

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Přírodovědecká fakulta

**Strukturní analýza gelových polyelektrolytů pomocí
NMR vysokého rozlišení**

Bakalářská práce

Lukáš Kolík

Vedoucí práce: RNDr. Sabina Nováková, Ph.D.

České Budějovice 2014

Kolík, L., 2014: Strukturní analýza gelových polyelektrolytů pomocí NMR vysokého rozlišení. [Structural analysis of gel polyelectrolytes using high-resolution NMR. Bc. Thesis, in Czech.] - 52 p., Faculty of Science, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic.

Abstrakt

První dvě kapitoly této bakalářské teze poskytují souhrn základních faktů o polymerních elektrolytech se zaměřením na gelové polyelektrolyty v kapalně fázi a jsou zde sumarizovány základy NMR spektroskopie polymerů.

Těžištěm praktické části této práce je vyšetření rozsahu interakcí jednotlivých složek kapalného gelového polyelektrolytu na bázi methakrylátu a ověření jejich chemické struktury za použití vysoko-rozlišovací nukleární magnetické rezonance s Fourierovou transformací výstupu.

Abstract

The first two chapters of this bachelor thesis provide basic facts about polymer electrolytes with focus on gel polyelectrolytes in their liquid phase and fundamentals of the NMR spectroscopy of polymers are summarized.

In practical part of this work high-resolution nuclear magnetic resonance is used to verify chemical structures of the components and to examine the extent of molecular interactions in liquid methacrylate-based gel polyelectrolytes.

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Zároveň prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích dne 23. dubna 2014

Lukáš Kolík

Poděkování

Touto cestou bych rád poděkoval své školitelce RNDr. Sabině Novákové, Ph.D., za odborné vedení, stálou ochotu a trpělivost, jdoucí proti proudu místy nepříznivých okolností, po celou dobu příprav a tvorby mé bakalářské práce.

Dále bych chtěl poděkovat všem zainteresovaným pracovníkům na Ústavu makromolekulární chemie AV ČR v Praze za tuto možnost, jejich spolupráci, ochotu a shovívavost.

Rovněž děkuji svým bližním a speciálně své přítelkyni za pevné nervy a pochopení.

Cíle práce

V rámci teoretické části bylo cílem zpracovat rešerši o gelových polyelektrolytech, podskupiny polymerních elektrolytů, a základech NMR spektroskopie polymerů se zaměřením na kapalnou fázi a poskytnout tak letný vhled do problematiky obou oblastí.

Cílem experimentální části bylo prozkoumat vliv koncentrace na rozsah interakcí jednotlivých složek vybraných gelových polyelektrolytů v kapalně fázi za použití NMR spektroskopie vysokého rozlišení a ověřit struktury jednotlivých složek.

OBSAH

1 ÚVOD	1
2 POLYMERNÍ ELEKTROLYTY	2
2.1 Počátky polymerních elektrolytů	2
2.2 Klasifikace polymerních elektrolytů	2
2.3 Současné trendy	3
2.4 Gelové polyelektrolyty	5
2.4.1 Příprava gelového polyelektrolytu.....	6
2.4.2 Základní vlastnosti gelových polyelektrolytů a jejich ovlivnění.....	6
2.4.3 Složení	7
2.4.3.1 Polymery.....	8
2.4.3.2 Změkčovadla	9
2.4.3.3 Vodivé složky polyelektrolytů.....	9
3 NMR SPEKTROSKOPIE	12
3.1 Vznik a vývoj	12
3.2 Současné trendy NMR	13
3.3 Základní principy	13
3.3.1 Magnetické vlastnosti jádra a jaderná rezonance	14
3.3.2 Makroskopická magnetizace	16
3.3.3 Magnetické stínění a chemický posun.....	17
3.3.4 Blochovy rovnice.....	18
3.3.5 Relaxace.....	19
3.3.6 FID a Fourierova transformace.....	20
3.4 Kapalinová NMR	21
3.4.1 Rozpouštědla a frekvenční lock.....	22
3.4.2 Standardy v ^1H a ^{13}C NMR spektroskopii	23
3.4.3 Dipolární dekaplink	23
3.4.4 Instrumentace.....	24
3.5 NMR pevné fáze	26
3.6 Interpretace NMR spekter	27
3.6.1 Chemické posuny a struktura polymerů	27
3.6.1.1 Chemické posuny protonů.....	27
3.6.1.2 Chemické posuny uhlíků	28

3.6.2	Intenzity a integrace signálů	29
3.6.3	Multiplicita signálů a interakční konstanta.....	29
4	MATERIÁLY A METODY.....	31
4.1	Metodika.....	31
4.2	Chemikálie a vybavení	31
4.3	Vzorky	31
4.4	Nastavení NMR experimentů	32
5	VÝSLEDKY	33
5.1	¹ H NMR spektra	33
5.2	Vybraná ¹³ C NMR spektra	40
6	DISKUSE.....	44
7	ZÁVĚR	49
8	REFERENCE.....	51
9	PŘÍLOHY.....	53

Přehled nejvýznamnějších zkratk a symbolů:

(FT-)NMR = (<i>Fourier Transform</i>) <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> = Nukleární magnetická rezonance (s Fourierovou transformací výstupu)	HIO-PE = hybridní anorganicko-organické polymerní elektrolyty
CWDD = <i>Continuous Wave Dipolar Decoupling</i> = dipolární dekaplink kontinuální vlnou	HMDSO = hexamethyldisiloxan
EGDMA = ethylenglykol-dimethakrylát	ILs = <i>Ionic Liquids</i> = iontové kapaliny
EOEMA = 2-ethoxyethyl-methakrylát	MAS = <i>Magic Angle Spinning</i> = rotace pod magickým úhlem
FID = <i>Free Induction Decays</i> = volně doznívající indukce	PC = propylen-karbonát
GPE = gelový/-é polyelektrolyt(y)	PE = polymerní elektrolyt(y)
HDFDMA = 1H,1H,2H,2H-heptadekafluorodecyl-methakrylát	PEO = poly(ethylenoxid)
	RF = radiofrekvenční (záření)
	T_g = teplota skelného přechodu
	Δδ = změna chemického posunu

1 ÚVOD

V posledních letech se zvyšuje poptávka po polymerních elektrolytech (PE) pro jejich vysokou kompatibilitu, dobrou přilnavost k elektrodám a možnost výroby tenkých filmů polymerů. PE se uplatňují ve vyspělých aplikacích, jako jsou baterie, palivové a solární články, super- a ultrakondenzátory, inteligentní okna aj. Nejvýznamnější podskupinou PE jsou gelové polyelektrolyty (GPE) vynikající vysokou konduktivitou (řádově $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) a chemickou a mechanickou stabilitou, díky níž nahrazují kapalně elektrolyty v elektrochemických zařízeních.¹⁻³

Nikoliv jen využití nových materiálů, ale také GPE sestávající se i z velmi dobře známých chemických struktur představují velké vědecké výzvy, protože interakce mezi jednotlivými složkami často nejsou zcela jasné. Přitom znalost a pochopení těchto interakcí, jež ulehčují nebo naopak ztěžují požadované iontové mobility přímo v surovinách, mají zásadní význam.⁴

Výbornou a dobře přizpůsobenou metodou pro zkoumání těchto interakcí je vysoko-rozlišovací jaderná magnetická rezonanční (NMR) spektroskopie. NMR je jako jedna z nejdůležitějších a jedinečných metod používána pro charakterizaci polymerů po více než čtyři desetiletí. Esence jedinečnosti NMR tkví v jejím neinvazivním charakteru, bohaté šíři informací o struktuře molekul obsažených v získaných spektrech i v její vysoké citlivosti. NMR představuje nedocenitelný přínos nejen pro PE, ale pro celou oblast chemie, a její uplatnění v praxi je obrovské. Setkáme se s ní v průmyslu, farmacii, zobrazování v medicíně (MRI = *Magnetic Resonance Imaging*), ve strukturní biologii (popis nukleových kyselin, polypeptidů a bílkovin) a celé řadě dalších oblastí. V chemické analýze se používá nejenom při studiu stále komplexnějších molekulárních struktur, ale i jejich dynamiky.⁴⁻¹²

NMR je dobře funkční u kapalných soustav, zatímco varianta NMR pevné fáze, používaná pro analýzu pevných látek nebo gelů, nabízí k určení struktury a interakcí příliš nízké rozlišení. U PE systémů se předpokládá, že zkoumané interakce v kapalně fázi a v polymerním elektrolytu jsou analogické.^{4,7}

V NMR spektroskopii PE se vedle dvou nejběžnějších a prakticky rutinních ^1H a ^{13}C spekter můžeme nezdědka kdy setkat i se spektry ^7Li , ^{19}F , stále častěji pak s ^{15}N , ^{29}Si a ^{31}P spektry, ale i s některými dalšími.^{6,7,13,14}

NMR techniky se v praxi používají často v doplňku s dalšími metodami. Mezi ně patří rentgenová difrakční spektroskopie, FT-IR (*Fourier Transform InfraRed*) spektroskopie, Ramanova spektroskopie,¹³ či speciálně u roztoků polyelektrolytů i rozptylové metody (SLS = *Static Light Scattering* a DLS = *Dynamic Light Scattering*)¹⁵.

2 POLYMERNÍ ELEKTROLYTY

Jako polymerní elektrolyty neboli polyelektrolyty¹⁶ (PE) označujeme systémy, v jejichž strukturách jsou rozpuštěny ionty nebo soli. Přenos elektrického náboje je u PE umožněn pohybem iontů.¹⁴ Jedná se tedy o iontové systémy obsahující pohyblivé kationty i anionty.³

2.1 Počátky polymerních elektrolytů

V roce 1973 *D. E. Fenton a kol.*¹⁷ publikovali první článek o semikrystalické struktuře komplexu mezi poly(ethylenoxidem) (PEO) a alkalickou solí. Studium elektrických vlastností těchto materiálů započal rokem 1975 *P. V. Wright*, který zdůraznil korelaci mezi iontovou vodivostí a amorfní fází polymerních elektrolytů. Psal se rok 1979, když *M. B. Armand* navrhl použít tyto systémy pro lithiové baterie. Tak začala nová éra polymerních iontových vodičů.²

První generace PE systémů na bázi PEO obsahujícího chloristan lithný vykazovala za běžných teplot jen nízkou vodivost (při 20 °C $\approx 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Tento problém měla vyřešit druhá generace PE přidávkem tzv. plastifikátoru známého z technologie výroby plastů. Poly(ethylenglykol-dimethylether) však řešení nepřinesl, přestože zvýšil vodivost asi o dva řády, avšak pouze v oblasti teplot nižších než 0 °C.¹⁸

Třebaže je systém PEO s různými lithnými solemi pro svou výbornou elektrochemickou stabilitu stále studován a modifikován, nejnovější práce jsou zaměřeny na tzv. třetí generaci PE.¹⁸ Jejich stručná charakteristika je předmětem této práce.

2.2 Klasifikace polymerních elektrolytů

Od roku 1970 byl výraz „polymerní elektrolyt“ aplikován na hojný počet rozličných systémů, proto je dnes značně frustrující snaha dosáhnout široce přijímaného klasifikačního standardu. V současnosti pojem polymerní elektrolyt signalizuje jakýkoliv makromolekulární nebo supramolekulární nanoagregátový systém charakterizovaný významnou iontovou vodivostí. Zpravidla je uznávána vodivost vyšší než $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.¹⁶ Tato oblast zahrnuje amorfní polymery o vysoké molekulární hmotnosti, gely, hybridní složené materiály a krystalické polymery.²

Dle *V. D. Nota a kol.*¹⁶ můžeme polymerní elektrolyty rozdělit na klasické PE a hybridní anorganicko-organické polymerní elektrolyty (HIO-PE). HIO-PE jsou dále děleny do dvou

tříd na jednofázové a vícefázové. Obě tyto třídy se dále dělí do dalších podtříd dle charakteru zavedených složek – může se jednat např. o nanopráškové oxidy, atomy kovů nebo nekovů, či o různé anorganické a organické prekurzory apod. Pro účely této práce je nejdůležitější skupina klasických polymerních elektrolytů dělená do následujících 5 tříd:

- **Třída 1.** „*Polymerní elektrolyty (PE)*“. Polymerní elektrolyty jsou složeny z makromolekulárních systémů schopných rozpustit vhodnou sůl. Soli poskytují těmto materiálům iontovou vodivost. Tato třída polymerních elektrolytů má jednu fázi, nezahrnuje rozpouštědlo a může se jednat o kapalně nebo pevně systémy v závislosti na typu použitého hostujícího polymeru. Výraz „polymerní elektrolyty“ původně referoval pouze na materiály zahrnuté v této skupině.
- **Třída 2.** „*Gelové polymerní elektrolyty (GPE)*“. Tyto systémy se získají ve dvou krocích. Nejprve je sůl rozpuštěna v polární nebo iontové kapalině za vytvoření iontově-vodivého roztoku a následně je přidán inertní polymerní materiál propůjčující přijatelnou mechanickou stabilitu vzniklého GPE. Obecně jsou pro tuto třídu polymerních elektrolytů typické dvoufázové systémy.
- **Třída 3.** „*Měkčené polymerní elektrolyty (PPE)*“. PPE jsou získány přidávkem malého množství rozpouštědla charakterizovaného vysokou hodnotou dielektrické konstanty nebo přidávkem iontové kapaliny do polymerního elektrolytu jiné třídy.
- **Třída 4.** „*Iontové pryžové polymerní elektrolyty (IRPE)*“. Tyto systémy lze vyprodukovat přidávkem malého množství polymeru charakterizovaného vysokou molární hmotností do nízkoteplotní směsi iontové kapaliny.
- **Třída 5.** „*Iontově vodivé polyelektrolyty (ICP)*“. Tyto systémy se skládají z makromolekulárních řetězců nesoucích iontové skupiny chemicky vázané na páteřní řetězce hostujícího polymeru. ICP jsou jedno-iontové vodiče.¹⁶

2.3 Současné trendy

Hnací silou vývoje nových či modifikace soudobých materiálů cílených na systémy pro lithiové baterie je snaha o zvýšení účinnosti, kapacity a cyklické stability, zlepšení bezpečnosti, zdokonalení tvarové flexibility a v neposlední řadě i snížení ekonomické a ekologické zátěže. Pro dosažení optimálních vlastností bylo a je nezbytné prozkoumat nejrůznější kombinace solí, změkčovadel, polymerů a dnes již i dalších látek.^{1,2,4,19,20}

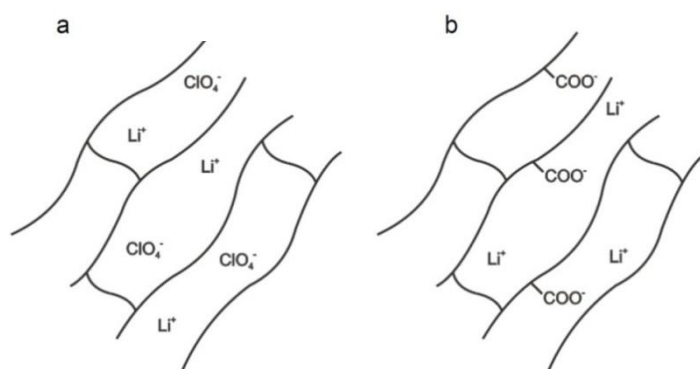
Inovace ve výzkumu polymerních elektrolytů v novém miléniu vedly k přípravě a studiu HIO-PE zmíněných dříve. Tyto materiály jsou velmi slibné pro použití ve vysokovýkonných lithiových sekundárních bateriích pro svou mechanickou, termickou, chemickou a elektrochemickou stabilitu a vysokou vodivost při pokojové teplotě. Značná pozornost byla věnována porozumění role krystalinity hostitelského polymeru na iontově-vodivý mechanismus, což vyústilo v několik konkurenčních interpretací.¹⁶

Někteří výzkumníci zkoušejí dále zlepšit vodivost použitím anorganických keramických plnidel jako je Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CeO_2 , TiO_2 a ZrO_2 v hostitelské polymerní matici. Příkladem je studie *Shin a kol.*²¹, kde byl oxid titanu obsahující molekuly Ti_2O_3 , TiO a Ti_2O použit jako plnidlo polymerního elektrolytu na bázi $(\text{PEO})_{10}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$. V důsledku interakcí mezi molekulami polymerního elektrolytu a skupin na povrchu nanočástic plnidla došlo k poklesu krystalinity PEO polymerního elektrolytu za současného zvýšení formace amorfni fáze, což vedlo ke zvýšení iontové konduktivity.^{1,22,23}

V současnosti vzbuzují velký zájem iontové kapaliny (*Ionic Liquids* - ILs) složené z organických kationtů a objemných anorganických nebo organických aniontů o bodu tání nižším než $100\text{ }^\circ\text{C}$. Tyto ILs vykazují fascinující vlastnosti jako je nízká tenze par, velká termická a elektrochemická stabilita, nehořlavost a účinná iontová vodivost. Inkorporací ILs do polymerní matrice vhodných vlastností vznikají polymerní elektrolyty vynikající zlepšenými rysy pro transport iontů.^{2,18,19}

V reálných aplikacích (např. lithium-iontové baterie) dochází k ohmické polarizaci stejnosměrným napětím v čase, čímž ve struktuře GPE vznikají koncentrační gradienty iontů s oblastmi chudými na kationty (Li^+ aj.). Tyto procesy vedou ke značnému poklesu odebíraného proudu. Cílem je proto připravit elektrolyt, u kterého bude veškerý protékající proud nesen pouze kationty (př. Li^+ , H^+) a výsledné elektrolyty se stanou podstatně odolnější k vyšším odběrům proudu. Toho je možné dosáhnout u GPE s anionty kovalentně vázanými na strukturu polymeru (př. je kopolymer tetrafluorethenu a perfluor-4-methyl-3,6-dioxa-okt-7-en-1-sulfonové kyseliny tzv. Nafion). Srovnání struktur GPE s volně rozpuštěnou anorganickou solí (LiClO_4) a s kovalentně vázaným aniontem (karboxylová skupina) je na obrázku 1.³

Z aplikačního hlediska jsou novodobé GPE materiály směřovány do celé řady oblastí a to prakticky bez limitu. S GPE se můžeme setkat v zařízeních pro konverzi a uchování energie jako jsou baterie, palivové články, super- a ultrakondenzátory, ale i v jiných oblastech, mezi které patří využití při konstrukci elektrochemických senzorů a zařízení pro použití ve fotoelektrochemii, v mikroelektronických součástkách a různých zařízeních pro upotřebení v biotechnologiích.^{3,16}



Obr. 1: Schéma struktury gelového polyelektrolytu s (a) volně pohyblivými ionty a (b) s kovalentně vázaným aniontem; molekuly rozpouštědla nejsou znázorněny.³

2.4 Gelové polyelektrolyty

Gelové polyelektrolyty (GPE) jsou převážně ternární systémy polymer-rozpouštědlo-sůl na rozdíl od binárních systémů polymer-sůl typických pro PE (např. PEO-LiClO₄). Velkou výhodou GPE je za běžných podmínek o 2-3 řády vyšší konduktivita než u PE systémů (tj. 10⁻⁴ až 10⁻³ S·cm⁻¹). Pohyb iontů se totiž u GPE odehrává především v mikroskopické kapalně fázi, naproti tomu u binárních PE systémů se ionty pohybují podél organických řetězců polymeru a to nejčastěji v jeho amorfní fázi.¹⁴

GPE mohou být dále klasifikovány podle složení, způsobu přípravy, ale i druhu elektrochemické mobility iontů. Podle druhu iontové mobility je lze rozdělit do dvou hlavních skupin: (i) iontový roztok je hlavním vodivým médiem a polymer slouží pouze jako matrice a (ii) na konduktivitě systému se podílí i samotné řetězce polymerní matrice.²

Kombinace iontové vodivosti kapalně fáze s mechanickou flexibilitou gelu a schopnost vytvořit dobré rozhraní s pevnou elektrodou v elektrochemických člancích činí GPE dokonalou náhradou za kapalně elektrolyty.² Myšlenka baterií tvořených kompletně makroskopickou pevnou fází vyplula na povrch při řešení problémů v běžných bateriích tj. únik či vypaření rozpouštědla po mechanickém poškození obalu, nebo zkrat baterie způsobený zhroucením elektrod do sebe.^{14,18}

Příprava gelového polyelektrolytu začíná nejčastěji roztokem složeným z monomerů, kopolymerů a elektrolytu. Vhodnou iniciací (UV světlem/síťovací činidlem) projde roztok dějem roztokové polymerace za vzniku gelového polyelektrolytu (tzv. gelace). Vzniklý polymerní gel má rozměry příslušného výrobku, je tvarově stálý, ale mechanicky flexibilní (ohebný), a termicky stabilní v rozsahu použitelných teplot.²⁴

2.4.1 Příprava gelového polyelektrolytu

V praxi se používají dva způsoby přípravy. První z nich je tzv. casting metoda používaná zejména u první generace GPE. Při ní je polymer o vhodných vlastnostech rozpuštěn v roztoku směsi nízko- a vysoko-vroucího aprotického rozpouštědla a anorganické soli. Výsledný roztok se odlije na teflonovou desku a rozpouštědlo je ve vakuu odpařeno. Tímto postupem vznikne ternární GPE polymer-rozpouštědlo-sůl. Tím odpadá nutnost polymerace výchozí směsi, nicméně není zaručena homogenita vzorku.¹⁸

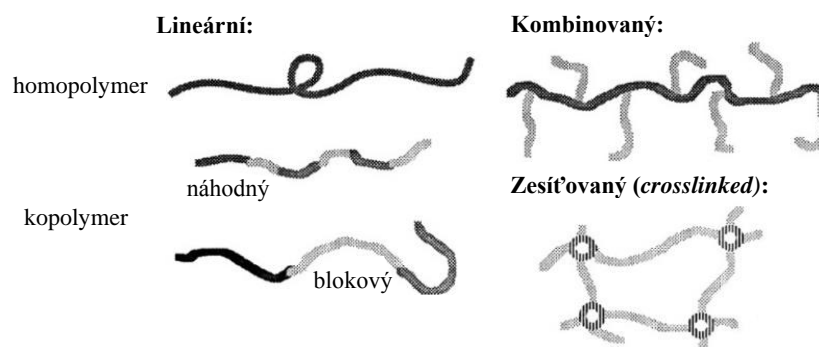
Druhou možností je vycházet z kapalné směsi. Monomer je smíchán s roztokem soli v aprotickém rozpouštědle, iniciátoru polymerizace a se síťovadlem. Tato směs je následně homogenizována a pomocí proudu dusíku je odstraněn kyslík. Po iniciaci teplem nebo UV zářením je výsledkem opět ternární GPE. Kladem této metody je lépe definovaná směs výchozích látek a rovněž odpadá i mnohahodinové rozpouštění polymeru.¹⁸ Další výhodou je obecně fakt, že kapalný stav umožňuje udělit tvar budoucímu výrobku, jenž slouží v prakticky tuhém stavu.²⁴

2.4.2 Základní vlastnosti gelových polyelektrolytů a jejich ovlivnění

Zásadní vliv na chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti gelového polyelektrolytu má základní (monomerní) jednotka charakterizující chemickou strukturu polymerní matrice. Molekuly polymeru mohou mít řetězec lineární, mírně větvený nebo vysoce propojený. Posledně jmenovaný typ se může rozvinout do velké trojrozměrné sítě. Čím je polymer více propojený (zesíťovaný), tím obtížněji do něj mohou vniknout nízkomolekulární látky a jeho bobtnavost klesá.²⁵

Chemické a elektrochemické vlastnosti připravených gelových polyelektrolytů jsou pak dány složením volitelné složky a poměr polymer/rozpouštědlo určuje jejich mechanické vlastnosti.¹⁸ Dále bylo zjištěno, že krystalické fáze gelů snižují iontovou vodivost, proto je vhodné inhibovat krystalinitu těchto materiálů¹⁶ resp. zvýšit formaci amorfni fáze¹.

