

**INSTYTUT FIZYKI
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**



PRACA DOKTORSKA

Artem Khvorostov

**Fotoindukowane procesy przeniesienia protonu
obserwowane w pochodnych tiouracylu.**

Praca wykonana pod kierownictwem
doc. dr hab. Macieja J. Nowaka w Zespole Struktury i Oddziaływań
Molekularnych

Warszawa 2006

Dedykuję Mojej Rodzinie.

Z miłością dziękuje mojej żonie Natalii oraz córce Oldze za samopoświęcenie i cierpliwość oraz ogromne wsparcie, które czułem codziennie w ciągu tych kilku lat.

Serdecznie dziękuje dr.hab. Mecieju J. Nowakowi, mojemu promotorowi, za opiekę naukową i wszelką pomoc w trakcie moich studiów.

Pragnę również podziękować moim kolegom z zespołu Leszku Łapińskiemu oraz Hannie Rostkowskiej za czas spędzony w dyskusjach naukowych oraz cenne uwagi i rady, co do powstającej pracy doktorskiej.

Jestem wdzięczny wszystkim kolegom i koleżankom ze studium doktoranckiego, które przyczyniły się do tworzenia milej i przyjaznej atmosfery.

Dziękuje Międzynarodowym Studiom Doktoranckim przy Instytucie Fizyki PAN za stypendium, który umożliwił napisanie mojej pracy doktorskiej oraz Komitetowi Badań Naukowych za finansową pomoc w postaci grantu promotorskiego.

Badania będące podstawą tej pracy doktorskiej przeprowadzono w ramach promotorskiego projektu badawczego KBN №1 P03B11928, pod kierownictwem doc. dr hab. Macieja J. Nowaka.

"The important thing in science is not so much to obtain new facts as to discover new ways of thinking about them." –

Sir William Bragg.

Streszczenie.

Podstawowym celem tej pracy było zbadanie procesu wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w związkach, zawierających grupy tiokarbonylowe. Obiektami badań były pochodne tiouracylu oraz proste tioamidy. Obserwowano przemiany fotochemiczne, jakim podlegają monomeryczne cząsteczki, izolowane w argonowych matrycach niskotemperaturowych, pod wpływem naświetlania promieniowaniem z zakresu bliskiego ultrafioletu.

Badane fotoprocessy charakteryzują się tym, że po wzbudzeniu elektronowym cząsteczki proton przenosi się od grupy N-H do atomu siarki w grupie C=S znajdującej się w pozycji α (względem grupy N-H). Przenoszony proton nie uczestniczy w tworzeniu jakiegokolwiek wiązania wodorowego, a tworzony fotoprodukt jest stabilny w warunkach izolacji w matrycach niskotemperaturowych.

Dla wszystkich badanych prostych tioamidów, selenomocznika oraz związków heterocyklicznych, jakimi są pochodne tiouracylu, po raz pierwszy zaobserwowano tworzenie się tautomerycznych form tiolowych (a w przypadku selenomocznika formy selenolowej). Po raz pierwszy też zarejestrowano widma tych form w podczerwieni. W cząsteczkach ditioooksamidu oraz 2,4-ditiouracyli stwierdzono przeniesienie dwóch protonów.

Dla tiomocznika i selenomocznika oraz ditioooksamidu izolowanych w matrycy zaobserwowano przemianę tautomeryczną związaną z tunelowaniem protonu. Prowadziła ona do przekształcenia wytworzonej wcześniej fotochemicznie formy tiolowej w formę tionową. Oszacowana teoretycznie wysokość bariery energetycznej oddzielającej oba tautomery jest rzędu 100 kJ/mol. Dla cząsteczki tioacetamidu, o strukturze bardzo zbliżonej do tiomocznika i selenomocznika, wyznaczona teoretycznie bariera jest wyższa, i tam procesu tunelowania nie zaobserwowano.

Pod wpływem promieniowania UV w cząsteczkach 4-tiouracylu oraz jego pochodnych (1-metylo-4-tiouracylu i 6-aza-4-tiouracylu) zachodzi reakcja, prowadząca do powstania jednej formy tiolowej.

Fotoreakcje obserwowane dla 2-tiouracylu i jego pochodnych przebiegają w ten sposób, że istnieje jednocześnie kilka konkurujących ze sobą dróg przeniesienia protonu. Dla niektórych fotoreakcji (w 2-tiouracylu oraz 6-aza-2-tiotyminie) wykazano odwracalność przekształceń $\text{tion} \rightarrow \text{tiol}$ i $\text{tiol} \rightarrow \text{tion}$. W metylowanych 2-tiouracylach (1-metylo-2-tiouracylu oraz 3-metylo-2-tiouracylu) reakcja prowadzi do stanu fotostacjonarnego związanego z fotoodwracalnością reakcji. Są to pierwsze obserwacje odwracalności reakcji fototautomerycznej omawianego typu.

Wykazano, że 2,4-ditiouracyle przekształcają się fotochemicznie w tautomer ditiolowy. Powstaje równocześnie niewielka ilość produktu tionowo-tiolowego, który zanika po długotrwałym naświetlaniu.

Struktura (forma tautomeryczna) izolowanych cząsteczek i produktów wytworzonych na skutek ich naświetlania została określona na podstawie analizy widm w podczerwieni. Uzyskane widma w podczerwieni zinterpretowano na podstawie porównania z wynikami obliczeń teoretycznych widm na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p).

Lista publikacji.

Niniejsza praca doktorska bazuje na następujących publikacjach, podanych w kolejności ich ukazania się:

1. L. Lapinski, H. Rostkowska, A. Khvorostov and M. J. Nowak
„UV induced proton transfer in thioacetamide: first observation of thiol form of simple thioamide”,
Physical Chemistry Chemical Physics, **5** (2003) 1524.
2. H. Rostkowska, L. Lapinski, A. Khvorostov, and M. J. Nowak
„Proton-Transfer in Thiourea: UV Induced Thione → Thiol Reaction and Ground State Thiol → Thione Tunneling”,
Journal of Physical Chemistry A, **107** (2003) 6373.
3. H. Rostkowska, L. Lapinski, A. Khvorostov, and M. J. Nowak
„Proton Transfer Processes in Selenourea: UV induced Selenone → Selenol Photoreaction and Ground State Selenol → Selenone Proton Tunneling”,
Journal of Chemical Physics, **298** (2004) 223.
4. L. Lapinski, H. Rostkowska, A. Khvorostov, M. Yaman, R. Fausto, and M. J. Nowak
„Double-Proton-Transfer Processes in Dithiooxamide: UV-induced Dithione → Dithiol Reaction and Ground-State Dithiol → Dithione Tunneling”,
Journal of Physical Chemistry A, **108** (2004) 5551.
5. H. Rostkowska, L. Lapinski, A. Khvorostov, and M. J. Nowak
„UV-Induced Trithione → Trithiol Triple Proton Transfer in Trithiocyanuric Acid Isolated in Low-Temperature Matrixes”,
Journal of Physical Chemistry A, **109** (2005) 2160.
6. A. Khvorostov, L. Lapinski, H. Rostkowska, and M. J. Nowak
“UV-Induced Generation of Rare Tautomers of 2-Thiouracils: A Matrix Isolation Study”,
Journal of Physical Chemistry A, **109** (2005) 7700.
7. A. Khvorostov, L. Lapinski, H. Rostkowska, and M. J. Nowak
“Unimolecular Photochemistry of 4-Thiouracils”,
Photochemistry and Photobiology, **81** (2005) 1205.
8. A. Khvorostov, L. Lapinski, H. Rostkowska and M. J. Nowak,
“Unimolecular proton transfer photoreactions in 2,4-dithiouracil and 6-aza-2,4-dithiouracil; a matrix isolation study”,
Journal of Photochemistry and Photobiology, 2006 (w druku).

Spis treści.

Streszczenie.....	i
Lista publikacji.....	iii
Spis treści.....	1
Wstęp.....	3
Cele pracy.....	6
I. Gazowe matryce niskotemperaturowe.....	8
I.1. Ogólna charakterystyka metody izolacji w matrycach.....	8
I.2. Gazy szlachetne jako materiał budujący matrycy.....	10
I.3. Struktura matryc niskotemperaturowych.....	11
I.4. Spektroskopia w podczerwieni w kombinacji z metodą izolacji matrycowej.....	14
I.5. Wpływ środowiska matrycowego na widma w podczerwieni izolowanych cząsteczek.....	15
II. Technika eksperymentu.....	17
II.1. Układ pomiarowy.....	17
II.2. Przygotowywanie próbki i układu do pomiaru.....	24
II.3. Otrzymywanie matryc, ich naświetlanie i pomiar widm.....	25
III. Metody chemii kwantowej, stosowane do wyznaczenia właściwości układów molekularnych.....	29
III.1. Metoda funkcjonału gęstości (DFT).....	30
III.2. Metoda Møllera-Plesseta.....	32
III.3. Wybór bazy funkcji.....	34
III.4. Obliczenie rozkładu energii potencjalnej.....	38
Wyniki i Dyskusja.....	41
IV. Procesy fotoindukowanych przeniesień protonu w związkach organicznych.....	41
IV.1. Proces wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu poprzez stany wzbudzone (ESIPT).....	41
IV.2. Reakcja Norrish'a typu II.....	43
IV.3. Wewnątrzmolekularne fotoindukowane przeniesienie protonu z pozycji α	45

V. Reakcja przeniesienia protonu w związkach organicznych z grupami karbonylowymi i tiokarbonylowymi.....	52
V.1. Proste związki amidowe i tioamidowe.....	52
V.2. Heterocykliczne związki z grupą tiokarbonylową.....	72
V.2.A. 2 – Tiouracyle.....	72
V.2.B. 4 – Tiouracyle.....	108
V.2.C. 2,4 –Ditiouracyle.....	124
Podsumowanie.....	141
Materiały dodatkowe.....	144
Aneks 1.....	144
Aneks 2.....	167
Aneks 3.....	181
Literatura.....	191

Wstęp

Odkrycie w latach pięćdziesiątych minionego wieku faktu, że informacja genetyczna jest zakodowana w spolimeryzowanej cząsteczce, składającej się z czterech różnych typów podjednostek, uznano za jedno z największych osiągnięć dwudziestego wieku [1]. Cząsteczka ta o nazwie DNA - kwas dezoksyrybonukleinowy - stanowi podstawę dziedziczności. Głównymi jej składnikami, które bezpośrednio odpowiadają za przechowywanie informacji genetycznej, są zasady nukleinowe: adenina (A), guanina (G), cytozyna (C) i tymina (T), które tworzą w DNA komplementarne pary (A-T i G-C). Kolejność występowania zasad w łańcuchu DNA tworzy kod genetyczny, od którego zależy struktura biologiczna całego organizmu.

Nieprawidłowości w parowaniu zasad w cząsteczce DNA, które mogą zaistnieć wskutek przyczyn naturalnych lub być spowodowane przez czynniki zewnętrzne (związki chemiczne lub promieniowanie), mogą prowadzić do mutacji albo nawet degeneracji organizmu. Jedną z teorii wyjaśniającą mechanizm mutacji zakłada możliwość tworzenia błędnych par komplementarnych w przypadku, kiedy jedna z zasad przyjmie rzadką formę tautomeryczną [2]. W hipotezie sformułowanej przez Topala i Fresco [3] rozważa się możliwość tworzenia błędnych par złożonych z zasad w rzadkiej formie tautomerycznej i w konformacji „*syn*” grupy iminowej.

W procesach przekazywania i kodowania informacji genetycznej uczestniczą również cząsteczki, należące do innej grupy. Są nimi kwasy rybonukleinowe - RNA. Istnieje kilka typów RNA: informacyjne RNA (mRNA), przenośnikowe RNA (tRNA) oraz rybosomalne RNA (rRNA). Cząsteczki RNA wykonują szereg ważnych zadań, jak m.in. translacja danych genetycznych, biorąc bezpośredni udział w syntezie białka.

Tak jak DNA, cząsteczki RNA są zbudowane z czterech podstawowych fragmentów, głównymi składnikami których są adenina, guanina, cytozyna i uracyl, zastępujący tyminę. Zaobserwowano również występowanie w strukturze RNA innych zasad, przeważnie pochodnych podstawowych zasad

nukleinowych. Do nietypowych elementów RNA należą w szczególności siarkowe pochodne puryn oraz pirymidyn, a wśród nich tiouracyle.

Pochodne te znane są od dawna. Już w 1908 roku dokonano ich pierwszej syntezy [4], a pięćdziesiąt lat później przeprowadzono syntezę pierwszego tionukleotydu [5]. Pierwsze doniesienie o znalezieniu tiouracylu w składzie RNA pojawiło się w 1965 roku [6]. Lipsett zidentyfikowała 4-tiourydyne (pochodna 4-tiouracylu) w tRNA *Escherichia coli*. Następne lata zaowocowały kolejnymi odkryciami pochodnych 4-tiouracylu w tRNA [7, 8]. Wzrosło wówczas znacznie zainteresowanie ich własnościami i rolą biologiczną [9-17].

Na początku lat siedemdziesiątych w składzie tRNA *Escherichia coli* znaleziono 2-tiouracyl - inną pochodną uracylu [18, 19]. W tym samym okresie również stwierdzono obecność 2-tiouracylu w tRNA ssaków [20].

Funkcje siarkowych pochodnych uracylu w żywych organizmach nie są do końca wyjaśnione. Dlatego własności tiopirymidyn oraz tiopuryn budzą wielkie zainteresowanie. Procesy, w których uczestniczą te związki, w zasadzie swojej opierają się na bardzo specyficznych oddziaływaniach fizycznych, wydaje się więc ciekawym wyjaśnienie wpływu podstawnika siarkowego na takie oddziaływania. Ogólnie rzecz biorąc, zastąpienie w zasadach kwasów nukleinowych atomu tlenu atomem siarki może zaburzać wiązania wodorowe (oraz inne oddziaływania), które odgrywają zasadniczą rolę w dużych układach molekularnych, takich jak DNA i RNA.

Dodatkowym powodem zainteresowania pochodnymi siarkowymi zasad nukleinowych jest możliwość wykorzystania ich jako środków farmakologicznych. 2-Tiouracyl i jego niektóre pochodne (6-metylo-2-tiouracyl) są znanymi i stosowanymi od dawna lekami, obniżającymi zdolność tarczycy do produkcji i wydzielania hormonu - tyroksyny [21, 22]. 2-Tiouracyl i jego pochodne znalazły też zastosowanie jako inhibitory multiplikacji i rozwoju wielu wirusów [23, 24]. Badania przeprowadzone przez Becka i Howletta [25] wykazały, że 2-tiouracyl wprowadzony do komórek określonych bakterii częściowo zastępuje cząsteczki uracylu w mRNA i w konsekwencji wprowadza błędy w czasie translacji i zmienia proces syntezy białek. Dodatkową

zaletą 2-tiouracylu przy wykorzystaniu go jako środka leczniczego jest to, że nie powoduje on śmierci komórek, do których został wprowadzony.

Pod koniec lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku doniesiono o bardzo ciekawym odkryciu – o znalezieniu w materiale z meteorytu niektórych składników DNA i RNA, takich jak puryny i pirymidyny, a pośród nich uracylu [26].

Zasady pirymidynowe mogą istnieć w różnych formach tautomerycznych, a na stabilność tautomerów może mieć wpływ środowisko. Wiadomo również, że w takich cząsteczkach wzbudzenie elektronowe może powodować wewnątrzmolekularne przeniesienie wodoru (protonu), prowadzące do przetworzenia struktury cząsteczki w inną formę tautomeryczną. Jest to zjawisko zwane fototautomerią. W poniższej pracy badano własności tio-pochodnych uracylu w warunkach, gdy oddziaływanie z otoczeniem jest słabe (w argonowych matrycach niskotemperaturowych), a także wpływ promieniowania UV na strukturę wyżej wymienionych cząsteczek. Informacje na temat fototautomerii badanych pochodnych zasad nukleinowych mogą być ważne dla badań nad mechanizmami powstawania uszkodzeń żywej materii powodowanych przez promieniowanie UV.

Cele pracy.

Stymulowane promieniowaniem UV przeniesienie protonu od grupy NH do atomu siarki z sąsiadującej grupy C=S było obserwowane dla wielu cząsteczek: 2(1*H*)-tiopirydyny [27], 4(3*H*)-tiopirymidyny, 3(2*H*)-tiopirydazyny [28], 2-tiopirazyny [29], 2-tiochinoliny [30], 6-tiopuryny [31]. Fotoreakcje, których wynikiem było przeniesienie dwóch protonów stwierdzono dla 2,6-ditiopuryny [32] i 2,4-ditiouracylu [33]. Natomiast dla samego uracylu i tyminy nie udało się przeprowadzić reakcji przeniesienia protonu nawet po długotrwałym naświetlaniu ultrafioletem. Powstaje więc pytanie, jak pod wpływem promieniowania UV zachowywać się będą ważne z punktu widzenia biochemii cząsteczki tiopochodnych uracylu, które mają strukturę umożliwiającą przeniesienie protonu od grupy NH do znajdującej się w pobliżu grupy karbonylowej bądź tiokarbonylowej.

Ponieważ wciąż bardzo mało wiadomo na temat natury samej reakcji fotoprzeniesienia protonu (typu, o którym mowa powyżej), nie można ustalić *a priori*, czy dla danej cząsteczki taki proces zajdzie i jaki będzie wynik naświetlania ultrafioletem. Aby stwierdzić czy takie fotoreakcje zachodzą również w układach, gdzie grupy N-H i C=S nie są dołączone do pierścienia heterocyklicznego, postanowiono przeprowadzić doświadczenia nad naświetlaniem prostych (niecyklicznych) cząsteczek o odpowiednio dobranej strukturze.

Wyznaczono sobie następujące cele:

1. Zbadanie reakcji przeniesienia protonu pod wpływem promieniowania UV w cząsteczkach tiopochodnych uracylu i 6-azauracylu, izolowanych w argonowych matrycach niskotemperaturowych. Badane będą następujące cząsteczki: 2-tiouracyl i jego metylowane pochodne (1-metylo-2-tiouracyl, 3-metylo-2-tiouracyl), 5-metylo-2-tio-6-azauracyl; 4-tiouracyl i 1-metylo-4-tiouracyl, 6-aza-4-tiouracyl; 2,4-ditiouracyl i 2,4-ditio-6-azauracyl.

2. Wyznaczenie, na podstawie widm w podczerwieni, struktury produktów obserwowanych reakcji wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu.
3. Interpretacja widm w podczerwieni badanych układów przez przypisanie obserwowanym pasmom absorpcyjnym teoretycznie wyznaczonych drgań normalnych (form drgań), przedstawionych przy pomocy obliczonych współczynników macierzy rozkładu energii potencjalnej (PED).
4. Zbadanie czy reakcja fototautomerii polegająca na przeniesieniu protonu od atomu azotu do atomu siarki w grupie $\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{H} \\ || \quad | \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$ może zachodzić nie tylko w cząsteczkach heterocyklicznych, ale również w prostych tioamidach i selenoamidach.

I. Gazowe matryce niskotemperaturowe.

I.1. Ogólna charakterystyka metody izolacji w matrycach.

Pierwsze eksperymenty, w których zastosowano metodę podobną do tej, jaka obecnie nazywana jest izolacją w matrycach niskotemperaturowych, przeprowadził w latach dwudziestych XX w. L. Vegard [34, 35]. Badał on tlen i azot w temperaturze 4,2 K, w celu wyjaśnienia pochodzenia zielonej linii emisyjnej, nadającej poświatę zorzy polarnej. Jednak historia właściwej metody izolacji w matrycach niskotemperaturowych rozpoczęła się na początku lat pięćdziesiątych XX w., gdy ciekły hel stał się dostępny w zaawansowanych technologicznie ośrodkach naukowych oraz pojawiły się pierwsze komercyjne spektrometry na podczerwień. W 1954 r., niezależnie od siebie, Norman wraz z Porterem [36] i Pimentel [37] opracowali sposób na zamrożenie w sztywnej matrycy zbudowanej z nieaktywnej substancji takiej jak zestalony gaz szlachetny (argon) lub azot, rodników lub innych cząsteczek, które są niestabilne w normalnych warunkach.

W tym czasie istniały trzy niezależne grupy badawcze: Pimentela w Berkeley [38] (wprowadził on termin „izolacja matrycowa”), Portera w Londynie [36] oraz Broidy w Waszyngtonie [39], które zastosowały tę nową metodę do badania własności spektroskopowych nietrwałych cząsteczek i wolnych rodników. Początkowo próbki tworzone były w podwójnym naczyniu Dewara, później zaś używano mikroskraplarki z otwartym obiegiem czynnika chłodzącego, wykorzystując zjawisko adiabatycznego rozprężania gazu chłodzącego (efekt Joula - Thompsona [40]). Gwałtowny rozwój techniki izolacji matrycowej rozpoczął się dopiero w latach 70-tych, gdy zaczęto stosować do użycia kriostaty z zamkniętym obiegiem czynnika chłodzącego. Metodzie tej poświęcono wiele prac przeglądowych i monografii [41-53].

Technika izolacji w gazowych matrycach niskotemperaturowych polega na wolnej kondensacji w temperaturze kriogenicznej (10 – 20 K), mieszaniny gazowej, zawierającej substancję badaną (**gość**) i rozcieńczający ją gaz matrycowy (**gospodarz**). Otrzymana mieszanina zwykle jest osadzana na

zimnym podłożu spektroskopowym. Podłożem może być przezroczyste w odpowiednim obszarze spektralnym okienko lub wypolerowana powierzchnia - lustro.

Ze względu na silne oddziaływania międzymolekularne, które w krótkim czasie prowadzą do reakcji chemicznej, takie obiekty jak większość atomów, wolnych rodników, a nawet monomerycznych cząsteczek trzeba badać w fazie gazowej przy niskiej prężności cząstkowej i w wysokiej temperaturze (w warunkach równowagi termodynamicznej). Jednakże nawet w takich szczególnych warunkach niektóre bardzo reaktywne cząstki istnieją tylko przez kilka mikro- lub milisekund po ich utworzeniu. Z tego powodu badanie własności takich obiektów jest bardzo trudne.

Metoda izolacji matrycowej jest jednym ze sposobów pokonania omówionych powyżej trudności. Zamrożenie badanych cząsteczek w sztywnym otoczeniu (matrycy) z chemicznie nieaktywnej substancji, w temperaturach bliskich temperaturze ciekłego helu, zapobiega reakcjom chemicznym. Sztywność matrycy hamuje dyfuzję aktywnych cząsteczek i w ten sposób utrudnia ich oddziaływanie z innymi podobnymi cząsteczkami. Ponadto, dzięki nieaktywności substancji matrycowej nie są możliwe reakcje chemiczne badanych cząstek z matrycą. Niska temperatura wyznacza nie tylko sztywność otoczenia, ale również sprzyja obniżeniu prędkości przegrupowań wewnątrzcząsteczkowych, które mogą się odbyć przy określonej energii aktywacji. W takich warunkach nawet cząsteczki, które w warunkach normalnych mają bardzo krótki czas życia, mogą istnieć praktycznie nieskończenie długo (zależy to tylko od czasu istnienia matrycy) i podlegać badaniom bez żadnych utrudnień.

Jedną z ważnych zalet metody izolacji matrycowej zastosowanej do badań spektroskopowych jest zawężenie linii w widmach badanych substancji. I tak w widmach w podczerwieni szerokość połówkowa pasm jest rzędu $1\text{-}2\text{ cm}^{-1}$. Umożliwia to obserwację pasm nieznacznie różniących się częstościami i niemożliwych do rozdzielenia w widmach substancji w fazie gazowej czy ciekłej.

I.2. Gazy szlachetne jako materiał budujący matrycę

Jako materiał matrycowy używane są zarówno gazy szlachetne, takie, jak Ne, Ar, Kr, Xe, jak i inne gazy obojętne dla próbki, na przykład N₂, CO czy CH₄. Bardzo istotną kwestią jest właściwe dobranie gazu matrycowego. Jak było to omówione w *Rozdziale I.1*, w większości przypadków do izolacji reaktywnych cząsteczek stosuje się matryce utworzone ze sztywnych gazów szlachetnych lub azotu, ze względu na ich niską aktywność chemiczną. Matryce te również korzystnie wyróżniają się niemal zupełnym brakiem absorpcji w szerokim obszarze widmowym, co ma istotne znaczenie dla badań spektroskopowych izolowanych cząsteczek.

Tabela I.2.1. Własności najczęściej stosowanych gazów matrycowych [40-41].

Matryca	t _{top} [K]	t _{wrz} [K]	Przewodnictwo cieplne [W/ mK]	Średnica obszarów węzłowych [nm]	Średnica obszarów międzywęzłowych o symetrii O _h [nm]
Ne	24,6	27,1	4,4	0,316	0,131
Ar	83,9	87,3	1,5	0,376	0,156
Kr	116,6	119,9	1,2	0,400	0,166
Xe	161,3	165,1	2,0	0,434	0,180
N ₂	63,2	77,3	0,4	0,400	0,166
CO	68,1	81,7	-	0,400	0,166

Jednoatomowe gazy szlachetne nie mają drgań molekularnych i pasm absorpcyjnych w widmach w podczerwieni. Matryce z gazów szlachetnych są przezroczyste w obszarach nadfioletu, widzialnym i w podczerwieni.

Wybór substancji matrycowej jest określony przez jej:

1. Temperaturę topnienia. Dla wszystkich gazów wyznaczono eksperymentalnie górną temperaturę graniczną, poniżej której nie obserwuje się dyfuzji nawet małych cząsteczek. Wynosi ona ok. 0.3 temperatury topnienia gazu matrycowego: 9 K dla Ne; 29 K dla Ar; 40 K dla Kr; 55 K dla Xe; 26 K dla N₂ [54]. Temperatury topnienia dla poszczególnych gazów podane są w *Tabeli I.2.1*.

2. Reaktywność. Miarą reaktywności jest przesunięcie pasm w podczerwieni zarejestrowanego dla matrycy w stosunku do widma w fazie gazowej. Takie przesunięcie pasm spowodowane jest zaburzeniem poziomów energetycznych izolowanej cząsteczki przez sieć krystaliczną materiału matrycowego.

3. Przepuszczalność optyczną w potrzebnym zakresie spektralnym. Jak już było wcześniej omówione, matryce z gazów szlachetnych charakteryzują się bardzo dobrą przepuszczalnością w szerokim zakresie widma elektromagnetycznego.

W praktyce najczęściej używanymi gazami matrycowymi są argon i azot. Dają one dobrej jakości matryce, które są transparentne w szerokim zakresie spektralnym. Najlepsze właściwości spektroskopowe i jednocześnie najslabsze oddziaływania z izolowaną cząsteczką daje matryca neonowa. Niestety, użycie neonu jako gazu matrycowego wymaga zastosowania kriostatu osiągającego temperaturę 6-7 K i poniżej. Obecnie kriostaty pracujące w temperaturze poniżej 6 K są coraz bardziej powszechne.

I.3. Struktura matryc niskotemperaturowych.

Rozpatrując i omawiając budowę matryc niskotemperaturowych należy podkreślić, że ich struktura w makro- i mikroskali bardzo się różni.

Najczęściej stosowane substancje matrycowe - gazy szlachetne - krystalizują tworząc sieć kubiczną gęstego upakowania (fcc). Tego typu struktura powstaje przez umieszczenie wokół każdego atomu w równych odległościach dwunastu najbliższych sąsiadów. Symetrię takiego układu określa się jako oktaedryczną, O_{3h} . Jest to sieć najbardziej stabilna dla omawianych kryształów gazu we wszystkich temperaturach poniżej punktu topnienia. Gazy szlachetne mogą również krystalizować w mniej stabilnej konfiguracji o strukturze heksagonalnej gęstego upakowania (hcp). W tym przypadku każdy punkt węzłowy ma również 12 sąsiadów, ale symetria układu jest niższa, D_{3h} .

Cząsteczkę badanego związku można umieścić wewnątrz sieci krystalicznej matrycy na różne sposoby.

1. Umieszczenie cząsteczki we wnęce sieci krystalicznej matrycy. Cząstki gościa znajdują się pomiędzy gęsto upakowanymi atomami w niezdeformowanej sieci krystalicznej matrycy. Możliwość takiego sposobu pułapkowania zależy od rozmiarów wolnego miejsca między atomami lub cząsteczkami w sieci krystalicznej matrycy i od rozmiaru (średnicy) atomu lub cząsteczki badanej. Zazwyczaj we wnękach oktaedrycznych mogą się zmieścić cząstki o średnicy mniejszej niż połowa średnicy atomów substancji matrycowej. W Tabeli I.2.1. podano średnice obszarów węzłowych i międzywęzłowych w sieciach krystalicznych niektórych gazów. Wobec tego wnęki takie mogą zajmować bardzo małe obiekty, jak na przykład atomy wodoru w matrycy kryptonowej. Dlatego ułożenie izolowanych matrycowo atomów (cząsteczek) we wnękach sieci krystalicznej matrycy trzeba traktować raczej jako bardzo rzadki wyjątek.

2. Zamiana jednego z atomów albo jednej z cząsteczek substancji matrycowej przez cząsteczkę gościa. Matryce składające się z większych atomów (jak krypton, ksenon) lub cząsteczek mają na tyle duże rozmiary komórki elementarnej sieci krystalicznej, że w jej węzłach mogą się zmieścić niewielkie cząsteczki, zawierające kilka atomów. Taki sposób izolacji powoduje, że struktura krystaliczna matrycy jest prawie niezakłócona.

3. Większa cząsteczka gościa zajmuje kilka sąsiednich węzłów (atomów) sieci krystalicznej matrycy. To jest najczęstszy przypadek izolacji. Ze wzrostem liczby zamienionych atomów substancji matrycowej rośnie liczba najbliższych sąsiadów, umieszczonych bezpośrednio wokół izolowanej cząsteczki.

4. Lokalizacja cząsteczek gościa w defektach znajdujących się wewnątrz kryształu matrycy. Struktura matryc niskotemperaturowych, podobnie jak dla innych ciał stałych, jest przedmiotem badań od wielu lat [55-61]. Metody zwykle stosowane do badania struktury to dyfrakcja promieni Rentgena,

dyfrakcja neutronów oraz rozproszenie neutronów. Do bardziej nowoczesnych metod badania struktury matryc niskotemperaturowych należą: mikroskopia sił atomowych (ang., *atomic force microscopy*, AFM) oraz skaningowa mikroskopia elektronowa (ang., *scanning electron microscopy*, SEM).

Badania struktury matryc argonowych za pomocą metod rentgenowskich w temperaturach 5K [62, 63] oraz 14K [64, 65] wykazały, że matryca ma strukturę polikrystaliczną, a ziarna krystaliczne utworzone z gazu matrycowego wzrastają wzdłuż kierunku [111]. Graniczne powierzchnie kryształów przylegających do podłoża decydują o rozmiarze ziaren krystalicznych w rzucie prostopadłym do podłoża. Wynosi on zwykle kilka dziesiątków nanometrów. W kierunku wzrostu (prostopadle do płaszczyzny podłoża) polikryształy formują jednorodną warstwę. Tak więc, zamrażana polikrystaliczna warstwa gazu matrycowego rośnie jako warstwa formujących się niezależnie kryształów, o rozmiarach uwarunkowanych wymiarami powierzchni, wzdłuż której stykają się z podłożem [66]. Jak wynika z tych badań, pomiędzy kryształkami w rosnącej warstwie znajdują się szczeliny, rozmiar których zależy od temperatury, w jakiej napyłana jest matryca: im temperatura jest niższa tym większy jest rozmiar szczelin. Przy stałej temperaturze tworzenia matrycy rozmiar szczelin nie zależy od grubości warstwy formujących się kryształów.

Biorąc pod uwagę przypuszczalnie dostatecznie duży rozmiar szczelin i ich dość częste ulokowanie można powiedzieć, że osadzanie cząsteczek badanego związku, z wielkim prawdopodobieństwem, odbywa się również w szczelinach formującego się polikrystalitu. Jest to następny sposób izolacji cząsteczek gościa.

Wytworzenie matrycy o idealnie regularnej strukturze (matryca szklista lub monokrystaliczna) jest bardzo trudne do wykonania, a w większości przypadków zupełnie niemożliwe. Strukturę rzeczywistej matrycy można sobie więc wyobrazić jako kompleks kryształków o różnej orientacji przestrzennej i symetrii. Badana substancja osadza się w miejscach połączenia kryształków oraz wewnątrz sieci krystalicznej kryształków.

Oprócz badań doświadczalnych prowadzonych nad strukturą matryc niskotemperaturowych prowadzone były również symulacje komputerowe

struktury [67-72]. Badania te dotyczyły głównie struktury w skali mikro, odpowiadającej sieci wewnętrznej kryształków. Wyniki symulacji potwierdzają rezultaty badań doświadczalnych - czyli istnienie omówionych wyżej sposobów ulokowania atomów gazu matrycowego oraz cząsteczek gościa.

I.4. Spektroskopia w podczerwieni w połączeniu z metodą izolacji w matrycach niskotemperaturowych.

Spośród metod spektroskopowych, spektroskopia w podczerwieni (ang., *Infra Red*, IR) wyróżnia się jako najbardziej efektywna metoda badania struktury cząsteczek izolowanych w matrycach niskotemperaturowych. Widma w podczerwieni dają informację o stanach oscylacyjnych cząsteczek. Składają się one z pasm, które związane są z ruchem drgającym różnych grup atomów w cząsteczce.

Główną zaletą techniki izolacji matrycowej jest to, że otoczenie biernych chemicznie gazów szlachetnych bardzo słabo zaburza stany izolowanych cząsteczek. W związku z tym, że można w znacznym stopniu zaniedbać wpływ środowiska otaczającego cząsteczki, uzyskane wyniki eksperymentalne bezpośrednio mogą być użyte do porównania z rezultatami obliczeń teoretycznych. Symulowane teoretycznie (na odpowiednio wysokim poziomie teorii) widma oscylacyjne cząsteczek bardzo dobrze zgadzają się z doświadczalnymi widmami IR uzyskanymi w środowisku matrycowym. Dzięki temu, otrzymane teoretyczne widma IR obecnie powszechnie stosuje się do identyfikacji struktur cząsteczek zamrożonych w gazach szlachetnych. Obliczenia teoretyczne umożliwiają również wiarygodną interpretację pochodzenia pasm obserwowanych w widmie w podczerwieni.

Ważną zaletą widm otrzymanych w matrycach niskotemperaturowych jest mała szerokość połówkowa pasm absorpcyjnych. Jest to związane głównie z zahamowaniem rotacji cząsteczek w sztywnym, zimnym środowisku gazów szlachetnych i azotu (jednak małe cząsteczki jak woda lub metan wykonują rotacje w stałym argonie). Dzięki wąskim pasmom w widmach matrycowych

często możliwe jest rozdzielenie widm pochodzących od podobnych strukturalnie obiektów, których nie można rozróżnić innymi metodami spektroskopowymi.

Spektroskopia cząsteczek izolowanych w matrycach niskotemperaturowych pozwala na ominięcie problemów związanych ze słabą rozpuszczalnością niektórych związków chemicznych (w szczególności zasad pirymidynowych lub purynowych). Ponadto, powszechnie stosowane gazy matrycowe nie absorbują w podczerwieni, w związku z tym widma izolowanych cząsteczek mogą być badane w całym zakresie spektralnym.

I.5. Wpływ środowiska matrycowego na widma w podczerwieni izolowanych cząsteczek.

Własności cząsteczek ulokowanych w sieci krystalicznej matrycy podlegają różnorodnym zaburzeniom spowodowanym przez oddziaływanie ze środowiskiem. Wpływ matrycy manifestuje się przesunięciami oraz rozszczepieniami pasm w widmach w podczerwieni [73, 74].

Podstawową cechą widm matrycowych obserwowaną we wszystkich rodzajach matryc jest nieduże przesunięcie (od kilku do dwudziestu kilku liczb falowych) położenia pasm w porównaniu z widmami w fazie gazowej. Przesunięcie to ma nazwę przesunięcia matrycowego (ang., *matrix shift*) i jest spowodowane oddziaływaniem otoczenia matrycowego na początkowe i końcowe poziomy energetyczne uczestniczące w przejściach optycznych. Oddziaływania cząsteczka-matryca, które są przyczyną takiego przesunięcia, w szczególności powodują przesunięcie częstości drgań rozciągających wiązania chemiczne w stronę niższych liczb falowych oraz przesunięcie częstości drgań zginających w stronę wyższych liczb falowych.

Jak już to było wyżej omówione, cząsteczki substancji badanych osadzając się w matrycy mogą zajmować różne pozycje w sieci krystalicznej. Każde takie lokalne otoczenie powoduje odmienne od innych zaburzenie poziomów energetycznych izolowanej cząsteczki, co w efekcie prowadzi do rozszczepienia pasm w widmie. Wielkość rozszczepienia w takich przypadkach jest niewielka i wynosi na ogół od kilku do kilkunastu cm^{-1} .

Zmiana gazu matrycowego jest główną metodą pozwalającą stwierdzić czy rozszczepienie pasm pochodzi od różnych sposobów pułapkowania w sieci krystalicznej matrycy, czy też jest związane ze współistnieniem w matrycy różnych strukturalnie substancji (na przykład różnych konformerów cząsteczki). Zmiana gazu matrycowego powoduje, że rozszczepienia pasm spowodowane oddziaływaniem z matrycą ulegają zmianie (np. może ulec zmianie liczba składowych pasma, lub nawet wystąpić zanik rozszczepienia), podczas gdy pasma pochodzące od różnych konformerów ulegają najwyżej drobnym przesunięciom [75].

Jeszcze jedną przyczyną pojawienia się struktury pasm absorpcyjnych w matrycach niskotemperaturowych jest możliwość agregacji cząsteczek gościa. Jeśli w trakcie napyłania matrycy nie osiągnięto odpowiednio dużego rozcieńczenia badanych cząsteczek w gazie matrycowym, w widmach, oprócz pasm monomerów, mogą być obserwowane również pasma pochodzące od dimerów i wyższych asocjacji. Natężenie pasm pochodzących od asocjacji uwarunkowane jest zdolnością substancji badanej do agregacji (np. przez wiązania wodorowe) oraz zależy od jakości matrycy.

Z powodu nieszczelności elementów próżniowych, zbiorników gazu i kriostatu często razem z gazem matrycowym oraz substancją badaną do matrycy dostają się cząsteczki wody, azotu, dwutlenku węgla i innych związków chemicznych. Zanieczyszczenia te mogą oddziaływać z substancją badaną oraz z cząsteczkami (atomami) gazu matrycowego, co prowadzi do pojawienia się dodatkowych pasm w widmie.

II. Technika eksperymentu.

II.1. Układ pomiarowy.

Matryce z zestalonych gazów szlachetnych otrzymuje się w specjalnie skonstruowanym do tego celu kriostacie. Schemat układu pomiarowego jest przedstawiony na *Rysunku II.1.*

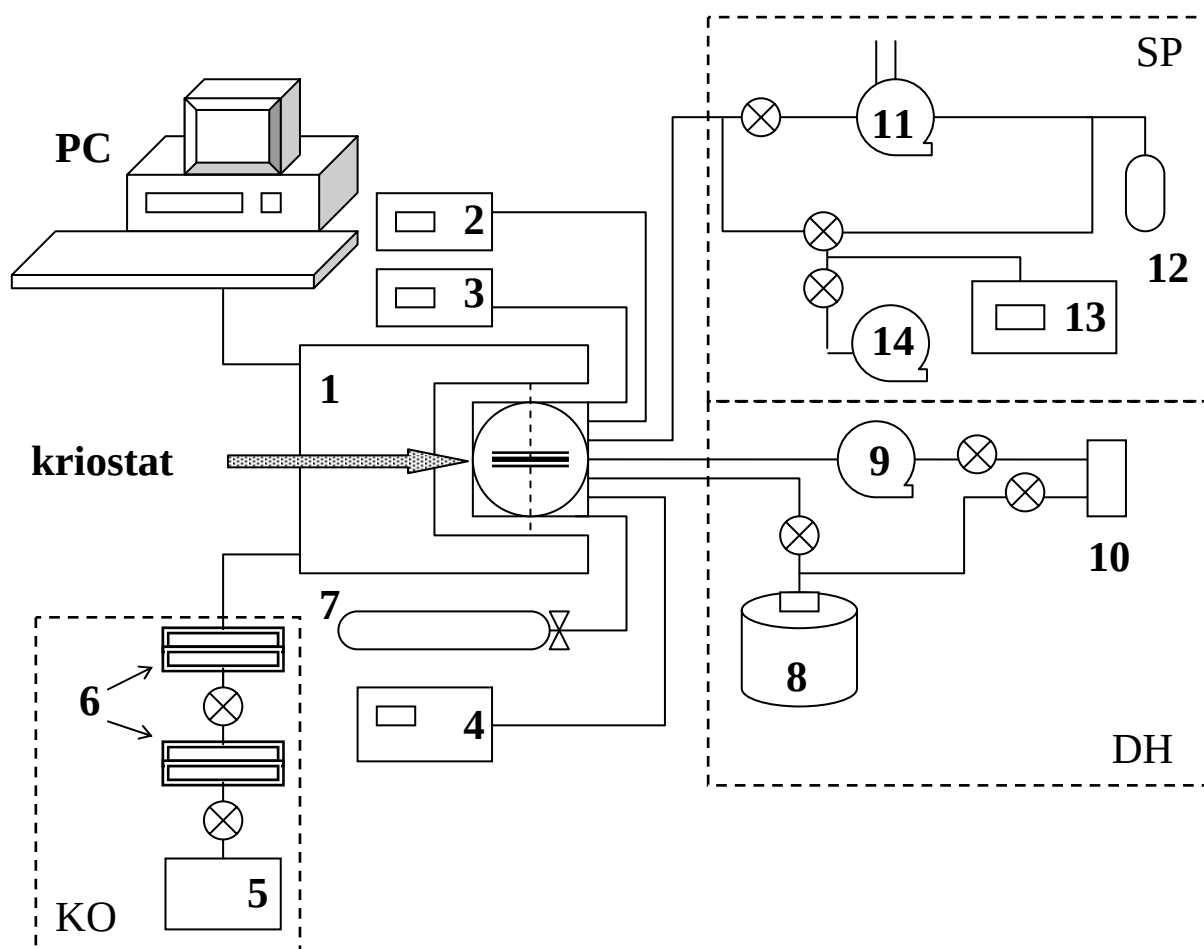
Układ eksperymentalny do badania matryc niskotemperaturowych składa się z kilku zasadniczych podukładów.

1. Kriostat chłodzony ciekłym helem jest umieszczony we wnęce pomiarowej spektrometru; podłożem do osadzania matryc jest okienko z CsJ umocowane do zimnego palca wewnątrz kriostatu. Okienko jest zorientowane prostopadle do wiązki spektrometru.
2. Układ ciekłego helu do chłodzenia kriostatu (DH). Kriostat pracuje w trybie ciągłego przepływu ciekłego helu. Dopływ ciekłego helu z naczynia Dewara (8) do kriostatu odbywa się przez lewar helowy. Pary helu z kriostatu odpompowywane są za pomocą pompy rotacyjnej (9) do centralnego systemu odzysku helu zainstalowanego w IF PAN (10).
3. Butla (7) z gazem matrycowym jest podłączona przez zawór iglicowy do kriostatu.
4. Układ próżniowy (SP) do odpompowywania kriostatu. Jest to szklana linia próżniowa, w skład której wchodzi pompa rotacyjna (14), olejowa pompa dyfuzyjna (11), próżniomierz (13) do pomiaru ciśnienia w linii próżniowej.
5. Kontrola warunków wytwarzania matrycy jest możliwa dzięki wspomagającym urządzeniom jak: próżniomierz we wnętrzu kriostatu (2), kontroler temperatury (3) zimnego okienka, stabilizowany zasilacz (4) do piecyka elektrycznego, z którego odparowywane są badane związki chemiczne.
6. Fourierowski spektrometr na podczerwień, FT-IR Thermo Nicolet NEXUS 670, (1) pozwala zarejestrować widma absorpcyjne warstw utworzonych na

zimnym okienku kriostatu; jest to główny instrument pomiarowy. Wiązka promieniowania podczerwonego ze spektrometru przechodzi przez środek okienek optycznych kriostatu;

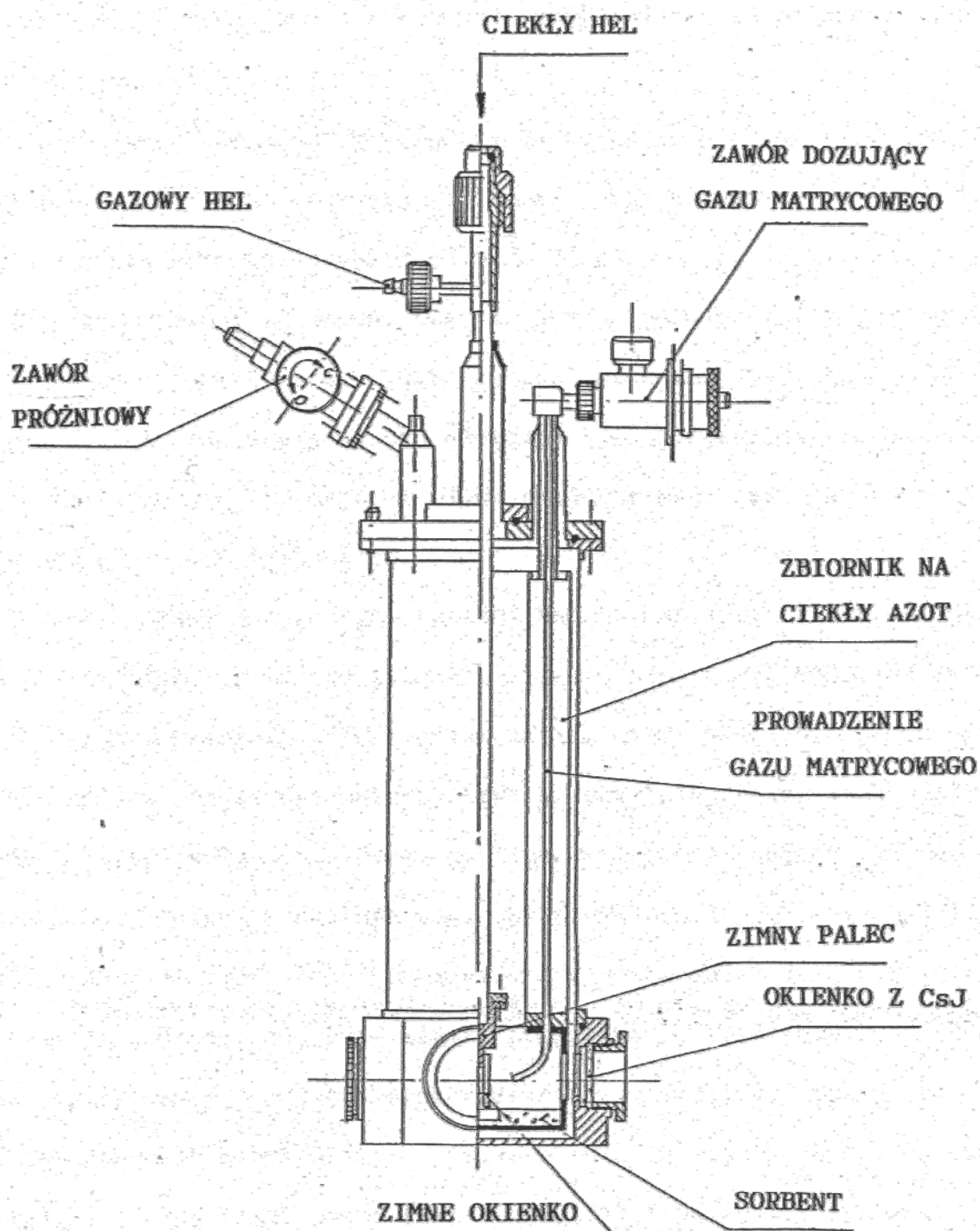
7. Komputer (PC) z kartą do komunikacji z przyrządem pomiarowym i zainstalowanym oprogramowaniem "Omnic", które służy do sterowania spektrometrem, matematycznej obróbki danych i do wizualizacji eksperymentu.

8. Układ osuszania spektrometru (KO) składa się z bezolejowego kompresora Atlas-Copco SF 2 (5) tłoczącego powietrze najpierw do zestawu kolumn absorbujących parę wodną i CO₂ (6), a następnie do wnętrza spektrometru.



Rysunek II.1. Schemat układu pomiarowego do tworzenia matryc niskotemperaturowych, ich utrzymania i pomiaru widm w podczerwieni.

1. Spektrometr FT-IR (Thermo Nicolet Nexus 670)
2. Próżniomierz z głowicą we wnętrzu kriostatu.
3. Kontroler temperatury okienka; czujnikiem jest dioda krzemowa.
4. Zasilacz do piecyka elektrycznego we wnętrzu kriostatu.
5. Kompresor bezolejowy (Atlas-Copco SF2).
6. Kolumny osuszające w linii przedmuchu spektrometru.
7. Butla z gazem matrycowym.
8. Zbiornik z ciekłym heliem.
9. Pompa rotacyjna w układzie odzysku helowego.
10. Odprowadzenie zużytego gazowego helu do centralnego systemu odzysku helu w IF PAN.
11. Pompa dyfuzyjna olejowa.
12. Zbiornik próżni wstępnej w linii pompy dyfuzyjnej.
13. Próżniomierz w układzie próżniowym.
14. Pompa rotacyjna w układzie próżniowym.



Rysunek II.2. Schemat kriostatu z ciągłym przepływem helu.

Kriostat laboratoryjny (*Rysunek II.2*) został zaprojektowany przez doc. dr hab. Macieja J. Nowaka specjalnie w celu wytwarzania i utrzymania matryc niskotemperaturowych. Ten model kriostatu działa na zasadzie ciągłego przepływu ciekłego helu (ang., *continuous flow*). Zimny palec jest chłodzony ciekłym helem stale pompowanym ze zbiornika przez lewar helowy. Przepływ ciekłego helu jest regulowany zaworem iglicowym. Pompa rotacyjna tłoczy hel, który odparował w kriostacie, do systemu odzysku helowego w celu ponownego skroplenia. Kriostat ma wewnętrzny płaszcz, zalewany ciekłym azotem. Dzięki niemu uzyskuje się lepszą izolację termiczną zimnego palca. Oprócz tego, płaszcz azotowy umożliwia wymrożenie wewnątrz kriostatu resztek atmosfery, które nie zostały usunięte podczas pompowania przed wychłodzeniem do temperatur helowych. Matryce były napyłane na okienko z monokrystalicznego jodku cezu (CsJ). Temperaturę miedzianej oprawy okienka, przymocowanej do zimnego palca, mierzono za pomocą diody krzemowej DT-471 firmy Lake Shore Cryotronics, specjalnie przeznaczonej do pomiarów temperatur helowych. W trakcie pomiarów temperatura okienka – podłoża matrycy – wynosiła ok. 10 K.

Gaz matrycowy (argon), który znajdował się w szklanym zbiorniku (7, na *Rysunku II.1.*) był, w trakcie napyłania matrycy, dozowany do kriostatu przez precyzyjny zawór iglicowy. Stosowano argon dostarczany przez firmę Linde AG o czystości 6.0. Przed napyleniem gaz matrycowy był schłodzony ciekłym azotem. Prędkość napyłania regulowano na podstawie pomiarów ciśnienia panującego wewnątrz kriostatu w trakcie napuszczania gazu matrycowego. Napyłanie badanego związku odbywało się przez odparowanie (sublimację) z miniaturowego szklanego piecyka znajdującego się w komorze kriostatu. Piecyk był owinięty drutem oporowym. Temperatura piecyka (a wskutek tego - prędkość sublimacji) była regulowana prądem płynącym przez drut oporowy. Prąd podawany był z zasilacza EL 302D (Dual Power Supply) firmy Thurby-Thandar Instruments (4) - *Rysunek II.1.*

Wysoką próżnię wewnątrz kriostatu, niezbędną do utrzymania niskiej temperatury i do stworzenia warunków potrzebnych do napylenia matrycy,

zapewnił układ próżniowy z olejową pompą rotacyjną i olejową pompą dyfuzyjną. Przy pomocy tego układu można było uzyskać próżnię o ciśnieniu rzędu do 10^{-3} Torr (w przypadku zastosowania pompy rotacyjnej (14)) i 10^{-5} Torr (w przypadku pompy dyfuzyjnej olejowej (11)). Pomiar ciśnienia w części wstępnej układu próżniowego odbywał się za pomocą próżniomierza oporowego PWN100 (TEPRO) (13 na *Rysunku II.1.*). W celu zatrzymania oleju wydostającego się z pomp i zapobieżeniu przeniknięcia go do kriostatu system próżniowy wyposażono dodatkowo w dwie wymrażarki z ciekłym azotem. Niezależnie od kontroli ciśnienia w układzie próżniowym odbywał się również pomiar ciśnienia bezpośrednio wewnątrz kriostatu. Zastosowano do tego próżniomierz Penninga typu VPG1 (LP Praga). Za pomocą tego próżniomierza (2 na *Rysunku II.1.*) można było rejestrować ciśnienie wewnątrz kriostatu w trakcie pomiaru, już po uzyskaniu niskiej temperatury i odłączeniu systemu próżniowego od kriostatu. Przy obniżeniu temperatury wnętrza kriostatu do około 10 K, osiągnano poziom ciśnienia rzędu 10^{-7} Torr.

Spektrometr Thermo Nicolet Nexus 670 (1 na *Rysunku II.1.*) jest komercyjnym produktem firmy Thermo. W konfiguracji występującej w laboratorium służy do pomiarów widm w podczerwieni metodą transformacji Fouriera. Polega ona na rejestracji informacji w postaci analitycznej, czyli w postaci sumarycznych interferogramów, które są zapisem funkcji absorbancji w dziedzinie czasu. Po rejestracji takiego typu widma, następuje transformacja Fouriera, która pozwala przejść od funkcji w jednej dziedzinie do funkcji w innej dziedzinie, jeżeli istnieje i jest znana funkcja wiążąca wartości tych dziedzin. Ponieważ czas (pierwsza dziedzina) i częstotliwość (druga dziedzina) są powiązane znaną funkcją, możemy, znając zapis funkcji w dziedzinie czasu przejść (poprzez transformację Fouriera) do funkcji w dziedzinie częstotliwości. Taka metoda pozwala zapisać wszelkie informacje (wartości absorbancji przy określonej częstotliwości, lub liczbie falowej) zawarte w przechodzącym przez próbkę promieniowaniu w stosunkowo krótkim czasie odpowiadającym kilkudziesięciu (kilkuset) okresom ruchu zwierciadła w interferometrze spektrometru. Zakres pomiaru widm obejmuje przedział przepuszczalności spektralnej jodku cezu $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$. Stosowano tryb pracy o zdolności

rozdzielczej spektrometru $0,5\text{ cm}^{-1}$. Do rejestracji widm z zakresu spektralnego $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ stosowano detektor DTGS z okienkiem. Detektor jest produktem firmy Thermo.

Do sterowania pomiarem oraz do wykonania transformacji Fouriera, rejestracji i wizualizacji widm i ich przetwarzania korzystano z komputera (PC na *Rysunku II.1.*) wyposażonego w kartę sterującą blokiem elektronicznym spektrometru. Do tego celu stosuje się specjalnie dedykowany program komputerowy OMNIC. Ten sam program służy również do edycji widm.

Przestrzeń wewnątrz spektrometru nie powinna zawierać gazów, które absorbują promieniowanie w zakresie podczerwieni. Najgroźniejszymi zanieczyszczeniami są para wodna i ditlenek węgla. Spektrometr został więc wyposażony w system osuszania i filtrowania (KO na *Rysunku II.1.*). Składa się on z kompresora bezolejowego Atlas-Copco SF2 (5 na *Rysunku II.1.*) i kolumn osuszających firmy Parker Filtration (6 na *Rysunku II.1.*). Przy określonej wydajności systemu filtrów, czas osuszania potrzebny do wystarczającego dla pomiarów obniżenia natężenia par H_2O i CO_2 w atmosferze spektrometru wynosił od 5 do 20 godzin.

Do naświetlania matryc służyła wysokociśnieniowa lampa rtęciowa HBO 200, emitująca promieniowanie nadfioletowe. Dla ochrony matrycy przed promieniowaniem podczerwonym, również emitowanym przez lampę, stosowano filtr wodny, który odcina zakres podczerwieni z widma lampy. W celu uzyskania różnych reakcji fotochemicznych w matrycy, wykorzystywano też filtry krawędziowe o różnych charakterystykach spektralnych, które przepuszczały promieniowanie w zakresie nadfioletu. Użyto filtrów firmy Shott UG5 i UG10 odcinające promieniowanie o falach dłuższych niż 230 i 270 nm oraz zestawu filtrów: WG 345, WG 335, WG 320, WG 295, gdzie numery odpowiadają granicznej długości fali w nanometrach. Filtr $\Phi\text{C-7}$, który ma okno transmisji w zakresie bliskiego nadfioletu (275–375 nm), stosowany był do odcięcia zakresu widzialnego w widmie emisyjnym lampy, aby nie podgrzewać matrycy.

II.2. Przygotowywanie próbki i układu do pomiaru.

Do przygotowywania tej pracy były stosowane następujące odczynniki chemiczne.

1. Związki badane i ich pochodzenie:

- 2-tiouracyl	Sigma-Aldrich
- 1-metylo-2-tiouracyl	Otrzymany z Zakładu Biofizyki IFD, Warszawa
- 3-metylo-2-tiouracyl	Otrzymany z Zakładu Biofizyki IFD, Warszawa
- 5-metylo-2-tio-6-azauracyl (6-aza-2-tiotymina)	Sigma-Aldrich
- 4-tiouracyl	Sigma-Aldrich
- 1-metylo-4-tiouracyl	Otrzymany z Zakładu Biofizyki IFD [76, 77].
- 6-aza-4-tiouracyl	Zsyntezowany w IBB PAN, Warszawa [78].
- 2,4-ditiouracyl	Sigma-Aldrich
- 6-aza-2,4-ditiouracyl	Zsyntezowany w IBB PAN, Warszawa
- tiomocznik	Sigma-Aldrich
- tioacetamid	Sigma-Aldrich
- selenomocznik	Sigma-Aldrich
- ditioooksamid	Sigma-Aldrich

2. Gazy matrycowe:

- argon (99,9999%)	Linde AG
--------------------	----------

Osuszanie spektrometru suchym powietrzem trwało co najmniej 12 godzin przed rozpoczęciem pomiarów. Przed każdym pomiarem czyszczono przy pomocy rozpuszczalników dostępne elementy wewnętrzne kriostatu, okienko na zimnym palcu kriostatu i piecyk elektryczny, z którego odparowuje się badaną substancję. Umyte elementy były suszone, aby pozbyć się resztek rozpuszczalnika. Następnie w kriostacie umieszczano piecyk napęczniony badaną substancją, kriostat zamykano i pompowano godzinę przy użyciu pompy rotacyjnej, dzięki czemu ciśnienie w kriostacie spadało do 10^{-3} Torr. Potem włączano pompę dyfuzyjną, pozwalającą otrzymać próżnię rzędu 10^{-5} Torr. Zalewanie kriostatu ciekłym azotem następowało po 2 godzinach pompowania pompą dyfuzyjną. Schłodzenie trwało około 20 minut, po czym przystępowano do wychładzania kriostatu ciekłym helem. W momencie otrzymania stałego przepływu helu i jego stabilizacji, temperatura okienka spektroskopowego spadała do 8-10 K w ciągu 5-10 minut, a ciśnienie w kriostacie miało najniższy poziom $\sim 10^{-7}$ Torr. Kriostat, stale pompowany w

trakcie przygotowania do pomiaru, odcinano od systemu próżniowego po osiągnięciu temperatury 80-75 K na zimnym palcu.

III.3. Otrzymywanie matryc, ich naświetlanie i pomiar widm.

Po zakończeniu przygotowań i schłodzeniu okienka spektroskopowego do temperatury 10 K przystępowano do rejestracji widma tła. Zwykle widmo tła było wynikiem kumulacji 200 interferogramów przy założonej rozdzielczości spektroskopowej $0,5\text{ cm}^{-1}$. Po rejestracji widma tła rozpoczynano napyłanie matrycy. Otwierano zawór iglicowy, odpowiedzialny za prędkość wylotu cząsteczek gazu matrycowego z butli, a wskutek tego za ciśnienie gazu matrycowego w kriostacie. Ustalono, że optymalna wartość ciśnienia gazu matrycowego w kriostacie powinna wynosić około $0,5 \times 10^{-7}$ Torr.

Jednocześnie z uruchomieniem dopływu gazu matrycowego włączano napięcie zasilające miniaturowy piecyk elektryczny w kriostacie. Przy oporze piecyka $4\ \Omega$, wartości prądu potrzebne do rozgrzania i odparowania badanych związków znajdują się w zakresie 90-400 mA. Dzięki jednoczesnemu dopływowi do wnętrza kriostatu gazu matrycowego i par badanego związku tworzy się mieszanina gazowa o stężeniu wystarczającym do zapewnienia izolacji cząsteczek gościa w utworzonej matrycy. Są to stężenia rzędu 1 cząsteczka badana na 1000 cząsteczek gazu matrycowego. Mieszanina ta osadza się na zimnym okienku i tworzy warstwę o strukturze krystalicznej, w której cząsteczki badane są izolowane w sieci krystalicznej substancji matrycowej. W trakcie powstawania matrycy wykonywane są pomiary kontrolne widma w celu otrzymania informacji o przebiegu napyłania i jakości matrycy. Uzyskane na danym etapie napyłania wyniki pozwalają wnioskować o dynamicznych zmianach natężenia pasm izolowanego związku (a wskutek tego jakościowo o ilości napyłonej substancji), o stopniu rozpraszania warstwy matrycowej (stąd jakościowo o grubości matrycy) i o ewentualnym pojawianiu się w trakcie napyłania asocjatów. Dzięki takiej okresowej kontroli matrycy można śledzić postęp napyłania matrycy i w sposób jakościowy wpływać na warunki napyłania. Napyłanie substancji badanej jest kończone, gdy absorbancja

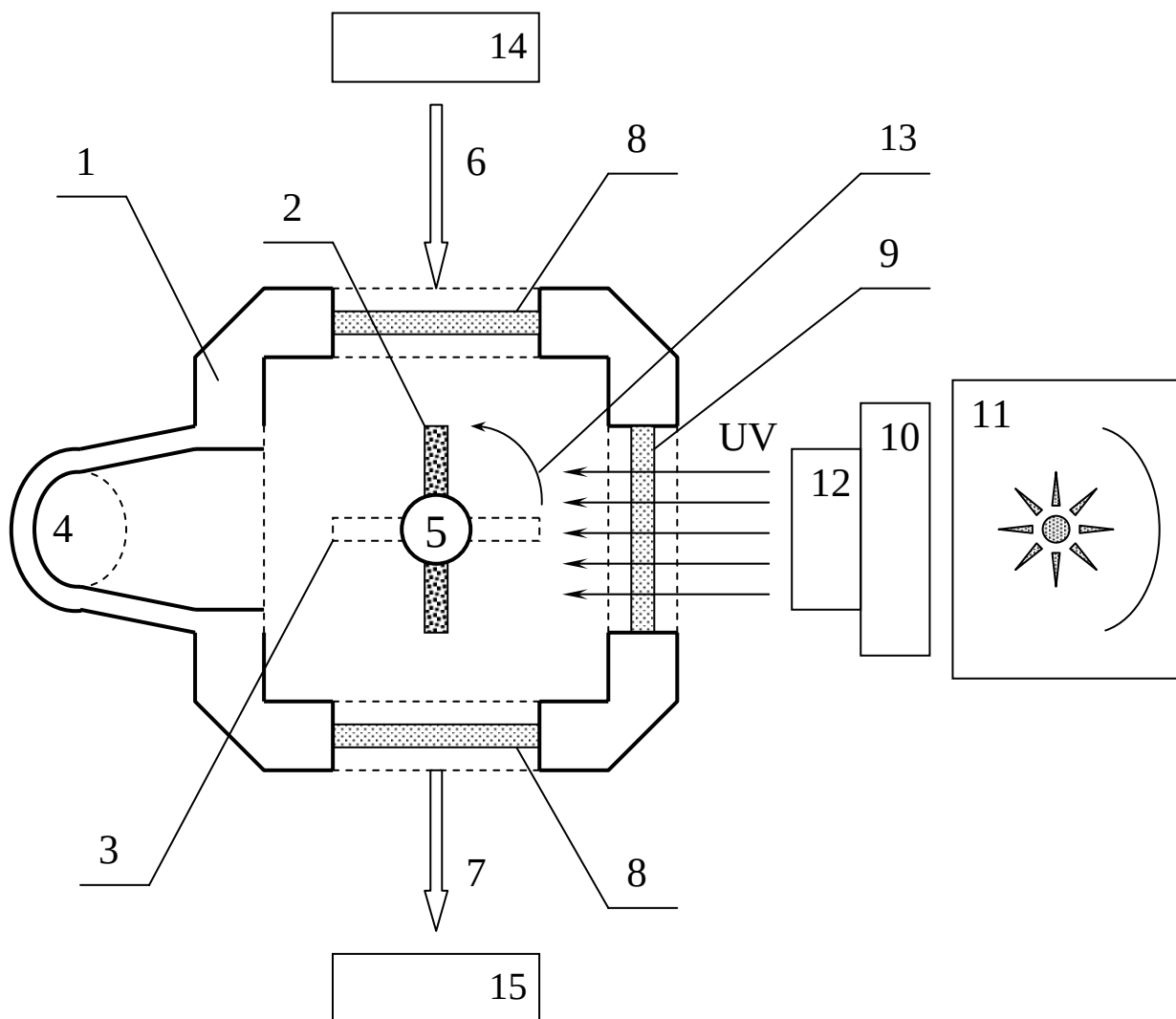
najsilniejszego pasma wynosi ok. 0,8 – 1 jednostek. Wyłączane jest zasilanie piecyka, a dopływ gazu matrycowego jeszcze przez kilka minut pozostaje otwarty, do czasu pełnego schłodzenia piecyka.

Po zakończeniu napyłania dokonywana jest rejestracja widma matrycy. Widmo jest rejestrowane względem uprzednio otrzymanego tła. Odejmowanie widma tła wraz z transformacją fourierowską następuje automatycznie za pomocą programu sterującego spektrometrem. Podobnie dla widma tła w pomiarze widma matrycy stosujemy rozdzielczość spektroskopową $0,5\text{ cm}^{-1}$ i liczbę przebiegów zwierciadła interferometru równą 200.

Jeśli eksperyment przewiduje naświetlanie matrycy, okienko spektroskopowe obracane jest o 90 stopni względem położenia, jakie miało w trakcie napyłania matrycy i rejestracji widma (*Rysunek II.3.*). Również zasłanianie jest okno detektora, aby uniknąć zniszczenia przez intensywną światło lampy rtęciowej.

Przed rozpoczęciem naświetlania, pomiędzy lampą a okienkiem kriostatu umieszcza się potrzebne filtry (12) oraz filtr wodny (10). W takiej konfiguracji promieniowanie nadfioletowe (UV) lampy rtęciowej przechodzi przez kwarcowe okienko (9) i oświetla matrycę wiązką prostopadłą. W celu uniknięcia oddziaływania promieniowania lampy na detektory (15) i części wewnętrzne spektrometru, okienka (8) pozostają zasłonięte aż do końca procesu naświetlania.

Po zakończeniu naświetlania, okienko boczne kriostatu (9) zostaje zasłonięte, a okienko spektroskopowe obrócone o 90 stopni, do pozycji odpowiedniej do pomiaru widma (3). Okienka kriostatu (8) zostają odsłonięte, żeby wiązka spektrometru mogła dotrzeć przez matrycę do detektora (15). Następnie dokonywany jest ponowny pomiar widma matrycy.



Rysunek II.3. Schemat układu w konfiguracji realizowanej do naświetlania matryc.

1. Głowica kriostatu w rzucie na płaszczyznę poziomą.
2. Okienko spektroskopowe obrócone w pozycję do naświetlania.
3. Położenie okienka spektroskopowego w pozycji do pomiaru widma.
4. Miejsce podłączenia próżniomierza w kriostacie.
5. Zimny palec.
6. Wiązka optyczna spektrometru.
7. Wiązka optyczna po przejściu przez okienko spektroskopowe, skierowana do detektora.
8. Okienka z CsJ w kriostacie.
9. Okienko kwarcowe.
10. Filtr wodny
11. Lampa rtęciowa.
12. Filtry krawędziowe.
13. Kierunek obrotu okienka spektroskopowego.
14. Źródło promieniowania IR w spektrometrze.
15. Detektor.

Długość czasu naświetlania matrycy i stosowana kombinacja filtrów zależała od typu substancji badanej i celów konkretnego pomiaru. Długość czasu naświetlania leży w granicach od kilku minut (w przypadku szybkich reakcji fotochemicznych) do kilku godzin (gdy reakcje zachodziły powoli). W celu zbadania dynamiki zmian natężeń pasm, zachodzących w trakcie reakcji fotochemicznej, często powtarzano kolejne naświetlania sterując czasem naświetlania. Zmieniano też filtry, aby zbadać zależność reakcji od długości fali promieniowania UV. Pomiedzy kolejnymi pomiarami i naświetlaniami obracano okienko spektroskopowe w sposób identyczny z opisanym powyżej.

III. Metody chemii kwantowej stosowane do wyznaczenia własności układów molekularnych.

Badania doświadczalne nie wystarczają do wytłumaczenia szeregu zjawisk dotyczących cząsteczek, a w szczególności do opisu ich oddziaływania z promieniowaniem. Już od połowy lat dwudziestych XX wieku próbowano teoretycznie opisać układy wieloelektronowe. Kiedy zastosowano mechanikę kwantową do analizy własności układów molekularnych, powstała chemia kwantowa. Obecnie metody chemii kwantowej stosowane są do wyznaczania wielu własności cząsteczek, takich jak: ich energii, momentów dipolowych i kwadrupolowych, częstości oscylacji, reaktywności. Również rozwój metod obliczeniowych chemii kwantowej jest ściśle powiązany z postępem techniki obliczeń numerycznych i technik komputerowych.

Metody chemii kwantowej można podzielić na dwie grupy:

1. *Metody półempiryczne (semi-empirical).*

W metodach półempirycznych część informacji (przede wszystkim całki dwuelektronowe) bywa przybliżana lub zaniechana. Aby wyrównać tę stratę informacji, stosuje się szereg parametrów, które dopasowuje się tak, aby wyniki obliczeń jak najlepiej zgadzały się z doświadczeniem. Do tego celu wykorzystuje się np. takie wielkości otrzymane drogą eksperymentalną jak: potencjały jonizacji, powinowactwa elektronowe, długości wiązań chemicznych. W metodach półempirycznych unika się obliczania niektórych całek i istnieje możliwość korekcji błędów wynikających z zastosowanych przybliżeń. Obliczenia półempiryczne są dużo szybsze i tańsze niż obliczenia metodami *ab initio*. Jednakże ich wyniki mogą być błędne, jeśli obliczana cząsteczka nie jest dość podobna do tych, które były użyte do parametryzacji metody. Metody półempiryczne stosuje się obecnie do badania dużych układów molekularnych (liczących kilkadziesiąt atomów) albo układów zawierających kilka ciężkich atomów. Do metod półempirycznych należą: CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*), MNDO (*Modified Neglect of Differential Overlap*), INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*), AM1 (*Austin Model 1*), PM3 (*Parameterized Model number 3*), i inn.

