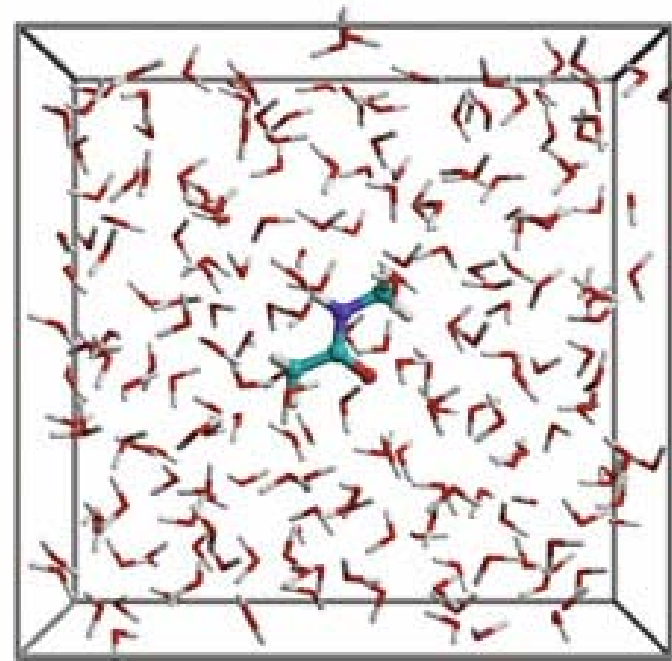
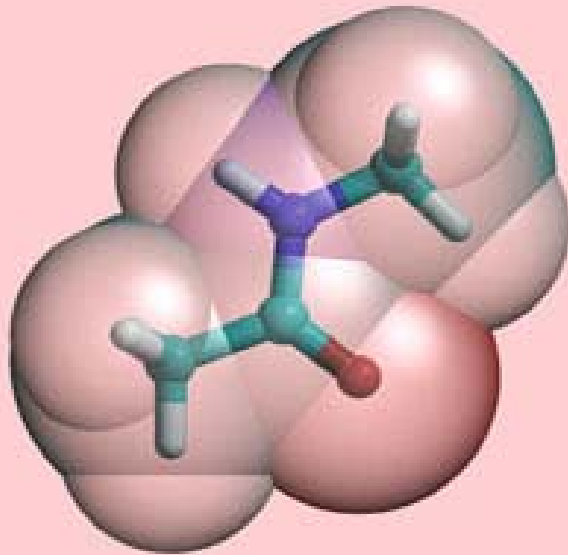
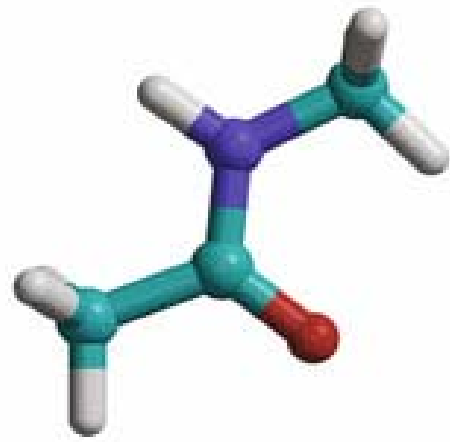


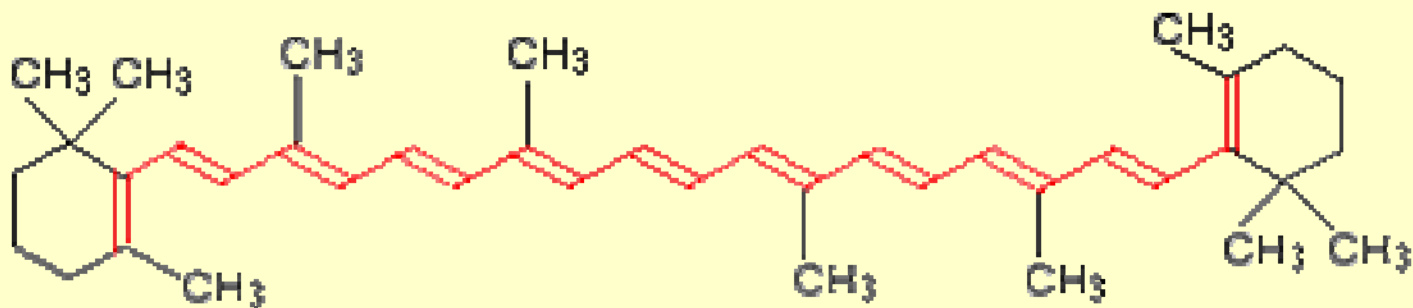
**Молекулярна
спектроскопія
УФ і видимої області**
(Ефекти середовища)

V. V. ІВАНОВ

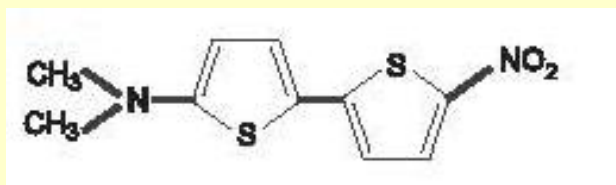
Materials Chemistry Department
V. N. Karazin National University
61077, Kharkiv, Ukraine
vivanov@karazin.ua



Сольватохромія $\pi\pi^*$ переходи



- Гексан: 482 нм. (помаранчевий)
- Хлороформ: 497 нм. (червоний)
- Сірковуглець: 520 нм (пурпурний)



