

P10

Przemysław SIEJAK, Adam BARTCZAK i Jacek GOC*

Zakład Fizyki Molekularnej, Instytut Fizyki, Politechnika Poznańska, ul. Nieszawska 13a, 60-965 Poznań,
E-mail*: jacek.goc@put.poznan.pl

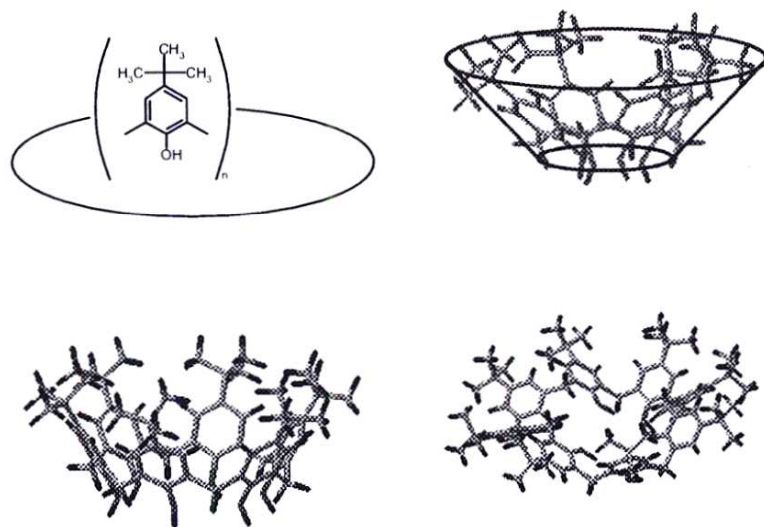
Badanie wpływu polarności rozpuszczalnika na własności spektralne calix[n]aren

Streszczenie

Etery koronowe i molekuly z grupy calix[n]aren mają zdolność do wyłapywania kationów ze środowiska, mogą zatem być m.in. wykorzystane do konstrukcji selektywnych filtrów i sond molekularnych. Aby móc w pełni opisać zjawiska zachodzące podczas formowania kompleksów molekularnych oraz poznać oddziaływania pomiędzy molekułami tworzącymi kompleks, niezbędne jest dokładne zbadanie właściwości molekuł wchodzących w jego skład. Celem pracy było zbadanie właściwości spektralnych trzech calix[n]aren rozpuszczonych w rozpuszczalnikach o różnych polarnościach. Na podstawie zarejestrowanych widm absorpcji i fluorescencji wyznaczono względne wydajności kwantowe fluorescencji oraz zmiany wartości elektrycznego momentu dipolowego po wzbudzeniu molekuł. Zaobserwowano praktycznie liniową zależność Lipperta przesunięcia stokesowskiego od polaryzowalności orientacyjnej rozpuszczalnika. Na podstawie badań warstw Langmuira, dla badanych związków określono promienie wnek Onsagera.

Material i metody

Spośród szerokiej grupy związków koronowych do badań zostały wybrane trzy typy molekuł z grupy calix[n]aren: 4-tert-butylcalix[n]aren (Fluka), o n : 4, 6, 8 grupach *fenyłowych* (rys. 1). W celu określenia charakteru przejść absorpcyjnych, wykonano badania spektroskopowe tych związków w różnych rozpuszczalnikach o stężeniach od 5×10^{-6} do 1×10^{-3} M. Do przygotowania roztworów użyto 6 rozpuszczalników róż-



