



UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI

DOROTA MAJDA

WŁASNOŚCI FOTOFIZYCZNE KUMARYNY 152

KRAKÓW 1999

Praca magisterska wykonana
w Zespole Femtochemii UJ

Pragnę gorąco podziękować

*Panu dr hab. Włodzimierzowi Jarzębie
za całoroczną opiekę
i wszechstronną pomoc
oraz za cierpliwość i poczucie humoru*

*Panu mgr Robertowi Królickiemu
za cenne wskazówki
i udostępnienie wyników badań kumaryny 153*

*Wszystkim Pracownikom Zespołu
za życzliwość i miłą atmosferę*

SPIS TREŚCI

Wstęp	4
1. Część teoretyczna	
1.1. Efekty solwatochromowe	5
1.1.1. Teoria Onsagera	6
1.1.2. Wyznaczanie momentu dipolowego w stanie wzbudzonym	9
1.1.2.1. Metoda Lipperta	10
1.1.2.2. Metoda ratio	11
1.1.3. Skale polarności.....	12
1.1.3.1. Skala π^*	13
1.1.3.2. Skala betainowa	14
1.1.3.3. Skala polarności $\Delta\nu_{C153}$	15
1.2. Solwatacja preferencyjna	16
1.2.1. Model Bachszyjewa	17
1.2.2. Model Mazurenki	19
1.2.3. Model Suppana	21
1.3. Właściwości fotofizyczne barwników kumarynowych	23
2. Część doświadczalna	
2.1. Obliczenia teoretyczne	31
2.2. Wpływ rozpuszczalnika na właściwości fotofizyczne kumaryny 152	35
2.2.1. Widma absorpcji.....	35
2.2.2. Widma fluorescencji.....	39
2.2.2.1. Moment dipolowy C152 w stanie wzbudzonym	43
2.2.2.2. Wydajność kwantowa fluorescencji	47

2.2.3.	Czas życia fluorescencji	49
2.3.	Solvatacja preferencyjna kumaryny 152	55
2.3.1.	Widma absorpcji	55
2.3.2.	Widma fluorescencji	59
2.3.2.1.	Wydajność kwantowa fluorescencji	62
2.3.3.	Czas życia fluorescencji	65
2.3.4.	Indeks solwatacji preferencyjnej	74
Podsumowanie		83
Literatura		85

Kumaryny to substancje krystaliczne występujące w wielu roślinach (są między innymi inhibitorami wzrostu roślin i głównymi czynnikami warunkującymi ich bezwzględny spoczynek). W przemyśle kumaryny stosuje się przede wszystkim jako składnik kompozycji zapachowych (zapach siana) oraz do perfumowania kosmetyków i papierosów.

7-aminokumaryny to ważna klasa barwników laserowych z zakresu niebiesko – zielonego. Ze względu na swoje właściwości związki te nadają się także do badania zjawiska solwatacji preferencyjnej, odgrywającego bez wątpienia istotną rolę w przyrodzie. Szybki rozwój techniki, a zwłaszcza metod pomiarowych wykorzystujących światło laserowe, z jednej strony pozwala na poznanie natury zjawisk zachodzących w skali nano-, piko-, czy femtosekundowej (np. czasy życia fluorescencji, relaksacje molekuł rozpuszczalników, rekombinacje molekuł rozpuszczalników w otoczkach solwatacyjnych), a z drugiej zachęca do poszukiwania i badania właściwości substancji, które są w tych laserach wykorzystywane.

Kumaryna 152, czyli 7-dimetylamino-4 trifluorometylokumaryna to jeden z mniej poznanych związków tej klasy. Swoją strukturą przypomina kumarynę 153, jednak budowa występującej w niej grupy aminowej, mającej możliwość swobodnej rotacji, może powodować różnice w zachowaniu obu substancji.

Celem pracy było zbadanie właściwości fotofizycznych kumaryny 152 na podstawie pomiarów absorpcji, emisji oraz wydajności kwantowej i czasów życia fluorescencji C 152 rozpuszczonej w rozpuszczalnikach o różnej polarności, a także zjawiska solwatacji preferencyjnej występującego w roztworach binarnych.

1.1 Efekty solwatochromowe

Właściwości fotofizyczne roztworów można określić na podstawie widm ich absorpcji i emisji oraz w oparciu o pomiary wydajności kwantowej i czasu życia fluorescencji. Zgodnie z teorią Stokesa i Lommela [1] pasmo fluorescencji i jego maksimum są przesunięte w stronę długofalową względem pasma absorpcji, pasma te częściowo nakrywają się. W 1852 roku Stokes zauważył [1], że częstość światła fluorescencji jest zawsze mniejsza od częstości światła wzbudzającego. Reguła ta nie jest spełniona, gdy do wzbudzenia fluorescencji stosujemy światło o częstości leżącej w obszarze nakładania się widm absorpcji i emisji. Tę część widma absorpcji nazywamy antystokesowską, w odróżnieniu od bardziej krótkofalowej części stokesowskiej. Podobnie mówimy o części stokesowskiej czy antystokesowskiej widma fluorescencji zależnie od tego, czy odpowiada ona częstościom mniejszym, czy większym od częstości światła wzbudzającego.

Widmo elektronowe wybranej substancji organicznej w fazie gazowej różni się zasadniczo położeniem, natężeniem i kształtem pasma od widma tej substancji w roztworze, przy czym różnice te zależą do rodzaju rozpuszczalnika. W zjawisku powstawania pasm absorpcji lub emisji w roztworze ciekłym istotną rolę odgrywa energia elektronowa i oscylacyjna molekuly wykazującej fluorescencję oraz energia wzajemnego oddziaływania cząsteczek substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika. Zmiana położenia lub natężenia pasma w roztworze może być zatem spowodowana specyficznymi oddziaływaniami między badaną cząsteczką i molekułami rozpuszczalnika. Na przykład obserwowane w temperaturze pokojowej szerokie pasma absorpcyjne lub emisyjne, powstające w wyniku zatarcia struktury oscylacyjnej, są konsekwencją wzajemnego oddziaływania molekuly z otoczeniem. W niskich temperaturach, w roztworach stałych pasma te rozczepiają się nieraz na szereg wąskich pasm oscylacyjnych.

Zjawisko wpływu rozpuszczalnika na widma elektronowe substancji luminescujących nazywamy efektem solwatochromowym.

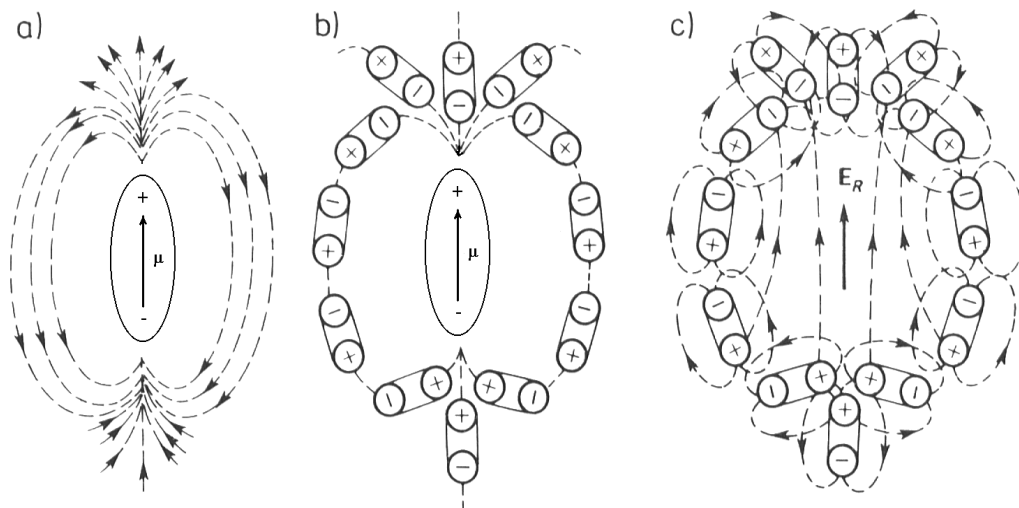
Efekt solwatochromowy wywołany jest zmianą energii molekuly w roztworze w porównaniu do energii cząstki swobodnej. Energia cząsteczki określona jest przede wszystkim przez oddziaływania dyspersyjne, w których główną rolę odgrywa polaryzowalność molekuł, i przez klasyczne oddziaływania elektrostatyczne. Mniejszy wkład w całkowitą energię układu substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik ma rozpuszczalnikowy efekt Starka, występujący wtedy, gdy wokół niepolarniej cząstki rozpuszczonej dochodzi do fluktuacji rozpuszczalnika, w trakcie których powstaje słabe, chwilowe pole elektryczne. Pole to wytwarza w cząsteczce fluktuujący, indukowany moment dipolowy, co prowadzi do pewnej stabilizacji zwanej efektem Starka.

Efektywne pole elektryczne w miejscu badanej molekuly dane jest w przybliżeniu przez pole reakcji Onsagera.

1.1.1. Teoria Onsagera

Pole reakcji Onsagera jest funkcją pola elektrycznego wytworzonego przez rozpuszczalnik i właściwości dielektrycznych samych molekuł. Może ono wywołać przesunięcie pasma elektronowego i zmianę momentu przejścia, a co za tym idzie, natężenia pasm [2].

Poglądowy model, pokazujący tworzenie się wewnętrznych pól elektrycznych w roztworach, zaproponował Liptay [3]. Na rysunku 1.1a przedstawiono cząsteczkę (w stanie par) o trwałym momencie dipolowym μ , który wytwarza w jej otoczeniu pole elektryczne. Po umieszczeniu tej molekuly w polarnym rozpuszczalniku (rys. 1.1b) momenty dipolowe rozpuszczalnika będą orientować się wzdłuż linii sił pola. Orientacji molekuł towarzyszy przeciwnie działający ruch termiczny, dlatego tylko część molekuł będzie podlegać ścisłej orientacji. Gdyby zamrozić molekuly rozpuszczalnika i usunąć cząsteczkę rozpuszczoną z roztworu (rys. 1.1c), to w pustej wnęce będą nakładać się poszczególne pola elektryczne dipoli cząsteczek rozpuszczalnika wytwarzając wypadkowe pole elektryczne E_R , które działa zgodnie z kierunkiem momentu dipolowego usuniętej molekuly



Rys. 1.1. Pole reakcji Onsagera wokół polarnej molekuly: a) w fazie gazowej, b) w ciekłym,

polarnym rozpuszczalniku, c) po zamrożeniu molekuł rozpuszczalnika

Pole reakcji Onsagera zależy więc od rodzaju i chwilowej orientacji cząsteczek rozpuszczalnika. Ścisłe obliczenia średniego natężenia pola reakcji są skomplikowane, dlatego do obliczeń teoretycznych wprowadza się założenia upraszczające problem.

Najprostsze przybliżenie ujmuje rozpuszczalnik jako ciągły i jednolity ośrodek o przenikalności elektrycznej ϵ . Jeżeli w tym ośrodku umieścimy cząsteczki badanej substancji, to wokół każdej nich utworzy się kulista otoczka solwatacyjna. Zgodnie z teorią Onsagera – Böttchera [4] otrzymuje się następujące wyrażenie na elektryczne pole reakcji rozpuszczonej molekuly w stanie podstawowym:

$$\vec{E}_g = f\vec{\mu}_g' \quad 1.1$$

Gdzie μ_g' jest całkowitym momentem dipolowym (trwały plus wyindukowany) rozpuszczonej cząsteczki

$$\mu_g' = \frac{\mu_g}{1 - \alpha_g f} \quad 1.2$$

α_g – polaryzowalnością molekuly

$$f = \frac{2}{a^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad 1.3$$

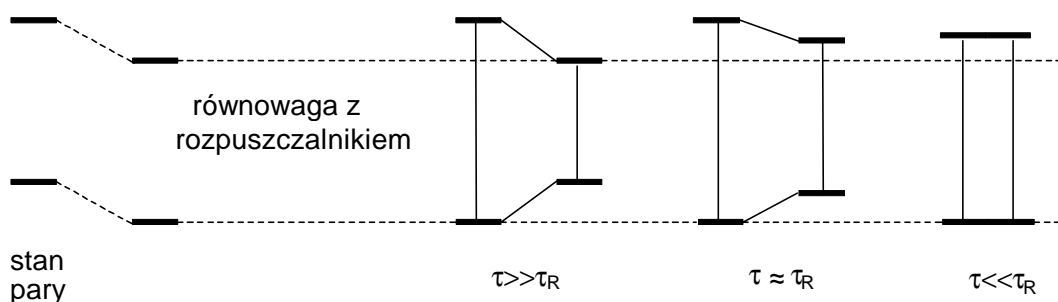
a – promień wnęki Onsagera

Na położenie i natężenie pasma elektronowego ma wpływ nie tylko pole reakcji w stanie podstawowym, ale także pole reakcji w stanie wzbudzonym. Zgodnie z zasadą Francka-Condon w czasie przejścia elektronowego cząsteczki rozpuszczalnika nie zmieniają swojego położenia i orientacji. Absorpcja prowadzi zatem układ do stanu, w którym polaryzacja orientacji molekuł rozpuszczalnika jest taka sama jak w stanie podstawowym.

W ciekłych roztworach, w temperaturze pokojowej, czas reorientacji molekuł rozpuszczalnika τ_R jest przeważnie krótszy od średniego czasu życia cząsteczki w stanie wzbudzonym τ , dlatego przeważająca część emisji zachodzi ze stanu znajdującego się w równowadze z rozpuszczalnikiem (rys. 1.2). Energie ponownego uporządkowania dipoli w stanie podstawowym i wzbudzonym są jednakowego rzędu. Ich suma, a tym samym dodatkowe przesunięcie pasma emisji ku czerwieni w porównaniu z pasmem absorpcyjnym, jest tym większa, im większa jest polaryzacja orientacyjna cząsteczek rozpuszczalnika. Jeżeli moment dipolowy molekuly w stanie wzbudzonym μ_e jest większy niż w stanie podstawowym μ_g , to obserwuje się dodatkowe silne przesunięcie pasma elektronowego w stronę fal dłuższych. Jeżeli natomiast $\mu_g > \mu_e$ to pasmo fluorescencji przesuwają się ku czerwieni tylko względem pasma absorpcji, sama absorpcja zachodzi przy niższych długościach fal. Zatem obydwa efekty kompensują się częściowo.

Czasy relaksacji orientacyjnej silnie rosną z obniżaniem temperatury, czasy życia stanu wzbudzonego zależą tylko nieznacznie od temperatury, zatem obniżając temperaturę badanego układu obserwuje się przejście od jednego przypadku granicznego $\tau \gg \tau_R$ poprzez $\tau \approx \tau_R$ do drugiego $\tau \ll \tau_R$. W niskich temperaturach, dla zestalonych roztworów emisja następuje ze stanu FC.

Do opisu tego zjawiska wprowadza się układ czteropoziomowy składający się z dwóch rodzajów poziomów: zrównoważonego (równowaga z rozpuszczalnikiem) i niezrównoważonego (Francka-Condon) [5] Na rysunku 1.2 przedstawiono schemat poziomów energetycznych w stanie gazowym i w roztworze.



Rys. 1.2. Położenie poziomów elektronowych molekuly luminezującej w zależności od jej średniego czasu życia τ i czasu orientacyjnej relaksacji cząsteczek rozpuszczalnika, τ_R

1.1.2. Wyznaczanie momentu dipolowego w stanie wzbudzonym

Duże względne przesunięcie widm absorpcji i emisji wskazuje na znaczny wzrost momentu dipolowego po wzbudzeniu. Przyrost molekularnego momentu dipolowego po wzbudzeniu koreluje się z solwatochromowym przesunięciem maksimów pasm absorpcji i emisji według następujących równań [6]

$$\nu_{abs} = \nu_{abs}^0 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{hca^3} \left[\mu_n \cdot (\mu_m - \mu_n) \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{1}{2} (\mu_m - \mu_n)^2 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \quad 1.4$$

$$\nu_f = \nu_f^0 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{hca^3} \left[\mu_m \cdot (\mu_m - \mu_n) \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{1}{2} (\mu_m - \mu_n)^2 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \quad 1.5$$

Oba przejścia elektronowe: absorpcja i fluorescencja traktowane są jako przejścia Franck-Condonowskie, tzn. bez zmiany położenia jąder atomów.

Pierwszy człon w obu równaniach opisuje oddziaływania orientacyjnej części pola reakcji Onsagera ze zmienionym w trakcie przejścia momentem dipolowym cząsteczki. Ta składowa pola reakcji nie nadąża za szybką zmianą gęstości elektronowej podczas przejścia elektronowego. Drugi człon opisuje natychmiastową odpowiedź pola reakcji na przesunięcie chmury elektronowej w chwili przejścia. Liczbowo wartość tego członu jest mała w porównaniu z wartością członu pierwszego.

1.1.2.1. Metoda Lipperta

Odejmując od siebie stronami równania 1.4 i 1.5 Lippert [7, 8] otrzymał wyrażenie wiążące przesunięcie stokesowskie ze zmianą momentu dipolowego po wzbudzeniu oraz z funkcją polarności:

$$\nu_{abs} - \nu_f = \nu_{abs}^0 - \nu_f^0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{hc} \Delta f \frac{(\mu_m^p - \mu_n^p)^2}{a^3} \quad 1.6$$

gdzie

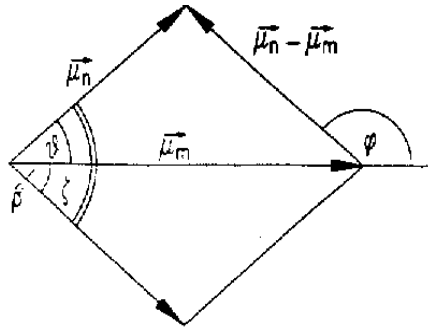
$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad 1.7$$

Zależność różnicy maksimów absorpcji i fluorescencji od funkcji polarności Δf jest liniowa, a znając współczynnik kierunkowy dopasowanej prostej (B) można obliczyć wartość momentu dipolowego w stanie wzbudzonym na podstawie następującej zależności:

$$B = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{hc} \frac{(\mu_m^p - \mu_n^p)^2}{a^3} \quad 1.8$$

gdzie

$$|\mu_m^p - \mu_n^p| = |\Delta\mu^p| = \sqrt{2\pi\epsilon_0 hca^3 B} \quad 1.9$$



Rys.1.3. Definicja kątów wiążących ze sobą moment dipolowy w stanie podstawowym i wzbudzonym

Aby wyliczyć μ_m trzeba znać zatem wartość momentu dipolowego w stanie podstawowym μ_n , wartość liczbową promienia wneli Onsagera a oraz kąt ϑ . Wartość momentu dipolowego w stanie wzbudzonym otrzymuje się wtedy ze wzoru [6]:

$$\mu_m = \mu_n \left(\cos \vartheta + \sqrt{\frac{\Delta\mu^2}{\mu_n^2} - \sin^2 \vartheta} \right) \quad 1.10$$

1.1.2.2. Metoda „ratio”

Inna metoda wyznaczenia momentu dipolowego cząsteczki w stanie wzbudzonym polega na określeniu związku między ilorazem przesunięć absorpcji i emisji a stosunkiem momentów dipolowych w stanach podstawowym i wzbudzonym [9]:

$$R = \frac{\Delta\nu_{abs}}{\Delta\nu_f} = \frac{-|\mu_n^p| \cos \zeta}{|\mu_m^p| \cos \varphi} \quad 1.11$$

gdzie

$$\varphi = 180^\circ + \vartheta - \zeta \quad 1.12$$

Z tych zależności wynika następujący wzór na μ_m :

$$\mu_m = \mu_n \left[\frac{R+1}{2R} \cos \vartheta + \sqrt{\left(\frac{R+1}{2R} \right)^2 \cos^2 \vartheta - \frac{1}{R}} \right] \quad 1.13$$

Wartość parametru R jest równa współczynnikowi kątowemu prostej powstałej z wykreślenia zależności maksimum absorpcji od maksimum emisji badanego związku.

Dla wielu przypadków (na przykład dla układów badanych przez autorów publikacji [6]) wartości liczbowe momentów wyznaczone metodą „ratio” są nieco mniejsze od tych wyznaczonych metodą Lipperta.

1.1.3. Skale polarności

Na proces polaryzacji składają się ogólnie trzy zjawiska:

- a) Zewnętrzne pole elektryczne powoduje przesunięcie lub obrót atomu lub grupy polarnej w cząsteczce. Zjawisko to nazywamy polaryzacją atomową.
- b) Pole, działające na naładowane dodatnio jądra atomowe i naładowane ujemnie elektrony, powoduje przesunięcie jądra i chmury elektronowej względem siebie. Ze względu na małą masę przesunięciu ulegają przede wszystkim elektrony, powodując deformację powłok elektronowych. To zjawisko nazywamy polaryzacją elektronową.
- c) Jeśli cząsteczka ma trwały moment dipolowy, zewnętrzne pole elektryczne powoduje reorientację dipoli. Zjawisko to jest istotą polaryzacji orientacyjnej.

Polarność rozpuszczalnika można wyrazić na kilka sposobów. Często w tym celu stosuje się opisaną wcześniej funkcję Δf (równanie 1.7). oraz wielkość F określoną równaniem:

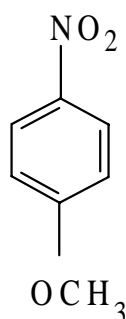
$$F(\epsilon_0, n) = \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad 1.14$$

Obie wielkości są funkcjami przenikalności dielektrycznej rozpuszczalnika i współczynnika załamania światła. Funkcje te uwzględniają w sposób przybliżony oddziaływania van der Waalsa: dipol-dipol, dipol-dipol indukowany i oddziaływania dyspersyjne.

Zdolności solwatacyjne rozpuszczalników lepiej opisują empiryczne skale polarności. Ostatnio szczególnie dużą popularność zdobyły sobie skale π^* , E_T^N i skala $\Delta\nu_{C153}$. Czułość tych skal na elektronową polaryzację rozpuszczalnika jest inna.

1.1.3.1. Skala π^*

Skala π^* opracowana została w oparciu o 4-metoksynitrobenzen [11]:



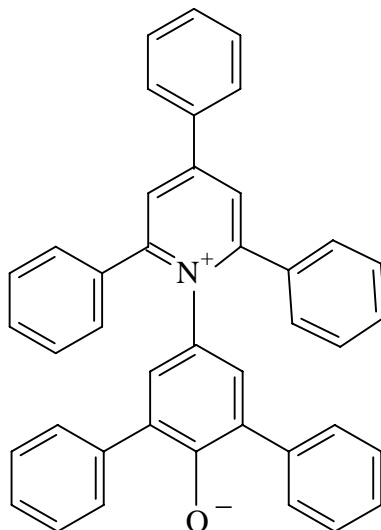
Moment dipolowy tej cząsteczki w stanie podstawowym jest równy 6.0 D i rośnie podczas wzbudzenia do 7.3 (AM1) Położenie pasma elektronowego (absorpcyjnego i emisyjnego) 4-metoksynitrobenzenu zależy od właściwości rozpuszczalnika. Zaobserwowano, że batochromowe przesunięcie absorpcji tej cząsteczki jest bardzo czułe na elektronową polaryzację rozpuszczalnika [10]. Widmo absorpcyjne (przejście $\pi \pi^*$) przesuwa się od wartości 34120 cm^{-1} dla cykloheksanu do 31720 cm^{-1} dla dimetylosulfoksydu (DMSO) [11]. Polarność rozpuszczalnika S definiuje się w oparciu o skalę π^* następująco:

$$\pi^*(S) = \frac{\nu(S) - \nu(c - C_6H_{12})}{\nu(DMSO) - \nu(c - C_6H_{12})} = \frac{\nu(S) - 34120}{2400} \quad 1.15$$

We wzorze tym $\nu(S)$, $\nu(DMSO)$, $\nu(c - C_6H_{12})$ oznaczają położenia maksimów pasm 4-metoksynitrobenzenu odpowiednio dla badanego rozpuszczalnika, DMSO i cykloheksanu. Z zależności tej wynika, że najmniej polarną substancją przewidzianą przez skalę jest cykloheksan, najbardziej zaś DMSO. Znane są jednak substancje o ujemnych wartościach π^* (S) np. π^* (perfluoroheksan) = -0.48.

