

Widma EPR pochodnych hydrochinonu

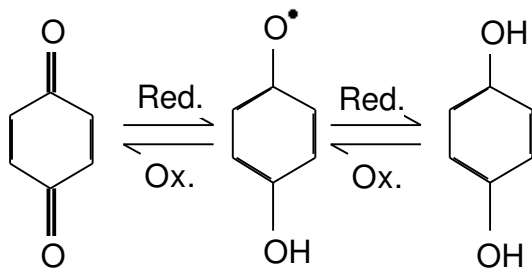
dr Krzysztof Kazimierzuk
Wydział Chemii UW

Cel ćwiczenia

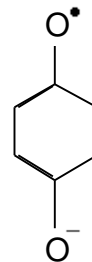
Celem ćwiczenia jest zbadanie przebiegu reakcji pochodnych hydrochinonu przez pomiar sygnału ich produktu przejściowego, będącego wolnym rodnikiem. Pomiaru dokonuje się za pomocą miniaturowego spektrometru EPR Benchtop Micro-ESR o zakresie przemieszczania pola magnetycznego 1180-1262 gaussów i częstotliwości 3.5 GHz.

Układ chinon/hydrochinon

Hydrochinon (benzo-1,4-diol) poddany działaniu utleniaczy może ulec dwustopniowej reakcji utlenienia do chinonu (patrz rysunek 1). Reakcja ta jest ważnym elementem rozmaitych mechanizmów biologicznych, jest także używany jako składnik wywoływacza fotograficznego. Etapem pośrednim jest rodnik półchinonowy, nadający roztworowi żółtawą barwę. W środowisku zasadowym tworzy się stabilniejszy jon rodnikowy (rysunek 2), o charakterystycznej barwie czerwonej. Pochodne hydrochinonu różnią się stabilnością oraz barwą rodników przejściowych.



Rysunek 1: Dwustopniowa reakcja utleniania hydrochinonu.



Rysunek 2: Jon rodnikowy powstający z rodnika półchinonowego w środowisku zasadowym.

Wykonanie ćwiczenia

1. Włącz spektrometr przyciskiem na tylnej ścianie urządzenia
2. Po załadowaniu systemu wystartuj program μ ESR Control Software
3. Przygotuj 5ml 1M roztworu hydrochinonu w izopropanolu. Odmierz 1 ml do osobnego naczynia (fiolki).
4. Przygotuj 1 ml izopropanolu w drugiej fiolce.
5. Dodaj 20 μ l stężonego (10M) roztworu KOH do odmierzonego 1 ml izopropanolu. Napełnij probówkę EPR 150 μ l mieszaniny
6. W menu programu sterującego wpisz nazwę próbki i komentarz
7. Zmień tryb pracy (Run Type) na "Baseline" oraz liczbę rejestracji (Number of Scans) na 1.
8. Zmień zakres przemieszczania na 1180-1220 gaussów.

9. Kliknij "Start Sweep". Upewnij się, że komora rezonansowa jest pusta i naciśnij "OK".
10. Spektrometr dokona autokalibracji. Po jej zakończeniu włóż próbkę i naciśnij "OK".
11. Zmierzone widmo zostanie zapisane w pliku linii bazowej .BAS
12. Zmień tryb pracy na "N Sweeps".
13. Zainicjuj reakcję utleniania przez dodanie 20 μl stężonego (10M) roztworu KOH do przygotowanego wcześniej roztworu hydrochinonu. Wymieszaj. Roztwór powinien przybrać barwę żółtawą.
14. Szybko przenieś 150 μl mieszaniny reakcyjnej do próbki EPR. Nie wkładaj jej do spektrometru!
15. Kliknij "Start sweep". Poczekać aż spektrometr dokona autokalibracji. Po jej zakończeniu włóż próbkę i kliknij "OK"
16. Po rejestracji widma przełącz na zakładkę "Baseline Subtraction". Skalibruj parametry linii bazowej. Kliknij "Save" aby zapisać dane.
17. Wyłącz opcję autokalibracji i rejestruj widmo co ok. 90 sekund. Wykonaj 20 pomiarów. Zwróć uwagę na zmiany intensywności multipletu.
18. Jednocześnie obserwuj zmiany koloru pozostałej mieszaniny reakcyjnej

W miarę możliwości należy powtórzyć pomiary dla innych pochodnych hydrochinonu lub innego rozpuszczalnika (np. metanolu)

Opracowanie wyników

Dla każdej substancji:

1. Opisać warunki rejestracji widm i zinterpretować widma
2. Jakich schematów rozszczepień możemy się spodziewać dla badanego rodnika? Które z nich widać w widmie? Co mówią na temat struktury elektronowej?
3. Wyznacz stałą struktury nadsubtelnej i czynnik Landego (g). Na podstawie relacji McConella wyznacz gęstość prawdopodobieństwa przebywania elektronu na atomach węgla w pierścieniu benzenowym.
4. Sporządź wykres zależności stężenia rodnika od czasu. Skomentuj wyniki uwzględniając możliwe mechanizmy zaniku rodnika.

Wymagania

- Elektronowy magnetyczny moment dipolowy (spinowy i orbitalny), czynnik g , wzór Landego
- Reguły wyboru dla przejść EPR, warunek rezonansu
- Sprzężenie spin elektronu - spin jądra: mechanizmy Fermiego i dipol-dipol
- Struktura nadsubtelna sygnałów EPR, relacja McConnella
- Budowa i działanie spektrometru EPR
- Rodzaje centrów paramagnetycznych – zastosowania spektroskopii EPR
- Selektywność a czułość spektroskopii EPR. Rozkład Boltzmann.
- Przebieg reakcji utleniania hydrochinonu. Wpływ pH.

Literatura

- H. Haken, H.C. Wolf, Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej, PWN 1998, rozdz. 19 (19.1-19.3, 19.8)
- P.W. Atkins, Chemia Fizyczna, PWN 2001, rozdz. 18.10-11