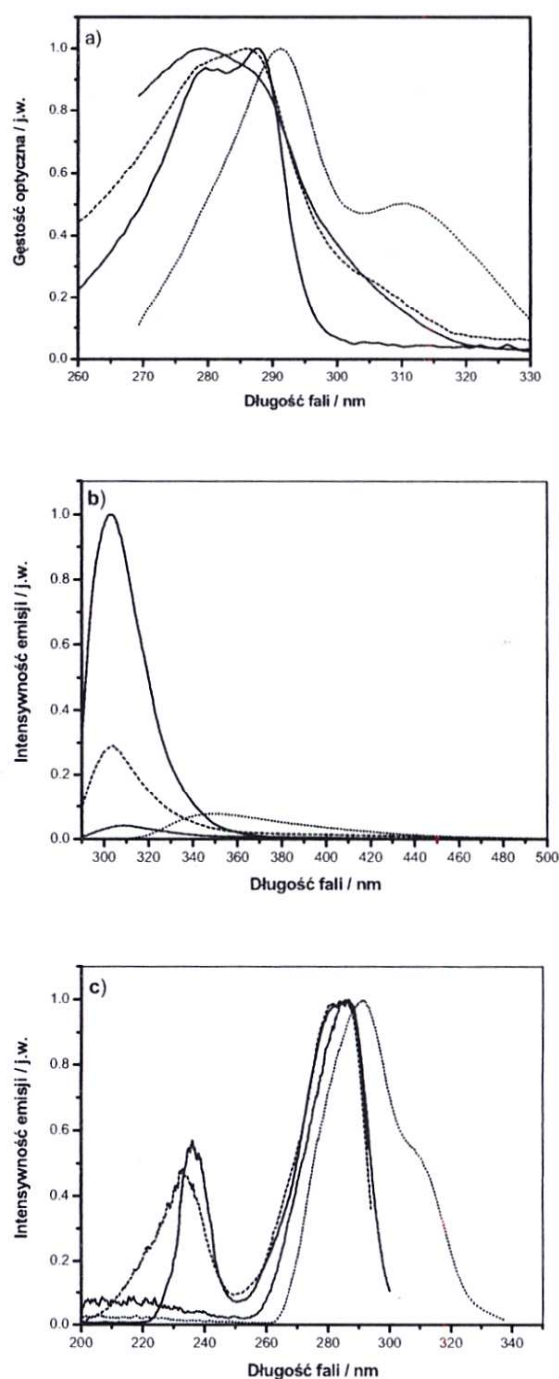
Rys. 1. Ogólny wzór strukturalny oraz widok calix[n]aren (calix 4 i 6 — struktura ściętego stożka, calix 8 — pofałdowanej pętli [1])

niących się w szerokim zakresie przenikalnością elektryczną (tabela 1). Wykonano pomiary absorpcji i fluorescencji oraz zarejestrowano krzywe sprężania powierzchniowych warstw molekularnych utworzonych na granicy faz woda – powietrze.

Wyniki badań

Wykonano badania wpływu rozpuszczalnika na właściwości spektralne calix[*n*]aren (przykładowe widma dla calix 6 przedstawiono na rys. 2). Poszczególne wartości długości fal pierwszego pasma absorpcyjnego, wraz z położeniem maksimum fluorescencji zebrane są w tabeli 1. Wszystkie badane calixy charakteryzują się dwoma przejściami absorpcyjnymi, których położenie jest zależne od struktury molekuly. W miarę wzrostu wielkości pierścienia molekuly obserwuje się przesunięcie pasm absorpcyjnych w stronę długofalową.

Obserwowane przesunięcia pasm calix[*n*]aren w rozpuszczalnikach o różnych przenikalnościach elektrycznych nie pozwoliły na jednoznaczne określenie typu przejścia. Można jednak zaobserwować ogólną tendencję przesuwania położenia pasm typową dla przejścia typu $\pi \rightarrow \pi^*$ (szczególnie dla wyższych wartości ϵ). W przypadku rozpuszczalników o niskiej wartości współczynnika przenikalności elektrycznej obserwuje się przesunięcia pasm charakterystyczne dla przejścia typu $n \rightarrow \pi^*$. Istotną zmianę w parametrach spektralnych pasm wywołuje obecność atomu tlenu oddziałującego z grupami wodorotlenowymi i powodującego kompleksowanie molekuly rozpuszczalnika we wnęce.



