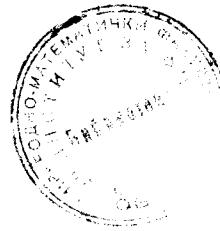


Institut za fiziku  
Prirodno-matematičkog  
fakulteta  
u Novom Sadu

243



Gúth O. Imre

LUMINESCENTNE OSOBINE AMINOIZOHINOLINA

-diplomski rad-

Novi Sad 1985

Diplomski rad „Luminescentne osobine Amincizohinolina“ je rađen u laboratoriji za luminescentnu i lasersku spektroskopiju Instituta za fiziku Prirodno-matematičkog Fakulteta u Novom Sadu, tokom juna i jula 1985 godine.

Diplomski rad je rađen pod rukovodstvom prof. dr Ivana Janića, kome dugujem veliku zahvalnost na svestranoj i nesobičnoj pomoći i pažnji koju mi je ukazivao u toku izrade ovog rada. Ovde želim da se zahvalim i ostalim saradnicima u laboratoriji za pomoć pruženo pri rešavanju mnogih tehničkih problema.

## S A D R Ž A J

I	UVCD	1
II	SUSTANCE	3
III	TEORIJA	
	1. Apsorpcija i luminescencija	6
	2. Određivanje pK u osnovnom stanju	12
	3. Određivanje pK* u pobuđenom stanju	14
	4. Problem hromofora	16
IV	EKSPERIMENTALNE TEHNIKE	
	1. Pripremanje rastvora	18
	2. Snimanje apsorpcionih spektara	18
	3. Snimanje emisionih spektara	19
V	EKSPERIMENTALNI REZULTATI	
	1. Apsorpcioni spektri	22
	2. Određivanje pK u osnovnom stanju	24
	3. Ekscitacioni spektri	24
	4. Luminescentni spektri	25
	5. Određivanje pK* Förster-ovim ciklom	27
	6. Titracione krive fluorescencije	28
	7. Rešenje problema hromofora	30
VI	ZAKLJUČAK	32
VII	LITERATURA	33
VIII	PRILOG	34

## I UVOD

Još i dan danas materija je prekrivena velom tajni. Šta je materija? Čovek je uvek težio da sazna pravu istinu o osnovi materije. Taj put saznanja je spor i težak.

Savremena eksperimentalna nauka koristi metod uticaja za dobijanje odgovora na to pitanje. Pod strogo kontrolisanim uslovima se vrši uticaj na materiju i posmatra se reakcija. Kako je ta reakcija, kako zavisi od spoljašnjih uslova je predmet izučavanja eksperimentalnog fizičara. Jer ta reakcija odaje svu tajnu materije. Tajnu koju tražimo.

Ako osvetlimo zrakom svetlosti supstancu moguće reakcije su: zagrevanje, emisija elektrona ili svetlenje (luminesciranje). U ovom radu se izučavaju luminescentne osobine rastvora dve aromatične supstance (**1-aminoizohinolin /1-AiQ/** i **5-aminoizohinolin /5-AiQ/**) preko dugotalasne apsorpcije i emisije supstance. Program rada je sledeće:

1. Snimanje apsorpcionih spektara za sve forme disocijacije u vodenim rastvorima (za molekul i u etanolu i cikloheksanu) na sobnoj temperaturi.
2. Određivanje  $pK^*$  vrednosti u osnovnom stanju na sobnoj temperaturi.
3. Snimanje ekscitacionih spektara za sve forme disocijacije na sobnoj temperaturi i temperaturi ključanja tečnog azota (77 K).
4. Snimanje luminescentnih spektara (fluorescentnih i fosforescentnih) za sve forme disocijacije u vodenim rastvorima (za molekul i u etanolu i cikloheksanu) na sobnoj temperaturi i 77 K.
5. Određivanje  $pK^*$  vrednosti u pobuđenom stanju na sobnoj temperaturi.
6. Snimanje titracione krive fluorescencije na sobnoj temperaturi.
7. Rešiti problem hromofora.

Na kraju se postavlja pitanje svrhe svih merenja opisanih u daljnje tekstu. Najvažnije svrhe su da:



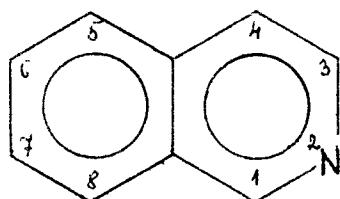
-rezultati merenja crtavaju realne optičke osobine ovih organskih molekula

-rezultati služe kao eksperimentalni podaci za proveru novih teorija.

Napraviti korak bliže istini!

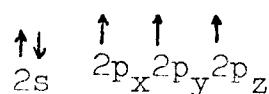
## II SUBSTANCE

Izohinolin (isoquinoline) je modifikacija naftalina, gde je na mestu 2 umesto CH grupe atom N' (slika 2.1.). Atom C ima

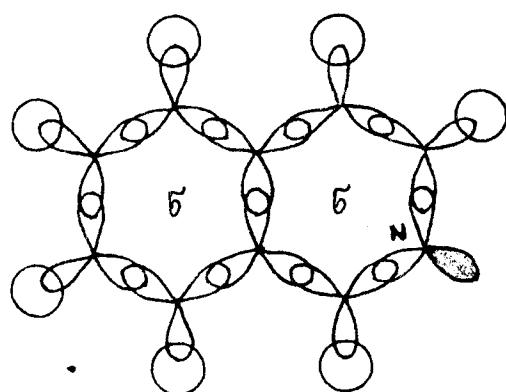


Slika 2.1.

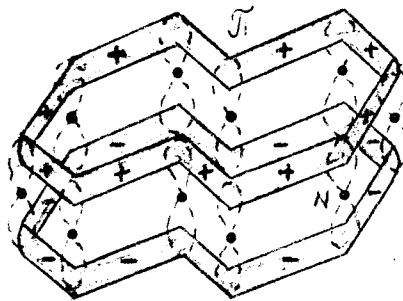
u valentnoj zoni 4 elektrona.  $2s$ ,  $2p_x$  i  $2p_y$  elektronske orbitale su  $sp^2$  hibridizovane i usmerene u ravni pod medusobnim uglovima od  $120^\circ$ . Atom C se vezama vezuje za dva susedna atoma C, dok treća orbitala učestvuje u izgradnji veze sa atomom H. N ima jedan valentni elektron više od C:



Cvde isto dolazi do  $sp^2$  hibridizacije  $2s^2$ ,  $2p_x$  i  $2p_y$  orbitala, s tim što 2 sparena usamljena elektrona čine slobodnu "koordinativnu" kovalentnu vezu (n elektroni), a druge dve orbitale grade kovalentne veze sa susednim atomima C (slika 2.2.).



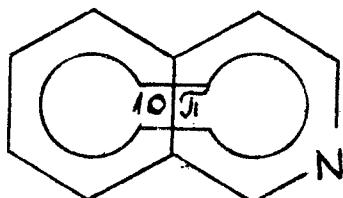
Slika 2.2.



Slika 2.3.

Prije objašnjenu metode MO (molekulskih orbitala) i kao rezultat LCAO MO (Linear Combination of Atomic Orbitals) ap-

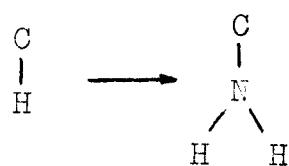
roksimativne metode,  $2p_z$  elektroni C i N atoma se vezuju  $\pi$  vezom u zajedničku  $10\pi$  orbitalu, koja se grafički može prikazati kao na crtežu 2.3. ili šematski na crtežu 2.4.



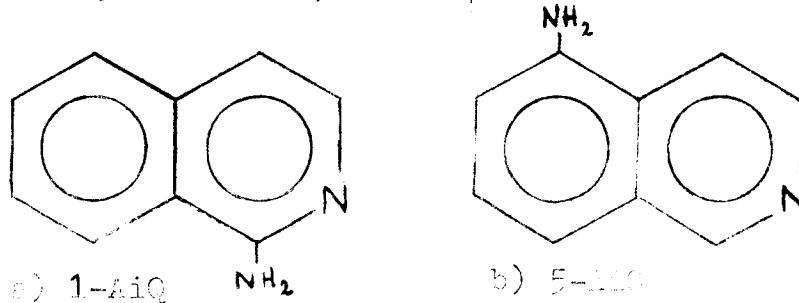
Slika 2.4.

Orbitala je po tipu heteronuklearna, policentrično (de-kacentrično) delokalizovana molekulска orbitala. Ova zajednička  $10\pi$  orbitala nije ravnomerno raspoređena elektronima zbog različite elektronegativnosti atoma C i N. N je elektronegativniji (elektronegativnost N je 3 a C je 2,5 kcal/mol), pa je gustina elektrona oko N veća. Elektroni se nalaze na tačno određenim energetskim nivoima i za njih (pošto su Fermi čestice) važi Paulijev princip isključenja. U valentnoj molekulskoj zoni imamo samo 2 elektrona koji u zavisnosti od orijentacije spinova mogu formirati singletno (antiparalelni spinovi) ili tripletno (paralelni spinovi) stanje.

Aminoizohinolin (AiQ) nastaje tako što se atom H u izohinolinovom prstenu zameni  $\text{NH}_2$  grupom



Zavisno od toga koji se H atom zamenjuje imamo više AiQ. U ovom radu se ispituje 1-AiQ (1-amino-2-aza-naftalin; regis-tarski broj 1532-84-9) i 5-AiQ (5-amino-2-aza-naftalin; re-gistarski broj 1125-60-6).



Aromatični karakter ovakvih ciklično konjugovanih sistema je očuvan. Osobine ovih **AiQ** zbog iste vrste  $10\pi$  molekulske orbitale bi trebale biti slične, jedino se zbog položaja  $\text{NH}_2$  grupe mogu očekivati izvesne perturbacije na zajedničku orbitalu (usled elektronegativnosti N) što dovodi i do malih izmena u optičkim spektrima, a prisustvo N u prstenu prouzrokuje pomeranje apsorpcionih i emisionih maksimuma ka kraćim talasnim dužinama. Kako su  $\sigma$  elektroni jako vezani celokupni optički karakter molekula određen je  $\pi$  i n elektrona.

### III TEORIJA

#### 1. Apsorpcija i luminescencija

Pri izučavanju optičkih osobina materijala posmatraju se tri procesa

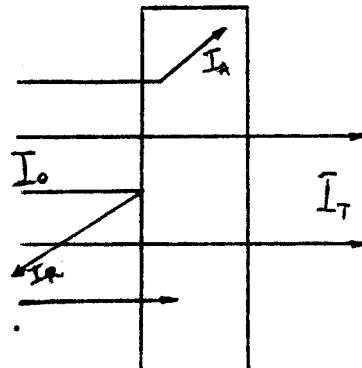
- apsorpcija u osnovnom stanju
- ekscitacija u osnovnom stanju i
- emisija u pobuđenom stanju.

U ozračenoj supstanci deo energije svetlosti se reflektuje ( $I_R$ ), deo se apsorbuje ( $I_A$ ) u supstanci, a deo prolazi kroz supstancu ( $I_T$ ):

$$I_R + I_A + I_T = I_0 \quad (3.1.)$$

Veličina apsorpcije supstance, ozračena sa svetlošću određene talasne dužine, okarakterisana je ekstinkcijom  $E$ , što je negativni dekadni logaritam transparencije ( $I_T/I_0$ ). Za ekscitaciju pri nižim koncentracijama važi Lambert-Beer-ov zakon apsorpcije

$$E = -\log \frac{I_T}{I_0} = \epsilon cd \quad (3.2.)$$



Slika 3.1.

d je debljina ozračene supstance, c je njena molarna koncentracija a  $\epsilon$  molarni dekadni ekstinkpcioni koeficijent.  $\epsilon$  zavisi od talasne dužine i karakteristika je datog materijala. Ako zanemarimo refleksiju, prema (3.1.) i (3.2.) sledi:

$$I_A = I_0 \cdot e^{-\epsilon d} \quad (3.3)$$

Što pokazuje vezu između molarnog dekadnog ekstinkcionog koeficijenta i intenziteta apsorpcije za određenu talasnu dužinu. U jednačini (3.3) je  $I = I_0 \cdot e^{-\epsilon d}$ .

Za adsorpcione spektre je najvažniji proračun intenziteta i položaja traka. Mogućnost za apsorpciju svetlosti pri prelazu između dva elektronska stanja različite energije zavisi od toga dali se pod dejstvom upadnog elektromagnetskog zračenja može prevesti elektron iz osnovnog u pobuđeno stanje. Kvantitativno apsorpcija bi se mogla odrediti kada bi bila poznata funkcija  $\Psi$  za osnovno i pobuđeno stanje. Rešavanje Šredingerove jednačine za tako složene sisteme kao što su višeatomski molekuli nije moguće izvesti. Zato se koristimo određenim aproksimacijama. U prvoj aproksimaciji zanemaruje se interakcija najslabije vezanih  $\pi$  elektrona sa ostalim elektronima, pa se za izračunavanje energije pobuđenja može ograničiti samo na ove  $\pi$  elektrone. Dugotalsna apsorpcija se ostvaruje preko elektronskog prelaza između viših zauzetih nivoa osnovne i nižih slobodnih nivoa pobuđene  $\pi$  molekulske orbitale ( $\pi \rightarrow \pi^*$  prelaz) a u atomima koji poseduju usamljeni elektronski par (n elektroni), kao prelazi elektrona između nevezanih atomske elektronske orbitala i pobuđenih  $\sigma$  ili  $\pi$  molekulske orbitala ( $n \rightarrow \sigma^*$  ili  $n \rightarrow \pi^*$ ).

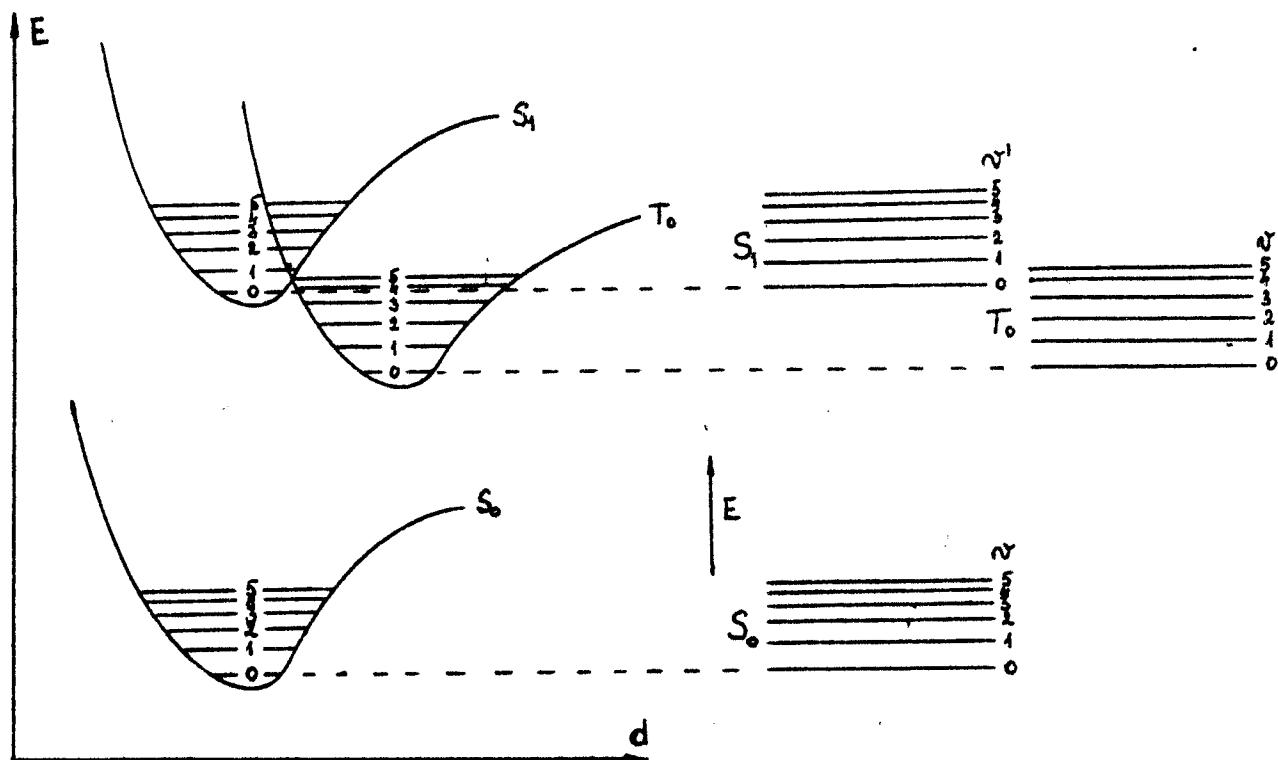
Intenzitet apsorpcije zavisi od promene raspodele nanelektrisanja u molekulu pri prelazu, a koja se karakteriše takođvanim momentom prelaza. Zbog postojanja N u prstenu nafatalina, tj zbog narušene simetrije  $\pi$  molekulske orbitale, moment prelaza aminoizohirolina je velik, a time je i apsorpcija intenzivna. Istočno N uslovljava još i  $n \rightarrow \pi^*$  apsorpciju. Apsorpcija organskih jedinjenja većeg intenziteta je vezana za singlet-singlet prelaze, dok je prelaz između singletnih i tripletnih stanja zahtevan pravilna izbora.

Elektronske prelaze pri apsorpciji redovno imaju oscilatorni prelazi. Ako se molekularni oscilatori posmatraju u drugoj aproksimaciji, tj. kao slobodni dvojni oscilator, energija elektronskog nivoa atoma se u zavisnosti od oscilatornog kvantnog broja v ( $v=0,1,2,\dots$ ) menja za

$$E_{osc} = h\nu_{osc}(v + \frac{1}{2}) - \frac{\hbar^2 \nu_{osc}^2}{4D} (v + \frac{1}{2})^2 \quad (3.4.)$$

gde je D energija disocijacije molekula, a  $\nu_{osc}$  frekvencija

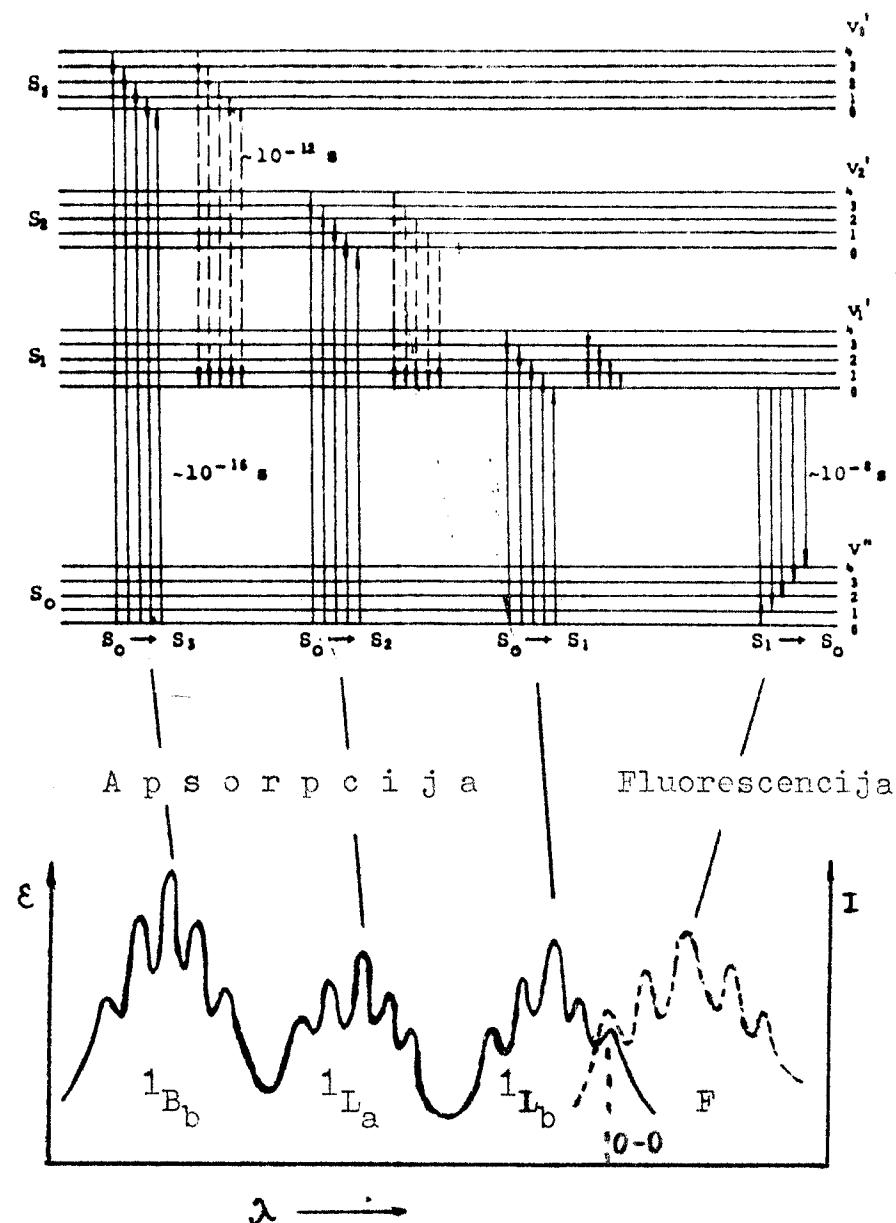
oscilovanje molekula (reda veličine  $10^{13}$  do  $10^{14}$  Hz). Na crtežu 3.2. dano je kriva potencijalne energije za osnovno singletno ( $S_0$ ) i tripletno ( $T_0$ ) stanje i pobuđeno singletno ( $S_1$ ) stanje, a slika 3.3. prikazuje termsku Šemu  $\tilde{\pi}$  elektrona.



