



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Virumaa kolledž

**Triaminoheptasiini ja melamiini protoneerimine:
kvantitatiivsed ülevaated ühe- ja kahefotoonse
spektroskoopia abil**

**Protonation Effects on Triamino Heptazine and Melamine:
Quantitative Insights via One- and Two-Photon Spectroscopy**

KEEMIASTEHNOLOGIA ÕPPEKAVA LÕPUTÖÖ

Üliõpilane: Johanna Arak

Üliõpilaskood: 207687EDKR

Juhendaja: Jasper Adamson,
Keemilise ja Bioloogilise Füüsika
Instituut, vanemteadur

Kaasjuhendaja: Charles William
Stark, Keemilise ja Bioloogilise
Füüsika Instituut, teadur

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"20.05.2024" mai 2024.

Autor: Johanna Arak

/ allkiri /

Töö vastab rakenduskõrgharidusõppe lõputööle/magistritööle esitatud nõuetele

"20.05.2024" mai 2024.

Juhendaja: Jasper Adamson

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"03.06.2024" mai 2024.

Kaitsmiskomisjoni esimees: Antonina Zguro

/ nimi ja allkiri /

LIHTLITSENTS LÕPUTÖÖ ÜLDSUSELE KÄTTESAADAVAKS TEGEMISEKS JA REPRODUTSEERIMISEKS

Mina Johanna Arak (sünnikuupäev: 01.04.2000)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Triaminoheptasiini ja melamiini protoneerimine: kvantitatiivsed ülevaated ühe- ja kahefotoonse spektroskoopia abil, mille juhendaja on Jasper Adamson,
 - 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja elektroonilise avaldamise eesmärgil, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. Olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta kolmandate isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ja teistest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

TalTech Inseneriteaduskond Virumaa kolledž

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Johanna Arak, 207687EDKR

Õppekava, peeriala: EDKR16 Keemiatehnoloogia

Juhendaja(d): vanemõppejõud, Jasper Adamson, jasper.adamson@taltech.ee

Kaasjuhendaja: KBFI teadur, Charles William Stark, charstark@gmail.com

Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut, +372 670 3662, kbfi@kbfi.ee

Lõputöö teema:

(eesti keeles) „Triaminoheptasiini ja melamiini protoneerimine: kvantitatiivsed ülevaated ühe- ja kahefotoonse spektroskoopia abil“

(inglise keeles) Protonation Effects on Triamino Heptazine and Melamine: Quantitative Insights via One- and Two-Photon Spectroscopy

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Triaminoheptasiini elektroonsete ja spektroskoopiliste omaduste karakteriseerimine.
2. Triaminoheptasiini erinevate keemiliste olekute uurimine erinevates happe-aluse keskkondades ja lahustes.
3. Triaminoheptasiini ja Melamiini spektroskoopiliste sarnasuste tuvastamine ja nende võrdlus.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Eraldada lahusest neutraalne Triaminoheptasiin ja karakteriseerida selle 1PA spekter	14.01.2024
2.	Protoneerimisseisundite omaduste kvantifitseerimine kasutades alus-happe tiitrimist	25.01.2024
3.	Kahefotoonse absorptsiooni mõõtmine ning valguse intensiivsuse korrigeerimine	08.02.2024
4.	Triaminoheptasiini ja Melamiini ühe- ja kahefotoonse absorptsiooni võrdlemine	20.03.2024

Töö keel: eesti keel **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "15 " mai 2024

Üliõpilane: Johanna Arak "15 " mai 2024
/allkiri/

Juhendaja: Jasper Adamson "15 " mai 2024
/allkiri/

Kaasjuhendaja: Charles William Stark "15 " mai 2024
/allkiri/

Programmijuht: Antonina Zguro "15 " mai 2024
/allkiri/

SISUKORD

SISSEJUHATUS	8
1. TEOORIA.....	9
1.1 Absorptsioon.....	9
1.1.1 Molaarne absorptsioonikoefitsient (ϵ) 1PA jaoks.....	10
1.1.2 Goepfert-Mayer (GM) ühik 2PA jaoks.....	10
1.2 Keemiline tasakaal.....	11
1.2.1 Täiendav ülevaade tasakaalust ja happe tugevusest.....	13
1.2.2 Prootonikontsentratsiooni mõõtmine.....	13
1.2.3 Reaktiivne kontroll absorptsiooni üle: Melem.....	13
1.3 Molekulaarsümmeetria.....	14
1.6 Triamino-heptasiinid.....	17
1.7 Melamiin.....	18
2. EKSPERIMENTAALNE OSA JA MEETODID	19
2.1 Proovide ettevalmistamine.....	19
2.2 Lineaarsete absorptsioonispektrite mõõtmine.....	19
2.5 MCR-ALS.....	23
3. TULEMUSED	24
3.1 Melem.....	24
3.1.1 Melemi lahustuvus.....	24
3.1.2 Melemi tiitrimine.....	24
3.1.3 Absoluutsed ristlõiked.....	26
3.1.4 Isosbestuspunktid.....	26
3.1.5 MCR-ALS Tulemused.....	27
3.2.1 Tiitrimise tulemused.....	30
3.2.2 1PA ja 2PA.....	32
4. TULEMUSTE ANALÜÜS JA TÕLGENDUS	33
4.1 Melemi ja melamiini võrdlus.....	33
4.2 Sümmeetria muutumine: Lubatud ja keelatud olekud.....	34
KOKKUVÕTE.....	38
SUMMARY	39
KASUTATUD KIRJANDUS	40

LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU

MCR-ALS – multivariatiivne kõverate lahendamine - vahelduvate vähimate ruutude analüüs või mitme muutujaga kõvera eraldatavus vahelduvate vähimruutudega (Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares)

1PA – Ühefotoonne absorptsioon

2PA – Kahefotoonne absorptsioon

2PEF – Kahefotoonne Ergastatud Fluorestsents

TAH – Triaminoheptasiin

Em – Valguse emissioon

H₃-Melem – Kolme lisaprootoniga melem

HO-Melem – Hüdroksiidiooniga melem

g-C₃N₄ – Triaminoheptasiinide polümeerne vorm

UV-VIS – Ultravioletne-nähtav spektrofotomeetria

pH – Negatiivne kümnendlogaritmi vesinikioonide kontsentratsioonist, mis näitab lahuste happelisust ja aluselisust

EESSÕNA

Lõputöö teema valiti koostöös Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi optikalabori töörühmaga, kellega koos viidi läbi kõik katsed ning analüüsi tulemusi. Selle lõputöö autor soovib tänada Charles William Stark-i, Jasper Adamsoni ning kogu optika töörühma intensiivse koostöö eest lõputöö valmimisel. Nende soovitud ning tähelepanekud, lisaks võimalus neid esindada rahvusvaheliselt, on autorile jätnud sügava mulje. Eraldi soovib autor välja tuua ka Tallina Tehnikaülikooli Inseneriteaduskonna Virumaa kolledži Keemiatehnoloogia õppekava programmijuhti Antonina Zgurod, kelle abil ja koostöös Jasper Adamsoniga oli autoril võimalus teha koostööd Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudiga, lisaks tuleb mainida nende mahukat abi töö koostamise jooksul.

SISSEJUHATUS

Süsiniknitriidid, eriti triaminoheptasiinid (TAH-id) nagu melem, pakuvad suurt teaduslikku huvi nende potentsiaalsete rakenduste tõttu optoelektronikas ja fotokatalüüsis. Siiski puuduvad praegu põhilised andmed melem'i valguse absorptsiooni omaduste kohta, eriti selle moolaarse absorptsioonikoefitsiendi kohta ühe- ja kahefotoonse absorptsiooni (1PA ja 2PA) puhul. See teave on oluline, et mõista materjali interaktsiooni valgusega ja selle potentsiaali valguse kogumise rakendustes.

Selle lõputöö eesmärk on uurida melemi 1PA ja 2PA absorptsiooni omadusi sõltuvalt selle protoneerimise seisundist. Lisaks kaasati uuringusse melamiin, hästi uuritud triasiin, millel on struktuursed sarnasused TAH-idega, võrdluseks. Võrreldes melemi ja melamiini valguse absorptsiooni käitumist, saame parema ülevaate sellest, kuidas lämmastikupõhiste aromaatsete ühendite peened struktuurilised erinevused mõjutavad nende interaktsiooni valgusega.

Uuringus kasutatakse titrimis/protoneerimise tehnikat, et manipuleerida nii melemi kui ka melamiini kontsentratsiooni ja määrata lahuses esinevad liigid. Melamiin'i, molekuli, millel on teadaolev absorptsiooniristlõige ja happe-aluse käitumine, tiitrimisandmete analüüs oli väärtuslikuks viitepunktiks melemi tulemuste tõlgendamisel.

Selle uuringu eesmärk oli kvantitatiivselt uurida melemi 1PA ja 2PA absorptsiooni omadusi ning absorptsiooni muutusi sõltuvalt selle protoneerimise seisundist. See töö on mõeldud aitama teadlastel paremini mõista süsiniknitridide ja TAH-reaktsioonituuma reaktsioonimehhanisme. Uurimisplaan oli titreerida nii melemi kui ka melamiini, et määrata happe-aluse mõjud 1PA ja 2PA absorptsioonile ning aluseks olevatele elektroonilistele omadustele. Graafilised süsinik-nitriidid / triaminoheptasiinid on huvipakkuvad jätkusuutliku ja metallivaba katalüüsi jaoks, mille põhiomadused, nagu melem'i moolaarne absorptsioon, ei ole teada.

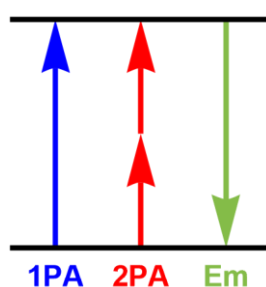
Selles uuringus kasutati happe-aluse tiitrimist kontsentratsiooni määramiseks, kasutades reaktsiooni tasakaalu võrrandeid ja Beer-Lamberti seadust tööriistadena. Tiitrimine tõi kaasa ka molekulaarsümmeetria muutused, mida kirjeldatakse kui D_{3h} , C_{3h} ja C_s punktgruppide sümmeetriat. [1]

Märksõnad: triaminoheptasiin, optiline spektroskoopia, sümmeetriavahetus, diplomitöö.

1. TEOORIA

1.1 Absorptsioon

Optiline absorptsioon on nähtus, mille käigus materjal neelab valgust. Kuigi on olemas arvukalt protsesse, mis viivad absorptsioonini nähtava valguse puhul, vastab enamik absorptsioone molekulide elektroonilise ergastuse protsessile. See ergastus, mille käigus elektron liigub madalaimast olekust kõrgemale olekusse, on tingitud kahe oleku energiavaheline erinevusest, mis peab vastama neelatud valgusosakeste ehk footonite energiale. Selle protsessi käigus foton elimineeritakse, mis põhjustab valge valguse peegelduste tõttu värvide tekkimise. [1]



Joonis 1.1 Ühe footoni absorptsiooni (1PA, sinine), kahe footoni absorptsiooni (2PA, punane) ja emissiooni (Em, roheline) ülemineku protsessid [1]

Kui kahe footoni koguv energia vastab molekulaarsele üleminekule, võivad nad samuti molekuli ergastada, mille tulemuseks on kahe footoni absorptsioon. Kuid see protsess nõuab, et kaks footonit interakteeruksid samaaegselt, muutes selle mittelineaarseks optiliseks protsessiks, mis on ruutvõrdeline valguse intensiivsusega. Mõlema protsessi puhul iseloomustab neeldumise suurust, mida iga molekul võib teostada, "molekulaarse ristlõike" mõiste, mida võib esitada ühikutes $\text{m}^2/\text{molekul}$ 1PA või $\text{m}^4 \cdot \text{s} / \text{foton}/\text{molekul}$ 2PA puhul. Seda võib mõelda kui "sihtmärki" 1PA puhul ja "kahe korruga lühikese aja jooksul tabatud sihtmärki" 2PA puhul. Kuid enamikul juhtudel ei ole need ühikud materjalide kvantifitseerimiseks mugavad ja kasutatakse erinevaid konventsioone. [1]