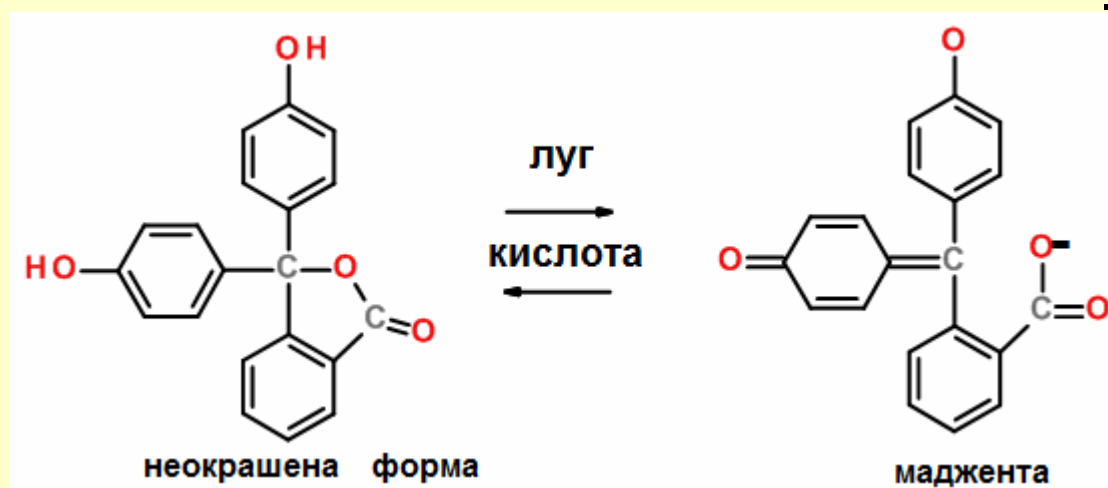
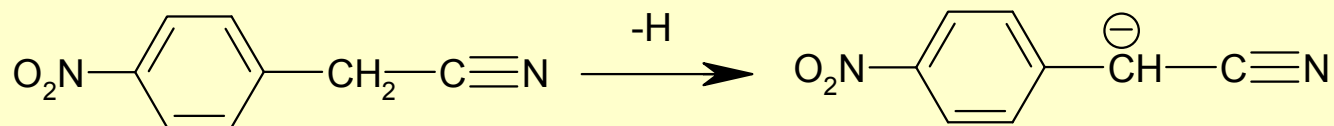
- Гексан: 462 нм.
- Формаїд+вода: 597 нм.

$n \rightarrow \pi^*$ збудження в молекулі ацетону

Розчинник	H_2O	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CHCl_3	C_6H_{12}
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	265	270	272	277	279

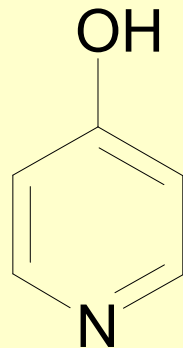
Сольватохромія

В розчинах може пройти ряд змін молекулярної структури з участю іонів водню



$$\lambda_{\max} = 553 \text{ nm.}$$

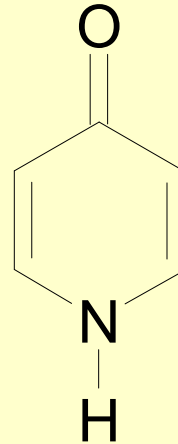
4-оксипіридин



pH=13

$\lambda_{\max} = 239 \text{ нм} (\epsilon=14100)$

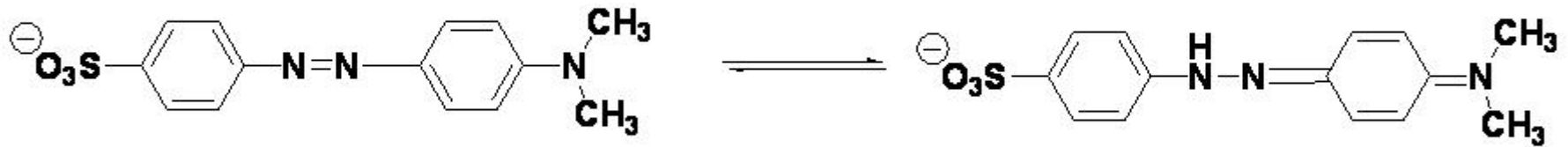
$\lambda_{\max} = 260 \text{ нм} (\epsilon=2200)$



pH=7

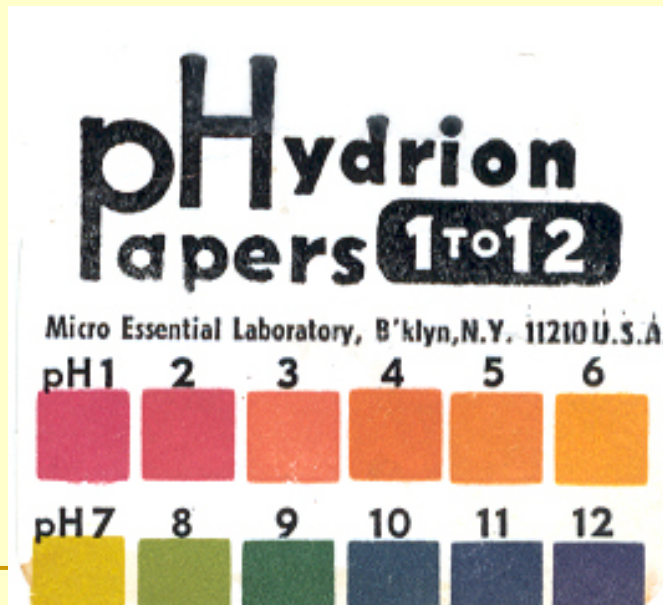
$\lambda_{\max} = 253 \text{ нм} (\epsilon=14800)$

