

Cianinfestékek látható elnyelési színeképeinek értelmezése

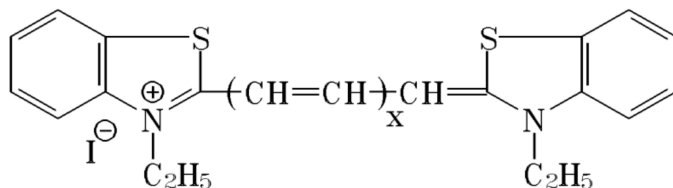
Elméleti alap: P.W. Atkins: *Fizikai Kémia*, 26.1–3 (4. kiadás), vagy 25.1–3 (6. kiadás) fejezetek.

Gyakorlat típusa: Egyéni.

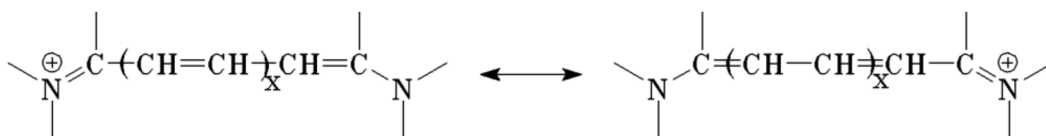
Gyakorlat célja: Konjugált rendszerek UV-látható spektroszkópiai vizsgálata és a színeképek értelmezése a részecske az egydimenziós dobozban kvantummechanikai modell alapján.

1. Bevezetés

Sok szerves vegyület színe olyan elektronátmenettől származik, amely – első közelítésben – a molekulának csupán egy kisebb részét érinti. Az ilyen molekularészleteket kromofórnak nevezzük. A gyakorlaton vizsgált dietil-tia-cianin festékek szerkezetét az alábbi képlet szemlélteti ($x = 1, 2, 3$): Ezekben a molekulák-



ban a konjugáció nitrogéntől nitrogénig tart. A benzolgyűrűk nem tudnak jelentős mértékben részt venni a konjugációban, mert a gyűrűket a lánctól elválasztó heteroatomok nemkötő elektronpárjai nem a konjugált molekularészlet síkjában vannak. A kromofór a molekula amidínium ion része, amely – a π -elektronrendszer lánc menti teljes delokalizációját jelző – két azonos (rezonancia) határszerkezettel írható le:



A delokalizált π -elektronok energiaszintjeinek közelítő leírására alkalmas kvantummechanikai modell az ún. egydimenziós dobozba zárt részecske modellje. Egy L hosszúságú egydimenziós dobozba zárt elektron lehetséges energiaszintjeit az alábbi képlet alapján számíthatjuk:

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (1)$$

ahol n az energiaszintet azonosító kvantumszám, h a Planck-állandó és m az elektron tömege. Mivel a Pauli-elv értelmében az N elektront tartalmazó kromofór minden egyes energiaszintjén két-két elektron tartózkodhat, alapállapotban a legkisebb energiájú $N/2$ szint van betöltve. A kromofór legkisebb energiájú színeképsávja annak az elektronátmenetnek felel meg, amikor egy elektron a legnagyobb energiájú betöltött szintről (ahol $n_1 = N/2$) a legkisebb energiájú üres szintre kerül ($n_2 = N/2 + 1$). Az átmenet energiája:

$$\Delta E = \frac{(n_2^2 - n_1^2) h^2}{8mL^2} = \frac{(N+1) h^2}{8mL^2}. \quad (2)$$

A (2) egyenlet alapján a doboz hosszúsága könnyen számítható, ha ΔE ismert. A cianinfestékek esetében az alap- és gerjesztett elektronállapot geometriája gyakorlatilag ugyanaz, ezért az átmenethez szükséges energiát az elnyelési színeképsáv maximális abszorbanciájához tartozó hullámhosszal lehet megadni a $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ összefüggés segítségével, ahol c a fénysebesség vákuumban:

$$\lambda = \frac{(8mc/h)L^2}{(N+1)}. \quad (3)$$

Ezen képlet alapján L ismeretében lehetőségünk van a maximális abszorbanciához tartozó hullámhossz számítására. Miután a gyakorlaton a λ értéket kísérletileg határozzuk meg, a (3) egyenlet átrendezésével az L értéke számítható.