Rys. 2. Unormowane widma a) absorpcji oraz b) fluorescencji i c) wzbudzenia fluorescencji calix 6 w różnych rozpuszczalnikach

—————	izopropanol	-----	dichlorometan
.....	dimetyloformamid	- · - · -	simetylotlenek siarki

Pasma w widmach emisji fluorescencji calixów są niesymetryczne i silnie poszerzone (rys. 2b). Obserwowane pasma są zatem złożeniem większej ilości pasm podstawowych. Dobre dopasowanie krzywych teoretycznych do danych eksperymentalnych uzyskano przy rozkładzie Gaussa na dwie lub trzy składowe. Analiza rozkładów ujawniła, że najkrótsze długości fal trzeciego pasma występują dla calix 4 w dimetylotlenku siarki, a calix 6 oraz 8 w izopropanolu, co może być związane z pewnymi oddziaływaniami specyficznymi. Oddziaływanie calix 4 i calix 8 z molekułami rozpatrywanych rozpuszczalników może być realizowane poprzez wiązania wodorowe oraz niewiążące elektrony atomu tlenu. Calix 6 natomiast może „łapać” molekuły izopropanolu i oddziaływać z jego elektronami niewiążącymi, co objawia się najkrótszą długością fali trzeciego pasma. Zaburzenia wywołane wiązaniem wodorowym, pomiędzy molekułami barwnika a molekułami dimetyloformamidu mogą być powodem najwyższej intensywności tego pasma. Pojawienie się dodatkowego, długofalowego pasma w widmie fluorescencji może być konsekwencją występowania specyficznych oddziaływań molekuł barwnika z rozpuszczalnikami, w strukturze których są obecne atomy tlenu [2]. Położenie oraz intensywność tegoż pasma zależy od dwóch czynników: możliwości wytworzenia wiązania wodorowego pomiędzy tlenem zawartym w molekułe rozpuszczalnika a grupą wodorotlenową molekuły barwnika, oraz możliwości oddziaływania wnętrza badanego związku z niewiążącymi elektronami atomu tlenu z molekuły rozpuszczalnika.

Analiza widm wzbudzenia fluorescencji (rys. 2c) nie daje możliwości jednoznacznego określenia pasma absorpcyjnego odpowiedzialnego za emisję. Pasma z zakresu 270 nm do 290 nm są szerokie i przekrywają oba pasma absorpcji, choć dla niektórych roztworów (np. dla calix 4 w izopropanolu, czy calix 6 w dioksanie) uwidaczniają się oba pasma obserwowane w widmie absorpcji. Jedynymi roztworami, dla których widma wzbudzenia fluorescencji odzwierciedlają kształt widm absorpcji, są roztwory badanych związków w dimetyloformamidzie. Struktura wibronowa jest najwyraźniej widoczna dla calix 4 i w miarę wzrostu ilości jednostek podstawowych molekuły, pasma coraz bardziej się przekrywają i zmienia się stosunek ich maksimów intensywności. Jest on coraz mniejszy wraz ze wzrostem wielkości pierścienia. Poszerzenie pasm i formowanie nowych maksimów w widmach wzbudzenia fluorescencji wskazuje na tworzenie się asocjatów badanych barwników w stanie wzbudzonym powyżej pewnych stężeń progowych roztworów (rzędu 10^{-4} M).

Na podstawie zarejestrowanych widm absorpcji i emisji fluorescencji, obliczono wydajności kwantowe oraz naturalne czasy życia fluorescencji badanych barwników (tabela 2). Odnośnikami były roztwory w chloroformie. Nie zaobserwowano korelacji zmian wydajności kwantowych fluorescencji badanych barwników w funkcji właściwości rozpuszczalnika (np. przenikalności elektrycznej, współczynnika załamania światła, lepkości). Porównując jednak wartości wydajności kwantowej fluorescencji roztworów calixów między sobą, zauważyć można, że charakter zmian tej wielkości jest podobny dla calix 4 i 6,

natomiast zmiany wydajności kwantowej fluorescencji calix 8 odbiegają od nich. Największym wzmocnieniem kwantowej wydajności fluorescencji (ponad pięćdziesięciokrotnym) charakteryzuje się roztwór calix 6 w dichlorometanie. Natomiast dla calix 8 najwyższą wartość wydajności obserwuje się po rozpuszczeniu tego barwnika w izopropanolu.

