры поглощения ТАС для времен задержки 50 фс(1), 70 фс(2), 110 фс (3).

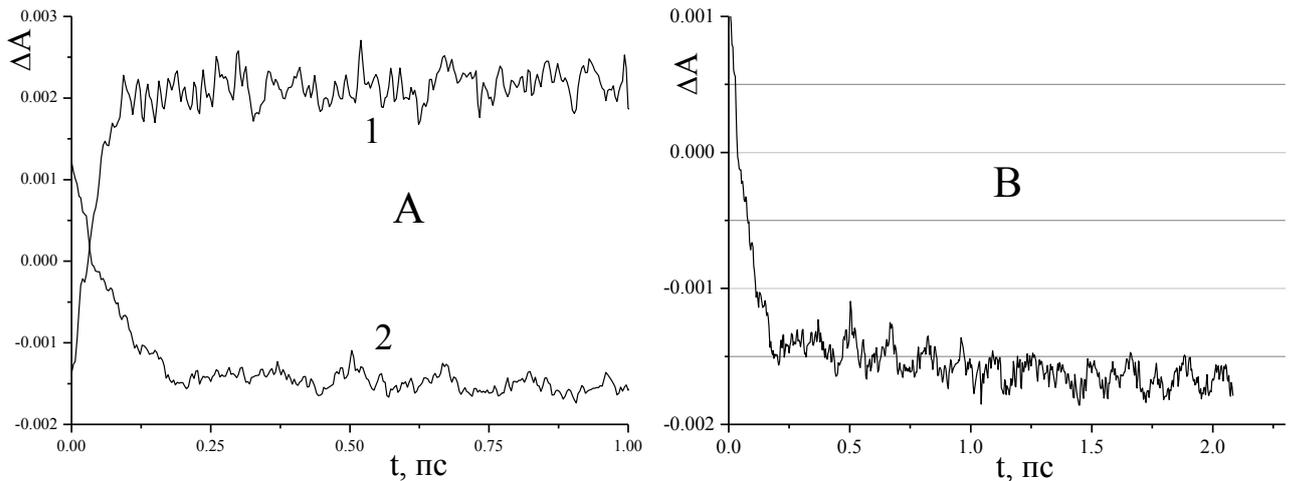


Рисунок 3.21. Кинетические кривые дифференциального поглощения ТАС на длинах волн наблюдения 400 нм (А-1), 500 нм(А-2, В).

На кинетических кривых дифференциального поглощения в области поглощения (на длинах волн 410-440 нм) и вынужденного испускания (460-530 нм) ТАС-en* после 300 фс продолжается медленное увеличение поглощения и вынужденного испускания (Рис. 3.21В). Такой эффект может быть вызван сдвигом спектра поглощения и вынужденного испускания продукта ВФПП ТАС-en* вследствие протекания релаксационного процесса. Другой причиной медленного возрастания вынужденного

испускания может быть медленный фотоперенос протона (ФПП) в форме, где отсутствует внутримолекулярная водородная связь $>N-H\cdots O=C<$. Такой формой является ротамер ТАС-al-tr, существование которого показано выше. Перенос протона по межмолекулярному механизму в ТАС-al-tr* возможен в димере или с участием протонодонорного растворителя. Формальная аппроксимация кинетических кривых биэкспонентой приводит к характеристическому времени ВФПП в форме ТАС-al* (τ_1) 50 фс и времени ФПП в форме ТАС-al-tr* (τ_2) 4 пс. Малое время ВФПП в ТАС-al* свидетельствует об отсутствии потенциального барьера.

С дальнейшим увеличением времени задержки от 10 пс происходит уменьшение интенсивности полосы вынужденного испускания и полос поглощения с максимумами 420 и 650 нм, а в области 570 нм возникает новая полоса ESA (Рис. 3.22А). Затухание вынужденного испускания свидетельствует о дезактивации формы ТАС-en*, а появление новой полосы ESA указывает на образование из этой формы нового продукта. Кинетическая кривая затухания в области вынужденного испускания имеет немонотонный характер (Рис. 3.22В).

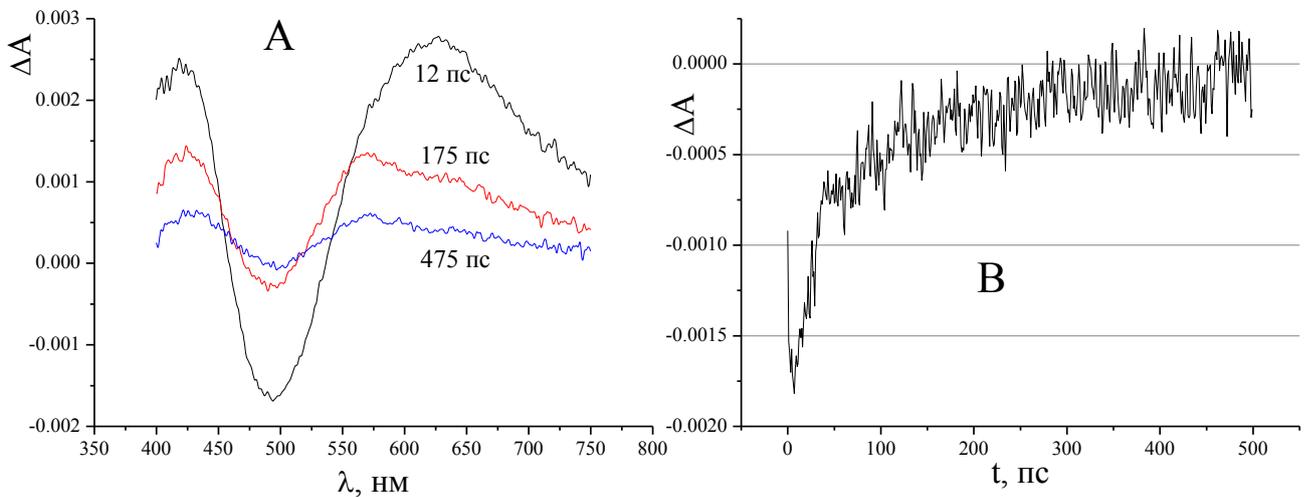
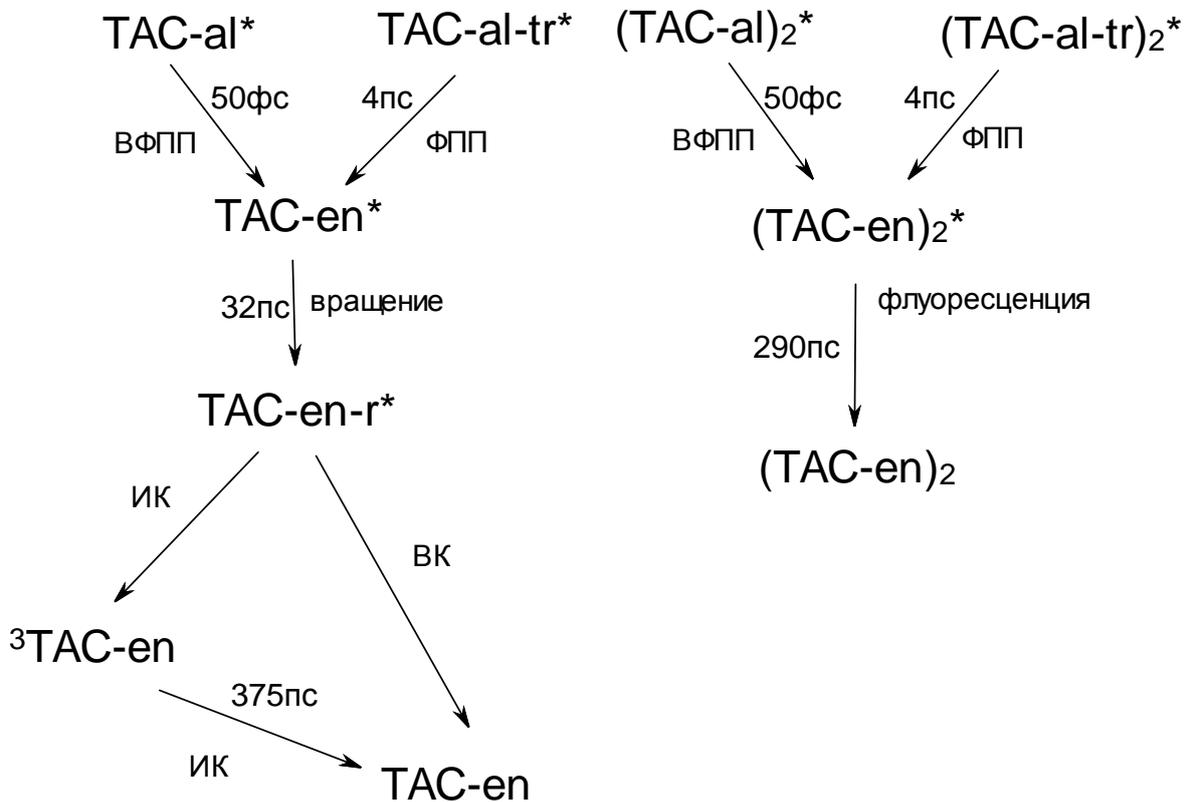


Рисунок 3.22. Дифференциальные спектры поглощения ТАС при разных временах задержки (А). Кинетическая кривая дифференциального поглощения ТАС на длине волны наблюдения 480 нм (В).

Наблюдается "быстрое" затухание, происходящее до 100-150 пс, и "медленное", которое заканчивается после 500 пс. Вероятным механизмом "быстрой" дезактивации является описанное выше внутреннее вращение $=C(OH)_2$ группы вокруг $C=C$ связи с

последующей интеркомбинационной конверсией. ТАС и ААС способны к димеризации, которая препятствует вращению и стабилизирует продукт ВФПП. ТАС-en*, связанный с другой молекулой ТАС в димере, отличается относительно большим временем жизни. Дезактивацией ТАС-en* в димере обусловлено "медленное" затухание поглощения.

В рамках предложенной гипотезы "медленная" дезактивация ТАС-en* в димере происходит преимущественно в основное состояние излучательным путем. В мономере ТАС-en*, как и в ТАЛ-en*, происходит вращение =C(OH)₂ группы вокруг двойной связи с образованием формы ТАС-en-r*, в котором энергии S₀, T₁ и S₁ состояний близки и велика вероятность интеркомбинационной и внутренней конверсии. Поглощение продукта дезактивации ТАС-en*, наблюдающееся в области 570 нм, исчезает в течение сотен пикосекунд. Согласно квантово-химическим расчетам ТАС-en-r в S₁ неустойчив и в результате безбарьерного внутреннего вращения переходит в ТАС-en. В последнем безбарьерно происходит внутримолекулярный перенос протона с образованием ТАС-al. Безбарьерный характер процессов в ¹ТАС-en-r и ¹ТАС-en не позволяют отнести эти интермедиаты к долгоживущему продукту. Вероятным продуктом "быстрой" дезактивации ТАС-en* в мономере, который проявляется в дифференциальном спектре поглощения, является ТАС-en в T₁ состоянии (³ТАС-en).



Анализ дифференциальных спектров позволяет сделать вывод - что в длинноволновой области 640-750 нм происходит только уменьшение поглощения ТАС-en* и (ТАС-en*)₂, продукт релаксации ³ТАС-en в этой области не поглощает.

Согласно предложенной модели исчезновение ТАС-en* происходит по биэкспоненциальному закону:

$$C(\text{ТАС-en}^*) = (1-\alpha) \cdot C_0 \cdot e^{-t/\tau_1} + \alpha \cdot C_0 \cdot e^{-t/\tau_2}$$

где α – степень димеризации, τ_1 – время жизни ТАС-en* в виде мономера, τ_2 – время жизни ТАС-en* в димере, C_0 – общая начальная концентрация ТАС-en*.

С использованием этой модели из экспериментальных данных в области 640-750 нм на временах задержки 8-500 пс определены параметры гибели ТАС-en* (Табл. 3.5). Спектры ТАС-en* и продукта его дезактивации ³ТАС-en (Рис. 3.23), а также время жизни последнего ($\tau_3=375$ пс) (Табл. 3.5) определены с помощью глобального анализа массива экспериментальных данных во временном интервале 8-500 пс, используя полученные ранее константы дезактивации мономера и димера ТАС-en. Присутствие в спектре ³ТАС-en локального минимума в области вынужденного испускания ТАС-en*, по-видимому, связано с более сложным характером дезактивации ТАС-en*.

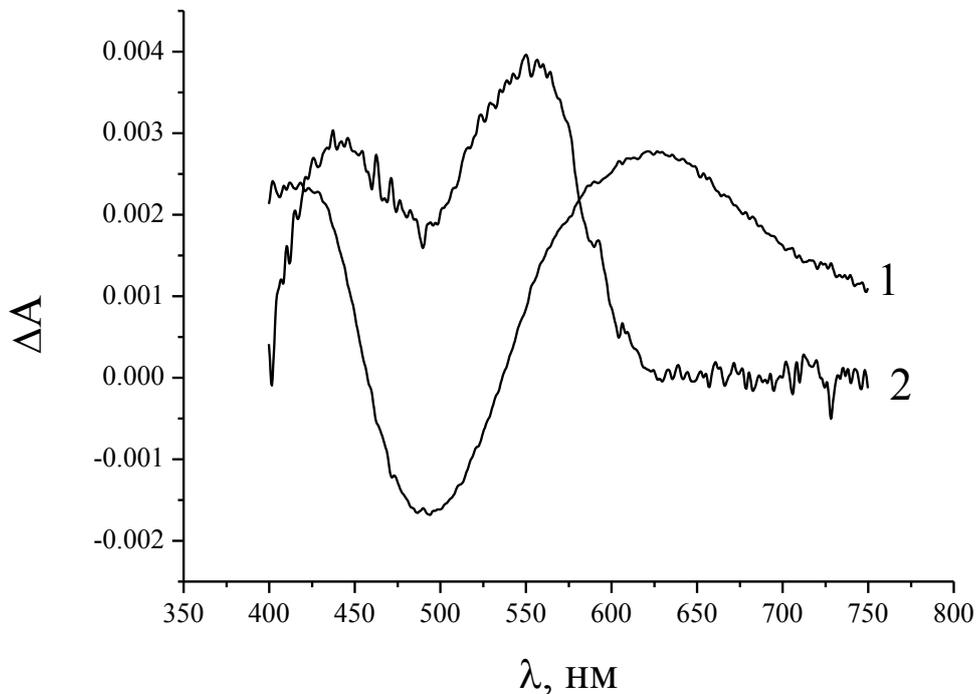


Рисунок 3.23. Спектры поглощения синглетного (1) и триплетного (2) состояний продукта фотопереноса протона.

Таблица 3.5. Кинетические параметры фотопереноса протона и релаксационных процессов исследованных соединений.

| | τ_1 | τ_2 | τ_r | τ_f | τ_{ISC} | τ_{al} |
|-----|----------|----------|----------|----------|--------------|-------------|
| | пс | | | | | |
| ТАС | 0.05 | 4 | 32 | 290 | 375 | – |
| ААС | 0.05 | – | 31 | – | – | 1700 |

В дифференциальных спектрах ААС наблюдается плечо полосы SE в области 400-450 нм и широкая полоса ESA с максимумом ~ 570 нм. В области вынужденного испускания продукта ВФПП ААС-en* отрицательное поглощение (~ 500 нм) не наблюдается (Рис. 3.24А). Однако на кинетической кривой в этой области наблюдается значительное уменьшение поглощения, подобно ТАС, заканчивающееся за 250 фс (Рис. 3.24В). Это свидетельствует о протекании ВФФП.

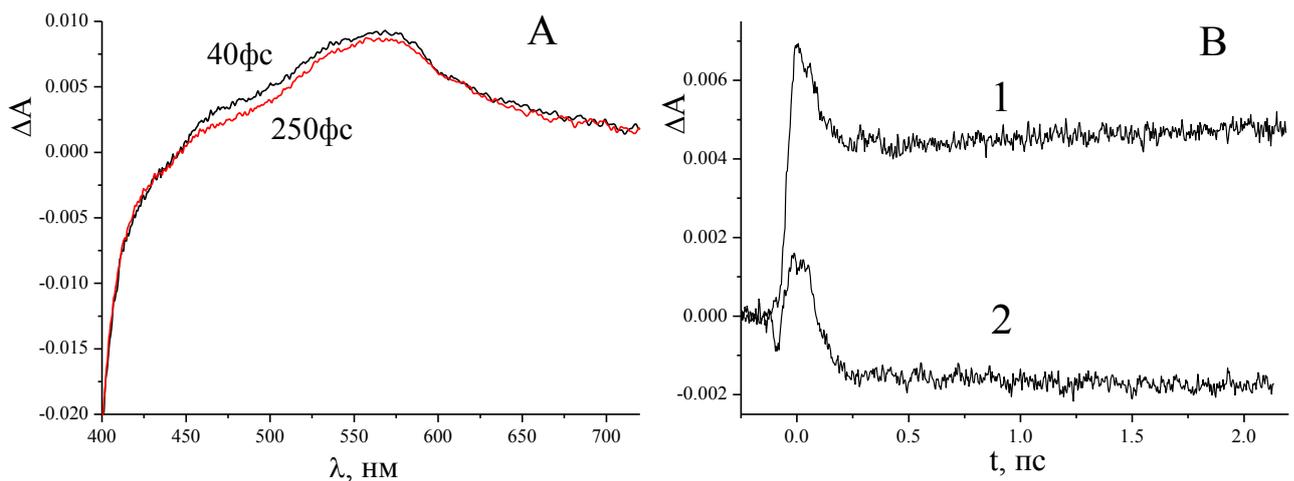
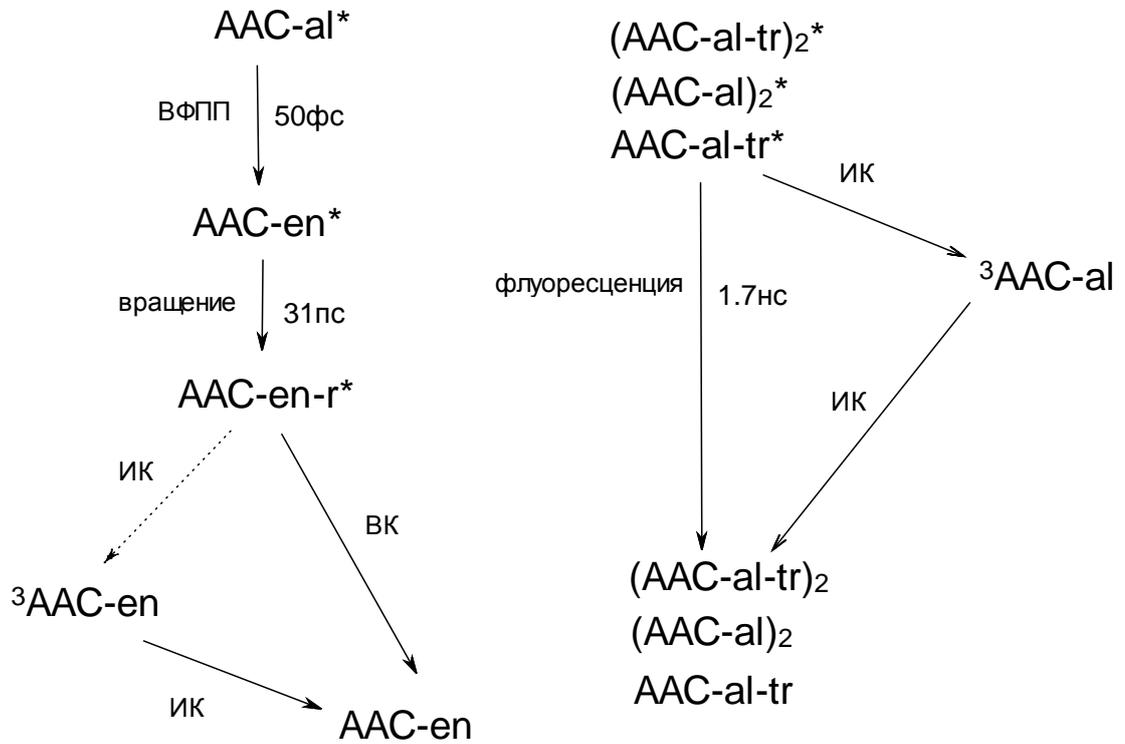


Рисунок 3.24. Дифференциальные спектры поглощения ААС для времен задержки 40 фс и 250 фс (А) и кинетические кривые дифференциального поглощения ААС (В-1) по сравнению с ТАС (В-2) на длине волны наблюдения 500 нм.

Характерное время этого процесса в ААС составляет 50 фс. Теоретические исследования профиля ВФПП в димере и мономере ААС показали, что этот процесс в димере энергетически невыгоден, в мономере он близок к изоэргичному⁸.

⁸ Выше была показана возможная обратимость ВФПП в мономере ААС-al*. Однако введение дополнительного параметра ($k_{revESIPT}$) в модель приводит к значительному усложнению описания и вариативности параметров, качество описание улучшается при этом незначительно.

Следует отметить, что в отличие от ТАС в ААС не наблюдается медленное уменьшение интенсивности в области испускания продукта ВФПП после 250 фс. Это косвенно подтверждает вышеизложенное предположение о фотопереносе протона в транс-форме в димере ТАС-al-tr*. В димере ААС-al-tr* фотоперенос протона энергетически невыгоден.



С увеличением времени задержки до 80 пс наблюдается уменьшение поглощения в области 400 нм и увеличение поглощения в области вынужденного испускания продукта ВФПП 440-570 (Рис. 3.25). Это свидетельствует о дезактивации продукта ВФПП в этом временном интервале. С дальнейшим увеличением времени задержки, вплоть до 500 пс происходит уменьшение отрицательного поглощения в области плеча вынужденного испускания исходной формы ААС-al* (400-440 нм) и уменьшение поглощения в спектральной области 450-750, что является свидетельством дезактивации формы ААС-al*.

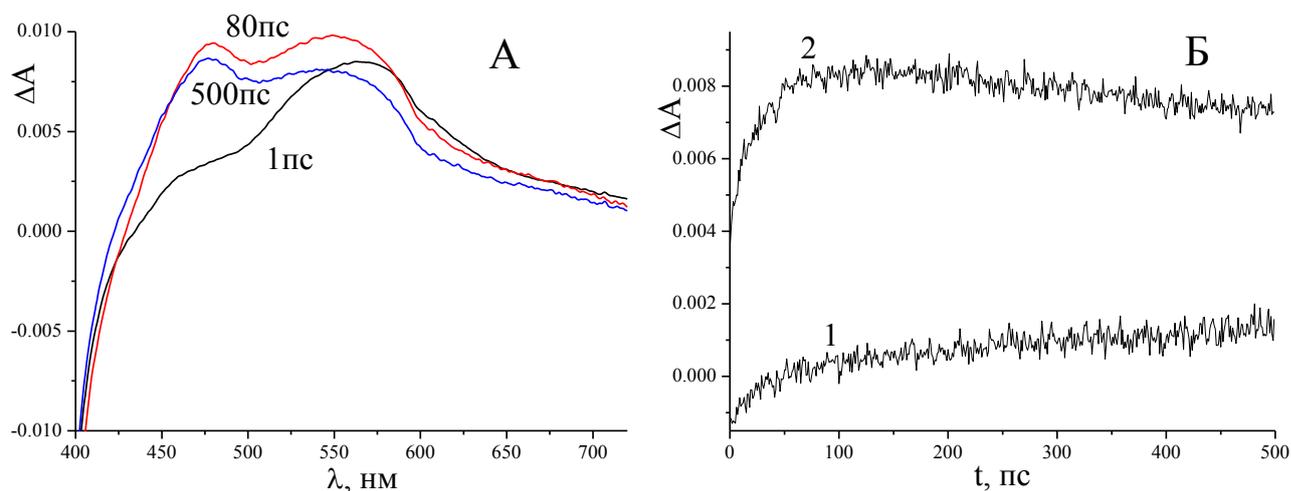


Рисунок 3.25. Дифференциальные спектры поглощения ААС для времен задержки 1 пс, 80 пс и 500 пс (А) и кинетические кривые дифференциального поглощения ААС на длине волны наблюдения 430 нм (В-1) и 500 нм (В-2).

Описание массива экспериментальных данных во временном интервале 0.5-500 пс биэкспонентой позволяет определить характерные времена дезактивации ААС-en* и димера ААС-al* (Табл. 3.5). Время жизни ААС-en* 31 пс практически совпадает со временем жизни ТАС-en* в мономере ("быстрая" компонента). Безызлучательная дезактивация так же, как и в ТАС-en*, связана с поворотом С(ОН)₂ группы и проходит через образование ротамера ААС-en-г*. Однако в отличие от ³ТАС-en, поглощение продукта этой дезактивации не наблюдается. В дифференциальных спектрах ААС вплоть до 500 пс наблюдается локальный минимум в области вынужденного испускания ААС-en* (Рис. 3.25А), что может свидетельствовать о протекании ВФПП в димере ААС с низким выходом. Низкий выход ВФПП в димере наряду с быстрой дезактивацией продукта ВФПП в мономере является причиной отсутствия длинноволновой полосы флуоресценции в растворах ААС при комнатной температуре.

В спектральной области до 440 нм вплоть до 500 пс происходит увеличение поглощения, что свидетельствует об образовании из димера ААС-al* новой формы, отличной от ААС-al. Вероятно это триплет ³ААС-al, фосфоресценция которого наблюдается в замороженных растворах ААС. Согласно квантово-химическим расчетам в ААС-al* при колебании протона вдоль N-H связи велика вероятность интеркомбинационной конверсии, вследствие пересечения S₁ и T₂ - поверхностей потенциальной энергии. При последующей внутренней конверсии T₂→T₁ образуется

долгоживущая форма $^3\text{AAC-al}$. В результате многокомпонентного анализа массива спектрально-кинетических данных рассчитаны спектры мономера AAC-en*, димера AAC-al* и $^3\text{AAC-al}^*$ (Рис. 3.26).

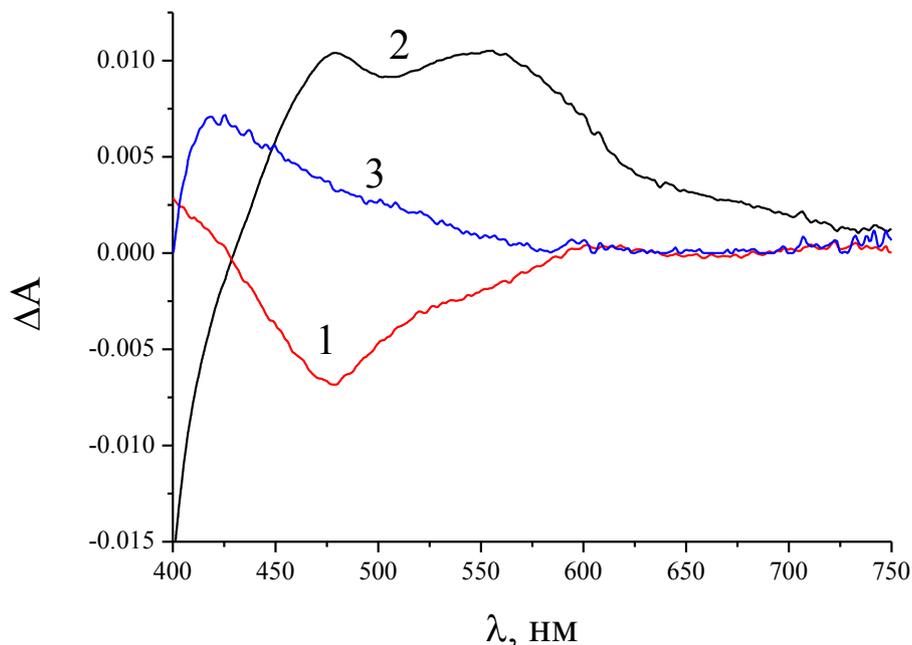
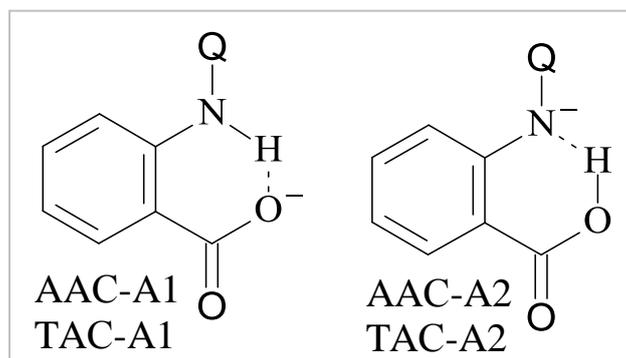


Рисунок 3.26. Спектры поглощения продукта ВФПП - мономера AAC-en* (1), димера AAC-al* (2) и 3AAC-al*(3).

