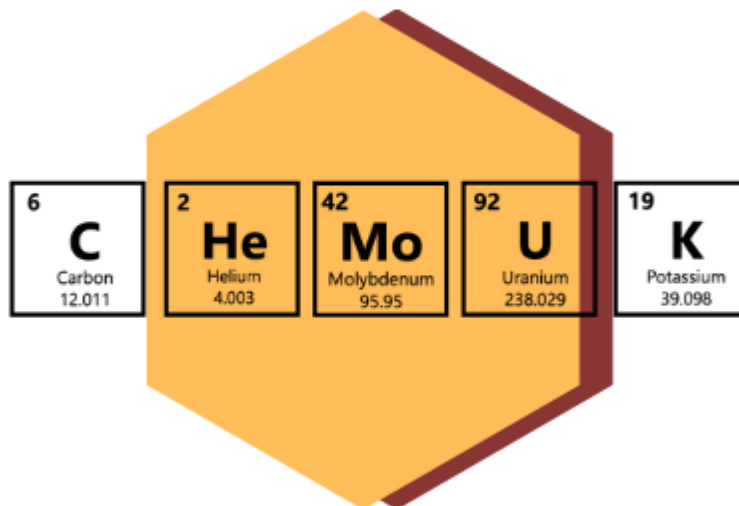


Korešpondenčný seminár z chémie pre stredné školy



2018/2019

2. Kolo

Autori:

RNDr. Jana Chrappová, PhD.

doc. RNDr. Ivan Valent, CSc.

Mgr. Jela Nociarová

Andrej Hurajt

Samuel Andrejčák

Recenzenti:

Mgr. Juraj Filo, PhD.

RNDr. Erik Rakovský, PhD.

RNDr. Lukáš Félix Pašteka, PhD.

doc. RNDr. Jozef Tatiersky, PhD.

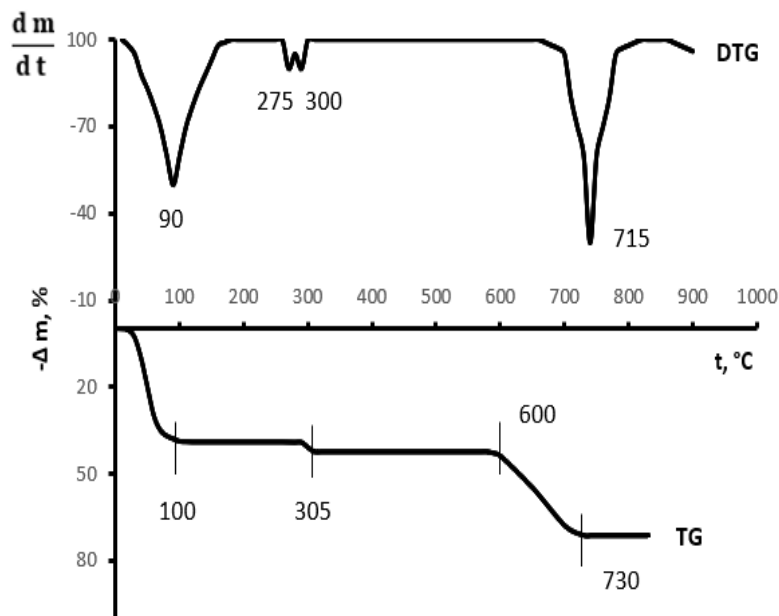


Problém 1

Termogravimetria

Termická analýza sa zakladá na sledovaní správania skúmanej látky, resp. niektorej jej (vhodne zvolenej) fyzikálnej vlastnosti počas zahrievania alebo ochladzovania. Jednou z metód, ktorá nám môže poskytnúť informácie o priebehu termického rozkladu je *termogravimetria*, pri ktorej sledujeme nárast alebo úbytok hmotnosti počas kontrolovaného teplotného programu. Metóda zachytáva všetky fyzikálne alebo chemické deje, ktoré sú sprevádzané zmenami hmotnosti študovanej látky.

Ako príklad si môžeme uviesť termogravimetrický záznam rozkladu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Obr. 1).



Obr. 1. Termogravimetrický záznam rozkladu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Na obrázku vidíme priebeh termického rozkladu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ v teplotnom intervale 20 – 1000 °C. Rozklad prebiehal v atmosfére vzduchu, s rýchlosťou ohrevu 10 °C za minútu. Charakterizuje ho niekoľkostupňový pokles hmotnosti. V spodnej časti obrázku vidíme tzv. TG krivku, ktorá znázorňuje zmeny hmotnosti vzorky (*zmena hmotnosti sa uvádza v % z pôvodnej hmotnosti vzorky, teda východiskovej látky*) v závislosti od teploty. Na lepšie rozlíšenie jednotlivých krokov rozkladu slúži prvá derivácia TG krivky, tzv. DTG krivka, ktorá sa nachádza v hornej časti obrázku a udáva rýchlosť poklesu (alebo nárastu) hmotnosti sledovanej vzorky v závislosti od teploty (prípadne času). Z nej napríklad vidíme, že zdanlivo jednostupňový pokles hmotnosti, končiaci pri 305 °C, je v skutočnosti tvorený dvomi prelínajúcimi sa dejmi s maximálnou rýchlosťou úbytku pri 275 °C a 300 °C.

Jednoduchá identifikácia unikajúcich plynných produktov rozkladu je možná na základe hmotnostných úbytkov – pokiaľ nie sú k dispozícii iné metódy identifikácie (infračervené alebo hmotnostné spektrá unikajúcich produktov), pričom porovnáваме namerané hmotnostné úbytky s úbytkami navrhnutými pre rôzne scenáre rozkladu. V našom prípade prvý stupeň – do 100 °C – zodpovedá reakcii



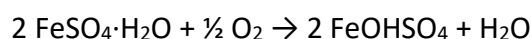
Hypotetický prvý hmotnostný úbytok vypočítame ako hmotnostný zlomok (podiel) 6 molekúl H₂O v FeSO₄·7H₂O:

$$\Delta m_1 = 6 \times M_r(\text{H}_2\text{O})/M_r(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 6 \times 18,015/278,02 = 0,3888 = 38,88 \%$$

Ďalší priebeh rozkladu je zložitejší, čo je vidieť aj z toho, že hmotnostný úbytok po druhom stupni rozkladu nezodpovedá ďalšej dehydratácii na FeSO₄. Teoretický hmotnostný úbytok zodpovedajúci siedmim molekulám kryštálovo viazanej H₂O je

$$\Delta m_2 = 7 \times M_r(\text{H}_2\text{O})/M_r(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 7 \times 18,015/278,02 = 0,4536 = 45,36 \%$$

praktický hmotnostný úbytok Δm_2 je však iba 42,4 %. Na základe tohto zistenia bol pre tento stupeň rozkladu navrhnutý mechanizmus, ktorý sa skladá z dvoch takmer simultánne prebiehajúcich krokov (zodpovedajú mu 2 píky na DTG krivke). Prvým z nich je reakcia



pričom dochádza ku oxidácii Fe^{II} na Fe^{III} vplyvom vzdušného kyslíka (rozklad neprebíhal v inertnej atmosfére). Tomuto kroku zodpovedá na TG krivke hmotnostný úbytok

$$\Delta m' = 1 - (M_r(\text{FeOHSO}_4)/M_r(\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})) = 1 - (168,9145/278,02) = 0,3924 = 39,24 \%$$

Podiel v zátvorke vyjadruje, akú časť hmotnosti pôvodného FeSO₄·7H₂O tvorí vznikajúci FeOHSO₄ (pričom platí, že z 1 mol FeSO₄·7H₂O vznikne 1 mol FeSO₄·H₂O a z neho 1 mol FeOHSO₄). Hmotnostný úbytok je potom doplnok získanej hodnoty do 1.

Druhým predpokladaným krokom v tomto stupni rozkladu je potom

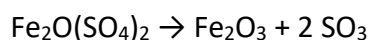


Keďže $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ obsahuje dva atómy Fe, musí nutne 1 mol $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ vznikáť z 2 mol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a podobne ako v predchádzajúcom kroku, hypotetický úbytok vypočítame ako doplnok do 1:

$$\Delta m_2 = 1 - (M_r(\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2)/2 \times M_r(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})) = 1 - (319,8146/2 \times 278,02) = 0,4248 = 42,48\%$$

Táto hodnota dobre zodpovedá nameranej hodnote.¹

Napokon v teplotnom intervale medzi 600 – 730 °C prichádza k tretiemu stupňu rozkladu. Ako jeho produkty boli identifikované $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit) a oxid sírový, tento stupeň rozkladu teda charakterizuje reakcia:



pričom pre hypotetický hmotnostný úbytok platí

$$\Delta m_2 = 1 - (M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3)/2 \times M_r(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})) = 1 - (159,6882/2 \times 278,02) = 0,7128 = 71,28\%$$

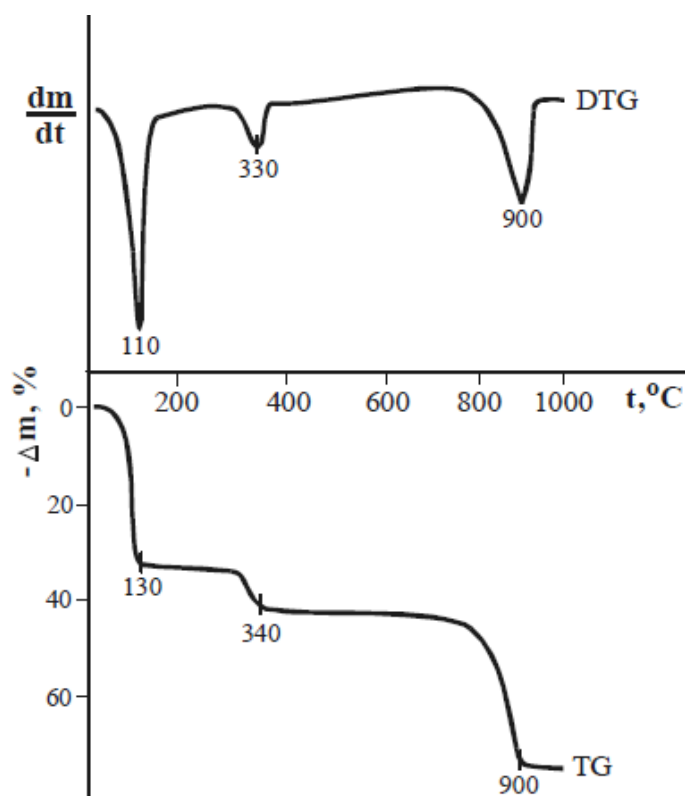
čo je v dobrom súlade s nameranou hodnotou 71,3 %.

Úloha

Reakciou vodného roztoku kyseliny sírovej a uhličitanu kobaltnatého pri zvýšenej teplote dochádza k vzniku plynnej látky (**rovnica 1**). Zahriatím reakčnej zmesi a jej ochladením v studenej vode na 20 °C vznikli červené kryštály látky **A**.

Látka **A** sa podrobila termickej analýze (zaznamenávala sa zmena hmotnosti vzorky v závislosti od rastúcej teploty). Priebeh termoanalytických kriviek TG a DTG je znázornený na obr. 2.

¹ Obidva kroky sa tiež podarilo potvrdiť použitím zníženej rýchlosti ohrevu, pri ktorej už prebiehajú oddelene.



Obr. 2. Termogravimetrický záznam rozkladu látky **A**.

Pri zahrievaní látky **A** v atmosfére vzduchu dochádza pri teplote asi 90 $^{\circ}\text{C}$ k rozkladu, ktorý sa prejaví hmotnostným úbytkom 38,4 %, pričom vznikne tuhá látka **B** (*rovnica 2*).

Ďalším zahrievaním na 350 $^{\circ}\text{C}$ sa hmotnosť látky zníži až na 44,8 % pôvodnej hmotnosti vzorky, pričom vznikne tuhá látka **C** (*rovnica 3*). Látka **C** je stabilná pri zahrievaní až do teploty asi 750 $^{\circ}\text{C}$. Zahrievaním nad touto teplotou nastane ďalší rozklad, pričom vznikne podvojný oxid **D** (*rovnica 4*), čím sa hmotnosť vzorky zníži o 71,3 % z pôvodnej hmotnosti vzorky. Zahrievaním látky **D** nad teplotou 900 $^{\circ}\text{C}$ vznikne konečný produkt termického rozkladu – tuhá látka **E** (*rovnica 5*), čo je sprevádzané posledným hmotnostným úbytkom na hodnotu 73,2 %.

