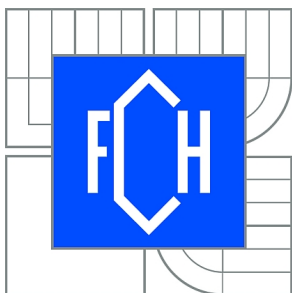




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# CHARAKTERIZACE A SYNTÉZA SLOUČENIN NA BÁZI LANTHANIDOCENŮ

LANTHANIDOCENES AND THEIR PRECURSORS SYNTHESIS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

ZUZANA KOPORECOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. LUKÁŠ RICHTERA, Ph.D.

BRNO 2013



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání bakalářské práce

|                         |                                                       |                                  |
|-------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Číslo bakalářské práce: | <b>FCH-BAK0696/2012</b>                               | Akademický rok: <b>2012/2013</b> |
| Ústav:                  | Ústav chemie materiálů                                |                                  |
| Student(ka):            | <b>Zuzana Koporecová</b>                              |                                  |
| Studijní program:       | Chemie a chemické technologie (B2801)                 |                                  |
| Studijní obor:          | Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016) |                                  |
| Vedoucí práce           | <b>RNDr. Lukáš Richtera, Ph.D.</b>                    |                                  |
| Konzultanti:            |                                                       |                                  |

### Název bakalářské práce:

Charakterizace a syntéza sloučenin na bázi lanthanidocenů

### Zadání bakalářské práce:

V teoretické části práce bude přehledným způsobem zpracována problematika spektroskopických technik využitelných v organokovové a polymerní syntéze, včetně metodik přípravy vzorků a způsobu interpretace získaných dat (se zvláštním zaměřením na vibrační spektroskopie, NMR spektroskopii a RTG strukturní analýzu). Literární rešerše bude pojednávat o základních strukturních typech lanthanidocenů, diskutovány budou principy jejich syntézy a možnost využití těchto sloučenin v polymerní syntéze. Dále budou v rámci teoretické části práce zpracovány vybrané speciální laboratorní techniky, práce s rukavicovým boxem a pozornost bude věnována i přípravě laboratorního skla pro práci v inertní atmosféře.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 10.5.2013

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

-----  
Zuzana Koporecová  
Student(ka)

-----  
RNDr. Lukáš Richtera, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **Abstrakt**

Cieľom tejto bakalárskej práce je zhrnúť problematiku spektroskopických techník využitelných v organokovovej a polymérnej syntéze, vrátane prípravy vzoriek a interpretácie získaných dát so zameraním na NMR spektroskopiu, vibračnú spektroskopiu a RTG štruktúrnú analýzu. Časť práce sa zaoberá charakteristikou lantanoidov, lantanidocenov a syntézou niektorých zlúčenín lantanidocenov. Ďalej sú v tejto bakalárskej práci spracované špeciálne laboratórne techniky, práca so Schlenkovými nádobami, rukavicovým boxom a suchým vakom.

## **Abstrakt**

The aim of this work is to summarize the issues spectroscopic techniques useful in organometallic and polymer synthesis, including sample preparation and interpretation of the data, with a focus on NMR spectroscopy, vibrational spectroscopy and X-ray structural analysis. Part of the work deals with the characteristics of lanthanides, lanthanidocenes and synthesis of some lanthanidocene compounds. Next are in this thesis prepared special laboratory techniques, working with Schlenk vessels, glove box and a dry bag.

## **Kľúčové slová**

Spektroskopické metódy, lantanoidy, lantanidoceny, rukavicový box, špeciálna laboratórna technika

## **Keywords**

Spectroscopic techniques, lanthanides, lanthanidocenes, glove box, special laboratory techniques

KOPORECOVÁ, Z. *Charakterizace a syntéza sloučenin na bázi lanthanidocenů*.  
Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. s. Vedúci bakalárskej práce RNDr. Lukáš Richtera, Ph.D.

## **PREHLÁSENIE**

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne, a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....

podpis študenta

## **POĎAKOVANIE**

Týmto by som chcela poďakovať Bc. Kristíne Poperníkovej a Bc. Jaroslavovi Kulíčkovi za cenné rady v oblasti spektrálnych metód. RNDr. Lukášovi Richterovi, PhD. za odbornú pomoc a pochopenie pri vypracovávaní bakalárskej práce. Priateľovi Tomášovi Kozlovi za morálnu podporu.

## Obsah

|       |                                                                                                                           |    |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1     | Lantanoidy .....                                                                                                          | 6  |
| 1.1   | Charakteristika lantanoidov .....                                                                                         | 6  |
| 1.2   | Elektrónová konfigurácia a väzbové vlastnosti lantanoidov .....                                                           | 7  |
| 1.3   | Vlastnosti lantanoidov.....                                                                                               | 11 |
| 1.4   | Koordinačná chémia lantanoidov.....                                                                                       | 11 |
| 1.4.1 | Stabilita v komplexoch .....                                                                                              | 11 |
| 2     | Lantanidoceny .....                                                                                                       | 14 |
| 2.1   | Organokovové zlúčeniny .....                                                                                              | 14 |
| 2.2   | Charakteristika lantanidocenov .....                                                                                      | 14 |
| 2.3   | Syntéza niektorých zlúčenín lanthanidocenov .....                                                                         | 14 |
| 2.3.1 | Syntéza Bis( $\mu^2$ -chloro)-{bis(diethylether)-lithium}-bis( $\eta^5$ -pentamethyl-cyclopentadienyl)samarium(III) ..... | 14 |
| 2.3.2 | Lantanoidové organokovové clustre .....                                                                                   | 15 |
| 3     | Spektroskopické metódy .....                                                                                              | 20 |
| 3.1   | Vibračná spektroskopia: .....                                                                                             | 20 |
| 3.1.1 | Infračervené spektrá - IR .....                                                                                           | 20 |
| 3.1.2 | Ramanové spektrá - RA .....                                                                                               | 29 |
| 3.1.3 | Nukleárna magnetická rezonancia- NMR .....                                                                                | 32 |
| 3.1.4 | RTG štruktúrna analýza .....                                                                                              | 40 |
| 4     | Špeciálna laboratórna technika .....                                                                                      | 45 |
| 4.1   | Schlenkove nádoby: .....                                                                                                  | 45 |
| 4.1.1 | Stručný popis jednotlivých operácií pri práci so Schlenkovými bankami: .....                                              | 50 |
| 4.2   | Suchý vak .....                                                                                                           | 52 |
| 4.3   | Rukavicový box.....                                                                                                       | 52 |
| 5     | Záver .....                                                                                                               | 54 |
| 6     | Literatúra: .....                                                                                                         | 55 |

# 1 LANTANOIDY

## 1.1 Charakteristika lantanoidov

Lantanoidy sa od d-prvkov (kovov) líšia v ich chémii niekoľkými základnými znakmi. Reaktivita u lantanoidov je vyššia, ako u tranzitných kovov v skupine II. Lantanoidy sa vyznačujú:

- Veľmi širokým okruhom koordinačných čísel, obvykle 6-12, ale čísla 2, 3 alebo 4 sú známe tiež
- Koordinačná geometria je určená stérickým faktorom skôr než kryštálovými účinkami poľa
- Ich formou nestálych iónových komplexov, ktoré predchádzajú výmenu ligandov
- 4f orbitály v  $\text{Ln}^{3+}$  ióne sa priamo nezúčastňujú na vytváraní väzieb, sú dobre chránené  $5s^2$  a  $5p^6$  orbitálmi. Ich spektroskopické a magnetické vlastnosti sú tak prevažne neovplyvnené ligandami.
- Majú malé kryštalické pole a ostré elektronické spektrum v porovnaní s d-skupinou kovov
- Dávajú prednosť aniónovým ligandom s donorovými atómami s vysokou elektronegativitou napr. O, F
- Ochotne tvoria hydratované komplexy (vzhľadom na vysokú hydratačnú energiu malého  $\text{Ln}^{3+}$  iónu) a to môže zapríčiniť pochybnosť v pridelovaní koordinačných čísel.
- Nerozpustné hydroxidy sa vyzrážajú ne neutrálnom pH iba ak sú prítomné komplexotvorné látky.
- V chémii lantanoidov prevažuje oxidačný stav 3+, prevažne vo vodnom roztoku.
- Nevytvárajú  $\text{Ln}=\text{O}$ , alebo  $\text{Ln}\equiv\text{N}$ , čo sú známe viacnásobné väzby, ktoré sa vyskytujú v mnohých prechodných kovoch a taktiež aj v aktinoidoch.
- Narozdiel od prechodných kovov[3]

## 1.2 Elektrónová konfigurácia a väzbové vlastnosti lantanoidov

Ako lantanoidy označujeme skupinu prvkov nasledujúcich v periodickom systéme po lantáne (konfigurácia  $[\text{Xe}]5d^16s^2$ ). Valenčnú sféru tak jednotne vytvárajú dvojice elektrónov  $6s^2$ , ktorú ešte dopĺňujú orbitály 4f postupne obsadzované jedným až štrástimi elektrónmi. V troch prípadoch obsahuje valenčná sféra ešte po jednom elektróne 5d (tab).[1]

Tabuľka 1: Základné atómové vlastnosti lantanoidov

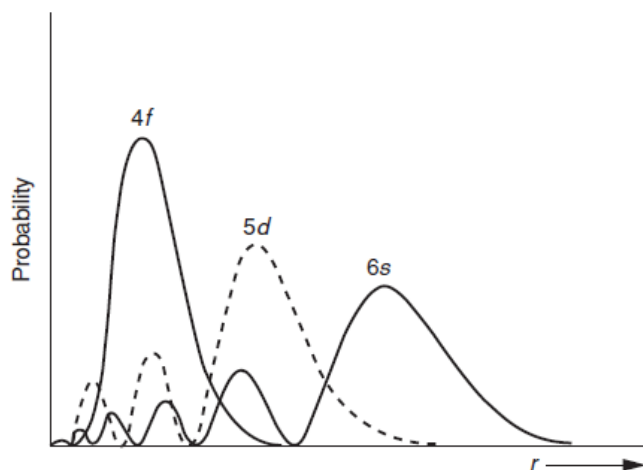
| z Atóm              | Elektrónová konfigurácia  | Kovový polomer, pm | Iónový polomer M, pm | Oxidačný stav  |
|---------------------|---------------------------|--------------------|----------------------|----------------|
| <sup>58</sup><br>Ce | $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$ | 182                | 107                  | <b>III, IV</b> |
| <sup>59</sup><br>Pr | $[\text{Xe}]4f^36s^2$     | 183                | 106                  | <b>III, IV</b> |
| <sup>60</sup><br>Nd | $[\text{Xe}]4f^46s^2$     | 182                | 104                  | <b>III</b>     |
| <sup>61</sup><br>Pm | $[\text{Xe}]4f^56s^2$     | 181                | 106                  | <b>III</b>     |
| <sup>62</sup><br>Sm | $[\text{Xe}]4f^66s^2$     | 180                | 110                  | <b>II, III</b> |
| <sup>63</sup><br>Eu | $[\text{Xe}]4f^76s^2$     | 204                | 98                   | <b>II, III</b> |
| <sup>64</sup><br>Gd | $[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$ | 180                | 97                   | <b>III</b>     |
| <sup>65</sup><br>Tb | $[\text{Xe}]4f^96s^2$     | 178                | 93                   | <b>III, IV</b> |
| <sup>66</sup><br>Dy | $[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$  | 177                | 91                   | <b>III</b>     |
| <sup>67</sup><br>Ho | $[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$  | 177                | 89                   | <b>III</b>     |
| <sup>68</sup><br>Er | $[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$  | 176                | 89                   | <b>III</b>     |

|                     |                                                      |     |    |                |
|---------------------|------------------------------------------------------|-----|----|----------------|
| <sup>69</sup><br>Tm | [Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>                 | 175 | 87 | <b>III</b>     |
| <sup>70</sup><br>Yb | [Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>                 | 194 | 86 | <b>II, III</b> |
| <sup>71</sup><br>Lu | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> | 117 | 85 | <b>III</b>     |

A práve tým, že elektróny zaplňajú vnútorné orbitály, sú si lantanoidy po chemickej stránke nápadne podobné. Pokiaľ sa lantanoidy od seba vzájomne líšia, je príčinou celkom nepatrných rozdielov lantanoidová kontrakcia - postupné zmenšovanie atómových (kovalentných, kovových) a iónových polomerov lantanoidov s rastom atómového čísla Z.[1] Zaplňanie valenčných orbitálov daného atómu elektrónmi vedie vo všeobecnosti k nárastu jeho rozmerov. Keďže elektróny kompenzujúce postupne narastajúci náboj jadra lantanoidov obsadzujú „vnútorné“ f-orbitály, a nie orbitály valenčnej vrstvy, dochádza u nich iba k zväčšovaniu priťahovania elektrónov jadrom a teda naopak k postupnému zmenšovaniu atómov.[5] Preto kovové polomery kationov M<sup>3+</sup> s rastúcim protónovým číslom smerom od céru k lutécii klesajú. Výnimku tu tvoria iba európium a yterbium, ktorých kovové polomery z tejto pravidelnosti vybočujú. Oba atómy sa s ohľadom na ich elektrónové konfigurácie vyznačujú výrazným sklonom k tvorbe M<sup>2+</sup> (konfigurácia 4f<sup>7</sup> a 4f<sup>14</sup>- elektrónová konfigurácia valenčnej sféry atómu gadolína by mala byť 4f<sup>14</sup>6s<sup>2</sup>. Obsadením orbitálu 5d jediným elektrónom sa ale dosiahne konfigurácia 4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup> s polovičným počtom nepárových elektrónov v orbitáloch 4f, ktorej odpovedá väčšia stabilita). Z toho usudzujeme, že sa na väzbe v kovoch podieľajú nie 3, ale iba 2 elektróny. Odpovedajú tomu aj nižšie teploty topenia a sublimačnej energie než aké majú ostatné prvky (tab)[1]

Tabuľka 2: hodnoty sublimačných energií a teplôt topenia niektorých prvkov

| prvok                          | S        | E       | G        | T        | Y       | L        |
|--------------------------------|----------|---------|----------|----------|---------|----------|
|                                | m        | u       | d        | m        | b       | u        |
| teplota topenia<br>[°C]        | 1<br>077 | 8<br>22 | 1<br>313 | 1<br>545 | 8<br>27 | 1<br>663 |
| sublimačná<br>energia [kJ/mol] | 2<br>07  | 1<br>75 | 3<br>98  | 2<br>32  | 1<br>52 | 4<br>28  |



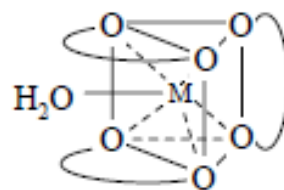
Graf 1: radiálna časť hydrogenických vlnových funkcií pre 4f, 5d a 6s orbitály céru[4]

Chemickú podobnosť pričítame taktiež spoločnému oxidačnému stavu III a takmer konštantným hodnotám elektronegativít (1,12 (Ce)- 1,25 (Lu)), ktoré sú navyše nízke a odpovedajú hodnotám elektronegativít kovov alkalických zemín. Tým sa taktiež lantanoidy najviac približujú. Na rozdiel od prvkov 2. skupiny ale lantanoidom chýba, v dôsledku atómovej kontrakcie, podstatné zväčšovanie ionizačných energií a teda rast elektropozitívneho charakteru a veľkosti protónového čísla. Skutočnosť, že v chémii lantanoidov prevláda oxidačný stav III pripisujeme stabilizačnému účinku rastúceho náboja na orbitály  $6s < 5d < 4f$ . [1]

Všetky lantanoidy sa nachádzajú v zlúčeninách, takmer výlučne v podobe katiónov, ktorým odpovedá niektorá z nasledujúcich elektrónových štruktúr: s neobsadenými orbitálmi  $4f^0$  ( $Ce^{4+}$ ), napoly obsadené orbitály  $4f^7$  ( $Eu^{2+}$ ,  $Tb^{2+}$  a  $Gd^{3+}$ ), s orbitálmi plne obsadenými elektrónmi  $4f^{14}$  ( $Yb^{2+}$  alebo  $Lu^{3+}$ ), poprípade štruktúra s rôznym počtom

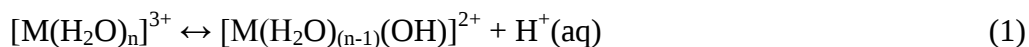
elektrónov 4f. K najstálejším patria prvé tri. Mnohé z katiónov obsahujú nespárené elektróny (napr.  $\text{Ce}^{3+}$  s konfiguráciou  $[\text{Xe}]4f^1$ ) a sú preto paramagnetické. Soli lantanoidov s katiónmi  $\text{M}^{4+}$  majú oxidačné vlastnosti a zlúčeniny obsahujúce katióny s nábojom 2+ zasa predstavujú silné redukčné činidlá.[1]

Pokiaľ ide o spôsob väzby k iným atómom zachovávajú katióny  $\text{M}^{3+}$  vzhľadom k iónovým polomerom a nábojovým hustotám pohybujúcich sa v rade lantanoidov medzi 75- 115 C/mm<sup>3</sup> takmer výlučne elektrostatický vzťah (napr. väzba medzi atómami lantanoidov a kyslíkom v oxidoch  $\text{M}_2\text{O}_3$  je v priemere zo 73% iónová). Ten sa uplatňuje nie len v bežných zlúčeninách, ale taktiež v zlúčeninách koordinačných. Nábojová hustota umožňuje katiónom koordinovať väčší počet ligandov predovšetkým so silne elektronegatívnymi donorovými atómami (tvrdými Lewisovými bázami) ako je kyslík, a tak sú medzi lantanoidmi značne rozšírené komplexy s koordinačným číslom väčším než šesť. Ako jednoduchý príklad môže slúžiť neutrálny komplex  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})(\text{L-L})_3]$  [Obr.1] (L-L je bidentátny aniónový ligand s nábojom 1-, napr  $\text{NO}_3^-$ ) tvaru trigonálna prizma, v ktorom katión  $\text{M}^{3+}$  dosahuje koordinačné číslo sedem.[1]



Obrázok 1:  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})(\text{L-L})_3]$

Všetky soli obsahujúce katióny  $\text{M}^{3+}$  sú s ohľadom na ich náboj a polarizáciu väzby  $\text{OH}_2 \rightarrow \text{M}^{3+}$  vo vodnom roztoku hydratovaný a počet viazaných molekúl vody často presahuje obvykle číslo 6, a tak tu nie sú katióny s deviatimi molekulami vody ako je napr.  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O}_9)]^{3+}$  žiadnou zvláštnosťou. Hydratované komplexy lantanoidov vďaka náboju 3+ podliehajú hydrolyze a preto vodné roztoky reagujú kysle (Rovn.)



Sklon k hydrolyze rastie úmerne s veľkosťou protónového čísla, teda smerom od céru k lutécii. Vzhľadom k väčším iónovým polomerom katiónu  $\text{M}^{3+}$  môžeme očakávať, že soli lantanoidov nebudú tak ľahko hydrolyzovať než napríklad soli hlinité rovnakého náboja.