Slika 3.2.

Slika 3.3.

Apsorpcija  $S(\tilde{\pi} \rightarrow \tilde{\pi}^*)$  nastaje pri prevodenju  $\tilde{\pi}$  elektrona iz osnovnog stanja na pobuđeno singletno stanje, pri kojem nastaju određene apsorpcione trake koje se obično obeležavaju sa  ${}^1L_b$  (prema Platt-u) ili  $\alpha$  (prema Clar-u) ( $S_{0v} \rightarrow S_{1v}$ ),  ${}^1L_a$  ili  $p$  ( $S_{0v} \rightarrow S_{2v}$ ),  ${}^1B_b$  ili  $\beta$  ( $S_{0v} \rightarrow S_{3v}$ ) i  ${}^1B_a$  ili  $\beta'$  ( $S_{0v} \rightarrow S_{4v}$ ), kao što je prikazano na slici 3.4. Brzina apsorpcije je veoma velika (reda  $10^{-16}$  s). Apsorpcija  $n \rightarrow \tilde{\pi}^*$  je veoma slaba zbog sporog prelaza (srednji život  $S_1(n \rightarrow \tilde{\pi}^*)$  pobuđenog stanja je  $\sim 10^{-4}$  s) i obično se  $S_1(n \rightarrow \tilde{\pi}^*)$  traka prepozriva sa  $S_1(\tilde{\pi} \rightarrow \tilde{\pi}^*)$  trakom.  $n \rightarrow \tilde{\pi}^*$  prelazi se mogu eliminisati na taj način, što se protoniranjem vezuju dva n elektrona.

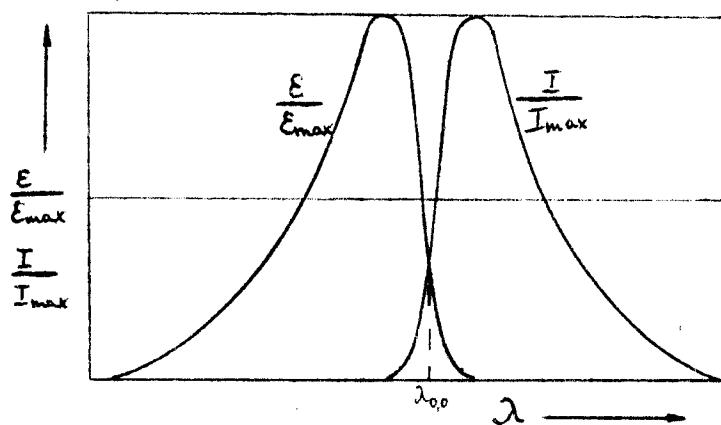


Slika 3.4.

Pošto se ispituju vodenii rastvori supstance, rotaciona struktura se ne može zapaziti zbog velike širine linije usled Štarkovog efekta i temperaturskog širenja. Ponekad (što zavisi od strukture jedinjenja, pomerenosti potencijalne krive u pobuđenom stanju u odnosu na osnovno stanje, rastvarača, temperature) se čak ni oscilatorna struktura ne zapaža.

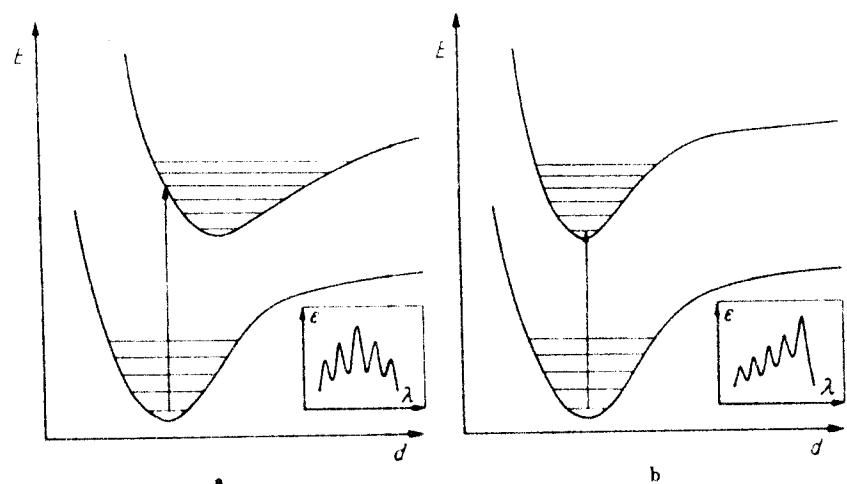
Karakteristika rastvora višeatomskih molekula je da se za veoma kratko vreme ( $10^{-12} \text{ s}$ ) putem neemisionih prelaza, pri kojima se pobudivačka energija pretvara u toplotu, prelazi sa viših elektronskih nivoa u prvo pobuđeno stanje. U  $S_{1v}$  stanju

Primer slike sa susednim molekulima oscilatorna energija elektronova se uveća emisije fotona takođe gubi, i molekul ostaje na nultoj oscilatornoj energiji ( $S_{10}$ ). Emisioni prelazi nastaju pri prelazu elektrona sa  $S_{10} \rightarrow S_{00}$ . ( $\tau \sim 10^{-9}$  do  $10^{-7}$  s) (slika 3.4.). Tako je fluorescentni spektar pomeren ka većim talasnim dužinama u odnosu na dugotalasnu apsorpcionu traku  $^1I_b$  i ova zakonitost je poznata pod imenom pravilo Stoksa ili I zakon fluorescencije. Spektralne krive dugotalasne apsorpcije ( $^1I_b$  trake) i fluorescencije su simetrične u odnosu na vertikalnu ogledalsku ravnu koja polazi kroz tačku preseka dve spektralne krive (drugi zakon fluorescencije) (slika 3.5.). Ovo



Slika 3.5.

je posledica Franck-Condon-ovog principa, prema kojem se pri kvantnim prelazima (apsorpciji i emisiji) ne menja rastojanje među atomima zbog njihove inertnosti i kratkog vremena prelaza. Talasna dužina preseka ove dve krive odgovara prelazu  $S_{10} \rightarrow S_{00}$  i označava se O-O prelazom. Franck-Condon-ov princip objašnjava raspodelu intenziteta oscilacionih maksimuma. Pošto pri apsorpciji i emisiji se ne menja dimenzija molekula, mogući prelazi se na slici 3.6. označavaju vertikalnom linijom. Slika 3.6.a prikazuje oblik apsorpcionog spektra ako su potencijalne krive međusobno pomerene, a slika 3.6.b prikazuje apsorpcioni spektar u slučaju kada krive potencijalne energije osnovnog i pobudenog stanja leže jedan iznad drugog. Pri pobuđenju monohromatskom svetlošću određene talasne dužine iz spektra apsorpcije, emituje se cela traka fluorescencije sa nepromanjenom raspodelom intenziteta. To znači da između procesa apsorpcije i emisije postoji jednolika reorganizacija



Slika 3.6.

pobuđenih stanja molekula koja molekul dovodi do stanja za emisiju ( $S_{10}$ ).

U tabeli I su rezimirani mogući prelazi elektrona

Prelaz	naziv	vreme života (s)
$S_0 + h\nu_a \rightarrow S_1$	apsorpcija	$10^{-16}$
$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_e$	fluorescencija	$10^{-9} - 10^{-7}$
$S_1 \rightarrow T_0$	interkonverzija	
$T_0 \rightarrow S_0 + h\nu_p$	$\beta$ -fosforescencija	$> 10^{-4}$
$T_0 \rightarrow S_0$	tripletno gašenje	

Tabela I

U ovom radu se izučavaju samo prva dva procesa, a sa fosforescencijom ćemo se susresti samo na jednom mestu. Naročito na niskim temperaturama zbog jake spin-orbitalne interakcije vrlo efektivno se dešava interkonverzija  $S_1(n \rightarrow \tilde{n}^*) \rightarrow T_0(n \rightarrow \tilde{n}^*)$ , pa se prelaz u osnovno stanje vrši  $\beta$ -fosforescencijom.

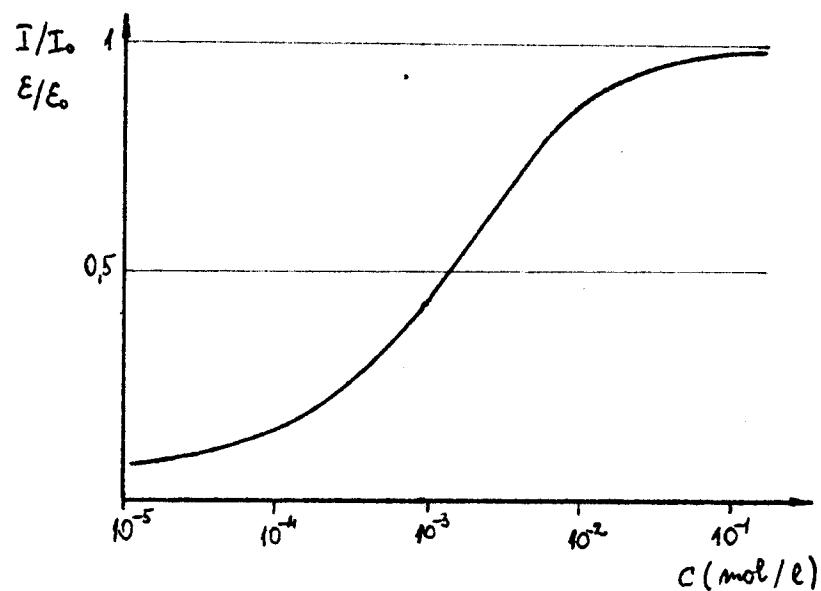
Trebamo još raščistiti uticaj spoljašnjih faktora na molekulske spektre. U ovom radu menjana su dva uticaja: temperatura i rastvarač. Pri niskim temperaturama smanjuje se haotič-

no kretanje molekula, pa sružnje time stvara se i verovatnošća za nečivione prelaze, što dovodi do povećanja intenziteta emisije. Srasnuje se širina linije prouzrokovana kretanjem molekula, pa se na niskim temperaturama pojavljuje intenzivnija oscilatorna struktura spektra. Kao što je napred rečeno, na niskim temperaturama je moguća pojava fosforescencije.

$n \rightarrow \pi^*$  interakcija može biti oslabljena blokiranjem n elektrons uspostavljanjem vodonične veze ili adicijom protona, čime se manje ili znatno otklanja  $n \rightarrow \pi^*$  mehanizam gašenja. Otuda rastvarač ima velik uticaj na interzitet i položaj traka, u zavisnosti od njegove sposobnosti za izgradnju vodoničnog mosta i jačine donora protona.

## 2. Određivanje pK u osnovnom stanju

Relativan intenzitet fluorescencije ( $I/I_0$ ) i apsorpcije ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) na datoј talasnoј dužini zavisi od koncentracije supstance u rastvoru. Jedan tipičan slučaj (rastvor Pyrena u benzolu) je prikazan na slici 3.7.



Slika 3.7.

Menjanjem baziciteta sredine dolazi do disocijacije baze (B) i konjugovane kiseline ( $\text{BH}^+$ ) koje su u ravnoteži



Na stalnoj temperaturi ravnotežno stanje se održava sa konstantom disocijacije

$$K_{\text{BH}^+} = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]}$$

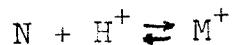
Lognitmovanjem dobijamo

$$-\log K_{\text{BH}^+} = -\log [\text{H}^+] - \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

a pošto su  $pK_{\text{BH}^+} = -\log K_{\text{BH}^+}$  i  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$  sledi

$$pK_{\text{BH}^+} = \text{pH} - \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \quad (3.5.)$$

Posmatrajmo sad slučaj ravnoteže neutralnog molekula (N) i monokatjona (M)



Broj molekula N i M je upola manje od celokupnog broja molekula, tako da pri ovakovom uslovu intenzitet apsorpcije opada na polovinu. Ukoliko u središnjoj oblasti krivu sa slike 3.7. aproksimiramo pravom, u maloj oblasti koncentracije postoji linearne veza između koncentracije i koeficijenta ekstinkcije. Ako označimo koeficijente ekstinkcije monokatjona sa  $\epsilon_+$ , neutralnog molekula sa  $\epsilon_0$ , a sa  $\epsilon$  za kiselost pH u blizini preobražajne tačke, jednačina (3.5.) postaje

$$pK_+ = \text{pH} - \log \frac{\epsilon_+ - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_0} \quad (3.6.)$$

Isto se može izvesti za ravnotežu između neutralne forme i anjona, i između katjona i dikatjona. Za kisele sredine ispod pH=0 kao meru kiselosti ljudi se Hammet-Deyrup-ova funkcija kiselosti  $H_o$ . U takve sredine pK vrednost se određuje formula:

$$pK_+ = H_o - \log \frac{\epsilon_+ - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_o} \quad (n.e.s)$$

Pri izvođenju merenja bira se pli vrednost u blizini verovatne preobražajne tačke, a ekstinkcioni koeficijenti kod talasnih dužina koje ne leže suviše blizu izobestičnih tačaka (tačka preseka krivih) i pri kojima su  $\epsilon_+$  i  $\epsilon_o$  odnosno  $\epsilon_o$  i  $\epsilon_-$  jako različite da se mogu dovoljno tačno odrediti i zameniti u gornje jednačine za izračunavanje pK.

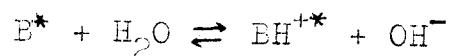
Pored gore opisane spektrofotometrijske metode za određivanje pK vrednosti postoji i tzv. metoda Kuhn-a, koji se zasniva na promeni intenziteta fluorescencije forme disocijacije sa promenom pH. Konstanta  $pK_+$  brojčano je jednaka sa vrednošću pH pri kojoj je intenzitet fluorescencije forme disocijacije pao na polovicu od početne vrednosti. Praktično se dobija interpolacijom iz krive titracije. To je grafik zavisnosti relativnog intenziteta (maximum normiran na 1) jedne talasne dužine od pH vrednosti sredine. pK vrednost odgovara toj pH vrednosti za koju je interpolaciona vrednost relativnog intenziteta fluorescencije 0,5.

### 3. Određivanje $pK^*$ u pobuđenom stanju

Bazicitet i aciditet, sposobnost za izgradnju vodoničnog mosta i druge osobine molekula zavise od njegove elektronske strukture. Prvi je Förstner predpostavio da su ove osobine u pobuđenom elektronskom stanju različite u poređenju sa istim u osnovnom stanju. Ovaj efekat se naravno može posmatrati samo ukoliko se ravnoteža disocijacije uspostavi za vreme života pobuđenog stanja. Dok apsorpcioni spektar prikazuje stanje disocijacije nepobuđenog molekula, fluorescentni spektar je određen stanjem disocijacije pobuđenog molekula. Promena baziciteta i uspostavljanje disocijacije u pobuđenom stanju manifestuje se u nestajanju simetrije između apsorpcionog i emisionog spektra. Odstupanje između apsorpcionog i emisionog spektra ukazuje na nezavisnost uspostavljanja ravnoteže u pobuđenom i nepobuđenom stanju. Ukoliko se ravnoteža ne uspostavlja za vreme života pobuđenog stanja, onda je stanje disocijacije u osnovnom i pobuđenom stanju identično, pa su

apsorpcioni i emisioni spektari simetrični.

Prva metoda: Kod pobuđenih molekula javlja se sledeće reakcije



Slično kao kod metode Kuhn-a, ovde se  $pK^*$  vrednost odreduje tako da je to pH vrednost pri kojem se relativni kvantni prinos fluorescencije čiste forme disocijacije smanji na polovinu. Praktično se isto odreduje titracionom metodom.

Druga metoda: Konstanta disocijacije u pobuđenom stanju može se odrediti iz energetskih odnosa u procesu apsorpcije i emisije, koji se mogu dobiti na osnovu apsorpcionih i fluorescentnih promena sa promenom pH sredine. Promena slobodne energije pri disocijaciji u osnovnom i pobuđenom stanju iznosi:

$$\Delta F = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (3.7.a)$$

$$\Delta F^* = \Delta H^* - T \cdot \Delta S^* \quad (3.7.b)$$

gde su  $\Delta H$  i  $\Delta H^*$  reakcione entalpije u osnovnom i pobuđenom stanju,  $\Delta S$  i  $\Delta S^*$  reakcione entropije u osnovnom i pobuđenom stanju, a  $T$  absolutna temperatura. Ovo stoji u vezi sa spektralnim pomeranjem apsorpcionih i fluorescentnih spektara pri prelazu od kiseline ( $BH$ ) ka odgovarajućoj bazi ( $B$ ). Na osnovu tega možemo dalje pisati.

$$\Delta H - \Delta H^* = \Delta E_{BH} - \Delta E_B \quad (3.8.)$$

gde je  $\Delta E_{BH}$  energija koja odgovara o, o prelazu dugotalasne apsorpcione trake kiseline i  $\Delta E_B$  analogna veličina za odgovarajuću bazu. Pod pretpostavkom da su u prvoj aproksimaciji entropije disocijacije u osnovnom i pobuđenom stanju jednake, a uz pomoć jednačine

$$\Delta F = \frac{RT}{\log e} pK$$

dobija se dalje

$$pK^* = pK - \frac{\Delta E_{BH} - \Delta E_B}{RT} \log e \quad (3.9)$$

Na sobnoj temperaturi imamo



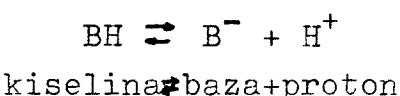
$$pK^* = pK - 2,13 \cdot (\tilde{\nu}_{BH} - \tilde{\nu}_B) \quad (3.10.)$$

gde su  $\tilde{\nu}_{BH}$  i  $\tilde{\nu}_B$  talasni brojevi (u  $\text{cm}^{-1}$ ) C,O prelaza dugotalasne apsorpcione trake kod kiseline i odgovarajuće baze. Tako je dobijena jednačina za određivanje konstante disocijacije u pobuđenom stanju počeo konstante disocijacije u osnovnom stanju i C,O prelaza.

#### 4. Problem kromofora

Kromoforima se nazivaju grupe atoma (kromoforne grupe) čija prisutnost u organskim molekulama prouzrokuje karakterističnu apsorpciju svetlosti. Kromofori su atomi sa dvostrukim kovalentnom vezom, u našem slučaju su to atomi u izohinolinskom prstenu. Usled velikog broja atoma sa dvostrukom vezom (10) apsorpcija se pomera ka vidljivoj svetlosti. Amino grupa predstavlja auxokrom - usamljeni elektronski par može doći u interakciju sa kromofornom grupom i pomeriti apsorpcioni maksimum prema vidljivom delu spektra. Deljstvo auxokroma na kromofor može povećati (hiperkromni efekat) ili smanjiti (hipokromni efekat) apsorpciju, a položaj maximuma apsorpcije može pomeriti ka većim (batokromno deljstvo) ili manjim (hipsokromno deljstvo) talasnim dužinama.

Poznata je činjenica\* da kiseline slabo vezuju protone (protondonori) a baze jako (protonakceptori), i oni su povezani sledećom reakcionom jednačinom



Ako se  $\text{AiQ}$  stavi u kiselu sredinu izvršiće se protonacija atoma N. Kako  $\text{AiQ}$  poseduje dva atoma N, moguća su dva slučaja:

- i) prvo se izvrši protonacija atoma N u izochinolinskom prstenu

\* Prema Brörsted-Lowry-jevoj definiciji

ii) prvo se izvrši protonacija atoma N u amino grupi

Slučaj i): Protoniranjem atoma N u izohinolinskom prstenu menjaju se njegov uticaj na  $\pi$  elektrone u zajedničkoj molekulsкоj orbitali. Kod tako protoniranog molekula, zbog smanjenja nesimetrije molekulske orbitale (smanjenja momenta prelaza) očekuje se opadanje intenziteta apsorpcije u  $\pi \rightarrow \pi^*$  prelazu u odnosu na spektar neutralnog molekula. Zbog smanjenja  $\pi \rightarrow \pi^*$  prelaza i potpunog isčezavanja  $n \rightarrow \pi^*$  prelaza atoma N u izohinolinskom prstenu usled protoniranja usamljenog elektronskog para, može doći do pobuđivanja n elektrona atoma N u amino grupi. Dvostruko protoniran molekul (dikatjon) nastaje kada se protonira i N u amino grupi. Ovo drugo protoniranje će dovesti do isčezavanja iz apsorpcionih traka prelaze n elektrona, pošto se i usamljeni par elektrona amino grupe angažuje u vodoničnoj vezi. Kako protoniranje N u amino grupi isključuje auxokrom iz apsorpcije, to spektar dikatjona treba da se poklapa sa spektrom katjona izohinolina.

U slučaju da molekul AiQ stavimo u baznu sredinu, otkinje se jedan proton od amino grupe, tako da je batokromno deljstvo još više izraženo.

