



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

ZADANIA 5A-B

EFEKTY SOLWATOCHROMOWE SUBSTANCJI ORGANICZNYCH (wprowadzenie teoretyczne)

Codziennie spotykamy w naszym otoczeniu tysiące przedmiotów o najróżniejszych barwach. Ich barwa jest związana z obecnością substancji pochłaniających promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali 400–760 nm, a więc w zakresie widzialnym przez ludzkie oko. Substancje o takiej właściwości są zwane barwnikami.¹ Część z nich jest pochodzenia naturalnego, inne zaś są wytwarzane przez przemysł chemiczny.

Barwniki pochłaniają promieniowanie o określonej długości fali, odpowiadającej różnicy energii pomiędzy poziomem elektronowym podstawowym i wzbudzonym cząsteczki. Pochłonięta energia jest zazwyczaj oddawana bezpromieniście w wyniku zderzeń z innymi cząsteczkami (np. rozpuszczalnika), może być także oddana otoczeniu w postaci ciepła lub przekazywana cząsteczkom innego związku (sensybilizacja). Może też być częściowo oddawana bezpromieniście, a częściowo zwracana jako promieniowanie o większej długości fali (luminescencja). Inna możliwość to zużycie pochłoniętej energii do zainicjowania reakcji chemicznej, ale w przypadku barwnika jest to proces bardzo niekorzystny, prowadzący zazwyczaj do jego rozkładu. Przykładem jest blaknięcie kolorowych tkanin pod wpływem światła słonecznego.

Czy jest możliwa sytuacja, w której barwa określonego związku chemicznego będzie zależeć od jego otoczenia? Jednoznaczna odpowiedź na takie pytanie nie jest łatwa. Doskonale znamy substancje, których barwa zależy od *pH* środowiska – są one stosowane jako wskaźniki w miareczkowaniu alkacymetrycznym oraz przy produkcji papierków wskaźnikowych do określania odczynu roztworów. Także gospodynie domowe wiedzą, że aby sałatka z czerwonej kapusty miała ładny kolor, to trzeba ją zakwasić kwasem cytrynowym (lub mniej godnym polecenia octem). Ale przyłączenie lub oderwanie protonu to już poważna ingerencja w strukturę związku chemicznego. Są także barwniki wrażliwe na obecność utleniaczy lub reduktorów, stosowane między innymi w miareczkowaniu redoks. W tym przypadku także ulega istotnej zmianie budowa barwnika.

A co będzie w przypadku, gdy jedynie zmieni się rodzaj rozpuszczalnika użytego do rozpuszczenia barwnika?



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



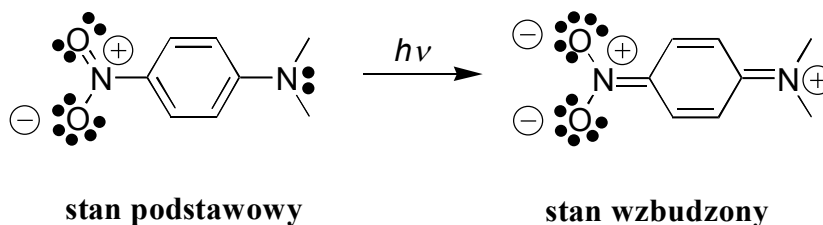
UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Po doświadczeniach z barwnikami azowymi wyniesionych z kursu podstawowego chemii organicznej można wyciągnąć wniosek, że wpływ rodzaju rozpuszczalnika nie jest znaczący. Uważny obserwator mógł co najwyżej stwierdzić pewne subtelne zmiany barwy przy zmianie eluenta podczas wykonywania rozdzielania mieszaniny barwników metodą chromatografii kolumnowej.

Okazuje się jednak, że istnieje wiele substancji, dla których położenie pasma absorpcyjnego w zakresie widzialnym zależy silnie od rodzaju rozpuszczalnika. Takie zjawisko nosi nazwę **solwatochromii**.² Istotnie wrażliwe na zmianę rozpuszczalnika są pasma absorpcyjne związane z przeniesieniem ładunku z jednej części cząsteczki do innej czyli tzw. pasma CT (ang. *Charge Transfer*). Przeniesieniu ładunku towarzyszy oczywiście zmiana momentu dipolowego cząsteczki. Pasma CT występują w zakresie widzialnym w przypadku związków zawierających równocześnie podstawniki donorowy i akceptorowy, które mogą się ze sobą sprzęgać. Przykładem takiego związku jest *N,N*-dimetylo-*p*-nitroanilina (Rys. 1).