2. Metody tzw. z pierwszych zasad (*ab-initio*).

Bardziej wiarygodne wyniki, bliższe wielkościom eksperymentalnym, dają metody nieempiryczne. Do najczęściej stosowanych należą:

- Metoda Hartree-Focka, zwana także metodą pola samouzgodnionego.
- Metoda DFT (metoda funkcjonału gęstości elektronowej).
- Metoda Møllera-Plesseta (MP). Wykorzystuje się tu jedną z modyfikacji rachunku zaburzeń.

Obliczenia konieczne dla niniejszej pracy były wykonane za pomocą metod DFT i MP2. Poniżej każda z nich zostanie w skrócie przedstawiona.

Identyfikacja struktur odbywała się przez porównanie widma, otrzymanego w doświadczeniu, z widmami przewidzianymi teoretycznie dla wszystkich możliwych struktur izomerycznych. Zgodność doświadczenia z jednym z przewidzianych widm było kryterium, na podstawie którego można było określić strukturę cząsteczki obserwowaną doświadczalnie.

III.1. Metoda funkcjonału gęstości (DFT).

U podstawy teorii funkcjonału gęstości (ang., *Density Functional Theory*, DFT) leżą dwa twierdzenia Hohenberga-Kohna [79]:

- Gęstość elektronowa stanu podstawowego zawiera tę samą informację, co funkcja falowa stanu podstawowego.
- Istnieje funkcjonal energii $E_v^{HK}[\rho]$ taki, że dla zadanej całkowitej liczby elektronów spełniona jest następująca zasada wariacyjna: $E_v^{HK}[\rho] \geq E_v^{HK}[\rho_0] = E_0$, gdzie ρ_0 - jest idealną gęstością elektronową dla stanu podstawowego (tzn., że każda inna gęstość da wyższą energię elektronową).

Problemem, który występuje w metodach typu DFT, jest to, że twierdzenia Hohenberga-Kohna mówią jedynie o istnieniu funkcjonału spełniającego zasadę wariacyjną, nie podają natomiast wyrażenia na ten funkcjonal.

Energia w metodach DFT przedstawiana jest następującym równaniem:

$$E = T_0 + \int v(r)\rho(r)dr + J[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (\text{III.1})$$

W równaniu:

T_0 - energia kinetyczna układu nieoddziałujących elektronów,

$\int v(r)\rho(r)dr$ - energia potencjalna oddziaływania elektronów z jądrami,

$J[\rho]$ - jest wyrażeniem na klasyczne coulombowskie samooddziaływanie chmury elektronowej ρ ze sobą:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2, \quad (\text{III.2})$$

E_{xc} - człon nazywany energią wymiennie-korelacyjną. Dokładna postać tego członu pozostaje nieznana, dlatego stosowano różne metody przybliżania tego funkcjonału.

W przypadku układów molekularnych stosuje się metody, w których pojęcie funkcji falowej częściowo powraca. W metodach tych korzysta się z tego, że gęstość elektronowa jest równa kwadratowi modułu funkcji falowej:

$$\rho(r) = N \sum_{\sigma_1 = -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_N |\psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2, \dots, r_N, \sigma_N)|^2 \quad (\text{III.3})$$

Przyjęcie postaci wieloelektronowej funkcji falowej jako wyznacznika zbudowanego z funkcji jednoelektronowych (spinorbitali) prowadzi do układu równań Kohna – Shama (na optymalną postać spinorbitali) w swojej formie bardzo zbliżonych do równań Focka. Stąd iteracyjny sposób rozwiązywania równań Kohna – Shama sprowadza się do procedur bardzo podobnych do procedur iteracyjnego rozwiązywania równań Focka.

Opracowano wiele metod z rodziny DFT, które różnią się między sobą wyrażeniami na człon wymiennie-korelacyjny. Obecnie jedną z najczęściej stosowanych metod jest metoda w skrócie nazywana B3LYP. Przybliżenie to należy do przybliżeń hybrydowych. Człon wymienny został zaproponowany przez Becke [80], a funkcjonał korelacyjny przez Lee, Yanga i Parra (w skrócie - LYP) [81].

Przybliżenie B3LYP daje bardzo dobre wyniki, szczególnie jeśli chodzi o obliczenia widm oscylacyjnych. Wyraz na energię wymiennie-korelacyjną

wprowadzono w sposób empiryczny. Przybliżenie hybrydowe B3LYP jest zbudowane z kilku potencjałów tak, aby wyniki były najbardziej zgodne z doświadczeniami.

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0 (E_x^{HF} - E_x^{LSDA}) + a_x E_x^{B88} + a_c E_c^{LYP} \quad (III.4)$$

gdzie, E_{xc}^{LSDA} - energia wymiennie-korelacyjna w przybliżeniu LSDA (ang., *Local Spin-Density Approximation*);

E_x^{HF} - energia wymienna Hartree-Focka;

E_x^{LSDA} - energia wymienna w przybliżeniu LSDA;

E_x^{B88} - energia wymienna Becke’go, z poprawkami gradientowymi z roku 1988.

E_c^{LYP} - człon korelacyjny Lee-Yanga-Parra;

a_0, a_x, a_c - współczynniki wagowe.

Metoda DFT jest stosowana do obliczeń właściwości cząsteczek, zawierających nawet do kilkuset atomów. Należy jednak zwrócić uwagę, że metoda DFT nie sprawdza się w przypadku obliczeń dla układów, gdzie występują oddziaływania międzycząsteczkowe, nie można bowiem przy jej pomocy odtworzyć energii dyspersyjnej. Obecnie opracowywane są uzupełnienia metody, które mają usunąć ten mankament.

III.2. Metoda Møllera-Plesseta.

Metoda Møllera-Plesseta (MP) jest metodą perturbacyjną pozwalającą na przybliżone uwzględnienie korelacji elektronowej. Według formalizmu metody MP niezaburzony hamiltonian układu N-elektronowego jest sumą jednoelektronowych operatorów Focka:

$$\hat{H}^{(0)}(1,2,3,...N) = \sum_{i=1}^N \hat{F}(i) \quad (III.5)$$

Z rozwiązania równania Schrödingera dla takiego hamiltonianu otrzymuje się funkcje własne w postaci jednowyznacznikowych funkcji Hartree-Focka i odpowiednie wartości własne energii:

$$\hat{H}^{(0)}\psi_{HF} = E_0^{(0)}\psi_{HF} \quad (\text{III.6})$$

gdzie $E_0^{(0)} = \sum_i^n \varepsilon_i$ - jest sumą energii orbitalnych.

W rzeczywistości jednak hamiltonian pełny $\hat{H}$ dla układu N-elektronowego jest różny od sumy operatorów Focka. Stąd różnica między operatorem $\hat{H}$ i operatorem $\hat{H}^{(0)}$

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{H} - \hat{H}^{(0)} \quad (\text{III.7})$$

Operator $\hat{H}^{(1)}$ może być traktowany jako operator zaburzenia.

Zastosowanie formalizmu rachunku zaburzeń Rayleigha-Schrödingera prowadzi do uzyskania wzoru na energię układu:

$$E_{MP2} = E_0^{(0)} + \left\langle \psi_{HF} \left| \hat{H}^{(1)} \psi_{HF} \right. \right\rangle + \sum_k \frac{\left| \left\langle \psi_k^{(0)} \left| \hat{H} \psi_{HF} \right. \right\rangle \right|^2}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (\text{III.8})$$

Trzeci człon tego wyrażenia stanowi poprawkę drugiego rzędu, w której jako funkcje falowe zastaa użyte wyznaczniki Slatera $\psi_k^{(0)}$, odpowiadające energiom $E_k^{(0)}$ i spełniające warunek $\left\langle \psi_k^{(0)} \left| \psi_{HF} \right. \right\rangle = 0$. Poprawka ta uwzględnia dynamiczną korelację elektronową.

Metoda MP2 daje dość dobre wyniki dla energii, ale czasem daje gorsze wyniki obliczeń częstości drgań atomów w cząsteczkach niż metoda DFT(B3LYP). Dotyczy to drgań, kiedy deformacje cząsteczek znacznie zaburzają korelację elektronową. W takich przypadkach błąd częstości drgań pozapłaszczyznowych w cząsteczce dochodzi do 100 cm⁻¹, przy częstościach rzędu setek cm⁻¹ [82]. Dlatego w tej pracy metoda MP2 była stosowana głównie dla obliczeń energii układów molekularnych, natomiast obliczenia częstości drgań cząsteczkowych były prowadzone z zastosowaniem metody DFT(B3LYP).

III.3. Wybór bazy funkcji.

Obliczenia kwantowo-mechaniczne własności cząsteczek przeprowadza się stosując skończoną bazę funkcyjną. Funkcje falowe uwzględniane w obliczeniach są reprezentowane przez wektory, których składowe odpowiadają współczynnikom w liniowej kombinacji zastosowanych funkcji bazy.

W 1929 r. Sir John Lennard-Jones wprowadził przybliżenie orbitali molekularnych jako liniowej kombinacji orbitali atomowych (LCAO ang., *Linear Combination of Atomic Orbitals*). Orbitale molekularne były konstruowane w sposób następujący:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^n C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (\text{III.9})$$

gdzie, ϕ_i - orbitale molekularne, $C_{\mu i}$ - współczynniki kombinacji liniowej, ϕ_{μ} - orbitale atomowe, n - liczba orbitali atomowych. Orbitale atomowe są rozwiązaniami równań Hartree-Focka dla atomu, to znaczy, że są funkcjami falowymi pojedynczego elektronu w atomie.

1. *Funkcje Slatera.* We wczesnych obliczeniach kwantowo-chemicznych jako funkcje bazy były wykorzystywane tak zwane orbitale typu Slatera (STO). Są to funkcje, które zanikają wykładniczo z odległością od jądra atomu, podobnie jak orbitale atomowe atomu wodoru. We współrzędnych sferycznych orbitale Slatera mają postać:

$$\phi_i(\zeta, n, l, m; r, \theta, \phi) = N \cdot r^{n-1} e^{-\zeta \cdot r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{III.10})$$

gdzie, N - stała normalizacyjna; n, l, m - liczby kwantowe (odpowiednio: główna, orbitalna i magnetyczna); r, θ, ϕ - współrzędne sferyczne, ζ - jest stałą związaną z efektywnym ładunkiem danego atomu; Y_{lm} - część kąтова.

2. *Funkcje Gaussa.* Orbitale typu Slatera mogą być przybliżone kombinacją orbitali typu Gaussa (GTO). Stosując funkcje gaussowskie jest dużo łatwiej obliczać całki (nakrywania i inne) co prowadzi do znacznego przyspieszenia obliczeń. Orbitale typu Gaussa opisuje następujący wzór:

$$g(\alpha, l, m, n; x, y, z) = N \cdot e^{-\alpha \cdot r^2} x^l y^m z^n \quad (\text{III.11})$$

gdzie, N - stała normalizacyjna; α - jest wykładnikiem orbitalnym; x, y, z - współrzędne kartezjańskie; l, m, n - nie są liczbami kwantowymi, ale dodatnimi liczbami całkowitymi; $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$.

Kombinacja funkcji Gaussa może właściwie przybliżać podstawowe właściwości orbitali atomowych w przypadku, kiedy GTO są używane z różnymi znakami.

Baza minimalna

W bazie minimalnej tylko jedna funkcja typu Slatera definiuje orbital atomowy. Baza minimalna składa się z funkcji Slatera odpowiadających orbitalom atomowym powłoki walencyjnej i powłok wewnętrznych. Powszechnie stosowaną konwencją oznaczania tego typu baz jest skrót STO- x G, gdzie x jest liczbą całkowitą określającą liczbę funkcji Gaussa składających się na orbitale wewnętrzne i walencyjne.

Bazy z podzielonymi powłokami walencyjnymi

W czasie, gdy powstaje wiązanie chemiczne, to właśnie elektrony walencyjne biorą udział w jego tworzeniu. Ze względu na wagę elektronów walencyjnych przyjęto, aby opisywać orbitale walencyjne przy pomocy więcej niż jednej funkcji bazy. Z kolei każda z nich jest określoną liniową kombinacją funkcji Gaussa. Notacja, zwana terminologią People'a, przy pomocy której przyjęto określać bazy z podzielonymi powłokami walencyjnymi (ang., *split-valence*), jest następująca: x - yz G. W tym przypadku x reprezentuje liczbę funkcji Gaussa użytych do zbudowania orbitali atomowych powłok wewnętrznych. Liczby y i z oznaczają, że każdy z orbitali walencyjnych jest utworzony z dwu funkcji bazy. Pierwsza z nich jest liniową kombinacją y funkcji Gaussa, a druga kombinacją z funkcji Gaussa. Jeśli orbitale walencyjne są utworzone z trzech funkcji bazy, z których odpowiednio każda jest liniową kombinacją y, z, i w funkcji Gaussa, wtedy bazę oznacza się symbolem x - yzw G.

Najbardziej popularnym rozszerzeniem baz People'a jest poszerzenie ich o funkcje polaryzacyjne, to znaczy, że dodaje się orbitale atomowe o wyższych wartościach pobocznej liczby kwantowej l niż dla zajętych orbitali atomowych w stanie podstawowym atomów izolowanych. Funkcje polaryzacyjne umożliwiają kątową polaryzację atomów w cząsteczce. Dodanie funkcji polaryzacyjnych (np. funkcji typu d) umieszczanych tylko na atomach ciężkich oznacza się gwiazdką: $x-yzG^*$ (albo $x-yzwG^*$). Dwie gwiazdki oznaczają, że funkcje polaryzacyjne typu p są również dodane do atomów lekkich (wodór i hel): $x-yzG^{**}$ albo $(x-yzwG^{**})$. Obecnie stosuje się bardziej precyzyjny sposób zapisu bazy z funkcjami polaryzacyjnymi: $x-yzwG(a,b)$, tutaj oznaczenie a - opisuje liczbę i typ funkcji na atomach ciężkich, b - na atomach wodoru. W tym sensie symbol 6-311G** jest równoznaczny zapisowi 6-311G(d,p). I tak, dla przykładu: 6-311G(3d2f,2p) - przedstawia bazę 6-311G rozszerzoną o trzy funkcje typu d i dwie funkcje typu f na ciężkich atomach, oraz o dwie funkcje typu p na atomach wodoru [83-87].

Kolejnym często spotykanym uzupełnieniem bazy jest dodanie funkcji dyfuzyjnych, co jest oznaczane znakiem plus (+). Dwa znaki plus oznaczają, że funkcje dyfuzyjne dodane są również do atomów lekkich (wodór, hel). Już z samej nazwy można wnioskować o właściwościach funkcji dyfuzyjnych. Te funkcje gaussowskie mają dość małe wykładniki i zanikają powoli ze zwiększeniem dystansu od atomów. Opisują one lepiej orbitale atomowe dla dużych odległości od jądra atomu. Dyfuzyjne funkcje gaussowskie są zwykle typu s i p. Uwzględnienie ich jest konieczne do poprawnego opisu anionów, uwzględnienia słabych wiązań (typu wiązań wodorowych) i najczęściej wykorzystywane do obliczeń takich właściwości jak momenty dipolowe i polaryzowalności. W terminologii People'a oznaczenie bazy z funkcjami dyfuzyjnymi wygląda następująco: $x-yzw+G$, albo $x-yzw++G$; w tych dwóch przypadkach jedną funkcję gaussowską typu s i p dodaje się do standardowego kompletu funkcji bazy. Dodane funkcje s i p mają te same bardzo małe wykładniki. Przypadek $x-yz++G$ (albo $x-yzw++G$) określa dodanie jednej dyfuzyjnej funkcji gaussowskiej typu s i p do atomów ciężkich, i dodatkowo jednej dyfuzyjnej funkcji gaussowskiej typu s do atomów wodoru [88-90].

Ze względu na to, że przy opisie większości własności molekularnych bardziej istotna jest „elastyczność” bazy w zakresie powłok walencyjnych niż bazy powłok wewnętrznych, uznać można, że bazy typu „*split-valence*” są dobrym przybliżeniem do nieco większych baz tzw. „*double zeta*”.

Bazy typu „double, (lub triple etc.) zeta”

Bazy, w których kombinacja kilku funkcji opisuje każdy z orbitali atomowych, włączając w to zarówno orbitale walencyjne jak i orbitale wewnętrzne, nazywane są po angielsku „*double, triple* lub *quadruple-zeta*”, w zależności od tego, ile funkcji gaussowskich opisuje daną powłokę. Odpowiednie oznaczenia to (DZ), (TZ) (QZ). Nazwa pochodzi od wykładnika „zeta”, ζ znajdującego się we wzorze na orbitale Slatera (Równanie III.10.). Bazy „zeta” mogą być również rozszerzane o funkcje polaryzacyjne i wówczas tworzy się bazy typu DZP (*double-zeta* plus polaryzacja), TZP (*triple-zeta* plus polaryzacja) itd. Czasem do funkcji bazy dodawanych jest kilka funkcji polaryzacyjnych, na przykład: TZDP, TZ2P, TZ+2P - *triple-zeta* podwójnie polaryzowana.

Ukazało się wiele publikacji i artykułów przeglądowych podejmujących problem wyboru funkcji bazy. Są to np. prace: [91-97].

Wybór bazy zależy od celów i metody obliczeń i jest kompromisem pomiędzy kosztem (czasem) obliczeń oraz wymaganą dokładnością. Niewłaściwy wybór bazy może doprowadzić do otrzymania wyników, niepoprawnie opisujących układ (zarówno ilościowo jak i jakościowo). Zgodnie z powyższym, do obliczeń, wykonanych w ramach niniejszej pracy, została wybrana baza funkcji taka, że standardowy komplet 6-311G jest rozszerzony o dwie funkcje polaryzacyjne typu d na każdym ciężkim atomie i o jedną funkcję polaryzacyjną typu p na atomach wodoru; a także o jedną funkcję dyfuzyjną typu s i p na każdym ciężkim atomie i o jedną funkcję dyfuzyjną na atomach wodoru. Stosowano bazę: 6-311++G(2d,p).

III.4. Obliczenie rozkładu energii potencjalnej.

Interpretacja uzyskanych widm w podczerwieni opiera się na założeniu, że jeśli obliczone teoretycznie położenia i intensywności pasm IR są zbliżone do obserwowanych w doświadczeniu, wtedy również formy drgań obliczonych teoretycznie z dobrym przybliżeniem opisują drgania rzeczywiste cząsteczki. Informację na temat formy drgań cząsteczki uzyskuje się na podstawie analizy drgań normalnych, a wartościami przy pomocy których formy drgań opisano były elementy macierzy rozkładu energii potencjalnej (PED, ang. - *Potential Energy Distribution*).

Procedura obliczenia częstości drgań normalnych, w ramach przybliżenia harmonicznego, sprowadza się do wyznaczenia kwadratowych stałych siłowych [98, 99].

Rozwiązanie problemu własnego:

$$\mathbf{F}_q \mathbf{L}_q = \mathbf{\Lambda} \mathbf{L}_q, \quad (\text{III.12})$$

dla współrzędnych kartezjańskich daje możliwość obliczenia częstości drgań.

$$\mathbf{F}_q = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{F}_X \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{III.13})$$

$$\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{F}_X \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{L}_q = \mathbf{L}_q \mathbf{\Lambda}, \quad (\text{III.14})$$

w których:

$\mathbf{F}_q$ - macierz kwadratowych stałych siłowych względem współrzędnych kartezjańskich warzonych masowo.

$\mathbf{F}_X$ - macierz kwadratowych stałych siłowych względem współrzędnych kartezjańskich;

$\mathbf{M}$ - diagonalna macierz mas atomowych;

$\mathbf{L}_q$ - macierz wektorów własnych (macierz form drgań normalnych lub macierz znormalizowanych amplitud).

Wykorzystując $\mathbf{L}_q$ można wyrazić współrzędne normalne (Q) przez współrzędne kartezjańskie (q) ważone masowo: $q = \mathbf{L}_q Q$.

$\mathbf{\Lambda}$ - diagonalna macierz wartości własnych λ_i ,

$$\lambda_i = 4\pi^2 c^2 \nu_i^2 \quad (\text{III.15})$$

ν_i - liczba falowa i-tego drgania (cm^{-1}).

Obecnie macierz kwadratowych stałych siłowych $\mathbf{F}_X$ oblicza się za pomocą współczesnych zestawów programów kwantowo-mechanicznych (np. Gaussian).

Następnym ważnym krokiem, oprócz obliczenia częstości drgań normalnych i intensywności odpowiadających im pasm w podczerwieni, jest określenie, jakie drgania wewnątrzcząsteczkowe uczestniczą w danym drganiu normalnym oraz oszacowanie ich udziałów. Nie można wyprowadzić tego bezpośrednio z macierzy $\mathbf{L}_q$, ponieważ elementy macierzy zależą od współrzędnych przestrzennych (kartezjańskich) cząsteczki [100]. Korzystną drogą jest wyrażenie współrzędnych normalnych poprzez współrzędne związane z cząsteczką - współrzędne wewnętrzne. Generalnie stosuje się do tego procedury zaproponowane przez Pulay'a [101].

Współrzędne wewnętrzne są związane ze współrzędnymi kartezjańskimi X poprzez macierz $\mathbf{B}$:

$$S = \mathbf{B}X \quad (\text{III.16})$$

Zaś macierz transformacji $\mathbf{L}_s$ wiąże między sobą współrzędne wewnętrzne S i współrzędne normalne Q :

$$S = \mathbf{L}_s Q \quad (\text{III.17})$$

Równanie

$$\mathbf{L}_s = \mathbf{B}\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{L}_q \quad (\text{III.18})$$

pozwała wyznaczyć elementy macierzy $\mathbf{L}_s$ korzystając z macierzy $\mathbf{L}_q$.

Teraz elementy macierzy $\mathbf{L}_s$ są wektorami własnymi, które jednocześnie są formami drgań normalnych wyrażonych przez współrzędne wewnętrzne. Zwykle formy drgań normalnych przedstawia się poprzez wektory macierzy rozkładu energii potencjalnej (PED) [102, 103]. Elementy takiej macierzy PED są zdefiniowane wzorem:

$$\text{PED}(i,j) = \frac{\sum_k F_s(j,k)L_s(k,i)L_s(j,i)}{\sum_k \sum_l F_s(k,l)L_s(k,i)L_s(l,i)} \quad (\text{III.19.})$$

gdzie i - numery współrzędnych normalnych,

j, k, l - numery współrzędnych wewnętrznych, a F_S - macierz stałych siłowych względem współrzędnych wewnętrznych, związana z macierzą F_X stałych siłowych względem współrzędnych kartezjańskich równaniem:

$$F_X = B^T F_S B \quad (III.20)$$

Do bezpośredniego obliczenia wartości wektorów macierzy PED w niniejszej pracy był wykorzystywany program BALGA, stworzony w grupie Pulay’a i rozbudowany w dodatkowe moduły przez Łapińskiego. W obliczeniach tych były używane macierze stałych siłowych względem współrzędnych kartezjańskich F_X oraz współrzędne kartezjańskie odpowiadające zoptymalizowanej geometrii. Dane te otrzymywane były w wyniku obliczeń przeprowadzonych za pomocą programu Gaussian. Współrzędne wewnętrzne definiowane były zgodnie z zasadami podanymi przez Pulay’a [101]. Pierwszym krokiem procedury, której wynikiem miała być analiza drgań normalnych, było obliczenie macierzy przejścia B między wektorem współrzędnych wewnętrznych i wektorem współrzędnych kartezjańskich. Korzystając z tej macierzy możliwe było obliczenie macierzy stałych siłowych względem współrzędnych wewnętrznych:

$$F_S = (B^T)^{-1} F_X B^{-1} \quad (III.21)$$

oraz macierzy G :

$$G = B M^{-1} B^T. \quad (III.22)$$

W wyniku rozwiązania równania własnego metody Wilsona:

$$G F_S L_S = \Lambda L_S \quad (III.23)$$

otrzymuje się macierz wektorów własnych L_S (macierz form drgań normalnych). Macierz PED oblicza się według *Równania III.19*. Wartości $PED(i, j)$ poszczególnych elementów macierzy PED określają udział drgań wykonywanych wzdłuż j -ej współrzędnej wewnętrznej w energii potencjalnej i -tego drgania normalnego.

Wyniki i Dyskusja.

IV. Procesy fotoindukowanych przeniesień protonu w związkach organicznych.

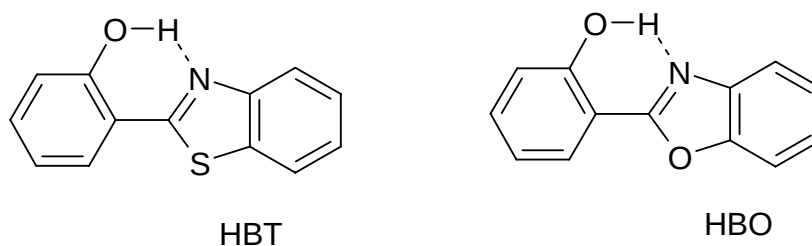
Przeniesienie protonu (albo atomu wodoru) od jednej molekularnej grupy funkcyjnych do innej jest jedną z ważniejszych reakcji, która odgrywa istotną rolę w chemii i biochemii [104]. Reakcja ta jest podstawą wielu procesów chemicznych i biochemicznych, włączając w to mechanizmy regulujące równowagę kwasowo-zasadową w komórce [105] oraz reakcje enzymatyczne [106]. W zależności od układu, reakcja ta może być wewnątrz- albo międzycząsteczkowa. Przeniesienie protonu może być aktywowane termicznie lub przez promieniste wzbudzenie układu. Na ogół mamy do czynienia z sytuacją, kiedy energia aktywacji pozwala na przejście ponad barierą dzielącą substrat i produkt, jednakże znanych jest wiele przykładów, kiedy proton tuneluje przez barierę (ang., *proton tunneling*) [107].

W ramach niniejszej pracy badano nietypowe procesy wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu (wodoru) po wzbudzeniu promieniowaniem UV-Vis. Natura tych fotoreakcji różni się od znanych mechanizmów procesów takich jak ESIPT czy reakcje Norrish'a typu II.

IV.1. Proces wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu poprzez stany wzbudzone (ESIPT).

Procesy wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym w skrócie zwane ESIPT (ang., *ESIPT - Excited-State Intramolecular Proton Transfer*) obserwowano dla cząsteczek organicznych, w których grupa pełniąca rolę akceptora wodoru jest położona w bliskim sąsiedztwie grupy będącej donorem wodoru [108-112].

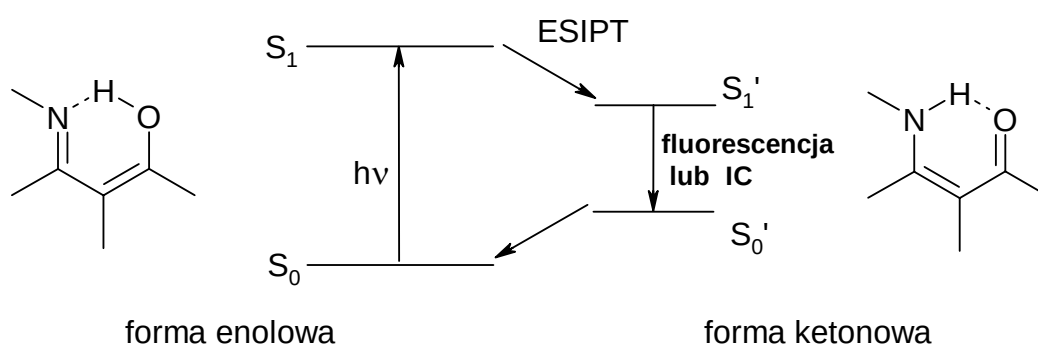
Dobrym przykładem układów, gdzie obserwowano ESIPT mogą być cząsteczki 2-(2'-hydroksyfenyl)benzotiazolu (HBT) albo podobnego strukturalnie 2-(2'-hydroksyfenyl)benzoksazolu (HBO) [113, 114] (*Schemat IV.1*).



Schemat IV.1. Cząsteczki 2-(2'-hydroksyfenyl)benzotiazolu i 2-(2'-hydroksyfenyl)benzoksazolu.

Obie cząsteczki zawierają identyczny fragment $\text{COH}\cdots\text{NCC}$, w którym grupa OH połączona jest wiązaniem wodorowym z elektroujemnym atomem N. Pod wpływem promieniowania w takich strukturach zachodzi klasyczny proces ESIPT [113, 114].

Atom wodoru (proton), znajdujący się przy atomie tlenu w pozycji γ względem atomu azotu, może być przenoszony wzdłuż wiązania wodorowego (linia przerywana na *Schemacie IV.1.*). Forma, początkowa, tej fotoreakcji jest bardziej stabilna forma enolowa (*Rysunek IV.1.*). Proces przeniesienia protonu zachodzi pod wpływem promieniowania z zakresu bliskiego nadfioletu.



Rysunek IV.1. Schemat reakcji ESIPT w cząsteczkach z grupą $\text{COH}\cdots\text{NCC}$ z punktu widzenia stanów elektronowych.

Wzbudzenie elektronowe ($h\nu$, na rysunku) powoduje przejście cząsteczki do stanu S_1 . Powierzchnia energii potencjalnej stanu wzbudzonego S_1 jest nachylona w stronę minimum odpowiadającego formie ketonowej (S_1').

Wzbudzona cząsteczka wytraca szybko energię i relaksuje, przesuwając się niemal bezbarierowo na powierzchni energii potencjalnej stanu S_1 do minimum S_1' . Jednocześnie proton przenosi się od atomu tlenu do atomu azotu wzdłuż wiązania wodorowego.

Następnie, drogą fluorescencji albo konwersji wewnętrznej, układ molekularny traci energię i powraca na powierzchnię energii potencjalnej stanu podstawowego. Ponieważ na powierzchni tej nie występuje minimum odpowiadające formie ketonowej (lub minimum to jest bardzo płytkie), więc cząsteczka powraca do stanu początkowego, to znaczy do formy enolowej.

Podsumowując ogólne cechy reakcji, można powiedzieć, że:

- a. Proton przenosi się wzdłuż wiązania wodorowego;
- b. Stan wzbudzony Francka-Condon odpowiada bardzo płytkiemu lokalnemu minimum i cząsteczka relaksuje niemal natychmiast do niższego energetycznie stanu wzbudzonego fotoproduktu.
- c. Fotoprodukt w stanie podstawowym jest nietrwały – cząsteczka wraca do stanu podstawowego substratu.

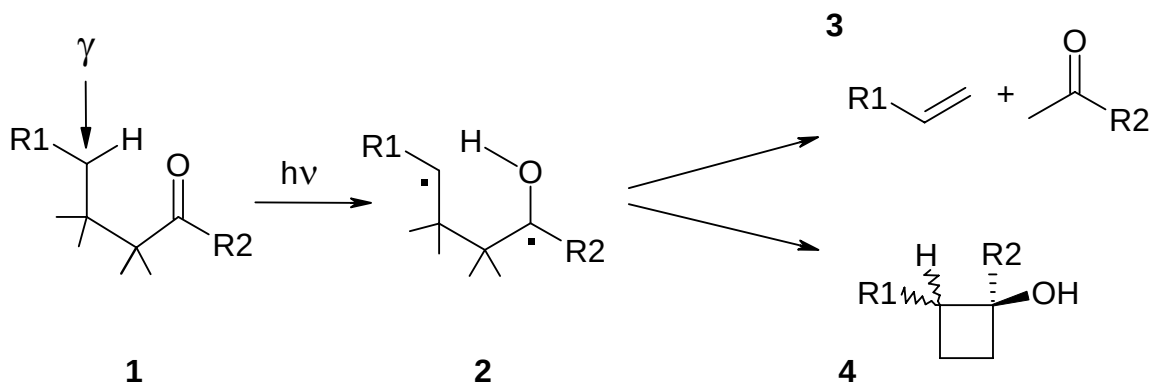
Cechą charakterystyczną fotodynamiki cząsteczek, gdzie zachodzi ESIPT jest bardzo duża prędkość tego procesu ($k_{\text{ESIPT}} > 10^{12} \text{ s}^{-1}$). W widmie emisyjnym tych cząsteczek obserwuje się duże spektroskopowe przesunięcie Stokes'a ($6000\text{-}10000 \text{ cm}^{-1}$).

Procesom wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu poprzez stany wzbudzone dedykowano wiele artykułów poświęconych zarówno badaniom doświadczalnym cząsteczek zawierających wiązania wodorowe jak i obliczeniom teoretycznym [115-119]. Procesy typu ESIPT są uwzględniane w nowoczesnych modelach mających wyjaśnić mechanizmy reakcji fotochemicznych na poziomie molekularnym.

IV.2. Reakcja Norrish'a typu II.

Reakcja Norrish'a typu II jest dobrze znaną i szeroko badaną reakcją fotochemiczną związków karbonylowych [120, 121]. Zgodnie z definicją IUPAC jest to zachodzące we wzbudzonej cząsteczce wewnątrzcząsteczkowe oderwanie

wodoru znajdującego się w pozycji γ i przeniesienie do grupy karbonylowej. Produktem pierwotnym tej reakcji jest 1,4-dwurodnik. Jest to etap $1 \rightarrow 2$ na podanym niżej schemacie.



Schemat IV.2. Typowa reakcja Norrish'a typu II [122].

Wydajność fotochemiczna tego typu reakcji zależy zarówno od otoczenia cząsteczki jak i od jej struktury. Ważną rolę odgrywa tu również „giętkość konformacyjna” cząsteczki.

Na *Schemacie IV.2.* przedstawiono typową reakcję Norrish'a typu II [122, 123]. W ketonie (**1**, na *Schemacie IV.2.*) atom wodoru jest związany kowalencyjnie z węglem w pozycji γ względem grupy karbonylowej i oddziałuje ze znajdującym się w pobliżu atomem tlenu. Po wzbudzeniu optycznym proton z pozycji γ przenosi się do atomu tlenu. Powstaje 1,4-dwurodnik – stan przejściowy, odpowiadającym stanowi trypletowemu (**2**, na *Schemacie IV.2.*). Ponieważ forma dwurodnikowa jest niestabilna energetycznie, następuje dalszy ciąg reakcji chemicznych, prowadzących zarówno do fragmentacji - **3**, jak i cyklizacji - **4**.

Podsumowując ogólne cechy zachodzenia reakcji:

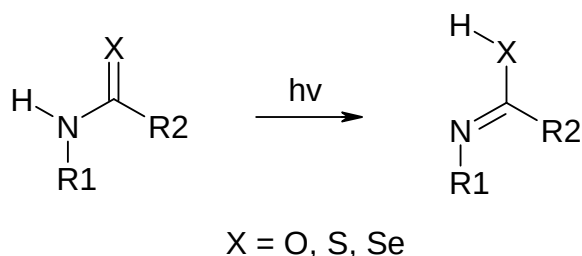
- Proton przenosi się do atomu tlenu znajdującego się w bliskim sąsiedztwie;
- Produkt fotoreakcji jest nietrwały – powstaje rodnik;
- Pierwotny fotoprodukt ulega dalszym przemianom chemicznym np. fragmentacja i cyklizacja.

Zainteresowanie reakcją Norrisha typu II wzrosło się w ciągu ostatnich dziesięcioleci, ze względu na rozwój badań procesów fotochemicznych obserwowanych w układach biochemicznych w fazach skondensowanych [124,125]. Reakcję Norrisha typu II w ketonach zaczęto intensywnie stosować jako reakcję „sondującą” do badania różnych typów zorganizowanych anizotropowych systemów, takich jak: micle [126], błony Langmuira – Blodgett [127], ciekłe kryształy [128-130] i zeolity [131, 132].

Analogiczne do reakcji Norrisha typu II reakcje fototioenolizacji obserwowane były także dla cząsteczek, zawierających grupę tiokarbonylową. Oderwanie atomu wodoru zachodziło w nich nie tylko z pozycji γ , ale również z pozycji β , γ i ε [133, 134]. Dotychczas brak było doniesień na temat wewnątrzcząsteczkowych reakcji fototioenolizacji, zachodzącej z oderwaniem atomu wodoru z pozycji α .

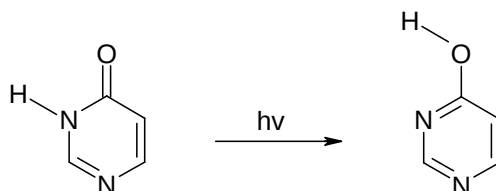
IV.3. Wewnątrzcząsteczkowe fotoindukowane przeniesienie protonu z pozycji α .

Badana w tej pracy reakcja fotoindukowanego przeniesienia protonu nie należy do żadnego z dobrze znanych i intensywnie badanych typów przeniesień protonu, takich jak reakcja Norrisha typu II albo ESIPT. Polega ona na stymulowanym promieniowaniem UV przeniesieniu protonu od grupy N-H do grupy C=O, C=S albo C=Se znajdującej się w pozycji α względem grupy N-H. Ogólny schemat tej fotoreakcji jest następujący:



Schemat IV.3. Schemat reakcji fotoprzeniesienia protonu z pozycji α dla związków zawierających grupy N-H, C=O, C=S i C=Se.

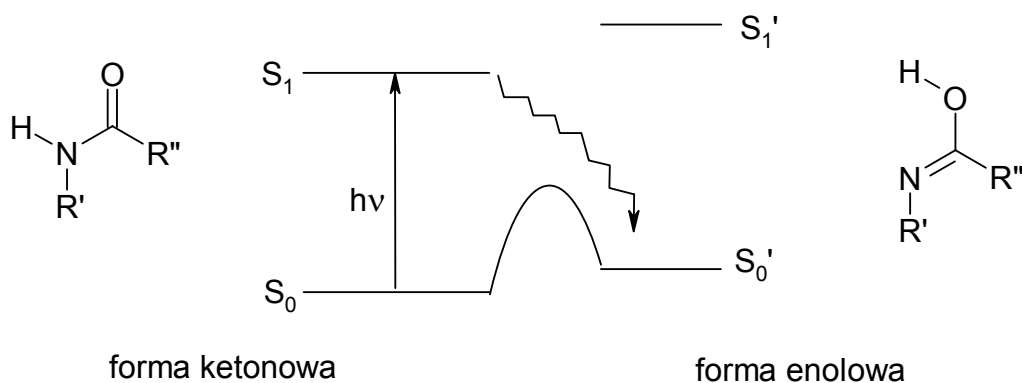
Reakcja tego typu została po raz pierwszy zaobserwowana (pod koniec lat 80-tych XX wieku) w zespole M. J. Nowaka dla cząsteczki 4-pirymidynonu izolowanego w różnych matrycach niskotemperaturowych (*Schemat IV.4.*)[135].



Schemat IV.4. Reakcja fotoprzeniesienia protonu w 4(3H)-pirymidynie.

Od tego czasu opublikowano wiele doniesień podających przykłady omawianej reakcji dla cząsteczek heterocyklicznych zawierających grupę C=O lub C=S w bezpośrednim sąsiedztwie grupy N-H [27, 28, 30, 31, 135]. Ostatnio zaobserwowano analogiczne fotoreakcje dla izolowanych prostych amidów, jak formamid [136] i mocznik [137]. Przeniesienie protonu zachodzące w cząsteczkach prostych tioamidów i selenomocznika opisane jest w następnym rozdziale. Badania te pokazują, że omawiany fotoprocess nie jest charakterystyczny wyłącznie dla wąskiej grupy cząsteczek, lecz dotyczy dużej grupy związków, nie tylko prostych strukturalnie, zawierających fragmenty aminowe, tioaminowe i selenoaminowe, ale również cząsteczek heterocyklicznych.

Cechy charakterystyczne badanego w tej pracy procesu przeniesienia protonu, istotnie różnią go od klasycznych typów przeniesienia protonu. Po pierwsze, w cząsteczkach uczestniczących w opisywanej fotoreakcji nie ma wewnętrznych wiązań wodorowych. Stan wzbudzony singletowy S_1 wytwarzanych fototautomerów (formy enolowe) jest energetycznie wyższy od stanu S_1 izomerów będących substratem fotoreakcji (formy ketonowe). Po drugie, w stanie podstawowym wysoka bariera energetyczna oddziela izomery fotogenerowane od izomerów początkowych. A więc w warunkach izolacji w matrycach niskotemperaturowych fotoprodukowane tautomery są stabilne (przynajmniej w ciągu kilku godzin) i mogą być bezpośrednio obserwowane.



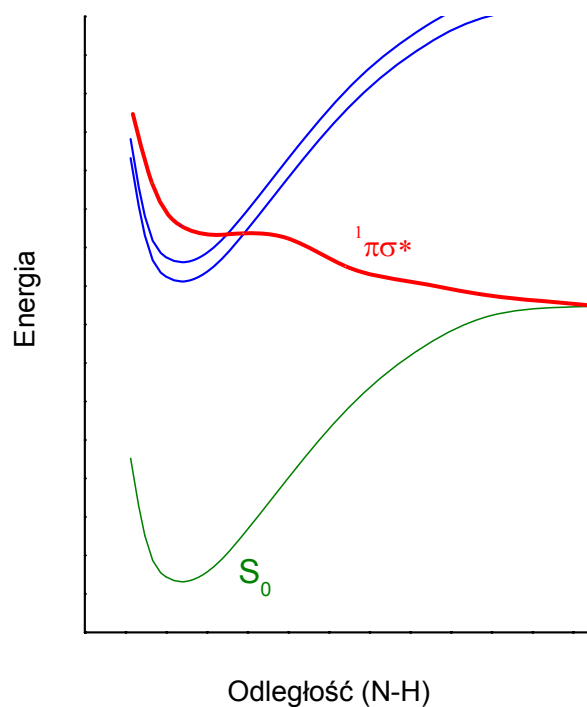
Rysunek IV.2. Schemat reakcji fototautomerii w cząsteczkach z grupą N-H i C=O w pozycji α z punktu widzenia stanów elektronowych.

Jeśli cząsteczka znajduje się w innym otoczeniu, wtedy na skutek oddziaływań międzycząsteczkowych następuje obniżenie bariery separującej tautomery i jest możliwe szybkie przejście do struktury najbardziej stabilnej termodynamicznie.

Opisywany mechanizm fotoindukowanego przeniesienia protonu nadal pozostaje nie do końca wyjaśnionym. Najbardziej obiecującą hipotezą, która mogłaby tłumaczyć ten proces w związkach zawierających grupę karbonylową, jest idea, zaproponowana w pracach teoretycznych Sobolewskiego i współpracowników [138-140]. Opierając się na zaawansowanych obliczeniach kwantowo-mechanicznych (korzystając z metody CASPT2) autorzy pokazali wyróżniającą się rolę stanu wzbudzonego typu $^1\pi\sigma^*$ w procesach odrywania atomu wodoru oraz przeniesienia protonu, które zachodzą w różnych układach molekularnych. Z ich obliczeń wynika, że w cząsteczkach zawierających grupę N-H, stan wzbudzony $^1\pi\sigma^*$ ma charakter antywiązący względem rozciągania N-H (Rysunek IV.3.). Stan $^1\pi\sigma^*$ jest tzw. stanem optycznie ciemnym, to znaczy, że prawdopodobieństwo przejścia promienistego z tego stanu do stanu podstawowego jest bardzo małe.

Sobolewski i inni stwierdzili, że dla takich prostych cząsteczek jak pyrol, stan $^1\pi\sigma^*$ jest ulokowany niżej niż wszystkie wzbudzone stany singletowe. Dla bardziej skomplikowanych strukturalnie cząsteczek heterocyklicznych, zawierających kilka heteroatomów (co obniża energię stanu wzbudzonego $n\pi^*$) oraz bardziej rozbudowany układ π -elektronowy (co obniża energię stanu

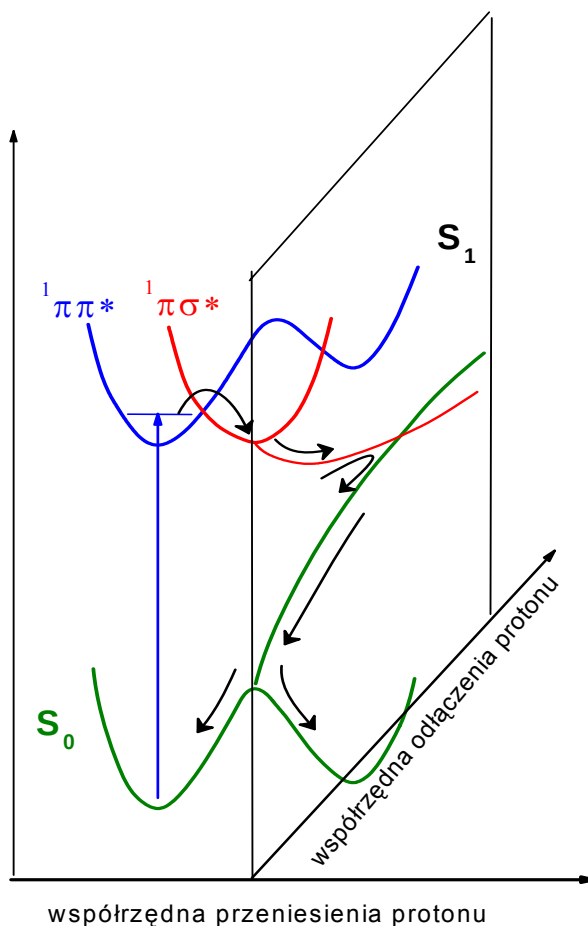
wzbudzonego $\pi\pi^*$), stan wzbudzony $^1\pi\sigma^*$ zwykle okazuje się położony bardzo blisko stanów singletowych, albo niewiele wyżej, tak że po przekroczeniu niewielkiej bariery możliwa staje się jego populacja (*Rysunek IV.4*).



Rysunek IV.3. Schemat przedstawiający położenie stanu wzbudzonego $^1\pi\sigma^*$ w cząsteczce heterocyklicznej (zgodnie z wnioskami A. L. Sobolewskiego) [138-140].

Procesy odrywania atomu wodoru w cząsteczce pyrołu pod wpływem promieniowania UV zostały zaobserwowane przez Wei’a [141].

Można sobie wyobrazić sytuację, kiedy w cząsteczkach zawierających grupę C=O w bezpośrednim sąsiedztwie grupy N-H, proton, oddalający się od atomu azotu, zamiast oderwać się od cząsteczki (tak jak w przypadku pyrołu) zostaje „schwyty” przez znajdujący się w pobliżu atom tlenu, prowadzi to do utworzenia nowego wiązania O-H (*Rysunek VI.2*).

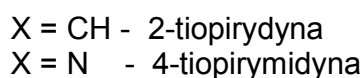
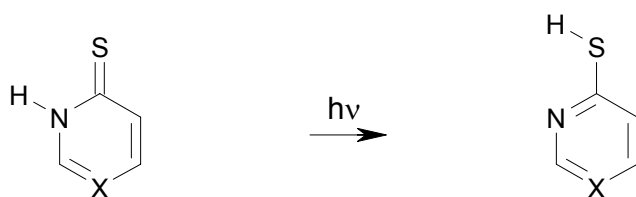


Rysunek IV.4. Schemat przedstawiający mechanizm PIDA za pośrednictwem stanu wzbudzonego $1\pi\sigma^*$ [142].

Opisując bardziej szczegółowo ten proces można powiedzieć, że po absorpcji kwantu promieniowania UV o energii $h\nu$ cząsteczka jest wzbudzana do stanu singletowego S_1 (Rysunek VI.4.). Blisko minimum energetycznego tego stanu znajduje się punkt przecięcia stanu singletowego S_1 i $1\pi\sigma^*$. Cząsteczka jest w stanie pokonać niewielką barierę energetyczną oddzielającą oba stany i przejść do stanu $1\pi\sigma^*$. Następnie, bardzo szybko relaksuje tracąc swoją energię na powierzchni tego stanu. Relaksacji tej towarzyszy oddalanie się protonu od atomu azotu. W pobliżu punktu przecięcia stożkowego powierzchni $1\pi\sigma^*$ z powierzchnią stanu podstawowego cząsteczka może przejść bezpromieniście do stanu podstawowego, gdzie następuje kolejny proces utraty energii, w wyniku którego możliwa jest populacja do stanów odpowiadających obu minimom stanu podstawowego.

Mechanizm ten nazwany został PIDA (ang., *Photo Induced Dissociation-Association*) i był przewidziany teoretycznie dla układów zawierających grupę karbonylową. Być może podobnie można wyjaśnić proces wewnątrzmolekularnego przeniesienia protonu również w związkach tiokarbonylowych, będących przedmiotem niniejszej pracy. Jednakże do tej pory żadnych opracowań teoretycznych na ten temat nie opublikowano i mechanizm przeniesienia wodoru (protonu) w związkach tio-(lub seleno-) karbonylowych pozostaje nieznany.

Reakcje fotoindukowanego przeniesienia protonu, które przekształcają tautomery tionowe do tautomerycznej formy tiolowej były opisane we wcześniejszych pracach poświęconych takim związkom heterocyklicznym jak 2-tiopirydyna [27], 4-tiopirymidyna [31], 3-tiopirydazyna [31], 2-tiochinolina [28], 6-tiopuryna [30].



Schemat IV.5. Reakcja przeniesienia protonu w 2-tiopirydynie i 4-tiopirymidynie.

V. Reakcja przeniesienia protonu w związkach organicznych z grupami karbonyłowymi i tiokarbonyłowymi.

V.1. Proste związki amidowe i tioamidowe.

Reakcje fotoindukowanego przeniesienia protonu typu $\text{tion} \rightarrow \text{tiol}$ były obserwowane nie tylko w związkach heterocyklicznych z grupami tiokarbonyłowymi, ale również w prostych tioamidach [143-146].

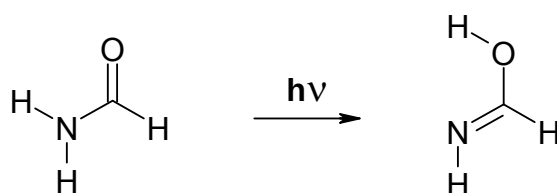
Jak wykazują obliczenia kwantowo-mechaniczne, energia elektronowa izomerów tionowych tych związków jest dużo niższa (bardziej ujemna) niż energia ich izomerów tiolowych. Różnice energii są podane w Tabeli V.1.1.

Tabela V.1.1. Różnica między energią elektronową izomerów prostych związków amidowych. Obliczenia na poziomie MP2/-311++G(2d,p) [145].

	Tioacetamid	Tiomocznik	Selenomocznik	Ditiooksamid
Różnica energetyczna między izomerami tionowym i najbardziej stabilnym tiolowym	46 kJ mol ⁻¹	62 kJ mol ⁻¹	67 kJ mol ⁻¹	105 kJ mol ⁻¹

Wyniki te pokazują, że izomery tionowe (selenonowe) tych związków są najbardziej stabilne. Po osadzeniu tych związków w matrycy niskotemperaturowej z gazów szlachetnych obserwowane były wyłącznie izomery tionowe. Zaś izomerów tiolowych prostych związków amidowych nigdy nie obserwowano ani w fazie gazowej ani w fazie skondensowanej.

Pierwsze badania nad fototautomerią prostych amidów w matrycach niskotemperaturowych przeprowadzono kilka lat temu w zespole Maiera [136]. Dotyczyły one formamidu (Schemat V.1.1.).



Schemat V.1.1. Reakcja fotoprzeniesienia protonu w formamidzie.

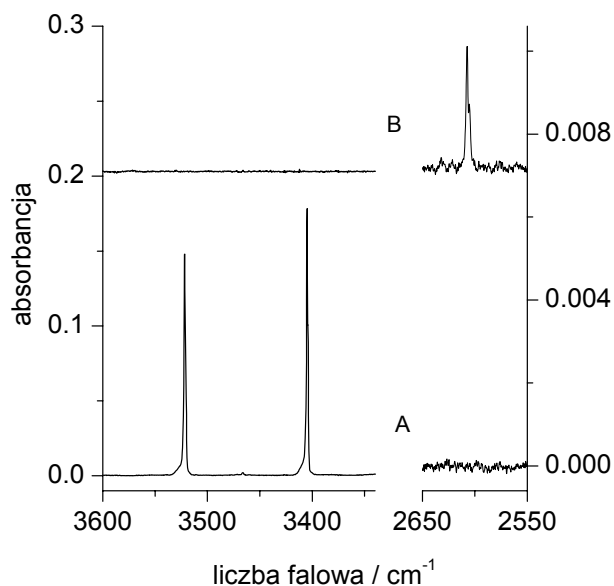
Formamid jest najprostszą strukturalnie cząsteczką spośród amidów i ma w swoim składzie grupy aminową i karbonylową. Pod wpływem promieniowania nadfioletowego zaobserwowano tworzenie się tautomeru iminowo-enolowego z tautomeru aminowo-ketonowego.

Struktury cząsteczek badanych w niniejszej pracy są podobne do struktury formamidu i zawierają fragmenty, bezpośrednio uczestniczące w procesie przeniesienia protonu. Należy się spodziewać, że ogólny schemat reakcji fotoprzeniesienia protonu dla tych związków powinien być analogiczny do przedstawionego na *Schemacie IV.3.* (gdzie dla tiomocznika: $X=S$, $R_1=H$, $R_2=NH_2$; dla tioacetamidu: $X=S$, $R_1=H$, $R_2=CH_3$; dla selenocznika $X=Se$, $R_1=H$, $R_2=NH_2$).

Tioacetamid

Widma w podczerwieni tioacetamidu izolowanego w matrycy Ar rejestrowane przed i po naświetleniu promieniowaniem UV sugerują, że z formy tionowej **1a** związku (*Schemat V.1.2.*) tworzy się forma iminowo-tiolowa (*Rysunek V.1.1.*).

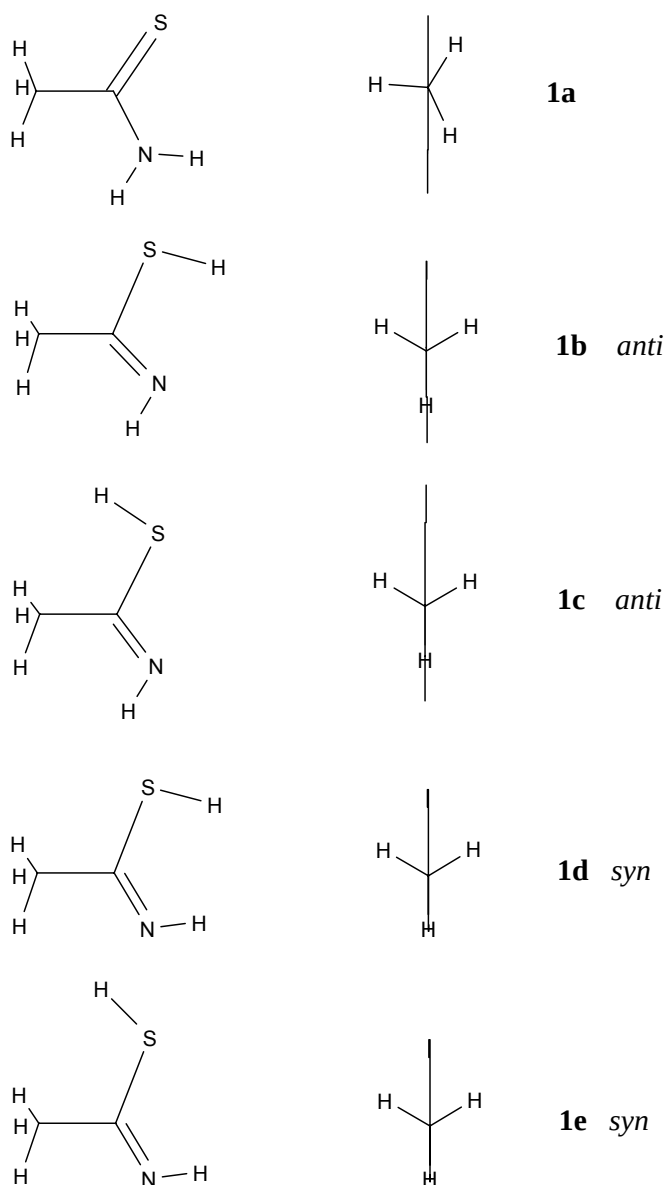
Rysunek V.1.1. Fragmenty widm w podczerwieni tioacetamidu izolowanego w matrycy argonowej.
(A) - widmo po napyleniu.
(B) - widmo po naświetleniu promieniowaniem UV ($\lambda > 270$ nm).



Pasma pochodzące od drgań rozciągających N-H (*Rysunek V.1.1.*, widmo A) całkowicie zanikły po naświetlaniu (*Rysunek V.1.1.*, widmo B). Natomiast w obszarze około 2600 cm^{-1} pojawiło się pasmo, pochodzące od

drgania rozciągającego grupy S-H. Jest to bezpośrednim dowodem na to, że atom wodoru przenosi się od atomu azotu do atomu siarki.

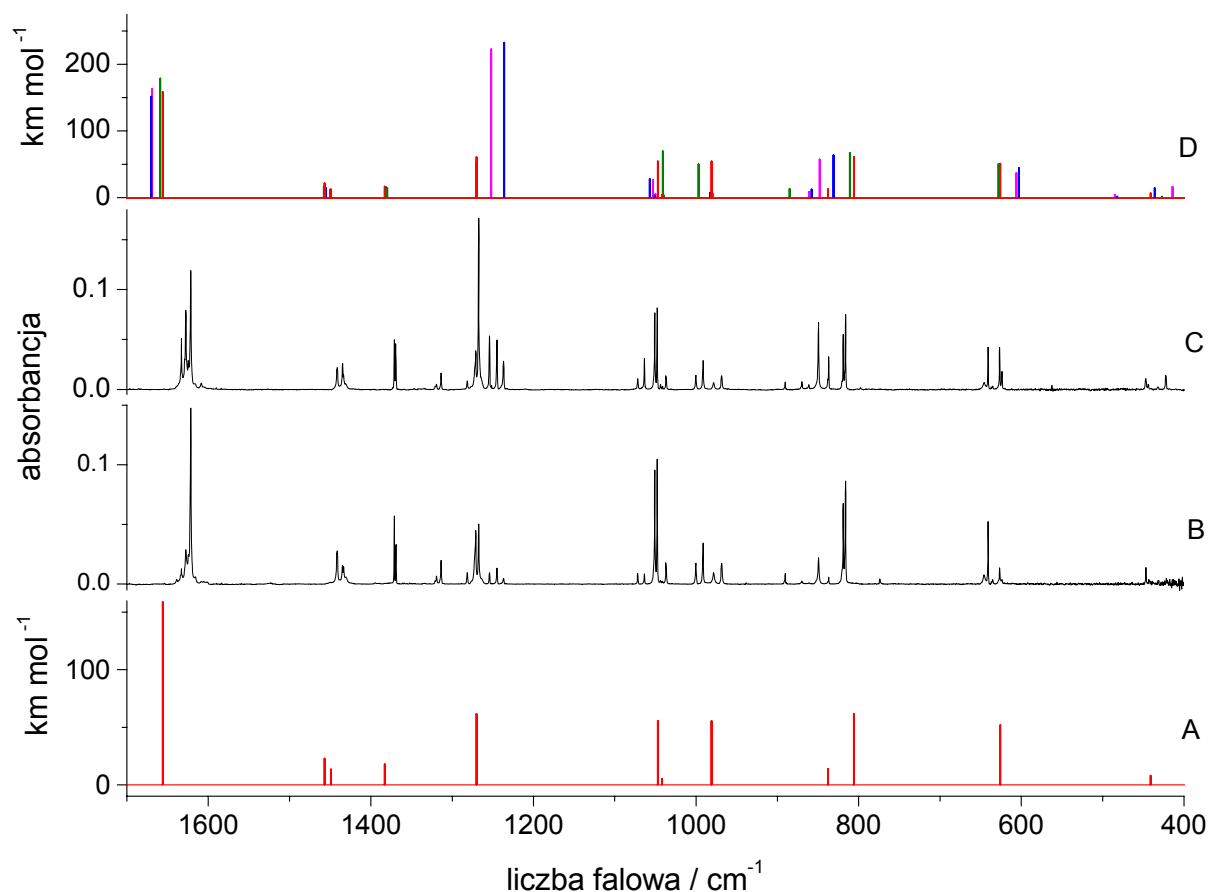
Bardziej szczegółowe badania wykazały, że w trakcie naświetlania promieniowaniem o różnych długościach fali są generowane cztery tautomery iminowo-tiolowe (*Schemat V.1.2.*) [143].



Schemat V.1.2. Struktury izomerów tioacetamidu w dwóch rzutach.

Widmo tioacetamidu izolowanego w matrycy Ar zarejestrowane po długotrwałym naświetlaniu przy użyciu promieniowania o długości fali

$\lambda > 300$ nm składa się z pasm, które wyraźnie posiadają strukturę multipletową (Rysunek V.1.2., widmo B). Widmo to generalnie zgadza się z widmem przewidzianym teoretycznie dla formy iminowo-tiolowej **1b** (Rysunek V.1.2., widmo A). Natomiast w widmie tioacetamidu naświetlonego filtrowanym promieniowaniem o długości fali $\lambda > 270$ nm (Rysunek V.1.2., widmo C) multipletowa struktura pasm jest jeszcze wyraźniejsza. Szczegółowe zbadanie



Rysunek V.1.2. Widma w podczerwieni fotoproduktów powstałych pod wpływem naświetlania tioacetamidu izolowanego w matrycy argonowej.

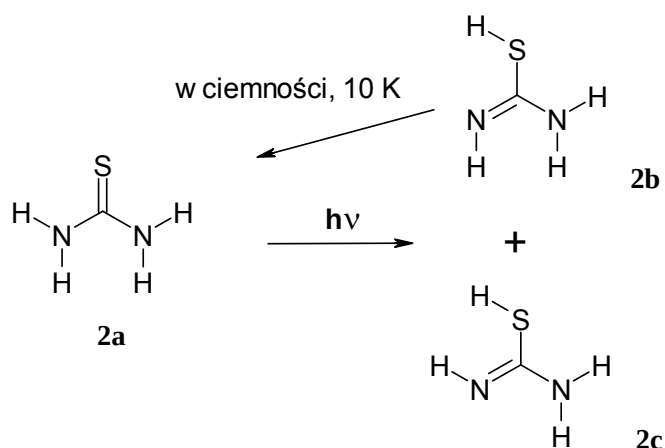
- (A) - widmo obliczone teoretycznie dla izomeru iminowo-tiolowego **1b**;
- (B) - widmo zarejestrowane po naświetlaniu UV o $\lambda > 300$ nm;
- (C) - widmo zarejestrowane po naświetlaniu UV o $\lambda > 270$ nm;
- (D) - superpozycja widm obliczonych teoretycznie dla izomerów imino-tiolowych **1b**, **1c**, **1d**, **1e**. Widma teoretyczne były obliczone na poziomie DFT(B3LYP)/6-31++G(d,p), liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98.

widma i porównanie z wynikami obliczeń teoretycznych widm wszystkich czterech form iminowo-tiolowych (**1b**, **1c**, **1d**, **1e**) wskazuje na to, że w trakcie naświetlania tworzą się wszystkie izomery iminowo-tiolowe i że w

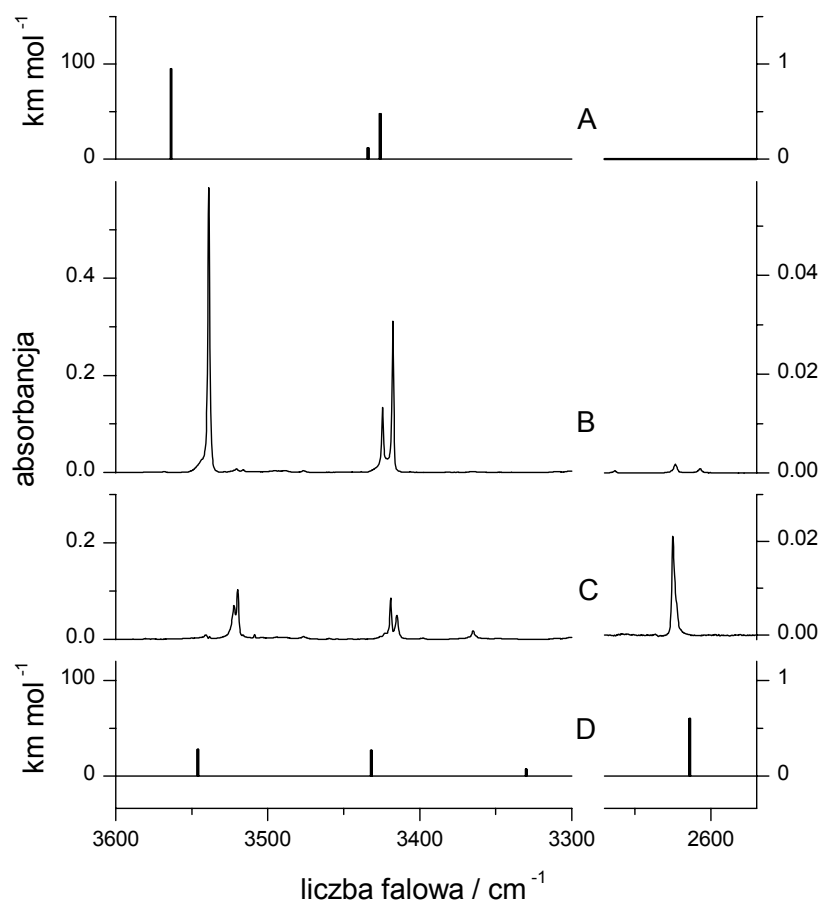
trakcie naświetlania promieniowaniem bardziej krótkofalowym zwiększa się udział form „syn” (**1d**, **1e**) [143]. Widmo uzyskane po naświetleniu matrycy poprzez filtr $\lambda > 270$ nm jest porównane z superpozycją widm teoretycznych przewidzianych dla czterech form iminowo-tiolowych (*Rysunek V.1.2., widma C i D*).

Tiomocznik

Cząsteczki tiomocznika izolowane w zestalonym argonie występują wyłącznie w formie aminowo-tionowej **2a** (*Schemat V.1.3.*). Pod wpływem promieniowania nadfioletowego w cząsteczce tiomocznika zachodzi reakcja przeniesienia protonu (*Rysunek V.1.3., Rysunek V.1.4.*) [144]. W jej wyniku powstają tylko dwa fotoprodukty, oba w formie iminowo-tiolowej (w porównaniu z tioacetamidem, gdzie obserwowano cztery fotoprodukty iminowo-tiolowe). Wynik ten można tłumaczyć znaczną różnicą wysokości barier na rotację grupy SH dla fotoproduktów obu związków. Obliczono, że dla iminowo-tiolowych form tioacetamidu bariera na rotację S-H jest rzędu 20 kJ mol⁻¹ natomiast dla tiomocznika została oszacowana na około 10 kJ mol⁻¹.



Schemat V.1.3. Reakcja fotoprzeniesienia protonu w tiomoczniku i zachodząca w ciemności reakcja powrotna.



Rysunek V.1.3. Fragmenty widm tiomocznika w podczerwieni.

(A) - widmo teoretyczne przewidziane dla tautomeru **2a**;

(B) - widmo tiomocznika izolowanego w matrycy argonowej;

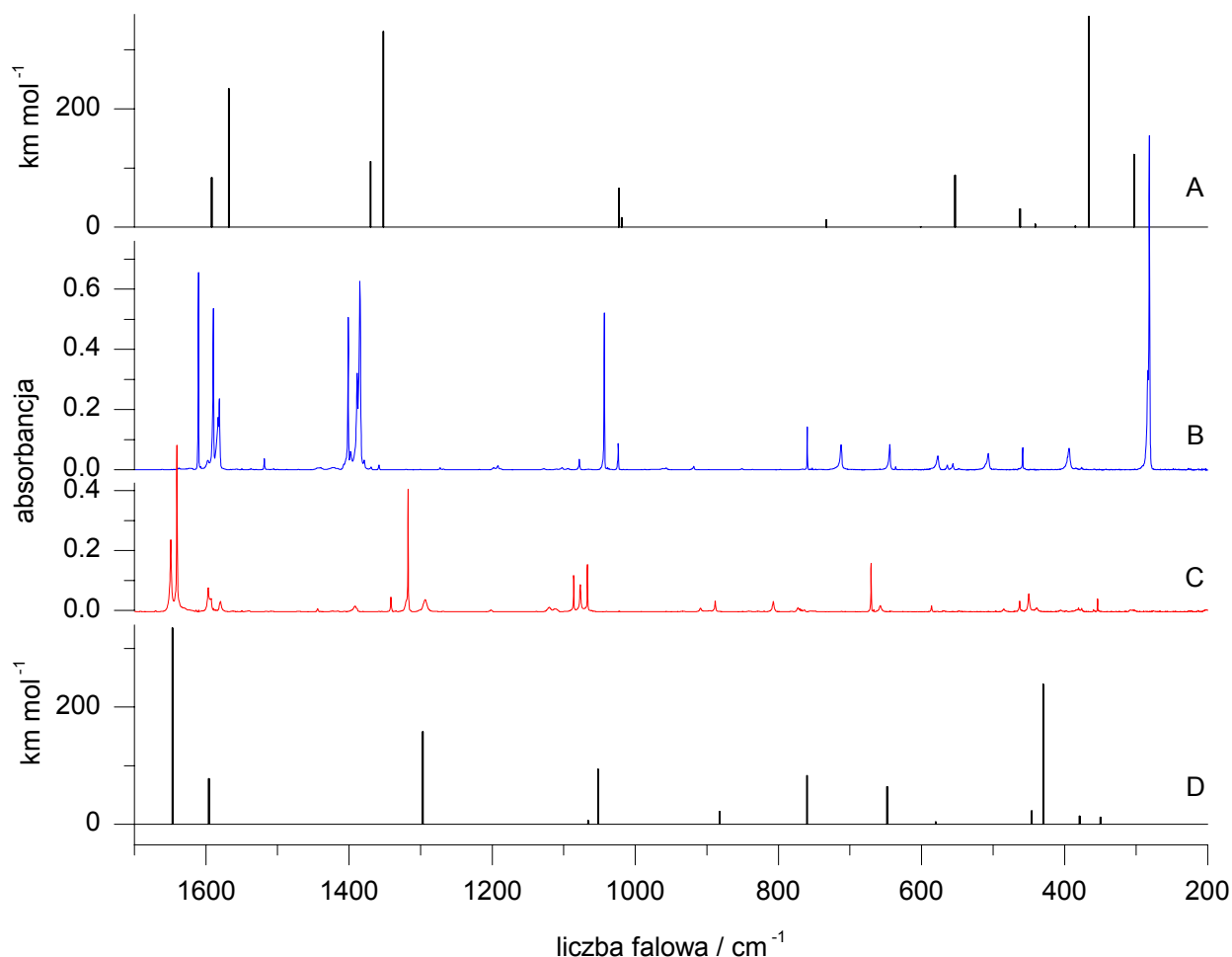
(C) - widmo po naświetleniu UV ($\lambda > 270$ nm);

(D) - widmo teoretyczne przewidziane dla tautomeru **2b**.

Widma teoretycznie były obliczone na poziomie DFT(B3LYP)/6-31++G(d,p), liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98.

Prawdopodobnie więc przy tak niewysokiej barierze struktury z grupą SH skierowaną w stronę grupy aminowej form iminowo-tiolowych mogą łatwo relaksować do bardziej stabilnej formy (izomery **2b** i **2c**, Schemat V.1.3.) w trakcie utraty energii po wzbudzeniu elektronowym.