2. A gyakorlat kivitelezése

2.1. Előkészületek

Készítsünk a kiadott dietil-tia-cianin törzsoldatokból $4 \cdot 10^{-6}$ M oldatokat, ha azok nem állnak rendelkezésre! A kiadott ismeretlen festék törzsoldatából is készítsünk ugyanilyen koncentrációjú oldatot! Az oldószer abszolút etanol. A következőkre kell vigyázni:

- A cianinfestékek már kis mennyiségű víz (néhány tized százalék) jelenlétében kicsapódnak az oldatból, ezért szigorúan vízmentes körülmények között kell dolgozni!
- *Mind az abszolút alkohol, mind a cianinfestékek nagyon drága vegyszerek, ezért takarékoskodni kell velük!* A mérőlombikok kimosását csak néhányszor egy – két cm^3 abszolút alkohollal végezzük! A festék tömény oldatát lehetőleg automata pipetta segítségével juttassuk a lombikba. Ehhez a művelethez csakis előzőleg kiszárított pipettavég használható.
- Egy pipettavéget csak egyfajta oldathoz szabad használni! Ellenkező esetben szennyezhetjük a többi törzsoldatot a pipettavégben maradt anyaggal.

2.2. A mérés kivitelezése

Vegyük fel a három dietil-tia-cianin festék, valamint a kiadott ismeretlen vegyület elnyelési színeképét a 340–870 nm hullámhossz-tartományban 1 cm-es fényúthosszú küvetták alkalmazásával. A mérés során a következőkre legyünk tekintettel:

- A küvettákat a mérendő oldat egy – egy cm^3 -ével háromszor át kell mosni. A méréshez a küvettákat kb. 2/3-ad magasságig kell megtölteni az oldatokkal. Mérés közben az etanolos oldatokat tartalmazó küvettákat le kell fedni, mert a párolgás töményítené az oldatokat és ez megghamisítaná a moláris abszorbanciákat.
- A spektrofotométer látható tartományban sugárzó lámpáját kb. 15 perccel a mérés megkezdése előtt kapcsoljuk be! Az UV-lámpára a gyakorlaton nem lesz szükség, ezért azt nem kell bekapcsolni.
- Az abszorbanciát 2 nm-enként kell megmérni a 340–390 nm-es tartományban és 10 nm-enként a 390–870 nm-es tartományban. Az 500–870 nm-es tartományban mért maximumok körül (± 10 nm) szintén 2 nm-enként kell megmérni az abszorbanciát, hogy a csúcsok helyét pontosan meghatározhatjuk.
- A 340–500 nm-es hullámhossz-tartományban a szokásos üvegeküvetták egymáshoz viszonyított elnyelése már annyira eltérhet, hogy a spektrumok eltorzulnak. Ráadásul ez az eltérés hullámhosszfüggő is. Ezért ha több küvettában történik a mérés, akkor ebben a tartományban küvettakorrekciót kell végezni ugyanazokon a hullámhosszakon, ahol az oldatok abszorbanciáit mérjük:
 1. A használt küvettákat abszolút etanollal megtöltjük, majd az egyiket hasonlítóvá választva a többi elnyelését megmérjük.
 2. Az így mért értékeket kivonjuk a cianinfestékek oldataiban mért abszorbanciákból.

Figyelem! A hasonlító küvetta ugyanaz legyen minden mérés során! Ha a küvettakorrekcióra szükség van, akkor azt kell előbb elvégezni!

3. A mérési eredmények értékelése

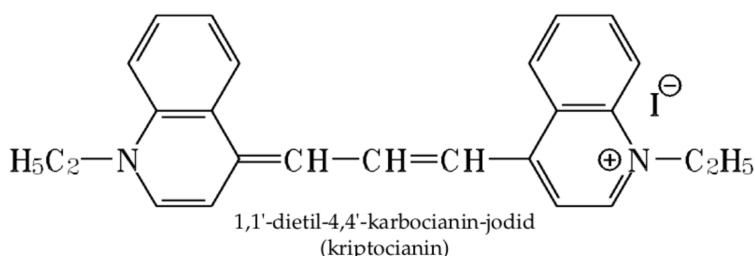
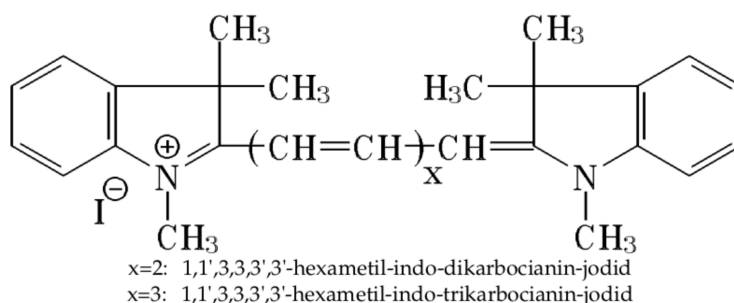
- Ábrázoljuk a négy oldat abszorpciós színeképét egy grafikonon! Küvettakorrekció esetén a korrigált adatokat kell ábrázolni.

- Határozzuk meg az abszorpciós maximumok hullámhosszát a három dietil-tia-cianin és a negyedik festék esetében a grafikon alapján! Számítsuk ki a négy moláris abszorbancia (ϵ_{\max}) értéket a Lambert – Beer-törvény alapján. Határozzuk meg a delokalizált elektronok számát (N) a szerkezet ismeretében, majd a (3) egyenletből számítsuk ki L értékeit. Az adatokat foglaljuk össze az 1. táblázatnak megfelelően.

1. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása.

x	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} ($M^{-1}cm^{-1}$)	N	L (nm)

- Ábrázoljuk az L – x függvényt és az egyenes meredeksége alapján becsüljük meg a szén – szén kötések hosszát! Mindezen adatok birtokában adjuk meg a negyedik festék várható λ_{\max} értékét és ezt vessük össze a kísérletileg mért értékkel. az 1. táblázat fejlécében szereplő mennyiségeket számítsuk ki ez utóbbi vegyületre is a becsült λ_{\max} érték alapján is. A negyedik festék az alábbiak közül való, vagy ezekhez nagyon hasonló:



- Számítsuk ki a dietil-tia-trikarbocianin (x = 3) második abszorpciós sávja maximumának (azaz a legmagasabb betöltött szintről a második legalacsonyabb üres szintre történő gerjesztésnek) várható hullámhosszát is! Van-e bizonyíték a színekben e sáv jelenlétére?
- Magyarazzuk meg az abszorpciós sáv nagyobb energiájú oldalán látható váll(ak) eredetét!

Ellenőrző kérdések

1. Mi a kromofór?
2. Rajzolja fel a gyakorlaton vizsgált festékekben szereplő kromofór szerkezetét!
3. Írja fel az *egydimenziós dobozba zárt elektron* lehetséges energiaszintjeit!
4. Adja meg a legnagyobb energiájú betöltött szintről a legalacsonyabb energiájú üres szintre történő elektronátmenet (HOMO → LUMO) energiáját N számú π -elektront tartalmazó kromofór esetén!
5. Írja fel a legnagyobb energiájú betöltött szintről a második legalacsonyabb energiájú üres szintre történő elektronátmenet energiáját N számú π -elektront tartalmazó kromofór esetén!

6. Adja meg a legalacsonyabb energiájú színeképsáv maximumának hullámhosszát N számú π -elektront tartalmazó kromofór esetén!
7. Mit mond ki a Lambert – Beer-törvény?
8. Hogyan lehet a gyakorlaton meghatározott adatokból megbecsülni a kromofórban lévő szén – szén kötések hosszát?
9. Miért nitrogéntől nitrogénig tekintjük delokalizált állapotúnak a kettős kötések π -elektronpárjait?