

AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

Rozprawy
nr 30

JERZY PĄCZKOWSKI

**MONOMERYCZNE I POLIMERYCZNE
POCHODNE RÓŻU BENGALSKIEGO**

**SYNTEZA, FOTOCHEMIA I CHARAKTERYSTYKA
SPEKTROSKOPOWA**

BYDGOSZCZ – 1988



AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

Rozprawy
nr 30

JERZY PĄCZKOWSKI

**MONOMERYCZNE I POLIMERYCZNE
POCHODNE RÓŻU BENGALSKIEGO**

**SYNTEZA, FOTOCHEMIA I CHARAKTERYSTYKA
SPEKTROSKOPOWA**

BYDGOSZCZ – 1988

PRZEWODNICZĄCY KOMITETU REDAKCYJNEGO
doc. dr hab. Juliusz Skonieczny

OPINIODAWCY
prof. dr hab. Zbigniew R. Grabowski
prof. dr hab. Stefan Paszyc

REDAKTOR NAUKOWY
doc. dr Michalina Sierocka

OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE
mgr Halina Klupczyńska, Zbigniew Gackowski



73078

Wydano za zgodą Rektora
Akademii Techniczno-Rolniczej
w Bydgoszczy

ISSN 0209-0597

**WYDAWNICTWO UCZELNIANE AKADEMII TECHNICZNO-ROLNICZEJ
W BYDGOSZCZY**

Wyd. I. Nakład 150 egz. Ark. aut. 10, ark. druk. 6,5. Papier druk. kl. V, 71 g
Oddano do druku w październiku 1988 r. Druk ukończono w listopadzie 1988 r.
Cena 260 zł

Prasowe Zakłady Graficzne RSW „Prasa-Książka-Ruch” w Bydgoszczy, ul. Dworcowa 13
Zamówienie nr 3802/88. TR E-3

89 D 3/48

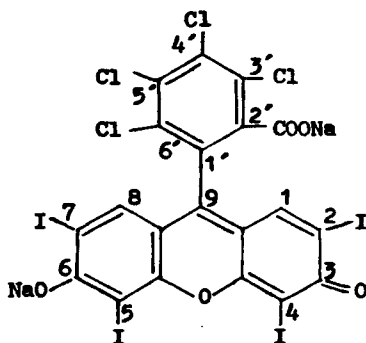
Spis treści

	str.
W P R O W A D Z E N I E	5
R O Z D Z I A Ł I	9
1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	9
1.1. Struktura i spektralne właściwości barwników grupy Fluoresceiny	9
1.2. Chemia i spektroskopia Rózu bengalskiego	13
1.3. Tlen singletowy	17
1.4. Sensybilizatory tlenu singletowego	20
R O Z D Z I A Ł II	23
1. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	23
1.1. Odczynniki	23
1.2. Aparatura i metodyka badań	23
2. SYNTEZY	24
2.1. Monomeryczne pochodne Rózu bengalskiego	24
2.2. Estry polimetylenowe i ksylilenowe Rózu bengalskiego	27
2.3. Polimeryczne pochodne Rózu bengalskiego	29
2.4. Inne pochodne Rózu bengalskiego oraz związki pomocnicze użyte do badań	30
R O Z D Z I A Ł III	31
1. DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI	31
1.1. Nowe monomeryczne pochodne Rózu bengalskiego. Synteza oraz ogólna charakterystyka widmowa	31
1.1.1. Charakterystyka widmowa pochodnych Rózu bengalskiego w rozpuszczalnikach organicznych	34
1.1.2. Charakterystyka widmowa pochodnych Rózu bengalskiego rozpuszczalnych w wodzie	43
1.2. Właściwości fotochemiczne i fotofizyczne dimerów Rózu bengalskiego	51
1.3. Polimeryczne pochodne Rózu bengalskiego	61
1.3.1. Charakterystyka spektroskopowa Poly-RB w roztworach	61
1.3.2. Charakterystyka spektroskopowa polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego w ciele stałym	69

	str.
2. SENSYBILIZATORY TLENU SINGLETOWEGO	74
2.1. Sensybilizacja tlenu singletowego przez monomeryczne i polimeryczne pochodne Rózu bengalskiego	74
2.2. Sensybilizacja tlenu singletowego przez modyfikowane Rózem bengalskim sieciowane perełki polistyrenowe	80
2.3. Fotoutlenianie w układach mikroorganizowanych	82
ROZDZIAŁ IV	93
PODSUMOWANIE	93
STRESZCZENIA	95
LITERATURA	97

W P R O W A D Z E N I E

Róż bengalski[™] (RB), 3',4',5',6'-tetrachloro-2,4,5,7-tetraiodouranina zsyntezowany został po raz pierwszy przez Gnehma [1] w 1881 roku.



Róż bengalski. Zapis struktury i numeracja stosowana w opisie właściwości chemicznych barwnika

Synteze Różu bengalskiego wyprzedziły syntezę barwników należących do tej samej grupy, a mianowicie Fluoresceiny [2] zsyntezowanej w 1871 roku przez Bayera i Eozyny otrzymanej w 1875 roku przez grupę badaczy niemieckich kierowanych przez Bayera [3]. Nastąpiło to po otrzymaniu przez Graebego [4] głównego związku wyjściowego do syntezy tego barwnika - bezwodnika tetrachloroortoftalowego.

Róż bengalski razem z innymi barwnikami stosował Tappeiner [5] w swoim klasycznym już eksperymencie, definiującym tzw. „akcję fotodynamiczną”. Zaobserwował on wówczas śmiertelne działanie barwnika i światła słonecznego na kolonię pantofelków.

W handlu Róż bengalski występuje jako sól sodowa o różnych stopniach czystości (85 + 92%). Czystość tę można łatwo poprawić metodami chemicznymi, stosowanie metod chromatograficznych jest kłopotliwe i daje raczej wątpliwe wyniki.

Zainteresowanie chemią i fotochemią Różu bengalskiego znacznie wzrosło, gdy okazało się, że można go kowalencyjnie przyłączyć do tzw. perełek Merrifielda [6] (chlorometylowane perełki poli[styren-co-diwinylbenzemu]),

[™] Według „Chemical Abstracts” właściwa nazwa Różu bengalskiego brzmi: 4,5,6,7-tetrachloro-3',6'-dihydroksy-2',4',5',7'-tetraiodospiro[izobenzofuranyl-(3H),9'-[9H]ksanten]-3-on; sól disodowa. Nazwa ta oparta jest na formie laktonowej, która została zapożyczona ze struktury formy laktonowej Fluoresceiny. Formę laktonową Różu bengalskiego znano tylko przez analogię do laktonu Fluoresceiny, aż do czasu prac Lamberts'a i Necker's'a.

w wyniku czego otrzymuje się heterogeniczny sensybilizator tlenu singletowego [7 - 9]. Sensybilizator ten posiada kilka bardzo ważnych cech:

1. Przyłączony kowalencyjnie barwnik w odróżnieniu od Rózu bengalskiego wykazuje dużą odporność na światło, tzn. nie traci barwy w czasie naświetlania [10].
2. Polimeryczny nośnik jest hydrofobowy i pozwala wprowadzić polarny barwnik do niepolarnych i aprotycznych rozpuszczalników, co jest niemożliwe w przypadku czystego Rózu bengalskiego.
3. Stosowanie heterogenicznego sensybilizatora pozwala na łatwe jego oddzielenie metodą sączenia lub wirowania od roztworu, w którym przeprowadzono fotoutlenianie.

Schaap [11] przez zsyntezowanie odpowiedniego nośnika polimerowego rozszerzył stosowanie heterogenicznego sensybilizatora również dla rozpuszczalników protycznych.

Prace nad heterogenicznym sensybilizatorem nie wyjaśniły jednak chemii Rózu bengalskiego. Dopiero Lamberts i Neckers [12 - 15] wykazali, że stosując standardowe reakcje chemiczne można otrzymać szereg pochodnych Rózu bengalskiego, rozpuszczających się zarówno w polarnych, jak i aprotycznych rozpuszczalnikach i o wydajności kwantowej tworzenia tlenu singletowego zbliżonej do wartości ϕ_{1O_2} dla RB w metanolu ($\phi_{1O_2} = 0,76$). Prace te podają jednak tylko podstawowe dane spektroskopowe (widma absorpcyjne) nowo-syntezowanych pochodnych Rózu bengalskiego, pozostawiając niewyjaśniony cały obszar spektroskopii emisyjnej.

Absorpcja promieniowania w zakresie widzialnym oraz wysoka wydajność kwantowa tworzenia tlenu singletowego zwraca coraz bardziej powszechne zainteresowanie Różem bengalskim z uwagi na dużą rolę tlenu singletowego w nowoczesnej preparatyce chemicznej [16], destrukcji komórek rakowych [17], możliwości kontroli nadmiernego wzrostu glonów w wodzie [18] itp. Coraz większą uwagę przywiązuje się również do możliwości wykorzystania Rózu bengalskiego w procesach konwersji energii słonecznej, szczególnie w procesach generowanego światłem rozkładu wody [19, 20].

Studia literaturowe wskazują, że aktualna wiedza na temat barwników ksantenowych typu Fluoresceiny ogranicza się praktycznie do głównego przedstawiciela tej grupy barwników, tj. Fluoresceiny. Pozorna zbieżność strukturalna Fluoresceiny, Eozyny czy Rózu bengalskiego nie jest odzwierciedlona ich właściwościami spektroskopowymi. Róż bengalski z uwagi na niski poziom energetyczny najniższego stanu trypletowego i wysoką wydajność kwantową przejścia międzysystemowego, wzbudził zainteresowanie jako sensybilizator tlenu singletowego.

Prace Lamberts i Neckersa otworzyły drogę do dalszych badań nad Różem bengalskim. Pozostawiły one jednak szereg obszarów zupełnie niezbadanych. Należą do nich zależności pomiędzy budową cząsteczki barwnika a jej właściwościami spektralnymi. Innym problemem było poszukiwanie sensybilizatorów specjalnego przeznaczenia, tzn. sensybilizatorów pozwalających prowadzić fotoutlenianie w różnego typu rozpuszczalnikach, czy sensybilizatorów umożliwiających wstępne zorganizowanie środowiska reakcji, a następnie

prowadzenie procesu fotoutleniania.

Zasadniczym celem pracy było kontynuowanie badań nad chemią i fotochemią Rózu bengalskiego, a w szczególności:

1. Synteza nowych pochodnych Rózu bengalskiego, badanie wpływu struktury pochodnych na właściwości fotochemiczne, takie jak: widma absorpcyjne, widma emisyjne oraz wydajności kwantowe tworzenia tlenu singletowego.
2. Synteza polimerycznych i monomerycznych analogów heterogenicznego sensybilizatora tlenu singletowego, badanie ich właściwości fotochemicznych ze szczególnym uwzględnieniem procesów wygaszania energii.
3. Badania nad heterogenicznym sensybilizatorem tlenu singletowego. Ustalenie wpływu budowy Rózu bengalskiego przyłączonego do nośnika polimerowego na właściwości fotochemiczne.
4. Synteza bis pochodnych Rózu bengalskiego i wyjaśnienie wpływu procesów dimeryzacji cząsteczek barwnika na jego właściwości fotochemiczne.
5. Synteza sensybilizatorów specjalnego przeznaczenia oraz badanie ich właściwości fotochemicznych.
6. Synteza sensybilizatora umożliwiającego mikroorganizację procesu fotoutleniania oraz stwierdzenie, czy w procesach, które nie są kontrolowane przez dyfuzję, istnieje możliwość kierowania procesami fotochemicznymi poprzez wstępne zorganizowanie reagującego układu.

Wyszczególnione wyżej cele pracy obejmują tylko główne założenia, jakie były stawiane przed rozpoczęciem pracy. Oczywiście wiele ważnych problemów powstawało podczas realizacji prac i często stanowiły one cel samodzielny. Zostało to ujęte w opisie i dyskusji wyników.

Praca realizowana była jako samodzielny temat badawczy w ramach szerokiego programu sponsorowanego przez National Science Foundation. Część eksperymentalną pracy realizowano głównie w laboratorium D. C. Neckersa[✱]. Część badań wykonano również w Zakładzie Chemii Fizycznej ATR w Bydgoszczy. Praca ta była finansowo wspomagana przez Polską Akademię Nauk w ramach programu kierowanego przez Prof. M. Kryszewskiego (grant CPBP 01.14. 3.11).

[✱] Bowling Green State University, Department of Chemistry, Bowling Green, USA.

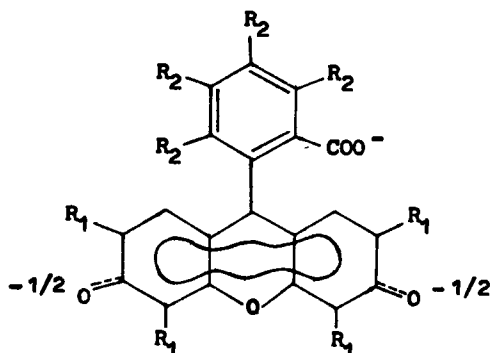


ROZDZIAŁ I

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1.1. Struktura i spektralne właściwości barwników grupy Fluoresceiny

Strukturę dianionu Fluoresceiny (1) i jej halogenopochodnych (2-4) przedstawia rysunek 1, natomiast ich podstawowe dane spektroskopowe zestawia tabela 1.



Rys.1. Ogólna struktura dianionu barwników grupy Fluoresceiny

Tabela 1

Parametry fotofizyczne dianionów barwników rodziny Fluoresceiny

Lp.	Barwnik	R ₁	R ₂	λ _{max} [nm]	φ _{F1} [21]	φ _{ISC} [21]	φ _{1O2} [21]	φ _{ISC} [22]
1	Fluoresceina	H	H	491	0,93	0,03	0,1	0,03
2	Eozyna	Br	H	514	0,63	0,3	0,4	0,32
3	Erytrozyna	I	H	525	0,08	0,6	0,6	0,69
4	Róż bengalski	I	Cl	548	0,08	0,76	0,76	0,86

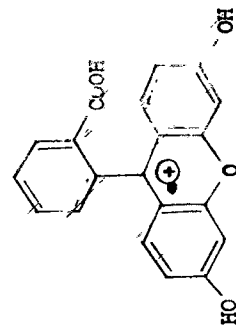
Z zestawienia zaprezentowanego w tabeli 1 wynika, że położenie maksimum długofalowego pasma absorpcyjnego przesuwa się w kierunku fal dłuższych, gdy liczba halogenowych podstawników w strukturze barwnika ulega zwiększe-

niu lub podstawiony jest cięższy atom. Barwniki grupy Fluoresceiny wykazują tym wyższą wydajność kwantową przejścia międzysystemowego (ϕ_{ISC}), im cięższy atom chlorowca wprowadzony jest do struktury barwnika. Tę samą zależność obserwuje się dla wydajności kwantowej tworzenia tlenu singletowego. W ostatniej kolumnie tabeli 1 zestawiono najnowsze oceny wydajności kwantowej przejścia międzysystemowego, mierzone dla barwników oczyszczanych z zastosowaniem nowoczesnych metod chromatograficznych [22].

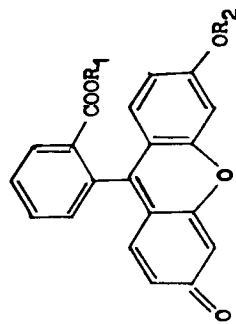
Z kwantowo-mechanicznego (SCF-MO-CI) punktu widzenia [23] fotofizyczne właściwości dianionu Fluoresceiny i Eozyny można opisać następująco:

- 1) kąt pomiędzy pierścieniem fenylovym a częścią ksantenową barwnika wynosi 73° ,
- 2) diagram poziomów energetycznych orbitali lokalizuje HOMO na orbitalu C=O dla Fluoresceiny, natomiast w przypadku Eozyny HOMO jest zlokalizowany zarówno na orbitalu C=O, jak i Br. Wskazuje to, że w przypadku dianionu Eozyny orbital C=O i Br wpływają na energię wzbudzenia przypisanemu przejściu HOMO-LUMO,
- 3) diagram poziomów energetycznych orbitali dla dianionu Eozyny wykazuje istnienie czterech nowych orbitali powstałych z 4p orbitali Br. Nowe orbitale są zlokalizowane nieznacznie poniżej poziomu HOMO, co powoduje destabilizację poziomu HOMO. Efektem tego jest przesunięcie batochromowe przejścia HOMO-LUMO obserwowane dla dianionu Eozyny w porównaniu z dianionem Fluoresceiny,
- 4) najniższej energetyczne przejście przypisywane jest przejściu HOMO-LUMO będącemu wynikiem lokalnego wzbudzenia części ksantenowej barwnika. W przypadku dianionu Eozyny cechą charakterystyczną tego przejścia jest fakt, że zasadnicza część ładunku grupy C=O i podstawnika, jakim jest Br, w wyniku wzbudzenia przenoszona jest do pierścienia ksantenowego, szczególnie na węgiel C9, który w ten sposób staje się pierwszorzędowym. Fakt ten tłumaczy łatwość z jaką zachodzi fotoredukcja barwników grupy Fluoresceiny [24, 25].

Przeprowadzono szereg badań usiłujących wyjaśnić zależność pomiędzy strukturą barwników typu Fluoresceiny a pH roztworu. W 1927 roku Orndorff i Hemmer wyizolowali żółtą i czerwoną formę Fluoresceiny [26]. Autorzy ci przypisali żółtą postać formie laktonowej (8), a czerwoną - formie chinoidowej (6) (rysunek 2). Zanker i Peter badali postaci Fluoresceiny przy różnych pH w roztworze dioksanowo-wodnym [27]. Żółta postać formy obojętnej rozpuszczona w dioksanie dawała prawie bezbarwny roztwór, wskazujący na obecność tylko formy laktonowej Fluoresceiny (8). Stopniowe dodawanie wody prowadziło do wyraźnego wzrostu absorpcji w obszarze widzialnym widma. Zinterpretowano to jako rezultat dysocjacji jednej z grup fenolowych, co następnie prowadzi do otwarcia pierścienia laktonowego i utworzenia grupy chinonowej oraz anionu karboksylowego, tzn. do utworzenia monoanionu (13). Stopniowe dodawanie zasady amonowej powodowało przesunięcie batochromowe długofalowego pasma absorpcyjnego, które przypisywano tworzeniu się dianionu (14). Z drugiej strony dodatek kwasu siarkowego do roztworu



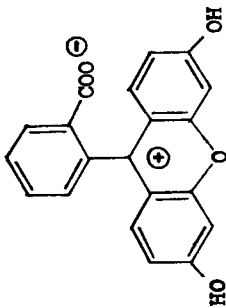
kation (5)



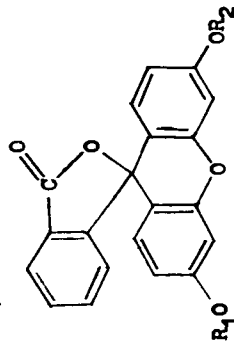
$R_1 = R_2 = H$: forma chinoidowa (6)

$R_1 = CH_3$; $R_2 = H$ albo Na: ester metylowy (9)

$R_1 = H$; $R_2 = CH_3$: eter monometylowy (11)



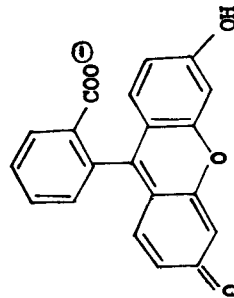
forma dijonowa (7)



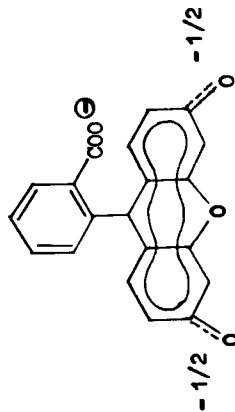
$R_1 = R_2 = H$: forma laktonowa (8)

$R_1 = R_2 = CH_3$: eter dimetylowy (10)

$R_1 = H$; $R_2 = CH_3$: eter monometylowy (12)



monoanion (13)



dianion (14)

Rys.2. Struktury równowagowe i pochodne barwników grupy Fluoresceiny

dioksanowego „żółtej” Fluoresceiny prowadzi do powstania nowego pasma absorpcyjnego w zakresie widzialnym widma. Zjawisko to wyjaśniono obecnością kationu Fluoresceiny (5), co również potwierdzają obliczenia Zahradnika [28].

Udało się również wydzielić trzy możliwe formy stałej Fluoresceiny: czerwoną chinoidową (6), bezbarwną laktonową (8) i żółtą dijonową (7) [29]. Formę chinoidową (6) potwierdzała obecność częstości charakterystycznej $\nu_{C=O} = 1711 \text{ cm}^{-1}$, odpowiadającej drganiom grupy C=O w grupie karboksylowej. Dla formy laktonowej znaleziono $\nu_{C=O}$ przy 1730 cm^{-1} , a dla dijonowej znaleziono pasmo absorpcyjne przy 1596 cm^{-1} , będące pasmem charakterystycznym dla soli pyroliowych. Wydzielone postacie Fluoresceiny znalazły potwierdzenie struktur w badaniach rentgenograficznych [30, 31]. Wynika z nich, że w formie laktonowej [31] pierścień fenylowy i laktonowy znajdują się w prawie tej samej płaszczyźnie będącej prostopadłą do części ksantenowej barwnika. Długość wiązania pomiędzy atomem C9 części ksantenowej i tlenem laktonu jest wyjątkowo duża ($1,525 \text{ \AA}$) i wskazuje na duże naprężenia w tym wiązaniu, co tłumaczy łatwość z jaką to wiązanie ulega rozerwaniu w roztworach wodnych.

W przypadku nadchloranu Fluoresceiny [31] stwierdzono, że trzy pierścienie części ksantenowej barwnika są prostopadłe do pierścienia fenylowego, co odpowiada protonowanej cząsteczce Fluoresceiny z delokalizacją ładunku dodatniego na całą część ksantenową barwnika. Autorzy wskazują na występowanie krótszych wiązań węgiel-tlen w części ksantenowej ($1,378 \text{ \AA}$), w porównaniu z identycznymi wiązaniami formy laktonowej (15) ($1,50 \text{ \AA}$).

Ważnych informacji dotyczących równowag protonowania barwników typu Fluoresceiny dostarczyła praca Chen i współpracowników [32], którzy badali ester metylowy Fluoresceiny (9), monoetery Fluoresceiny (11) i (12) oraz eter dimetylowy Fluoresceiny (10) (rys.2). Ester metylowy nie może przyjąć formy laktonowej, gdyż funkcja grupy karboksylowej tej pochodnej jest zablokowana, podczas gdy eter dimetylowy Fluoresceiny (10) może istnieć tylko w formie laktonu. Eter monometylowy może istnieć w dwu formach: chinoidowej (11) i laktonowej (12). Studia te doprowadziły do wniosku, że obojętna chinoidowa forma Fluoresceiny (6) nie istnieje w roztworach wodnych, następnie poniżej pH 1 Fluoresceina istnieje jako kation (5), przy pH 3 jako lakton (8), przy pH 5-6 jako monoanion (13), a przy pH 8 i wyżej jako dianion (14) (rys.2). Występowanie opisanych form potwierdzić mogą również badania nad fluorescencją Fluoresceiny przy różnych pH [33]. Z badań tych wynika, że tylko forma chinoidowa (6) nie fluoryzuje, gdyż pozostałe formy barwnika fluoryzują z różną wydajnością kwantową [34] i przy różnych długościach fal [33].

Interesujące jest również porównanie równowag protonowania Fluoresceiny i Eozyny [35-37]. Wychodząc od kationu Fluoresceiny (5) i stopniowo zwiększając pH zaobserwowano duże, małe i powtórnie duże przesunięcie batochromowe maksimum absorpcji, co odpowiada powstawaniu cząsteczki obojętnej (6), monoanionu (13) i w końcu dianionu (14).

Przedstawione wnioski oparte były na założeniu, że jonizacja grupy fenolowej części ksantenowej wywiera największy wpływ na pozycję maksimum absorpcji, podczas gdy jonizacja grupy karboksylowej oddziałuje tylko nieznacznie na położenie λ_{\max} . Wyniki te porównano dla estru etylowego (C-2') Fluoresceiny, gdzie obserwowano tylko dwa duże przesunięcia batochromowe. Fakt ten potwierdza nieznaczny wpływ jonizacji grupy karboksylowej na położenie maksimum pasma absorpcyjnego.

Prowadząc podobne badania z Eozyną [35 - 37] stwierdzono, że grupa fenolowa części ksantenowej w Eozynie jest silniejszym kwasem niż grupa karboksylowa.

Te ważne różnice w zachowaniu się grupy fenolowej Fluoresceiny i Eozyny są konsekwencją obecności elektrofilowych atomów bromu w części ksantenowej barwnika, co powoduje delokalizację ładunku ujemnego w fenolanie i zwiększenie kwasowości grupy fenolowej. Obserwacje te mogą być również potwierdzone obliczeniami kwantowo-mechanicznymi [23, 38, 39], jak też pracami Fompeydie i Levillain [40], którzy badali struktury Fluoresceiny i Eozyny w ciele stałym i w roztworach.

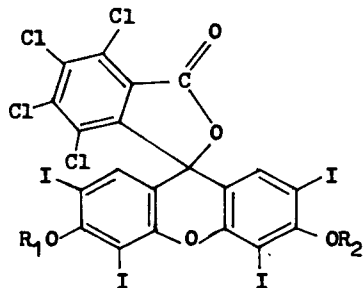
Pasmo absorpcyjne grupy karbonylowej w podczerwieni dla formy laktonowej Fluoresceiny znaleziono przy $\nu_{\text{C=O}} = 1730 \text{ cm}^{-1}$, co potwierdza praca Markuszewskiego [29] i jest uważana za częstość niezwykle niską dla laktonów. Zjawisko to uzasadnia się obecnością dwu wolnych grup karboksylowych przy C3 i C6, co destabilizuje lakton i jest zgodne z obserwacjami badań rentgenograficznych [30]. Fakty te potwierdzają zacylowanie wolnych grup hydroksylowych, co powoduje przesunięcie położenia częstości charakterystycznych grupy C=O laktonu do $\nu_{\text{C=O}} = 1760 \text{ cm}^{-1}$. Dla laktonu Eozyny znaleziono $\nu_{\text{C=O}} = 1755 \text{ cm}^{-1}$, a dla jej diacetylowej pochodnej $\nu_{\text{C=O}} = 1780 \text{ cm}^{-1}$, co jest typową pozycją dla grupy karbonylowej w laktonach.

Dużo uwagi poświęca się również badaniom wpływu agregacji barwników na widma elektronowe [41 - 45], widmom fluorescencji Fluoresceiny [46 - 49] i jej chlorowcopochodnych [50]. Przebadano również wpływ pH na fluorescencję Fluoresceiny [51], a także właściwości spektroskopowe tego barwnika w rozpuszczalnikach o różnych zdolnościach tworzenia wiązań wodorowych [52 - 54].

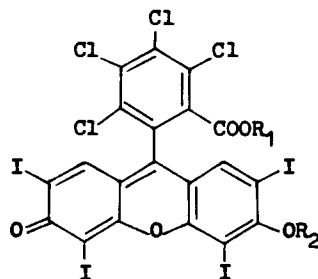
1.2. Chemia i spektroskopia Rózu bengalskiego

Róż bengalski jest od dziesiątków lat stosowany jako sensybilizator tlenu singletowego, mimo to właściwości chemiczne tego barwnika były nieznane aż do ostatnich lat. Również stosowanie było ograniczone tylko do rozpuszczalników polarnych bądź protycznych. Rozpuszczalność Rózu bengalskiego w niepolarnych rozpuszczalnikach można zwiększyć przez dodanie eteru koronowego (18-Crown-6) [55 - 59], ale to znacznie komplikuje zagadnienia strukturalne samej cząsteczki Rózu bengalskiego. Pierwsze próby modyfikowania Rózu bengalskiego podjęto w 1973 roku, przyłączając chemicznie ten barwnik do sieciowanych, chlorometylowanych perełek polistyrenowych [7 - 9, 11]. Prace te nie wyjaśniały mechanizmu przyłączenia Rózu bengal-

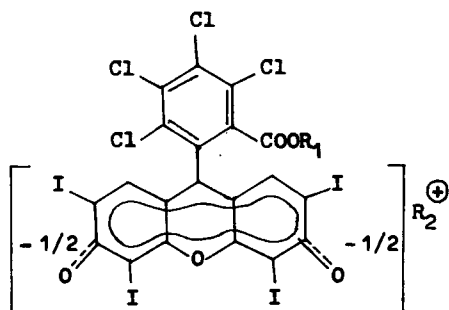
skiego do łańcucha polimerowego. Dopiero prace Lamberts'a i Neckers'a wykazały, że stosując metody klasycznej chemii organicznej można Róż bengalski przeprowadzić w szereg pochodnych rozpuszczalnych, tak w rozpuszczalnikach polarnych, jak i niepolarnych [12-15]. Struktury nowych pochodnych Rózu bengalskiego zestawiono na rysunku 3.



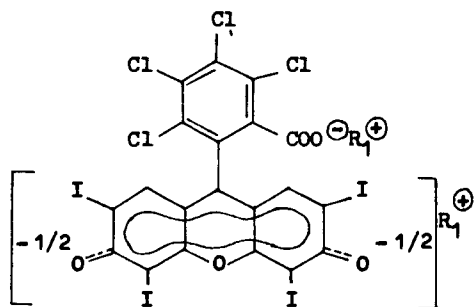
forma laktonowa
 $R_1 = R_2 = H$, lakton
 Róż bengalskiego lub
 $R_1 = R_2 = Ac$



forma chinoidowa (lub protonowana)
 $R_1 = CH_2Ph$; $R_2 = H$
 $R_1 = Et$; $R_2 = H$
 $R_1 = Et$; $R_2 = Ac$
 $R_1 = (CH_2)_7CH_3$; $R_2 = H$



monoanion
 $R_1 = CH_2Ph$; $R_2 = Na^+$
 $R_1 = CH_2Ph$; $R_2 = Et_3NH^+$
 $R_1 = Et$; $R_2 = Et_3NH^+$
 $R_1 = (CH_2)_7CH_3$; $R_2 = n Bu_3NH^+$
 $R_1 = Et$; $R_2 = Na^+$

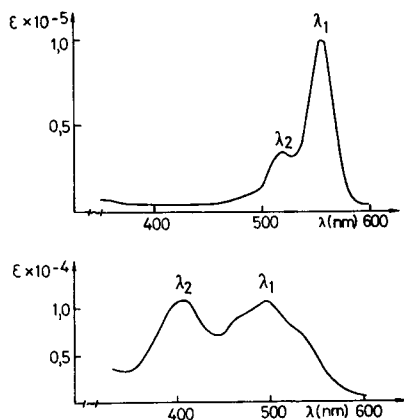


dianion
 $R_1 = R_2 = Na^+$
 $R_1 = R_2 = Et_3NH^+$

Rys.3. Struktury pochodnych Rózu bengalskiego

Właściwości chemiczne Rózu bengalskiego wynikają ze zdecydowanej różnicy nukleofilowości grupy karboksylowej i fenolowej. Różnice te przypisuje się wpływom sterycznym atomów jodu przy C5 i C7 oraz silnej delokalizacji ładunku w części ksantenowej barwnika. Różnica w nukleofilowości pozwala otrzymać szereg nowych pochodnych, co nie jest możliwe w przypadku Fluoresceiny. Odnotować trzeba, że syntezę soli sodowej estru benzylowego lub etylowego (C-2') Rózu bengalskiego prowadzi się w temperaturze 60–80°C. Podwyższenie temperatury przyspiesza proces estryfikacji, ale powyżej 90°C zaczyna pojawiać się konkurencyjny proces dekarboksylacji, który jest praktycznie jedynym procesem w temperaturze powyżej 120°C [60].

Elektronowe widma absorpcyjne w zakresie widzialnym Rózu bengalskiego i pochodnych zależą w dużym stopniu od struktury pochodnej i stopnia zjonizowania cząsteczki barwnika oraz typu rozpuszczalnika [12–15]. Te same strukturalnie pochodne Rózu bengalskiego dają zasadniczo różne widma elektronowe w protycznych i nieprotycznych rozpuszczalnikach, np.: forma laktonowa Rózu bengalskiego daje prawie bezbarwny roztwór w CH_2Cl_2 , natomiast w metanolu daje typowe dla dianionu widmo absorpcyjne (rys.4a).



Rys.4. Elektronowe widma absorpcyjne Rózu bengalskiego i pochodnych:

- a) dianion Rózu bengalskiego w metanolu,
- b) ester benzylowy (C-2') Rózu bengalskiego, forma protonowa w CH_2Cl_2

Zjawiska tego nie obserwuje się w roztworach diacetylowego estru formy laktonowej Rózu bengalskiego. Zarówno roztwory w metanolu jak i CH_2Cl_2 nie wykazują absorpcji w zakresie widzialnym. Dane te świadczą o tym, że w formie laktonowej w rozpuszczalnikach polarnych lub protycznych następuje zerwanie wiązania laktonowego i utworzenie dianionu Rózu bengalskiego.

Estryfikacja grupy karboksylowej (C-2') zasadniczo nie powoduje zmian widma elektronowego. Obserwuje się tylko nieznaczne (4–5 nm), typowe dla estrów, przesunięcie batochromowe. Czynnikiem decydującym o kształcie widma jest jonizacja (lub jej brak) grupy fenolowej części ksantenowej barw-

nika. Ten sam związek - forma protonowa estru benzyłowego (C-2') Rózu bengalskiego - daje w metanolu krzywą absorpcyjną identyczną z krzywą czystego Rózu bengalskiego (rys.4a), natomiast w CH_2Cl_2 elektronowe widmo absorpcyjne ma zupełnie inny kształt i położenie maksimów absorpcji (rys.4b). W metanolu, w odróżnieniu od chlorku metylenu, jonizacja grupy fenolowej jest możliwa. Wydaje się, że czynnikiem decydującym o charakterze widma jest fakt istnienia formy zjonizowanej grupy fenolowej. Potwierdzone to może być właściwościami spektralnymi 6-O-acetylo-(C-2')etylo estru Rózu bengalskiego. Związek ten ma zablokowaną grupę fenolową przez utworzenie wiązania estrowego, zatem jonizacja grupy fenolowej części ksantenowej barwnika jest niemożliwa. Widma elektronowe w MeOH i CH_2Cl_2 , jak należałoby się spodziewać, wykazują identyczny charakter (rys.4b).

Kolejnym potwierdzeniem wpływu jonizacji grupy fenolowej są właściwości spektroskopowe soli trietyloamoniowej estru benzyłowego (C-2') Rózu bengalskiego. Kation trietyloaminy może istnieć w rozpuszczalnikach nieprotocycznych, zatem widma elektronowe tych pochodnych w rozpuszczalnikach protocycznych lub aprotocycznych winne być bardzo podobne.

Czynnikiem charakteryzującym pochodne Rózu bengalskiego jest również ich absorpcja w zakresie podczerwieni [12 - 15]. Estry (C-2') Rózu bengalskiego wykazują typowe dla estrów pasmo absorpcyjne przy $\nu_{\text{C=O}} = 1730 \text{ cm}^{-1}$. Obecność laktonu jest potwierdzona przez pasmo absorpcyjne przy $\nu_{\text{C=O}} = 1780 \text{ cm}^{-1}$.

Pełnej charakterystyce właściwości spektroskopowych Rózu bengalskiego poświęcono stosunkowo niewiele prac. Według Fox [61] czas życia fluorescencji Rózu bengalskiego w etanolu wynosi $0,66 \pm 0,002 \text{ ns}$. Wydajność kwantowa fluorescencji jest równa 0,11, maksimum absorpcji F-T występuje przy 600 nm, a współczynnik absorpcji tego przejścia wynosi 11 000. Czas życia fosforescencji jest stosunkowo krótki i wynosi $90 \pm 4 \mu\text{s}$ [61]. Parametry te nie ulegają zmianie, gdy badanie prowadzi się w roztworze etanolu z dodatkiem $0,01 \text{ mol/dm}^3$ pirydyny, natomiast dodatek niewielkich ilości poli (winylopirydyny) powoduje wyraźne zmiany, szczególnie w czasach życia stanów wzbudzonych, np. czas życia fluorescencji wzrasta do $1,1 \pm 0,01 \text{ ns}$, a czas życia fosforescencji do $205 \pm 6 \mu\text{s}$. Zjawisko to tłumaczy się mikrokapsułkowaniem cząsteczki Rózu bengalskiego przez łańcuch poli (winylopirydyny), co utrudnia dostęp etanolu, tworzącego z Rózem bengalskim wiązanie wodorowe. Efekt ten nazwano efektem mikrootoczenia barwnika i prawdopodobnie ma on duży wpływ na właściwości spektralne nie tylko barwników grupy Fluoresceiny [61, 62].