Widma iminowo-tiolowych izomerów **2b** i **2c** zostały rozdzielone dzięki specyficznej, nigdy dotąd nie obserwowanej reakcji. Podczas kilkugodzinnego przetrzymania w ciemności (temperatura 10 K) matrycy, zawierającej cząsteczki tiomocznika transformowane w formę iminowo-tiolową, zachodziła reakcja powrotna typu tiol $\rightarrow$ tion (Rysunek V.1.5.).



Rysunek V.1.4. Fragmenty widm w podczerwieni tiomocznika.

(A) - widmo teoretyczne przewidziane dla tautomeru **2a**;

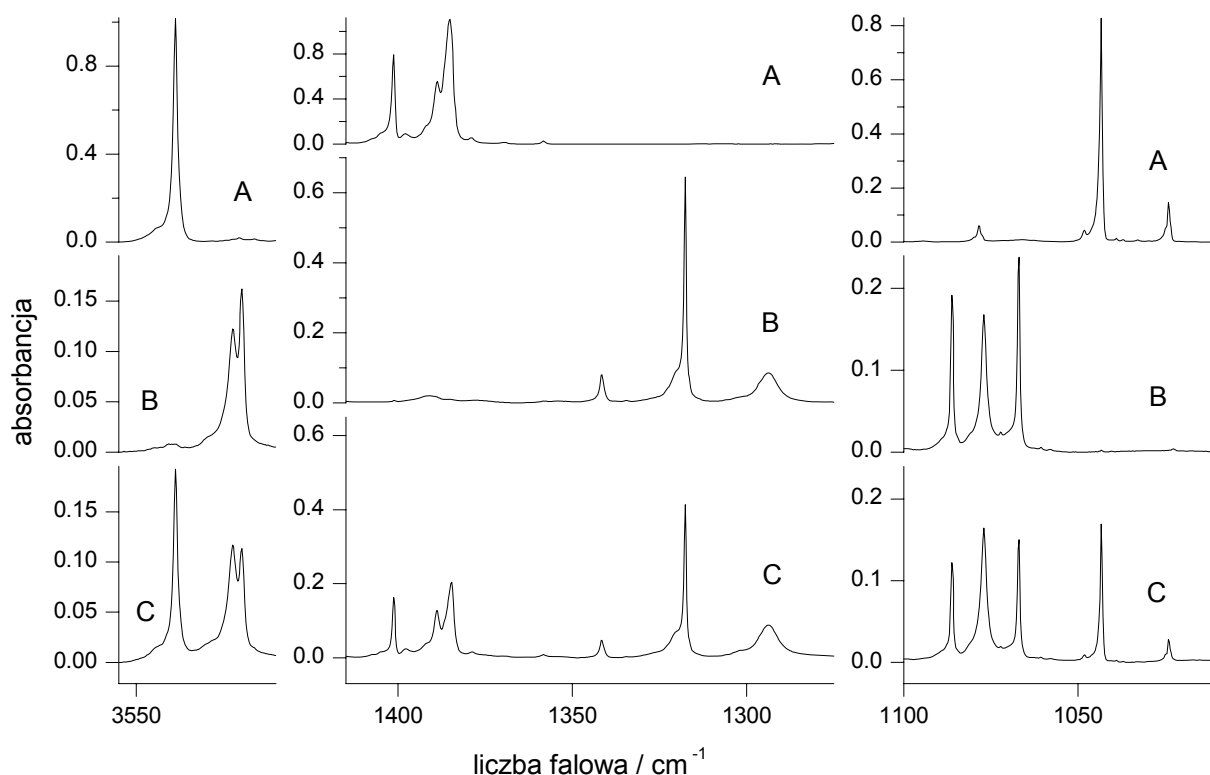
(B) - widmo tiomocznika izolowanego w matrycy argonowej;

(C) - widmo po naświetleniu UV ($\lambda > 270$ nm);

(D) - widmo teoretyczne przewidziane dla tautomeru **2b**.

Widma teoretyczne były obliczone na poziomie DFT(B3LYP)/6-31++G(d,p), liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98.

Warto zauważyć, że taki proces miał miejsce pomimo tego, iż w stanie podstawowym minima energetyczne odpowiadające formom tionowej i tiolowej dzieli bariera o wysokości 105 kJ mol⁻¹ (obliczenia MP2/6-311++G(2d,p)), przy której repopulacja termiczna typu tiol → tion nie jest możliwa w warunkach izolacji w matrycy niskotemperaturowej.



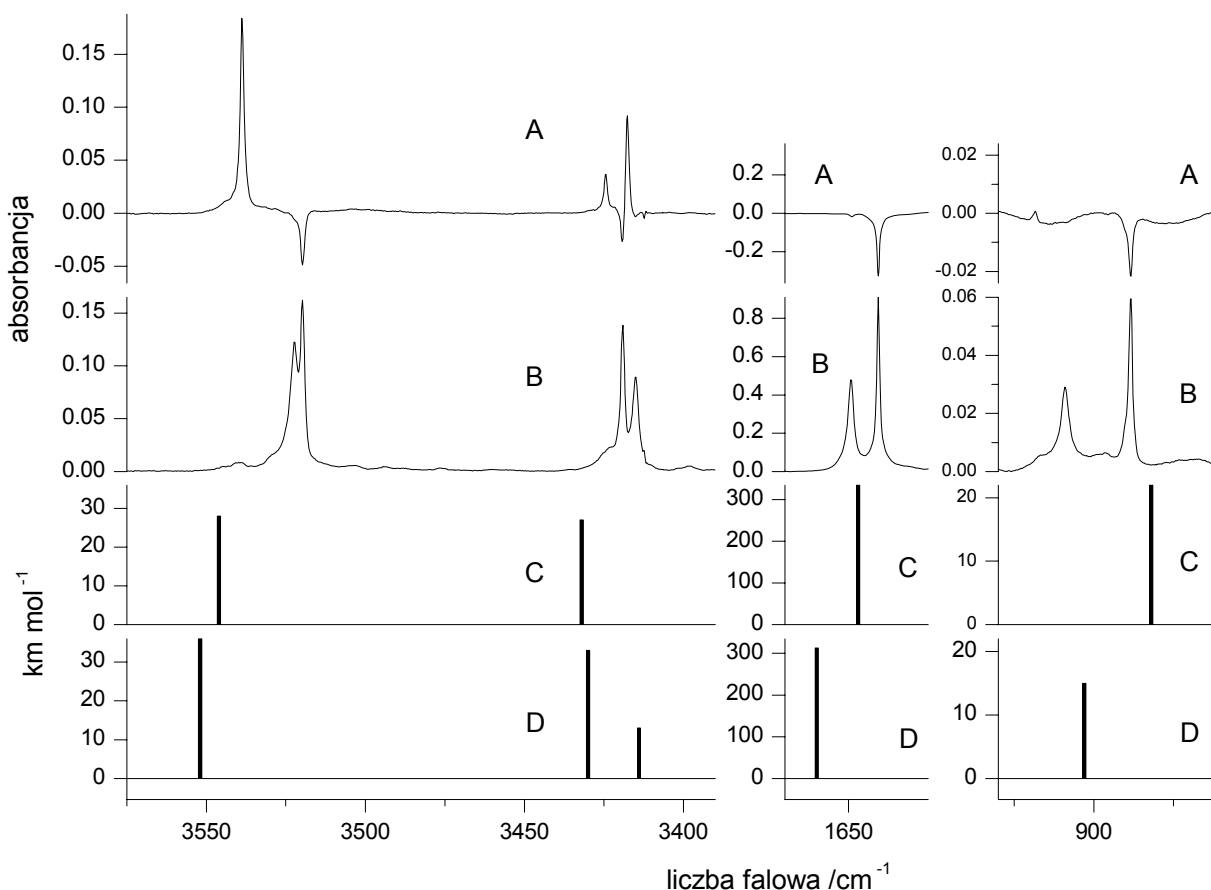
Rysunek V.1.5. Reakcja powrotna tiol→tion w tiomoczniku.

(A) - widmo tiomocznika po napyleniu w matrycy argonowej;

(B) - widmo zarejestrowane po naświetlaniu UV ($\lambda > 270$ nm);

(C) - widmo zarejestrowane po 24-godzinym przetrzymaniu naświetlonej matrycy w ciemności w temperaturze 10 K.

W trakcie takiej reakcji powrotnej tylko tautomer **2b** ulega repopulacji do formy tionowej, ponieważ tylko struktura izomeru **2b** ma możliwość bezpośredniego przekształcenia w izomer **2a** w wyniku prostego przeniesienia (tunelowania) protonu (Schemat V.1.3.). Istotnie, przy bardziej szczegółowej analizie fragmentów widma, zawierających pasma obu izomerów iminowo-tiolowych **2b** i **2c**, zauważono, że pasma zanikające w trakcie przetrzymania w ciemności mają swoje odpowiedniki w widmie teoretycznym przewidzianym dla izomeru **2b**. Pasma, które pozostają bez zmian w trakcie przetrzymywania w ciemności, odpowiadają pasmom z widma teoretycznego, przewidzianego dla izomeru **2c** (Rysunek V.1.6.).



Rysunek V.1.6. Fragmenty widm ilustrujące metodę rozdzielania widm izomerów **2b** i **2c**.

(A) - widmo pokazujące różnicę między widmem zarejestrowanym po 24-godzinym przetrzymaniu w ciemności naświetlonej matrycy a widmem fotoproduktów uzyskanym bezpośrednio po naświetleniu matrycy;

(B) - widmo fotoproduktów po naświetleniu UV ($\lambda > 270$ nm);

(C) - widmo teoretyczne przewidziane dla izomeru tiolowego **2b**;

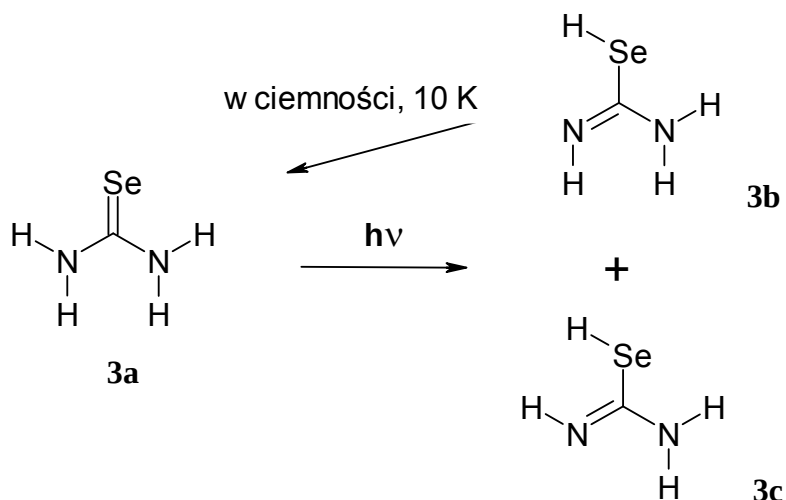
(D) - widmo teoretyczne przewidziane dla izomeru tiolowego **2c**.

Widma teoretycznie były obliczone na poziomie DFT(B3LYP)/6-31++G(d,p), liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98

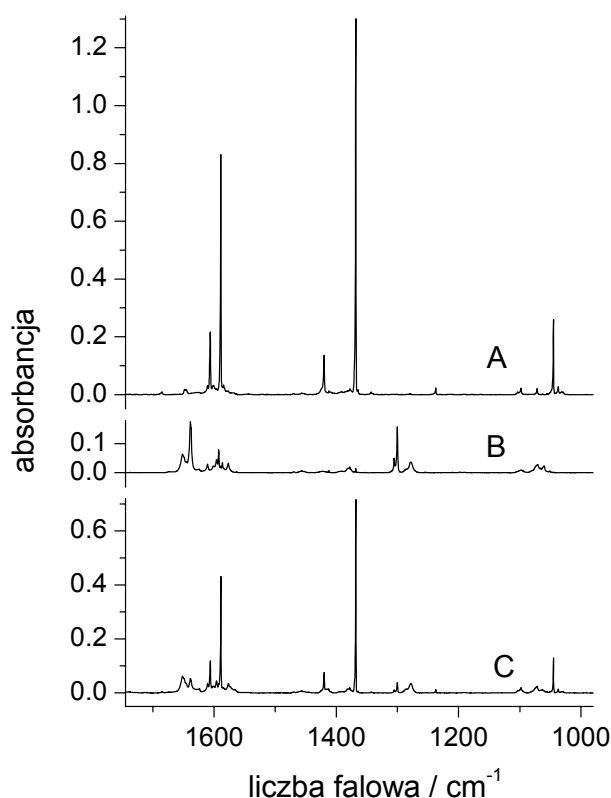
Selenomocznik

Selenomocznik jest cząsteczką o strukturze podobnej do mocznika i tiomocznika, w której atom tlenu (siarki) został zastąpiony atomem selenu (Schemat V.1.4.). Podobieństwo strukturalne selenomocznika do tiomocznika sugeruje, że schemat fotoreakcji może być bardzo zbliżony do obserwowanej w tiomoczniku. I rzeczywiście zaobserwowano, że pod wpływem promieniowania UV aminowo-selenonowy tautomer selenomocznika, izolowanego w matrycy

argonowej, przekształca się w tautomery iminowo-selenolowe (Schemat V.1.4., Rysunek V.1.7.) [145].



Schemat V.1.4. Reakcja fotoprzeniesienia protonu w selenomoczniku oraz obserwowany następnie proces zachodzący w ciemności.

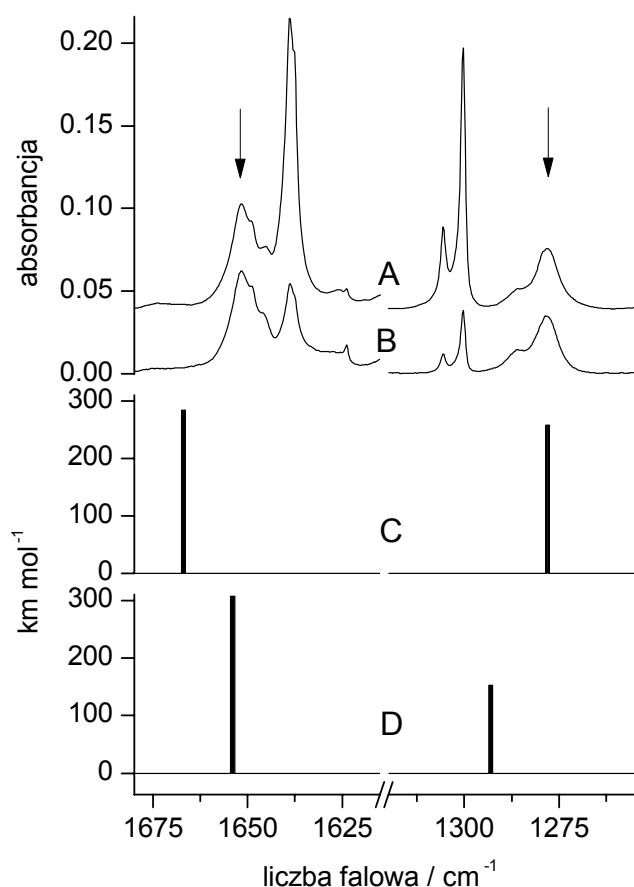


Rysunek V.1.7. Fragmenty widm selenomocznika izolowanego w matrycy argonowej.
(A) - widmo po napyleniu matrycy.
(B) - widmo po naświetleniu promieniowaniem UV ($\lambda > 345 \text{ nm}$);
(C) - widmo po 25-godzinnym przetrzymaniu naświetlonej matrycy w ciemności w temperaturze 10 K.

W selenomoczniku (podobne jak w tiomoczniku) obserwowano proces powrotny typu selenol $\rightarrow$ selenon, który zachodził w warunkach izolacji w

matrycy niskotemperaturowej, gdy matryca argonowa znajdowała się w ciemności.

W tej reakcji uczestniczą wyłącznie tautomery iminowo-selenolowy **3b** i aminowo-selenonowy **3a** (Schemat V.1.4.). Struktura izomeru iminowo-selenolowego **3c** nie pozwala na bezpośrednie przekształcenie go w strukturę izomeru **3a**. Po przetrzymaniu naświetlonej matrycy w ciągu 25 godzin w ciemności i temperaturze 10 K, zaobserwowano repopulację izomeru **3a** (Rysunek V.1.7.) oraz jednocześnie depopulację izomeru **3b** (Rysunek V.1.8.).

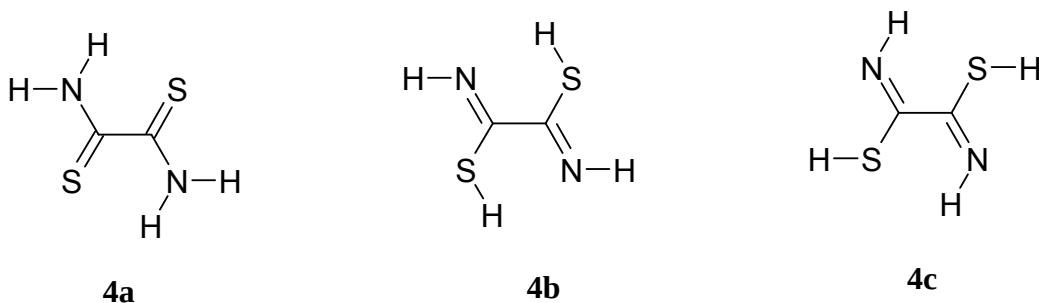


Rysunek V.1.8. Fragmenty widm w podczerwieni selenomocznika izolowanego w matrycy argonowej.
 (A) - widmo po naświetleniu matrycy promieniowaniem UV ($\lambda > 345$ nm);
 (B) - widmo po 25 godzinnym przetrzymaniu naświetlonej matrycy w ciemności, w temperaturze 10 K;
 (C) - widmo teoretyczne przewidziane dla izomeru **3c**;
 (D) - widmo teoretyczne przewidziane dla izomeru **3b**.
 Widma teoretyczne były obliczone na poziomie DFT(B3LYP)/6-31++G(d,p), liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98

Na Rysunku V.1.8. przedstawiono pasma, których intensywność maleje w trakcie przetrzymywania w ciemności oraz pasma, których intensywność nie ulega zmianie (zaznaczone przy pomocy strzałek). Pasma zaznaczone strzałkami odpowiadają formie **3c**, co potwierdza porównanie z przewidzianymi teoretycznie położeniami pasm odpowiadających formom **3b** i **3c**.

Ditiooksamid

Cząsteczka ditiooksamidu jest zbudowana z dwóch fragmentów tioamidowych, połączonych między sobą wiązaniem C-C. (Schemat V.1.5.). Jak wykazują obliczenia teoretyczne, najbardziej stabilny energetycznie jest izomer diaminowo-ditionowy **4a** (Schemat V.1.5.) o symetrii C_{2h} .



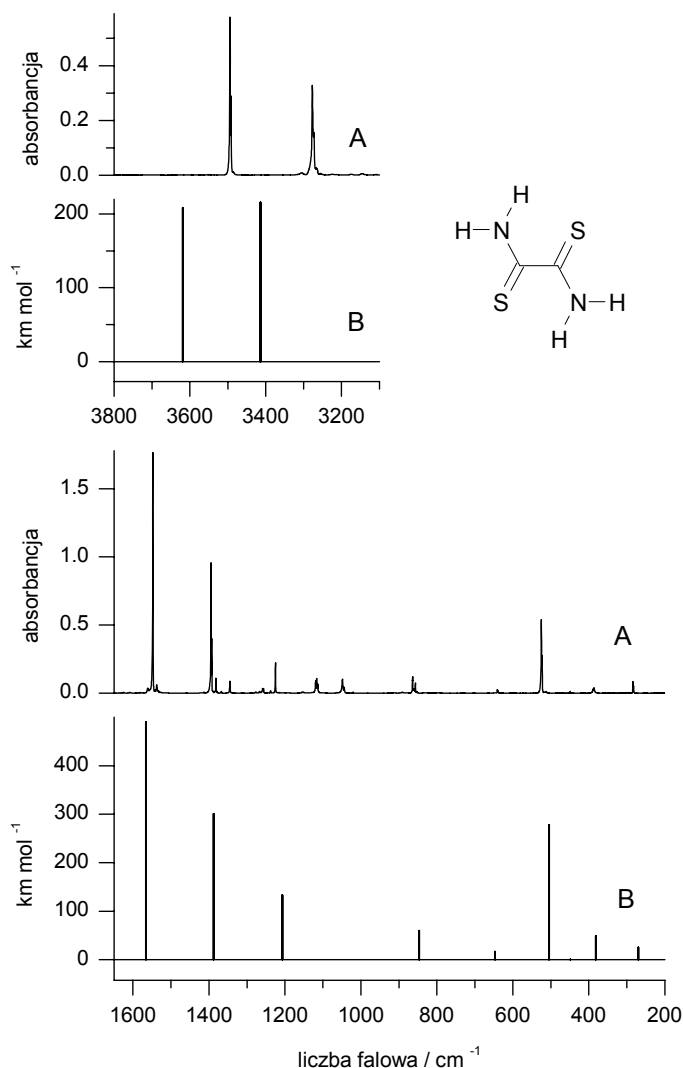
Schemat V.1.5. Struktury izomerów ditiooksamidu.

Pozostałe izomery ditiooksamidu mają znacznie wyższe energie elektronowe. Kolejnym, jeśli chodzi o stabilność, tautomerem ditiooksamidu jest izomer diiminowo-ditiolowy **4b**, również o symetrii C_{2h} (Schemat V.1.5.). Jego energia jest większa o 85 kJ mol⁻¹ niż energia izomeru **4a** (obliczenie na poziomie MP2/6-311++G(2d,p)). Dziesięć innych stabilnych konformerów tautomeru diiminowo-ditiolowego można przedstawić jako struktury tworzące się poprzez rotacje grup S-H i N-H wokół wiązań C-S i C=N, jak na przykład izomer **4c** na Schemacie V.1.5. Następne siedem stabilnych konformerów diiminowo-ditiolowych można utworzyć skręcając cząsteczkę wokół centralnego wiązania C-C.

Rozpatrując wszystkie opisane diiminowo-ditiolowe izomery ditiooksamidu można zauważyć, że tylko w izomerze **4b** (Schemat V.1.5.) obie grupy S-H oddziałują poprzez słabe wiązanie wodorowe z atomami azotu. W takiej strukturze odległości między atomem azotu i wodoru w mostku N $\cdots$ H-S wynoszą 2.08 Å. Grupa S-H oddziałuje z wolną parą elektronową atomu azotu, zamykając pięcioczłonowy „pierścień”. Analogiczna odległość (N $\cdots$ H-S) obliczona

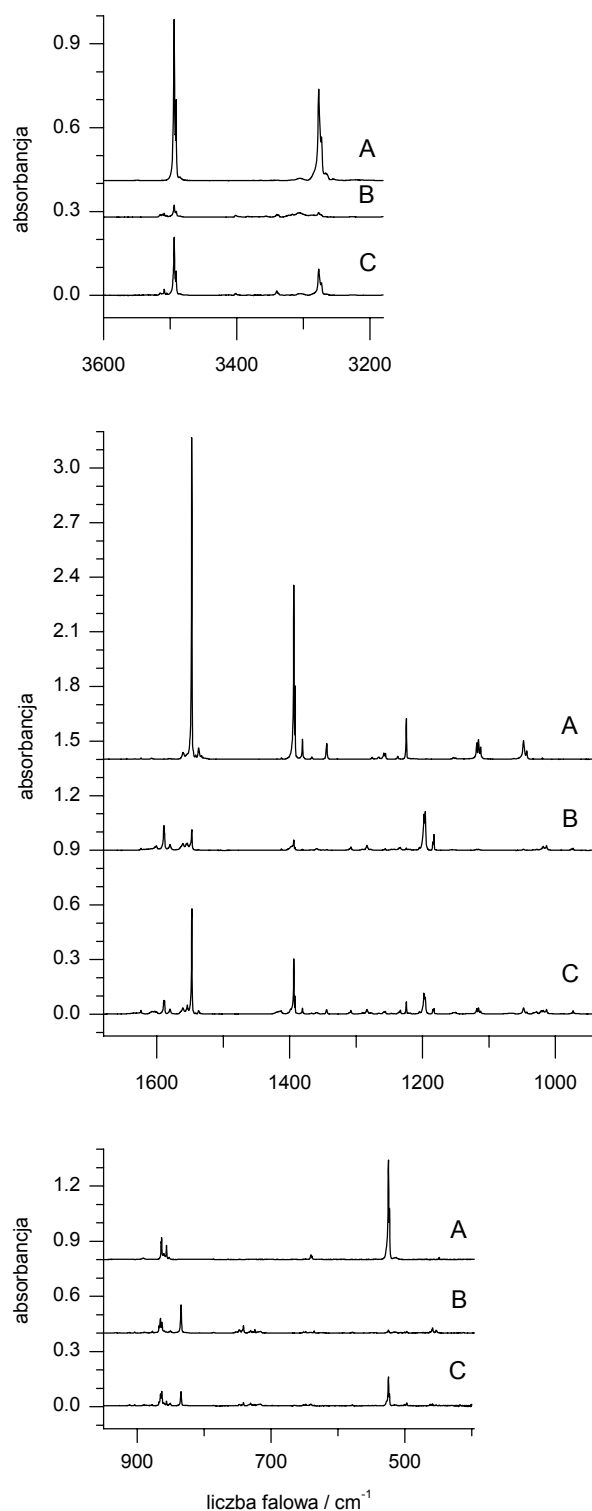
dla izomeru **4c** (czterocłonowy „pierścień”) ma znacznie większą wartość: 2.52 Å.

Analizując widma IR ditiooksamidu izolowanego w matrycy argonowej stwierdzono (*Rysunek V.1.9.*), że w warunkach izolacji w matrycach niskotemperaturowych ditiooksamid osadza się wyłącznie w postaci izomeru diaminowo-ditionowego **4a** [146].



Rysunek V.1.9. Widmo w podczerwieni ditiooksamidu. (A) - widmo związku izolowanego w matrycy argonowej; (B) - widmo teoretyczne przewidziane dla izomeru **4a**. Obliczenia wykonane na poziomie DFT(B3LYP)/6-31++G(d,p), liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98

Naświetlanie matrycy promieniowaniem nadfioletowym o długości fali $\lambda > 345$ nm spowodowało niemal całkowity zanik widma początkowego izomeru **4a**. Jednocześnie pojawiły się pasma pochodzące od fotoproduktów (*Rysunek V.1.10.*, widma A i B).

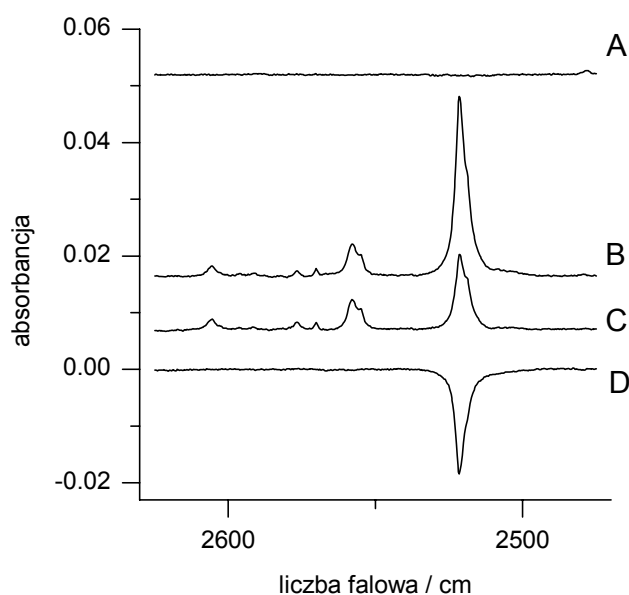


Rysunek V.1.10. Widma ditiooksamidu izolowanego w matrycy argonowej.
 (A) - widmo po napyleniu matrycy;
 (B) - widmo po godzinnym naświetleniu UV ($\lambda > 345$ nm);
 (C) - widmo po 24-godzinnym przetrzymaniu naświetlonej matrycy w ciemności, w temperaturze 10 K.

O zachodzącej w wyniku naświetlania fototransformacji izomeru diaminowo-ditionowego w izomer, lub izomery, diiminowo-ditiolowe świadczą następujące obserwacje. We fragmencie widma w obszarze liczb falowych 3500-3250 cm^{-1} , który jest charakterystyczny dla częstości drgań rozciągających grupy N-H, widać że po naświetlaniu UV pasma zanikały prawie całkowicie, zaś

w rejonie częstości $2610\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ (obszar charakterystyczny dla drgań rozciągających S-H) wybudowały się nowe pasma.

Warto też odnotować dość niską częstość (2521 cm^{-1}) i większe natężenie pasma pochodzącego od drgania rozciągającego grupy S-H w widmie fotoproduktów w porównaniu z częstością i natężeniami takich pasm zwykle obserwowanych w widmach cząsteczek ze swobodną grupą SH (Rysunek V.1.11.B).

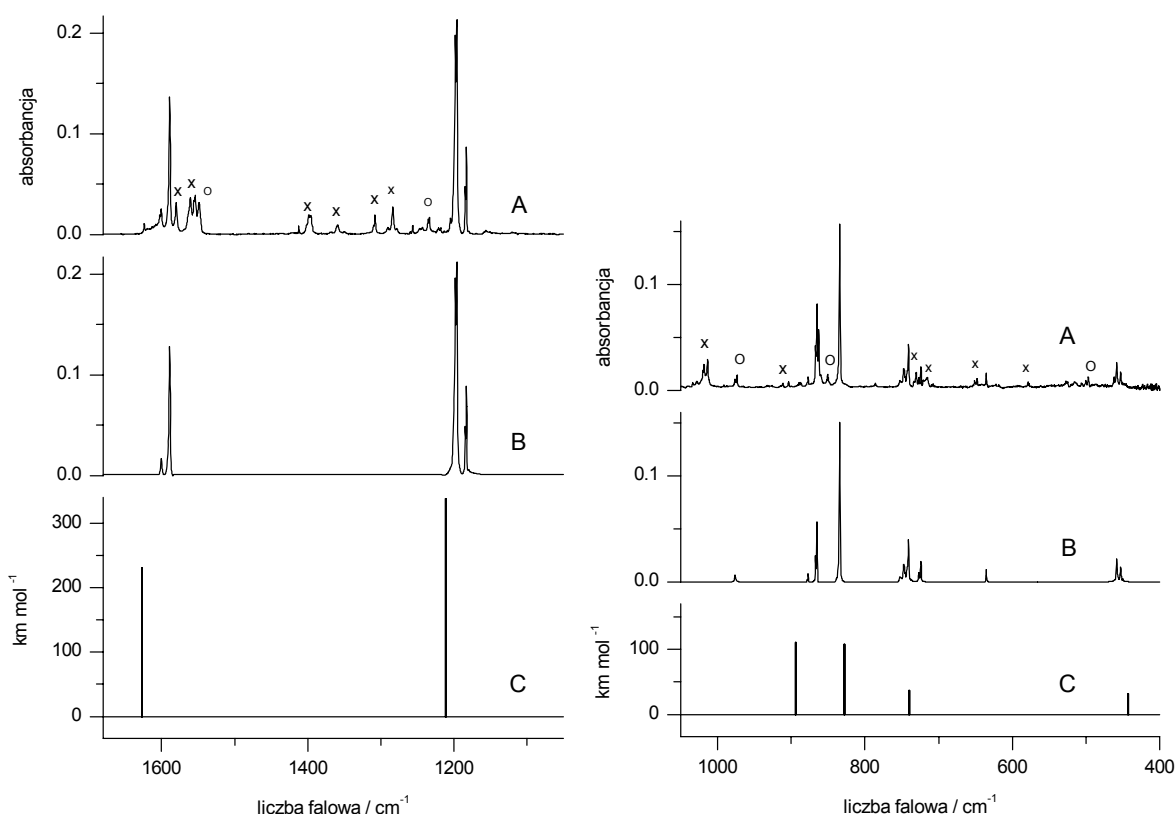


Rysunek V.1.11. Fragment widma w podczerwieni ditiooksamidu - rejon drgań rozciągających S-H.

- (A) - widmo po napyleniu matrycy;
- (B) - widmo po godzinny naświetleniu UV ($\lambda > 345\text{ nm}$);
- (C) - widmo po 24-godzinny przetrzymaniu naświetlonej matrycy w ciemności, w temperaturze 10 K ;
- (D) - widmo pokazujące różnicę między widmami C i B.

W widmach tioacetamidu i tiomocznika w formach tiolowych pasma pochodzące od drgań rozciągających grupy SH są bardzo słabe i ich częstość wynosi odpowiednio 2607 i 2625 cm^{-1} [143],[144]. Niezwykle niska częstość i względnie duże natężenie pasma $\nu\text{ SH}$ świadczą o istnieniu oddziaływania typu wewnętrznego wiązania wodorowego $\text{S-H}\cdots\text{N}$ w cząsteczce głównego fotoproduktu. Jest to jednym z dowodów na to, że głównym fotoproduktem jest izomer diiminowo-ditiolowy **4b** (Schemat V.1.5.). Upřednio naświetloną

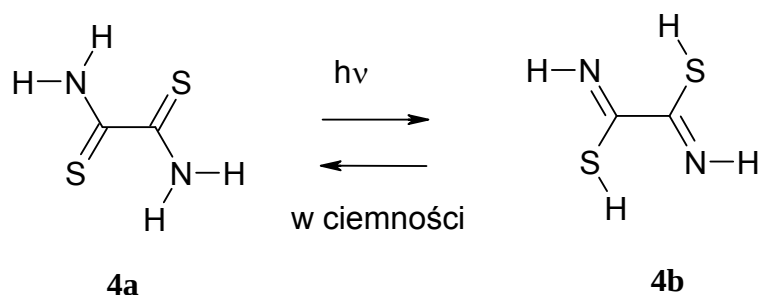
matrycę utrzymiano przez 24 godziny w ciemności przy odciętej wiązce spektrometru, w temperaturze 10 K. W zarejestrowanym następnie widmie zaobserwowano odtwarzanie się pasm widma początkowego (tzn. zarejestrowanego po napyleniu matrycy), pochodzących od izomeru diaminowoditionowego **4a**. Towarzyszy temu zanik pasm najsilniejszych, a więc pochodzących od głównego fotoproduktu (*Rysunek V.1.10.*). To ostatnie zjawisko pozwoliło dokładnie zidentyfikować pasma należące do głównego fotoproduktu. W widmie wielu fotoproduktów ditioooksamidu uzyskanych w wyniku naświetlania UV nie wszystkie pasma podlegały takim samym zmianom natężeń jak pasma pochodzące od głównego fotoproduktu. Niektóre bardzo słabe pasma powoli wzrastały, inne w ogóle nie zmieniają swoich natężeń. Do tych ostatnich należą pasma znajdujące się przy częstościach 2605, 2577, 2570 oraz 2558 cm^{-1} (*Rysunek V.1.11.*). Ich obecność w widmie po naświetlaniu UV dowodzi, że oprócz głównego fotoproduktu (izomer diiminowoditiolowego **4b**) w trakcie naświetlania zostaje wytworzonych kilka innych tautomerów diiminowo-ditiolowych, zawierających grupy S-H. Można nawet sugerować, że w niektórych z nich grupy SH nie są zaangażowane w oddziaływania typu wiązania wodorowego. Ze względu na bardzo małe intensywności pasm i możliwe nakrywanie się z silniejszymi pasmami głównego fotoproduktu, zidentyfikowanie struktur wszystkich form wytworzonych na skutek naświetlania UV okazało się nie możliwe. Widmo głównego fotoproduktu otrzymano wyodrębniając z widma fotoproduktów tylko te pasma, które maleją w trakcie przetrzymywania matrycy w ciemności (*Rysunek V.1.12.*).



Rysunek V.1.12. (A) - widmo fotoproduktów otrzymanych po naświetlaniu matrycy promieniowaniem UV ($\lambda > 345$ nm); pasma oznaczone przez **x** nie zmieniają swego natężenia; oznaczone przez **o** wzrastają w trakcie przetrzymywania w ciemności;
(B) - wyodrębnione widmo głównego fotoproduktu;
(C) - widmo teoretyczne przewidziane dla izomeru diiminowo-ditiolowego **4b** (Obliczenia: DFT(B3LYP)/6-31++G(d,p), liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98)

Z porównania wyodrębnionego widma zanikającego w trakcie przetrzymywania naświetlonej matrycy w ciemności i widma przewidzianego teoretycznie dla izomeru diiminowo-ditiolowego **4b** widać, że widma te bardzo dobrze do siebie pasują. (Rysunek V.1.12.). Na tej podstawie stwierdzono, że głównym fotoproduktem naświetlania ditiooksamidu jest jego forma diiminowo-ditiolowa **4b**.

Proces wyraźnie dominujący nad innymi niezidentyfikowanymi fotoreakcjami zachodzącymi w matrycy przedstawia Schemat V.1.6. Fotoprodukt powstał tu w wyniku przeniesienia dwóch protonów.

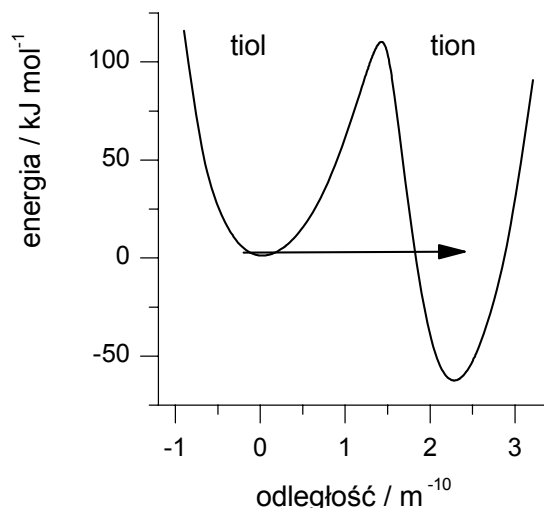


Schemat V.1.6. Dominujące reakcje obserwowane dla ditiooksamidu.

Reakcja stymulowanego promieniowaniem UV przeniesienia protonu w ditiooksamidzie różni się od opisanych wcześniej reakcji zachodzących w prostych tioamidach. Różnica polega na tym, że w przypadku ditiooksamidu grupa NH znajduje się nie z pozycji α , lecz w pozycji β w stosunku do grupy C=S, oraz istnieje dość słabe wiązanie wodorowe N-H $\cdots$ S, wzdłuż którego przenoszony jest proton.

Tunelowanie w prostych tioamidach.

Spośród badanych w niniejszej pracy prostych związków tioamidowych i selenoamidowych zdolność do reakcji powrotnej typu tiol $\rightarrow$ tion w warunkach temperatur kriogenicznych oraz bez oddziaływania ze światłem wykazują: tiomocznik, selenomocznik oraz ditiooksamid. Najbardziej prawdopodobną drogą reakcji powrotnej wydaje się być proces tunelowania przez barierę energii potencjalnej, która oddziela minima odpowiadające formie tiolowej (selenolowej) i tionowej (selenonowej). Schematycznie ilustruje to *Rysunek V.1.13.*, na którym przedstawiono wyniki obliczeń energii potencjalnej cząsteczki tiomocznika względem współrzędnej opisującej przeniesienie protonu. Oba tautomery oddziela wysoka (rzędu 100 kJ/mol) bariera, a sama krzywa ma kształt silnie asymetryczny - minimum energii odpowiadające formie tionowej jest położone znacznie (62 kJ/mol, patrz *Tabela V.1.1.*) niżej niż minimum formy tiolowej.



Rysunek V.1.13. Jednowymiarowy przekrój powierzchni energii potencjalnej wzdłuż współrzędnej opisującej przeniesienie protonu w cząsteczce tiomocznika.

W Tabeli V.1.2. zestawiono wartości parametrów charakteryzujących barierę potencjału oraz stałe czasowe procesu tunelowania dla wszystkich czterech badanych cząsteczek tio-(seleno-)amidowych. Parametry były otrzymane z obliczeń kwantowo-mechanicznych na poziomie MP2/6-311++G(2d,p).

Tabela V.1.2. Parametry opisujące proces tunelowania protonu dla badanych związków.

Cząsteczka	bariera na przejście protonu tiol→tion kJ mol ⁻¹	dystans, jaki ma pokonać proton m ⁻¹⁰	stała czasowa procesu w ciemności godziny
tioacetamid	116 - 122	2,2	tunelowania nie zaobserwowano
tiomocznik	105 - 110	2,2	52
selenomocznik	95 - 99	2,3	16
ditiooksamid	30	1,1	18

Wyznaczone doświadczalnie stałe czasowe (a stąd prawdopodobieństwo przejścia przez barierę) silnie zależą od wysokości bariery. Najwyższą barierę obliczono dla tioacetamidu, dla którego nie zaobserwowano tunelowania protonu. Selenomocznik ma niższą barierę i mniejszą stałą czasową tunelowania niż tiomocznik. W przypadku ditiooksamidu, gdzie bariera jest stosunkowo niska (około 30 kJ/mol) i dystans, jaki ma do pokonania proton

jest mniejszy, otrzymano stałą czasową bliską stałej czasowej tunelowania dla selenomocznika. W cząsteczce ditioooksamidu zachodzi bowiem równoczesne tunelowanie dwóch protonów, co bardzo obniża prawdopodobieństwo zajścia tego procesu.

V.2. Heterocykliczne związki z grupą tiokarbonylową.

Tiopochodne zasad nukleinowych są stosowane jako wewnętrzne fotoznaczniki (ang., *photolabels*) do wyznaczania struktury cząsteczek RNA w roztworach [147, 148] oraz do identyfikacji miejsc, gdzie następuje kontakt między kwasem nukleinowym i białkiem w kompleksach białko - kwas nukleinowy [149]. Tioanalogi zasad kwasów nukleinowych absorbują światło przy dłuższych długościach fal niż zasady naturalne (*Rysunek V.A.2, Rysunek V.B.1*) i dlatego mogą być selektywnie wzbudzane. Cząsteczki te uczestniczą w indukowanych światłem procesach zszywania układów RNA - RNA i RNA - białko (ang., *photocrosslinking*). Wykazano, że tioanalogi zasad kwasów nukleinowych dobrze pochłaniają nadmiar energii wytwarzanej przez promieniowanie jonizujące [150-153].

V.2.A. 2-Tiouracyle.

2-Tiouracyl jest analogiem jednej z zasad nukleinowych - uracylu. Pochodne zasad kwasów nukleinowych, gdzie atom (lub atomy) tlenu został zastąpiony przez atom (atomy) siarki od dawna budziły duże zainteresowanie ze względu na ich znaczenie biologiczne [147]. Tionowane kwasy nukleinowe występują w sposób naturalny w różnych układach biologicznych i są ważnymi substancjami, które uczestniczą w licznych procesach metabolicznych [154-156]. 2-Tiouracyl został zidentyfikowany jako rzadko występujący składnik tRNA [157-160].

2-Tiouracyl i jego pochodne, takie jak 6-n-propyl-2-tiouracyl i fluoropochodne 2-thiouracylu, znalazły zastosowanie jako leki przeciw chorobom tarczycy i nowotworom [161-164]. Chemoterapeutyczna aktywność tych związków związana jest z łatwością, z jaką te cząsteczki przenikają do komórek organizmu, oraz z ich zdolnością do oddziaływania z białkami i do zastępowania uracylu w mRNA [165-169].

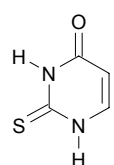
Ponieważ cząsteczki 2-tiouracylu łatwo przenikają do tkanek, a przy tym absorbują światło o długościach fali odpowiadających długofalowej części nadfioletu, są wykorzystywane jako efektywny sensybilizator, który nasila

uszkodzenia DNA spowodowane promieniowaniem UVA [170-173] i mogą być używane w fototerapii czerniaków nie poddających się konwencjonalnemu leczeniu [174-177].

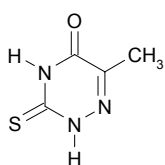
2-Tiouracyl i jego pochodne mają też zdolność tworzenia kompleksów z różnymi jonami metali [178-180]. Ciekawe zastosowanie znalazła inna pochodna 2-tiouracylu - 6-aza-2-tiotymina. Jest ona wykorzystywana jako matryca, w której umieszcza się duże cząsteczki biologiczne jak peptydy, białka, oligonukleotydy czy oligosacharydy w celu zbadania ich widm masowych. Technika ta, zwana MALDI (ang., *matrix assisted laser desorption/ionization mass spectrometry*) pozwala na efektywne badania kompleksów DNA, niekowalencyjnych kompleksów białek i peptydowych kwasów nukleinowych (ang., *peptide nucleic acids - PNAs*) [181, 182]. Pomimo tych zastosowań, własności 6-aza-2-tiotyminy, jak również samego 6-aza-2-tiouracylu i jego pochodnych, były bardzo mało badane [183].

Podstawą właściwego zrozumienia roli 2-tiouracylu w różnych reakcjach chemicznych oraz określenia znaczenia jego dla różnych układów biologicznych, jest wiedza o właściwościach fizykochemicznych tej cząsteczki. Najbardziej elementarna informacja dotyczy struktury molekularnej. W zasadzie cząsteczka 2-tiouracylu może występować w postaci 13-tu różnych form izomerycznych: jednej formy ketonowo-tionowej; czterech form będącymi rotamerami tautomeru ketonowo-tiolowego, czterech rotamerów tautomeru enolowo-tionowego i czterech form rotamerycznych tautomeru enolowo-tiolowego. Kilka lat temu względne energie tych tautomerów zostały obliczone teoretycznie (na poziomie teorii MP2) przez cztery grupy teoretyków w Jackson (USA), Madrycie (Hiszpania), Tucson (USA) i w Sivas (Turcja) [184-187]. Zgodnie ze wszystkimi obliczeniami, tautomer ketonowo-tionowy powinien być najbardziej stabilną formą 2-tiouracylu spośród wszystkich trzynastu jego form tautomerycznych. Energie tautomerów enolowo-tiolowego, ketonowo-tiolowego i enolowo-tionowego były przywidziane (na poziomie MP2/6-31+G(d,p) [187]) jako dużo wyższe, odpowiednio o 21, 30 i 49 kJ mol⁻¹. Z obliczeń z zastosowaniem innych funkcji bazy otrzymano podobne wartości energii tautomerów 2-tiouracylu [184-186]. Ze względu na przewidywaną tak dużą

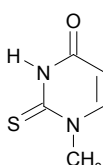
różnicę energii między formą ketonowo-tionową i kolejną najbardziej stabilną formą - tautomerem enolowo-tiolowym, w fazie gazowej powinien być populowany wyłącznie tautomer ketonowo-tionowy. Można się więc spodziewać, że tylko cząsteczki w tej formie będą uwieszone we wnękach matryc niskotemperaturowych. I rzeczywiście, w fazie gazowej i w matrycach niskotemperaturowych (argonowych i azotowych), obserwowano cząsteczki 2-tiouracylu tylko w formie tautomerycznej ketonowo-tionowej [188-192]. Również dla 2-tiouracyli metylowanych na atomach azotu (w pozycji N(1) albo N(3)) nie zaobserwowano (ani w fazie gazowej, ani w otoczeniu matrycowym) żadnych śladów innych form oprócz ketonowo-tionowej [189-193].



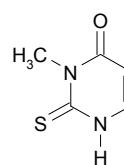
2-tiouracyl



6-aza-2-tiotymina



1-metylo-2-tiouracyl



3-metylo-2-tiouracyl

Schemat V.A.1. Ketonowo-tionowe tautomery 2-tiouracyli.

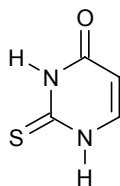
Poniżej zostaną przedstawione wyniki badań monomerycznych cząsteczek 2-tiouracylu i jego pochodnych takich jak 6-aza-2-tiotymina, 1-metylo-2-tiouracyl i 3-metylo-2-tiouracyl (Schemat V.A.1.), zamrożonych w argonowych matrycach niskotemperaturowych. W związkach tych były obserwowane procesy fotoizomeryzacji pod wpływem wzbudzeń promieniowaniem nadfioletowym.

V.2.A.1. 2-Tiouracyl

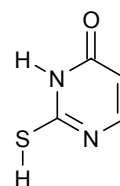
Monomery 2-tiouracylu

Tautomeria i widma w podczerwieni izolowanego matrycowo 2-tiouracylu były już wcześniej badane w laboratorium w IF PAN w Warszawie [189,190] oraz na uniwersytecie w Leuven [192]. Badania te wykazały, że 2-tiouracyl w

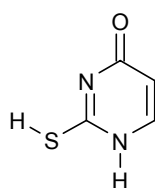
fazie gazowej i warunkach ciała stałego występuje wyłącznie w formie ketonowo-tionowej - czyli jako tautomer **5a** ze Schematu V.A.2.



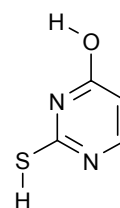
5a



5b



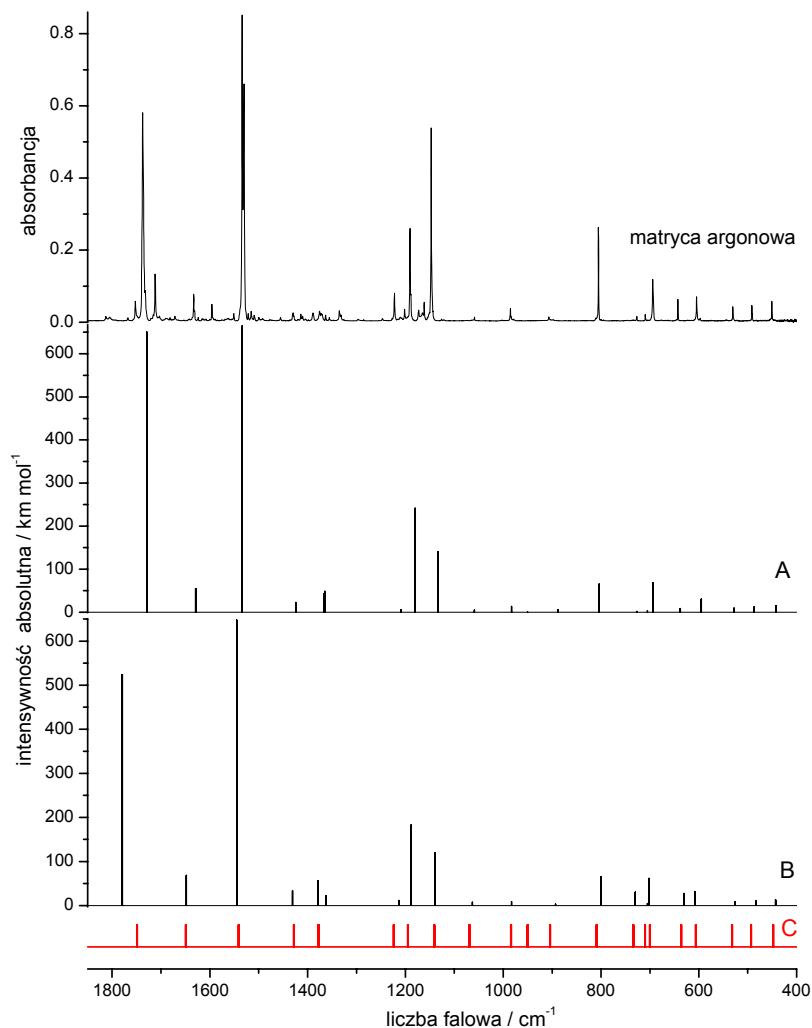
5c



5d

Schemat V.A.2. Podstawowe formy tautomeryczne 2-tiouracylu.

Zarejestrowane w ramach niniejszej pracy widmo w podczerwieni 2-tiouracylu izolowanego w matrycy argonowej nie wykazuje rozbieżności w porównaniu z widmami z poprzednich doniesień [190]. Widmo to jest dobrze odtwarzane przez obliczenia teoretyczne przeprowadzone w ramach niniejszej pracy na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p). Porównując wyniki obecnych obliczeń z uzyskanymi wcześniej (widmo B, *Rysunek V.A1.*) na poziomie DFT(B3LYP)/6-31G(d,p) [190] łatwo zauważyć, że rozszerzenie stosowanej bazy funkcyjnej (widmo A, *Rysunek V.A.1.*) poprawiło zgodność widma symulowanego teoretycznie z widmem doświadczalnym.



Rysunek V.A.1. Porównanie fragmentu widma doświadczalnego 2-tiouracylu, zarejestrowanego w matrycy argonowej, z widmami teoretycznymi:

(A) - widmo obliczone w ramach przybliżenia harmonicznego na poziomie

DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p) (liczby falowe skalowane przez czynnik 0,98).

(B) - widmo na poziomie DFT(B3LYP)/6-31G(d,p) uzyskane wcześniej [190].

(C) - widmo obliczone w ramach modelu wychodzącego poza przybliżenie harmoniczne [194].

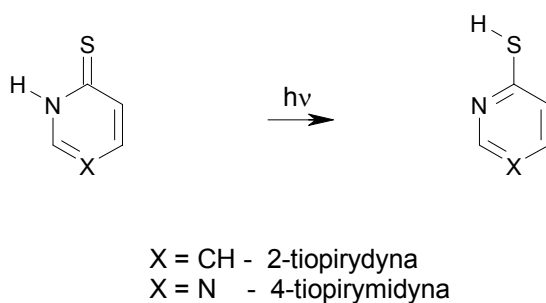
Widmo w podczerwieni uzyskane w matrycy argonowej i widmo obliczone teoretycznie dla formy ketonowo-tionowej **5a** są porównane na *Rysunku V.A.1.* oraz w *Tabeli A1.2. (Aneks 1)*. Ponieważ obliczenia wykonane w ramach tej pracy nie uwzględniają anharmoniczności drgań, zaniedbują część energii korelacji i stosują skończoną bazę funkcji, niedokładności z tym związane skorygowano przez skalowanie wszystkich otrzymanych częstości drgań przez stały czynnik 0,98. *Rysunek V.A.1.* ilustruje dobrą zgodność między wynikiem obecnych obliczeń i doświadczeniem. Dodatkowo na rysunku przedstawione są

wyniki obliczeń częstości drgań uzyskane w ramach modelu wychodzącego poza przybliżenie harmoniczne (oferowanego przez najnowszą wersję programu GAUSSIAN), które zostały ostatnio opublikowane przez Barone i inn. [194].

Analizując *Rysunek V.A.1.* można stwierdzić, że poziom obliczeń zakładających harmoniczność drgań w bazie DFT(B3YP)/6-311++G(2d,p) z uwzględnieniem skalowania jest wystarczająco dokładny do interpretacji danych doświadczalnych. Dla niektórych pasm skalowane częstości uzyskane w przybliżeniu harmonicznym (widmo A na *Rys.V.A.1.*) lepiej pasują do doświadczalnych częstości obserwowanych pasm absorpcyjnych niż otrzymane w ramach wychodzącego poza przybliżenie (widmo C na *Rysunku V.A.1.*). Przy interpretacji widma doświadczalnego nie zachodzi więc konieczność stosowania obliczeń wychodzących poza przybliżenie harmoniczne.

Wpływ promieniowania UV na strukturę cząsteczki 2-tiouracylu

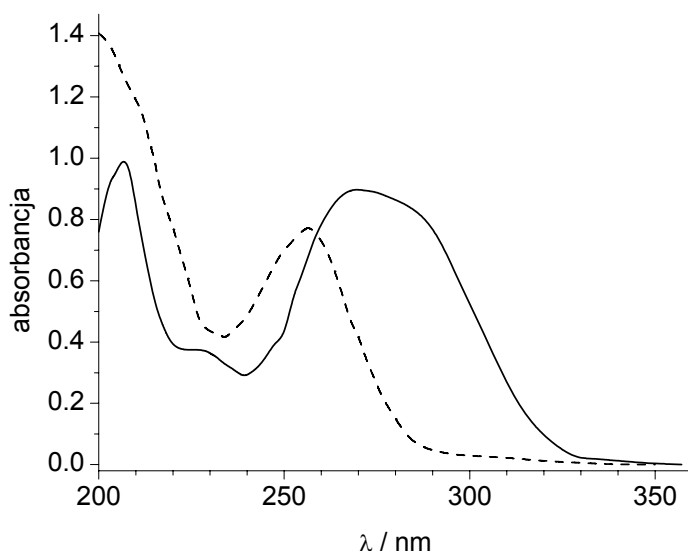
Indukowane przez nadfiolet procesy transformacji tionowych tautomerów w odpowiednie formy tiolowe były wcześniej przedstawione w **Rozdziale V.1.**, omawiającym procesy zachodzące pod wpływem promieniowania UV w prostych tioamidach. Obserwowano je również w takich heterocyklicznych związkach jak 2-tiopirydyna [27] i 4-tiopirymidyna [28], (*Schemat V.A.3.*).



Schemat V.A.3. Reakcja przeniesienia protonu w heterocyklicznych związkach tionowych.

We wszystkich tych przypadkach proton zostaje przeniesiony z grupy N-H do atomu siarki, znajdującego się w pozycji α w stosunku do azotu. W cząsteczce 2-tiouracylu w formie ketonowo-tionowej **5a** grupa tiokarbonylowa

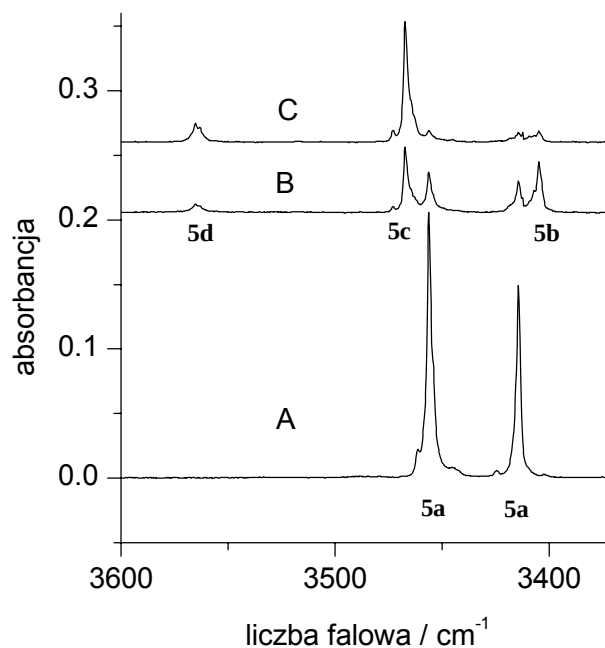
jest usytuowana pomiędzy dwoma grupami N-H (Schemat V.A.2.). Można więc oczekiwać, że proton może zostać przeniesiony do atomu siarki z jednej z dwóch grup N(1)-H albo N(3)-H.



Rysunek V.A.2. Widmo absorpcji w nadfiolecie uracylu [195] i 2-tiouracylu [196] w fazie gazowej. Linia przerywana – widmo uracylu, linia ciągła – widmo 2-tiouracylu.

W trakcie badań doświadczalnych wykonanych w ramach niniejszej pracy nad fotochemią 2-tiouracylu, izolowane cząsteczki (monomery) były poddawane naświetlaniu z użyciem promieniowania nadfioletowego o długości fali $\lambda > 320$ nm, która jest bliska długofalowej granicy widma absorpcyjnego w nadfiolecie (Rysunek V.A.2.). W tych warunkach naświetlania, cząsteczki 2-tiouracylu nie ulegają rozkładowi fotochemicznemu, a zaabsorbowana energia jest wystarczająco duża, żeby zainicjować procesy fotochemiczne w cząsteczce.

Naświetlanie monomerycznych cząsteczek 2-tiouracylu promieniowaniem nadfioletowym z podaną graniczną długością fali powoduje ciągły zanik widma absorpcyjnego w podczerwieni początkowo obserwowanego tautomeru ketonowo-tionowego **5a**, co wyraźnie widać w obszarze częstości charakterystycznych dla pasm związanych z drganiami rozciągającymi grup N-H (są to pasma 3456 i 3414 cm^{-1} , patrz Rysunek V.A.3.).

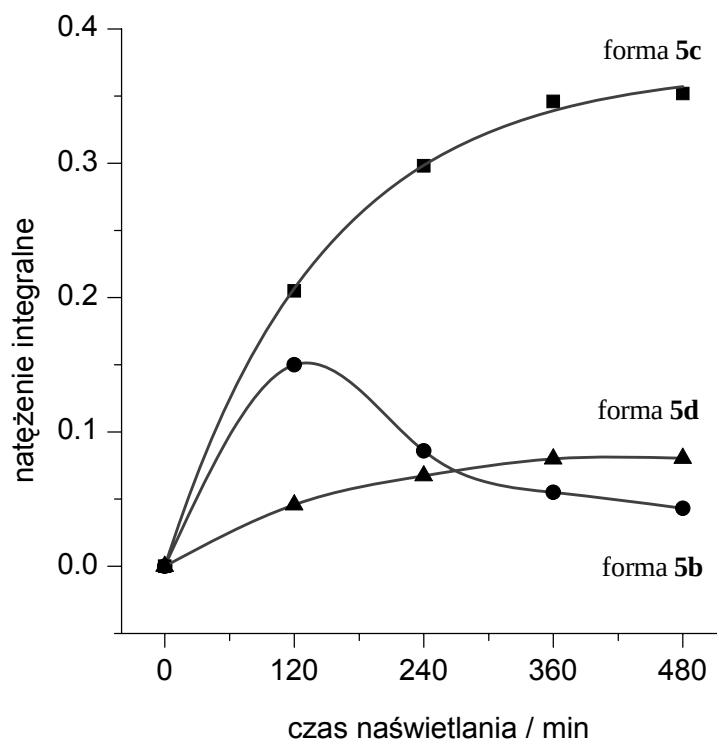


Rysunek V.A.3. Krótkofalowa część widma w podczerwieni 2-tiouracylu izolowanego w matrycy argonowej:
 (A) - przed naświetlaniem matrycy;
 (B) - po 2-godzinnym naświetlaniu ($\lambda > 320$ nm);
 (C) - po 8-godzinnym, naświetlaniu ($\lambda > 320$ nm);
5a, 5b, 5c i 5d odpowiadają formom ze Schematu VI.2.

Już na początkowych etapach fototransformacji zaczynają się pojawiać nowe pasma, o częstościach 3467 i 3405 cm^{-1} , bardzo bliskich częstościom pasm $\nu(\text{N-H})$ w widmie początkowym (widmo B na *Rysunku V.A.3.*). Dalsze naświetlanie powoduje niemal całkowity zanik pasm $\nu(\text{N-H})$ początkowej formy ketonowo-tionowej (widmo C na *Rysunku V.A.3.*). Od momentu całkowitego zaniku pasm charakterystycznych dla formy ketonowo-tionowej **5a** obserwuje się również zmniejszenie natężenia jednego z pasm fotoproduktu (przy 3405 cm^{-1}). Natomiast natężenie pasma przy 3467 cm^{-1} ciągle narasta, aż do całkowitego zaniku pasm charakterystycznych dla innych form - ketonowo-tionowej i fotoproduktu, który jest konsumowany w trakcie późniejszych etapów naświetlania (widmo B i C na *Rysunku V.A.3.*). Zmiany natężeń pasm w trakcie naświetlania przedstawione są na *Rysunku V.A.4.*

Powyższy wynik pozwala wnioskować, że w trakcie naświetlania 2-tiouracylu promieniowaniem UV tworzą się co najmniej dwa niezależne fotoprodukty.

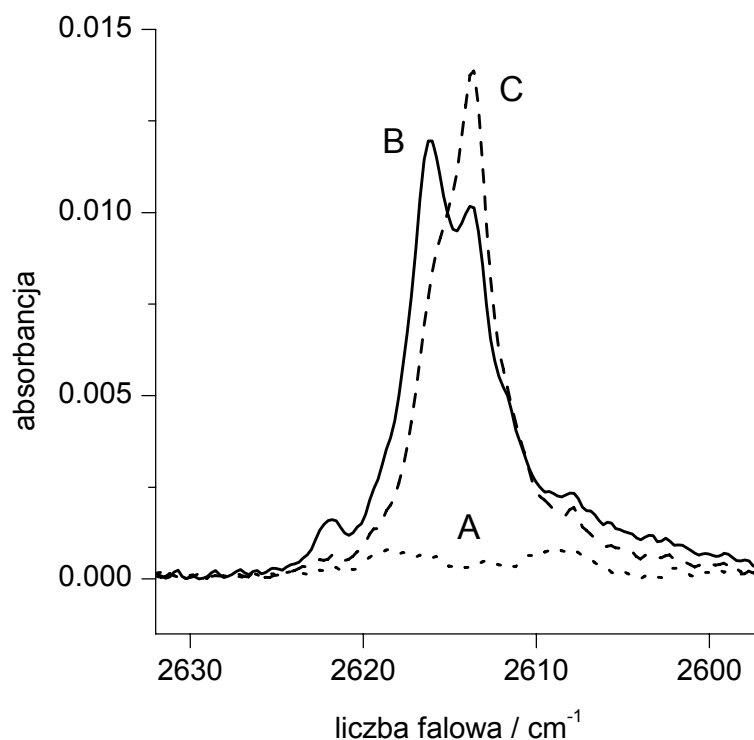
Niewątpliwie fotoprodukt, przejawiający się obecnością w widmie charakterystycznego pasma przy 3405 cm^{-1} , zostaje wytworzony bezpośrednio z formy początkowej ketonowo-tionowej, ale tej fotoreakcji musi towarzyszyć również inna fotoreakcja, w trakcie której następuje jego konsumpcja.



Rysunek V.A.4. Ewolucja natężeń pasm położonych przy: 3405 , 3467 i 3565 cm^{-1} , reprezentujących odpowiednio fotoprodukty **5b**, **5c** i **5d** powstałe po naświetleniu 2-tiouracylu nadfioletem ($\lambda > 320\text{ nm}$).

Drugi fotoprodukt, reprezentowany przez pasmo 3467 cm^{-1} , może być zidentyfikowany jako główny, końcowy produkt obserwowanej reakcji fotoizomeryzacji (Rysunek V.A.4.).

Nowe pasma fotoproduktu (ów) pojawiają się również w obszarze częstości $2620 - 2610\text{ cm}^{-1}$, w którym można spodziewać się występowania pasm drgań rozciągających grupy S-H.



Rysunek V.A.5. Obszar częstości drgań rozciągających grupy S-H.

(A) - widmo po napyleniu.

(B) - widmo po 2 godzinach naświetlania UV ($\lambda > 320$ nm).

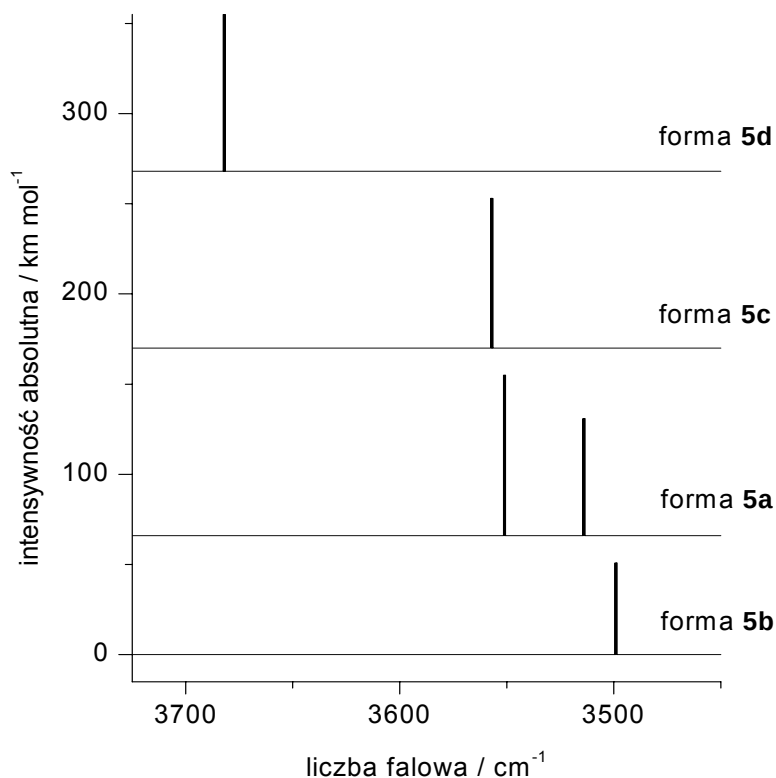
(C) - widmo po 8 godzinach naświetlania UV ($\lambda > 320$ nm).

Rysunek V.A.5. przedstawia dwa pasma obserwowane przy 2616 i 2614 cm^{-1} . Pomimo częściowego nakrywania się tych pasm, widać wyraźnie, że w trakcie długotrwałego naświetlania promieniowaniem nadfioletowym, natężenie jednego z nich (przy 2616 cm^{-1}) najpierw rośnie, później jednak maleje, gdy tymczasem drugie pasmo (przy 2614 cm^{-1}) ciągle wzrasta w procesie całej fotoreakcji.

Te spostrzeżenia jednoznacznie sugerują, że oba omawiane powyżej produkty obserwowanych reakcji fotochemicznych zawierają każdy po jednej grupie N-H i S-H w swojej strukturze cząsteczkowej.

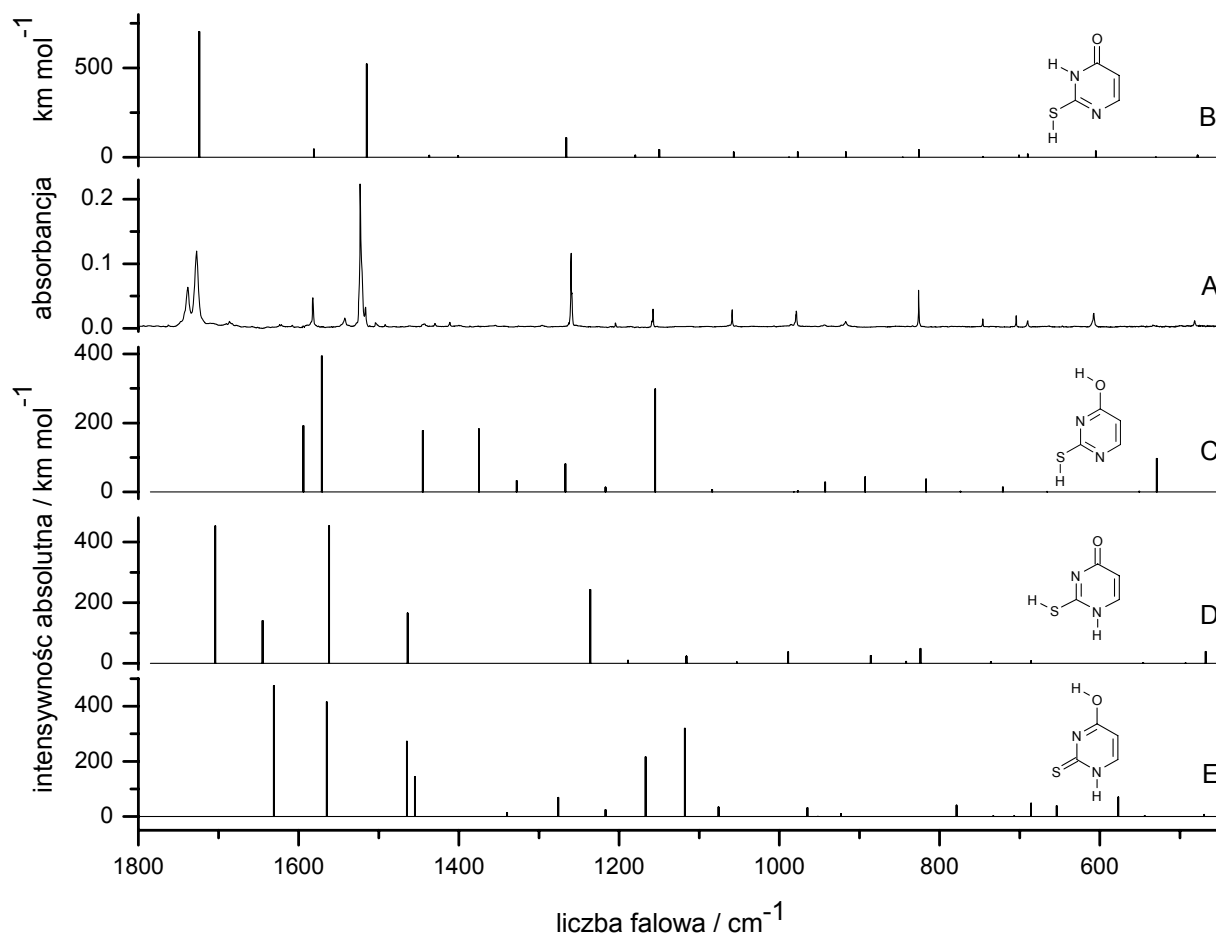
Oczywistymi kandydatami na struktury tych fotoproduktów są formy **5b** ketonowo-tiolowa i **5c** ketonowo-tiolowa przedstawione na Schemacie V.A.2. Forma **5b** może być generowana w trakcie przeniesienia protonu od grupy N(1)-H do atomu siarki, a w przypadku formy **5c** proton zostaje przeniesiony do siarki od grupy N(3)-H. Porównanie krótkofalowego obszaru widma

doświadczalnego (Rysunek V.A.3.) z odpowiednim fragmentem widm teoretycznych dla form **5a**, **5b** i **5c**, uzyskanych z obliczeń wykonanych na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p) (Rysunek V.A.6.) sugeruje przyporządkowanie końcowego, ketonowo-tiolowego fotoproduktu formie **5c**, a ketonowo-tiolowego fotoproduktu, który powstaje, a następnie w trakcie naświetlania zanika, formie **5b**.



