

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO MATEMATIČKI FAKULTET

**KARAKTERISTIKE FOTOPOBUĐENOG STANJA KOD
NEKIH DERIVATA 5 - FENILTETRAZOLA**

Doktorska disertacija

Mr. Marija Kakaš

Novi Sad 1996

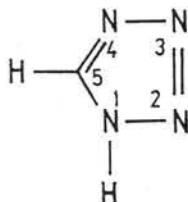
S A D R Ž A J

	Strana
UVOD	1
1. ELEKTRONSKA STRUKTURA MOLEKULA	3
1.1. Osnovne postavke kvantne mehanike pri rešavanju energetske strukture molekula	3
1.2. Metod molekulskih orbitala	8
1.3. Spektri molekula i spektroskopske metode za ispitivanje elektronske strukture	8
2. TEORIJSKE OSNOVE APSORPCIJE I EMISIJE ZRAČENJA	15
2.1. Verovatnoća prelaza	15
2.2. Srednji život pobuđenog stanja	18
2.3. Intenzitet elektronskih prelaza	19
2.3.1. <i>Multipletnost i spin-orbitalna interakcija</i>	20
2.3.2. <i>Elektronsko oscilatorni prelazi i Frank-Kondonov princip</i>	21
2.3.3. <i>Elektronsko-oscilatorna interakcija</i>	25
3. ELEKTRONSKI APSORPCIONI SPEKTRI	27
3.1. Tipovi prelaza i nomenklatura	30
3.2. Intenzitet apsorpcije	31
3.3. Uticaj strukture molekula na spektralne karakteristike	33
3.4. Uticaj supstituenata	36
3.5. Uticaj okruženja	40
3.5.1. <i>Univerzalno međumolekulsko dejstvo u rastvoru</i>	40
3.5.2. <i>Spesificne međumolekulske interakcije u rasvoru</i>	44
- <i>Formiranje kompleksa s prenosom naielktrisanja</i>	44
- <i>Formiranje kompleksa sa vodoničnom vezom</i>	44
- <i>Protolitički procesi</i>	45
4. LUMINISCENCIJA	50
4.1. Proces fluorescentnog i fosforecentnog zračenja	53
4.2. Spektralne karakteristike molekulske luminescencije	57
4.2.1. <i>Zavisnost fluorescencije od talasne dužine pobuđivanja</i>	57
4.2.2. <i>Stoks-Lomelov zakon</i>	59
4.2.3. <i>Ogledalska simetrija</i>	60
4.2.4. <i>Ekscitacioni spektri</i>	62
4.3. Uticaj strukture molekula na luminescentne spektre	62
4.4. Uticaj supstituenata	66
4.5. Uticaj okruženja	67
4.5.1. <i>Uticaj polarnosti rastvarača</i>	67
4.5.2. <i>Protolitički procesi u pobuđenom stanju</i>	71

5. SUPSTANCE I EKSPERIMENTALNA TEHNIKA	75
5.1. Supstance i rastvarači	75
5.2. Spektralni uređaji	77
6. EKSPERIMENTALNI REZULTATI I DISKUSIJA	81
6.1. Spektri nuklearne magnetne rezonance	81
6.1.1 Princip i osnovni pojmovi NMR spektroskopije	81
6.1.2 Faktori koji utiču na hemijski pomak	83
6.1.3 NMR spektri ispitivanih supstanci i diskusija rezultata	87
6.2 Elektronski apsorpcioni spektri	95
6.2.1. Karakteristike spektara i identifikacija elektronskih prelaza	95
6.2.2. Protoliutičke reakcije	104
6.3. Luminescencija	118
6.3.1. Osnovne karakteristike luminescentnih spektara u rastvorima	118
6.3.2. Protolitički procesi u pobuđenom stanju	125
6.3.3. Dualna fluorescencija	128
7. ZAKLJUČCI	131
8. LITERATURA	133
9. PRILOG 1	138

UVOD

Među petočlanim heterocikličnim molekulima sa azotom kao heteroatomom, tetrazol zauzima posebno mesto. On sadrži maksimalno mogući broj atoma azota - četiri, poseduje visok stepen delokalizacije nanelektrisanja, te u velikoj meri ima aromatičan karakter. Tetrazolski prsten je stabilan na dejstvo kiselina i baza, a takođe i na dejstvo visokih temperatura. Neki tetrazoli su stabilni i na 300°C. Tetrazoli obrazuju stabilne komplekse sa metalima i halogenima.

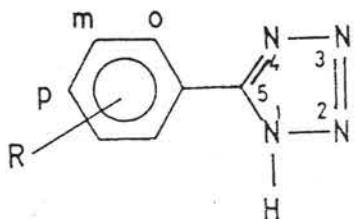


Veliki interes za proučavanje ne malog broja različitih derivata tetrazola iniciran je postignutim uspesima u njihovoј primeni. Zbog svoje farmakološke aktivnosti neka od jedinjenja na bazi tetrazola koriste se u terapeutske svrhe, dok su druga poslužila kao polazna osnova pri sintezi više vrsta antibiotika [25]. Derivati tetrazola našli su primenu u biologiji i biohemiji [84], a mnogi od njih primenjuju se kao reagenti u analitičkoj hemiji [85]. Našli su primenu i u proizvodnji polimernih materijala, posebno onih sa visokom termičkom stabilnošću [86].

Iako su terazoli svestrano proučavani, zanemarljiv je broj radova u kojima se razmatraju karakteristike derivata tetrazola u pobuđenom elektronском stanju. Pri fotopobuđivanju aromatičnih molekula može doći do znatnih promena u njihovoј elektronskoj raspodeli, a time i do promene niza njihovih osobina u odnosu na one u

osnovnom stanju. Posebno je interesantno prvo pobuđeno singletno stanje, čiji je srednji život reda 10^{-9} s, sa koga kreće proces emisije elektromagnetskog zračenja. Značajno je i prvo pobuđeno tripletno stanje, čiji srednji život je najčešće reda sekunde, jer molekuli po pravilu stupaju u fotohemijske reakcije sa tripletnog stanja.

Predmet izučavanja u ovoj disertaciji je molekul 5-feniltetrazola i trinajst njegovih derivata: metil-, cijano-, karboksi- i nitro-5-feniltetrazoli, sa funkcionalnom grupom u orto-, meta- i para-položaju, kao i p-tetrazolil-5-feniltetrazol. Tetrazolski prsten ima sposobnost da reagije kao proton-donor, ali i kao proton-akceptor što zavisi od vrste okruženja.



Vrsta i položaj supstituenta u molekulu, a naročito njegove elektron-donorske, odnosno elektron-akceptorske karakteristike, mogu znatno da utiču na elektronsku strukturu molekula, što je često više izraženo u pobuđenom nego u osnovnom elektronskom stanju. U cilju da se sistematski prouče karakteristike i fotofizički procesi u pobuđenom stanju navedenih molekula, ispitaće se uticaj pH sredine u širokom intervalu vrednosti, uticaj proton-donorske i proton-akceptorske sposobnosti rastvarača, kao i uticaj temperature. Biće određen srednji život prvog pobuđenog tripletnog stanja. Posebna pažnja biće posvećena ispitivanju i objašnjenu pojave dvojne fluorescencije, koja je zapažena kod nekih od ispitivanih molekula.

Navedena ispitivanja će se vršiti pomoću apsorpcione i luminescentne spektroskopije, kao i pomoću ekskcitacije luminescencije. Emisija i ekskcitacija će se ispitivati na sobnoj temperaturi i na temperaturi tečnog azota (77K).

Poznavanje karakteristika molekula u pobuđenom stanju, kao i mogućih fotofizičkih procesa, predstavlja polaznu osnovu za njihovi primeni u nekim drugim oblastima istraživanja, kao što su fotohemija, laserska tehnika, biohemija i drugi.

1. ELEKTRONSKA STRUKTURA MOLEKULA

Elektronska struktura molekula, to jest raspored elektronske gustine, ima odlučujući uticaj na reakcionu sposobnost, biološku aktivnost, spektralne karakteristike i druga svojstva molekula.

Raspodela elektronske gustine, raspored i priroda elektronskih stanja, a naročito promene ovih parametara pod uticajem različitih supstituenata i spoljašnjih faktora procenjuje se i ispituje eksperimentalno pomoću različitih spektroskopskih metoda. Razvijene su i kvantno mehaničke metode ispitivanja elektronske strukture organskih jedinjenja, koje imaju zadatak da kvantitativno interpretiraju eksperimentalno dobijene rezultate. Polaznu osnovu pri kvantno mehaničkom proračunu najčeće predstavlja metoda molekulskih orbitala, a zavisno od aproksimacija koje su upotrebljene (koje su praktično neophodne kada su u pitanju veći organski molekuli) dobijaju se različite varijante navedene metode.

U daljem tekstu biće iznete najosnovnije postavke kvantne mehanike i osnovni pojmovi metode molekulskih orbitala, kao i pregled spektroskopskih metoda koje se koriste za ispitivanje elektronske strukture molekula.

1.1. OSNOVNE POSTAVKE KVANTNE MEHANIKE PRI REŠAVANJU ENERGETSKE STRUKTURE MOLEKULA

Elektronska struktura i konfiguracija molekula u jednom iz stacionarnih stanja određena je rešenjem Šredingerove jednačine

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

gde je Ψ talasna funkcija sistema koja zavisi od koordinata svih jezgara i elektrona i koordinata spina, a \mathbf{H} je kompletan hamiltonijan sistema, koji uključuje operatore kinetičke i potencijalne energije za sve čestice (jezgra i elektrone) i operator spina, E je vrednost energije koja odgovara talasnoj funkciji Ψ . Egzaktno rešenje ove jednačine je nemoguće. Da bi se došlo do bilo kakvog rešenja neophodno je izvršiti dosta predpostavki i aproksimacija.

Zbog velike razlike u masama, jezgro se kreće mnogo sporije od elektrona, pa možemo smatrati da se elektroni kreću u potencijalnom polju nepokretnih jezgara. To je Born-Openhajmerova ili adijabatska aproksimacija. Ona omogućava da talasnu funkciju sistema Ψ možemo izraziti kao proizvod elektronske talasne funkcije Φ i talasne funkcije jezgara Θ .

$$\Psi = \Phi \Theta \quad (1.2)$$

Jezgra vrše oscilovanje i rotaciju. Ova dva vida kretanja se mogu u prvoj aproksimaciji posmatrati nezavisno zbog velike razlike u brzini kretanja, pa se funkcija Θ može napisati kao proizvod talasne funkcije θ koja opisuje oscilovanje i funkcije χ koja opisuje rotaciju.

$$\Theta = \theta \chi \quad (1.3)$$

Ove dve aproksimacije omogućavaju da se prvobitna Šredingerova jednačina rastavi na tri jednostavnije.

$$\mathbf{H} \Phi = E_e \Phi \quad (1.4)$$

$$\mathbf{H} \theta = E_v \theta \quad (1.5)$$

$$\mathbf{H} \chi = E_r \chi \quad (1.6)$$

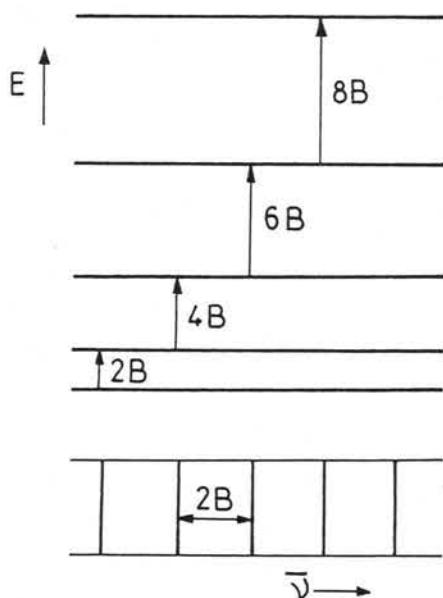
Ukupna energija molekula E predstavlja zbir elektronske energije E_e , oscilatorne energije jezgara E_v i rotacione energije molekula E_r .

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1.7)$$

pri čemu je, kako pokazuju proračun i eksperimentalni podaci:

$$E_e > E_v > E_r$$

U prvoj aproksimaciji, ove energije možemo smatrati da su nezavisne jedna od druge, ali pri strožijem razmatranju energetskih stanja mora se uzeti u obzir i postojanje elektron-oscilatorne, elektron-rotacione i osculatorno-rotacione interakcije.



sl.1.1. Raspored rotacionih energetskih nivoa i odgovarajući spektar dvoatomskog molekula u aproksimaciji krutog rotatora.

U slučaju dvoatomskog molekula, za koji se može uzeti u prvoj aproksimaciji da se ponaša kao kruti rotator, rešenje odgovarajuće Šredingerove jednačine daje diskretan niz vrednosti za rotacionu energiju u obliku :

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2 \cdot I} J(J+1) = B J (J+1) \quad (1.8)$$

$$(J = 0, 1, 2, 3, \dots, \Delta J = \pm 1)$$

gde je (J) rotacioni kvantni broj, (I) momenat inercije molekula, a (\hbar) Plankova konstanta pri čemu je $\left(\hbar = \frac{h}{2\pi}\right)$. Rastojanje između susednih rotacionih nivoa iznosi $\Delta E_r \sim 10 \text{ cm}^{-1}$, dok je rastojanje između linija u spektru konstantno i iznosi $2B$, slika 1.1.

Kod višeatomskih molekula, zbog velikog momenta inercije, rotaciona energija je još manja, a rotaciona struktura se teško može zapaziti. U kondenzovanim sredinama (čvrsto i tečno stanje ili rastvor) rotacija se ne javlja.

Oscilatorni energetski nivoi za dvoatomske molekule u prvoj aproksimaciji dobijaju se rešavanjem Šredingerove jednačine za linearни harmonijski oscilator

$$E = (v + 1/2) \hbar v_0 \quad (1.9)$$

$$[v = 0, 1, 2, 3, \dots, \Delta v = \pm 1]$$

gde je (v) oscilatorni kvantni broj, a (v_0) frekvencija oscilovanja u molekulu. U ovoj aproksimaciji energetski nivoi su ekvidistantni a potencionalna kriva je parabola, $U = \frac{1}{2} k(r - r_0)^2$, što je prikazano na slici 1.2, gde je (r) rastojanje između atoma u molekulu u bilo kom trenutku, a (r_0) je ravnotežno rastojanje.

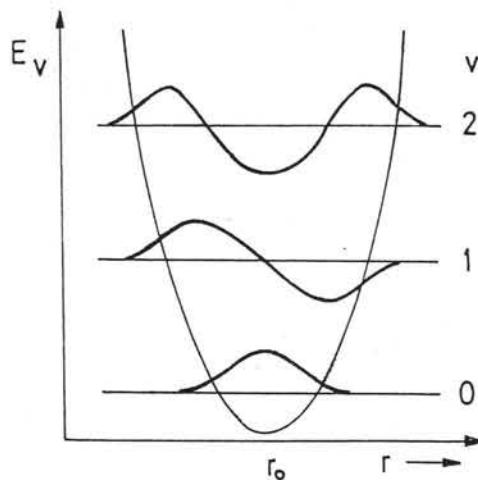
Oscilatorna energija ne može da bude jednaka nuli, što je u saglasnosti sa Hajzenbergovim principom neodređenosti ($\Delta q \cdot \Delta p \geq \hbar$), a što je potvrđeno i eksperimentalno.

Najmanja vrednost oscilatorne energije odgovara za vrednost $v = 0$ odnosno $E_0 = \frac{1}{2} \hbar v_0$ i naziva se nulta oscilatorna energija. Na slici 1.2 prikazane su i talasne funkcije Θ_v koje opisuju odgovarajuća oscilatorna stanja. Kod realnog molekula oscilacije nisu harmonijske, a razlika između energetskih nivoa se smanjuje sa povećanjem oscilatornog kvantnog broja, slika 1.3.

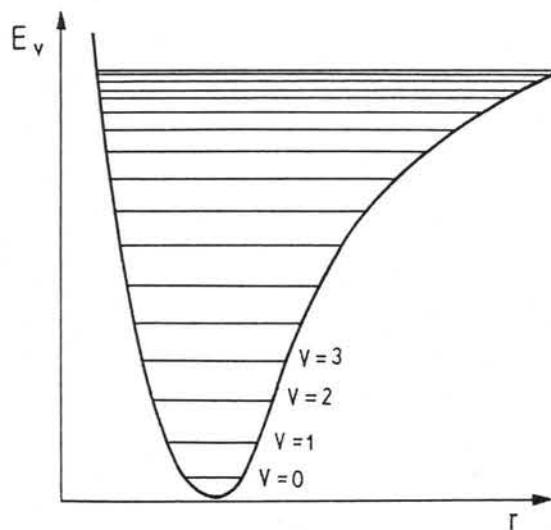
Za male vrednosti kvantnog broja (v) dvoatomski molekul se približava harmonijskom oscilatoru. Kod višeatomskih molekula umesto jedne frekvencije moguće je postojanje ($3N - 6$) različitih frekvencija oscilovanja v_i , koje se nazivaju osnovne ili normalne frekvencije oscilovanja. N je broj atoma u molekulu. Problem se rešava tako što se ukupno oscilatorno kretanje razlaže na $3N-6$ prostih harmonijskih

oscilacija u pravcu normalnih koordinata $Q_i \mid 1 \mid$. Ukupna oscilatorna energija je tada jednaka:

$$E_v = E_1 + E_2 + E_3 + \dots E_{3N-6} = \sum_i^{3N-6} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \nu_i \quad (1.10)$$



sl.1.2. Oscilatorni energetski nivoi i talasne funkcije oscilovanja za dvoatomski molekul u aproksimaciji linearнog harmonijskog oscilatora.



sl.1.3. Oscilatorni energetski nivoi i kriva potencijalne energije dvoatomskog molekula kao anharmonijskog oscilatora

Promene oscilatorne energije uvek su propraćene i promenama rotacione energije, mada se rotaciona struktura nekad ne može razrešiti. Elektronski prelazi su uvek propraćeni promenom oscilatorne i rotacione energije. Dok se rotaciona struktura

zapaža uglavnom samo u gasovitoj fazi, oscilatorna struktura se može zapaziti i u kondenzovanim sredinama. Frekvencije oscilovanja su reda veličine 10^{13} s^{-1} , a razlika oscilatornih nivoa $\Delta E_v \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$. Pri elektronsko-oscilatornim prelazima pravila izbora za oscilatorni kvantni broj su mnogo slobodnija i iznose $\Delta v = 0, 1, 2, 3 \dots$

Rešenje Šredingerove jednačine (1.4) za kretanje elektrona ne može se dobiti po nekom jednostavnom modelu. Hamiltonian u ovom slučaju zavisi od prostornih koordinata elektrona i nezavisno od koordinata spina, dok je član koji se odnosi na jezgra konstantan. Prvo se pristupa razlaganju kompletne funkcije Φ na proizvod jednoelektronskih funkcija (orbitala)

$$\Phi = \psi_1 \cdot \psi_2 \cdot \psi_3 \cdot \dots \cdot \psi_i \quad (1.11)$$

zatim se uzima da je spin-orbitalna interakcija mala i da se svaka jednoelektronska funkcija ψ_i može izraziti kao proizvod funkcije koja zavisi samo od prostornih koordinata ϕ_i i spinske funkcije S koja zavisi samo od spinskih koordinata

$$\psi_i = \phi_i \cdot S$$

Tada se zadatak svodi na rešavanje Šredingerove jednačine oblika

$$\mathbf{H} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (1.13)$$

Rešenje ove jednačine danas se vrši uglavnom pomoću metode molekulskih orbitala (MO).

1.2. METOD MOLEKULSKIH ORBITALA

Temelje širokoj primeni kvantne mehanike u izučavanju organskih molekula i kompleksnih jedinjenja metala postavila je metoda molekulskih orbitala (MO). Ona danas predstavlja najefikasniji metod u razrešavanju elektronske strukture molekula kao i promene te strukture pri dejstvu elektromagnetskog zračenja. Postavke ove teorije

formulisali su u brojnim radovima F.Hund, R.S.Mulliken i Huckel (1927.-1937. god.), a kasnije razvili mnogi teoretičari.

Osnovna ideja teorije molekulskih orbitala sastoji se u tome da pojedini elektroni nisu lokalizovani oko samo jednog atomskog jezgra, već se nalaze na delokalizovanim takozvanim molekulskim orbitalama. Jednoelektronske molekulske orbitale ϕ_i , formiraju se kao linearne kombinacije atomskih orbitala (MO LCAO metod).

$$\phi_i = C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2 + \dots + C_\mu \phi_\mu + \dots + C_n \phi_n \quad (1.14)$$

Atomske orbitale ϕ pripadaju različitim atomima, a svaki atom učestvuje u formiranju molekulskih orbitala samo sa određenim atomskim orbitalama (AO). Obično su to samo valentne orbitale ili deo valentnih orbitala. One AO koje su uključene u MO nazivaju se bazisnim atomskim orbitalama, dok se koeficijenti C_μ nazivaju sopstvenim koeficijentima. Oni određuju sa kolikim udelom pojedina AO učestvuje u formiranju MO. Svakoj MO odgovara određena vrednost energije ϵ_i koja se naziva sopstvenom vrednošću MO. Određeni broj (n) atomskih orbitala formira (n) molekulskih orbitala.

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^n C_{i\mu} \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.15)$$

Kvantno mehanički zadatak se sastoji u nalaženju sopstvenih vrednosti energija ϵ_i i sopstvenih koeficijenata $C_{i\mu}$ u okviru Šredingerove jednačine:

$$H \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (1.16)$$

Za molekule sa manjim brojem atoma rešenje može da se dobije i neempirijskim ili "ab initio" metodom, dok je za veće molekule (sa preko deset atoma) neophodno uvesti dodatne aproksimacije. Najčešće se rešenje traži u okviru neke od približnih, poluempirijskih metoda [2].

Rešenja ove jednačine pružaju najviše informacija o elektronskoj strukturi molekula i omogućavaju izračunavanje parametara elektronske strukture (gustina

naelektrisanja, red veze, broj slobodne valence i dr.) važne za spektroskopska i druga razmatranja.

Ukupna elektronska gustina na odgovarajućem centru jednaka je:

$$\rho_{\mu} = \sum_i g_i C_{i\mu}^2 \quad (1.17)$$

gde je g_i parametar koji izražava popunjenošć MO elektronima.

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_i g_i C_{i\mu} C_{i\nu} \quad (1.18)$$

predstavlja gustinu nanelektrisanja u oblasti veze $\mu — \nu$, to jest poredak veze.

Molekulske orbitale se pokoravaju istim merilima kao i atomske:

1. Na jednoj orbitali može da bude najviše dva elektrona sa suprotnim spinovima i to je popunjena orbitala, sa jednim elektronom je nepopunjena, a orbitala bez elektrona je vakantna ili slobodna orbitala.
2. Prvo se popunjavaju orbitale sa nižim energijama.

Orbitale se još dele na vezujuće i razvezujuće:

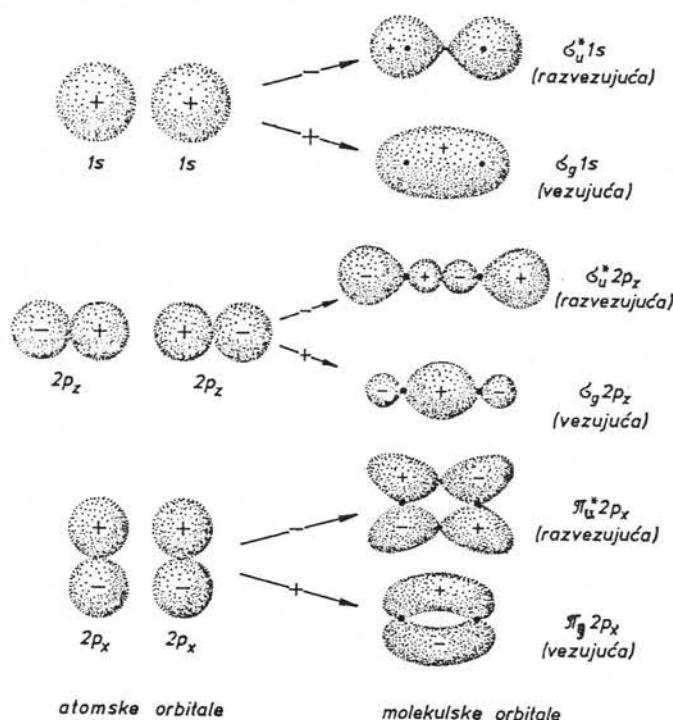
1. Vezujuće orbitale imaju nižu energiju od najniže energije odgovarajućih atomskih orbitala koje učestvuju u njihovom formiranju
2. Razvezujuće orbitale imaju višu energiju od energije odgovarajućih atomskih orbitala i vezujućih molekulske orbitala.

U prvom slučaju elektronska gustina između jezgara se povećava, njihovo odbijanje je manje, te se stvara stanje niže energije. U drugom slučaju se elektronska gustina smanjuje, a odbijanje više dolazi do izražaja, dok se energija stanja povećava. U normalnim uslovima vezujuće orbitale su popunjene, a razvezujuće prazne ili delimično popunjene. Postoje i nevezujuće orbitale koje su karakteristične za moleku-le u čiji sastav ulaze heteroatomi sa nevezanim parom elektrona (azot, kiseonik, halogeni) koje su praktično lokalizovane na datom atomu, a označavaju se kao n -orbitale.

Da bi atomske orbitale mogle da formiraju molekulsku orbitalu neophodno je da ispunjavaju određene uslove:

- treba da imaju bliske energije,
- mora da postoji znatno prepokrivanje AO,
- mogu se kombinovati samo orbitale iste simetrije.

Kod organskih molekula javljaju se tri tipa orbitala σ -orbitale, π -orbitale i pomenute n-orbitale. σ -molekulske orbitale nastaju pri prekrivanju atomskih s orbitala ($s - s$), p orbitala ($p_z - p_z$) ili pri prekrivanju ($s - p_z$) odnosno ($s -$ hibridna orbitala). One imaju cilindričnu simetriju čija se osa rotacije poklapa sa linijom veze. π -molekulske orbitale nastaju pobočnim prekrivanjem atomskih p orbitala ($p_x - p_x$);($p_y - p_y$), atomskih d orbitala ($d_{xz} - d_{xz}$) i p i d orbitala ($p_x - d_{xz}$). π -orbitale nisu simetrične u odnosu na liniju veze, već je pravac prekrivanja normalan na osu veze. Ovo je ilustrovano na slici 1.4.



sl. 1.4. Nastanak molekulskih orbitala iz atomskih orbitala

1.3. SPEKTRI MOLEKULA I SPEKTROSKOPSKE METODE ZA ISPITIVANJE ELEKTRONSKE STRUKTURE

Pri interakciji elektromagnetskog zračenja sa atomima ili molekulima, oni prelaze iz stanja niže energije (polazno ili osnovno stanje) u jedno od stanja više energije (pobuđeno stanje). Kod atoma postoje samo elektronska stanja, pa se javljaju samo elektronski spektri, apsorpcioni ili emisioni. Emisioni spektri nastaju pri prelazu atoma iz prvobitnog pobudenog na neko od stanja sa nižom energijom. Kod molekula se javljaju tri vrste spektara:

- rotacioni
- oscilatorno-rotacioni
- elektronsko oscilatorno-rotacioni ili kraće elektronski.

Rotacioni spektri nastaju kao rezultat promene rotacionih energetskih stanja pri apsorpciji elektromagnetskog zračenja odgovarajuće energije, bez istovremene promene drugih energetskih stanja. Kao što je već pomenuto razlika između rotacionih energetskih nivoa je vrlo mala, tako da se čisto rotacioni spektri nađaze u dalekoj infracrvenoj i mikrotalasnoj oblasti spektra ($3 \cdot 10^{10}$ - $3 \cdot 10^8$ nm). Dok se nije razvila mikrotalasna spektroskopija oni su relativno malo ispitivani [1].

Oscilatorno-rotacioni spektri nastaju kao rezultat promene oscilatornih energetskih stanja uz istovremenu promenu rotacionih stanja. Ovi spektri se javljaju u infracrvenoj oblasti spektra ($3 \cdot 10^5$ - $3 \cdot 10^3$ nm) te se obično i nazivaju infracrveni a ne oscilatorni spektri. Mogu biti apsorpcioni i emisioni, a proučavaju se u gasovitoj, tečnoj i čvrstoj fazi. Ovi spektri se proučavaju u okviru infracrvene i Ramanove spektroskopije [1].

Elektronski spektri se javljaju pri promeni elektronske energije u procesu apsorpcije ili emisije, po pravilu uz promenu i oscilatornih i rotacionih stanja. Zbog relativno velikog rastojanja između elektronskih energetskih nivoa ovi spektri se javljaju u vidljivoj i ultraljubičastoj oblasti spektra.

Zavisno od veličine molekula elektronski spektri se proučavaju u okviru spektroskopije dvoatomskih molekula, spektroskopije višeatomskih molekula i spektroskopije makromolekula.

Apsorpcioni spektri višeatomskih molekula, koji se javljaju pri apsorpciji elektromagnetcnog zračenja, proučavaju se u obliku elektronske apsorpcione spektroskopije, najčešće u tečnom rastvoru [3, 4].

Emisioni elektronski spektri višeatomskih molekula, koji nastaju pri prelazu sa prvog pobuđenog elektronskog stanja u osnovno, nazivaju se luminiscentni spektri. Oni mogu da budu fluorescentni ili fosorescentni, zavisno da li se prelaz vrši sa pobuđenog singletnog ili tripletnog pobuđenog elektronskog stanja. Međutim emisioni prelaz je samo jedan od načina na koji molekul može da izgubi energiju dobijenu pri pobuđivanju (ekscitaciji). Luminiscentna spektroskopija proučava sveukupnost procesa koji se javljaju pri deeksitaciji molekula, kao i uticaj okruženja u pobuđenom stanju [5, 6, 7, 8, 9].

Ovde treba napomenuti da se sem apsorpcijom fotona (fotopubudivanje), eksitacija molekula može vršiti i na druge načine: brzim elektronima, radioaktivnim zračenjem, putem hemijskih procesa i dr., što je obično sadržano u nazivu odgovarajuće luminiscencije. Kad nije posebno naglašeno, misli se na fotoluminiscenciju, jer je to i najčešći način pobuđivanja. Luminiscencija se javlja u sva tri agregatna stanja, mada se najčešće proučava u tečnim i čvrstim (zamrznutim) rastvorima, a njene karakteristike ne zavise od načina pobuđivanja.

Elektronski spektri, pogotovo kada su poznati i apsorpcioni i luminiscentni, omogućavaju određivanje razlike energija elektronskih stanja, verovatnoću prelaza i tip prelaza. U okviru luminiscentne spektroskopije vrši se određivanje srednjeg života pobuđenog elektronskog stanja. Kod dobro razrešene oscilatorne strukture (u gasovitom stanju ili pogodnim čvrstim rastvorima) mogu se odrediti i frekvencije oscilovanja u osnovnom (luminiscentni spektri) i pobuđenom elektronskom stanju (apsorpcioni spektri). Pomoću ovih spektara može se odrediti dipolni moment molekula koji pruža posrednu informaciju o raspodeli elektronske gustine i njenoj promeni pri pobuđivanju. Elektronski spektri pružaju informacije o međusobnoj interakciji, kao i interakciji sa okruženjem, kada se nalaze u kondenzovanim sredinama.

Za proučavanje elektronske strukture molekula, u prvom redu molekulskih orbitala, koriste se fotoelektronska i elektronska transmisiona spektroskopija [2, 10]. Pri interakciji slobodnog molekula sa zračenjem u dalekoj ultraljubičastoj oblasti (reda veličine nekoliko desetina nanometara) može da se desi da elektron bude

izbačen iz molekula, odnosno sa neke od molekulskih orbitala. Fotoelektronska spektroskopija zasniva se na proučavanju ovih fotoelektrona, čija energija, broj i ugaona raspodela karakterišu individualne molekulske orbitale sa kojih potiču. To je pre svega energija orbitale ε_i , a takođe i tip orbitale, tj. dali je vezujuća, razvezujuća ili nevezujuća.

Kada se kroz razređeni gas propušta monohromatski snop elektrona, molekuli će zahvatiti deo elektrona na vakantne orbitale. Elektronska transmisiona spektroskopija zasniva se na registraciji i analizi promena u elektronskom snopu.

Spektri nuklearne magnetne rezonance (NMR) [1, 11] zasnivaju se na interakciji nuklearnog magnetnog momenta i spoljašnjeg magnetnog polja. Neophodan uslov je da ukupan nuklearni spin I bude različit od nule, tj. treba da je $I \geq 1/2$. Sa spoljašnjim poljem superponirano je i lokalno polje koje potiče od elektronskog okruženja datog jezgra. Na taj način signali u NMR spektru pružaju informacije o raspodeli elektrona, tj. elektronske gustine u molekulu.

U ovom radu za ispitivanje elektronske strukture molekula korišćeni su elektronski apsorpcioni spektri u rastvoru na sobnoj temperaturi, luminiscentni spektri u tečnom rasvoru na sobnoj temperaturi i u čvrstom rastvoru na temperaturi tečnog azota, kao i luminiscentni spektri čvrste polikristalne faze. Kao pomoćna metoda korišćeni su i spektri NMR.

2. TEORIJSKE OSNOVE APSORPCIJE I EMISIJE

Postoji više načina pomoću kojih se molekul može prevesti u pobuđeno stanje. Od svih metoda, pobuđivanje putem apsorpcije svetlosti (u vidljivom ili ultraljubičastom području) predstavlja najčeći i najvažniji način. Fotopobuđivanje je najselektivniji metod i obezbeđuje najveći stepen kontrole. Ne upuštajući se u matematičko izvođenje u ovom odeljku biće izložene teorijske osnove procesa apsorpcije i emisije.

2.1. VEROVATNOĆA PRELAZA

Proces apsorpcije svetlosti može se razmatrati pomoću nestacionarne teorije perturbacija. Neka je molekul u prvobitnom stacionarnom stanju opisan talasnom funkcijom Ψ_n , koja se određuje Šredingerovom jednačinom $H_0 \Psi_n = E \Psi_n$. Oscilujuće električno polje interagovaće sa nanelektrisanim česticama u molekulu, što razmatramo kao perturbaciju. Operator koji će opisivati novo stanje može se izraziti kao $(H_0 + H')$, gde je H' - operator perturbacije, koji opisuje uticaj polja zračenja. Sopstvene funkcije ovog operatora razlikovaće se od prethodnih i moraju zavisiti od vremena:

$$(H_0 + H') \Psi_{(q,t)} = E \Psi_{(q,t)} \quad (2.1)$$

Nove funkcije mogu se razložiti po funkcijama neperturbovanog sistema:

$$\Psi_{(q,t)} = \sum_k a_k(t) \Psi_k \quad (2.2)$$

Prvobitno stanje u toku vremena prelazi u neko drugo i ako se perturbacija prekine posle vremena (t), postoji određena verovatnoća da će se sistem ponovo naći u nekom konačnom stanju Ψ_m . Ta verovatnoća jednaka je kvadratu odgovarajućeg koeficijenta $a_m(t)$. Matematička analiza [12] daje:

$$[a_m(t)]^2 = 8\pi^2 / 3h^2 \langle \Psi_n^* | p | \Psi_m \rangle^2 \rho(v_{n,m}) t \quad (2.3)$$

gde je:

$\rho(v_{n,m})$ - spektralna gustina zračenja pri frekvenciji prelaza $v_{n,m}$,

t - vreme dejstva zračenja,

$\langle \Psi_n^* | p | \Psi_m \rangle = \int \Psi_n^* p \Psi_m d\tau$ - momenat prelaza M

Ψ_n^* - konjugovano kompleksna tačasna funkcija

p - operator električnog dipolnog momenta i jednak je $p = e \sum r_j$

r_j - radijusvektor j -tog elektrona,

e - nanelektrisanje elektrona.

Vidi se da je verovatnoća datog prelaza proporcionalna kvadratu momenta prelaza. Ova veličina može se izračunati kvantomehanički, a povezana je sa silom oscilatora (f) preko jednačine:

$$f = [8\pi^2 v_{n,m} m_e \langle \Psi_n^* | p | \Psi_m \rangle^2] / 3 h e^2 \quad (2.4)$$

gde je (m_e) masa elektrona. Pojam "sila oscilatora" uveden je pri klasičnom razmatranju interakcije zračenja sa atomima, odnosno molekulima, a koristi se kao mera verovatnoće, odnosno intenziteta prelaza i povezana je sa spektralnom krivom apsorpcije preko izraza:

$$f = 4.315 \times 10^{-9} \int \epsilon(\bar{v}) d\bar{v} \quad (2.5)$$

gde je $\epsilon(\bar{v})$ - koeficijent apsorbancije izražen u [$1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]. Ako krajnje stanje (m) ima višu energiju od početnog stanja (n) onda izraz (2.3) predstavlja verovatnoću apsorpcije fotona. Ako je energija početnog stanja viša od energije konačnog stanja, tada pri interakciji sa zračenjem frekvencije v_{nm} pobuđeni atomi ili molekuli mogu da

se vrate u osnovno stanje uz emisiju fotona frekvencije ν_{mn} . Ova pojava se naziva stimulisana emisija.

Pre nego što se razvila kvantna mehanika, Ajnštajn je razmatrao ravnotežu između zračenja i materije koristeći pojmove apsorpcije i emisije prema Borovoj teoriji, Maksvel-Bolcmanov zakon raspodele atoma po energetskim stanjima pri ravnoteži i Plankov zakon zračenja.

Ako su E_m i E_n dva energetska nivoa, pri čemu je $E_m > E_n$, tada su u opštem slučaju mogući prelazi u jednom i u drugom smeru. Prelazi tipa $E_n \rightarrow E_m$ javljaju se samo pod dejstvom polja i okarakterisani su Ajnštajnovim koeficijentom B_{nm} . Verovatnoća ovakvog prelaza, koji se naziva stimulisana apsorpcija, proporcionalna je i gustini zračenja $\rho(\nu_{nm})$, pa je verovatnoća stimulisane apsorpcije jednaka $B_{nm}\rho(\nu_{nm})$. Prelazi tipa $E_m \rightarrow E_n$ dešavaju se kako pod dejstvom polja (stimulisana emisija) tako i spontano (spontana emisija), a okarakterisani su Ajnštajnovim koeficijentima B_{mn} i A_{mn} respektivno. Verovatnoća spontane emisije ne zavisi od gustine zračenja.

Ako nema degeneracije energetskih nivoa, među Ajnštajnovim koeficijentima postoji veza:

$$B_{nm} = B_{mn}, \quad A_{mn} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{nm} \quad (2.6)$$

Pošto je B_{nm} verovatnoća prelaza u jedinici vremena po jedinici spektralne gustine, može se povezati sa momentom prelaza M preko relacije

$$B_{nm} = \frac{(a_m(t))^2}{\rho(\nu_{nm})t} = \frac{8\pi^3}{8h^2} \langle \Psi_n^* | p | \Psi_m \rangle^2 \quad (2.7)$$

Takođe se može povezati i sa apsorpcionim spektrom preko relacije

$$B_{nm} = \frac{2303 \cdot c}{h \cdot N_A} \int \frac{\varepsilon(v)dv}{v} \quad (2.8)$$

gde je N_A - Avogadrov broj, a (c) - brzina svetlosti.

Koeficijent spontane emisije A_{mn} , može se povezati i sa momentom prelaza preko relacije

$$A_{mn} = \frac{64\pi^4 v^3}{3hc^3} \langle \Psi_m^* | p | \Psi_n \rangle^2 \quad (2.9)$$

2.2. SREDNJI ŽIVOT POBUĐENOG STANJA

U odsustvu drugih procesa dezaktivacije pobuđenog stanja sistem će spontano u potpunosti emitovati zračenje. Intenzitet emisije je proporcionalan broju molekula koji emituju u jedinici vremena dN/dt , a ovaj broj je proporcionalan broju molekula koji je ostao u pobuđenom stanju:

$$dN/dt = -k N \text{ odnosno } N = N_0 e^{-kt} \quad (2.10)$$

Srednji život pobuđenog stanja τ_0 , definiše se kao vreme potrebno da se početni broj pobudenih molekula smanji e puta. Tada je $k \tau_0 = 1$, a $\tau_0 = 1/k$. Konstanta k predstavlja verovatnoću da molekul izgubi energiju pobuđivanja putem emisije. Jasno je da je u ovom slučaju $k = A_{mn}$. Veličina τ_0 se naziva pravi ili prirodni srednji život (*natural lifetime*) [6]. Ako postoji više puteva dezaktivacije pobuđenog stanja sa verovatnoćama k_1, k_2, \dots, k_i , ukupna verovatnoća dezaktivacije pobuđenog stanja u jedici vremena, uključujući i emisiju, iznosiće $k = \sum_i k_i$. Tada će srednji život τ pobuđenog stanja prema dатој definiciji i jednačini (2.10) iznositi

$$\tau = \frac{1}{\sum_i k_i} \quad (2.11)$$

Pošto se vreme τ određuje pomoću gašenja emisije, naziva se još i radijacioni srednji život ("decay time" ili "radiative life time"). O mogućim putevima dezaktivacije pobuđenog stanja biće više reči u poglavljima o emisiji. Prirodni i radijacioni srednji život povezani su preko kvantnog prinosa fluorescencije $\tau_0 = \tau / Q$.

Kvantni prinos (Q) definiše se kao odnos broja emitovanih i apsorbovanih fotona. Kada je emisija jedini mogući proces $Q = 1$ a $\tau_0 = \tau$.

Red veličine radijacionog srednjeg života pobuđenog stanja (ako se zanemari degeneracija energetskih stanja) može se izračunati iz formule

$$\frac{1}{\tau} = 2,88 \cdot 10^{-9} v_{nm}^2 \int \epsilon \cdot d\bar{v} \quad (2.12)$$

Za molekule u kondenzovanim sredinama gde se javljaju relativno široke apsorpcione trake koristi se nešto složenija formula

$$\frac{1}{\tau} = 2,88 \cdot 10^{-9} n^2 \langle v_f^{-3} \rangle^{-1} \int \frac{\epsilon \cdot d\bar{v}}{\bar{v}} \quad (2.13)$$

gde je (n) indeks prelamanja rastvarača, a veličina $\langle \bar{v}_f^{-3} \rangle^{-1}$ je definisana izrazom | 5 |

$$\langle v_f^{-3} \rangle^{-1} = \frac{\int F(\bar{v}) d\bar{v}}{\int \frac{F(\bar{v}) d\bar{v}}{\bar{v}^3}} \quad (2.14)$$

gde je $F(\bar{v})$ relativni kvantni intenzitet fluorescencije.

2.3. INTENZITET ELEKTRONSKIH PRELAZA

Videli smo da je verovatnoća apsorpcije i spontane emisije, samim tim i intenziteta elektronskih prelaza, proporcionalan kvadratu momenta prelaza

$$M = \int \Psi_n^* p \Psi_m d\tau \quad (2.15)$$

Ako zanemarimo rotaciju jezgara, funkciju sistema Ψ u adijabatskoj aproksimaciji možemo izraziti kao proizvod oscilatorne talasne funkcije jezgara θ , spinske funkcije S i funkcije elektronskih molekulskih orbitala ϕ . Pošto dipolni

moment \mathbf{p} slabo zavisi od koordinata jezgara, a ne zavisi od koordinata spina, može se moment prelaza izraziti kao

$$\mathbf{M} = \int \theta_n^* \theta_m d\tau_N \int S_n^* S_m d\tau_S \int \phi_n^* \mathbf{p} \phi_m d\tau_e \quad (2.16)$$

Prvi član predstavlja integral prekrivanja talasnih funkcija oscilovanja jezgara. Drugi član je spinski integral prekrivanja i njegova veličina zavisi od početnog i krajnjeg stanja spina elektrona. Treći član zavisi od simetrije i veličine prekrivanja početne i krajnje prostorne orbitale i naziva se *elektronskim momentom prelaza*. Ako je makar jedan član gornje jednačine jednak 0, jasno je da će i ukupan moment prelaza biti jednak 0, a prelaz zabranjen.

2.3.1. Multipletnost i spin-orbitalna interakcija

Razmotrimo prvo spinski integral. Elektron može da se nađe samo u dva spinska stanja koja opisuju funkcije α i β . Kada se spin pri prelazu ne menja onda važi relacija

$$\int \alpha \alpha d\tau_S = \int \beta \beta d\tau_S = 1 \quad (2.17)$$

što znači da su takvi spinski prelazi dozvoljeni. Kada se spin menja integral prekrivanja je jednak nuli, a prelaz je zabranjen.

$$\int \alpha \beta d\tau_S = \int \beta \alpha d\tau_S = 0 \quad (2.18)$$

Pri prelazu sa jedne na drugu elektronsku orbitalu, elektron može da zadrži istu orijentaciju spina ili da je promeni. Multipletno stanje se izražava kao $2S + 1$, gde je S - ukupan spin na svim orbitalama. Kod organskih molekula u osnovnom stanju sve valentne orbitale su popunjene, svi elektroni su spareni, tako da je ukupan spin $S = 0$, a multipletnost jednaka jedinici. Takva stanja nazivaju se singletna i obeležavaju sa S . Simbol osnovnog stanja je S_0 , prvog pobuđenog stanja S_1 i sl. Ako

elektron pri prelazu u praznu orbitalu ne promeni spin neće se promeniti ni ukupan spin sistema, te je pobudeno stanje singletno. Ako elektron promeni orijentaciju spina ukupan spin sistema jednak je jedinici ($1/2 + 1/2$), a multipletnost je jednaka 3. Takvo stanje se naziva tripletno i označava sa T. Koristi se i notacija 1S za singlet, a 3S za triplet. U ovom radu će se koristiti prvi tip notacije.

Pri pobuđivanju (a i pri emisiji) moguće su tri vrste prelaza; singlet - singlet; triplet - triplet; singlet - triplet. Prema vrednosti spinskog integrala sledi da su dozvoljeni samo prelazi između stanja iste multipletnosti, to jest singlet - singlet ili triplet - triplet. U praksi se javljaju i prelazi između stanja različite multipletnosti, ali sa manjom verovatnoćom.

Razlog za ovu pojavu leži u činjenici da spinski i orbitalni magnetni moment elektrona nisu nezavisni, već među njima postoji veza koja se naziva spin-orbitalna interakcija. Pri singlet - tripletnom prelazu ostaje konstantan ukupan magnetni moment elektrona (spinski i orbitalni), ali ne i pojedinačni momenti. Zbog toga se može pojednostavljeno reći da ni singletno ni tripletno stanje nisu sasvim čisti, već svaki ima i malu primesu onog drugog. Zbog gore navedenog, verovatnoća S - T prelaza različita je od nule, a zavisi od razlike odgovarajućih nivoa i od rednog broja Z atoma u molekulu ili atoma u njegovom okruženju (rasvoru). Sa porastom energetske razlike nivoa, verovatnoća se smanjuje a sa povećanjem rednog broja Z ona raste |22|. To je takozvani efekat teškog atoma.

2.3.2. Elektronsko-oscilatorni prelazi i Frank-Kondonov princip

Za prelaz dozvoljen po multipletnosti, tj. kad je $\int S_n^* S_m d\tau_S = 1$, moment prelaza možemo izraziti u obliku

$$M = \int \theta_{ni}^*(R) \theta_{mf}(R) dR \int \phi_n^*(r, R) p \phi_m(r, R) dr \quad (2.19)$$

gde su (i) i (f) kvantni brojevi oscilatornih stanja u odgovarajućim elektronskim stanjima. Elektronski moment prelaza

$$M_e = \int \phi_n^*(r, R) p \phi_m(r, R) dr \quad (2.20)$$

integrali se samo po koordinatama elektrona (r) pri konstantnoj vrednosti koordinata jezgara (R), tako da (R) ima ulogu parametra. Pošto se elektronski moment prelaza malo menja pri promeni koordinata jezgara usled oscilovanja, može se aproksimirati sa srednjom vrednošću M_e koja ne zavisi od (R). Tada ukupni moment prelaza možemo izraziti u obliku

$$M = M_e \int \theta_{ni}^*(R) \theta_{mf}(R) dR \quad (2.21)$$

Ukupna verovatnoća elektronsko-oscilatornog prelaza proporcionalna je kvadratu momenta prelaza M . U suštini intenzitet prelaza određuje kvadrat elektronskog momenta M_e koji zavisi od prirode samih elektronskih stanja. Udeo pojedinih oscilatornih prelaza u ukupnom intenzitetu određuje kvadrat integrala prekrivanja odgovarajućih oscilatornih funkcija.

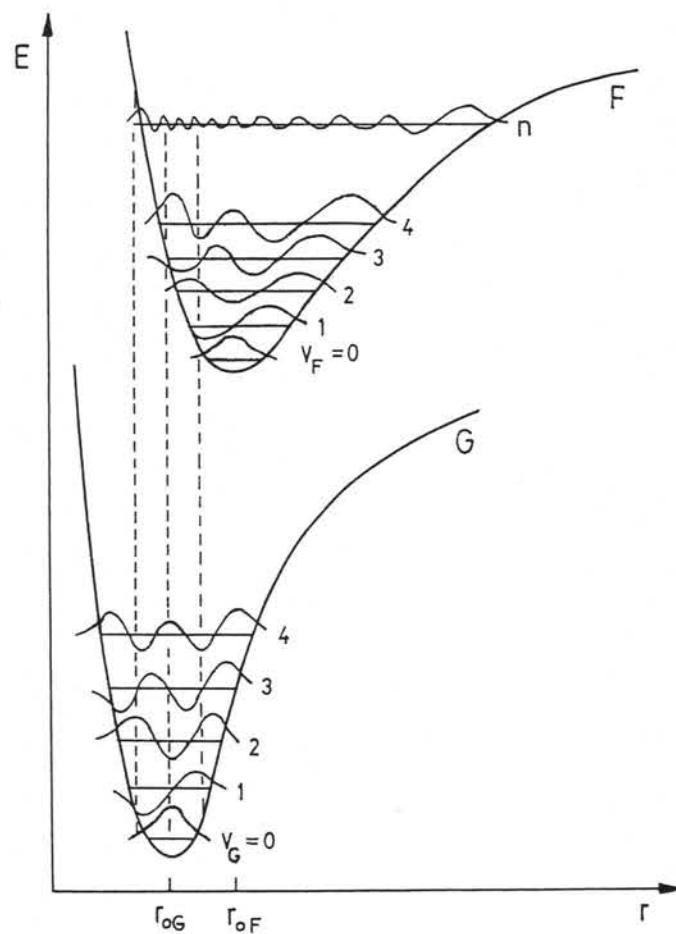
$$|\int \theta_{ni}^*(R) \theta_{mf}(R) dR|^2 \quad (2.22)$$

Da bi integral prekrivanja imao znatniji intenzitet oscilatorna funkcija krajnjeg stanja treba da ima vrednosti različite od nule u intervalu koordinata u kojem funkcija polaznog stanja ima znatnije vrednosti, tj. funkcije treba da se preklapaju. Takođe funkcija u krajnjem stanju ne sme da brzo menja znak (što je karakteristično za stanja sa velikom vrednošću oscilatorno-kvanog broja u regionu prekrivanja, inače će vrednost integrala biti mala a prelaz malog intenziteta).

Na slici 2.1 dati su dijagrami potencijalne energije dvoatomskog molekula u funkciji od rastojanja jezgara, zajedno sa oscilatornim energetskim nivoima i oscilatornim talasnim funkcijama, za dva elektronska stanja, G i F. Pobuđivanje molekula dovodi do veće ili manje promene u molekulskoj konfiguraciji usled slabljenja veze pri prelazu jednog elektrona sa vezujuće na razvezujuću orbitalu. Zbog toga je različita vrednost ravnotežnog rastojanja (r_0) kao i opšti oblik potencijalne krive u osnovnom i pobuđenom elektronskom stanju.

Na sobnoj temperaturi najveći broj molekula nalazi se na nultom oscilatornom nivou u osnovnom (nižem) elektronskom stanju, te ga uzimamo kao polazno stanje. Preklapanje talasnih funkcija posmatra se u intervalu Δr u kojem funkcija $\theta_{G,0}$ ima

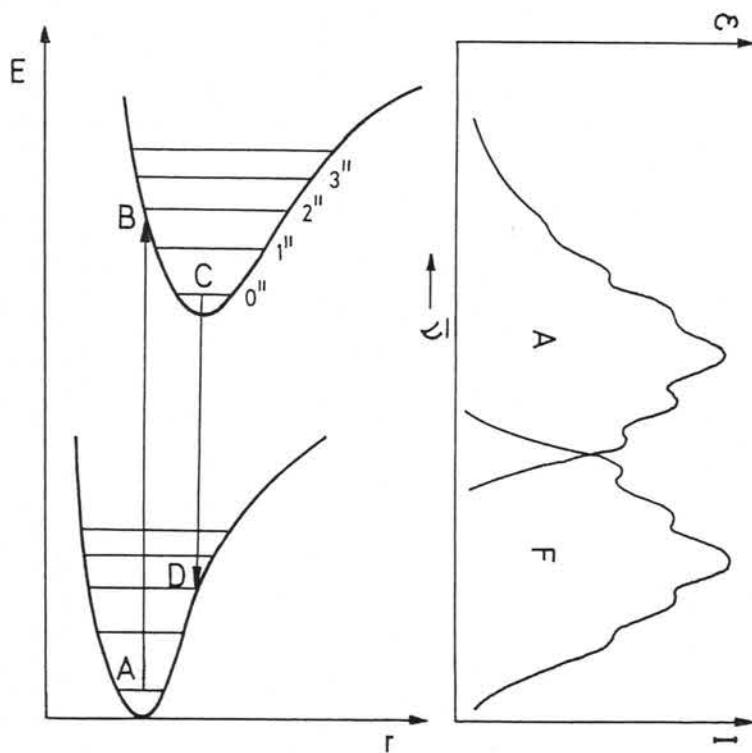
vrednosti različite od nule, što je označeno isprekidanim linijama na slici 2.1. U ovom primeru maksimalno preklapanje se javlja pri prelazu $G,0 \rightarrow F,4$, dok je preklapanje pri prelazu $G,0 \rightarrow F,0$ veoma malo. Pri velikim vrednostima oscilatornog kvantnog broja u stanju F integral prekrivanja će biti mali zbog brze promene znaka talasne funkcije. Slično je i pri emisiji. I ovde je polazno stanje nulto oscilatorno, koje odgovara termičkoj ravnoteži, a najintenzivniji prelaz biće $F,0 \rightarrow G,4$, jer njemu odgovara najveće preklapanje.



sl.2.1. Oscilatorne talasne funkcije u dva elektronska stanja G i F.

Navedeno razmatranje u skladu sa jednačinom (2.21) predstavlja ustvari kvantnomehaničku interpretaciju Frank-Kondonovog principa | 13,14 |, čiju je klasičnu verziju formulisao Frank. U skladu sa tim principom, elektronski prelazi se vrše za tako kratko vreme da se položaj jezgara i njihova kinetička energija praktično ne menjaju pri prelazu. Klasični oscilator najviše vremena provodi u položaju maksimalne elongacije, kada je ukupna energija jednaka potencijalnoj a brzina

jednaka nuli (to je tačka preseka potencijalne krive i horizontalne prave koja predstavlja oscilatorni energetski nivo). Iako molekul može da apsorbuje ili emituje u bilo kojoj fazi oscilovanja, najverovatniji će biti vertikalni prelazi koji se završavaju na potencijalnoj krivoj. Na slici 2.2 to je prelaz AB (pri apsorpciji) i prelaz CD (pri emisiji). I u jednoj i u drugoj formulaciji bitno je da su najverovatniji (pa samim tim i najintenzivniji) prelazi između elektronskih stanja oni pri kojima se položaji i momenti jezgara neznatno menjaju. Prelazi pri kojima nisu ispunjeni ovi uslovi nisu zabranjeni ali su malo verovatni.



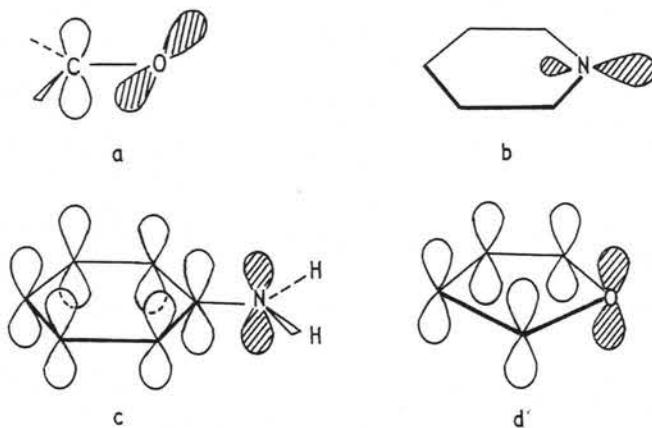
sl.2.2. Formiranje apsorpcione i fluorescentne trake u skladu sa Frank-Kondonovim principom

Raspored oscilatornih maksimuma u elektronsko-oscilatornom spektru pruža informaciju o veličini promene elektronske konfiguracije pri pobuđivanju. Ako je promena mala, položaji minimuma potencijalnih krivih će se malo razlikovati, a najintenzivniji biće (0,0) prelaz, tj. onaj između nultih oscilatornih nivoa u pobuđenom i osnovnom elektronskom stanju. Ukoliko je promena potencijalne krive pri pobuđivanju veća, prelaz sa maksimalnim oscilatornim intenzitetom intenzitetom je više pomeren u odnosu na (0,0) prelaz.