Z hľadiska pomeru katiónov k aniónom sú hydrátom spoločné taktiež oxidy  $\text{M}_2\text{O}_3$  a hydroxidy  $\text{M}(\text{OH})_3$ . Všeobecne platí, že ako oxidy, tak i hydroxidy majú vďaka značnému stupňu iónovosti väzieb vyslovene zásaditý charakter zrovnateľný s analogickými zlúčeninami kovov alkalyckých zemín, ku ktorým majú bližšie ako ku prvkom 13. skupiny, ktoré majú viac menej amfotérnu povahu. Zásaditosť oxidov i hydroxidov súvisí s polarizačnými účinkami katiónov a preto v rade lantanoidov, i keď

nie veľmi výrazne, ale predsa klesá smerom od céru k lutécii. Z rovnakého hľadiska môžeme posudzovať rozpustnosť zlúčenín. Oxidy a hydroxidy lantanoidov sú pre vysoké hodnoty mriežkových energií vo vode nerozpustné. Podobne ako oxidy a hydroxidy sú nerozpustné ešte fluoridy, na ktorých sa práve tak prejavuje vplyv malých aniónov. Preto k rozpustným zlúčeninám vo vode priradíme soli s väčšími aniónmi, ako sú chloridy, bromidy, dusičnany alebo sírany. Rozpustnosťou sa lantanoidy veľmi podobajú zlúčeninám horčíku.[1]

### 1.3 Vlastnosti lantanoidov

Lantanoidy sú striebrobiele mäkké, ťažné a kujné kovy so značne zápornými štandardnými elektródovými potenciálmi  $E^\circ(\text{Ln}^{n+}|\text{Ln})$ , ktorých hustota a tvrdosť sa zvyšuje s rastúcim atómovým číslom. Výnimkou je len Eu a Yb. Lantanoidy sú reaktívne kovy, na vzduchu alebo v kyslíku reagujú na oxidy: cér na  $\text{CeO}_2$ , prazeodým a terbium na zložené oxidy približného zloženia  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  a  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  a ostatné lantanoidy na  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Pri zvýšenej teplote reagujú lantanoidy s väčšinou nekovov. S halogénmi dávajú príslušné halogenidy  $\text{LnX}_3$ , s vodíkom reagujú na hydridy  $\text{LnH}_2$  a  $\text{LnH}_3$ . [5]

Lantanoidy sa v prírode vyskytujú vo viac ako sto mineráloch a teda nepatria medzi vzácne prvky. Najhojnejšie sa vyskytuje cér, ktorého je asi 26-krát viac ako ostatných lantanoidov. [5]

Čisté kovové lantanoidy sa získavajú ťažko, pretože sa ľahko oxidujú a majú vysoké teploty topenia. Zmesi kovových lantanoidov, cér, samárium, európium a yterbium sa vyrábajú elektrolýzou roztavenej zmesi chloridov  $\text{LnCl}_3$  s chloridom sodným alebo vápenatým. Okrem samária, európie a yterbia možno lantanoidy pripraviť aj metalotermickou reakciou bezvodých halogenidov vápnikom, horčíkom alebo sodíkom. [5]

### 1.4 Koordinačná chémia lantanoidov

#### 1.4.1 Stabilita v komplexoch

Pre reakcie medzi kovovým iónom a ligandom



Konštanta stability môže byť definovaná približne

$$\beta_1 = [\text{ML}^{(n-y)+}] / [\text{M}^{n+}][\text{L}^{y-}] \quad (3)$$

Tab. ukazuje hodnoty  $\log[\beta_1]$  pre  $\text{La}^{3+}$  a  $\text{Lu}^{3+}$  rovnako ako  $\text{Sc}^{3+}$  a  $\text{Y}^{3+}$  s číslom spoločných ligandov, zatiaľ čo tab. udáva hodnoty  $\log[\beta_1]$  pre všetky lantanoidové ióny, ktoré tvoria komplexy s  $\text{EDTA}^{4-}$ ,  $\text{EDPA}^{5-}$  a s fluoridmi. Hodnoty pre  $\text{Lu}^{3+}$  sú vyššie, ako hodnoty  $\text{La}^{3+}$ .  $\text{Lu}^{3+}$  ióny majú vyššiu hodnotu hustoty nábojov a silnejšiu elektrostatickú príťažlivosť pre ligandy. Stabilita konštanty je väčšia pre menšie halogenidové ligandy z dôvodu ich vyššej hustoty náboja.

Tabuľka 3: Vodné stability konštant  $\log[\beta_1]$  pre lantanoidy (3+) a iné ióny

| Ligand             | I<br>(mol/dm <sup>3</sup> ) | $\text{La}^{3+}$ |      | $\text{Y}^{3+}$ | $\text{Sc}^{3+}$ | $\text{Fe}^{3+}$  | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{U}^{4+}$ | $\text{UO}_2^{2+}$ | $\text{Th}^{4+}$  |
|--------------------|-----------------------------|------------------|------|-----------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|-----------------|--------------------|-------------------|
| $\text{F}^-$       | 1,0                         | 2,67             | 3,61 | 3,60            | 6,2 <sup>a</sup> | 5,2               | 0,9              | 0,6              | 7,78            | 4,54               | 7,46              |
| $\text{Cl}^-$      | 1,0                         | -0,1             | -0,4 | -0,1            | 0                | 0,63              | -<br>0,06        | -<br>0,11        | 0,30            | -0,10              | 0,18              |
| $\text{Br}^-$      | 1,0                         | -0,2             |      | -<br>0,15       | -<br>0,07        | -0,2              | -0,5             |                  | 0,2             | -0,3               | -<br>0,13         |
| $\text{NO}_3^-$    | 1,0                         | 0,1              | -0,2 |                 | 0,3              | -0,5              | -<br>0,01        | -<br>0,06        | 0,3             | -0,3               | 0,67 <sup>a</sup> |
| $\text{OH}^-$      | 0,5                         | 4,7              | 5,8  | 5,4             | 9,0              | 11,27             | 6,3 <sup>a</sup> | 1,0              | 12,2            | 8,0 <sup>a</sup>   | 9,6 <sup>a</sup>  |
| $\text{acac}^-$    | 0,1                         | 4,94             | 6,15 | 5,89            | 8                | 10                | 8,16             |                  |                 |                    | 8                 |
| $\text{EDTA}^{4-}$ | 0,1                         | 15,46            | 19,8 | 18,1            | 23,1             | 25,0              | 18,7             | 10,6             | 25,7            | 7,4                | 25,3              |
| $\text{DTPA}^{5-}$ | 0,1                         | 19,5             | 22,4 | 22,4            | 24,4             | 28                | 21,4             | 10,8             |                 |                    | 28,8              |
| $\text{OAc}^-$     | 0,1                         | 1,82             | 1,85 | 1,68            |                  | 3,38              | 1,83             | 0,5 <sup>a</sup> |                 | 2,61               | 3,89              |
| glycine            | 0,1                         | 3,1              | 3,9  | 3,5             |                  | 10,0 <sup>a</sup> | 8,12             | 1,05             |                 |                    |                   |

<sup>a</sup> = údaje pre trochu iné iónové sily

Tabuľka 4: Vodné stability konštant  $\log[\beta_1]$  pre ióny lantanoidov (3+) s fluoridom, EDTA a DTPA

| Ligand             | Y <sup>3+</sup> | La <sup>3+</sup> | Ce <sup>3+</sup> | Pr <sup>3+</sup> | Nd <sup>3+</sup> | Pm <sup>3+</sup> | Sm <sup>3+</sup> | Eu <sup>3+</sup> | Gd <sup>3+</sup> | Tb <sup>3+</sup> |
|--------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| F <sup>-</sup>     | 3,60            | 2,67             | 2,87             | 3,01             | 3,09             | 3,16             | 3,12             | 3,19             | 3,31             | 3,42             |
| EDTA <sup>4-</sup> | 18,08           | 15,46            | 15,94            | 16,36            | 16,56            |                  | 17,10            | 17,32            | 17,35            | 17,92            |
| DTPA <sup>5-</sup> | 22,05           | 19,48            | 20,33            | 21,07            | 21,60            |                  | 22,34            | 22,39            | 22,46            | 22,71            |

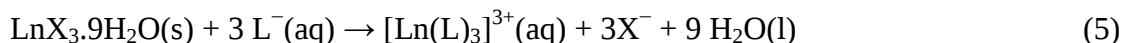
| Dy <sup>3+</sup> | Ho <sup>3+</sup> | Er <sup>3+</sup> | Tm <sup>3+</sup> | Yb <sup>3+</sup> | Lu <sup>3+</sup> |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 3,46             | 3,52             | 3,54             | 3,56             | 3,58             | 3,61             |
| 18,28            | 18,60            | 18,38            | 19,30            | 19,48            | 19,8             |
| 22,82            | 22,78            | 22,74            | 22,72            | 22,62            | 22,44            |

Pre tieto komplexotvorné reakcie má  $\Delta H$  malé hodnoty, či už exotermické alebo endotermické. Hlavnou hnacou silou pre tvorbu komplexov, najmä pre viacnásobné ligandy, je kladná zmena entropie. Tak pre:



$$\Delta G = -87 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H = -12 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta S = +251 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

V reakcii



Kde L= 2,6-dipicolinate a X je bromičnan alebo

## 2 LANTANIDOCENY

### 2.1 Organokovové zlúčeniny

Organokovové zlúčeniny sú chemické zlúčeniny, ktorých častice obsahujú aspoň jednu väzbu medzi atómom uhlíka z molekuly alebo iónu organickej látky a atómom kovového alebo polokovového prvku. Organokovové zlúčeniny lantanoidov zahrňujú  $\sigma$  a  $\pi$  väzbu a sú všeobecne reaktívnejšie voči vzdušnému kyslíku a vode než podobné zlúčeniny prechodných kovov.

V roku 1951 bol pripravený (P.Pauson a S.A.Miller) prvý sendvičový komplex, bis(cyklopentadienyl)železnatý komplex- ferrocén.[5] U organokovových lantanidocenov nenájde analógiu ku ferrocénu, ktorý je nereaktívny a na vzduchu stály.

### 2.2 Charakteristika lantanidocenov

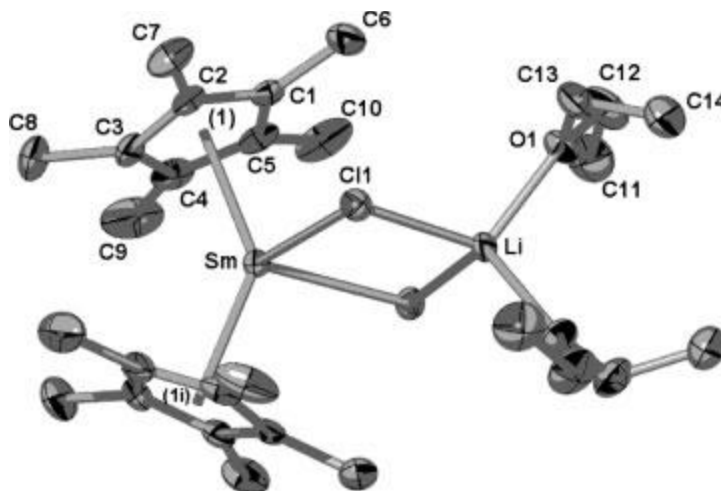
Lantanidoceny tvoria podskupinu metalodocenov, čo sú organokovové komplexné zlúčeniny, kde ako centrálny atóm vystupuje kovový kation, najčastejšie je to kation prechodného kovu, obvykle štvrtej skupiny Ti, Zr. Pokiaľ je centrálnym kovom prvok zo skupiny lantanoidov, jedná sa o lantanidoceny. Všeobecný vzorec lantanidocenov je  $Z_1Z_2MY$ , kde  $Z_1$  a  $Z_2$  sú ligandy, najčastejšie  $\eta^5$ -cyklopentadienyl, na ktoré môžu byť naviazané rôzne substituenty. Y vo všeobecnom vzorci vyjadruje halogenid (najčastejšie Cl), hydrid alebo alkylovú skupinu (zvyčajne metyl alebo etyl).[7] Metalodoceny sa využívajú ako iniciátori polymerizačných reakcií, jednou z nich je otvorenie kruhu. Otvorenie kruhu sa využíva na prípravu biodegradabilných materiálov.

### 2.3 Syntéza niektorých zlúčenín lantanidocenov

#### 2.3.1 Syntéza Bis( $\mu^2$ -chloro)-{bis(diethylether)-lithium}-bis( $\eta^5$ -pentamethyl-cyclopentadienyl)samarium(III)

$[(Cp^*)_2Sm(\mu-Cl)_2Li(Et_2O)_2]$  je mononukleárna heterobimetalická zlúčenina. Na samáriu sú naviazané dva  $\eta^5$ -cyklopentadienylové ligandy a dva chloridové ligandy, oba z nich tvoria most medzi samáriom a dvojnásobne éterovo-solvatovaným lítiovým centrom. Štruktúra je izomorfná s analógmi Ce (III) a Y (III) a kryštalická s jednou

polovicou molekuly v asymetrickej jednotke, druhou polovicou generovanou pomocou dvojakej rotačnej osi. Vzďalenessi medzi Sm-Cp\*(centroid) sŭ 2.45 Å a Sm-Cl (2.6892(12) Å [8]



Obrázok 2: molekulárna štruktúra  $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]$  dusíkaté atómy sŭ vynechané kvôli prehľadnosti. Dôležité geometrické parametre Sm-Cl1 2.6892(12), Sm-centroid(1) 2.45, Li-Cl1 2.406(6), Li-O1 1.957(6) Å; centroid(1)-Sm-centroid(1) 138, centroid(1)-S

Príprava: K roztoku NaCp (38,9 mmol) v dietylétery bol pridaný bezvodý  $\text{SmCl}_3$  (5.0 g, 19.5 mmol). Roztok reagoval cez noc za neustáleho miešania. Vzniknutý bezfarebný roztok bol prefiltrovaný a koncentrovaný. Vytvorené bezfarebné kryštály boli po ochladení uložené pri 0°C. výťažok bol 82%. [8]

### 2.3.2 Lantanoidové organokovové clustre

Cluster je súbor viazaných atómov s veľkosťou medzi molekulami a sypkými materiálmi. Clustre existujú v rôznych stechiometriách a nuklearitách. Napr. atómy uhlíka a bóru tvoria

#### ***Prístroje a metódy***

Všetky operácie boli vykonané pod argónom pomocou štandardného vakuu alebo argónom plnený rukavicový box Jacomex ( $\text{O}_2 < 2$  ppm).  $^1\text{H}$  MNR spektrá boli zaznamenávané na spektrometri Burker Avance 300 pri 298K. IR boli merané na spektrometri Bruker IFS/66V.

### **Činidlá a normy**

Rozpúšťadla boli skladované pod sodíkom/ benzenofenón ketylom a prenesené destiláciou do reakčnej nádoby  $\text{LnCl}_3(\text{THF})_3$  bol pripravený extrakciou THF s  $\text{LnCl}_3$  a  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  bol získaný publikovaním metódy  $\text{Cp}^*\text{H}$ . Neprítomnosť chloridu v tribrómhydridu bola stanovená  $\text{AgNO}_3$  testom.

### **Syntézy**

#### $\text{Cp}^*\text{K}$ ( $\text{Cp}^*=\text{C}_5\text{Me}_4\text{n-Pr}$ )

Roztok THF (20ml), 5g (0,03 mol)  $\text{H Cp}^*$  bol pomaly privádzaný pri  $-78^\circ\text{C}$  k suspenzii KH (1,22g; 0,03 mol) v 50ml THF. Zmes sa nechá ohriať na izbovú teplotu. Farba zmesi sa zmenila na svetložltú. Po 48 hod miešania bol roztok prefiltrovaný a rozpúšťadlo bolo odparené. Tuhá látka bola premytá pentánom a sušená vo vákuu, čím sa získala 4,28g (78%) bielej tuhej látky.[17]

#### $\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})$ a $[\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{BH}_4)_2]_6$

Opis predbežnej NMR:  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_3$  (3,1 mg, 7,5  $\mu\text{mol}$ ) a 1ekv. z  $\text{Cp}^*\text{K}$  (1,5 mg) bol odvážený do skúmavky NMR, bolo pridaných 0,4 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$ .  $^1\text{H}$  NMR meranie ukázalo súbor vzorcov kompatibilných so vzorcom  $\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_3$ .

Opis hromadného rozsahu syntézy: v rukavicovom boxe bolo do plameňom vysušenej nádoby daných 800 mg (1,95 mmol) vysokočistého  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_3$  (čistota bola dosiahnutá tromi cyklami extrakcií toluénom a jeho odparením, na kontrolu čistoty slúžil negatívny  $\text{AgNO}_3$  test) a 395 mg (1,95 mmol)  $\text{Cp}^*\text{K}$ . Nádoba bola potom napojená na vákuum a toluén (30 ml) kondenzoval pri  $-78^\circ\text{C}$ . Zmes bola zohriata na pokojovú teplotu a bola miešaná 7 hodín; farba sa zmenila na oranžovo-červenú. Soli boli odstránené filtráciou a rozpúšťadlo bolo odstránené vo vákuu, pričom odchádzala silne červená tuhá látka. Tento surový materiál bol rozpustený v pentáne (15ml) a znova prefiltrovaný, tým boli odstránené niektoré zostávajúce soli. Po odparení rozpúšťadla, bolo získaných 725 mg (výťažok 89%)  $\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})$ , ako červenej pevnej látky.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  2,18 (2H,  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{n-Pr}$ ), 1,28 (5H,  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{n-Pr}$ ), 0,92 (4H, THF) a 0,21 (4H, THF), 0,56 a 0,45 (12H,  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{n-Pr}$ ), -17 (8H,  $\text{BH}_4$ ) IR (Nujol):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2436, 2282, 2216, 2161, 2151. Anal.Calcd pre  $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{B}_2\text{OSm}$ : C, 46,25; H, 8,49. Nájdené: C, 45,96; H, 8,41. Pri

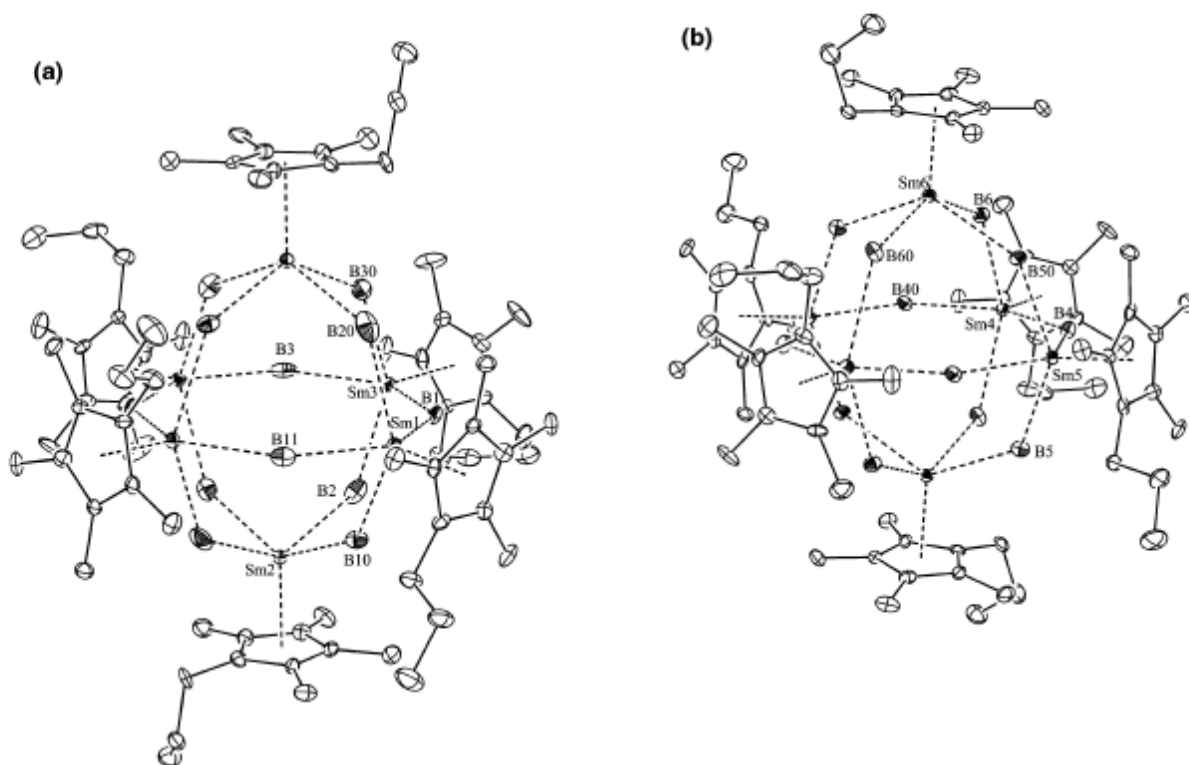
niekoľkodňovom skladovaní pod atmosférou argónu bola červená tuhá látka zmenená na jemnú korálovú hmotu. Jeho znovu vzniknutý roztok v pentáne (5 ml) a státie cez noc pri pokojovej teplote dávajú 30% výťažok dobre tvarovaných červených kryštálov  $\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})$ . Röntgenová kryštalová štruktúrna analýza odhalila hexametrickú štruktúru  $[\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{BH}_4)_2]_6$ . Raz viac, keď boli tieto kryštály uložené v banke so stopami materského lúhu uzavretého vo vnútri v korálovom prášku. Z  $^1\text{H}$  NMR spektra tohto prášku bolo zistené, že je rovnaký ako  $\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})$ . [17]

#### $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ a $[\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2]_6$

Ako bolo popísané pre Sm, predbežné NMR škála syntézy ( $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ , 3 mg, 7,5  $\mu\text{mol}$ ,  $\text{Cp}^*\text{K}$ , 1,5 mg, 7,5  $\mu\text{mol}$ ) ukázali, že práve vytvorené zlúčeniny boli kompatibilné so vzorcom  $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_3$ .

