

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Studijní obor: Chemie pro víceoborové studium - biologie



Studium sloučenin pomocí infračervené
spektroskopie – tvorba knihovny spekter vybraných
sloučenin

Bakalářská práce

Vedoucí práce:

Mgr. Alena Šimová, Ph.D.

Mgr. Peter Antal, Ph.D.

Autor práce:

Tereza Kulíšková

Jméno autora: Tereza Kulíšková
Název práce: Studium sloučenin pomocí infračervené spektroskopie – tvorba knihovny spekter vybraných sloučenin
Název práce v angličtině: Study of compounds using infrared spectroscopy – creation of spectral library for selected compounds
Druh práce: Bakalářská
Katedra: Katedra anorganické chemie
Vedoucí práce: Mgr. Alena Šimová, Ph.D.
Mgr. Peter Antal, Ph.D.
Rok obhajoby: 2019

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zaměřuje na vytvoření knihovny IR spekter převážně organických sloučenin s doplněním o několik sloučenin anorganických. Látky byly měřeny ATR metodou na infračerveném spektrometru Thermo Nicolet Nexus 670. Ve finále bylo změřeno 286 spekter, a to jak od látek komerčně dostupných, tak i od nově syntetizovaných sloučenin, které byly poskytnuty členy Katedry anorganické chemie. Hlavním výstupem celé bakalářské práce je pak vlastní knihovna IR spekter uvedená v příloze.

Klíčová slova: infračervená spektroskopie, knihovna spekter, spektrální metody
Počet stran: 43
Jazyk: čeština

Author's name: Tereza Kulíšková
Title: Study of compounds using infrared spectroscopy – creation of spectral library for selected compounds
Type of thesis: Bachelor
Department: Department of Inorganic Chemistry
Supervisor: Mgr. Alena Šimová, Ph.D.
Mgr. Peter Antal, Ph.D.
The year of presentation: 2019

ABSTRACT

The bachelor thesis is focused on creation of spectral library - mostly organic compounds, but there are also included inorganic compounds. ATR method on infrared spectrometer Thermo Nicolet Nexus 670 was used. Finally 286 spectras were measured including commercially available chemicals and new-synthesised compounds, which were provided by members of Department of Inorganic Chemistry. The main output of the bachelor thesis is the original spectral library, which is listed in appendix.

Keywords: infrared spectroscopy, spectral library, spectral methods
Number of pages: 43
Language: Czech

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci *Studium sloučenin pomocí infračervené spektroskopie – tvorba knihovny spekter vybraných sloučenin* sepsala samostatně pod vedením Mgr. Aleny Šimové, Ph.D. a Mgr. Petera Antala, Ph.D. V práci jsem uvedla veškeré použité zdroje, jejichž celkový soupis je v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne:

vlastnoruční podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

Úvodem bych chtěla poděkovat vedoucí Mgr. Aleně Šimové, Ph.D. za vedení, trpělivost, ochotu a cenné rady v průběhu vypracovávání celé práce. Dále Mgr. Peteru Antalovi, Ph.D. za pomoc s jejím dokončením, za vstřícný přístup a vysvětlení některých měřicích technik. Také děkuji Evě Zahradníkové za podporu, pomoc a její postřehy k práci. Následně doc. Ing. Radovanu Herchelovi, Ph.D. za umožnění vypracování práce na Katedře anorganické chemie a poděkování náleží rovněž členům Katedry anorganické chemie za poskytnuté vzorky a vytvoření příjemného pracovního prostředí.

OBSAH

ÚVOD A CÍLE PRÁCE	8
1. TEORETICKÁ ČÁST	9
1.1. SPEKTRÁLNÍ METODY	9
1.1.1. Rozdělení spektrálních metod.....	10
1.1.2. Spektrum elektromagnetického záření.....	11
1.2. INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	12
1.2.1. Princip infračervené spektroskopie.....	12
1.2.2. Vibrační pohyb	13
1.2.2.1. Harmonický oscilátor	13
1.2.2.2. Vibrační přechody	15
1.2.2.3. Anharmonický oscilátor	15
1.2.2.4. Víceatomové molekuly.....	16
1.2.2.5. Infračervené spektrum	17
1.2.2.6. Vibrace molekul a teorie grup	18
1.3. TECHNIKY MĚŘENÍ.....	21
1.3.1. Transmisní techniky.....	21
1.3.1.1. Plynné vzorky	21
1.3.1.2. Kapalně vzorky.....	21
1.3.1.3. Pevné vzorky	22
1.3.2. Reflexní techniky	22
1.3.2.1. Spekulární reflektance	23
1.3.2.2. Difúzní reflektance (DRIFTS).....	23
1.3.2.3. Zeslabená totální reflexe (ATR)	23
1.4. KNIHOVNY IR SPEKTER.....	26
1.4.1. Knihovna: ir-spektra.com	26
1.4.2. Knihovna: Spectral Database for Organic Compounds SDBS	27
1.4.3. Knihovna: National Institute of Standards and Technology NIST	27
1.4.4. IR spektra v databázi SciFinder	28
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	29
2.1. SEZNAM CHEMIKÁLIÍ	29
2.2. TECHNIKY MĚŘENÍ.....	30
2.2.1. ATR technika.....	30

2.2.2.	Nujolová technika	30
2.2.3.	KBr technika	30
2.3.	INSTRUMENTACE.....	31
2.3.1.	Zdroje záření	31
2.3.2.	Dělič paprsků a Michelsonův interferometr	32
3.	DISKUZE	34
3.1.	Tvorba knihovny spekter	34
3.2.	Dostupné knihovny spekter	35
4.	ZÁVĚR.....	38
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	39
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	40

ÚVOD A CÍLE PRÁCE

Cílem bakalářské práce bylo seznámení se s principy infračervené spektroskopie a jejich možnostech využití při studiu organických a anorganických sloučenin. Infračervená spektroskopie je jednou z nejčastěji využívaných metod studia především organických látek. S tím souviselo i provedení rešerše, která si dala za cíl zjistit současný stav již existujících knihoven infračervených spekter.

Dalším cílem práce bylo seznámit se s dostupnými měřicími technikami a naučit se zacházet se spektrometrem ThermoNicolet Nexus 670 včetně příslušného softwaru Omnic. Praktickou částí práce bylo provedení měření IR spekter vybraných ligandů, anorganických solí a koordinačních sloučenin, které se využívají na Katedře anorganické chemie PřF UPOL.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. SPEKTRÁLNÍ METODY

Znalost struktury a složení hmoty je důležitým požadavkem při analýze zkoumaných látek. Jednou z možností, jak získat informace o složení studovaného vzorku, je použití spektrálních metod. Pojmem spektrální metody označujeme fyzikálně-analytické postupy měření, při nichž pozorujeme působení elektromagnetického záření na vzorek. V zásadě dochází ke třem dějům – k odrazu světla od hmoty, jeho rozptylu nebo absorpci. Klíčový význam pro studium vnitřní struktury látky má absorpce, která souvisí s výměnou energie mezi vzorkem a dopadajícím zářením.^{1,2}

Elektromagnetické záření lze vnímat současně jako vlnění a proud částic. Ve fyzice se pro tento jev setkáváme s označením korpuskulárně-vlnový dualismus záření.³ Teorie popisuje záření jako vlnění, které se může ohýbat, lámat i odrazet, a jako proud částic – fotonů.^{2,4} Základní vlastnosti elektromagnetického vlnění lze popsat pomocí frekvence, vlnové délky a rychlosti šíření světla.⁴ Frekvence záření se vyjadřuje vztahem:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

(c = rychlost světla šířícího se vakuem, $c = 2,9979 \cdot 10^{-34} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, ν = frekvence [Hz],

λ = vlnová délka [m]).

Převrácená hodnota vlnové délky λ se označuje jako vlnočet $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2)$$

Korpuskulární povaha světla popisuje paprsek jako proud částic (fotonů) bez náboje s nulovou klidovou hmotností, které jsou nositeli energie. Samotná energie elektromagnetického záření je přenášena po jednotlivých kvantech, tzn. je kvantována.^{5,6}

Pro energii záření byl odvozen vztah:¹

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (3)$$

(h = Planckova konstanta, $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)^{4,7}

Z rovnice je patrná závislost energie na veličinách popisujících vlastnosti elektromagnetického záření. Význam spektrálních metod má v analýze látek nezastupitelné místo. Lze je uplatnit při analýze a výzkumu nových látek, ve farmacii i biomedicíně.⁸ Spektrální analýzou lze identifikovat neznámé vzorky, určit jejich čistotu, stanovit koncentraci, případně napomoci určit strukturu látky.¹

1.1.1. Rozdělení spektrálních metod

Pro rozdělení spektrálních metod existují různá kritéria, nejdůležitějšími však zůstává rozdělení podle toho, zda studovaná látka záření pohltí (absorpční spektroskopie) nebo vyzáří (emisní spektroskopie).¹ Absorpcí označujeme interakci záření s látkou, během které látka přijímá energii o velikosti $h\nu$. Přijetím energie látka přechází ze stavu energeticky nižšího do stavu s vyšší energií.⁹ Veličinou popisující velikost absorpce je tzv. absorbance A . Absorpční spektrální metody lze využít v analytické chemii v souvislosti s Lambert-Beerovým zákonem, jež vyjadřuje závislost absorbance na koncentraci podle vztahu, který platí pouze pro zředěné roztoky:

$$A = c \cdot \varepsilon \cdot l \quad (4)$$

(c = molární koncentrace [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$], ε = molární absorpční koeficient [$\text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$],
 l = délka kyvety [cm])¹⁰

Ze záření vstupujícího do systému je část vzorkem pohlcena, zbylou část záření zkoumaná látka propustí. Propustnost (transmittance) T je definována jako podíl záření látkou propuštěného k toku vstupujícího záření:

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (5)$$

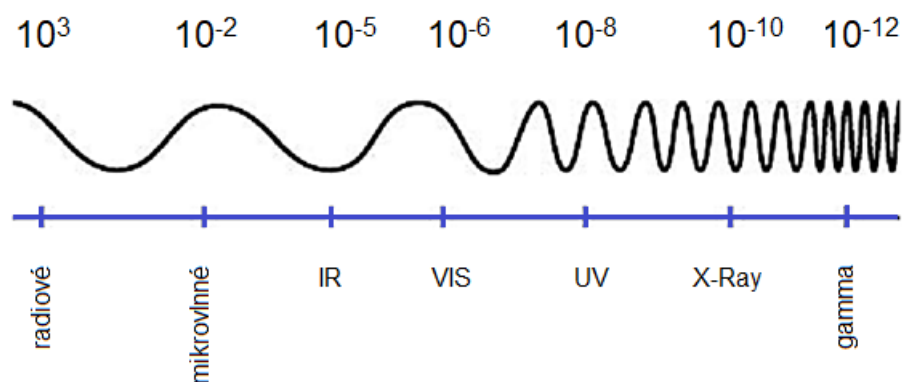
(T = transmittance, Φ = propuštěný zářivý tok, Φ_0 = vstupující zářivý tok)

Mezi absorbancí a transmittancí platí následující vztah:^{11,12}

$$A = -\log T = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} \quad (6)$$

1.1.2. Spektrum elektromagnetického záření

Elektromagnetické záření je tvořeno vlnami, které se liší svou vlnovou délkou λ . Pomocí optického hranolu nebo mřížky lze toto polychromatické záření rozložit a získat elektromagnetické spektrum⁶ (viz Obr. 1).



