

Конформационные эффекты в реакциях внутримолекулярного фотопереноса протона органических соединений

Б.М.Ужинов, М.Н.Химич

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1, факс (495) 932–8846

Проанализированы результаты исследований реакций фотопереноса протона в молекулах органических флуорофоров с различными типами внутримолекулярной водородной связи. Эффективность и механизм таких реакций, а следовательно, и спектрально-люминесцентные характеристики флуорофоров в значительной степени определяются конформационным равновесием ротамеров в основном электронном состоянии. Результаты исследований с использованием методов фемтосекундной абсорбционной и времязазрешенной флуоресцентной спектроскопии показали, что в шестичленных комплексах с сильной внутримолекулярной водородной связью фотоперенос протона протекает безбарьерно с константой скорости $\sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и является неравновесным процессом. В соединениях с более слабой внутримолекулярной водородной связью существование потенциального барьера приводит к уменьшению константы скорости фотопереноса на 2–3 порядка.

Библиография — 232 ссылки.

Оглавление

I. Введение	580
II. Внутримолекулярный фотоперенос протона в комплексах с водородной связью органических ОН-кислот	581
III. Внутримолекулярный фотоперенос протона в комплексах с водородной связью органических NH-кислот	597
IV. Внутримолекулярный фотоперенос протона в комплексах O—H... π -система	600
V. Заключение	601

I. Введение

При поглощении света органическим соединением, молекулы которого содержат гетероатом (N, O, S), связанный с ароматическим кольцом, происходит изменение заряда, локализованного на гетероатоме, вследствие этого изменяются кислотно-основные свойства органической молекулы. Экспериментальные факты, свидетельствующие об изменении кислотно-основных свойств при фотовозбуждении, известны давно. Так, Вебер¹ еще в 1931 г. обнаружил изменение спектра флуоресценции 1-нафтиламин-4-сульфоната при варьировании кислотности раствора, спектр поглощения при этом не изменялся. Ферстер² связал это явление с изменением кислотно-основных свойств молекул в возбужденном состоянии. Позже вопрос о кислотно-основных

свойствах электронно-возбужденных молекул и фотопереноса протона был детально исследован Веллером.³

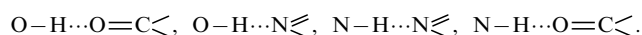
Протонодонорная и протоноакцепторная группы могут находиться как в разных молекулах (межмолекулярный фотоперенос протона (МФПП)), так и в одной молекуле (внутримолекулярный фотоперенос протона (ВФПП)). Межмолекулярный фотоперенос протона осуществляется по динамическому (в этом случае скорость процесса определяется диффузией реагентов друг к другу) и по статическому механизму в предварительно образованном комплексе с водородной связью.⁴ Внутримолекулярный фотоперенос протона происходит во внутримолекулярном комплексе с водородной связью по статическому механизму. Феноменология и механизм ВФПП рассмотрены в обзорах^{5–11}, последний из которых опубликован в 2000 г. Накопившаяся к настоящему времени обширная информация о ВФПП требует анализа новых экспериментальных данных и формулирования общих закономерностей этого процесса. Необходимо отметить, что в публикациях последнего десятилетия все больше подчеркивается решающее значение конформационных процессов в системах с ВФПП. Существенную роль играют конформационные процессы с участием частиц в основном электронном состоянии. Это характерно для молекул, существующих в форме двух (или более) ротамеров, из которых только один способен образовывать внутримолекулярную водородную связь — необходимое условие для переноса протона. В этом случае фактором, определяющим скорость переноса протона, является взаимопревращение

Б.М.Ужинов. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории фотоники лазерных сред кафедры химической кинетики химического факультета МГУ. Телефон: (495) 939–2685, e-mail: uzhinov@light.chem.msu.ru
М.Н.Химич. Научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (495) 939–2685, e-mail: khimich@kinet.chem.msu.ru
Область научных интересов авторов: фотохимия, химия возбужденных молекул, спектроскопические методы исследования.

Дата поступления 24 февраля 2010 г.

ротамеров, а не элементарная стадия переноса протона. В данном обзоре рассмотрены конформационные эффекты при ВФПП, влияние конформационного равновесия молекул в основном электронном состоянии на эффективность, механизм и кинетику ВФПП.

Фотоперенос протона осуществляется в молекулах ароматических соединений, в структуре которых присутствуют протонодонорная ($-\text{OH}$ или $-\text{NH}$) и протоноакцепторная ($\text{O}=\text{C}<$ или $\text{N}\leq$) функциональные группы, находящиеся в *орто*-положении друг к другу. В таких молекулах возможны четыре типа внутримолекулярных водородных связей:



Рассмотрение реакций ВФПП проведено согласно этой классификации.

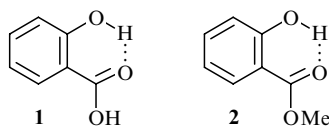
II. Внутримолекулярный фотоперенос протона в комплексах с водородной связью органических ОН-кислот

1. Комплексы со связью $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}<$

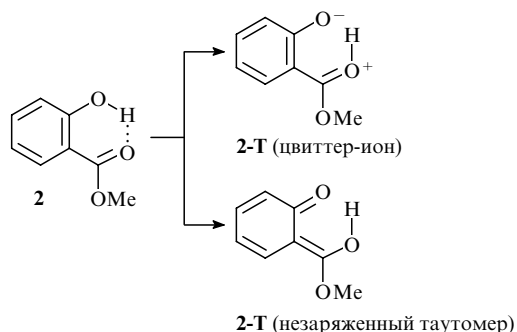
Водородная связь в таких комплексах является сильной. Она реализуется в многочисленных ароматических соединениях, молекулы которых содержат гидроксильную и карбонильную группу в *орто*-положении друг к другу.

а. Ароматические гидроксикислоты, гидроксильдегиды, гидроксикетоны и их производные

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



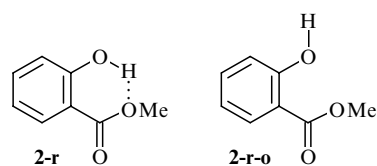
В растворе метилсалицилата Марш¹² наблюдал две полосы флуоресценции — в УФ- и синей областях спектра. Позднее Веллер³ интерпретировал эти две полосы как полосы испускания исходной возбужденной молекулы и продукта таутомеризации в возбужденном состоянии, находящихся в равновесии.



Он предположил, что энергия активации ВФПП меньше 10 кДж·моль⁻¹ и образующийся таутомер может быть представлен в виде цвиттер-ионной структуры.¹³ В случае равновесия таутомеров в возбужденном состоянии предполагается наличие двух минимумов на потенциальной кривой переноса протона.

Дальнейшие исследования показали, что интерпретация Веллера ошибочна. Испускание таутомера наблюдали при очень низких температурах в сверхзвуковых струях,^{14–20} а также в неоновой матрице²¹ и в твердом дуроле.¹⁵ Даже при 4 К скорость переноса протона была чрезвычайно высокой. Фемтосекундные исследования флуоресценции в газовой фазе при комнатной температуре показали, что перенос протона осуществляется в пределах 60 фс и таутомер лучше описывается не цвиттер-ионной, а незаряженной структурой.²² Эти результаты и то, что спектры возбуждения двух полос испускания не идентичны (известный экспериментальный факт), не согласуются с наличием двух минимумов на потенциальной кривой переноса протона. Сандрос²³ первым предположил существование равновесия между внутримолекулярным комплексом с водородной связью и формой без водородной связи уже в основном электронном состоянии. Возбуждение внутримолекулярного комплекса с водородной связью приводит к ВФПП. В дальнейшем это предположение получило подтверждение.^{24–26} В настоящее время считается, что за полосы в спектре флуоресценции метилсалицилата ответственны несколько конформеров.

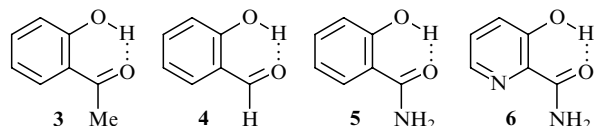
Фотоперенос протона в структуре **2** с водородной связью между гидроксильной группой и атомом кислорода карбонильной группы, приводящий к образованию таутомера, происходит без преодоления потенциального барьера. Это подтверждается отсутствием влияния изотопного эффекта (OH/OD) на кинетику возрастания флуоресценции таутомерной формы.^{16,20} Другим аргументом в пользу безбарьерного характера реакции является то, что двухполосная флуоресценция салициловой кислоты, возникающая после возбуждения только одного ротамера, наблюдалась в сверхзвуковых струях для всех энергий возбуждения.¹⁸ Отношение интенсивностей флуоресценции в синей и УФ-областях было 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 неvertикальному переходу, при котором непосредственно заселяется форма с переносом протона. Увеличение энергии возбуждения приводит к возрастанию фактора Франка–Кондона для испускания в УФ-области. Другая форма с водородной связью (**2-r**) не претерпевает ВФПП и испускает «нормальную» УФ-флуоресценцию.



Существование ротамеров **2** и **2-r** подтверждено экспериментами по спектроскопии матричной изоляции.²⁷ Третья структура (**2-r-o**) — так называемая открытая — без внутримолекулярной водородной связи вносит вклад в коротковолновое испускание.^{23,26}

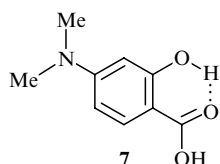
В протонном растворителе на ВФПП может влиять наличие межмолекулярных водородных связей. При определенных условиях возможно образование циклических димеров салициловой кислоты, двойной перенос протона в которых подтверждается экспериментом.^{18–28} Аналогичные результаты получены и для других производных салициловой кислоты.^{9,29} Интерпретация результатов аналогична таковой для метилсалицилата: две разные частицы в основном состоянии ответственны за флуоресценцию в синей и УФ-

областях спектра. У соединений, которые могут образовывать только один закрытый конформер с внутримолекулярной водородной связью, таких как *o*-гидроксиацетофенон (3), *o*-гидроксibenзальдегид (4), салициламид (5) и 3-гидроксипиколинамид (6), УФ-флуоресценция в растворе не обнаружена.^{30–34}

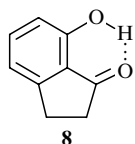


Это свидетельствует об отсутствии открытого конформера, аналогичного **2-r-o**. Однако открытые конформеры молекул **3–5** образуются при облучении в низкотемпературных матрицах инертных газов.^{26, 35, 36}

При внутримолекулярном фотопереносе протона в 4-диметиламиносалициловой кислоте (7) в водном циклодекстриновом растворе зафиксированы три полосы флуоресценции, обусловленные искланием локально возбужденного состояния исходной формы, таутомера, образовавшегося в результате ВФПП, и возбужденного состояния с внутримолекулярным переносом заряда (ICT). Вследствие ВФПП существенно увеличивается эффективность образования ICT-состояния.³⁷

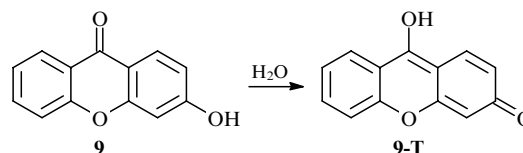


Внутримолекулярный фотоперенос протона в *o*-гидроксиальдегидах и *o*-гидроксикетонах впервые изучен на примере *o*-гидроксиацетофенона и *o*-гидроксibenзальдегида.³⁸ Основными частицами, существующими в неполярных растворителях, являются закрытые конформеры с внутримолекулярной водородной связью. Под воздействием света образуются возбужденные формы этих конформеров с перенесенным протоном. В спиртовых растворах основными частицами являются открытые конформеры с межмолекулярной водородной связью. Гидроксibenзальдегид в спиртовых растворах имеет двухполосные спектры флуоресценции. Первая полоса обусловлена флуоресценцией закрытого конформера енольной формы, а вторая — конформера открытой сольватированной формы. Относительно невысокая скорость ВФПП объясняется $\pi-\pi$ -характером состояния S_1 . Наблюдали кето-енольную таутомерию в возбужденном состоянии в метилсалицилате, *o*-гидроксиацетофеноне, салициламиде и 7-гидроксииндан-1-оне (8) в кристаллическом дуроле и сверхзвуковых струях.¹⁴

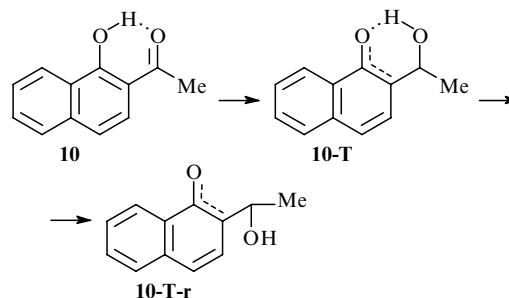


Ни для одного из этих соединений не обнаружено двух минимумов на поверхности потенциальной энергии.

В 3-гидроксиоксантен-9-оне (9) формальный фотоперенос протона происходит через молекулы воды с образованием соответствующего *h*-хинонметиды (**9-T**).³⁹



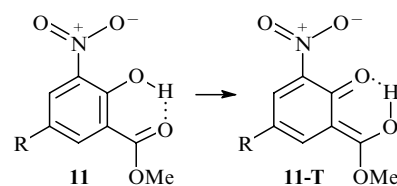
Расчеты показали существование фотоиндуцированных процессов внутреннего вращения и ВФПП с последующим внутренним вращением в молекуле 2-ацетил-1-гидроксиафталина (**10**) в возбужденном состоянии.⁴⁰



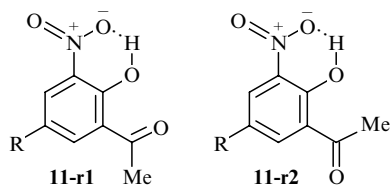
Согласно расчетам, на поверхности потенциальной энергии существуют несколько минимумов; энергетический барьер ВФПП составляет 5.49 ккал·моль⁻¹. Внутреннее вращение в молекуле **10-T** с энергией активации 7.53 ккал·моль⁻¹ дает более стабильную форму **10-T-r**. Решающую роль в динамике фотопереноса протона играют «in-plane»- и «out-of-plane»-колебания в комплексе с Н-связью **10**. В нейтральных водных растворах в енольной форме соединения **10** происходит ВФПП, следствием которого является внутреннее вращение в образовавшемся кето-таутомере (**10-T**) в течение десятков пикосекунд с формированием возбужденного ротамера (**10-T-r**). Время жизни последнего составляет несколько наносекунд.⁴¹

В циклодекстриновых растворах динамика внутреннего вращения существенно изменяется. С уменьшением размера полости циклодекстрина канал изомеризации, приводящий к **10-T-r**, закрывается, и наблюдается исклание флуоресценции **10-T**. С увеличением объема полости быстрая компонента анизотропии испускания комплексов становится короче, а медленная — длиннее. Образование формы **10-T-r** экспериментально показано по зависимостям флуоресценции продукта ВФПП от вязкости и полярности растворителя.⁴² В ряду спиртов константа скорости безызлучательной дезактивации возрастает с увеличением полярности растворителя. Для апротонных растворителей наблюдается обратная зависимость.

Для 2-гидрокси-5-метил-3-нитроацетофенона и 2-гидрокси-3-нитро-5-хлорацетофенона енольная форма с Н-связью (**11**) в основном состоянии находится в термическом равновесии с конформерами **11-r1** и **11-r2**, образовавшимися в результате торсионных вращений.



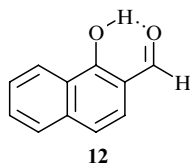
R = Me, Cl.



R = Me, Cl.

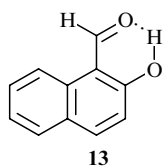
В возбужденном состоянии в неполярных апротонных растворителях в соединениях **11** происходит ВФПП, наблюдается флуоресценция кето-конформера **11-T** с аномальным Stokesовым сдвигом, а конформеры **11-r1** и **11-r2** испускают флуоресценцию с нормальным Stokesовым сдвигом.⁴³ В протонных и полярных растворителях (этаноле и ацетонитриле) равновесие в основном состоянии среди енольных конформеров резко смещается в сторону образования формы **11**. Поэтому в этих растворителях наблюдается только флуоресценция кето-конформера **11-T**.

Быстрый ВФПП обнаружен для *o*-гидрокси-нафталяльдегидов. При возбуждении закрытого конформера с внутримолекулярной водородной связью 1-гидрокси-2-нафталяльдегида (**12**) в растворителях различной полярности наблюдается образование возбужденного кето-конформера, о чем свидетельствует появление длинноволновой полосы в спектре флуоресценции.⁴⁴



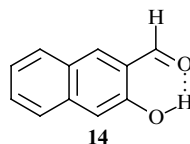
Результаты расчетов подтверждают протекание безбарьерного сверхбыстрого фотопереноса протона во внутримолекулярном комплексе с водородной связью.

В случае 2-гидрокси-1-нафталяльдегида (**13**) возбуждением открытого и закрытого конформеров обусловлены две различные полосы в спектре флуоресценции.⁴⁵



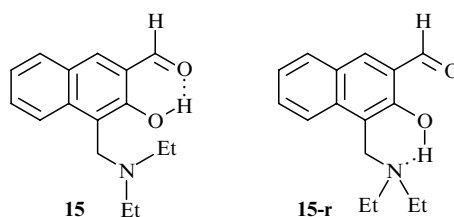
Коротковолновая полоса соответствует флуоресценции открытого конформера, а длинноволновая — флуоресценции цвиттер-иона, образующегося в результате ВФПП при возбуждении закрытого конформера. Депротонирование существенно замедляется в нейтральных и анионных мицеллах по сравнению с катионными. Возрастание интенсивности флуоресценции аниона в катионных мицеллах объяснено присутствием гидроксил-ионов в ближнем окружении.⁴⁶ Интенсивность флуоресценции аниона уменьшается в анионных мицеллах за счет образования конформера с более эффективной безызлучательной дезактивацией.

Молекула 3-гидрокси-2-нафталяльдегида (**14**) в зависимости от растворителя может существовать в открытой или закрытой форме, а также в виде комплекса с водородной связью с растворителем.⁴⁷



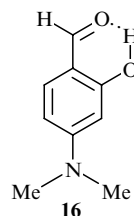
Фотоперенос протона в молекуле **14** приводит к образованию возбужденного кето-таутомера с очень низким квантовым выходом флуоресценции ($6.8 \cdot 10^{-6}$ в циклогексане).⁴⁸

Молекула 3-гидрокси-4-диэтиламинометил-2-нафталяльдегида (**15**) содержит два конкурирующих центра, образующих водородную связь, а именно, $O-H \cdots O=C<$ и $O-H \cdots NR_2-$, поэтому в основном состоянии образуются конформеры двух типов — **15** и **15-r**.⁴⁸

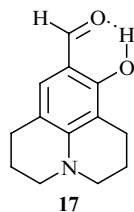


При возбуждении этих конформеров происходит ВФПП с образованием возбужденного цвиттер-иона (из **15-r**, максимум флуоресценции при 485 нм) и возбужденного кето-таутомера (из **15**, максимум флуоресценции при 730 нм). Фотоперенос протона — очень быстрый (< 150 фс) и практически безбарьерный процесс, поскольку не зависит от замещения OH группой OD.

При возбуждении 2-гидрокси-4-диметиламинобензальдегида (**16**) в различных растворителях наблюдается как перенос заряда, так и ВФПП.⁴⁹ Квантово-химические расчеты показали, что оба процесса безбарьерные.