Rysunek V.A.6. Krótkofalowy obszar widm w podczerwieni tautomerów **5a**, **5b**, **5c** i **5d** 2-tiouracylu, obliczonych na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d, p); (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98)

Na korzyść powyższej interpretacji przemawia również następujący fakt. Położenie pasma $\nu\text{N}(1)\text{H}$ (3467 cm^{-1}) w widmie fotoproduktu **5c** jest bardzo bliskie położeniu pasma $\nu\text{N}(1)\text{H}$ (3456 cm^{-1}) w widmie początkowej formy ketonowo-tionowej **5a**. Podobnie blisko położone są pasma interpretowane jako drgania grupy $\text{N}(3)\text{-H}$, które są rejestrowane w widmie doświadczalnym form **5b** i **5a** odpowiednio przy częstościach 3405 i 3414 cm^{-1} (Rysunek V.A.3).

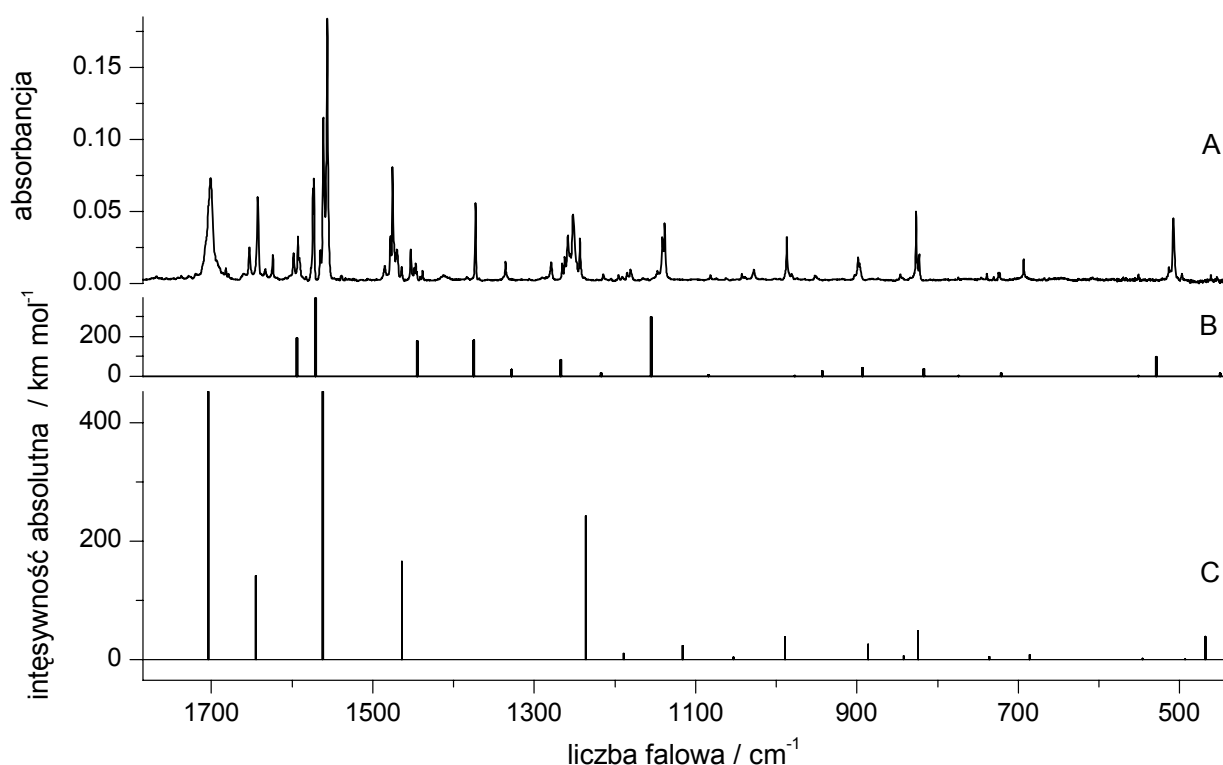


Rysunek V.A.7. Widmo doświadczalne fotoproduktu 2-tiouracylu, którego populacja rośnie, a potem maleje w trakcie naświetlania promieniowaniem UV ($\lambda > 320$ nm), zarejestrowane w matrycy argonowej (widmo A), porównane z widmami przewidzianymi teoretycznie dla potencjalnie możliwych struktur fotoproduktu (widma B-E). Widmo obliczone dla tautomeru **5b** (widmo B) najlepiej odtwarza widmo doświadczalne. Obliczenia były prowadzone na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p); (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98).

Identyfikacja fotoproduktu, którego ilość na początku wzrasta, a później w trakcie fotoreakcji maleje, została dokonana na podstawie dobrej zgodności między jego widmem doświadczalnym a widmem przewidzianym teoretycznie dla tautomeru ketonowo-tiolowego **5b** (patrz Rysunek V.A.7). Widmo formy **5b** zostało wyekstrahowane z widma doświadczalnego, w skład którego wchodzi pasma pochodzące od różnych form (w tym resztek formy początkowej). Dokonano tego za pomocą usunięcia z widma otrzymanego po dwóch godzinach naświetlania pasm początkowej formy **5a** (poprzez odjęcie widma formy początkowej) oraz usunięcia pasm fotoproduktu(ów) końcowego(wych) (poprzez odjęcie widma otrzymanego po ośmiu godzinach naświetlania). Widmo tego

fotoproduktu składa się z pasm, które w czasie reakcji fotochemicznej zachowują się w taki sam sposób jak pasma przy 3405 i 2616 cm^{-1} . W Tabeli A1.3. porównano widmo doświadczalne tego fotoproduktu z widmem przewidzianym dla formy ketonowo-tiolowej **5b**.

Widmo końcowego(wych) fotoproduktu(ów) fotoreakcji otrzymano na drodze odejmowania pasm pochodzących od form **5a** i **5b** od widma zarejestrowanego po ośmiu godzinach naświetlania promieniowaniem nadfioletowym o długości fali $\lambda > 320$ nm. Wszystkie pasma o dużym natężeniu zaobserwowane w tym widmie (*Rysunek V.A.8*) mogą być skorelowane z pasmami występującymi w widmie teoretycznym izomeru **5c**. Ale w widmie doświadczalnym pokazanym na *Rysunku V.A.8*. (widmo A) można zauważyć pasma nie mające swoich odpowiedników w widmie przewidzianym teoretycznie dla formy **5c**. Spośród symulowanych widm tylko widmo otrzymane dla izomeru **5d** (enolowo-tiolowego) (*Rysunek V.A.8.*, widmo B) zgadza się z układem pasm w widmie doświadczalnym, które nie zostały uprzednio przypisane widmu formy **5c** (*Rysunek V.A.8*. i *Tabela A1.4.*). Identyfikację pasm widma końcowego fotoproduktu na podstawie widma teoretycznego obliczonego dla formy enolowo-tiolowej **5d**, oraz analizę rozkładu energii potencjalnej drgań tej formy 2-tiouracylu przedstawiono w Tabeli A1.5. (*Aneks 1*).



Rysunek V.A.8. Widma fotoproduktów 2-tiouracylu.

(A) - widmo doświadczalne fotoproduktu końcowego, zarejestrowane w matrycy argonowej.

(B)* - widmo tautomeru **5d**.

(C)* - widmo tautomeru **5c**.

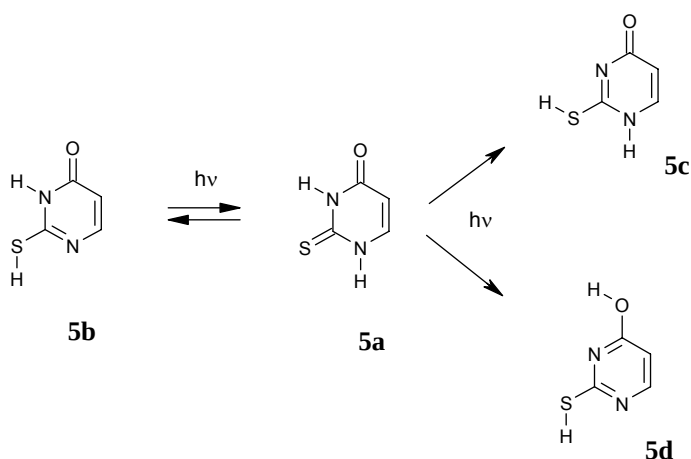
* widma teoretycznie symulowane na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p) (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98).

W widmie doświadczalnym wytworzonej fotochemicznie formy enolowo-tiolowej **5d** należy się spodziewać pasma pochodzącego od drgania rozciągającego grupy O-H (ν OH), które powinno być łatwo znalezione w widmie zarejestrowanym po naświetlaniu. I rzeczywiście, pasmo o niskiej intensywności występuje w widmie fotoproduktów przy częstotliwości 3565 cm^{-1} (Rysunek V.A.3.). Pasma to rośnie monotonicznie w ciągu całego czasu naświetlania UV w sposób podobny do reszty pasm przypisanych do formy **5d** (patrz Rysunek V.A.4.). Wyznaczona teoretycznie intensywność absolutna pasma ν OH w widmie tautomeru **5d** (87 km mol^{-1}) jest bardzo zbliżona do intensywności absolutnej pasma ν NH przewidzianego w widmie formy **5c** (83 km mol^{-1}). Obliczając stosunek natężeń pasm położonych przy 3565 i

3467 cm⁻¹ w widmie zarejestrowanym po końcowym naświetlaniu można stwierdzić, że ilość fotoprodukowanego tautomeru enolowo-tiolowego w stosunku do ilości formy ketonowo-tiolowej **5c** wynosi 20 %.

Nie jest to pierwsza obserwacja fototautomerycznej reakcji keto → enol zachodzącej pod wpływem promieniowania nadfioletowego. Wcześniej obserwowano już reakcje fotochemiczne przekształcające tautomery ketonowe w cząsteczkach formamidu [136], 2(1*H*)-pirydynonu [197] i 4(3*H*)-pirymidynonu [198] w odpowiednie formy enolowe. Jednak reakcja fotochemiczna produkująca formę enolowo-tiolową **5d** 2-tiouracylu jest pierwszym przykładem zaobserwowanej złożonej reakcji fototautomerii keto → enol i tion → tiol.

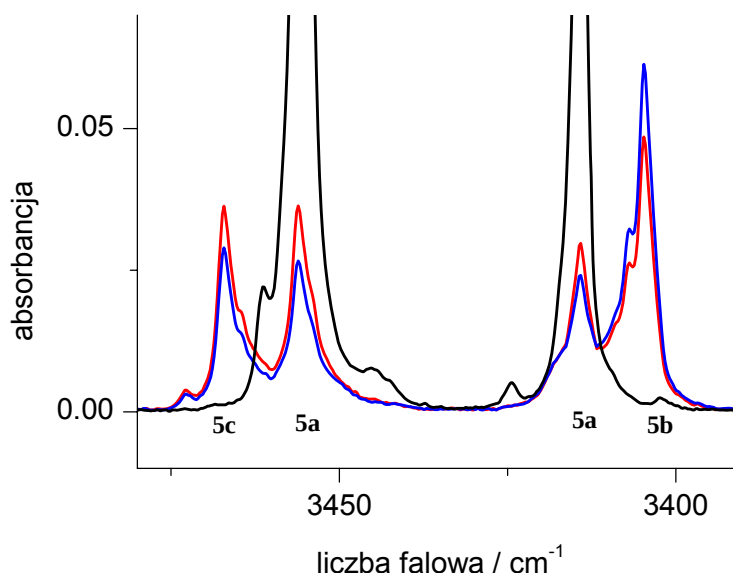
Przebieg wewnątrzcząsteczkowych reakcji fotoizomeryzacji obserwowanych w izolowanym matrycowo 2-tiouracylu ilustruje *Schemat V.A.4*.



Schemat V.A.4. Reakcje fotoizomeryzacji, obserwowane w 2-tiouracylu.

Zgodnie z tym schematem fototautomeryzacja **5a** → **5b** jest reakcją odwracalną. Warto zauważyć, że podobne reakcje odwracalne tion ↔ tiol, zachodzące pod wpływem promieniowania nadfioletowego, do tej pory nie były obserwowane. W celu wykazania odwracalności reakcji **5a** ↔ **5b** przeprowadzono następujące doświadczenie. Matryca z zamrożonymi cząsteczkami 2-tiouracylu najpierw została poddana naświetlaniu promieniowaniem lasera azotowego o długości fali $\lambda = 337$ nm, a potem naświetlaniu filtrowanym ($\lambda > 320$ nm) promieniowaniem lampy rtęciowej. W

trakcie pierwszego naświetlania zostały wytworzone formy **5b** i **5c**, natomiast po drugim naświetlaniu, które spowodowało dalszy ciągły wzrost pasm przypisanych formie **5c**, zaobserwowano częściowe odbudowanie pasm należących do widma formy początkowej **5a** i towarzyszący temu zanik populacji formy **5b** (patrz Rysunek V.A.9.).



Rysunek V.A.9. Obszar wysokoczęstotliwościowy widma w podczerwieni 2-tiouracylu izolowanego w matrycy argonowej.

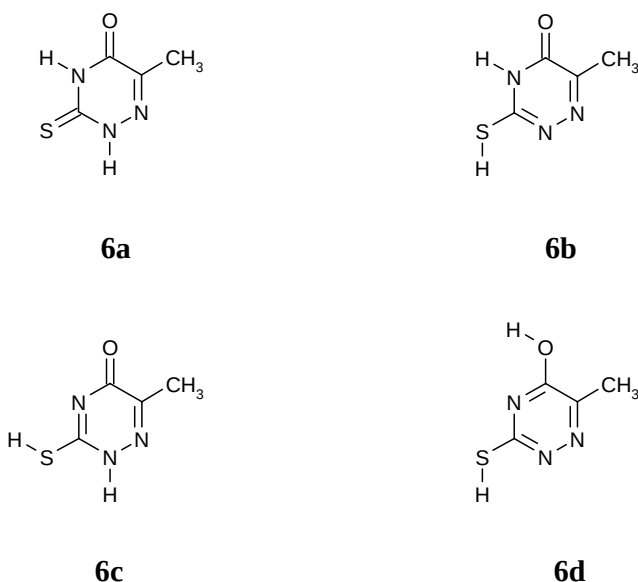
1. krzywa w kolorze czarnym - widmo przed naświetlaniem;
2. krzywa w kolorze niebieskim - widmo po pięciu godzinach naświetlania laserem azotowym $\lambda = 337 \text{ nm}$;
3. krzywa w kolorze czerwonym - widmo po następnych 30 minutach naświetlania lampą rtęciową z filtrem WG320.

Doświadczenie opisane powyżej jest bezpośrednim dowodem na to, że zachodzi proces odwrotny **5b** $\rightarrow$ **5a**. Gdyby bowiem wszystkie fotoreakcje obserwowane dla 2-tiouracylu były nieodwracalne, wtedy nie byłoby możliwości częściowego odbudowania populacji formy **5a** pod wpływem promieniowania UV. Jest to eksperymentalny dowód istnienia reakcji o charakterze odwrotnym **5b** $\rightarrow$ **5a** oraz tego, że tautomery **5c** i **5d** są produktami końcowymi fotoreakcji świadczącymi o prawidłowości interpretacji obserwowanych fotoprocessów przedstawionych na Schemacie V.A.4.

V.2.A.2. 6-Aza-2-tiotymina

Monomery 6-aza-2-tiotyminy

Struktura cząsteczki 6-aza-2-tiotyminy jest podobna do struktury 2-tiouracylu. Zastąpienie grupy C(6)-H w 2-tiouracylu atomem azotu, oraz wprowadzenie grupy metylowej zamiast atomu wodoru przy atomie C(5) nie wpływa istotnie na tautomerię cząsteczki. Badania nad 6-aza-2-tiouracylem izolowanym w matrycach niskotemperaturowych były już wcześniej prowadzone w laboratorium Instytutu Fizyki PAN w Warszawie [183].

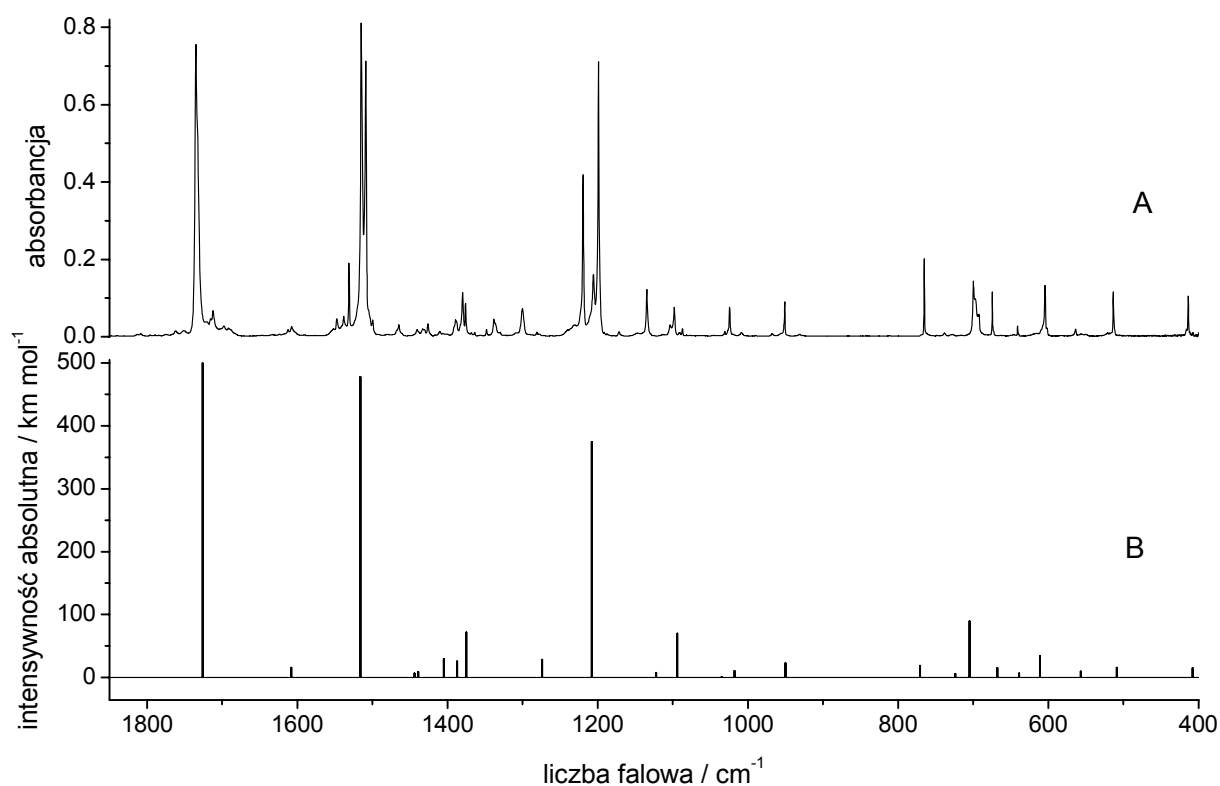


Schemat V.A.5. Podstawowe formy tautomeryczne 6-aza-2-tiotyminy.

Wykazały one, że w warunkach izolacji matrycowej cząsteczki 6-aza-2-tiouracylu występują wyłącznie w formie tautomerów ketonowo-tionowych. Cząsteczki 6-aza-2-tiotyminy, będące przedmiotem badań niniejszej pracy, w warunkach izolacji w matrycach argonowych również występują wyłącznie w formie ketonowo-tionowej (tautomer **6a**, Schemat V.A.5.).

Widmo doświadczalne 6-aza-2-tiotyminy, zarejestrowane po napyleniu matrycy, w obszarze średniej podczerwieni dobrze się zgadza z widmem przewidzianym teoretycznie na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p) dla formy ketonowo-tionowej **6a** (Rysunek V.A.10.)

Interpretacja całego widma oraz analiza udziałów określonych drgań zawarte są w Tabeli A1.7. (Aneks 1).



Rysunek V.A.10. Widmo doświadczalne 6-aza-2-tiotyminy, zarejestrowane w matrycy argonowej, porównane z widmem teoretycznym:

(A) - widmo doświadczalne po napyleniu.

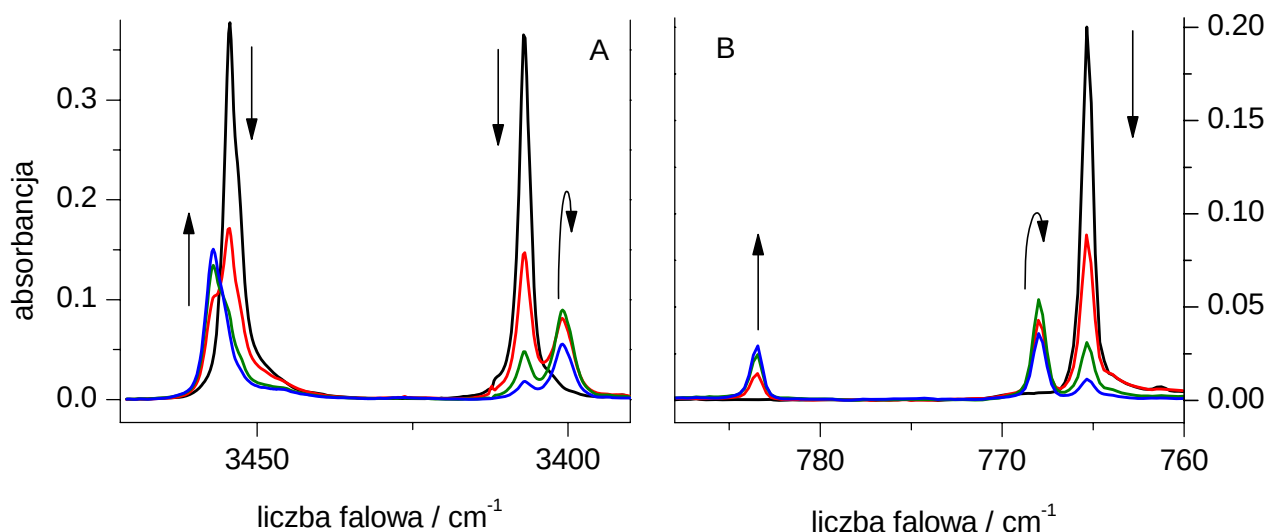
(B) - widmo przewidziane dla formy ketonowo-tionowej **6a** w przybliżeniu harmonicznym na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p) (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98).

Dwa pasma pochodzące od drgań rozciągających N-H (odpowiedzialne za nie są dwie grupy N(1)-H i N(3)-H), zaobserwowane w obszarze wysokoczęstotliwościowym widma 6-aza-2-tiotyminy zarejestrowanego bezpośrednio po napyleniu matrycy, znajdują się przy częstościach 3454 i 3407 cm^{-1} . Liczby te bardzo dobrze korelują się z pozycjami odpowiednich pasm, które wynoszą 3453 i 3406 cm^{-1} , w widmach 6-aza-2-tiouracylu izolowanego matrycowo w argonie [183].

Wpływ promieniowania UV na strukturę cząsteczki 6-aza-2-tiotyminy.

Stwierdzono, że promieniowanie nadfioletowe o długościach fali $\lambda > 320 \text{ nm}$ wystarcza, aby zainicjować procesy fotochemiczne w izolowanych

cząsteczkach 6-aza-2-tiotyminy. Obserwowane efekty naświetlań nadfioletem cząsteczek 6-aza-2-tiotyminy (*Rysunek V.A.11.*) wskazują na to, że charakter procesów fotoindukowanych w 6-aza-2-tiotyminie jest bardzo podobny do fotoizomeryzacji, opisananej powyżej dla 2-tiouracylu.



Rysunek V.A.11. Fragmenty widma doświadczalnego cząsteczki 6-aza-2-tiotyminy.

1. kolor czarny - widmo przed naświetlaniem;

Kolejne naświetlania UV ($\lambda > 320$ nm):

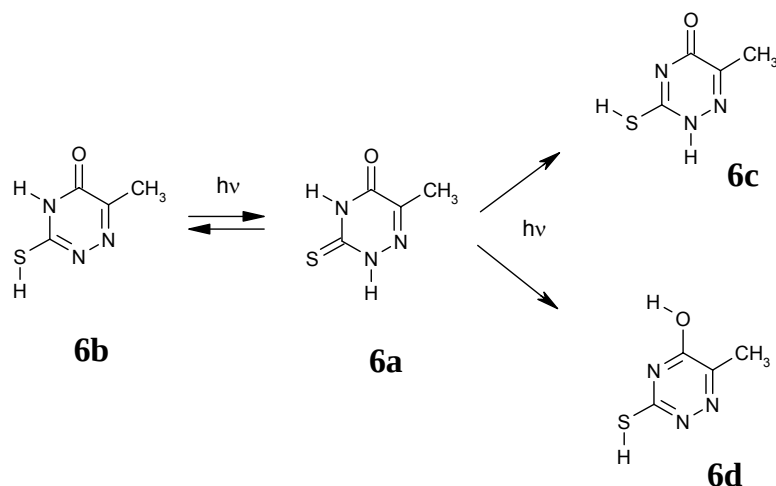
2. kolor czerwony - widmo po 45 minutach naświetlania;

3. kolor zielony - widmo po 2 godzinach naświetlania;

4. kolor niebieski - widmo po 7,5 godzinach naświetlania;

* Strzałki pokazują kierunki zmian w natężeniach pasm w trakcie naświetlania.

Obserwowane etapy procesu fotoizomeryzacji dla 6-aza-2-tiotyminy dają się przedstawić jako seria reakcji analogicznych jak w przypadku 2-tiouracylu. Ilustruje to *Schemat V.A.6.*



Schemat V.A.6. Reakcje fotoizomeryzacji, zaobserwowane w cząsteczce 6-aza-2-tiotyminy.

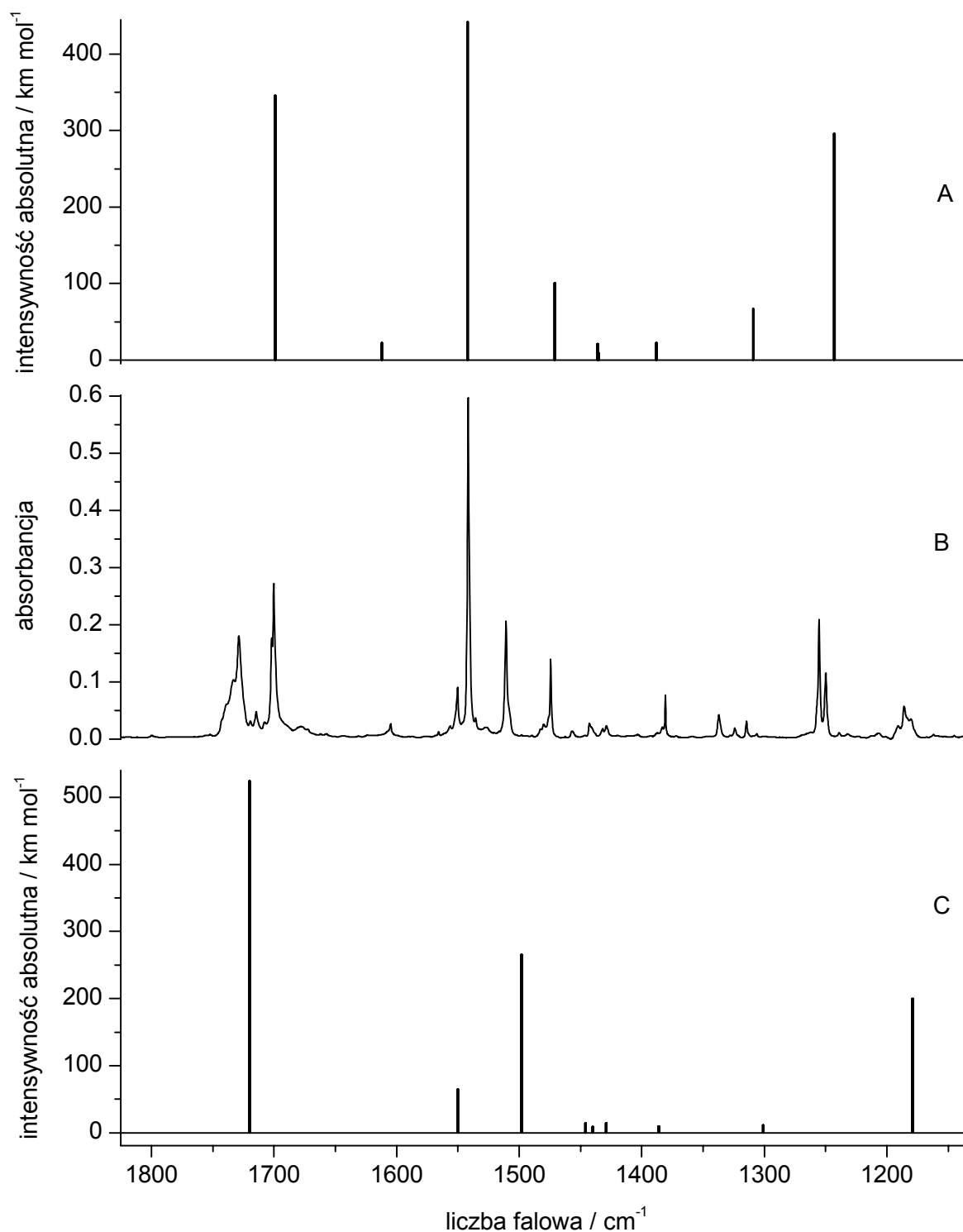
Fotoprodukt **6b** (który jest reprezentowany na *Rysunku V.A.11.* przez pasma o liczbach falowych 3401 i 768 cm^{-1}) tworzy się w czasie początkowych etapów naświetlania matrycy, ale w trakcie dalszego naświetlania jego populacja maleje. Najprawdopodobniej fotoreakcja przekształcająca formę **6a** w formę **6b** jest odwracalna, tak jak to było w przypadku 2-tiouracylu. Pasma przy 3457 cm^{-1} , pochodzące od drgania rozciągającego grupy N(1)-H fotoproduktu **6c**, częściowo nakrywa się z pasmem $\nu\text{N(1)-H}$ (3454 cm^{-1}) należącym do widma formy początkowej **6a**. Bez wątpienia, pasmo przy 3457 cm^{-1} rośnie w trakcie całego procesu fotoizomeryzacji indukowanej promieniowaniem UV (*Rysunek V.A.11.*, część A). Podobne zachowanie obserwuje się dla całej serii pasm w widmie doświadczalnym, przypisanych formie **6c** (na przykład pasmo przy 783 cm^{-1} , którego natężenie ciągle narasta, *Rysunek V.A.11.*, część B).

Na *Rysunkach V.A.12* i *V.A.14.* zostały pokazane fragmenty widma fotoproduktów powstałych w wyniku dwugodzinnego naświetlania ($\lambda > 320\text{ nm}$) 6-aza-2-tiotyminy w matrycy argonowej (widmo B na obu rysunkach). Rozróżnienia pasm odpowiadających różnym fotoproduktom w widmie doświadczalnym można dokonać przez porównanie powyższego widma z widmami przewidzianymi teoretycznie dla formy **6b** (widmo C) i formy **6c** (widmo A). Jak to widać na rysunkach, w widmie doświadczalnym występują

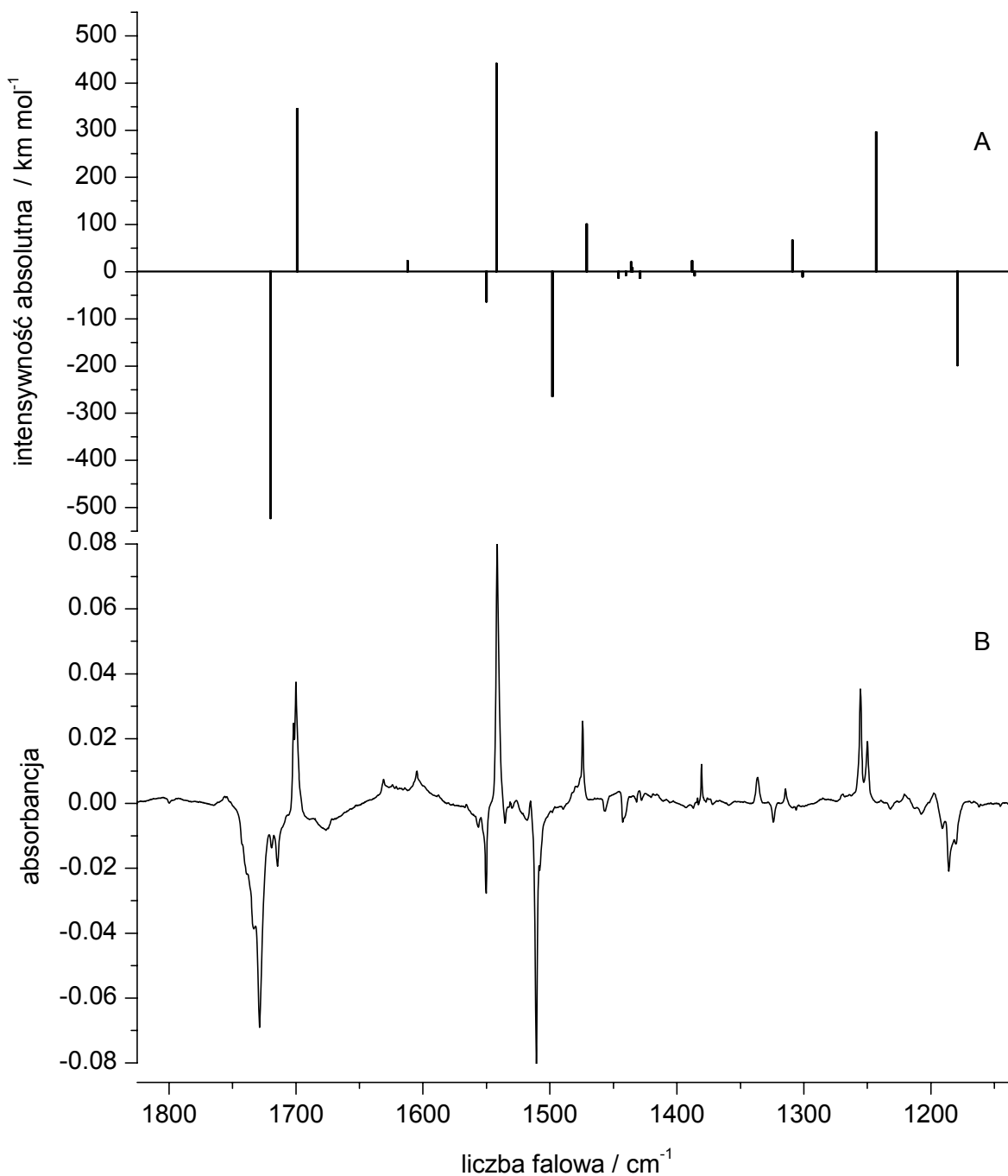
pasma o częstościach odpowiadających zarówno formie **6b** jak również formie **6c**.

Aby uzyskać rozdzielone widma poszczególnych fotoproduktów dokonano następującej procedury. Z widma zarejestrowanego po 2 godzinach naświetlania ($\lambda > 320$ nm) usunięto pozostałości pasm substratu przez odjęcie elektroniczne widma początkowego (otrzymanego przed naświetlaniem) z odpowiednim współczynnikiem. Uzyskano widmo samych fotoproduktów, które powstały w wyniku naświetlania przez 2 godziny. Analogicznie postąpiono z widmem zarejestrowanym po naświetlaniu promieniowaniem o długości fali $\lambda > 320$ nm przez 7,5 godziny. Następnie oba widma fotoproduktów (uzyskanych po 7,5 godz. i 2 godz. naświetlania) odjęto ze współczynnikiem 1. W powstałym w ten sposób widmie różnicowym, pasma skierowane w stronę dodatnią osi absorbancji pochodzą od tego fotoproduktu, którego wytworzyło się więcej po długim czasie naświetlania. Pasma skierowane w stronę ujemną osi pochodzą od pasm, które w pierwszym okresie naświetlania rosły, a potem zanikły.

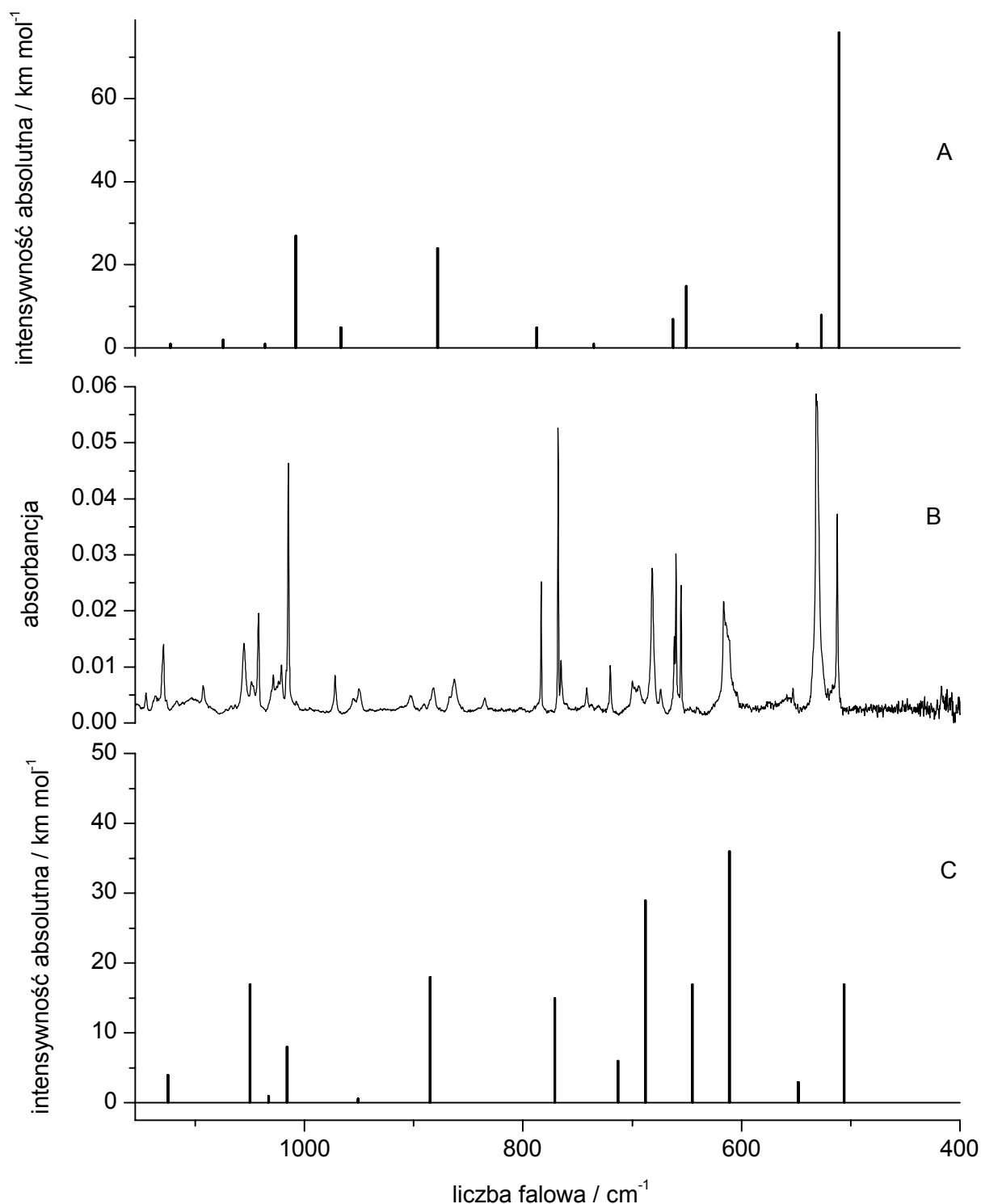
Tak otrzymane widmo różnicowe przedstawiono na *Rysunkach V.A.13. i V.A.15.* (widmo B).



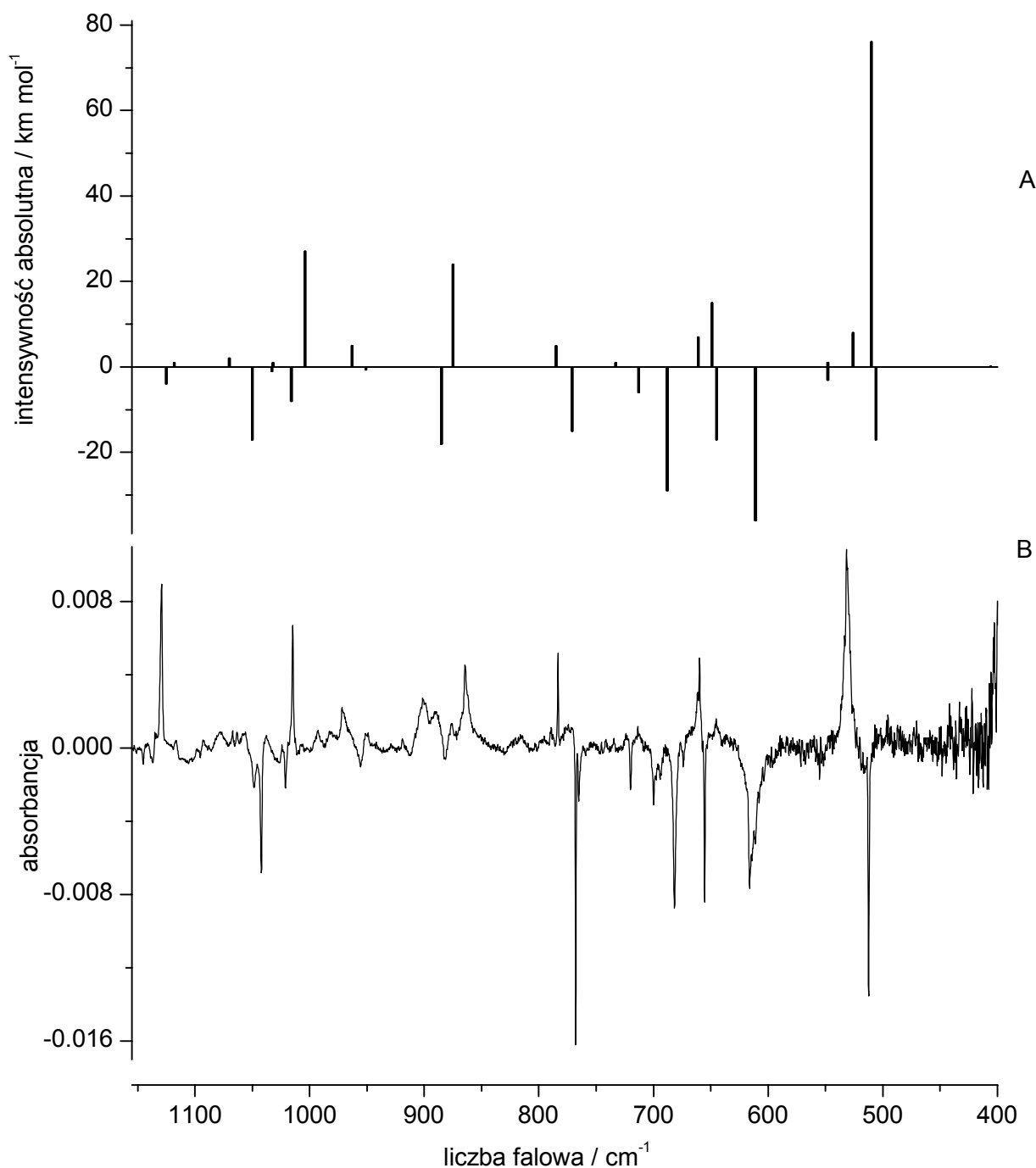
Rysunek V.A.12. Środkowy fragment widma w podczerwieni fotoproduktów powstałych w wyniku naświetlania 6-aza-2-tiotyminy przez 2 godziny promieniowaniem UV ($\lambda > 320 \text{ nm}$) (B) w porównaniu z widmami przewidzianymi teoretycznie dla formy **6b** (C) i formy **6c** (A) (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98).



Rysunek V.A.13. Porównanie środkowej części widma różnicowego fotoproduktów otrzymanych po naświetlaniu 6-aza-2-tiotyminy z widmami obliczonymi dla form tautomerycznych **6b** i **6c**. (A) - widma teoretyczne umieszczone w ten sposób, że pasma formy **6c** są skierowane do góry, a pasma formy **6b** do dołu; (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98). (B) - doświadczalne widmo różnicowe otrzymane w sposób opisany w tekście. Pasma skierowane w górę pochodzą od tego fotoproduktu, którego wytworzyło się więcej po 7,5 godz. naświetlania, pasma skierowane w dół pochodzą od pasm, które w pierwszym okresie naświetlania rosły, a potem zanikły.



Rysunek V.A.14. Dolny fragment widma w podczerwieni fotoproduktów powstałych w wyniku naświetlania 6-aza-2-tiotyminy przez 2 godziny promieniowaniem UV ($\lambda > 320$ nm) (B) w porównaniu z widmami przewidzianymi teoretycznie dla formy **6b** (C) i formy **6c** (A) (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98).



Rysunek V.A.15. Porównanie dolnej części widma różnicowego fotoproduktów uzyskanych po naświetlaniu 6-aza-2-tiotyminy z widmami obliczonymi dla form tautomerycznych **6b** i **6c**. (A) - widma teoretyczne umieszczone w ten sposób, że pasma formy **6c** są skierowane do góry, a pasma formy **6b** do dołu; (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98). (B) - doświadczalne widmo różnicowe otrzymane w sposób opisany w tekście. Pasma skierowane w górę pochodzą od tego fotoproduktu, którego wytworzyło się więcej po 7,5 godz. naświetlania, pasma skierowane w dół pochodzą od pasm, które w pierwszym okresie naświetlania rosły, a potem zanikły.

Aby obraz był bardziej pogładowy, widma przewidziane dla form **6b** i **6c** (widmo A) zostały przedstawione w podobny sposób - pasma formy **6c** skierowane są w górę, a formy **6b** skierowane w dół. Tak przeprowadzona analiza wyników pozwoliła całkowicie rozdzielić pasma pochodzące od widm fotoproduktów i przypisać każdemu z pasm z widma doświadczalnego pasmo w widmie przewidzianym teoretycznie oraz jednoznacznie zinterpretować pochodzenie pasma.

Na rysunkach widać, że pasma w widmach przewidzianych teoretycznie różnią się między sobą położeniami oraz natężeniami (widmo A) i te różnice dobrze korelują się z różnicami między odpowiadającym im pasmami fotoproduktów w widmie doświadczalnym (widmo B).

Wynik rozdzielania pasm fotoproduktów i ich przyporządkowanie pasmom w widmach obliczonych teoretycznie dla odpowiednich form tautomerycznych zawierają *Tabele A1.8 i A1.9. w Aneksie 1.*

Porównując reakcje zachodzące w 6-aza-2-tiotyminie z fotoprocessami obserwowanymi w 2-tiouracylu można stwierdzić, że w przypadku 6-aza-2-tiotyminy tworzenie izomeru enolowo-tiolowego **6d** jest mniej wydajne niż dla 2-tiouracylu. Natężenie pasma pochodzącego od drgania rozciągającego grupy O-H (znajdującego się przy 3552-3550 cm⁻¹) 6-aza-2-tiotyminy jest bardzo małe. Z widma doświadczalnego otrzymanego po 7.5 godzinach naświetlania promieniowaniem UV ($\lambda > 320$ nm) oszacowano, że końcowa ilość utworzonej formy **6d** jest rzędu 3% w stosunku do ilości formy **6c**.

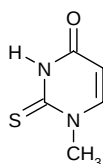
Pomijając niewielkie różnice we względnych wydajnościach fotochemicznego tworzenia produktów **6b**, **6c** i **6d**, należy jednak stwierdzić, że zasadniczy schemat fotoreakcji obserwowanych w 6-aza-2-tiotyminie jest taki sam jak w przypadku cząsteczki 2-tiouracylu (*Schematy V.A.4. i V.A.6.*).

V.2.A.3. 1-Metylo-2-tiouracyl i 3-metylo-2-tiouracyl

Monomery 1-metylo-2-tiouracylu i 3-metylo-2-tiouracylu

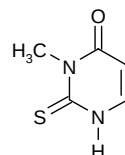
Podobnie jak cząsteczki 2-tiouracylu i 6-aza-2-tiotyminy, metylowane pochodne 2-tiouracylu w warunkach izolacji w matrycach

niskotemperaturowych występują wyłącznie w formie ketonowo-tionowej (Schemat V.A.7.). Można to wywnioskować na podstawie porównania widm absorpcyjnych w podczerwieni, zarejestrowanych po napyleniu matrycy, z widmami symulowanymi teoretycznie. Otrzymane obecnie widma eksperymentalne 1-metylo-2-tiouracylu i 3-metylo-2-tiouracylu w matrycach argonowych dobrze się zgadzają z widmami opublikowanymi wcześniej [189, 191]. Zarejestrowane w ramach niniejszej pracy widma porównano z wynikami obliczeń na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p) dla tych związków (Rysunek V.A.16. i V.A.17.). Z zestawienia pokazanego na Rysunku V.A.16. wynika, że w obszarze średniej podczerwieni istnieje duża zgodność pomiędzy widmem doświadczalnym formy, w której został napyłony 1-metylo-2-tiouracyl, a przewidzianym teoretycznie widmem formy ketonowo-tionowej.



7a

1-metylo-2-tiouracyl



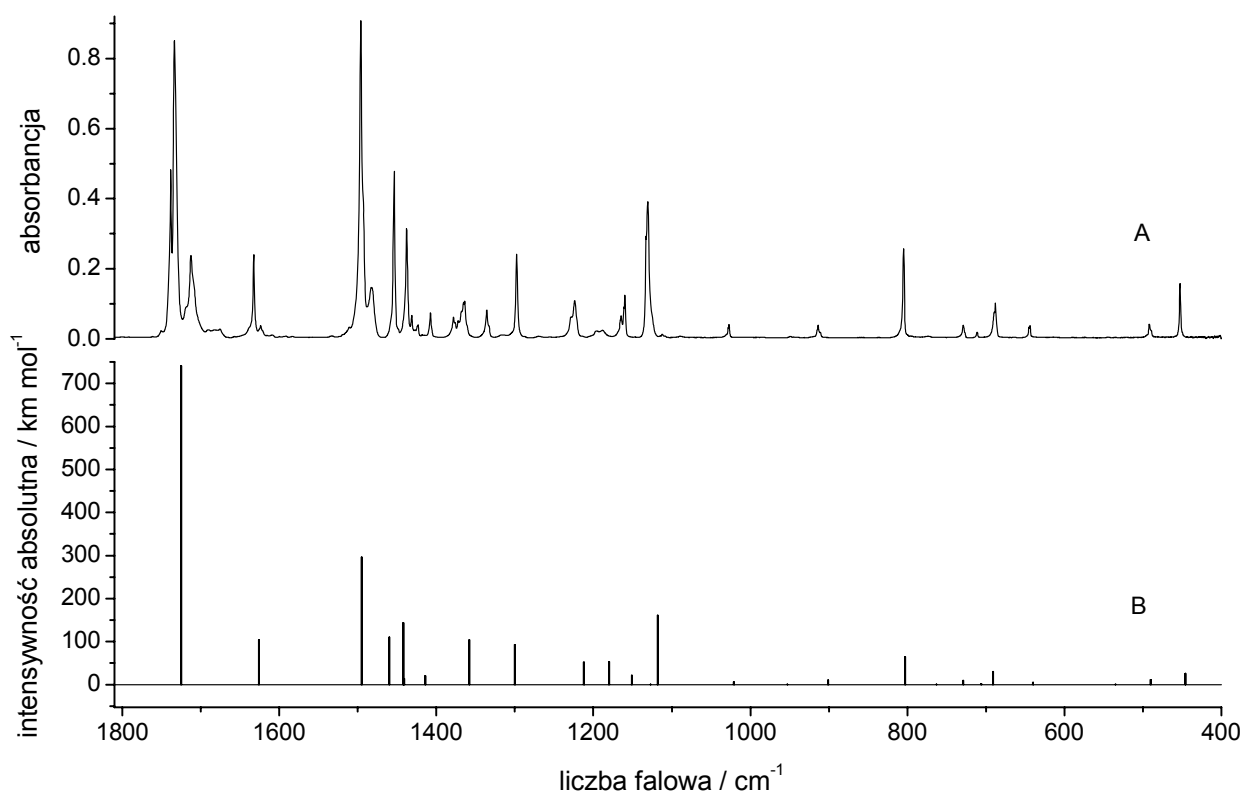
8a

3-metylo-2-tiouracyl

Schemat V.A.7. Formy ketonowo-tionowe metylowanych 2-tiouracyli.

Rysunek V.A.17. przedstawia analogiczne porównanie widma doświadczalnego 3-metylo-2-tiouracylu izolowanego w matrycy argonowej z widmem symulowanym dla formy ketonowo-tionowej tej cząsteczki. Widać, że przewidziane teoretycznie widmo formy ketonowo-tionowej bardzo dobrze odtwarza widmo doświadczalne 3-metylo-2-tiouracylu izolowanego w matrycy argonowej.

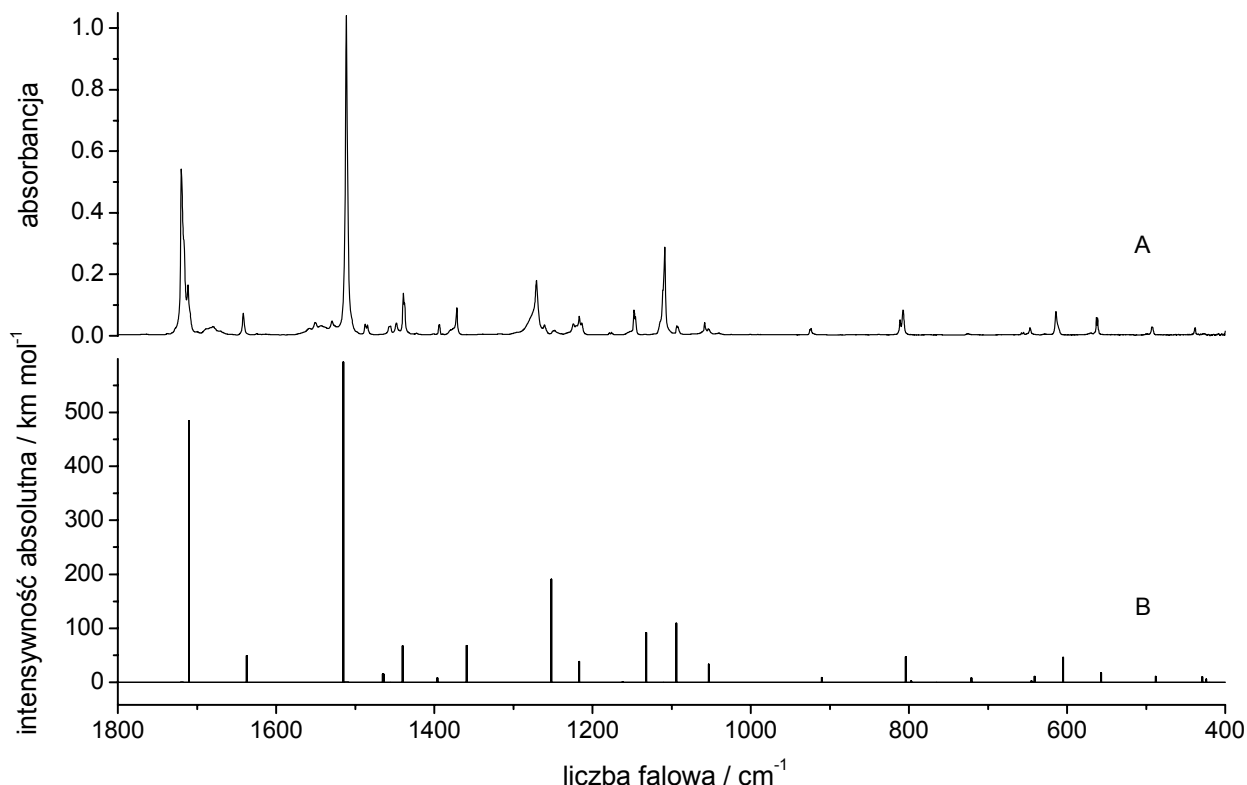
Częstości i natężenia pasm doświadczalnych otrzymanych w matrycach argonowych oraz ich przyporządkowanie drganiom normalnym przewidzianym teoretycznie dla obu cząsteczek przedstawiono w Tabelach A1.11. i A1.14. (Aneks 1)



Rysunek V.A.16. Fragment widma doświadczalnego 1-metylo-2-tiouracylu, zarejestrowanego w matrycy argonowej, porównany z widmem teoretycznym:

(A) - widmo doświadczalne.

(B) - widmo przewidziane dla formy ketonowo-tionowej **7a** na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p) (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98).

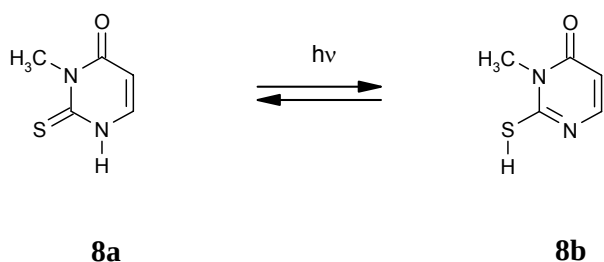


Rysunek V.A.17. Fragment widma doświadczalnego 3-metylo-2-tiouracylu, zarejestrowanego w matrycy argonowej, porównany z widmem teoretycznym:
(A) - widmo doświadczalne.
(B) - widmo przewidziane dla formy ketonowo-tionowej **8a** na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p) (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98).

Wpływ promieniowania UV na strukturę cząsteczek 1-metylo-2-tiouracylu i 3-metylo-2-tiouracylu.

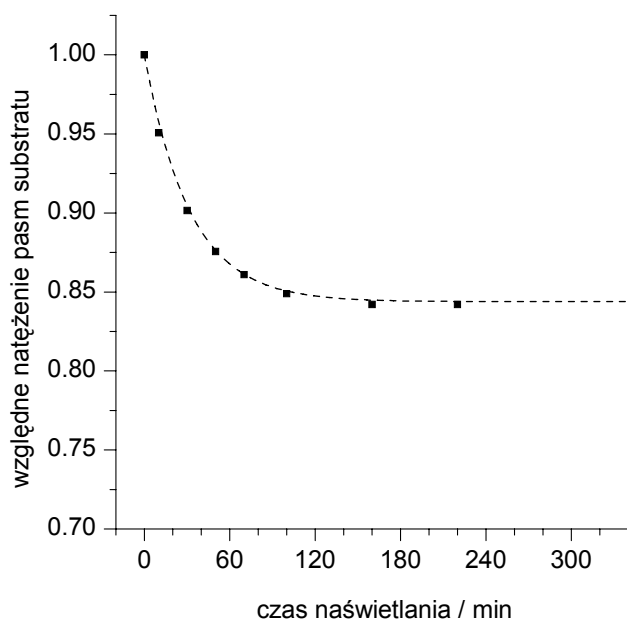
Zastąpienie atomu wodoru grupą metylową jednej z grup N-H cząsteczki 2-tiouracylu redukuje liczbę możliwych tautomerów. Taka metylacja powoduje więc znaczne uproszczenie przebiegu spodziewanych przemian fototautomerycznych w porównaniu z samym 2-tiouracylem, gdyż w przypadku 1-metylo-2-tiouracylu jeden proton może być przeniesiony do atomu siarki lub tlenu, a dla 3-metylo-2-tiouracylu z przyczyn geometrycznych jest tylko możliwe przeniesienie do atomu siarki (Schematy V.A.8. i V.A.9). Ciekawe jest więc zbadanie przemian wywoływanych promieniowaniem UV w tych cząsteczkach. Monomery cząsteczek 3-metylo-2-tiouracylu izolowane w

matrycy argonowej naświetlono stosując promieniowanie nadfioletowe o długości fali $\lambda > 295$ nm. Pod wpływem tego promieniowania zaobserwowano przekształcenie formy początkowej ketonowo-tionowej **8a** w formę tautomeryczną ketonowo-tiolową **8b** (Schemat V.A.8.). Tej reakcji można się było spodziewać znając wyniki naświetlania samego 2-tiouracylu.



Schemat V.A.8. Reakcje fotoizomeryzacji, zaobserwowane w cząsteczce 3-metylo-2-tiouracylu.

Mimo długotrwałego naświetlania, początkowa forma ketonowo-tionowa **8a** nie przekształca się w całości w formę ketonowo-tiolową **8b**. Udział formy **8a** (oszacowany na podstawie względnej zmiany natężeń pasm substratu w trakcie naświetlania) w funkcji czasu naświetlania matrycy przedstawia Rysunek V.A.18.



Rysunek V.A.18. Przebieg reakcji fototautomerycznej dla 3-metylo-2-tiouracylu. Wielkością zależną od czasu naświetlania jest stosunek natężenia integralnego pasma $\nu_{N(1)-H}$ (przy 3452 cm^{-1}) w danym momencie naświetlania do natężenia tego pasma w chwili początkowej. Linia przerywana przedstawia funkcję opisaną Wzorem V.2. którą przybliżono ten przebieg.

Jak widać, reakcja dąży do stanu fotostacjonarnego. Stan ten został osiągnięty, gdy 16% całej ilości formy początkowej zostało przekształcone w fotoprodukt. Stąd też na *Schemacie V.A.8.* reakcję przekształcającą formę **8a** w **8b** przedstawiono jako reakcję fotoodwracalną. Reakcje odwracalne:



opisuje następujące równanie [199]:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B]$$

Rozwiązując to równanie i biorąc pod uwagę, że

$$[B] = [A_0] - [A]$$

można otrzymać zależność względnego stężenia prekursora $[A]/[A_0]$ od czasu naświetlania :

$$\frac{[A]}{[A_0]} = \left(1 - \frac{[A_{eq}]}{[A_0]}\right) \cdot e^{-(k_1+k_2)t} + \frac{[A_{eq}]}{[A_0]} \quad \text{V.2}$$

w którym,

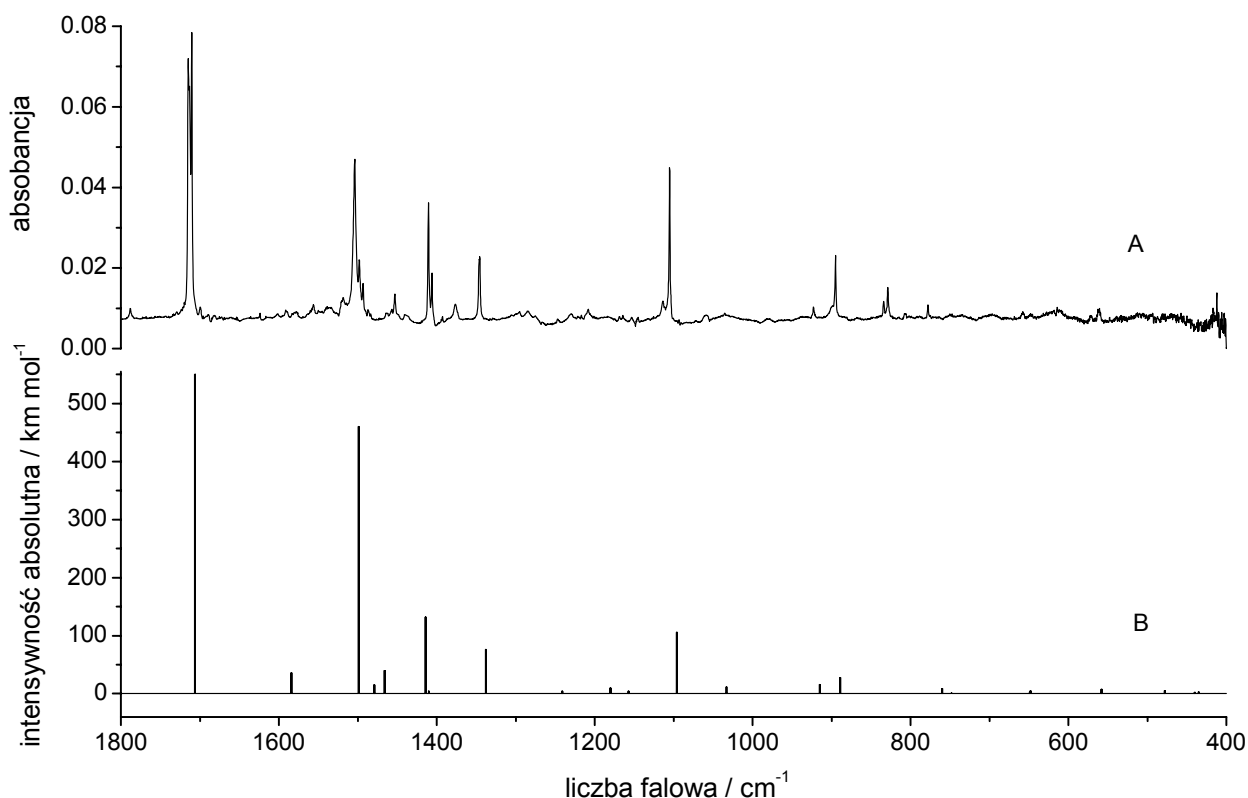
$[A_0]$ - początkowe stężenie prekursora przed naświetlaniem,

$[A_{eq}]$ - stężenie prekursora w momencie osiągnięcia stanu fotostacjonarnego.

Powyższe równanie bardzo dobrze opisuje wyznaczoną doświadczalnie zależność ilości formy ketonowo-tionowej **8a** izolowanego 3-metylo-2-tiouracylu od czasu naświetlania (patrz *Rysunek V.A.18.*)

Wytworzona podczas naświetlania promieniowaniem UV forma ketonowo-tiolowa **8b** została zidentyfikowana poprzez porównanie widma w podczerwieni fotoproduktu powstałego po naświetlaniu z widmem obliczonym teoretycznie dla formy **8b** (*Schemat V.A.8.*). Dobrą zgodność pomiędzy widmem

fotoproduktu a widmem teoretycznym formy ketonowo-tiolowej **8b** ilustruje *Rysunek V.A.19*. Położenia spektralne wszystkich obserwowanych pasm, ich względne natężenia oraz ich przypisanie przewidzianym teoretycznie drganiom normalnym i odpowiadającym im liczbom falowym i intensywnościom podane jest w *Tabeli A1.15.*, *Aneks 3*.

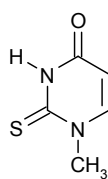


Rysunek V.A.19. Fragment widma doświadczalnego fotoproduktu 3-metylo-2-tiouracylu, zarejestrowanego w matrycy argonowej, w porównaniu z widmem teoretycznym:

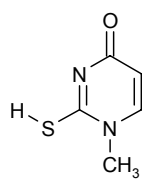
(A) - widmo doświadczalne fotoproduktu.

(B) - widmo przewidziane dla formy ketonowo-tiolowej **8b** na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p) (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98).

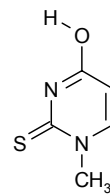
Podobne procesy fotoprzeniesienia protonu zostały zaobserwowane również w przypadku cząsteczki 1-metylo-2-tiouracylu. Fotoreakcja w izolowanych matrycowo cząsteczkach 1-metylo-2-tiouracylu indukowana jest promieniowaniem UV o długościach fali $\lambda > 295$ nm.



7a



7b

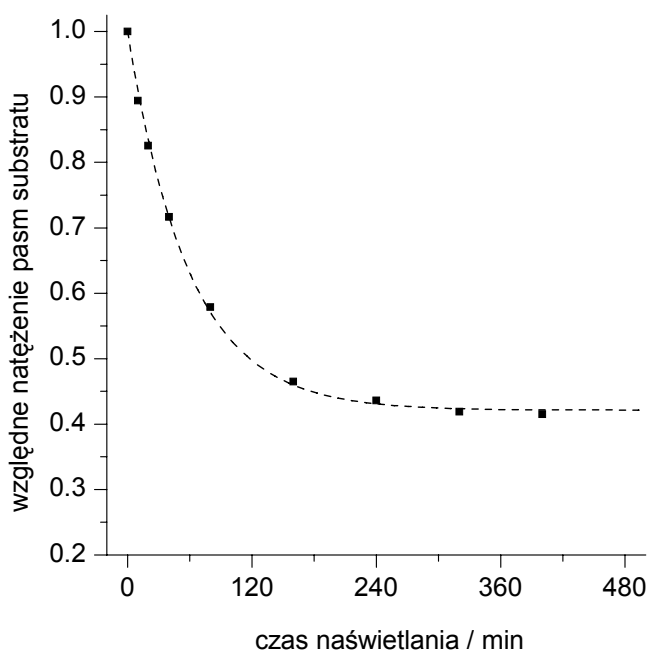


7c

Schemat V.A.9. Formy tautomeryczne 1-metylo-2-tiouracylu.

Procesy zachodzące pod wpływem promieniowania powodują częściowy zanik początkowej formy ketonowo-tionowej **7a** i wytworzenie fotoproduktu ketonowo-tiolowego **7b** (Schemat V.A.9.).

Obserwowany doświadczalnie zanik populacji prekursora w funkcji czasu naświetlania matrycy przedstawiono na Rysunku V.A.20.