Amorfni PE byly získány nejruznějšími elegantními přístupy zahrnující formaci náhodných a blokových kopolymerů, kombinovaně-rozvětvených polymerů, zesíťovaných řetězců apod. Ve většině případů byla opakující se jednotka $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ zachována, protože C-C-O poskytuje znamenité ligandy pro kationty a interakce kationtů s kyslíkovými atomy zvyšuje jejich pohyblivost. Některé z hlavních polymerních architektur a příkladů konkrétních materiálů jsou na obrázku 2.^{2,3}



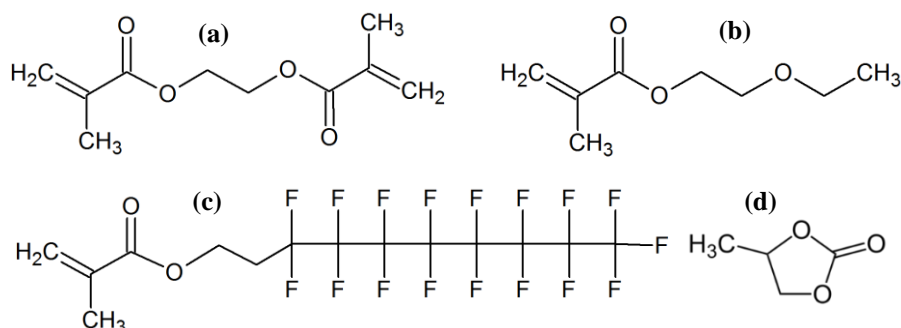
Obr. 2: Příklady polymerní architektury.²

Řetězce amorfních polymerů vykazují malou míru uspořádanosti, čemuž prakticky odpovídá kapalný stav, ale jejich schopnost pohybu z jednoho místa na druhé je ve srovnání s kapalinou potlačena.²⁴ Se zvýšením teploty roste i volný objem, což vede k zintenzivnění segmentálního pohybu v amorfních oblastech GPE²⁶, relaxaci lokální struktury a zvýšení iontové mobility. Výsledkem je zvýšená iontová konduktivita systému.¹

2.4.3 Složení

Všeobecně jsou GPE složeny z hostujícího polymerního materiálu s injektovaným kapalným elektrolytem nacházejícím se v malých pórech polymerní matrice. Polymerní materiál je velká molekula sestavená z polymerizovaných základních jednotek tzv. monomerů. Kapalný elektrolyt je roztok změkčovadla a iontů.^{1,25}

V této práci byla použita kapalná směs obsahující ethylenglykol-dimethakrylát (EGDMA), 2-ethoxyethyl-methakrylát (EOEMA), 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-heptadekafluorodecyl-methakrylát (HDFDMA) a LiClO₄ rozpuštěný v propylen-karbonátu (PC). Struktury jednotlivých molekul jsou na obrázku 3.



Obr. 3: Struktura molekul (a) EGDMA, (b) EOEMA, (c) HDFDMA a (d) PC.

V hotovém gelu představuje EGDMA základní stavební jednotku vytvářející hlavní polymerní řetězec, EOEMA můžeme považovat za primární kopolymer podílející se

společně s HDFDMA na větvení a síťování hlavního řetězce za vzniku kompletní 3D sítě. HDFDMA lze označit za sekundární kopolymer a do gelových polyelektrolytů je přidáván pro zlepšení vlastností. Fluorované sloučeniny mohou být inkorporovány do polymerní matrice jako kopolymery z důvodu velkých zhašivých účinků (mají velmi špatnou vznětlivost a ještě hůře hoří), pro lepší tepelnou stabilitu a zvýšenou elektrickou vodivost výsledného gelového polyelektrolytu.^{13,27,28}

2.4.3.1 Polymery

Mezi hojně používané polymery patří např. poly(ethylenoxid) (PEO), poly(vinylidenfluorid) (PVdF), poly(vinylalkohol) (PVA), poly(methyl-methakrylát) (PMMA), poly(akrylonitril) (PAN), poly(*N*-dimethylakrylamid) (PDMAA), poly(2-ethoxyethyl-methakrylát) (PEOEMA) a mnoho dalších vč. jejich kopolymerů. Takovými systémy může patřit poly(vinylidenfluorid)-*co*-hexafluoropropylen (PVdF-HFP), poly(methyl-methakrylát-*co*-akrylonitril) [P(MMA-AN)], aj.^{2,13,18,19,23,26,29}

Nejběžněji používané polymery jsou stále na bázi PEO. Tyto systémy jsou široce prozkoumané a mají dobré vlastnosti dané i svou nízkou teplotou skelného přechodu^a, T_g . Přestože nízká T_g amorfních polymerů obecně maximalizuje iontovou mobilitu, malá dielektrická konstanta PEO gelových polyelektrolytů ($\epsilon = 5-7$) vede ke tvorbě silných iontových interakcí a formaci iontových párů a vyšších agregátů. Výsledkem je poměrně nízká konduktivita (v rozsahu od 10^{-6} do $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) při teplotách okolí. Dalším neduhem těchto systémů je nízká oxidativní stabilita omezující jejich uplatnění u článků operujících na vyšších napětích než 3 V.^{2,18,26,29}

Kromě dalších vyšetřovaných polymerních systémů v tomto kontextu, polymery založené na methakrylátu mají mnoho výhod. Mezi ně patří široká dostupnost, nízká toxicita a dobrá elektrochemická stabilita. Navíc polymethakryláty mohou být syntetizovány ozářením UV světlem, což je rychlá a levná metoda syntézy. V současnosti poutají pozornost polymerní membrány založené na methakrylátu s obsahem postranních $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ jednotek získané další kombinací se síťovacími kopolymery jako je ethylen-dimethakrylát (EDMA), později 2-ethoxyethyl-methakrylát (EOEMA) a různými kombinacemi s ethylenglykol-dimethakrylátem (EGDMA). Tyto systémy mají uspokojivé elektrochemické parametry, mezi něž patří vysoká konduktivita a dobrá elektrochemická stabilita.^{2,4,29}

^a Teplota skelného přechodu je teplota, při které polymer přechází z kaučukovitého stavu do sklovitého stavu a naopak¹⁸.

2.4.3.2 Změkčovadla

Změkčovadly jsou z definice označovány sloučeniny s koordinační/solvatační schopností k polymeru měnící teplotu skelného přechodu, T_g , redukující stupeň krystalinity polymeru. I přes svůj název nemusí nutně změkčovat daný polymer. Prakticky se jedná o rozpouštědla sloužící k rozpuštění solí popř. iontů rutinně přidávaných do vysoce krystalických polymerních matric ke zvýšení flexibility polymerního řetězce a zlepšení konduktivity. Tím vytvářejí prostředí pro solvatace a asociace iontů, proto je celková vodivost elektrolytu daná nejen úplnou koncentrací soli, ale rovněž poměrem obsahů rozpouštědla a soli. Zajímavostí je, že některá rozpouštědla mohou být inkorporována do polymerní matrice v takovém množství, že tvoří až 80 hm. % a přesto je gel vzhledově suchý.^{2,3,13}

U polymerních gelových elektrolytů se používají aprotická rozpouštědla obvykle o nízkých molekulárních hmotnostech, vysokých bodech varu¹³ a velkých hodnotách dielektrických konstant.³⁰ Častokrát se jedná o organické kapaliny jako je propylen-karbonát (PC), ethylen-karbonát (EC), nízkomolekulární ethylenglykol,² *N,N*-dimethylformamid (DMF)¹⁸, dimethyl-karbonát (DMC)³, diethyl-karbonát (DEC) a ethylmethyl-karbonát (EMC)³¹.

2.4.3.3 Vodivé složky polyelektrolytů

Elektrická vodivost gelových polyelektrolytů je umožněna pohybem iontů v trojrozměrné polymerní matici. Ionty vzniknou rozpuštěním elektrolytu (obyčejně soli schopné nést elektrický náboj) v daném rozpouštědle za vzniku kapalného elektrolytu. Pod pojmem (kapalný) elektrolyt řadíme systémy, kde je přenos elektronů spjat s materiálovým transportem.³² Obecně jsou nejvhodnější soli s nízkou hodnotou mřížkové energie²³ pro vyšší potenciál rozpadu na ionty.³³ Pro zajištění optimální konduktivity je důležité uvažovat i kation-aniontové interakce uvnitř polymerního elektrolytu. Tyto interakce jsou velmi složitou funkcí mnoha parametrů a závisejí např. na druhu a koncentraci iontů a teplotě.¹³

Elektrolyty musí splňovat nejen vodivostní charakteristiky, ale rovněž i nejrůznější dodatečné podmínky jako je:

- zachování rozhraní elektroda/elektrolyt během cyklování (nabíjení/vybíjení), když částice elektrody mění svůj objem,
- chemická stabilita přes rozsah teploty okolí ($-40 < t [^{\circ}\text{C}] < 60$) a teploty v baterii při zátěži,
- chemická stabilita s ohledem na elektrody,

- bezpečnost (preference nehořlavých a neexplozivních v případě zkratu),
- nízká toxicita a samozřejmě nízká cena.

Obecně platí, že elektrolyty jsou speciálně navrženy dle konkrétního použití baterie.³¹

Kationty

Důležitým hlediskem při výběru kationtu je vedle jeho velikosti a náboje i míra schopnosti solvatace, která je důležitá pro podporu tvorby komplexu v polymerním elektrolytu. Solvatace musí být dostatečně silná, ale ne příliš, aby neinhibovala iontový transport. Ion se nemůže pohybovat souběžně se solvatačním obalem, což je v kontrastu s pohybem iontů v kapalných elektrolytech. V PE musí kation alespoň částečně disociovat ze svého koordinačního umístění, aby se mohl dát do pohybu. Interakce kation-polymer tedy musí být dostatečně silná na to, aby podpořila rozpuštění, ale nesmí být natolik silná, aby inhibovala iontovou výměnu.²

Nejběžněji používaným kationtem je jednomocné lithium. To může být pro svůj relativně malý poloměr snadno transportováno polymerní maticí a interkalováno do kompozitní elektrody. Nevýhodou Li^+ je, že se jedná o kation vysoce hygroskopický a tudíž vyžaduje bezvodé prostředí. Náhlá přítomnost vody v makroskopickém systému s obsahem lithia (např. lithium-iontového či lithium-polymerního článku) by totiž nejen zcela změnila jeho elektrochemické vlastnosti, ale způsobila by i nevratné poškození celého článku. Aby se zabránilo vniknutí molekul vody, používají se různé sušící procedury.¹⁴ Typickým zdrojem Li^+ jsou anorganické soli jako např. LiClO_4 , $\text{Li}[\text{BF}_4]$, $\text{Li}[\text{PF}_6]$, $\text{Li}[\text{AsF}_6]$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$, $\text{Li}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ a $\text{Li}[\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3]$.²²

Nevýhodou lithia je, že lithium samo o sobě s sebou přináší environmentální problémy a pro svou reaktivní povahu vnáší obavy o bezpečnost zařízení a dokonce i uživatelů. Proto byla zkoumána celá řada kationtů hojně většiny kovů periodické soustavy ve vztahu k chování a vlastnostem polymerních elektrolytických materiálů. Nejméně vhodné se pro tuto oblast ukázaly kationty kombinující velký objem iontu a vysoký náboj, což se projevuje značně sníženou iontovou pohyblivostí (Nd^{3+} , Er^{3+} apod.). Naproti tomu ostatní jednomocné kationty jako Na^+ a K^+ byly často používány v základním výzkumu PE. Z dvojmocných kationtů, konkurujících Li^+ , se v současnosti stále častěji můžeme setkat s Mg^{2+} , protože bylo zjištěno, že hořčík vykazuje relativně vysokou stabilitu, nízké environmentální riziko a poměrně dobré elektrochemické vlastnosti.^{2,14,34}

V současnosti vzrůstá zájem i o organické kationty, zejména se jedná o působnost na poli zahrnujícím katalýzu, syntézu anorganických částic a vakuové technologie. Mezi takové

organické kationty patří alkylovaný pyrrolidiniový, alkylovaný imidazoliový a alkylovaný sulfoniový kation.¹⁹

I přes všechny nevýhody lithia a Li^+ iontu má tento prvek neochvějně vlastnosti a tak zůstává stálíci na nebi polymerních elektrolytů. Lithium je totiž silně zakořeněno do oblasti vysokonapěťových článků a dalších potenciálních aplikací.² Většina komerčně dostupných baterií tak má inkorporován lithiový ion pro vysokou specifickou kapacitu a vynikající cyklickou stabilitu.¹

Anionty

Výlučně se jedná o anionty jednotkového náboje a často víceatomové struktury. Nejvhodnějšími kandidáty pro použití v polymerních elektrolytech jsou velké snadno polarizovatelné anionty s delokalizovaným nábojem mající nízkou mřížkovou energii, díky čemuž vykazují i dobrou solvataci. Takové slabé Lewisovy báze, jejichž konjugované kyseliny jsou silné, mají sníženou tendenci iontového párování a jejich inkorporací do polymerního materiálu vznikají komplexy s vysokou vodivostí. Mezi vhodné anorganické anionty řadíme především komplexy s halogeny jako je $[\text{BF}_4]^-$ a $[\text{PF}_6]^-$, naopak z organických jsou nejvýznamnější $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$, $[\text{CF}_3\text{BF}_3]^-$, $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ a $[\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3]^-$.^{2,13,14,19,22}

Anion $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$ je nadmíru významný pro velmi nízkou hodnotu mřížkové energie, jež podporuje dobré rozpouštění v polymeru, amorficitu a změkčení polymeru. Výsledné amorfní polymerní elektrolyty mohou vykazovat konduktivitu vyšší než $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$.²

Typicky používaným aniontem ve výzkumu je chloristanový anion, ClO_4^- , užitý i v této tezi. V bateriích se s ním však nesetkáme¹⁴. Důvodem je potenciální riziko exploze²³. Jelikož se ale jedná o relativně levnou, historií ověřenou a kvalitní alternativu k objemnějším leč dražším aniontům současnosti, je dodnes stále běžně a s úspěchem používán.¹³

3 NMR SPEKTROSKOPIE

Nukleární magnetická rezonanční spektroskopie (NMR = *Nuclear Magnetic Resonance*) je analytická neinvazivní metoda pro výzkum molekulárních vlastností hmoty. K tomu využívá fyzikálního fenoménu zvaného nukleární magnetická rezonance. Tento jev je založený na absorpci radiofrekvenčního (dále RF) záření v rozmezí od 2 do 1000 MHz jadernými magnetickými dipóly nacházející se v silném konstantním a homogenním vnějším magnetickém poli o indukci až 23,5 T. Přestože již pole o indukci 16 T je postačující k levitaci žáby^b, i za použití těch nejvýkonnějších komerčně dostupných supravodivých magnetů NMR umožňuje sledovat pouze malé energie do $0,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. V elektromagnetickém spektru tyto energie odpovídají přechodům mezi energetickými hladinami jaderných spinových stavů.^{11,12,35-37}

3.1 Vznik a vývoj

Za základní experiment predeterminující vznik NMR spektroskopie lze pokládat *Sternův a Gerlachův* pokus z roku 1921, při němž byla experimentálně prokázána možnost sledovat energetické stavy elektronů. O tři roky později, v roce 1924, *W. E. Pauli* prostřednictvím čtvrtého kvantového čísla předpověděl vnitřní moment hybnosti jader. Ten byl o rok později interpretován *G. E. Uhlenbeckem* a *S. Goudsmitem* jako spin (tzv. jaderný spin), který je dokonale propracován v rámci kvantové teorie. Teprve o řadu let později si *I. I. Rabi* jako jeden z prvních povšiml možnosti manipulovat s jaderným spinem a společně s třemi dalšími kolegy publikoval v lednu roku 1938 článek zabývající se novým způsobem jeho měření. První signály z NMR se pak podařilo pozorovat roku 1946 a to hned dvěma na sobě nezávislým výzkumným skupinám vedeným *F. Blochem* na Harvardské univerzitě a *E. M. Purcellem* na univerzitě ve Stanfordu. *Bloch* se svým týmem sledoval signály protonů v kapalně vodě, zatímco *Purcell* se svými kolegy pozoroval signály protonů v tuhém parafinovém vosku.^{8,9,11,38-41}

Zpočátku byla NMR rájem pouze pro fyziky a její využití bylo poměrně limitované. To se však změnilo s objevem a porozuměním vztahu mezi polohou (a tvarem) NMR signálů ve spektru a chemickou strukturou. Tato změna byla umocněna zavedením chemického posunu roku 1949 *J. T. Arnoldem* a *F. C. Yuem* v kombinaci s rozvojem přístrojové techniky. Tak

^b Pro představu 1 T = 10 000 gaussů a přirozené magnetické pole v ČR je dle NOAA (*National Geophysical Data Center*) prakticky 0,5 gauss.

započala výroba prvních komerčních NMR spektrometrů v první polovině 50. let, jež znamenala genezi aplikací této metody ve strukturní analýze. Na konci 60. let rozvoj pokračoval zavedením pulsních technik ve spojení s Fourierovou transformací výstupu a použitím supravodivých magnetů. Tím byla razantně zvýšena citlivost měření, což umožnilo měřit i méně citlivá jádra (zvláště ^{13}C). NMR spektrometry byly koncem 70. let opatřeny počítači jen pro strádání a zpracování dat, nicméně počátkem 80. let se staly řídicí jednotkou celého NMR experimentu. Právě v 80. letech bylo zavedeno množství nových technik, mezi kterými má zvláštní postavení NMR tomografie (MRI) pro použití v medicíně (1972), více-quantová NMR (1975) a např. i vysoko-rozlišovací NMR pevného stavu (1977). V dalších letech došlo k rozvoji především vícerozměrných a nejrůznějších pulsních NMR technik.^{8,11-13,42}

3.2 Současné trendy NMR

V současné době se překotně vyvíjí NMR spektroskopie pevného stavu a NMR kapalné fáze pro použití ve strukturní analýze a především více-quantová NMR, jejímž cílem je odstranit vliv kvadrupólové interakce.⁴³

Mezi nejvýraznější současné trendy NMR kapalné fáze patří studium roztoků makromolekul metodou NOE (Nukleární Overhauserův efekt) pro 3D strukturu proteinů. NOE je jedním z dekaplinkových experimentů a provádí se pomocí druhého oscilujícího magnetického pole \mathbf{B}_2 . S polem \mathbf{B}_2 se stimulují intenzivní změny u jader, jejichž hlavním relaxačním mechanismem je dipólová relaxace. Máme-li za těchto podmínek dvě taková jádra A a X, pak saturací přechodů jader X se zvýší i populace jader A na energeticky chudší hladině (oproti rovnovážnému rozdělení) a tudíž se zvýší intenzity signálů jader A. Aplikací příslušného matematického aparátu můžeme určovat stericky blízká jádra a relativní mezijaderné vzdálenosti.^{11,42,44,45}

S kapalinovou NMR se setkáme např. i při studiu produktů metabolismu^{8,46}, nanočástic⁴⁷ a vyšetřování struktury a dynamiky membránových transportů⁴⁸.

3.3 Základní principy

V makroskopickém souboru jaderných spinů jsou vektory magnetických momentů $\boldsymbol{\mu}$ v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole rozmístěny nahodile a makroskopická magnetizace je nulová. V přítomnosti pole započnou vektory $\boldsymbol{\mu}$ vykonávat precesi kolem

směru vektoru \mathbf{B}_0 a spiny se uspořádají tak, že zaujmou dvě (dvě je-li $I = 1/2$) povolené orientace vůči směru vektoru \mathbf{B}_0 lišící se magnetickou potenciální energií. Ozáření RF polem o vhodné frekvenci může dojít k překlopení části spinů nacházejících se na energeticky chudší hladině. Tím vznikne přebytek spinů na energeticky vydatnější hladině a dojde ke zrodu makroskopické magnetizace. Po vypnutí RF pole dochází ke spinové relaxaci resp. k návratu excitovaných jaderných spinů zpět na nižší hladinu. To se projeví indukcí elektrického proudu na detekční cívce vyladěné na rezonanční frekvenci spinů. Pro strukturní analýzu je klíčové, že rezonanční frekvence jader shodného typu souvisí i s charakterem chemického okolí jádra. Na místo absolutních hodnot byl pro snadnější porovnání rezonančních frekvencí zaveden tzv. chemický posun udávaný v ppm.⁴²

3.3.1 Magnetické vlastnosti jádra a jaderná rezonance

Fundamentální částice – elektrony, protony a neutrony – vlastní vnitřní moment hybnosti \mathbf{P} označovaný spin. Ten je kvantován a lze ho připodobnit k rotaci částice kolem vlastní osy.^{9,42,45} Výsledný spin jádra charakterizujeme spinovým kvantovým číslem I . Příklady a základní vlastnosti důležitých jader v NMR spektroskopii jsou uvedeny v tabulce I.