Slučaj ii): Kod molekula koja se ovako protoniraju auxokrom je isključen već kod monokatjona, pa bi optički spektar monokatjona trebao biti sličan spektru molekula izohinolina. Drugo protoniranje molekula AiQ trebalo bi dovesti spektar dikatjona sličnim sa spektrom katjone izohinolina. U beznoj sredini optičko ponašanje je isto kao i u slučaju i)

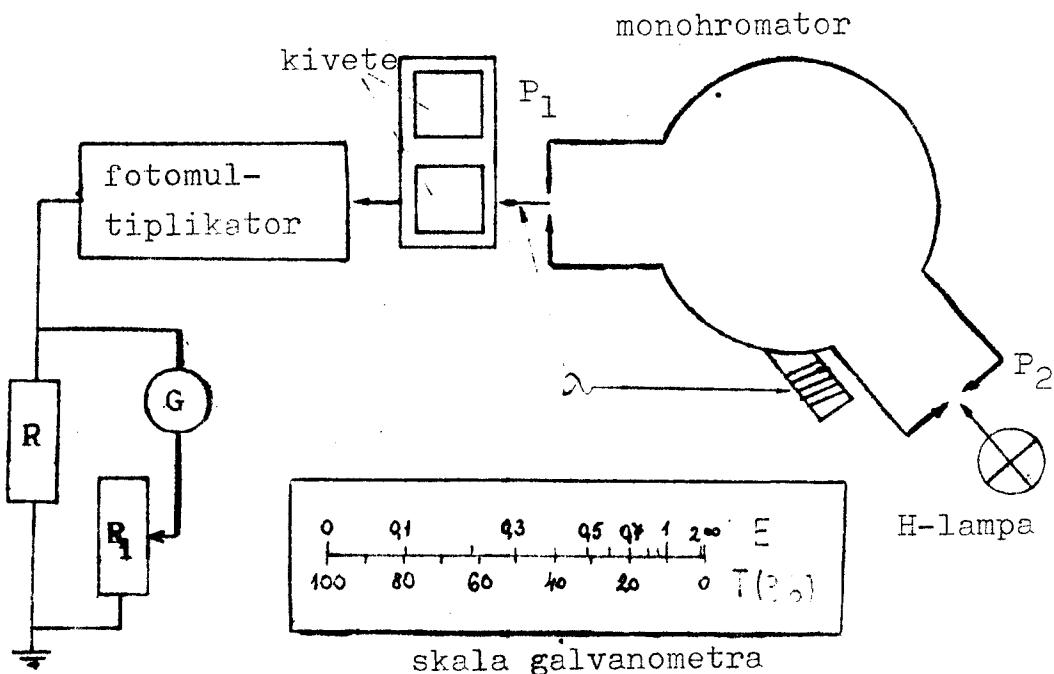
#### IV EXPERIMENTALNI DEJSTVII

##### 1. Pripremanje rastvora

Pri merenju absorpcionih i emisionih spektara korišćeni su rastvori koncentracije  $1,4 \cdot 10^{-4}$  mol/l. Rastvori su pravljeni iz osnovnog rastvora u etanolu koncentracije  $1,4 \cdot 10^{-2}$  mol/l. Ispitivani su rastvori AiQ u etanolu (Et), cikloheksanu (CH) i u vodi. Vodeni rastvori su pravljeni u opsegu od  $H_o = -10$  do  $pH = 15$ . Od  $H_o = -10$  do  $pH = 1$  korišćeni su rastvori 96% nog  $H_2SO_4$  u vodi prema Hammertonovoj krivoj kiselosti [8]. U opsegu  $pH = 1,81 - 11,98$  korišćen je puffer po Britton-Robinson-u [9]. Iznad  $pH = 12$  korišćeni su vodeni rastvori NaOH-a prema eksperimentalnoj krivoj.

##### 2. Snimanje apsorpcionih spektara

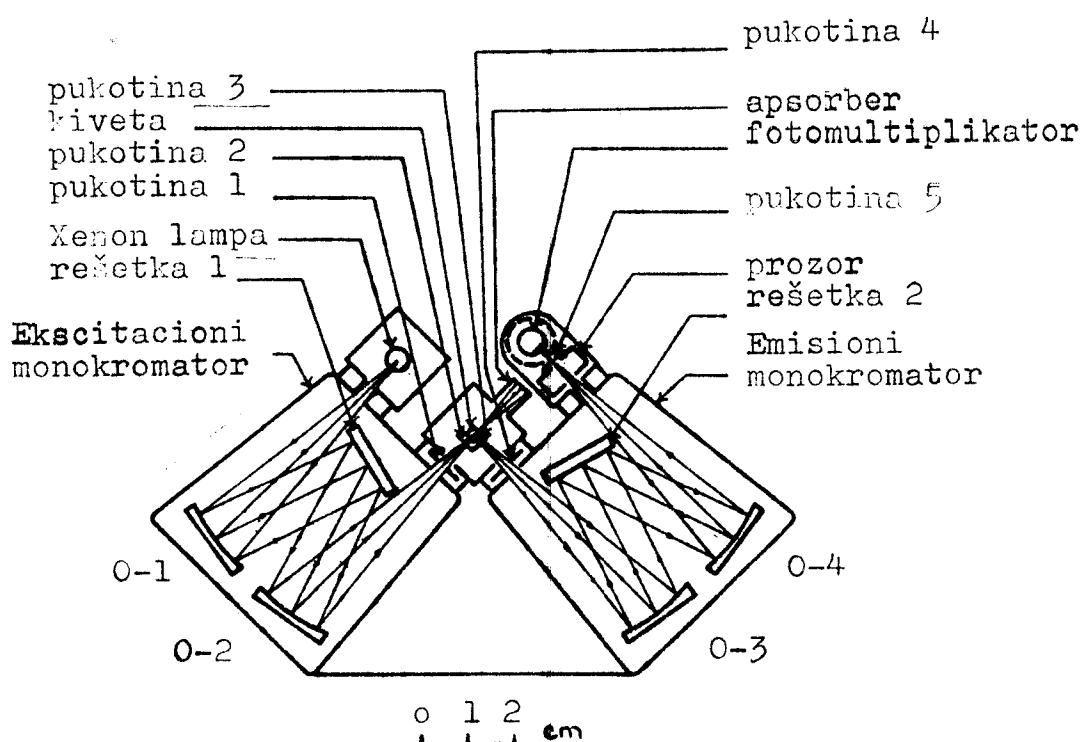
Snimanje apsorpcionih spektara vršeno je na spektrometu firme Zeiss (slika 4.1.). Kao izvor svetlosti služi vodonična lampa. Okretanjem doboša monohromatora izdvaja se željena talasna dužina na izlazu iz monohromatora u intervalu 200-500 nm ( $20-50 \text{ cm}^{-1}$ ). Prvo se postavlja kiveta sa slepim uzorkom (koncentracija AiQ je nula), pa se menjanjem širine pukotina grubo a balastnim otporom  $R_1$  fino dotera nula ekstinkcije na skali galvanometra (G). Zatim na put između izlaza monohromatora i detektora postavi kiveta sa uzorkom i na skali galvanometra očita ekstinkcija. Korišćene su kvarne kivete debljine 0,1; 1; 2; 5; i 10 mm. Za detekciju intenziteta transparentne svetlosti služi fotomultiplikator.



Slika 4.1.

### 3. Snimanje ekscitacionih i fluorescentnih spektara

Snimanje ekscitacionih i fluorescentnih spektara vršeno je na spektrofotofluorometru Aminco-Bowman. Principijelna šema ređaja data je na crtežu 4.2. U osnovi sadrži izvor svetlosti (xenonska lampa), dva monohromatora, držač kivete, fotomultiplikator, merni instrument i pisač. Monohromator sadrži konkavno ogledalo (O) čiji je zadatak da svetlost iz tačkastog izvora usmeri paralelno na optičku rešetku. Optička rešetka je refleksionog tipa i njenim zekretanjem se menja talasna dužina koja se preko drugog konkavnog ogledala fokusira na izlaznu pukotinu. Zekretanje rešetke je poluautomatsko i vrši je elektromotor. Prvi monohromator služi za izdvajanje talasne dužine ekscitacije, a drugi za izdvajanje željene talasne dužine iz emisionog spektra supstance. Kiveti su kvarcni i sa sve 4 strane su optički obrađene i prozračne. Signal iz fotomultiplikatora stiže na merni instrument i na ordinatu pisača. Apscisu pisača pokreće signal dobiven i

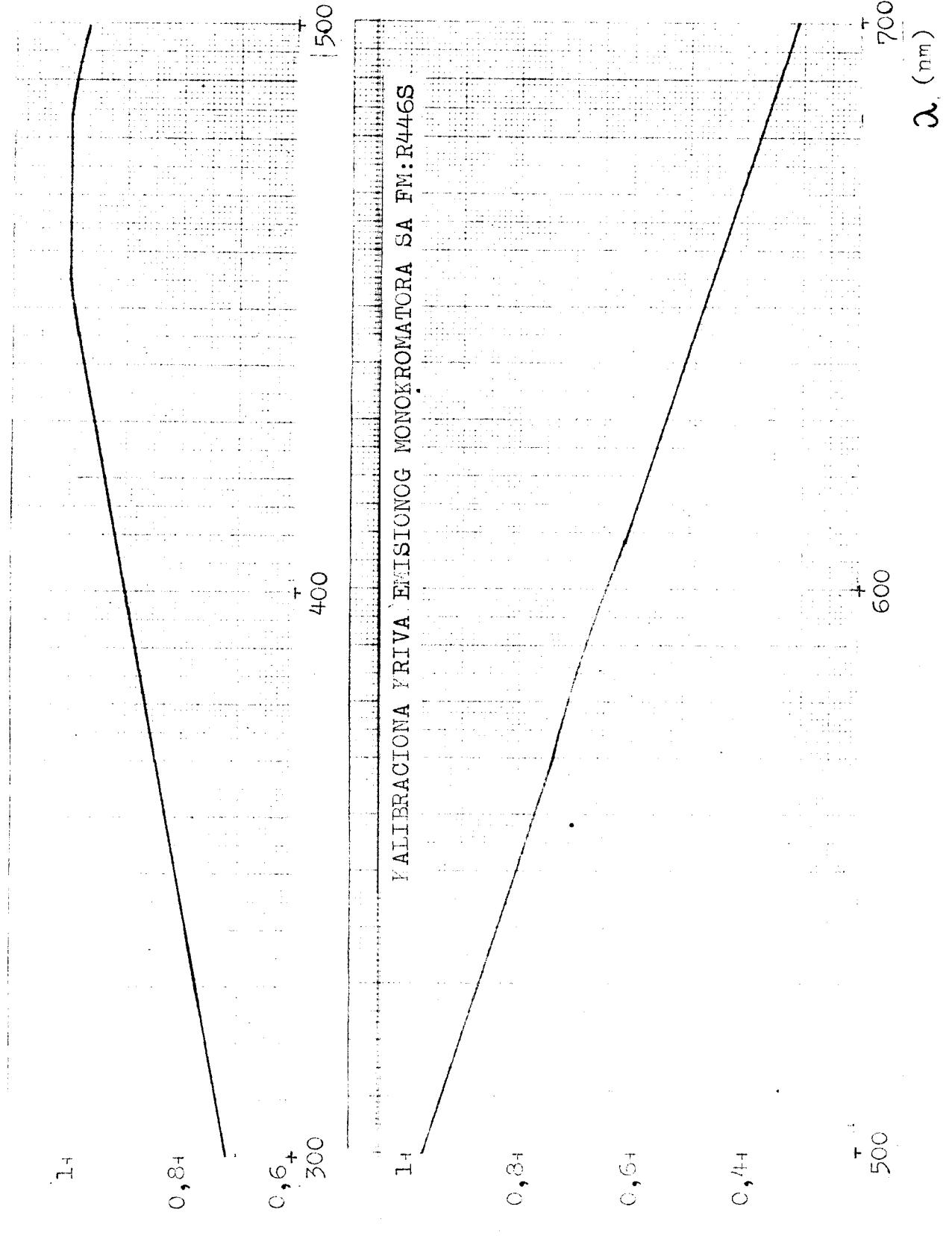


Slika 4.2.

monohromatora i koji je proporcionalan talasnoj dužini. Ako se snima emisioni spektar, signal je proporcionalan emisionoj talasnoj dužini, a kad se snima ekscitacioni spektar signal odgovara talasnoj dužini pobudne svetlosti. Snimljeni grafici daju intenzitet emitovanog zračenja u funkciji talasne dužine. Kako fotomultiplikator nema konstantnu spektralnu karakteristiku, vrši se korekcija prema kalibracionoj krivi (crtež 4.3.).

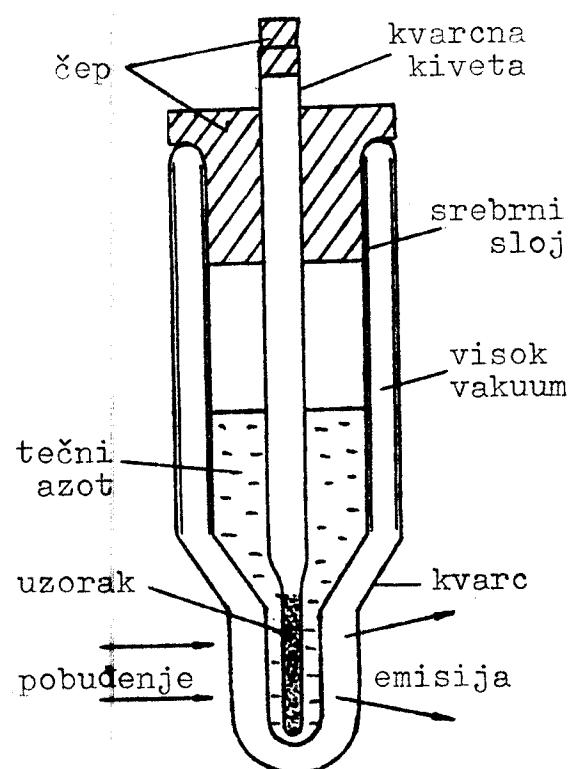
Emisioni spektri se snimaju na taj način, što se na ekscitacionom monohromatoru podesi talasna dužina najjače absorpcije (emisija je najveća), a emisioni monohromator se postavi na najnižu talasnu dužinu od koje se želi snimiti spektar. Uključuje se motor za pokretanje rešetke i vremenske baze pisača, i aparat sam snimi spektar emisije. Spektar ekscitacije se snima obrnuto: ovde se emisiona talasna dužina drži konstantnom, a menja se talasna dužina ekscitacione svetlosti.

Ekscitacioni i emisioni spektri se mogu snimiti na dve



Slika 4.3.

temperaturu: na 20° i na 77 K. Niska temperatura se postiže tečnim azotom. Umesto držača kivete postavlja se specijalan Dewar-ov sud u koji se naliće tečni azot (slika 4.4.). Azot ključa i održava unutrašnjost Dewar-ovog suda pri atmosferskom pritisku na temperaturi ključanja, a to je 77 K.



Slika 4.4.

## V EKSPERIMENTALNI REZULTATI

### 1. Apsorpcioni spektri ①-④

Apsorpcioni spektri molekula 1-AiQ i 5-AiQ su i ranije ispitivani [6] i oni su dati zajedno sa rezultatima iz ovog rada u tablici I (vidi prilog). Spektri se kompletno nalaze u bliskoj ultraljubičastoj oblasti.

1-AiQ: Karakteristično za apsorpcioni spektar neutralnog molekula je nedostatak oscilatorne strukture, bez obzira na polarnost rastvarača (slika ②-u priloga). U opsegu mernja zapažamo 4 apsorpcione trake, čiji intenziteti maximuma rastu od  $^1L_b$  ka  $^1B_a$ . Najintenzivnija apsorpcija kod prve tri trake ( $^1L_b$ ,  $^1L_a$ ,  $^1B_b$ ) je za neutralni molekul u nepolarnom rastvaraču tj. u cikloheksanu (CH). Sa porastom polarnosti rastvarača /etanol (Et) je slabije polaran a voda ( $H_2O$ ) jače polaran rastvarač/ smanjuje se u odnosu na nepolarni rastvarač maximalna vrednost ekstinkcionog koeficijenta odgovaraće trake. Četvrta ( $^1B_a$ ) apsorpciona traka kod nepolarnog rastvarača je malog intenziteta naspram intenziteta trake supstance u polarnom rastvaraču, koja sa polarnošću raste. U odnosu na spektr u nepolarnom rastvaraču (CH) u polarnim rastvaračima maximumi prve trake su pomereni ka kraćim talasnim dužinama, a kod spektra etanolskog rastvora druga traka ( $^1L_a$ ) je pomerena ka većim talasnim dužinama.

U osnovnom stanju se pored neutralne forme molekula nalazi još i monokatjonska i dikatjonska forma. Apsorpcioni spektri monokatjona i dikatjona (slika ①) znatno se razlikuju od molekulskog po strukturi i položaju traka. U odnosu na odgovarajuće trake spektra molekula  $^1L_b$  traka monokatjona i dikatjona je naglašene oscilatorne strukture i pomerenja ka većim talasnim dužinama, a  $^1L_a$  traka je izrazite oscilatorne strukture i pomerena ka manjim talasnim dužinama. Međusobno se spektri monokatjona i dikatjona neznatno razlikuju po položaju maximuma, a interzitet apsorpcije monokatjona je jači.

Oblici traka apsorpcionog spektra molekule su sa izra-

zitim težištem oscilatorne strukture na sredini trake iz čega se može izvući zaključak da je potencijalna kriva u pobuđenom singletnom stanju smaknuta u odnosu na potencijalnu krivu osnovnog stanja. Kod monokatjona i dikatjona kod  ${}^1L_b$  trake oscilatorni O-O pik nije najintenzivniji, dok je kod  ${}^1L_a$  trake najintenzivniji, što znači da su kod monokatjona i dikatjona u odnosu na položaj potencijalne krive u osnovnom stanju položaji minimuma potencijalnih krivi u prvom pobuđenom stanju međusobno smaknuti, dok u drugom pobuđenom stanju nisu.

5-AiQ: Kao i kod 1-AiQ, apsorpcionom spektru molekula 5-AiQ nedostaje oscilatorna struktura. U opsegu merenja spektar ima tri trake (slika 4). Prema prvoj apsorpcionoj traci u nepolarnom rastvaraču (CH) traka spektra molekula u etanolu je pomerena ka većim talasnim dužinama i većeg intenziteta, a trake molekula u vodenom rastvoru i u CH se poklapaju u položaju dok je traka vodenog rastvora manjeg intenziteta. U odnosu na drugu traku molekula u nepolarnom rastvaraču ista traka vodenog rastvora je pomerena ka manjim talasnim dužinama i istog intenziteta, a kod etanolskog rastvora pomerena ka većim talasnim dužinama i po intenzitetu slabija. Treća traka je najslabija kod nepolarnog rastvarača, dok je u odnosu na tu traku traka vodenog rastvora je intenzivnija i pomerena ka manjim talasnim dužinama, a kod etanolskog rastvora intenzitet i pomerenost ka manjim talasnim dužinama od trake u nepolarnom rastvaraču još veća.

Spektri monokatjona i dikatjona (slika 3) su isto bez oscilatorne strukture. U odnosu na spektar neutralnog molekula spektar monokatjona je pomeren prema većim talasnim dužinama i po intenzitetu slabiji.  ${}^1L_b$  traka spektra monokatjona je vrlo intenzivno pomerena (maximum za  $3750 \text{ cm}^{-1}$ ) ka većim talasnim dužinama u odnosu na istu traku neutralnog molekula ili dikatjona. Prva traka dikatjona je na istom mestu kao traka molekula, a po intenzitetu slabija od nje. Druga i treća traka dikatjona od istih traka neutralnog molekula su pomerene ka većim talasnim dužinama i intenzivnije.

Ublici traka (svi sa izrazitim težištem oscilatorne

strukture na sredini trake) svih formi disocijacija ukazuju na smaknutost potencijalnih krivi u pobuđenom stanju u odnosu na potencijalnu krivu u osnovnom singletnom stanju.

Spektri molekula obe supstance (1-AiQ i 5-AiQ) se skoro poklapaju, što ukazuje na mali uticaj položaja amino grupe na sam položaj apsorpcionih traka (tj. na energetske nivoje molekulskih orbitala u osnovnom stanju). Uticaj je izraženiji ako se posmatra intenzitet apsorpcionih traka.

### 2. Određivanje pK u osnovnom stanju

Kako su u osnovnom stanju nađene tri forme disocijacije (N, M i D) kod obe supstance, moguće je odrediti dve pK vrednosti za svaku supstancu:  $pK_1$  kao negativni logaritam konstante disocijacije između formi N i M, i  $pK_2$  kako je obeležena pK vrednost između formi M i D. pK vrednost je izračunata prema formuli (3.6.). Rezultati iz literature i iz ovog rada su dati u tablici V.2. (vidi prilog). pK vrednosti 5-AiQ i  $pK_1$  kod 1-AiQ su određene sa apsorpcionih krivi kao srednja vrednost više merenja, a  $pK_2$  kod 1-AiQ je određena iz ekscitacionih spektara prema istoj formuli a kao srednja vrednost više merenja. Ova poslednja pK vrednost je određena iz ekscitacionih spektara pošto je odstupanje apsorpcionih spektara na granici eksperimentalne greške, pa bi rezultati bili nepouzdani. Čak i ovako je odstupanje pK od one iz literature znatno.

### 3. Ekscitacioni spektri ⑤-⑧

Ekscitacioni spektri obe supstance imaju oscilatornu strukturu. Spektri 1-AiQ leže u bliskoj ultraljubičastoj oblasti, dok spektri 5-AiQ ulaze i u vidljivu oblast. Korigovani ekscitacioni spektri obično liče na apsorpcione spekture. Međutim mi nismo imali mogućnost da izvršimo njihovu korekciju i prikazali smo ih na slikama nekorigovane. Pošto xenonska lampa koja se koristi za ekscitaciju kod uređaja za snimanje

spektara ima naglo opadanje intenziteta za talasne dužine ispod 300 nm ( $3330 \text{ cm}^{-1}$ ) to naši nekorigovani ekscitacioni spektri imaju male intenzitete traka kratkotalasnih u odnosu na dugotalasnu.

1-AiQ: Maximum ekscitacionog spektra molekula (slika 5) nalazi se na  $29200 \text{ cm}^{-1}$ . Postoji pomeranje maximuma dugotalasne trake dikatjona od monokatjona, a ovog od neutralnog ka većim talasnim dužinama.

