

OBSAH

I. ÚVOD	3
I.1 Přehled spektrálních metod využívaných při studiu organických látek	4
I.2 Rozdělení metod molekulové spektroskopie	8
II. ABSORPČNÍ SPEKTROSKOPIE V ULTRAFIALOVÉ A VIDITELNÉ OBLASTI	13
II.1 Podstata a charakter spekter v ultrafialové a viditelné oblasti	13
II.1.1 Chemická teorie barevnosti - chromofory a auxochromy	13
II.1.2 Molekulové orbitály	13
II.1.3 Tvar, vibrační struktura a intenzita absorpčních pásů	16
II.1.4 Typy elektronických přechodů v molekulách a jejich projevy ve spektrech	20
II.2 Elektronická spektra důležitých tříd látek	22
II.2.1 Alifatické nenasycené uhlovodíky	22
II.2.2 Deriváty alifatických uhlovodíků	26
II.2.3 Aromatické uhlovodíky, jejich heteroanalogy a substituční deriváty	29
II.2.4 Organická barviva	34
II.2.5 Anorganické ionty a organokovové komplexy	35
II.2.6 Spektra přenosu náboje (charge - transfer)	37
II.3 Vnitřní (strukturní) a vnější vlivy na elektronická spektra	38
II.3.1 Ovlivnění spekter sterickými efekty	38
II.3.2 Ovlivnění spekter tautomerními rovnováhami	39
II.3.3 Vliv pH na elektronická spektra	40
II.3.4 Vliv rozpouštědel na elektronická spektra	42
II.3.5 Vliv teploty na absorpční spektra v UV a viditelné oblasti	44
II.4 Instrumentace pro spektroskopii v ultrafialové a viditelné oblasti	45
II.5 Použití absorpční spektroskopie v blízké ultrafialové a viditelné oblasti	49
II.5.1 Určování struktury organických látek	49
II.5.2 Identifikace látek, kvalitativní analýza	55
II.5.3 Kvantitativní analýza. Sledování chemických rovnováh	55
II.5.4 Stanovení molekulové hmotnosti	58
III. LUMINISCENČNÍ SPEKTROSKOPIE	59
III.1 Podstata luminiscence	59
III.2 Fluorescenční spektroskopie	61
III.2.1 Teoretické principy	61
III.2.2 Instrumentace a pracovní technika při měření fluorescence	65
III.2.3 Souvislost fluorescence s chemickou strukturou látek; vliv podmínek měření	67
III.2.4 Aplikace měření fluorescence	69
III.3 Měření fosforescence	70
IV. ROTAČNĚ-VIBRAČNÍ SPEKTROSKOPIE	73
IV.1 Podstata a charakter infračerveného spektra	73
IV.1.1 Molekulové vibrace a vznik vibračních spekter	73
IV.1.2 Rotační hladiny molekul a rotační spektra	78
IV.1.3 Vznik rotačně-vibračních spekter v důsledku interakcí molekulových rotací	

a vibrací	80
IV.1.4 Výběrová pravidla a intenzita absorpčních pásů v infračervených spektrech	81
IV.2 Vibrační frekvence a vlastnosti molekul	83
IV.3 Faktory ovlivňující charakteristické vibrace a absorpční maxima	
v infračervených spektrech	85
IV.3.1 Skupenství a typ rozpouštědla	85
IV.3.2 Vodíková vazba	86
IV.3.3 Hmotnosti atomů	87
IV.3.4 Elektrické efekty	88
IV.3.5 Sterické interakce, pnutí kruhu, konformace	89
IV.3.6 Vibrační interakce (vibrační spřažení)	90
IV.4 Infračervená spektra organických sloučenin	91
IV.5 Instrumentace a pracovní technika při infračervené spektroskopii	101
IV.5.1 Disperzní přístroje pro infračervenou spektroskopii	101
IV.5.2 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR spektroskopie) ..	103
IV.5.3 Technika snímání spekter - transmisní měření	106
IV.5.4 Technika snímání spekter - reflexní techniky, fotoakustická spektroskopie	108
IV.5.5 Technika snímání spekter - FTIR mikrotechniky, infračervená spektroskopie ..	110
IV.6 Vyhodnocování spekter a aplikace spektroskopie ve střední infračervené	
oblasti	110
IV.7 Absorpční spektroskopie v blízké infračervené oblasti (near infrared, NIR) ..	113
IV.8 Absorpční spektroskopie ve vzdálené infračervené oblasti (far infrared,	
FIR)	114
IV.9 Emisní infračervená spektroskopie	115
IV.10 Mikrovlnná spektroskopie plynů	115
IV.11 Ramanova spektroskopie	116
IV.11.1 Podstata a charakter Ramanových spekter	116
IV.11.2 Instrumentace, pracovní technika a využití Ramanovy spektroskopie	120
V. MAGNETICKÁ REZONANČNÍ SPEKTROSKOPIE	124
V.1 Princip spektroskopie nukleární magnetické rezonance (NMR	
spektroskopie)	124
V.2 Chemický posun	131
V.3 Intenzita rezonančních signálů	135
V.4 Štěpení NMR-signálů. NMR- spektra 1. řádu	135
V.5 Spinové systémy a NMR-spektra druhého řádu	141
V.6 Zjednodušování složitých NMR spekter	143
V.7 Vliv chemické výměny na NMR-spektra	145
V.8 Instrumentace a pracovní technika při NMR-spektroskopii	146
V.9 Vyhodnocování a interpretace ¹H NMR-spekter	150
V.10 NMR-spektra jader těžších atomů - ¹³C NMR-spektroskopie	152
V.11 Dvourozměrná NMR spektroskopie	155
V.12 Použití NMR spektroskopie	158