1.1.3.2. Betainowa skala polarności

Inną skalą polarności, cieszącą się ostatnio dużą popularnością, jest skala oparta o betainę (barwnik Reicharda) skala $E_T(30)$ i jej unormowany wariant, tzw. skala E_T^N [12]:



Moment dipolowy betainy w stanie podstawowym ma wartość 15 D, a w stanie wzbudzonym 6D [10]. Jego zwrot zmienia się podczas wzbudzenia o 180° . Dla barwnika Reicharda zaobserwowano przesunięcie hypsochromowe - pasmo absorpcyjne (przejścia $\pi \pi^*$ i *ICT*) przesuwa się w kierunku fal krótszych. Wpływ polaryzacji elektronowej na to przesunięcie jest dziesięciokrotnie mniejszy niż wpływ polaryzacji orientacyjnej.

Skalę E_T^N unormowano w ten sposób, że dla tetrametylosilanu (TMS) przyjęto wartość 0.0 dla wody natomiast wartość 1.0:

$$E_T^N = \frac{E_T(S) - E_T(TMS)}{E_T(H_2O) - E_T(TMS)} = \frac{E_T(S) - 30.7}{32.4} \quad 1.16$$

We wzorze tym $E_T(S)$ oznacza molową energię przejścia elektronowego betainy (maksimum pasma) w badanym rozpuszczalniku, mierzoną w kilokaloriach na mol w temperaturze 25°C pod normalnym ciśnieniem.

Im większa jest polarność rozpuszczalnika tym większe są wartości $E_T(30)$ i E_T^N .

1.1.3.3. Skala polarności Δv_{C153}

Od niedawna do określenia polarności rozpuszczalników stosuje się skalę Δv_{C153} wprowadzoną przez Maroncelliego [13]. Maroncelli zmierzył maksima dynamicznego przesunięcia stokesowskiego Δv kumaryny 153 w wielu polarnych i niepolarnych rozpuszczalnikach. Przesunięcie dynamiczne Δv to różnica między maksimum emisji zmierzonym bezpośrednio po wzbudzeniu ($t = 0$) i tym zmierzonym po ustaleniu się stanu równowagi (po relaksacji rozpuszczalnika).

$$\Delta v = v(0) - v(\infty) \quad 1.17$$

Różnica między maksimum emisji zmierzonym bezpośrednio po wzbudzeniu i po ustaleniu się stanu równowagi zależy tylko od orientacyjnej polaryzacji rozpuszczalnika [10]. Skala Δv_{C153} mierzy zatem tylko energię reorientacji rozpuszczalnika, podczas gdy skale π^* i E_T^N w różnym stopniu mierzą jego polaryzację elektronową i orientacyjną. Wartości skal polarności dla kilku rozpuszczalników zebrano w tabeli 1.1.

Tabela 1.1 Wartości skal polarności dla różnych rozpuszczalników [13]

rozpuszczalnik	π^*	E_T^N	Δv [10^3 cm^{-1}]	$F(\epsilon_{0,n})$
acetonitryl	0.66	0.460	2.32	0.71
aceton	0.62	0.335	1.84	0.65
octan etylu	0.45	0.228	1.43	0.40
dichlorometan	0.73	0.309	1.11	0.47
cykloheksan	0.00	0.006	-0.04	0.00
toluen	0.49	0.099	0.59	0.02
metanol	0.60	0.762	2.47	0.71

1.2. Solwatacja preferencyjna

Jeżeli cząsteczka znajduje się w mieszaninie rozpuszczalników, polarnego i niepolarnego, to przesunięcie solwatochromowe pasma jej fluorescencji czy absorpcji powinno być funkcją liniową ułamka molowego polarnego składnika tej mieszaniny. Dla wielu układów obserwuje się jednak odchylenie od liniowej zależności. Na przykład A. Kawski zauważył [14], że zwiększanie stężenia polarnej składowej w mieszaninie benzenu i metanolu powoduje nieliniowe przesunięcia pasm elektronowych 4-aminofталimidu. Efekt ten był najsilniejszy dla niskich stężeń polarnego składnika. Dalsze zwiększanie jego stężenia tylko nieznacznie wpływało na przesunięcie pasm.

Nieliniowa zależność przesunięcia solwatochromowego pasm elektronowych od ułamka molowego polarnego składnika mieszaniny rozpuszczalników spowodowana jest solwatacją preferencyjną, czyli lokalnym wzbogaceniem jednego ze składników mieszaniny przy substancji rozpuszczonej. Tego typu wzbogacenie wynika z różnorodnego wzajemnego oddziaływania (np. siły elektrostatyczne, wiązania wodorowe) substancji rozpuszczonej z dwoma różnymi składnikami mieszaniny. W większości przypadków jest ono spowodowane przyciąganiem między silnym momentem dipolowym polarnego składnika i substancji rozpuszczonej. W rezultacie wokół cząsteczki rozpuszczonej tworzy się otoczka solwatacyjna, w której ułamek molowy składnika polarnego jest większy niż wewnątrz mieszaniny. Z powodu tej preferencyjnej solwatacji przesunięcie solwatochromowe nie jest proporcjonalne do wielkości ułamka molowego x_p wewnątrz mieszaniny. Odchylenie od liniowej zależności jest miarą siły solwatacji preferencyjnej.

Chociaż opisane wyżej zjawisko zostało zaobserwowane już przeszło trzydzieści lat temu, sama jego natura nie została jeszcze w pełni wyjaśniona. Najważniejsze próby ilościowego opisu tego zjawiska to model Bachszyjewa, Mazurenki i Suppana.

1.2.1. Model Bachszyjewa

W celu zbadania składu mieszaniny rozpuszczalników wokół polarnej molekuly wykazującej fluorescencję Bachszyjew [15] zaproponował wybór takich dwóch rozpuszczalników, niepolarnego (I) i polarnego (II), które mają cząsteczki porównywalnej wielkości, prawie jednakowe współczynniki załamania światła oraz różne przenikalności

dielektryczne. Średni stopień zapełnienia otoczki solwatacyjnej molekułami polarnej składowej (II) θ_{II} , definiuje się w następujący sposób:

$$\theta \equiv \theta_{II} = \frac{z_{II}}{z_I + z_{II}} = 1 - \theta_I \quad 1.18$$

gdzie z_I i z_{II} są odpowiednio średnimi liczbami molekuł rozpuszczalników I i II w pierwszej sferze koordynacyjnej (w otoczce solwatacyjnej).

Zakładając addytywny udział w przenikalności dielektrycznej poszczególnych składników, można przyjąć, że:

$$\varepsilon_l = \varepsilon_I \theta_I + \varepsilon_{II} \theta_{II} \quad 1.19$$

Zatem średni stopień zapełnienia otoczki solwatacyjnej dany jest wzorem:

$$\theta = \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_I}{\varepsilon_{II} - \varepsilon_I} \quad 1.20$$

Aby określić θ , należy obliczyć wartość lokalnej przenikalności dielektrycznej ε_l w otoczce solwatacyjnej na podstawie przesunięcia maksimum pasm absorpcji i fluorescencji. Ogólny wzór opisujący przesunięcia pasm absorpcji i fluorescencji w ciekłych roztworach względem przesunięć pasm w fazie gazowej ma postać [15, 16]:

$$hc\Delta\nu^{A,F} = hc(\nu_{r-r}^{A,F} - \nu_{gaz}^{A,F}) = \frac{2n_l^2 + 1}{n_l^2 + 2} \left[C_1^{A,F} \left(\frac{\varepsilon_l - 1}{\varepsilon_l + 2} - \frac{n_l^2 - 1}{n_l^2 + 2} \right) + C_2^{A,F} \frac{n_l^2 - 1}{n_l^2 + 2} \right] + C_3^{A,F} \frac{n_l^2 - 1}{n_l^2 + 2} \quad 1.21$$

gdzie n_l jest lokalnym współczynnikiem załamania światła wokół badanej molekuly;

$C_{1,2,3}^{A,F}$ są czynnikami zależnymi od jej właściwości, przy czym

$$C_1^A = \frac{2\mu_g(\mu_g - \mu_e \cos \varphi)}{a^3} \quad \text{i} \quad C_1^F = \frac{2\mu_e(\mu_g \cos \varphi - \mu_e)}{a^3} \quad 1.22$$

$$C_2^{A,F} = \frac{\mu_g^2 - \mu_e^2}{a^3} \quad 1.23$$

$$C_3^{A,F} = \frac{\alpha_g - \alpha_e}{a^3} \left(\frac{3}{2} \frac{JJ'}{J + J'} \right) \quad 1.24$$

a jest promieniem kulistej wnęki Onsagera, φ – kątem między momentami dipolowymi w stanie podstawowym μ_g i wzbudzonym μ_e , J i J' są potencjałami jonizacji rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej, α – polaryzowalność molekuly

Wyrażenie opisujące przesunięcia maksimum pasm absorpcji i fluorescencji mieszaniny (I + II) względem przesunięć maksimum tych pasm w pojedynczym niepolarnym rozpuszczalniku, przy uwzględnieniu faktu, że w badanym układzie $n_I \approx n_{II} \approx n$ przyjmuje postać [15]:

$$hc\delta\nu^{A,F} = C_1^{A,F} \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\epsilon_l - 1}{\epsilon_l + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad 1.25$$

Model Bachszyjewa oparty jest na koncepcji lokalnego pola reakcji Onsagera, zawiera więc w sobie wszelkie jego niedoskonałości. Oprócz tego można go stosować tylko w przypadku gdy współczynniki załamania światła i rozmiary cząsteczek rozpuszczalników wchodzących w skład badanego układu nie różnią się od siebie.

1.2.2. Model Mazurenki

Inny model solwatacji preferencyjnej zaproponował Mazurenko [17]. Model ten oparty jest na następujących założeniach:

- a) Rozpuszczalnik mieszany (niepolarny plus polarny) traktuje się jako prosty model klatkowy.

- b) Otoczka solwatacyjna badanej molekuly o objętości V składa się z N_m komórek, które wypełnione są N polarnymi i N' niepolarnymi cząsteczkami rozpuszczalnika ($N_m = N + N'$).
- c) Wymiana niepolarnej molekuly rozpuszczalnika na polarną w każdej dowolnej z N_m komórek prowadzi do zysku jednakowej energii; w ekstremalnym wypadku wyłącznie polarnych molekuł rozpuszczalnika energia orientująca wyznaczona jest przez N_m polarnych molekuł (energii oddziaływań dyspersyjnych i indukcyjnych mogą być w przybliżeniu rozważane jako niezależne od rodzaju rozpuszczalnika).

Rozkład prawdopodobieństwa zapełnienia komórek polarnymi $\theta_{A,F}$ lub niepolarnymi $(1 - \theta_{A,F})$ molekułami w stanie równowagi, dany jest za pomocą rozkładu dwumianowego

$$\Phi^{równ}(N) = \frac{N_m!}{N!(N_m - N!)} \theta_{A,F}^N (1 - \theta_{A,F})^{N_m - N} \quad 1.26$$

przy czym

$$\frac{\theta_{A,F}}{1 - \theta_{A,F}} = \frac{x}{1 - x} \exp\left(-\frac{W_{m(g,e)}}{N_m} \frac{1}{kT}\right) \quad 1.27$$

W_m jest minimalną wartością swobodnej energii oddziaływania orientującego, odpowiadającą wypełnieniu N_m komórek polarnymi molekułami rozpuszczalnika, x - stężeniem molowym polarnej składowej. Wielkość $\theta_{A,F} = \frac{\langle N \rangle}{N_m}$ wyznacza się z przybliżonego wzoru:

$$\theta_{A,F} = \frac{v_{A,F}^I - v_{A,F}^{I+II}}{v_{A,F}^I - v_{A,F}^{II}} \quad 1.28$$

lub ściślej z [18]

$$\theta_{A,F} = \frac{(n^2 + 2)(v_{A,F}^I - v_{A,F}^{I+II})}{(\epsilon_{II} - \epsilon_I)(3m_{3,4}(2n^2 + 1) - (n^2 + 2)^2 (v_{A,F}^I - v_{A,F}^{I+II}))} \quad 1.29$$

W równaniach 1.28 i 1.29 $v_{A,F}^I$, $v_{A,F}^{II}$ i $v_{A,F}^{I+II}$ oznaczają odpowiednio liczby falowe maksimum pasm badanej molekuly w niepolarnym, polarnym i mieszanym rozpuszczalniku. Równanie 1.27 można przedstawić w postaci logarytmicznej

$$\ln \frac{\theta_{A,F}}{1 - \theta_{A,F}} = \ln \frac{x}{1 - x} + \gamma_{A,F} \quad 1.30$$

gdzie

$$\gamma_{A,F} = - \frac{W_{m(g,e)}}{N_m} \frac{1}{kT} = - \frac{\Delta W_{m(g,e)}}{kT} \quad 1.31$$

(wskaźniki g i e dotyczą stanów podstawowego i wzbudzonego). Liczbę solwatacyjną można obliczyć z następującego wzoru [17]:

$$N_m = \frac{hc(v_F^I - v_F^{II} + v_A^I - v_A^{II})}{2kT(\gamma_F - \gamma_A)} \quad 1.32$$

Za pomocą równań (1.30) i (1.32) wyznacza się średnią swobodną energię oddziaływania orientującego na jedną molekulę w otoczce solwatacyjnej $\Delta W_{m(g,e)} = W_{m(g,e)}/N_m$ i liczbę solwatacyjną N_m , tj. liczbę molekuł rozpuszczalnika, które wzajemnie oddziałują z badaną cząsteczką.

Wadą modelu jest nieuwzględnienie wiązań wodorowych. Wystarczy bowiem wyobrazić sobie dowolną molekulę zdolną do tworzenia wiązań wodorowych w klatce rozpuszczalnika, który również tworzy takie wiązania. Wtedy wymiana niepolarniej cząsteczki rozpuszczalnika na polarną w pobliżu miejsca, w którym może utworzyć się wiązanie, nie jest energetycznie równoznaczne wymianie w miejscu, gdzie takie wiązanie się nie tworzy. Nie jest zatem spełnione trzecie założenie Mazurenki, które zakłada taką równowagę.

1.2.3. Model Suppana

Kolejny model solwatacji preferencyjnej zaproponował Suppan [19,20,21].

W modelu kontinuum dielektrycznego, gdzie oddziaływanie dipoli jest uznawane za jedyne ważne oddziaływanie, energia oddziaływania rozpuszczalnika na cząstkę barwnika dana jest wzorem:

$$E = \frac{-\mu^2 f(\epsilon)}{8\pi\epsilon_0 a^3} \quad 1.33$$

gdzie μ jest momentem dipolowym badanej cząsteczki, a^3 - objętością, a $f(\epsilon)$ polarnością rozpuszczalnika daną zazwyczaj funkcją Onsagera stałej dielektrycznej ϵ :

$$f(\epsilon) = \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \quad 1.34$$

W przypadku homogenicznych mieszanin polarnego (P) i niepolarnego (N) rozpuszczalnika efektywna funkcja Onsagera jest prostą liniową kombinacją funkcji Onsagera ułamków molowych obu części rozpuszczalnika:

$$f(\epsilon) = \chi_N f(\epsilon_N) + \chi_P f(\epsilon_P) \quad 1.35$$

Powyższy wzór stosuje się do kilku mieszanin (nazywamy je idealnymi). W większości przypadków obserwuje się odchylenie od tej liniowej zależności.

Wokół solwatowanej molekuly powstaje otoczka solwatacyjna o innym składzie niż reszta mieszaniny, opisana nowymi ułamkami molowymi: y_P i y_N . Warunek równowagi, przy zmianie lokalnego stężenia do wartości ułamków molowych y_P i y_N , jest następujący:

$$\frac{\partial E}{\partial y_P} - T \frac{\partial \Delta S}{\partial y_P} = 0 \quad 1.36$$

stąd wynika zależność

$$\frac{y_P}{y_N} = \left(\frac{x_P}{x_N} \right) e^Z \quad 1.37$$

Jeżeli jako β oznaczymy iloraz stosunku ułamka molowego składnika polarnego y_P i niepolarnego y_N w otoczce solwatacyjnej do stosunku tych ułamków wewnątrz mieszaniny

$$\beta = \frac{y_P / y_N}{x_P / x_N} \quad 1.38$$

to indeks preferencyjnej solwatacji Z może być definiowany jako:

$$Z = \ln\beta \quad 1.39$$

Uwzględniając zależności termodynamiczne oraz fakt, że większość energii oddziaływania pomiędzy pojedynczymi molekułami rozpuszczonej substancji a molekułami rozpuszczalnika przypada na pierwszą powłokę solwatacyjną indeks Z można wyliczyć z zależności:

$$Z = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{C\mu^2 M\Delta f(\epsilon)_{N,P}}{2RT\pi\delta r^6} \quad 1.40$$

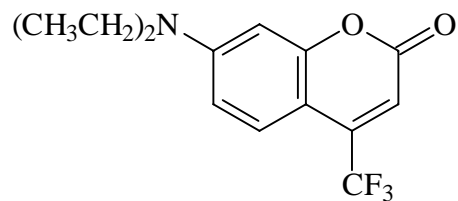
gdzie: C -stała numeryczna pierwszego rzędu, μ . - moment dipolowy badanej molekuly, M - średnia masa molowa polarnego i niepolarnego rozpuszczalnika, Δf - różnica funkcji Onsagera między czystym polarnym i czystym niepolarnym rozpuszczalnikiem, δ - średnia gęstość składników mieszaniny, T - temperatura, r - średnia odległość między cząsteczkami rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej w otoczce solwatacyjnej.

Efekty pomiarów wykonanych dla kumaryny 153 w układzie heksan - etanol [21] pokazują, że model opracowany przez Suppana nie jest zbyt dokładny. W przeciwieństwie do prostej teorii wartości Z nie są stałe, lecz zmieniają się w przybliżeniu od 4 do 2.5 dla fluorescencji i od 4 do 0.5 dla absorpcji. Ponadto wartość Z powinna być pięciokrotnie wyższa dla stanu wzbudzonego w porównaniu ze stanem podstawowym. W przeprowadzonych badaniach wartość ta była dwa razy większa dla stanu wzbudzonego. Wynika stąd wniosek, że przedyskutowany model teoretyczny jest zbyt uproszczony.

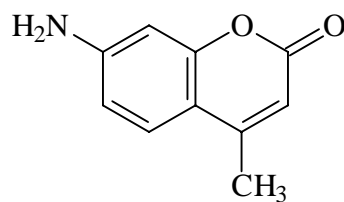
1.3. Właściwości fotofizyczne barwników kumarynowych

Kumaryny to ważna klasa barwników laserowych dla zakresu „niebiesko – zielonego”. Największe znaczenie mają 7-aminokumaryny. Właściwości fotofizyczne tych związków zależą od podstawnika w okolicy grupy aminowej. Na rysunku 1.4 przedstawiono wzory strukturalne wybranych kumaryn:

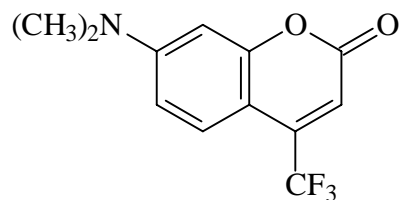
kumaryna 35



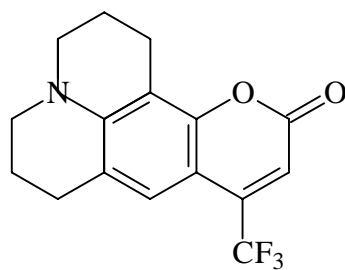
kumaryna 120



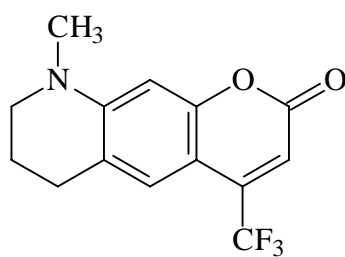
kumaryna 152



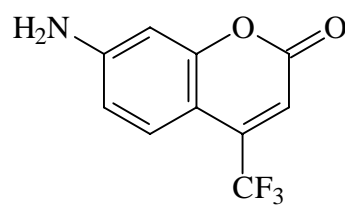
kumaryna 153



kumaryna 522



kumaryna 151



Rys.1.4. Wzory strukturalne wybranych kumaryn

Własności fotofizyczne wybranych kumaryn przedstawiono w tabeli 1.2 [6, 22]

Widma elektronowe badanych kumaryn mają następujące cechy [22]:

1. Występuje przesunięcie widma absorpcji i emisji ku czerwieni wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika
2. Rozszerzenie pasma emisji w bardziej polarnych i protycznych rozpuszczalnikach
3. Zasięg współczynnika ekstynkcji od 16 000 do 22 000 [1/M*cm].

Tabela 1.2: Własności fotofizyczne wybranych kumaryn [22,23]

związek	rozpuszczalnik	$\nu_{\text{abs}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{f}} [\text{cm}^{-1}]$	ϕ	$\tau [\text{ns}]$
kumaryna 35	cykloheksan	26600	23100	1,04	4,1
	octan etylu	25500	20100	1,09	4,6
	acetonitryl	25250	19950	0,09	0,6
	aceton	25100	20400		1,42
	etanol	25000	19650	0,09	0,8
	woda	25600	18950	0,01	
	gliceryna	24200	19100	0,18	2,7
kumaryna 153	cykloheksan	25450	22000	0,9	4,3
	octan etylu	24450	19950	0,93	5,4
	acetonitryl	23900	19200	0,56	5,6
	aceton	24000	19800		6,5
	etanol	23750	18800	0,38	3,4
	woda	23250	18200	0,12	
	gliceryna	23000	18300	0,22	3,5
kumaryna 522	cykloheksan	26200	22800	0,98	4,2
	acetonitryl	24700	19600	0,87	5,6
	aceton	24700	20100		6,1
	etanol	24500	19400	0,80	5,1
	gliceryna	23800	18900	0,30	
kumaryna 151	acetonitryl	27400	21500	0,92	5,2
	aceton	27000	21300		6,4

Najważniejszymi zmianami strukturalnymi, które wpływają na fluorescencję aminokumaryn są [22]:

1. zamknięcie grupy aminowej w pierścień, które powoduje zahamowanie rotacji podstawienie grupy elektronowo akceptorowej w pozycję 4 powodujące silne uzależnienie własności kumaryn od polarności rozpuszczalnika (dla barwników mających niezablokowaną grupę aminową)
2. zmiana podstawnika przy azocie (dla NR_2 stała szybkości dla przejść bezpromienistych k_{nr} zmienia się następująco: $R = \text{etyl} > R = \text{metyl} > R = \text{wodór}$)
3. dodanie podstawnika do pierścienia w pozycję orto dla barwników zawierających grupę $NHR -$, lub $NH_2 -$ zmniejsza stałą k_{nr} .

Jak widać w tabeli 1.2 wartości wydajności kwantowej fluorescencji i czasów jej życia zmieniają następująco:

1. Kumaryna 35 wydaje się być najbardziej podatna na zmianę polarności rozpuszczalnika.
2. Dla C 153 i C 522 wydajność fluorescencji i czas życia są nieco zmienione w bardziej polarnych rozpuszczalnikach, ale efekty te są znacznie mniejsze w porównaniu z kumarynami, które mają swobodnie rotującą grupę aminową.

W przypadkach gdy znane są wydajności kwantowe fluorescencji i czasy jej życia, efekt rozpuszczalnika może być przeanalizowany w kategoriach jego wpływu na promienistą k_r i bezpromienistą k_{nr} stałą szybkości dezaktywacji stanu wzbudzonego. (tabela 1.3). Regularna zmiana w wartości stałej k_r (dwukrotna redukcja w najbardziej polarnych rozpuszczalnikach) związana jest częściowo ze zmianą wydajności fluorescencji. Jednak najmocniejszy jest wpływ rozpuszczalnika na k_{nr} , która zwiększa się o dwa rzędy wielkości w rozpuszczalnikach polarnych.