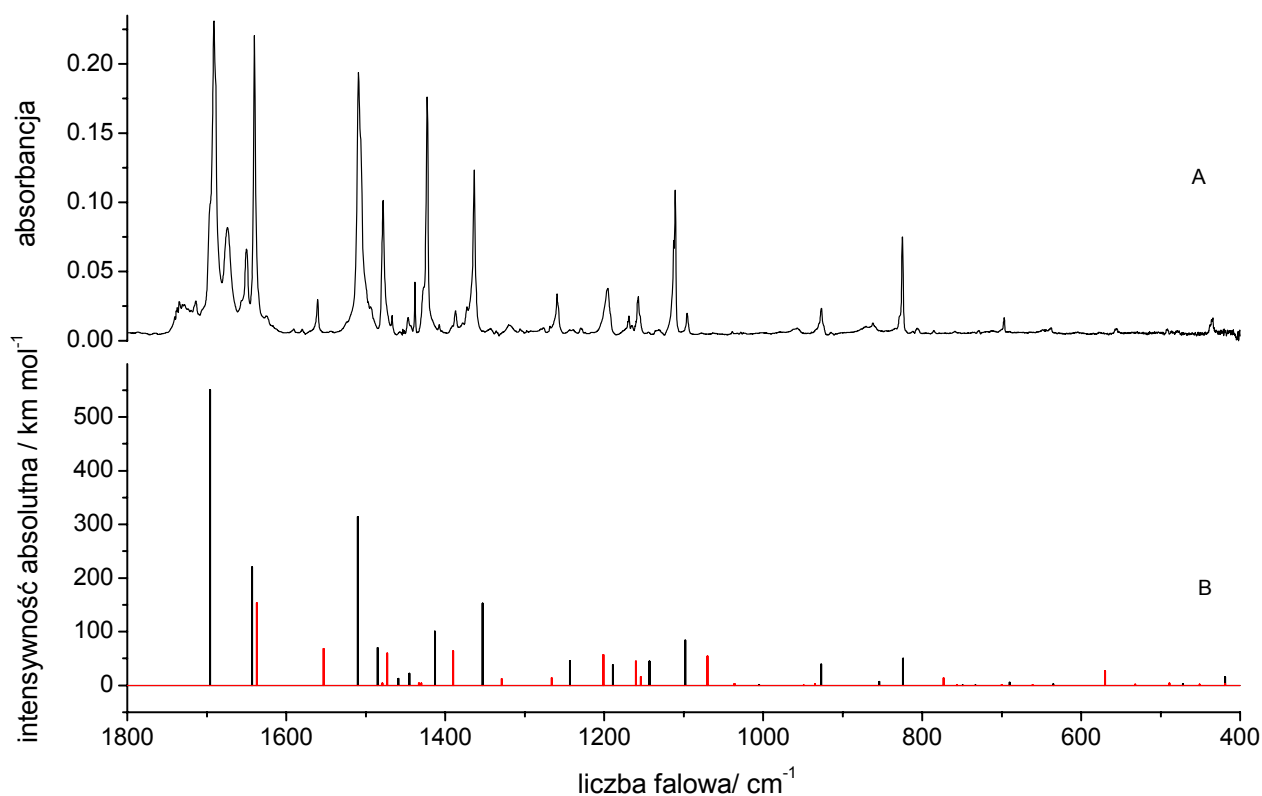
Rysunek V.A.20. Przebieg reakcji fototautomerycznej dla 1-metylo-2-tiouracylu. Wielkością zależną od czasu naświetlania jest stosunek natężenia integralnego pasma $\nu\text{N}(3)\text{-H}$ (przy 3412 cm^{-1}) w danym momencie naświetlania do natężenia tego pasma w chwili początkowej. Linia przerywana przedstawia funkcję opisaną Wzorem V.2. którą przybliżono ten przebieg.

Zanik stężenia formy początkowej jest dobrze opisywany równaniem kinetycznym dla reakcji odwracalnych (Wzór V.2.).

Ilość formy początkowej 1-metylo-2-tiouracylu, która zostaje przetworzona w fotoprodukt, jest istotnie większa niż w przypadku fotoreakcji obserwowanej dla 3-metylo-2-tiouracylu. Jednakże zanik populacji tautomeru ketonowo-tionowego **7a** asymptotycznie dąży do określonej wielkości i po

zużyciu 58% formy początkowej dalszy postęp reakcji został zatrzymany. Na tej podstawie można stwierdzić, że dla 1-metylo-2-tiouracylu również słuszne jest twierdzenie o istnieniu stanu fotostacjonarnego i odwracalności reakcji fototautomerycznej.

Fotoprodukt ketonowo-tiolowy został zidentyfikowany przez porównanie widma doświadczalnego zarejestrowanego po naświetleniu matrycy z widmem przewidzianym teoretycznie dla formy **7b**. Porównanie to przedstawiono na *Rysunku V.A.21*. Dobra zgodność pomiędzy widmem eksperymentalnym a teoretycznym potwierdza, że podczas naświetlania tworzy się tautomer o strukturze **7b**. Interpretację całego widma zamieszczono w *Tabeli A1.12*. (*Aneks 1*).

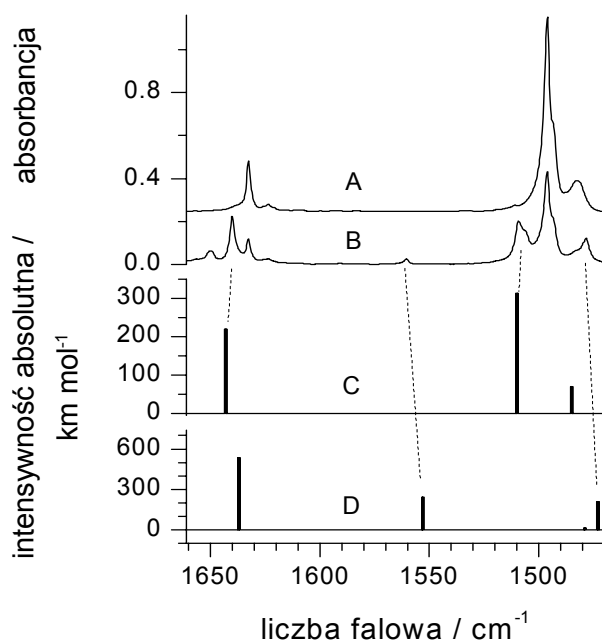


Rysunek V.A.21. Fragment widma doświadczalnego fotoproduktu 1-metylo-2-tiouracylu, zarejestrowanego w matrycy argonowej, w porównaniu z widmem teoretycznym:

(A) - widmo doświadczalne fotoproduktu.

(B) - widmo przewidziane dla formy ketonowo-tiolowej **7b** (w kolorze czarnym) i formy enolowo-tionowej **7c** (w kolorze czerwonym), obliczone na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p) (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98).

W cząsteczce 1-metylo-2-tiouracylu nie tylko grupa tiokarbonylowa C(2)=S usytuowana jest strukturalnie w bezpośrednim sąsiedztwie fragmentu N(3)-H, ale również grupa karbonylowa C(4)=O. W tej sytuacji tautomer enolowo-tionowy **7c** (patrz Schemat V.A.9.), musi być wzięty pod uwagę jako jeden z ewentualnych fotoproduktów. Rzeczywiście, przeprowadzone doświadczenia nad izolowanym matrycowo 1-metylo-2-tiouracylem wykazały, że w trakcie naświetlania nadfioletem wytwarza się niewielka ilość formy enolowo-tionowej **7c**. W widmie naświetlonego promieniowaniem UV 1-metylo-2-tiouracylu występuje niewielka liczba pasm charakterystycznych dla formy **7c**. Jedno z nich to słabe pasmo przy 1569 cm⁻¹ (Rysunek V.A.22.). To pasmo (Rysunek V.A.22., widmo B) może być przyporządkowane wyłącznie pasmu o częstości 1553 cm⁻¹ w widmie symulowanym dla formy **7c** (Rysunek V.A.22., widmo D). W widmie teoretycznym formy **7b** pasmo o zbliżonej częstości nie występuje (Rysunek V.A.22., widmo C).



Rysunek V.A.22. Fragment widma w podczerwieni izolowanego matrycowo 1-metylo-2-tiouracylu w porównaniu z widmami form przewidzianymi teoretycznie (DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p))

(A) - widmo po napyleniu;

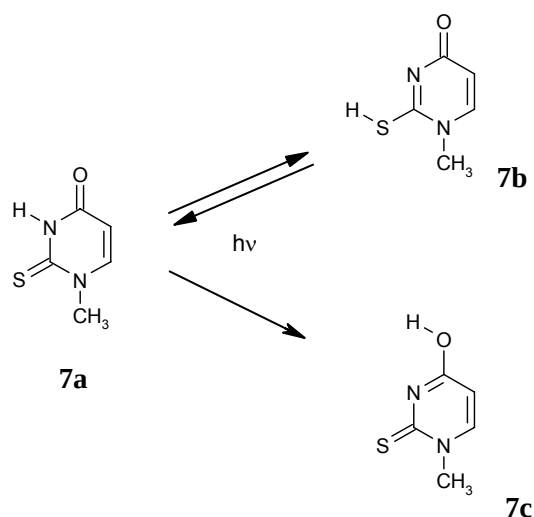
(B) - widmo po 400 minutach naświetlania promieniowaniem UV ($\lambda > 295$ nm);

(C) - widmo tautomeru **7b**;

(D) - widmo tautomeru **7c**;

(liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98).

Hipotezę o generowaniu w sposób fotochemiczny niewielkiej ilości tautomeru enolowo-tionowego **7c** potwierdza fakt pojawienia się i wzrostu w trakcie napyłania bardzo słabego pasma przy 3543 cm^{-1} . Położenie tego pasma w widmie w podczerwieni jest bardzo charakterystyczne dla częstości drgania rozciągającego grupy O-H.



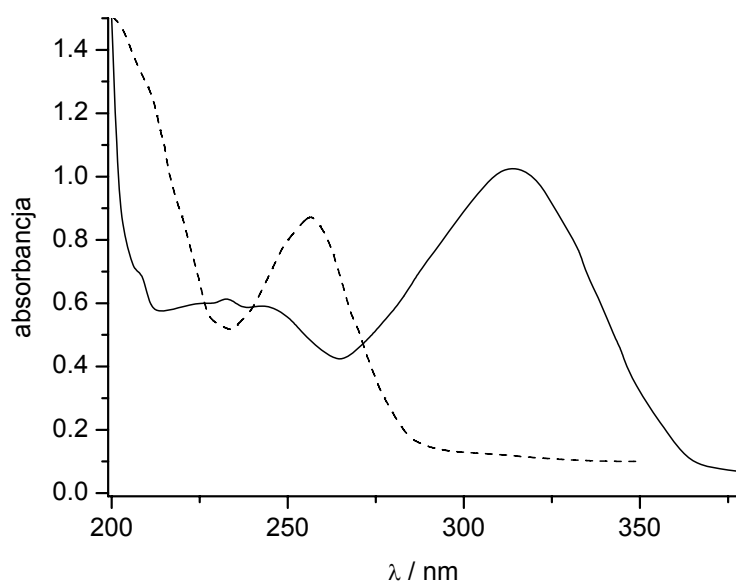
Schemat V.A.10. Reakcje fotoizomeryzacji, zaobserwowane w cząsteczce 1-metylo-2-tiouracylu

Ostateczny schemat reakcji zachodzących pod wpływem promieniowania UV dla izolowanego matrycowo 1-metylo-2-tiouracylu jest przedstawiony na Schemacie V.A.10.

V.2.B. 4-tiouracyle

Blisko 40 lat temu 4-tiourydyna została wykryta w tRNA *Escherichia coli* [6, 200]. Ten rzadki nukleotyd występuje naturalnie w tRNA niektórych bakterii. Może on być również wprowadzany sztucznie w miejsce uracylu lub tyminy. Szereg późniejszych prac poświęcono badaniom nad mechanizmem biosyntezy 4-tiourydyny w tRNA [201-204].

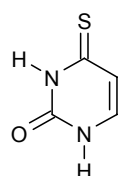
Powodem znacznego zainteresowania 4-tiourydyną i 4-tiouracylem jest ich znaczenie biologiczne - są one wciąż bardzo intensywnie badane [201, 202, 205, 206]. Już w latach 60-tych zaobserwowano, że naświetlanie tRNA z bakterii *E. coli* promieniowaniem o długości 334 nm powoduje powstanie połączenia kowalencyjnego między 4-tiourydyną w pozycji 8 i cytydyną w pozycji 13 w obrębie tej samej cząsteczki [207]. Wykazano w ten sposób, że 4-tiouracyl może być stosowany jako wewnętrzny „próbny”, czuły na promieniowanie UV. Obecnie 4-tiouracyl jest szeroko wykorzystywany jako centrum fotoaktywne w doświadczeniach z zastosowaniem indukowanego światłem zszywania RNA-RNA lub RNA-białko (ang., *photocrosslinking methods*). 4-Tiouracyl w RNA można selektywnie wzbudzać, gdyż jego elektronowe widmo absorpcyjne jest przesunięte ku czerwieni (maksimum absorpcji jest położone przy ok. 330 nm). Wszystkie inne główne składniki RNA absorbują przy długościach fali krótszych niż 300 nm. Na *Rysunku V.B.1.* pokazano, że zastąpienie w cząsteczce uracylu atomu tlenu w pozycji 4 przez atom siarki powoduje znaczne przesunięcie pasma absorpcyjnego π - π^* w stronę fal dłuższych: od 260 nm w uracylu do 330 nm w widmie 4-tiouracylu.



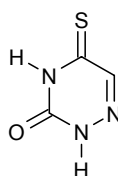
Rysunek V.B.1. Widmo absorpcji w nadfiolecie uracylu [195] i 4-tiouracylu [196] w fazie gazowej. Linia przerywana – widmo uracylu, linia ciągła – widmo 4-tiouracylu.

4-Tiouracyl jest dobrym chromoforem i można go wykorzystać jako znacznik luminescencyjny w badaniach oddziaływań kwas nukleinowy-białko i kwas nukleinowy-kwas nukleinowy [208]. 4-Tiourydyna i jej pochodne były również badane z punktu widzenia ich zastosowania w chemioterapii [209].

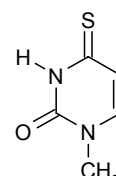
W niniejszej pracy zbadano monomeryczny 4-tiouracyl, 1-metylo-4tiouracyl oraz 6-aza-4-tiouracyl (Schemat V.B.1.) izolowane w argonowych matrycach niskotemperaturowych. Zbadano również przemiany fotochemiczne, jakim podlegają te cząsteczki pod wpływem promieniowania UV.



4-tiouracyl



6-aza-4-tiouracyl



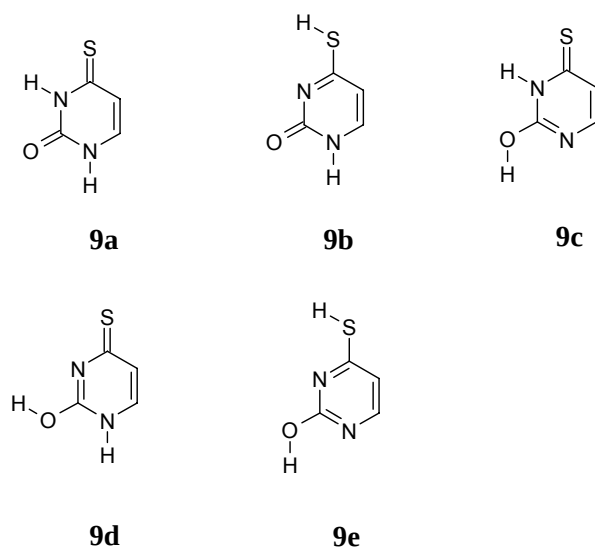
1-metylo-4-tiouracyl

Schemat V.B.1. 4-Tiouracyl i jego pochodne w formie ketonowo-tionowej.

Wszystkie fotoprodukty wytworzone w trakcie naświetlań matryc promieniowaniem UV były zidentyfikowane poprzez porównanie ich widm w podczerwieni z widmami przewidzianymi teoretycznie dla wszystkich możliwych form tautomerycznych tych cząsteczek.

Najbardziej stabilną energetycznie strukturą cząsteczki 4-tiouracylu jest tautomer ketonowo-tionowy (*Schemat V.B.1.*). Wykazano istnienie tej struktury (w formie niejonowej cząsteczki) jako silnie dominującej w roztworach wodnych i w innych rozpuszczalnikach [210]. Badania krystalograficzne 4-tiourydyny doprowadziły do identyfikacji tylko jednego tautomeru ketonowo-tionowego w fazie krystalicznej [211]. Tautomeria cząsteczek tiouracyli izolowanych w matrycach z gazów szlachetnych została już opisana w kilku pracach [189, 192, 212, 213]. Badania te pokazały że w matrycach niskotemperaturowych 4-tiouracyl, tak jak 2-tiouracyl, występuje wyłącznie w formie ketonowo-tionowej.

Obserwacje te dobrze się zgadzają z wynikami obliczeń teoretycznych na poziomie MP4(SDQ)/6-311G(2d,2p)//MP2/6-31G(d,p) [214], które przewidują formę ketonowo-tionową **9a** (*Schemat V.B.2.*) jako najbardziej stabilną energetycznie, a formy enolowo-tionową **9c**, ketonowo-tiolową **9b** i enolowo-tiolową **9e** jako izomery o energiach wyższych o odpowiednio 44, 64 i 53 kJ mol⁻¹. Stany wzbudzone i przejścia elektronowe w 4-tiouracylu również były badane teoretycznie [215, 216].



Schemat V.B.2. Formy tautomeryczne 4-tiouracylu.

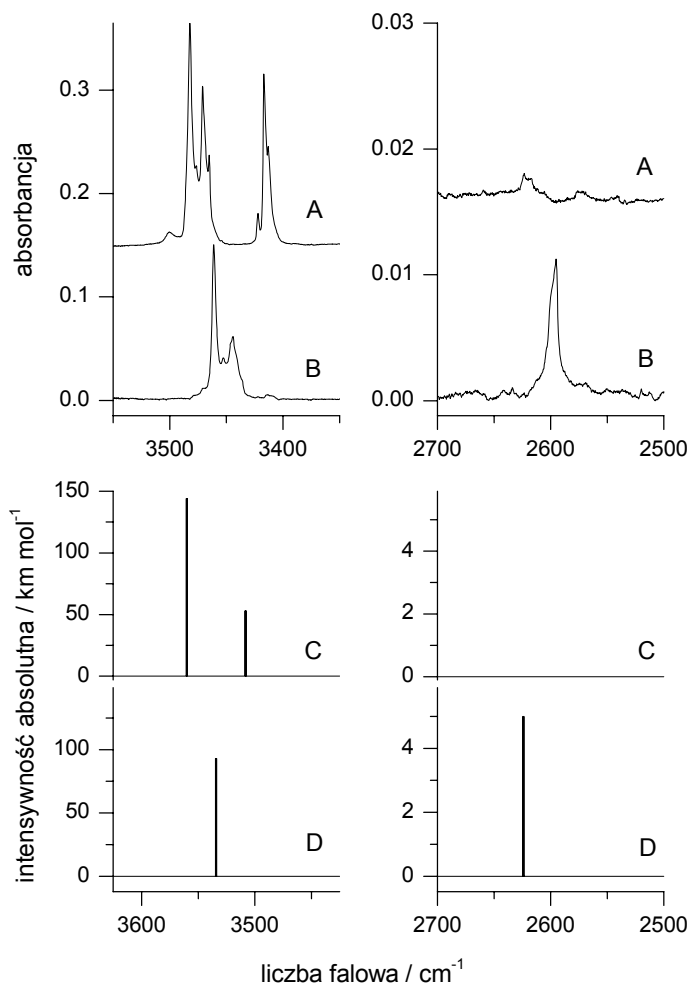
4-Tiouracyl ma budowę zbliżoną do struktury 4-tiopirymidyny [28], dla której w warunkach izolacji matrycowej zaobserwowano fototautomerię $\text{tion} \rightarrow \text{tiol}$ (*Schemat IV.5.*) Dlatego można się spodziewać, że taka fotoreakcja zajdzie również dla 4-tiouracylu. Jednak nie potrafimy przewidzieć *a priori* własności fotochemicznych cząsteczek omawianych w tej pracy. Na przykład, dla podobnej pary związków, z grupą karbonylową zamiast tiokarbonylowej, stwierdzono fototransformację $\text{keto} \rightarrow \text{enol}$ dla 4(3*H*)-pirymidynonu [198, 217] (*Schemat IV.4.*), ale nie zaobserwowano żadnej fototautomerii w przypadku uracylu.

Z drugiej strony, reakcję podwójnego fotoprzeniesienia protonu wykryto dla izolowanego matrycowo 2,4-ditiouracylu (*Rozdział V.2.C.* i odnośnik [33]). Forma ditionowa tego związku po naświetleniu promieniowaniem UV została przekształcona w tautomer ditiolowy. Interesujące więc stało się wyjaśnienie eksperymentalne, czy w przypadku fototautomerycznej transformacji 4-tiouracylu (o ile ta reakcja w ogóle zachodzi) przeniesienie będzie dotyczyło obu protonów z grup NH czy tylko jednego z nich.

4-Tiouracyl.

Monomery 4-tiouracylu.

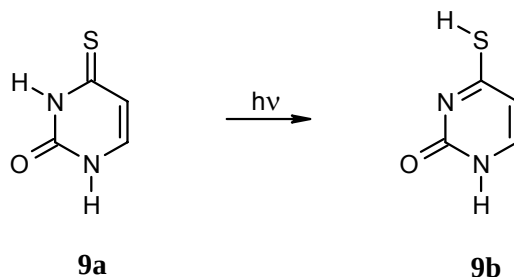
Widmo w podczerwieni 4-tiouracylu izolowanego w matrycy argonowej jest przedstawione na *Rysunkach V.B.2.A* i *V.B.3.A*. Widmo zarejestrowane obecnie [218] bardzo dobrze zgadza się z widmami 4-tiouracylu, które już wcześniej zostały opublikowane [189, 192, 212], i były otrzymane w podobnych warunkach.



Rysunek V.B.2. Fragmenty widma w podczerwieni 4-tiouracylu izolowanego w matrycy argonowej: (A) – przed naświetlaniem UV; (B) – po naświetleniu UV ($\lambda > 345$ nm). Widma przewidziane teoretycznie na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p): (C) – dla formy ketonowo-tionowej **9a** i (D) – dla formy ketonowo-tiolowej **9b**. (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98).

Widmo doświadczalne zostało następnie porównane z widmem przewidzianym teoretycznie na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p) dla zoptymalizowanej struktury tautomeru **9a**. Uzyskana dobra zgodność potwierdziła wcześniejsze wnioski, że monomery 4-tiouracylu przyjmują formę tautomeryczną ketonowo-tionową. Obecne, nowe obliczenia widm zostały wykonane na wyższym poziomie teorii niż podane w literaturze. Otrzymane położenia i intensywności pasm (porównane z odpowiednimi wartościami doświadczalnymi) podane są w Tabeli A.2.2. (Aneks 2). Pasma teoretyczne zostały przyporządkowane drganiom normalnym uzyskanym przy zastosowaniu współrzędnych wewnętrznych podanych w Tabeli A.2.1.

Widmo 4-tiouracylu izolowanego w matrycy zamiast składać się z pojedynczych pasm, odpowiadających drganiom normalnym, jest bardziej skomplikowane gdyż, jak to widać na rysunkach, pasma są rozszczepione. Taka multipletowa struktura pasm odzwierciedla oddziaływania między cząsteczką a otoczeniem matrycowym, które mogą być różne dla każdego z otoczeń cząsteczek znajdujących się w sieci atomów matrycy [219].



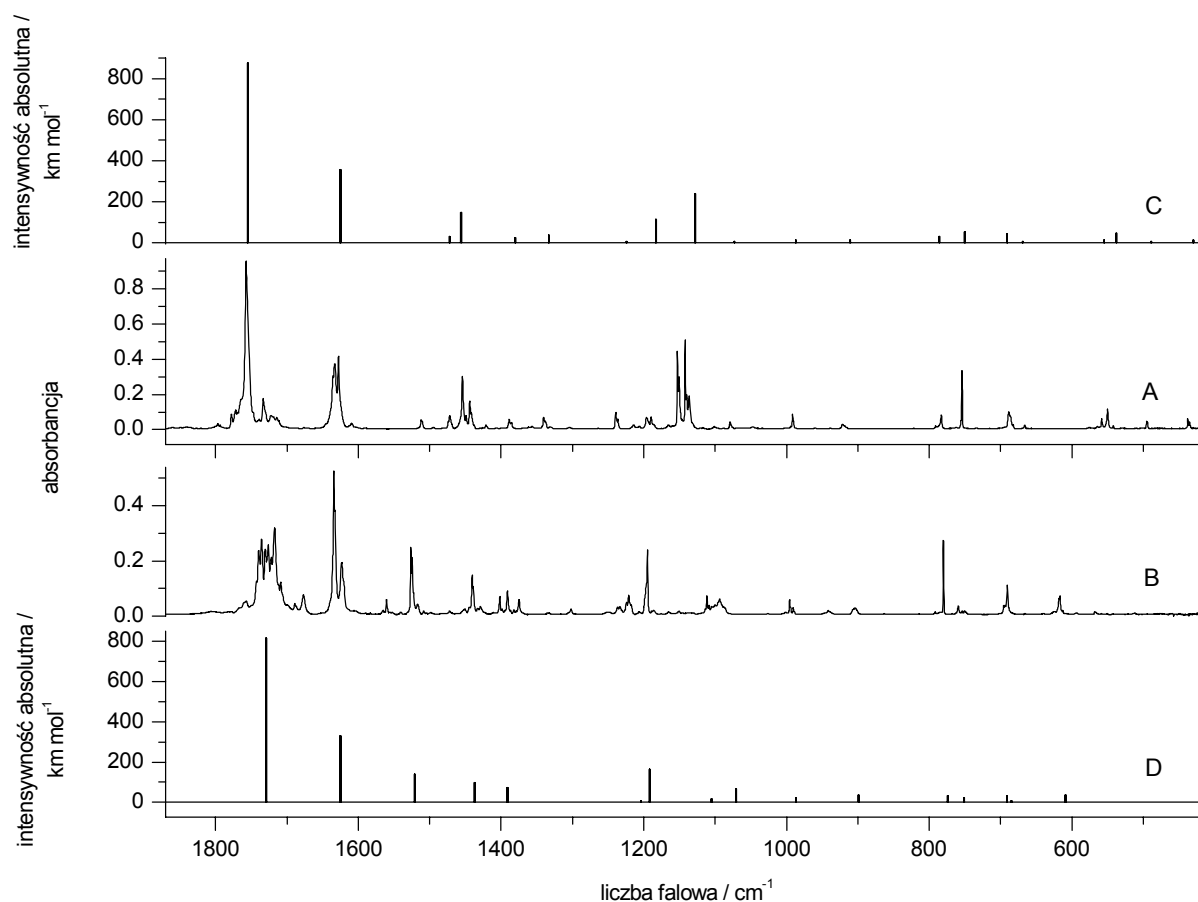
Schemat V.B.3. Reakcje fotoizomeryzacji, zaobserwowane w 4-tiouracylu.

Wpływ promieniowania UV na strukturę cząsteczki 4-tiouracylu.

Naświetlanie 4-tiouracylu izolowanego w matrycy Ar przy zastosowaniu filtrowanego promieniowania o długościach fali $\lambda > 345$ nm doprowadziło do całkowitej przemiany fotochemicznej cząsteczek. Po naświetleniu UV, pasma absorpcyjne odpowiadające drganiom rozciągającym grup N(1)-H i N(3)-H (początkowo obserwowane przy 3482/3471 i 3417 cm^{-1}) całkowicie zanikły (Rysunek V.B.2.). Również w pozostałym zakresie widmowym zanikły pasma obecne w widmie początkowym (Rysunek V.B.3.). W nowym widmie, które powstało w wyniku naświetlania, w obszarze charakterystycznym dla drgań rozciągających grupy NH istnieje tylko jedno pasmo przy 3461/3444 cm^{-1} (rozszczepienie), (patrz Rysunek V.B.2., część B). Oprócz tego, w wyniku naświetlania pojawiło się nowe pasmo przy 2595 cm^{-1} , w obszarze widmowym charakterystycznym dla pasm związanych z drganiami rozciągającymi grup SH.

Obecność w nowym widmie jednego pasma związanego z drganiem grupy NH i jednego pasma pochodzącego od drgania SH sugeruje, że wskutek naświetlania cząsteczki przekształciły się w formę ketonowo-tiolową. Widmo fotoproduktu zostało porównane z widmem przewidzianym teoretycznie dla

formy tautomerycznej **9b**. Okazało się, że w obszarze wyższych częstotliwości pasmo (uzyskane w obliczeniach) pochodzące od drgania rozciągającego N(1)-H formy ketonowo-tiolowej ma częstość pośrednią w stosunku do częstości pasm NH w widmie przewidzianym dla formy początkowej. Jak to widać na *Rysunku V.B.2.* również w widmie doświadczalnym „nowe” pasmo związane z drganiem NH jest położone podobnie względem pasm widma początkowego. W pozostałym obszarze spektralnym uzyskane widmo doświadczalne fotoproduktu dobrze zgadza się z widmem przewidzianym na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p) dla formy ketonowo-tiolowej **9b** (*Rysunek V.B.3*).



Rysunek V.B.3. Widmo w podczerwieni 4-tiouracylu izolowanego w matrycy argonowej: (A) – przed naświetleniem UV; (B) – po naświetleniu UV ($\lambda > 345 \text{ nm}$). Widma przewidziane teoretycznie na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p): (C) – dla formy ketonowo-tionowej **9a** i (D) – dla formy ketonowo-tiolowej **9b** 4-tiouracylu. (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98).

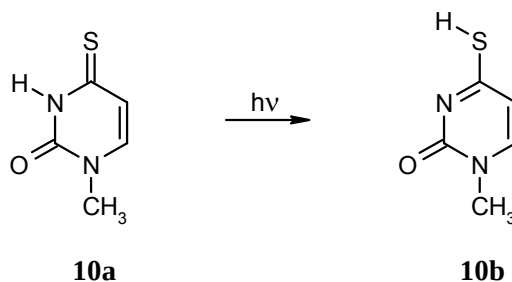
Widma przewidziane teoretycznie dla innych struktur nie mają odpowiednika w widmie doświadczalnym. Na tej podstawie można wyciągnąć wniosek, że w wyniku naświetlania UV cząsteczka 4-tiouracylu przekształca się w rzadką

formę ketonowo-tiolową **9b**. Jest to pierwsza bezpośrednia obserwacja takiej formy 4-tiouracylu.

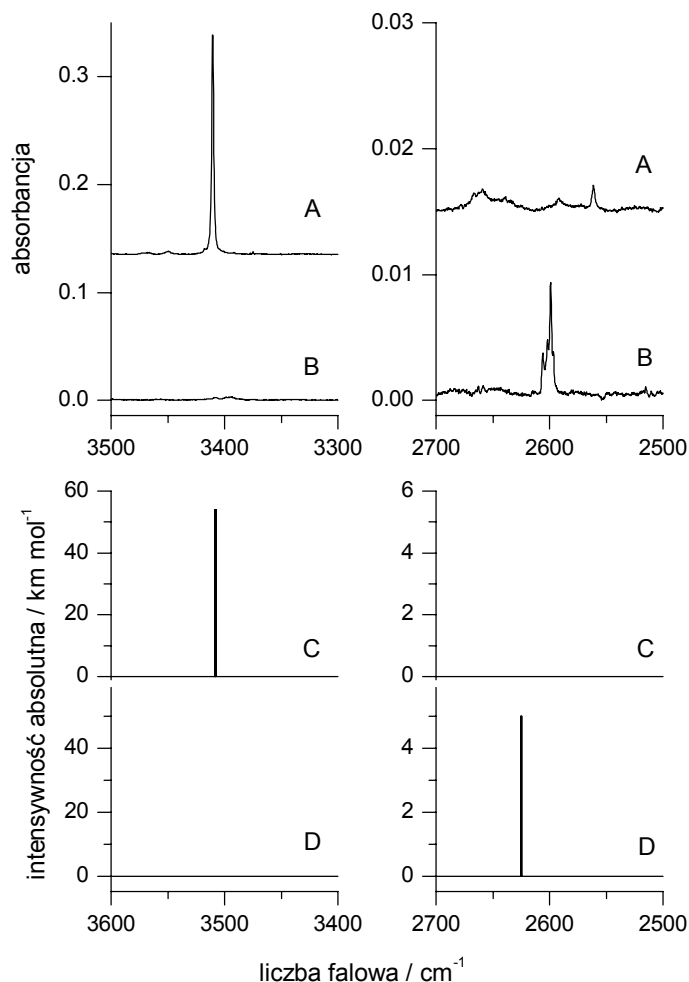
W Tabeli A2.3. (Aneks 2) zebrano położenia i intensywności pasm obserwowanych w widmie fotoproduktu i porównano je z widmem przewidzianym teoretycznie na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p).

1-Metylo-4-tiouracyl

Centrum aktywne reakcji fototautomerycznej obserwowanej w cząsteczce 4-tiouracylu jest ulokowane we fragmencie cząsteczki S=C(4)-N(3)-H. W związku z tym można się spodziewać, że podstawienie grupy metylowej do atomu azotu w pozycji N(1) nie powinno istotnie wpłynąć na właściwości fotochemiczne cząsteczki. Taki podstawnik metylowy może imitować grupę cukrową w nukleozydzie tworzoną przez 4-tiouracyl. Aby sprawdzić jaki wpływ ma ten rodzaj modyfikacji cząsteczki na jej właściwości fotochemiczne, zbadano przemiany zachodzące w cząsteczce 1-metylo-4-tiouracylu pod wpływem promieniowania UV. Z poprzednich doniesień wiadomo, że cząsteczki tego związku izolowane w matrycy niskotemperaturowej przyjmują formę ketonowo-tionową **10a** (Schemat V.B.4) [189].



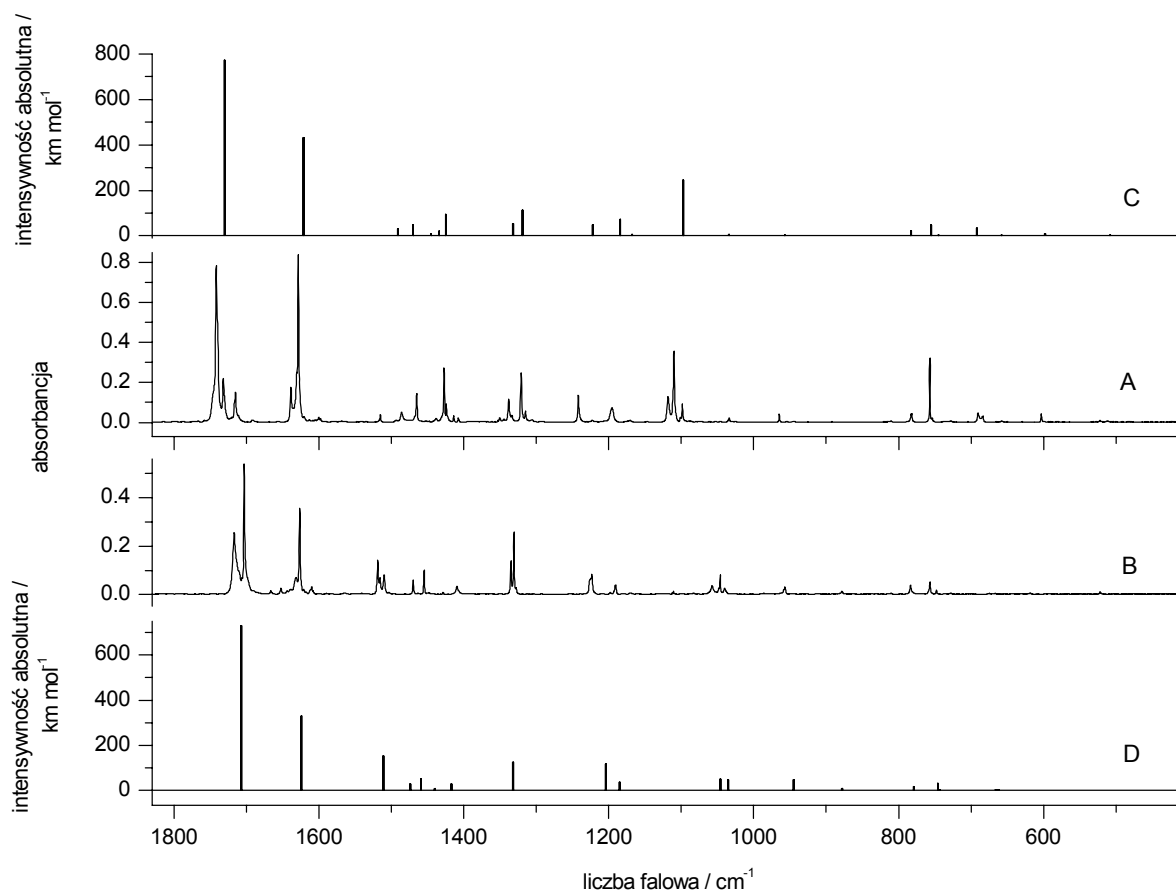
Schemat V.B.4. Reakcje fototautomeryzacji, zaobserwowane w 1-metylo-4-tiouracylu.



Rysunek V.B.4. Fragmenty widm w podczerwieni 1-metylo-4-tiouracylu izolowanego w matrycy argonowej: (A) – po napyleniu matrycy; (B) – po naświetleniu matrycy promieniowaniem UV ($\lambda > 345$ nm). Widma przewidziane teoretycznie na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p): (C) – dla formy ketonowo-tionowej **10a** i (D) – dla formy ketonowo-tiolowej **10b** 1-metylo-4-tiouracylu. (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0,98)

Na Rysunku V.B.4 zaprezentowano zakres wysokich częstości w widmie 1-metylo-4-tiouracylu izolowanego w matrycy argonowej. W widmie uzyskanym po napyleniu matrycy pasmo drgania rozciągającego grupy N(3)-H znajduje się przy częstości 3410 cm⁻¹. Pozycja tego pasma jest bardzo bliska położenia odpowiedniego pasma w widmie 4-tiouracylu (3417 cm⁻¹). Po naświetleniu matrycy filtrowanym promieniowaniem o $\lambda > 345$ nm widmo uległo zmianie. Pasma obecne w widmie początkowym zanikły, a pojawiły się nowe pasma, które świadczą o wytworzeniu fotoproduktu. W widmie zarejestrowanym po naświetlaniu UV, w obszarze 3500 – 3300 cm⁻¹ nie ma żadnych pasm absorpcyjnych (patrz Rysunek V.B.4.). Natomiast nowe pasmo pojawiło się w

widmie fotoproduktu przy częstotliwości 2599 cm^{-1} . Jest to częstota charakterystyczna dla pasm pochodzących od drgania rozciągającego grupy SH. Położenie tego pasma jest bardzo bliskie pozycji analogicznego pasma, zaobserwowanego przy 2595 cm^{-1} w widmie formy ketonowo-tiolowej 4-tiouracylu.



Rysunek V.B.5. Widmo w podczerwieni 1-metylo-4-tiouracylu izolowanego w matrycy argonowej: (A) – przed naświetleniem UV; (B) – po naświetleniu UV ($\lambda > 345\text{ nm}$). Widma przewidziane teoretycznie na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p): (C) – dla formy ketonowo-tionowej **10a** i (D) – dla formy ketonowo-tiolowej **10b** 1-metylo-4-tiouracylu. (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98)

Widma przedstawione na Rysunku V.B.5. dobrze ilustrują efekt naświetlania matrycy. Widać, że zmiany dotyczą całego zakresu spektralnego. Dolna część zarejestrowanego po naświetleniu promieniowaniem UV widma w podczerwieni 1-metylo-4-tiouracylu jest porównana z widmem obliczonym dla tautomeru ketonowo-tiolowego **10b**. Pasma pochodzące od drgania rozciągającego grupy C=O ($\nu\text{ C=O}$) jest położone w widmie fotoproduktu przy częstotliwości niższej (1703 cm^{-1}) niż pasmo $\nu\text{ C=O}$ w widmie początkowej formy

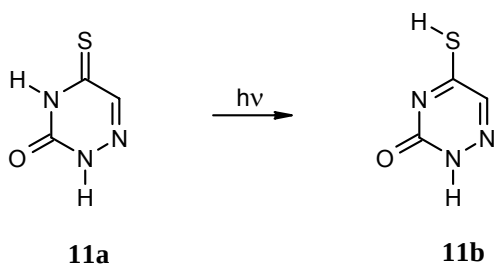
ketonowo-tionowej **10a** (1742 cm^{-1}). Taką samą zmianę położenia zaobserwowano również w widmach 4-tiouracylu przed i po naświetleniu. Dla obu związków pozycje pasm $\nu\text{C=O}$ w widmach tautomerów **10a** i **10b** są bardzo dobrze przewidziane teoretycznie. Łatwo też zauważyć dobrą zgodność między widmem fotoproduktu i widmem symulowanym dla formy ketonowo-tiolowej. Jest to bardzo przekonujący dowód na to, że w wyniku naświetlania 1-metylo-4-tiouracylu powstaje tautomer ketonowo-tiolowy. Podstawienie grupy metylowej nie zmieniło charakteru fotoreakcji: w obu związkach, w 4-tiouracylu oraz 1-metylo-4-tiouracylu, zachodzi wewnątrzcząsteczkowe fotoprzeniesienie protonu, prowadzące do przemiany **10a** $\rightarrow$ **10b** (Schemat V.B.3).

Położenia i intensywności pasm obserwowanych w widmach 1-metylo-4-tiouracylu w matrycy po jej napyleniu i w matrycy po naświetleniu zebrano w Tabelach A2.5. i A2.6 (Aneks 2). Tam są porównano je z widmem przewidzianym teoretycznie na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p), odpowiednio dla formy ketonowo-tionowej **10a** i ketonowo-tiolowej **10b**.

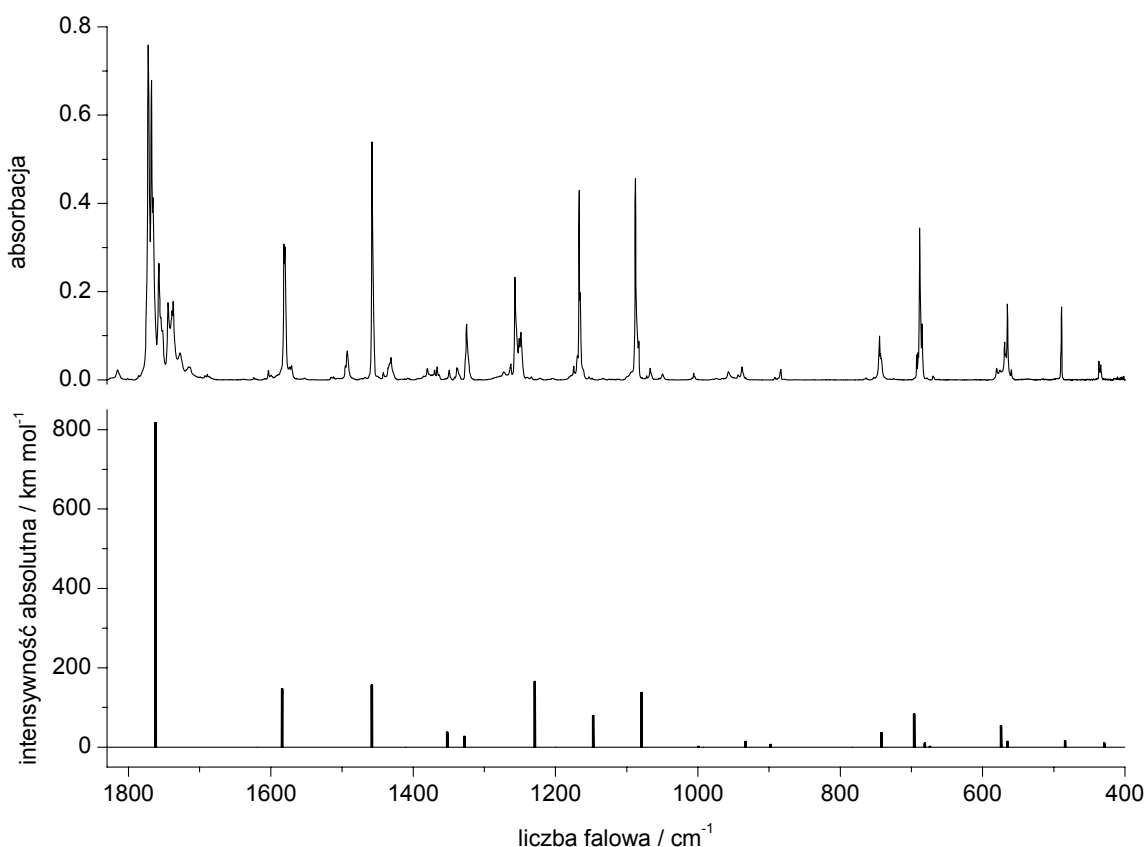
6-Aza-4-tiouracyl.

Monomery 6-aza-4-tiouracylu.

Widmo w podczerwieni 6-aza-4-tiouracylu izolowanego w matrycy argonowej przedstawione jest na Rysunkach V.B.6 i V.B.7.A. Tautomeria i widma w podczerwieni monomerów tego związku izolowanego w matrycach argonowych i azotowych były badane już wcześniej [78]. Obecnie widmo zostało na nowo zinterpretowane na podstawie porównania z wynikami obliczeń na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p). Interpretacja była prosta, gdyż widmo otrzymane teoretycznie bardzo dobrze pasuje do widma otrzymanego w matrycy. Częstości i intensywności pasm w widmie eksperymentalnym oraz te same wartości otrzymane w obliczeniu wraz z opisem drgań odpowiadających tym pasmom zamieszczono w Tabeli A2.8. Z analizy widma wynika, że 6-aza-4-tiouracyl izolowany w matrycy argonowej istnieje wyłącznie w postaci formy ketonowo-tionowej **11a** (Schemat V.B.5.).



Schemat V.B.5. Reakcja fotoizomeryzacji, zaobserwowane w pochodnych 6-aza-4-tiouracylu.



Rysunek V.B.6. Fragment widma doświadczalnego 6-aza-4-tiouracylu, zarejestrowanego w matrycy argonowej, w odniesieniu do widma teoretycznego obliczonego dla formy ketonowo-tionowej **11a** na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p) (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98)

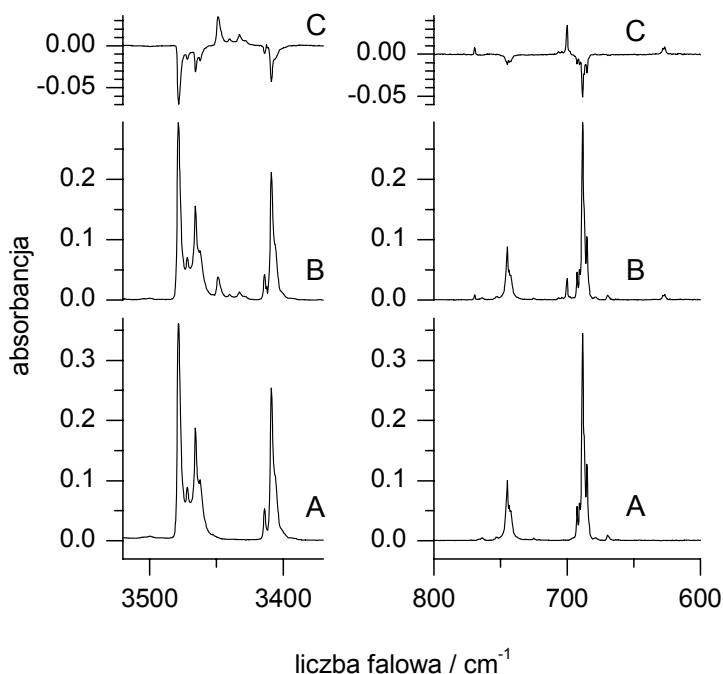
Wpływ promieniowania UV na strukturę cząsteczki 6-aza-4-tiouracylu.

Zastąpienie w strukturze 4-tiouracylu grupy C(6)-H przez atom azotu może wpłynąć na stany wzbudzone i w konsekwencji na fotochemię cząsteczki. Z drugiej strony, właściwości fotoaktywnego fragmentu S=C(4)-N(3)-H dla cząsteczek 4-tiouracylu, 1-metylo-4-tiouracylu i 6-aza-4-tiouracylu w stanie

podstawowym powinny być bardzo podobne. Sugerują to bardzo zbliżone położenia pasm ν N(3)H obserwowane w widmach tych trzech związków – odpowiednio: 3417, 3410 i 3408 cm^{-1} .

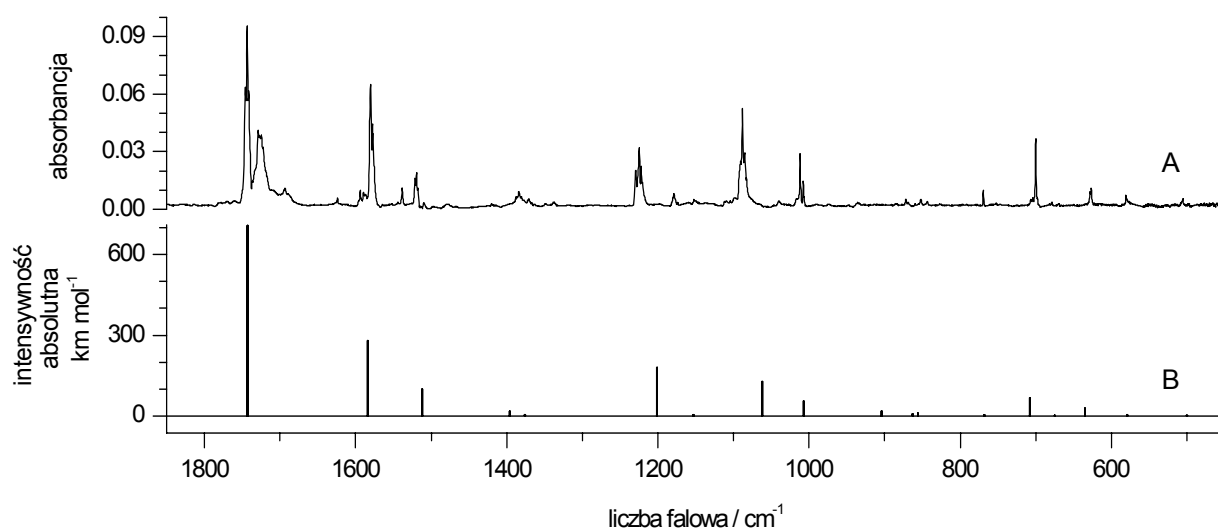
Mając na uwadze fotoreakcje zachodzące w cząsteczkach 4-tiouracylu i 1-metylo-4-tiouracylu, można się spodziewać podobnej reakcji fototautomerycznej typu $\text{tion} \rightarrow \text{tiol}$ dla cząsteczki 6-aza-4-tiouracylu. I rzeczywiście, naświetlanie 6-aza-4-tiouracylu promieniowaniem UV o długości fali $\lambda > 345 \text{ nm}$ doprowadziło do zmniejszenia natężeń pasm w widmie początkowym formy ketonowo-tionowej **11a** i utworzenia nowych pasm widma fotoproduktu. Nie udało się przeprowadzić fotoreakcji do wyczerpania całej ilości substratu.

Obserwowane zmiany w widmie pod wpływem naświetlania matrycy ilustruje *Rysunek V.B.7*. W widmie po naświetleniu obecne są zarówno pasma formy wyjściowej jak i fotoproduktu (te ostatnie pokazane jako pasma dodatnie na widmie różnicowym – *Rysunek V.B.7*, widmo C).



Rysunek V.B.7. Fragmenty widm w podczerwieni 6-aza-4-tiouracylu izolowanego w matrycach argonowych: (A) – przed naświetlaniem UV; (B) – po naświetlaniu UV ($\lambda > 345 \text{ nm}$); (C) – widmo przedstawiające różnicę pomiędzy widmami A i B.

Podobnie jak dla 4-tiouracylu, również w widmie fotoproduktu otrzymanym po naświetleniu 6-aza-4-tiouracylu powstało nowe pasmo przy częstotliwości 3448 cm^{-1} , pochodzące od drgania νNH . Także w tym przypadku pasmo to położone jest pomiędzy pasmami $\nu\text{N(1)H}$ i $\nu\text{N(3)H}$ (odpowiednio, $3478/3466$ i 3408 cm^{-1}) widma formy początkowej ketonowo-tionowej **11a**. Oprócz tego w widmie fotoproduktu można wyodrębnić nowe pasmo o częstotliwości 2593 cm^{-1} ; jest to częstość charakterystyczna dla drgania rozciągającego grupy S-H.



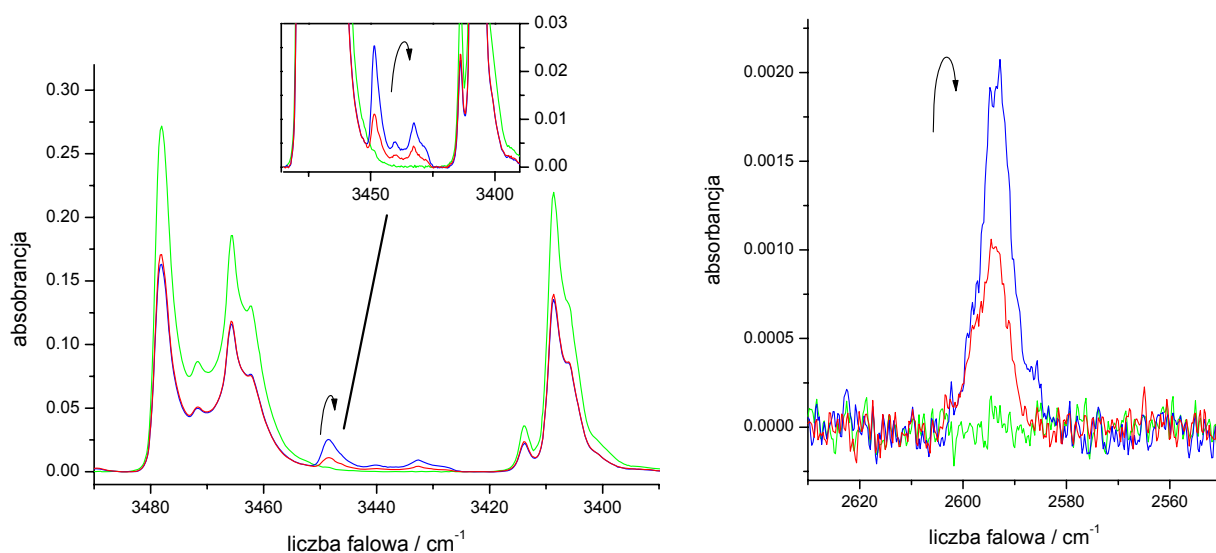
Rysunek V.B.8. Porównanie: (A) - widma w podczerwieni fotoproduktu generowanego po naświetleniu UV ($\lambda > 345\text{ nm}$) cząsteczki 6-aza-4-tiouracylu izolowanego w matrycy argonowej; i (B) - widma obliczonego teoretycznie na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p) dla tautomeru ketonowo-tiolowego **11b**. (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98)

Pomimo tego, że intensywności pasm fotoproduktu są małe, udało się wyodrębnić, na drodze odejmowania widm otrzymanych przed i po naświetleniu, widmo fotoproduktu. Na *Rysunku V.B.8.* porównano je z widmem przewidzianym teoretycznie (na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p)) dla tautomeru ketonowo-tiolowego **11b**. Widoczna jest dobra zgodność między widmem doświadczalnym, a widmem teoretycznym dla tego tautomeru. Na tej podstawie można zidentyfikować produkt fotoreakcji jako tautomer ketonowo-tiolowy **11b**. Położenia i względne intensywności pasm przypisanych do widma fotoproduktu otrzymanego w wyniku naświetlania matrycy zebrano w

Tabeli A2.9 (Aneks 2). W tabeli widmo to zestawiono z wynikami obliczeń i w ten sposób dokonano jego interpretacji.

Wydajność fotoreakcji $\text{tion} \rightarrow \text{tiol}$ w cząsteczce 6-aza-4-tiouracylu jest znacznie niższa niż dla opisanych powyżej reakcji fototautomerii w 4-tiouracylu i 1-metylo-4-tiouracylu. Po 3 godzinach naświetlania UV ($\lambda > 345 \text{ nm}$) zostało skonsumowane zaledwie 18 % początkowego materiału. W trakcie reakcji wyprodukowano odpowiednio małą ilość fototautomeru ketonowo-tiolowego **11b** (Rysunek V.B.7.).

Jednym z możliwych powodów może być to, że jednocześnie podczas naświetlania zachodzi fotoreakcja odwrotna $\text{tiol} \rightarrow \text{tion}$. Powtórne naświetlenie matrycy promieniowaniem UV o mniejszej długości fali potwierdziło takie przypuszczenie: po piętnastominutowym naświetleniu promieniowaniem UV, tym razem o długości fali $\lambda > 270 \text{ nm}$, intensywność pasm fotoproduktu (wygenerowanego uprzednio pod wpływem promieniowania UV o długości fali $\lambda > 345 \text{ nm}$) zmniejszyła się (Rysunek V.B.9.), a pasma pochodzące od początkowej formy ketonowo-tionowej **11a** znów narosły.



Rysunek V.B.9. Fragmenty widm w podczerwieni izolowanego matrycowo 6-aza-4-tiouracylu. Zielona krzywa – widmo po napełnieniu; niebieska krzywa – widmo po 135 minutach naświetlania UV ($\lambda > 345 \text{ nm}$); czerwona krzywa – widmo po kolejnym 15 minutowym naświetlaniu UV ($\lambda > 270 \text{ nm}$).

Jest to dowodem na odwracalny charakter obserwowanej reakcji $\text{tion} \rightleftharpoons \text{tiol}$. Jednak narastanie pasm formy początkowej związane z odwracalnością fotoreakcji było bardzo słabe, gdyż jednocześnie następował rozkład cząsteczek pod wpływem światła (w widmie wybudowały się bardzo słabe pasma nieobecne poprzednio). Ślady spektralne świadczące o fotodekompozycji były obserwowane w widmach matryc naświetlanych promieniowaniem UV o długości fali krótszej niż 345 nm dla wszystkich monomerów 4-tiouracyli, badanych w niniejszej pracy.

Fotoodwracalność reakcji typu $\text{tion} \rightleftharpoons \text{tiol}$ wykazano wcześniej dla 2-tiouracylu, 6-aza-2-tiotyminy, 1-metylo-2-tiouracylu i 3-metylo-2-tiouracylu w **Rozdziale V.2.A.** i opublikowano w ref. [213]

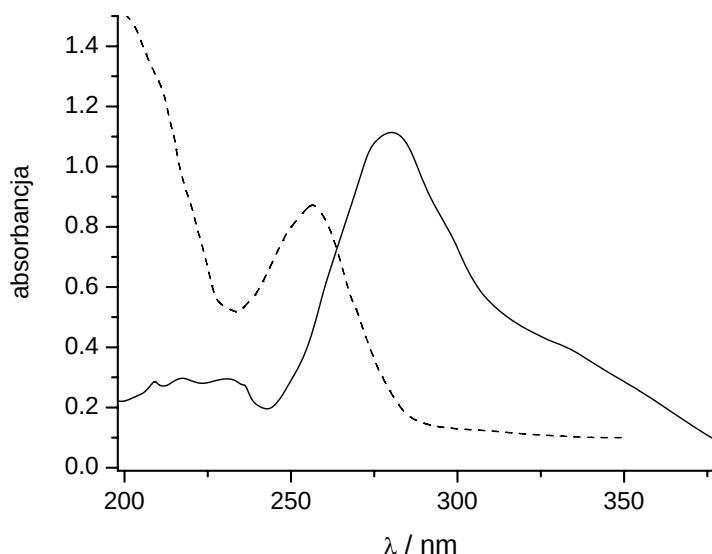
Pod wpływem naświetlania matrycy promieniowaniem UV ($\lambda > 345 \text{ nm}$) część cząsteczek 6-aza-4-tiouracylu uległa przemianie do rzadkiej formy tautomerycznej ketonowo-tiolowej **11b**, zgodnie ze *Schematem V.B.5.* Najprawdopodobniej dla tej cząsteczki reakcja fototautomerii jest odwracalna i w wyniku naświetlania uzyskuje się stan fotostacjonarny. Odwracalność reakcji $\text{tion} \rightleftharpoons \text{tiol}$, której nie zaobserwowano dla 4-tiouracylu i 1-metylo-4-tiouracylu, może być związana z zastąpieniem grupy C(6)-H w pierścieniu heterocyklicznym atomem azotu.

V.2.C. 2,4-Ditiouracyle.

Pochodne tiouracyli budzą zainteresowanie nie tylko z powodu swej nie do końca wyjaśnionej roli w strukturach kwasów nukleinowych, ale również ze względu na ich własności, lub potencjalne własności, farmakologiczne. Na przykład dla kilku pochodnych 4-tio- oraz 2,4-ditiouracylu prowadzono badania pod kątem ich działania znieczulającego. Badano także wpływ tych związków na zmniejszenie odporności organizmu [220]. Stwierdzono, że 2,4-ditiouracyl, poprzez specyficzny sposób oddziaływania z nowotworzącą się melaniną, ułatwia zdiagnozowanie złośliwego raka skóry – czerniaka [221].

Widma absorpcyjne w nadfiolecie cząsteczki 2,4-ditiouracylu w roztworach wodnych i w innych rozpuszczalnikach oraz widma w podczerwieni w roztworze DMSO były otrzymane przez Psodę i Shugara [222]. Igarashi-Yamamoto i inn. badali absorpcję w nadfiolecie oraz widma dichroizmu kołowego i magnetycznego dichroizmu kołowego (ang., *circular dichroism and magnetic circular dichroism*) 2,4-ditiouracylu w roztworach w acetonitrylu i w otoczeniu wodnym [223]. Widma absorpcyjne UV i widma fosforescencji tego związku umieszczonego w szklkach EPA zostały opublikowane przez Pownall'a i inn. jeszcze w 1978 roku [224]. Doniesienia Taherian'a i Maki podają widma fosforescencji i widma ODMR 2,4-ditiouracylu [225]. Widmo rozproszenia Ramana 2,4-ditiouracylu w roztworze wodnym było zbadane przez Ghomi i inn. [226].

Podobnie jak to było dla 2-tiouracylu i 4-tiouracylu, również związek z dwoma atomami siarki, które zastąpiły atomy tlenu w uracylu by utworzyć cząsteczkę 2,4-ditiouracylu, charakteryzuje się przesunięciem pasm absorpcji typu $\pi-\pi^*$ w widmie elektronowym w stronę dłuższych fal (od 260 nm (uracyl) do 280 nm (2,4-ditiouracyl)) (patrz *Rysunek V.C.1.*). Daje to możliwość wzbudzenia cząsteczki promieniowaniem UV o mniejszej energii, zmniejsza się więc prawdopodobieństwo rozkładu fotochemicznego związku.



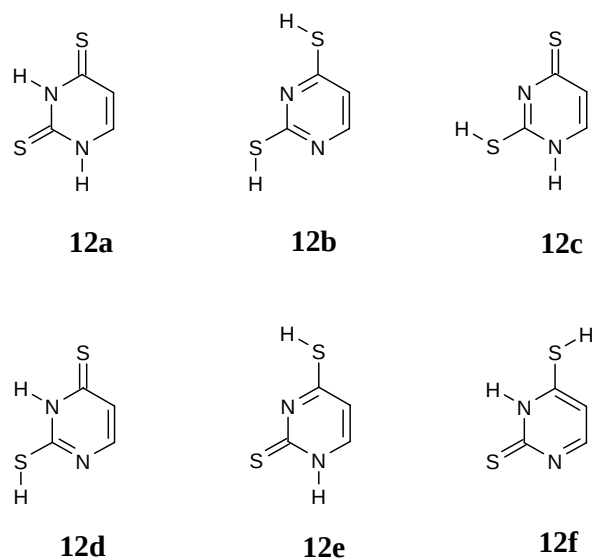
Rysunek V.C.1. Widmo absorpcji w nadfiolecie uracylu [195] i 2,4-ditiouracylu [196] w fazie gazowej. Linia przerywana – widmo uracylu, linia ciągła – widmo 2,4-ditiouracylu.

6-Aza-2,4-ditiouracyl oraz 2,4-ditiouracyl.

Monomery 2,4-ditiouracylu.

Badania rentgenowskie wykazały, że w fazie krystalicznej 2,4-ditiouracyl istnieje w ditionowej formie tautomerycznej [227]. Widma w podczerwieni 2,4-ditiouracylu izolowanego w matrycach niskotemperaturowych były już badane poprzednio [33, 189, 190, 192]. Na ich podstawie wykazano, że cząsteczki monomerycznego 2,4-ditiouracylu izolowanego w matrycach niskotemperaturowych również występują w formie ditionowej **12a**. (Schemat V.C.1.).

Tautomerię 2,4-ditiouracylu badano też teoretycznie. Względne energie różnych tautomerów 2,4-ditiouracylu zostały oszacowane przez Leszczyńskiego i Lammertsma na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych na poziomie MP2/6-31G(*) z uwzględnieniem poprawki na energię drgań zerowych [228]. Zgodnie z tymi przybliżeniami najbardziej stabilną energetycznie strukturą okazała się forma tautomeryczna ditionowa, różniąca się o 28 kJ mol⁻¹ w skali energii od tautomeru ditiolowego **12b**.



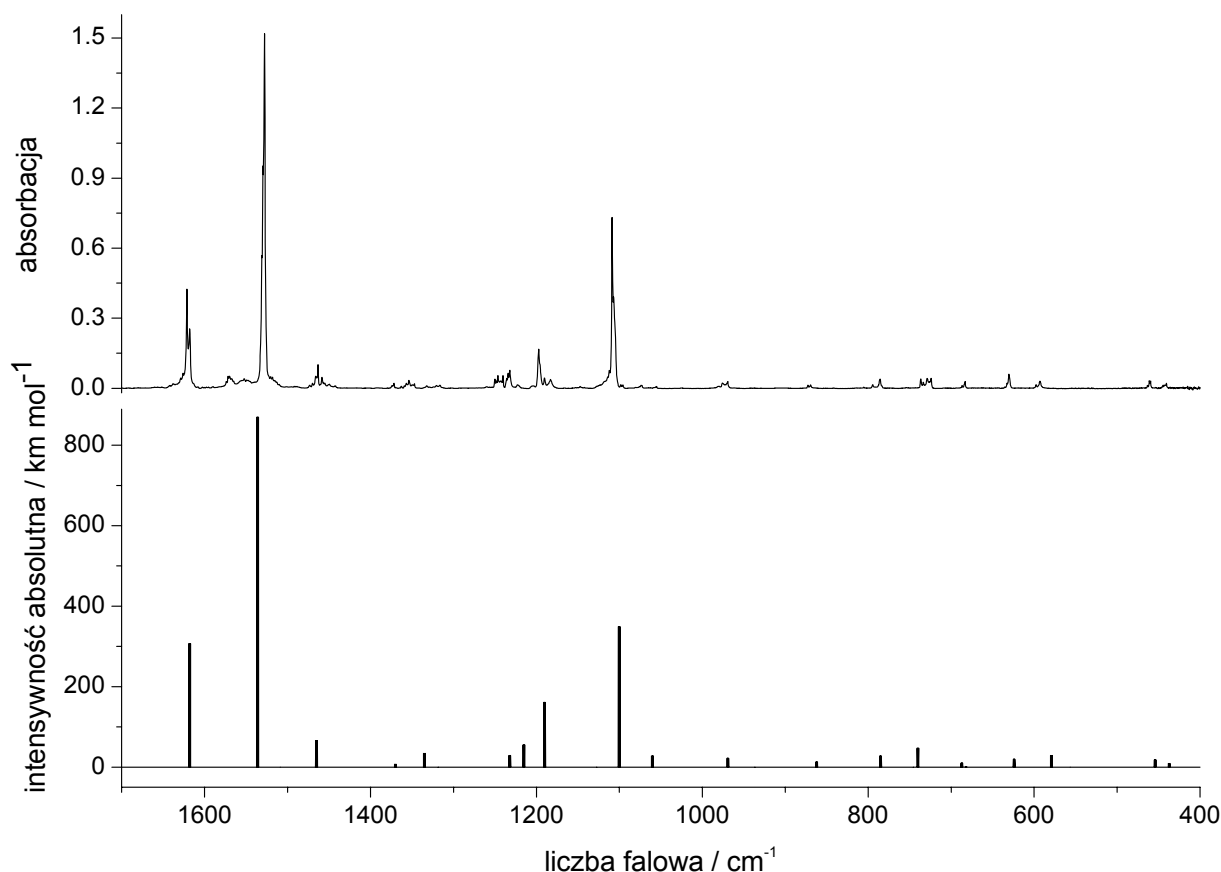
Schemat V.C.1. Formy tautomeryczne 2,4-ditiouracylu.

Tabela V.C.1. Względne energie elektronowe (ΔE_{el}), energie drgań zerowych (ΔZPE) i energie całkowite ($\Delta E_{total} = \Delta E_{el} + \Delta ZPE$) tautomerów 2,4-ditiouracylu wyznaczone przy użyciu bazy 6-311++G(2d,p). Energie podane w kJ mol^{-1} .

	12a	12b	12c	12d	12e	12f
$\Delta E_{el}(\text{DFT})$	0	44.9	83.7	42.3	54.6	79.3
$\Delta E_{el}(\text{MP2})$	0	31.8	79.3	37.3	52.8	76.7
$\Delta ZPE(\text{DFT})$	0	-20.4	-12.5	-10.6	-11.1	-12.4
ΔE_{total}^*		11.4	66.8	26.7	41.7	64.3

* ΔE_{total} wyznaczono stosując wartości ΔE_{el} otrzymane przy użyciu metody MP2, a wartości ΔZPE otrzymane przy pomocy metody DFT(B3LYP).

Obecnie otrzymane [229] wartości energii tautomerów 2,4-ditiouracylu względem energii najbardziej stabilnej formy - formy ditionowej - podane są w Tabeli V.C.1. Pozostałe, nie uwzględnione w tabeli formy izomeryczne mają energię wyższą, a więc są jeszcze mniej trwałe. Pokazują to obliczenia na poziomie MP2/6-31G* przeprowadzone dla wszystkich izomerów 2,4-ditiouracylu [230].



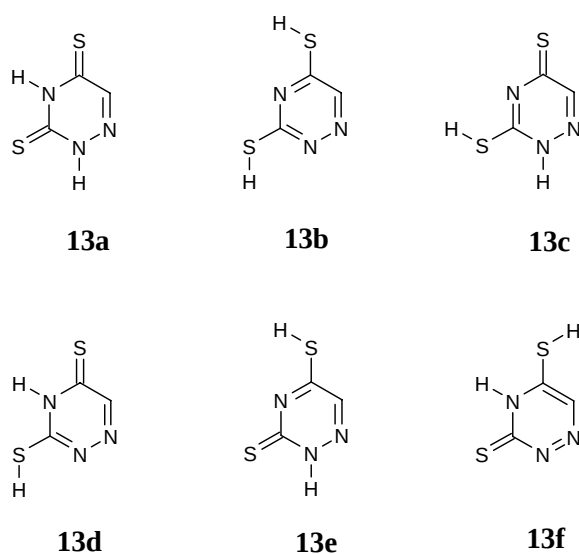
Rysunek V.C.2. Fragment widma doświadczalnego 2,4-ditiouracylu, zarejestrowanego w matrycy argonowej, porównane z widmem teoretycznym, obliczonym dla formy ditionowej **12a** na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p) (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98).

