

## Versuch Solvatochromie

Zielstellung:

- 1.) Bestimmen Sie die  $E_T(30)$ -Werte von 3 reinen Lösemittel
- 2.) Bestimmen Sie die  $E_T(30)$ -Werte von Lösemittel-Wasser-Gemischen
- 3.) Bestimmung den Wassergehalt einer unbekanntem Lösemittelmischung

Grundlagen:

Die ursprüngliche Bedeutung des Begriffs "Solvatochromie" beschreibt einen Effekt, der in der UV-Vis-Spektroskopie schon lange bekannt ist. Dabei handelt es sich um die Beeinflussung von Absorptionsbanden einer beobachteten Substanz durch das verwendete Lösemittel, die sich darin äußern kann, dass die Lage der Banden ( $\lambda$ -Shift), die Intensität oder die Form verändert wird [1 - 4]. Die Verwendung des Begriffs ausschließlich auf Lösemittelleffekte ist eigentlich zu eng gefasst, da die Veränderungen in den Absorptionsbanden nicht nur durch Lösemittelmoleküle entstehen, sondern generell auftreten, wenn sich die chemische Umgebung eines Moleküls ändert [1].

Heute versteht man unter Solvatochromie die Änderung der Wellenlänge der UV-Vis-Absorption ( $\lambda$ -Shift) eines Chromophoren. Diese Wellenlängenänderungen werden beobachtet, wenn das Chromophor in unterschiedlich polaren Lösemitteln gelöst wird. Als Chromophore werden die Teile einer chemischen Substanz bezeichnet, die für deren Farbigkeit verantwortlich sind.

Es wird zwischen zwei Typen an Solvatochromie unterschieden: a) der positiven Solvatochromie und b) der negativen Solvatochromie. Unter positiver Solvatochromie wird dabei die Verschiebung des UV-Vis-Absorptionsmaximums zu längeren Wellenlängen („Rotverschiebung“, bathochromer Shift) mit der Zunahme der Lösemittelpolarität verstanden. Erfolgt die Verschiebung der UV-Vis-Absorptionsmaxima bei zunehmender Lösemittelpolarität jedoch zu kürzeren Wellenlängen („Blauverschiebung“, hypsochromer Shift), liegt eine negative Solvatochromie vor. Die Ursachen dafür liegen in der energetischen Beeinflussung des Grund- und des ersten angeregten Zustandes des Chromophors durch das Lösemittel. So wird bei einem bathochromen Shift (positive Solvatochromie) der angeregte Zustand durch zunehmend polarere Lösemittel stabilisiert, d.h. stärker energetisch abgesenkt,

als der Grundzustand. Wird dagegen der Grundzustand des Moleküls durch polarere Lösemittel stärker stabilisiert resultiert eine hypsochromer Shift. Welcher der beiden Zustände eine Stabilisierung erfährt, hängt davon ab, wie groß das Dipolmoment (die Polarität) des jeweiligen Zustandes ist. So werden im Grundzustand unpolare Chromophore eine positive Solvatochromie und im Grundzustand polare Chromophore eine negative Solvatochromie aufweisen [3 – 4].

Für die Stabilisierung der Chromophorenzustände spielen aber nicht nur die Polarität eine große Rolle, sondern alle Wechselwirkungen zwischen dem Chromophor und dem Lösemittel, da die Stabilisierung über die Solvatisierung des Moleküls erfolgt. Dazu zählen auch nichtspezifische Wechselwirkungen wie beispielsweise Coulomb-, Induktions- und Dispersionswechselwirkungen aber auch spezifische Wasserstoffbrückenbindungsdonor- und -akzeptor-, Elektronenpaardonor- und -akzeptor-Wechselwirkungen sowie Charge-Transfer-Wechselwirkungen [5].

Durch Verwendung geeigneter Farbstoffe, deren solvatochromes Verhalten bekannt ist, lässt sich daher die Polarität von Lösemitteln bestimmen. Einer dieser Farbstoff ist das sogenannte Reichardtsche Betain, der Pyridinium-N-Phenolat-Betainfarbstoff  $E_T(30)$  (Abb. 1).

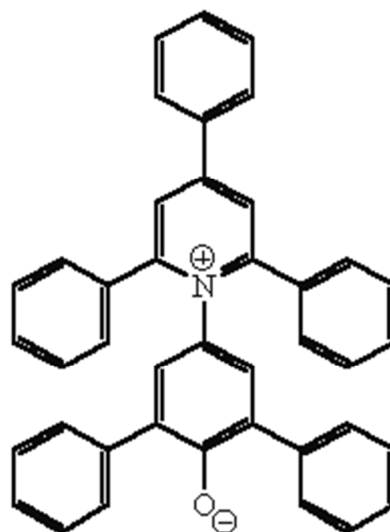


Abb. 1:  $E_T(30)$ -Farbstoff 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-pyridinium-1-yl)phenolat

