

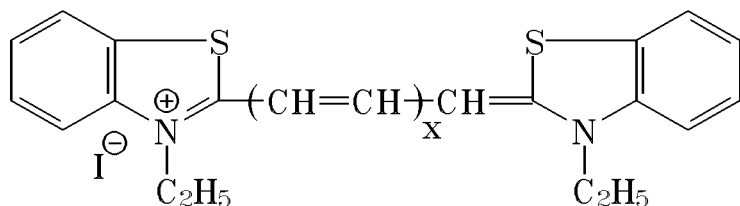
3. gyakorlat

Cianinfestékek látható elnyelési színeképeinek értelmezése

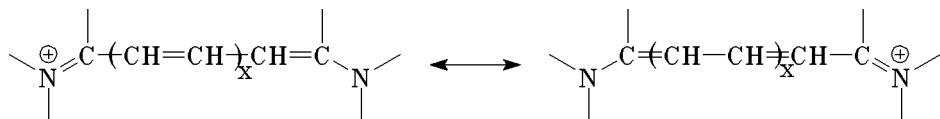
Elméleti alap: Atkins: Fizikai Kémia II., 12.1 és 17.1 fejezet (316–320. és 501–502. oldal)

3.1 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 molekulákban 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:

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}, \quad n=1, 2, 3, \dots, \quad (3.1)$$

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:

$$\Delta E = \frac{(n_2^2 - n_1^2) h^2}{8mL^2} = \frac{(N+1) h^2}{8mL^2} \quad (3.2)$$

A (3.2) 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 $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ összefüggés segítségével (ld. tankönyv), ahol c a fénysebesség vákuumban és h a Planck-állandó:

$$\lambda = \frac{(8mc/h)L^2}{(N+1)}. \quad (3.3)$$

Ezen képlet alapján L ismeretében lehetőségünk van a maximális abszorbanciához tartozó hullámhossz számítására. Miután a gyakorlaton a λ értékét kísérletileg határozzuk meg, a (3.3) egyenlet átrendezésével az L értéke számítható.

3.2 A gyakorlat kivitelezése

3.2.1 A mérés előkészítése

Készítsünk a kiadott dietil-tia-cianin törzsoldatokból 4×10^{-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.

3.2.2 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 küvetták alkalmazásával. A mérés során a következőkre legyünk figyelemmel:

- A küvettákat a mérendő oldat egy-egy cm³-ével háromszor át kell mosni. A méréshez a küvettákat kb. a 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 meghamisítaná 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 meghatározhassuk.
- 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:
 - a. A használt küvettákat abszolút etanollal megtöltjük, majd az egyiket hasonlítónak választva a többi elnyelését megmérjük.
 - b. Az így mért értékeket kivonjuk a cianinfestékek oldataiban mért abszorbanciákból.

Figyelem!

A hasonlító küvette ugyanaz legyen minden mérés során!

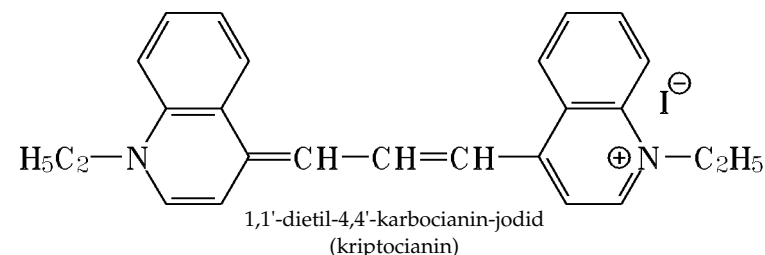
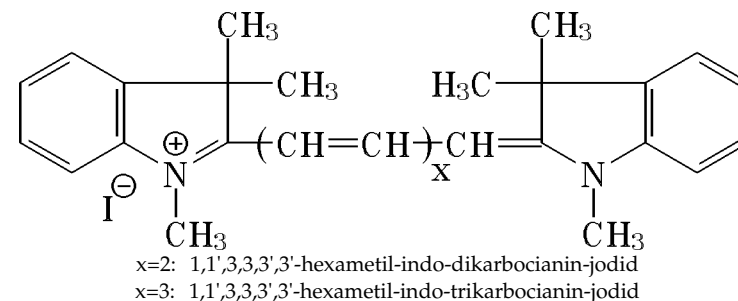
Ha a küvettakorrekcióra szükség van, akkor azt kell előbb elvégezni!

3.2.3 A mérési eredmények értékelése

1. Ábrázoljuk a négy oldat abszorpciós színeképét egy grafikonon! Küvettakorrekció esetén a korrigált adatokat kell ábrázolni.
2. 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 ($\epsilon_{\max}$) értéket a Lambert-Beer törvény alapján. Határozzuk meg a delokalizált elektronok számát (N) a szerkezet ismeretében, majd a (3.3) egyenletből számítsuk ki L értékeit. Az adatokat foglaljuk táblázatba:

x	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\epsilon_{\max}/(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	N	L/nm

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



4. 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 színképben e sáv jelenlétére?
5. Magyarázzuk meg az abszorpciós sáv nagyobb energiájú oldalán látható váll(ak) eredetét!

A jegyzőkönyvhöz mellékelni kell a színeképeket és az L – x diagramot!

Kiskérdések:

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 föl 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 Beer-Lambert 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?