Innym interesującym aspektem są właściwości spektroskopowe Rózu bengalskiego obserwowane w wodnych roztworach w obecności związków powierzchniowo czynnych [63, 64]. W obszarze stężeń, w których związki powierzchniowo czynne tworzą trwałe micelle, krzywa zaniku fluorescencji wykazuje obecność dwu składowych. Długożyjącą krzywą zaniku przypisuje się układowi, w którym w miceli znajduje się tylko jedna cząsteczka Rózu bengalskiego, zaś krótkożyjącą układowi, w którym w jednej miceli znajduje się duża ilość cząsteczek. W oparciu o te dane zaproponowano dwa przypuszczalne me-

chanizmy wygaszania stanu singletowego S_1 . Pierwszy z nich zakłada wygaszanie stanu S_1 przez stan S_0 Rózu bengalskiego, drugi natomiast przyjmuje anihilację $S_1 - S_1$. Podobne zależności znaleziono również dla mono-warstw adsorbowanych na powierzchni szkła [65].

1.3. Tlen singletowy

W 1924 roku Lewis opisuje paramagnetyzm tlenu molekularnego [66]. Muliken [67, 68] w latach trzydziestych stwierdza drogą obliczeń możliwość istnienia dwu stosunkowo niskich stanów energetycznie wzbudzonych tlenu molekularnego, które oznaczył jako $^1\Delta_g$ i $^1\Sigma_g^+$. W tym samym czasie Kautsky [69] przedstawia dowody na istnienie metastabilnej cząsteczki w procesie fotoutleniania sensybilizowanego barwnikiem. Mimo tego tlen singletowy pozostaje przez wiele lat jako ciekawostka astrofizyki?! Dopiero w 1963 roku wniosek Khana i Kashy, że chemiluminescencja powstająca w wyniku reakcji NaOCl i H_2O_2 jest powodowana obecnością tlenu singletowego, spowodowała wyraźny wzrost zainteresowania tlenem singletowym, jego niezmierną reaktywnością i możliwością stosowania we współczesnej chemii [70].

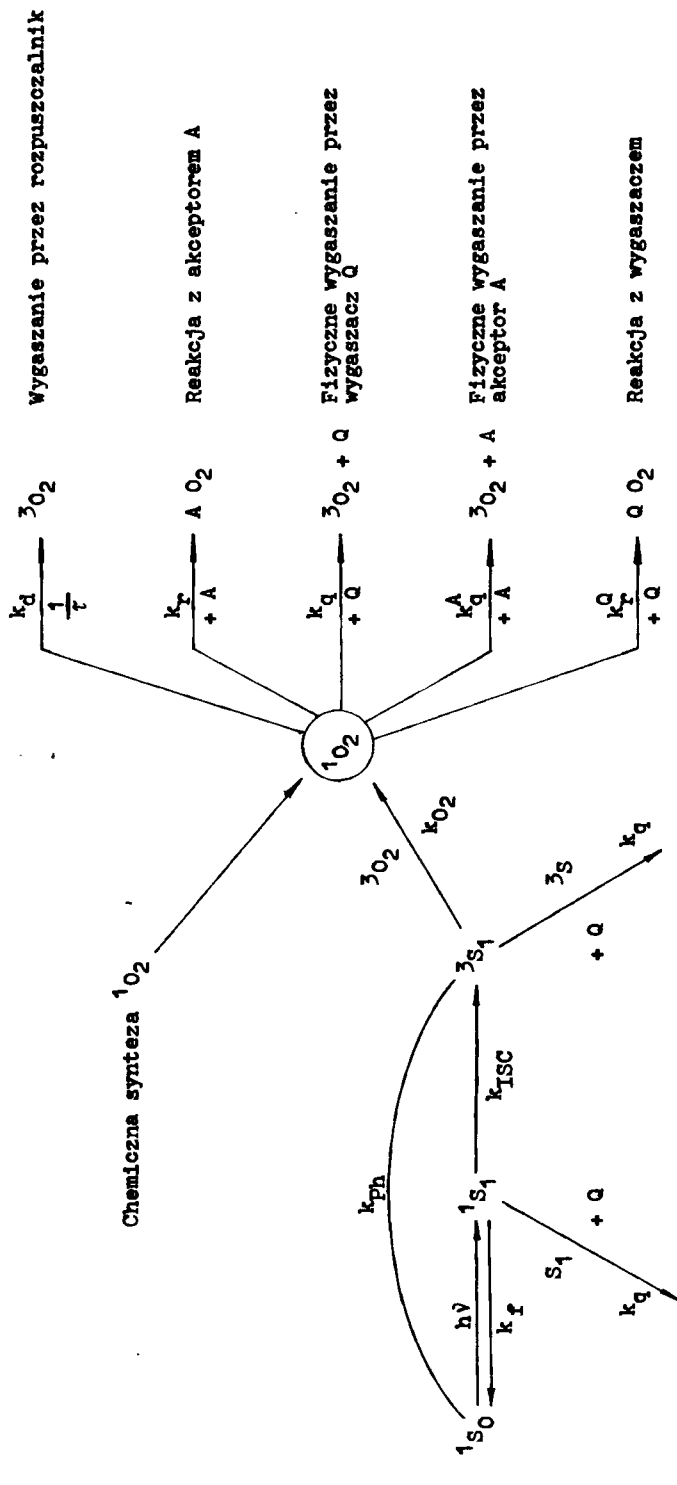
Tlen singletowy nie jest głównym tematem niniejszej pracy. Zainteresowanych tą tematyką autor odsyła do szeregu obszernych monografii związanych z tym problemem [71 - 75]. Jednakże z uwagi na fakt, że Róż bengalski jest często badany pod kątem stosowania go jako sensybilizatora tlenu singletowego, uważa się za istotne przedstawienie w niniejszej pracy podstaw fotochemicznego generowania tlenu singletowego oraz jego podstawowych właściwości.

Dla zrozumienia podstaw kinetyki tworzenia i dezaktywacji tlenu singletowego, na rysunku 5 przedstawiono ogólny schemat kinetyczny procesów zachodzących podczas fotoutleniania. Schemat ten podano w sposób rozbudowany, chcąc przedstawić kompleksowość procesów zachodzących od momentu rozpoczęcia naświetlania próby do otrzymania produktu fotoutleniania.

Jak wynika z rysunku 5, istnieją dwie zasadnicze drogi generowania tlenu singletowego. Pierwsza, tzw. chemiczna synteza $^1\text{O}_2$, oparta jest na syntezach chemicznych, w wyniku których jako jeden z produktów powstaje tlen singletowy. Reakcje tego typu to:

1. Tworzenie tlenu singletowego w wyniku reakcji podchlorynu sodowego z wodą utlenioną [70, 76 - 78], rozkład niektórych nadtlenków [79 - 81], rozkład adduktów niektórych związków fosforoorganicznych i ozonu [82, 83].
2. Tworzenie tlenu singletowego drogą wyładowania elektrycznego [84, 85].

Jednak bardziej interesującym sposobem generowania tlenu singletowego wydaje się być sposób fotochemiczny, w którym tlen molekularny pobiera energię od wzbudzonej, znajdującej się w stanie trypletowym cząsteczki sensybilizatora. Dogodność tej metody polega na tym, że sensybilizator



Rys.5. Kinetyczny schemat procesów zachodzących podczas procesów utleniania tlenem singletowym

tleny singletowy może występować w bardzo małych stężeniach w stosunku do utlenianych związków. Zakładając fotochemiczną stabilność sensybilizatora, proces generowania tlenu singletowego jest procesem, w którym jedna cząsteczka sensybilizatora jest w stanie generować nieskończoną ilość cząsteczek 1O_2 .

Z rysunku 5 wynika, że tworzenie tlenu singletowego możemy podzielić na dwa etapy. Pierwszy etap opisuje wzbudzenie cząsteczki sensybilizatora do stanu trypletowego, drugi - obejmuje przekazanie energii stanu trypletowego sensybilizatora do cząsteczki tlenu.

Fotoutlenianie prowadzi się zwykle bez fizycznego wygaszacza stanów wzbudzonych sensybilizatora. Stężenie tlenu w roztworze jest z reguły o dwa rzędy wyższe niż stężenie sensybilizatora. W tych warunkach można napisać, że:

$$\Phi_{^1O_2} = \Phi_{ISC} \quad (1)$$

gdzie:

$\Phi_{^1O_2}$ - wydajność kwantowa tworzenia tlenu singletowego
 Φ_{ISC} - wydajność kwantowa przejścia międzysystemowego.

Dalsza analiza rysunku 5 pozwala określić wydajność kwantową procesu tworzenia się produktu fotoutleniania. Możemy zapisać:

$$\Phi_{AO_2} = \Phi_{^1O_2} \cdot \frac{k_r [A]}{k_d + k_q [Q] + k_q^A [A] + k_r^Q [Q] + k_r [A]} \quad (2)$$

Równanie (2) ulega znacznemu uproszczeniu, gdy utlenianie tlenem singletowym przebiega bez fizycznego wygaszania; wtedy:

$$\Phi_{AO_2} = \Phi_{^1O_2} \cdot \frac{k_r [A]}{k_d + k_r [A]} = \Phi_{ISC} \cdot \frac{k_r [A]}{k_d + k_r [A]} \quad (3)$$

Po raz pierwszy tego typu analizę kinetyczną procesu fotoutleniania przeprowadził Sohenk w 1951 roku, badając fotoutlenianie węglowodorów nie-nasyconych i stosując jako sensybilizator chlorofil [86].

Z równania (3) dwie stałe szybkości reakcji zasługują na większą uwagę. Stała k_d nazywana stałą szybkości wygaszenia tlenu singletowego przez rozpuszczalnik, zależy w bardzo dużym stopniu od typu rozpuszczalnika i często przedstawia się ją jako odwrotność czasu życia 1O_2 . Czas życia z kolei waha się w granicach od 2 μs w H_2O do 2200 μs we freonie 113 (CCl_2FCClF_2) [74, 87, 88], oraz wykazuje tzw. efekt deuterowy, tzn. czas życia 1O_2 ulega znacznemu wydłużeniu, gdy w cząsteczce rozpuszczalnika wódz jest zamieniony na deuter [89].

Druga stała k_r charakteryzuje szybkość reakcji chemicznego akceptora A i zależy głównie od charakteru ohemioznego akceptora. Jest ona zwykle mniejsza od stałej dyfuzji, stąd proces fotoutleniania nie jest procesem

kontrolowanym przez dyfuzję. Nawet najbardziej reaktywny znany chemiczny akceptor tlenu singletowego - mezodifenylheliantren, posiada wartość k_r tylko zbliżoną do stałej dyfuzji. Wartość ta zależy od typu rozpuszczalnika i waha się w granicach $8,3 + 14,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [90].

1.4. Sensybilizatory tlenu singletowego

Ponieważ sensybilizacja tlenu singletowego odbywa się drogą przekazania energii stanu trypletowego sensybilizatora do tlenu molekularnego, sensybilizator będzie tym lepszy, im jego wydajność kwantowa przejścia międzysystemowego będzie wyższa. Zatem sensybilizatorem tlenu singletowego może być praktycznie każdy związek tworzący stan trypletowy z zastrzeżeniami, że:

1. Sensybilizator nie reaguje z tlenem singletowym, tzn. nie ulega autooksydacji. Do grupy sensybilizatorów reagujących z tlenem singletowym należą przede wszystkim wielopierścieniowe związki aromatyczne, np. antraceny [73] lub znany chemiczny akceptor $^1\text{O}_2$ - 1,3-difenyloizobenzofuran [91].
2. Sensybilizator tlenu singletowego winien posiadać duży molowy współczynnik absorpcji, co umożliwia stosowanie sensybilizatora w małych stężeniach.
3. Sensybilizator winien posiadać względnie niską energię stanu trypletowego z uwagi na fakt, że sensybilizatory o wysokiej energii stanu trypletowego mogą generować krótkożyjący tlen singletowy na wyższym stopniu wzbudzenia niż $^1\Delta_g$ [92], co w rezultacie może prowadzić do tworzenia różnych produktów fotoutleniania.

Nisko energetyczne sensybilizatory, takie jak: Róż bengalski, Hematoporfiryna, Błękit metylenowy, produkują wyłącznie tlen $^1\Delta_g$. Ten próg energetyczny stanu trypletowego znajduje się około $37 + 39 \text{ kcal/mol}$. Poniżej tej wartości energii stanu trypletowego sensybilizator generuje wyłącznie $^1\Delta_g \text{ O}_2$.

Wszystkie wymienione wyżej warunki zdają się spełniać niektóre barwniki. Należą do nich Erytrozyna [21], Błękit metylenowy [21], Chlorofil a [94], Hematoporfiryna. Barwnikiem najpowszechniej stosowanym do fotochemicznego generowania tlenu singletowego jest jednak Róż bengalski. Do czasu prac Lambertsza i Neckersa stosowano barwnik ten w postaci soli disodowej, co ograniczało zastosowanie go do roztworów silnie polarnych. W badaniach przyjmuje się powszechnie wydajność kwantową tworzenia tlenu singletowego wyznaczoną przez Gollnicka i Schencka wynoszącą $\Phi_{^1\text{O}_2} = 0,76$ [21].

Prace Lambertsza rozszerzyły stosowalność Rózu bengalskiego na całą gamę rozpuszczalników [14]. Nowe pochodne tego barwnika wykazują wysoką wydajność kwantową tworzenia $^1\text{O}_2$, silnie uzależnioną od typu rozpuszczalnika ($\Phi_{^1\text{O}_2} = 0,40$ w toluenie i $\Phi_{^1\text{O}_2} = 0,74$ w MeOH) [14].

Do lat siedemdziesiątych sensybilizatory tlenu singletowego stosowano wyłącznie w roztworze, w którym przeprowadzano proces fotoutleniania. Opracowanie heterogenicznego sensybilizatora otworzyło nowe możliwości prowadzenia procesów fotoutleniania bez ubocznych skutków, jakimi jest zanieczyszczenie środowiska reakcji przez obecność w nim sensybilizatora.

Idea heterogenicznego sensybilizatora tlenu singletowego oparta jest na tzw. chemii Merrifielda, tzn. idei użycia nierozpuszczalnego, pęczniącego nośnika polimerowego do kowalencyjnego przyłączenia sensybilizatora [7-9].

Niepolarny łańcuch polimeryczny umożliwia wprowadzenie do aprotycznego rozpuszczalnika silnie polarnego barwnika. Poprzez pęcznienie polimeru uzyskuje się efekt idealnego rozdyspergowania barwnika, co eliminuje procesy wzajemnego wygaszania energii.

Generalnie można stwierdzić, że istnieją trzy zasadnicze sposoby preparowania heterogenicznych sensybilizatorów. Pierwszy z nich, opisany wyżej, wykorzystuje nośnik polimeryczny, bądź zmodyfikowany żel krzemionkowy, a sensybilizator jest przyłączony do nośnika w wyniku reakcji chemicznej [7-9, 11, 95]. Zbliżonym sposobem jest użycie żywicy jonowymiennej i utworzenie kompleksów metali tworzących tlen singletowy [96]. Druga metoda polega na absorpcji barwnika na powierzchni np. żelu krzemionkowego [97-99]. Technika ta jest łatwa, ale słabością jej jest fakt, że sensybilizator może być łatwo wmywany przez rozpuszczalnik. Trzeci sposób polega na przygotowaniu roztworu polimeru i sensybilizatora oraz oblanu nośnika. Po odparowaniu rozpuszczalnika, na nośniku otrzymuje się cienką warstwę polimeru z zawieszonymi w nim cząsteczkami sensybilizatora [100]. Również i w tym przypadku istnieją pewne niedogodności - sensybilizator może być wmywany przez rozpuszczalnik z powierzchni filmu polimerowego, gdzie głównie zachodzi proces przekazywania energii od sensybilizatora do tlenu.

ROZDZIAŁ II

1. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1.1. Odczynniki

Większość odczynników stosowanych w syntezie zakupiona została w firmie „Aldrich”. Do badań spektroskopowych stosowano rozpuszczalniki czystości spektralnej z wyjątkiem 2-metylotetrahydrofuranu, który był oczyszczany bezpośrednio przed użyciem, drogą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

Odczynniki stosowane w syntezie polimerów oraz polimery, w tym również chlorometylowane, sieciowane perełki polistyrenowe, zakupiono w firmie „Polysciences”.

Wszystkie odczynniki nieorganiczne, w tym odczynniki do przygotowania buforów, pochodzą z firmy „Alfa”.

Róż bengalski: firma „Aldrich”, m.c.z. = 1017, λ_{\max} = 548 nm, zawartość barwnika 90 %.

β -Cyklodekstryna: firma „Sigma”.

1.2. Aparatura i metodyka badań

Elektronowe widma absorpcyjne mierzono stosując spektrofotometr Varian Cary 218 UV-Vis. Widma emisyjne otrzymano używając spektrofluorymetru Perkin-Elmer MPF-44 A. Widma fosforescencji wykonano tym samym spektrometrem stosując przystawkę fosforymetryczną tej samej firmy. Część badań widm emisyjnych wykonano stosując spektrofluorymetr typ MSF 102 produkowany przez COBRABID [101].

Widma absorpcyjne w zakresie podczerwieni badano w spektrometrze z transformacją Fouriera Nicolet 20 DX. Widma NMR otrzymano stosując dwa typy spektrometrów NMR: Varian CFT-20, 79,6 MHz; Varian VN XL-200, 200 MHz.

Do pomiarów mas cząsteczkowych polimerów zastosowano wysokociśnieniowy chromatograf żelowy (GPS) firmy Waters Associates wyposażony w kolumny połączone w szereg, wypełnione sieciowaną polistyrenem o średnicy porów: 15^5 , 10^4 i 500 \AA , z detekcją przy $\lambda = 254 \text{ nm}$.

Wydajność kwantową tworzenia tleu singletowego mierzono przy użyciu oświetlacza wysokiej jasności firmy Bausch and Lomb, wyposażonego w dużej jasności monochromator i wysokociśnieniową lampę rtęciową HBO-200L2 firmy Osram.

Ilościową analizę produktów fotoutleniania przeprowadzono stosując kapilarny chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard typ 5800. Aparat wyposażony był w kolumnę szklaną o przekroju wewnętrznym 0,20 mm, długości 12 m, powierzchnia wewnętrzna kolumny kapilarnej pokryta była warstwą sieciowanego metylosilicynu o grubości 0,33 mm. Chromatograf wyposażony był w detektor płomieniowy, a analiza wyników odbywała się przy pomocy integratora mikroprocesorowego.

Analizy czasów życia stanów singletowych wykonało na zlecenie „The Center for Fast Kinetics Research” - University of Texas at Austin pod kierunkiem M. A. J. Rodgersa. Do badań użyto pikosekundowego analizatora czasu zaniku emisji [63, 64].

Analizę elementarną wykonała firma specjalizująca się w analizie elementarnej - Gelbraith Laboratories Inc., Knoxville, Tennessee.

Metodyka badań została szczegółowo opisana w pracach oryginalnych [102 - 104] i nie wymaga dodatkowych wyjaśnień i uzupełnień.

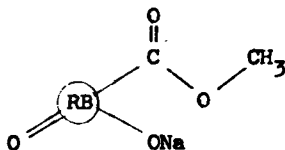
2. SYNTEZY

2.1. Monomeryczne pochodne Rózu bengalskiego

Sól sodową oraz formę protonowaną estru benzyloвого (C-2') Rózu bengalskiego otrzymano według opisu Lambertsza i Neckersa [12 - 15]. Bazując na cytowanych wyżej pracach zsyntezowano również lakton oraz di(trietyloamoniową) sól Rózu bengalskiego. Zdekarboksylowaną formę Rózu bengalskiego otrzymano w oparciu o pracę [60].

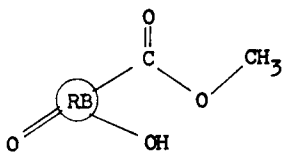
Posługując się metodyką opisaną w pracach Lambertsza i Neckersa [12 - 15] zsyntezowano szereg nowych monomerycznych nieopisanych w literaturze pochodnych Rózu bengalskiego. Dokładne opisy preparatywne oraz opisy potwierdzające strukturę otrzymanych związków można znaleźć w pracach oryginalnych [102, 105]. Do tej grupy związków należą:

1. Sól sodowa estru metylowego (C-2') Rózu bengalskiego[✱]

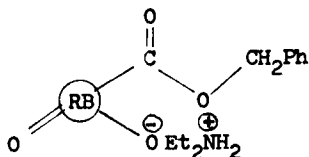


[✱] W celu ułatwienia zapisu proponuje się wprowadzenie zamiast całego wzoru Rózu bengalskiego, skróconą formę zapisu, w której cały szkielet barwnika jest opisywany przez skrót RB, a wyszczególnione są tylko reaktywne grupy barwnika. Stosowany zapis w tym rozdziale będzie podkreślał aspekty syntezy, nie będzie zatem uwzględniał rozkładu ładunków w cząsteczce.

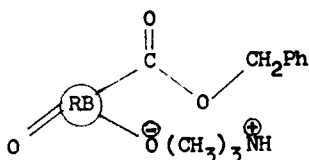
2. Forma protonowana estru metylowego (C-2') Rózu bengalskiego



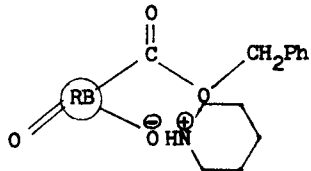
3. Sól dietyloamoniowa estru benzylowego (C-2') Rózu bengalskiego



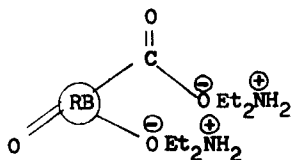
4. Sól trimetyloamoniowa estru benzylowego (C-2') Rózu bengalskiego



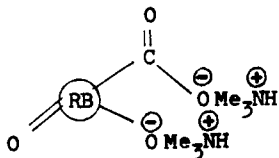
5. Sól piperydynowa estru benzylowego (C-2') Rózu bengalskiego



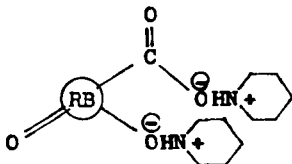
6. Di (dietyloamoniowa) sól Rózu bengalskiego



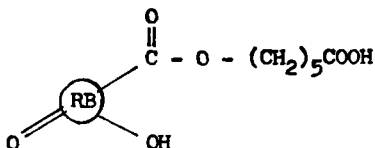
7. Di (trimetyloamoniowa) sól Rózu bengalskiego



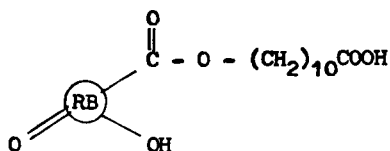
8. Di (piperydynowa) sól Rózu bengalskiego



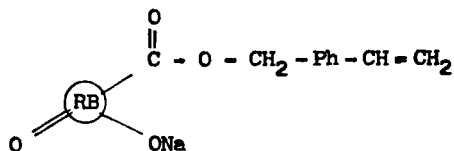
9. Forma protonowana 5-karboksy-pentylowego estru (C-2') Rózu bengalskiego



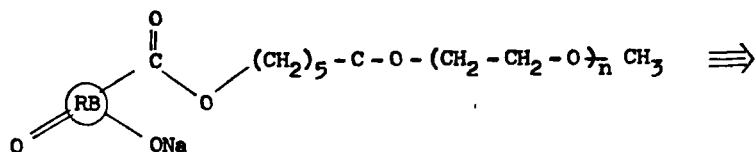
10. Forma protonowana 10-karboksydecyłowego estru (C-2') Rózu bengalskiego



11. Sól sodowa winylbenzylowego estru (C-2') Rózu bengalskiego

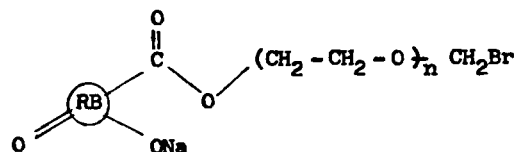


12. Monofunkcjonalizowany Różem bengalskim glikol polietylenowy 550



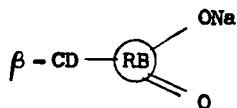
⇒ RB-GPE 550

13. Monofunkcjonalizowany Różem bengalskim glikol polietylenowy 2000

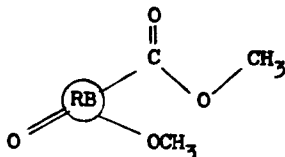


⇒ RB-GPE 2000

14. Do grupy monomerycznych pochodnych Rózu bengalskiego można zaliczyć związek będący kowalencyjnym połączeniem Rózu bengalskiego i β -cyklodekstryny. Opis preparatyki tego supramolekularnego związku znaleźć można w oryginalnych publikacjach [106, 107]. W dalszej części pracy związek ten będzie oznaczony w następujący sposób:



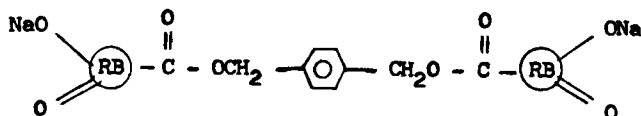
15. Ester metylowy (C-2'), 6-O-eter metylowy Rózu bengalskiego



1,02 g (1 mmol) Rózu bengalskiego rozpuszczono w 10 cm³ DMF i dodano 1 cm³ siarczamu dimetylu oraz kilka pastylek NaOH. Układ mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Po zakończeniu mieszania DMF odparowano i suchą pozostałość przemywano wodą i suszono w suszarce. Otrzymane produkty rozdzielano metodą chromatografii kolumnowej, stosując jako wypełnienie MN-Kieselgel 60 (70-270 mesh), a jako eluent chloroform. Zbierano frakcję o kolorze pomarańczowym. Rozpuszczalnik odparowano, a suchą pozostałość przemywano eterem naftowym, następnie odsączono i suszono. IR (KBr): $\bar{\nu} = 2928 \text{ cm}^{-1}$ (CH₃), $\bar{\nu} = 1736 \text{ cm}^{-1}$ (C=O ester), $\bar{\nu} = 1260 \text{ cm}^{-1}$ (C-O-C ester), $\bar{\nu} = 1172 \text{ cm}^{-1}$ (C-O-C eter); ¹H, NMR (CDCl₃): $\delta = 3,54$ (s, CH₃, 6H), $\delta = 7,33$ (s, H ksantenowe, 2H).

2.2. Estry polimetylenowe i ksylilenowe Rózu bengalskiego

16. α, α' - para ksylilenowy bis ester (C-2') Rózu bengalskiego sól disodowa

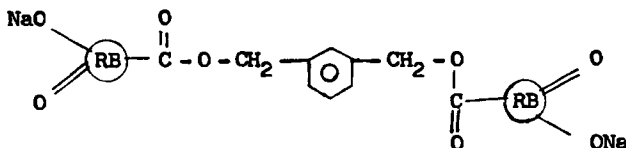


Roztwór 0,26 g (1 mmol) α, α' - dibromo-p-ksylenu i 4,0 g (4 mmole) Rózu bengalskiego w 50 cm³ DMF ogrzewano przez 48 godzin w temperaturze 70°C. Kontrola procesu estryfikacji prowadzona przy pomocy chromatografii cienkowsarstwowej na początku reakcji wskazywała tworzenie jednego produktu, a następnie z czasem pojawił się drugi produkt, który w warunkach rozwijania chromatogramu znajdował się pomiędzy nieprzereagowanym Rózem bengalskim i produktem utworzonym we wczesnym stadium reakcji.

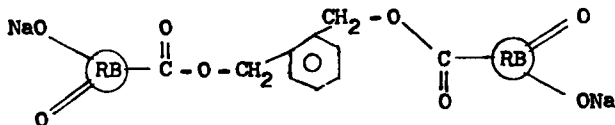
Z mieszaniny reakcyjnej oddestylowano DMF, a suchą pozostałość rozdzielono z użyciem chromatografii kolumnowej. Kolekcjonowano frakcję odpowiadającą na chromatogramie cienkowarstwowym drugiej plamie (pojawiającej się w miarę postępu reakcji). IR (KBr): $1737,6 \text{ cm}^{-1}$ (C=O ester), ^1HMR (DMSO): $\delta = 5,00$ (S, benzyl, $-\text{CH}_2-\text{O}$, 4H), $\delta = 6,65$ (S, ArH, 4H), $\delta = 7,32$ (S, H ksantenowe, 4H).

Postępując analogicznie jak w przypadku syntezy 16, zsyntezowano następujące związki:

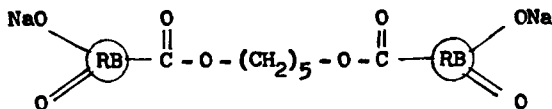
17. α, α' -meta ksyliłenowy bis [ester (C-2') Rózu bengalskiego] sól disodowa



18. α, α' -orto ksyliłenowy bis [ester (C-2') Rózu bengalskiego] sól disodowa

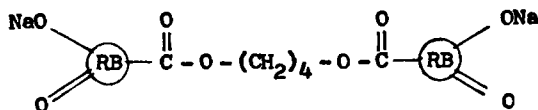


19. 1,5-pentametylenowy bis [ester (C-2') Rózu bengalskiego] sól disodowa

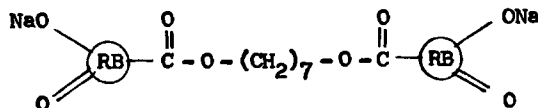


IR (KBr): 1735 cm^{-1} (C=O ester), ^1HMR (DMSO): $\delta = 0,78 + 0,68$ (m alkil H, 8H), $\delta = 3,86$ (m $-\text{CH}_2-\text{O}$, 4H), $\delta = 7,47$ (S, H ksantenowe, 4H).

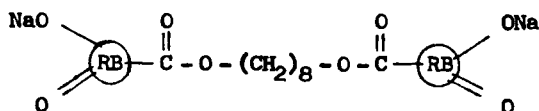
20. 1,4-tetrametylenowy bis [ester (C-2') Rózu bengalskiego] sól disodowa



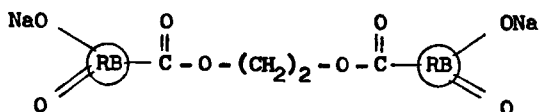
21. 1,7-heptametylenowy bis [ester (C-2') Rózu bengalskiego] sól disodowa



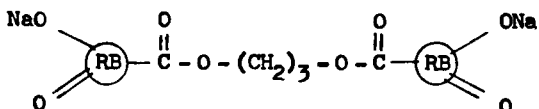
22. 1,8-oktametylenowy bis [ester (C-2') Rózu bengalskiego] sól disodowa



23. 1,2-etylenowy bis [ester (C-2') Rózu bengalskiego] sól disodowa



24. 1,3-trimetylenowy bis [ester (C-2') Rózu bengalskiego] sól disodowa

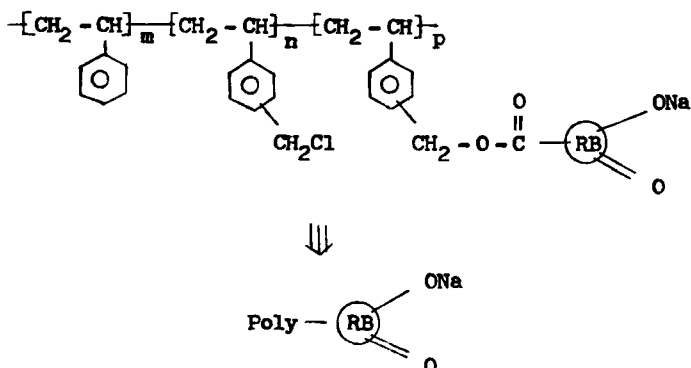


W przypadku syntezy 23 i 24, do wydzielenia potrzebnych związków zastosowano preparatywną chromatografię cienkowarstwową (TLC).

2.3. Polimeryczne pochodne Rózu bengalskiego

Użyte do badań modyfikowane Różem bengalskim i jego pochodnymi chlorometylowane sieciowane perełki polistyrenowe zeszyteżowane zostały przez B. Pączkowską [108, 109].

25. Modyfikowany Różem bengalskim co-poly (styren-chlorometylowinylobenzen)



Szczegółowy opis syntezy przedstawiony jest w pracach [103, 104]. Analiza: IR (film) $1725 + 1741 \text{ cm}^{-1}$ (C=O ester); analiza elementarna: % J: Poly-RB-450: 10,70 %, przyłączeniu uległo 73,33 % użytego w syntezie Rózu bengalskiego, Poly-RB-610: 13,23 %, przyłączeniu uległo 70,27 % użytego

barwnika, Poly-RB-1520: 21,78 %, przyłączeniu uległo 76,23 % użytego Rózu bengalskiego.

2.4. Inne pochodne Rózu bengalskiego oraz związki pomocnicze użyte do badań

Sole Rózu bengalskiego: dylitowa, dipotasowa i dicezowa zostały zsyntezowane przez D. Schumachera (w ramach pracy dyplomowej realizowanej w pracowni D. C. Neckersa).

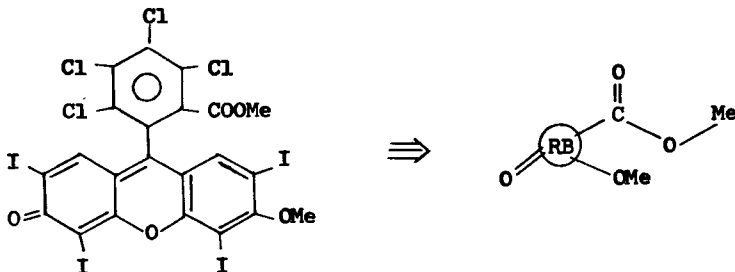
Stosowany do badań wydajności kwantowej tworzenia tlenu singletowego 2,3-difenylo-p-dioksen zsyntezowano według metody Summerbella i Bergera [110]. Otrzymany produkt dwukrotnie krystalizowano z etanolu; t.t. 93-94°C (niekorygowana).

R O Z D Z I A Ł I I I

1. DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

1.1. Nowe monomeryczne pochodne Rózu bengalskiego. Synteza oraz ogólna charakterystyka widmowa

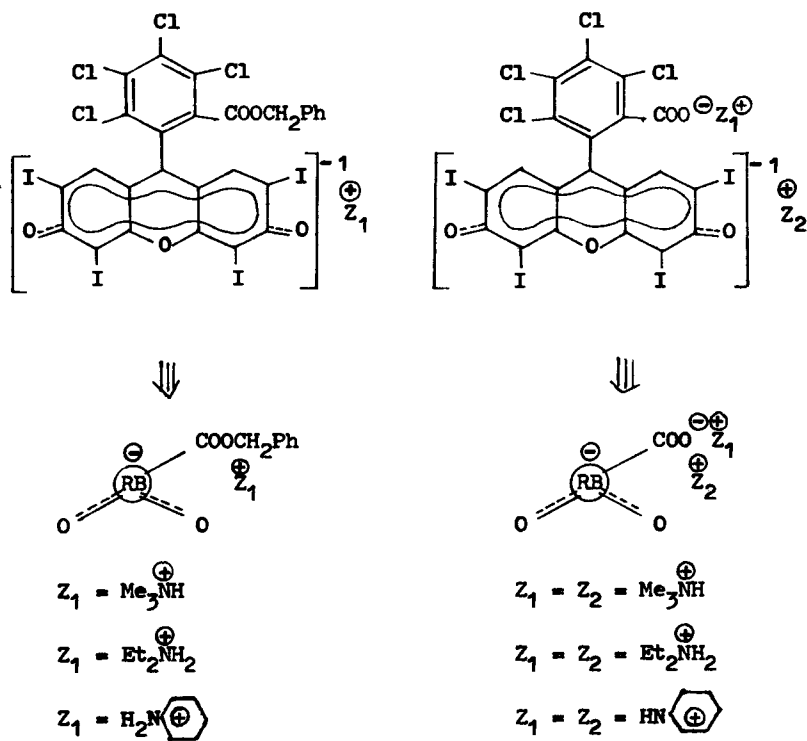
Synteza większości przedstawionych w tym rozdziale pochodnych została opisana przez Lamberts i Neckersa [12-15]. Wyniki tych badań znajdują się w rozdziale I niniejszej pracy. Głównym wnioskiem wypływającym z tych badań jest stwierdzenie, że w wyniku reakcji estryfikacji Rózu bengalskiego takimi związkami jak chlorek benzylu czy jodek etylu, reaktywną grupą jest tylko grupa karboksylowa. Nie obserwuje się natomiast tworzenia eterów przy węglu C6, jak to ma miejsce w przypadku Fluoresceiny [111]. Okazuje się jednak, że zastosowanie silniejszego czynnika alkilującego, jakim jest siarczan dimetylu, prowadzi do otrzymania dwu produktów: z dużą wydajnością soli sodowej estru metylowego (C-2') Rózu bengalskiego i z małą wydajnością 6-O-metylowego eteru (C-2'') metylowego estru Rózu bengalskiego:



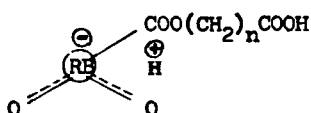
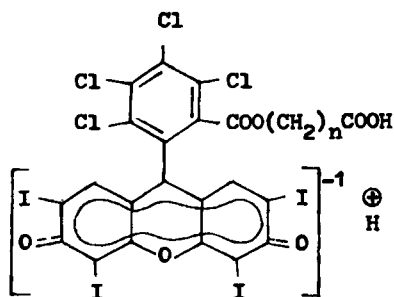
Syntezę tej pochodnej przeprowadzono w DMF, stosując duży nadmiar siarczanu dimetylu w stosunku do Rózu bengalskiego. Okazało się, że tworząca się w pierwszym etapie syntezy sól sodowa estru metylowego (C-2') Rózu bengalskiego, ulega protonowaniu przez produkty hydrolizy siarczanu dimetylu (obserwuje się to przez zmianę barwy mieszaniny reakcyjnej), w wyniku czego reaktywny fenolan sodu części ksantenowej barwnika przechodzi w niereaktywny fenol. Dodanie kilku pastylek NaOH do środowiska reakcji powoduje przyspieszenie hydrolizy siarczanu dimetylu, ale jednocześnie pozwala utrzymać grupę fenolową w postaci reaktywnej soli sodowej, w wyniku czego możliwe staje się alkilowanie grupy fenolowej barwnika. Opisany wyżej sposób zastosowano po raz pierwszy w Zakładzie Chemii Fizycznej ATR

w Bydgoszczy [112]. Nieco inną drogę syntezy zastosowała grupa Neckersa [99].