1.1.1 Molaarne absorptsioonikoefitsient (ϵ) 1PA jaoks

1PA jaoks on tüüpiliseks ühikuks molaarne absorptsioonikoefitsient ϵ , mille ühikuks on $M^{-1}cm^{-1}$. Seda väärtust saab mõõta, jälgides materjali proovi läbiva valguse protsendi vähenemist, kasutades võrrandit: [1]

$$A = \epsilon \cdot C \cdot d = \log_{10} \frac{I_0}{I_T}, \quad (1.1) [1]$$

kus

I_0 - algne valgusintensiivsus

I_T - edastatud intensiivsus

A - proovi koguneelduvus, mis on seotud algse valgusintensiivsuse (I_0) ja edastatud intensiivsuse (I_T) logaritmiga.

d - proovi läbimõõt

C - molekulide kontsentratsioon

Molekulide kontsentratsioon ja proovi läbimõõt võimaldavad vedelate proovide uurimist, mis on homogeenelt hajutatud. Oluline on, et kuigi edastatud valgus muutub kontsentratsiooni suhtes mittelineaarselt, on absorptsioonil lineaarne sõltuvus, seega on see 1PA protsesside jaoks kergemini mõistetav mõõt. [1]

1.1.2 Goepert-Mayer (GM) ühik 2PA jaoks

Kahe footoni absorptsiooni puhul on tavaliseks ühikuks Goepert-Mayer (GM), mis on nime saanud Maria Goepert-Mayer'i järgi, kes teoreetiliselt ennustas seda nähtust. [2] Selle ühikud on $10^{-50}cm^4s/footon$. Kahjuks ei ole sellel nii lihtsat võrrandit nagu 1PA, kuna ergastused on intensiivsuse suhtes ruutvõrdelised, mistõttu peab vaatlus olema kohandatud ergastusallika võimsustiheduse jaoks. Siiski võib suhteliste kahe footoni mõõtmiste puhul olla kasulik seda võimsuse sõltuvust korrigeerida, kasutades võrdluseks viitematerjali. Näiteks happe-aluse dissotsiatsioonireaktsioon: [1]

$$\sigma_S \propto \sigma_R \frac{F_S}{F_R}, \quad (1.2) [1]$$

kus

S - tundmatu proov

R - viitematerjal

σ - kahe footoni ristlõige, mis on teada σ_R puhul

F - nende mõõdetud 2PA signaal teatud lainepikkusel [1]

Lisaks neeldumisele võib ergastatud molekul läbi viia ka vastupidise protsessi, kiirates footoni ja lõõgastudes madalaimasse olekusse. Seda protsessi nimetatakse üldiselt emissiooniks või fluorestsentsiks. Kuigi sellele ei ole tavaliselt seotud ühikuid, antakse fluorestsentsi kvantitatiivne mõõt sageli fluorestsentsi kvantsaagise (φ) kaudu, mis on molekuli poolt emiteeritud fotonite arvu suhe algselt neelatud fotonite arvule. [1]

1.2 Keemiline tasakaal

Molekuli spektraalomaduste jälgimine võimaldab mõningast ülevaadet keemilisest käitumisest, kuid täiendav ülevaade leitakse sageli siis, kui neid omadusi mõjutavad välised tegurid, näiteks keemiline reaktsioon. Näiteks happe-aluse dissotsiatsioonireaktsioon: [1]



kus

HA – lagunev hape

H⁺ - prooton

A⁻ - konjugeeritud alus

1.3 reaktsioon kaasneb happe (HA) lagunemisega prootoniks (H⁺) ja konjugeeritud aluseks (A⁻). Tasakaalus toimub dissotsiatsioon (deprotoneerimine) ja vastupidine kombinatsioon (protoneerimine) samal kiirusel. [1]

Protoneerimine ja deprotoneerimine on lihtsad reaktsioonid, mis võivad märkimisväärselt muuta molekuli omadusi, sealhulgas selle kromatofoori (valgust neelav rühm), mis mõjutab neeldumislainete pikkusi ja intensiivsust ning sümmeetriat, mis võib põhjustada mõnede üleminekute kadumise.

Lahuses ja toatemperatuuril on protoneerimise/deprotoneerimise reaktsioonid tavaliselt kiired ja pöörduvad ning neid võib peaaegu alati pidada tasakaalu olekuseks eksperimentaalsete mõõtmiste ajaskaalal : [1]

Tasakaalukonstant (K_a) mängib olulist rolli molekuli jaotumise kirjeldamisel protoneeritud ja deprotoneerimata vormide vahel. K_a määratletakse kui toote kontsentratsioonide (deprotoneeritud vorm ja prooton) suhe lähteaine kontsentratsiooniga (protoneeritud vorm): [1]

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, \quad (1.4)$$

kus

K_a – tasakaalukonstant

HA – lagunev hape

H^+ - prooton

A^- - konjugeeritud alus

1.4 valemis tähistavad nurksulgudes olevad väärtused iga liigi kontsentratsioone. Tähtis on, et K_a on teatud temperatuuril konstantne. Reguleerides H^+ kontsentratsiooni erineva tugevusega hapete abil, saame mõjutada tasakaalu ja kontrollida A^- ja HA suhet. Kõrge H^+ kontsentratsioon soodustab protoneeritud vormi (HA), samas kui madalam H^+ soodustab deprotoneeritud vormi (A^-). Oluline on, et K_a väärtus näitab H^+ kontsentratsiooni, mille korral hape ja konjugeeritud alus on võrdsetes proportsioonides ($A^-/HA = 1$). [1]

Analoogset efekti võib konstrueerida hüdroksüleerimisreaktsioonide jaoks, mis hõlmavad aluseliste OH^- rühmade reaktsiooni. Sel juhul räägivad paljud inimesed analoogilisest K_b konstandist, kuigi seda võib ümber vormistada K_a -ks, kasutades vee autoionisatsiooni, $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ [1]

$$K_b = \frac{[OH^-][B^+]}{[BOH]} = \frac{K_w}{K_a}, \quad (1.5) [1]$$

kus

K_w – tasakaalukonstant vee jaoks või vee autoionisatsioon

K_b – tasakaalukonstant hüdroksiidioonide reaktsioonide jaoks

BOH – lagunev alus

OH^- - prooton

B^+ - konjugeeritud hape

K_a – tasakaalukonstant prootonite jaoks

1.2.1 Täiendav ülevaade tasakaalust ja happe tugevusest

Võrrandit saab väljendada ka happe dissotsiatsioonikonstandi (pK_a) mõttes, mis on K_a negatiivne logaritm: [1]

$$pK_a = -\log_{10}(K_a), \quad (1.6) [1]$$

kus

pK_a – kümnendlogaritm prootonite kontsentratsiooni või tasakaalukonstandist

K_a - tasakaalukonstant

Madalam pK_a väärtus näitab tugevamat hapet, mis tähendab, et see dissotseerub lahuses kergemini, et tekitada kõrgem H^+ ja selle konjugeeritud aluse kontsentratsioon. Vastupidi, kõrgem pK_a väärtus näitab nõrgemat hapet, mis võib samuti olla märgitud kui tugevam konjugeeritud alus. [1]

1.2.2 Prootonikontsentratsiooni mõõtmine

Tavalised meetodid H^+ kontsentratsiooni mõõtmiseks hõlmavad pH-mõõtjaid, mis kasutavad võrdluselektroodi ja vesinikuioonide selektiivset elektroodi, et mõõta potentsiaalide erinevust proovil ja võrdluslahusel. pH registreeritakse H^+ asemel, sest registreeritud signaal muutub sellel skaalal lineaarselt, mis on mõnevõrra analoogne neeldumise mõõtmisega. Meie eksperimentides kasutasime hõbe/hõbekloriid viitelektroodiga pH-mõõturit, mis sobis mõõtmisteks vees. [1]

1.2.3 Reaktiivne kontroll absorptsiooni üle: Melem

Mõistes keemiliste tasakaalude ja protoneerimise/deprotoneerimise reaktsioonide vastastikmõju, saame manipuleerida molekuli erinevate vormide kontsentratsiooniga, võimaldades uurida nende eristavaid omadusi, eriti nende absorptsiooni käitumist, et paremini mõista nende aluseks olevaid mehhanisme. [1]

Seda lähenemist kasutatakse siin, et uurida triaminoheptasiiniühendit nimega melem, kus protoneerimise seisundi muutused peaksid mõjutama selle interaktsiooni valgusega. [1] Teoreetiliselt peaksid protoneerimise mõjud olema perifeersed tuumstruktuurile, [3] kuid need peaksid avaldama märgatavaid erinevusi molekulaarsümmeetrias. [3]

1.3 Molekulaarsümmeetria

Paljud molekulaarsed omadused tulenevad nende aluseks olevast sümmeetriast. Näiteks vee kui polaarsel lahustil on olulise dipoolmomendi põhjuseks H-O-H aatomite paigutuse painutatud orientatsioon, mis võimaldab molekulil luua kohaliku elektrivälja, mis on kasulik interaktsioonideks. Vastupidi, struktuurilt sarnasel metaani molekulil (CH_4) ei ole dipooli, sest kõik neli vesiniku aatomit on paigutatud sümmeetriliselt, vähendades oluliselt elektrostaatilisi interaktsioone, mistõttu on see toatemperatuuril gaas. Molekulaarsümmeetria kontseptsioon võib mõjutada paljusid molekulaarse käitumise aspekte, muutes selle võimsaks tööriistaks molekulaarsete põhiväärtuste mõistmiseks.

Optilises spektroskoopias mängib sümmeetria olulist rolli määramaks, kas elektronüleminek on lubatud või mitte. Üks footonite laine-sarnase iseloomu omadus on see, et võnkumine toimub risti levimissuunaga, seega kui footon liigub edasi ühes dimensioonis, võngub elektriväli vastavalt polariseerumisele ülejäänud kahes dimensioonis. See väli interakteerub molekuliga, põhjustades absorptsiooni, kuid väli ise võib olla kirjeldatud kui vektor mis tahes molekuli teljestikust (x, y, z). Sel viisil võib üksikute footonite elektriväli interakteeruda elektronülemineketega ainult siis, kui need üleminekud põhjustavad molekulaarse oleku muutust samas x, y, z suunas.

Kahe footoni interaktsioonide korral, kus mõlemal footonil on sama elektrivälja polariseeritus, peavad üleminekud järgima molekulaarvektoreid paarikaupa, üks iga footoni kohta, muutes need ruutvõrrandite ($x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$) järgi. See muutus funktsionaalses sümmeetrias muutub oluliselt erinevaks erinevate molekulide kujude puhul. [4]

Näiteks võib molekul, mis on kujult nagu lame võrdhaarne kolmnurk, omada molekulaarsümmeetriat, mida kirjeldatakse kui D_{3h} punktgruppi. [5] D_{3h} sümmeetriate iseloomutabelis on toodud kõik erinevad teisendused, mida saab teha sellele molekulikujule, et toota identne koopia.