W wysokopolarnych rozpuszczalnikach nie zaobserwowano podwójnej czy anomalnej fluorescencji, jednak w celu wyjaśnienia wpływu rozpuszczalnika na stałe k_r i k_{nr} zaproponowano [22] taki model bezpromienistego zaniku, który bierze pod uwagę stany wzbudzone z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku (ICT) zdolne do przejścia w stan TICT. Mechanizm ten jest najbardziej prawdopodobny dla przypadków, w których przejście bezpromieniste jest szybkie. Dodatkowo za przyjęciem modelu ICT - TICT przemawiają następujące wskazówki strukturalne:

1. dla sztywnych struktur nie ma możliwości zaniku związanego z obrotem (ICT - TICT)

2. dodany podstawnik ma wpływ na rozwój dodatniego lub ujemnego ładunku

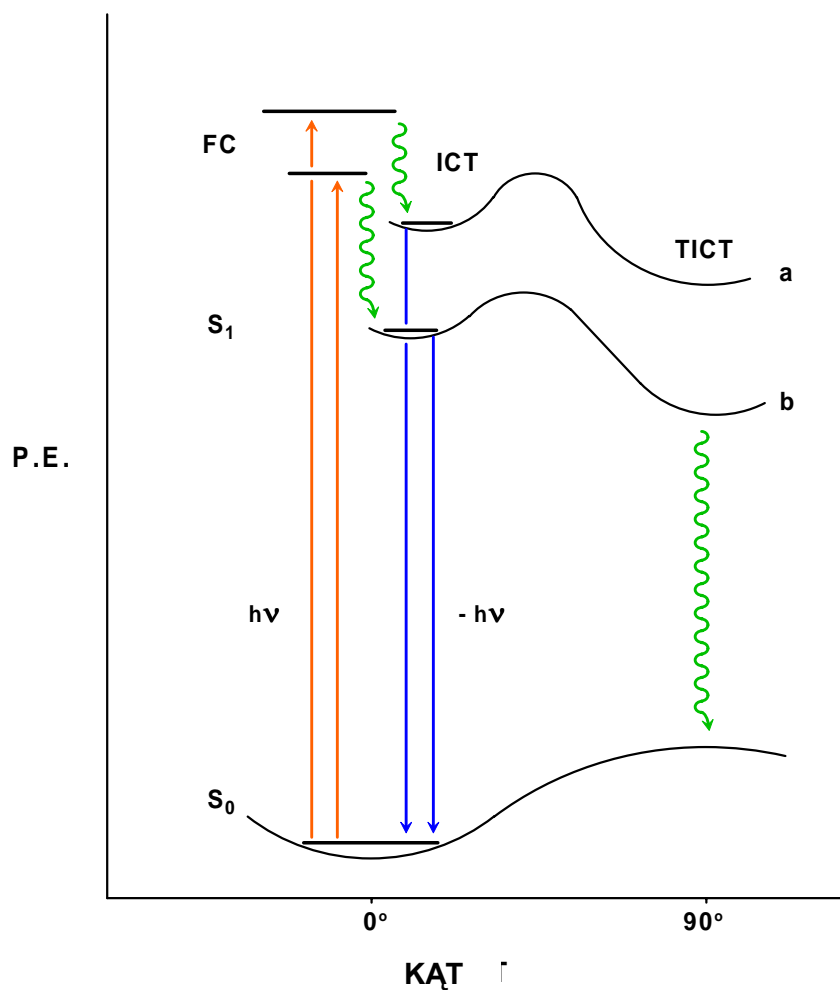
Zmiana własności fotofizycznych kumaryn spowodowana podstawieniem grupy aminowej w pozycji 7 jest łatwa do zrozumienia gdy rozpatrujemy ją także w kategoriach zmiany konwencjonalnych niskoleżących stanów $n\pi^*$ i $\pi\pi^*$ na stan wzbudzony ICT (zamiast rozważać stany $n\pi^*$ i $\pi\pi^*$ rozważamy stany ICT) która pociąga za sobą przeniesienie elektronu z orbitalu zlokalizowanego w znacznym stopniu na grupie aminowej (w terminologii Kasha przejście $1_a-\pi^*$.)

Tabela 1.3: Wartości stałych szybkości promienistego i bezpromienistego zaniku w zależności od polarności rozpuszczalnika [22]

związek	rozpuszczalnik	k_r [10^8 1/s]	k_{nr} [10^8 1/s]
kumaryna 35	cykloheksan	2,5	< 0,1
	octan etylu	2,4	< 0,1
	acetonitryl	1,5	15
	etanol	1,1	11
	gliceryna	0,67	3,0
kumaryna 153	cykloheksan	2,1	0,23
	octan etylu	1,7	0,13
	acetonitryl	1,0	0,79
	etanol	1,1	1,8
	gliceryna	0,63	2,2
kumaryna 522	cykloheksan	2,3	0,05
	acetonitryl	1,5	0,23
	etanol	1,6	0,39
kumaryna 151	acetonitryl	1,8	0,15

Widoczny jest także wpływ rozpuszczalnika na różnicę energii między wzbudzonym stanem emisyjnym i stanem podstawowym dla sztywnych cząstek. Z drugiej strony dla ICT -TICT rotacyjnego zaniku należy rozważać inne, szczególne własności (rys. 1.5). Ważną cechą nie

jest wartość bezwzględna różnicy energii między S_0 i S_1 ale różnice energii stanu F-C i poziomu z którego zachodzi fluorescencja. Wielkość przesunięcia Stokesa świadczy o charakterze CT przejścia, o stopniu separacji ładunku dla stanu ICT i o prawdopodobieństwie przekroczenia energii aktywacji rotacji, które powoduje powstanie skręconej, całkowicie jonowej struktury TICT.



Rys. 1.5 Energia potencjalna w zależności od kąta skręcenia grupy aminowej

W wielu przypadkach zaproponowano zależność k_{nr} od lepkości rozpuszczalnika. Chociaż lepkość może kontrolować bezpromieniste przejścia w kumarynach, nie znaleziono jej zależności od temperatury. Energia aktywacji zaniku stanu wzbudzonego dla C 35 w acetonitrylu ma wartość 2,5 kcal/mol [22] i jest porównywalna z wartością energii aktywacji lepkości: 1,8 kcal/mol. Ponadto stałe szybkości zaniku dla C35 i C151 wykazują odwrotną zależność od rozmiaru rotującej aminy (szybszy zanik dla większych rotatorów). Preferowany jest mechanizm, w którym lepkość ma wpływ na energię aktywacji dla rotacyjnego zaniku

typu ICT - TICT., ale nie jest cechą dominującą. Istotna natomiast jest efektywność podstawników kumarynowych i zdolność rozpuszczalnika do stabilizacji powstającego ładunku.

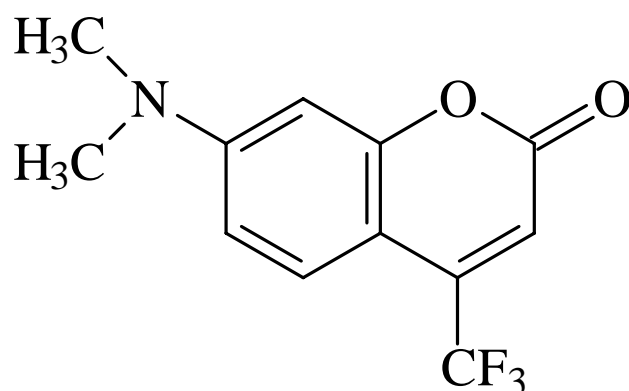
Rozważając polaryzację orientacyjną rozpuszczalników zauważono, że czasy relaksacji dielektrycznej są znacznie krótsze (generalnie mniej niż 0,5 dla elektrycznej polaryzacji niskolepkich rozpuszczalników w temperaturze pokojowej) od czasów bezpromienistego zaniku ($1/k_{nr}$ 0,5 ns).

Największy wpływ na charakter CT mają zmiany gęstości elektronowej i rzędów wiązań wraz z pojawieniem się wzbudzenia wewnątrz struktury barwnika. Dla barwników wykazujących szybki zanik fluorescencji lokalizacja wzbudzenia przy grupie aminowej aktywuje rotor, który ułatwia rotację i przejście do najkorzystniejszej energetycznie geometrii stanu wzbudzonego.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Obliczenia teoretyczne

Kumaryna 152 czyli 7-dimetylamino - 4 trifluorometylokumaryna to związek organiczny o następującej strukturze:

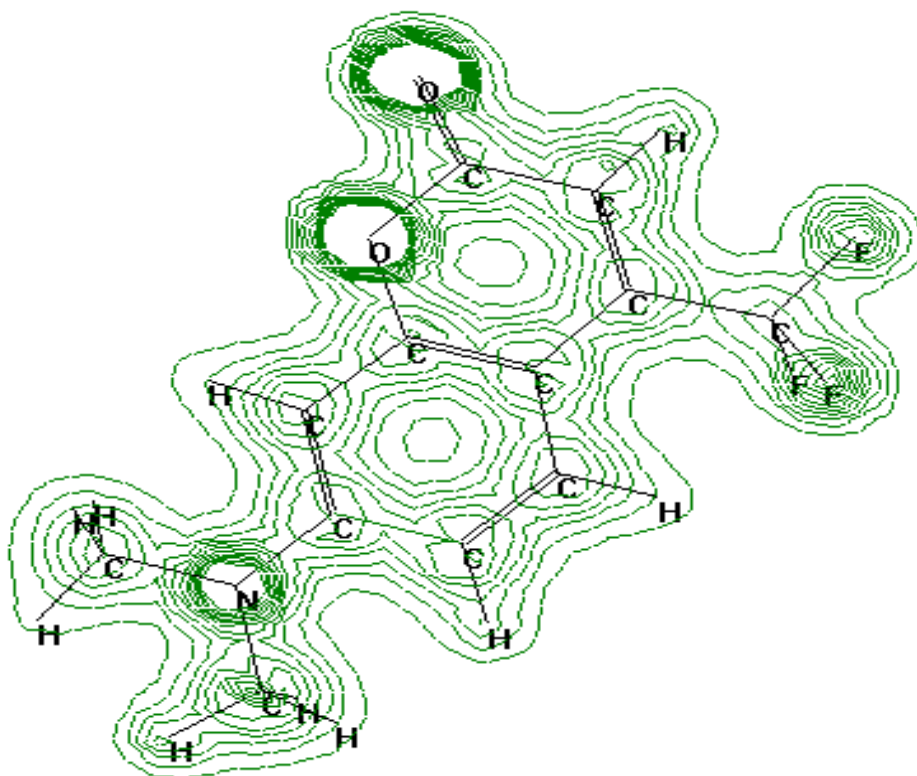


Przy pomocy programu HyperChem 5.01, metodą AM1 [25], obliczono wartość momentu dipolowego w stanie podstawowym i wzbudzonym oraz energię tej cząstki. Wyniki obliczeń zebrano w tabeli 2.1

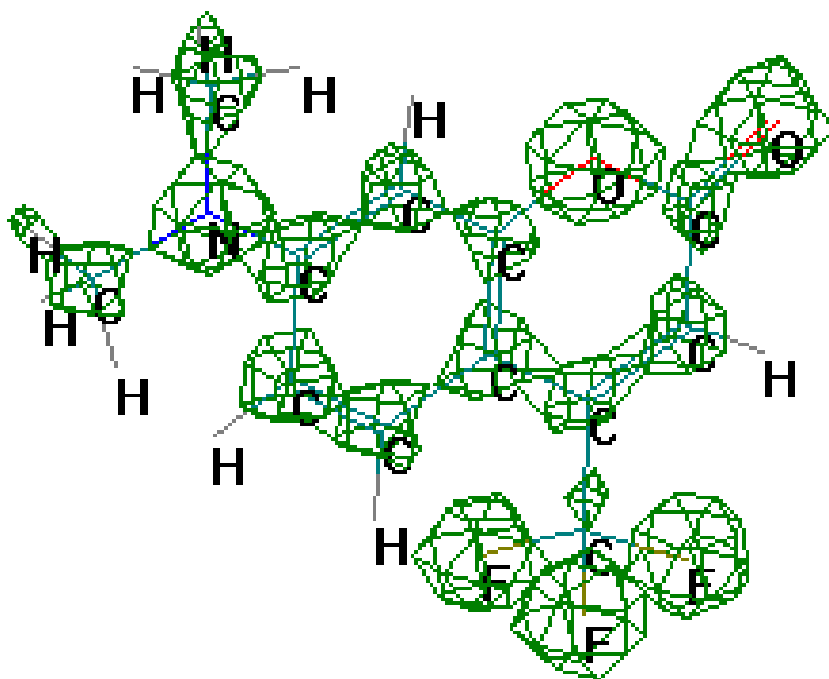
Tabela 2.1. Wyniki obliczeń parametrów cząsteczki kumaryny 152

Stan podstawowy		Stan wzbudzony (singletowy)		
energia całkowita [eV]	moment dipolowy [D]	energia wzbudzenia [cm ⁻¹]	moc oscylatora	moment dipolowy [D]
- 3976,8	6,15	25963	0,378	9,75
		28092	0,023	7,55
		34748	0,059	10,04
		38609	0,375	12,83

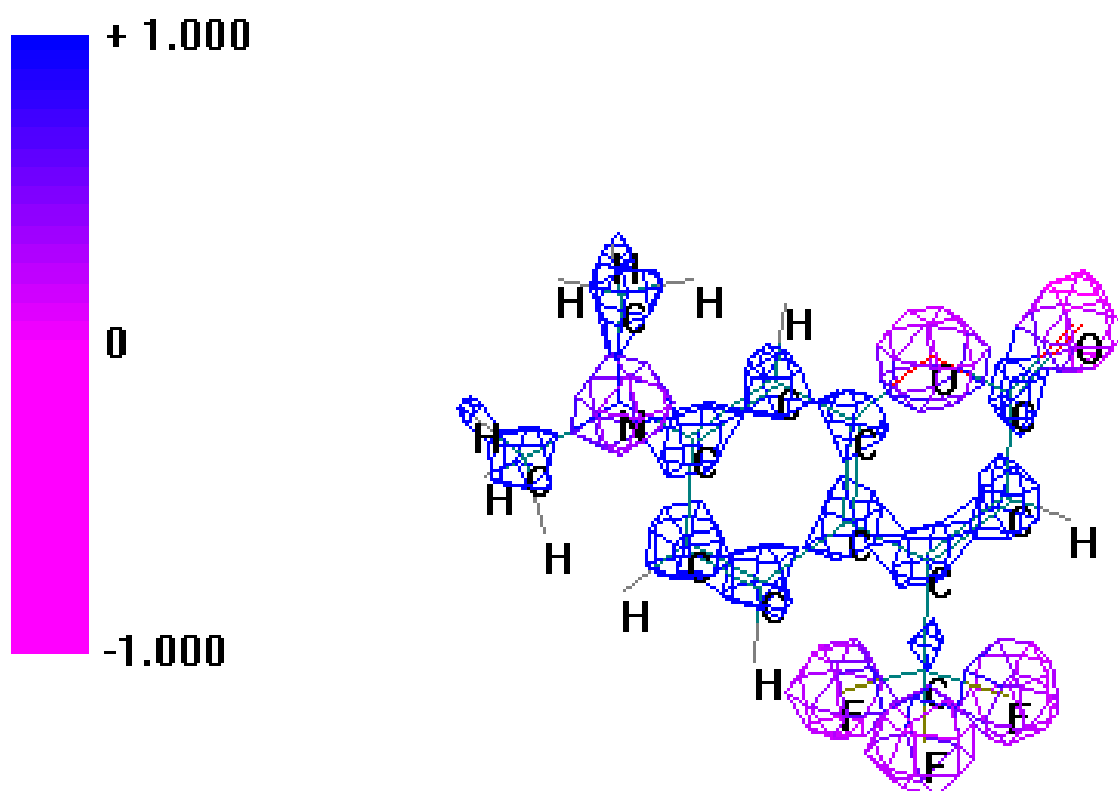
Największy ładunek ujemny skupiony jest na atomach tlenu (-0.277 i -0.186), fluoru (-0.159) i azotu (-0.275). (rys. 2.1, 2.2, 2.3). Największy ładunek dodatni zlokalizowany jest natomiast na węglu połączonym bezpośrednio z atomami fluoru (0.460) oraz na węglu z grupy karbonylowej (0.337).



Rys. 2.1 Rozkład gęstości ładunku w cząsteczce kumaryny 152 w stanie podstawowym (2D)



Rys. 2.2 Rozkład gęstości ładunku w cząsteczce kumaryny 152 w stanie podstawowym (3D)



Rys. 2.3. Rozkład potencjału w cząsteczce kumaryny 152 w stanie podstawowym

2.2. Wpływ rozpuszczalnika na właściwości fotofizyczne kumaryny 152

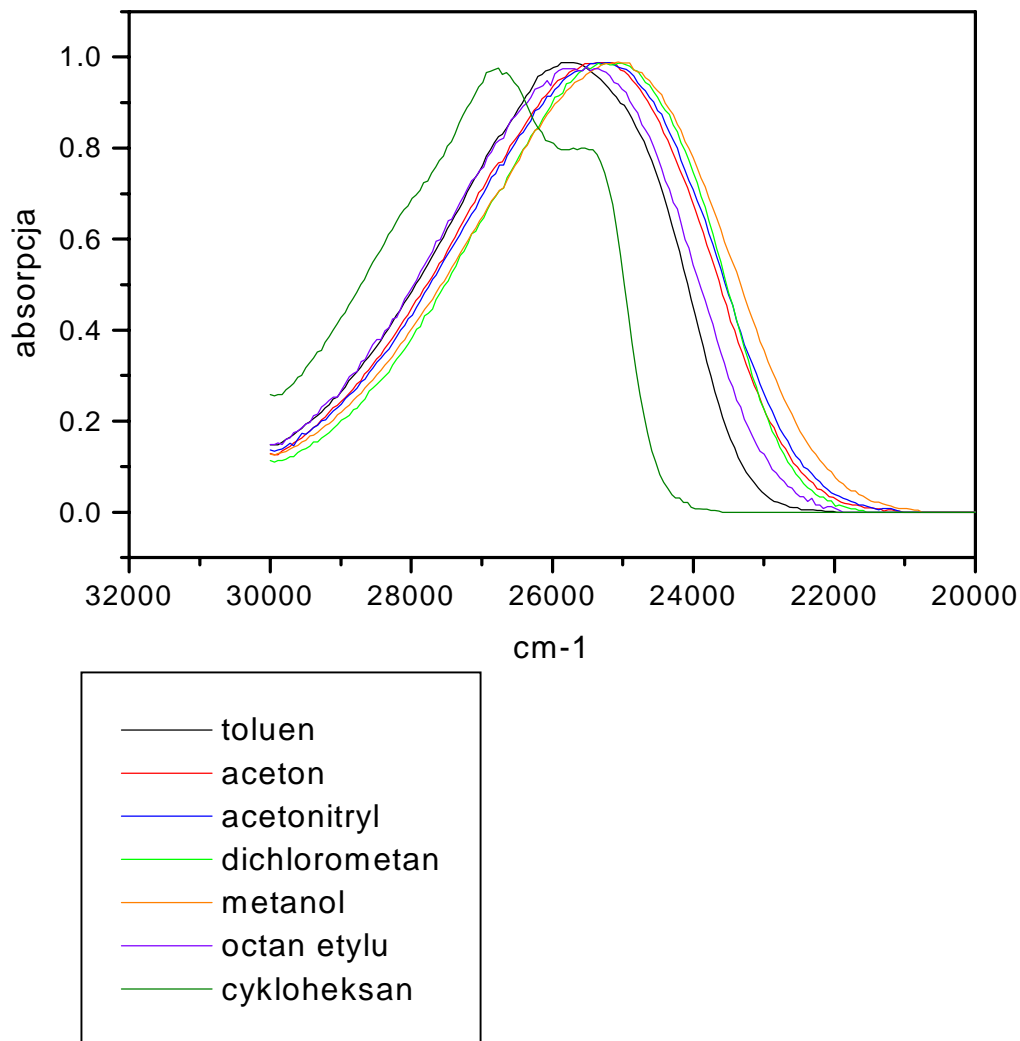
W celu zbadania właściwości fotofizycznych kumaryny 152 wykonano pomiary jej absorpcji, emisji, wydajności kwantowej oraz czasów życia fluorescencji w rozpuszczalnikach o różnej polarności. Do pomiarów używano rozpuszczalników o czystości HPLC lub uprzednio destylowanych. Podstawowe parametry stosowanych mediów zebrano w tabeli 2.2

Tabela 2.2 Parametry stosowanych rozpuszczalników [13]

rozpuszczalnik	ϵ	n	μ [D]
acetonitryl	35,9	1,342	3,53
metanol	32,7	1,327	1,7
aceton	20,6	1,356	2,69
dichlorometan	8,9	1,421	1,14
octan etylu	6,0	1,370	1,82
toluen	2,4	1,494	0,31
cykloheksan	2,0	1,424	0,00

2.2.1. Widma absorpcji

Wszystkie widma absorpcyjne zarejestrowano w temperaturze pokojowej przy pomocy Specordu UV-VIS. Wykonano dwa pomiary absorpcji, następnie widma uśredniono, odjęto od nich tło i unormowano do maksimum. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 2.5 i w tabeli 2.3



Rys.2.5 Unormowane widma absorpcji kumaryny 152 w rozpuszczalnikach o różnej polarności

Tabela 2.3 Dane spektralne absorpcji C 152 w rozpuszczalnikach o różnej polarności

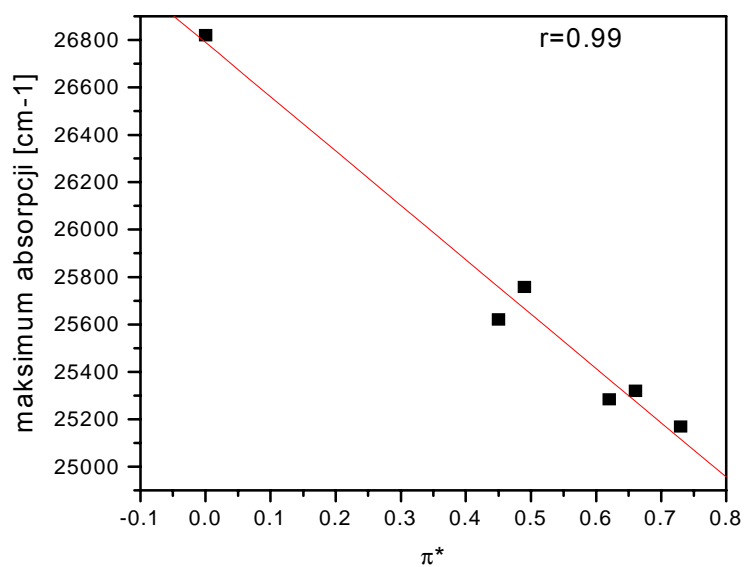
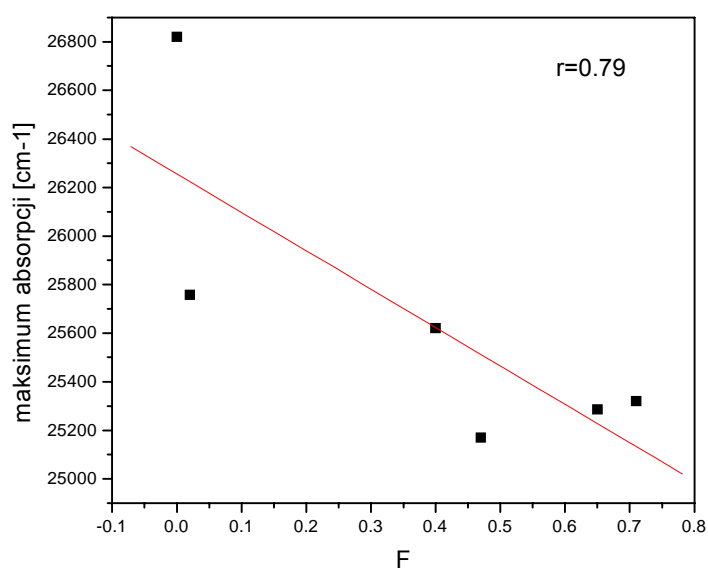
rozpuszczalnik	maksimum absorpcji (+/- 100) [cm ⁻¹]	szerokość połówkowa widma (+/- 10) [cm ⁻¹]	pierwszy moment widma (+/- 100) [cm ⁻¹]
acetonitryl	25320	4285	25818
metanol	25010	4315	25641
aceton	25285	4181	25875
dichlorometan	25170	4034	25759
octan etylu	25620	4146	26110
toluen	25760	3906	26231
cykloheksan	26820	3794	27025