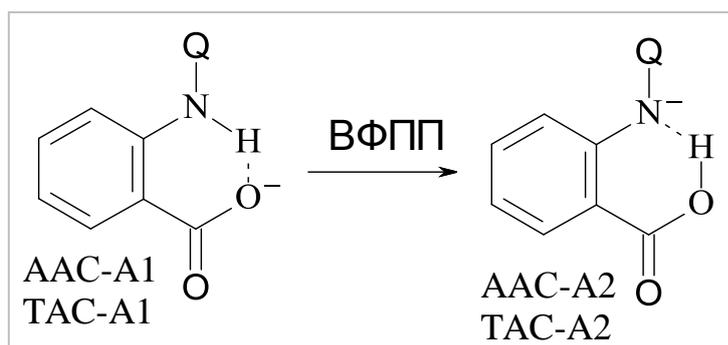
3.4 Анионные формы N-замещенных производных антралиновой кислоты

При добавлении основания в растворы ТАС и ААС образуются депротонированные формы этих флуорофоров. Для ТАС и ААС возможны пары таутомеров А1 и А2. Согласно квантово-химическим расчетам с учетом растворителя для обоих флуорофоров в основном состоянии преобладает таутомер А1, образующийся в результате депротонирования карбоксильной группы.



основном состоянии преобладает таутомер А1, образующийся в результате депротонирования карбоксильной группы.

Спектры поглощения депротонированных ТАС и ААС характеризуются



небольшим сдвигом в коротковолновую область по сравнению со спектрами поглощения нейтральных молекул и димеров (Табл. 3.4). Спектры флуоресценции ТАС-А и ААС-А состоят из одной полосы, характеризующейся

аномально большим стоксовым сдвигом (Табл. 3.4), который сохраняет свое значение в стеклообразных растворах при температуре 77К. Это свидетельствует о протекании ВФПП в ТАС-А1 и ААС-А1 с образованием ТАС-А2 и ААС-А2. ВФПП в обоих анионах без учета растворителя протекает без преодоления потенциального барьера и значительно экзоэргичен (Рис. 3.27, кривые 1, 2).

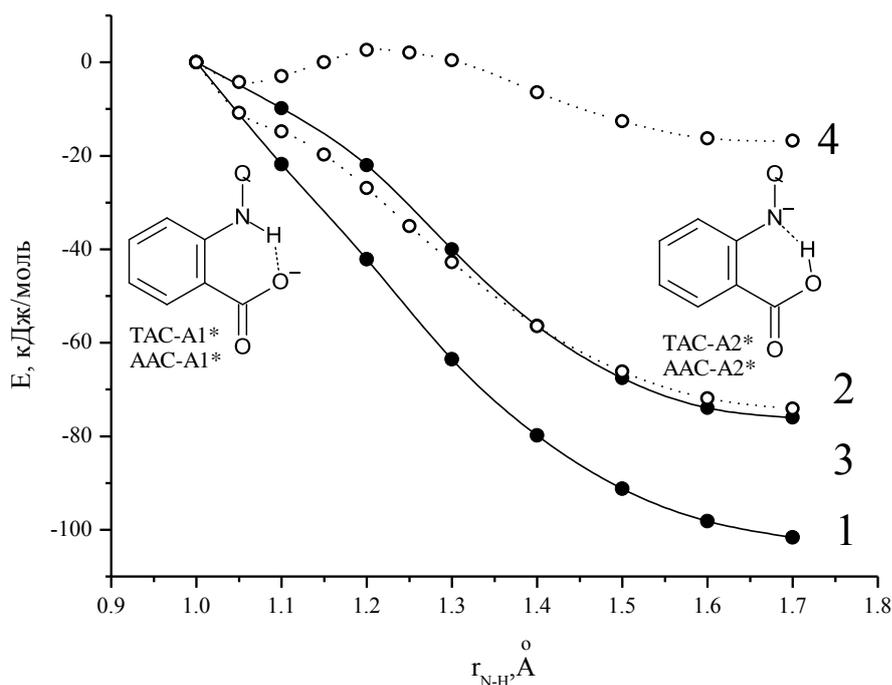


Рисунок 3.27. Зависимость потенциальной энергии анионов ТАС (1,3) и ААС (2,4) от длины связи N–H в S_1 состоянии без учета (1,2) и с учетом (3,4) сольватации метанолом.

В процессе ВФПП сольватная оболочка возбужденного аниона не меняется. Учет нерелаксированной сольватной оболочки приводит к появлению на расчетном профиле потенциальной поверхности ВФПП для аниона о-ацетиламинобензойной кислоты

барьера порядка 7 кДж/моль (Рис. 3.27, кривая 4). Для аниона о-тозиламинобензойной кислоты даже с учетом нерелаксированной сольватной оболочки на профиле потенциальной поверхности ВФПП барьер отсутствует (Рис. 3.27, кривая 3).

Выводы

В основном состоянии ТАЛ преобладает плоская форма с внутримолекулярной водородной связью $N-H\cdots O=C$, при возбуждении которой происходит внутримолекулярный фотоперенос протона с характерным временем ~ 90 фс.

В возбужденном продукте переноса протона происходит эффективная безызлучательная дезактивация с характерным временем 16 пс, одним из возможных каналов которой является внутреннее вращение $=C(H)OH$ группы вокруг $C=C$ связи с последующей интеркомбинационной конверсией.

В основном состоянии ТАС и ААС существует равновесие между формами со внутримолекулярной водородной связью $N-H\cdots O=C$ и $N-H\cdots O(H)-C$. Каждая из этих форм может существовать как в виде мономера, так и димера.

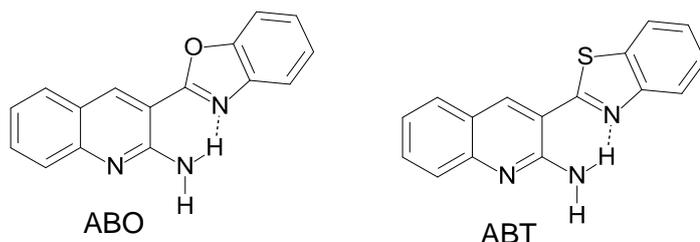
В возбужденных ротамерах ТАС и ААС с внутримолекулярной водородной связью $N-H\cdots O=C$ происходит безбарьерный внутримолекулярный фотоперенос протона с характерным временем ~ 50 фс. В ТАС ВФПП протекает как в димере, так и в мономере. В отличие от ТАС эффективность ВФПП в димере ААС существенно меньше.

В возбужденном продукте переноса протона в мономере ТАС и ААС происходит эффективная безызлучательная дезактивация с характерными временами 32 и 31 пс, соответственно. Одним из возможных каналов этой дезактивации является внутреннее вращение $=C(OH)_2$ группы вокруг $C=C$ связи с последующей интеркомбинационной и внутренней конверсией. Дезактивация продукта ВФПП в димере ТАС происходит преимущественно в S_0 состоянии с характерным временем 291 пс.

Для исследованных производных антраниловой кислоты в щелочной среде характерно образование анионных форм. В ТАЛ протон отщепляется от аминогруппы и при возбуждении такого аниона ВФПП невозможен. В ТАС и ААС анион образуется в результате депротонирования карбоксильной группы. При возбуждении этих анионов протекает ВФПП с атома азота аминогруппы на атом кислорода депротонированной карбоксильной группы. В анионной форме ТАС этот процесс происходит безбарьерно.

4. Внутримолекулярный фотоперенос протона в 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинах

В данной главе изложены результаты экспериментального и теоретического исследования возможности протекания фотопереноса протона в нейтральных молекулах (**AB**) и катионах (**ABH⁺**) 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинов: 2-амино-3-(2'-бензоксазолил)-хинолина (**ABO**) и 2-амино-3-(2'-бензтиазолил)-хинолина (**ABT**)⁹.



4.1. Нейтральные молекулы 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинов

Нейтральные водные растворы ABO и ABT окрашены в желтый свет, максимумы поглощения находятся в фиолетовой области спектра (Рис. 4.1, 4.2, Табл. 4.1). Спектр флуоресценции состоит из одной полосы с нормальным стоксовым сдвигом (Рис. 4.1, 4.2, Табл. 4.1) [224].

Таблица. 4.1. Максимумы спектров поглощения и флуоресценции, квантовый выход флуоресценции и время жизни возбужденного состояния ABO и ABT при 298 К.

| соединение | растворитель | λ_a , нм | λ_f , нм | $\phi_f \cdot 10^2$ |
|------------|----------------------------------|------------------|------------------|---------------------|
| ABO | метилциклогексан | 388 | 433 | 0.66 |
| | C ₃ H ₈ CN | 388 | 453 | 6.0 |
| | этанол | 386 | 455 | 9.8 |
| ABT | метилциклогексан | 398 | — | <0.05 |
| | C ₃ H ₈ CN | 396 | 469 | 0.14 |
| | этанол | 394 | 469 | 0.17 |

⁹ Основные результаты, которые изложены в данной главе, опубликованы в работах [224-226].

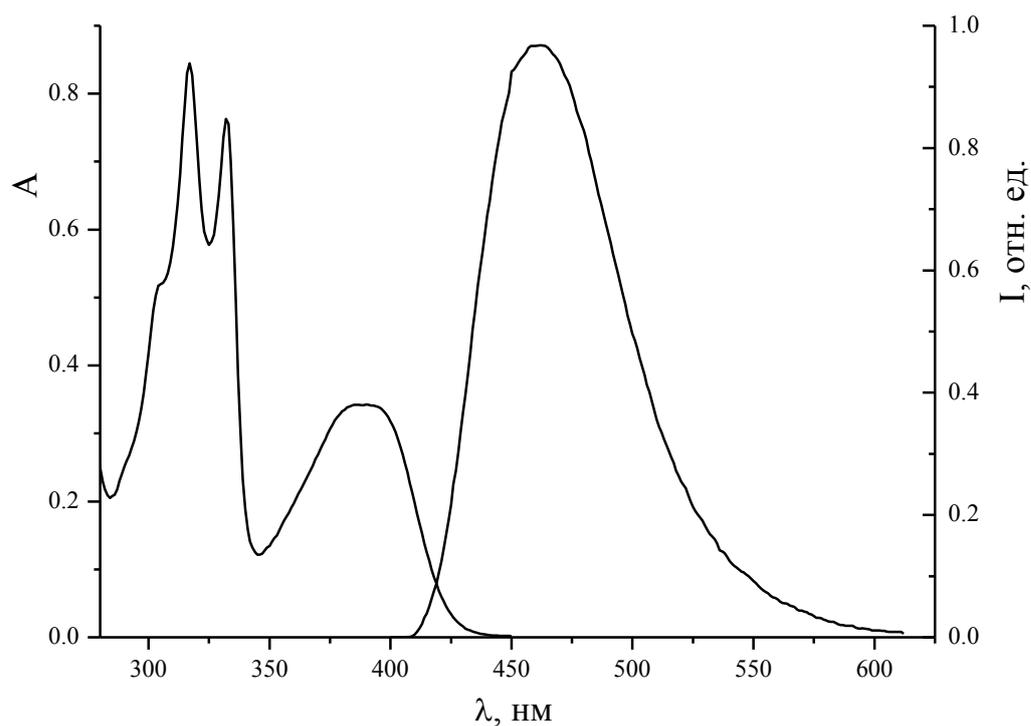


Рисунок 4.1. Спектры поглощения и флуоресценции АВО в этаноле при комнатной температуре.

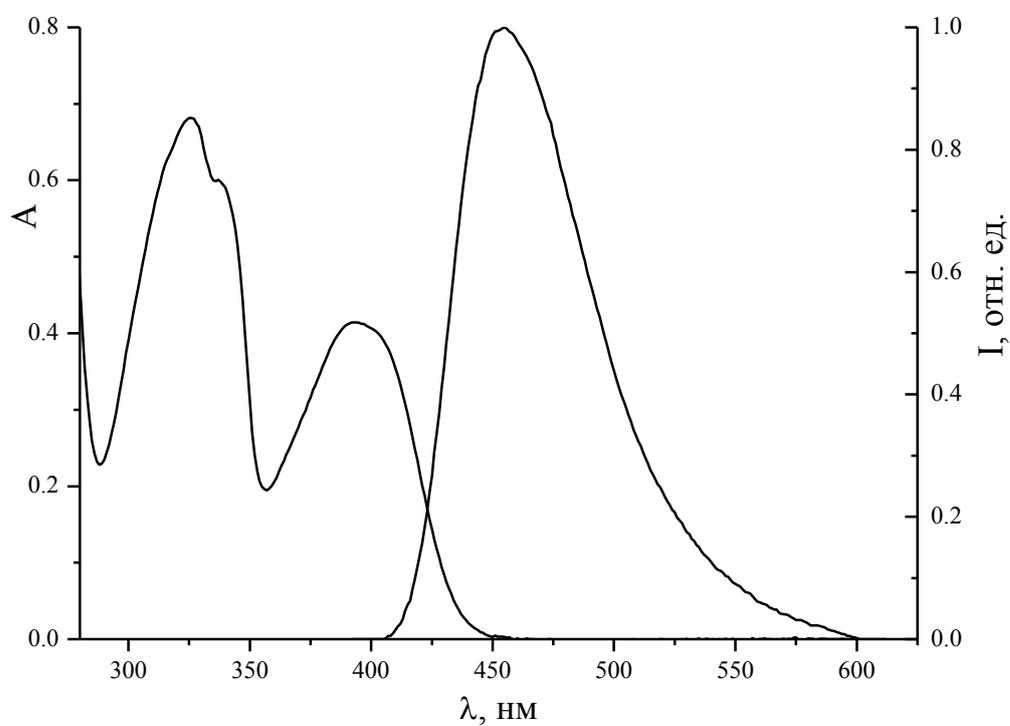


Рисунок 4.2. Спектры поглощения и флуоресценции АВТ в этаноле при комнатной температуре.

Длинноволновая полоса с аномально большим стоксовым сдвигом, которую относят к люминесценции продукта ВФПП, в спектрах флуоресценции исследованных соединений не наблюдается. Квантовый выход флуоресценции АВТ значительно меньше чем АВО. Для обоих исследованных аминокинолинов его величина зависит от полярности растворителя. В неполярных растворителях, таких как н-гептан, тетрахлорметан и метилциклогексан, флуоресценция АВТ при комнатной температуре не наблюдается. АВО в этих растворителях флуоресцирует значительно менее интенсивно чем в полярных, таких как ацетонитрил, бутиронитрил и этанол.

При понижении температуры в растворах обоих соединений во всех использованных растворителях отмечается значительное возрастание интенсивности флуоресценции формы АВ-am* (Рис. 4.3, 4.4). Квантовый выход флуоресценции АВО в этаноле возрастает с 0.098 до 0.92, а АВТ с 0.0017 до 0.015 при понижении температуры от комнатной до 77 К. При этом время жизни возбужденного состояния возрастает с 1.7 нс до 7 нс для АВО и с 0.9 нс до 2.1 нс для АВТ. Длинноволновая полоса флуоресценции отсутствует во всем диапазоне температур во всех использовавшихся растворителях.

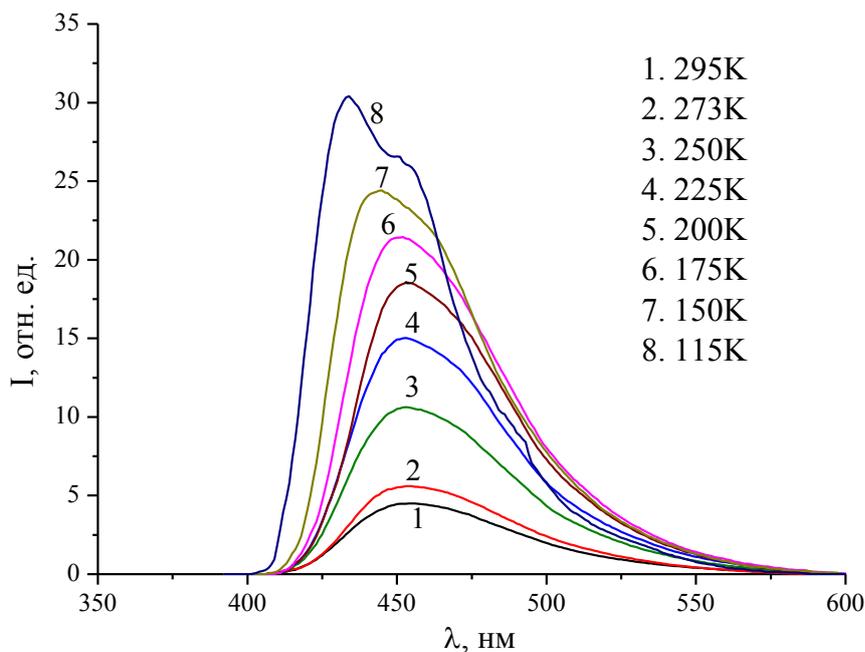


Рисунок 4.3. Спектры флуоресценции АВО в этаноле при различных температурах.

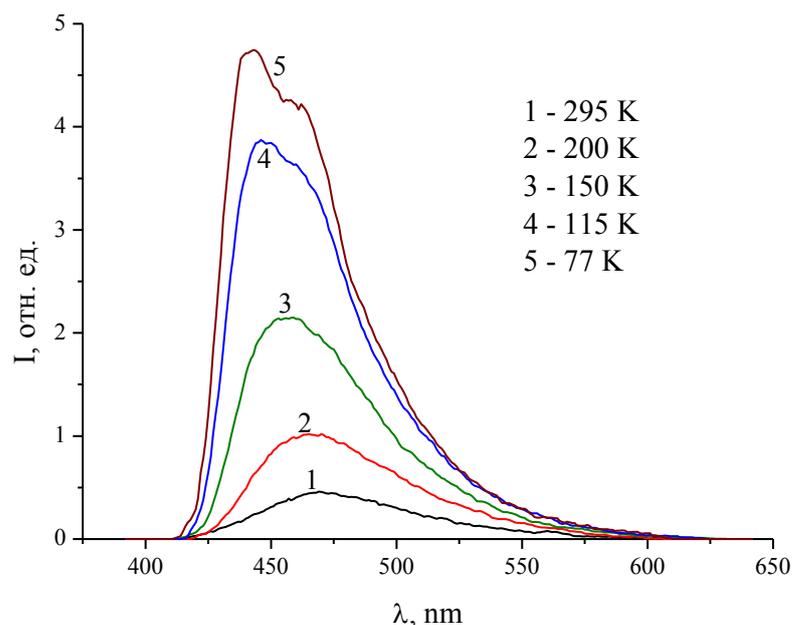
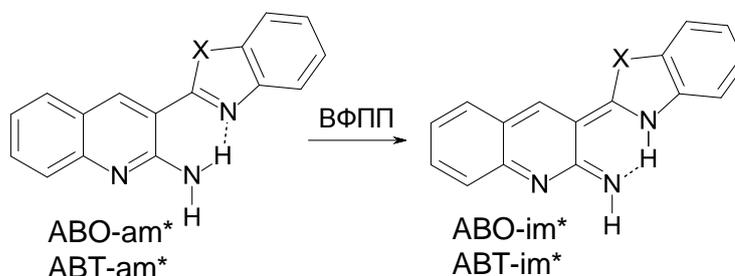


Рисунок 4.4. Спектры флуоресценции АВТ в этаноле при различных температурах.

Отсутствие длинноволновой флуоресценции продукта ВФПП может быть следствием как его эффективной безызлучательной дезактивации, так и малого выхода (или отсутствия) самой реакции фотопереноса протона.



Основные возможные причины малого выхода ВФПП были описаны ранее в главах 2 и 3. Среди них высокий потенциальный барьер, высокая энергия ВФПП или отсутствие внутримолекулярной водородной связи $\text{NH} \cdots \text{N}$.

Для установления особенностей строения исследованных соединений были проведены квантово-химические расчеты зависимости потенциальной энергии молекулы от величины двугранного угла между хинолиновым и бензозольным фрагментами (Рис. 4.5).

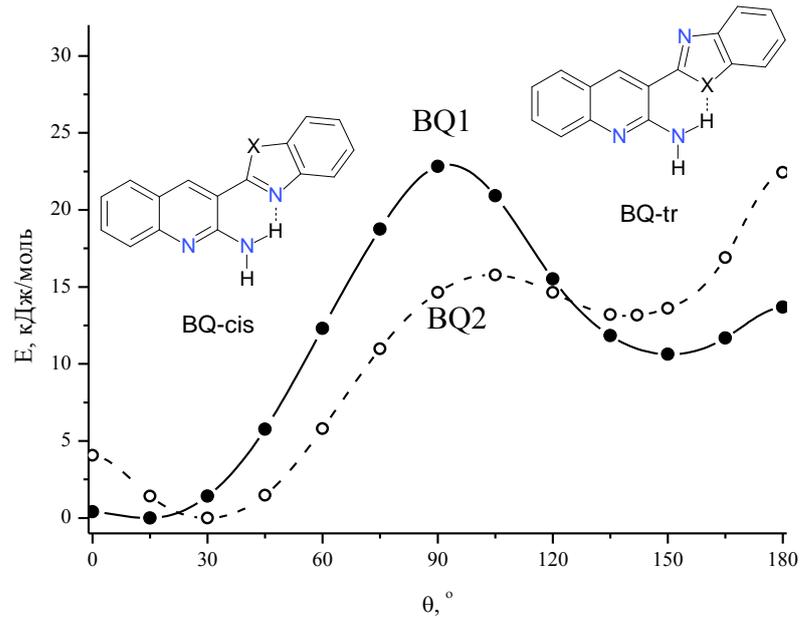


Рисунок 4.5. Зависимость потенциальной энергии молекул АВО и АВТ в основном состоянии от двугранного угла между хинолиновым и бензасольным фрагментами.

Для обоих соединений расчет показал существование двух изомеров: цис- с водородной связью N–H...N (AB-cis) и транс- с более слабой водородной связью N–H...X (AB-trans). Без учета растворителя значительно более стабильным является цис-изомер (Табл. 4.2).

Таблица 4.2. Параметры ротамеров АВО и АВТ в основном состоянии в газовой фазе: двугранный угол между хинолиновым и гетероасольным фрагментами, выход атома азота в аминогруппе из плоскости атомов окружения (h), энергия цис-транс ротамеризации.

| соединение | тип ротамера | θ , ° | h , Å | ΔE_{c-t} , кДж/моль |
|------------|--------------|--------------|---------|-----------------------------|
| АВО | cis | 13 | 0.2 | 10.6 |
| | trans | 150 | 0.3 | |
| АВТ | cis | 31 | 0.2 | 13.1 |
| | trans | 142 | 0.3 | |

Причина тому более сильная внутримолекулярная водородная связь N–H...N по сравнению со связями N–H...S и N–H...O. В протонодонорном растворителе возможна

дополнительная стабилизация АВ-trans за счет образования межмолекулярных водородных связей молекул растворителя с атомом азота гетероароматического цикла и атомом водорода в аминогруппе, в АВ-cis эти атомы участвуют во внутримолекулярной связи и поэтому менее доступны. Для обоих изомеров характерна пирамидализация аминогруппы и отклонение от плоской структуры (Табл. 4.2). ВФПП протекает только в цис-изомере при этом отклонение от плоской структуры и пирамидализация аминогруппы способствует увеличению потенциального барьера ВФПП. Таким образом, существованием транс-изомера АВ-tr можно объяснить уменьшение выхода ВФПП в АВ в полярных растворителях, но не отсутствие длинноволновой полосы флуоресценции в неполярных растворителях.

Для определения потенциального барьера и энергии ВФПП (Табл. 4.3) определена зависимость энергии молекул от длины связи N(H)–H (Рис. 4.6)

Таблица 4.3. Энергетические параметры ВФПП в АВО и АВТ: величина потенциального барьера (E_a ВФПП) и энергия ВФПП ($\Delta E_{\text{ВФПП}}$), энергия внутримолекулярного переноса протона в основном состоянии¹⁰ ($\Delta E_{\text{ВПП}}$) и энергия $S_1 \rightarrow S_0$ перехода¹¹ в исходном таутомере ($\Delta E_{S_1 \rightarrow S_0 \text{ am}}$) АВ-am и продукте ВФПП АВ-im ($\Delta E_{S_1 \rightarrow S_0 \text{ im}}$).

| Соединение | метод | E_a ВФПП | $\Delta E_{\text{ВФПП}}$ | $\Delta E_{\text{ВПП}}$ | $\Delta E_{S_1 \rightarrow S_0 \text{ am}}$ | $\Delta E_{S_1 \rightarrow S_0 \text{ im}}$ |
|------------|----------|------------|--------------------------|-------------------------|---|---|
| | | кДж/моль | | | | |
| АВО | TDDFT | 32 | +14 | 149 | 271 (442нм) | 139 (860нм) |
| АВТ | | 23 | +10 | 131 | 253 (472нм) | 135 (880нм) |
| АВО | xMCQDPT2 | 27 | -1 | 159 | 263 (455нм) | 107 (1120нм) |
| АВТ | | 8 | -24 | 116 | 253 (474нм) | 101 (1180нм) |

¹⁰ Величина энергии ВФПП определена в точке соответствующей минимуму энергии в S_1 состоянии.

¹¹ В скобках приведена величина длины волны перехода.