Popis hromadného rozsahu syntézy je nasledovný: 400 mg (0,98 mmol) vysokočistého  $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_3$  (kontrolované s  $\text{AgNO}_3$  ako pri Sm) a 200 mg (0,98 mmol)  $\text{Cp}^*\text{K}$  bolo miešaných cez noc v THF (20ml) pri izbovej teplote. Zmes bola filtrovaná a soli boli premyté THF (2 x 5 ml) tak, aby bolo získané čo najviac produktu. Spojené roztoky boli odparené dosucha, čím bolo získaných 333 mg (71%) ľahkého modrého prášku surového

$\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ . Anal. Calcd pre  $\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{B}_2\text{O}_2\text{Nd}$ : C, 49,90; H, 9,00. Nájdené: C, 48,66; H 9,95.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  95,70 (8H,  $\text{BH}_4$ ), 8,53 (6H,  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{n-Pr}$ ), 8,05 (6H,  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{n-Pr}$ ), 3,41 (3H,  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{n-Pr}$ ), 1,87 (2H,  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{n-Pr}$ ), -1,23 (8H, THF), -4,00 (8H, THF), jedna  $\text{CH}_2$  skupina mohla byť skrytá v z základe. IR (Nujol):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2418, 2274, 2217, 2160, 2140. Tento modrý prášok (100 mg) bol rozpustený vo vriacom pentáne. Bolo odstránené malé množstvo soli a po 24 hod státia, pri pokojovej teplote boli zhlukované modré kryštály  $[\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2]_6$ . Boli pozorované početné signály v  $^1\text{H}$  NMR spektre. [17]



Obrázok 3: OREP kresby (30% miera pravdepodobnosti) C<sub>2</sub>-cluster (a) a C<sub>i</sub>-cluster (b) v štruktúre samáriových komplexov [Cp\*Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>. Metrické parametre pre izoštruktúrne zlúčeniny neodýmu sú uvedené v hranatých zátvorkách [Cp\*Nd(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>. Vybrané dĺžky väzieb

### Výsledky a diskusia

Štruktúrne štúdium hexamérov [Cp\*Ln(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>6</sub> (Ln = Sm; Ln = Nd) Brómhydridové komplexy [Cp\*Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>6</sub> a [Cp\*Nd(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>6</sub> sú izoštruktúrne. Röntgenové analýzy týchto komplexov odhalila takmer oktaédrický rám z kovov, ktoré tvoria vzácne molekulárne clustre v organolantanoidoch. Všetkých 12 hrán kovového oktaédru je kalibrovaných  $\mu_2$ -BH<sub>4</sub>. V oboch [Cp\*Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>6</sub> a [Cp\*Nd(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>6</sub> hexaméroch, má každý atóm kovu lokálnu geometriu tvaru tetragonálnej pyramídy s formálne siedmimi koordinovanými kovmi.

Oba komplexy sú kryštalizované v monoklinickej C<sub>2</sub>/c priestorovej skupine s ôsmimi hexamérmi v skupine. Avšak týchto osem hexamérov Sm neleží vo všeobecne povolených pozíciách v C<sub>2</sub>/c skupine. Rozmanitosť súboru všeobecne zodpovedajúcej skupin C<sub>2</sub>/c sa rovná 8, a ak by to bolo pre tieto štruktúry, musel by tam existovať len jeden nezávislý hexamér v skupine. V skutočnosti štyri hexaméry (v [Cp\*Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>6</sub> Sm1, Sm2 a Sm3 atómy, nazývané C<sub>2</sub>-clustre) majú kryštalografickú súmernosť s B(11) a B(3) atómami

umiestnenými na druhej osi, zatiaľ čo druhá sada štyroch skupín (Sm4, Sm5 a Sm6 sú nazývané  $C_i$ -clustre) ležia na inverzných centrách vid' obr.

Priemerná hodnota vzdialenosti Ln-Ln, v  $C_2$ -clustroch, sa rovná rozsahu 5,205 Å (5,138(1) – 5,233(1) Å) pre  $[Cp^*Sm(BH_4)_2]_6$  a 5,239 Å (rozmedzie 5,167(1) – 5,269(1) Å) pre  $[Cp^*Nd(BH_4)_2]_6$ . Ln-B-Ln mosty sú symetrické s priemernou Ln-B vzdialenosťou 2,816 Å (2,783(5)-2,888(14) Å pre  $[Cp^*Sm(BH_4)_2]_6$  a 2,840 Å (rozmedzie 2,804(4) – 2,870(11) Å) pre  $[Cp^*Nd(BH_4)_2]_6$ . Priemerné hodnoty Ln-B-Ln uhly sú rovné 134°  $[Cp^*Sm(BH_4)_2]_6$  a 135,0°  $[Cp^*Nd(BH_4)_2]_6$ . V druhej strane centrálné symetrických  $C_i$ -clustrov Ln-Ln vzdialenosti sú o niečo dlhšie (5,217 Å a 5,255 Å). Na rozdiel od  $C_2$ -clustrov je asymetria v premostení vzdialeností Ln-B pozorovaná v  $C_i$ -clustroch: existujú dve sady šiestich krátkych (priemer 2,662 Å pre  $[Cp^*Sm(BH_4)_2]_6$  a 2,694 Å pre  $[Cp^*Nd(BH_4)_2]_6$ ) a šesť dlhých (2,976 a 2,995 Å) Povaha Bórhydridových mostov nie je priamo daná röntgenovými dátami, pretože sa tam nenachádzajú vodíkové atómy. Je však známe, že  $BH_4$  skupina pôsobí buď ako trojvrstvový ( $\eta^3-H_3BH$ ) alebo dvojvrstvový ( $\eta^2-H_2BH_2$ ) ligand a spôsob vytvárania ligandov môže byť odvodený z IR dát alebo z Ln-B vzdialeností.[17]

### 3 SPEKTROSKOPICKÉ METÓDY

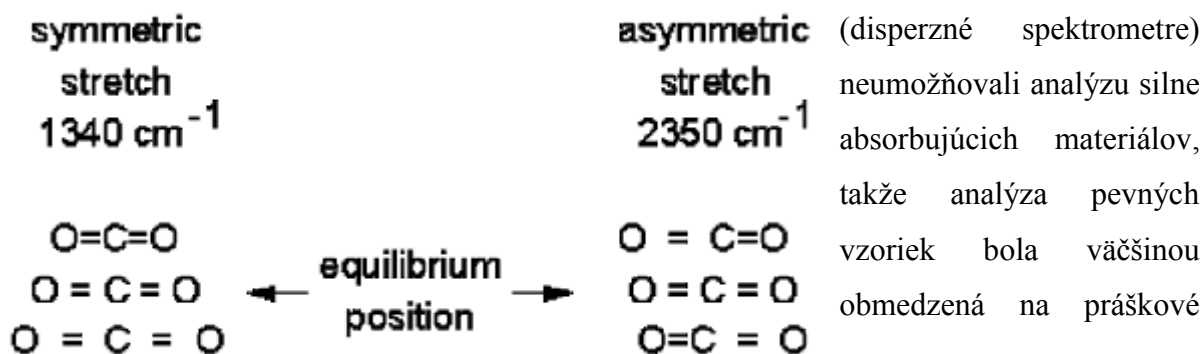
K identifikácii štruktúry jednotlivých látok sa využívajú rôzne analytické metódy, je možné použiť spektrálne metódy, jednotlivé chromatografické metódy ai. A práve spektroskopické metódy patria medzi najpoužívanéjšie a najvýznamnejšie. Na zistenie štruktúry jednotlivých látok sa využíva najmä nukleárna magnetická rezonancia (NMR) a röntgenová štruktúrna analýza (RTG), ktorá je vhodná iba pre kryštalické látky. Tieto dve metódy patria medzi hlavné metódy využívané na určovanie štruktúry metalodocenov, konkrétne lantanidocenov. Medzi ďalšie metódy patria vibračné spektroskopie, kde patrí infračervená spektroskopia (IR) a Ramanova spektroskopia (RA). Tieto metódy sa využívajú na sledovanie priebehu chemických reakcií (reakčnej kinetiky, detekcii intermediátorov), ako aj na analýzu polymérov ich vznik, štruktúru a degradáciu.

#### 3.1 Vibračná spektroskopia:

##### 3.1.1 Infračervené spektrá - IR

###### *História*

Infračervená spektroskopia je používaná k identifikácii chemickej štruktúry látok už od 30. rokov 20. storočia. Pôvodné spektrometre pracujúce na princípe rozkladu svetla



Obrázok 4: Aby došlo k absorpcii infračerveného žiarenia musí počas vibrácie dôjsť ku zmene dipólového momentu. K takej zmene dochádza iba u väzieb, ktoré sa „rozťahujú“ asymetricky

materiály, ktoré boli merané vo forme zmesí s halogenidmi alkalyckých kovov.

V 80. rokoch 20. storočia dochádza k praktickému rozšíreniu infračervených spektrometrov s Fourierovou transformáciou (FTIR spektrometre). Jedná sa o prístroje pracujúce na

princípe interferencie spektra, ktoré na rozdiel od disperzných prístrojov meria interferogram modulového zväzku žiarenie po prechode vzorkom. Tieto prístroje si vyžadujú matematickú metódu Fourierovej transformácie, aby sme získali klasický spektrálny záznam.

### **Princíp**

Princíp infračervenej spektroskopie je absorpcia infračerveného žiarenia molekulami. IR spektroskopia môže byť rozdelená do troch oblastí: near-infrared (blízka infračervená) 14 000 - 4 000  $\text{cm}^{-1}$ , mid-infrared (stredná infračervená) 4 000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  (najčastejšie používaná) a far-infrared (ďaleko infračervená spektroskopia) 400 – 10  $\text{cm}^{-1}$ . [10]

IR žiarenie je elektromagnetické žiarenie, ktoré má dlhšiu vlnovú dĺžku a nižšiu frekvenciu, ako viditeľné svetlo. Jeho energia nie je dostatočná pre základné zmeny elektronických stavov, ale spôsobuje rotačno-vibračné zmeny v molekule, ale vibračné prechody prevládajú.

Prechodný moment medzi vyšším a nižším prechodným stavom s vibračnými vlnovými funkciami  $\psi_v^*$  a  $\psi_v'$  je každá zvlášť daná

$$R_v = \int \psi_v^* \mu \psi_v' dx \quad (6)$$

kde  $x$  je  $(r - r_c)$ , posunutie medzijadrovej vzdialenosti od rovnováhy. Dipólový moment  $\mu$  je nula pre homonukleárnu dvojatómovú molekulu, majú za následok  $R_v = 0$  a všetky vibračné prechody sú zakázané. Pre heteronukleárnu dvojatómovú molekulu je  $\mu$  nenulový a mení sa  $x$ . Táto premena môže byť vyjadrená ako rozšírenie Taylorovho radu

$$\mu = \mu_e + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_e x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{dx^2}\right)_e x^2 + \dots \quad (7)$$

Kde index 'e' sa vzťahuje k rovnovážnej konfigurácii. Prechodný moment z rovnice sa teraz stáva

$$R_v = \mu_e \int \psi_v^* \psi_v' dx + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_e \int \psi_v^* x \psi_v' dx + \dots \quad (8)$$

Vzhľadom k tomu, že sú  $\psi_v^*$  a  $\psi_v''$  vlastné funkcie, sú rovnaké ako Hamiltonian. V rovnici  $H = -\frac{\hbar^2 d^2}{2\mu dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$  sú ortogonálne, čo znamená že keď  $v' \neq v''$

$$\int \psi_v^* \psi_v'' dx = 0 \quad (9)$$

Rovnica potom stáva

$$R_v = \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_e \int \psi_v'^* x \psi_v'' dx + \dots \quad (10)$$

Prvá časť v tejto rovnici je nenulová ak

$$\Delta v = \pm 1$$

ktorý predstavuje vibračné pravidlo výberu. Vzhľadom k tomu, že  $\Delta v$  predstavuje  $v(\text{upper}) - v(\text{lower})$  je pravidlo výberu platné ak  $\Delta v = \pm 1$ . V harmonickom oscilátore, kde sú všetky úrovné rozstupov rovnaké, všetky prechody rešpektujúce toto pravidlo výberu sú totožné pri jednom vlnovom čísle  $\omega$ . [9]

V prípade, že spektrum je, ako zvyčajne, pozorované v absorpcii pri normálnych teplotách, intenzita prechodov rýchlo klesá, ako sa rastie  $v''$ . Odvtedy populácia  $N_v$  z  $v$ th vibračnej úrovne je spojená  $N_0$  s Boltzmannovým faktorom

$$\frac{N_v}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) \quad (11)$$

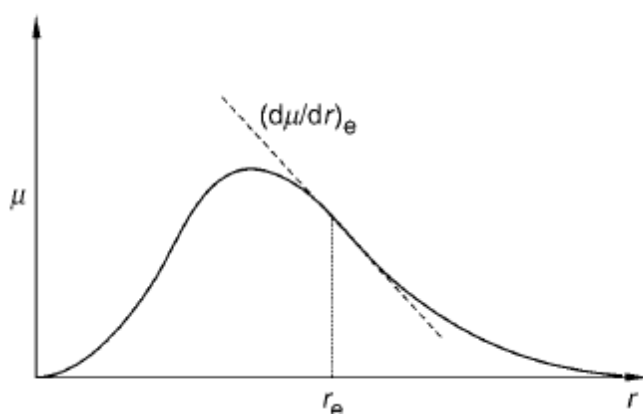
Každý vibračný prechod pozorovaný v plynnej fáze, vedie k tomu čo sa nazýva „pás“ v spektre. Slovo krivka je vyhradené pre označenie prechodu medzi rotačnou hladinou spojenou s dvoma vibračnými hladinami, ktoré dávajú vznik jemnej štruktúre pásu. Hoci v tuhej alebo v kvapalnej fáze, kde táto jemná štruktúra nie je prítomná, každý vibračný prechod je niekedy označovaný ako krivka, než ako pás.

Všetky pásy s  $v'' \neq 0$  sú označované ako horúce pásma, pretože ako je uvedené rovnicou, populácie na nižších úrovniach týchto prechodov a prechodné intenzity sa zvyšujú s teplotou.

Prechodné intenzity sú úmerné aj  $|R_v|^2$  a preto v súlade s rovnicou aby  $(d\mu/dx)_e^2$ . Graf ukazuje, ako sa veľkosť  $\mu$  dipólového momentu mení s medzijadrovou vzdialenosťou v typickej heteronukleárnej dvojatómovej molekule. Je zrejmé, že jadrá splývajú ak  $\mu \rightarrow 0$ , vtedy je aj  $r \rightarrow 0$ . Pre neutrálnu dvojatómovú molekulu je  $\mu \rightarrow 0$  keď  $r \rightarrow \infty$ , pretože molekula disociuje na neutrálne atómy. Preto medzi  $\mu=0$  a  $r=\infty$  musí byť maximálna hodnota  $\mu$ . Graf bol vypracovaný s týmto maximom  $r < r_e$ , teda záporným sklonom  $d\mu/dr$  na  $r_e$ . V prípade ak by maximum bolo  $r > r_e$  došlo by k pozitívnemu sklonu k  $r_e$ . Je možné, že maximum je  $r_e$  v tom prípade  $d\mu/dr = 0$  v  $r_e$  a prechody  $\Delta v = 1$ , aj keď povolená intenzita bude 0.

