

UČEBNÍ TEXTY UNIVERZITY KARLOVY V PRAZE

FYZIKÁLNÍ METODY ORGANICKÉ CHEMIE

Karel Waisser
Milan Pour

KAROLINUM

Fyzikální metody organické chemie

Karel Waisser
Milan Pour

Recenzovali:

prof. Dr. Ing. Otto Exner, DrSc.

prof. RNDr. Jiří Klinot, CSc.

Vydala Univerzita Karlova

Nakladatelství Karolinum

jako učební text pro posluchače Farmaceutické fakulty UK v Hradci Králové

První vydání

© Univerzita Karlova, 2016

© Karel Waisser, Milan Pour, 2016

ISBN 978-80-246-3097-7

ISBN 978-80-246-3189-9 (online : pdf)



Univerzita Karlova

Nakladatelství Karolinum 2017

www.karolinum.cz

ebooks@karolinum.cz

OBSAH

Předmluva	7
1. Fyzikální vlastnosti organických látek	10
1.1. Vztah ke struktuře	10
1.2. Molekuly organických látek ve stacionárních elektrických a magnetických polích	11
1.2.1. Organické sloučeniny v elektrických polích	11
1.2.2. Organické molekuly v magnetických polích	18
1.3. Interakce elektromagnetického vlnění s molekulami organických sloučenin	19
1.3.1. Úvod do problematiky	19
1.3.2. Změny rychlosti šíření elektromagnetických vln	21
1.3.3. Absorpce elektromagnetického vlnění	22
1.3.3.1. Úvod do problematiky	22
1.3.3.2. Absorpce ultrafialového a viditelného světla	24
1.3.3.3. Absorpce infračerveného vlnění	31
1.3.3.4. Ostatní dlouhovlnná elektromagnetická vlnění	48
1.3.4. Rozptyl elektromagnetického záření	48
1.3.5. Chirální molekuly a polarizované elektromagnetické vlnění	52
1.4. Působení elektromagnetického vlnění na látky v elektrostatických poli	57
1.5. Působení elektromagnetického vlnění na látky v magnetickém poli	60
1.5.1. NMR spektroskopie a její význam	60
1.5.1.1. Původ NMR signálu: jaderný spin	60
1.5.1.2. Instrumentální provedení: přístroje a měření	63
1.5.1.3. ^1H NMR spektra	65
1.5.1.3.1. Poloha signálu ve spektru: chemický posun	65

1.5.1.3.2. Chemická ekvivalence: homotopické vodíky	72
1.5.1.3.3. Enantiotopické a diastereotopické vodíkové atomy	73
1.5.1.3.4. Štěpení signálů: spin-spinová interakce (coupling)	74
1.5.1.3.5. Intenzita signálu: určení počtu protonů	80
1.5.1.3.6. Zjednodušení spekter: homonukleární dekaplink	80
1.5.1.4. ^{13}C NMR spektra	82
1.5.1.4.1. Základní rozdíly ve spektroskopii ^1H a ^{13}C	82
1.5.1.4.2. Chemický posun uhlíkových jader	83
1.5.1.4.3. Štěpení, ekvivalence a intenzita signálu v ^{13}C NMR spektrech	84
1.5.1.4.4. Pokročilý ^{13}C experiment: DEPT	86
1.5.1.5. Spektroskopie jiných jader	88
1.5.1.6. 2D (dvojměrná) NMR spektra	89
1.5.2. Ostatní metody	93
1.5.2.1. Elektronová spinová rezonance (ESR)	93
1.5.2.2. Magnetooptická otáčivost	94
1.6. Fyzikální vlastnosti organických sloučenin související s mezimolekulární soudržností	95
1.6.1. Mezimolekulární soudržné síly	95
1.6.2. Fyzikální vlastnosti látek související s interakcemi mezi molekulami stejné struktury	96
1.6.3. Fyzikální vlastnosti látek související s interakcemi mezi molekulami různé struktury	107
2. Makromolekulární chemie	128
2.1. Úvod do problematiky	128
2.2. Struktura makromolekulárních sloučenin	130

2.2.1. Základní pohled na strukturu makromolekulárních sloučenin	130
2.2.2. Deriváty přírodních makromolekulárních sloučenin	137
2.2.3. Plasty připravené polymerizací	144
2.2.3.1. Polymerizace	144
2.2.3.2. Přehled plastů připravených polymerizací	147
2.2.4. Polyadukty	153
2.2.5. Polykondenzáty	154
3. Kontrolní otázky	164
4. Závěr	242
5. Literatura	244
Rejstřík	246

PŘEDMLUVA K DRUHÉMU VYDÁNÍ

První vydání učebnice bylo rychle rozebrané. K úspěchu pomohl originální přístup, který fyzikální vlastnosti organických sloučenin pojímá ve vzájemných souvislostech. Jejich význam si zaslouží, aby nebyly řazeny na periferii kurzu organické chemie.

Řada fyzikálních vlastností slouží k charakterizaci léčiv. Jsou to např. teploty změn skupenství (teploty tání, teploty varu), chromatografické charakteristiky (R_F , R_M , kapacitní faktory), spektrální charakteristiky (zvláště pak oblast otisku prstu ve spektrech v infračervené oblasti).