При возбуждении молекулы 8-гидрокси-2,3,6,7-тетрагидро-1*H*,5*H*-бенз[*i,j*]хинолизин-9-карбальдегида (**17**) возможен как ВФПП, так и перенос заряда; в закрытом конформере происходит только ВФПП.⁵⁰

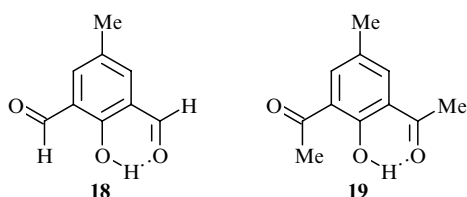


В неполярных растворителях наблюдается лишь флуоресценция с аномальным Stokesовым сдвигом конформера с переносом протона. В полярных растворителях наряду с этой полосой флуоресценции наблюдается коротковолновая флуоресценция, отнесенная к испусканию открытой сольватированной формы.

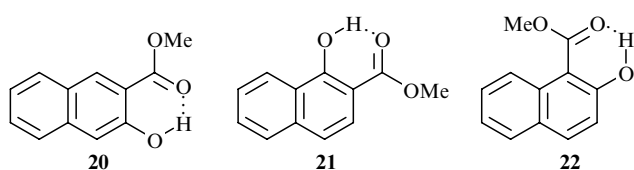
В работе⁵¹ обсуждено влияние заместителя на ВФПП в *o*-гидроксибензальдегиде с использованием предложенной

авторами нодально-плоскостной модели. При изучении фотопереноса протона и внутренней конверсии (IC) в молекуле **4** методом фемтосекундного импульсного фотолиза показано, что ВФПП является баллистическим движением хорошо ограниченного волнового пакета вдоль скелетных координат цикла с Н-связью.⁵² Внутренняя конверсия — это термически активированный процесс с энергетическим барьером ~ 0.2 эВ, вызванный пересечением $\pi-\pi^*$ - и $\pi-\sigma^*$ -состояний. Координаты, включенные в ВФПП и IC, ортогональны.

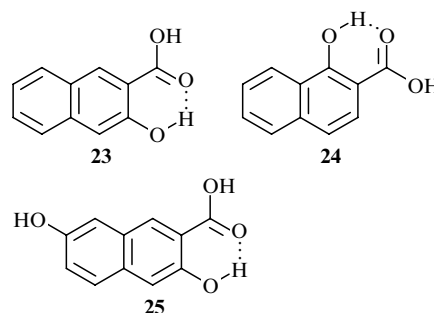
Значение константы скорости ВФПП в 4-метил-2,6-диформилфеноле (**18**) и 2,6-диацети-4-метилфеноле (**19**), равное $(4-5) \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, меньше значений соответствующих констант для других соединений, что объясняется существенной скелетной перегруппировкой, необходимой для переноса протона.⁵³ Вслед за ВФПП происходит быстрая внутримолекулярная колебательная релаксация в пикосекундном временном диапазоне.



Среди эфиров *o*-гидроксинафтойной кислоты в основном состоянии, в которых есть водородная связь, — метил-3-гидрокси-2-нафтоата (**20**), метил-1-гидрокси-2-нафтоата (**21**) и метил-2-гидрокси-1-нафтоата (**22**) — только в первом наблюдается ВФПП.⁵⁴ По мнению авторов работы⁵⁴, определенная ими высокая фотостабильность исследованных соединений и фотостабильность метилсалицилата не связаны с образованием таутомера в результате ВФПП. Этот вывод сделан на основании того, что фотостабильность соединений **21** и **22**, в молекулах которых отсутствует фотоперенос протона, сравнима с фотостабильностью соединения **2** (эффективность ВФПП для этого соединения составляет 95%), а высокая фотостабильность соединения **20** (в 5 раз выше, чем у соединения **2**) сочетается с низкой эффективностью ВФПП (по оценке авторов, всего 1.8%).

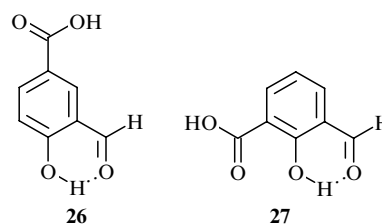


Длинноволновая полоса в спектре флуоресценции раствора 3-гидрокси-2-нафтойной кислоты (**23**) обусловлена испусканием продукта ВФПП.⁵⁵ Ее относительная интенсивность зависит от концентрации флуорофора, природы растворителя, pH, температуры и длины волны возбуждения. Флуоресцентные характеристики соединения **23** в полимерной матрице зависят от концентрации, природы микроокружения и длины волны возбуждения.⁵⁶ Наблюдается двухполосная флуоресценция кислоты **23** в апротонных полимерах и однополосная флуоресценция с аномальным Stokes-овым сдвигом в протонных полимерах. В противоположность этому, в спектре флуоресценции 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты (**24**) имеется одна полоса с нормальным Stokes-овым сдвигом как в протонных, так и в апротонных полимерах, что свидетельствует об отсутствии ВФПП в этом соединении.

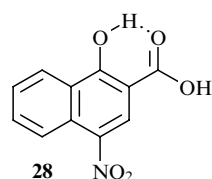


В апротонных растворителях в молекуле 3,7-дигидрокси-2-нафтойной кислоты (**25**) фотоперенос протона отсутствует, по мнению авторов работы⁵⁷, из-за образования димеров. В протонных растворителях показано протекание ВФПП в присутствии основания.

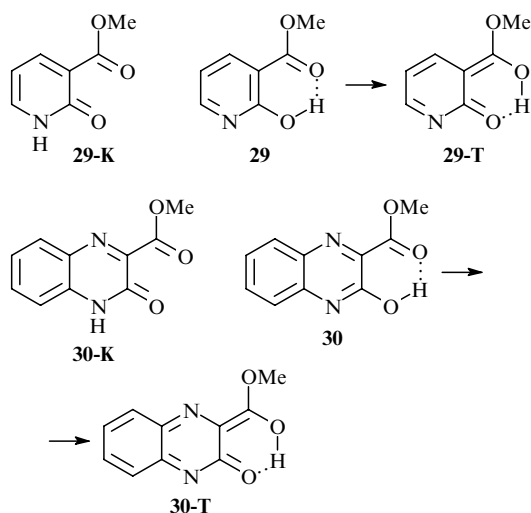
При возбуждении 4-гидрокси-3-формилбензойной кислоты (**26**) ВФПП происходит в апротонных растворителях как при комнатной температуре, так и при 77 К независимо от присутствия основания.⁵⁸ В противоположность этому, при возбуждении 2-гидрокси-3-формилбензойной кислоты (**27**) ВФПП происходит только в апротонных растворителях без добавления основания.⁵⁹



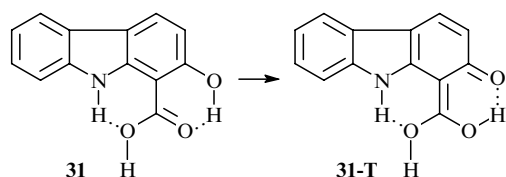
Внутримолекулярный фотоперенос протона в 1-гидрокси-2-нафтойной кислоте не наблюдается, но введение нитрогруппы в молекулу кислоты приводит к появлению ВФПП в 1-гидрокси-4-нитро-2-нафтойной кислоте (**28**).⁶⁰ По мнению авторов работы⁶⁰, это открывает путь к контролируемому ВФПП.



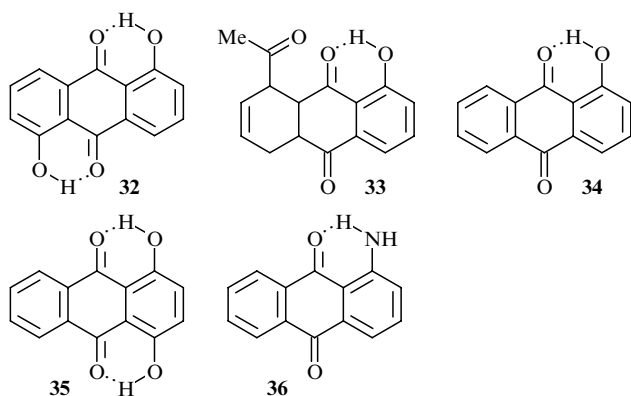
Внутримолекулярный фотоперенос обнаружен в метил-2-гидрокси-3-нафтоате (**29**) (см.⁶¹) и метиловом эфире 3-гидрокси-2-нафтойной кислоты (**30**).⁶² По мнению авторов публикаций^{61, 62}, в слабополярных растворителях молекулы **29** и **30** в основном состоянии присутствуют в виде енольной формы, а в полярных растворителях — в виде кето-формы (**29-К**, **30-К**). Однако этот вывод для соединения **30** противоречит экспериментальным спектрам поглощения, которые практически одинаковы в неполярных и полярных растворителях. В спектрах флуоресценции соединений **29** и **30** в неполярных растворителях полоса с аномальным Stokes-овым сдвигом отнесена к испусканию таутомеров (соответственно **29-Т**, **30-Т**), образовавшихся в результате ВФПП.



Двухполосная флуоресценция при возбуждении молекулы 2-гидрокси-9*H*-карбазол-1-карбоновой кислоты (**31**) объяснена протеканием ВФПП с образованием возбужденного таутомера **31-T**.⁶³ Внутримолекулярный фотоперенос протона происходит во всех исследованных растворителях за исключением циклогексана (в котором флуорофор практически не растворяется) и воды (протекает межмолекулярное депротонирование в основном состоянии).



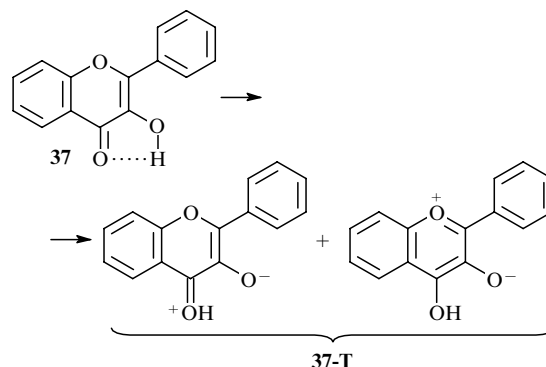
Внутримолекулярный фотоперенос протона обнаружен в 1,5-дигидроксиантрахиноне (**32**) (см.⁶⁴) и в 1-ацетил-8-гидрокси-1,4,4*a*,9*a*-тетрагидроантрахиноне (**33**),⁶⁵ а также в 1-гидроксиантрахиноне (**34**),⁶⁶ но не в 1,4-дигидроксиантрахиноне (**35**) (см.⁶⁴) и 1-аминоантрахиноне (**36**).⁶⁶



6. Гидроксифлавоны

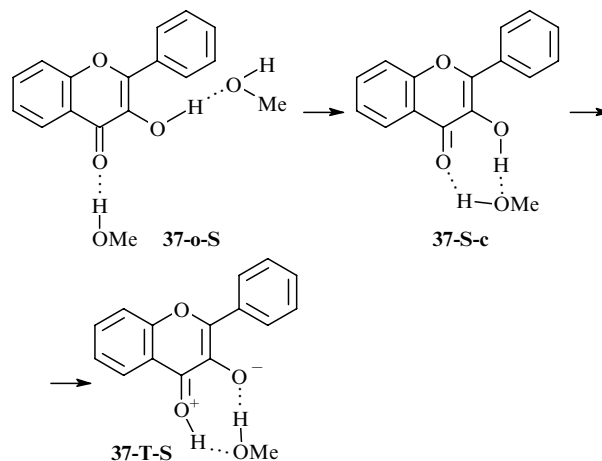
При исследовании спектральных свойств 3-гидроксифлавона (**37**) Фролов с сотр.⁶⁷ наблюдал две интенсивные полосы в спектре флуоресценции в этаноле при 77 К. Авторы отнесли эти полосы к испусканию межмолекулярного и внутримолекулярного комплексов с водородной связью. Сенгупта и

Каша⁶⁸ интерпретировали эти две полосы флуоресценции с точки зрения внутримолекулярного фотопереноса протона.



Длинноволновая полоса была отнесена к флуоресценции возбужденного таутомера **37-T**, образующегося в результате ВФПП, а коротковолновая — к флуоресценции соединения с перенесенным протоном. На основании идентичности спектров возбуждения коротковолновой и длинноволновой полос флуоресценции, а также того факта, что замещение протия на дейтерий приводит к относительному уменьшению интенсивности длинноволновой полосы флуоресценции, было предположено существование барьера в реакции ВФПП.

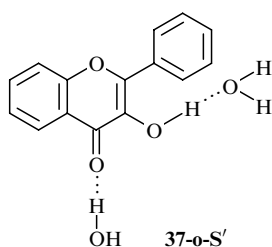
При изучении влияния растворителя на фотоперенос протона в молекуле 3-гидроксифлавона показано,⁶⁹ что в углеводородном растворителе в основном состоянии существует только закрытый конформер **37**, а в протонном растворителе — открытый конформер **37-o-S**. По мнению авторов, возможны два разных механизма ВФПП: прямой (в углеводородном растворителе — циклогексане) и с участием протонного растворителя (метанола) с образованием промежуточного конформера **37-S-c**. Существование коротковолновой полосы в спектрах флуоресценции соединения **37** в спиртах уже при комнатной температуре и в углеводородах при пониженных температурах объяснено наличием барьера ВФПП.



Коротковолновая полоса флуоресценции соединения **37** обусловлена испусканием формы, в которой ВФПП не происходит вследствие высокого потенциального барьера. В растворе полиметилметакрилата авторы работы⁶⁹ предположили существование более одного конформера данного соединения в основном состоянии, и это существенно затрудняет интерпретацию результатов изучения флуоресценции в

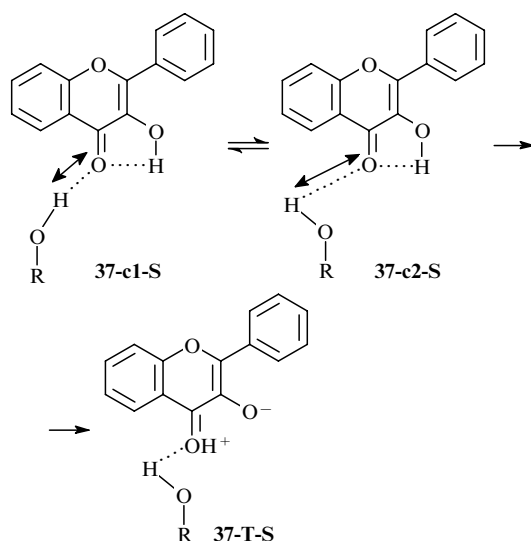
такой системе. По измерениям спектров и кинетики флуоресценции соединения **37** в тетрагидрофуране определено значение энергии активации ВФПП ($12 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).⁷⁰

Новые результаты получены при использовании тщательно осушенных углеводородных растворителей: коротковолновая полоса флуоресценции соединения **37** отсутствовала даже при 77 К. Это указывает на практически безбарьерный характер прямого (без участия растворителя) ВФПП.^{71, 72} Существование коротковолновой полосы флуоресценции в присутствии следов воды обусловлено испусканием полигидратной формы соединения (**37-o-S'**).



В спиртовых растворах медленный перенос протона в молекуле **37** связан с протонодонорной способностью растворителя (схема 1).⁷³ Константа скорости переноса протона существенно меньше в 2,2,2-трифторэтаноле и 2-хлорэтаноле, чем в метаноле и этаноле, обладающими меньшей протонодонорной способностью. Это свидетельствует об увеличении энергии активации ВФПП с повышением способности растворителя к образованию водородных связей. Зна-

Схема 1



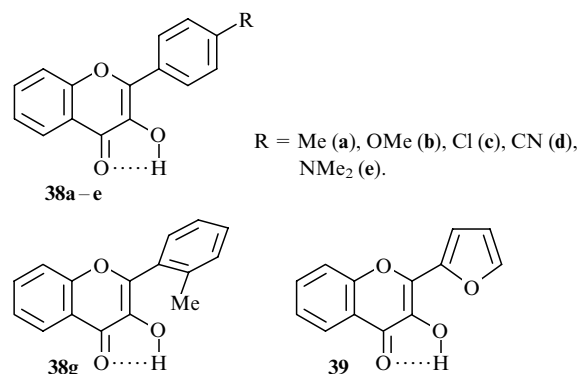
чения энергии активации ВФПП в этаноле и 2-хлорэтаноле равны 7 и 25 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

Исследование кинетики флуоресценции соединения **37** в твердом аргоне при 15 К показало, что время нарастания длинноволновой полосы совпадает с временным разрешением прибора.⁷⁴ На этом основании сделан вывод, что константа скорости ВФПП больше 10^{12} с^{-1} , а потенциальный барьер ВФПП отсутствует, и реакция протекает за время колебательной релаксации возбужденного состояния.

С развитием фемтосекундной абсорбционной спектроскопии появилась возможность более точно определять скорости ВФПП. В углеводородных растворителях и ацетонитриле время переноса протона в молекуле **37** составляет 35 фс, а в этаноле — 60 фс. Это объяснено⁷⁵ более сильным взаимодействием флуорофора с растворителем. 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 фотопереносу протона на молекулу растворителя.

Времена ВФПП и обратного переноса протона в основном состоянии соединения **37** в октане составляют 39 и 210 фс соответственно.⁷⁶ При замещении протона гидроксильной группы в соединении **37** на дейтрон константа скорости ВФПП уменьшается в 4 раза, что свидетельствует о туннельном механизме этого процесса.

Введение электронодонорных заместителей в молекулу **37** приводит к перераспределению электронной плотности, значительно влияя на скорости ВФПП и обратного переноса протона в основном состоянии. Для производных 3-гидроксифлавона — 3-гидрокси-2-(4-метилфенил)хромен-4-она (**38a**), 3-гидрокси-3-(4-метоксифенил)хромен-4-она (**38b**), 3-гидрокси-2-(4-хлорфенил)хромен-4-она (**38c**) и 3-гидрокси-2-(4-цианофенил)хромен-4-она (**38d**) — измеренное время ВФПП меньше 200 фс.⁷⁵



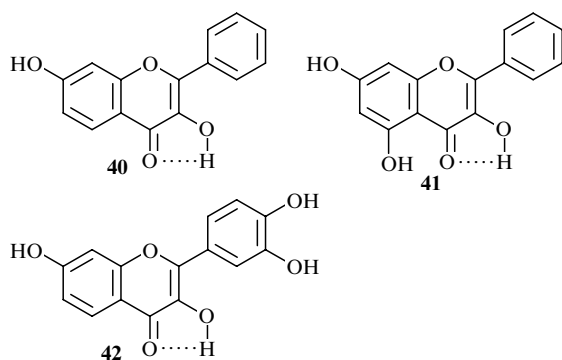
Времена ВФПП в 3-гидроксифлавоне, 3-гидрокси-2-(4-метоксифенил)хромен-4-оне и 3-гидрокси-2-фурилхромен-4-оне (**39**), определенные с помощью спектроскопии многоатомных молекул по методу Шпольского в матрице *n*-октана, составляют 93, 210 и > 600 фс соответственно. Времена обратного переноса протона для этих соединений равны 210, 470 фс и > 2 пс соответственно.⁷⁷

Введение метильной группы в *орто*-положение фенильного кольца приводит к взаимному скручиванию двух ароматических фрагментов в соединении **38g**, а также к увеличению отрицательного заряда на атоме кислорода гидроксильной группы и положительного заряда на атоме кислорода карбонильной группы.⁷⁸ Это вызывает ослабление

внутримолекулярной водородной связи и увеличение энергии активации ВФПП.