Je to dôležitý všeobecný bod, ktorým spektroskopické výberové pravidlá hovoria iba o, či prechod môže nastať, ale nepovedia nám nič o intenzitách, ktoré môžu byť náhodne 0

alebo veľmi nízka hodnota.[9]



Graf 2: Závislosť dipólového momentu  $\mu$  na medzijadrovej vzdialenosti  $r$  v heteronukleárnej dvojjadrovej molekule

### ***Výhody FTIR spektrometrov a uplatnenie IR v praxi***

- Pri meraní dopadá na detektor vždy celý zväzok žiarenia, čo umožňuje i experimenty, pri ktorých dochádza ku veľkým energetickým stratám, tj. meranie silne absorbujúcich vzoriek.
- Dajú sa robiť merania s nástavcami pre analýzu pevných či kvapalných vzoriek v odrazenom svetle- reflektančná infračervená spektroskopia
- IR sa využíva na sledovanie priebehu chemických reakcií (reakčná kinetika, detekcia intermediátorov)
- Analýza polymérov (vznik, štruktúra, degradácia)
- Biologické aplikácie (štúdium proteínov, sacharidov, nukleových kyselín, lipidov)
- Analýza potravín
- Enviromentálne analýzy



Obrázok 5: infračervený mikroskop

### ***Infračervený mikroskop***

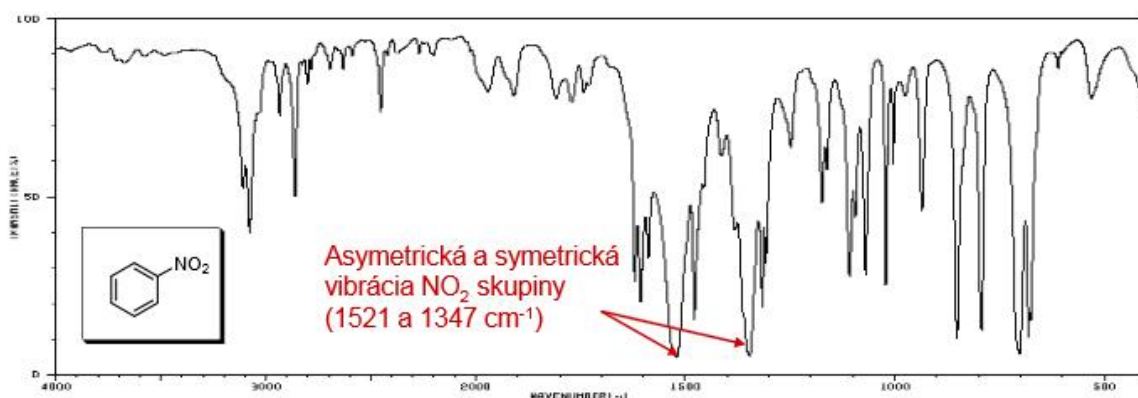
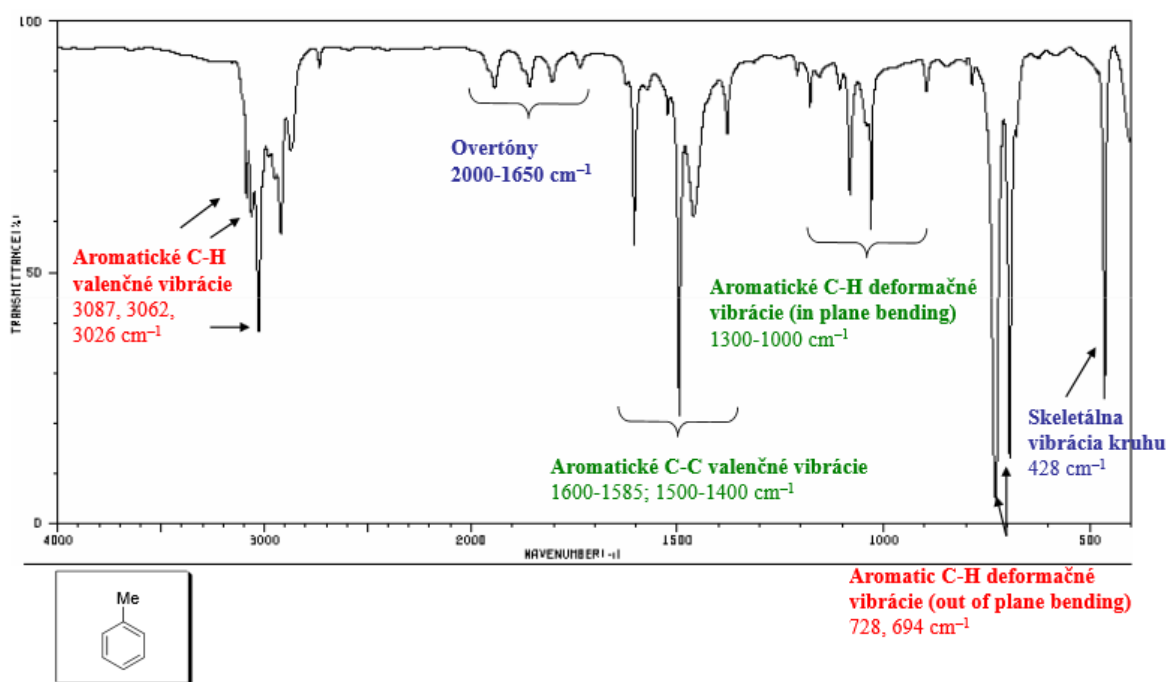
Optika používaná v infračervenom mikroskope je reflexná optika, tj. zrkadlá (kvôli veľkej absorpcii nemôžu byť použité sklenené alebo keramické šošovky) Svetlo je fokusované do roviny vzorky a na detektor Cassegrainovými objektívmi. Pripojený detektor intenzity žiarenia musí vykazovať vysokú citlivosť, používa sa pyroelektrický MCT detektor (mercury-cadmium-telurid), ktorý je chladený kvapalným dusíkom. Mikroskop je schopný pracovať i vo viditeľnom svetle. To umožňuje vizuálne

nachádzať analyzovaný objekt a pomocou clon vymedziť pracovnú plochu, prípadne si spraviť fotodokumentáciu. Minimálna plocha, ktorú je možné analyzovať je rádovo obmedzený vlnovou dĺžkou infračerveného žiarenia, cca priemer 10  $\mu\text{m}$ .

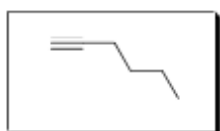
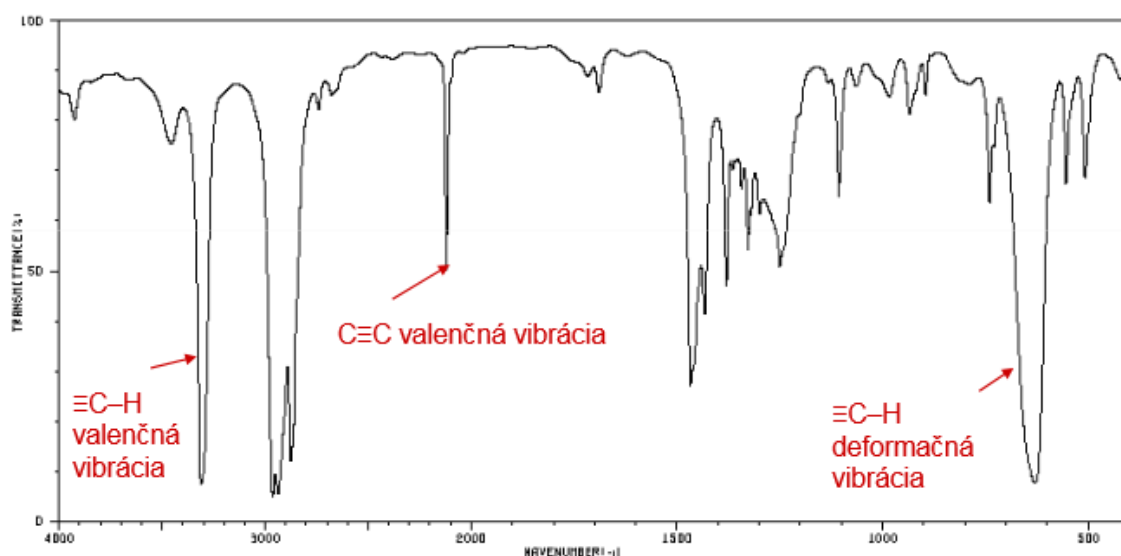
### Interpretácia IR spektier

Na nasledujúcich obrázkoch sú zobrazené príklady IR spektier niektorých organických zlúčenín

#### Aromatické zlúčeniny



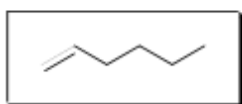
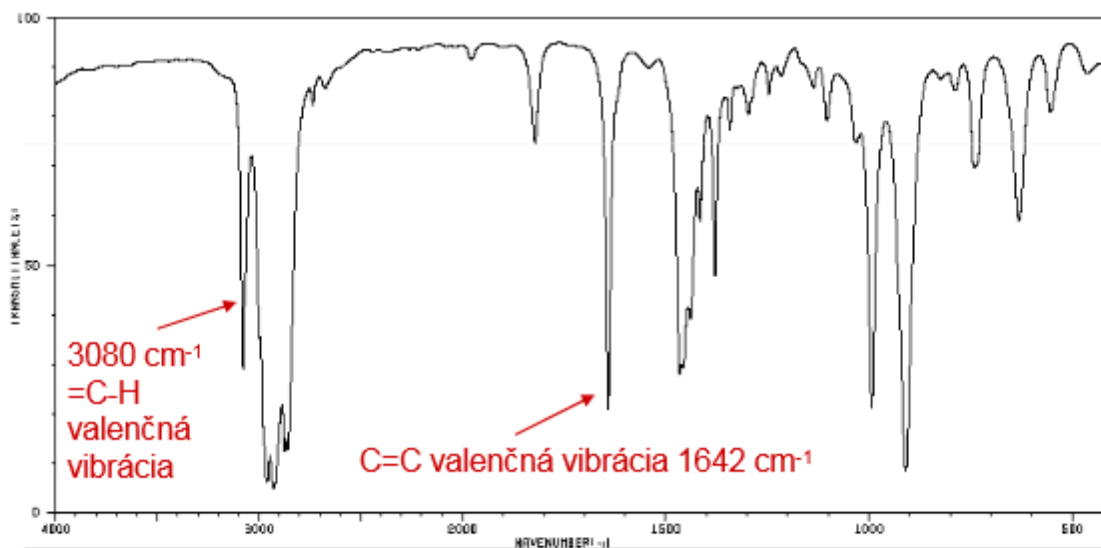
## Alifatické uhľovodíky



$\equiv\text{C}-\text{H}$  valenčné vibrácie ... 3300 – 3250  $\text{cm}^{-1}$

$\text{C}\equiv\text{C}$  valenčné vibrácie ... 2100 – 2260  $\text{cm}^{-1}$

$\equiv\text{C}-\text{H}$  deformačné vibrácie ... 600 – 700  $\text{cm}^{-1}$



$=\text{C}-\text{H}$  valenčné (stretching) ... 3100 – 3000  $\text{cm}^{-1}$

$\text{C}=\text{C}$  stretching ... 1680 – 1600  $\text{cm}^{-1}$

$=\text{C}-\text{H}$  deformačné, rovinné (in-plane bending) ... 1400  $\text{cm}^{-1}$

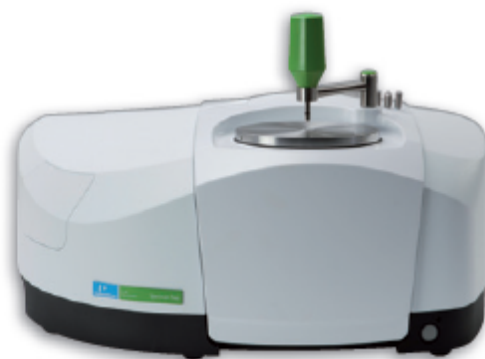
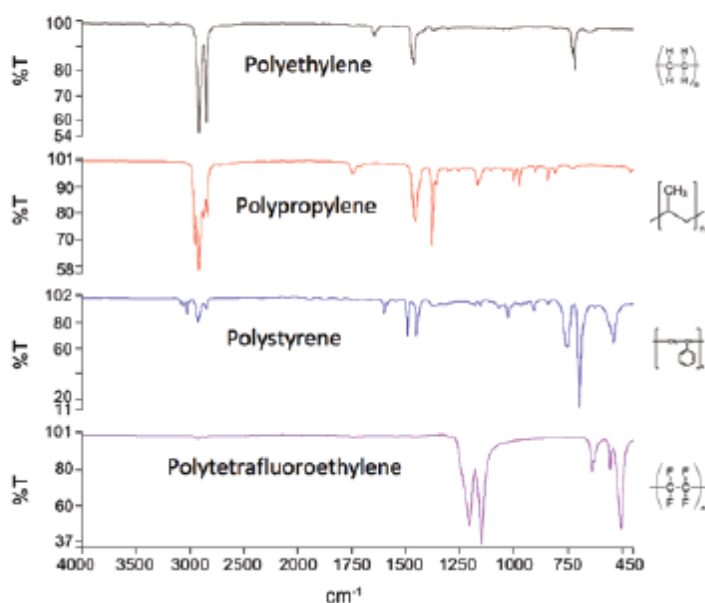
$$= C - H \text{ in } - \text{plane bending} \dots 1000 - 600 \text{ cm}^{-1}$$

### ***Využitie IR pri určovaní polymérov***

V súčasnosti majú syntetické polyméry veľké využitie pri rôznych aplikáciách vo viacerých priemyselných odvetviach, ako je napr. potravinársky, automobilový priemysel alebo pri výrobe obalových materiálov. Kvalita plastových výrobkov závisí na kvalite polymérov, alebo polymérnych zmesí použitých pri výrobe, taktiež aj na overení identity a testovaní kvality materiálov v každej fáze výroby.[13]

Infračervená spektroskopia (IR) je ideálna pre kvalitatívnu analýzu východiskového polymérneho materiálu a hotových výrobkov, ako aj na kvalifikáciu zložiek polymérnych zmesí a analýzu vzoriek z procesu výroby. IR je spoľahlivá, rýchla a efektívna metóda.

Obrázok ukazuje IR spektrá niekoľkých bežných polymérov: polyetylén (PE), polypropylén (PP), polystyrén (PS) a granulovaného polytetrafluóretylénu (PTFE), ktoré boli merané pomocou PerkinElmer spektrometra dva FT-IR s príslušenstvom vzorkovania UATR, ako je znázornené na obrázku. Jasné rozdiely medzi spektrami umožňujú vizuálne rozlišovanie medzi materiálmi. Ďalšia interpretácia spektier môže priniesť informácie o ich štruktúre, napr. ak sa pozrieme na C-H a ich valenčné oblasti okolo  $2950 \text{ cm}^{-1}$ , môžeme vidieť rozdiely medzi PE a PP kvôli odlišným pomerom  $\text{CH}_2$  a  $\text{CH}_3$  skupín. PS má pásma nad  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , čo znamená prítomnosť aromatických skupín. PTFE nemá C-H skupiny vôbec, takže veľmi slabé pásy, ktoré sú tam prítomné sa tam vyskytujú v dôsledku nečistôt alebo povrchovej kontaminácie.[13]



Obrázok 6: Spektrometer dva FT-IR s UATR

Graf 3: MID-IR spektrá niekoľkých polymérov

### **Metódy odberu vzoriek**

Výber vhodnej metódy vzoriek a ich prípravy je rozhodujúca pre dosiahnutie dobrých výsledkov. Ktorá metóda je vhodná, závisí od typu, tvaru a množstva analyzovanej vzorky. Vzorky polymérov môžu byť v niekoľkých formách, ako je uvedené v tabuľke. Meranie prenosov vyžaduje krátky optickú dĺžku, ktorú môžeme získať lisovaním vzorky do tenkej vrstvy, alebo jej rozpustením a jej vyliatím na tenký film. Avšak najpopulárnejšia metóda, ktorá sa dnes používa je tzv. ATR (attenuated total reflectance- oslabená totálna odrazivosť)

| vzorka                                        | Vhodná technika                   |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------|
| Tenké filmy (< 25 μm)                         | prenos                            |
| Jemný prášok (< 2 μm)                         | Prenos (KBr), ATR, DRIFT          |
| Veľké predmety                                | DRIFT                             |
| Nepravidelné tvary                            | ATR, DRIFT                        |
| Polyméry rozpustené v prchavých rozpúšťadlách | prenos                            |
| Ploché, reflexné povrchy                      | Zrkadlový odraz, ATR, DRIFT       |
| Jednotlivé vlákna                             | Diamantová ATR alebo IR mikroskop |

### ***Typy vzoriek a ich príprava k analýze***

Kyvety pre meranie vzoriek majú okienka vyrobené z:

- NaCl, KBr, CaF<sub>2</sub>, ZnSe, AgCl, TlBr/TlI pre MIR
- CsBr, polyetylénu pre FIR
- Skla, kremenného skla pre NIR

### Plynné vzorky

Kyvety sa plnia podtlakovo, dĺžka optickej dráhy kyvety je 10-80 cm (vonkajší rozmer max. 1m)[12]

### Kvapalné vzorky



Obrázok: Rozoberateľná  
kyveta pre  
kvapalné  
vzorky

Vodné roztoky- nutné použitie okienka z CaF<sub>2</sub> alebo ZnSe, meranie je možné iba v intervale 1400-1000 cm<sup>-1</sup> (napr. cukry v ovocných šťavách-meranie vo filme 10-50 μm)

Tabuľka 5: Rozpúšťadla vzoriek pre MIR

| Rozpúšťadlo       | Možnosť merania v intervale $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|---------------------------------------------------------------|
| CCl <sub>4</sub>  | 4000-1600, 1500-850                                           |
| CHCl <sub>3</sub> | 4000-1250 <sup>a</sup> , 1150-850                             |
| CS <sub>2</sub>   | 4000-1650 <sup>b</sup> , 1400-500                             |

a- okrem intenzívnych pásov 3050 a 940 cm<sup>-1</sup>

b- okrem intenzívnych pásov 2350 a 2200 cm<sup>-1</sup>

Čisté kvapalné vzorky (napr. oleje) a gély- možno ich merať v tenkom filme (1 μm) transmitnou technikou alebo technikou ATR.[12]

### Tuhé vzorky

- Príprava KBr tabliet  
1-15 mg vzorky + 200 mg KBr- lisovanie za vákua
- Príprava disperzii v Nujolu  
Prášková vzorka sa rozptýli v parafinovom oleji (nevýhoda: nedajú sa analyticky využiť absorpčné pásy odpovedajúce vibráciám C-H a C-C väzieb)[12]

### **3.1.2 Ramanové spektrá - RA**

Ramanové spektrá majú svoj pôvod v elektronickej polarizácii spôsobenej ultrafialovým žiarením, ktoré je vidieť a near-infrared (blízko infračerveným svetlom). Ramanova spektroskopia používa rozptyľovanie monochromatického svetla (laser) a spektra reprezentovaného ako posuny vlastnej frekvencie v ultrafialovej, viditeľnej a blízkej infračervenej oblasti.[10]

Obe IR, aj RA spektrá môžu byť získané zo vzoriek vo všetkých fázach (plynnej, kvapalnej, pevnej)

V hetero aj v mononukleárných molekulách sa polarizovateľnosť mení počas vibračného pohybu, čo vedie k vibračnému Ramanovmu efektu. Táto variácia môže byť zobrazená ako rozpínajúca sa alebo uzavretá polarizovateľná elipsoida. Čím sa zväčšuje dĺžka väzby, tým sa znižujú vibrácie. Klasické spracovanie vedie k časovej zmene dipólového momentu  $\mu$  indikovaného ožiaréním vzorky intenzívnym monochromatickým žiarením s vlnovým číslom  $\tilde{\nu}$

$$\mu = \alpha_{0,\nu} A \sin 2\pi c \tilde{\nu} t - \frac{1}{2} \alpha_{1,\nu} A \cos 2\pi c (\tilde{\nu} + \omega) t + \frac{1}{2} \alpha_{1,\nu} A \cos 2\pi c (\tilde{\nu} - \omega) t \quad (12)$$

v tejto rovnici  $\alpha_{0,\nu}$  je priemerná polarizovateľnosť počas vibrácií  $\alpha_{1,\nu}$  je amplitúda so zmenou polarizovateľnosti spôsobenej vibráciou. A je amplitúda dopadajúceho žiarenia z oscilačného elektrického poľa. Druhý a tretí člen v rovnici odpovedá Ramanovému rozptylu s vlnovým číslom  $(\tilde{\nu} + \omega)$  a  $(\tilde{\nu} - \omega)$ . Vzhľadom na to, že počas rotácie  $\alpha$  sa mení frekvencia otáčania dvakrát, v priebehu celého vibračného cyklu  $\alpha$  prechádza cez cyklus iba raz a preto sa mení frekvencia na frekvenciu vibračnú.