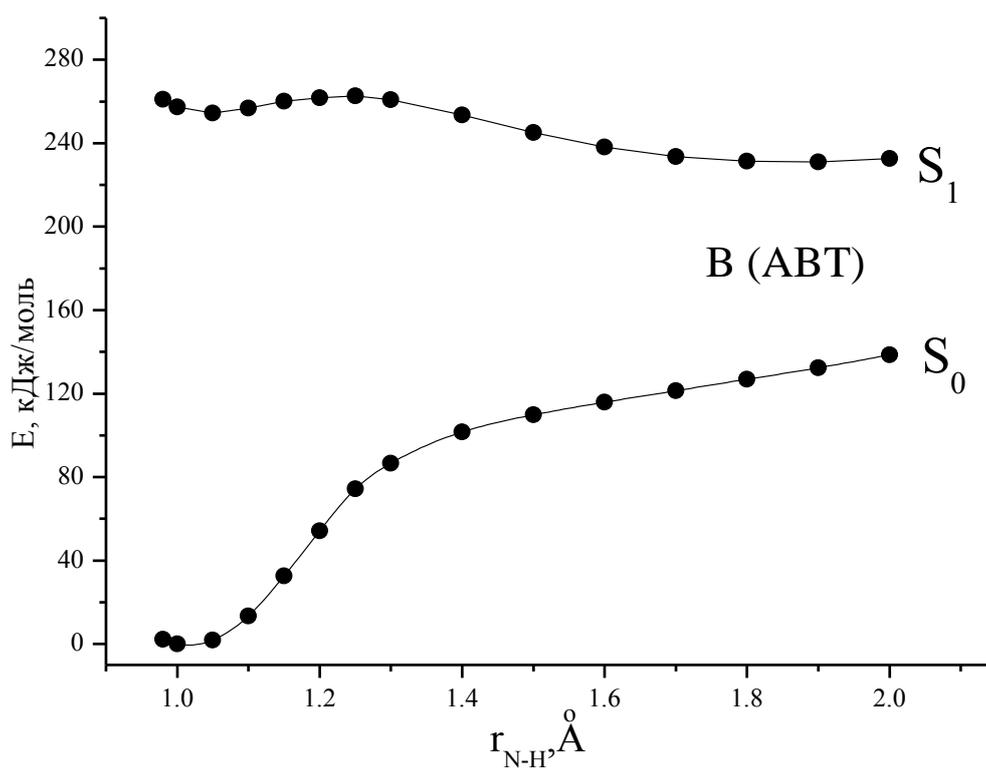
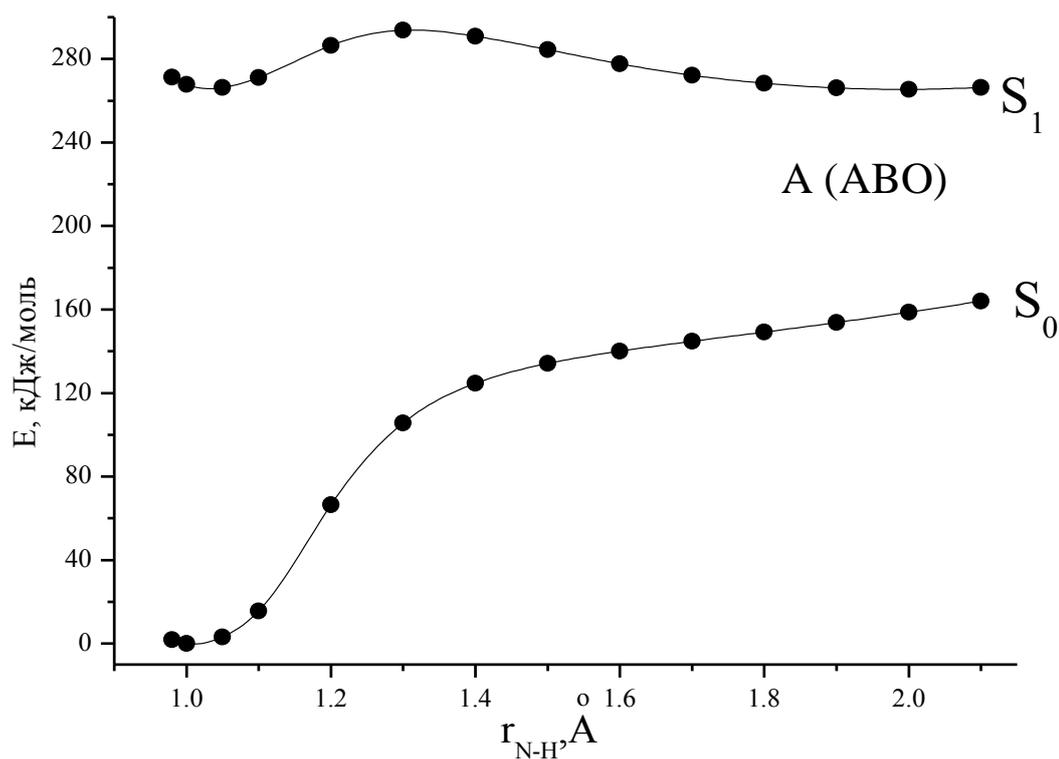


Рисунок 4.6. Зависимость энергии ABO (A) и ABT (B) в S_0 и S_1 состояниях от длины связи N(H)–H, определенная методом xMCQDPT2.

Согласно квантово-химическим расчетам перенос протона в основном электронном состоянии значительно не выгоден энергетически, а на кривой ППЭ отсутствует минимум, соответствующий продукту переноса протона АВ-im. В S_1 состоянии процесс фотопереноса протона характеризуется отрицательной энергией и преодолением потенциального барьера. Фотоперенос протона в АВО* практически изоэнергетический и отличается более высоким потенциальным барьером, чем в АВТ*. Причина такого отличия заключается в меньшей основности бензоксазольного фрагмента - акцептора протона в АВО, по сравнению с бензотиазольным в АВТ.

Следствием значительной энергии переноса протона в основном состоянии обоих соединений является малая энергия $S_1 \rightarrow S_0$ перехода продукта ВФПП (АВ-im*) – порядка 100-140 кДж/моль (в зависимости от флуорофора и метода расчета). Такой энергии перехода соответствует излучение на длине волны 860-1180 нм, то есть в ближней ИК-области. Вплоть до 1000 нм ИК-флуоресценция в исследованных соединениях не обнаружена. Возможной причиной этого является безызлучательная дезактивация продукта ВФПП (АВ-im*). Её высокая эффективность связана с тем, что малая энергия $S_1 \rightarrow S_0$ перехода способствует уменьшению силы осциллятора, а, следовательно, вероятности излучательного перехода. При этом вероятность внутренней конверсии, напротив, увеличивается.

Таким образом, ВФПП в исследованных аминокбензазолилхинолинах приводит к тушению их флуоресценции, что согласуется с особенностями их спектрально-люминесцентных свойств.

1. Меньший потенциальный барьер и энергия ВФПП в АВТ приводит к более высокой эффективности ВФПП в нем, по сравнению с АВО. Это согласуется со значительно большим квантовым выходом флуоресценции в последнем.

2. Увеличение квантового выхода флуоресценции АВО и АВТ с увеличением полярности растворителя согласуется с уменьшением эффективности ВФПП, вследствие стабилизации форм с отсутствующей или ослабленной внутримолекулярной водородной связью $NH \cdots N$: АВ-trans и неплоских ротамеров, в основном состоянии.

3. Увеличение квантового выхода флуоресценции АВО и АВТ с понижением температуры согласуется с уменьшением эффективности ВФПП, вследствие стабилизации исходной формы АВ-am* в возбужденном состоянии. Как было показано ранее, в основном состоянии более стабильной является неплоская конформация, а

необходимое для уплощения возбужденной молекулы вращение ароматических фрагментов молекулы в конденсированной фазе требует времени, которое зависит от вязкости среды и степени взаимодействия с сольватной оболочкой (диполь-дипольного взаимодействия, образования межмолекулярных водородных связей молекулы флуорофора с молекулами растворителя). Межмолекулярные водородные связи с растворителем не только значительно стабилизируют скрученную конформацию, препятствуя уплощению молекулы в возбужденном состоянии, но и ослабляют внутримолекулярную водородную связь, по которой происходит ВФПП. Принимая во внимание значительный потенциальный барьер ВФПП в АВО, уменьшение эффективности ВФПП с понижением температуры также может быть связано с уменьшением константы скорости этого процесса, вне зависимости от конформационных эффектов и влияния окружения.

4.2. Катионы 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинов

При подкислении растворы исследованных соединений обесцвечиваются, спектр поглощения сдвигается в коротковолновую область (Рис. 4.7, Табл. 4.4) [225,226].

Таблица 4.4. Максимумы спектров поглощения и флуоресценции и относительная интенсивность длинноволновой полосы флуоресценции АВОН⁺ и АВТН⁺ в различных растворителях при 298 К.

| соединение | растворитель | λ_a , нм | λ_f , нм | S_{lw} , % |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|--------------|
| АВОН ⁺ | метилциклогексан | 389 | 422/606 | 61 |
| | ацетонитрил | 386 | 426/607 | 52 |
| | этанол | 385 | 423/615 | 32 |
| АВТН ⁺ | метилциклогексан | 395 | 433/619 | 96 |
| | ацетонитрил | 394 | 435/623 | 95 |
| | этанол | 391 | 435/624 | 94 |

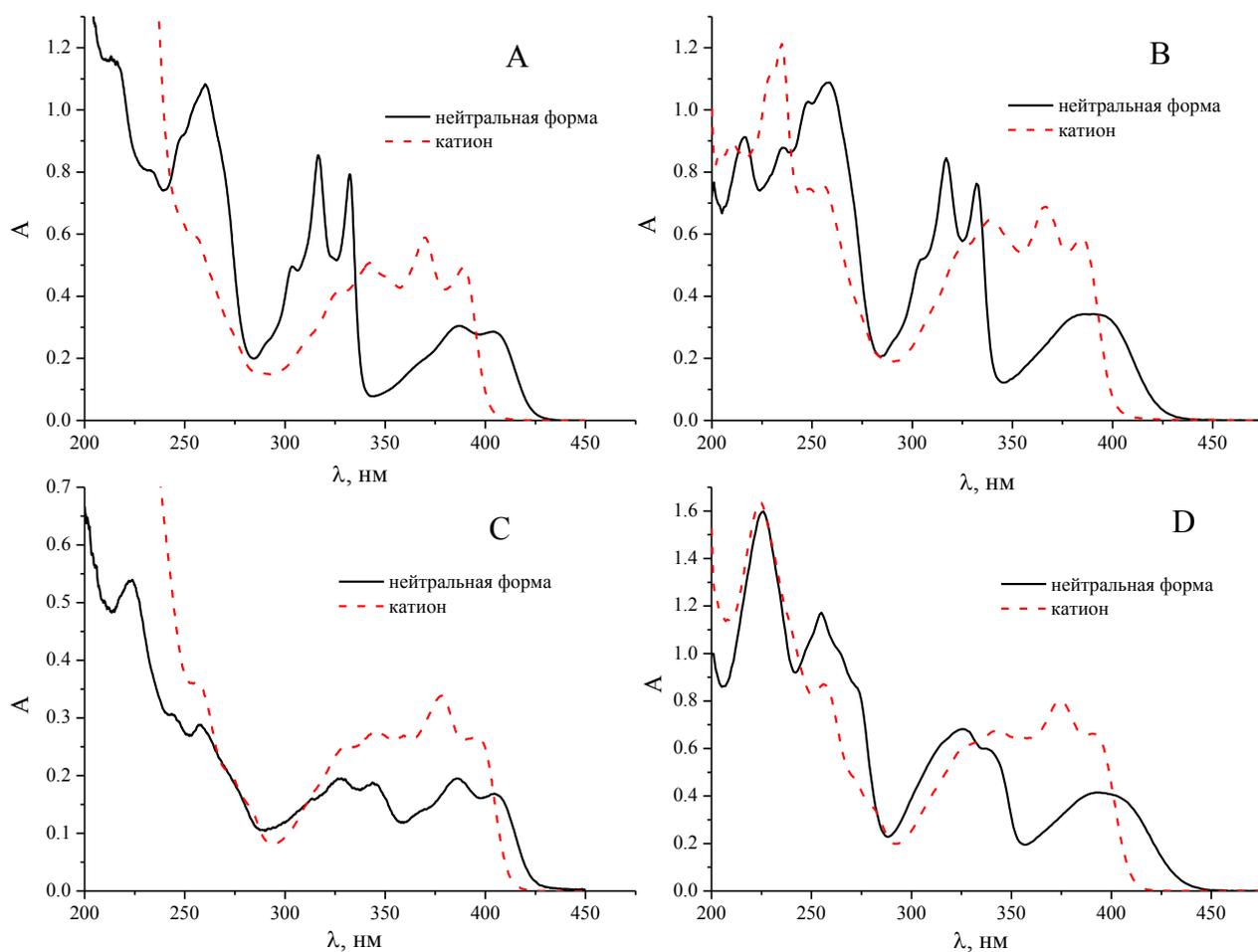
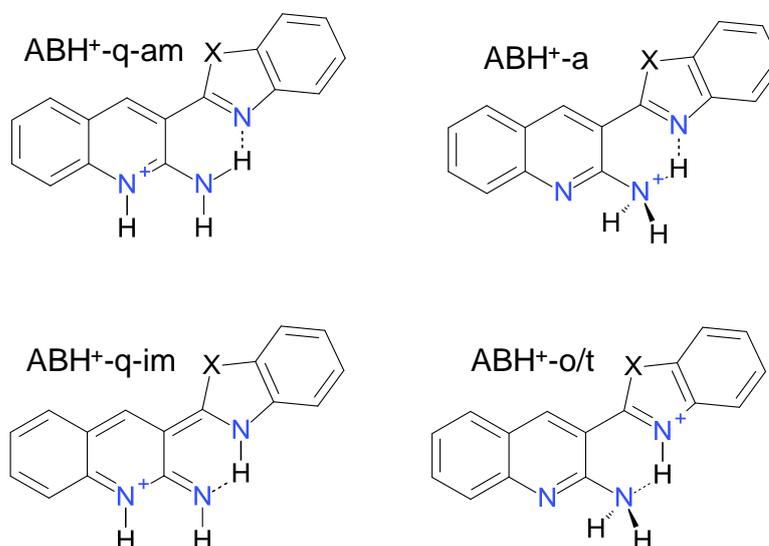


Рисунок 4.7. Спектры поглощения нейтральной формы и протонированного катиона АВО (А, В) и АВТ (С, D) в метилциклогексане (А, С) и этаноле (В, D).

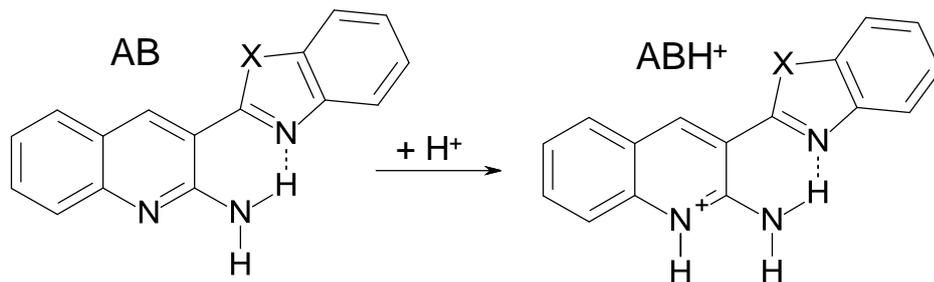
Принимая во внимание низкую основность атомов кислорода и серы в бензотиазоле и бензоксазоле теоретически возможно существование четырех катионов:



Согласно квантово-химическим расчетам наиболее стабилен катион, в котором протонирован атом азота хинолинового цикла АВН⁺-q-am, в дальнейшем АВН⁺-am или просто АВН⁺ (Табл. 4.5). Этот результат подтверждается литературными данными по протонированию аминохинолинов, согласно которым первый протон присоединяется к азоту кольца [227].

Таблица 4.5. Энергия протонирования АВ с образованием различных катионов, кДж/моль.

| | АВН ⁺ -q-am | АВН ⁺ -q-im | АВН ⁺ -a | АВН ⁺ -o/t |
|-----|------------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|
| АВО | -1016 | -964 | -971 | -968 |
| АВТ | -1019 | -974 | -977 | -984 |

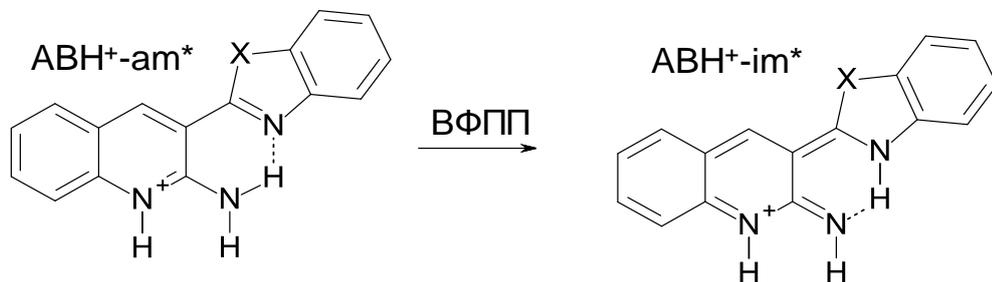


Как уже было сказано ранее, при протонировании исследованных соединений происходит гипсохромный сдвиг спектров поглощения. Следует отметить, что гипсохромный сдвиг спектров поглощения наблюдается при протонировании аминогруппы в анилине и нафтиламине, а при протонировании кольцевого атома азота в хинолине напротив наблюдается батохромный сдвиг.

Такое противоречие можно объяснить тем, что в исследованных катионах возможно электронное взаимодействие протонированного циклического атома азота с находящейся в орто-положении аминогруппой. Батохромный сдвиг при протонировании кольцевого атома азота характерен также для большинства изомерных аминохинолинов (кроме 2- и 4-аминохинолина), однако для 2-аминохинолина наблюдается гипсохромный сдвиг спектра поглощения [228]. Это подтверждает вывод о протонировании циклического атома азота в исследованных производных 2-аминохинолина.

Как было отмечено выше, исследованные соединения в молекулярной форме содержат три основных центра, что делает возможным образование двукратно протонированной формы. Двукратно протонированная форма родственного 2-аминохинолина отличается значительной кислотностью $pK_{a2} = -9.08$ (для 3-аминохинолина $pK_{a2} = -0.4$) [229]. Так как в работе использовались менее полярные чем вода растворители — этанол, ацетонитрил, ПММА, метилциклогексан, то следует принять во внимание тот факт, что с уменьшением полярности растворителя значительно уменьшается сила нейтральных кислот, таких как используемые в работе серная и трифторуксусная, а кислотность кислот-катионов, как образующиеся в результате протонирования исследованных соединений моно- и дипротонированные катионы в меньшей степени зависит от полярности растворителя. Также следует отметить, что исследуемые растворы содержали кислоту в небольшой концентрации, например в растворе в этаноле и в ацетонитриле концентрация серной кислоты не превышала $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. За степенью протонирования изученных соединений следили по спектрам поглощения, контролируя присутствие в растворе только однократно протонированной формы.

Спектры флуоресценции катионов состоят из двух полос (Рис.4.8). Аномально большой стоксов сдвиг длинноволновой полосы флуоресценции (порядка 10^4 см^{-1}) указывает на существование процесса в возбужденном состоянии. Тот факт, что стоксов сдвиг сохраняет аномально большое значение с понижением температуры вплоть до 77К и увеличением вязкости вплоть до стеклования раствора, позволяет сделать вывод о том, что таким процессом является внутримолекулярный фотоперенос протона (ВФПП).



Таким образом, длинноволновая полоса в спектре флуоресценции ABH^+ принадлежит продукту ВФПП - иминной форме ABH^+im . Коротковолновая полоса флуоресценции с нормальным стоксовым сдвигом принадлежит форме ABH^+am , в которой ВФПП не произошел.

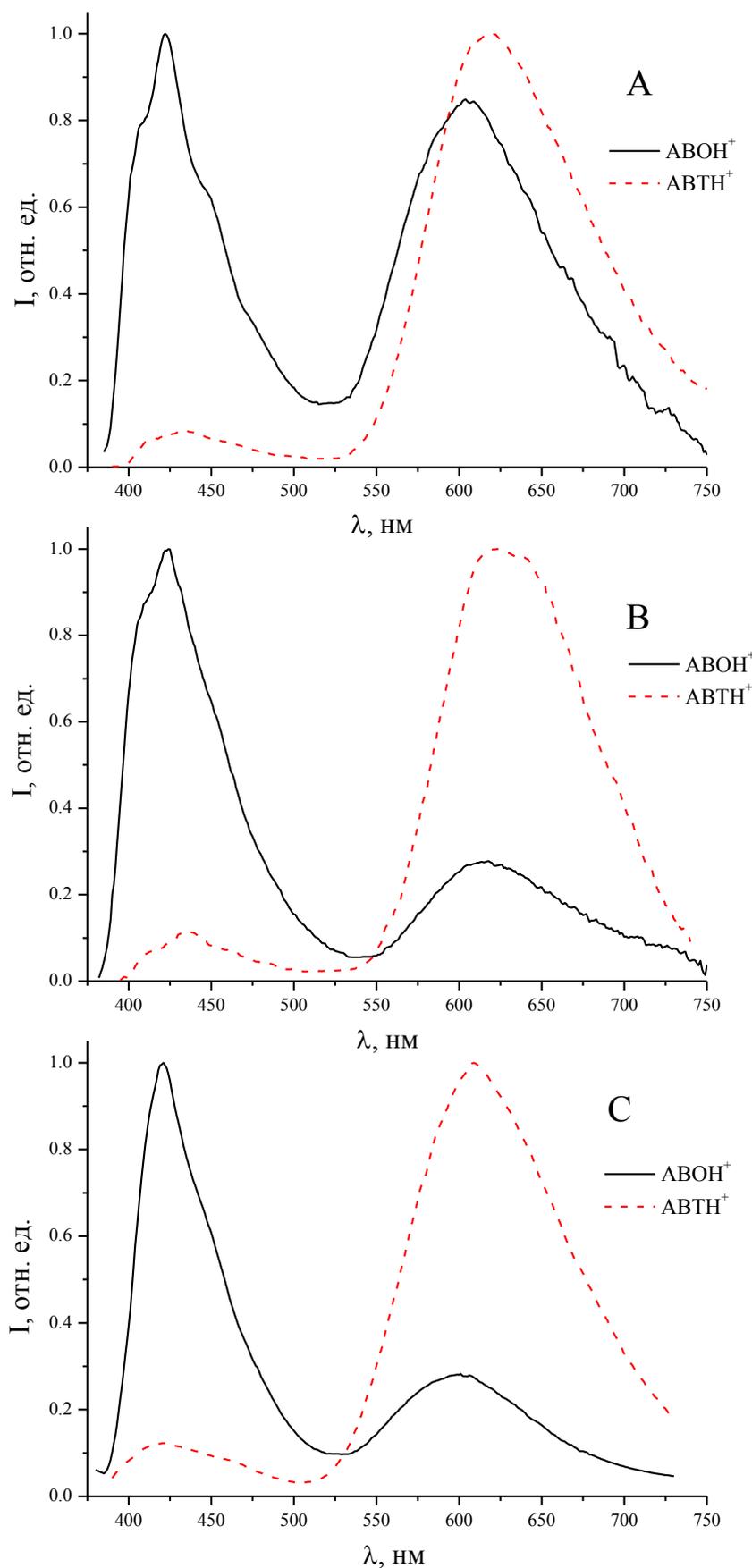


Рисунок 4.8. Спектры флуоресценции ABOH^+ и ABTH^+ в метилциклогексане (А), этаноле (В) и полиметилметакрилате (С) при комнатной температуре.

Спектры возбуждения обеих полос близки (Рис. 4.9), что свидетельствует о том, что обе формы образуются после возбуждения частиц с одинаковым или близким строением.

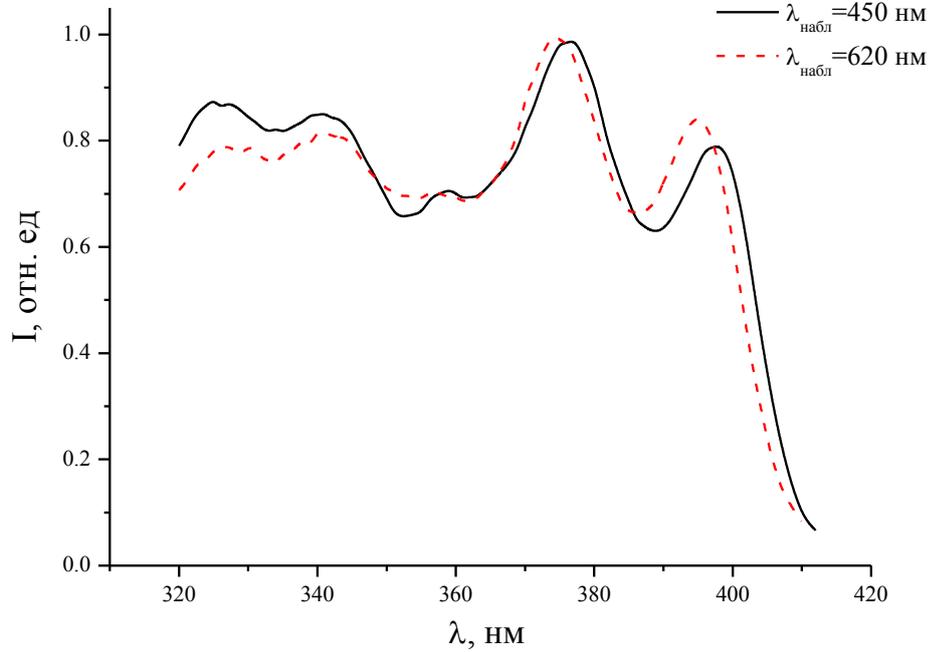
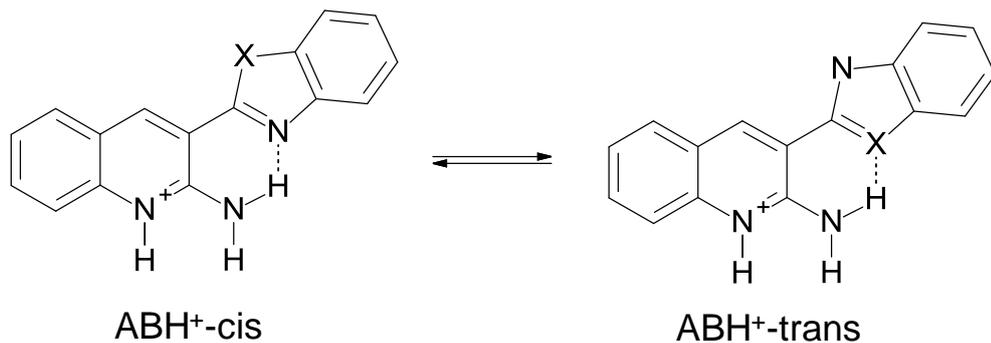


Рисунок 4.9. Спектры возбуждения флуоресценции АВТН⁺ в этаноле при температуре 77 К.

Значительная интенсивность коротковолнового излучения свидетельствует о малом выходе ВФПП. Как уже было отмечено ранее, в общем случае уменьшение выхода ВФПП может быть обусловлено либо высоким потенциальным барьером либо термодинамической невыгодностью этого процесса. Наряду с плоским шестичленным внутримолекулярным комплексом с водородной связью N–H...N возможно существование ротамеров, в которых такая связь отсутствует и ВФПП невозможен.



Для установления особенностей строения исследованных катионов были проведены квантово-химические расчеты зависимости энергии от угла между хинолиновым и гетеразольным фрагментами. Для обоих катионов, как и для нейтральных молекул, расчет показал существование двух изомеров: цис- (ABH^+ -cis) с водородной связью $N-H\cdots N$ и транс- (ABH^+ -trans) с более слабой водородной связью $N-H\cdots X$ (Рис. 4.10).

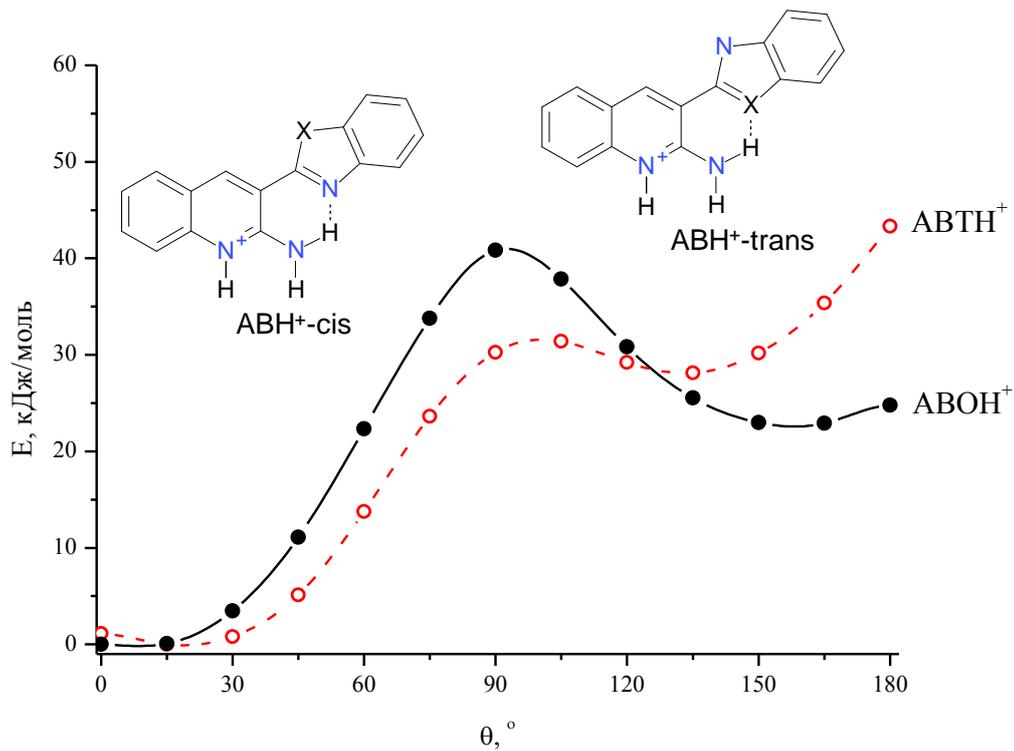


Рисунок 4.10 Зависимость энергии катионов $ABON^+$ и $ABTH^+$ в основном состоянии от двугранного угла между хинолиновым и гетеразольным фрагментами.