Na niskoj temperaturi (slika 6) ekscitacioni spektri uglavnom ostaju na istom mestu, jedino odnos intenziteta oscilatornih pikova je drugačija od spektara na sobnoj temperaturi.

5-AiQ: Kako ova supstanca ne fluorescira na sobnoj temperaturi u vodenom rastvoru, rastvori su pravljeni u čistom etanolu (N), etanol+ $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%-ni) u odnosu 1:0,0033 (M) i 1:1 (D). Maximum dugotalasne trake ekscitacionog spektra neutralnog molekula (slika 7) se nalazi na  $27200 \text{ cm}^{-1}$ . Od maximuma dugotalasne trake neutralnog maximum dugotalasne trake monokatjona je pomerena ka većim, a dikatjona ka manjim talasnim dužinama.

Na niskoj temperaturi (slika 8) oblici spektara su u odnosu na sobnu temperaturu slični kao i kod 1-AiQ: spektri ne menjaju položaj, ali im je odnos oscilatornih maximuma narušen.

#### 4. Luminescentni spektri 9-16

Fluorescentni spektri leže u vidljivoj i blisko-ultraljubičastoj spektralnoj oblasti (vidi tablicu V.3. u prilogu).

1-AiQ: Pored formi disocijacije u osnovnom stanju (N, M i D) u pobuđenom stanju javlja se i anjon (A). Uzrok javljanja anjona samo u pobuđenom stanju je promena aciditeta neutralnog u pobuđenom stanju. Detaljnije kasnije.

Na sobnoj temperaturi spektar molekula (slika 9) ima maximum na  $24700 \text{ cm}^{-1}$ , pa je fluorescencija plavo-ljubičasta. Maximum spektra monokatjona je pomerena ka manjim talasnim dužinama od spektra molekula, dok se spektar dikatjona skoro poklapa sa spektrom molekula. Pomerenost spektra anjona od spektra molekula je ka većim talasnim dužinama (zelenkasto-

plava fluorescencija).

Na 77 K (slika 10) spektar molekula se pomera ka manjim talasnim dužinama od spektra molekula na sobnoj temperaturi. Pomeranje spektra ostalih formi disocijacije od spektra molekula je manje. Prilikom pobuđivanja molekula dolazi do promene njenog električnog momenta usled čega dolazi do jače ili slabije orijentacije dipola rastvarača. Za veličinu energije dipolne interakcije smanjuju se energetski nivoi pobuđenog stanja. Na sobnoj temperaturi, kada je rastvor u tečnom stanju, zbog pokretljivosti molekula rastvarača, za vreme životra pobuđenog stanja izvrši se reorijentacija dipola rastvarača što dovodi do pomeranja energetskog nivoa pobuđenog stanja. Na niskoj temperaturi, zbog nepokretnosti molekula rastvarača jer je rastvor zamrznut promena orijentacija dipola rastvarača, a samim tim i promena energetskih nivoa pobuđenog stanja je mala prema promeni na sobnoj temperaturi, što se odražava i na stabilnost spektra na niskoj temperaturi.

Kod anjona na 293 K u odnosu na spektar pri 77 K postoji veliko batohromno pomeranje. Ovo se objašnjava kao posledica rotacije amino-grupe u odnosu na izohinolinski prsten za 90° uz istovremeni prelaz nanelektrisanja sa amino grupe na izohinolinski prsten (TICT efekat - Twisted Intramolekular Change Transfer State). Efekat se, kao i svi efekti koji zahtevaju kretanje delića za vreme pobuđenog stanja, ne zapaža na niskoj temperaturi.

Kod monokatjona se na niskoj temperaturi javlja i fosforescencija (slika 10). Spektar je izrazite oscilatorne strukture sa najvećim intenzitetom na  $21000 \text{ cm}^{-1}$ . Fosforescencija je tzv.  $\beta$ -fosforescencija, koja je slabija u intenzitetu od fluorescencije.

Spektar molekula u nepolarnom rastvaraču (slika 11) ima maximum na  $25800 \text{ cm}^{-1}$ . U zavisnosti od polarnosti rastvarača spektri molekula se u odnosu na isti spektar u nepolarnom rastvaraču pomeraju ka većim talasnim dužinama. Razmaci energetskih zona između osnovnog i pobuđenog stanja se dakle smanjuju usled jače interakcije molekula sa rastvaračem (zbog većeg dipolnog momenta molekula u pobuđenom stanju). Na niskoj temperaturi (slika 12) položaj spektra mole-

kula u nepolarnom rastvaraču ostaje nepromenjen spram istog na sobnoj temperaturi. Pomeranje maximuma spektra molekula u polarnom rastvaraču od spektra u nepolarnom rastvaraču je suprotna nego na sobnoj temperaturi: pomeranje je ka manjim talasnim dužinama. Na niskoj temperaturi pojavljuje se i oscilatorna struktura.

5-AiQ: Maximum spektra molekula na sobnoj temperaturi (slika 13) je na  $21800 \text{ cm}^{-1}$  (plava fluorescencija) i to je za  $2900 \text{ cm}^{-1}$  pomerena od maximuma spektra molekula 1-AiQ na istoj temperaturi. To pokazuje uticaj auxokroma (amino grupe) na energetske nivoe molekula u pobuđenom stanju. Spektar monokatjona je od spektra molekula pomerena ka većim talasnim dužinama i to pomeranje je dosta veliko ( $4200 \text{ cm}^{-1}$ ). Od spektra molekula spektar dikatjona je za  $5300 \text{ cm}^{-1}$  pomerena ali ka manjim talasnim dužinama. Ovakvo veliko pomeranje je i normalno očekivati, jer se kod 5-AiQ azot u izohinolinskom prstenu i u amino grupi deljstvuju na  $\pi$  orbitalu na suprotnim krajevima molekula, pa optičko isključenje jednog atoma (protoniranjem n-elektrona) promena  $\pi$  orbitale je velika. Oscilatorne strukture spektar nijedne forme disocijacije nema.

Na niskoj temperaturi spektar molekula (slika 14) se pomeri ka manjim talasnim dužinama u odnosu na spektar na sobnoj temperaturi. Pomeranje ostalih formi disocijacije je isto kao i na sobnoj temperaturi, ali manjeg intenziteta. Kod spektra dikatjona pojavljuje se oscilatorna struktura.

Rastvarači (slika 15 i 16) deluju na isti način kao i kod 1-AiQ: polarni rastvarač pomera spektar ka većim talasnim dužinama na sobnoj, a ka kraćim talasnim dužinama na niskoj temperaturi u odnosu na spektar molekula u nepolarnom rastvaraču.

### 5. Određivanje $pK^*$ Förster-ovim ciklom

Za računsko određivanje  $pK^*$  koristi se formula (3.10.). Prema ovoj formuli moguće je odrediti konstante disocijacije u pobuđenom stanju, ako je poznata konstanta za nepobuđeno stanje i energija O-O prelaza. Talasni brojevi O-O prelaza

( $\tilde{\nu}_{o,o}$ ) se nalazi iz preseka apsorpcionih i fluorescentnih spektara i dati su u tablici V.4. Izračunate pK\* vrednosti su dati u tablici V.2. (u prilogu).

Tablica V.4. O-O prelazi

Supstanca	1-AiQ			5-AiQ		
	N	M	D	N	M	D
$\tilde{\nu}_{o,o}$ (kcm <sup>-1</sup> )	27,85	28,3	27,6	25,35	20,4	28,75

#### 6. Titracione krive fluorescencije

pK\* se određivalo za 1-AiQ u superkiselim i superbaznim sredinama i titracionom metodom. Za superkisele sredine (slika 18) je meren intenzitet fluorescencije dikatjona u funkciji pH sredine na talasnoj dužini  $\lambda = 408$  nm ( $\tilde{\nu} = 24,5$  kcm<sup>-1</sup>). Spektar za  $H_o = -10$  je spektar dikatjona, za  $H_o = -6$  spektar monokatjona, a za  $H_o = -8$  spektar mešavine dikatjona i monokatjona. Titraciona kriva prikazuje zavisnost intenziteta emisije maximuma dikatjona na  $\lambda = 408$  nm od pH sredine. Interpolacijom se dobija na polovini maximalnog intenziteta dikatjona

$$pK_2^* = -7,3$$

Vidimo da se pK\* vrednost povećala spram pK vrednosti u ne-pobuđenom stanju što znači da je u pobuđenom stanju dikatjon slabija kiselina a monokatjon jača baza.

Apsorpcioni i ekscitacioni spektri su istog oblika u opsegu pH= 0 do 16, odnosno to su spektri molekula, što znači da u osnovnom stanju u ovom opsegu merenja egzistira samo i isključivo molekulska faza. Međutim kod fluorescencije situacija je drugačija: od pH= 0 do 11 spektar je čisto molekulski a iznad 14 čisto anjonski, što znači da u pobuđenom stanju dolazi do jonizacije molekula odnosno do formiranje anjona i fluorescencije istog. U superbaznoj sredini kriva titracije (slika 17) je snimljena za talasne dužine

$\lambda_1 = 404 \text{ nm}$  ( $\tilde{\nu}_1 = 24750 \text{ cm}^{-1}$ ) za neutralan molekul i  $\lambda_2 = 474 \text{ nm}$  ( $\tilde{\nu}_2 = 21100 \text{ cm}^{-1}$ ) za anjon. Intenzitet fluorescencije (I) neutralnog molekula ( $\lambda_1$ ) i anjona ( $\lambda_2$ ) su dati u tablici V.5. Kako na talasnoj dužini maximum N zbog širine trake A uvek zaostaje neko zračenje od A-a mora se izvršiti korekcija intenziteta tako što se iz intenziteta N oduzme intenzitet A na talasnoj dužini maximum N, i posle celokupna kriva normalira na 100. Isto se uradi i za A. Korigovani rezultati ( $I_{\text{kor}}$ ) su dati u tablici V.5.

Tablica V.5. Zavisnost intenziteta fluorescencije maxima spektra od pH sredine

pH	I		$\lambda_1$	$I_{\text{kor}}$	$\lambda_2$
	$\lambda_1$	$\lambda_2$			
10	100	14	100	0	
10,88	100	14	100	0	
12	79	18	79	7	
12,5	46	25	46	18,5	
13	20,5	27,5	20	24,5	
13,3	12	28	11	26,5	
13,5	9	29	7	28	
14	4	31	1	30	
14,5	3	32	0	32	

Iz titracione krive sa slike (17) za novouspostavljenu ravnotežu između N i A nalazi se

$$pK_3^* = 12,4$$

To je znatno manja vrednost od  $pK_3$  koja nije mogla biti određena i koja je znatno veća od  $pH = 16$  pa je nismo mogli eksperimentalno naći. Prema ovome se može zaključiti da je u pobudjenom stanju molekul jača kiselina a anjon slabija baza.

Iz Försterovog cikla i pomeranja spektra molekula-anjona (uzimajući kao reper pomeranja maximume ovih spektara)

nalazi se za  $pK_3$  u osnovnom stanju

$$pK_3 = pK_3^* + 2,13(\tilde{\nu}_N^{\max} - \tilde{\nu}_A^{\max}) = 20,2$$

Ovaj rezultat jasno prikazuje zašto nismo mogli dobiti anjon sa našim pufferima.

### 7. Rešenje problema hromofora

Po literaturi [6] ponašanje svih aminoizohinolina je obično slično: spektri dikatjona su slični sa spektrom katjona izohinolina.

Spektri izohinolina (iQ) su dati na crtežu (19) i (22). Apsorpcioni spektri dikatjona 5-AiQ i katjona iQ se lepo poklapaju (slika (21)). Odstupanje maximuma dugotalasne trake je  $\Delta\tilde{\nu} = 400 \text{ cm}^{-1}$ . Isto takvo je poklapanje i fluorescentnih spektara prikazanih na slici (23). Odstupanje maximuma na sobnoj temperaturi je  $\Delta\tilde{\nu} = 300 \text{ cm}^{-1}$ , a na 77 K  $\Delta\tilde{\nu} = 100 \text{ cm}^{-1}$ . Spektri monokatjona 5-AiQ i molekula iQ se jako razlikuju: odstupanje prvih maximuma apsorpcije je  $\Delta\tilde{\nu} = 3700 \text{ cm}^{-1}$ , a fluorescencije  $\Delta\tilde{\nu} = 11800 \text{ cm}^{-1}$  na sobnoj i  $\Delta\tilde{\nu} = 9900 \text{ cm}^{-1}$  na niskoj temperaturi. Odavde sledi jednoznačan zaključak da se prvo protoniranje kod 5-AiQ vrši na atomu azota u izohinolinskom prstenu.

Kod 1-AiQ, kao što se vidi na slici (20), odstupanje apsorpcionog spektra dikatjona od spektra katjona iQ je veće nego kod 5-AiQ. Kod 1-AiQ pojavljuje se dugotalasni pik koji nema u spektru iQ.  ${}^1L_a$  trake se razlikuju po oscilatornoj strukturi, ali su približno na istom položaju ( $\Delta\tilde{\nu} = 850 \text{ cm}^{-1}$ ). Fluorescentni spektri (slika (24)) pokazuju još veću razliku. Pomerenost maximuma na sobnoj temperaturi je  $\Delta\tilde{\nu} = 2200 \text{ cm}^{-1}$  a na niskoj  $\Delta\tilde{\nu} = 900 \text{ cm}^{-1}$ . Tako veliko pomeranje dovodi do prepostavke da se prvo protoniranje atoma azota izvršilo na atomu u amino grupi. U tom slučaju bi trebalo da se spektri monokatjona 1-AiQ i molekula iQ poklapaju. Međutim odstupanje ovih spektara /apsorpcioni maximumi se razlikuju za  $\Delta\tilde{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$  (slike (1) i (10)), a fluorescentni za

$\Delta\tilde{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$  na sobnoj (slike 9) i (22) i  $\Delta\tilde{\nu} = 2900 \text{ cm}^{-1}$  na niskoj temperaturi (slike 10) i (22)/ je još veće nego između dikatjona 1-AiQ i katjona iQ. Zato se odbacuje pretpostavka o prvom protoniranju azota u amino grupi tj. zaključak je da se prva protonacija izvršava na atomu azota u izohinolinskom prstenu.

## VI ZAKLJUČAK

Ovaj rad imao je zadatak da ispita luminescentne osovine rastvora 1-AiQ i 5-AiQ na osnovu dugotalasne apsorpcije.

Snimljeni su apsorpcioni, ekscitacioni i fluorescentni spektri molekula u nepolarnom (cikloheksan) i polarnom rastvaraču (etanol) i u vodenim rastvorima za sve forme disocijacije (koje pod datim uslovima egzistiraju). Ekscitacioni i fluorescentni spektri su snimljeni na sobnoj temperaturi i na temperaturi tečnog azota. Na niskim temperaturama intenzitet fluorescencije je veći u odnosu na fluorescenciju na sobnoj temperaturi. Kod monokatjona 1-AiQ pojavljuje se fosforescencija na 77 K.

Na osnovu promene koeficijenta elstinkcije sa pH vrednošću sredine određene su konstante disocijacije između formi disocijacije u osnovnom stanju, a na osnovu promene intenziteta fluorescencije sa pH vrednošću sredine i energije O-O prelaza određene su konstante disocijacije u pobuđenom stanju. U osnovnom stanju rastvori imaju pK vrednost 7,66 i -9,44 za 1-AiQ i 5,53 i 1,18 za 5-AiQ. Ovi rezultati se dobro slažu sa rezultatima iz literature. U pobuđenom stanju su pK\* vrednosti izračunati Förster-ovim ciklom (6,70 i -7,95 za 1-AiQ i 16,1 i -16,6 za 5-AiQ). pK<sub>2</sub>\* je određen i titracijom kod 1-AiQ i dobijeno zadovoljavajuće slaganje između merene i računate pK<sub>2</sub>\* vrednosti (-7,3 mereno i -7,95 računato). Snimljena je fluorescencija anjona pošto je u pobuđenom stanju došlo do protoniranja neutralnog molekula zbog povećanja kiselosti neutralnog u odnosu na kiselost u osnovnom stanju. Iz ove krive titracije je određen pK<sub>3</sub>\* = 12,4, a onda Förster-ovim ciklom je izračunata pK<sub>3</sub> vrednost u osnovnom stanju: pK<sub>3</sub> = 20,2.

Uporedivanjem apsorpcionih i fluorescentnih spektara D AiQ i katjona iQ i M AiQ i molekula iQ nađeno je da se prvo protoniranje vrši na atomu azota u izohinolinskom prstenu i da je hromofor kod dikatjona AiQ sam katjon iQ.

VII LITERATURA

- [1] H. A. Staab: „Einführung in die theoretische organische Chemie”, Verlag Chemie, Weinheim 1959
- [2] I. G. Janić: „Luminescentne osobine nekih hinolinskih derivata” (doktorska disertacija), Beograd 1962
- [3] Dr I. Janić: „Praktikum eksperimentalnih vežbi iz atomske fizike”, PMF, Novi Sad 1975
- [4] Fischer, Gumlich u.a.: „Einführung in die Lumineszenz”, Verlag Karl Thiemig KG, München 1971
- [5] T. Förster: „Lumineszenz Organischer Verbindungen”, Vandenhoeck Ruprecht, Göttingen 1951
- [6] E. V. Brown and S. R. Mitchell: „Spectrophotometric Determination of the Second Dissociation Constants of the Aminoisoquinolines”, J. Org. Chem., 37, 1053 (1972)
- [7] Aminco-Bowman spectrophotofluorometer, Instruction for use 768-H
- [8] L. P. Hammet, A. J. Deyrup, J. Am. Chem. Soc., 54, 2721 (1932)
- [9] H. Britton, R. Robinson, J. Chem. Soc., London 458 i 1456 (1931)
- [10] Természettudományi lexikon, Akadémiai Kiadó, Budapest 1967
- [11] A. R. Osborn, K. Schofield, and I. N. Short, ibid., 4191 (1956)
- [12] A. Albert, R. Goldacre, and J. N. Phillips, J. Chem. Soc., 2240 (1948)

VIII PRILOG

Tablica V.1.	35
Tablica V.2.	36
Tablica V.3.	36
1 - 4 Apsorpcioni spektri	
5 - 8 Ekscitacioni spektri	
9 - 16 Fluorescentni spektri	
17 - 18 Titracione krive fluorescencije	
19 Apsorpcioni spektar iQ	
20 - 21 Apsorpcija AiQ-iQ	
22 - 24 Fluorescencija AiQ-iQ	
25 - 26 O-O prelazi AiQ	

Tablica v.1: Apsorpcioni spektri AiQ

Supstanc-a	Rastvarač (pH, H <sub>2</sub> O)		Forma disoc.	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (k cm <sup>-1</sup> )		$\epsilon_{\text{max}}$ (10 <sup>2</sup> m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	
	a	b		a	b	a	b
1-AiQ	Et	Et	N	30,4	30,2	4,7	5,0
				33,5	33,3	6,6	6,5
				41,7	41,8	9,8	17,8
	$H_2O$ (10,88)	$H_2O$ (12)	N	30,6	30,9	4,5	3,6
				34,3	34,5	6,1	6,5
	$H_2O$ (4,56)	$H_2O$ (-4)	M	29,3	29,7	4,5	5,0
				30,3	30,6	5,8	6,5
				35,5	35,6	5,9	6,8
				36,8	37,0	5,5	6,2
	$H_2O$ (-10)	$H_2O$ (-10,37)	D	29,3	29,9	4,6	5,5
				30,3	30,8	4,7	5,9
				35,8	35,8	4,2	4,6
				37,2	37,3	3,4	4,6
5-AiQ	Et	Et	N	29,7	29,8	6,1	6,2
				41,2	42,0	16,5	18,6
	$H_2O$ (8,95)	$H_2O$ (9,21)	N	30,2	30,1	5,0	5,0
				42,0	42,0	19,7	16,6
				47,3	48,8	23,0	30,2
	$H_2O$ (3,29)	$H_2O$ (3,07)	M	26,6	26,5	3,7	3,4
				29,6	29,4	3,8	3,4
				38,8	38,6	17,8	15,1
				48,0	48,1	21,0	36,3
	$H_2O$ (-1,95)	$H_2O$ (-9,98)	D	29,9	30,2	4,4	5,0
				38,2	38,6	2,5	2,0
				44,8	44,6	43,0	50,1

a- rezultati ovog rada, b- iz literature [6].

