



## Instrukcja do ćwiczeń

### Fotofizyczna charakterystyka związków koordynacyjnych metali przejściowych

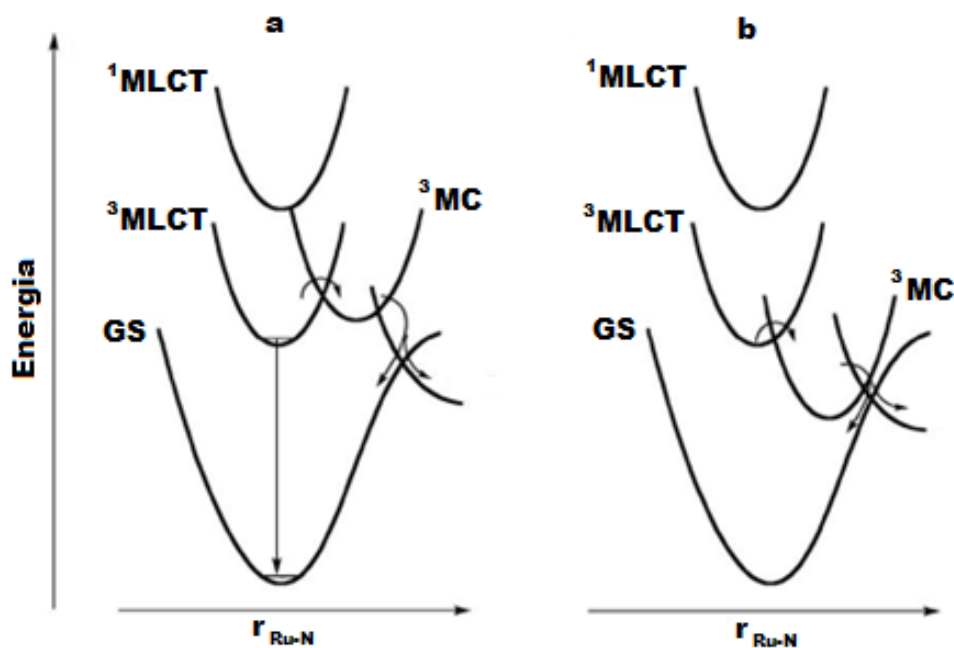
#### I. Cel ćwiczenia

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

WYCIĄG Z KART CHARAKTERYSTYKI SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNYCH			
[Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	nie dotyczy	Nr CAS 60804-74-2	Masa cząsteczkowa 859,55 g/mol
	Nie jest substancją ani mieszaniną niebezpieczną w rozumieniu rozporządzenia (WE) 1272/2008.		
2,2'-bipyrydyna	 NIEBEZPIECZEŃSTWO	Nr CAS 366-18-7	Masa cząsteczkowa 156,18 g/mol
	<p><b>H301 + H311</b> Działa toksycznie po połknięciu lub w kontakcie ze skórą.</p> <p><b>P280</b> Stosować rękawice ochronne/ odzież ochronną.</p> <p><b>P301 + P310 + P330</b> W PRZYPADKU POŁKNIECIA: Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ/lekarzem. Wypłukać usta.</p> <p><b>P302 + P352 + P312</b> W PRZYPADKU KONTAKTU ZE SKÓRĄ: Umyć dużą ilością wody. W przypadku złego samopoczucia skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ/lekarzem.</p>		
Acetonitryl	 NIEBEZPIECZEŃSTWO	Nr CAS 75-05-8	Masa cząsteczkowa 41,05 g/mol
	<p><b>H225</b> Wysoce łatwopalna ciecz i pary.</p> <p><b>H302 + H312 + H332</b> Działa szkodliwie po połknięciu, w kontakcie ze skórą lub w następstwie wdychania.</p> <p><b>H319</b> Działa drażniąco na oczy.</p> <p><b>P210</b> Przechowywać z dala od źródeł ciepła, gorących powierzchni, źródeł iskrzenia, otwartego ognia i innych źródeł zapłonu. Nie palić.</p> <p><b>P280</b> Stosować rękawice ochronne/ odzież ochronną.</p> <p><b>P301 + P312 + P330</b> W PRZYPADKU POŁKNIECIA: W przypadku złego samopoczucia skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ/lekarzem. Wypłukać usta</p> <p><b>P302 + P352 + P312</b> W PRZYPADKU KONTAKTU ZE SKÓRĄ: Umyć dużą ilością wody. W przypadku złego samopoczucia skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ/lekarzem.</p> <p><b>P304 + P340 + P312</b> W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO DRÓG ODDECHOWYCH: wyprowadzić lub wynieść poszkodowanego na świeże powietrze i zapewnić mu warunki do swobodnego oddychania. W przypadku złego samopoczucia skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ/lekarzem.</p> <p><b>P305 + P351 + P338</b> W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.</p>		
Dichlorometan	 UWAGA	Nr CAS 75-09-2	Masa cząsteczkowa 84,93 g/mol