Таблица 4.6. Параметры ротамеров катионов $ABON^+$ и $ABTH^+$: двугранный угол между хинолиновым и гетеразольным фрагментами и энергия цис-транс ротамеризации.

| соединение | тип ротамера | θ , ° | $\Delta E_{cis-trans}$, кДж/моль |
|------------|--------------|--------------|-----------------------------------|
| $ABON^+$ | cis | 2 | 28 |
| | trans | 158 | |
| $ABTH^+$ | cis | 16 | 23 |
| | trans | 135 | |

По сравнению с нейтральными молекулами АВ-cis изомеры катионов АВН⁺-cis отличаются большей стабильностью и более плоской структурой (Табл. 4.6). Как было отмечено, для нейтральных молекул АВ, в протонодонорном растворителе возможна дополнительная стабилизация АВН⁺-trans за счет образования межмолекулярных водородных связей с атомом азота гетеразольного цикла. В цис-изомере этот атом азота участвует в водородной связи с аминогруппой, а атомы кислорода и серы гетеразольного фрагмента доступны для молекул растворителя, однако обнаруживают слабую склонность к образованию водородных связей. Энергия цис-транс изомеризации в комплексах АВОН⁺ и АВТН⁺ с одной молекулой метанола, связанной водородной связью с гетероатомом бензгетарозольного цикла, падает до 12.7 и 1.8 кДж/моль соответственно. Кроме того, возможна дополнительная стабилизация скрученного ротамера благодаря межмолекулярным водородным связям атома азота аминогруппы, который в плоском цис-изомере связан с акцептором протона - атомом азотом гетеразольного цикла. Таким образом, одной из причин уменьшения эффективности ВФПП в исследованных катионах в протонодонорных и полярных растворителях может быть их ротамеризм в основном состоянии. Однако, присутствие коротковолновой полосы флуоресценции, свидетельствующей об ограниченном выходе ВФПП, в растворах исследованных катионов в неполярном метилциклогексане (Рис. 4.8А), нельзя объяснить такими эффектами.

Дополнительную информацию о причинах низкой эффективности ВФПП могут дать исследования спектров флуоресценции катионов при низких температурах. При понижении температуры интенсивность коротковолновой полосы флуоресценции АВН⁺ значительно возрастает (Рис. 4.11–4.14).

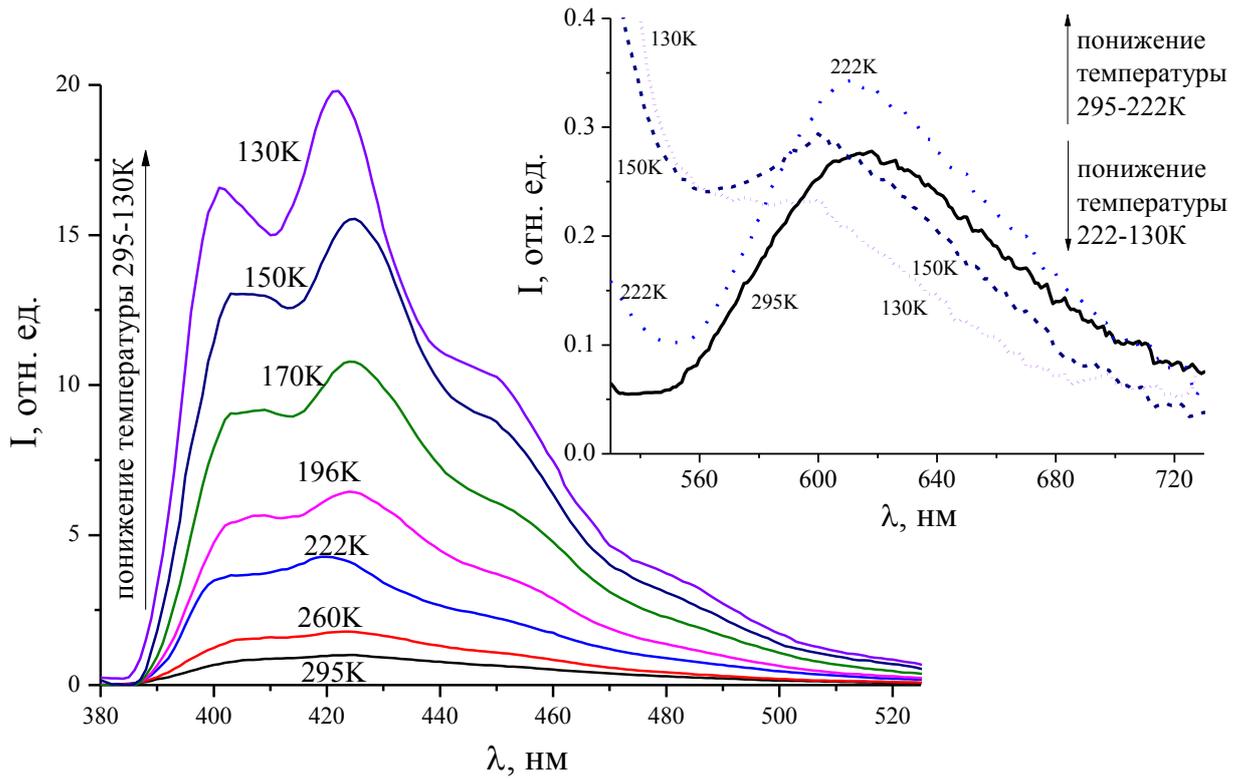


Рисунок 4.11. Спектры флуоресценции АВОН⁺ в этаноле при разных температурах.

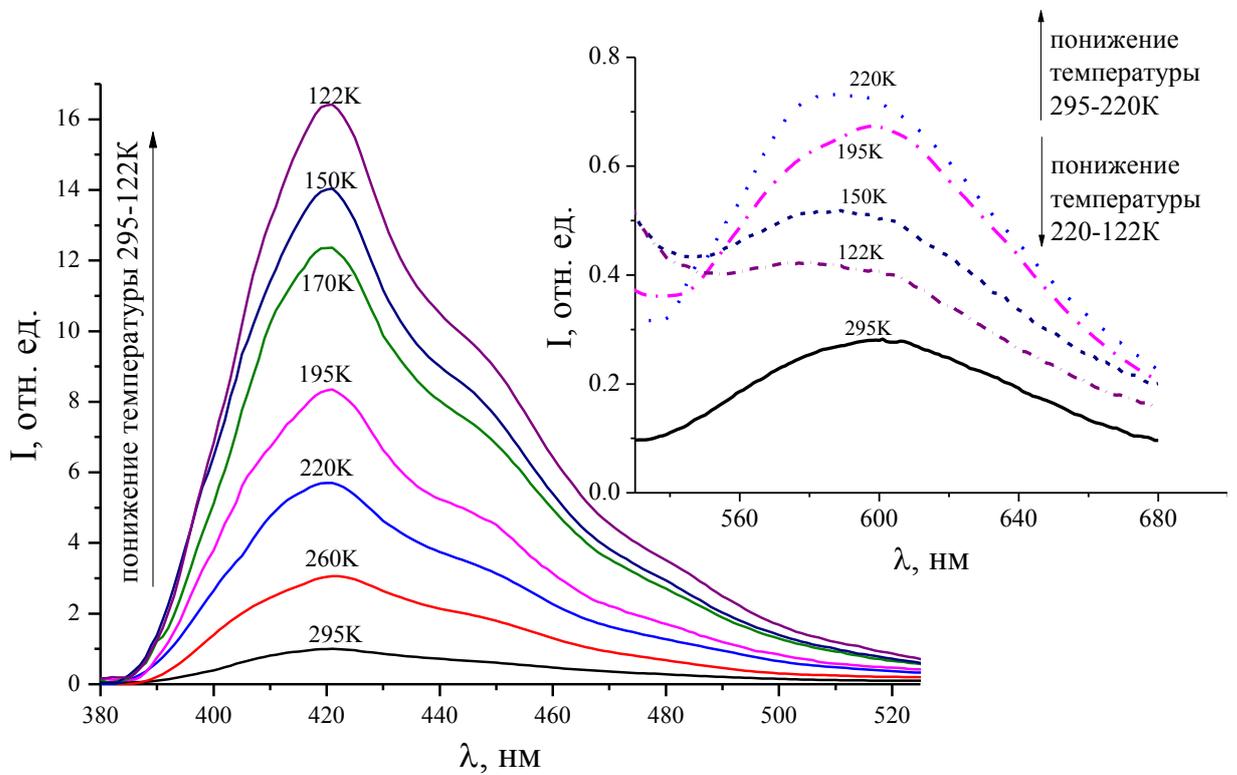


Рисунок 4.12. Спектры флуоресценции АВОН⁺ в ПММА при разных температурах.

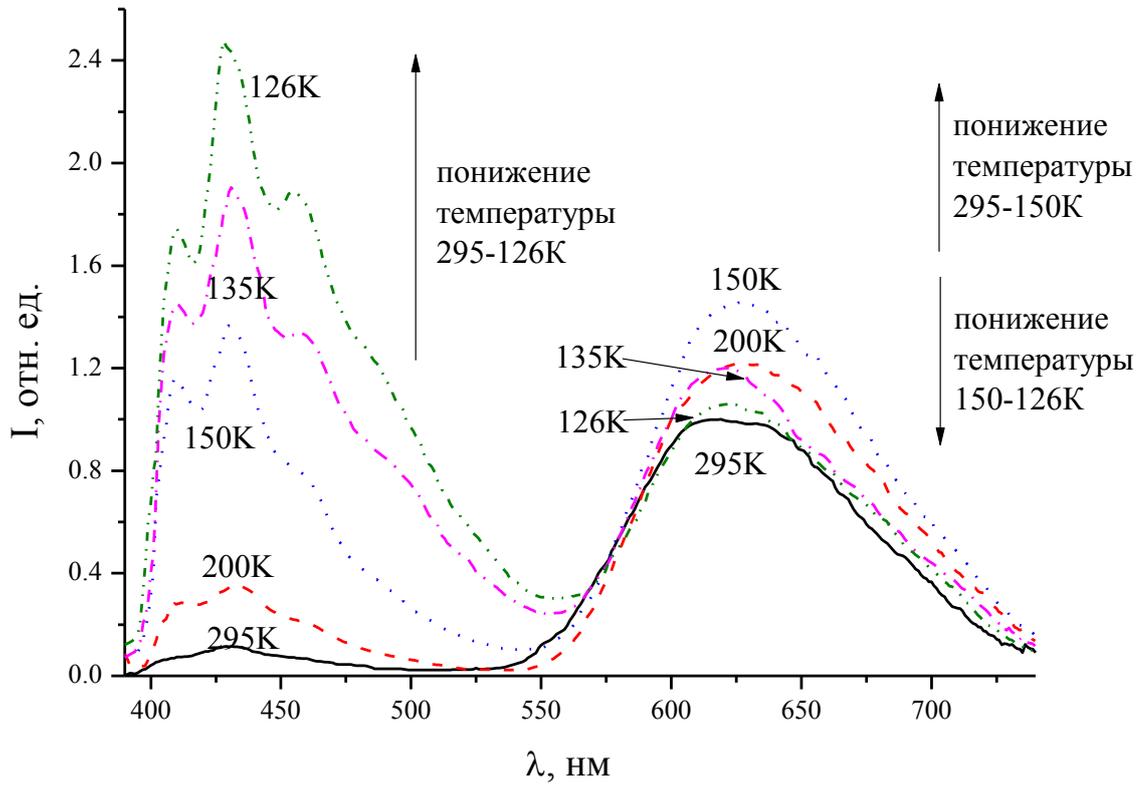


Рисунок 4.13. Спектры флуоресценции АВТН⁺ в этаноле при разных температурах.

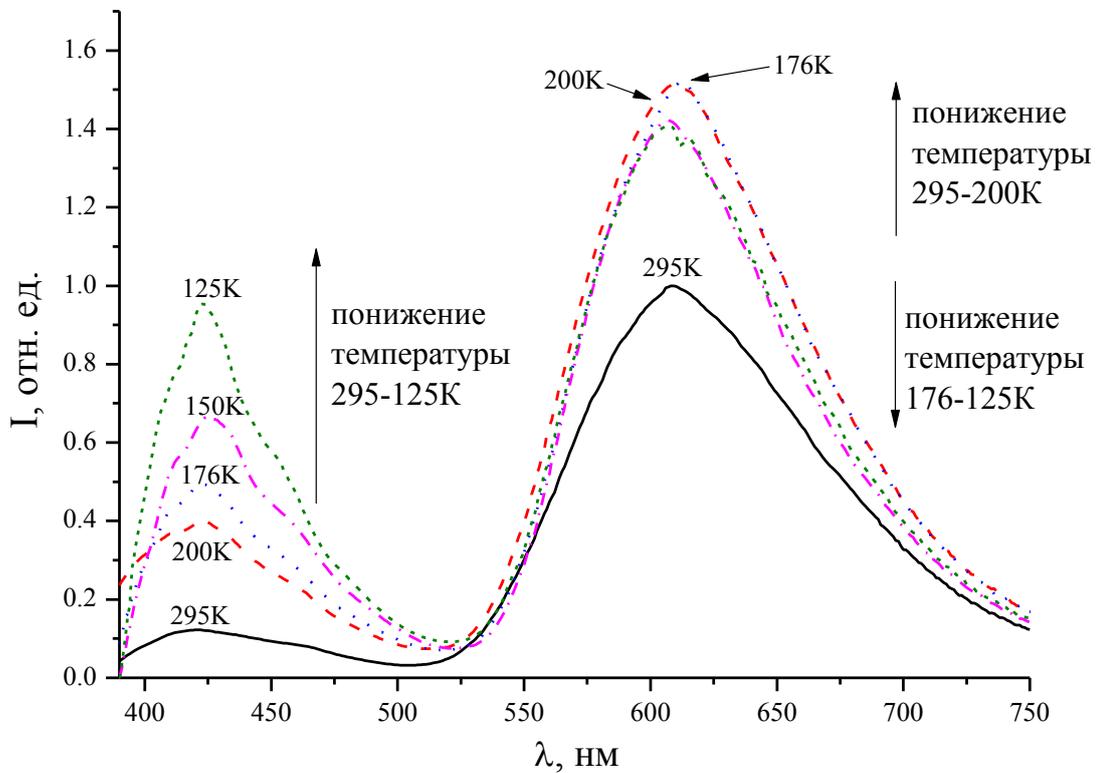


Рисунок 4.14. Спектры флуоресценции АВТН⁺ в ПММА при разных температурах.

Интенсивность длинноволновой полосы флуоресценции при понижении температуры до 220-150К (в зависимости от катиона и растворителя) возрастает, а при дальнейшем понижении температуры убывает. Первоначальное увеличение интенсивности длинноволновой полосы флуоресценции при понижении температуры можно объяснить подавлением процессов тушения продукта ВФПП. Уменьшение интенсивности этой полосы при дальнейшем понижении температуры вероятно связано с уменьшением выхода ВФПП. То что такой эффект наблюдается в ПММА и стеклообразном этаноле, позволяет предположить, что уменьшение выхода ВФПП с понижением температуры не связано со сдвигом равновесия между двумя ротамерами в основном состоянии.

Косвенной характеристикой эффективности ВФПП может служить относительная интенсивность длинноволновой полосы флуоресценции. Эту величину определяли как отношении площади длинноволновой полосы флуоресценции к общей площади спектра. С понижением температуры происходит ее уменьшение (Рис. 4.15): для АВОН⁺ в 16 и в 7 раз, для АВТН⁺ в 2.6 и 1.7 раза в этаноле и ПММА соответственно.

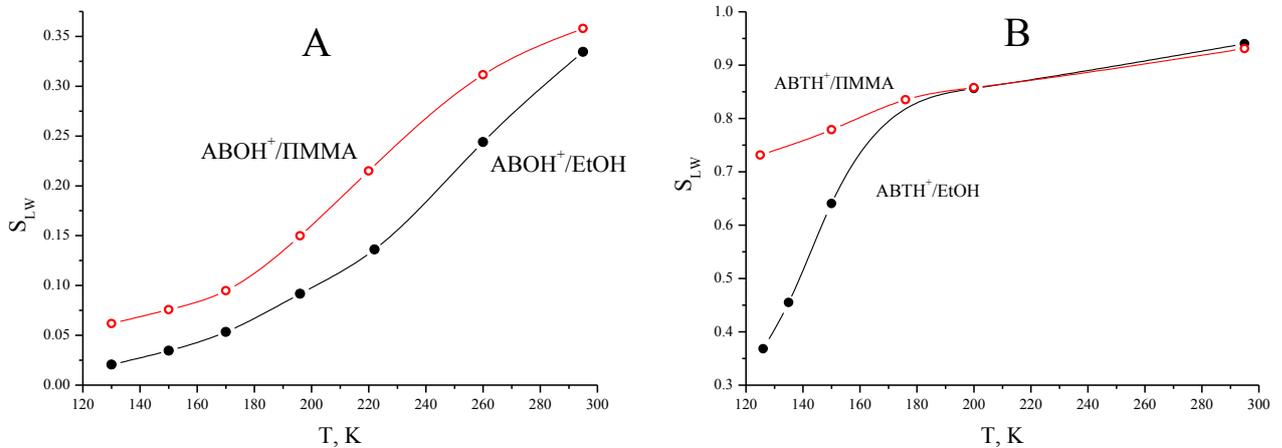


Рисунок 4.15. Зависимость относительной интенсивности длинноволновой полосы флуоресценции АВОН⁺ (А) и АВТН⁺ (В) от температуры в этаноле и ПММА.

Значительное уменьшение эффективности ВФПП с понижением температуры может быть как следствием существования потенциального барьера, так и протекания обратной реакции ВФПП. Для определения потенциального барьера и энергии ВФПП определена зависимость энергии молекул от длины связи N(H)–H (Рис. 4.16, 4.17, Табл. 4.7).

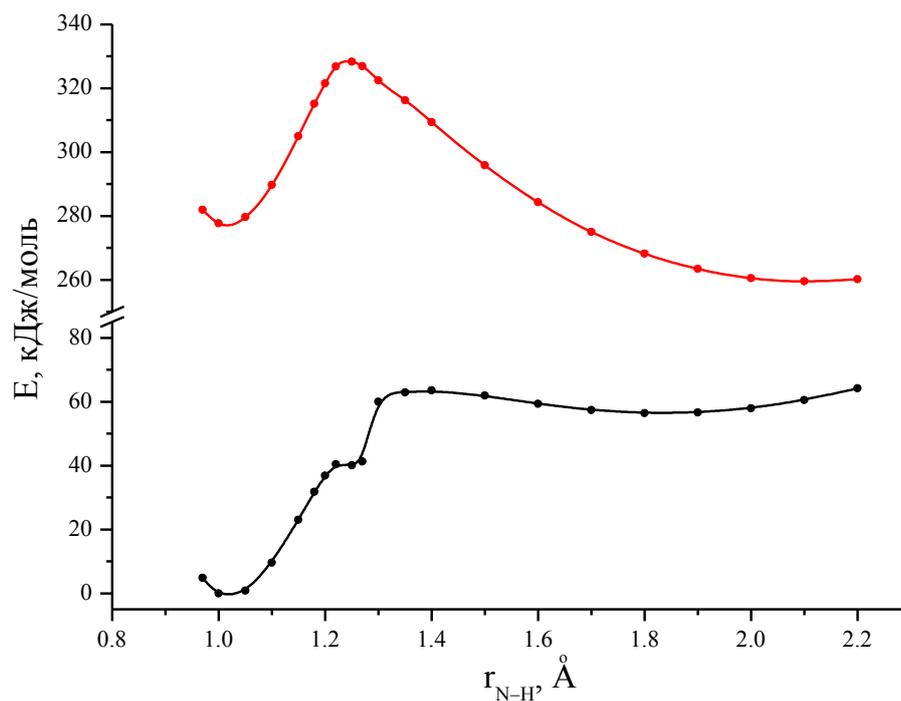


Рисунок 4.16. Зависимость энергии AVOH^+ в S_0 и S_1 состояниях от длины связи N(H)-H (xMCQDPT2).

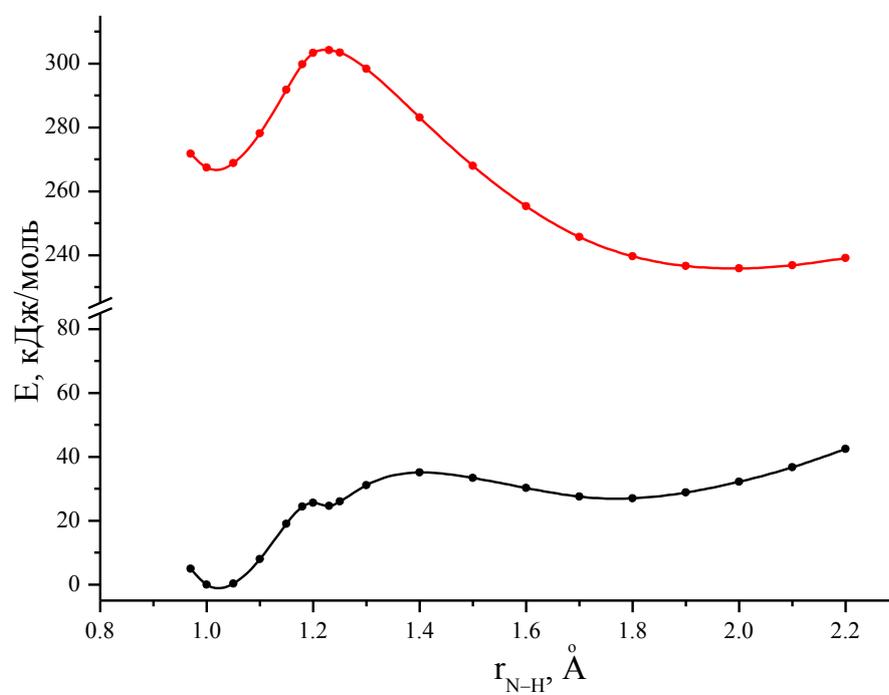


Рисунок 4.17. Зависимость энергии AVTH^+ в S_0 и S_1 состояниях от длины связи N(H)-H (xMCQDPT2).

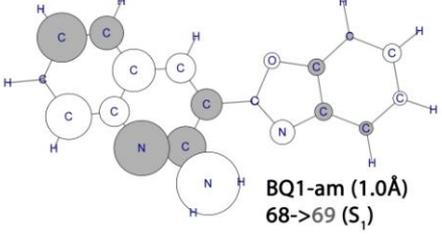
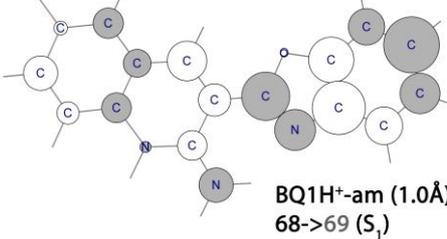
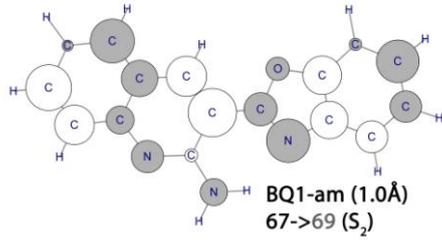
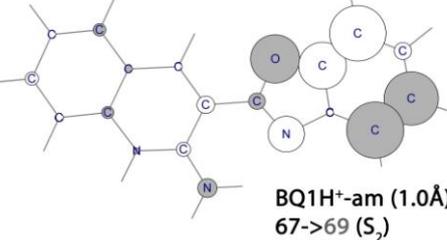
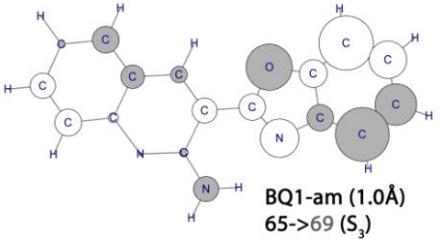
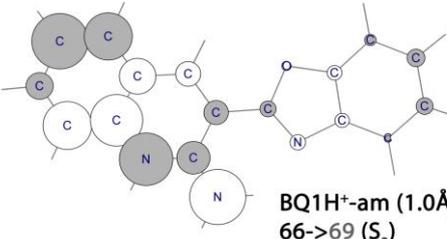
Таблица 4.7. Энергетические параметры ВФПП в АВОН⁺ и АВТН⁺: величина потенциального барьера (E_a), энергия ВФПП (ΔE_{ESIPT}) и энергия $S_1 \rightarrow S_0$ перехода в продукте ВФПП ($\Delta E_{S_1 \rightarrow S_0}$).

| соединение | метод | E_a | ΔE_{ESIPT} | $\Delta E_{S_1 \rightarrow S_0}$ |
|-------------------|----------|----------|---------------------------|----------------------------------|
| | | кДж/моль | | |
| АВОН ⁺ | хМСQDPT2 | 51 | -18 | 202 |
| АВТН ⁺ | | 36 | -31 | 203 |
| АВОН ⁺ | TDDFT | 61 | 12 | 245 |
| АВТН ⁺ | | 44 | 0 | 237 |

Следует отметить меньшую энергию ВФПП и больший, по сравнению с АВО и АВТ, энергетический зазор между S_1 и S_0 состояниями в продукте ВФПП. Последнее позволяет наблюдать принадлежащую этому продукту длинноволновую полосу флуоресценции. Согласно расчетам ВФПП в катионах характеризуется значительным потенциальным барьером, превосходящим потенциальный барьер ВФПП в нейтральных молекулах АВО и АВТ. Подобное увеличение барьера ВФПП при протонировании 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинов не согласуется с увеличением кислотности аминогруппы, имеющей место при протонировании хинолинового фрагмента.

Дополнительную информацию о причинах увеличения потенциального барьера ВФПП при протонировании 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинов дает анализ орбиталей, участвующих в $S_0 \rightarrow S_n$ переходах в нейтральных молекулах и катионах. Согласно такому анализу три низших электронно-возбужденных состояния как в катионах так и в нейтральных молекулах соответствуют $\pi-\pi^*$ переходам и образованы при переходе электрона с одной из трех высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) на нижнюю свободную орбиталь (НСМО). При этом каждой из этих орбиталей в катионе соответствует аналог в нейтральной молекуле (Табл. 4.8). Орбиталь, участвующая в переходе $S_0 \rightarrow S_1$ в нейтральной молекуле, соответствует орбитали, участвующей в переходе $S_0 \rightarrow S_3$ в катионе. Также соответствуют друг другу орбитали, участвующие в переходах $S_0 \rightarrow S_2$ и $S_0 \rightarrow S_3$ в нейтральной молекуле и $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$ в катионе.

Таблица 4.8. Высшие занятые молекулярные орбитали АВО и АВОН⁺, переход электрона с которых вносит основной вклад в образование их возбужденных состояний.

| состояние | нейтральная форма АВО | катион АВОН ⁺ |
|-----------|--|--|
| S_1 |  <p>BQ1-am (1.0Å) 68->69 (S_1)</p> |  <p>BQ1H⁺-am (1.0Å) 68->69 (S_1)</p> |
| S_2 |  <p>BQ1-am (1.0Å) 67->69 (S_2)</p> |  <p>BQ1H⁺-am (1.0Å) 67->69 (S_2)</p> |
| S_3 |  <p>BQ1-am (1.0Å) 65->69 (S_3)</p> |  <p>BQ1H⁺-am (1.0Å) 66->69 (S_3)</p> |

Так же представляет интерес сравнение спектров поглощения нейтральной молекулы и катиона (Рис. 4.7) – коротковолновая полоса (соответствующая $S_0 \rightarrow S_1$ переходу) в спектре поглощения катиона имеет выраженную колебательную структуру, аналогичную полосе $S_0 \rightarrow S_2$ перехода в нейтральной молекуле.