Tablica V.2.: pK vrednosti supstanci

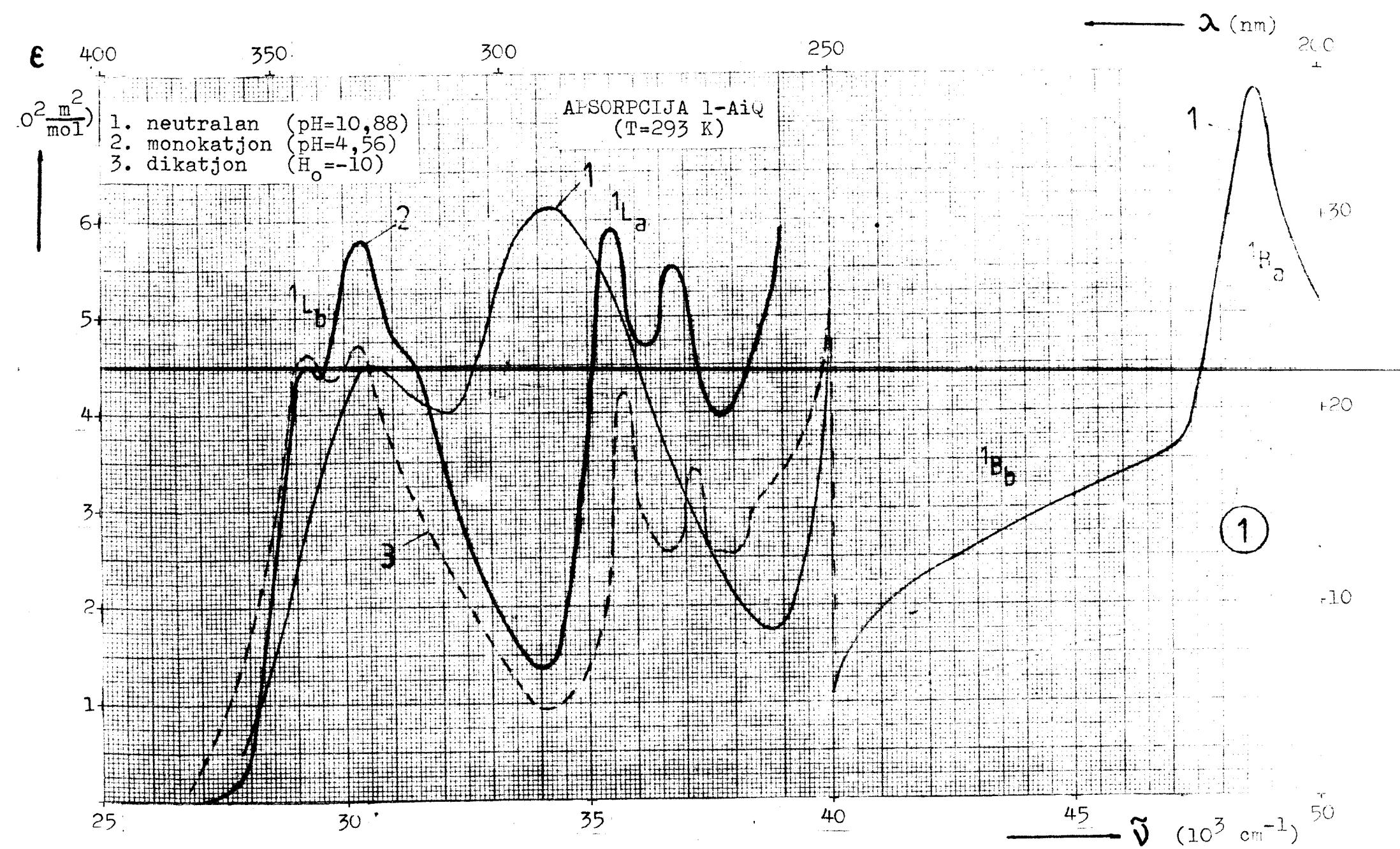
Supstancia	pK		pK*	
	a	b	(rač.)	(titr.)
1-AiQ	pK <sub>1</sub> 7,66	7,62 [11]	6,70	
	pK <sub>2</sub> -9,44	-9,59 [6]	-7,95	-7,3
	pK <sub>3</sub> 20,2	-		12,4
5-AiQ	pK <sub>1</sub> 5,53	5,59 [12]	16,1	
	pK <sub>2</sub> 1,18	1,07 [6]	-16,6	

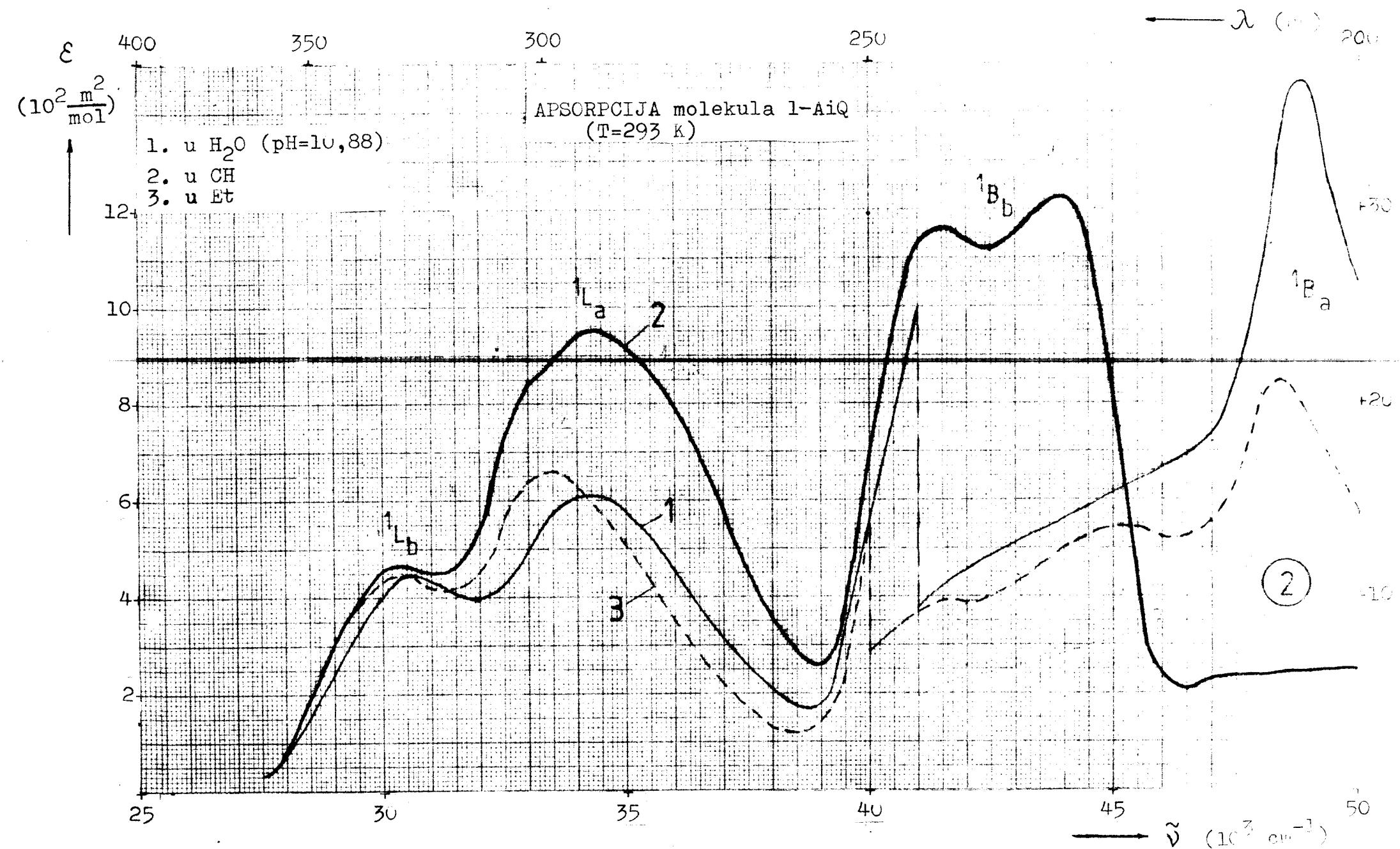
a- rezultati ovog rada, b- iz označene literature.

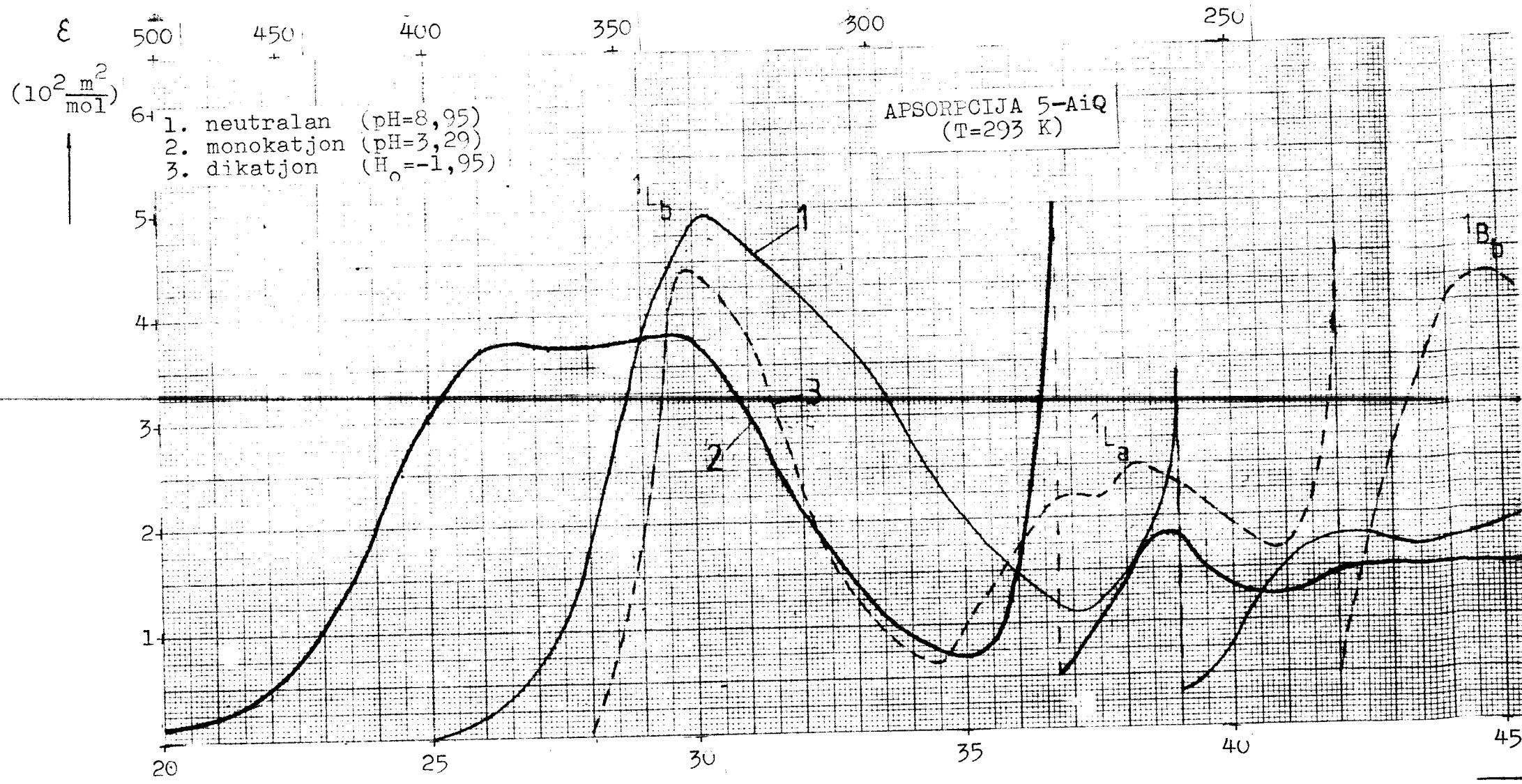
Tablica V.3: Fluorescentni spektri AiQ

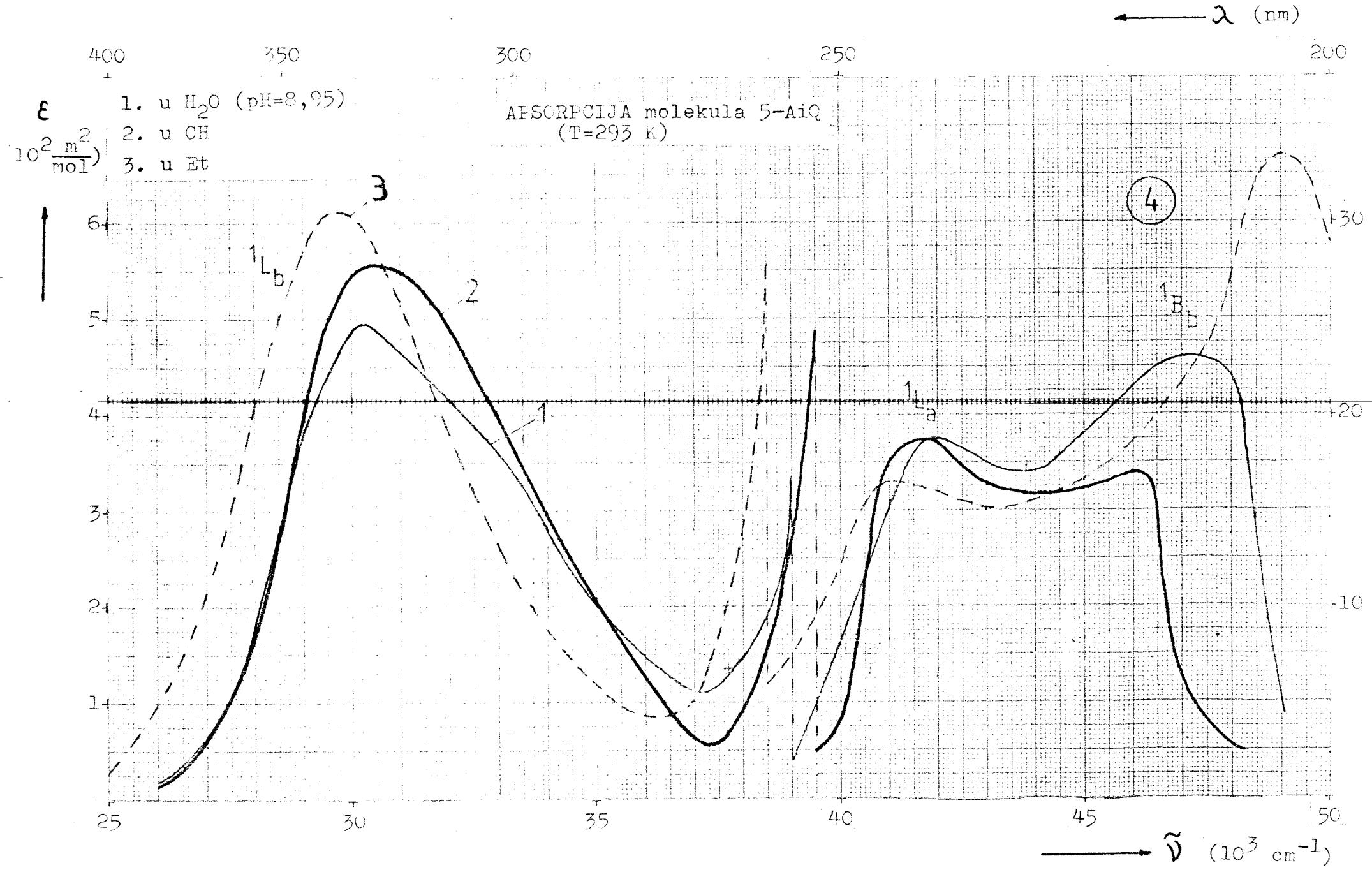
Supstancia	Forma (pH)	Položaj max. (k·cm <sup>-1</sup> )		Pomeranje* (k cm <sup>-1</sup> )	
		293K	77K	293K	77K
1-AiQ	N (10,88)	24,7	26,1	-	-
	M (4,56)	26,4	26,5	1,7	0,4
	D (-10)	24,7	26,5	0	0,4
	A (16)	20,9	25,4	3,8	0,7
	u Et	25,4	25,8	0,7	0,3
	u CH	25,8	25,8	1,1	0,3
5-AiQ	N (8,95)	21,8	22,8	-	-
	M (3,29)	17,6	19,5	4,2	3,3
	D (-1,95)	27,1	27,5	5,3	4,7
	u Et	21,8	22,8	0	0
	u CH	23,9	22,7	2,1	0,1

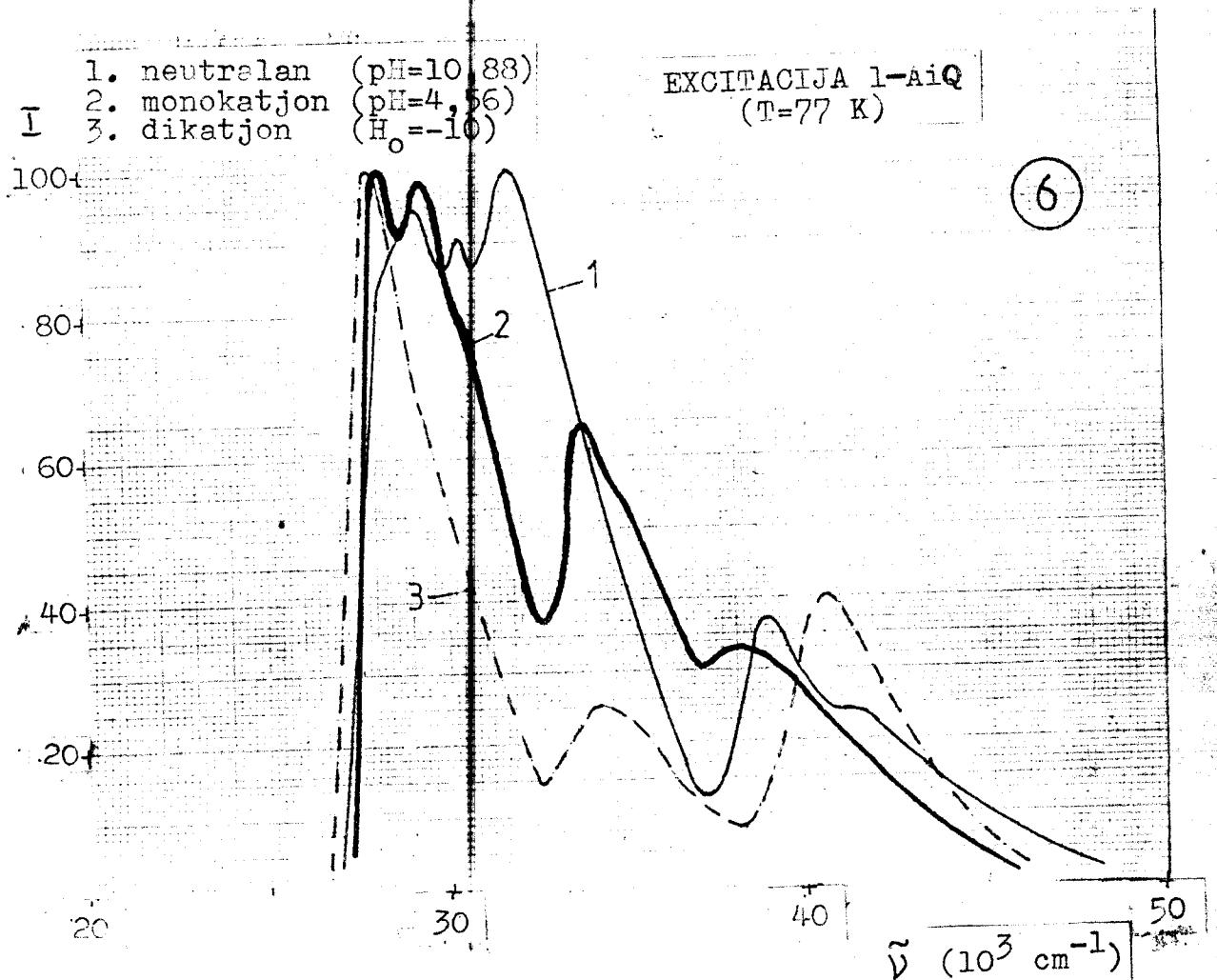
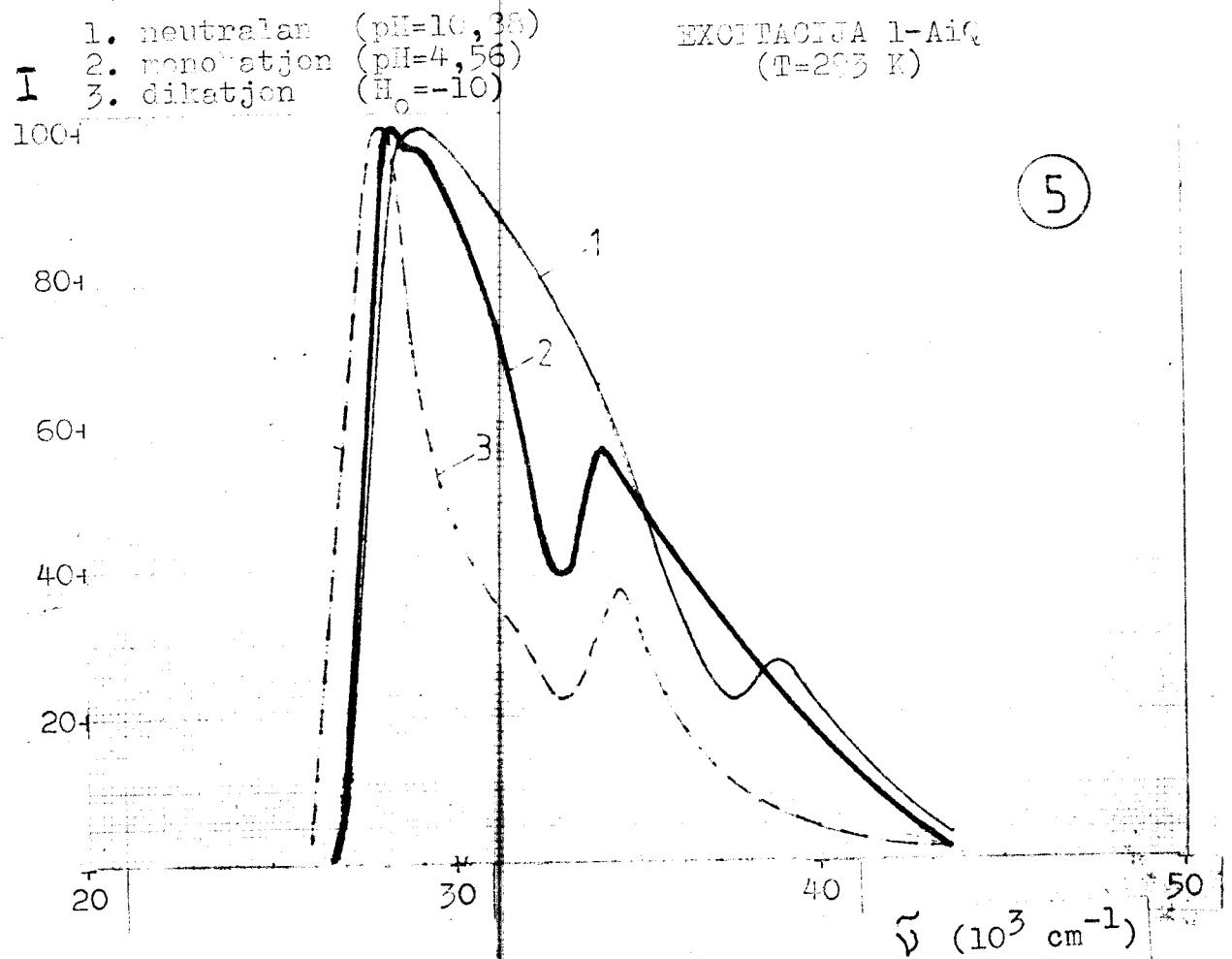
\*- u odnosu na N na istoj temperaturi