Tab. I: Vlastnosti vybraných NMR aktivních izotopů.^{6,9,11,45}

<i>Izotop</i>	<i>Přirozené zastoupení (%)</i>	<i>Spin</i>	γ [$\times 10^{-8} \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	<i>Relativní receptivita^{a)} (%)</i>	<i>NMR frekvence^{b)} [MHz]</i>
^1H	99,985	1/2	2,6752	100	100
^2H	0,015	1	0,4107	0,964	15,351
^6Li	7,42	1	0,3937	0,85	14,716
^7Li	92,58	3/2	1,0396 ^{c)}	27	38,865
^{13}C	1,108	1/2	0,6726	1,59	25,144
^{15}N	0,365	1/2	-0,2711	0,10	10,133
^{19}F	100	1/2	2,5167	83	94,077
^{29}Si	4,7	1/2	-0,5316	7,8	19,865
^{31}P	100	1/2	1,0829	6,6	40,481

^{a)} Pro stejný počet jader a za konstantní intenzity magnetického pole.

^{b)} $\mathbf{B}_0 = 2,3488 \text{ T}$.

^{c)} Hodnota vypočtená na základě vztahu (8) a údajů z⁴⁵.

U izotopů obsahujících v jádře sudý počet protonů i neutronů jsou spiny částic spárovány a celkový spin jádra je nula ($I = 0$; např. ^{12}C či ^{16}O). Taková jádra nemají magnetický moment a jsou NMR inaktivní.

U jader majících buď liché protonové anebo neutronové číslo nejsou spiny spárovány (pak $I > 0$) a tato jádra vlastní nenulový magnetický moment $\boldsymbol{\mu}$. Ten je násobkem magnetogyrického poměru γ a momentu hybnosti \mathbf{P} , jak ukazuje rovnice (1)^{9,42,49}

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{P} = \gamma \hbar \mathbf{I}. \quad (1)$$

Magnetogyrický poměr γ (někdy označovaný jako gyromagnetický; $\gamma = \boldsymbol{\mu} / \mathbf{P}$) je konstanta charakteristická pro daný izotop, \hbar je redukovaná Planckova konstanta a je rovna $\hbar/(2\pi)$.^{9,40,42}

Jádra se spinem $I = \frac{1}{2}$ jsou sférického tvaru a snadno se vyšetřují pomocí NMR. Naopak jádra s $I > \frac{1}{2}$ jsou nesyfická, mají komplexnější štěpení energetických hladin a vykazují i elektrický kvadrupólový moment v důsledku nesyfického rozložení náboje. Ve výsledku jsou proto obtížněji měřitelná (široké signály apod.).^{9,42,50}

Vložíme-li jádro s $I > 0$ do vnějšího statického magnetického pole \mathbf{B}_0 , pak v důsledku jeho silového působení začne vektor magnetického momentu jádra, $\boldsymbol{\mu}$, vykonávat precesní pohyb kolem směru vektoru \mathbf{B}_0 s kruhovou frekvencí ω_0 danou rovnicí (2). Tu nazýváme Larmorova precesní frekvence [rad].⁴²

$$\omega_0 = \gamma \mathbf{B}_0 \quad (2)$$

Jak plyne z kvantové mechaniky, vektor $\boldsymbol{\mu}$ může nabývat jen určitých orientací, kterých je celkem $(2I + 1)$, lišících se úhlem θ mezi $\boldsymbol{\mu}$ a \mathbf{B}_0 . Toto chování označujeme jako směrové kvantování. Individuálním směrům odpovídají složky magnetického momentu $\boldsymbol{\mu}$ po směru pole \mathbf{B}_0 dle rovnice (3)

$$\boldsymbol{\mu}_0 = \boldsymbol{\mu} \cos \theta = m \gamma \hbar, \quad (3)$$

kde m je magnetické nebo také směrové kvantové číslo jádra ($m = I, I-1, \dots, -I$), jak ukazuje obrázek 4.^{9,42,50}

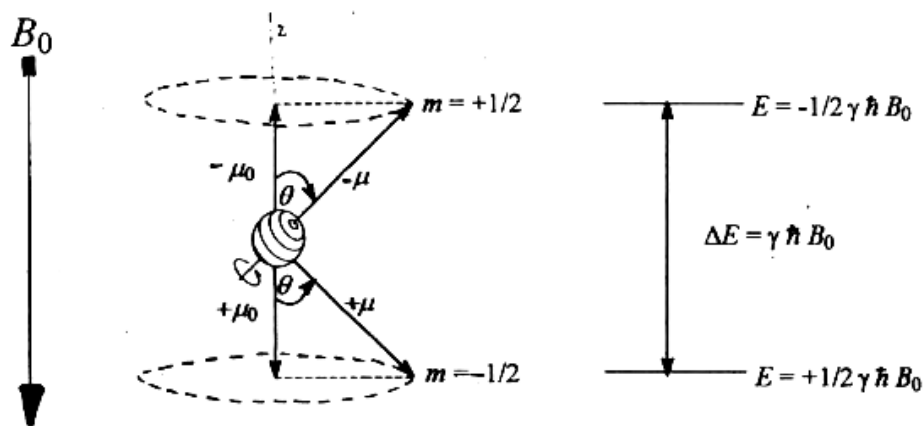
Pro jádra s $(2I + 1)$ možných orientací existuje také $(2I + 1)$ ekvidistantních energetických stavů (tzv. Zeemanovy hladiny) s energií

$$E = -m \gamma \hbar \mathbf{B}_0. \quad (4)$$

Pro proton a jádra ^{13}C v magnetickém poli, oba mající $I = \frac{1}{2}$, existují dvě energetické hladiny korespondující s hodnotami $m = +\frac{1}{2}$ a $m = -\frac{1}{2}$. Pokud je $m = +\frac{1}{2}$, $\boldsymbol{\mu}_0$ je paralelní ke směru magnetického pole, což je energeticky preferovaná orientace. Naopak pokud je $m = -\frac{1}{2}$, $\boldsymbol{\mu}_0$ je antiparalelní.^{9,42} Tyto skutečnosti jsou zřejmé z obrázku 4.

Energetický rozdíl mezi dvěma přilehlými energetickými hladinami tudíž bude (5)

$$\Delta E = \gamma \hbar \mathbf{B}_0, \quad (5)$$



Obr. 4: Magnetické jádro ($I = 1/2$) ve vnějším magnetickém poli \mathbf{B}_0 .⁴⁹

a protože pro energii, kterou je systému potřeba dodat (v podobě záření), zároveň platí

$$\Delta E = h\nu, \quad (6)$$

kde ν je frekvence záření a h Planckova konstanta, tak dosazením do rovnice (5) za ΔE ze vztahu (6) získáme po úpravě výraz (7) taktéž označovaný jako rezonanční podmínka

$$2\pi\nu = \gamma \mathbf{B}_0. \quad (7)$$

Ze vztahu (7) vyplývá, že Larmorova precesní frekvence [Hz] bude rovna

$$\nu = \frac{\gamma \mathbf{B}_0}{2\pi}, \quad (8)$$

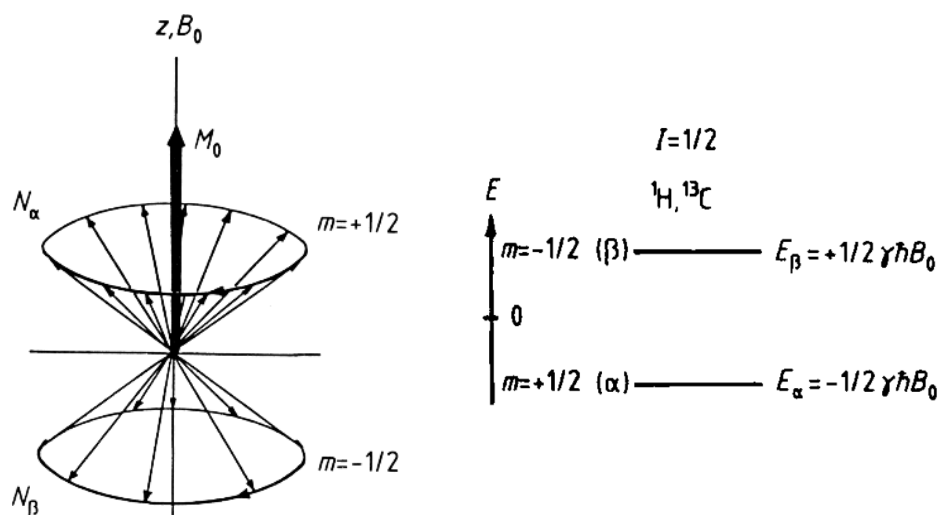
což je zároveň rezonanční frekvence jader v poli o velikosti magnetické indukce \mathbf{B}_0 .^{9,49-51}

3.3.2 Makroskopická magnetizace

Jader v makroskopickém vzorku je obrovské množství. Předpokládejme, že se jedná o soubor stejných jader s $I = 1/2$. Umístíme-li je do vnějšího magnetického pole o indukci \mathbf{B}_0 , vektory magnetických momentů $\boldsymbol{\mu}$ zaujmou z původně zcela nahodilých dvě povolené orientace vůči \mathbf{B}_0 a budou vykonávat precesní pohyb bez fázové koherence. Klasický pohled na precesi jader kolem osy z souběžné s \mathbf{B}_0 je na povrchu dvoj kuželu, jak je ukázáno na obrázku 5.^{9,11,42}

Rozdělení jader do energetických hladin odpovídající těmto dvěma orientacím (viz obrázek 5) je dáno Boltzmanovou statistikou podle výrazu (9)

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \approx 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} = 1 - \frac{\gamma \hbar \mathbf{B}_0}{k_B T}, \quad (9)$$



Obr. 5: Rozložení jaderných dipólů konajících precesi (vlevo) a příslušné energie hladin (vpravo). Celkový počet dipólů kolem dvoj kuželu je $N = N_\alpha + N_\beta$. Vznik vektoru makroskopické magnetizace \mathbf{M}_0 pozorujeme, je-li $N_\alpha > N_\beta$.⁹

kde N_β resp. N_α je počet jader (tzv. populace) na energeticky bohatší resp. chudší hladině, k_B je Boltzmannova konstanta ($k_B = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$) a T absolutní teplota [K].^{9,10,42}

Energetický rozdíl ΔE je pro všechna jádra velmi malý, v důsledku čehož jsou populace na obou hladinách téměř shodné. Např. v poli $\mathbf{B}_0 = 7,05 \text{ T}$ (rezonanční frekvence protonů je 300 MHz) a při teplotě $T = 300 \text{ K}$ je $N_\beta \approx 0,99995 N_\alpha$.⁹ Tento drobný přebytek přesto způsobí vznik nenulové magnetizace \mathbf{M}_0 ve směru \mathbf{B}_0 (tzv. podélná magnetizace).⁴²

Oscilující pole \mathbf{B}_1 rotující s proměnlivou frekvencí ω v rovině kolmé k \mathbf{B}_0 povede při splnění rezonanční podmínky (viz (7)) k vychýlení osy precesního pohybu vektorů $\boldsymbol{\mu}$. Ty začnou vykonávat precesi kolem \mathbf{B}_1 , částečně se zřázuji a výsledkem bude precese vektoru makroskopické magnetizace, \mathbf{M}_0 . Vzniklá příčná magnetizace $M_{x,y}$ (tj. rotující složka magnetizace v rovině x-y) se pak detekuje jako rezonanční signál.⁴²

3.3.3 Magnetické stínění a chemický posun

Rezonanční frekvence jádra za konstantní velikosti magnetické indukce \mathbf{B}_0 nezávisí jenom na jeho typu, ale je charakteristickým způsobem ovlivněna prostředím obklopujícím měřené jádro tzv. chemickým okolím. Pole \mathbf{B}_0 totiž vyvolá vedle precese vektorů $\boldsymbol{\mu}$ pozorovaných jader i vznik momentu hybnosti elektronů v orbitalu studovaných molekul. Tím vzniká indukované magnetické pole, \mathbf{B}_{ind} , jež v místě jádra působí opačným směrem než \mathbf{B}_0 . Velikost \mathbf{B}_{ind} je úměrná velikosti \mathbf{B}_0 s konstantou úměrnosti zvanou stínící konstanta σ . Pole skutečně působící na jádro (= efektivní pole), \mathbf{B}_{ef} , je pak dáno vztahem (10)^{6,9,42,52}

$$\mathbf{B}_{\text{ef.}} = \mathbf{B}_0 - \mathbf{B}_{\text{ind}} = \mathbf{B}_0 - \mathbf{B}_0\sigma = (1-\sigma)\mathbf{B}_0. \quad (10)$$

Stínící konstanta σ je součtem tří příspěvků: lokálního (LP), sousedních skupin (PSS) a rozpouštědla (PR). LP je součet diamagnetického a paramagnetického příspěvku; PSS plyne z indukovaných proudů v blízkých skupinách atomů; PR mají na svědomí specifické interakce mezi molekulami vzorku a molekulami rozpouštědla.^{10,51}

Na jádra mající různá chemická okolí působí odlišně velká \mathbf{B}_{ef} (jádra vlastní rozdílné σ) a tudíž budou rezonovat při různých frekvencích. Tato rezonanční frekvence nese označení jaderná Larmorova frekvence, ν_L , a bude pro ni platit výraz (11)

$$\nu_L = \frac{\gamma(1-\sigma)\mathbf{B}_0}{2\pi}. \quad (11)$$

Pro snazší porovnání je místo absolutních hodnot použit rozdíl mezi rezonanční frekvencí jádra ν_L a referenčního standardu ν_{ref} (referenční standardy viz kap. 1.3.2.2) dle rovnice (12) zvaný chemický posun δ [ppm]

$$\delta = \frac{\nu_L - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \cdot 10^6 \cong \frac{\nu_L - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0} \cdot 10^6, \quad (12)$$

kde ν_0 je nominální frekvence spektrometru pro měřené jádro. Velkou výhodou této stupnice je i to, že její hodnoty nezávisí na indukci vnějšího magnetického pole, protože ačkoliv jsou hodnoty $(\nu_L - \nu_{\text{ref}})$, ν_{ref} i ν_0 jsou přímo úměrné \mathbf{B}_0 , jejich vliv se vykrátí.^{9,10,12,42,45,49,53-55}

3.3.4 Blochovy rovnice

Pro lepší pochopení chování jaderných spinů a efektů vnějšího magnetického pole použijeme Blochův přístup a zvážíme seskupení magnetických spinů v makroskopickém smyslu. Předpokládejme, že máme soubor částic s $I = 1/2$, kde \mathbf{M} je celkový magnetický moment všech jader a \mathbf{B}_0 je statické magnetické pole působící podél osy z. Za těchto podmínek vykonává magnetizace \mathbf{M} precesní pohyb kolem osy z. V rovnovážném stavu je změna magnetizace podél osy z, dM_z , v čase nulová, ale magnetizace podél os x a y, tj. M_x a M_y , se v čase mění.^{6,7}

Spolu se statickým polem \mathbf{B}_0 zvažme i mnohem menší pole \mathbf{B}_1 aplikované podél osy x nebo y (RF pulz). Pole \mathbf{B}_1 odklání magnetizaci pryč od osy z. Není konstantní, ale obvykle je aplikováno po krátkou časovou periodu (několik μs ; délka je obvykle volena tak, aby výchylka byla 90°). Zapojením těchto parametrů získáme ve výsledku tzv. kompletní Blochovy rovnice (13-15):

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (M_y \mathbf{B}_0 - M_z \mathbf{B}_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2}, \quad (13)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma (M_x \mathbf{B}_0 - M_z \mathbf{B}_1 \cos \omega t) - \frac{M_y}{T_2}, \quad (14)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (M_x \mathbf{B}_1 \sin \omega t + M_y \mathbf{B}_1 \cos \omega t) - \frac{M_z - \mathbf{M}_0}{T_1}. \quad (15)$$

M_x , M_y , M_z – magnetizace ve směru osy x , y , popř. z ; t – čas; γ – magnetogyrický poměr; \mathbf{B}_0 – magnetická indukce statického pole; \mathbf{B}_1 – magnetická indukce RF pole; ω – úhlová rychlost precese; T_2 – spin-spinový relaxační čas, \mathbf{M}_0 – počáteční magnetizace, T_1 – spin-mřížkový relaxační čas.^{6,7}

Vztahy (13-15) jsou diferenciální rovnice a jejich řešení je ve tvaru exponenciálních funkcí. Tyto vztahy umožňují deskripci chování vektoru magnetizace v průběhu rezonance a během relaxace. Rovněž umožňují vypočítat rychlost návratu systému do rovnovážného stavu.^{6,7,11,42,45}

3.3.5 Relaxace

Samovolná emise je v oblasti RF nepravděpodobná. Návrat jader z vyšší energetické hladiny na nižší doprovází ale nezářivé přechody tzv. relaxační procesy, které vedou k obnovení rovnovážné magnetizace v neměnném poli \mathbf{B}_0 . Hovoříme o spin-mřížkové neboli podélné relaxaci a o spin-spinové neboli příčné relaxaci.^{42,45}

Spin-mřížková relaxace je založena na předání energie relaxujícího jádra translačním a rotačním pohybům těch jader a elektronů, které tvoří tzv. mřížku. Tou je označováno okolí daného jádra, tzn. kompletní soubor molekul zkoumaného vzorku, bez ohledu na jeho fyzikální stav. Pomocí podélné relaxace je obnovován přebytek jader na nižší hladině a tím i nenulová podélná magnetizace M_z dle rovnice:

$$M_z = \mathbf{M}_0 \left(1 - e^{-t/T_1}\right). \quad (16)$$

Jakožto proces 1. řádu má podélná relaxace rychlostní konstantu $1/T_1$, kde T_1 je spin-mřížkový relaxační čas. Jedná se o časovou konstantu popisující dobu návratu podélné magnetizace M_z z 0 do rovnovážné hodnoty \mathbf{M}_0 .^{42,45,56}

Spin-spinová neboli příčná relaxace se opírá o vzájemnou interakci jader spřaženou s výměnou orientace jejich spinů a předáním energie. Vede ke zkrácování střední doby života excitovaných jader, nicméně nepřispívá k zachování přebytku jader na nižší hladině.

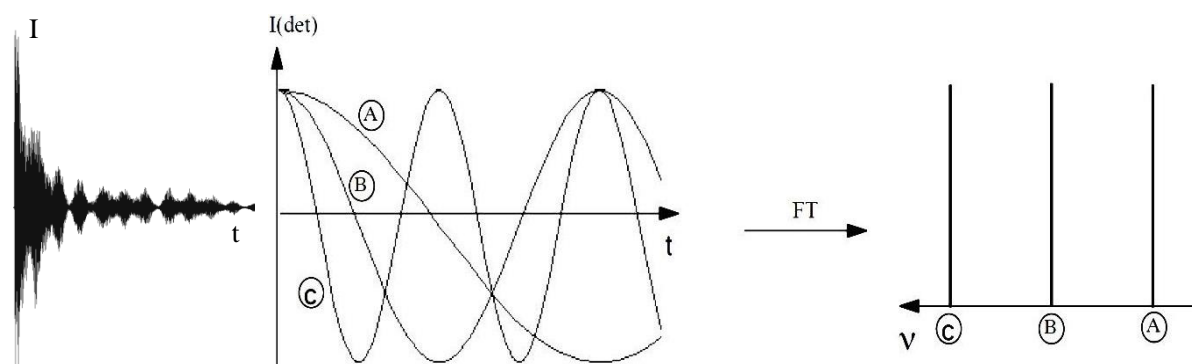
Ubývání příčné makroskopické magnetizace $M_{x,y}$ k nulové rovnovážné hodnotě v čase popisuje rovnice (17)

$$M_{x,y} = M_{x,y}^0 e^{-t/T_2} \quad (17)$$

s časovou konstantou T_2 zvanou spin-spinový relaxační čas a počáteční makroskopickou magnetizací $M_{x,y}^0$ v rovině x-y.^{42,45,56}

3.3.6 FID a Fourierova transformace

Signály z pulzního NMR experimentu jsou nahrávány v podobě volně doznívající indukce (FID = *free induction decays*), což je graf závislosti napětí popř. proudu na čase (viz obrázek 6). Signál v podobě FID má reálnou část, která později vytvoří spektrum, a část imaginární. FID nese všechny strukturální informace a jedná se o značné množství exponenciálně tlumených harmonických křivek, proto je pro snazší interpretaci zapotřebí získat frekvenční spektrum. Toho docílíme užitím matematického aparátu zvaného Fourierova transformace (FT).^{7,45,51}



Obr. 6: Změřený FID signál z ^1H NMR sloučeniny EOEMA v $\text{CDCl}_3/\text{HMDSO}$ uvedený v časové doméně (vlevo); fiktivní signály od 3 spinů s navzájem odlišnými frekvencemi precese (uprostřed) a příslušné Fourierovy transformace⁵¹.

