

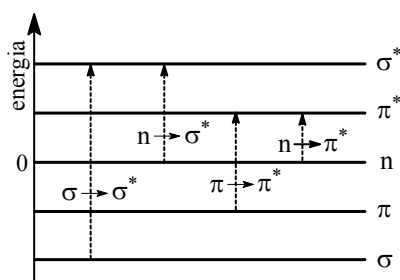
Ćwiczenie 2

EFEKT SOLWATOCHROMOWY. WYZNACZANIE MOMENTU DIPOLOWEGO CZĄSTECZKI W STANIE WZBUDZONYM METODĄ SOLWATOCHROMOWĄ

Zagadnienia: typy przejść elektronowych, orbitale atomowe (s, p, d) i molekularne (σ , π), zasada Francka–Conдона, rodzaje oddziaływań cząsteczka rozpuszczona–rozpuszczalnik, efekt solwatochromowy, funkcja polarności Onsagera, prawa absorpcji Lamberta–Beera, budowa spektrofotometru.

Wstęp

Elektrony w cząsteczkach rozmieszczone są na tzw. orbitalach molekularnych. W cząsteczce związku organicznego elektrony walencyjne można podzielić na trzy rodzaje w zależności od tego jaki typ orbitalu cząsteczkowego zajmują. Wyróżnia się wiążące elektrony sigma σ , wiążące elektrony π oraz niewiążące elektrony n zlokalizowane na pojedynczym atomie i nie zaangażowane w tworzenie wiązań chemicznych (wolne pary elektronów na heteroatomach N, O, S, Cl). Każdemu wiążącemu orbitalowi molekularnemu odpowiada wysokoenergetyczny antywiążący orbital molekularny (σ^* , π^*). Wzbudzenie elektronowe cząsteczek można rozpatrywać jako przejście elektronu z orbitalu molekularnego o niższej energii na orbital molekularny o energii wyższej. Najczęstszą podstawą klasyfikacji przejść elektronowych są typy orbitali molekularnych, między którymi takie przejście zachodzi. Na tej podstawie wyróżnia się następujące typy przejść elektronowych: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ oraz $n \rightarrow \pi^*$ (rys. 1).



Rys 1. Procesy wzbudzenia elektronowego w cząsteczkach

Przejścia $\sigma \rightarrow \sigma^*$, zachodzące w nasyconych związkach nie zawierających heteroatomów, są przejściami o najwyższej energii ($\lambda < 200$ nm). Przejścia $n \rightarrow \sigma^*$, charakterystyczne np. dla alifatycznych alkoholi, eterów, amin i halogenków alkilowych, mają nieco niższą energię ($\lambda \approx 200$ nm, dla jodków alkilowych $\lambda \approx 250$ nm). Przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$ są zwykle przejściami o najniższej energii w związkach nienasyconych nie zawierających heteroatomów. Ponieważ są to przejścia dozwolone, pasma od nich pochodzące charakteryzują się dużą intensywnością ($\epsilon_{\max} \approx 10^4$ dm³ mol⁻¹ cm⁻¹). W związkach nienasyconych zawierających atomy z wolnymi parami elektronów (np. aldehydy, ketony) przejściami o najniższej energii są przejścia $n \rightarrow \pi^*$. Ich intensywność jest niższa niż przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ ponieważ są zabronione ze względu na symetrię.

Widmo absorpcji lub emisji danej substancji w fazie gazowej, gdzie cząsteczki można traktować jako izolowane indywidua, różni się zasadniczo położeniem, natężeniem i kształtem pasma od widma tej samej substancji w roztworze. Związane jest to z oddziaływaniem pomiędzy cząsteczkami substancji rozpuszczonej a cząsteczkami rozpuszczalnika. Każda polarna cząsteczka substancji rozpuszczonej (tj. posiadająca trwały moment dipolowy) wytwarza wokół siebie pole elektryczne oddziałujące na wszystkie cząsteczki, które się w nim znajdują, a więc głównie na cząsteczki rozpuszczalnika. Jeśli cząsteczki rozpuszczalnika są polarne (tj. posiadają trwały moment dipolowy), wówczas orientują się wzdłuż linii sił pola elektrycznego wytworzonego przez cząsteczkę substancji rozpuszczonej. Jeśli cząsteczki rozpuszczalnika są niepolarne (tj. nie mają trwałego momentu dipolowego), wówczas pole elektryczne wytworzone przez cząsteczkę substancji rozpuszczonej indukuje w cząsteczkach rozpuszczalnika chwilowe momenty dipolowe, a następnie powoduje porządkowanie się cząsteczek rozpuszczalnika wzdłuż linii sił pola. Efektem tego jest utworzenie się wokół cząsteczki substancji rozpuszczonej tzw. *otoczki solwatacyjnej* składającej się z dipoli cząsteczek rozpuszczalnika. W wyniku oddziaływania między cząsteczką substancji rozpuszczonej a jej otoczką solwatacyjną (a konkretnie polem elektrycznym wytwarzanym przez tę otoczkę) energia cząsteczki w roztworze obniża się w porównaniu z jej energią w stanie gazowym o tzw. *energię solwatacji* E_{solw} .