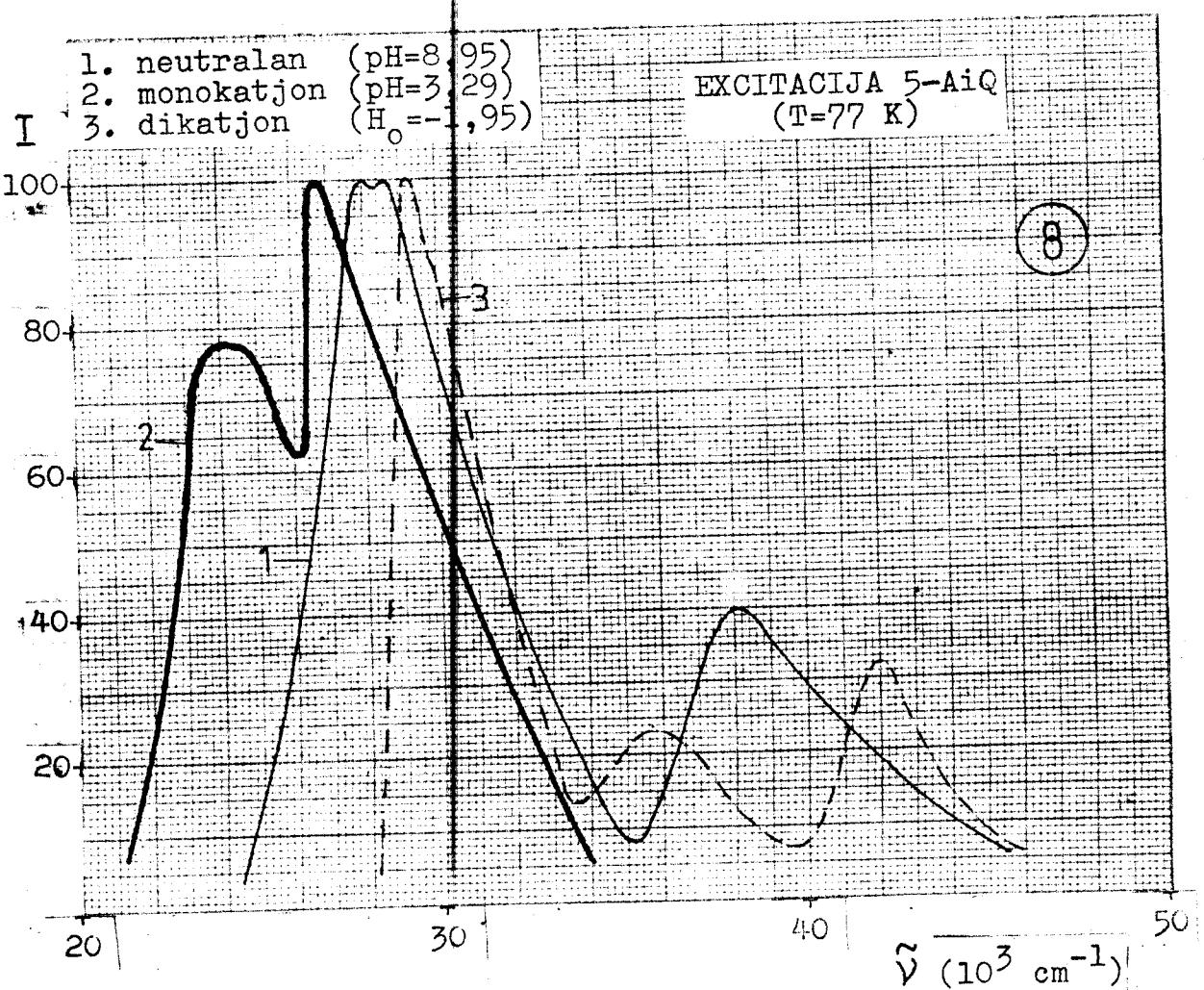
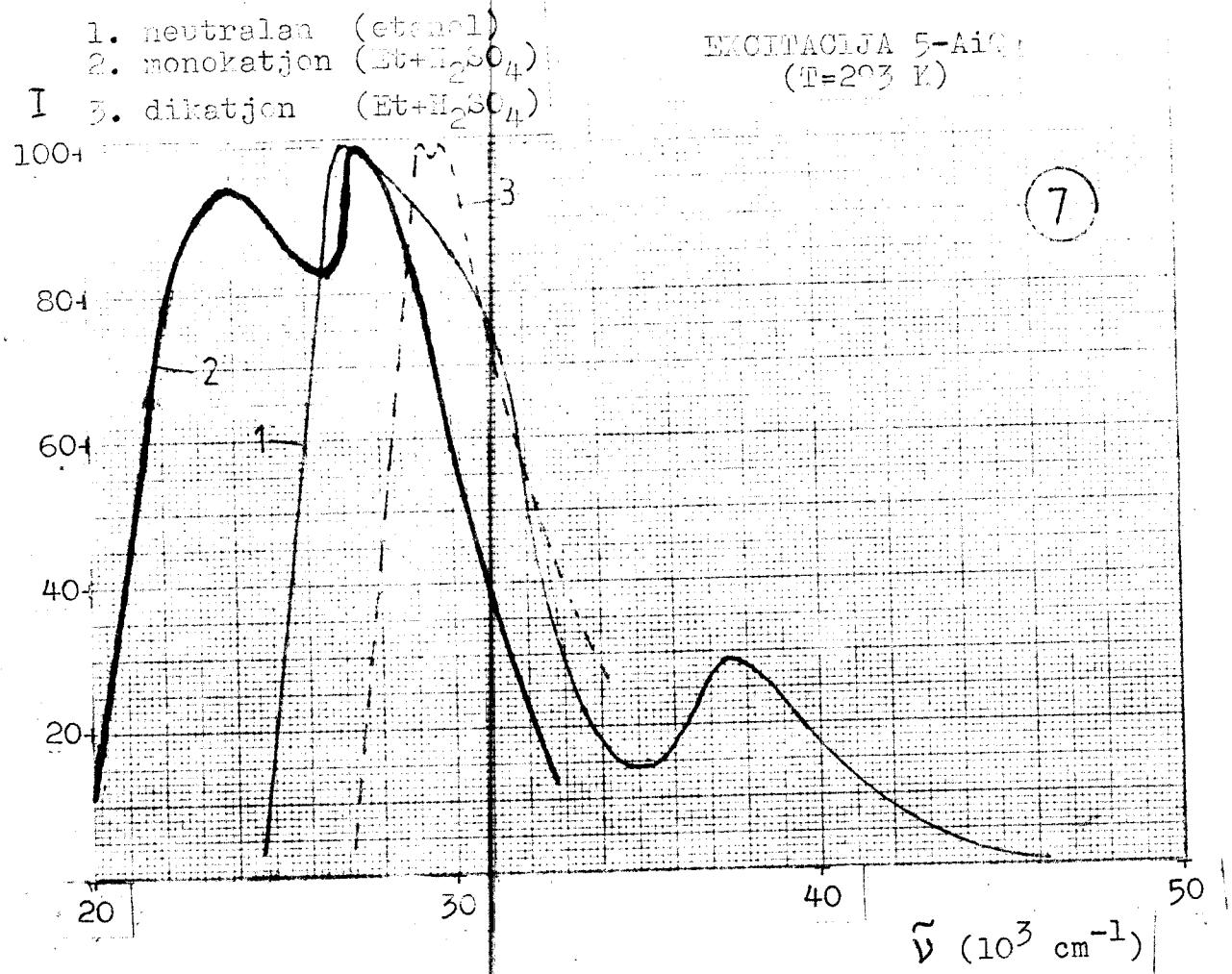


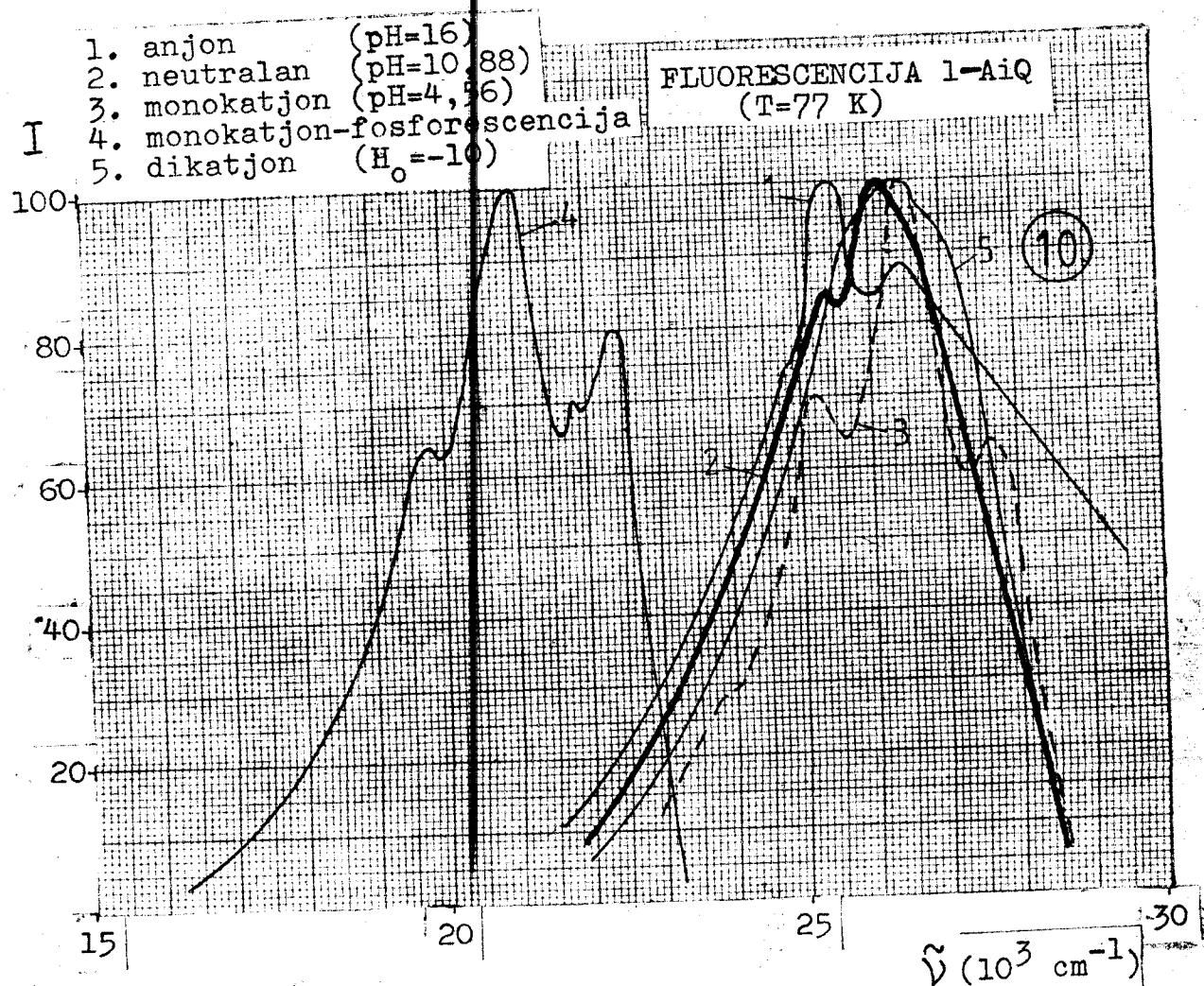
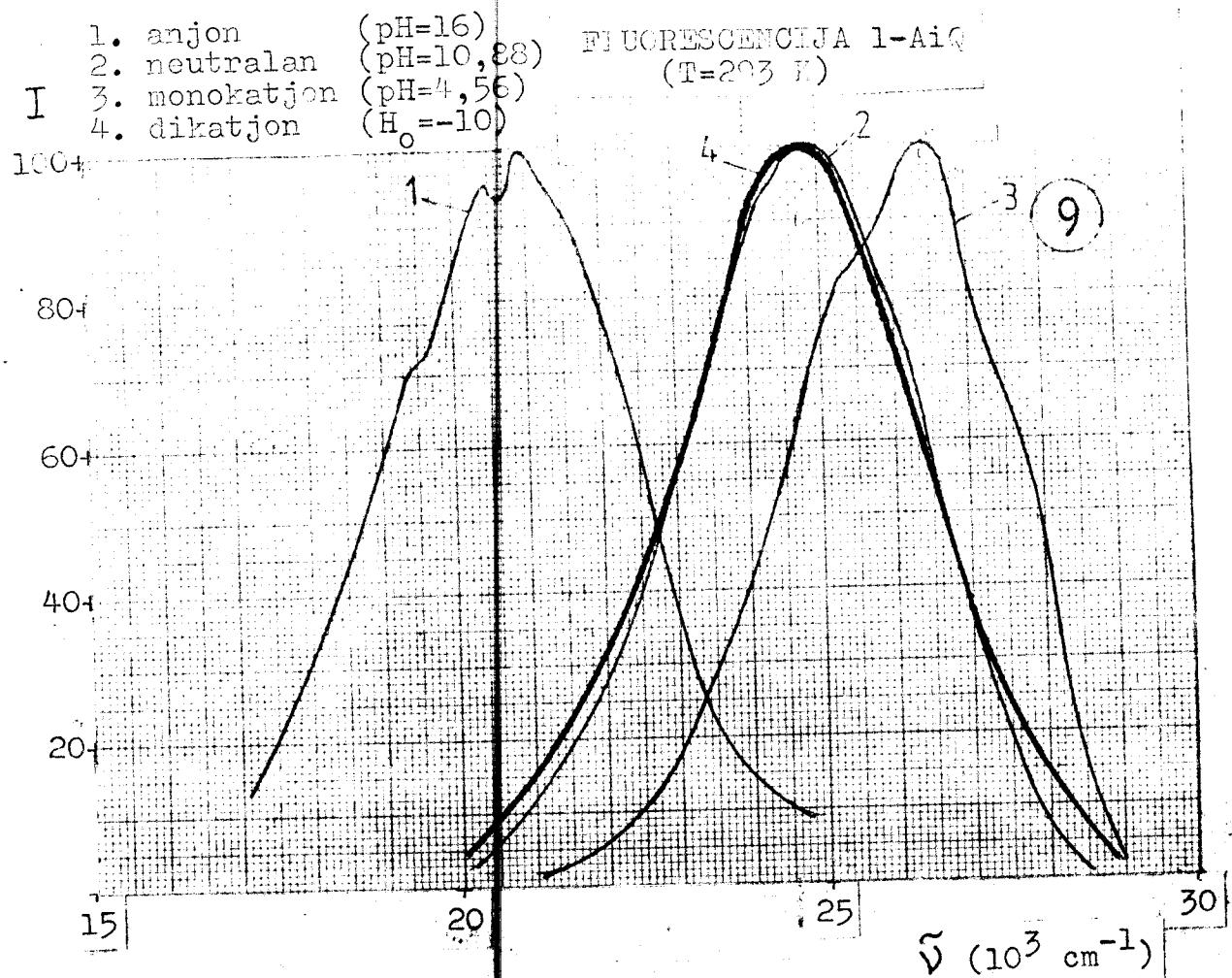


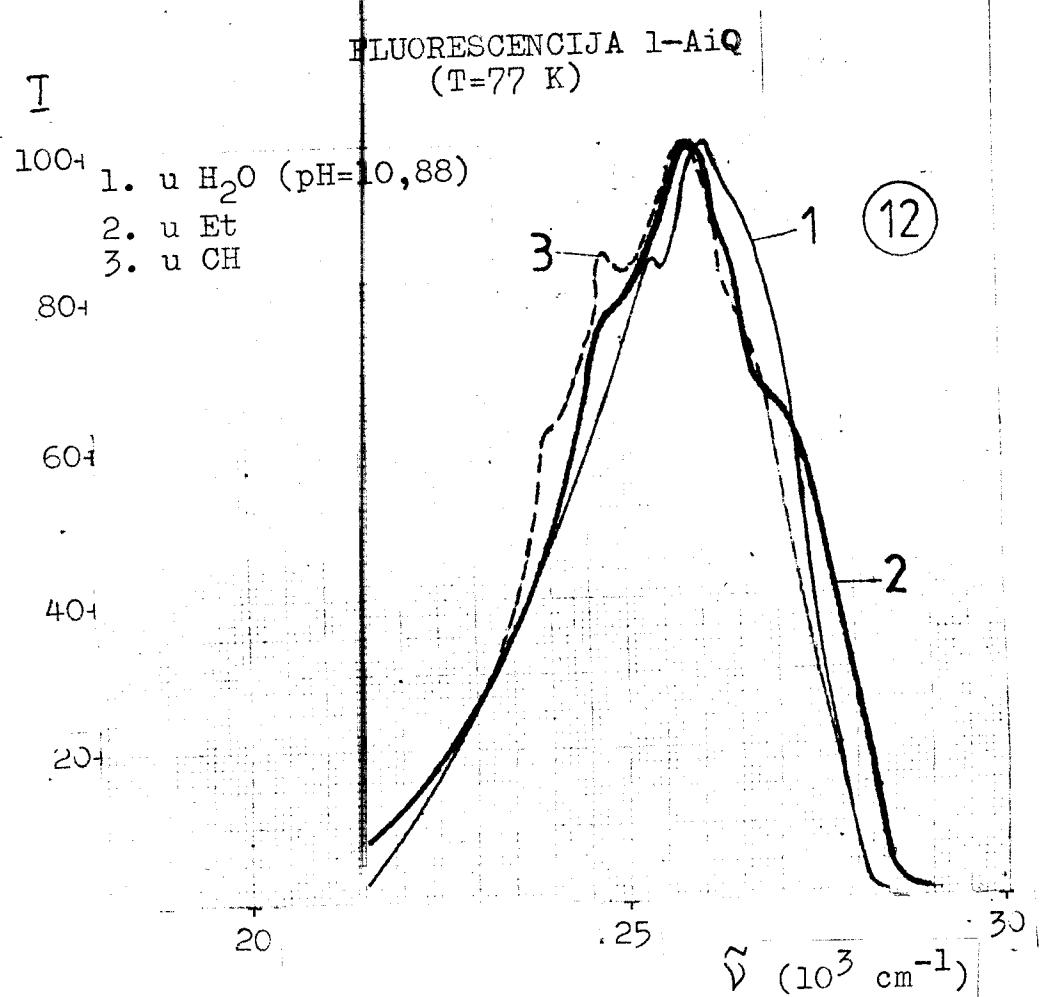
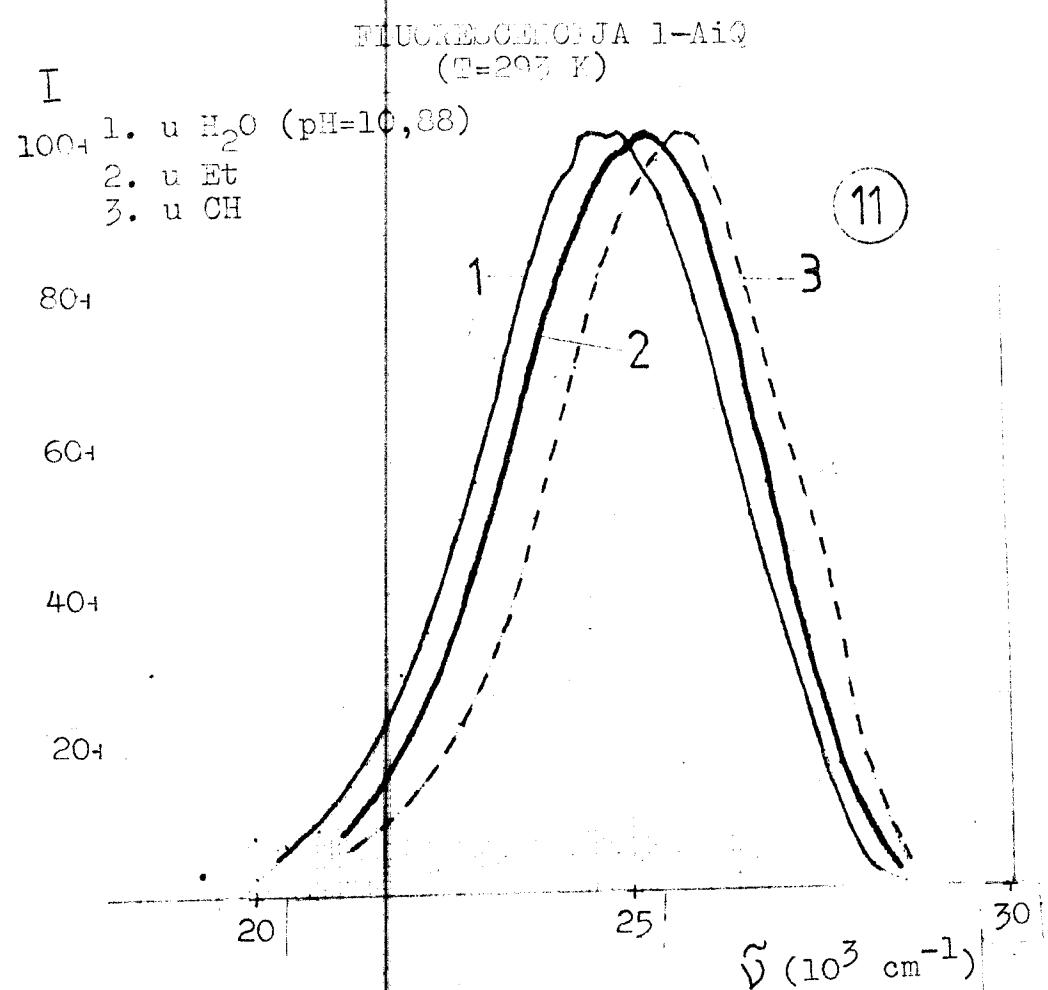






