

## Ćwiczenie 7

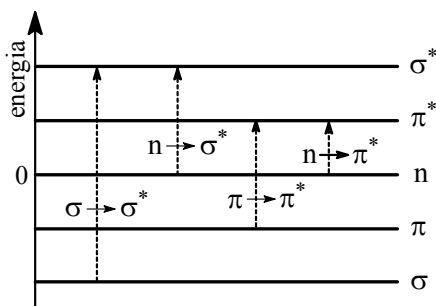
### PRZEJŚCIA Z PRZENIESIENIEM ŁADUNKU (ANG. *CHARGE TRANSFER CT*)

**Zagadnienia:** Przejścia elektronowe w związkach organicznych i kompleksowych, charakterystyka i przykłady przejść CT, teoria Mullikena kompleksów donorowo-akceptorowych, energia jonizacji i powinowactwo elektronowe.

#### Wstęp

##### Przejścia elektronowe

Absorpcja promieniowania w zakresie UV-Vis w cząsteczkach organicznych związana jest z przejściem elektronów walencyjnych (elektronów  $\pi$  i  $\sigma$ ) oraz elektronów wolnych par elektronowych (elektronów  $n$ ) na wyższe poziomy energetyczne. Najczęściej w cząsteczkach organicznych występują zatem przejścia, które zgodnie z nomenklaturą Kasy oznaczamy:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ .



Rys. 1. Kolejność poziomów energetycznych poszczególnych orbitali i możliwość przejść elektronowych

Odrębną grupę przejść elektronowych stanowią przejścia z przeniesieniem ładunku (CT), których mechanizm podał Mulliken.

##### Przejścia z przeniesieniem ładunku (CT)

Termin „przeniesienie ładunku” lub „przeniesienie elektronu” może być stosowany wówczas, gdy przejściu ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego towarzyszy

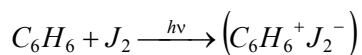
znaczne przemieszczenie gęstości elektronowej. Absorpcja światła może powodować wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku (grupa donorowa i akceptorowa związane są w tej samej cząsteczce) lub międzycząsteczkowe przeniesienie ładunku (donor elektronu i jego akceptor to odrębne cząsteczki, mówi się wówczas o kompleksie donorowo-akceptorowym lub kompleksie CT). Przejścia CT polegają na tym, że – po pochłonięciu fotonu – elektron jednej molekuly (donora) zajmuje pusty orbital drugiej molekuly (akceptora). Charakterystyczną cechą procesu przeniesienia ładunku jest powrót molekuł do stanu pierwotnego np. po wyemitowaniu pochłoniętego fotonu, dlatego też przejście charge transfer nie oznacza trwałego utlenienia jednej molekuly i redukcji drugiej, a indywiduala chemiczne po oddaniu zaabsorbowanej energii pozostają niezmienione.

Przejścia z przeniesieniem ładunku charakteryzują się również pojawieniem się nowego pasma w widmie absorpcji, którego nie obserwuje się w widmach oddzielnych składników. Pasma to jest często znacznie oddalone od pasm składników i pojawia się w obszarze widzialnym lub bliskiego nadfioletu (znaczne obniżenie energii stanów elektronowych w porównaniu z energią składników). Pasma z przeniesieniem ładunku są bardzo szerokie i mają dużą intensywność (molowy współczynnik absorpcji jest czasami rzędu  $\epsilon_{\max} = 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Duże natężenie pasma absorpcyjnego tłumaczy się dużym dipolowym momentem przejścia CT.

Silne sprzężenie pomiędzy elektronem w stanie wzbudzonym a elektronem, z którym uprzednio przed wzbudzeniem był on sparowany w stanie podstawowym wpływa na stabilność kompleksu CT. Dla danego akceptora częstość pasma CT (a więc jego energia) rośnie liniowo ze wzrostem potencjału jonizacji donora. Przyczyną rozmycia pasm absorpcji CT jest słabe wiązanie pomiędzy donorem i akceptorem w stanie podstawowym kompleksu. Maksimum absorpcji odpowiada przejściu z zachowaniem najbardziej prawdopodobnej orientacji składników w stanie podstawowym.

### Przykłady kompleksów CT

Klasycznym przykładem kompleksów z przeniesieniem ładunku są kompleksy jodu z benzenem, pirydyną, alkoholem, eterem i innymi związkami mogącymi być donorami elektronu.