Need teisendused on iseloomutabeli ülaosas, jaotatuna identiteediteisendusdeks (E , ei tee midagi), pöörded (C_n pöörab $360/n$ kraadi), peegeldusega tasandis (σ) või kombineeritud pööramise ja peegelduse teisendusena (S). Kõikide funktsioonide puhul, mis võivad olla seotud selle molekuliga (näiteks elektron, mis paikneb mõnes sidumispiirkonnas), teisendatakse nende funktsioonide paigutus vastavalt mitmele 'taandamatule esindusele või lahutamatu representatsioonile' (irrep, inglise keeles irreducible representation), mida tähistatakse Mullikeni sümbolitega. [5]

Igal irrepi on konkreetne vastus 'iseloomu' iga teisenduse kohta, mida tähistatakse kui $\pm 1, 0$ või ± 2 , mis vastab teisenduse paljundusefekti funktsioonile. Üldiselt, mida

sümmeetrilisem on molekul või süsteem, seda rohkem irreppe on vaja, et kirjeldada erinevaid omadusi selles kontekstis. Iseloomutabelid sisaldavad ka teoreetilisi lineaarseid, ruutvõrrandilisi ja pööratavaid funktsioone paremal, loetuna vastavalt nende seotud irrepidega. [5]

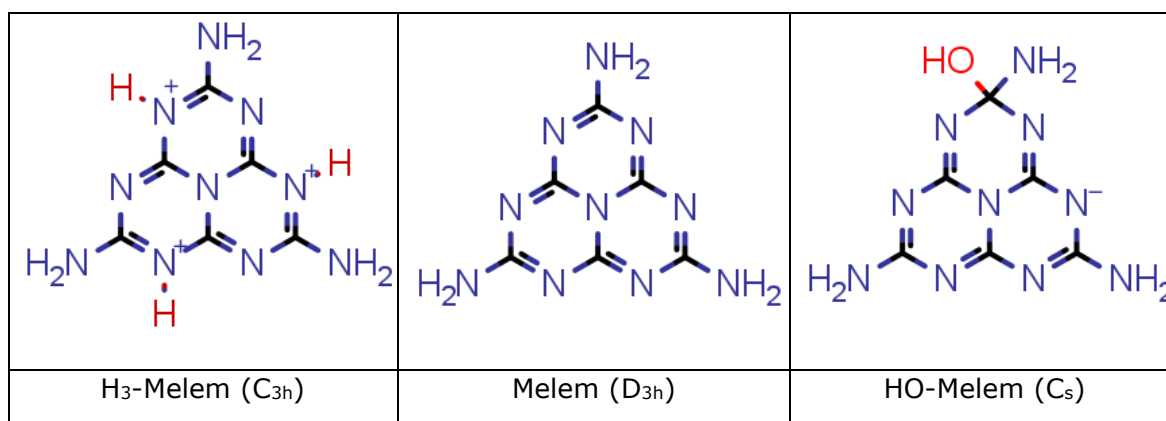
Selles suhtes võib näha, et mõnel juhul jagavad lineaarsed ja ruutvõrrandilised terminid sümmeetriat, nagu E' , mis näitab, et need sümmeetriad on mõlemad 1PA ja 2PA aktiivsed. Mõned sümmeetriad, nagu A''_2 või A'_1 , täheldatakse ainult 1PA või 2PA korral, olles "sümmeetriliselt keelatud" teisel juhul. Teised, nagu A''_1 , on keelatud nii 1PA kui ka 2PA jaoks, sest neil ei ole sümmeetriat ei lineaarsete ega ruutvõrrandiliste funktsioonidega. Pööratavaid funktsioone, mis võivad olla magnetiliselt aktiivsed, optilises spektroskoopias suuresti ignoreeritakse, sest elektroonilised vastused on enamikus orgaanilistes ühendites palju tugevamad. [5]

Tabel 1.1 D_{3h} punktgrupi iseloomutabel [5]

D _{3h}	E	2 C ₃	3 C' ₂	σ _h	2 S ₃	σ _v	Lineaarne	Ruutvõrrandiline
A' ₁	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x ² +y ² , z ²
A' ₂	+1	+1	-1	+1	+1	-1	R _z	-
E'	+2	-1	0	+2	-1	0	(x,y)	(x ² -y ² , xy)
A'' ₁	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-	-
A'' ₂	+1	+1	-1	-1	-1	+1	Z	-
E''	+2	-1	0	-2	+1	0	(R _x , R _y)	(xz, yz)

Triaminoheptasiini, nagu melemi puhul, võime koostada kokkuvõtliku tabeli elektroonilistest üleminekutest, mis on lubatud molekuli protoneerimise olekute muutumisel. Neutraalne molekul, mis on näidatud keskel joonisel 1.2, on formaalselt D_{3h} sümmeetriline, seega järgib üleminekuid vastavalt tabelile 1.1. Protoneerimine toimub teoreetiliselt kolmes kohas, mis on näidatud punaselt ja mis kokku moodustavad lameda tuuleveski struktuuri (tasapinnaline rootorstruktuur või propellerstruktuur) (C_{3h} punktgrupp). [5], [6]

Vahepealne protoneerimine rikuks sümmeetria, kuid säilitaks tasapinnalise struktuuri, mida kirjeldatakse kui pöörlemata peegeldusstruktuuri (C_s sümmeetria). Samamoodi arvatakse, et aluselistel tingimustel võib molekulile seonduda hüdroksiid, andes sellele sama sümmeetria (C_s). Nende kolme erineva punktgrupi iseloomutabelid [5] võivad olla kondenseeritud vastavalt lubatud 1PA ja 2PA üleminekutele, nagu on näidatud tabelis 1.2. [6]



Joonis 1.2 Melemi erinevad happe-aluse struktuurid. Vasakul: Kolm korda protoneeritud melem ilmub tasapinnalise propellerina. Keskel: Neutraalne melem ilmub tasapinnalise kolmnurgana. Paremal: Hüdroksüleeritud melem rikub pöördsümmeetria, kuid säilitab peegelpinna [6]

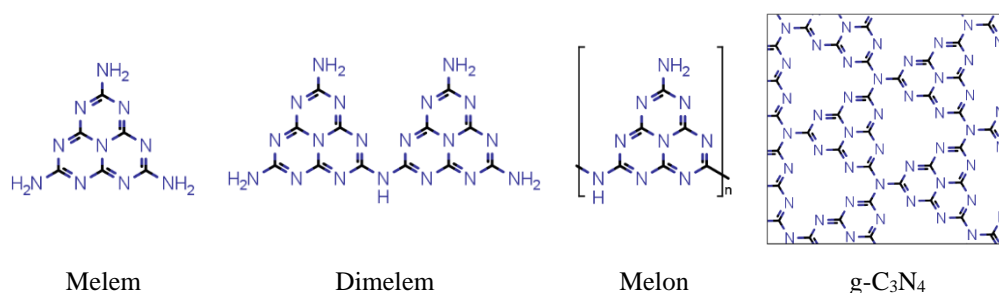
Tabel 1.2 Optiliselt aktiivsete rühmade teisendused vastavalt punktgrupi sümmeetria muutustele [5]

Aktiivsus	Funktsioon	C_{3h}	D_{3h}	C_s
2PA	x^2+y^2, z^2	A'	A'_1 A'_2	A'
1PA	Z	A''	A''_1 A''_2	A''
2PA	(xz, yz)	E''	E''	A' A''
1PA & 2PA	(x, y) (x^2-y^2, xy)	E'	E'	A' A''

Märkimisväärselt sisaldab D_{3h} punktgrupp irrepe, mis on keelatud nii 1PA kui ka 2PA korral (A''_1 ja A'_2 , mis on esile toodud tabelis 1.2), kuid need muutuvad lubatud üleminekuks kas 1PA või 2PA korral, kui sümmeetria langeb C_{3h} või C_s tasemele. Sel viisil võime täheldada üleminekuid, mis on tavaliselt keelatud, muutes molekulaarsümmeetriat protoneerimise abil. [6]

1.6 Triamino-heptasiinid

Triaminoheptasiinide (TAH-ide) sümmeetria mõju uurimise põhjuseks on nende seos graafilise süsiniknitridiga, [7] mis on paljutöötav materjal optoelektronika ja katalüüsi rakendustes. Vaatamata nende lihtsale sünteesile on TAH-ide spektroskoopiline karakteriseerimine endiselt keeruline mitmete väljakutsete tõttu: mitmesuguste polümeersete vormide olemasolu, [8] mis on näidatud joonisel 1.3, nende üldiselt piiratud lahustuvus ja nende kõrge molekulaarsümmeetria (TAH monomeeri puhul D_{3h}). See sümmeetria muudab madalaima energiaga ergastatud olekud keelatuks, mistõttu on traditsiooniline spektroskoopiline analüüs peaaegu võimatu.



Joonis 1.3 Tuntud TAH ühendite struktuurid: melem, dimelem, melon ja g- C_3N_4 [6]

1.7 Melamiin

Melamiinil on samuti süsiniknitiidi struktuur, kuid uuritud ainetel on selge erinevus tuuma ehituses. On oluline märkida, et Melemi ja Melamiini põhiline erinevus seisneb nende tuuma ühendite arvus ja ühendusviisis. Melamiinil on üks aromaatsne tuum, samas kui Melem koosneb kolmest omavahel ühendatud aromaatsesest tuumast. See erinevus struktuuris mõjutab oluliselt nende molekulide füüsikalisi ja keemilisi omadusi.

Lisaks sellele omab Melamiin sama D_{3h} sümmeetriat nagu TAH, mis on üks selle tähelepanuväärsetest omadustest. Melamiin on hästi tuntud ja laialdaselt kasutusel plastitööstuses, kus seda kasutatakse sageli lisandina. Selle aine omadusi on põhjalikult uuritud ja dokumenteeritud. Näiteks on Melamiini 1PA ja ergastatud oleku omadused hästi mõistetud ja kirjanduses laialdaselt käsitletud. [9], [10] Tuleb siiski märkida, et selle 2PA spektrit pole kunagi mõõdetud, mis jätab teatud lüngad meie teadmistesse.

Melamiini unikaalsed omadused teevad sellest ideaalse molekuli TAH omaduste mõõtmiste molekulaarseks võrdluseks. Seda kasutatakse selles uuringus, et saada täpsemat arusaama TAH käitumisest ja omadustest. Seetõttu uuriti Melamiini samuti põhjalikult, et paremini mõista selle potentsiaali ja rakendusi seoses TAH molekulide omaduste mõõtmisega.

2. EKSPERIMENTAALNE OSA JA MEETODID

2.1 Proovide ettevalmistamine

Melemi mõõtmiste jaoks puhastati küvetid põhjalikult seebi ja veega, millele järgnes mitu loputust destilleeritud veega, et minimeerida saastumist. Melem osteti ettevõttest Arctom Scientific (puhtus 98%, 100 mg). Esialsed katsed mõõta otse tahket Melemi pulbrit küvettides osutusid ebaõnnestunuks, kuna see lahustus halvasti kõigis testitud lahustites: toluen, tetrahüdrofuraan, diklorometaan, metanool ja vesi. Nendest andis vesi kõige kõrgemad absorptsioonisignaali, mistõttu valiti see lahusti kõigis järgnevates katsetes, kuigi märgiti, et lahusesse sai hajutada vaid väikese koguse tahket materjali. [6]

Melemi lahus valmistati kristallide lahustamisega destilleeritud vees. Lahustamata osakeste eemaldamiseks filtreeriti lahus, tõmmates proovi süstlasse. Süstlale kinnitati mikroporidega filter (pooride läbimõõt 0,1 µm, Minisart, Sartorius) ja proovi suruti läbi filtri, rakendades käsitsi kerget survet. [6]

Happereaktsioonide jaoks valmistati 50 mM väävelhappe laolahus, lahjendades suitsevat väävelhapet (0,5 M, Fisher Scientific) destilleeritud veega. Sarnaselt valmistati aluseline lahus, lisades naatriumhüdroksiidi ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich) graanuleid destilleeritud vette, moodustades 80 mM laolahuse. Nende suhtelised kontsentratsioonid kinnitati kahe laolahuse tiitrimisega, märkides lõpp-punkti, mis viitas sellele, et väävelhappe lahus oli algselt $\sim 0,45$ M. Seda võis selgitada kas mõõtmisviga või võib-olla asjaolu, et suitseva väävelhappe lahus oli palju vanem kui naatriumhüdroksiidi graanulid ja oli aja jooksul degradeerunud. Sellisel juhul võib katsetes kasutatud 50 mM väävelhappe laolahust pidada 45 mM-iks. [6]

Melamiini ettevalmistamise protseduurid olid identsed, välja arvatud see, et filtreerimine ei olnud vajalik, kuna melamiin lahustub kergesti destilleeritud vees.