Treba napomenuti da integrali prekrivanja daju adekvatnu interpretaciju o raspo-redu oscilatornih maksimuma u spektrima dvoatomskih molekula. Kod višeatomskih molekula saglasnost je dobra samo za progresije koje sadrže totalno simetrične oscilacije.

2.3.3. Elektronsko-oscilatorna interakcija

Prethodno izneta razmatranja naravno važe samo u slučaju ako je elektronski moment prelaza (2.20) različit od nule, odnosno ako je prelaz dozvoljen. Ako je prelaz zabranjen po simetriji, njegov intenzitet je jednak nuli. Međutim, u praksi i kod prelaza zabranjenih po simetriji zapaža se mali no primetan intenzitet. Najpoznatiji je primer benzola i prelaz koji daje traku sa maksimumom oko 256 nm. Očigledno da je Born-Openhajmerova aproksimacija, iako dobra polazna osnova, ipak samo aproksimacija. Po svemu sudeći kretanje elektrona i jezgara nije sasvim nezavisno već među njima postoji makar i slaba interakcija. Zahvaljujući toj interakciji, koja se naziva elektronsko-oscilatorna interakcija, javljaju se i prelazi zabranjeni po simetriji, mada sa malim intenzitetom.



sl.2.3. Različiti tipovi n-orbitala: a - karbonilna grupa; b - piridin; c - anilin; d - furan.

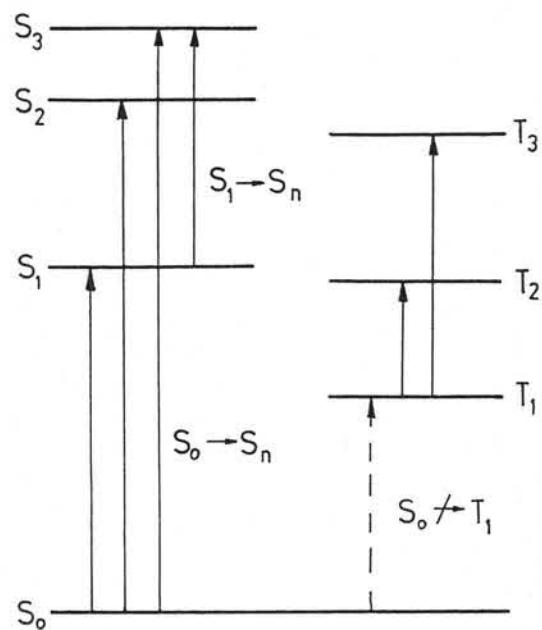
Postoji još jedan uzrok zbog kojeg intenzitet prelaza može da bude mali, mada je dozvoljen po simetriji. To je slučaj kada početna i konačna molekulska orbitala zauzimaju različite delove prostora, tako da je prekrivanje malo, pa je i vrednost

elektronskog momenta prelaza M_e mala. To je slučaj kod molekula koji poseduju n-orbitale koje su u ravni molekula, a normalne na njegove π -orbitale, kao kod karbonilne grupe i piridina, za razliku od anilina i furana, gde su n-orbitale kolinearne sa π -orbitalama, slika 2.3.

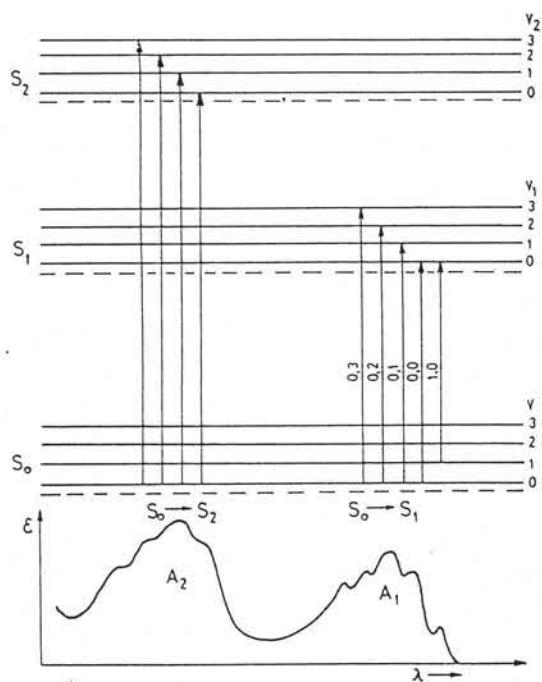
3. ELEKTRONSKI APSORPCIONI SPEKTRI

Elektronski apsorpcioni spektri molekula nastaju pri interakciji sa elektromagnetskim zračenjem pri čemu dolazi do prelaza molekula sa nižeg elektronskog na neko od viših elektronskih stanja usled apsorpcije fotona. Prema pravilima izbora po multiplrnosti dozvoljeni su prelazi $S_0 \rightarrow S_n$, $S_1 \rightarrow S_n$, $T_1 \rightarrow T_n$, a zabranjeni $S_0 \rightarrow T_1$ (sl.3.1). Pri standardnim stacionarnim uslovima eksitacije pomoću vodonične ili volframove lampe, javljaju se samo prelazi između osnovnog singletnog i nekog od viših singletnih stanja, t.j. prelazi tipa $S_0 \rightarrow S_n$. Apsorpcija sa prvog singletnog na viša singletna stanja, $S_1 \rightarrow S_n$, može se dobiti samo pomoću nanosekundne fleš fotolize [5]. Prvo se pomoću intenzivnog svetlosnog impulsa, koji vrlo kratko traje, postigne relativno velika naseljenost singletnog nivoa S_1 , a zatim se dalja apsorpcija javlja za vreme eksitacionog srednjeg života stanja S_1 . Triplet - triplet apsorpcija $T_1 \rightarrow T_n$, takođe može da se dobije samo pomoću fleš tehnike. Relativno velika naseljenost prvog tripletnog nivoa T_1 , postiže se putem intersistemskog prelaza $S_1 \rightarrow T_1$, pošto se prethodno S_1 nivo eksituje pomoću kratkotrajnog intenzivnog impulsa zračenja. Prelaz na viša tripletna stanja javlja se za vreme srednjeg eksitacionog stanja T_1 . Zabranjeni prelazi tipa $S_0 \rightarrow T_1$, zbog spin orbitalne interakcije nisu jednaki nuli, ali su tako slabog intenziteta da se mogu zapaziti samo pod posebnim uslovima (veliki intenzitet svetlosti i veoma dug put prolaza svetlosti) tako da nemaju veći praktičan značaj.

Svaki elektronski prelaz u apsorpcionom spektru daje jednu traku koja ima manje ili više izraženu oscilatornu strukturu, gde svaka oscilatorna traka odgovara različitoj promeni oscilatorne energije u okviru datog elektronskog prelaza, sl.3.2.



sl.3.1. Različiti tipovi apsorpcionih prelaza.



sl.3.2. Elektronsko-oscilatorni prelazi i odgovarajući apsorpcioni spektar.

Višatomski molekuli imaju puno mogućih načina oscilovanja, ali se u spektrima na sobnoj temperaturi obično javlja samo nekoliko. Zbog termičkog širenja, rotacije molekula i interakcije sa rastvaračem, oscilatori maksimumi su relativno široki, a kod nekih molekula gde je moguća rotacija pojedinih delova molekula jednih u odnosu na druge, kao na primer kod p - terfenila, oscilatorna struktura nestaje. Snižavanjem temperature do 77K i izborom pogodnog rastvarača, kao što su naprimjer n - parafini, moguće je dobiti relativno uske oscilatorne maksimume i izraženu oscilatornu strukturu (metod Špoljskog | 16-19 |) što je rađeno i u našoj Laboratoriji | 20 | . Analizom ovakvih spektara mogu se odrediti osnovne frekvencije oscilovanja u pobuđenom stanju molekula. Oscilatori prelazi se označavaju pomoću oscilatornog kvantnog broja polaznog i krajnjeg oscilatornog stanja - sl.3.2.

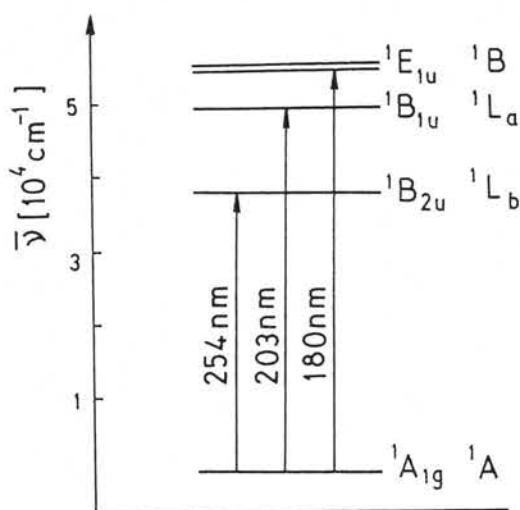
Prelazi između istog oscilatornog nivoa u osnovnom elektronском stanju (obično je to nulto oscilatorno) i sukcesivnih oscilatornih nivoa u pobuđenom stanju formiraju oscilatornu progresiju. Elektronsko oscilatori prelazi kod višatomskih molekula obično se prikazuju pojednostavljenom slikom kao da imaju samo jedan tip oscilovanja. Frekvencija bilo kog prelaza u elektronskom spektru u progresiji može da se izrazi preko relacije

$$\nu = \nu_{0,0} + n_1 \nu_1 + n_2 \nu_2 + \dots \quad (3.1)$$

gde su $n_1, n_2 \dots$ celi pozitivni brojevi, $\nu_{0,0}$ - je frekvencija prelaza sa nultog oscilatornog nivoa u osnovnom elektronском stanju na nulti oscilatori nivo u prvom pobuđenom stanju i naziva se čisto elektronski ili (0,0) prelaz, a $\nu_1, \nu_2 \dots \nu_i$ su karakteristične frekvencije oscilovanja datog molekula. Iako se većina molekula na sobnoj temperaturi nalazi na nultom oscilatornom nivou u osnovnom elektronском stanju, jedan manji broj nalaziće se na višim oscilatornim stanjima. Prelazi sa pobuđenih oscilatori stanja u osnovnom elektronском stanju na nulti oscilatori u prvom pobuđenom elektronском stanju formiraju takozvane vruće trake. One su malog intenziteta (ako se uopšte mogu zapaziti) i nalaze se sa dugotalsne strane od (0,0) prelaza, i proporcionalne su sa temperaturom. Analiza promene intenziteta ovih traka sa temperaturom može da pomogne pri lokaciji (0,0) prelaza kod molekula kod kojih je ovaj prelaz zabranjen po simetriji (na pr. benzol i naftalin) | 3 | .

3.1. TIPOVI PRELAZA I NOMENKLATURA

Postoji više načina za označavanje elektronskih stanja i odgovarajućih prelaza, zavisno od toga koje svojstvo datog stanja treba istaći. Ako je važna samo multipletnost, onda se samo naznači da li je stanje singletno S_0 , S_1 , $S_2\dots S_n$ ili tripletno T_1 , $T_2 \dots T_n$, kao što je korišćeno u prethodnom odeljku. Ako treba istaći simetriju stanja onda će se koristiti simboli teorije grupa. To je ilustrovano na primeru benzola, sl.3.3.



sl.3.3. Singletni termovi benzola i njihova nomenklatura

Na slici su prikazana samo singletna elektronska stanja, bez oscilatorne strukture. Osnovno stanje je označeno sa ${}^1\text{A}_{1g}$ a prvo pobuđeno sa ${}^1\text{B}_{2u}$. Prvom prelazu ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{2u}$ odgovara talasna dužina od oko 256 nm, drugom ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{1u}$ talasna dužina od oko 200 nm, dok se treći ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{E}_{1u}$ na oko 180 nm nalazi u dalekoj ultraljubičastoj oblasti. Prva dva prelaza su zabranjena po simetriji, ali se ipak javljaju usled postojanja elektronsko-oscilatorne interakcije, a tek je treći dozvoljen. Maksimalne vrednosti koeficijenata apsorbancije za ove prelaze iznose 250, 8800 i 68000 [l/mol·cm] respektivno, što odražava razliku u verovatnoćama ovih prelaza. Na sl. 3.3. za ove prelaze su naznačeni i odgovarajući simboli po Platru [21], ${}^1\text{L}_b$, ${}^1\text{L}_a$ i ${}^1\text{B}$ koji se naročito često koriste kada se razmatraju apsorpcioni spektri benzola i njegovih derivata. Prelazi se označavaju i prema tipu molekulskih orbitala između kojih se vrši prelaz. Tako postoje prelazi $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, gde je sa zvezdicom označena viša, nepotpunjena orbitala na koju se vrši prelaz. Odgovarajuće pobuđeno stanje označava se sa (π, π^*) ,

(n, π^*) i (n, σ^*) . Kod aromatičnih molekula javljaju se prelazi tipa $\pi \rightarrow \pi^*$ i $n \rightarrow \pi^*$ a odgovarajući nivoi mogu biti singletni ili tripletni. Prelazi tipa $n \rightarrow \sigma^*$ javljaju se po pravilu kod zasićenih ugljovodonika ako imaju supstituente sa (n) elektronima. Kao što je već pomenuto prelazi $n \rightarrow \pi^*$ tipa obično imaju male intenzitete i kad su dozvoljeni po simetriji. Vrednost ϵ se kreće od nekoliko desetina do nekoliko stotina. Ova karakteristika se koristi pri identifikaciji tipa elektronskog prelaza.

3.2. INTENZITET APSORPCIJE

Ako monohromatski snop svetlosti intenziteta I_0 pada normalno na uzorak debljine (d) , koji sadrži (n) molekula po jedinici zapremine sposobnih da apsorbuju, tada će intenzitet svetlosti (I) koji prođe kroz uzorak biti

$$I = I_0 \cdot e^{-\sigma n d} = I_0 \cdot e^{-\mu d} \quad (3.2)$$

gde je (σ) - molekulski apsorpcioni presek (ima dimenzije površine) ili molekulski apsorpcioni koeficijent, a (μ) je koeficijent apsorpcije. Obe ove veličine zavise od prirode supstance i talasne dužine svetlosti.

Kada je uzorak koji apsorbuje u obliku rastvora, broj molekula sposobnih da apsorbuju zavisi od koncentracije i obično se izražava pomoću molekulske koncentracije

$$n \left[\frac{\text{molekula}}{\text{l}} \right] = N_A \cdot C \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \quad (3.3)$$

Ako se ovo zameni u jednačini (3.2), dobija se zakon apsorpcije (Lambert-Berov zakon) u obliku koji se najčešće koristi u apsorpcionoj spektrometriji.

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cd} \quad (3.4)$$

Veličina (ϵ) naziva se koeficijent apsorbancije, a često samo koeficijent apsorpcije kada je jasno o kojoj se veličini radi. On zavisi od prirode supstance (ili tačnije od prirode čestica koje apsorbuju) i talasne dužine svetlosti. Pri većim koncentracijama zavisi i od koncentracije, tako da jednačina (3.4) važi samo za male koncentracije.

Veličina koja se direktno meri pri registraciji apsorpcionih spektara je apsorbanca (A), koja se definiše kao negativan dekadni logaritam transparencije i povezana je sa koeficijentom apsorbancije preko relacije:

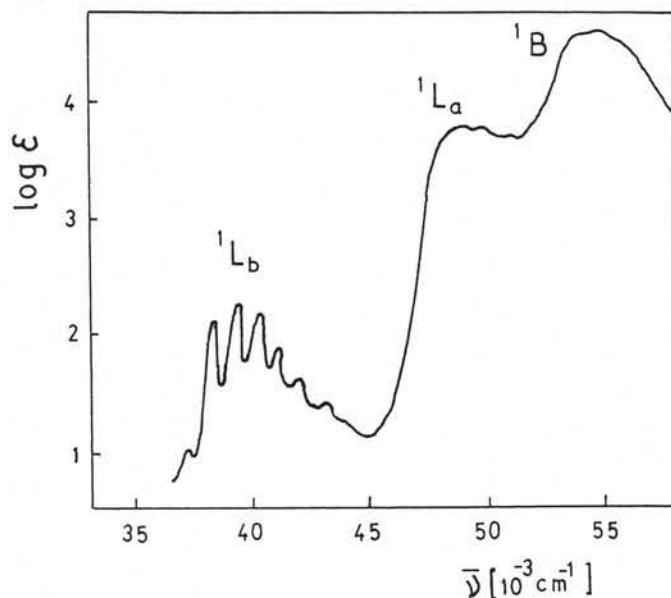
$$A = - \log \frac{I}{I_0} = \epsilon cd \quad (3.5)$$

Apsorpcioni spektar predstavlja krivu koja se dobija nanošenjem veličine (ϵ) u funkciji talasne dužine (λ) ili talasnog broja (v). Ako je velika razlika u vrednostima koeficijenta apsorbancije za pojedine apsorpcione trake, tada se umesto (ϵ) uzima ($\log \epsilon$) što je ilustrovano na slici 3.4 na kojoj je prikazan apsorpcioni spektar benzola. Površina ispod krive koja predstavlja jednu apsorpcionu traku, a koja odgovara jednom elektronsko-

oscilatornom prelazu, jednaka je integralu $\int_{v_1}^{v_2} \epsilon(v) dv$ i direktno je proporcionalna sili oscilatora (f)

$$f = 4,32 \cdot 10^{-9} \int_{v_1}^{v_2} \epsilon(\bar{v}) d\bar{v} \quad (3.6)$$

Sila oscilatora predstavlja meru intenziteta prelaza, to jest verovatnoću prelaza (jednačina 2.4.) i omogućava poređenje eksperimentalnih i teorijskih rezultata. Za potpuno dozvoljen prelaz vrednost $f = 1$. Vrednostima sile oscilatora od 0,1-1,0 odgovaraju približne vrednosti ekstinkcionog koeficijenta od 10.000 do 100.000 [l/mol·cm]. Pri eksperimentalnom određivanju sile oscilatora kao problem se javlja preklapanje apsorpcionih traka koje odgovaraju različitim elektronskim prelazima, pri čemu je često slučaj da je intenzitet jedne trake mnogo veći od intenziteta druge. Ponekad se trake ne mogu razdvojiti.



sl. 3.4. Apsorpcioni spektar benzola u n-heptanu.

3.3. UTICAJ STRUKTURE MOLEKULA NA SPEKTRALNE KARAKTERISTIKE

Oblik apsorpcionog spektra (položaj i intenzitet apsorpcionih traka, oscilatorna struktura) zavisi od strukturnih karakteristika molekula. Nekada je samo deo molekula odgovoran za spektralne karakteristike koje se zapažaju. Taj deo molekula naziva se hromofor. Generalno položaj spektra zavisi od veličine delokalizovanog π - sistema u datoј klasi molekula. Ukoliko je taj sistem veći (u jednoj dimenziji) spektar se pomera ka dužim talasima. Kod policikličnih aromatičnih ugljovodonika sa kondenzovanim prstenovima, izraženo je pomeranje ka dužim talasima (batohromno pomeranje) sa svakim novim prstenom u lancu | 5 | . Pri tome je batohromno pomeranje 1L_a trake veće od pomeranja 1L_b trake, tako da već kod antracena traka 1L_a ima najveću talasnu dužinu, a s obzirom na njen relativno veliki intenzitet, potpuno prepokriva 1L_b traku, koja se stoga nevidi. Ukoliko se povećava broj kondenzovanih prstenova (ali bočno), ili sukcesivno sa povećanjem dužine lanca, celokupno batohromno pomeranje je manje, a odnos pomeranja pojedinih traka je drugačiji. Sam broj fenilnih prstenova u molekulu nije odlučujući faktor koji utiče na položaj spektra, već mogućnost njihove konjugacije. Ako su fenilni prstenovi razdvojeni alkil grupom, ili ako postoji prostorna prepreka pa fenilni prsten nije u istoj

ravni sa ostatom molekula, dolazi samo do delimične konjugacije ili ona potpuno izostaje. Tada se najduži linearni segment molekula, to jest najduži π -segment, ponaša kao dominantni hromofor i određuje karakteristike spektra [6].

Planarnost molekula ima odlučujući uticaj na oscilatornu strukturu apsorpcionih traka. Eksperimentalno je provereno da planarni molekuli sa visokom simetrijom imaju apsorpcione spektre sa dobro razrešenom oscilatornom strukturom. Takođe je zapaženo da ako se u molekul, koji nije planaran, uvede grupa koja kao most povećava planarnost, povećava se i razrešenost oscilatorne strukture u apsorpcionom spektru.

Veliki deo među brojnim organskim supstancama čine heterociklična jedinjenja. Heterociklični molekuli su oni kod kojih je jedan ili više ugljenikovih atoma u prstenu zamenjeno atomom nekog drugog elementa. Najčešće su to azot, kiseonik i sumpor. Obično su to petočlani ili šestočlani prstenovi, koji su često kondenzovani sa jednim ili više benzolovih prstenova. U daljem tekstu biće reči samo o azotu kao heteroatomu.

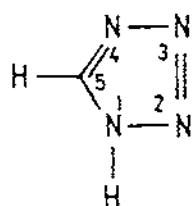
U šestočlanom prstenu piridina atom azota je vezan sa dve σ i jednom π vezom (sp^2 hibridizacija), kao i atomi ugljenika, tako da konjugovani sistem prstena sadrži šest π -elektrona kao kod benzola. Takva veza označava se sa $-N=$. Specifičnost je u tome što se dva preostala elektrona azota nalaze na popunjenoj nevezujućoj orbitali koja se nalazi u ravni prstena (slika 2.3.b). Zbog veće elektronegativnosti atoma azota od atoma ugljenika, gustina π nanelektrisanja u prstenu više nije podjednako raspoređena na sve atome kao kod benzola, već je najveća gustina na atomu azota. U ovom slučaju atom azota ima elektron-akceptorski karakter. Prisustvo heteroatoma nije narušilo aromatičnost prstena, što pokazuju osobine piridina. To potvrđuje i sličnost apsorpcionih spektara piridina i benzola, s tom razlikom što je intenzitet 1L_b trake kod piridina znatno veći. Sa dugotalsne strane ona gotovo sasvim prekriva manje intenzivnu $n \rightarrow \pi^*$ traku. Sa povećanjem broja heteroatoma u šestočlanom prstenu $n \rightarrow \pi^*$ traka postaje dobro izražena.

Kod azota u petočlanom prstenu pirola tri valentna elektrona formiraju sp^2 hibridizaciju u ravni prstena, tako da se sa dve σ veze vezuje sa susednim atomima ugljenika u prstenu, dok je trećom σ vezom vezan za atom vodonika. Preostala dva elektrona nalaze se na orbitali koja ima karakter π -orbitale i koja je normalna na ravan prstena kao kod furana (slika 2.3.d). Ova orbitala sa četiri π -orbitale atoma ugljenika obrazuju konjugovani sistem sa šest elektrona. Ovako vezan azot ima elektron-donorski karakter i obeležava se sa $>N-$. Prema Hikelovom pravilu, da je stabilnost najveća

kada broj elektrona u konjugovanom sistemu prstena iznosi $4n+2$ ($n=0,1,2\dots$), aromatičnost postoji, međutim osobine pirola ukazuju da je ona samo delimična. Apsorpcioni spektar pirola je pomeren ka kraćim talasima u odnosu na spektar benzoila, ali i u odnosu na spektar analognog ugljovodonika ciklopentadiena koji nije aromatičan. $n\rightarrow\pi^*$ prelaz nije identifikovan ni kada je u prstenu prisutan još jedan atom azota.

Kada je petočlani ili šestočlani prsten sa jednim heteroatomom kondenzovan sa jednim ili više benzolovih prstenova, analogiju apsorpcionih spektara treba tražiti kod ugljovodonika koji sadrže isti broj i raspored aromatičnih prstenova. Tako naprimjer apsorpcioni spektar indola i hinolina analogan je spektru naftalina, a spektar karbazola spektru fenantrena. To znači da heteroatom u petočlanom prstenu nije ekvivalentan metil grupi već grupi $\text{—CH}=\text{CH—}$.

Petočlani prsten tetrazola koji se ispituje u ovom radu sadrži maksimalan broj heteroatoma - četiri. Jedan atom azota je vezan kao u pirolskom prstenu, a ostala tri kao u piridinskom prstenu.



To znači da u jednom prstenu imamo atome azota sa različitim elektronskim karakteristikama, što rezultira u specifičnom karakteru tetrazola. Različiti kvantomehanički proračuni pokazuju da je najveća elektronska gustina na azotu 1 i 4, a najmanja na atomu ugljenika [23,24]. Za apsorpcioni spektar tetrazola u ultraljubičastoj oblasti karakteristična je mala vrednost koeficijenta apsorbancije. Maksimum apsorpcionog spektra tetrazola u vodi (pH 1,5) iznosi 203 nm, a koeficijent apsorbancije iznosi samo 178 l/mol cm [25]. Karakter apsorpcionih spektara derivata tetrazola određen je prirodom i mestom supstituenta u prstenu. Najveće povećanje intenziteta apsorpcije zapaža se kod 5-feniltetrazola.

3.4. UTICAJ SUPSTITUENATA

Ako se u molekulu jedan atom vodonika zameni sa nekom grupom atoma, supstutentom, tada dolazi do promene elektronske raspodele, molekul menja simetriju, a to utiče na verovatnuću prelaza. U apsorpcionom spektru se javlja manje ili veće bathochromno pomeranje apsorpcionih maksimuma, kao i promena intenziteta traka. Uticaj supstituenta se obično razlaže na induktivni i rezonantni efekat. Pri tome se smatra da se deo ukupnog uticaja supstituenta dešava usled elektrostatičkog mehanizma (induktivni efekat), a deo putem delokalizacije nanelektrisanja, tj. elektrona (rezonantni efekat).

Induktivni efekat predstavlja pomeranje nanelektrisanja duž veza usled dejstva susedne polarne veze ili susedne grupe. Do polarizacije veze dolazi usled različite elektronegativnosti atoma koji je okružuju. Ovakva polarna veza, odnosno dipol, utiče na susedne veze induktivnim dejstvom privlačenja (akceptor) ili odbijanja (donor) elektrona. Ovaj efekat brzo opada sa rastojanjem. Elektrostatičko delovanje može da se vrši i kroz prostor (efekat polja).

Induktivni elektron-akceptori su svi halogeni atomi, kao i najčešći heteroatomi, azot i kiseonik, koji su negativniji od ugljenika. To su takođe cijano (CN), karboksilna (CO_2H) i nitro (NO_2) grupa, dok je metil (CH_3) grupa induktivni elektron-donor.

Rezonancija se može objasniti samo pomoću pojmove kvantne mehanike, a kvalitativno adekvatan opis se dobija pomoću koncepta rezonantnih struktura, tj. rezonantnog hibrida. Rezonantni elektron-donori su svi halogeni atomi, hidroksi (OH), amino (NH_2), metil grupa i dr. dok su rezonantni elektron-akceptori, cijano, nitro i karboniľna grupa ($\geq \text{C}=\text{O}$).

Generalno se uzima da induktivni efekat podjednako i u istom smeru utiče kako na osnovno, tako i na pobuđeno stanje, tako da je promena energije prelaza mala, pa je malo i pomeranje spektra. Odavde bi se moglo zaključiti da je pomeranje onda uglavnom rezultat rezonantnog efekta. Može se smatrati izvesnim da induktivni efekat, u odsustvu rezonantnog efekta, ne utiče znatnije na spektar. Međutim kada je prisutan i rezonantni efekat, pogotovo ako je velik, induktivni efekat se ne može zanemariti.

Uticaj supstituenata je i eksperimentalno i teorijski najviše i najdetaljnije proučavan kod benzola jednim, dva ili tri supstituenta. Uprkos znatnom uticaju, najveći broj supstituenata ne izaziva velike promene u obliku spektra, niti se javljaju nove trake, već se javlja samo modifikacija osnovnog spektra. Zato je uobičajeno da se uticaj

supstuenata opisuje kao perturbacija, utoliko veća ukoliko je veća rezonantna interakcija. Ukoliko je supstuent kompleksniji, spektar gubi strukturu i postaje difuzniji.

Tabela 3.1 - Položaji i intenziteti apsorpcionih traka derivata benzola u vodi

R	1L_b		1L_a	
	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [$\text{dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$]	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [$\text{dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$]
H	254	204	203,5	7400
NH_3^+	254	160	203	7500
CH_3	261	225	206,5	7000
I	257	700	207	7000
Cl	263,5	190	209	7400
Br	261	192	210	7900
OH	270	1450	210,5	6200
OCH_3	269	1480	217	6400
SO_2NH_2	264,5	740	217,5	9700
CN	271	1000	224	1300
CO_2^-	268	560	224	8700
CO_2H	273	970	230	11600
NH_2	280	1430	230	8600
O ⁻	287	2600	235	9400
NHCOCH_3	-	-	238	10500
COCH_3	-	-	245,5	9800
CHO	-	-	249,5	11400
NO_2	-	-	268,5	7800

U tabeli 3.1. date su talasne dužine maksimuma 1L_b i 1L_a trake u spektru benzola, kao i odgovarajući koeficijenti apsorbancije za veći broj supstuenata, prema Dounu i Vandenburgtu [26]. Pomeranja spektra nema jedino za ion NH_3^+ , kod koga nema mogućnosti za rezonanciju jer slobodan par elektrona azota obrazuje vezu sa protonom. Najveće pomeranje izaziva nitro grupa i supstituenti sa karbonilnom grupom. Zbog preklapanja sa 1L_a trakom prva 1L_b traka se kod ovih spektara ne vidi. Ovako veliko

batohromno pomeranje objašnjava se postojanjem intramolekulskog prenosa nanelektrisanja od fenilnog prstena ka nitro grupi, pri pobudivanju.

Ako se supstituenti u tabeli 3.1. podele na elektron-akceptore i elektron-donore, i poredaju po rastućim vrednostima pomeranja ($\Delta\lambda$) 1L_a trake, tada se dobiju sledeća dva niza:

- elektron-donori $\Rightarrow \text{CH}_3 < \text{Cl} < \text{Br} < \text{OH} < \text{OCH}_3 < \text{NH}_2 < \text{O}^- < \text{NHCOCH}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$
- elektron-akceptori $\Rightarrow \text{NO}_2 > \text{CHO} > \text{COCH}_3 > \text{CO}_2\text{H} > \text{CO}_2^- = \text{CN} > \text{SO}_2\text{NH}_2 > \text{NH}_3^+$

Veoma korisna kvantitativna relacija, koja povezuje strukturu i reaktivnost u jednoj seriji aromatičnih molekula, predstavlja Hametova jednačina. Hamet [27] je našao da se konstanta ravnoteže, ili brzina reakcije, koja se dešava na centru R, u meta- ili para-supstituisanom derivatu benzola tipa X - C₆H₄ - R, može odrediti pomoću odgovarajuće konstante za nesupstituisani derivat (X = H), ako su poznata dva parametra. Konstanta (σ) supstituenta (X), koja je merilo efekta zamene atoma vodonika sa odgovarajućim supstituentom, i zato zavisi od položaja supstituenta u odnosu na reakcioni centar (σ_{meta} i σ_{para}), a ne zavisi od prirode i uslova reakcije. Pozitivne vrednosti imaju elektron-akceptorski supstituenti, a negativne elektron-donori. Drugi parametar je konstanta reakcije (ρ), koja zavisi od prirode i uslova reakcije (rastvarač, temperatura) i predstavlja meru osetljivosti date reakcije na elektronske efekte supstituenta. Hametova jednačina ima oblik

$$\log K_x = \log K_0 + \rho\sigma \quad (3.7)$$

gde su (K_x) i (K_0) konstante ravnoteže supstituisanog i nesupstituisanog derivata benzola. Isti je oblik i ako se umesto konstanti ravnoteže uzmu odgovarajuće konstante brzine reakcije. Pri jonozaciji benzoeve kiseline u vodi na temperaturi od 25°C vrednost $\rho = 1$.

Primenjivost Hametove jednačine proverena je na velikom broju reakcionalih serija [28, 29]. Zbog svoje jednostavnosti i dostupnosti, korelacije tipa Hametove jednačine postale su vrlo rasprostranjene pri opisu i nekih drugih fenomena sem ravnoteže ili brzine reakcije. Međutim u mnogim slučajevima korelacija nije zadovoljavajuća korišćenjem

originalnih konstanti supstituenata (σ_p) i (σ_m). To je dovelo do određivanja znatnog broja novih konstanti, što otežava primenu Hametove jednačine. Svejn i Lapton [30] su pokazali da većina ovih konstanti nije nezavisna već da se mogu izraziti pomoću dva nova skupa konstanti (F) i (R). Ove konstante se razlikuju za pojedine supstituente, a izražavaju ideo induktivnog (F) i rezonantnog (R) efekta za dati supstituent. Neka konstanta (σ) može se izraziti kao linearna kombinacija od (F) i (R):

$$\sigma = f \cdot F + r \cdot R \quad (3.8)$$

gde su (f) i (r) parametri koji izražavaju učešće odgovarajućih efekata za dati tip konstante (σ). U tabeli 3.2 date su vrednosti konstanti σ_p , σ_m , F i R za neke supstituente.

Tabela 3.2. - Vrednosti konstanti supstituenata

Supstituent	Formula	σ_p	σ_m	F	R
Acetil	COCH ₃	0,310	0,390	0,679	-0,071
Amino	NH ₂	-0,660	-0,160	0,037	-0,681
Bromo	Br	0,232	0,391	0,727	-0,176
Cijano	CN	0,660	0,560	0,847	0,184
Fenil	C ₆ H ₅	-0,010	-0,060	0,139	-0,088
Fluoro	F	0,062	0,337	0,708	-0,336
Hidroksi	OH	-0,370	0,121	0,487	-0,643
Hloro	Cl	0,227	0,373	0,690	-0,161
Jodo	I	0,180	0,352	0,672	-0,197
Karboksi	CO ₂ H	0,450	0,370	0,552	0,140
Metil	CH ₃	-0,170	-0,069	-0,052	-0,141
Metoksi	OCH ₃	-0,268	0,115	0,413	-0,500
Nitro	NO ₂	0,778	0,710	1,109	0,155

Supstitucija u orto položaju propraćena je dodatnim efektima, kao što su strukturne smetnje, mogućnost formiranja vodonične veze, veći uticaj induktivnog efekta

sa obzirom na manje rastojanje od reakcionog centra, te je odgovarajuća konstanta određena samo za neke klase derivata [31].

3.5. UTICAJ OKRUŽENJA

Najčešće se molekuli proučavaju u rastvoru, gde su izloženi uticaju molekula rastvarača koji ih okružuju, što može da dovede do znatnih promena njihovih karakteristika pa samim tim i spektara u odnosu na izolovan molekul, tj. molekul u razređenom gasu. Obično se zapaža pomicanje spektra ka dužim talasima u odnosu na onaj u gasovitoj fazi, a veličina pomeranja zavisi od specifične prirode interakcije rasvorenog molekula i rastvarača. U rastvoru dolazi do porasta intenziteta apsorpcije a spektri su generalno difuzniji nego u gasnoj fazi.

Dejstvo okruženja se može podeliti na dve glavne grupe:

- I. *Kolektivno dejstvo* okruženja kao dielektrične sredine, putem univerzalnih međumolekulskeh sila
- II. *Specifično mikrodejstvo* molekula rastvarača na određene delove strukture rasvorenog molekula.

3.5.1. Univerzalno međumolekulsко dejstvo u rasvoru

Univerzalno međumolekulsko dejstvo sastoji se iz nekoliko komponenata:

1. Dejstvo permanentnog električnog dipola rasvorenog molekula sa stalnim električnim dipolima molekula rastvarača orijentisanih oko njega (orientacioni efekat)
2. Interakcija permanentnog dipola molekula i njime indukovanih dipola rastvarača, kao i interakcija stalnih dipola rastvarača i njima indukovanoj dipoli u rasvorenom molekulu (indukcioni efekat)
3. Disperziona interakcija između momenta prelaza (pri apsorpciji fotona) i njime indukovanih dipola rastvarača (polarizacioni efekat).
4. Dejstvo disperzionih Vander-Valsovih sila privlačenja.

Pomeranja spektara (apsorpcionih i emisionih) usled dejstva rastvarača bilo je predmet mnogih teorijskih razmatranja [32-36].

Bahšiev [37] daje za pomeranja apsorpcionog spektra izraz:

$$\Delta\bar{v}_a = \frac{2n_0^2 + 1}{n_0^2 + 2} \left[C_1^a \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \right) + C_2^a \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \right] + C_3^a \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + C_4^a \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (3.14)$$

gde su koeficijenti C_i jednaki:

$$C_1^a = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2p_o(p_o - p_e \cos\phi)}{hca^3} \quad (3.15)$$

$$C_2^a = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p_o^2 - p_e^2}{hca^3} \quad (3.16)$$

$$C_3^a = \frac{(\alpha_o - \alpha_e)}{hca^3} \left(\frac{3}{2} \frac{J \cdot J'}{J + J'} \right) \quad (3.17)$$

$$C_4^a = \frac{e^2 \cdot f}{8\pi^2 m_e c^2 \bar{v}_0 a^3} \quad (3.18)$$

$\Delta\bar{v}_a$ - razlika talasnih brojeva maksimuma apsorpcionog spektra u rastvoru i u gasu,

n_0 i n - indeks prelamanja ekstrapoliran za beskonačno veliku talasnu dužinu (u praksi

žutu liniju Na) i indeks prelamanja u oblasti ispitivanog prelaza,

ϵ_0 i ϵ - dielektrična konstanta za vakuum i relativna dielektrična konstanta rastvarača,

p_o i p_e - dipolni momenti rastvorenog molekula u osnovnom i pobuđenom elektronskom stanju

a - Onsagerov radijus, a to je radijus sfere dejstva reaktivnog polja okruženja na dipolni momenat rastvorenog molekula koji se nađazi u centru sfere

ϕ - ugao između pravaca vektora dipolnih momenata p_g i p_e

α_o i α_e - polarizabilnost rasvorenog molekula u osnovnom i pobuđenom stanju

J i J' - potencijal jonizacije molekula rastvarača i rastvorenog molekula (uzeto da je potencijal jonizacije J jednak u osnovnom i pobuđenom stanju)

f i \bar{v}_0 - sila oscilatora i talasni broj elektronskog prelaza u gasovitoj fazi.

Prvi član u jednačini (3.14) u uglastim zagradama odnosi se na orijentaciono-indukcioni efekat za slučaj polaznog molekula u nepolarnom ili umereno polarnom rastvaraču, što je najčešći slučaj. Vrednosti koeficijenata C_1^a i C_2^a mogu da budu

pozitivne i negativne što zavisi od razlike dipolnih momenata. Treći i četvrti član odnose se na polarizaciono disperzionalni efekat i uvek dovode do batochromatskog pomeranja spektra, a u slučaju kada je rastvoren molekul nepolaran ($p_0 = p_e = 0$) oni određuju i ukupno pomeranje u odnosu na gasnu fazu. Pri tome je vrednost koeficijenta C_4^a praktično određena vrednošću sile oscilatora, odnosno verovatnoćom prelaza, pa se za malo verovatne prelaze može zanemariti [37].

Kavski razmatra dejstvo okruženja samo na polarne molekule i za pomeranje apsorpcionog spektra dobija sledeću jednačinu [36,38]:

$$\Delta\bar{v}_a = \frac{m_2 - m_1}{2} f(\epsilon, n) - m_2 g(n) + \text{const} \quad (3.19)$$

gde su:

$$m_1 = \frac{(p_e - p_0)^2}{\beta a^3} \quad (3.20)$$

$$m_2 = \frac{p_e^2 - p_0^2}{\beta a^3} \quad (3.21)$$

$$f(\epsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (3.22)$$

$$g(n) = \frac{3}{2} \frac{n^4 - 1}{(n^2 + 2)} \quad (3.23)$$

$$\beta = 2\pi\epsilon hc$$

Kada se uporedi sa jednačinom Bahšieva vidi se da je:

$$\frac{m_1 - m_2}{2} = C_1^a$$

$$m_2 = 2C_2^a$$

odnosno orijentaciono-indukcioni deo jednačine (3.14) odgovara jednačini (3.19). Prvi članovi su identični, a drugi član jednačine (3.19) je za približno 1,8 puta veći od odgovarajućeg u jednačini (3.14) nezavisno od promene indeksa prelamanja (n). Činjenica da je pomeranje apsorpcionog spektra usled dejstva rastvarača funkcija dipolnog momenta molekula, omogućava da se pomoću jednačine (3.19) u kombinaciji sa odgovarajućom jednačinom za pomeranje fluorescentnog spektra [38], odredi dipolni moment rastvorenog molekula u pobudnom stanju (p_e), ako je poznat dipolni momenat u osnovnom stanju

(p_o). Ako su momenti (p_o) i (p_e) kolinearni, mogu se odrediti obe vrednosti simultano [39]. Onsagerov radijus (a) obično je blizak vrednosti radijusa molekula koji se može odrediti na osnovu strukture molekula, ili za jednostavnije molekule (ako je supstanca u tečnom stanju - rastvarač) pomoću zapremlje koja pripada jednom molekulom u tečnosti. Onsagerov radijus za složenje molekule može se odrediti eksperimentalno pomoću relativnog pomeranja apsorpcionog spektra u smeši nepolarnog i polarnog rastvarača. Pod uslovom da je odnos dipolnog momenta i kuba Onsagerovog radijusa p/a^3 znatno veći od odgovarajućeg odnosa za molekule rastvarača, Gorodiskij i Bahšiev [40] su izveli izraz za relativno pomeranje apsorpcionog spektra $\Delta\bar{v}_a^{rel}$

$$\ln\left(\frac{1}{\Delta\bar{v}_a^{rel}} - 1\right) = \ln\left(\frac{1}{x} - 1\right) + l \frac{\langle p_s^{II} \rangle^2}{a_s^3} \beta_{II} - l \frac{\langle p_s^I \rangle^2}{a_s^3} \beta_I - \frac{p_o^2}{a^3} (\beta_I - \beta_{II}) \quad (3.24)$$

gde je:

$$\beta_{I,II} = \frac{1}{\beta kT} \frac{\epsilon_{I,II} - 1}{\epsilon_{I,II} + 2} \quad (3.25)$$

$$\Delta\bar{v}_a^{rel} = \frac{\bar{v}_a^I - \bar{v}_a}{\bar{v}_a^I - \bar{v}_a^{II}} \quad (3.26)$$

Simboli (I) i (II) odnose se na nepolarni i polarni rastvarač respektivno. $\langle p_s^I \rangle$ i $\langle p_s^{II} \rangle$ su srednji dipolni momenti molekula rastvarača, a (a_s) njihov srednji Onsagerov radijus (biraju se rastvarači kod kojih je $a_s^I \approx a_s^{II}$). Veličina (l) je empirijski parametar blizak jedinici ($l \approx 1$), a (x) je molski udeo polaznog rastvarača u smeši. Veličine (ϵ_I) i (ϵ_{II}) su dielektrične konstante nepolarnog i polarnog rastvarača.

Ako se leva strana jednačine (3.24) nanosi u funkciji od prva tri člana sa desne strane (koji zavise samo od karakteristika rastvarača i njihovog odnosa) dobija se prava linija sa odsečkom koji je jednak $\frac{p_o^2}{a^3} (\beta_I - \beta_{II})$. Na taj način sa grafika se određuje odnos p_o^2 / a^3 , a pomoću njega dipolni moment rastvorenog molekula u osnovnom stanju, ili ako je (p_g) poznato, može se odrediti Onsangerov radijus datog molekula [41,42].

3.5.2. Specifične međumolekulske interakcije u rasvoru

Specifično međumolekulsko dejstvo predstavlja interakciju rastvorenog molekuла sa jednim ili sa nekoliko susednih molekula rastvarača i zavisi od specifičnih hemijskih svojstava kako rastvorenog molekula, tako i molekula rastvarača. Specifični efekti se javljaju usled interakcije sa prenosom naelektrisanja, usled uspostavljanja vodonične veze ili usled procesa ionizacije (disocijacija i protonacija).

Energija specifičnih interakcija ($\sim \text{kJ/mol}$) je mnogo manja od energije hemijske veze ($\sim 10^2 \text{ kJ/mol}$) a veća od energije Vandervalsovskih interakcija ($\sim 10^{-1} \text{ kJ/mol}$).

Formiranje kompleksa s prenosom naelektrisanja

Do obrazovanja kompleksa sa prenosom naelektrisanja može da dođe ako su u rastvoru aromatičnog ugljovodonika prisutni molekuli koji imaju dovoljno jaka elektron-akceptorska svojstva da sa rastvorenim aromatičnim molekulom (elektron-donor) obrazuju kompleks sa delimičnim ili potpunim prenosom jednog elektrona. Pri tome se u apsorpcionom spektru javlja nova apsorpciona traka sa dugotalsne strane koja odgovara takozvanom CT (charge-transfer) prelazu. Najčešće se kao elektron-akceptor koriste molekuli joda I_2 , p-hloranil i 1,3,5-trinitrobenzol [5]. Formiranje kompleksa u rastvoru je reverzibilan proces.

Formiranje kompleksa sa vodoničnom vezom

Rasvoren molekul može da obrazuje kompleks sa vodoničnom vezom sa molekulima rastvarača sposobnog za obrazovanje H-veze (aktivan rastvarač), ili sa nekim drugim aktivnim molekulima prisutnim u neaktivnom rastvaraču. Prisustvo vodonične veze utiče na položaj apsorpcionog spektra, međutim pomeranje nije funkcija od jačine vodonične veze samo u osnovnom stanju, već od razlike energija obrazovanja vodonične veze u osnovnom i pobuđenom stanju. To znači da pomeranje spektra zavisi od prirode energetskih nivoa koji učestvuju u prelazu. Kod $\pi\pi^*$ - prelaza molekul u pobuđenom stanju obrazuje jaču vodoničnu vezu nego u osnovnom, što znači da je stabilizacija pobuđenog stanja veća od osnovnog. To dovodi do pomeranja apsorpcionog spektra ka

dužim talasima u odnosu na rastvor bez vodonične veze, a pri povećanju H-aktivnosti rastvarača ovo pomeranje se povećava. Suprotno tome pri pobuđivanju $n\pi^*$ -stanja dolazi do slabljenja vodonične veze, tako da se spektar pri povećanju H-aktivnosti rastvarača pomera ka kraćim talasima. Ovakvo različito ponašanje spektra može da pomogne pri identifikaciji prirode ispitivanog prelaza.

Protolitički procesi

Poseban slučaj predstavlja interakcija rastvorenog molekula sa rastvaračem u prisustvu različite koncentracije vodonikovih jona, što je okarakterisano veličinom pH rastvora, a pri većim koncentracijama jona veličinom funkcije H_0 . Ako molekul ima centar (atom, atomska grupa i sl.) koji može da se protonira ili deprotonira, a često i jedan i drugi, tada položaj i intenzitet apsorpcionog spektra zavisi od vrednosti pH, odnosno H_0 rastvarača.

Centar koji može da se deprotonira predstavlja funkcionalna grupa u molekulu, koja sadrži atom vodonika kovalentno vezan za elektronegativni atom kao što su azot, kiseonik ili sumpor. Usled polarizacije veze između ovakvog atoma i vodonika dolazi do njenog slabljenja, a molekul postaje osjetljiviji na dejstvo polarnog rastvarača. Ako je veza atoma vodonika sa ostatkom molekula dovoljno slaba, a solvataciona sposobnost rastvarača dovoljno velika, pozitivno polarizovan atom vodonika može biti odvojen od ostatka molekula, te se dobija solvatirani jon vodonika i negativno nanelektrisan ostatak molekula - anijon. Ovaj proces naziva se disocijacija. Sposobnost molekula da disocira okarakterisana je konstantom disocijacije K_1 , koja je utoliko veća ukoliko je ova sposobnost molekula veća. U praksi se češće koristi konstanta disocijacije $pK_1 = - \log K_1$. Najčešće se kao centri disocijacije javljaju heteroazot u prstenu tipa $\geq N-H$ i hidroksilna grupa, bilo da je samostalna ili u okviru karboksilne grupe. Promena elektronske gustine u regionu gde postoji gore opisana veza atoma vodonika, može da izazove slabljenje ili pojačanje veze, usled čega se menja i sposobnost disocijacije molekula u celini.

Centar koji može da se protonira predstavlja funkcionalna grupa koja sadrži atome kao što su azot, kiseonik ili sumpor, koji poseduju par lokalizovanih n-elektrona. Taj par elektrona može biti dat vakantnoj 1s orbitali jona vodonika, pri čemu se formira kovalentna veza. Ovaj proces naziva se protonacija i rezultira u obrazovanju nanelektrisane molekulske forme - katjona. Proton može da potiče od protoniranih molekula rastvarača

ili nekog drugog katjona prisutnog u rastvoru. Najčešće se kao centar protonacije javlja heteroazot u prstenu tipa —N= , zatim karbonilna ili amino grupa. Sposobnost molekula da bude protoniran izražava konstanta protonacije, ali se u praksi ova sposobnost češće izražava pomoću konstante disocijacije odgovarajućeg katjona K_2 , odnosno njenog negativnog logaritma pK_2 . Što je sposobnost protonacije veća vrednost konstante pK_2 je veća. Promena raspodele nanelektrisanja u molekulu dovodi do promene vrednosti pK_2 .

Konstante K_1 i K_2 predstavljaju konstante ravnoteže navedenih protolitičkih procesa, koji se mogu opisati odgovarajućim jednačinama. U opštem slučaju kada imamo reakciju forme A sa formom B, a kao rezultata nastaju forme C i D, proces se može opisati jednačinom:



gde su k_D i k_R konstante brzine direktnе i reverzibilne reakcije respektivno. Brzina direktnе reakcije jednaka je brzini smanjivanja forme A ($-dA/dt$), a brzina reverzibilne reakcije jednaka je brzini njenog povećanja (dA/dt). Kada je dostignuta ravnoteža brzine su iste pa važe relacije:

$$\begin{aligned} -\frac{dA}{dt} &= k_D \{A\}\{B\} \quad i \quad \frac{dA}{dt} = k_R \{C\}\{D\} \\ k_D \{A\}\{B\} &= k_R \{C\}\{D\} \\ \frac{k_D}{k_R} &= K = \frac{\{C\}\{D\}}{\{A\}\{B\}} \end{aligned} \quad (3.28)$$

gde oznaka u velikoj zagradi $\{X\}$ predstavlja aktivnost bilo koje forme $X=A,B,C\dots$ i proporcionalna je koncentraciji $[X]$ iste forme.

$$\{X\} = [X] \gamma_X \quad (3.29)$$

a γ_X je koeficijent aktivnosti.

K se naziva konstanta ravnoteže reakcije i kada se izražava preko aktivnosti odgovarajućih formi, tada je to termodinamička konstanta ravnoteže, a kada se izražava preko koncentracija onda se naziva koncentraciona konstanta K' . Među njima postoji veza:

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} \cdot \frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B} = K' \frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B} \quad (3.30)$$

U slučaju vodenih rastvora, ako rastvoreni molekul označimo sa BH, proces disocijacije može se opisati jednačinom:



a termodinamička konstanta disocijacije biće:

$$K_1 = \frac{\{\text{H}_3\text{O}^+\}}{\{\text{H}_2\text{O}\}} \cdot \frac{[\text{B}^-]}{[\text{BH}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{BH}}}{\gamma_{\text{B}^-}} \quad (3.32)$$

Posle logaritmovanja, s obzirom da je aktivnost vode $\{\text{H}_2\text{O}\}=1$, a da je:

$$-\log K_1 = pK_1$$

$$-\log \{\text{H}_3\text{O}^+\} = \text{pH}$$

dobija se: $pK_1 = \text{pH} + \log \frac{[\text{BH}]}{[\text{B}^-]} + \log \frac{\gamma_{\text{BH}}}{\gamma_{\text{B}^-}}$ (3.33)

$$pK'_1 = \text{pH} + \log \frac{[\text{BH}]}{[\text{B}^-]} \quad (3.34)$$

Pri spektroskopskom određivanju konstante ravnoteže protolitičke reakcije koristi se serija buferskih vodenih rastvora, čija je pH vrednost poznata i ne menja se pri dodatku male koncentracije ispitivane organske supstance. Treći član u jednačini (3.33) odražava interakciju jona B^- sa ostalim jonima u rastvoru i zavisi od ukupne koncentracije i nanelektrisanja svih prisutnih jona. Njegova vrednost je obično konstantna i mnogo manja od vrednosti drugog člana u jednačini, a pomoću poznatog sastava rastvora može se izračunati | 43 |.

Konstanta ravnoteže pK_1 brojno je jednaka vrednosti pH pri kojoj su koncentracije (odnosno aktivnosti) neutralne i disociirane forme jednake pri konstantnoj ukupnoj koncentraciji C.

$$C = [\text{BH}] + [\text{B}^-] \quad (3.35)$$

Odnos koncentracija dve forme može se odrediti pomoću serije apsorpcionih spektara snimljenih za različite pH vrednosti. Obično su apsorpcioni spektri dve forme dovoljno razdvojeni. Za određenu talasnu dužinu, pri kojoj apsorbuju obe forme, ukupna apsorbancija je jednaka zbiru pojedinačnih apsorbancija.

$$A = [BH]\epsilon_{BH}d + [B^-]\epsilon_{B^-}d = C\epsilon d \quad (3.36)$$

gde su ϵ_{BH} i ϵ_{B^-} koeficijenti apsorbancije na datoј talasnoј dužini pri pH vrednostima izvan intervala ($pK \pm 2$) kada je praktično prisutna samo jedna forma, a ϵ je koeficijent apsorbancije rasvora za pH vrednost u blizini ravnoteže. S obzirom na jednačinu (3.35) sledi da je odnos koncentracija jednak

$$\frac{[BH]}{[B^-]} = \frac{A_{B^-} - A}{A - A_{BH}} = \frac{\epsilon_{B^-} - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{BH}} \quad (3.37)$$

a konstanta disocijacije

$$pK_1 = pH + \log \frac{\epsilon_{B^-} - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{BH}} + \log \frac{\gamma_{BH}}{\gamma_{B^-}} \quad (3.38)$$

Ukoliko molekul BH može da se protonira za vodene rasvore važiće jednačina:



Konstanta protonacije pK_2 biće jednaka

$$pK_2 = pH + \log \frac{\epsilon_{BH} - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{BH_2^+}} + \log \frac{\gamma_{BH_2^+}}{\gamma_{BH}} \quad (3.40)$$

Pošto se organski molekuli obično protoniraju pri vrednostima $pH < 0$, za izražavanje koncentracije vodonikovih jona koristi se funkcija H_o , ili neka druga H funkcija, koja se određuje eksperimentalno pomoću grupe srodnih molekula [43,44]. Odnos koncentracija dve forme određuje se na analogan način kao kod disocijacije. Konačan izraz za konstantu protonacije biće

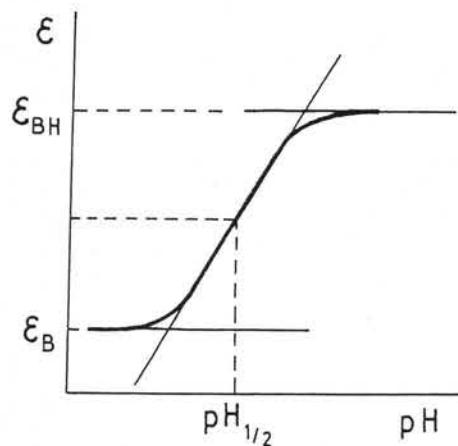
$$pK_2 = H_o + \log \frac{\epsilon_{BH} - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{BH_2^+}} \quad (3.41)$$

gde su ϵ_{BH} i $\epsilon_{BH_2^+}$ koeficijenti apsorbancije neutralne i protonirane forme, a ϵ koeficijent apsorbancije pri H_o u blizini ravnoteže.

Karakteristično je za apsorpcione spektre ispitivanih formi u ravnoteži postojanje izobestične tačke. To je talasna dužina pri kojoj su koeficijenti apsorbancije obe forme jednaki, to jest $\epsilon_{BH} = \epsilon_{BH_2^+}$. Postojanje izobestične tačke ukazuje da se radi o jednostavnoj protolitičkoj reakciji bez dodatnih formi i fenomena. Za takav slučaj je karakteristično i postojanje sigmoidne krive, koja se dobija nanošenjem vrednosti koeficijenta apsorbancije

u funkciji od pH (H_o) , obično za talasnu dužinu koja odgovara maksimumu apsorpcije jedne ili druge forme (slika 3.5).