J. B. J. Fourier (1768-1830) položil premisu, že jakákoliv funkce $y = f(x)$ může být vyjádřena ve formě (18) a rozložena do série sinusových a kosinových křivek^{7,8}

$$y = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(nx) + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin(nx) . \quad (18)$$

Převedení signálů z časové domény (FID) do frekvenčního spektra $F(\omega)$ popisuje rovnice (19)

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt, \quad (19)$$

kde

$$e^{-i\omega t} = \cos(\omega t) - i \sin(\omega t), \quad (20)$$

a $f(t)$ jsou FID data.^{7,56,57}

Jelikož by byl ruční přepočítání značně náročné, FT je implementována do počítačů v podobě FFT (*fast fourier transform*) algoritmu zavedeného *Cooleyem* a *Tukeyem* roku 1965. Nejúčinnější je FFT na 2^n datových bodů (typicky 1024, 2048, 4096 apod.).⁷

3.4 Kapalinová NMR

Kapalinová NMR (neboli NMR kapalné fáze) je jednou z nejpoužívanějších metod pro charakterizaci polymerů. Klíčem úspěchu této metody je vysoké rozlišení většiny získaných spekter a jejich významná citlivost na mikrostrukturu polymeru. Původně se ovšem předpokládalo, že spektra polymerů s vysokou molekulovou hmotností budou nekvalitní a budou mít široké spektrální linie. Jejich šířka totiž závisí nepřímou úměrou na spin-spinovém relaxačním čase T_2 , jež u rigidních molekul narůstá se třetí mocninou molekulárního objemu. Na rozdíl od pevné fáze je ale dynamika většiny kapalných polymerů taková, že vede k odstranění anizotropie jaderných interakcí. To je dáno velmi rychlým izotropním (tzv. Brownovým) pohybem částic (v řádech ps), kdy dochází ke zprůměrování dipolárních (spin-spinových) interakcí k nule. U mnoha polymerů jsou proto výsledná spektra naopak ostrá a s úzkými pásy o šířce přibližně 1-10 Hz.^{7,13,43}

Vysoké rozlišení spekter umožňuje dobře charakterizovat mikrostrukturu polymerů, vč. stereochemie, konstituční izomerie, geometrické izomerie, koncových skupin, větvení apod. K tomu s vysokou citlivostí slouží protonové spektrum, avšak pro poměrně nízkou disperzi chemického posunu je často vhodnější použití uhlíkových spekter.⁷

Pro méně citlivá jádra jako je uhlík a dusík jsou vyžadovány vysoké koncentrace polymerů ve vzorku (často v rozsahu 10-30 hm. %). Naštěstí je většina polymerů i do takto vysokých koncentrací rozpustná a tudíž se nejedná o velkou experimentální limitaci.^{6,7}

Ideální vzorek pro kapalinovou NMR polymerů je poměrně koncentrovaný roztok (2-5 %) o takovém objemu v kyvetě, kdy výška hladiny vzorku sotva překročí rozměr NMR cívky, obvykle 3-4 cm. Nejpoužívanější kyvety na vzorky mají vnější průměr 5 mm pro protonovou a 10 mm pro ^{13}C spektroskopii a vyžadují přibližně 0,5 až 4 ml vzorku. Kyvety jsou vyrobené obvykle z borosilikátového skla, plastu (zvláště pro měření korozivních

fluorovaných látek), křemene (pro fotochemické aplikace), či z tmavého skla (pro materiály citlivé na světlo). Je-li vzorku nedostatek, je výhodné sáhnout po maloobjemových kyvetách (tzv. *microcells*), které vyžadují od 10 μl po několik desítek μl vzorku. Zbytek objemu v meziprostoru cívky, tj. okolo maloobjemové kyvety, je vyplněn vhodným rozpouštědlem (viz kap. 1.3.2.1).⁶

Kvalita a množství informací získatelných ze spektra může být maximalizováno pečlivou přípravou vzorku, sběrem dat a jejich zpracováním.⁷ Nejdůležitější aspekty přípravy vzorku a problematiku měření v kapalinové NMR jsou popsány v následujících kapitolách.

3.4.1 Rozpouštědla a frekvenční lock

Rozpouštědla se zde používají i v případě, že je vzorek za teploty měření kapalný. Magnetické pole NMR spektrometru totiž může v čase mírně kolísat, což by vedlo k rozšiřování čar ve spektru a následné ztrátě signálu. Aby se tomu předešlo, je potřeba měřit aktuální frekvenci něčeho, co se posouvá stejnou měrou a s kolísáním pole. Pro tento účel se sleduje za pomoci samostatného radiofrekvenčního kanálu signál rozpouštědla, na který se uzamkne frekvence spektrometru (tzv. *frequency lock*).⁷

Po rozpouštědlu obecně požadujeme, aby bylo chemicky inertní, stálé a mělo při teplotách měření nízkou viskozitu. U signálů rozpouštědla by nemělo docházet k interferenci se signály vzorku, studovaný materiál by se v něm měl beze zbytku rozpustit a mělo by být levné.⁵⁸⁻⁶⁰

Nejvhodnější jsou deuterovaná rozpouštědla, tedy taková, v jejichž struktuře byly nahrazeny lehké vodíky deuteriem (^2H). Není-li však z nějakého důvodu žádoucí použití deuterovaného rozpouštědla přímo (= vnitřní lock), je možno ho vložit v dostatečném množství do kapiláry a tu umístit do měřicí kyvety (= vnější lock).^{7,60}

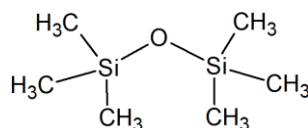
Jedním z nejpoužívanějších rozpouštědel, které bylo zároveň použito i v této tezi, je deuterovaný chloroform (tzv. deuteriochloroform), CDCl_3 . Ten rozpouští sloučeniny s relativně širokým spektrem polarit – od nepolárních až po látky považované za polární. V ^{13}C NMR spektru ho nalezneme jako triplet (dělení 1:1:1) při 77,0 ppm.^{11,52,58,60}

Vedle CDCl_3 se používají i některá další rozpouštědla (nebo jejich směsi) např.: deuteromethanol (CD_3OD), deuterio dimethyl-sulfoxid ($\text{D}_6\text{-DMSO}$), těžká voda (D_2O), deuterobenzen (C_6D_6) nebo i tetrachlormethan (CCl_4) neobsahující deuterium.^{9,60}

3.4.2 Standardy v ^1H a ^{13}C NMR spektroskopii

Chemické posuny (δ) jsou velmi užitečné v případě, že jsou uváděny ve vztahu k nějaké referenční sloučenině – standardu, který je v malém množství přidáván společně se vzorkem do měřicí kyvety. Pokud je ve vzorku přímo rozpuštěn, jedná se o tzv. vnitřní standard. Je-li pouze v kapiláře ponořené ve vzorku v kyvetě, pak se jedná o vnější neboli externí standard. V nouzi je možné využít zbytkové píky rozpouštědla jako sekundárního standardu. Deuterovaná rozpouštědla totiž typicky obsahují malé procento nedeuterovaných molekul.^{6,7,9,11,59}

Nejpoužívanějším standardem je tetramethylsilan (TMS) s $\delta = 0,00$ ppm a našel uplatnění jako standard pro izotopy ^1H , ^{13}C i ^{29}Si . Dalším a i v této práci použitým standardem je hexamethyldisiloxan (HMDSO) s $\delta = 0,055$ ppm v ^1H spektru a 1,97 ppm v ^{13}C spektru.^{6,7,11,45,55,61,62} Jeho struktura je na obrázku 7.



Obr. 7: Molekulární struktura hexamethyldisiloxanu (HMDSO).

3.4.3 Dipolární dekaplink

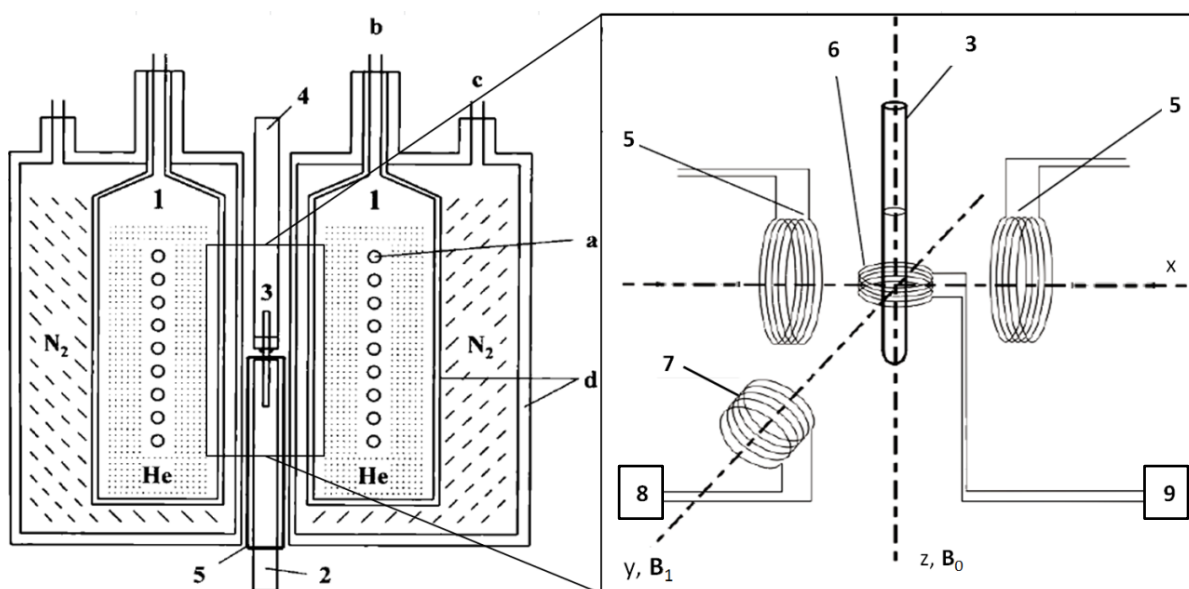
Často je žádoucí zjednodušit spektra jader s nízkým izotopovým zastoupením (a tím s malou citlivostí; např. uhlíků ^{13}C) odstraněním štěpení majících původ ve spin-spinových interakcích. Technikou rušení těchto interakcí je tzv. kontinuální heteronukleární dekaplink (*decoupling*), kdy je protonový spinový systém nepřetržitě ozařován RF polem v průběhu detekce signálu méně citlivého jádra. Cílem ozáření je způsobit rychlé přechody ve spinovém stavu protonů. Pokud budou tyto výměny probíhat ve srovnání s interakčními konstantami (5-200 Hz) s dostatečnou rychlostí, pak systém dospěje do stavu limity rychlé výměny a bude pozorován jeden pík (po dekaplinku) při průměrné frekvenci.^{5,7}

Přestože je technika kontinuálního rušení (CWDD – *Continuous Wave Dipolar Decoupling*) notně robustní a je možné odstraňovat dipolární interakce jedno frekvenčním ozařováním protonů, k dekaplinku těch protonů, které jsou několik kHz mimo rezonanci, mohou být zapotřebí relativně velké dávky energie. Navíc může docházet k nerovnoměrnému zahřívání vzorku, což může ovlivnit homogenitu pole a rozlišení. Proto se technika CWDD nahrazuje nízkou výkonným dekaplinkem, tj. použitím série krátkých a

fázově posunutých RF pulzů, čímž je ve srovnání s CWDD značně zvýšena účinnost. Pro tyto účely existují různé pulzní sekvence (např. WALTZ).^{5,7}

3.4.4 Instrumentace

Hlavní součásti NMR spektrometru jsou: magnet, sonda, radiofrekvenční vysílač, přijímač a počítač, jak je schematicky znázorněno na obrázku 8.



Obr. 8: Schematický diagram NMR spektrometru s kryomagnetem, sondou, cívkami, zesilovačem, záznamovým zařízením a počítačem; **1** – seskupení kryomagnetu; **a** – magnetické cívky; **b, c** – plnicí sloupce pro kapalné helium resp. kapalný dusík; **d** – vnitřní a vnější Dewarovy nádoby tvořené dvojitým pláštěm obsahujícím vakuum; **2** – hlava sondy; **3** – vzorek; **4** – měnič vzorku; **5** – pomocné cívky; **6** – cívka přijímače; **7** – cívka RF vysílače; **8** – RF vysílač; **9** – zesilovač, počítač a záznamové zařízení.

Kyveta se vzorkem umístěná do otvoru v magnetu je obklopena magnetickým polem B_0 (z kryomagnetu) směřujícím souběžně s osou z (viz obrázek 8). U NMR kapalné fáze je vzorek vložen do horní části magnetu. Pro zlepšení homogenity může být vzorek rotován (frekvence rotace je cca 15-30 Hz).^{6,7,10}

Radiofrekvenční (RF) vysílač poskytuje RF pulz vhodné frekvence pomocí budící RF cívky ve směru souběžném s osou y vytvářejícím tak ve shodném směru dočasné a fluktuující magnetické pole B_1 trvajícím v průběhu RF pulzu. V okamžiku RF pulzu nastává rezonance. Absorbí energie z RF pole jadernými magnetickými dipóly dojde k jejich překlopení. Vzniklá makroskopická magnetizace, jejíž vektor započne vykonávat precesní pohyb s frekvencí ν_0 , generuje napětí v cívce přijímače. Indukované napětí je zesíleno zesilovačem a nahráno do počítače.^{6,7}

Jako zdroj B_0 se nejčastěji používají supravodivé magnety (kryomagnety) tvořené solenoidem vyhotoveným ze supravodivého materiálu. Ten se však stane supravodivým jen za velmi nízkých teplot, proto je ponořen do lázně vroucího kapalného helia při teplotě 4 K. Za stavu supravodivosti je elektrický odpor prakticky nulový a při průchodu proudem cívkou se vytváří jen velmi málo tepla. Tak je možné mít v hlavní cívce proudy běžně 50 a více A (56,8 A pro 300 MHz NMR spektrometr). Hlavní cívka se nabije pouze jednou, pak zachovává funkčnost bez zdroje, nicméně je zapotřebí pravidelně doplňovat kapalné helium, které je poměrně drahé (a kapalný dusík). Odměnou je velikost magnetické indukce, jež může v současnosti dosáhnout až 23,5 T (odpovídá 1000 MHz pro protony).^{7-9,12,36,52}

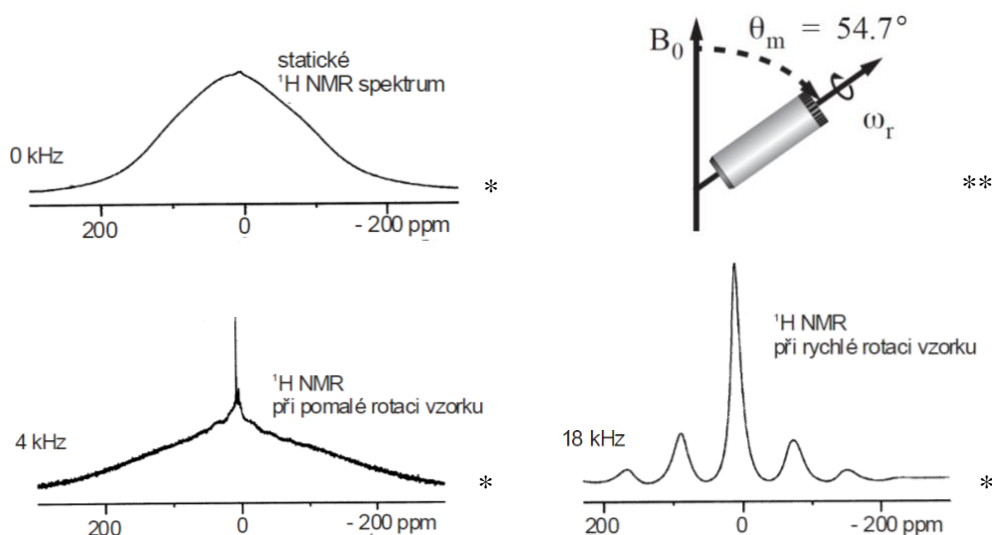
Pro získání nejlepšího možného rozlišení je nutné mít co nejhomogennější magnetické pole v celém objemu vzorku – za nejideálnějších podmínek je optimální nehomogenita do jednotky ppb. K tomu slouží korekční neboli pomocné cívky umístěné kolem otvoru magnetu např. podél os x a z (viz obrázek 8). Jedná se o nezávislé elektromagnetické cívky různých geometrií a počtů (obvykle 20 a více) vykonávající minoritní změny pole k maximalizaci jeho homogenity, což je u většiny dnešních spektrometrů řízeno automaticky.⁷

Sonda je zařízení vložené na dno magnetu a obsahuje zejména přijímací RF cívku. Sonda je obvykle připojena k pouzdru s elektronikou v blízkosti nohy spektrometru. Stejná cívka zaznamenává časový průběh FID. Většina sond zároveň obsahuje další elektronické součásti k měření teploty a míry rotace. V sondách je dále zabudováno topné těleso ohřívající proudící vzduch popř. dusík pro regulaci teploty vzorku. U sond pro měření kapalné fáze je další cívka vyladěná na frekvenci deuteria pro uzamknutí frekvence při použití deuterovaného rozpouštědla (*frequency lock*). Zdánlivě banální leč přesto důležitou funkcí sondy je držet vzorek na místě.⁷

Integrální součástí moderních spektrometrů jsou počítače. Obvykle jsou specializované pro řízení vysokorychlostních funkcí, jako je aplikace nanosekundových RF pulzů, ovládání bran odesílajících pulzy na sondu a směřování NMR signálů zpět do počítače pro jejich uložení. Počítače rovněž ovládají spektrální parametry jako počet datových bodů a množství skenů prostřednictvím grafického uživatelského rozhraní. Navíc obsahují programy pro zpracování a zobrazení naměřených dat včetně predikce a interpretace spektra.^{7,9}

3.5 NMR pevné fáze

Ve srovnání s roztoky je měření v pevné fázi značně odlišné a náročnější, a to jak po stránce teoretické, tak instrumentální – zejména kvůli potřebě výkonných zesilovačů a specializovaných sond pro rotaci pod magickým úhlem. Pevné látky jsou totiž anizotropním prostředím a pohyby molekul jsou omezeny blízkostí sousedních řetězců. Uplatňují se zde přímé dipól-dipólové (dipolární) interakce, které jsou zprůměrovány k nule jen u kapalin. Tyto interakce jsou důsledkem oboustranného působení magnetických momentů jader skrz prostor. Chemický posun u pevných látek je anizotropní a závisí na orientaci dané molekuly vůči externímu magnetickému poli. Kombinace dipolárních interakcí, anizotropie chemického posunu a možných kvadrupolárních interakcí způsobuje rozšiřování spektrálních čar. V mnoha případech je čára anizotropie chemického posunu téměř stejně tak široká, jako je samotné rozpětí chemického posunu (viz obrázek 9).^{7,42}



Obr. 9: Srovnání ^1H MAS NMR spekter glycinu měřených při různých frekvencích rotace (*)⁵. Magický úhel a osa otáčení MAS kyvety (**) ⁵¹.

Anizotropní interakce poskytují cenné strukturální informace, nicméně získaná spektra jsou jimi přesycena a tím se stávají prakticky nečitelnými.⁵ Pro eliminaci těchto interakcí a získání spekter vysokých rozlišení je nezbytné použití jedné nebo vícero umělých technik. Jedna z nich je, podobně jako u kapalinové NMR, tzv. dekaplink (*decoupling*), např. vysokovýkonný protonový dekaplink sloužící ke zprůměrování dipolárních interakcí RF ozářením o energii vyšší než je velikost dipolární interakce. Pro většinu amorfních polymerů je obvykle dostatečná energie odpovídající frekvenci 50 kHz.⁷

Další možností získání spekter vysokých rozlišení vede skrz odstranění anizotropní složky tenzoru chemického posunu metodou MAS (*Magic Angle Spinning*) neboli metodou

rotace pod magickým úhlem, který činí $54,7^\circ$ (odpovídá úhlu tělesové úhlopříčky krychle – odtud pak tzv. kubická symetrie). Pouze pro tento úhel je výraz $3\cos^2\theta - 1$ (např. v rovnici (21) pro velikost dipolární interakce D), kde θ je úhel mezi vektorem vnějšího magnetického pole a hlavní osou tenzoru chemického posunu, nulový.^{5,7-9,42,52}

$$D_{ij} = -\frac{1}{2} \hbar \gamma_i \gamma_j \frac{3\cos^2\theta_{ij} - 1}{r_{ij}^3} \quad (21)$$

V rovnici (21) je D_{ij} velikost dipolární interakce mezi jádry i a j , \hbar je redukovaná Planckova konstanta, γ magnetogyrický poměr jader i , j a r_{ij} je jejich vzdálenost.^{7,42}

Při MAS NMR je květa se vzorkem roztočena podél středové osy proudem plynu pod magickým úhlem $54,7^\circ$ vůči vektoru magnetického pole frekvencí až 35 kHz u relativně běžných sond, popř. až 70 kHz při ultravysokých rotacích vzorku. Vyšší frekvence rotace poskytují značně lepší výsledek (viz obrázek 9).^{5,7,8,13,43,58}

3.6 Interpretace NMR spekter

NMR spektrum je graf závislosti intenzity signálu na rezonanční frekvenci jádra udané nejčastěji jako chemický posun. Základem pro výklad spekter je proto porozumění obecným trendům v nich.⁵² V současnosti k tomu mohou dobře posloužit knihovny spekter nebo predikční programy.^{9,63}

Jak již bylo naznačeno dříve, chemický posun charakterizuje chemické okolí jader, kdy každý pík ve spektru reprezentuje unikátní chemické okolí studované molekuly. Pro úplné rozklíčování spektra jsou potřeba další základní znalosti. Jednou z nich je počet signálů ve spektru, protože ty odpovídají množství chemicky neekvivalentních atomů ve vzorku a závisí tak na strukturní složitosti dané sloučeniny a její symetrii. Dále jsou důležité intenzity signálů a jejich integrace, multiplicity a interakční (*coupling*) konstanty J .^{9,45,52,55,58}

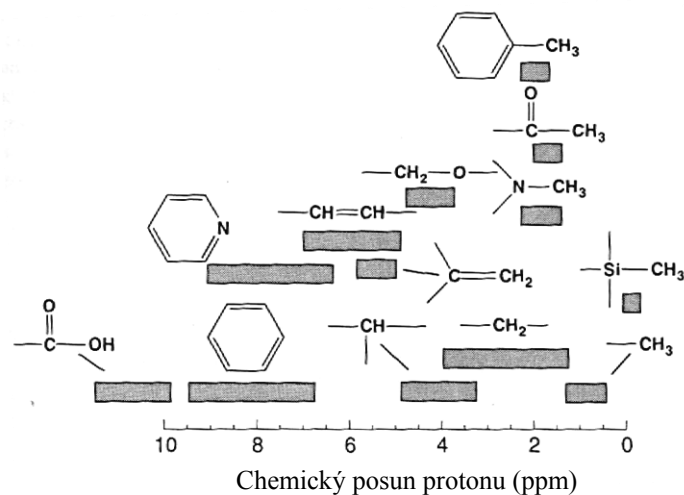
3.6.1 Chemické posuny a struktura polymerů

3.6.1.1 Chemické posuny protonů

Protony jsou nejstudovanějšími jádry a to pro svou všudypřítomnost a vysokou citlivost. Rozmezí chemických posunů protonů pro většinu organických sloučenin je okolo 10 ppm, popř. u velmi kyselých vodíků dokonce 12-15 ppm. V 7 T magnetu je jejich precesní frekvence 300 MHz, takže signály protonů jsou rozeseté v rozsahu 3 kHz, popř. až 4,5 kHz u

kyselých vodíků. Mobilní polymery mohou mít homogenní protonové linie šířky řádově 1 Hz, a proto mohou být pozorovaná spektra ve vysokém rozlišení.⁷

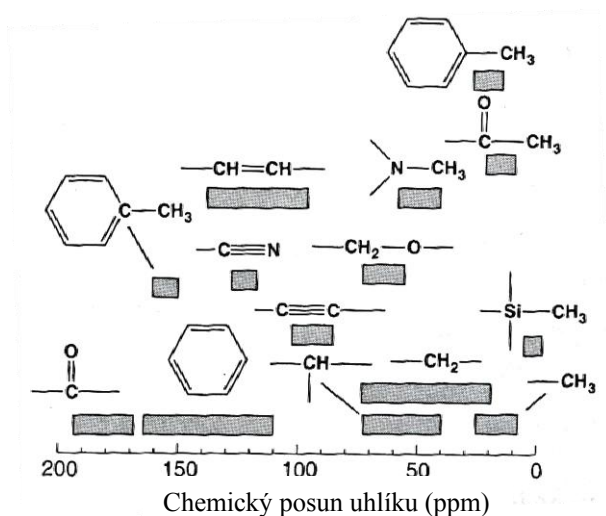
Chemické posuny zde i jinde jsou závislé na hybridizaci a přítomnosti blízkých elektropozitivních a elektronegativních skupin, jak ukazuje obrázek 10.⁷



Obr. 10: Grafické znázornění chemického posunu protonů v rozličných sloučeninách.

3.6.1.2 Chemické posuny uhlíků

Uhlíkové NMR je často používáno ke studiu polymerů částečně z důvodu velkého rozsahu chemických posunů. Ačkoliv měření ¹³C nejsou moc citlivá ve srovnání s měřením protonů, uhlíkové spektrum je rozprostřeno do větší šíře, díky čemuž je větší šance, že bude dobře interpretováno. V 7 T magnetu je frekvence ¹³C takřka 75 MHz a rozsah chemických posunů okolo 200 ppm, což odpovídá frekvenčnímu rozpětí 15 kHz. Relativně široký rozsah



Obr. 11: Grafické znázornění chemického posunu uhlíků v rozličných sloučeninách.

chemických posunů pro každou strukturu je indikací toho, že posuny jsou vysoce citlivé na lokální strukturu, jak je patrné z obrázku 11.⁷

3.6.2 Intenzity a integrace signálů

Intenzita signálu je obvykle udávána bezrozměrně, ačkoliv se v důsledku jedná o velikost napětí popř. proudu⁶, a dělí se na absolutní a relativní. Absolutní intenzita je složitou funkcí mnoha parametrů. Naproti tomu relativní intenzity signálů jsou přímo úměrné koncentraci měřených jader a reflektují relativní počty rezonujících jader, jedná-li se o čistou látku, což lze využít např. k určení počtu vodíků u jednotlivých signálů (tj. ve skupině).^{42,45}

Pro porovnání intenzit signálů je nejlepší srovnávat velikost plochy pod křivkou, kterou získáme integrací. Tím nám vznikne tzv. integrální intenzita píku.⁵⁵

3.6.3 Multiplicita signálů a interakční konstanta

Ve spektrech může docházet ke štěpení signálu. Pak hovoříme o tzv. multiplicitě signálů. Štěpení vzniká v důsledku nepřímé spin-spinové (skalární) interakce zprostředkované vazebnými elektrony. Multiplicity píků závisí na počtu párovaných spinů a jejich jaderných vlastnostech a mohou poskytnout důležité strukturní informace o počtu NMR aktivních jader nacházejících se v těsné blízkosti. Tyto informace jsou zřejmé z počtu píků v multipletu a jejich relativní intenzity. Multiplicita píku je $(2nI + 1)$, kde n je počet spinů a I je spinové kvantové číslo. Pro spin-spinové interakce jader s $I = \frac{1}{2}$ korespondují relativní intenzity signálů jednotlivých čar multipletu s koeficienty binomických rozvoju, které shrnuje Pascalův trojúhelník (obrázek 12).^{7,42,58,60}

Štěpící vzor	Počet sousedících protonů	Označení
1	0	singlet
1 1	1	dublet
1 2 1	2	triplet
1 3 3 1	3	kvartet
1 4 6 4 1	4	kvintet
1 5 10 10 5 1	5	sextet
1 6 15 20 15 6 1	6	septet

Obr. 12: Použití Pascalova trojúhelníku k výpočtu relativních intenzit píku v multipletu.

Míra nepřímé spin-spinové interakce je udávána interakční konstantou J (v Hz). Ta je nezávislá na velikosti \mathbf{B}_0 a je měřítkem velikosti interakční energie.⁴² Početně se jedná o rozdíl rezonančních frekvencí interagujících jader, $\Delta\nu$, dle rovnice (22)

$$J = \Delta\nu = \frac{\nu\Delta\delta}{10^6}, \quad (22)$$

ve které je $\Delta\delta$ je rozdíl chemických posunů příslušných jader.⁹

4 MATERIÁLY A METODY

4.1 Metodika

Nejprve byla pomocí softwaru na základě zadané struktury vypočtena predikovaná spektra dílčích složek a jejich směsi. Následně byla u dvou kapalných vzorků směsi pro přípravu GPE na bázi methakrylátu o nižším a vyšším obsahu roztoku LiClO_4 v PC a u jednotlivých složek změřena ^1H a ^{13}C 1D NMR spektra. Pro určení rozsahu interakcí mezi individuálními komponentami a konfirmace jejich struktury se porovnály příslušné signály v daných predikovaných a naměřených spektrech.

4.2 Chemikálie a vybavení

Chemikálie: (i) Od firmy *Sigma-Aldrich*® v čistotě p. a. – EGDMA; EOEMA; HDFDMA; HMDSO; 1,0 M roztok LiClO_4 v PC (= propylen-karbonát; předpřipravený roztok); PC, (ii) od firmy *euriso-top*® – CDCl_3 (99,8 % D, voda <0,01 %, stabilizovaný stříbrnou fólií).

Přístrojové vybavení a speciální pomůcky: NMR spektrometr *Bruker Avance DPX-300 NMR Spectrometer* s kryomagnetem *BZH 300/52* (300 MHz pro ^1H), 5 mm multijaderná sonda typu *BB* (viz obrázky 25-27 v příloze), kyvety na vzorky (*Norell*® *ST500*).

Software: K predikci teoretických ^1H a ^{13}C spekter byla použita funkce *ACD/NMR Predictors* (^1H NMR Predictor a ^{13}C NMR Predictor) v plné verzi softwaru *ChemSketch 12* firmy *ACD Labs*. Následná úprava teoretických spekter (v pdf) byla pomocí programu *Adobe Acrobat XI Pro*. Pro kreslení chemických vzorců posloužil program *ACDLABS 12.0* (freeware verze). Práci s nativními FID daty vč. FT umožnil program *MestRe-C 2.3a*.

4.3 Vzorky

Složení jednotlivých vzorků uvedené v hmotnostních procentech je shrnuto v tabulce II.

Tab. II: Složení jednotlivých vzorků v % [m/m].

Složka/ Vzorek↓	EGDMA	EOEMA	HDFDMA	LiClO_4 v PC [1,0 mol/l]	PC
1	100	-	-	-	-
2	-	100	-	-	-
3	-	-	100	-	-
4	-	-	-	100	-
5	-	-	-	-	100
F5	0,41	63,96	5,49	30,14	-
F13	0,29	45,89	3,96	49,85	-

Chemikálie pro přípravu vzorků o složení uvedeném v tabulce II jsem navažoval na analytických vahách s přesností 10^{-4} g metodou přímého navažování.

Lepší představu o vzájemném zastoupení jednotlivých chemických individuí u vzorků F5 a F13 získáme z tabulky III. V té jsou uvedeny hmotnostní zastoupení jednotlivých složek u vzorků F5 a F13 v relativním poměru vůči navážce EGDMA.

Tab. III: Poměr hmotností jednotlivých složek relativně vůči navážce EGDMA.

<i>Složka/ Vzorek</i> ↓	<i>EGDMA</i>	<i>EOEMA</i>	<i>HDFDMA</i>	<i>1,0 M LiClO₄ v PC</i>
<i>F5</i>	1,00	156,00	13,39	73,51
<i>F13</i>	1,00	158,24	13,66	171,90

Pro vlastní měření bylo do měřících kyvet odpipetováno vždy 300 μ l jednotlivých vzorků (o složení viz Tab. II), přidáno 0,5 μ l standardu HMDSO a 200 μ l deuterovaného chloroformu. Každá kyveta byla uzavřena víčkem a obsah převrácením promíchán.

4.4 Nastavení NMR experimentů

Před každým experimentem bylo zapotřebí provést kalibraci sondy. Tu společně s celým měřením provedl za mé asistence *Mgr. Rafał Konefał*. Jedná se o vyladění pozorovacího kanálu sondy (tzv. wobbling⁵⁹). Jednoduchou analogií by mohlo být ladění oblíbené rádiové frekvence u autorádia.

Experiment byl proveden v pulzním módu s Fourierovou transformací⁵². Pro tyto účely měření ¹H spekter byl použit pulzní program „zg“, pro spektra ¹³C pak pulzní program „zgig“. Typ pulzního programu se nastavuje před spuštěním měření po kalibraci sondy. Každý z pulzních programů specifikuje akviziční parametry FT-NMR experimentu. Do nejdůležitější šestice patří: frekvence spektrometru, šířka pulzu (délka pulzu v mikrosekundách), akviziční čas, velikost časové domény (počet datových bodů FID) a šířka snímaného spektra. Ty a další parametry určují nejen charakter experimentu, ale i kvalitu výsledného spektra.⁷ Zároveň byl při měření ¹³C spekter použit širokopásmový dekaplink protonů pomocí sekvence WALTZ-16.

5 VÝSLEDKY

Následující NMR spektra jsou uvedena jako závislost bezrozměrné intenzity signálu (osa y) na hodnotě chemického posunu (osa x) v ppm. Významné píky jsou pro přehlednost označeny čísla nebo písmeny. Pod obrázkem změřených spekter je uveden číselný rozdíl v chemickém posunu v ppm mezi predikcí a naměřenou hodnotou, $\Delta\delta = \delta_{\text{predikce}} - \delta_{\text{změřeno}}$.

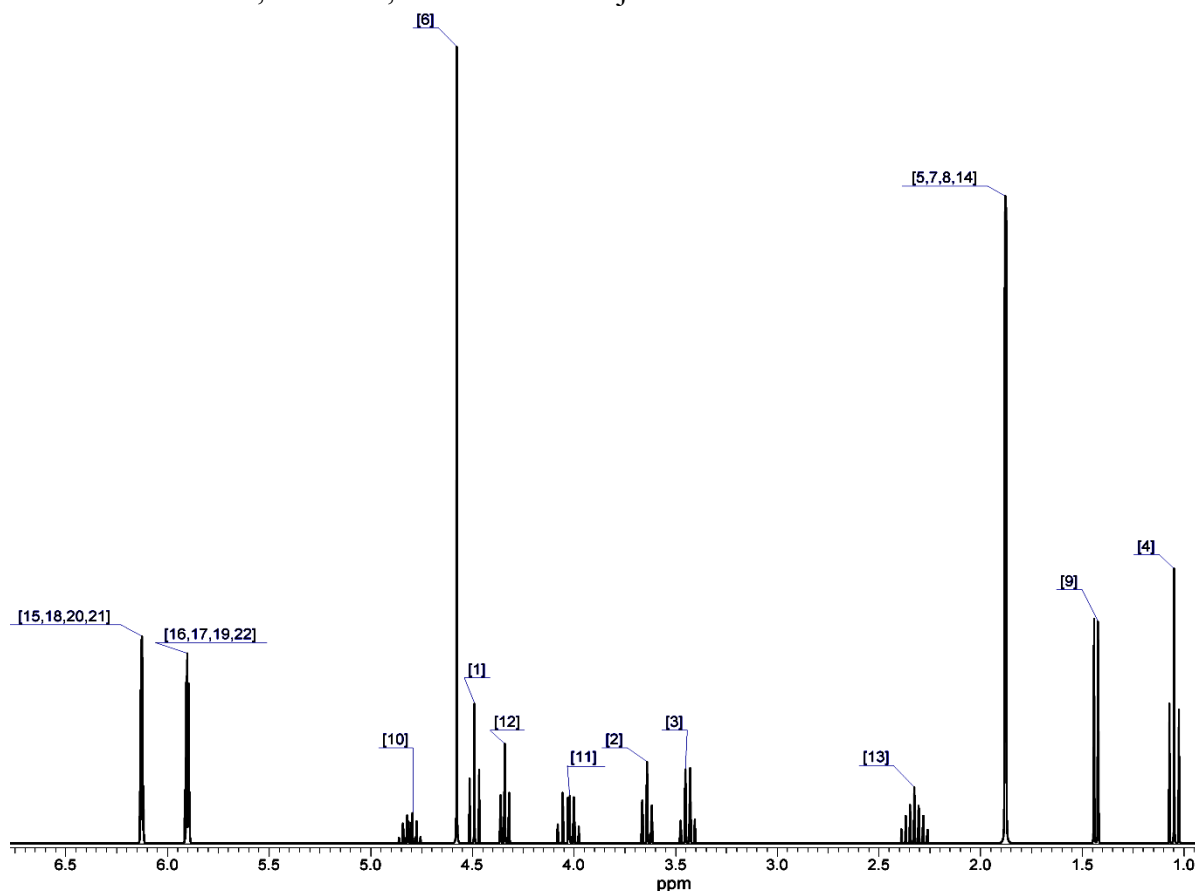
Vzorky byly měřeny v CDCl_3 na standard HMDSO při frekvencích 300,13 MHz (protony = jádra ^1H) resp. 75,47 MHz (uhlíky ^{13}C). Teplota vzorků při měření byla 295 K.

Predikovaná spektra jednotlivých složek uvádím samostatně v příloze jako obrázky 28-35. Jsou totiž v lepším měřítku a přehlednější, nicméně ze sterických důvodů nemohou být součástí této kapitoly přímo. Stejnou funkci však plní teoretická směsná spektra.

Naměřená protonová spektra jsem pro svůj význam zařadil do této kapitoly všechna. Nejhodnotnější naměřená ^{13}C NMR spektra uvádím zde, spektra menšího, ale notně nenulového významu, jsem přesunul do přílohy (obrázky 36-38).

5.1 ^1H NMR spektra

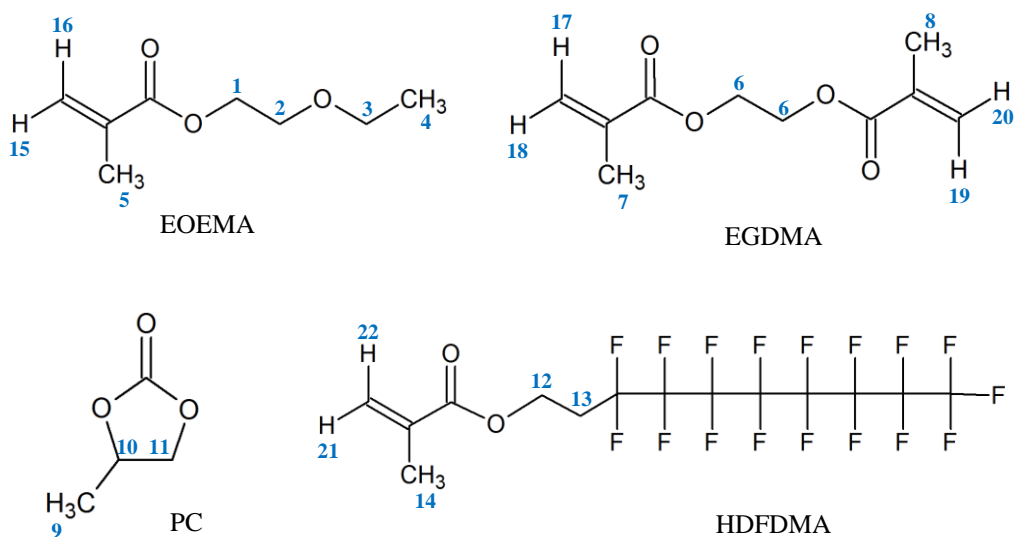
Softwarem predikované protonové NMR spektrum směsi skládající se pouze z molekul sloučenin EGDMA, EOEMA, HDFDMA a PC je na obrázku 13.



Obr. 13: Predikované ^1H NMR spektrum směsi molekul EGDMA, EOEMA, HDFDMA a PC.

Na obrázku 10 zleva vidíme dva singlety, dále sextet, po něm další singlet, jež je zároveň nejvyšší pík a patří vodíkům substituovaného ethylenu v molekule EGDMA s chemickým posunem cca 4,6 ppm. Za nejvyšším píkem následují dva triplety, kvintet, další triplet, kvartet a trochu netradiční septet o sedmi čarách (nejvyšší je mezi 2,30 a 2,35 ppm) patřící vodíkům nacházejícím se na druhém uhlíku v substituentu heptadekafluorodecyly v molekule HDFDMA. Za tímto septetem nalezneme singlet reprezentujícím druhý nejvyšší pík (při cca 1,9 ppm), který vznikl rezonancí koncových vodíků methylové skupiny methakrylátu v molekulách EOEMA, EGDMA a HDFDMA. Druhý signál zprava je dublet a pík úplně vpravo triplet.

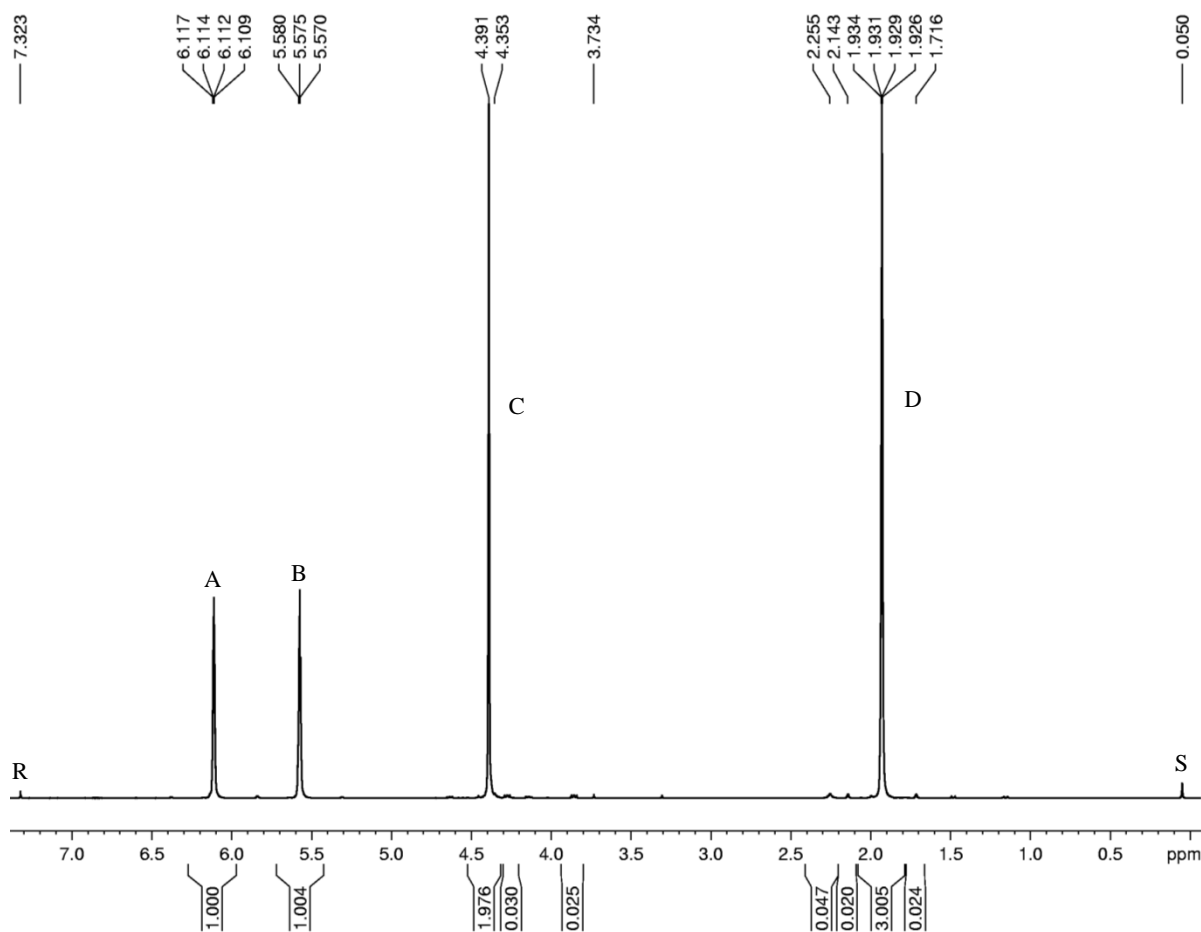
Přiřazení individuálních píků z obrázku 13 k příslušným vodíkům ve struktuře jednotlivých chemických složek je na obrázku 14.



Obr. 14: Totožnost jednotlivých píků v predikovaném ¹H NMR spektru z obrázku 13.

Jak vidíme z obrázků 13 a 14, před měřením reálných spekter byla použita softwarová predikce. Software vypočítá na základě zadané chemické struktury jedné nebo více sloučenin dané teoretické spektrum. To později umožní názornější porovnání se spektry změřenými a odečtení struktury příslušné složky.

Protonové NMR spektrum vzorku 1 – EGDMA (ethylenglykol-dimethakrylát) – je na obrázku 15.

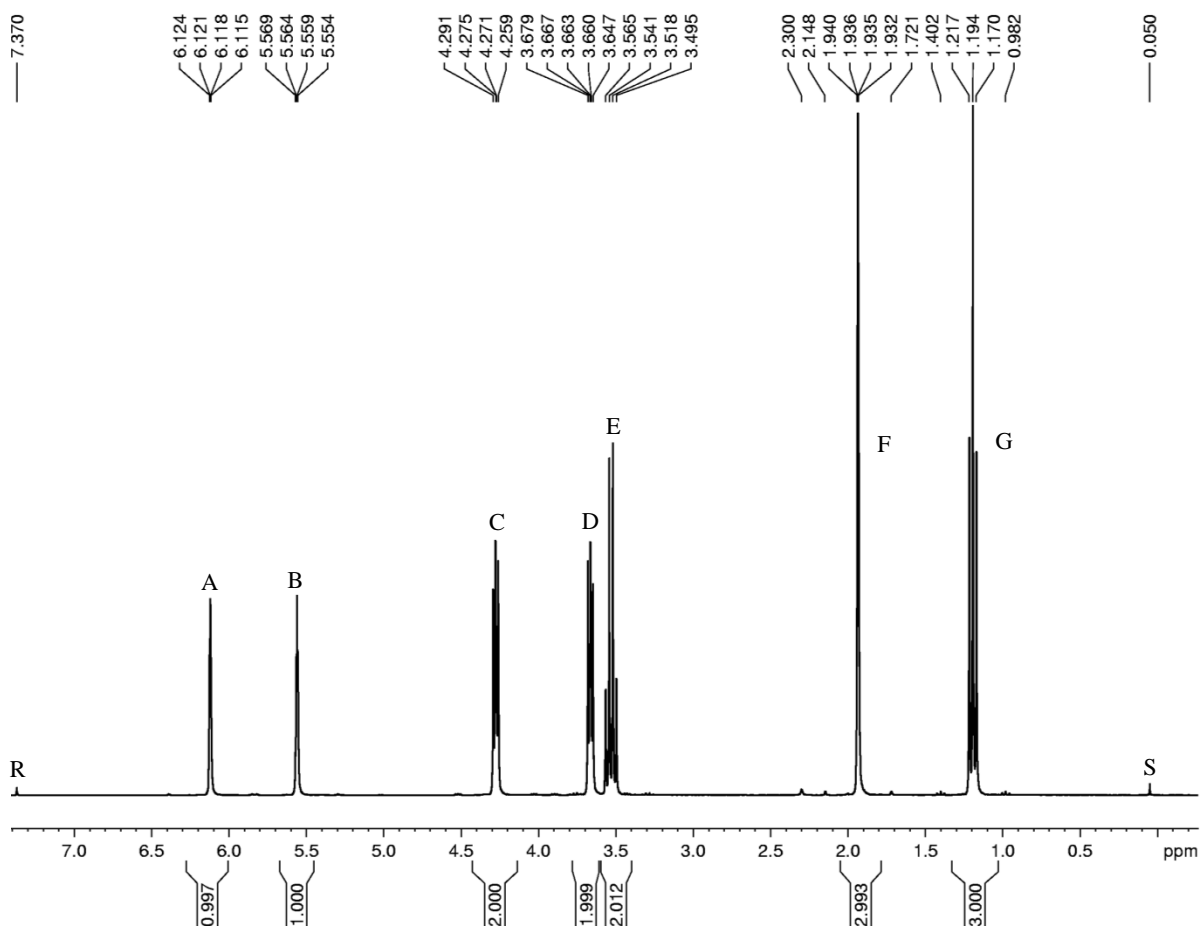


Obr. 15: ^1H NMR spektrum **EGDMA** (vzorek 1) v $\text{CDCl}_3/\text{HMDSO}$. R – rozpouštědlo; A-D – EGDMA; S – HMDSO. $\Delta\delta$: A = 0,04; B = 0,33; C = 0,18; D = - 0,06.

Signály ve spektru na obrázku 15 nejsou rozštěpeny a můžeme je všechny považovat za singlety.

Integrální intenzita (neboli plocha) píků A i B je 1,0 a jsou prakticky rovný. Tyto píky patří vodíkům $=\text{CH}_2$ skupin a jsou rozlišeny do dvou signálů právě proto, že vodíky ve skupině jsou navzájem chemicky neekvivalentní. Plocha píku C je okolo 2,0, což značí, že na jednom uhlíku budou ve skupině dva chemicky ekvivalentní vodíky (jedná se o vodíky ze skupin $-\text{CH}_2-$). U posledního píku D je plocha přibližně 3, ve skupině tedy budou tři chemicky rovnocenné vodíky (skupina $-\text{CH}_3$).

Protonové NMR spektrum vzorku 2 – EOEMA (2-ethoxyethyl-methakrylát) – představuje obrázek 16.

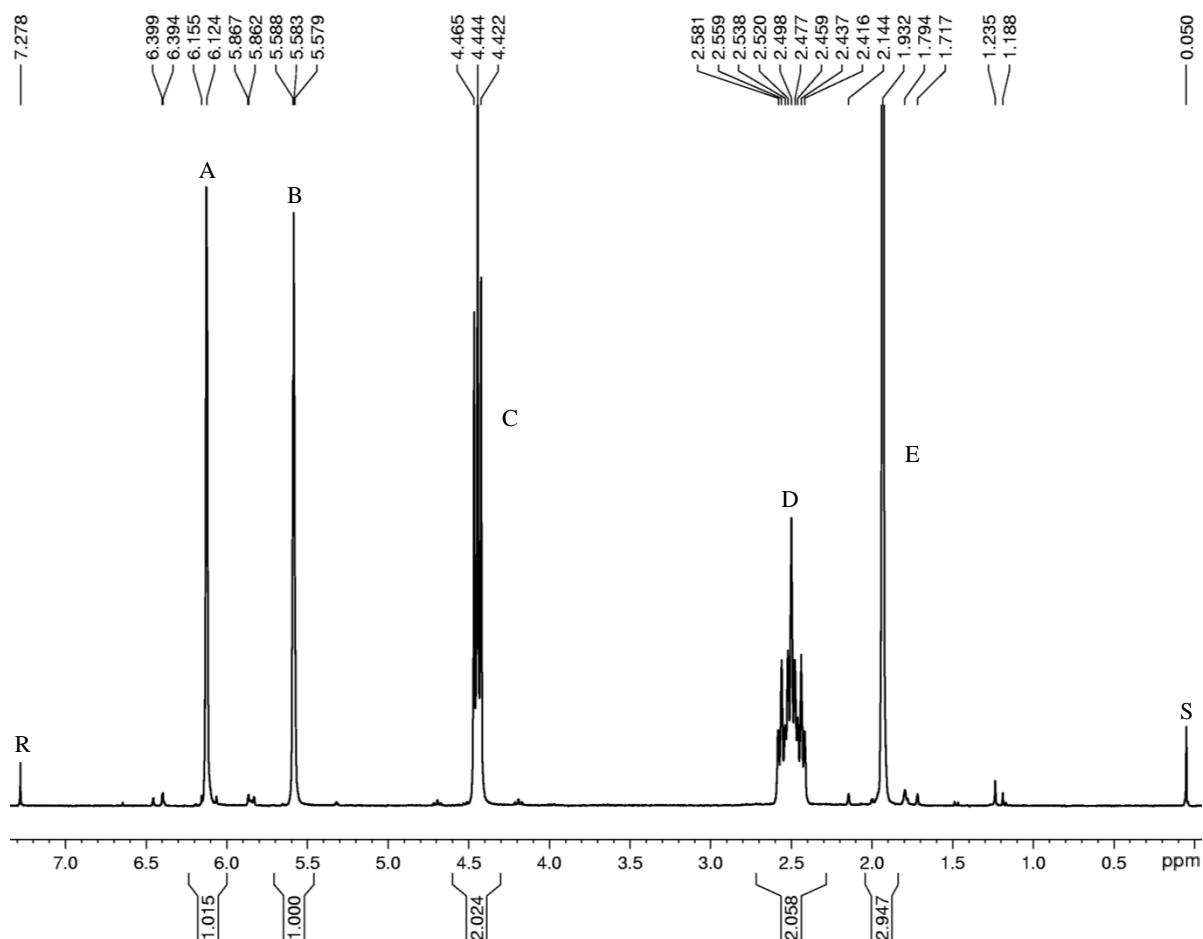


Obr. 16: ^1H NMR spektrum EOEMA (vzorek 2) v $\text{CDCl}_3/\text{HMDSO}$. R – rozpouštědlo; A-G – EOEMA; S – HMDSO. $\Delta\delta$: A = 0,03; B = 0,34; C = 0,23; D = 0,00; E = - 0,08; F = - 0,04; G = - 0,14.

Píky R, A, B, F a G v obrázku 16 jsou singlety, C a D jsou prakticky triplety, E je kvartet a G triplet.

Z téhož obrázku je dále vidno, že plocha signálů A i B je okolo 1,0. Tyto píky patří vodíkům $=\text{CH}_2$ skupiny, ve které jsou navzájem chemicky neekvivalentní. Integrovaná intenzita píků C, D a E je vždy kolem 2,0 a tyto píky jsou signály vodíků skupiny $=\text{CH}_2$. Plocha píků F a G je prakticky 3,0 a odpovídající vodíky jsou tedy součástí $-\text{CH}_3$ skupin.

Protonové NMR spektrum vzorku 3 – $1H,1H,2H,2H$ -heptadekafluorodecyl-methakrylátu (HDFDMA) – je obrázkem 17.

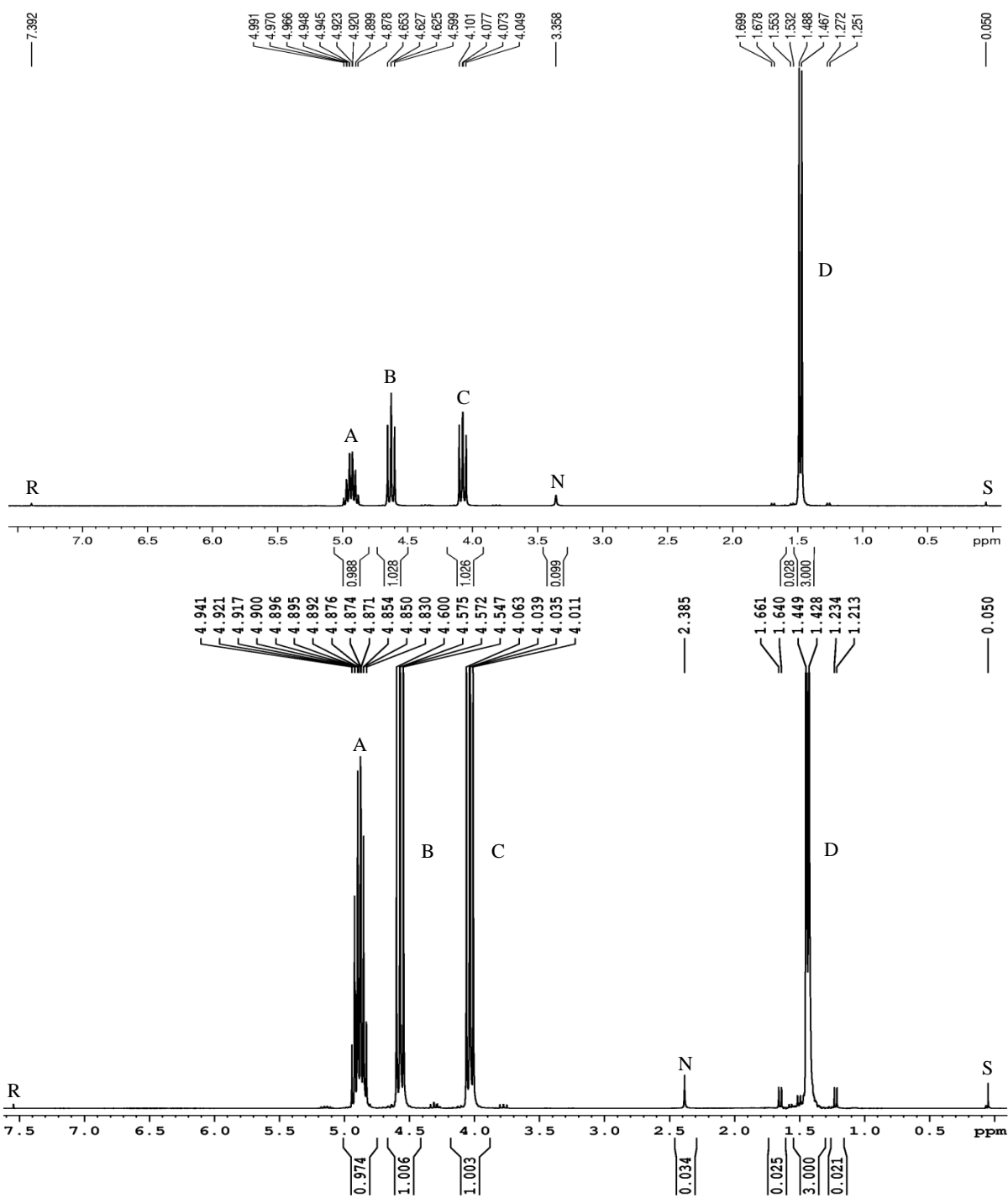


Obr. 17: ^1H NMR spektrum **HDFDMA** (vzorek 3) v $\text{CDCl}_3/\text{HMDSO}$. R – rozpouštědlo; A-E – HDFDMA; S – HMDSO. $\Delta\delta$: A = 0,01; B = 0,22; C = - 0,09; D = - 0,18; E = - 0,06.

Píky R, A, B, E a S v obrázku 17 jsou singlety, C je triplet a D multiplet pravděpodobně o 7 (nebo 9) pozorovatelných čarách.

Plocha píků A a B je opět kolem 1,0 a jedná se o píky navzájem chemicky neekvivalentních vodíků $=\text{CH}_2$. Integrovaná intenzita píků C a D je prakticky 2,0 a jde o signály vodíků $-\text{CH}_2-$ skupin. U píku E je plocha zaokrouhleně 3,0 – tyto vodíky jsou tedy součástí $-\text{CH}_3$ skupiny.

Obrázek 18 je ^1H NMR spektrum vzorku 4 – 1,0 M roztoku LiClO_4 v propylen-karbonátu (PC) – a vzorku 5 – čistého PC.

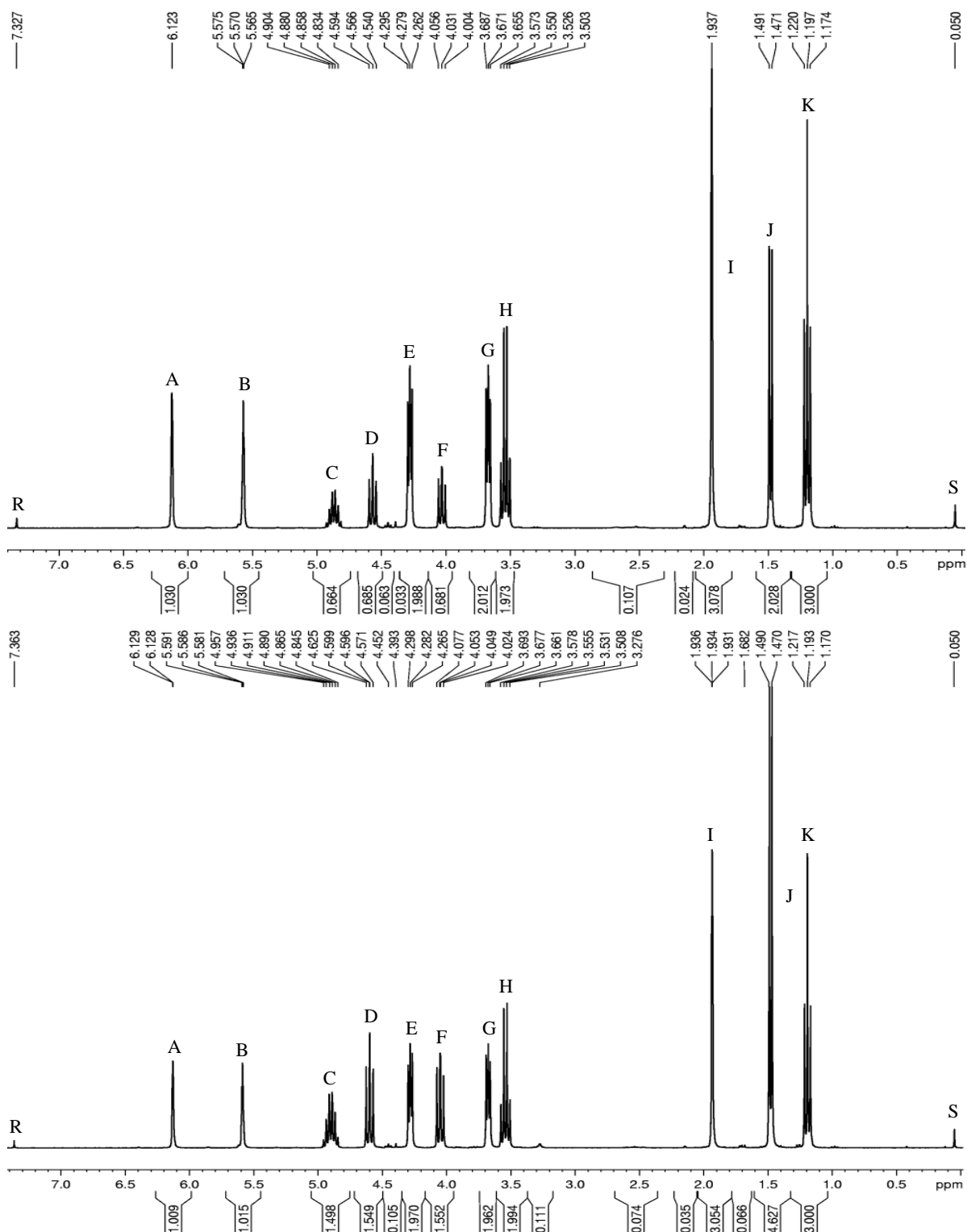


Obr. 18: ^1H NMR spektrum 1,0 M LiClO_4 v PC (vzorek 4; *nahore*) a PC (vzorek 5) v $\text{CDCl}_3/\text{HMDSO}$. R – rozpouštědlo; A-D – PC; N – nečistota; S – HMDSO. $\Delta\delta$ *nahore*: A = - 0,13; B = - 0,61; C = - 0,05; D = -0,01. $\Delta\delta$ *dole*: A = - 0,05; B = -0,55; C = - 0,01; D = 0,02.

Na obrázku 18 vidíme, že píky R, N a S jsou v obou případech singlety, A sextety a do tripletů se rozštěpily píky B a C. Zbývající píky D jsou dublety.

Plocha píků je zaokrouhleně: A = 1,0 (vodík z CH), B i C = 1,0 (zde se však jedná o chemicky neekvivalentní vodíky $-\text{CH}_2-$ skupiny) a D = 3,0 (vodíky z $-\text{CH}_3$).

Obrázek 19 představuje ^1H NMR spektrum vzorků F5 a F13. Vzorek F13 má vyšší zastoupení 1,0 M roztoku LiClO_4 v PC.



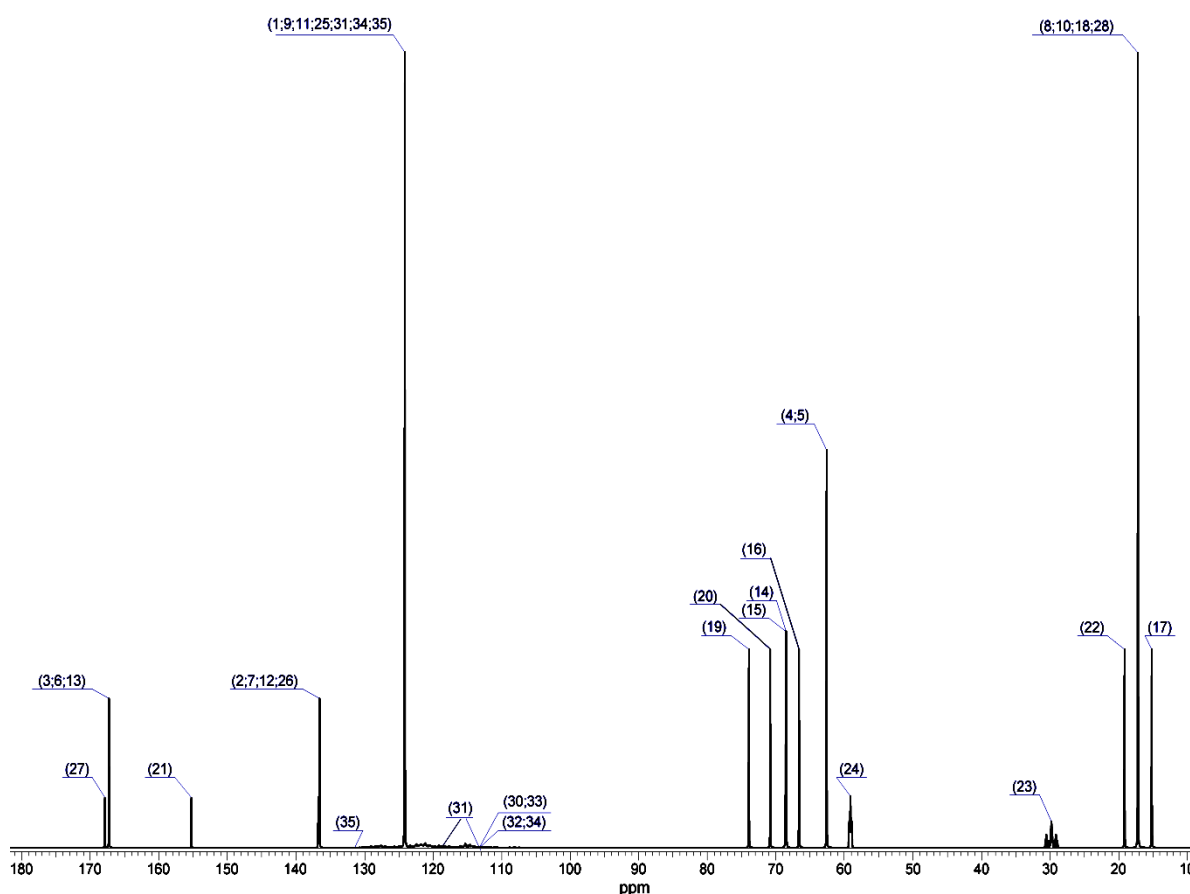
Obr. 19: ^1H NMR spektrum vzorku **F5** (nahore) a **F13** v $\text{CDCl}_3/\text{HMDSO}$. R – rozpouštědlo; A, B, E a J – EGDMA; A, B, E, G-I a K – EOEMA; A, B a J – HDFDMA; C, D, F a J – PC; S – HMDSO. $\Delta\delta$ nahore: A = 0,00; B = 0,33; C = - 0,03; D = - 0,54; E = ?; F = - 0,01; G = - 0,02; H = - 0,09; I = -0,06; J = - 0,04; K = - 0,15. $\Delta\delta$ dole: A = 0,00; B = 0,31; C = - 0,03; D = - 0,57; E = ?; F = - 0,03; G = - 0,03; H = - 0,09; I = - 0,06; J = - 0,05; K = - 0,14.