	<p><b>H315</b> Działa drażniąco na skórę.</p> <p><b>H319</b> Działa drażniąco na oczy.</p> <p><b>H336</b> Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy.</p> <p><b>H351</b> Podejrzewa się, że powoduje raka.</p> <p><b>P201</b> Przed użyciem zapoznać się ze specjalnymi środkami ostrożności.</p> <p><b>P302 + P352</b> W PRZYPADKU KONTAKTU ZE SKÓRĄ: Umyć dużą ilością wody.</p> <p><b>P305 + P351 + P338</b> W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.</p> <p><b>P308 + P313</b> W przypadku narażenia lub styczości: Zasięgnąć porady/ zgłosić się pod opiekę lekarza.</p>		

Metanol	 <b>NIEBEZPIECZEŃSTWO</b>	Nr CAS 67-56-1	Masa cząsteczkowa 32,04 g/mol
	<p><b>H225</b> Wysoce łatwopalna ciecz i pary.  <b>H301 + H311 + H331</b> Działa toksycznie po połknięciu, w kontakcie ze skórą lub w następstwie wdychania.  <b>H370</b> Powoduje uszkodzenie narządów (Oczy, Centralny układ nerwowy).</p>		
	<p><b>P210</b> Przechowywać z dala od źródeł ciepła, gorących powierzchni, źródeł iskrzenia, otwartego ognia i innych źródeł zapłonu. Nie palić.  <b>P233</b> Przechowywać pojemnik szczelnie zamknięty.  <b>P280</b> Stosować rękawice ochronne/ odzież ochronną/ ochronę oczu/ ochronę twarzy/ ochronę słuchu.  <b>P301 + P310</b> W PRZYPADKU POŁKNIECIA: Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ/ lekarzem.  <b>P303 + P361 + P353</b> W PRZYPADKU KONTAKTU ZE SKÓRĄ (lub z włosami): Natychmiast zdjąć całą zanieczyszczoną odzież. Spłukać skórę pod strumieniem wody.  <b>P304 + P340 + P311</b> W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO DRÓG ODDECHOWYCH: wyprowadzić lub wynieść poszkodowanego na świeże powietrze i zapewnić mu warunki do swobodnego oddychania. Skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ/ lekarzem.</p>		
Etanol	 <b>NIEBEZPIECZEŃSTWO</b>	Nr CAS 64-17-5	Masa cząsteczkowa 60,1 g/mol
	<p><b>H225</b> Wysoce łatwopalna ciecz i pary.  <b>H319</b> Działa drażniąco na oczy.</p>		
	<p><b>P210</b> Przechowywać z dala od źródeł ciepła, gorących powierzchni, źródeł iskrzenia, otwartego ognia i innych źródeł zapłonu. Nie palić.  <b>P305 + P351 + P338</b> W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.</p>		

### ĆWICZENIE 1. Sporządzenie roztworów do badań

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

Przygotuj roztwory [Ru(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> i 2,2'-bipirydyny w dichlorometanie (A), acetonitrylu (B) i mieszaninie metanol:etanol (C) o stężeniu  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>.