Pokiaľ ide o zmenu dipólového momentu, zmena polarizovateľnosti s vibračným posunom  $x$  môže byť vyjadrená Taylorovým radom

$$\alpha = \alpha_e + \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_e + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\alpha}{dx^2}\right)_e x^2 + \dots \quad (13)$$

Podľa analógie s rovnicou je vibračný prechodný moment daný rovnicou:

$$R_v = \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_e A \int \psi_v'^* x \psi_v'' dx + \dots \quad (14)$$

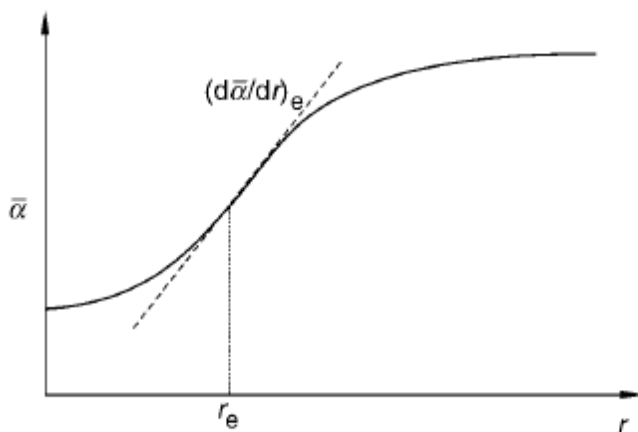
prvý člen je nenulový v prípade aj

$$\Delta v = \pm 1$$

ktoré predstavuje vibračné Ramanovo pravidlo výberu. To je rovnaké ako pre infračervené vibračné prechody, ale vibračná Ramanova spektroskopia má tú výhodu, že prechody sú povolené ako v homonukleárných, tak aj v heteronukleárných dvojatómových molekulách. Intenzity Ramanových prechodov sú úmerné  $|R_v|^2$  a preto z rovnice vyplýva  $(d\alpha/dx)_e^2$ . Pretože  $\alpha$  je tenzorovou vlastnosťou, nemôžeme ľahko ilustrovať jeho zmenu s  $x$ : namiesto toho používame strednú polarizovateľnosť  $\bar{\alpha}$ , kde

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} (a_{xx} + a_{yy} + a_{zz}) \quad (15)$$

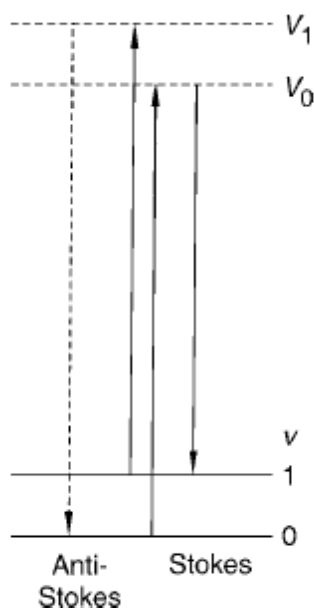
Obrázok ukazuje ako sa zvyčajne  $\alpha$  mení s  $r$ ;  $d\bar{\alpha}/dr$  je zvyčajne kladný na rozdiel od  $d\mu/dr$  na obrázku sa trochu mení s  $r$ . Z toho dôvodu sú Ramanove vibračné intenzity menej citlivé ako infračervené intenzity v molekulovom prostredí, ako sú napr. rozpúšťadlá.[9]



Graf 4: Variácie strednej polarizácie s medzjadrovou vzdialenosťou v dvojatómovej molekule

Mechanizmy Stokesových a anti-Stokesových vibračných Ramanových prechodov sú analógom pre rotačné prechody. Ako je ukázané v obrázku, intenzívne monochromatické žiarenie môže vziať molekulu zo stavu  $v = 0$  do virtuálneho stavu  $V_0$ . Potom sa môže vrátiť do  $v = 0$  v procese Rayleighovho rozptylu alebo  $v = 1$  v Stokesovom Ramanovom prechode. Alternatívne to môže vychádzať zo stavu  $v = 1$  do virtuálneho stavu  $V_1$  a vrátiť

sa do  $v = 1$  (Rayleigh) alebo do  $v = 0$  (Raman anti-Stokes). Napriek tomu v mnohých molekulách pri normálnych teplotách je obsadený stav  $v = 1$  tak nízky, že anti-Stokesove prechody môžu byť príliš slabo obsadené.[9]



Obrázok 7: Stokesov a anti-Stokesov vibračný Ramanov rozptyl

Vibrácie možno rozdeliť do dvoch základných skupín: rozpínacích a ohýbacích vibrácií. Atómy v skupine  $\text{CH}_2$  môžu vibrovať niekoľkými spôsobmi a to: rozpínacími



Obrázok 8: Ramanov mikroskop

(symetrické a asymetrické), rovinnými (ohyb), vibračnými (kývanie a krútenie). Rozpínacie vibrácie sa nachádzajú v oblasti  $4\,000 - 1\,500\text{ cm}^{-1}$ . Na druhej strane sa vibrácie objavujú v oblasti  $1\,500 - 400\text{ cm}^{-1}$ . Táto oblasť zahŕňa veľmi komplikovanú sériu absorpcií a preto je ťažké zvoliť individuálne väzby, avšak každá organická zlúčenina vytvára jedinečný vzor v tejto časti spektra.

Vibračný spôsob v molekule pri IR je aktívny, keď je spojený so zmenami v dipólovom momente. Na druhej strane v RA je aktívny, keď je spojený so zmenami v polarizácii. V molekulách s centrom symetrie, asymetrickým rozpínaním a ohýbaním bude Raman aktívny a IR neaktívne. Pre

molekuly bez centra symetrie, môže každý vibračný spôsob byť pre oba aj IR, aj RM aktívny, ale aj neaktívny.[11]

### **3.1.3 Nukleárna magnetická rezonancia- NMR**

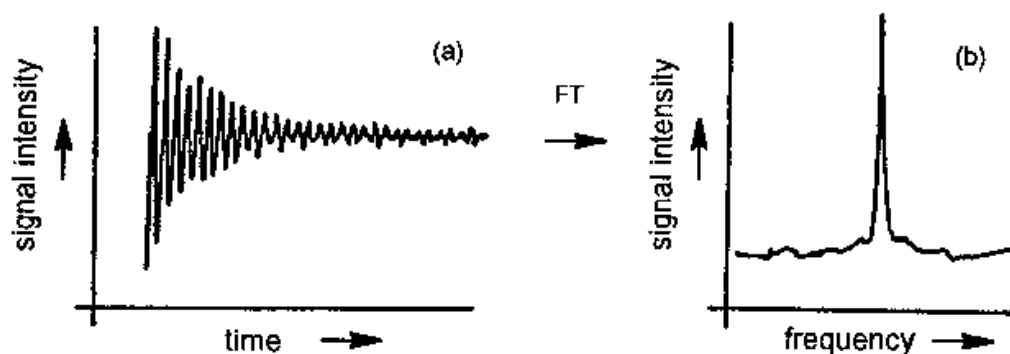
Nukleárna magnetická rezonancia je spektroskopická metóda založená na meraní absorpcie elektromagnetického žiarenia (rádiové frekvencie asi od 4 – 900 MHz. Táto fyzikálno-chemická metóda využíva interakcie atómových jadier (s nenulovým jadrovým spinom, napr.  $^{13}\text{C}$ ) s magnetickým poľom. Skúma rozdelenie energií jadrového spinu v magnetickom poli a prechody medzi jednotlivými spinovými stavmi vyvolané pôsobením rádiových frekvencií žiarenia. Na základe NMR spektroskopie sa dá určiť zloženie a štruktúra molekúl skúmanej látky a ich množstvo.

Nukleárna magnetická rezonancia (NMR) sa objavila, ako jedna z prvých metód na charakteristiku polymérov, ako v roztokoch, tak aj v pevných látkach. NMR metóda je populárna kvôli tomu, že z NMR spektra môžeme zistiť štruktúry na viac molekulárnej úrovni, vrátane mikroštruktúry polymérov, tvar reťazca a dynamiky. NMR spektrá tuhých polymérov sú citlivé na tieto rovnaké vlastnosti, ale aj k dĺžke rozsahu miešania zmesí a fázovo oddelených materiálov a domény veľkosti semikryštalických polymérov. Pretože spektrálne vlastnosti a relaxačné časy sú ovplyvnené lokálnymi interakciami, ktoré poskytujú informácie o štruktúre polymérov o dĺžke rozsahu (0,2-20 nm), ktorý možno len ťažko opatrit' inými metódami.[18]

Prvé NMR štúdie polymérov boli uverejnené iba rok po objavení celkovej podstaty nukleárnej rezonancie.

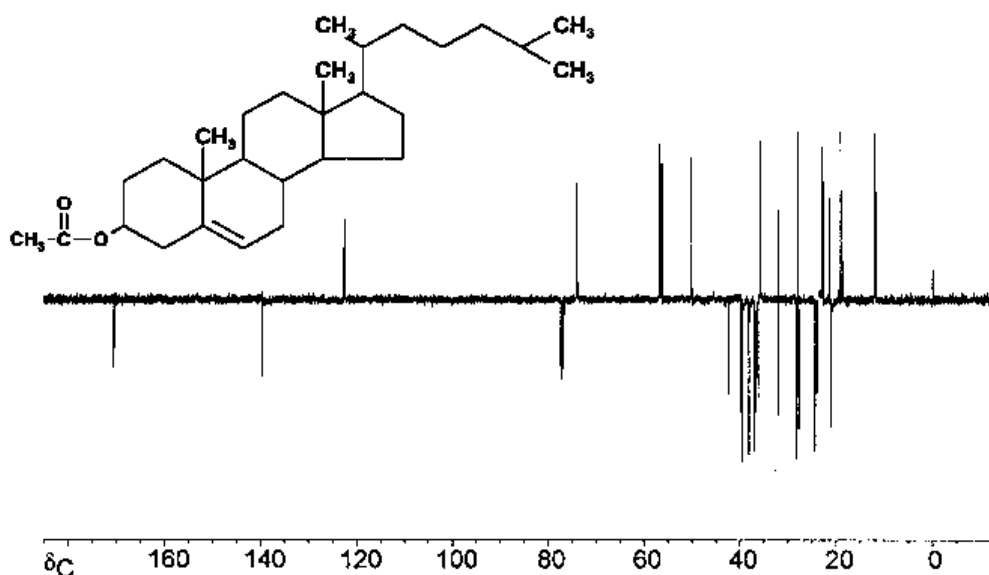
#### ***NIEKTORÉ METÓDY 1D NMR***

Počas prípravnej periódy sa medzi jadrovými spinmi vzorky ustáli tepelná rovnováha, ktorú narušíme rádiových frekvencií pulzom. Po pulze sledujeme časový vývoj spinového systému tým, že spektrometer meria závislosť intenzity signálu na čase (FID), ktorá je v počítači prevedená Fourierovou transformáciou na závislosť intenzity signálu na frekvencii, t.j. 1D spektrum NMR:



### Attached Proton Test APT

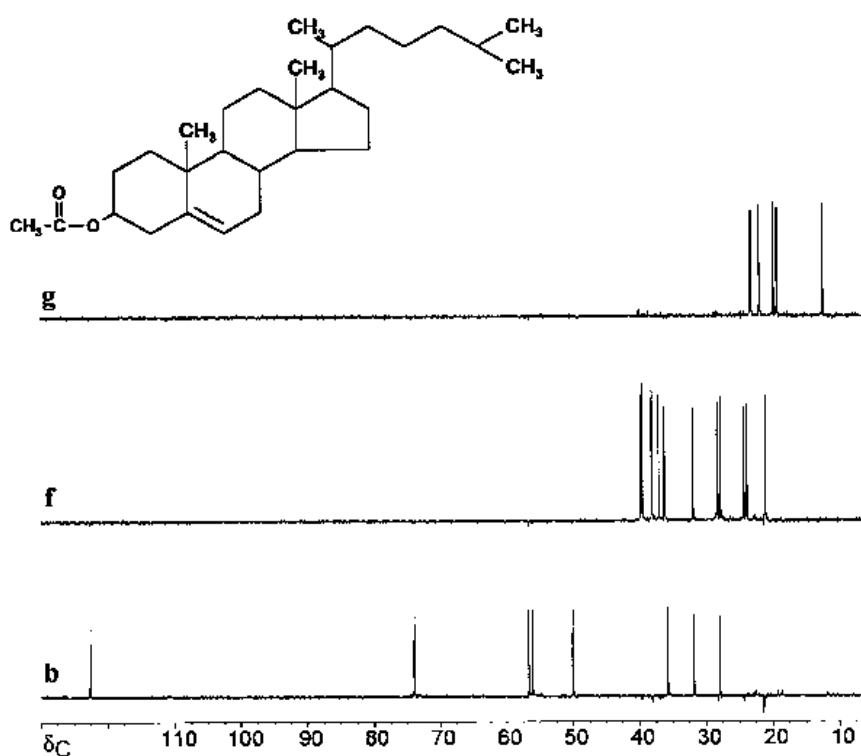
APT je modifikáciou experimentu SEFT a diferencuje medzi skupinami C, CH, CH<sub>2</sub> a CH<sub>3</sub>, teda aj signály kvartérnych uhlíkov. Deuteriochloroform sa prejaví v spektre ako signál atómu uhlíka nenesúceho protón, teda ako kvartérneho uhlíka. Má však nižšiu citlivosť v porovnaní s metódami prenosu polarizácie. Nevyžaduje špecifický dekaplérový pulz a preto býva tento experiment realizovateľný aj na starších prístrojoch.[20]



Na obrázku je znázornené APT spektrum cholesteryl acetátu, pričom nad líniou spektra sa nachádzajú signály CH a CH<sub>3</sub> skupín, pod ňou signály C a CH<sub>2</sub> skupín. Signály predstavujú (postupne od signálov pri najnižších poliach) C=O, >C=, -CH= a CDCl<sub>3</sub>.

### Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer DEPT

DEPT experiment používa podobne ako metóda INEPT prenos polarizácie z protónov na iné jadro so zvýšením intenzity signálu. Experiment môže byť uskutočnený s prenosom polarizácie cez jednu alebo viac väzieb, s dekaplingom alebo bez dekaplingu protónov. Dokáže rozlíšiť  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  a  $\text{CH}$  skupiny, ale nie kvartérne atómy uhlíka podobne ako v poslednom čase technika PENDANT. Je to veľmi citlivá metóda, aplikovateľná aj na jadrá s nízkou citlivosťou a prirodzeným výskytom, napr.  $^{15}\text{N}$ ,  $^{29}\text{Si}$  a pod.

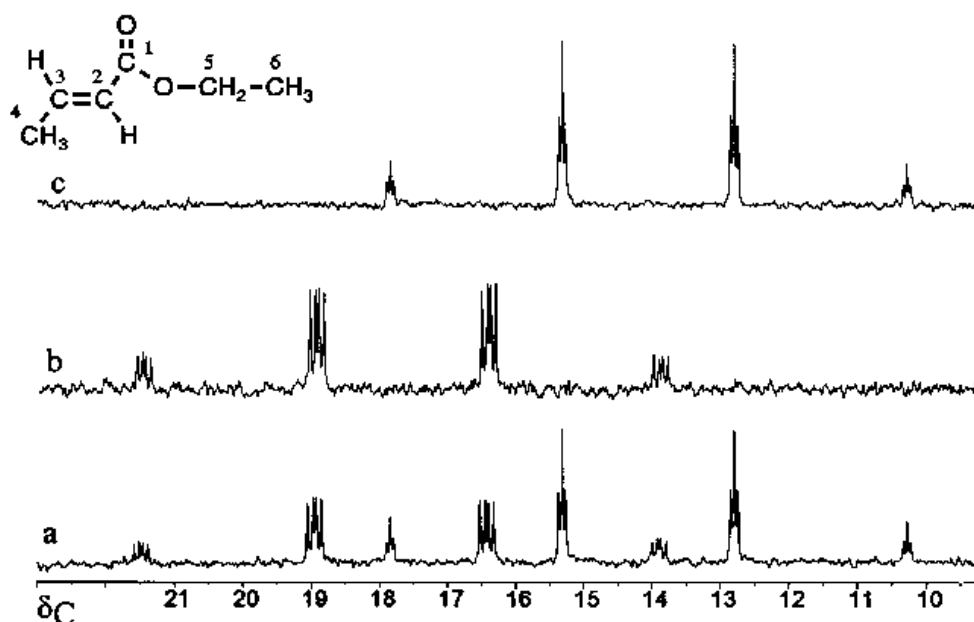


Na obrázku je DEPT spektrum cholesteryl acetátu, pričom subspektrum **g** patrí signálom  $\text{CH}_3$  skupín, subspektrum **f** patrí signálom  $\text{CH}_2$  skupín a subspektrum **b** odpovedá signálom  $\text{CH}$  skupín.