Tabela 1

Niespecyficzne oddziaływania cząsteczka rozpuszczona–rozpuszczalnik (wg [4])

Substancja rozpuszczona (S) Rozpuszczalnik (R)	$\mu_S \neq 0$	$\mu_S = 0$
	$\mu_R \neq 0$	Oddziaływanie dipol–dipol
$\mu_R = 0$	Oddziaływanie dipol–dipol indukowany	Oddziaływania dyspersyjne (Londona; dipol indukowany–dipol indukowany)

μ_S – trwały moment dipolowy substancji rozpuszczonej

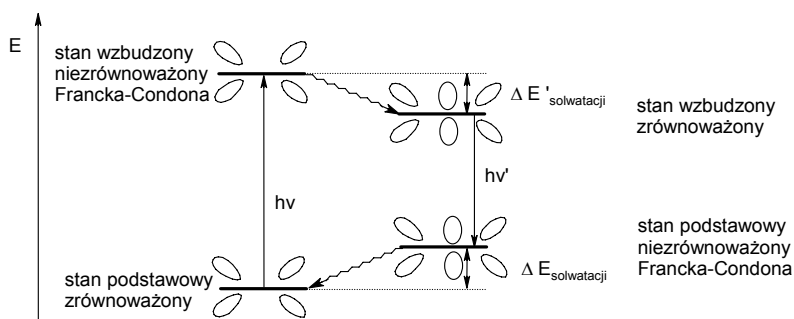
μ_R – trwały moment dipolowy rozpuszczalnika

Oddziaływania cząsteczka substancji rozpuszczonej-rozpuszczalnik mogą być różne, w zależności od właściwości tak rozpuszczalnika, jak i substancji rozpuszczonej. Substancję rozpuszczoną charakteryzuje się określając jej trwały moment dipolowy μ_S ($\mu_S=0$, cząsteczka niepolarna; $\mu_S \neq 0$, cząsteczka polarna) oraz polaryzowalność α . Moment dipolowy i polaryzowalność cząsteczek rozpuszczalnika opisywane są za pomocą funkcji wielkości makroskopowych takich jak przenikalność elektryczna ϵ i współczynnik załamania światła n (równania (1) i (2)).

Oddziaływania substancja rozpuszczona-rozpuszczalnik podzielić można na:

- niespecyficzne, tzw. właściwy efekt rozpuszczalnikowy (tabela 1),
- specyficzne, tj. wymagające określonej geometrii i stechiometrii: wiązania wodorowe, kompleksy donorowo-akceptorowe.

Zjawisko wpływu rozpuszczalnika na widma elektronowe substancji określane jest jako *solwatochromizm (efekt solwatochromowy)*. Jeżeli ze wzrostem polarności rozpuszczalnika maksimum pasma absorpcji (lub emisji) λ_{\max} ulega przesunięciu w kierunku fal krótszych, to takie przesunięcie nazywane jest *hipsochromowym*, a jeżeli w kierunku fal dłuższych – *batochromowym*. Przejścia elektronowe zachodzące w cząsteczkach pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego są na tyle szybkie (10^{-15} s), że z pewnym przybliżeniem można traktować je jako odbywające się w obrębie nieruchomego szkieletu utworzonego przez jądra. Stanowi to treść *zasady Francka-Condona*, zgodnie z którą, ponieważ jądra są znacznie cięższe od elektronów, wszystkie odległości międzyjądrowe można uznać za stałe w czasie przejścia elektronowego (przejścia elektronowe zachodzą znacznie szybciej niż jądra są w stanie na nie zareagować). Cząsteczka substancji rozpuszczonej, zarówno w swoim stanie podstawowym jak i wzbudzonym, oddziałuje z cząsteczkami rozpuszczalnika. Ponieważ jednak wraz ze wzbudzeniem cząsteczki zmienia się w niej rozkład gęstości elektronowej, zmienia się również pole elektryczne wytwarzane przez tę cząsteczkę. Czas potrzebny na reorganizację (relaksację) cząsteczek rozpuszczalnika, tak by ich ułożenie odpowiadało polu elektrycznemu wytworzonymu przez cząsteczkę w stanie wzbudzonym jest na tyle długi (10^{-10} – 10^{-12} s), że ułożenie cząsteczek rozpuszczalnika wokół wzbudzonej cząsteczki substancji rozpuszczonej zaraz po akcie wzbudzenia jest identyczne jak w stanie podstawowym. Stan taki nosi nazwę *stanu nierównoważonego*