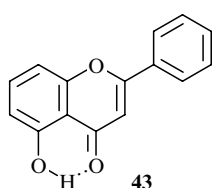
Установлена связь между внутримолекулярными процессами переноса заряда и протона при фемтосекундном возбуждении 3-гидрокси-2-(4-диметиламинофенил)хромен-4-она (**38e**). По мнению авторов работы⁷⁸, в неполярных растворителях при возбуждении неплоской структуры флуорофора переноса заряда не происходит, а имеет место аномально медленный ВФПП (2 пс). В полярных растворителях перенос заряда происходит быстро (100–200 фс), и после того как образованная структура стабилизируется, происходит медленный ВФПП (в течение нескольких десятков пикосекунд).⁷⁹

С увеличением давления в интервале 10–30 кбар в растворах 3-гидроксифлавона в изобутиловом спирте и глицерине⁸⁰ и в полимерных матрицах — полиметилметакрилате, поливинилацетате, полиакриловой кислоте и ацетате целлюлозы⁸¹ — подавляется образование фототаутомера, что приводит к увеличению интенсивности флуоресценции исходной формы. По мнению авторов работы⁸¹, этот эффект обусловлен сдвигом равновесия $37^* \rightleftharpoons 37\text{-T}^*$ в возбужденном состоянии. Аналогичные результаты получены для полигидроксифлавонов — 3,7-дигидроксифлавона (**40**), 3,5,7-тригидроксифлавона (**41**) и 3,7-дигидрокси-2-(3,4-дигидроксифенил)хромен-4-она (**42**) — в указанных выше полимерных матрицах⁸² и для растворов 3-гидрокси-2-(4-диметиламинофенил)хромен-4-она (**38e**) в полиакриловой кислоте, ацетате целлюлозы, полиакрилонитриле, полиметилметакрилате и поливинилхлориде.⁸³ С увеличением давления ингибируется процесс ВФПП во всех изученных полимерах.



Фотоперенос протона в молекуле **37** происходит не только в конденсированной фазе, но и в парах.⁸⁴ Квантовый выход флуоресценции таутомера в данном случае зависит от энергии возбуждения, это может свидетельствовать о том, что перенос протона происходит на верхних колебательных подуровнях возбужденного электронного состояния S_1 .

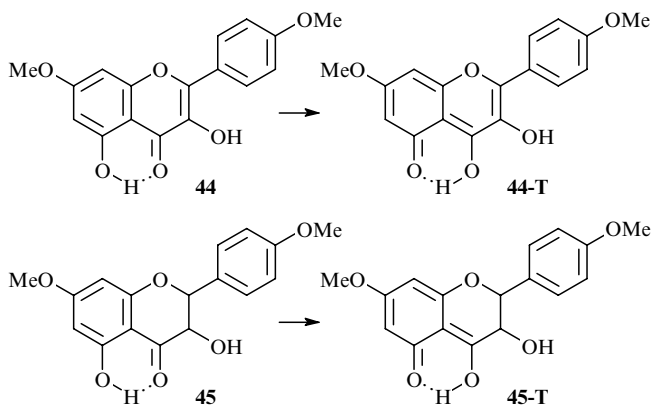
В спектре флуоресценции 5-гидрокси-2-фенилхромен-4-она (**43**) в циклогексане наблюдаются две полосы с максимумами при 420 и 700 нм.⁸⁵ Коротковолновая полоса относится к исходной форме соединения **43**, а длинноволновая — к таутомеру, образуемому в результате ВФПП за время < 160 фс. Временное разрешение аппаратуры не позволило



обнаружить изменений в скорости ВФПП при замещении протия на дейтерий.

В работе⁸⁶ сообщено о протекании реакции переноса протона с гидроксильной группы 3-гидроксифлавона в основном электронном состоянии на молекулу спирта в нейтральных спиртовых растворах. Однако, принимая во внимание достаточно низкие основность спирта и кислотность соединения **37** в основном состоянии, возможность такой реакции кажется маловероятной. В большинстве работ полоса поглощения, которую авторы относят к аниону, в спиртовых растворах отсутствует.^{69, 73, 78} Приведенные доказательства реализации такой реакции вызывают сомнения. Следует отметить, что при очистке спиртов гидридом кальция могут остаться следы основания, вследствие чего возможно появление анионной формы флуорофора в основном состоянии.

В спектрах флуоресценции 3,5-дигидрокси-7-метокси-2-(4-метоксифенил)хромен-4-она (**44**) и 3,5-дигидрокси-7-метокси-2-(4-метоксифенил)хромен-4-она (**45**) в углеводородных растворителях обнаружены три полосы.⁸⁷ Две полосы в УФ-области с максимумами при 290 и 340 нм отнесены к испусканию, локализованному на анизольном и бензопириновом циклах соответственно; третья длинноволновая полоса с максимумом при 550 нм отнесена к испусканию продукта ВФПП (**44-T**, **45-T**).



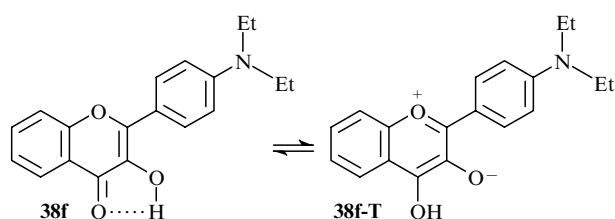
При инкапсулировании соединений **37** и **42** в химически модифицированный β -циклодекстрин увеличивается интенсивность флуоресценции фототаутомера.⁸⁸ Авторы считают, что оба флавонола находятся в гидрофобном окружении, где межмолекулярные водородные связи и полярные релаксационные эффекты минимизированы.

Фотофизические характеристики 3-гидроксифлавона **37** в водно-мицеллярных растворах свидетельствуют о наличии ВФПП и не связанного с ним межмолекулярного переноса протона в основном состоянии.⁸⁹ Последним обусловлено поглощение в длинноволновой области и появление соответствующей флуоресценции. Внутримолекулярный фотоперенос протона приводит к возникновению двухполосной флуоресценции: коротковолновая полоса соответствует возбужденной исходной молекуле, а длинноволновая — продукту ВФПП — возбужденному таутомеру. Динамика ВФПП в водно-мицеллярных растворах аналогична динамике ВФПП в протонных растворителях.

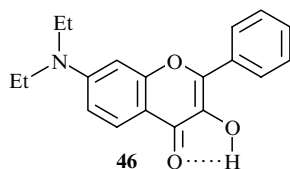
Изучение фотофизического поведения фототаутомера и аниона в основном состоянии 3-гидроксифлавона в липосомной мембране показало, что испускание флуоресценции фототаутомера происходит из той части флуорофора, которая расположена внутри гидрофобной оболочки, а испуска-

ние флуоресценции аниона, существующего в основном состоянии, происходит из той доли флуорофора, которая находится возле водной поверхности. С изменением температуры соотношение этих долей флуорофора изменяется — возрастает доля аниона.⁹⁰

При возбуждении 3-гидрокси-2-(4-диэтиламинофенил)-хромен-4-она (**38f**) в полярных растворителях вслед за быстрым переносом заряда происходит относительно медленный (в течение нескольких сотен фемтосекунд) ВФПП, конкурирующий с релаксацией растворителя.⁹¹ Разная равновесная поляризация молекул **38f** и **38f-T** приводит к появлению индуцированного растворителем барьера ВФПП. Авторы работы⁹¹ предположили, что процесс ВФПП в соединении **38f** является равновесным.



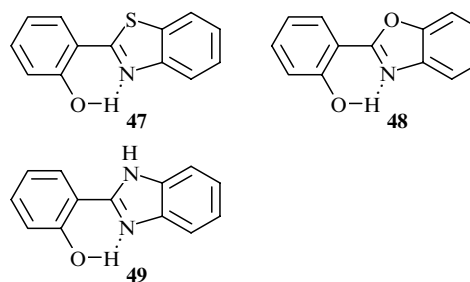
Внутримолекулярный фотоперенос протона в 3-гидрокси-2-фенил-7-диэтиламинохромен-4-оне (**46**) в полярных средах конкурирует с релаксацией растворителя, вызванной быстрым фотопереносом заряда (≤ 120 фс).⁹² Индуцированный растворителем барьер ВФПП равен $15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. По мнению авторов работы⁹¹, фотоперенос протона в молекуле **46**, в отличие от производного 3-гидроксифлавона **38f**, является экзоэргичным процессом, и вследствие этого он необратим.



При изучении фотопереноса протона в молекуле **38f** в ионных жидкостях на основе иона имидазолия методом времяразрешенной флуоресцентной спектроскопии показано, что максимум спектра коротковолновой флуоресценции постепенно смещается в длинноволновую область в субнаносекундном временном диапазоне, а испускание флуоресценции фототаутомера задерживается по отношению к коротковолновой флуоресценции.⁹³ Эти результаты свидетельствуют о существенной роли в механизме ВФПП процессов сольватации, происходящих непосредственно после возбуждения.

2. Комплексы со связью $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{N} \rightleftharpoons$

Другим типом сильной водородной связи является связь $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{N} \rightleftharpoons$. Для спектров флуоресценции соединений, содержащих такую водородную связь, характерно наличие длинноволновой полосы с аномальным Stokes-сдвигом. Эта полоса обусловлена испусканием таутомера, образующегося в результате ВФПП. Наиболее исследованными соединениями с таким типом внутримолекулярной водородной связи являются 2-(2-гидроксифенил)бензолы — 2-(2-гидроксифенил)бензотиазол (**47**), 2-(2-гидроксифенил)бензоксазол (**48**) и 2-(2-гидроксифенил)бензимидазол (**49**).

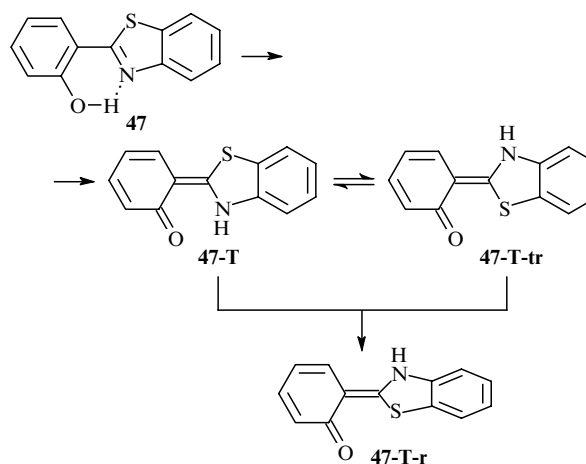


а. Гидрокси(бензо)тиазолы

Процессу внутримолекулярного переноса протона в гидрокси(бензо)тиазолах посвящены многие публикации.^{94–131} Данные по временным характеристикам ВФПП уточняются с развитием методов исследования быстрых реакций. Первые фемтосекундные исследования фотопереноса протона в молекуле 2-(2-гидроксифенил)бензотиазола провел Эльсассер с сотр.¹⁰⁷ При возбуждающем импульсе длительностью 140 фс измеренное время ВФПП в растворе 2-(2-гидроксифенил)бензотиазола в тетрагидрофуране при 293 К составляло 170 фс. Такое же время наблюдалось и в дейтерированных соединениях, что подтверждает безбарьерное протекание ВФПП.¹⁰⁸

Используя возбуждающий импульс длительностью 30 фс, Лохбруннер с сотр.¹²³ определил, что фотоперенос протона в молекуле **47** в циклогексане осуществляется за 60 фс. Электронная конфигурация изменяется за это же время; ВФПП приводит к когерентным колебаниям вдоль четырех скелетных мод. Цикл с H -связью сжимается в течение и после переноса протона.

Процесс ВФПП происходит во фрагменте с внутримолекулярной водородной связью между гидроксильной группой и атомом азота и приводит к образованию нейтральной или цвиттер-ионной формы таутомера **47**. Цвиттер-ионный характер постулирован для таутомера **47** в кристаллах.⁹⁵ С другой стороны, при пикосекундных ИК-исследованиях фотопродукта в растворе в ИК-спектре обнаружены полосы 1540 и 3000 см^{-1} , которые совпадают с колебаниями групп $\text{C}=\text{O}$ и NH keto-формы.¹⁰⁹ Продукт ВФПП — *цис*-keto-форма (**47-T**) — может претерпевать вращательную изомеризацию с образованием *транс*-keto-формы (**47-T-tr**).



Обнаружены формы *цис* (**47-T**) и *транс* (**47-T-tr**) промежуточного таутомера в основном электронном состоянии с временами жизни в пикосекундном диапазоне.^{112–114, 117, 124} Еще одна форма — повернутый промежуточный продукт

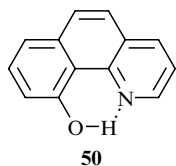
(47-Т-г) между структурами *цис* и *транс* — предложен для объяснения эффективной безызлучательной дезактивации таутомера 47-Т.^{106, 112} Облучение соединения 47 в полистироле приводит к новым полосам поглощения и испускания, которые исчезают после нагрева образца до 90°C. Новые полосы отнесены к *транс*-кето-конформерам в основном состоянии, образующимся из *транс*-кето-форм в возбужденном состоянии.¹²⁵ Это может происходить, если барьер *цис*–*транс*-вращения в возбужденном состоянии много меньше данного барьера в основном состоянии.

При изучении фотопереноса протона в молекуле 47 в тетрагидроэтилене методом фемтосекундной времяразрешенной ИК-спектроскопии наблюдали задержку на 30–50 фс появления продольных колебаний группы C=O.¹²⁶ По мнению авторов, это указывает на то, что ВФПП осуществляется за 30–50 фс. Центр полосы поглощения группы C=O в кето-таутомере сдвигается на 3–5 см⁻¹. Данный эффект обусловлен внутримолекулярным перераспределением колебательной энергии и ее релаксацией.

Быстрые процессы колебательной релаксации установлены при измерении промежуточных колебательных спектров возбужденных молекул 47. Обнаружено коротковолновое смещение колебательных полос кето-формы в состоянии S₁ 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.¹²⁷

Детальный механизм фотопереноса протона в молекуле 47 в циклогексане изучен методом фемтосекундной абсорбционной спектроскопии с временным разрешением 30 фс. Через 33 фс после возбуждения молекула приобретает кето-конфигурацию, а через 20 фс она приближается к потенциальному минимуму кето-формы. Время переноса обусловлено инерцией движения скелета молекулы, а не вероятностью туннелирования или переноса протона через барьер. Динамика ВФПП определяется эволюцией волнового пакета вдоль нескольких координат скелета молекулы.¹²⁸ Квантово-химическими расчетами подтверждено участие скелетных деформаций в ВФПП.¹²⁹ Идентифицированы колебательные моды, активные в этом процессе.

Для соединения 47 и 10-гидроксибензо[*h*]хинолина (50) показано, что ВФПП в течение 30–40 фс осуществляется 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 случае соединения 47 скелетные деформации являются основными модами для переноса протона. В случае соединения 50, напротив, мода миграции атома водорода только активируется модами скелетных деформаций, и растяжение связи O–H играет более активную роль.¹³⁰



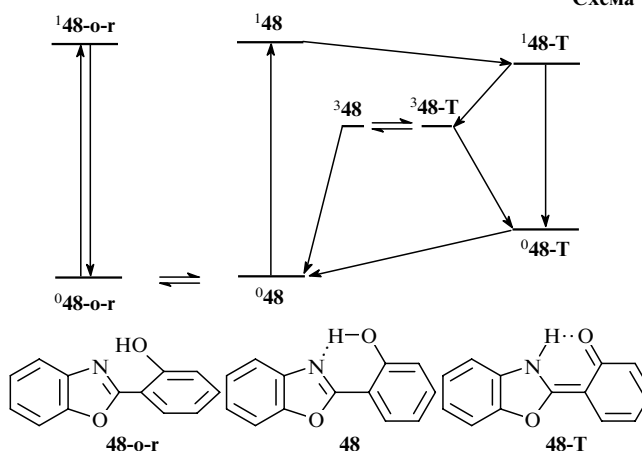
В динамике процессов фотопереноса протона в молекулах 47, 48 при их изучении методом фемтосекундной абсорбционной спектроскопии обнаружено много сходства. После оптического возбуждения импульсом 30 фс образовавшийся волновой пакет распространяется вдоль адиабатической

потенциальной поверхности состояния S₁. 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 молекулы и приводит к образованию связей в продукте ВФПП. Форма поверхности потенциальной энергии определяется взаимодействием между электронными конфигурациями енола и кето-формы, и образование новых связей может быть описано как смешение обеих конфигураций при распространении волнового пакета.¹³¹

6. Гидрокси(бенз)оксазолы

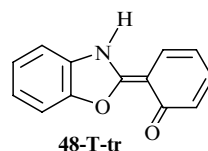
Исследованию фотопереноса протона в молекулах гидрокси(бенз)оксазолов посвящены работы^{95, 117–122, 132–173}. В спектрах флуоресценции 2-(2-гидроксифенил)бензоксазола в углеводородных растворителях наблюдаются две полосы: коротковолновая и длинноволновая с аномальным Stokes-сдвигом.^{117, 133} Длинноволновая полоса обусловлена испусканием таутомера — продукта ВФПП, а коротковолновая — испусканием форм, в которых ВФПП не происходит. Вульф с сотр.¹³³ первым объяснил это существованием равновесия в основном состоянии между формой с внутримолекулярной водородной связью O–H...N≡ (48) и формами, где такая связь отсутствует (48-о-г) (схема 2). Экспериментально это предположение подтверждается различием спектров возбуждения двух полос флуоресценции.

Схема 2



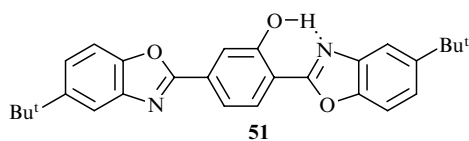
Уменьшение интенсивности длинноволновой полосы и увеличение интенсивности коротковолновой полосы при изучении флуоресценции 2-(2-гидроксифенил)бензоксазола в полимерных матрицах при давлениях от 10 до 60 кбар. Такое изменение интенсивности полос объясняется смещением равновесия в основном состоянии между формой с внутримолекулярной водородной связью (48) и формой без водородной связи (48-о-г).¹⁵¹

Продукт фотопереноса протона в молекуле 48 — *цис*-кето-таутомер 48-Т — аналогично другим 2-гидроксифенилбензазолам в результате внутреннего вращения трансформируется в *транс*-кето-таутомер (48-Т-тр).¹⁴¹

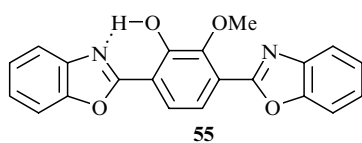
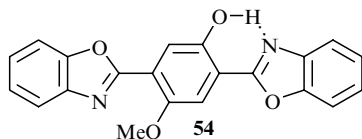
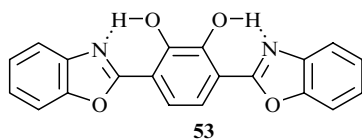
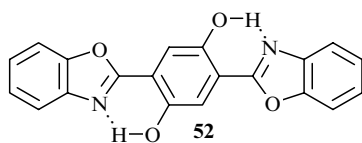


Квантовый выход формы **48-T-tr** зависит от температуры и становится пренебрежимо малым при температурах ниже 160 К. В сухих инертных растворителях таутомер **48-T-tr** в результате двойного переноса протона по бимолекулярному механизму медленно превращается в енольную форму. Следы воды значительно ускоряют обратный перенос протона с образованием енола.

Для растворов 2,5-бис(5-*tert*-бутилбензоксазол-2-ил)фенола (**51**) в гексане наблюдается флуоресценция енольной и keto-таутомерной форм.¹⁵³ Спектры возбуждения и времена жизни флуоресценции обеих форм одинаковы. В охлажденной сверхзвуковой струе наблюдается флуоресценция только keto-таутомера. Изотопный эффект ОН/ОД в этом случае отсутствует, что свидетельствует о низком энергетическом барьере ВФПП.