W celu otrzymania pochodnych Rózu bengalskiego o wysokim molowym współczynnikiem absorpcji, ksantenowa część barwnika musi istnieć jako monoanion, tzn. musi istnieć jako fenolan. Podejrzewając, że stopień jonizacji może wpływać na właściwości spektroskopowe pochodnych Rózu bengalskiego, do zobojętniania formy laktonowej Rózu bengalskiego i formy protonowanej estru benzylowego (C-2'') Rózu bengalskiego, użyto zasad organicznych o różnej wartości pK_a . Prowadząc syntezy metodą opisaną przez Lambertsza i Neckersa [12 - 15] otrzymano następujące nowe pochodne Rózu bengalskiego:

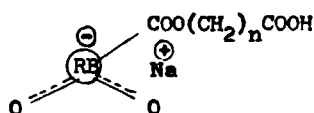
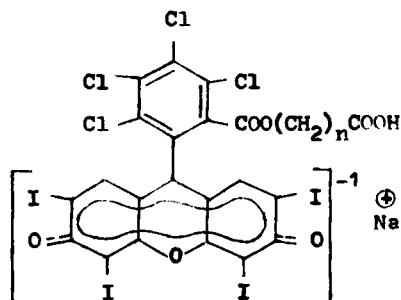


Do ciekawszych zapewne właściwości chemicznych Rózu bengalskiego należy reakcja tego barwnika z chlorowekwasami alifatycznymi. Okazuje się, że stosując bromopochodną długołańcuchowych kwasów alifatycznych można otrzymać karboksyestry (C-2'') Rózu bengalskiego. Prowadząc reakcję w roztworze wodno-acetonowym, otrzymuje się formę protonowaną karboksyestru o strukturze:



$n = 5, 10$

forma protonowana



$n = 5, 10$

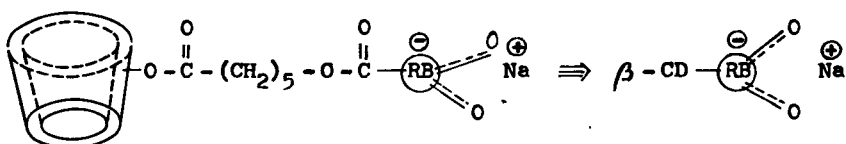
sól sodowa

Natomiast reakcja w środowisku DMF daje mieszaninę formy protonowanej i soli sodowej karboksyestrów. Opisana wyżej synteza ma jeszcze jeden interesujący aspekt. Okazuje się, że pochodne tego typu można otrzymać stosując tylko słabe chlorowcokwasy alifatyczne. Stosując np. kwas 4-bromopropionowy czy 3-bromobutanowy nie otrzymuje się odpowiednich karboksyestrów, ponieważ zastosowany kwas powoduje laktonizację Rózu bengalskiego. Stwierdzono, że najmniejszą liczbą grup metylenowych dzielących reaktywną grupę $-\text{CH}_2\text{Br}$ od grupy karboksylowej jest liczba 3. Poniżej tej liczby użyty kwas powoduje tworzenie laktomu, a zastosowanie chlorowcokwasu alifatycznego o liczbie wiązań dzielących reaktywną grupę $-\text{CH}_2\text{Br}$ od grupy karboksylowej równej lub większej od 3 daje odpowiednie karboksyestry. Zachowanie to udziela nam dodatkowych informacji o kwasowości grupy karboksylowej Rózu bengalskiego. Kwasowość tej grupy będzie zatem większa niż kwasowość kwasu 5-bromopentanokarboksylowego, a mniejsza niż kwasu 4-bromopropionokarboksylowego.

Grupą nowych pochodnych Rózu bengalskiego są również pochodne o bardziej złożonej strukturze, zsyntezowane z uwagi na przeznaczenie, a mianowicie możliwość użycia ich jako specyficznych sensybilizatorów tlenu singletowego. Do grupy tych pochodnych należy Róż bengalski chemicznie przyłączony do β -cyklodekstryny. β -Cyklodekstryna należy do cyklicznych oligosacharydów. Zbudowana jest z siedmiu glukopirazonowych jednostek. Zawiera siedem pierwszorzędowych i czternaście drugorzędowych grup hydroksylowych. Przyłączenie Rózu bengalskiego do β -cyklodekstryny przeprowadzono bazując na znanych właściwościach chemicznych Rózu bengalskiego.

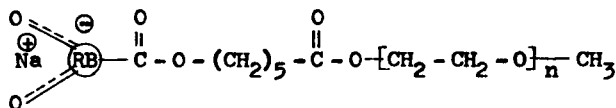
W pierwszym etapie syntezy zestryfikowano β -cyklodekstrynę kwasem 6-bromoheksanokarboksylowym, a następnie otrzymaną pochodną β -cyklodek-

stryny potraktowano Różem bengalskim. Sam chemizm tych reakcji nie był głównym problemem badawczym. Ustalono jednak ponad wszelką wątpliwość chemiczne przyłączenie Rózu bengalskiego do jednostek β -cyklodekstryny, co zostało potwierdzone przez obecność w widmie IR pasma absorpcyjnego przy $\bar{\nu} = 1733 \text{ cm}^{-1}$, co jest częstotliwością charakterystyczną grupy karbonylowej estrów Rózu bengalskiego oraz pasmem $\bar{\nu} = 1714 \text{ cm}^{-1}$ charakteryzującym grupę karbonylową estru β -cyklodekstryny. Nie rozpatrywano natomiast miejsca estryfikacji β -cyklodekstryny. Stosując jako czynnik estryfikujący chlorek kwasu 6-bromoheksanokarboksylowego, nawet w niskiej temperaturze nie można wykluczyć estryfikacji drugorzędowych grup hydroksylowych, stąd trudno powiedzieć, jak w stosunku do całej bryły β -cyklodekstryny umieszczona jest cząsteczka Rózu bengalskiego. Dlatego proponuje się do opisu tej pochodnej Rózu bengalskiego stosować wzór:



Praca nad przyłączeniem Rózu bengalskiego do β -cyklodekstryny dostarczyła dodatkowo kilku interesujących obserwacji. Okazało się, że modyfikowanie β -CD chlorkiem kwasu bromooctowego, chlorkiem kwasu 3-bromopropionowego, czy chlorkiem kwasu 4-bromobutylokarboksylowego nie daje reakcji estryfikacji pomiędzy grupą $-\text{CH}_2\text{Br}$ i Różem bengalskim. Ten sam efekt obserwowano w przypadku, gdy zamieniano bezpośrednio w β -cyklodekstrynie pierwszorzędową grupę OH na grupę Br i tak otrzymaną pochodną poddano działaniu Rózu bengalskiego. Najbardziej prawdopodobną przyczyną obserwowanych zjawisk są efekty steryczne. Obie cząsteczki: β -cyklodekstryna i Róż bengalski należą do cząsteczek o dużych wymiarach, stąd długość łańcucha łączącego te cząsteczki, siłą rzeczy musi być dość duża.

Drugim specyficznym sensybilizatorem tlenu singletowego jest przyłączona chemicznie cząsteczka Rózu bengalskiego do małowcząsteczkowego monometylowego eteru glikolu polietylenowego. Strukturę tego kompleksowego sensybilizatora można przedstawić następująco:

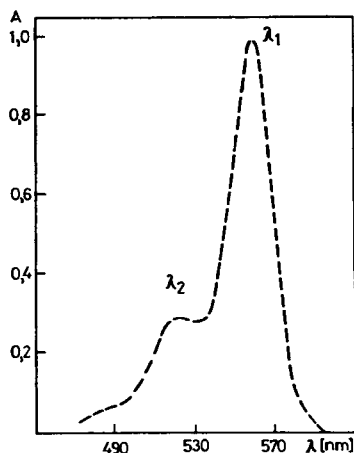


Synteza związku jest zastosowaniem prostych syntez organicznych, a zatem nie wymaga szczegółowych omówień.

1.1.1. Charakterystyka widmowa pochodnych Rózu bengalskiego w rozpuszczalnikach organicznych

Właściwości spektroskopowe Rózu bengalskiego oraz pochodnych tego barwnika (jak również innych barwników grupy Fluoresceiny) opisuje się

zwykle analizując najbardziej długofalową część widma absorpcyjnego. Przejście elektronowe w zakresie widzialnym przypisać należy przejściu HOMO-LUMO wynikającemu z lokalnego wzbudzenia części ksantenowej [23]. Typowy kształt elektronowego widma absorpcyjnego w części widzialnej widma przedstawia rysunek 6.

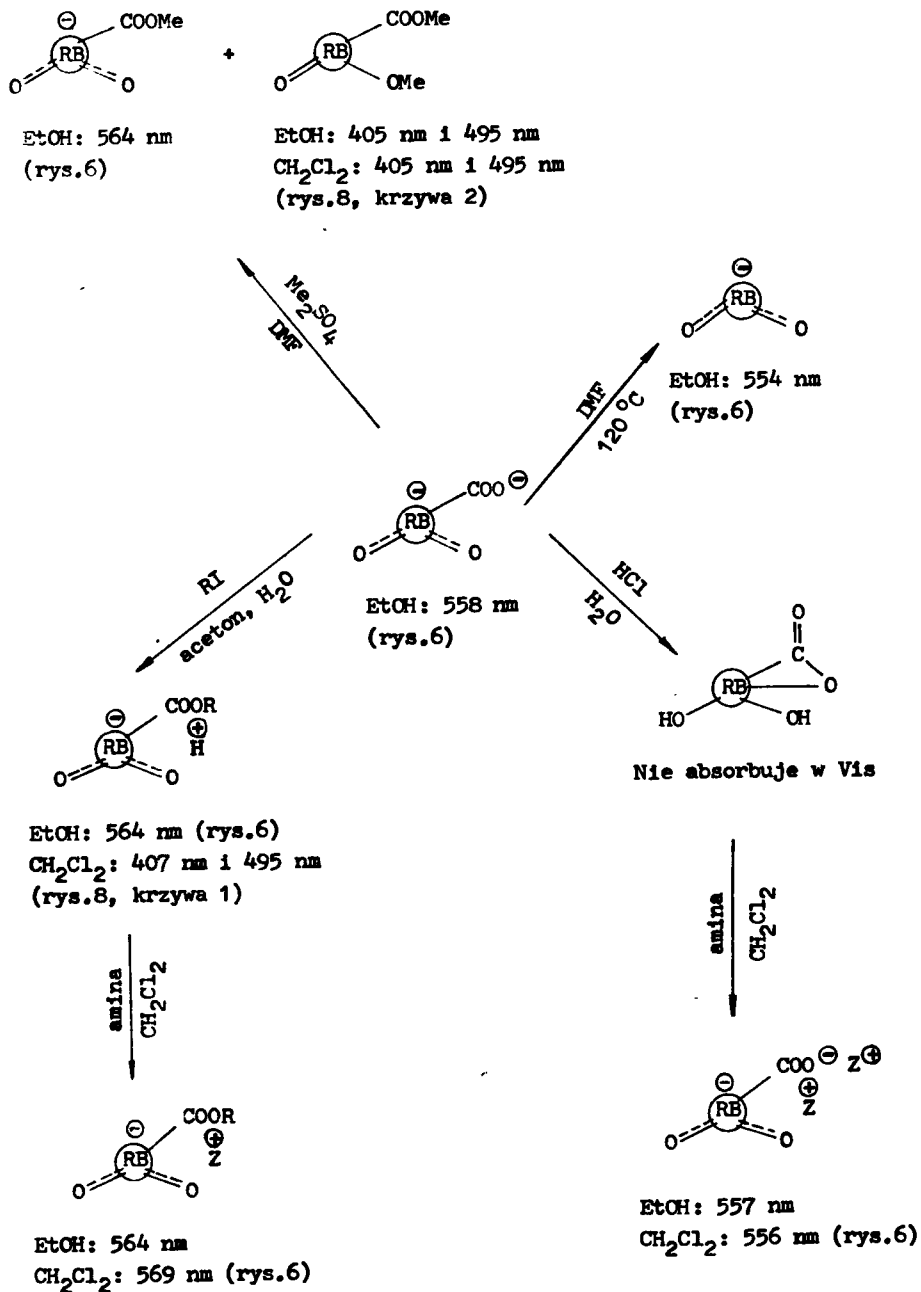


Rys.6. Elektronowe widmo absorpcyjne w zakresie widzialnym dla Rózu bengalskiego w MeOH

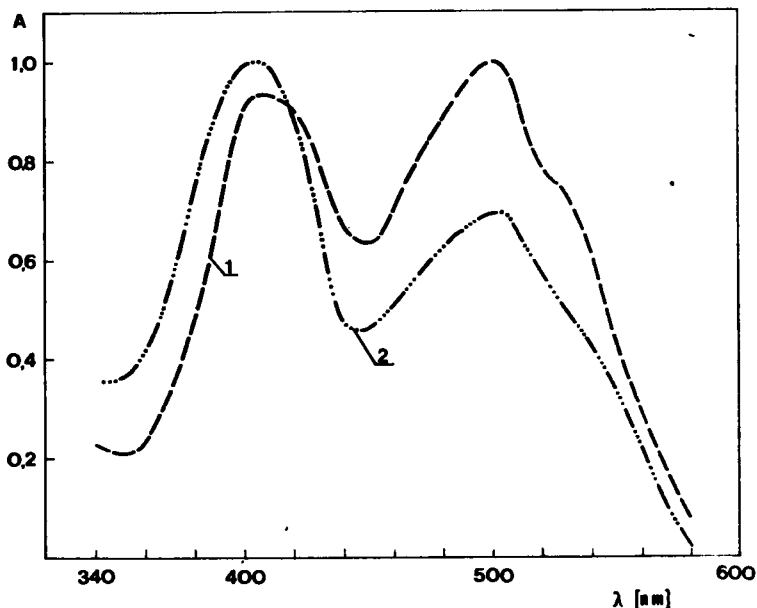
Pełny obraz właściwości spektroskopowych pochodnych Rózu bengalskiego w rozpuszczalnikach organicznych, jak również ogólną charakterystykę metod syntezy pochodnych tego barwnika sumuje rysunek 7.

W roztworach alkoholowych typ kationu fenolanu części ksantenowej barwnika nie wywiera znacznego wpływu na strukturę i kształt części widzialnej widma elektronowego. Potwierdzenie znajduje również obserwacja Lambertsza [12-15], że estryfikacja grupy karboksylowej przy C-2' powoduje nieznaczne przesunięcie batochromowe maksimum pasm absorpcyjnych (rys.7). Usunięcie grupy karboksylowej natomiast powoduje efekt hypsochromowy (rys.7). Fakty te świadczą raczej o niewielkim, ale wyraźnym wpływie grupy karboksylowej na elektronowe widmo absorpcyjne. Wydaje się to być w sprzeczności z badaniami rentgenograficznymi barwników grupy Fluoresceiny [30, 31] sugerującymi prostopadłość grupy fenylowej do części ksantenowej barwnika. Fakt ten eliminowałby raczej jakiegokolwiek nakrywanie orbitali elektronowych tych dwu części barwnika. Obserwacje jednak wskazują na to, że całka nakrywania orbitali grupy fenylowej i części ksantenowej jest różna od zera. Zdają się potwierdzać to obliczenia Hirano [23] wskazujące, że kąt pomiędzy płaszczyznami obu części barwnika wynosi 73° .

O ile estryfikacja lub usunięcie grupy karboksylowej Rózu bengalskiego wywołuje nieznaczny wpływ na widmo absorpcyjne, to eteryfikacja lub estryfikacja [12-15] grupy fenolowej (przy C6) powoduje duże zmiany w widmie absorpcyjnym (porównaj rys.6 i rys.8).



Rys.7. Ogólna charakterystyka właściwości spektroskopowych pochodnych Rózu bengalskiego



Rys.8. Elektronowe widmo absorpcyjne w zakresie widzialnym widma:

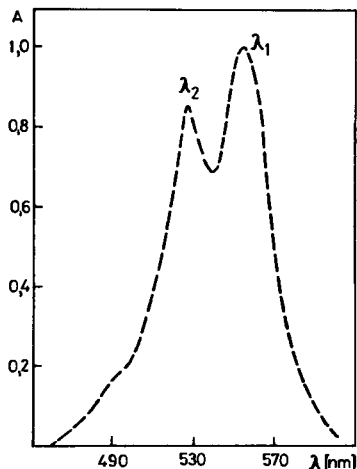
- 1 - forma protonowana estru etylowego (C-2')
Rózu bengalskiego w CH_2Cl_2
- 2 - ester metylowy (C-2'), 6-O eter metylowy
Rózu bengalskiego w MeOH i CH_2Cl_2

Całkowitej zmianie struktury widma, przesunięciu maksimów absorpcji w kierunku fal krótszych, towarzyszy dodatkowo bardzo silne zmniejszenie molowego współczynnika absorpcji. Dla soli wartość ta w maksimum absorpcji waha się około 100 000, gdy dla eteru wynosi zaledwie 7970. Podobny efekt obserwowali również Lamberts [12-15] dla estru etylowego (C-2') 6-O-octanu Rózu bengalskiego. Dane te świadczą o decydującym wpływie części ksantenowej barwnika na jego właściwości spektralne.

Podkreślić należy, że protonowana forma estrów (C-2') Rózu bengalskiego w rozpuszczalnikach protycznych daje widmo elektronowe identyczne z widmem soli sodowej. W aprotycznym CH_2Cl_2 kształt krzywej widma absorpcyjnego zbliżony jest do kształtu widma estru metylowego (C-2'), 6-O-eteru metylowego Rózu bengalskiego, z tą tylko różnicą, że następuje zmiana stosunku intensywności obu pasm absorpcyjnych (rys.8). Właściwość ta podważa prawidłowość proponowanej przez Lamberts i Neckersa [12-15] struktury formy protonowanej estrów (C-2') Rózu bengalskiego (mimo potwierdzenia struktury przez analizę elementarną). Znany jest fakt, że forma protonowana znajduje doskonałe odzwierciedlenie we właściwościach spektroskopowych odpowiednich eterów lub estrów [114]. Obserwowane różnice wskazują na fakt, że przyłączenie protonu niekoniecznie musi nastąpić przy jednym z atomów tlenu (przy C3 lub C6), co prowadzi do formy protonowanej będącej „spektroskopowym” odpowiednikiem estru lub eteru. Obserwowane różnice

właściwości spektroskopowych formy protonowanej i odpowiednich estrów czy eterów są w wyraźnej sprzeczności z danymi uzyskanymi przy protonowaniu Fluoresceiny [115], gdzie w pierwszej kolejności protonowaniu ulega jeden z atomów tlenu przy C3 lub C6, następnie grupa chinonowa, a w końcu centralny tlen ugrupowania ksantenowego. Dodać jednakże należy, że podstawienie chlorowca w bezpośredniej bliskości do grupy zawierającej tlen [39] w zasadniczy sposób może zmienić gęstość elektronową na atomach tlenu, co oczywiście może wpływać na miejsce, w którym następuje protonowanie części ksantenowej Rózu bengalskiego.

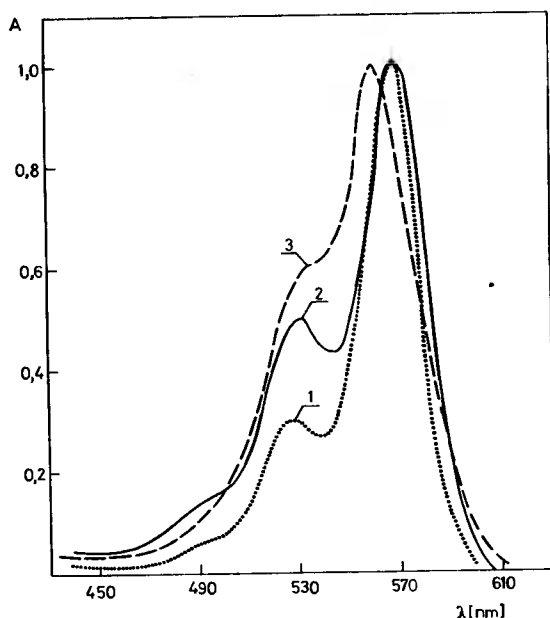
Jak już stwierdzono wcześniej, głównym czynnikiem wpływającym na kształt i położenie widma absorpcyjnego jest jonizacja (lub jej brak) grupy fenolowej ksantenowej części barwnika. Dla soli sodowych proces jonizacji zachodzi łatwo w rozpuszczalnikach protycznych. Niemożliwe jest jednak rozpuszczenie soli sodowych Rózu bengalskiego w rozpuszczalnikach aprotycznych i niepolarnych. Lamberts [12-15] syntezując sole trietyloamoniowe Rózu bengalskiego wskazał sposób rozwiązania. Sole amoniowe Rózu bengalskiego wykazują dobrą rozpuszczalność w takich rozpuszczalnikach jak CH_2Cl_2 lub CHCl_3 . Szczegółowe dane dotyczące właściwości spektroskopowych soli amoniowych Rózu bengalskiego można znaleźć w pracy [102]. Podkreślić tylko należy fakt silnej deformacji elektronowego widma absorpcyjnego dla niektórych soli amoniowych. Przykład takiego widma przedstawia rysunek 9.



Rys.9. Widmo absorpcyjne w zakresie widzialnym soli piperydynowej estru benzylowego (C-2") Rózu bengalskiego w CH_2Cl_2

Najbardziej prawdopodobną przyczyną deformacji kształtu krzywej widma elektronowego są procesy agregacji cząsteczek barwnika, będące rezultatem słabej rozpuszczalności soli amoniowych w rozpuszczalnikach aprotycznych. Może to być potwierdzone właściwościami spektroskopowymi polimetylenowych i ksylienenowych estrów Rózu bengalskiego [116] oraz najnowszymi pracami nad agregacją Rózu bengalskiego w roztworach wodnych [117].

Kolejna pochodna Rózu bengalskiego jest szczególnie interesująca pod względem jej właściwości spektroskopowych. Przyłączony do Rózu bengalskiego małowcząsteczkowy glikol polietylenowy umożliwia wprowadzenie do roztworu molekuly Rózu bengalskiego w rozpuszczalnikach o skrajnie różnych właściwościach polarnych oraz zdolności tworzenia wiązań wodorowych, co stwarza przed tą pochodną duże możliwości jako sensybilizator tlenu singletowego. Rysunek 10 przedstawia przykładowe widma absorpcyjne w zakresie widzialnym modyfikowanego Różem bengalskim glikolu polietylenowego 550.

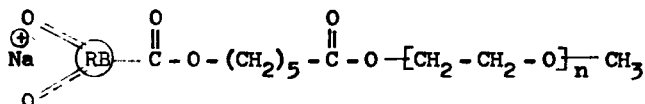


Rys.10. Znormalizowane widma absorpcyjne modyfikowanego Różem bengalskim glikolu polietylenowego 550 w różnych rozpuszczalnikach:
1) EtOH , 2) benzen , 3) H₂O

W tabeli 2 natomiast zestawiono podstawowe parametry widm absorpcyjnych w zakresie widzialnym opisywanej pochodnej. Rezultaty zamieszczone w tabeli 2 wnoszą dalsze informacje na temat spektroskopowych właściwości złożonych układów barwnych. Wyraźny wpływ wiązań wodorowych na położenie pasma absorpcyjnego jest widoczny tylko w przypadku roztworu wodnego ($\lambda_{\text{max}} = 561,5 \text{ nm}$). Ponieważ w roztworze wodnym łańcuch glikolu polietylenowego i zdysocjowana część Rózu bengalskiego mogą istnieć niezależnie, tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczką barwnika i cząsteczkami rozpuszczalnika nie jest utrudnione. Podobnie fakt ten będzie zachodził w roztworze etanolu. Przesunięcie batochromowe maksimum absorpcji pomiędzy roztworem wodnym a etanolem (7 nm) jest zapewne powodowane różnicą zdolności w tworzeniu wiązań wodorowych. Bardziej interesujące jest jednak zachowanie się badanej pochodnej w niepolarnych rozpuszczalnikach (benzen, toluen).

Tabela 2

Parametry widm elektronowych w zakresie widzialnym dla



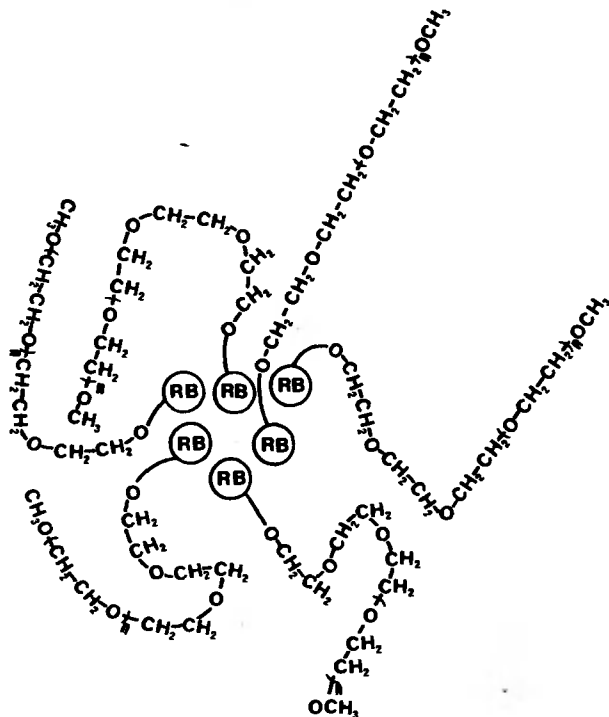
Rozpuszczalnik	λ_{\max}^1 [nm]	λ_{\max}^2 [nm]	$\epsilon_{\lambda_{\max}}$	$\frac{A_{\lambda_1}}{A_{\lambda_2}}$
Etanol	568,5	526 - 27	$9,84 \cdot 10^4$	3,21
CH_2Cl_2	571,5	528	$9,12 \cdot 10^4$	2,99
Toluen	568,5	528 - 29	-	1,93
Woda	561,5	(*)	$5,65 \cdot 10^4$	-
Benzen	569,2	530	$4,93 \cdot 10^4$	2,02

* Nie występuje jako oddzielne pasmo (rys.10)

Położenie maksimów absorpcji sugeruje, że mimo zmiany typu rozpuszczalnika, charakter otoczenia cząsteczki Rózu bengalskiego nie ulega zmianie. wskazywałoby to, że całkowicie nierozpuszczalne w benzenie i toluenie cząsteczki Rózu bengalskiego są otoczone przez rozpuszczalny w tych rozpuszczalnikach łańcuch glikolu polietylenowego, co w rezultacie tworzy w najbliższym sąsiedztwie cząsteczki barwnika typ otoczenia jednakowy we wszystkich nieprotocycznych rozpuszczalnikach. Innym wytłumaczeniem tego zachowania może być efekt agregacji. Pochodne Rózu bengalskiego wykazują bardzo słabą rozpuszczalność w CH_2Cl_2 , ale są nierozpuszczalne w toluenie czy benzenie. Fakt ten może powodować to, że w CH_2Cl_2 molowy współczynnik absorpcji badanej pochodnej wynosi $9,12 \cdot 10^4$, gdy w benzenie tylko $4,93 \cdot 10^4$. W CH_2Cl_2 λ_{\max} znajduje się przy 571,5 nm, gdy w toluenie i benzenie przy 568,5 i 569,2 nm. Poza tym stosunek $A_{\lambda_1}/A_{\lambda_2}$ wskazuje na silną deformację widma absorpcyjnego w toluenie i benzenie. Efekty te możemy uznać jako typowe dla agregujących cząsteczek barwnika [41 - 47, 118]. Tak więc w toluenie czy benzenie nierozpuszczalne cząsteczki barwnika mogą tworzyć wielkocząsteczkowe agregaty otoczone z zewnątrz przez łańcuchy glikolu polietylenowego. Obserwowane zjawiska mogą być sumą oddziaływań mikrootoczenia i efektów towarzyszących procesom agregacji. Hipotetyczną strukturę takiego agregatu przedstawia rysunek 11.

Omawianie wyników badań widm emisyjnych pochodnych Rózu bengalskiego należy rozpocząć od wyników badań przeprowadzonych na zlecenie przez M. A. J. Rodgersa z Center for Fast Kinetics Research w Austin. Przeprowadził on badania fluorescencyjne i fosforescencyjne dwóch prób Rózu bengalskiego, mianowicie barwnika handlowego (zawartość czystego barwnika 90 - 92 %) oraz barwnika poddanego starannemu chemicznemu oczyszczeniu (metodą wielokrotnej krystalizacji formy laktonowej w CH_2Cl_2 , a następnie neutralizacji tej formy przez równomolową ilość NaOH). Okazało się, że za-

równy handlowy, jak i oczyszczany Róż bengalski wykazują identyczne właściwości spektroskopowe. Położenie pasm emisyjnych, jak również czas życia fluorescencji były identyczne dla obu próbek barwnika. Czas życia fluorescencji obu próbek w metanolu wynosił 480 ps. Obserwacje te są niezmiernie ważne, gdyż porównywanie właściwości spektroskopowych pochodnych Rózu bengalskiego można dokonywać stosując jako wzorzec handlowy barwnik. Oprócz tego kilkuprocentowe zanieczyszczenia znajdujące się w barwniku nie zmieniają jego właściwości spektroskopowych, co w wielu przypadkach znacznie ułatwia przygotowanie prób do badań emisyjnych.

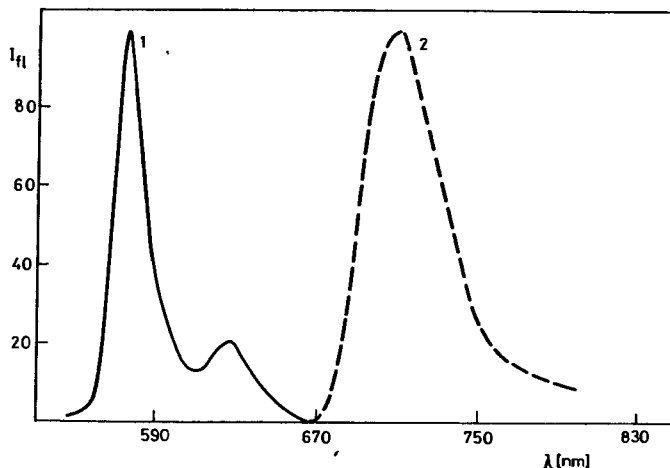


Rys.11. Hipotetyczna struktura agregatów formowanych przez cząsteczki Rózu bengalskiego przyłączonego do łańcucha glikolu polietylenowego

Badania luminescencji pochodnych Rózu bengalskiego ograniczono do określenia wpływu budowy cząsteczki na położenie pasm widm emisyjnych. Na rysunku 12 przedstawiono typowe, całkowite widmo emisyjne pochodnych Rózu bengalskiego.

Widmo fluorescencji Rózu bengalskiego wykazuje dość typowy efekt zwierciadlanego odbicia (patrz widma absorpcyjne) z tym, że w temperaturze pokojowej widmo fluorescencji występuje jako szerokie, rozmyte pasmo. Forma bardziej strukturovana pojawia się w niskich temperaturach (77 K). Kształt widma fluorescencji nie zmienia się ze zmianą typu kationu nieorganicznego. Estryfikacja grupy karboksylowej (C-2') również nie zmienia kształtu krzywej emisji fluorescencji, zauważyć można tylko nieznaczne

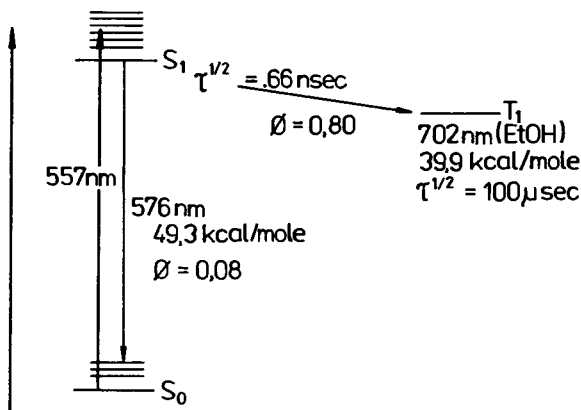
przesunięcie pasm emisyjnych w kierunku długofalowym (4 - 5 nm).



Rys.12. Całkowite widmo emisyjne Rózu bengalskiego rejestrowane dla roztworu etanolowego w temperaturze 77 K:

- 1) skorygowane widmo fluorescencji,
- 2) widmo fosforescencji

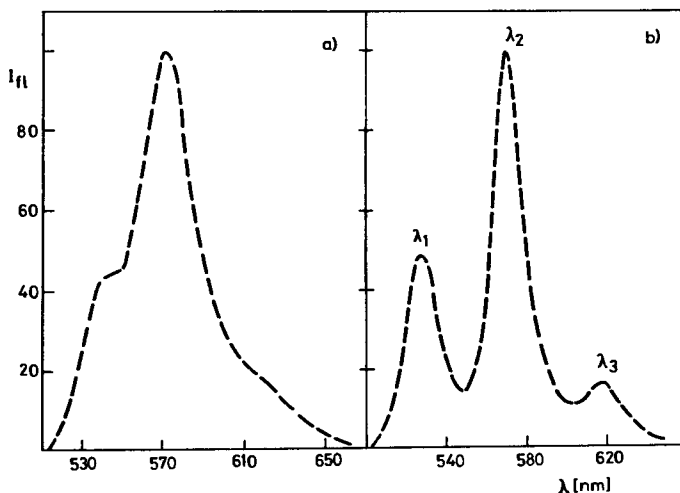
Usunięcie ze struktury cząsteczki grupy karboksylowej powoduje tylko nieznaczne przesunięcie maksimum fluorescencji w kierunku fal krótszych. Zatem modyfikacje struktury Rózu bengalskiego mają niewielki wpływ na energię stanu singletowego, chyba że zablokowana zostaje możliwość jonizacji grupy fenolowej. Wtedy pochodne przestają fluoryzować. Najbardziej ogólne podsumowanie właściwości spektroskopowych Rózu bengalskiego przedstawia rysunek 13.



Rys.13. Schematyczny diagram stanów Rózu bengalskiego w etanolu

Istnieje jednak grupa pochodnych Rózu bengalskiego, których widmo fluorescencji jest bardziej złożone. Są to sole amoniowe tego barwnika. Przy-

kładowe widmo fluorescencji pochodnej należącej do grupy soli amoniowych Rózu bengalskiego przedstawia rysunek 14.



Rys.14. Widmo fluorescencji di trimetylo amoniowej soli Rózu bengalskiego mierzone w roztworach alkoholowych ($\lambda_{WZ} = 520 \text{ nm}$):

- a) widmo fluorescencji w MeOH w temperaturze pokojowej,
b) widmo fluorescencji w EtOH w temperaturze 77 K

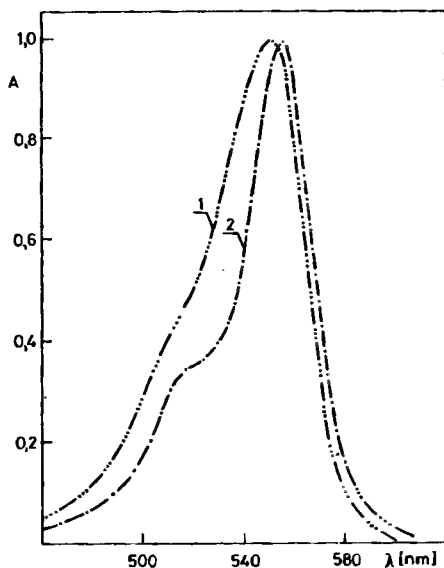
Pierwsza próba wyjaśnienia złożonego charakteru krzywej fluorescencji zakładała istnienie stanu równowagi pomiędzy formą zjonizowaną i protonowaną barwnika [102]. Późniejsze dokładne badania przeprowadzone dla formy protonowanej Rózu bengalskiego wykazały, że forma ta nie fluoryzuje. Znalazło to również potwierdzenie w pracach Martineza-Izquierdo [119]. Należy zatem to wytłumaczyć przyjmując jako błędne. Można przypuszczać, że przyczyną bardziej złożonego widma fluorescencji jest pojawienie się dodatkowego pasma oscylacyjnego. Obliczenia kwantowo-mechaniczne, wykonane co prawda dla Czerwieni bromopyragolowej [38, 39] (należy również do grupy barwników ksantenowych) wykazały, że obecność aminy w bliskim sąsiedztwie barwnika silnie zmienia geometrię pól elektrostatycznych wytworzonych wokół cząsteczki. To może wpłynąć na kształt krzywych energii potencjalnych, co w efekcie wpływa na kształt widma fluorescencji.