Wzbudzony elektron donora (benzenu) przechodzi na nieobsadzony orbital jodu (akceptora). Przejawia się to w czerwonej lub brązowej barwie roztworów, podczas gdy roztwór jodu w rozpuszczalnikach nie będących donorami elektronu (np.  $CCl_4$ ), ma barwę fioletową. Zabarwienia roztworów związków nitrowych, chinonów, czy kwasów sulfonowych w węglowodorach aromatycznych są również przypisywane przejściom charge-transfer.

Przykłady pasm charge-transfer:

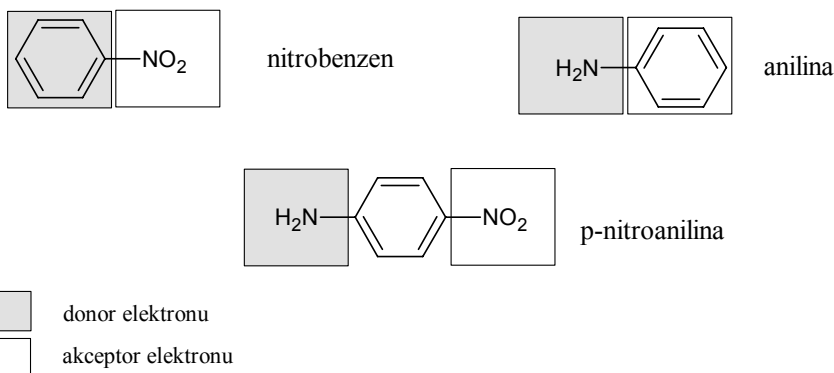
- pasma absorpcji halogenków metali alkalicznych w stanie gazowym (np. NaCl, w którym elektron jonu chlorkowego zostaje przeniesiony na jon sodu)
- pasma jonów  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$  (przejście typu  $n \rightarrow d$  niewiążącego elektronu tlenu na pusty orbital d odpowiednio manganu i chromu)
- pasma absorpcji kompleksów jonów metali przejściowych (przeniesienie elektronu z ligandu na jon centralny lub na odwrót).

### Przejścia elektronowe w kompleksach

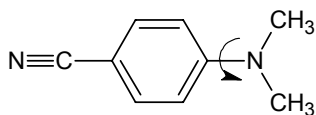
W związkach kompleksowych można wyróżnić trzy zasadnicze typy przejść elektronowych:

- przejścia typu d–d (tzw. przejście pola ligandów, *ligand field* LF), przejścia te zachodzą w obrębie jonu centralnego, a ich właściwości zależą od liczby elektronów d, rodzaju termu atomowego, lokalnej symetrii wokół atomu centralnego, rodzaju siły i pola skoordynowanych ligandów,
- przejścia wewnątrzligandowe (*intraligand* IL), zachodzące pomiędzy orbitalami molekularnymi ligandów,
- przejścia z przeniesieniem ładunku (*charge transfer* CT). Wyróżnić tu można przejścia z przeniesieniem ładunku z ligandu do metalu (*charge transfer to metal* CTTM), przejścia z przeniesieniem ładunku z metalu do ligandu (*charge transfer to ligand* CTTL) i przejścia z przeniesieniem ładunku do rozpuszczalnika (*charge transfer to solvent* CTTS), np. aniony halogenkowe w różnych rozpuszczalnikach.

Jak wspomniano wcześniej, stan CT pojawia się również, gdy cząsteczka absorbująca promieniowanie ma dwa fragmenty, które można rozróżnić jako donor elektronu i akceptor elektronu, np.:



W przypadku wewnątrzcząsteczkowego przejścia z przeniesieniem ładunku, struktura powstałego stanu wzbudzonego może ulec skręceniu, co prowadzi do utworzenia tzw. stanu TICT (ang. *twisted intramolecular charge transfer*). Cząsteczka N,N-dimetyloaminobenzonitrylu jest przykładem cząsteczki ze stanem TICT:



N, N- dimetyloaminobenzonitryl

W stanie podstawowym cząsteczka jest płaska, tak, że pomiędzy grupą  $-NMe_2$  i benzenem występuje maksymalne sprzężenie. Po zaabsorbowaniu fotonu cząsteczka początkowo zachowuje swoją geometrię, a następnie częściowo osiąga stan TICT, w którym grupa dimetyloaminowa jest skręcona o kąt  $90^\circ$  w stosunku do płaszczyzny pierścienia benzenowego i sprzężenie całkowicie zanika. Następuje wówczas separacja ładunku pomiędzy grupą dimetyloaminową i grupą cyjanową. Stan TICT nie tworzy się bezpośrednio po zaabsorbowaniu światła, ale w wyniku powolnego skręcenia obu fragmentów cząsteczki względem płaskiej geometrii stanu  $S_1$ . Bardzo ważną rolę w procesie tworzenia się stanu TICT odgrywa rozpuszczalnik – stan charge transfer ze skręceniem struktury, mający charakter wysoce polarny, tworzy się tylko w rozpuszczalnikach polarnych. W takich warunkach można zaobserwować podwójną fluorescencję: normalną ze stanu  $S_1$  i anomalną ze stanu TICT.