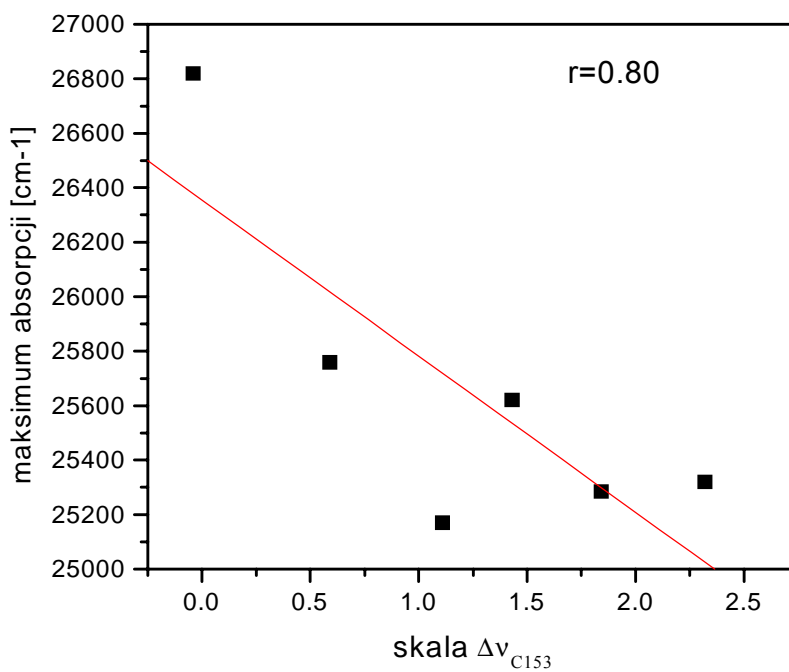
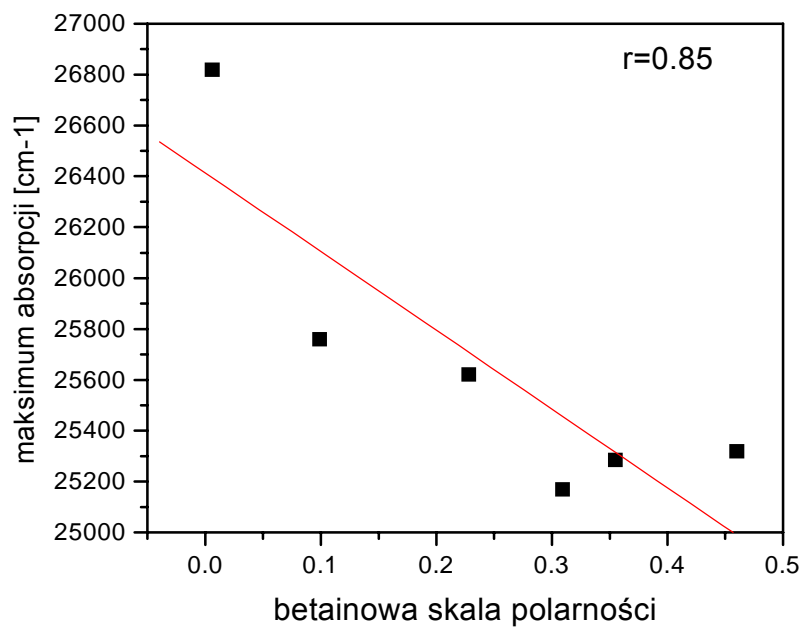
Pierwszy moment widma czyli jego środek ciężkości dany jest wzorem:

$$\bar{\nu} = \frac{\int I\nu d\nu}{\int I d\nu} \quad 2.1$$

gdzie ν oznacza częstotliwość, a I odpowiadającą jej intensywność.

Na podstawie danych zawartych w tabeli 1.1 i 2.3 sporządzono wykresy zależności maksimum absorpcji od polarności rozpuszczalnika.





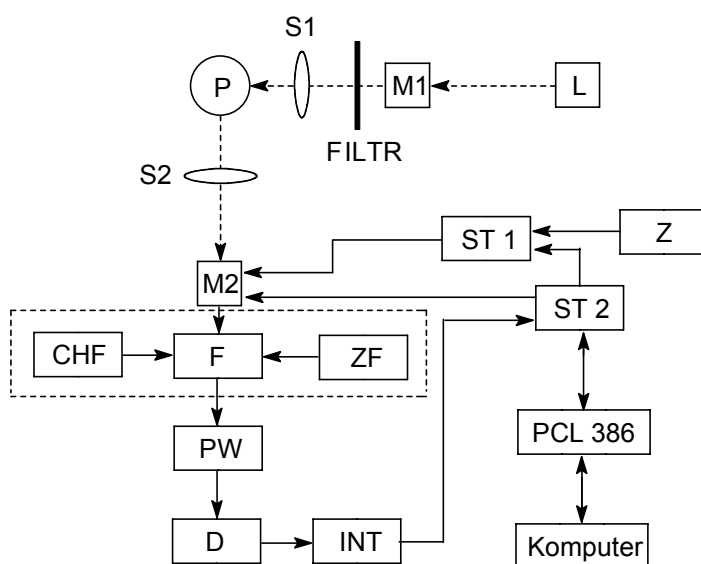
Rys. 2.6 Zależność maksimum absorpcji od polarności rozpuszczalnika wyrażonej w skali F , π^* , E_T^N i Δv_{C153} .

Z przedstawionych rysunków można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Występuje efekt batochromowy, czyli przesunięcie widma absorpcji ku czerwieni wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika.
2. Struktura oscylacyjna pasma absorpcji C152 w cykloheksanie wynika ze słabego oddziaływania rozpuszczalnika z cząsteczkami kumaryny, co z kolei spowodowane jest jego małą polarnością.
3. Do przedstawienia zależności maksimum absorpcji od polarności rozpuszczalnika najlepiej nadaje się skala polarności π^* , ponieważ jest ona najbardziej czuła na zmianę polaryzowalności elektronowej rozpuszczalnika (rozdz. 1.1.3.1)

2.2.2. Widma fluorescencji

Widma fluorescencji zarejestrowano w temperaturze pokojowej przy pomocy spektrofluorymetru, którego schemat przedstawiono na rysunku 2.7



Rys. 2.7 Schemat spektrofluorymetru,

L- wysokociśnieniowa lampa rtęciowa, M1- monochromator promieniowania wzbudzającego, S1, S2- soczewki, P -badana próbka, M2- monochromator analizujący, CHF- układ chłodzenia fotopowielacza, F- fotopowielacz, ZF- zasilacz wysokiego napięcia, PW- przedwzmacniacz impulsowy, D- dyskryminator, INT- integrator, ST1- sterownik szczeliny i lampy oświetlającej skalę, ST2-sterownik układu monochromatora analizującego i akwizycji danych, Z- zasilacz lampy oświetlającej skalę spektrofluorymetru, PCL 386- karta interfejsowa do komputera IBM PC.

Widma zarejestrowano przy następujących ustawieniach spektrofluorymetru:

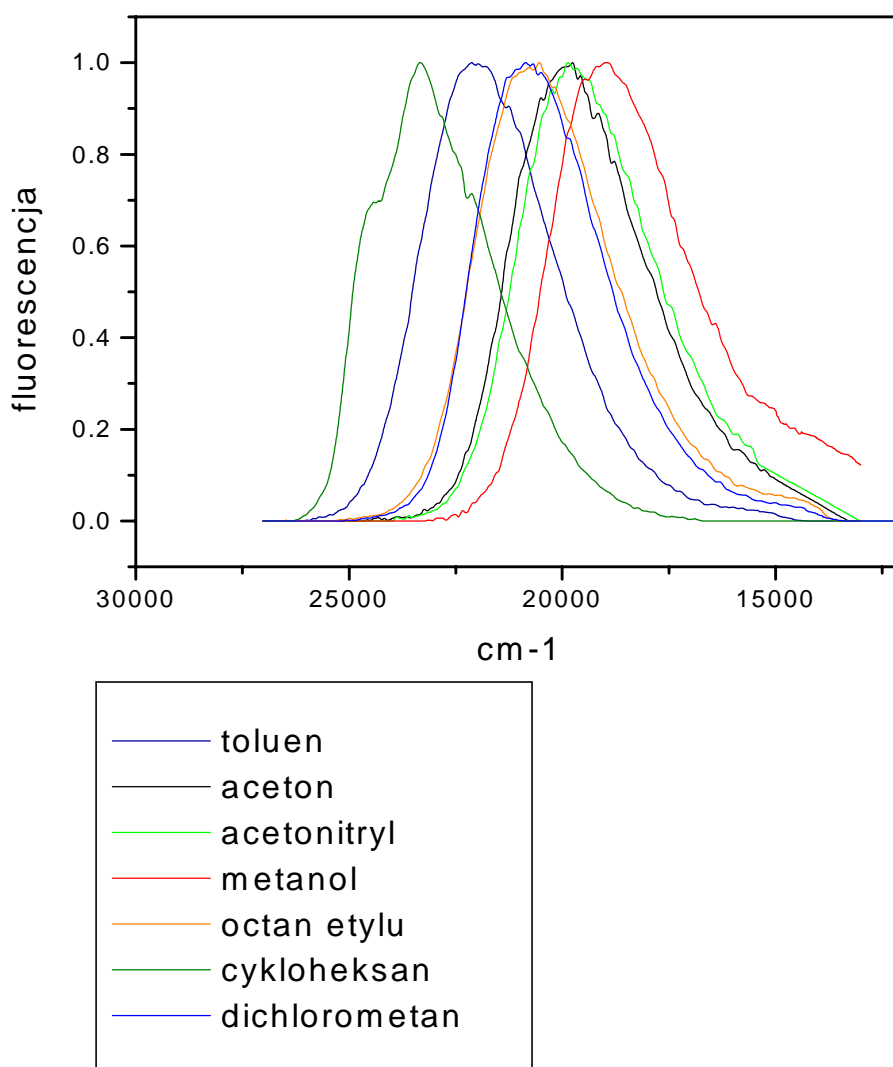
szczelina wyjścia 0,2 mm

linia wzbudzająca: 365nm;

szerokość linii wzbudzającej < 1nm

zakres długości fali: 370-900nm

Dla każdego roztworu wykonano trzy pomiary fluorescencji. Otrzymane widma uśredniono i odjęto od nich tło. Następnie każde z widm pomnożono przez krzywą czułości fotopowielacza i unormowano do maksimum. Wyniki przedstawiono na rysunku 2.8 oraz w tabeli 2.4.

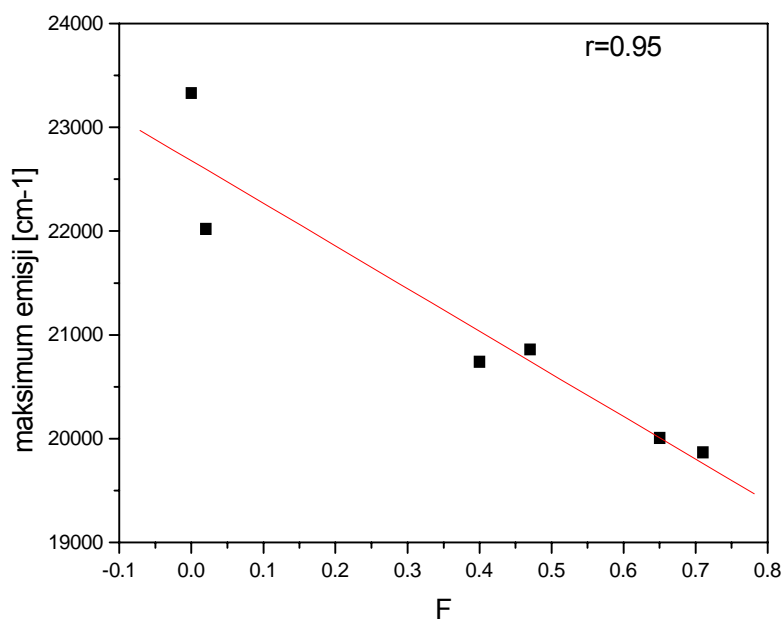


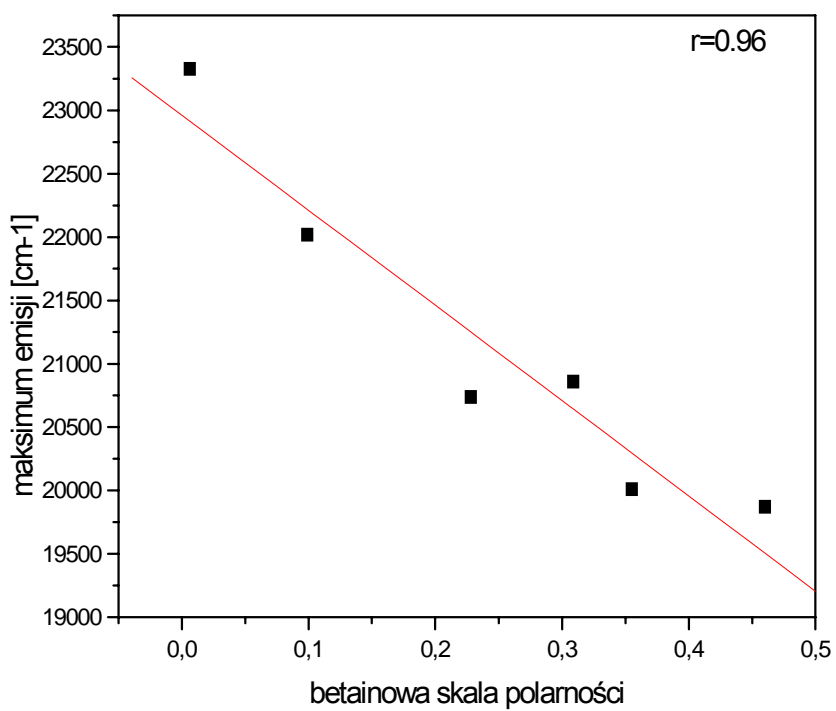
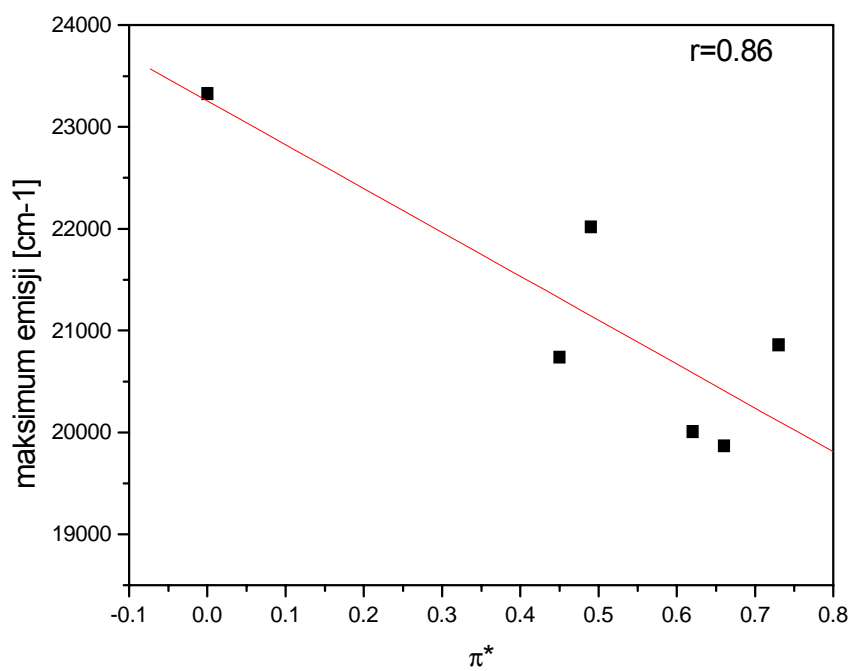
Rys. 2.8 Unormowane widma fluorescencji C152

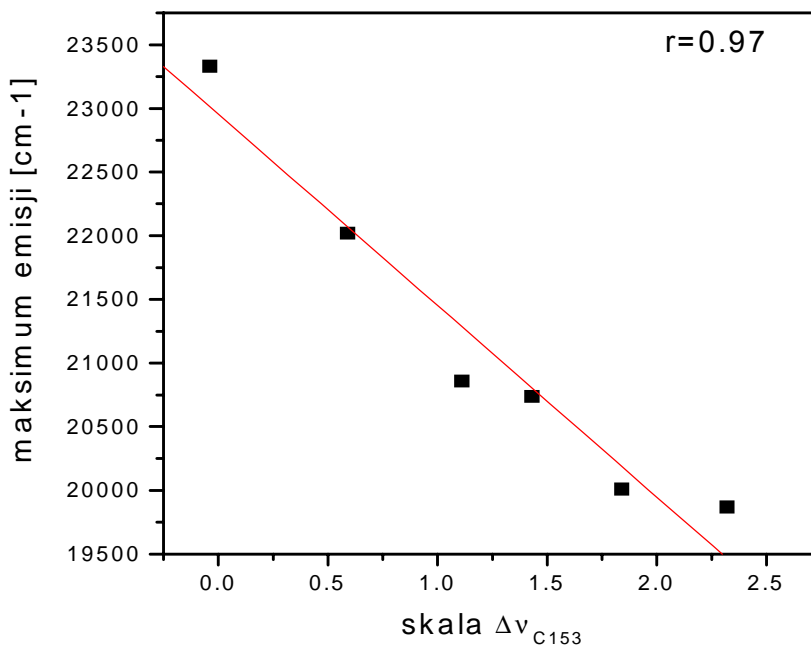
Tabela 2.4 Dane spektralne emisji C 152 w rozpuszczalnikach o różnej polarności

rozpuszczalnik	maksimum emisji (+/-100) [cm ⁻¹]	szerokość połówkowa widma (+/-10) [cm ⁻¹]	pierwszy moment widma (+/-100)[cm ⁻¹]
Aceton	20010	3630	19272
Acetonitryl	19870	3610	19070
octan etylu	20740	3630	20075
Metanol	19100	3710	18136
Toluen	22020	3590	21429
Dichlorometan	20860	3440	20191
Cykloheksan	23330	3470	22796

Na podstawie danych zawartych w tabeli 2.4 sporządzono wykresy zależności maksimum emisji od wartości skal polarności. Przy sporządzaniu wykresów pominięto metanol, ponieważ tworzy on z kumaryną wiązania wodorowe, co dodatkowo wpływa na przesunięcie pasm elektronowych.







Rys. 2.9 Zależność maksimum emisji od polarności rozpuszczalnika wyrażonej w skali F, π^* , E_T^N i Δv_{C153} .

Z przedstawionych zależności można wyciągnąć następujące wnioski:

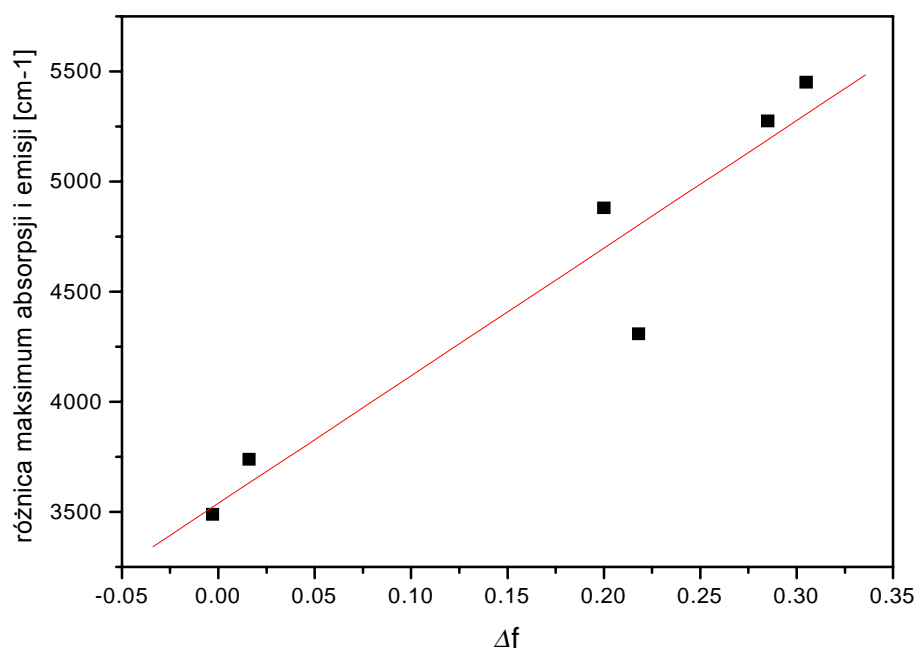
1. Maksimum emisji, podobnie jak w przypadku absorpcji, przesuwa się ku czerwieni wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika
2. Do przedstawienia zależności maksimum emisji od polarności rozpuszczalnika najlepiej nadają się te skale polarności, które silnie zależą od polaryzowalności orientacyjnej rozpuszczalnika (F, E_T^N i Δv_{C153}).

2.2.2.1. Moment dipolowy kumaryny 152 w stanie wzbudzonym.

W celu zbadania wartości momentu dipolowego metodą Lipperta (rozdział 1.1.2.1.) obliczono różnice między maksimami widm absorpcji i emisji kumaryny 152 w badanych rozpuszczalnikach, oraz wartości funkcji Δf (na podstawie wzoru 1.7, korzystając z danych zawartych w tabeli 2.2) Wyniki obliczeń zebrano w tabeli 2.5. Następnie sporządzono wykres zależności różnicy maksimum absorpcji i emisji od wartości funkcji Δf (rysunek 2.10)

Tabela 2.5. Wyniki obliczeń

rozpuszczalnik	Δf	maksimum absorpcji (+/- 100) [cm ⁻¹]	maksimum emisji (+/- 100) [cm ⁻¹]	różnica maksimumów (+/- 200) [cm ⁻¹]
aceton	0,285	25285	20010	5275
acetonitryl	0,305	25320	19870	5450
octan etylu	0,200	25620	20740	4880
metanol	0,309	25010	19100	5910
toluen	0,016	25760	22020	3740
dichlorometan	0,218	25170	20860	4310
cykloheksan	-0,003	26820	23330	3490



Rys. 2.10 Zależność różnicy maksimum absorpcji i emisji od wartości funkcji Δf

Tabela 2.6 Parametry regresji liniowej $Y = A + B * X$

Parametr	Wartość	Błąd
A	3538	45
B	5795	330
r	0.95	

Zgodnie z teorią Lipperta do wyznaczenia wartości momentu dipolowego w stanie wzbudzonym potrzebna jest znajomość wartości momentu dipolowego w stanie podstawowym μ_n , wartości liczbowej promienia wnęki Onsagera a , kąta ϑ (rysunek 1.3) oraz parametru B prostej dopasowanej do wykresu zależności różnicy maksimum absorpcji i emisji od funkcji Δf .