### Delays Alternating with Nutation for Tailored Excitation DANTE

V prípade potreby excitovať selektívne určitú frekvenciu moderné prístroje používajú ostrý rádiový pulz, ktorý si vyžaduje dodatočný hardware. Na starších prístrojoch toto umožňuje sekvencia DANTE, ktorá však môže viesť ku vzniku rotačných postranných

pásov (rotation spinning side bands), ktoré môžu spôsobiť excitáciu ďalších signálov. Nakoľko metóda má veľmi nízku citlivosť je nahradzovaná dvojdimenzionálnou J-rozlíšenou heteronukleárnou NMR spektroskopiou.[20]

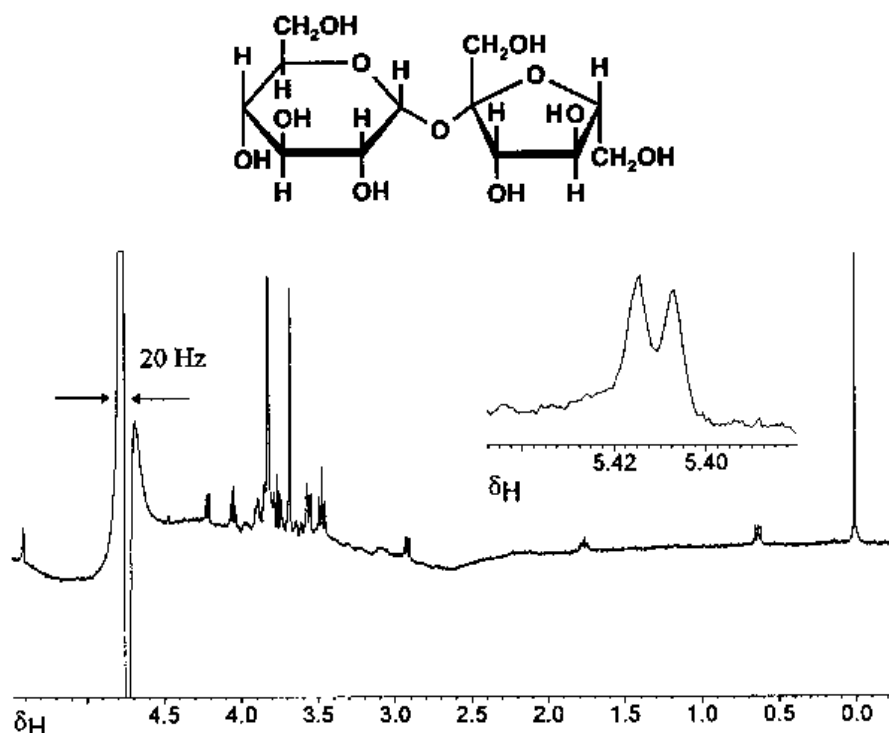


Na uvedenom selektívnom DANTE experimente je táto metóda kombinovaná s pásmovým  $^1\text{H}$  dekaplovaným  $^{13}\text{C}$  experimentom, ktorý ukazuje, že aj prekrývajúce sa multiplety (spektrum **a**) môžu byť individuálne analyzované touto technikou: subspektrum **b** predstavuje signály metylovej skupiny č. 4 (je viac štiepená v dôsledku interakcie s protónmi  $\text{H}^2$  a  $\text{H}^3$ ) a subspektrum **c** predstavuje signály metylovej skupiny č. 6 etoxyskupiny (pozorovaná pri nižších poliach, nakoľko nie je viazaná priamo na dvojitej väzbe a prenos indukčného efektu kyslíkového atómu cez metylénovú skupinu nie je až taký výrazný).

#### WATER suppresion by GrAdient Tailored Excitation WATERGATE

Potlačenie signálu vody je možné nielen touto metódou, ale aj metódou presýtenia, resp. metódou "Jump and return", pričom dochádza k vymiznutiu spomenutého signálu dosahujúceho vyššieho potlačenia signálu vody v porovnaní s vyššie uvedenými metódami. Dochádza však aj k potlačeniu veľmi blízkych signálov resp. k fázovým problémom. Táto metóda sa využíva pri meraní spektier vodných roztokov, napr. monosacharidov, nižších oligosacharidov, tekutín z orgánov a v iných, najmä

medicínskych aplikáciách. [20]



Na obrázku je spektrum 10 %-ného roztoku sacharózy v  $\text{D}_2\text{O}$  za použitia štandardu DSS.

### ***Niektoré metódy 2D NMR***

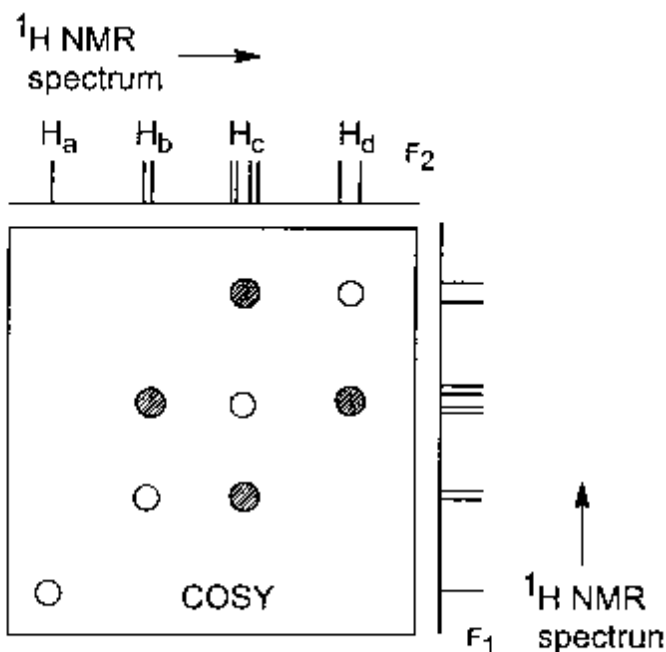
#### **2D korelovaná NMR**

##### **Homokorelovaná $1\text{H}$ - $1\text{H}$ cosy**

Táto metóda je najdôležitejšou a najčastejšou 2D NMR metódou. Je odrazom spin-spinových väzbových interakcií a je v podstate ekvivalentná sérii selektívnych dekaplingov postupne pre všetky neekvivalentné jadrá  $^1\text{H}$ . Na hlavnej diagonále je zobrazené pôvodné spektrum a krosplíky indikujú práve spin-spinové interakcie medzi interagujúcimi jadrami – ovšem nie úplne všetky a častokrát bývajú dublety a kvadruplety deformované. Pre veľmi slabé interakcie bola vyvinutá metóda LONG-RANGE COSY (napr. allylická, homoallylická alebo W-interakcia), pre interakcie cez viac väzieb metóda HOMONUKLEÁRNA H-RELAYED H,H-COSY (SO SPROSTREDKOVANÝM PRENOSOM)[20]

Metóda je vhodná na priradenie signálov atómov vodíka a určenie ich interakčných

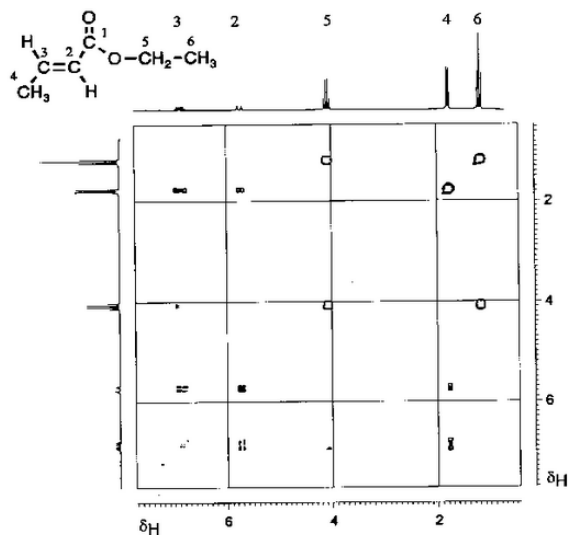
konštant i cez viac väzieb. Pri interpretácii spektra je teda potrebné nájsť tieto interakcie, ktoré sú odrážané krosíkom (plný krúžok): z krosíku vedieme horizontálne a vertikálne línie a ich priesečníky s diagonálou (prázdny krúžok) určujú interagujúcich partnerov. Na schematickom obrázku vľavo napr. vodík  $H_c$  interaguje s  $H_d$  a tiež s  $H_b$  (a naopak) a  $H_a$  je bez interakcie. Pomocou COSY spektier je teda možné určiť všetky interakcie v molekule.

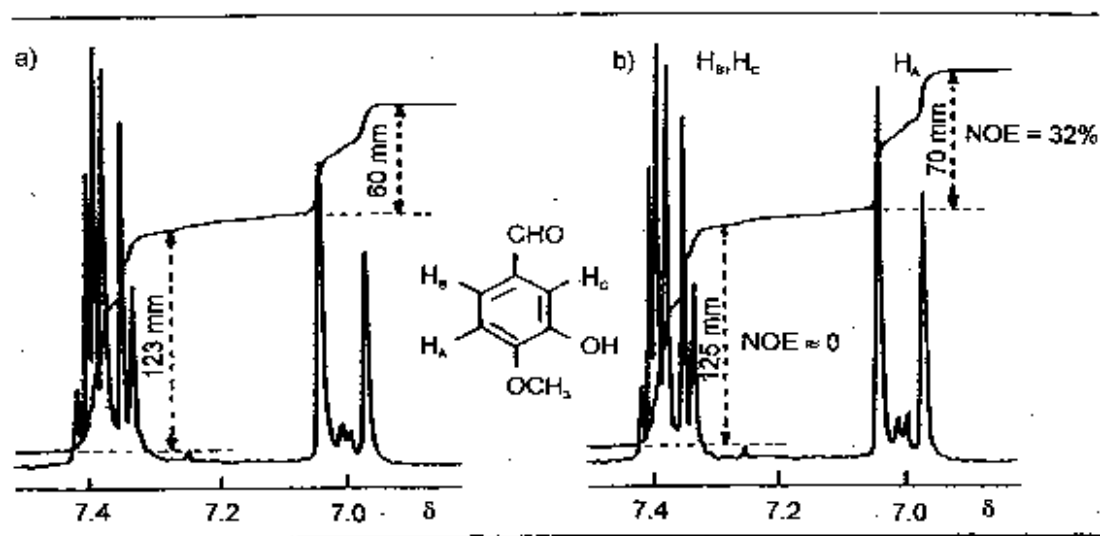


Obrázok 9: Na obrázku je znázornené  $H,H$  COSY spektrum 2-butenótu etylového. Pozoruje sa krosík H-2 a H-4, hoci tieto nie sú vicinálnymi vodíkmi. Je výsledkom allylickej interakcie.

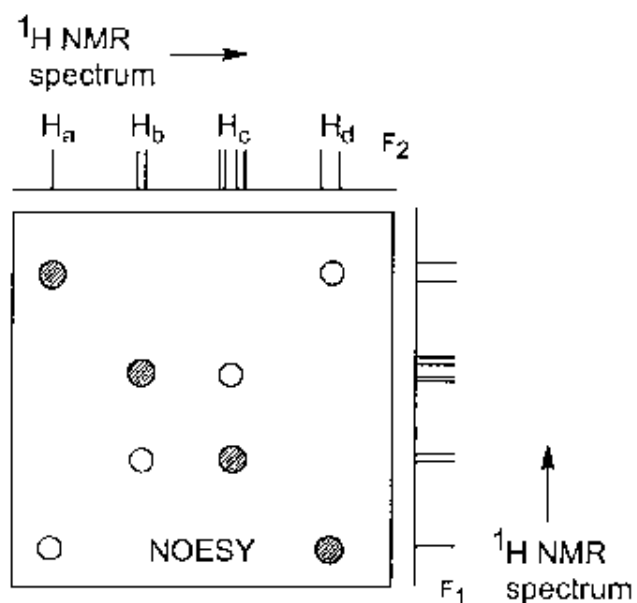
### Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy NOESY

Táto metóda je dvojdimenzionálnym ekvivalentom NOE experimentu:





lebo ňou možno získať NOE interakcie celej molekuly v jednom experimente.



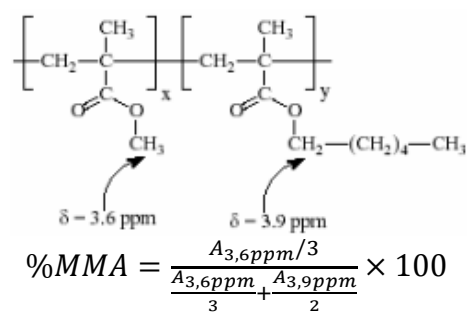
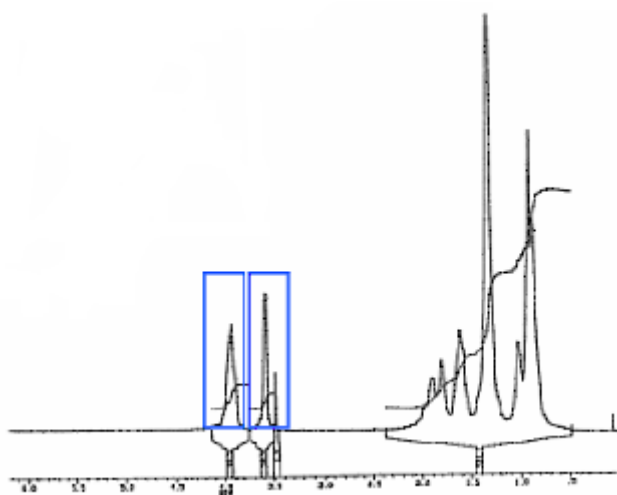
Je podobná metóde COSY, avšak s tým zásadným rozdielom, že krosplky (plný krúžok) ukazujú interakcie cez priestor spôsobené dipólovou krížovou relaxáciou a nielen cez väzby. Obidve osi sú  $^1\text{H}$  NMR chemickými posunmi, diagonála (prázdny krúžok) reprezentuje normálne spektrum. [20]

V schematickom spektre je napr. vodík  $H_a$  blízko vodíka  $H_d$  a  $H_b$  musí byť blízko vodíka  $H_c$ .

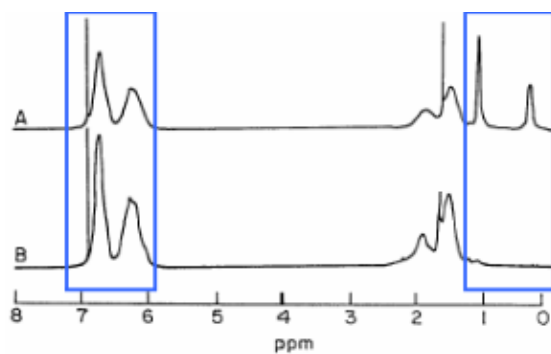
## Charakteristika polymérov pomocou $^1\text{H}$ NMR

Analýza kopolyméru

- methyl methacrylate-co-hexyl methacrylate (MMA-co-HMA)



- Styrene-co-vinyl phenol



### 3.1.4 RTG štruktúrna analýza

Röntgenová štruktúrna analýza je vhodná iba na zisťovanie kryštalických látok čo vyplýva z toho, že pri difrakcii sa monochromatické žiarenie odráža od teoretických, pravidelne sa opakujúcich rovín.

#### ***Vlastnosti röntgenového žiarenia***

Pod röntgenovým žiarením (RTG) sa rozumie elektromagnetické žiarenie s vlnovými dĺžkami kratšími než je žiarenie ultrafialové s intervalom vlnových dĺžok 0,001-5 nm.

Dôležitý typ RTG žiarenia vzniká v situácií kedy nabitá častica mení dostatočne prudko rýchlosť. Jedným z príkladov tzv. brzdné žiarenie vznikajúce pri prechode urýchlenej nabitej častice hmotným prostredím, ktoré znižuje jej energiu. Základnou charakteristikou brzdného žiarenia je spojité spektrum nezávislé na type brzdného prostredia. Má však brzdená častica dostatočnú energiu, objavujú sa v spektre diskkrétne spektrálne čiary, ktorých charakter a poloha sú naopak pre zloženie brzdného prostredia charakteristické. Ďalším príkladom je RTG žiarenie vznikajúce pri pohybe nabitých častíc po uzatvorenej krivke, napr. po kružnici v kruhovom urýchľovači. V súčasnej dobe sa ako zdroje monochromatického RTG žiarenia konštruujú špeciálne elektrónové synchrotróny, takto vzniknuté žiarenie sa nazýva synchrotrónové. Sekundárne RTG žiarenie vzniká taktiež pri ožarovaní látky vhodným (primárnym) RTG žiarením. Tento jav sa nazýva röntgenová fluorescencia.[14]

Najbežnejším zdrojom rtg žiarenia sú röntgenové lampy, v ktorých sú elektróny vystupujúce z rozžeravenej katódy urýchľované napätím 20 – 60 kV a dosahujú prúdy niekoľko desiatok mA. Typický výkon dnešných rtg lampa je okolo 2 kW. Takto urýchlené elektróny dopadajú na anódu, kde sa ich energia premení z väčšej časti na teplo a len asi 1% ich energie sa využije na emisiu rtg žiarenia. Vzniknuté teplo sa odvádza chladiacou vodou. Ako materiál anódy sa používajú čisté kovy s vyššou teplotou tavenia – Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ag. Žiarenie vystupuje z lampy cez berýliové okienka a jeho smer zvierá s rovinou anódy uhol približne 6 °. Ohnisko lampy (plocha bombardovaná elektrónmi) má tvar obdĺžnika, v smeroch žiarenia vystupujúceho cez rôzne okienka sa takto získava efektívne bodové, resp. čiarové ohnisko.

Výkonnejšími zdrojmi rtg žiarenia sú lampy s rotujúcou anódou a synchrotrón. Žiarenie generované v lampách s rotujúcou anódou sa líši len intenzitou, ktorá je vyššia asi o jeden rád. Synchrotrónové žiarenie sa okrem vyššej intenzity (až o päť rádo) líši od konvenčných zdrojov tým, že je takmer stopercentne polarizované a má zanedbateľnú

divergenciu.

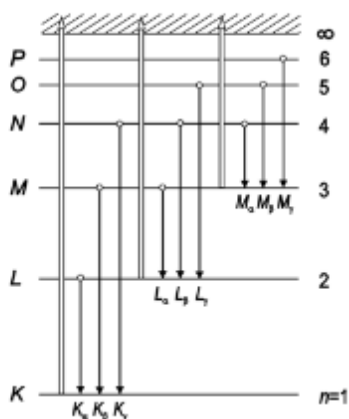
### Brzdné žiarenie

Vzniká pri prechode urýchleného elektrónu materiálom anódy. Elektrón interaguje s lokálnymi poľami v látkovom prostredí a vďaka tejto interakcii postupne stráca kinetickú energiu za súčasnej emisii fotónov. Keďže konečným stavom brzdiaceho procesu sú s veľkou pravdepodobnosťou voľné elektróny so spojitým energetickým spektrom, je i spektrum brzdného žiarenia spojité

Najvyššie energie fotónov, ktoré môžu pri brzdnom procese vzniknúť, odpovedá situácii, kedy jediný fotón odnáša celú kinetickú energiu elektrónu  $E_k = eU_a$ , kde  $U_a$  je urýchľovacie napätie. Z podmienky zachovania energie potom pre medznú frekvenciu fotónu  $\omega_m = 2\pi V_m$ , respektíve pre jeho vlnovú dĺžku  $\lambda_m$  platí vťah

$$\hbar\omega_m = \frac{2\pi\hbar c}{\lambda_m} = eU_a, \text{ respektíve } hV_m = \frac{hc}{\lambda_m} = eU_a \quad (16)$$

Spektrum brzdného žiarenia v závislosti na vlnovej dĺžke má následný charakter: Intenzita  $I(\lambda)$  s klesajúcou vlnovou dĺžkou najskôr plynule rastie, dosahuje maximum a potom, s ohľadom na vzťah pomerne strmo klesá k nule; pre  $\lambda \leq \lambda_m$  by mala byť nulová. Uvedená vlastnosť krátkovlnnej hranice spektra brzdného žiarenia dáva dobrú možnosť pre meranie Planckovej konštanty  $h$  respektíve pomeru  $h/e$ . Medznú vlnovú dĺžku  $\lambda_m$  možno určiť zo zmeraných kriviek vyjadrujúcich závislosť intenzity  $I$  na vlnovej dĺžke pri konštantnom urýchľovacom napätí (alebo meraním intenzity pri konštantnej vlnovej dĺžke v závislosti na urýchľovacom napätí).