### 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.



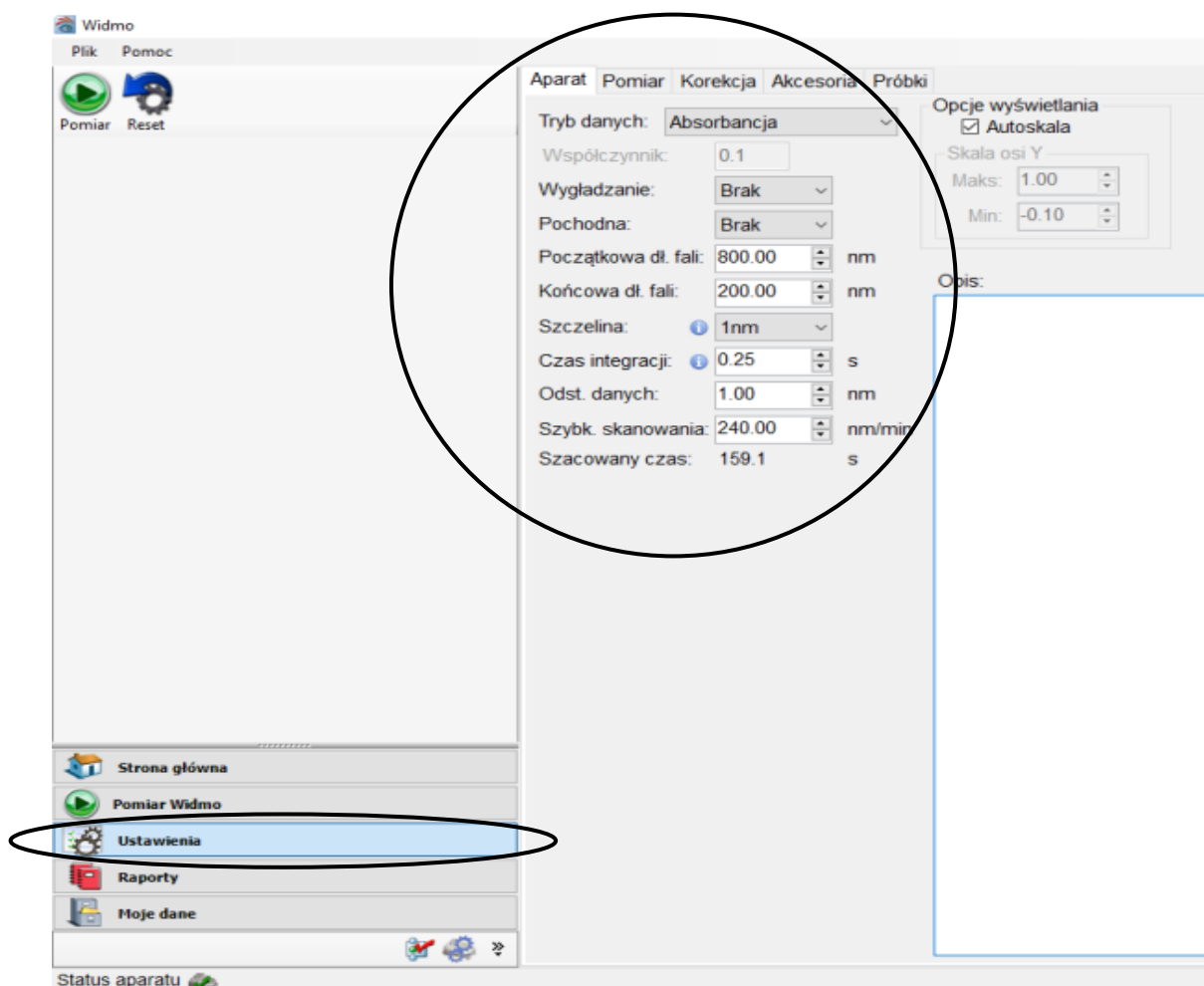
**Rys. 2. Spektrofotometr absorpcyjny UV-Vis Thermo Scientific Evolution 220**

- 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 kuwety 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.