Do obliczeń posłużono się danymi literaturowymi. Zgodnie z sugestią Lipperta [24] autorzy publikacji [6] za promień wnęki Onsagera a przyjęli promień van der Waalsa powiększony o 40% najdłuższej osi cząsteczki obliczonej dla geometrii stanu podstawowego. Wartość kąta ϑ otrzymali natomiast na podstawie obliczeń półempirycznych z uwzględnieniem mieszania konfiguracji.

$$a = 476 \text{ pm}$$

$$\vartheta = 11,7^\circ$$

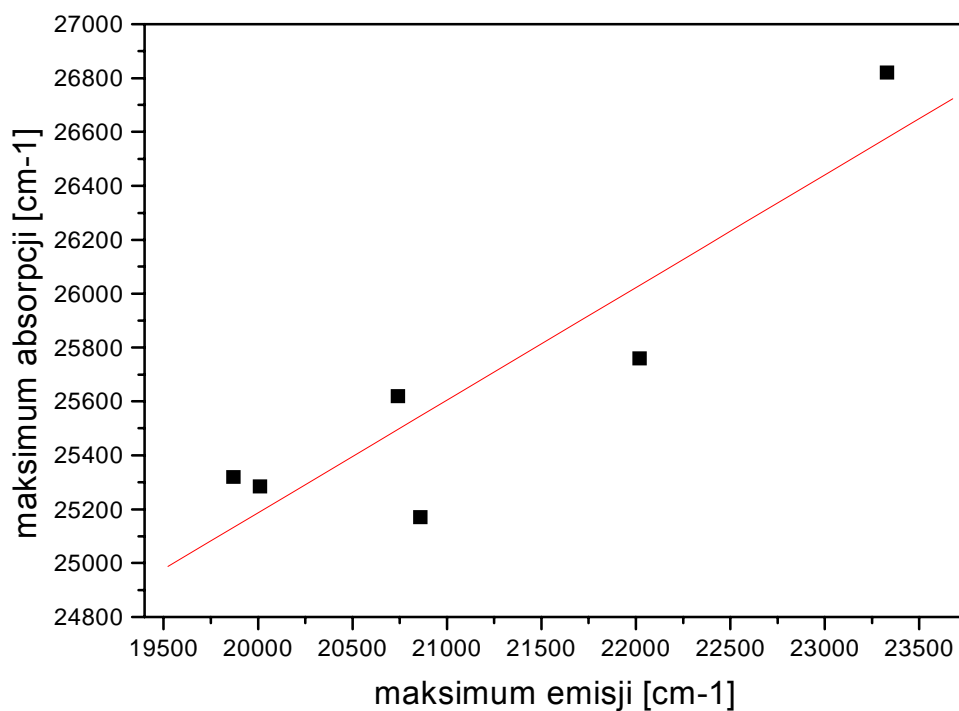
$$\mu_n = 6,15D$$

Podstawiając wymienione wyżej wartości oraz otrzymany doświadczalnie parametr $B = 579500 \text{ [1/m]}$ do wzoru 1.9 i 1.10 otrzymano wartość momentu dipolowego:

$$\mu_m = 13,80D$$

Największy wkład w błąd obliczonej wielkości wnoszą przyjęte parametry, przede wszystkim parametr a . Określenie wielkości promienia wnęki Onsagera dla cząsteczki kumaryny nie jest proste, natomiast błąd wprowadzony przez tą wielkość jest duży, ponieważ we wzorze 1.9 a występuje w trzeciej potęgze.

W celu obliczenia momentu dipolowego w stanie wzbudzonym metodą „ratio” sporządzono wykres zależności maksimum absorpcji od maksimum fluorescencji (rysunek 2.11). Po dopasowaniu prostej i przyjęciu parametrów cząsteczki takich jak dla poprzedniej metody, obliczono wartość momentu dipolowego w stanie wzbudzonym korzystając ze wzoru 1.13



Rys. 2.11 Zależność maksimum absorpcji od maksimum emisji C152

Tabela 2.7 Parametry regresji liniowej $Y = A + B * X$

Parametr	Wartość	Błąd
A	16826	2072
B	0.418	0.098
r	0.91	

Aby porównać stosowane metody określenia wartości momentu dipolowego C152 w stanie wzbudzonym wyniki obliczeń zebrano w tabeli 2.8

Tabela 2.8 Wartości momentu dipolowego w stanie wzbudzonym

metoda	μ_m [D]
AM1	9,75
Lipperta	13,80
„ratio”	13,94

Wartość momentu dipolowego podczas wzbudzenia rośnie. Metoda Lipperta i „ratio” dają właściwie taki sam wynik. Jest to spowodowane przyjęciem w obu przypadkach tych samych parametrów cząsteczki. Jak powiedziano wcześniej właśnie te parametry wnoszą największy wkład w błąd otrzymanej wielkości. Ponadto obie metody oparte są na modelu pola reakcji Onsagera i zawierają w sobie wszelkie jego niedoskonałości.

2.2.2.2 Wydajność kwantowa fluorescencji

Wydajność kwantową fluorescencji ϕ badanych roztworów kumaryny 152 wyznaczono metodą porównawczą, używając jako wzorca siarczanu chininy w 0,05 molowym roztworze kwasu siarkowego (VI) ($\phi_w = 0.55$).

Bezwzględna wydajność kwantową wyznaczono na podstawie wzoru:

$$\phi = \phi_w \frac{n^2 (1 - 10^{-D_w}) \int_0^{\infty} I(v) dv}{n_w^2 (1 - 10^{-D}) \int_0^{\infty} I_w(v) dv} \quad 2.2$$

gdzie:

n, n_w – współczynniki załamania światła wzorca i próbki

D, D_w – gęstość optyczną wzorca i próbki

Całki oznaczają powierzchnię pod widmem fluorescencji próbki i wzorca.

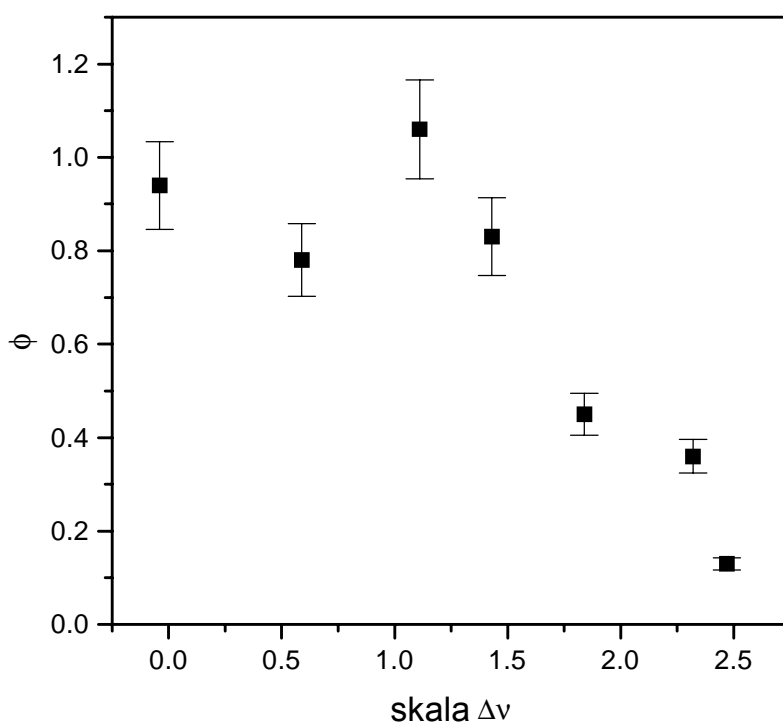
Widma fluorescencji dla wzorca i badanych mieszanin zarejestrowano w identycznych warunkach, starając się aby gęstość optyczna nie przekraczała wartości 0.1. Pomiedzy wzbudzaną próbką a monochromatorem pryzmatycznym umieszczono dodatkowo filtr szklany 365 nm. Ponieważ widmo emisyjne filtra charakteryzowało się małą szerokością półkową (<1 nm) przyjęto, że gęstość optyczna D jest równa absorbancji próbki przy długości fali 365 nm.

Wyniki obliczeń wydajności kwantowych dla badanych roztworów kumaryny zebrano w tabeli 2.9.

Tabela 2.9. Wydajność kwantowa fluorescencji:

rozpuszczalnik	ϕ (+/-10%)
acetonitryl	0,36
metanol	0,13
aceton	0,45
dichlorometan	1,06
octan etylu	0,83
toluen	0,78
cykloheksan	0,94

Wydajność kwantowa fluorescencji kumaryny 152 zależy do polarności rozpuszczalnika [26]. Największe wartości przyjmuje dla rozpuszczalników niepolarnych. W rozpuszczalnikach polarnych ϕ jest mała, co oznacza, że podstawową formą dezaktywacji stanu wzbudzonego kumaryny w tych rozpuszczalnikach są przejście bezpromieniste. Najniższą wartość wydajności kwantowej fluorescencji zmierzono dla roztworu C152 w metanolu. Jest to spowodowane tworzeniem się wiązań wodorowych między kumaryną i rozpuszczalnikiem.



Rys. 2.12 Zależność wydajności kwantowej fluorescencji od polarności rozpuszczalnika

Pomiary wydajności kwantowej obarczone są dość dużym błędem. Wynika to przede wszystkim z niestabilności lampy rtęciowej, której używano do wzbudzenia, oraz niedokładnością pomiaru absorbancji, która z kolei wynika z niskiego stężenia badanej kumaryny w roztworach.

2.2.3 Czas życia fluorescencji

Czas życia fluorescencji jest czasem, po którym natężenie fluorescencji spada od $I(0)$ do wartości $I_t = I(0)/e$.

Znając wartości czasów życia fluorescencji można obliczyć stałą szybkości promienistego zaniku k_r i stałą szybkości zaniku bezpromienistego k_{nr} opierając się na zależnościach:

$$\phi = k_r / (k_{nr} + k_r) \quad 2.3$$

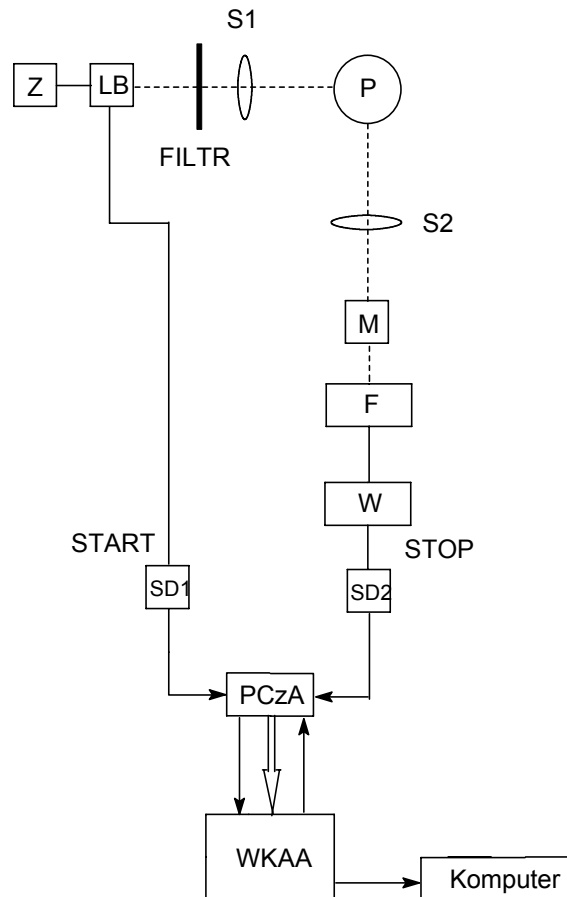
$$\tau = 1 / (k_{nr} + k_r); \quad 2.4$$

Czasy życia fluorescencji wyznaczono metodą *Time Correlated Single Photon Counting*. Schemat aparatury przedstawiony jest na rysunku 2.13. Lampa błyskowa LB jest wyzwalana z częstotliwością ok. 20 kHz. Układ skonstruowany jest w ten sposób, że błysk lampy indukuje impuls napięciowy START, który kierowany jest do dyskryminatora SD1. Wyzwolone światło trafia po przejściu przez układ optyczny składający się z filtra F (do pomiarów użyto filtra 365 nm), soczewki S_1 , próbki P i soczewki S_2 na monochromator analizujący M i w końcu na fotopowielacz impulsu STOP, odpowiadający pojedynczym fotonom fluorescencji próbki. Dyskryminatory SD1 i SD2 mają na celu odpowiednią synchronizację i standaryzację impulsów wyjściowych. Obydwa impulsy po wyjściu z dyskryminatorów przekazywane są na wejście przetwornika czas - amplituda PCzA, który zamienia odstęp czasu pomiędzy impulsami START i STOP na impuls napięciowy o amplitudzie proporcjonalnej do tego odstępu czasowego. Wartość amplitudy jest przekazywana na wielokanałowy analizator amplitudy WKAA, który zlicza te impulsy w kanałach odpowiadających poszczególnym wartościom napięcia na kondensatorze PCzA. Ponieważ napięcie impulsów wyjściowych z PCzA jest liniową funkcją odstępu czasu między impulsami START i STOP, $U=U(t)$, więc wynikiem pomiaru jest krzywa $N(t)$ - rozkład liczby fotonów proporcjonalny do zaniku natężenia fluorescencji:

$$N(t) \approx I(t)$$

2.5

Komputer steruje całym urządzeniem i rejestruje krzywą daną równaniem 2.5.



Rys. 2.13. Schemat układu do pomiarów czasów zaniku fluorescencji metodą zliczania pojedynczych fotonów: Z - zasilacz, LB - lampa błyskowa, S1 S2 - soczewki, M - monochromator, P - kuweta z badanym roztworem, F - fotopowielacz, W - wzmacniacz, SD1, SD2 - szybkie dyskryminatory stałofrakcyjne, PCzA - przetwornik czas - amplituda, WKAA - wielokanałowy analizator amplitudy.

Specyfiką pomiarów impulsowych jest konieczność uwzględnienia szerokości czasowej wzbudzającego impulsu światła. W ogólnym przypadku zanik natężenia światła fluorescencji może być opisany funkcją wykładniczą:

$$f(t) = \sum_i \alpha_i e^{-t/\tau_i} \quad 2.6$$

gdzie α_i jest współczynnikiem wagowym składnika o czasie zaniku τ_i . Jednak rejestrowana przez aparaturę krzywa zaniku $g(t)$ jest w istocie splotem rzeczywistego rozkładu impulsu wzbudzającego $h(t)$ oraz rzeczywistego rozkładu fluorescencji $f(t)$ i jest opisana zależnością:

$$g(t) = \int_0^t h(t')f(t-t')dt' = h(t)*f(t) \quad 2.7$$

W celu uzyskania rzeczywistego zaniku fluorescencji rozwiązuje się równanie splotowe (2.7), najczęściej nieliniową metodą najmniejszych kwadratów rozwikłania splotu przez splot. W metodzie tej oblicza się spodziewane wartości krzywej $g(t)$ według równania 2.7, biorąc do obliczeń wartości krzywej $h(t)$ zmierzone doświadczalnie oraz wartości krzywej $f(t)$ dla założonych wartości parametrów α_i i τ_i (równanie 2.6). Obliczone w ten sposób wartości $g_{teor}(t)$ porównuje się ze zmierzonymi wartościami $g(t)$ i oblicza się wielkość:

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^n w_k [g(t_k) - g_{teor}(t)]^2 \quad 2.8$$

gdzie $w_k = \frac{1}{g(t_k)}$ jest współczynnikiem wagowym. Następnie zmienia się czynnik przedeksponencjalny α_i i czas życia τ_i aż funkcja χ^2 osiągnie minimum. Jakość dopasowania bada się dodatkowo przy pomocy funkcji różnic ważonych (w postaci unormowanej jest tzw. *Residuals*)

$$R_w(t_k) = w_k r_k, \quad r_k = g_{teor}(t_k) - g(t_k) \quad 2.9$$

Jeżeli funkcja *Residuals* jest statystycznie równo rozłożona wokół zera to przyjmuje się, że dopasowanie jest dobre.

Na rysunku 2.14 przedstawiono przykłady dopasowania obliczonej krzywej zaniku fluorescencji do krzywej zmierzonej dla C152 w kilku rozpuszczalnikach. Część dolna rysunków przedstawia logarytmiczną postać równania 2.6. Kolorem czarnym oznaczono impuls światła wzbudzającego, czerwonym - krzywą rejestrowaną przez aparaturę, zielonym - dopasowany zanik rzeczywisty. Krzywa niebieska to funkcja różnic ważonych.

Dla każdego roztworu wykonano trzy pomiary czasu życia fluorescencji. Otrzymane wyniki uśredniono. Na ich podstawie obliczono stałe szybkości promienistego i bezpromienistego zaniku. Wyniki zebrano w tabeli 2.10

Tabela 2.10 Wartości czasów życia fluorescencji oraz stałych szybkości promienistego i bezpromienistego zaniku.

rozpuszczalnik	τ (+/- 1%) [ns]	ϕ (+/- 10%)	$k_r \cdot 10^9$ (+/- 10%) [1/s]	$k_{nr} \cdot 10^9$ (+/- 10%) [1/s]
metanol	0,91	0,13	0,14	0,96
acetonitryl	2,06	0,36	0,18	0,32
aceton	2,37	0,45	0,18	0,24
cykloheksan	3,75	0,94	0,07	0,20
toluen	4,24	0,78	0,06	0,19
octan etylu	4,56	0,83	0,05	0,17
dichlorometan	4,97	1,06	0,04	0,16

Czas życia fluorescencji, podobnie jak jej wydajność kwantowa, zależy od polarności rozpuszczalnika. Największy jest dla rozpuszczalników niepolarnych, najmniejszy dla polarnych, a zwłaszcza dla metanolu dzięki jego zdolnościom do tworzenia wiązań wodorowych. Radiacyjna stała szybkości także silnie zależy od polarności rozpuszczalnika - jest średnio trzy razy większa w rozpuszczalnikach polarnych w stosunku do niepolarnych. Stała szybkości bezpromienistego zaniku jest mniej czuła na zmianę polarności rozpuszczalnika. Jej wartości dla badanych roztworów są zbliżone (w granicy błędu). Wyjątek stanowi metanol dzięki specyficznym oddziaływaniom z kumaryną.

Rys 2.14 a **Dopasowanie obliczonej krzywej zaniku światła fluorescencji do krzywej zmierzonej dla C152 w dichlorometanie**

Rys 2.14 b Dopasowanie obliczonej krzywej zaniku światła fluorescencji do krzywej zmierzonej dla C152 w metanolu

2.3. Solwatacja preferencyjna kumaryny 152

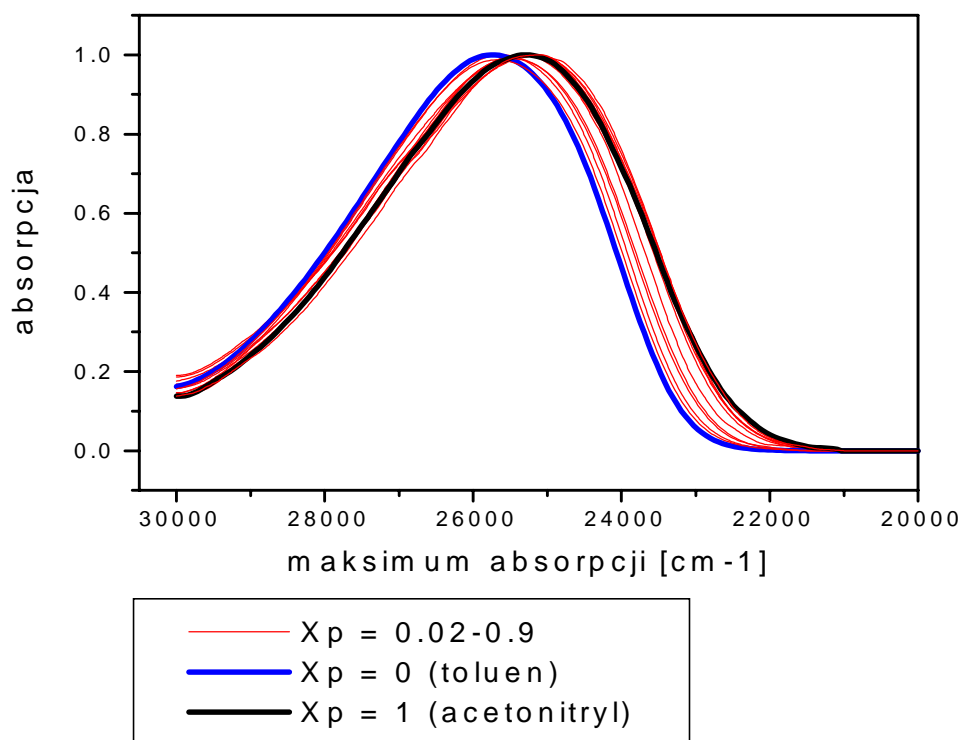
W celu zbadania solwatacji preferencyjnej kumaryny 152 wykonano pomiary absorpcji, emisji, wydajności kwantowej i czasu życia fluorescencji C152 rozpuszczonej w mieszaninach: toluen – acetonitryl i toluen – metanol. Do sporządzenia mieszanin wykorzystano destylowany toluen i metanol oraz acetonitryl o czystości HPLC.

2.3.1. Widma absorpcji

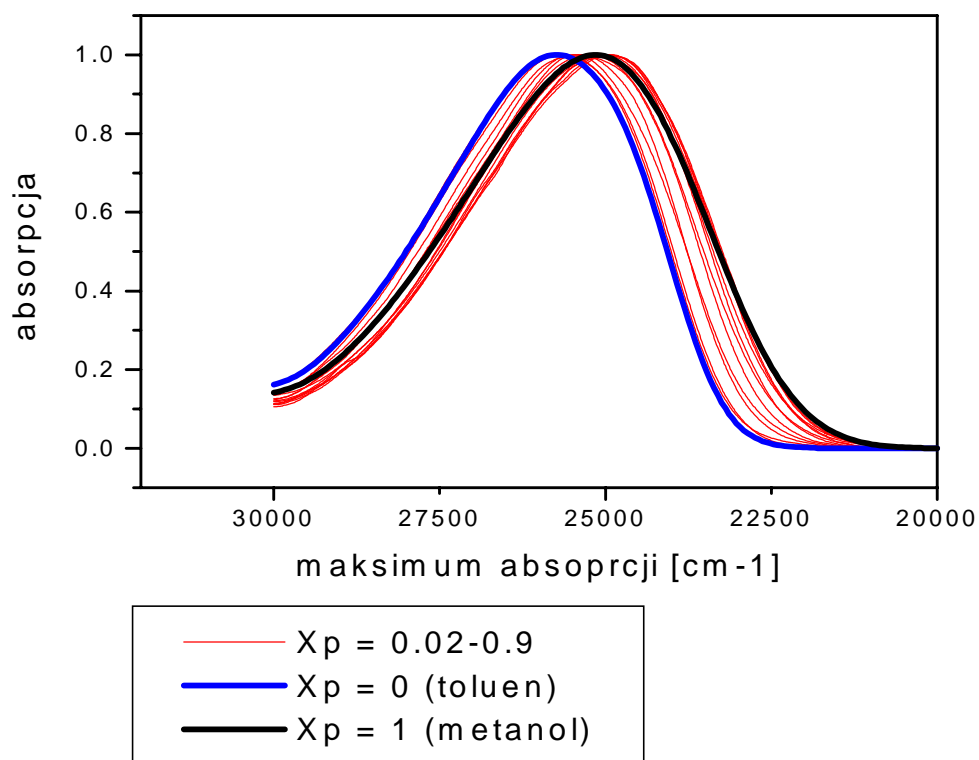
Pomiarów absorpcji dokonano, podobnie jak w przypadku czystych rozpuszczalników, w temperaturze pokojowej, przy użyciu Spektrometru UV – VIS. Jako odnośnik stosowano mieszaninę czystych rozpuszczalników o tych samych wartościach ułamków molowych jak badane roztwory C152.

Rysunki 2.15 i 2.16 przedstawiają zarejestrowane widma (unormowane do maksimum) odpowiednio dla mieszanin toluenu z acetonitrylem i toluenu z metanolem. Dane spektralne dotyczące mieszaniny toluen – acetonitryl zebrano w tabeli 2.11 a mieszaniny toluen – metanol w tabeli 2.12. Na rysunku 2.17 przedstawiono dodatkowo wykres zależności maksimum absorpcji od ułamka molowego składnika polarnego w mieszaninach.

