

Vežba 2.4.**APSORPCIONI SPEKTRI KONJUGOVANIH π -ELEKTRONSKIH SISTEMA, PRIMENA SEMO TEORIJE****Kraće teorijske osnove i zadatak vežbe**

Jedinjenja sa alternirajućim dvostrukim i jednostrukim vezama (ili jednostrukim i trostrukim vezama) pokazuju veoma karakteristično spektroskopsko ponašanje. Elektroni u ovakvim sistemima nisu lokalizovani na određenim jezgrama već su slobodni da se kreću duž celog π -elektronskog sistema. Kod linearnih konjugovanih molekula potencijalna energija elektrona se menja duž konjugovanog lanca i najniža je u samoj blizini jezgara a najviša između njih. U određenom stepenu aproksimacije potencijalna energija elektrona se može smatrati konstantnom duž konjugovanog lanca. Približavanjem kraju lanca ona beskonačno raste što daje sliku kretanja elektrona u jednodimenzionoj potencijalnoj jami dužine l .

SEMO (molekulska orbitalna teorija slobodnog elektronskog gasa) teorija je jedna od varijanti MO teorije koja metodom talasne mehanike opisuje elektronsku strukturu molekula i spektrohemijsko ponašanje konjugovanih π -elektronskih sistema. Takođe, SEMO teorija veoma uspešno opisuje spektroskopsko ponašanje većeg broja molekula biljnih pigmenta (poliena, karotenoida, antocijana) kao i molekula sintetičkih bojila (polimetina i cijanina). SEMO teorija se uglavnom primenjuje na linearne π konjugovane elektronske sisteme kod kojih daje dobru korelaciju dužine konjugovanog hromofornog sistema i talasne dužine apsorpcionog maksimuma (jed. 2.1).

$$\lambda = \frac{8m_e l c L}{h} \quad (2.1.)$$

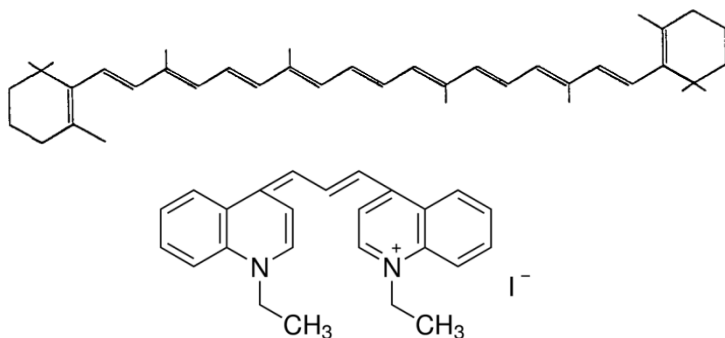
m_e – masa elektrona ($9,109 \times 10^{-31}$ kg)

l – dužina dvostruke veze ($l = 1,39$ Å)

L – dužina konjugovanog sistema

U dosta velikom broju slučajeva SEMO teorija predviđa dobre vrednosti položaja apsorpcionih maksimuma. Odstupanja teorijskih od eksperimentalnih rezultata mogu nastati usled više faktora: *i*) aproksimacije da je potencijal duž lanca konstantan i *ii*) nemogućnosti određivanja prave dužine konjugovanog lanca.

Zadac vežbe je da se analiziraju elektronski spektri molekula nekolicine π -elektronskih sistema (slika 2.6.) i potvrdi mogućnost primene SEMO teorije u izračunavanju talasne dužine a psorpcionih maksimuma.



Slika 2.6 Strukturna formula trans- β -karotena (gore) i 1,1'-dietil-4,4'-karbocijanin jodida (dole)

Instrumenti

Registrujući ULj-VID spektrofotometar, kvarcne kivete dužine optičkog puta $d = 5$ mm i $d = 10$ mm.

Hemikalije

Trans- β -karoten, neka od karbocijaninskih boja (1,1,-dietil-4,4,'-karbocijanin jodid, 3,3'-dietiloksokarbocijanin jodid, 1,1'-dietil-2,2'-karbocijanin jodid), metanol.

Postupak

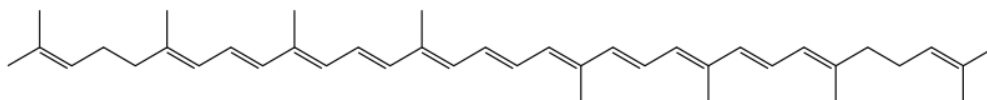
a) Napraviti rastvor *trans*- β -karotena u metanolu približne koncentracije $c \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, a potom snimiti elektronski spektar u oblasti 350-850 nm. Ukoliko intenzitet traka u spektru nije odgovarajući korigovati koncentraciju rastvora ili dužinu optičkog puta.

b) Napraviti rastvore karbocijaninskih boja u metanolu približne koncentracije $c \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, a potom snimiti elektronski spektar u oblasti 300-850 nm. Ukoliko intenzitet traka u spektru nije odgovarajući korigovati koncentraciju rastvora ili dužinu optičkog puta.

Prikaz rezultata merenja i diskusija

1. Primenom jednačine 2.1. izračunati vrednost talasne dužine osnovnog, najdugotalasnijeg, maksimuma i uporediti je sa eksperimentalno određenom vrednošću. Prokomentarisati razloge za eventualna neslaganja ovih rezultata.

2. Izračunati približnu dužinu molekula *trans*-likopena (sl. 2.7.) ako je poznato da se njegov osnovni apsorpcioni maksimum nalazi na $\lambda_{\text{max}} = 474 \text{ nm}$.



Slika. 2.7. Strukturna formula *trans*-likopena

IZVEŠTAJ

Elektronski spektar β - karotena u metanolu

Elektronski spektri karbocijaninskih boja u metanolu

Diskusija