

Versuch SS1: UV-Vis-Spektroskopie: Solvatochromie

Aufgabenstellung

Es ist der Wassergehalt einer Aceton-Probe aus der molaren Anregungsenergie der längstwelligsten Absorptionsbande eines solvatochromen Farbstoffs mittels UV-VIS-Spektroskopie zu bestimmen.

Grundlagen

Das Absorptionsspektrum einer Substanz in Gasphase unterscheidet sich in charakteristischer Weise von dem ihrer Lösung, d.h. sowohl die Form der Bande, wie z.B. das Verschwinden der Feinstruktur, als auch die Intensität und die Frequenzlage können sich verändern (Solvatochromie).

Ursache für die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl von Lichtabsorption und -emission ist die unterschiedliche Stabilisierung von Grund- und Anregungszustand durch zwischenmolekulare Kräfte, insbesondere Dispersions- und Polarisationswechselwirkungen (Orientierungs- und Verschiebungspolarisation), die zu einer Vergrößerung oder Verminderung der Anregungsenergien führen kann. Das wiederum zeigt sich in einer bathochromen bzw. hypsochromen Verschiebung der entsprechenden Absorptionsbande im Spektrum.

Die Größe der Verschiebung ist sowohl von dem betreffenden Elektronenübergang ($n\sigma^*$, $n\pi^*$ oder $\pi\pi^*$) als auch von der Polarität des Farbstoffes und des Lösungsmittels, die wiederum mit dem Brechungsindex und der Dielektrizitätskonstante im Zusammenhang stehen, abhängig.

Bei intramolekularionoiden Farbstoffen, z.B. der Pyridinium-N-phenolbetaine, in denen eine Elektronendonator- mit einer Elektronenacceptor-Gruppe über ein konjugiertes System verbunden ist, sind die spektralen Verschiebungen besonders groß. Mit der Anregung erzeugt die Ladungsüberführung zwischen beiden Gruppen eine wesentliche Änderung des Dipolmomentes in Größe und Richtung. In unserem Beispiel (1) ist das Dipolmoment im angeregten Zustand μ_a kleiner als im Grundzustand μ_g , d.h. die Verschiebung wäre hypsochrom mit steigender Lösungsmittelpolarität (negative Solvatochromie).

Die meisten theoretischen Berechnungen zur Größe der Änderung der Elektronenanregungsenergien gehen von folgenden Modellvorstellungen und Vereinfachungen aus:

- Alle spezifischen Wechselwirkungen (z. B. Bildung von Wasserstoffbrücken oder Elektronendonator - Acceptor - Komplexen) werden vernachlässigt.

- Das permanente Dipolmoment bewirkt eine Polarisierung der umgebenden Lösungsmittelmoleküle und erzeugt somit ein elektrisches Feld (*Onsager'sches Reaktionsfeld*) am Ort des Moleküls (Abb. 1).
- Das Lösungsmittel wird als ein homogenes, isotropes dielektrisches Kontinuum angenommen. Die gelösten Moleküle befinden sich in einem kugelförmigen Hohlraum mit dem Radius a .
- Das Dipolmoment der gelösten Moleküle wird durch einen Punktdipol im Zentrum der Hohlkugel angenähert.
- Damit wird das Reaktionsfeld F_{Rg} eines gelösten Moleküls im Elektronengrundzustand:

$$F_{Rg} = \frac{2(\epsilon - 1)}{a^3(2\epsilon + 1)} \mu_g' \quad (1)$$

ϵ - Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

μ_g' - gesamtes Dipolmoment (permanentes plus induziertes) des gelösten Moleküls

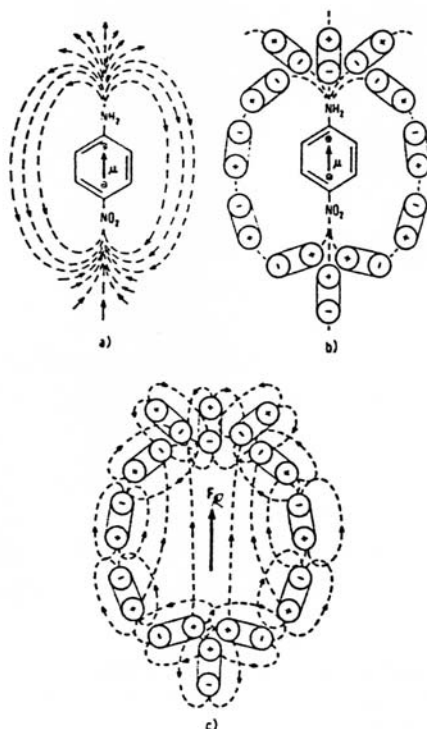


Abb. 1 *Onsager'sches Reaktionsfeld*

a) Ein Molekül im Gaszustand mit einem Dipolmoment μ , z.B. p-Nitranalin, verursacht in seiner Umgebung ein elektrisches Dipolfeld, dessen Feldlinien gestrichelt eingezeichnet sind.

b) In Lösung unterliegen die umgebenden Lösungsmittelmoleküle diesem Dipolfeld. Haben die Lösungsmittelmoleküle ein permanentes Dipolmoment, dann orientieren sie sich so, dass ihr Dipolmoment möglichst parallel zu den Feldlinien ist. Der Orientierung entgegen wirkt die

Temperaturbewegung, so dass immer nur ein Anteil der Lösungsmittelmoleküle ideal orientiert ist. Haben die Lösungsmittelmoleküle kein permanentes Dipolmoment, dann wird im Dipolfeld des gelösten Moleküls ein Dipolmoment induziert. Bei Lösungsmittelmolekülen mit permanentem Dipolmoment ist der Polarisierbarkeitseffekt dem Orientierungseffekt überlagert.

c) Stellt man sich die Elektronen- und Kernkonfiguration aller Lösungsmittelmoleküle eingefroren vor und abstrahiert dann das gelöste Molekül, so bleibt ein von polarisierten Molekülen umgebener Hohlraum zurück. Jedes dieser Lösungsmittelmoleküle hat ein Dipolmoment, das sich aus dem permanenten und dem induzierten Moment zusammensetzt. Jedes der Dipolmomente der Lösungsmittelmoleküle bewirkt ein Dipolfeld in seiner Umgebung, dessen Feldlinien wiederum gestrichelt eingezeichnet sind. Im Hohlraum, am Ort des gelösten Moleküls, überlagern sich die Dipolfelder der Lösungsmittelmoleküle und erzeugen ein Feld, das die gleiche Richtung hat wie das Dipolmoment des ursprünglich gelösten Moleküls und das als Reaktionsfeld F_R bezeichnet wird. Denkt man sich das gelöste Molekül wieder in den Hohlraum zurück, wird ersichtlich, dass es in einem elektrischen Feld vorliegt.

Lage und Intensität einer Elektronenbande werden sowohl von dem Reaktionsfeld im Grundzustand (Gl. 1) als auch im Elektronenanregungszustand bestimmt. Bei Berücksichtigung des *Franck-Condon*-Prinzips für optische Elektronenanregungsprozesse treten für das Reaktionsfeld im Anregungszustand neben Gliedern ähnlich denen in Gleichung (1) noch weitere Glieder auf, die vom Brechungsindex n des Lösungsmittels abhängig sind.

Unter den Voraussetzungen, dass das gelöste Molekül der Punktgruppe C_{2v} angehört und seine permanenten Dipolmomente im Grund- und Anregungszustand (μ_g , μ_a) parallel liegen, entwickelte *Liptay* folgende Gleichung zur Berechnung der Lage des Absorptionsmaximums:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_a^{\text{Lös}} = \tilde{\nu}_a^0 & - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \left(1 - \frac{2}{a^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \alpha_\mu \right)^{-1} \cdot \frac{1}{a^3 hc} [(\mu_a - \mu_g)^2 + 2D] \\ & - \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \left(1 - \frac{2}{a^3} \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \alpha_\mu \right)^{-1} \cdot \frac{2}{a^3 hc} (\mu_a - \mu_g) \mu_g \end{aligned} \quad (2)$$