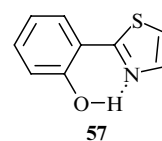
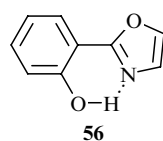
Фотоперенос протона наблюдается также в молекулах «двойных» бензоксазолов — 2,5-бис(бензоксазол-2-ил)-гидрохинона (**52**) и 3,6-бис(бензоксазол-2-ил)пирокатехина (**53**).^{154–167} Для установления типа ВФПП (одиночный или двойной) использовали монометоксипроизводные — 2,5-бис(бензоксазол-2-ил)-4-метоксифенол (**54**) и 3,6-бис(бензоксазол-2-ил)-2-метоксифенол (**55**).



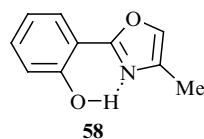
В возбужденной молекуле **52** в синглетном состоянии происходит перенос только одного протона с преодолением потенциального барьера.¹⁵⁵ По мнению авторов, между исходной формой и фото-таутомером быстро устанавливается равновесие, и процесс ВФПП является полностью обратимым. Первоначально считалось, что фото-таутомер соединения **53** представляет собой продукт безбарьерного фотопереноса двух протонов. Потенциальный барьер ВФПП для соединения **52** составляет 121 см^{-1} (см.¹⁵⁶). Вывод авторов о туннельном механизме ВФПП подтвержден тем, что при замещении протона на дейтрон относительная интенсивность испускания фото-таутомера уменьшается в два раза.¹⁵⁷ Существование барьера и туннельный механизм ВФПП подтверждены измерениями флуоресценции бенз-

оксазола **52** в неполярных растворителях при низких температурах.¹⁵⁸ Константы скорости прямого и обратного ВФПП для соединений **52–54** в неполярных растворителях составляют $\sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$, что существенно меньше значений, характерных для реакций такого класса.¹⁵⁹ Относительно малая константа скорости ВФПП для бензоксазола **53** не согласуется со сделанным ранее предположением о безбарьерном характере этого процесса.^{154, 155} Обратимый характер ВФПП в соединениях **52**,^{160, 161} **54** (см.¹⁶⁰) и **53** (см.¹⁶¹) подтвержден исследованиями кинетики флуоресценции. На основании анализа температурной зависимости времени возгорания флуоресценции фото-таутомера сделан вывод о том, что фотоперенос в молекулах бензоксазолов **52–54** происходит с преодолением энергетического барьера, этим обусловлены малые значения констант скорости ВФПП.¹⁶² Константа скорости ВФПП для соединения **52** в твердом аргоне при 15 К превышает $8 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Такое значение свидетельствует об отсутствии потенциального барьера ВФПП или о туннельном механизме этого процесса при низких температурах.^{163, 164} Обнаруженная коротковолновая флуоресценция с нормальным Stokes'овым сдвигом отнесена к испусканию димера **52**. На основании сравнения фотофизических характеристик соединений **53** и **55** и полуэмпирических квантово-химических расчетов уточнен¹⁶⁷ механизм ВФПП в соединении **53**: в отличие от ранее предложенного двухпротонного механизма ВФПП авторы работы¹⁶⁷ пришли к выводу, что в молекуле **53**, как и в соединении **52**, происходит фотоперенос только одного протона и образуется монокето-таутомер.

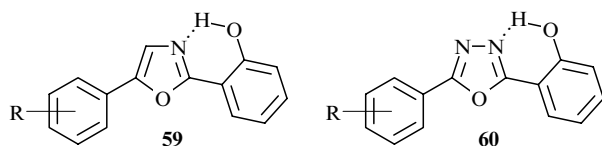
2-(2-Гидроксифенил)оксазол (**56**) и 2-(2-гидроксифенил)-тиазол (**57**) сходны со своими бензаналогами **48** и **47**. Для данных соединений в полярных и протонных растворителях характерна двухполосная флуоресценция из-за существования нескольких конформеров в основном состоянии. Это подтверждается наличием в спектрах возбуждения коротковолновой и длинноволновой полос флуоресценции.¹⁶⁸ В возбужденном таутомере с перенесенным протоном барьер вращения уменьшается, что приводит к повернутой структуре бирадикальной природы. Благодаря этому облегчается дезактивация в триплетное состояние.



Теоретическими расчетами показано, что процессы фотопереноса протона в молекуле 2-(2-гидроксифенил)-4-метил-оксазола (**58**) в газовой фазе и включенной в β -циклодекстрин существенно не отличаются. Энергетический барьер ВФПП невелик. В то же время энергетический барьер внутреннего вращения в keto-форме существенно выше. Фемтосекундные исследования показали, что вслед за быстрым процессом ВФПП следует медленный процесс внутреннего вращения.^{169, 170}

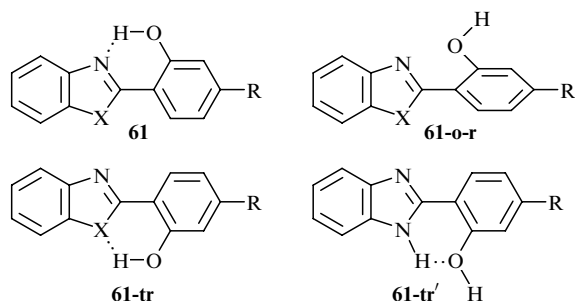


Фотоперенос протона в молекулах 5-арил-2-(2-гидроксифенил)оксазола (**59**) и 5-арил-2-(2-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазола (**60**) сопровождается существенной безызлучательной дезактивацией таутомерной формы.¹⁷¹



Эффективность флуоресценции таутомера заметно увеличивается при введении электроакцепторных заместителей как в протоакцепторный, так и в протонодонорный фрагменты.

Предложены новые флуоресцирующие бензалилфениленовые мономеры и полимеры **61** с ВФПП.¹⁷² Бензоксазольные и бензимидазольные производные флуоресцируют в голубой области спектра, а бензтиазольные — в зеленой. Наблюдаемая в некоторых растворах 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 молекулах которых перенос протона не происходит, а длинноволновая — продукту фотопереноса протона в молекуле ротамера **61**.



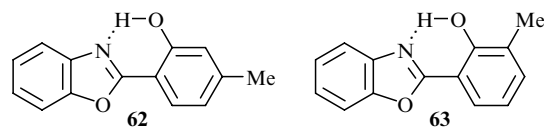
X = O, S, NH.

Фотоперенос протона в молекуле **48** происходит и в ее триплетном состоянии.^{135–140, 142, 143} Триплетные состояния ³**48-T** и ³**48** заселяются исключительно из состояния S₁ кето-формы, образующейся в результате ВФПП.¹³⁵ Обратный перенос протона в триплетном состоянии ³**48-T** → ³**48** является важным путем дезактивации при низкой температуре.

Молекула **48** испускает двойную фосфоресценцию, обусловленную енольной формой и кето-формой.^{136, 137} Соотношение между полосами практически не зависит от температуры. Обе полосы фосфоресценции растворов соединения **48** в жидких углеводородах затухают моноэкспоненциально с одинаковыми константами скорости;¹³⁶ кинетика затухания фосфоресценции замороженных стеклообразных растворов полиэкспоненциальна.¹³⁷

Триплетные состояния обоих таутомеров (в отличие от нижнего возбужденного синглетного состояния) почти изоэнергетичны и разделены барьером ~30–50 кДж·моль⁻¹ (см.¹³⁸). Для молекулы **48** в триплетном состоянии в жидких неполярных растворителях в температурном интервале 55–200 К устанавливается кето-енольное равновесие. При низких температурах ВФПП протекает по туннельному механизму.

В молекулах бензоксазола **48** и 2-(2-гидрокси-4-метилфенил)бензоксазола (**62**), а также их дейтерированных аналогов в триплетном состоянии фотоперенос протона происходит по туннельному механизму в температурном интервале 35–250 К в алканах, вязкость которых сильно различается при низких температурах.^{139, 140} Для триплетного состояния соединения **48** фотоперенос обратим, поскольку обе формы изоэнергетичны, а для соединения **62** этот процесс сдвинут в сторону образования енольной формы, так как кето-форма имеет большую энергию, чем енольная. Несмотря на это различие, наблюдаемые константы скорости ВФПП для этих двух соединений имеют практически одинаковые значения. Температурная зависимость константы скорости ВФПП не чувствительна к вязкости растворителя, т.е. туннелирование протона в этих соединениях не зависит от молекулярного трения ни при промежуточных, ни при очень низких температурах.

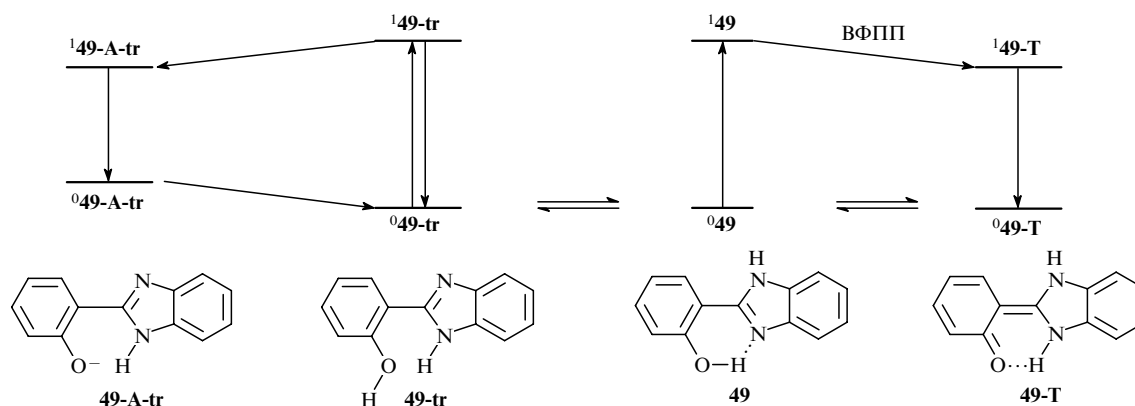


Триплетный уровень енола в молекуле 2-(2-гидрокси-3-метилфенил)бензоксазола (**63**) расположен выше, чем в молекуле **62**, и поэтому ВФПП не происходит.¹⁷³

в. Гидроксид(бенз)имидазолы и -триазолы

Публикации^{95, 152, 174–186} посвящены исследованию ВФПП в гидроксид(бенз)имидазолах и -триазолах. Существуют два ротамера 2-(2-гидроксифенил)бензимидазола (**49**) в основном состоянии, находящиеся в равновесии.¹⁷⁶ 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. Квантово-химические расчеты показали, что барьер взаимопревращения одного ротамера в другой в возбужденном состоянии возрастает по сравнению с основ-

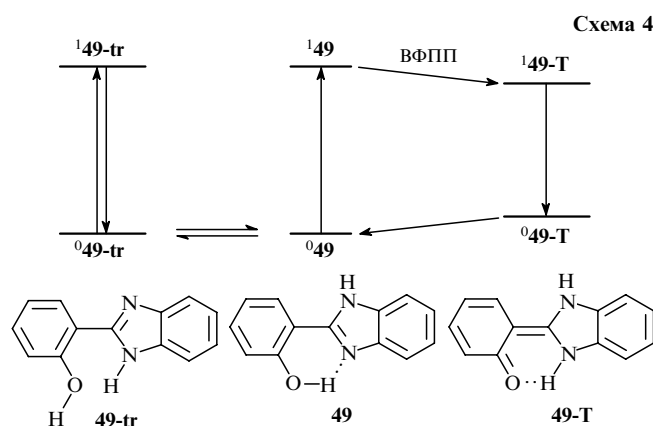
Схема 3



ным состоянием как для соединения **49**, так и для бензотиазола **48**, поэтому взаимопревращение ротамеров в возбужденном состоянии затруднено.¹⁵²

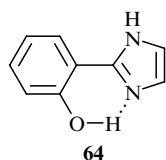
В нейтральных водных растворах бензоксазол **49** в основном состоянии присутствует в виде трех форм, связанных между собой таутомерным и конформационным равновесиями.¹⁷⁵ Наряду с *цис*- (**49**) и *транс*-енольной (**49-tr**) формами существует кето-форма (**49-T**) (схема 3).

В растворе этанола присутствуют только формы **49** и **49-tr**, находящиеся в конформационном равновесии (схема 4).



Как в воде, так и в этаноле *цис*-енольная форма претерпевает ВФПП, в результате которого образуется возбужденная кето-форма (**49-T**), флуоресцирующая с аномальным Stokes-сдвигом. В обоих растворителях фотоперенос протона в молекуле формы **49-tr** не происходит. Испусканием этой формы в этаноле обусловлена коротковолновая флуоресценция. В воде протекает межмолекулярный фотоперенос протона на молекулу растворителя с образованием возбужденного аниона **49-A-tr** (см. схему 3).

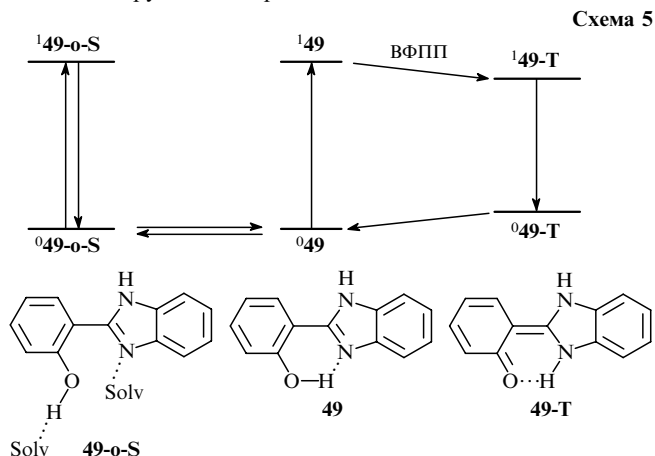
В спектрах флуоресценции 2-(2-гидроксифенил)имидазола (**64**),



2-(2-гидроксифенил)бензимидазола и их производных в сухих неполярных растворителях наблюдается единственная

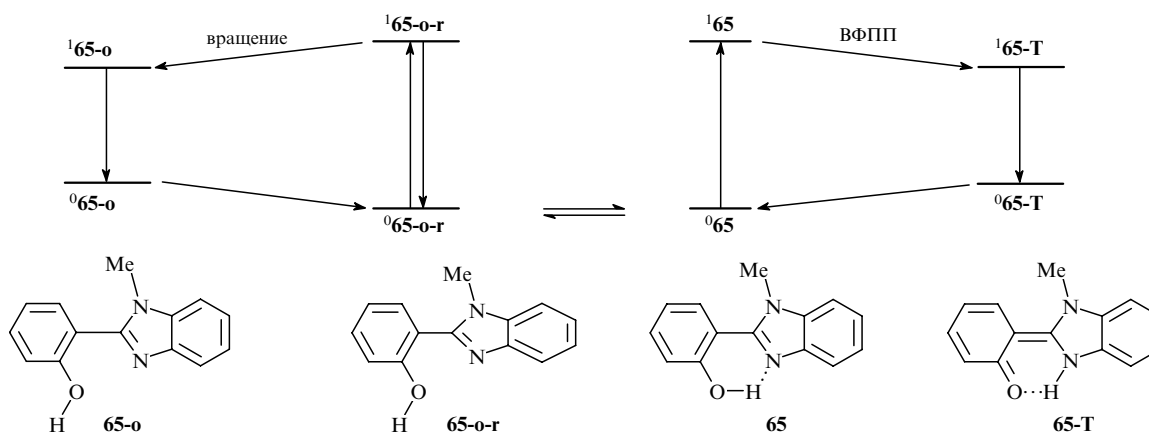
полоса с аномально большим Stokes-сдвигом, которую относят к таутомеру, образовавшемуся в результате ВФПП.¹⁷⁹

Появление коротковолновой флуоресценции с нормальным Stokes-сдвигом в растворах этих флуорофоров в протонодонорных растворителях объяснено присутствием в основном состоянии небольшой доли открытой формы енола (**49-o-S**), не претерпевающей реакции фототаутомеризации (схема 5). Это объяснение отличается от модели, предложенной другими авторами.^{152, 175, 176}

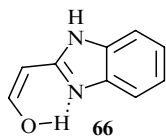


В основном состоянии 2-(2-гидроксифенил)-1-метилбензимидазола (**65**) существует конформационное равновесие, зависящее от растворителя (схема 6).¹⁷⁴ *цис*-Енольный конформер (**65**), имеющий внутримолекулярную водородную связь и плоскую структуру, преобладает в апротонных растворителях и претерпевает ВФПП, образуя кето-таутомер (**65-T**). В водном растворе существует только неплоский енольный конформер (**65-o-r**), при возбуждении которого происходит перенос протона на молекулу воды и образование возбужденного аниона. В спиртовых растворах присутствуют оба енольных конформера, соотношение между которыми определяется кислотностью растворителя. *цис*-Енольный конформер претерпевает ВФПП, а в неплоском енольном конформере происходит внутреннее вращение с образованием плоской структуры (**65-o**) без внутримолекулярной водородной связи, испускающей флуоресценцию с нормальным Stokes-сдвигом.

Существование различных ротамеров в основном состоянии 2-(2-гидроксифенил)имидазола (**64**) и 2-(2-гидрокси-

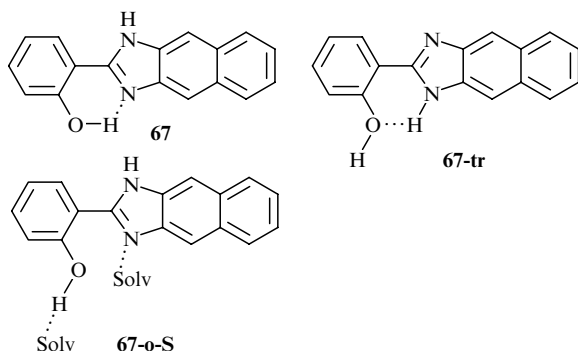


винил)бензимидазола (**66**) подтверждено квантово-химическими расчетами.¹⁸⁰



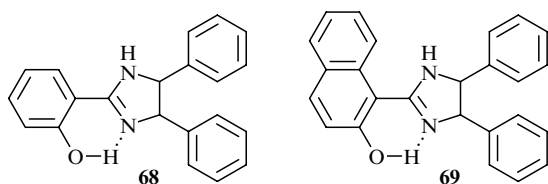
Авторы работы¹⁸⁰ сделали вывод, что ротамеризм в соединении **64** в основном и возбужденном состояниях аналогичен таковому в 2-(2-гидроксифенил)бензимидазоле (**49**) (см.^{152, 175, 176}). Енольные *цис*- и *транс*-ротамеры взаимопревращаются друг в друга в основном, но не в возбужденном состоянии. Для 2-(2-гидроксивинил)бензимидазола взаимопревращение затруднено как в основном, так и в возбужденном состоянии.

В работе¹⁸¹ показано присутствие трех различных конформеров в основном состоянии для 2-(2-гидроксифенил)-1*H*-нафто[2,3-*d*]имидазола (**67**). В неполярных растворителях существуют ротамер **67-tr**, испускающий нормальную флуоресценцию и не претерпевающий ВФПП, и ротамер **67**, при возбуждении которого происходит ВФПП.