U idealnom slučaju ovakva kriva ima dve asimptote paralelne sa apscisom i jednu tačku pregiba pri $pH_{1/2} = pK_1$. Odstupanje od idealne sigmoidne krive ukazuje na postojanje još nekih procesa sem disocijacije odnosno protonacije. Određivanje konstante ravnoteže tada se vrši prema metodama opisanim u literaturi [45,46] .



sl. 3.5. Sigmoidna kriva

Konstante ravnoteže pružaju informaciju o proton-donorskoj i proton-akceptorskoj sposobnosti molekula. Promena konstante ravnoteže za dati molekul odražava pre svega promenu elektronske gustine u oblasti centra disocijacije ili protonacije, ali i promenu raspodele nanelektrisanja u molekulu u celini. Ukoliko do promene nanelektrisanja dolazi zbog prisustva nekog supstituenta, promena konstante ravnoteže može da pruži informaciju o karakteru interakcije supstituenta i ostatka molekula.

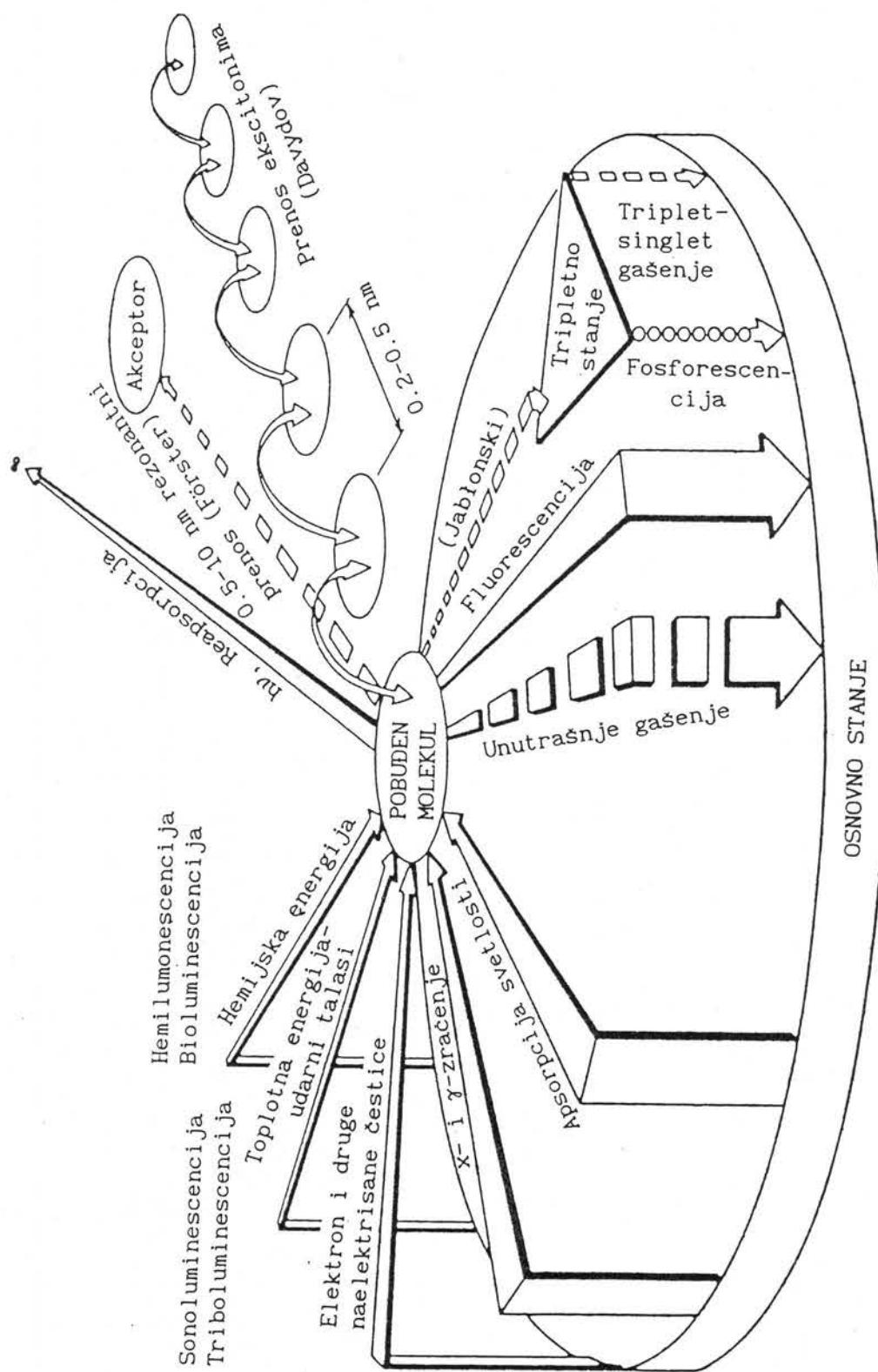
4. LUMINESCENCIJA

Luminescencija je spontani proces emisije elektromagnetskog zračenja (elektronsko-oscilatorni prelazi) pri termodinamičkoj neravnoteži. Fenomenološki posmatrano luminescencija predstavlja višak zračenja nad topotnim zračenjem, koje opisuju zakoni topotnog zračenja. Odatle je očigledno da se luminescencija može eksitovati spoljašnjim neravnotežnim pobuđivanjem. Njena pojava nije vezana za temperaturu tela. Javlja se na temperaturama znatno višim od sobne, ali i na znatno nižim temperaturama (do 4,2 K). Takođe nije vezana za agregatno stanje. Javlja se u gasovima tečnim i čvrstim rastvorima, kao i u kristalima.

Luminescencija kao nauka predstavlja sveukupnost eksperimentalnih i teorijskih saznanja i tumačenja vezanih za nastanak luminescencije i mnogobrojnih procesa neposredno vezanih za pobuđeno stanje i njegovu dezaktivaciju. Taj složeni niz procesa započinje apsorpcijom energije pobuđivanja ispitivane supstance i obuhvata različite vidove intramolekulskog i intermolekulskog prenosa energije pobuđivanja, interakciju luminescentnih centara sa okolinom, kao i njihovu međusobnu interakciju.

Jedan od kriterijuma za podelu luminescencije je način pobuđivanja. Prema ovom kriterijumu luminescencija se deli na:

- fotoluminescenciju (elektromagnetno zračenje)
- radioluminescenciju (brze čestice koje nastaju pri radioaktivnom raspadu i kosmičko zračenje)
- katodoluminescenciju (pobuđivanje elektronima)
- rentgenoluminescenciju (x - zračenje)



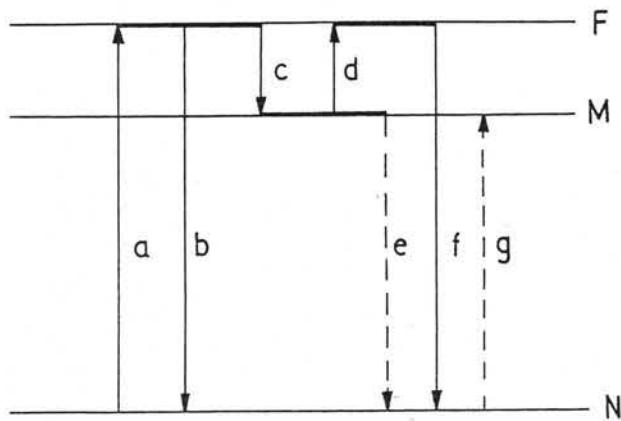
sl. 4.1. Putevi pobudjivanja i dezaktivacije molekula

- hemiluminescencija (energija hemijske reakcije)
- bioluminescencija (energija hemijskih reakcija u živom organizmu)
- sonoluminescencija (zvučni talasi)
- triboluminescencija (udarni talasi)
- termoluminescencija (toplotno pobuđivanje samo kod atoma i dvoatomskih molekula)

Najčešće se za pobuđivanje koristi elektromagnetno zračenje, jer je ovaj metod najselektivniji pogotovo kada se kao izvor koristi laser. Na slici 4.1 prikazani su neki od načina pobuđivanja i načini dezaktivacije pobuđenog molekula.

Pojava luminescencije je davno uočena, a krajem devetnaestog i početkom dvadesetog veka bile su poznate i mnoge osobine i zakonitosti iz oblasti fotoluminescencije organskih molekula. Zapaženo je da postoji kratkoživuće zračenje koje prestaje neposredno po prestanku pobuđivanja i dugoživuće zračenje koje se javlja i posle prestanka pobuđivanja kada se organski molekuli nalaze u čvrstoj fazi, to jest u čvrstim staklastim rastvorima, jako viskoznoj sredini ili kad su adsorbovani na čvrstoj podlozi. Jablonski je proučavao luminescenciju organskih boja kod kojih se javlja dugoživuća emisija | 47,48 |. Da bi objasnio ovo zračenje Jablonski je dao prvi energetski dijagram molekula i uveo pojam metastabilnog stanja - slika 4.2. Pojava dugoživuće emisije objašnjena je postojanjem metastabilnog nivoa M koji se pobuđuje uglavnom preko F nivoa. Dezaktivacija metastabilnog stanja može da se vrši putem direktnog prelaza na N stanje, što je po Jablonskom manje verovatno. Zbog male energetske razlike nivoa F i M veoma je verovatan prelaz sa M na F nivo putem termičke aktivacije a zatim putem emisije sa F nivoa. Emisiju koja nastaje na ova dva načina Jablonski naziva fosforescencijom. Kasnije se prelaz M→F→N naziva "α - fosforescencija" a direktni prelaz M→N "β-fosforescencija" | 49 |. Ovi nazivi su se dugo zadržali. Danas je opšte prihvaćeno da se fluorescencijom naziva emisija koja se javlja između stanja iste multipletnosti, a fosforescencijom emisija koja se javlja pri promeni multipletnosti. Vreme trajanja emisije određeno je srednjim vremenom boravka luminescentnog centra u pobuđenom stanju, to jest srednjim životom pobuđenog stanja.

Dijagram Jablonskog ima veliki značaj jer je skrenuo pažnju na molekulске parametre i na objašnjenje makroskopskih osobina i zakonitosti pomoću ovih parametara. To su bili početci formiranja molekulске fotofizike kao egzaktne naučne oblasti.

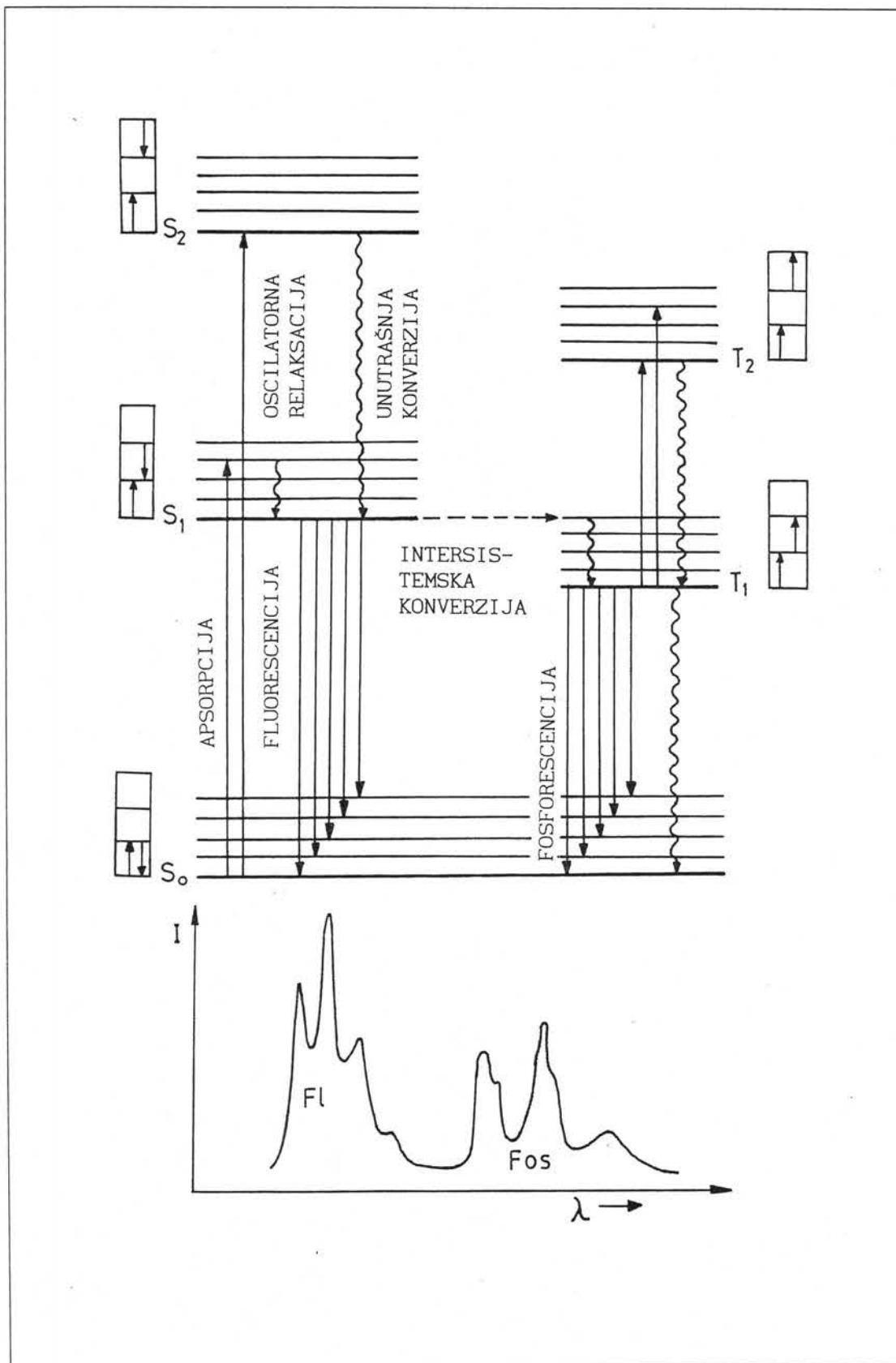


sl.4.2. Dijagram Jablonskog. Elektronski energetski nivoi: N - osnovni nivo, F - fluorescentni nivo, M - metastabilni nivo. Prelazi: a - apsorpcija, b - fluorescencija, c - prelaz na metastabilni nivo, d - termalna aktivacija, d+f i e - fosforescencija, g - apsorpcija jako malog intenziteta.

Kasnija generalizacija dijagrama Jablonskog na osnovu spektroskopskih ispitivanja i kvantnomehaničkih postavki dovela je do opšteg dijagrama elektronskih stanja za višeatomske molekule, sa singletnim i tripletnim nivoima, neemisionim prelazima i relaksacionim mehanizmom [50,51], slike 4.1 i 4.3.

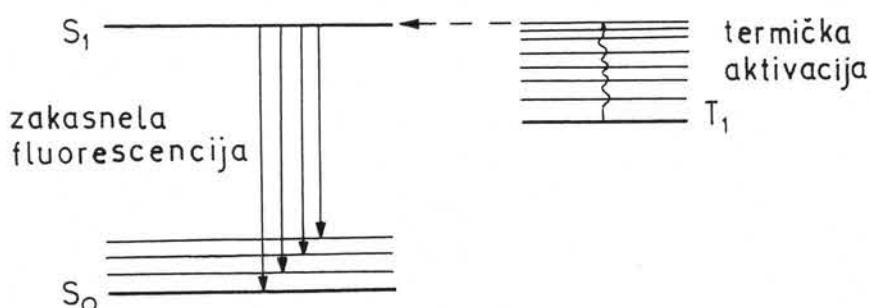
4.1. PROCES FLUORESCENTNOG I FOSFORESCENTNOG ZRAČENJA

Nastanak fluorescentnog i fosforecentnog zračenja najednostanije se objašnjava pomoću energetskog dijagrama molekula, datog na slici 4.3 i odgovarajućih prelaza između energetskih stanja. Posle procesa apsorpcije molekul se u opštem slučaju nalazi u prvom ili nekom višem singletnom elektronsko-oscilatornom stanju. Za kratko vreme reda 10^{-12} sekundi molekul prelazi iz višeg elektronsko-oscilatornog stanja S_n na prvo pobuđeno singletno elektronsko-oscilatorno stanje S_1 . Ovo je neemisioni prelaz i naziva se unutrašnja konverzija. Višak oscilatorne energije u stanju S_1 brzo će se izgubiti u sudarima sa okolnim molekulima, dovodeći molekul u toplotnu ravnotežu sa okolinom. Ovaj proces se naziva oscilatorna relaksacija. Pri sobnoj temperaturi većina molekula će se pri toplotnoj ravnoteži nalaziti na nultom oscilatornom nivou u prvom pobuđenom elektronском stanju. U okviru ovog vremena izvršiće se i preraspodela elektronske



Sl. 4.3. Dijagram energetskih nivoa i mogući prelazi u višeatomskom molekulu i primer luminescentnog spektra.

gustine i položaja jezgara u konfiguraciju koja odgovara datom pobuđenom stanju. Iz ovog ravnotežnog pobuđenog stanja, čiji srednji život iznosi 10^{-8} - 10^{-9} sekundi molekul može da pređe na neko od oscilatornih stanja u osnovnom singletnom elektronskom stanju S_0 uz emisiju fotona. Ovakvi prelazi daju fluorescentno zračenje i odgovarajući spektar u kome je raspodela intenziteta po oscilatornim prelazima određena Frank-Kondonovim principom. Maksimum ovog spektra kao i spektar u celini pomeren je ka dužim talasima u odnosu na apsorpcioni spektar uz manje ili veće preklapanje krajeva apsorpcionog i fluorescentnog spektra. Prelaz $S_1 \rightarrow S_0$ može da bude i neemisioni, to jest putem unutrašnje konverzije. Treća mogučnost dezaktivacije singletnog stanja S_1 je neemisioni intersistemski prelaz na tripletno stanje T_1 . Ovaj prelaz mora da se izvrši za vreme reda 10^{-8} sekundi koliko traje i srednji život singletnog stanja. Iz stanja T_1 , posle brze oscilatorne relaksacije moguć je intersistemski prelaz u osnovno stanje S_0 . U tečnim rastvorima javlja se samo brzi (10^{-2} - 10^{-5} sekundi) neemisioni prelaz, dok se u čvrstim sredinama (kristal, polikristalni ili staklasti rastvori, i dr.) može javiti i emisioni prelaz različitog vremena trajanja od 10^{-3} - 10^2 s, ali najčešće to iznosi nekoliko sekundi do nekoliko desetina sekundi. Ova dugoživuća emisija naziva se fosforencencija, a odgovarajući spektar pomeren je ka dužim talasima u odnosu na fluorescentni i najčešće je sasvim odvojen od njega, slika 4.3..

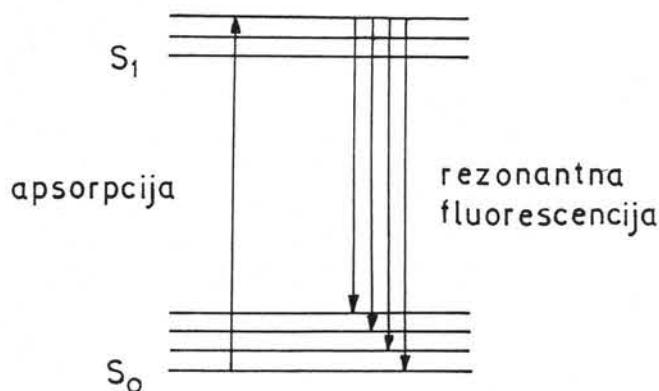


sl.4.4. Zakasnela fluorescencija

Ako je razmak $S_1 - T_1$ relativno mali, molekul može putem termičke aktivacije da se vrati sa T_1 u prvo pobuđeno singletno stanje S_1 , odakle može emisionim putem da pređe u osnovno stanje S_0 , slika 4.4. Pri tome se javlja spektar koji se ne razlikuje po obliku od fluorescentnog, ali ima znatno veće vreme trajanja od obične fluorescencije kao

što je slučaj kod prelaza sa tripletnog stanja. Ova emisija koja odgovara prelazu sa singletnog stanja, a ima duže vreme trajanja, naziva se zakasnela fluorescencija, a njem intenzitet zavisi od temperature pošto prelaz $T_1 \rightarrow S_1$ ima termički karakter.

Izuzetak od gore opisanog procesa predstavlja rezonantna fluorescencija koja se javlja pri ekscitaciji molekula u prvo pobuđeno singletno elektronsko stanje, kada ne dolazi do oscilatorne relaksacije, već se emisija vrši sa oscilatornog nivoa na koji je molekul pobuđen, slika 4.5. Rezonantna fluorescencija javlja se kod atoma i molekula u jako razređenom gasu, stim što se u drugom slučaju pored rezonantne javljaju i linije manje energije, jer se molekuli vraćaju na različite oscilatorne nivoe u osnovnom elektronskom stanju.

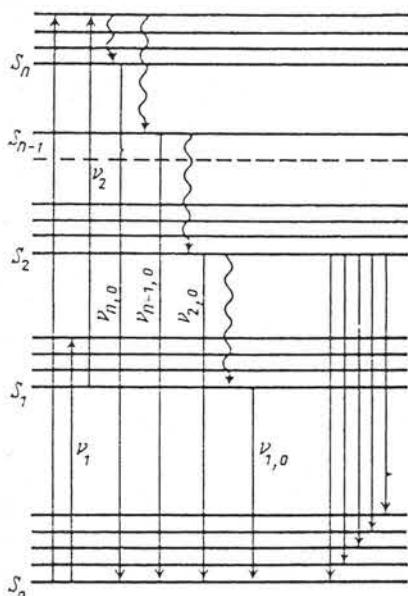


Sl.4.5. Rezonatna fluorescencija

Pri standardnim uslovima pobuđivanja i detekcije zračenja, javlja se samo fluorescencija koja potiče sa prvog pobuđenog singletnog stanja S_1 . To se objašnjava velikom brzinom neemisionih prelaza sa viših singletnih stanja na relativno stabilno prvo singletno stanje. Fluorescentni prinos sa viših singletnih stanja jako je mali i teško ga je detektovati. Dugo vremena je jedini primer bio molekul azulena, kod kojeg je detektovana fluorescencija sa drugog pobudenog singletnog stanja S_2 [52]. Kod ovog molekula je velika energetska razlika između nivoa S_1 i S_2 , što smanjuje verovatnoću neemisionog prelaza $S_2 \rightarrow S_1$, a povećava verovatnoću emisionog prelaza $S_2 \rightarrow S_0$.

Pojavom lasera kao izvora pobudivanja razvila se tehnika dvofotonske apsorpcije $S \xrightarrow{\nu_1} S_1 \xrightarrow{\nu_2} S_n$, koja je omogućila da se kod većeg broja aromatičnih molekula registruje fluorescencija sa viših singletnih stanja [53]. Ispitivanja su pokazala da oblik fluorescentnog spektra za dato singletno stanje S_n ne zavisi od frekvencije pobudivanja $\nu_{\text{eff}} = \nu_1 + \nu_2$, ukoliko je ispunjen uslov $E_n \leq \nu_{\text{eff}}$.

Na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je da dezaktivacija pobuđenih elektronskih stanja ima kaskadni karakter, slika 4.6. Srednji život pobuđenog stanja τ_n smanjuje se sa povećanjem broja (n) i dostiže $\sim 10^{-14}$ s.



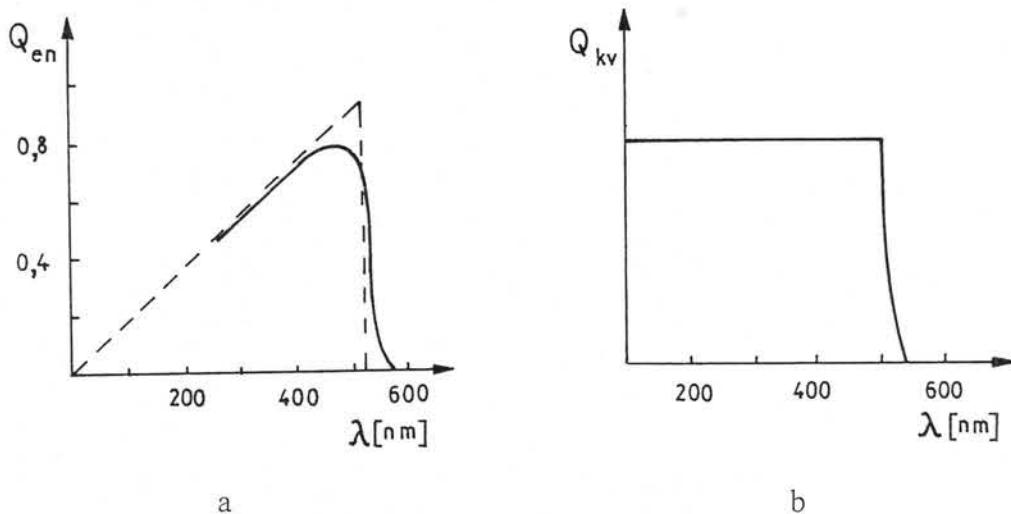
sl. 4.6. Shema elektronsko-oscilatornih nivoa i prelaza među njima pri pobudivanju visokih elektronskih stanja.

4.2. SPEKTRALNE KARAKTERISTIKE MOLEKULSKE LUMINISCENCIJE

4.2.1. Zavisnost fluorescencije od talasne dužine pobudivanja

Eksperimentalno je utvrđeno da kod složenih organskih molekula forma i položaj luminiscentnog spektra ne zavisi od talasne dužine pobudivanja. Ova nezavisnost ostaje očuvana čak i u gasovitoj fazi. To ukazuje da emisioni prelaz uvek počinje sa jednog istog nivoa, a to je S_1 , odnosno T_1 . Kod jednostavnijih molekula u gasovitoj fazi ova zakonitost ne važi. Vavilov [54] je ustanovio da energetski kvantni prinos prvo raste sa

povećanjem talasne dužine pobuđivanja proporcionalno talasnoj dužini, zatim u nekom manjem intervalu talasnih dužina ostaje približno konstantan, a zatim naglo pada - slika 4.7a. To je zakon Vavilova po kome za svaku supstancu postoji neka određena talasna dužina $\lambda_{0,0}$ iznad koje se zapaža pad luminiscentnog prinosa.



sl. 4.7. Zavisnost energetskog prinosa (a) i kvantnog prinosa (b) fluorescencije fluoresceina u vodi od talasne dužine pobuđivanja.

Energetski luminiscentni prinos Q_{en} jednak je odnosu emitovane i apsorbovane energije. Kvantni prinos luminescencije Q_{kv} jednak je odnosu broja emitovanih i apsorbovanih kvanata. Ove dve veličine povezane su relacijom:

$$Q_{en} = \frac{N_L}{N_A} \frac{(hv_L)_{sr}}{(hv_A)_{sr}} = Q_{kv} \frac{(v_L)_{sr}}{(v_A)_{sr}} \quad (4.1)$$

gde su $(v_L)_{sr}$ i $(v_A)_{sr}$ srednje efektivne vrednosti frekvencija emitovanog i apsorbovanog zračenja. Pošto je $(v_A)_{sr} > (v_L)_{sr}$ sledi da je $Q_{en} < Q_{kv}$. Vavilov je pokazao da energetski luminiscentni prinos rastvora organskih molekula dostiže vrednost oko 0,8 pri čemu je kvantni prinos približno 1. To ukazuje da se deo energije pobuđivanja uvek troši na neemisione procese. Što je fluorescentni kvantni prinos neke supstance veći to je veća njena fluorescentna efikasnost.

Ako je Q_{en} linearno proporcionalno sa talasnom dužinom eksitacije λ_{ex} , tada s obzirom na relaciju 4.1 sledi:

$$Q_{en} = a\lambda_{ex} = Q_{kv} \frac{(v_L)_{sr}}{(v_{ex})_{sr}} = Q_{kv} \frac{\lambda_{ex}}{(\lambda_L)_{sr}} \quad (4.2)$$

a odavde sledi:

$$Q_{kv} = a(\lambda_L)_{sr} = \text{const.} \quad (4.3)$$

To znači da u intervalu talasnih dužina gde je energetski kvantni prinos proporcionalan talasnoj dužini pobuđivanja, kvantni prinos je konstantan. To je ilustrovano na slici 4.7b.

4.2.2. Stoks-Lomelov zakon

Još davno Stoks | 55 | je formulisao pravilo prema kome frekvencija pobuđivanja mora da je veća ili jednaka frekvenciji luminescencije, odnosno fluorescencije:

$$\nu_{ex} \geq \nu_f \quad (4.4)$$

Pri apsorpciji, kao i pri emisiji, sem elektronske menja se i oscilatorna energija i to tako da se u oba slučaja oscilatorna energija za najveći broj prelaza povećava ili ostaje nepromenjena, slika 4.8a. U opštem slučaju biće:

$$h\nu_{ex} = h\nu_0 + \Delta E_v^{ex} \quad (4.5)$$

$$h\nu_f = h\nu_0 - \Delta E_v^f$$

Razlika apsorpcione i emisione energije biće:

$$h\nu_{ex} - h\nu_f = \Delta E_v^{ex} + \Delta E_v^f > 0 \quad (4.6)$$

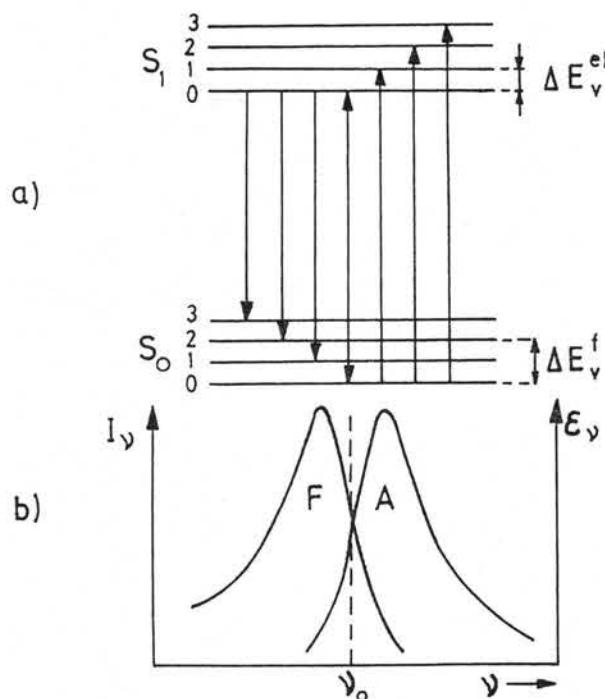
To znači da je za najveći broj prelaza Stoksovo pravilo zadovoljeno. Međutim apsorpcioni i fluorescentni spektar se najčešće preklapaju, to jest frekvencije pri apsorpciji mogu biti manje od frekvencija emisije - slika 4.8b. Stoksovo pravilo je strogo ispunjeno samo kod atoma i jednostavnih molekula u gasovitoj fazi.

Da bi uklonio nesaglasnost Stoksovog pravila sa mnogobrojnim eksperimentalnim primerima, Lomel | 56 | je predložio širu formulaciju: emisioni spektar u celini i njegov maksimum uvek su pomereni ka dužim talasima u odnosu na apsorpcioni spektar u celini i njegov maksimum, odnosno treba da je:

$$h\nu_f^{\max} < h\nu_a^{\max} \quad (4.7)$$

Ovo je Stoks-Lomelov zakon i važi za većinu fluorescentnih supstanci. Razlika maksimuma apsorpcionog i fluorescentnog spektra naziva se Stoksovo pomeranje. Pojava kratkotalsne fluorescencije pri apsorpciji kvanta sa frekvencijom (ν) manjom od frekvencije čisto elektronskog prelaza ($\nu_{0,0}$), moguča je zahvaljujući rezervama oscilatorne

energije koje uvek postoje u molekulu. U aktu apsorpcije i emisije učestvuje relativno mali deo od ukupnog broja različitih tipova oscilacija molekula. Ostale "neaktivne" oscilacije služe kao svojevrstan rezervoar energije. Deo te oscilatorne energije molekula može da se pretvori u fluorescenciju.



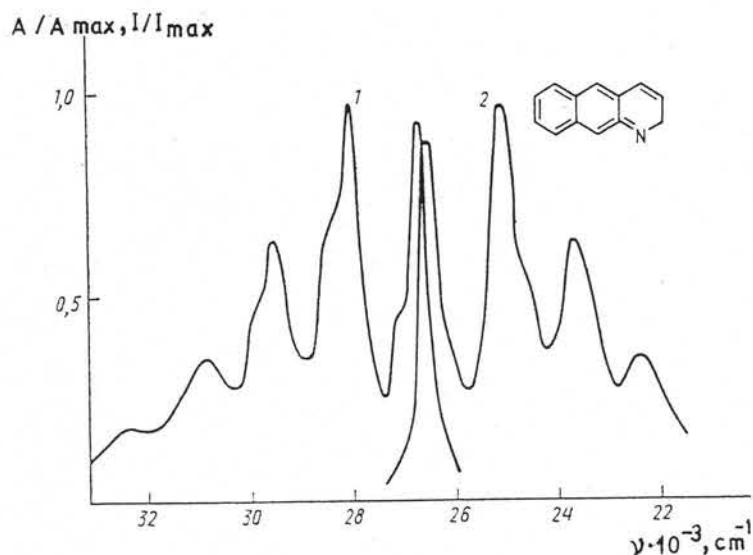
Sl. 4.8. Pojednostavljena shema elektronsko-oscilatornih nivoa i prelazi između njih(a) i odgovarajući apsorpcioni i fluorescentni spektar(b).

4.2.3. Ogledalska simetrija

Kod mnogih luminiscentnih molekula, pogotovo kod većih rigidnih sistema, zapaža se ogledalska simetrija između apsorpcionog i fluorescentnog spektra, bez obzira na razrešenost oscilatorne strukture, slike 4.8 i 4.9. Apsorpcioni spektri $\epsilon(v)$ i fluorescentni $I(v)$ ogledalski su simetrični u odnosu na pravu, normalnu na frekventnu osu, koja prolazi kroz tačku preseka spektara, ako su im maksimumi dovedeni na istu visinu. $I(v)$ je kvantni intenzitet. Ovo pravilo ogledalske simetrije formulisao je Levšin [56], a njegov matematički izraz može se napisati u obliku

$$v_a + v_f = 2v_0$$

gde je (ν_a) neka frekvencija u apsorpcionom spektru, (ν_f) njoj simetrična frekvencija u fluorescentnom spektru, a (ν_0) frekvencija linije simetrije. Ogledalska simetrija javlja se i između $S_0 \rightarrow T_1$ apsorpcije i fosforescencije $T_1 \rightarrow S_0$.



sl.4.9. Ogledalska simetrija apsorpcionog (1) i fluorescentnog spektra (2) 1-azoantracena u heptanu

Teorijska razmatranja veze između makroskopskih veličina $i I(\nu)$ i odgovarajućih momenata prelaza, s druge strane | 5,58 |, pokazala su da ogledalska simetrija treba da postoji između modifikovanog apsorpcionog spektra $\frac{\varepsilon(\nu)}{\nu}$ i normiranog modifikovanog fluorescentnog spektra $\frac{I(\nu)}{\nu^3}$, ako su ispunjeni sledeći uslovi:

- Apsorpcija se vrši sa nultog oscilatornog nivoa u osnovnom elektronском stanju
- Emisija se vrši sa nultog oscilatornog nivoa u prvom pobuđenom elektronском stanju (singletnom i tripletnom)
- Geometrija osnovnog i pobuđenog stanja molekula treba da je dovoljno slična, kako bi oscilatorne funkcije u oba stanja bile praktično jednake. Tada će raspodela intenziteta po oscilatornim prelazima, određena kvadratom integrala prekrivanja (jednačina 2.22) odgovarajućih talasnih funkcija, biti simetrična.

Kod planarnih rigidnih molekula ovi uslovi su ispunjeni, pa se kod njih najčešće i javlja ogledalska simetrija. Odstupanje od ogledalske simetrije ukazuje na razliku u nuklearnoj konfiguraciji u osnovnom i pobuđenom elektronском stanju.

4.2.4. Ekscitacioni spektri

Ekscitacioni spektri predstavljaju funkciju raspodele energije emitovane od strane supstance u zavisnosti od talasne dužine pobuđivanja. U principu ekscitacioni spektar bi po obliku trebalo da bude identičan sa apsorpcionim spektrom i da ne zavisi od talasne dužine na kojoj se vrši posmatranje. Praktično to nije slučaj jer obično nemamo izvor pobuđivanja koji daje jednak intenzitet svetlosti u celom intervalu talasnih dužina, postoji mogućnost reapsorpcije od strane uzorka i sl. Ako se ovi uzroci otklone pomoću eksperimentalne korekcione krive i uzimanjem dovoljno male koncentracije da ne dolazi do reapsorpcije, može se dobiti spektar koji je vrlo približan apsorpcionom jer i molekul u osnovnom i pobuđenom stanju nije isti. Međutim i nekorigovani eksitacioni spektri pružaju mogućnost da se utvrdi dali u uzorku postoji više vrsta emisionih centara. Ako su im fluorescentni spektri dovoljno razdvojeni za svaki od centara dobićemo samo njegov ekscitacioni spektar. Identičnost ekscitacionog spektra za različite fluorescentne spektre ukazuje na postojanje procesa koji se dešava samo u pobuđenom stanju.

4.3. UTICAJ STRUKTURE MOLEKULA NA LUMUNISCENTNE SPEKTRE

Intenzitet luminescencije, položaj i oblik spektara zavisi pre svega od strukture molekula ali i od okruženja u kome se molekul nalazi. Zasićena alifatična i ciklična organska jedinjenja ne fluoresciraju niti fosforesciraju. Ove supstance imaju samo σ veze u kojima su elektroni čvrsto vezani. Apsorbovana energija u ultraljubičastoj oblasti troši se na disocijaciju hemijske veze te ne može da se vрати u vidu fluorescencije. Izuzetak su alifatični aldehidi i ketoni, kod kojih postoji jedna π veza i nevezani par elektrona, te je moguć $n \rightarrow \pi^*$ prelaz. Međutim najčešće je verovatnoća fotohemijskog procesa u pobuđenom stanju veća od fluorescentnog prelaza te ova luminiscencija nema veći značaj.

Fotoluminisencija koja ima analitički značaj ograničena je na supstance sa većim konjugovanim sistemom u kome su π elektroni slabije vezani nego što je to slučaj sa σ

elektronima. To je slučaj kod aromatičnih i heteroaromatičnih molekula i njihovih derivata. Oni mogu biti prevedeni u vakantnu π^* -orbitalu apsorpcijom znatno niže energije nego što je potrebna pri pobuđivanju σ elektrona, a bez kidanja hemijske veze. Aromatična jedinjenja predstavljaju veliku grupu cikličnih jedinjenja koja sadrže benzolov prsten kao konstantan strukturalni element.

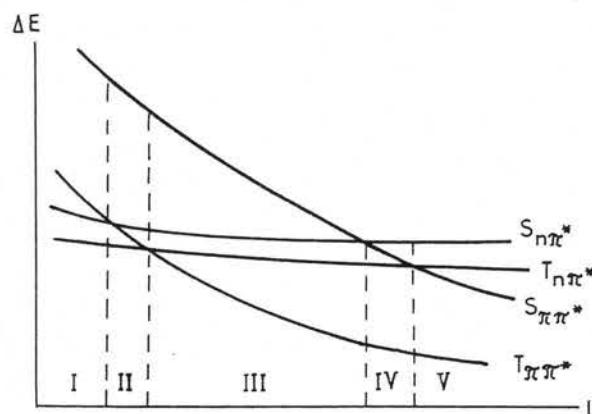
U tečnim rasvorima kod većine aromatičnih ugljovodonika bez supstituenata pojavljuje se relativno intenzivna fluorescencija u ultraljubičastoj ili vidljivoj oblasti. Sa povećanjem dužine konjugovanog sistema fluorescentni spektar se pomera ka dužim talasima a kvantni prinos fluorescencije obično raste. U čvrstim rastvorima kod većine aromatičnih ugljovodonika zapaža se pored fluorescencije i fosforescencija, često podjednakog kvantnog prinosa, što ukazuje da je verovatnoća intersystemske konverzije približna verovatnoći fluorescentnog prelaza.

Generalno je zapaženo da najintenzivnije fluoresciraju molekuli koje karakteriše rigidna planarna struktura. Bitna je rigidnost koja omogućava očuvanje planarnosti. Efekat rigidnosti sastoji se u tome što se tada smanjuju amplitude oscilovanja, što obično smanjuje efikasnost procesa intersistemskog prelaza i unutrašnje konverzije koji konkurišu fluorescenciji. Ovakvi molekuli obično imaju luminiscentne spekture sa razrešenom oscilatornom strukturom i ogledalskom simetrijom.

Kod neplanarnih nesupstituisanih molekula koji se sastoje od dva ili više aromatičnih sistema vezanih jednostrukom C-C vezom oko koje je moguća rotacija, fluorescentni kao i apsorpcioni spektri zavise od međusobnog položaja pojedinih segmenata molekula i stepena njihove međusobne konjugacije. Stepen konjugacije je povezan sa planarnošću, tako da ukoliko je veća planarnost i stepen konjugacije je veći, a spektri su pomereni ka dužim talasima. Smanjenje planarnosti dovodi do proširenja spektra u celini i do nestanka oscilatorne strukture. Pri tom je čest slučaj da je stepen planarnosti različit u osnovnom i pobuđenom stanju, što dovodi do toga da je fluorescentni spektar strukturniji od apsorpcionog ili obrnutog [52]. Pomoću elektronskih spektara ne može da se utvrdi tačan raspored segmenata u molekulu, ali može da se na kvalitativan način odredi relativna planarnost kako u osnovnom tako i u pobuđenom stanju.

Specifičnost heterocikličnih jedinjenja predstavlja postojanje bar jednog para nevezanih n-elektrona. To je slučaj i sa jedinjenjima koja sadrže karbonilnu grupu. Ovo uslovljava pojavu pobudnih singletnih i tripletnih stanja $n\pi^*$ -tipa pored stanja $\pi\pi^*$ -tipa.

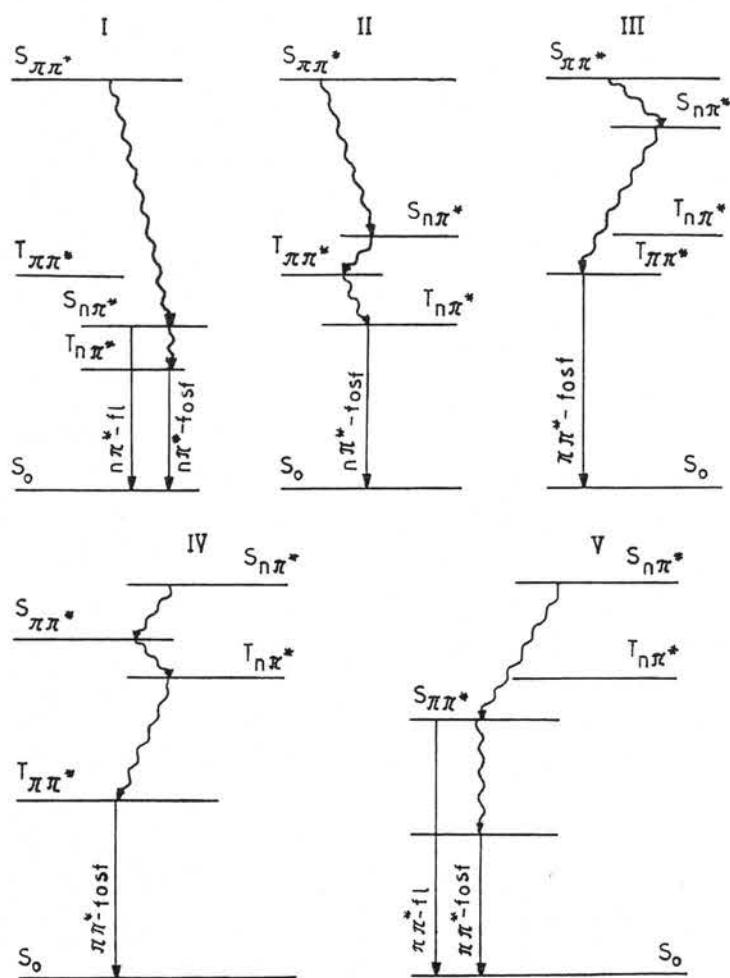
S obzirom da se emisija javlja samo sa najnižeg pobuđenog elektronskog stanja date multipletnosti, za luminiscentne karakteristike važan je tip najnižeg singletnog i tripletnog stanja. Već je pomenuto u ranijem odeljku da je koeficijent apsorbancije tipičnog $n \rightarrow \pi^*$ prelaza više nego za red veličine manji od tipičnog $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza, što ukazuje da je srednji život prvog pobuđenog singletnog $\pi\pi^*$ stanja dosta kraći od srednjeg života prvog pobuđenog singletnog $n\pi^*$ stanja. To znači da postojanje procesa koji konkurišu fluorescenciji (neemisioni prelazi, fotoprocesi i drugo) ima veći uticaj na molekule kod kojih je najniže singletno stanje $n\pi^*$ -tipa. Rastojanje između singletnog i tripletnog nivoa $\pi\pi^*$ -tipa je 2-3 puta veće od odgovarajućeg rastojanja za nivoe $n\pi^*$ -tipa. Verovatnoća intersistemskog prelaza je obrnuto proporcionalna razlici odgovarajućih nivoa [59]. Međutim teorijska razmatranja intersistemskih prelaza kod heterocikličnih molekula sa azotom [60] pokazala su da je mnogo veća verovatnoća intersistemskog prelaza između stanja različitog tipa, $S_{n\pi^*} \rightarrow T_{\pi\pi^*}$ i $S_{\pi\pi^*} \rightarrow T_{n\pi^*}$ nego između stanja istog tipa $S_{\pi\pi^*} \rightarrow T_{\pi\pi^*}$ ili $S_{n\pi^*} \rightarrow T_{n\pi^*}$, bez obzira na njihovo rastojanje.



sl.4.10. Međusobni položaj singletnih i tripletnih stanja $\pi\pi^*$ i $n\pi^*$ tipa u zavisnosti od dužine lanca konjugovanih veza L.

Na osnovu zavisnosti energije $\pi\pi^*$ i $n\pi^*$ prelaza od broja π elektrona u sistemu [60], uzimajući u obzir razliku veličine S-T intervala kod jednog i drugog tipa nivoa, Plotnikov [61] je dao shemu relativnih položaja singletnih i tripletnih stanja $\pi\pi^*$ -tipa i $n\pi^*$ -tipa u funkciji od dužine lanca konjugovanih veza (slika 4.10). Na osnovu ove sheme svi molekulski sistemi koji sadrže jedan heteroatom sa n-elektronima mogu biti podeljeni

u pet grupa s obzirom na relativan položaj pobuđenih stanja različitog tipa, što je prikazano na slici 4.11 zajedno sa najverovatnijim neemisionim i emisionim prelazima. Kod molekula I grupe javlja se fluorescencija i kratkoživuća fosforencencija iz $T_{n\pi^*}$ stanja. Kod molekula II grupe javlja se samo fosforencencija iz $T_{n\pi^*}$ stanja. Kod molekula III i IV grupe javlja se samo dugoživuća fosforencencija iz $T_{\pi\pi^*}$ stanja, dok se kod molekula V grupe javlja i fluorescencija i fosforencencija. Opravdanost podele na ovih pet grupa potvrdili su brojni eksperimentalni rezultati [63]. Molekuli III i IV grupe mogu da se svrstaju u istu grupu što se tiče tipa emisije, ali su im apsorpcioni spektri različiti s obzirom na različit tip najnižeg singletnog stanja.



sl.4.11. Najverovatniji neemisioni i emisioni prelazi za različite slučajeve relativnog rasporeda najnižih pobuđenih stanja $\pi\pi^*$ i $n\pi^*$ tipa.

4.4. UTICAJ SUPSTITUENATA

Prisustvo supstituenata u molekulu menja elektronsku raspodelu već u osnovnom stanju, a još više u pobuđenom elektronskom stanju, što dovodi do promene položaja i intenziteta, kako apsorpcionih tako i luminiscentnih spektara.

Elektron-akceptorski supstituenti, kao što su cijano i nitro grupa, supstituenti sa karbonilnom grupom i drugi, imaju vakantnu orbitalu čija je energija niža od najniže vakantne orbitale aromatičnog prstena. Najviša popunjena orbitala u prstenu ima višu energiju od najviše popunjene orbitale supstituenta. Prelaskom elektrona sa popunjene orbitale aromatičnog prstena na vakantnu orbitalu supstituenta formira se takozvano CT (*charge transfer*) pobuđeno stanje sa prenosom nanelektrisanja sa prstena na supstituent. Zbog toga je konjugacija ovakvih grupa sa aromatičnim prstenom veća u pobuđenom nego u osnovnom singletnom stanju. Za razliku od apsorpcionih spektara, gde dovode do pomeranja spektara ka dužim talasima i do povećanja intenziteta apsorpcije, njihov uticaj na položaj i intenzitet fluorescentnih spektara je različit. Cijano grupa ne dovodi do pomeranja spektra, već samo povećanja intenziteta. Karboksilna grupa izaziva batochromno pomeranje spektra i znatno smanjenje intenziteta fluorescencije. Nitro grupa obično dovodi do potpunog gašenja fluorescencije.

Kod elektron-donorskih supstituenata kao što su hidroksi i amino grupa, uticaj je uniformniji. Njihovo prisustvo u molekulu dovodi do batochromnog pomeranja spektra i do povećanja intenziteta fluorscencije. To je u saglasnosti sa povećanom konjugacijom između supstituenata i aromatičnog prstena usled prelaska nevezanih n-elektrona iz popunjene orbitale supstituenta na vakantnu orbitalu aromatičnog prstena. Ovo pobuđeno stanje ima takođe CT karakter i treba ga razlikovati od $n\pi^*$ stanja kod heteroaromatičnih molekula, gde n-elektron i dalje ostaje prilično lokalizovan na atomu s kojeg potiče. Kod CT stanja dolazi do delokalizacije n-elektrona, tako da ova stanja više imaju karakteristike $\pi\pi^*$ pobuđenog stanja.

Alkilni supstituenti ne utiču znatnije ni na položaj ni na intenzitet luminescentnih spektara.

Specifičan je uticaj halogenih supstituenata, kao što su hlor, brom i jod, koji obično dovode do povećanja relativnog kvantnog prinosa fosforescencije u odnosu na fluorescenciju [22,64]. To se objašnjava povećanjem verovatnoće intersistemskog prelaza $S_1 \rightsquigarrow T_1$ usled prisustva atoma sa velikim rednim brojem Z (efekat teškog atoma).

Međutim prisustvo teškog atoma povećava i verovatnoču neemisionog intersistemskog prelaza $T_1 \rightsquigarrow S_0$, te povećanje intenziteta fosforencije ne mora uvek da bude značajno [65].

Supstituenti generalno imaju veliki značaj kod aromatičnih ugljovodonika, jer njihova priroda određuje proton-donorsku odnosno proton-akceptorsku sposobnost molekula i karakter njegove interakcije sa rastvaračem.

4.5. UTICAJ OKRUŽENJA

4.5.1. Uticaj polarnosti rastvarača

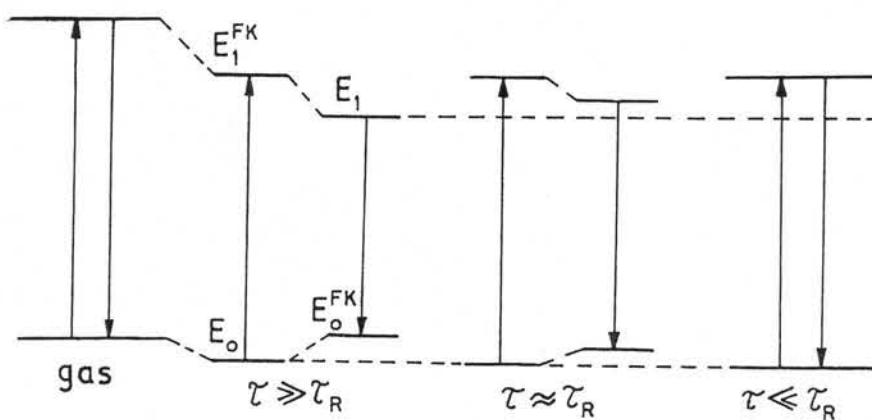
Kada se molekul nalazi u rasvoru sem intramolekulske oscilatorne relaksacije, javlja se i intermolekulska relaksacija, pogotovo u polarnim rastvaračima, koja se takođe vrši na račun energije pobuđivanja. S obzirom da se prilikom pobuđivanja menja elektronska raspodela u molekulu, energija interakcije sa molekulima rastvarača različita je u ova dva stanja, što dovodi do pomeranja apsorpcionog i luminiscentnog spektra u rastvoru u odnosu na odgovarajući u gasovitoj fazi.

Dejstvo rastvarača na elektronske spektre možemo razmotriti preko uticaja interakcije električnog dipolnog momenta i reaktivnog polja okruženja na energetske nivoe između kojih se vrši prelaz. Pri prelazu iz gasovite faze u rastvor na molekul dejstvuju, kao što je već pomenuto, univerzalne međumolekulske sile koje se mogu podeliti na:

1. indukciono-orientacione, koje zavise od polarnosti rastvorenog molekula i rastvarača
2. disperzione sile, koje ne zavise od polarnosti molekula i koje uvek dovode do batochromnog pomeranja apsorpcionog i fluorescentnog spektra u odnosu na spektar u gasovitoj fazi.

Najmanje spektralno pomeranje javlja se kod nepolarnih molekula u nepolarnim rastvaračima i ono je određeno samo dejstvom disperzionih sila. Kod polarnih molekula u polarnom rastvaraču spektralno pomeranje je znatno veće, a određeno je razlikom energije stabilizacije (solvacije) osnovnog i pobudenog elektronskog stanja usled indukciono-orientacione interakcije. Za dati rastvarač interakcija će biti utoliko veća ukoliko je veći

dipolni moment rastvorenog molekula. Solvatacija osnovnog stanja proporcionalna je veličini dipolnog momenta u osnovnom stanju p_o . Neposredno posle pobuđivanja molekul se nalazi u Frank-Kondonovom (FK) stanju, čija je energija E_1^{FK} , slika 4.12.



sl.4.12. Konfiguracija elektronskih stanja fluorescentnog molekula u funkciji odnosa srednjeg života molekula τ i vremena orijentacione relaksacije τ_R ($p_e > p_o$).

U ovom stanju zbog kratkog vremena prelaza pri apsorpciji ($\sim 10^{-15}$ s) nisu mogle da se promene koordinate jezgara a takođe ni položaji molekula rastvarača u okruženju. Promenila se samo elektronska distribucija u molekulu, to jest dipolni moment i elektronska distribucija u okruženju, to jest induktivna komponenta reaktivnog polja. Solvatacija Frank-Kondonovskog pobuđenog stanja u rastvoru biće proporcionalna veličini dipolnog momenta u pobuđenom stanju p_e . Ako je $p_e > p_o$ stabilizacija pobuđenog stanja biće veća od osnovnog, a pomeranje apsorpcionog spektra ka dužim talasima. Ako je $p_e < p_o$ javiće se pomeranje ka kraćim talasima.

Za vreme 10^{-12} do 10^{-10} sekundi, što je kraće od srednjeg života pobuđenog stanja ($\tau \sim 10^{-9}$ sekundi), pobuđeni molekul će se relaksirati u odgovarajuću ravnotežnu geometriju, a simultano će i molekuli rastvarača u okruženju poprimiti novu konfiguraciju koja odgovara pobuđenom stanju rastvorenog molekula. Ovakvo pobuđeno stanje E_1 naziva se ravnotežno pobuđeno stanje i to je polazno stanje pri emisiji. Krajnje stanje pri emisiji E_1^{FK} opet je neravnotežno Frank-Kondonovsko osnovno stanje sa geometrijom rastvorenog molekula i konfiguracijom okruženja koja odgovara pobuđenom stanju. Iz ovog stanja molekul će se posle orijentacione relaksacije vratiti u osnovno stanje E_o . Fluorescentni spektar biće pomeren ka dužim talasima u odnosu na odgovarajući u gasovitoj fazi. Važno

je konstatovati, što se sa slike jasno vidi, da se u rastvoru mora javiti razlika između 0,0 prelaza u apsorpcionom i 0,0 prelaza u fluorescentnom spektru. Ova razlika je jednaka zbiru energija orijentacione relaksacije pri prelazu iz Frank-Kondonovog u ravnotežno stanje u pobuđenom i osnovnom elektronском stanju. Za dati molekul ova razlika biće veća ukoliko je veća polarnost rastvarača.