2.2 Lineaarsete absorptsioonispektrite mõõtmine

Lineaarsete absorptsioonispektrite mõõtmiseks kasutati UV-VIS spektrofotomeetrit (UV 3600 PLUS, Shimadzu) vahemikus 185 – 1200 nm, resolutsiooniga 1 nm. Lahused valmistati kontsentratsioonides, mis vastavad optilisele tihedusele (OD) 0,1 kuni 2,0 kvartsist valmistatud küvetites, millel on Teflonist korgid (Starna Scientific), mõõtmega 1 mm või 1 cm. Järgnevatel 2PA mõõtmistel kasutati 1 mm küvette, samas kui happelis-aluseliste tiitrimiskatsete jaoks kasutati 1 cm küvette. Kuna tiitrimismõõtmised nõuavad palju järjestikuseid skaneeringuid, mis võtavad kaua aega, lasti spektromeetrit enne kõiki mõõtmisi soojeneda üks tund. Esialsed taustspektraalid

koguti küvettide jaoks, mis olid täidetud destilleeritud veega, et arvestada klaasi või lahusti võimalikku panust absorptsioonis. [6]

UV-VIS spektrofotomeetrit (UV 3600 PLUS, Shimadzu) kasutati lineaarsete absorptsioonispektrite mõõtmiseks proovides vahemikus 185–1200 nm, resolutsiooniga 1 nm. Lahused valmistati kontsentratsioonides, mis vastasid optilisele tihedusele (OD) 0,1 kuni 2,0 kvartsist valmistatud küvettides, millel on Teflonist korgid (Starna Scientific). 1 mm küvette kasutati järgnevatel 2PA mõõtmistel, samas kui 1 cm küvette kasutati happelis-aluseliste tiitrimiskatsete jaoks. Kuna tiitrimismõõtmised nõuavad palju järjestikuseid skaneeringuid, mis võtavad kaua aega, lasti spektromeetrit enne kõiki mõõtmisi soojeneda üks tund. Esialsed taustspektraalid koguti küvettide jaoks, mis olid täidetud destilleeritud veega, et arvestada klaasi või lahusti võimalikku panust absorptsioonis. [6]

2.3 pH mõõtmine

Lahuste pH tiitrimise ajal jälgiti pH elektroodi (Ag/AgCl, LL-biotrode, Metrohm) abil, mis oli kalibreeritud puhverlahuste pH 4,01 ja pH 7,01 (Brewferm) abil. Kõigi pH mõõtmiste jaoks sisestati proov elektrood küvette või viaali (mõõtesilinder antud juhul) ning seda segati pidevalt, kuni pH näit stabiliseerus ühele väärtusele, mis registreeriti käsitsi. See elektrood töötab Nernsti võrrandi põhimõttel, mis seob elektrodipotentsiaali (E) lahuses olevate vesinikioonide (H^+) kontsentratsiooniga: [6]

$$E = E^{\circ} - (RT / F) * \ln[H^+] \quad (2.1)$$

kus

E - elektrodipotentsiaal

E° - standardne elektrodipotentsiaal

R - gaasikonstant

T - absoluutne temperatuur

H^+ - vesinikioonide kontsentratsioon

F - Faraday konstant, (RT/F on ligikaudu 25,69 mV. Kalibreeritud pH elektrood annab otseselt pH väärtuse) millest: [6]

$$pH = -\log[H^+] \quad (2.2)$$

pH - vesinikioonide kontsentratsiooni logaritmiline teisendus

See võimaldab lahuse happesuse reaajas jälgimist tiitrimisprotsessi käigus, kasutades hapet või alust. [6]

2.4 Tiitrimine

Tiitrimise eksperimente korrati kaks või kolm korda, et tagada reprodutseeritavus. Melem'i ja melamiini jaoks valmistati vesilahused koos happe ja aluse laolahustega. Tiitrimisprotsess algas neutraalse küveti 2 ml proovi pH mõõtmisega, millele järgnes absorptsioonispektri mõõtmine. Seejärel lisati happe või aluse lahust mikropipeti (Pipetman 200 µL Gilson) abil tilkhaaval, väikseim lisand oli 25 µL.

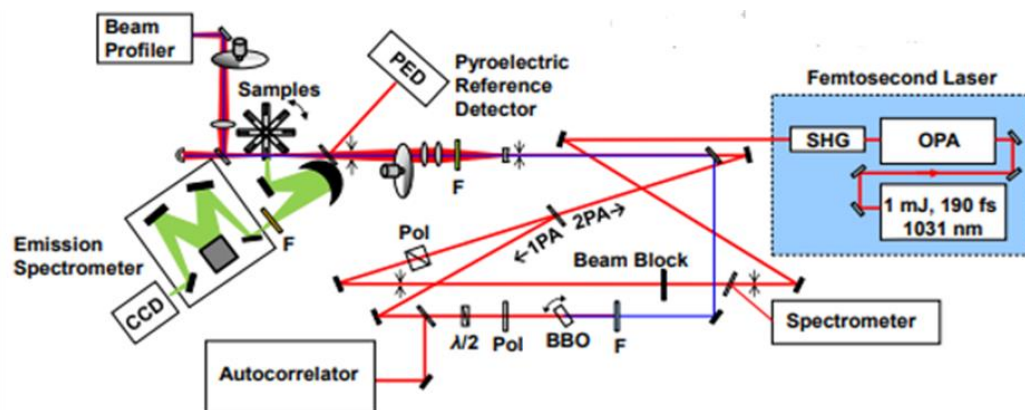
Suuremad lisandused (kuni 1 mL) hapet või alust kasutati piirkondades, kus pH ja spektrid ei muutunud, et säästa aega. Pärast iga happe lisamist kasutati pH sondi lahuse segamiseks ja samal ajal uue pH registreerimiseks, protsessi korrati, kuni tiitrimine tundus olevat lõppenud või küvett täitus. Kokku andis protsess analüüsiks umbes 10-50 unikaalset spektrit ja pH väärtust, kuid spektrid korrigeeriti esmalt happe-aluse lisandite mahu muutusega, ilmse kontsentratsiooni jaoks n-dal tilgal $C_n = C_0(V_0/V_n)$. [1]

2.5 Kahefootonilise absorptsiooni mõõtmine

Kahe footoni absorptsiooni (2PA) spektrite kogumine viidi läbi kahe footoni ergastatud fluorestsentsi (2PEF) meetodil kodus valmistatud spektromeetril. [11] Lühidalt kirjeldatuna genereeriti <math><170\text{ fs}</math> impulsid 6 kHz laseri ja optilise parameetrilise võimendi paari (PHAROS-SP/ORPHEUS-HE, Light Conversion) abil, häälestades ergastuslainepikkusi vahemikus $\lambda = 545 - 845\text{ nm}$ (FWHM laius: 7 - 16 nm). Võimsuse sõltuvust kontrolliti pidevalt muutuva neutraalse tiheduse filtri rattaga (NDC-100C-2, Thorlabs), jälgides püroelektrilise detektoriga (QS-I-test, Gentec), mis sai väikese osa peegeldunud kiirest vahetult enne proovi.

Emissioonispektrid koguti 90 kraadi juures, kasutades maagilise nurga polarisatsiooni ja sellele järgnenud monokromaatorit (Kymera 328i, Andor) ja vedela lämmastikuga jahutatud CCD-d (Symphony Solo, Horiba), mida integreeriti kuni 4 sekundit, et saada 2PEF signaal, mis näitas võimsusseaduse sõltuvust $2,00 \pm 0,04$.

Ergastusimpulsi energiatiheduse profiili variatsioonid korrigeeriti, võrreldes viiteproove Prodan, 9-kloorantratseen, 9,10-dikloorantratseen, Kumariin 153 ja AF455, mis kõik lahustati toluuenis. [12] Kvantitatiivseid 2PA mõõtmisi ei tehtud, kuna 1PA ergastusribade ultraviolettlainepikkust ei olnud võimalik seadistusel tuvastada, mistõttu ei saanud hinnata fluorestsentsi kvantumsaagise mõju; kuid 2PA spektri suhteline kuju registreeriti hinnanguliselt 5% täpsusega.



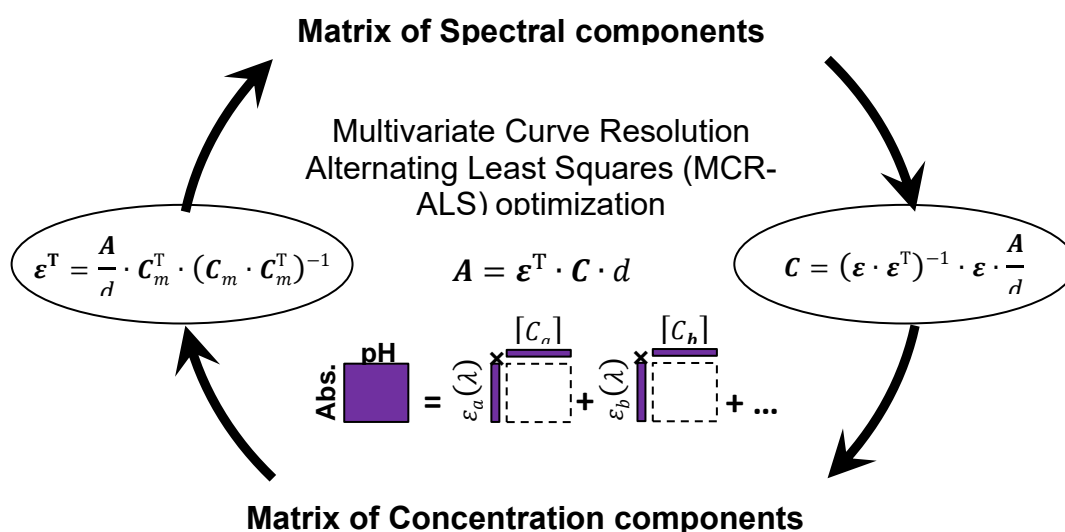
Joonis 2.1 Kahe footoni ergastatud fluorestsentsi spektromeeter. Lainepikkusehäälestusega laserimpulsid, mille võimsust reguleeriti neutraalse tiheduse filtri rattaga, ergastasid proovis fluorestsentsi. Signaalid kalibreeriti mõõtes laseri võimsust ja kasutades 2PA viiteproove [1]

Proovid ja viited asetati 1 mm x 10 mm küvettitesse. Kahe footoni ergastuskiir positioneeriti küveti ühele küljele lähedale. Saadud ergastatud oleku emissioon koguti 90 kraadi juures ergastuskiire suhtes. Kogutud emissioon fokuseeriti monokromaatorisse (Andor Kymera 328i) ja detekteeriti CCD detektoriga (Horiba

Symphony 2). Seda protsessi korrati erinevate ergastuslainepikkuste jaoks, et saada täielik 2PA spekter. [1]

2.5 MCR-ALS

Multivariate Curve Resolution - Alternating Least Squares (MCR-ALS) on maatriksimeetod, mida kasutatakse bilineaarsete tegurite isoleerimiseks vastusemaatriksist. Põhimõtteliselt, kui signaalivastuse maatriks esindab mitme komponendi segu, millest igaühel on unikaalne lineaarne vastusfunktsioon, võib vahelduvate hinnangute abil isoleerida iga komponendi olemasolu ning nende seotud vastusfunktsiooni. [13]



Joonis 2.2 MCR-ALS meetodi ülevaade. Kasutades algset hinnangut komponentide (a, b jne) arvust ja kontsentratsiooni muutuste hinnangut, võis genereerida spektraalseid omadusi, mis omakorda võimaldasid ajakohastada kontsentratsioone absorptsioonimaatriksi põhjal. Iga iteratsiooni jooksul võisid kehtida nii kontsentratsiooni (mittenegatiivsed, pKa väärtused, $C_a + C_b + \dots = C_{\text{tot}}$) kui ka spektraalsed piirangud (mittenegatiivsed, spektrid skaleeritud isosbestuspunktiledele) [6]

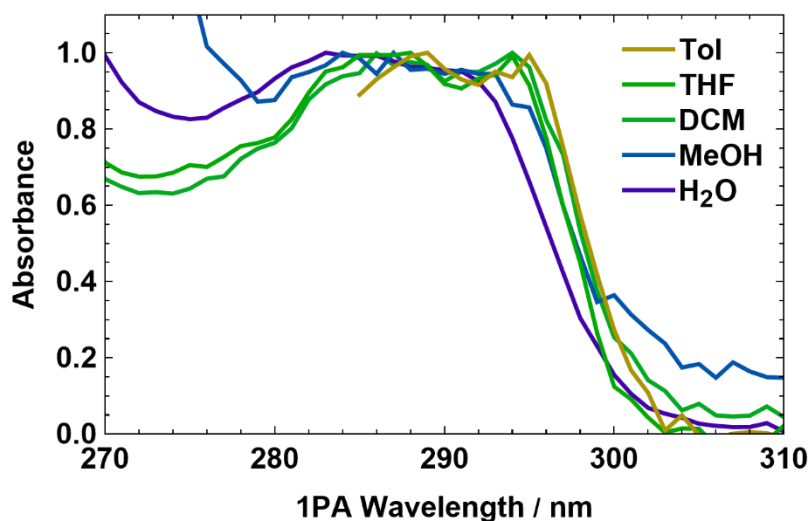
Näiteks, nagu eespool mainitud, sõltub absorptsioon lineaarselt proovi kontsentratsioonist ja moolaarsetest absorptsioonikoefitsientidest. Mitme absorbeeriva aine segu kuvab koguspektri, mis sõltub kõigi moolaarsete absorptsioonispektrite summast, kaalutuna vastava kontsentratsiooniga. Erinevate seguproovide vaatlemine erinevate kontsentratsioonidega, näiteks spektrite jälgimine pH tiitrimise ajal, annab maatriksi mõõtmetega proovid x lainepikkused. Hinnates komponentide arvu ja nende kontsentratsiooni, võib leida vähimate ruutude optimeeritud moolarse absorptsioonispektri, kasutades pseudoinversset funktsiooni. Selle protsessi ümberpööramine, kasutades hinnangulisi moolarseid absorptsioonispektreid, võimaldab leida vähimate ruutude optimeeritud kontsentratsioonide tabeli.