1.1.2. Charakterystyka widmowa pochodnych Rózu bengalskiego rozpuszczalnych w wodzie

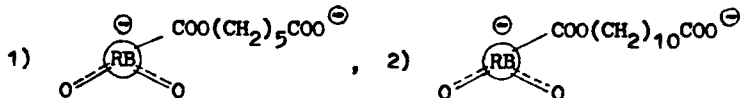
Róż bengalski w postaci soli disodowej jest dobrze rozpuszczalny w wodzie. Estryfikacja w pozycji C-2' pozbawia barwnik rozpuszczalności w wodzie. Można jednak nadać estrowej pochodnej barwnika wodorozpuszczalność, przyłączając w pozycji C-2' grupę hydrofilową. Postępując w ten sposób zsyntezowano szereg nowych pochodnych Rózu bengalskiego rozpuszczalnych w

wodzie. Należą do nich: 5-karboksylowy ester (C-2') Rózu bengalskiego (związek nr 2 w części preparatywnej pracy), 10-karboksydecylowy ester (C-2') Rózu bengalskiego (10), modyfikowany Różem bengalskim glikol polietylenowy 550 (12), modyfikowany Różem bengalskim glikol polietylenowy 2000 (13) oraz nie opisany w tej pracy 2-hydroksyetylowy ester (C-2') Rózu bengalskiego, którego synteza została opisana w pracy [120]. Do tej grupy związków należy również Róż bengalski kowalencyjnie przyłączony do β -cyklodekstryny (15) [106, 107].

Analiza widm absorpcyjnych pochodnych Rózu bengalskiego w wodzie musi uwzględniać dodatkowy element, jakim jest pH roztworu. Badanie Rózu bengalskiego w roztworach wodnych jest ograniczone stosunkowo wysokim pH. Obniżenie kwasowości roztworu powoduje powstanie form nierozpuszczalnych w wodzie. Podobnie zachowują się karboksyestry (C-2') Rózu bengalskiego. Przy wysokich pH roztworu występują pewne znaczące różnice pomiędzy Różem bengalskim a jego pochodnymi. Na rysunku 15 przedstawiono widmo absorpcyjne dwu badanych karboksyestrów (C-2') Rózu bengalskiego w wodzie przy pH = 9,3.



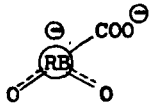
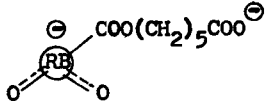
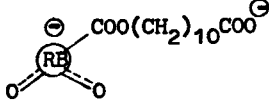
Rys.15. Widmo absorpcyjne karboksyestrów (C-2') Rózu bengalskiego mierzone w wodzie przy pH = 9,3:



W tabeli 3 zestawiono natomiast parametry widm absorpcyjnych w zakresie widzialnym Rózu bengalskiego i badanych pochodnych.

Tabela 3

Parametry widm absorpcyjnych w zakresie widzialnym
roztworów wodnych Rózu bengalskiego i jego pochodnych

pH						
	λ_m [nm]	ϵ_{λ_m}	λ_m [nm]	ϵ_{λ_m}	λ_m [nm]	ϵ_{λ_m}
8,0	549,0	$9,47 \cdot 10^4$	552,5	$7,98 \cdot 10^4$	552,0	*
8,5	549,0	$9,35 \cdot 10^4$	552,0	$7,61 \cdot 10^4$	554,0	*
9,3	548,8	$9,45 \cdot 10^4$	551,5	$8,21 \cdot 10^4$	557,0	$7,92 \cdot 10^4$
10,0	549,0	$9,13 \cdot 10^4$	551,7	$7,87 \cdot 10^4$	555,0	$7,14 \cdot 10^4$
0,1 M NaOH	549,0	$9,07 \cdot 10^4$	547,5	$8,71 \cdot 10^4$	550,5	$7,26 \cdot 10^4$

* Widmo mierzono dla roztworów nasyconych

Z danych zawartych w tabeli 3 wynika, że w badanym zakresie pH widmo elektronowe Rózu bengalskiego nie ulega zmianie. Przy pH = 8 dla jego pochodnych zauważyć można nieznaczne (około 4 nm) przesunięcie batochromowe. Efekt ten można przypisać wpływowi estryfikacji grupy karboksylowej, podobnie jak to ma miejsce dla innych pochodnych i ich widm w alkoholach (rys.7).

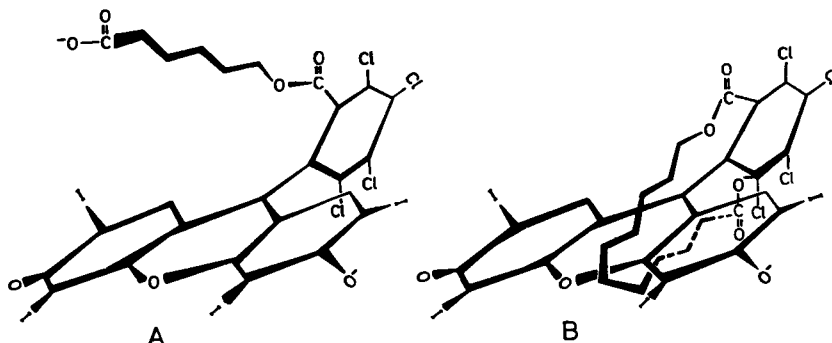
Znaczenie bardziej interesujące są różnice występujące w widmach absorpcyjnych chemicznie pozornie takich samych związków. Różnica w budowie polega jedynie na długości łańcucha dzielącego grupę karboksylową kwasu alifatycznego i cząsteczkę barwnika.

Bazując na znanym stanie wiedzy na temat barwników grupy Fluoresceiny, a szczególnie wpływu tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy rozpuszczalnikiem a cząsteczką barwnika [52] oraz wpływu mikrootoczenia cząsteczki [61, 62] na widma absorpcyjne, możemy przypuszczać, że obserwowane różnice są efektem długości przyłączonego łańcucha.

Badając karboksyestry (C-2') Rózu bengalskiego stwierdzono, że pochodna z dłuższym łańcuchem obniża napięcie powierzchniowe wody (około 10%), co nie jest cechą pochodnej z krótszym łańcuchem alifatycznym. Fakt ten pozwala wnioskować, że pochodna z dłuższym łańcuchem alifatycznym posiada specyficzną strukturę, w której części hydrofilowe pochodnej znajdują się w tym samym obszarze, ale w innym niż część hydrofobowa. Możliwe jest to wtedy, gdy zdysocjowana część ksantenowa barwnika i grupa karboksylowa są blisko siebie.

Dane eksperymentalne uzyskane z badań widm absorpcyjnych wskazują na jeszcze jeden fakt. Przy pH=9,3 obserwuje się dla pochodnej z ugrupowaniem $(CH_2)_{10}$ wyraźne przesunięcie batochromowe głównego pasma absorpcyjne-

go (5,5 nm). Efekt ten można tylko wytłumaczyć istnieniem pewnego mikrootoczenia przy ksantenowej części barwnika, mikrootoczenia utrudniającego tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika i cząsteczką Rózu bengalskiego. W świetle tych rozważań można przypuszczać, że w roztworach wodnych badane pochodne mają struktury przestrzenne, jak to przedstawiono na rysunku 16.



Rys.16. Hipotetyczne struktury przestrzenne karboksyestrów Rózu bengalskiego

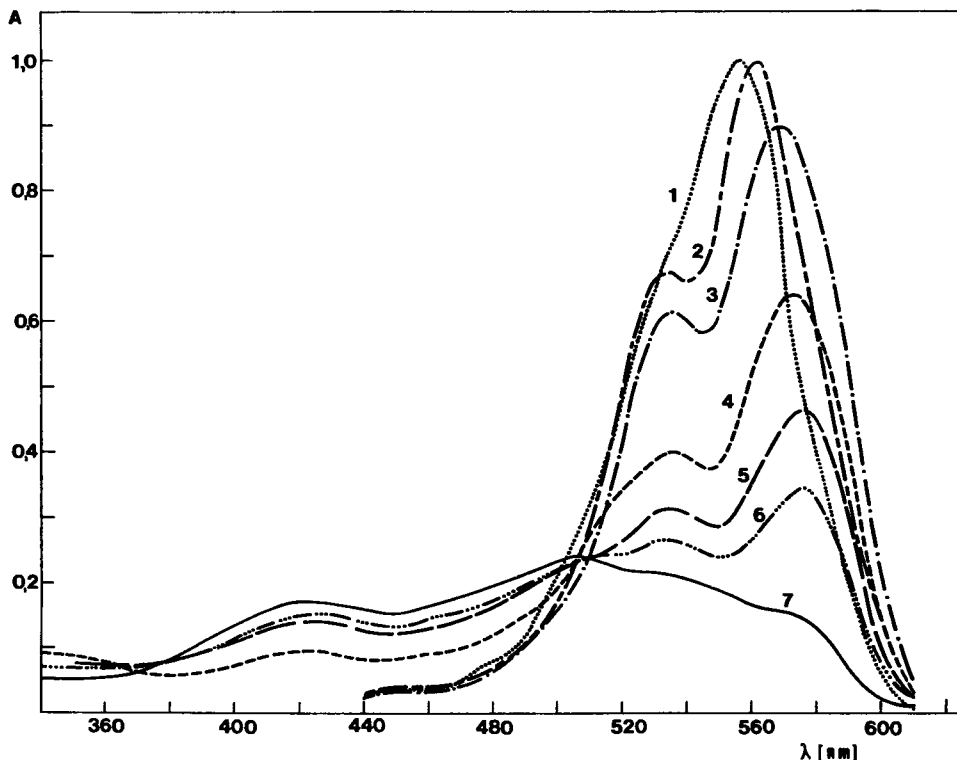
Przyjęcie struktur zaproponowanych na rysunku 16 pozwala wyjaśnić właściwości powierzchniowo czynne 10-karboksydecyowego (C-2') estru Rózu bengalskiego. Ester z krótszym łańcuchem wykazywałby charakter związku o dwu centrach jonowych, co powoduje brak właściwości powierzchniowo czynnych.

Różnice w zachowaniu się omawianych karboksyestrów Rózu bengalskiego można również wyjaśnić przyjmując, że długości łańcuchów alifatycznych tworzą (lub nie) pętlę. W ten sposób uzyskujemy strukturę asymetryczną o wyraźnie rozdzielonej części hydrofobowej i hydrofilowej. Zmiany w widmach absorpcyjnych byłyby efektem tworzenia układów micelarnych z cząsteczką częściowo osłoniętą przez hydrofobowy łańcuch, co w efekcie ograniczałoby swobodną dyfuzję cząsteczek wody do cząsteczki barwnika i tworzenie wiązań wodorowych. Jednakże z właściwości fizykochemicznych związków powierzchniowo czynnych [121] wynika, że do utworzenia miceli jest niezbędne stężenie rzędu $10^{-2} + 10^{-3}$ mol/dm³. Różnice w właściwościach spektroskopowych badanych karboksyestrów obserwowane były w obszarze stężeń $10^{-5} + 10^{-6}$ mol/dm³, a zatem w obszarze, w którym według teorii związków powierzchniowo czynnych, istnieją jony pojedyncze [121].

Innym wyjaśnieniem obserwowanych różnic mogłoby być przyjęcie wpływu zmiany mocy jonowej roztworu na widma absorpcyjne [122]. Jednakże w badaniach stosowano identyczne roztwory buforowe (bufor fosforanowy), zatem wpływ siły jonowej na widma absorpcyjne był jednakowy dla obu pochodnych.

Badania nad karboksyestrami Rózu bengalskiego były możliwe w stosunkowo wąskim zakresie pH. Obniżanie pH poniżej pH = 7 powodowało utratę rozpuszczalności badanego związku, związaną z protonowaniem grupy karboksylo-

wej przyłączonego kwasu alifatycznego. Niedogodności tej nie posiada inna grupa pochodnych Rózu bengalskiego. Są to pochodne z przyłączonym łańcuchem polietylenowym: RB-GPE 500 (12), RB-GPE 2000 (13) oraz 2-hydroksyetylowy ester (C-2') Rózu bengalskiego. Na rysunku 17 przedstawiono widma absorpcyjne RB-GPE 550 mierzone w wodzie przy różnych wartościach pH.



Rys.17. Znormalizowane widma absorpcyjne w zakresie widzialnym w roztworach wodnych przy różnych pH dla modyfikowanego Rózu bengalskim glikolu polietylenowego 550:

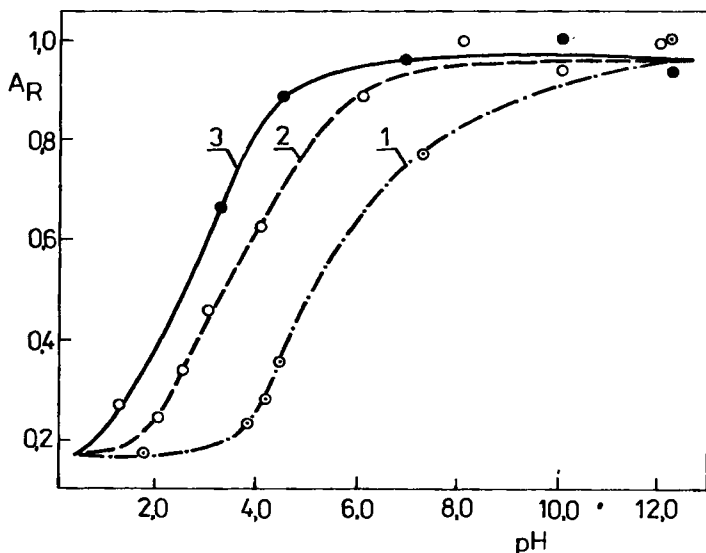
- 1) 0,01 n NaOH, 2) pH = 8,0, 3) pH = 6,0, 4) pH = 4,0,
- 5) pH = 3,0, 6) pH = 2,5, 7) 0,01 n HCl

Nawet wizualna ocena danych z rysunku 17 wskazuje na dużą kwasowość grupy fenolowej Rózu bengalskiego. Średnia wartość pK wyliczona z uzyskanych danych widmowych wynosi 3,706, wyznaczona metodą graficzną - 3,60. Dane te są wyjątkowo zgodne z danymi uzyskanymi przez Issa i współpracowników [123], którzy dla soli disodowej Rózu bengalskiego w wodzie otrzymali średnią wartość pK równą 3,72. Zgodność ta sugeruje nawet przypadkowość rezultatów, gdyż pK jonizacji zależy np. od siły jonowej roztworu [124]. Według nowszych danych pK jonizacji części ksantenowej Rózu bengalskiego wynosi 3,51 [119], a więc jest nieznacznie niższe.

W prowadzonych badaniach głównym problemem było stwierdzenie, czy:

- 1) estryfikacja grupy karboksylowej przy C-2' wpływa na właściwości fizykochemiczne części ksantenowej barwnika,
- 2) jaki wpływ na widmo wywiera obecność długiego łańcucha w bezpośredniej bliskości cząsteczki barwnika.

Odpowiedzią na te pytania są krzywe protonowania uzyskane dla trzech badanych pochodnych Rózu bengalskiego. Prezentuje je rysunek 18.



Rys.18. Krzywe protonowania:

- 1) 2-hydroksyetylowy ester (C-2') Rózu bengalskiego,
- 2) RB-GPE 550, 3) RB-GPE 2000

Analizując dane doświadczalne z rysunku 18 wyznaczono pK funkcji kwasowej części ksantenowej Rózu bengalskiego. Wartości te wynoszą:

- 1) pK = 5,0 + 5,2 dla 2-hydroksyetylowego estru (C-2') Rózu bengalskiego i są wyraźnie wyższe niż dane z prac [119, 123]. Wynika z tego, że estryfikacja grupy karboksylowej obniża kwasowość fenolanu części ksantenowej barwnika;
- 2) pK = 3,7 dla RB-GPE 550 i pK = 2,9 + 3,1 dla RB-GPE 2000. Tak wyraźne różnice w wartościach pK dla chemicznie bardzo podobnych związków (estry C-2') świadczą dobitnie o wpływie otoczenia wytwarzanego przez długi łańcuch polietylenowy na dyfuzję jonów hydroniowych do cząstek Rózu bengalskiego.

Podobne wnioski sugeruje dokładna analiza krzywych z rysunku 17. W roztworze alkalicznym długofalowe λ_{\max} znajduje się przy 556 nm, dla soli disodowej RB $\lambda_{\max} = 548$ nm. Obserwowana różnica jest zatem wynikiem estryfikacji grupy karboksylowej.

Przy pH = 3,0 λ_{\max} długofalowego pasma znajduje się przy 576 nm, a zatem wykazuje położenie typowe dla roztworów w rozpuszczalnikach aprotycznych

nych [52, 125]. Tęgo typu zmian nie obserwowano również badając protonowanie Eozyny i Erytrozyny [54]. Dla porównania w tabeli 4 zestawiono parametry długofalowego pasma absorpcyjnego zmierzone dla 2-hydroksyetylowego estru (C-2') Rózu bengalskiego.

Tabela 4

Parametry długofalowego pasma absorpcyjnego dla 2-hydroksyetylowego estru (C-2') Rózu bengalskiego w wodzie

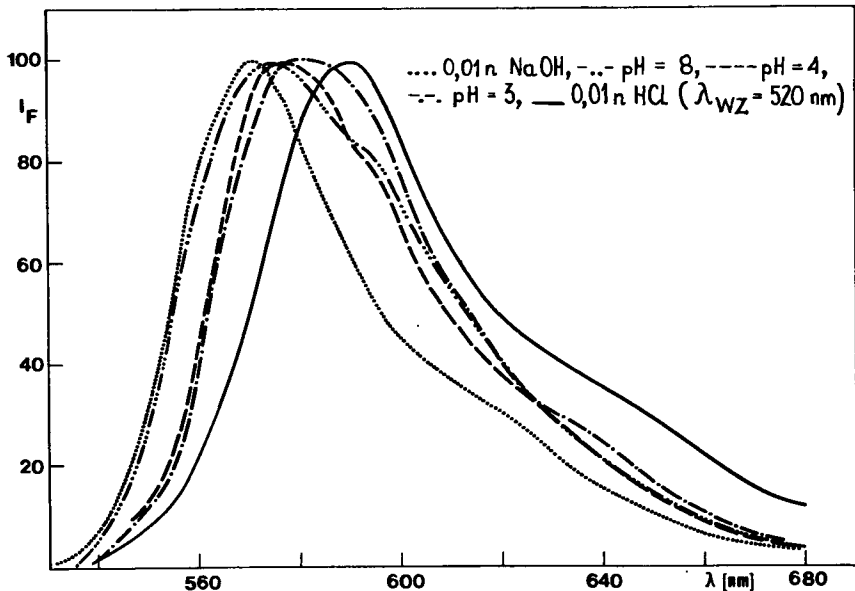
pH	λ_{\max} [nm]	$\epsilon_{\lambda_{\max}}$
2,40	513,3	$1,36 \cdot 10^4$
3,80	556,3	$2,06 \cdot 10^4$
5,64	554,3	$3,54 \cdot 10^4$
7,73	553,1	$6,94 \cdot 10^4$
12,60	548,3	$7,62 \cdot 10^4$

Porównanie danych z tabeli 4 z danymi z rysunku 17 wskazuje wyraźnie na tworzenie specyficznego mikrootoczenia przez długi łańcuch polietylenowy. Biorąc pod uwagę właściwości związków powierzchniowo czynnych [121] stwierdzić można, że przy stężeniu rzędu 10^{-5} mol/dm³ należy raczej wykluczyć tworzenie układów micelarnych. Mikrootoczenie jest zatem formowane przez łańcuch polietylenowy przyłączony do cząsteczki barwnika. Potwierdzeniem istnienia mikrootoczenia wokół cząsteczki Rózu bengalskiego są również badania widm fluorescencji przeprowadzone dla RB-GPE 550, których wyniki zaprezentowano na rysunku 19.

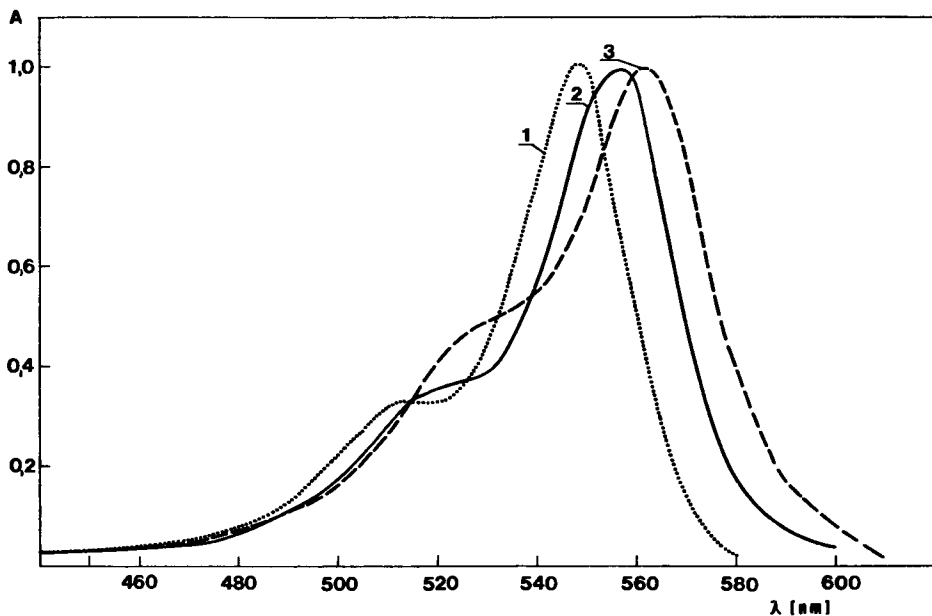
Przesunięcie batochromowe λ_{\max}^{F1} w miarę zwiększania pH można wytłumaczyć tylko przyjęciem zmniejszania się protoczności w najbliższym sąsiedztwie cząsteczki barwnika [52, 125]. Potwierdzeniem tego wniosku są widma fluorescencji zmierzone dla 2-hydroksyetylowego estru (C-2') Rózu bengalskiego i soli disodowej Rózu bengalskiego. Dla tych związków nie obserwowano zmian położenia λ_{\max}^{F1} przy zmianach pH roztworu [120].

Zaprezentowane rezultaty zdają się wskazywać, że wartość pK dla grupy ksantenowej barwnika jest taka sama lub prawie taka sama w stanie podstawowym i wzbudzonym. Jest to zgodne z szeregiem wcześniejszych obserwacji [34, 50, 126]. Dodać należy, że różnice wartości pK w stanie podstawowym i wzbudzonym obserwuje się tylko dla formy kationu barwników grupy Fluoresceiny [119, 127].

Specyficzne również właściwości spektroskopowe wykazuje Róż bengalski kowalencyjnie przyłączony do β -cyklodekstryny. Rysunek 20 przedstawia w celach porównawczych widma absorpcyjne Rózu bengalskiego, 5-karboksypentyloвого (C-2') estru Rózu bengalskiego oraz β -CD-RB.



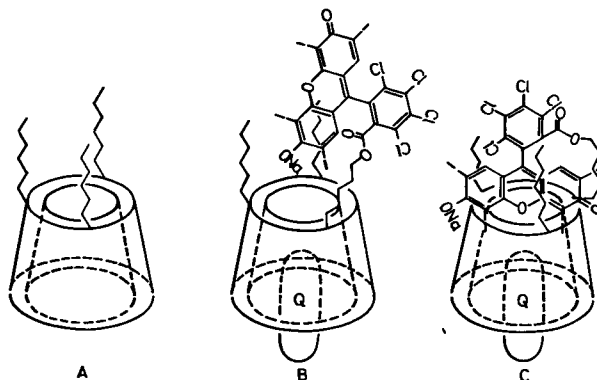
Rys.19. Znormalizowane widma fluorescencji roztworów wodnych modyfikowanego Różem bengalskim glikolu polietylenowego 550, mierzone przy różnych wartościach pH



Rys.20. Znormalizowane widma absorpcyjne zakresu widzialnego otrzymane dla roztworów wodnych:

- 1) Róż bengalski, 2) 5-karbonsypentylowy (C-2') ester Różu bengalskiego, sól disodowa, 3) β -CD-RB

Zaprezentowane na rysunku 20 różnice w widmach absorpcyjnych poszczególnych pochodnych oraz przeprowadzona w tym rozdziale dyskusja na temat roli mikrootoczenia pozwalają zaproponować hipotetyczne struktury β -CD-RB w różnych rozpuszczalnikach. Struktury te obrazuje rysunek 21, a szczegółowa dyskusja opisana jest w pracy oryginalnej [107].



Rys.21. Hipotetyczne przestrzenne struktury połączonych kowalencyjnie cząsteczek β -cyklodekstryny i Rózu bengalskiego (Q - wychwycony aprotyczny składnik roztworu):

- A) zestryfikowana β -cyklodekstryna z hydrofobową koroną reszt kwasu karboksypentylowego,
- B) β -CD-RB w roztworze alkoholowym,
- C) β -CD-RB w roztworze wodnym

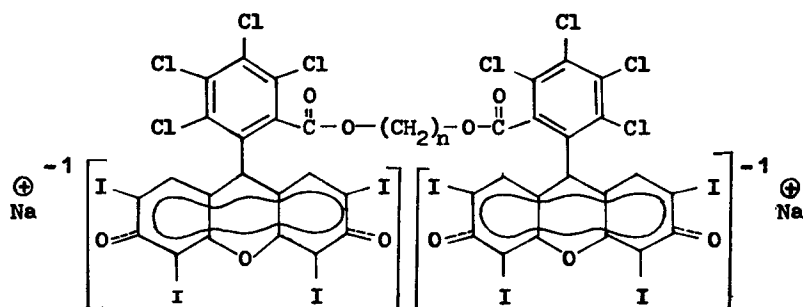
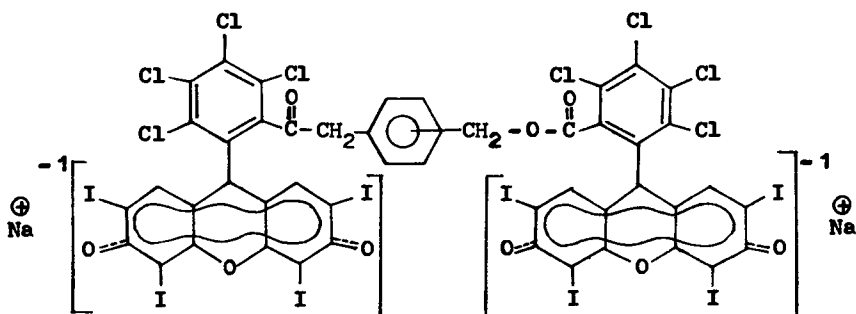
1.2. Właściwości fotochemiczne i fotofizyczne dimerów Rózu bengalskiego

Efekty towarzyszące asocjacji złożonych związków organicznych stanowią obszar intensywnych badań, tym bardziej, że obserwowane właściwości asocjatów są bardzo zróżnicowane i właściwie trudne do usystematyzowania [49, 117]. Dużo łatwiejszy jest podział metod badawczych, w których próbuje się uzyskać wyjaśnienie migracji energii w zasocjowanych złożonych związkach organicznych. Można tu wydzielić zasadnicze trzy grupy eksperymentów: badanie stężonych roztworów [41-47], badanie chemicznych α , ω dimerów [129, 130] oraz bardzo szeroki zakres badań migracji energii w polimerach [131-133].

Studia nad α , ω dipochodnymi wielu barwników są praktycznie niemożliwe, a to z uwagi na właściwości chemiczne tej grupy związków, właściwości, które uniemożliwiają syntezę takich związków. Róż bengalski należy do tej części barwników, dla których synteza α , ω diestrów jest możliwa (rozdział II, część doświadczalna).

Strukturę badanych polimetylenowych i ksylienenowych estrów Rózu bengalskiego przedstawiają prezentowane niżej wzory:



α, ω polimetylenowe estry Rózu bengalskiego^{XX}

 α, α' ksylilene estry Rózu bengalskiego^{XX}


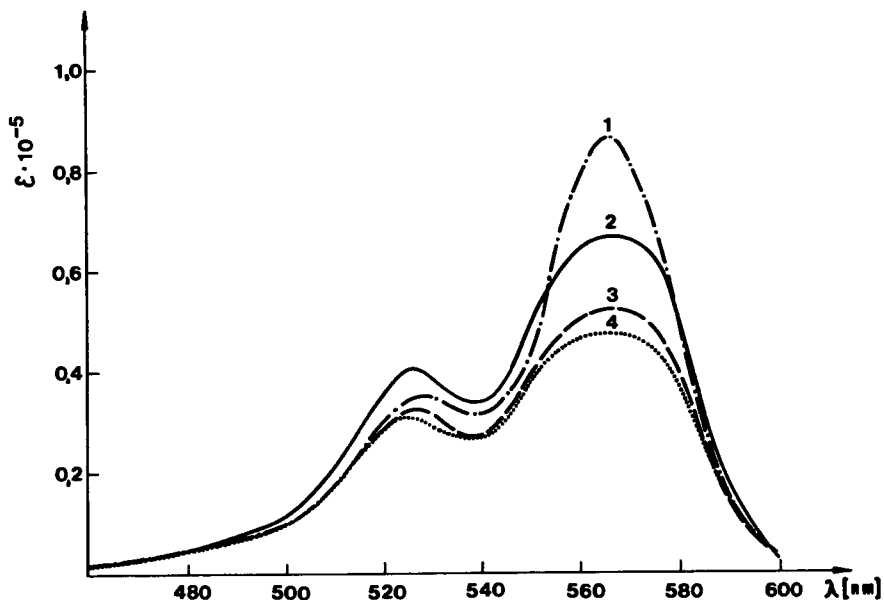
Widma absorpcyjne w zakresie widzialnym badanych diestrów mają kształt zbliżony do widm monomerycznych pochodnych Rózu bengalskiego. Jednak już przy stosunkowo niskich stężeniach obserwuje się silną deformację kształtu widma i zmniejszanie molowego współczynnika absorpcji. Efekty te zilustrowano przykładowymi widmami absorpcyjnymi RB-5-RB, przedstawionymi na rysunku 22.

Łatwo zauważyć, że RB-5-RB (podobnie zachowują się pozostałe α, ω polimetylenowe estry Rózu bengalskiego), nawet przy stosunkowo małych stężeniach, wykazuje odchylenia od prawa Lamberta-Beera. Również α, α' ksylilene estry Rózu bengalskiego już w obszarze niskich stężeń wykazują wyraźne zmniejszenie molowego współczynnika absorpcji [116]. Efekty wpływu stężenia na kształt i intensywność widma absorpcyjnego są jeszcze bardziej wyraźne w rozpuszczalnikach aprotycznych. Efekty te ilustruje rysunek 23.

Z danych zaprezentowanych na rysunku 23 wynika również, że struktura badanych związków wpływa na charakter widma absorpcyjnego.

^{XX} Skrócona notacja: RB-n-RB, gdzie: n wskazuje liczbę grup metylenowych dzielących dwie cząsteczki Rózu bengalskiego.

^{XX} Skrócona notacja: RB-p-RB, RB-m-RB, RB-o-RB, gdzie indeksy p, m, o wskazują pozycję w pierścieniu aromatycznym, do którego przyłączone są cząsteczki Rózu bengalskiego.



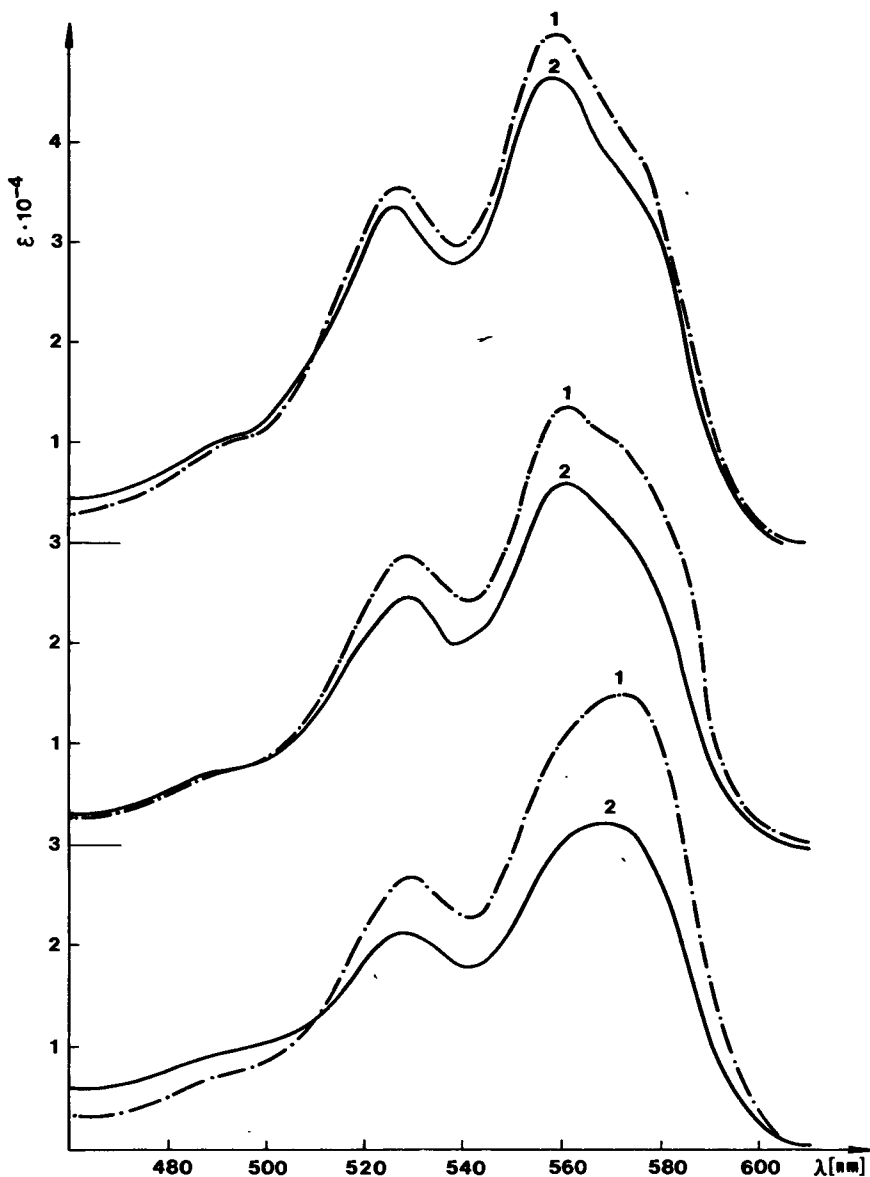
Rys.22. Elektronowe widma absorpcyjne dla RB-5-RB w EtOH:
 1) $c = 10,5 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³; 2) $c = 5,25 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³
 3) $c = 9,71 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³; 4) $c = 1,49 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³

Analizując dane uzyskane dla badanych α , (ω polimetylenowych i α, α' ksyliłenowych estrów (C-2') Rózu bengalskiego można w podsumowaniu stwierdzić, że:

- zwiększanie stężenia powyżej pewnej wartości powoduje zmniejszenie molowego współczynnika absorpcji,
- zwiększanie stężenia powyżej pewnej wartości powoduje zmianę kształtu widma absorpcyjnego,
- zwiększaniu stężenia towarzyszy zmiana położenia maksimum absorpcji.

Omawiane w niniejszym rozdziale α , (ω polimetylenowe i α, α' ksyliłenowe estry (C-2') Rózu bengalskiego zostały zsyntezowane z założeniem, że zbliżanie do siebie przy pomocy wiązań chemicznych dwu cząsteczek Rózu bengalskiego ułatwi tworzenie się wewnątrzcząsteczkowych dimerów. Metodę tę z dobrymi rezultatami zastosowano do ułatwienia formowania ekscimerów [129, 130], przyjmując, że łańcuchy polimetylenowe są wystarczająco elastyczne, by możliwe było dowolne ustawienie cząsteczek tworzących ekscimer.

