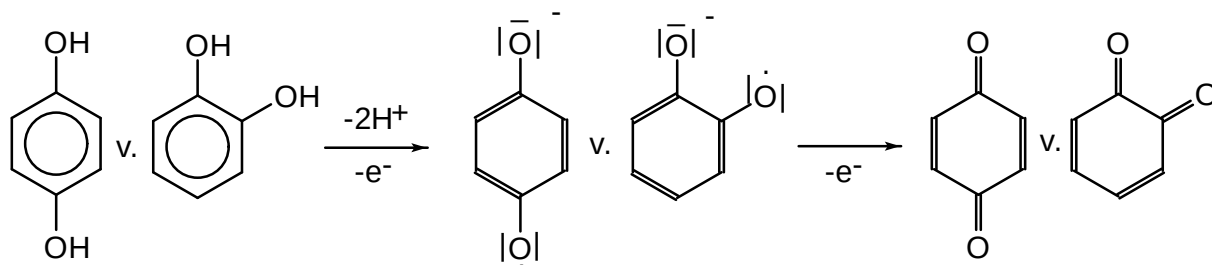


ESR színeképek értékelése és molekulaszervezeti értelmezése

Elméleti alap: Atkins: Fizikai Kémia II., 18.7-18.8, 14.6, 14.10, 15.2–15.8 fejezetek

A gyakorlat során egy párosítatlan elektronnal rendelkező benzoszemikinon gyökanionok ESR-színeképét tanulmányozzák. A kísérleti adatokból nyerhető elektroneloszlást vetik össze a Hückel molekulapálya elmélet alapján számíthatókkal, illetve a gyökanionok alakjának ismeretében felrajzolják az egyes molekulapályákat és azok termdiagramját is.

Elméleti bevezetés Az orto-, vagy para-dihidroxibenzol származékok lúgos közegben oxigén jelenlétében kinonokká oxidálhatók 2 elektron leadásával.



A közti termék egy gyökanion, mely egy párosítatlan elektront tartalmaz és így ESR aktív. A párosítatlan elektron a két oxigénatomnak és a hat szénatomnak a molekula síkjára merőleges p-pályák delokalizációjával kialakult π -rendszeren helyezkedik el.

Az ESR-spektrumok—melyek valójában az abszorpciós görbék első deriváltjai—felvétele állandó frekvenciájú mikrohullámon a mágnesestér változtatásával történik. A pontos mérőfrekvencia meghatározására hitelesítő anyagot, például Mn(II) ionokkal szennyezett MgO standard-et, használnak amelyek spektrumát a mintával együtt veszik fel.

Elektroneloszlás meghatározása ESR-színeképek alapján

Egy szabad elektron spinkvantumszáma $s = 1/2$, mágneses momentuma $\mu = g_e \mu_B \sqrt{s(s+1)}$, ahol $g_e = 2.0023$ a szabad elektron g-tényezője, $\mu_B \equiv eh/4\pi m_e c = 9.274 \cdot 10^{-24}$ J/T a Bohr-magneton, m_e az elektron tömege, e az elektron töltése, és c a fénysebesség. Az elektron mágneses momentumának és a mágneses térnek a kölcsönhatási energiája (Zeeman energia)

$$E = g_e \mu_B m_s B$$

ahol m_s a spin mágneses kvantumszám (értéke $-1/2, 1/2$ lehet) és B a mágneses indukció. (A mágneses indukció SI egysége a tesla, $T = Vs/m^2$, és $1 T = 10^4$ G.) Az így kialakuló két energiaszint között megfelelő energiájú elektromágneses sugárzás hatására átmenet jöhet létre, amelyet ESR-átmenetnek nevezünk, és így a rezonancia-abszorpció feltétele:

$$\Delta E = h\nu = g_e \mu_B B$$

ahol ν a sugárzás frekvenciája és ΔE a Zeeman-szintek különbsége.

Több elektronos atomokban, molekulákban az eredő spinmomentum vektor az egyes elektronok spinmomentumának vektori összege. Az eredő spinkvantumszám n számú párosítatlan elektron esetén $S = n/2$, az eredő spin mágneses kvantumszám (M_S) pedig $-S, -S+1, \dots, S$ értékeket vehet fel. Az atomokban és molekulákban kötött elektronok pályaimpulzusmomentummal is rendelkeznek (kivéve a gömbszimmetrikus s-pályákat), amely szintén hozzájárulhat az eredő spin- és pályamomentumhoz és így a rezonancia-abszorpció feltétele az érvényes kiválasztási szabállyal ($\Delta M_S = \pm 1$) az alábbira módosul

$$h\nu = g\mu_B B \quad (1)$$

ahol g a gyök vagy átmeneti-fém komplex g -tényezője. Ennek értéke—a Zeeman energia és a külső mágneses térerő közötti viszony miatt—jelentősen eltérhet g_e értékétől és a részecske szimmetriájától függően a különböző irányokban más és más lehet (anizotropia) érzékenyen jelezve a párosítatlan elektron molekuláris környezetét. Szerves szabadgyökök esetében g értéke általában kevéssé tér el g_e -től és így kevés molekulaszervezeti információt hordoz.

A párosítatlan elektron kölcsönhatásba kerülhet (pl. delokalizáció révén) a molekulában lévő mágneses momentummal rendelkező magokkal (leggyakrabban protonokkal, $I = 1/2$), így a teljes mágneses energia az elektron illetve a magok Zeeman-energiáinak és az elektron és a magok kölcsönhatásakor kialakuló energiák összege lesz. A magok Zeeman-energiáit nem vesszük figyelembe, mert az ESR-átmenet során mágneses momentumuk nem változik, ezért

$$E = g\mu_B m_S B + \sum a_i m_S m_{Ii}$$

ahol a_i az elektron és az i -edik mag közötti kölcsönhatást leíró hiperfinom csatolási állandó és m_{Ii} az i -edik mag mágneses kvantumszáma (értéke $-I, -I + 1, \dots, +I$ lehet). Ennek következtében az ESR-spektrumban több vonal jelenik meg. Ha egy I magspinnel rendelkező mag lép kölcsönhatásba az elektronnal, $2I+1$ számú azonos intenzitású jel jön létre, mivel a molekulán belül a mag egyforma valószínűséggel töltheti be a különböző mágneses kvantumszámmal jellemzett állapotokat. Több mag kölcsönhatása esetén a jelek relatív intenzitása megegyezik a megfelelő energiaszintek elfajultságával. Ha például a gyökben n_H számú ekvivalens proton van, akkor a spektrumban $(n_H + 1)$ számú vonal jelenik meg egymástól egyenlő a távolságban, melyek relatív intenzitása a következőképpen adható meg:

$$I_{MI} = \frac{n_H!}{(n_H/2 + M_I)! (n_H/2 - M_I)!}$$

ahol $M_I = \sum m_{Ii}$ az eredő magmágneses kvantumszám, értéke $-n_H/2, -n_H/2 + 1, \dots, n_H/2$.

Szerves szabadgyökök esetében McConnell kimutatta, hogy egy szénatommal kötésben lévő hidrogén mérhető a_H hiperfinom csatolási állandója arányos a szénatomon levő ρ_π párosítatlan elektronspin sűrűséggel

$$a_H = Q\rho_\pi \quad (2)$$

ahol Q empirikus állandó és értéke aromás szénhidrogénekénél 20–30 G. Ezt az összefüggést ki lehet terjeszteni egy aromás rendszerben lévő szénatomhoz kapcsolódó szubsztituens első szénatomján lévő hidrogén hatására is, ilyenkor általában a $Q = 28\text{G}$ értékkel számolnak, ha nem áll rendelkezésre más független kísérleti adat. A hiperfinom csatolási állandók alapján tehát következtetni lehet a szabadgyökökben levő elektroneloszlásra.

Elektroneloszlás számítása a Hückel-féle molekulapálya elmélet alapján

A Hückel-féle közelítés a legegyszerűbb LCAO-MO módszer. Alapfeltételezése, hogy a σ - és a π -pályák teljesen szeparálhatóak, azaz a π -pályák elektronjai a σ -kötések változatlan, merev vázán, az utóbbitól függetlenül tanulmányozhatóak. A π -elektronokra felírhatjuk a Schrödinger-egyenletet

$$\hat{H}_\pi \psi = E_\pi \psi \quad (3)$$

ahol $\hat{H}_\pi$ a π -elektronok Hamilton operátora és E_π a π -pályák energiája. Az LCAO-MO módszer alapján a π -molekulapályák felírhatóak az egyes atomokhoz tartozó $2p$ atomi pályák (ϕ_i) lineáris kombinációjaként

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i \quad (4)$$

ahol n a delokalizációban résztvevő $2p$ pályák száma, és c_i az adott atomi pálya hozzájárulása. A variációs elv alapján a molekulapálya energia

$$E_\pi = \frac{\int \psi \hat{H}_\pi \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad (5)$$

legkisebb értéket kell keresnünk, azaz azokat az értékeket, ahol $\partial E_\pi / \partial c_i = 0$ minden i -re nézve. Felhasználva a (4) egyenletet a következő szekuláris egyenletrendszerhez jutunk

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E_\pi S_{11} & H_{12} - E_\pi S_{12} & \dots & H_{1n} - E_\pi S_{1n} \\ H_{21} - E_\pi S_{21} & H_{22} - E_\pi S_{22} & \dots & H_{2n} - E_\pi S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - E_\pi S_{n1} & H_{n2} - E_\pi S_{n2} & \dots & H_{nn} - E_\pi S_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = 0 \quad (6)$$

illetve mátrixformában

$$\mathbf{H}\vec{c} - E_\pi \mathbf{S}\vec{c} = 0$$

ahol $H_{ij} = \int \phi_i \hat{H}_\pi \phi_j d\tau$ a $\mathbf{H}$ mátrixot definiáló Coulomb és rezonanciaintegrálokat jelenti és $S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau$ az átfedési integrálokat adja meg, ha $i \neq j$. Mivel az atomi pályák hullámfüggvényei a (4) egyenletben normáltak, $S_{ii} = 1$.

A $\mathbf{H}$ mátrix elemeit tovább egyszerűsíthetjük Hückel módszere szerint:

- Minden átfedési integrál értéke nulla, azaz $S_{ij} = 0$ ha $i \neq j$
- A Coulomb-integrálok értéke (H_{ii}) csak az atomoktól függ (szénatomra $H_{ii} = \alpha < 0$)
- Csak a szomszédos atomok rezonanciaintegrálja lehet 0-tól különböző (két szomszédos szénatomra $H_{ij} = \beta < 0$)

A Hückel módszer kiterjeszthető heteroatomot tartalmazó molekulákra is, a megfelelő Coulomb és rezonancia integrálok módosításával, pl. oxigénre

$$\alpha_O = \alpha + k_1 \beta, \quad \beta_{C-O} = k_2 \beta \quad (7)$$

ahol k_1 az elektronegativitási paraméter, ami megadja az oxigénatom szénatomtól eltérő elektronegativitását a Pauling-féle skálán, és k_2 a kötés paraméter, ami a C–O kötés C–C kötéstől való eltérését jellemzi.

Fenti egyszerűsítésekkel a (6) egyenletrendszer mátrix alakban

$$\mathbf{H}\vec{c} = E_\pi \vec{c} \quad (8)$$

lesz, ahol az $n \times n$ -es négyzetes $\mathbf{H}$ mátrix tartalmazza a H_{ij} értékeket, az n -dimenziójú $\vec{c}$ vektor pedig a molekulapályában szereplő c_i együtthatókat. Az egyenlet a lineáris algebrából jól ismert sajátérték probléma; jelen esetben az E_π pályaenergia a $\mathbf{H}$ mátrix sajátértéke, a $\vec{c}$ vektor pedig az egyes sajátértékekhez tartozó sajátvektor. A $\mathbf{H}$ mátrix ismeretében tehát egyértelműen meghatározhatjuk az n db sajátértéket, azaz a π -pályák energiáit, és a hozzátartozó sajátvektorokat, azaz az atomi pályák együtthatóit, a (8) sajátérték egyenlet megoldásával. A π -pálya energiákat növekvő sorrendbe rakva meghatározhatjuk a molekulapályák termdiagramját és a π -elektronok számának ismeretében meghatározhatjuk, hogy a párosítatlan elektron melyik pályán helyezkedik el alapállapotban. Ezen a molekulapályán az i . atomon az elektronsűrűsége egyszerűen megadható a megfelelő p-pálya együtthatójából az alábbi összefüggés alapján

$$\rho_\pi = c_i^2 \quad (9)$$

mivel az átfedési integrálok nullák.

Szimmetria és az elektronszerkezet

A molekulák alakja az elektronszerkezetnek az eredménye, ugyanis stabilis rendszereknél az egyensúlyi magkonfigurációban a rendszer elektronenergiájából és a mag-mag tasztítás energiájából származó összeg minimális. A fentiek alapján viszont az alakot létrehozó elektronszerkezetnek

ugyanazokkal a térbeli szimmetriatranszformációs tulajdonságokkal kell rendelkeznie, mint az eredménynek, a molekulának magának. Ugyanennek igaznak kell lennie a másik oldalról is, azaz az elektronszerkezetet leíró függvényeknek, a molekulapályáknak szintén rendelkezniük kell az elektronszerkezetre jellemző szimmetriatulajdonságokkal. Amennyiben a leírás helyes, belátható, hogy az alak, az elektronszerkezet és az azt leíró függvények között a szimmetria szempontjából kölcsönös izomorfának kell fennállnia, és ezért nyerhetünk adatokat a molekula elektronszerkezetéről illetve az azt leíró függvényekről is, a molekula alakjának tanulmányozásával.