3. TULEMUSED

3.1 Melem

3.1.1 Melemi lahustuvus

Melem ei näidanud märkimisväärselt lahustuvust, kui see asetati tolueeni (Tol), tetrahüdrofuraani (THF), diklorometaani (DCM), metanooli (MeOH) ja vette (H₂O), kuigi spektrid koguti joonisel 3.1 kuigi mõningaid absorptsiooniriba omadusi 290 nm juures võis selgitada mittepolaarsetes lahustites, viitab nende spektrite müra väga madalale saavutatavale kontsentratsioonile. Lisaks võib absorptsiooni kerge sinine nihe polaarsetes lahustites viidata sellele, et põhioluk on polaarsete interaktsioonide tõttu madalam. Kas see on tegelikult nii või mitte, peeti vett parimaks lahustiks edasiseks analüüsiks.



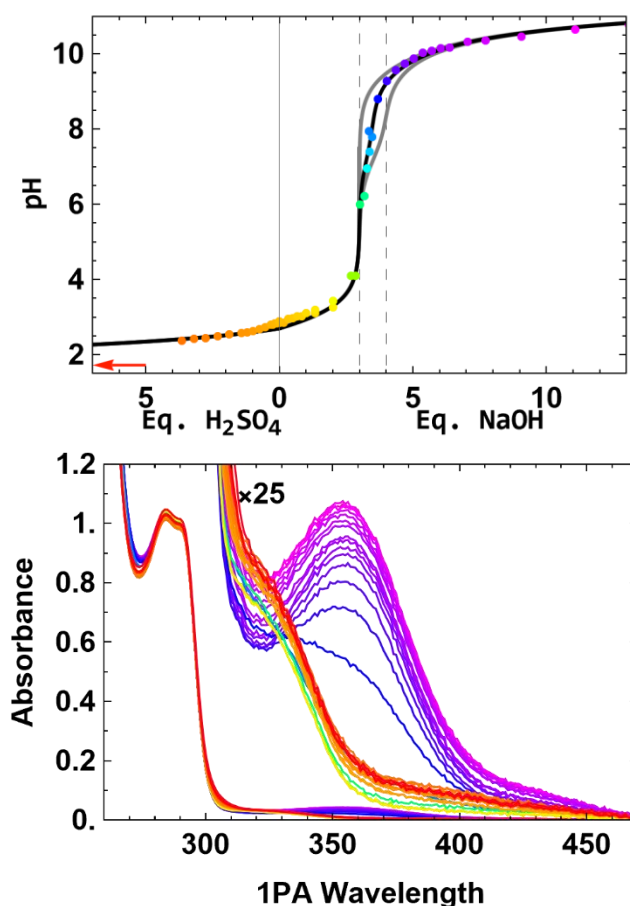
Joonis 3.1 Melemi normaliseeritud spektraalomadused erinevates lahustites

3.1.2 Melemi tiitrimine

Melemi tiitrimine naatriumhüdroksiidi (NaOH) ja väävelhappe (H₂SO₄) abil on ühendatud ja näidatud joonisel 3.2. Ülemine graafik kuvab pH mõõtmised koos happe või aluse lisamise mahuga, skaleerituna happe/aluse laolahuse kontsentratsiooni ja moolarse suhte järgi, nii et mõlemad tiitrimiskõverad järgiksid H⁺ või OH⁻ lisamise võrrandisuhteid. Esialgse pH = 2,74 lähtepunkti tõttu eeldame, et lahustunud ühend ei ole melem, vaid selle protoniseeritud vorm, millel oletatakse olevat kolm baasekvivalenti, mida on vaja reaktsiooniks, mida tähistab katkendjoon 3 ekvivalendi NaOH juures. [6] Teine katkendjoon, mis on näidatud 4 NaOH ekvivalendi juures, tähistab probleemi melemi määramisel, mis peaks läbima aluselise reaktsiooni pärast kolme prootoni

kaotamist. Selle asemel on täheldatav järkjärguline omadus, mis sobib hästi 3,5 NaOH ekvivalendiga, mida modelleeritakse musta joonega.

Alumine graafik tähistab samaaegselt mõõdetud absorptsioonispektreid, mille värvid vastavad pH graafiku punktidele. Kuigi esimese suure riba ümber 290 nm juures toimub väga vähe muutusi, näitab lähem vaade väiksematele komponentidele, et aluselisel pH-l ilmub uus absorptsiooniriba, maksimaalse absorptsiooniga 355 nm juures. [6]

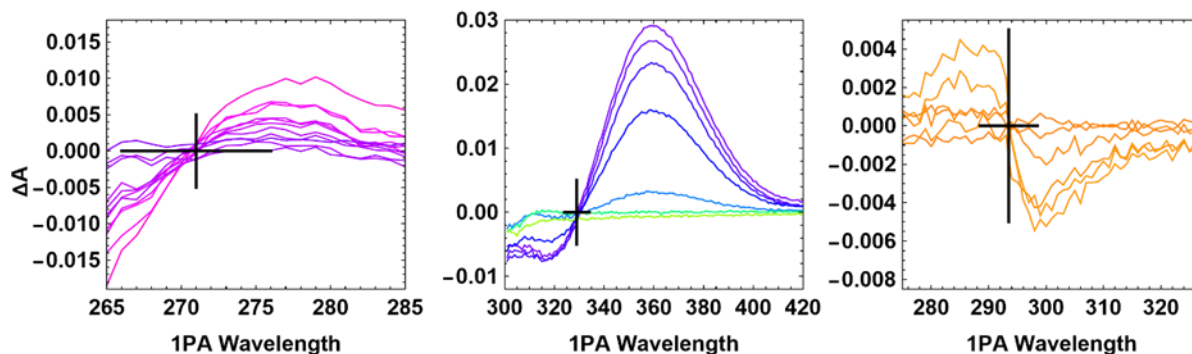


Joonis 3.2 Melemi tiitrimine H_2SO_4 ja NaOH abil. Ülemine: mõõdetud pH väärtus pärast igat happe või aluse tilkhaaval lisamist, skaleerides happe ja aluse mahud vastavalt 3 reaktsiooni ekvivalendile. Hall ja must joon tähistavad happe-aluse reaktsioonide tasakaalu mudeleid katkendjoontega, tähistades 3 ja 4 ekvivalenti alust. Alumine: vastav spekter igas pH punktis, tähistatud värviga. Lainepikkusi üle 305 nm on skaleeritud 25 korda, et näidata väiksemaid madala energiaga omadusi [6]

3.1.3 Absoluutsed ristlõiked

Üheks uurimise eesmärgiks oli määrata melemi moolaarne absorptsioonikoefitsient, mis peaks olema $\epsilon = 2200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 283 nm juures. See on suurusjärgus sarnane melamiiniga, millel on teadaolev moolaarne absorptsioon ligikaudu $\epsilon \sim 1400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ madala energiaga õla jaoks [9] ja mida saab soodsalt võrrelda teise heptasiiniga, tsüameluraataniooniga, millel on $\epsilon = 1720 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 250 nm juures. [14] Eeldatakse, et neil sarnastel struktuuridel peaks olema suhteliselt sarnased absorptsiooniristlõiked. [6]

3.1.4 Isobestsuspunktid



Joonis 3.3 Absorptsioonispektri muutused ($\Delta A = \text{Alus-Hape}$), mida täheldati tiitrimise ajal joonisel 3.2, värvidega vastavalt eelmistele spektritele. Mustad ristid tähistavad täheldatud isobestsuspunkte, mis ei muutu signaalina erinevate happe/aluse kontsentratsioonide juures [6]

Tiitrimisspektrite lähem vaatlus joonisel 3.2 paljastab kolme selge isobestsuspunkti olemasolu, mis on esitatud joonisel 3.4 erinevusspektritena, lahutades kõige happelisema vormi. Isobestsuspunktid ilmuvad kolmes unikaalses pH piirkonnas: punkt 271 nm juures pH vahemikus 9,5–11, punkt 329 nm juures pH vahemikus 4–9 ja punkt 293,5 nm juures pH vahemikus 2,4–2,6, mis viitab kolme unikaalse reaktsiooni toimumisele ja vähemalt nelja unikaalse molekulaarse liigi olemasolule. See tähelepanek, koos selgete happe/aluse ekvivalentsuspunktidega pH 3 ja 3,5 juures NaOH tiitrimiskõveras, viitab sellele, et vees lahustunud ühend ei olnud tegelikult melem, vaid derivaat, mis sisaldab aluselise poole reaktsiooni. Kõige tõenäolisem struktuurne kandidaat sellele käitumisele on dimelem, mis sisaldab kahte melemi-sarnast TAH rühma ühes terminalamiinis, nagu on näidatud joonisel 1.3. See ühend on väga sarnane melemiga ja seda toodetakse samas sünteesiprotsessis nagu melem, [8] seega pole selle olemasolu ootamatu.

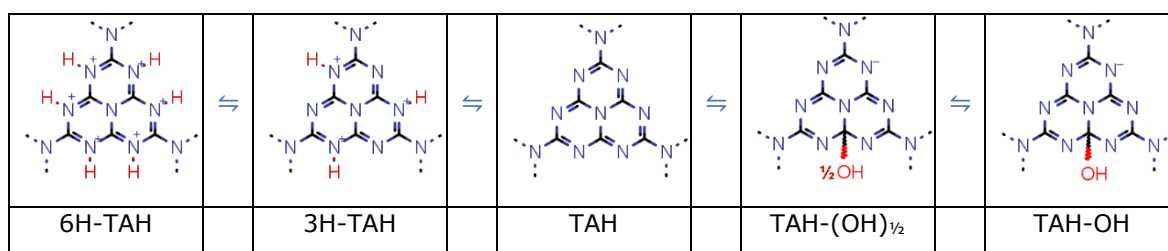
Märkimisväärne on see, et isobestsuspunktide olemasolu näitab, et meil on üsna puhas proov, mis viitab sellele, et dimelem on võib-olla oluliselt vees lahustavam kui melem. Selles kontekstis põhineks dimelem samadel reaktsioonimehhanismidel nagu melem,

arvestades ainult kahte TAH keskust ühe asemel. Seega jääb eelmine tähelepanek moolarse absorptsiooni kohta TAH keskme kohta kehtima, muutudes selgesõnaliselt kui $\epsilon(283) = 4400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dimelemi puhul. Sama põhjusel on lihtsam jätkata TAH-monomeeri reaktsioonide kirjeldamist, pidades meeles, et poole reaktsioonid tähistavad reaktsioone ainult ühes dimelemi TAH keskmes.

Tuleb märkida, et samuti on võimalik, et täheldatud on suurem konjugeeritud süsteem (nt melon), mille puhul alajaotused interakteeruvad TAH keskustena. Kuigi seda ei saa välistada, on raske ette kujutada, et sellised pikendatud polümeerid oleksid lahustavamad või esineksid suuremas koguses sünteesivigade tõttu.

3.1.5 MCR-ALS Tulemused

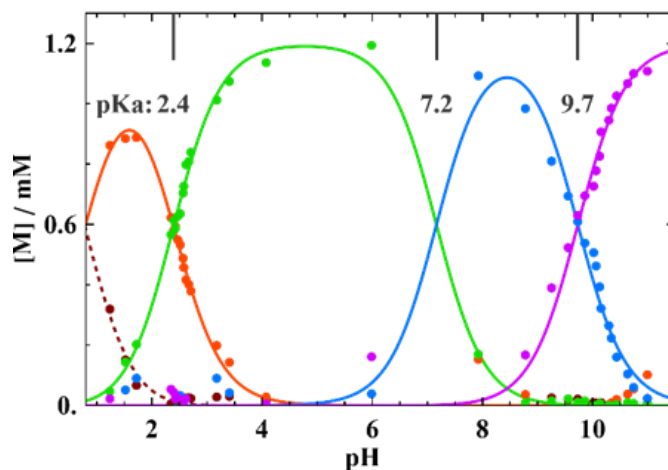
Selleks, et saada sügavamaid teadmisi tiitrimise ajal esinevatest erinevatest molekulaarsetest liikidest ja nende spektraalsetest omadustest, kasutasime multivariativset kõverate lahendamist - vahelduvate vähimate ruutude (MCR-ALS) analüüsi. [6], [11] See tehnika on eriti väärtuslik keeruliste spektrite lahutamiseks, mis sisaldavad kattuvaid panuseid erinevatelt komponentidelt.



Joonis 3.4 TAH tiitrimise reaktsioonimudel. Kuigi isobestsuspunktid viitavad protoneerimisreaktsioonile ja kahele aluselisele reaktsioonile (3H-TAH, TAH, TAH-(OH) $_{1/2}$ ja TAH-OH), parandas viienda vormi (6H-TAH) lisamine oluliselt mudeli sobivust [6]

MCR-ALS analüüs näitas, et madala pH juures täiendava reaktsiooni lisamine parandas oluliselt mudeli ja andmete vastavust, nagu on näidatud 3.5. Siin on kõigi viie MCR-ALS komponendi kontsentratsioonid (näidatud punktadena) kujundatud vastava kontsentratsioonide mudeliga (jooned). Neutraalne vorm (roheline joon) kuvab maksimaalse kontsentratsiooni (pH 4,8), mis on võrreldav graafilise süsinikntriidi (pH 5,2) isoelektrilise punktiga, [15] toetades sarnast neutraalset elektroonilist konfiguratsiooni.

Modelleeritud tasakaaluväärtused (st pK_a väärtused) kuvavad sarnase vahemiku nagu eelnevad meleemi mõõtmised [16], [17] või tsüameluurhape, [18], [14] kuigi need pole identsed, viidates taas uudsele molekulaarsusele. [6]

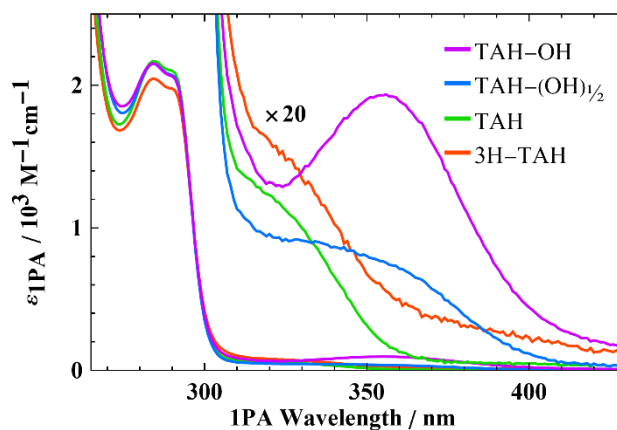


Joonis 3.5 MCR-ALS dekomponeeritud kontsentratsioonid (punktid) ja optimeeritud tiitrimisfunktsioonid (jooned) viie molekulaarse liigi jaoks tiitrimismudelil [6]

Kuigi molekulaarse liigi 6H-TAH lisamine (näidatud tumepunasena) parandas pH mudeli sobivust, oli sellega seotud 6. spekter mürarikas ja seetõttu on see välja jäetud jooniselt 3.6. Ülejäänud spektrid, mis on näidatud joonisel 3.5, esitlevad mitmeid märkimisväärseid omadusi.

Esiteks, protoneeritud ja neutraalsete spektrite vahel on väga vähe erinevusi, välja arvatud väiksemad muutused tippasemetes ja hajumises. Kuid aluselised vormid TAH-OH ja TAH-(OH) $\frac{1}{2}$ näitavad riba 350 nm juures. TAH-OH puhul on see riba selgelt nähtav, maksimaalse väärtusega 355 nm juures, samas kui TAH-(OH) $\frac{1}{2}$ puhul on see palju lamedam ja võib kujutada endast 355 nm tippu ja 320 nm öla superpositsiooni.

Selline kirjeldus langeb kokku hüpoteesiga, et struktuur on dimeleem, kuna TAH keskmed peaksid käituma väga sarnaselt ja järgima kaheastmelist reaktsiooniprotsessi. [6]



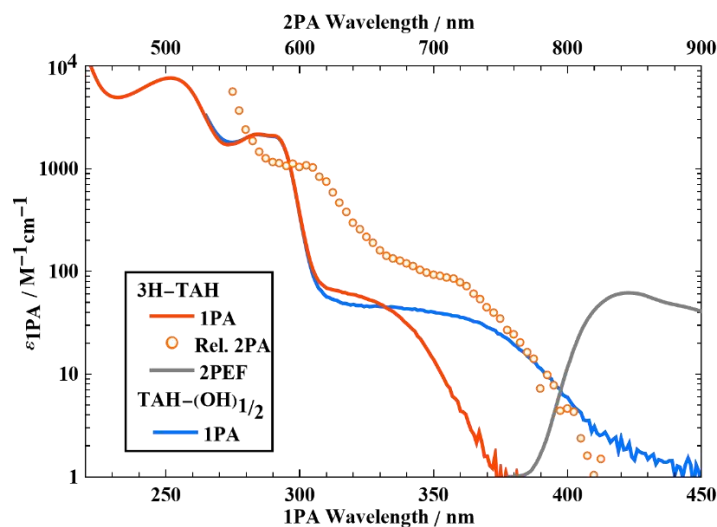
Joonis 3.6 MCR-ALS dekomponeeritud spektrid peamiste modelleeritud molekulaarsete liikide jaoks [6]

1PA ja 2PA võrdlus:

Relatiivsed kahe footoni absorptsiooni (2PA) spektraalsed mõõtmised viidi läbi ühe (di)meleemi proovi peal. Kuigi selle proovi pH-d ei mõõdetud, võib eeldada, et see on $\sim 2,74$ pH, sarnane 1PA tiitrimisel kasutatud algse lahuse pH-ga. Saadud spekter, mis on näidatud logaritmilises skaalas joonisel 3.7, omab kahte absorptsioonimadust 600 ja 710 nm juures.

Madalaima energiaga omadus sarnaneb tihedalt ribaga, mis ilmub 1PA aluselistes tingimustes ja mida võrreldakse TAH-(OH) $_{1/2}$ -ga.

2PEF mõõtmisega seotud fluorestsentsispekter on lisaks halliga kujutatud ning näib selle üleminekuga veidi kattuvat, mis viitab sellele, et emissioon pärineb sellest madalaima energiaga absorptsiooniriba piirkonnast. [6]



Joonis 3.7 Relatiivsete 2PA (ringid) ja 1PA mõõtmiste võrdlus (värvilised jooned). Lisaks on kujutatud ka kahe footoni ergastatud fluorestsentsispekter (2PEF, hall joon) 2PA andmete jaoks [6]

3.2 Melamiin

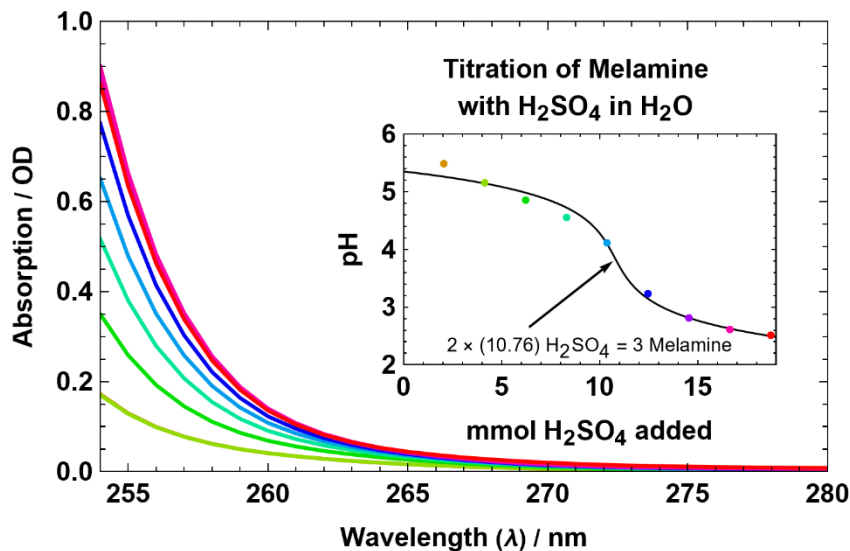
3.2.1 Tiitrimise tulemused

Melamiini tiitrimine viidi läbi sarnaselt meleemi katsetega. Seda protsessi tehti osaliselt selleks, et testida moolarse absorptsiooni määramise meetodit, kasutades kontsentratsioone, mis leiti reaktsiooni lõpp-punktist. Samuti viidi see läbi, et analüüsida spektraalseid või happe/aluse sarnasusi triaminoheptasiini ja 1,3,5-triasiinide tuumstruktuuride vahel.

Joonisel 3.8 on näidatud kontsentreeritud melamiini lahus, mis suudab lahendada ainult absorptsiooniprofiili sabapoolt. Väävelhappe lisamine suurendas selle saba absorptsiooni, vähendades samal ajal mõõdetud pH-d. Märkimisväärne pH langus oli selge märk tiitrimise lõpp-punktist, nagu on näidatud lisas. See erineb oluliselt meleemi happelisest tiitrimisest, mis näitas väga vähe spektraalseid või pH muutusi happelises keskkonnas.

Melamiini tiitrimine viidi läbi sarnaselt meleemi katsetega. Seda protsessi tehti osaliselt selleks, et testida moolarse absorptsiooni määramise meetodit, kasutades kontsentratsioone, mis leiti reaktsiooni lõpp-punktist. Samuti viidi see läbi, et analüüsida spektraalseid või happe/aluse sarnasusi triaminoheptasiini ja 1,3,5-triasiinide tuumstruktuuride vahel. Joonisel 3.8 on näidatud kontsentreeritud melamiini lahus, mis suudab lahendada ainult absorptsiooniprofiili sabapoolt. Väävelhappe

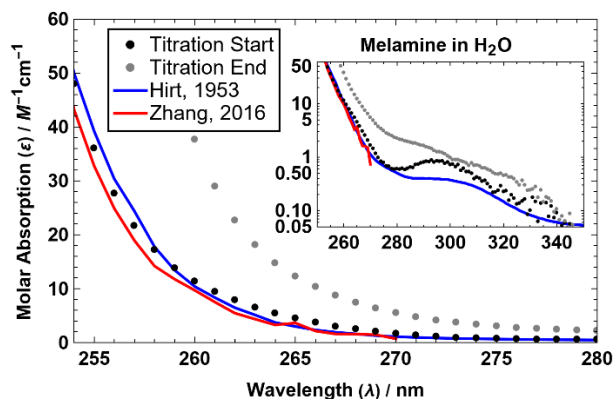
lisamine suurendas selle saba absorptsiooni, vähendades samal ajal mõõdetud pH-d. Märkimisväärne pH langus oli selge märk tiitrimise lõpp-punktist, nagu on näidatud lisas. See erineb oluliselt meleemi happelisest tiitrimisest, mis näitas väga vähe spektraalseid või pH muutusi happelises keskkonnas.



Joonis 3.8 Melamiini tiitrimine väävelhappega, värvidega tähistatud iga happe lisamine

Lähtudes täheldatud lõpp-punktist, arvutati melamiini esialgne kontsentratsioon ja seda kasutati neutraalse ja protoneeritud proovi moolarse absorptsiooni ristlõike hindamiseks. Saadud neutraalne moolarne absorptsioonispekter, mis on näidatud joonisel 3.9 mustade punktidenä, vastab täpselt varasematele melamiini absorptsiooni mõõtmistele. [10], [9] Melamiini protoneeritud vormi ei olnud varem kvantitatiivselt mõõdetud, kuid see näitab märkimisväärset absorptsiooni suurenemist pikematel lainepikkustel.