Rys. 1. *N,N*-dimetylo-*p*-nitroanilina

Jej roztwór w cykloheksanie wykazuje maksimum absorpcji przy 364 nm (maksimum w zakresie UV, roztwór prawie bezbarwny), a w wodzie przy 430 nm (zakres widzialny, roztwór żółty). Jest to przykład **solwatochromii dodatniej** – związek w stanie wzbudzonym posiada bardziej rozdzielone ładunki niż w stanie podstawowym. Woda jako rozpuszczalnik o dużej zdolności solwatacyjnej (wiązania wodorowe, oddziaływania dipol – dipol) stabilizuje bardziej polarny stan wzbudzony – stąd niższa energia wzbudzenia (fala o większej długości).

W wyniku wieloletnich badań okazało się, że znacznie większy efekt solwatochromowy można zaobserwować w przypadku barwników wykazujących **solwatochromię ujemną**.

Tego typu związki posiadają bardziej rozdzielone ładunki w stanie podstawowym niż w stanie wzbudzonym, czyli wzbudzenie powoduje obniżenie momentu dipolowego cząsteczki.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

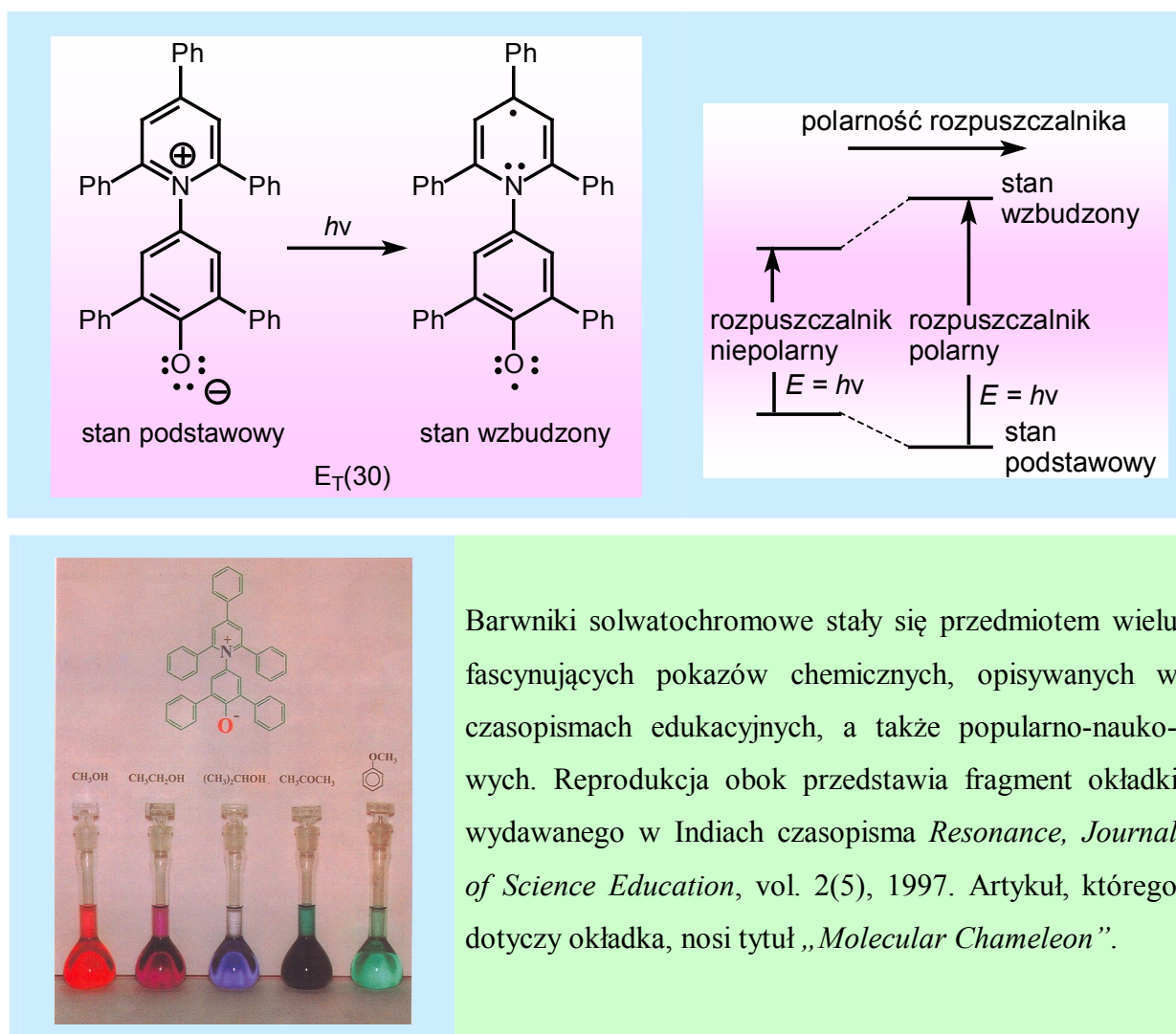


UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Rekordową wielkość efektu solwatochromowego wykazuje barwnik z grupy betain *N*-fenolanopirydyniowych. Został on po raz pierwszy otrzymany w roku 1963 na Uniwersytecie w Marburgu (Niemcy).³ Autorzy w swej publikacji nadali mu numer 30, a opracowaną przy jego użyciu skalę polarności rozpuszczalników nazwano $E_T(30)$ (Rys. 2).



Rys. 2. Barwnik $E_T(30)$.

Skala $E_T(30)$ wykazuje bardzo dobrą korelację prostoliniową z innymi skalami polarności rozpuszczalników, uzyskanymi na podstawie różnego rodzaju eksperymentów (np. pomiarów kinetycznych). Skala $E_T(30)$ jest bardzo przydatna w fizykochemii organicznej i nieorganicznej, a także w syntezie organicznej. Wielkość efektu solwatochromowego obrazuje tabela 1.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Rozpuszczalnik	Położenie pasma CT, $\lambda_{\max}$ [nm]	Barwa roztworu
woda	453	jasnopomarańczowa (słaba rozpuszczalność barwnika)
metanol	516	różowa
etanol	551	fioletowa
propan-2-ol	591	niebieska
aceton	677	zielona
chloroform	731	zielona

Tabela 1. Położenie pasma CT oraz barwa roztworów barwnika E_T(30) w różnych rozpuszczalnikach.