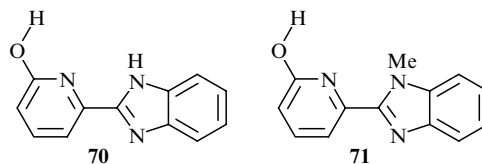


Образующийся фото-таутомер имеет спектр флуоресценции с аномально большим стоксовым сдвигом. В протонодонорных растворителях наряду с ротамерами **67** и **67-tr** существует открытый конформер **67-o-S**, связанный водородными связями с растворителем. Возрастание интенсивности коротковолновой флуоресценции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

Время фотопереноса протона в молекуле 2-(2-гидроксифенил)-4,5-дифенил-2(1*H*)-имидазолина (**68**), имеющей плоское строение реакционного центра, малó (< 100 фс), а в молекуле 2-(2-гидроксифенил)-4,5-дифенил-2(1*H*)-имидазолина (**69**), имеющей неплоскую структуру реакционного центра и ослабленную в силу этого внутримолекулярную водородную связь, оно возрастает в ~3.5 раза (так как время ВФПП определяется временем конформационной перестройки молекулы).^{182, 183}

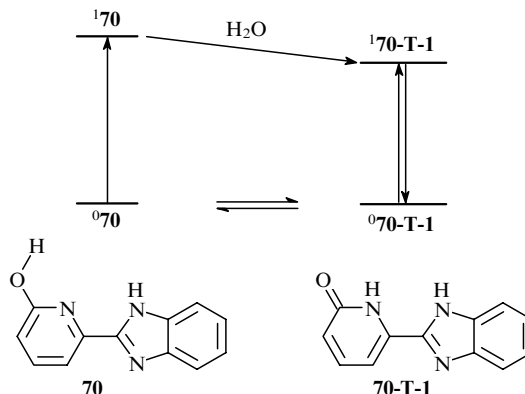


Таутомерное равновесие, зависящее от растворителя, обнаружено для 2-(6-гидрокси-2-пиридил)бензимидазола (**70**) и 2-(6-гидрокси-2-пиридил)-1-метилбензимидазола (**71**) в основном состоянии между лактимом (**70**) (нормальной формой) и лактамом (**70-T-1**) (таутомером), образующимся в результате переноса протона от гидроксильной группы к атому азота пиридинового цикла.¹⁸⁴



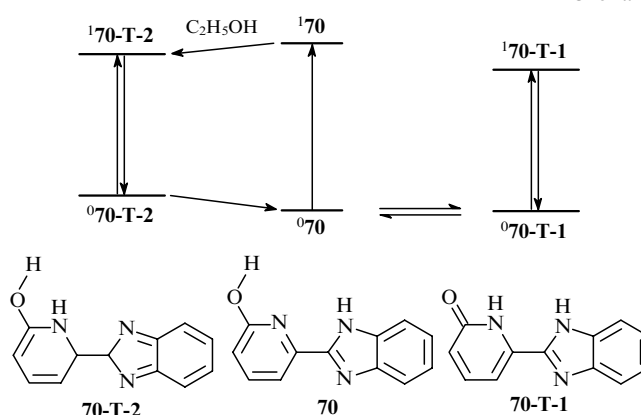
В ацетонитриле (апротонном растворителе) ВФПП не наблюдается. Протонные растворители (этанол и вода) облегчают фотоперенос протона, но каждый растворитель катализирует различный процесс ВФПП. В воде возбужденные молекулы лактима (**70**) претерпевают перенос протона от гидроксильной группы к атому азота пиридинового цикла (OH→N-перенос через молекулу воды) с образованием таутомера лактама **70-T-1** (схема 7).

Схема 7



В соединении **70**, растворенном в этаноле, происходит перенос протона от группы NH бензимидазола к атому азота пиридинового цикла (NH→N-перенос через молекулу спирта) с образованием нового таутомера (**70-T-2**), который отсутствует в основном состоянии (схема 8).

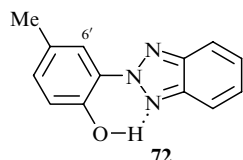
Схема 8



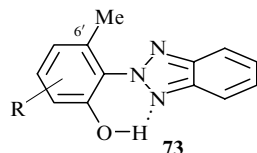
Эта реакция не наблюдается в 2-(6-гидрокси-2-пиридил)-1-метилбензимидазоле, в котором нет группы NH.

г. 2-(2-Гидроксифенил)бензотриазолы

При возбуждении 2-(2-гидрокси-5-метилфенил)бензотриазола (Тинувина-Р (**72**)) происходит быстрый ВФПП с константой скорости 10^{13} с^{-1} . Таутомерная форма переходит в основное состояние с константой скорости $6.7 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, а обратный перенос протона в основном состоянии происходит с константой скорости $1.7 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ (см. ¹⁸⁵).

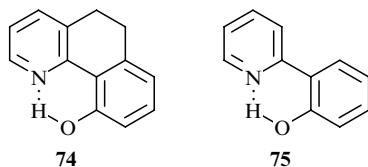


При введении метильной группы в положение 6' замещенного фенильного кольца производных бензотриазола **72** внутримолекулярная водородная связь ослабляется и молекула приобретает неплоскую структуру **73**, что затрудняет ВФПП. ¹⁸⁶



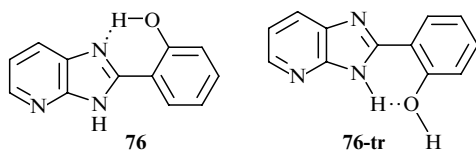
д. Гидроксипиридины и гидроксихинолины

В 10-гидоксибензо[*h*]хинолине (**50**) и 10-гидрокси-5,6-дигидробензо[*h*]хинолине (**74**) ВФПП происходит в неполярных и протонных растворителях. ¹⁸⁷



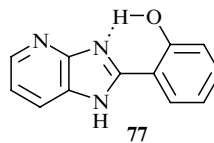
Длинноволновая флуоресценция фототаутомера — продукта ВФПП в 2-(2-гидроксифенил)пиридине (**75**) — обнаружена только в апротонных растворителях в замороженных растворах. Отсутствие флуоресценции соединения **75** в жидких растворах связывают с дезактивацией фототаутомера по механизму внутреннего вращения, которое невозможно в связанных соединениях **50** и **74**. ¹⁸⁷ Изучение фемтосекундной динамики ВФПП в молекуле **50** позволило сделать вывод, что ВФПП в ней — безбарьерный процесс. ¹⁸⁸

В растворах 2-(2-гидроксифенил)-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (**76**) в апротонных растворителях обнаружено присутствие двух различных ротамеров в основном состоянии (**76** и **76-tr**). ¹⁸⁹

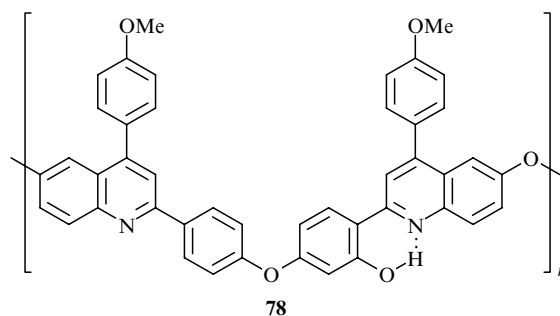


Ротамер **76-tr** ответственен за флуоресценцию с нормальным Stokesовым сдвигом. При возбуждении ротамера **76** возникает флуоресценция с аномальным Stokesовым сдвигом. Равновесие между обоими ротамерами, существующее в основном состоянии, не устанавливается в возбужденном состоянии, так как энергетический барьер взаимопревращения изо-

меров в возбужденном состоянии возрастает. Аналогичные результаты получены для 2-(2-гидроксифенил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина (**77**). ¹⁹⁰ Внутримолекулярный фотоперенос протона наблюдали также для катиона, полученного протонированием соединения **76**. ¹⁹¹

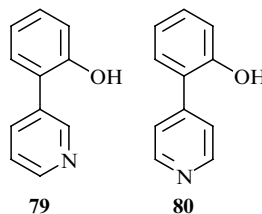


При возбуждении полихинолинсодержащего полимера **78** происходит ВФПП.

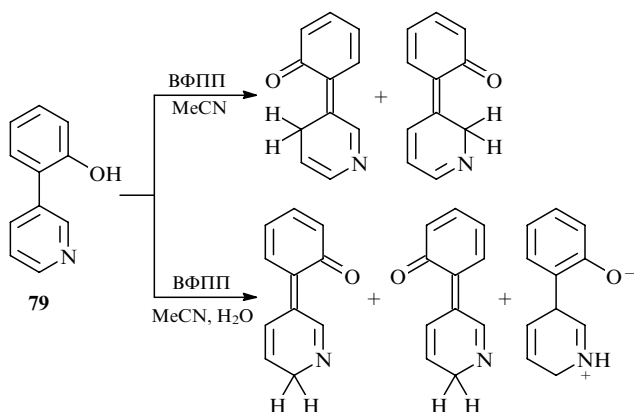


В растворе в тетрагидроэтане в спектре флуоресценции присутствуют полосы енольной и кето-форм, в полимерной пленке наблюдается только флуоресценция кето-формы. ¹⁹² Время ВФПП в полимерной пленке составляет 55 фс, динамика ВФПП «монодисперсна». В жидких растворах существует конформационная неоднородность, связанная с различными значениями диэдрального угла между фенольным и хинолиновым фрагментами и, как следствие, с разными длинами водородной связи $\text{OH} \cdots \text{N}$. Удлинение водородной связи $\text{OH} \cdots \text{N}$ приводит к появлению барьера ВФПП, к широкому распределению скорости ВФПП и появлению двухполосной флуоресценции, так как скорость ВФПП существенно зависит от длины этой связи. Примерно для 30% молекул в жидком растворе время ВФПП составляет 130 фс, а для остальных молекул оно больше, т.е. кинетика ВФПП полихронная.

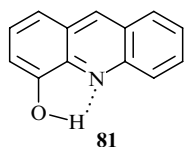
При изучении фотопереноса протона в молекулах в 2-, 3- и 4-(2-гидроксифенил)пиридинах найдено, что для 2-(2-гидроксифенил)пиридина (**75**) наблюдается только ВФПП от гидроксильной группы к атому азота пиридинового цикла. ¹⁹³



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

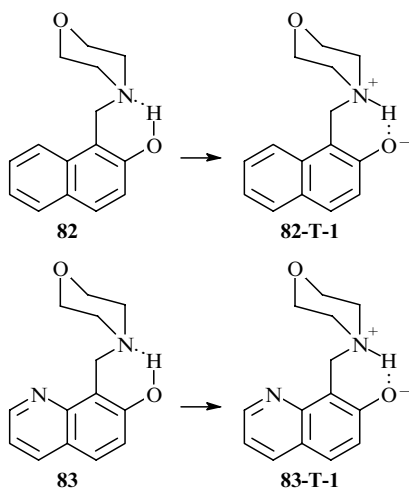


Молекула 4-гидроксиакридина (**81**) существует в основном состоянии в виде пятичленного внутримолекулярного комплекса с водородной связью в апротонных растворителях и сольватированного комплекса с водородной связью в протонных растворителях.¹⁹⁴

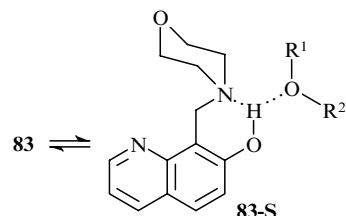


В неполярных апротонных растворителях 4-гидроксиакридин (**81**) не флуоресцирует. В полярных апротонных растворителях и в обращенных мицеллах появляется коротковолновая флуоресценция закрытого конформера с водородной связью. В протонных растворителях, за исключением воды, наблюдается широкая полоса флуоресценции сольватированного комплекса с водородной связью. В воде наряду с полосой флуоресценции сольватированного комплекса с водородной связью наблюдается слабая длинноволновая флуоресценция, отнесенная к испусканию таутомера, образованного в результате фотопереноса протона через молекулу растворителя. Результаты расчетов свидетельствуют о низком барьере ВФПП в несольватированной молекуле и безбарьерном фотопереносе протона с участием молекулы воды.

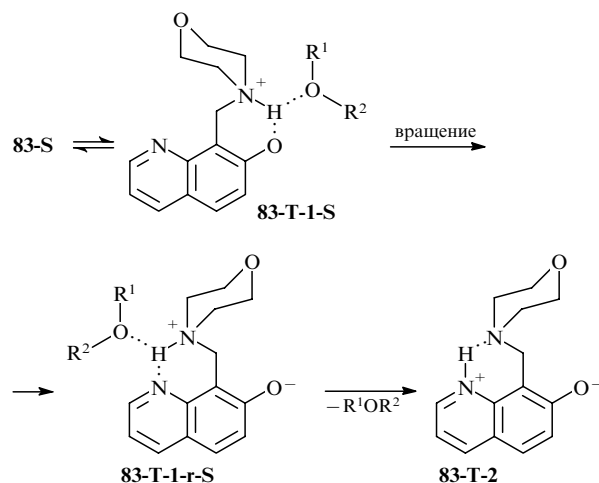
Фотоперенос в молекулах 2-гидрокси-1-(*N*-морфолинометил)нафталина (**82**) во всех растворителях и 7-гидрокси-8-(*N*-морфолинометил)хинолина (**83**) во всех растворителях, за исключением протоноакцепторных, приводит к образованию фототаутомеров **82-T-1** и **83-T-1** соответственно.¹⁹⁵



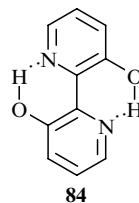
В протоноакцепторных растворителях ($R^1OR^2 = \text{ТГФ}$, диоксан), по мнению авторов работы¹⁹⁵, в случае соединения **83** существует равновесие между молекулами с несольватированной гидроксигруппой (**83**) и молекулами, где есть дополнительная межмолекулярная водородная связь с растворителем (**83-S**).



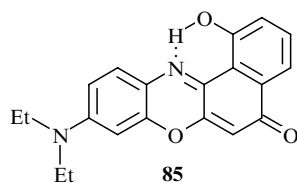
Возбуждение молекул **83** и **83-S** приводит к ВФПП с образованием таутомеров **83-T-1** и **83-T-1-S**. Из-за слабой внутримолекулярной водородной связи в молекуле **83-T-1-S** возможно вращение протонированного фрагмента. В образующейся в результате этого вращения форме **82-T-1-r-S** происходит ВФПП на атом азота хинолинового цикла с формированием таутомера **83-T-2**.



В молекуле 3,3'-дигидрокси-2,2'-бипиридина (**84**) происходит двойной фотоперенос протона. Синхронный двойной перенос и первая стадия последовательного ВФПП протекают за 50 фс; вторая стадия — за 10 пс. Окончательных выводов о механизме ВФПП — синхронный или последовательный — не сделано.¹⁹⁶



Обнаружена двухполосная флуоресценция 1-гидрокси-9-диэтиламинобензо[*a*]феноксазин-5-она (**85**) — 1-гидрокси-замещенного нильского красного — в красной и инфракрасной спектральных областях.¹⁹⁷



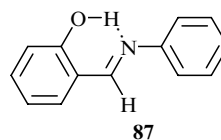
Полоса в инфракрасной области с аномальным Stokes-овым сдвигом принадлежит продукту ВФПП. Соотношение интенсивностей полос существенно зависит от полярности растворителя. В отличие от соединения **85** в 2-гидроксизамещенном нильском красном ВФПП не происходит.

е. Основания Шиффа

Необычные конформационные эффекты обнаружены при изучении ВФПП в 4-метокси-2,5-бис(фенилимино)метил-феноле (**86**) и его аналогах.^{198–205}

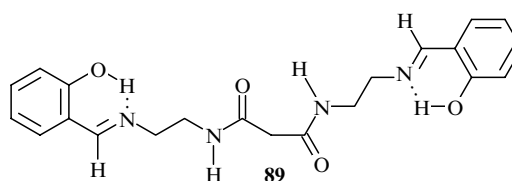
При возбуждении плоской енольной формы происходят два быстрых (< 50 фс) конкурирующих процесса (схема 9): ВФПП с образованием плоского кето-конформера (**86-T***) и скручивание енольной формы вокруг связи С–С между центральным ароматическим кольцом и фенилиминогруппой. Значительно более медленный (с временной константой 10 пс) ВФПП происходит в скрученной енольной форме **86-r*** с образованием неплоского кето-конформера **86-T-r***. В обоих кето-конформерах (**86-T*** и **86-T-r***) происходит вращение вокруг связи С=С между центральным ароматическим кольцом и фенилиминогруппой с временами 480 и 110 пс соответственно, это приводит к образованию метастабильной фотохромной формы — *транс*-кето-таутомера **86-T-tr**.

Широкая полоса в спектрах индуцированной лазером флуоресценции без вибронной структуры и в дисперсных спектрах флуоресценции в охлажденной струе *N*-салицилиденанилина (**87**) обусловлена, по мнению авторов работы¹⁹⁹, однородным уширением вибронных полос в результате быстрой внутренней конверсии ($\pi\text{-}\pi^*$) → ($n\text{-}\pi^*$) и ВФПП. В дисперсных спектрах флуоресценции наблюдаются две полосы, отстоящие друг от друга на 700–1000 см^{–1}, что, по мнению авторов, указывает на образование двух кето-таутомеров в результате ВФПП. Согласно данным квантово-химических расчетов, в результате ВФПП возможно образование трех *цис*-кето-форм, из которых две неплоские, и плоской *транс*-кето-формы.



В *N,N'*-бис(салицилиден)-*n*-фенилендиамине (**88**), содержащем две внутримолекулярные водородные связи, происходит ВФПП по одной из связей.²⁰⁰ Время ВФПП менее 50 фс. В возбужденном кето-таутомере **88-T** происходят два конкурирующих процесса (схема 10): дезактивация в основное состояние (**88-T**) и образование фотохромной *транс*-кето-формы (**88-T-tr**). Время обратного переноса протона в основном состоянии (ВПП) составляет 0.5–1.5 пс.