Следует отметить, что профили поверхности потенциальной энергии реакции переноса протона получены с оптимизацией геометрии S_1 состояния. То есть профиль только этого состояния является "релаксированным" и изменение энергии в нем происходит плавно. На профилях ППЭ S_0 (как и S_2 и вышележащих состояний) в области максимума энергии S_1 -состояния присутствуют изломы и перегибы (Рис. 4.16, 4.17). Варьирование активного пространства и числа состояний в усреднении не приводит к качественному изменению ситуации. Подобные перегибы поверхности потенциальной энергии S_0 состояния могут быть вызваны тем, что при движении по

профилю ППЭ переноса протона в области 1.2-1.3 Å возможно пересечение S_1 состояния с одним из вышележащих состояний.

Для анализа "нерелаксированных" профилей ППЭ в трех нижних синглетных электронно-возбужденных состояниях геометрические параметры молекулы в каждой точке профиля оптимизировали в основном состоянии. На профили ППЭ S_3 состояния, полученном таким образом, в области барьера ВФПП просматривается характерный перегиб (Рис. 4.18, 4.19).

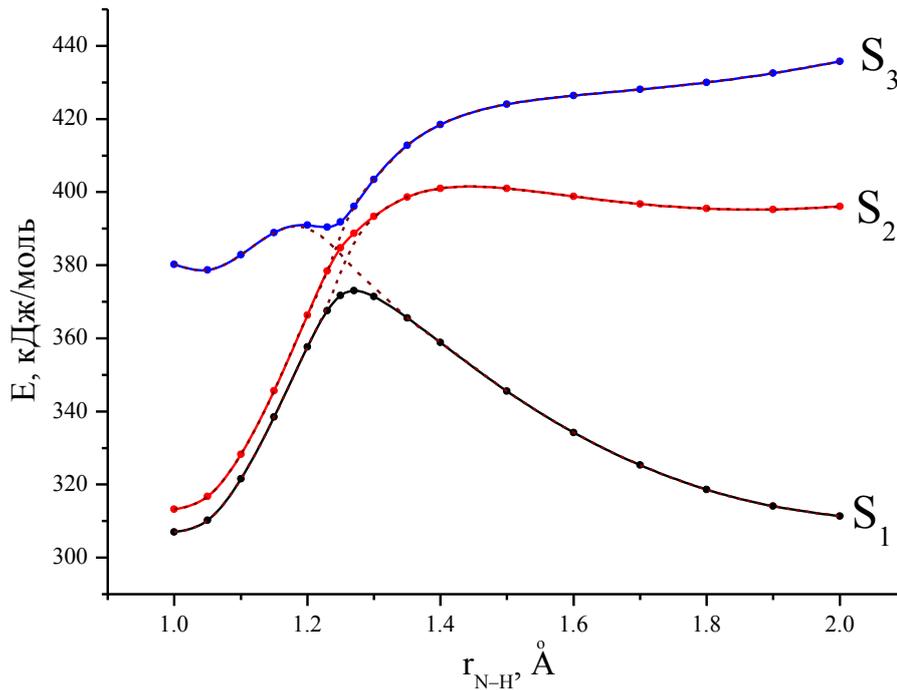


Рисунок 4.18. Зависимость энергии $ABOH^+$ в трех нижних синглетных электронно-возбужденных состояниях от длины связи $N(H)-H$ (TDDFT).

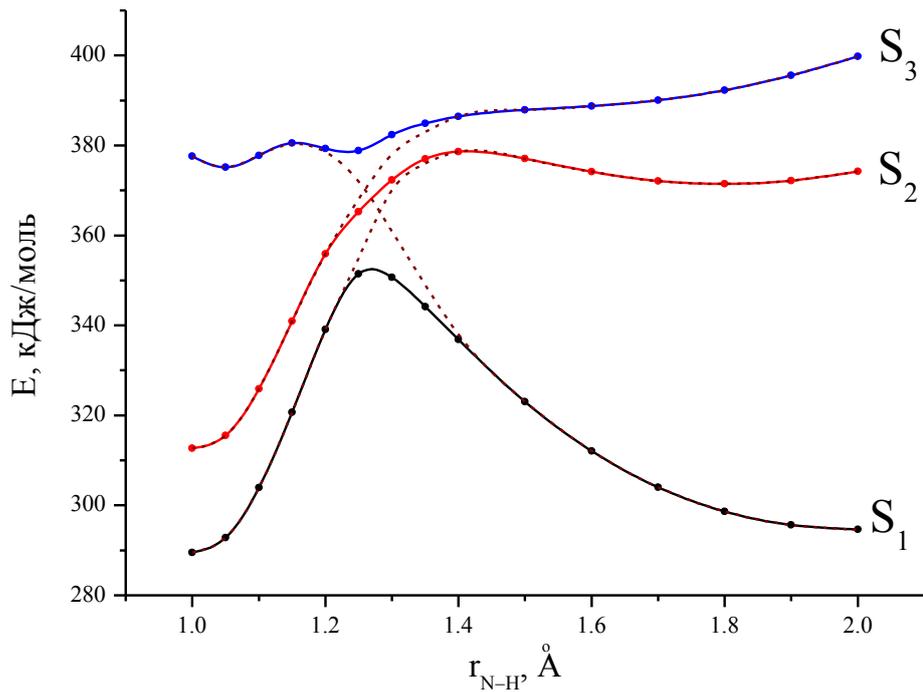


Рисунок 4.19. Зависимость энергии АВТН⁺ в трех низших синглетных электронно-возбужденных состояниях от длины связи N(H)–H (TDDFT).

Все использованные расчетные методы (TDDFT, MCSCF и MCQDPT) указывают на значительный барьер ВФПП. Причем более значительный потенциальный барьер ВФПП в АВОН⁺ по сравнению с АВТН⁺ согласуется с меньшей относительной интенсивностью длинноволновой полосы в его спектре флуоресценции.

Столь значительный потенциальный барьер может приводить к тому, что протекание реакции ВФПП будет проявляться на кинетике флуоресценции исследованных катионов в наносекундном диапазоне как увеличение времени затухания коротковолновой и времени возгорания длинноволновой полос флуоресценции. Возгорание коротковолновой полосы флуоресценции - возбуждение исходной формы АВ-am происходит в пределах 50 фс, то есть в условиях эксперимента происходит одновременно с возбуждающим импульсом. Гибель АВН⁺-am* (затухание флуоресценции в коротковолновой полосе) и образование АВН⁺-im* (возгорание флуоресценции в длинноволновой полосе) определяются одной константой скорости (k_{eff}), которая включает в себя константы скоростей ВФПП (k_{ESIPT}), излучательной (k_{fl}) и безызлучательной (k_{dl}) дезактивации АВН⁺-am* (Рис. 4.20).

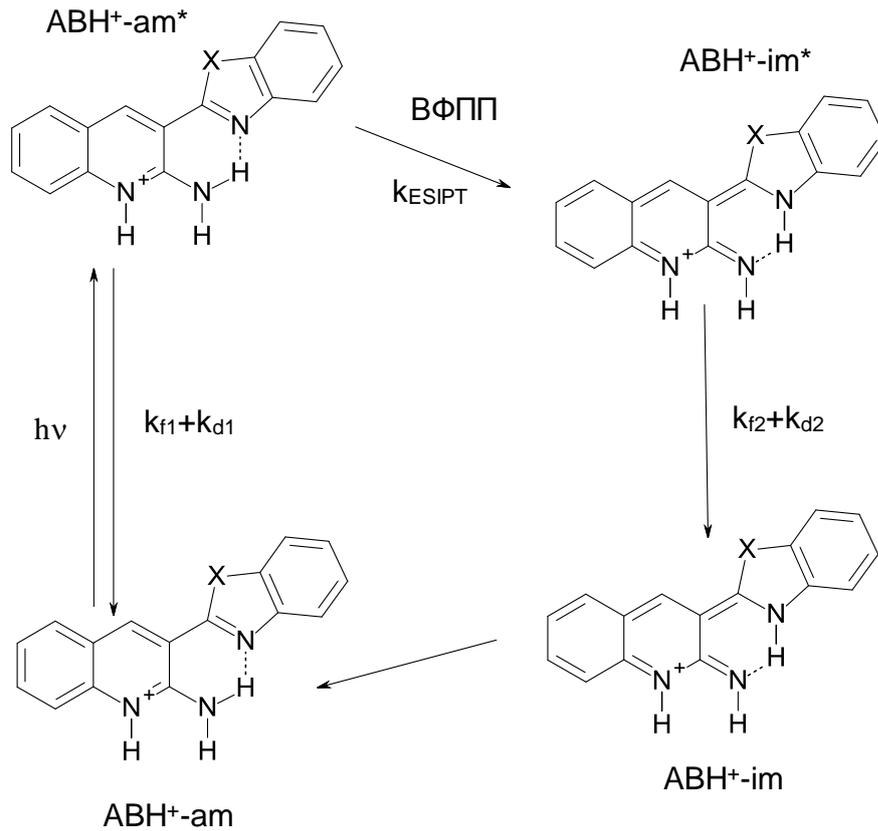


Рисунок 4.20. Схема ВФПП и сопутствующих процессов в возбужденном состоянии исследованных катионов.

Гибель ABH^+-im^* (затухание флуоресценции в длинноволновой полосе) определяется константами скорости его излучательной (k_{f2}) и безызлучательной (k_{d2}) дезактивации. Согласно предложенному механизму затухание кинетики флуоресценции в коротковолновой полосе описывается монэкспоненциальным законом:

$$I_1 = A_1 \cdot e^{-k_{eff}t} \quad (1)$$

Возгорание и затухание флуоресценции продукта ВФФП описывается биэкспоненциальным законом:

$$I_2 = A_2 \frac{k_{eff}}{k_2 - k_{eff}} \left(e^{-k_{eff}t} - e^{-k_2t} \right) \quad (2)$$

где $k_{eff} = k_{ESIPT} + k_{f1} + k_{d1}$, а $k_2 = k_{f2} + k_{d2}$.

При комнатной температуре возгорание длинноволновой и затухание коротковолновой полос флуоресценции АВОН⁺ и АВТН⁺ в этаноле происходит практически симбатно возгоранию и затуханию возбуждающего импульса (Рис. 4.21, 4.22).

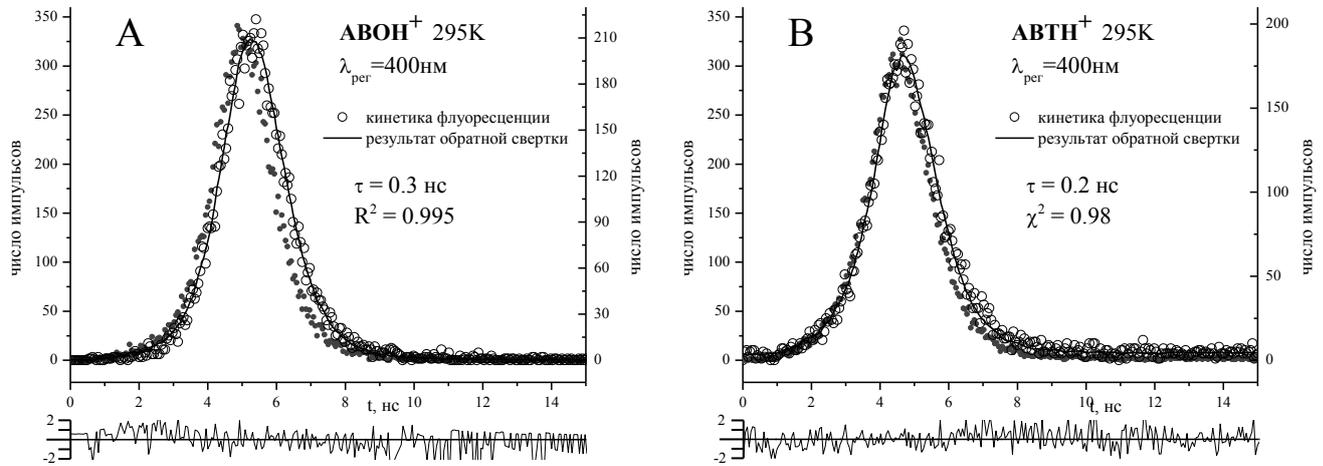


Рисунок 4.21. Кинетика флуоресценции АВОН⁺ (А) и АВТН⁺ (В) в этаноле при комнатной температуре на длине волны регистрации 400 нм.

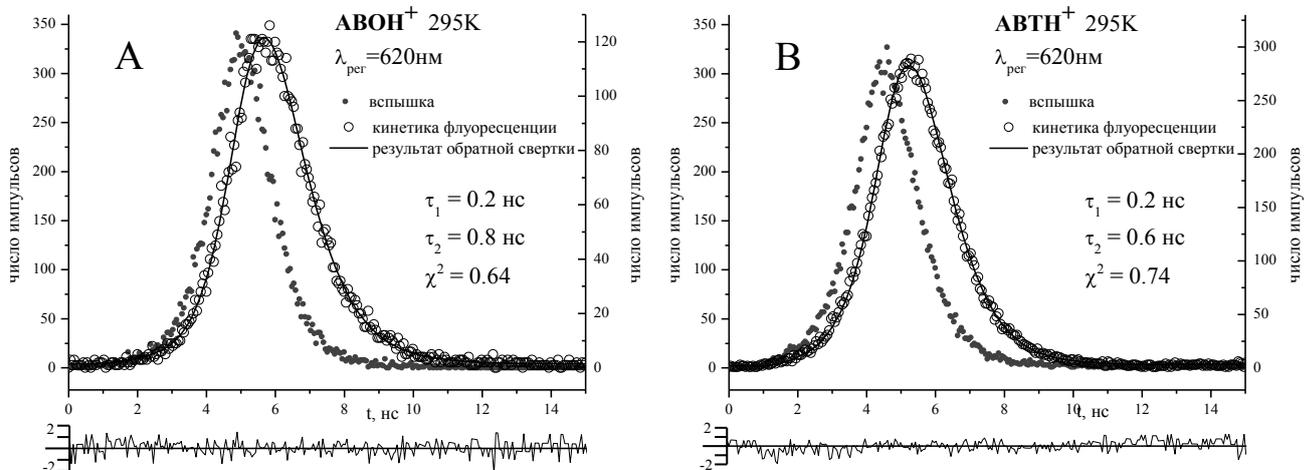


Рисунок 4.22. Кинетика флуоресценции АВОН⁺ (А) и АВТН⁺ (В) в этаноле при комнатной температуре на длине волны регистрации 620 нм.

При низких температурах возгорание длинноволновой и затухание коротковолновой полос флуоресценции АВОН⁺ и АВТН⁺ в этаноле происходит заметно медленнее по сравнению с возбуждающим импульсом (Рис. 4.23, 4.24). С помощью процедуры обратной свертки сигналов возбуждения и флуоресценции определены время затухания коротковолновой полосы (по модели 1) и времена возгорания и затухания

длинноволновой полосы (по модели 2) флуоресценции исследованных катионов в этаноле.

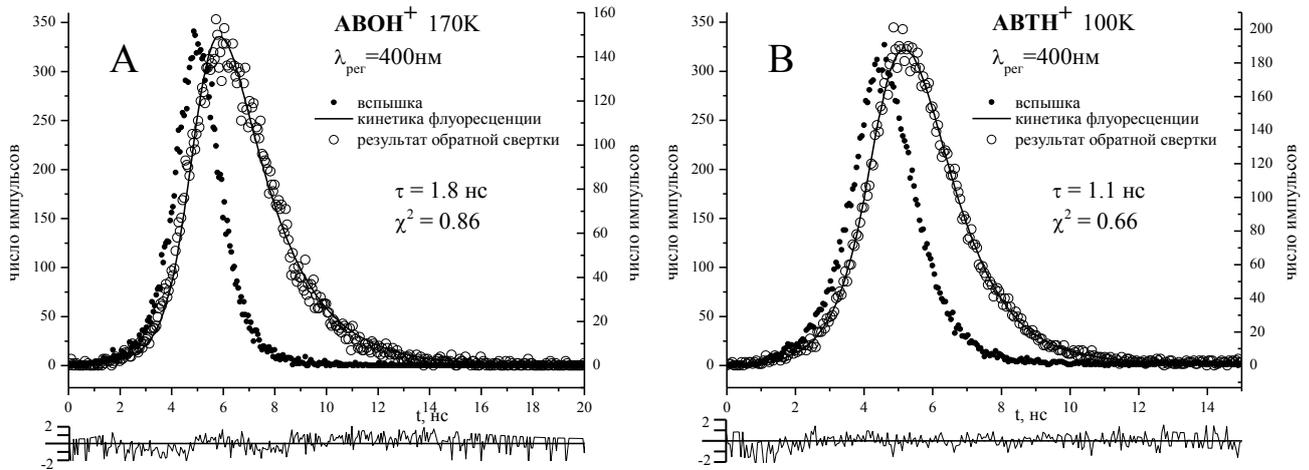


Рисунок 4.23. Кинетика флуоресценции AVON⁺ при температуре 170K (А) и AVTH⁺ при температуре 100K (В) в этаноле на длине волны регистрации 400 нм.

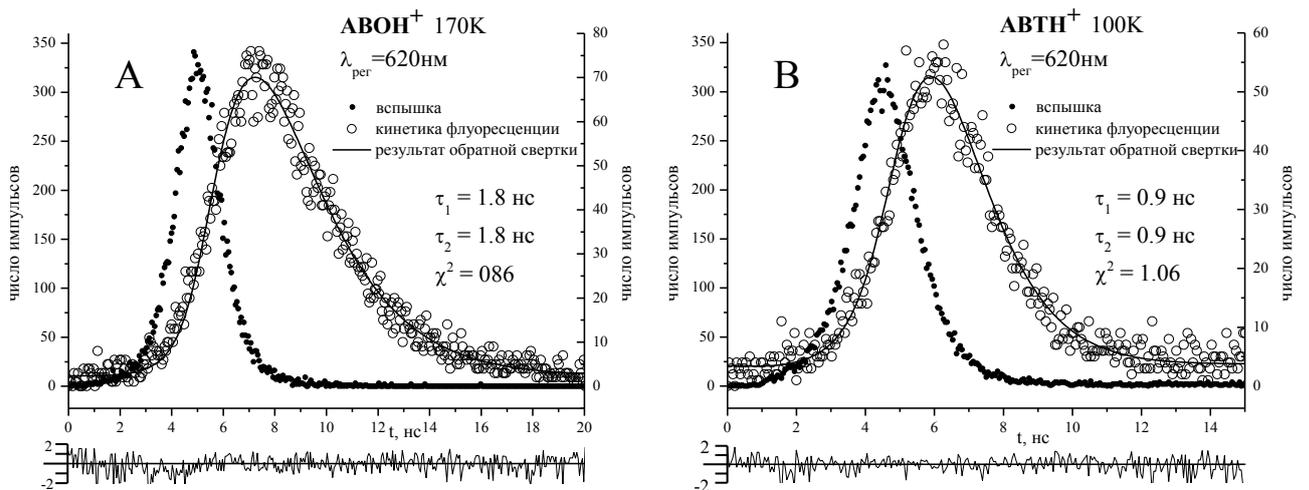


Рисунок 4.24. Кинетика флуоресценции AVON⁺ при температуре 170K (А) и AVTH⁺ при температуре 100K (В) в этаноле на длине волны регистрации 620 нм.

Время затухания флуоресценции в коротковолновой полосе и время возгорания флуоресценции в длинноволновой полосе при комнатной температуре составляют 0.2-0.3 нс, то есть находятся в пределах погрешности определения данным методом. С понижением температуры возрастает как время жизни AVN⁺-am*, так и время образования AVN⁺-im* (Рис. 4.25, Табл. 4.9, 4.10).

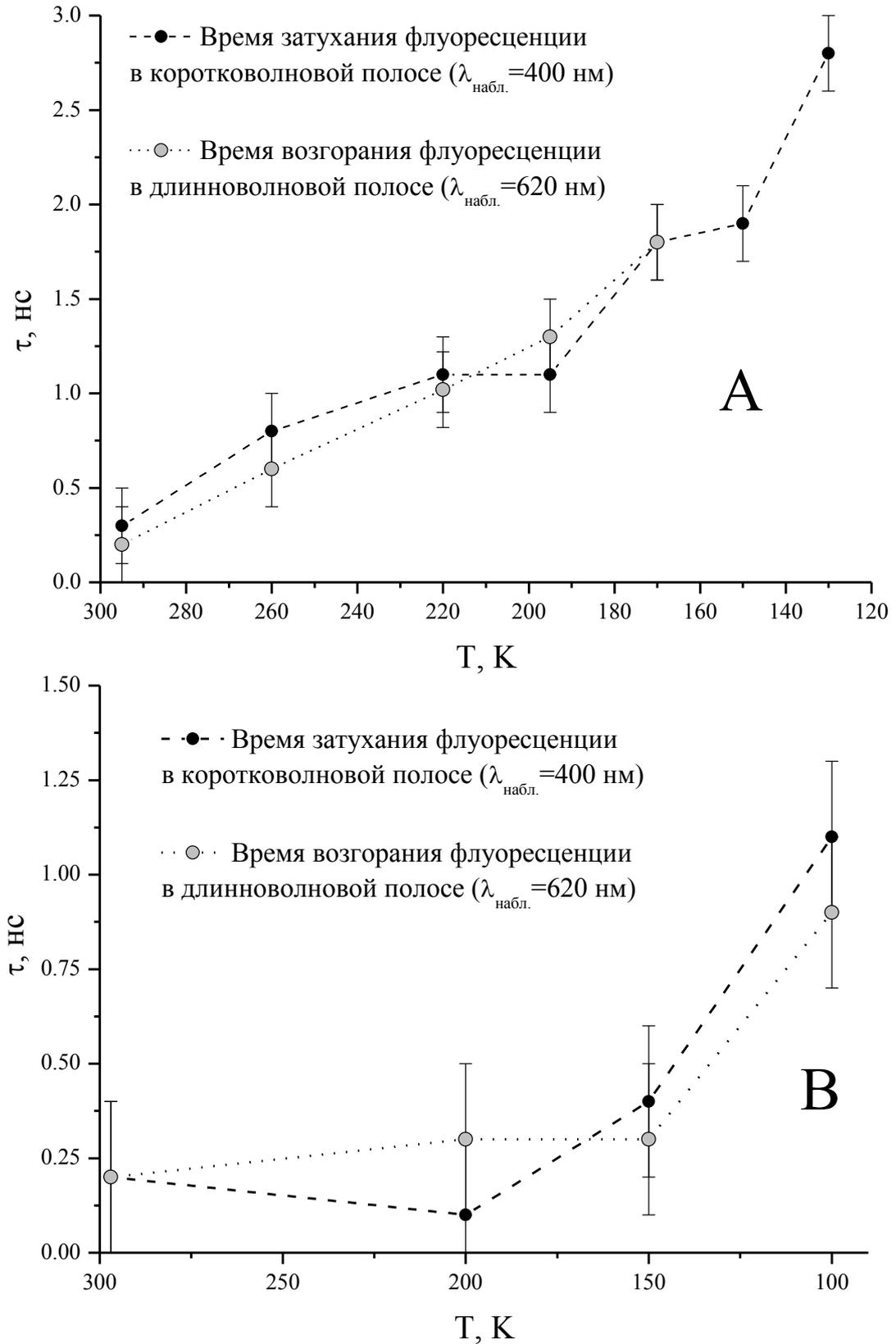


Рисунок 4.25. Времена затухания флуоресценции в коротковолновой полосе и возгорания флуоресценции в длинноволновой полосе АВОН⁺ (А) и АВТН⁺ (В) в этаноле при различных температурах.

Таблица 4.9. Времена затухания флуоресценции в коротковолновой (τ_{sw}^{dec}) и длинноволновой (τ_2) полосах, времена возгорания (τ_{lw}^{inc}) флуоресценции в длинноволновой полосе и эффективное время ВФПП¹² (τ_{eff}) АВОН⁺ в этаноле при различных температурах.

| Т, К | | 295 | 260 | 220 | 200 | 170 | 150 | 130 |
|-------------------|----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| τ_{sw}^{dec} | НС | 0.3 | 0.8 | 1.1 | 1 | 1.8 | 1.9 | 2.8 |
| τ_{lw}^{inc} | | 0.2 | 0.6 | 1 | 1.3 | 1.8 | – | – |
| τ_{eff} | | 0.3 | 0.7 | 1.1 | 1.2 | 1.8 | 1.9 | 2.8 |
| τ_2 | | 0.8 | 0.9 | 1.5 | 1.7 | 1.8 | – | – |

Таблица 4.10. Времена затухания флуоресценции в коротковолновой (τ_{sw}^{dec}) и длинноволновой (τ_{sw}^{dec}) полосах, времена возгорания (τ_2) флуоресценции в длинноволновой полосе и эффективное время ВФПП (τ_{eff}) АВТН⁺ в этаноле при различных температурах.

| Т, К | | 295 | 200 | 150 | 100 |
|-------------------|----|------------|------------|------------|------------|
| τ_{sw}^{dec} | НС | 0.2 | 0.1 | 0.4 | 1.1 |
| τ_{lw}^{inc} | | 0.2 | 0.3 | 0.3 | 0.9 |
| τ_{eff} | | 0.2 | 0.2 | 0.4 | 1.0 |
| τ_2 | | 0.6 | 0.7 | 0.9 | 0.9 |

Важно отметить, что эти времена в каждой точке достаточно близки и их различие находится в пределах погрешности определения. Это, наряду с тем, что кинетика затухания флуоресценции АВН⁺-ам хорошо описывается моноэкспоненциальным

¹² Эффективное время ВФПП определено как среднее двух величин: времени затухания флуоресценции в коротковолновой и времени возгорания флуоресценции в длинноволновой полосах флуоресценции.

законом может свидетельствовать о том, что в основном состоянии ABH^+ преобладает одна форма $ABH^+_{-am-cis}$ и наблюдаемые нами времена затухания флуоресценции в коротковолновой полосе (τ_{sw}^{dec}) и времена возгорания флуоресценции в длинноволновой полосе (τ_{lw}^{inc}) ABH^+ представляют собой время дезактивации $ABH^+_{-am(-cis)^*}$ (τ_{eff}). Как уже было отмечено ранее, константа дезактивации ($k_{eff}=1/\tau_{eff}$) $ABH^+_{-am}^*$ представляет собой сумму констант внутримолекулярного фотопереноса протона, излучательной дезактивации и процессов безызлучательной дезактивации. Отсюда следует, что время ВФПП (τ_{ESIPT}) всегда больше определенного выше эффективного времени (τ_{eff}) (Табл. 4.9, 4.10). Столь значительные времена ВФПП $ABH^+_{-am}^*$ свидетельствуют о высоком потенциальном барьере в реакции ВФПП в катионах 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинов и подтверждают таким образом данные квантово-химических расчетов.