V.13 Spektroskopie elektronové paramagnetické rezonance (EPR)	162
VI. HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE	165
VI.1 Princip hmotnostní spektrometrie	165
VI.2 Instrumentace při hmotnostní spektrometrii	165
VI.2.1 Základní části hmotnostního spektrometru, typy přístrojů, rozlišovací schopnost	165
VI.2.2 Analyzátoři	167
VI.2.2.1 Spektrometry s jednoduchou fokusací	167
VI.2.2.2 Přístroje s dvojitou fokusací	169
VI.2.2.3 Kvadrupólové hmotnostní filtry	172
VI.2.2.4 Analyzátor na principu iontové pasti	173
VI.2.2.5 Průletový analyzátor	174
VI.2.2.6 Spektrometr cyklotronové rezonance iontů s Fourierovou transformací	175
VI.2.2.7 Srovnání vlastností analyzátorů používaných pro hmotnostní spektrometrii ...	176
VI.2.3 Způsoby ionizace	177
VI.2.3.1 Elektronová ionizace (E <u>l</u> ectron <u>I</u> onization, EI)	178
VI.2.3.2 Chemická ionizace (C <u>h</u> emical <u>I</u> onization, CI)	179
VI.2.3.3 Ionizace a desorpce elektrickým polem	181
VI.2.3.4 Desorpční ionizace laserem	181
VI.2.3.5 Ionizace urychlenými atomy a ionty	182
VI.2.3.6 Metody ionizace při atmosferickém nebo mírně sníženém tlaku	183
VI.2.3.7 Další způsoby ionizace	188
VI.2.4 Zavádění vzorků do hmotnostního spektrometru	188
VI.2.5 Detekce a registrace separovaných iontů, normalizace a dokumentace registrovaných hmotnostních spekter	190
VI.3 Fragmentace a EI hmotnostní spektra organických látek	191
VI.3.1 Metody studia fragmentačních cest, metastabilní ionty	191
VI.3.2 Fragmentační mechanismy	193
VI.3.3 EI hmotnostní spektra některých tříd organických sloučenin	195
VI.4 Interpretace hmotnostních spekter a využití hmotnostní spektrometrie	199
VI.4.1 Obecný postup při interpretaci hmotnostních spekter neznámých druhů	199
VI.4.2 Určení molekulové hmotnosti	200
VI.4.3 Určení počtu atomů a sumárního (empirického) vzorce látky z hmotnostních spekter	202
VI.4.4 Využití hmotnostních spekter pro identifikaci a strukturní analýzu organických látek	205
VI.4.5 Využití hmotnostních spekter v kvantitativní analýze	206
VII. KOMBINACE CHROMATOGRAFICKÝCH A SPEKTRÁLNÍCH METOD	208
VII.2 Spojení plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií (GC/MS)	209
VII.2.1 Spojení s přímým vstupem do iontového zdroje a spojení s děličem toku	210
VII.2.2 Spojení s molekulovým separátorem	211
VII.2.3 Hmotnostní detektory pro plynovou chromatografii	212
VII.3 Spojení vysokoúčinné kapalinové chromatografie s hmotnostní	

spektrometrií (LC/MS)	213
VII.3.1 Spojení LC/MS s elektronovou a chemickou ionizací využívající přímého vstupu eluátu (DLI) a děliče toku	214
VII.3.2 Spojení s dopravním převodníkem	215
VII.3.3 Spojení LC/MS s použitím ionizace urychlenými atomy (FAB) nebo ionty (FIB), termosprejem, elektrosprejem a chemické ionizace při atmosferickém tlaku (APCI)	216
VII.3.4 Spojení LC/MS s "particle beam" převodníkem pro elektronovou ionizaci	218
VII.4 Spojení plynové chromatografie s infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (GC/FTIR)	219
VII.5 Spojení vysokoúčinné kapalinové chromatografie a tenkovrstvé chromatografie s infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (LC/FTIR a TLC/FTIR)	222
VII.6 Spojení vysokoúčinné kapalinové chromatografie se spektroskopií nukleární magnetické rezonance (LC/NMR)	223
VIII. PŘÍKLADY INTERPRETACE SPEKTER	226
A. Spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti	226
B. Infračervená spektroskopie	231
C. NMR spektroskopie	236
D. Hmotnostní spektrometrie	240
E. Příklady komplexního využití spektrálních metod k určování struktury organických látek	245
PŘÍLOHA - TABULKY PRO INTERPRETACI SPEKTER	252
I. Spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti	252
II. Spektroskopie v infračervené oblasti	257
III. NMR spektroskopie	264
IV. Hmotnostní spektrometrie	278
OBSAH	285