W obu mieszaninach wraz ze wzrostem stężenia składnika polarnego pasmo absorpcji przesuwa się ku czerwieni. W przypadku mieszaniny acetonitrylu z toluenem przesunięcie batochromowe obserwuje się przy wzroście stężenia składnika polarnego do wartości x_p około 0.7. Dalsze zwiększenie stężenia powoduje przesunięcie widma absorpcji w kierunku fal krótszych. Zjawisko to tłumaczyć można prawdopodobnie asocjacją cząsteczek acetonitrylu. Przy odpowiednio dużym stężeniu rozpuszczalnika polarnego w mieszaninie, pojedyncze cząsteczki acetonitrylu łączą się za pomocą sił kulombowskich w większe asocjaty. Moment dipolowy takiej makrocząstki jest dużo niższy niż pojedynczej cząsteczki rozpuszczalnika. Asocjacja powoduje zatem obniżenie polarności rozpuszczalnika, a co za tym idzie przesunięcie widma absorpcji kumaryny w nim rozpuszczonej w stronę fal niebieskich.



Rys. 2.15 Unormowane widmo absorpcji kumaryny 152 w mieszaninie toluen – acetonitryl



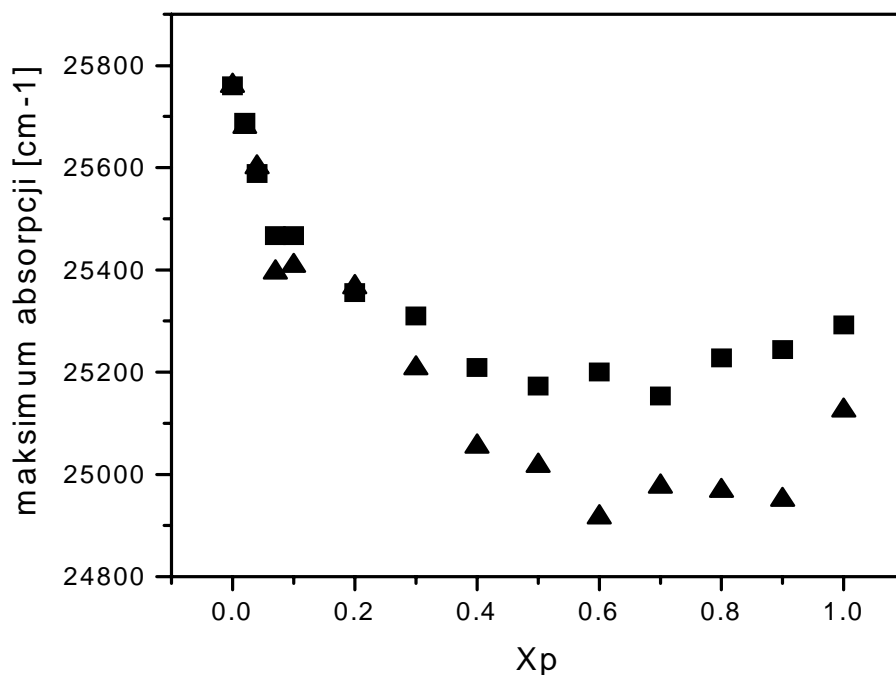
Rys. 2.16 Unormowane widmo absorpcji kumaryny 152 w mieszaninie toluen - metanol

Tabela 2.11 Dane absorpcyjne C152 w mieszaninie toluen - acetonitryl

Xp	Max. absorpcji (+/- 100) [cm⁻¹]	Szerokość połówkowa widma (+/- 10) [cm⁻¹]	Pierwszy moment widma (+/- 100) [cm⁻¹]
0	25760	3961	26227
0.02	25690	4010	26168
0.04	25590	3976	26098
0.07	25470	3967	26014
0.1	25470	4000	25999
0.2	25360	4213	26004
0.3	25310	4337	25929
0.4	25210	4267	25858
0.5	25170	4249	25809
0.6	25200	4198	25852
0.7	25150	4178	25775
0.8	25230	4311	25837
0.9	25240	4339	25900
1	25290	4258	25818

Tabela 2.12 Dane absorpcyjne C152 w mieszaninie toluen - metanol

Xp	Max. absorpcji (+/- 100) [cm⁻¹]	Szerokość połówkowa widma (+/- 10) [cm⁻¹]	Pierwszy moment widma (+/- 100) [cm⁻¹]
0	25760	3961	26227
0.02	25680	4006	26188
0.04	25601	3986	26137
0.07	25395	4061	25983
0.1	25408	3933	25926
0.2	25366	4127	25824
0.3	25208	4023	25732
0.4	25054	4115	25675
0.5	25017	4111	25625
0.6	24916	4150	25567
0.7	24976	4188	25576
0.8	24968	4194	25534
0.9	24950	4194	25541
1	25125	4371	25638

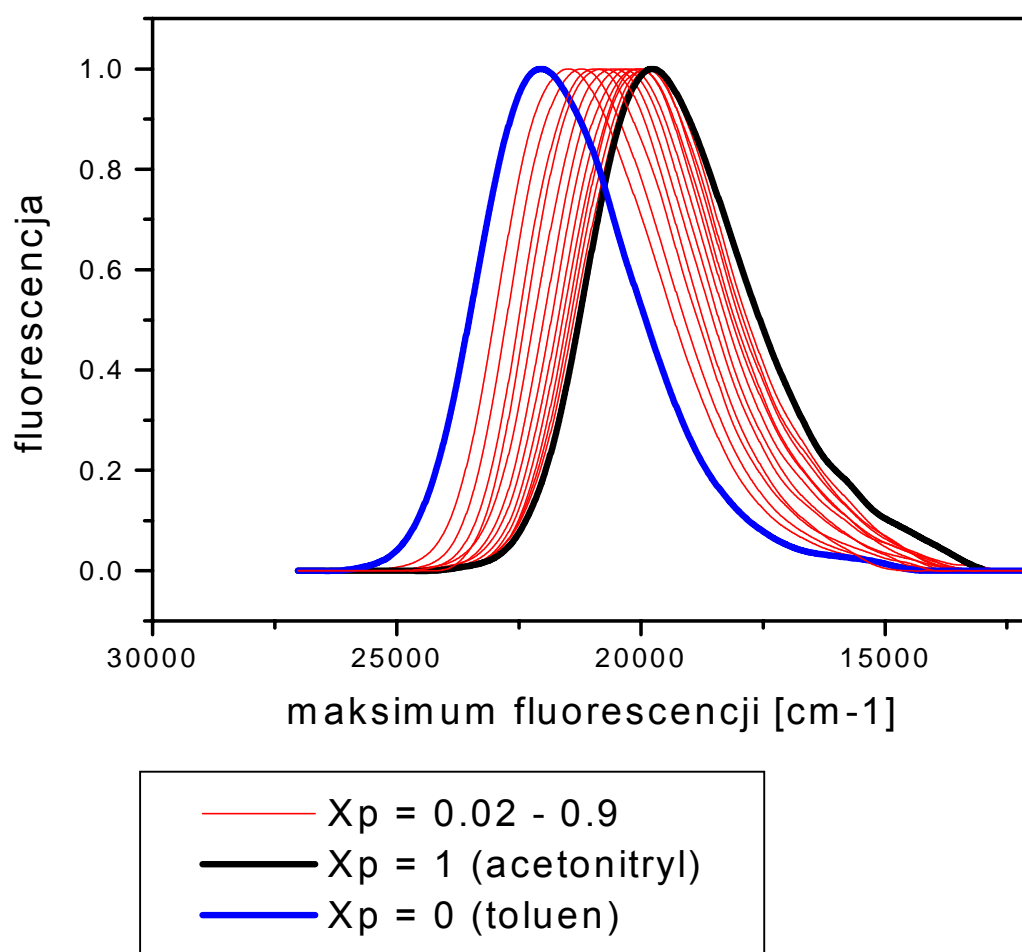


Rys. 2.17 Zależność maksimum absorpcji C152 od ułamka molowego składnika polarnego w mieszaninie toluen – acetonitryl (■) i toluen – metanol (▲)

Najsilniejsze przesunięcie pasm można zaobserwować dla niskich zawartości polarnych składników, co sugeruje tworzenie się otoczek solwatacyjnych wokół molekuly C152, składających się z bardziej polarnych cząsteczek wchodzących w skład mieszaniny rozpuszczalników. Przesunięcie batochromowe jest nieco większe w przypadku układów zawierających metanol. Jest to spowodowane specyficznymi oddziaływaniami między cząsteczkami kumaryny i metanolu. Tworzące się między atomami tlenu (i prawdopodobnie azotu – rozdział 2.1) a metanolem wiązanie wodorowe powoduje powstanie swoistego kompleksu o innym rozmieszczeniu poziomów energetycznych niż w przypadku gdy nie występują tego typu oddziaływania specyficzne. W przypadku układu metanol – kumaryna część energii cząsteczki C152 zostaje zużyta na utworzenie wiązania wodorowego. Powoduje to obniżenie energii stanu podstawowego i stanu wzbudzonego. Energia poziomu S_1 obniża się jednak bardziej, ponieważ moment dipolowy C152 w stanie wzbudzonym jest większy, a co za tym idzie wiązanie wodorowe silniejsze. Mniejsza różnica energii między stanami S_0 i S_1 objawia się przesunięciem widm elektronowych C152 ku czerwieni.

2.3.2. Widma fluorescencji

Widma fluorescencji kumaryny 152 w mieszaninach toluen – acetonitryl i toluen – metanol zarejestrowano w temperaturze pokojowej przy pomocy spektrofluorymetru (rysunek 2.6). Otrzymane widma opracowano tak jak w przypadku czystych rozpuszczalników. Wyniki przedstawiono na rysunkach 2.18 i 2.19 oraz w tabelach 2.13 i 2.14.



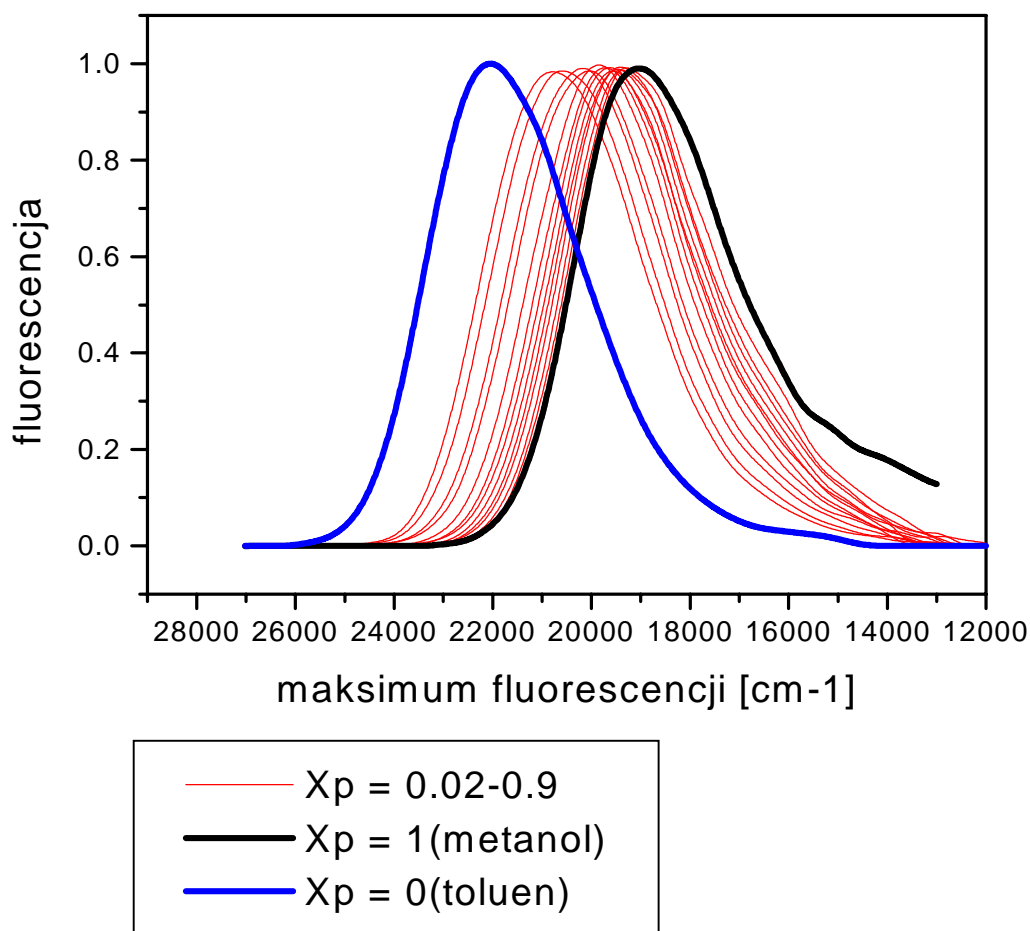
Rys. 2.18 Unormowane widmo emisji kumaryny 152 w mieszaninie toluen - acetonitryl

Tabela 2.13 Dane emisyjne C152 w mieszaninie toluen - acetonitryl

Xp	Max. emisji (+/- 100) [cm⁻¹]	Szerokość połówkowa widma (+/- 10) [cm⁻¹]	Pierwszy moment widma (+/- 100) [cm⁻¹]
0	22050	3620	21428
0.02	21280	3680	20879
0.04	21150	3650	20631
0.07	20930	3730	20371
0.1	20780	3760	20288
0.2	20570	3670	20051
0.3	20385	3590	19921
0.4	20240	3580	19701
0.5	20070	3560	19589
0.6	20060	3530	19539
0.7	19860	3540	19411
0.8	19900	3540	19358
0.9	19830	3560	19297
1	19770	3700	19070

Tabela 2.14 Dane emisyjne C152 w mieszaninie toluen - metanol

Xp	Max. emisji (+/- 100) [cm⁻¹]	Szerokość połówkowa widma (+/- 10) [cm⁻¹]	Pierwszy moment widma (+/- 100) [cm⁻¹]
0	22050	3620	21428
0.02	20790	3730	20207
0.04	20590	3690	20021
0.07	20170	3620	19716
0.1	20040	3590	19528
0.2	19850	3500	19294
0.3	19720	3470	19148
0.4	19620	3470	18967
0.5	19560	3430	18938
0.6	19460	3440	18823
0.7	19400	3450	18700
0.8	19370	3450	18618
0.9	19290	3520	18481
1	19040	3750	18136

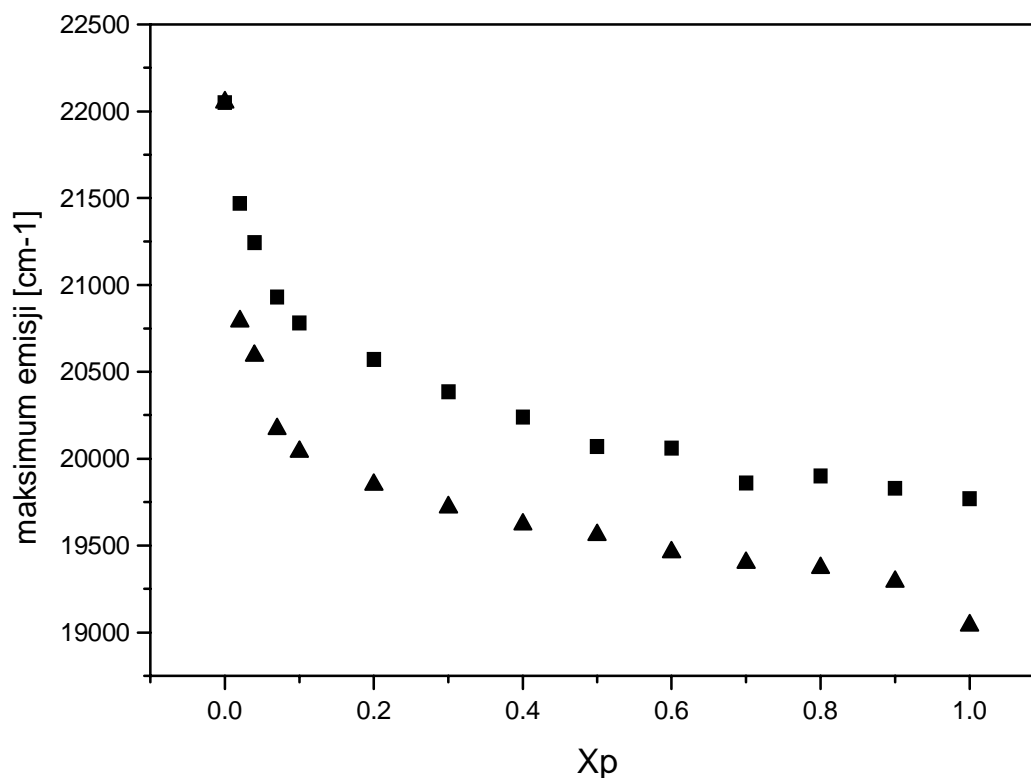


Rys. 2.19 Unormowane widmo emisji kumaryny 152 w mieszaninie toluen - metanol

Na rysunku 2.20 przedstawiono dodatkowo wykres zależności maksimum emisji od ułamka molowego składnika polarnego w mieszaninach.

Podobnie jak w przypadku absorpcji dla obu mieszanin występuje przesunięcie pasma emisji ku czerwieni wraz ze wzrostem stężenia składnika polarnego w mieszaninie. Efekt ten jest jednak znacznie większy niż w przypadku widm absorpcyjnych. Najsilniejsze przesunięcie pasma fluorescencji ku czerwieni występuje, podobnie jak w widmach absorpcji, dla niskich zawartości polarnych składowych badanych układów. Ale w przeciwieństwie do absorpcji, krzywa zależności maksimum emisji od ułamka molowego x_p mieszaniny toluen – acetonitril nie ma minimum (rysunek 2.20).

Przesunięcie batochromowe widm emisji jest większe w przypadku układów zawierających metanol. Jest to spowodowane specyficznymi oddziaływaniami między cząsteczkami kumaryny i metanolu. (rozdział 2.3.1.).



Rys. 2.20 Zależność maksimum emisji C152 od ułamka molowego składnika polarnego w mieszaninie toluen – acetonitryl (■) i toluen – metanol (▲)

2.3.2.1. Wydajność kwantowa fluorescencji

Wydajność kwantową fluorescencji ϕ badanych układów wyznaczono, podobnie jak w przypadku roztworów czystych rozpuszczalników, metodą porównawczą, używając jako wzorca siarczanu chininy w 0,05 molowym roztworze kwasu siarkowego (VI) ($\phi_w = 0.55$). Wydajność kwantową wyznaczono na podstawie wzoru 2.2. :

Widma fluorescencji dla wzorca i badanych mieszanin zarejestrowano w identycznych warunkach, starając się aby gęstość optyczna nie przekraczała wartości 0.1. Pomędzy

wzbudzaną próbką a monochromatorem pryzmatycznym umieszczono dodatkowo filtr szklany 365 nm. Ponieważ widmo emisyjne filtra charakteryzowało się małą szerokością połówkową przyjęto, że gęstość optyczna D jest równa absorbancji próbki przy długości fali 365 nm.

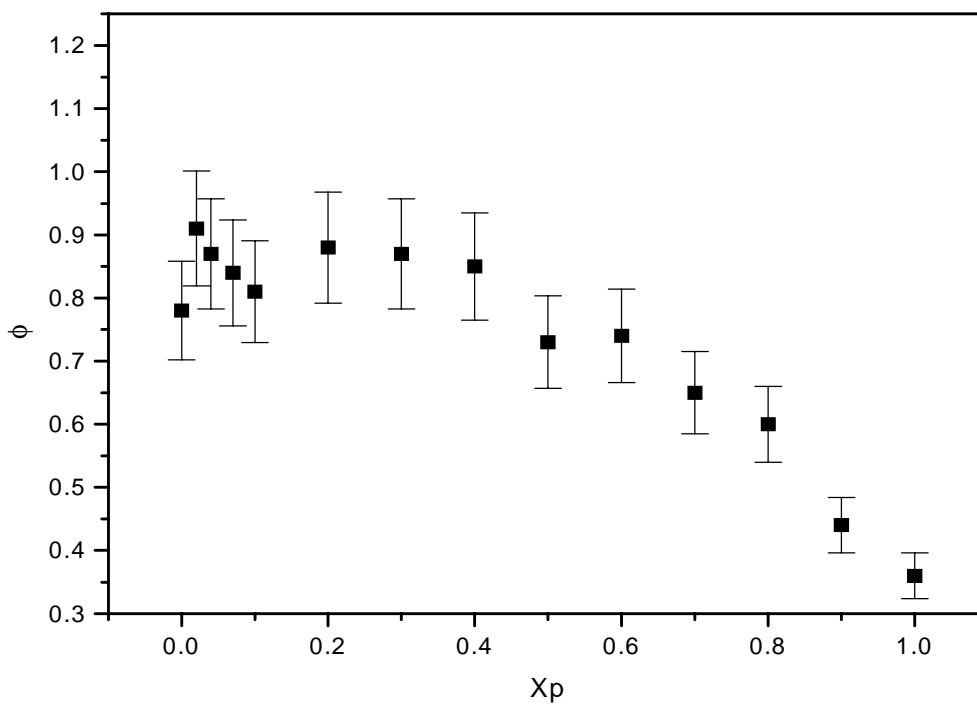
Wyniki obliczeń wydajności kwantowych dla badanych układów zebrano w tabeli 2.15.

Tabela 2.15 Wydajności kwantowe kumaryny 152 w badanych układów

Xp	Mieszanina:	Mieszanina:
	toluen - metanol	toluen - acetonitryl
	ϕ (+/- 10%)	ϕ (+/- 10%)
0	0.78	0.78
0.02	1.03	0.91
0.04	0.95	0.87
0.07	1.10	0.84
0.1	1.02	0.81
0.2	0.83	0.88
0.3	0.96	0.87
0.4	0.70	0.85
0.5	0.68	0.73
0.6	0.63	0.74
0.7	0.43	0.65
0.8	0.35	0.60
0.9	0.24	0.44
1	0.13	0.36

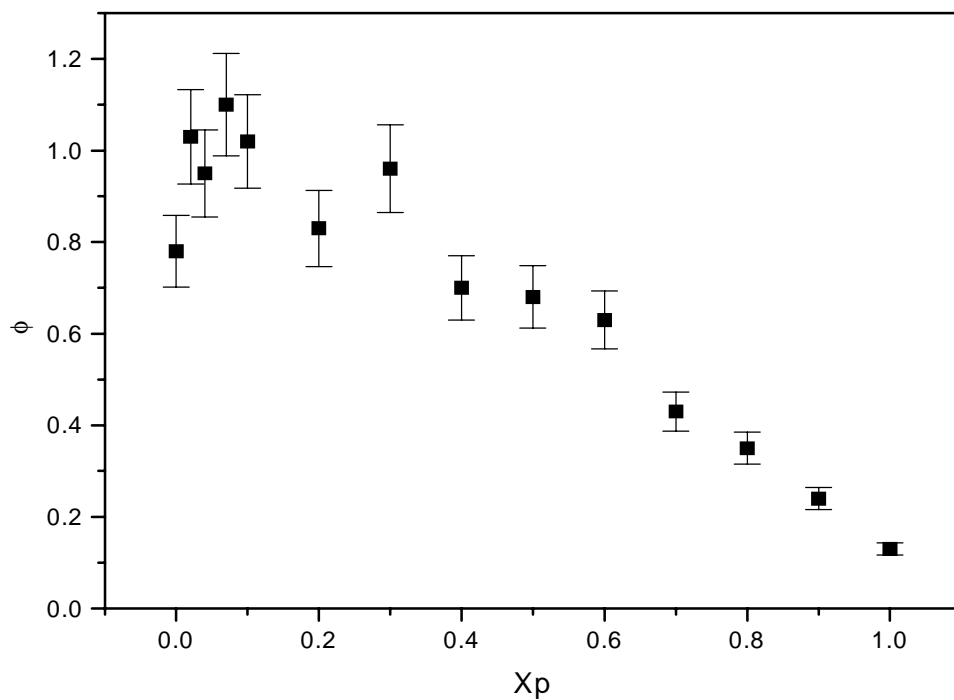
Na podstawie danych zawartych w tabeli 2.15 sporządzono wykresy zależności wydajności kwantowej od ułamka molowego składnika polarnego mieszaniny toluen – acetonitryl (rysunek 2.21) i toluen – metanol (rysunek 2.22)

Wydajność kwantowa fluorescencji zmienia się wraz ze zmianą stężenia składnika polarnego w mieszaninie.



