



Instrukcja do ćwiczeń

Fotofizyczna charakterystyka związków koordynacyjnych metali przejściowych

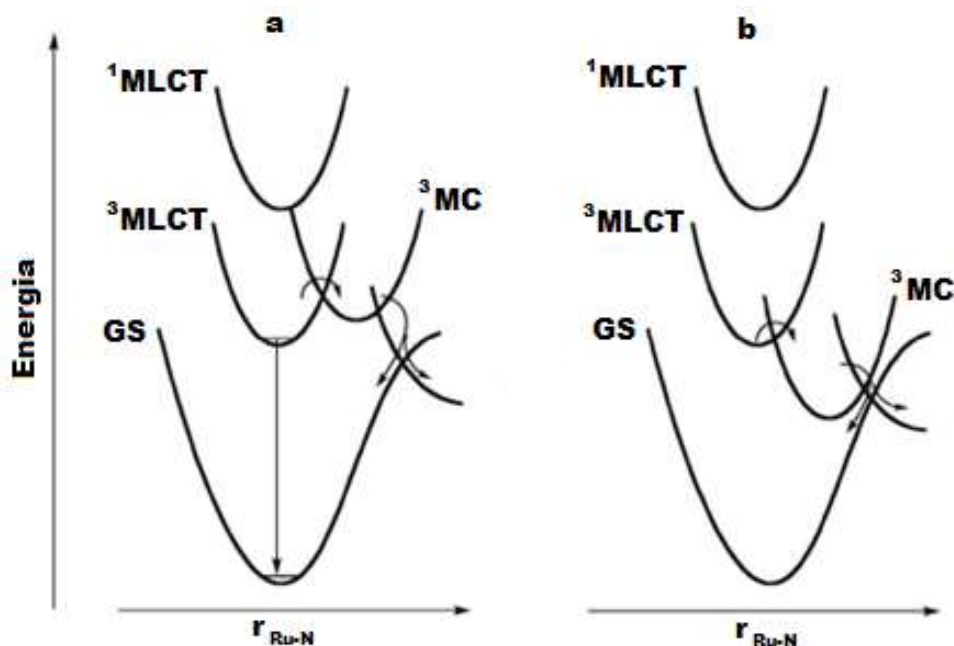
I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów z metodyką pomiaru i interpretacją widm absorpcji, wzbudzenia i emisji związków koordynacyjnych metali przejściowych w zakresie UV-Vis na przykładzie $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$.

II. Wstęp teoretyczny

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{Cl}$) to jedne z najlepiej przebadanych pod kątem właściwości fotofizycznych i fotochemicznych substancji w chemii koordynacyjnej. Właściwości luminescencyjne kationu koordynacyjnego $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ są przedmiotem badań już od ponad 40 lat, a związki $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{X}_2$ służą jako wzorce odniesienia przy rozpatrywaniu innych substancji z grupy polipirydynowych związków koordynacyjnych.

Jon rutenu(II) w $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ posiada niskospinową konfigurację $4d^6$ i charakteryzuje się odpowiednio dużym sprzężeniem spinowo-orbitalnym, ułatwiającym **przejście międzysystemowe** od stanów singletowych do trypletowych. Główne rodzaje stanów elektronowych w polipirydynowych związkach koordynacyjnych rutenu(II) schematycznie zostały przedstawione za pomocą krzywych Morse'a na rysunku 1.



Rysunek 1. Krzywe Morse'a stanów elektronowych w polipirydynowych związkach koordynacyjnych rutenu(II). GS (z ang. ground state) – stan podstawowy, MLCT (z ang. Metal to Ligand Charge Transfer) – stany wzbudzone przejść przeniesienia ładunku od metalu do liganda, MC (z ang. Metal Centered) stany wzbudzone przejść pola ligandów.

Określenie charakteru emisyjnego stanu wzbudzonego tych układów jest możliwym biorąc pod uwagę zakres i kształt pasm emisji, wrażliwość na tlen atmosferyczny, czy polarność rozpuszczalnika, a także zachowanie pasm emisji pod wpływem zmian temperatury.

III. Wykonanie ćwiczenia

ĆWICZENIE 1. Sporządzenie roztworów do badań

Odczynniki	Sprzęt laboratoryjny
[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	Naczynka wagowe
2,2'-bipirydyna	Waga analityczna
Acetonitryl do spektroskopii	Kolbki miarowe poj. 10 mL
Dichlorometan do spektroskopii	Szpatułki
Mieszanka metanol:etanol (vol. 1:4)	Pipety automatyczne
	Końcówki do pipet

Przygotuj roztwory [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ i 2,2'-bipirydyny w dichlorometanie (A), acetonitrylu (B) i mieszaninie metanol:etanol (C) o stężeniu $2 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³.