Протекание ВФПП установлено для *N,N'*-бис[2-*N*-салицилиден(амино)этил]малондиамида (**89**) с двумя внутримолекулярными водородными связями. Предложен двухстадийный механизм этого процесса (диенол–енол-кето–дикето) в противоположность одностадийному (диенол–дикето) механизму.²⁰¹



Внутримолекулярный фотоперенос протона обнаружен в спиртовых и водных растворах 7-этилсалицилиденанилина (**90**),²⁰² в жидких растворах 7-фенилсалицилиденбензиламина (**91**)²⁰² и 7-этилсалицилиденбензиламина (**92**)²⁰³ флуоресценция фото-таутомеров отсутствует. Однако для твердых и замороженных при 77 К растворов всех трех

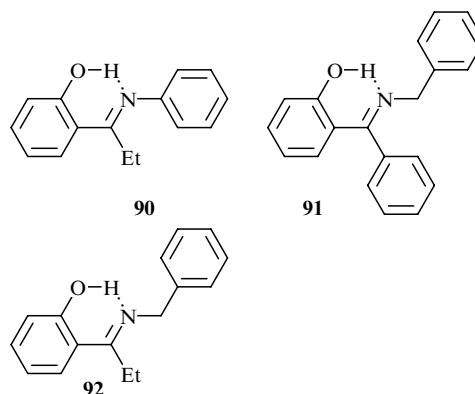


Схема 9

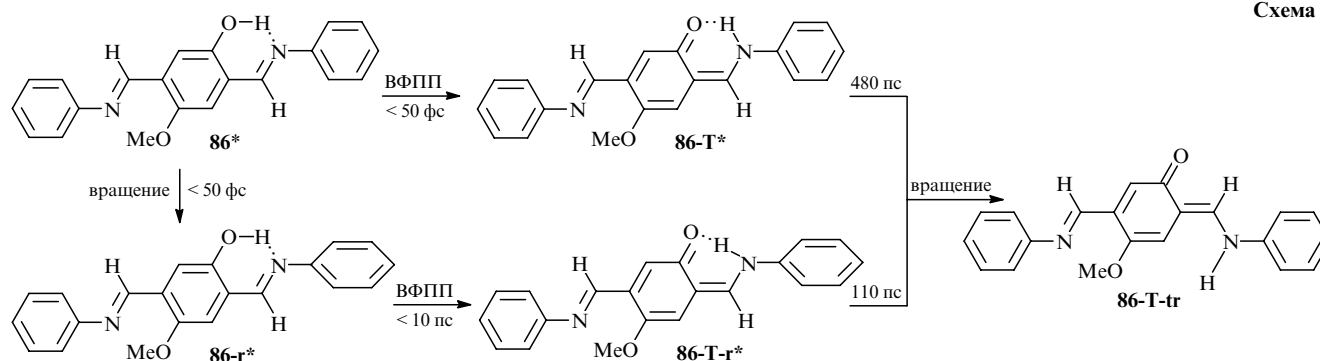
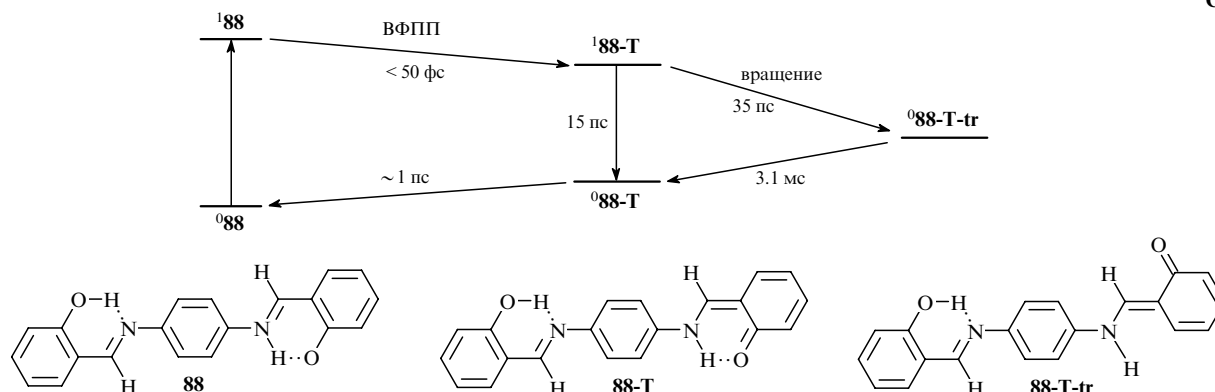
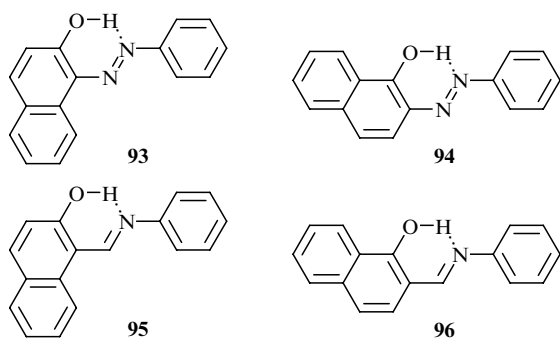


Схема 10



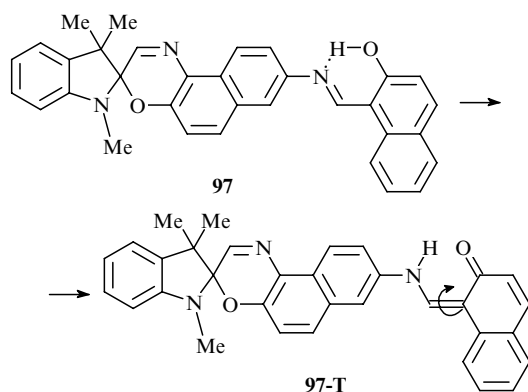
соединений наблюдается флуоресценция с аномальным Stokes-сдвигом, свидетельствующая о протекании ВФПП.

При возбуждении ароматических азокрасителей — 1-фенилазо-2-нафтола (**93**), 2-фенилазо-1-нафтола (**94**) и оснований Шиффа *N*-(2-гидрокси-1-нафтилметилен)анилина (**95**) и *N*-(1-гидрокси-2-нафтилметилен)анилина (**96**) — с внутримолекулярной водородной связью происходит ВФПП.²⁰⁴

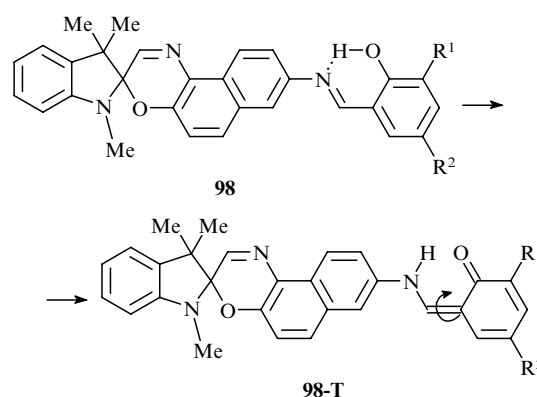


При возбуждении енольной формы реакция ВФПП протекает быстро с образованием таутомера. Во всех соединениях флуоресцирует только фото-таутомер. Квантовый выход флуоресценции существенно возрастает с понижением температуры. При введении электроакцепторных или электронодонорных групп в *para*-положение фенильного кольца уменьшается скорость дезактивации, что приводит к увеличению времени жизни флуоресценции.

В спиросочлененных индолинафтоксаинах **97**, **98** ВФПП протекает с константой скорости $1.25 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ (см.²⁰⁵). Образующийся фото-таутомер стабилизируется за счет вращения фенильного кольца вокруг связи C—C (константа скорости $2.5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ для соединения **97**). Парал-



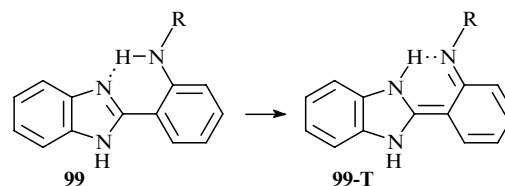
ельно с ВФПП происходит разрыв связи C—O в спиринафтоксаиновом фрагменте.



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

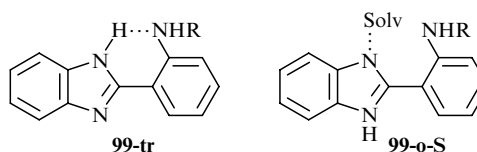
1. Комплексы со связью N—H...N≡

В растворах 2-(2-аминофенил)бензимидазолов **99** наблюдается двухполосная флуоресценция.^{206–208}



R = H (**99a**), Ac (**99b**), Bz (**99c**).

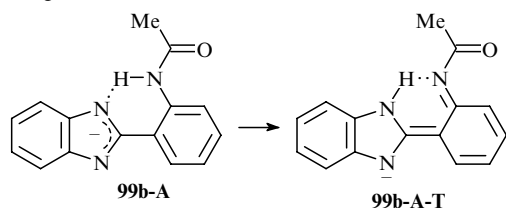
Флуоресценция с нормальным Stokes-сдвигом обусловлена испусканием ротамера **99-tr** (в апротонных растворителях) и **99-tr** и **99-o-S** (в протонных растворителях).



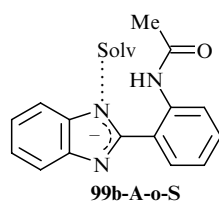
Длинноволновая флуоресценция обусловлена испусканием таутомера **99-T**, образующегося в результате ВФПП при возбуждении молекулы **99**. Интенсивность флуоресценции таутомера уменьшается с увеличением полярности раство-

рителя и его протонодонорной способности. Различное время жизни нормальной и таутомерной флуоресценции свидетельствует, по мнению авторов работ^{206–208}, о том, что ротамеры **99-tr** и **99-T** не находятся в равновесии в возбужденном состоянии. Относительная интенсивность длинноволновой полосы флуоресценции в случае соединений **99b** и **99c** выше, чем в случае производного **99a**. Это связано с увеличением кислотности аминогруппы при введении в нее электроноакцепторных ацетильного и бензоильного заместителей.

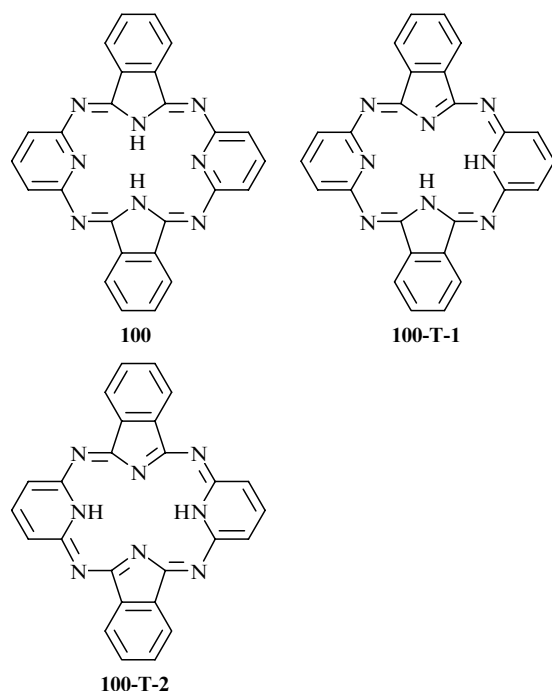
Наблюдали также двухполосную флуоресценцию моноаниона 2-(2-ацетамидофенил)бензимидазола (**99b**) в водных растворах.²⁰⁹



Флуоресценция в длинноволновой области отнесена к таутомеру (**99b-A-T**), образующемуся в результате ВФПП, а в коротковолновой — к комплексу с растворителем (**99b-A-o-S**), в котором ВФПП не происходит. По мнению авторов работы²⁰⁹, это первая система, в которой обнаружен ВФПП в моноанионе.

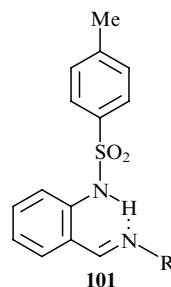


Гемипорфиразин (**100**) (аналог фталоцианина, в молекуле которого два противоположащих изоиндолных фрагмента заменены двумя пиридиновыми циклами) может существовать в трех таутомерных формах — **100**, **100-T-1** и **100-T-2**.²¹⁰

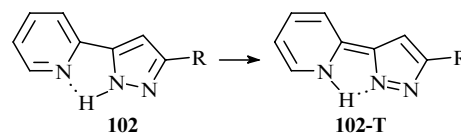


Согласно расчетам, в основном электронном состоянии находится преимущественно форма **100**, имеющая спектр поглощения с максимумами при 338 (основной) и 417 нм (плечо). В спектре флуоресценции в диметилформамиде присутствуют две полосы с максимумами при 420 и 675 нм. Коротковолновая флуоресценция отнесена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

Флуоресценцию с аномальным стоксовым сдвигом в замороженных стеклообразных растворах анилов 2-(*n*-толуолсульфониламино)бензилиденамина (**101**) отнесли к таутомеру, образующемуся в результате ВФПП во внутримолекулярном комплексе с водородной связью $N-H \cdots N \rightleftharpoons$ (см.²¹¹). В отличие от анилов *o*-гидроксibenзальдегида²¹² в соединении **101** не реализуются следующие за ВФПП процессы акопланаризации кето-фрагмента.



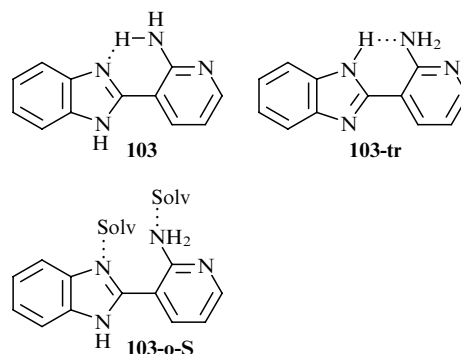
При возбуждении пятичленных внутримолекулярных комплексов с водородной связью $N-H \cdots N \rightleftharpoons$ — 5-(2-пиридил)-1*H*-пиразолов **102** — происходит ВФПП.²¹³



R = Py, Me, Bu^t, Ph.

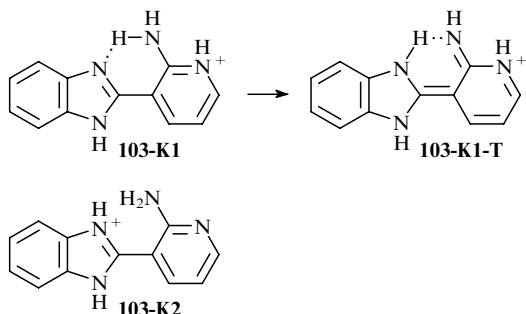
В спектре флуоресценции присутствуют две полосы — коротковолновая и длинноволновая, относящиеся соответственно к формам **102** и **102-T**, причем коротковолновая флуоресценция преобладает. Это объяснено существованием значительного потенциального барьера в возбужденном состоянии, возникающего в результате реорганизации скелета молекулы в возбужденном состоянии.

Двухполосная флуоресценция 2-(2-амино-3-пиридил)-бензимидазола объяснена существованием в основном состоянии трех ротамеров — **103**, **103-tr** и **103-o-S**.²¹⁴

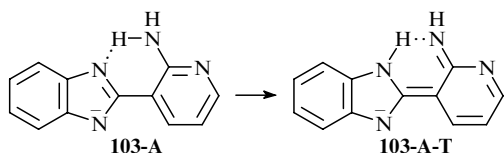


Коротковолновую флуоресценцию испускают ротамер **103-tr** в неполярных растворителях и ротамер **103-o-S** — в полярных протонных растворителях. Длинноволновая флуоресценция принадлежит таутомеру, образуемому в результате ВФПП из ротамера **103**. Расчетная энергия активации превращения **103** → **103-tr** в основном электронном состоянии составляет $2.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а в возбужденном — $44.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

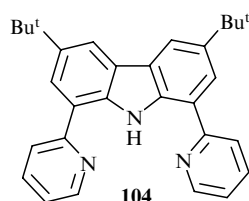
В спектрах флуоресценции монокатионной формы 2-(2-амино-3-пиридил)бензимидазола в воде и органических растворителях и моноанионной формы в воде присутствуют две полосы.²¹⁵ В основном состоянии существуют две формы монокатиона: **103-K1**, стабильная в полярных растворителях, и **103-K2**, стабильная в неполярных растворителях. Коротковолновая полоса флуоресценции обусловлена испусканием формы **103-K2**, длинноволновая — испусканием формы **103-K1-T**, образующейся в результате ВФПП. Равновесие в возбужденном состоянии между формами **103-K1** и **103-K1-T** не устанавливается.



В спектрах флуоресценции моноанионной формы 2-(2-амино-3-пиридил)бензимидазола (**103-A**) в водных растворах присутствуют две полосы.²¹⁵ Коротковолновая полоса флуоресценции обусловлена испусканием открытой сольватированной формы, длинноволновая — испусканием формы **103-A-T**, образующейся в результате ВФПП из **103-A**.

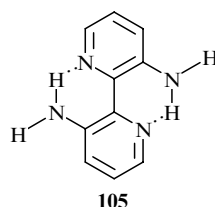


Спектры флуоресценции 4,7-ди(*tert*-бутил)-2,9-ди(2-пиридил)карбазола (**104**) в неполярных и полярных, протонных и апротонных растворителях содержат две полосы.²¹⁶ Совпадение спектров возбуждения обеих полос флуоресценции указывает на существование в основном состоянии только одной формы. Длинноволновая полоса отнесена к таутомеру, образовавшемуся в результате ВФПП. Коротковолновая полоса обусловлена испусканием частиц, в которых ВФПП отсутствует. Уменьшение константы скорости ВФПП при замещении протия на дейтерий свидетельствует о вкладе механизма туннелирования в ВФПП.



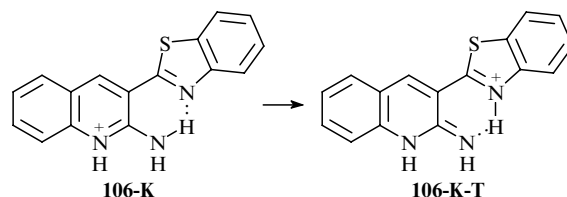
Отмечена сильная зависимость безызлучательной дезактивации фото-таутомера от температуры, вязкости растворителя и замещения протия на дейтерий.

Фотоперенос в молекуле 3,3'-диамино-2,2'-бипиридина (**105**) протекает по двум путям: 1) сверхбыстрый двойной перенос протона ($< 100 \text{ фс}$), за которым следует внутреннее вращение ($\sim 250 \text{ фс}$); 2) объединенный процесс двойного переноса протона и вращения с временем $\sim 250 \text{ фс}$.²¹⁷ Этот механизм отличается от предложенного для ВФПП в 3,3'-дигидрокси-2,2'-бипиридине (**84**).



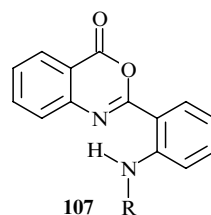
Колебательная релаксация в продукте ВФПП происходит за 2–10 пс.

При возбуждении протонированного катиона 2-амино-3-(бензотиазол-2-ил)хинолина (**106**) в этаноле наблюдается двухполосная флуоресценция.²¹⁸ Длинноволновая полоса флуоресценции приписана структуре **106-K-T**.



Спектры возбуждения обеих полос флуоресценции различаются, что свидетельствует о существовании в основном состоянии по крайней мере двух конформеров. Первый конформер претерпевает ВФПП с образованием формы с переносом протона (длинноволновая полоса), второй конформер не претерпевает ВФПП (коротковолновая полоса). Время ВФПП, измеренное с помощью метода фемтосекундной абсорбционной спектроскопии, равно или меньше 100 фс, что свидетельствует о существовании только одного минимума на поверхности потенциальной энергии возбужденного состояния катиона.

Спектр флуоресценции N-замещенных 2-(2-аминофенил)-3,1-бензоксазин-4(4H)-онов (**107**) включает две полосы: длинноволновую с аномальным Stokesовым сдвигом, которая соответствует испусканию продукта ВФПП, и коротковолновую, принадлежащую форме, в которой фотоперенос протона не происходит.²¹⁹

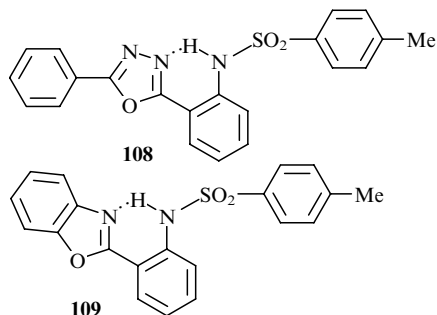


R = Ac, COCCl₃, Bz, COCH₂CH₂Me, SO₂Me, SO₂C₆H₄Me-4, CO₂C₆H₁₃-n.

В основном состоянии существует равновесие между двумя плоскими ротамерами: один с водородной связью N—H...N, в котором происходит ВФПП, другой — со связью N—H...O, где перенос протона отсутствует. Доля

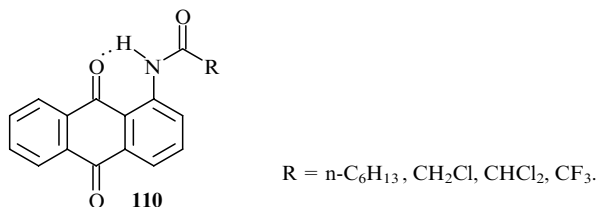
комплекса со связью $N-H \cdots N \rightleftharpoons$ возрастает с увеличением протондонорной способности замещенной аминогруппы. Согласно неэмпирическим квантово-химическим расчетам, потенциальная поверхность переноса протона в первом возбужденном синглетном состоянии имеет потенциальный барьер $2.1-26.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в зависимости от электроноакцепторной способности заместителя в аминогруппе.