Wybór tej metody „wymuszania” tworzenia się dimerów zdaje się mieć dużą przewagę nad innymi metodami. Najpowszechniej stosowaną jest zwiększanie stężenia aż do momentu, gdy zaczyna zauważać się zmiany w widmie absorpcyjnym [42 - 47]. Dużą niedogodnością tej metody jest konieczność określenia grubości warstwy absorbującej. Dla związku o molowym współczynniku absorpcji rzędu 10^5 i stężeniu 10^{-2} M stanowi to dość poważny problem eksperymentalny.



Rys.23. Widma elektronowe w zakresie widzialnym α, α' ksylilenowych (C-2')

estrów Rózu bengalskiego w THF:

- a) RB-p-RB: 1 - $c = 9,56 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$; 2 - $c = 4,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$
 b) RB-m-RB: 1 - $c = 9,56 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$; 2 - $c = 4,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$
 c) RB-o-RB: 1 - $c = 10,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$; 2 - $c = 5,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

Inną metodą „wymuszania” agregacji barwników jest ich oddziaływanie z polipeptydami, posiadającymi powtarzający się rozkład ładunków [118, 134]. Interesującym rozwiązaniem jest zastosowanie związków powierzchniowo czynnych [63, 64, 118, 134], czy zmiana mocy jonowej roztworu, w którym rozpuszczony jest barwnik [117]. Ta ostatnia metoda budzi jednak pewne wątpliwości, gdyż dodatek obcych jonów, nawet przy małych stężeniach barwnika, może zdecydowanie zmieniać charakter widma absorpcyjnego [122].

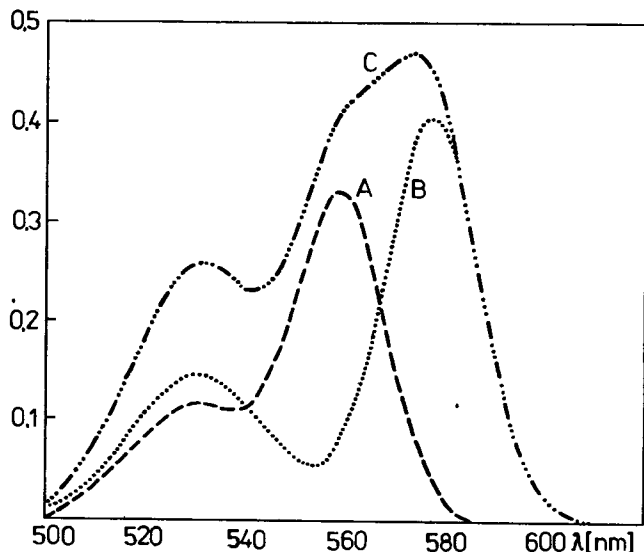
Chemiczne połączenie dwu cząsteczek barwnika ułatwia zapewne tworzenie dimerów [129, 130]. Jednakże obserwowane efekty dla Rózu bengalskiego nie są tak wyraźne, jak w przypadku innych barwników [49, 135].

Bazując na teorii Forstera [136] dotyczącej agregacji cząsteczek należy się spodziewać, że warunkiem koniecznym tworzenia agregatu jest uzyskanie równoległości cząstek tworzących agregaty. Gdy to nastąpi, efektem towarzyszącym agregacji winno być rozszczepienie widma absorpcyjnego. W rodzinie barwników ksantenowych efekt ten jest bardzo wyraźny w przypadku Rodaminy 6G [49, 135], mniej widoczny dla barwników grupy Fluoresceiny [42 - 47] i nieznaczny w przypadku agregatów Rózu bengalskiego [113]. Brak wyraźnych objawów rozszczepienia widma absorpcyjnego nie znaczy, że proces ten nie następuje. G. R. Jones [118] dla takich przypadków zaproponował komputerową analizę widm, zakładając, że obserwowane widmo absorpcyjne jest sumą krzywych Gaussa. Sposób ten zastosowano również do analizy widm absorpcyjnych dimerów Rózu bengalskiego [116].

Podsumowując uzyskane w ten sposób wyniki należy stwierdzić, że krzywą widma absorpcyjnego monomeru Rózu bengalskiego można odwzorować za pomocą trzech krzywych Gaussa (współczynnik korelacji 0,999). Zastosowanie tej metody dla RB-o-RB dało wyniki zaprezentowane na rysunku 24, ze współczynnikiem korelacji równym 0,9999.

Analizie poddano widma absorpcyjne α, α' ksyliłenowych estrów (C-2') Rózu bengalskiego, RB-5-RB i RB-4-RB w aprotycznym THF i RB-5-RB w EtOH. Podsumowując uzyskane w ten sposób dane można stwierdzić, że:

- w obszarze stężeń $1,0 \cdot 10^{-6}$ M badane związki występują jako mieszanina monomerów i dimerów. Rozpuszczalnik aprotyczny sprzyja tworzeniu się dimerów. Obecność dimeru sygnalizowana jest pojawieniem się pasma absorpcyjnego przesuniętego w kierunku fal dłuższych w stosunku do głównego pasma absorpcyjnego monomeru,
- zwiększenie stężenia od $1,0 \cdot 10^{-5}$ do $1,0 \cdot 10^{-4}$ M powoduje wyraźne zwiększenie frakcji dimeru w roztworze. Następuje również wzajemna reorientacja cząsteczek dimeru, co powoduje pojawianie się drugiego pasma absorpcyjnego, przesuniętego w kierunku fal krótszych (pasma H). W aprotycznym THF barwnik istnieje tylko w postaci dimerów. W protycznym EtOH nawet przy stężeniu $1,49 \cdot 10^{-4}$ M obserwuje się w dalszym ciągu istnienie frakcji monomerowej, ale udział monomeru w roztworze stanowi zaledwie kilka procent całkowitej ilości badanego związku.



Rys.24. Przykład dekompozycji widma absorpcyjnego RB-o-RB z zastosowaniem sum krzywych Gaussa:
A - pasmo H, B - pasmo J, C - obserwowane widmo absorpcyjne

Do analizy właściwości otrzymanych dimerów zostało użyte przybliżenie punkt-dipol-punkt-dipol molekularnej teorii ekscitonów [137]. W myśl tej teorii, stosunek mocy oscylatora pasma J do mocy oscylatora pasma H rozszczepionego widma absorpcyjnego dimeru w sposób pośredni określa kąt θ pomiędzy głównymi oscylatorami dwu cząsteczek. Zależność ta opisana jest wzorem:

$$\frac{f_J}{f_H} = \operatorname{tg}^2 \frac{\theta}{2} \quad (4)$$

Odległość R pomiędzy centrami dwu molekuł obliczyć można z energii rezonansowej U oddziaływania dwu cząsteczek (wielkość, która jest równa połowie odległości wyrażonej w cm^{-1} pomiędzy maksimami rozszczepionego widma dimeru), stosując zaprezentowane zależności:

$$U = \frac{(M)^2}{R^3} \cos \theta \quad (5)$$

lub

$$U = \frac{(M)^2}{R^3} \left[\cos \theta + 3 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right] \quad (6)$$

gdzie:

$(M)^2$ - kwadrat momentu przejścia dla monomeru

Z powyższych modeli pierwszy (5) opisuje dimer, w którym cząsteczki tworzą strukturę typu „sandwich” pod kątem θ pomiędzy kierunkami polaryza-

cji oscylatora każdej cząsteczki. W przypadku barwników ksantenowych oscylator absorpcji jest spolaryzowany wzdłuż części ksantenowej barwnika [44, 45, 47].

Model drugi (6) [137] opisuje sytuację, w której θ jest kątem pomiędzy płaszczyznami części ksantenowych barwnika.

Do przeprowadzenia obliczeń niezbędne było określenie niektórych danych fotofizycznych monomeru estru (C-2') Rózu bengalskiego. Dane te sumuje prezentowana niżej tabela 5.

Tabela 5

Podstawowe dane fotofizyczne estru benzylowego (C-2') Rózu bengalskiego

Lp.	Parametr	Symbol	Wartość
1	Maksimum absorpcji		566 - 567 nm
2	Natężenie integralne absorpcji	A	$1,14 \cdot 10^8$
3	Moc oscylatora	f	0,457
4	Dipolowy moment przejścia	H	$7,73 \cdot 10^{-18}$ j.Es cm = 7,73 D
5	Kwadrat momentu przejścia	(M) ²	$2,90 \cdot 10^{-19}$ m

* przyjęty za [45] i [118].

Posługując się danymi eksperymentalnymi i wzorami (5) i (6) dokonano obliczeń charakteryzujących właściwości dimerów Rózu bengalskiego. Dane te sumują tabele 6 i 7.

Tabela 6

Parametry fotofizyczne dimerów Rózu bengalskiego w THF

Związek	Stężenie M	U [cm ⁻¹]	θ [°]	R ₁ [Å]	R ₂ [Å]	H _H [*]
RB-o-RB	$1,03 \cdot 10^{-5}$	281	97,5	A	11,7	0,70
RB-m-RB	$5,07 \cdot 10^{-5}$	-	ok. 180	A	A	-
RB-p-RB	$4,78 \cdot 10^{-5}$	-	ok. 180	A	A	-
RB-5-RB	$9,78 \cdot 10^{-5}$	271	123	A	12,3	0,72
RB-4-RB	$9,78 \cdot 10^{-5}$	-	ok. 180	A	A	-

* H_H - współczynnik hypochromowości będący stosunkiem sumy mocy oscylatorów pasma J i H do mocy oscylatora monomeru (wartość tę wyznaczono obliczając moc oscylatorów dla głównych składowych Gaussa widm absorpcyjnych).

Tabela 7

Parametry fotofizyczne dimerów Rózu bengalskiego w EtOH

Związek	Stężenie M	U [cm ⁻¹]	θ [°]	R ₁ [Å]	R ₂ [Å]	H _H
RB-5-RB	4,80 · 10 ⁻⁴	427	66,2	6,5	6,9	0,33
	10,5 · 10 ⁻⁶	-	ok. 180	A	A	-
A - odległość limitowana długością fragmentu łączącego cząsteczki Rózu bengalskiego.						dwie

Dane zestawione w tabelach 6 i 7 pozwalają stwierdzić istnienie trzech grup dimerów. Pierwsza, najbardziej liczna, obejmuje grupę, w której kąt pomiędzy dimeryzującymi cząsteczkami wynosi około 180°, jak również nie występuje pasmo H dimeru. Sugeruje to dimer typu „ogon-głowa”, w którym dwie cząsteczki tworzące dimer są równoległe do siebie, ale wzajemnie przesunięte. Ten typ dimeru obserwowano w micelach związków powierzchniowo czynnych [118]. Drugi typ dimeru to dimer, w którym kąt pomiędzy oscylatorami przejścia jest większy niż 90° (97,5° dla RB-o-RB w THF). Ten typ dimeru był obserwowany dla Eozyny [118]. W tym przypadku odległość obliczana z użyciem wzoru (5) daje wartość ujemną, co zasadniczo eliminuje stosowanie tego modelu do opisu dimeryzujących cząsteczek barwnika. Model reprezentowany przez wzór (6) daje odległość 11,7 Å, odległość znacznie większą niż obserwowana dla Eozyny (8,3 Å) [118]. Wreszcie trzeci typ dimeru z θ = 66° (obserwowany dla RB-5-RB w EtOH) daje odległość pomiędzy częściami ksantenowymi rzędu 6,5 + 6,9 Å.

Zachowanie się RB-5-RB w roztworze EtOH jest interesującym przypadkiem, w którym obserwuje się wpływ stężenia na geometrię tworzonego dimeru. W obszarze niskich stężeń występuje dimer typu „ogon-głowa”. Zwiększenie stężenia powoduje reorientację cząsteczek barwnika i tworzy się dimer o całkowicie innej geometrii.

Interesujące jest porównanie właściwości fotofizycznych dimerów barwników grupy Fluoresceiny. Zestawienie umożliwiające takie porównanie prezentuje tabela 8.

Tabela 8

Zestawienie właściwości fotofizycznych dimerów barwników grupy Fluoresceiny

Typ barwnika	U [cm ⁻¹]		H _H		Monomer β _{ISC} [21]
	min	max	min	max	
Fluoresceina [45]	717		0,84		0,03
Eozyna [118]	546	687	0,6	0,79	0,32
Róż bengalski	271	427	0,33	0,72	0,86

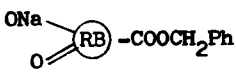
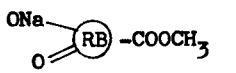
Prawidłowości zauważone w tabeli 8 to: zmniejszanie się energii oddziaływania rezonansowego U i zmniejszanie się współczynnika hypochromowości H_H , gdy wydajność kwantowa przejścia międzysystemowego monomeru rośnie.

Badania widm fluorescencji α, ω polimetylenowych i α, α' ksylilowych estrów (C-2') Rózu bengalskiego wykazały tylko istnienie emisji monomerowej. Obserwacja ta jest zgodna z badaniami nad Fluoresceiną [46] czy Eozyną [134], a z innych barwników ksantenowych chociażby z badaniami nad Rodaminą 6G [138], jest jednak sprzeczna z badaniami Xu i Neckersa [117]. Badacze ci stwierdzili istnienie fluorescencji emitowanej przez dimery Rózu bengalskiego. Sądzić jednak należy, że zarówno technika pomiaru, jak i sposób wymuszania dimeryzacji Rózu bengalskiego (poprzez zwiększanie mocy jonowej roztworu), mogą dawać wyniki sugerujące istnienie fluorescencji dimeru, mimo nieobecności takiej emisji [117, 122].

Istnieniu dimerów w roztworze towarzyszy zwykle silne wygaszanie fluorescencji [46, 134, 138] obserwowane często jako skrócenie czasu życia fluorescencji [63, 64]. Ponieważ tego typu badania wnoszą informację na temat energetycznych zależności pomiędzy cząsteczkami, dla wybranych związków przeprowadzono pomiary czasów życia fluorescencji i porównano je z ich monomerycznymi odpowiednikami. Rezultaty tych badań zestawiono w tabeli 9.

Tabela 9

Średni czas życia fluorescencji dla wybranych diestrów Rózu bengalskiego i ich monomerycznych odpowiedników ($\lambda_{WZ} = 580 \text{ nm}$)

Badany związek	w EtOH		w MeCN	
	τ_F [ns]	parametry badanego roztworu	τ_F [ns]	parametry badanego roztworu
RB-p-RB	0,296	$\lambda_{\max} = 564 \text{ nm}$ A = 0,28	0,71	$\lambda_{\max} = 564 \text{ nm}$ A = 0,7
	0,75	$\lambda_{\max} = 566 \text{ nm}$ A = 0,30	2,0	$\lambda_{\max} = 566 \text{ nm}$ A = 0,30
RB-5-RB	0,45	$\lambda_{\max} = 568 \text{ nm}$ A = 0,29	0,58	$\lambda_{\max} = 566 \text{ nm}$ A = 0,30
	0,54	$\lambda_{\max} = 564 \text{ nm}$ A = 0,22	1,87	$\lambda_{\max} = 566 \text{ nm}$ A = 0,36

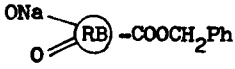
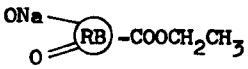
Badania właściwości elektronowych widm absorpcyjnych α, ω polimetylenowych i α, α' ksylilowych estrów (C-2') Rózu bengalskiego wykazały, że dimery barwnika istnieją nawet przy bardzo małych stężeniach. Stąd anali-

zując dane zestawione w tabeli 9 stwierdzić można, że dimeryzacja zachodzi efektywniej w rozpuszczalnikach aprotycznych.

Dodatkowych informacji o właściwościach α , ω polimetylenowych i α , α' ksyliłenowych estrów (C-2") Rózu bengalskiego dostarczyły badania wydajności kwantowej tworzenia tlenu singletowego z zastosowaniem w/w pochodnych jako sensybilizatorów tlenu singletowego. Rezultaty takich badań ilustruje tabela 10.

Tabela 10

Wydajności kwantowe tworzenia tlenu singletowego dla wybranych diestrów Rózu bengalskiego i odpowiadających im monomerów (w MeOH)

Badany związek	$\phi_{^1O_2} = \phi_{ISC}$
RB-p-RB	0,47
	0,72 ^{KK}
RB-5-RB	0,37
	0,73 ^{KK}
^{KK} z [103]; ^{KKK} z [14]	

Można łatwo udowodnić, że w pewnych warunkach wydajność kwantowa tworzenia tlenu singletowego jest równa wydajności kwantowej przejścia międzysystemowego [139].

Wyniki z tabeli 10 są w dużej zgodności z wynikami otrzymanymi dla porfiryn o różnych stopniach agregacji [140], co w sumie pozwala wnioskować, że tworzeniu dimerów towarzyszy wyraźne obniżenie wydajności kwantowej przejścia międzysystemowego.

Zaprezentowane w niniejszym rozdziale dane doświadczalne potwierdzają mechanizm wygaszania energii wzbudzenia zaproponowany dla barwników ksan-tenowych przez Arbeloa [46, 47] i potwierdzony przez prace Jonesa [118, 134]. Mechanizm ten przewiduje kilka kanałów wygaszania, z których główne to:

- wygaszanie przez monomeryczne cząsteczki w niewzbudzonym stanie singletowym ($k_m = k_{dif}$); mechanizm ten jest dodatkowo potwierdzony badaniami Rodgersa [63, 64],
- wygaszanie przez istniejące w roztworze dimery, dla których $k_d > k_{dif}$,
- wygaszanie przez istniejące w roztworze wyższe agregaty. W przypadku badanych związków istnienie takich form jest mało prawdopodobne.

1.3. Polimeryczne pochodne Rózu bengalskiego

1.3.1. Charakterystyka spektroskopowa Poly-RB w roztworach

Głównym celem, jaki przyświecał podjęciu prac nad polimerycznymi pochodnymi Rózu bengalskiego, było wyjaśnienie procesów, które prowadzą do obniżenia wydajności kwantowej tworzenia tlenu singletowego dla heterogenicznego sensybilizatora 1O_2 (P -RB). Według danych literaturowych $\Phi_{^1O_2}$ dla tego typu sensybilizatora wynosi 0,42 [7, 8].

Najprostszym rozwiązaniem eksperymentalnym wydawała się synteza i badania rozpuszczalnych polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego. Aby to zrealizować postanowiono zsyntezować rozpuszczalny analog P -RB [7, 8], który dla odróżnienia oznakowano Poly-RB lub Poly- $\text{RB} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{ONa} \end{matrix}$.

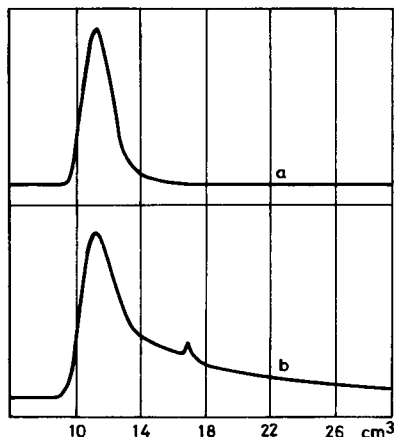
Rozpuszczalny Poly-RB próbowano zsyntezować poddając kopolimeryzacji rodnikowej styren z solą sodową winylobenzylowego estru (C-2') Rózu bengalskiego. Jednakże próby te skończyły się niepowodzeniem. Nawet kopolimeryzacja mieszaniny zawierającej jeden mer pochodnej Rózu bengalskiego na pięćset merów styrenu nie dała polimeru o dużej masie cząsteczkowej. Dodatkowo produkt polimeryzacji był prawie bezbarwny, co świadczyło o zmianach strukturalnych zachodzących w cząsteczce Rózu bengalskiego. Niemożność otrzymania Poly-RB w wyniku polimeryzacji wolnorodnikowej kopolimerów zawierających w swej strukturze cząsteczki Rózu bengalskiego można wytłumaczyć obecnością w cząsteczce barwnika ugrupowania chinoidowego, które prawdopodobnie wygasza wolne rodniki, istniejące w mieszaninie monomerów. Również próby polimeryzacji kationowej nie dały oczekiwanych rezultatów.

Poly- $\text{RB} \begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{O} \end{matrix}$ otrzymano w wyniku syntezy poli(styren-chlorometylwinylobenzenu) z Różem bengalskim w roztworze DMF. Wyjściowy polimer otrzymano w wyniku kopolimeryzacji dwóch części molowych styrenu i jednej części molowej chlorometylwinylobenzenu. W celu otrzymania Poly-RB o różnej ilości przyłączonego (proponuje się stosowanie wyrażenia „załadowanie”; z ang. loading - załadowanie, które najlepiej oddaje charakter efektu) Rózu bengalskiego, do syntezy z tą samą ilością kopolimeru użyto różnych ilości Rózu bengalskiego.

Do charakterystyki modyfikowanych Różem bengalskim polimerów zastosowano chromatografię żelową. Wyniki badań przedstawia rysunek 25.

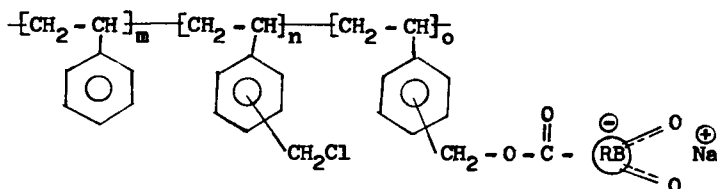
Dane przedstawione na rysunku 25 posłużyły do obliczenia średniej masy cząsteczkowej wyjściowego polimeru. Wynosiła ona 107 000. Warto jeszcze zwrócić uwagę na chromatogram Poly-RB-51 (rys.25b). Otóż mimo zabezpieczenia przed światłem i prowadzenia syntezy w atmosferze azotu (który jak się okazało zawiera pewne ilości tlenu), otrzymany Poly-RB-51 zawiera większą ilość małowielocząsteczkowych frakcji (łagodniejsze opadanie krzywej chromatograficznej), w porównaniu z wyjściowym polimerem. Przypuszcza się, że jest to wynikiem procesu fotoutleniania polistyrenu według powszechnie znanych mechanizmów [141 - 142]. Przypuszczenie to oparte jest na założeniu, że całkowite wyeliminowanie wpływu światła i tlenu na polimer nie było możliwe, tym bardziej, że oczyszczanie Poly-RB-51 przeprowadzano przy pełnym

oświetleniu i stosując nieodgazowane rozpuszczalniki. Wszystko to wskazuje na fakt, że struktura Poly-RB nie jest strukturą trwałą podczas oświetlenia w obecności tlenu, gdyż nie można wykluczyć tworzenia się również struktur usieciowanych [141, 142], które muszą być usunięte z roztworu przed analizą metodą chromatografii żelowej (GPC).



Rys.25. Chromatogram wysokociśnieniowej chromatografii żelowej (GPC):
a) polimer wyjściowy: poli(styren-chlorometylwinylobenzen),
b) Poly-RB-51

Abstrahując jednakże od procesów ubocznych można przyjąć, że rozpuszczalny polimer można opisać następującą strukturą:



gdzie $m : n = 2 : 1$, natomiast $n : o$ zależy od ilości użytego w syntezie Rózu bengalskiego.

Rezultaty przeprowadzonych syntez oraz niektóre dane analityczne otrzymanych Poly-RB zestawiono w tabeli 11.

Krótkiego omówienia wymagają dane z tabeli 11. Analizie elementarnej poddano trzy typy polimerów. Analiza ta wykazała, że około 70-75% użytego w syntezie Rózu bengalskiego zostało przyłączone do łańcucha polimerowego. Biorąc pod uwagę znacznie większy nadmiar grup $-\text{CH}_2\text{Cl}$ w polimerach o mniejszej ilości wbudowanego barwnika sądzić można, że i dla tych polimerów ilość przyłączonego Rózu bengalskiego nie będzie mniejsza niż 70-75%. Nie znajduje to jednak potwierdzenia w analizie metodą pomiaru absorpcji grupy $\text{C}=\text{O}$ w zakresie IR. Gdy stosunek największej ilości użytego w syntezie barwnika był jak 1 : 30, to stosunek absorpcji grupy $\text{C}=\text{O}$ w polimerach z największą i najmniejszą ilością wzbudzonego barwnika wynosi zaledwie 1:8.

Tabela 11

Wydajność reakcji, procent grup $-\text{CH}_2\text{Cl}$ w stosunku do użytego Rózu bengalskiego, położenie częstości charakterystycznej grupy $\text{C}=\text{O}$, względne wartości absorpcji grupy $\text{C}=\text{O}$ (w stosunku do polistyrenu) oraz wyniki analizy elementarnej (% przyłączenia do polimeru użytego w syntezie Rózu bengalskiego)

Polimer	Wydajność [g]	% grup $-\text{CH}_2\text{Cl}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ [cm^{-1}]	$A_{\text{C}=\text{O}}$ *	% przyłączenia RB
Poly-RB-51	0,85	1,65	1725,0	0,0773	-
Poly-RB-102	0,95	3,30	1725,0	0,1981	-
Poly-RB-152	0,77	5,00	1725,0	0,4265	-
Poly-RB-305	1,03	10,0	1741,4	0,3377	-
Poly-RB-450	1,15	15,0	1728,1	0,495	73,33
Poly-RB-610	0,90	20,0	1738,3	0,4078	70,27
Poly-RB-1520	1,05	50,0	1739,8	0,6108	76,23

* Analizę wartości absorpcji grupy $\text{C}=\text{O}$ przeprowadzono z zastosowaniem spektrofotometru IR z transformacją Fouriera z komputerową analizą widma.

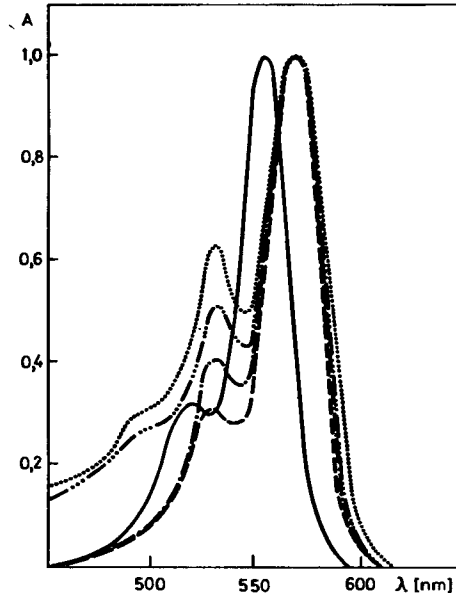
Analiza elementarna jest najbardziej obiektywną metodą analityczną, zatem ocena stopnia przyłączenia barwnika metodami spektroskopowymi winna być traktowana ostrożnie.

Otrzymane polimery rozpuszczają się w aprotycznych rozpuszczalnikach, takich jak: chlorek metylenu czy chloroform. Wyjątek stanowi Poly-RB-1520, który rozpuszcza się w mieszaninie CH_2Cl_2 - MeOH (1 : 1).

Na rysunku 26 przedstawiono widma elektronowe w zakresie widzialnym badanych Poly-RB.

W celu ilościowej oceny właściwości absorpcyjnych badanych polimerów obliczono dla każdego polimeru absorpcję roztworu zawierającego 1 mg polimeru na dm^3 roztworu, tzn. stężenie wagowe Poly-RB było to samo, ale ilość zawartego w nim Rózu bengalskiego zależała od typu badanego polimeru. Wyniki analizy widm w zakresie widzialnym badanych polimerów zestawiono w tabeli 12.

Z danych przedstawionych w tabeli 12, dwa parametry (A_1 mg/dm^3 i $A_{\lambda_1}/A_{\lambda_2}$) wydają się szczególnie interesujące. Przeanalizujemy w pierwszej kolejności parametr A_1 mg/dm^3 . Analizę taką ułatwi rysunek 27. Przedstawiona na rysunku 27 zależność tylko na pierwszy rzut oka wydaje się być zaskakująca. Mamy tu do czynienia z dwoma różnymi zachowaniami. Obszar pierwszy obejmuje polimery o niskim stopniu przyłączenia Rózu bengalskiego, gdzie absorpcja 1 mg Poly-RB sukcesywnie wzrasta, zgodnie z prawem Lamberta-Beera. Obszar drugi to gwałtowne obniżenie wartości absorpcji 1 mg Poly-RB, a następnie jej stopniowy wzrost, ale nie w tym samym stopniu jak dla polimerów o niskiej zawartości Rózu bengalskiego.



Rys.26. Znormalizowane widma absorpcyjne w zakresie widzialnym badanych polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego w CH_2Cl_2 :

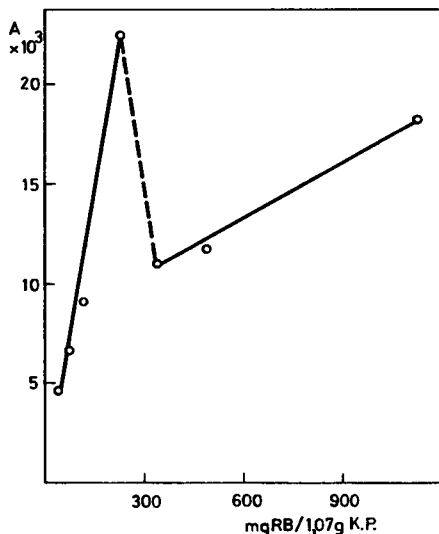
----- Poly-RB-51; - · - · - · Poly-RB-152;
 · · · · · Poly-RB-450; · · · · · Poly-RB-610;
 ————— Róż bengalski w MeOH

Tabela 12

Parametry widm absorpcyjnych w zakresie widzialnym polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego

Typ polimeru	$A_1 \text{ mg/dm}^3 \cdot 10^3$	λ_{max}^1 [nm]	λ_{max}^2 [nm]	$\frac{A_{\lambda_1}}{A_{\lambda_2}}$	λ_{min}^3 [nm]
Poly-RB-51	4,63	571,0	529	3,165	541
Poly-RB-102	6,33	572,0	532	2,685	544
Poly-RB-152	9,11	572,0	532	2,418	544
Poly-RB-305	22,35	572,0	532	2,674	544
Poly-RB-450	11,0	572,5	532	1,935	546
Poly-RB-610	11,5	572,5	532	1,593	547
Poly-RB-1520 [✱]	18,2	570,0	531	2,057	541

[✱] Pomiar wykonano w roztworze CH_2Cl_2 - MeOH (1:1).



Rys.27. Wartość A_1 mg/dm^3 jako funkcja ilości Rózu bengalskiego przyłączonego do polimeru ($\text{mg}/1,07$ g kopolimeru)

Drugim charakterystycznym parametrem (przy analizie rysunku 26 i danych z tabeli 12) jest $A_{\lambda_1}/A_{\lambda_2}$. Z wyjątkiem Poly-RB-51, polimery o niskiej ilości przyłączonego Rózu bengalskiego charakteryzowały się bardzo zbliżoną wartością $A_{\lambda_1}/A_{\lambda_2}$. Wskaźnik ten ulega gwałtownemu obniżeniu dla Poly-RB-450, polimeru, dla którego absorpcja $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ również ulega dużemu obniżeniu. Ze wzrostem ilości przyłączonego Rózu bengalskiego $A_{\lambda_1}/A_{\lambda_2}$ ulega dalszemu zmniejszeniu (analiza nie obejmowała Poly-RB-1520, gdyż polimer ten badano w innym rozpuszczalniku).

Z rozdziału poświęconego dimerom Rózu bengalskiego (p.1.2) wynika, że zmiana wartości $\epsilon_{\lambda_{\text{max}}}$ i $A_{\lambda_1}/A_{\lambda_2}$ towarzyszy tworzeniu się asocjatów. Zmiany absorpcji $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ i $A_{\lambda_1}/A_{\lambda_2}$ można w przypadku badanych polimerów wytłumaczyć przyjmując tworzenie się agregatów. Wyjaśnienia wymaga tylko charakter przebiegu zmian tych parametrów. Analizując prace Winnika [143, 144] możemy stwierdzić, że zdolność cyklizacji fragmentów polimerowych, a więc efektywność tworzenia agregatów zależy od charakteru rozpuszczalnika jak i typu polimeru, a konkretnie od współczynnika rozpuszczalności Hildebranda δ_H oraz od długości łańcucha separującego badane molekuly.

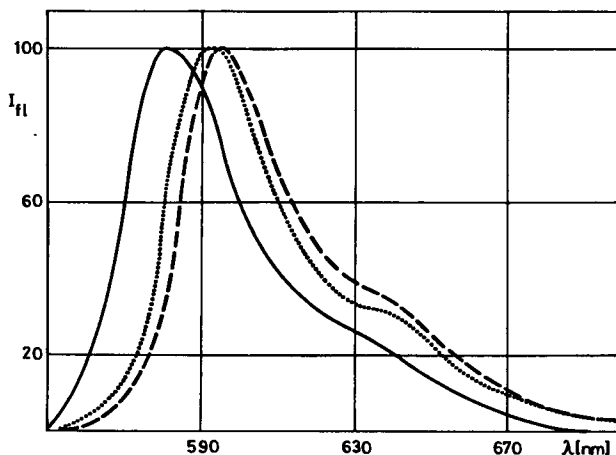
Na podstawie wymienionych prac możemy przyjąć, że w przypadku badanych polimerów mamy do czynienia z obu efektami.

Efekt pierwszy - rozpuszczalność Poly-RB. Polistyren jest dobrze rozpuszczalny w CH_2Cl_2 . Przyłączony do niego Róż bengalski jest praktycznie nierozpuszczalny w CH_2Cl_2 . Sól sodowa estru benzylowego (C-2') Rózu bengalskiego nie rozpuszcza się w CH_2Cl_2 . Zatem zwiększenie ilości przyłączonego do polimeru Rózu bengalskiego będzie obniżało rozpuszczalność Poly-RB w CH_2Cl_2 , a zatem przyspieszało proces cyklizacji łańcucha, a więc przyspieszało tworzenie asocjatów.

Efekt drugi - zdolność cyklizacji fragmentów polimerowych w zależności od ilości wiązań dzielących dwie dimerizujące cząsteczki Rózu bengalskiego. Zdolność cyklizacji maleje ze wzrostem długości łańcucha separującego dwie cząsteczki. Zatem dla Poly-RB z małą ilością przyłączonego Rózu bengalskiego zdolność tworzenia dimerów, jak również asocjatyw o wyższym stopniu agregacji, będzie znacznie niższa niż dla Poly-RB z dużą ilością wbudowanego Rózu bengalskiego.

Połączenie obu omówionych efektów może w pewnym zakresie ilości przyłączonego Rózu bengalskiego gwałtownie przyspieszać proces cyklizacji i tworzenie asocjatyw, co obrazują zmiany A_1 mg/dm³ i $A_{\lambda_1}/A_{\lambda_2}$.

Badania widm luminescencji Poly-RB nie wnoszą dodatkowych informacji o właściwościach spektroskopowych pochodnych Rózu bengalskiego. Ilustracją tego są widma fluorescencji Poly-RB-51 i Poly-RB-610 w CH₂Cl₂ przedstawione na rysunku 28.



Rys.28. Widma fluorescencji w temperaturze otoczenia. Stężenia barwnika odpowiadają $c = 14,0 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³

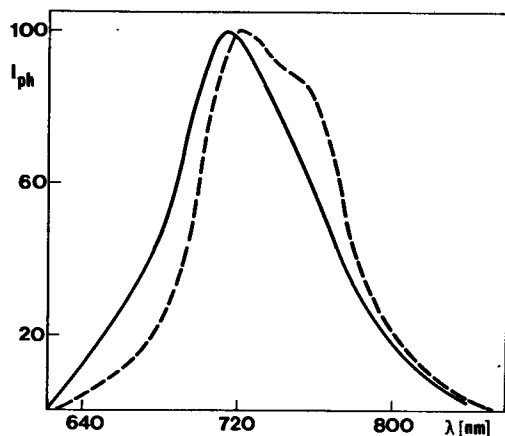
— sól sodowa estru benzylowego (C-2') Rózu bengalskiego w MeOH; Poly-RB-51 w CH₂Cl₂; ---- Poly-RB-610 w CH₂Cl₂

Nieznaczne różnice pomiędzy fluorescencją Poly-RB-51 i Poly-RB-610 stają się zrozumiałe, gdy luminescencję tych pochodnych porównamy z właściwościami dimerów Rózu bengalskiego. Jeżeli nawet barwnik tworzy asocjaty, to wykazanie ich obecności z użyciem fluorescencji jest niemożliwe, zarówno w temperaturze pokojowej, jak i temperaturze ciekłego azotu.

Bardziej interesujące wyniki uzyskano badając fosforescencję Poly-RB w roztworach MTHF. Dla porównania zmierzono również fosforescencję monomerycznego analogu Poly-RB, tj. soli sodowej estru benzylowego (C-2') Rózu bengalskiego.

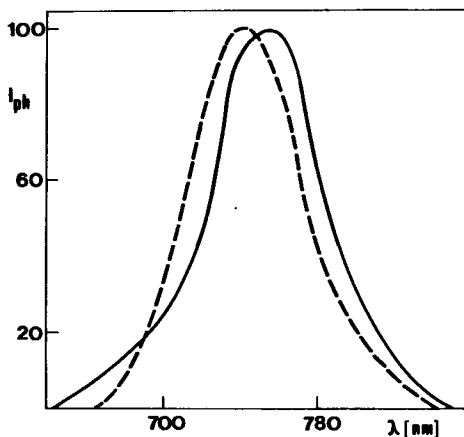
Już badania fosforescencji soli sodowej estru benzylowego (C-2') Rózu bengalskiego wykazały zależność kształtu widma fosforescencji od stężenia badanego związku.