Следует принять во внимание теоретическую возможность протекания в исследованных катионах обратной реакции ВФПП. Однако какое-либо количественное определение из экспериментальных данных энергии процесса или константы скорости обратной реакции не представляется возможным, так как суммарный квантовый выход флуоресценции во всем диапазоне температур не равен 1, а константы излучательной и безызлучательной дезактивации (k_f и k_d) обоих таутомеров и характер их зависимости от вязкости и температуры неизвестны. Кроме того, следует учитывать, что с понижением температуры возрастает вязкость растворителя, так как на энергию ВФПП может влиять сольватная оболочка и ее ориентационная подвижность. Анализ кинетических данных позволяет сделать предположение, что при комнатной температуре константа скорости обратной реакции значительно меньше чем прямой, т.к. полная константа скорости дезактивации ($k_2=k_{f2}+k_{d2}+k_{ESIPT2}$) продукта ВФПП значительно меньше чем константа скорости полной дезактивации исходной формы ($k_{eff}=k_{f1}+k_{d1}+k_{ESIPT}$). С понижением температуры значения констант k_1 и k_2 сближаются и при температурах 170 и 100 К для $ABOH^+$ и $ABTH^+$ в этаноле становятся равны. Одной из возможных причин этого явления может быть протекание обратной реакции ВФПП. Такой эффект может иметь место в том случае, если на энергию процесса ВФПП оказывает значительное влияние подвижность сольватной оболочки. В условиях стеклообразного раствора сольватная оболочка не успевает подстроиться под изменившуюся как в результате возбуждения, так и в результате ВФПП электронную конфигурацию и может в большей степени стабилизировать один из таутомеров. Если в большей степени стабилизируется

исходный таутомер, то энергия процесса уменьшается и константа скорости обратного процесса возрастает.

Для определения времени и механизма ВФПП методом фемтосекундной абсорбционной спектроскопии была изучена динамика процессов в возбужденном состоянии ABOH^+ в этаноле при комнатной температуре. В дифференциальных спектрах поглощения ABOH^+ можно наблюдать вынужденное испускание SE ($\Delta A < 0$) и поглощение в возбужденном состоянии ESA ($\Delta A > 0$). Полоса BL ($\Delta A < 0$) в спектральном диапазоне 425-730 нм не наблюдается, так как поглощение ABOH^+ в основном состоянии находится в области до 425 нм.

В дифференциальных спектрах поглощения непосредственно после возбуждения наблюдается полоса SE в области 425-500 нм и полоса ESA в области 500-600 нм (Рис. 4.26). Обе эти полосы следует отнести к начальному электронно-возбужденному состоянию $\text{ABOH}^+ \text{-am}^*$. Это подтверждается тем, что полоса SE находится в той же спектральной области, где коротковолновая полоса флуоресценции ABOH^+ , принадлежащая форме $\text{ABOH}^+ \text{-am}^*$.

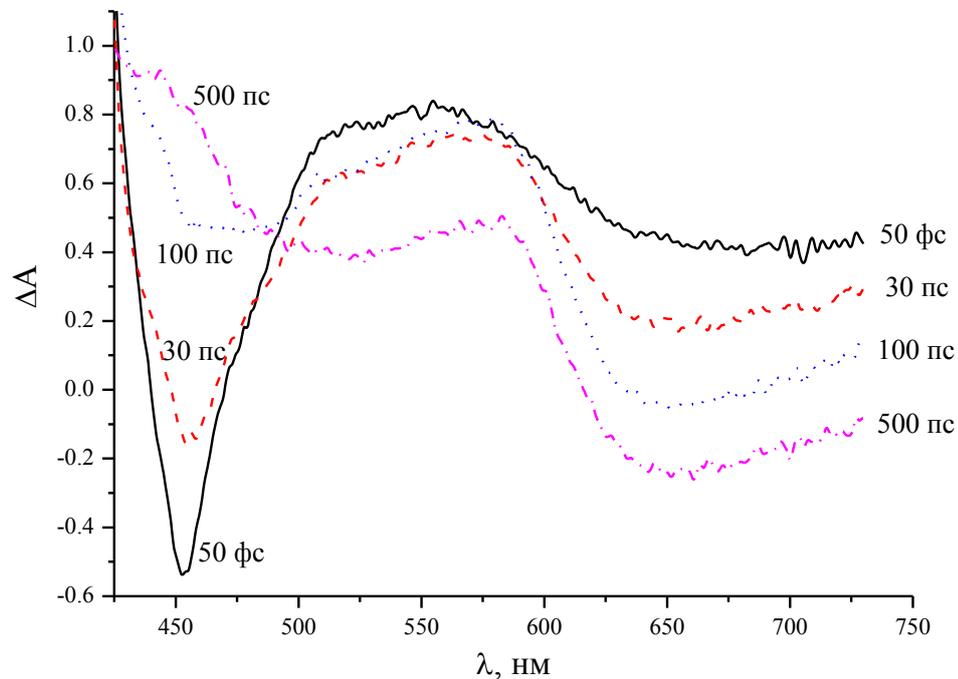


Рисунок 4.26. Дифференциальные спектры поглощения ABOH^+ измеренные при различных временах задержки.

С увеличением времени задержки полоса SE начального состояния уменьшается, а в области 600-730 нм появляется новая длинноволновая полоса SE. Поглощение в области 450 нм достигает максимума при том же времени задержки при котором наблюдается максимум отрицательного поглощения длинноволновой полосы SE - 300 пс (Рис. 4.27).

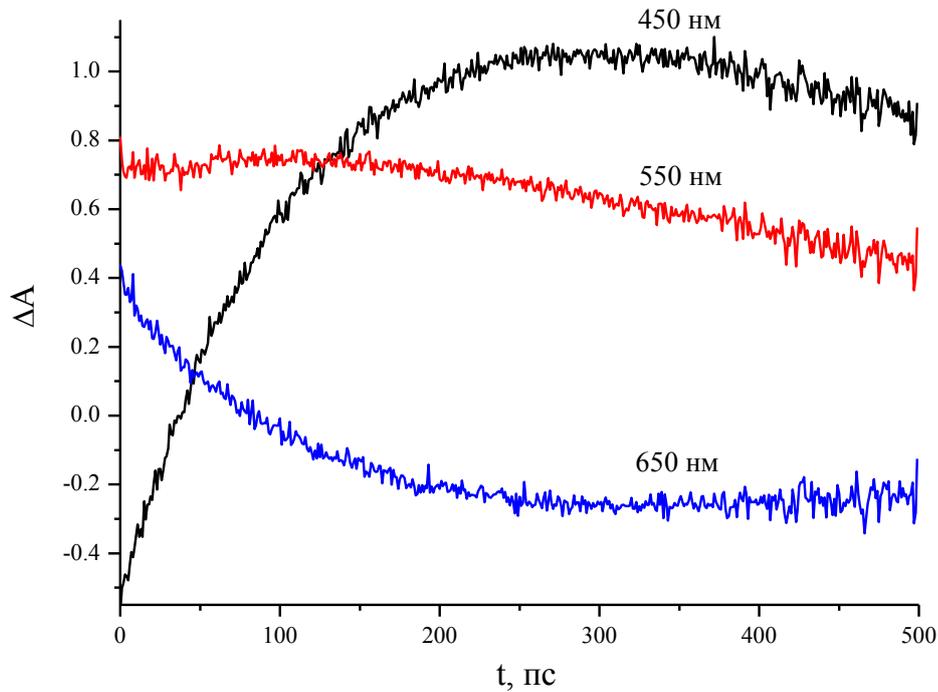


Рисунок 4.27. Кинетика дифференциального поглощения ABOH^+ при различных длинах волн наблюдения.

Длинноволновая полоса вынужденной люминесценции SE (600-730 нм) и спектр стационарной флуоресценции продукта ВФПП ($\text{ABOH}^+\text{-im}^*$) находятся в одной спектральной области. Таким образом, затухание коротковолновой полосы SE и возгорание длинноволновой полосы SE являются индикатором реакции фотопереноса протона. В спектральной области 500-600 нм дифференциальное поглощение обеих форм $\text{ABOH}^+\text{-am}^*$ и $\text{ABOH}^+\text{-im}^*$ видимо отличается незначительно и уменьшение поглощения в этой области связано с излучательной и безызлучательной дезактивацией этих форм в основное состояние.

Согласно предложенной схеме (Рис. 4.20) в системе возможно присутствие четырех компонентов: исходной формы $\text{ABOH}^+\text{-am}$ и продукта фотопереноса протона

ABOH⁺-im в основном и возбужденном состояниях. Как уже было сказано выше, ABOH⁺-am в спектральной области 425-735 нм не поглощает. Согласно квантово-химическим расчетам обратный перенос протона в основном состоянии формы ABOH⁺-im протекает без преодоления потенциального барьера, то есть скорость этого процесса значительно превышает скорость дезактивации ABOH⁺-im*. Это говорит о том, что концентрация ABOH⁺-im будет небольшой и этим промежуточным продуктом при описании спектров дифференциального поглощения можно пренебречь.

Дифференциальное поглощение ABOH⁺-am* и ABOH⁺-im* на данной длине волны определяется следующими выражениями:

$$\begin{aligned}\delta A_i (ABH^+ - am^*) &= C_{i1} e^{-k_{eff} t} \\ \delta A_i (ABH^+ - im^*) &= C_{i2} \frac{k_{eff}}{k_2 - k_{eff}} \cdot (e^{-k_{eff} t} - e^{-k_2 t})\end{aligned}$$

В таком случае суммарное дифференциальное поглощение выражается биэкспонентой с разными коэффициентами:

$$\begin{aligned}\delta A_i &= C_{i1} e^{-k_{eff} t} + C_{i2} \frac{k_{eff}}{k_2 - k_{eff}} \cdot (e^{-k_{eff} t} - e^{-k_2 t}) \\ \delta A_i &= C_{i1} e^{-k_{eff} t} + C_{i2} \frac{k_{eff}}{k_2 - k_{eff}} e^{-k_{eff} t} - C_{i2} \frac{k_{eff}}{k_2 - k_{eff}} e^{-k_2 t} \\ \delta A_i &= \left(C_{i1} + C_{i2} \frac{k_{eff}}{k_2 - k_{eff}} \right) e^{-k_{eff} t} - C_{i2} \frac{k_{eff}}{k_2 - k_{eff}} e^{-k_2 t} \\ \delta A_i &= C'_{i1} e^{-k_{eff} t} - C'_{i2} e^{-k_2 t}\end{aligned}$$

Описание массива экспериментальных данных зависимости дифференциального поглощения от времени и длины волны такой моделью (Рис. 17) позволяет определить константы дезактивации k_{eff} и k_2 . Времена дезактивации ABOH⁺-am* (τ_{eff}) и ABOH⁺-im* (τ_2) составляют 145 и 500 пс.

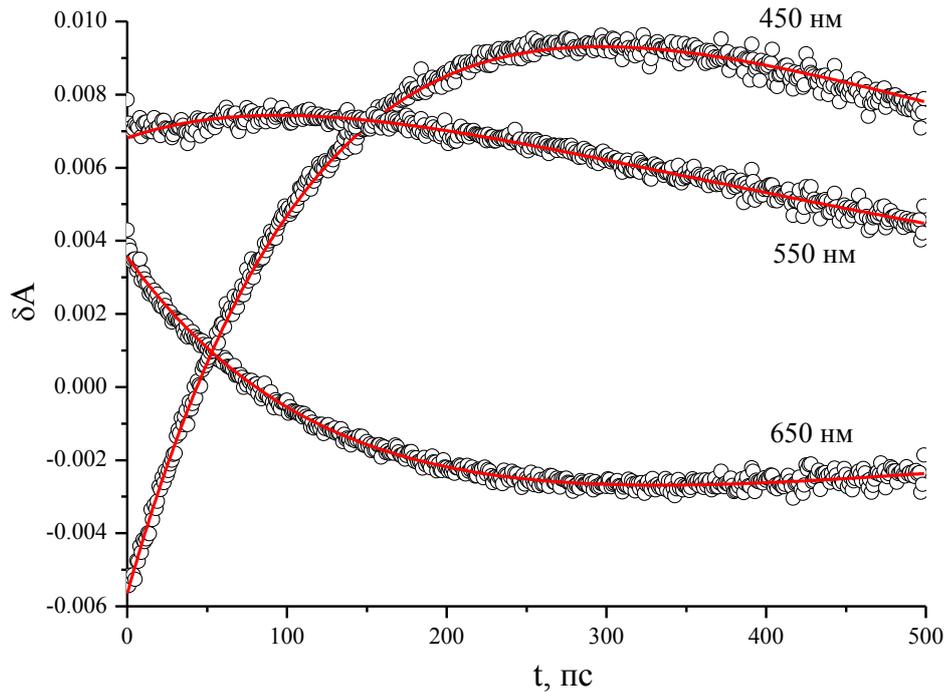


Рисунок 4.28. Кинетические кривые дифференциального поглощения AVON^+ при различных длинах волн наблюдения и их описание биэкспоненциальной моделью.

Определенное таким образом время дезактивации $\text{AVON}^+ \text{-am}^*$ и образования $\text{AVON}^+ \text{-im}^*$ (145 пс) согласовывается со временем определенным методом счета одиночных фотонов (200-300 пс) с учетом точности последнего.

Выводы

Единственная полоса в спектрах флуоресценции непротонированных АВО и АВТ имеет нормальный стоксов сдвиг и принадлежит исходной форме, в которой не произошел ВФПП.

В основном состоянии исследованные соединения могут существовать в виде цис-изомера с внутримолекулярной водородной связью $\text{NH}\cdots\text{N}$ и менее стабильного транс-изомера, в котором такая связь, а следовательно и ВФПП отсутствуют. В протонодонорном растворителе возможно уменьшение эффективности ВФПП благодаря дополнительной стабилизации транс-изомера.

В цис-изомере возможно протекание внутримолекулярного фотопереноса протона с преодолением потенциального барьера. В АВО этот процесс характеризуется бóльшим

энергетическим барьером и энергией ВФПП благодаря меньшей основности бензоксазольного фрагмента, по сравнению с бензотиазольным в АВТ. Флуоресценция продукта ВФПП АВ-им не наблюдается вследствие малой энергии $S_1 \rightarrow S_0$ перехода, приводящей к эффективной безызлучательной дезактивации.

Протонирование 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинов происходит по атому азота хинолинового цикла. В образующихся катионах протекает ВФПП, продукту которого принадлежит длинноволновая полоса в спектре флуоресценции. Коротковолновая полоса в спектре флуоресценции принадлежит исходному таутомеру и свидетельствует о неполном выходе ВФПП. В основном состоянии исследованные катионы существуют в виде цис-изомера с внутримолекулярной водородной связью $NH \cdots N$, транс-изомер значительно менее стабилен.

С понижением температуры как в этаноле так и в ПММА относительная интенсивность длинноволновой полосы флуоресценции уменьшается. При этом в определенном температурном интервале интенсивность длинноволновой полосы флуоресценции убывает и в абсолютном значении, что явно свидетельствует об уменьшении выхода ВФПП.

ВФПП в исследованных катионах характеризуется высоким потенциальным барьером, величина которого (51 и 36 кДж/моль для $ABOH^+$ и $AVTH^+$ соответственно) значительно превышает барьер ВФПП в нейтральных молекулах АВ. Высокий потенциальный барьер ВФПП приводит к неполному выходу и малой константе скорости ВФПП в исследованных катионах. Эффективное характеристическое время ВФПП в $ABOH^+$ составляет 145 пс при комнатной температуре и увеличивается до 2.8 нс при охлаждении до 170 К. Меньший барьер в катионе $AVTH^+$, по сравнению с $ABOH^+$, является следствием большей основности бензотиазольного фрагмента, по сравнению с бензоксазольным, и приводит к большей эффективности и меньшему характеристическому времени ВФПП в нем.

5. Методика эксперимента

Синтез

2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-он и его N-замещенные производные синтезировали по методам [208], о-тозиламинобензальдегид синтезировали по методу [230], о-тозиламинобензойная и о-ацетиламинобензойная кислоты получены от Aldrich Chemistry, 2-амино-3-(2'-бензоксазолил)-хинолин и 2-амино-3-(2'-бензотиазолил)-хинолин были предоставлены профессором E. Daltrozzo (Университет Констанца, Германия).

Протонирование и депротонирование

Анионную форму о-тозиламинобензальдегида получали добавлением триэтиламина. Анионные формы N-замещенных производных о-аминобензойной кислоты получали добавлением гидроксида натрия. Протонированные катионы 2-амино-3-(2'-бензоазолил)-хинолинов получали добавлением серной и трифторуксусной кислот. За степенью протонирования изученных соединений следили по спектрам поглощения, контролируя присутствие в растворе только однократно протонированной формы.

Растворители

Используемые растворители этанол, ацетонитрил, бутиронитрил, метилциклогексан, диэтиловый эфир, этанол, ацетонитрил, тетрагидрофуран, этилацетат, н-гептан очищали согласно методикам [231]. Трифторуксусную кислоту очищали перегонкой. Серную и трифторуксусную кислоты, триэтиламин и гидроксид натрия марки "ос. ч." использовали без дополнительной очистки.

Полиметилметакрилат (ПММА) был получен методом фотоиндуцированной полимеризацией метилметакрилата и использован без дополнительной очистки. Пленку ПММА готовили путем испарения его раствора в ацетоне или этилацетате.

Стационарная спектроскопия

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре "Shimadzu UV-3100", спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре "Элюмин-2М", снабженном криостатом для низкотемпературных измерений, и спектрофлуориметре Perkin Elmer

LS-55. Квантовый выход флуоресценции измеряли путем сравнения площадей под исправленными спектрами флуоресценции исследуемого соединения и раствора бисульфата хинина в 1N серной кислоте ($\phi_f = 0.546$) [232]. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре "AVATAR-370".

Время-разрешенная спектроскопия

Время-разрешенные дифференциальные спектры поглощения измерены методом фемтосекундного импульсного фотолиза - "возбуждение-зондирование". Экспериментальная установка описана в работе [233]. Импульс возбуждения с энергией 60 нДж, длительностью 30 фс, длиной волны 335 нм фокусировали в пятно диаметром 300 мкм. Импульс белого континуума, сфокусированный в пятно диаметром 100 мкм, использовали в качестве пробного импульса. Поляризация пробного импульса ориентирована под магическим углом по отношению к поляризации импульса возбуждения. Коррекция нулевого времени задержки между импульсом накачки и соответствующей спектральной компонентой λ импульса зондирования выполнена по методу, описанному в работе [234]. Исследования выполнены в проточной кювете толщиной 0.5 мм при температуре 22⁰С. Сигнал когерентного артефакта от растворителя вычитали из сигнала исследуемого образца согласно процедуре, описанной в работе [234]. Дифференциальный спектр поглощения $\Delta A = A(t) - A_0$ является разностью спектра поглощения раствора исследуемого вещества при времени задержки t после импульса возбуждения и исходного спектра поглощения этого раствора. В дифференциальном спектре поглощения можно наблюдать следующие компоненты: 1) ESA (excited state absorption) - поглощение из возбужденного состояния, положительный сигнал $\Delta A > 0$ поглощения из возбужденного состояния или состояния продуктов в более высоколежащие состояния; 2) BL(bleaching) - выцветание, отрицательный сигнал $\Delta A < 0$ в полосе поглощения исходного пигмента обусловлен обеднением основного состояния; 3) SE (stimulated emission) - вынужденная люминесценция, отрицательный сигнал $\Delta A < 0$ обусловлен вынужденной люминесценцией из электронно-возбужденного состояния.

Кинетику флуоресценции регистрировали на наносекундном спектрометре SP - 70 методом время-коррелированного счета одиночных фотонов при возбуждении

излучением импульсной лампы, наполненной воздухом (длительность возбуждающего импульса составляла 0.8 нс, ширина канала регистрации 0.054 нс).

6. Методика квантово-химических расчетов

Квантово-химические расчеты проводили в программе Firefly v.8.0 [235] на вычислительном комплексе «МГУ Чебышев» в Научно-исследовательском вычислительном центре Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова. Во всех расчетах использовался базисный набор 6-31**++.

Для конформационного анализа в основном состоянии геометрические параметры молекулы оптимизировали при фиксированном значении величины соответствующего двугранного угла в рамках теории возмущения Моллера-Плессета (Møller–Plesset) второго порядка (MP2). Энергия ротамера определялась в том же базисе в рамках теории возмущения Моллера-Плессета 4-го порядка с учетом одинарных (*single*), двойных (*double*) и четверных (*quadruple*) возбуждений (MP4-SDQ).

Для расчета параметров молекул в возбужденном состоянии использовали два подхода. В первом применяли методы Хартри—Фока с одноконфигурационным взаимодействием (CIS) и функционала плотности с зависимостью от времени (TDDFT). Для определения профиля поверхности потенциальной энергии реакции ВФПП геометрию S_1 возбужденного состояния оптимизировали методом CIS при фиксированном значении величины длины N–H связи. Для конформационного анализа в возбужденном состоянии геометрию молекул оптимизировали методом CIS при фиксированном значении величины соответствующего двугранного угла. Полную энергию в основном и возбужденном состоянии определяли методом TDDFT с использованием B3LYP функционала. Для данного метода характерно завышение высоты потенциального барьера и энергии ВФПП.

Во втором подходе применяли метод многоконфигурационного самосогласованного поля (MCSCF) и метод включающий многоконфигурационную квазивыврожденную теорию возмущений (ХМСQDPT2) [236]. В активное пространство включали от 4 электронов на 4 орбиталях (для APB1–APB5), до 12 электронов на 10 орбиталях (для ABO, ABT и их катионов и производных антраниловой кислоты). При выборе активного пространства учитывали тип орбиталей и их вклад в образование

возбужденного состояния. Для определения профиля поверхности потенциальной энергии ВФПП использовали усреднение по состояниям S_0 и S_1 , геометрию S_1 возбужденного состояния оптимизировали методом MCSCF при фиксированном значении величины длины N–H связи. Для конформационного анализа в возбужденном состоянии геометрию молекул оптимизировали методом MCSCF при фиксированном значении величины соответствующего двугранного угла, использовали усреднение по состояниям S_0 и S_1 и T_1 . Полную энергию определяли методом XMCQDPT2. В качестве начального приближения для расчета методом MCSCF использовали результаты расчета методом HF и методом CIS в трех точках на кривой ППЭ. Каждую из этих точек использовали как начальную для движения вдоль профиля ППЭ. Таким образом получалось до шести независимо полученных профилей ППЭ. В каждой точке каждого полученного профиля анализировались орбитали входящие в активное пространство. В случае отличия полученных профилей ППЭ по энергии выбирался профиль с наименьшей энергией определенной методом XMCQDPT2. Результаты расчетов методом XMCQDPT2 согласуются с экспериментальными данными

При применении обоих подходов возникали трудности в области квазипересечений ППЭ. В методе TDDFT отрицательная энергия возбуждения приводила к ошибке и завершению расчета. В методе MCSCF на этапе оптимизации геометрии энергия оптимизирующегося S_1 состояния становилась меньше исходного S_0 состояния. В ходе дальнейшей оптимизации искомое состояние трансформировалось в исходное S_0 состояние. На рисунках зависимости энергии частиц от величины двугранного угла в области квазипересечения состояний энергии частиц определялись без оптимизации геометрических параметров молекулы и показаны пунктирными линиями.

Основные результаты и выводы

1. Исследованы закономерности протекания внутримолекулярного фотопереноса протона (ВФПП) в системах с внутримолекулярной водородной связью $>N-H\cdots N\leq$ и $>N-H\cdots O=C<$ на примере трех ранее не изученных классов соединений: N-замещенных аминифенилбензоксазинов, N-замещенных производных антралиловой кислоты и антралилового альдегида и аминобензазолилхинолинов.
2. В N-замещенных производных 2-(2-аминофенил)-4H-3,1-бензоксазин-4-она, N-замещенных производных 2-аминобензальдегида и 2-аминобензойной кислоты и их анионных формах, 2-амино-3-(2'-бензгетероазолил)-хинолинах и их протонированных катионах обнаружено протекание ВФПП и определены спектрально-люминесцентные свойства образующегося возбужденного изомера.
3. В N-замещенных 2-(2-аминофенил)-4H-3,1-бензоксазин-4-онах показано уменьшение эффективности ВФПП из-за существования транс-изомера, в котором отсутствует водородная связь между донором и акцептором протона. Показано уменьшение эффективности ВФПП вследствие ассоциации N-замещенных 2-(2-аминофенил)-4H-3,1-бензоксазин-4-онов, а также уменьшение скорости и эффективности ВФПП в ортозилантралиловой и ортоацетилантралиловой кислотах вследствие их димеризации.
4. Методом абсорбционной фемтосекундной спектроскопии изучена динамика ВФПП в N-замещенных производных 2-(2-аминофенил)-4H-3,1-бензоксазин-4-она, 2-аминобензойной кислоты, 2-аминобензальдегида и 2-амино-3-(2'-бензоксазолил)-хинолине и определено характеристическое время ВФПП и сопутствующих релаксационных процессов, определены спектры $S_1 \rightarrow S_n$ и $T_1 \rightarrow T_n$ поглощения изученных соединений. Эффективность и скорость ВФПП увеличивается с ростом электроноакцепторной способности заместителя в доноре протона в N-замещенных производных 2-(2-аминофенил)-4H-3,1-бензоксазин-4-она и 2-аминобензойной кислоты и уменьшается с возрастанием электроноакцепторной способности гетероатома в бензазолиловом цикле, который является акцептором протона в 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинах.
5. Квантово-химическими методами (TDDFT, x-MCQDPT2) показано наличие барьера на поверхности потенциальной энергии ВФПП в производных 2-(2-аминофенил)-4H-3,1-бензоксазин-4-она, в 2-амино-3-(2'-бензгетероазолил)-хинолинах и в их

протонированных катионах. Показано влияние кислотности донора и основности акцептора протона на высоту барьера и энергию ВФПП. Установлено, что ВФПП в N-тозил производных анраниловой кислоты и анранилового альдегида протекает безбарьерно.

6. Установлено, что для образующегося в результате ВФПП в производных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-она, 2-аминобензальдегида и 2-аминобензойной кислоты изомера характерно взаимное скручивание фрагментов молекулы. Показано, что для него характерна эффективная безызлучательная дезактивации по механизмам внутренней и интеркомбинационной конверсии, обусловленная близостью энергий S1, T1 и S0 состояний.

Список используемой литературы

1. Ужинов Б.М., Химич М.Н. Конформационные эффекты в реакциях внутримолекулярного фотопереноса протона органических соединений. // Успехи химии. – 2011. – Т. 80. – С. 580–604.
2. Chou P., McMorrow D., Aartsma T., Kasha M. The proton-transfer laser. Gain spectrum and amplification of spontaneous emission of 3-hydroxyflavone. // J. Phys. Chem. – 1984. – V. 88. – P. 4596–4599.
3. Chou P., Martinez M. The Observation of Solvent Dependent Proton-transfer/Charge-Transfer Lasers from 4'-Diethylamino-3-hydroxyflavone. // J. Chem. Phys. Lett. – 1993. – V. 204. – P. 395–399.
4. Chou P., Martinez M., Clements J. Reversal of excitation behavior of proton-transfer vs. charge-transfer by dielectric perturbation of electronic manifolds. // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – P. 2618–2622.
5. Catalan J., Fabero F., Claramunt R., Santa M., Foces-Foces M., Cano F. New ultraviolet stabilizers: 3- and 5-(2'-hydroxyphenyl)pyrazoles. // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – V. 114. – P. 5039–5048.
6. Stueber G., Kieninger M., Schetter H., Busch W., Goella B., Franke J., Kramer H., Horer H., Henele S. Deactivation processes of polymeric and monomeric UV- absorbers of the benzotriazole and triazine class. // J. Phys. Chem. – 1995. – V. 99. – P. 10097–10109.
7. Scherl M., Haarer D., Fischer J., DeCian A., Lehn J.-L., Eichen Y. Proton-Transfer Processes in Well-Defined Media: Experimental Investigation of Photoinduced and Thermal Proton-Transfer Processes in Single Crystals of 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridine Derivatives. // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – P. 16175–16186.
8. Demchenko A. P. Visualization and sensing of intermolecular interactions with two-color fluorescent probes. // FEBS Lett. – 2006. – V. 580. – P. 2951–2957.
9. Bisht P. B., Petek H., Yoshihara K. and Nagashima U. Excited state enol-keto tautomerisation in salicylic acid: A supersonic free jet study. // J. Chemical Physics. – 1995. – V. 103. – P. 5290-5307.
10. Lochbrunner S., Wurzer A., Riedle E. Microscopic Mechanism of Ultrafast Excited-State Intramolecular Proton Transfer: A 30-fs Study of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole. // J. Phys. Chem. A. – 2003. – V. 107. – P. 10580–10590.