Метилоранжевый



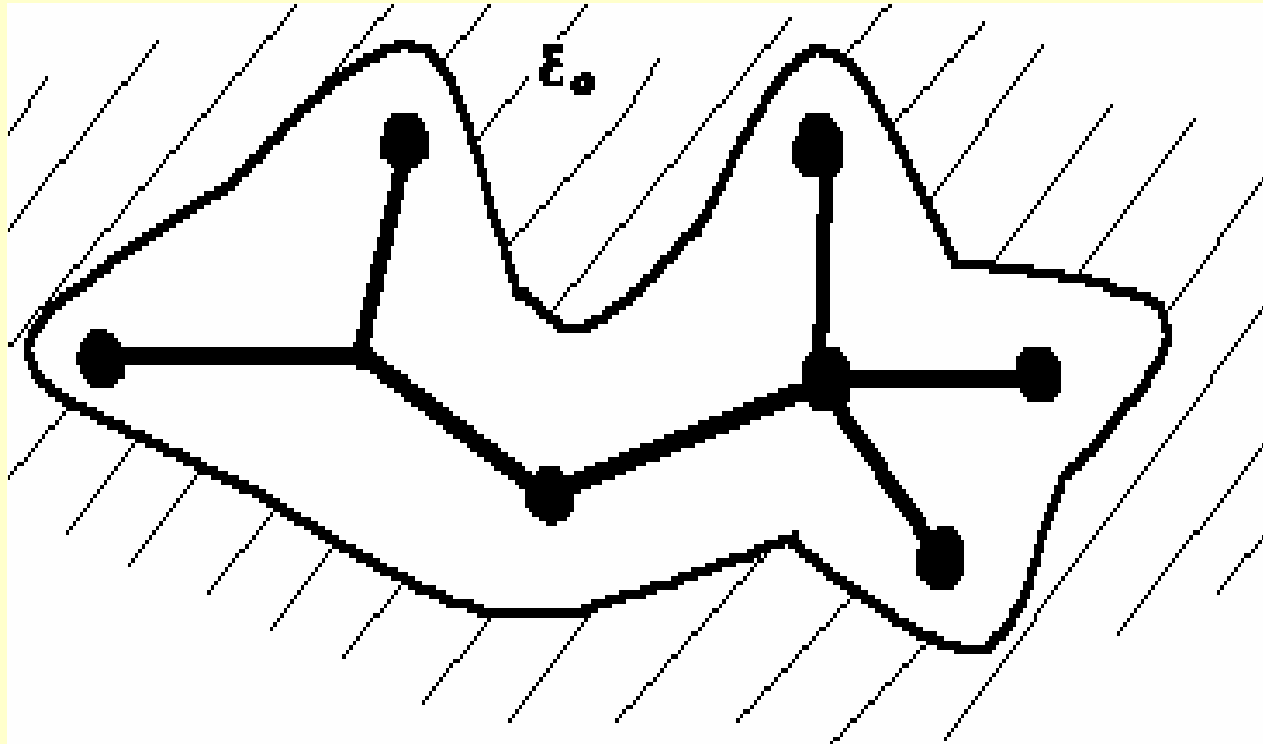
желт , pH > 4.4

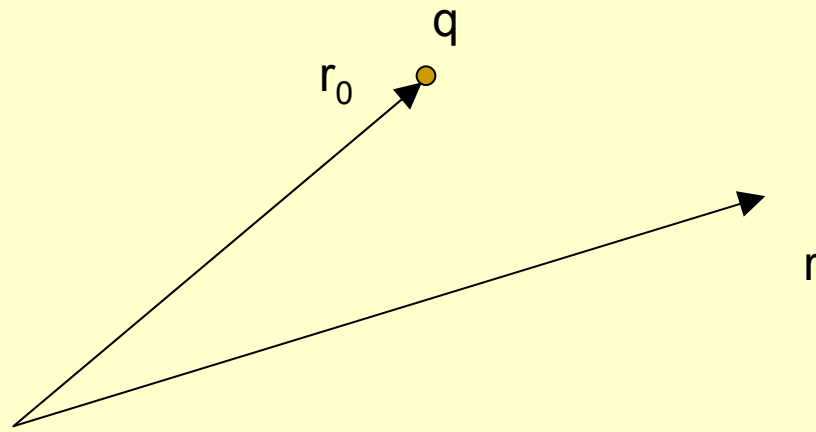
красн. , pH < 3.2



505 nm

Неспецифічна сольватація. Модель молекули в «порожнині» розчинника





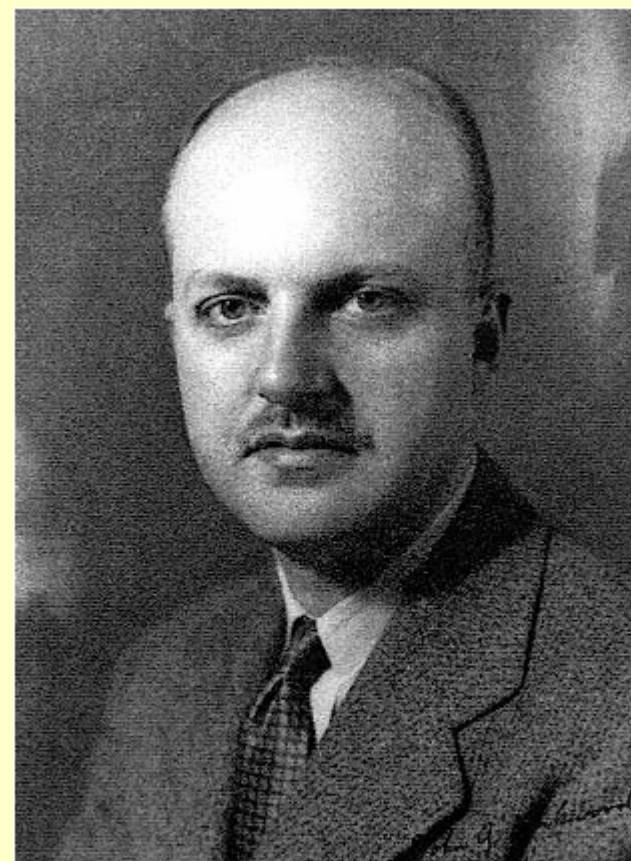
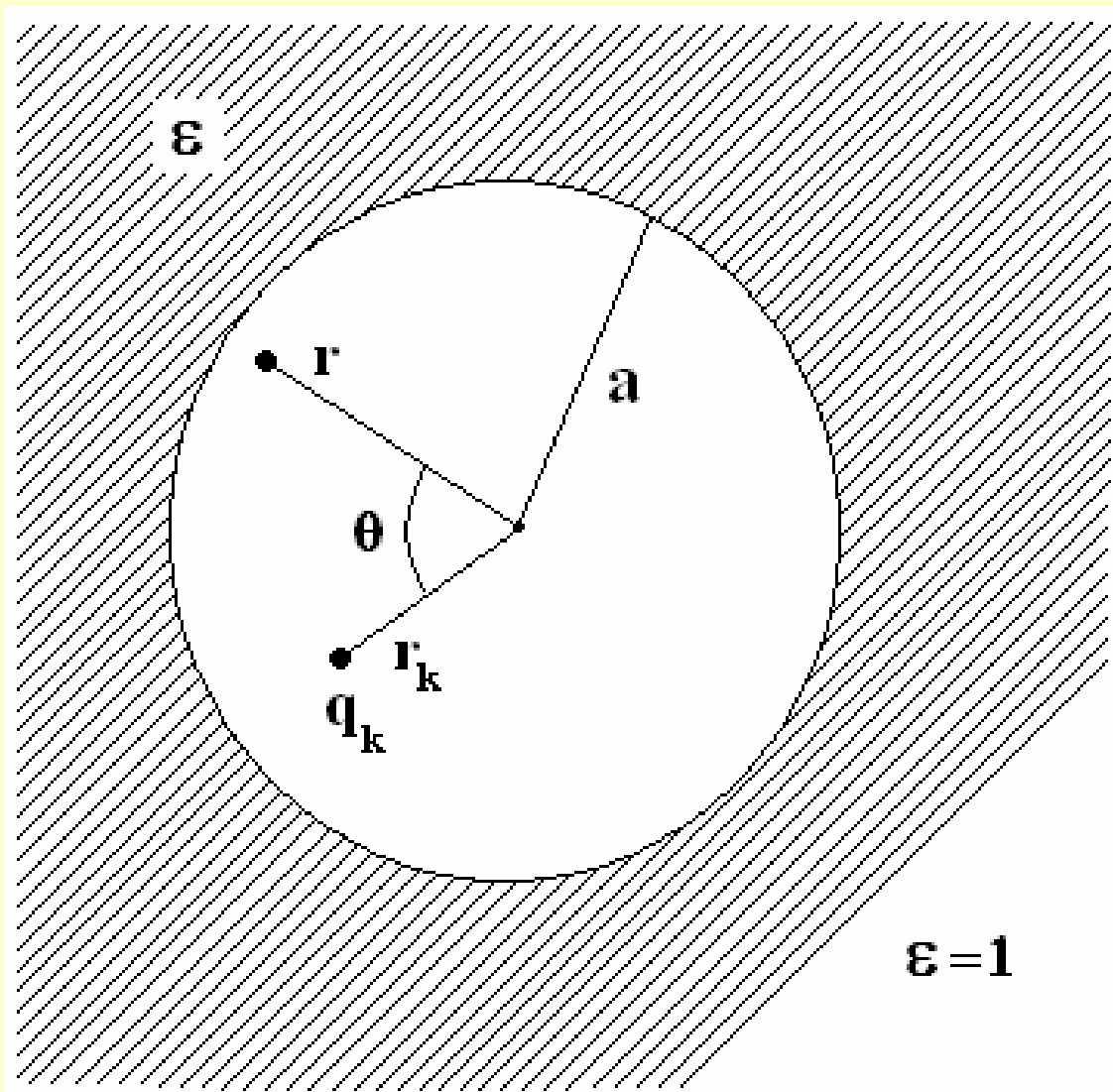
В СИ:
$$U(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{q}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|}$$

В СГСЕ:
$$U(\mathbf{r}) = \frac{1}{\epsilon} \frac{q}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|}$$

$$\epsilon_0 = 8.8541187817 \cdot 10^{-12} \text{ Ф / м}$$

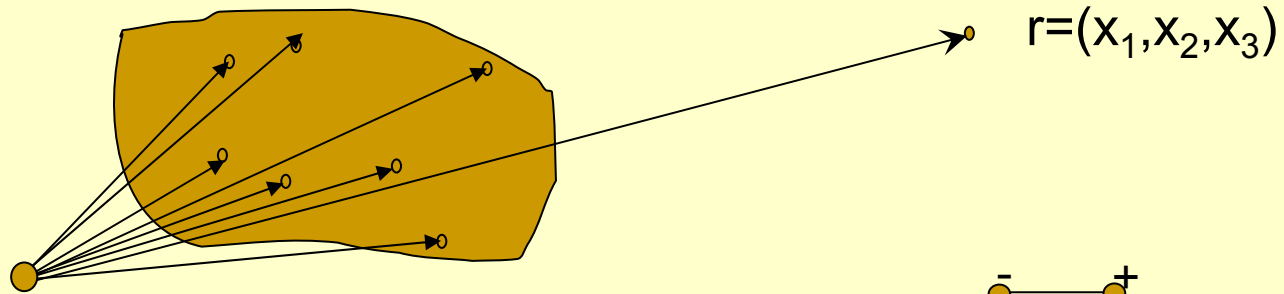
Відносна діелектрична проникність, в вакуумі $\epsilon = 1$

Поляризаційно-континуальна модель сольватохромії

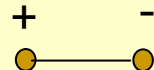


John G. Kirkwood

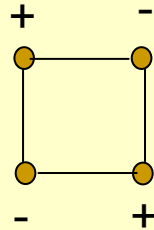
Мультипольный розклад



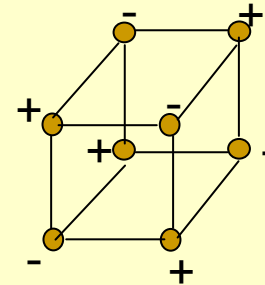
заряд



диполь



квадруполь



октуполь

$$V(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} = \frac{q}{r} + \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}}{r^3} + \sum_{\alpha\beta=1,2,3} Q_{\alpha\beta} \frac{x_\alpha x_\beta}{r^5} + \dots$$

$$q = \sum_i q_i$$

Заряд системы

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$$

Дипольный момент

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_i q_i (3x_{i\alpha} x_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta} r_i^2)$$

Квадрупольный момент

Дж. Кірквуд (Kirkwood) 1932 г.