При возбуждении 2-(2-толуолсульфаниламинофенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола (**108**) и 2-(2-толуолсульфаниламинофенил)бензоксазола (**109**) в этаноле образуется частица, генерирующая лазерное излучение. Она получается в результате ВФПП от атома азота аминогруппы к атомам азота оксадиазольного (**108**) и оксазольного (**109**) циклов.²²⁰



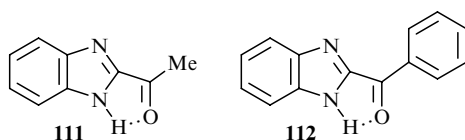
2. Комплексы со связью $N-H \cdots O=C <$

Системы с ВФПП от атома азота к атому кислорода немногочисленны. Впервые внутримолекулярный фотоперенос протона этого типа был обнаружен у 1-(ациламино)антрахинонов (**110**).²²¹



Длительность фотопереноса протона, оцененная по времени возрастания флуоресценции таутомера, составляет $\sim 300 \text{ фс}$, т.е. меньше времени релаксации растворителя. Эффективность ВФПП возрастает с увеличением электроноакцепторной способности заместителя R. По мнению авторов работы²²¹, процесс ВФПП является равновесным и протекает по туннельному механизму.

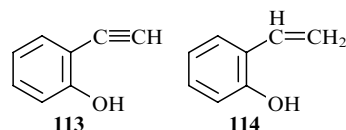
На основании измеренного стоксова сдвига спектров флуоресценции 2-ацетилбензимидазола (**111**) и 2-бензоилбензимидазола (**112**) в углеводородных растворителях авторы статьи²²² сделали вывод о протекании ВФПП в этих соединениях. Фотоперенос протона может происходить при возбуждении закрытого конформера — пятичленного внутримолекулярного комплекса с водородной связью. Однако это заключение вызывает сомнение, поскольку величина стоксова сдвига спектров флуоресценции, приведенная авторами, невелика.



В протонных растворителях более эффективны реакции межмолекулярного фотопереноса протона на молекулу растворителя, по-видимому, из-за слабой внутримолекулярной водородной связи.²²³

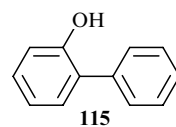
IV. Внутримолекулярный фотоперенос протона в комплексах $O-H \cdots \pi$ -система

В последнее десятилетие появились работы, в которых изучен внутримолекулярный фотоперенос протона от OH-группы на атом углерода.²²⁴⁻²³² 2-Гидроксифенилацетилен (**113**)²²⁴ и 2-гидроксистерол (**114**)²²⁵ — первые соединения, в которых обнаружен ВФПП с гидроксигруппы на атом углерода.

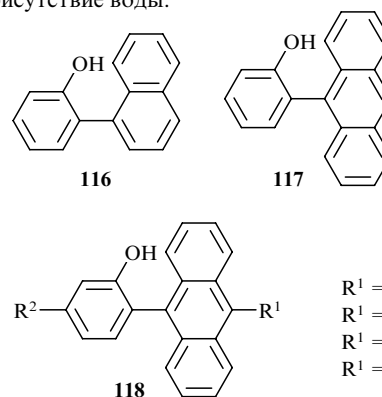


При возбуждении в водном растворе эти соединения претерпевают ВФПП от гидроксигруппы на β -углеродный атом с образованием соответствующего таутомера — *o*-хинон-метиды.

Фотоперенос протона от OH-группы на sp^2 -гибридизованный атом углерода ароматического кольца происходит в молекуле 2-фенилфенола (**115**).^{226, 227}

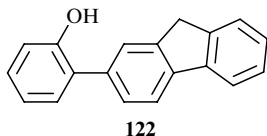
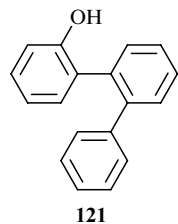
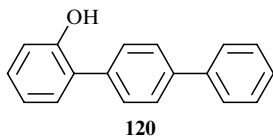
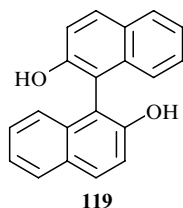


Процесс ВФПП фиксировали по H/D-обмену, а также по появлению длинноволновой полосы флуоресценции в растворах, содержащих воду. Предположено, что в ВФПП могут принимать участие только *o*-гидроксифенилы, в молекулах которых возможно внутреннее вращение фрагментов в основном состоянии. Вследствие вращения *s*-орбитали протона гидроксигруппы перекрываются с акцепторной π -системой с образованием слабой водородной связи в основном состоянии, наличие которой — необходимое условие для фотопереноса протона. Аналогичные результаты получены для 2-(1-нафтил)фенола (**116**) в ацетонитриле с добавкой воды²²⁸ и для 9-(2-гидроксифенил)антрацена (**117**) в ацетонитриле,²²⁹ а также для четырех его производных **118**.²³⁰ Во всех рассматриваемых случаях также необходимо присутствие воды.



В молекуле 1,1'-бис(2-нафтола) (**119**) фотоперенос протона происходит от гидроксильной группы на атом углерода

нафтильных колец,²³¹ а в молекулах 2-гидрокси[1,1';4',1'']-терфенила (**120**), 2-гидрокси[1,1';2',1'']терфенила (**121**) и 2-(2-гидроксифенил)-9H-флуорена (**122**) — на атомы углерода терфенильного и флуоренильного колец.²³²



Авторы исследований^{231, 232} считают, что фотоперенос протона на атом углерода может протекать как по внутримолекулярному механизму, так и через цепочку молекул воды. Однако убедительные экспериментальные доказательства прямого внутримолекулярного фотопереноса в сухом апротонном растворителе отсутствуют. Во всех случаях для осуществления ВФПП необходимо присутствие воды или другого протонного растворителя, при этом осуществляется так называемый механизм «water relay»-фотопереноса.

V. Заключение

Проведенный в данном обзоре анализ публикаций показывает, что изучение внутримолекулярного фотопереноса протона в настоящее время является областью, по-прежнему привлекающей внимание многих исследователей. За быстрым адиабатическим фотопереносом протона следуют структурные и электронные изменения в молекуле, приводящие к образованию возбужденной таутомерной формы, флуоресценция которой характеризуется аномальным Stokes-сдвигом. Эти необычные фотофизические свойства обуславливают для систем с ВФПП ряд важных применений. Рассмотрение литературных данных по конформационным эффектам в реакциях ВФПП свидетельствует о существенном влиянии конформаций на механизм фотопереноса. Установление истинного механизма ВФПП требует тщательного конформационного анализа систем с ВФПП, определения структуры возможных ротамеров и сольватов.

Другой важный вывод из анализа литературных данных заключается в том, что на общий механизм ВФПП наряду с кинетическими параметрами собственно переноса протона существенно влияют равновесные процессы в основном электронном состоянии соединения. Это приводит к тому, что наблюдаемая экспериментально двухполосная флуоресценция раствора соединения с внутримолекулярной водородной связью не является свидетельством кислотно-основного равновесия в возбужденном состоянии, а возникает в результате существования в основном электронном состоянии различных ротамеров, находящихся в конформационном равновесии.

Фемтосекундные исследования систем с сильной водородной связью, проведенные в последние два десятилетия, подтверждают общепринятое положение о том, что в боль-

шинстве систем с внутримолекулярной водородной связью ВФПП является быстрым безбарьерным и неравновесным процессом. Однако, как показано в некоторых исследованиях, в системах с более слабой водородной связью возможно существование барьера для ВФПП, связанного с конформационными процессами в возбужденном состоянии.

Литература

1. K. Weber. *Z. Phys. Chem.*, **15**, 18 (1931)
2. T. Forster. *Naturwissenschaften.*, **36**, 186 (1949)
3. A. Weller. *Z. Elektrochem. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **56**, 662 (1952)
4. S. J. Formosinho, L. G. Arnaut. *J. Photochem. Photobiol.*, **A**, **75**, 1 (1993)
5. E. Vander Donckt. *Prog. React. Kinet.*, **5**, 273 (1970)
6. J. F. Ireland, P. A. H. Wyatt. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **12**, 131 (1976)
7. И. Ю. Мартынов, А. Б. Демяшкевич, Б. М. Ужинов, М. Г. Кузьмин. *Успехи химии*, **46**, 3 (1977) [*Russ. Chem. Rev.*, **46**, 1 (1977)]
8. W. Klöpfer. *Adv. Photochem.*, **10**, 311 (1977)
9. S. J. Formosinho, L. G. Arnaut. *J. Photochem. Photobiol.*, **A**, **75**, 21 (1993)
10. S. M. Ormson, R. G. Brown. *Prog. React. Kinet.*, **19**, 45 (1994)
11. J. Waluk. In *Conformational Analysis of Molecules in Excited States*. (Ed. J. Waluk). Wiley-VCH, New York, 2000. P. 57
12. J. K. Marsch. *J. Chem. Soc.*, **125**, 418 (1924)
13. A. Weller. *Z. Elektrochem. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **60**, 1144 (1956)
14. L. Heimbrosk, J. E. Kenny, B. E. Kohler, G. W. Scott. *J. Phys. Chem.*, **87**, 280 (1983)
15. T. Nishiya, S. Yamauchi, N. Hirota, M. Baba, I. Hanazaki. *J. Phys. Chem.*, **90**, 5730 (1986)
16. J. L. Herek, S. Pedersen, S. Banares, A. H. Zewail. *J. Chem. Phys.*, **97**, 9046 (1992)
17. J. W. Kuper, D. S. Perry. *J. Chem. Phys.*, **80**, 4640 (1984)
18. P. B. Bisht, H. Petek, K. Yoshihara, U. Nagashima. *J. Chem. Phys.*, **103**, 5290 (1995)
19. A. Douhal, F. Lahmani, A. H. Zewail. *Chem. Phys.*, **207**, 477 (1996)
20. F. Lahmani, A. Zehnacker-Rentien. *Chem. Phys. Lett.*, **271**, 6 (1997)
21. J. Goodman, L. E. Brus. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7472 (1978)
22. P. M. Felker, W. R. Lambert, A. H. Zewail. *J. Chem. Phys.*, **77**, 1603 (1982)
23. K. Sandros. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **30**, 761 (1976)
24. L. Heimbrosk, J. E. Kenny, B. E. Kohler, G. W. Scott. *J. Chem. Phys.*, **75**, 5201 (1981)
25. R. Lopez-Delgado, S. Lazare. *J. Phys. Chem.*, **85**, 763 (1981)
26. W. Klopfer, G. Kaufmann. *J. Lumin.*, **20**, 283 (1979)
27. E. Orton, M. A. Morgan, G. C. Pimentel. *J. Phys. Chem.*, **94**, 7936 (1990)
28. F. Lahmani, A. Zehnacker-Rentien. *J. Phys. Chem.*, **101**, 6141 (1997)
29. D. Le Gourrier, S. M. Ormson, R. G. Brown. *Prog. React. Kinet.*, **19**, 211 (1994)
30. A. U. Acuna, F. Toribio, F. Amat-Guerri, J. Catalan. *J. Photochem.*, **30**, 339 (1985)
31. J. Catalan, F. Toribio, A. U. Acuna. *J. Phys. Chem.*, **86**, 303 (1982)
32. A. U. Acuna, J. Catalan, F. Toribio. *J. Phys. Chem.*, **85**, 241 (1981)
33. F. Toribio, J. Catalan, F. Amat, A. U. Acuna. *J. Phys. Chem.*, **87**, 817 (1983)
34. S. L. Studer, P. T. Chou, D. McMorow. *Chem. Phys. Lett.*, **161**, 361 (1989)
35. M. A. Morgan, E. Orton, G. C. Pimentel. *J. Phys. Chem.*, **94**, 7927 (1990)
36. J. Gebicki, A. Krantz. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1617 (1984)

37. Y.Kim, M.Yoon, D.Kim. *J. Photochem. Photobiol., A*, **138**, 167 (2001)
38. S.Nagaoka, N.Hirota, M.Sumitani, K.Yoshihara. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4220 (1983)
39. D.W.Brousmiche, P.Wan. *J. Photochem. Photobiol., A*, **130**, 113 (2000)
40. J.A.Organero, M.Moreno, L.Santos, J.M.Lluch, A.Douhal. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 8424 (2000)
41. J.A.Organero, L.Tormo, A.Douhal. *Chem. Phys. Lett.*, **363**, 409 (2002)
42. J.A.Organero, A.Douhal. *Chem. Phys. Lett.*, **381**, 759 (2003)
43. S.Mitra, T.S.Singh, A.Mandal, S.Mukherjee. *Chem. Phys.*, **342**, 309 (2007)
44. R.B.Singh, S.Mahanta, S.Kar, N.Guchhait. *Chem. Phys.*, **331**, 373 (2007)
45. P.Chowdhury, S.Panja, S.Chakravorti. *J. Phys. Chem.*, **107**, 83 (2003)
46. P.Chowdhury, S.Chakravorti. *Chem. Phys. Lett.*, **395**, 103 (2004)
47. S.Mahanta, R.B.Singh, S.Kar, N.Guchhait. *Chem. Phys.*, **324**, 742 (2006)
48. K.C.Wu, Y.M.Cheng, Y.S.Lin, Y.S.Yeh, S.C.Pu, Y.H.Hu, J.K.Yu, P.T.Che. *Chem. Phys. Lett.*, **384**, 203 (2004)
49. S.Mahanta, R.B.Singh, S.Kar, N.Guchhait. *Chem. Phys.*, **354**, 118 (2008)
50. S.Mahanta, R.B.Singh, D.Nath, N.Guchhait. *J. Photochem. Photobiol., A*, **197**, 62 (2008)
51. S.Nagaoka, A.Nakamura, U.Nagashima. *J. Photochem. Photobiol., A*, **154**, 23 (2002)
52. K.Stock, T.Bizjak, S.Lochbrunner. *Chem. Phys. Lett.*, **354**, 409 (2002)
53. S.Mitra, N.Tamai, S.Mukherjee. *J. Photochem. Photobiol., A*, **178**, 76 (2006)
54. J.Catalan, J.C.del Valle, J.Palomar, C.Diaz, J. L.G.de Paz. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 10921 (1999)
55. H.Mishra, H.C.Joshi, H.B.Tripathi, S.Maheshwary, N.Sathyamurthy, M.Panda, J.Chandrasekhar. *J. Photochem. Photobiol., A*, **139**, 23 (2001)
56. H.Mishra. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 9387 (2006)
57. D.Banerjee, A.Mandal, S.Mukherjee. *Chem. Phys. Lett.*, **357**, 450 (2002)
58. D.Banerjee, A.Mandal, S.Mukherjee. *Chem. Phys. Lett.*, **373**, 464 (2003)
59. D.Banerjee, A.Mandal, S.Mukherjee. *J. Photochem. Photobiol., A*, **172**, 250 (2005)
60. D.Sahoo, T.Adhikary, P.Chowdhury, S.C.Roy, S.Chakravorti. *Chem. Phys.*, **352**, 175 (2008)
61. M.M.Balamurali, S.K.Dogra. *J. Lumin.*, **110**, 147 (2004)
62. S.K.Dogra. *J. Lumin.*, **114**, 101 (2005)
63. M.K.Nayak, S.K.Dogra. *Spectrochim. Acta, Part A*, **61**, 1247 (2005)
64. M.H.Van Benthem, G.D.Gillispie. *J. Phys. Chem.*, **88**, 2954 (1984)
65. R.B.Singh, S.Mahanta, N.Guchhait. *Chem. Phys.*, **331**, 189 (2007)
66. J.R.Choi, S.C.Jeoung, D.W.Cho. *Chem. Phys. Lett.*, **385**, 384 (2004)
67. Ю.Л.Фролов, Ю.М.Сапожников, С.С.Барер, Н.Н.Погодаева, Н.А.Тюкавкина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2364 (1974)
68. P.K.Sengupta, M.Kasha. *Chem. Phys. Lett.*, **68**, 382 (1979)
69. G.J.Woolfe, P.J.Thistlethwaite. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6916 (1981)
70. M.Itoh, K.Tokumura, Y.Tanimoto, Y.Okada, H.Takeuchi, K.Obi, I.Tanaka. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4146 (1982)
71. D.McMorrow, M.Kasha. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5133 (1983)
72. D.McMorrow, M.Kasha. *J. Phys. Chem.*, **88**, 2235 (1984)
73. A.J.G.Strandjord, P.F.Barbara. *J. Phys. Chem.*, **89**, 2355 (1985)
74. B.Dick, N.P.Ernsting. *J. Phys. Chem.*, **91**, 4261 (1987)
75. S.Ameer-Beg, S.M.Ormsen, R.G.Brown, P.Matousek, M.Towrie, E.T.Nibbering, P.Foggi, F.V.R.Neuwahl. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 3709 (2001)
76. A.N.Bader, F.Ariese, C.Gooijer. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 2844 (2002)
77. A.N.Bader, V.G.Pivovarenko, A.P.Demchenko, F.Ariese, C.Gooijer. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 10589 (2004)
78. A.J.G.Strandjord, D.E.Smith, P.F.Barbara. *J. Phys. Chem.*, **89**, 2362 (1985)
79. A.Douhal, M.Sanz, M.A.Carranza, J.A.Organero, L.Santos. *Chem. Phys. Lett.*, **394**, 54 (2004)
80. O.A.Salman, H.G.Drickamer. *J. Chem. Phys.*, **75**, 572 (1981)
81. A.Zhu, B.Wang, J.O.White, H.G.Drickamer. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9973 (2003)
82. A.Zhu, B.Wang, J.O.White, H.G.Drickamer. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 895 (2004)
83. A.Zhu, B.Wang, J.O.White, H.G.Drickamer. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 891 (2004)
84. M.Itoh, H.Kurokawa. *Chem. Phys. Lett.*, **91**, 487 (1982)
85. P.T.Chou, Y.C.Chen, W.S.Yu, Y.M.Cheng. *Chem. Phys. Lett.*, **340**, 89 (2001)
86. P.K.Mandal, A.Samanta. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 6334 (2003)
87. S.G.M.Portugal, L.A.Montero-Cabrera, L.A.Diaz, I.M.Brinn. *J. Photochem. Photobiol., A*, **181**, 370 (2006)
88. A.Banerjee, P.K.Sengupta. *Chem. Phys. Lett.*, **424**, 379 (2006)
89. S.Mondal, S.Basu, D.Mandal. *Chem. Phys. Lett.*, **479**, 218 (2009)
90. M.Mohapatra, U.Subuddhi, A.K.Mishra. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **8**, 1373 (2009)
91. P.T.Chou, S.C.Pu, Y.M.Cheng, W.S.Yu, Y.C.Yu, F.T.Hung, W.P.Hu. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 3777 (2005)
92. Y.M.Cheng, S.C.Pu, Y.C.Yu, P.T.Chou, C.H.Huang, C.T.Chen, T.H.Li, W.P.Hu. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 11696 (2005)
93. M.Fukuda, M.Terazima, Y.Kimura. *Chem. Phys. Lett.*, **463**, 364 (2008)
94. P.F.Barbara, P.K.Walsh, L.E.Brus. *J. Phys. Chem.*, **93**, 29 (1989)
95. A.Heller, D.L.Williams. *J. Phys. Chem.*, **74**, 4473 (1970)
96. R.G.Brown, J.D.Hepworth, K.W.Hodgson, B.May, M.A.West. *Chem. Industr.*, (4), 129 (1982)
97. K.A.Anthony, R.G.Brown, J.D.Hepworth, K.W.Hodgson, B.May, M.A.West. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2111 (1984)
98. G.F.Kirkbright, D.E.M.Spillane, K.Anthony, R.G.Brown, J.D.Hepworth, K.W.Hodgson, M.A.West. *Anal. Chem.*, **56**, 1644 (1984)
99. M.A.Rios, M.C.Rios. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1560 (1998)
100. C.M.Orlando Jr., J.G.Wirth, D.R.Heath. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **23**, 1551 (1971)
101. R.Nakagaki, T.Kobayashi, S.Nagakura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1671 (1978)
102. R.S.Becker, C.Lenoble, A.Zein. *J. Phys. Chem.*, **91**, 3517 (1987)
103. C.A.S.Potter, R.G.Brown. *Chem. Phys. Lett.*, **153**, 7 (1988)
104. P.F.Barbara, L.E.Brus, P.M.Rentzepis. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5631 (1980)
105. K.Ding, S.J.Courtney, A.J.Strandjord, S.Flom, D.Friedrich, P.F.Barbara. *J. Phys. Chem.*, **87**, 1184 (1983)
106. C.A.S.Potter, R.G.Brown, F.Vollmer, W.Rettig. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 59 (1994)
107. F.Laermer, T.Elsaesser, W.Kaiser. *Chem. Phys. Lett.*, **148**, 119 (1988)
108. W.Frey, F.Laermer, T.Elsaesser. *J. Phys. Chem.*, **95**, 10391 (1991)
109. T.Elsaesser, W.Kaiser. *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 231 (1986)
110. T.Elsaesser, B.Schmetzer, M.Lipp, R.J.Bauerle. *Chem. Phys. Lett.*, **148**, 112 (1988)
111. T.Elsaesser, B.Schmetzer. *Chem. Phys. Lett.*, **140**, 293 (1987)
112. W.E.Brewer, M.L.Martinez, P.T.Chou. *J. Phys. Chem.*, **94**, 1915 (1990)
113. P.T.Chou, S.L.Studer, M.L.Martinez. *Chem. Phys. Lett.*, **178**, 393 (1991)