Rys.

2.21 Zależność wydajności kwantowej od ułamka molowego składnika polarnego mieszaniny toluen – acetonitryl



Rys.2.22 Zależność wydajności kwantowej od ułamka molowego składnika polarnego mieszaniny toluen – metanol

Ze względu na dość duży błąd pomiaru (spowodowany przede wszystkim niestabilnością lampy) trudno powiedzieć, czy w układzie toluen – acetonitryl krzywa zależności wydajności fluorescencji od ułamka molowego polarnego składnika ma maksimum. Prawdopodobnie występuje ono przy stężeniu acetonitrylu $x_p = 0.3$

Dla mieszaniny toluen – metanol maksimum pojawia się przy $x_p = 0.07$. Występowanie maksimum w przypadku roztworów zawierających metanol tłumaczyć można prawdopodobnie tworzącym się wiązaniem wodorowym. Powstający dzięki tym wiązaniom kompleks ma największą wydajność kwantową fluorescencji przy stężeniu metanolu $x_p = 0.07$. W miarę dalszego zwiększania stężenia składnika polarnego w mieszaninie wydajność kwantowa fluorescencji kompleksu maleje.

2.3.3. Czas życia fluorescencji

Czasy życia fluorescencji kumaryny w badanych mieszaninach rozpuszczalników zmierzono metodą *TCSPC* (rozdział 2.2.3). Na rysunku 2.23 przedstawiono przykłady dopasowania obliczonej krzywej zaniku fluorescencji do krzywej zmierzonej dla C152 w mieszaninach toluen – acetonitryl, a na rysunku 2.24 – toluen - metanol. Otrzymane wyniki zebrano w tabeli 2.16.

W mieszaninie toluenu z metanolem i toluenu z acetonitrylem czas życia stanu wzbudzonego zależy od stężenia polarnej części mieszaniny. W obu przypadkach rośnie on wraz ze wzrostem ułamka molowego x_p do maksimum (4.81 ns przy $x_p = 0.07$ dla układu z metanolem; 5.18 ns przy $x_p = 0.4$ dla układu z acetonitrylem).

W układach zawierających metanol można to prawdopodobnie wytłumaczyć powstającymi, dzięki wiązaniom wodorowym, kompleksami kumaryny z metanolem. Podobnie, jak w przypadku wydajności kwantowej, krzywa zależności czasu życia fluorescencji od ułamka molowego składnika polarnego w mieszaninie ma maksimum przy stężeniu metanolu $x_p = 0.07$ (rysunek 2.25) co potwierdzałoby przedstawioną wyżej teorię.

Rys 2.23 a Dopasowanie obliczonej krzywej zaniku światła fluorescencji do krzywej zmierzonej dla C152 w mieszaninie toluen – acetonitryl ($x_p = 0.02$)

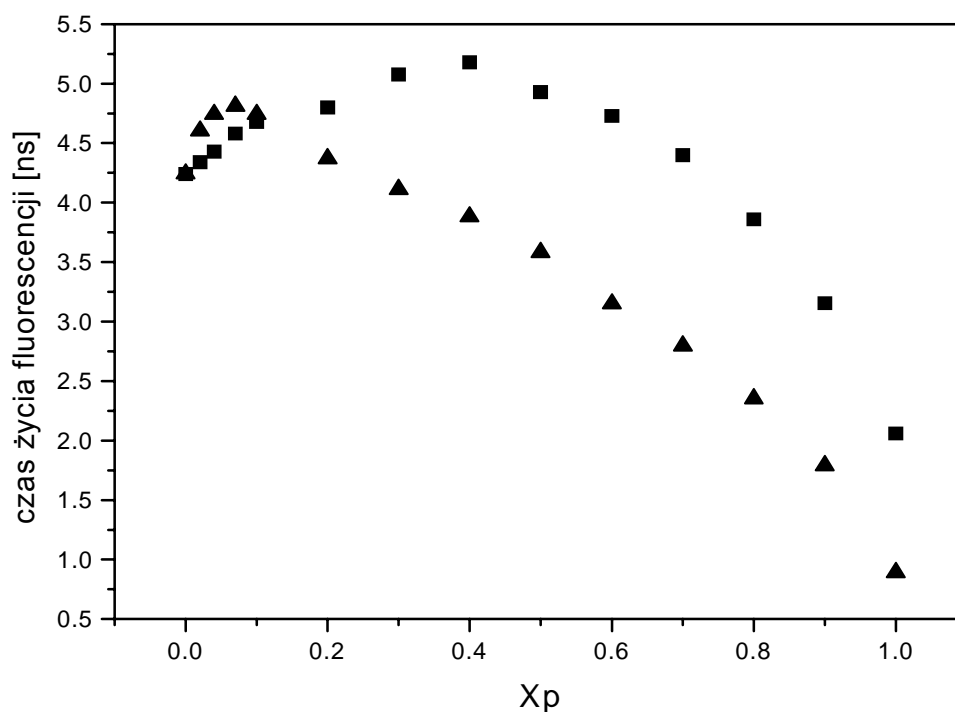
Rys 2.23 b Dopasowanie obliczonej krzywej zaniku światła fluorescencji do krzywej zmierzonej dla C152 w mieszaninie toluen – acetonitryl ($x_p = 0.5$)

Rys 2.24 a Dopasowanie obliczonej krzywej zaniku światła fluorescencji do krzywej zmierzonej dla C152 w mieszaninie toluen – metanol ($x_p = 0.04$)

Rys 2.24 b Dopasowanie obliczonej krzywej zaniku światła fluorescencji do krzywej zmierzonej dla C152 w mieszaninie toluen – metanol ($x_p = 0.2$)

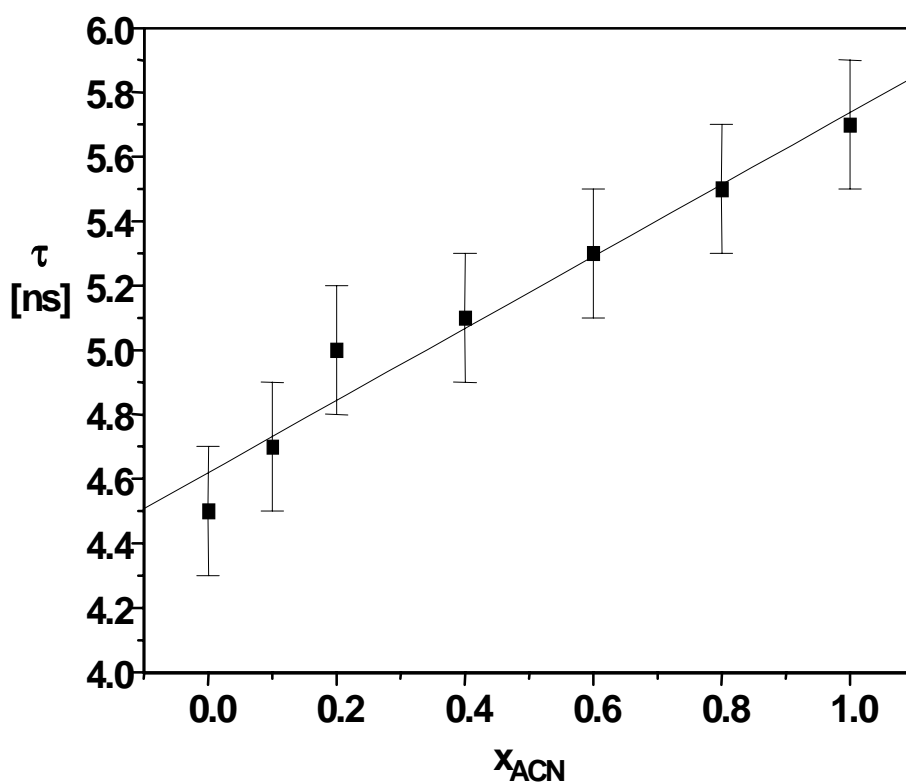
Tabela 2.16 Czas życia fluorescencji C152 w badanychw mieszaninach

X_p	toluen – acetonitryl τ [ns] (+/- 1%)	toluen – metanol τ [ns] (+/- 1%)
0	4.24	4.24
0.02	4.34	4.60
0.04	4.43	4.74
0.07	4.58	4.81
0.1	4.68	4.74
0.2	4.80	4.37
0.3	5.08	4.11
0.4	5.18	3.88
0.5	4.93	3.58
0.6	4.73	3.15
0.7	4.40	2.79
0.8	3.86	2.35
0.9	3.15	1.79
1	2.06	0.89



Rys. 2.25 Zależność czasu życia fluorescencji od ułamka molowego składnika polarnego mieszaniny toluen – acetonitryl (■) i toluen - metanol(▲).

Interesujące jest porównanie zależności czasu życia fluorescencji kumaryny 152 i kumaryny 153 od ułamka molowego składnika polarnego w mieszaninie toluen – acetonitryl. Jedyną różnicą w strukturze tych cząstek polega na tym, że w C153 grupa aminowa nie ma możliwości swobodnej rotacji, w przeciwieństwie do grupy aminowej C152 (rysunek 1.4). Właściwości fotochemiczne obydwóch związków są podobne, jednak zależności czasów życia stanu wzbudzonego od x_p są różne. W przypadku kumaryny 153 zależność ta jest liniowa (rysunek 2.26). Można zatem przypuszczać, że w tym przypadku, podobnie jak w układach zawierających metanol, powstaje kompleks kumaryny z rozpuszczalnikiem, którego czas życia (i prawdopodobnie wydajność kwantowa) fluorescencji zależy od stężenia acetonitrylu w mieszaninie. Podstawą tego kompleksu nie jest jednak wiązanie wodorowe lecz skręcenie grupy aminowej powodujące powstanie poziomu TICT.



Rys. 2.26 Zależność czasu życia fluorescencji C153 od ułamka molowego składnika polarnego mieszaniny toluen – acetonitryl [27]

Znając wydajności kwantowe i czasy życia fluorescencji kumaryny 152 w badanych układach wyznaczono promieniste i bezpromieniste stałe szybkości zaniku stanu wzbudzonego.

Tabela 2.17 Wartości czasów życia fluorescencji oraz stałych szybkości promienistego i bezpromienistego zaniku stanu wzbudzonego C152 w mieszaninie toluen – acetonitryl

Xp	ϕ (+/- 10%)	τ [ns] (+/- 1%)	$k_r * 10^9$ [1/s] (+/- 10%)	$k_{nr} * 10^9$ [1/s] (+/- 10%)
0	0,78	4,24	0,18	0,051
0.02	0,91	4.34	0,21	0,021
0.04	0,87	4.43	0,20	0,029
0.07	0,85	4.58	0,18	0,033
0.1	0,81	4.68	0,17	0,041
0.2	0,88	4.8	0,18	0,025
0.3	0,87	5.08	0,17	0,026
0.4	0,85	5.18	0,16	0,028
0.5	0,73	4.93	0,15	0,055
0.6	0,74	4.73	0,16	0,054
0.7	0,65	4.4	0,15	0,079
0.8	0,60	3.86	0,15	0,104
0.9	0,44	3.15	0,14	0,178
1	0,36	2,06	0,17	0,311

Tabela 2.18 Wartości czasów życia fluorescencji oraz stałych szybkości promienistego i bezpromienistego zaniku stanu wzbudzonego C152 w mieszaninie toluen - metanol

X_p	ϕ (+/- 10%)	τ [ns] (+/- 1%)	$k_r * 10^9$ [1/s] (+/- 10%)	$k_{nr} * 10^9$ [1/s] (+/- 10%)
0	0,78	4,24	0,18	0,052
0.02	1,03	4,60	0,22	<0.002
0.04	0,95	4,74	0,20	0,010
0.07	1,12	4,81	0,23	<0.002
0.1	1,01	4,74	0,21	<0.002
0.2	0,83	4,37	0,19	0,039
0.3	0,96	4,11	0,23	0,011
0.4	0,70	3,88	0,18	0,076
0.5	0,68	3,58	0,19	0,090
0.6	0,63	3,15	0,21	0,116
0.7	0,43	2,79	0,15	0,205
0.8	0,35	2,35	0,15	0,275
0.9	0,24	1,79	0,14	0,423
1	0,13	0,91	0,14	0,964

Radiacyjna stała szybkości zaniku fluorescencji C152 w mieszaninie toluen – acetonitryl właściwie nie zależy od polarności rozpuszczalnika. Równie słabą zależność tej stałej od stężenia składnika polarnego w mieszaninie obserwuje się dla układu toluen – metanol. Stała szybkości bezpromienistego zaniku jest bardziej czuła na zmianę polarności mieszaniny. Jej wartości dla układu toluen – acetonitryl rosną od trzy do sześciu razy przy wzroście stężenia acetonitrylu od $x_p = 0.6$ do 1.

Dla układów zawierających metanol stała k_{nr} rośnie ośmiokrotnie przy wzroście stężenia metanolu od $x_p = 0.6$ do 0.9. Jej wartość jest prawie dwadzieścia razy większa dla czystego metanolu w porównaniu do czystego toluenu.

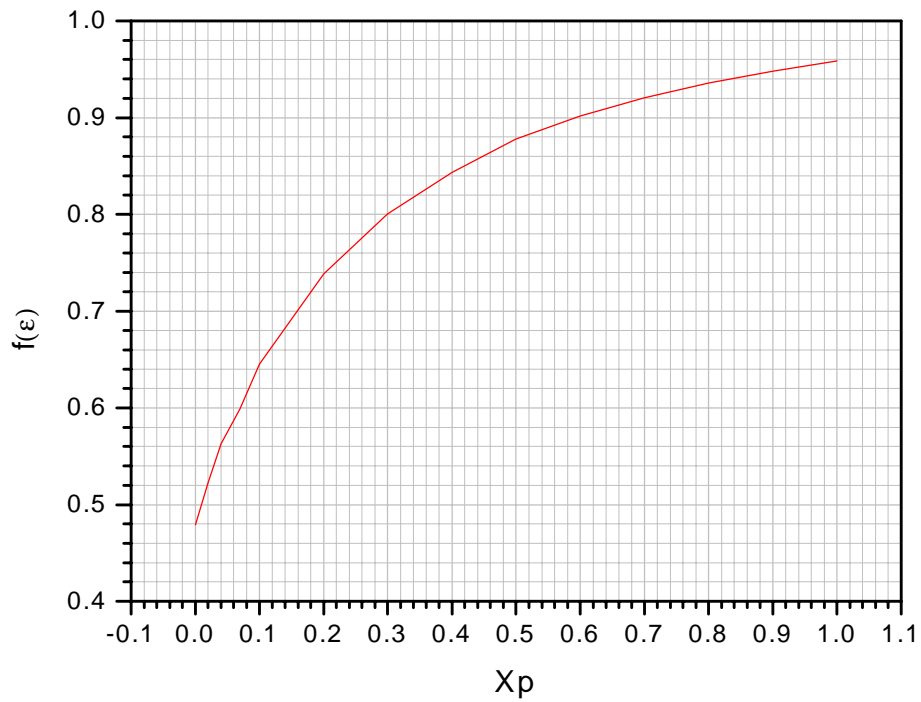
2.3.4. Indeks solwatacji preferencyjnej dla kumaryny 152

Do określenia wielkości solwatacji preferencyjnej C 152 posłużono się koncepcją Suppana, ponieważ badane układy nie spełniają założeń dwóch pozostałych modeli (rozdział 1.2.1 i 1.2.2). W tym celu zmierzono przenikalność dielektryczną ϵ dla każdego roztworu, a następnie obliczono wartość funkcji $f(\epsilon)$ (wzór 1.34). Wyniki obliczeń zebrano w tabeli 2.19.

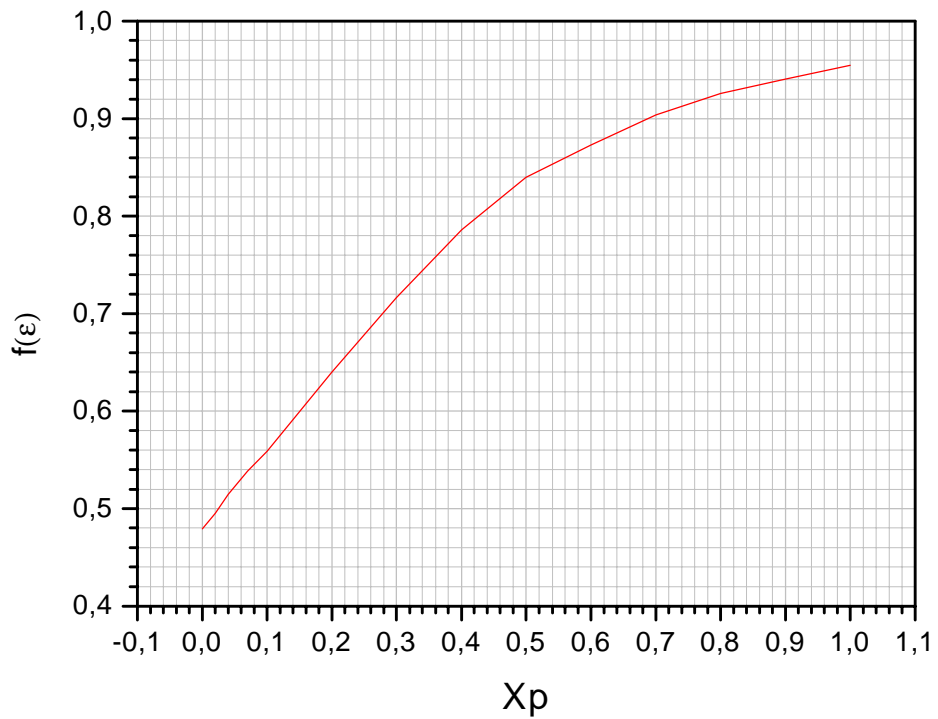
Tabela 2.19. Przenikalność dielektryczna i wartości funkcji f dla badanych mieszanin

Mieszanina toluen - metanol			Mieszanina toluen - acetonitryl	
x_p	ϵ	$f(\epsilon)$	ϵ	$f(\epsilon)$
0	2.38	0.479166	2.38	0.479166
0.02	2.47	0.494949	2.64	0.522292
0.04	2.59	0.514563	2.93	0.562682
0.07	2.75	0.538461	3.24	0.598930
0.1	2.9	0.558823	3.73	0.645390
0.2	3.67	0.640287	5.24	0.738675
0.3	4.79	0.716446	7.02	0.800531
0.4	6.51	0.786019	9.08	0.843423
0.5	8.86	0.839743	11.77	0.877750
0.6	11.3	0.872881	14.78	0.901832
0.7	15.1	0.903846	18.45	0.920844
0.8	19.7	0.925742	22.86	0.935787
0.9	24.7	0.940476	28.46	0.948204
1	32.7	0.954819	35.70	0.958563

Na podstawie danych zawartych w tabeli 2.19 sporządzono wykresy zależności funkcji f od ułamka molowego składnika polarnego w mieszaninach (rysunek 2.27 i 2.28).

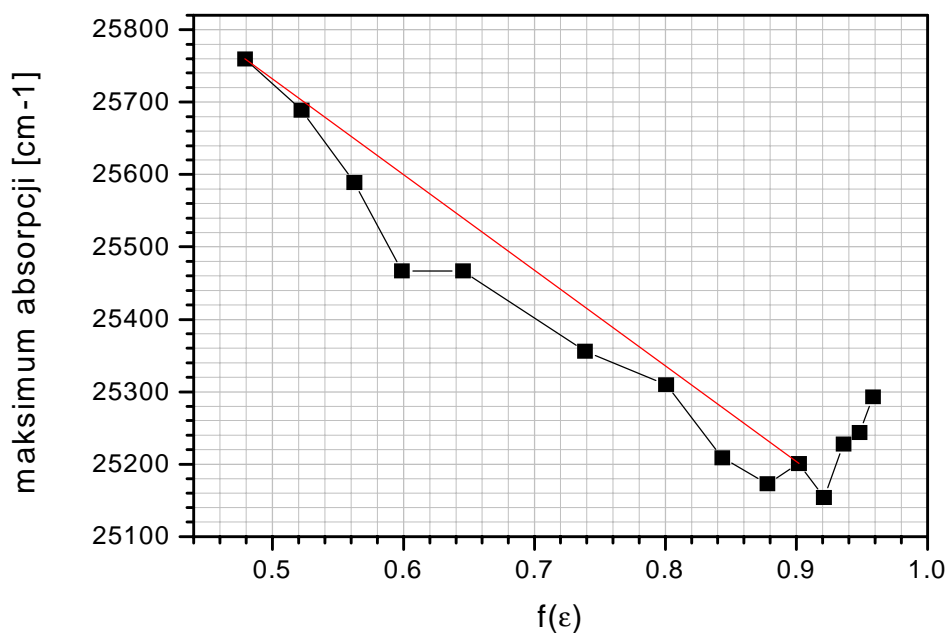


Rys. 2. 27 Zależność funkcji f od ułamka molowego składnika polarnego w mieszaninie toluen – acetonitryl

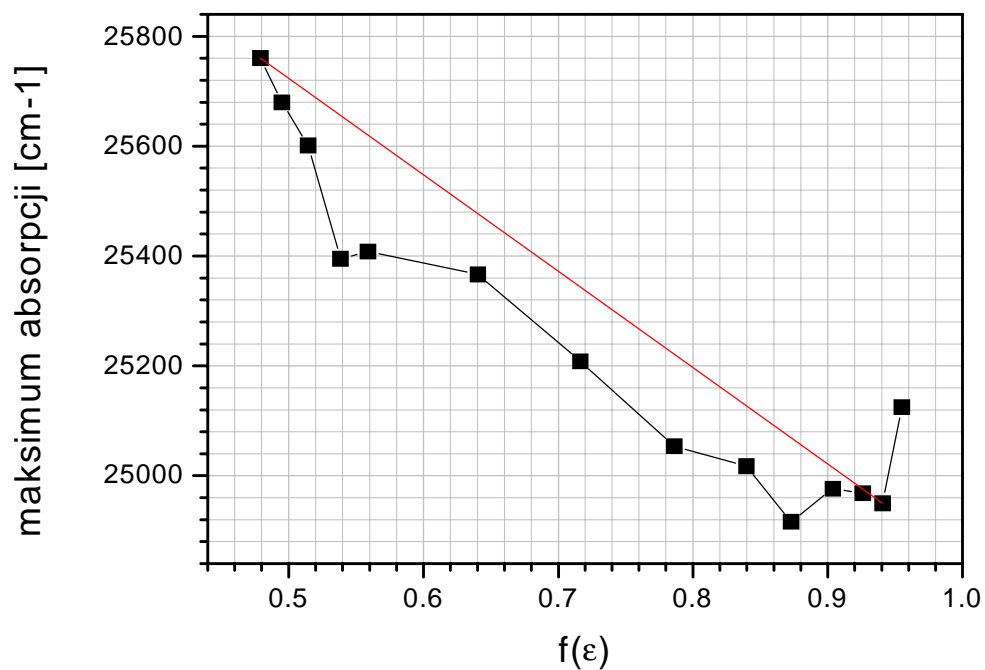


Rys. 2. 28 Zależność funkcji f od ułamka molowego składnika polarnego w mieszaninie toluen – metanol

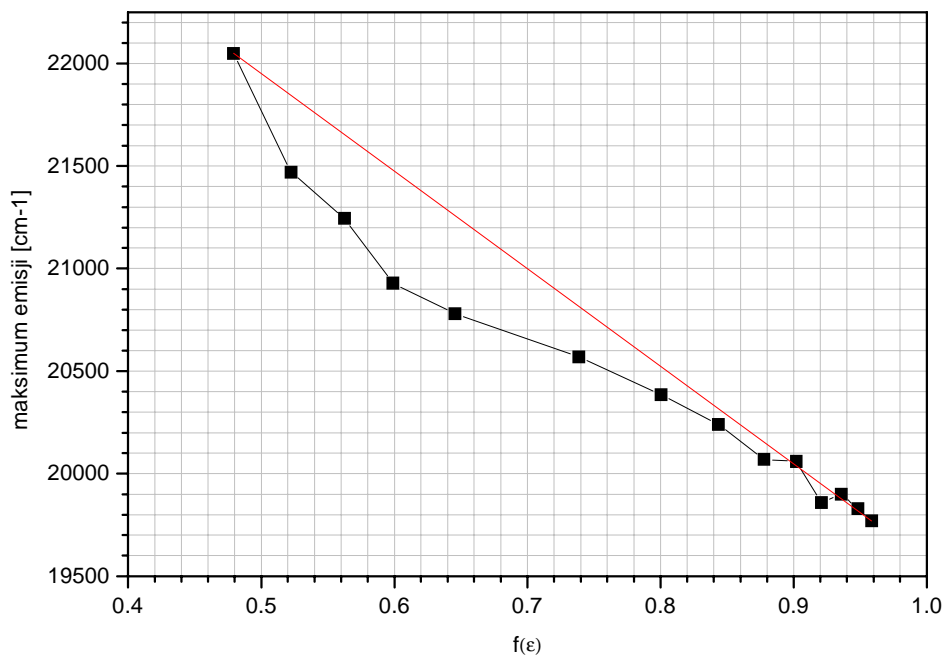
Ponadto sporządzono wykresy zależności maksimum absorpcji i emisji od wartości funkcji f dla C 152 w obu mieszaninach (rysunki 2.29 - 2.32).