Obr. 1: Spektrum elektromagnetického záření.

S rozdělením elektromagnetického spektra na jednotlivé oblasti souvisí i další možná klasifikace spektrálních metod. Rentgenové záření ($\lambda = 1 \text{ pm} - 10 \text{ nm}$) využívá metoda rentgenové strukturní analýzy, která definuje strukturu krystalů.¹³ Z hlediska charakteristiky látek je základní metodou UV/VIS spektroskopie, využívající záření o vlnové délce 200–800 nm.^{9,14} Velmi využívanou technikou (především v organické chemii) je nukleární magnetická rezonance (NMR), která využívá radiofrekvenční část spektra.¹⁵ Pro strukturní charakterizaci má klíčový význam infračervená spektroskopie, jejíž vlastnosti, instrumentace a využití bude rozebráno v samostatné kapitole.

1.2. INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE

Jednou z analytických spektrálních metod je infračervená spektroskopie (dále IR spektroskopie), která studuje absorpční spektra molekul absorbujících záření z infračervené oblasti spektra. Infračervené záření (dále IR záření) se v elektromagnetickém spektru nachází mezi zářením viditelným a mikrovlnným, čemuž odpovídá rozsah vlnových délek 800 nm–0,5 mm. V IR spektroskopii se setkáváme spíše s vlnočtovým vyjádřením rozpětí záření, tj. 12 500–20 cm⁻¹.¹⁶ Tradiční dělení IR oblasti shrnuje Tabulka 1.

Tabulka 1: Rozdělení IR oblasti.

	zkratka	rozsah [cm ⁻¹]	rozsah [μm]
blízké záření	NIR	12500–4000	0,8–2,5
střední záření	MIR	4000–400	2,5–25
vzdálené	FIR	400–20	25–500

Infračervená spektroskopie našla široké využití napříč téměř všemi chemickými odvětvími. Uplatňuje se jak v kvantitativní, tak kvalitativní analýze, lze s její pomocí dokázat přítomnost určitých strukturních rysů nebo funkčních skupin, dále lze studovat dynamické vlastnosti molekul a jejich chemické vlastnosti. Využití našla rovněž v oblastech farmacie, forenzní chemie či potravinářství. IR spektroskopie byla velmi užitečným nástrojem při studiu komplexních karbonylů, kdy bylo možné určit řád vazby.^{17,18}

1.2.1. Princip infračervené spektroskopie

Fotony IR záření nemají dostatečnou energii, aby změnilly stav elektronů v molekulových orbitalech. Jejich energie (1–60kJ/mol) je však dostačující ke změně vibračních nebo rotačních stavů molekuly.^{16, 19} Molekuly jsou nositeli energie, která způsobuje jejich neustálý pohyb. Platí, že n atomová molekula má $3n$ stupňů volnosti. Tři stupně volnosti náleží translaci, jelikož se molekula pohybuje jako celek ve směru os x , y a z .

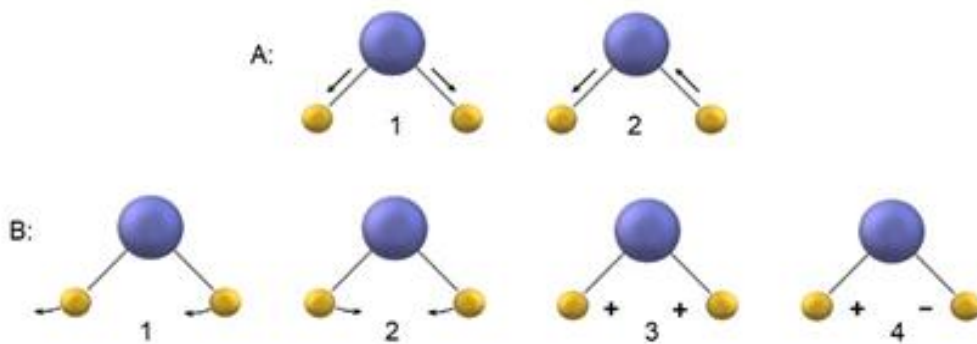
V případě nelineární molekuly náleží další tři stupně volnosti rotaci a zbylých $3n - 6$ stupňů vibračnímu pohybu. Lineární molekuly mají rotační stupně volnosti pouze dva, tudíž pro vibrační pohyb zbývá $3n - 5$ stupňů volnosti.¹⁹

Základní podmínkou proto, aby daná vazba příslušné molekuly byla aktivní v IR spektru, je změna dipólového momentu, čímž se tato metoda odlišuje od Ramanovy spektroskopie, jejíž základní podmínkou je změna polarizovatelnosti.²⁰

1.2.2. Vibrační pohyb

Vazba mezi atomy v molekule není rigidní, ale je schopna konat vibrační pohyby. Klasická fyzika definuje vibraci jako periodicky se měnící délku mezijaderné vzdálenosti atomů ve vazbě. Nejlépe lze vibrační pohyb popsat na nejjednodušší, tzn. dvouatomové molekule, pomocí teorie harmonického oscilátoru.

Vibrace lze tedy chápat jako změnu vazebné délky nebo změnu velikosti vazebných úhlů. Dochází-li při vibraci ke změně délky vazby, označuje se tato vibrace jako valenční (ν) (Obr. 2). Dále se tento typ vibrace rozděluje na symetrickou a antisymetrickou. Vibrace související se změnou vazebných úhlů nazýváme vibracemi deformačními (δ), které klasifikujeme na vibrace rovinné a mimorovinné, kdy atomy vibrují mimo rovinu tvořenou atomy.^{16,21}



Obr. 2: Schematické znázornění typů vibrací (A = valenční vibrace, 1 – symetrická, 2 – asymetrická; B = deformační vibrace, 1 – kyvadlová, 2 – nůžková, 3 – vějířovitá, 4 – kroutivá).

1.2.2.1. Harmonický oscilátor

Pro vhodnou názornost lze dvouatomovou molekulu přirovnat ke dvěma kuličkám (dva atomy), které jsou spojeny pružinou (chemická vazba). Vychýlení kuliček z rovnovážné polohy způsobí, že na kuličky bude působit síla přímo úměrná velikosti vychýlení.

Tuto sílu definuje Hookův zákon vztahem:²²

$$F = -k \cdot x \quad (7)$$

(F = působící síla, k = silová konstanta, x = délka posunu, velikost vychýlení)

Energie vibračního pohybu je složena z části kinetické a potenciální, které se při vibračním pohybu vzájemně mění. Potenciální energie pružiny je největší tehdy, když je pružina stlačena nebo roztahena na maximum. Pohledem kvantové mechaniky vazba kmitá s určitou frekvencí, pro kterou byl v souvislosti s Hookovým zákonem odvozen vztah:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (8)$$

(ν = frekvence, k = silová konstanta, μ = redukovaná hmotnost vibrujících atomů)

Redukovaná hmotnost je zavedená aproximace, jež umožňuje popsat chování systému sestávajícího ze dvou atomů. Lze ji vypočítat podle vztahu:

$$\mu = \frac{m_1 + m_2}{(m_1 \cdot m_2)} \quad (9)$$

(m_1, m_2 = hmotnosti vibrujících atomů)

Pro celkovou energii vibračního stavu harmonického oscilátoru platí:

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \cdot \left(\nu + \frac{1}{2}\right) = h \cdot \nu \cdot \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (10)$$

(h = Planckova konstanta, k = silová konstanta, μ = redukovaná hmotnost, ν = frekvence, ν = vibrační kvantové číslo)^{14,16}

Vibrační kvantové číslo nabývá hodnot 0, 1, 2, ..., z čehož vyplývá, že vibrační energie molekul je kvantována.²³

Ze vztahu (10) je také patrná oboustranná závislost energie a frekvence. Zároveň jsou obě veličiny ovlivňovány pevností chemických vazeb (silová konstanta k) a hmotností atomů. Nižší vibrační energii (frekvenci) lze očekávat u molekul se slabší vazbou (např. jednoduchá vazba je slabší než trojná), totéž platí pro molekuly s těžšími atomy ve vazbě.

Molekuly mohou absorbovat takové záření, které svou energií odpovídá frekvenci jejich vibračního pohybu.^{19,23}

1.2.2.2. Vibrační přechody

Za laboratorní teploty se většina molekul nachází v základním stavu, jemuž odpovídá vibrační kvantové číslo $v = 0$ a energie $E_0 = \frac{1}{2}h \cdot \nu$. Aby došlo ke změně vibračního stavu, musí molekula pohltit záření takové energie, která odpovídá energetickému rozdílu mezi dvěma vibračními hladinami ($E_{\text{záření}} = \Delta E$).