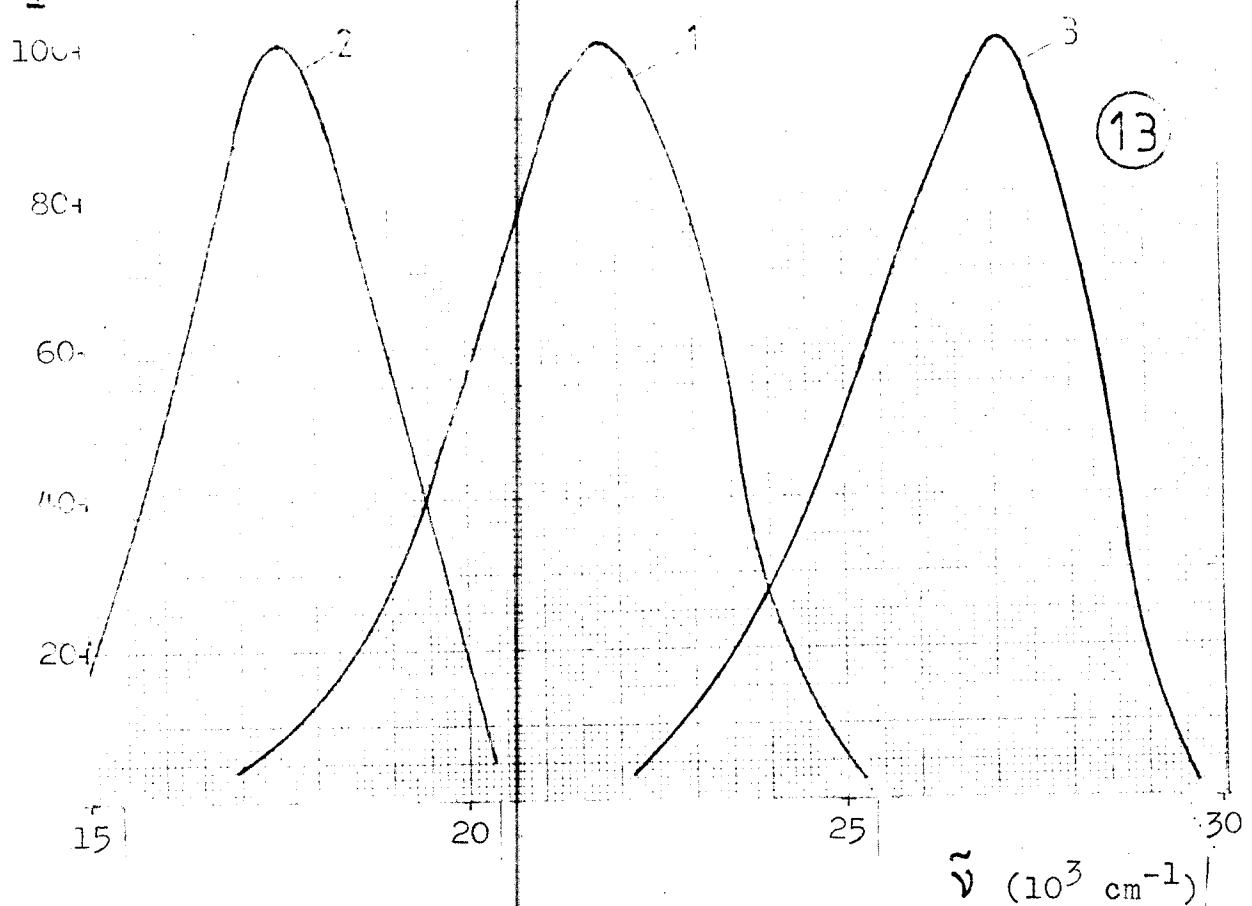






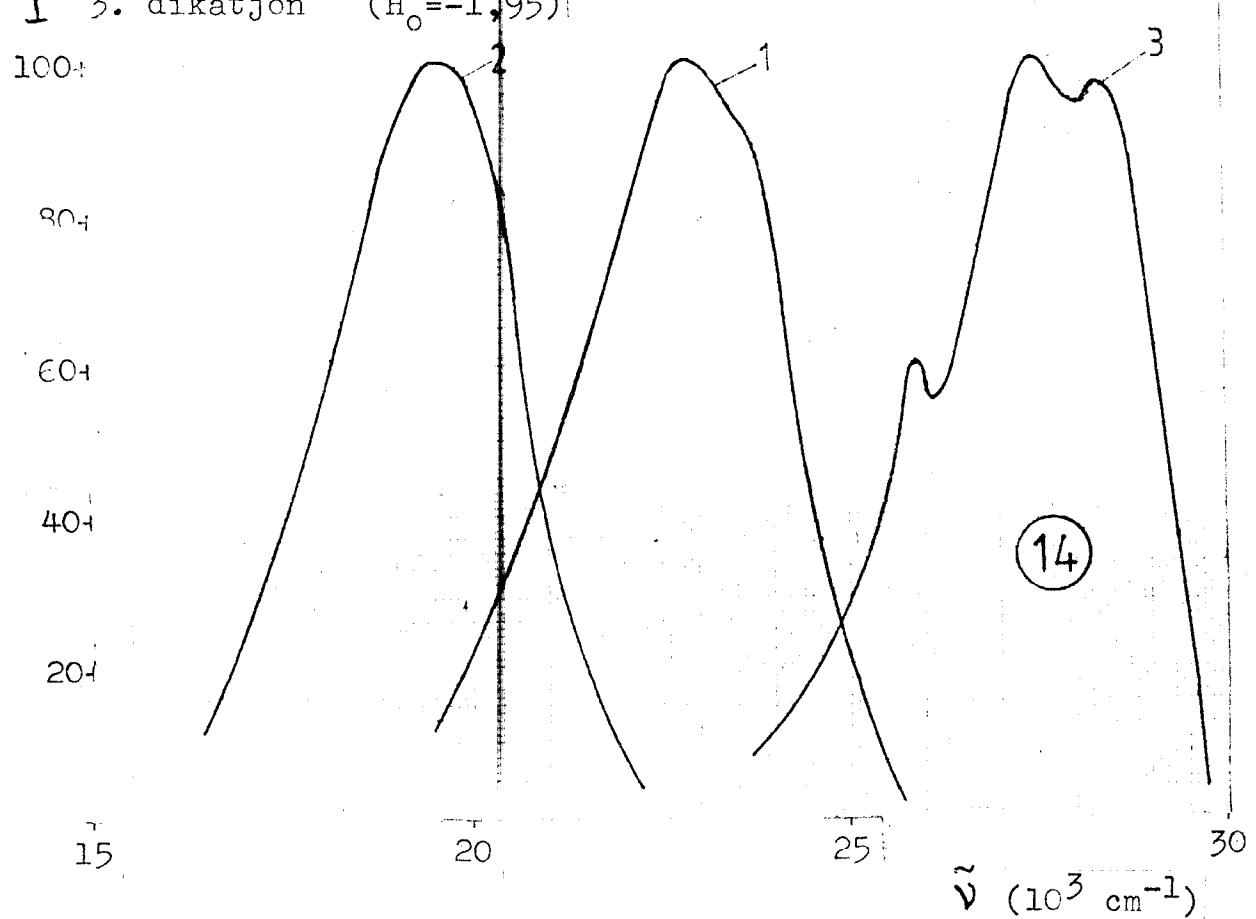
- I  
 1. neutraler  
 2. monokation  
 3. diktatjon

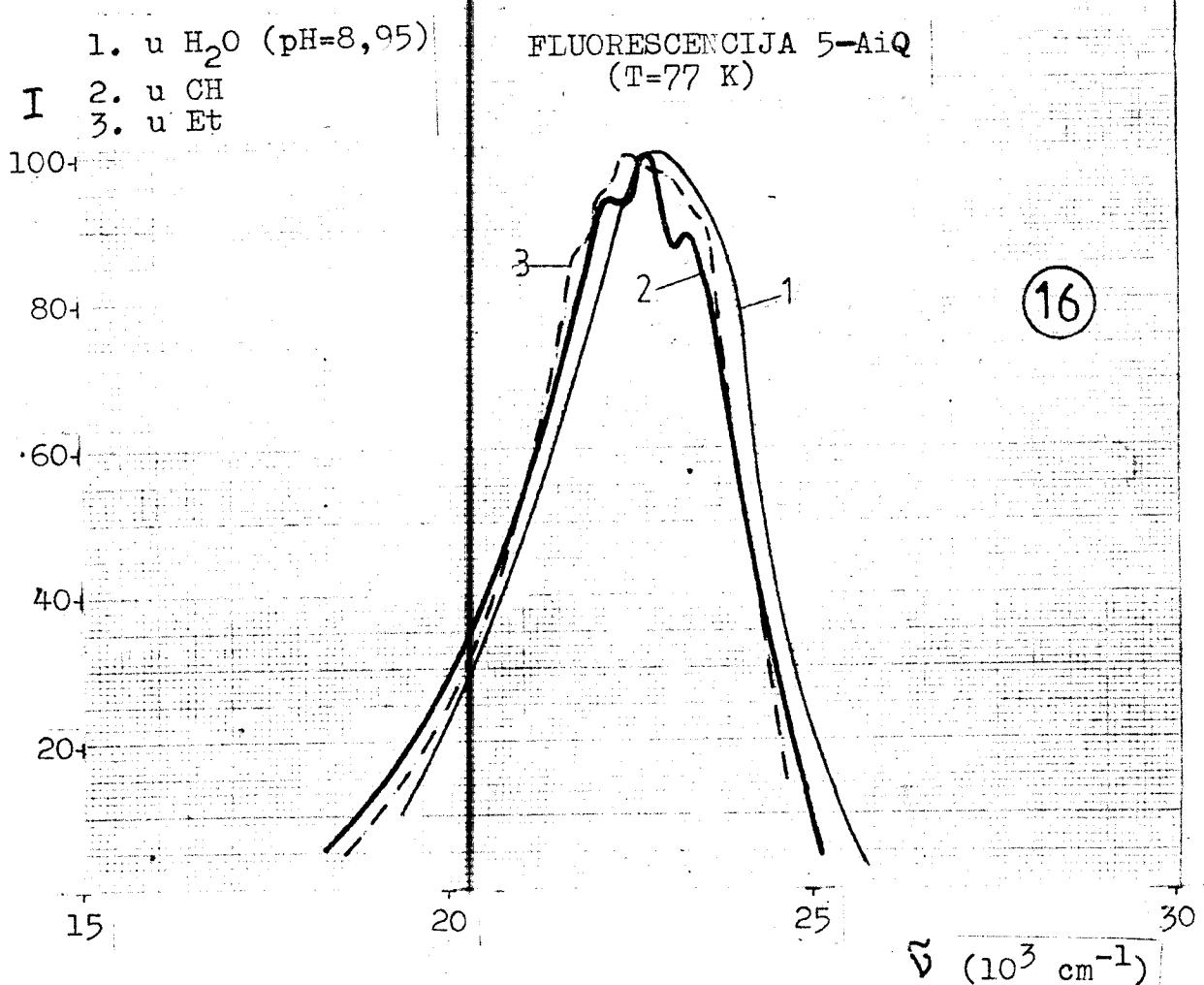
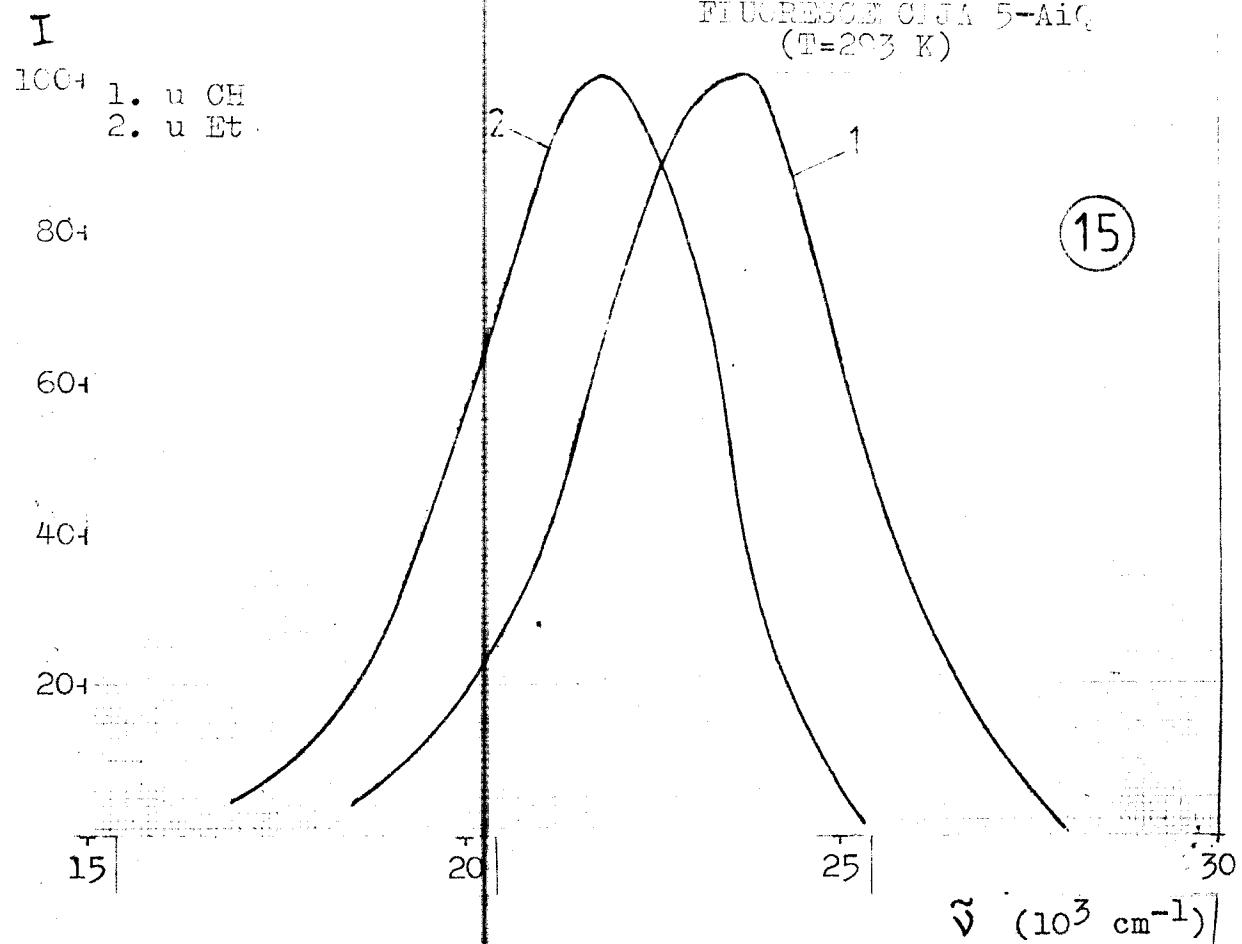
FLUORESCENCIJA 5-AiQ  
 $(T=293\text{ K}) (\text{u Et})$

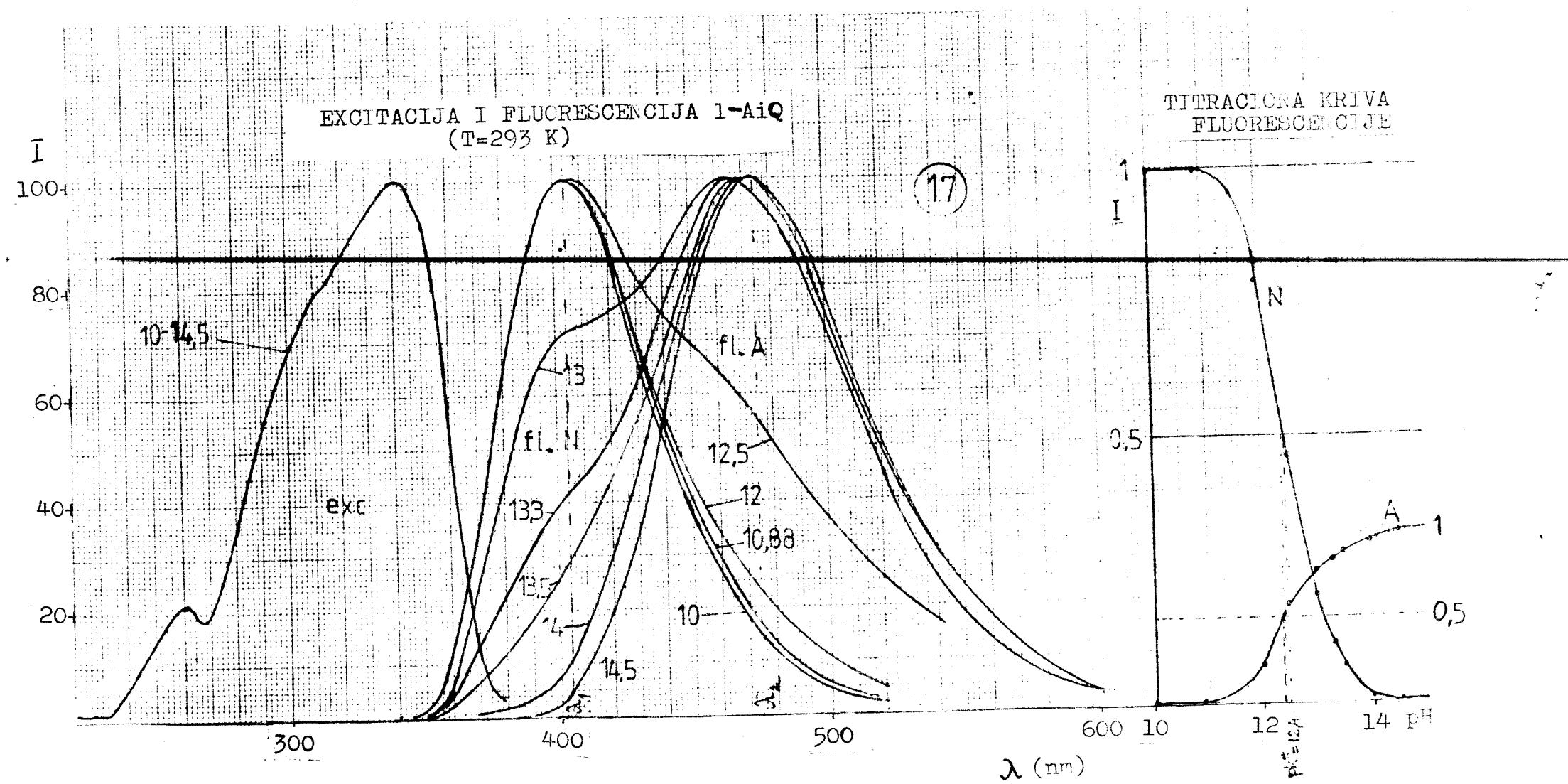


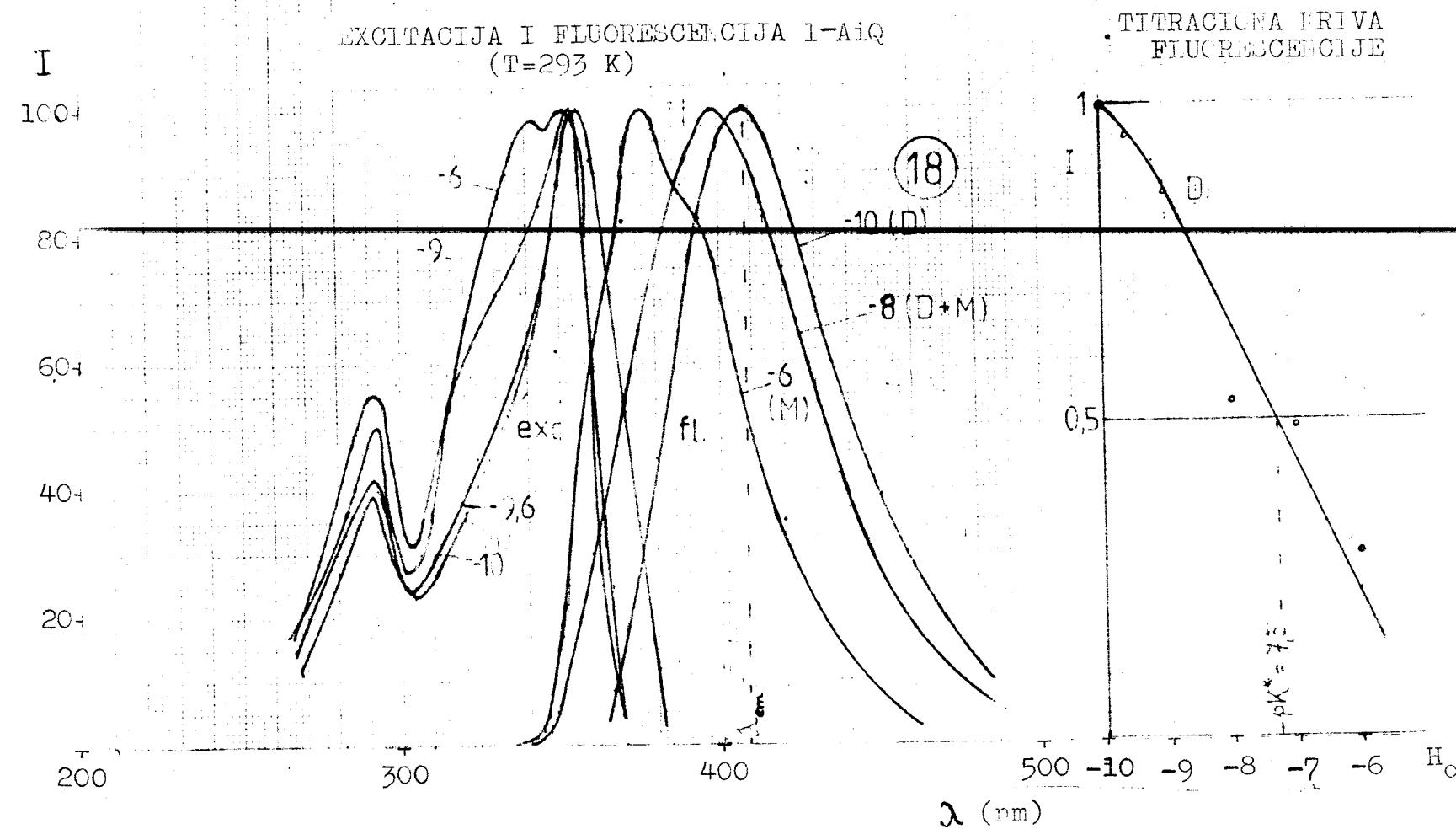
- I  
 1. neutralan  $(\text{pH}=8,95)$   
 2. monokatjon  $(\text{pH}=3,29)$   
 3. dikatjon  $(\text{H}_0=-1,95)$