Gornje razmatranje se odnosi na slučaj kada je vreme potrebno za promenu konfiguracije molekula okruženja τ_R mnogo manje od srednjeg života pobuđenog stanja τ . Ovaj uslov je ispunjen za većinu organskih rastvarača na sobnoj temperaturi. Pri snižavanju temperature τ_R se povećava do graničnog slučaja $\tau_R \gg \tau$ koji se javlja kod čvrstih rasvora, kada se emisija vrši iz Frank-Kondonovskog pobuđenog stanja E_1^{FK} u početno osnovno stanje E_0 . Ostali slučajevi su između ta dva granična, slika 2.4.12.

Gornje razmatranje objašnjava činjenicu da je fluorescentni spektar osetljiviji na uticaj okruženja od apsorpcionog spektra, a pogotovo na uticaj temperature. Sa snižavanjem temperature spektar se pomera ka kraćim talasima i smanjuje se razlika između maksimuma apsorpcije i fluorescencije, odnosno 0,0 prelaza ako je spektar strukturan. U nepolarnom rastvaraču na niskoj temperaturi (u čvrstom rastvoru) 0,0 prelazi su veoma bliski ili se čak i poklapaju.

Izrazi za kvantitativno pomeranje fluorescentnog spektra u odnosu na onaj u gasovitoj fazi slični su odgovarajućim izrazima za pomeranje apsorpcionog spektra. Prema Kavskom [38] pomeranje fluorescentnog spektra dato je jednačinom:

$$\Delta\bar{v}_f = -p_e(p_e - p_o)f(\epsilon, n) - (p_e^2 - p_o^2)g(n) \quad (4.8)$$

$$\text{odnosno} \quad \Delta\bar{v}_f = -\frac{m_1 + m_2}{2} f(\epsilon, n) - m_2 g(n) \quad (4.9)$$

gde su m_1 , m_2 , $f(\epsilon, n)$ i $g(n)$ dati izrazima 3.20 - 3.23. Kombinacijom izraza za pomeranje apsorpcionog i fluorescentnog spektra dobijaju se nove relacije:

$$\bar{v}_a - \bar{v}_f = m_1 f(\epsilon, n) + \text{const} \quad (4.10)$$

$$\bar{v}_a + \bar{v}_f = -m_2 [f(\epsilon, n) + 2g(n)] + \text{const} \quad (4.11)$$

gde su v_a i v_f talasni brojevi maksimuma apsorpcionog i fluorescentnog spektra. Razlika ovih brojeva prema Bahšievu [66] iznosi:

$$(v_a - v_f) = C_1^{a-f} \left[\frac{2n_0^2 + 1}{n_0^2 + 2} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n_0^2 + 1}{n_0^2 + 2} \right) + P^{a-f} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \quad (4.12)$$

Konstanta $C_1^{a-f} = C_1^a - C_1^f$ jednaka je konstanti m_1

$$C_1^{a-f} = \frac{(p_e - p_o)^2}{\beta a^3} = m_1 \quad (4.13)$$

dok izraz u zagradi predstavlja funkciju univerzalne interakcije $\phi(\epsilon, n)$. Parametar P^{a-f} je funkcija od konstanti koje karakterišu disperzionu interakciju i u prvom redu zavisi od promene polarizibilnosti pri pobudivanju.

Korišćenjem jednačina 3.20 i 3.21 za m_1 i m_2 dobijaju se izrazi koji omogućavaju izračunavanje dipolnog momenta u pobuđenom stanju (p_e) i ugla (ϕ) između pravaca dipolnih momenata:

$$p_e = (p_o^2 + m_2 \beta a^3)^{1/2} \quad (4.14)$$

$$\cos \phi = \frac{1}{2p_o p_e} \left[(p_e^2 + p_o^2) - \frac{m_1}{m_2} (p_e^2 - p_o^2) \right] \quad (4.15)$$

ako je poznata vrednost dipolnog momenta u osnovnom stanju i Onsagerov radijus. U slučaju kada su dipolni momenti paralelni može se odrediti pomoću m_1 i m_2 dipolni moment i u osnovnom stanju

$$p_o = \frac{m_2 - m_1}{2} \left(\frac{\beta a^3}{m_1} \right)^{1/2} \quad (4.16)$$

Parametri m_1 i m_2 određuju se pomoću jednačina (4.10) i (4.11) i funkcija $f(\epsilon, n)$ i $g(n)$ za seriju rastvarača različite polarnosti [67].

Uticaj polarnosti rastvarača u praksi se obično ne posmatra u odnosu na spektar u gasovitoj fazi, koji je najčešće nepoznat, već u odnosu na spektar (apsorpcioni i emisioni) u nekom nepolarnom rasvaraču. Kod $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza u polarnim rasvaračima obično je stabilizacija pobuđenog stanja veća od stabilizacije osnovnog, što dovodi do pomeranja kako apsorpcionog, tako i fluorescentnog spektra ka dužim talasima. Pri tome je fluorescentni spektar osetljiviji na promenu polarnosti rastvarača (veće pomeranje) nego apsorpcioni.

Kod $n \rightarrow \pi^*$ prelaza polarni rasvarač više stabilizuje osnovno nego pobuđeno stanje, što dovodi do pomeranja apsorpcionog i fluorescentnog spektra ka kraćim tačasima. Pri tome je apsorpcioni spektar osetljiviji na promenu polarnosti rastvarača od fluorescentnog.

4.5.2. Protolitički procesi u pobuđenom stanju

Kada je razmatran proces disocijacije i protonacije u osnovnom stanju, naglašeno je da svaka promena elektronske gustine u molekulu, a samim tim i u oblasti odgovarajućeg centra, dovodi do promene proton-donorske i proton-akceptorske moći molekula. Pošto pri pobuđivanju dolazi do preraspodele nanelektrisanja u molekulu, jasno je da će u pobuđenom stanju i proton-donorska i proton-akceptorska moć biti različita od istih u osnovnom stanju. Konstante protolitičke ravnoteže u pobuđenom stanju obeležavaju se sa pK_1^* i pK_2^* .

Kod elektron-donorskih grupa (primeri su dati ranije), zbog prelaska nanelektrisanja sa grupe na prsten gustina nanelektrisanja u pobuđenom stanju je manja nego u osnovnom, pa će molekul, a takođe i katjon, lakše da otpusti proton u pobuđenom nego u osnovnom stanju. S obzirom da konstanta protonacije ustvari predstavlja konstantu disocijacije katjona, obe konstante će u pobuđenom stanju da budu manje od odgovarajućih u osnovnom: $pK_1^* < pK_1$ i $pK_2^* < pK_2$.

Kod elektron-akceptorskih grupa (primeri su dati ranije), gustina nanelektrisanja na grupi je povećana u pobuđenom stanju u odnosu na osnovno, zbog prelaska nanelektrisanja sa prstena na grupu. Protonacija molekula je lakša, a disocijacija molekula i katjona teža u pobuđenom nego u osnovnom stanju. Obe konstante su u pobuđenom stanju veće od odgovarajućih u osnovnom: $pK_1^* > pK_1$ i $pK_2^* > pK_2$. Razlika u konstantama ravnoteže u osnovnom i pobuđenom stanju obično iznosi nekoliko pH (H_o) jedinica, ali može da bude desetak pa i više.

Konstante ravnoteže u pobuđenom stanju određuju se pomoću fluorescentne spektroskopije, koja jedina pruža informacije o pobuđenom stanju. Prvo se snimi serija fluorescentnih spektara u rasvorima različite vrednosti pH (H_o) i identifikuju se spektri pojedinih formi disocijacije. Intenzitet fluorescencije jedne forme proporcionalan je koncentraciji te forme u prvom pobuđenom singletnom stanju. Pri konstantnoj ukupnoj koncentraciji u rasvoru i konstantnim uslovima pobudivanja, promena intenziteta

fluorescencije jedne forme pri odgovarajućoj konstantnoj talasnoj dužini u funkciji pH (H_o) daće flurimetrisku titracionu krivu sigmoidnog oblika, sličnu onoj kod apsorpcije, slika 3.5. Ukoliko postoji ravnoteža dve forme titraciona kriva će postići maksimum i minimum u intervalu od oko 4 pH (H_o) jedinice, a vrednost pH (H_o) u tački pregiba, što je u idealnom slučaju na polovini visine krive, brojno je jednak konstanti odgovarajuće ravnoteže u pobuđenom stanju pK^* . Dobijena vrednost treba da je različita od odgovarajuće u osnovnom stanju najmanje za nekoliko pH (H_o) jedinica. Ravnoteža u pobuđenom stanju može da se uspostavi samo onda ako je vreme potrebno za razmenu protona sa rasvaračem manje od srednjeg života pobuđenog stanja. Ako je to vreme mnogo veće od srednjeg života pobuđenog stanja, do razmene protona neće doći, a promena fluorescencije date forme javiće se u istom intervalu pH (H_o) gde se javlja i promena apsorbancije. Intenzitet fluorescencije se tada menja zbog promene koncentracije date forme u osnovnom, a ne u pobuđenom stanju usled protonacije ili disocijacije.

Pojava deformisane sigmoidne krive, razvučene u širokom intervalu pH (H_o) vrednosti, ukazuje da je u pobuđenom stanju izvršena samo delimična protonacija ili disocijacija, ali nije uspostavljena ravnoteža. To se dešava kada je vreme potrebno za razmenu protona sa okolinom reda veličine srednjeg života pobuđenog stanja. Ako je i moguće odrediti tačku pregiba, dobijena vrednost neće biti prava vrednost konstante ravnoteže u pobuđenom stanju, zbog različitih brzina fotolitičkih reakcija u pobuđenom stanju.

Konstanta ravnoteže u pobuđenom stanju pK^* može se odrediti i pomoću Fersterovog ciklusa | 68 | direktno iz fluorescentnih i apsorpcionih spektara, bez crtanja sigmoidne krive. Sa slike 4.13 vidi se da postoje dva energetski ekvivalentna mehanizma za prelaz jedne forme (na primer BH) u osnovnom stanju u odgovarajuću disociranu formu (B^-) u pobuđenom stanju. Prvi deo ciklusa sastoji se u apsorpciji energije E_{BH} od strane neutralne forme BH i prelaza u pobuđeno stanje BH^* , gde dolazi do disocijacije u B^- uz entalpiju disocijacije ΔH^* . Drugi deo ciklusa se odnosi na disocijaciju BH u B^- u osnovnom stanju uz entalpiju ΔH , a zatim usled apsorpcije energije E_{B^-} prelaz B^- u BH^* . Pošto su oba dela ciklusa termodinamički ekvivalentna, važi jednačina

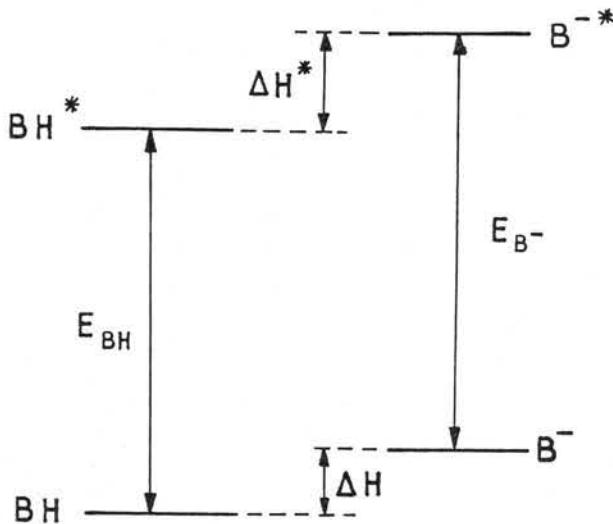
$$E_{BH} + \Delta H^* = \Delta H + E_{B^-} \quad (4.17)$$

odnosno

$$\Delta H - \Delta H^* = E_{BH} - E_{B^-} \quad (4.18)$$

Ako su v_{BH} i v_{B^-} talasni brojevi čisto elektronskog prelaza neutralne i dosocirane forme, tada je desna strana jednačine (4.18) jednaka

$$E_{BH} - E_{B^-} = N_A \cdot hc (\bar{v}_{BH} - \bar{v}_{B^-}) \quad (4.19)$$



sl. 4.13 Fersterov ciklus

Prema zakonima termodinamike promene entalpija su povezane sa promenama odgovarajućih slobodnih energija u osnovnom ΔG i pobuđenom ΔG^* stanju preko relacije

$$\Delta H = \Delta G - T\Delta S \quad (4.20)$$

$$\Delta H^* = \Delta G^* + T\Delta S^*$$

gde su ΔS i ΔS^* promena entropije u osnovnom i pobuđenom stanju, a T absolutna temperatura. S druge strane promene slobodne energije u osnovnom i pobuđenom stanju su povezane sa odgovarajućim konstantama ravnoteže preko relacija

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (4.21)$$

$$\Delta G^* = -RT \ln K^*$$

Ako se uzme da su entropije u osnovnom i pobuđenom stanju jednake $\Delta S = \Delta S^*$, sledi

$$\Delta H - \Delta H^* = -RT(\ln K - \ln K^*) \quad (4.22)$$

Zamenom izraza iz (4.19) i (4.22) u jednačinu (4.18) sledi izraz za konstantu ravnoteže u pobuđenom stanju

$$pK^* = pK - \frac{N_A hc}{2,3RT} \left(\bar{v}_{BH} - \bar{v}_{B^-} \right) \quad (4.23)$$

Ovo je krajnja jednačina za izračunavanje pK^* vrednosti u pobuđenom stanju kod molekula pomoću Fersterovog ciklusa ukoliko je poznata vrednost konstante ravnoteže u osnovnom stanju i razlika talasnih brojeva čisto elektronskog prelaza odgovarajućih formi. Izraz ispred zgrade na sobnoj temperaturi ($T=293K$) iznosi 2,13.

Tačnost ovako izračunate konstante u pobuđenom stanju zavisiće od toga koliko je dobra aproksimacija $\Delta S = \Delta S^*$ i koliko je tačno određen čisto elektronski prelaz za odgovarajuće forme | 69,70 | . Čisto elektronski prelazi $v_{0,0}$ određuju se na više načina:

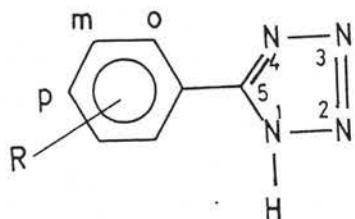
1. Iz preseka fluorescentnog spektra i dugotalasne apsorpcione trake, ako su im maksimumi dovedeni na istu visinu.
2. Kao sredina između maksimuma ovih traka.

Međutim, razlika talasnih brojeva može se direktno određivati i iz pomeranja dugotalasne apsorpcione trake ili fluorescentne trake pri disocijaciji ili protonaciji | 71 | . Generalno se može reći da ako nema velikih promena u elektronskoj strukturi molekula neposredno posle pobuđivanja, neće biti velike razlike u entropijama pri disocijaciji (ili protonaciji) u osnovnom i pobuđenom stanju. Jednačina (4.23) je izvedena pod pretpostavkom da se vrši protonacija ili deprotonacija istog centra i u osnovnom i u pobuđenom stanju, što ne mora uvek da bude slučaj kod molekula sa više protolitičkih centara. Fersterov ciklus omogućava da se odrede konstante ravnoteže u pobuđenom stanju u slučajevima kada se one realno ne uspostavljaju, zbog toga što je vreme za razmenu protona sa rastvaračem istog reda veličine ili veće od srednjeg života pobuđenog stanja.

5. SUPSTANCE I EKSPERIMENTALNA TEHNIKA

5.1. SUPSTANCE I RASTVARAČI

Ispitivane supstance, orto-, meta- i para- derivati 5-feniltetrazola čija je opšta struktura formula



sintetizovani su u Institutu za hemiju, Univerziteta u Gdansku (Poljska). Sinteza je vršena pomoću odgovarajućih benzonitrila i amonijumazida u dimetilformamidu pri 100°C [72]. Dobijeni proizvodi su prečišćavani kristalizacijom dok nije dobijena konstantna tačkatopljenja. 5-Feniltetrazol ima tačku topljenja 217°C , a ispitivani derivati od $130\text{-}300^{\circ}\text{C}$. Fenil derivati tetrazola, kao i sam tetrazol, su supstance u čvrstom kristalnom stanju, najčešće bele boje ili slabo obojeni. Dobijeni uzorci nisu dalje prečišćavani. Puni i skraćeni nazivi ispitivanih supstanci dati su u tabeli 5.1.

Ispitivane supstance dobro se rastvaraju (reda 10^{-3} M/l) u polarnim rastvaračima kao što su etanol, acetonitril, dimetilformamid ili dimetilsulfoksid. U nepolarnim rastvaračima kao što su n-parafini praktično se ne rasvaraju ili u tragovima, što je nedovoljno za merenje apsorpcionih spektara. Potrebno je prisustvo bar 1% polarnog rasvarača (putem razblaživanja). U slabo polarnim rastvaračima rastvaraju se ograničeno. Rasvoljivost u vodi je takođe slaba, sem ako je prisutna izvesna količina NaOH. Pri velikim količinama NaOH dolazi do formiranja natrijumove soli. Vodeni rasvorci su

pravljeni razblaživanjem koncentrovanog etanolskog rastvora do sadržaja od 1-2% etanola i koncentracije supstance od 5×10^{-5} do 5×10^{-4} M/l.

Svi korišćeni rasvarači, kao i supstance za pravljenje buferskih rastvora bili su stepena čistoće p.a. i nisu dalje prečišćavani. Čistoća rastvarača je proveravana putem prisustva parazitske luminescencije.

Tabela 5.1. Nazivi ispitivanih supstanci

Broj	Pun naziv	Skraćena oznaka
1	5-Feniltetrazol	5-PhT
2	Para-metil-5-feniltetrazol	p-CH ₃ -5-PhT
3	Meta-metil-5-feniltetrazol	m-CH ₃ -5-PhT
4	Orto-metil-5-feniltetrazol	o-CH ₃ -5-PhT
5	Para-cijano-5-feniltetrazol	p-CN-5-PhT
6	Meta-cijano-5-feniltetrazol	m-CN-5-PhT
7	Orto-cijano-5-feniltetrazol	o-CN-5-PhT
8	Para-karboksi-5-feniltetrazil	p-CO ₂ H-5-PhT
9	Meta-karboksi-5-feniltetrazol	m-CO ₂ H-5-PhT
10	Orto-karboksi-5-feniltetrazol	o-CO ₂ H-5-PhT
11	Para-nitro-5-feniltetrazol	p-NO ₂ -5-PhT
12	Meta-nitro-5-feniltetrazol	m-NO ₂ -5-PhT
13	Orto-nitro-5-feniltetrazol	o-NO ₂ -5-PhT
14	Para-tetrazolil-5-feniltetrazol	p-T-5-PhT

Za određivanje konstanti disocijacije i protonacije u vodi korišćen je Brajton-Robinsonov bufer [73] za pH interval 1,8-12 , a za vrednosti pH < 0 rastvori pravljeni razblaživanjem koncentrovanog rastvora sumporne kiseline. Pri tome je kiselost rastvora izražavana pomoću Jorgenson-Harterove funkcije kiselosti H₀ [74]. Rastvori čija je pH vrednost bila veća od 12 pripremani su razblaživanjem koncentrovanog rastvora NaOH, a korišćena je funkcija kiselosti H₋ [75].

U izrazu za termodinamičku konstantu ravnoteže pK₁ (jednačina 3.33) treći član jednačine $\log \frac{\gamma_{BH}}{\gamma_{B^-}} = \log \gamma$ zavisi od sastava buferskog rastvarača i poželjno je da bude

konstantan. Jonska jačina (μ) Brajton-Robinsonovog bufera nije konstantna, ali u celom intervalu pH vrednosti manja je od 0,01 M/l. Pošto je log γ funkcija od jonske jačine, ni njegova vrednost nije konstantna. U navedenom intervalu pH vrednosti kreće se od 0,066 do 0,109, a u intervalu pH = 1,8-6,0, gde se nalaze sve konstante disocijacije ispitivanih supstanci, log γ iznosi od 0,066 do 0,089. Razlika navedenih vrednosti logaritma manja je od sistematske greške ΔpH , koja se javlja pri pravljenju rastvora a koja za navedeni interval pH vrednosti iznosi 0,05. Zbog toga se može smatrati da je vrednost log γ približno konstantna i jednaka srednjoj vrednosti za dati interval koja iznosi 0,08.

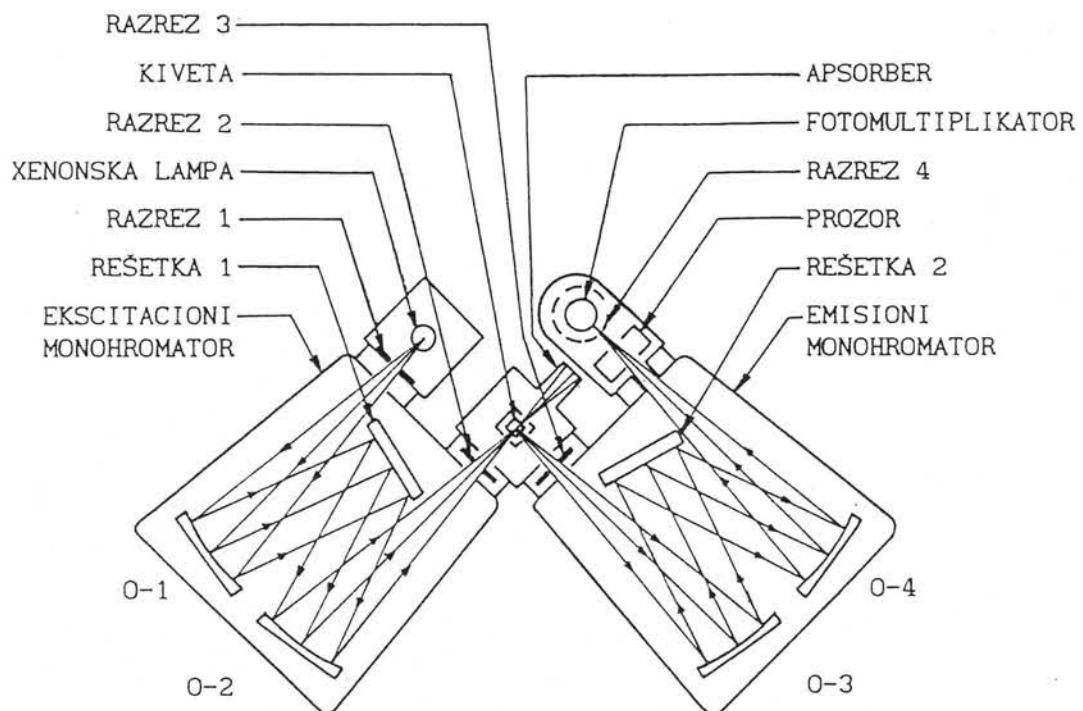
5.2. SPEKTRALNI UREĐAJI

Elektronski apsorpcioni spektri su registrovani pomoću univerzalnog spektrofotometra VSU 1 (Carl Zeiss, Jena) u kivetama od 3 do 0,2 cm. Kivete nisu bile termostatirane.

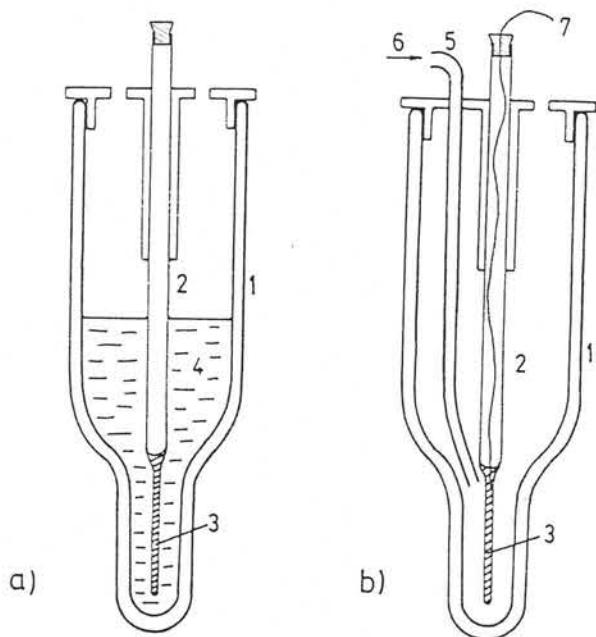
NMR spektri su snimljeni na NMR spektrometru BRUKER AC 250E pri konstantnoj frekvenciji od 250 MHz za ^1H i 62,9 MHz za ^{13}C spektre. Kao rastvarač korišćen je dimetilsulfoksid (DMS) a kao unutrašnji standard tetrametilsilan (TMS).

Luminescentni i ekscitacioni spektri su snimani pomoću spektrofotofluorometra AMINCO-BOWMAN, čija je šema data na slici 5.1. Kao izvor pobuđivanja kod ovog uređaja koristi se kontinualni spektar ksenonske lampe pod visokim pritiskom, čija se svetlost fokusira na kivetu. Ekscitacioni monohromator omogućava izbor potrebne talasne dužine za ekscitaciju uzorka. Luminesceno zračenje koje emituje uzorak se posle prolaska kroz emisioni monohromator detektuje pomoću fotomultiplikatora, a luminescentni spektar se registruje na pisaču. Spektralno područje oba monohromatora iznosi 200-800 nm. Izlazni signal predstavlja energiju zračenja po jedinici talasne dužine na dатој talasnoј dužini. Pored luminescentnih ovaj spektrofotofluorometar omogućava i snimanje eksitacionih spektara. Razrezi služe za regulaciju intenziteta ekscitacije i luminescencije. Razrešenost spektra određena je širinom razreza koji nisu naznačeni na šemi, a koji se nalaze na ulazu i izlazu kućišta sa kivetom, čija minimalna širina iznosi 0,1 mm.

Pri radu na sobnoj temperaturi koristi se četvrtasta kvarcna kiveta dimenzija (1x1)cm. Pri konstantnim uslovima snimanja moguće je meriti relativnu promenu intenziteta fluorescencije (koji je proporcionalan kvantnom prinosu) ako se menja neki od



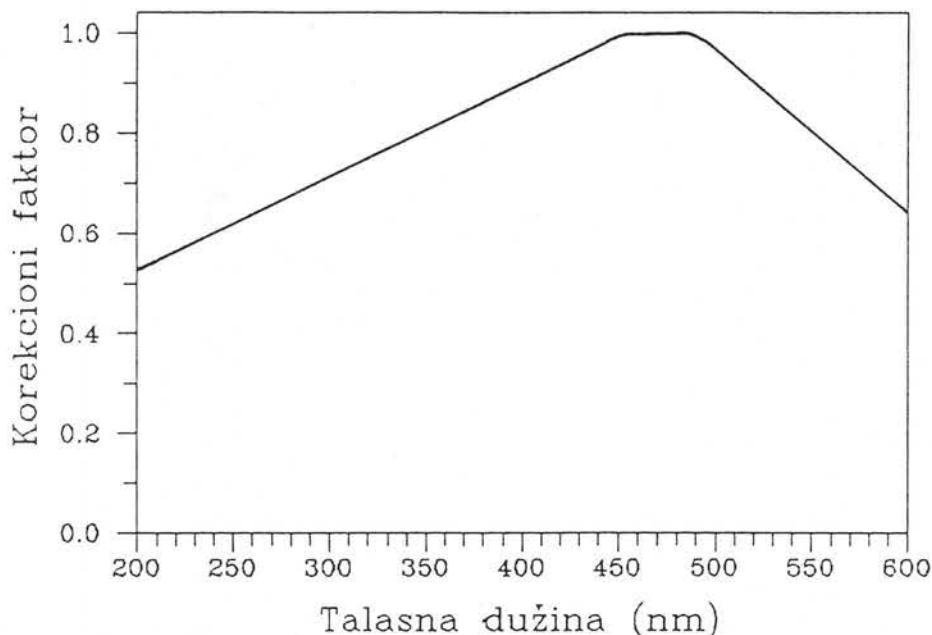
Sl.5.1. Shema spektrofotofluorometra AMICO-BOWMAN.



Sl.5.2. Presek djuara sa kivetom za rad pri 77K (a) i za rad sa promenjivom temperaturom uzorka (b): 1-djuar; 2-kiveta; 3-uzorak; 4-tečan azot; 5-plastična cevčica;; 6-dovod hladne pare azota i 7-termoelement.

parametara u seriji uzoraka, kao što su naprimjer koncentracija, pH vrednost i dr. Za snimanje na temperaturi tečnog azota koristi se djuar sa kvarcnom mikrokivetom dijametra oko 1 mm, čiji je presek dat na slici 5.2a.

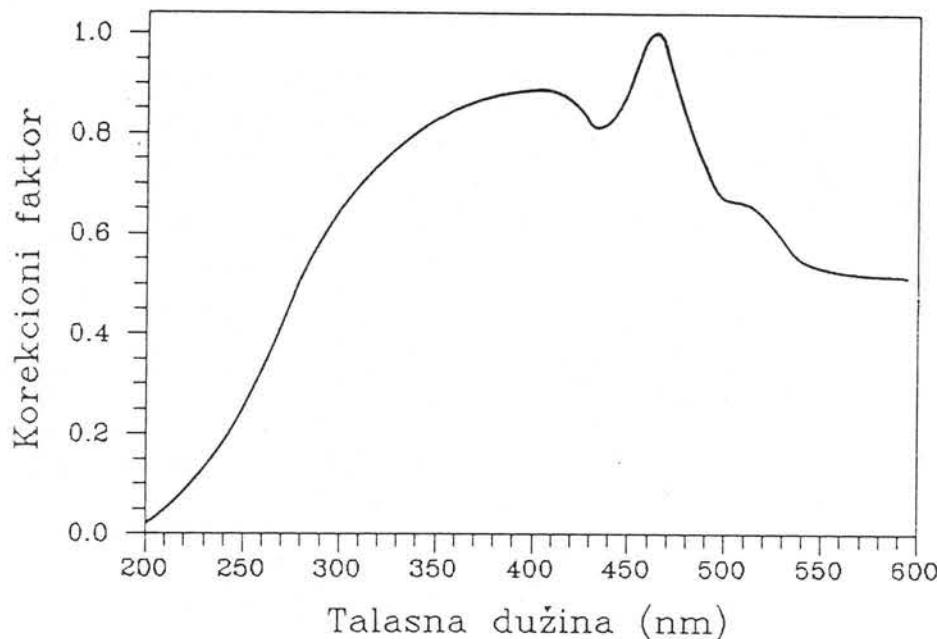
Uz dodatnu opremu, slika 5.2.b, umesto tečnim azotom uzorak se hlađi konstantnom strujom hladne pare azota koja se dobija isparavanjem tečnog azota i uvodi u djuar pomoću dobro izolovane plastične cevi. Temperatura uzorka zavisi od jačine struje tečnog azota, a meri se pomoću termoelementa povezanog sa mikrovoltmetrom. Kada se koriste mikro kivete intenziteti različitih uzoraka mogu se porebiti samo kvalitativno.



Sl.5.3. Korekciona kriva za emisione spekture

Oblik liminescentnog spektra zavisi pre svega od karakteristika uzorka. Međutim spektar registrovan na pisaču modifikovan je uticajem spektralne osetljivosti fotomultiplikatora i emisionog monohromatora. Da bi se dobio pravi spektar treba registrovani intenzitet za svaku talasnu dužinu podeliti sa vrednošću odgovarajućeg korekcionog faktora za tu talasnu dužinu. Korekciona kriva za emisione spekture data je na slici 5.3, a određena je eksperimentalno pomoću lampe-etalona čija je spektralna raspodela poznata. Pošto se eksitacioni spektar snima pri konstantnoj talasnoj dužini emisije, njegov oblik modifikuje pre svega spektralna raspodela intenziteta ksenonske

lampe, a zatim i spektralna propustljivost ekscitacionog monohromatora. Korekciona kriva za ekscitacione spektre takođe se određuje eksperimentalno, slika 5.4.



Sl.5.4. Korekciona kriva za ekscitacione spektre.

Spektrofotofluorimetar je opremljen sa fosforimetrom, što omogučava da se snimi čista fosforescencija ukoliko se fluorescentni i fosorescentni spektri preklapaju. Primena fosforoskopa se zasniva na činjenici o velikoj razlici između srednjeg života fluorescentnog i fosorescentnog zračenja. Kada se na pisač priključi generator vremenske baze, pisač može da registruje promenu intenziteta emitovanog zračenja u funkciji od vremena. Kriva gašenja fosforescencije, čiji intenzitet eksponencijalno opada sa vremenom po prestanku pobuđivanja, snima se na taj način što se zatvori razrez broj 2 (slika 5.1) i istovremeno uključi vremenska baza. Pomoću krive gašenja određuje se srednji život fosforescencije. U ovom radu je korišćen pisač tipa PM8120 i generator vremenske baze tipa PM9814, oba firme PHILIPS.

6. ESPERIMENTALNI REZULTATI I DISKUSIJA

6.1. SPEKTRI NUKLEARNE MAGNETNE REZONANCE

6.1.1. Princip i osnovni pojmovi NMR spektroskopije

Pored mase i nanelektrisanja, važna karakteristika jezgra atoma je njegov spostveni (spinski) moment impulsa.

$$| \mathbf{I} | = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (6.1)$$

i spostveni magnetni moment

$$\mu = \gamma \frac{e\hbar}{2m_p} \sqrt{I(I+1)} = \gamma \mu_N \sqrt{I(I+1)} \quad (6.2)$$

sa projekcijom u pravcu z

$$\mu_z = -m_I \gamma \mu_N, \quad m_I = I, I-1, \dots, -I \quad (6.3)$$

gde je (I) nuklearni spinski kvantni broj, (m_p) masa protona, (μ_N) nuklearni magneton, a (γ) žiromagnetni odnos koji je konstantan za dato jezgro i određuje se eksperimentalno. Nuklearni spinski kvantni broj I , koji se skraćeno zove spin, može biti nula, ceo broj ili poluceli broj. Vrednost spina jezgra zavisi od broja protona i neutrona koji ulaze u njegov sastav. Jezgro će imati magnetni moment različit od nule ako je spin različit od nule, to jest ako je $I \geq 1/2$. Takva su jezgra 1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F i ^{31}P koja su pogodna za NMR spektroskopiju. Najčešće se koriste 1H i ^{13}C NMR spektri s obzirom da su vodonik i ugljenik prisutni u svim organskim supstancama, mada udeo izotopa ^{13}C u prirodnim proizvodima iznosi samo 1,1%. Ova jezgra imaju spin $I = \frac{1}{2}$.

Kada se jezgo sa magnetnim momentom μ i spinom $I = \frac{1}{2}$ unese u spoljašnje magnetno polje indukcije B , moguće su dve orientacije magnetnog momenta: paralelna $(\mu_B = -\frac{1}{2}\gamma\mu_N)$ i antiparalelna polju $(\mu_B = \frac{1}{2}\gamma\mu_N)$. To dovodi do cepanja prvobitnog energetskog nivoa na dva nivoa čija razlika energija iznosi $\Delta E = \gamma\mu_N B$. Ako se jezgro pored magnetnog polja izloži i dejstvu elektromagnetskog zračenja, može usled apsorpcije zračenja da dođe do promene orientacije spina, to jest do prelaza sa nižeg na viši energetski nivo. Do apsorpcije zračenja (rezonancije) će doći samo ako frekvencija zračenja ispunjava uslov

$$\hbar\nu = \gamma\mu_N B \quad (6.4)$$

Da bi došlo do rezonancije može da se menja ili polje pri konstantnoj frekvenciji zračenja, ili frekvencija zračenja pri konstantnom polju. Spektar nuklearne magnetne rezonance (NMR) predstavlja intenzitet apsorbovanog zračenja u funkciji frekvencije. Međutim, neće sva jezgra atoma vodonika ili ugljenika u molekulu apsorbovati pri istoj frekvenciji. Efektivno polje u blizini nekog jezgra jednako je zbiru spoljašnjeg polja B i sekundarnog magnetnog polja B' koje potiče od interakcije spoljašnjeg magnetnog polja i elektronskog okruženja posmatranog jezgra. Jačina ovog polja je proporcionalna jačini spoljašnjeg polja $B' = \sigma B$, a pravac zavisi od strukture molekula i njegove orijentacije u odnosu na polje. Efektivno polje u blizini jezgra iznosi

$$B_{\text{eff}} = B(1-\sigma) \quad (6.5)$$

gde je σ - konstanta zaklanjanja koja karakteriše uticaj elektronskog okruženja oko jezgra. Za molekule u rastvoru, koji brzo menjaju svoju orijentaciju u prostoru, σ predstavlja srednju vrednost po svim orijentacijama molekula u magnetnom polju. Da bi došlo do rezonancije mora se primeniti polje koje je manje ili veće od spoljašnjeg polja B , što zavisi od vrednosti konstante σ . Linije različitih frekvencija u NMR spektru pripadaju jezgrima u različitom hemijskom okruženju, koja predstavljaju neekivalentna jezgra. Rastojanje između linija naziva se hemijski pomak i iznosi $\Delta B = B \Delta\sigma$ ili $\Delta\nu = \nu\Delta\sigma$. Hemijski pomak se uvek izražava u odnosu na neki standard čiji se pomak uzima za nulu. Najčešće se kao standard koristi tetrametilsilan (TMS). Izražavanje hemijskog pomaka u frekventnim jedinicama ili jedinicama polja je nepodesno jer zavisi od frekvencije, odnosno primjenjenog polja. Zbog toga se hemijski pomak (δ) izražava kao odnos

promene frekvencije $\Delta\nu$ (u odnosu na standard) i frekvencije spektrometra. To je takozvana δ skala, koja ne zavisi od frekvencije pri kojoj radi uređaj, a koja je reda veličine MHz

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu} \cdot 10^6 \quad (6.6)$$

Hemijski pomak se izražava u *ppm* jedinicama i predstavlja osnovnu karakteristiku atoma ili grupe ekvivalentnih atoma u NMR spektru. Pri tome je dogovorenno da se spektar snima sleva u desno u smeru povećanja primjenjenog magnetnog polja. Ako je zaklonjenost jezgra elektronima veća treba upotrebiti jače polje, a rezonantni signal će ležati više u desno. Međutim, pošto se hemijski pomak izražava u odnosu na standard, on može da leži i levo i desno od pomaka standarda. Vrednosti hemijskog pomaka većine protona i jezgara uljenika leže levo od standarda TMS, te se hemijski pomak u δ skali povećava zdesna u levo, suprotno od smera povećanja polja. To znači da je jezro otkrivenije ukoliko mu odgovara signal sa većom vrednošću δ .

U spektru se često umesto jednostavnog javljaju signali koji se sastoje od dve ili više bliskih linija. Cepanje signala na multiplet naziva se spin-spin cepanje, jer nastaje kao posledica interakcije (sprezanja) između spina posmatranog jezgra i spinova susednih neekvivalentnih jezgara. Broj komponenata multipleta protona jednak je $(n+1)$, gde je n - broj susednih neekvivalentnih protona. Hemijski pomak multipleta uzima se u centru multipleta. Multipletna struktura i rastojanje između komponenata multipleta izražava se u hercima (konstanta sprezanja J), ne zavisi od primjenjenog polja i olakšava identifikaciju NMR signala.

6.1.2. Faktori koji utiču na hemijski pomak

Konstanta zaklanjanja, koja određuje vrednost hemijskog pomaka, sastoji se u opštem slučaju od tri komponente

$$\sigma = \sigma_a + \sigma_M + \sigma' \quad (6.7)$$

- σ_a predstavlja atomski doprinos vezan za najbliže elektronsko okruženje jezgra.

- σ_M predstavlja molekulski doprinos koji odražava uticaj susednih atoma i grupa u molekulu i kretanje elektrona unutar molekula

- σ' komponenta određena je međumolekulskom interakcijom i svojstvima uzorka u celini.

Dok prva dva člana karakterišu strukturu molekula, treći član je određen spoljnim faktorima, pre svega karakteristikama rastvarača. Ako se uslovi pri ispitivanju uzorka standardizuju ovaj član se može zanemariti.

Atomski ideo u konstanti zaklanjanja σ_a sastoji se od dijamagnetne σ_a^d i paramagnetne σ_a^p komponente. Dijamagnetna komponenta je određena indukovanim magnetnim poljem usled kruženja elektrona, koje je suprotnog smera od spoljašnjeg polja. Dijamagnetni efekat rezultira u zaklanjanju jezgra od dejstva polja B. Paramagnetna komponenta potiče od anizotropije u elektronskoj distribuciji oko jezgra, a zavisi od talasnih funkcija (atomske orbitala) kako u osnovnom, tako i u pobudenom stanju. Ova komponenta je negativna i izaziva otkrivanje jezgra.

Molekulska komponenta u konstanti zaklanjanja obuhvata dejstvo susednih atoma ili grupa kod kojih indukovano magnetno polje zavisi od njihovog položaja u odnosu na pravac spoljašnjeg polja. Takve grupe su magnetno anizotropne i mogu u opštem slučaju prouzrokovati kako pozitivan tako i negativan doprinos ukupnoj konstanti zaklanjanja. Magnetna anizotropija je karakteristična za aromatične prstenove, dvojnu i trojnu vezu, halogene atome, karbonilnu grupu i heteroatome u heteroaromatičnom prstenu. Važan izvor magnetne anizotropije je tok π -elektrona unutar aromatičnog prstena pod dejstvom spoljašnjeg polja kada je prsten postavljen normalno na pravac polja. Pri tome se indukuje magnetno polje čiji je smer u centru prstena suprotan spoljašnjem polju (efekat zaklanjanja jezgra), a na periferiji prstena istog smera kao spoljašnje polje (efekat otkrivanja jezgra, to jest povećanje hemijskog pomaka δ).

Prema udelu pojedinih komponenata u ukupnoj konstanti zaklanjanja postoji bitna razlika između protona i jezgara više elektronskih atoma. Kod protona, ideo paramagnetne atomske komponente σ_a^p je zanemarljiv ali je značajan doprinos σ_M komponente, to jest uticaj susednih atoma. Kod ugljenika (i ostalih težih jezgara) osnovni doprinos u konstanti zaklanjanja potiče od paramagnetne komponente σ_a^p , dok doprinos σ_M ima relativno mali značaj.

Kod aromatičnih i heteroaromatičnih jedinjenja hemijski pomak protona zavisi od gustine π -elektrona na atomu ugljenika za koji je proton vezan, od anizotropije prstena, od interakcije sa supstituentom i heteroatomom u prstenu (kod heterocikla). Pošto prisustvo

supstituenta R dovodi do promene gustine naelektrisanja u benzolovom prstenu, to dovodi i do promene hemijskog pomaka protona u prstenu koji je karakterističan za dati supstituent i položaj protona (erto, meta ili para) u odnosu na supstituent. Takve promene pomaka ($\Delta\delta = \delta_{PhR} - \delta_{Ph}$) za neke supstituente date su u tabeli 6.1. Ako nema specifičnih "erto-interakcija" u slučaju prisustva više supstituenata, rezultujući hemijski pomak δ posmatranog protona u prstenu biće jednak

$$\delta = \delta_0 + \sum_k (\Delta\delta_R)_{ik} \quad (6.8)$$

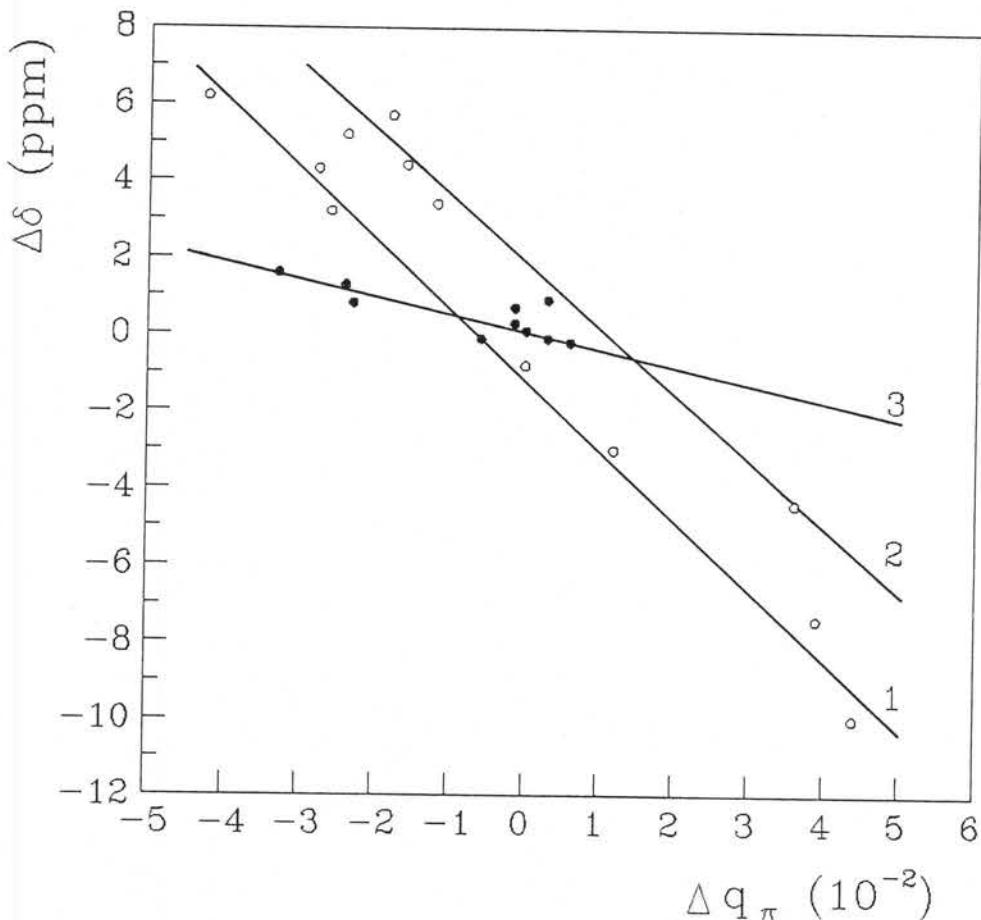
gde je δ_0 hemijski pomak protona u benzolu (koji iznosi 7,26 ppm u CCl_4), a $(\Delta\delta_R)_{ik}$ je promena hemijskog pomaka k-tog supstituenta koji se nalazi u i-tom položaju (o-, m-, p-) u odnosu na posmatrani proton. Hemski pomak protona u para i meta položaju obično dobro korelira sa Hametovim σ -konstantama.

*Tabela 6.1. Promena 1H i ^{13}C hemijskog pomaka benzola usled prisustva supstituenti
R kod monosupstituisanih derivata u CCl_4 ili $CDCl_3$ /1/*

R	1H $\Delta\delta$			^{13}C $\Delta\delta$		
	erto	meta	para	C_1	erto	meta
NO_2	0,95	0,26	0,38	19,9	-4,9	0,9
CN	0,36	0,18	0,28	-15,7	3,6	0,7
CO_2	0,85	0,18	0,27	2,1	1,6	-0,1
CO_2Me	0,71	0,11	0,21	2,0	1,2	-0,1
CO_2NH_2	0,61	0,10	0,17	5,0	-1,2	0,1
CHO	0,56	0,22	0,29	8,4	1,2	0,5
CF_3	0,32	0,14	0,20	-9,0	-2,2	0,3
F	-0,26	0,00	-0,20	34,75	-12,97	1,58
CH_3	-0,20	-0,12	-0,22	9,22	0,66	-0,11
OH	-0,58	-0,14	-0,47	26,90	-12,80	1,35
NH_2	-0,73	-0,25	-0,67	18,2	-13,4	0,8
$CH=CH_2$	0,06	-0,03	-0,10	8,9	-2,3	-0,1
						-0,8

Hemski pomak jezgara ugljenika linearno zavisi od gustine naelektrisanja na atomu, pri čemu promena za jedno elementarno naelektrisanje izaziva promenu pomaka za oko 160 ppm. Anizotropija aromatičnog prstena ne utiče na ^{13}C hemski pomak, ali

utiču karakteristike supstituenta u prstenu i njegov položaj u odnosu na posmatrani ugljenikov atom. Promene ^{13}C hemijskog pomaka $\Delta\delta$ za neke supstituente kod derivata benzola date su u tabeli 6.1. Sa C_1 je označen ugljenik vezan za supstituent. Negativna promena pomaka odgovara povećanju gustine naelektrisanja, a pozitivna smanjenju gustine.



Sl.6.1. Veza promene ^{13}C hemijskog pomaka para-(1) i (2) i meta-ugljenika (3) i odgovarajuće promene π -naelektrisanja kod monosupstituisanih derivata benzola.

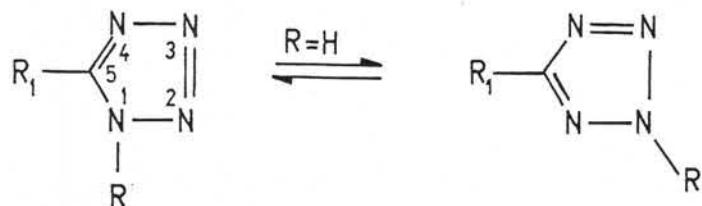
Na slici 6.1. data je veza promene hemijskog pomaka $\Delta\delta$ za para- i meta-ugljenik (iz tabele 6.1) i izračunate vrednosti promene gustine π -naelektrisanja na tim atomima za isti supstituent [2]. Vidi se da je zavisnost linearna ali ne generalno, već za određene grupe supstituenata. Prava (1) povezuje NO_2 , CN , CF_3 , CH_3 , OH i neke druge grupe, a prava (2) supstituente sa karbonilnom grupom i fluor. To je zbog toga što hemijski pomak zavisi

i od σ -naelek-trisanja, čiji je udeo u ukupnoj promeni nanelektrisanja različit za različite supstituente. Indikativno je da je efekat zaklanjanja meta-atoma oko četiri puta manji od efekta na para-atomima pri istoj promeni π -naelektrisanja. Kao i kod protonskih rezonance kod derivata benzola zapaža se aditivnost hemijskog pomaka (jednačina 6.7), kao i korelacija sa Hametovim σ -konstantama. ^{13}C hemijski pomak benzola δ_0 iznosi 128,5 ppm.

6.1.3. NMR spektri ispitivanih supstanci i diskusija rezultata

Kao što je već pomenuto kod tetrazola i njegovih derivata javlja se problem tautomernih formi, to jest pitanje koja je od dve najverovatnije forme dominantna 1-H ili 2-H. Problem se obično rešava tako što se sintetišu 1-metil i 2-metil izomeri datog molekula, pa se vrši upoređivanje nekog spektralnog parametra ispitivanog molekula sa odgovarajućim parametrom kod metilizomera.

Tabela 6.2. ^{13}C NMR pomaci (ppm) ugljenika C-5 u tetrazolu i nekim fenil derivatima u dimetilsulfoksidu (u odnosu na TMS)

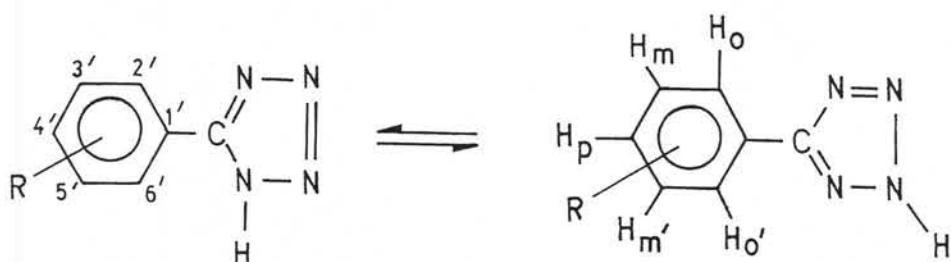


R_1	R			$\delta_{2-\text{Me}} - \delta_{1-\text{Me}}$
	H	1-Me	2-Me	
H ^a	142,1	143,4	151,9	8,5
Ph ^b	155,6	154,2	164,25	10,05
p-Me-Ph ^b	155,3	154,1	164,3	10,2
p-NO ₂ -Ph ^b	155,8	152,7	162,5	9,8

^a Refernca [76]; ^b Refernca [77].

Ispitivanja tetrazola i nekih 5-fenil derivata tetrazola metodom ^{13}C NMR spektroskopije [76,77] pokazala su da je hemijski pomak ugljenika u tetrazolskom prstenu veoma osetljiv na promenu položaja metil grupe od (1) do (2). Pri prelazu od 1-metil izomera tetrazola ka 2-metil izomeru, hemijski pomak ugljenika se poveća za 8,5 ppm, a kod fenil derivata za oko 10 ppm (tabela 6.2).

Pri tome je zanemarljiv uticaj vrste supstituenta na fenilnom prstenu. Takođe je bitno da je promena pomaka usled zamene vodonika metil grupom mnogo manja od promene pomaka usled zamene položaja metil grupe. Ovakva stabilnost pomaka C-5 omogućava da se utvrdi dominantna tautomerna forma datog derivata i bez pomoći metil-izomera. Da bi utvrdilo koja je tautomerna forma predominantna snimljeni su ^{13}C NMR spektri cijano i karboksi derivata, 5-feniltetrazola i p-tetrazolil-5-feniltetrazola, koji nisu ranije ispitivani, kao i spektar 5-feniltetrazola, koji je bio ispitivan, kako bi smo dobili podatke pod istim uslovima. U tabeli 6.3 dati su hemijski pomaci ugljenika u tetrazolskom prstenu C-5, kao i pomaci na svim atomima ugljenika u fenilnom prstenu. Za p-metil i p-nitro-5-feniltetrazol ranije je utvrđeno [77] da preovlađuje 1-H tautomer, što se može uzeti da važi i za ostala dva metil i nitro izomera. Prezentovani hemijski pomaci za ove molekule biće korišćeni pri daljoj analizi pa su takođe navedeni u tabeli 6.3. Vrednost hemijskog pomaka ugljenika C-5, koji se za sve derivate nalazi u intervalu $155\pm0,8$ ppm, nedvosmisleno ukazuje da je tautomerna ravnoteža



pomerena u levu stranu, to jest da je predominantan 1-H tautomer.

U tabeli 6.3 u zagradi su date vrednosti hemijskog pomaka izračunatog iz jednačine

$$\delta = \delta_{5-\text{PhT}} + \Delta\delta_{R_i} \quad (6.9)$$

gde prvi član s desne strane jednačine predstavlja pomak posmatranog atoma u 5-feniltetrazolu, a $\Delta\delta_{R_i}$ dodatni pomak supstituenta R u i-tom položaju u odnosu na posmatrani atom. Vidi se da za većinu derivata važi pravilo aditivnosti. Najveća

odstupanja javljaju se kod orto-izomera. Odstupanje od aditivnosti ukazuje na promenu konformacije molekula ili neku specifičnu interakciju između supstituenata, to jest tetrazolskog prstena i supstituenta R.

Tabela 6.3. ^{13}C NMR pomaci (ppm) derivata 5-feniltetrazola u dimetilsulfoksidu (u odnosu na TMS)

SUPSTANCA	C - 1'	C - 2'	C - 3'	C - 4'	C - 5'	C - 6'	C-5
5 - PhT	124,14	126,96	129,42	131,25	129,42	126,96	155,32
p - CN-5-PhT	128,83 (128,44)	127,59 (127,66)	133,34 (132,02)	113,35 (115,55)	133,34 (133,02)	127,59 (127,66)	155,31
m - CN-5-PhT	125,76 (124,84)	130,18 (130,56)	112,42 (113,72)	134,30 (134,85)	130,56 (130,12)	131,24 (131,26)	154,79
o - CN-5-PhT	127,54 (127,74)	110,24 (11,26)	134,95 (133,16)	134,38 (131,95)	133,76 (133,72)	129,68 (127,66)	155,50
p - COOH-5-PhT	128,34 (129,34)	127,26 (126,86)	130,40 (131,02)	133,10 (133,35)	130,40 (131,02)	127,26 (126,86)	155,57
m - COOH-5-PhT	124,78 (124,04)	127,74 (128,56)	131,93 (131,52)	131,78 (132,85)	129,91 (129,81)	131,08 (132,16)	155,14
o - COOH-5-PhT	125,13 (125,74)	131,90 (129,06)	130,86 (131,02)	131,9 (131,15)	131,94 (134,61)	130,32 (126,86)	154,90
p- T - 5-PhT	126,60	127,81	127,81	126,60	127,81	127,81	155,25
p - CH ₃ - 5 - PhT ^a	120,85 (120,76)	126,8 (126,99)	129,95 (130,16)	141,55 (140,82)	129,95 (130,16)	126,8 (126,99)	155,3
p - NO ₂ - 5 - PhT ^a	130,73 (129,90)	128,25 (128,00)	124,5 (124,6)	148,8 (151,5)	124,5 (124,6)	128,25 (128,00)	155,8

^a Referenca [77]

Kao merilo rezonantne interakcije supstituenta i benzolovog prstena služi razlika π -naelektrisanja između orto- i meta- atoma u prstenu. Ukoliko je rezonancija veća biće veća i ova razlika, a znak zavisi od karaktera supstituenta u smislu dali je elektron-donor ili elektron-akceptor. Pošto su naelektrisanje i hemijski pomak proporcionalni, kao merilo rezonantne interakcije može se uzeti razlika pomaka između navedenih atoma. Ako se ovo

primeni na 5-feniltetrazol razlika pomaka $\delta_{C-2'} - \delta_{C-3'} = 2,46$ ppm ukazuje da se javlja rezonantni prelaz naelektrisanja od tetrazolskog prstena ka fenilnom, kao što je slučaj kod 2-Me-5-PhT. Ako dođe do smanjenja planarnosti molekula, očekuje se i smanjenje razlike pomaka na navedenim atomima, kao posledica smanjene rezonantne interakcije. Upravo to se javlja pri prelazu od 2-Me-5-PhT ka 1-Me-5-PhT kada se razlika pomaka od -2,9 smanji na - 0,7 ppm [77]. Kod 1-Me-5-PhT metil grupa je u orto položaju u odnosu na fenilni prsten, što dovodi do prostornih smetnji i rotacije jednog prstena u odnosu na drugi, a rezonantna interakcija se jako smanjuje.