Zároveň musí být frekvence záření působícího změnu shodná s vibrační frekvencí vazby. Lze tedy konstatovat, že molekuly mohou absorbovat pouze záření, jehož energie odpovídá frekvenci vibrace vazby. Změna vibračního stavu probíhá v rámci jednoho stavu elektronového a nazýváme ji vibrační přechod.^{23,24}

Přechod ze základní hladiny do vyšší (z $v = 0$ na $v = 1$) je nazýván jako fundamentální a v infračerveném spektru mu přiřazujeme nejvíce intenzivní pásy. Méně výrazné jsou tzv. horké pásy, kterým přiřazujeme vibrační přechody molekul z již excitovaného stavu (např. z $v = 1$ do $v = 2$).^{16,19}

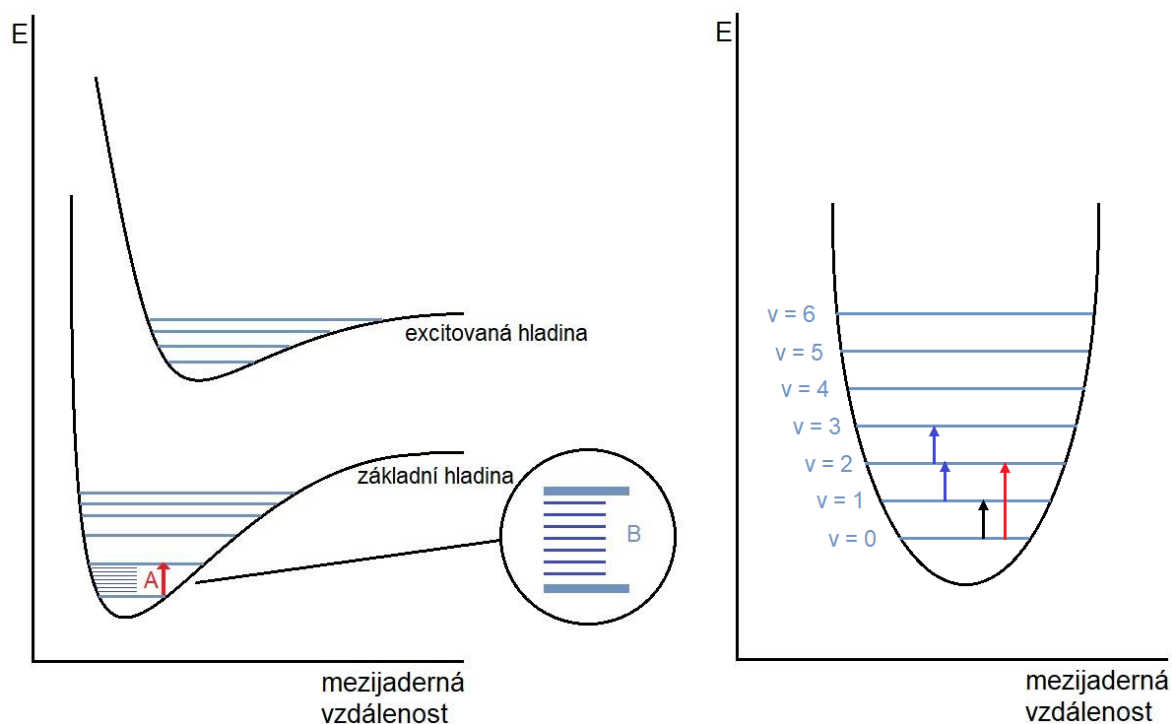
1.2.2.3. Anharmonický oscilátor

Model harmonického oscilátoru nelze aplikovat na vibrační pohyby reálných molekul, protože zanedbává repulzi kladně nabitých částic a také možnost roztržení vazby. Přiblížením atomů vzniká mezi jádry odpudivá síla a tím rychleji roste energie molekuly. Chování reálných molekul se přirovnává k tzv. anharmonickému oscilátoru, u kterého vyjadřujeme energii vibračního stavu vztahem:

$$E_{\text{anharm.vib.}} = h \cdot \nu \left(v + \frac{1}{2} \right) - h \cdot \nu \cdot x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (11)$$

(h = Planckova konstanta, ν = frekvence, v = vibrační kvantové číslo, x_e = konstanta anharmonicity)^{25,26}

Pro jednoduché vazby nabývá konstanta anharmonicity (x_e) hodnot 0,01–0,05. Teorie anharmonického oscilátoru ukazuje, že rozdíl energie mezi sousedními vibračními hladinami nejsou konstantní, jako tomu bylo u harmonického oscilátoru. S rostoucím vibračním číslem se diference mezi hladinami postupně snižuje (Obr. 3).



Obr. 3: Křivka závislosti potenciální energie na vibračních stavech pro anharmonický oscilátor (vlevo): A = vibrační přechod, IR oblast; B = detail rotačních přechodů, mikrovlnná oblast; a harmonický oscilátor (vpravo): černá šipka = fundamentální přechod, červená šipka = svrchní přechod, modrá šipka = horký přechod.

Harmonický oscilátor absorbuje záření tehdy, když se kvantové číslo mění o jednotku, tj. dochází jen k přechodům mezi sousedními hladinami. Ve spektrech reálných molekul se objevují vibrační přechody, jimž odpovídá změna vibrační čísla $\Delta v > 1$. Tyto přechody nazýváme jako tzv. svrchní nebo vyšší harmonické přechody (tzv. overtony).^{16,25} Intenzita vyšších harmonických přechodů je ve srovnání s fundamentálními přechody nižší, ale frekvence naopak 2-3x větší.²⁴

1.2.2.4. Víceatomové molekuly

Víceatomová molekula může obsahovat více druhů atomů a různé typy vazeb. Na jejich vibrace lze pohlížet jako na více vibrujících anharmonických oscilátorů, které se pohybují nezávisle. Počet těchto tzv. normálních vibrací odpovídá počtu molekulárních vibračních stupňů volnosti ($3n - 6$, kde n je počet atomů v molekule). Amplitudy vychýlení jsou pro jednotlivé atomy či funkční skupiny rozdílné, ale v důsledku jejich malého ovlivňování se nedochází k výrazné změně absorpčních pásů ve výsledném IR spektru. Na základě této skutečnosti byla sestavena tabulka charakteristických vibrací, podle nichž lze

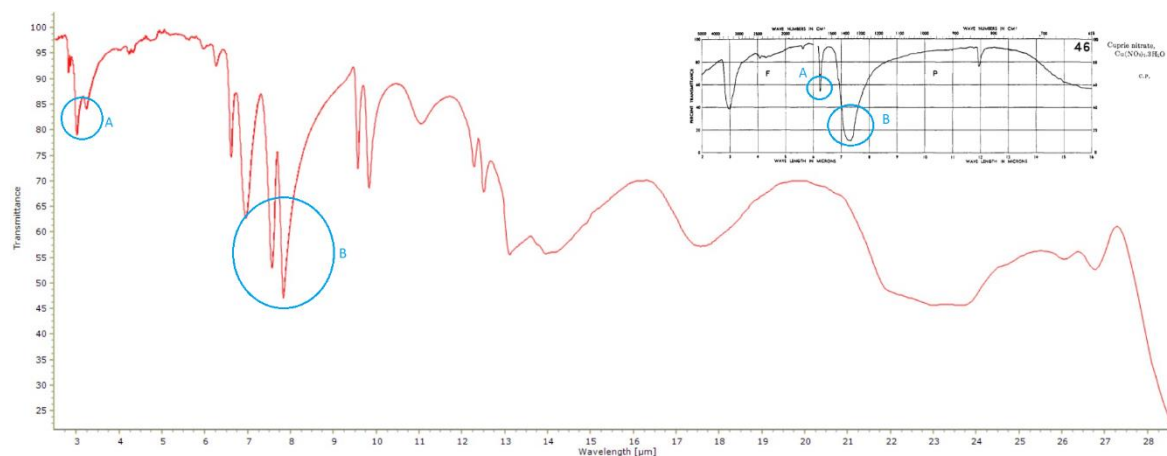
poměrně přesně lokalizovat vibraci konkrétní funkční skupiny nebo vazby.¹⁶ Pozorovatelnost vibrace ve spektru je podmíněna změnou dipólového momentu molekuly.¹⁷

1.2.2.5. Infračervené spektrum

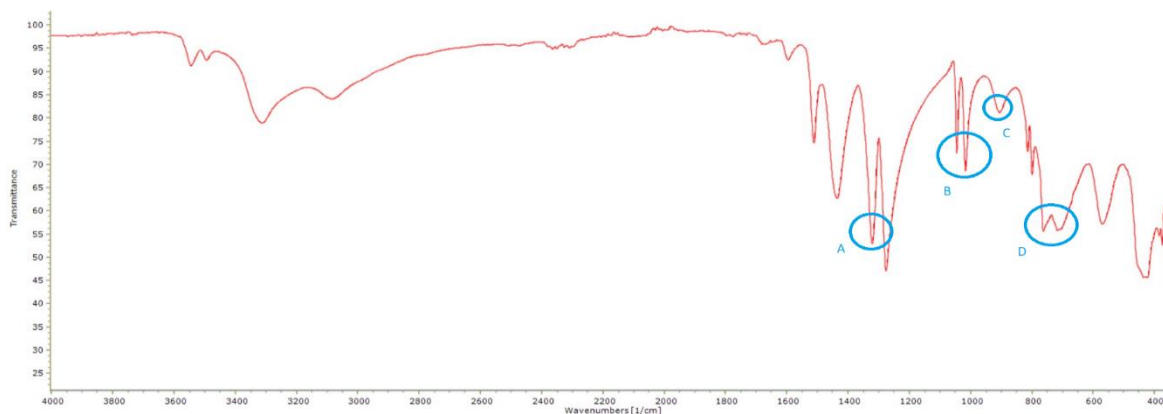
Výsledkem získaným z detektoru po interakci IR záření s analyzovanou látkou je infračervené spektrum, v němž jsou zaznamenány absorpční pásy (signály) odpovídající energiím záření, které molekula absorbovala. V IR spektru může být na ose y vynesena absorbance (A), transmittance (T) nebo reflektance (R), a na ose x vlnočty ($\tilde{\nu}$). Každý absorpční pás je charakterizován svou polohou a relativní intenzitou. Při měření v MIR oblasti můžeme spektrum rozdělit na dvě oblasti – oblast valenčních a deformačních vibrací.^{16,17,27}

Oblast valenčních vibrací ($\nu = 4\,000\text{--}1\,500\text{ cm}^{-1}$) zahrnuje absorpční pásy charakteristické pro dané funkční skupiny. Proto se tato oblast také nazývá oblastí charakteristických vibrací. Konkrétní hodnoty vibrací jsou uvedeny v tabulkách, které slouží k usnadnění interpretace. Okolo vlnočtu $1\,500\text{ cm}^{-1}$ přechází oblast charakteristických vibrací pozvolna v oblast vibrací deformačních. Tato část spektra je obtížně interpretovatelná, jelikož zahrnuje signály typické pro molekulu jako celek. Podle intenzity signálu se pak dané vibrace označují pomocí zkratk silná – s (strong), střední – m (medium) a slabá – w (weak).^{16,28,29}

Pro demonstraci jsou uvedeny spektra trihydrátu dusičnanu měďnatého (Obr. 4 a 5).