ĆWICZENIE 2. Rejestracja widm absorpcji przy pomocy spektrofotometru Thermo Scientific Evolution 220

Odczynniki	Aparatura pomiarowa
Roztwory z ćwiczenia 1	Kuwety absorpcyjne
Acetonitryl do spektroskopii	Przystawka do pomiarów w roztworze
Dichlorometan do spektroskopii	Pipeta automatyczna
	Końcówki do pipety

Wykonanie:

- 1) Zapoznaj się z budową i działaniem spektrofotometru UV-Vis Thermo Scientific Evolution 220.



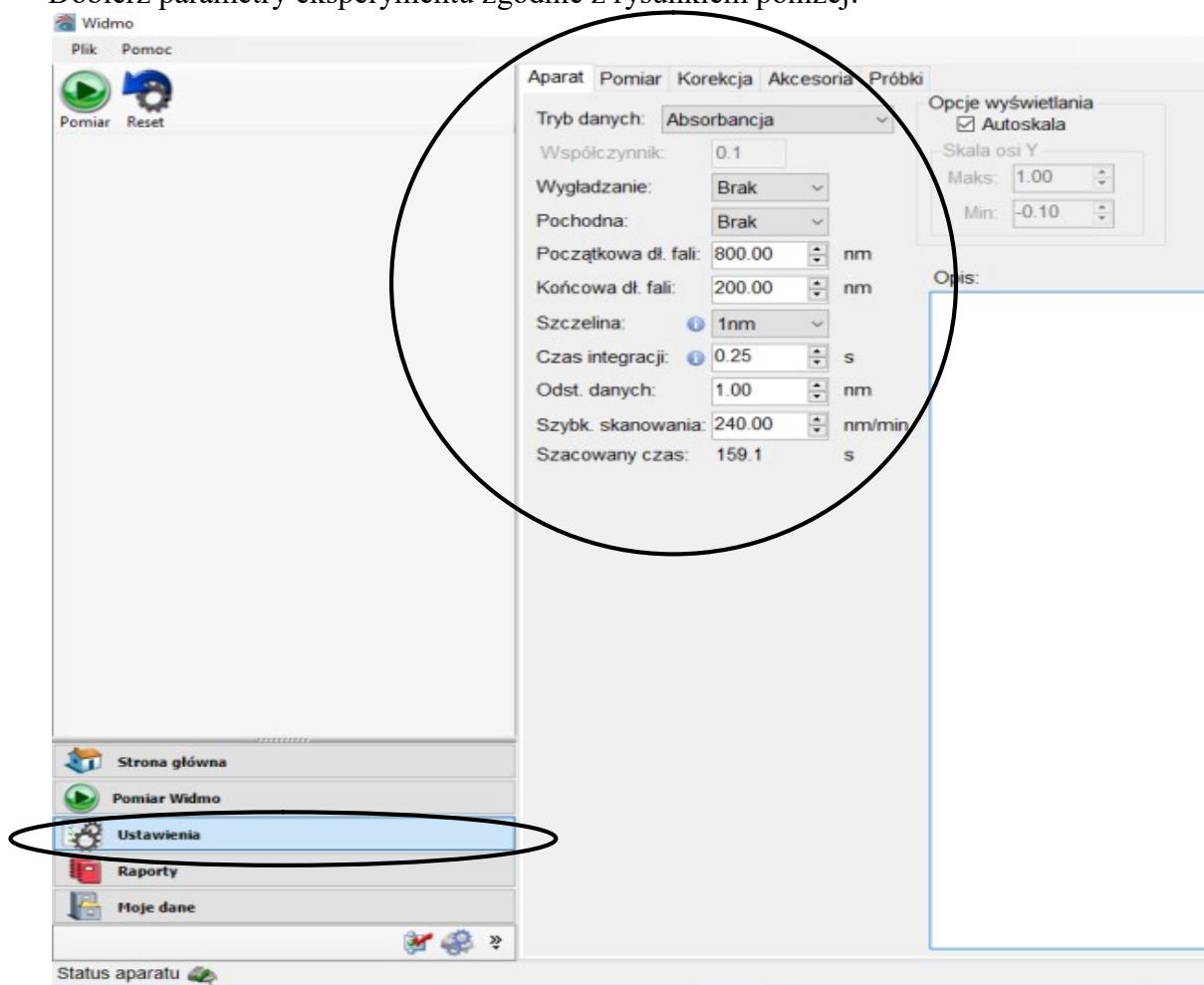
Rys. 2. Spektrofotometr absorpcyjny UV-Vis Thermo Scientific Evolution 220

- 2) Przygotuj spektrofotometr absorpcyjny do pomiarów próbek ciekłych, jak przedstawiono na rysunku poniżej:



Rys. 3. Komora próbek w spektrofotetrze Thermo Scientific Evolution 220

- 3) Uruchom program Thermo Insight, wybierz *Widmo* i przejdź do zakładki *Ustawienia*. Dobierz parametry eksperymentu zgodnie z rysunkiem poniżej:



Rys. 4. Okno dialogowe w programie Thermo Insight

- 4) Przejdź do zakładki *Pomiar Widmo*.
5) Obydwie kувety napełnij dichlorometanem i wykonaj pomiar linii bazowej, a następnie pomiar widm absorpcji próbek w dichlorometanie.
6) Zapisz wyniki do pliku o rozszerzeniu csv.
7) Czynności powtórz dla roztworów w acetonitrylu.

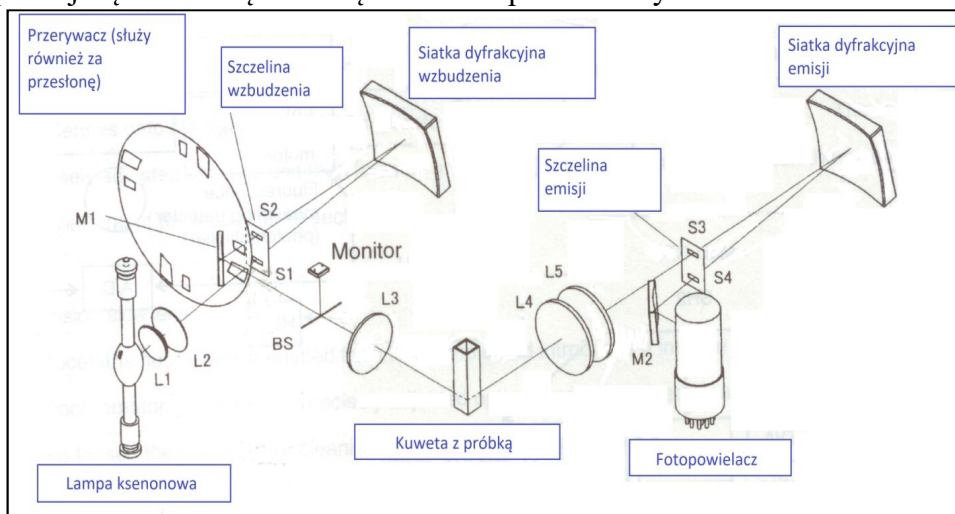
ĆWICZENIE 3. Rejestracja widm wzbudzenia i emisji przy pomocy spektrofluorymetru Hitachi F-7000.

UWAGA! Pomiary w ciekłym azocie wykonujemy w okularach i rękawicach ochronnych, pod ścisłym nadzorem prowadzącego.

Odczynniki	Aparatura pomiarowa i sprzęt
Roztwory A, B, C z ćwiczenia 1 (argonowane/niargonowane)	Kuwety fluorymetryczne z korkiem
Ciekły azot	Kuwety fluorymetryczne z korkiem typu <i>Septum</i>
	Kuwety fluorymetryczne do pomiarów w ciekłym azocie
	Przystawki i uchwyty do pomiarów transmisyjnych i w niskiej temperaturze
	Naczynia Dewara
	Chochle do pracy z ciekłym azotem
	Penseta
	Pipeta automatyczna
	Końcówki do pipety

Wykonanie:

- 1) Zapoznaj się z budową i zasadą działania spektrofluorymetru Hitachi F-7000:



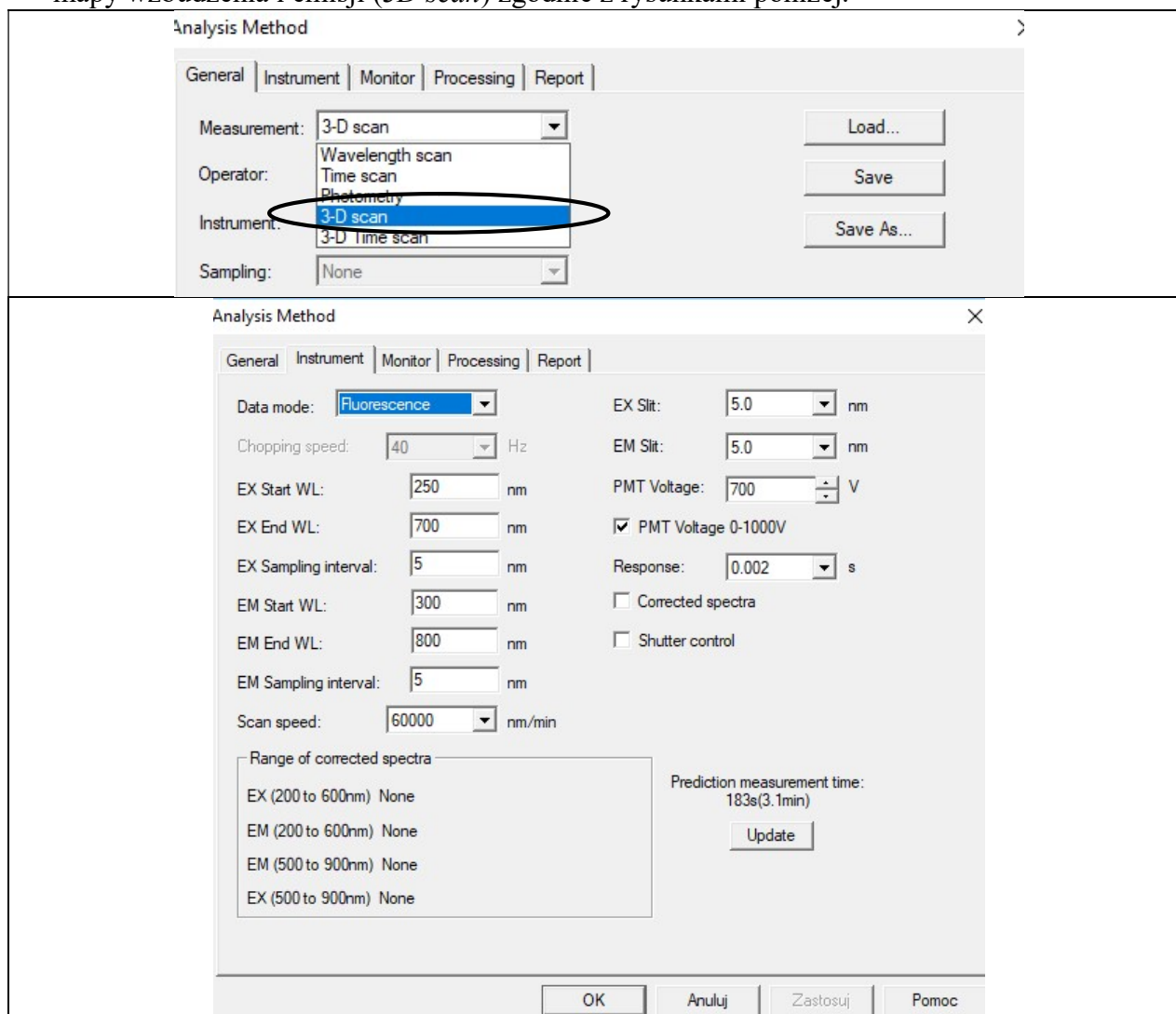
Rys. 5. Schemat budowy optyki spektrofluorymetru Hitachi F-7000

- 2) Przygotuj spektrofluorymetr do pomiarów próbek ciekłych, jak przedstawiono na rysunku poniżej:



Rys. 6. Komora próbek w spektrofluorymetrze Hitachi F-7000 w konfiguracji pomiarów transmisyjnych w temperaturze pokojowej (a), oraz w temperaturze ciekłego azotu (b).

- 3) Uruchom program FL Solutions 4.0 i w zakładce *Method* ustaw pomiar trójwymiarowej mapy wzbudzenia i emisji (*3D scan*) zgodnie z rysunkami poniżej.



Rys. 7. Okna dialogowe w programie FL Solutions 4.0.

- 4) Wykonaj pomiar mapy dla roztworów badanych próbek.
5) Czynności 2 i 3 powtórz wykonując widma emisji i wzbudzenia (*Wavelength scan* → *Emission*; *Wavelength scan* → *Excitation*) w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze ciekłego azotu.

IV. Opracowanie wyników pomiarów

- sporządzić krzywe absorpcji, wzbudzenia i emisji (zależność absorbancji/ intensywności fluorescencji od długości fali)
- dane eksperymentalne i wyniki obliczeń zestawić w tabeli:

Próbka	Medium	λ_{abs} [nm] (lg ϵ)	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm]	$\Delta E_{\text{exc-em}}$ [cm^{-1}]	E_g [eV]

-przedstawić charakterystykę fotofizyczną $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ w porównaniu z właściwościami spektralnymi wolnego liganda organicznego.

V. Literatura:

- 1) A. Kowski, *Fotoluminescencja roztworów*. 1992. PWN, Warszawa (rozdz.1, 6)
- 2) J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*. III edycja. 2006. Springer
- 3) V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris. *Photochemistry and photophysics : concepts, research, applications*. Weinheim: Wiley-VCH. 2014
- 4) F. E. Lytle, D. M. Hercules, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91 (2), pp 253–257