Kada postoje dva supstituenta na benzolovom prstenu, pa još u različitim međusobnim položajima kao što je slučaj kod ispitivanih derivata, teško je uspostaviti gore opisanu relaciju. Pokušala sam da kao pokazatelj stepena i karaktera interakcije benzolovog prstena i supstituenta, kao i eventualne interakcije između supstituenata, uzmem zbir pomaka na svim atomima u prstenu sa i bez supstituenta $(\sum \delta_{PhR} - \sum \delta_{Ph})$. Primjeno na gore pomenute metil izomere 5-fenil-tetrazola razlika suma se smanjuje od -2,2 do -0,58 ppm pri prelazu od 2-metil ka 1-metil-izomeru. To znači da se zbir pomaka može koristiti kao pokazatelj za razmatranje navedenih osobina.

Ako važi aditivnost treba da važi sledeća jednačina za ukupni pomak

$$\sum \delta = \sum \delta_{Ph} + \sum \Delta \delta_T + \sum \Delta \delta_R \quad (6.10)$$

ili drugačije napisano

$$\sum \delta - \sum \delta_{Ph} - \sum \Delta \delta_R = \sum \Delta \delta_T \quad (6.11)$$

Ako nema interakcije tetrazolskog prstena sa supstituentom R desna strana će biti konstantna. Vrednosti u tabeli 6.4 pokazuju da to nije slučaj.

Kod cijano, karboksi i nitro para i meta derivata dolazi do direktnе rezonantne interakcije između ovih supstituenata i tetrazolskog prstena, koja pojačava njegov rezonantni elektron-donorski karakter, što je u saglasnosti sa činjenicom da ove grupe predstavljaju rezonantne elektron-akceptore. Metil grupa ne interaguje sa tetrazolskim prstenom što je u saglasnosti sa njenim elektron-donorskim karakterom. Smanjenje ukupnog pomaka, odnosno povećanje naelektrisanja na fenilnom prstenu javlja se kod p-T-5-PhT, kada su prisutne dve tetrazolil grupe. Kod orto izomera prostorne smetnje očigledno dovode do rotacije tetrazolskog prstena u odnosu na fenilni, pa ne samo da nema interakcije između supstituenta R sa tetrazolskim prstenom, već je i interakcija tetrazolskog i fenilnog prstena svedena na minimum kao kod 1-Me-5-PhT.

Tabela 6.4.

R	$\sum \delta - \sum \delta_{\text{Ph}} - \sum \Delta \delta_R$
H	-2,85
p-CN	-4,15
m-CN	-3,75
o-CN	-0,66
p-CO ₂ H	-4,54
m-CO ₂ H	-4,09
o-CO ₂ H	-0,23
p-T	-3,70
p-CH ₃	-2,90
p-NO ₂	-3,97

U tabeli 6.5. dati su ¹H hemijski pomaci za cijano i karboksi derivate 5-feniltetrazoła, p-tetrazolil-5-feniltetrazoła, kao i pomaci za sam 5-feniltetrazoł. Pored toga date su vrednosti pomaka za p-metil- i p-nitro-5-feniltetrazoł uzete iz reference [77]. Vrednosti u zagradi odgovaraju vrednostima dobijenim prema jednačini 6.8, s tim što su za $\delta_{\text{5-PhT}}$ vrednosti u slučaju metil i nitro derivata uzeti podaci takođe iz reference [77].

Prisustvo tetrazolskog prstena vezanog za benzolov, izaziva efekat otkrivanja (povećanje δ) na protonima u orto položaju i efekat zaklanjanja (smanjenje δ) na protonima u meta položaju u odnosu na njega, što je karakteristika svih azola (petočlani heterociklični prstenovi sa azotom). Efekat zavisi od broja azota u prstenu, a javlja se ako su fenijni i azolski prsten koplanarni [76,78,79]. Ovaj efekat je posledica magnetne anizotropije azolskog prstena i anizotropije atoma azota. U slučaju kada je metil grupa na azolskom prstenu u orto položaju u odnosu na fenilni prsten svi protoni imaju isti pomak ali veći od onog kod benzola, što se objašnjava induktivnim elektron-akceptorskim efektom azolskog prstena, koji je maksimalan kod tetrazoła. Za 1-Me-5-PhT ovaj pomak iznosi 7,64 ppm [78]. Razlika pomaka između H_o i H_m, odnosno H_{o'} i H_{m'} predstavlja merilo planarnosti molekula. Za 5-feniltetrazoł ona iznosi 0,44 ppm za naš uzorak, odnosno 0,59 ppm za uzorak iz reference [77]. Kada se oduzme efekat supstituenta R, kod p-CN-5-PhT, m-CN-5-PhT, p-CO₂H-5-PhT i m-CO₂H-5-PhT ova razlika iznosi 0,34 ; 0,42 ; 0,67 i 0,46 ppm respektivno. Za p-CH₃-5-PhT i p-NO₂-5-PhT ona iznosi 0,56 i 0,69

ppm respektivno. Ove vrednosti ukazuju da kod para i meta-izomera, kao i samog 5-feniltetrazola postoji koplanarnost prstenova. Kod o-CN-5-PhT koplanarnost je smanjena, na što ukazuje smanjenje pomaka u orto prim položaju a povećanje pomaka u meta para i meta prim položaju. Kod o-CO₂H-5-PhT izgleda dolazi do potpunog gubitka planarnosti.

Tabela 6.5. ¹H NMR pomaci (ppm) derivata 5-feniltetrazola u dimetilsulfoksidu (u odnosu na TMS)

SUPSTANCA	H _o - 1'	H _m - 2'	H _p - 3'	H _{o'} - 4'	H _{m'} - 5'
5 - PhT	8,04	7,60	7,60	7,60	8,04
p - CN-5-PhT	8,21 (8,22)	8,05 (7,96)	—	8,05 (7,96)	8,21 (8,22)
m - CN-5-PhT	8,34 (8,40)	—	7,98 (7,96)	7,76 (7,78)	8,28 (8,32)
o - CN-5-PhT	—	8,13 (7,96)	7,83 (7,78)	7,98 (7,88)	8,13 (8,22)
p - COOH-5-PhT	8,14 (8,22)	8,14 (8,45)	—	8,14 (8,45)	8,14 (8,22)
m - COOH-5-PhT	8,64 (8,89)	—	8,14 (8,45)	7,75 (7,78)	8,30 (8,31)
o - COOH-5-PhT	—	8,02 (8,45)	7,72 (7,78)	7,72 (7,87)	7,66 (8,22)
p - T - 5-PhT	8,28	8,28	—	8,28	8,28
p - CH ₃ - 5 - PhT ^a	8,00 (7,98)	7,36 (7,31)	—	7,36 (7,98)	8,00 (7,31)
p - NO ₂ - 5 - PhT ^a	8,37 (8,36)	8,37 (8,46)	—	8,37 (8,46)	8,37 (8,36)

^a Referenca [77]

Raspored pomaka određen je karakteristikama karboksi grupe uz dodatno povećanje usled induktivnog dejstva tetrazolskog prstena. Kod svih karboksi derivata na protonima u orto položaju u odnosu na karboksi grupu, javlja se efekat zaklanjanja od oko 0,3 ppm u odnosu na vrednost u tabeli 6.1. Posebna je situacija kod p-T-5-PhT gde se javlja isti pomak za sve protone, ali manji za 0,1 ppm od vrednosti prema jednačini 6.8.

To ne znači da molekul nije planaran, već je to posledica jednakog anizotropnog efekta dva tetrazolska prstena suprotnog smera, uz izvesnu rezonantnu interakciju sa fenilnim prstenom.

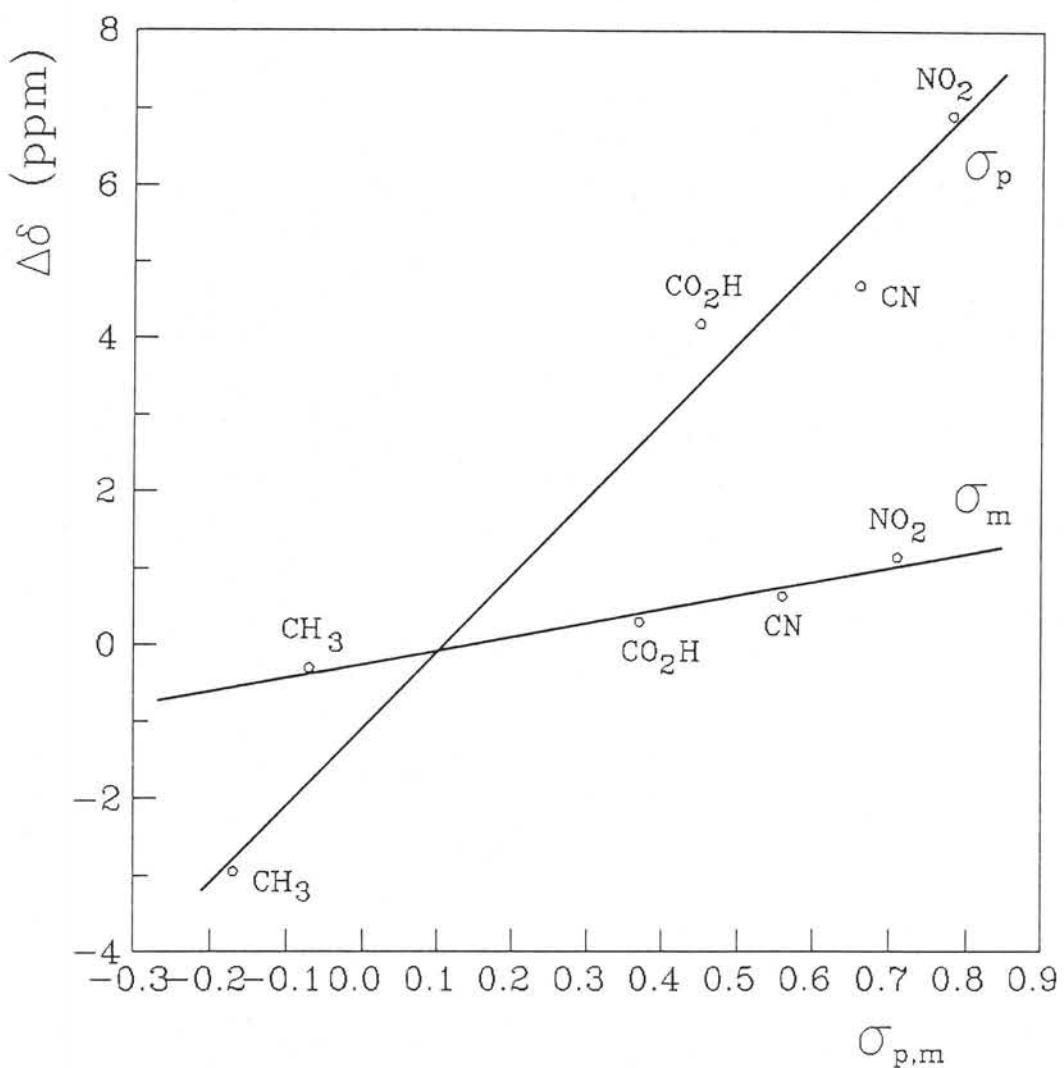
Analiza NMR spektara ukazuje da orto-izomeri ispitivanih derivata nisu planarni, za razliku od para i meta-izomera, kod kojih se javlja veliki stepen planarnosti kao i izvesna direktna rezonantna interakcija sa tetrazolskim prstenom. Vrednosti promene pomaka na atomima u benzolovom prstenu $\Delta\delta_T$ kada je vezan tetrazolski prsten date su u tabeli 6.6.

Tabela 6.6.

$\Delta\delta_T$	C ₁	orto	meta	para
¹ H		0,78 (0,84)	0,34 (0,25)	0,34 (0,25)
¹³ C	-4,4 (-4,7)	-1,5 (-1,4)	0,9 (1,0)	2,8 (3,1)

U zagradi su date vrednosti dobijene na osnovu podataka u referenci [77]. Saglasnost je dobra, pogotovo kada se uzme u obzir da protonski spektri nisu u istom rastvaraču. Iz gornjeg razmatranja sledi da se tetrazolil grupa ponaša kao rezonantni elektron-donor. Međutim vrednosti $\Delta\delta_T$ (kada se uporede sa odgovarajućim vrednostima za druge supstituente datim u tabeli 6.1) ukazuju da u celini tetrazolil grupa ima elektronakceptorski karakter. To znači da induktivni efekat nadmašuje rezonantni. Na slici 6.2 data je korelacija razlike pomaka $\Delta\delta = \delta - \delta_{S-PhT}$ za C-1' i C-2' atome kod ispitivanih para derivata i odgovarajućih Hametovih konstanti. Jednačine odgovarajućih korelacionih pravih su $\Delta\delta_p = 10 \cdot \sigma_p - 1,09$ i $\Delta\delta_m = 1,77 \cdot \sigma_m - 0,25$.

Pomoću ovih jednačina određene su vrednosti Hametovih konstanti za tetrazolil grupu, koje iznose $\sigma_p = 0,36 \pm 0,08$ i $\sigma_m = 0,62 \pm 0,11$. Pozitivne vrednosti σ konstanti ukazuju na elektron-akceptorski karakter tetrazolil grupe, a veća vrednost σ_m u odnosu na σ_p ukazuje na to da je induktivni efekat veći od rezonantnog.



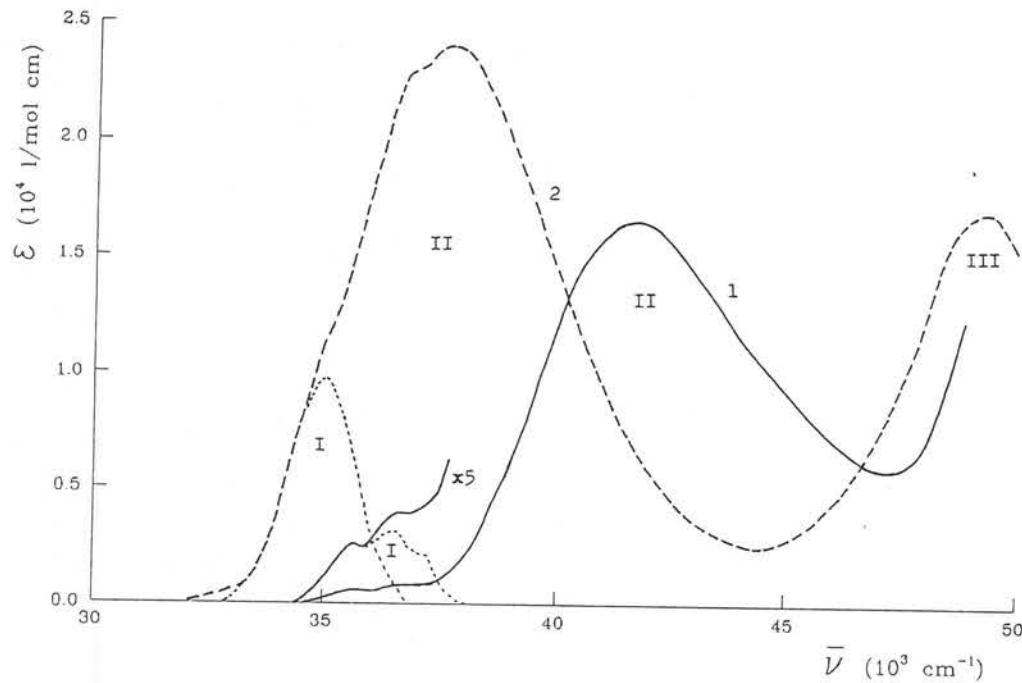
Sl. 6.2. Zavisnost promene ^{13}C hemijskog pomaka vezane za supstituent R kod p-R-5-PhT deivata od odgovarajućih Hametovih konstanti.

6.2. ELEKTRONSKI APSORPCIONI SPEKTRI

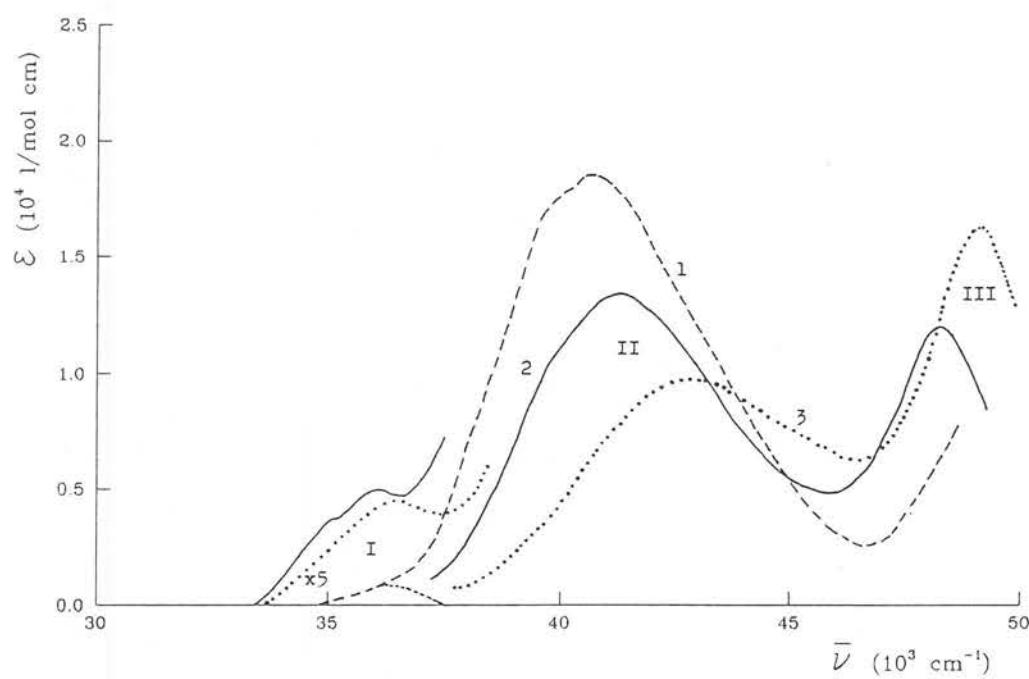
Elektronski apsorpcioni spektro derivata 5-feniltetrazola ispitivani su u različitim rastvaračima. S obzirom na stepen rastvorljivosti i apsorpcione karakteristike rastvarača najkompletniji spektar dobija se u etanolu i vodi. Ukoliko rastvorljivost u vodi nije dovoljna, prisustvo 1-2% etanola ne utiče na karakteristike spektra. S obzirom na mogućnost obrazovanja vodonične veze ispitivanih molekula sa etanolom, ispitivanje spektara u nepolarnim i slabo polarnim rastvaračima kao što su n-parafini, tetrahidrofuran, dioksan i sl. nema sista uz dodatak etanoła, već samo pri direktnom rastvaranju supstance, koje je ograničeno ili zanemarljivo, kao u slučaju n-parafina. Dodatni problem je što slabo polarni rastvarači najčešće i sami počinju da apsorbuju zračenje u bliskoj UV oblasti. Zbog dobre rastvorljivosti i relativno dobrih transparentnih karakteristika spektrovi svih ispitivanih supstanci dati su u etanolu, slika 6.3 do 6.7, a položaji apsorpcionih maksimuma i odgovarajući koeficijenti apsorbancije dati su u tabeli 6.7.

6.2.1. Karakteristike spektara i identifikacija elektronskih prelaza

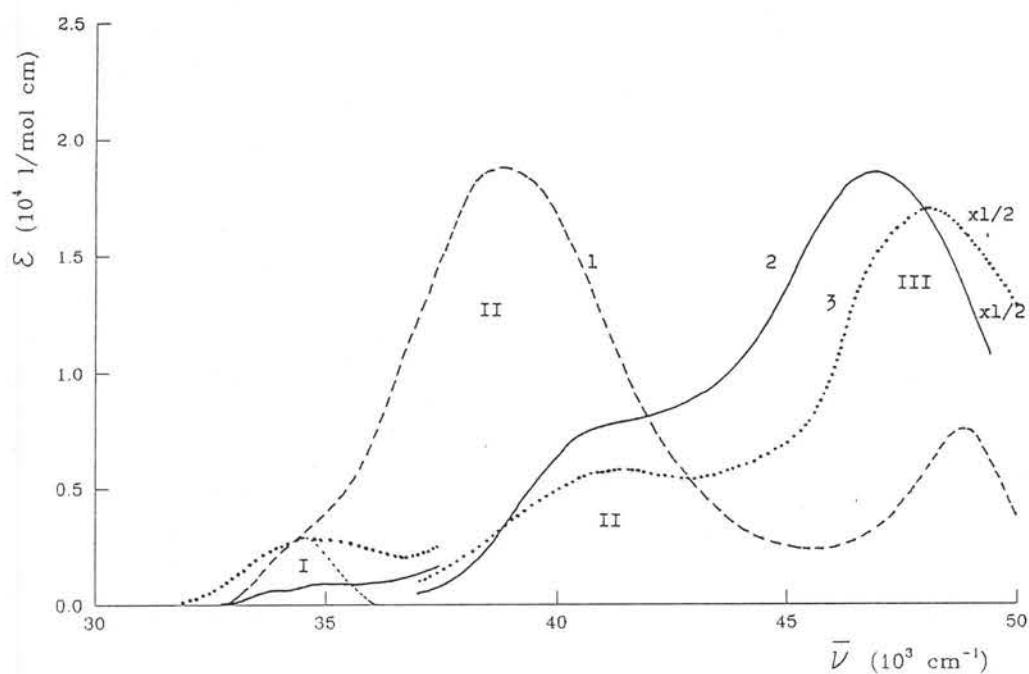
Spektar 5-feniltetrazola, u ispitivanoj oblasti do 50.000 cm^{-1} sastoji se od dve trake - slika 6.3. Kratkotalasna strukturalna traka (I) većim delom je superponirana sa dugotalasnim krajem druge široke bezstrukturne trake (II) koja je mnogo većeg identiteta. Traka II odgovara $^1\text{A} \rightarrow ^1\text{L}_a$ prelazu, odnosno traci od 203,5 nm (49.140 cm^{-1}) kod benzola, dok traka I odgovara prelazu $^1\text{A} \rightarrow ^1\text{L}_b$, odnosno strukturnoj traci od 254 nm (39370 cm^{-1}) kod benzola. Maksimumi obe trake su batochromno pomereni a intenzitet je znatno veći od onog kod benzola usled konjugacije sa tetrazolskim prstenom. Dodatak još jednog tetrazolskog prstena kod p-tetrazolil-5-feniltetrazola (slika 6.3), dovodi do daljeg batochromnog pomeranja i povećanja intenziteta trake II, koja potpuno prepokriva traku I. Na kratkotalasnoj granici ispitivanog intervala javlja se još jedna traka manjeg intenziteta. Ovakva transformacija spektra benzola slična je onoj koja se javlja kada se vežu dva fenilna prstena (bifenil) a zatim tri prstena (p-terfenil). Maksimum spektra bifenila nalazi se na oko 40600 cm^{-1} , a p-terfenila na oko 36200 cm^{-1} .



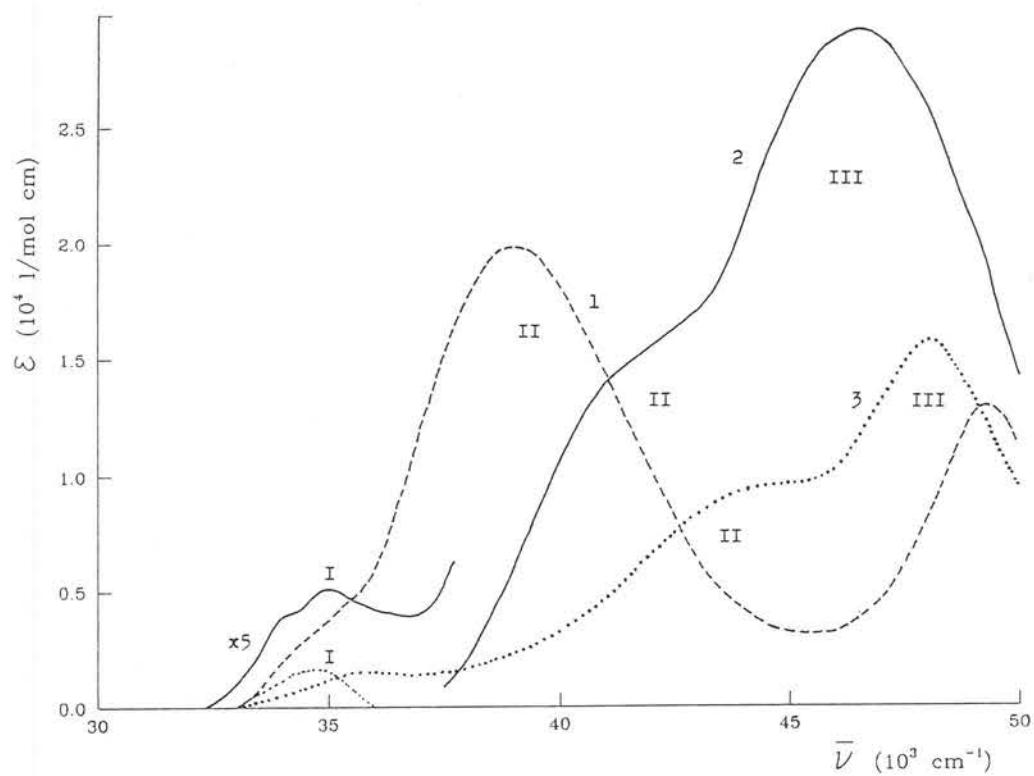
Sl.6.3. Apsorpcioni spektar 5-feniltetrazola (1) i p-terazolil-5-feniltetrazola (2) u etanolu.



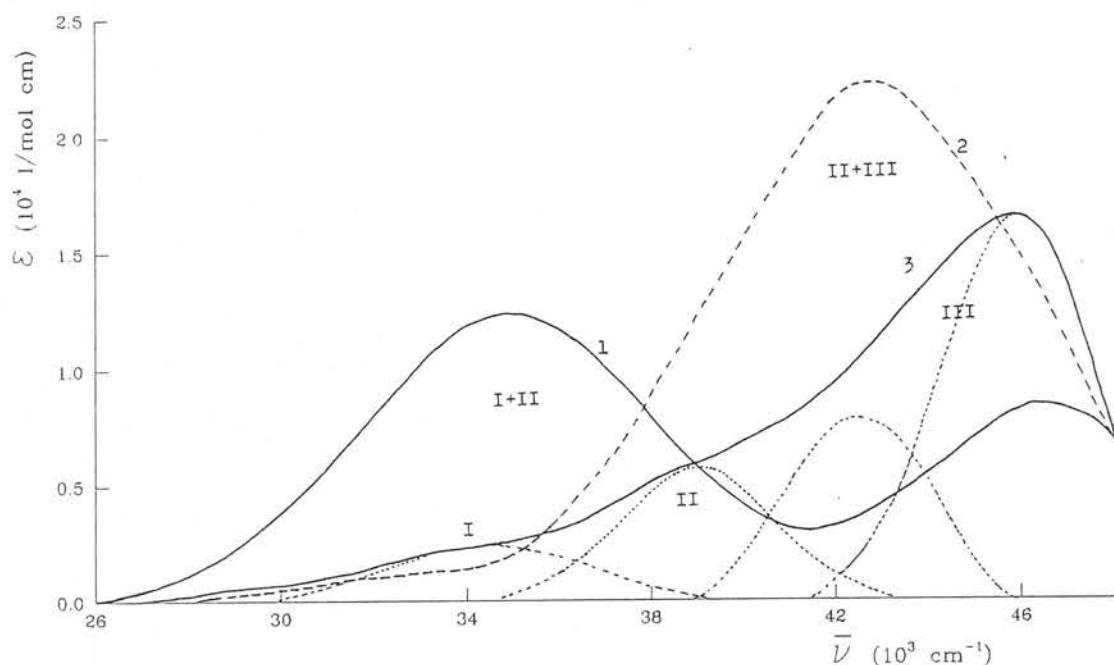
Sl.6.4. Apsorpcioni spektri metil derivata 5-fenilterazola u etanolu: para-metil (1), meta-metil (2) i orto-metil (3).



Sl. 6.5. Apsorpcioni spektri cijano derivata 5-feniltetrazola u etanolu: para-cijano (1)
meta-cijano (2) i orto-cijano (3).



Sl. 6.6. Apsorpcioni spektri karboksi derivata 5-feniltetrazola u etanolu: para-karboksi (1),
meta-karboksi (2) i orto-karboksi (3).



Sl. 6.7. Apsorpcioni spektri nitro derivata 5-feniltetrazola u etanolu: para-nitro (1), meta-nitro (2) i orto-nitro (3).

Spektri metil, cijano i karboksi derivata imaju izvesne opšte karakteristiken (slike 6.4.-6.6). Kod p-izomera u spektru dominira traka II koja u velikoj meri prepokriva traku I. Da bi se odredio maksimum ove trake izvršeno je razlaganje spektra, uzimajući da se raspored intenziteta pokorava Gausovoj rapodeli. U tabeli 6.7 dati su polžaji maksimuma tako dobijene trake I, dok je koeficijentapsorbancije onaj koji u datom spektru odgovara navedenom talasnom broju. Intenziteti trake I su reda veličine 10^3 , dok su intenziteti trake II oko 2×10^4 . Spektri m- i o- izomera sastoje se od tri trake, s tim da kod cijano i karboksi derivata najveći intenzitet ima treća traka. Zajednička karakteristika spektara ovih derivata je da se položaj maksimuma druge trake u zavisnosti od vrste izomera menja na isti način

$$\nu_{\text{para}} < \nu_{\text{meta}} < \nu_{\text{ortho}}$$

dok se intenzitet smanjuje obrnutim redosledom. Za treću traku je karakteristično da ima najveći intenzitet, a najmanji talasni broj kod m-izomera.

Smanjenje intenziteta i pomeranje ka kraćim talasnim dužinama trake II ukazuje na smanjeni stepen konjugacije između prstenova, što je posledica smanjenja planarnosti molekula. To je najizraženije kod orto-izomera gde se javljaju izražene prostorne smetnje

planarnosti molekula. Ovo je u saglasnosti sa zaključcima dobijenim analizom NMR spektara.

Tabela 6.7. Položaji apsorpcionih maksimuma (nm; 10^3 cm^{-1}) i odgovarajući koefficijenti apsorbancije (10^3 l/mol cm) derivata 5-feniltetrazola u etanolu.

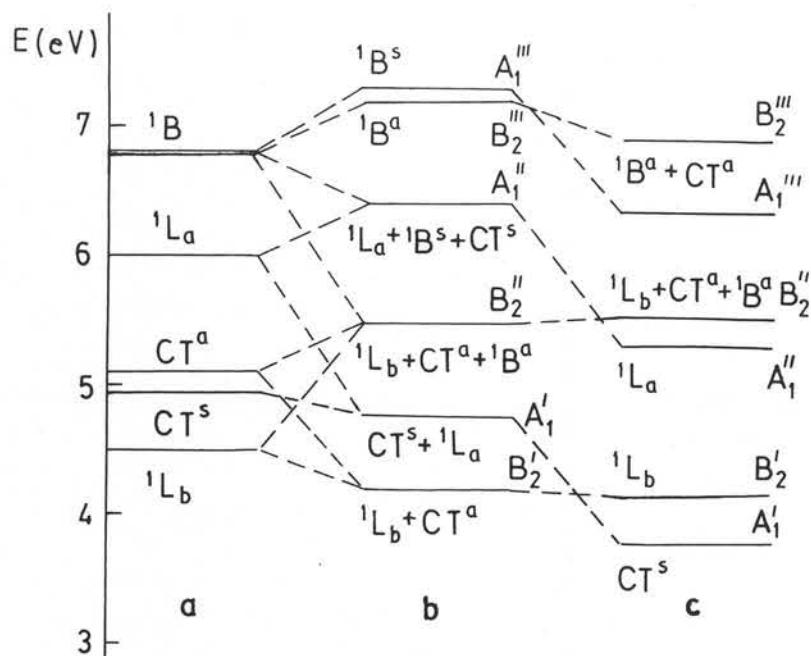
R	I			II			III		
	λ_{\max}	ν_{\max}	ε_{\max}	λ_{\max}	ν_{\max}	ε_{\max}	λ_{\max}	ν_{\max}	ε_{\max}
H	274,0	36,50	0,78	241,0	41,65	16,8	-	-	-
p-CH ₃	275,9	36,25	1,08	245,7	40,70	18,8	-	-	-
m-CH ₃	277,8	36,00	1,03	239,5	41,75	13,7	209,4	48,25	12,2
o-CH ₃	274,7	36,4	0,90	233,9	42,75	9,9	203,5	49,15	16,6
p-CN	289,9	34,5	3,17	258,1	38,75	19,0	205,1	48,75	7,6
m-CN	285,7	35,00	0,96	243,9	41,00	15,4	212,8	47,00	37,7
o-CN	287,8	34,75	2,90	241,0	41,50	11,7	207,9	48,10	34,4
p-CO ₂ H	289,0	34,60	3,00	256,4	39,00	20,0	203,0	49,25	13,3
m-CO ₂ H	285,7	35,00	1,00	243,9	41,00	14,0	215,1	46,50	29,4
o-CO ₂ H	279,7	35,75	1,56	227,3	44,00	9,4	208,3	48,00	16,0
p-NO ₂	-	-	-	285,7	35,00	12,6	213,9	46,75	8,7
m-NO ₂	305,3	32,75	1,16	233,9	42,75	22,5	-	-	-
o-NO ₂	289,9	34,50	2,50	256,4	39,00	6,0	217,9	45,9	16,8
p-T	285,7	35,00	11,2	265,6	37,65	24,1	203,0	49,25	17,3

Promena spektra pri prelazu od jedne do druge izomerne forme posebno je izražena kod nitro derivata - slika 6.7. Kod p-izomera javljaju se dve trake. Široka traka sa maksimumom na 35.000 cm^{-1} i početkom na 26.000 cm^{-1} po položaju maksimuma odgovara traci I, a po intenzitetu traci II kod ostalih derivata. Slična situacija je i kod spektra m-izomera, gde se takođe javljaju dve trake, ali je dominantna kratkotalasna, za koju je teško reči dali odgovara traci II ili III. Tek spektar o-izomera potseća na odgovarajuće spektre drugih derivata, iako je međusobno prepokrivanje traka znatno veće.

Kod derivata benzola, pored pobuđenih stanja karakterističnih za benzol 1L_b , 1L_a i 1B , mogu da se javi i stanja vezana za prenos sa prstena na supstituent, ili obrnuto, što zavisi od prirode supstituenta. To su već pomenuta CT stanja, koja mogu biti simetrična CT^s i asimetrična CT^a u odnosu na rotaciju oko veze koja spaja prsten i supstituent. Usled interakcije elektrona dolazi do kombinovanja CT stanja sa stanjima benzola, a energija

rezultujućih stanja i udeo CT konfiguracije zavisi od vrste supstituenta. On je veliki kod grupa kao što su NO_2 , CO_2H , COH , SO_2CH_3 i druge, sa π -vezom i izrazitim elektron-akceptorskim karakterom. CT^s stanje kombiniju se sa ${}^1\text{L}_a$ i ${}^1\text{B}^s$ stanjima, a CT^a sa ${}^1\text{L}_b$ i ${}^1\text{B}^a$ stanjima, što je prikazano na slici 6.8.b za nitrobenzol [80]. Najniže pobuđeno stanje B_2' predstavlja kombinaciju od 50% ${}^1\text{L}_b$ stanja i 50% CT^a stanja. U sledećem A_1' stanju udeo CT^s iznosi 80%, dok je u stanju A_1'' učešće CT^s samo 9%, a najveći udeo je ${}^1\text{L}_a$ stanja (77%) uz učešće ${}^1\text{B}^s$ stanja (13%). CT^a konfiguracija učestvuje sa 40% u B_2'' stanju uz ${}^1\text{L}_b$ (51%) i ${}^1\text{B}^a$ (9%) konfiguraciju.

U spektru nitrobenzola, traka sa maksimumom na 39.700 cm^{-1} odgovara prelazu $\text{A}_1 \rightarrow \text{A}_1'$, a prevoj na 35.700 cm^{-1} odgovara prelazu $\text{A}_1 \rightarrow \text{B}_2'$. U spektru benzoeve kiseline dugotalasna traka sa maksimumom na 36.700 cm^{-1} odgovara prelazu $\text{A}_1 \rightarrow \text{B}_2''$, a kratkotalasna znatno intenzivnija traka sa masimumom na 44.200 cm^{-1} prelazu $\text{A}_1 \rightarrow \text{A}_1''$. Spektar benzonitrila (sa CN grupom) veoma je sličan spektru benzoeve kiseline, sa maksimumima na 37.000 i 44.000 cm^{-1} kojima su takođe pripisani prelazi $\text{A}_1 \rightarrow \text{B}_2'$ i $\text{A}_1 \rightarrow \text{A}_1''$ respektivno.



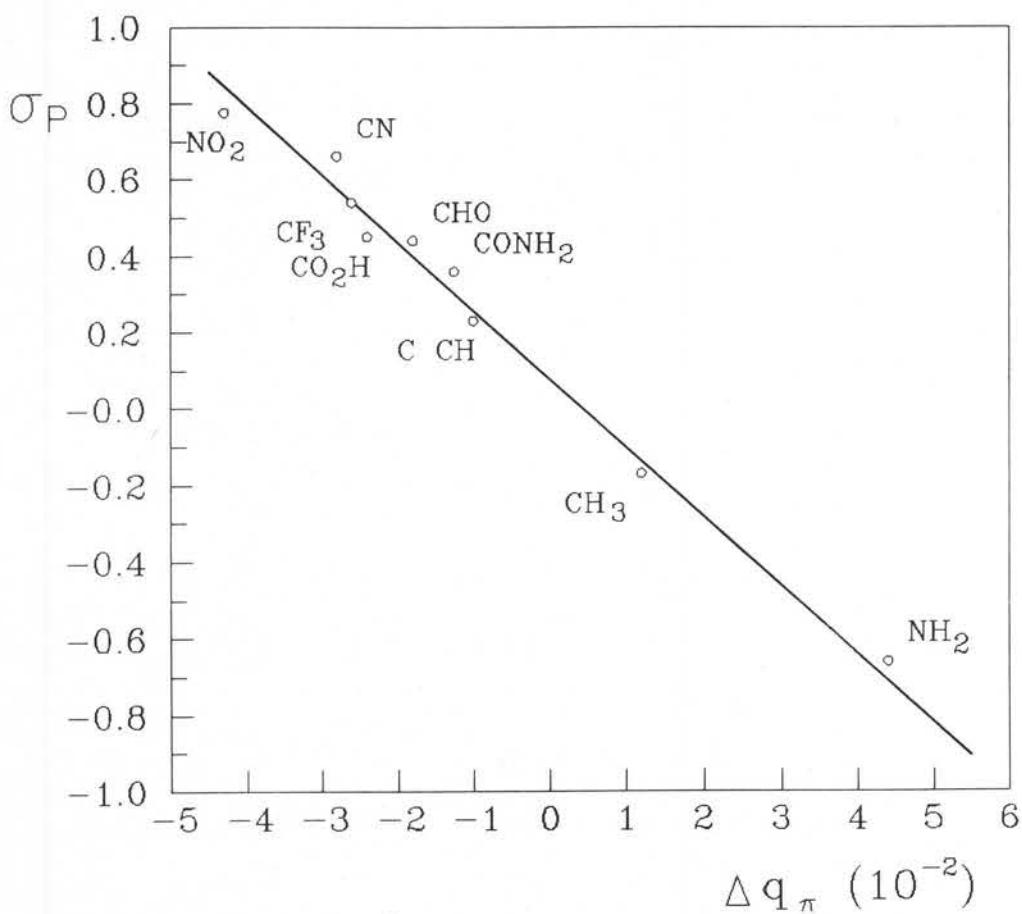
Sl.6.8. Shema nastanka elektronskih nivoa derivata benzola; a - neperturbovani skup pobuđenih nivoa benzola i nivoa sa prenosom nanelektrisanja, b- rezultujući nivoi nitrobenzola posle interakcije, c - rezultujući nivoi p-nitroanilina.

Kada je u benzolovom prstenu, pored elektron-akceptorske grupe, prisutna i grupa sa izraženim elektron-donorskim karakterom (NH_2 , OH , OCH_3 i druge) onda dolazi do intenzivnijeg prenosa naelektrisanja sa prstena na supstituent, a moguć je i direktan prenos naelektrisanja sa donorske na akceptorsku grupu. U graničnom slučaju kada su to nitro i amino grupe, kao grupe sa najačim suprotnim karakteristikama, usled velikog batochromnog pomeranja A_1' i A_1'' stanja može da dođe i do inverzije A i B stanja u odnosu na nitrobenzol, kao što je slučaj kod p-nitroanilina, slika 6.8.c. Stanje A_1' tada ima praktično 100% CT karakter. U slučaju supstituenata sa manje izraženim elektron-akceptorskim i elektron-donorskim karakterom, u spektru se uglavnom zadržava raspored nivoa kao kad je prisutna samo elektron-akceptorska grupa, slika 6.8.b, s tim što dolazi do promene međusobnog rastojanja nivoa i verovatnoće prelaza. Kada su supstituenti u orto- ili meta- položaju, promena položaja i intenziteta je veća kod traka koje odgovaraju prelazima $A_1 \rightarrow B_2'$ i $A_1 \rightarrow B_2''$ nego kod trake koja odgovara prelazu $A_1 \rightarrow A_1'$. Na osnovu gore izloženog i primera datih u literaturi [80,81,82,83] izvršena je analiza spektara derivata 5-feniltetrazola. Kod p-izomera nitro derivata, dugotalasna traka se pripisuje prelazu $A_1 \rightarrow A_1'$ i prepokriva manje intenzivnu traku koja odgovara prelazu $A_1 \rightarrow B_2'$, a zapaža se kod ostalih derivata. Kratkotalasna traka najverovatnije predstavlja superpoziciju traka koje odgovaraju prelazima $A_1 \rightarrow B_2''$ i $A_1 \rightarrow A_1''$. Kod meta-izomera dugotalasna traka odgovara prelazu $A_1 \rightarrow B_2'$, a kratkotalasna predstavlja superpoziciju tri trake koje odgovaraju ostalim prelazima. Spektar orto-izomera može lepo da se razloži na četiri trake, slika 6.7, koje odgovaraju redosledu prelaza kao kod nitrobenzola. Pored ovih traka kod orto- i meta-izomera nitro derivata, u dugotalasnem kraju spektra na oko 38.000 odnosno 39.000 cm^{-1} zapaža se prisustvo još jedne trake malog intenziteta, koja se pripisuje $n-\pi^*$ prelazu, a javlja se i kod nitrobenzola.

Kod p-izomera cijano i karboksi derivata u spektru je dominantna traka II, koja se pripisuje prelazu $A_1 \rightarrow A_1'$, dok se traka I pripisuje prelazu $A_1 \rightarrow B_2'$. Treća traka (koja se može razložiti na dve) pripisuje se prelazima $A_1 \rightarrow B_2''$ i $A_1 \rightarrow A_1''$. Ona je posebno intenzivna kod meta-izomera i o-CN-5-PhT, što se pripisuje povećanom udelu ${}^1\text{B}$ stanja u rezultujućim B_2'' i A_1'' stanjima. Smanjen intenzitet celokupnog spektra orto-karboksi-5-feniltetrazola, a posebno trake III u odnosu na orto-cijano-5-feniltetrazol, pripisuje se smanjenoj konjugaciji bezolovog i tetrazolskog prstena, usled rotacije ovog poslednjeg, kao posledica prostornih smetnji kada je karboksi grupa u orto položaju. Metil grupa je

poznata kao slab elektron-donor (efekat hiperkonjugacije), a s obzirom da i tetrazolil grupa ima rezonantni elektron-donorski karakter, nije očekivan značajniji ideo CT stanja.

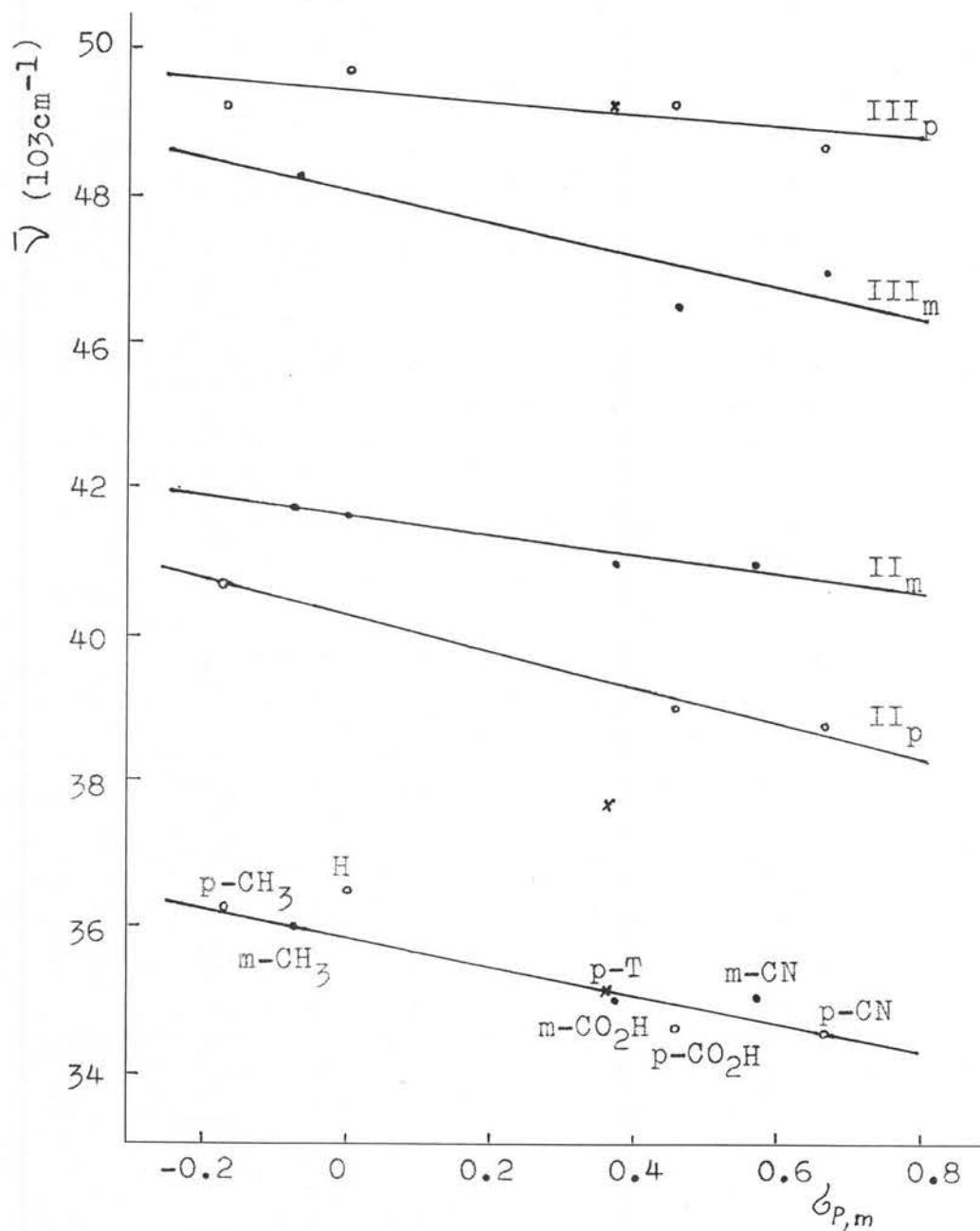
Promena položaja traka u spektru benzola (ili njegovih derivata) proporcionalna je intenzitetu elektronske interakcije supstituenta i prstena (odnosno ostatka molekula). Hametova konstanta σ predstavlja parametar koji karakteriše elektron-akceptorske odnosno elektron-donorske karakteristike supstituenta, čije prisustvo dovodi do promene naelektrisanja na atomima u benzolovom prstenu. Postoji linearna korelacija između konstante σ i promene π -naelektrisanja na atomima, što je ilustrovano na slici 6.9.



Sl.6.9. Korelacija Hametove konstante σ_p i promene π -naelektrisanja na atomu ugljenika benzolovog prstena u p-položaju u odnosu na supstituent.

Realno je očekivati da postoji i korelacija između položaja maksimuma traka u spektru za različite supstituente i odgovarajućih σ konstanti. Kod derivata 5-feniltetrazola ta se korelacija zapaža za sve tri trake - slika 6.10. Za 5-feniltetrazol i p-metil-5-feniltetrazol uzet je položaj maksimuma trake III u vodenim rastvorima za neutralnu formu. Položaj maksimuma trake I malo zavisi od toga dali je supstituent u para- ili meta-

položaju, što nije slučaj za ostale dve trake, kod kojih se javljaju različite korelacione prave za para - i meta-izomere. Pri tome veći nagib i niža energija (jača interakcija) odgovara p-izomerima kod trake II, a m-izomerima kod trake III, što je u saglasnosti sa karakterom prelaza koji su pripisani ovim trakama.



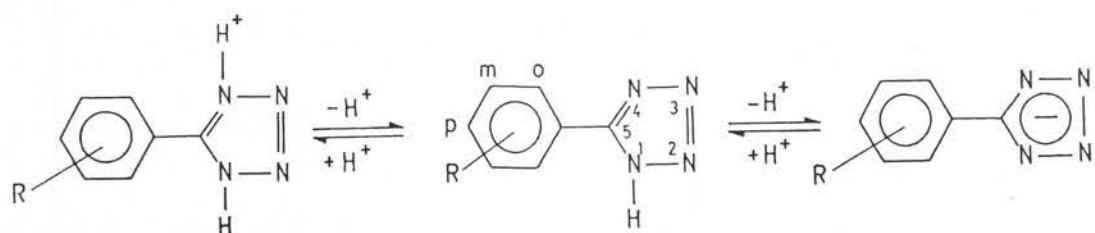
Sl. 6.10. Korelacija položaja apsorpcionih maksimuma u spektrima derivata 5-feniltetrazola u etanolu i Hametovih konstanti σ_p i σ_m .

Veliko odstupanje od korelacionih pravih javlja se za nitro derive, što se pripisuje mnogo većem udelu CT konfiguracije u rezultujućim stanjima u odnosu na ostale derive. Iznenadjuje dobro uklapanje metil derive, što ukazuje da je priroda

njihovih energetskih stanja približno istog karaktera kao kod cijano i karboksi derivata. Ako se za σ konstantu tetrazolil grupe uzme vrednost 0,36, dobijena iz NMR spektara, položaji trake I i III dobro se uklapaju u postojeće korelacije, što nije slučaj sa trakom II. Njen položaj ukazuje na veći stepen interakcije između tetrazolil grupe i 5-feniltetrazola nego što je to slučaj kod cijano i karboksi grupe.

6.2.2. Protolitičke reakcije

Tetrazolski prsten ima jedan mogući centar za disocijaciju a to je azot u položaju I (N_1) i više centara za moguću protonaciju. Teorijski proračun pokazuje da je najveća gustina nanelektrisanja na atomima azota N_1 i N_4 , a mnogi eksperimentalni rezultati ispitivanja protonacije tetrazola i njegovih derivata ukazuju da se protonacija vrši na N_4 . O postojanju druge protonacije, to jest dikaniona, nema podataka. Ponašanje derivata 5-fenil tetrazola u vodenim buferskim rastvorima i vodenim rastvorima kiselina opisuje se sledećom shemom

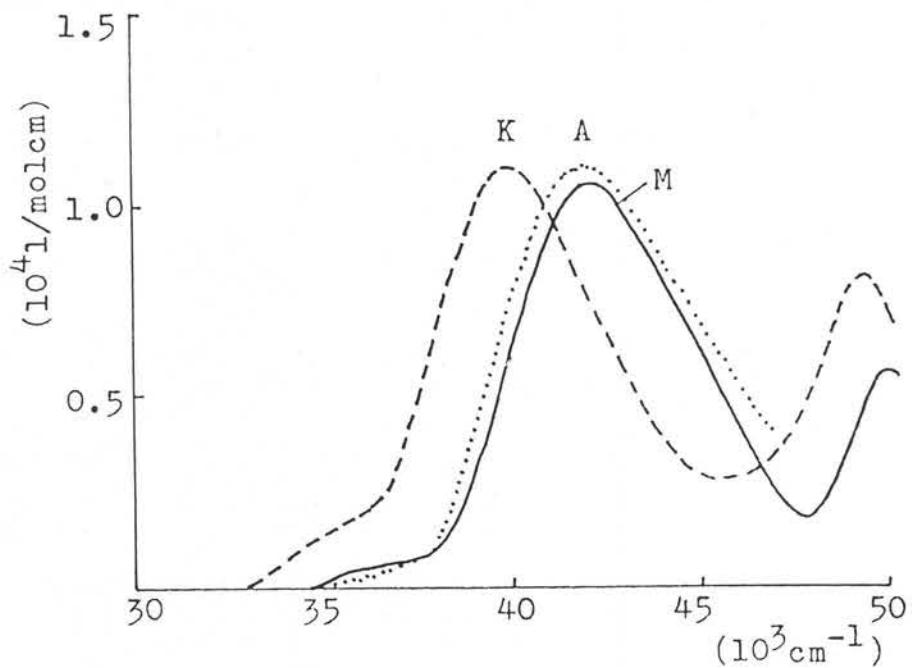


Pomoću elektronskih apsorpcionih spektara u vodenim rastvorima sa različitom koncentracijom vodonikovih jona identifikovane su kod svih derivata tri forme disocijacije u osnovnom elektronском stanju: neutralna (molekul), anjon i katjon. Njihovi apsorpcioni spektri dati su na slici 6.11 do 6.15, a položaji apsorpcionih maksimuma i odgovarajući koeficijenti apsorbancije u tabeli 6.8.