Jak pokazano na rysunku 29, wzrost stężenia badanej pochodnej Rózu bengalskiego powoduje przesunięcie widma fosforescencji w kierunku fal dłuższych, z wyraźnym formowaniem dodatkowego pasma w czerwonym obszarze widma.



Rys.29. Widmo fosforescencji soli sodowej estru benzylowego (C-2') Rózu bengalskiego w MTHF ($\lambda_{WZ} = 550 \text{ nm}$):
 ----- $c = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, — $c = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

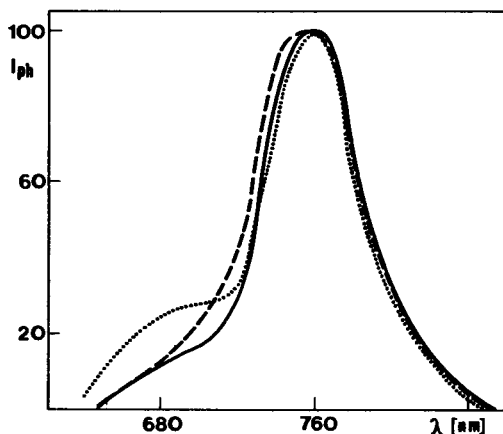
Dla niskich stężeń maksimum fosforescencji obserwowane jest przy $\lambda_{max} = 721 - 722 \text{ nm}$ i przesuwają się do około $730 - 731 \text{ nm}$ dla wyższych stężeń. Podobny efekt wykazują również Poly-RB. Na rysunku 30 zilustrowano tę właściwość na przykładzie fosforescencji Poly-RB-51.



Rys.30. Widmo fosforescencji Poly-RB-51 w MTHF ($\lambda_{WZ} = 550 \text{ nm}$):
 ----- stężenie polimeru odpowiada stężeniu barwnika równego $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; — stężenie polimeru odpowiada stężeniu barwnika równego $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$

Istnieje jednak pewna różnica pomiędzy widmami fosforescencji Poly-RB-51 i jego monomerycznego analogu. Polimeryczne pochodne Rózu bengalskiego emitują fosforescencję przesuniętą w kierunku fal dłuższych o około 20-25 nm w porównaniu z ich monomerycznym analogiem i to bez względu na stężenie. Dla rozcieńczonych roztworów Poly-RB-51 maksimum fosforescencji występuje przy $\lambda_{\max} = 742 - 743$ nm, dla wyższych przy $\lambda_{\max} = 755$ nm. Przesunięcie maksimum fosforescencji spowodowane wzrostem stężenia może być wytłumaczone tylko efektami agregacji cząsteczek barwnika. Wielkość przesunięcia maksimum fosforescencji obserwowana dla monomerycznego odpowiednika polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego jest zgodna z obserwacjami poczynionymi dla innych barwników [49], z których wynika, że energia stanu trypletowego dla asocjatów jest niższa niż dla odpowiednich monomerów.

Badanie widm fosforescencji Poly-RB o różnej ilości przyłączonego Rózu bengalskiego wnosi dodatkowe informacje, co ilustrują krzywe fosforescencji Poly-RB zaprezentowane na rysunku 31.



Rys.31. Widma fosforescencji polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego w MTHF ($\lambda_{WZ} = 550$ nm):
 ----- Poly-RB-51, ——— Poly-RB-305

Odnotować należy, że:

- 1) gdy ilość przyłączonego Rózu bengalskiego wzrasta, maksimum fosforescencji ulega przesunięciu (dla Poly-RB-51 $\lambda_{\max} = 755 - 756$ nm, dla Poly-RB-450 $\lambda_{\max} = 760 - 761$ nm),
- 2) gdy ilość przyłączonego do polimeru Rózu bengalskiego wzrasta, obserwowana intensywność fosforescencji maleje,
- 3) polimery z dużą ilością przyłączonego barwnika wykazują bardziej złożoną strukturę widma fosforescencji, gdyż pojawia się nowe pasmo emisyjne w krótkofalowym obszarze widma (rys.31 - krzywa dla Poly-RB-50).

Z obszernych danych literaturowych wynika, że właściwości spektroskopowe roztworów polimerów w matrycach rozpuszczalnikowych są zbliżone do właściwości spektroskopowych warstw polimerów stałych [145, 146]. Dyskusję

opisanych wyżej właściwości przedstawiono w rozdziale traktującym o właściwościach spektroskopowych Poly-RB w postaci stałej.

Natomiast z przedstawionego w tym rozdziale materiału eksperymentalnego, dotyczącego roztworów polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego, wynika kilka ważnych wniosków:

1. Dla Poly-RB z małą ilością przyłączonego Rózu bengalskiego (Poly-RB-51 do Poly-RB-305) do opisu właściwości spektroskopowych stosować możemy spektroskopię opisującą właściwości monomerycznych pochodnych tego barwnika.
2. Dla Poly-RB z dużą ilością przyłączonego Rózu bengalskiego (Poly-RB-450, Poly-RB-610, Poly-RB-1520: ze statystyczną liczbą jednostek styrenowych separujących dwie cząsteczki barwnika mniejszą niż 30) do opisu właściwości bardziej prawidłowym wydaje się stosowanie właściwości dimerów Rózu bengalskiego.

W obu przypadkach obserwuje się duże zbieżności właściwości fotofizycznych, takich jak:

- a) deformacja widma absorpcyjnego,
- b) brak wyraźnych różnic w widmach fluorescencji monomerycznych i polimerycznych pochodnych.

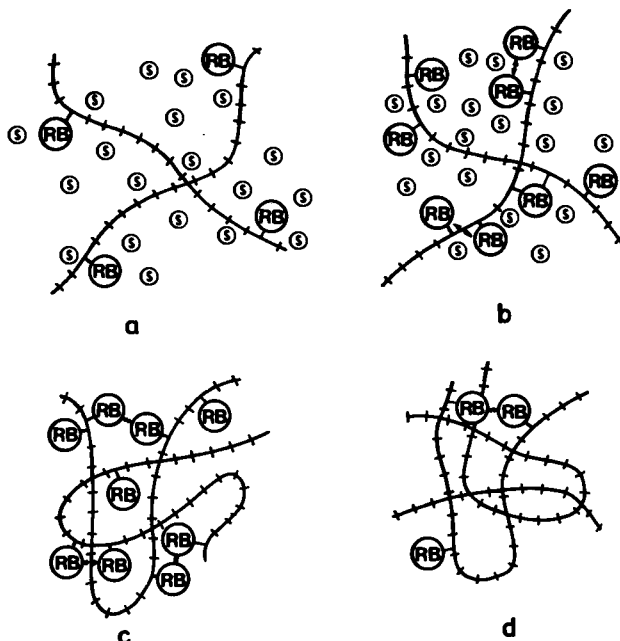
1.3.2. Charakterystyka spektroskopowa polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego w ciele stałym

Do badań użyto tych samych polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego jak w badaniach opisanych w p. 1.3.1 niniejszego rozdziału. W celu uzyskania pełniejszego obrazu zjawisk zachodzących w stałym Poly-RB przeprowadzono dodatkowo syntezę Poly-RB-25 (do syntezy użyto 1,07 g kopolimeru chlorometyloestyrenu i styrenu oraz 25 g RB).

Aby łatwiej zrozumieć właściwości polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego, posłużono się schematycznym obrazem struktur tych polimerów w roztworze i w warstwie stałej (rys.32).

Dla polimerów z niskim załadowaniem (np. Poly-RB-51) odległości pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami barwnika są zbyt duże, aby występowało ich wzajemne oddziaływanie (rys.32a). Dla wyższych załadowań polimeru staje się możliwe wzajemne oddziaływanie sąsiadujących blisko siebie molekuł (rys.32b), a zatem migracja energii staje się możliwa. Musimy zdać sobie sprawę z tego, że w roztworach medium separującym poszczególne cząsteczki barwnika jest właściwie tylko rozpuszczalnik i on zasadniczo określa właściwości spektroskopowe Poly-RB. W warstwie stałej sytuacja jest bardziej złożona. Brak rozpuszczalnika powoduje gwałtowne zmniejszenie wzajemnej odległości pomiędzy cząsteczkami barwnika, co może znacznie ułatwić wzajemne oddziaływanie (rys.32c). Jednakże w tym przypadku nie można wykluczyć oddziaływań intermolekularnych, które w tej sytuacji mogą być zmniejszane przez dodatek np. czystego polistyrenu (rys.32d).

Analizując rysunek 32, należy również spodziewać się zmian właściwości spektroskopowych Poly-RB.



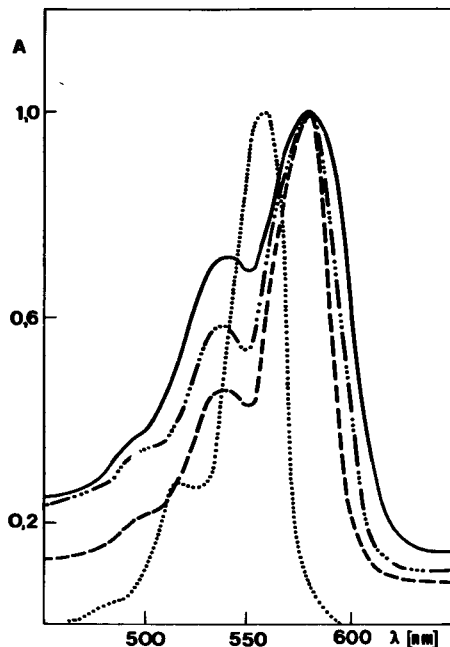
Rys.32. Schematyczny obraz struktury polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego:

- a) Poly-RB w roztworze z niskim stopniem przyłączenia barwnika,
- b) Poly-RB w roztworze z dużym stopniem przyłączenia,
- c) Poly-RB w warstwie stałej,
- d) Poly-RB w stopie z polistyrenem

W przypadku roztworów o spektroskopii Poly-RB decyduje charakter rozpuszczalnika. W przypadku warstw stałych, cząsteczki barwnika oprócz tego, że znajdują się bliżej siebie, znajdują się również w całkowicie innym otoczeniu. To wszystko będzie rzutowało na widma absorpcyjne warstw polimerowych serii analizowanych polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego. Przykładowe widma absorpcyjne filmów wykonanych z Poly-RB prezentuje rysunek 33.

Analizując szczegółowo [126] widma absorpcyjne filmów wykonanych z Poly-RB stwierdzić można, że:

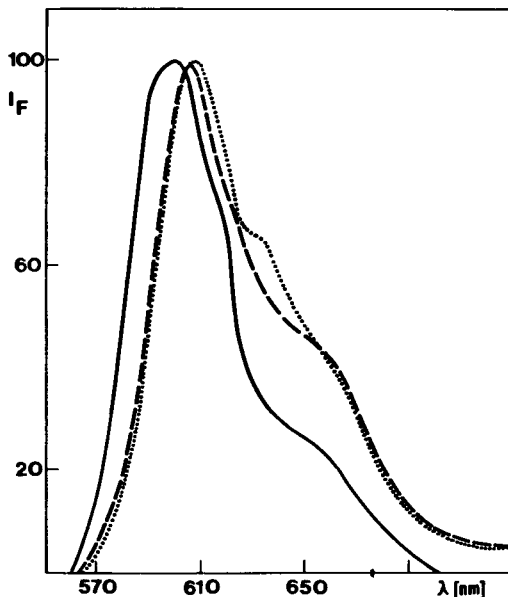
- zmniejszeniu ulega wartość $A_{\lambda_1}/A_{\lambda_2}$, co wskazuje na tworzenie się asocjatów,
- obserwuje się niewielkie, ale wyraźne batochromowe przesunięcie λ_{max} ze wzrostem załadowania, co również wskazuje na tworzenie się asocjatów,
- widmo absorpcyjne jest przesunięte batochromowo w porównaniu z widmami w CH_2Cl_2 . Jest to wynikiem zmiany polarności wokół cząsteczki barwnika.



Rys.33. Widma elektronowe w zakresie widzialnym polimerowych filmów badanych polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego:
 Róż bengalski w MeOH, ----- Poly-RB-51,
 ... - - - - Poly-RB-305, ————— Poly-RB-1520

Badania widm emisyjnych filmów polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego dały jednak nieco odmienne wyniki niż w przypadku dimerów. Jak zaznaczono w poprzednim rozdziale, właściwości spektroskopowe roztworów polimerów w niskich temperaturach są bardzo zbliżone do właściwości spektroskopowych warstw polimerów stałych. Zatem dyskusja właściwości spektralnych filmów jest jednocześnie dyskusją właściwości niskotemperaturowych sztywnych roztworów polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego.

Widmo fluorescencji warstw polimerowych przedstawia rysunek 34. Łatwo zauważyć, że widma fluorescencji polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego w filmach stałych różnią się od ich monomerycznych odpowiedników czy dimerów. Fluorescencja z warstw polimerowych posiada bardziej intensywną emisję w długofalowym obszarze widma. Zachowanie roztworów tego typu zwykle przypisuje się emisji ekscimerowej, ale w przypadku warstw polimerowych nie obserwuje się tego typu efektu [147]. Zatem zmianę struktury widm fluorescencji przypisać można tylko tworzeniu się agregatów o wysokiej liczbie n cząsteczek biorących udział w tworzeniu agregatu. Zdaje się to być potwierdzone przez fluorescencję polimerowego roztworu Poly-RB-51 (rys.33, linia ciągła), gdzie do minimum zostało ograniczone międzycząsteczkowe wzajemne oddziaływanie cząsteczek barwnika.



Rys.34. Znormalizowane widma fluorescencji warstw polimerowych pochodnych Rózu bengalskiego ($A < 0,2$; $\lambda_{WZ} = 520$ nm):

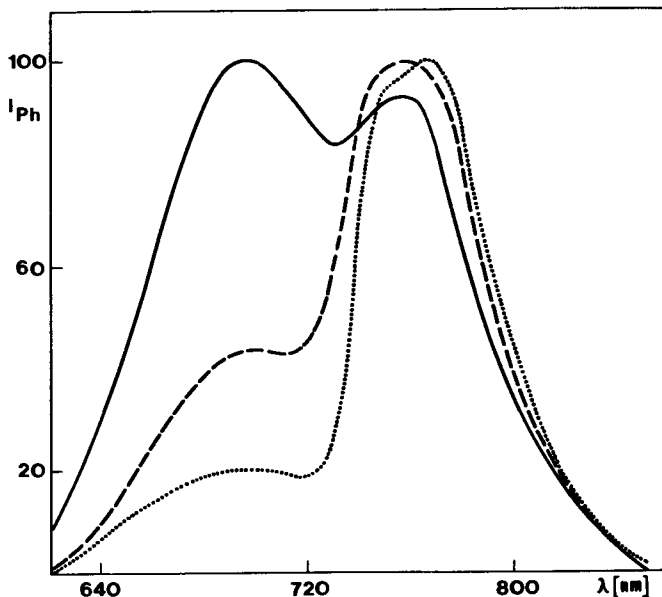
— roztwór Poly-RB-51 w stałym polistyrenie,
 ---- Poly-RB-51; 102; 152; Poly-RB-305

Odnotać należy również kilka innych obserwacji. Zmiana rodzaju rozpuszczalnika dla cząsteczki Rózu bengalskiego przyłączonego do łańcucha polistyrenowego powoduje zmiany w położeniu maksimum fluorescencji. Poly-RB-51 w MTHF wykazuje maksimum fluorescencji przy $\lambda = 593$ nm. Zmiana rozpuszczalnika na stały polistyren powoduje czerwone przesunięcie λ_{max}^{Fl} do 605 - 610 nm.

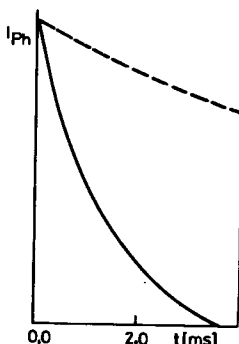
Widma fosforescencji warstw stałych polimericznych pochodnych Rózu bengalskiego przypominają charakterem widma fosforescencji roztworów w MTHF. Przykładowe widma przedstawiono na rysunku 35. Stwierdzić można, że struktura widma fosforescencji warstw polimericznych pochodnych Rózu bengalskiego jest zbliżona do struktury widm fosforescencji Poly-RB z wysokim stopniem przyłączenia Rózu bengalskiego w MTHF (patrz rys.32) z tym, że krótkofalowe pasmo emisyjne jest znacznie silniejsze w przypadku warstw polimerowych.

W celu wyjaśnienia charakteru krótkofalowego pasma emisji o długim czasie życia zbadano krzywe zaniku obu składowych długożyjącej emisji polimericznych pochodnych Rózu bengalskiego. Wyniki badań zaprezentowano na rysunku 36.

Wyjaśnienie złożonego charakteru długożyjącej niskotemperaturowej emisji polimericznych pochodnych Rózu bengalskiego, z uwagi na nietypowy charakter, nie jest łatwe. Zwykle chromofory w układach polimerowych dają opóźnioną fluorescencję i fosforescencję, której często przypisuje się charakter ekscimerowy [145 - 148].



Rys. 35. Widma fosforescencji warstw stałych polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego ($\lambda_{WZ} = 550$ nm, 77 K):
 Poly-RB-51; ---- Poly-RB-152; — Poly-RB-450



Rys. 36. Krzywe zaniku składowych długożyjącej emisji polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego:
 — Poly-RB-51 przy $\lambda = 747$ nm ($\lambda_{WZ} = 530$ nm)
 Poly-RB-450 przy $\lambda = 685$ nm ($\lambda_{WZ} = 530$ nm)

Cechą charakterystyczną chromoforów uporządkowanych przez łańcuch polimerowy jest znaczne przesunięcie w kierunku fal dłuższych opóźnionej fluorescencji w stosunku do fluorescencji szybkiej. Webber [148] dla stałego poli(2-winylnaftalenu) podaje wartość przesunięcia równego 1800 cm^{-1} . Dla badanych polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego różnica pomiędzy położeniem maksimum fluorescencji szybkiej a maksimum krótkofalowego pasma długożyjącej emisji wynosi około 2000 cm^{-1} . Zatem wartości te są porównywalne i można by założyć, że to pasmo jest opóźnioną fluorescencją spowo-

dowaną wygaszaniem ekscytanu trypletowego. Wygaszanie to jest procesem anihilacji typu tryplet-tryplet. Przeciwno temu mechanizmowi przemawia czas życia krótkofalowego pasma długożyjącej luminescencji. Porównanie krzywych zaniku obu składowych widma wskazuje na kilkakrotnie dłuższy czas życia krótkofalowej składowej. Gdyby proponowany powszechnie dla stałych warstw polimerowych mechanizm wygaszania ekscytanu trypletowego [145-148] był prawdziwy, dla badanych polimerycznych pochodnych należałoby się spodziewać raczej czasu życia bardzo zbliżonego (a nawet krótszego) do czasu długofalowej składowej widma. Należy zatem poszukać innego wyjaśnienia obserwowanych zjawisk.

Stwierdzono, że po trzygodzinnym naświetlaniu Poly-RB-51 długożyjąca emisja ma podobną strukturę do emisji Poly-RB-450. Należy sobie uzmysłowić fakt, że syntezy Poly-RB były prowadzone bez ochrony przed światłem. Przygotowanie prób do badań również odbywało się przy pełnym oświetleniu laboratoryjnym. Stwierdzono także, że naświetlona warstwa Poly-RB traci rozpuszczalność w rozpuszczalnikach, w których poprzednio wykazywała doskonałą rozpuszczalność. Wszystko to skłoniło autora niniejszego opracowania do przyjęcia tezy zaproponowanej przez Ostera [149-151], zakładającej fotoredukcję barwników ksantenowych.

2. SENSYBILIZATORY TLENU SINGLETOWEGO

Róż bengalski od dziesięcioleci jest używany do fotochemicznej generacji tlenu singletowego. Jak wynika z rysunku 5 i równania (3), może to być również wygodna metoda wyznaczania wydajności kwantowej przejścia międzysystemowego, jednak pod warunkiem, że fotoutlenianie chemicznego akceptora przebiega jako reakcja zerowego rzędu. Po raz pierwszy względną metodę aktywnościową do pomiarów wydajności kwantowej tworzenia tlenu singletowego zastosował Schaap i współpracownicy [7, 8], ale jak się okazało, uzyskane przez niego wyniki były obciążone bardzo dużym błędem [108, 109]. Spowodowało to, że autor niniejszej pracy wspólnie z P. Gottschalkiem, powtórnie przeanalizowali parametry wpływające na obserwowane wartości wydajności kwantowej tworzenia tlenu singletowego, a tym samym na wydajność kwantową tworzenia stanu trypletowego Rózu bengalskiego [139].

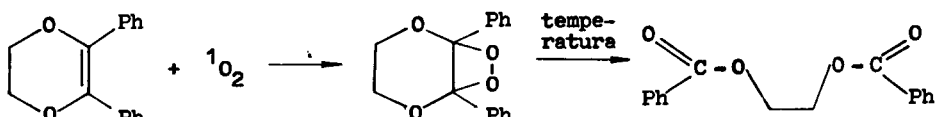
Przyczyną błędów pomiaru wydajności kwantowej tworzenia tlenu singletowego może być wiele czynników, wśród nich należy wymienić:

- różne czasy życia tlenu singletowego w różnych rozpuszczalnikach [152-154],
- zależność reaktywności chemicznego akceptora 1O_2 od typu rozpuszczalnika [91, 155],
- fizyczne wygaszanie tlenu singletowego przez chemiczny akceptor i sensybilizator [155, 156],

- spełnienie warunku reakcji zerowego rzędu względem wszystkich substratów reakcji [108, 109].

Dopiero uwzględnienie w/w zastrzeżeń daje poprawne wyriki badań wydajności kwantowej tworzenia tlenu singletowego. Głównym czynnikiem, który może fałszować wyniki pomiarów, jest stężenie chemicznego akceptora tlenu singletowego. Stężenie, powyżej którego stosunek szybkości fotoutleniania chemicznego akceptora w dowolnym rozpuszczalniku do szybkości fotoutleniania chemicznego akceptora w MeOH jest stały, nazwano stężeniem krytycznym akceptora chemicznego [139]. Należy podkreślić, że nie znaleziono żadnej zależności pomiędzy wartością stężenia krytycznego, a czasem życia tlenu singletowego, jak również polarnością rozpuszczalników, w których przeprowadzono fotoutlenianie.

Wydajność kwantową tworzenia tlenu singletowego określano badając fotoutlenianie tlenem singletowym 2,3-difenyl-p-dioksenem, co przebiega według równania zaprezentowanego niżej:



2.1. Sensybilizacja tlenu singletowego przez monomeryczne i polimeryczne pochodne Rózu bengalskiego

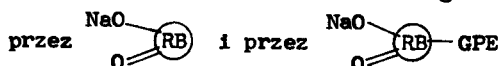
Zasadnicze badania zależności pomiędzy strukturą pochodnych Rózu bengalskiego a wydajnością kwantową tworzenia tlenu singletowego przeprowadził Lamberts [14]. W prezentowanej pracy przedstawiono tylko badania wydajności kwantowej tworzenia 1O_2 dla dwóch monomerycznych pochodnych Rózu bengalskiego: dekarboksylowanego Rózu bengalskiego $\left[\text{NaO} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{RB} \right]$ i modyfikowanego Różem bengalskim glikolu etylenowego $\left[\text{NaO} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{RB} \text{—GPE} \right]$. Dane z tych badań, przedstawione w tabeli 13, w zestawieniu z danymi Lamberts'a [14] wskazują, że zmiany struktury Rózu bengalskiego, jeżeli nie dotyczą struktury części ksantenowej barwnika, nie wpływają na wydajność kwantową tworzenia tlenu singletowego, a zatem nie wpływają na wydajność kwantową przejścia międzysystemowego.

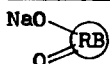

Wpływ typu rozpuszczalnika na wydajność kwantową tworzenia tlenu singletowego może być przeanalizowany na przykładzie modyfikowanego Różem bengalskim małowcząsteczkowego glikolu polietylenowego. Jak już zaznaczono, związek ten charakteryzuje się doskonałą rozpuszczalnością w EtOH, CH_2Cl_2 , jest słabiej rozpuszczalny w benzenie i toluenie. W etanolu wartość $\phi_{^1O_2}$ badanego związku jest taka sama, jak $\phi_{^1O_2}$ soli disodowej Rózu bengalskiego w MeOH (0,76). Tę samą wartość obserwuje się również dla roztworu w CH_2Cl_2 . Nieznacznie wyższa wartość $\phi_{^1O_2} = 0,81$ jest obserwowana dla roztworu w CH_2Br_2 . W przypadku roztworów w CH_2Cl_2 i w CH_2Br_2 próby wykonywano

wielokrotnie, należy więc wykluczyć błąd w ocenie wartości ϕ_{1O_2} . Mimo zmniejszenia polarności rozpuszczalnika, zmierzone wartości ϕ_{1O_2} są wysokie. Przyczyną tego zjawiska jest zapewne zewnętrzny efekt ciężkiego atomu. Zmniejszenie polarności rozpuszczalnika i jej ewentualny wpływ na ϕ_{1O_2} jest kompensowany obecnością ciężkiego atomu chlorowca.

Tabela 13

Wydażności kwantowe tworzenia tlenu singletowego



Pochodna	Rozpuszczalnik	ϕ_{1O_2}
	MeOH	0,72
	EtOH	0,76
"	CH ₂ Cl ₂	0,76
"	CH ₂ Br ₂	0,81
"	benzen	0,40
"	toluen	0,30

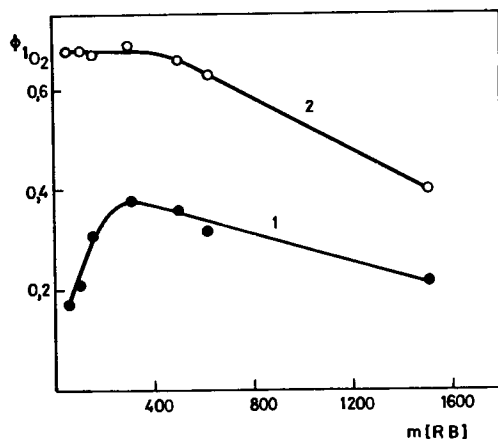
Efekt polarności rozpuszczalnika jest zauważalny w przypadku roztworu benzenowego czy toluenowego ($\phi_{1O_2} = 0,40$ i $0,30$). Jednocześnie nie można wykluczyć wpływu agregacji badanego sensybilizatora na obserwowaną wydajność kwantową tworzenia tlenu singletowego.

Omawiana pochodna Rózu bengalskiego jest pierwszą opisaną w literaturze pochodną tego barwnika, będącą uniwersalnym sensybilizatorem tlenu singletowego [157]. Związek ten jest rozpuszczalny w całej gamie rozpuszczalników, poczynając od wody, a kończąc na toluenie (z wyjątkiem węglowodorów alifatycznych). W odróżnieniu od soli disodowej Rózu bengalskiego, rozpuszczalność w wodzie nie jest limitowana wartością pH roztworu wodnego, zatem związek ten może być używany do fotoutleniania tlenem singletowym w kwaśnych roztworach wodnych, co może mieć szczególne znaczenie w procesach utylizacji ścieków.

Ponieważ wydajność kwantowa tworzenia tlenu singletowego jest ważnym parametrem charakteryzującym właściwości pochodnych Rózu bengalskiego, wielkość tę określono również dla polimerycznych pochodnych tego barwnika [103, 158].

Efektywność fotosensybilizowania tlenu singletowego przez polimeryczne pochodne Rózu bengalskiego oceniano dwoma sposobami. W pierwszym tlen podawano do układu przez dostarczenie go na powierzchnię badanego roztworu, w drugim przepuszczano tlen bezpośrednio przez badany roztwór z jednoczes-

nym uzupełnianiem ubytku rozpuszczalnika. Wyniki fotoutleniania 2,3-difenylo-p-dioksemu dla całej serii badanych polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego przedstawia rysunek 37.



Rys. 37. Obserwowana efektywność tworzenia tlenu singletowego przez Poly-RB:

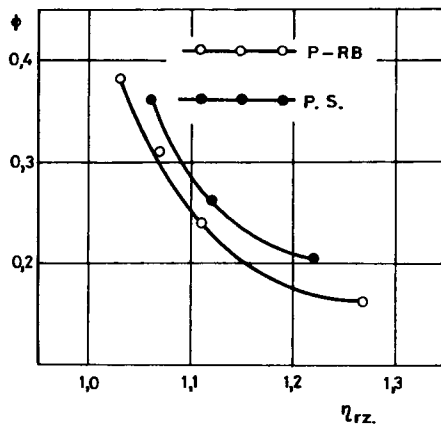
- 1) tlen podawany na powierzchnię roztworu,
- 2) pełne nasycenie tlenem

Przebieg obu krzywych zaprezentowanych na rysunku 37 jest różny zarówno swym kształtem, jak i wartością obserwowanej ϕ_{1O_2} . Z rozważań nad kinetyką procesu fotoutleniania (rozdział I) oraz nad metodami wyznaczania ϕ_{1O_2} [139] wynika, że warunkiem niezbędnym, by zależność $\phi_{ISC} = \phi_{1O_2}$, jest zapewnienie dużego nadmiaru tlenu w roztworze. Wydaje się, że krzywa 1 z rysunku 37 otrzymana została bez spełnienia tego warunku. Drugie wyjaśnienie charakterystycznego przebiegu krzywej 1, to możliwość przyłączenia 1O_2 do struktury polistyrenu [141, 142]. Byłoby to szczególnie widoczne dla polimerów z małą ilością przyłączonego Rózu bengalskiego, gdzie ilość użytego polimeru, aby zapewnić całkowite pochłanianie światła, musi być znaczna. Możliwość tę sprawdzono prowadząc fotoutlenianie 2,3-difenylo-p-dioksemu w MeOH w obecności kumenu (monomerowego analogu polistyrenu), stosując jako sensybilizator sól sodową estru benzyloвого (C-2') Rózu bengalskiego. Rezultaty wykluczały wpływ przyłączenia 1O_2 do struktury kumenu. Fotoutlenianie 2,3-difenylo-p-dioksemu w obecności kumenu przebiegało z wydajnością $\phi_{1O_2} = 0,71$, bez kumenu $\phi_{1O_2} = 0,72$.

Drugim wyjaśnieniem obserwowanych efektywności tworzenia 1O_2 dla Poly-RB z małą wydajnością przyłączonego Rózu bengalskiego było przypuszczenie, że badane roztwory nie są w pełni nasycone tlenem, co może być limitowane lekkością badanych roztworów.

Roztwór porównawczy Rózu bengalskiego zawierał 8,2 mg tego barwnika w 25 cm³ roztworu. Do przygotowania roztworów polimerowych pochodnych Rózu bengalskiego użyto taką ilość Poly-RB, by ilość przyłączonego do polimeru Rózu bengalskiego była zbliżona do 8,2 mg czystego barwnika na 25 cm³ roz-

tworu. Użyto zatem 180 mg Poly-RB-51, 94,2 mg Poly-RB-102, 65,8 mg Poly-RB-152 i 35,2 mg Poly-RB-305. W tych warunkach proces fotoutleniania mógł być kontrolowany przez dyfuzję tlenu do środowiska reakcji, a to z kolei mogło być kontrolowane przez lepkość badanych roztworów. Ewentualność tę sprawdzono doświadczalnie. W tym celu badano fotoutlenianie w mieszaninie CH_2Cl_2 - MeOH (1:1), stosując jako sensybilizator sól sodową estru benzylowego (C-2') Rózu bengalskiego, dodając do roztworu tę samą ilość wzorców polistyrenu o różnych masach cząsteczkowych, co dawało roztwory o różnej lepkości. Rezultaty badań zostały przedstawione na rysunku 38.



Rys.38. Obserwowana efektywność tworzenia $^1\text{O}_2$ jako funkcja lepkości w warunkach podawania tlenu na powierzchnię roztworu

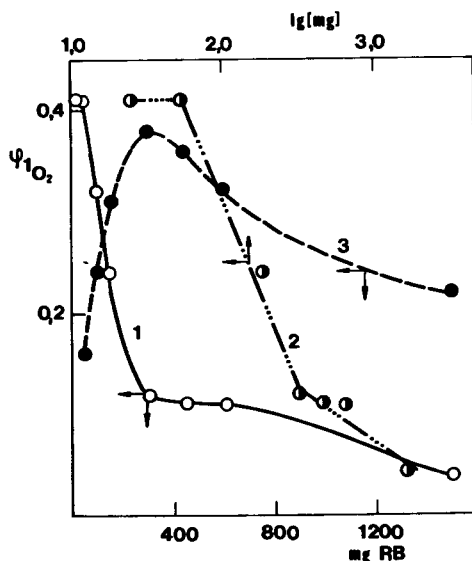
W warunkach, w których tlen jest podawany nad powierzchnię roztworu, efektywność tworzenia $^1\text{O}_2$ jest zależna od lepkości roztworu, a zatem limitowana dyfuzją tlenu w głąb roztworu [103, 158].

Krzywa 2 z rysunku 37 otrzymana została w warunkach zapewniających doskonale nasycenie roztworu tlenem. Efektem tego jest wynik wskazujący, że dla Poly-RB z niewielką ilością przyłączonego Rózu bengalskiego obserwowane $\phi_{^1\text{O}_2}$ ($\phi_{^1\text{O}_2} = 0,68$) nie zależy od długości fragmentu polistyrenowego, separującego dwie cząsteczki barwnika, a wartość 0,68 możemy przyjąć jako rzeczywistą wartość wydajności kwantowej tworzenia $^1\text{O}_2$ przez Poly-RB z niskim stopniem przyłączenia barwnika [12 - 15].

Jednakże w obu przypadkach (krzywych 1 i 2), po przekroczeniu pewnej ilości przyłączonego do polimeru Rózu bengalskiego, obserwowana $\phi_{^1\text{O}_2}$ zaczyna wyraźnie spadać. Pojawia się to dla polimeru, w którym statystyczna odległość dzieląca dwie cząsteczki barwnika wynosi około 50 - 60 wiązań, co jest charakterystyczne dla Poly-RB, dla którego zaczynają występować anomalie w widmach absorpcyjnych w zakresie widzialnym, a więc dla Poly-RB-450 (rysunki 26 i 27, tabela 11). Podobne zachowanie dla Poly-RB o identycznej strukturze chemicznej, obserwowali Utrilla i współpracownicy [159]. Bazując na właściwości dimerów Rózu bengalskiego [116] wnioskować można, że czynnikami wpływającymi na obniżenie wydajności kwantowej tworzenia $^1\text{O}_2$

przez polimeryczne pochodne Rózu bengalskiego są procesy wygaszania towarzyszące tworzeniu się dimerów [41 - 47, 118, 134, 135].

Badania właściwości fotochemicznych stałych Poly-RB przeprowadzono utleniając tlenem singletowym 2,3-difenylo-p-dioksen w roztworze MeOH, stosując jako sensybilizatory starannie rozdrobniony Poly-RB. Generowanie $^1\text{O}_2$ odbywa się w tym przypadku na granicy faz pomiędzy stałym Poly-RB i roztworem metanolowym 2,3-difenylo-p-dioksemu^{*}. Na rysunku 39 przedstawione zostały wyniki tych badań.



Rys.39. Względna efektywność sensybilizacji $^1\text{O}_2$ w procesie heterogenicznego fotoutleniania w porównaniu z homogenicznym fotoutlenianiem w CH_2Cl_2 (w warunkach niepełnego nasycenia tlenem):
 1) pył Poly-RB w MeOH; 2) pył Poly-RB w MeOH w układzie półlogarytmicznym; 3) Poly-RB w CH_2Cl_2

Biorąc pod uwagę wysoką powtarzalność wyników możemy stwierdzić, że statystyczna wielkość drobin polymerowych we wszystkich eksperymentach była zbliżona, zatem względna efektywność sensybilizacji $^1\text{O}_2$ przez pył polymerowy będzie regulowana tylko przez procesy wygaszania energii, zachodzące w stałym Poly-RB.

Najwyższa zmierzona wartość $\psi_{^1\text{O}_2}$ ($\psi_{^1\text{O}_2}$ - względna efektywność sensybilizacji $^1\text{O}_2$) wynosi 0,41 dla Poly-RB-25 i Poly-RB-51. Wartość ta jest prawie identyczna z wartością $\phi_{^1\text{O}_2}$ dla rozpuszczalnej w toluenie pochodnej

^{*} Tak prowadzony eksperyment budzi szereg wątpliwości. Główną z nich jest wielkość rozdrobnionych fragmentów Poly-RB. Należy zaznaczyć, że rozdrobnienie prowadzono zawsze w ten sam sposób i w tym samym czasie, uzyskując pył polymerowy, który tworzył stałą zawiesinę w MeOH. Wielokrotnie powtarzane próby fotoutleniania z zastosowaniem tego samego Poly-RB dawały wyniki o różnicach mniejszych niż 10%.