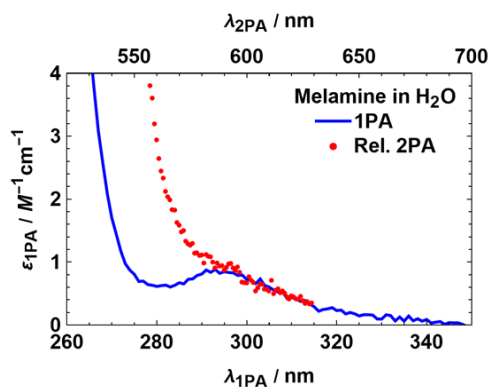
Lisaks, keskendudes absorptsiooniprofiili sellele pikema lainepikkuse piirkonnale, täheldasime väga nõrka riba umbes 295 nm juures, mida Hirt et al. on varem täheldanud ja mis on omistatud triplet oleku absorptsioonile. Meie juhul on see riba palju selgemini lahutatud ja nihkunud veidi nende esialgsetest tähelepanekutest.



Joonis 3.9 Melamiini molaarne absorptsioonispekter vees. Neutraalse (mustad punktid) ja protoneeritud (hallid punktid) melamiini mõõtmised, võrreldes varasemalt teatatud molaarsete absorptsioonispektritega (värvilised jooned). Lisa näitab väiksemaid absorptsioonifunktsioone pikematel lainepikkustel

3.2.2 1PA ja 2PA

Melamiini puhul viidi läbi ka kahe footoni absorptsiooni mõõtmised, kuigi selle absorptsiooni lühike lainepikkuse piirkond piiras spektrit, mida oli võimalik mõõta. Sellegipoolest näitasid 1PA ja 2PA spektrite võrdlus märkimisväärset lahknevust absorptsiooni kasvava serva vahel, mis on 2PA puhul peaaegu ~ 20 nm punases nihkes võrreldes 1PA-ga. See võib viidata keelatud üleminekule, mis on sarnane meie meleemi vaatlustega. Kuid spektraalsete omaduste edasiseks täpsustamiseks oleks vaja 2PA spektrite kalibreerimist alla 550 nm, mille jaoks praegu pole usaldusväärseid kalibratsiooniallikaid. Seega jääb hetkel see potentsiaalselt keelatud ülemineku täpsustamine kättesaamatuks.

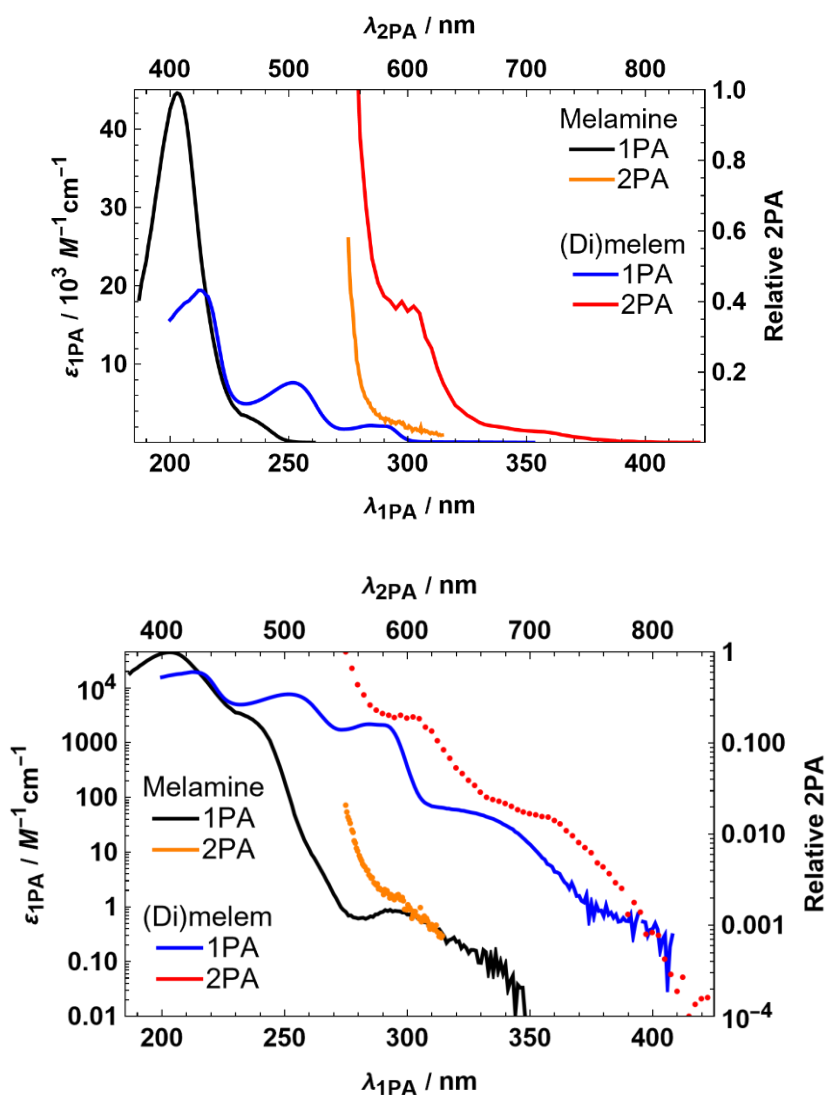


Joonis 3.10 Melamiini suhteline 2PA vees (punased punktid), võrreldes 1PA molaarse absorptsioonispektriga (sinine joon)

4. TULEMUSTE ANALÜÜS JA TÕLGENDUS

4.1 Meleemi ja melamiini võrdlus

Joonis 4.1 kuvab komplekti lõplikke spektreid melamiini ja (di)meleemi jaoks nii lineaarses kui ka logaritmilises skaalas. Kuigi melamiin on märkimisväärselt sinise nihkega, jagavad mõlemad spektrid sarnaseid omadusi, nagu suurenenud UV-absorptsiooniribasid ja väga nõrku punase serva üleminekuid.



Joonis 4.1 (Di)meleemi (sinine ja punane) ja melamiini (must ja oranž) 1PA ja 2PA spektrite võrdlus vesilahuses. Ühe footoni moolaarse absorptsioonispektrid vastavad vasak/alumisele teljele, samas kui skaleeritud suhtelised 2PA spektrid vastavad paremale/ülemisele teljele

Samuti näitavad mõlemad 2PA spektraalomadusi, mis on märkimisväärselt punases nihkes võrreldes nende 1PA vastetega, kus iga 1PA üleminek näib olevat ~ 20 nm nihkes 2PA korral. See on liiga suur erinevus, et pidada sama olekuteks, ja viitab selgelt, et mõlemal süsteemil on tõenäoliselt madala energiaga keelatud üleminekud.

See keelatud iseloom võib tuleneda samast põhisisu sümmeetriast, mida mõlemad molekulid jagavad, kuid täpse mehhanismi väitmiseks, mis kehtiks mõlemale süsteemile, oleks vaja täiendavat teoreetilist analüüsi. [6]

4.2 Sümmeetria muutumine: Lubatud ja keelatud olekud

Kuigi melamiini tiitrimine oli kahjuks üsna üksluine, põhjustas (di)meleemi tiitrimine selgeid muutusi spektraalses kujus. See võimaldab sümmeetria abil analüüsida ergastusmehhanisme. Sümmeetria muutused võivad mõjutada elektrooniliste üleminekute valikureegleid vastavalt tabelile 1.2, mis võib potentsiaalselt seletada sarnase spektri ilmumist 1PA aluselises lahuses ja 2PA happelises lahuses joonisel 3.5. [6]

Oluline tulemus sellest uuringust on viie-olekulise tiitrimisreaktsiooni mudeli väljatöötamine (di)meleemi jaoks, mis on kujutatud joonisel 3.4. See mudel, mis on saadud MCR-ALS analüüsi abil, pakub välja viis erinevat molekulaarset vormi, mis põhinevad Tri-Amino-Heptasiini (TAH) kromatofoori tuumal, kus iga vorm kuvab konkreetset sümmeetriat. [6]

TAH neutraalne vorm on teadaolevalt D_{3h} sümmeetriline ja on ennustatud, et sellel on kaks madala energiaga ergastust, S_1 ja S_2 , mis on vastavalt A_2' ja A_1'' iseloomuga. See sümmeetria muudab mõlemad madala energiaga ergastused keelatuks nii 1PA kui ka 2PA absorptsioonis. [19] Kuid me võime neid olekuid laiendada sümmeetria muutmise tiitrimismudeli järgi, kokkuvõttes tabelis 4.1, kus on toodud üleminekute lubatud ja keelatud olemus. [6]

Protoneerimine, mille tulemuseks on molekulaarne vorm 3H-TAH vastavalt tiitrimismudelile, vähendab kromatofoori sümmeetriat C_{3h} -ni, muutes madalaima energiaga oleku A' ja teise madala energiaga oleku A'' . Selles paigutuses muutub madalaima energiaga olek 2PA aktiivseks. [6]

Oluline on märkida, et 2PA spektri mõõtmine viidi läbi reageerimata (di)meleemi proovil, mille tiitrimise tulemused näitavad, et see on märkimisväärselt protoneeritud ($\text{pH} \sim 2,74$). Seega võime oletada, et 2PA üleminek umbes 710 nm juures vastab madalaima energiaga olekule 3H-TAH jaoks. Analoogiliselt on teise madalaima energiaga olek A'' sümmeetriline, mis on ainult 1PA jaoks lubatud, nii et seda võib märgistada kui öla ~ 330 nm juures 1PA spektris. [6]

Hüdrosüleerimine, mis on teadaolevalt muundab melem'i tsüameluraadiks keemisel aluselistes tingimustes, [20] on arvatavasti osaliselt toimunud siin täheldatud aluselistes tingimustes. Kuna spektraalsed omadused olid väävelhappega tagasi tiitrimisel

pöörduvad, on kindel, et ammoniaaki ei kadunud tiitrimise ajal ja tsüameluraati ei moodustunud. [6]

Selle asemel moodustub osaliselt TAH-OH, mille molekulaarsümmeetria on vähenenud C_s -iks, mis muudab kõik üleminekud 1PA ja 2PA jaoks lubatuks. See on märkimisväärne, sest sama madala energiaga riba, mida täheldatakse happelises 2PA mõõtmises 710 nm juures, ilmub taas 355 nm juures 1PA puhul. Riba asukohta ja kuju sarnasus viitab sellele, et see madala energiaga üleminek on ennustatud madalaima energiaga $D_{3h} A_2'$ olek, mida täheldatakse kahes erinevas molekulaarstruktuuris. Seega võime eeldada, et neutraalses ühendis täielikult keelatud olek asub samuti 355 nm juures. Seda järeldust toetavad teoreetilised arvutused, mis on näidanud, et dimeleemi madalaima energiaga olek asub 356 nm juures. [19], [6]

Kuigi see madalaima energiaga ülemineku peaaegu täpne kokkulangemine kinnitab (di)meleemi sümmeetria vahetuse mudelit, on teise madalaima energiaga oleku puhul märkimisväärselt vähem kokkulangevust. Aluselises lahuses peaksime ootama õla ~330 nm juures, mis peaks samuti kaduma neutraalses vormis.

Kuid modelleeritud neutraalse TAH spekter näitab 330 nm juures õlga, mis on identne 3H-TAH spektriga. On võimalik, et kuna struktuur on pikendatud, ei ole dimeleemi puhul üksikute TAH kromatofooride rangeid sümmeetriareegleid täielikult rahuldatud. See viitaks mingile elektroonilisele sidumisele TAH tsentrite paari vahel, mis mõjutab kõrgema energiaga olekuid rohkem kui madalaima energiaga olekut. [6]

Täiendavad 1PA ja 2PA olekud, mis on täheldatud kõrgematel energiatel, on raskemini kirjeldatavad, kuigi nende tugevdatud iseloom viitab sellele, et need võivad olla E sümmeetriaga, nagu on näidatud tabelis 4.1. Kuid täpse iseloomu määramiseks oleks vaja läbi viia põhjalikum 2PA sümmeetria vahetuse uuring. [6]

Kuigi melamiini tiitrimine oli kahjuks üsna üksluine, põhjustas (di)meleemi tiitrimine selgeid spektraalse kujuga muutusi. See võimaldab sümmeetriat kasutades analüüsida ergastusmehhanisme. Sümmeetria muutused võivad mõjutada elektronüleminekute valikureegleid vastavalt tabelile 1.2, potentsiaalselt selgitades sarnase spektri ilmumist 1PA aluselises lahuses ja 2PA happelises lahuses joonisel 3.5. [6]

Selle uuringu oluline tulemus on viie olekuga tiitrimisreaktsiooni mudeli väljatöötamine (di)meleemi jaoks, mis on kujutatud joonisel 3.4. See mudel, mis on saadud MCR-ALS analüüsi abil, pakub välja viis erinevat molekulaarset vormi, mis põhinevad Tri-Amino-Heptasiini (TAH) kromatofoori tuumal, kus iga vorm kuvab konkreetset sümmeetriat.