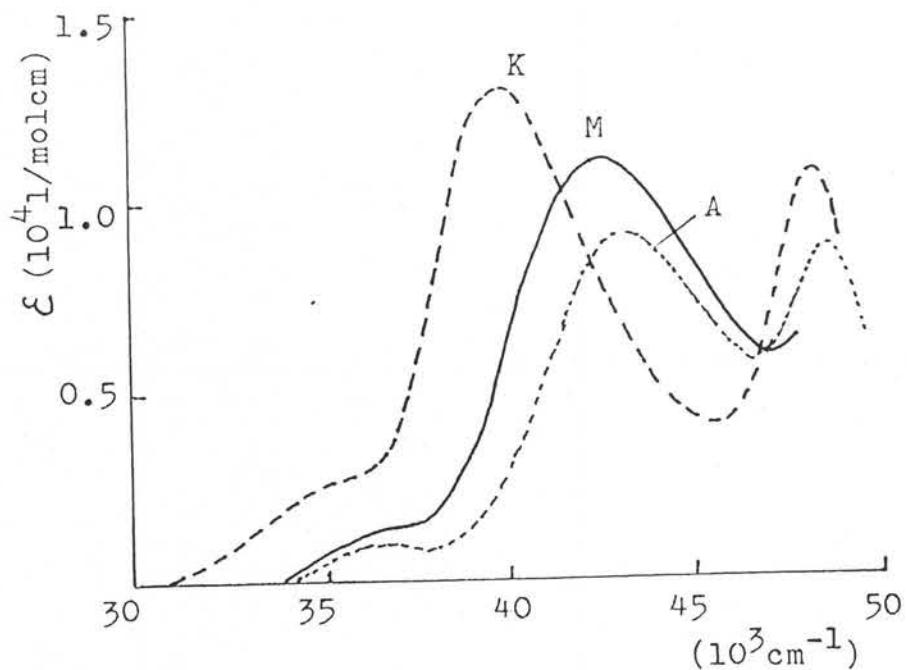
Disocijacija se vrši na azotu pirolskog tipa, koji se ponaša kao elektron-donor. Kod elektron-donorskih grupa disocijacija stabilizuje gubitak nanelektrisanja, u većoj meri u pobuđenom nego u osnovnom stanju, što dovodi do pomeranja apsorpcionog spektra ka dužim talasima. Protonacija se vrši na azotu piridinskog tipa, koji ima elektron-akceptorski karakter. Kod elektron-akceptorskih grupa protonacija stabilizuje akumulaciju nanelektrisanja na grupi, u većoj meri u pobuđenom nego u osnovnom stanju, što rezultira u pomeranju apsorpcionog spektra ka dužim talasima. Kod 5-feniltetrazola maksimum

trake I pri disocijaciji se ne pomera ali se smanjuje intenzitet, dok se traka II malo pomera ka dužim talasima. Pri protonaciji obe trake se znatno batochromno pomeraju. Slična situacija je kod metil derivata. Protonacija dovodi do znatnog batochromnog pomeranja obe trake kod orto- i meta-izomera, a kod para-izomera zbog mnogo većeg pomeranja trake II dolazi do preklapanja i traka I se ne može identifikovati. Pri disocijaciji traka II praktično ne menja položaj kod meta izomera, kod orto-izomera se vrlo malo pomera ka dužim talasima, a kod para-izomera vrlo malo ka kračim talasima. To je verovatno uslovljeno elektron-donorskim karakterom metil grupe, a takvo ponašanje ukazuje da pri protonaciji dolazi do prenosa nanelektrisanja sa benzolovog prstena na tetrazolski ili bar akumulacije nanelektrisanja na atomima bliže tetrazolskom prstenu. To je u saglasnosti sa pretpostavkom da i kod metil derivata postoji izvestan prenos nanelektrisanja (ali u suprotnom smeru) te i rezultujuća stanja imaju delimično CT karakter slično stanjima cijano i karboksi derivata, našta ukazuje korelacija na slici 6.10.

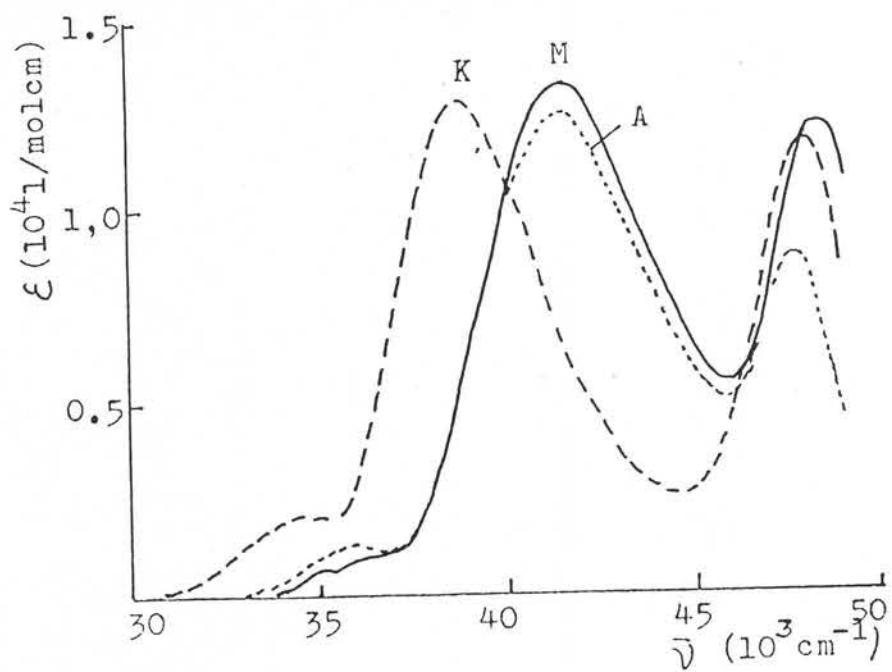
Kod cijano i karboksi derivata i disocijacija i protonacija u većoj ili manjoj meri dovode do batochromnog pomeranja apsorpcionih traka. Kod para-nitro-5-feniltetrazola relativno veliko batochromno pomeranje glavne trake ukazuje da disocijacija stabilizuje i onako intenzivan prenos nanelektrisanja sa tetrazolskog na benzolov prsten. Protonacija dovodi do uočljivog pomeranja ka kračim talasnim dužinama tako da se kao prevoj može uočiti i kratko talasna traka koja odgovara traci I. To se pripisuje činjenici da protonacija tetrazolskog prstena destabilizuje prenos nanelektrisanja. Dugotalasna traka I može se identifikovati već i kod neutralne forme, za razliku od spektra u etanolu, mada je intenzitet daleko manji od trake II. Pošto je kod nitro derivata intenzitet prenosa nanelektrisanja najveći i reakcija na procese protonacije i disocijacije je najizrazitija.



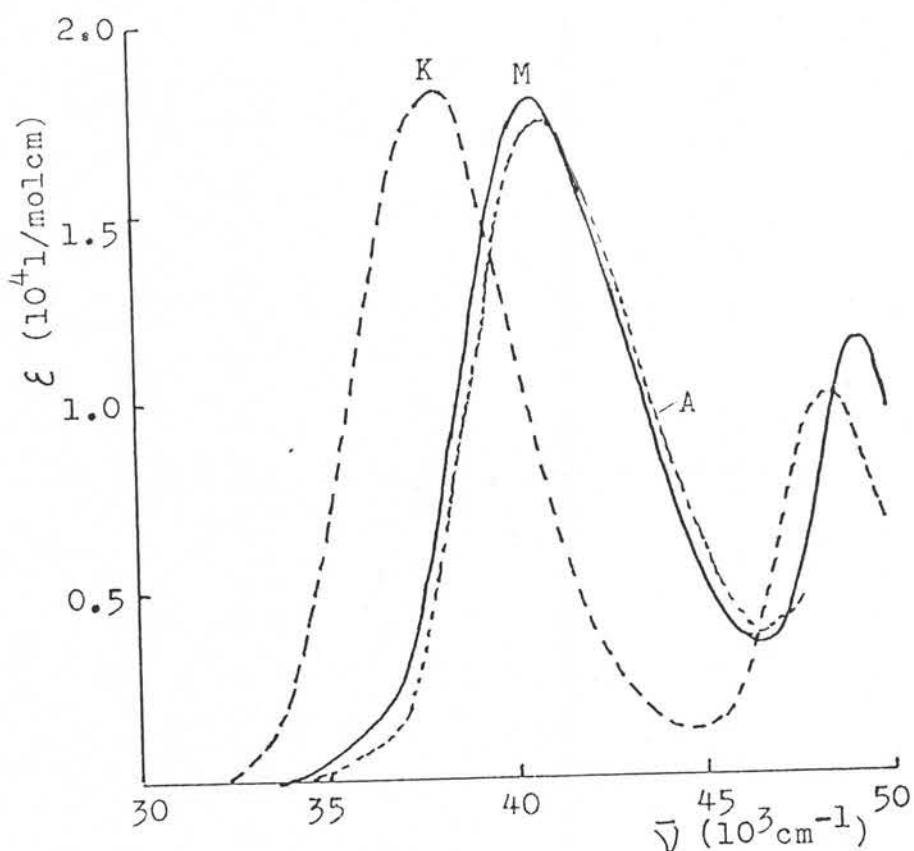
Sl. 6.11. Apsorpcioni spektri 5-feniltetrazola u vodenim rastvorima: M-molekul ($pH=1,2$),
A-anjon ($pH=7$) i K-katjon ($H_o=5,5$)



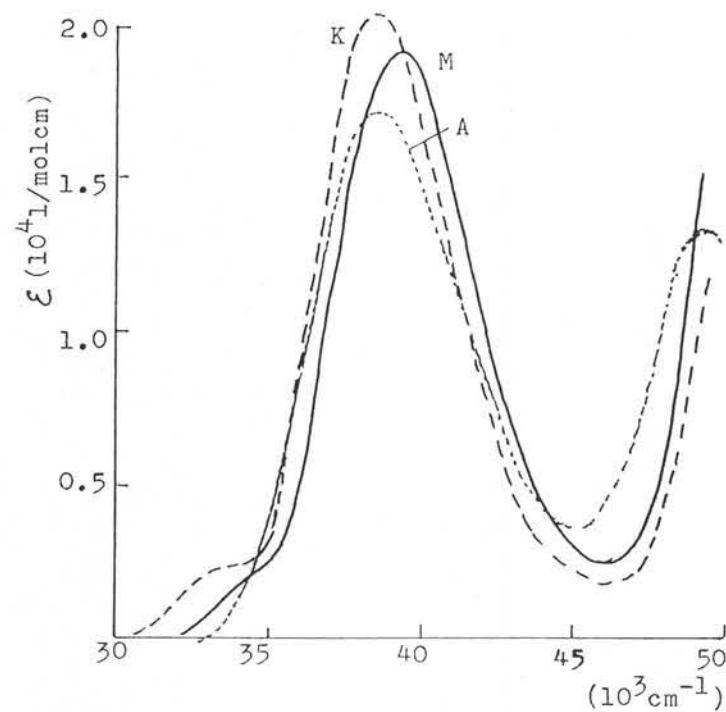
Sl. 6.12. Apsorpcioni spektri o-metil-5-feniltetrazola u vodenim rastvorima: M-molekul
($pH=0,8$), A-anjon ($pH=6$) i K-katjon ($H_o=-5$).



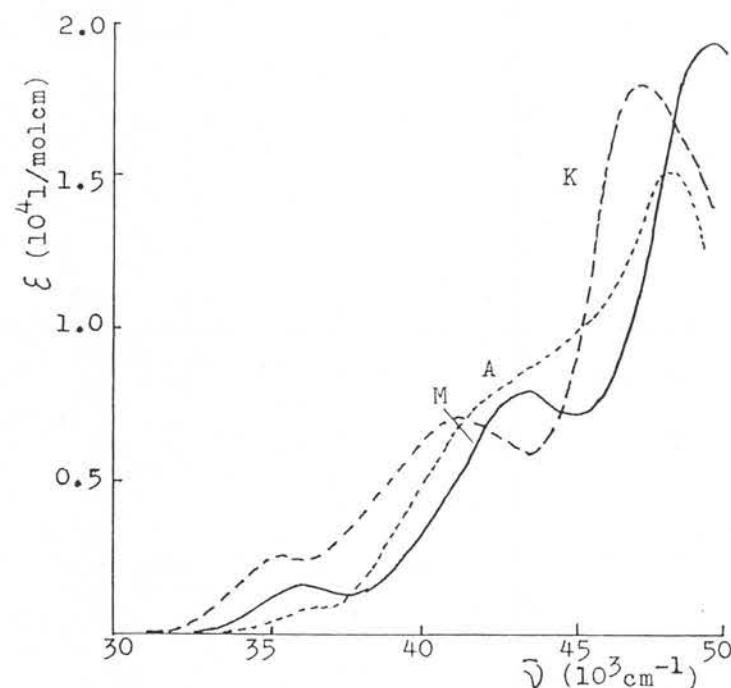
Sl. 6.13. Apsorpcioni spektri m-metil-5-feniltetrazola u vodenim rastvorima:
M-molekul ($\text{pH}=0,4$), K-katjon ($H_o=-6$) i A-anjon ($\text{pH}=7$).



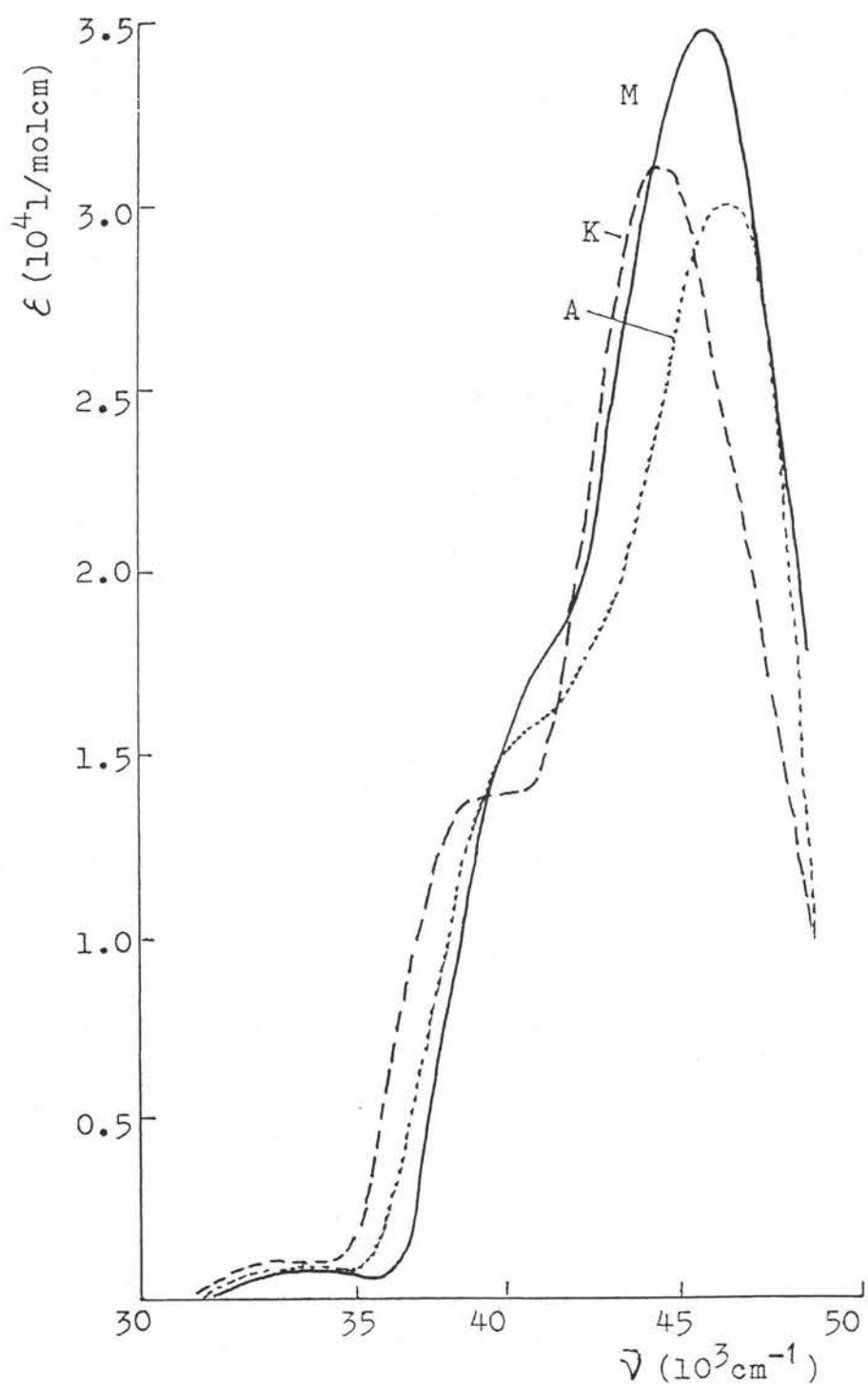
Sl. 6.14. Apsorpcioni spektri p-metil-5-feniltetrazola u vodenim rastvorima:
M-molekul ($\text{pH}=1,2$), A-anjon ($\text{pH}=6$) i K-katjon ($H_o=-5$).



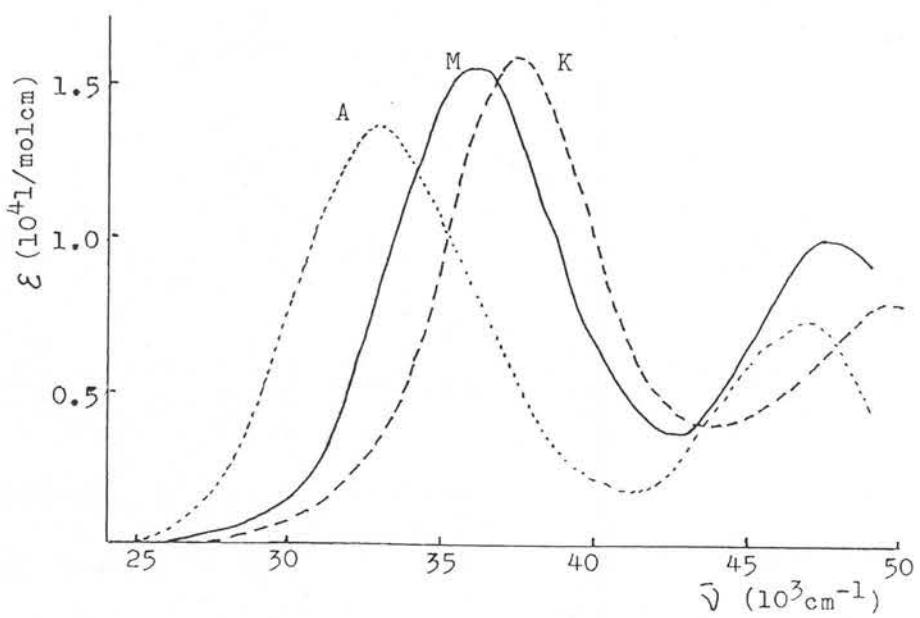
Sl. 6.15. Apsorpcioni spektri *p*-karboksi-5-feniltetrazola u vodenim rastvorima:
M-molekul ($\text{pH}=1,2$), A-anjon ($\text{pH}=7$) i K-katjon ($H_o = -8$).



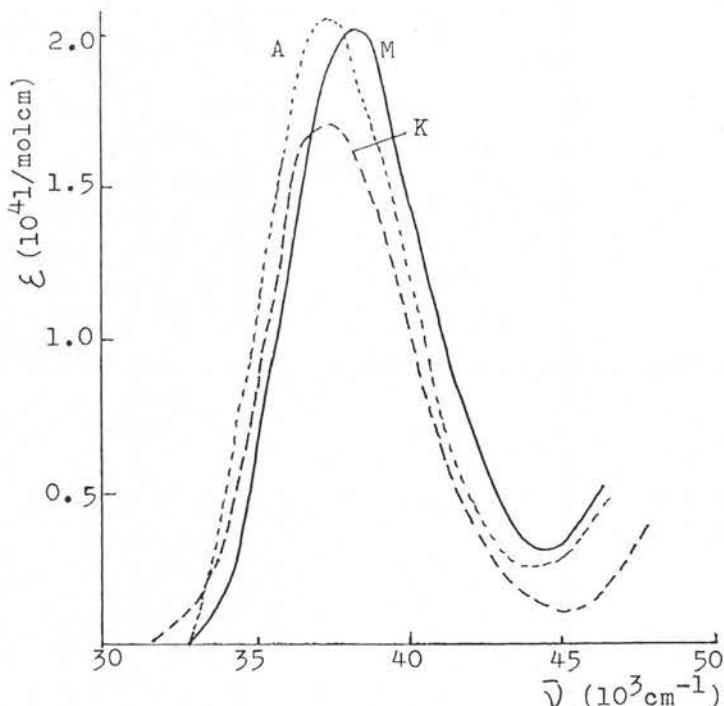
Sl. 6.16. Apsorpcioni spektri *o*-karboksi-5-feniltetrazola u vodenim rastvorima:
M-molekul ($\text{pH}=0,4$), A-anjon ($\text{pH}=7$) i K-katjon ($H_o = -7$).



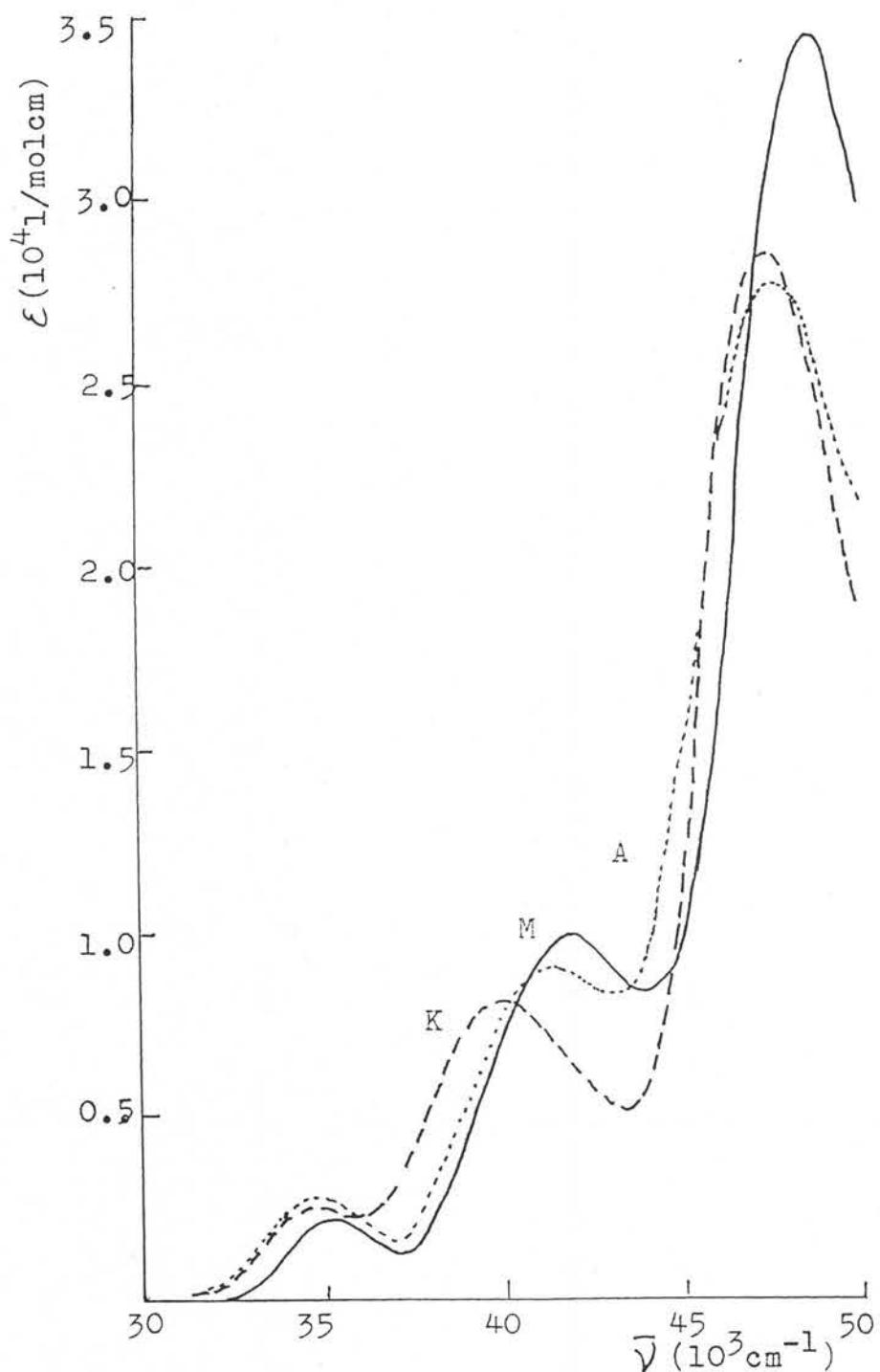
Sl. 6.17. Apsorpcioni spektri m-karboksi-5-feniltetrazola u vodenim rastvorima:
M-molekul ($pH=1,2$), A-anjon ($pH=8$) i K-katjon ($H_o = -7$).



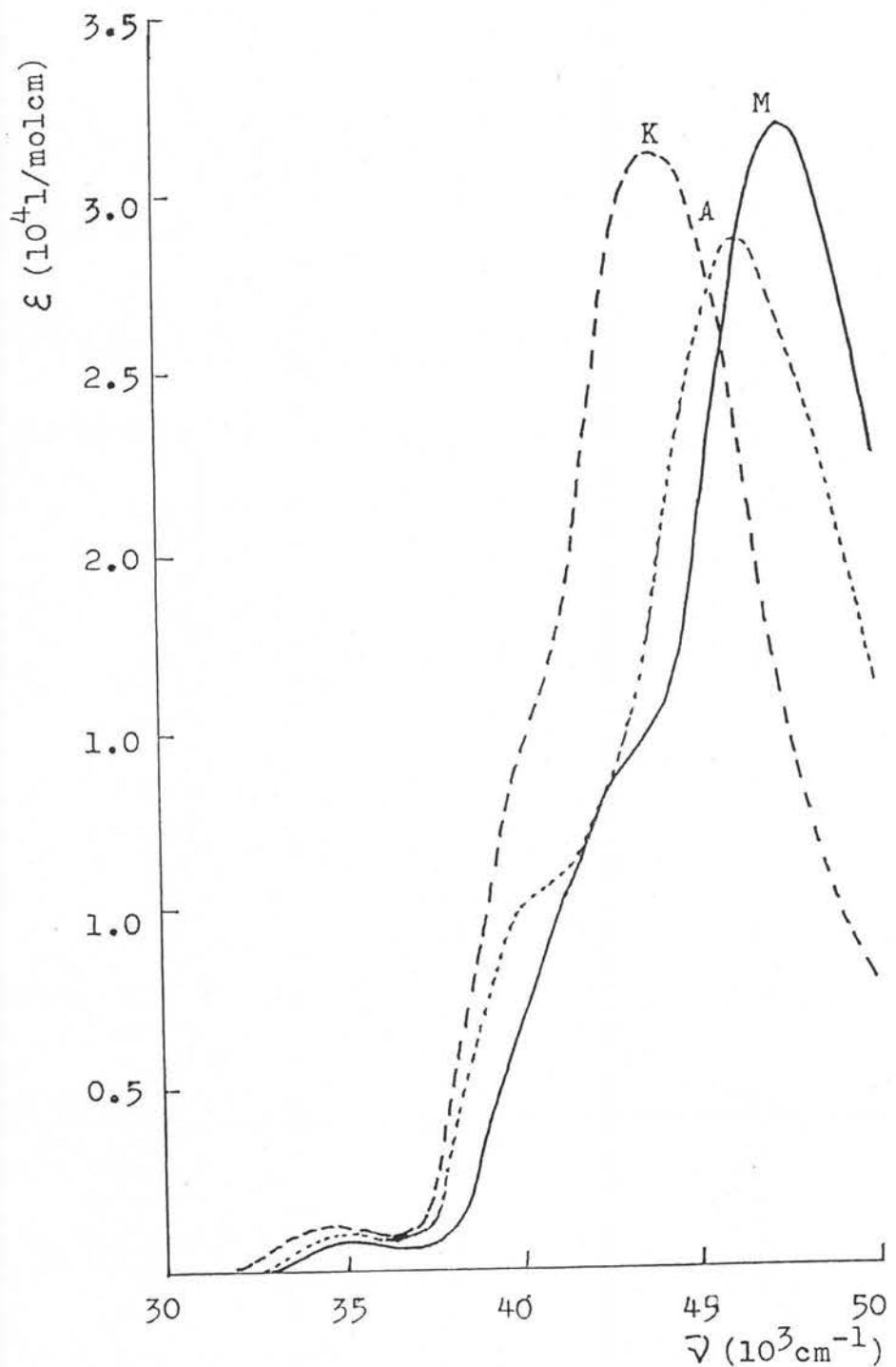
Sl. 6.18. Apsorpcioni spektri *p*-nitro-5-feniltetrazola u vodenim rastvorima:
M-molekul ($\text{pH}=0,4$), A-anjon ($\text{pH}=8$) i K-katjon ($H_o = -7$).



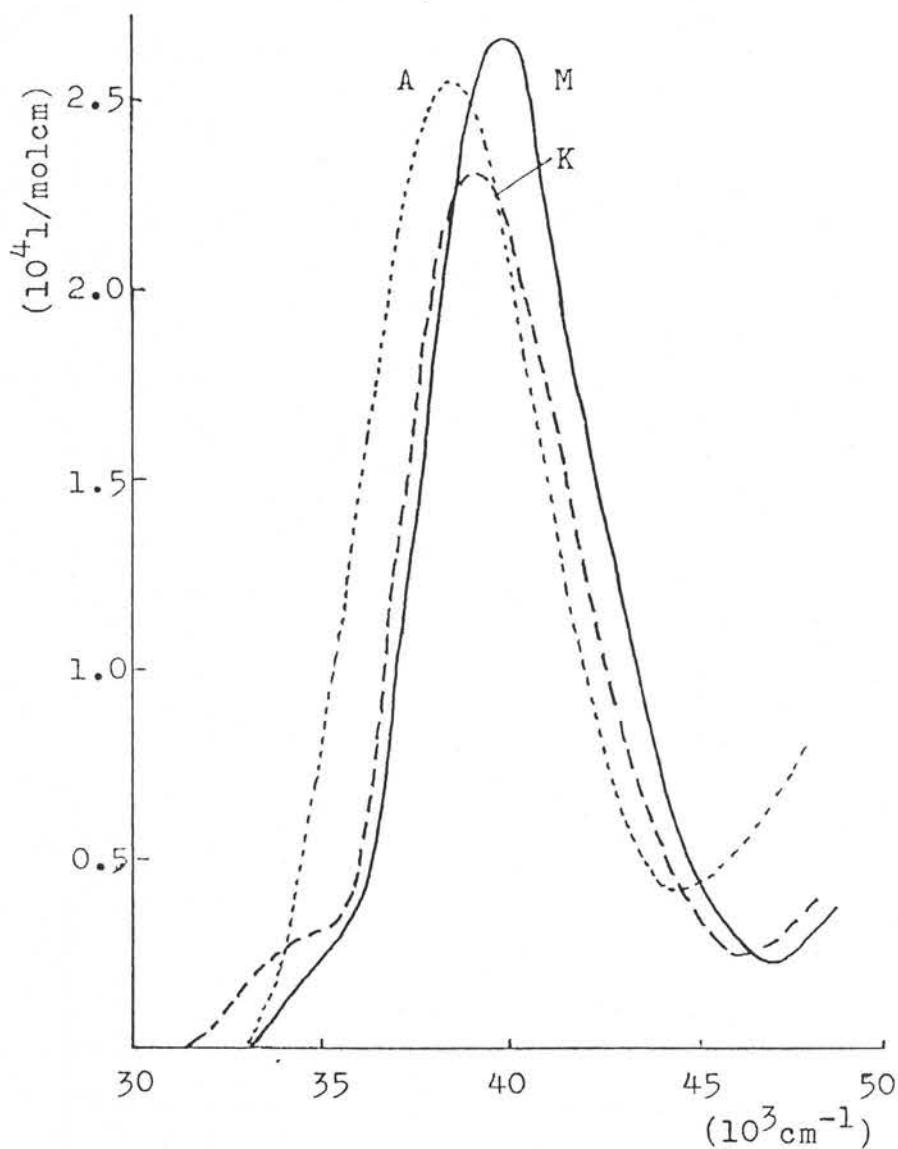
Sl. 6.19. Apsorpcioni spektri *p*-tetrazolil-5-feniltetrazola u vodenim rastvorima:
M-molekul ($\text{pH}=0,8$), A-anjon ($\text{pH}=6$) i K-katjon ($H_o = -6$).



Sl. 6.20. Apsorpcioni spektri o-cijano-5-feniltetrazola u vodenim rastvorima:
M-molekul ($pH=0$), A-anjon ($pH=6$) i K-katjon ($H_o = -8$).



Sl. 6.21. Apsorpcioni spektri *m*-cijano-5-feniltetrazola u vodenim rastvorima:
M-molekul ($pH=0$), A-anjon ($pH=6$) i K-katjon ($H_o = -8$).



Sl. 6.22. Apsorpcioni spektri *p*-cijano-5-feniltetrazola u vodenim rastvorima:
M-molekul ($\text{pH}=0,4$), A-anjon ($\text{pH}=6$) i K-katjon ($H_o = -6$).

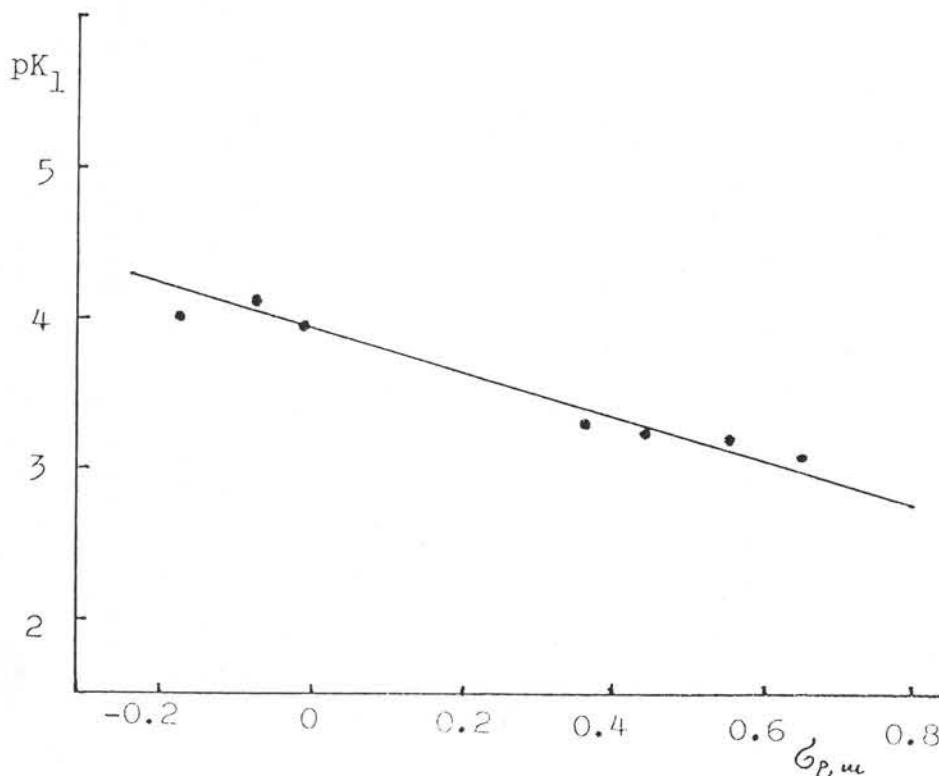
Tabela 6.8. Apsorpcioni maksimumi (10^3 cm^{-1}) i koeficijenti apsorbancije (10^3 l/mol cm) protolitičkih formi derivata 5-feniltetrazola u vodi

R	Anjon		Molekul		Kation	
	ν_{\max}	ε_{\max}	ν_{\max}	ε_{\max}	ν_{\max}	ε_{\max}
H	36,50*	0,37	36,50	0,60	35,50	1,40
	41,75	10,85	42,00	10,00	39,75	11,20
	-	-	49,75	5,70	49,15	7,50
p-CH ₃	36,50*	0,97	36,00	1,00	-	-
	41,00	17,40	40,60	18,00	37,75	18,40
	-	-	49,25	11,60	48,40	10,00
m-CH ₃	36,00	0,83	36,00	1,23	34,50	1,95
	41,50	12,55	41,40	13,30	38,75	12,90
	47,75	10,20	48,25	13,30	48,00	11,80
o-CH ₃	36,50	1,33	36,75	0,96	35,00	2,56
	42,50	11,00	43,20	9,00	40,00	12,96
	-	-	48,70	8,70	38,25	10,60
p-CN	-	-	35,00	2,50	34,00	2,70
	38,30	20,00	39,75	26,50	39,00	23,00
	-	-	-	-	-	-
m-CN	35,20	1,10	35,50	0,80	34,80	1,10
	40,00	9,90	43,00*	16,00	41,00*	17,60
	46,30	28,60	47,50	37,30	44,00	31,00
o-CN	34,50	2,70	35,10	2,10	34,70	2,50
	41,50	8,90	42,00	10,00	40,00	8,10
	47,60	27,70	48,60	34,50	47,50	28,50
p-CO ₂ H	-	-	34,00	1,50	33,50	2,20
	38,50	16,20	39,50	29,20	38,60	20,50
	-	-	-	-	-	-
m-CO ₂ H	35,50	0,72	35,20	0,90	35,50	1,03
	41,50	15,40	41,75*	17,20	40,50	13,90
	47,00	30,20	46,75	35,00	45,50	31,20
o-CO ₂ H	36,00	0,70	36,00	1,60	35,50	2,50
	43,00*	7,60	43,50	8,00	41,00	7,00
	48,30	15,20	-	-	47,20	18,00
p-NO ₂	-	-	29,00	0,90	32,00*	2,64
	32,75	13,70	36,00	15,60	37,35	16,00
	36,75	7,30	47,75	9,90	49,50	8,00
p-T	-	-	35,50*	8,50	33,80*	2,80
	37,40	20,50	38,25	20,25	37,75	17,00
	-	-	49,25	14,20	-	-

Napomena: * - označava prevoj

Promena apsorbancije kao funkcija od pH vrednosti daje tipične sigmoidne krive, pomoću kojih su određene konstante disocijacije pK_1 (tabela 6.9). One dobro koreliraju sa odgovarajućim vrednostima Hametove konstante σ (slika 6.23). Greška pri određivanju

navedenih vrednosti iznosila je u proseku $\pm 0,1$ pH jedinica. Konstante disocijacije i protonacije za nitro derivate u vodenim rastvorima određene su ranije [84,85] pa u ovom radu nisu merene.



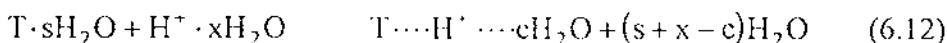
Sl.6.23. Korelacija konstanti disocijacije i Hametovih konstanti za ispitivane derivate 5-feniltetrazola.

Tabela 6.9. Konstante disocijacije pK_1 i protonacije pK_2 derivata 5-feniltetrazola u vodenim rastvorima.

R	pK_1	pK_2	R	pK_1	pK_2
H	3,95	-2,30	o-CN	2,90	-3,2
p-CH ₃	4,00	-2,20	p-CO ₂ H	3,25	-3,10
m-CH ₃	4,10	-2,30	m-CO ₂ H	3,30	-3,00
o-CH ₃	4,30	-2,75	o-CO ₂ H	3,90	-3,20
p-CN	3,10	-3,50	p-T	3,50	-2,90
m-CN	3,20	-3,60			

Promena apsorbancije kao funkcija H_o vrednosti, češće daje takozvane S - krive, kod kojih asimptote nisu paralelne sa apscisom, već zaklapaju snjom manji ili veći ugao.

Ovo ukazuje da se pored uspostavljanja molekul-katjon ravnoteže javlja još neki proces. To je zapaženo i pri proučavanju protonacije tetrazola metodom Ramanove spektroskopije, a pripisano je postojanju kompleksa tetrazola sa solvatiranim protonom, koji se obrazuje pre protonacije.



Verovatno se to dešava i kod derivata 5-feniltetrazola. Pri povećanju koncentracije vodonikovih jona pojačava se vodonična veza između molekula i protona, zatim dolazi do protonacije, ali nastali protoni obrazuju vodoničnu vezu sa molekulima vode. Sa daljim povećanjem koncentracije vodonikovih jona ta veza se raskida, a intenzitet apsorpcije katjona raste. Sličan proces se javlja pri protonaciji ketona [46], pa je pri određivanju konstante protonacije primjenjen metod opisan u tom radu. Dobijene vrednosti konstanti protonacije date su u tabeli 6.9. Na slici 6.24 data je korelacija konstanti protonacije ispitivanih derivata (iz tabele 6.9) i Hametove konstante σ , kao i vrednosti konstanti protonacije za nitro i neke halogene derivate 5-feniltetrazola iz literature [85]. Vrednosti konstanti protonacije za 5-feniltetrazol, para- i meta-metil-5-feniltetrazol vrlo su bliske vrednostima za odgovarajuće 1-metil izomere, koje iznose: -2,50 ; -2,17 i -2,34 respektivno [87]. Ova saglasnost takođe ukazuje da se radi o 1-H izomerima ispitivanih derivata 5-feniltetrazola.

Razlike konstanti disocijacije i protonacije 5-feniltetrazola (pK_o) bez supstituenta i sa supstituentom (pK) i odgovarajuće vrednosti σ , daju dve korelace prave kojima odgovaraju jednačine

$$pK_{o1} - pK_1 = 1.43\sigma - 0.02 \quad (6.13)$$

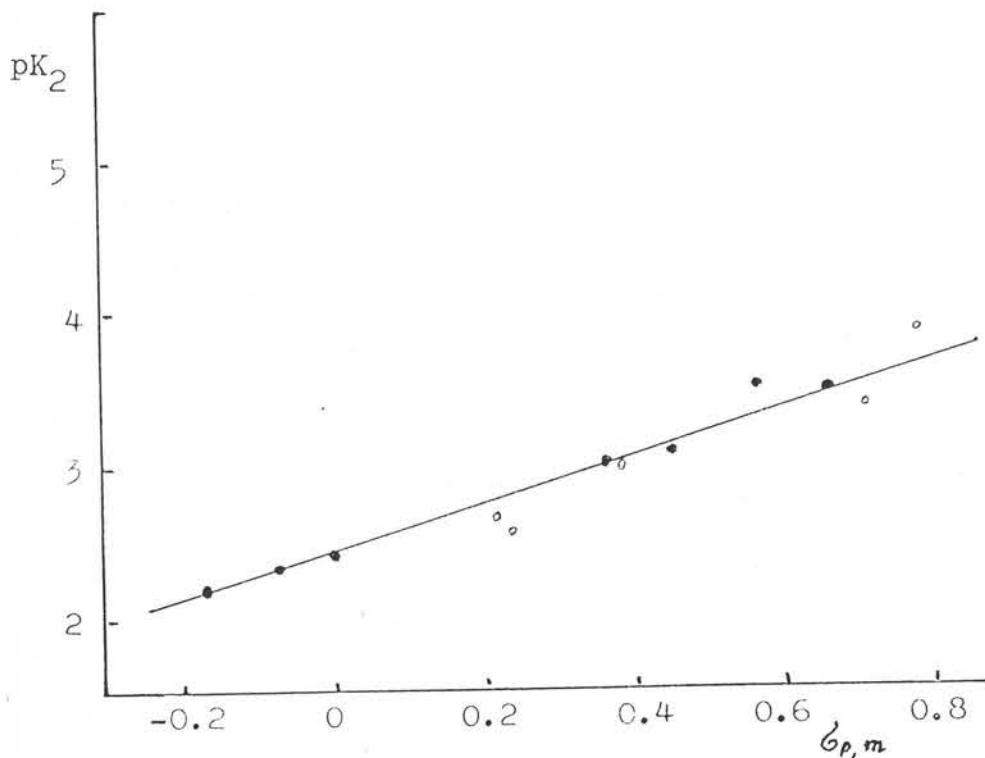
$$pK_{o2} - pK_2 = 1.54\sigma + 0.02 \quad (6.14)$$

Pri tome su koričene vrednosti za ispitivane derivate i vrednosti iz literature za neke druge derivate 5-feniltetrazola, što je opisano u radu [91]. Pomoću gornjih jednačina i vrednosti pK_1 i pK_2 za p-tetrazolil-5-feniltetrazol iz tabele 6.9, određena je vrednost Hametove konstante za tetrazolil grupu $\sigma_p = 0,32$. Ova vrednost je u saglasnosti sa onom dobijenom pomoću NMR spektara. U literaturi je određena vrednost konstante $\sigma_1 = 0,49$, za grupu jedinjenja kod kojih je prisutan samo induktivni efekat tetrazolil grupe. Pomoću jednačine 3.8 i odgovarajućih vrednosti za koeficijente (f) i (r) iz reference [26] dobijaju se sledeće dve jednačine

$$\sigma_I = 0,6F + 0 \quad (6.15)$$

$$\sigma_p = 0,56F + R \quad (6.16)$$

Pomoću njih je izračunata vrednost konstante $F = 0,817$, koja izražava karakter i udeo induktivnog efekta supstituenta, kao i vrednost konstante $R = -0,138$, koja izražava karakter i udeo rezonantnog efekta. Dobijena vrednost konstante R je vrlo bliska vrednosti dobijene u radu [72], $R = -0,13$, iako je određena na drugi način. Ove vrednosti za F i R karakterišu tetrazolski prsten kao relativno jak induktivni elektron-akceptor (približno kao cijano grupa) i kao osrednji rezonantni elektron-donor (približno kao karboksi grupa).



Sl.6.24. Korelacija konstanti protonacije iz ovog rada (•) sa Hametovim konstantama i konstantama protonacije (o) nekih derivata 5-feniltetrazola iz reference [85].

6.3. LUMINESCENCIJA

U prethodna dva odeljka razmotrene su neke karakteristike osnovnog stanja i delimično karakteristike pobudenog stanja ispitivanih derivata. Rezultati ukazuju da je u osnovnom stanju 5-feniltetrazol kao i njegovi p-izomeri u velikoj meri planaran molekul, sa velikim stepenom konjugacije između benzolovog i tetrazolskog prstena. Planarnost se smanjuje kod orto-izomera, gde zbog prostornih smetnji dolazi do rotacije tetrazolskog prstena. Pri pobuđivanju dolazi do prenosa nanelektrisanja sa benzolovog prstena na supstituent (sem kod metil derivata), tako da pobuđena stanja imaju delimično CT karakter. U ovom poglaviju biće razmotrene karakteristike luminescentnih spektara, koje odražavaju procese u pobudenom stanju.

6.3.1. Osnovne karakteristike luminescentnih spektara u rastvorima

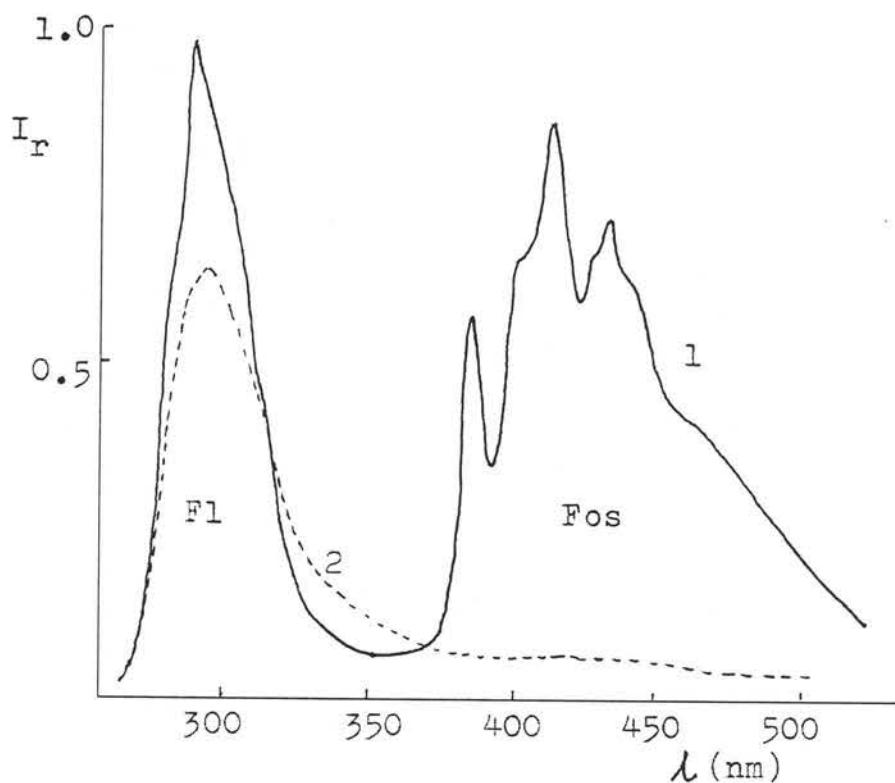
Luminescencija se javlja kod svih ispitivanih molekula (sem nitro derivata) iako uglavnom nije velikog intenziteta, što se moglo očekivati s obzirom na relativno mali koeficijent apsorbancije maksimuma prve dugotalasne apsorpcione trake, koja odgovara $S_0 \rightarrow S_1^*$ prelazu. Verovatnoča emisionog prelaza proporcionalna je površini prve apsorpcione trake, a samim tim i veličini njenog maksimuma (strana 17). Prisustvo fluorescencije ukazuje da najniže pobuđeno singletno stanje ima $\pi\pi^*$ karakter. Kod nitro derivata merljiva fluorescencija dobijena je samo kod p-izomera i to samo na sobnoj temperaturi. Odsustvo fluorescencije kod meta- i orto-izomera može se pripisati prisustvu $n\pi^*$ nivoa, kao najnižeg energetskog stanja što je obično slučaj kod nitro derivata. Međutim odsustvo fosforescencije i fluorescencije na niskoj temperaturi mora da je posledica povezanosti emisionog prelaza sa nekom strukturnom transformacijom koja se dešava za vreme srednjeg života pobudenog stanja, a koja je onemogućena na niskoj temperaturi. Tame u prilog ide i odsustvo luminescencije kod sva tri izomera u polikristalnoj formi.

U tabeli 6.10. dati su položaji fluorescentnih maksimuma na 293K i 77K u etanolu i nekom od manje polarnih rastvarača kao što su dioksan ili tetrahidrofuran. Kod metil derivata pored etanola korišćen je heksan sa 2% etanola, jer je u dioksanu jako slaba fosforescencija, što je pokazano na slici 6.25. za p-izomer.

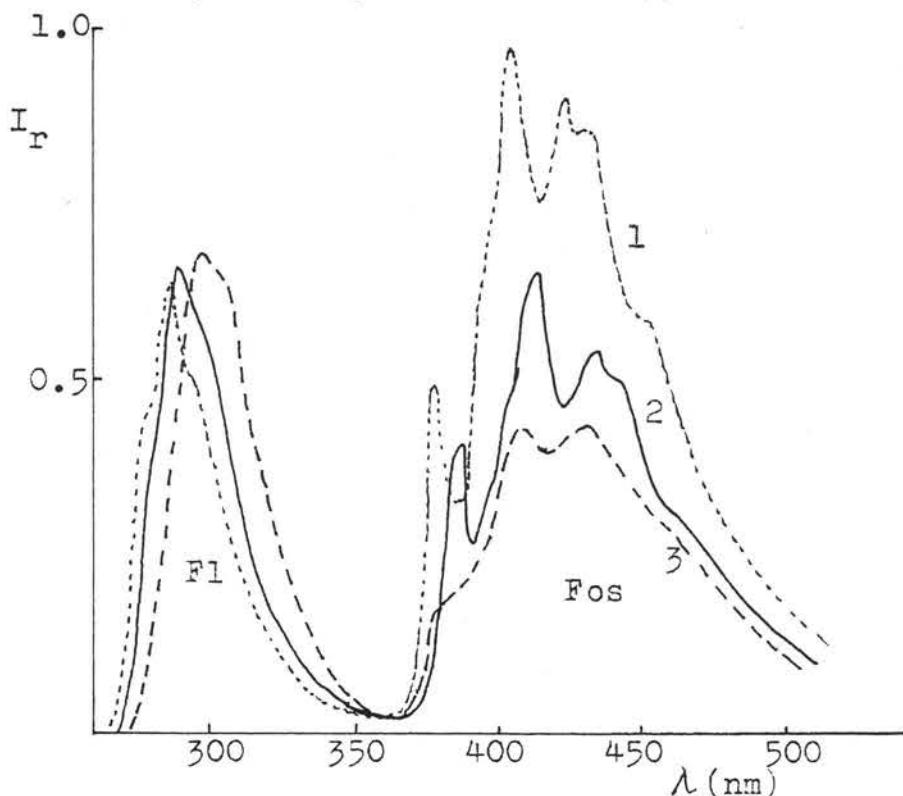
Tabela 6.10. Fluorescentni maksimumi (nm) na 293K i 77K, fosforecentni maksimumi, 0,0 prelazi i srednji život fosforescencije τ (s) derivata 5-feniltetrazola.

R	Fluorescencija		Fosforescencija		
	293K	77K	77K		
	λ_{\max}	λ_{\max}	$\lambda_{0,0}$	λ_{\max}	τ
H	300 ^a	293 ^a	390 ^a	416 ^a	
	298 ^b	290 ^b	382 ^b	407 ^b	4,9 ^b
p-CH ₃	300 ^a	290 ^a	386 ^a	413 ^a	6,0 ^a
	398 ^b	391 ^b	387 ^b	415 ^b	6,0 ^b
m-CH ₃	310 ^a	295 ^a	389 ^a	415 ^a	
	302 ^b	295 ^b	388 ^b	415 ^b	5,2 ^b
o-CH ₃	312 ^a	299 ^a	384 ^a	408 ^a	
	305 ^b	296 ^b	380 ^b	405 ^b	4,4 ^b
p-CN	309 ^a	310 ^a	422 ^a	452 ^a	
	354 ^a				
	309 ^c	308 ^c	417 ^c	445 ^c	4,6 ^c
m-CN	360 ^a	309 ^a	389 ^a	440 ^a	7,0 ^a
	310 ^a				
	310 ^c	306 ^c	390 ^c	436 ^c	
o-CN	375 ^a	297 ^a	410 ^a	435 ^a	
	318 ^a				
	316 ^c	310 ^c	411 ^c	435 ^c	4,9 ^c
p-CO ₂ H	372 ^a	315 ^a	410 ^a	439 ^a	3,7 ^a
	315 ^d	310 ^d	410 ^d	440 ^d	2,3 ^d
m-CO ₂ H	315 ^a	305 ^a	406 ^a	435 ^a	2,5 ^a
	401 ^a				
	315 ^d	311 ^d	390 ^d	415 ^d	1,6 ^d
o-CO ₂ H	311 ^a	319 ^a	390 ^a	420 ^a	5,0 ^a
	369 ^a				
	308 ^d	305 ^d	410 ^d	440 ^d	2,4 ^d
p-T	360 ^a	313 ^a	430 ^a	460 ^a	5,0 ^a
	312 ^d	308 ^d	430 ^d	460 ^d	3,6 ^d

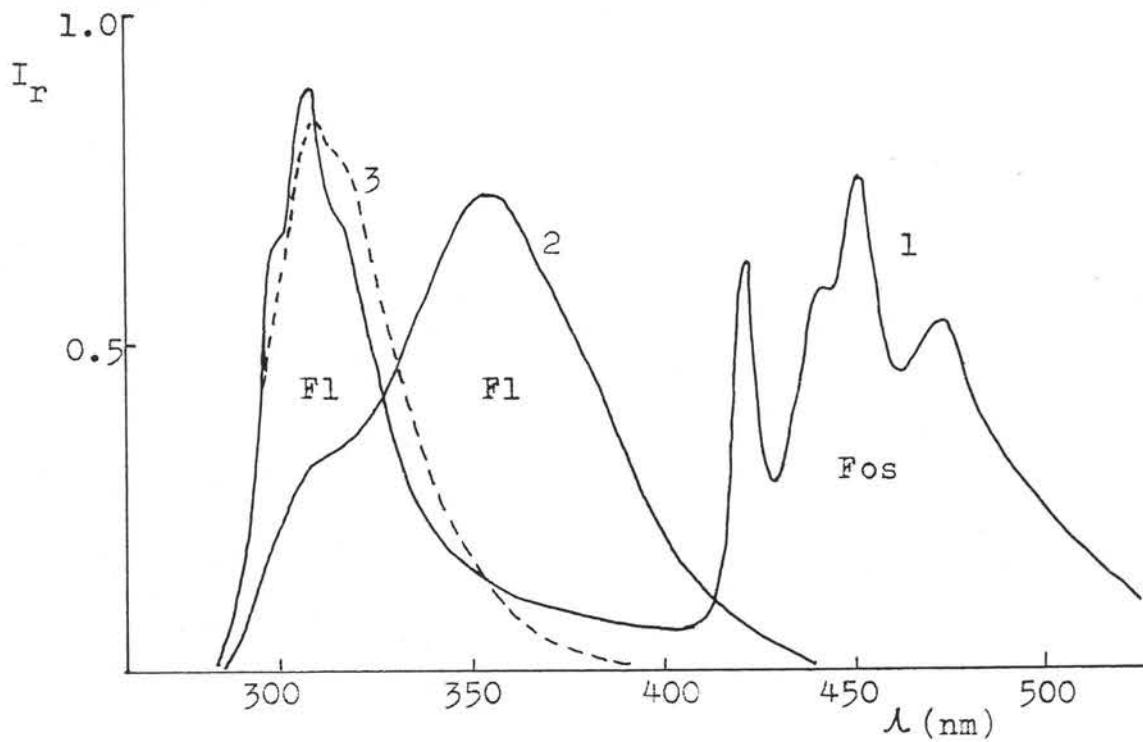
Napomena: a - etanol; b - n-heksan + 2% etanola; c - dioksan; d - tetrahidrofuran.