A mérési eredmények értékelése

A. ESR-színképek kiértékelése

1. Ha a kiadott spektrum nem tartalmazza a Mn(II) standardot, az oktató adja meg a mérési frekvencia értékét, egyébként a 3. és 4. Mn(II)-vonal felénél a $g = 2.0064$, amiből a mérési frekvencia a $\nu = g\mu_B B/h$ összefüggés alapján számolható ($1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$).
2. Határozza meg a benzoszemikín szerkezetét az ESR spektrum hiperfinom szerkezete (a vonalak száma és relatív intenzitásuk) alapján! Vegye figyelembe, hogy a C és a O magspinje 0, míg a H $I = 1/2$ magspinnel rendelkezik.
3. Határozza meg a g -tényezőt és a hiperfinom csatolási állandó(ka)t!
A g -tényező az (1) egyenlet átrendezéséből számítható a ν mérési frekvencia és a spektrum középpontjához tartozó mágneses indukció (B) ismeretében. A csatolási állandókat az intenzitás-mágneses indukció görbén a megfelelő csúcsok közti távolság, azaz a derivált görbén a 0 intenzitáshoz tartozó mágneses indukciók közti különbség adja meg gauss (G) egységben.
4. A McConnell egyenlet (2) alkalmazásával számolja ki a hidrogénatomokkal kötésben lévő szénatomokon lévő elektronspin sűrűséget!

B. Hückel módszer alkalmazása

A reakcióban kialakuló gyökanion π -elektronrendszerének kialakításában a 6 C és 2 O atomon levő, a molekula síkjára merőleges p-pályákon levő elektronok vesznek részt. A (8) egyenlet megoldása tehát 8 db molekulapályát eredményez.

1. Számozza meg a molekula π -rendszerét alkotó atomokat, és építse fel a π -rendszerhez tartozó $\mathbf{H}$ mátrixot az ESR-színkép értékelése során kapott molekulaserkezet ismeretében. Az oxigénre vonatkozó Coulomb és rezonancia integrál értéke para-benzoszemikín származék esetében $k_1 = 1.1\text{--}1.3$ és $k_2 = 1.5\text{--}1.7$, míg orto-benzoszemikín származék esetében $k_1 = 1.9\text{--}2.2$ és $k_2 = 1.3\text{--}1.7$ között van. A számításokhoz használandó pontos értéket az oktató adja meg.

Mivel a $\mathbf{H}$ mátrix sajátvektora független α és β értékétől és a π -elektronrendszer jellemzéséhez a molekulapályák egymáshoz viszonyított energiáinak ismerete elégséges, a gyakorlaton a (8) egyenletet átranzformáljuk az α és β értékétől független

$$\mathbf{H}' \equiv \left(\frac{\mathbf{H}}{\beta} - \frac{\alpha}{\beta} \mathbf{I} \right) \quad (10)$$

mátrix definiálásának segítségével a $\mathbf{H}'\vec{c} = \lambda\vec{c}$ alakra, ahol $\mathbf{I}$ az egyégmátrix és $\lambda = (E_\pi/\beta - \alpha/\beta)$. Az így definiált $\mathbf{H}'$ mátrix sajátvektora tehát ugyanaz mint a $\mathbf{H}$ mátrixé, azaz tartalmazza az atomi pályák hozzájárulási együtthatóit, míg a λ sajátértékből E_π egyszerűen kifejezhető α és β függvényeként.

2. Írja fel a $\mathbf{H}$ mátrix ismeretében $\mathbf{H}'$ mátrixot és numerikus módszerrel számolja ki a $\mathbf{H}'$ mátrix sajátértékeit és a hozzájuk tartozó sajátvektorokat, mivel a $\mathbf{H}'$ mátrix már csak számokat tartalmaz. A művelethez HUCKEL nevű segédprogram áll rendelkezésre, de bármely más kereskedelmi vagy ingyenes program is alkalmazható a számoláshoz (Maple, Mathematica, ...).

3. A λ sajátértékekből határozza meg a nyolc π -pálya energiáját (E_π) α és β függvényeként és rangsorolja őket növekvő energia szerint.
4. A π -rendszert alkotó elektronok számából a kiépülési elv alapján határozza meg, hogy a párosítatlan elektron melyik π -pályán tartózkodik.
5. A kapott molekulapályát alkotó egyes atomi p-pályák hozzájárulásaiból a (9) egyenlet alapján határozza meg a párosítatlan elektronspin sűrűséget az egyes atomokon.
6. Hasonlítsa össze az eredményt az ESR-spektrumból meghatározott elektronspin sűrűség értékkel.

C. Szimmetria vizsgálat

1. Határozza meg a molekula szimmetriaelemeit és a kiadott folyamatára segítségével állapítsa meg az ESR-spektrum kiértékeléséből ismert gyökanion pontcsoportját.
2. A delokalizált rendszert képező, a molekula síkjára merőleges p-pályákat (a 6 C-atomon és 2 O-atomon), mint bázisokat felhasználva, határozza meg a pontcsoporthoz tartozó szimmetriaműveletek karakterét (χ^R), mely a szimmetriaműveleteket reprezentáló mátrix spúrja, és foglalja az eredményt az alábbi táblázatba:

	E	...	...	...
$\Gamma(8p)$	8	...	...	...

A feladathoz az oktató ad karaktertáblázatot és segít a pontos tengelykijelölésben.

3. Redukálja ki a kapott reprezentációt irreducibilis reprezentációkra az alábbi képlet alapján:

$$C_i = \frac{1}{h_r} \sum_{R=1}^M \chi_i^R \chi_i^R C^R$$

ahol C_i az adott irreducibilis reprezentáció előfordulásának száma, χ^R az R művelethez tartozó karakter, χ_i^R az R művelethez tartozó karakter az adott irreducibilis reprezentációban, C^R az osztálybeli műveletek száma és h_r a csoport rendje és M a műveletosztályok száma. (Ne felejtsük el, hogy a megjelenő irreducibilis reprezentációk számának összege 8!)

4. Rajzolja fel a Hückel-közelítéssel kapott molekulapályákat az atomi pályák hozzájárulásait (azaz együttthatóit) figyelembevéve úgy, hogy a nagyobb abszolútértékű együttthatót nagyobb lebenyekkel, a kisebbet kisebb lebenyekkel reprezentálja és az előjelek a lebenyek előjelének a molekula síkjához viszonyított orientációját mutassák.
5. A pontcsoporthoz tartozó szimmetriaműveleteket elvégezve az egyes molekulapályákon, állapítsa meg, hogy azok melyik irreducibilis reprezentációhoz tartoznak.
6. A felrajzolt molekulapályákon jelölje az erősítő és gyengítő interferenciájú átfedéseket. Vizsgálja meg, hogy van-e összefüggés azok relatív száma és a pálya energiája között.
7. Az atomi- és a molekulapályák energiáinak és szimmetriáinak ismeretében rajzolja meg a molekula π -pályáinak energiadiagramját. A diagram szélein tüntesse fel a π -rendszert létrehozó atomi pályákat is, amelyek energiáira az (5) egyenlet szén- és oxigénatomra történő alkalmazásával α illetve α_O adódik. Helyezze fel az elektronokat, és kösse össze a molekulapályákat az azt felépítő atomi pályákkal. Az ábrán jelölje meg az egyes pályák energiáját és szimmetriáját is. Húzza be az átlagos atomi pálya energia szintet, ami alapján eldönthető melyik π -pálya kötő és melyik lazító. Jelölje meg csillaggal a lazítókat.

1. Írja fel a szabadelektron Zeeman-energiáját mágneses térben! Mi a rezonancia feltétele?
2. Jellemezze az ESR spektrum egyetlen I spinű mag által létrehozott hiperfinomszerkezetét (vonalak száma, intenzitása)! Mi a csatolási állandó?
3. Jellemezze az ESR spektrum n számú $I=1/2$ spinű mag által létrehozott hiperfinomszerkezetét (vonalak száma, intenzitása)!
4. Definiálja a McConnell egyenletet! Mire alkalmazzák?
5. Foglalja össze néhány mondatban a variációs elv lényegét!
6. Definiálja a Coulomb, a rezonancia és az átfedési integrált! A Hückel módszer milyen közelítéseket alkalmaz ezek értékeire?
7. Hogyan határozza meg a gyakorlaton a Hückel módszer segítségével a gyökanionban levő párosítatlan elektron eloszlását?
8. Mi a szimmetriaművelet? Sorolja fel típusait, melyek segítségével a molekulák szimmetriája leírható!
9. Mit ad meg az adott bázison végrehajtott szimmetriaművelet karaktere?
10. Mit mutatnak meg a karaktertáblák első oszlopában (az egységművelet alatt) lévő karakterek?
11. Mely szimmetriaműveletek sorolhatók egy osztályba?