Obr. 4: IR spektrum trihydrátu dusičnanu měďnatého (závislost transmittance na vlnové délce) v porovnání s přiloženým „referenčním“ spektrem dohledaným dle literatury.³⁰



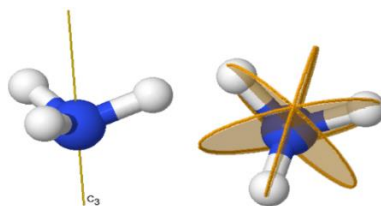
Obr. 5: IR spektrum trihydrátu dusičnanu měďnatého (závislost transmitance na vlnočtu) s označením vibrací v oblasti otisku palce na základě tabelovaných hodnot pro dusičnanový anion: A = 1310-1405 cm^{-1} , B = 1018-1050 cm^{-1} , C = 807-850 cm^{-1} , D = 697-716 cm^{-1} .¹⁷

1.2.2.6. Vibrace molekul a teorie grup

Ke studiu molekulových vibrací lze s velkou výhodou využít teorie grup. Po zařazení příslušné molekuly (či jejího fragmentu, např. karboxylové skupiny, aminoskupiny...) do příslušné bodové grupy, je možné určit jejich vibrační mód. Platí totiž, že symetrie rovnovážné konfigurace molekuly se promítne do symetrie normálních vibrací, přičemž ty lze dělit na základě toho, k jaké ireducibilní reprezentaci náleží daná normální souřadnice (normální souřadnice je prvkem báze generující danou ireducibilní reprezentaci).

Pro názorné předvedení je níže uveden příklad pro molekulu NH_3 (totéž by platilo např. pro siřičitanový či chlorečnanový anion).^{20,26,31}

Molekula amoniaku obsahuje jednu trojčetnou rotační osu (C_3) a tři vertikální roviny (σ_v), řadí se tedy k bodové grupě C_{3v} .²⁶ (viz Obr. 6)



Obr. 6: Znázornění operací symetrie na molekule amoniaku (vlevo trojčetná rotační osa, vpravo vertikální roviny).³²

Následný postup je takový, že se sestrojí tabulka charakterů a určí se reprezentace Γ^{3N} , která v sobě zahrnuje reprezentace pro translaci (Γ^{tr}), rotaci (Γ^{rot}) a vibraci (Γ^{vib}). S výhodou lze využít dostupné tabulky charakterů, viz Tabulka 2. Reprezentace Γ^{3N} se vypočte přenásobením charakteru matice dané operace symetrie (viz Tabulka 3) počtem atomů (n_r), které po aplikaci příslušné operace symetrie zůstanou beze změny.

Tabulka 2: Tabulka charakterů, kde: E = identita, C_3 = trojčetná rotační osa, σ_v = vertikální rovina, A_1, A_2 = jednodimenzionální reprezentace, E = dvoudimenzionální reprezentace.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x, y), (xz, yz), (x^2 - y^2, xy)$ (R_x, R_y)
n_r	4	1	2	
Γ^{3N}	12	0	2	

Reducibilní reprezentace Γ^{3N} je následně rozložena pomocí vztahu (12) na příslušné ireducibilní reprezentace A_1, A_2 a E :

$$a_\alpha = \frac{1}{g} \sum \chi(R)\chi(R)^\alpha \quad (12)$$

(g = řád grupy, $\chi(R)$ = charakter reducibilních reprezentací, $\chi(R)^\alpha$ = charakter ireducibilních reprezentací)

$$a_{A_1} = 1/6 (12 + 0 + 6) = 3$$

$$a_{A_2} = 1/6 (12 + 0 - 6) = 1$$

$$a_E = 1/6 (24 + 0 + 0) = 4$$

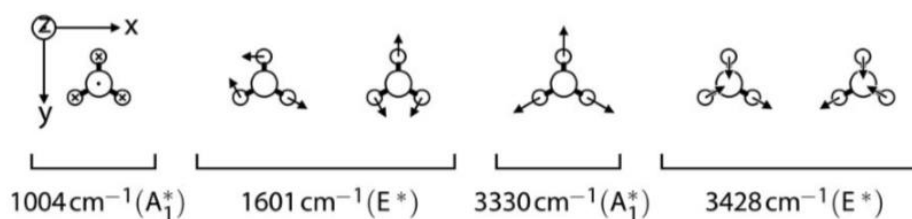
Z toho vyplývá, že reprezentace Γ^{3N} je tvořena: $\Gamma^{3N} = 3A_1 + A_2 + 4E$

Podle tabulky X pak platí: $\Gamma^{tr} = A_1 + E$

$$\Gamma^{rot} = A_2 + E$$

$$\Gamma^{vib} = \Gamma^{3N} - \Gamma^{tr} - \Gamma^{rot} = 2A_1 + 2E$$

To tedy ve výsledku znamená, že molekula amoniaku (a další molekuly náležející do bodové grupy C_{3v}) má dvě totálně symetrické vibrace a dva degenerované páry vibrací. Zároveň bude platit, že všechny tyto čtyři módy budou aktivní jak v infračerveném (podmínkou je změna dipólového momentu), tak v Ramanově spektru (podmínkou je změna polarizovatelnosti molekuly).²⁶ Tento teoretický výpočet pak lze ověřit na základě experimentálních dat, kdy vibrace náležící molekule amoniaku spadají do oblasti: 1004 (A_1), 1601 (E), 3330 (A_1), 3428 (E) cm^{-1} (Obr. 7).



Obr. 7: Vibrace molekuly amoniaku.³³

Tabulka 3: Charaktery matic ($\chi_{(R)}$) pro vybrané operace symetrie (R).²⁶

R	$\chi_{(R)}$
E	3
C_3	0
σ	1

1.3. TECHNIKY MĚŘENÍ

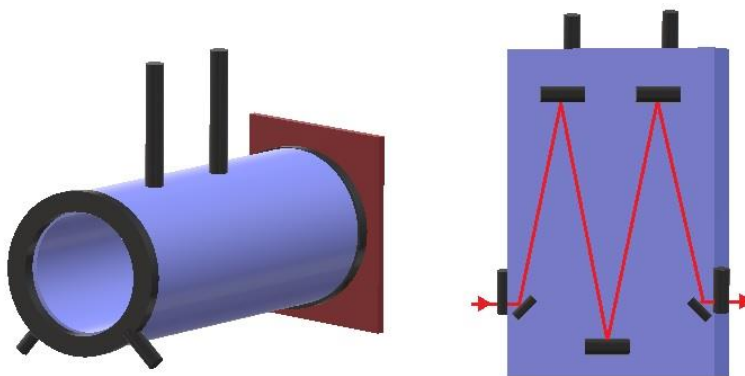
1.3.1. Transmisní techniky

Výhodou transmisních technik IR spektroskopie je možnost měřit látky ve všech skupenských stavech, tj. ve stavu pevném, kapalném i plynném. Před měřením se vzorek umístí do kyvety, která propouští IR záření.³⁴

Materiály na výrobu kyvet jsou různé, nejčastěji využívanými jsou např. KBr, ZnSe nebo CsI. Při volbě kyvety je třeba uvažovat, s jakým typem vzorku pracujeme – KBr i CsI jsou silně polární sloučeniny, které jsou snadno rozpustné ve vodě.³⁶

1.3.1.1. Plynné vzorky

Plynné vzorky se kvůli nízké hustotě měří ve skleněných kyvetách, v nichž plyn vytvoří silnou vrstvu. Tělo kyvety tvoří dutý válec s dvěma otvory pro nasávání a výpusť plynu, na jehož koncích se nacházejí okénka z vhodného materiálu. Protože plyn je řídkou fází, je potřeba prodloužit dráhu paprsku až na několik desítek metrů, čímž se zvýší pravděpodobnost interakce IR záření se vzorkem. K prodloužení dráhy paprsku se používají speciální kyvety se soustavou zrcadel, od nichž se paprsek odráží.^{28,36}



Obr. 8: Schematická znázornění plynové kyvety (vlevo) a dlouhocesté plynové kyvety (vpravo).

1.3.1.2. Kapalně vzorky

U kapalných vzorků je důležitá volba rozpouštědla, v němž bude vzorek rozpuštěn. Samotné rozpouštědlo absorbuje IR záření, což se projeví absorpčními pásy ve výsledném spektru. Při výběru rozpouštědla je třeba zvážit jeho propustnost v IR oblasti, inertnost

k rozpuštěné látce a také to, aby nereagovalo s materiálem kyvety – velmi vhodnými jsou rozpouštědla typu chloroform, tetrachlormethan nebo sirouhlík.^{28,36}

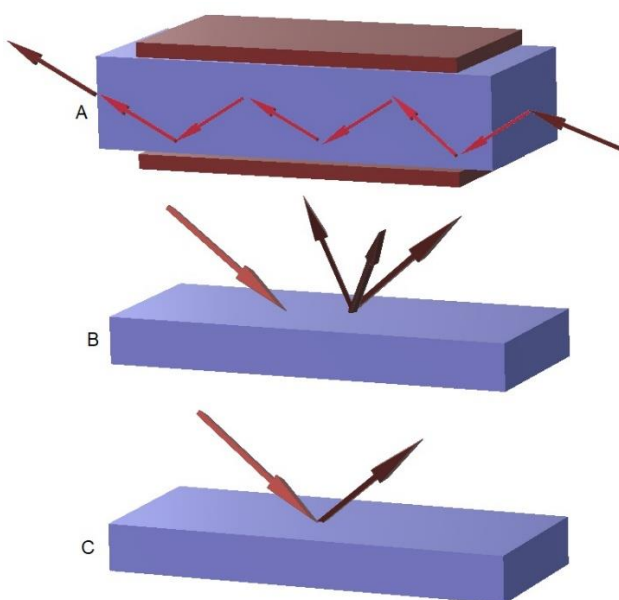
Kyvety používané k měření kapalných vzorků jsou tvořeny soustavou okének, kdy základem jsou dvě okénka od sebe oddělená tzv. distanční fólií. Tloušťka distanční fólie určuje celkovou tloušťku kyvety, která bývá obvykle 0,1-1 mm.³⁶

1.3.1.3. Pevné vzorky

Vzorek pevné látky je nejprve potřeba zpracovat do podoby pevných tablet nebo suspenze. Při tvorbě tablet se pevná látka promísí s vhodným inertním činidlem (KBr nebo CsI) tak, aby vznikla homogenní směs. Následně se směs pod vysokým tlakem slisuje do tvaru tablety. Další možností, jak s pevným vzorkem pracovat, je suspendovat jej do viskózní kapaliny. Běžně se používá parafinovaný olej Nujol nebo halogenovaný uhlovodík Fluorolube.^{36,39}

1.3.2. Reflexní techniky

Kapalné nebo pevné vzorky lze měřit i reflexními (odraznými) technikami, které byly původně určeny pro vzorky nepropouštějící IR záření (Obr. 9).³⁵



Obr. 9: Zobrazení principu základních metod IR (A = zeslabená totální reflektance, B = difúzní reflektance, C = spekulární reflektance).