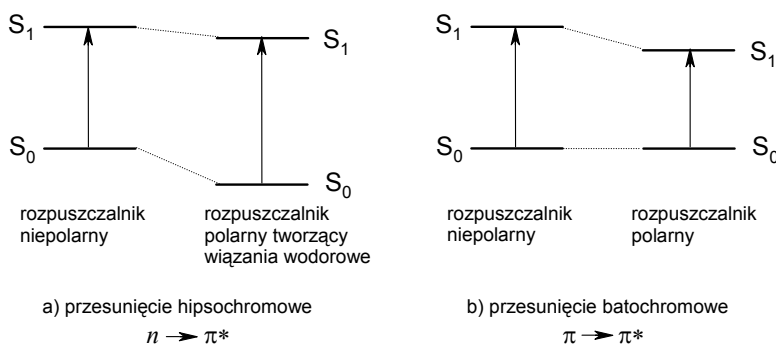


Rys 2. Diagram energetyczny stanów zrównoważonych i nierównoważonych cząsteczki

Francka–Condon. Stan wzbudzony osiągnięty po relaksacji oscylacyjnej cząsteczek rozpuszczalnika, a więc po ich reorganizacji do zmienionego rozkładu gęstości elektronowej w cząsteczce wzbudzonej, nazywany jest *stanem zrównoważonym*. Dezaktywacja stanu wzbudzonego następuje do niezrównoważonego stanu podstawowego, a zrównoważony stan podstawowy osiągnięty zostaje po relaksacji oscylacyjnej cząsteczek rozpuszczalnika. Stany zrównoważone i niezrównoważone cząsteczki przedstawione zostały na rysunku 2.

Energia elektronowego przejścia absorpcyjnego równa jest różnicy energii stanów elektronowych początkowego (stan podstawowy zrównoważony) i końcowego (stan wzbudzony niezrównoważony). Odpowiednio, energia elektronowego przejścia emisyjnego odpowiada różnicy energetycznej pomiędzy stanem wzbudzonym zrównoważonym i stanem podstawowym niezrównoważonym. Eksperymentalnie obserwowane przesunięcie pasma absorpcyjnego wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika, a więc zmiana energii elektronowego przejścia absorpcyjnego, związana jest z odmiennym wpływem solwatacji na energię zrównoważonego stanu podstawowego i niezrównoważonego stanu wzbudzonego.

Przejściu $n \rightarrow \pi^*$, np. w związkach karbonylowych, towarzyszy zmniejszenie momentu dipolowego cząsteczki. W stanie podstawowym polarna grupa C=O ma na atomie tlenu cząstkowy ładunek ujemny, a na atomie węgla cząstkowy ładunek dodatni. W stanie wzbudzonym elektron z niewiążącego orbitalu n zostaje przeniesiony na antywiążący orbital π^* zlokalizowany w obszarze wiązania C–O. Polarność cząsteczki (jej moment dipolowy) w stanie wzbudzonym jest zatem mniejsza niż w stanie podstawowym. Tym samym w miarę wzrostu polarności rozpuszczalnika silniej stabilizowany jest stan podstawowy niż stan wzbudzony. W przypadku kiedy