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^M \frac{q_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|} + \underbrace{\sum_{k=1}^M \left(\frac{q_k}{a} \right) \sum_{\ell=0}^{\infty} \left[\frac{(\ell+1)(1-\varepsilon)}{\varepsilon(\ell+1) + \ell} \right] \left(\frac{r r_k}{a^2} \right)^{\ell} P_{\ell}(\cos \vartheta_k)}_{\text{Мультипольний розклад}}$$

Функція Лежандра

Мультипольний розклад

$$P_0(x) = 1 \quad P_1(x) = x \quad P_2(x) = (2x^2 - 1) / 2$$

Вклад в потенціальну енергію за рахунок взаємодії із середовищем

$$U = \frac{1}{2} \sum_j q_j V(\mathbf{r}_j)$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \sum_{k=1}^M \frac{q_j q_k}{a} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left[\frac{(\ell+1)(1-\varepsilon)}{\varepsilon(\ell+1) + \ell} \right] \left(\frac{r_j r_k}{a^2} \right)^{\ell} P_{\ell}(\cos \vartheta_{jk})$$

$$\vartheta_{jk} = \angle \mathbf{r}_j \mathbf{r}_k$$

ε - діелектрична проникність середовища

Обмеження членів в мультипольного розкладання

$$U = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^M \left(\frac{q_k q_j}{a} \right) \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} + \frac{2(1-\varepsilon)}{2\varepsilon+1} \left(\frac{\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_k}{a^2} \right) \cos \theta_{kj} + \dots \right)$$

$$\ell = 0 \quad U_0 = -\frac{1}{2} \left(\frac{q^2}{a} \right) \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) \quad \text{Борн}$$

$$\ell = 1 \quad U_1 = -\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} \left(\frac{\mu^2}{a^3} \right) \quad \text{Белл (Онзагер ?)}$$

В теорії Онзагера

$$E_{\text{tot}} = E_g + E_s$$

$$E_s = E_e + E_d + E_c$$

Електростатична складова, дисперсійна, кавітаційна

$$U = -\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \left(\frac{\mu^2}{a^3} \right) \left(1 - \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \frac{2\alpha}{a^3} \right)^{-1}$$

$$U = -\frac{\varepsilon - 1}{3\varepsilon + 2} \frac{3}{4a^5} \sum_{i \neq j=1}^3 [4\theta_{ii}^2 + 3(\theta_{ij} + \theta_{ji}) - 4\theta_{jj}\theta_{ii}] \quad \text{Абрахам}$$

$$\theta_{ij} = \sum_k r_{ki} \mu_{kj}$$

мультипольні внески в ΔG (ккал/моль) для n-пропіламіна
У воді ($\epsilon=78$)

Сферична
порожнина

Еліпсоїдальна
порожнина

$\ell=1$	-0.874	$\ell=1$	-1.159
2	-1.075	2	-0.724
3	-0.915	3	-0.107
4	-0.592		
5	-0.378		
6	-0.188		
7	-0.129		

Загалом:

-4.152

-1.990

Загальне рішення електростатичної проблеми

Знаходження «реакційного» потенціалу розчинника

$$-\nabla^2 V(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad \text{в порожнині}$$

$$-\nabla^2 V(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{поза порожниною}$$

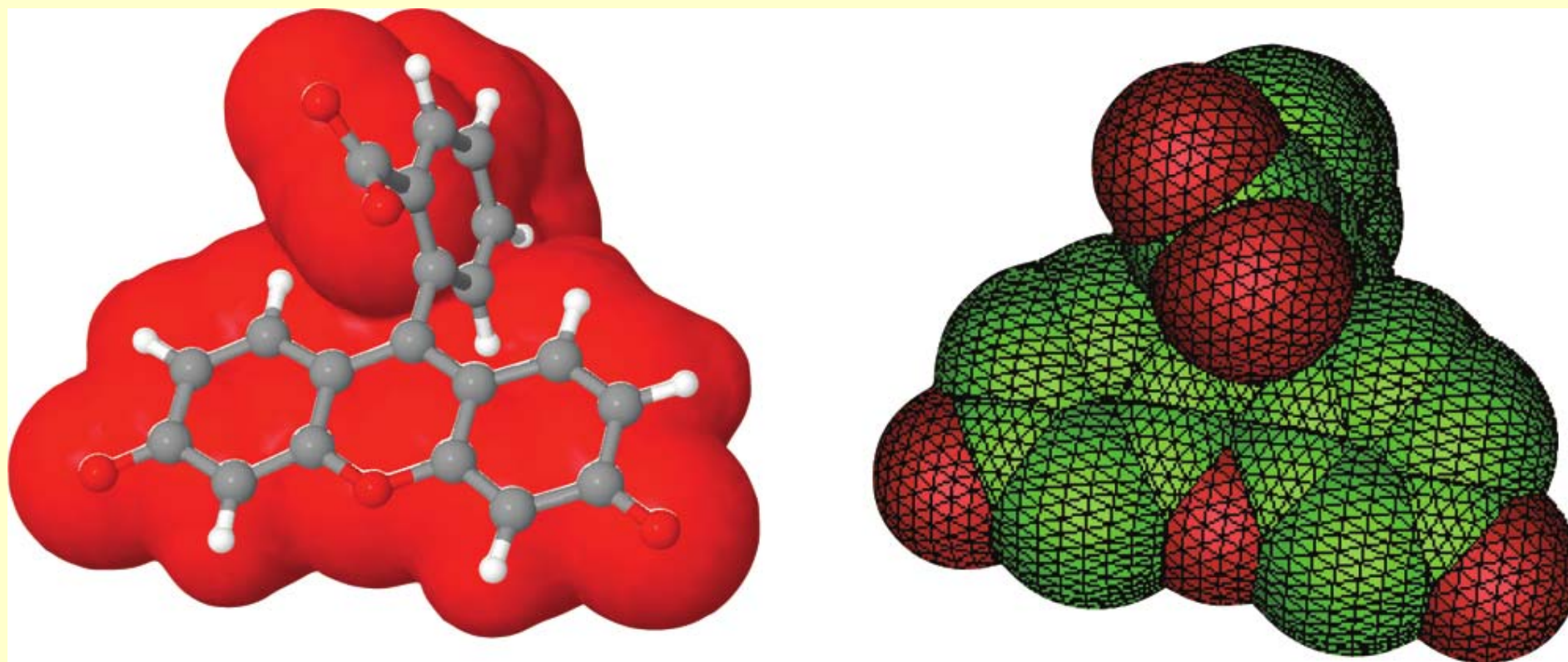
$$V(\mathbf{r}) = V_v(\mathbf{r}) + V_R(\mathbf{r})$$