W niniejszej pracy dokonano ponownych pomiarów widm w podczerwieni 2,4-ditiouracylu izolowanego w matrycy argonowej oraz przeprowadzono identyfikację i interpretację widm poprzez porównanie widma doświadczalnego z widmem przewidzianym teoretycznie (z zastosowaniem lepszej niż poprzednio bazy funkcyjnej) na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p). Położenie oraz natężenia pasm w widmie teoretycznym dla formy ditionowej dobrze się zgadzają z widmem doświadczalnym zarejestrowanym po napyleniu matrycy (Rysunek V.C.2). Pasma obserwowane w widmie doświadczalnym zostały przyporządkowane pasmom z widma uzyskanego z obliczeń i zinterpretowane na podstawie analizy drgań normalnych. Identyfikacja poszczególnych pasm jest umieszczona w Tabeli A3.6. Aneksu 3.

Monomery 6-aza-2,4-ditiouracylu.

6-Aza-2,4-ditiouracyl jest cząsteczką o strukturze zbliżonej do struktury 2,4-ditiouracylu, co sugeruje, że jego tautomeria i własności spektroskopowe oraz fotochemiczne również mogą być podobne. W niniejszej pracy próbowano ustalić, jaki wpływ na te własności ma podstawienie atomu azotu w miejsce atomu węgla w pozycji 6.

Pierwsza praca, w której podano widma w podczerwieni 6-aza-2,4-ditiouracylu izolowanego w matrycach, ukazała się w 1996 roku [78]. Wykazano wtedy, że uzyskane widmo odpowiada formie ditionowej cząsteczki – **13a** (*Schemat V.C.2*). Obecnie przeprowadzone obliczenia [229] względnych energii sześciu tautomerów 6-aza-2,4-ditiouracylu również wskazują na to, że forma **13a** jest najbardziej stabilna (*Tabela V.C.2*).



Schemat V.C.2. Formy tautomeryczne 6-aza-2,4-ditiouracylu.

Widma 6-aza-2,4-ditiouracylu badano w matrycy argonowej w analogicznych warunkach jak dla 2,4-ditiouracylu. Widma w podczerwieni otrzymane w ramach tej pracy [229] zgadzają się z wcześniej opublikowanymi widmami 6-aza-2,4-ditiouracylu w matrycy argonowej [78].

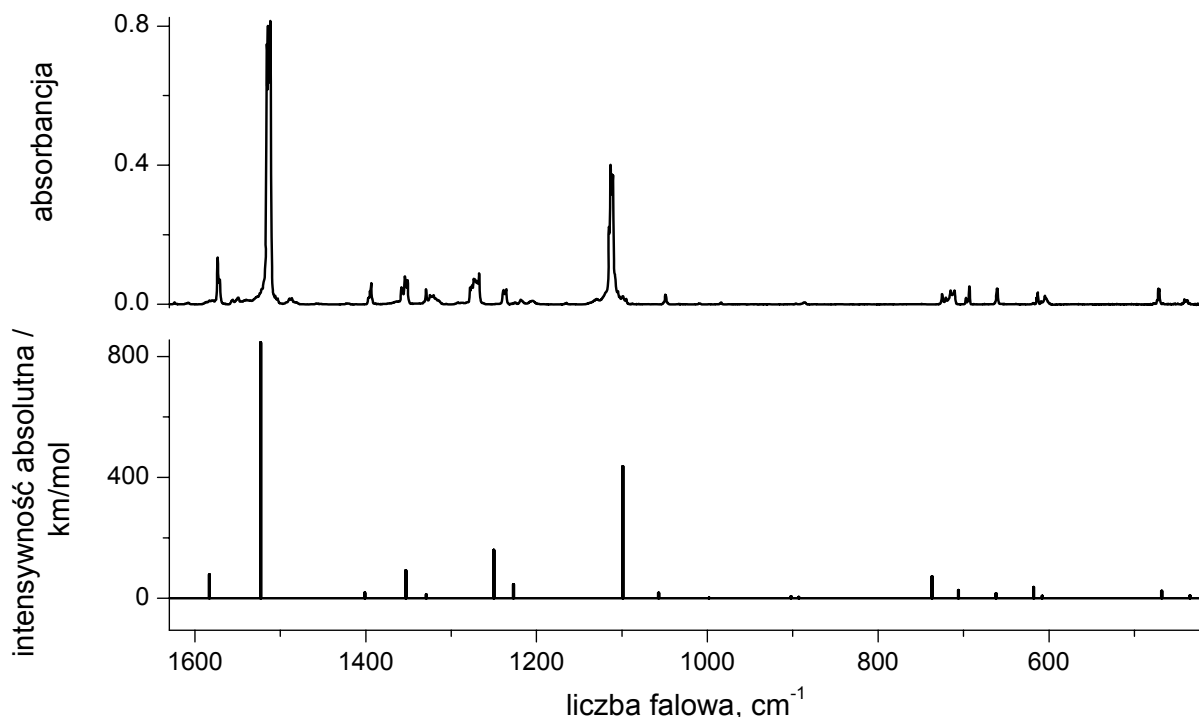
Porównanie widma uzyskanego w doświadczeniu z widmem symulowanym teoretycznie dla tautomeru ditionowego **13a** pokazuje, że istnieje dobra zgodność tych dwóch widm (*Rysunek V.C.3*).

Tabela V.C.2 Względne energie elektronowe (ΔE_{el}), energie drgań zerowych (ΔZPE) i energie całkowite ($\Delta E_{total} = \Delta E_{el} + \Delta ZPE$) tautomerów 6-aza-2,4-ditiouracylu wyznaczone przy użyciu bazy 6-311++G(2d,p). Energie podane w kJ mol⁻¹.

	13a	13b	13c	13d	13e	13f
$\Delta E_{el}(\text{DFT})$	0	74.6	70.4	71.1	56.2	124.2
$\Delta E_{el}(\text{MP2})$	0	60.1	67.1	64.6	53.6	121.8
$\Delta ZPE(\text{DFT})$	0	-21.6	-11.8	-12.1	-10.8	-14.1
ΔE_{total}^*	0	38.5	55.3	52.5	42.8	107.7

* ΔE_{total} wyznaczono stosując wartości ΔE_{el} otrzymane przy użyciu metody MP2, a wartości ΔZPE otrzymane przy pomocy metody DFT(B3LYP).

Potwierdza to wniosek z poprzedniej publikacji, że 6-aza-2,4-ditiouracyl istnieje w matrycy w formie **13a** w widmie nie znaleziono pasm, które można by zinterpretować jako ślady obecności cząsteczek o innej strukturze. Pasma występują w widmie doświadczalnym zostały przyporządkowane drganiom normalnym uzyskanym z obliczeń na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p).



Rysunek V.C.3. Fragment widma doświadczalnego 6-aza-2,4-ditiouracylu, zarejestrowanego w matrycy argonowej, porównane z widmem teoretycznym obliczonym dla formy ditionowej **13a** na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p) (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98)

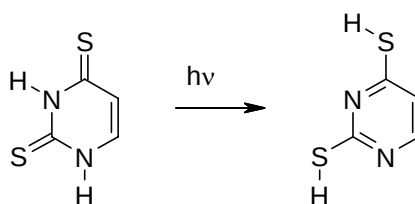
Położenia spektralne i intensywności pasm obecnych w widmie doświadczalnym, odpowiednie wartości uzyskane z obliczeń oraz rozkład energii potencjalnej dla każdego drgania normalnego podane są w Tabeli A3.2. Aneks 3.

Wpływ promieniowania UV na strukturę cząsteczek

6-aza-2,4-ditiouracylu i 2,4-ditiouracylu.

Gdy pod wpływem naświetlania UV w cząsteczce monomerycznego 2,4-ditiouracylu zajdzie reakcja fototautomerii, można spodziewać się czterech schematów przeniesienia protonu od atomu azotu do atomu siarki w pozycji α . Jeśli atom wodoru zostanie przeniesiony od azotu N(1) do atomu S(2), wtedy powstanie tautomer **12d**, w wyniku przeniesienia atom wodoru od N(3) do S(2) utworzy się tautomer **12c**, tautomer **12e** powstanie, gdy atom wodoru zmieni pozycję od N(3) do S(4). Możliwe jest też, że oba protony zostaną przeniesione do atomów siarki – utworzona zostanie wtedy forma **12b**.

Pierwsze doniesienie o przemianach fotochemicznych pod wpływem promieniowania UV w izolowanej cząsteczce 2,4-ditiouracylu ukazało się w 1998 roku [33]. W wyniku naświetlania matrycy argonowej promieniowaniem UV powstał tautomer ditiolowy **12b**. Nie zaobserwowano wówczas żadnych produktów pośrednich fotoreakcji, stwierdzono więc, że w wyniku naświetlania nastąpiło podwójne przeniesienie protonu od obu grup N-H do grup C=S – patrz *Schemat V.C.3*.

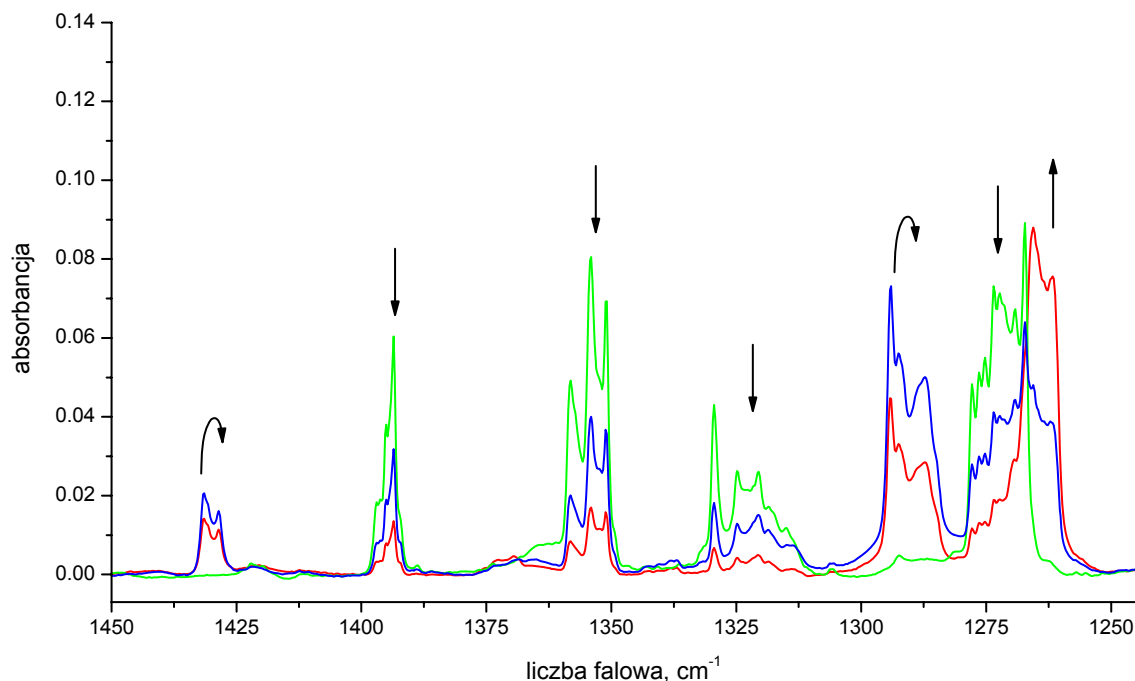


Schemat V.C.3. Fotoreakcja podwójnego przeniesienia protonu w cząsteczce 2,4-ditiouracylu.

Było to pierwsze doniesienie dotycząca obserwacji podwójnego przeniesienia protonu dla reakcji omawianego tutaj typu. Następnie, podwójne przeniesienie protonu zaobserwowano w innych cząsteczkach izolowanych w matrycach, takich jak ditiooksamid [146] i 2,6-ditiopuryna [32]. Odkryto też reakcję potrójnego fotoindukowanego przeniesienia protonu w monomerach kwasu tritiocyanurowego, gdzie forma tritionowa została przekształcona w tautomer tritiolowy [231]. W żadnej z wymienionych powyżej fotoreakcji nie znaleziono w widmach naświetlonych matryc pasm mogących pochodzić od produktów pośrednich.

Można postawić pytanie, jaki wpływ ma obecność trzeciego atomu azotu w heterocyklicznym pierścieniu 2,4-ditiouracylu na przebieg procesów wywołanych promieniowaniem UV. Okazuje się, że w wyniku naświetlania izolowanego w matrycy argonowej 6-aza-2,4-ditiouracylu tworzą się dwa fotoprodukty. Stwierdzono to na podstawie analizy widma po napyleniu matrycy i widma uzyskanych w trakcie kolejnych etapów naświetlania.

Zmiany widma w trakcie naświetlania promieniowaniem o $\lambda > 320$ nm dobrze ilustruje fragment widm (*Rysunek V.C.4.*) w obszarze liczb falowych 1450-1250 cm^{-1} .



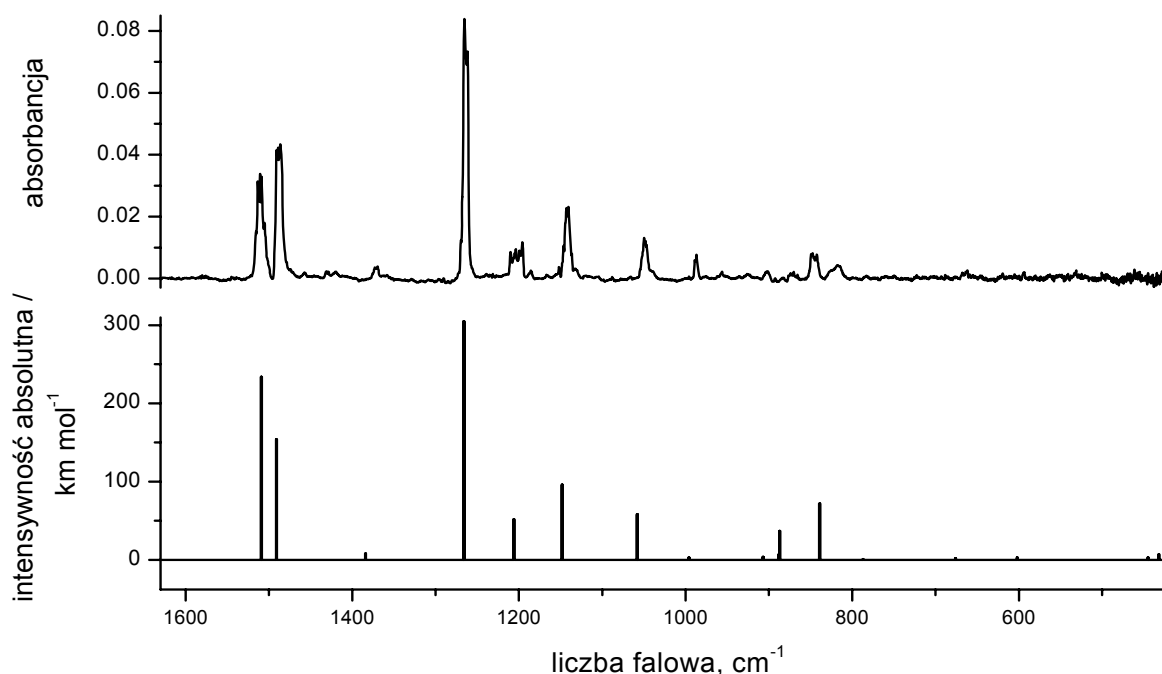
Rysunek V.C.4. Fragment widm w podczerwieni 6-aza-2,4-ditiouracylu izolowanego w matrycy argonowej. Zielona krzywa – widmo po napyleniu; niebieska krzywa – widmo po godzinie naświetlania UV ($\lambda > 320$ nm); czerwona krzywa – widmo po kolejnej godzinie naświetlania UV ($\lambda > 320$ nm).

Na rysunku widać, że w widmie istnieją pasma, które podczas naświetlań przez cały czas maleją (są to pasma należące do widma formy początkowej - ditionowej). Ponadto występują pasma, których intensywność ciągle wzrasta (należą do jednego z fotoproduktów) i pasma, których natężenie najpierw rośnie, a potem maleje (pasma te należą do drugiego fotoproduktu).

Po godzinie naświetlania promieniowaniem UV ($\lambda > 320$ nm) cząsteczek 6-aza-2,4-ditiouracylu izolowanych w matrycy argonowej zaczęły się tworzyć pasma nieobecne w widmie początkowym – związane są one z powstającymi fotoproduktami (widmo niebieskie). Po następnej godzinie naświetlania ($\lambda > 320$ nm), oprócz postępującego zaniku pasm pochodzących od formy początkowej (pasma położone przy 1394, 1354, 1329/1321, 1273 cm^{-1}), obserwujemy zmniejszenie się natężenia pasm pochodzących od jednego z fotoproduktów (pasma przy 1432, 1294 cm^{-1}), podczas gdy natężenia pasm drugiego nadal się zwiększają (widmo czerwone - pasmo 1265 cm^{-1}).

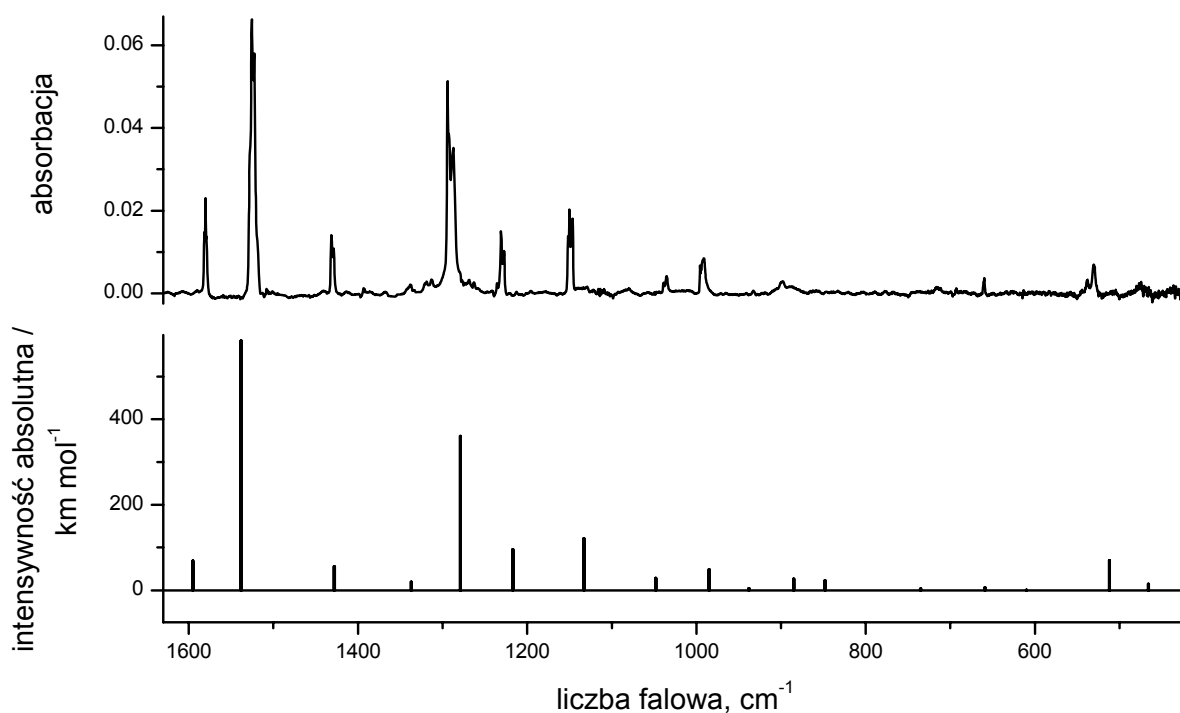
Pasma pochodzące od obu fotoproduktów na ogół nie nakrywają się, co pozwoliło na dość wiarygodne rozdzielenie ich widm. Dokonano tego wykonując kolejne numeryczne odejmowania widm z odpowiednimi współczynnikami. Najpierw od widma uzyskanego po dwóch godzinach naświetlania odjęto widmo otrzymane po napyleniu matrycy. Następnie od tego wyniku odjęto widmo fotoproduktów, które się wytworzyły po jednej godzinie naświetlania. W ten sposób otrzymano jakościowe widmo produktu, który narasta jednostajnie (jest to fotoprodukt końcowy). Widmo drugiego fotoproduktu otrzymano, dokonując podobnych odejmowań. Otrzymane wykresy nie są widmami mogącymi służyć do analizy ilościowej, porównując je z widmami obliczonymi teoretycznie można przeprowadzić identyfikację fotoproduktów.

Porównania rozseparowanych widm obu fotoproduktów z wynikami symulacji teoretycznych przedstawione są na kolejnych rysunkach. Na *Rysunku V.C.5.* widać bardzo dobrą zgodność pomiędzy widmem fotoproduktu końcowego a widmem przewidzianym teoretycznie dla formy ditiolowej **13b**. Taka zgodność obu widm dowodzi, że powstający w trakcie fotoreakcji produktem końcowym jest forma ditiolowa.

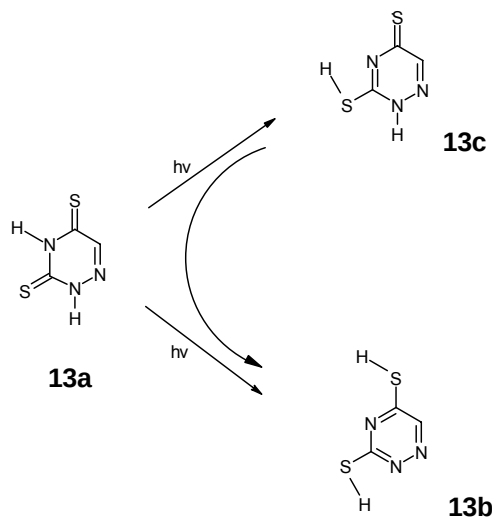


Rysunek V.C.5. Fragment widma fotoproduktu końcowego tworzącego się pod wpływem naświetlania UV ($\lambda > 320$ nm) z 6-aza-2,4-ditiouracylu izolowanego w matrycy argonowej, porównany z widmem teoretycznym, obliczonym dla formy ditiolowej **13b** [obliczenie na poziomie teorii DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p) (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98)].

Zmiany intensywności pasm w widmie drugiego fotoproduktu, odzwierciedlające wzrost jego stężenia w początkowej fazie naświetlania i późniejsze zmniejszenie się sugerują, że jest to produkt pośredni fotoreakcji, której wynikiem jest produkcja formy ditiolowej **13b**. Widmo odpowiadające temu produktowi zostało porównane z wynikami symulacji widm dla potencjalnych fotoproduktów, czyli form tionowo-tiolowych. Okazało się, że widmo doświadczalne najlepiej odtwarzają obliczenia dla formy **13c**. Porównanie tych dwóch widm przedstawiono na *Rysunku V.C.6*. Jest bardzo mało prawdopodobne, aby tautomer o strukturze **13c** był etapem pośrednim fotoreakcji prowadzącej do powstania formy ditiolowej, gdyż w takim przypadku, pod wpływem kolejnego wzbudzenia, proton znajdujący się przy azocie N(1) musiałby pokonać olbrzymi dystans, zbliżony do rozmiarów całej cząsteczki, by przenieść się do atomu siarki znajdującego się przy atomie C(4). Dynamikę tworzenia fotoproduktu **13c** można wyjaśnić inaczej zakładając że fotoreakcja jest odwracalna: **13a** $\leftrightarrow$ **13c**. Gdy w trakcie postępu fotoreakcji liczba cząsteczek substratu (**13a**) maleje, maleje również liczba cząsteczek formy **13c**. Procesy, które zachodzą w wyniku naświetlania UV matrycy zawierającej 6-aza-2,4-ditiouracyl ilustruje *Schemat V.C.4*.



Rysunek V.C.6. Fragment widma fotoproduktu, który powstaje, a następnie jest konsumowany w trakcie naświetlania 6-aza-2,4-ditiouracylu, izolowanego w matrycy argonowej, porównany z widmem teoretycznym obliczonym dla formy tionowo-tiolowej **13c** na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p) (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98).



Schemat V.C.4. Najbardziej prawdopodobne procesy zachodzące w cząsteczce 6-aza-2,4-ditiouracylu pod wpływem promieniowania UV.

Reakcja tworzenia formy ditiolowej przedstawiona jest na tym schemacie jako proces jednoetapowy, **13a** → **13b**, gdyż nie udało się zidentyfikować żadnego produktu pośredniego. Oznacza to, że w wyniku absorpcji jednego fotonu

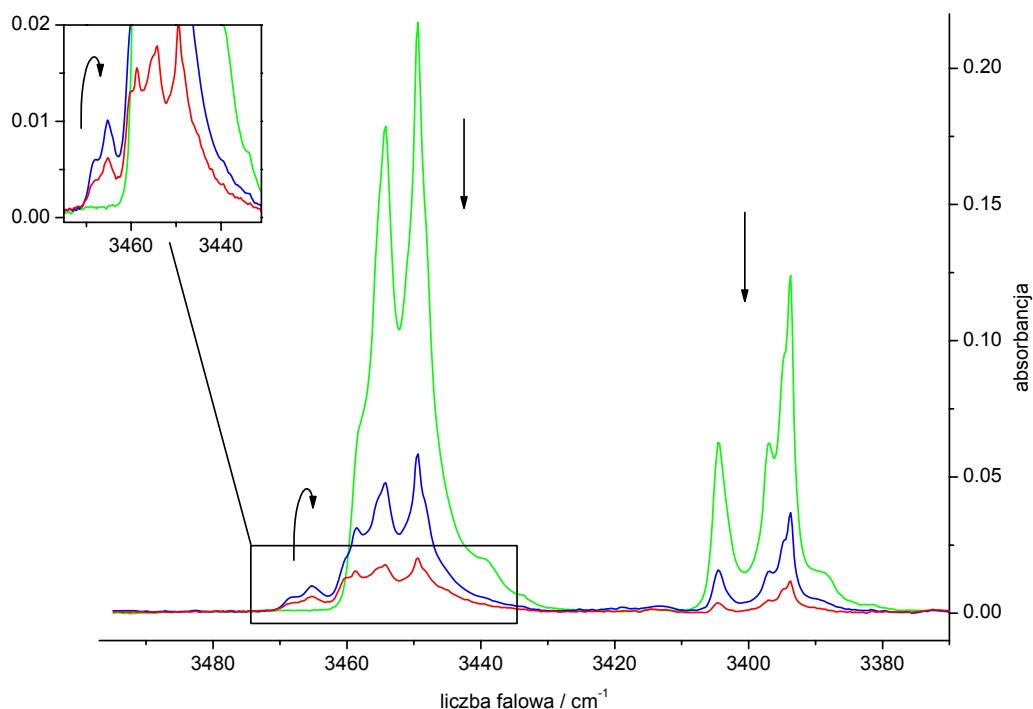
przemieszczeniu ulegają dwa protony. Nie można jednak w sposób absolutnie pewny wykluczyć tego, że ta reakcja jest dwuetapowa. Gdyby bowiem produkt pośredni był bardzo szybko konsumowany, wtedy bardzo trudno byłoby go wyizolować.

Można się spodziewać, że procesy indukowane promieniowaniem UV zachodzące w cząsteczce 2,4-ditiouracylu powinny być zbliżone do procesów obserwowanych w 6-aza-2,4-ditiouracylu. Wynika to z podobieństwa struktur obu cząsteczek, różniących się jedynie obecnością atomu azotu w pozycji 6 w pierścieniu heterocyklicznym. W trakcie poprzednich badań nad fotochemią 2,4-ditiouracylu izolowanego w matrycach, poza fotoproduktem końcowym (cząsteczkami w formie ditiolowej *Schemat V.V.3.*), nie wykryto żadnego innego produktu [33]. Obecnie badania nad fotochemią 2,4-ditiouracylu zostały powtórzone. Widmo monomerycznego 2,4-ditiouracylu otrzymane po napyleniu matrycy zostało ponownie zinterpretowane na podstawie porównania z nowymi obliczeniami na poziome DFT/6-311++G(2d, p). Położenia spektralne pasm i ich względne intensywności zostały zebrane w *Tabeli A.3.6. (Aneks 3)*. Tam też podano wynik teoretycznych obliczeń widma tej cząsteczki w formie ditionowej.

Promieniowanie UV ($\lambda > 335$ nm) powoduje zmiany fotochemiczne w cząsteczkach 2,4-ditiouracylu, izolowanego w matrycy argonowej. Analiza widm, otrzymanych po naświetleniu, pokazuje, że w trakcie naświetlania pasma pochodzące od formy początkowej ditionowej **12a** zaczynają zanikać, a w tym czasie w widmie zaczynają się pojawiać pasma związane z wytwarzanymi fotoproduktami.

Podczas kolejnych etapów naświetlania promieniowaniem UV o $\lambda > 335$ nm nadal zanikają pasma pochodzące od formy początkowej, a większość pasm pochodzących od fotoproduktu jednostajnie narasta. Natomiast niektóre pasma o małej intensywności, które pojawiły się w trakcie początkowych etapów naświetlania po dłuższym czasie zaczynają maleć. Ilustrują to *Rysunki V.C.7. i V.C.8. Rysunek V.C.7.* zawiera fragment widm w obszarze charakterystycznym dla drgań rozciągających grup N-H. Wyraźnie widać, że pasma pochodzące od formy początkowej (pasma $\nu\text{N}(1)\text{H}$ i $\nu\text{N}(3)\text{H}$) zanikają równomiernie w trakcie naświetlania. Obok pasma formy początkowej,

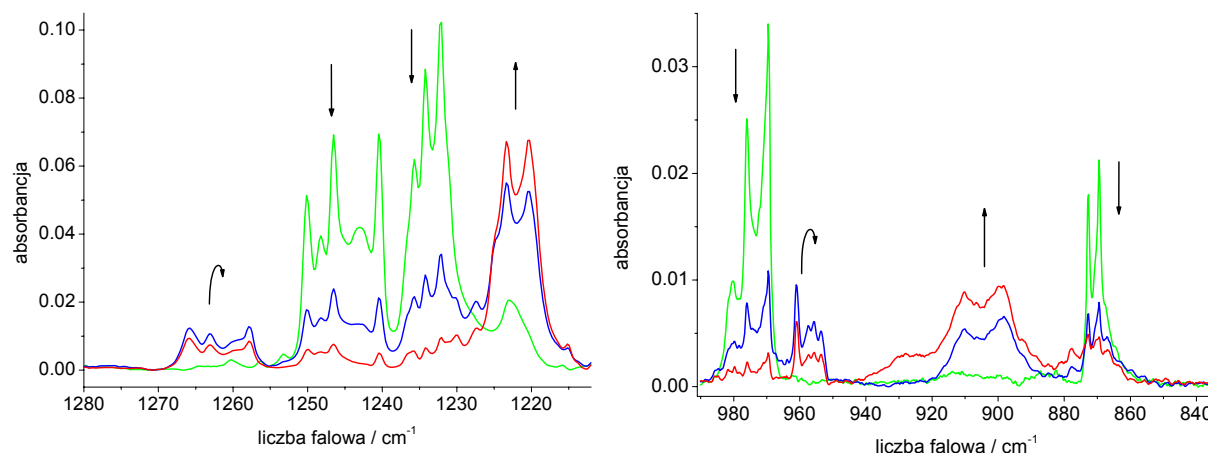
od strony większych liczb falowych zaczyna się pojawiać nowe pasmo fotoproduktu, położone przy 3465 cm^{-1} . Natężenie tego nowego pasma jest niewielkie i dlatego obok pokazano fragment widma w innej skali. Okazuje się że zmiany intensywności tego pasma mają charakter niemonotoniczny – pasmo najpierw rośnie, a potem, w trakcie dalszych długotrwałych naświetlań, maleje.



Rysunek V.C.7. Fragment widm w podczerwieni 2,4-ditiouracylu izolowanego w matrycy argonowej. Zielona krzywa – widmo po napyleniu; niebieska krzywa – widmo po 2 godzinach naświetlania UV ($\lambda > 335\text{ nm}$); czerwona krzywa – widmo po 3,5 godzinach naświetlania UV.

Na Rysunku V.C.8. pokazano dwa fragmenty widm 2,4-ditiouracylu, zawierające pasma, których intensywności w trakcie naświetlania zmieniają się różnie. Pasma o liczbach falowych: ok. $1246, 1232, 976/969, 873/870\text{ cm}^{-1}$ zanikają. Pasma te były obecne w widmie początkowym i pochodzą od formy ditionowej **12a**. Pasma przy $1223/1220, 910/898\text{ cm}^{-1}$ narastają przez cały czas w trakcie kolejnych naświetlań. Pochodzą one od produktu końcowego fotoreakcji, czyli od formy ditiolowej **12b** (takie przyporządkowanie sugerują wcześniejsze badania 2,4-ditiouracylu [33] oraz strukturalnie podobnego 6-aza-2,4-ditiouracylu, opisane w niniejszej pracy). Pasma, które można

zauważyć przy liczbach falowych 1265 – 1256, 961 – 956 cm^{-1} , w początkowych stadiach naświetlania narastają, a następnie zaczynają maleć. Taki przebieg zmian intensywności jest charakterystyczny dla pasm pochodzących od produktu przejściowego.

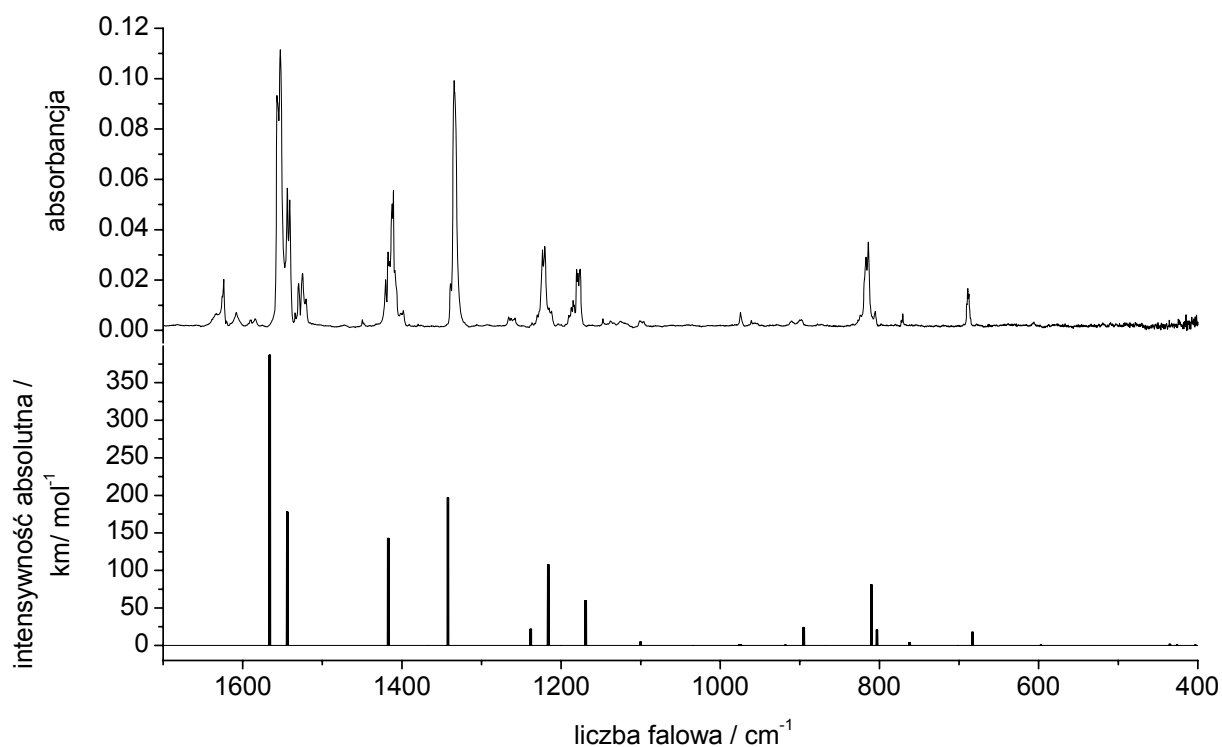


Rysunek V.C.8. Fragment widm w podczerwieni 2,4-ditiouracylu izolowanego w matrycy argonowej. Zielona krzywa – widmo po napyleniu; niebieska krzywa – widmo po 2 godzinach naświetlania UV ($\lambda > 335 \text{ nm}$); czerwona krzywa – widmo po 3,5 godzinach naświetlania UV ($\lambda > 335 \text{ nm}$).

Identyfikacja obserwowanego fotoproduktu przejściowego nie jest prosta. Intensywności pasm, których natężenie zmienia się w sposób niejednostajny w trakcie naświetlania, są stosunkowo małe. W widmie znaleziono tylko kilka takich pasm, co oznacza, że większość pasm widma nieznanego fotoproduktu nakrywa się z pasmami widm substratu i produktu końcowego. Nie daje się więc zastosować procedury identyfikacyjnej, polegającej na porównaniu widma, doświadczalnego z widmami symulowanymi teoretycznie. Poprzez analogię do przemian fotochemicznych zachodzących w cząsteczce 6-aza-2,4-ditiouracylu można postawić hipotezę, że obserwowane w przypadku 2,4-ditiouracylu formą o charakterze przejściowym jest tautomer tiolowo-tionowy **12c**. Potwierdzałyby to obecność w widmie tego nieznanego izomeru pasma o liczbie falowej 3465 cm^{-1} , typowej dla drgania $\nu\text{N(1)H}$. Nie można jednak wykluczyć tego, że nieznanym izomerem jest jakaś inna forma, na przykład tautomer **12e**, który byłby dobrym produktem przejściowym dla reakcji fotochemicznego wytwarzania formy ditiolowej. Ponieważ nie dysponujemy pełnym widmem

produktu przejściowego, więc jego identyfikacja w chwili obecnej jest niemożliwa.

Widmo fotoproduktu końcowego, odpowiadające formie tautomerycznej ditiolowej porównano z widmem obecnie przewidzianym dla tautomeru **12b** na poziomie teorii DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p) na *Rysunku V.C.9*. Widoczna jest bardzo dobra zgodność między wynikiem teoretycznym i widmem doświadczalnym. Potwierdza to poprzednią identyfikację produktu finalnego reakcji fototautomerii w monomerycznej cząsteczce 2,4-ditiouralu. Parametry widma doświadczalnego i widma uzyskanego z obliczeń teoretycznych zawiera *Tabela A.3.7. w Aneksie 3*.



Rysunek V.C.9. Fragment widma fotoproduktu końcowego 2,4-ditiouracylu, izolowanego w matrycy argonowej, porównane z widmem teoretycznym obliczonym dla formy ditiolowej **12c** na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p) (liczby falowe widm teoretycznych skalowane przez czynnik 0.98).

Podsumowanie

W pracy pokazano, że pod wpływem promieniowania nadfioletowego w tiopochodnych uracylu zachodzi reakcja wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu. W badanych cząsteczkach, izolowanych w matrycach niskotemperaturowych, promieniowanie nadfioletowe wywołuje przeniesienie jednego albo dwóch protonów od atomu (-ów) azotu do atomu (-ów) siarki. Dla większości omówionych w pracy związków takie reakcje zaobserwowano po raz pierwszy. W przypadku 2-tiouracylu i 6-aza-2-tiotyminy reakcjom tym towarzyszył proces o niskiej wydajności, w wyniku którego następowało przeniesienie atomów wodoru do atomu siarki i atomu tlenu.

Najbardziej złożone reakcje wywołane promieniowaniem UV zachodzą dla 2-tiouracylu i 6-aza-2-tiotyminy. Pod wpływem naświetlania matrycy zawierającej 2-tiouracyl tworzą się trzy fotoprodukty: forma tiolowa z grupą N(1)H, forma tiolowa z grupą N(3)H i forma enolowo-tiolowa, która powstała na skutek przeniesienia dwóch protonów. Jeden z fotoproduktów, forma tiolowa z grupą N(3)H, ulega depopulacji w trakcie długotrwałego naświetlania. Wykorzystanie do naświetlania matrycy promieniowania o różnych długościach fali pozwoliło zaobserwować odbudowę formy początkowej i ustalić, że depopulacja tej formy wynika z odwracalności fotoreakcji $\text{tion} \leftrightarrow \text{tiol}$. Fotoodwracalność tego typu reakcji została stwierdzona po raz pierwszy.

Poddana naświetlaniu promieniowaniem UV cząsteczka 6-aza-2-tiotyminy zachowuje się podobnie jak cząsteczka 2-tiouracylu, do której jest strukturalnie zbliżona. W wyniku naświetlania izolowanej 6-aza-2-tiotyminy również tworzą się trzy tautomery, o strukturze analogicznej do fotoproduktów 2-tiouracylu, przy czym stężenie jednego z nich także ulega zmniejszeniu w trakcie dalszego długotrwałego naświetlania.

Podstawienie grupy metylowej w pozycji N(1) lub N(3) w cząsteczce 2-tiouracylu znacznie uprościło jej tautomerię. Dla metylowanych pochodnych 2-tiouracylu (1-metylo-2-tiouracylu i 3-metylo-2-tiouracylu) obserwowano proste reakcje przeniesienia protonu od atomu azotu do atomu siarki. W trakcie naświetlania nadfioletem tworzył się tylko jeden fototautomer ketonowo-tiolowy. W przypadku 1-metylo-2-tiouracylu istniała możliwość

przeniesienia protonu do atomu tlenu, ale takiej reakcji nie widziano. Bardziej szczegółowe badania wykazały, że szybkość zaniku liczby cząsteczek w formie początkowej i szybkość wzrostu stężenia fotoproduktu maleją z wydłużeniem czasu naświetlania. W trakcie reakcji nie stwierdzono obecności żadnych innych produktów (np. produktów fotolizy, asocjatów), można więc skonstatować, że reakcja dąży do stanu fotostacjonarnego pomiędzy substratem i produktem. Oznacza to, że zaobserwowane reakcje są fotoodwracalne.

Opisana w pracy reakcja fototautomerii w cząsteczce 4-tiouracylu i jego pochodnych przebiega w sposób typowy dla związków z grupą tiokarbonylową. Zbadano następujące związki z tej grupy: 4-tiouracyl, 1-metylo-4-tiouracyl i 6-aza-4-tiouracyl. Pod wpływem promieniowania UV w izolowanych w matrycy cząsteczkach, proton przenosi się od atomu azotu do ułożonego w bezpośrednim sąsiedztwie atomu siarki. W wyniku tego procesu tworzy się nowy tautomer tiolowy. W tej grupie związków nie zaobserwowano przeniesienia protonu do atomu tlenu. Ostatnio opublikowano doniesienie, w którym sugeruje się, że podobną reakcję fotoautomerii $\text{tion} \rightarrow \text{tiol}$ zaobserwowano w roztworze. W roztworze 4-tiouracylu w acetonitrylu wykryto fluorescencję pochodzącą od krótkożyjącego produktu przejściowego. Autorzy przypuszczają, że jest nim forma tiolowa związku [232].

2,4-Ditiouracyl i jego pochodne nie zawierają w swojej strukturze atomów tlenu, ale mają dwa atomy siarki umieszczone w pobliżu dwóch grup N-H. Zidentyfikowano dwa produkty naświetlania promieniowaniem UV cząsteczek 6-aza-2,4-ditiouracylu izolowanych w matrycach argonowych. Pierwszy fotoprodukt pojawia się w początkowych etapach naświetlania, a następnie jest konsumowany. Jest to forma tionowo-tiolowa $\text{N}(1)\text{H}, \text{C}(2)\text{-S-H}$ tej cząsteczki. Drugi produkt stanowi forma ditiolowa, powstała w wyniku przeniesienia dwóch protonów. Jest to produkt końcowy naświetlania. Dla 2,4-ditiouracylu produktem końcowym naświetlania jest również forma ditiolowa. Ponadto obserwuje się bardzo słabe pasma pochodzące od widma formy, która jest generowana i następnie szybko konsumowana w trakcie

naświetlania. Ponieważ te pasma są słabe i w większości nakryte przez widmo form dominujących, identyfikacja tego fotoproduktu nie była możliwa.

W pracy wykazano doświadczalnie, że fotoprzeniesienie protonu od grupy N-H do grupy C=S w pozycji α jest zjawiskiem powszechnym dla cząsteczek izolowanych w matrycach. Nie dotyczy ono tylko układów heterocyklicznych, ale także prostych cząsteczek, takich jak: tioacetamid, tiomocznik i ditiooksamid.

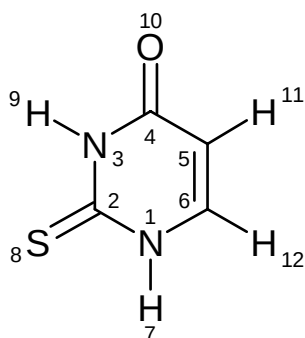
W pracy dokonano również identyfikacji uzyskanych widm IR większości form tautomerycznych badanych związków, zarówno form początkowych, jak i widm fotoproduktów otrzymanych w trakcie naświetlań. W tym celu wykorzystano widma przewidziane za pomocą obliczeń kwantowo-mechanicznych wykonanych na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,p). Przeprowadzono teoretyczną analizę drgań normalnych i przy pomocy obliczonych elementów macierzy rozkładu energii potencjalnej określono formy drgań związanych z pasmami absorpcyjnymi.

Materiały dodatkowe

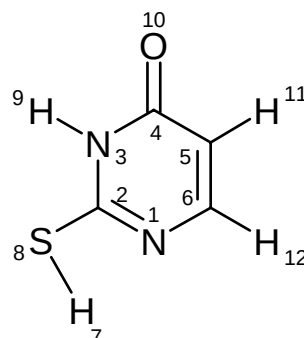
Aneks 1.

Zawiera schematy struktur cząsteczkowych wraz z numeracją atomów dla pochodnych 2-tiouracylu (2-tiouracylu, 1-metylo-2-tiouracylu, 3-metylo-2-tiouracylu, 6-aza-2-tiotyminy), tabele współrzędnych wewnętrznych dla wszystkich zaobserwowanych form tautomerycznych wymienionych powyżej cząsteczek. Podane są również tabele w których porównano widma doświadczalne z przewidzianymi teoretycznie widmami odpowiednich form izomerycznych. W tych samych tabelach przedstawione są wyniki analizy drgań normalnych w postaci rozkładu energii potencjalnej (PED). Na tej podstawie można opisać drganie cząsteczki wyniku którego powstało dane pasmo.

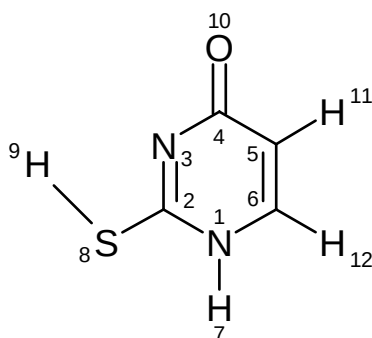
2-tiouracyl



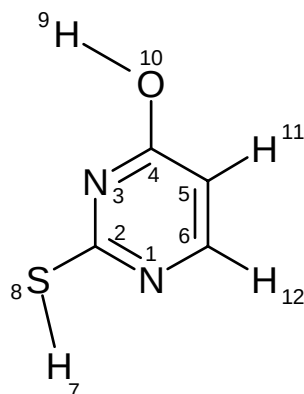
forma ketonowo-tionowa **5a**



forma ketonowo-tiolowa **5b**



forma ketonowo-tiolowa **5c**



forma enolowo-tiolowa **5d**

Schemat A1.1. Numeracja atomów dla izomerów 2-tiouracylu.

Tabela A1.1.

Współrzędne wewnętrzne wykorzystane w analizie drgań normalnych dla formy ketonowo-tionowej **5a**, ketonowo-tiolowej **5b**, ketonowo-tiolowej **5c**, i enolowo-tiolowej **5d** 2-tiouracylu. (Numeracja atomów jest podana na Schemacie A1.1.)

$S_1 = r_{1,2}$		ν (N1C2)
$S_2 = r_{2,3}$		ν (C2N3)
$S_3 = r_{3,4}$		ν (N3C4)
$S_4 = r_{4,5}$		ν (C4C5)
$S_5 = r_{5,6}$		ν (C5C6)
$S_6 = r_{6,1}$		ν (C6N1)
$S_7 = r_{1,7}$	forma 5a	ν (N1H)
$S_7'' = r_{8,7}$	forma 5b,	ν (SH)
$S_7''' = r_{8,7}$	forma 5d	
$S_8 = r_{2,8}$		ν (C=S)
$S_9 = r_{3,9}$	forma 5a	ν (N3H)
$S_9' = r_{8,9}$	forma 5c	ν (SH)
$S_9'' = r_{9,10}$	forma 5d	ν (OH)
$S_{10} = r_{4,10}$		ν (C=O)
$S_{11} = r_{5,11}$		ν (C5H)
$S_{12} = r_{6,12}$		ν (C6H)
$S_{13} = (6^{-1/2})(\beta_{2,6,1} - \beta_{1,3,2} + \beta_{4,2,3} - \beta_{3,5,4} + \beta_{6,4,5} - \beta_{5,1,6})$		β R1
$S_{14} = (12^{-1/2})(2\beta_{2,1,6} - \beta_{3,1,2} - \beta_{4,2,3} + 2\beta_{3,5,4} - \beta_{6,4,5} - \beta_{1,5,6})$		β R2
$S_{15} = (1/2)(\beta_{1,3,2} - \beta_{2,4,3} + \beta_{4,6,5} - \beta_{1,5,6})$		β R3
$S_{16} = (2^{-1/2})(\beta_{7,6,1} - \beta_{7,2,1})$	forma 5a	β (N1H)
$S_{16}'' = \beta_{7,2,8}$	forma 5b,	β (SH)
$S_{16}''' = \beta_{7,2,8}$	forma 5d	
$S_{17} = (2^{-1/2})(\beta_{9,2,3} - \beta_{9,4,3})$	forma 5a	β (N3H)
$S_{17}' = \beta_{9,2,8}$	forma 5c	β (SH)
$S_{17}'' = \beta_{9,4,10}$	forma 5d	β (OH)
$S_{18} = (2^{-1/2})(\beta_{8,1,2} - \beta_{8,3,2})$		β (C=S)
$S_{19} = (2^{-1/2})(\beta_{10,3,4} - \beta_{10,5,4})$		β (C=O)
$S_{20} = (2^{-1/2})(\beta_{11,4,5} - \beta_{11,6,5})$		β (C5H)
$S_{21} = (2^{-1/2})(\beta_{12,5,6} - \beta_{12,1,6})$		β (C6H)
$S_{22} = (6^{-1/2})(\tau_{1,2,3,4} - \tau_{2,3,4,5} + \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + \tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$		τ R1
$S_{23} = (1/2)(\tau_{1,2,3,4} - \tau_{3,4,5,6} + \tau_{4,5,6,1} - \tau_{6,1,2,3})$		τ R2
$S_{24} = (12^{-1/2})(-\tau_{1,2,3,4} + 2\tau_{2,3,4,5} - \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + 2\tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$		τ R3
$S_{25} = \gamma_{7,6,1,2}$	forma 5a	γ (N1H)
$S_{25}'' = (2^{-1/2})(\tau_{7,8,2,1} + \tau_{7,8,2,3})$	forma 5b,	τ (SH)
$S_{25}''' = (2^{-1/2})(\tau_{7,8,2,1} + \tau_{7,8,2,3})$	forma 5d	
$S_{26} = \gamma_{9,2,3,4}$	forma 5a	γ (N3H)
$S_{26}' = (2^{-1/2})(\tau_{9,8,2,3} + \tau_{9,8,2,1})$	forma 5c	τ (SH)
$S_{26}'' = (2^{-1/2})(\tau_{9,10,4,3} + \tau_{9,10,4,5})$	forma 5d	τ (OH)
$S_{27} = \gamma_{8,1,2,3}$		γ (C=S)
$S_{28} = \gamma_{10,3,4,5}$		γ (C=O)
$S_{29} = \gamma_{11,4,5,6}$		γ (C5H)
$S_{30} = \gamma_{12,5,6,1}$		γ (C6H)

$r_{i,j}$ - odległość między atomami A_i i A_j ; $\beta_{i,j,k}$ - kąt pomiędzy wektorami A_kA_i i A_kA_j ; $\tau_{i,j,k,l}$ - kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną określoną przez atomy A_i, A_j, A_k a płaszczyzną określoną przez atomy A_j, A_k, A_l ; $\gamma_{i,j,k,l}$ - kąt pomiędzy wektorem A_kA_i a płaszczyzną określoną przez atomy A_j, A_k, A_l .

Górny indeks w definicjach współrzędnych (S_x', S_x'', S_x''') oznacza wyróżnienie współrzędnych właściwych tylko dla określonych form: ketonowo-tiolowej **5b** - (S_x''), ketonowo-tiolowej **5c** - (S_x'), enolowo-tiolowej **5d** - (S_x''').

Tabela A1.2.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w widmie doświadczalnym uzyskanym po utworzeniu matrycy z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy ketonowo-tionowej **5a** 2-tiouracylu.

Doświadczenie-matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)				Oblicz. anharmon ^e .
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
3456	159	Q1	3551	89	νN1H (100)	
3414	92	Q2	3514	65	νN3H (100)	
		Q3	3177	3	νC5H (96)	
		Q4	3139	4	νC6H (96)	
1752, 1737	480	Q5	1729	651	$\nu\text{C=O}$ (77)	1749
1712	80					
1682	3					
1672	7					
1642, 1633, 1624	36	Q6	1629	55	νC5C6 (61), βC6H (15)	1649
1616, 1608	6					
1600, 1599, 1589	20					
1551	6					
1534, 1530, 1522 1516, 1509	664	Q7	1534	665	βN1H (40), βN3H (16), νC6N1 (11)	1541
1500	4					
1492	4					
1456	4					
1430	15	Q8	1424	23	βN3H (20), βC6H (19), νC6N1 (12), βC5H (11), νC4C5 (10)	1428
1420, 1414, 1410 1404, 1398	17					
1389	15	Q9	1367	42	βC6H (22), βC5H (18), νC2N3 (17), νC2N1 (16)	1378
		Q10	1365	49	βN3H (30), βN1H (26), νC2N1 (12)	1377
1335, 1332	25					
1297	3					
1247	3					
1222	37	Q11	1209	6	βC5H (36), βC6H (15), νC6N1 (15)	1224
1202, 1191	124	Q12	1180	242	νC2N3 (28), βC6H (17), νC4N3 (16), βN1H (13)	1195
1173, 1166, 1162	54					
1147	183	Q13	1133	141	$\nu\text{C=S}$ (33), βR1 (24), νC2N1 (17), βN3H (10)	1141
1126	24					
1059	4	Q14	1059	5	νC6N1 (36), βC5H (26), νC5C6 (14)	1069
985	16	Q15	983	14	βR1 (48), νC2N1 (22), νC2N3 (10)	984
950	0.13	Q16	950	0	γC6H (87), γC5H (30)	950
907	9	Q17	888	6	νC4N3 (38), νC4C5 (26), $\nu\text{C=S}$ (14)	904
805, 800, 795	61	Q18	804	65	γC5H (47), $\gamma\text{C=O}$ (35), γC6H (10)	809
727	3	Q19	727	2	γN3H (34), τR1 (26), γC5H (21), $\gamma\text{C=O}$ (13)	734

Tabela A1.2.(kontynuacja).

Doświadczenie-matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)				Oblicz. anharmon ^e .
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(\text{WZG})}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
709	4	Q20	705	4	βR3 (31), νC4C5 (25), $\nu\text{C=S}$ (14), νC2N3 (11)	710
694	58	Q21	694	69	γN3H (65), τR1 (36)	700
677	1					
643	13	Q22	638	9	$\gamma\text{C=S}$ (84), γN1H (10)	636
604, 597	29	Q23	595	31	γN1H (89)	606
531	11	Q24	528	10	βR2 (74)	532
492	11	Q25	487	12	$\beta\text{C=O}$ (62), βR3 (14), $\beta\text{C=S}$ (14)	493
451	15	Q26	442	15	βR3 (34), $\nu\text{C=S}$ (30)	448
		Q27	393	14	τR3 (61), τR1 (17), τR2 (15)	
		Q28	295	9	$\beta\text{C=S}$ (70)	
		Q29	159	1	τR2 (42), τR3 (37), $\gamma\text{C=O}$ (22)	
		Q30	126	0.71	τR2 (46), τR1 (32)	

^a W pasmach które są rozszczerzone, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm w widmie otrzymanym teoretycznie są wyrażone w jednostkach km/mol.

^d PED - rozkład energii potencjalnej

^e Obliczenia wykonane przez Barone i innych [194] z uwzględnieniem przybliżenia anharmonicznego.

$I_{(\text{WZG})}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A1.1.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A1.1.

Tabela A1.3.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w widmie doświadczalnym fotoproduktu, którego populacja rośnie a potem zanika w trakcie kolejnych naświetlań, z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy ketonowo-tiolowej **5b** 2-tiouracylu.

Doświadczenie - matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
3465	9				
3418, 3412, <u>3405</u>	99	Q1	3499	51	νN3H (100)
		Q2	3155	0 .3	νC5H (97)
		Q3	3106	16	νC6H (98)
2622, <u>2616</u>	32	Q4	2639	9	$\nu\text{S-H}$ (100)
1738, <u>1727</u>	657	Q5	1724	704	$\nu\text{C=O}$ (72), νC4C5 (10)
1686	19				
1582	47	Q6	1581	45	νC5C6 (46), νC2N1 (18), βC6H (13)
1561	20				
1558	25				
1542	33				
<u>1523</u> , 1516	388	Q7	1515	523	νC2N1 (41), βN3H (19)
1504	8				
1492	2				
1476	2				
1443	13	Q8	1437	10	βN3H (33), νC2N3 (21), βC6H (15)
1411	7	Q9	1401	8	βC5H (31), βC6H (27)
1296	6				
1260	118	Q10	1266	109	νC6N1 (33), βC6H (29), νC2N3 (13), βN3H (10)
1204	13	Q11	1180	12	βC5H (25), νC4C5 (23), νC4N3 (20)
1157	25	Q12	1150	43	βN3H (21), νC2N3 (18), νC2N1 (12), βR1 (12)
1059	21	Q13	1057	30	βC5H (24), νC6N1 (21), βR1 (16), νC5C6 (10)
986	11	Q14	988	0 .3	γC6H (92), γC5H (23)
979	38	Q15	977	30	βR1 (47), νC6N1 (20), νC2N3 (12)
944	9				
917	25	Q16	917	30	$\beta\text{S-H}$ (57), νC4N3 (14)
834	19	Q17	846	0 .3	νC4N3 (33), $\beta\text{S-H}$ (32), νC4C5 (16)
826	38	Q18	826	42	γC5H (67), $\gamma\text{C=O}$ (22), γC6H (11)
806	10				
746	7	Q19	746	4	τR1 (69), $\gamma\text{C=O}$ (17)
705	12	Q20	701	11	βR3 (46), νC4C5 (22), $\nu\text{C-S}$ (14)
693, <u>691</u>	26	Q21	690	17	γN3H (47), $\gamma\text{C-S}$ (15), $\gamma\text{C=O}$ (12), τR1 (10), τR1 (13)
647	2				
608	37	Q22	605	35	γN3H (53), $\gamma\text{C-S}$ (39), τR1 (10)
534	4	Q23	530	1	βR2 (78)
482	12	Q24	478	11	$\beta\text{C=O}$ (64), βR3 (13), $\beta\text{C-S}$ (12)
		Q25	410	4	$\nu\text{C-S}$ (57), βR3 (19)
		Q26	403	8	τR3 (59), τR1 (16), $\gamma\text{C-S}$ (10)
		Q27	245	34	γN1H (74)
		Q28	237	0 .4	$\beta\text{C-S}$ (75)
		Q29	176	2	τR1 (57), $\gamma\text{C=O}$ (17), τR3 (15)
		Q30	142	2	τR3 (29), τR1 (25), $\gamma\text{C-S}$ (20), τR1 (16), $\gamma\text{C=O}$ (15)

^a W pasmach które są rozszczepione, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm w widmie otrzymanym teoretycznie są wyrażone w jednostkach km/mol.

^d PED - rozkład energii potencjalnej

$I_{(WZG)}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A1.1.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A1.1.

Tabela A1.4.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w widmie doświadczalnym fotoproduktu, którego populacja rośnie w trakcie naświetlań i struktura zawiera grupę N-H, z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy ketonowo-tiolowej **5c** 2-tiouracylu.

Doświadczenie-matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
3472, <u>3467</u>	182	Q1	3557	83	vN1H (100)
		Q2	3158	1	vC5H (84), vC6H (15)
		Q3	3136	2	vC6H (85), vC5H (15)
2608	28	Q4	2641	12	vS-H (100)
1701, 1682, 1677	405	Q5	1704	453	vC=O (82)
1653, <u>1643</u> , 1633 1624	184	Q6	1645	141	vC5C6 (55), β C6H (12), vC2N3 (10)
		Q7	1562	453	vC2N3 (48), β N1H (32)
1564, 1561, <u>1556</u>	416	Q8	1464	166	β N1H (25), vC2N3 (21), vC2N1 (20), vC6N1 (16)
1485, 1478, <u>1476</u> 1470, 1464	190	Q9	1392	0 .06	β C6H (42), β C5H (27), vC4C5 (10)
1265, 1262, 1258 <u>1252</u> , 1243, 1238	248	Q10	1236	243	β N1H (25), vC4N3 (21), vC2N1 (17)
1196, 1191, 1185 <u>1180</u>	30	Q11	1189	10	β C5H (39), β C6H (26), vC6N1 (15)
		Q12	1116	24	vC2N1 (24), β R1 (24), vC4C5 (13), vC-S (11)
1042, <u>1028</u>	24	Q13	1053	4	vC6N1 (45), β C5H (19), vC5C6 (12)
987	39	Q14	989	38	β R1 (48), vC2N1 (12)
		Q15	944	0 .007	γ C6H (68), γ C5H (50)
896	15	Q16	886	26	β S-H (54), vC2N1 (12), vC4N3 (11)
846	10	Q17	842	6	vC4N3 (36), β S-H (26), vC4C5 (19)
826	58	Q18	824	49	γ C=O (31), γ C5H (31), γ C6H (21), τ R1 (13)
739	2	Q19	736	5	τ R1 (62), γ C5H (16), γ C6H (12)
694	10	Q20	686	8	β R3 (46), vC4C5 (20), vC-S (14)
		Q21	635	0 .05	β C-S (53), τ R2 (23), γ C=O (20)
		Q22	546	2	β R2 (62), β C=O (22)
497	3	Q23	493	1	β C=O (44), β R2 (21), β R3 (12)
		Q24	468	39	γ N1H (69), τ R3 (14), β C-S (11)
		Q25	392	12	vC-S (53), β R3 (21)
		Q26	391	11	τ R3 (42), γ N1H (26), τ R1 (14)
		Q27	242	7	β C-S (78)
		Q28	224	48	τ S-H (91)
		Q29	161	0 .65	β C-S (28), τ R1 (26), τ R2 (22), γ C=O (15)
		Q30	105	0 .001	τ R2 (52), τ R3 (28), γ C=O (19)

^a W pasmach które są rozszczepione, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm w widmie otrzymanym teoretycznie są wyrażone w jednostkach km/mol.

^d PED - rozkład energii potencjalnej

$I_{(WZG)}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A1.1.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A1.1.

Tabela A1.5.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w widmie doświadczalnym fotoproduktu, którego populacja stale rośnie w trakcie kolejnych naświetlań i w strukturze występuje grupa O-H, natomiast brak grupy N-H, z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy enolowo-tiolowej **5d** 2-tiouracylu.

Doświadczalne -matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
3565, 3562	87	Q1	3682	87	vOH (100)
		Q2	3156	0 .36	vC5H (98)
		Q3	3098	15	vC6H (98)
2608	5	Q4	2634	2	vS-H (100)
1598, 1592	162	Q5	1594	192	vC4C5 (31), vC4N3 (14), vC6N1 (13), β OH (12)
1574, 1573	205	Q6	1571	394	vC5C6 (36), vC2N3 (11), β C6H (10), vC4N3 (10)
1453, 1449, 1447 1445, 1442, 1438	104	Q7	1445	178	β C6H (26), vC4N3 (21), β C5H (15), vC-O (13), vC2N1 (10)
		Q8	1374	182	vC2N3 (22), β OH (17), vC6N1 (17), β C5H (10)
1383, 1373, 1368	111	Q9	1328	33	vC-O (30), β C6H (28), vC2N3 (15), β R1 (13)
1335	44				
1265, 1262, 1258 1252, 1243, 1238	523	Q10	1267	82	vC2N1 (36), β OH (22), vC2N3 (10)
		Q11	1217	14	vC6N1 (37), vC2N3 (13), β C6H (13), vC4N3 (12), β R1 (10)
1215	19	Q12	1155	298	β OH (40), vC4C5 (15), vC4N3 (13), vC4N3 (12)
1147, 1141, 1138	232	Q13	1084	7	β C5H (52), vC5C6 (22)
1081	8	Q14	982	0 .27	γ C6H (96), γ C5H (16)
		Q15	977	3	β R1 (42), vC2N1 (12), vC2N3 (12), vC5C6 (11), vC4N3 (10)
951	17	Q16	943	28	β S-H (27), vC-O (19), vC4C5 (11), vC-S (10)
899	51	Q17	893	43	β S-H (62)
823	32	Q18	817	37	γ C5H (70), γ C-O (15)
774	3	Q19	774	2	τ R1 (77), γ C-S (14), γ C5H (12)
725, 723	12	Q20	721	14	β R3 (54), vC4C5 (12), vC-S (11)
668	3	Q21	666	1	γ C-S (35), γ C-O (35), τ R2 (16)
551	8	Q22	551	2	β R2 (71), vC-O (13)
508	142	Q23	529	97	τ OH (90)
		Q24	450	16	β C-O (57), β R3 (15), β C-S (12)
		Q25	435	16	τ R3 (63), γ C-S (15)
		Q26	419	4	vC-S (55), τ R3 (14), β C-O (10)
		Q27	328	17	τ SH (101)
		Q28	235	2	β C-S (75), β C-O (12)
		Q29	210	0 .4	γ C-O (47), τ R3 (28), τ R1 (12)
		Q30	160	2	τ R32 (74), γ C-S (25)

^a W pasmach które są rozszczepione, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm w widmie otrzymanym teoretycznie są wyrażone w jednostkach km/mol.

^d PED - rozkład energii potencjalnej

$I_{(WZG)}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A1.1.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A1.1.

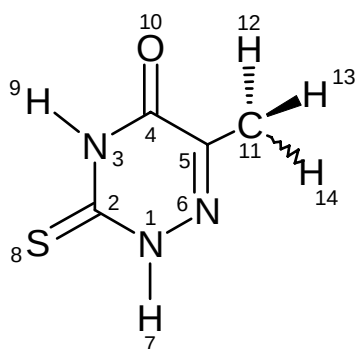
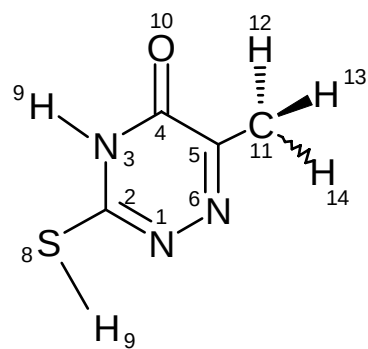
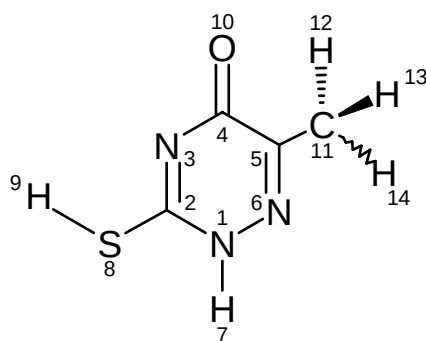
6-aza-2-tiotyminaforma ketonowo-tionowa **6a**forma ketonowo-tiolowa **6b**forma ketonowo-tiolowa **6c****Schemat A1.2.** Numeracja atomów dla izomerów 6-aza-2-tiotyminy.

Tabela A1.6.

Współrzędne wewnętrzne wykorzystane w analizie drgań normalnych dla formy ketonowo-tionowej **6a**, ketonowo-tiolowej **6b** i ketonowo-tiolowej **6c** dla 6-aza-2-tiotyminy (Numeracja atomów jest podana na Schemacie A1.2.)

$S_1 = r_{1,2}$		ν N1C2
$S_2 = r_{2,3}$		ν C2N3
$S_3 = r_{3,4}$		ν N3C4
$S_4 = r_{4,5}$		ν C4C5
$S_5 = r_{5,6}$		ν C5N6
$S_6 = r_{6,1}$		ν NN
$S_7 = r_{1,7}$	forma 6a	ν N1H
$S_7' = r_{8,7}$	forma 6b	ν SH
$S_8 = r_{2,8}$		ν C=S
$S_9 = r_{3,9}$	forma 6a	ν N3H
$S_9'' = r_{8,9}$	forma 6c	ν SH
$S_{10} = r_{4,10}$		ν C=O
$S_{11} = r_{5,11}$		ν C5H
$S_{12} = (6^{-1/2})(\beta_{2,6,1} - \beta_{1,3,2} + \beta_{4,2,3} - \beta_{3,5,4} + \beta_{6,4,5} - \beta_{5,1,6})$		β R1
$S_{13} = (12^{-1/2})(2\beta_{2,1,6} - \beta_{3,1,2} - \beta_{4,2,3} + 2\beta_{3,5,4} - \beta_{6,4,5} - \beta_{1,5,6})$		β R2
$S_{14} = (1/2)(\beta_{1,3,2} - \beta_{2,4,3} + \beta_{4,6,5} - \beta_{1,5,6})$		β R3
$S_{15} = (2^{-1/2})(\beta_{7,6,1} - \beta_{7,2,1})$	forma 6a	β (N1H)
$S_{15}' = \beta_{7,2,8}$	forma 6b	β SH
$S_{16} = (2^{-1/2})(\beta_{9,2,3} - \beta_{9,4,3})$	forma 6a	β N3H
$S_{16}'' = \beta_{9,2,8}$	forma 6c	β SH
$S_{17} = (2^{-1/2})(\beta_{8,1,2} - \beta_{8,3,2})$		β C=S
$S_{18} = (2^{-1/2})(\beta_{10,3,4} - \beta_{10,5,4})$		β C=O
$S_{19} = (2^{-1/2})(\beta_{11,4,5} - \beta_{11,6,5})$		β C5H
$S_{20} = (6^{-1/2})(\tau_{1,2,3,4} - \tau_{2,3,4,5} + \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + \tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$		τ R1
$S_{21} = (1/2)(\tau_{1,2,3,4} - \tau_{3,4,5,6} + \tau_{4,5,6,1} - \tau_{6,1,2,3})$		τ R2
$S_{22} = (12^{-1/2})(-\tau_{1,2,3,4} + 2\tau_{2,3,4,5} - \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + 2\tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$		τ R3
$S_{23} = \gamma_{7,6,1,2}$	forma 6a	γ N1H
$S_{23}' = (2^{-1/2})(\tau_{7,8,2,1} + \tau_{7,8,2,3})$	forma 6b	τ SH
$S_{24} = \gamma_{9,2,3,4}$	forma 6a	γ N3H
$S_{24}'' = (2^{-1/2})(\tau_{9,8,2,3} + \tau_{9,8,2,1})$	forma 6c	τ SH
$S_{25} = \gamma_{8,1,2,3}$		γ C=S
$S_{26} = \gamma_{10,3,4,5}$		γ C=O
$S_{27} = \gamma_{11,4,5,6}$		γ C5H
$S_{28} = (3^{-1/2})(r_{11,13} + r_{11,14} + r_{11,15})$		ν Me1
$S_{29} = (6^{-1/2})(2r_{11,13} - r_{11,14} - r_{11,15})$		ν Me2
$S_{30} = (2^{-1/2})(-r_{11,13} + r_{11,14})$		ν Me3
$S_{31} = (6^{-1/2})(\beta_{12,13,11} + \beta_{13,14,11} + \beta_{12,14,11} - \beta_{5,12,11} - \beta_{5,13,11} - \beta_{5,14,11})$		β Me1
$S_{32} = (6^{-1/2})(2\beta_{14,13,11} - \beta_{12,13,11} - \beta_{12,14,11})$		β Me2
$S_{33} = (6^{-1/2})(2\beta_{5,12,11} - \beta_{5,13,11} - \beta_{5,14,11})$		β Me3
$S_{34} = (2^{-1/2})(\beta_{13,14,9} - \beta_{13,15,9})$		β Me4
$S_{35} = (2^{-1/2})(\beta_{5,13,11} - \beta_{5,14,11})$		β Me5
$S_{36} = (6^{-1/2})(\tau_{12,11,5,6} + \tau_{12,11,5,4} + \tau_{13,11,5,6} + \tau_{13,11,5,4} + \tau_{14,11,5,6} + \tau_{14,11,5,4})$		τ Me

r_{ij} - odległość między atomami A_i i A_j ; $\beta_{i,j,k}$ - kąt pomiędzy wektorami A_kA_i i A_kA_j ; $\tau_{i,j,k,l}$ - kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną określoną przez atomy A_i, A_j, A_k a płaszczyzną określoną przez atomy A_j, A_k, A_l ; $\gamma_{i,j,k,l}$ - kąt pomiędzy wektorem A_kA_i a płaszczyzną określoną przez atomy A_j, A_k, A_l .