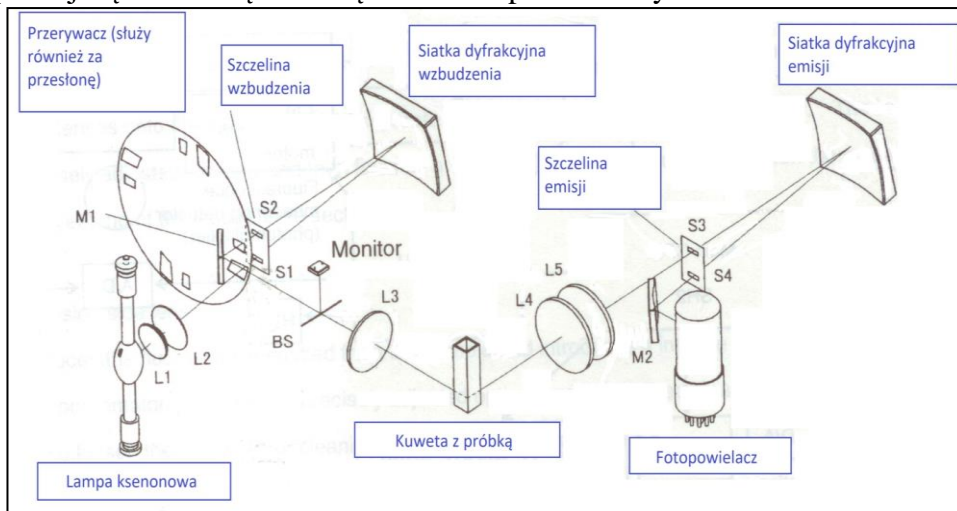
**UWAGA!** Pomiary w ciekłym azocie wykonujemy w okularach i rękawicach ochronnych, pod ścisłym nadzorem prowadzącego.

Odczynniki	Aparatura pomiarowa i sprzęt
Roztwory A, B, C z ćwiczenia 1 (argonowane/ nieargonowane)	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:



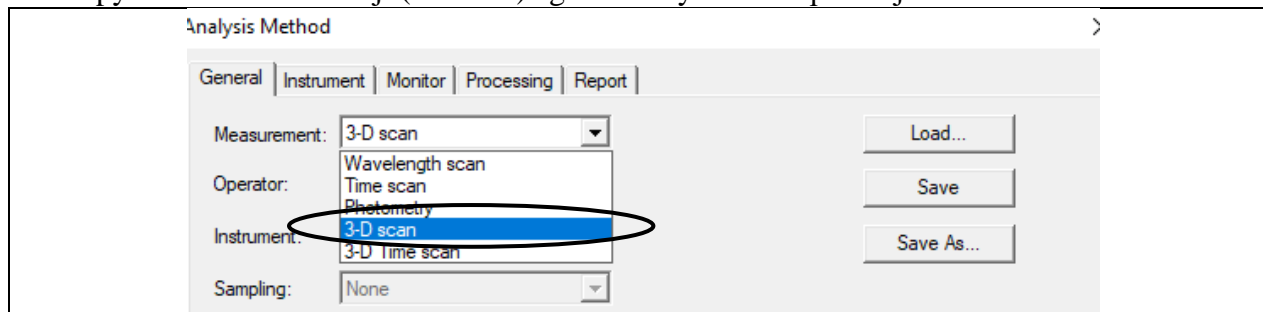
**Rys. 5. Schemat budowy optyki spektrofluorymetru Hitachi F-7000**