11. Marsch J.K.. Studies in fluorescence spectra. Part II. Phenol and phenolic ether vapours. // *J.Chem.Soc.* – 1924. – V. 125. – P. 418–423.
12. Weller. A. Innermolekularer Protonenübergang im angeregten Zustand. // *Z.Elektrochem. Ber.Bunsenges. Phys.Chem.* – 1956. – V. 60. – P. 1144–1147.
13. Heimbrook L., Kenny J.E., Kohler B.E., Scott G.W. Lowest excited singlet state of hydrogen-bonded methyl salicylate. // *J.Phys.Chem.* – 1983. – V. 87. – P. 280–289.
14. Nishiya T., Yamauchi S., Hirota N., Baba M., Hanazaki I. Fluorescence studies of intramolecularly hydrogen-bonded o-hydroxyacetophenone, salicylamide, and related molecules. // *J.Phys.Chem.* – 1986. – V. 90. – P. 5730–5735
15. Herek J.L., Pedersen S., Banares S., Zewail A.H. Femtosecond real-time probing of reactions. IX. Hydrogen - atom transfer. // *J.Chem.Phys.* – 1992. – V. 97. – P. 9046-9061.
16. Kuper J.W., Perry D.S. Spectroscopy and intramolecular relaxation of methyl salicylate in its first excited singlet state // *J.Chem.Phys.* – 1984. – V. 80. – P. 4640–4645.
17. Douhal A., Lahmani F., Zewail A.H. Proton-transfer reaction dynamics. // *Chem.Phys.* – 1996. – V. 207. – P. 477–498.
18. Lahmani F., Zehnacker-Rentien A. Spectroscopic study of jet-cooled heterodimers of salicylic acid with acetic and trifluoroacetic acids // *Chem.Phys.Lett.* – 1997. – V. 271. – P. 6–14.
19. Goodman J., Brus L.E. Proton Transfer and Tautomerism in an Excited State of Methyl Salicylate. // *J.Am.Chem.Soc.* – 1978. – V. 100. – P. 7472–7474.
20. Felker P.M., Lambert W.R., Zewail A.H. Picosecond excitation of jet-cooled hydrogen-bonded systems: Dispersed fluorescence and time-resolved studies of methyl salicylate. // *J.Chem.Phys.* – 1982. – V. 77. – P. 1603–1605.
21. Sandros K. Hydrogen bonding effects on the fluorescence of methyl salicylate. // *Acta Chem. Scand. Ser. A.* – 1976. – V. 30. – P. 761–763.
22. Heimbrook L., Kenny J.E., Kohler B.E., Scott G.W. Dual fluorescence excitation spectra of methyl salicylate in a free jet. // *J. Chem. Phys.* – 1981. – V. 75. – P. 5201–5203.
23. Lopez-Delgado R., Lazare S. Fluorescence properties of methyl salicylate in vapor, liquid, and solution. // *J. Phys. Chem.* – 1981. – V. 85. – p. 763–768.
24. Klopffer W., Kaufmann G. Absorption and fluorescence spectra of methyl salicylate in the vapor phase. // *J. Lumin.* – 1979. – V. 20. – P. 283–289.

25. Orton E., Morgan M.A., Pimentel G.C. Photorotamerization of methyl salicylate and related compounds in cryogenic matrixes. // *J. Phys. Chem.* –1990. – V. 94. – P. 7936–7943.
26. Lahmani F., Zehnacker-Rentien A. Effect of Substitution on the Photoinduced Intramolecular Proton Transfer in Salicylic Acid. // *J. Phys. Chem. A.* –1997. – V. 11. – P. 6141–6147.
27. Formosinho S.J., Arnaut L.G. Excited-state proton transfer reactions II. Intramolecular reactions. // *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* – 1993. – V. 75. – P. 21–48.
28. Le Gourrierec D., Ormson S.M., Brown R.G. Excited state intramolecular proton transfer. Part I. // *Prog. Reaction Kinetics.* –1994. – V. 19. – P. 211–275.
29. Acuna A.U., Toribio F., Amat-Guerri F., Catalan J. Excited state proton transfer: A new feature in the fluorescence of methyl 5-chlorosalicylate and methyl 5-methoxysalicylate. // *J. Photochem.* – 1985 – V. 30. – P. 339–352.
30. Catalan J., Toribio F., Acuna A.U. Intramolecular hydrogen bonding and fluorescence of salicylaldehyde, salicylamide, and o-hydroxyacetophenone in gas and condensed phase. // *J. Phys. Chem.* –1982 – V. 86. – P. 303–306.
31. Acuna A.U., Catalan J., Toribio F. Photon energy relaxation and thermal effects on gas-phase electronically excited methyl salicylate. // *J. Phys. Chem.* – 1981. – V. 85. – P. 241–245.
32. Toribio F., Catalan J., Amat F., Acuna A.U. Electronically induced proton-transfer reactions in salicylic acid esters and salicyloyl chloride. // *J. Phys. Chem.* –1983. – V. 87. – P. 817–822.
33. Studer S.L., Chou P.T., McMorro D. Excited-state proton transfer spectroscopy of 3-hydroxypicolinamide. // *Chem. Phys. Lett.* –1989. – V. 161. – P. 361–367.
34. Morgan M.A., Orton E., Pimentel G.C. Characterization of ground and electronically excited states of o-hydroxybenzaldehyde and its non-hydrogen-bonded photorotamer in 12 K rare gas matrixes. // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. P. 7927–7935.
35. Gebicki J., Krantz A. Photochemical behaviour of matrix-isolated salicylaldehyde and its derivatives. Trapping of a non-hydrogen-bonded conformer. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.*, –1984. – P. 1617–1621.
36. Kim Y., Yoon M., Kim D. Excited-state intramolecular proton transfer coupled-charge transfer of p-N,N-dimethylaminosalicylic acid in aqueous β -cyclodextrin solutions. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2001 – V. 138. – P. 167–175.

37. Nagaoka S., Hirota N., Sumitani M., Yoshihara K. Investigation of the dynamic processes of the excited states of o-hydroxybenzaldehyde and o-hydroxyacetophenone by emission and picosecond spectroscopy. // *J. Am. Chem. Soc.* –1983. – V. 105. – P. 4220–4226.
38. Brousmiche D., Wan P. Excited state (formal) intramolecular proton transfer (ESIPT) in p-hydroxyphenyl ketones mediated by water. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2000. – V. 130. – P. 113–118.
39. Organero J.A., Moreno M., Santos L., Lluch J.M., Douhal A. Photoinduced Proton Transfer and Rotational Motion of 1-Hydroxy-2-acetonaphthone in the S1 State: A Theoretical Insight into Its Photophysics. // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104. – P. 8424–8431.
40. Organero J.A., Tormo L., Douhal A. Caging ultrafast proton transfer and twisting motion of 1-hydroxy-2-acetonaphthone. // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 363. – P. 409–414.
41. Organero J.A., Douhal A. Temperature and solvent effects on the photodynamics of 1'-hydroxy-2'-acetonaphthone. // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. –V. 381. – P. 759–765.
42. Mitra S., Singh T.S., Mandal A., Mukherjee S. Experimental and computational study on photophysical properties of substituted o-hydroxy acetophenone derivatives: Intramolecular proton transfer and solvent effect. // *Chem. Phys.* –2007. – V. 342. – P. 309–317.
43. Singh R.B., Mahanta S., Kar S., Guchhait N. Photo-physical properties of 1-hydroxy-2-naphthaldehyde: A combined fluorescence spectroscopy and quantum chemical calculations. // *Chem. Phys.* – 2007. – V. 331. – P. 373-384.
44. Chowdhury P., Panja S., Chakravorti S. Excited State Prototropic Activities in 2-Hydroxy 1-Naphthaldehyde. // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. – V. 107. – P. 83–90.
45. Chowdhury P., Chakravorti S. Effects of micelles on excited state intramolecular proton transfer activities of 2-hydroxy 1-naphthaldehyde. // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 395. – P. 103–108.
46. Mahanta S., Singh R.B., Kar S., Guchhait N. Excited state intramolecular proton transfer in 3-hydroxy-2-naphthaldehyde: A combined study by absorption and emission spectroscopy and quantum chemical calculation. // *Chem. Phys.* –2006. –V. 324. – P. 742–752.
47. Wu K.C., Cheng Y.M., Lin Y.S., Yeh Y.S., Pu S.C., Hu Y.H., Yu J.K., Che P.T. Competitive intramolecular hydrogen bonding formation and excited-state proton transfer reaction in 1-[(diethylamino)-methyl]-2-hydroxy-3-naphthaldehyde. // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 384. – P. 203–209.

48. Mahanta S., Singh R.B., Kar S., Guchhait N. Evidence of coupled photoinduced proton transfer and intramolecular charge transfer reaction in para-N,N-dimethylamino orthohydroxy benzaldehyde: Spectroscopic and theoretical studies. // *Chem. Phys.* – 2008. – V. 354. – P. 118–129.
49. Mahanta S., Singh R.B., Nath D., Guchhait N. Photophysical properties of 2,3,6,7-tetrahydro-8-hydroxy-1H, 5H-benz[i, j] quinolizine-9-carboxaldehyde: Evidence of excited state intramolecular proton transfer but not of intramolecular charge transfer process. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2008. – V. 197. – P. 62–73.
50. Nagaoka S., Nakamura A., Nagashima U. Nodal-plane model for excited-state intramolecular proton transfer of o-hydroxybenzaldehyde: substituent effect. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2002. – V. 154. – P. 23–32.
51. Stock K., Bizjak T., Lochbrunner S. Proton transfer and internal conversion of o-hydroxybenzaldehyde: coherent versus statistical excited-state dynamics. // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 354. – P. 409–416.
52. Mitra S., Tamai N., Mukherjee S. Intramolecular proton transfer in 4-methyl-2,6-diformyl phenol and its derivative studied by femtosecond transient absorption spectroscopy. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2006. – V. 178. – P. 76–82.
53. Catalan J., del Valle J.C., Palomar J., Diaz C., de Paz L.G. The Six-Membered Intramolecular Hydrogen Bond Position as a Switch for Inducing an Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) in Esters of o-Hydroxynaphthoic Acids. // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – V. 103. – P. 10921–10934.
54. Mishra H., Joshi H.C., Tripathi H.B., Maheshwary S., Sathyamurthy N., Panda M., Chandrasekhar J. Photoinduced proton transfer in 3-hydroxy-2-naphthoic acid. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2001. – V. 139. – P. 23–36.
55. Mishra H. Photo-Induced Relaxation and Proton Transfer in Some Hydroxy Naphthoic Acids in Polymers. // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 9387–9396.
56. Banerjee D., Mandal A., Mukherjee S. Photoinduced proton transfer in the excited singlet state of 3,7-dihydroxynaphthoic acid and solvent effect. // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 357. – P. 450–456.
57. Banerjee D., Mandal A., Mukherjee S. Proton transfer reaction in 4-hydroxy-3-formyl benzoic acid at room temperature and 77 K. // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 373. – P. 464–470.

58. Banerjee D., Mandal A., Mukherjee S. Proton transfer reaction in 2-hydroxy-3-formyl benzoic acid at room temperature and 77 K and some study on AM1 potential. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2005. – V. 172. – P. 250–257.
59. Sahoo D., Adhikary T., Chowdhury P., Roy S.C., Chakravorty S. Understanding the photophysics of 4-nitro-1-hydroxy-2-naphthoic acid: A controlled excited state proton transfer. // *Chem. Phys.* – 2008. – V. 352. – P. 175–184.
60. Balamurali M.M., Dogra S.K. Intra- and intermolecular proton transfer in methyl-2-hydroxynicotinate. // *J. Lumin.* – 2004. – V. 110. – P. 147–163.
61. Dogra S.K. Excited-state inter- and intramolecular proton transfer in methyl 3-hydroxy-2-quinoxalinate: effects of solvent and acid or base concentrations. // *J. Lumin.* – 2005. – V. 114. – P. 101–117.
62. Nayak M.K., Dogra S.K. Inter- and intramolecular excited state proton transfer in 2-hydroxy-9H-carzole-1-carboxylic acid. // *Spectrochim. Acta Part A.* – 2005. – V. 61. – P. 1247–1257.
63. Van Benthem M.H., Gillispie G.D. Intramolecular hydrogen bonding. 4. Dual fluorescence and excited-state proton transfer in 1,5-dihydroxyanthraquinone. // *J. Phys. Chem.* – 1984. – V. 88. – P. 2954–2960.
64. Singh R.B., Mahanta S., Guchhait N. Photophysical properties of 1-acetoxy-8-hydroxy-1,4,4a,9a-tetrahydroanthraquinone: Evidence for excited state proton transfer reaction. // *Chem. Phys.* – 2007. – V. 331. – P. 189–199.
65. Choi J.R., Jeoung S.C., Cho D.W. Two-photon-induced excited-state intramolecular proton transfer process in 1-hydroxyanthraquinone. // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 385. – P. 384–388.
66. Фролов Ю.Л., Сапожников Ю.М., Барер С.С., Погодаева Н.Н., Тюкавкина Н.А. Люминесценция флавоноидных соединений. // *Изв. АН СССР, сер. хим.* – 1974. – С. 2364–2367.
67. Sengupta P.K., Kasha M. Excited state proton-transfer spectroscopy of 3-hydroxyflavone and quercetin. // *Chem. Phys. Lett.* – 1979. – V. 68. – P. 382–385.
68. Wolfe G.J., Thistlethwaite P.J. Direct observation of excited state intramolecular proton transfer kinetics in 3-hydroxyflavone. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 103. – P. 6916–6923.
69. Itoh M., Tokumura K., Tanimoto Y., Okada Y., Takeuchi H., Obi K., Tanaka I. Time-resolved and steady-state fluorescence studies of the excited-state proton transfer in 3-

hydroxyflavone and 3-hydroxychromone. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – V. 104. – P. 4146–4150.

70. McMorrow D., Kasha M. Proton-transfer spectroscopy of 3-hydroxychromones. Extreme sensitivity to hydrogen-bonding perturbations. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V. 105. – P. 5133–5134.

71. McMorrow D., Kasha M. Intramolecular excited-state proton transfer in 3-hydroxyflavone. Hydrogen-bonding solvent perturbations. // *J. Phys. Chem.* – 1984. – V. 88. – P. 2235–2243.

72. Strandjord A.J.G., Barbara P.F. The proton-transfer kinetics of 3-hydroxyflavone: solvent effects. // *J. Phys. Chem.* – 1985. – V. 89. – P. 2355–2361.

73. Dick B., Ernstring N.P. Excited-state intramolecular proton transfer in 3-hydroxyflavone isolated in solid argon: fluorescence and fluorescence-excitation spectra and tautomer fluorescence rise time. // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91. – P. 4261–4265.

74. Ameer-Beg S., Ormson S.M., Brown R.G., Matousek P., Towrie M., Nibbering E.T., Foggi P., Neuwahl F.V.R. Ultrafast Measurements of Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) in Room Temperature Solutions of 3-Hydroxyflavone and Derivatives. // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105. – P. 3709–3718.

75. Bader A.N., Ariese F., Gooijer C. Proton Transfer in 3-Hydroxyflavone Studied by High-Resolution 10 K Laser-Excited Shpol'skii Spectroscopy. // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – V. 106. – P. 2844–2849.

76. Bader A.N., Pivovarenko V.G., Demchenko A.P., Ariese F., Gooijer C. Excited State and Ground State Proton Transfer Rates of 3-Hydroxyflavone and Its Derivatives Studied by Shpol'skii Spectroscopy: The Influence of Redistribution of Electron Density. // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 10589–10595.

77. Strandjord A.J.G., Smith D.E., Barbara P.F. Structural effects on the proton-transfer kinetics of 3-hydroxyflavones. // *J. Phys. Chem.* – 1985. – V. 89. – P. 2362–2366.

78. Douhal A., Sanz M., Carranza M.A., Organero J.A., Santos L. Femtosecond observation of intramolecular charge- and proton-transfer reactions in a hydroxyflavone derivative. // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 394. – P. 54–60.

79. Salman O.A., Drickamer H.G. The luminescence characteristics of 3 - hydroxyflavone as a function of pressure and viscosity. // *J. Chem. Phys.* – 1981. – V. 75. – P. 572–576.

80. Zhu A., Wang B., White J.O., Drickamer H.G. Effect of Pressure on the Excited-State Proton Transfer of 3-Hydroxyflavone. // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 9973–9976.
81. Zhu A., Wang B., White J.O., Drickamer H.G. The Effect of Pressure on the Excited-State Intramolecular Proton Transfer of Polyhydroxyflavone. // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 895–898.
82. Zhu A., Wang B., White J.O., Drickamer H.G. The Effects of Pressure on the Intramolecular Proton Transfer and Charge Transfer of 4'-N-Dimethylamino-3-hydroxyflavone. // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 891–894.
83. Itoh M., Kurokawa H. Excitation energy dependence on the intramolecular excited-state proton transfer of 3-hydroxyflavone in the vapor phase. // *Chem. Phys. Lett.* – 1982. – V. 91. – P. 487–490.
84. Doroshenko A.O., Matsakov A.Yu., Nevskii O.V., Grygorovych O.V. Excited state intramolecular proton transfer reaction revisited: S1 state or general reversibility?. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2012. – V. 250. – P. 40–49.
85. Tomin V.I. Comments on the paper “Excited state intramolecular proton transfer reaction revisited: S1 state or general reversibility?”. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2013. – V. 257. – P. 1–4.
86. Chou P.T., Chen Y.C., Yu W.S., Cheng Y.M. Spectroscopy and dynamics of excited-state intramolecular proton-transfer reaction in 5-hydroxyflavone. // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 340. – P. 89–97.
87. Mandal P.K., Samanta A. Evidence of Ground-State Proton-Transfer Reaction of 3-Hydroxyflavone in Neutral Alcoholic Solvents. // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. – V. 107. – P. 6334–6339.
88. Portugal S.G.M., Montero-Cabrera L.A., Diaz L.A., Brinn I.M. Excited state acidity of bifunctional compounds: 9. Excited state intramolecular proton transfer in 3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone and 3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavanone: spectral and fluorescence decay results. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2006. – V. 181. – P. 370–377.
89. Banerjee A., Sengupta P.K. Encapsulation of 3-hydroxyflavone and fisetin in β -cyclodextrins: Excited state proton transfer fluorescence and molecular mechanics studies. // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V. 424. – P. 379–386.
90. Mondal S., Basu S., Mandal D. Ground- and excited-state proton-transfer reaction of 3-Hydroxyflavone in aqueous micelles. // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – V. 479. – P. 218–223.

91. Mohapatra M., Subuddhi U., Mishra A.K. Photophysical behaviour of ground state anion and phototautomer of 3-hydroxyflavone in liposome membrane. // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2009. – V. 8. – P. 1373–1378.
92. Chou P.T., Pu S.C., Cheng Y.M., Yu W.S., Yu Y.C., Hung F.T., Hu W.P. Femtosecond Dynamics on Excited-State Proton/ Charge-Transfer Reaction in 4'-N,N-Diethylamino-3-hydroxyflavone. The Role of Dipolar Vectors in Constructing a Rational Mechanism. // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109. – P. 3777–3787.
93. Cheng Y.M., Pu S.C., Yu Y.C., Chou P.T., Huang C.H., Chen C.T., Li T.H., Hu W.P. Spectroscopy and Femtosecond Dynamics of 7-N,N-Diethylamino-3-hydroxyflavone. The Correlation of Dipole Moments among Various States To Rationalize the Excited-State Proton Transfer Reaction. // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109. – P. 11696–11706.
94. Fukuda M., Terazima M., Kimura Y. Study on the excited state intramolecular proton transfer of 4'-N,N-diethylamino-3-hydroxyflavone in imidazolium-based room temperature ionic liquids. // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – V. 463. – P. 364–368.
95. Svehkarev D., Doroshenko A., Baumer V., Dereka B. Nature of dual fluorescence in 2-(quinolin-2-yl)-3-hydroxychromone: Tuning between concurrent H-bond directions and ESIPT pathways. // *J. Lumin.* – 2011. – V. 131. – P. 253–261.
96. Laermer F., Elsaesser T., Kaiser W. Femtosecond spectroscopy of excited-state proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole. // *Chem. Phys. Lett.* – 1988. – V. 148. – P. 119–124.
97. Frey W., Laermer F., Elsaesser T. Femtosecond studies of excited-state proton and deuterium transfer in benzothiazole compounds. // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – P. 10391–10395.
98. Lochbrunner S., Wurzer A.J., Riedle E. Ultrafast excited-state proton transfer and subsequent coherent skeletal motion of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole. // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 112. – P. 10699–10702.
99. Williams D.L., Heller A. Intramolecular proton transfer reactions in excited fluorescent compounds. // *J. Phys. Chem.* – 1970. – V. 74. – P. 4473–4480.
100. Elsaesser T., Kaiser W. Visible and infrared spectroscopy of intramolecular proton transfer using picosecond laser pulses. // *Chem. Phys. Lett.* – 1986. – V. 128. – P. 231–237.

101. Brewer W.E., Martinez M.L., Chou P.T. Mechanism of the ground-state reverse proton transfer of 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole. // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. – P. 1915–1918.
102. Chou P.T., Studer S.L., Martinez M.L. Studies of the triplet state of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzothiazole. // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – V. 178. – P. 393–398.
103. Chou P.T., Martinez M.L., Studer S.L., Shannon L. The role of the cis-keto triplet state in the proton transfer cycle of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole. // *Chem. Phys. Lett.* – 1992. – V. 195. – P. 586–590.
104. Itoh M., Fujiwara Y. Transient absorption and two-step laser excitation fluorescence studies of photoisomerization in 2-(2-hydroxyphenyl)benzoxazole and 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107. – P. 1561–1565.
105. Becker R.S., Lenoble C., Zein A. A comprehensive investigation of the photophysics and photochemistry of salicylideneaniline and derivatives of phenylbenzothiazole including solvent effects. // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91. – P. 3509–3517.
106. Potter C.A.S., Brown R.G., Vollmer F., Rettig W. Role of twisted intramolecular charge-transfer states in the decay of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole following excited-state intramolecular proton transfer. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1994. – V. 90. – P. 59–67.
107. Bross A.D., Pla-Dalmau A., Spangler C.W. Radiation damage to 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazoles. // *Radiat. Phys. Chem.* – 1993. – V. 41. – P. 379–387.
108. Rini M., Kummrow A., Dreyer J., Nibbering E.T.J., Elsaesser T. Femtosecond mid-infrared spectroscopy of condensed phase hydrogen-bonded systems as a probe of structural dynamics. // *Far. Disc.* – 2003. – V. 122. – P. 27–40.
109. Rini M., Dreyer J., Nibbering E.T.J., Elsaesser T. Ultrafast vibrational relaxation processes induced by intramolecular excited state hydrogen transfer. // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 374. – P. 13–19.
110. Vivie-Riedle R., De Waele V., Kurtz L., Riedle E. Ultrafast Excited-State Proton Transfer of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole: Theoretical Analysis of the Skeletal Deformations and the Active Vibrational Modes. // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. – V. 107. – P. 10591–10599.

111. Schrieffer C., Lochbrunner S., Ofial A.R., Riedle E. The origin of ultrafast proton transfer: Multidimensional wave packet motion vs. tunneling. // *Chem. Phys. Lett.* – 2011. – V. 503. – P. 61–65.
112. Schrieffer C., Barbatti M., Stock K., Aquino A.J.A., Tunega D., Lochbrunner S., Riedle E., Vivie-Riedle R., Lischka H. The interplay of skeletal deformations and ultrafast excited-state intramolecular proton transfer: Experimental and theoretical investigation of 10-hydroxybenzo[h]quinoline. // *Chem. Phys.* – 2008. – V. 347 – P. 446–461.
113. Lochbrunner S., Stock K., Riedle E. Direct observation of the nuclear motion during ultrafast intramolecular proton transfer. // *J. Mol. Struct.* – 2004. – V. 700. – P. 13–18.
114. Woolfe G.J., Melzig M., Schneider S., Dorr F. The role of tautomeric and rotameric species in the photophysics of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole. // *Chem. Phys.* – 1983. – V. 77. – P. 213–221.
115. Yang G., Dreger Z.A., Li Y., Drickamer H.G. Pressure-Induced Isomerization of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole in Solid Media. // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – V. 101. – P. 7948–7952.
116. Stephan J.S., Grellmann K.H. Photoisomerization of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole. Formation and Decay of the Trans-Keto Tautomer in Dry and in Water-Containing 3-Methylpentane. // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P. 10066–10068.
117. Padalkara V.S., Ramasamib P., Sekara N. A comprehensive spectroscopic and computational investigation of intramolecular proton transfer in the excited states of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzoxazole and its derivatives. // – 2014. – V. 146. – P. 527–538.
118. Luzina E., Kauffman J.M., Mordziński A. Electronic jet spectroscopy of 2,5-bis-(5-t-butyl-2-benzoxazolyl)phenol: deuterium isotope effect. // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 400. – P. 1–6.
119. Mordzinski A., Grabowska A., Kuhnle W., Krowczynski A. Intramolecular single and double proton transfer in benzoxazole derivatives. // *Chem. Phys. Lett.* – 1983. – V. 101. – P. 291–296.
120. Mordzinski A., Grabowska A., Teuchner K. Mechanism of excited-state proton transfer in “double” benzoxazoles: Bis-2,5-(2-benzoxazolyl)hydroquinone. // *Chem. Phys. Lett.* – 1984. – V. 111. – P. 383–388.

121. Brackman U., Ernsting N.P., Ouw D., Schmitt K. Barrier for excited-state intramolecular proton transfer and proton tunneling in bis-2,5-(2-benzoxazolyl)-hydroquinone. // *Chem. Phys. Lett.* – 1984. – V. 110. – P. 319–324.
122. Ernsting N.P. Dual fluorescence and excited-state intramolecular proton transfer in jet-cooled 2,5-bis(2-benzoxazolyl)hydroquinone. // *J. Phys. Chem.* – 1985. – V. 89. – P. 4932–4939.
123. Mordzinski A., Kuhnle W. Kinetics of excited-state proton transfer in double benzoxazoles: 2,5-bis(2-benzoxazolyl)-4-methoxyphenol. // *J. Phys. Chem.* – 1986. – V. 90. – P. 1455–1458.
124. Grabowska A., Mordzinski A., Tamai N., Yoshihara K. Reversible intramolecular proton-transfer reactions of electronically excited “double” benzoxazoles: A direct observation of the effect of the intrinsic barrier. // *Chem. Phys. Lett.* – 1990. – V. 169. – P. 450–456.
125. Sepiol J. Stimulated-emission pumping (SEP) as a tool for studying the reversibility of the excited-state proton-transfer reaction of “double” benzoxazoles: 2,5-bis (2-benzoxazolyl) hydroquinone and 2,5-bis (2-benzoxazolyl)-4-methoxyphenol. // *Chem. Phys. Lett.* – 1990. – V. 175. – P. 419–424.
126. Grabowska A., Sepiol J., Rulliere C. Mechanism and kinetics of proton-transfer reactions in excited, internally hydrogen-bonded benzoxazole derivatives as studied by picosecond transient absorption and stimulated emission pumping. // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – P. 10493–10495.
127. Grabowska A., Mordzinski A., Kownacki K., Gilabert E., Rulliere C. Picosecond transient-absorption and gain spectra of the excited internally hydrogen bonded benzoxazole derivatives: experimental proof of the thermal activation of the intramolecular proton transfer. // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – V. 177. – P. 17–22.
128. Dick B. Fluorescence studies of excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) in molecules isolated in solid argon: 3-hydroxyflavone and 2,5-bis(2-benzoxazolyl)hydroquinone (pages 1205–1209). // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91. – P. 1205–1209.
129. Dick B. On the barrier to excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT): The controversial assignment of the spectra of 2,5-bis(2-benzoxazolyl)hydroquinone in solid argon. // *Chem. Phys. Lett.* – 1989. – V. 158. – P. 37–44.
130. Wortmann R., Lebus S., Reis H., Grabowska A., Kownacki K., Jarosz S. Spectral and electrooptical absorption and emission studies on internally hydrogen bonded benzoxazole

`double' derivatives: 2,5-bis(benzoxazolyl)hydroquinone (BBHQ) and 3,6-bis(benzoxazolyl)pyrocatechol (BBPC). Single versus double proton transfer in the excited BBPC revisited. // *Chem. Phys.* – 1999. – V. 243. – P. 295–304.