Rozdělení píků v obrázku 19 dle multiplicity je: R, A, B, I a S – singlety, C – sextet, D-G a K – triplety, H – kvartet a J – dublet.

Plochy píků jsou v obrázku 19 uvedeny spíše jako doplněk. U směsi a za těchto podmínek totiž nemají velký význam.

5.2 Vybraná ^{13}C NMR spektra

Softwarově predikované ^{13}C NMR spektrum směsi složené pouze z molekul sloučenin EGDMA, EOEMA, HDFDMA a PC je na obrázku 20.



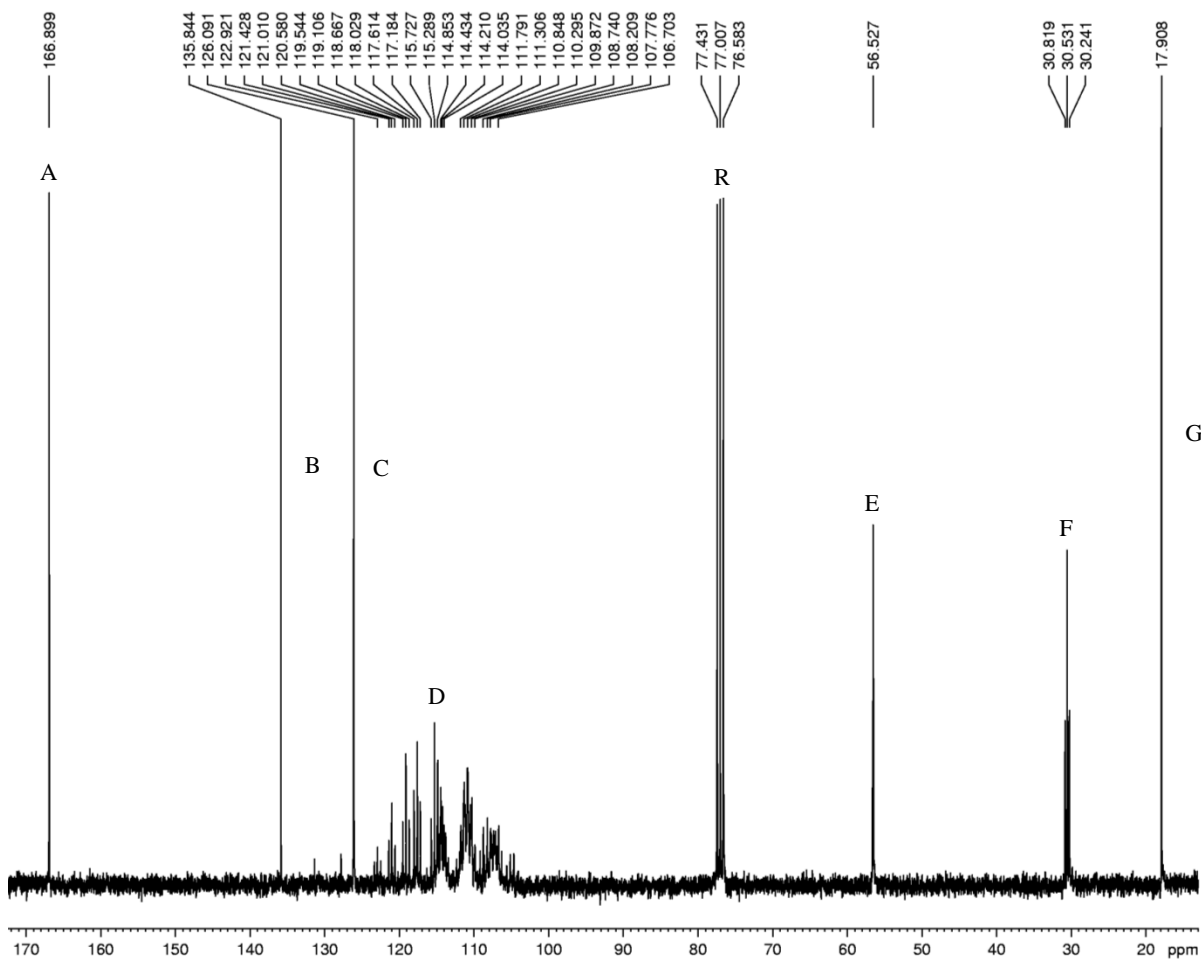
Obr. 20: Predikované ^{13}C NMR spektrum směsi molekul EGDMA, EOEMA, HDFDMA a PC.

V obrázku 20 je vidět, že až na pár výjimek jsou všechny píky singlety, neštěpí se. Přesto je zde silný triplet (23; při cca 30 ppm) a při chemickém posunu okolo 59 ppm je patrný singletový pík (24) s mírnou tendencí štěpení se do tripletu. Tyto dva signály náležejí některým uhlíkům fluorovaného řetězce molekuly HDFDMA.

Číselná totožnost příslušných píků z obrázku 20 k uhlíkům ^{13}C ve struktuře jednotlivých molekul směsi je patrná ze schématu na obrázku 21.

Vedle samotných píků je patrná poměrně silná a nepravidelná základní linie (signál šumu).

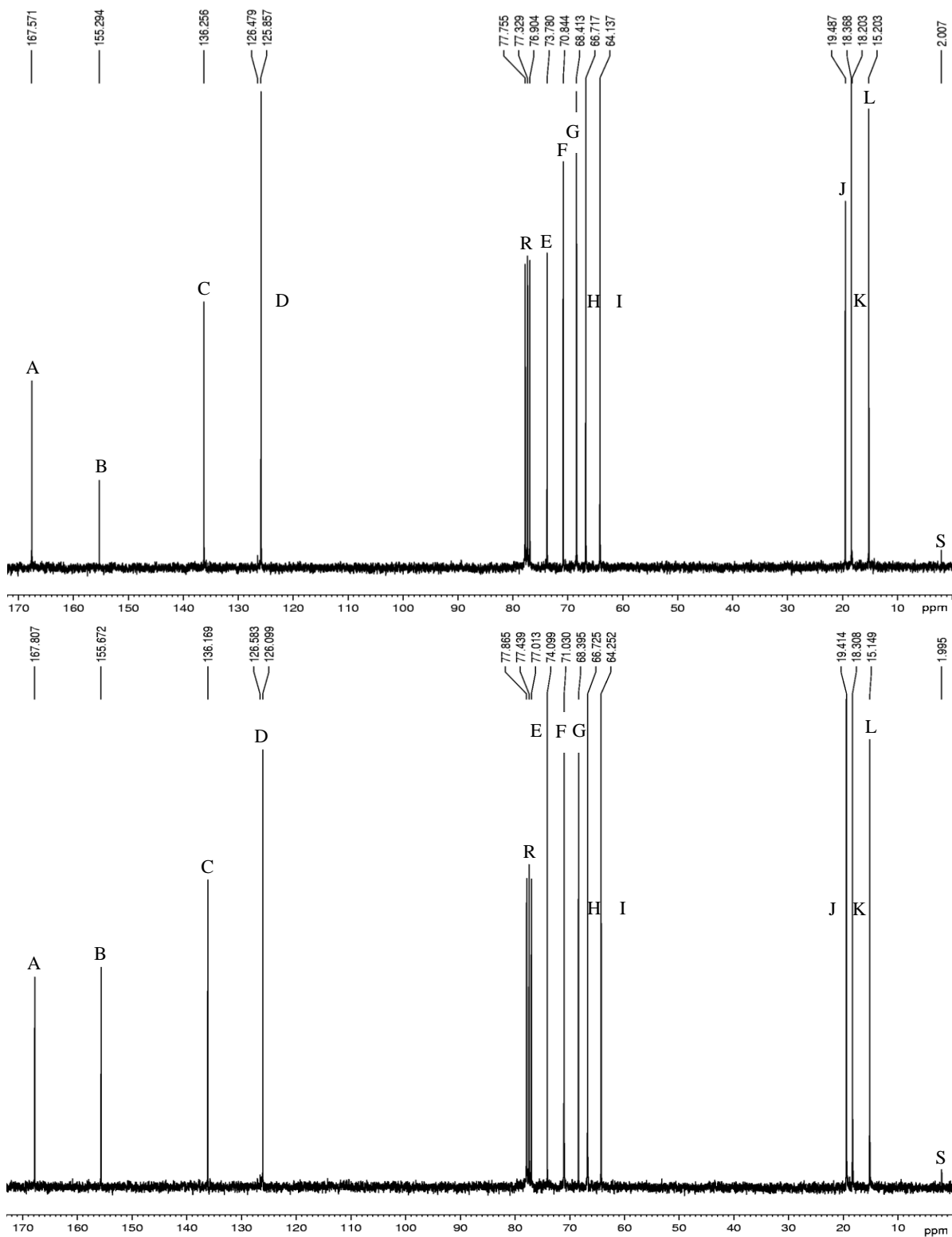
Na obrázku 23 je ^{13}C NMR spektrum vzorku 3 – HDFDMA.



Obr. 23: ^{13}C NMR spektrum **HDFDMA** (vzorek 3) v $\text{CDCl}_3/\text{HMDSO}$. A-G – HDFDMA; R – rozpouštědlo. $\delta\Delta$: A = 1,1; B = 1,2; C = - 2,1; D = 2,5; E = - 0,5; F = - 0,9.

Singletové píky jsou A-C, E a G. Část spektra s označením D, ležící v rozsahu přibližně 105 až 125 ppm, je tvořena nejméně čtyřmi triplety (dělení 1:2:1) a pak několika dalšími multiplety, jež v tomto měřítku nebylo možné blíže rozlišit. Signál F tvoří málo rozlišený triplet (dělení 1:2:1). Pík rozpouštědla R je naopak jasný triplet (dělení 1:1:1). Pík HMDSO v tomto měřítku nevidíme.

Obrázek 24 představuje ^{13}C NMR spektrum směsných vzorků F5 a F13. Vzorek F13 má vyšší obsah 1,0 M roztoku LiClO_4 v PC.



Obr. 24: ^{13}C NMR spektrum vzorku **F5** (*nahoře*) a vzorku **F13** v $\text{CDCl}_3/\text{HMDSO}$. A, C, D, I a K – EGDMA; R – rozpouštědlo; A, C, D, G, H, K a L – EOEMA; A, C, D a K – HFDMA; B, E, F a J – PC; S – HMDSO. $\delta\Delta$ *nahoře*: A = ?; B = - 0,3; C = 0,2; D = - 1,9; E = 0,2; F = 0,2; G = 1,1; H = - 0,2; I = - 1,6; J = - 0,5; K = - 1,4; L = - 0,2. $\delta\Delta$ *dole*: A = ?; B = - 0,7; C = 0,3; D = - 2,1; E = - 0,1; F = 0,0; G = 1,1; H = - 0,2; I = - 1,8; J = - 0,4; K = - 1,3; L = - 0,1.

V obrázku 24 můžeme vidět, že všechny píky jsou singletové. Jedinou výjimku tvoří pík rozpouštědla R, jež je rozštěpen do tripletu (dělení 1:1:1).

6 DISKUSE

Porovnáním naměřeného protonového spektra **vzorku 1 (EGDMA)**; viz obrázek 15) s příslušnými píky v souvisejícím predikovaném spektru (obrázek 13 a v příloze obrázek 28) lze s jistotou říci, že se jedná o sloučeninu dané struktury. To potvrzuje i srovnání uhlíkového predikovaného spektra (obrázek 20 a v příloze obrázek 32) se spektrem naměřeným (v příloze obrázek 36).

U většiny signálů protonů došlo ke změně chemického posunu – nejvíce u piků B ($\Delta\delta = 0,33$ ppm; vodíky z $=\text{CH}_2$ skupiny a to pouze ty, jež jsou prostorově bližší $=\text{O}$ náležejícího totožné methakrylátové skupině) a C ($\Delta\delta = 0,18$ ppm; vodíky ethylenové části). Z toho vyplývá, že dochází k dipól-dipólové interakci mezi vázanými kyslíky a molekulami CDCl_3 . Tímto způsobem jsou molekuly EGDMA solvatovány rozpouštědlem a začleněny do roztoku. Stejný příběh lze vyčíst i ze srovnání příslušných signálů v uhlíkových spektrech. Navíc z největších změn oproti predikci u piků C ($\Delta\delta = -2,0$; uhlíky v $=\text{CH}_2$ skupinách) a E ($\Delta\delta = -0,8$; uhlíky v $-\text{CH}_3$ skupinách) lze ještě připustit možnost interakce mezi parciálně kladně nabitým uhlíkem skupin $=\text{C}=\text{O}$ a parciálně záporně nabitými chlory v CDCl_3 , pokud to sterické efekty dovolí. V opačném případě by se stále jednalo o vliv uhlíku v CDCl_3 solvatující blízký $-\text{O}-$ nebo $=\text{O}$ kyslík.

Po srovnání patřičných signálů v protonových spektrech **vzorku 2 (EOEMA)**; viz obrázky 13 a 16, popř. i v příloze obrázek 29) a v doplňku s porovnáním uhlíkových spekter (viz obrázky 20 a 22 a v příloze obrázek 33) byla potvrzena očekávaná struktura molekuly EOEMA. Pík s označením (4; 5) v uhlíkové predikci (obrázek 33 v příloze) byl rozlišen na dva signály a to na pík D (druhý uhlík ethylové části) a E (první uhlík ethylové části). Bud' k tomu došlo přímo vlivem interakcí mezi molekulami CDCl_3 a $-\text{CH}_2-$ skupinami ethylu, nebo nepřímo v důsledku interakce mezi CDCl_3 a blízkých $=\text{O}$ a $-\text{O}-$ skupin.

Největší rozdíly v chemických posunech od predikovaných hodnot v protonových spektrech byly u píku B ($\Delta\delta = 0,34$ ppm; vodík $=\text{CH}_2$ skupiny a to ten, který je v prostoru blíže kyslíku $=\text{O}$ z methakrylátové části) a C ($\Delta\delta = 0,23$ ppm; oba vodíky prvního uhlíku ethylenové části). U spekter uhlíků se nejvíce odchylovali od predikce píky F ($\Delta\delta = 2,5$ ppm; první uhlík 2-ethoxylové části) a E ($\Delta\delta = 1,9$ ppm). Rozdíly byly zřejmě způsobeny ne vazebnými interakcemi daných částí molekul EOEMA s molekulami CDCl_3 .

Vzájemnou konfrontací příslušných predikovaných a změřených spekter obou typů (^1H a ^{13}C) u **vzorku 3 (HDFDMA)**; viz obrázky 13, 17, 20 a 23, popř. i obrázky 30 a 34 v příloze) byla potvrzena předpokládaná struktura molekuly HDFDMA.

V protonových spektrech vykazovaly nejvyšší odchylku v hodnotě chemického posunu oproti predikci píky B ($\Delta\delta = 0,22$ ppm; jedná se vodík z $=\text{CH}_2$ skupiny, který je prostorově bližší kyslíku $=\text{O}$ z methakrylátové části) a D ($\Delta\delta = -0,18$ ppm; vodíky z druhého uhlíku heptadekafluorodecyly), v uhlíkových spektrech se jednalo o píky D ($\Delta\delta = 2,5$ ppm; první uhlík heptadekafluorodecyly) a C ($\Delta\delta = -2,1$ ppm; uhlík z $=\text{CH}_2$ skupiny z methakrylátové části). Molekuly rozpouštědla tedy měly největší vliv v blízkosti kyslíků $=\text{O}$ i $-\text{O}-\text{O}$ a to na zmíněných uhlících.

Srovnáním náležejících signálů v protonových a uhlíkových predikovaných i naměřených spektrech **vzorků 4 a 5 (1,0 M LiClO₄ v PC a čistý PC; viz obrázky 13, 18, 20 a v příloze obrázky 31, 35, 37 a 38)** lze říci, že předpokládaná struktura propylen-karbonátu byla správná. Nicméně se vyskytl v naměřených ¹H spektrech PC zajímavý fenomén – v predikci původně jediný signál chemicky rovnocenných vodíků z $-\text{CH}_2-$ skupiny z PC se nově rozlišil do dvou tripletů. Zřejmým důvodem je *R/S* stereoizomerie na sousedním uhlíku C2^c vyskytující se buď přirozeně již u čistého PC, nebo až po solvataci blízkého kyslíku molekulami CDCl₃ a působením vzájemných repulzních elektrostatických sil. Ať tak či tak, chemický posun vodíku nacházejícího se na stejné straně jako $-\text{CH}_3$ skupina bude vždy nepatrně vyšší (rezonanční frekvence bude totiž nižší) než vodíku na opačné straně, protože bude magneticky více stíněný (vliv vodíků blízké $-\text{CH}_3$ skupiny)⁷.

Nejvyšší odchylky chemických posunů v ¹H spektrech oproti predikci byly (a) u vzorku 4 u píků B ($\Delta\delta = -0,61$ ppm; vodík z $-\text{CH}_2-$ skupiny a to ten, který je prostorově na stejné straně jako $-\text{CH}_3$ skupina) a A ($\Delta\delta = -0,13$ ppm; signál vodíku vázaného na uhlík C2), (b) u vzorku 5 se jedná prakticky jen o pík B ($\Delta\delta = -0,55$ ppm; uhlík C2), v případě uhlíkových spekter pak (i) u vzorku 4 u píku A ($\Delta\delta = -1,1$ ppm; uhlík skupiny $=\text{C}=\text{O}$) a (ii) u vzorku 5 rovněž o pík A ($\Delta\delta = -0,6$ ppm). Z toho lze usoudit, že ačkoliv opět hrají roli nevazebné interakce mezi PC a CDCl₃, ionty soli přispívají značným dílem. Chloristanový anion je v PC solvatován patrně především interakcí s parciálně velmi kladně nabitým uhlíkem ze skupiny $=\text{C}=\text{O}$ v molekule PC (uhlík C4). Lithný kationt naopak pomocí interakce s kyslíkem této skupiny a možná (zároveň) i s kyslíky etherových skupin¹³.

Při porovnání protonového predikovaného spektra směsi (viz obrázek 13) se spektry obou směsných **vzorků F5 a F13** (obrázek 19) jsou na první pohled patrné značné rozdíly. Nejnápadnější je změna píku [6] teoretického spektra, který se nově rozštěpil a spojil s píkem [1] do tripletu signálu s označením E (jedná se signál vodíků těch $-\text{CH}_2$ skupin v molekulách EGDMA a EOEMA, na které je napojen methakrylát). Konfrontací s dalšími

^c Číslování uhlíků je pro účely diskuse stejné jako v obrázku 35 v příloze; neřídí se pravidly IUPAC.

spektry (viz obrázky 15, 20, v příloze obrázky 28 a 36) je zřejmé, že toto štěpení nemohlo být způsobeno interakcí ani s molekulami rozpouštědla, ani ničím jiným než malými a kladně nabitými ionty soli, tedy Li^+ . Pravděpodobně sterické příčiny a odpuzivé elektrostatické interakce ve značné míře zabraňují vstupu objemného chloristanového aniontu do prostoru hlavního uhlíkového řetězce.

Další nápadnou změnou je rozštěpení píku [11] do signálů s označením D a F patřící vodíkům $-\text{CH}_2$ skupiny v PC. Motiv je stále stejný a byl vysvětlen v předchozích odstavcích.

V protonových spektrech vzorků F5 a F13 (viz obrázek 19) prakticky úplně zmizely některé signály z HDFDMA – a to pík [13] a pík [12], po kterém ve změřených spektrech zůstala jen slabá stopa (nacházející se mezi signály D a E) – pravděpodobně pro poměrně nízký obsah HDFDMA u obou vzorků (viz tabulka II).

Naměřená uhlíková spektra vzorků F5 a F13 a související teoretické směsné spektrum se taktéž již od pohledu lišila (viz obrázky 20 a 24). Vymizely píky (23) a (24) (signály prvního a druhého uhlíku heptadekafluorodecyly) spolu s většinou signálů uhlíků fluorovaného řetězce v HDFDMA – pravděpodobně splynuly se signálem šumu – a píky (27) a (3;6;13) se sloučily do signálu A (uhlíky z $=\text{C}=\text{O}$ skupiny v methakrylátových částech molekul).