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

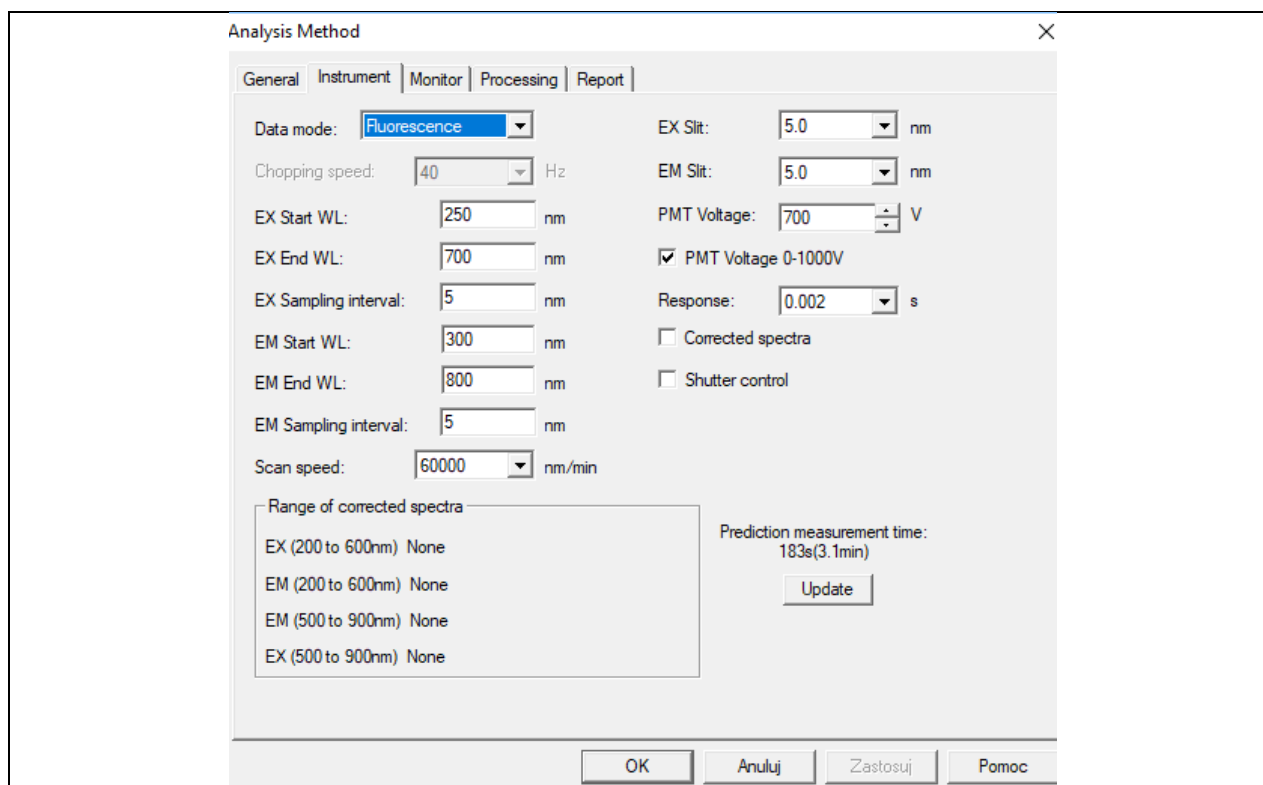


**Rys. 6. Komora próbek w spektrofluorymetrze Hitachi F-7000 w konfiguracji pomiarów transmisyjnych w temperaturze pokojowej (a), oraz w temperaturze ciekłego azotu (b).**

- 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	$\lambda_{\text{abs}}$ [nm] (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{exc}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\Delta E_{\text{exc-em}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$E_g$ [eV]

-przedstawić charakterystykę fotofizyczną [Ru(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> w porównaniu z właściwościami spektralnymi wolnego liganda organicznego.

#### V. Literatura:

- 1) A. Kawski, *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