Rys. 3. Stabilizacja stanów podstawowego i wzbudzonego w wyniku oddziaływania z niepolarnym i polarnym rozpuszczalnikiem dla przejść: a) $n \rightarrow \pi^*$, b) $\pi \rightarrow \pi^*$

rozpuszczalnik jest rozpuszczalnikiem protycznym stan podstawowy jest dodatkowo stabilizowany przez wiązania wodorowe. W stanie wzbudzonym zostają one osłabione, ponieważ elektron z orbitalu n przechodzi na orbital π^* . Zatem, dla przejścia $n \rightarrow \pi^*$ obserwuje się efekt hipsochromowy, związany ze zwiększeniem energii przejścia elektronowego (rys. 3a). W przypadku przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$ moment dipolowy cząsteczki

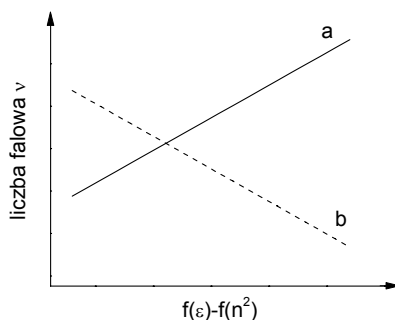
w stanie wzbudzonym wzrasta w porównaniu do stanu podstawowego. Tym samym ze wzrostem polarności rozpuszczalnika silniej stabilizowany jest stan wzbudzony, co przesuwa pasmo absorpcji w kierunku fal dłuższych (efekt batochromowy – rys. 3b). Efekt solwatochromowy pozwala zatem na identyfikację typu przejścia elektronowego odpowiedzialnego za dane pasmo absorpcyjne.

Polarność rozpuszczalnika opisuje się między innymi za pomocą dwóch parametrów makroskopowych: przenikalności elektrycznej ϵ oraz współczynnika załamania światła n , a dokładnie ich funkcji wyrażonych równaniami (1) i (2):

$$f(\epsilon) = \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \quad \text{funkcja polarności Onsagera} \quad (1)$$

$$f(n^2) = \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1} \quad (2)$$

Energia przejścia elektronowego (wyrażona na przykład za pomocą liczby falowej $\tilde{\nu}$) jest skorelowana liniowo z polarnością rozpuszczalnika wyrażoną jako $f(\epsilon) - f(n^2)$ (rys. 4). Odchylenia od liniowości obserwowane są w przypadku występowania oddziaływań specyficznych między cząsteczkami substancji rozpuszczonej a rozpuszczalnikiem, np. wiązania wodorowego.



Rys. 4. Wykres zależności energii przejścia elektronowego (wyrażonej jako liczba falowa absorpcji) od polarności rozpuszczalnika danej jako $f(\epsilon) - f(n^2)$: a) pasmo $n \rightarrow \pi^*$ ulegające przesunięciu hipsochromowemu, b) pasmo $\pi \rightarrow \pi^*$ ulegające przesunięciu batochromowemu

W przypadku kiedy zarówno cząsteczka rozpuszczona jak i cząsteczki rozpuszczalnika mają trwałe momenty dipolowe, przesunięcie maksimum absorpcji danej substancji w roztworze względem jej maksimum absorpcji w fazie gazowej ($\Delta\tilde{\nu}$), a więc zmianę energii przejścia elektronowego, będącą wynikiem oddziaływania cząsteczek substancji rozpuszczonej z rozpuszczalnikiem, można wyrazić za pomocą następującego równania:

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{roztwór}} - \tilde{\nu}_{\text{gaz}} = D \left[\frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} - \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1} \right] \quad (3)$$

Stała D charakteryzuje oddziaływania trwały dipol substancji rozpuszczonej–trwały dipol rozpuszczalnika, n to współczynnik załamania światła, a ϵ to przenikalność elektryczna rozpuszczalnika. Stała D powiązana jest z trwałym momentem dipolowym cząsteczki rozpuszczonej w stanie podstawowym ($\bar{\mu}_g$), trwałym momentem dipolowym cząsteczki rozpuszczonej w stanie wzbudzonej ($\bar{\mu}_e$) oraz promieniem wnęki, którą tworzy otoczka solwatacyjna (promieniem Onsagera, a) za pomocą następującego równania:

$$D = \frac{1}{hc} \frac{\bar{\mu}_g (\bar{\mu}_g - \bar{\mu}_e)}{a^3} \quad (4)$$

gdzie:

h – stała Plancka ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ J s)

c – prędkość światła w próżni ($c = 3 \times 10^8$ m s $^{-1}$).