114. P.T.Chou, M.L.Martinez, S.L.Studer, L.Shannon. *Chem. Phys. Lett.*, **195**, 586 (1992)
115. S.Tero-Kubota, K.Akiyama, F.Shoji, Y.Ikegami. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 641 (1992)
116. J.K.Dey, S.K.Dogra. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 3142 (1991)
117. M.Itoh, Y.Fujiwara. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1561 (1985)
118. S.Nagaoka, A.Itoh, K.Mukai, E.Hoshimoto, N.Hirota. *Chem. Phys. Lett.*, **192**, 532 (1992)
119. S.Nagaoka, A.Itoh, K.Mukai, U.Nagashima. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11385 (1993)
120. E.L.Roberts, J.Dey, I.M.Warner. *J. Phys. Chem.*, **100**, 19681 (1996)
121. L.Premvardham, L.Peteanu. *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 521 (1998)
122. A.Mordzinski, A.Grabowska. *Chem. Phys. Lett.*, **90**, 122 (1982)
123. S.Lochbrunner, A.J.Wurzer, E.Riedle. *J. Chem. Phys.*, **112**, 10699 (2000)
124. R.S.Becker, C.Lenoble, A.Zein. *J. Phys. Chem.*, **91**, 3509 (1987)
125. A.D.Bross, A.Pla-Dalmau, C.W.Spangler. *Radiat. Phys. Chem.*, **41**, 379 (1993)
126. M.Rini, A.Kummrow, J.Dreyer, E.T.J.Nibbering, T.Elsaesser. *Faraday Discuss.*, **122**, 27 (2002)
127. M.Rini, J.Dreyer, E.T.J.Nibbering, T.Elsaesser. *Chem. Phys. Lett.*, **374**, 13 (2003)
128. S.Lochbrunner, A.Wurzer, E.Riedle. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 10580 (2003)
129. R.de Vivie-Riedle, V.De Waele, L.Kurtz, E.Riedle. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 10591 (2003)
130. C.Schrieffer, M.Barbatti, K.Stock, A.J.A.Aquino, D.Tunega, S.Lochbrunner, E.Riedle, R.Vivie-Riedle, H.Lischka. *Chem. Phys.*, **347**, 446 (2008)
131. S.Lochbrunner, K.Stock, E.Riedle. *J. Mol. Struct.*, **700**, 13 (2004)
132. G.J.Woolfe, M.Melzig, S.Schneider, F.Dorr. In *Springer Series Chemical Physics. Picosecond Phenomena III. Vol. 23*. Springer-Verlag, Berlin; Hidelberg, 1982. P. 273
133. G.J.Woolfe, M.Melzig, S.Schneider, F.Dorr. *Chem. Phys.*, **77**, 213 (1983)
134. M.Krishnamurthy, S.K.Dogra. *J. Photochem.*, **32**, 235 (1986)
135. A.Mordzinski, K.H.Grellmann. *J. Phys. Chem.*, **90**, 5503 (1986)
136. M.F.Rodriguez-Prieto, B.Nickel, K.H.Grellmann, A.Mordzinski. *Chem. Phys. Lett.*, **146**, 387 (1988)
137. B.Nickel, M.F.Rodriguez-Prieto. *Chem. Phys. Lett.*, **146**, 393 (1988)
138. K.H.Grellmann, A.Mordzinski, A.Heinrich. *Chem. Phys.*, **136**, 201 (1989)
139. W.Al-Soufi, K.H.Grellmann, B.Nickel. *J. Phys. Chem.*, **95**, 10503 (1991)
140. H.Eisenberger, B.Nickel, A.A.Ruth, W.Al-Soufi, K.H.Grellmann, M.Novo. *J. Phys. Chem.*, **95**, 10509 (1991)
141. J.S.Stephan, K.H.Grellmann. *J. Phys. Chem.*, **99**, 10066 (1995)
142. B.Nickel, P.J.Walla. *Chem. Phys.*, **237**, 371 (1998)
143. H.Nakamura, M.Terazima, N.Hirota. *J. Phys. Chem.*, **97**, 8952 (1993)
144. J.Sepiol, A.Mordzinski. *Exp. Tech. Phys.*, **39**, 371 (1991)
145. T.Arthen-Engeland, T.Bultmann, N.P.Ernsting, M.A.Rodriguez, W.Thiel. *Chem. Phys.*, **163**, 43 (1992)
146. L.Lavtchieva, V.Enchev, Z.Smedarchina. *J. Phys. Chem.*, **97**, 306 (1993)
147. Z.Smedarchina, V.Enchev. *J. Photochem. Photobiol., A*, **80**, 135 (1994)
148. M.A.Rios, M.C.Rios. *J. Phys. Chem.*, **99**, 12456 (1995)
149. G.Yang, F.Morlet-Savary, Z.Peng, S.Wu, J.-P.Fouassier. *Chem. Phys. Lett.*, **256**, 536 (1996)
150. V.Guallar, M.Moreno, J.M.Lluch, F.Amat-Guerri, A.Douhal. *J. Phys. Chem.*, **100**, 19789 (1996)
151. G.Yang, Z.A.Dreger, Y.Li, H.G.Drickamer. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 7948 (1997)
152. K.Das, N.Sarkar, A.K.Ghosh, D.Majumdar, D.N.Nath, K.Bhattacharyya. *J. Phys. Chem.*, **98**, 9126 (1994)
153. E.Luzina, J.M.Kauffman, A.Mordzinski. *Chem. Phys. Lett.*, **400**, 1 (2004)
154. A.Mordzinski, A.Grabowska, W.Kuhnle, A.Krowczynski. *Chem. Phys. Lett.*, **101**, 291 (1983)
155. A.Mordzinski, A.Grabowska, K.Teuchner. *Chem. Phys. Lett.*, **111**, 383 (1984)
156. U.Brackman, N.P.Ernsting, D.Ouw, K.Schmitt. *Chem. Phys. Lett.*, **110**, 319 (1984)
157. N.P.Ernsting. *J. Phys. Chem.*, **89**, 4932 (1985)
158. A.Mordzinski, W.Kuhnle. *J. Phys. Chem.*, **90**, 1455 (1986)
159. A.Grabowska, A.Mordzinski, N.Tamai, K.Yoshihara. *Chem. Phys. Lett.*, **169**, 450 (1990)
160. J.Sepiol. *Chem. Phys. Lett.*, **175**, 419 (1990)
161. A.Grabowska, J.Sepiol, C.Rulliere. *J. Phys. Chem.*, **95**, 10493 (1991)
162. A.Grabowska, A.Mordzinski, K.Kownacki, E.Gilabert, C.Rulliere. *Chem. Phys. Lett.*, **177**, 17 (1991)
163. B.Dick. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **91**, 1205 (1987)
164. B.Dick. *Chem. Phys. Lett.*, **158**, 37 (1989)
165. N.P.Ernsting, T.Arthen-Engeland, M.A.Rodriguez, W.Thiel. *J. Chem. Phys.*, **97**, 3914 (1992)
166. A.Muhlpfordt, U.Even, N.P.Ernsting. *Chem. Phys. Lett.*, **263**, 178 (1996)
167. R.Wortmann, S.Lebus, H.Reis, A.Grabowska, K.Kownacki, S.Jarosz. *Chem. Phys.*, **243**, 295 (1999)
168. D.LeGourrierec, V.A.Kharlanov, R.G.Brown, W.Rettig. *J. Photochem. Photobiol., A*, **130**, 101 (2000)
169. R.Casadesus, M.Moreno, J.M.Lluch. *Chem. Phys. Lett.*, **356**, 423 (2002)
170. R.Casadesus, M.Moreno, J.M.Lluch. *J. Photochem. Photobiol., A*, **173**, 365 (2005)
171. A.O.Doroshenko, E.A.Posokhov, A.A.Verezubova, L.M.Ptyagina, V.T.Skripkina, V.M.Shershukov. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **1**, 92 (2002)
172. F.S.Rodembusch, F.P.Leusin, L.B.Bordignon, M.R.Gallas, V.Stefani. *J. Photochem. Photobiol., A*, **173**, 81 (2005)
173. P.J.Walla, B.Nickel. *Chem. Phys.*, **312**, 177 (2005)
174. F.Rodriguez-Prieto, J.C.Penedo, M.Mosquera. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 2775 (1998)
175. M.Mosquera, J.C.Penedo, M.C.Rios, F.Rodriguez-Prieto. *J. Phys. Chem.*, **100**, 5398 (1996)
176. K.Das, N.Sarkar, D.Majumdar, K.Bhattacharyya. *Chem. Phys. Lett.*, **198**, 443 (1992)
177. H.K.Sinha, S.K.Dogra. *Chem. Phys.*, **102**, 337 (1986)
178. A.U.Acuna, F.Amat, J.Catalan, A.Costela, J.M.Figuera, J.M.Munoz. *Chem. Phys. Lett.*, **132**, 567 (1986)
179. A.Douhal, F.Amat-Guerri, M.P.Lillo, A.U.Acuna. *J. Photochem. Photobiol., A*, **78**, 127 (1994)
180. M.Fores, M.Duran, M.Sola, L.Adamowicz. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 4413 (1999)
181. S.K.Das, G.Krishnamoorthy, S.K.Dogra. *Can. J. Chem.*, **78**, 191 (2000)
182. Ф.Е.Гостев, А.Н.Петрухин, А.А.Титов, А.И.Шиенок, В.С.Маревцев, О.М.Саркисов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 535 (2003)
183. F.E.Gostev, L.S.Kol'tsova, A.N.Petrukhin, A.A.Titov, A.I.Shiyonok, N.L.Zaichenko, V.S.Marevtsev, O.M.Sarkisov. *J. Photochem. Photobiol., A*, **156**, 15 (2003)
184. J.C.Penedo, J.L.Lustres, I.G.Lema, C.R.Rodriguez, M.Mosquera, F.Rodriguez-Prieto. *J. Phys. Chem.*, **108**, 6117 (2004)
185. W.Frey, T.Elsaesser. *Chem. Phys. Lett.*, **189**, 565 (1992)
186. J.Rieker, E.Lemmert-Schmitt, G.Goeller, M.Roessler, G.J.Stueber, H.Schettler, H.E.A.Kramer, J.J.Stezowski, H.Hoier. *J. Phys. Chem.*, **96**, 10225 (1992)
187. D.LeGourrierec, V.Kharlanov, R.G.Brown, W.Rettig. *J. Photochem. Photobiol., A*, **117**, 209 (1998)
188. P.T.Chou, Y.C.Chen, W.S.Yu, Y.H.Chou, C.Wei, Y.M.Cheng. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1731 (2001)
189. G.Krishnamoorthy, S.K.Dogra. *J. Lumin.*, **92**, 91 (2001)

190. M.M.Balamurali, S.K.Dogra. *J. Photochem. Photobiol., A*, **154**, 81 (2002)
191. G.Krishnamoorthy, S.K.Dogra. *J. Lumin.*, **92**, 103 (2001)
192. C.H.Kim, D.W.Chang, S.Kim, S.Y.Park, T.Joo. *Chem. Phys. Lett.*, **450**, 302 (2008)
193. N.Basarić, P.Wan. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **5**, 656 (2006)
194. R.B.Singh, S.Mahanta, N.Guchhait. *J. Photochem. Photobiol., A*, **200**, 325 (2008)
195. E.J.A.de Bekker, J.D.Geerlings, C.A.G.O.Varma. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5916 (2000)
196. K.Stock, C.Schrieffer, S.Lochbrunner, E.Riedle. *Chem. Phys.*, **349**, 197 (2008)
197. Z.Miskolczy, L.Biczok, I.Jablonkai. *Chem. Phys. Lett.*, **440**, 92 (2007)
198. M.Ziolek, J.Kubicki, A.Maciejewski, R.Naskrecki, W.Luniewski, A.Grabowska. *J. Photochem. Photobiol., A*, **180**, 101 (2006)
199. N.Otsubo, C.Okabe, H.Mori, K.Sakota, K.Amimoto, T.Kawato, H.Sekiya. *J. Photochem. Photobiol., A*, **154**, 33 (2002)
200. M.Ziolek, J.Kubicki, A.Maciejewski, R.Naskrecki, A.Grabowska. *Chem. Phys. Lett.*, **369**, 80 (2003)
201. S.K.Sahoo, R.K.Bera, M.Bara, B.K.Kanungo. *J. Photochem. Photobiol., A*, **188**, 298 (2007)
202. A.Mandal, D.Fitzmaurice, E.Waghorne, A.Koll, A.Filarowski, D.Guha, S.Mukherjee. *J. Photochem. Photobiol., A*, **153**, 67 (2002)
203. A.Mandal, A.Koll, A.Filarowski, D.Majumdar, S.Mukherjee. *Spectrochim. Acta A*, **55**, 2861 (1999)
204. H.Joshi, F.S.Kamounah, C.Gooijer, G.van der Zwan, L.Antonov. *J. Photochem. Photobiol., A*, **152**, 183 (2002)
205. А.К.Фролов, Ф.Е.Гостев, И.В.Шелаев, А.И.Шиенок, Л.С.Кольцова, Н.Л.Зайченко, О.М.Саркисов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 780 (2009)
206. S.Santra, S.K.Dogra. *Chem. Phys.*, **226**, 285 (1998)
207. S.Santra, G.Krishnamoorthy, S.K.Dogra. *Chem. Phys. Lett.*, **311**, 55 (1999)
208. S.Santra, G.Krishnamoorthy, S.K.Dogra. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 476 (2000)
209. S.Santra, G.Krishnamoorthy, S.K.Dogra. *Chem. Phys. Lett.*, **327**, 230 (2000)
210. C.Altucci, R.Borrelli, C.de Lisio, F.de Riccardis, V.Persico, A.Porzio, A.Peluso. *Chem. Phys. Lett.*, **354**, 160 (2002)
211. Т.Е.Ивахненко, Н.И.Макарова, А.С.Бурлов, Е.П.Ивахненко, М.И.Княжанский, А.В.Метелица, А.Д.Гарновский. *Журн. орг. химии*, **38**, 1060 (2002)
212. M.I.Knyazhansky, A.V.Metelitsa, A.Ja.Bushkov, S.M.Aldoshin. *J. Photochem. Photobiol., A*, **97**, 121 (1996)
213. W.S.Yu, C.C.Cheng, Y.M.Cheng, P.C.Wu, Y.H.Song, Y.Chi, P.T.Chou. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10800 (2003)
214. M.M.Balamurali, S.K.Dogra. *Chem. Phys.*, **305**, 95 (2004)
215. S.K.Dogra. *J. Photochem. Photobiol., A*, **172**, 196 (2005)
216. G.Wiosna-Salyga, J.Dobkowski, M.S.Mudadu, I.Sazanovich, R.P.Thummel, J.Waluk. *Chem. Phys. Lett.*, **423**, 288 (2006)
217. P.Toele, M.Glasbeek. *Chem. Phys. Lett.*, **407**, 487 (2005)
218. Yu.A.Mednykh, M.N.Khimich, V.S.Marevtsev, F.E.Gostev, A.N.Petrushin, O.M.Sarkisov, B.M.Uzhinov. In *Abstracts of the 5th International Conference on Energy Storage and Applied Photochemistry*. Luxor, Egypt, 2003. P. 83
219. М.Н.Химич, Е.А.Бирген, Б.М.Болотин, Б.М.Ужинов. *Химия высоких энергий*, **43**, 167 (2009)
220. В.В.Никифоров. Дис. канд. физ.-мат. наук. РУДН, Москва, 1984
221. T.P.Smith, K.A.Zaklika, K.Thakur, G.C.Walker, K.Tominaga, P.F.Barbara. *J. Phys. Chem.*, **95**, 10465 (1991)
222. P.Chowdhury, S.Panja, A.Chatterjee, P.Bhattacharya, S.Chakravorty. *J. Photochem. Photobiol., A*, **170**, 131 (2005)
223. P.Chowdhury, S.Panja, A.Chatterjee, P.Bhattacharya, S.Chakravorty. *J. Photochem. Photobiol., A*, **173**, 106 (2005)
224. M.Isaks, K.Yates, P.Kalanderopoulos. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2728 (1984)
225. P.Kalanderopoulos, K.Yates. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6290 (1986)
226. M.Lukeman, P.Wan. *Chem. Commun.*, 1004 (2001)
227. M.Lukeman, P.Wan. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9458 (2002)
228. M.Lukeman, P.Wan. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1164 (2003)
229. M.Flegel, M.Lukeman, L.Huck, P.Wan. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7890 (2004)
230. N.Basarić, P.Wan. *J. Org. Chem.*, **71**, 2677 (2006)
231. M.Flegel, M.Lukeman, P.Wan. *Can. J. Chem.*, **86**, 161 (2008)
232. M.K.Nayak, P.Wan. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **7**, 1544 (2008)

CONFORMATIONAL EFFECTS IN EXCITED STATE INTRAMOLECULAR PROTON TRANSFER OF ORGANIC COMPOUNDS

B.M.Uzhinov, M.N.Khimich

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University

1, Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)932-8846

The results of investigations of excited state intramolecular proton transfer of organic fluorophors with various intramolecular hydrogen bonds are analyzed. The efficiency and mechanism of these reactions and, therefore, spectral luminescent characteristics of these fluorophors are determined to a greater extent by the conformational equilibrium of rotamers in the ground electronic state. The results of femtosecond absorption and time-resolved fluorescence spectroscopy point out that in six-membered complexes with strong intramolecular hydrogen bond barrierless excited state intramolecular proton transfer takes place with the rate constant of $\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ and it is a non-equilibrium process. In the compounds with weaker intramolecular hydrogen bond the existence of potential barrier results in the decrease in excited state intramolecular proton transfer rate constant by 2–3 orders of magnitude.

Bibliography — 232 references.

Received 24th February 2010