1.3.2.1. Spekulární reflektance

Technika spekulární reflektance spočívá v měření intenzity odraženého paprsku IR záření od lesklé podložky, na níž je umístěn zkoumaný vzorek (Obr. 9C). Podmínky spekulární reflexe neboli zrcadlového odrazu splňuje takový paprsek, jehož úhel odrazu je shodný s úhlem paprsku dopadajícího na podložku. Změna intenzity odraženého záření je ovlivněna např. indexem lomu a absorpčními vlastnostmi vzorku, úhlem dopadu IR záření a kvalitou povrchu.^{24,36}

1.3.2.2. Difúzní reflektance (DRIFTS)

Další z reflexních technik je difúzní reflexe, známá pod zkratkou DRIFT nebo DRIFTS (z anglického Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) (Obr. 9B). Metoda se používá pro měření zejména pevných vzorků v práškové formě, kdy není potřeba vzorek před měřením speciálně připravovat.^{24,36}

Interakcí IR záření se vzorkem dochází ke třem dějům – část záření je zrcadlově odražena (spekulární reflexe), část je absorbována a část rozptýlena (difúzní reflexe). Rozptýlení vzniká při dopadu paprsku na povrch analyzované látky, kde se paprsek odráží od jednotlivých povrchů částic jemně rozmělněného prášku, které jsou náhodně orientovány v prostoru.^{17,24,36}

Rozptýlené neboli difúzní záření je poté vhodnou optikou vedeno na detektor spektroskopu. Výhodou techniky difúzní reflexe je její vysoká citlivost a minimální požadavky na přípravu vzorku, přičemž je třeba uvažovat několik faktorů, které mohou ovlivnit kvalitu měření. Konkrétně se jedná o velikost částic, homogenitu a koncentraci vzorku, jeho index lomu, případně index lomu matrice. Metoda je použitelná pro analýzu nejrůznějších povrchů, povlaků nebo i např. polymerních nátěrů.^{36,37}

1.3.2.3. Zeslabená totální reflexe (ATR)

Technika zeslabené totální reflexe neboli ATR (z anglického Attenuated Total Reflectance) bývá používána při měření spekter látek, které silně absorbují IR záření. Takovými látkami mohou být pevné látky nebo kapaliny, např. různé gely, pasty, viskózní látky nebo polymerní či práškové vzorky.³⁶

Princip metody spočívá v mnohonásobném úplném odrazu záření na fázovém rozhraní měřicího krystalu a vzorku (Obr. 9A). Nejprve paprsek prochází měřicím krystalem, jež

představuje opticky hustší prostředí. Krystaly se vyrábí z materiálů s vysokým indexem lomu světla a pro ATR jsou nejpoužívanějšími materiály diamant, selenid zinečnatý, germanium nebo křemík.^{36, 38} Následně paprsek putuje k analyzované látce, která je s krystalem v dokonalém kontaktu. Dopadá-li paprsek na plochu vzorku pod větším úhlem, než je tzv. mezní (kritický) úhel, dochází k jeho úplnému odrazu.^{34,39}

Velikost kritického úhlu udává vztah:

$$\sin \Theta_m = \frac{n_2}{n_1} \quad (13)$$

(Θ_m = mezní úhel, n_1 = index lomu měřicího krystalu, n_2 = index lomu vzorku)^{36,39,46}

Ačkoli se jedná o totální odraz, malá část záření během procesu odrazu prostupuje do vzorku jako tzv. evanescentní vlna (viz Obr. 10). Vzhledem k tomu, že průnik evanescentní vlny pod povrch analyzované látky dosahuje několika μm až mm , nevyžaduje tato technika přílišné množství vzorku. Hloubka průniku závisí na vlnové délce záření, indexech lomu vzorku i krystalu a také úhlu paprsku vzhledem k rozhraní.

Závislost jednotlivých veličin vyjadřuje vztah:

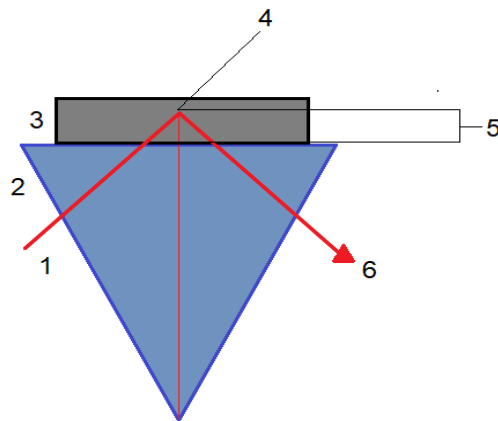
$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \Theta - \frac{n_1}{n_2}}} \quad (14)$$

(d_p = hloubka průniku, λ = vlnová délka [nm], n_1 = index lomu krystalu, n_2 = index lomu vzorku, Θ = úhel dopadu paprsku)^{24,36,39,40}

V záření vycházejícím ze vzorku jsou některé frekvence záření oslabeny, což je způsobeno pohlcením konkrétních frekvencí záření vzorkem. Vzorek absorbuje konkrétně ty frekvence, které se shodují s frekvencemi vibrací jeho vazeb. Jelikož se celý děj odrazu několikrát opakuje, oslabení frekvence se tím znásobí a lze jej poté pozorovat ve výsledném spektru.^{24,36,39}

Spektra látek změřená ATR technikou mohou být ovlivněna např. vlnovou délkou záření, úhlem dopadu záření na fázové rozhraní, indexem lomu krystalu a kontaktem

vzorku s krystalem. Celkově je technika ATR široce využívanou metodou díky rychlosti měření a minimální přípravě vzorku, kdy není třeba analyzovanou látku míchat s inertním médiem, jako byl u jiných technik, např. KBr nebo Nujol.^{17,36,39}



Obr. 10: Schematické znázornění principu ATR techniky (1 – primární paprsek, 2 – ATR krystal, 3 – vzorek, 4 – evanescentní vlna, 5 – penetrační hloubka, 6 – odražený paprsek).

1.4. KNIHOVNY IR SPEKTER

Knihovny spekter představují typ databáze neboli systému, v němž jsou uspořádána vybraná data. Rozlišujeme knihovny dvojího typu – papírové a elektronické. Papírové knihovny představují objemné tištěné katalogy jednotlivých spekter, u kterých nelze provést případnou úpravu podle požadavků uživatele.

U elektronických knihoven si lze v konkrétním spektru vyhledat potřebnou informaci, popř. jej upravit dle potřeby. V následujícím textu jsou popsány některé z knihoven infračervených spekter, které lze dohledat na webu.

1.4.1. Knihovna: ir-spektra.com

Webová stránka: <http://www.ir-spectra.com/>

Databáze dostupná na výše zmíněné webové stránce nabízí kolem 160 000 spekter různých typů – FTIR a Ramanova spektra. Spektra jsou uspořádána do přibližně 100 knihoven, jež nejsou volně dostupné. Zhruba polovinu knihoven tvoří FTIR spektra měřená technikou zeslabené totální reflexe.

FTIR knihovny spekter jsou rozděleny do skupin podle toho, jaké typy látek obsahují – jsou zde uvedeny knihovny anorganických i organických sloučenin, polymerů, nebezpečných či toxických látek, souhrnné knihovny zahrnující průřez spekter ze všech zmíněných skupin nebo knihovny speciální, jež obsahují spektra látek jako např. léčiv, drog nebo lidských ledvinových kamenů.⁴¹

Pro větší přehlednost o obsahu daných skupin je níže uvedena tabulka (viz Tabulka 4).

Tabulka 4: Přehled skupin spekter:

Knihovna	Počet spekter	Typ spektrometru
Anorganické a organické látky	6187	Nicolet 670
Polymery	6701	Nicolet 670 a Miracle™
Toxické, nebezpečné a forenzní	7313	Nicolet 670 a Miracle™
Souhrnné	21498	Nicolet 670 a Miracle™

1.4.2. Knihovna: Spectral Database for Organic Compounds SDBS

Webová stránka: https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

Spektrální databáze SDBS (Spectral Database for Organic Compounds) představuje integrovaný systém databází organických látek, které obsahují spektra měřená 6 typy analytických metod. Nalezneme zde spektra měřená hmotnostní spektroskopií s elektronovou ionizací (EI-MS, 25 000 spekter), infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (FTIR, 54 100 spekter), nukleární magnetickou rezonancí ^1H a ^{13}C (^1H NMR – 15 900 spekter, ^{13}C NMR – 14 200 spekter), Ramanovou spektroskopií (3 500 spekter) a spinovou elektronovou rezonancí (ESR, 2 000 spekter).

Databáze vznikla v 70. letech v Japonsku a měření probíhala v letech 1982-1989. Celkově bylo v japonském institutu proměřeno 34 600 látek, z nichž je většina komerčně dostupných a dvě třetiny obsahují ve své struktuře 6-16 atomů uhlíku.

Na webové stránce jsou dohledatelné parametry měření pro jednotlivé metody. IR spektra byla měřena na dvou spektrometrech – Nicolet 170SX v rozsahu $4\,000\text{--}2\,000\text{ cm}^{-1}$ s rozlišením $0,5\text{ cm}^{-1}$ a v rozsahu $2\,000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ s rozlišením $0,25\text{ cm}^{-1}$, a spektrometru JASCO FTIR-410 s rozlišením $0,5\text{ cm}^{-1}$. K měření byly použity vzorky kapalných i pevných látek, kdy pevné látky byly měřeny technikami KBr tablet a nujolové suspenze.⁴²

1.4.3. Knihovna: National Institute of Standards and Technology NIST

Webová stránka: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>

Webová stránka NIST WebBook Chemistry je souhrnnou databází obsahující kromě spektrálních dat také data termodynamická (např. data fázových přeměn). Jsou zde k dispozici spektra měřená metodami UV/VIS spektroskopie, hmotnostní spektrometrie (MS), plynové chromatografie (GC) a infračervené spektroskopie (IR).

Databáze IR spekter vznikla digitalizováním spekter, jež vydala Koblenzova společnost. Původní spektra byla měřena na hranolových nebo mřížkových spektrometrech, proto je třeba dbát opatrnosti při jejich srovnávání se spektry měřenými na FTIR spektrometrech, jelikož se mohou lišit v rozsahu, rozlišení a čistotě látek. Nalezneme zde spektra cca 72 000 látek, většinou organické povahy.⁴³

1.4.4. IR spektra v databázi SciFinder

Webová stránka:<https://sso.cas.org/as/nIKbi/resume/as/authorization.ping>

Další možností získání IR spektra je využít souhrnný chemický vyhledávač SciFinder, který obsahuje kromě spektrálních dat i odkazy na vědecké články, postupy syntéz, aj. Výhodou oproti jiným databázím je, že zde můžeme nalézt IR spektra látek nejen komerčně dostupných, ale i takových, u nichž byly při identifikaci IR spektra proměřena a autor je následně zveřejnil.⁴⁴

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část bakalářské práce spočívala ve vytvoření knihovny IR spekter vybraných ligandů, anorganických solí a koordinačních sloučenin. Všechny látky jsou na Katedře anorganické chemie PřF UPOL běžně používány nebo zde byly připraveny. Vlastním měřením bylo ve výsledku proměřeno 286 vzorků, přičemž k měření byl využit spektrometr Thermo Nicolet Nexus 670 IR (více viz kapitola 2.3). Knihovna je součástí volně přiložených příloh.