Методи розв'язку задачі

- 1) «уявні» поверхневі заряди
- 2) Мультипольное розложение
- 3) Обобщенное приближение Борна
- 4) Конечно-разностные методы

$$1) \quad V_\sigma(\vec{\mathbf{r}}) = \int \frac{\sigma(\vec{\mathbf{s}})}{|\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{s}}|} d^2s \approx \sum_k \frac{\sigma(\vec{\mathbf{s}}_k) S_k}{|\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{s}}_k|}$$

Формування «реалістичної» порожнини



COSMO (conductor-like screening model) A. Klamt (1993)

$$U = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j a}{\sqrt{a^4 - 2a^2 \vec{r}_i \vec{r}_j + r_i^2 r_j^2}}$$

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + k}, \quad k \approx 0.5$$

Реализовано в MOPAC, ADF, GAMESS, ORCA

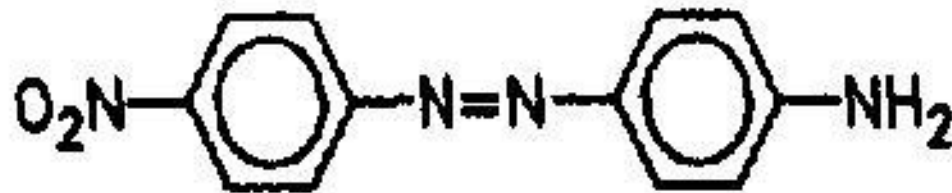
Оцінка точності методу: $1/(2\epsilon)$

Діелектрична проникність деяких розчинників

	ϵ
Вода	78.39
DMSO	46.68
Ацетонітрил	37.5
DMF	36.71
Метанол	32.70
Етанол	24.55
Ацетон	20.70
n-PrOH	20.33
i-PrOH	19.92
n-BuOH	17.51
Діхлорметан	8.93
THF	7.58
Хлороформ	4.806
Толуен	2.379
CCl ₄	2.238
Діоксан	2.209
Гексан	1.879

$$\Delta\nu_j = 22.679 \frac{d}{MM} \left[\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} (\mu_0 \cdot \mu_0 - \mu_0 \cdot \mu_j) + \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} (\mu_0 \cdot \mu_j - \mu_j \cdot \mu_j) \right]$$

MM- молярна маса, d – щільність, μ - дипольний момент стану
 n – показник заломлення, ε - діелектрична проникність