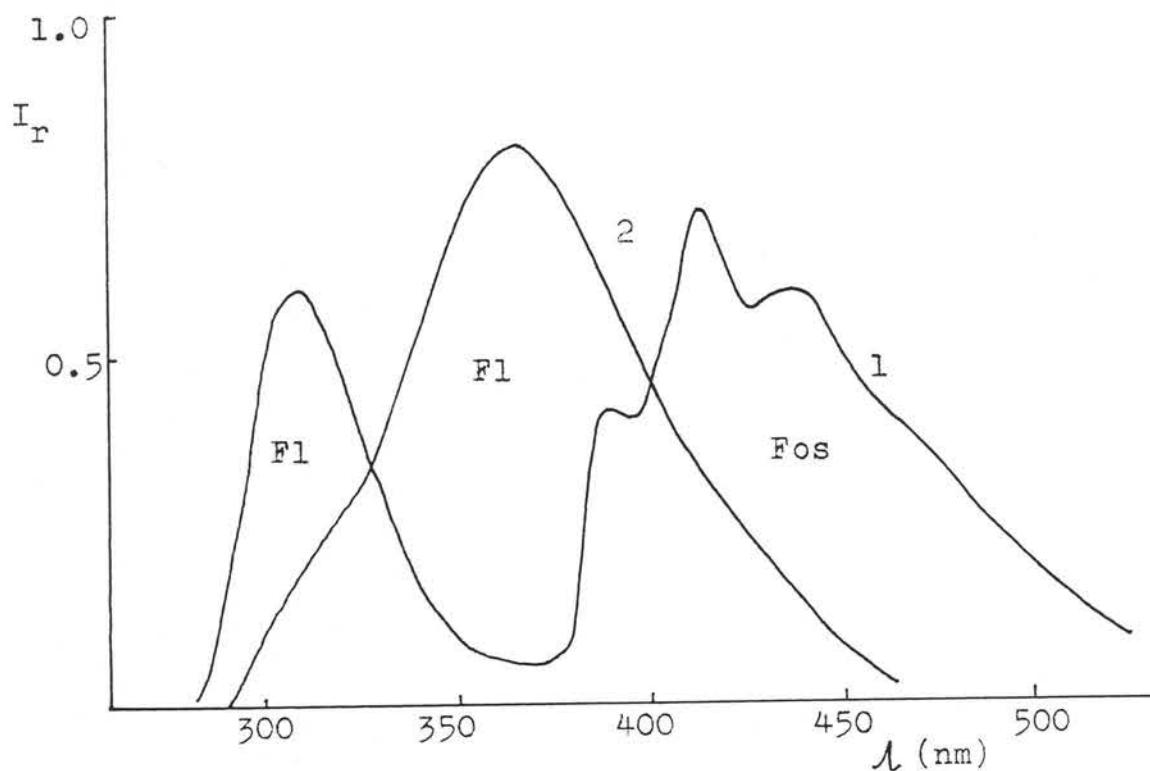
Sl. 6.25. Luminiscentni spektar *p*-metil-5-feniltetrazola u etanolu (1) i dioksanu (2) i fluorescencija u etanolu na 293K (3).



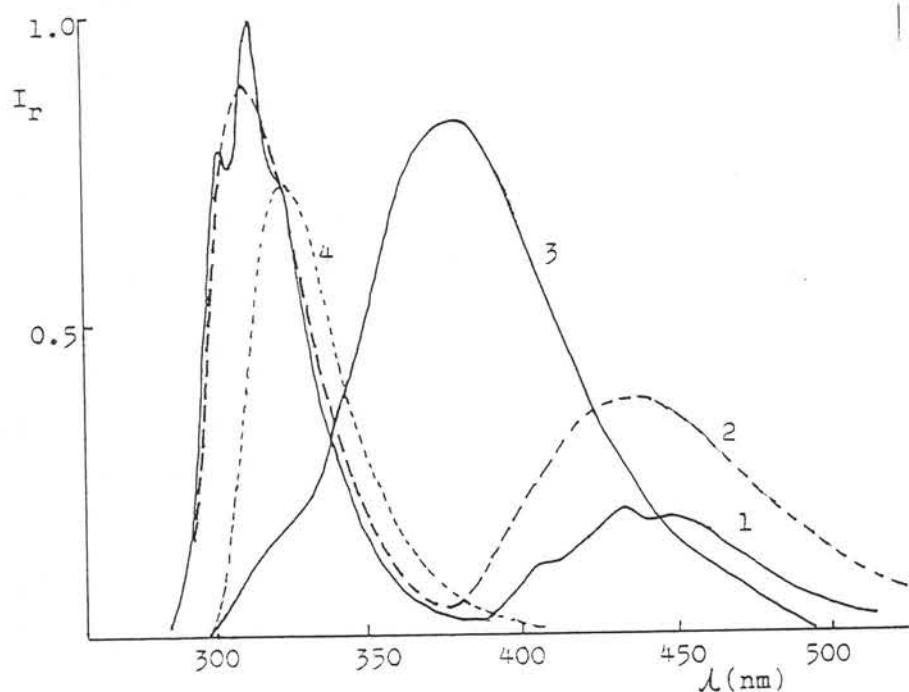
Sl. 6.26. Luminescentni spektar 5-feniltetrazola (1), *p*-metil-5-feniltetrazola (2) i orto-metil-5-feniltetrazola (3) na 77K.



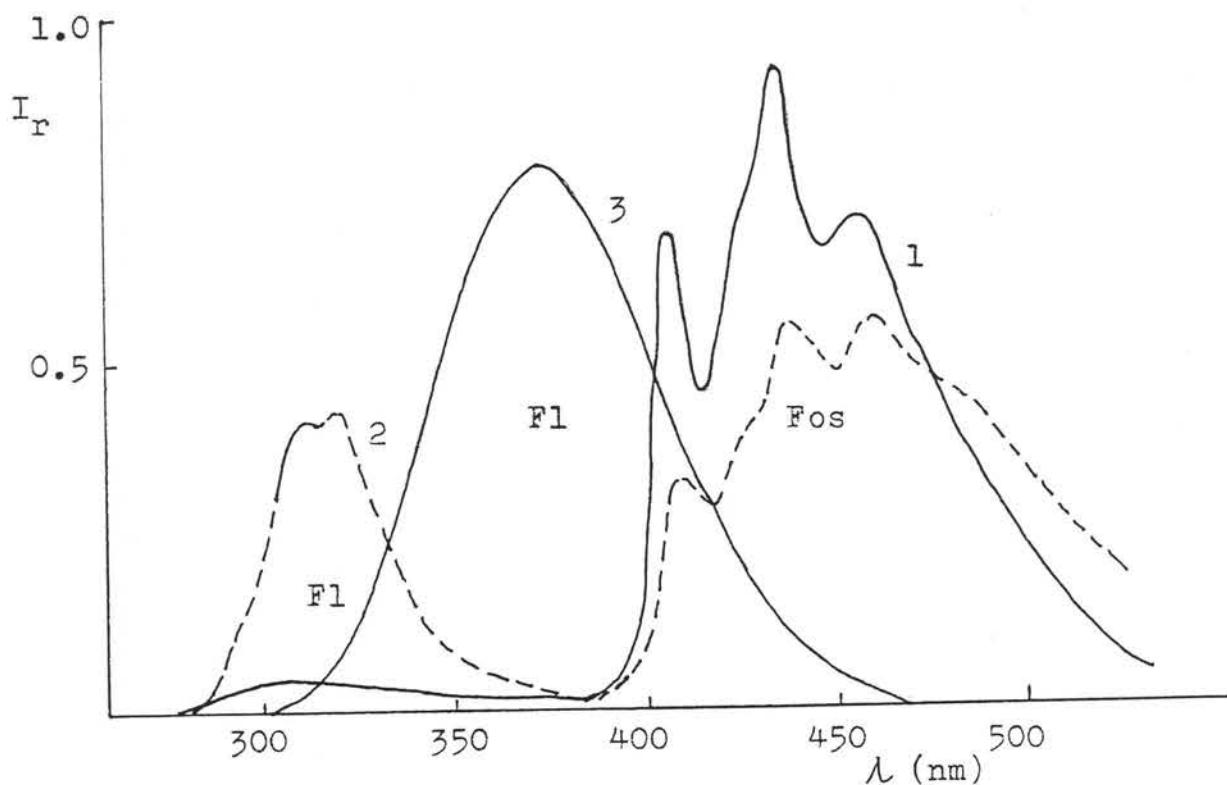
Sl.6.27. Luminescentni spektar *p*-cijano-5-feniltetrazola u etanolu na 77K (1),
fluorescencija u etanolu (2) i tetrahidrofuranu (3) na 293K.



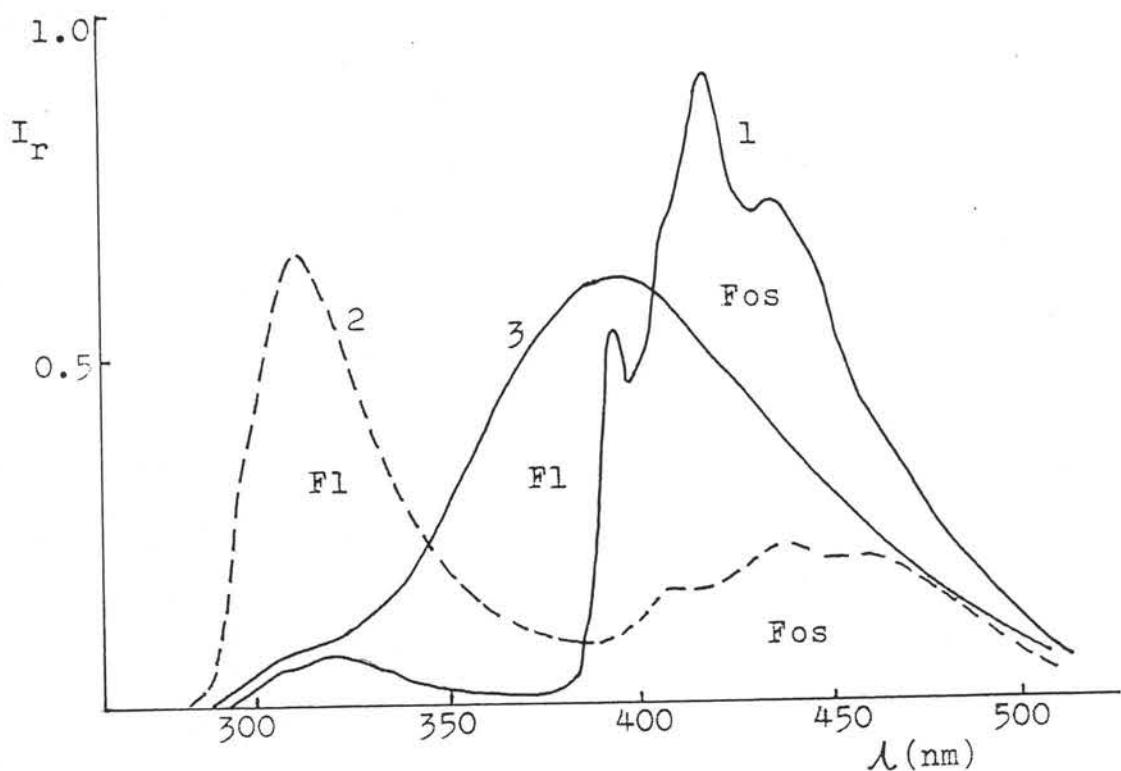
Sl.6.28. Luminescentni spektar *m*-cijano-5-feniltetrazola u etanolu na 77K (1)
i fluorescencija u etanolu na 293K (2)



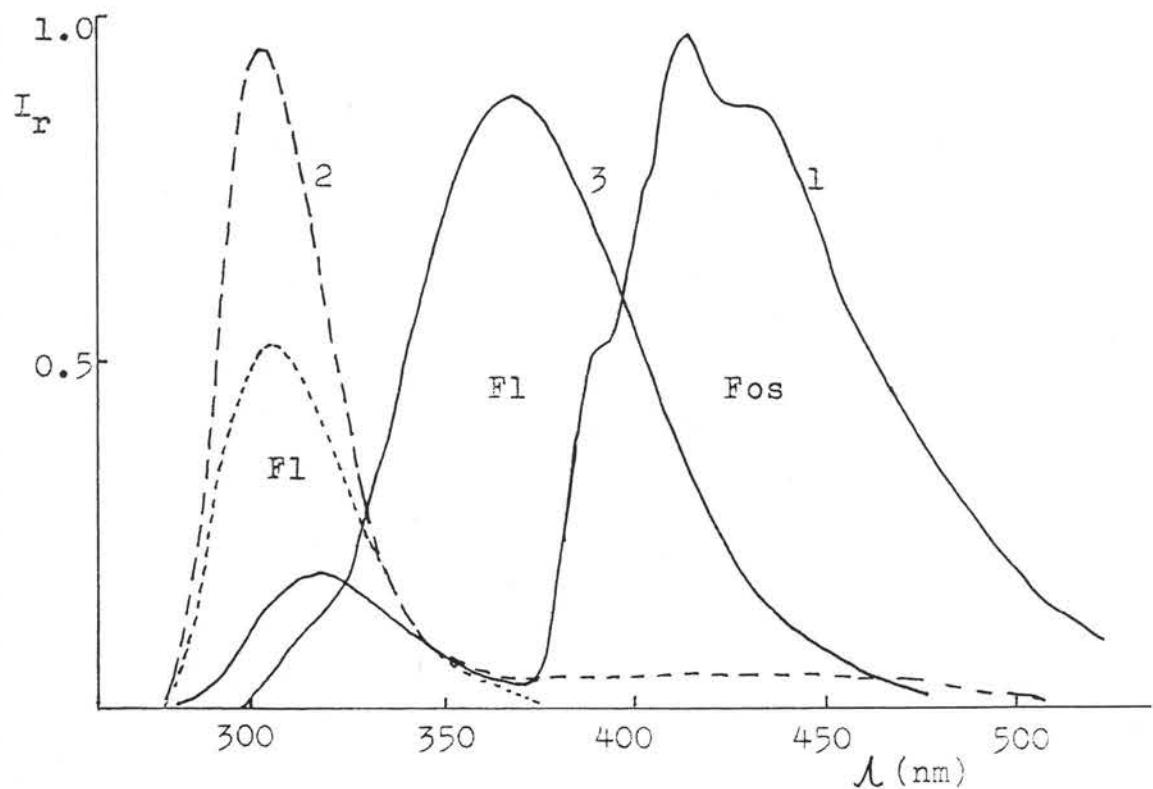
Sl. 6.29. Luminescentni spektar orto-cijano-5-feniltetrazola u etanolu (1) i dioksanu (2) na 77K, i fluorescencija u etanolu (3) i dioksanu (4) na 293K.



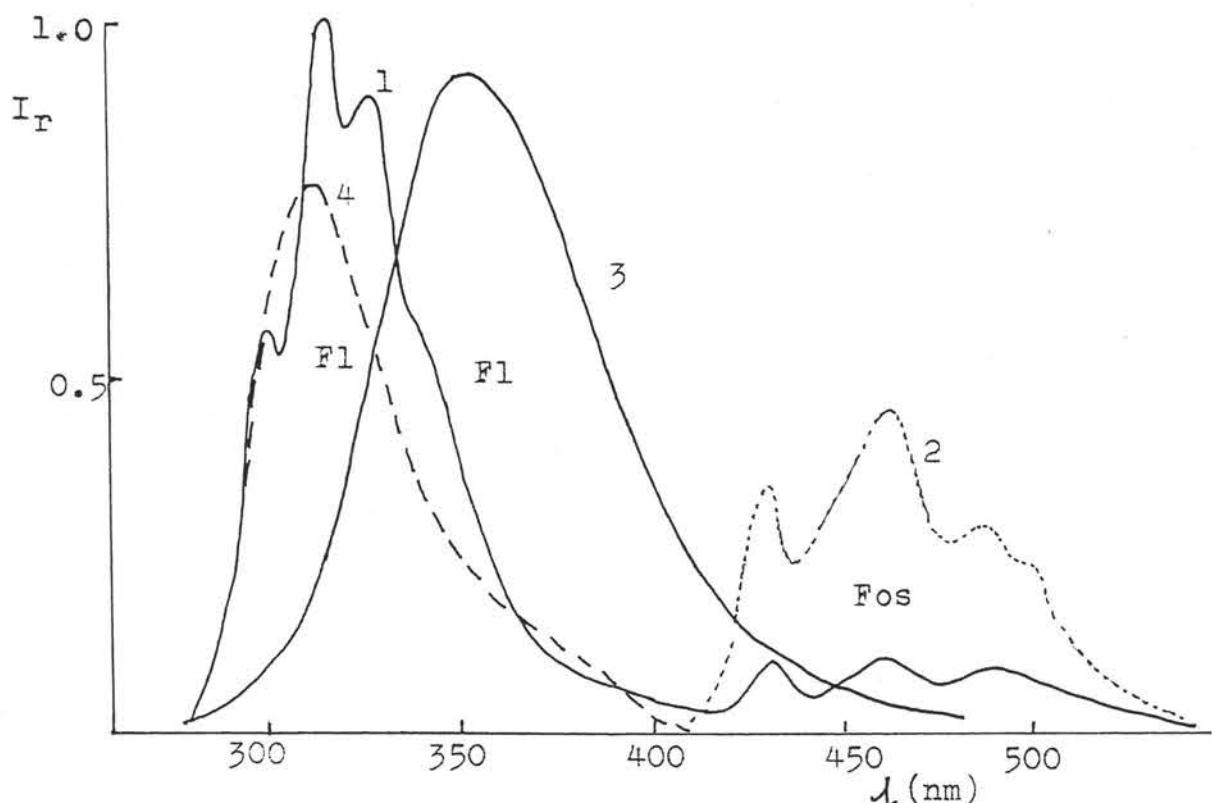
Sl. 6.30. Luminescentni spektar p-karboksi-5-feniltetrazola u etanolu (1) i tetrahidrofuranu (2) na 77K i fluorescencija u etanolu (3) na 293K.



Sl. 6.31. Luminescentni spektar *m*-karboksi-5-feniltetrazola u etanolu (1) i tetrahidrofuranu (2) na 77K i fluorescencija u etanolu (3) na 293K.



Sl. 6.32. Luminescentni spektar *o*-karboksi-5-feniltetrazola u etanolu (1) i tetrahidrofuranu (2) i fluorescencija u etanolu (3) i tetrahidrofuranu (4) na 293K.



Sl.6.33. Luminoscentni spektar p-tetrazolil-5-fenilterazola u etanolu (1) i fosforescencija u etanolu (2) na 77K i fluorescencija u etanolu (3) i terahidrofuranu (4) na 293K.

Za fosforecentni spektar dati su položaji prvog oscilatornog maksimuma (0,0 prelaz) i položaji oscilatornog maksimuma sa najvećim intenzitetom. Takođe su date vrednosti srednjeg života prvog pobuđenog tripletnog stanja u nepolarnom rastvaraču, a za neke molekule i u etanolu. Opšti karakter emisionih spektara u etanolu je da se na niskoj temperaturi javlja fosforecentni spektar sa izraženom oscilatornom strukturu kod većine derivata. Kod metil i karboksi derivata strukturalnost fosforecentnog spektra opada idući od para ka orto izomeru, a takođe i odnos intenziteta fosforescencije i fluorescencije, što je u saglasnosti sa smanjenjem planarnosti molekula. Zapaža se da je intenzitet fosforescencije u dioksanu ili tetrahidrofuranu po pravilu manji od one u etanolu. Mali intenzitet fosforescencije u odnosu na fluorescenciju karakterističan je za p-tetrazolil-5-feniltetrazol (slika 6.33) kako u etanolu, tako i u tetrahidrofuranu.

Srednji život prvog pobuđenog tripletnog stanja kod svih derivata ima vrednost reda veličine sekunde. Date vrednosti predstavljaju srednju vrednost od više merenja za različite vremenske baze. Pri tome razlika u vrednostima je iznosila 0,1 do 0,2 sekunde. Gašenje intenziteta fosforescencije opisuju jednostavne eksponencijalne krive, što ukazuje da fosforescencija odgovara jednoj vrsti emisionog centra, molekulu. Dobijene vrednosti

za metil derivate i 5-feniltetrazol u dobroj su saglasnosti sa onima dobijenim kada su ovi molekuli ugradeni u film polivinil alkohola [95]. Za ostale derivate nisu nađeni podaci u literaturi.

Veoma važna karakteristika fluorescentnog spektra cijano i karboksi derivata u etanolu (slika 6.27-6.32) na sobnoj temperaturi je pojava dominantne široke trake na znatno većoj talasnoj dužini od one koja odgovara nepolarnom rastvaraču. Sa kratko talasne strane ove trake javlja se manje ili više izražena još jedna fluorescentna traka, čiji maksimum je blizak maksimumu u nepolarnom rastvaraču. Na 77K javlja se samo ova kratkotalasna traka. Ova pojava je zapažena ranije [94] i nazvana je dualnom fluorescencijom. Taj termin će biti korišćen u daljoj diskusiji.

6.3.2. Protolitički procesi u pobuđenom stanju

Ispitivane supstance luminesciraju u vodenim rastvorima pri različitoj koncentraciji vodonikovih jona. Pri tome određena grupa derivata se slično ponaša, pa neće svi biti razmatrani posebno. U tabeli 6.11 dati su položaji fluorescentnih maksimuma identifikovanih protolitičkih formi na sobnoj temperaturi i 77K.

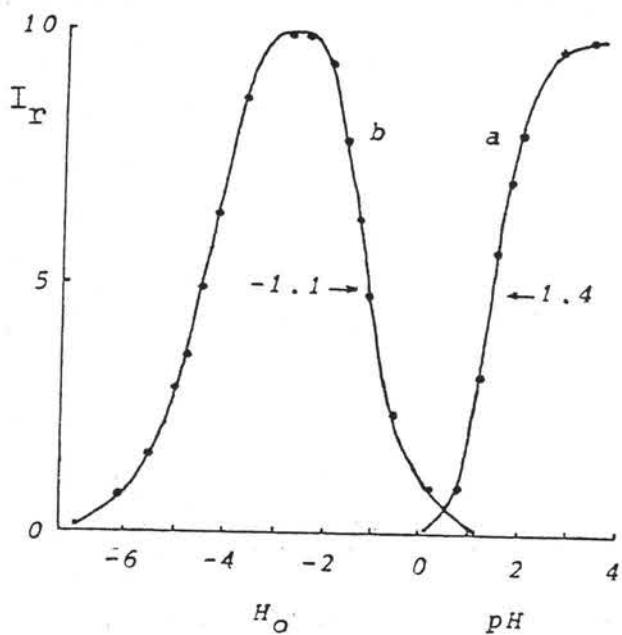
Za 5-feniltetrazol i p-metil-5-feniltetrazol karakteristična je mala razlika u položaju i intenzitetu fluorescentnog spektra anjona i neutralne forme. Promena intenziteta fluorescencije u funkciji od pH (H_o) vrednosti data je na slici 6.34. Kriva (a) odgovara promeni intenziteta neutralne forme, a kriva (b) promeni intenziteta katjona koji se formira u pobuđenom stanju, jer azot u položaju 4 tetrazolskog prstena ima veću proton-akceptorsku sposobnost u pobuđenom nego u osnovnom stanju. Konstanta 1,4 pripisuje se ravnoteži molekula i kompleksa molekula sa solvatiranim protonom (jednačina 6.12) u pobuđenom stanju, dok je vrednost -1,1 pripisana ravnoteži kompleks-katjon u pobuđenom stanju. Opadanje intenziteta fluorescencije katjona u regionu H_o vrednosti, gde apsorbije katjon, može se pripisati formiranju sličnih kompleksa između pobuđenog katjona i solvatiranog protona. Na analogan način menja se intenzitet fluorescencije kod metil derivata pa je i objašnjenje isto. Pomenute ravnoteže uspostavljaju se pri manjim koncentracijama vodonikovih jona.

Kod karboksi derivata je zapaženo da se posle uspostavljanja molekul-katjon ravnoteže u osnovnom stanju, nastavlja pomeranje spektra i povećanje intenziteta, ali se u ispitivanom regionu ne uspostavlja nova ravnoteža. U pobuđenom stanju titracijom

fluorescencije katjona određena je konstanta ravnoteže molekul-katjon u pobuđenom stanju za p-karboksi-5-feniltetrazol, $pK_2^* = -4,2$ [89]. Batochromno pomeranje fluorescencije katjona i izrazito povećanje intenziteta koje počinje oko $H_o = -6$ dostže maksimum pri $H_o = -9$. Titracijom ove fluorescencije, koja je pripisana formiranju dikatjona, određena je konstanta ravnoteže katjon-dikatjon u pobuđenom stanju, $pK_3^* = -7$. Formiranje dikatjona pripisuje se protonaciji karboksilne grupe na osnovu batochromnog pomeranja apsorpcionog i fluorescentnog spektra i činjenice da je pK_3^* veće od pK_2 [92]. Dikatjon je identifikovan i kod p-tetrazolil-5-feniltetrazola, a konstanta ravnoteže katjon-dikatjon u pobuđenom stanju iznosi -6,3. Dikatjon se formira protonacijom azota u položaju 4 u drugom tetrazolskom prstenu.

Tabela 6.11. Fluorescentni maksimumi (nm) na 293K i 77K (vrednosti u zagradama).

R	Anjon	Molekul	Katjon	Dikatjon
H	300	306	337	-
p-CH ₃	300	320	328	-
m-CH ₃	306	323	355	-
o-CH ₃	308	324	354	-
p-CN	350 (313)	313 (310)	340 (332)	-
m-CN	348 (315)	313 (307)	326 (315)	-
o-CN	358 (322)	324 (312)	341 (323)	-
p-CO ₂ H	382 (322)	325 (321)	343 (331)	373 (351)
m-CO ₂ H	408 (321)	318 (310)	325 (313)	355 (325)
o-CO ₂ H	408 (335)	343 (327)	383 (325)	-
p-T	322	316	-	352



Sl.6.34. Zavisnost relativnog fluorescentnog intenziteta molekula (a) i katjona (b)

5-feniltetrazola od pH i H_o vrednosti.

Kada se pažljivije pogleda tabela 6.11. zapaža se veliko pomeranje maksimuma fluorescencije anjona u odnosu na molekul, kod cijano i karboksi derivata. Takođe je karakteristično veliko pomeranje fluorescentnog maksimuma anjona ka kraćim talasnim dužinama pri sniženju temperature od sobne do 77K. To ukazuje da se ne radi samo o uobičajenom pomeranju usled sniženja temperature, već da je u pitanju neki proces koji se dešava pri pobuđivanju anjona na sobnoj temperaturi. Taj proces bi se mogao objasniti na sledeći način. Disocijacija tetrazolskog prstena dovodi do pojave negativnog nanelektrisanja na njemu pri pobuđivanju anjona, s obzirom da je elektron-akceptorska sposobnost cijano i karboksi grupe veća u pobuđenom nego u osnovnom stanju i s obzirom na rezonantni elektron-donorski karakter tetrazolskog prstena, realno je očekivati intenzivan prenos nanelektrisanja sa tetrazolskog na benzolov prsten i odgovarajući supstituent. Mislim da se u ovom slučaju formira takozvano TICT stanje (twisted intramolecular charge - transfer), tojest da je intramolekularni prenos nanelektrisanja propraćen i uzajamnom rotacijom tetrazolskog prstena (donora) i benzolovog prstena sa supstituentom (akceptora). Model TICT stanja uveo je Grabovski [96], da bi objasnio pojavu dualne fluorescencije kod 5-aminobazonitrila i sličnih molekula, gde su potencijalni donor i akceptor nanelektrisanja vezani jednostrukom vezom oko koje je moguća rotacija. Kada su donorski i akceptorski deo molekula ortogonalni, između njih je

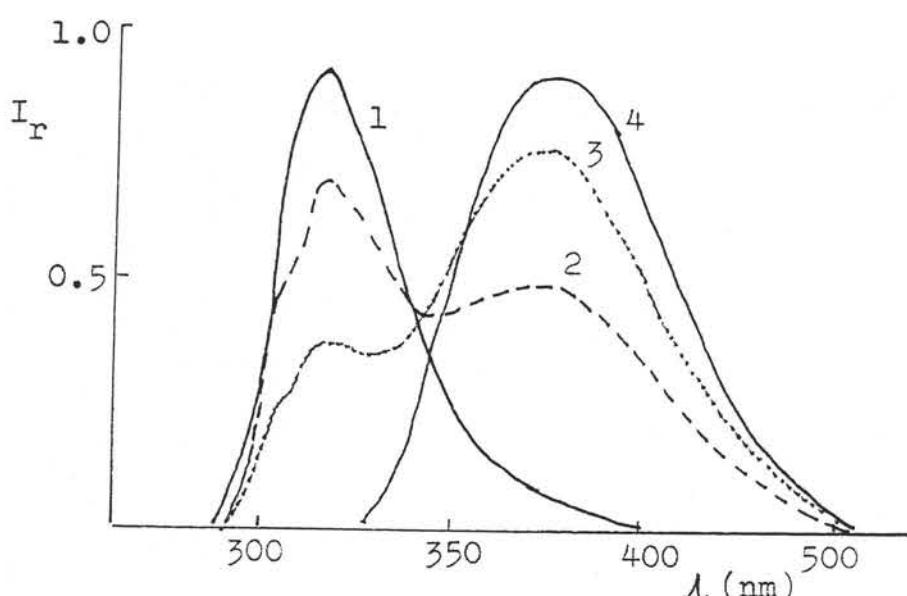
moguć prelaz ili jednog elementarnog naelektrianja, ili nema prelaza. Ovakvo stanje ima nižu energiju od ostalih i ako se javlja to je onda najniže pobuđeno energetsko stanje. Činjenica da je fluorescencija anjona na niskoj temperaturi vrlo bliska po položaju fluorescenciji neutralne forme, ide u prilog prepostavci da dolazi do formiranja TICT stanja koja su propraćena rotacijom koja je nemoguča na 77K.

6.3.3. Dualna fluorescencija

Dualna fluorescencija se pomoću TICT stanja objašnjava kao fluorescencija koja potiče od dve konfiguracije istog molekula. Kratkotalasna traka u fluorescentnom spektru odgovara emisiji molekula u standardnom stanju, a dugotalasna traka rotacionim izomerima kod kojih je došlo do prenosa naelektrisanja. Ova teorija je podrivrgavana nizu provera i dodatnih objašnjenja [98,99,100,101] i još uvek se radi na tome.

Da bi smo objasnili pojavu dve fluorescentne trake u rastvoru etanola, vršena su detaljnija ispitivanja kod cijano derivata u različitim rastvaračima. U rasvaračima koji nemaju proton-akceptorski karakter javlja se samo jedna fluorescentna traka između 310 do 320 nm. Tipična dualna fluorescencija javlja se u acetonitrilu i etilacetatu (slika 6.35) sa maksimumima na oko 317 i 375 nm za orto-cijano-5-feniltetrazol. Relativni intenzitet dve trake jako zavisi od talasne dužine pobudivanja i koncentracije. Kada koncentracija opada intenzitet dugotalasne trake raste u odnosu na kratkotalasnu, pri istoj talasnoj dužini pobudivanja. U N,N-dimetilformamidu javlja se samo dugotalasna traka koja ne zavisi od talasne dužine pobudivanja. Položaj maksimuma traka na sobnoj temperaturi praktično ne zavisi od priride rastvarača, ali na niskoj temperaturi zavisi. Iz ekscitacionih spektara jasno je da dve fluorescentne trake potiču od različitih centara koji se javljaju već u osnovnom stanju. To je potvrđeno i ispitivanjem apsorpcionih spektara u odgovarajućim rastvorima (slika 6.36). Kao što se vidi apsorpcioni spektar u acetonitrilu može se razložiti bar na dve trake, od kojih jedna odgovara onoj u dioksanu, a druga onoj u dimetilformamidu. Ispitivanja su vršena i u smeši dioksan-voda sa različitim procentom vode, kao i u smeši dioksan-dimetilformamid. Sa porastom koncentracije vode intenzitet dugotalasne trake raste i praktično je identičan sa anjonskim spektrom koji se javlja u odgovarajućim vodenim rastvorima za ispitivani molekul. Navedene osobine orto-cijano-5-feniltetrazola, a i ostalih derivata koji se slično ponašaju, mogu biti objašnjene

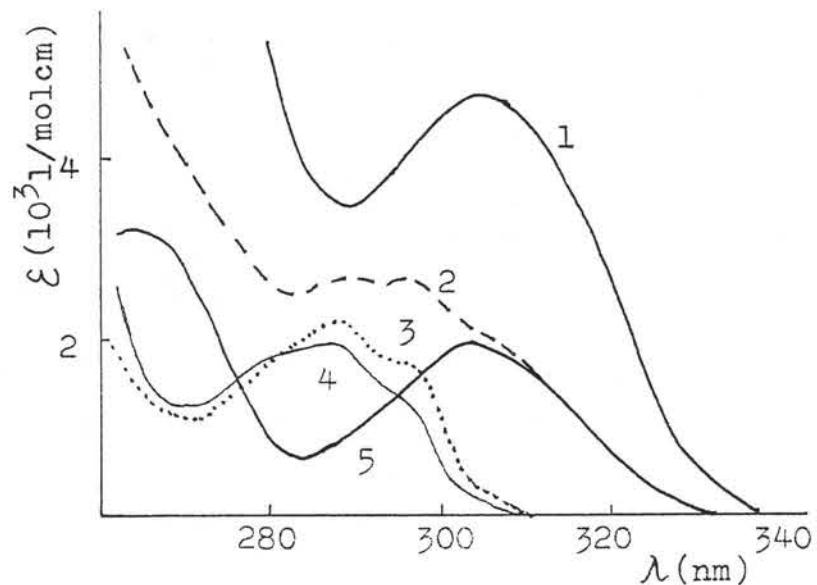
formiranjem kompleksa sa vodoničnom vezom između rastvorenog molekula i molekula rasvarača.



Sl. 6.35. Fluorescentni spektri orto-cijano-5-fenilterazola u različitim rastvaračima,
 $C = 5 \cdot 10^{-5} M$. 1 - dioksan, 2 - etilacetat, 3 - acetonitril, 4 - N,N-dimetilformamid.

Jedan krajnji slučaj javlja se u dioksanu ($\epsilon = 2,20$; $pK_a = -4,3$) i drugim rastvaračima sa malom polarnošću i proton-akceptorskom sposobnošću. U ovim rastvaračima prisutni su molekuli koji su odgovorni za traku na oko 320 nm. Drugi krajnji slučaj pretstavlja N,N-dimetilformamid ($\epsilon = 37,6$; $pK_a = -1,35$) u kome se formiraju praktično samo kompleksi. Ekscitacijom rastvorenog molekula vezanog u kompleks, a koji je jači elektron akceptor u pobuđenom, nego u osnovnom stanju, dolazi do pomeranja protona ka molekulima rastvarača i dosocijacija rastvorenog molekula u pobuđeni anjon. Kod anjona se tada javlja prenos naielktrisanja i formiranje opisanih TICT stanja kojima odgovara fluorescencija na oko 375 nm. U acetonitrilu i sličnim rastvaračima, javljaju se i molekuli i kompleksi koji su u međusobnoj ravnoteži. Na koju će se stranu pomeriti ravnoteža zavisi od vrste rastvarača i koncentracije molekula. Kod dvokomponentnih rastvora bitna je koncentracija polarne komponente. U smeši dioksan-voda pri koncentraciji od 20% (v/v) odnos broja molekula vode i dioksana iznosi oko 1:1. Odsustvo zavisnosti položaja dugotalasne fluorescentne trake od vrste rastvarača ukazuje

na ortogonalnu konformaciju tetrazolskog i fenilnog prstena kojoj ova fluorescencija odgovara.



Sl.6.36. Apsorpcioni spektri orto-cijano-5-fenilterazola u: *N,N*-dimetilformamidu (1), acetonitrilu (2) i dioksanu (3), $C = 5 \cdot 10^{-5} M$, i acetonitrilu (4), $C = 4 \cdot 10^{-3} M$. Spektar (5) predstavlja razliku spektara (2) i (4).

ZAKLJUČAK

Pomoću elektronske apsorpcione spektroskopije razmatrane su karakteristike molekula u osnovnom stanju i karakteristike pobudenog stanja neposredno po pobuđivanju. Rezultati ukazuju da se kod 5-fenil tetrazola kao i svih para derivata javlja veliki stepen planarnosti benzočovog i tetrazolskog prstena. Tetrazolski prsten pri tome se ponaša kao rezonantni elektron-donor i induktivni elektron-akceptor. Ove karakteristike su kvantitativno izražene preko vrednosti rezonantne konstante $R=-0,14$ i induktivne konstante $F=0,82$, koje su odredene na osnovu podataka dobijenih razmatranjem protolitičkih procesa disocijacije i protonacije.

Kod svih ispitivanih derivata (sem nitro) javlja se fluorescencija na sobnoj temperaturi, a na 77K i fosforescencija. Fosforescenci spektri najčešće imaju izraženu elektronsko-oscilatornu strukturu što takođe ukazuje na planarnost molekula. Odnos fosforecentnog i fluorescentnog kvantnog prinosa zavisi od vrste supstituenta, njegovog položaja u fenilnom prstenu i vrste rastvarača. Najveći intenzitet fosforescencije javlja se kod karboksi derivata, a najmanji kod p-tetrazolil-5-feniltetrazola. Određen je srednji život prvog pobuđenog tripletognog stanja, čije vrednosti se kreću od 1,6 do 7,0 sekundi, zavisno od supstituenta i rastvarača.

U rastvaračima sa proton-akceptorskim karakterom kod cijano i karboksi derivata javljaju se dve fluorescentne trake, čiji medusobni intenzitet zavisi od vrste rastvarača i koncentracije supstance. Intenzitet dugotalasne trake raste u odnosu na kratkotalasnu pri smanjenju koncentracije i porastu proton-akceptorskih sposobnosti rastvarača. U zavisnosti od ovih faktora može da se javi samo jedna, samo druga ili obe trake. Pojava dualne fluorescencije pripisuje se postojanju kompleksa sa vodoničnom vezom između rastvorenog molekula i molekula rastvarača. Pri

pobudivanju kompleksa dolazi do njegove disocijacije i obrazovanja pobuđenog anjona, jer je cijano grupa jači elektron-akceptor u pobudenom stanju nego u osnovnom. Specifičnost anjona cijano i karboksi derivata je intenzivan prenos nanelektrisanja u pobudenom stanju od tetrazolskog ka fenilnom prstenu što je propačeno njihovom uzajamnom rotacijom do ortogonalne konfiguracije. Pri tom se obrazuje takozvano TICT stanje, koje predstavlja najniže pobudeno stanje u molekulu. Emisija sa ovog stanja odgovara dugotalasnoj fluorescentnoj traci. Kratkotalasna traka u spektru odgovara emisiji molekula. Na niskoj temperaturi rotacija prstenova je onemogućena pa samim tim i obrazovanje TICT stanja. Stoga se u spektru pod tim uslovima javlja samo jedna traka. Koncept formiranja TICT stanja dosad je primenjivan samo na neutralne molekule, dok je u ovom radu primjenjen za objašnjenje fluorescentnih karakteristika anjona.

Gotovo sve spektralne karakteristike zavise od položaja supstituenta u fenilnom prstenu, što je posebno izraženo kod orto izomera što se objašnjava stime da je došlo do narušavanja planarnosti molekula. Uočen je značaj karaktera supstituenta u fenilnom prstenu vezano za njegov uticaj na interakciju tetrazolskog i fenilnog prstena, posebno na intenzitet prenosa nanelektrisanja.

Dobijeni rezultati prikazani u ovom radu daju doprinos boljem poznavanju karakteristika fotopobudenog stanja kod metil, cijano, karboksi i nitro derivata 5-feniltetrazola. Poznavanje ovih karakteristika, kao i mogućih fotofizičkih procesa u pobuđenom stanju predstavlja polaznu osnovu za njihovu primenu u nekim drugim oblastima istraživanja, kao što su fotohemija, biohemija, farmakologija i sl.

LITERATURA

1. Chang R., *Basic Principles of Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York 1971.
2. Travenj V.F., *Elektronaja struktura i svojstva organičeskikh molekul*, Himija, Moskva 1989.
3. Jaffe H.H., Orchin M., *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York - London 1964.
4. Plat R.J. and co-workwrs, *Sistematis of the Electronic Spectra of Conjugated Molecules*, John Wiley & Sons, New York - London 1964.
5. Birks J.B., *Photophysics of Aromatic Molecules*, John Wiley & Sons, New York - London 1970.
6. Berlman I.B., *Handbook of fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Second edition, Academic Presss, New York - London 1971.
7. Terenin A.N., *Fotonika molekul krasitelei*, Nauka, Leningrad 1967.
8. Wehry E.L., Structural and Enviromental Factors in Fluorescence - in *Fluorscence - Theory, Instrumentation and Practice*, edit. Guiltbault G.G., Marcel Decker Inc., New York 1967.
9. Levšin L.V., Saleckij A.M., *Luminescencija i ee izmerenija*, Izdateljsvo Moskovskogo Universiteta, Moskva 1989.
10. Eland J.H.D., Phil D., *Photoelectron Spectroscopy*, Butterworts, London 1974.
11. Janin B.I., Eršov B.A., Koljcov A.I., *NMR - Spektroskopija v organičeskoj himiji*, Himija, Leningrad 1983.
12. Špoljsij E.B., *Atomnaja fizika II*, Nauka, Moskva 1974, str. 245.
13. Franck J., Trans. Faradey Soc., 21 (1925) 536.
14. Condon E.U., Phys. Rew., 32 (1928) 858.

15. Spectroscopy of the Excited State, edit. Di Bartolo B., Plenum Press, New York 1976, str. 55.
16. Špoljskij E.V., Iljina A.A., Klimova L.A., Dokladi AN SSSR, 87 (1952) 935.
17. Špoljskij E.V., Uspehi fiz. nauk., 71 (1960) 215.
18. Špoljskij E.V., Uspehi fiz. nauk., 77 (1962) 321.
19. Špoljskij E.V., Uspehi fiz. nauk., 80 (1963) 255.
20. Kakaš M., Janić I., Zbornik radova Prirodno-matematičkog fakulteta, 4 (1974) 41.
21. Platt J.R., J. Chem. Phys., 17 (1949) 484.
22. McGlynn S.P., Azumi T., Kasha M., J. Chem. Phys., 40 (1964) 507.
23. Burke L.A., Elguero J.E., Leroy G., Sana M., J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 1685.
24. Ostrovskij V.A., Panina N.S., Koldobskij G.I., Gidaspov B.V., Širobokov I.Ju., Ž. org. himii, 15 (1979) 844.
25. Koldovskij G.I., Ostrovskij V.A., Poplavskij V.S., Him. geterocikl. soed., 10 (1981) 1299.
26. Doub L., Vandenbelt J.M., Am. Chem. Soc., 69 (1947) 2714.
27. Hammett L.P., *Physical Organic Chemistry*, McGraw Hill Book Co., New York 1940.
28. Jaffe H.H., Cehem. Rev., 53 (1953) 191.
29. Jaffe H.H., Doak G.O., J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 4441.
30. Swain C.G., Luptan E.C., J Am. Chem. Soc., 90 (1968) 4328.
31. Perrin D.D., Dempsey B., Scrjant E.P., *pKa Prediction for Organic Acids and Bases*, Chapman and Hall, London - New York 1981, str. 137.
32. Mataga N., Kaifu Y., Koizumi M., Bull. Soc. Japan, 29 (1956) 465.
33. Lippert E., Z. Elektrochem., 61 (1957) 962.
34. Basu S., Adv. Quantum Chem., 1 (1964) 145.
35. Bahšiev N.G., Opt. i spektr., 16 (1964) 821.
36. Kawski A., Postepy Fizyki, 16 (1965) 579.
37. Bahšiev N.G., Girin O.P., Piterskaja I.V., Opt. i spektr., 24 (1968) 901.
38. Kawski A., Progress in Photochemistry and Fotophysics, vol.5. - chapter 1, edit. Rabek J.F., CRC Press, Boston 1992.
39. Janić I., Kawski A., Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Math. Astronom. Phys., vol.20, 6 (1972) 519.

40. Gryczynski I., Kawski A., Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Math. Astronom. Phys., vol.25, 11 (1977) 1189.
41. Gorodoskij V.A., Bakšiev N.G., Opt. i spektr., 31 (1971) 218.
42. Ston M., Z. Naturforsch., 36a (1981) 909.
43. Ostrovskij V.A., Kołdobszki G.I., *Slabie organiczne osnowanija*, Izd. Leningradskogo Universiteta, Leningrad 1990.
44. Paul M.A., Long F.A., Chem. Rev., vol.57, (1957) 1.
45. Haldna Ju.I., Usp. himii, 64 (1980) 1174.
46. Terešenko G.F., Smirnov T.I., Koldobszki G.I., Ostrovskij V.A., Enin A.S., Bagal L.I., Ž. org. himii, 7 (1972) 236.
47. Jablonski A., Nature, 131 (1933) 839.
48. Jablonski A., Z. Physik, 94 (1935) 38.
49. Lewis G.N., Lipkin D., Magel T.T., J. Am. Chem. Soc., 63 (1941) 3005.
50. Lewis G.N., Kasha M., J. Am. Chem. Soc., 66 (1944) 2100.
51. Lewis G.N., Kasha M., J. Am. Chem. Soc., 17 (1949) 804
52. Beer M., Longnet-Higgins H.C., J. Chem. Phys., 23 (1955) 1390.
53. Ermolaev V.I., Lubimtsev V.A., Acta Phys. Polonica, A71 5 (1987) 731.
54. Vavilov S.I., Sobr. soč. T.1., AN SSSR, Mosva 1954.
55. Stokes G., Phil. Trans., 143 (1852) 463.
56. Lomel E., Ann d. Phys., 8 (1879) 244.
57. Levšin V.L., Fotoluminescencija žitkih i tverdih veštv, Gostehteoretizdat, Moskva - Leningrad 1951.
58. Bahšiev N.G., Girin O.P., Libov V.S., Opt. i spektr., 23 (1967) 33
59. Robinson G.W., Frosch R.P., J. Chem. Phys., 37 (1962) 1962 i 38 (1963) 1187.
60. El-Sayed M.A., J. Chem. Phys., 38 (1963) 2834.
61. Plotnikov V.G., Opt. i spektr., 20 (1966) 589.
62. Plotnikov V.G., Opt. i Spektr., 23 (1967) 39.
63. Nurmuhametov R.N., Plotnikov V.G., Šigorin D.N., Ž. fiz. himii, 40 (1966) 1154.
64. Ermolaev V.L., Svitašev K.K., Opt. i spektr., 7 (1959) 399.
65. Förster L.S., Dudley D., J. Phys. Chem., 66 (1962) 838.
66. Bahšiev N.G., Opt. i spektr., 19 (1965) 345.
67. Gúth I., Janić I., Kakaš M., Zbornik radova PMF u Novom Sadu, ser. fizika, 24/25 (1994/95) 16.

68. Förster Th., Z. Electrochem., Ber. Bunsenges. Physik Chem., 54 (1950) 42.
69. Schulman S.G., *Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy - Physicochemical Principles and Practice*, Pergamon Press, Oxford 1977.
70. Grabowski Z.G., Grabowska A., Z. Physik Chem., Neue Folge, 101 (1976) 197.
71. Whery E.L., Rogers L.B., Spectrochim. Acta, 21 (1965) 1976.
72. Kaczmarek J., Smagowski H., Grzonka Z., J. Chem. Soc. Perkin II, (1979) 1670.
73. Britton H.T.S., Hydrogen Ions, vol.1., Champman and Hall LTD, London 1955, str. 365.
74. Jorgenson M.J., Hartter D.R., J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 878.
75. Dolman D., Stewart R., Can. J. Chem., 45 (1967) 911.
76. Elguero J., Marzin C., Roberts J.D., J. Org. Chem., 39 (1974) 357.
77. Butler R.N., McEvoy T.M., J. Chem. Soc. Perkin II, (1978) 1087.
78. Könnecke A., Lippmann E., Kleinpeter E., Tetrahedron, 32 (1976) 499.
79. Butler R.N., Can. J. Chem., 51 (1973) 2315.
80. Popov K.R., Opt. i spektr., 25 (1968) 843.
81. Luckij A.E., Gorohova N.I., Opt. i spektr., 27 (1969) 917.
82. Luckij A.E., Opt. i spektr., 34 (1973) 1076.
83. Popov K.R., Platonova N.V., Ž. priladnoj spektr., 32 (1980) 689.
84. Ostrovskij V.A., Koldobskij G.I., Širokova N.P., Širobokov Ju.I., Gidaspov B.V., Ž. org. himii, 14 (1978) 1697.
85. Streljeova V.N., Širokova N.P., Koldobskij G.I., Gidaspov B.V., Ž. org. himii, 10 (1974) 1081.
86. Sokolova M.M., Ostrovskij V.A., Koldobski G.I., Melnikov V.V., Gidaspov B.V., Ž. org. hemii, 10 (1974) 1085.
87. Ostrovskij N.M., Serebrijakova G.I., Kołdobiński G.I., Odobienko S.S., Ž. org. hemii, 20 (1984) 2464.
88. Janić I., Kakaš M., Baluk P., Kubicki A., Kawski A., Croatica chem. acta, 61 (1988) 783
89. Janić I., Kakaš M., J. Mol. Struc., 142 (1986) 189.
90. Kakaš M., Janić I., Guth I., Zbornik radova Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, 16 (1986) 17.
91. Kakaš M., Janić I., Guth I., Zbornik radova Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, 22/23 (1992/93) 49.

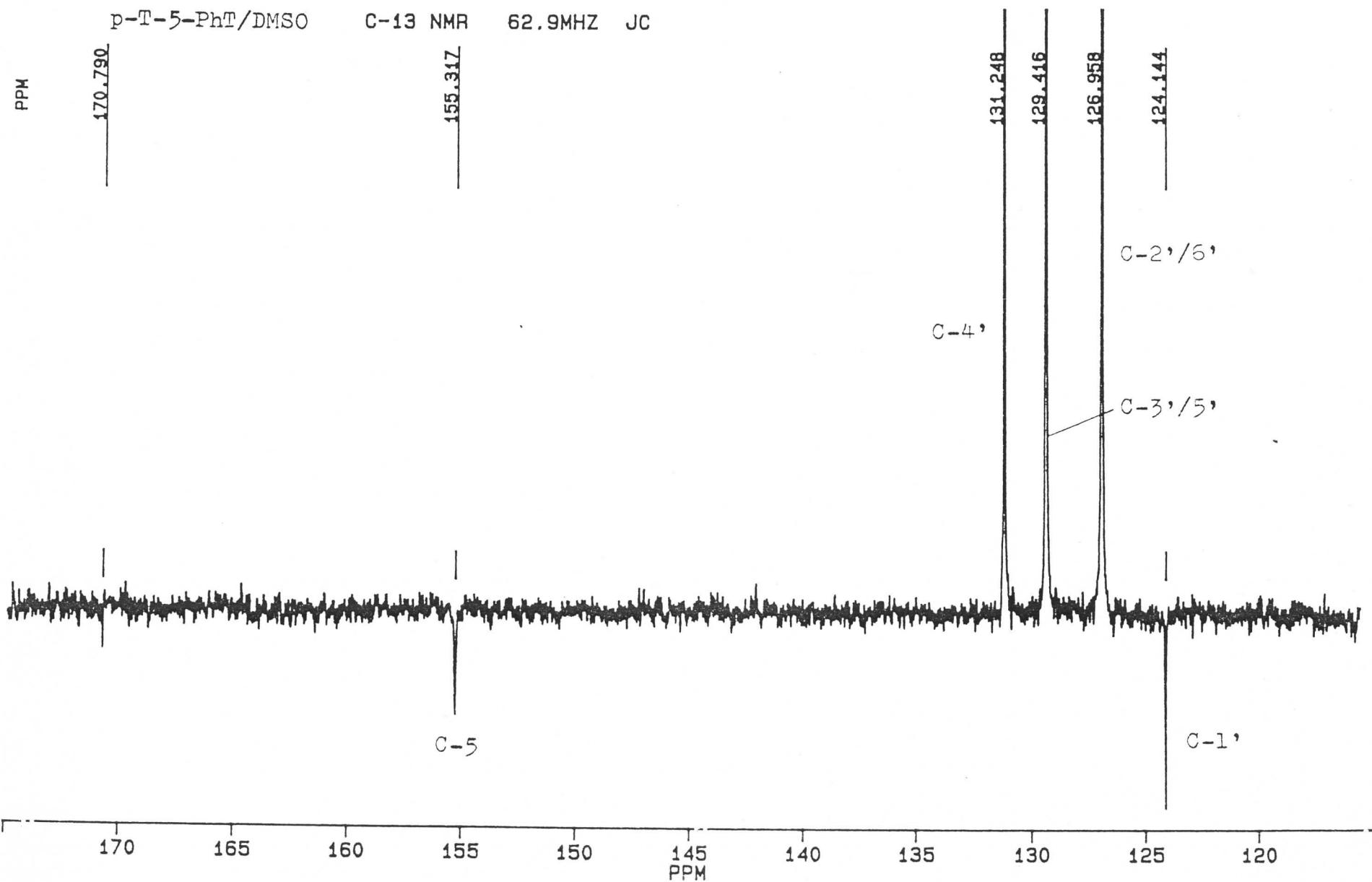
92. Kakaš M., Janić I., Guth I.. Zbornik radova Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, 20/21 (1990/91) 9.
93. Kakaš M., Janić I., Guth I.. J. Mol. Struc., 266 (1992) 361.
94. Gryczynski I., Kawski A., Razynska A., Grzonka Z., Z. Naturforsch., 37a (1982) 1259.
95. Gryczynski I., Kawski A., Grzonka Z., Razynska A., Z. Naturforsch, 39a, (1984) 556.
96. Grabowski Z., Rotkiewicz K., Siemiarczuk A., J. Luminescence, 18/19 (1979) 420.
97. Visser R.J., Varma C.A., J. Chem Soc. Faraday II, 76 (1980) 453.
98. Cazeau-Dubroca C., Ait Lyazidi S., Cambou P., Peirigua A., Cazeau Ph., Pesquer M., J. Phys. Chem., 93 (1989) 2347.
99. Cazeau-Dubroca C., Peirigua A., Ait Lyazidi S., Nouchi G., Chem. Phys. Letters. 98 (1983) 511.
100. Hideki S., Hisashi S., Mitsuo K., J. Phys. Chem., 94 (1990) 1837.
101. Wasilewski M.R., Minsek D.W., Niemczyk M.P., Svec W.A., Yung N.C., J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 2823.