TAH neutraalne vorm on teadaolevalt D_{3h} sümmeetriline ja on ennustatud, et sellel on kaks madala energiaga ergastust, S_1 ja S_2 , mis on vastavalt A_2' ja A_1'' iseloomuga. See sümmeetria muudab mõlemad madala energiaga ergastused keelatuks nii 1PA kui ka

2PA puhul . Kuid me võime neid olekuid laiendada sümmeetria muutmise tiitrimismudeli järgi, mis kokkuvõtlikult näitab nende lubatud ja keelatud olemust tabelis 4.1. [6]

Protoneerimine, mille tulemuseks on molekulaarne vorm 3H-TAH vastavalt tiitrimismudelile, vähendab kromatofoori sümmeetriat C_{3h} -ni, muutes madalaima energiaga oleku A' ja teise madala energiaga oleku A''-ks. Selles paigutuses muutub madalaima energiaga olek 2PA aktiivseks. [6]

Oluline on märkida, et 2PA spektri mõõtmine viidi läbi reageerimata (di)meleemi proovil, mille tiitrimise tulemused näitavad, et see on märkimisväärselt protoneeritud (pH ~ 2,74). Seega võime oletada, et 2PA üleminek umbes 710 nm juures vastab madalaima energiaga olekule 3H-TAH jaoks. Analoogiliselt on teise madalaima energiaga olek A'' sümmeetriline, mis on ainult 1PA jaoks lubatud, nii et seda võib märgistada kui öla ~330 nm juures 1PA spektris. [6]

Hüdrosüleerimine, mis on teadaolevalt meleemi tsüameluraadiks muundav reaktsioon keemisel aluselisel tingimustel , toimub osaliselt siin täheldatud aluselistes tingimustes. Kuna spektraalsed omadused olid pöörduvad tagasi tiitrimisel väävelhappega, on kindel, et ammoniaaki ei kadunud tiitrimise ajal ja tsüameluraati ei moodustunud. [6]

Selle asemel moodustub osaliselt TAH-OH, mille molekulaarsümmeetria on vähendatud C_s -iks, mis muudab kõik üleminekud 1PA ja 2PA jaoks lubatud. See on märkimisväärne, sest sama madala energiaga riba, mida täheldatakse happelises 2PA mõõtmises 710 nm juures, ilmub taas 355 nm juures 1PA puhul.

Riba asukoha ja kuju sarnasus viitab sellele, et see madala energiaga üleminek on ennustatud madalaima energiaga $D_{3h} A_2'$ olek, mida täheldatakse kahes erinevas molekulaarstruktuuris. Seega võime eeldada, et neutraalses ühendis täielikult keelatud olek on samuti 355 nm juures. Seda järeldust toetavad teoreetilised arvutused, mis on näidanud, et dimeleemi madalaima energiaga olek asub 356 nm juures. [6]

Tabel 4.1 Ennustatud pöördumatud esitused erinevate elektronüleminekute jaoks, põhinedes joonisel 3.6 kujutatud molekulaarsümmeetriate muutumisel. Värvikoodid tähistavad iga ülemineku lubatavust 1PA-s (sinine), 2PA-s (punane), mõlemas 1PA-s ja 2PA-s (roheline) või mõlemas keelatud (hall) [6]

Function ^a	6H-TAH TAH	3H-TAH	TAH-(OH) _{1/2} TAH-OH	λ_{1PA} , nm
	D_{3h}	C_{3h}	C_s	
$x^2 + y^2, z^2$	A'_1	A'	A'	355
S_1^b	A'_2	A'	A'	356 ^b
S_2^b	A''_1	A''	A''	-
z	A''_2	A''	A'	320
(xz, yz)	E''	E''	A' A''	300
(x, y)			A'	
$(x^2 - y^2, xy)$	E'	E'	A''	283/293

KOKKUVÕTE

MCR-ALS (Multivariate Curve Resolution - Alternating Least Squares) analüüsi kasutati Wolfram Mathematica tarkvara abil, et lahendada tiitrimise käigus saadud keerulisi spektroskoopilisi andmeid. See tehnika hõlbustas üksikute molekulaarsete liikide spektraalsete panuste eraldamist ja identifitseerimist Meleemi proovis. Lisaks loodi informatiivsed joonised, et illustreerida absorptsioonispektrite muutusi ja Beer-Lamberti seaduse rakendamist ($A = \epsilon cl$, kus A on absorptsioon, ϵ on moolaarne absorptsioonivõime, c on kontsentratsioon ja l on teepikkus).

Massitasakaalu arvutused viidi läbi Meleemi kontsentratsiooni määramiseks tiitritud proovides. Lisaks kasutati tiitrimiskõverate sobitamise meetodeid, mis kasutasid $\text{ArcSinh}[x]$ hüperboolfunktsiooni, et saavutada täpsem lõpp-punkti määramine võrreldes traditsiooniliste kõige järsuma kalde meetoditega.

Kuigi esialgne eesmärk oli uurida Meleemi fotofüüsikalisi omadusi, ilmnes arvutus- ja märgkemikaali tehnikate abil lahknevus ostetud materjali ja oodatud toote vahel. See ootamatu avastus viis uurimisrühma oma lähenemisviisi kohandama ja saadud Tri-Amino-Heptasiini (TAH) polümeeri põhjalikult iseloomustama. See fookuse muutus andis väärtuslikke teadmisi polümeeri valguse absorptsiooni omaduste ja sümmeetria muutuste potentsiaali kohta erinevates pH-tingimustes. Need leiud aitavad kaasa paremale arusaamisele TAH polümeeridest ja nende võimalikest rakendustest.

Tuginedes selle TAH polümeeri iseloomustamisele, võib tulevane uurimistöö keskenduda selle omaduste optimeerimisele ja valguse kogumise võimekuse uurimisele erinevatel lainepikkustel. Lisaks võib jätkata graafilise süsiniknitriidi sünteesi uurimist, et mõista, kas sellel on sarnane sümmeetria muutmise käitumine ja potentsiaalsed vee lõhustamise katalüütilised võimed. Põhjalikum arusaam süsiniknitriididest on nende kasutamiseks erinevates katalüütilistes protsessides oluline.

SUMMARY

Title: Protonation Effects on Triamino Heptazine and Melamine: Quantitative Insights via One- and Two-Photon Spectroscopy

Author: Johanna Arak

Triamino heptazines (TAHs) like Melem are promising materials for optoelectronics and photocatalysis due to their light interaction properties. However, fundamental data on these materials' light absorption, particularly their one-photon absorption (1PA) and two-photon absorption (2PA) coefficients, is lacking. This information is crucial for understanding their interaction with light and potential applications in light-harvesting.

The objective of this study was to investigate the 1PA and 2PA absorption properties of Melem and Melamine as a function of their protonation state. The research plan included using titration/protonation techniques to manipulate the concentration of Melem and Melamine and determine the species present in solution. Melamine was used as a reference point to help interpret the results for Melem.

It was found that the light absorption behavior of Melem and Melamine is highly dependent on their protonation state. MCR-ALS (Multivariate Curve Resolution - Alternating Least Squares) analysis helped to separate and identify the spectral contributions of individual molecular species in the Melem sample. The investigated Tri-Amino-Heptazine (TAH) polymer differed from the expected product but provided valuable insights into the polymer's light absorption properties.

The results provide valuable information on the light absorption properties of TAH polymers and symmetry changes under different pH conditions. Future research should focus on optimizing the properties of TAH polymers and exploring their light-harvesting capabilities at different wavelengths. Additionally, research into synthesizing graphitic carbon nitride could be pursued to understand if it exhibits similar behavior and potential for water-splitting catalysis.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. M. Rammo, *Two-photon Spectroscopy as a New Quantitative Protonation Probe*.
2. M. Göppert-Mayer, „Elementary processes with two quantum transitions“, *Annalen der Physik (Leipzig)*, kd 18, nr 7–8, lk 466–479, aug 2009, doi: 10.1002/andp.200910358.
3. A. Sattler ja W. Schnick, „Melemium hydrogensulfate $H_3C_6N_7(NH_2)_3(HSO_4)_3$ - The first triple protonation of melem“, *Z Anorg Allg Chem*, kd 636, nr 15, lk 2589–2594, dets 2010, doi: 10.1002/zaac.201000246.
4. W. M. McClain, „Excited State Symmetry Assignment Through Polarized Two-Photon Absorption Studies of Fluids*“, 1971.
5. A. Vincent, *Molecular symmetry and group theory: a programmed introduction to chemical applications*. Wiley, 2001.
6. C. W. Stark *et al.*, „Two-photon absorption reveals low-energy excited states of a 2,5,8-triamino-heptazine chromophore“.
7. S. Cao, J. Low, J. Yu, ja M. Jaroniec, „Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride“, *Advanced Materials*, kd 27, nr 13, lk 2150–2176, apr 2015, doi: 10.1002/adma.201500033.
8. A. Thomas *et al.*, „Graphitic carbon nitride materials: Variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts“, *J Mater Chem*, kd 18, nr 41, lk 4893–4908, 2008, doi: 10.1039/b800274f.
9. Y. Zhang, A. A. Beckstead, Y. Hu, X. Piao, D. Bong, ja B. Kohler, „Excited-state dynamics of melamine and its lysine derivative investigated by femtosecond transient absorption spectroscopy“, *Molecules*, kd 21, nr 12, dets 2016, doi: 10.3390/molecules21121645.
10. R. C. Hirt ja D. J. Salley, „Ultraviolet Absorption Spectra of Derivatives of Symmetric Triazine. I. Amino Triazines*“. [Online]. Available at: <http://scitation.aip.org/termsconditions>.
11. C. W. Stark *et al.*, „On-off-on Control of Molecular Inversion Symmetry via Multi-stage Protonation: Elucidating Vibronic Laporte Rule“, *Angewandte Chemie - International Edition*, kd 61, nr 51, dets 2022, doi: 10.1002/anie.202212581.
12. S. de Reguardati, J. Pahapill, A. Mikhailov, Y. Stepanenko, ja A. Rebane, „High-accuracy reference standards for two-photon absorption in the 680–1050 nm wavelength range“, *Opt Express*, kd 24, nr 8, lk 9053, apr 2016, doi: 10.1364/oe.24.009053.
13. A. De Juan, J. Jaumot, ja R. Tauler, „Multivariate Curve Resolution (MCR). Solving the mixture analysis problem“, *Analytical Methods*, kd 6, nr 14, lk 4964–4976, juuli 2014, doi: 10.1039/c4ay00571f.
14. N. E. A. El-Gamel *et al.*, „The tautomeric forms of cyameluric acid derivatives“, *Chemistry - A European Journal*, kd 13, nr 4, lk 1158–1173, 2007, doi: 10.1002/chem.200600435.
15. B. Zhu, P. Xia, W. Ho, ja J. Yu, „Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C₃N₄“, *Appl Surf Sci*, kd 344, lk 188–195, juuli 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.03.086.

16. „Finkel'shtein and Spiridonova - 1964 - Chemical properties and molecular structure of der“.
17. „Takimoto - 1964 - Studies on ultraviolet absorption spectra and stru“.
18. C. E. Redbmann, H. J. Luus Vol, B. C. E Redemann, N. Nlc, ja N. H. Franklin, „Ionization Constants and Hydrolytic Degradations of Cyameluric and Hydromelonic Acids“.
19. J. Ehrmaier *et al.*, „Singlet-Triplet Inversion in Heptazine and in Polymeric Carbon Nitriles“, *Journal of Physical Chemistry A*, lk 8099–8108, juuni 2019, doi: 10.1021/acs.jpca.9b06215.
20. T. Komatsu, „The First Synthesis and Characterization of Cyameluric High Polymers“, 2001.