Spektrální metody (spektroskopie ve viditelné a ultrafialové oblasti, infračervená spektroskopie, spektra nukleární magnetické rezonance) patří mezi metody používané k prokázání struktury neznámých látek, ať již připravených synteticky, nebo izolací z přírodních zdrojů. K charakterizaci léčiv jsou silně používány v Evropském lékopisu a pronikají i do Českého lékopisu (Český lékopis, Grada, Praha 1997). K ním se ještě přiřazuje hmotnostní spektrometrie, která má však zcela odlišný princip. Molekula látky je ionizována (nejčastěji srážkou s elektronem o vysoké kinetické energii). V následných rozkladných dějích (tj. degradačních reakcích) jsou sledovány jednotlivé molekulární fragmenty nesoucí elektrostatický náboj. Separace jednotlivých nabitých částic o různé hmotnosti se docílí pomocí magnetického a elektrostatického pole. Svou podstatou je to tedy metoda chemická. Protože degradační pochody probíhají podle určitých zákonitostí, lze z přítomnosti molekulárních fragmentů usuzovat na strukturu původní zkoumané látky.

Spektrální metody mají také význam při sledování konformace léčiv (tzv. konformační analýza). Ke konformační analýze lze často využít i studie dipólových momentů, případně Kerrových konstant. U opticky aktivních látek je lze doplnit studii diferencí molekulárních otáčivostí, optické rotační disperse a cirkulárního dichroismu. Poslední dvě metody se používají při stanovení absolutní konfigurace, která často souvisí

s léčivým účinkem některých látek. Konformace sloučenin mají význam při interakcích s receptory. Mezi perspektivní metody přinášející informace o struktuře a prostorovém rozložení molekul patří difrakční techniky (difrakce rentgenova záření, elektronů, neutronů apod.)

V laboratoři i průmyslové výrobě se často používají separační postupy, založené na fyzikálních vlastnostech látek. S otázkami mísitelnosti a rozpustnosti souvisejí extrakce a krystalizace. K separačním postupům patří i chromatografie. O otázky rozpustnosti léčiv se zajímá farmaceutická technologie a biofarmacie.

V současné době vystupuje do popředí význam fyzikálních vlastností látek souvisejících s mezimolekulárními interakcemi. Za důležitou vlastnost léčiv se považuje jejich rozpustnost ve vodě a tucích a jejich hydrofóbní chování. Každý organismus je systémem, ve kterém jsou četná rozhraní mezi vodní a lipofilní fází (buněčné membrány). Proto pouze látka o optimálních hydrofóbních vlastnostech může v dostatečné koncentraci dosáhnout místa svého účinku. Příliš hydrofóbní látky obtížně projdou lipofilním rozhraním buněčných membrán. Naproti tomu koncentrace lipofilních látek ve vodné fázi je příliš nízká. Rozdělení látek mezi dvě vzájemné nemísitelné kapalné fáze popisují rozdělovací koeficienty. Dnes jsou považovány za nejdůležitější fyzikální vlastnosti látek. Zajímá se o ně např. molekulární farmakologie při sledování farmakokinetiky léčiv. Fyzikální vlastnosti související s mezimolekulární soudržností mají význam i ve farmakodynamice, protože se podílejí na tvorbě komplexu farmakologicky účinné látky s receptorem. Receptory jsou biomakromolekuly, nejčastěji proteiny. Vznik komplexu bývá často spojen se změnou jejich konformace. Velké požadavky jsou zpravidla kladeny na geometrii interagující molekuly léčiva (včetně absolutní konfigurace). Řada fyzikálních vlastností látek (hydrofóbní parametry, molekulové refrakce, spektrální charakteristiky, substituentové konstanty) nacházejí vedle kvantitativních popisů chemické reaktivity uplatnění v moderní,

rychle se rozvíjející disciplíně, kvantitativních vztazích mezi chemickou strukturou a biologickou aktivitou látek. Tento obor je také často označován zkratkou vytvořenou z prvních písmen anglického názvu QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationships).

Rozdělení fyzikálních metod podle vnějšího působení na molekuly organických látek (tj. na fyzikální vlastnosti organických látek umístěných ve stacionárních polích, fyzikální vlastnosti látek umístěných ve střídavých elektromagnetických polích, interakce elektromagnetického záření s organickými sloučeninami umístěnými ve stacionárních magnetických polích a fyzikální vlastnosti látek související s mezimolekulárními interakcemi) má tu výhodu, že přehled je dokonalý, a vedle velmi používaných metod se v přehledu objeví i méně běžné přístupy. Uvedené uspořádání poskytuje logický pohled na fyzikální vlastnosti organických sloučenin.

Také vysokomolekulární sloučeniny nacházejí časté uplatnění v lékařství a farmacii. Předpokládá se jejich rozvoj v nových lékových formách. Proto i přehled znalostí v této oblasti patří do rozhledu vzdělaného lékárníka.

Otázky na konce knihy mají sloužit ke kontrole znalostí. Jsou zde uvedeny pro oba díly organické chemie. Upozorní na to, kterou kapitolu je nutné znovu pročíst. Předložená učebnice je závěrečnou částí kurzu organické chemie, který jsem přednášel na Farmaceutické fakultě Univerzity Karlovy. Na kurz navazovala bioorganická chemie.

Mnou byla vypracována většina kapitol učebnice. Kapitola o interakcích elektromagnetického vlnění s molekulami umístěnými ve stacionárních magnetických polích (jakož i otázky k této části) byla vypracována doc. RNDr. Milanem Pourem, PhD., který je vedoucím oddělení chemické struktury katedry anorganické a organické chemie Farmaceutické fakulty UK a je odborníkem v této oblasti. Za připomínky k tomuto vydání autoři jsou zavázáni prof. Ing. Miloslavu Ferlesovi, DrSc.

Prof. RNDr. Karel Waissner, DrSc.

1. FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI ORGANICKÝCH LÁTEK

1.1. VZTAH KE STRUKTUŘE

Z představ o struktuře vyplývá, že molekuly a jejich složky atomy jsou tvořeny z kladně nabitých atomových jader a záporně nabitých elektronů. Molekuly se tedy skládají z elektricky nabitých částic, které jsou v neustálém pohybu. Proto lze očekávat jejich interakce s vnějšími elektrickými a magnetickými poli. Za periodicky se měnící elektrické a magnetické pole lze považovat elektromagnetické vlnění (záření). Kromě toho molekuly budou svými silovými poli na sebe vzájemně působit.

V předchozích kapitolách jsme se setkali s popisem struktury organických sloučenin. Rozložení elektrických nábojů uvnitř molekul jsme chápali jako důsledek této struktury. Proto fyzikální vlastnosti organických sloučenin budeme sledovat v příčinné souvislosti s jejich strukturou.

Fyzikální vlastnosti si rozdělíme do čtyř částí:

- a) Molekuly organických sloučenin ve stacionárních elektrických a magnetických polích.
- b) Interakce elektromagnetického vlnění (záření) s molekulami organických sloučenin.
- c) Interakce elektromagnetického vlnění s molekulami organických sloučenin ve stacionárních elektrických a magnetických polích. Pro velkou důležitost interakcí elektromagnetického vlnění s molekulami umístěnými v magnetických polích rozepíšeme tuto oblast do dvou nezávislých kapitol.
- d) Fyzikální vlastnosti související s působením mezimolekulárních soudržných sil.

1.2. MOLEKULY ORGANICKÝCH LÁTEK VE STACIONÁRNÍCH ELEKTRICKÝCH A MAGNETICKÝCH POLÍCH

1.2.1. ORGANICKÉ SLOUČENINY V ELEKTRICKÝCH POLÍCH

Umístíme-li organickou sloučeninu mezi desky kondenzátoru, dojde ke změně jeho kapacity. Kapacita vztažená na hodnotu ve vakuu je úměrná relativní permitivitě ϵ_r . Relativní permitivita závisí na struktuře látky a na teplotě. Pokud se měření provádí při určité teplotě (v praxi nejčastěji při 25 °C), lze ji považovat pro každou látku za charakteristickou. V organické chemii se používá často k odhadu vlivu rozpouštědel na reakční rychlost heterolytických reakcí¹. Pro vliv aprotických rozpouštědel (rozpouštědel, která nejsou u vodíkových vazeb donorem protonu) lze říci, že pokud přechodový stav je polárnější než výchozí, reakční rychlost heterolytické reakce vzrůstá s růstem permitivity rozpouštědla.

Tabulka 1.1. Relativní permitivita nejčastěji používaných rozpouštědel při 20 °C

Rozpouštědlo	ϵ_r	Rozpouštědlo	ϵ_r
Pentan	1,84	Octová kyselina	6,17
Hexan	1,89	Pyridin	13,2
Heptan	1,92	1-Butanol	17,9
Tetrachlormethan	2,24	Aceton	21,4
Benzen	2,28	Ethanol	25,1
<i>m</i> -Xylen	2,37	Methanol	33,5
Toluen	2,38	Nitrobenzen	35,72
Diethylether	4,34	Mravenčí kyselina	58
Chloroform	4,80	Voda	81

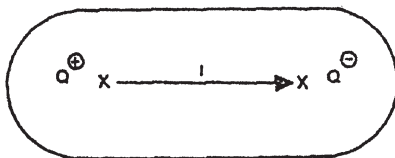
¹ Waisser K.: Organická chemie I, str. 165, Karolinum, Praha 1999

Přehled hodnot relativní permitivity nejběžnějších rozpouštědel je uveden v tab. 1.1. Za příčinu zvýšení kapacity kondenzátoru považujeme polarizaci dielektrika.

Celkovou polarizaci dielektrika můžeme rozdělit ve tři složky:

1. Elektronovou polarizaci (P_E), způsobenou posunem elektronů vůči jádru atomu.
2. Atomovou polarizaci (P_A), vyvolanou změnami poloh jader atomů v molekulách, tj. změnami valenčních úhlů a délek vazeb.
3. Orientační polarizaci (P_o), způsobenou orientací molekul vykazujících dipólový moment, tj. u kterých není těžiště kladného náboje totožné s těžištěm záporného náboje (viz obr. 1.1.)

Dipólový moment (μ) lze měřit. Je to vektor, charakterizovaný velikostí, orientací a směrem. Z běžných měření se získá pouze jeho absolutní hodnota. Odpovídá součinu celkového kladného náboje a vzdálenosti mezi těžištěm kladného a záporného náboje (viz. obr. 1.1.) Směr a orientace byly v chemii definovány od těžiště kladného náboje k těžišti záporného náboje². Orientační polarizace se vyskytuje jen v plynném a kapalném skupenství. S rostoucí teplotou klesá, protože pohyb molekul ruší jejich orientaci vůči vnějšímu elektrostatickému poli a pohyb molekul vzrůstá s teplotou.



Obr. 1. 1. Znázornění dipólového momentu. (Q je náboj, l představuje vzdálenost mezi náboji)

² Směr dipólového momentu je opačný než se používá ve fyzice.

$$\mu = Q \cdot l$$

Vztah celkové polarizace k relativní permitivitě lze vystihnout rovnicí (1.1).

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{d} = P_E + P_A + P_o \quad (1.1)$$

V rovnici (1.1) M je molární hmotnost a d je hustota. Ostatní symboly byly vyloženy v textu.

Měřením obdržíme hodnoty ϵ_r . Pro výpočet dipólových momentů musíme znát hodnotu P_o a tu můžeme vypočítat pouze tehdy, jsou-li známy hodnoty P_E a P_A . Nejstarší (avšak dnes nejméně používaná) a nejjednodušší metoda využívala toho, že P_E a P_A nezávisí na teplotě, a proto z měření ϵ_r při různých teplotách lze získat hodnoty P_o . Dnes se častěji používá měření P_E v elektromagnetických polích velké frekvence. Elektronů mají malou hmotnost a proto stačí změny frekvence sledovat. Ke změnám poloh atomových jader však nedochází. V praxi se používá jako měnicího se elektromagnetického pole viditelného světla, elektronová polarizace odpovídá molární refrakci (viz str. 19). Atomová polarizace nebývá významná, obvykle se odhaduje na 5 až 10 % elektronové polarizace. Jestliže se získají hodnoty P_E a P_A a ϵ_r , hodnoty P_o lze pak snadno vypočítat. Dipólový moment (μ) na hodnotě orientační polarizace závisí podle vztahu (1.2).

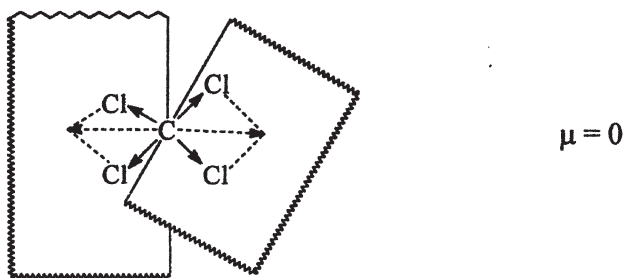
$$\mu = \sqrt{a \cdot T \cdot P_o} \quad (1.2)$$

T je termodynamická teplota (v kelvinech), a je konstanta, jejíž hodnota nezávisí na struktuře látek.

Dipólový moment pevných látek se stanovuje na základě měření v roztocích v rozpouštědlech, která dipólový moment nemají. Nejčastěji se používá benzen, dále tetrachlormethan a dioxan. S ostatními rozpouštědly, jako např. alifatickými

uhlovodíky, se již pracuje zřídka. Také u kapalných látek většina dipólových momentů byla stanovena v roztocích.

Dipólový moment molekuly je dán vektorovým součtem příspěvků jednotlivých vazeb. Z uvedených důvodů je např. dipólový moment tetrachlormethanu nulový, i když vazby mezi uhlíkem a chlorem jsou silně polární (viz obr. 1.2.) Příspěvky vazeb se nazývají **vazebné momenty**, příspěvky víceatomových skupin **skupinové momenty**. Hodnoty vazebných a skupinových momentů byly získány statistickým způsobem z hodnot dipólových momentů velkého počtu sloučenin.



Obr. 1.2. Znárodnění vektorového součtu dipólového momentu tetrachlormethanu

Orientaci vazebných a skupinových momentů lze zpravidla odhadnout na základě rozdílů elektronegativit atomů vytvářejících vazbu. Orientaci dipólového momentu molekuly lze stanovit z vektorového součtu vazebných a skupinových momentů. Hodnoty vazebných a skupinových momentů byly získány statisticky z naměřených údajů velkého počtu dipólových momentů sloučenin. Údaje různých autorů se mohou lišit. Nejčastěji jsou rozdíly v hodnotách vazby C-H, ostatní údaje jsou pak posunuty. V tabulce 1.2. jsou údaje převzaté od Exnera³ (pro aromatické i

³ Exner O.: Měření a interpretace dipólových momentů, v Fyzikálně chemické metody v organické chemii, str. 120, Ústav Makromolekulární chemie ČSAV, Praha 1982. O osobnosti O. Exnera viz K. Waissner, Organická chemie I, str. 286, Karolinum 1999.

alifatické sloučeniny), v tabulce 1.3. od Hückela⁴ (pro aromatické sloučeniny).

Jednotkou dipólového momentu v soustavě SI je C.m. Důsledné uplatnění soustavy SI u dipólových momentů bylo snad provedeno pouze v České republice a Slovenské republice. V zahraničí se dosud převážně používá jednotka D (tj. Debye), která je odvozena z dnes již nepoužívané fyzikální soustavy CGSE. Jistý konzervatismus je způsoben tím, že hodnoty dipólových momentů lze pak vyjádřit v jednoduchých číslech. Hodnoty dipólových momentů udané v D vynásobením číslem $3,3356 \cdot 10^{-30}$ lze přepočítat na údaje vyjádřené v m.C.

Tabulka 1.2. Hodnoty vazebných momentů

Vazba		Vazebný moment 10^{-30}C.m	Vazba		Vazebný moment 10^{-30}C.m
$\delta+$	$\delta-$		$\delta+$	$\delta-$	
C-C		0	C=C		0
H-O _{alif.}		1	H-C _{arom.}		0
C-O		2,5	C=O		8,3
C-S		3	C=S		7,2
C-N		1,5	C=N		6
C-F		4,7	C≡N		12
C-Cl		5,7	C-Br		5,7
H-O		5	H-S		2,2
C-I		5,2	H-N		4,3
N-O		1	P-O		1

U nesymetrických skupinových momentů složitějších funkčních skupin je někdy obtížné stanovit směr a orientaci

⁴ Hückel W.: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 2. díl, Gest und Portig, Leipzig 1954.

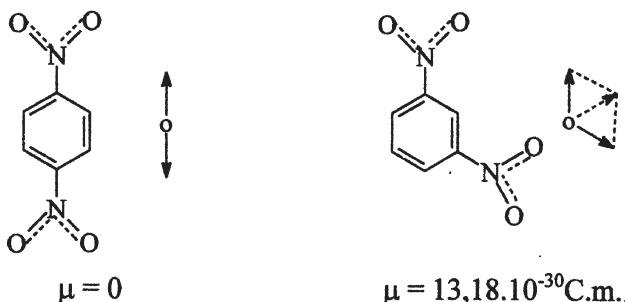
dipólového momentu. Pro thioamidovou funkční skupinu byly tyto hodnoty stanoveny Exnerem a autorem této příručky.⁵

Tabulka 1.3. Hodnoty skupinových momentů

Vazebné momenty		Skupinové momenty (v 10^{-30} C.m)			
		symetrické skupiny		nesymetrické skupiny	
δ^+ δ^- C-Cl	5,17	δ^+ δ^- —N ⁺ —O ⁻ O		δ^+ δ^- —C=O H	9,84
C-F	4,90	δ^+ δ^- ↑ —N ⁺ —O ⁻ O	13,18	—O—H	5,17
C-I	5,34	—C≡N	13,01	—N ⁺ —H H	5,00

S hodnotami skupinových a vazebných momentů se operuje jako s vektory a vektorovým součtem lze získat hodnoty dipólových momentů řady dalších sloučenin. Výpočet je nejjednodušší u lineárních (deriváty alkinů) nebo planárních molekul (aromatické sloučeniny). Vektorový součet lze pak provést graficky nebo pomocí trigonometrie v rovině. U složitějších molekul se musíme uchýlit ke geometrii v prostoru. Na obr. 1.3. je znázorněn grafický postup výpočtu dipólového momentu pro *p*-dinitrobenzen a *m*-dinitrobenzen. V prvním případě se proti sobě působící skupinové momenty ruší a výsledný dipólový moment je nulový. Ve druhém případě výsledná hodnota dipólového momentu je rovna skupinovému momentu nitroskupiny, tj. $13,18 \cdot 10^{-30}$ C.m. Výsledek je v dobré shodě s experimentálními údaji (v literatuře jsou uvedeny hodnoty od $12,17 \cdot 10^{-30}$ C.m. po $13,58 \cdot 10^{-30}$ C.m.) K výpočtu vektorového součtu dvou lze použít kosínovou větu (rovnice 1.3), kde Φ je úhel vektorů.

⁵ Exner O., Waisser K.: Collect. Czech. Chem. Commun. 47, 829 (1982)



Obr. 1.3. Příklad znázornění vektorového součtu skupinových momentů

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2\cos\phi \quad (1.3)$$

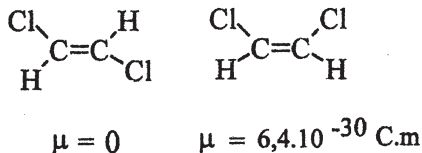
μ_1 a μ_2 jsou vazebné nebo skupinové momenty

Nesymetrické funkční skupiny (některé příklady jsou v posledním sloupci tab. 1.3.) nemají směr dipólového momentu shodný se směrem vazby funkční skupiny s aromatickým cyklem. Proto dipólový moment *p*-substituovaných benzenových derivátů s nesymetrickými skupinami nebývá nulový. Např. tereftalaldehyd má dipólový moment $7,86 \cdot 10^{-30} \text{C.m.}$



Dipólové momenty potvrzují představy o polaritě vazeb. Lze je použít ke stanovení konfigurace látek (např. *cis* a *trans* dichlorethen), ke studiu konformací a k řešení některých teoretických otázek, souvisejících s rozložením elektronů v molekulách (např. přímé konjugace funkčních skupin). Protože i vodíková vazba má vazebný moment, byly používány také k důkazům intramolekulárních vodíkových vazeb. Dnes však lze tyto údaje snadněji získat z jiných fyzikálně chemických metod (informace o konfiguraci na dvojné vazbě z NMR spekter,

informace o intramolekulárních vodíkových vazbách ze spekter v infračervené oblasti).



Nejvýznamnější monografii o dipólových momentech napsal Exner.⁶

1.2.2. ORGANICKÉ MOLEKULY V MAGNETICKÝCH POLÍCH

Předpokládáme-li že v molekulách dochází k pohybu nabitých částic, musí také docházet k jejich interakci s magnetickým polem. Při těchto efektech se nejvíce uplatní vlivy elektronů, jejichž pohyb je mnohem větší než atomových jader.

Schopnost látek se zmagnetizovat popisuje **magnetická susceptibilita** (χ). Je to látková konstanta, která vyjadřuje podíl magnetické polarizace v závislosti na intenzitě vnějšího magnetického pole. Často se používá molární magnetická susceptibilita, která je popsána rovnicí (1.4).

$$\chi_M = M \cdot \chi / d \quad (1.4)$$

M je relativní molární hmotnost, d je hustota.

Pokud organické sloučeniny neobsahují nepárové elektrony jsou **diamagnetické**. Hodnota jejich susceptibility je záporná (řádově 10^{-6}). Diamagnetické látky jsou vytlačovány z magnetického pole. Molární magnetickou susceptibilitu lze považovat za aditivní vlastnost atomových susceptibilit (χ_A) a konstitutivních příspěvků odpovídajících vazbám ve sloučeninách (λ_B), viz rovnice 1.5. Aditivita je podobná hodnotám molekulárních refrakcí (viz str. 18). Metoda má zcela omezené

⁶ Exner O.: Dipole moments in organic chemistry, Thieme Stuttgart 1975

uplatnění (vysoká hodnota prokazuje aromatický charakter). V rovnici (1.5) n označuje počet příslušných příspěvků.

$$\chi_M = \sum_A n_A \chi_A + \sum_B n_B \lambda_B \quad (1.5)$$

Hodnoty příspěvků atomových susceptibilit a konstitutivních konstant lze nalézt v literatuře.⁷

Látky s nepárovým elektronem (např. radikály) jsou paramagnetické, hodnota jejich susceptibility je kladná, řádově velikosti 10^{-5} až 10^{-3} . U paramagnetických látek zbytek molekuly přináší diamagnetické příspěvky, které jsou však paramagnetickým vlivem zastíněny. Po odečtení diamagnetických příspěvků lze vypočítat magnetický moment látky. Paramagnetismus a diamagnetismus v magnetickém poli odpovídají permanentnímu dipólovému momentu a polarizovatelnosti v elektrostatickém poli. Pro porovnání lze uvést, že magnetická susceptibilita ferromagnetických látek řádově se pohybuje v hodnotách 10^3 . V organické chemii se však nesetkáváme s ferromagnetickými sloučeninami.

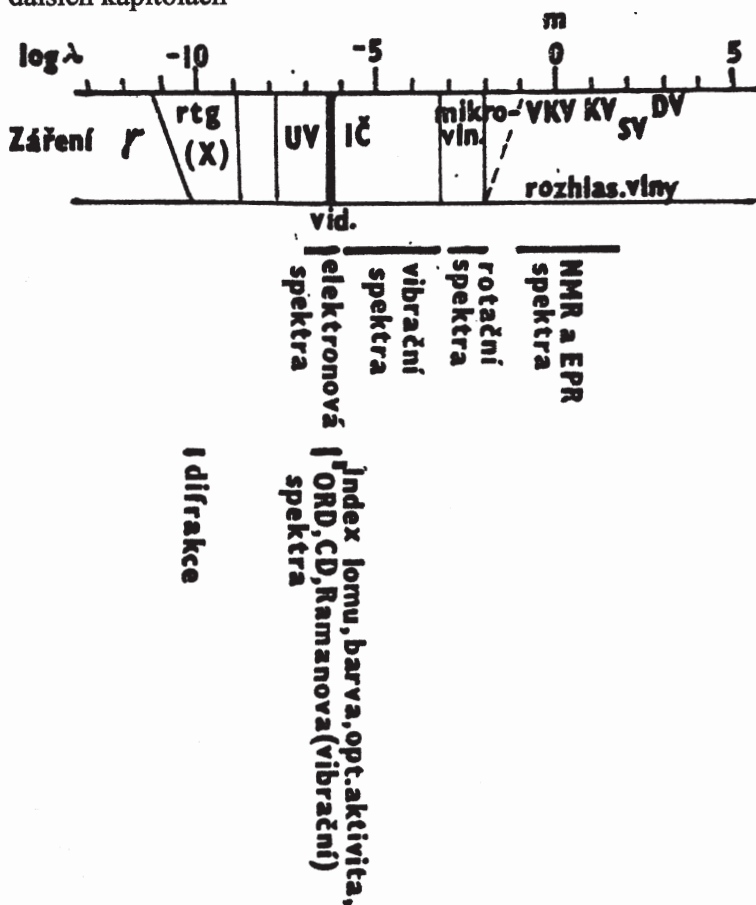
1.3. INTERAKCE ELEKTROMAGNETICKÉHO VLNĚNÍ S MOLEKULAMI ORGANICKÝCH SLOUČENIN

1.3.1. ÚVOD DO PROBLEMATIKY

Elektromagnetické vlnění můžeme považovat za periodicky se měnící elektrické a magnetické pole. Při interakci elektromagnetického vlnění (záření) s molekulami organických sloučenin může docházet ke změně rychlosti šíření vlnění, absorpci vlnění a rozptylu vlnění. Specifickou oblastí je interakce chirálních elektromagnetických vln s chirálními molekulami. Pojem elektromagnetického vlnění je příliš široký. Podle klesající energie (tj. roztoucí vlnové délky) si je můžeme

⁷ Fyzikálně-chemické tabulky, 2. díl, SNTL, Praha 1956

rozdělit na paprsky γ , rentgenovo záření, ultrafialové světlo, viditelné světlo, infračervené záření (vlnění), mikrovlny a rozhlasové vlny (viz obr. 1.4.) Při interakci elektromagnetického vlnění (záření) dochází k určitým charakteristickým změnám v molekulách. Na obrázku 1.4. je uvedeno, které fyzikální metody těchto efektů využívají. Podrobněji však budou tyto děje popsány v dalších kapitolách



Obr. 1.4. Přehled fyzikálně-chemických metod využívajících interakce elektromagnetického vlnění s molekulami

1.3.2. ZMĚNY RYCHLOSTI ŠÍŘENÍ ELEKTROMAGNETICKÝCH VLN

Změny rychlosti šíření elektromagnetických vln byly ponejvíce sledovány ve viditelné oblasti (tj. ve viditelném světle). Ve všech prostředích se elektromagnetické vlnění šíří menší rychlostí než ve vakuu. V prostředí organických sloučenin při interakci dochází k elektronové polarizaci. Čím je polarizace větší, tím rychlost šíření je menší. Poměr rychlosti šíření elektromagnetického vlnění (záření) ve vakuu k rychlosti šíření téhož vlnění v daném prostředí se nazývá **index lomu**. Jeho hodnota je vždy větší než 1. Závisí na struktuře látky, vlnové délce záření a teplotě. Pokud je teplota a vlnová délka záření konstantní, index lomu je strukturální parametr. Jeho hodnota je tím větší, čím jsou molekuly více polarizovány. Z praktických důvodů se index lomu nejčastěji sleduje při vlnové délce sodíkové čáry D (589 nm) a při teplotě 20 °C. Tyto podmínky při charakterizování léčiv doporučuje Český lékopis⁸. Index lomu má význam při sledování závislosti reaktivity na rozpouštědle.

Od indexu lomu byla odvozena **molární refrakce (RM)**. Charakterizuje polarizovatelnost molekul (viz. rovnice 1.6).

$$RM = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (1.6)$$

n je index lomu, M je molární hmotnost, d je hustota.

Z hodnot molárních refrakcí velkého počtu sloučenin byly za použití matematické statistiky získány příspěvky atomových refrakcí, které lze zpětně používat k výpočtu molárních refrakcí dalších látek. Za přítomnosti násobných vazeb musí být výpočet doplněn o příspěvky (tzv. inkrementy) násobných vazeb, protože násobné vazby se více polarizují než vazby jednoduché. Pokud je experimentální hodnota i pak větší než vypočtená, svědčí to o tom, že molekula je působením světla více polarizována, než odpovídá počtu uvažovaných násobných vazeb. Důvodem může

⁸Český lékopis, Grada, Praha 1997

být např. konjugace dvojných vazeb. Molekulární refrakce měly kdysi význam k určení násobných vazeb v molekule a jejich případné konjugaci. Dnes strukturální otázky násobných vazeb lze mnohem jednodušeji získat ze spektrálních metod. Konjugaci dvojných vazeb lze velmi snadno určit z ultrafialových spekter. Nová renesance molárních refrakcí nastala při kvantitativním studování vztahů mezi biologickou aktivitou a chemickou strukturou látek. Refrakce se staly jedním z používaných parametrů.