Nastavené parametry spektrometru:

Počet scanů:	168
Počet scanů pozadí:	168
Rozsah vlnočtů:	4 000-400 cm^{-1}
Měřicí krystal:	diamant (index lomu 2,4)

2.1. SEZNAM CHEMIKÁLIÍ

K vlastnímu měření byly použity komerčně dostupné chemikálie od firem Sigma-Aldrich, Merck, Lachema, PENTA, Chemapol, Acros Organics, TCI, Fluka, Ferah Berlin, Maybridge, Fisher Scientific. Některé použité látky byly připraveny pracovníky Katedry anorganické chemie PřF UPOL.

Seznam chemikálií je součástí volně přiložených elektronických příloh.

2.2. TECHNIKY MĚŘENÍ

Spektra pro samotnou knihovnu spekter byla změřena metodou ATR (viz kapitola 2.2.1). Kromě toho byly rovněž na dvou látkách vyzkoušeny i techniky pomocí nujolové suspenze a KBr tablet (viz kapitoly 2.2.2, 2.2.3), nicméně příslušné vzorky nejsou součástí knihovny.

2.2.1. ATR technika

Vzorek byl nabrán na špičku špachtle a v případě potřeby rozetřen v achátové misce na jemný prášek. Ze špachtle byl vzorek přemístěn na krystal v ATR nástavci a přitlačen špachtlí, což vylepšilo kontakt měřicího krystalu s povrchem vzorku. Na špachtli byl následně zatlačen šroub ATR nástavce a bylo provedeno měření. Při každé výměně vzorku byl měřicí krystal vyčištěn pomocí papírového ubrousku a methanolu. Před aplikací dalšího vzorku bylo proměřeno i pozadí.

2.2.2. Nujolová technika

Malé množství vzorku (na špičku špachtle) bylo rozetřeno na velmi jemný prášek v achátové třecí misce. Práškový vzorek byl nanesen na spodní stranu Petriho misky a vedle něj byla kápnuta kapka Nujolu. K promísení Nujolu a vzorku sloužila druhá Petriho miska, s jejíž pomocí byla kapka Nujolu nejdříve přesunuta do vzorku a následně byly obě látky pomíseny tak, aby vznikla průhledná suspenze. Tato suspenze se špachtlí aplikovala na sklíčko, které bylo umístěno do nástavce spektrometru. Takto připravený vzorek byl proměřen.

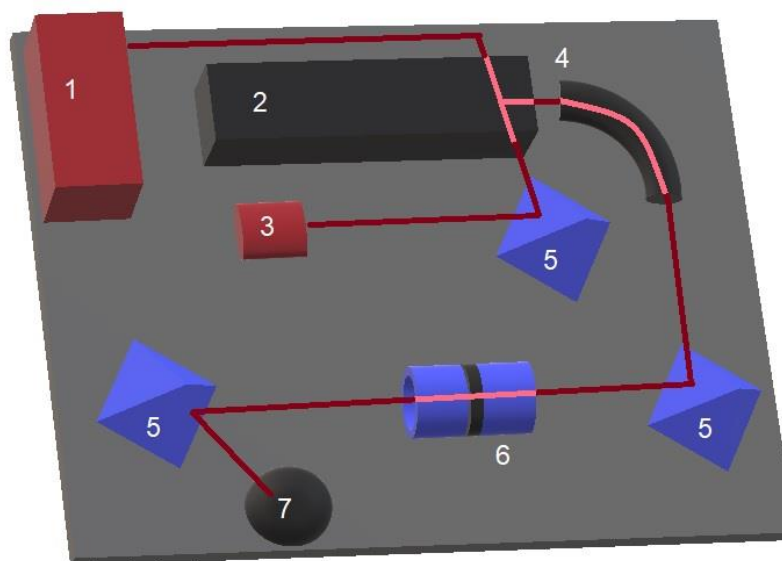
2.2.3. KBr technika

Pro vytvoření KBr tablety bylo naváženo 200 mg bromidu draselného a 5 mg vzorku. Směs těchto dvou látek byla rozetřena v achátové třecí misce, poté pomocí špachtle přenesena do lisu a slisována. Získaná tableta se pinzetou přenesla do nosiče, který byl umístěn do držáku spektrometru.

2.3. INSTRUMENTACE

Existují tři základní druhy infračervených spektrometrů: disperzní, nedisperzní a spektrometry s Fourierovou transformací.¹⁷ Nejvíce využívanými se pro svou rychlost, spolehlivost a možnost vyladit signál v konečném spektru, staly spektrometry s Fourierovou transformací. Disperzní spektrometry rovněž používány, ale především pro měření v blízké oblasti IR spektra.²⁴

Zařízení využívaná na měření spekter jsou vzájemně odlišná, mají však několik základních částí, které jsou pro všechny spektrometry shodné (viz Obr. 11). Jedná se o zdroj záření, disperzní soustavu, prostor pro umístění vzorku, detektor a zařízení vykonávající vyhodnocení naměřených dat. Umístění jednotlivých komponent je pro konkrétní spektroskopii vždy charakteristické, stejně jako další pomocná optika.⁹



Obr. 11: Schématické znázornění IR spektrometru (1 - laser, 2 - interferometr, 3 – zdroj IR záření, 4 - dělič paprsků, 5 - zrcadla, 6 - vzorkovací prostor se vzorkem, 7 – detektor).

2.3.1. Zdroje záření

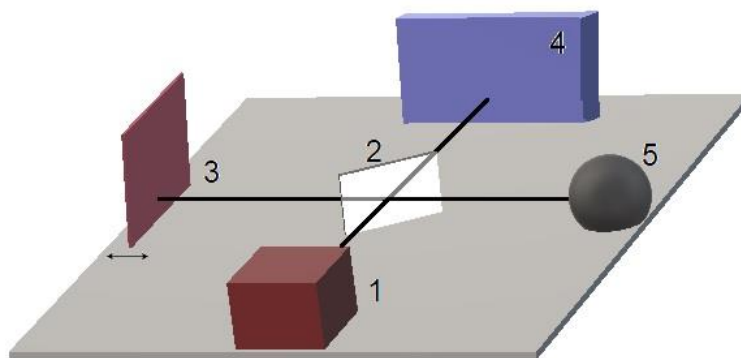
Zdrojem IR záření pro měření ve střední oblasti je tyčinka z inertního materiálu, která po rozžhavení na vysokou teplotu (1000–1800 °C) emituje IR záření. V FTIR spektrometru se nejvíce používá keramická tyčinka, dalšími zdroji mohou být tyčinky oxidů vzácných zemin (Nernst Glower) nebo karbidu křemíku (Globar). Paprsek vycházející ze zdroje je

pomocnou optikou veden do Michelsonova interferometru, který se skládá z děliče paprsků (ang. beamsplitter) a dvou zrcadel.^{45,46}

2.3.2. Dělič paprsků a Michelsonův interferometr

Dělič paprsků je tradičně umístěn pod úhlem 45° vzhledem k dopadajícímu záření a jeho funkcí je rozdělovat dopadající paprsek na dvě části (optimálně v poměru 1:1 pro všechny vlnové délky, viz Obr. 12). Jedna část rozděleného paprsku prochází na pohyblivé zrcadlo za děličem paprsků, druhá se odráží na zrcadlo nepohyblivé. Děliče jsou vyráběny z materiálu se středně vysokým indexem lomu. Pro MIR oblast je obvykle voleno germanium a pro NIR oblast germanium nebo křemík.

Materiál je aplikován v tenké vrstvě na konstrukční materiál děliče, kterým je bromid draselný nebo selenid zinečnatý. Pro správné plnění funkce rozdělení paprsku je nezbytné, aby dělič paprsku i jeho podklad (KBr nebo ZnSe) měly plochou povrchovou úpravu. Nejběžnějším typem děliče paprsků je pro MIR oblast kombinace germania a bromidu draselného, jehož rozsah je $6500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.⁴⁷



Obr. 12: Schematické znázornění Michelsonova interferometru (1 – laser, 2 – polopropustné zrcadlo, 3 – pohyblivé zrcadlo, 4 – pevné zrcadlo, 5 – detektor).

Paprsky se od vzájemně kolmých zrcadel odrážejí a vrací se zpět na dělič paprsků, kde interferují. Pozitivní interference nastává tehdy, kdy je dráhový rozdíl paprsků celistvým násobkem jejich vlnové délky. Pohyblivé zrcadlo může svým pohybem tento dráhový rozdíl ovlivnit (změnit).⁴⁰

Z interferometru je rekombinovaný paprsek veden do prostoru se vzorkem a odtud dopadá na detektor. Výběr detektoru pro FTIR spektrometry je zásadní, protože detektor

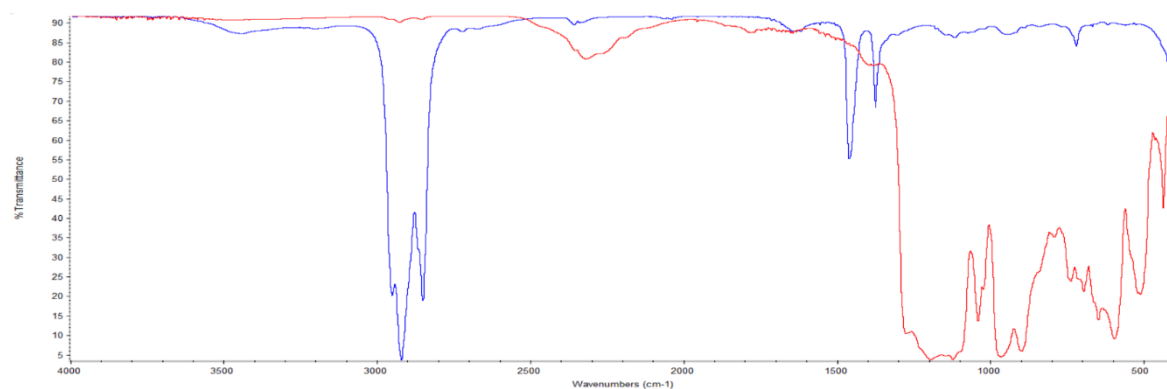
musí být přizpůsoben požadavkům na optickou propustnost, spektrální rozsah měření, spektrální rozlišení a dobu odezvy. Dva nejvíce používané detektory jsou DL a TGS (deuterovaný L-alanin dopovaný triglycin sulfát) a MCT (slitina teluridu kademnatého a rtuťnatého, Mercury Cadmium Telluride). Rozsah použitelnosti detektorů je dán materiálem, který je využit na okénko detektoru. Většina detektorů pracuje při pokojové teplotě, některé (např. MCT) vyžadují chlazení tekutým dusíkem.²⁸