$\tilde{\nu}_a^0$ Wellenzahl des Absorptionsmaximums im freien Molekül (Gaszustand)

$\tilde{\nu}_a^{\text{Lös}}$ Wellenzahl des Absorptionsmaximums in Lösung

α_μ Polarisierbarkeit des Moleküls in Richtung des Dipolmoments im Grundzustand (eine Veränderung beim Anregungsprozess wird vernachlässigt)

D Parameter, der die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption durch Dispersionswechselwirkungen beschreibt

a empirischer Parameter von der Größenordnung des Molekülradius

- n auf die Frequenz $\omega = 0$ extrapolierter optischer Brechungsindex des Lösungsmittels
- h Plancksche Konstante
- c Lichtgeschwindigkeit
- $\mu_{g,a}$ Dipolmoment im Grund- bzw. *Franck-Condon*-Anregungszustand

D kann bei Molekülen, deren Anregung mit merklichen Dipolmomentänderungen verbunden ist, vernachlässigt werden.

Eine Zunahme des Dipolmoments bei der Elektronenanregung hat eine Rotverschiebung, eine Abnahme des Dipolmoments eine Blauverschiebung der Absorptionsbande mit zunehmender Dielektrizitätskonstante der Lösung zur Folge.

Bei unpolaren Molekülen mit $\mu_a = \mu_g = 0$ ist die Stärke des Reaktionsfeldes ebenfalls "0", und es wird immer eine Rotverschiebung in Abhängigkeit von den Dispersionswechselwirkungen und dem Brechungsindex des Lösungsmittels beobachtet.

Eine starke Solvatochromie ist nur dann zu erwarten, wenn das Dipolmoment im Grundzustand groß und eine starke Änderung mit der Anregung verbunden ist.

Da alle theoretischen Berechnungen noch nicht zu einem allgemeingültigen Zusammenhang geführt haben, hat man versucht, Maßzahlen für die Lösungsmittelpolarität auf rein empirischem Wege zu bestimmen. Man geht dabei von bekannten, bequem messbaren, stark solvenzabhängigen Prozessen aus.

Reichardt und Mitarbeiter nutzten die außergewöhnlich große Solvatochromie des Pyridinium-N-Phenolbetain-Farbstoffes

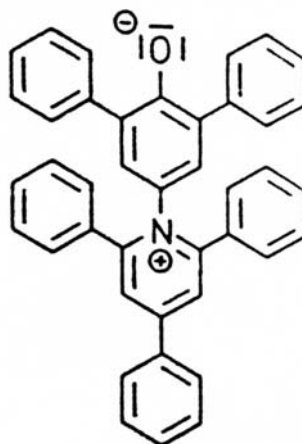


Abb. 2: 2,4,6-Triphenyl-N-(3,5-diphenyl-4-hydroxy-phenyl)-pyridiniumbetain, $\mu_g = 49 \cong 10^{-30}$ Cm,

$$\mu_a = 20 \cong 10^{-30} \text{ Cm}$$

um die Polarität von Lösungsmitteln zu charakterisieren, und stellte auf dieser Grundlage die z. Zt. umfassendste Lösungsmittelskala auf /1/. Die $E_T(30)$ -Werte sind die aus der Lage des längstwelligsten Absorptionsmaximums berechneten molaren Übergangsenergien:

$$E_T(30) = \frac{hc}{\lambda_{\max}} N_A = \frac{28590 \text{ [kcal nm mol}^{-1}\text{]}}{\lambda_{\max}} \quad (3)$$

Die E_T -Werte ändern sich beim Zusatz eines Elektrolyten und nehmen mit steigender Temperatur infolge der „Thermochromie“ des Farbstoffes ab. Sie stehen in guter, meist linearer Korrelation zu weiteren lösungsmittlempfindlichen Absorptionsbanden, sowie Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage von chemischen Reaktionen.