Tabela 1. Położenia maksimów pasm absorpcji (λ_A) oraz fluorescencji (λ_F) calixów, ϵ — przenikalność elektryczna ośrodka. Długości fal podano w nm

Rozpuszczalnik	ϵ	calix 4		calix 6		calix 8	
		λ_A	λ_F	λ_A	λ_F	λ_A	λ_F
dioksan	2,2	279,2	306,6	279,8	305,2	281,0	304,0
chloroform	4,8	279,7	308,0	280,3	304,4	282,8	304,0
dichlorometan	8,9	279,3	306,2	279,6	302,8	282,3	299,4
izoprpoanol	19,9	277,9	305,4	279,2	304,0	282,3	305
dimetyloformamid	37,0	290,7	358,4	291,4	348,0	291,4	350,8
dimetylotlenek siarki	46,7	280,4	310,6	279,7	307,8	281,0	307,0

Tabela 2. Względne wydajności kwantowe Φ/Φ_0 i naturalne czasy życia (τ) wzbudzenia calix[n]aren w różnych rozpuszczalnikach

Rozpuszczalnik	ϵ	calix 4		calix 6		calix 8	
		Φ/Φ_0	τ / ns	Φ/Φ_0	τ / ns	Φ/Φ_0	τ / ns
dioksan	2,2	16,40	0,60	24,45	0,22	26,06	1,21
chloroform	4,8	1,00	2,33	1,00	0,98	1,00	2,60
dichlorometan	8,9	25,47	0,25	55,16	0,41	21,82	0,41
izoprpoanol	19,9	3,90	0,25	19,41	0,22	30,60	0,65
dimetyloformamid	37,0	8,44	0,27	10,69	0,25	5,64	0,45
dimetylotlenek siarki	46,7	8,34	0,50	1,80	0,15	8,13	0,15

Korzystając z równania Lipperta [3]:

$$\nu_A - \nu_F = \left(\frac{1}{2\pi\epsilon_0 hc} \frac{(\mu^* - \mu)^2}{a^3} \right) \cdot \Delta f,$$

gdzie: ($\nu_A - \nu_F$) — różnica położenia maksimów absorpcji i fluorescencji (w cm^{-1}),