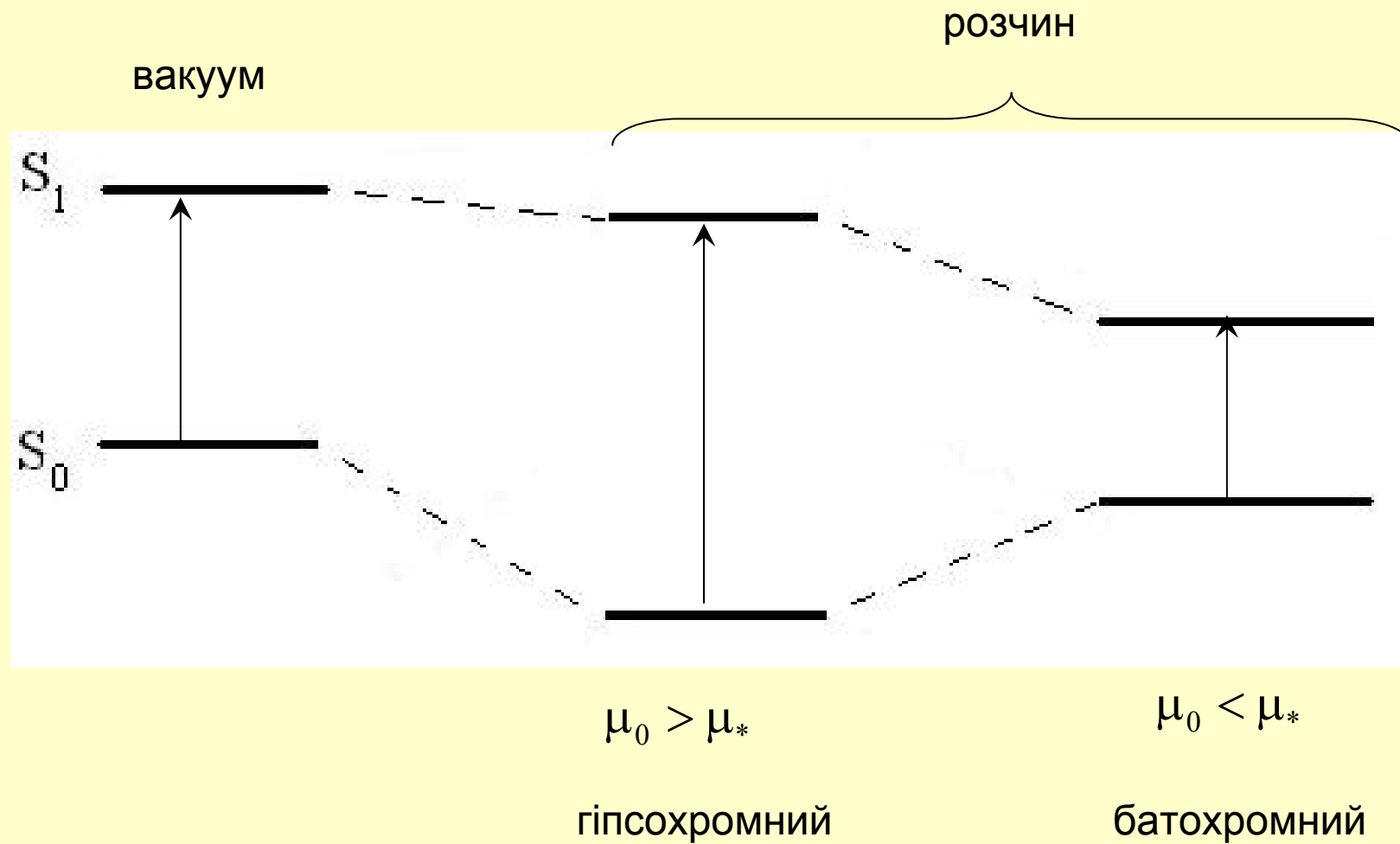


Cyclohexane $\lambda_{max} = 470 \text{ nm}$

Ethanol $\lambda_{max} = 510 \text{ nm}$

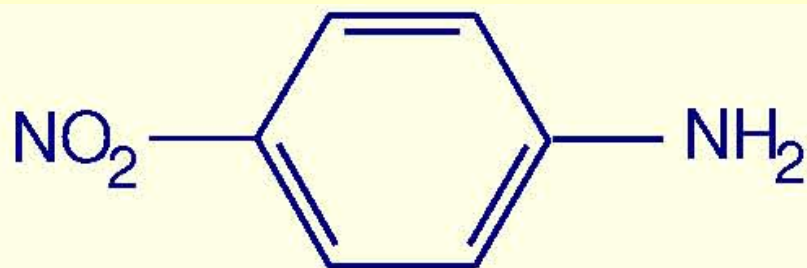
Зазвичай (але не завжди !!!) $\pi\pi^*$ -смуги при переході до полярного розчинника зсуваються батохромно. $\pi\pi^*$ - гіпсохромно