Charakter (stopień) CT stanów elektronowych może zmieniać się w zakresie od 0 do 1, w zależności od oddziaływania zlokalizowanych orbitali. Charakterowi CT równemu 1 (100%) odpowiadałaby sytuacja, w której następowaloby pełne przeniesienie ładunku, a orbitale donora i akceptora byłyby całkowicie odseparowane przestrzennie. Takie przejście elektronowe byłoby wzbronione ze względu na zerowe przekrywanie się orbitali.

Wartość energii CT w kompleksach związków aromatycznych skorelowano z wartościami najwyższych obsadzonych orbitali  $\pi$  donorów. Korelacja ta wykazała, że przenoszenie ładunku jest związane z przejściem elektronu z najwyższego obsadzonego orbitalu donora na najniższy nieobsadzony orbital akceptora. Dlatego też w kompleksach związków aromatycznych z akceptorami typu  $\pi$ , energia przejścia z przeniesieniem ładunku zmienia się wraz ze zmianą energii najniższego nieobsadzonego orbitalu akceptora.

Typowe donory:

- NO,  $-C_2H_5$ ,  $-H$ ,
- $R_3N$ ,  $R_2S$ ,  $R_2O$ ,  $R_2CO$ ,
- węglowodory alifatyczne,

- węglowodory aromatyczne i nienasycone; wewnątrzcząsteczkowe grupy  $\pi$ -donorowe,
- grupy  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{O}^-$ .

Typowe akceptory:

- grupy  $-\text{X}$  (chlorowec),  $-\text{H}$ ,  $-\text{OH}$ ,
- $\text{BX}_3$ ,  $\text{AlX}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,
- $\text{X}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,
- węglowodory aromatyczne i nienasycone, wzmocnione przez grupy odciągające elektrony; wewnątrzcząsteczkowe grupy  $\pi$ -akceptorowe,
- grupy  $\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{NO}_2$ .

Gdy wymienione grupy związane są z układem wiązań skoniugowanych, rośnie intensywność pasm CT.

### Teoria kompleksów charge-transfer

Teorię kompleksów CT podał Mulliken. Zgodnie z tą teorią kompleks donorowo-akceptorowy tworzy się pomiędzy donorem (D) a akceptorem (A) elektronu. Kompleks może istnieć w dwóch stanach energetycznych – w stanie podstawowym i w stanie CT powstałym w wyniku absorpcji promieniowania (różnica energii pomiędzy tymi dwoma stanami odpowiada więc maksimum pasma absorpcyjnego). W stanie podstawowym kompleksu (struktura niewiążąca) między składnikami kompleksu działają głównie siły van der Waalsa. Tylko w niewielkim stopniu jest on stabilizowany w wyniku przeniesienia ładunku z donora na akceptor. W stanie CT (stan wzbudzony) cząsteczki oddziałują za pomocą sił elektrostatycznych, a także w niewielkim stopniu sił kowalencyjnych. W stanie tym dominująca jest struktura z pełnym przeniesieniem elektronu z donora na akceptor.