P R I L O G 1

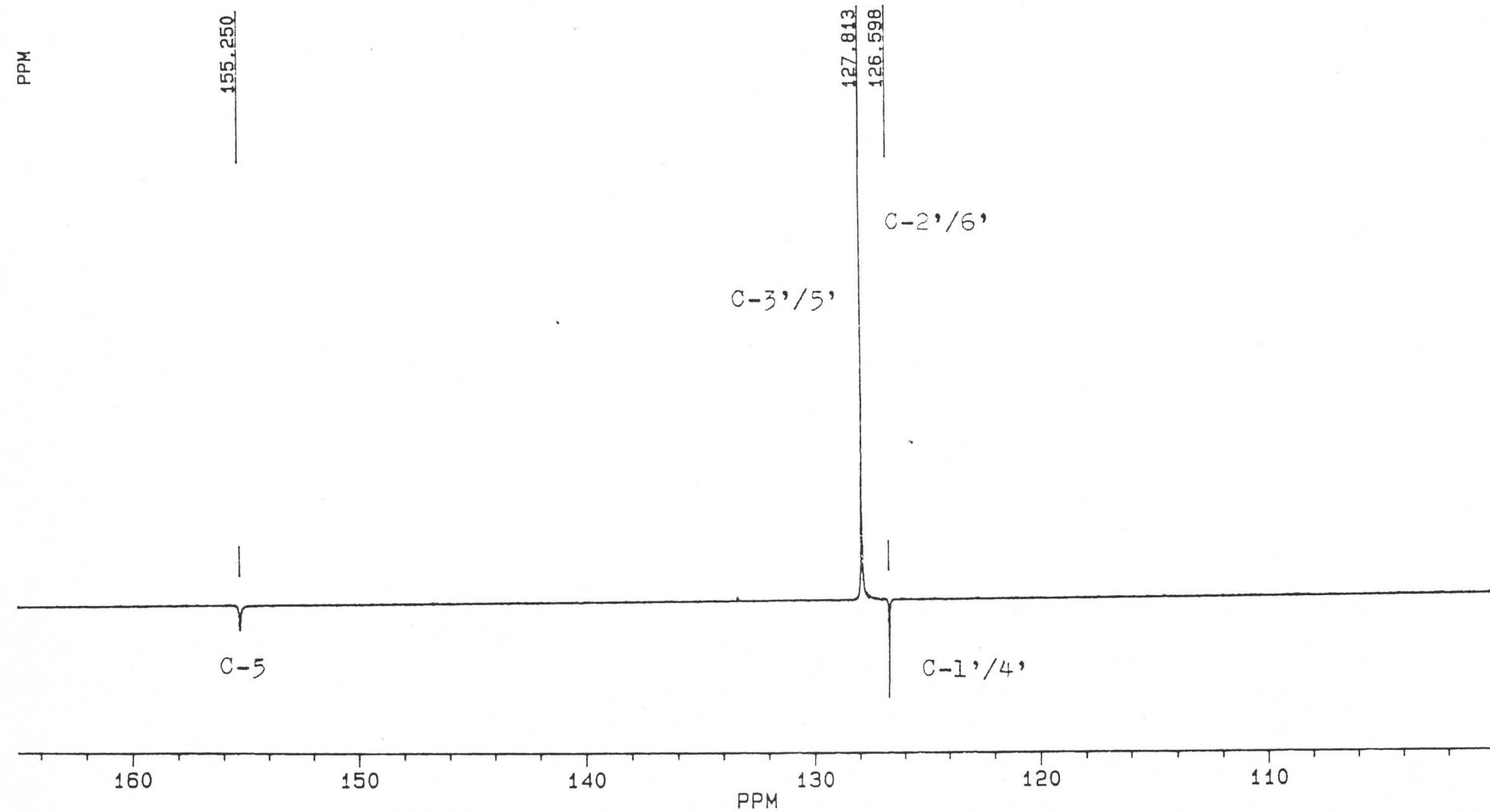
^1H i ^{13}C NMR spektri

p-T₅-PhT/DMSO C-13 NMR 62.9MHZ JC

PPM

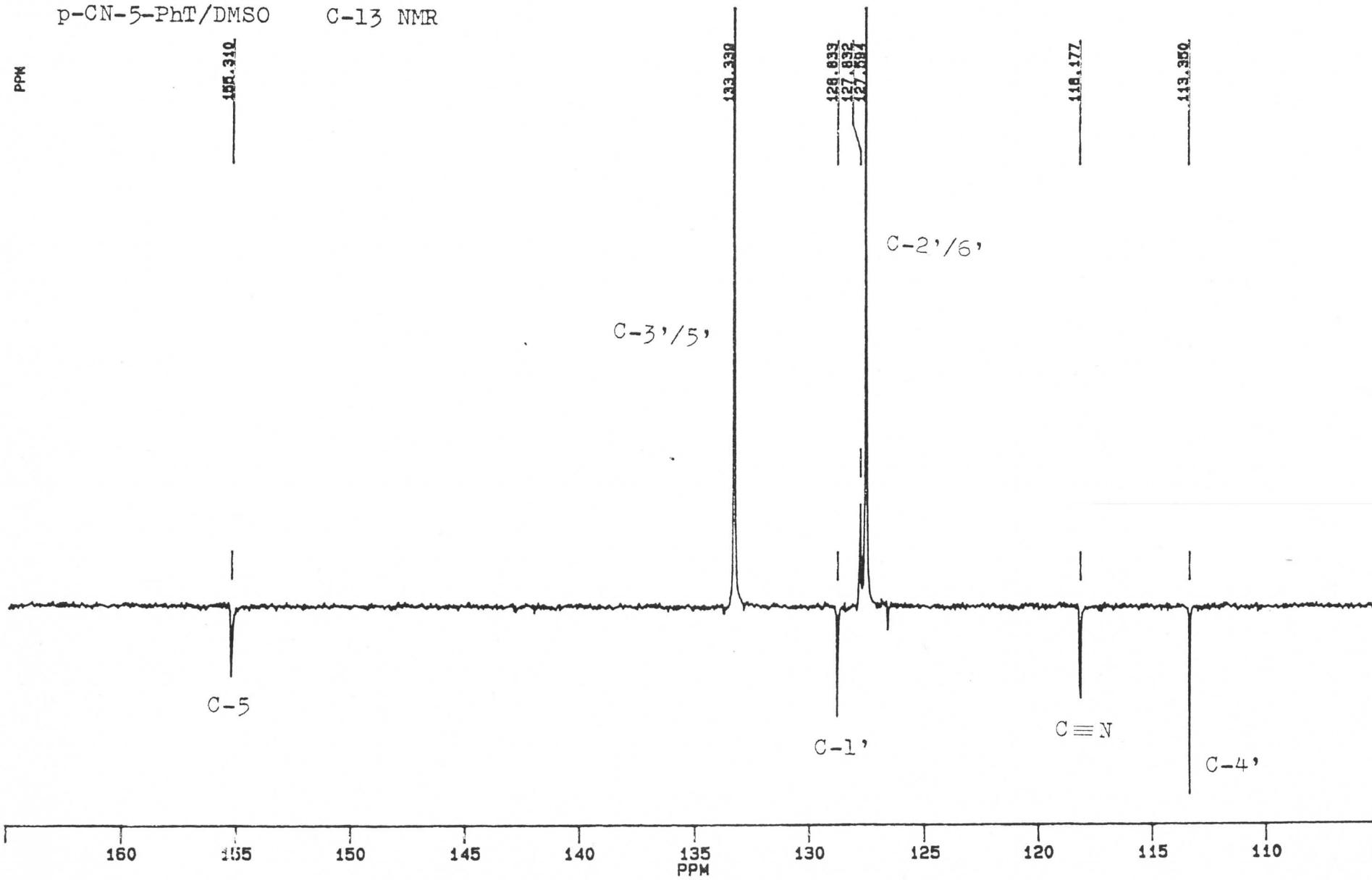


p-T-5-PhT/DMSO C-13 NMR

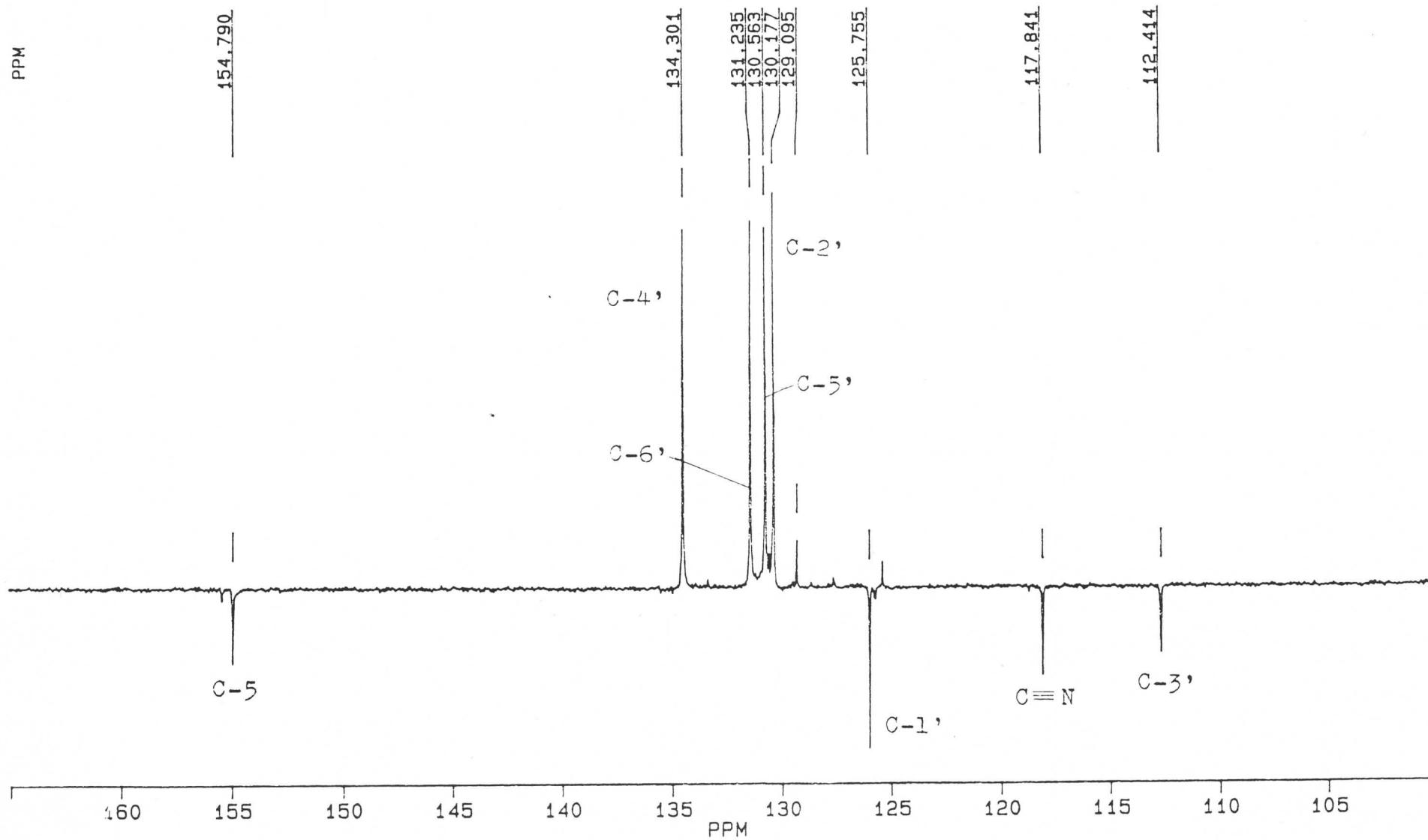


p-CN-5-PhT/DMSO C-13 NMR

PPM

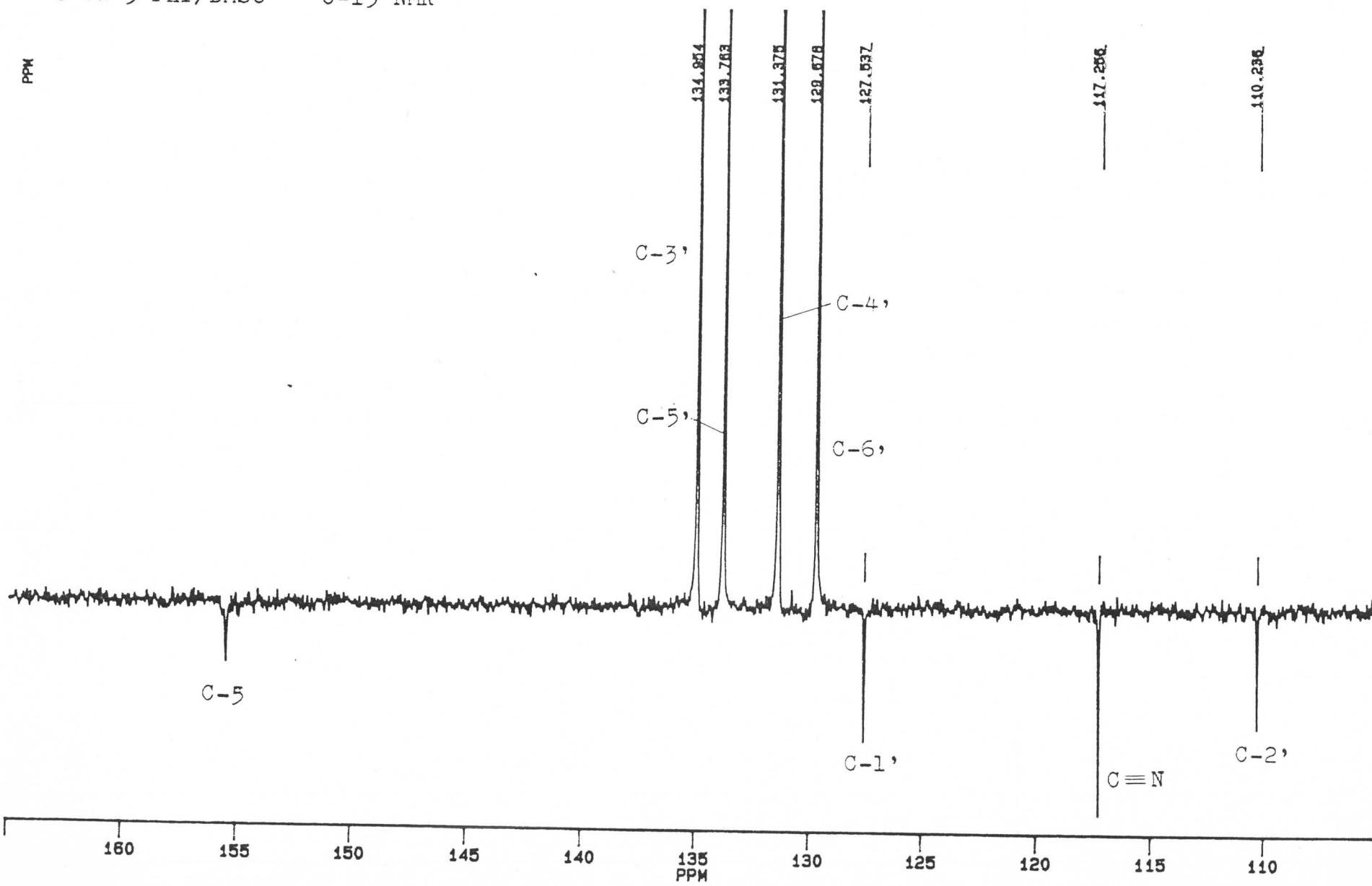


m-CN-5-PhT/DMSO C-13 NMR

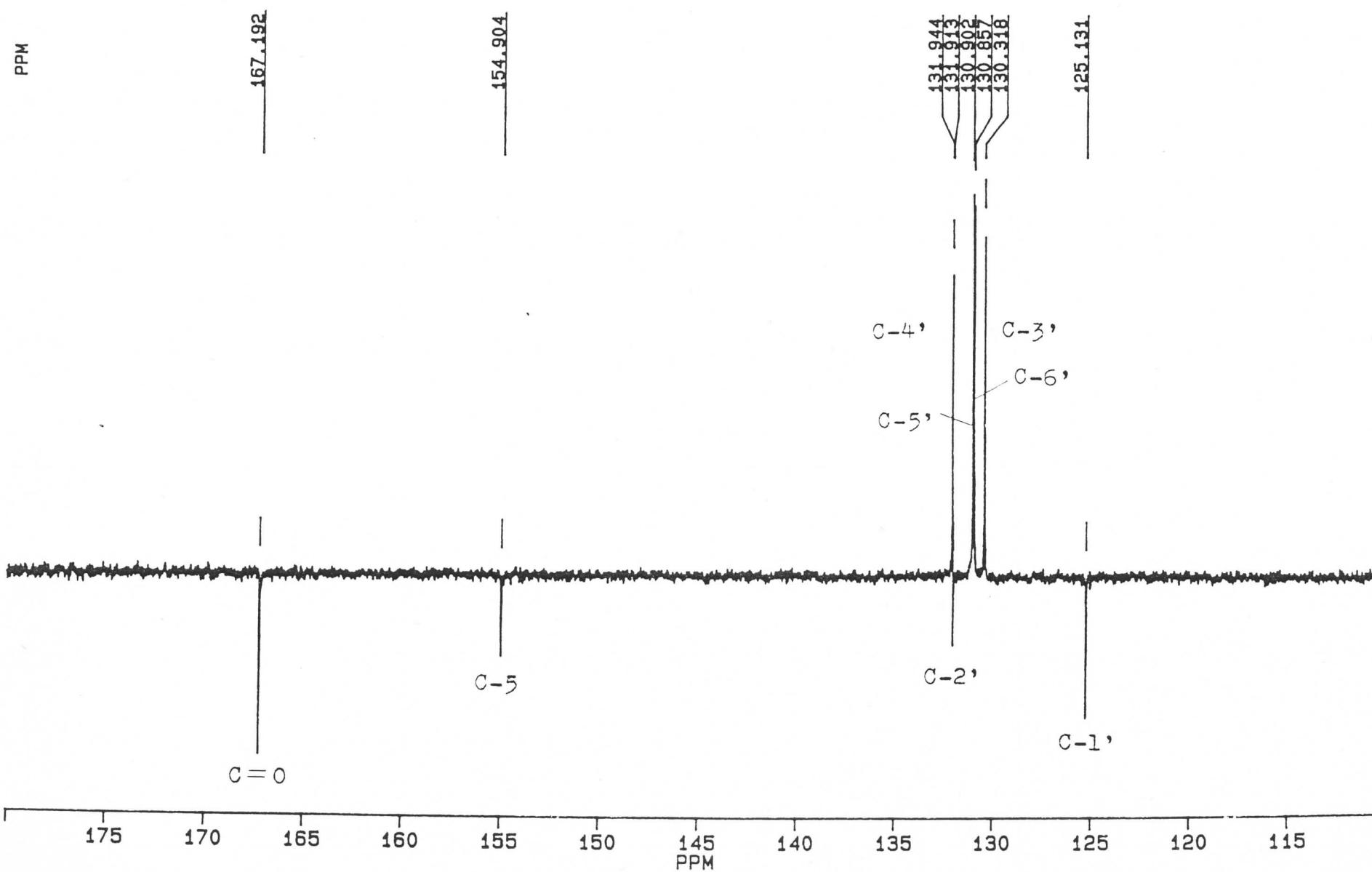


$\text{o-CN-5-PhT}/\text{DMSO}$ C-13 NMR

PPM

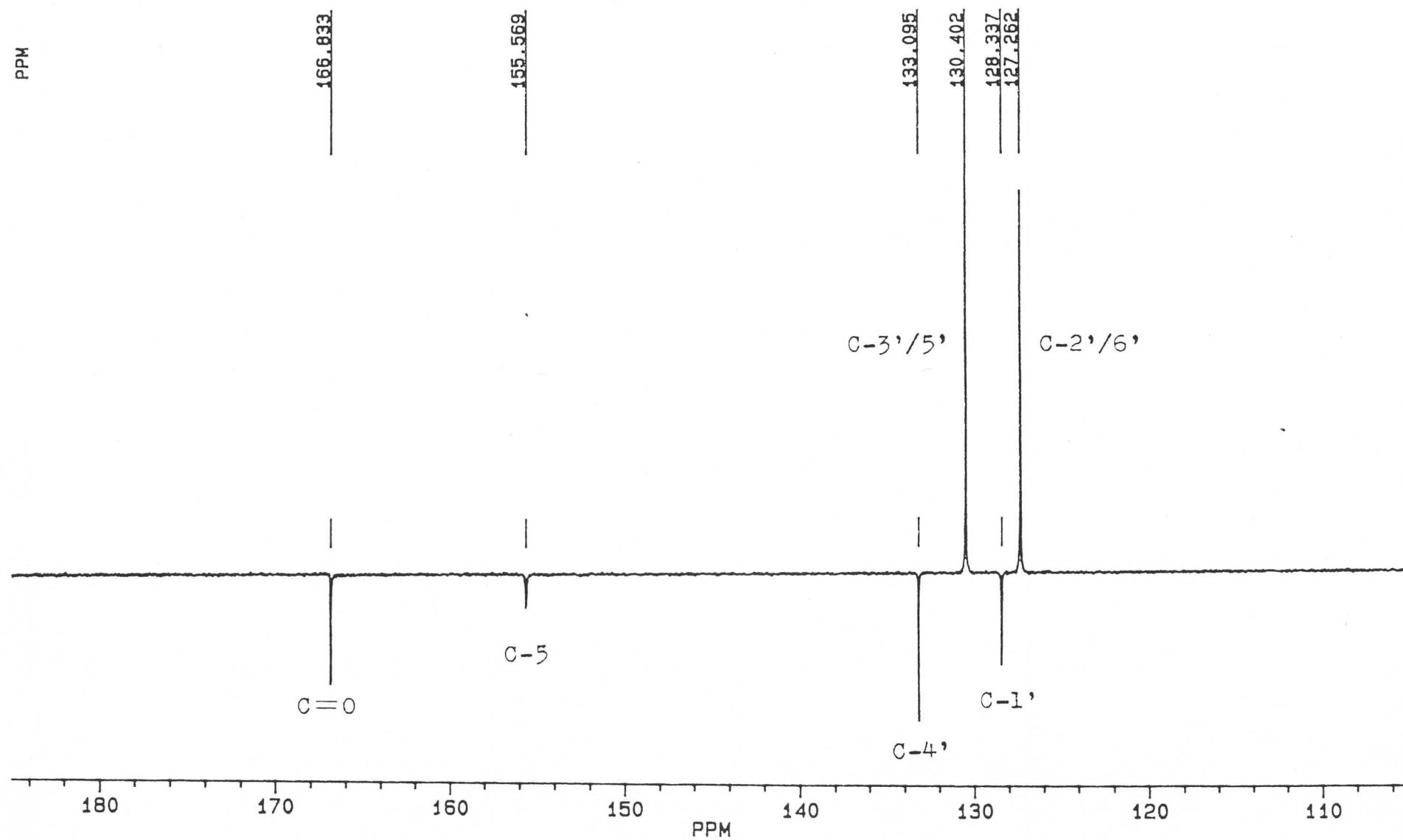


$\text{o-CO}_2\text{H-5-PhT/DMSO}$ C-13 NMR

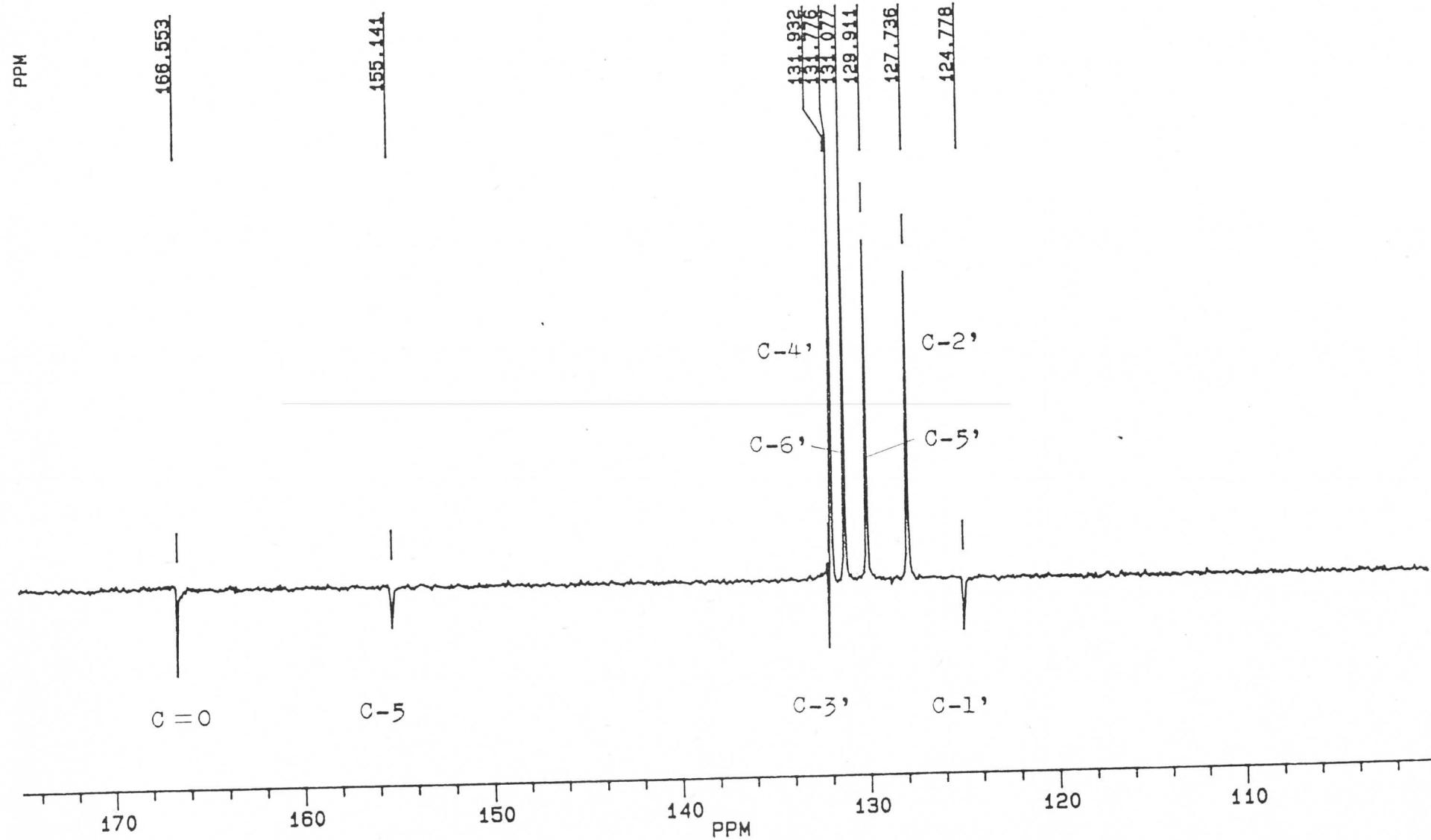


p-C₂H₅-5-PhT/DMSO C-13 NMR

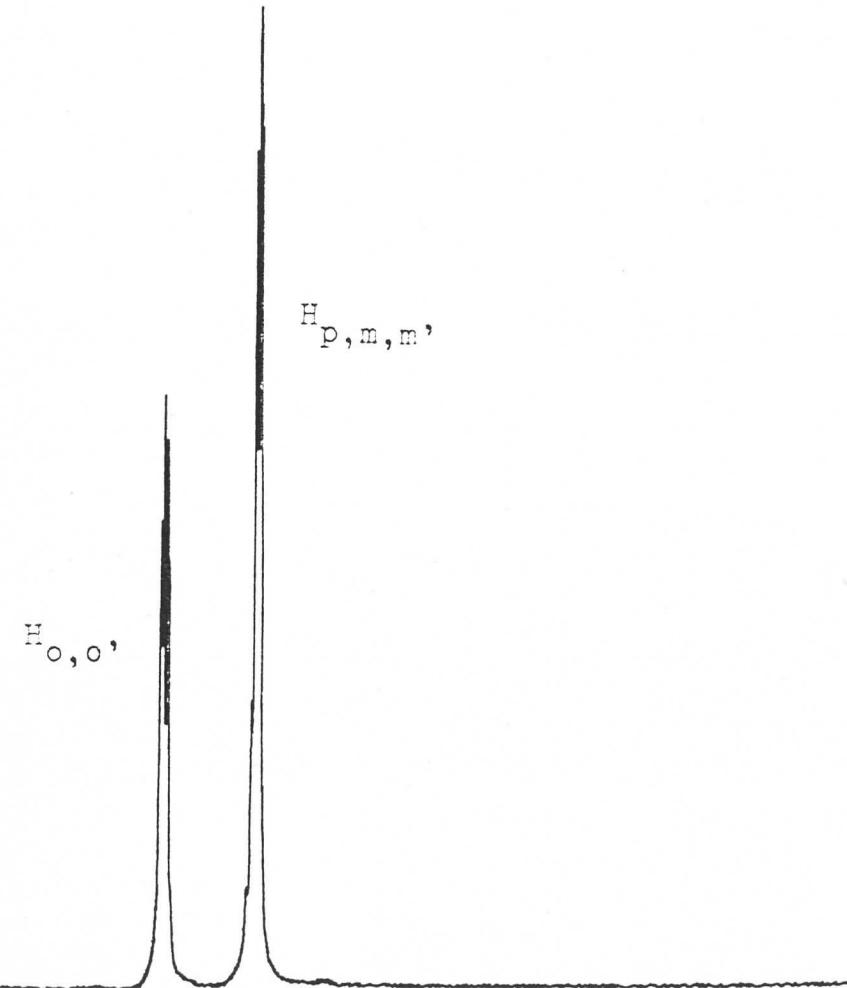
PPM



m-C₂H₅-5-PhT/DMSO C-13 NMR

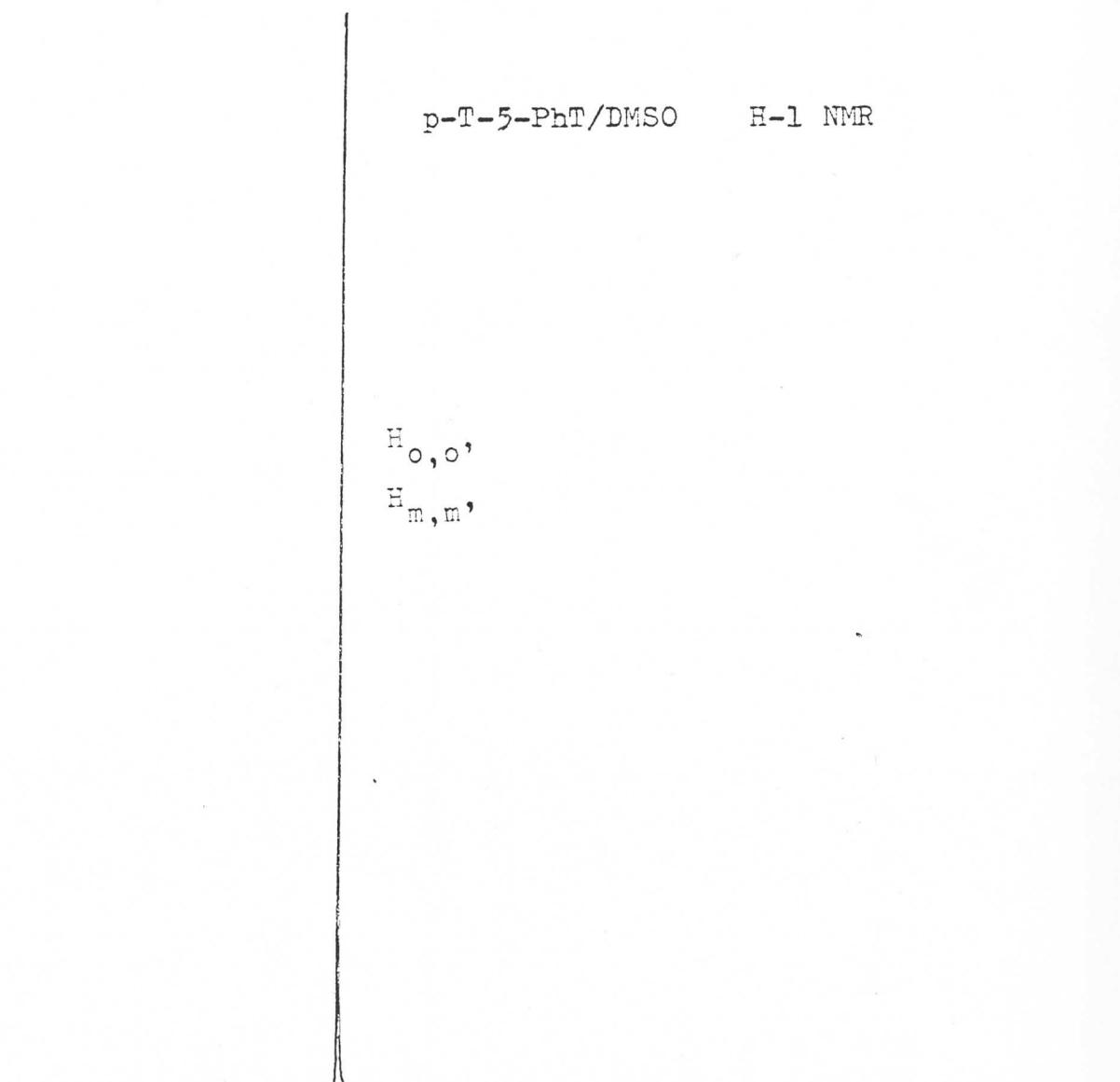


5-PhT/DMSO H-1 NMR



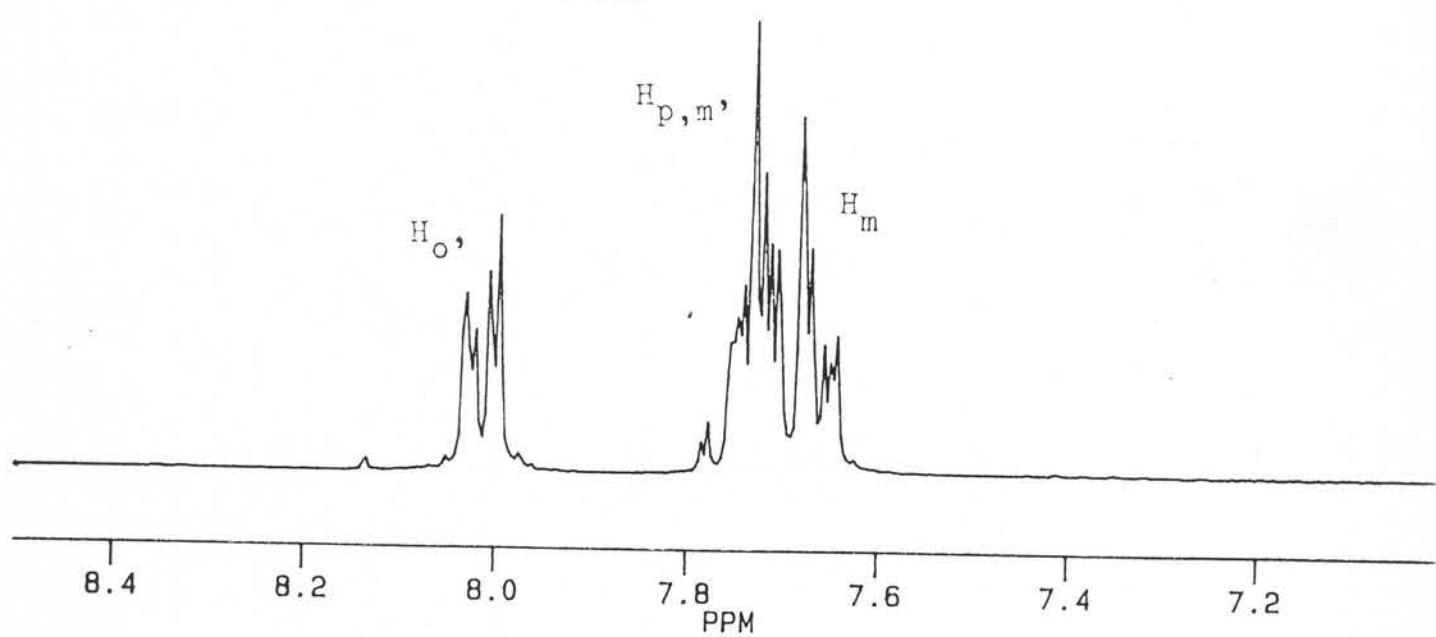
3.0 7.0 6.0 5.0

p-T-5-PhT/DMSO H-1 NMR

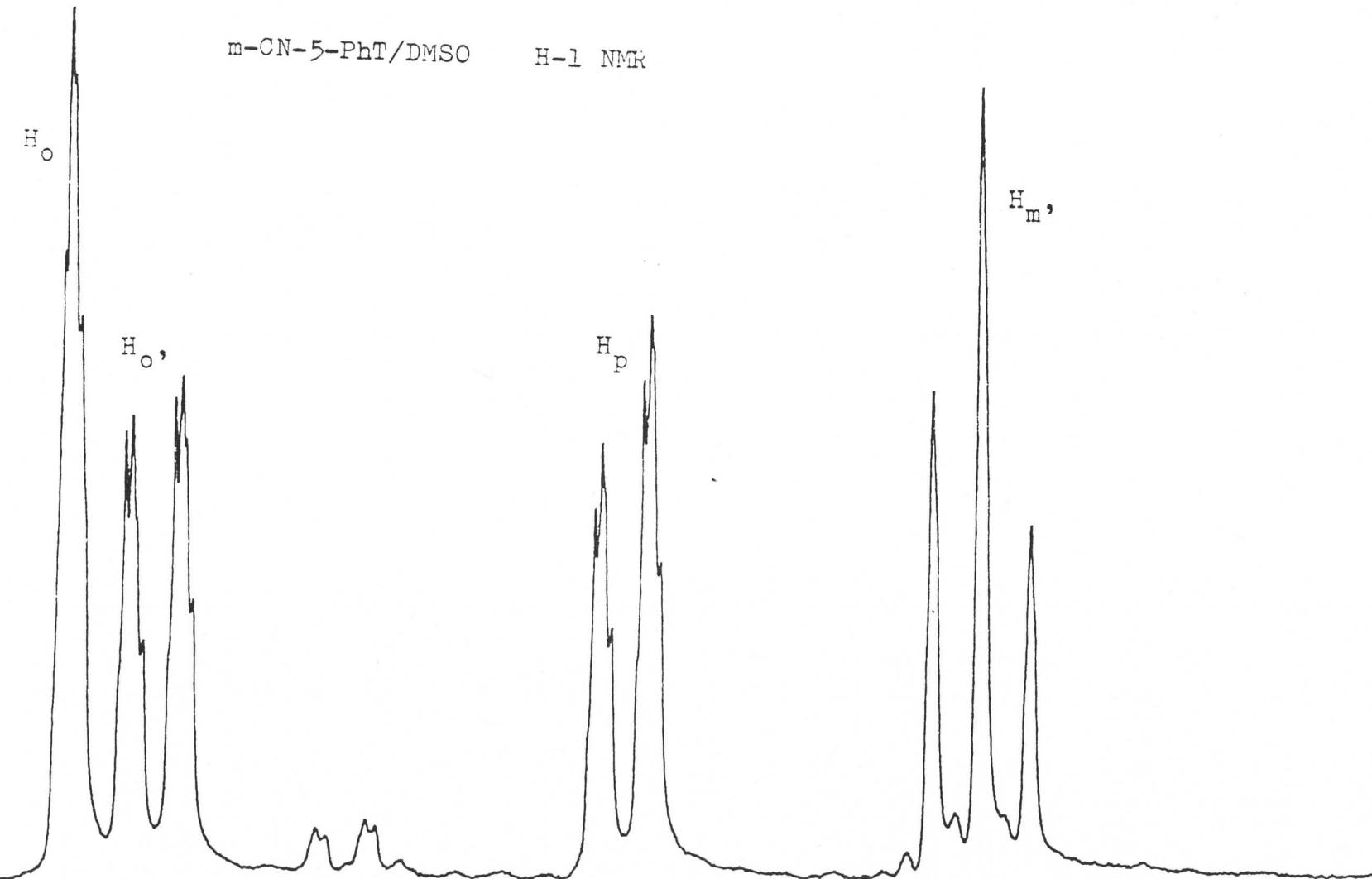


9.0 8.0 7.0 6.0 5.0

$\text{o-CO}_2\text{H-5-PhT/DMSO}$ H-1 NMR



m-CN-5-PhT/DMSO H-1 NMR



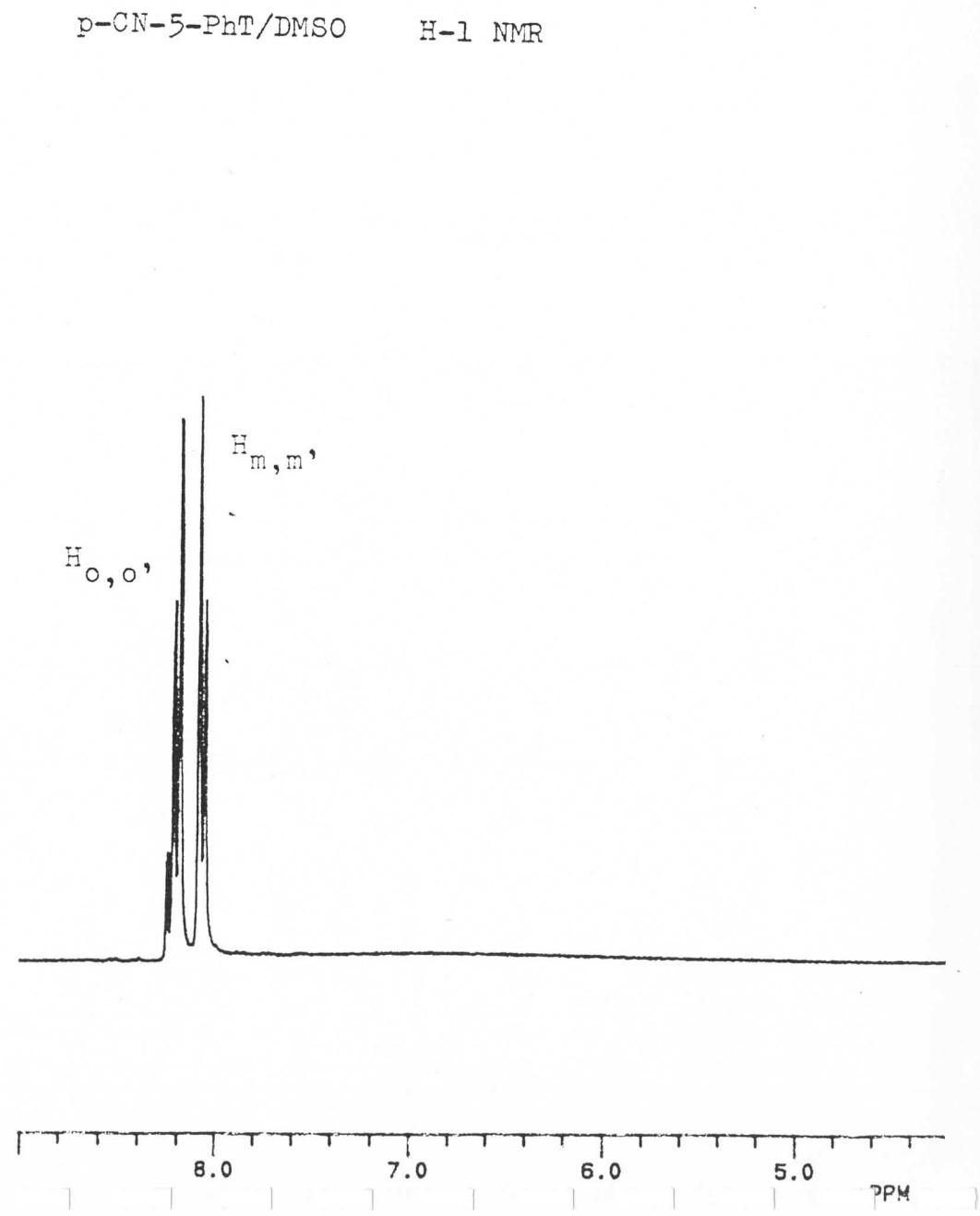
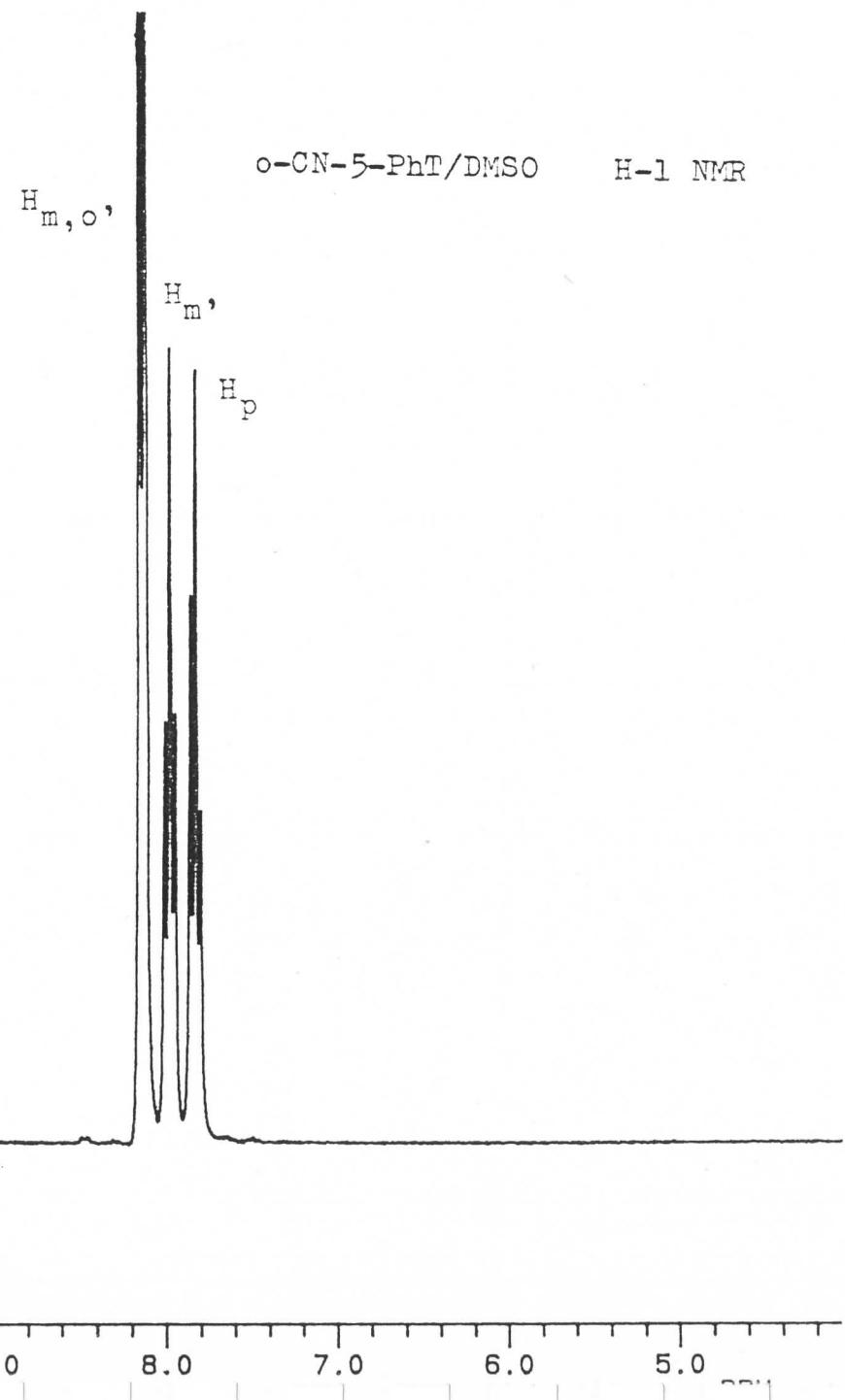
8.4

8.2

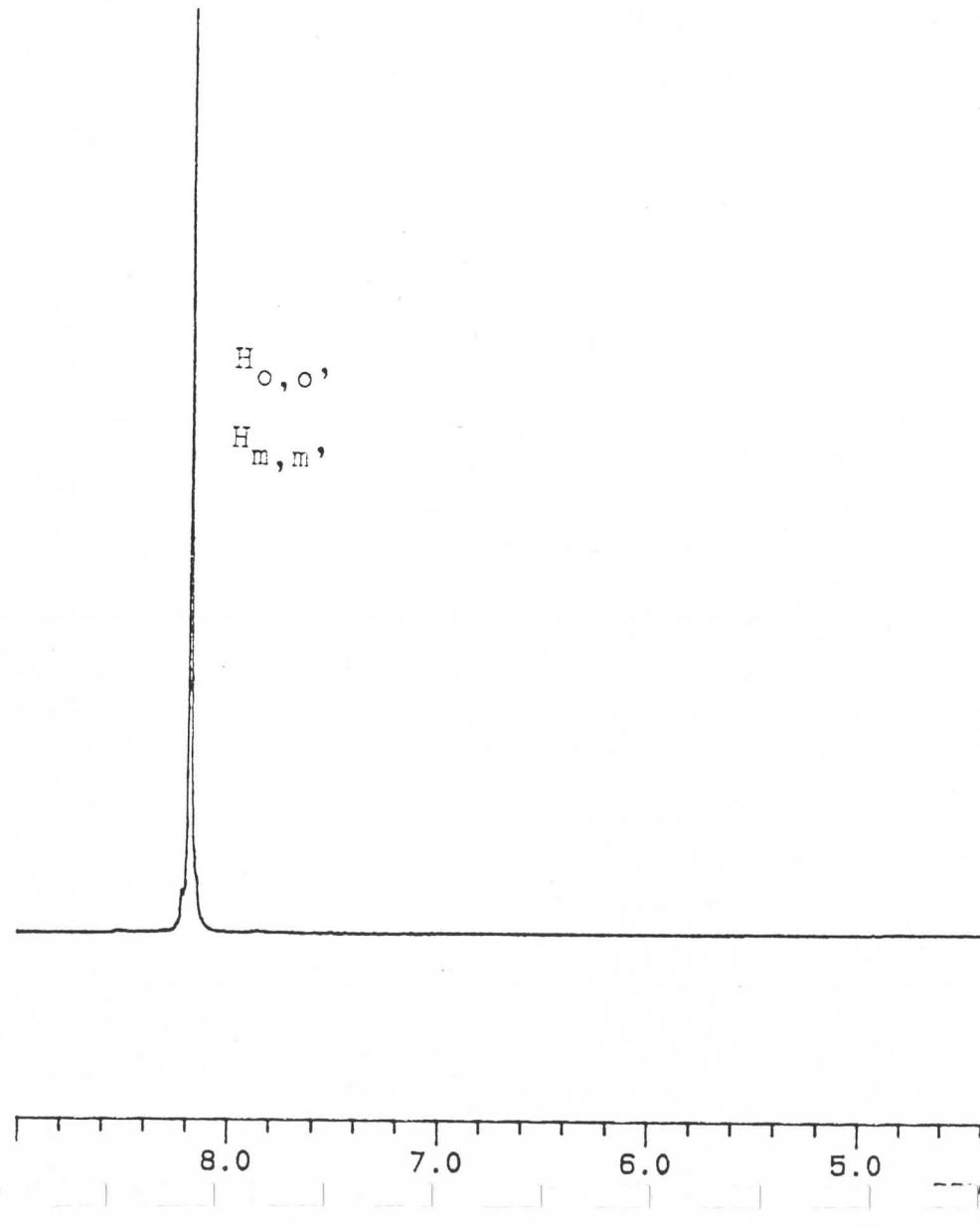
8.0

7.8

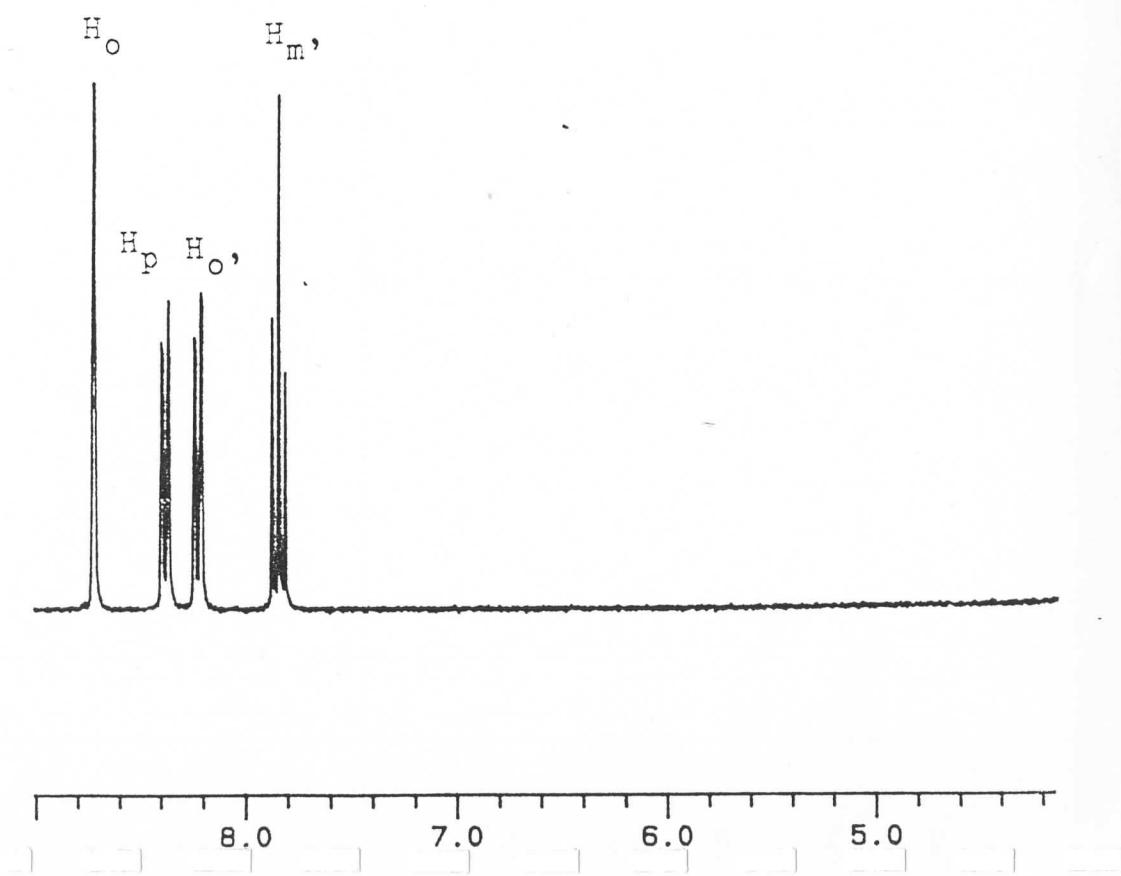
7.6



$p\text{-CO}_2^{\text{H-5-PhT}}$ /DMSO H-1 NMR



$m\text{-CO}_2^{\text{H-5-PhT}}$ /DMSO H-1 NMR



**UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija

VR

Autor: Kakaš Marija

AU

Mentor: Prof.Dr.Ivan Janić

MN

Naslov rada: Karakteristike fotopobuđenog stanja kod nekih derivata 5-feniltetrazola
NR

Jezik publikacije : Srpski

JP

Jezik izvoda: Srpski/Engleski

JI

Zemlja publikovanja: Jugoslavija

ZP

Uže geografsko područje: Vojvodina

UGP

Godina: 1996

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Balzakova 17

MA

Fizički opis rada: 8 poglavlja/ 137+13 strana/ 101 lit. citat/ 14 tabela/ 1 prilog
FO

Naučna oblast: Fizika

NO

Naučna disciplina: Molekulska fizika

ND

Predmetna odrednica/ Ključne reči: Luminescencija, Derivati 5-feniltetrazola,
elektronski spektri, NMR spektri

PO

UDK:
Čuva se:
ČU

Važna napomena:
VN

Izvod: Ispitivane su karakteristike 5-feniltetrazola i njegovih metil, cijano, karboksi, nitro i tetrazolil derivata pomoću NMR, apsorpcione i luminescentne spektroskopije. Rezultati ukazuju na visok stepen planarnosti molekula i konjugacije između tetrazolskog i fenilnog prstena. Pobudena stanja imaju delimično CT karakter kada su supstituenti elektron akceptorji. Tetrazolski prsten ponaša se kao induktivni elektron akceptor i rezonantni elektron-donor. Na sobnoj temperaturi kod svih derivata (sem nitro) javlja se fluorescencija, a na 77K i fosforescencija sa manje ili više izraženom osculatornom strukturom. Dualna fluorescencija javlja se u nekim rastvaračima na sobnoj temperaturi, a može se objasniti formiranjem kompleksa sa vodoničnom vezom između rastvorenog molekula i molekula rastvarača. Cilj ovog rada je bio da se istraži karakteristike ispitivanih supstanci u pobudenom stanju. Poznavanje ovih karakteristika, kao i mogućih fotofizičkih procesa u pobudenom stanju pretstavlja polaznu osnovu za njihovu primenu u nekim drugim oblastima istraživanja kao što su fotohemija, biohemija farmakologija i sl.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: 22.03.1990.
DP

Datum odbrane:
DO

Članovi komisije:
KO

Predsednik:
Član:
Član:
Član:
Član:

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF NATURAL SCIENCES & MATHEMATICS
KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

DT

Type of record: Monograph document

TR

Contents code:

CC

Author: Kakaš Marija

AU

Mentor:

MN

Title: Characteristics of fotoexcited states of some 5-phenyltetrazole derivatives

TI

Language of text: Serb

LT

Language of abstract: Serb/English

LA

Country of publication: Yugoslavia

CP

Locality of publication: Vojvodina

LP

Publication year: 1996

PY

Publisher: Author's reprint

PU

Publ. place: Novi Sad, Balzakova 17

PP

Physical description: 8 chapters/ 137+13 pages/ 101 literatures/ 14 tables/ 65 pictures/

PD 1 additinals

Scientific field: Physics

SF

Scientific discipline: Molecular Physics

SD

Subject/Key words: Luminescence, 5-phenyltetrazole derivates, Electronic spectra,

SKW NMR spectra

UC:

Holding data:

HD

Note:

N

Abstract: In this thesis was investigated the characteristics of 5-phenyltetrazole and his methyl, cyano, karboxy and tetrazolyl derivates using NMR spectra, absorption and luminescent spectroscopy. The results indicate at high level of molecular planarity and conjugation between tetrazolil and phenyl rings. The excited states shows partial charge-transfer character when substituent is electron-acceptor. Tetrazolyl ring behave as inductive electron-acceptor and resonance electron-donor. All derivates (except nitro) at room temperature exhibit fluorescence while at 77K more or less structural phosphorescence appears. The dual fluorescence which appears in some solvents at room temperature, can be explained by formation of the hydrogen-bonding complexes between the solute and solvent molecules. The aim of this paper was to investigate the characteristics of examined compounds in excited state. The knowledge of this characteristics and possible photophysical processes in the excited state represent the base for further develop of this compound application at other fields like photochemistry, biochemistry, pharmacology etc.

AB

Accepted by the Scientific Board on: 22.03.1990.

ASb

Defended:

DE

Thesis defend board:

DB

President:

Member:

Member:

Member:

Member: