

MOLEKULOVÁ SPEKTRA

Obecné zákonitosti

Molekulová spektroskopie - studuje interakci (látek) molekul s elektromagnetickým zářením. Poskytuje informace o struktuře molekul, navazuje na kvantovou mechaniku.

Elektromagnetické záření

a) jako vlnění

$$c = \lambda \cdot \nu$$

c... rychlost šíření vlnění (ve vakuu $c_0 = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$)

λ ... vlnová délka

ν ... kmitočet (frekvence) - používá se $10^6 - 10^{18} \text{ Hz}$

b) jako proud částic

$$E = h \cdot \nu$$

h ... Planckova konstanta
 E ... energie jedné částice

Interakce elmag. záření s molekulami

Atomy a molekuly existují v diskrétních energetických stavech. Při přechodech mezi těmito stavy dochází k pohlcování (absorpci) nebo uvolňování (emisi) energie. Pro absorpci či emisi energie ve formě fotonu platí: $\Delta E = h \cdot \nu$

ν ... frekvence absorbovaného nebo emitovaného záření

Celkovou změnu energie molekuly můžeme rozložit na příspěvek elektronový, vibrační a rotační:

$$\Delta E = \Delta E_{EL} + \Delta E_{VIB} + \Delta E_{ROT}$$

$$\Delta E_{EL} \gg \Delta E_{VIB} \gg \Delta E_{ROT}$$

Rotační spektra (IR)

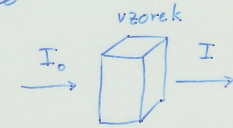
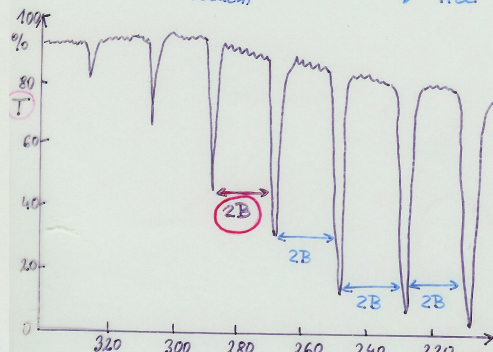
$\Delta E_{rot} \rightarrow$ změny rychlosti rotace molekuly

ΔE_{ROT} je malé \Rightarrow vln. délka je velká \Rightarrow měření je prováděno v infračervené oblasti.

Nutná podmínka vzniku rotačního spektra: $\vec{\mu} \neq 0$

H_2 ... nemá rotační spektrum, $\vec{\mu}_{H_2} = 0$

HCl ... má rotační spektrum, $\vec{\mu}_{HCl} \neq 0$



$$T = \frac{I}{I_0} (100\%)$$

transmittance

B ... rotační konstanta molekuly

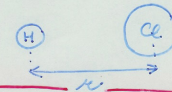
Pro vzdálenost dvou čar ve spektru platí: $\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} = 2B$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I \cdot c}$$

c ... rychlost světla, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

I ... moment setrvačnosti molekuly

Pro HCl : $I = \frac{m_H \cdot m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} \cdot r^2$



Z naměřené hodnoty B a známých hmotností atomů lze vypočítat vzdálenost atomů. Pk:

Pro HCl : $B = 10,5922 \text{ cm}^{-1} = 1059,22 \text{ m}^{-1}$, $A_r(H) = 1,008$

$A_r(Cl) = 35,453$, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$

Určete vzdálenost atomů H - Cl

$$\frac{h}{8\pi^2 I c} \Rightarrow I = \frac{h}{8\pi^2 B c} = 2,64 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

$$m_H = \frac{A_r(H)}{N_A} = 1,674 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \quad m_{CC} = 5,887 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$= \frac{m_H \cdot m_{CC}}{m_H + m_{CC}} \cdot r^2 \Rightarrow 2,64 \cdot 10^{-47} = \frac{1,674 \cdot 10^{-27} \cdot 5,887 \cdot 10^{-26}}{1,674 \cdot 10^{-27} + 5,887 \cdot 10^{-26}} \cdot r^2$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}; 1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} \quad r = 1,2745 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,2745 \text{ \AA}$$

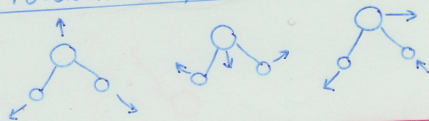
rotacevní spektroskopie je nejpresnější metoda určení meziatomových vzdáleností!

vibrační spektra (IR)

$E_{vib} \gg \Delta E_{rot}$: \Rightarrow Dodáme-li molekule tolik energie, aby mohla měnit své vibrační stavy, má dost energie i na změny rotačních stavů. Vzniklá spektra sobě sčítají oba efekty \Rightarrow neexistují čistě vibrační spektra.

Mluvíme o vibračně-rotacích spektrech.

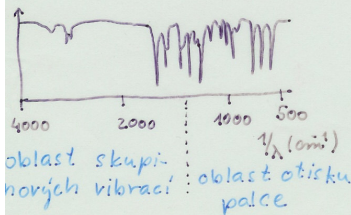
vibrace molekuly H_2O :
(příklady)



vnitřní podmínka vzniku vibračních spekter: $\vec{\mu} \neq 0$

interpretace vib-rot. spekter:

- oblast skupinových vibrací (4000-1400 cm^{-1})
- oblast otisku palce (pod 1400 cm^{-1})



oblast skupinových vibrací: je zde málo pásů. Podle tabulek je možno jednotlivé pásy přiřadit funkcím skupinám.

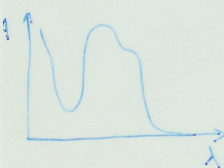
- Př:
- OH : $\frac{1}{\lambda} \in (3500; 3000) \text{ cm}^{-1}$
 - C≡C : $\frac{1}{\lambda} \in (2400; 2100) \text{ cm}^{-1}$
 - C=O : $\frac{1}{\lambda} \in (1850; 1650) \text{ cm}^{-1}$
- } slouží k důkazu funkčních skupin (organická kvalitativní analýza).

oblast otisku palce: složité spektrum, mnoho pásů. V atlase spekter najdeme látku, která má stejné spektrum (otisk palce): slouží k jednoznačné identifikaci látek.

vedení měření: Kyveta = problém. Musí co nejméně absorbovat IR záření. Používají se kyvety z NaCl, KBr, AgCl - ale nesmí být rozpouštědlem voda (NaCl a KBr jsou dobře rozpustné).

Elektronová spektra (UV, VIS)

Jde o přeskoky elektronů mezi různými orbitály. Energie k tomu potřebná je velmi velká \Rightarrow efekty nastávají u krátkých vlnových délek (viditelné a ultrafialové světlo). Protože $\Delta E_{el} \gg \Delta E_{vib} \gg \Delta E_{rot}$ nastávají všechny 3 efekty současně \Rightarrow spektra jsou „rozmazaná“, ne ostrá jako v IR oblasti.



$$A = -\log T$$

T... transmittance
 $T = \frac{I}{I_0}$
 A... absorbanca

Plati Lambertův - Beerův zákon: $A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c$
 (1760) (1852)

ϵ_{λ} ... molární absorpční koeficient (= tabelovaná konstanta pro danou látku) - závisí na vlnové délce ($\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$)

l ... optická dráha (cm) = tloušťka kyvety

c ... molární koncentrace (mol l^{-1})

A_{λ} ... absorpance (bezrozměrné číslo).

Pro směs více látek: $A_{\lambda} = l \cdot \sum_i (\epsilon_{\lambda,i} \cdot c_i) = \sum_i A_{\lambda,i}$

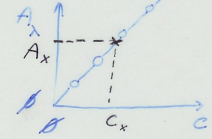
Aplikace absorpční spektrofotometrie:

1) Kvalitativní analýza

Naměřené spektrum porovnáme se spektry známých látek (má se nepoužívá)

2) Kvantitativní analýza

a) pomocí kalibrace (nepotřebujeme znát ϵ_{λ})



b) pomocí vztahu $A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} l c$: ϵ_{λ} zjistíme z literatury, nepotřebujeme kalibrační křivku. Používáme v případě, že máme málo vzorků a nemůžeme kalibraci provést.

Př: DNA označovaná poly d(A-T) má $\epsilon_{260\text{nm}} = 6640 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$ (cena 1g poly d(A-T) je 4 000 000 Kč). Určete molární koncentraci roztoku této látky, je-li její absorpance při 260 nm ...

$$A_{260} = \epsilon_{260} \cdot l \cdot c$$

$$0,700 = 6640 \cdot 1 \cdot c \Rightarrow c = 1,054 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Fluorescenční analýza

1) Co se děje po ozaření vzorku (obecně) Princip: Vzorek ozaříme světlem. Ten absorbuje záření o určité vlnové délce (a odpovídající energii) → absorpční spektrum (viz předchozí výklad). Tuto přijatou energii vzorek opět odvádí do okolí, a to:

- a) ve formě tepelné energie (vzorek se zahřeje)
- b) energie se využije na disociaci vazeb (→ fotochemická reakce)
- c) ve formě světelné energie
- d) světlo je rozptýleno na kalmém koloidním roztoku → nefelometrie, turbidimetrie

Princip fluorescence

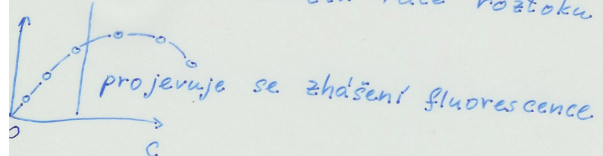
e) část energie přešla na teplo, zbytek kyle vzorkem vyzařen do všech stran (tedy i do směru kolmého ke směru vstupujícího záření). Toto emitované záření má nižší energii než záření vstupující - a tedy i delší vlnové délky. → fluorescence = jev, kdy se látka po ozaření sama stává zdrojem záření, ale o jiné vlnové délce než původní (excitující) záření.

Fluoreskují: zejm. aromatické a heterocyklické sloučeniny se skupinami: -OH, -NH₂, -OCH₃, -N(CH₃)₂. Naopak skupiny: -NO₂, -CN, -COOH, -SO₃H, halogeny, ...

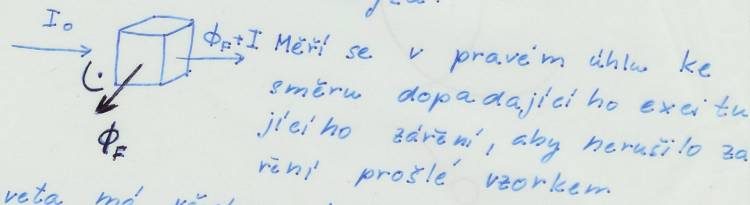
$$\Phi_{F\lambda} = k \cdot \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c$$

Platí pro $\epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c \leq 0,05$

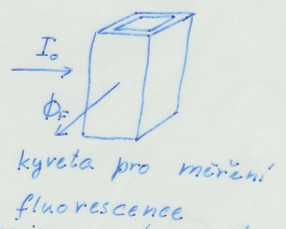
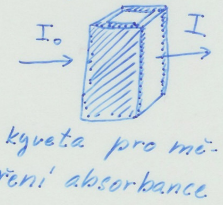
$\Phi_{F\lambda}$... fluorescenční zářivý tok při zvolené vlnové délce λ_2 vystupujícího záření
 k ... konstanta úměrnosti
 ϵ_{λ} ... molární absorpční koeficient při ven. délce λ
 l ... optická dráha
 c ... molární koncentrace roztoku



aplikace: kvantitativní analýza:



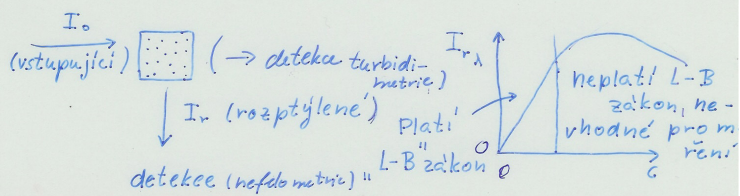
Kyvetka má všechna 4 okénka lesklá a vždy má čtvercový průřez.



Stanovení Al po reakci s morinem (zelená fluorescence)
 Stanovení chininu v prostředí H_2SO_4 - modrá

Nefelometrie a turbidimetrie

Při průchodu záření jemnou suspenzí nebo koloidním roztokem nastává na částicích mikrodisperze rozptyl a záření je vidět i při bočním pozorování (= Tyndallův jev). Tato skutečnost se využívá při nefelometrických měřeních.



$$I_{r\lambda} = k_{\text{konst}} \cdot l \cdot c$$

(období L.-B. zákona)

Uspořádání a kyvety jsou stejné jako při fluorimetrii

Při stanovení chloridů: sraží se pomocí $AgNO_3$ a tvoří pak jemný zkal.

Princip NMR - nukleární magnetická rezonance

NMR = nová, moderní, elegantní a velmi používaná metoda studia struktury látek.

Princip: Elektrony rotují kolem vlastní osy. Tento pohyb nazýváme spin. Podle směru rotace (\leftarrow \rightarrow) nabývá hodnot $+\frac{1}{2}$ nebo $-\frac{1}{2}$. Také nukleony (= protony, neutrony) mají spina pro jejich uspořádání v jádře platí podobné zákony jako pro uspořádání elektronů v el. obalu. Nukleony se také párují = tvoří dvojice s opačným spinem: $\uparrow\downarrow$. Taková nukleonová dvojice má nulový spin.

=> Nenulový celkový spin mají jen jádra takových atomů, kde je lichý počet protonů nebo neutronů (nemohou se beze zbytku spárovat) - a je-li látka obsahující tyto atomy mají NMR spektra. Jedná se např. o atomy:

| atom (izotop) | celkový jaderný spin | zastoupení izotopu v přírodě | relativní citlivost NMR signálu |
|----------------------------|----------------------|------------------------------|---------------------------------|
| ^1H (1p, 0n) | 1/2 | 99,984% | 0,9998 |
| ^{13}C (6p, 7n) | 1/2 | 1,108% | $1,76 \cdot 10^{-4}$ |
| ^{14}N (7p, 7n) | 1 | 99,63% | $1,01 \cdot 10^{-3}$ |
| ^{31}P (15p, 16n) | 1/2 | 100,0% | 0,0663 |

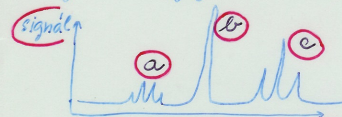
7 Přírodní ^{12}C (6p, 6n, 98,89%) NMR spektra neposkytuje!

Při umístění látky do magnetického pole se σ_{14} spiny zorientují tak, aby vzorek měl co nejmenší energii. Při ozáření tohoto vzorku elektromagnetickým zářením o vhodné energii dojde k tzv. rezonanci: vzorek toto záření absorbuje a použije na změnu spinu jádra.

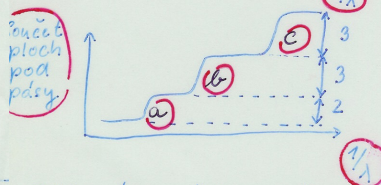
Atomy odlišných prvků rezonují při výrazně odlišných frekvencích (vln. délkách) lemag. záření. => měříme např.: ^1H -NMR spektra, ^{13}C -NMR spektra, ^{14}N -NMR spektra, ^{31}P -NMR spektra.

Základy interpretace ^1H -NMR spektra

Př: Máme sloučeninu o sumárním vzorci $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ a známe její ^1H -NMR spektrum. Úkolem je zjistit její racionální vzorec.



Sledujeme: - počet pásů
- polohu pásů
- šířku pásů
- součet ploch pod pásy

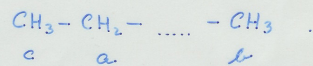


Zjistili jsme, že součet ploch pod skupinami pásů a, b, c je v poměru (a):(b):(c) = 2:3:3.

Celkový počet protonů ve sloučenině (8) se tedy rozdělí do 3 skupin obsahujících 2, 3 a 3 atomy H, v molekule tedy budou skupiny $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$.
a b c

Signal "b" není rozštěpený, jedna skupina -CH₃^{0.15}
tedy bude vzdálená (izolovaná) od zbyvajících
skupin -CH₂, -CH₂.

Signály "a", "c" jsou rozštěpené, skupiny -CH₂, -CH₂-
tedy budou vedle sebe. Molekula tedy bude
vypadat nějak takto:



Potřebujeme ještě zařadit jeden atom C a O
(sum. vzorec C₄H₈O), což je v daném případě
možné už jen jako $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$.

Vzorec sloučeniny je tedy $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH}_3$.

U jednoho vzorku můžeme změřit více druhů spek-
ter (¹H, ¹³C, ¹⁴N, ³¹P) a při interpretaci využít
všechny získané informace.

! Nepotřebujeme atlas spekter!