Na základe štúdia literatúry a výpočtov uveďte:

1. vzorce a názvy látok **A**, **B**, **C**, **D**, **E**.
2. chemické rovnice:

rovnica 1, ktorá prebieha pri reakcii roztoku kyseliny sírovej s roztokom uhličitanu kobaltnatého

rovnica 2, ktorá zodpovedá prvému stupňu termického rozkladu látky **A** (proces **A** \rightarrow **B**)

rovnicu 3, ktorá zodpovedá premene látky **B** na látku **C** (proces **B** → **C**)

rovnicu 4, ktorá zodpovedá premene látky **C** na látku **D** (proces **C** → **D**)

rovnicu 5, ktorá zodpovedá premene látky **D** na látku **E** (proces **D** → **E**).

Problém 2

Rýchlosť chemických reakcií a katalýza

Rýchlosť chemických reakcií je mimoriadne rôznorodá. Niektoré reakcie ako napr. zlúčenie iónov H^+ a OH^- na vodu prebehnú za niekoľko pikosekúnd, kým iné deje ako napr. kryštalizácia hornín trvajú celé geologické veky. Pritom rýchlosť reakcie nemusí nijako súvisieť s množstvom energie, ktorá sa v jej priebehu uvoľní. Napr. reakcia molekule vodíka a kyslíka je energeticky mimoriadne výhodná, za normálnych okolností však prebieha veľmi pomaly. Ak reakciu spustíme vhodným iniciátorom bude prebiehať extrémne rýchlo, dokonca až explozívne. Taktiež na povrchu kovovej platiny bude uvedená reakcia prebiehať oveľa rýchlejšie ako bez prítomnosti tohto kovu. Hovoríme, že platina je **katalyzátorom** reakcie. Naopak látkam, ktoré spomaľujú reakčnú rýchlosť, hovoríme **inhibítory**. Katalyzátory a inhibítory sa podieľajú na priebehu reakcie, vystupujú z nej však chemicky nezmenené.

Rýchlosť chemických reakcií a podmienky, ktoré ju ovplyvňujú študuje oblasť **fyzikálnej chémie** nazvaná **chemická kinetika**. Ako už v 16. storočí upozornil **Galileo Galilei**, cennejšie informácie získame, ak prírodné javy budeme pozorovať za pomoci **kvantitatívnych** ukazovateľov. Preto je veľmi užitočné zaviesť takúto veličinu aj pre určovanie rýchlosti chemických reakcií. Najčastejšie je **rýchlosť reakcie** definovaná ako zmena koncentrácie východiskovej látky alebo produktu za nejaký časový úsek. Napr. pre reakciu $A \rightarrow B$ je rýchlosť definovaná ako

$$v = -\frac{\Delta c_A}{\Delta t} = \frac{\Delta c_B}{\Delta t}$$

Keďže koncentrácia východiskovej látky A sa v priebehu reakcie znižuje, treba zmenu Δc_A násobiť $\times(-1)$, aby rýchlosť reakcie bola kladná. Rýchlosť môže byť v rôznych okamihoch reakcie rôzna, preto sa pri presnej definícii reakčnej rýchlosti používa „nekonečne“ malý časový úsek $\Delta t \rightarrow 0$. Takýto úsek sa nazýva **diferenciál** a označuje sa dt . Precízne zadefinovaná rýchlosť chemickej reakcie sa najčastejšie používa v tvare

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$$

kde dc_i je „nekonečne“ malá zmena (diferenciál) koncentrácie i -tého reaktantu a ν_i príslušný stechiometrický koeficient. Je zvykom priradiť stechiometrickým koeficientom východiskových látok záporné hodnoty, kým koeficienty produktov sú kladné čísla. Jednotkou takto definovanej reakčnej rýchlosti je $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$.

Guldberg a Waage roku 1864 zistili, že rýchlosť jednoduchej reakcie $A + B \rightarrow P$ je úmerná koncentráciám reaktantov

$$v = k c_A c_B$$

kde k je **rýchlostná konštanta**. Tento vzťah je známy pod nie celkom presným názvom **zákon o účinku hmotností**. Reakciám, ktoré v jednom kroku prebehnú podľa danej stechiometrickej rovnice, hovoríme **elementárne reakcie**. Rýchlosť elementárnej reakcie sa vždy riadi Guldbergovým-Waageho zákonom. Aj pre rýchlosť monomolekulovej reakcie, napr. premeny cis-izoméru na trans-izomér, platí, že je úmerná koncentrácii východiskového izoméru.

Väčšina chemických reakcií však neprebíha v jednom kroku, ale predstavuje často veľmi zložitú postupnosť mnohých elementárnych reakcií. Ceste, ktorú musia reaktanty prejsť, aby sa postupne premenili na produkty, hovoríme **mechanizmus chemickej reakcie**. Skúmanie mechanizmov reakcií je mimoriadne dôležitou a zaujímavou súčasťou chemickej kinetiky. Rýchlosť zložitej chemickej reakcie najviac závisí od najpomalšieho kroku, ktorým často nie je začiatočná elementárna reakcia. Preto závislosť rýchlosti reakcie od koncentrácií východiskových látok je spravidla zložitejšia než by vyplývalo z celkovej stechiometrie a Guldbergovho-Waageho zákona:

$$v = k c_A^\alpha c_B^\beta$$

kde mocniny α , β predstavujú príslušný **poriadok reakcie**. Poriadky môžu nadobúdať aj neceločíselné a záporné hodnoty, zriedkavo sa môžu rovnať aj nule. Keďže katalyzátory a inhibítory vstupujú v niektorom z krokov do mechanizmu reakcie, rýchlosť potom závisí aj od koncentrácie týchto látok. Častými katalyzátormi alebo inhibítormi reakcií sú H^+ a OH^- ióny. Predmetom samostatnej podoblasti prírodných vied sú katalyzátory biochemických reakcií – **enzýmy**.

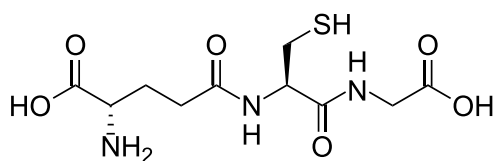
Ak rýchlosť reakcie závisí iba od koncentrácie reaktantu A a je 1. poriadku voči tomuto reaktantu, t.j. $\alpha = 1$, možno pomocou **integrálneho počtu** dokázať, že koncentrácia c_A bude závisieť od času t exponenciálne:

$$c_A = c_{0A} e^{-kt}$$

kde c_{0A} je začiatočná koncentrácia východiskovej látky A.

Úlohy - Kinetika reakcie voľného radikálu s cysteínom

Prístupy chemickej kinetiky ilustruje nasledujúci príklad reakcie voľného radikálu s aminokyselinou cysteín. **Voľné radikály** sú v živých organizmoch veľmi dôležité reaktívne častice, ktoré **imunitný systém** využíva na likvidáciu nežiadúcich elementov, napr. nebezpečných baktérií ale aj vlastných poškodených buniek. Vznikajú najčastejšie pri dýchaní ako produkty metabolizmu kyslíka ako napr. **hydroxylový radikál** OH^\bullet . Keďže voľné radikály sú potenciálne nebezpečné aj pre zdravé bunky, musí byť ich koncentrácia veľmi účinne kontrolovaná. Na to slúžia látky, ktoré nazývame **antioxidanty**. Antioxidanty sú spravidla nízkomolekulové látky obsahujúce $-SH$ alebo $-OH$ skupiny schopné reagovať s voľnými radikálmi a pritom sa oxidovať. Najdôležitejším prirodzeným antioxidantom v bunkách je tripeptid zložený z aminokyselín **cysteínu**, kyseliny glutámovej a glycínu – **glutatión** (obrázok).

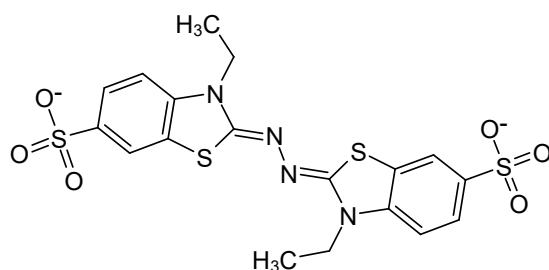


Obr. 1. Štruktúra prirodzeného antioxidantu glutatiónu.

Práve –SH skupina cysteínu, ktorá oxidáciou tvorí disulfidický mostík –S–S–, je kľúčovým faktorom antioxidantného účinku glutatiónu.

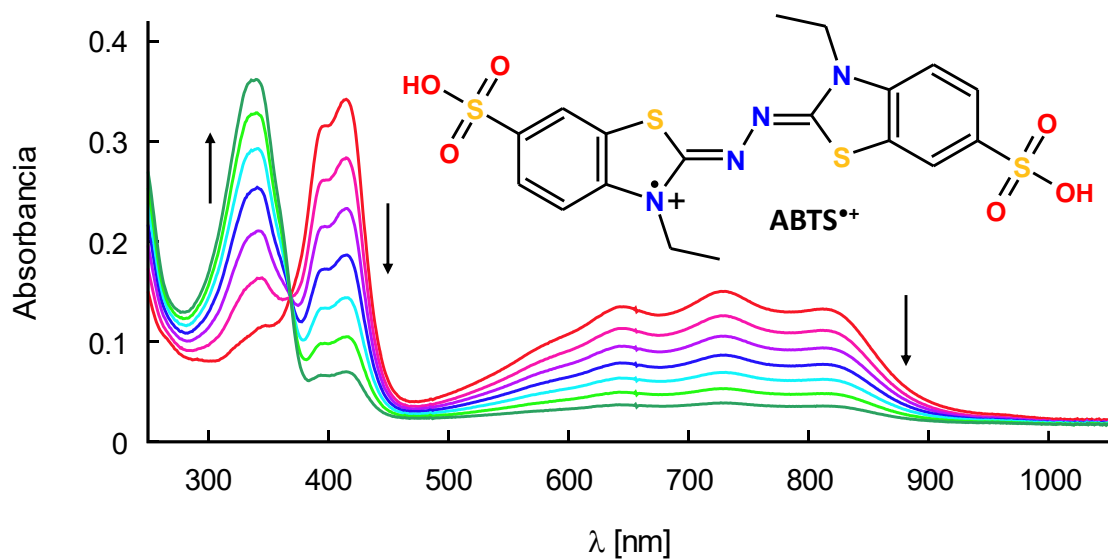
Udržiavanie koncentrácie voľných radikálov v bunkách na požadovanej úrovni je zabezpečené dynamickou rovnováhou medzi rýchlosťou tvorby a zániku voľných radikálov. Ak mechanizmy kontroly nefungujú správne, dochádza k rôznym poruchám a ochoreniam vrátane možného spustenia zhubného delenia buniek známeho ako **rakovina**. Mnohé liečivá sú založené na antioxidantnom pôsobení, napr. **N-acetylcysteín** (ACC) je účinný pri liečbe kašľa (mukolytikum) i ďalších ochorení. Liečivé, najmä protizápalové, účinky síry boli známe už v stredoveku. Molekulárna podstata takýchto liečivých procesov nie je uspokojivo objasnená, preto poznanie chemickej kinetiky a mechanizmov pôsobenia antioxidantov je veľkou výzvou pre súčasných prírodovedcov.

Pri štúdiu reakcií voľných radikálov s rôznymi antioxidantami sa často používajú umelo pripravené stabilné radikály s vhodnými vlastnosťami pre ich kinetické sledovanie. Medzi najrozšírenejšie patrí radikál kyseliny 2,2'-azino-bis(3-etylbenzotiazol-6-sulfónovej) – **ABTS** (na obrázku ako dianión).



Obr. 2. Štruktúra dianiónu kyseliny 2,2'-azino-bis(3-etylbenzotiazol-6-sulfónovej) – ABTS²⁻.

Vďaka delokalizácii nespáreného elektrónu je radikál ABTS^{•+} (oxidovaná forma ABTS) stabilný aj vo vodných roztokoch a má na rozdiel od redukovanej formy (= ABTS) veľmi charakteristický absorpčný pás vo viditeľnej oblasti UV/vis spektra. Pri reakcii s cysteínom (Cys) alebo jeho derivátmi dochádza k premene radikálu na redukovanú kyselinu ABTS, čo možno pohodlne sledovať pomocou UV/vis spektrofotometrie (obrázok).



Obr. 3. Časový záznam spektier pri reakcii $\text{ABTS}^{\bullet+}$ s derivátom cysteínu bucilamínom (antireumatikum).

Spektrofotometrické štúdium kinetiky reakcie $\text{ABTS}^{\bullet+}$ s Cys pri vlnovej dĺžke 415 nm a teplote 20.0 °C v podmienkach $[\text{ABTS}^{\bullet+}]_0 \approx 11,5 \mu\text{mol dm}^{-3}$; $[\text{Cys}]_0 = 100 \mu\text{mol dm}^{-3}$; pH = 1,92 prinieslo nasledujúce údaje pre rôzne koncentrácie meďnatých iónov:

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10 \mu\text{mol dm}^{-3}$$

Čas (min)	0	0,5	1	1,5	2	3	4	6	10
Absorbancia	0,345	0,285	0,239	0,203	0,174	0,129	0,098	0,059	0,025

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = 20 \mu\text{mol dm}^{-3}$$

Čas (min)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	2	3	5
Absorbancia	0,357	0,312	0,274	0,243	0,216	0,193	0,113	0,068	0,025

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = 30 \mu\text{mol dm}^{-3}$$

Čas (min)	0	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1	1,4	2,2
Absorbancia	0,319	0,279	0,246	0,219	0,172	0,137	0,098	0,063	0,025

Úloha 1.

Uveďte stechiometrickú rovnicu študovaného deja (použite skratky názvov zlúčenín).

Úloha 2.

Zostrojením grafov závislostí $\ln(\text{Absorbancia})$ od času sa presvedčte, že absorbancia klesá s časom exponenciálne. Zo smerníc grafov určte hodnoty rýchlostnej konštanty. Zostrojte graf závislosti rýchlostnej konštanty od koncentrácie $[\text{Cu}^{2+}]_0$.

Úloha 3.

Aký je poriadok študovanej reakcie voči $\text{ABTS}^{\bullet+}$? Prečo úbytok druhého reaktantu (Cys) počas reakcie prakticky neovplyvňuje exponenciálny zánik $\text{ABTS}^{\bullet+}$? Aký je poriadok študovanej reakcie voči Cu^{2+} ? Ako by ste vysvetlili vplyv Cu^{2+} -iónov na rýchlosť študovanej reakcie?

Problém 3

Od atómov k molekulám – bez pláště a bez labáku!

(autor problému – Andrej Hurajt, recenzia – RNDr. Lukáš Félix Pašteka, PhD.)

„I have always wanted to know as much as possible about the world.“

(Linus Carl Pauling)

Čaute!

Toto kolo nášho korešpondenčného seminára je pre nás teoretických a počítačových chemikov (alebo ak chcete, tak inak aj kvantovákov) premiérou, pre mňa ako autora dokonca úplne prvou skúsenosťou s tvorbou úlohy ako takej.

Naším cieľom pri tvorbe tejto úlohy je pokúsiť sa nabúrať zaužívaný celospoločenský (špeciálne stredoškolský) mýtus, v ktorom je chémia chápaná ako čisto laboratórna veda. Určite to poznáte – obrázky strapatých šialených vedcov v bielych plášťoch, množstvo laboratórneho skla s podivne zapáchajúcimi a bublajúcimi kvapalinami, zaručené historky a vtipy o veľmi dobre (ne)vydarených pokusoch.

Našťastie, NIELEN toto je chémia! Chémia totiž dokáže byť i bez pláště (HA! A ide to aj bez porušenia BOZP...), bez laboratórneho skla či bez chemikálii, pokiaľ teda nehovoríme o chemikáliách virtuálnych.

Ako teda robíme tú chémiu, keď nepotrebujeme laboratórium, laboratórne sklo, či reálne chemikálie? Jednoducho, na počítači. Toľko úvodné slovo, prejdime pomaly k úlohe.

Čo budeme pre vyriešenie úlohy potrebovať?

- počítač, notebook, odvážni môžu skúsiť tablet či mobil
- Excel či akúkoľvek jeho free variantu (LibreOffice, prípadne Google Sheets)
- pripojenie na internet – budeme používať 2 online nástroje/balíky
- trpezlivosť, chuť sa niečo naučiť a dobrú náladu

Ako ste sa asi dovtípili, riešenia tentokrát budete odovzdávať (najlepšie) vo forme Excel súboru (.xlsx, resp. podobné), pričom sme pre vás pripravili formátovaný odpoveďový hárok.

Nebude treba nič tlačiť, prefocovať, máme totiž radi prírodu (aj pán prodekan sa poteší ☺).

V prípade akýchkoľvek technických komplikácií ma určite neváhajte kontaktovať cez e-mail hurajt3@uniba.sk, technika má byť totiž v tomto prípade pomocníkom, nie prekážkou.

Celkovo možno za správne vyriešenie všetkých úloh získať **maximálne 25b** resp. **maximálne 40pb**, pričom tieto pomocné body (pb) sa prerátajú na **25b** maximum. (**1pb = 0,625b**)

ÚLOHA 1 (6pb)

Na chémii (prípadne tí, čo máte radi i fyziku, tak i tam) ste sa už pravdepodobne stretli s pojmami ako **elektrónová konfigurácia a atómový orbitál**. Pomocou periodickej tabuľky a troch základných pravidiel (výstavbový princíp, Hundovo pravidlo, Pauliho vylučovací princíp) ste potom umiestňovali elektróny do jednotlivých atómových orbitálov, pričom zostavený zápis týchto umiestnení elektrónov ste nazývali **elektrónovou konfiguráciou atómu**.

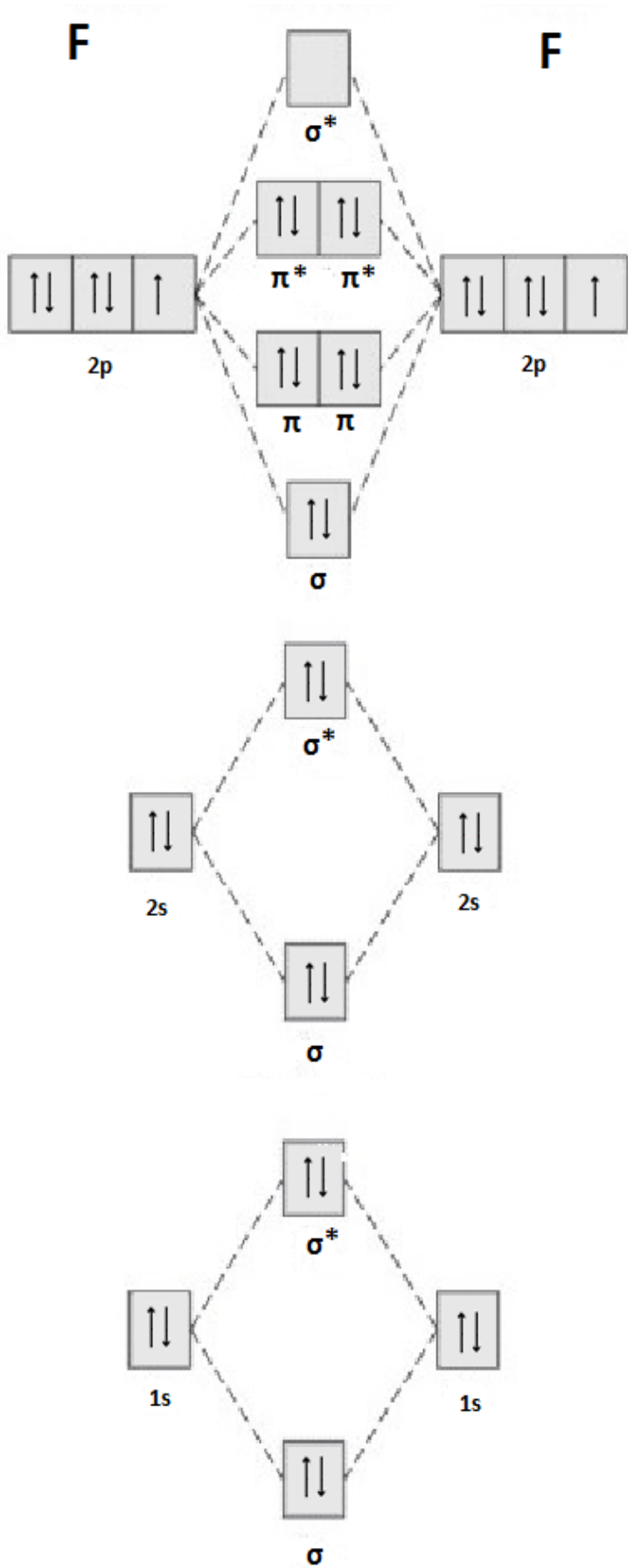
Tí z vás, ktorí mali šťastie na vyučujúcu (prípadne vyučujúceho) strážiacu a skladujúcu všakovaké „chemické hračky“, mohli detailne obdivovať napr. sklenené modely reprezentujúce tvary týchto orbitálov (s – guľa, p – „piškóta“, d – mašlička atď.). Lenže, ak sa nad tým tak trochu zamyslíme, predmetom štúdia chémie nie sú len atómy, ale rovno celé molekuly. Môžeme si preto položiť otázku – ako je to teda v prípade molekúl? Ako možno chápať pojem π – väzba?

Molekulové orbitály (MO) nie sú ničím iným ako **lineárnou kombináciou atómových orbitálov**. Zjednodušene povedané, vhodným prekryvaním a kombinovaním atómových orbitálov možno dostať tie molekulové. Vhodnou kombináciou atómových s orbitálov (prípadne aj niektorých orbitálov) možno dostať σ – molekulový orbitál, vhodnou kombináciou dvoch p atómových orbitálov (prípadne aj d orbitálov) zasa π – molekulové orbitály. Kombináciou vyšších atómových orbitálov, možno samozrejme, dostať i vyššie molekulové orbitály (δ , ...). Pre ilustráciu uvádzame, ako vyzerá matematický zápis tejto lineárnej kombinácie:

$$\Phi_i = c_{1i}\chi_{1i} + c_{2i}\chi_{2i} + c_{3i}\chi_{3i} + \dots + c_{ni}\chi_{ni}$$

kde Φ_i je molekulový orbitál, c_{ni} sú tzv. „váhové koeficienty“ a χ_{ni} jednotlivé atómové orbitály.

Pre molekulové orbitály platia všetky známe pravidlá ako pre atómové (výstavbový princíp, Hundovo pravidlo, Pauliho vylučovací princíp), pričom k nim si treba uvedomiť ešte dve veci – **počet molekulových orbitálov je rovnaký ako počet atómových orbitálov atómov** tvoriacich molekulu, rovnako počet elektrónov zostáva nemenný. Našťastie, i molekulové orbitály možno znázorniť **molekulovými orbitálovými diagramami**, pomocou ktorých si predchádzajúce tvrdenia lepšie vysvetlíme a znázorníme. Ako príklad uvádzame diagram **MO pre F_2** :



Pri konštruovaní diagramu molekulových orbitálov molekuly F_2 vychádzame z elektrónovej konfigurácie atómu F, táto konfigurácia je značená tradične ako ste zvyknutí – $1s^2, 2s^2, 2p^5$.

Molekulové orbitály v prostrednom stĺpci obrázku sú značené gréckymi písmenami σ a π , pričom tieto orbitály sú väzbové. Orbitály označené hviezdičkou (σ^* a π^*) sú protiväzbové. Jednotlivé orbitály sú zoradené podľa energie – od „najspodnejšieho“ s najnižšou energiou až po orbitál s najvyššou energiou (najvrchnejší - σ^* orbitál). Zároveň je možné si ľahko overiť i tvrdenie o rovnakom počte atómových a molekulových orbitálov. Pre každý atóm fluóru máme 5 atómových orbitálov, spolu celkovo 10 orbitálov. Z diagramu možno jasne vyčítať 10 molekulových orbitálov. Čo všetko je ešte možné pomocou molekulového diagramu zistiť?

Väzbový poriadok nám podáva informáciu o násobnosti väzby. Je ho možné vypočítať podľa vzťahu:

$$\frac{\text{počet } e^- \text{ (väzbové)} - \text{počet } e^- \text{ (protiväzbové)}}{2}$$

Riešenie pre F_2 :

$$\frac{10 - 8}{2} = 1$$

Teda väzba F–F je jednoduchá.

Multiplicita – dá sa vypočítať z počtu nespárených elektrónov (S) podľa vzťahu:

$$MULT = 2S + 1$$

Hodnota S pre jeden nespárený elektrón je $\frac{1}{2}$.

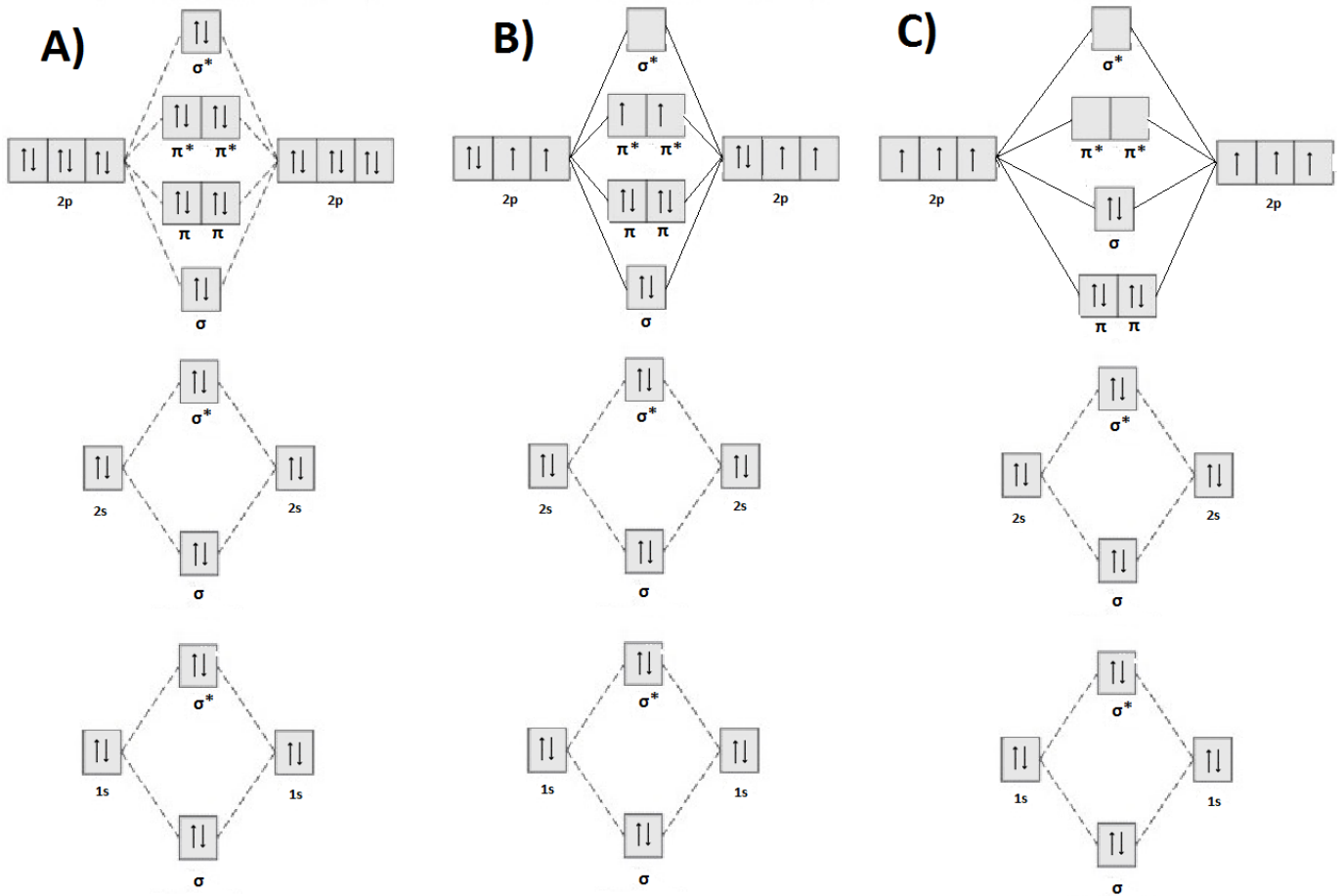
Riešenie pre F_2 :

$$MULT = 2 \cdot 0 + 1$$

$$MULT = 1$$

Do odpovedového hárka uveďte odpovede na nasledujúce otázky – ÚLOHA 1

Z nasledujúcich troch MO diagramov vyberte ten, ktorý zodpovedá molekule dusíka (N_2).



Následne na základe MO diagramu dusíka vypočítajte a uveďte do odpovedového hárku:

- väzbový poriadok molekuly N_2
- multiplicitu molekuly N_2

ÚLOHA 2 (18pb)

Molekulový orbitálny diagram nám ponúka zjednodušený grafický pohľad na orbitály resp. väzby v molekule. V nasledujúcich úlohách sa pokúsime kvantovo-chemickým výpočtom potvrdiť skutočnosti vyplývajúce z MO diagramu, prípadne zistiť i čosi nové. Prvou našou úlohou bude **vypočítať dĺžku väzby molekuly N₂**.

Kvantovo-chemické výpočty sú denným chlebíkom každého kvantováka. Podstatou týchto výpočtov je **riešenie Schrödingerovej rovnice** zohľadnením viacerých aproximácií a numerických metód. Jednotlivé výpočtové metódy sú implementované v rôznych výpočtových programoch. Pre naše výpočty použijeme **program GAMESS** sprístupnený pomocou prostredia webovej stránky, použitou výpočtovou metódou bude DFT (o metódach zasa čosi niekedy inokedy).

Závislosť energie elektrónov od medzijadrovej vzdialenosti dvoch atómov tvoriacich molekulu nazývame potenciálovou krivkou. Našou úlohou bude vyrátať elektrónové energie pre 10 rôznych medzijadrových vzdialeností atómov molekuly dusíka, pričom tieto vzdialenosti budú z oblasti energetického minima krivky. Energetické minimum tejto krivky presne korešponduje so súradnicou charakterizujúcou dĺžku väzby molekuly. Napočítané body potom preložíme fitovacou procedúrou kubickou funkciou, z ktorej numerickou metódou **vypočítame dĺžku väzby molekuly dusíka**.

Návod na praktickú realizáciu – ÚLOHA 2

Výpočty budeme realizovať pomocou nasledujúcej webovej stránky:

<https://chemcompute.org/gamess/submit.html>

Pre zvládnutie všetkých náležitostí výpočtu si výpočet hodnoty prvej energie prejdeme spolu pomocou nasledujúceho postupu:

1. Pre nastavenie prvej vzdialenosti bude potrebné kliknúť na **tlačidlo Open** v **sekcii 1.**

ON **Guided Molecule Creation Mode**

Molecule Drawing Instructions

1. Draw your molecule in 2D or:

Search for a molecule:

Read Geometry From a Previous Job:

Paste in atomic coordinates:

Automatically Optimize and Symmetrize Molecule ([help](#))


clear

C
N
O

2. Po kliknutí na tlačidlo **Open** sa nám otvorí textové pole, do **ktorého vpíšeme nasledujúce údaje**, po vypísaní údajov klikneme na **tlačidlo Read Coordinates**.

Molecule Drawing Instructions

- 1.** Draw your molecule in 2D or:

Search for a molecule: 

Read Geometry From a Previous Job:

Paste in atomic coordinates

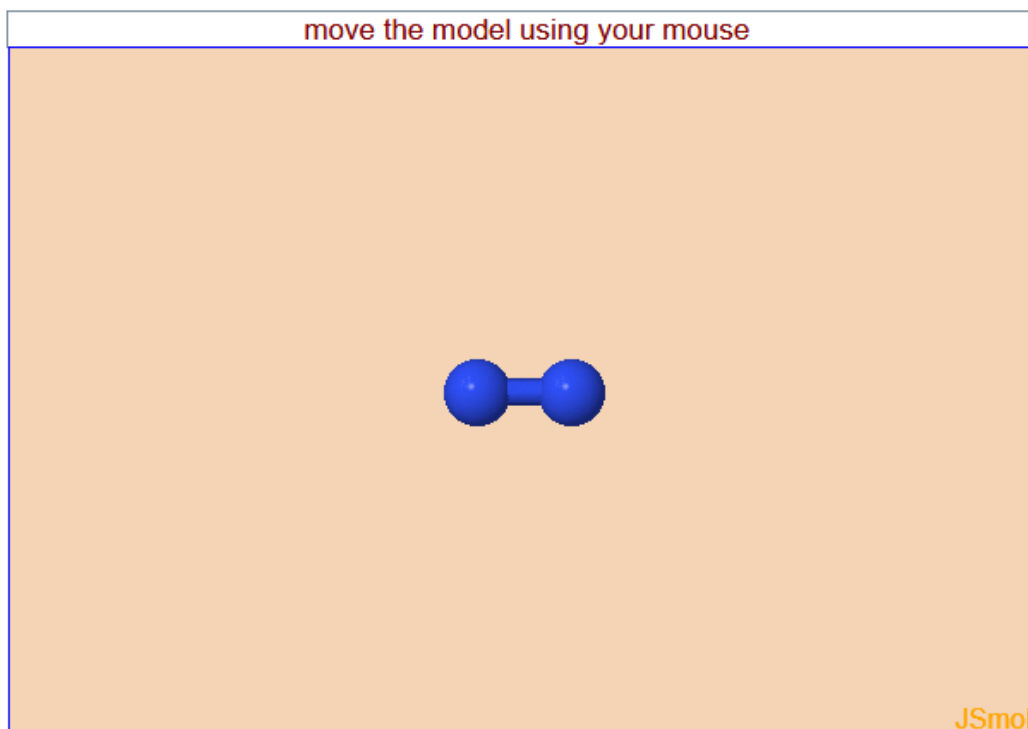
Paste Coordinates into This Box then Click Read Coordinates

```
N 0.0 0.0 0.0  
N 0.99 0.0 0.0
```

POZOR! Všetky hodnoty treba zadávať s **desatinnou bodkou** namiesto čiarky.

Hodnota 0.99 je počítačová medzijadrová vzdialenosť atómov dusíka. Pri realizácii výpočtov pre inú vzdialenosť bude treba zameniť hodnotu 0.99 za inú podľa tabuľky v odpovedovom hárku.

3. Nadefinovaná molekula sa zjaví v príslušnom okne **vo forme 3D modelu**:



4. V sekcii **4.** Definujeme všetky parametre výpočtu – parametre **líšiace sa od tých prednastavených** sme **označili červeným krúžkom**, ostatné meniť netreba.

4. Set Parameters for Quantum Mechanical Calculation

?	Name for input file:	<input type="text"/>
?	Comment:	<input type="text"/>
?	Charge:	<input type="text" value="0"/>
?	Multiplicity:	<input type="text" value="1"/>
?	Type of Calculation:	<input checked="" type="radio"/> Single-Point Energy <input type="radio"/> Geometry Optimization <input type="radio"/> Saddle Point Search
?	Add-Ons:	<input type="radio"/> IR <input type="radio"/> UV-Vis <input type="radio"/> NMR <input type="radio"/> Thermodynamics <input type="radio"/> NBO <input checked="" type="radio"/> None
?	Basis Set:	<input type="radio"/> AM1 <input type="radio"/> PM3 <input type="radio"/> PM6 <input type="radio"/> STO-3G <input type="radio"/> 3-21G <input checked="" type="radio"/> 6-31G* <input type="radio"/> 6-311G** <input type="radio"/> 6-311G**+ <input type="radio"/> aug-cc-pVDZ <input type="radio"/> SPK-DZP
?	Molecular Orbital Method:	<input checked="" type="radio"/> RHF <input type="radio"/> ROHF <input type="radio"/> UHF
?	DFT Functional:	<input type="radio"/> None <input checked="" type="radio"/> B3LYP <input type="radio"/> PBE0 <input type="radio"/> M06 <input type="radio"/> wB97X-D
?	PCM Solvent:	<input checked="" type="radio"/> None <input type="radio"/> Water <input type="radio"/> Methanol <input type="radio"/> Ethanol <input type="radio"/> Acetone <input type="radio"/> THF
?	Computer Cluster:	<input type="radio"/> Auto <input checked="" type="radio"/> Jetstream
?	Processor Cores:	<input checked="" type="radio"/> 1
?	Time Limit:	<input checked="" type="radio"/> 1 hour

5. Po správnom nastavení všetkých parametrov podľa predchádzajúceho **obrázka** klikneme na tlačidlo **Submit Job** v sekcii **6.** Následne čakáme asi 1 minútu, kým dostaneme výstup z výpočtu – **definitívny koniec výpočtu sa prejaví zmiznutím ozubených kolies na webovej stránke**, zároveň si bude možné vizualizovať molekulové orbitály v 3D zobrazovači. Do excelovského odpovedového hárka si zapíšeme hodnotu elektrónovej energie pre danú súradnicu. Výstupný súbor z výpočtu nie je nutné ukladať. Ak sa hodnota energie pre súradnicu 0.99 (jednotka 1 Å – Ångstrom = 10^{-10} m) zhoduje s **hodnotou -109.421 a.u.**, tak ste výpočet 1. bodu krivky úspešne zvládli! ☺

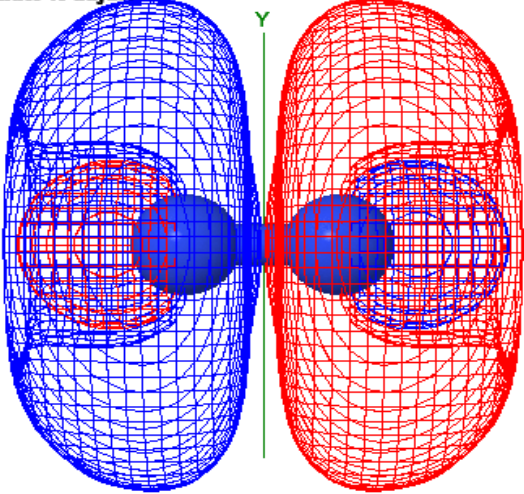
```
EXECUTION OF GAMESS TERMINATED NORMALLY Fri Mar 29 00:20:21 2019
Wait for the gears to stop spinning at the bottom. Please save
your output file instead of opening it
```

Disable Molecule Refresh Energy Units: a.u. v
Electronic Energy = **-109.421 a.u.**

6. Výber orbitálov pre vizualizáciu možno vykonať **kliknutím na príslušný riadok tabuľky vedľa 3D zobrazovača**. Po krátkej chvíľke sa zobrazí vizualizácia príslušného vybratého orbitálu.

Disable Molecule Refresh Energy Units:
 Electronic Energy = -109.421 a.u.

MO 17/30
 Energy = 0.9408 a.u.
 Symmetry = A
 Use the slider to adjust



JSmol

Label Atoms

Visualizations

Orbitals a.u. Rotations, Translations, Vibrations cm⁻¹

Orbitals a.u.	Rotations, Translations, Vibrations cm ⁻¹
22) E = 1.67 (A)	None Calculated
21) E = 1.67 (A)	
20) E = 1.42 (A)	
19) E = 1.42 (A)	
18) E = 1.396 (A)	
17) E = 0.941 (A)	
16) E = 0.779 (A)	
15) E = 0.779 (A)	
14) E = 0.647 (A)	
13) E = 0.583 (A)	

MO Cutoff

Do More Calculations

Dipole Moment	Bond Dipoles
Electrostatic Potential	UV-Vis

7. Pre realizáciu výpočtov energií pre ďalšie súradnice uvedené v odpovedovom hárku odporúčame **zavrieť kartu prehliadača/celý prehliadač a začať s riešením od bodu 1 tohto návodu, pričom súradnica 0.99 bude nahradená ďalšou nasledujúcou súradnicou v tabuľke (1.01, 1.03 atď....).**

POZOR! V závislosti od nastavenia vášho Excelu môže byť potrebné prepisovať desatinné bodky za desatinné čiarky pre hodnoty energií, ktoré budete kopírovať/prepisovať z prehliadača do Excelu. V skratke – pre GAMESS používajte desatinnú bodku, pre EXCEL desatinnú čiarku – ak nemáte EXCEL nastavený inak.

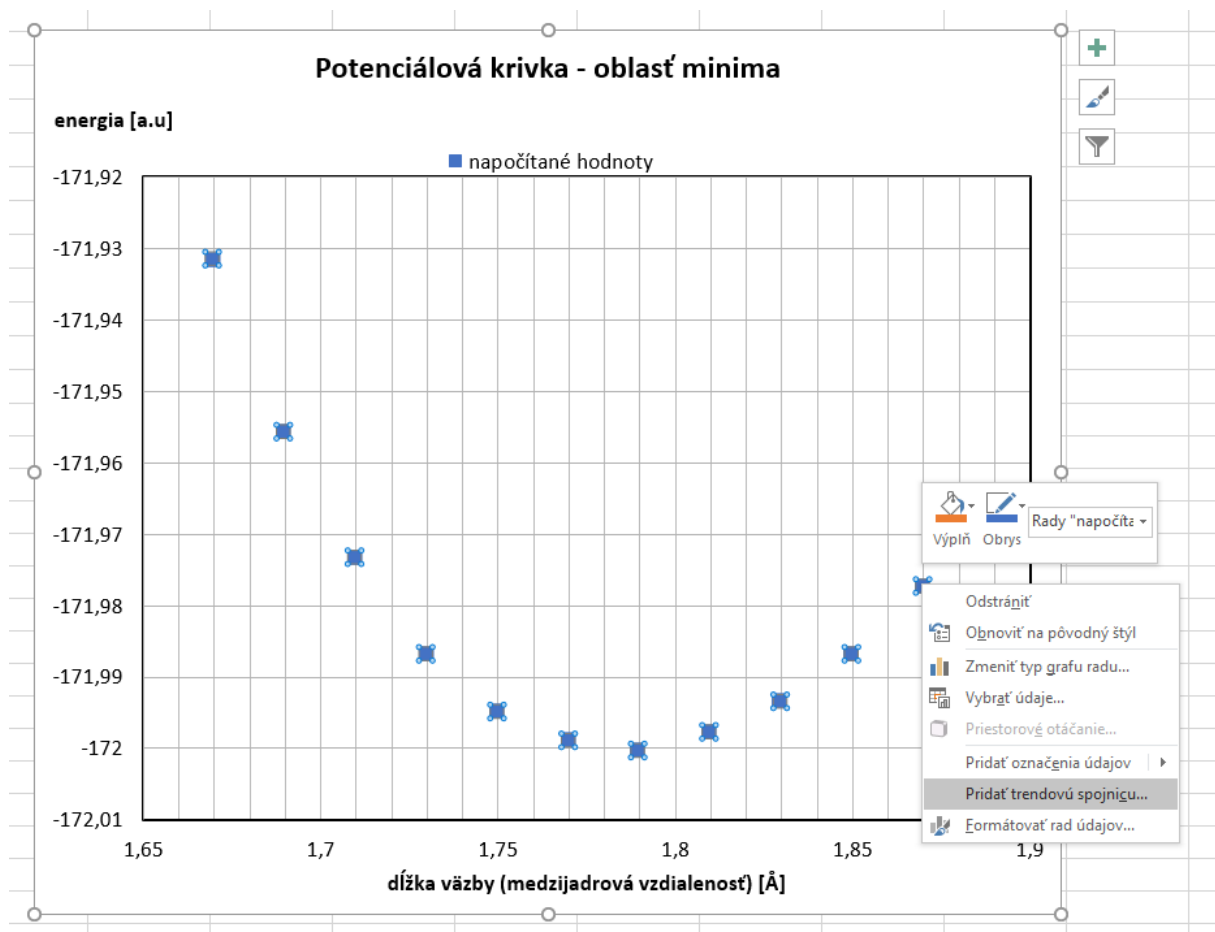
Podľa opakovaného použitia tohto návodu vypočítame hodnoty energií pre všetky vzdialenosti uvedené v tabuľke zo záznamového hárku.

Ak sme úspešne vypočítali hodnoty energií pre všetky uvedené body, môžeme prejsť k hľadaniu mimina našej krivky a tým i k zisteniu dĺžky väzby molekuly dusíka.

POZOR ZMENA! (3.5.2019)

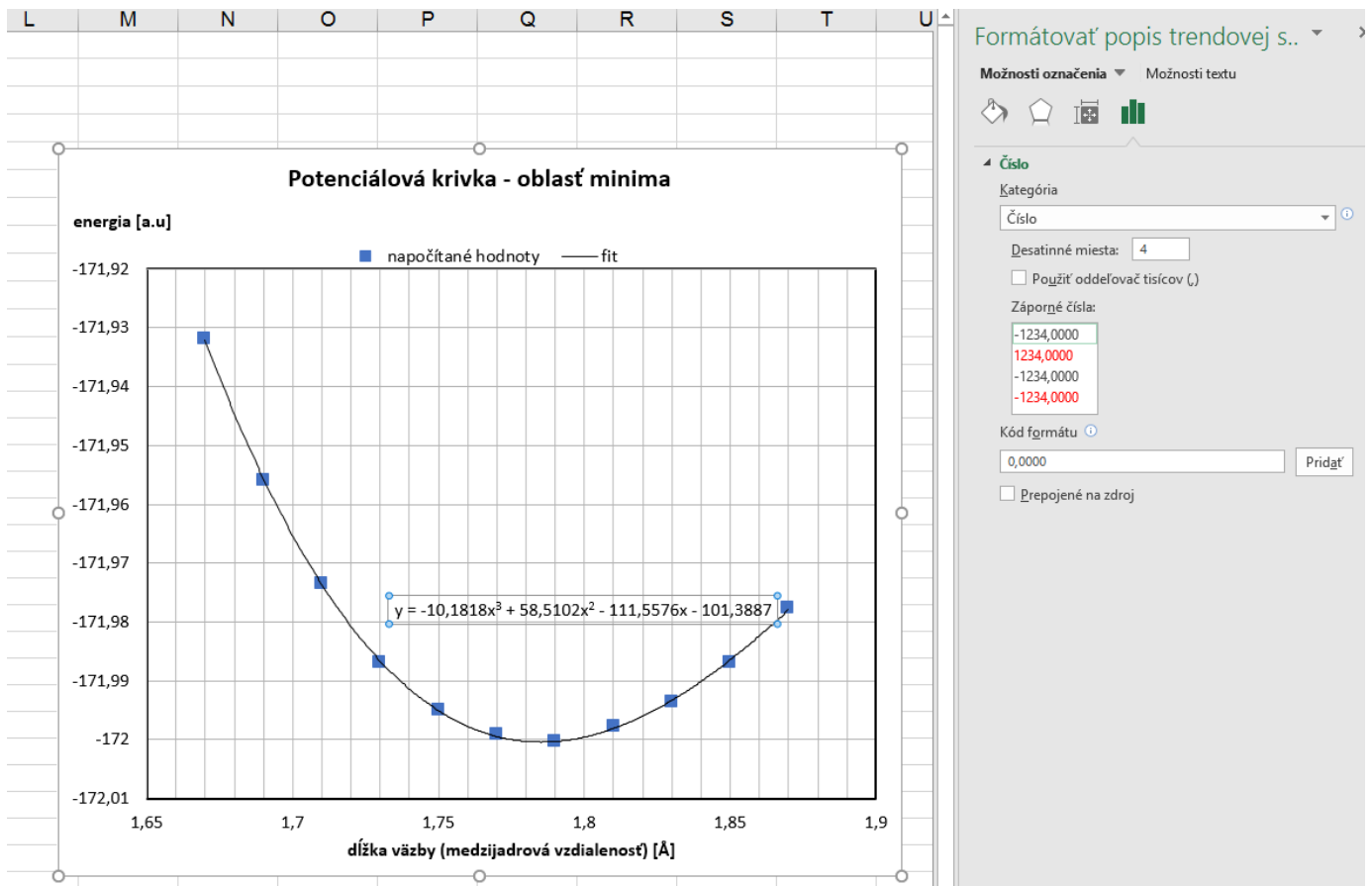
Pre zistenie dĺžky väzby však potrebujeme preložiť nami napočítané body krivkou resp. funkciou so známym predpisom – vyriešiť tento problém nám pomôže funkcia zabudovaná priamo v Microsoft Exceli.

1. Ak už máme vypočítané všetky hodnoty energií, v grafe raz klikneme ľavým tlačidlom myši na jeden ľubovoľný bod a tým vyznačíme všetky body. Následne na tento bod klikneme pravým tlačidlom myši a vyberieme „**Pridať trendovú spojnicu.**“



2. Po kliknutí na „Pridať trendovú spojnicu...“ sa nám zobrazí panel (resp. okno) s ponukou, ktoré nastavíme nasledovne - zvolíme **polynomickú** trendovú spojnicu, **stupeň nastavíme na číslo 3**. Zároveň **zaškrtneme i možnosť „Zobraziť v grafe rovnicu“**. Ak chceme, môžeme zadať i vlastný názov spojnice.

3. Akonáhle sa nám v grafe zobrazí rovnica, na rovnicu klikneme ľavým tlačidlom myši, zvolíme ikonu „stĺpčekov“ a nastavíme sekciu kategória ako „Číslo“ a zmeníme počet desatinných miest na 4.



4. Koeficienty rovnice (a,b,c,d) zapíšeme do príslušných riadkov v záznamovom hárku. Následne numerickou metódou hľadáme polohu minima tejto funkcie – pre korektné fungovanie potrebuje však daná numerická metóda správny štartovací odhad – z grafu odhadnite, pre akú dĺžku väzby je hodnota energie minimálna a túto hodnotu dĺžky väzby **zapíšte do zelenej bunky B44**.

Ak ste všetko doteraz urobili správne, v čiernej bunke sa vám zjaví číslo predstavujúce dĺžku väzby N_2 v Ångstromoch – jeho hodnota sa bude nepatrne líšiť od nameranej **experimentálnej dĺžky väzby**, ktorá je **1,0977 Å**.

5. Na základe tejto experimentálnej hodnoty a vašej hodnoty získanej výpočtom vypočítajte relatívnu chybu (v %), pričom za konvenčne správny údaj pre výpočet relatívnej chyby považujte experimentálnu dĺžku väzby uvedenú vyššie.

ÚLOHA 3 (10pb)

V tejto úlohe vykonáme posledný výpočet len pre jednu súradnicu – ako súradnicu použijeme nami vypočítanú dĺžku väzby (výpočet vykonáme presne podľa návodu z úlohy 2), rovnako vedľa súradnice uvedieme hodnotu energie elektrónov. Čo nás však bude tentokrát v tejto úlohe zaujímať viac sú molekulové orbitály – **konkrétne tzv. HOMO, LUMO a väzbový π – orbitál.**

HOMO (highest occupied molecular orbital) predstavuje posledný (energeticky najvyššie „posadený“) molekulový orbitál, ktorý je obsadený dvoma elektrónmi. Jeho orbitálová energia je zväčša záporná – POZOR! nemýliť si energiu elektrónov s energiou orbitálov, nejedná sa o totožné pojmy!

LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) predstavuje prvý molekulový orbitál neobsadený žiadnym elektrónom, teda orbitál posadený hneď nad HOMO. Jeho energia je už zväčša kladná, prípadne blízka hodnote 0.

Vašou úlohou bude tieto tri orbitály – HOMO, LUMO a väzbový π -orbitál identifikovať a nájsť v tabuľke, obrázok tohto orbitálu následne vložiť/prilepiť na príslušné miesto v odpovedovom hárku. K riešeniu úlohy ešte prezradíme toľko, že výrazným pomocníkom by v tomto prípade mohol byť práve diagram MO. V prípade ak podmienky hľadaného orbitálu spĺňajú napr. dva π energeticky rovnocenné orbitály, stačí ak ako riešenie uvediete iba jeden z nich.

Postup pri kopírovaní príslušného obrázku orbitálu

1. Po úspešnom skončení výpočtu vyberieme v tabuľke Orbitals požadované číslo hľadaného orbitálu. Počkáme, kým sa daný orbitál zobrazí.
2. Do 3D zobrazenia klikneme raz pravým tlačidlom myši – vyberieme File -> Save -> **Save as PNG/JMOL (image+zip)** (postupujte podľa ilustrácie na nasledujúcej strane). Obrázok si uložíme do počítača a následne si ho skopírujeme.
3. Obrázok vložíme do Excelu pomocou „Vložiť špeciálne“ ako bitovú mapu, upravíme jeho veľkosť a prilepíme ho na príslušné biele miesto v odpovedovom hárku. Samozrejme, akýkoľvek iný funkčný spôsob vloženia obrázku do excelu je akceptovaný.

Job 107935 (Jetstream) Success

unnamed ENERGY 6-31G* B3LYP neutral singlet

EXECUTION OF GAMESS TERMINATED NORMALLY Fri Mar 29 00:20:21 2019
Wait for the gears to stop spinning at the bottom. Please save
your output file instead of opening it

Disable Molecule Refresh Energy Units: a.u. ▾

Electronic Energy = -109.421 a.u.

MO 17/30
Energy = 0.9408 a.u.
Symmetry = A
Use the slider to adjust

File
Load
Save
Save a copy of ?t=0.7005763974797463
Save script with state
Save script with history
Save as PNG/JMOL (image+zip)
Save JVXL isosurface

Surfaces
Symmetry
Scenes
Zoom
Spin
Vibration
Spectra
Animation

Measurements
Set picking

Console
JavaScript Console
Show
Computation

Language
About...

JSmol

Label Atoms

Visualizations

Orbitals a.u.	Rotations, Translations, Vibrations cm ⁻¹
21) E = 1.67 (A)	None Calculated
20) E = 1.67 (A)	
19) E = 1.42 (A)	
18) E = 1.42 (A)	
18) E = 1.396 (A)	
17) E = 0.941 (A)	
16) E = 0.779 (A)	
15) E = 0.779 (A)	
14) E = 0.647 (A)	
13) E = 0.583 (A)	

MO Cutoff 0.03

Do More Calculations

Dipole Moment	Bond Dipoles
Electrostatic Potential	UV-Vis
Thermo	IR

ÚLOHA 4 (5pb)

V úlohe 4 sa naposledy vrátíme k trom MO diagramom z úlohy 1. Okrem molekuly N₂ je možné pomerne dobre identifikovať aj MO diagram pre O₂. Správny diagram identifikujte a pokúste sa na základe elektrónovej štruktúry vysvetliť pozorovaný jav na tomto videu. Sledovaný jav je typický práve pre molekulu O₂. Zároveň vypočítajte i multiplicitu pre molekulu O₂ podľa správneho MO diagramu.

video

<https://www.youtube.com/watch?v=KcGEev8qulA>

Problém 4

NMR - Nukleárna magnetická rezonancia alebo *Nameraj moju reakciu...*

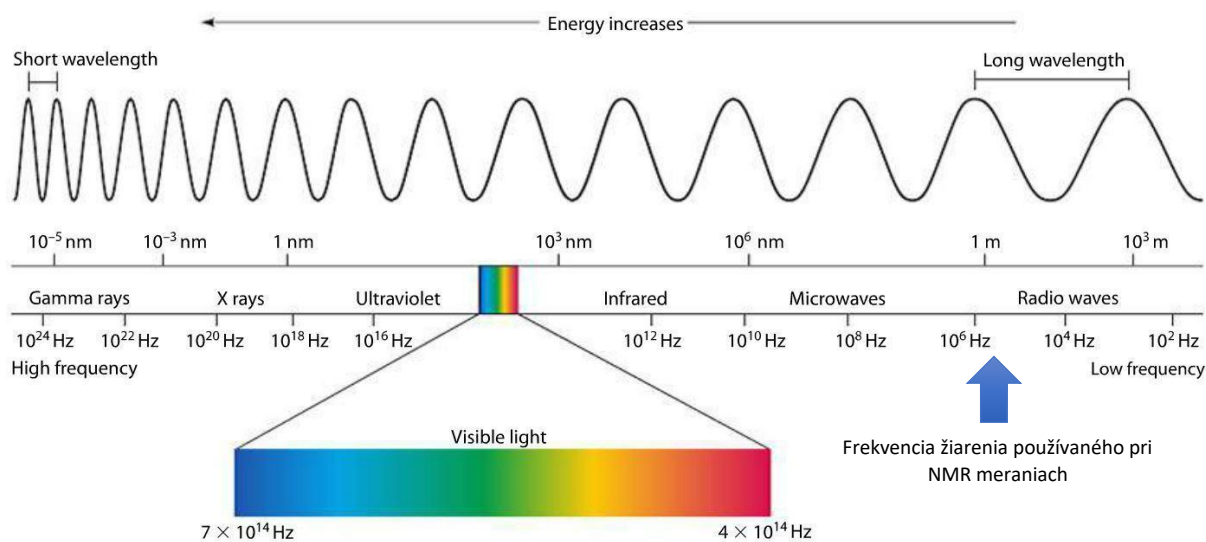
Prečo sú pre chemikov spektrálne metódy také dôležité? Pokúsime sa vám to priblížiť na krátkom príbehu.

*Stretnú sa autori tejto úlohy a jeden sa pýta druhého: "Tak čo, ako sa dnes máš?"
"Zatiaľ neviem, ešte mi nezmerali spektrá..."*

A ako sa to skončí? To už musíte zistiť sami...

Evolúcii neutiekla ani chémia, od binokulárnej lupy, ktorá slúžila na opis vzhľadu látok, cez meranie teplôt topenia slúžiacich na základnú identifikáciu a orientačné zistenie čistoty chemických látok sme sa dopracovali až k spektrálnym metódam. Sú to fyzikálno-chemické metódy, ktoré na základe interakcie elektromagnetického žiarenia s látkou dokážu poskytnúť informácie o štruktúre skúmanej vzorky. Inak povedané, viete sa pozrieť na atomárnu úroveň a nemusíte byť trpaslík s výškou desiatín nanometra.

Elektromagnetické žiarenie zahŕňa elektromagnetické spektrum (obr. 1).



Obr. 1 Elektromagnetické spektrum

Organickí chemici najčastejšie využívajú spektrá nukleárnej magnetickej rezonancie (NMR). Táto metóda funguje na rovnakom princípe ako zobrazovacia metóda MRI (z ang. *magnetic resonance imaging*), z ktorej sa môžete stretnúť v nemocniciach, akurát sa pre lepší pocit

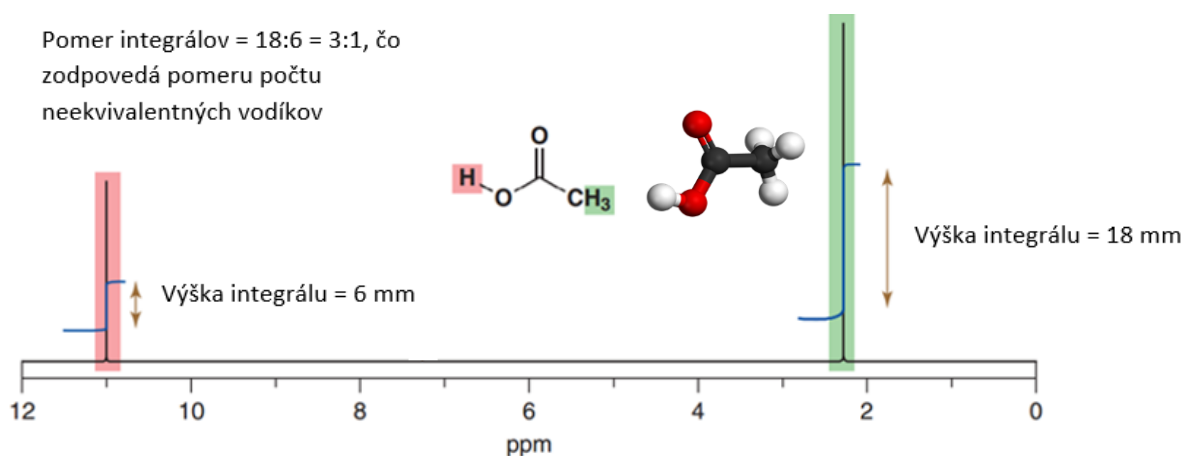
skúmaných objektov (rozumej pacientov) vynecháva slovo “nukleárna” (NMR totiž nepracuje zo škodlivým vysokoenergetickým žiarením, ale len so žiarením s rádiovou oblasťou).

Princípom NMR je interakcia atómových jadier, ktoré majú nenulový jadrový spin, s magnetickým poľom. NMR skúma rozdelenie energií jadrového spinu v magnetickom poli a prechody medzi jednotlivými spinovými stavmi, ktoré sú vyvolané pôsobením rádiového žiarenia. Určite všetci viete o existencii spinu elektrónov, no aj jadrá ako celok majú vlastný spin, ktorý závisí od počtu protónov a neutrónov. Tento spin môže nadobúdať hodnoty 0, 1/2, 1, 3/2, 2, Ak je počet protónov a zároveň aj počet neutrónov párny, tak výsledný spin jadra je nulový a jadro nie je NMR aktívne. V ostatných prípadoch sa už začínajú diať veci pre nás zaujímavejšie, ktoré sú tým zložitejšie, čím je spin jadra vyšší. My sa budeme zaoberať iba jadrami, ktorých spin je rovný 1/2, a to najmä jadrami ^1H a ^{13}C , pretože ak nemáte vo vašej molekule atómy uhlíka a vodíka, tak je pravdepodobné, že nerobíte organickú chémiu.

Vo veľkom zjednodušení si môžeme predstaviť, že jadro so spinom 1/2 sa správa ako malá magnetka. Teraz si predstavte, že niekto na chvíľu vypne magnetické pole Zeme (doma to neskúšajte!). V takom prípade by magnetka ukazovala ľubovoľným smerom. Tak tomu je aj so spinom jadier atómov, až kým nie sú vložené do silného magnetického poľa, ktoré vytvára NMR prístroj. Jadro so spinovým kvantovým číslom 1/2 nadobúda v magnetickom poli 2 stavy. Ich vektorovým súčinom dostávame vektor magnetizácie, ktorý je možné excitovať dodaním malého množstva energie v podobe rádiového žiarenia. Ak však rádiové žiarenie prestane pôsobiť, jadro sa snaží opäť nadobudnúť rovnováhu, pričom sa generuje elektrický prúd. Ten následne zaznamenávame a po vhodnom spracovaní získame NMR spektrum.

Dalo by sa predpokladať, že všetky atómy vodíka budú poskytovať rovnaký signál, keďže sa ich jadrá nelíšia. Každé jadro je však obklopené aj elektrónmi, ktoré sami o sebe ako pohybujúce sa častice s nábojom vytvárajú nejaké (malé) magnetické pole orientované proti magnetickému poľu magnetu, a tak je každé jadro v skutočnosti ovplyvnené aj svojím okolím, čím sa zmení generovaný elektrický prúd a teda aj samotné spektrum.

Podme sa teda pozrieť na ^1H NMR spektrum kyseliny octovej (obr. 2).



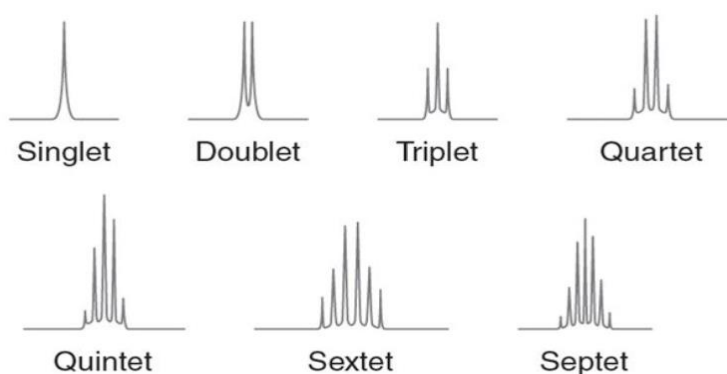
Obr. 2 ^1H NMR spektrum kyseliny octovej

V spektre si môžete všimnúť:

- **stupnica:** x-ová os predstavuje chemický posun a udáva sa v jednotkách ppm (parts per million), netradične od najvyšších hodnôt vľavo až po nulu vpravo. Na y-ovej osi sa udáva intenzita signálu.
- v spektre sú dva signály, ktorým hovoríme **píky**.
- **Počet signálov** závisí od počtu chemicky neekvivalentných atómov vodíka v molekule. V molekule kyseliny octovej sú 4 atómy vodíka, tri z nich sú ale ekvivalentné, keďže atómy v skupine $-CH_3$ nemôžeme nijako rozlíšiť. Preto im zodpovedá iba jeden signál (pri 2,10 ppm). Štvrtý atóm vodíka (v $COOH$ skupine) je však iný, keďže je viazaný na elektronegatívny atóm kyslíka a preto mu zodpovedá iný signál (pri 11,5 ppm).

Počet signálov v spektre výrazne znižuje symetria molekuly. Molekula acetónu obsahuje 6 atómov vodíka, ktoré však v NMR poskytujú len jeden signál (vďaka rovine symetrie prechádzajúcej cez väzbu $C=O$).

- **poloha signálov** je závislá od elektrónovej hustoty v okolí atómu vodíka, ktorému prislúcha daný signál. Čím je elektrónová hustota nižšia (teda je tento atóm viazaný na elektronegatívnejší atóm), tým je chemický posun vyšší.
- Integrálna **intenzita** sa udáva ako plocha pod píkom, keďže niektoré signály sú úzke a vysoké, niektoré nízke a široké. Pomery plôch pod píkom zodpovedajú pomeru počtu atómov vodíka vytvárajúcich jednotlivé signály.
- **Multiplicita** je štiepenie signálov v komplikovanejších molekulách obsahujúcich atómy vodíka viazané na susedných atómoch uhlíka. Atómy vodíka viazané na susednom atóme uhlíka spôsobujú štiepenie signálu, kedy n susediacich atómov rozštiepi signál na $n+1$ častí (obr. 3).



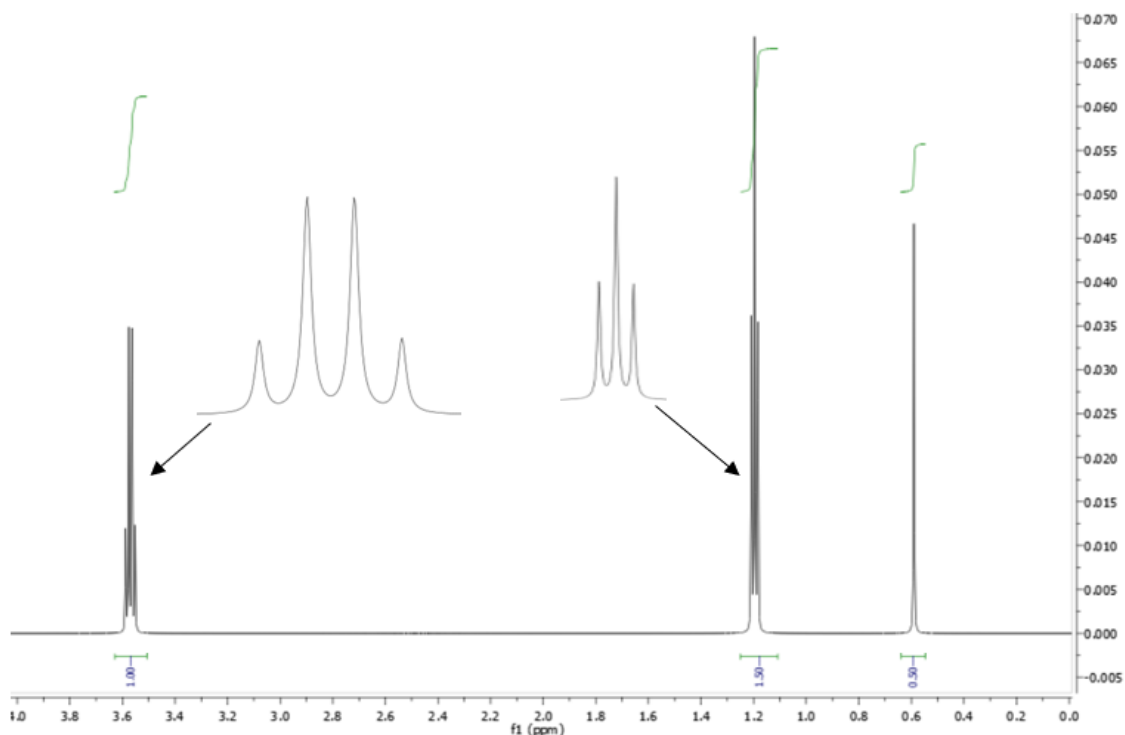
Obr. 3 Štiepenie signálov v 1H NMR spektrách

Príkladom spektra, v ktorom sa pozoruje štiepenie signálov kvôli prítomnosti susedných chemicky neekvivalentných atómov vodíka, je NMR spektrum etanolu (obr. 4). Podľa hore uvedených pravidiel by sme v tomto spektre očakávali 3 signály, a to pre atómy vodíka CH_3 skupiny, atómy vodíka CH_2 skupiny a atóm vodíka v OH skupine.

V skutočnosti sú však atómy vodíka CH_3 skupiny ovplyvňované susediacou CH_2 skupinou. Dva atómy vodíka CH_2 skupiny spôsobujú rozštiepenie signálu pre CH_3 skupinu na 3 časti, ktorým hovoríme triplet.

Atómy vodíka CH_2 skupiny sú zároveň ovplyvnené atómami CH_3 skupiny, ktoré rozštiepia signál atómov vodíka CH_2 skupiny na štyri časti, ktorým hovoríme kvartet.

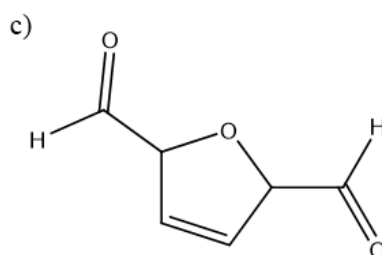
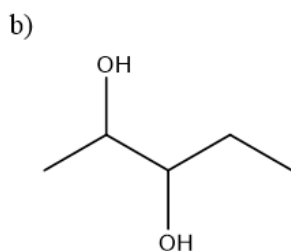
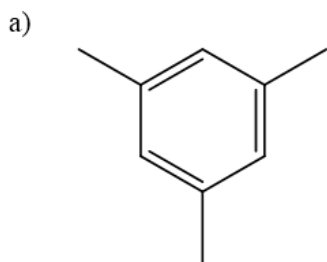
Atóm vodíka v OH skupine nie je štiepený, čo je typické pre atómy vodíka viazané na heteroatómy ak meranie neuskutočíme pri nízkej teplote ($-50\text{ }^\circ\text{C}$).



Obr. 4 ^1H NMR spektrum etanolu

^1H NMR spektrum etanolu môžeme zapísať aj ako ^1H NMR: δ 0,6 (1H, s), 1.19 (3H, t), 3.58 (2H, q).

Úloha 1 : Napíšte, koľko signálov by ste očakávali v ^1H NMR spektre nasledovných zlúčenín. Taktiež uveďte aj ich štiepenie.



Niekedy je potrebné určiť štruktúru neznámej látky, hoci vôbec neviete, ako vznikla (v prípade prírodných látok) či ako bola pripravená v laboratóriu. Pred takou úlohou stoja napríklad chemici, ktorí izolujú neznámu zlúčeninu z prírodného materiálu, ale aj kriminalisti, keď zadržia nejakú podozrivú vzorku. Pomocou elementárnej analýzy a hmotnostnej spektrometrie je možné určiť zastúpenie prvkov v danej zlúčenine a molárnu hmotnosť, z čoho ľahko zistíme sumárny vzorec. Zo sumárneho vzorca vieme vypočítať tzv. stupeň nenasýtenosti, ktorý umožňuje zistiť, koľko cyklov alebo násobných väzieb molekula obsahuje.

Stupeň nenasýtenosti vypočítame ako:

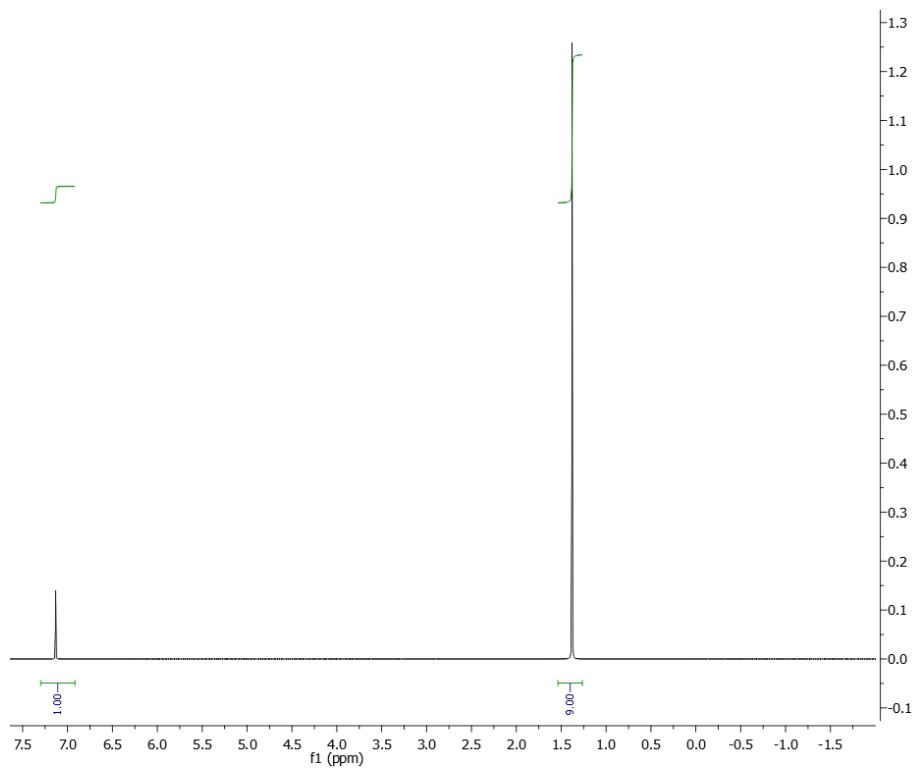
$$\text{Stupeň nenasýtenosti} = \frac{2 + 2C + N - H - X}{2}$$

kde C je počet atómov uhlíka v molekule, N je počet atómov dusíka, H je počet atómov vodíka, X je počet atómov halogénov. Atómy síry a kyslíka nemajú na stupeň nenasýtenosti vplyv. Stupeň nenasýtenosti benzénu (C_6H_6) je 4, stupeň nenasýtenosti prop-3-ín-2-ónu ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$) je 3.

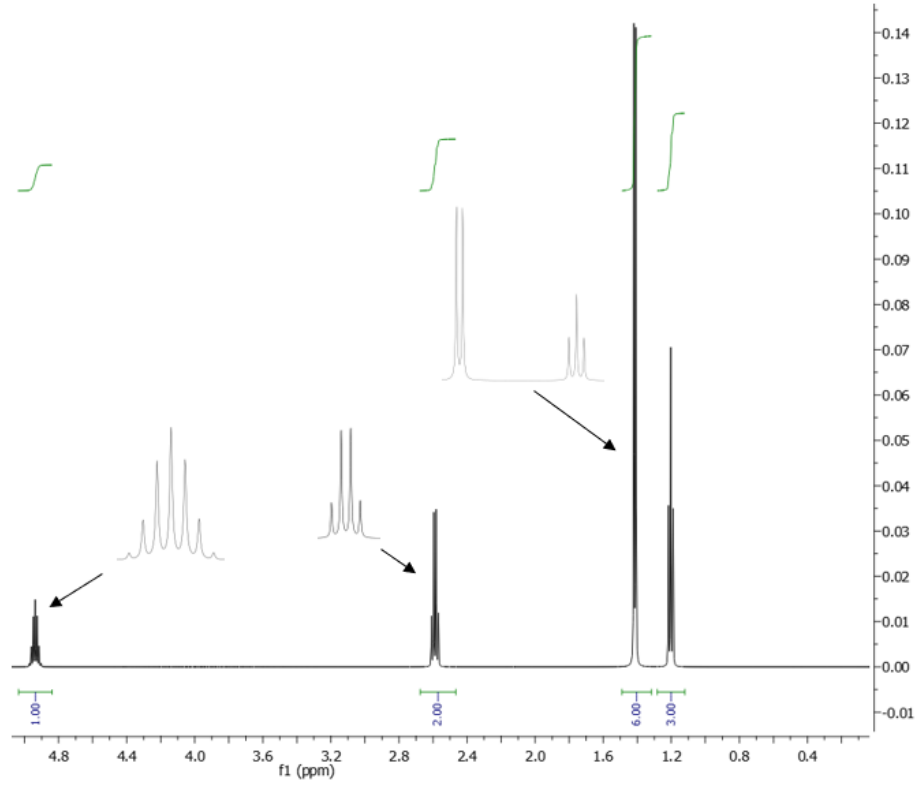
Bohužiaľ, sumárny vzorec ani stupeň nenasýtenosti nehovorí ešte nič o spôsobe viazania atómov v molekule neznámej látky, a preto sa následne musia použiť sofistikovanejšie metódy.

Úloha 2: Na základe sumárneho vzorca a ^1H NMR spektra určte štruktúru zlúčenín A-D.

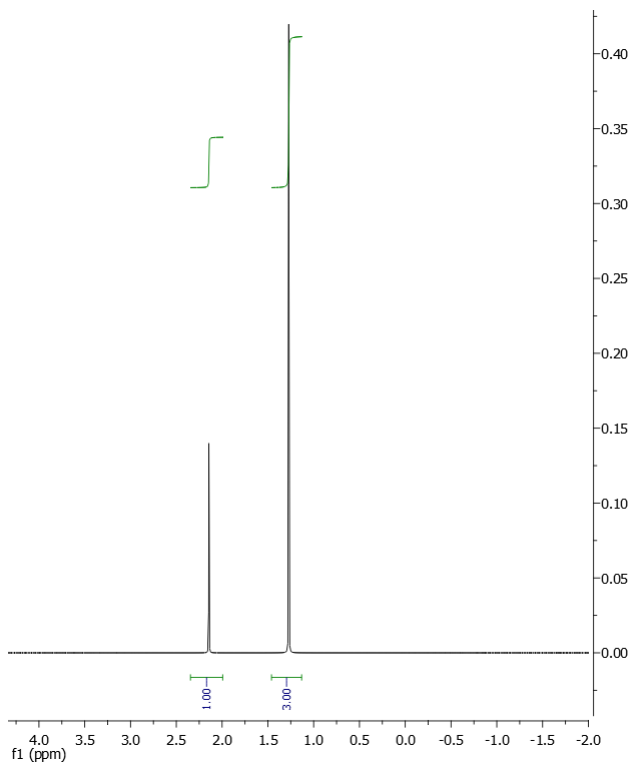
A: $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$



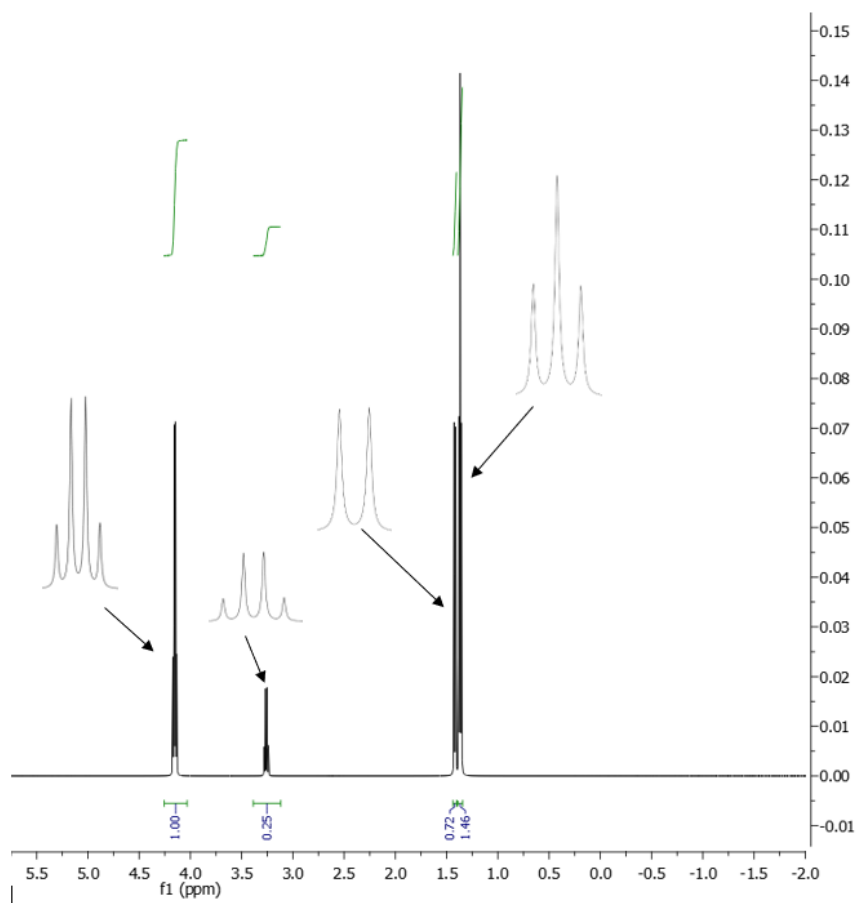
B: C₆H₁₂O₂



C: C₆H₁₂O



D: C₈H₁₄O₄

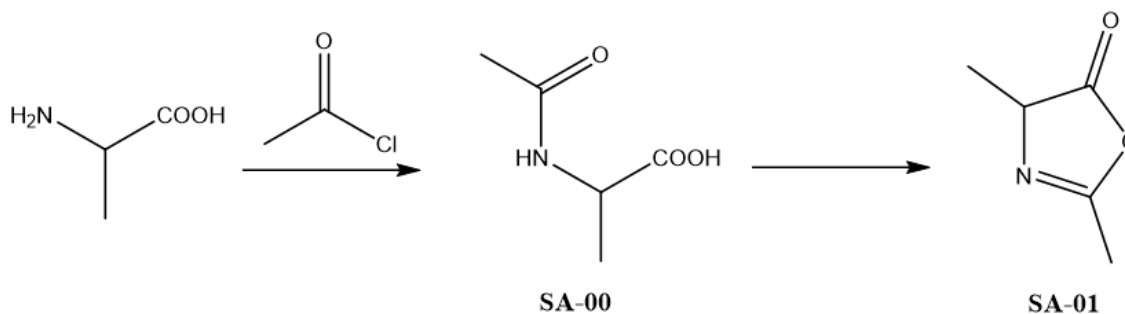


Úloha 3: Chemik Kamil si zle označil skúmavky, z ktorých každá obsahuje iný konštitučný izomér zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_5H_{10}O_2$. Túto neprijemnú situáciu sa rozhodol vyriešiť tak, že zmeral 1H NMR spektrá všetkých látok. Pomôžte mu určiť štruktúrne vzorce zlúčenín, nachádzajúcich sa v jednotlivých skúmavkách a priradte všetky namerané signály.

1. 1H NMR: δ 1.05 (3H, t), 1.16 (3H, t), 2.26 (2H, q), 4.11 (2H, q).
2. 1H NMR: δ 1.05 (3H, t), 1.75 (2H, sextet), 2.33 (2H, t), 3.75 (3H, s).
3. 1H NMR: δ 0.91 (3H, t), 1.82 (2H, sextet), 2.04 (3H, s), 4.13 (2H, t).
4. 1H NMR: δ 0.88 (3H, t), 1.39 (2H, sextet), 1.74 (2H, quint), 4.16 (2H, t), 9.45 (1H, s).

A ako nakoniec dopadol príbeh z úvodu tejto úlohy?

Chemik Samo sa snažil pripraviť zlúčeninu **SA-01** reakciou aminokyseliny alanínu a acetylchloridu, pričom najprv vzniká medziprodukt **SA-00**. Ten sa následne pôsobením acetanhydridu v suchom dichlórmetáne premieňa na cyklický produkt **SA-01**.



- a) Koľko signálov by ste očakávali v 1H NMR spektre látky SA-01?
- b) Na základe nameraného 1H NMR spektra dolu napíšte, či Samova reakcia bola úspešná.