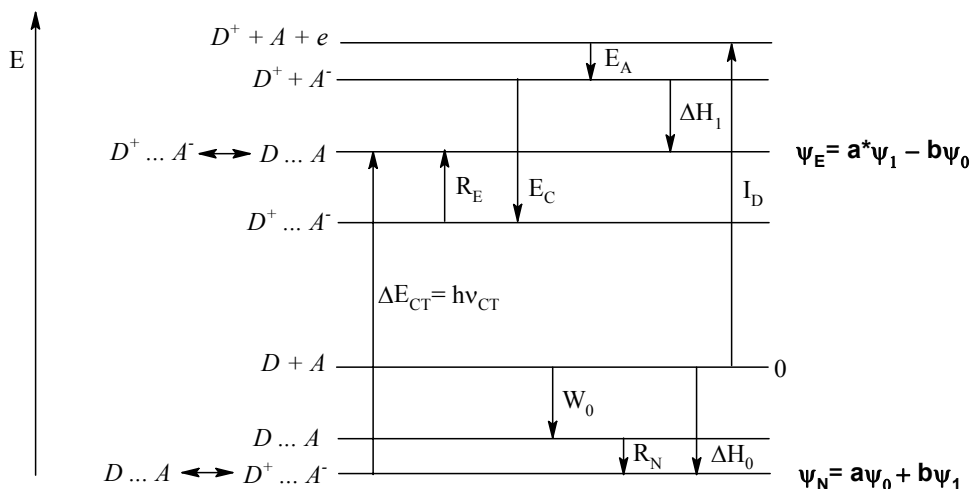
Funkcję falową  $\psi$  stanu podstawowego kompleksu CT można wyrazić jako kombinację liniową funkcji falowych struktury niewiążącej (DA) i jonowej ( $\text{D}^+\text{A}^-$ ).

$$\psi = a\psi_1(\text{DA}) + b\psi_2(\text{D}^+\text{A}^-) \quad a^2 > b^2 \quad (1)$$

Stosunek  $b^2/a^2$  określa udział struktury jonowej w stanie podstawowym kompleksu. Przez analogię podobnie można wyrazić funkcję falową stanu wzbudzonego kompleksu  $\psi^*$ .

$$\psi^* = a^*\psi_2(\text{D}^+\text{A}^-) - b^*\psi_1(\text{DA}) \quad a^{*2} > b^{*2} \quad (2)$$

Współczynniki  $a^*$  i  $b^*$ , określające udział struktury jonowej i niewiążącej w stanie wzbudzonym kompleksu, są praktycznie równe odpowiednim współczynnikom  $a$  i  $b$  ( $a \approx a^*$ ,  $b \approx b^*$ ). W stanie wzbudzonym kompleks ma prawie całkowicie strukturę jonową ze znikomym udziałem struktury niewiążącej, podczas gdy w stanie podstawowym dominuje struktura niewiążąca.



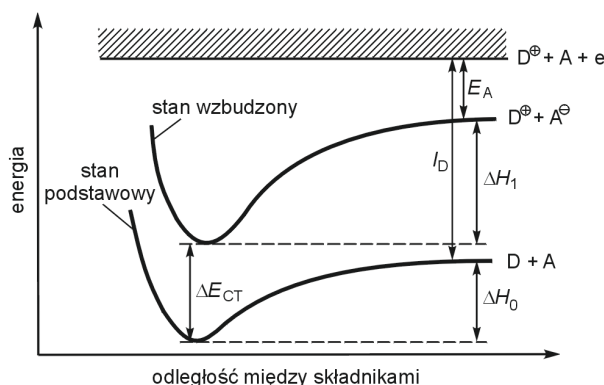
Rys. 3. Diagram energetyczny dla kompleksu charge-transfer

gdzie:

- (DA) – odpowiada strukturze niewiążącej – „bez wiązania” (składniki tworzą parę dzięki słabym siłom międzycząsteczkowym)
- ( $D^+A^-$ ) – odpowiada strukturze, w której elektron został całkowicie przeniesiony z donora na akceptor. (Dla większości kompleksów (DA)  $a \gg b$  tak, że  $\psi \approx a\psi_1(DA)$  oraz  $\psi^* \approx a^*\psi_2(D^+A^-)$ )
- $\Delta H_0$  – energia tworzenia kompleksu z D i A w stanie podstawowym
- $\Delta H_1$  – energia tworzenia kompleksu z  $D^+$  i  $A^-$  w stanie wzbudzonym
- $I_D$  – potencjał jonizacji donora
- $\Delta E_{CT}$  – energia przejścia z przeniesieniem ładunku
- $E_A$  – powinowactwo elektronowe akceptora
- $E_C$  – energia oddziaływania kulombowskiego jonów  $D^+$  i  $A^-$
- $W_0$  – składowa energii stabilizacji kompleksu w stanie podstawowym pochodząca od oddziaływań van der Waalsa
- $R_N$  – energia pochodząca z rezonansu struktury jonowej i niewiążącej w stanie podstawowym
- $R_E$  – energia pochodząca z rezonansu struktury jonowej i niewiążącej w stanie wzbudzonym.