Сольватохромія



Приклади позитивної і відємної сольватохромії

РНА

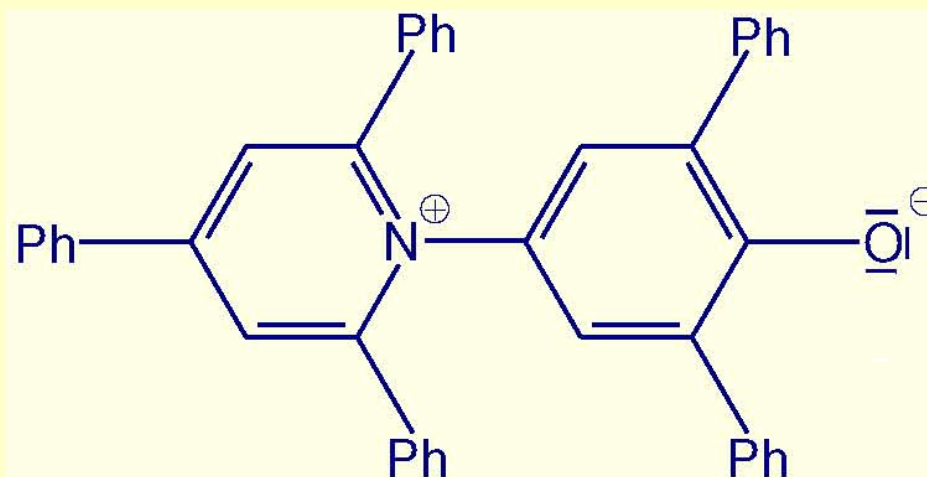


$$\mu_g = 7,1 \text{ D}$$

$$\mu_e = 14,3 \text{ D}$$

$$\Delta\tilde{\nu} = + 5855 \text{ cm}^{-1}$$

Бетаин



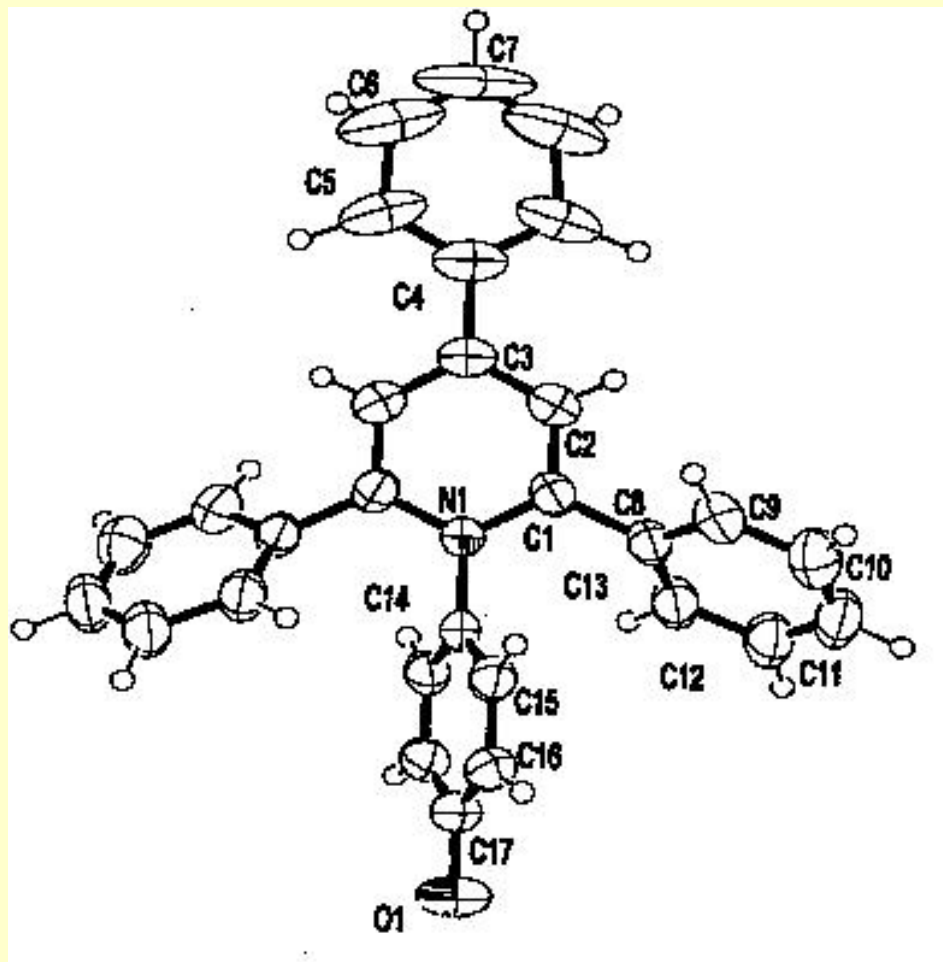
$$\mu_g = 17,9 \text{ D}$$

$$\mu_e = 1,2 \text{ D}$$

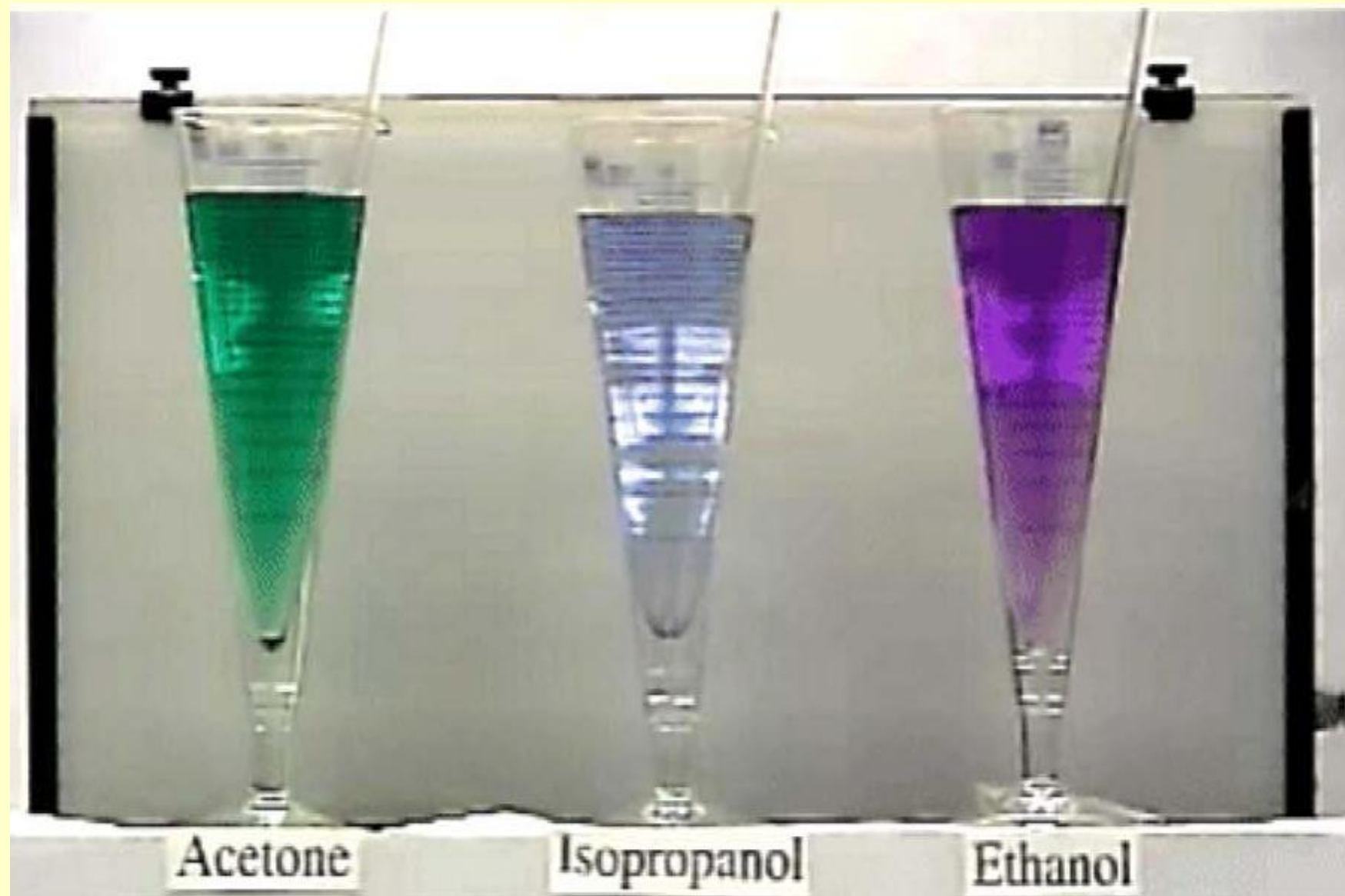
$$\Delta\tilde{\nu} = -9740 \text{ cm}^{-1}$$

Від гептану до води !!!

Геометрична будова бетаїна в основному стані



Сольватохромія бетаїна



Сольватохромія бетаїна

<u>Розчинник</u>	λ_{max} (нм)
Вода	418.76
Метанол	452.08
Етанол	478.93
Пропанол	519.75
Ацетонітрил	595.24
Ацетон	560.54
1,2-дихлоретан	614.25
Діхлорметан	629.72
Анізол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$)	692.52

Границі пропускання УФ випромінювання розчинниками

Розчинник	$\lambda_{\text{пред}}, \text{нм}$	Розчинник	$\lambda_{\text{пред}}, \text{нм}$
Ацетон	326	Толуен	280
Ацетонітрил	210	Отцова кислота	270
Бензен	276	CCl_4	265
Вода	200	н-Гексан	210
Циклогексан	210		
Метанол	215	Хлороформ	245
Сірчана кислота	210	Етанол	210