Podstawiając równanie (4) do równania (3) przy założeniu, że wektory $\bar{\mu}_g$ i $\bar{\mu}_e$ są względem siebie równoległe oraz stosując jednostki układu SI otrzymuje się następujące wyrażenie:

$$\tilde{\nu}_{roztwór} = \frac{\mu_g (\mu_g - \mu_e)}{hc4\pi\epsilon_0 a^3} \left[\frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} - \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1} \right] + \tilde{\nu}_{gaz} \quad (5)$$

gdzie:

ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ C 2 J $^{-1}$ m $^{-1}$)

Równanie (5) jest równaniem liniowym o współczynniku kierunkowym $\frac{\mu_g (\mu_g - \mu_e)}{hc4\pi\epsilon_0 a^3}$.

Aby wyznaczyć moment dipolowy cząsteczki w stanie wzbudzonej (μ_e) należy zmierzyć widma absorpcji badanej substancji w szeregu rozpuszczalników o różnych wartościach przenikalności elektrycznej i współczynnika załamania światła. Dla każdego rozpuszczalnika należy obliczyć $f(\epsilon) - f(n^2)$ wg wzorów (1) i (2). Ze zmierzonych widm należy odczytać wartość liczby falowej w cm $^{-1}$ ($\tilde{\nu}_{roztwór} = 1/\lambda_{max}$) odpowiadającej maksimum absorpcji w każdym z rozpuszczalników. Stosując regresję liniową do wykresu $\tilde{\nu}_{roztwór}$ funkcji $f(\epsilon) - f(n^2)$ otrzymuje się wartość współczynnika kierunkowego równania (5). Jeżeli znany jest trwały moment dipolowy cząsteczki w stanie podstawowym (μ_g) oraz promień Onsagera (a), to w oparciu o uzyskane dane można obliczyć moment dipolowy cząsteczki w stanie wzbudzonej Francka–Condon.

Podobnie jak przesunięcie maksimum absorpcji danej substancji w roztworze względem jej maksimum absorpcji w fazie gazowej ($\Delta\tilde{\nu}$), również zmiany tzw. przesunięcia Stokesowskiego ($\tilde{\nu}_{abs} - \tilde{\nu}_f$) wywołane przez rozpuszczalnik (zmiany w maksimach absorpcji $\tilde{\nu}_{abs}$ i fluorescencji $\tilde{\nu}_f$) powiązać można z parametrami opisującymi polarność rozpuszczalnika (ϵ, n). Służy do tego wzór Lipperta:

$$\Delta(\tilde{\nu}_{abs} - \tilde{\nu}_f) = (\tilde{\nu}_{abs} - \tilde{\nu}_f)_{roztwór} - (\tilde{\nu}_{abs} - \tilde{\nu}_f)_{gaz} = \frac{(\mu_e - \mu_g)^2}{hc4\pi\epsilon_0 a^3} \left[\frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} - \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1} \right] \quad (6)$$

Można zapisać go analogicznie jak równanie (5):

$$(\tilde{\nu}_{abs} - \tilde{\nu}_f)_{roztwór} = \frac{(\mu_e - \mu_g)^2}{hc4\pi\epsilon_0 a^3} \left[\frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} - \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1} \right] + (\tilde{\nu}_{abs} - \tilde{\nu}_f)_{gaz} \quad (7)$$

Aby wyznaczyć μ_e należy zmierzyć widma absorpcji i fluorescencji badanej substancji w szeregu rozpuszczalników o różnej polarności. Znając wartości przesunięcia Stokesowskiego w każdym z rozpuszczalników można sporządzić wykres $(\tilde{\nu}_{abs} - \tilde{\nu}_f)_{roztwór}$ funkcji $f(\epsilon) - f(n^2)$. Korzystając z regresji liniowej wyznacza się następnie współczynnik kierunkowy prostej opisanej równaniem (7) i w oparciu o niego (znając μ_g i a) liczy się wartość μ_e .

Cel ćwiczenia

Ćwiczenie składa się z dwóch części. W pierwszej części należy wykonać widma absorpcji benzofenonu w różnych rozpuszczalnikach. Na podstawie intensywności zarejestrowanych pasm absorpcji, ich położenia oraz wpływu rozpuszczalnika na λ_{max} należy określić typ obserwowanego przejścia elektronowego ($n \rightarrow \pi^*$ lub $\pi \rightarrow \pi^*$). Celem drugiej części ćwiczenia jest wyznaczenie momentu dipolowego cząsteczki *para*-aminobenzofenonu w stanie wzbudzonym metodą solwatochromową, tj. poprzez pomiary widm absorpcji badanej substancji w rozpuszczalnikach o różnej polarności.