Różnorodne modyfikacje barwnika E_T(30), polegające na wprowadzaniu do pierścieni fenylowych odpowiednich podstawników, pozwoliły na zbadanie polarności ponad 360 rozpuszczalników (w tym cieczy jonowych, skroplonych gazów i perfluorowanych węglowodorów), układów micelarnych, podwójnych warstw fosfolipidowych, a nawet powierzchni pewnych substancji stałych.⁴

Bardzo interesujące są badania wpływu dodatku wody do roztworu E_T(30) w rozpuszczalnikach organicznych na położenie maksimum pasma absorpcyjnego. Jeżeli do roztworu w acetonie dodaje się po kropelce wodę, to barwa zmienia się stopniowo od zielonej poprzez niebieską, fioletową, czerwoną aż do żółtej. Dodatek nawet niewielkiej ilości wody zmienia silnie (zwiększa) polarność roztworu. Dzięki temu efektowi pomiar położenia maksimum pasma CT pozwala na ilościowe oznaczenie zawartości wody w rozpuszczalniku.

Podobny wzrost polarności roztworu jest obserwowany po dodaniu soli, oczywiście rozpuszczalnej w danym rozpuszczalniku. Jest to tzw. **efekt halochromowy**.

Położenie pasma absorpcyjnego CT barwnika E_T(30) zależy także od temperatury. Przykładowo roztwór w etanolu w temperaturze +78 °C jest niebiesko-fioletowy ($\lambda_{\max} = 566$ nm), a w temperaturze –78 °C jest czerwony ($\lambda_{\max} = 513$ nm). Po wyrównaniu temperatur roztworów różnica barw oczywiście znika. Tak więc rozpuszczalnik w niższej temperaturze jest bardziej polarny – posiada lepsze właściwości solwatacyjne. Jest to tzw. **efekt termosolwatochromowy**.

Synteza barwnika E_T(30) jest niestety nieco uciążliwa i kosztowna z uwagi na konieczność uprzedniego otrzymania 4-amino-2,6-difenylofenolu.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

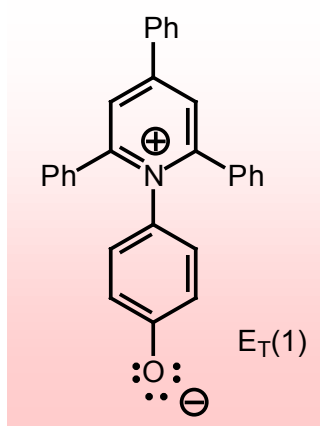


UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Bez problemu można za to zsyntetyzować nieco prostszą betainę *N*-fenolanopirydyniową, która w oryginalnej publikacji z roku 1963 miała numer 1 i obecnie nosi nazwę E_T(1) (Rys. 3). Została ona po raz pierwszy otrzymana i opisana w latach trzydziestych XX wieku.⁵



Rys. 3. Barwnik E_T(1).