Górny indeks w definicjach współrzędnych (S_x' , S_x'') oznacza wyróżnienie współrzędnych właściwych tylko dla określonych form: ketonowo-tiolowej **6b** - (S_x'), ketonowo-tiolowej **6c** - (S_x'').

Tabela A1.7.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w widmie doświadczalnym uzyskanym po utworzeniu matrycy z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy ketonowo-tionowej **6a** 6-aza-2-tiotyminy.

Doświadczenie-matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
3455	123	Q1	3553	94	νN1H (100)
3407	94	Q2	3505	65	νN3H (100)
		Q3	3077	5	νMe3 (73), νMe2 (24)
		Q4	3025	4	νMe2 (75), νMe3 (25)
		Q5	2979	5	νMe1 (97)
1735, 1712, 1697	457	Q6	1726	500	$\nu\text{C=O}$ (84)
1632, 1624, 1612	26				
1607, 1590		Q7	1608	16	νC5N6 (72)
1547, 1538, 1531	525	Q8	1516	478	βN1H (41), βN3H (22)
1515, 1509, 1499					
1465	12				
1441	7	Q9	1444	7	βMe4 (65), βMe3 (22)
1432, 1426	16	Q10	1439	9	βMe2 (69), βMe4 (23)
1411	8	Q11	1405	25	βMe1 (18), βN3H (15), νC2N3 (12), νC5C11 (12)
1389	18	Q12	1387	26	βMe1 (75)
1379, 1376, 1368	48	Q13	1374	72	βN1H (31), βN3H (23), νC2N3 (13)
1363					
1348	2				
1338	19				
1309, 1300, 1281	36	Q14	1274	29	νC2N3 (22), νC2N1 (18), νC4C5 (16)
1278					
1220, 1206, 1199	359	Q15	1208	375	βR1 (21), νNN (19), βN3H (16), νC5C11 (15)
1172	3				
1147, 1134	34	Q16	1122	8	νC4N3 (33), νNN (20), βMe5 (11)
1133, 1103, 1097	34	Q17	1094	70	$\nu\text{C=S}$ (32), νNN (27)
1091, 1087, 1081					
1030	2	Q18	1035	1	βMe3 (61), βMe5 (20), γC5C11 (12)
1024, 1009	18	Q19	1018	8	βR1 (30), βMe5 (15), νC2N1 (13), νC2N3 (13)
968, 951	17	Q20	950	23	βMe5 (28)
765	19	Q21	771	19	$\gamma\text{C=O}$ (45), τR1 (29), γN3H (13)
738	2	Q22	724	6	νC5C11 (15), νC4C5 (18), βR1 (13)
700, 694, 693	75	Q23	705	90	γN3H (85), τR1 (14)
675	12	Q24	668	15	νC4C5 (30), βR3 (26), $\nu\text{C=S}$ (14), βR1 (10)
641	4	Q25	639	7	$\gamma\text{C=S}$ (62), τR1 (10)
616, 605, 602	37	Q26	611	34	γN1H (88), $\gamma\text{C=S}$ (28)
564, 556, 551	8	Q27	557	10	βR2 (35), $\beta\text{C=O}$ (16), βC5C11 (15)
521, 514	20	Q28	509	16	$\beta\text{C=O}$ (30), βR2 (27)
416, 414	15	Q29	409	0	τR3 (51), $\gamma\text{C=O}$ (14), τR2 (13), τR1 (10)
		Q30	408	15	βR3 (39), $\nu\text{C=S}$ (24), βR2 (13)
		Q31	315	1	γC5C11 (74), τR1 (17), τR3 (13)
		Q32	293	13	βC5C11 (41), $\beta\text{C=O}$ (25), $\beta\text{C=S}$ (14)
		Q33	245	1	$\beta\text{C=S}$ (59), βC5C11 (24)

Tabela A1.7. (kontynuacja).

Doświadczenie-matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(\text{WZG})}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
		Q34	142	0 .06	τMe (90)
		Q35	136	4	τR1 (34), τR3 (33), $\gamma\text{C=O}$ (27)
		Q36	86	0 .013	τR2 (102)

^a W pasmach które są rozszczepione, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm w widmie otrzymanym teoretycznie są wyrażone w jednostkach km/mol.

^d PED - rozkład energii potencjalnej

$I_{(\text{WZG})}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A1.2.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A1.6.

Tabela A1.8.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w widmie doświadczalnym fotoproduktu, którego populacja rośnie a potem zanika w trakcie kolejnych naświetlań, z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy ketonowo-tiolowej **6b** 6-aza-2-tiotyminy.

Doświadczenie-matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
3409, <u>3401</u>	114	Q1	3491	52	vN1H (100)
		Q2	3077	5	vMe3 (74), vMe2 (25)
		Q3	3021	6	vMe2 (75), vMe3 (25)
		Q4	2975	6	vMe1 (96)
		Q5	2628	11	vSH (100)
2615	16				
1733, <u>1727</u> , 1719	585	Q6	1740	524	vC=O (87)
1715					
1557, <u>1550</u>	69	Q7	1550	65	vC5N6 (69), β N1H (11)
1517, <u>1510</u>	215	Q8	1498	266	vC2N3 (61), β N1H (24)
1456	13	Q9	1446	15	β N1H (37), vC2N1 (23), vC2N3 (14)
1442	24	Q10	1440	9	β Me4 (60), β Me2 (20)
1430	10	Q11	1429	15	β Me2 (69), β Me3 (23)
1387	7	Q12	1386	10	β Me1 (90)
1324	10	Q13	1301	12	vC4C5 (24), vC4N3 (16), β N1H (15), β R3 (10)
1191, <u>1186</u> , 1180	121	Q14	1179	200	vC2N1 (27), β R1 (20), vC5C11 (17)
<u>1162</u> , 1145, 1136	14	Q15	1125	4	vNN (51)
1143	11	Q16	1050	17	vC4N3 (11), vC2N1 (19), β C=O (11), vC5C11 (10)
1048	8	Q17	1033	1	β Me3 (59), β Me5 (20), γ C5C11 (14)
1021	4	Q18	1016	8	β R1 (36), vNN (20), β Me5 (13)
956	4	Q19	951	1	β Me5 (25)
882	9	Q20	885	18	β SH (78)
<u>768</u> , 765	17	Q21	771	15	τ R1 (50), γ C=O (36)
720	5	Q22	713	6	vC4C5 (26), vC5C11 (23), vC4N3 (13)
699, 694, <u>681</u> , 674	59	Q23	688	29	γ C-S (51), γ C=O (36), τ R2 (15), τ R1 (14)
655	8	Q24	645	17	β R3 (38), vC-S (19), vC4C5 (17)
<u>616</u> , 611	66	Q25	611	36	β C=O (34), β C5C11 (18), β R2 (15), β C-S (10)
556	6	Q26	548	3	β R2 (53), β C=O (12)
512	22	Q27	506	17	γ N1H (70), γ C-S (17), τ R3 (12)
		Q28	397	2	τ R3 (37), γ N1H (31)
		Q29	382	5	vC-S (52), β R3 (27)
		Q30	333	0	γ C5C11 (69), τ R1 (14), τ R3 (12)
		Q31	286	6	β C5C11 (54), β C=O (20)
		Q32	232	25	β C-S (73), β C5C11 (12)
		Q33	223	1	τ SH (95)
		Q34	144	2	τ Me (22), γ C=O (21), τ R1 (18), τ R3 (17), γ C-S (17)
		Q35	134	4	τ Me (97), τ R3 (13)
		Q36	99	4	τ R2 (88)

^a W pasmach które są rozszczepione, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm w widmie otrzymanym teoretycznie są wyrażone w jednostkach km/mol.

^d PED - rozkład energii potencjalnej

$I_{(WZG)}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A1.2.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A1.6.

Tabela A1.9.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w widmie doświadczalnym fotoproduktu, którego populacja rośnie w trakcie naświetlań i struktura zawiera grupę N-H, z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy ketonowo-tiolowej **6c** 6-aza-2-tiotyminy.

Doświadczenie-matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
3447	167	Q1	3552	95	νN1H (100)
		Q2	3072	8	νMe3 (74), νMe2 (25)
		Q3	3028	4	νMe2 (75), νMe3 (25)
		Q4	2980	5	νMe1 (98)
2605	14	Q5	2636	12	νSH (100)
1722, <u>1699</u>	316	Q6	1699	346	$\nu\text{C=O}$ (87)
1631, <u>1605</u>	174	Q7	1612	23	νC5N6 (69), βN1H (11)
1567	429	Q8	1542	442	νC2N3 (61), βN1H (24)
1474	144	Q9	1471	101	βN1H (37), νC2N1 (23), νC2N3 (14)
1430	18	Q10	1436	21	βMe4 (60), βMe2 (20)
		Q11	1435	9	βMe2 (69), βMe3 (23)
1381	24	Q12	1388	23	βMe1 (90)
1335	48	Q13	1309	67	νC4C5 (24), νC4N3 (16), βN1H (15), βR3 (10)
<u>1256</u> , 1250	279	Q14	1243	296	νC2N1 (27), βR1 (20), νC5C11 (17)
1130	35	Q15	1118	1	νNN (51)
		Q16	1071	2	νC4N3 (33), νC2N1 (19), $\beta\text{C=O}$ (11), νC5C11 (10)
		Q17	1032	1	βMe3 (59), βMe5 (20), γC5C11 (14)
1015	17	Q18	1004	27	βR1 (36), νNN (20), βMe5 (13)
971	17	Q19	963	5	βMe5 (25)
864	24	Q20	875	24	βSH (78)
783	10	Q21	785	6	τR1 (50), $\gamma\text{C=O}$ (36)
745, <u>741</u> , 735	10	Q22	733	1	νC4C5 (26), νC5C11 (23), νC4N3 (13)
660	19	Q23	661	7	$\gamma\text{C-S}$ (51), $\gamma\text{C=O}$ (16), τR2 (15), τR1 (14)
645	3	Q24	649	15	βR3 (38), $\nu\text{C-S}$ (19), νC4C5 (17)
531	121	Q25	548	1	$\beta\text{C=O}$ (34), βC5C11 (18), βR2 (15), $\beta\text{C-S}$ (10)
		Q26	525	8	βR2 (53), $\beta\text{C=O}$ (12)
		Q27	510	76	γN1H (70), $\gamma\text{C-S}$ (17), τR3 (12)
		Q28	406	0 .06	τR3 (37), γN1H (31)
		Q29	372	7	$\nu\text{C-S}$ (52), βR3 (27)
		Q30	320	0 .000	γC5C11 (69), τR1 (14), τR3 (12)
		Q31	295	8	βC5C11 (54), $\beta\text{C=O}$ (20)
		Q32	226	2	$\beta\text{C-S}$ (73), βC5C11 (12)
		Q33	217	36	τSH (95)
		Q34	155	0 .03	τMe (22), $\gamma\text{C=O}$ (21), τR1 (18), τR3 (17), $\gamma\text{C-S}$ (17)
		Q35	145	0 .3	τMe (76), τR3 (13)
		Q36	62	0 .2	τR2 (88)

^a W pasmach które są rozszczepione, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm w widmie otrzymanym teoretycznie są wyrażone w jednostkach km/mol.

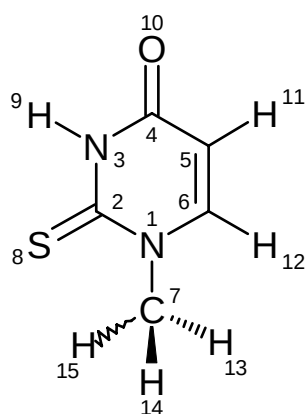
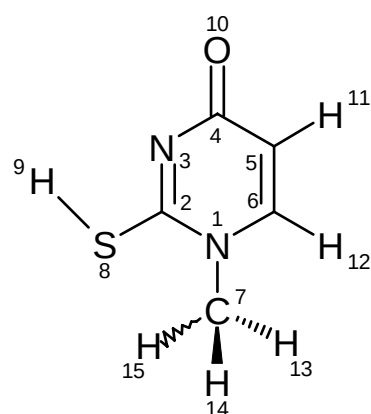
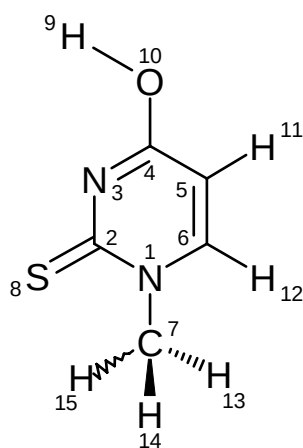
^d PED - rozkład energii potencjalnej

$I_{(WZG)}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A1.2.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A1.6.

1-metylo-2-tiouracyl

forma ketonowo-tionowa **7a**forma ketonowo-tiolowa **7b**forma enolowo-tionowa **7c**

Schemat A1.3. Numeracja atomów dla izomerów 1-metylo-2-tiouracylu.

Tabela A1.10.

Współrzędne wewnętrzne wykorzystane w analizie drgań normalnych dla formy ketonowo-tionowej **7a**, formy ketonowo-tiolowej **7b** i formy enolowo-tionowej **7c** 1-metylo-2-tiouracylu (Numeracja atomów jest podana na Schemacie A1.3.)

$S_1 = r_{1,2}$		ν N1C2
$S_2 = r_{2,3}$		ν C2N3
$S_3 = r_{3,4}$		ν N3C4
$S_4 = r_{4,5}$		ν C4C5
$S_5 = r_{5,6}$		ν C5C6
$S_6 = r_{6,1}$		ν C6N1
$S_7 = r_{1,7}$		ν C7N1
$S_8 = r_{2,8}$		ν C=S
$S_9 = r_{3,9}$	forma 7a	ν N3H
$S_9' = r_{8,9}$	forma 7b	ν SH
$S_9'' = r_{9,10}$	forma 7c	ν OH
$S_{10} = r_{4,10}$		ν C=O
$S_{11} = r_{5,11}$		ν C5H
$S_{12} = r_{6,12}$		ν C6H
$S_{13} = (6^{-1/2})(\beta_{2,6,1} - \beta_{1,3,2} + \beta_{4,2,3} - \beta_{3,5,4} + \beta_{6,4,5} - \beta_{5,1,6})$		β R1
$S_{14} = (12^{-1/2})(2\beta_{2,1,6} - \beta_{3,1,2} - \beta_{4,2,3} + 2\beta_{3,5,4} - \beta_{6,4,5} - \beta_{1,5,6})$		β R2
$S_{15} = (1/2)(\beta_{1,3,2} - \beta_{2,4,3} + \beta_{4,6,5} - \beta_{1,5,6})$		β R3
$S_{16} = (2^{-1/2})(\beta_{7,6,1} - \beta_{7,2,1})$		β C7N1
$S_{17} = (2^{-1/2})(\beta_{9,2,3} - \beta_{9,4,3})$	forma 7a	β N3H
$S_{17}' = \beta_{9,2,8}$	forma 7b	β SH
$S_{17}'' = \beta_{9,4,10}$	forma 7c	β OH
$S_{18} = (2^{-1/2})(\beta_{8,1,2} - \beta_{8,3,2})$		β C=S
$S_{19} = (2^{-1/2})(\beta_{10,3,4} - \beta_{10,5,4})$		β C=O
$S_{20} = (2^{-1/2})(\beta_{11,4,5} - \beta_{11,6,5})$		β C5H
$S_{21} = (2^{-1/2})(\beta_{12,5,6} - \beta_{12,1,6})$		β C6H
$S_{22} = (6^{-1/2})(\tau_{1,2,3,4} - \tau_{2,3,4,5} + \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + \tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$		τ R1
$S_{23} = (1/2)(\tau_{1,2,3,4} - \tau_{3,4,5,6} + \tau_{4,5,6,1} - \tau_{6,1,2,3})$		τ R2
$S_{24} = (12^{-1/2})(-\tau_{1,2,3,4} + 2\tau_{2,3,4,5} - \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + 2\tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$		τ R3
$S_{25} = \gamma_{7,6,1,2}$		γ C7N1
$S_{26} = \gamma_{9,2,3,4}$	forma 7a	γ N3H
$S_{26}' = (2^{-1/2})(\tau_{9,8,2,3} + \tau_{9,8,2,1})$	forma 7b	τ SH
$S_{26}'' = (2^{-1/2})(\tau_{9,10,4,3} + \tau_{9,10,4,5})$	forma 7c	τ OH
$S_{27} = \gamma_{8,1,2,3}$		γ C=S
$S_{28} = \gamma_{10,3,4,5}$		γ C=O
$S_{29} = \gamma_{11,4,5,6}$		γ C5H
$S_{30} = \gamma_{12,5,6,1}$		γ C6H
$S_{31} = (3^{-1/2})(r_{7,13} + r_{7,14} + r_{7,15})$		ν Me1
$S_{32} = (6^{-1/2})(2r_{7,13} - r_{7,14} - r_{7,15})$		ν Me2
$S_{33} = (2^{-1/2})(-r_{7,14} + r_{7,15})$		ν Me3
$S_{34} = (6^{-1/2})(\beta_{13,14,7} + \beta_{14,15,7} + \beta_{13,15,7} - \beta_{1,13,7} - \beta_{1,14,7} - \beta_{1,15,7})$		β Me1
$S_{35} = (6^{-1/2})(2\beta_{14,15,7} - \beta_{13,14,7} - \beta_{13,15,7})$		β Me2
$S_{36} = (6^{-1/2})(2\beta_{1,13,7} - \beta_{1,14,7} - \beta_{1,15,7})$		β Me3
$S_{37} = (2^{-1/2})(\beta_{13,14,7} - \beta_{13,15,7})$		β Me4
$S_{38} = (2^{-1/2})(\beta_{1,14,7} - \beta_{1,15,7})$		β Me5
$S_{39} = (6^{-1/2})(\tau_{13,7,1,2} + \tau_{13,7,1,6} + \tau_{14,7,1,2} + \tau_{14,7,1,6} + \tau_{15,7,1,2} + \tau_{15,7,1,6})$		τ Me

r_{ij} - odległość między atomami A_i i A_j ; $\beta_{i,j,k}$ - kąt pomiędzy wektorami A_kA_i i A_kA_j ; $\tau_{i,j,k,l}$ - kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną określoną przez atomy A_i , A_j , A_k a płaszczyzną określoną przez atomy A_j , A_k , A_l ; $\gamma_{i,j,k,l}$ - kąt pomiędzy wektorem A_kA_i a płaszczyzną określoną przez atomy A_j , A_k , A_l .

Górny indeks w definicjach współrzędnych (S_x' , S_x'') oznacza wyróżnienie współrzędnych właściwych tylko dla określonych form: ketonowo-tiolowej **7b** - (S_x'), enolowo-tionowej **7c** - (S_x'').

Tabela A1.11.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w widmie doświadczalnym uzyskanym po utworzeniu matrycy z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy ketonowo-tionowej **7a** 1-metylo-2-tiouracylu.

Doświadczenie - matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
3412	84	Q1	3512	60	νN3H9 (100)
		Q2	3173	2	νC5H11 (96)
		Q3	3138	4	νC6H12 (96)
		Q4	3080	8	νMe3 (75), νMe2 (25)
		Q5	3062	5	νMe2 (75), νMe3 (25)
		Q6	2997	21	νMe1 (100)
1738, <u>1733</u> , 1713	689	Q7	1725	741	$\nu\text{C=O}$ (75)
<u>1633</u> , 1634	84	Q8	1626	103	νC5C6 (58), βC6H (14)
<u>1496</u> , 1483	505	Q9	1495	296	βMe4 (37), βMe2 (12), βMe5 (12), βN3H (12)
1454	117	Q10	1460	110	βMe1 (44), βN3H (21), βMe4 (13)
1438	92	Q11	1442	143	βMe1 (26), βMe4 (11), βN3H (10)
1431	16	Q12	1441	14	βMe2 (65), βMe4 (25)
1407	16	Q13	1414	20	βMe1 (25), βC6H (19), βN3H (11)
1378, <u>1364</u> , 1336	93	Q14	1358	104	νC2N1 (23), νC2N3 (17), βC6H (11)
1298	65	Q15	1300	93	βC6H (22), νC6N1 (20), βN3H (17)
1224	64	Q16	1212	52	βC5H (34), νC4N3 (12), νC7N1 (10)
1189	24	Q17	1180	53	νC2N3 (34), νC7N1 (28), βR1 (15)
<u>1165</u> , <u>1160</u>	48	Q18	1151	21	βC6H (22), βMe5 (16), βC5H (11), νC2N1 (10)
		Q19	1127	1	βMe3 (67), βMe5 (22)
1131	168	Q20	1118	161	$\nu\text{C=S}$ (30), βR1 (18), νC2N1 (13), βMe5 (11)
1027	10	Q21	1021	6	νC6N1 (24), βMe5 (22), βC5H (11), βR1 (10)
950	2	Q22	953	1	γC6H (88), γC5H (29)
914	12	Q23	901	11	νC4N3 (35), νC4C5 (29), $\nu\text{C=S}$ (13)
805	62	Q24	803	65	γC5H (47), $\gamma\text{C=O}$ (35)
774	3	Q25	763	1	νC7N1 (37), βR1 (30), νC6N1 (11)
729	10	Q26	729	9	γN3H (49), γC5H (20), τR1 (12), $\gamma\text{C=O}$ (10)
711	3	Q27	706	2	βR3 (31), νC4C5 (21), νC2N1 (18), $\nu\text{C=S}$ (11)
689, <u>688</u>	34	Q28	691	30	γN3H (51), τR1 (47)
<u>645</u> , <u>643</u>	11	Q29	640	5	$\gamma\text{C=S}$ (75), $\gamma\text{C=O}$ (12)
545	1	Q30	535	0 .59	$\beta\text{C=O}$ (30), βN1C7 (28), $\beta\text{C=S}$ (12), $\nu\text{C=S}$ (11)
492	12	Q31	490	12	βR2 (29), βR3 (24), $\beta\text{C=O}$ (10)
453	29	Q32	446	26	βR2 (42), βR3 (19), $\nu\text{C=S}$ (12), $\beta\text{C=O}$ (10)
		Q33	399	6	τR3 (54), τR2 (22), τR1 (12)
		Q34	343	1	βN1C7 (48), $\beta\text{C=O}$ (16)
		Q35	267	8	$\beta\text{C=S}$ (72)
		Q36	246	3	γN1C7 (76), τR1 (11)
		Q37	152	1	τMe (64), τR1 (17)
		Q38	119	0 .82	τMe (32), τR1 (19), τR2 (17), τR3 (11), γN1C7 (10)
		Q39	103	0 .16	τR2 (50), τR3 (42)

^a W pasmach które są rozszczepione, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm w widmie otrzymanym teoretycznie są wyrażone w jednostkach km/mol.

^d PED - rozkład energii potencjalnej

$I_{(WZG)}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A1.3.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A1.10.

Tabela A1.12.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w widmie doświadczalnym z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy ketonowo-tiolowej **7b** 1-metylo-2-tiouracylu.

Doświadczenie - matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
		Q1	3154	2	vC4H11 (87), vC4H12 (12)
		Q2	3130	3	vC4H12 (87), vC4H11 (12)
		Q3	3077	6	vMe3 (71), vMe2 (24)
		Q4	3039	7	vMe2 (71), vMe3 (25)
		Q5	2981	23	vMe1 (95)
2613, <u>2603</u>	19	Q6	2639	10	vS-H (100)
<u>1691</u> , 1674	520	Q7	1695	549	vC=O (82)
1650, <u>1640</u>	271	Q8	1642	223	vC5C6 (52), vC2N3 (12), β C6H (12)
1561	16				
<u>1509</u> , 1497	342	Q9	1510	314	vC2N3 (57), vC5C6 (15)
1479	79	Q10	1485	70	β Me4 (56), β Me2 (19)
1467	4	Q11	1459	13	β Me2 (68), β Me4 (23)
1439	8	Q12	1445	22	β Me1 (87)
1423	138	Q13	1413	101	β C6H (21), vC6N1 (18), β C5H (14), β C5C6 (11)
1407	2				
1387	10				
1372, <u>1363</u>	114	Q14	1353	154	β C6H (28), vC2N1 (24)
1259	27	Q15	1243	46	vC7N1 (32), vC6N1 (13), vC4N3 (10)
1230	3				
1195	49	Q16	1189	37	β C5H (47), vC7N1 (12), vC5C6 (11)
1170, <u>1157</u>	44	Q17	1143	45	β C6H (20), β Me5 (18), vC4C5 (13), vC4N3 (10)
		Q18	1122	0 .03	β Me3 (68), β Me5 (23)
1112, <u>1111</u> , 1096	83	Q19	1098	84	β R1 (27), β Me5 (15), vC2N1 (14), vC=S (10)
		Q20	1005	1	vC6N1 (26), β Me5 (17), β R1 (10)
957	8	Q21	948	0 .05	γ C6H (72), γ C5H (47)
926	17	Q22	927	40	β S-H (60)
852	21	Q23	854	7	vC4N3 (35), β S-H (24), vC4C5 (20)
826	42	Q24	824	50	γ C5H (34), γ C=O (31), γ C6H (20), τ R1 (11)
785	1				
759	1	Q25	749	0 .79	vC7N1 (31), β R1 (28), vC6N1 (14)
728	1	Q26	733	0 .41	τ R1 (61), γ C5H (17), γ C6H (10), γ C=O (10)
<u>697</u> , 688	8	Q27	690	5	β R3 (40), vC4C5 (20), vC2N1 (16), vC-S (10)
639	10	Q28	635	3	γ C-S (58), τ R1 (21), γ C=O (19)
556	4	Q29	538	0 .061	β C=O (47), β N1C7 (14)
491	2	Q30	472	3	β R1 (60)
434	11	Q31	419	16	vC-S (41), β N1C7 (23), β R3 (13)
		Q32	417	1	β R3 (61), β R1 (20), β R2 (15)
		Q33	330	1	β N1C7 (42), vC-S (17), β C=O (12)
		Q34	317	18	τ OH (99)
		Q35	242	4	β C-S (76)
		Q36	211	4	γ N1C7 (81), τ Me (10)
		Q37	167	0 .26	γ C-S (30), τ R1 (25), τ R2 (20), γ C=O (15), τ R3 (11)
		Q38	94	0 .4	τ Me (87)
		Q39	73	0 .64	τ R2 (42), τ R3 (37), γ N1C7 (12), γ C=O (12)

^a W pasmach które są rozszczepione, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm w widmie otrzymanym teoretycznie są wyrażone w jednostkach km/mol.

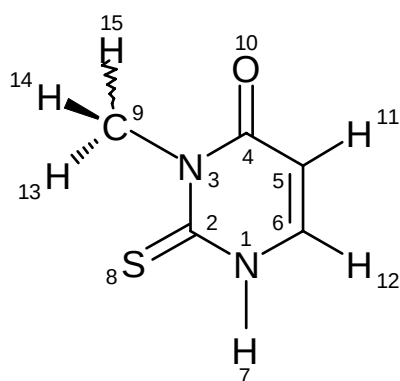
^d PED - rozkład energii potencjalnej

$I_{(WZG)}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

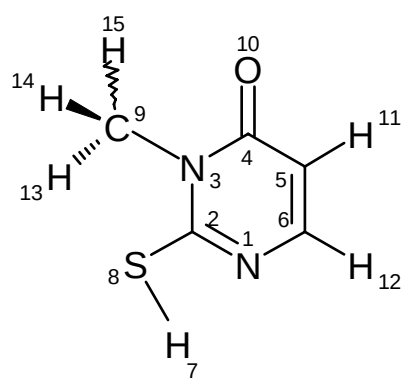
Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A1.3.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A1.10.

3-metylo-2-tiouracyl



forma ketonowo-tionowa **8a**



forma ketonowo-tiolowa **8b**

Schemat A1.4. Numeracja atomów dla izomerów 3-metylo-2-tiouracylu.

Tabela A1.13.

Współrzędne wewnętrzne wykorzystane w analizie drgań normalnych dla formy ketonowo-tionowej **8a** i formy ketonowo-tiolowej **8b** 3-metylo-2-tiouracylu (Numeracja atomów jest podana na Schemacie A1.4.)

$S_1 = r_{1,2}$		ν N1C2
$S_2 = r_{2,3}$		ν C2N3
$S_3 = r_{3,4}$		ν N3C4
$S_4 = r_{4,5}$		ν C4C5
$S_5 = r_{5,6}$		ν C5C6
$S_6 = r_{6,1}$		ν C6N1
$S_7 = r_{1,7}$	forma 8a	ν N1H
$S_7' = r_{7,8}$	forma 8b	ν SH
$S_8 = r_{2,8}$		ν C=S
$S_9 = r_{3,9}$		ν C9N3
$S_{10} = r_{4,10}$		ν C=O
$S_{11} = r_{5,11}$		ν C5H
$S_{12} = r_{6,12}$		ν C6H
$S_{13} = (6^{-1/2})(\beta_{2,6,1} - \beta_{1,3,2} + \beta_{4,2,3} - \beta_{3,5,4} + \beta_{6,4,5} - \beta_{5,1,6})$		β R1
$S_{14} = (12^{-1/2})(2\beta_{2,1,6} - \beta_{3,1,2} - \beta_{4,2,3} + 2\beta_{3,5,4} - \beta_{6,4,5} - \beta_{1,5,6})$		β R2
$S_{15} = (1/2)(\beta_{1,3,2} - \beta_{2,4,3} + \beta_{4,6,5} - \beta_{1,5,6})$		β R3
$S_{16} = (2^{-1/2})(\beta_{7,6,1} - \beta_{7,2,1})$	forma 8a	β N1H
$S_{16}' = \beta_{7,2,8}$	forma 8b	β SH
$S_{17} = (2^{-1/2})(\beta_{9,2,3} - \beta_{9,4,3})$		β C9N3
$S_{18} = (2^{-1/2})(\beta_{8,1,2} - \beta_{8,3,2})$		β C=S
$S_{19} = (2^{-1/2})(\beta_{10,3,4} - \beta_{10,5,4})$		β C=O
$S_{20} = (2^{-1/2})(\beta_{11,4,5} - \beta_{11,6,5})$		β C5H
$S_{21} = (2^{-1/2})(\beta_{12,5,6} - \beta_{12,1,6})$		β C6H
$S_{22} = (6^{-1/2})(\tau_{1,2,3,4} - \tau_{2,3,4,5} + \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + \tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$		τ R1
$S_{23} = (1/2)(\tau_{1,2,3,4} - \tau_{3,4,5,6} + \tau_{4,5,6,1} - \tau_{6,1,2,3})$		τ R2
$S_{24} = (12^{-1/2})(-\tau_{1,2,3,4} + 2\tau_{2,3,4,5} - \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + 2\tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$		τ R3
$S_{25} = \gamma_{7,6,1,2}$	forma 8a	γ N1H
$S_{25}' = (2^{1/2})(\tau_{7,8,2,3} - \tau_{7,8,2,1})$	forma 8b	τ SH
$S_{26} = \gamma_{9,2,3,4}$		γ C9N3
$S_{27} = \gamma_{8,1,2,3}$		γ C=S
$S_{28} = \gamma_{10,3,4,5}$		γ C=O
$S_{29} = \gamma_{11,4,5,6}$		γ C5H
$S_{30} = \gamma_{12,5,6,1}$		γ C6H
$S_{31} = (3^{-1/2})(r_{9,13} + r_{9,14} + r_{9,15})$		ν Me1
$S_{32} = (6^{-1/2})(2r_{9,13} - r_{9,14} - r_{9,15})$		ν Me2
$S_{33} = (2^{-1/2})(-r_{9,14} + r_{9,15})$		ν Me3
$S_{34} = (6^{-1/2})(\beta_{13,14,9} + \beta_{14,15,9} + \beta_{13,15,9} - \beta_{3,13,9} - \beta_{3,14,9} - \beta_{3,15,9})$		β Me1
$S_{35} = (6^{-1/2})(2\beta_{14,15,9} - \beta_{13,14,9} - \beta_{13,15,9})$		β Me2
$S_{36} = (6^{-1/2})(2\beta_{3,13,9} - \beta_{3,14,9} - \beta_{3,15,9})$		β Me3
$S_{37} = (2^{-1/2})(\beta_{13,14,9} - \beta_{13,15,9})$		β Me4
$S_{38} = (2^{-1/2})(\beta_{3,14,9} - \beta_{3,15,9})$		β Me5
$S_{39} = (6^{-1/2})(\tau_{13,9,3,4} + \tau_{13,9,2,3} + \tau_{14,9,3,4} + \tau_{14,9,2,3} + \tau_{15,9,3,4} + \tau_{15,9,2,3})$		τ Me

$r_{i,j}$ - odległość między atomami A_i i A_j ; $\beta_{i,j,k}$ - kąt pomiędzy wektorami A_kA_i i A_kA_j ; $\tau_{i,j,k,l}$ - kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną określoną przez atomy A_i, A_j, A_k a płaszczyzną określoną przez atomy A_j, A_k, A_l ; $\gamma_{i,j,k,l}$ - kąt pomiędzy wektorem A_kA_i a płaszczyzną określoną przez atomy A_j, A_k, A_l .

Górny indeks w definicjach współrzędnych (S'_x) oznacza wyróżnienie współrzędnych właściwych tylko dla formy ketonowo-tiolowej **8b**.

Tabela A1.14.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w widmie doświadczalnym uzyskanym po utworzeniu matrycy z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy ketonowo-tionowej **8a** 3-metylo-2-tiouracylu.

Doświadczenie-matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
3452	122	Q1	3547	92	vN1H (100)
		Q2	3176	2	vC5H11 (96)
		Q3	3138	3	vC6H12 (96)
		Q4	3114	2	vMe3 (71), vMe2 (24),
		Q5	3060	7	vMe2 (75), vMe3 (25)
		Q6	3001	9	vMe1 (95)
1719, 1711	413	Q7	1710	484	vC=O (76)
1642	26	Q8	1637	49	vC5C6 (61), β C6H (14)
1550, 1529, 1511	629	Q9	1515	593	β N1H (47), vC6N1 (18)
1487	9	Q10	1465	15	β Me4 (45), β Me2 (28)
1484	8	Q11	1464	15	β Me2 (59), β Me4 (33)
1456, 1448, 1439	97	Q12	1440	67	β Me1 (53), vC2N3 (39)
1394	82	Q13	1396	8	β C6H (32), β C5H (21), β Me1 (17)
1372	40	Q14	1359	68	β Me1 (22), vC2N3 (21), vC2N1 (19)
1270, 1261	202	Q15	1252	191	β Me5 (18), β N1H (13), vC4N3 (12), vC2N3 (11)
1224, 1220, 1216 1214	64	Q16	1217	38	β C6H (24), vC6N1 (19), β C6H (18), β N1H (14)
1178, 1175		Q17	1162	1	β R1 (23), β C5H (22), vC4C5 (20), vN3C9 (15)
1147	28	Q18	1132	92	vC2N1 (22), vC=S (16), β Me5 (16), vN3C9 (11)
1145	12	Q19	1130	0	β Me3 (67), β Me5 (22)
1109, 1093	156	Q20	1094	109	vC2N1 (12), β Me5 (12), β C6H (12)
1058, 1053, 1041	29	Q21	1053	33	vC6N1 (38), β C5H (15), vC5C6 (13)
		Q22	948	0	γ C6H (87), γ C5H (30)
925, 923	9	Q23	910	9	vC4N3 (13), β R1 (15), vC4C5 (11), β Me5 (11)
811, 807	44	Q24	804	47	γ C5H (50), γ C=O (22), γ C6H (11)
		Q25	797	2	β R1 (25), vC4N3 (22), vC=S (16), vN3C9 (15), β R3 (15)
725	3	Q26	721	8	τ R1 (56), γ C5H (17), γ C=O (15)
658, 655	3	Q27	645	3	vC4C5 (21), vN3C9 (16), vC2N1 (10), vC2N3 (10), vC=S (10)
647	11	Q28	641	11	γ C=S (82), γ N1H (15)
614	36	Q29	605	46	γ C=S (85)
570, 562	27	Q30	557	17	β R2 (32), β C=O (28), β N3C9 (12), vC2N3 (10)
493	17	Q31	488	11	β R2 (44), β C=O (19), β C=S (11)
438	7	Q32	429	10	β R3 (38), vC=S (25), vC2N3 (14)
427	1	Q33	424	6	τ R3 (39), τ R1 (26), γ N3C9 (22)
		Q34	385	13	β N3C9 (58), β C=O (15), β R3 (12)
		Q35	277	5	β C=S (71)
		Q36	236	3	γ N3C9 (84), γ C=O (13)
		Q37	147	1	τ Me (78), τ R2 (18)
		Q38	142	2	τ R2 (56), τ R3 (32)
		Q39	82	8	τ R1 (37), τ R3 (37), τ R2 (18), τ Me (14), γ C=O (13)

^a W pasmach które są rozszczepione, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm w widmie otrzymanym teoretycznie są wyrażone w jednostkach km/mol.

^d PED - rozkład energii potencjalnej

$I_{(WZG)}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A1.4.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A1.14.

Tabela A1.15.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w widmie doświadczalnym fotoproduktu z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy ketonowo-tiolowej **8b** 3-metylo-2-tiouracylu.

Doświadczenie-matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
2604, 2603, <u>2601</u> 1714, <u>1711</u>	21	Q1	3153	1	νC5H11 (97)
		Q2	3101	18	νC6H12 (97)
	572	Q3	3097	3	νMe3 (70), νMe2 (23)
		Q4	3045	8	νMe2 (75), νMe3 (25)
		Q5	2984	15	νMe1 (93)
		Q6	2629	6	$\nu\text{C-S}$ (100)
		Q7	1706	550	$\nu\text{C=O}$ (71), νC4C5 (12)
		Q8	1584	36	νC5C6 (50), βC6H (14), νC2N1 (11)
1510, <u>1504</u> , 1498 1493	444	Q9	1499	460	νC2N1 (37), νC6N1 (11)
1463		Q10	1479	15	βMe2 (70), βMe4 (22)
1456, <u>1453</u>	41	Q11	1466	40	βMe4 (60), βMe2 (19)
1411	84	Q12	1414	132	βMe1 (76)
1406	22	Q13	1410	4	βC6H (37), βC5H (29),
1346	65	Q14	1338	76	νC2N3 (39), βMe1 (14)
		Q15	1241	4	νC6N1 (22), βC6H (21), βR1 (12), βMe5 (11)
		Q16	1180	10	νC2N1 (22), νN3H9 (19), νC4N3 (14), βC6H (11)
		Q17	1157	4	βC5H (40), νC4C5 (21), νN3C9 (14), βR1 (10)
		Q18	1127	0 .11	βMe3 (67), βMe5 (38)
1106	184	Q19	1096	106	βMe5 (24), βR1 (21), νN3C9 (10)
1035	2	Q20	1033	12	νC2N1 (32), νC4C5 (12), βC5H (12), νC5C6 (10)
978	10	Q21	985	0 .38	γC6H (93), γC5H (23)
923	10	Q22	915	16	$\beta\text{S-H}$ (59), νC4N3 (11)
896	72	Q23	889	28	$\beta\text{S-H}$ (25), βR1 (24), νN3C9 (11)
835, <u>829</u>	36	Q24	827	0 .5	γC5H (68), $\gamma\text{C=O}$ (22), γC6H (11)
782	11	Q25	760	9	νC4N3 (36), βR3 (20), βR1 (15), $\nu\text{C-S}$ (12), νN3C9 (11)
658	7	Q26	748	1	τR1 (68), $\gamma\text{C=O}$ (17)
648	6	Q27	649	3	$\gamma\text{C-S}$ (47), $\gamma\text{C=O}$ (25), τR2 (21)
562	18	Q28	648	5	νC5C6 (20), βR3 (17), νN3C9 (17), $\beta\text{C=O}$ (10), νC2N3 (10)
		Q29	558	8	βR2 (35), $\beta\text{C=O}$ (30), βN3C9 (10), νC2N3 (10)
		Q30	478	5	βR2 (41), $\beta\text{C=O}$ (20), $\beta\text{C-S}$ (12)
		Q31	440	2	τR3 (42), γN3C9 (21), τR1 (20) $\gamma\text{C-S}$ (13)
		Q32	400	4	$\nu\text{C-S}$ (53), βR3 (25)
		Q33	373	5	βN3C9 (65), $\beta\text{C=O}$ (15)
		Q34	320	16	$\tau\text{S-H}$ (96)
		Q35	249	0 .62	$\beta\text{C-S}$ (75)
		Q36	435	3	γN3C9 (77), $\gamma\text{C=O}$ (12)
		Q37	175	6	τR2 (68), τR3 (13), $\gamma\text{C-S}$ (12)
		Q38	117	0 .79	τMe (72), τR3 (11)
		Q39	86	4	τR3 (40), τMe (27), τR1 (21), $\gamma\text{C=O}$ (10)

^a W pasmach które są rozszczepione, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm w widmie otrzymanym teoretycznie są wyrażone w jednostkach km/mol.

^d PED - rozkład energii potencjalnej

$I_{(WZG)}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

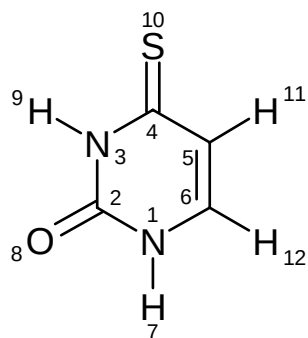
Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A1.4.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A1.14.

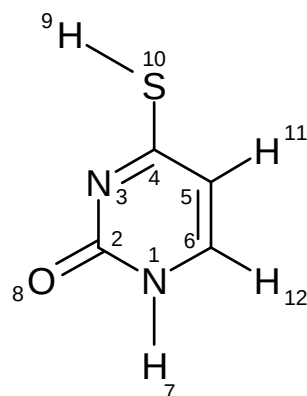
Aneks 2.

Zawiera schematy struktur cząsteczkowych wraz z numeracją atomów dla pochodnych 4-tiouracylu (4-tiouracylu, 1-metylo-4-tiouracylu i 6-aza-4-tiouracylu), tabele współrzędnych wewnętrznych dla wszystkich zaobserwowanych form tautomerycznych wymienionych powyżej cząsteczek. Podane są również tabele w których porównano widma doświadczalne z przewidzianymi teoretycznie widmami odpowiednich form izomerycznych. W tych samych tabelach przedstawione są wyniki analizy drgań normalnych w postaci rozkładu energii potencjalnej (PED). Na tej podstawie można opisać drganie cząsteczki wyniku którego powstało dane pasmo.

4-Tiouracyl



forma ketonowo-tionowa **9a**



forma ketonowo-tiolowa **9b**

Schemat A2.1. Numeracja atomów dla izomerów 4-tiouracylu.

Tabela A2.1.

Współrzędne wewnętrzne wykorzystane w analizie drgań normalnych dla formy ketonowo-tionowej **9a** i ketonowo-tiolowej **9b** 4-tiouracylu. (Numeracja atomów jest podana na Schemacie A2.1.)

$S_1 = r_{1,2}$		vN1C2
$S_2 = r_{2,3}$		vC2N3
$S_3 = r_{3,4}$		vN3C4
$S_4 = r_{4,5}$		vC4C5
$S_5 = r_{5,6}$		vC5C6
$S_6 = r_{6,1}$		vC6N1
$S_7 = r_{1,7}$		vN1H
$S_8 = r_{2,8}$		vC=O
$S_9 = r_{3,9}$	forma 9a	vN3H
$S_9 = r_{9,10}$	forma 9b	vSH
$S_{10} = r_{4,10}$		vCS
$S_{11} = r_{5,11}$		vC5H
$S_{12} = r_{6,12}$		vC6H
$S_{13} = (6^{-1/2})(\beta_{2,6,1} - \beta_{1,3,2} + \beta_{4,2,3} - \beta_{3,5,4} + \beta_{6,4,5} - \beta_{5,1,6})$		$\beta R1$
$S_{14} = (12^{-1/2})(2\beta_{2,1,6} - \beta_{3,1,2} - \beta_{4,2,3} + 2\beta_{3,5,4} - \beta_{6,4,5} - \beta_{1,5,6})$		$\beta R2$
$S_{15} = (1/2)(\beta_{1,3,2} - \beta_{2,4,3} + \beta_{4,6,5} - \beta_{1,5,6})$		$\beta R3$
$S_{16} = (2^{-1/2})(\beta_{7,6,1} - \beta_{7,2,1})$		$\beta N1H$
$S_{17} = (2^{-1/2})(\beta_{9,2,3} - \beta_{9,4,3})$	forma 9a	$\beta N3H$
$S_{17} = \beta_{9,4,10}$	forma 9b	βSH
$S_{18} = (2^{-1/2})(\beta_{8,1,2} - \beta_{8,3,2})$		$\beta C=O$
$S_{19} = (2^{-1/2})(\beta_{10,3,4} - \beta_{10,5,4})$		βCS
$S_{20} = (2^{-1/2})(\beta_{11,4,5} - \beta_{11,6,5})$		$\beta C5H$
$S_{21} = (2^{-1/2})(\beta_{12,5,6} - \beta_{12,1,6})$		$\beta C6H$
$S_{22} = (6^{-1/2})(\tau_{1,2,3,4} - \tau_{2,3,4,5} + \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + \tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$		$\tau R1$
$S_{23} = (1/2)(\tau_{1,2,3,4} - \tau_{3,4,5,6} + \tau_{4,5,6,1} - \tau_{6,1,2,3})$		$\tau R2$
$S_{24} = (12^{-1/2})(-\tau_{1,2,3,4} + 2\tau_{2,3,4,5} - \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + 2\tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$		$\tau R3$
$S_{25} = \gamma_{7,6,1,2}$		$\gamma N1H$
$S_{26} = \gamma_{9,2,3,4}$	forma 9a	$\gamma N3H$
$S_{26} = (2^{-1/2})(\tau_{9,10,4,3} + \tau_{9,10,4,5})$	forma 9b	τSH
$S_{27} = \gamma_{8,1,2,3}$		$\gamma C=O$
$S_{28} = \gamma_{10,3,4,5}$		γCS
$S_{29} = \gamma_{11,4,5,6}$		$\gamma C5H$
$S_{30} = \gamma_{12,5,6,1}$		$\gamma C6H$

$r_{i,j}$ - odległość między atomami A_i i A_j ; $\beta_{i,j,k}$ - kąt pomiędzy wektorami A_kA_i i A_kA_j ; $\tau_{i,j,k,l}$ - kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną określoną przez atomy A_i , A_j , A_k a płaszczyzną określoną przez atomy A_j , A_k , A_l ; $\gamma_{i,j,k,l}$ - kąt pomiędzy wektorem A_kA_i a płaszczyzną określoną przez atomy A_j , A_k , A_l . Górny indeks w definicjach współrzędnych (S'_x) oznacza wyróżnienie współrzędnych właściwych tylko dla formy ketonowo-tiolowej **9b**.

Tabela A2.2.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w widmie doświadczalnym uzyskanym po utworzeniu matrycy z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy ketonowo-tionowej **9a** 4-tiouracylu.

Doświadczenie-matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
<u>3482</u> , 3477, 3470 3465	218	Q1	3560	144	νN1H (100)
3422, <u>3417</u> , 3413	88	Q2	3508	53	νN3H (100)
		Q3	3183	4	νC5H (97)
		Q4	3141	2	νC6H (97)
1778, <u>1757</u> , 1733 1721	807	Q5	1755	874	$\nu\text{C=O}$ (68)
1633, <u>1628</u> 1521	380 16	Q6	1625	355	νC5C6 (59), βC6H (14)
1472	27	Q7	1472	32	νC6N1 (25), νN1H (16), βC5H (12)
<u>1463</u> , 1449, 1444 1421	149 5	Q8	1456	147	βN3H (42), $\nu\text{C=O}$ (14)
<u>1388</u> , 1385	19	Q9	1380	27	$\beta\text{C=O}$ (21), νN1H (18), βN3H (18), βC6H (14), νC4C5 (14)
1339	27	Q10	1333	37	βC5H (17), νN1C2 (16), νC2N3 (13), βC6H (10)
1239	25	Q11	1224	8	βC5H (26), νN3C4 (15), βC6H (12), νC5C6 (10)
1214, 1206, 1197 <u>1190</u>	58	Q12	1183	115	βC6H (28), νC2N3 (25), νN3C4 (12), νN1H (11)
1165, 1153, 1150 <u>1142</u> , 1140, 1137	282	Q13	1128	239	νCS (39), βR1 (21), νC4C5 (11), βN3H (10)
1079	10	Q14	1073	7	νC6N1 (38), βC5H (23), νC5C6 (14), νN1H (12)
992	17	Q15	987	13	βR1 (54), νC4C5 (20), νN3C4 (13)
		Q16	949	0 .0003	γC6H (76), γC5H (42)
922	12	Q17	911	12	νN1C2 (31), νC2N3 (28), νCS (11)
791, <u>783</u>	25	Q18	786	32	γC5H (64), γC6H (30)
753	41	Q19	750	54	$\gamma\text{C=O}$ (89), γN3H (22)
		Q20	706	0 .3	βR2 (20), νC4C5 (17), νN1C2 (16), νCS (15), βR3 (10)
689	45	Q21	691	45	γN3H (76), τR1 (26)
667	4	Q22	669	6	τR1 (35), γCS (33), τR2 (16), $\gamma\text{C=O}$ (10)
565, <u>558</u>	16	Q23	555	12	βR3 (70)
<u>550</u> , 542	28	Q24	538	47	γN1H (87)
495	8	Q25	489	8	$\beta\text{C=O}$ (58), βCS (15), βR2 (10)
<u>438</u> , 435	13	Q26	430	12	βR2 (49), νCS (27)
		Q27	380	27	τR3 (71), τR1 (12)
		Q28	268	7	βCS (73)
		Q29	158	0 .3	τR2 (92), τR1 (12)
		Q30	128	0 .2	γCS (46), τR3 (32), τR1 (25)

^a W rozszczepionych pasmach, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm teoretycznych są wyrażone w jednostkach km/mol.

^d PED - rozkład energii potencjalnej

$I_{(WZG)}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A2.1.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A2.1.

Tabela A2.3.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w widmie doświadczalnym uzyskanym po naświetleniu matrycy ($\lambda > 345$ nm) z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy ketonowo-tiolowej **9b** 4-tiouracylu.

Doświadczenie-matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
3461, 3452, 3444	172	Q1	3534	93	vN1H (100)
		Q2	3165	1	vC5H (95)
		Q3	3132	2	vC6H (95)
		Q4	2622	5	vSH (100)
2596	15				
1756, 1740, 1735, 1730, 1726, 1722, 1717, 1708, 1689, 1677	877	Q5	1729	813	vC=O (74)
1634, 1623	382	Q6	1626	330	vC5C6 (47), β C6H (15), vN3C4 (12)
1561	23	Q7			
1526, 1525, 1517	97	Q8	1521	137	vN3C4 (23), vC4C5 (13), vC6N1 (13)
1451, 1444, 1440, 1433, 1429	94	Q9	1437	99	vN3C4 (36), β C5H (23), β C6H (22), vC6N1 (11)
1401, 1391, 1381, 1374	82	Q10	1392	72	vN1H (28), vC4C5 (19), β C=O (15), β C6H (10)
1302	7	Q11			
1237, 1233, 1224, 1221	70	Q12	1205	9	β C6H (38), vC5C6 (16), vC6N1 (15)
1207, 1195, 1186	81	Q13	1192	163	vC2N3 (28), β C5H (21)
1165	4	Q14			
1151	4	Q15			
1112	23	Q16	1105	15	vC6N1 (33), β C5H (30), vC5C6 (19), vN1H (13)
1100, 1094	75	Q17	1072	67	β R1 (23), vC4C5 (17), vN1C2 (13), vC2N3 (12), vCS (12)
1001, 996, 990	20	Q18	986	163	β R1 (55), vC4C5 (13)
941	9	Q19	947	0 .2	γ C6H (92), γ C5H (22)
904	17	Q20	900	37	β SH (54), vC2N3 (10), vC4C5 (10)
863	1	Q21	849	0 .1	β SH (29), vN1C2 (26), vC2N3 (20)
780	37	Q22	774	31	vC=O (79), τ R1 (28)
760, 754, 751	17	Q23	751	22	γ C5H (81), γ C6H (14)
695, 691	44	Q24	691	34	τ R1 (34), γ N1H (24), τ R2 (19), γ C=O (14), γ CS (14)
		Q25	686	8	β R2 (36), vN1C2 (18), vC4C5 (10), vCS (16)
624, 617, 613	35	Q26	609	35	γ N1H (71), γ CS (15)
568	3	Q27	565	2	β R3 (70), β R2 (10)
512	2		507	1	β C=O (56), β CS (10)
			404	5	τ R3 (64), τ R1 (17), γ SH (15)
			390	7	vCS (55), β R2 (28)
			322	25	γ SH (88), τ R3 (13)
			245	8	β CS (81)
			170	1	γ CS (56), τ R1 (22), τ R3 (15)
			124	3	τ R2 (94)

^a W rozszczepionych pasmach, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm teoretycznych są wyrażone w jednostkach km/mol.

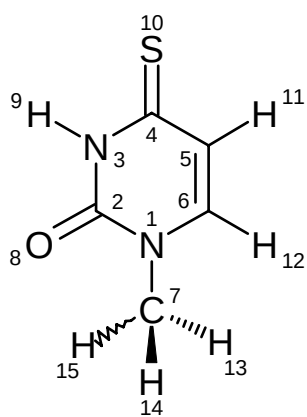
^d PED - rozkład energii potencjalnej

$I_{(WZG)}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

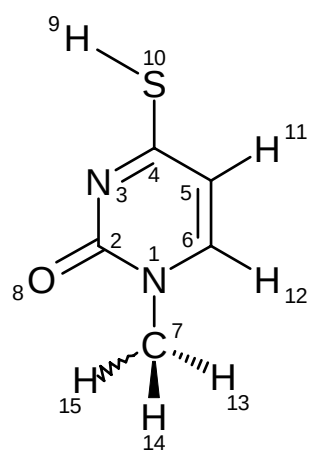
Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A2.1.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A2.1.

1-Metylo-4-tiouracyl



forma ketonowo-tionowa **10a**



forma ketonowo-tiolowa **10b**

Schemat A2.2. Numeracja atomów dla izomerów 1-metylo-4-tiouracylu.

Tabela A2.4

Współrzędne wewnętrzne wykorzystane w analizie drgań normalnych dla formy ketonowo-tionowej **10a** oraz ketonowo-tiolowej **10b** 1-metylo-4-tiouracylu. (Numeracja atomów jest podana na Schemacie A2.2.)

$S_1 = r_{1,2}$		vN1C2
$S_2 = r_{2,3}$		vC2N3
$S_3 = r_{3,4}$		vN3C4
$S_4 = r_{4,5}$		vC4C5
$S_5 = r_{5,6}$		vC5C6
$S_6 = r_{6,1}$		vC6N1
$S_7 = r_{1,7}$		vN1C7
$S_8 = r_{2,8}$		vC=O
$S_9 = r_{3,9}$	forma 10a	vN3H
$S_9 = r_{9,10}$	forma 10b	vSH
$S_{10} = r_{4,10}$		vCS
$S_{11} = r_{5,11}$		vC5H
$S_{12} = r_{6,12}$		vC6H
$S_{13} = (6^{-1/2})(\beta_{2,6,1} - \beta_{1,3,2} + \beta_{4,2,3} - \beta_{3,5,4} + \beta_{6,4,5} - \beta_{5,1,6})$		$\beta R1$
$S_{14} = (12^{-1/2})(2\beta_{2,1,6} - \beta_{3,1,2} - \beta_{4,2,3} + 2\beta_{3,5,4} - \beta_{6,4,5} - \beta_{1,5,6})$		$\beta R2$
$S_{15} = (1/2)(\beta_{1,3,2} - \beta_{2,4,3} + \beta_{4,6,5} - \beta_{1,5,6})$		$\beta R3$
$S_{16} = (2^{-1/2})(\beta_{7,6,1} - \beta_{7,2,1})$		$\beta N1C7$
$S_{17} = (2^{-1/2})(\beta_{9,2,3} - \beta_{9,4,3})$	forma 10a	$\beta N3H$
$S_{17} = \beta_{9,4,10}$	forma 10b	βSH
$S_{18} = (2^{-1/2})(\beta_{8,1,2} - \beta_{8,3,2})$		$\beta C=O$
$S_{19} = (2^{-1/2})(\beta_{10,3,4} - \beta_{10,5,4})$		βCS
$S_{20} = (2^{-1/2})(\beta_{11,4,5} - \beta_{11,6,5})$		$\beta C5H$
$S_{21} = (2^{-1/2})(\beta_{12,5,6} - \beta_{12,1,6})$		$\beta C6H$
$S_{22} = (6^{-1/2})(\tau_{1,2,3,4} - \tau_{2,3,4,5} + \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + \tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$		$\tau R1$
$S_{23} = (1/2)(\tau_{1,2,3,4} - \tau_{3,4,5,6} + \tau_{4,5,6,1} - \tau_{6,1,2,3})$		$\tau R2$
$S_{24} = (12^{-1/2})(-\tau_{1,2,3,4} + 2\tau_{2,3,4,5} - \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + 2\tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$		$\tau R3$
$S_{25} = \gamma_{7,6,1,2}$		$\gamma N1C7$
$S_{26} = \gamma_{9,2,3,4}$	forma 10a	$\gamma N3H$
$S_{26} = (2^{-1/2})(\tau_{9,10,4,3} + \tau_{9,10,4,5})$	forma 10b	τSH
$S_{27} = \gamma_{8,1,2,3}$		$\gamma C=O$
$S_{28} = \gamma_{10,3,4,5}$		γCS
$S_{29} = \gamma_{11,4,5,6}$		$\gamma C5H$
$S_{30} = \gamma_{12,5,6,1}$		$\gamma C6H$
$S_{31} = (3^{-1/2})(r_{7,13} + r_{7,14} + r_{7,15})$		vMe1
$S_{32} = (6^{-1/2})(2r_{7,13} - r_{7,14} - r_{7,15})$		vMe2
$S_{33} = (2^{-1/2})(-r_{7,14} + r_{7,15})$		vMe3
$S_{34} = (6^{-1/2})(\beta_{13,14,7} + \beta_{14,15,7} + \beta_{13,15,7} - \beta_{1,13,7} - \beta_{1,14,7} - \beta_{1,15,7})$		$\beta Me1$
$S_{35} = (6^{-1/2})(2\beta_{14,15,7} - \beta_{13,14,7} - \beta_{13,15,7})$		$\beta Me2$
$S_{36} = (6^{-1/2})(2\beta_{1,13,7} - \beta_{1,14,7} - \beta_{1,15,7})$		$\beta Me3$
$S_{37} = (2^{-1/2})(\beta_{13,14,7} - \beta_{13,15,7})$		$\beta Me4$
$S_{38} = (2^{-1/2})(\beta_{1,14,7} - \beta_{1,15,7})$		$\beta Me5$
$S_{39} = (12^{-1/2})(\tau_{13,7,12} + \tau_{13,7,1,6} + \tau_{14,7,1,2} + \tau_{14,7,1,6} + \tau_{15,7,1,2} + \tau_{15,7,1,6})$		τMe

r_{ij} - odległość między atomami A_i i A_j ; $\beta_{i,j,k}$ - kąt pomiędzy wektorami A_kA_i i A_kA_j ; $\tau_{i,j,k,l}$ - kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną określoną przez atomy A_i , A_j , A_k a płaszczyzną określoną przez atomy A_j , A_k , A_l ; $\gamma_{i,j,k,l}$ - kąt pomiędzy wektorem A_kA_i a płaszczyzną określoną przez atomy A_j , A_k , A_l . Górny indeks w definicjach współrzędnych (S'_x) oznacza wyróżnienie współrzędnych właściwych tylko dla formy ketonowo-tiolowej **10b**.

Tabela A2.5.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w widmie doświadczalnym uzyskanym po utworzeniu matrycy z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy ketonowo-tionowej **10a** dla 1-metylo-2-tiouracylu.

Doświadczenie-matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
3410	84	Q1	3508	54	νN3H (100)
		Q2	3180	3	νC5H (97)
		Q3	3135	3	νC6H (97)
		Q4	3083	5	νMe3 (74), νMe2 (25)
		Q5	3058	8	νMe2 (75), νMe3 (25)
		Q6	2996	31	νMe1 (99)
1742, 1732 1715	790	Q7	1730	772	$\nu\text{C=O}$ (77)
1638, 1629	460	Q8	1621	432	νC5C6 (54), βC6H (14)
1515	10				
1486	48	Q9	1491	31	βMe4 (44), βMe2 (15), βMe5 (11)
1465	65	Q10	1470	47	βN3H (22), βC5H (14), βC6H (14), βMe4 (12), νC4C5 (12)
		Q11	1445	10	βMe2 (68), βMe4 (23)
1437	11	Q12	1434	19	βMe1 (67), βN3H (17)
1427, 1424	115	Q13	1425	95	βMe1 (20), βN3H (18), νN3C4 (12), νC6N1 (10)
1414	7				
1408	5				
1349, 1344 1337 } 1334 }	81	Q14	1332	52	νN1C2 (14), βC5H (14), νC2N3 (10), νC5C6 (10)
1321, 1315 1305	30	Q15	1319	115	βC6H (32), νC6N1 (21)
1242	51	Q16	1222	47	βC5H (24), νN3C4 (18), νC5C6 (13), νN1H (11)
1195	66	Q17	1184	73	βR1 (26), νN1H (25), νC2N3 (17), βN3H (11)
1170	7	Q18	1168	6	βC6H (23), βC5H (17), βMe5 (14), νC2N3 (10)
		Q19	1128	0 .12	βMe3 (67), βMe5 (22)
1118, 1110 1099	248	Q20	1097	244	νCS (30), νC2N3 (11), νC4C5 (11)
1034	6	Q21	1034	6	βMe5 (21), νC6N1 (16), νN3C4 (15), βR1 (14), βC5H (12)
		Q22	957	4	βR1 (21), νC4C5 (18), νN1C2 (17)
964	7	Q23	947	0 .14	γC6H (79), γC5H (38)
782	19	Q24	783	22	γC5H (66), γC6H (27), γCS (10)
756	56	Q25	755	49	$\gamma\text{C=O}$ (88), γN3H (18)
		Q26	745	5	νN1H (28), νN1C2 (27), νC6N1 (11)
		Q27	696	0 .001	νCS (22), βR1 (18), νC4C5 (13), βR2 (12), $\beta\text{C=O}$ (10)
691, 684	38	Q28	692	33	γN3H (88), τR1 (15)
658	2	Q29	658	2	γCS (52), τR1 (34), τR2 (15)
603	10	Q30	598	10	βR3 (49), βN1H (12), νC6N1 (11), $\beta\text{C=O}$ (10)
522, 512	5	Q31	508	3	$\beta\text{C=O}$ (33), βR3 (18), νN3C4 (11)
		Q32	393	19	βR2 (59), νCS (21)
		Q33	392	9	τR3 (56), γCS (20), τR2 (15), τR1 (14)
		Q34	327	8	βN1H (58), $\beta\text{C=O}$ (22)
		Q35	255	3	βCS (70), βN1H (11)
		Q36	218	1	γN1H (88)
		Q37	157	3	τR2 (60), τR1 (53)
		Q38	90	0 .001	τR3 (61), τR2 (21)
		Q39	52	0 .002	τMe (95)

^a W rozszczepionych pasmach, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm teoretycznych są wyrażone w jednostkach km/mol.

^d PED - rozkład energii potencjalnej

$I_{(WZG)}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A2.4.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A2.2.

Tabela A2.6.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w widmie doświadczalnym uzyskanym po naświetleniu matrycy z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy ketonowo-tiolowej **10b** dla 1-metylo-2-tiouracylu.

Doświadczenie-matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
		Q1	3161	1	vC5H (96)
		Q2	3123	4	vC6H (95)
		Q3	3076	7	vMe3 (75), vMe2 (25)
		Q4	3058	6	vMe2 (75), vMe3 (25)
		Q5	2994	29	vMe1(100)
2605, 2601 <u>2598</u> 2596	10	Q6	2625	5	vSH (100)
1716, <u>1703</u>	785	Q7	1707	733	vC=O (80)
1652, 1631 <u>1626</u> 1610	356	Q8	1624	329	vC5C6 (39), β C6H (15), vN3C4, (14), vC6N1 (14)
<u>1519</u> , 1516 1510	158	Q9	1511	153	vC4C5 (18), vC5C6 (14), vN3C4 (12), β C5H (11), vC6N1 (10), β Me4 (10)
1470	27	Q10	1474	29	β Me4 (42), vN3C4 (16), β Me2 (14)
1454	36	Q11	1459	50	β Me1 (24), vN3C4 (20), β C5H (17), β C6H (12)
1428	5	Q12	1440	9	β Me2 (68), β Me4 (23)
1409	32	Q13	1417	29	β Me1 (67), vN3C4 (11)
1335, <u>1331</u>	169	Q14	1332	126	β C6H (30), vC6N1 (23)
1223	89	Q15	1204	116	vC5C6 (23), vC2N3 (20), vC4C5 (10)
1198, <u>1191</u>	33	Q16	1185	37	β C5H (33), vN1H (27), β R1 (13), vC2N3 (12)
1169	4	Q17	1164	0 .4	β C6H (26), β Me5 (18), β C5H (13)
1111	11	Q18	1126	0 .03	β Me3 (66), β Me5 (22)
1058, <u>1046</u>	76	Q19	1046	51	β Me5 (26), β R1 (24), vC6N1 (16)
1040	24	Q20	1034	47	vC2N3 (33), vC4C5 (21), vCS (10)
957	24	Q21	944	48	β R1 (23), β SH (19), vN1C2 (17)
945	2	Q22	933	1	γ C6H (94), γ C5H (20)
877	9	Q23	878	9	β SH (69), vC4C5 (15)
784	30	Q24	779	17	γ C=O (80), τ R1 (24)
757	28	Q25	746	32	γ C5H (85), γ C6H (12)
747	6	Q26	743	4	vN1C2 (34), vN1H (20)
737	2				
728	2				
674	2	Q27	666	3	γ CS (45), τ R1 (32), τ R2 (16), γ C=O (15)
668	2	Q28	662	4	vCS (22), β R2 (19), β R3 (14), β C=O (11), vN1C2 (10)
620	3	Q29	588	2	β R3 (45), β C=O (16), β N1H (13)
522	4	Q30	527	1	β C=O (25), β R3 (21), β R2 (12)
		Q31	417	1	τ R4 (63), τ R1 (15), γ CS (12), τ R2 (11)
		Q32	367	8	vCS (47), β R2 (39)
		Q33	334	5	β N1H (62), β C=O (18)
		Q34	318	22	τ SH (97)
		Q35	249	0 .005	γ N1H (83), γ CS (13)
		Q36	233	6	β CS (79)
		Q37	170	0 .003	τ R1 (33), τ R2 (22), τ R4 (11), γ CS (10), τ Me (10)
		Q38	116	0 .02	τ Me (85), γ N1H (12)
		Q39	85	2	τ R2 (68), τ R4 (29)

^a W rozszczepionych pasmach, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm teoretycznych są wyrażone w jednostkach km/mol.

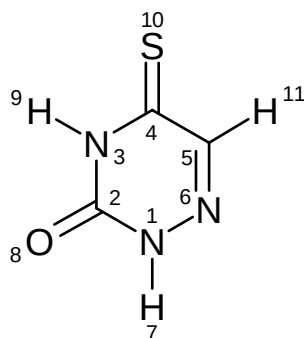
^d PED - rozkład energii potencjalnej

$I_{(WZG)}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

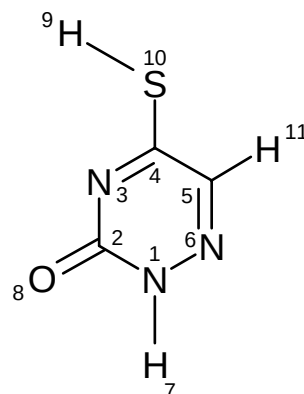
Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A2.4.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A2.2.

6-Aza-4-tiouracyl



forma ketonowo-tionowa **11a**



forma ketonowo-tiolowa **11b**

Schemat A2.3. Numeracja atomów dla izomerów 4-tio-6-azauracylu.

Tabela A2.7

Współrzędne wewnętrzne wykorzystane w analizie drgań normalnych dla formy ketonowo-tionowej **11a** oraz ketonowo-tiolowej **11b** 4-tio-6-azauracylu. (Numeracja atomów jest podana na Schemacie A2.3.)