In Solvenzmischungen hingegen werden Abweichungen von der linearen Korrelation der reinen Lösungsmittel beobachtet. So ergeben die $E_T(30)$ -Werte, aufgetragen über der Konzentration der polaren Komponente, stark gekrümmte Kurven. Mit der von Langhals /3/ aufgestellten Zwei-Parameter-Gleichung ist es jedoch möglich, den gesamten Kurvenverlauf zu beschreiben:

$$E_T(30) = E_D \ln\left(\frac{c_p}{c^*} + 1\right) + E_T^0(30) \quad (4)$$

c_p	Konzentration der polaren Komponente
$E_T^0(30)$	molare Anregungsenergie bei λ_{\max} für Farbstoff (1) in reinen Lösungsmitteln
E_D	Parameter [kcal A mol ⁻¹]
c^*	Parameter [mol A l ⁻¹]

Die Parameter E_D und c^* können grafisch ermittelt werden aus der Darstellung $E_T(30) = f(\ln c_p)$.

E_D ist der Anstieg des linearen Abschnitts. c^* errechnet sich aus dem Kurventeil für $c_p \gg c^*$ aus dem auf

In $c_p = 0$ extrapolierten Ordinatenabschnitt und E_D nach Umstellen der Gleichung (4).

Für viele gebräuchliche Lösungsmittel wurden diese Werte bereits berechnet und tabelliert /3/.

Ausführung

Chemikalien und Geräte

- UV/VIS/NIR Spektrometer „Lamda 900“
- 2 Küvetten mit Deckel (Quarz, Dicke 1 cm)
- Aceton, spezialrein für Spektroskopie, getrocknet über Molsieb 4A
- 2,4,6 - Triphenyl - N - (3,5 - diphenyl - 4 -hydroxyphenyl) - pyridiniumbetain (1)
- Mikroliterspritze
- Mikrospatel
- 10 ml - Messkolben
- Analysenwaage

Versuchsablauf

Vor Beginn der Messungen ist eine Untergrundkorrektur für den VIS-Bereich durchzuführen ($12000 - 20000 \text{ cm}^{-1}$). Dazu wird in den Referenz- und Probenstrahlengang jeweils eine Küvette mit reinem, trockenem Aceton eingesetzt. Die Referenzküvette bleibt bei allen weiteren Messungen an dieser Stelle.

Anschließend wird das Spektrum des Farbstoffs in reinem Aceton registriert und die Verschiebung seiner längstwelligen Absorptionsbande für 10 Eichproben mit Wasserkonzentrationen bis maximal 10 Vol.-% gemessen.

Die exakten Verdünnungen werden in 10-ml-Kolben mit Hilfe einer Mikroliter-Spritze zur genauen Dosierung hergestellt. Die optimale Farbstoffkonzentration liegt bei etwa 0,1 mg/ml.

Für die Proben mit den höchsten Wasserkonzentrationen muss eventuell etwas Farbstoff direkt in die Küvette zugesetzt werden, damit die Extinktion Werte von 0,7 – 1,0 erreicht.

Auswertung

Aus der Absorptionsbande ist $\tilde{\nu}_{\max}$ nach der Mathias-Regel genau zu ermitteln und aus diesen Werten λ_{\max} sowie $E_T(30)$ zu errechnen.

Der Wassergehalt der Analysenprobe ist sowohl aus der Eichkurve $E_T(c_{\text{H}_2\text{O}})$ als auch durch Auswertung mittels der Zwei-Parameter-Gleichung zu bestimmen. Dafür sind die Parameter E_D und c^* aus der Darstellung $E_T(\ln c_p)$ grafisch zu ermitteln (für den Kurvenabschnitt $c_p \gg c^*$).

Verwenden Sie für c und c^* die Maßeinheit $[\text{mol l}^{-1}]$.

Literatur:

- /1/ Reichardt, Ch. Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie
Verlag Chemie 1973
- /2/ Liptay, W. Elektrochemie - Solvatochromie
Angew. Chem., 81, (1969), 195
- /3/ Langhals, H. Fresenius Z. Anal. Chem. 308 (1981) 441
- /4/ Langhals, H. GIT Fachz. Lab. 35 (1991) 766