Teoria Mullikena podkreśla rezonans pomiędzy konfiguracjami różniącymi się obsadzeniem orbitali molekularnych, a nie atomowych, oraz pomiędzy konfiguracjami niewiązącymi i strukturami wiążącymi (z przeniesieniem ładunku). Oddziaływanie pomiędzy obiema strukturami rezonansowymi (wiązącą i niewiązącą) dostarcza energii rezonansu stabilizującej kompleks w stanie podstawowym, a destabilizującej go w stanie wzbudzonym.

Tworzenie kompleksów CT można wyrazić również za pomocą krzywych energii potencjalnej (rys. 4).



Rys. 4. Charakterystyka energetyczna kompleksów donorowo-akceptorowych

Zgodnie z diagramem energetycznym (rys. 3) energię przejścia CT ( $\Delta E_{CT}$ ) można obliczyć z zależności:

$$\Delta E_{CT} = I_D - E_A - E_C + R_E - W_0 - R_N \quad (3)$$

a więc:

$$\Delta E_{CT} = I_D - E_A - \Delta H_1 - \Delta H_0 \quad (4)$$

ponieważ  $\Delta H_1 = E_C - R_E$ ,  $\Delta H_0 = W_0 + R_N$ .

Energia fotonu wywołującego przejście elektronowe można zatem wyrazić wykorzystując potencjał jonizacji donora i powinowactwo elektronowe akceptora:

$$\Delta E_{CT} = I_D - E_A - \Delta \quad (5)$$

gdzie człon  $\Delta$  opisuje oddziaływania zmieniające energię stanu podstawowego i wzbudzonego wynikające z oddziaływań kulombowskich jonów  $D^+$  i  $A^-$ , energii rezonansu  $R_E$  i  $R_N$  oraz oddziaływań van der Waalsa cząsteczek  $D$  i  $A$  w stanach podstawowych.

$$\Delta = \Delta H_1 + \Delta H_0 = (E_C - R_E) + (W_0 + R_N) \quad (6)$$

Zatem  $\lambda_{max}$  przejścia CT przesuwa się w kierunku wyższych wartości wraz ze wzrostem własności donorowych i akceptorowych składników kompleksu.

Przyczyny, w wyniku których zmienia się różnica energii pomiędzy stanem podstawowym i wzbudzonym tak, że nie jest ona równa  $I_D - E_A$ , są następujące:

- zmniejszenie energii towarzyszące tworzeniu się kompleksu ( $DA$ ) z  $D$  i  $A$  w stanie podstawowym oraz kompleksu ( $D^+A^-$ ) z  $D^+$  i  $A^-$  w stanie wzbudzonym;

- zmiany energii obu stanów związane z rezonansem, a polegające na obniżeniu energii stanu podstawowego ze względu na udział struktury jonowej i zwiększeniu energii stanu wzbudzonego ze względu na udział struktury niewiążącej;
- różna energia solwatacji kompleksu w stanie podstawowym i wzbudzonym.

Zakładając, że udział składowych  $W_0$ ,  $R_N$ ,  $R_E$  jest znikomy, tzn. nie uwzględniając oddziaływań van der Waalsa i przy założeniu, że w stanie podstawowym istnieje tylko struktura niewiążąca, a w stanie wzbudzonym tylko struktura wiążąca równanie (5) można uprościć do postaci:


$$\Delta E_{CT} \approx I_D - E_A - E_C \quad (7)$$

### Podział kompleksów CT

Mulliken dokonał podziału kompleksów CT (donorowo-akceptorowych) ze względu na energię ich tworzenia w stanie podstawowym. Podział ten obejmuje kompleksy od nietrwałych kompleksów kontaktowych do trwałych związków addycyjnych.

**Tabela 1**

Podział kompleksów ze względu na energię ich tworzenia w stanie podstawowym wg Mullikena

Typ kompleksu (donor–akceptor)	Przykłady	Energia tworzenia
kompleksy kontaktowe	cykloheksan + I <sub>2</sub> węglowodory aromatyczne + O <sub>2</sub> benzen + CCl <sub>4</sub>	 wzrost E
$\pi$ – $\sigma$	benzen + I <sub>2</sub> fenantren + I <sub>2</sub>	
$\pi$ – $\pi$	węglowodory aromatyczne + trinitrobenzen	
$n$ – $\sigma$	związki karbonylowe + I <sub>2</sub> aminy + I <sub>2</sub>	
związki addycyjne typu kwas Lewisa–zasada Lewisa	BF <sub>3</sub> + eter	

### Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zidentyfikowanie pasma przeniesienia ładunku dla kompleksów jodu z benzenem (gotowe widma absorpcji na sali ćwiczeń), toluenem, ksylenem i heksametylobenzenem. Jak wynika ze wzoru (5) energia przejścia z przeniesieniem ładunku jest **liniową funkcją potencjału jonizacyjnego donora** (powinowactwo elektronowe dla cząsteczki tego samego akceptora jodu jest stałe).



Porównanie wartości  $\tilde{\nu}_{\max}$  pasm przeniesienia ładunku dla kompleksów jod–benzen, jod–toluen, jod–ksylen oraz jod–heksametylobenzen dobrze ilustruje tę zależność.

Potencjały jonizacji  $I_D$  (wg *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, E-71):

benzen	9,24 eV
toluen	8,82 eV
ksylen	8,56 eV
heksametylobenzen	7,85 eV

### Wykonanie ćwiczenia i opracowanie wyników

1. Student ma do dyspozycji następujące roztwory:

roztwór I<sub>2</sub> w CHCl<sub>3</sub> ( $c = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ )

roztwór A jod w CHCl<sub>3</sub>  $c = 0,00107 \text{ mol/dm}^3$   
(roztwór przygotowany przez rozcieńczenie 1 cm<sup>3</sup> roztworu I<sub>2</sub> w CHCl<sub>3</sub> o  $c = 0,01 \text{ mol/dm}^3$  chloroformem do objętości  $V = 9,3 \text{ cm}^3$ )

roztwór B toluen w CHCl<sub>3</sub>  $c = 0,38 \text{ mol/dm}^3$   
 $C_6H_5CH_3$  (roztwór przygotowany przez rozpuszczenie 4 cm<sup>3</sup> toluenu w 100 cm<sup>3</sup> chloroformu)

roztwór C ksylen w CHCl<sub>3</sub>  $c = 0,33 \text{ mol/dm}^3$   
 $C_6H_4(CH_3)_2$  (roztwór przygotowany przez rozpuszczenie 4 cm<sup>3</sup> ksylenu w 100 cm<sup>3</sup> chloroformu)

roztwór D heksametylobenzen w CHCl<sub>3</sub>  $c = 0,11 \text{ mol/dm}^3$   
 $C_6(CH_3)_6$  (roztwór przygotowany przez rozpuszczenie 1,782 g związku w 100 cm<sup>3</sup> chloroformu)

2. Korzystając z roztworów z punktu 1. należy przygotować roztwory zgodnie z tabelą 2.

Tabela 2

Badany kompleks	roztwór B	roztwór C	roztwór D	roztwór 0,01 mol/dm <sup>3</sup> I <sub>2</sub> w CHCl <sub>3</sub>
roztwór E (jod–toluen)	2,5 cm <sup>3</sup>	–	–	0,3 cm <sup>3</sup>
roztwór F (jod–ksylen)	–	2,5 cm <sup>3</sup>		0,3 cm <sup>3</sup>
roztwór G (jod–heksametylobenzen)	–	–	2,5 cm <sup>3</sup>	0,3 cm <sup>3</sup>

3. Wykonać widma absorpcji wszystkich roztworów (A–G) w zakresie 250–800nm stosując chloroform jako odnośnik.

4. Ze zmierzonych widm absorpcji odczytać położenie pasma CT dla poszczególnych roztworów wyrażone w nanometrach, a następnie przeliczyć odczytane wartości na liczby falowe.

5. Otrzymane wyniki zamieścić w tabeli 3 oraz przedstawić w postaci wykresu zależności liczby falowej w maksimum pasma z przeniesieniem ładunku  $\tilde{\nu}_{\max}$  w funkcji energii jonizacji donora  $\tilde{\nu}_{\max} = f(I_D)$ .

Tabela 3

Badany kompleks	Potencjał jonizacji donora $I_D$ [eV]	Maksimum pasma CT [nm]	Maksimum pasma CT $\tilde{\nu}_{\max}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
jod-benzen	9,24	290	
jod-toluen	8,82		
jod-ksylen	8,56		
jod-heksametylobenzen	7,85		

## LITERATURA

- [1] Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, PWN, Warszawa 1972.
- [2] S. Paszyc, *Podstawy fotochemii*, PWN, Warszawa 1992.
- [3] P. Suppan, *Chemia i światło*, PWN, Warszawa 1997.
- [4] C.R.N. Rao, *Spektroskopia elektronowa związków organicznych*, PWN, Warszawa 1982.
- [5] J.A. Barltrop, J.D. Coyle, *Fotochemia – podstawy*, PWN, Warszawa 1987.
- [6] W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa 2002.