$S_1 = r_{1,2}$		νN1C2
$S_2 = r_{2,3}$		νC2N3
$S_3 = r_{3,4}$		νN3C4
$S_4 = r_{4,5}$		νC4C5
$S_5 = r_{5,6}$		νC5C6
$S_6 = r_{6,1}$		νN6N1
$S_7 = r_{1,7}$		νN1C7
$S_8 = r_{2,8}$		$\nu\text{C=O}$
$S_9 = r_{3,9}$	forma 11a	νN3H
$S_9' = r_{9,10}$	forma 11b	νSH
$S_{10} = r_{4,10}$		νCS
$S_{11} = r_{5,11}$		νC5H
$S_{12} = (6^{-1/2})(\beta_{2,6,1} - \beta_{1,3,2} + \beta_{4,2,3} - \beta_{3,5,4} + \beta_{6,4,5} - \beta_{5,1,6})$		βR1
$S_{13} = (12^{-1/2})(2\beta_{2,1,6} - \beta_{3,1,2} - \beta_{4,2,3} + 2\beta_{3,5,4} - \beta_{6,4,5} - \beta_{1,5,6})$		βR2
$S_{14} = (1/2)(\beta_{1,3,2} - \beta_{2,4,3} + \beta_{4,6,5} - \beta_{1,5,6})$		βR3
$S_{15} = (2^{-1/2})(\beta_{7,6,1} - \beta_{7,2,1})$		βN1C7
$S_{16} = (2^{-1/2})(\beta_{9,2,3} - \beta_{9,4,3})$	forma 11a	βN3H
$S_{16}' = \beta_{9,4,10}$	forma 11b	βSH
$S_{17} = (2^{-1/2})(\beta_{8,1,2} - \beta_{8,3,2})$		$\beta\text{C=O}$
$S_{18} = (2^{-1/2})(\beta_{10,3,4} - \beta_{10,5,4})$		βCS
$S_{19} = (2^{-1/2})(\beta_{11,4,5} - \beta_{11,6,5})$		βC5H
$S_{20} = (6^{-1/2})(\tau_{1,2,3,4} - \tau_{2,3,4,5} + \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + \tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$		τR1
$S_{21} = (1/2)(\tau_{1,2,3,4} - \tau_{3,4,5,6} + \tau_{4,5,6,1} - \tau_{6,1,2,3})$		τR2
$S_{22} = (12^{-1/2})(-\tau_{1,2,3,4} + 2\tau_{2,3,4,5} - \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + 2\tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$		τR3
$S_{23} = \gamma_{7,6,1,2}$		γN1C7
$S_{24} = \gamma_{9,2,3,4}$	forma 11a	γN3H
$S_{24}' = (2^{-1/2})(\tau_{9,10,4,3} + \tau_{9,10,4,5})$	forma 11b	τSH
$S_{25} = \gamma_{8,1,2,3}$		$\gamma\text{C=O}$
$S_{26} = \gamma_{10,3,4,5}$		γCS
$S_{27} = \gamma_{11,4,5,6}$		γC5H

$r_{i,j}$ - odległość między atomami A_i i A_j ; $\beta_{i,j,k}$ - kąt pomiędzy wektorami A_kA_i i A_kA_j ; $\tau_{i,j,k,l}$ - kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną określoną przez atomy A_i , A_j , A_k a płaszczyzną określoną przez atomy A_j , A_k , A_l ; $\gamma_{i,j,k,l}$ - kąt pomiędzy wektorem A_kA_i a płaszczyzną określoną przez atomy A_j , A_k , A_l . Górny indeks w definicjach współrzędnych (S'_x) oznacza wyróżnienie współrzędnych właściwych tylko dla formy ketonowo-tiolowej **11b**.

Tabela A2.8.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w widmie doświadczalnym uzyskanym po utworzeniu matrycy z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy ketonowo-tionowej **11a** dla 4-tio-6-azauracylu.

Doświadczenie-matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
3479, 3472, 3466 3462	207	Q1	3553	147	νN1H (100)
3413, 3409	92	Q2	3501	58	νN3H (100)
		Q3	3157	1 .3	νC5H (100)
1772, 1767, 1766 1757, 1744, 1737	780	Q4	1762	818	$\nu\text{C=O}$ (70)
1604, 1582, 1580 1571	132	Q5	1584	147	νC5N6 (77)
1492	25				
1458	109	Q6	1458	157	βN3H (36), $\nu\text{C=O}$ (16), νN3C4 (15) νN1H (12)
1442, 1431	27	Q7	1411	0 .02	νN1H (29), $\beta\text{C=O}$ (17), βN3H (15), νNN (10), βC5H (10)
1380, 1370, 1367	27				
1350, 1338	14	Q8	1352	38	βC5H (26), νC4C5 (20), $\beta\text{C=O}$ (14), νN3C4 (12), νN1H (11)
1325	39	Q9	1328	28	βC5H (35), νN1C2 (13), βN3H (13), νC2N3 (12)
1272, 1263, 1258 1251, 1248	129	Q10	1229	166	νC2N3 (22), νN3C4 (22), νN1C2 (17), βN3H (10)
1174, 1167	98	Q11	1147	80	νCS (32), βR1 (24)
1087, 1083	105	Q12	1079	138	νNN (56)
1066	8				
1049	4				
1006	4	Q13	999	2	βR1 (51), νC4C5 (18), νN3C4 (16)
957, 944, 938	25	Q14	933	15	νC2N3 (35), νN1C2 (25), νCS (11)
892, 884	7	Q15	898	7	γC5H (109)
746	35	Q16	742	37	$\gamma\text{C=O}$ (79), γN3H (20)
688	68	Q17	696	84	νC4C5 (21), βR2 (18), νN1C2 (16), νCS (14)
686	18	Q18	681	11	τR1 (51), γN3H (29)
670	2	Q19	674	2	γN3H (57), γCS (20), $\gamma\text{C=O}$ (18), τR2 (12)
579, 569	35	Q20	574	54	γN1H (77), γCS (10)
565, 560	27	Q21	565	15	βR3 (67)
490	18	Q22	484	17	$\beta\text{C=O}$ (59), βCS (15), βR2 (11)
437, 434	11	Q23	429	11	βR2 (42), νCS (28)
		Q24	384	6	τR3 (64), γCS (16), γN1H (11)
		Q25	265	8	βCS (74)
		Q26	154	0 .4	τR2 (88), τR1 (19)
		Q27	119	2	γCS (45), τR3 (37), τR1 (18)

^a W rozszczepionych pasmach, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm teoretycznych są wyrażone w jednostkach km/mol.

^d PED - rozkład energii potencjalnej

$I_{(WZG)}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A2.7.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A2.3.

Tabela A2.9.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w widmie doświadczalnym uzyskanym po naświetleniu matrycy z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy ketonowo-tiolowej **11b** dla 4-tio-6-azauracylu.

Doświadczenie-matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
3448, 3440, 3432	106	Q1	3520	97	vN1H (100)
		Q2	3040	0.02	vC5H (100)
2610, 2594	11	Q3	2621	7	vSH (100)
1743, 1726, 1693	566	Q4	1742	704	vC=O (76)
1594, 1580, 1578	617	Q5	1585	280	vC5N6 (63), vN3C4 (13)
1528	8				
1521, 1520	35	Q6	1512	99	vN3C4 (52)
1384	43	Q7	1397	20	β C5H (31), vNN (20), vN3C4 (13), vC5N6 (11), β C=O (11)
1371	11	Q8	1376	6	vN1H (35), β C5H (31), vC4C5 (16)
1229, 1224, 1222	97	Q9	1201	180	vC2N3 (31), vC4C5 (12), vN1C2 (12), vC5N6 (11)
1179	15	Q10	1154	7	vNN (44), β C5H (25)
1091, 1088, 1085	150	Q11	1062	128	vN1C2 (19), β R1 (19), vNN (15), vC4C5 (13), vCS (10)
1011, 1007	35	Q12	1007	57	β R1 (51), vC4C5 (15)
872	8	Q13	904	20	β SH (26), vC2N3 (25), vCS (12), vN1C2 (11)
852	4	Q14	864	9	β SH (56), vC2N3 (15), vN1C2 (12)
843	2	Q15	856	11	γ C5H (105)
770	4	Q16	768	6	γ C=O (56), τ R1 (48)
700	32	Q17	708	68	γ C=O (39), τ R2 (23), γ N1H (23), τ R1 (12)
		Q18	676	3	β R2 (36), vN1C2 (19), vCS (15), vC4C5 (12)
626	14	Q19	635	29	γ N1H (58), γ CS (20), τ R1 (14)
580	9	Q20	579	5	β R3 (69), β R2 (10)
505	5	Q21	500	4	β C=O (57), β CS (10)
		Q22	415	1	τ R3 (54), τ SH (23), τ R1 (10)
		Q23	389	7	vCS (55), β R2 (25)
		Q24	335	17	τ SH (79), τ R3 (19)
		Q25	240	6	β CS (81)
		Q26	167	0.1	γ CS (57), τ R1 (19), τ R3 (17)
		Q27	120	2	τ R2 (93)

^a W rozszczepionych pasmach, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm teoretycznych są wyrażone w jednostkach km/mol.

^d PED - rozkład energii potencjalnej

$I_{(WZG)}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

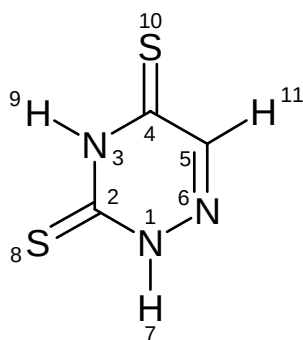
Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A2.7.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A2.3.

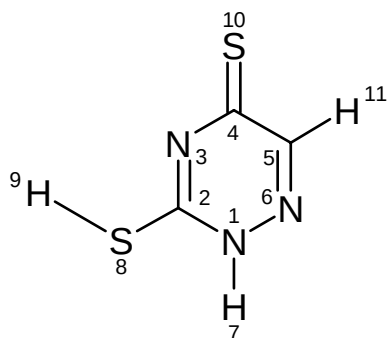
Aneks 3.

Zawiera schematy struktur cząsteczkowych wraz z numeracją atomów dla pochodnych 2,4-ditiouracylu (6-aza-2,4-ditiouracylu i 2,4-ditiouracylu), tabele współrzędnych wewnętrznych dla wszystkich zaobserwowanych form tautomerycznych wymienionych powyżej cząsteczek. Podane są również tabele, w których porównano widma doświadczalne z przewidzianymi teoretycznie widmami odpowiednich form izomerycznych. W tych samych tabelach przedstawione są wyniki analizy drgań normalnych w postaci rozkładu energii potencjalnej (PED). Na tej podstawie można opisać drganie cząsteczki wyniku którego powstało dane pasmo.

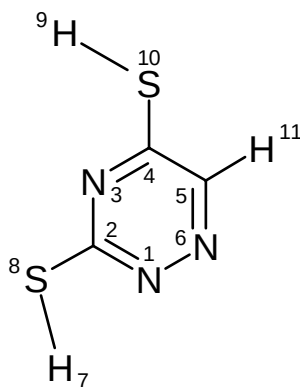
6-Aza-2,4-ditiouracyl



forma ditionowa **13a**



forma tionowo-tiolowa **13c**



forma ditiolowa **13b**

Schemat A3.1. Numeracja atomów dla izomerów 6-aza-2,4-ditiouracylu.

Tabela A3.1.

Współrzędne wewnętrzne wykorzystane w analizie drgań normalnych dla formy ditionowej **13a**, tiolowo-tiolowej **13c** i ditiolowej **13b** 6-aza-2,4-ditiouracylu. (Numeracja atomów jest podana na Schemacie A3.1)

$S_1 = r_{1,2}$		vN1C2
$S_2 = r_{2,3}$		vC2N3
$S_3 = r_{3,4}$		vN3C4
$S_4 = r_{4,5}$		vC4C5
$S_5 = r_{5,6}$		vC5C6
$S_6 = r_{6,1}$		vN6N1
$S_7 = r_{1,7}$	forma 13a forma 13c	vN1H
$S''_7 = r_{8,7}$	forma 13b	vS8H7
$S_8 = r_{2,8}$		vC2S
$S_9 = r_{3,9}$	forma 13a	vN3H
$S'_9 = r_{9,8}$	forma 13c	vS8H9
$S''_9 = r_{9,10}$	forma 13b	vS10H9
$S_{10} = r_{4,10}$		vC4S
$S_{11} = r_{5,11}$		vC5H
$S_{12} = (6^{-1/2})(\beta_{2,6,1} - \beta_{1,3,2} + \beta_{4,2,3} - \beta_{3,5,4} + \beta_{6,4,5} - \beta_{5,1,6})$		$\beta R1$
$S_{13} = (12^{-1/2})(2\beta_{2,1,6} - \beta_{3,1,2} - \beta_{4,2,3} + 2\beta_{3,5,4} - \beta_{6,4,5} - \beta_{1,5,6})$		$\beta R2$
$S_{14} = (1/2)(\beta_{1,3,2} - \beta_{2,4,3} + \beta_{4,6,5} - \beta_{1,5,6})$		$\beta R3$
$S_{15} = (2^{-1/2})(\beta_{7,6,1} - \beta_{7,2,1})$	forma 13a forma 13c	$\beta N1H$
$S''_{15} = \beta_{7,2,8}$	forma 13b	$\beta S8H7$
$S_{16} = (2^{-1/2})(\beta_{9,2,3} - \beta_{9,4,3})$	forma 13a	$\beta N3H$
$S_{16} = \beta_{9,2,8}$	forma 13c	$\beta S8H9$
$S''_{16} = \beta_{9,4,10}$	forma 13b	$\beta S10H9$
$S_{17} = (2^{-1/2})(\beta_{8,1,2} - \beta_{8,3,2})$		$\beta C2S$
$S_{18} = (2^{-1/2})(\beta_{10,3,4} - \beta_{10,5,4})$		$\beta C4S$
$S_{19} = (2^{-1/2})(\beta_{11,4,5} - \beta_{11,6,5})$		$\beta C5H$
$S_{20} = (6^{-1/2})(\tau_{1,2,3,4} - \tau_{2,3,4,5} + \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + \tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$		$\tau R1$
$S_{21} = (1/2)(\tau_{1,2,3,4} - \tau_{3,4,5,6} + \tau_{4,5,6,1} - \tau_{6,1,2,3})$		$\tau R2$
$S_{22} = (12^{-1/2})(-\tau_{1,2,3,4} + 2\tau_{2,3,4,5} - \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + 2\tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$		$\tau R3$
$S_{23} = \gamma_{7,6,1,2}$	forma 13a forma 13c	$\gamma N1H$
$S''_{23} = (2^{-1/2})(\tau_{7,8,2,1} + \tau_{7,8,2,3})$	forma 13b	$\tau S8H7$
$S_{24} = \gamma_{9,2,3,4}$	forma 13a	$\gamma N3H$
$S'_{24} = (2^{-1/2})(\tau_{9,8,2,3} + \tau_{9,8,2,1})$	forma 13c	$\tau S8H9$
$S''_{24} = (2^{-1/2})(\tau_{9,10,4,3} + \tau_{9,10,4,5})$	forma 13b	$\tau S10H9$
$S_{25} = \gamma_{8,1,2,3}$		$\gamma C2S$
$S_{26} = \gamma_{10,3,4,5}$		$\gamma C4S$
$S_{27} = \gamma_{11,4,5,6}$		$\gamma C5H$

$r_{i,j}$ - odległość między atomami A_i i A_j ; $\beta_{i,j,k}$ - kąt pomiędzy wektorami A_kA_i i A_kA_j ; $\tau_{i,j,k,l}$ - kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną określoną przez atomy A_i , A_j , A_k a płaszczyzną określoną przez atomy A_j , A_k , A_l ; $\gamma_{i,j,k,l}$ - kąt pomiędzy wektorem A_kA_i a płaszczyzną określoną przez atomy A_j , A_k , A_l .

Górny indeks w definicjach współrzędnych (S'_x) oznacza wyróżnienie współrzędnych właściwych tylko dla określonych form: tionowo-tiolowej **13c** - (S'_x), ditiolowej **13b** - (S''_x)

Tabela A3.2.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w widmie doświadczalnym uzyskanym po utworzeniu matrycy z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy ditionowej **13a** dla 6-aza-2,4-ditiouracylu.

Doświadczenie - matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
3457, 3454, 3452 3448	198	Q1	3548	133	$\nu\text{N1H}(100)$
3399, 3392, 3390	81	Q2	3496	47	$\nu\text{N3H}(100)$
		Q3	3156	3	$\nu\text{C5H11}(100)$
1573, 1571	57	Q4	1578	77	$\nu\text{C5N6}(65)$, $\beta\text{N1H}(15)$
1516, 1515, 1512	749	Q5	1521	831	$\beta\text{N3H}(38)$, $\beta\text{N1H}(28)$
1394	29	Q6	1399	22	$\beta\text{N1H}(36)$, $\beta\text{N3H}(31)$, $\nu\text{C5N6}(17)$
1358, 1354, 1351	79	Q7	1350	94	$\beta\text{C5H11}(35)$, $\nu\text{C4C5}(16)$, $\beta\text{N1H}(11)$
1329, 1324, 1321	54	Q8	1323	14	$\beta\text{C5H11}(32)$, $\nu\text{C2N3}(21)$, $\nu\text{N1C2}(20)$
1278, 1275, 1273 1269, 1267	137	Q9	1247	163	$\nu\text{N3C4}(37)$, $\nu\text{C2N3}(15)$, $\nu\text{N1C2}(14)$, $\nu\text{C4C5}(10)$
1239, 1235	33	Q10	1225	42	$\beta\text{R1}(33)$, $\nu\text{C2S8}(17)$, $\nu\text{C4S10}(16)$, $\nu\text{C2N3}(13)$, $\beta\text{C5H11}(10)$
1129, 1115, 1113 1111, 1110, 1105 1099, 1095	453	Q11	1099	416	$\nu\text{N1C2}(22)$, $\nu\text{C5S10}(20)$, $\nu\text{C4C5}(19)$, $\beta\text{N3H}(14)$
1049	11	Q12	1054	19	$\nu\text{NN}(69)$, $\nu\text{C2S8}(10)$
1009, 997, 984	4	Q13	995	3	$\beta\text{R1}(48)$, $\nu\text{C2N3}(13)$, $\nu\text{N3C4}(12)$, $\nu\text{N1C2}(10)$
897	2	Q14	895	6	$\gamma\text{C5H11}(108)$
887, 886	2	Q15	893	2	$\nu\text{C2S8}(19)$, $\nu\text{C4S10}(16)$, $\beta\text{R2}(14)$, $\nu\text{N3C4}(12)$, $\nu\text{C6N3}(10)$
726, 721, 715, 711	60	Q16	731	53	$\gamma\text{N3H}(110)$
697, 693	20	Q17	701	26	$\tau\text{R1}(88)$, $\gamma\text{C4S10}(10)$
661, 660	17	Q18	661	15	$\beta\text{R3}(36)$, $\nu\text{C4C5}(22)$, $\beta\text{R2}(11)$
619, 615, 613	16	Q19	613	22	$\gamma\text{C2S8}(66)$, $\gamma\text{N1H}(49)$
609, 605	16	Q20	603	20	$\gamma\text{N1H}(46)$, $\gamma\text{C4S10}(20)$, $\tau\text{R1}(16)$, $\gamma\text{C2S8}(13)$
473, 472, 471	18	Q21	468	23	$\beta\text{R2}(36)$, $\beta\text{R3}(25)$, $\nu\text{C2S8}(21)$
442, 439, 438	11	Q22	434	9	$\beta\text{R2}(22)$, $\nu\text{C4S10}(22)$, $\beta\text{R3}(15)$, $\nu\text{C2S8}(12)$
		Q23	392	1	$\tau\text{R3}(67)$, $\gamma\text{C4S10}(17)$
		Q24	370	0 .06	$\beta\text{C2S8}(45)$, $\beta\text{C4S10}(44)$
		Q25	210	5	$\beta\text{C4S10}(42)$, $\beta\text{C2S8}(41)$
		Q26	132	0 .002	$\tau\text{R2}(86)$
		Q27	114	2	$\gamma\text{C4S10}(39)$, $\tau\text{R3}(29)$, $\tau\text{R1}(28)$

^a W pasmach które są rozszczepione, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm w widmie otrzymanym teoretycznie są wyrażone w jednostkach km/mol.

^d PED - rozkład energii potencjalnej

$I_{(WZG)}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A3.1.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A3.1.

Tabela A3.3.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w widmie fotoproduktu z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy tionowo-tiolowej **13c** dla 6-aza-2,4-ditiouracylu.

Doświadczenie - matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
3459, <u>3452</u> , 3446	166	Q1	3449	144	vN1H (100)
		Q2	3138	0 .1	vC5H11 (100)
2607, 2602, 2600 2598	18	Q3	2634	11	vS8H9 (100)
1581, <u>1580</u>	56	Q4	1592	64	vC5N6 (63), β N1H (18)
<u>1526</u> , 1523	318	Q5	1527	588	vC2N3 (54), β N1H (30)
<u>1432</u> , 1429	41	Q6	1425	64	β N1H (32), vN1C2 (23), vC2N3 (21), vC5N6 (11)
		Q7	1335	23	β C5H11 (60), vC5N6 (10)
1294, 1293, 1287 1266, 1262	418	Q8	1276	355	vN3C4 (44), β N1H (12), vN1C2 (12)
1234, <u>1231</u> , 1227	52	Q9	1215	83	β R1 (41), vC4S10 (23)
1152, 1150, <u>1146</u> 1340	171	Q10	1132	119	vC4C5 (38), vN1C2 (23)
<u>1050</u> , 1048, 1039 1035	35	Q11	1046	28	vNN (69)
996, <u>991</u> , 987	54	Q12	983	46	β R1 (43), vN1C2 (12), vN3C4 (20)
933	267	Q13	932	4	γ C5H11 (107)
900	30	Q14	886	27	β S8H9 (70)
<u>848</u> , 842	18	Q15	848	21	β R2 (17), vC2S8 (16), β S8H9 (14), vN3C4 (14), vC4S10 (12), β R3 (13)
715	8	Q16	729	4	τ R1(78), γ C4S10 (20), γ C2S8 (12)
660	8	Q17	657	7	β R3 (44), vC4C5 (23)
594	2	Q18	608	0 .3	γ C2S8 (48), γ C4S10 (30), τ R2 (27)
538, <u>531</u>	40	Q19	504	67	γ N1H (77), γ C2S8 (12), τ R3 (11)
475	10	Q20	466	13	β R2 (53), vC4S10 (20), vC2S8 (11)
		Q21	400	2	vC2S8 (42), β R3 (23), vC4S10 (10)
		Q22	391	0 .4	τ R3 (36), γ N1H (25), γ C4S10 (23), τ R1(11)
		Q23	358	3	β C4S10 (47), β C2S8 (32)
		Q24	235	36	τ S8H9 (93)
		Q25	199	2	β C2S8 (54), β C4S10 (32)
		Q26	150	0 .02	τ R2 (34), γ C2S8 (28), τ R1(25), γ C4S10 (11)
		Q27	58	0 .2	τ R3 (55), τ R2 (41)

^a W rozszczepionych pasmach, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm teoretycznych są wyrażone w jednostkach km/mol.

^d PED - rozkład energii potencjalnej

$I_{(WZG)}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A3.1.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A3.1.

Tabela A3.4.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w widmie doświadczalnym fotoproduktu końcowego z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy ditiolowej **13b** dla 6-aza-2,4-ditiouracylu.

Doświadczenie - matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
2614, 2610, <u>2606</u>	4	Q1	3120	1	$\nu\text{C5H11}(100)$
<u>2594</u> , 2591, 2587	4	Q2	2621	4	$\nu\text{S10H9}(100)$
1513, <u>1511</u> , 1509	179	Q3	2617	4	$\nu\text{S8H7}(100)$
1491, 1489, <u>1486</u>	229	Q4	1507	264	$\nu\text{C5N6}(34)$, $\beta\text{C5H11}(22)$, $\nu\text{C2N3}(13)$, $\nu\text{N3C4}(10)$, $\nu\text{C4C5}(10)$
1370	15	Q5	1487	140	$\nu\text{N3C4}(43)$, $\nu\text{C4C5}(23)$, $\nu\text{NN}(10)$
<u>1266</u> , 1262	315	Q6	1381	10	$\beta\text{C5H11}(41)$, $\nu\text{C2N3}(23)$, $\nu\text{N1C2}(11)$, $\nu\text{NN}(11)$
1210, 1204, <u>1196</u>	66	Q7	1264	294	$\nu\text{C2N3}(30)$, $\nu\text{C5N6}(23)$, $\beta\text{R1}(13)$, $\nu\text{N1C2}(12)$
1143, <u>1140</u>	110	Q8	1189	52	$\beta\text{R1}(28)$, $\nu\text{N3C4}(17)$, $\nu\text{C5N6}(16)$, $\nu\text{C4S10}(12)$, $\nu\text{C4C5}(11)$
<u>1150</u> , 1046	60	Q9	1146	100	$\nu\text{N1C2}(22)$, $\beta\text{C5H11}(20)$, $\nu\text{C5N6}(20)$, $\nu\text{C4C5}(16)$
986, <u>987</u>	17	Q10	1059	62	$\nu\text{NN}(49)$, $\nu\text{N1C2}(19)$, $\nu\text{N3C4}(13)$
956	4	Q11	994	3	$\beta\text{R1}(37)$, $\nu\text{NN}(18)$, $\nu\text{C2N3}(17)$
902	11	Q12	967	4	$\beta\text{S8H7}(75)$
882	4	Q13	889	35	$\beta\text{S10H9}(76)$, $\beta\text{S8H7}(11)$
<u>848</u> , 842	42	Q14	883	7	$\gamma\text{C5H11}(106)$
818	36	Q15	840	66	$\beta\text{R2}(31)$, $\nu\text{C4S10}(19)$, $\nu\text{C2S8}(16)$, $\beta\text{R3}(16)$
<u>667</u> , 662	7	Q16	782	0.3	$\tau\text{R1}(90)$, $\gamma\text{C2S8}(15)$
593	4	Q17	676	2	$\beta\text{R3}(46)$, $\beta\text{R2}(22)$, $\nu\text{C4C5}(13)$
		Q18	601	3	$\gamma\text{C2S8}(45)$, $\gamma\text{C4S10}(32)$, $\tau\text{R2}(17)$
		Q19	445	3	$\nu\text{C2S8}(36)$, $\beta\text{R2}(27)$, $\nu\text{C4S10}(17)$, $\beta\text{R2}(13)$
		Q20	430	7	$\tau\text{R3}(69)$, $\gamma\text{C2S8}(15)$
		Q21	395	0.4	$\nu\text{C4S10}(35)$, $\nu\text{C2S8}(25)$, $\beta\text{R3}(11)$
		Q22	333	7	$\beta\text{C2S8}(45)$, $\beta\text{C4S10}(42)$
		Q23	326	12	$\tau\text{S8H7}(98)$
		Q24	291	20	$\tau\text{S10H9}(97)$
		Q25	182	1	$\beta\text{C4S10}(45)$, $\beta\text{C2S8}(44)$
		Q26	161	0.4	$\gamma\text{C4S10}(41)$, $\gamma\text{C2S8}(23)$, $\tau\text{R3}(21)$, $\tau\text{R1}(10)$
		Q27	142	4	$\tau\text{R2}(81)$, $\gamma\text{C4S10}(15)$

^a W rozszczepionych pasmach, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm teoretycznych są wyrażone w jednostkach km/mol.

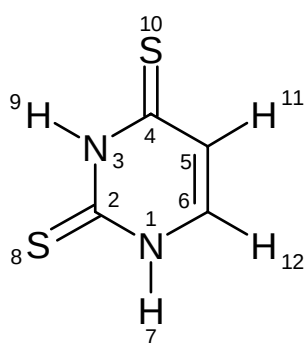
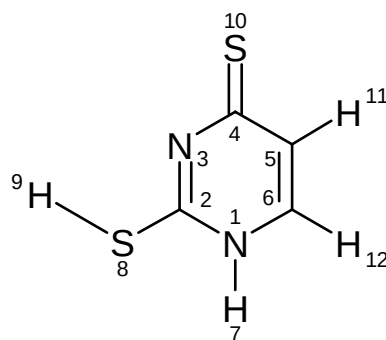
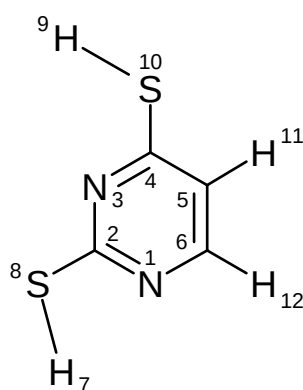
^d PED - rozkład energii potencjalnej

$I_{(WZG)}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A3.1.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A3.1.

2,4-Ditiouracyl

forma ditionowa **12a**forma tionowo-tiolowa **12c**forma ditiolowa **12b**

Schemat A3.2. Numeracja atomów dla izomerów 2,4-ditiouracylu.

Tabela A3.5.

Współrzędne wewnętrzne wykorzystane w analizie drgań normalnych dla formy ditionowej **12a**, tionowo-tiolowej **12c** i ditiolowej **12b** 2,4-ditiouracylu. (Numeracja atomów jest podana na Schemacie A3.2)

$S_1 = r_{1,2}$		$\nu N1C2$
$S_2 = r_{2,3}$		$\nu C2N3$
$S_3 = r_{3,4}$		$\nu N3C4$
$S_4 = r_{4,5}$		$\nu C4C5$
$S_5 = r_{5,6}$		$\nu C5C6$
$S_6 = r_{6,1}$		$\nu C6N1$
$S_7 = r_{1,7}$	<i>forma 12a</i>	$\nu N1H$
	<i>forma 12c</i>	
$S''_7 = r_{8,7}$	<i>forma 12b</i>	$\nu S8H7$
$S_8 = r_{2,8}$		$\nu C2S$
$S_9 = r_{3,9}$	<i>forma 12a</i>	$\nu N3H$
$S'_9 = r_{9,8}$	<i>forma 12c</i>	$\nu S8H9$
$S''_9 = r_{9,10}$	<i>forma 12b</i>	$\nu S10H9$
$S_{10} = r_{4,10}$		$\nu C4S$
$S_{11} = r_{5,11}$		$\nu C5H$
$S_{12} = r_{6,12}$		$\nu C6H$
$S_{13} = (6^{-1/2})(\beta_{2,6,1} - \beta_{1,3,2} + \beta_{4,2,3} - \beta_{3,5,4} + \beta_{6,4,5} - \beta_{5,1,6})$		$\beta R1$
$S_{14} = (12^{-1/2})(2\beta_{2,1,6} - \beta_{3,1,2} - \beta_{4,2,3} + 2\beta_{3,5,4} - \beta_{6,4,5} - \beta_{1,5,6})$		$\beta R2$
$S_{15} = (1/2)(\beta_{1,3,2} - \beta_{2,4,3} + \beta_{4,6,5} - \beta_{1,5,6})$		$\beta R3$
$S_{16} = (2^{-1/2})(\beta_{7,6,1} - \beta_{7,2,1})$	<i>forma 12a</i>	$\beta N1$
	<i>forma 12c</i>	
$S''_{16} = \beta_{7,2,8}$	<i>forma 12b</i>	$\beta S8H$
$S_{17} = (2^{-1/2})(\beta_{9,2,3} - \beta_{9,4,3})$	<i>forma 12a</i>	$\beta N3H$
$S'_{17} = \beta_{9,2,8}$	<i>forma 12c</i>	$\beta S8H9$
$S''_{17} = \beta_{9,4,10}$	<i>forma 12b</i>	$\beta S10H9$
$S_{18} = (2^{-1/2})(\beta_{8,1,2} - \beta_{8,3,2})$		$\beta C2S$
$S_{19} = (2^{-1/2})(\beta_{10,3,4} - \beta_{10,5,4})$		$\beta C4S$
$S_{20} = (2^{-1/2})(\beta_{11,4,5} - \beta_{11,6,5})$		$\beta C5H$
$S_{21} = (2^{-1/2})(\beta_{12,5,6} - \beta_{12,1,6})$		$\beta C6H$
$S_{22} = (6^{-1/2})(\tau_{1,2,3,4} - \tau_{2,3,4,5} + \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + \tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$		$\tau R1$
$S_{23} = (1/2)(\tau_{1,2,3,4} - \tau_{3,4,5,6} + \tau_{4,5,6,1} - \tau_{6,1,2,3})$		$\tau R2$
$S_{24} = (12^{-1/2})(-\tau_{1,2,3,4} + 2\tau_{2,3,4,5} - \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + 2\tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$		$\tau R3$
$S_{25} = \gamma_{7,6,1,2}$	<i>forma 12a</i>	$\gamma N1H$
	<i>forma 12c</i>	
$S''_{25} = (2^{-1/2})(\tau_{7,8,2,1} + \tau_{7,8,2,3})$	<i>forma 12b</i>	$\tau S8H7$
$S_{26} = \gamma_{9,2,3,4}$	<i>forma 12a</i>	$\gamma N3H$
$S'_{26} = (2^{-1/2})(\tau_{9,8,2,3} + \tau_{9,8,2,1})$	<i>forma 12c</i>	$\tau S8H9$
$S''_{26} = (2^{-1/2})(\tau_{9,10,4,3} + \tau_{9,10,4,5})$	<i>forma 12b</i>	$\tau S10H9$
$S_{27} = \gamma_{8,1,2,3}$		$\gamma C2S$
$S_{28} = \gamma_{10,3,4,5}$		$\gamma C4S$
$S_{29} = \gamma_{11,4,5,6}$		$\gamma C5H$
$S_{30} = \gamma_{12,5,6,1}$		$\gamma C6H$

r_{ij} - odległość między atomami A_i i A_j ; $\beta_{i,j,k}$ - kąt pomiędzy wektorami A_kA_i i A_kA_j ; $\tau_{i,j,k,l}$ - kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną określoną przez atomy A_i , A_j , A_k a płaszczyzną określoną przez atomy A_j , A_k , A_l ; $\gamma_{i,j,k,l}$ - kąt pomiędzy wektorem A_kA_i a płaszczyzną określoną przez atomy A_j , A_k , A_l .

Górny indeks w definicjach współrzędnych (S'_x) oznacza wyróżnienie współrzędnych właściwych tylko dla określonych form: tionowo-tiolowej **12c** - (S'_x), ditiolowej **12b** - (S''_x)

Tabela A3.6.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w w widmie doświadczalnym przed naświetlaniem z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy ditionowej **12a** dla 2,4-ditiouracylu.

Doświadczalne -matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
3454, 3449	188	Q1	3549	123	vN1H (100)
3404, 3397, 3394	75	Q2	3501	47	vN3H (100)
		Q3	3183	5	vC5H (98)
		Q4	3146	3	vC6H (98)
1621, 1618	281	Q5	1618	307	vC5C6 (51), β C6H (10)
1528	737	Q6	1536	870	β N1H (32), β N3H (30)
1473, 1470, 1466, 1463, 1458	105	Q7	1465	66	β C6H (25), β N3H (19), vC6N1 (15), vC4C5 (13), β C5H (10)
1372	13	Q8	1370	8	β N1H (27), β N3H (27), β C6H (16), β C5H (10)
1362, 1357, 1352	46	Q9	1335	34	vN1C2 (27), vC2N3 (22), β C5H (11)
1250, 1246, 1240	70	Q10	1232	30	vN3C4 (27), β C5H (23), vC4C5 (14), vC2N3 (12)
1234, 1234, 1232	68	Q11	1215	55	β R1 (23), vC4S (18), vC2N3 (16), β C6H (13), vC2S (15), β N1H (10)
1205, 1198, 1191	154	Q12	1190	161	β C6H (23), v β R1 (15), β C5H (14), vC6N1 (13), vN3C4 (12)
1183	434	Q13	1100	348	vN1C2 (20), vC4S (17), vC4C5 (15), β N3H (13), vC2S (11)
1108		Q14	1060	28	vC6N1 (41), β C5H (20), vN3C4 (10), vC5C6 (10)
1073, 1062, 1055	16	Q15	969	22	β R1 (46), vN3C4 (12), vN1C2 (11), vC2N3 (10)
980, 976, 969	26	Q16	946	0 .02	γ C6H (72), γ C5H (45)
873, 870	10	Q17	862	14	vC2S (20), vC4S (18), β R2 (12), vC4C5 (10)
795, 786	24	Q18	785	28	γ C5H (60), γ C6H (33)
737, 734, 729, 724	51	Q19	740	47	γ N3H (111)
683	7	Q20	687	10	τ R1 (85), γ C2S (18), γ C4S (10)
687	2	Q21	682	1	β R3 (37), vC4C5 (16), β R2 (13), vN1C2 (10)
		Q22	624	20	γ C2S (61), γ N1H (36), γ C4S (12)
		Q23	579	29	γ N1H (68), γ C4S (14), τ R2 (10)
		Q24	454	18	β R3 (39), vC2S (29), β R2 (14)
		Q25	437	9	β R2 (46), vC4S (27)
		Q26	384	16	τ R3 (73), τ R1 (11), τ R2 (11)
		Q27	379	0 .04	β C4S (45), β C2S (44)
		Q28	210	5	β C2S (41), β C4S (41)
		Q29	139	0 .04	τ R2 (80), τ R3 (12)
		Q30	119	0 .2	γ C4S (35), τ R1 (33), τ R3 (23)

^a W rozszczepionych pasmach, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm teoretycznych są wyrażone w jednostkach km/mol.

^d PED - rozkład energii potencjalnej

$I_{(WZG)}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A3.5.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A3.2.

Tabela A3.7.

Porównanie położenia ($\tilde{\nu}$) i względnych natężeń pasm ($I_{(WZG)}$) w widmie doświadczalnym fotoproduktu końcowego z liczbami falowymi i intensywnościami pasm otrzymanymi na podstawie obliczeń teoretycznych dla formy ditiolowej **12b** dla 2,4-ditiouracylu.

Doświadczalne -matryca argonowa		Obliczenia DFT/ 6-311++G(2d, p)			
$\tilde{\nu}^a / \text{cm}^{-1}$	$I_{(WZG)}$	mody	$\tilde{\nu}^b / \text{cm}^{-1}$	A^c	$PED^d / \%$
2614, 2608	9	Q1	3142	1	vC5H11 (98)
2603, 2598	11	Q2	3095	15	vC6H12 (99)
1556	493	Q3	2629	2	vS8H7 (99)
1552, 1543, 1540		Q4	2628	3	vS10H9 (99)
1525, 1520	47	Q5	1553	366	vC4C5 (28), vC5C6 (21), v β C5H (16), N1C2 (15)
1421, 1417, 1411	185	Q6	1533	170	vN3C4 (28), vC6N1 (19), v β C6H (16), C5C6 (14)
1398		Q7	1413	150	β C6H (38), β C5H (23), vN3C4 (17), vN1C2 (16)
1339, 1335	238	Q8	1334	212	vC2N3 (44), β C6H (18), vC6N1 (13), β C5H (10)
1223, 1220	94	Q9	1216	129	vN1C2 (37), β R1 (17), β C6H (14), vC2S (10)
1185, 1180, 1177	63	Q10	1201	6	vC6N1 (40), vN3C4 (18), vC2N3 (17), vC5C6 (14)
1100, 1096	5	Q11	1166	66	vC4C5 (23), β R1 (22), vC4S (14)
		Q12	1099	8	β C5H (39), vC5C6 (32), vC6N1 (10)
		Q13	980	0 .2	β R1 (41), vN1C2 (12), vC2N3 (12), vN3C4 (11), vC6N1 (11)
961, 956	4	Q14	973	1	γ C6H (91), γ C5H (22)
910, 898	34	Q15	914	1	β S8H7 (69), β S10H9 (16)
		Q16	891	22	β S10H9 (72), β S8H7 (18)
817	44	Q17	807	81	β R2 (25), vC2S (19), vC4S (19), β R3 (18)
814	43	Q18	806	23	γ C5H (78), γ C6H (13)
771	38	Q19	774	1	τ R1 (79), γ C2S (22)
689	23	Q20	684	19	β R3 (47), β R2 (24), vC4C5 (10)
		Q21	612	1	γ C2S (47), γ C4S (32), τ R2 (18), τ R3 (10)
		Q22	432	2	vC2S (41), β R2 (26), β R3 (16), vC4S (10)
		Q23	429	2	τ R3 (73), γ C2S (14)
		Q24	400	0 .005	vC4S (40), vC2S (20), β R2 (13)
		Q25	342	7	β C2S (45), β C4S (42)
		Q26	317	12	τ S8H7 (116)
		Q27	284	25	τ S10H9 (99)
		Q28	183	1	β C4S (46), β C2S (44)
		Q29	165	1	γ C4S (54), τ R3 (21), γ C2S (18), τ R1 (11)
		Q30	153	2	τ R2 (84), γ C2S (15)

^a W rozszczepionych pasmach, składowe o największym natężeniu są podkreślone.

^b Częstości teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem współczynnika 0.98.

^c Natężenia pasm teoretycznych są wyrażone w jednostkach km/mol.

^d PED - rozkład energii potencjalnej

$I_{(WZG)}$ - natężenia względne pasm obserwowanych.

Definicje współrzędnych wewnętrznych są podane w Tabeli A3.5.

Numeracja atomów jest podana na Schemacie A3.2.

Literatura

- [1] J.P. Watson, F.H.C. Crick, *Nature*; **1953**, 171, 964.
- [2] J.P. Watson, F.H.C. Crick, *Nature*; **1953**, 171, 737.
- [3] M.D. Topal, J.R. Fresco, *Nature*; **1976**, 263, 263.
- [4] H.L. Wheeler, L.M. Liddle, *Am. Chem. J.*; **1908**, 40, 547.
- [5] J.J. Fox, D. Praag, I. Wempen, I.L. Doerr, L. Cheong, J.K. Knoll, M.L. Eidinoff, A. Bendich, G.B. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*; **1958**, 81, 178.
- [6] N.M. Lipsett, *J. Biol. Chem.*; **1965**, 240, 3975.
- [7] J.A. Carbon, L. Hung, D.S. Jones, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*; **1965**, 53, 979.
- [8] S. Cory, K.A. Marcker, S.K. Dube, B.F.C. Clarck, *Nature*; **1968**, 220, 1039.
- [9] M. Saneyoshi, S. Nashimura, *Biochim. Biophys. Acta*; **1967**, 145, 208.
- [10] F. Sawada, F. Ishii, *J. Biochim.*; **1968**, 64, 64.
- [11] F. Sawada, *J. Biochim.*; **1969**, 65, 767.
- [12] L.C. Waters, L. Shugart, W.K. Yang, A.N. Best, *Arch. Biochim. Biophys.*; **1973**, 156, 780.
- [13] B.P. Doctor, B.J. Wayman, S. Cory, P.S. Rudland, B.F.C. Clarck, *Europ. J. Biochem.*; **1969**, 8, 93.
- [14] R.J. Wingo, T. Fossum, S. Luo, J. Jagger, *Photochem. Photobiol.*; **1980**, 32, 353.
- [15] L.H. Schulman, *J. Mol. Biol.*; **1971**, 58, 17.
- [16] A. Favre, A.M. Michelson, M. Yaniv, *J. Mol. Biolog.*; **1971**, 58, 367.
- [17] D.E. Bergstrom, N.J. Leonard, *J. Am. Chem. Soc.*; **1972**, 94, 6178.
- [18] S. Nashimura, *Progr. Nucl. Acid. Res. Mol. Biol.*; **1972**, 12, 49.
- [19] K. Watanabe, T. Oshima, M. Saneyoshi, S. Nishimura, *FEBS Lett.*; **1974**, 43, 59.
- [20] F. Kimura-Narada, M. Saneyoshi, S. Nishimura, *FEBS Lett.*; **1971**, 13, 335.
- [21] E.B. Astwood, *J. Am. Med. Assoc.*; **1943**, 122, 78.
- [22] E.B. Astwood, w "The Pharmacological Basis of Therapeutics", wyd. L.S. Goodman, A Gilman, Mac Mallan, N.Y., **1970**.
- [23] R.W. Brockman, E.P. Anderson w "Metabolic Inhibitors", wyd. M. Rochstel, J.H. Quastel, Acad. Press, N.Y., **1963**.
- [24] L. Slechter, J.H. Hunter, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*; **1970**, 173, 708.
- [25] C.F. Beck, G.J. Howlett, *J. Mol. Biol.*; **1977**, 111, 1.
- [26] P.G. Stoks, A.W. Schwartz, *Nature*; **1979**, 282, 709.
- [27] M.J. Nowak, L. Lapinski, H. Rostkowska, A. Les, L. Adamowicz, *J. Phys. Chem.*; **1990**, 94, 7406
- [28] M.J. Nowak, L. Lapinski, J. Fulara, A. Les, L. Adamowicz, *J. Phys. Chem.*; **1991**, 95, 2404.
- [29] L. Lapinski, M.J. Nowak, J. Fulara, A. Les, L. Adamowicz, *J. Phys. Chem.*; **1992**, 96, 6250.
- [30] D. Prusinowska, L. Lapinski, M.J. Nowak, L. Adamowicz, *Spectrochim. Acta*; **1995**, 51A, 1809.
- [31] L. Lapinski, M.J. Nowak, J.S. Kwiatkowski, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A*; **1999**, 103, 280.
- [32] H. Rostkowska, L. Lapinski, M.J. Nowak, *J. Phys. Chem.*; **2003**, 107, 804.
- [33] L. Lapinski, M.J. Nowak, R. Kolos, J.S. Kwiatkowski, J. Leszczynski, *Spectrochim. Acta, Part A*; **1998**, 54, 685.
- [34] L. Vegard, *Nature*; **1924**, 113, 716.
- [35] L. Vegard, *Nature*; **1924**, 114, 357.
- [36] I. Norman, G. Porter, *Nature*; **1954**, 174, 508.
- [37] E. Whittle, D.A. Dows, G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*; **1954**, 22, 1943.
- [38] E. D. Becker, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*; **1956**, 25, 224.
- [39] H. P. Broida, J. R. Pellman, *Phys. Rev.*; **1954**, 95, 845.
- [40] J. J. Turner, *Angew. Chem.*; **1975**, 87, 326.
- [41] K. Szczepaniak, *Zastosowanie matryc niskotemperaturowych w technice IR* [w:] *Metody Spektroskopii Oscylacyjnej*, PWN, Warszawa, **1979**.
- [42] I. R. Dunkin, *Chem. Soc. Rev.*; **1980**, 9, 1.
- [43] W. J. Orville - Thomas, *The History of Matrix Isolation Spectroscopy* [w:] *Matrix Isolation Spectroscopy*, (Eds: A.J. Barnes, W. J. Orville-Thomas, A. Muller, R. Ganfres, D. Reidel) Publishing Company, Dordrecht, **1981**.
- [44] R. N. Perutz, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C, Phys. Chem.*; **1986**, 83, 157.

- [45] R. S. Sheridan, *Org. Photochem.*; **1987**, 8, 159.
- [46] B. S. Ault, *Rev. Chem. Intermediates*; **1988**, 9, 233.
- [47] I. R. Dunkin, *Reactive Organic Species in Matrices*, [w:] *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species*, (Eds: L. Andrews i M. Moskovits), Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, **1989**.
- [48] M. J. Almond, A. J. Downs, [w:] *Advances in Spectroscopy*, (Eds. R. J. H. Clark, R. E. Hesler), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **1989**, vol. 17, p.3
- [49] I. R. Dunkin, *Matrix- Isolation Techniques*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- [50] T. Bally, *Electronic Structure, Spectroscopy, and Photochemistry of Organic Radical Cations*, [w:] *Radical Ionic Systems*, (Eds: A. Lund, M. Shiotani), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**.
- [51] J. Gębicki, *Pure Appl. Chem.*; **1995**, 67, 55.
- [52] J. Gębicki, T. Bally, *Acc. Chem. Res.*; **1997**, 30, 477.
- [53] J. Gębicki, A. Marcinek, *Radical Ions: Generation, Characterization and Reactions*, [w:], *General Aspects of the Chemistry of Radicals*, (Ed: A. B. Alfassi), J. Wiley and Sons, **1999**.
- [54] S. Cradock, A. J. Hinchcliff, "Matrix isolation", Cambridge University Press, Cambridge, **1975**.
- [55] G. L. Pollack, *Rev Mod. Phys.*; **1964**, 36, 748.
- [56] H. Abe and W. Schulze, *Chem. Phys.*; **1979**, 41, 257.
- [57] W. Schulze and D. M. Kolb, *J. Chem. Soc. Faraday Trans II*; **1974**, 70, 1098.
- [58] M. Prager and W. Langel, *J. Chem. Phys.*; **1988**, 88, 7995.
- [59] M. Havighorst, M. Prager and W. Langel, *Physica B*; **1992**, 180 & 181, 674.
- [60] W. Langel, M. Prager H.-W. Flegler, E. Knözinger, H.-J. Lauter, H. Blank and C. J. Carlyle, *J. Chem.Phys.*; **1993**, 98, 4838.
- [61] A. Becker, W. Langel, S. Maass and E. Knoezinger, *J. Phys. Chem.*; **1993**, 97, 5525.
- [62] V.B.Yuferow, R.F.Volutava, P.M.Kobzev, *Soviet Phys.Thech.Phys.*; **1968**, 13, 238.
- [63] V.B.Yuferow, *Soviet Phys.Thech.Phys.*; **1975**, 20, 378.
- [64] D. Hallamasek, E. Babka, E. Knözinger, *J.Mol.Struct.*; **1997**, 408/409, 125.
- [65] E. Knözinger, E. Babka, D. Hallamasek, *J.Phys.Chem.*; **2001**, 105, 8176.
- [66] S.A.Napijko, I. Rabin, W. Schulze, *Chem. Phys. Chem.*; **2005**, 6, 235.
- [67] C. Crépin, P. de Pujo, B. Bouvier, V. Brenner, Ph. Millié, *Chem. Phys.*; **2001**, 272, 243.
- [68] R. Fraenkel, D. Schweke, Y. Haas, F. Molnár, D. Horinek and B. Dick, *J.Phys.Chem.A*; **2000**, 104, 3786.
- [69] T. Tolik, K.G. Tokhadze, Z. Mielke, *J..Mol. Struc.*; **2002**, 611, 95.
- [70] A. Kyrychenko and J. Waluk, *J. Chem. Phys.*; **2003**, Vol.119, No.14, 7318.
- [71] A. Kyrychenko, A. Gorski and J. Waluk, *J.Chem.Phys.*; **2004**, Vol.121, No.23, 12017
- [72] A. Kyrychenko and J. Waluk, *J. Chem. Phys.*, **2005**, Vol.123.
- [73] Z. Mielke, H. Ratajczak, M. Wiewiórowski, A. J. Barnes, S. J. Mitson, *Spectrochim.Acta*; **1986**, 42A, 63.
- [74] B.J. Swanson, L.H. Jonas, "High resolution IR studies of the site structure and dynamics for matrix isolated molecules", in *Vibrational spectra and Structure*, vol.12, ed. J.R. Durig., Amsterdam, **1983**.
- [75] A. J. Barnes, *J. Mol. Str.*; **1984**, 113, 161.
- [76] J.J. Fox, D. Van Praag, I. Wempen, I.L. Doerr, L. Cheong, J.E. Knoll, M.L. Eidinoff, A. Bendich, G.B. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*; **1959**, 81, 178.
- [77] B.C. Pal, M. Uziel, D.G. Doherty, W.E. Cohn, *J. Am. Chem. Soc.*; **1969**, 91, 3634.
- [78] L. Lapinski, D. Prusinowska, M. J. Nowak, M. Bretner, K. Felczak, G. Maes and L. Adamowicz, *Spectrochim. Acta*; **1996**, 52A, 645.
- [79] P.C. Hohenberg, W. Kohn, L. J. Sham, *Density Functional Theory of Many-Fermion Systems*, *Advanced in Quantum Chemistry*, **1990**, 21, 7
- [80] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*; **1988**, 33, 3098.
- [81] C. Lee, Y. Yang, R. G. Paar, *Phys. Rev. B*; **1988**, 37, 785.
- [82] D. Michalska, W. Zierkiewicz, D.C. Bieńko, W. Wojciechowski, T. Zeegers-Huyskens, *J. Phys. Chem. A*; **2001**, 105, 8734
- [83] T.H. Dunning, Jr., *J.Chem.Phys.*; **1989**, 90, 1007.
- [84] M.M. Francl, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77, 3654.
- [85] M. Gutowski, F.B. Van Duijneveldt, G. Chalasinski, L. Piela, *Mol. Phys.*; **1987**, 61, 233.

- [86] K. Jankowski, R. Becherer, P. Scharf, H. Schier, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*; **1985**, 82, 1413.
- [87] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*; **1980**, 72, 650.
- [88] T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.v.R. Schleyer, *J. Comput. Chem.*; **1983**, 4, 294.
- [89] J.E. Del Bene, *J. Comput. Chem.*; **1989**, 10, 603.
- [90] M.J. Frisch, J.A. Pople, J.S. Binkley, *J. Chem. Phys.*; **1984**, 80, 3265.
- [91] R. Ahlrichs, P.R. Taylor, , The choice of gaussian basis sets for molecular electronic structure calculations, *J. Chem. Phys.*; **1981**, 78, 315-324.
- [92] J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sasaki, H. Tatewaki, Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations, (Ed: S. Huzinaga), Elsevier, Amsterdam, **1984**
- [93] T.H. Dunning, P.J. Hay, Gaussian basis sets for molecular calculations, in: *Modern Theoretical Chemistry*, vol. 3. (Ed: H.F. Schaefer) III, pp. 1-28, Plenum Press, New York, **1977**.
- [94] D. Feller, E.R. Davidson, Basis set selection for molecular calculations, *Chemical Reviews*, **1986**, 86, 681-696.
- [95] D. Feller, E.R. Davidson, *Basis Sets for Ab Initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions*, pp.1-43, in: "Reviews in Computational Chemistry", (Eds: Kenny B. Lipkowitz and Donald B. Boyd), VCH, N.Y., **1990**
- [96] R. Poirier, R. Kari, I.G. Csizmadia, *Handbook of Gaussian Basis Sets*, Elsevier Science, N.Y., **1985**.
- [97] S. Wilson, "Basis sets", in *Ab-initio Methods in Quantum Chemistry* (Ed: K. P. Lawley) Wiley, Chichester, **1987**.
- [98] E.B. Wilson, J.C. Decius, P.C. Cross; "Molecular Vibrations", McGraw-Hill, N.Y., **1955**.
- [99] B. Wojtkowiak, M. Chabanel, "Spektroskopia molekularna", PWN, Warszawa, **1984**.
- [100] P.C. Painter, M.M. Coleman, J. L. Koenig; "The Theory of Vibrational Spectroscopy and its Applications to Polymeryc Materials", Wiley, New York, **1982**.
- [101] P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, J.E. Boggs; *J. Am. Chem. Soc.*; **1979**, 101, 2550.
- [102] S. Califano; "Vibrational States", Wiley, N.Y., **1976**.
- [103] G. Keresztury, G. Jaslovszky; *J. Mol. Struct.*, **1971**, 10, 304.
- [104] E. F. Caldin and V. Gold, in: *Proton-transfer Reactions*, Chapman and Hall, London, **1975**
- [105] A. Douhal, *J. Phys. Chem.*; **1994**, 98, 13131
- [106] A. B. Kotlyar, N. Borovok, S. Nachliet and M. Gutman, *Biochem.*; **1994**, 33, 873
- [107] A. Douhal, F. Lahmani, A. H. Zewail, *Chem. Phys.*, **1996**, 207, 477.
- [108] S. Mitra, N. Tamai, S. Mukherjee, *J. Photochem. Photobiol. A*; **2006**, 178(1), 76.
- [109] S. Ameer-Beg, S.M. Ormson, R.G. Brown, P. Matousek, M. Towrie, E.T.J. Nibbering, P. Foggi, F. V. R. Neuwahl, *J. Phys. Chem. A*; **2001**, 105(15), 3709.
- [110] K. Stock, T. Bizjak, S. Lochbrunner, *Chem. Phys. Lett.*; **2002**, 54, 409
- [111] Sh. Nagaoka, J. Kusunoki, T. Fujibuchi, S. Hatakenaka, K. Mukai, U. Nagashima, *Journal of Photochem. Photobiol. A: Chemistry*; **1999**, 122, 151
- [112] E.L. Roberts, J. Dey, I.M. Warner, *J. Phys. Chem. A*; **1997**, 101(29), 5296.
- [113] S. Lochbrunner, A.J. Wurzer, E. Riedle, *J. Chem. Phys.*; **2000**, 112, 10699.
- [114] S. Lochbrunner, K. Stock, and E. Riedle, *J. Mol. Struct.*; **2004**, 700, 13.
- [115] M.Z. Zgierski, A. Fernandez-Ramos, A. Grabowska, *J. Chem. Phys.*; **2002**, 116(171), 7486.
- [116] V. Guallar, V.S. Batista, W.H. Miller, *J. Chem. Phys.*; **2000**, 113(21), 9510.
- [117] S. Maheshwari, A. Chowdhury, N. Sathyamurthy, H. Mishra and, H.B. Tripathi, M. Panda and, J. Chandrasekhar, *J. Phys. Chem. A*; **1999**, 103, 6.
- [118] A. Fernandez-Ramos, J. Rodriguez-Otero, M.A. Rios, J. Soto, *J. Mol. Struct. (Theochem)*; **1999**, 489, 255
- [119] M. Segala, N. S. Domingues Jr., P. R. Livotto, V. Stefani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 1123.
- [120] Wagner, P. J. *Acc. Chem. Res.*; **1971**, 4, 168.
- [121] Wagner, P. J. In *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*; Hoorspool, W. R., Ed.; CRC Press, Inc.: Boca Raton, FL; Chapters 38, 449 and Chapter 39, 471.
- [122] A. J. Kell, *Organic Lett.*; **2000**, 2, 3381.
- [123] C.H. Depuy, O.L. Chapman, *Molecular Reactions And Photochemistry*, New Jersey, USA, **1972**.

- [124] K. Kalyanasundaram, *Photochemistry in Microheterogeneous Systems*, Academic Press, Orlando, FL, **1987**
- [125] V. Ramamurthy, *Tetrahedron*; **1986**, 42, 5753.
- [126] N.J. Turro, K.C. Liu and M.F. Chow, *Photochem Photobiol.*; **1977**, 26, 413.
- [127] P.R. Worsham, D.W. Eaker and D. G. Wjitten, *J. Am. Chem. Soc.*; **1978**, 100, 7091.
- [128] D.A. Hrovat, J.H. Lin, N.J. Turro and R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*; **1984**, 106, 7033.
- [129] Z. He and R.G. Weiss, *J. Am. Chem Soc.*; **1990**, 112, 5535.
- [130] I. Furman, R.J. Butcher, R.M. Cathing and R.G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*; **1992**, 114, 6023.
- [131] V. Ramamurthy, H. -G Lei, H.J. Turro, T.J. Lewis and J.R. Scheffer, *Tetrahedron Lett.*; **1991**, 32, 7675.
- [132] V. Ramamurthy, D.R. Corbin and L.J. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*; **1992**, 114, 3870.
- [133] A. Maciejewski, R.P. Steer, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 67.
- [134] V. Ramamurthy, In *Organic Photochemistry*; Padwa, A., Ed.: Marcel Dekker: New York and Basel, **1985**; Vol. 7, Chapter 4.
- [135] M.J. Nowak, J. Fulara, L. Lapinski, *J. Molec. Struct.*; **1988**, 175, 91.
- [136] G. Maier, J. Endres, *Eur. J. Org. Chem.*; **2000**, 1061.
- [137] F. Duvernay, T. Chiavassa, F. Borget, J.-P. Aycard, *J. Phys. Chem.*; **2005**, 109, 6008.
- [138] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.*; **2002**, 4, 1093.
- [139] A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Chem. Phys.*; **2000**, 259, 181.
- [140] W. Domcke and A. Sobolewski, *Science*; **2003**, 302, 693.
- [141] J. Wei, A. Kuczman, J. Riedel, F. Renth, F. Temps, *Phys. Chem. Chem. Phys.*; **2003**, 5, 315.
- [142] M.J. Nowak, *XXVII European Congress on Molecular Spectroscopy*, Kraków, **2004**
- [143] L. Lapinski, H. Rostkowska, A. Khvorostov, M. J. Nowak, *Phys. Chem. Chem. Phys.*; **2003**, 5, 1524.
- [144] H. Rostkowska, L. Lapinski, A. Khvorostov, M. J. Nowak, *J. Phys. Chem. A*; **2003**, 107, 6373.
- [145] H. Rostkowska, L. Lapinski, A. Khvorostov, M.J. Nowak, *Chem. Phys.*; **2004**, 298, 223.
- [146] L. Lapinski, H. Rostkowska, A. Khvorostov, M. Yaman, R. Fausto, M. J. Nowak, *J. Phys. Chem. A*; **2004**, 108, 5551.
- [147] A. Favre, C. Saintome, J.L. Fourrey, P. Clivio, P. Laugaa, *J. Photochem. Photobiol. B-Biology*; **1998**, 42, 109.
- [148] A. Favre, "4-Thiouridine as an Intrinsic Photoaffinity Probe of Nucleic Acid Structure and Interactions". In *Bioorganic Photochemistry: Photochemistry and Nucleic Acids*, (Ed: H. Morrison), pp. 379-425. N.Y.:Wiley, **1990**.
- [149] K.M. Meisenheimer, T.H. Koch, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*; **1997**, 32, 101.
- [150] K. Sanković, D. Krilov, J.N. Herak, *Radiat. Res.*; **1991**, 128, 299.
- [151] J.N. Herak, J. Hüttermann, *Int. J. Radiat. Biol.*; **1991**, 60, 423.
- [152] J.N. Herak, K. Sanković, E.O. Hole, E. Sanstuen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*; **2000**, 2, 4971.
- [153] J.N. Herak, K. Sanković, D. Krilov, J. Hüttermann, *Radiat. Res.*; **1999**, 151, 319.
- [154] C.A. Ritter, G. Jedlitschky, H.M.Z. Schwabedissen, M. Grube, K. Kock, H.K. Kroemer, *Drug Metab. Rev.*; **2005**, 37, 253.
- [155] R.P. Martin, J.M. Schneller, A.J.C. Stahl, G. Dirheimer, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*; **1976**, 70, 997.
- [156] M. Altweg, E. Kubli, *Nucleic Acids Res.*; **1980**, 8, 215.
- [157] M. Yaniv, W.R. Folk, *J. Biochem.*; **1975**, 250, 3243.
- [158] S. Nishimura, *Progr. Nucl. Acid. Res. Mol. Biol.*; **1972**, 12, 49.
- [159] K. Watanabe, T. Oshima, M. Saneyoshi, S. Nishimura, *FEBS Lett.*; **1974**, 43, 59.
- [160] F. Kimura-Harada, M. Saneyoshi, S. Nishimura, *FEBS Lett.*; **1971**, 13, 335.
- [161] A. Goth, *Medical Pharmacology*; The C.V. Mosby Company: Saint Louis, **1978**.
- [162] A. Nagasaka, H. Hidaka, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*; **1976**, 43, 152.
- [163] H.Y. Aboul-Enein, N.M. Al-Andis, *J. Enzyme Inhib.*; **1993**, 7, 197.
- [164] S.C.J. Reader, B. Carroll, W.R. Robertson, A. Lambert, *Biochem. Pharmacol.*; **1987**, 36, 1825.
- [165] M.Y.W. Yu, J. Sedlak, R.H. Lindsay, *Arch. Biochem. Biophys.*; **1973**, 155, 111.
- [166] J. Zimmerman, *Develop. Biol.*; **1975**, 44, 102.
- [167] D. Kerbirou, G. Hervé, *J. Mol. Biol.*; **1972**, 64, 379.
- [168] D. Kerbirou, G. Hervé, *J. Mol. Biol.*; **1973**, 78, 687.

- [169] C.F. Beck, G.J. Howlett, *J. Mol. Biol.*; **1977**, 111, 1.
- [170] J.G. Peak, M.J. Peak, C.S. Foote, *Photochem. Photobiol.*; **1986**, 44, 111.
- [171] M.J. Peak, A. Ito, C.S. Foote, J.G. Peak, *Photochem. Photobiol.*; **1988**, 47, 809.
- [172] M.E. Churchill, A.M. Schmitz, J.G. Peak, M.J. Peak, *Photochem. Photobiol.*; **1990**, 52, 1017.
- [173] K. Komeda, S. Iwamoto, S. Kominami, T. Ohnishi, *Photochem. Photobiol.*; **1997**, 65, 115.
- [174] B. Larsson, P. Larrson, A. Roberto, *Pigment Cell Res.*; **1989**, 2, 356.
- [175] F. Watjen, O. Buchardt, E. Langwad, *J. Med. Chem.*; **1982**, 25, 956.
- [176] A. Palumbo, A. Napolitano, L. De Martino, W. Vieira, V.J. Hearing, *Biochim. Biophys. Acta*; **1994**, 1200, 271.
- [177] A. Palumbo, M. d'Ischia, G. Misuraca, A. Iannone, G. Prota, *Biochim. Biophys. Acta*; **1990**, 1036, 221.
- [178] M. Gupta, M.N. Srivastava, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*; **1996**, 26, 305.
- [179] A. R. Sarkar, S. Mandal, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*; **2000**, 30, 1477.
- [180] D. De Marco, G. Zona, *Thermochim. Acta*; **2002**, 386, 173.
- [181] M.J. Stump, R.C. Fleming, W.H. Gong, A.J. Jaber, J.J. Jones, C.W. Surber, C.L. Wilkins, *Appl. Spectrosc. Rev.*; **2002**, 37, 275.
- [182] L.H. Cohen, A.I. Gusev, *Analyt. Bioanalyt. Chem.*; **2002**, 373, 571.
- [183] L. Lapinski, D. Prusinowska, M.J. Nowak, M. Bretner, K. Felczak, G. Maes, L. Adamowicz, *Spectrochim. Acta*; **1996**, 52A, 645.
- [184] M.K. Shukla, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem.*; **2004**, 108, 10375.
- [185] M. Lamsabhi, M. Alcamí, O. Mo, W. Bouab, J. Esseffar, J.L.-M. Abboud, M. Yanez, *J. Phys. Chem.*; **2000**, 104, 5122.
- [186] A. Les, L. Adamowicz, *J. Am. Chem. Soc.*; **1990**, 112, 1504.
- [187] H. Yekeler, *J. Comput. Aid. Mol. Des.*; **2000**, 14, 243.
- [188] A.R. Katritzky, G. Baykut, S. Rachwal, M. Szafran, K.C. Caster, J. Eyler, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*; **1989**, 1499.
- [189] H. Rostkowska, K. Szczepaniak, M.J. Nowak, J. Leszczynski, K. KuBulat, W.B. Person, *J. Am. Chem. Soc.*; **1990**, 112, 2147.
- [190] L. Lapinski, H. Rostkowska, M.J. Nowak, J.S. Kwiatkowski, J. Leszczynski, *Vib. Spectrosc.*; **1996**, 13, 23.
- [191] H. Rostkowska, A. Barski, K. Szczepaniak, M. Szczesniak, W.B. Person, *J. Mol. Struct.*; **1988**, 176, 137.
- [192] M. Graindourze, T. Grootaers, J. Smets, Th. Zeegers-Huyskens, G. Maes, *J. Mol. Struct.*; **1990**, 237, 389.
- [193] G. Maes, J. Smets, *Vib. Spectrosc.*; **1992**, 3, 121.
- [194] V. Barone, G. Festa, A. Grandi, N. Rega, N. Sanna, *Chem. Phys. Lett.*; **2004**, 388, 279.
- [195] M.J. Nowak, K. Szczepaniak, A. Barski, D. Shugar, *Z. Naturforsch.*; **1978**, 33c, 876.
- [196] H. Rostkowska-Kowalczyk, *Praca doktorska*, IF PAN, Warszawa, **1985**.
- [197] M.J. Nowak, L. Lapinski, J. Fulara, A. Les, L. Adamowicz, *J. Phys. Chem.*; **1992**, 96, 1562.
- [198] L. Lapinski, M.J. Nowak, A. Les, L. Adamowicz, *J. Am. Chem. Soc.*; **1994**, 116, 1461.
- [199] F. Daniels, R.A. Alberty, *Physical Chemistry*; J. Wiley: N.Y., **1975**, ch.10.10.
- [200] M. Yaniv, B.G. Barrel, *Nature*; **1969**, 222, 278.
- [201] C.T. Lauhon, *J. Bacteriol.*; **2002**, 184, 6820.
- [202] R. Kambampati, C.T. Lauhon, *Biochem.*; **1999**, 38, 16561.
- [203] C.M. Wright, P.M. Palenchar, E.G. Mueller, *Chem. Comm.*; **2002**, 2708.
- [204] E.G. Mueller, P.M. Palenchar, C.J. Buck, *J. Biol. Chem.*; **2001**, 276, 33588.
- [205] P. Ajitkumar, J.D. Cherayil, *Microbiol. Rev.*; **1988**, 52, 103.
- [206] C.T. Lauhon, W.M. Erwin, G. N. Ton, *J. Biol. Chem.*; **2004**, 279, 23022.
- [207] M. Yaniv, A. Favre, B.G. Barell, *Nature*, **1969**, 223, 1331.
- [208] A. Favre, C. Saintome, J. – L. Fourrey, P. Clivio and P. Laugaa, *J. Photochem. Photobiol.*; **1998**, 42B, 109.
- [209] M. Bretner, K. Felczak, J.M. Dzik, B. Golos, W. Rode, A. Drabikowska, J. Poznanski, K. Krawiec, A. Piasek, D. Shugar, T. Kulikowski, *Nucleosides Nucleotides*; **1997**, 16, 1295.
- [210] A. Psoda, Z. Kazimierzuk, D. Shugar, *J. Am. Chem. Soc.*; **1974**, 96, 6832.
- [211] W. Saenger, K.H. Scheit, *Angew. Chem.*; **1969**, 8, 139.
- [212] L. Lapinski, H. Rostkowska, M.J. Nowak, J.S. Kwiatkowski, J. Leszczynski, *Vibrat. Spectr.*; **1996**, 13, 23.

- [213] A. Khvorostov, L. Lapinski, H. Rostkowska, M.J. Nowak, *J. Phys. Chem. A*; **2005**, 109, 7700.
- [214] Y.V. Rubin, Y. Morozov, D. Venkateswarlu, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A*; **1998**, 102, 2194.
- [215] M.K. Shukla, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem.*; **2004**, 108, 7241.
- [216] M.K. Shukla, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem.*; **2004**, 108, 10367.
- [217] L. Lapinski, J. Fulara, M.J. Nowak, *Spectrochim. Acta*; **1990**, 46A, 61.
- [218] A. Khvorostov, L. Lapinski, H. Rostkowska, M. J. Nowak, *Photochemistry and Photobiology*; **2005**, 81, 1205.
- [219] A.J. Barnes, *Molecular Interactions*, Vol.1. (Eds: H. Ratajczak, W.J. Orville-Thomas), pp. 278–280. J. Wiley & Sons, Chichester, **1980**.
- [220] M. Inazumi, F. Kano, S. Sakata, *Chem. Pharm. Bull.*; **1992**, 40, 1808.
- [221] U. Mars, B.S. Larsoon, *Pigm. Cell. Res.*; **1995**, 8, 194.
- [222] A. Psoda, D. Shugar, *Acta Biochim. Pol.*; **1979**, 26, 55.
- [223] N. Igarashi-Yamamoto, A. Tajiri, M. Hatano, S. Shibuya, T. Ueda, *Biochim. Biophys. Acta*; **1981**, 656, 1.
- [224] H.J. Pownal, A.M. Schaffer, R.S. Becker, W.W. Matulin, *Photochem. Photobiol.*; **1978**, 27, 625.
- [225] M.-R. Taherian, A.H. Maki, *Chem. Phys.*; **1981**, 55, 85.
- [226] M. Ghomi, R. Letellier, R. Tailandier, L. Chinski, A. Laige, P.Y. Turpin, *J. Raman. Spec.*; **1986**, 17, 249.
- [227] E. Shefter, H.G. Mautner, *J. Am. Chem. Soc.*; **1967**, 89, 1249.
- [228] A. Khvorostov, L. Lapinski, H. Rostkowska, M. J. Nowak, *J. Photochem. Photobiol.* **2006** (w druku).
- [229] J. Leszczynski, K. Lammerstma, *J. Phys. Chem.*; **1991**, 95, 3128.
- [230] M. Lamsabhi, M. Alcam, W. Bouab, M. Esseffar, J. L.-M. Abboud, M. Yanez, *J. Phys. Chem. A*; **2000**, 104, 5122.
- [231] H. Rostkowska, L. Lapinski, A. Khvorostov, M.J. Nowak, *J. Phys. Chem. A*; **2005**, 109, 2160.
- [232] G. Wenska, K. Taras-Golinska, B. Skalski, A. Maciejewski, G. Burdzynski, J. Karolczak, *J. Photochem. Photobiol. A Chemistry*, **2006**, (w druku).