Tabela 2

Pasmo	Rozpuszczalnik	λ_{max} [nm]	$A_{\lambda_{max}}$	ϵ_{max} [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹]	$\Delta\lambda_{max}$	Typ przejścia elektronowego
240–270 nm	metanol					
	cykloheksan					
320–360 nm	metanol					
	cykloheksan					

Wykonanie ćwiczenia i opracowanie wyników

1) Zarejestrować widma absorpcji benzofenonu w cykloheksanie i metanolu, jako odnośnik stosując odpowiednio cykloheksan i metanol. Dla stężenia $\approx 10^{-5}$ mol dm⁻³ benzofenonu wykonać widma w zakresie 240–270 nm, dla stężenia $\approx 10^{-3}$ mol dm⁻³ benzofenonu wykonać widma w zakresie 320–360 nm. Dla obu pasm odczytać λ_{max} i absorbancję (dla λ_{max}) oraz oszacować wartość molowego współczynnika absorpcji ϵ_{max} . Uzyskane dane umieścić w tabeli 2. Określić rodzaj przesunięcia solwatochromowego obserwowanego dla obu pasm i wartość $\Delta\lambda_{max}$. W oparciu o powyższe dane przypisać obserwowanym pasmom rodzaj przejścia elektronowego ($n \rightarrow \pi^*$ lub $\pi \rightarrow \pi^*$).

2) Wykonać widma absorpcji *para*-aminobenzofenonu w rozpuszczalnikach podanych w tabeli 3, stosując dla każdej próbki jako odnośnik rozpuszczalnik w jakim

przygotowano dany roztwór *para*-aminobenzofenonu. Wybierając zakres długości fali do pomiaru pamiętać o możliwej absorpcji czystego rozpuszczalnika (widma absorpcji czystych rozpuszczalników dostępne na sali ćwiczeń). Dla każdego rozpuszczalnika odczytać długość fali odpowiadającą maksimum absorpcji (≈ 300 nm) i przeliczyć odczytane wartości λ_{\max} na liczby falowe $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]. Korzystając ze wzorów (1) i (2) oraz danych z tabeli 3 obliczyć wartości funkcji polarności Onsagera i $f(n^2)$ dla poszczególnych rozpuszczalników. Otrzymane wyniki umieścić w tabeli 4. Korzystając z równania (5) przedstawić zależność $\tilde{\nu}_{\text{roztwór}}$ funkcji $f(\epsilon) - f(n^2)$. Stosując metodę regresji liniowej wyznaczyć współczynnik kierunkowy tej prostej. Znając wartość μ_g oraz a obliczyć moment dipolowy cząsteczki *para*-aminobenzofenonu w stanie wzbudzonym. Obliczoną wartość podać w debajach i porównać z momentem dipolowym cząsteczki w stanie podstawowym.

$$a = 3,5 \times 10^{-10} \text{ m (wg [4])}$$

$$\mu_g = 1,666 \times 10^{-29} \text{ C m} \approx 5,0 \text{ D}$$

$$1 \text{ D} = 3,333 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

Tabela 3

Rozpuszczalnik	Przenikalność elektryczna ϵ^*)	Współczynnik załamania światła n_D^*)
<i>n</i> -heksan	1,886	1,375
chloroform	4,806	1,446
octan etylu	6,053	1,372
tetrahydrofuran	7,580	1,407
metanol	32,66	1,328

^{*)} dane dla 20°C (na podstawie: S.L. Murov, I. Carmichael, G.L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, 1993)

Tabela 4

Rozpuszczalnik	λ_{\max} [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$f(\epsilon)$	$f(n^2)$	$f(\epsilon) - f(n^2)$
<i>n</i> -heksan					
chloroform					
octan etylu					
tetrahydrofuran					
metanol					

LITERATURA

- [1] Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, PWN, Warszawa 1972.
- [2] P. Suppan, *Chemia i światło*, PWN, Warszawa 1997.
- [3] A. Kawski, *Fotoluminescencja roztworów*, PWN, Warszawa 1992.
- [4] P. Suppan, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 3125–3133.
- [5] M. Nicol, *Applied Spectroscopy Reviews*, **1974**, 8(2), 183–227.