Obrázok 10

Metóda má však obmedzenú presnosť jednak vďaka obmedzenej rozlišovacej schopnosti röntgenových spektrometrov, jednak vďaka neurčitosti energie elektrónov v dôsledku počiatočnej rýchlosti pri elektrónovej emisii z katódy a niektorým ďalším okolnostiam. Uvádzaná dosiahnuteľná presnosť metódy je niekoľko desiatok ppm.[14]

### Charakteristické žiarenie

Pri dostatočne vysokých energiách elektrónov emituje

anóda rentgenky čiarové diskkrétne spektrum. So vzrastajúcou energiou elektrónov intenzita a počet čiar vzrastá, v konečnom tvare však spektrum pozostáva z nevelkého počtu čiar, ktoré sa (podobne, ako optické

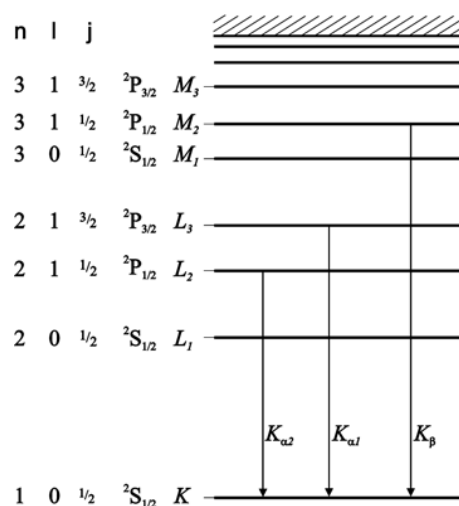
atómové spektrá) združujú do sérií, pričom polohy jednotlivých čiar v spektre závisia na materiály anódy.

Na rozdiel od optických spektier sa na vzniku röntgenových spektier podieľajú elektróny vnútorných elektrónových vrstiev. Pri nepružnej zrážke atómu s dostatočne rýchlim elektrónom môže dôjsť k vytrhnutiu elektrónu napr. z vrstvy K. Voľné miesto môže byť potom zaplnené elektrónom z inej vrstvy L, M, N..., čím vzniká celá séria spektrálnych čiar K a následne ďalšie série L, M,..., ako ukazuje obr.

Podobne ako v prípade optických spektier atómov, i jednotlivé čiary röntgenových spektier môžu mať jemnú štruktúru, ktorou možno interpretovať, pomocou výberových pravidiel, prechody medzi jedoelektrónovými stavmi (nazývanými röntgenové termy), ktoré sú charakterizované kvantovými číslami  $n, l, j$ . Situácia je tu však zložitejšia lebo k jemnej štruktúre môžu prispievať dva mechanizmy štiepenia a to jednak tieniaci vplyv elektrónov vedúci k výberovým pravidlám  $\Delta l = 1, \Delta j = 0$  a aj tak relativistické efekty vydeľujúce termy s rôznymi hodnotami  $j$ . Jemnú štruktúru série K ukazuje obr.

Z kvantovej mechaniky i z experimentu je známe, že väzbovú energiu  $E_n$  elektrónu v mnohoelektrónovom atóme možno vyjadriť vzťahom

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} (Z - s)^2 \frac{1}{n_t^2}, n_t = 1, 2, 3, \dots \quad (17)$$

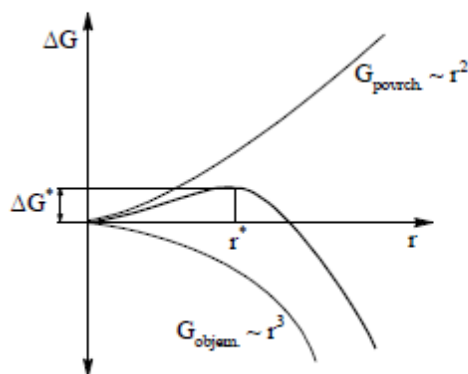


Obrázok 11

Pričom  $m_e$  je hmotnosť elektrónu,  $e$  elementárny náboj,  $h$  Plancova konštanta,  $\varepsilon_0$  permitivita vákua,  $Z$  atómové číslo a  $s$  tzv. tieniaca konštanta vyjadrujúca stupeň tienenia elektrického poľa jadra elektrónmi v atóme.[14]

### **Mechanizmus získavania vzoriek**

Vznik kryštálov súvisí s Gibbsovou energiou a tá s polomerom kryštálu. Pri vzniku zárodkov kryštálov prevažuje Gibbsova povrchová energia [ $G_{\text{povrch}}$ ] nad Gibbsovú objemovú energiu [ $G_{\text{objem}}$ ] a zárodky sa samovoľne rozpadajú. Pri dosiahnutí kritického polomeru zárodku [ $r^*$ ] sa energie dostanú do rovnováhy a pri prekročení kritického polomeru dochádza k samovoľnému rastu kryštálov na úkor zárodku. To sa využíva napr. pri kryštalizácii za pomoci očkovania kryštálom.



Graf 5: Pribeh Gibbsovej energie pri kryštalizácii

Pre kryštalografickú analýzu je nutné vylepšovať dokonalý monokryštál o rozmeroch vhodných pre goniometrickú ihlu. V prípade, že je rozmer kryštálu menší než limitovaný rozmer goniometrickej ihly, môžu sa používať metódy nalepenia kryštálu pomocou amorfného inertného lepidla na sklenený vlas. Ďalej kryštál nesmie byť tvorený zrastením viacej malých kryštálov dohromady a bez povrchových defektov (vrypy, úlomky, optické defekty a iné). Kryštál sa vyberá pod mikroskopom. Pre presvetlenie vzoriek svetlom sa odhalia optické chyby prejavované rôznym lomom svetla (tzv. mozaicita) spôsobené rýchle rastúcimi kryštálmi.

Kryštály z roztokov pre analýzu možno získať pomocou niekoľkých techník. Prvou z nich je postupné ochladzovanie nasýteného roztoku. Roztok sa ochladzuje po malých teplotných krokoch v určitej časovej perióde v termostate. Druhou možnosťou je riadené odparenie rozpúšťadla. Podľa rýchlosti odparovania možno potom odhadnúť, ako rýchlo sa dané rozpúšťadlo má odparovať aby vznikli kryštály vhodné k analýze. Ďalšou možnosťou je reakčná kryštalizácia, kedy rozpúšťaná látka je prevrstvená roztokom látky a na rozhraní kvapalín prebieha reakcia za vzniku veľmi málo rozpustených produktov, takže sa z roztoku vylučujú ako kryštály. Ďalej je možnosť urobiť kryštalizáciu pomocou difúzie rozpúšťadla metódou visiacej, alebo sediacej kvapky. Metóda sa využíva najmä

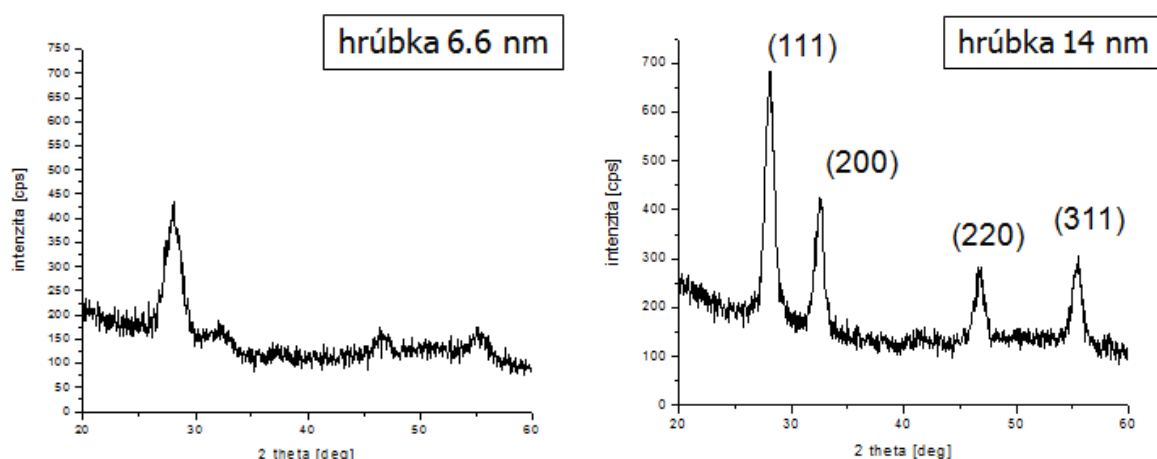
v proteínovej kryštalografii. U dostatočne termicky stabilných vzoriek a chemických reakcií prebiehajúcich v tavenine možno využiť kryštalizáciu z taveniny. Je nutné však udržať dostatočne pomalé chladenie.

Nedá sa využiť klasický spôsob rušenej kryštalizácie, pretože kryštály vznikajú príliš rýchlo a vyskytuje sa tam vysoká optická kazivosť spolu s rastom kryštálov.

### ***Interpretácia výsledkov***

Difraktované žiarenie sa zaznamenáva na detektoroch. Zaznamenáva sa ako poloha žiarenia, tak aj jeho intenzita. Zaznamenávané dáta sa pomocou softwaru prevedú do reciprokeho priestoru, z intenzít sa stanovujú jednotlivé polohy atómov, z polôh difrakciou rozmery elementárnej bunky a systematického vyhasínania sa určujú priestorové grupy.

V dnešnej dobe sa celkové hodnotenie robí pomocou softwaru, pričom riešenie prebieha na základe systému rovníc. Nasledujúce rovnice sú ukážkou zo systému rovníc, ktoré sa k výpočtu môžu použiť.[15]



Graf 6: Difrakcia so šikmým dopadom z vrstvy  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  nanosennej na Si podložku. Žiahané pri  $600^\circ$ . Metóda umožňuje zistiť prítomnosť kryštalickej fázy vo vrstve o hrúbke len 6.6 nm. Vo vrstve hrúbky 14 nm sú už detegované štyri difrakčné maximá.

## 4 ŠPECIÁLNA LABORATÓRNA TECHNIKA

Špeciálne laboratórne techniky, sú techniky využívané pri práci v inertnej atmosfére. Vzhľadom na to, že lantanidoceny sú látky citlivé na vzdušný kyslík a vlhkosť je nutná práca v tejto atmosfére. Dusík je najčastejšie používaný inertný plyn. Využíva sa aj argón, no ten je drahšou variantou, no na druhej strane má tú výhodu, že nedochádza k stratám v zariadení keďže je hustejší než dusík. Na prácu s lantanidocenmi sa využívajú najmä Schlenkove nádoby, rukavicový box alebo suchý vak.

### 4.1 Schlenkove nádoby:

Práca v inertnej atmosfére je možná viacerými spôsobmi, jedným z nich je používanie Schlenkových baniek. Pri tomto spôsobe sa udržiava mierny pretlak inertného plynu alebo vákuum v banke, čo zabraňuje prístupu vzdušného kyslíku a vlhkosti. Schlenkova banka je vybavená teflónovým ventilom napojiteľným na vákuovú linku, ktorá umožňuje privod ako inertného plynu, tak vákuu.[6]

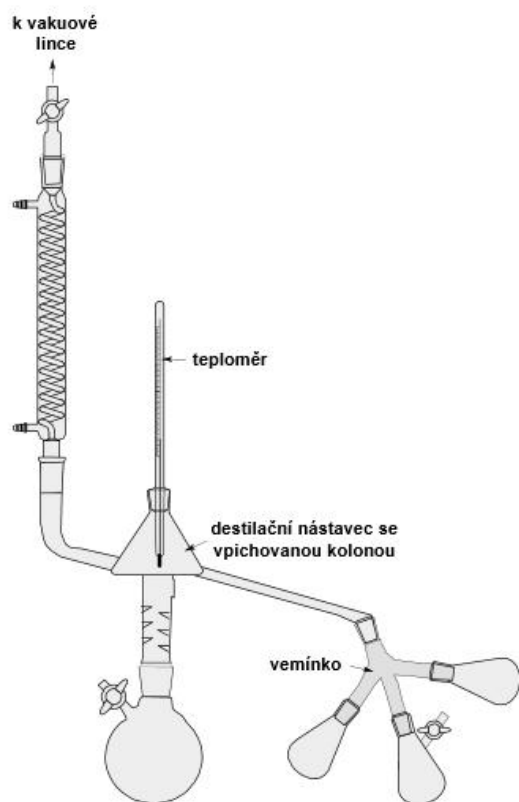
Schlenková nádoba bola vyvinutá v roku 1913 Wilhelmom Schlenkom (1879-1943), narodeným v Mníchove. Schlenk študoval chémiu, jeho odborom bola organická chémia. V roku 1917 prvý krát pripravil organolítne zlúčeniny.

Pôvodné Schlenkové banky boli postupne premenené na banky so zábrusmi a kohútmi, umožňujúce stavebnicové usporiadanie aparátúr. Väčšinou sú používané nádoby so zábrusmi NZ 14. Pre špeciálne účely, hlavne pre prácu s väčšími kvantami látok, sú tiež používané nádoby so zábrusmi NZ 29.

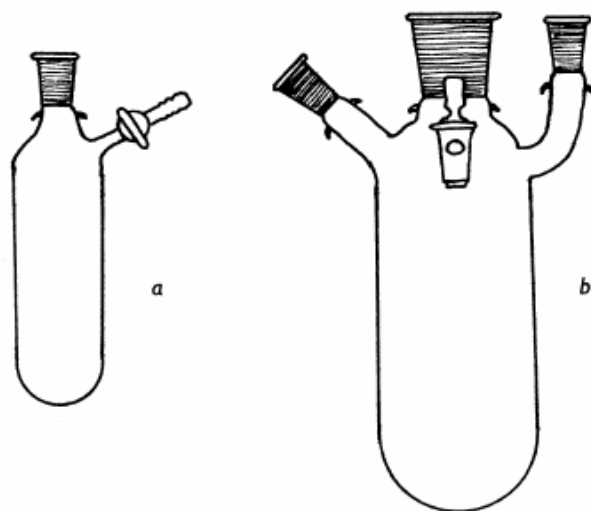
V zostavených aparátúrach sa môže vykonávať väčšina základných operácií. Množstvo zobrazených súčiastok môžeme súčasne použiť i v kombinácii s bežne dostupným laboratórnym vybavením. Sú to predovšetkým zábrusy s kohútmi, ktorými sa dá zaistiť privod inertného plynu do viachrdlých baniek.[6]

Pred samotnou prácou so Schlenkovými nádobami treba skontrolovať netesnosti baniek a taktiež treba skontrolovať suchosť aparatury, vzhľadom na to, že väčšina reakcií robených v Schlenkových bankách je citlivá na vzdušnú vlhkosť. Nádoby je pred každým použitím nutné vysušiť teplovzdušnou pištoľou.

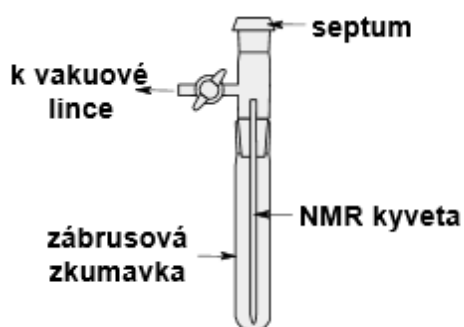
Na nasledujúcich obrázkoch je znázornených niekoľko príkladov baniek a aparátúr, ktoré sa využívajú pri práci v inertnej atmosfére:



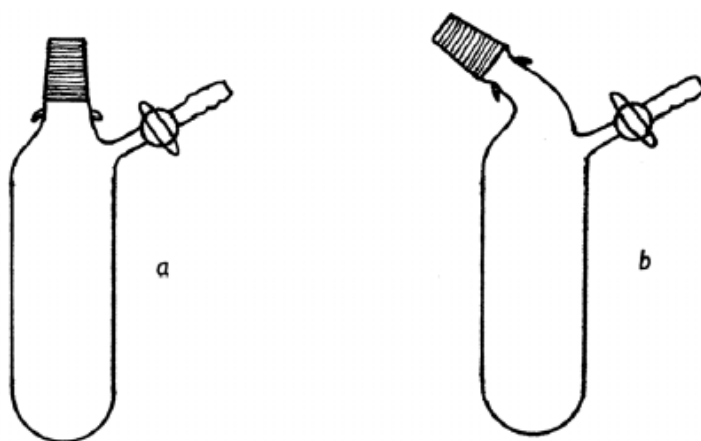
Obrázok 12:destilačná aparatúra



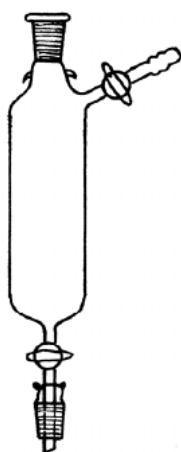
Obrázok 13:Schlenkova banka: a- jednohrdlá, základná typ; b- viachrdlá



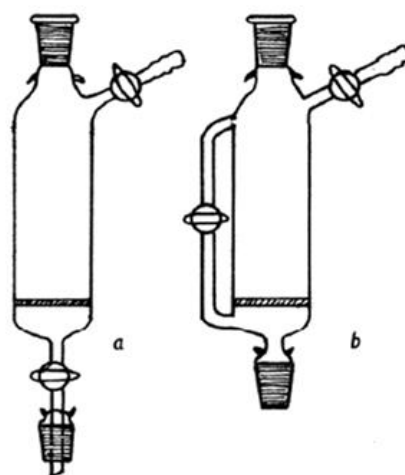
Obrázok 14:Príprava vzorky pre NMR meranie



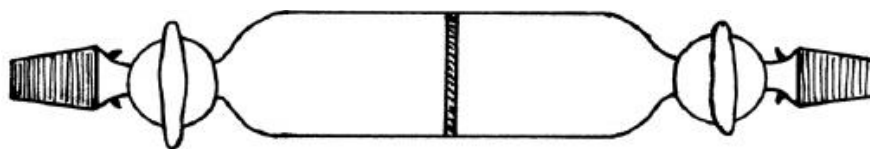
Obrázok 15:Schlenkov zásobník: a-rovný; b-zahnutý



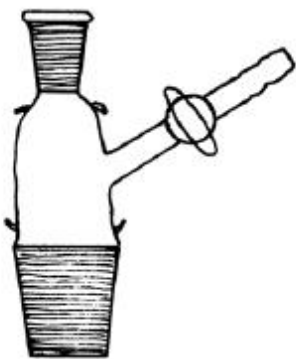
Obrázok 16:Schlenkova delička



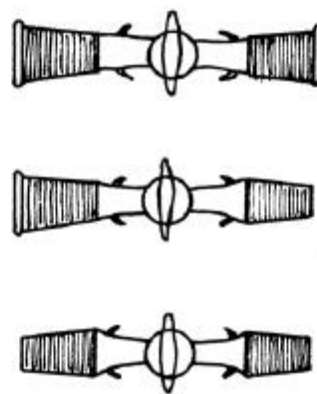
Obrázok 17:Schlenkova nádobka s fritou: a-základný typ; b-bez kohúta, pre extrakciu



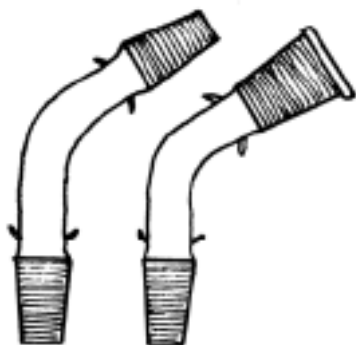
Obrázok 18:Frita pre obojstranné použitie (Umkehrfritte)- kohúty sú širokovrtané- priemer 5-6mm