3. DISKUZE

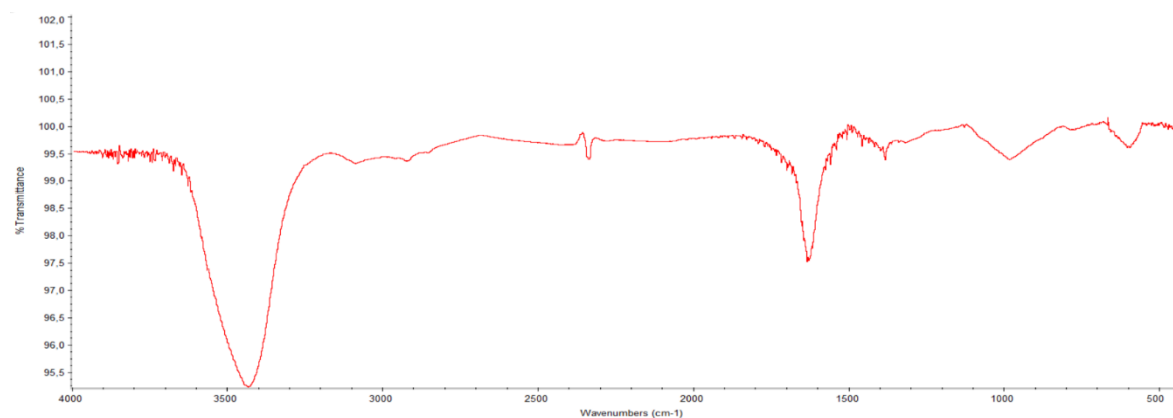
3.1. Tvorba knihovny spekter

Při samotné tvorbě knihovny spekter byla jako měřicí metoda zvolena technika ATR. Výběr techniky byl ovlivněn především jejími výhodami ve srovnání s ostatními metodami měření. Kromě ATR techniky byly vyzkoušeny i další dvě měřicí metody – metoda KBr tablet a pomocí nujolové suspenze. Ty však byly provedeny především z praktických důvodů – osvojení si příslušných pracovních postupů a metod zpracování vzorku. Důležitou výhodou ATR byla pak hlavně minimální časová náročnost úpravy vzorku – kapaliny bylo možné nakapat rovnou na měřicí nástavec a pevné látky se v případě potřeby pouze rozetřely v achátové třecí misce.

Další výhodou ATR techniky spočívala v tom, že vzorek nebylo třeba míchat s inertním médiem, jako je tomu při transmisním měření KBr tablet nebo metodě nujolové suspenze. Použití inertu se nicméně projeví přítomností absorpčního pásu ve výsledném spektru. Pro názornost jsou níže přiložena spektra samotných inertů – Nujol, Fluorolube a KBr (viz Obr. 13, Obr. 14).



Obr. 13: IR spektrum Nujolu (modrá barva) a Fluorolube (červená barva).



Obr. 14: IR spektrum KBr.

Nujol je minerální olej absorbující IR záření v rozmezí přibližně 3000–2770 cm^{-1} a 1480–1350 cm^{-1} . V tomto rozsahu by mohlo dojít k překryvu absorpčních pásů Nujolu například s valenčními vibracemi alkanů nebo deformačními vibracemi alkanů, či alkoholů a fenolů. V případě Fluorolube je absorpce patrná v oblasti zhruba 2530–2080 cm^{-1} a 1440–430 cm^{-1} .

Vzhledem k širokému absorpčnímu pásu Fluorolube v oblasti deformačních vibrací je vhodné jej využít jako médium spíše pro kvalitativní analýzu, jež slouží k určení přítomnosti funkčních skupin na základě interpretace spektra v oblasti charakteristických vibrací. Poměrně často využívanou transmisní metodou je tvorba KBr tablet, jejímž omezením je náročnost přípravy KBr tablety, která byla popsána výše (viz kapitola 2.2.3).

Cílem tvorby knihovny bylo zajistit dostupnou databázi IR spekter, jež bude následně k dispozici pracovníkům i studentům na Katedře anorganické chemie PřF UPOL. Při vytváření knihovny bylo celkově proměřeno 286 látek, které jsou komerčně dostupné a na katedře anorganické chemie se využívají při syntézách nebo při výuce. Knihovna obsahuje i spektra látek, jež byly připraveny zaměstnanci nebo studenty katedry.

3.2. Dostupné knihovny spekter

Kapitola týkající se dostupných databází spekter popisuje celkově tři databáze, které byly dohledány. První databáze knihoven od společnosti NICODOM s.r.o. není veřejně dostupná, ale lze si vybrané knihovny zakoupit za uvedené ceny. Zvláštností je, že společnost nabízí i knihovnu IR spekter výbušnin, kterou poskytuje pouze vládním organizacím a členům NATO. Další dvě databáze (SDBS a NIST) jsou veřejně dostupnými zdroji spektrálních i jiných chemických informací.

Porovnáním uživatelských rozhraní databází SDBS a NIST zjistíme, že v obou systémech lze příslušné spektrum dohledat pomocí názvu chemické sloučeniny, jejího molekulového vzorce a CAS čísla. Databáze SDBS dokáže vyhledat data i podle počtu konkrétních atomů (atomů uhlíku, vodíku, kyslíku, ...), popř. lze do rozhraní zadat hodnotu daného IR signálu či NMR posunu. V databázi NIST lze kromě výše uvedených parametrů vyhledávat i pomocí IUPAC identifikátoru. Pro celkové usnadnění je v u obou systémů k dispozici výběr konkrétního typu dat, jež hledáme.

Spectral Database for Organic Compounds SDBS

Japanese Introduction Disclaimer HELP Contact What's New RIO-DB FAQ LINK **AIST**

SDBS Compounds and Spectral Search

Compound Name:

Molecular Formula:

C, H, then the other elements are alphabetical order, "%," for the wild card

Molecular Weight: to

Numbers between left and right columns
Up to the first place of a decimal point

CAS Registry No.:

"%," for the wild card.

SDBS No.:

"%," for the wild card.

Atoms:

C(Carbon) to

H(Hydrogen) to

N(Nitrogen) to

O(Oxygen) to

F(Fluorine) to

Cl(Chlorine) to

Br(Bromine) to

I(Iodine) to

S(Sulfur) to

P(Phosphorus) to

Si(Silicon) to

Numbers between left and right columns.

Spectrum:
Check the spectra of your interest

MS IR
 ¹³C NMR Raman
 ¹H NMR ESR

IR Peaks(cm⁻¹): Allowance

±10

" " or space is the separator for multiple peaks.
Use "-", to set a range.: eg. 550-750,1650-3000-

Transmittance < %

¹³C NMR Shift(ppm): Allowance

±2.0

" " is the separator for multiple shifts, eg. 129 3,18 4,...

No shift regions:

Range defined by two numbers separated by a space, eg. 110 78,...

¹H NMR Shift(ppm): Allowance

±0.2

No shift regions:

MS Peaks and intensities:

Mass and its intensity are a set of data separated by a space, eg. 110 22,...

Hit: Sort by: Result Display type: with Structures

Obr. 15: Webové rozhraní SDBS.

Thermodynamic Data

- Gas phase
- Condensed phase
- Phase change
- Reaction
- Ion energetics
- Ion cluster

Other Data

- IR spectrum
- THz IR spectrum
- Mass spectrum
- UV/Vis spectrum
- Gas Chromatography
- Vibrational & electronic energy levels
- Constants of diatomic molecules
- Henry's Law

Obr. 16: Další možnosti vyhledávání v databázi NIST.

Další možností, jak na webu vyhledat potřebná IR spektra, je použití souhrnné výzkumné aplikace SciFinder. Problémem vyhledávání v této databázi je, že není veřejně dostupná – je potřeba si zaplatit registraci. Ve srovnání s výše zmíněnými databázemi má SciFinder tu přednost, že podle chemické struktury látky vyhledá její charakteristiky (název struktury, CAS číslo, molekulovou hmotnost, hustotu, popř. bod tání nebo varu) a experimentálně proměřená spektra mezi nimiž bývá k dispozici i IR spektrum. Samotný postup vyhledávání popisuje Obr. 17.

REFERENCES

- Research Topic
- Author Name
- Company Name
- Document Identifier
- Journal
- Patent
- Tags

SUBSTANCES

- Chemical Structure
- Markush
- Molecular Formula
- Property
- Substance Identifier

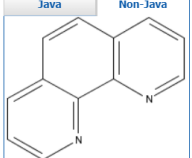
REACTIONS

- Reaction Structure

SUBSTANCES: CHEMICAL STRUCTURE

Structure Editor:

Java Non-Java



Search Type:

- Exact Structure
- Substructure
- Similarity

Show precision analysis

Click image to change structure or view detail.

Import CXF

Search

1. CAS Registry Number 66-71-7

~22 964 ~105

C₁₂H₈N₂
 1,10-Phenanthroline
 Ring Parent

Molecular Weight
 180.21

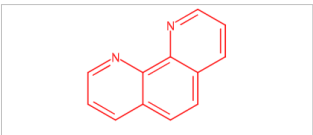
Melting Point (Experimental)
 Value: 117 °C

Boiling Point (Experimental)
 Value: >300 °C

Density (Predicted)
 Value: 1.250±0.06 g/cm³ | Condition: Temp: 20 °C Press: 760 Torr

pKa (Predicted)
 Value: 5.16±0.10 | Condition: Most Basic Temp: 25 °C

Other Names
 1,10-o-Phenanthroline
 11,10-Phenanthroline
 4,5-Diazaphenanthrene
 Activ-8
 NSC 203545



EXPERIMENTAL SPECTRA

¹H NMR ¹³C NMR Hetero NMR IR Mass Raman UV and Visible Additional Spectra

IR Properties	Value	Condition	Note
Emission/Luminescence Spectrum	See full text		(16)CAS
IR Absorption Spectrum	See spectrum		(6)AIST
IR Absorption Spectrum	See spectrum		(6)AIST
IR Absorption Spectrum	See spectrum		(21)BIORAD
IR Absorption Spectrum	See full text	1 of 31	(22)CAS
IR Emission/Luminescence Spectrum	See full text		(23)CAS
IR Spectrum	See full text	1 of 3	(24)CAS

Notes

(6) AIST: Integrated Spectral Database System of Organic Compounds. (Data were obtained from the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Japan))

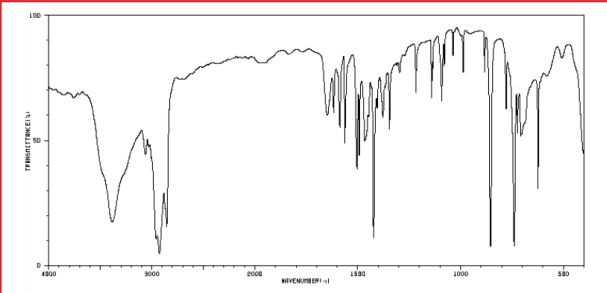
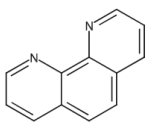
(16) Ivanov, M. A.; *Optics and Spectroscopy* 2006, V100(3), P367-371 CAPLUS

(21) BIORAD: Infrared spectral data from the Bio-Rad/Sadtler IR Data Collection was obtained from Bio-Rad Laboratories, Philadelphia, PA (US). Copyright © Bio-Rad Laboratories. All Rights Reserved.