Betaina E_T(1) posiada właściwości solwatochromowe porównywalne z E_T(30). Jej podstawową wadą jest tworzenia hydratu o niezbyt dobrze zdefiniowanym składzie. Jak wykazały badania struktury krystalicznej, teoretycznie powinien być to heksahydrat, ale łatwo dochodzi do utraty pewnej liczby cząsteczek wody.⁶ Barwnik przeznaczony do badań polarności rozpuszczalników powinien być dokładnie odwodniony, bo nawet wnoszona przez niego ilość wody może zmienić polarność roztworu.

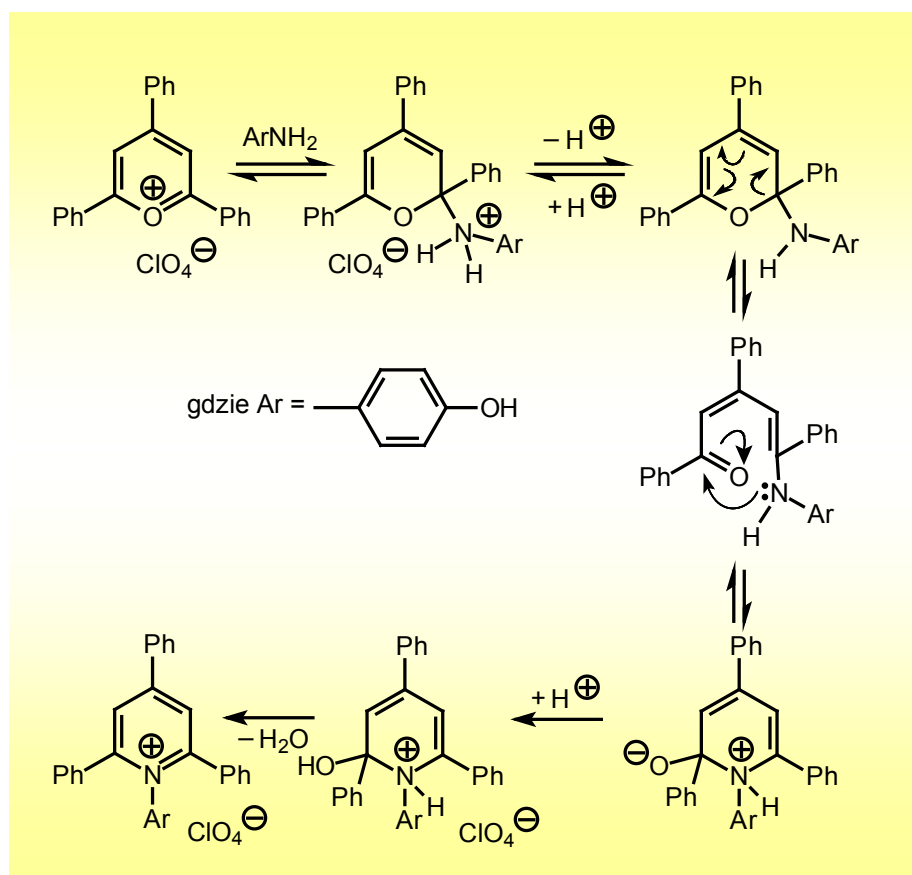
Potrzebny do syntezy barwnika E_T(1) *p*-aminofenol jest dostępny handlowo, natomiast drugi składnik, chloran(VII) 2,4,6-trifenylpiryliowy, otrzymuje się łatwo w reakcji benzylidenoacetofenonu z acetofenonem wobec kwasu chlorowego(VII).⁷

Sole piryliowe są bardzo interesującymi związkami zawierającymi aromatyczny pierścień sześciocząłowy z jednym atomem tlenu.

Opisano wiele metod otrzymywania takich związków z różnymi podstawnikami przy pierścieniu piryliowym. Sole piryliowe znajdują rozliczne zastosowania w syntezie związków karbo- i heterocyklicznych.⁸ Przykładowo w reakcji z amoniakiem otrzymuje się pochodne pirydyny, a z aminami I-rzędowymi sole pirydyniowe. Pierwszy etap syntezy betainy E_T(1) jest właśnie takim przykładem powstawania soli pirydyniowej (Schem. 1).