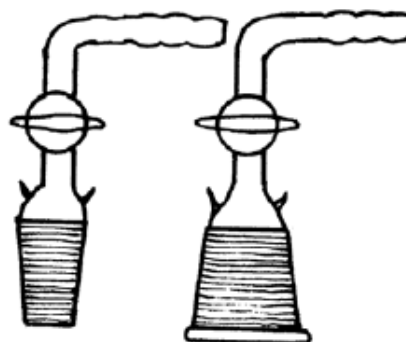
Obrázok 20:redukcia s kohútom



Obrázok 19:Medzikusy s kohútom



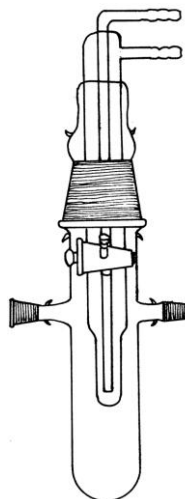
Obrázok 22: Ohyby so zábrusmi



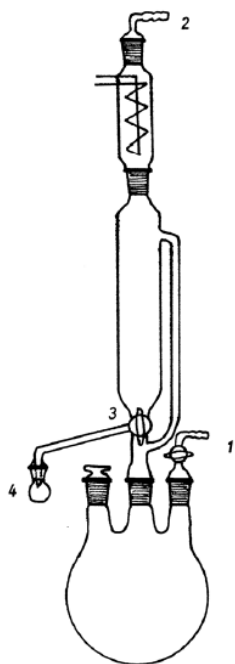
Obrázok 21:Kohúty so zábrusmi



Obrázok 24: Vymrazovacia banka

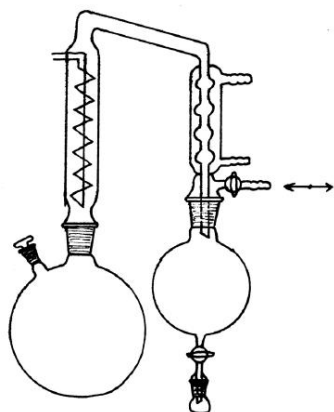


Obrázok 23: Vákuový sublimátor



Obrázok 25: Aparatúra k sušeniu rozpúšťadiel a ich súčasnému zbavovaniu sa kyslíku destiláciou v prítoku inertného plynu:

- 1- Vstup inertu
- 2- odvod inertného plynu cez ortuťovú poistku do odtáhu;
- 3- dvojcestný kohút s teflónovým jadrom: 1.poloha- reflux; v medziopolohe sa predestiluje potrebné množstvo do strednej časti aparátúry; 2.poloha- nadeštilované rozpúšťadlo sa odpustí do vhodnej predlohy pripojenej pod inertom k zábrusu 4



Obrázok 26: Destilačný most pre dosušenie rozpúšťadiel a ich súčasné zbavovanie sa kyslíku chemickou cestou

#### 4.1.1 Stručný popis jednotlivých operácií pri práci so Schlenkovými bankami:

Manipulácia s rozpúšťadlami: Rozpúšťadlo sa nadeštiluje priamo do Schlenkovej banky, deličky alebo do viachrdlej banky, prípadne sa k preliatiu pod inertom použije vhodný ohyb so zábrusmi. Je možné tiež odoberať rozpúšťadlo zo zásobnej nádoby opatrne redukciou pomocou pipiet (s balónikom alebo s pritaveným piestom) vypláchnutým inertným plynom.

Miešanie: V malých Schlenkových bankách miešame najlepšie magnetickými miešadlami zatavenými do teflónu; v preparatívnom merítku sa používajú zábrusové miešadlá v dobre tesniacich zábrusových vodítkach.

Dekantácia: Pri dobrom oddelovaní tuhej a kvapalnej fázy môžeme kvapalinu odlievať prostredníctvom nadstavcov do ďalšej Schlenkovej nádoby a to hlavne vtedy, ak nie je matičný lúh príliš cenný, eventuálne príliš citlivý na vzduch. Inak sa dajú k odliatiu použiť medzikusy s kohútmi a vhodné ohyby.

Filtrácia: Pri odstraňovaní malých množstiev zrazenín z roztokov látok môžeme u nie príliš citlivých látok využiť nadstavce na filtráciu. Do ich hrdla sa vloží trochu filtračného materiálu (napr. sklenená vata, celulóza atď.). podobne sa môže roztok prefiltrovať i s použitím medzikusov s kohútmi. Pre väčšinu ostatných účelov sú využívané Schlenkove banky s fritou, na ktorých sa dá taktiež premyť odfiltrovaný preparát rozpúšťadlom alebo

zemsou rozpúšťadiel pridaných z deličky.

Extrakcia a rekryštalizácia: Používajú sa Schlenkove banky s fritou bez dolného kohúta, prípadne s postrannou trubicou umožňujúcou prechod pár rozpúšťadla a kontinuálnu extrakciu. Bez tejto postrannej trubice alebo s použitím frity s vrtaním o priemere 5-6 mm, sa extrakcia robí diskontinuálne: rozpúšťadlo sa nadestiluje pórmi frity nad fritu, potom sa odstráni topný kúpeľ a chladením vzniknutý podtlak prefiltruje vzniknutý extrakt do banky. Po vykryštalizovaní preparátu je ho možné odfiltrovať druhou stranou frity, vydestilovaným malým množstvom rozpúšťadla prekryť a za zníženého tlaku usušiť.

Odparovanie roztokov (zahusťovanie ku kryštalizácii): Odfiltrovaný roztok sa odparuje najlepšie za zníženého tlaku a za intenzívneho miešania magnetickým miešadlom (bráni sa tak utajenému varu). Pary rozpúšťadla sa odvádzajú do vymrazovacej banky chladenej zmesou tuhého oxidu uhličitého – etanolu alebo kvapalným dusíkom. Ak je linka vákuum-inertný plyn vybavená na strane vákua dvoma dostatočne dimenzovanými rozoberateľnými chladiacimi prstami, chladenými kvapalným dusíkom alebo vzduchom, môže sa menší objem roztokov odparovať za zníženého tlaku i bez použitia vymrazovacej banky.

Sušenie: Dobre premytý, oddekantovaný alebo odfiltrovaný preparát sa suší najlepšie priamo v Schlenkovej banke alebo vo frite za zníženého tlaku.

Destilácia: Túto operáciu možno robiť pod inertným plynom často jednoduchým pripojením inertného plynu na alonž či hlavu destilačnej kolóny (prípadne spätný chladič). Pri zahrievaní sa vznikajúci pretlak inertného plynu opatrne odpúšťa cez bublačku do okolia, po ustálení varu sa ponechá pretlak 2-6 kPa. Inertný plyn možno taktiež pozvoľna privádzať do varnej banky a odvádzať alonžou cez ortuťovú poistku (spätný ventil). Pri destilácii za zníženého tlaku sa osvedčuje privádzať inertný plyn kapilárou.

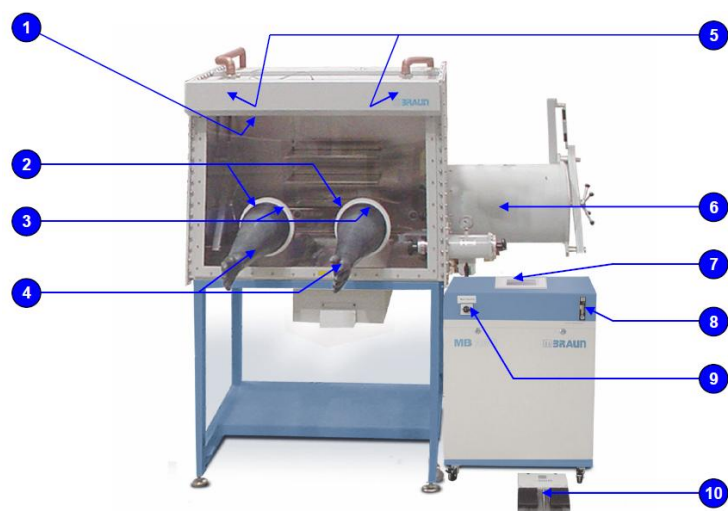
Sublimácia pri nízkych tlakoch: Účinný sublimátor je nakreslený na obr. V priebehu sublimácie sú oba postranné zábrusy uzatvorené zátkou a čiapočkou, po sublimácii sa sublimátor otočí o 90°. Jedným z oboch hrdiel sa dá potom pod výrazným prítokom inertného plynu presublimovanú látku špachtľou zoškrabať s chladiaceho prstu do podstavného Schlenkového zásobníku a po odstránení chladiaceho prstu možno látku zoškrabať prípadne i zo stien sublimátoru.

## 4.2 Suchý vak

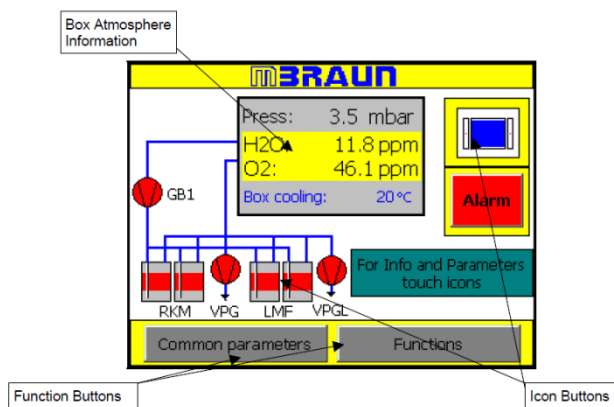
Suchý vak (dry bag) ináč nazývaný aj glove bag je uzatvárateľný vak, ktorý sa taktiež využíva na prácu v inertnej atmosfére. Je to lacnejší a skladnejší variant rukavicového boxu, ktorý však na druhej strane má nevýhodu nízkej životnosti. Skladá sa z PE vaku a jedného alebo viacerých párov rukavíc. Pred samotnou prácou je nutné nechať suchý vak niekoľko hodín prečisťovať inertným plynom. Objem suchého vaku je rôzny, vzhľadom na jeho veľkosť.

## 4.3 Rukavicový box

Na prácu v inertnej atmosfére sa okrem suchého vaku (dry-bag) a Schlenkovej aparatúry využíva suchý box (dry-box) hermeticky oddelený od okolného prostredia. Suchý box, taktiež známy ako rukavicový box (glove-box) pozostáva z hlavnej kovovej krabice (boxu) s priehľadným sklom a najmenej jedným párom rukavíc, ktoré sú vyrobené z prírodného alebo syntetického kaučuku, vstupom, zvyčajne s uzáverom pre zavedenie činidiel alebo častí zariadení a otvory pre vstup a výstup inertného plynu, otvory pre elektrické vedenie atd. Atmosféra vo vnútri boxu je vytváraná prúdením veľmi suchého a bez kyslíkatého inertného plynu, ktorý je zvyčajne držaný trochu nad atmosférickým tlakom. Suchý box, na rozdiel od suchého vaku (dry-bag) je priestranný, trvalý a robustný. Ďalšou výhodou je to, že môže byť taký veľký, ako je potrebné. Vďaka výnimočne veľmi dobre kontrolovaným experimentálnym podmienkam môže byť množstvo inertného plynu znížené a plyn môže byť recyklovaný pomocou čistiacej súpravy (purification train). Táto technika má tú výhodu, že nečistoty v inertnom plyne majú menšiu možnosť zachytávať sa v aparatúre.[2]



Obrázok 27:1. žiarivka, 2. Vstup rukavíc, 3. O-kruhy, 4. Rukavice, 5. Prachový filter, 6. Vstupná komora, 7. Dotyková obrazovka, 8. Prietokomer, 8a. Spätný ventil (namontovaný vzadu na prietokomery), 9. Hlavný vypínač, 10. Nožný pedál



Obrázok 28:Dotykový displej na Standard Glove Box značky MBRAUN

## 5 ZÁVER

Táto práca pozostávala z literárnej rešerše, ktorá zahrňovala spracovanie problematiky zlúčenín na bázy lantanidocenov, ich syntézu, ako aj syntézu niekoľkých lantanoidových organokovových clustrov. Lantanidoceny tvoria podskupinu metalodocenov, čo sú organokovové komplexné zlúčeniny. Metalodoceny sa využívajú ako iniciátori polymerizačných reakcií, jednou z nich je otvorenie kruhu. Otvorenie kruhu sa využíva na prípravu biodegradabilných materiálov

Ďalej bola spracovaná problematika spektroskopických metód, ktorá bola spracovaná všeobecne a následne bola vzťahnutá na polymérne, organické a organokovové zlúčeniny. Boli spracované metódy odberu vzoriek, typy vzoriek a ich príprava k analýze. Jednotlivé spektrá boli popísané a bol ukázaný základný princíp ich interpretácie na konkrétnych príkladoch. Spektroskopické metódy boli zamerané na infračervenú spektroskopiú- IR, Ramanovu spektroskopiú- RA, NMR spektroskopiú a Röntgenovú štruktúrnú analýzu- RTG. Na zistenie štruktúry jednotlivých látok sa využíva najmä nukleárna magnetická rezonancia (NMR) a röntgenová štruktúrna analýza (RTG), ktorá je vhodná iba pre kryštalické látky. Tieto dve metódy patria medzi hlavné metódy využívané na určovanie štruktúry metalodocenov, konkrétne lantanidocenov. Medzi ďalšie metódy patria vibračné spektroskopie, kde patrí infračervená spektroskopia (IR) a Ramanova spektroskopia (RA). Tieto metódy sa využívajú na sledovanie priebehu chemických reakcií (reakčnej kinetiky, detekcii intermediátorov), ako aj na analýzu polymérov ich vznik, štruktúru a degradáciu. Röntgenová štruktúrna analýza je vhodná iba na zisťovanie kryštalických látok.

V poslednej časti bola bakalárska práca zameraná na špeciálne laboratórne techniky využívané pri práci v inertnej atmosfére, vzhľadom na to, že lantanidoceny sú látky citlivé na vzdušný kyslík a vlhkosť. V jednotlivých kapitolách bola opísaná práca v inertnej atmosfére, príprava Schlenkových baniek na prácu v inertnej atmosfére, ako aj stručný opis operácií pri práci so Schlenkovými bankami, vrátane nákresov aparátúr k jednotlivým operáciám. Ďalej bola popísaná práca s rukavicovým boxom, ako aj jeho zloženie a taktiež bol opísaný suchý vak a práca s ním.

## 6 LITERATÚRA:

- [1] JURSIK, František. *Anorganická chemie kovů*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2002, 152 s. ISBN 80-708-0504-8.
- [2] PLESCH, P. *High vacuum techniques for chemical syntheses and measurements*. 1. vyd. New York: Cambridge University Press, 1989, xiii, 167 p. ISBN 05-212-5756-5.
- [3] COTTON, Simon. UPPINGHAM SCHOOL, Uppingham, Rutland, UK. *Lanthanide and Actinide Chemistry* 2006. ISBN 0-470-01006-1
- [4] FRIEDMAN, H.G. et al. J. Chem. Educ. 1964, 41, 357
- [5] ŠIMA, J., KOMAN, M., KOTOČOVÁ, A., SEGĽA, P., TATARKO, M., VALIGURA, D., a kol. *Anorganická chémia*, Vydavateľstvo STU Bratislava, 2006. ISBN 80-227-2521-8
- [6] NÁDVORNÍK, Milan HANDLÍŘ, Karel. *Chemie organokovových sloučenin*. Pardubice, 2006.
- [7] ODIAN, George. *Principles of Polymerization*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. 4. ISBN 0-471-27400-3
- [8] C. JUNK, Peter a Matthew K. SMITH. Bis( $\mu_2$ -chloro)-{bis(diethylether)-lithium}-bis( $\eta^5$ -pentamethyl-cyclopentadienyl)samarium(III). Appl. Organometal. Chem. 2004, 18: 252. DOI: 10.1002/aoc.613.
- [9] HOLLAS, J. *Modern spectroscopy*. 4th ed. Chichester: John Wiley, 2004, 452 s. ISBN 04-708-4416-7.
- [10] NAKAMOTO, Kazuo. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 6th ed. Hoboken, N.J.: Wiley, c2009-, v. < 1-2 >. ISBN 978-047-1744-931.
- [11] *Virtual Textbook of Organic Chemistry: Infrared spectroscopy* [online]. 1999 Dostupné z : <<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm#ir1>>.
- [12] Dostupné z: [http://web.vscht.cz/koplikr/IR\\_4.pdf](http://web.vscht.cz/koplikr/IR_4.pdf)
- [13] Dostupné z: [http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-132015APP\\_PolymerIdentificationMidInfaredSpectroscopy.pdf](http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-132015APP_PolymerIdentificationMidInfaredSpectroscopy.pdf)

- [14] Dostupné z: [http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/txt\\_421.pdf](http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/txt_421.pdf)
- [15] *Krystalografická společnost* [online]. 200. Difrakční metody - Určování struktury krystalů. Dostupné z WWW: < [http://www.xray.cz/kryst/difrakce/detek\\_files/frame.htm](http://www.xray.cz/kryst/difrakce/detek_files/frame.htm)>.
- [16] Dostupné z :  
[http://www.google.sk/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CC4QFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.matnet.sav.sk%2Fdata%2Ffiles%2F1062.ppt&ei=fhGBUZfmFibItAbdsoCwAw&usg=AFQjCNFRRBbO1mToPZ2mnG0s-S4BVLt5Mw&sig2=OOXY0LXmXNK\\_kF7-euPsng&bvm=bv.45921128,d.Yms](http://www.google.sk/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CC4QFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.matnet.sav.sk%2Fdata%2Ffiles%2F1062.ppt&ei=fhGBUZfmFibItAbdsoCwAw&usg=AFQjCNFRRBbO1mToPZ2mnG0s-S4BVLt5Mw&sig2=OOXY0LXmXNK_kF7-euPsng&bvm=bv.45921128,d.Yms)
- [17] BONNET, Fanny, Marc VUSSEAUX, Denise BARBIER-BAUDRY, Adberrafia HATID, Estelle VIGIER a Marek M. KUBICKI. Organometallic Early Lanthanide Clusters: Syntheses and X-ray Structures of New Monocyclopentadienyl Complexes. *Inorganic Chemistry*. 2004, č. 43, 3682-3690
- [18] MIRAU, Peter A. *A practical guide to understanding the NMR of polymers*. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005, 418 s. ISBN 04-713-7123-8
- [19] HUŠÁK, Michal, et al. ŘEŠENÍ KRYSTALOVÉ STRUKTURY Z RTG PRÁŠKOVÝCH DIFRAKČNÍCH DAT NESPLNITELNÝ SEN NEBO KAŤDODENNÍ PRAXE ?. *Chemické listy* [online]. 2007, 101, [cit. 2011-04-19]. Dostupný z WWW: <[http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007\\_09\\_697-705.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007_09_697-705.pdf)>.
- [20] MILATA, Viktor. NOVÉ METÓDY 1D A 2D NMR SPEKTROSKOPIE.