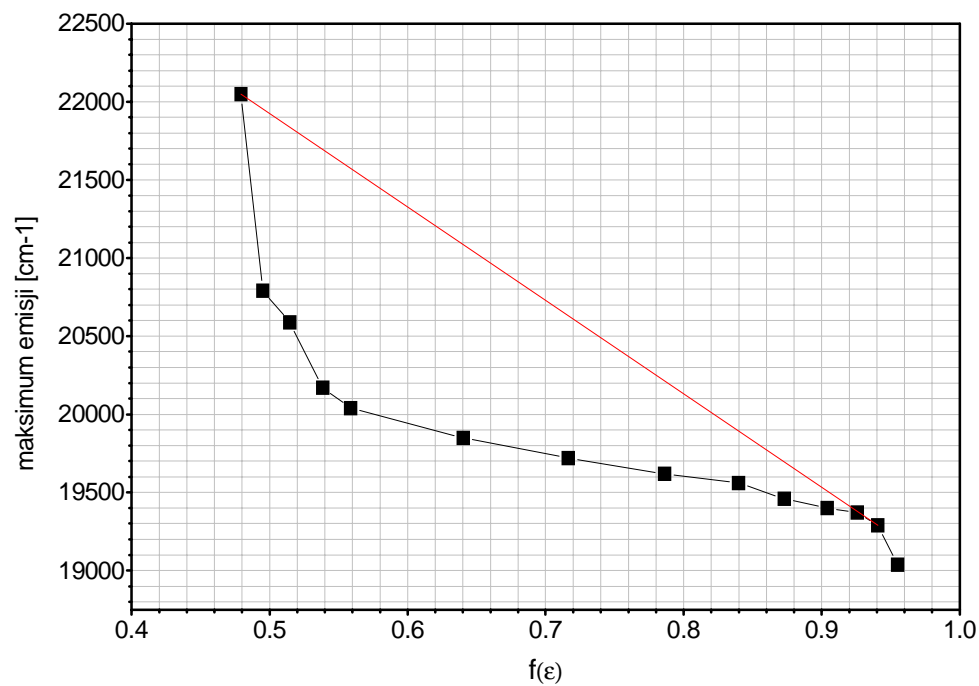
Rys. 2.29. Zależność maksimum absorpcji C 152 od wartości funkcji f w mieszaninie toluen – acetonitryl



Rys. 2.30. Zależność maksimum absorpcji C 152 od wartości funkcji f w mieszaninie toluen – metanol



Rys. 2.31. Zależność maksimum emisji C 152 od wartości funkcji f w mieszaninie toluen - acetonitryl



Rys. 2.32. Zależność maksimum emisji C 152 od wartości funkcji f w mieszaninie toluen - metanol

Zgodnie z teorią Onsagera zależność wartości funkcji f od ułamka molowego składnika polarnego w mieszaninie powinna być liniowa. Odchylenie od liniowości jest miarą solwatacji preferencyjnej.

W celu obliczenia wartości współczynnika solwatacji preferencyjnej Z określono wartości ułamków molowych w otoczce solwatacyjnej y_p i y_n na podstawie rysunków 2.27-2.32. Na rysunkach 2.29-2.30 kolorem czerwonym zaznaczono teoretyczny przebieg zależności maksimum przesunięcia elektronowego od wartości funkcji f , w sytuacji gdy solwatacja preferencyjna nie występuje (dla zależności maksimum absorpcji i emisji od funkcji f w mieszaninie toluen – metanol przyjęto liniowość w zakresie stężeń $x_p = 0 - 0.9$ ponieważ w innym przypadku otrzymane wyniki były sprzeczne z podstawowymi prawami termochemii; podobnie w wypadku mieszaniny toluen - acetonitryl $x_p = 0 - 0.6$). Z teoretycznej zależności liniowej odczytano wartości funkcji f dla tych samych przesunięć widm elektronowych, które występowały w przypadkach rzeczywistych (gdy mamy do czynienia z solwatacją preferencyjną), a następnie, opierając się o rysunki 2.27 i 2.28, odczytano, dla otrzymanych wartości funkcji f , wartości ułamków molowych w otoczce solwatacyjnej y_p i y_n . Wyniki zebrano w tabelach 2.20 i 2.21.

Tabela 2.20. Wartości ułamków molowych w otoczce solwatacyjnej obliczone w oparciu o widma absorpcyjne

Mieszanina toluen - metanol			Mieszanina toluen – acetonitryl	
x_p	y_p	y_n	y_p	y_n
0.02	0.065	0.935	0.02	0.98
0.04	0.11	0.89	0.07	0.93
0.07	0.27	0.73	0.15	0.85
0.1	0.25	0.75	0.16	0.84
0.2	0.29	0.71	0.27	0.73
0.3	0.41	0.59	0.35	0.65
0.4	0.61	0.39	0.54	0.46
0.5	0.68	0.32	-	-
0.6	-	-	0.60	0.40
0.7	0.79	0.21	-	-
0.8	0.81	0.19	-	-
0.9	0.9	0.1	-	-

Tabela 2.21. Wartości ułamków molowych w otoczce solwatacyjnej obliczone w oparciu o widma emisyjne

Mieszanina toluen - metanol			Mieszanina toluen – acetonitryl	
x_p	y_p	y_n	y_p	y_n
0.02	0.27	0.73	0.098	0.902
0.04	0.31	0.69	0.125	0.875
0.07	0.42	0.58	0.175	0.825
0.1	0.45	0.55	0.212	0.788
0.2	0.51	0.49	0.287	0.713
0.3	0.57	0.43	0.365	0.635
0.4	0.63	0.37	0.450	0.550
0.5	0.67	0.33	0.580	0.420
0.6	0.73	0.27	0.610	0.390
0.7	0.78	0.22	0.830	0.170
0.8	0.81	0.19	0.775	0.225
0.9	0.90	0.1	0.875	0.125

W oparciu o dane zawarte w tabelach 2.20 i 2.21 oraz wzory 1.38 i 1.39 obliczono indeks solwatacji preferencyjnej Z . Wyniki obliczeń zebrano w tabelach 2.22 i 2.23.

Na podstawie tych danych sporządzono wykresy zależności Z od ułamka molowego x_p .

Na rysunku 2.33 przedstawiono zależność indeksu Z obliczonego w oparciu o widma absorpcji kumaryny 152. Widać na nim, że efekt solwatacji preferencyjnej występuje w obu badanych mieszaninach ale jest większy w przypadku układów zawierających metanol. Potwierdza to rysunek 2.34 wykonany na podstawie widm emisyjnych. Ponadto solwatacja preferencyjna jest większa w stanie wzbudzonym (widma emisji) niż w podstawowym (widma absorpcyjne). (rysunki 2.35 i 2.36).

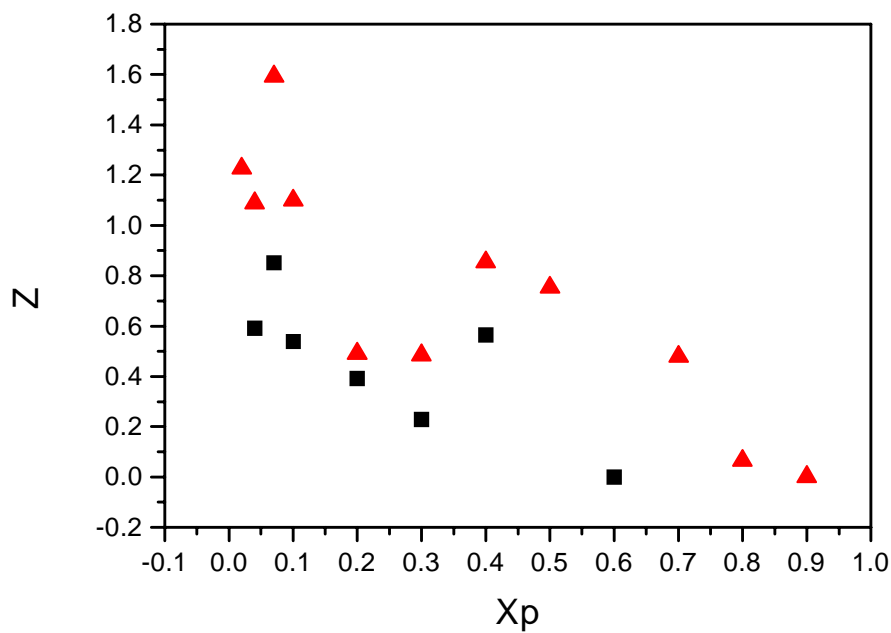
Według teorii Suppana zależność indeksu Z od ułamka molowego składnika polarnego w mieszaninie rozpuszczalników powinna być stała. Badania wykonane dla kumaryny 152 rozpuszczonej w mieszaninie toluen – acetonitryl i toluen – metanol nie potwierdzają tej zależności. Świadczy to prawdopodobnie o niedoskonałości tej metody. Prawdopodobnie lepsze wyniki dałoby stosowanie aktywności zamiast stężenia składnika polarnego w mieszaninie. W tym celu należałoby zmierzyć prężność pary nad badanymi mieszaninami roztworów.

Tabela 2.22. Indeks solwatacji preferencyjnej dla absorpcji C152 w badanych mieszaninach.

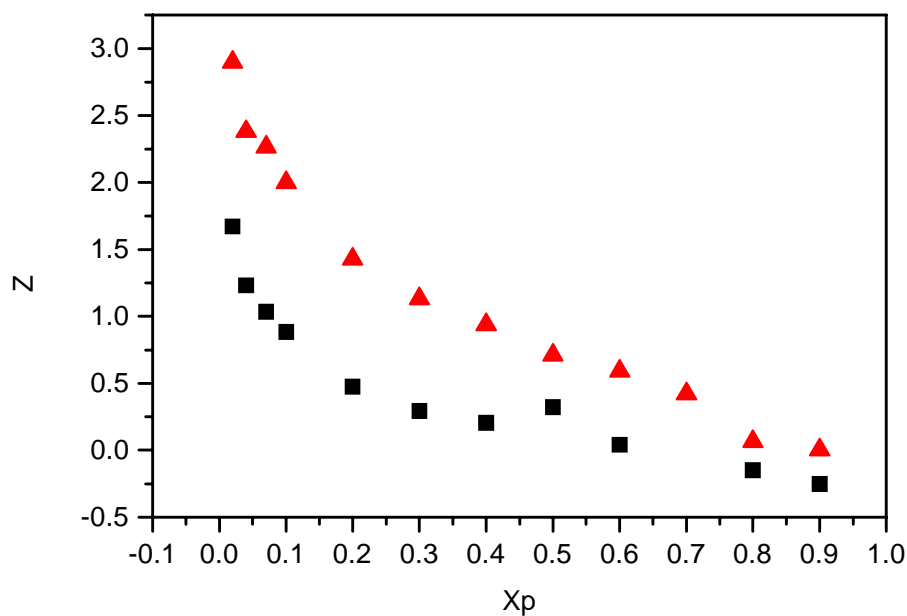
x_p	Mieszanina toluen - metanol		Mieszanina toluen – acetonitryl	
	β	Z	β	Z
0.02	3.406417	1.225661	1	0
0.04	2.966292	1.087313	1.806452	0.591364
0.07	4.913894	1.592067	2.344538	0.852088
0.1	3	1.098612	1.714286	0.538997
0.2	1.633803	0.49091	1.479452	0.391672
0.3	1.621469	0.483332	1.25641	0.228259
0.4	2.346154	0.852777	1.76087	0.565808
0.5	2.125	0.753772	-	-
0.6	-	-	1	0
0.7	1.612245	0.477628	-	-
0.8	1.065789	0.063716	-	-
0.9	1	0	-	-

Tabela 2.23. Indeks solwatacji preferencyjnej dla emisji C152 w badanych mieszaninach.

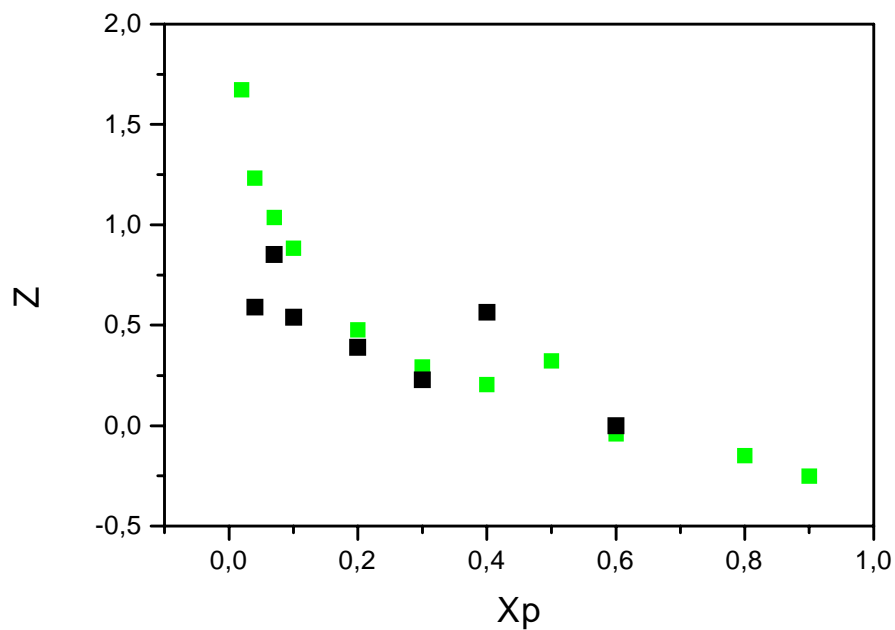
x_p	Mieszanina toluen - metanol		Mieszanina toluen – acetonitryl	
	β	Z	β	Z
0.02	18.12329	2.8971977	5.323725	1.672173
0.04	10.78261	2.3779345	3.428571	1.232144
0.07	9.62069	2.263916	2.818182	1.036092
0.1	7.363636	1.9965539	2.42132	0.884313
0.2	4.163265	1.4262997	1.610098	0.476295
0.3	3.093023	1.129149	1.341207	0.29357
0.4	2.554054	0.9376819	1.227273	0.204794
0.5	2.030303	0.7081851	1.380952	0.322773
0.6	1.802469	0.5891575	1.042735	0.041847
0.7	1.519481	0.4183685	2.092437	0.738329
0.8	1.065789	0.0637158	0.861111	-0.14953
0.9	1	0	0.777778	-0.25131



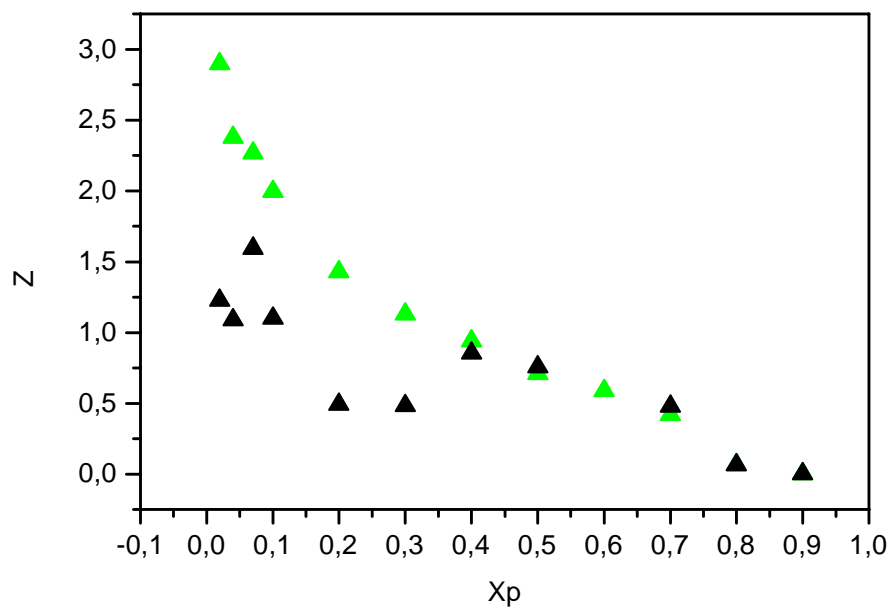
Rys. 2.33 Zależność indeksu solwatacji preferencyjnej Z , wyznaczonego na podstawie widm absorpcji, od ułamka molowego składnika polarnego mieszaniny toluen – acetonitryl (■) i toluen – metanol (▲)



Rys. 2.34. Zależność indeksu solwatacji preferencyjnej Z , wyznaczonego na podstawie widm emisji, od ułamka molowego składnika polarnego mieszaniny toluen – acetonitryl (■) i toluen – metanol (▲)



Rys. 2.35 Zależność indeksu solwatacji preferencyjnej Z , wyznaczonego na podstawie widm absorpcji (■) i emisji (■), od ułamka molowego składnika polarnego mieszaniny toluen – acetonitryl



Rys. 2.36 Zależność indeksu solwatacji preferencyjnej Z , wyznaczonego na podstawie widm absorpcji (▲) i emisji (▲), od ułamka molowego składnika polarnego mieszaniny toluen – metanol

PODSUMOWANIE

Celem pracy było zbadanie właściwości fotofizycznych kumaryny 152 na podstawie pomiarów absorpcji, emisji oraz wydajności kwantowej i czasów życia fluorescencji C 152 rozpuszczonej w rozpuszczalnikach o różnej polarności, a także zjawiska solwatacji preferencyjnej występującego w układach binarnych. Przeprowadzone badania pozwoliły wyciągnąć następujące wnioski:

1. Występuje efekt batochromowy, czyli przesunięcie widma absorpcji i emisji ku czerwieni wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika.
2. Struktura oscylacyjna pasma elektronowego C152 w cykloheksanie wynika ze słabego oddziaływania rozpuszczalnika z cząsteczkami kumaryny, co z kolei spowodowane jest jego małą polarnością.
3. Do przedstawienia zależności maksimum absorpcji od polarności rozpuszczalnika najlepiej nadaje się skala polarności π^* , ponieważ jest ona najbardziej czuła na zmianę polaryzowalności elektronowej rozpuszczalnika (rozdz. 1.1.3.1).
4. Do przedstawienia zależności maksimum emisji od polarności rozpuszczalnika najlepiej nadają się te skale polarności, które silnie zależą od polaryzowalności orientacyjnej rozpuszczalnika (F , E_T^N i $\Delta\nu_{C153}$).
5. Wartość momentu dipolowego podczas wzbudzenia rośnie nie zmienia się natomiast jego zwrot.
6. Wydajność kwantowa fluorescencji kumaryny 152 zależy do polarności rozpuszczalnika, w którym jest ona rozpuszczona. Największe wartości przyjmuje dla rozpuszczalników niepolarnych W rozpuszczalnikach polarnych ϕ jest mała, co oznacza, że podstawową formą dezaktywacji stanu wzbudzonego kumaryny w tych rozpuszczalnikach są przejście bezpromieniste. Najniższa wartość wydajność

fluorescencji zmierzono dla roztworu C152 w metanolu. Jest to spowodowane tworzeniem się wiązań wodorowych między kumaryną i tym rozpuszczalnikiem.

7. Czas życia fluorescencji, podobnie jak jej wydajność kwantowa, zależy od polarności rozpuszczalnika. Największy jest dla rozpuszczalników niepolarnych, najmniejszy dla polarnych, a zwłaszcza dla metanolu dzięki jego zdolnościom do tworzenia wiązań wodorowych.
8. Radiacyjna stała szybkości także silnie zależy od polarności rozpuszczalnika - jest średnio trzy razy większa w rozpuszczalnikach polarnych w stosunku do niepolarnych. Stała szybkości bezpromienistego zaniku jest mniej czuła na zmianę polarności rozpuszczalnika.
9. W roztworze kumaryny 152 w mieszaninie polarnego i niepolarnego rozpuszczalnika występuje efekt solwatacji preferencyjnej.
10. Solwatacja preferencyjna w układzie toluen – metanol jest znacznie silniejsza niż w mieszaninie toluen – acetonitryl co wskazuje na tworzenie się wiązań wodorowych w układzie zawierającym metanol.
11. Model Suppana nie opisuje prawidłowo zjawiska solwatacji preferencyjnej w badanych układach.

LITERATURA

- [1] Kawski, A.; *Fotoluminescencja roztworów*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa **1992**.
- [2] Onsager, L; *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1486.
- [3] Liptay, W.; *Angew. Chem.* **1969**, 81, 195.
- [4] Böttcher C. J. F., *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, Amsterdam **1952**
- [5] Neporent B.S, *ŽETF* 21, 172, **1951**
- [6] Rechthaler K., Köhler G, *Chem. Phys.* 189, **1994**
- [7] Liptay W, *Z. Naturforsch.* 20A ,**1965**, 1441
- [8] Lippert E.; *Z. Elektrochem.* 16, **1957**, 962.
- [9] Suppan P., *Chem. Phys. Letters* 94, **1983**, 272
- [10] Jarzęba W., Murata S., Tachiya M., *Chem. Phys. Letters*, 301, **1999**, 347
- [11] Laurence, C.; Nicolet, P.; Dalati, M. T.; Abboud, J. L. M.; Notario, R.;
J. Phys. Chem. **1994**, 98, 5807.
- [12] Reichard, C.; *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319.
- [13] Reynolds, L.; Gardecki, J. A.; Frankland, S. J. V.; Hrong, M. L.; Maroncelli, M.;
J. Phys. Chem. **1996**, 100, 10337.
- [14] Kawski, A.; *Acta Phys. Pol.* **1964**, 25, 285.
- [15] Bachszyjew, N. G.; Wołkow, W. P.; Ałtajskaja, A. W.; *Opt. i Spiekt.* **1970**, 28, 51.
- [16] Bachszyjew, N. G, Girin O. P., Piperskaja I.W., *Opt. i Spiekt.* **1968**, 24, 6
- [17] Mazurenko, J. T.; *Opt. i Spiektrosk.* **1972**, 33, 1060
- [18] Kawski, A.; Czajko, J.; Ahrens, M.; *Acta Phys. Polon.* **1974**, A45, 625.
- [19] Suppan, P.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1987**, 83, 495.
- [20] Suppan P. :*Chemia i światło*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa **1997**.

- [21] Cichos, F.; Willert, A.; Rempel, U.; von Borczyskowski, C.; *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8179.
- [22] Jones II, G.; Jackson, W. R.; Chol-yoo Choi; Bergmark, W. R.; *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 294.
- [23] Moylan, C. R.; *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 13513
- [24] Schneider F., Lippert E., *Physik. Chem.* 72 ,**1968**,1155; 74 ,**1970**, 624
- [25] HyperChem, Computational Chemistry, Autodesk.Inc, **1992**
- [26] B. A. Pryor, P. M. Palmer, Y. Chen, M.R. Topp; *Chem. Phys. Letters*, 299, **1999**, 536
- [27] R. Królicki, Praca magisterska wykonana w Zespole Badań Fotochemicznych i Luminescencyjnych UJ, Kraków **1998**.