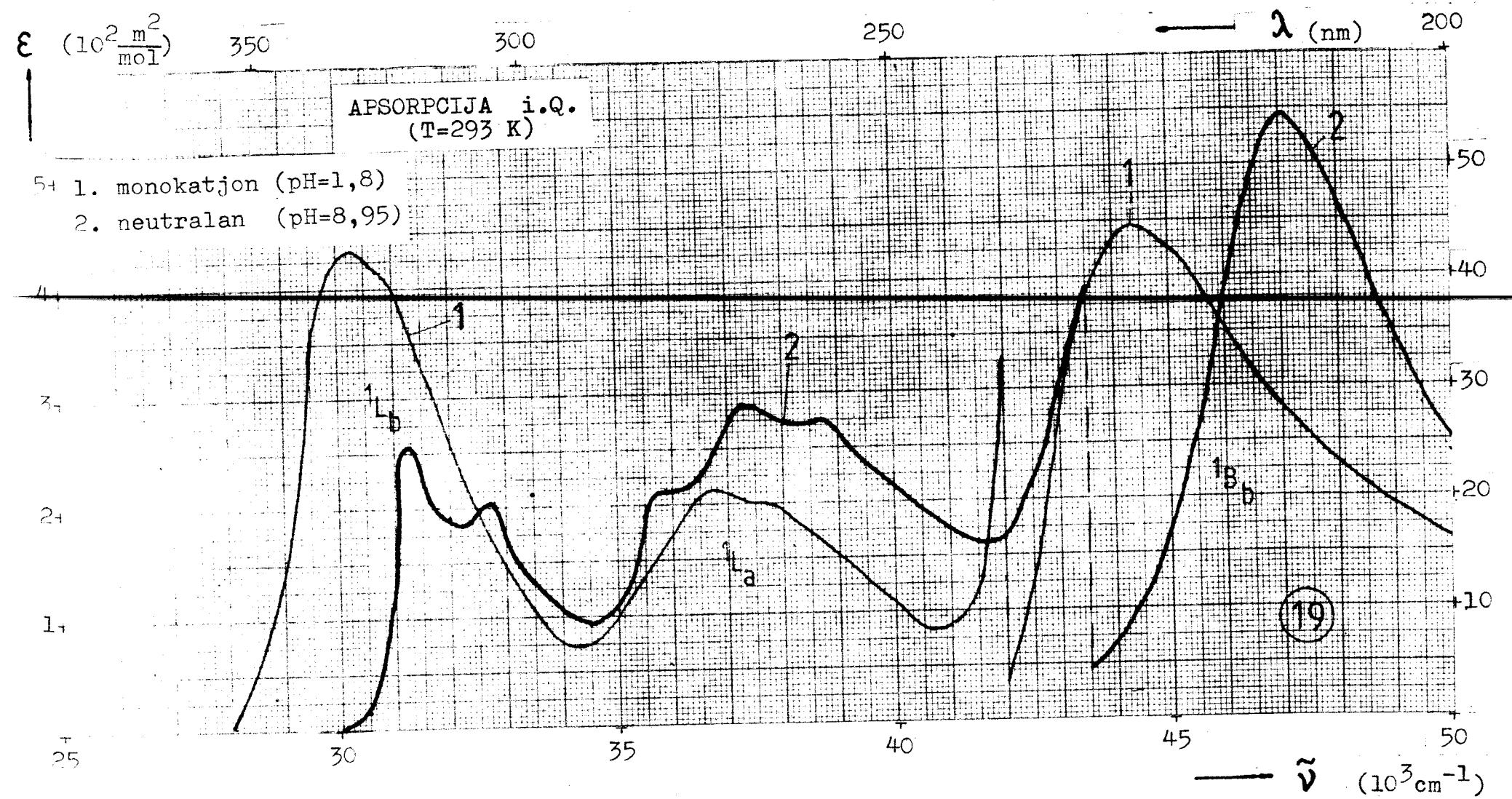
FLUORESCENCIJA 5-AiQ  
 $(T=77\text{ K})$

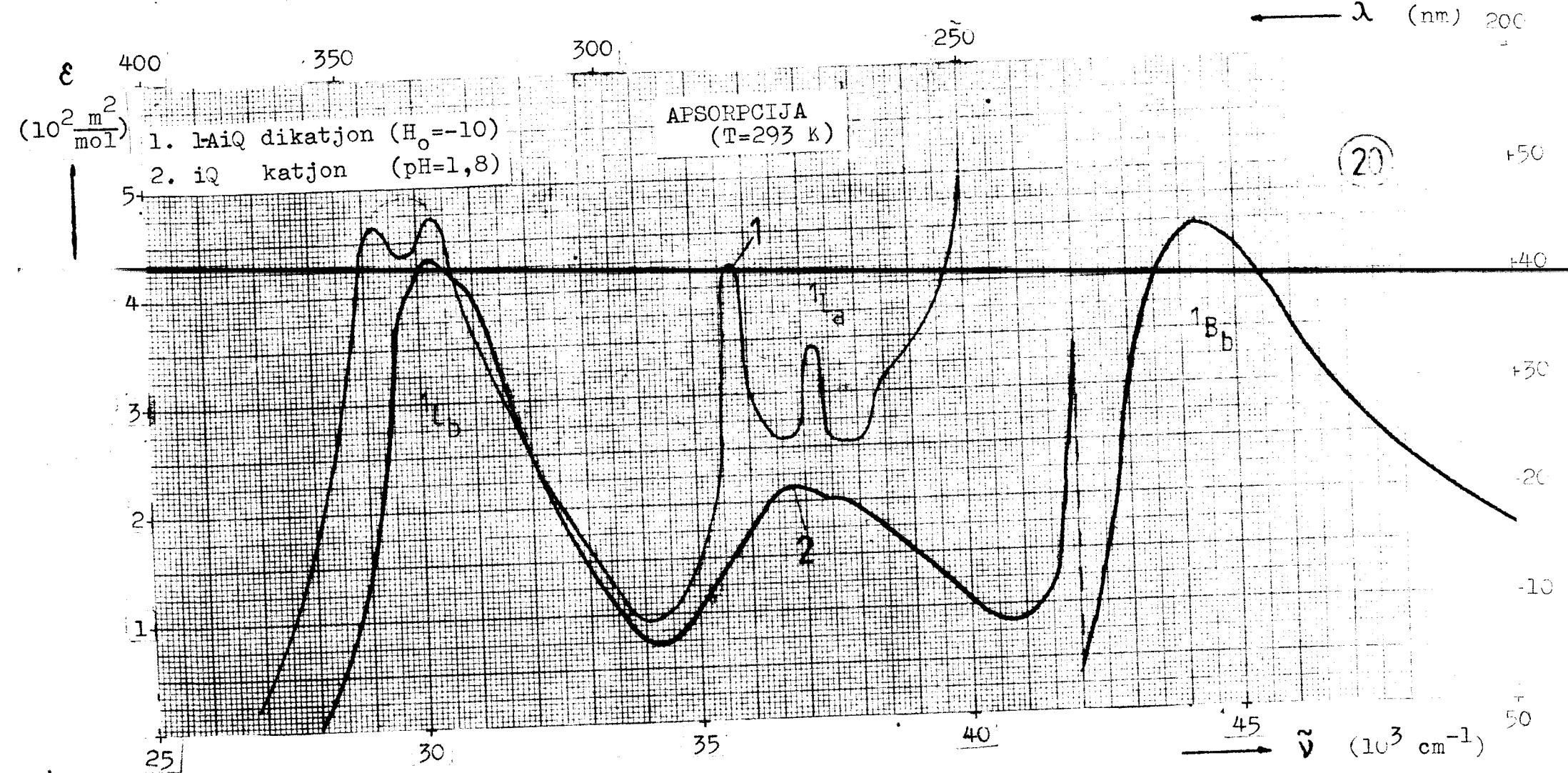


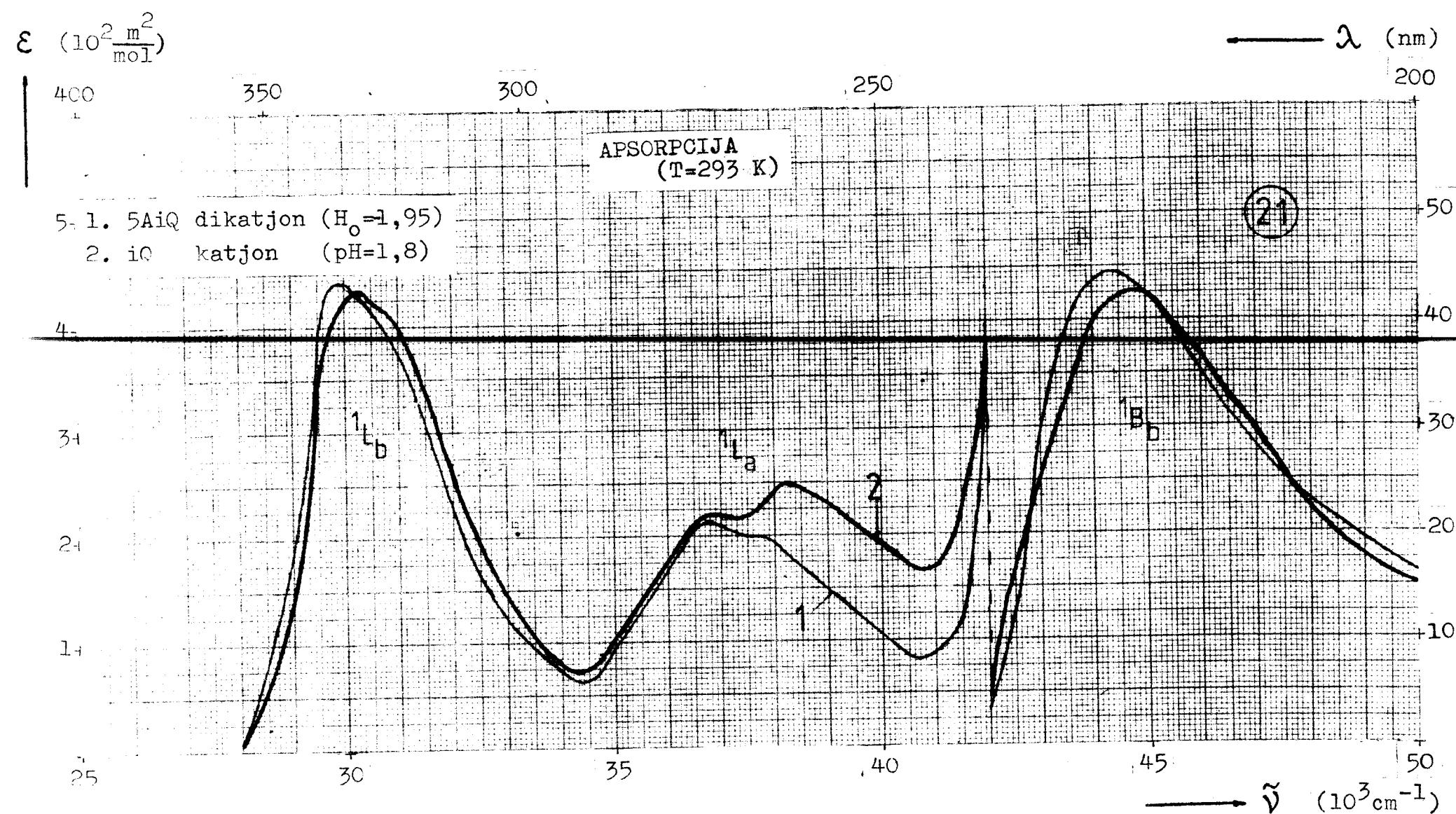






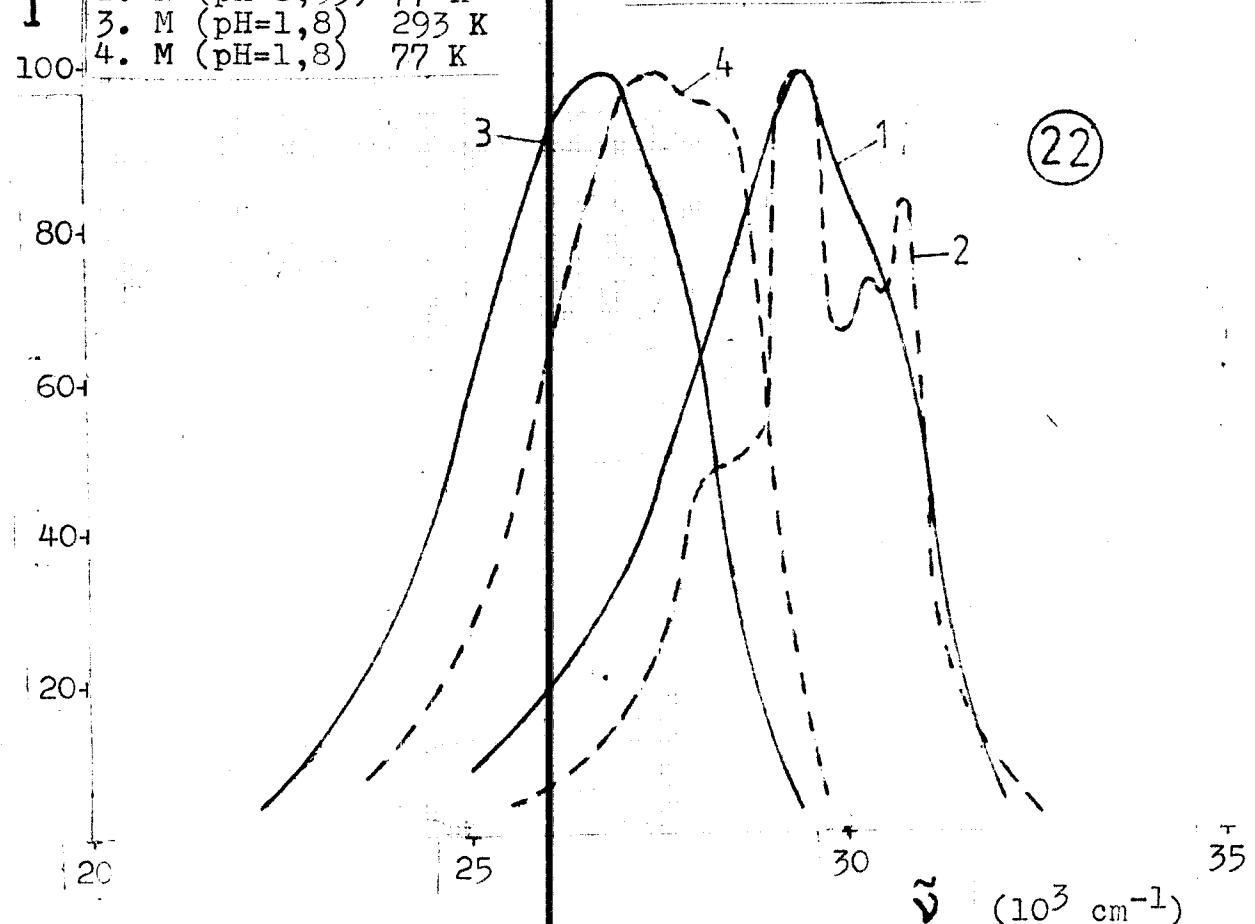






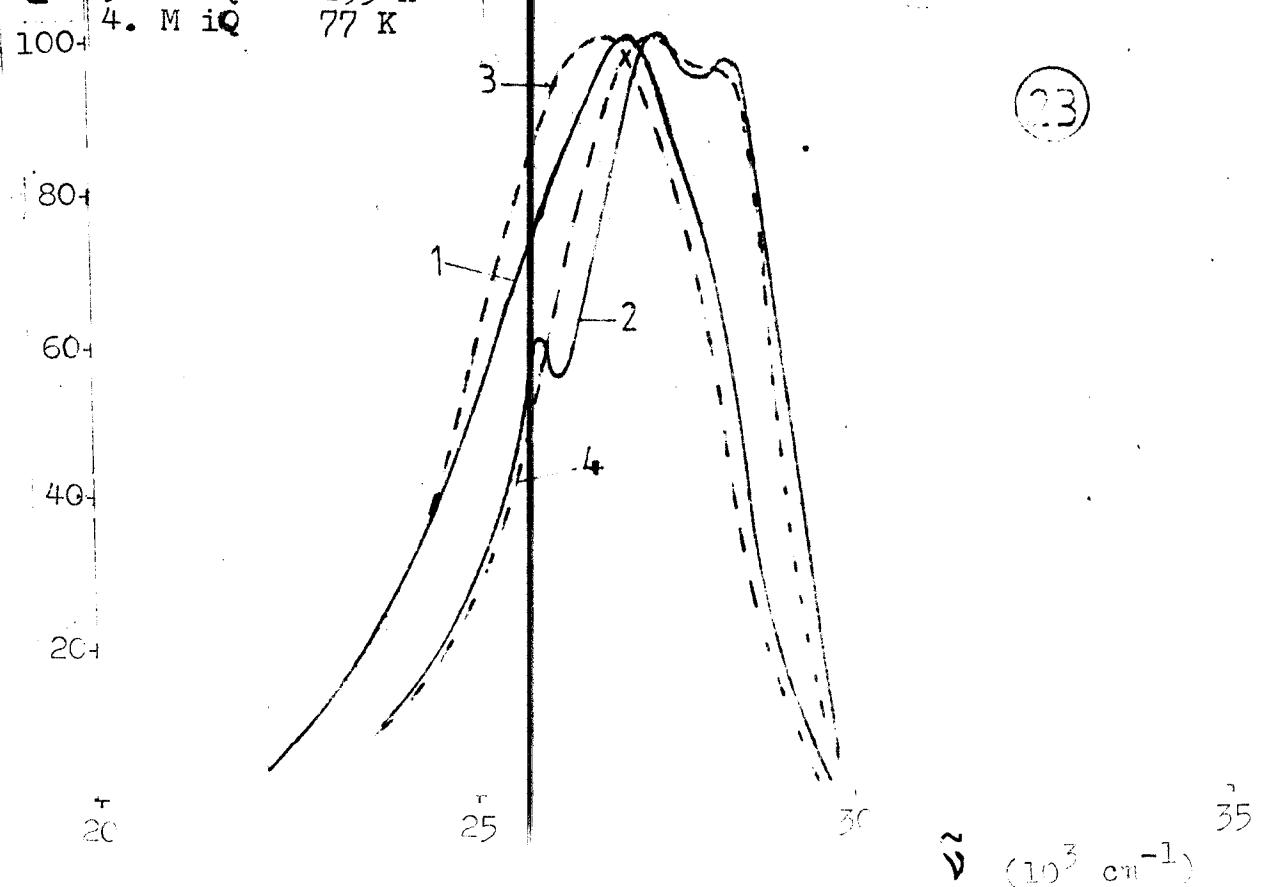
- I
1. N (pH=8,95) 293 K
  2. N (pH=8,95) 77 K
  3. M (pH=1,8) 293 K
  4. M (pH=1,8) 77 K

FLUORESCENCIJA iQ



- I
1. D 5-AiQ 293 K
  2. D 5-AiQ 77 K
  3. M iQ 293 K
  4. M iQ 77 K

FLUORESCENCIJA  
dikatjon 5-AiQ i ~~monokatjon~~ iQ



- I  
 1. D 1-AiQ 293 K  
 2. D 1-AiQ 77 K  
 3. M iQ 293 K  
 4. M iQ 77 K

FLUORESCENCIJA  
 dikanjon 1-AiQ i monokatjon iQ

(24)