Rózu bengalskiego ($\phi_{1O_2} = 0,40$) [14]. Biorąc pod uwagę fakt, że polarność łańcucha polistyrenowego jest zbliżona do polarności toluenu możemy przypuszczać, że w warunkach eksperymentu przeprowadzonego ze stałymi Poly-RB, wartość ϕ_{1O_2} nie odbiega zasadniczo od wartości ϕ_{1O_2} .

Z przedstawionych na rysunku 39 danych jasno wynika, że tylko dla polimerów o niskim stopniu załadowania ϕ_{1O_2} jest względnie wysoka (Poly-RB-25 i Poly-RB-51). Poczynając od Poly-RB-102 ($\phi_{1O_2} = 0,32$) poprzez Poly-RB-152 ($\phi_{1O_2} = 0,24$) do Poly-RB-305 ($\phi_{1O_2} = 0,12$) obserwowana efektywność sensybilizacji 1O_2 gwałtownie maleje, by przyjąć wartość w przybliżeniu stałą ($\phi_{1O_2} = 0,11 - 0,12$) dla Poly-RB-305, 450, 610, a dla Poly-RB-1520 przyjąć wartość $\phi_{1O_2} = 0,04$. W uzupełnieniu dodać należy, że pył soli disodowej Rózu bengalskiego w aprotycznym CH_2Cl_2 praktycznie nie sensybilizuje reakcji tworzenia tlenu singletowego [7, 8].

Również w przypadku procesów sensybilizacji tlenu singletowego, pomocnym jest schematyczny obraz struktury polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego przedstawiony na rysunku 32. Opierając się na właściwościach fizycznych roztworów polimerów [160] można przypuszczać, że procesy wygaszania energii w roztworach będą miały prawie wyłącznie charakter intramolekularny (rys.32a,b). W warstwie stałej małe odległości między cząsteczkami barwnika (rys.32c) stwarzają sytuację, w której możliwe staje się zarówno wewnątrz- jak i międzycząsteczkowe wygaszanie wzbudzenia. Jednakże w tym przypadku oddziaływanie międzycząsteczkowe mogą być zmniejszone przez dodatek np. czystego polistyrenu (rys.32d).

Dodając do Poly-RB-450 czysty polistyren, a następnie wytrącając razem mieszaninę tych polimerów, otrzymano homogeniczny stop dwu polimerów. Ilość polistyrenu dobrano tak, by otrzymać skład mieszaniny identyczny jak dla Poly-RB-51. Dla tak przygotowanego stopu zmierzono ϕ_{1O_2} . Wynosiło ono 0,30, gdy dla Poly-RB-450 wartość ta wynosiła tylko 0,11. Z drugiej strony dla Poly-RB-51 otrzymano $\phi_{1O_2} = 0,41$. Zakładając, że dla Poly-RB-51 mamy wystarczająco dobrą wzajemną izolację cząsteczek barwnika (świadczy o tym sama wartość ϕ_{1O_2} dla Poly-RB-25) możemy stwierdzić, że w mieszaninie Poly-RB-450 i polistyrenu obniżenie ϕ_{1O_2} do 0,30 jest spowodowane wewnątrzcząsteczkowym oddziaływaniem między cząsteczkami Rózu bengalskiego. W czystym Poly-RB-450 ($\phi_{1O_2} = 0,11$) tak silne obniżenie ϕ_{1O_2} jest spowodowane wewnątrz- i międzycząsteczkowym oddziaływaniem cząsteczek barwnika (rys.32c). Mechanizm procesów wygaszania stanów wzbudzonych, również i w tym przypadku, można oprzeć na mechanizmach zaproponowanych dla dimerów barwników ksantenowych [41 - 47, 118, 134, 135].

2.2. Sensybilizacja tlenu singletowego przez modyfikowane Różem bengalskim sieciowane perełki polistyrenowe

Specyficzną grupą polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego są modyfikowane tym barwnikiem, lekko sieciowane (1 + 2 % czynnika sieciującego), chlorometylowane perełki polistyrenowe. Z wielu względów ten typ pochod-

nych zasługuje na uwagę. Najistotniejszą cechą jest to, że pochodne te nie są rozpuszczalne, a tylko pęcznią. Pozwala to na przeprowadzanie normalnych operacji chemicznych bez konieczności opracowywania metod wydzielenia czy oczyszczania produktu. Wydzielenie jest w tym przypadku prostym procesem sączenia, a oczyszczanie procesem wielokrotnego przemywania. Perełki jako nośnik pozwalają uzyskać produkt o najwyższej klasie czystości, bez kosztownych i pracochłonnych zabiegów.

Modyfikowane Różem bengalskim chlorometylowane perełki polistyrenowe znane są już prawie 15 lat [7, 8, 11]. Mimo tego otrzymanie pochodnych Różu bengalskiego o bardzo dużej czystości było przyczyną wznowienia badań nad tego typu pochodnymi.

Struktury badanych modyfikowanych Różem bengalskim perełek polistyrenowych przedstawia prezentowany niżej wzór:

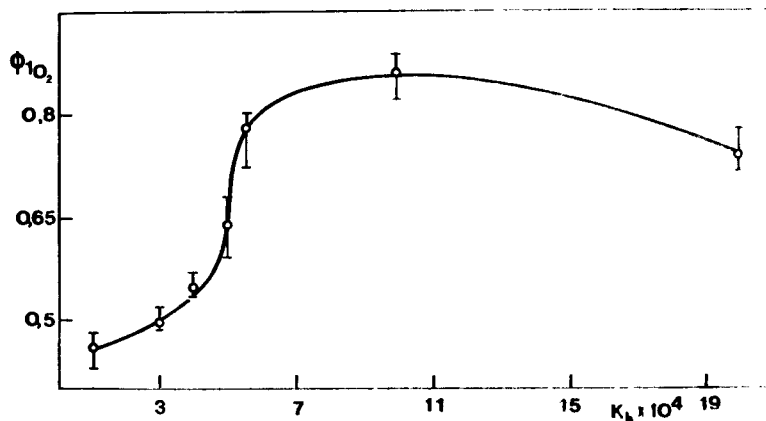



gdzie:

$X = (\text{Me})_3\text{N}, (\text{Et})_3\text{N}, (\text{Bu})_3\text{N}, (\text{Et})_2\text{NH}, \text{NH}_3, (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2,$

$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}, \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$

Dla przedstawionych powyższym wzorem soli amoniowych przeprowadzono badania wydajności kwantowej sensybilizacji tlenu singletowego. Rezultatem tych badań jest krzywa przedstawiona na rysunku 40.



Rys.40. Wydajność kwantowa tworzenia $^1\text{O}_2$ przez  jako funkcja zasadowości zasady użytej do jonizacji grupy fenolowej barwnika. Wartości K_b zaczerpnięto z [161]

Badania nad właściwościami spektroskopowymi monomerycznych pochodnych Rózu bengalskiego wykazały, że stopień jonizacji grupy fenolowej części ksantenowej barwnika ma duży wpływ na charakter widma fluorescencji. Również wydajność kwantowa tworzenia 1O_2 jest, jak obrazuje rysunek 40, zależna od stopnia jonizacji grupy fenolowej.

Łatwo zauważyć, że wydajność kwantowa tworzenia 1O_2 przez sole amoniowe polimerycznych pochodnych Rózu bengalskiego jest funkcją zasadowości aminy. Sole najsilniejszych amin dają wyższe $\phi_{^1O_2}$. Efekt ten można przypisać (podobnie jak w przypadku monomerycznych pochodnych dla widm fluorescencji) stopniowi zjonizowania grupy fenolowej części ksantenowej barwnika. Silna zasada odsuwa całkowicie proton grupy fenolowej, tworząc sól amoniową i mimo tego, że sole amoniowe są bardzo słabo rozpuszczalne w niepolarnym rozpuszczalniku, to wielkość cząsteczki aminy w dostatecznym stopniu separuje ładunki utworzonego ciasnego kompleksu anionu barwnika i kationu soli amoniowej. Jednakże głównym czynnikiem wpływającym na ϕ_{ISC} pochodnych Rózu bengalskiego wydaje się być stopień jonizacji grupy fenolowej.

Modyfikowane Różem bengalskim sieciowane, chlorometylowane perełki polistyrenowe wykazują szereg bardzo interesujących właściwości fotochemicznych i fotofizycznych. Właściwości te nie są jednak przedmiotem niniejszej pracy. Szczegóły podają prace [108, 109, 162].

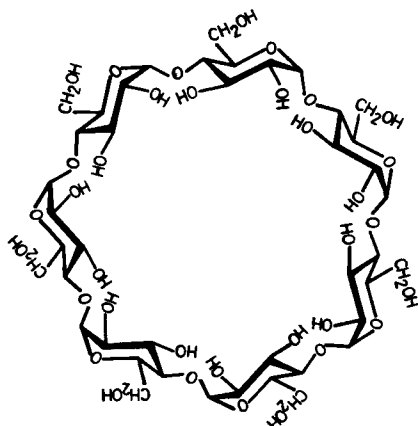
2.3. Fotoutlenianie w układach mikroorganizowanych

Znajomość chemii Rózu bengalskiego pozwoliła zsyntezować sensybilizator tlenu singletowego, łączący w sobie dwie różne właściwości. Pierwsza z nich to sensybilizacja tlenu singletowego, druga to możliwości zwiększania stężenia związku fotoutlenianego w odległości kilku lub kilkunastu Å od sensybilizatora tlenu singletowego. Uzyskano te efekty łącząc chemicznie cząsteczkę Rózu bengalskiego z cząsteczką β -cyklodekstryny [106, 107].

Dla łatwiejszego zrozumienia idei mikroorganizowanego fotoutleniania niezbędnym wydaje się przedstawienie niektórych specyficznych właściwości cyklodekstryn.

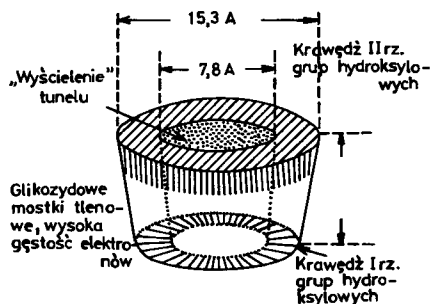
Pierwsza informacja na temat cyklodekstryn podana została przez Villiersa w 1881 roku. Stosując kulturę bakteryjną *Bacillus amylobacter* hodowaną na pożywce zawierającej skrobię, wyizolował on małą ilość krystalicznej substancji, którą scharakteryzował przez opis współrozpuszczalności. Od tego czasu nastąpił okres intensywnych badań nad cyklodekstrynami, które doprowadziły do wyizolowania czystych cyklodekstryn przez Freudenberga w połowie lat trzydziestych.

Z chemicznego punktu widzenia cyklodekstryny są cyklicznymi polisacharydami złożonymi z jednostek glukopyrazonowych, np. α -cyklodekstryna (α -CD, cykloheksaamyloza) zbudowana jest z sześciu jednostek glukopyrazonowych tworzących pierścien. β -Cyklodekstryna, której strukturę przedstawiono na rysunku 41, zawiera siedem grup glukopyrazonowych.



Rys.41. Struktura β - cyklodekstryny

Najbardziej specyficzną cechą cyklodekstryn jest ich geometria. Utworzony przez jednostki glukopyrazonowe pierścień jest tak uformowany, że hydrofilowe pierwszo- i drugorzędowe grupy hydroksylowe znajdują się na zewnątrz tego pierścienia, natomiast hydrofobowe wiązania C-O-C i C-C znajdują się wewnątrz pierścienia. Całość tworzy układ w kształcie doniczki o schematycznej budowie przedstawionej na rysunku 42.



Rys.42. Geometria β - cyklodekstryny

Budowa cyklodekstryn umożliwia rozpuszczalność tego związku w wodzie, z jednoczesnym wytworzeniem w wodzie przestrzeni silnie hydrofobowych w kształcie tunelu, o średnicy zależnej od typu cyklodekstryny. W przypadku β - cyklodekstryny jest to tunel o średnicy 7,8 Å i długości 7,8 Å (rys.42). Wynikiem tego typu budowy jest szereg właściwości fizykochemicznych, z których do najważniejszych należy zdolność sorpcyjna hydrofobowego tunelu cząsteczek o charakterze hydrofobowym, bądź posiadających fragment o charakterze hydrofobowym. Właściwość ta pozwala „rozpuszczać” w wodzie związki kompletnie w niej nierozpuszczalne.

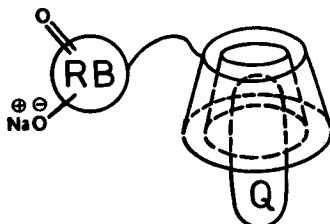
Specyficzna budowa i właściwości fizykochemiczne cyklodekstryn powodują duże zainteresowanie tymi związkami. Ponieważ jednak chemia cyklodekstryn nie jest głównym tematem tej pracy, zainteresowanych autor odsyła do

doskonałej monografii Szejtli [163, 164].

Specyficzna zdolność tworzenia układów supramolekularnych przez cyklo-dekstryny ze związkami organicznymi jest przedmiotem bardzo intensywnych badań. Główne kierunki tych poszukiwań to:

- zmiany reaktywności związków chemicznych skompleksowanych przez cyklo-dekstryny [163, 165 - 167],
- mikrolokalne zwiększanie stężenia związków chemicznych, co prowadzi do obserwacji zjawisk nieobserwowalnych o obszarze niskich stężeń. Takie supramolekularne ugrupowania pozwalają otrzymać układy zawierające w tunelu cyklodekstryny dwie lub więcej cząsteczek „gości”. Pozwala to na badanie tworzenia się ekscimerów, [168 - 170], ekscypleksów [171], czy badania wygaszania luminescencji [172].

Idea mikroorganizowanego fotoutleniania polega na wstępnym uregulowaniu odległości pomiędzy sensybilizatorem tlenu singletowego i fizycznym wygaszaczem 1O_2 , bądź chemicznym akceptorem 1O_2 , a następnie fotoutleniania chemicznego akceptora. Zasadę eksperymentu przedstawia rysunek 43.



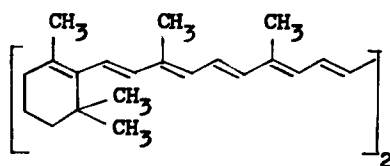
Rys.43. Schemat supramolekularnego układu do badań mikroorganizowanego fotoutleniania (Q - chemiczny akceptor lub fizyczny wygaszacz 1O_2)

Właściwości omawianego układu przebadano dwoma sposobami. Pierwszy polegał na fotoutlenianiu w roztworze EtOH 2,3-difenylo-p-dioksemu w obecności fizycznego wygaszacza tlenu singletowego znajdującego się w tunelu cyklodekstryny. Drugi na fotoutlenianiu w roztworze wodnym chemicznego akceptora znajdującego się w tunelu β -cyklodekstryny.

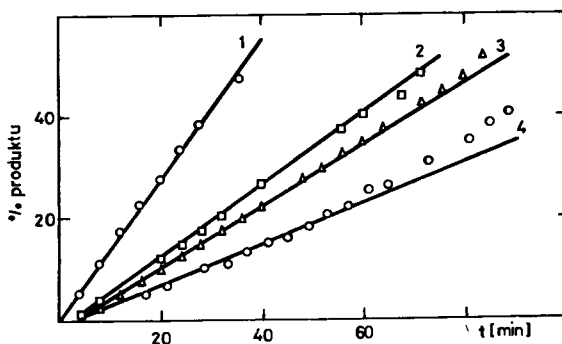
W celu wykazania jak odległość oddzielająca sensybilizator tlenu singletowego od fizycznego wygaszacza wpływa na szybkość fotoutleniania, badano fotoutlenianie 2,3-difenylo-p-dioksemu w obecności β -karotenu^x jako fizycznego wygaszacza 1O_2 . Wyniki badań przedstawiono na rysunku 44.

Fotoutlenianie we wszystkich przypadkach przeprowadzono w roztworze etanolowym. Można założyć, że współczynnik β procesu fotoutleniania we wszystkich przypadkach jest równy. Zatem nachylenie prostych w początkowym

^x β -Karoten:



okresie fotoutleniania będzie równa wydajności kwantowej fotoutleniania. Tak wyznaczona efektywność fotoutleniania, dla pełnego obrazu zjawiska, została zestawiona w tabeli 14.



Rys.44. Fotoutlenianie 2,3-difenylo-p-dioksenu ($3,99 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³) w EtOH:

- 1) Róż bengalski ($2,3 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³),
- 2) Róż bengalski + zestryfikowana β -cyklodekstryna ($2,3 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³) + β -karoten ($9,0 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³)
- 3) β -CD-RB ($2,3 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³) + β -karoten ($9,0 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³)
- 4) β -CD-RB ($2,3 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³) + β -karoten ($9,0 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³); 2,3-difenylo-p-dioksen dodany bezpośrednio przed pomiarem

Tabela 14

Zmierzona efektywność fotoutleniania 2,3-difenylo-p-dioksenu przez Róż bengalski i β -CD-RB[⊖] bez i z dodatkiem β -karotenu

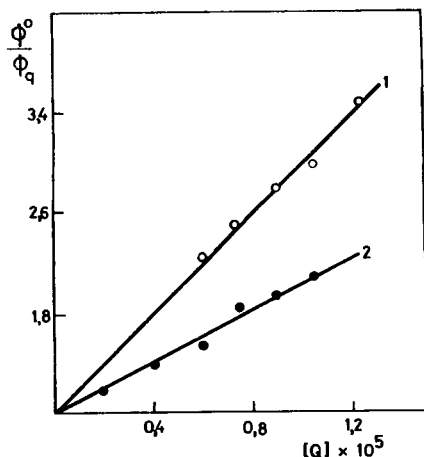
Sensybilizator	RB	β -CD $\left(\begin{array}{c} \ominus \\ \text{RB} \\ \ominus \end{array} \right) \text{Na}^{\oplus}$	RB + β -karoten	RB + β -CD (ester) + β -karoten	β -CD $\left(\begin{array}{c} \ominus \\ \text{RB} \\ \ominus \end{array} \right) + \beta$ -karoten
Obserwowana efektywność fotoutleniania	0,76	0,81	0,39	0,36	0,29 0,20 [*]
[*] 2,3-difenylo-p-dioksen dodany tuż przed pomiarem					

Z przedstawionych danych jasno wynika, że efektywność wygaszania tlenu singletowego przez β -karoten dla β -CD-RB jest wyższa niż dla roztworu zawierającego mieszaninę Rózu bengalskiego i zestryfikowaną β -cyklodekstrynę.

trynę. Łatwo jest również zrozumieć mechanizm tego zjawiska. Przyjmując, że β -karoten jest wychwytywany przez tunel β -cyklodekstryny, możemy stwierdzić, że w odległości regulowanej przez długość wiązania chemicznego pomiędzy β -CD i Różem bengalskim, stężenie fizycznego wygaszacza 1O_2 przy sensybilizatorze 1O_2 jest większe, niż by to wynikało z kontrolowanego przez dyfuzję rozmieszczenia cząsteczek [173]. Wiadome jest również, że β -karoten należy do najbardziej aktywnych wygaszaczy tlenu singletowego ($k_q^0 = 3,0 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ w benzenie) [174, 175]. Wartość ta jest zbliżona do szybkości procesów kontrolowanych przez dyfuzję [173]. Połączenie efektu zwiększonego stężenia fizycznego wygaszacza 1O_2 blisko jego sensybilizatora i dużej zdolności wygaszania tlenu singletowego przez β -karoten pozwala zrozumieć mechanizm osawianego procesu. Blisko granicy procesów kontrolowanych przez dyfuzję, odległość dzieląca fizyczny wygaszcz 1O_2 od miejsca jego powstania, zaczyna odgrywać rolę w szybkości procesu wygaszania. Musimy jednak zdać sobie sprawę z faktu, że stężenie β -karotenu jest znacznie niższe niż stężenie β -CD-RB ($0,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ i $2,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$). Fakt ten stwarza sytuację, że obserwowany efekt zmniejszania szybkości fotoutleniania 2,3-difenylo-p-diokseny jest sumą efektów intra- i intermolekularnych. Efektywniejsze wygaszanie 1O_2 przez β -karoten znajdujący się w tunelu β -CD-RB można by przypisać kompletnemu wygaszaniu tlenu singletowego sensybilizowanego przez Róż bengalski przyłączony do β -CD, w której tunelu znajduje się β -karoten. Sytuacja taka nie może istnieć w roztworze zawierającym niepołączone cząsteczki β -CD i Rózu bengalskiego, gdzie istnieje wyłącznie wygaszanie o charakterze międzycząsteczkowym. Biorąc pod uwagę fakt, że wstępne zorganizowanie układu sensybilizator - fizyczny wygaszcz - chemiczny akceptor, zmienia szybkość procesu fotoutleniania i z uwagi na jakościowo nowe zjawisko, autor niniejszej pracy proponuje nazwać ten typ procesu fotoutleniania mikroorganizowanym fotoutlenianiem [106, 107].

Analizując fizykochemiczne właściwości β -cyklodekstryny [163, 164], jasnym wydaje się stwierdzenie, że ilość fizycznego wygaszacza tlenu singletowego znajdującego się w tunelu β -cyklodekstryny jest kontrolowana przez stałą równowagi pomiędzy cyklodekstryną i związkem wychwyconym przez tunel cyklodekstryny. Tak więc ilość β -karotenu znajdującego się w tunelu β -cyklodekstryny (przy tym samym stężeniu β -CD), będzie zależała od stężenia β -karotenu. Należy zatem przypuszczać, że różnica w szybkości fotoutleniania 2,3-difenylo-p-diokseny w obecności β -karotenu, przy zastosowaniu mieszaniny estryfikowanej β -CD i Rózu bengalskiego oraz β -CD-RB, będzie zależała od stężenia β -karotenu. Efekt taki został rzeczywiście zaobserwowany i daje się opisać zależnością Sterna-Volmera, co przedstawiono na rysunku 45. Dla niższych stężeń β -karotenu trudno jest zauważyć różnice w szybkościach fotoutleniania. Efekt staje się bardzo wyraźny przy stężeniu β -karotenu około $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

Analizując strukturę 2,3-difenylo-p-diokseny można przypuszczać, że związek ten również może być sorbowany przez tunel β -cyklodekstryny.



Rys.45. Zależność Sterna - Volmera dla fotoutleniania 2,3-difenylo-p-diokseny ($3,99 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³) w obecności β -karotenu stosując jako sensybilizatory:
 1) β -CD-RB; 2) mieszaninę zestryfikowanej β -CD i Rózu bengalskiego.

Obserwowana aktywność fotoutleniania była obliczana przez porównanie szybkości fotoutleniania 2,3-difenylo-p-diokseny w EtOH dla Rózu bengalskiego bez obecności β -karotenu i dla badanych układów.

Opisane wyżej rezultaty uzyskano dla roztworów, które przygotowano 24 godziny przed rozpoczęciem procesu fotoutleniania. Nie można było zatem wykluczyć tworzenia kompleksu pomiędzy β -cyklodekstryną i fotoutlenianym 2,3-difenylo-p-dioksenem, co w znaczny sposób mogłoby obniżyć efektywność wygaszania 1O_2 przez β -karoten. Dla sprawdzenia słuszności tych założeń roztwory do badań przygotowano również 24 godziny przed fotoutlenianiem, z tym, że 2,3-difenylo-p-dioksen dodany był bezpośrednio przed rozpoczęciem fotoutleniania. Badania takie przeprowadzono tylko dla jednego stężenia β -karotenu ($0,9 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³). Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 14, obserwowana efektywność wygaszania 1O_2 przez β -karoten znacznie wzrosła. Dla roztworów, w których 2,3-difenylo-p-dioksen dodano razem z innymi związkami, obserwowana efektywność fotoutleniania wynosiła 0,29, natomiast dla roztworów, w których chemiczny akceptor dodano bezpośrednio przed pomiarem, obserwujemy wartość 0,20.

Wyjaśnienia wymaga jeszcze jedno zjawisko, które łatwo zaobserwować analizując szczegółowo przebieg punktów doświadczalnych przedstawionych na rysunku 44. W miarę postępu reakcji fotoutleniania z zastosowaniem β -CD-RB jako sensybilizatora 1O_2 efektywność procesu wygaszania tlenu singletowego przez β -karoten wyraźnie maleje, co obserwuje się jako wzrost szybkości fotoutleniania 2,3-difenylo-p-diokseny (odchylenie punktów eksperymentalnych od linii prostej).

Istnieją dwa możliwe wyjaśnienia tego zjawiska, które jednakże nie zostały potwierdzone eksperymentalnie. Pierwszy mechanizm zakłada, że produkt fotoutleniania 2,3-difenylo-p-dioksemu, którym jest dibenzoesan glikolu etylenowego, z uwagi na liniową budowę może łatwo tworzyć kompleks z β -cyklodekstryną. Równowaga pomiędzy cyklodekstryną a sorbowanym związkiem jest dynamiczna, więc β -karoten może być stopniowo wypierany przez powstający dibenzoesan glikolu etylenowego.

Drugą możliwością to fotoutlenianie β -karotenu w czasie reakcji. W tym przypadku β -karoten znajdujący się blisko źródła tlenu singletowego byłby fotoutleniany znacznie szybciej niż znajdujący się w normalnym roztworze [71].

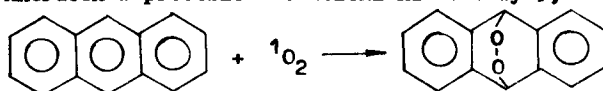
Można jednak przypuszczać, że w procesie obniżania efektywności wygaszania tlenu singletowego przez β -karoten obydwa mechanizmy występują obok siebie.

Bardziej interesującym przykładem zastosowania β -CD-RB jako sensybilizatora do mikroorganizowanego fotoutleniania jest fotoutlenianie antracenu^x w roztworze H_2O -MeOH (48:2) (roztwór antracenu otrzymywano przez wstrzyknięcie metanolowego roztworu antracenu do wody, w której rozpuszczone były β -CD lub β -CD-RB).

Pewne wątpliwości może budzić tworzenie przez β -cyklodekstrynę kompleksu z antracenenem, gdyż według Szejtli [163], taki kompleks się nie tworzy (w cytowanej monografii jako metodę otrzymywania kompleksów cyklodekstryn stosuje się wytrząsanie roztworu wodnego cyklodekstryny ze stałym związkiem chemicznym, bądź wytrząsanie roztworu wodnego cyklodekstryny z roztworami związku w rozpuszczalnikach nierozpuszczalnych w wodzie). Jednakże informacje Beesley'a [176], że β -cyklodekstryna stosowana w chromatografii powinowactwa (affinity chromatography) rozdziela antracenen przy zastosowaniu jako fazy ruchomej mieszaniny H_2O -MeOH oraz praca Kobayashi [177] upewniły autora, że w roztworze H_2O -MeOH kompleks pomiędzy β -cyklodekstryną i antracenenem tworzy się, co sprawdzono badając widmo fluorescencji antracenu w rozpuszczalnikach o różnej polarności oraz w roztworach wodnych, w obecności zestryfikowanej β -cyklodekstryny (analiza widm fluorescencji jest jedną z metod potwierdzających tworzenie się kompleksów cyklodekstryn) [163, 177, 178].^{xxx} Badania te potwierdziły możliwość tworzenia kompleksu pomiędzy β -cyklodekstryną i antracenenem [107].

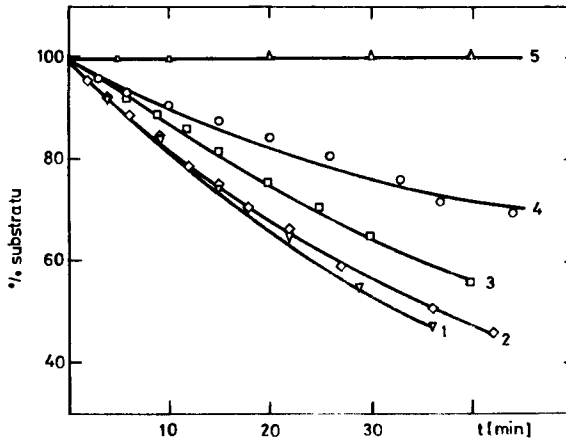
W roztworze wodno-alkoholowym (48:2), a więc praktycznie w roztworze wodnym, różnica w szybkości fotoutleniania przez mieszaninę Rózu bengal-

^x Antracenen w procesie fotoutleniania tworzy 9,10-endonadtlenek



^{xxx} Najpowszechniej stosowaną metodą potwierdzającą tworzenie się kompleksu cyklodekstryn jest spektroskopia dichroizmu kołowego. Autor nie dysponował odpowiednim oprzyrządowaniem, stąd zastosowano metodę fluorymetryczną.

skiego i zestryfikowanej β -cyklodekstryny i przez β -CD-RB jest niewielka (rys.46), niemniej w wielokrotnie powtarzanych eksperymentach obserwowano nieznacznie większą wydajność fotoutleniania antracemu dla układu wstępnie zorganizowanego w porównaniu z układem całkowicie kontrolowanym przez dyfuzję. Różnice w szybkości fotoutleniania stają się wyraźne, gdy zostaje skrócony średni czas życia tlenu singletowego, co uzyskuje się przez dodanie rozpuszczalnego w wodzie fizycznego wygaszacza tlenu singletowego DABCO^M.



Rys.46. Fotoutlenianie antracenu ($3,82 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³) w roztworze

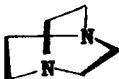
H₂O - MeOH (48:2):

- 1) β -CD-RB ($2,80 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³),
- 2) Róż bengalski ($4,36 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³) + zestryfikowana β -CD ($6,0 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³),
- 3) β -CD-RB ($2,80 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³) + DABCO ($2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³),
- 4) Róż bengalski ($4,36 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³) + zestryfikowana β -CD ($6,0 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³) + DABCO ($2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³),
- 5) β -CD-RB ($2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³) - roztwór nasycony argonem

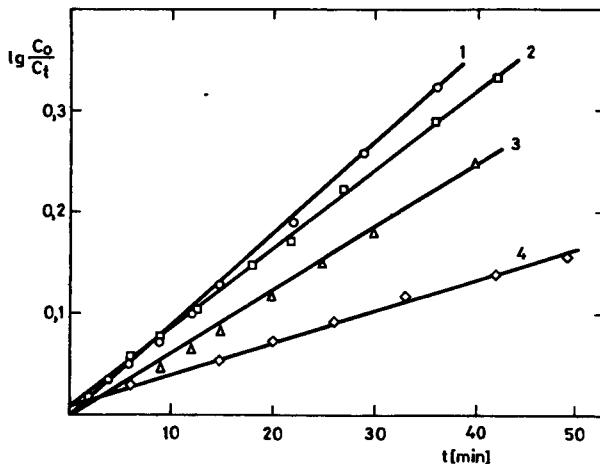
Dla antracenu fotoutlenianego w benzenie $k_r = 1,5 \cdot 10^{-5}$ mol⁻¹ s⁻¹ [179] (k_r nieznacznie zależy od typu rozpuszczalnika). Wartość k_d w wodzie wynosi około $0,5 \cdot 10^3$ s⁻¹ [71, 72], wartość k_q dla DABCO wynosi około $1,6 \cdot 10^7$ mol⁻¹ s⁻¹ [71]. Przy stężeniu antracenu $3,82 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³ i stężeniu DABCO równym $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ równanie (3) można uprościć do postaci

$$\phi_{AO_2} = \phi_{1O_2} \frac{1}{k_q [Q]} k_r [A]$$

^M DABCO - 1,4-diazobicyklo[2.2.2]oktan:



gdyż słuszne jest założenie, że $k_r[A] \ll k_q[Q]$ i $k_d \ll k_q[Q]$. Zatem fotoutlenianie antracenu, w opisanych warunkach, winno być reakcją pierwszego rzędu względem antracenu, co rzeczywiście zaobserwowano i co ilustruje rysunek 47.

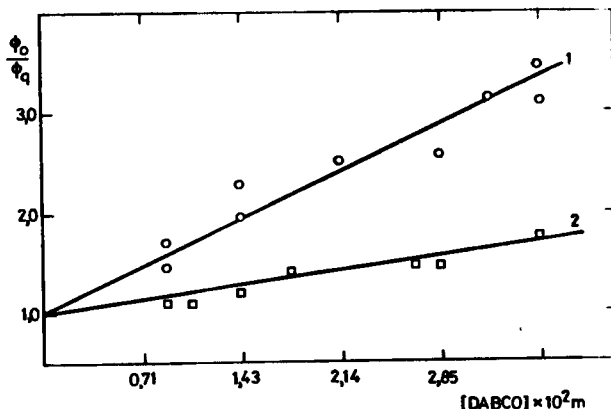


Rys.47. Pierwszorzędowa reakcja fotoutleniania antracenu ($3,82 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³) w roztworze H₂O - MeOH (48:2):
 1) β -CD-RB ($2,80 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³),
 2) Róż bengalski ($4,36 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³) + zestryfikowana β -CD ($6,0 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³),
 3) β -CD-RB ($2,80 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³) + DABCO ($2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³),
 4) Róż bengalski ($4,36 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³) + zestryfikowana β -CD

Szybkość utleniania antracenu z zastosowaniem β -CD-RB i mieszaniny zestryfikowanej β -CD oraz Różu bengalskiego jako sensybilizatorów tlenu singletowego w obecności DABCO, daje również typową zależność Sterna-Volmera, co zilustrowano na rysunku 48.

Z zaprezentowanych na rysunkach 45 - 47 zależności jasno wynika, że stosowanie β -CD-RB jako sensybilizatora podnosi wydajność procesu fotoutleniania antracenu w porównaniu z mieszaniną Różu bengalskiego i zestryfikowanej β -CD.

O ile zrozumienie wpływu wstępnego zorganizowania roztworu w przypadku fotoutleniania w obecności β -karotenu jest łatwe, to fotoutlenianie antracenu w obecności DABCO jest problemem bardziej złożonym. Stała szybkości przyłączenia ¹O₂ przez antracen jest o kilka rzędów niższa, niż stała szybkości dyfuzji, zatem wstępne zorganizowanie roztworu nie powinno wpływać na szybkość fotoutleniania. Autor niniejszej pracy przyjął hipotetyczne wyjaśnienie tego efektu bazując na właściwościach spektroskopowych β -CD-RB (rozdział III, p. 1.1.2) [107].



Rys.48. Zależność Sterna-Volmera fotoutleniania antracenu ($3,52 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³) w roztworze H₂O - MeOH (48:2) dla różnych stężeń DABCO:

- 1) Róż bengalski ($4,36 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³) + zestryfikowana β -CD ($6,0 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³),
- 2) β -CD-RB ($2,80 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³)

Dane spektroskopowe β -CD-RB w wodzie pozwalają przypuszczać, że cząsteczka β -CD, Rózu bengalskiego i znajdujący się w tunelu β -CD antracenu tworzą bardzo zwarty układ (rys.21c). Tlen singletowy powstaje prawie w tej samej przestrzeni, w której znajduje się antracenu, tj. w obszarze kolizyjnym obu cząsteczek, w którym nie może znajdować się cząsteczka DABCO lub cząsteczka rozpuszczalnika. Ponieważ β -CD-RB sztucznie zwiększa stężenie antracenu w tym obszarze, zatem wzajemne relacje k_d , $k_q [O]$ i $k_T [A]$ są różne w obszarze kolizyjnym i w roztworze.

Należy również zdać sobie sprawę z faktu, że uporządkowanie elementów roztworu częściowo „łamię” prawa dyfuzji, gdyż mimo swobodnego ruchu wszystkich składników roztworu, wzajemna odległość pomiędzy źródłem ¹O₂ a jego akceptorem pozostaje bez zmian [107].

Wpływ wstępnego zorganizowania badanych układów chemicznych dla wielu procesów fotofizycznych jest znany od dawna [173]. Dotyczy to generalnie procesów przenoszenia energii [173], czy to układów donor - akceptor połączonych kowalencyjnie [180-183], czy to cząsteczek donora i akceptora znajdujących się w tym samym tunelu cyklodekstryny [168-171]. Dla tego typu procesów stałe szybkości reakcji są zwykle rzędu 10^{11} [s⁻¹], zatem proces ten jest silnie kontrolowany przez dyfuzję. Dla wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia elektronu stałe szybkości procesu posiadają prawdopodobnie wartości większe niż 10^{11} [s⁻¹] [183-185]. Dla tego typu procesów wzajemna odległość oddziaływujących na siebie cząsteczek ma zasadnicze znaczenie [173] i dla rzeczywistych roztworów szybkość procesu będzie limitowana procesami dyfuzji i obserwowalne wartości stałych szybkości reakcji będą wtedy rzędu 10^{10} do 10^{11} [s⁻¹].