(22) Denisova, Anna S.; *Journal of Molecular Structure* 2007, V828(1-3), P1-9 CAPLUS

(23) Yang, Yue-tao; *Physica Status Solidi A: Applied Research* 2003, V198(1), P176-182 CAPLUS

(24) Zhang, J.-J.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2003, V73(3), P977-986 CAPLUS

Obr. 17: Znáornění ukázky vyhledávání na webové stránce SciFinder pro 1,10-fenanthrolin.

4. ZÁVĚR

Předložená bakalářská práce měla vytyčené čtyři hlavní cíle – seznámit se s principy IR spektroskopie a měřicími technikami, naučit se zacházet se spektrometrem ThermoNicolet Nexus 670, a především vytvořit vlastní knihovnu spekter. Součástí práce bylo rovněž provedení rešerše ohledně současného stavu knihoven IR spekter.

Teoretická část se tedy zaměřila na podrobnější popis principu IR spektroskopie a pro demonstraci bylo uvedeno a interpretováno jedno IR spektrum. Co se týče dostupných knihoven IR spekter, jsou zde zmíněny čtyři hlavní zdroje obsahující rozsáhlé databáze spekter (jedná se např. o databáze SDBS, NIST, atd.).

Samotná praktická část pak obnášela vytvoření knihovny – celkově bylo změřeno 286 spekter organických i anorganických látek. Tato knihovna je pak součástí elektronické přílohy bakalářské práce. Všechny vzorky byly měřeny metodou ATR, nicméně byly rovněž vyzkoušeny i další měřicí techniky (např. pomocí nujolové suspenze nebo KBr tablet).

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

zkratka	význam
UV/VIS	ultrafialová/viditelná oblast
NMR	nukleární magnetická rezonance
IR	infračervená
NIR	blízká infračervená oblast
MIR	střední infračervená oblast
FIR	daleká infračervená oblast
DRIFTS	difúzní reflektance
ATR	zeslabená totální reflexe
FTIR	Infračervený spektrometr s Fourierovou transformací
SDBS	Spectral Database for Organic Compounds
EI-MS	hmotnostní spektroskopie s elektronovou ionizací
ESR	spinová elektronová rezonance
NIST	National Institute of Standards and Technology
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
CAS	Chemical Abstract Services
DLaTGS	Deuterovaný L-alanin dopovaný triglycin sulfátem
MCT	slitina teluridu kademnatého a rtuťnatého, Mercury Cadmium Telluride

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- ¹Němcová I., Čermáková L., Rychlovský P., *Spektroskopické analytické metody I*, nakl. Karolinum, Praha 2004, 2. vydání, 9-16
- ²P. Klouda, *Moderní analytické metody*, nakl. Pavel Klouda, Ostrava 2003, 2. vydání, 54-55
- ³Dodd J. N., *Atoms and lightinteractions*, nakl. PlenumPress, New York 1991
- ⁴Otyepka M., *Struktura atomů a molekul*, nakl. Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc 2010, 2. vydání
- ⁵Bartušek M., Pazourek J., *Základy metod analytické chemie*, Brno 2002, [online], dostupné z: http://www.sci.muni.cz/~analchem/files/pdf/bartusek_skripta.pdf
- ⁶Vandergriff L. J., *Nature and PropertiesofLight*, Virginie, [online], dostupné z: <https://spie.org/Documents/Publications/00%20STEP%20Module%2001.pdf>
- ⁷Leško J., Tržil J., Ullrych J., *Obecná chemie*, nakl. VŠB – Technická univerzita Ostrava, Ostrava 2011, 29
- ⁸Cibiček N., Vacek J., *Principy a využití analytických metod v laboratorní medicíně*, nakl. Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc 2014, [online], dostupné z: <http://www.cskb.cz/res/file/vyuka/Cibicek-Vacek-Ol-2014.pdf>
- ⁹Opekar F., Jelínek I., Rychlovský P., Plzák Z., *Základní analytická chemie*, nakl. Karolinum, Praha 2010, 2. vydání
- ¹⁰Lázníčková A., Kubiček V., *Základy fyzikální chemie: vybrané kapitoly pro posluchače farmaceutické fakulty*, nakl. Karolinum, Praha 2014, 3. vydání, 67-76
- ¹¹Nepraš M., Titz M., *Základy teorie elektronových spekter*, nakl. SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1983, 1. vydání, 16
- ¹²Otyepková E., Kvítek L., Otyepka M., Panáček A., *Cvičení z vybraných fyzikálně chemických metod*, Univerzita Palackého v Olomouci, 2004, [online], dostupné z: http://fch.upol.cz/skripta/zfcm/ir/ir_teorie.htm
- ¹³Kratochvíl B., Hušák M., Brynda J., Sedláček J., *Chem. Listy 102*, 2008, 889-890
- ¹⁴Zýka J., *Analytická příručka, díl II.*, nakl. SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1980, 3. vydání, 207-208
- ¹⁵Brus J., Kříž J., *Chem. Listy 101*, 2007, 124
- ¹⁶Kania P., *Infračervená spektrometrie*, VŠCHT Praha, 2007, [online], dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected>

-
- ¹⁷ Novotná R., Šilha T., Trávníček Z., *Spektrální metody studia chemických látek*, Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc 2011, [online], dostupné z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/Spektralni_metody.pdf
- ¹⁸ Girolami G. S., Rauchfuss T. B., Angelici R. J., *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry a Laboratory Manual*, University Science Books, Sausalito, California 1999, third edition, 191 – 193
- ¹⁹ Kalous V., a kol., *Metody chemického výzkumu*, nakl. SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1987, 1. vydání, 123-130
- ²⁰ Housecroft C. E., Sharpe A. G., *Anorganická chemie*, nakl. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2014, 1. vydání, 93-98
- ²¹ Yong-Cheng Ning, *Structural Identification of Organic Compounds with Spectroscopic Techniques*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 1991, 315-340
- ²² Atkins P., De Paula J., *Fyzikální chemie*, nakl. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2013, 1. vydání, 278
- ²³ McMurry J., *Organická chemie*, nakl. VUTIUM, Brno 2015, 8. vydání, 370-373
- ²⁴ Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R., *Principles of instrument analysis*, ed. Thomson Brooks/Cole, Belmont, California, 2007, 6th edition, 430-452
- ²⁵ Matějka P., Dendisová M., *Ramanova a infračervená spektrometrie vzorků v pevné fázi*, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2010, [online], dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/josef/LabMolSpek/RamanIR%202010.pdf>
- ²⁶ Fišer J., *Úvod do molekulové symetrie (aplikace teorie grup v chemii)*, SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1980, 194-225
- ²⁷ Krofta J. a kol., *Návody pro laboratorní cvičení z analytické chemie II, Infračervená spektrometrie*, vydavatelství Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, Praha 1997, 6-8
- ²⁸ Záruba K. a kol., *Analytická chemie: 2. díl*, nakladatelství Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, Praha 2016, 1. vydání, 96-115, [online], dostupné z: https://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/publikace?uid=uid_isbn-978-80-7080-951-8
- ²⁹ Keller R., Mermet J. M., Otto M., Valcácer M., Widmer H. M., *Analytical chemistry: A Modern Approach to Analytical Science*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2004, Second Edition, 752-779
- ³⁰ F. A. Miller, C. H. Wilkins, *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions*, [online], dostupné z: <http://matematicas.udea.edu.co/~carlopez/ac60068a007.pdf>

-
- ³¹Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, Wiley, Hoboken 2009, Sixth Edition
- ³²Symmetry @ Otterbein, [online], dostupné z: <http://symmetry.otterbein.edu/gallery/index.html>
- ³³Preuss M., Bechstedt F., *Phys. Rev. B*, 73, 2006
- ³⁴Stuart B., *Biological applications of infrared spectroscopy: analytical chemistry by open learning*, John Wiley & Sons, University of Greenwich, Chichester 1997, 35-47
- ³⁵ Taraba B., *Struktura pevných látek*, Ostravská univerzita v Ostravě, Ostrava 2008, [online], dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/Boleslav_Taraba/publication/47087820_Chemicka_struktura_pevne_faze/links/54ae1b30cf24aca1c6f7441.pdf
- ³⁶ Němec I., *Instrumentace infračervené spektroskopie*, [online], dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/~agnemec/Instrumentace%20IR.pdf>
- ³⁷Machovič V., Novák F., *Chem. Listy* 92, 1998, 151-156
- ³⁸Sparker F. S., *Applications of Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology and Medicine*, Plenum Press, New York 1971, 41-76
- ³⁹ Hájek J., Machovič V., Křížová O., Sedláčková V., Novotná M., *Chem. listy* 92, 1998, 434-440
- ⁴⁰Larkin P. J., *IR and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier, Amsterdam 2011, 27-44
- ⁴¹Nicodom s.r.o., [online], dostupné z: <http://www.ir-spectra.com/>
- ⁴²Spectral Database for Organic Compounds SDBS, [online], dostupné z: https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- ⁴³National Institute of Standards and Technology NIST, [online], dostupné z: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
- ⁴⁴SciFinder, [online], dostupné z: <https://sso.cas.org/as/rBFCY/resume/as/authorization.ping>
- ⁴⁵Sathyanarayana D. N., *Electronic absorption spectroscopy and related techniques*, Universities Press, Hyderabad 2001
- ⁴⁶ Jandera P., *Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů, Díl B – Molekulová spektroskopie v organické analýze*, Univerzita Pardubice, Pardubice 2011, 3. vydání, 90-114

⁴⁷Ewing G. W., *Instrumental methods of chemici analysis*, N.Y.: McGraw-Hill
International BookCompany, New York 1969