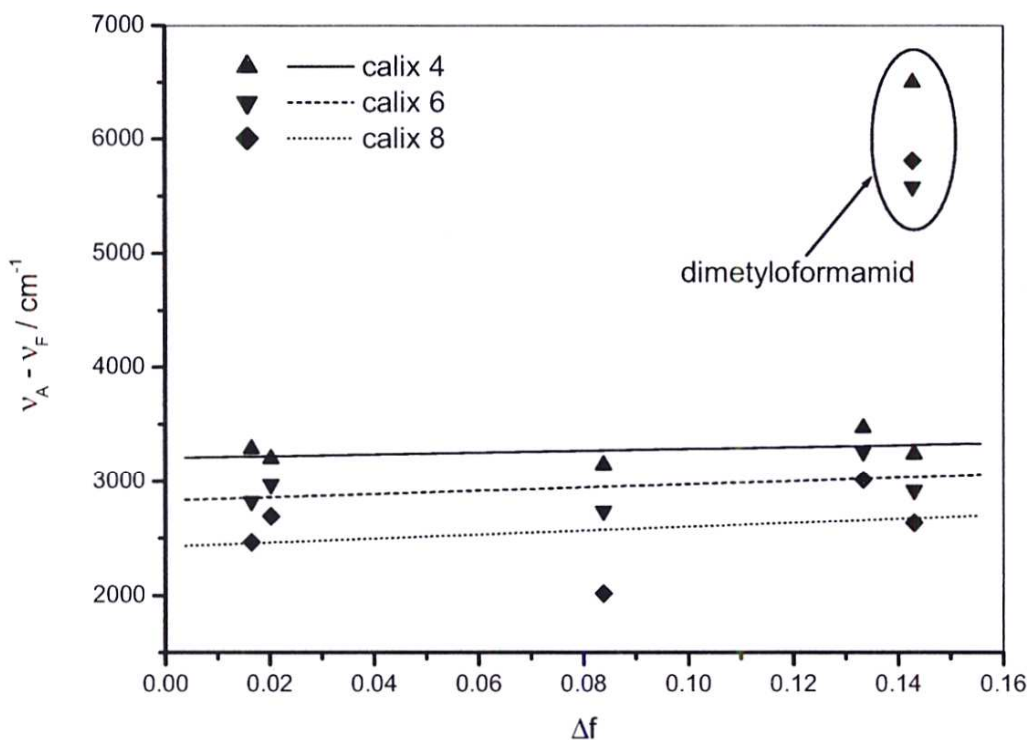
ϵ_0 — przenikalność elektryczna próżni,

μ^* — moment dipolowy badanej molekuly w stanie wzbudzonym,

μ — moment dipolowy badanej molekuly w stanie podstawowym,

a — promień wnęki Onsagera,

wykreślono wielkości przesunięć stokesowskich ($\nu_A - \nu_F$) wszystkich badanych barwników w funkcji polaryzowalności orientacyjnej rozpuszczalników (Δf) (rys. 3).



Rys. 3. Wykresy Lipperta dla badanych calix[n]aren

Analizując wykresy Lipperta dla badanych calix[n]aren, zauważyć można, że zależność przesunięcia stokesowskiego od polaryzowalności orientacyjnej rozpuszczalnika jest w przybliżeniu liniowa. Odchylenie od liniowości obserwuje się jedynie dla roztworów calixów w dimetyloformamidzie, z powodu występujących specyficznych oddziaływań molekuł barwnika z molekułami rozpuszczalnika [3].

Tabela 3. Zmiany momentu dipolowego molekuł ($\Delta\mu$) calix[n]aren wywołane absorpcją fotonu oraz promienie wnek Onsagera (a) obliczone z izoterm $\pi(A)$ warstw Langmuira

	calix 4	calix 6	calix 8
$\Delta\mu / D$	3	7,8	5,9
$a / \text{\AA}$	4,8	7,5	5,8

Z wartości współczynnika nachylenia krzywej $\Delta\nu(\Delta f)$ obliczono różnicę pomiędzy momentem dipolowym w stanie podstawowym i wzbudzonym ($\Delta\mu$) badanych calix[n]aren (tabela 3). Promienie wnek Onsagera (a) dla calixów zostały wyznaczone z powierzchni zajmowanych przez molekuły barwników w warstwach Langmuira (krzywe $\pi(A)$ nieprezentowane).

Podsumowanie

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań spektroskopowych podjęto próbę określenia natury obserwowanych przejść związków z grupy calix[n]aren rozpuszczonych w rozpuszczalnikach o różnej przenikalności elektrycznej. Obliczono względne wydajności kwantowe fluorescencji badanych układów molekularnych. Wyznaczono różnicę pomiędzy wartością momentu dipolowego molekuly w stanie podstawowym a wzbudzonym oraz określono względne wydajności kwantowe i naturalne czasy życia fluorescencji. Zaobserwowano dynamiczne wygaszanie fluorescencji oraz możliwość powstawania asocjatów w stanach wzbudzonych przy wyższych stężeniach roztworu. Na podstawie zarejestrowanych krzywych sprężania warstw molekularnych związków, wytworzonych na granicy faz woda – powietrze, określono średnią powierzchnię zajmowaną przez molekuly badanych calix[n]aren w warstwach Langmuira.

Literatura

1. Lo Nostro P., Casnati A., Bossoletti L., Dei L., Baglioni P., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects* **116**, 203 (1996).
2. Huang F., Yang J., Hao A., Wu X., Liu R., Ma Q., *Spectrochim. Acta Part A* **57**, 1025 (2001).
3. Lakowicz J.R., *Principles of fluorescence spectroscopy*, (Plenum Press, New York, 1986).

Praca została wykonana w ramach projektu: PB 62-195/04-BW