Gdy jednak stała szybkości procesu jest znacznie niższa niż $10^{10} \text{ [s}^{-1}\text{]}$, wtedy możliwe są zasadnicze drogi:

- proces nie zachodzi, gdy „aktywny kompleks” jest całkowicie dezaktywowany przez rozpuszczalnik,
- proces zachodzi, gdy stała szybkości dezaktywacji „aktywnego kompleksu” przez rozpuszczalnik i stała szybkości interesującego nas procesu są porównywalne.

Ten drugi przypadek najlepiej ilustruje utlenianie tlenem singletowym. Dla tego typu procesu wstępne uporządkowanie reagujących substancji zwykle nie wpływa na szybkość reakcji.

Opisane w niniejszym rozdziale badania są pierwszą opisaną próbą prowadzenia utleniania tlenem singletowym we wstępnie zorganizowanych przestrzennie układach. Badania wykazały, że tylko w warunkach brzegowych układy supramolekularne wykazują inne właściwości niż roztwory całkowicie kontrolowane procesami dyfuzyjnymi. Warunki te, jak wykazały opisane badania [106, 107], to odpowiedni dobór składników tworzących supramolekularny układ lub ekstremalne zwiększenie lepkości układu [108].

Omówione w niniejszym rozdziale fotoutlenianie ze wstępnym uporządkowaniem roztworu oprócz dużego aspektu poznawczego, jakim jest rola wzajemnych przestrzennych relacji substratów biorących udział w procesie fotochemicznym, może mieć również duże znaczenie praktyczne. Łatwo sobie wyobrazić lek, zbudowany podobnie jak β -CD-RB, który wprowadzony do krwi w pierwszym etapie wychwytuje obce we krwi ciała (np. rakotwórcze węglowodory aromatyczne), a następnie poprzez naświetlanie przez skórę (fotoutlenianie tych ciał wymaga doboru odpowiedniego barwnika jako sensybilizatora $^1\text{O}_2$). Ponieważ lekarstwa dozowane są w małych ilościach, ich stężenie we krwi jest znikome, zatem wstępne uporządkowanie dawałoby zwiększone stężenie obcego ciała w pobliżu sensybilizatora $^1\text{O}_2$, co znacznie mogłoby przyspieszyć terapię.

ROZDZIAŁ IV

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania miały na celu dalsze poszukiwania w kierunku opracowania metod syntezy nowych pochodnych Rózu bengalskiego oraz próby wyjaśniania zjawisk fotochemicznych i fotofizycznych towarzyszącej wzbudzonej cząsteczce barwnika.

Otrzymane wyniki wskazują na wyjątkową złożoność procesów fotofizycznych, zachodzących w cząsteczce Rózu bengalskiego. Badania prowadzono nad monomerycznymi pochodnymi Rózu bengalskiego, nad dimerami oraz pochodnymi polimerycznymi.

Na podstawie wykonanych badań można stwierdzić, że właściwości spektroskopowe barwnika zależą od budowy chemicznej, szczególnie od formy, w jakiej występuje część ksantenowa. Jonizacja tej grupy w istotny sposób wpływa na podstawowe dane fotofizyczne barwnika. Brak jonizacji (czy to w wyniku eteryfikacji, estryfikacji, czy w wyniku protonowania) całkowicie zmienia widmo absorpcyjne.

Analiza bardziej złożonej pochodnej, jaką jest monofunkcjonalizowany Różem bengalskim glikol polietylenowy pozwoliła stwierdzić, że grupa fenolowa części ksantenowej badanego związku jest zaskakująco silnym kwasem ($pK =$ około 4,0). Estryfikacja grupy karboksylowej przy węglu C-2' wyraźnie zmniejsza kwasowość grupy fenolowej ksantenowej części barwnika. Również sposób zubożniania tej grupy wpływa na właściwości spektroskopowe pochodnych Rózu bengalskiego.

Badania nad bardziej złożonymi pochodnymi Rózu bengalskiego zwróciły uwagę na ważną rolę, jaką w procesach fotofizycznych mogą odgrywać przyłączone ugrupowania chemiczne. Te same pod względem chemicznym pochodne (karboksyestry), różniące się jedynie długością przyłączonego łańcucha, wykazują nieduże, ale zauważalne różnice w elektronowych widmach absorpcyjnych, obok różnych właściwości jako związki powierzchniowo czynne. Połączenie tej obserwacji z właściwościami spektroskopowymi monofunkcjonalizowanego Rózu bengalskim glikolu polietylenowego oraz kowalencyjnie połączonych β -cyklodekstryny i Rózu bengalskiego, pozwoliły wnioskować o możliwości formowania przez cząsteczkę własnego mikrootoczenia. Efekt ten może mieć duże znaczenie w procesach mikroorganizowania środowiska reakcji.

Do ważniejszych wyników prezentowanej pracy należą opisy właściwości fotofizycznych sensybilizatorów tlenu singletowego o specjalnym przeznaczeniu. Pierwszy z nich, monofunkcjonalizowany Różem bengalskim eter polietylenowy, może być stosowany w całej gamie rozpuszczalników, poczynając

od toluenu, a kończąc na wodzie, w której pochodna ta istnieje w roztworze nawet przy niskich wartościach pH.

Drugim sensybilizatorem specjalnego przeznaczenia jest modyfikowana Różem bengalskim β -cyklodekstryna. Sensybilizator ten umożliwia wstępne zorganizowanie reagujących cząsteczek, a następnie przeprowadzenie reakcji fotochemicznej. Ten typ sensybilizatora wydaje się być szczególnie interesujący w przyszłościowych badaniach selektywnego fotoutleniania. Natomiast idea ta przeniesiona na inne układy fotochemiczne, może pozwolić na przeprowadzenie reakcji w żądanym kierunku.

Inną grupą tematyczną prezentowaną w niniejszym opisie są badania nad mechanizmami wygaszania energii wzbudzenia cząsteczek barwnika. Zarówno badania nad dimerami, jak i polimerycznymi pochodnymi Rózu bengalskiego wykazały, że badany barwnik tworzy dimery w stanie podstawowym, które po wzbudzeniu prawdopodobnie nie fluoryzują, a ulegają termicznej dezaktywacji do stanu podstawowego. Nie można wykluczyć również (na podstawie czasu życia fluorescencji dimerycznych pochodnych), że utworzone w stanie podstawowym dimery zachowują się jak wygaszacze stanu singletowego wzbudzonej cząsteczki barwnika. Stan trypletowy, zarówno dimerów, jak i polimerów, emituje typową monomeryczną fosforescencję z objawami charakterystycznymi dla trypletowej emisji ekscimerowej.

W podsumowaniu należy podkreślić ważny fragment pracy, który dotyczy syntezy badanych związków. Badane pochodne Rózu bengalskiego nie są osiągalne w handlu. Prawie wszystkie związki opisane w tej pracy zsyntezowane zostały przez autora, a wiele z nich należy do pochodnych po raz pierwszy opisanych w literaturze.

Interesujący wydaje się być również kierunek dalszych badań nad Różem bengalskim. Prace winny być głównie skierowane na dokładne badania procesów wygaszania energii, towarzyszące asocjacji cząsteczek barwnika. Drugim kierunkiem poszukiwań winny być próby mikroorganizowania mediów reakcyjnych tak, aby w układach barwnych następował efekt transportu energii z chromoforu, który absorbuje promieniowanie do chromoforu przekazującego energię do centrum reakcji.

Tak przedstawione kierunki dalszych badań być może są planem zbyt ambitnym, ale dobra znajomość chemii Rózu bengalskiego, prostota przeprowadzania syntez, mogą być jedną z przyczyn, które zadecydują o stosowaniu tego barwnika do wyjaśniania ważnych w przyrodzie zjawisk.

Summary

Rose bengal is frequently employed as a source of singlet oxygen. Its chemical properties are based on different reactivities of functional groups of the dye. Rose bengal is esterified at C-2' by reaction with alkyl halides in either DMF or in acetone/water (50:50). The benzyl ester formed under latter conditions is red in polar, orange in aprotic nonpolar solvents. This is a characteristic colour change resulting from ionization of phenolate protonated form at C-6. The C-2' methyl ester 6-O-methyl ether is orange in all solvents including alcohols.

The attachment of the proper water-soluble moiety to the dye molecule makes the Rose bengal (C-2'') ester soluble in water. The size of the attached molecule has a significant influence on the spectroscopic properties of the Rose bengal derivatives. The long side chain strongly influences on the position of the absorption λ_{\max} and the emission spectra. The side chain creates the microenvironment for the molecule to which is attached.

The α , ω -Rose bengals and o-, m- and p-xylyl derivatives difunctionalized with Rose bengal display a negative deviation from Beer's Law even at low concentration, with significant deformation of the absorption spectra curves. Application of exciton theory made possible to calculate parameters such as the orientations and separations of the Rose bengal molecules in the dimer structure.

Soluble polymeric derivatives of Rose bengal deriving from nucleophilic displacement by Rose bengal on poly(styrene-co-vinylbenzyl chloride) were used for study as a homo- and heterogeneous sensitizers of singlet oxygen. Self-quenching of Rose bengal excited states by proximate Rose bengal ground states is indicated by the decreasing of the efficiency for singlet oxygen formation. The possibility of aggregation of Rose bengal molecules is indicated by changes in absorption spectra with increasing of the dye loading on the polymer chain.

Polymer Rose bengals were prepared in bead form. The quantum yields of singlet oxygen formation from polymer Rose bengal beads are about same as observed for a soluble derivative and the efficiency of singlet oxygen formation is a function of ion at C-6.

In another context called a micro-organizational control of photochemical oxidations, β -cyclodextrin was immobilized by Rose bengal, and the efficiencies of photooxidation by the singlet oxygen was enhanced beyond that of diffusion control. Under conditions where the lifetime of singlet oxygen was reduced by physical quenchers there was a significant advantage in the rate of oxidation by singlet oxygen for the micro-organizational system over the system totally controlled by diffusion.

МОНОМЕРНЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНГАЛЬСКОЙ РОЗЫ.
СИНТЕЗ, ФОТОХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Резюме

Бенгальская роза часто применяется в качестве сенсibilизатора синглетного кислорода. Химические свойства этого красителя являются результатом разной реакционной способности его функциональных групп. Бенгальская роза подвергается этерификации при угле С-2° в результате реакции с хлористыми алкилами так в ДМФ как и в смеси ацетон-вода /50:50/. Образованный в растворе ацетон-вода бензильный сложный эфир в полярных и протичных растворителях является красным, в апротичных же растворителях - оранжевым. Эти изменения цвета - результат ионизации фенольной группы ксантеновой части красителя.

В случае присоединения к частице красителя соответственного водорастворимого органического соединения образуются сложные эфиры бенгальской розы, растворимые в воде. Характер присоединенного соединения в основном влияет на спектроскопические свойства производных бенгальской розы.

$\alpha\text{-}\omega$ - бис полиметиленовые и $\alpha\alpha'$ ксиллиленовые производные проявляют отрицательное отклонение от закона Ламберта-Бера, даже при малых концентрациях, с одновременной сильной деформировкой абсорбционной кривой. Применение теории экситона предоставляет возможность вычислить параметры димеров, формированных красителем в элементарном состоянии.

Растворимые полимерные производные бенгальской розы, полученные в результате реакции хлорометиленового полистирола, были применены для исследований в качестве однородного и неоднородного сенсibilизаторов синглетного кислорода. Тушение синглетного состояния бенгальской розы частицами, находящимися в элементарном состоянии, наблюдается через заметное уменьшение квантового выхода образования синглетного кислорода.

На возможность образования агрегатов указывают изменения в абсорбционном спектре. Полимерные производные бенгальской розы были также синтетизированы в форме жемчужинок. Квантовый выход образования синглетного кислорода для сенсibilизаторов в форме жемчужинок такой же, как и для растворимых форм, и является функцией ионизации фенольной группы, находящейся в ксантеновой части красителя.

В производном, в котором краситель был присоединен к β -циклодикстрину, заметили, что в условиях сокращения времени жизни синглетного кислорода физическим потушением наблюдается четкое возрастание скорости тушения или же фотоокисления для систем вступительно упорядоченных по сравнению с системами, в которых процессы контролируются диффузионными факторами.



L I T E R A T U R A

- [1] Gnehm R.: Schultz's Tables (1881)
- [2] Baeyer A.: Berichte, 4, 555 (1871)
- [3] Baeyer A.: Berichte, 8, 146 (1875)
- [4] Graebe C.: Annalen, 238, 318 (1887)
- [5] Tappeiner H., Jodlbauer A.: Dtsch. Arch. Klin. Med., 80, 427 (1904)
- [6] Merrifield R.B.: J. Amer. Chem. Soc., 85, 2149 (1963)
- [7] Blossey E.C., Neckers D.C., Thayer A.L., Schaap A.P.: J. Amer. Chem. Soc., 95, 5820 (1973)
- [8] Schaap A.P., Thayer A.L., Blossey E.C., Neckers D.C.: J. Amer. Chem. Soc., 97, 3741 (1975)
- [9] Pat. USA nr 4 315 998
- [10] Oliveros E., Maurette M.-T., Gassmann E., Braun A.M., Hadek V., Metzger M.: Dyes and Pigments, 5, 457 (1984)
- [11] Schaap A.P., Thayer A.L., Zaklika K.A., Valenti P.C.: J. Amer. Chem. Soc., 101, 4016 (1979)
- [12] Lamberts J.J.M., Neckers D.C.: Z. Naturforsch., 39 b, 474 (1984)
- [13] Lamberts J.J.M., Neckers D.C.: J. Amer. Chem. Soc., 105, 7465 (1983)
- [14] Lamberts J.J.M., Schumacher D.R.; Neckers D.C.: J. Amer. Chem. Soc., 106, 5879 (1984)
- [15] Lamberts J.J.M., Neckers D.C.: Tetrahedron, 41, 2183 (1985)
- [16] Schaap A.P.: Singlet Molecular Oxygen. Dowden, Hutchinson and Ross. Inc., Stroudsburg, Pennsylvania 1976
- [17] Pooler J.P., Valenzano D.P.: Med. Physics, 8, 614 (1981)
- [18] Acher A.J., Elgavish A.: Water Res., 14, 539 (1980)
- [19] Shimidzu T., Iyoda T., Koide Y.: J. Amer. Chem. Soc., 107, 35 (1985)
- [20] Mau A.W.-H., Johansen O., Sasse W.H.F.: Photochem. Photobiol., 41, 503 (1985)
- [21] Gollnick K., Schenck G.O.: Pure Appl. Chem., 9, 507 (1964)
- [22] Gandin E., Lion Y., van de Vorst A.: Photochem. Photobiol., 37, 271 (1983)
- [23] Hirano K.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 850 (1983)
- [24] Oster G., Adelman A.H.: J. Amer. Chem. Soc., 78, 913 (1956)

- [25] Adelman A.H., Oster G.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 3977 (1956)
- [26] Orndorff W.R., Hemmer A.J.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1272 (1927)
- [27] Zanker V., Peter W.: *Chem. Ber.*, 91, 572 (1958)
- [28] Nemcova J., Malat M., Zahradnik R.: *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 34, 2880 (1969)
- [29] Markuszewski R., Diehl H.: *Talanta*, 27, 937 (1980)
- [30] Osborn R.S., Rodgers D.: *Acta Crystallogr.*, B31, 359 (1975)
- [31] Dubost J.-P., Leger J.-M., Colleter J.-M., Levillain P., Fompeydie D.: *C. R. Acad. Sci. Paris*, 292, 965 (1961)
- [32] Chen S.-C., Nakamura H., Tamura Z.: *Chem. Pharm. Bull.*, 27, 475 (1979)
- [33] Privalova N.J., Fotonova R.M.: *Zhur. Phys. Chem.* 56, No 12, 3023 (1982)
- [34] Rozwadowski M.: *Acta Phys. Polon.*, 20, 1005 (1961)
- [35] Fompeydie D., Onur F., Levillain P.: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, I, 375 (1979)
- [36] Fompeydie D., Rabaron A., Levillain P., Bourdon R.: *J. Chem. Res.* (S), 350 (1981)
- [37] Fompeydie D., Rabaron A., Levillain P., Bourdon R.: *J. Chem. Res.* (M), 4052 (1981)
- [38] Mustafyn D.I., Grybov L.A., Sivanova O.V.: *D.A.N. USSR*, 255, 361 (1980)
- [39] Mustafyn D.I., Sivanova O.V., Grybov L.A.: *Izv. Tymyriazev. s-h. akad.*, No 5, 160 (1984)
- [40] Fompeydie D., Levillain P.: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, I, 459 (1980)
- [41] Rohatgi K.K., Mukhopadhyay A.K.: *Photochem. Photobiol.*, 14, 551 (1971)
- [42] Rohatgi K.K., Mukhopadhyay A.K.: *Chem. Phys. Lett.*, 12, 259 (1971)
- [43] Rohatgi K.K., Mukhopadhyay A.K.: *J. Indian. Chem. Soc.*, 49, 1311 (1972)
- [44] Rohatgi K.K., Mukhopadhyay A.K.: *J. Phys. Chem.*, 76, 3970 (1972)
- [45] Arbeloa L.L.: *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II*, 77, 1725 (1981)
- [46] Arbeloa L.L.: *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II*, 77, 1735 (1981)
- [47] Arbeloa L.L.: *J. Photochem.*, 18, 161 (1982)
- [48] Leonhardt H., Gordon L., Livingston L.: *J. Phys. Chem.*, 75, 647 (1975)
- [49] Yuzhakov V.T.: *Russ. Chem. Rev.*, 48, 1076 (1976) - praca przeglądowa
- [50] Martin M.M., Lindquist L.: *J. Luminescence*, 10, 381 (1975)
- [51] Martin M.M., Lindquist L.: *Chem. Phys. Lett.*, 22, 309 (1973)
- [52] Martin M.M.: *Chem. Phys. Lett.*, 35, 105, (1975)
- [53] Martin M.M.: *ibid*, 43, 332 (1976)
- [54] Abdel-Halim F.M., Issa R.M., El-Ezaby M.S., Hasanein A.A.: *Z. Phys. Chem. N. F.*, 73, 59 (1970)

- [55] Adam W., Rodriguez A.: *Tetrahedron Lett.*, 22, 3505 (1981)
- [56] Adam W., Rodriguez A.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, 404 (1980)
- [57] Adam W., Takayama K.: *J. Org. Chem.*, 44, 1727 (1979)
- [58] Feringa B.L.: *Tetrahedron Lett.*, 22, 1443 (1981)
- [59] Feringa B.L.: *ibid*, 22, 1447 (1981)
- [60] Amat-Guerri F., Lopez-Gonzalez M.M.C., Martinez-Utrilla R.: *Tetrahedron Lett.*, 25, 4258 (1984)
- [61] Kamat V.P., Fox M.A.: *J. Phys. Chem.*, 88, 2297 (1984)
- [62] Kamat V.P., Fox M.A.: *J. Photochem.*, 24, 285 (1984)
- [63] Rodgers M.A.J.: *Chem. Phys. Lett.*, 78, 509 (1981)
- [64] Rodgers M.A.J.: *J. Phys. Chem.*, 85, 3372 (1981)
- [65] Willig F., Blumen A., Zumofen G.: *Chem. Phys. Lett.*, 108, 222 (1984)
- [66] Lewis G.N.: *Chem. Rev.*, 1, 243 (1924)
- [67] Mulliken R.S.: *Nature*, 122, 505 (1928)
- [68] Mulliken R.S.: *Rev. Mod. Phys.*, 4, 54 (1932)
- [69] Kautsky H., de Bruijn H.: *Naturwiss.*, 19, 1043 (1931)
- [70] Khan A.U., Kasha M.: *J. Chem. Phys.*, 39, 2105 (1963)
- [71] Schaap A.P.: *Singlet Molecular Oxygen*. Dowden, Hutchinson and Ross, Inc., Pennsylvania 1976
- [72] Ranby B., Rabek J.F.: *Singlet Oxygen Reactions with Organic Compounds and Polymers*. John Wiley and Sons, New York 1978
- [73] Gollnick K.: *Photooxygenation Reactions in Solution*. *Advances in Photochem.*, 6, 1-222 (1968)
- [74] Bellus D.: *Physical Quenchers of Singlet Oxygen*. *Advances in Photochem.*, 11, 105-204 (1979)
- [75] Wasserman H.H., Murray R.W. (eds): *Singlet Oxygen*. Academic Press, New York 1979
- [76] Seliger H.H.: *Anal. Biochem.*, 1, 60 (1960)
- [77] Browne R.J., Ogryzlo E.A.: *Proc. Chem. Soc.*, 117, 89 (1964)
- [78] Foote C.S., Wexler S., Ando W., Higgins R.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 975 (1968)
- [79] Steer R.P., Darnall K.R., Pitts J.N.: *Tetrahedron Lett.*, 43, 3765 (1969)
- [80] Wasserman H.H., Scheffer J.R.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 3073 (1967)
- [81] Turro N.S., Chow M.-F., Blaustein M.A.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 7110 (1978)
- [82] Murray R.W., Kaplan M.L.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 5358 (1969)

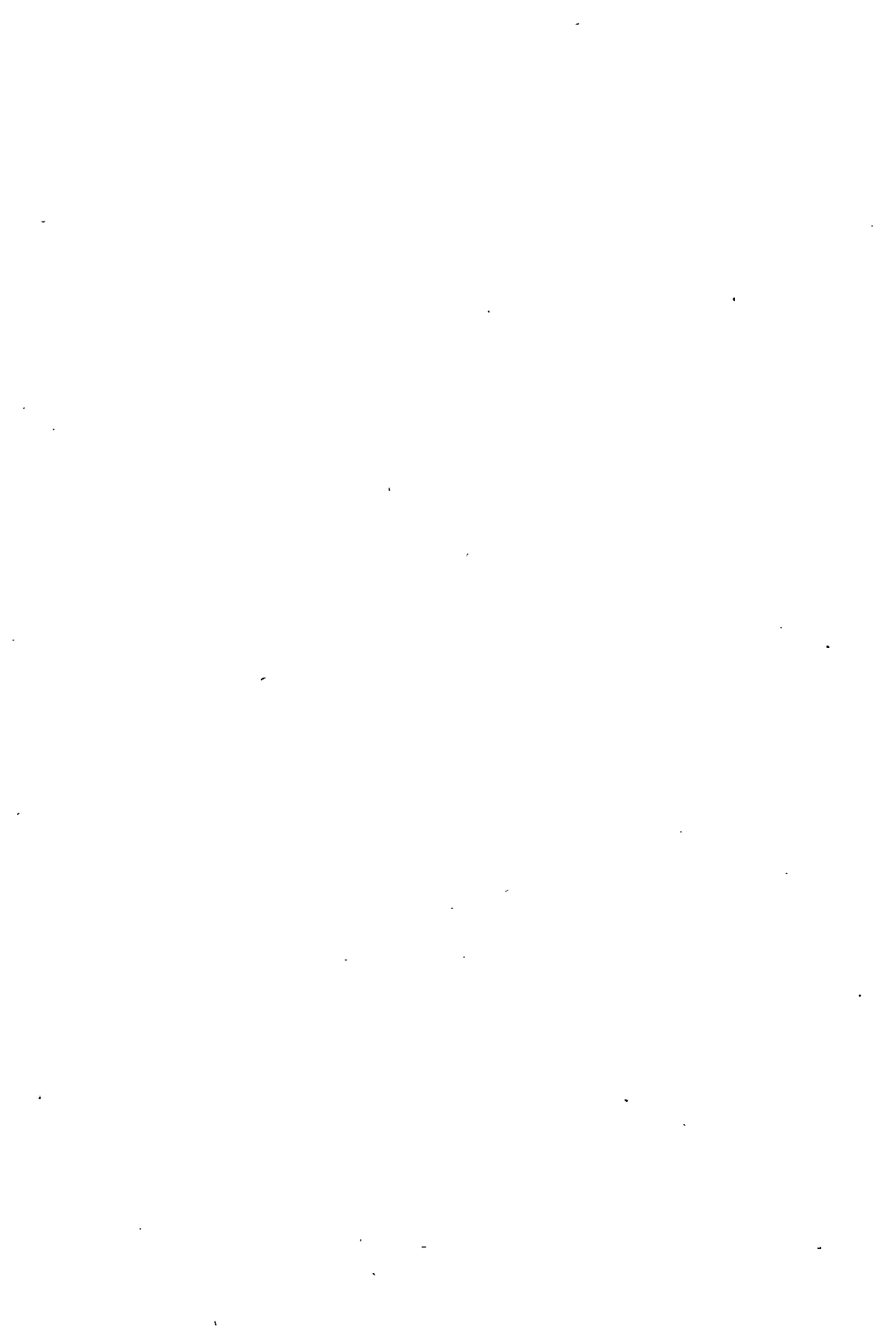
- [83] Wasserman E., Murray R.W., Kaplan M.L., Yager W.A.: J. Amer. Chem. Soc., 90, 4160 (1968)
- [84] Foner S.N., Hudson R.L.: J. Chem. Phys., 25, 601 (1956)
- [85] Corey E.J., Taylor W.C.: J. Amer. Chem. Soc., 86, 3881 (1964)
- [86] Schenck G.O.: Z. Elektrochem., 55, 505 (1951)
- [87] Adams D.R., Wilkinson P.: J. Chem. Soc. Farad. Trans. II, 68, 586, (1972)
- [88] Merkel P.B., Kearns D.R.: J. Amer. Chem. Soc., 94, 1029 (1972)
- [89] Merkel P.B., Kearns D.R.: J. Amer. Chem. Soc., 94, 7244 (1972)
- [90] Schmidt A.A.R., Brauer H.-D.: Photochem. Photobiol., 38, 527 (1983)
- [91] Nowakowska M.: J. Chem. Soc. Farad. Trans. I, 80, 2110 (1984)
- [92] Kawaoka K., Khan A.U., Kearns D.R.: J. Chem. Phys., 23, 593 (1967)
- [93] Denny R.W., Nickon A.: Org. React., 20, 177 (1973)
- [94] Seely G.R., Jensen R.G.: Spectrochim Acta, 21, 1835 (1965)
- [95] Tamagaki S., Liesner C.B., Neckers D.C.: J. Org. Chem., 45, 1573 (1980)
- [96] Buell S.L., Demes J.N.: J. Phys. Chem., 87, 4675 (1983)
- [97] Nilsson R., Kearns D.R.: Photochem. Photobiol., 19, 181 (1974)
- [98] Kautsky H.: Trans. Faraday Soc., 35, 3795 (1939)
- [99] Williams J., Orton G., Unger L.R.: Tetrahedron Lett., 4603 (1973)
- [100] Kenley R.A., Kirshen N.A., Mill T.: Macromolecules, 13, 808 (1980)
- [101] Jasny J.: J. Luminescence, 17, 149 (1978)
- [102] Pączkowski J., Lamberts J.J.M., Pączkowska B., Neckers D.C.: J. Free Radicals in Biol. and Med., 1, 341 (1985)
- [103] Pączkowski J., Neckers D.C.: Macromolecules, 18, 1245 (1985)
- [104] Pączkowski J., Neckers D.C.: Macromolecules, 18, 2412 (1985)
- [105] Pączkowski J.: Tetrahedron, 43, 4579 (1987)
- [106] Neckers D.C., Pączkowski J.: J. Amer. Chem. Soc., 108, 291 (1986)
- [107] Neckers D.C., Pączkowski J.: Tetrahedron, 42, 4671 (1986)
- [108] Pączkowska B.: Praca doktorska, Toruń - Bydgoszcz, 1987
- [109] Pączkowska B., Pączkowski J., Neckers D.C.: Macromolecules, 19, 863 (1986)
- [110] Summerbell R.K., Berger D.R.J.: J. Amer. Chem. Soc., 81, 633 (1959)
- [111] Wrzyszczyński A., Neckers D.C.: dane niepublikowane
- [112] Pączkowski J., Zakrzewski A.: dane niepublikowane

- [113] Danian Xu., Adrian van Loon, Shwn-Meei Linden, Neckers D.C.: J. Photochem., 38, 357 (1987)
- [114] DMS, „UV-Atlas“, vol. I-III, Verlag Chemie, London 1966
- [115] Pinkas M.A., Ropot W.M., Tutunaru M.N.: Bull. Acad. Chtince. RSS Mold., Izv. A.N. Mold. SSR, seria biol. chim. n., nr 4, 59 (1979)
- [116] Pączkowski J., Neckers D.C.: w przygotowaniu
- [117] Danian Xu, Neckers D.C.: J. Phys. Chem. - wysłane do druku
- [118] Jones G.R., Duddell D.A., Murray D., Cundall R.B., Carterall R.: J. Chem. Soc. Farad. Trans. II, 80, 1181 (1984)
- [119] Martinez-Izquierdo M.E., Durand-Algeria J.S., Cabrera-Martin A., Gallego-Andren R.: Analyst, 103, 377 (1984)
- [120] Pączkowski J.: Tetrahedron, 43, 4579 (1987)
- [121] Anastasin S., Jelescu E.: Środki powierzchniowo czynne. WNT, Warszawa 1973
- [122] Yuzhakov V.I., Naumov A.V.: Żurn. Fiz. Chim., 60, nr 10, 2518 (1986)
- [123] Issa I.M., Issa R.M., Ghoneim M.M.: Z. Physik. Chem. (Leipzig), 250, 161 (1972)
- [124] Mtschedlov-Pietrosyan N.O., Savyenkova L.N., Naboka I.A.: Charkowski Uniwersytet, Charkow 1981, 26c
- [125] Issa R.M., Ghoneim M.M., Idris K.A., Harfousii A.A.: Z. Physik. Chem. NF 94, 135 (1975)
- [126] Guyot G., Arnaud R., Lemaire J.: J. Chem. Phys., 72, 647 (1975)
- [127] Shah J., Joski N.B., Pant D.D.: Curr Sci (India), 53, nr 5, 255 (1984)
- [128] Korobov V.E., Chibisov A.K.: Russ. Chem. Rev., 52, 27 (1983)
- [129] Zachariasse K.A., Kühlné W.: Z. Phys. Chem. (Wiesbaden), 101, 267 (1976)
- [130] Zachariasse K.A., Duvencok G., Busse R.: J. Amer. Chem. Soc., 106, 1045 (1984)
- [131] Ire M., Kamiyo T., Alkawa M., Takemura T., Hayashi K., Baba H.: J. Phys. Chem., 81, 1571 (1977)
- [132] Phillips D., Roberts A.J., Sontar J.: Macromolecules, 16, 1593 (1983)
- [133] Burkhart R.D.: Macromolecules, 16, 820 (1983)
- [134] Jones G.R., Cundall R.B., Murray B., Duddell D.A.: J. Chem. Soc. Farad. Trans. II, 80, 1201 (1984)
- [135] Lu Y., Penzkofer A.: Chem. Phys., 107, 175 (1986)
- [136] Föster T., König E.: Z. Elektrochem., 61, 344 (1957)

- [137] Kasha M., Rawls H.R., El-Bayoumi M.A.: Pure Appl. Chem., 11, 371 (1965)
- [138] Penzkofer A., Lu Y.: Chem. Phys., 103, 399 (1986)
- [139] Gottschalk P., Pączkowski J., Neckers D.C.: J. Photochem., 35, 277 (1986)
- [140] Moan J.: Photochem. Photobiol., 39, 445 (1984)
- [141] Rabek J.F., Ranby B.: J. Polym. Sci., 12, A1, 273 (1974)
- [142] Ranby B., Rabek J.F.: Photodegradation, Photooxidation and Photo-stabilization of Polymers. John Wiley, 1975
- [143] Xiao-Bei Li, Winnik M.A., Guillet J.E.: Macromolecules, 16, 992 (1983)
- [144] Svirskaya P., Danhelka J., Redpath A.E.C., Winnik M.A.: Polymer, 24, 319 (1983)
- [145] Yokoyama M., Tamamura T., Nakano T., Mikawa H.: J. Chem. Phys., 65, 272 (1976)
- [146] Burkhart R.D., Lee O., Boileau S., Boivin S.: Macromolecules, 18, (1985)
- [147] Klöpffer W.: Spectroscopy Lett., 11, 863 (1978)
- [148] Kim N., Webber S.E.: Macromolecules, 13, 1233 (1980)
- [149] Oster G., Adelman A.H.: J. Amer. Chem. Soc., 78, 913 (1956)
- [150] Adelman A.H., Oster G.: J. Amer. Chem. Soc., 78, 3977 (1956)
- [151] Smets G., De Winter W., Delzenne G.: J. Polym. Sci., 55, 767 (1961)
- [152] Long C.A., Kearns D.R.J.: J. Amer. Chem. Soc., 97, 2018 (1975)
- [153] Young R.H., Brewer D.R.: The Mechanism of Quenching of Singlet Oxygen. W: Singlet Oxygen - Ranby B., Rabek J.F. (eds) Wiley Interscience, New York 1970, p. 40
- [154] Hurst J.R., Schuster G.B.: J. Amer. Chem. Soc., 105, 5756 (1983)
- [155] Gollnick K., Griecbeck A.: Tetrahedron Lett., 27, 275 (1984)
- [156] Tanielian C., Golder R., Wolf C.: J. Photochem., 25, 117, (1984)
- [157] Pączkowski J., Neckers D.C.: J. Photochem., 35, 283 (1986)
- [158] Pączkowski J., Neckers D.C.: ACS Symposium Series No 278: Organic Phototransformation in Nonhomogeneous Media (1975), pp. 223-242
- [159] Utrilla M.R., Botija J.N., Sastre R.: Polymer Bulletin, 12, 119 (1984)
- [160] Mark H., Tobolsky A.V.: Chemia fizyczna polimerów. PWN, Warszawa 1957
- [161] Morrison R.T., Boyd R.N.: Organic Chemistry, 1983 New York, tab.22.1, p. 889

- [162] Pączkowska B., Pączkowski J., Neckers D.C.: Photochem. Photobiol., 42, 603 (1985)
- [163] Szejtli J.: Cyclodextrins and Their Inclusion Complexes. Akademiai Kiado, Budapest 1982
- [164] Szejtli J.: Proceedings of the First International Symposium on Cyclodextrins. D. Reidel Publishing Co., Budapest 1981
- [165] Chenevert R., Voyer N.: Tetrahedron Lett., 25, 5007 (1984)
- [166] Nagai K., Ukai S.: Tetrahedron Lett., 26, 1735 (1985)
- [167] Bonora G.M., Fornasier R., Scrimin P., Tonellato U.: J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 367 (1985)
- [168] Hashimoto S., Thomas J.K.: J. Amer. Chem. Soc. 107, 4655 (1985)
- [169] Eaton D.F.: Tetrahedron, 43, 1551 (1987)
- [170] Ueno A., Miriwaki F., Osa T., Hamada F., Murai K.: Tetrahedron Lett., 26, 3339 (1985)
- [171] Kobayashi N., Saito R., Ueno A., Osa T.: Makromol. Chem., 184, 837 (1983)
- [172] Herkstroeter W.G., Martic P.A., Farid S.: J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1453 (1984)
- [173] Turro N.J.: Modern Molecular Photochemistry. The Benjamin Cummings Publishing Co., Inc., 1978
- [174] Foote C.S., Chang Y.C., Denny R.W.: J. Amer. Chem. Soc., 92, 5216 (1970)
- [175] Wilkerson F.: ze zbioru „Singlet Oxygen - Reaction with Organic Compounds and Polymers”. Ed. Ranby B., Rabek J.F., Wiley 1978, s.320
- [176] Beesly T.: Amer. Lab., nr 5, 78 (1985)
- [177] Kobayashi N., Minato S., Osa T.: Makromol. Chem., 184, 2123 (1983)
- [178] Orstan A., Ross J.B.: J. Phys. Chem., 91, 2739 (1987)
- [179] Stevens B., Perez S.R., Ors J.: J. Amer. Chem. Soc., 96, 6846 (1974)
- [180] Gust D., Moore T.A., Bensasson R.V., Mathis P., Land E.J., Chachaty C., Moore A.L., Liddell P.A., Nemeth G.A.: J. Amer. Chem. Soc., 107, 3631 (1985)
- [181] Mc Intosh A.R., Siemiarczuk A., Bolton J.R., Stillman M.J., Ho T.T., Weedon A.C.: J. Amer. Chem. Soc., 105, 7215 (1983)
- [182] Siemiarczuk A., Mc Intosh A.R., Ho T.F., Stillman M.J., Roach K.J., Weedon A.C., Bolton J.R., Connolly J.S.: J. Amer. Chem. Soc., 105, 7224 (1983)
- [183] Penfield K.W., Miller J.R., Paddon-Row M.N., Cotsaris E., Hush N.S., Oliver A.M.: J. Amer. Chem. Soc., 109, 5061 (1987)

- [184] Grabowski Z.R., Rotkiewicz K., Siemiarczuk A., Cowley D.J., Bauman W.: *Nouv. J. Chim.*, 3, 443 (1979)
- [185] Dobkowski J., Kirkor-Kamińska E., Koput J., Siemiarczuk A.: *J. Luminescence*, 27, 339 (1982)



Biblioteka Główna ATR
w Bydgoszczy

73078

ISSN 0209-0597