Mithilfe dieses negativ solvatochromen Farbstoffes wurde die empirische  $E_T(30)$ -Polaritätsskala bestimmt [6 – 7]. Die Berechnung der  $E_T(30)$ -Werte (Gl. 1) erfolgt dabei aus der Lage des langwelligsten Absorptionsmaximums  $\lambda_{\max}$ . Diese stellen molare

Übergangsenergien ( $E_T$ ) des gelösten Farbstoffes bei 25 °C und 1 bar dar. Die Einheit wird in kcal/mol angegeben.

$$E_T(30) = hc\tilde{\nu}_{\max}N_{Av} = \frac{28591}{\lambda_{\max}} = \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right] \quad \text{Gl. 1}$$

Je höher der  $E_T(30)$ -Wert ist, desto höher ist auch die Polarität des verwendeten Lösemittels. Listen mit  $E_T(30)$ -Werten findet man auf der Homepage der Arbeitsgruppe von Prof. C. Reichardt [8].

#### Literatur:

- [1] C. Reichardt, Chem. Rev. 1994, 94, 2319 - 2358.
- [2] C. Reichardt, G. Schäfer, Liebigs Ann. 1995, 1579 - 1582.
- [3] R. Eberhardt, S. Löbbbecke, B. Neidhart, C. Reichardt, Liebigs Ann. /Recueil 1997, 1195 - 1199.
- [4] C. Reichardt, Green Chem. 2005, 7, 339 - 351.
- [5] C. Reichardt, Chem. Rev. 1994, 94, 2319 2358.
- [6] C. Reichardt, Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [7] C. Reichardt, Pure Appl. Chem., 2008, Vol. 80, No. 7, pp. 1415 - 1432.
- [8] [http://www.uni-marburg.de/fb15/ag-reichardt/et\\_home](http://www.uni-marburg.de/fb15/ag-reichardt/et_home)
- [9] H. Langhals, Polarität binärer Flüssigkeitsgemische, Angew. Chem., 1982, 94,739 - 749.

#### Versuchsdurchführung:

- 1) Versetzen Sie die drei vorhandenen Lösemittel mit dem solvatochromen Farbstoff 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-pyridinium-1-yl)phenolat (Reichardt Betain **RB**) mit einer Farbstoffmenge von 0,1 mg pro 1 ml Lösemittel und nehmen die Absorptionsspektren auf.
- 2) Stellen Sie von einem Lösemittel (Nach Absprache mit der betreuenden Person!) mit reinem Wasser 10 Gemische her, deren Wassergehalte zwischen 0,25 und 10 Vol.-% liegen. Setzen Sie 0,1 mg **RB** pro 1 ml Lösemittelgemisch zu, und bestimmen Sie die Absorptionsspektren.

#### Auswertung:

Ermitteln sie mittels eines UV-Vis-Spektrometers von allen hergestellten Farbstofflösungen die Absorptionswellenlänge  $\lambda_{\max}$  beim langwelligsten Absorptionsmaximum. Durch

Verwendung der Gleichung 1 können Sie die  $E_T(30)$ -Werte der reinen Lösemittel und der wässrigen Lösemittelgemische bestimmen. Vergleichen Sie die Werte der reinen Lösemittel mit den Literaturangaben.

Die Bestimmung des Wassergehaltes der unbekannt Probe einmal grafisch, indem die  $E_T(30)$ -Werte der wässrigen Mischungen gegen die Konzentration an Wasser (in mol/l) aufgetragen werden. Mit dieser erhaltenen Kalibrierkurve kann dann der Wassergehalt in der Probe bestimmt werden. Die zweite Methode ist die Zwei-Punkt-Methode nach Langhals [9]. Mittels dieser Methode kann der Wassergehalt der Probe nach Gleichung 2 berechnet werden.

$$E_T(30) = E_D \ln\left(\frac{c_P}{c^*} + 1\right) + E_T^0(30) \quad \text{Gl. 2}$$

Dazu werden die  $E_T(30)$ -Werte gegen den natürlichen Logarithmus der Wasserkonzentrationen aufgetragen. Die erhaltene Kurve weist bei den höheren Konzentrationen lineares Verhalten auf. In diesem Bereich können durch lineare Regression die Größen  $E_D$  und  $c^*$  ermittelt werden.  $E_D$  wird aus dem Anstieg der Geradengleichung ermittelt, ist ein Maß für die Empfindlichkeit und entspricht einer Energie. Die Größe  $c^*$  entspricht einer Konzentration und kann mit Gleichung 3 berechnet werden. Die Größe  $b$  ist der Schnittpunkt des linearen Teils der Kurve mit der y-Achse. Der  $E_T^0(30)$ -Wert entspricht dem  $E_T(30)$ -Wert des reinen Lösemittels.

$$c^* = e^{\frac{E_T^0(30) - b}{E_D}} \quad \text{Gl. 3}$$

Welche Fehlerquellen beeinflussen die Messungen bzw. die Ergebnisse?

**Bei allen Arbeiten sind Schutzbrille, Kittel und Schutzhandschuhe zu tragen.**

**Alle Chemikalienabfälle sind in die dafür vorgesehenen Abfallbehälter zu geben.**