1.3.3. ABSORPCE ELEKTROMAGNETICKÉHO VLNĚNÍ

1.3.3.1. Úvod do problematiky

Pro absorpci energie částicemi malých rozměrů, jako jsou molekuly a jejich substrukturální složky, platí zákony kvantové mechaniky. Částice mohou přijímat jen určité kvantované dávky energie, které v nich vybudí opět kvantované energetické přechody. Aby k absorpci mohlo dojít, musí být záření nositelem zcela přesného množství energie, jaké odpovídá příslušnému energetickému přechodu v molekule. Na sledování absorpce v závislosti na vlnové délce pohlcovaného záření spočívají spektrální metody, které patří mezi nejdůležitější postupy strukturální analýzy organických sloučenin. Popisují závislost pravděpodobnosti přechodu na energii přechodu (vlnové délce nebo vlnočtu). Na záznamech je kvantitativně registrována absorpce elektromagnetického vlnění v závislosti na jeho vlnové délce (nebo na vlnočtu). Vlnová délka se označuje řeckým písmenem λ , vlnočet $\tilde{\nu}$. Mezi oběma veličinami platí vztah (1.7).

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda \quad (1.7)$$

S růstem vlnové délky (λ) energie vlnění klesá, s růstem vlnočtu ($\tilde{\nu}$) energie vlnění vzrůstá.

Pokud ve spektru je registrována absorpce, může se použít absorbance A udávané v % (viz. 1.8).

$$A\% = \frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100 \quad (1.8)$$

I_0 je intenzita dopadajícího záření, I je intenzita záření po průchodu vzorkem.

Je možno také použít propustnost (transmitanci) vyjádřenou v %.

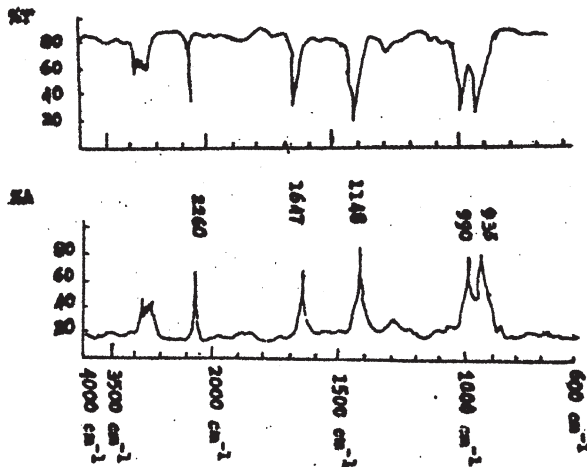
$$T\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad (1.9)$$

Plynulé záznamy absorpce nebo propustnosti (absorbance nebo transmittance) na vlnové délce tvoří základ spektrálních metod.

Absorpci (ϵ , molární absorpční koeficient) vztaženou na jednotku šířky kvety a koncentrace lze vyjádřit vztahem (1.10).

$$\epsilon \cdot c \cdot l = \log \frac{I_0}{I} \quad (1.10)$$

Na obr. 1.5. jsou znázorněna spektra v infračervené oblasti téže látky (3-buten-1-nitrilu) registrovaná v závislosti transmittance na vlnové délce a absorpce na vlnové délce. Z obrázků je zřejmá podoba obou způsobů registrací spekter.



Obr. 1.5. Ukázka infračerveného spektra registrovaného v propustnostech (T%) a absorpcích (A%).

Zde se chceme na absorpci dívat pouze jako na vlastnost organické sloučeniny. Proto se nebudeme zabývat konstrukčními otázkami přístrojů, ani údaji o používaných rozpouštědlech a technikách měření.

1.3.3.2. Absorpce ultrafialového a viditelného světla

Záření γ a rentgenovo záření mají příliš velkou energii, než aby mohlo docházet k jejich charakteristickým absorpcím molekulami organických látek. Při interakcích dochází k jiným efektům (vytržení vnitřních elektronů, ionizace, ohyb). Pokud postupujeme ve směru klesající energie elektromagnetického vlnění, setkáváme se s první spektrálně významnou oblastí u ultrafialového světla⁹. Za ultrafialové světlo se považuje elektromagnetické vlnění o vlnové délce 1 - 400 nm. Protože ultrafialové světlo do vlnové délky přibližně 200 nm je pohlcováno složkami atmosféry, má větší praktický význam pouze oblast 200 - 400 nm. Absorpce elektromagnetického záření ultrafialové a viditelné oblasti působí excitaci valenčních elektronů. Při přechodu na vyšší orbitálovou hladinu elektrony obsadí nejnižší prázdné orbitály. Změní se však tím rozdělení elektronových hustot na vazbě. Např. zatímco π -elektronová hustota na dvojně vazbě posledního obsazeného (vazebného) orbitalu je nejvyšší mezi vázanými atomy, u excitovaného orbitalu (nevazebného) je vysoká π -elektronová hustota v okolí atomů vytvářejících násobnou vazbu, mezi atomy prakticky nulová.

⁹Spektrometry v ultrafialové oblasti patrně byly prvními komerčně dostupnými spektrálními přístroji. Proto jejich praktické využití lze považovat za nejstarší. Jak technika, tak teorie metodiky se však neustále zdokonalovala. Za významný úspěch lze považovat empirická pravidla pro konjugované systémy, objevená ve čtyřicátých letech Woodwardem a manželi Fieserovými. Pravidla bylo možné uplatnit při řešení struktury přírodních látek. Další pokrok přinesla kvantová chemie, která umožnila výpočty spekter ve viditelné a ultrafialové oblasti pro aromatické sloučeniny, a tedy i pro řadu průmyslových barviv.