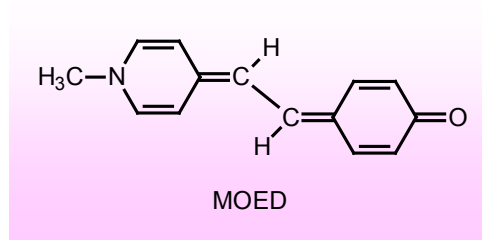


Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



Schem. 1. Synteza betainy E_T(1)

Innego rodzaju barwnikiem o znacznej solwatochromii ujemnej jest merocyjanina Brookera (MOED), otrzymana po raz pierwszy w roku 1951.⁵ Związek nadaje się bardzo dobrze do wielu eksperymentów solwatochromowych, opisane też zostały w literaturze jego rozliczne modyfikacje. Szczegółowe badania wykazały jednak, że dla rozpuszczalników o niskiej polarności wykazuje on solwatochromię anomalną.⁶ Obrazuje to tabela 2.



Rys. 3. Merocyjanina Brookera.

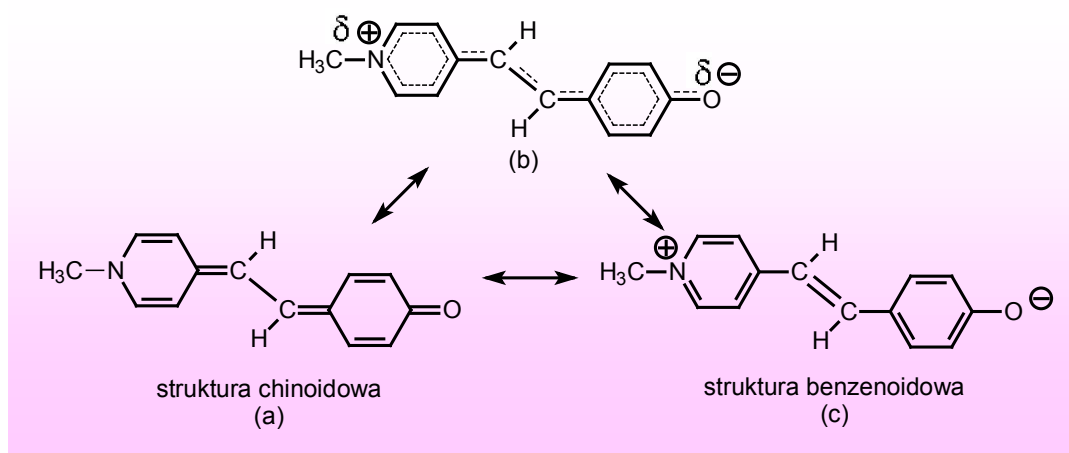


Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Rozpuszczalnik	Położenia maksimum pasma absorpcyjnego λ_{max} [nm]
woda	442
metanol	485
etanol	514
propan-2-ol	546
aceton	588
chloroform	620
cykloheksan	592

Tabela 2. Długość fali światła pochłanianego przez roztwór barwnika MOED

Początkowo w miarę zmniejszania się polarności rozpuszczalnika występuje przesunięcie batochromowe, a następnie pojawia się przesunięcie hipsochromowe. Zjawisko to zostało wytłumaczone w oparciu o zaawansowane badania spektroskopowe ^1H i ^{13}C NMR, a także obliczenia teoretyczne. Otóż należy rozpatrzyć struktury rezonansowe barwnika w stanie podstawowym:



Rys. 3. Możliwe struktury barwnika MOED w zależności od polarności rozpuszczalnika

W rozpuszczalnikach polarnych stabilizowana jest struktura benzenoidowa (c), a w skrajnie niepolarnych chinoidowa (a). Pośrednia struktura (b) jest stabilizowana najmocniej w chloroformie. Tak więc wzbudzenie następuje z różnych stanów podstawowych, zależnie od rodzaju rozpuszczalnika.

Celem ćwiczeń 5A-B jest otrzymanie barwnika solwatochromowego oraz wykonanie kilku eksperymentów solwatochromowych.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Literatura

- 1) B. I. Stiepanow, *Podstawy chemii i technologii barwników organicznych* (tłum. z ros.), WNT, Warszawa 1980
- 2) C. Reichardt, *Chem. Rev.*, **94**, 2319 (1994)
- 3) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **661**, 1 (1963)
- 4) C. Reichardt, *Pure Appl. Chem.*, **80**, 1415 (2008)
- 5) L. G. S. Brooker, G. K. Keyes, D. W. Haseltine, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5350 (1951)
- 6) T. Bevilaqua, D. C. da Silva, V. G. Machado, *Spectrochim. Acta, Part A*, **60**, 951 (2004);
P. Jacques, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5535 (1986)
- 7) M. J. Minch, S. S. Shah, *J. Org. Chem.*, **44**, 3252 (1979)
- 8) C. T. Martins, M. S. Lima, O. A. ElSeoud, *J. Phys. Org. Chem.*, **18**, 1072 (2005)