131. LeGourrierec D., Kharlanov V.A., Brown R.G., Rettig W. Excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) in 2-(2'-hydroxyphenyl)-oxazole and -thiazole. // *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* – 2000. – V. 130. – P. 101–111.

132. Casadesus R., Moreno M., Lluch J.M. The photoinduced intramolecular proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)-4-methyloxazole embedded in β -cyclodextrin. // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 356. – P. 423–430.

133. Casadesus R., Moreno M., Lluch J.M. Theoretical study of the photoinduced intramolecular proton transfer and rotational processes in 2-(2'-hydroxyphenyl)-4-methyloxazole in gas phase and embedded in β -cyclodextrin. // *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* – 2005. – V. 173. – P. 365–374.

134. Doroshenko A.O., Posokhov E.A., Verezubova A.A., Ptyagina L.M., Skripkina V.T., Shershukov V.M. Radiationless deactivation of the excited phototautomer form and molecular structure of ESIPT-compounds. // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2002. – V. 1. – P. 92–99.

135. Rodembusch F.S., Leusin F.P., Bordignon L.B., Gallas M.R., Stefani V. New fluorescent monomers and polymers displaying an intramolecular proton-transfer mechanism in the electronically excited state (ESIPT): Part II. Synthesis, spectroscopic characterization and solvatochromism of new benzazolylvinylene derivatives. // *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* – 2005. – V. 173. – P. 81–92.

136. Mordzinski A., Grellmann K.H. Excited-state proton-transfer reactions in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole. Role of triplet states. // *J. Phys. Chem.* – 1986. – V. 90. – P. 5503–5506.

137. Rodriguez-Prieto M.F., Nickel B., Grellmann K.H., Mordzinski A. Dual phosphorescence from 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole due to keto-enol tautomerism in the metastable triplet state. // *Chem. Phys. Lett.* – 1988. – V. 146. – P. 387–392.

138. Nickel B., Rodriguez-Prieto M.F. Multiexponential decay of the dual phosphorescence from 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole in alkane glasses: A simple example of dispersive kinetics. // *Chem. Phys. Lett.* – 1988. – V. 146. – P. 393–398.

139. Grellmann K.H., Mordzinski A., Heinrich A. Intramolecular proton transfer and tunnel effects in the metastable triplet states of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole studied by micro- and nanosecond laser flash photolysis. // *Chem. Phys.* – 1989. – V. 136. – P. 201–211.
140. Al-Soufi W., Grellmann K.H., Nickel B. Keto-enol tautomerization of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole and 2-(2'-hydroxy-4'-methylphenyl)benzoxazole in the triplet state: hydrogen tunneling and isotope effects. Transient absorption kinetics. // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – P. 10503–10509.
141. Eisenberger H., Nickel B., Ruth A.A., Al-Soufi W., Grellmann K.H., Novo M. Keto-enol tautomerization of 2-(2-hydroxyphenyl)benzoxazole and 2-(2-hydroxy-4-methylphenyl)benzoxazole in the triplet state: hydrogen tunneling and isotope effects. 2. Dual phosphorescence kinetics. // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – P. 10509–10518.
142. Nickel B., Walla P.J. Peculiarity of triplet–triplet energy transfer from 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole to diacetyl. Evidence for radiative keto–enol transitions $^3\text{K}^* \rightarrow ^1\text{E}$ and $^1\text{E} \rightarrow ^1\text{K}^*$. // *Chem. Phys.* – 1998. – V. 237. – P. 371–394.
143. Nakamura H., Terazima M., Hirota N. Investigation of excited-state intramolecular proton transfer in the lowest triplet states of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole by time-resolved electron paramagnetic resonance. // *J. Phys. Chem.* 1993 – V. 97. – P. 8952–8956.
144. Walla P.J., Nickel B. Intramolecular proton transfer and tunnelling reactions of hydroxyphenylbenzoxazole derivatives in Xenon at 15 K. // *Chem. Phys.* – 2005. – V. 312. – P. 177–185.
145. Chen W.H., Pang Y. Excited-state intramolecular proton transfer in 2-(2,6-dihydroxyphenyl)benzoxazole: effect of dual hydrogen bonding on the optical properties. // *Tetrah. Lett.* – 2010. – V. 51. – P. 1914–1918.
146. Phatangare K.R., Gupta V.D., Tathe A.B., Padalkar V.S., Patil V.S., Ramasami P., Sekar N. ESIPT inspired fluorescent 2-(4-benzo[d]oxazol-2-yl)naphtho[1,2-d]oxazol-2-yl)phenol: experimental and DFT based approach to photophysical properties. // *Tetrah.* – 2013. – V. 69. – P. 1767–1777.
147. Das K., Sarkar N., Majumdar D., Bhattacharya K. Excited-state intramolecular proton transfer and rotamerism of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzimidazole. // *Chem. Phys. Lett.* – 1992. – V. 198. – P. 443–448.
148. Das K., Sarkar S., Ghosh A.K., Majumdar D., Nath D.N., Bhattacharya K. Excited-State Intramolecular Proton Transfer in 2-(2-Hydroxyphenyl)benzimidazole and -benzoxazole:

Effect of Rotamerism and Hydrogen Bonding. // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 9126–9132.

149. Mosquera M., Penedo J.C., Rios M.C., Rodriguez-Prieto M.F. Photoinduced Inter- and Intramolecular Proton Transfer in Aqueous and Ethanolic Solutions of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzimidazole: Evidence for Tautomeric and Conformational Equilibria in the Ground State. // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 5398–5407.

150. Douhal A., Amat-Guerri F., Lillo M.P., Acuna A.U. Proton transfer spectroscopy of 2-(2'-hydroxyphenyl)imidazole and 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole dyes. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 1994. – V. 78. – P. 127–138.

151. Rodriguez-Prieto M.F., Penedo J.C., Mosquera M. Solvent control of molecular structure and excited-state proton-transfer processes of 1-methyl-2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1998. – V. 94. – P. 2775–2782.

152. Fores M., Duran M., Sola M., Adamowicz L. Excited-State Intramolecular Proton Transfer and Rotamerism of 2-(2'-hydroxyvinyl)benzimidazole and 2-(2'-hydroxyphenyl)imidazole. // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – V. 103. – P. 4413–4420.

153. Das S.K., Krishnamoorthy G., Dogra S.K. Excited state intramolecular proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)-1H-naphth-[2,3-d]-imidazole: effects of solvents and pH. // *Can. J. Chem.* – 2000. – V. 78. – P. 191–205.

154. Гостев Ф.Е., Петрухин А.Н., Титов А.А., Шиенок А.И., Маревцев В.С., Саркисов О.М. Динамика внутримолекулярных процессов в электронно-возбужденных состояниях молекул 2,4,5-триарилимидазола. // *Изв. РАН, сер. хим.* – 2003. – № 3. – С. 535–539.

155. Gostev F.E., Kol'tsova L.S., Petrukhin A.N., Titov A.A., Shiyonok A.I., Zaichenko N.L., Marevtsev V.S., Sarkisov O.M. Spectral luminescent properties and dynamics of intramolecular processes in 2,4,5-triarylimidazoles. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2003. – V. 156. – P. 15–22.

156. Penedo J.C., Lustres J.L., Lema I.G., Rodriguez C.R., Mosquera M., Rodriguez-Prieto F. Solvent-Dependent Ground- and Excited-State Tautomerism in 2-(6'-Hydroxy-2'-pyridyl)benzimidazole. // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – V. 108. – P. 6117–6126.

157. Paul B.K., Samanta A., Kar S., Guchhait N. Lactim–lactam tautomerism is favoured over enol–keto tautomerism in 2-hydroxy-5-(4-fluorophenyl)nicotinic acid: Experimental and

- quantum chemical approach. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2010. – V. 214. – P. 203–214.
158. Frey W., Elsaesser T. Femtosecond intramolecular proton transfer of vibrationally hot molecules in the electronic ground state. // *Chem. Phys. Lett.* – 1992. – V. 189. – P. 565–570.
159. Rieker J., Lemmert-Schmitt E., Goeller G., Roessler M., Stueber G.J., Schettler H., Kramer H.E.A., Stezowski J.J., Hoier H. Ultraviolet stabilizers of the 2-(hydroxyphenyl)benzotriazole class: influence of substituents on structure and spectra. // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96. – P. 10225–10234.
160. LeGourrierec D., Kharlanov V., Brown R.G., Rettig W. Excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) in 2-(2'-hydroxyphenyl)pyridine and some carbon-bridged derivatives. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 1998. – V. 117. – P. 209–216.
161. Chou P.T., Chen Y.C., Yu W.S., Chou Y.H., Wei C., Cheng Y.M. Excited-State Intramolecular Proton Transfer in 10-Hydroxybenzo[h]quinoline. // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105. – P. 1731–1740.
162. Chai S., Cong S. Excited state intramolecular proton transfer and substituent effect of 10-hydroxybenzo[h]quinoline: A time-dependent density functional theory study. // *Comput. Theor. Chem.* – 2014. – V. 1034. – P. 80–84.
163. Krishnamoorthy G., Dogra S.K. Excited state intramolecular proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)-3H-imidazo[4,5-b]pyridine: effect of solvents. // *J. Lumin.* – 2001. – V. 92. – P. 91–102.
164. Balamurali M.M., Dogra S.K. Excited state intramolecular proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)-1H-imidazo[4,5-c]pyridine: effects of solvents. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2002. – V. 154. – P. 81–92.
165. Krishnamoorthy G., Dogra S.K. Prototropic reactions of 2(2'-hydroxyphenyl)-3H-imidazo[4,5-b]pyridine in aqueous and organic solvents. // *J. Lumin.* – 2001. – V. 92. – P. 103–114.
166. Kim C.H., Chang D.W., Kim S., Park S.Y., Joo T. . // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – V. 450. – P. 302–.
167. Basaric N., Wan P. Excited state proton transfer (ESPT) from phenol to nitrogen and carbon in (2-hydroxyphenyl)pyridines. // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2006. – V. 5. – P. 656–664.

168. Singh R.B., Mahanta S., Guchhait N. Solvent dependent excited state spectral properties of 4-hydroxyacridine: Evidence for only water mediated excited state proton transfer process. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2008. – V. 200. – P. 325–333.
169. de Bekker E.J.A., Geerlings J.D., Varma C.A.G.O. Mechanism of a Photoinduced Solvent-Assisted Transfer of a Proton to a Specified Remote Target. // *J. Phys. Chem. A.* . – 2000. – V. 104. – P. 5916–5927.
170. Stock K., Schrieffer C., Lochbrunner S., Riedle E. Reaction path dependent coherent wavepacket dynamics in excited state intramolecular double proton transfer. // *Chem. Phys.* – 2008. – V. 349. – P. 197–203.
171. Miskolczy Z., Biczok L., Jablonkai I. Dual fluorescence of 1-hydroxy-substituted Nile Red dye in the red and near-infrared spectral range: Excited-state proton transfer along intramolecular hydrogen bond. // *Chem. Phys. Lett.* – 2007. – V. 440. – P. 92–97.
172. Rode M.F., Sobolewski A.L. Ab initio study on the excited state proton transfer mediated photophysics of 3-hydroxy-picolinic acid. // *Chem. Phys.* – 2012. – V. 409. – P. 41–48.
173. Ziolk M., Kubicki J., Maciejewski A., Naskrecki R., Luniewski W., Grabowska A. Unusual conformational effects in proton transfer kinetics of an excited photochromic Schiff base. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2006. – V. 180. – P. 101–108.
174. Otsubo N., Okabe C., Mori H., Sakota K., Amimoto K., Kawato T., Sekiya H. Excited-state intramolecular proton transfer in photochromic jet-cooled N-salicylideneaniline. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2002. – V. 154. – P. 33–39.
175. Ziolk M., Kubicki J., Maciejewski A., Naskrecki R., Grabowska A. Excited state proton transfer and photochromism of an aromatic Schiff base. Pico- and femtosecond kinetics of the N,N'-bis(salicylidene)-p-phenylenediamine (BSP). // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 369. – P. 80–89.
176. Sahoo S.K., Bera R.K., Baral M., Kanungo B.K. Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) in a dioxotetraamine derived schiff base and its complexation with Fe(III) and Cr(III). // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2007. – V. 188. – P. 298–310.
177. Mandal A., Fitzmaurice D., Waghorne E., Koll A., Filarowski A., Guha D., Mukherjee S. Ground and excited state proton transfer reaction of two new o-hydroxy Schiff bases in some protic solvents at room temperature and 77 K. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2002. – V. 153. – P. 67–76.

178. Mandal A., Koll A., Filarowski A., Majumdar D., Mukherjee S. Excited state intramolecular proton transfer in a new o-hydroxy Schiff base in non polar solvents at room temperature and 77 K. // *Spectrochim. Acta A.* – 1999. – V. 55. – P. 2861–2868.
179. Joshi H., Kamounah F.S., Gooijer C., van der Zwan G., Antonov L. Excited state intramolecular proton transfer in some tautomeric azo dyes and schiff bases containing an intramolecular hydrogen bond. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2002. – V. 152. – P. 183–191.
180. Bose D., Jana B., Datta S., Chattopadhyay N. Excited state intramolecular proton transfer of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde semicarbazone: A combined fluorometric and quantum chemical study. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2011. – V. 222. – P. 220–227
181. Фролов А.К., Гостев Ф.Е., Шелаев И.В., Шиенок А.И., Кольцова Л.С., Зайченко Н.Л., Саркисов О.М. Фемтохимия салицилиден-аминоспиронафтооксазинов бифункциональных фотохромных соединений. // *Изв. РАН.* . – 2009. – № 4. – С. 780–788.
182. Santra S., Dogra S.K. Excited-state intramolecular proton transfer in 2-(2'-aminophenyl) benzimidazole. // *Chem. Phys.* – 1998. – V. 226. – P. 285–296.
183. Santra S., Krishnamoorthy G., Dogra S.K. Excited state intramolecular proton transfer in 2-(2'-benzamidophenyl)benzimidazole: effect of solvents. // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V. 311. – P. 55–61.
184. Santra S., Krishnamoorthy G., Dogra S.K. Excited-State Intramolecular Proton Transfer in 2-(2'-Acetamidophenyl)benzimidazole. // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104. – P. 476–482.
185. Santra S., Krishnamoorthy G., Dogra S.K. Excited-state intramolecular proton transfer in the anionic species of 2-(2'-acetamidophenyl)benzimidazole in aqueous medium. // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 327. – P. 230–237.
186. Altucci C., Borrelli R., de Lisio C., de Riccardis F., Persico V., Porzio A., Peluso A. Excited state intramolecular proton transfer in free base hemiporphyrine. // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 354. – P. 160–164.
187. Ивахненко Т.Е., Макарова Н.И., Бурлов А.С., Ивахненко Е.П., Княжанский М.И., Метелица, А.В. Гарновский А.Д. Фотоиницированные процессы в молекулах

азометинов с внутримолекулярной водородной связью NH...N. // ЖОрХ. – 2002. – Т. 38. – С. 1060–1065.

188. Knyazhansky M.I., Metelitsa A.V., Bushkov A.Ja., Aldoshin S.M. Role of structural flexibility in fluorescence and photochromism of the salicylideneaniline: the “aldehyde” ring rotation. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1996. – V. 97. – P. 121–126.

189. Yu W.S., Cheng C.C., Cheng Y.M., Wu P.C., Song Y.H., Chi Y., Chou P.T. Excited-State Intramolecular Proton Transfer in Five-Membered Hydrogen-Bonding Systems: 2-Pyridyl Pyrazoles. // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – V. 125. – P. 10800–10801.

190. Balamurali M.M., Dogra S.K. Excited state intramolecular proton transfer in 2-(2'-amino-3-pyridyl)-benzimidazole: effect of solvents. // Chem. Phys. – 2004. – V. 305. – P. 95–103.

191. Dogra S.K. Excited state intramolecular proton transfer in anionic and cationic species of 2-(2'-amino-3-pyridyl)benzimidazole. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2005. – V. 172. – P. 196–206.

192. Wiosna-Salyga G., Dobkowski J., Mudadu M.S., Sazanovich I., Thummel R.P., Waluk J. Excited state proton transfer in 2,9-(di-2'-pyridyl)-4,7-di(t-butyl)carbazole. // Chem. Phys. Lett. – 2006. – V. 423. – P. 288–292.

193. Toele P., Glasbeek M. Ultrafast excited-state intramolecular double proton transfer dynamics of [2,2'-bipyridyl]-3,3'-diamine. // Chem. Phys. Lett. – 2005. – V. 407. – P. 487–492.

194. Daengngern R., Kerdpol K., Kungwan N., Hannongbua S., Barbatti M. Dynamics simulations of excited-state triple proton transfer in 7-azaindole complexes with water, water-methanol and methanol. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2013. – V. 266. – P. 28–36.

195. Никифоров В.В. Дисс.канд. физ.-мат. наук. РУДН, Москва – 1984.

196. Smith T.P., Zaklika K.A., Thakur K., Walker G.C., Tominaga K., Barbara P.F. Spectroscopic studies of excited-state intramolecular proton transfer in 1-(acylamino)anthraquinones. // J. Phys. Chem. – 1991. – V. 95. – P. 10465–10475.

197. Chowdhury P., Panja S., Chatterjee A., Bhattacharya P., Chakravorty S. Prototropism in 2-acetyl benzimidazole and 2-benzoyl benzimidazole. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2005. – V. 170. – P. 131–141.

198. Chowdhury P., Panja S., Chatterjee A., Bhattacharya P., Chakravorty S. pH-Dependent excited-state proton transfer characteristics in 2-acetyl benzimidazole and 2-benzoyl

- benzimidazole in aqueous and non-aqueous media. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2005. – V. 173. – P. 106–113.
199. Isaks M., Yates K., Kalanderopoulos P. Photohydration via intramolecular proton transfer to carbon in electronically excited states. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – V. 106. – P. 2728–2730.
200. Kalanderopoulos P., Yates K. Intramolecular proton transfer in photohydration reactions. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108. – P. 6290–6295.
201. Lukeman M., Wan P. Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) in 2-phenylphenol: an example of proton transfer to a carbon of an aromatic ring. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 2001. – P. 1004–1005.
202. Lukeman M., Wan P. A New Type of Excited-State Intramolecular Proton Transfer: Proton Transfer from Phenol OH to a Carbon Atom of an Aromatic Ring Observed for 2-Phenylphenol. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 9458–9464.
203. Lukeman M., Wan P. Excited-State Intramolecular Proton Transfer in o-Hydroxybiaryls: A New Route to Dihydroaromatic Compounds. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 1164–1165.
204. Flegel M., Lukeman M., Huck L., Wan P. Photoaddition of Water and Alcohols to the Anthracene Moiety of 9-(2'-Hydroxyphenyl)anthracene via Formal Excited State Intramolecular Proton Transfer. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 7890–7897.
205. Basaric N., Wan P. Competing Excited State Intramolecular Proton Transfer Pathways from Phenol to Anthracene Moieties. // *J. Org. Chem.* – 2006. – V. 71. – P. 2677–2686.
206. Flegel M., Lukeman M., Wan P. Photochemistry of 1,1'-bi-2-naphthol (BINOL) – ESIPT is responsible for photoracemization and photocyclization. // *Can. J. Chem.* – 2008. – V. 86. – P. 161–169.
207. Nayak M.K., Wan P. Direct and water-mediated excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) from phenol OH to carbon atoms of extended ortho-substituted biaryl systems. // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2008. – V. 7. – P. 1544–1554.
208. Химич М.Н., Бирген Е.А., Болотин Б.М., Ужинов Б.М. Внутримолекулярный фотоперенос протона в 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-онах с различными электроноакцепторными N-заместителями // *Хим. выс. энерг.* – 2009. – Т. 43. – № 2. – С. 167–172.

209. Химич М.Н., Бирген Е.А., Болотин Б.М., Л.Д. Ужинова, А.С. Кузнецов, Б.В. Жаданов, Ужинов Б.М. Конформационные эффекты в реакциях внутримолекулярного фотопереноса протона в N-замещенных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-онах. // Хим. выс. энерг. – 2010. – Т. 44. – № 6. – С. 527–532.
210. Химич М.Н., Гостев Ф.Е., Шелаев И.В., Саркисов О.М., Бирген Е.А., Болотин Б.М., Ужинов Б.М. Фемтосекундная динамика внутримолекулярного фотопереноса протона в 2-(2'-аминофенил)-4Н-3,1-бензокса-зин-4-онах. // Хим. выс. энерг. – 2010. – Т. 44. – № 6. – С. 516-526.
211. Kovalenko S.A., Schanz R., Farztdinov V.M., Hennig H., Ernsting N.P. Femtosecond relaxation of photoexcited para-nitroaniline: solvation, charge transfer, internal conversion and cooling. // Chem. Phys. Letters. – 2000. – V. 323. – P. 312–322.
212. Метелица А.В., Минкин В.И., Коробов М.С., Безуглый С.О., Петрухин А.Н., Гостев Ф.Е., Титов А.А., Саркисов О.М. Фотохромизм о-гидроксиазометинов и бисхелатных комплексов металлов на их основе. // Российский химический журн. – 2004. – Т. 48. – № 1. – С. 87–92.
213. Ernsting N.P., Kovalenko S.A., Senyushkina T., Saam J., Farztdinov V. Wave-Packet-Assisted Decomposition of Femtosecond Transient Ultraviolet–Visible Absorption Spectra: Application to Excited-State Intramolecular Proton Transfer in Solution. // J. Phys. Chem. A – 2001. – V. 105. – P. 3443–3453.
214. Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флёров В.Н. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986. – 296 с.
215. Pople J.A., Schlegel H.B., Krishnan R., DeFrees D.J., Binkley J.S., Frisch M.J., Whiteside R.A., Hout R.F., Hehre W.J. Molecular Orbital Studies of Vibrational Frequencies. // Int. J. Quantum. Chem., Quantum Chem. Symp. – 1981. – V. 15. – P. 269–278.
216. Khimich M.N., Popov L.D., Burlov A.S., Uzhinov B.M. Excited state intramolecular proton transfer in o-tosylaminobenzaldehyde. // J. Fluorescence. – 2012, v.22, – N. 4. – P. 1095–1100.
217. Химич М.Н., Надточенко В.А., Шелаев И.В., Гостев Ф.Е., Попов Л.Д., Бурлов А.С., Иванов В.Л., Саркисов О.М., Ужинов Б.М. Фемтосекундная динамика внутримолекулярного фотопереноса протона в о-тозиламинобензальдегиде. // Хим. выс. энерг. – 2012. – Т. 46. – № 4. – С. 295–300.

218. Химич М.Н., Попов Л.Д., Бурлов А.С., Ужинова Л.Д., Ужинов Б.М. Особенности внутримолекулярного фотопереноса протона в о-тозиламинобензойной и о-ацетиламинобензойной кислотах. // Хим. выс. энерг. – 2013. – Т. 47. – № 3. – С. 204–210.
219. Химич М.Н., Надточенко В.А., Гостев Ф.Е., Шелаев И.В., Титов А.А., Попов Л.Д., Бурлов А.С., Ужинов Б.М. Фемтосекундная динамика внутримолекулярного фотопереноса протона в о-тозиламинобензойной и о-ацетиламинобензойной кислотах. // Хим. выс. энерг. – 2013. – Т. 47. – № 6. – С. 463–470.
220. Hsieh C.-C., Cheng Y.-M., Hsu C.-J., Chen K.-Y., Chou P.-T. Spectroscopy and Femtosecond Dynamics of Excited-State Proton Transfer Induced Charge Transfer Reaction. // J. Phys Chem A. – 2008. – V. 112. – P. 8323–8332.
221. Iijima T., Momotake A., Shinohara Y., Sato T., Nishimura Y., Arai T. Excited-State Intramolecular Proton Transfer of Naphthalene-Fused 2-(2'-Hydroxyaryl)benzazole Family. // J. Phys. Chem. A. – 2010. – V. 114. – P. 1603–1609.
222. Khimich M.N., Volchkov V.V., Uzhinov B.M. Fluorescence study of excited state relaxation processes of 2-pyridyl-5-aryloxazoles. // J. Fluor. – 2003. – V. 13. – P. 301-306.
223. The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters. Ed. by S. Patai – 1969 John Wiley & Sons Ltd.
224. Khimich M.N., Uzhinov B.M.. Excited-state relaxation of some aminoquinolines. // Int. J. of Photoenergy. – 2006. – V. 2006. – P. 1–7.
225. Mednykh Yu.A., Khimich M.N., Marevtsev V.S., Gostev F.E., Petrukhin A.N., Sarkisov O.M., Uzhinov B.M. Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) in 2-amino-3-(2'-benzothiazolyl)quinoline cation. // 5th Int.Conf. on energy storage & applied photochemistry. Abstracts. – 2003. – P. 83.
226. Химич М.Н., Ужинов Б.М. Внутримолекулярный фотоперенос протона в протонированных катионах аминхинолинов. // VIII Всероссийская конференция-школа "Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций". Тез. докл. – 2013. – С. 47.
227. Schulman S.G., Sanders L.B. Fluorescence and phosphorescence of 5- and 8-aminoquinoline. // Anal. Chim. Acta. – 1971. – V. 56. – P. 83–89.
228. Steck E.A., Ewing Q.W. Absorption Spectra of Heterocyclic Compounds. II. Amino-Derivatives of Pyridine, Quinoline and Isoquinoline. // J. Amer. Chem. Soc. – 1948. – V. 70. – P. 3397–3406.

229. Brown E.V., Plaszc A.C. Spectrophotometric determination of the second dissociation constants of the aminoquinolines. // *J. Heterocycl. Chem.* – 1970. – V. 7. – P. 335–338.
230. Чернова Н.И., Рябокобылко Ю.С., Брудзь В.Г., Болотин Б.М. 2-тозиламинобензальдегид и его замещенные производные. // *Журн. орган. химии.* – 1971. – Т. 7. – С. 1680–1687.
231. Weissberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A., Toops E.E. *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification, Technique of Organic Chemistry.* – 1955. – V. 7.
232. Melhuish W.H. Quantum efficiencies of fluorescence of organic substances: effect of solvent and concentration of the fluorescent solute. // *J. Phys. Chem.* – 1961. – V. 65. – P. 229–235.
233. Shelaev, I. V., Gostev, F. E., Mamedov, M.D., Sarkisov, O. M., Nadtochenko, V. A., Shuvalov, V. A., Semenov, A. Yu. Femtosecond primary charge separation in *Synechocystis* sp. PCC 6803 Photosystem I. // *Biochimica et Biophysica Acta.* – 2010. – V. 1797. – P. 1410–1420.
234. Ushakov E.N., Nadtochenko V.A., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Alfimov M.V., Gostev F.E., Petrukhin A.N., Sarkisov O.M. Ultrafast excited state dynamics of the bi- and termolecular stilbene-viologen charge-transfer complexes assembled via host–guest interactions. // *Chem. Phys.* – 2004. – V. 298. – P. 251–261.
235. Немухин А.В., Григоренко Б.Л., Грановский А.А. Молекулярное моделирование с программой PC GAMESS: от двухатомных молекул до ферментов. // *Вестник Московского Университета. Химия.* – 2004. – Т. 45. – № 2. – С. 75–102.
236. Granovsky A.A. Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: The new approach to multi-state multi-reference perturbation theory. // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 134. – P. 214113–214113-14.