Největší změny chemických posunů při vzájemném srovnání signálů v protonových spektrech vzorků F5 a F13 (viz obrázek 19) byly mezi píky C ($\Delta\delta_{\text{F5/F13}} = 0,04$ ppm; vodík z CH skupiny v PC) a D ($\Delta\delta_{\text{F5/F13}} = 0,03$ ppm; vodík z $-\text{CH}_2$ skupiny PC), při srovnání uhlíkových spekter F5 a F13 (viz obrázek 24) pak u signálů B ($\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{, F5/F13}} = 0,4$ ppm; uhlík z $=\text{C}=\text{O}$ skupiny v PC) a E ($\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{, F5/F13}} = 0,3$ ppm; uhlík z CH skupiny v PC). Nejzásadnější změna interakcí tedy nastala u molekul PC a to na uhlících C2 a C4 (při srovnání PC/ LiClO_4 v PC se jednalo o uhlíky C3 a C4, jak bylo diskutováno dříve). Jelikož se v závislosti na změně obsahu roztoku LiClO_4/PC ve vzorku mění chemický posun na uhlíku C4, mělo by platit, že právě na tomto uhlíku dochází k interakci s Li^+ a/nebo chloristanovým aniontem. Z naměřených dat, která navíc mohla být blíže nespecifikovaným způsobem ovlivněna rozpouštědlem pro NMR (CDCl_3), však není možné s jistotou určit přesnou příčinu změny mezi C2/C3. Nicméně interakce mezi ionty Li^+ a kyslíkovými atomy jsou obecně žádoucí, protože zvyšuje jejich pohyblivost.³

V uhlíkových spektrech (jmenovitě obrázky 22-24 a v příloze obrázky 36 a 37) jsou patrné poměrně silné a nepravidelné **signály šumu**. Příčinou těchto někdy až relativně mohutných signálů je obecně malá citlivost měření ^{13}C způsobená nízkým izotopovým zastoupením těchto jader (jen přibližně 1 % z přirozeně se vyskytujícího uhlíku je izotop ^{13}C) a jejich relativně nízkým magnetogyrickým poměrem. Signál je proto slabší a poměr

S/N (signál/šum) se tak stává výrazně nižší. Tento problém se v praxi řeší několikanásobným sběrem dat a jejich sečtením. Zvýšení počtu skenů navýší poměr S/N, ale značně prodlouží dobu měření – z minut typických pro měření protonů na hodiny i desítky hodin pro uhlíky.^{7,9}

Opakem v **citlivosti měření** jsou spektra ^1H (viz obrázky 15-19). Izotop ^1H je v přírodním vodíku zastoupen takřka ze 100 % a má ve srovnání s ^{13}C téměř čtyřnásobně vyšší magnetogyrický poměr. I u nich je ale zapotřebí data sčítat.⁷

Ke změření jednoho z protonových spekter zde postačovalo 16 skenů, naproti tomu jedno uhlíkové spektrum si vyžádalo stovky až tisíce skenů. Např. ^{13}C spektrum HDFDMA na obrázku 23 o velice nízkém poměru S/N bylo získáno jen 265 skeny, naopak spektrum PC na obrázku 38 o naopak (značně) vysokém poměru S/N je součtem dat ze 4916 skenů.

Z teorie o magnetických vlastnostech jádra a jaderné rezonanci v NMR vyplývá, že u žádného ^1H NMR spektra by neměl být pozorován **pík rozpouštědla** CDCl_3 – tyto molekuly totiž neobsahují ani jedno jádro lehkého vodíku a navíc rezonanční frekvence deuteria a ^1H se značně liší. Přesto v obrázcích 15-19 identifikujeme u všech těchto spekter při chemickém posunu v rozmezí cca 7,2-7,6 ppm neznámý pík. Jelikož deuterované rozpouštědlo reálně obsahuje stále okolo 0,2 % molekul CHCl_3 a protonová spektra jsou velmi citlivá na změnu chemického okolí jader ^1H , je rozumné předpokládat, že neznámé píky pocházejí právě odtud. Tento předpoklad potvrzují dostupné zdroje uvádějící hodnotu $\delta = 7,24\text{-}7,26$ ppm pro vodík ^1H v molekule CHCl_3 .^{6,9,11,45,58}

Signál rozpouštědla je vzhledem k přítomnosti uhlíkových atomů ve struktuře jeho molekul naopak očekáván u ^{13}C NMR spekter. V obrázcích 22-24 a v příloze v obrázcích 36-38 se nachází v rozsahu 77,0-78,0 ppm. Typická hodnota chemického posunu CDCl_3 v ^{13}C NMR spektru je podle literatury 77,23 ppm. Zajímavým fenoménem je ale samotný triplet. Příčinou štěpení jsou spin-spinové interakce ^{13}C -D, které širokopásmový dekaplink protonů neodstraní. Interakcí jednoho spinu s $I = \frac{1}{2}$ (^{13}C) s jedním spinem s $I = 1$ (deuterium). Takto vzniklý triplet bude mít štěpení 1:1:1.^{9,58,64}

Jiné než singletové signály v ^{13}C spektru poskytovaly i některé z 8 koncových uhlíků v hexadekafluorodecylovém substituentu v molekule HDFDMA (viz oblast D na obrázku 23). Tato oblast je složená z nejméně 4 skupin tripletů a několika dalších multipletů. Zřejmou příčinou štěpení jsou spin-spinové interakce uhlík-fluor. Tyto interakce rovněž nejsou odstraněny širokopásmovým dekaplinkem protonů. Interakcí dvou spinů s $I = \frac{1}{2}$ (^{13}C - ^{19}F) vznikne triplet se štěpením 1:2:1. Ke spin-spinové interakci mezi ^{13}C - ^{13}C z principu sice

dochází, nicméně izotopové zastoupení ^{13}C je relativně nízké a pravděpodobnost, že spolu sousedí dva a více uhlíků ^{13}C je z tohoto důvodu nízká ($< 0,01\%$).^{9,58,64}

Píky N v obrázku 18 jsou jediné neočekávané a přesto natolik intenzivní signály, že svou intenzitou převýšili signál použitého standardu. Srovnáním s obrázkem predikovaného ^1H NMR spektra směsi (viz obrázek 13) nebo čistého PC (v příloze viz obrázek 31) je zřejmé, že píky N nepochází od žádné z přítomných struktur (tzn. PC, CDCl_3 či HMDSO) a ani nevznikly odštěpením blízkých signálů. O jejich zdroji můžeme tedy jen spekulovat, srovnáme-li však vzájemné posuny píků N v obrázku 18, hodnota chemického posunu je vyšší o více než jednotku ppm v prostředí obsahujícím vedle PC souběžně i LiClO_4 . Odtud lze předpokládat, že poloha signálu N ve spektru je závislá na prostředí, pravděpodobně jeho polaritě. Nejvýraznějším kandidátem je voda. Vodní pík má poměrně značnou variabilitu v chemickém posunu a jeho hodnota je notně závislá právě na polaritě prostředí. Např. při měření v CDCl_3 nalezneme v ^1H spektru píky vody při $1,56\text{ ppm}^{61}$, naproti tomu v polárnějším prostředí v HDO až při $4,7\text{--}4,8\text{ ppm}^{9,58}$. Přítomnost PC v CDCl_3 zvýší celkovou polaritu směsi (ve srovnání se samotným CDCl_3) resp. bude mít příznivý vliv na velikost nevazebných interakcí (vzhledem k 3 kyslíkům v molekule PC). Přídavek LiClO_4 následně zvýší polaritu prostředí ještě více, ale ne natolik, aby se vyrovnala polaritě v HDO. Tím se vysvětlují hodnoty změřeného vodního píku ($\delta = 2,385$ a $3,358\text{ ppm}$). Kontaminace vodou mohla přijít i navzdory práci v suchém prostředí ze vzdušné vlhkosti během manipulace. Obzvláště Li^+ je značně hygroskopický¹⁴.

Plochy píků v protonovém spektru vzorků F5 a F13 (viz obrázek 19) nejsou z hlediska určení počtu vodíků ve skupině příliš směrodatné. U směsi za těchto podmínek měření nejsme schopni říci počet chemicky ekvivalentních vodíků vázaných v dané skupině. Nicméně za definovaných podmínek by bylo možné dát do korelace plochu píku s obsahem složky ve směsi (kvantitativní analýza).¹¹ Jistou závislost lze ale přesto pozorovat. Podělíme-li plochu píku J v dolní části téhož obrázku ($4,627$) plochou píku J v horní části obrázku ($2,028$), získaný koeficient ($2,282$) je velmi blízký poměru mezi hodnotami v dolním a horním řádku sloupce $1,0\text{ M LiClO}_4$ v PC v tabulce III ($2,338$). Poslední zmiňovaný poměr je navíc zatížen chybou způsobenou (nejen) obsahem molekul LiClO_4 .

7 ZÁVĚR

Na základě získaných výsledků bylo zjištěno:

- **struktury** jednotlivých sledovaných složek (tj. EGDMA, EOEMA, HDFDMA a PC):
 - *pro přípravu kapalně smíšeného gelového polyelektrolytu byly v souladu s očekávanou strukturou,*
 - *na vstupu byly shodné s příslušnými strukturami složek ve směsných vzorcích na výstupu – nedošlo k samovolné polymeraci směsi nebo jiné chemické reakci,*
- použitý **deuteriochloroform** (rozpuštědlo v NMR) zapříčinil minoritní změny chemických posunů takřka všech signálů v ^1H i v ^{13}C NMR naměřených spektrech. Na základě těchto změn bylo zjištěno, že všechny dílčí sledované složky jsou solvatovány rozpouštědlem prostřednictvím ne vazebných dipól-dipólových interakcí především mezi kyslíky ($-\text{O}-$ i $=\text{O}$) a parciálně notně nabitým deuteriem v CDCl_3 a specificky pak u:
 - *EGDMA – s určitou probabilitou i prostřednictvím interakce C-Cl mezi uhlíkem z C=O skupin a molekulami CDCl_3 ,*
 - *EOEMA – interakcí mezi $-\text{CH}_2-$ skupinami a parciálně záporně nabitým Cl z CDCl_3 ,*
 - *HDFDMA – (interakcí mezi fluory a molekulami CDCl_3^{d}),*
 - *PC – (viz EGDMA),*
- **ve struktuře propylen-karbonátu** se na uhlíku s navázanou $-\text{CH}_3$ skupinou objevila **R/S stereoizomerie**, jejímž vlivem došlo k vzájemnému chemickému (a tedy i rezonančnímu) rozlišení vodíků sousední $-\text{CH}_2-$ skupiny,
- **nevazebné interakce iontů soli:**
 - *se v roztoku obsahující PC odehrávají mezi Li^+ ionty a kyslíky v PC a mezi chloristanovým aniontem a uhlíkem z $=\text{C}=\text{O}$ skupiny v molekule PC,*
 - *probíhají u směsných vzorků prakticky výlučně na propylen-karbonátu a to právě tak silně, že tento jev bude mít u gelového polyelektrolytu pravděpodobně pozitivní dopad na mobilitu lithného kationtu,*
- **FT-NMR spektroskopie** je v současnosti velmi citlivou metodou (viz vodník pík či zbytkové píky rozpouštědla v ^1H NMR spektru – CHCl_3), kterou lze v případě nutnosti použít i ke kvantitativní analýze (viz poslední odstavec diskuse).

Protože CDCl_3 použitý v podobě vnitřního locku ovlivnil rezonanční frekvence většiny signálů vzorku, pro analýzu rozsahu interakcí by se s velkou pravděpodobností osvědčilo

^dNepozorováno ve spektrech, nicméně lze z charakteru fluoru předpokládat (z jeho vysoké elektronegativity).

užití CDCl_3 v podobě externího locku, kdy je deuterované rozpouštědlo umístěno do kapiláry ponořené v kyvetě, jež obsahuje měřený vzorek. Tím se eliminují interakce rozpouštědla s molekulami vzorku.

Navzdory velice pečlivému vyhodnocení a opodstatněnosti zjištěných poznatků, pro jednoznačné určení rozsahu (veškerých) interakcí, a případně i pro detailnější strukturní charakterizaci, by bylo zapotřebí proměřit spektra všech NMR aktivních izotopů ve vzorku (tj. nejen ^1H , ^{13}C , ale i ^6Li , resp. ^7Li , a ^{19}F). Optimálně by bylo vhodné měřit i teplotní a koncentrační závislost a to pro nejrůznější kombinace použitých sloučenin (o charakterizaci pevné fáze GPE nemluvě). Toto pojetí by ale nejen dalece překročilo rámec požadavků kladených na tento typ práce, ale hlavně bylo by obzvláště náročně na instrumentaci i přístrojový čas. Ovšem pro detailní pochopení všech strukturních vlastností, určení rozsahu veškerých interakcí i porozumění dynamice systému je to v praxi často nevyhnutelné.

NMR spektroskopie je v mnoha aspektech nelehkou a nesmírně obsáhlou metodou, která v sobě spojuje prvky všech základních typů chemie – od analytické chemie, přes chemii anorganickou, fyzikální, organickou až po biochemii. Vykoupení z komplexnosti a náročnosti této metody je možno nalézt nejen v hloubce získatelného porozumění struktuře a molekulárním interakcím, ale i dynamice nejrůznějších systémů. Zejména pro vyšetřování struktury i interakcí v kapalně fázi nepolymerizovaných gelů a v rozsahu této práce se NMR spektroskopie jeví jako mocný nástroj. Navíc je NMR úžasným svědectvím funkčnosti kvantové mechaniky. Věnovat NMR spektroskopii menší pozornost, než jak bylo prezentováno za celou tuto práci, či dokonce vůbec žádnou, by proto bylo bezmála trestuhodné.

8 REFERENCE

1. TRIPATHI, S. K., ASHISH, G., JAIN, A. a KUMARI, M. *Indian J. Pure Appl. Phys.* **2013**, *51*, 358-361.
2. ARMAND, M. B., BRUCE, P. G., FORSYTH, M., SCROSATI, B. a WIECZOREK, W. Polymer Electrolytes. V *Energy Materials*, BRUCE, D. W., O'HARE, D. a WALTON, R. I., Eds. John Wiley & Sons, Ltd: **2011**.
3. REITER, J., MICHÁLEK, J., PŘÁDNÝ, M., CHMELÍKOVÁ, D. a ŠIRC, J. *Chem. Listy* **2009**, *103*, 832-838.
4. ABBRENT, S., KRÍŽ, J. a MICHÁLEK, J. *ECS Trans.* **2012**, *40*(1), 45-52.
5. BRUS, J. *Chem. Listy* **2005**, *99*, 99-108.
6. BOVEY, F. A. a MIRAU, P. A. *NMR of Polymers*. Academic Press: San Diego, **1996**.
7. MIRAU, P. A. *A Practical Guide to Understanding the NMR of Polymers*. John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, USA, **2005**.
8. BRUS, J. a KRÍŽ, J. *Chem. Listy* **2007**, *101*, 122-130.
9. FRIEBOLIN, H. *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*. WILEY-VCH Verlag GmbH: Darmstadt, Germany, **1998**.
10. ATKINS, P. a PAULA, J. D. *Fyzikální chemie*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Praha, **2013**.
11. HÁJEK, M. *Kvantitativní FT NMR spektroskopie v chemické praxi*. Academia: Praha, **1989**.
12. BLÜMICH, B. *Essential NMR*. Springer: Berlin Heidelberg, Germany, **2005**.
13. SEQUEIRA, C. a SANTOS, D. *Polymer Electrolytes*. Woodhead Publishing: Cambridge, **2010**.
14. ABBRENT, S. Lithium Ion Interactions in Polymer Gel Electrolytes - Effect on Structure, Dynamics and Morphology. Ekonomikum, Uppsala; Uppsala, **2000**.
15. RADEVA, T. *Physical Chemistry of Polyelectrolytes*. Marcel Dekker, Inc.: New York, **2001**.
16. NOTO, V. D., LAVINA, S., GIFFIN, G. A., NEGRO, E. a SCROSATI, B. *Electroch. Acta* **2011**, *57*, 4-13.
17. FENTON, D. E., PARKER, J. M. a WRIGHT, P. V. *Polymer* **1973**, *14*(10), 589.
18. REITER, J., VONDRÁK, J. a VELICKÁ, J., MIČKA, Z. *Chem. Listy* **2006**, *100*, 133-139.
19. PARK, M. J., CHOI, I., HONG, J. a KIM, O. J. *Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129*, 2363-2376.
20. KIL, E. H., CHOI, K. H., HA, H. J., XU, S., ROGERS, J. A., KIM, M. R., LEE, Y. G., KIM, K. M., CHO, K. Y. a LEE, S. Y. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1395-1400.
21. SHIN, J. H., KIM, K. W., AHN, H. J. a AHN, J. H. *Mater. Sci. Eng. B* **2002**, *95*, 148-156.
22. ZHAO, Y., ZHANG, Y., GOSSELINK, D., DOAN, T. N. L., SADHU, M., CHEANG, H.-J. a CHEN, P. *Membranes* **2012**, *2*, 553-564.
23. CHEW, K. W., NG, T. C. a HOW, Z. H. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, *8*, 6354-6364.
24. DUCHÁČEK, V. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. VŠCHT Praha: Praha, **2006**.
25. NICHOLSON, J. W. *The Chemistry of Polymers*. The Royal Society of Chemistry: Great Britain, **2012**.
26. ABBRENT, S. a GREENBAUM, S. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2013**, *18*, 228-244.
27. EDA, M., KAWAGUCHI, Y., SASAKI, T., TAKEBE, Y. a YOKOKOJI, O. *Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd.* **2004**, *54*, 41-48.
28. DROBNY, J. G. *Technology of Fluoropolymers*. CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC: **2009**.
29. ISKEN, P., WINTER, M., PASSERINI, S. a LEX-BALDUCCI, A. *J. Power Sources* **2013**, *225*, 157-162.
30. SCHAEFER, J. L., LU, Y., MOGANTY, S. S., AGARWAL, P., JAYAPRAKASH, N. a ARCHER, L. A. *Appl. Nanosci.* **2012**, *2*, 91-109.
31. GOODENOUGH, J. B. a KIM, Y. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587-603.
32. HEKERLE, V. a VONDRÁK, J. *Polymer Gel Electrolytes*; VUT Brno: Brno, **2004**; str. 160-162.
33. JURSIK, F. *Anorganická chemie kovů*. VŠCHT Praha: Praha, **2002**.
34. ZAINOL, N. H., SAMIN, S. M., OTHMAN, L., MD ISA, K. B., CHONG, W. G. a OSMAN, Z. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, *8*, 3602-3614.
35. PURCELL, E. M., TORREY, H. C. a POUND, R. V. *Phys. Rev.* **1945**, *69*, 37-38.

36. **BRUKER.** *Literature Room - Superconductor Wire Products.* [Online] **2013.** [Citováno: 26. srpen 2013.] Dostupné z: http://www.bruker.com/products/superconductors-and-metal-composite-materials/literature/literature-room.html?eID=dam_frontend_push&stream=1&docID=55671.
37. **BERRY, M. V. a GEIM, A. K.** *Eur. J. Phys.* **1997**, *18*, 307-313.
38. **STERN, O. Z.** *Phys.* **1921**, *7*, 249-253.
39. **RABI, I. I., ZACHARIAS, J. R., MILLMAN, S. a KUSCH, P.** *Phys. Rev.* **1938**, *53*, 318.
40. **BLOCH, F., HANSEN, W. W. a PACKARD, M.** *Phys. Rev.* **1946**, *70*, 474-489.
41. **BRINKMANN, A.** Dipolar Recoupling in Magic-Angle-Spinning Nuclear Magnetic Resonance. Stockholm University, Stockholm, **2001**.
42. **BUDĚŠÍNSKÝ, M., KOUDELKA, J., PODLAHA, J., STIBOR, I., ŠTRAUCH, B. a UBIK, K.** *Spektroskopické metody po 10 letech.* Místní pobočka ČSVTS ÚOCHB ČSAV a Ústav organické chemie a biochemie ČSAV: Praha, **1991**.
43. **KOBERA, L., URBANOVÁ, M. a BRUS, J.** *Chem. Listy* **2012**, *106*, 802-808.
44. **VÖGELI, B.** *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2014**, *78*, 1-46.
45. **BUDĚŠÍNSKÝ, M.** Krátký kurz NMR spektroskopie. Ústav chemie přírodních látek, FPBT - VŠCHT Praha. [Online] **2003.** [Citováno: 31. leden 2014.] Dostupné z: <http://www.vscht.cz/lam/new/NMR-kurs%20dohromady.pdf>.
46. **YAMAZAWA, A., IKURA, T., SHINO, A., DATE, Y. a KIKUCHI, J.** *Molecules* **2013**, *18*, 9021-9033.
47. **LÓPEZ-CEBRAL, R., MARTÍN-PASTOR, M., SEIJO, B. a SANCHEZ, A.** *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2014**, *79*, 1-13.
48. **OXENOID, K. a CHOU, J. J.** *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2013**, *23*, 547-554.
49. **BÖHM, S. a SMRČKOVÁ-VOLTROVÁ, S.** *Strukturní analýza organických sloučenin.* VŠCHT: Praha, **1995**.
50. **LAMBERT, J. B. a MAZZOLA, E. P.** *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy - an Introduction to Principles, Applications, and Experimental Methods.* Pearson Education Inc.: New Jersey, **2004**.
51. **ZERBE, O.** Lecture Course: Nmr Spectroscopy. *Homepage Oliver Zerbe, University of Zürich - Institute of Organic Chemistry.* [Online]. [Citováno: 5. březen 2014.] Dostupné z: www.chem.uzh.ch/zerbe/NMR.pdf.
52. **JACOBSEN, N. E.** *NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology.* John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, USA, **2007**.
53. **SETTLE, F. A.,** *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry.* Prentice Hall PTR: New Jersey, **1997**.
54. **MCMURRY, J.** *Organic Chemistry.* Thomson Brooks/Cole: CA, **2008**.
55. **MACOMBER, R. S.** *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy.* John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1998**.
56. **HORE, P. J., JONES, J. A. a WIMPERIS, S.** *NMR: The Toolkit.* Oxford University Press: New York, **2005**.
57. **LEVIE, R. D.** *How to Use Excel(R) in Analytical Chemistry and in General Scientific Data Analysis.* Cambridge University Press: Cambridge, **2004**.
58. **MITCHELL, T. N. a COSTISELLA, B.** *NMR - from Spectra to Structures, an Experimental Approach.* Springer: Berlin, German, **2007**.
59. **SVOBODOVÁ, J.** Základní experimentální postupy NMR roztoků a kapalin. *Společná laboratoř NMR pevné fáze.* [Online] **2011.** [Citováno: 12. únor 2014.] Dostupné z: <http://www.imc.cas.cz/nmr/down/Kurs-NMR-Svobodova-zakladyLS.pdf>.
60. **RICHARDS, S. A. a HOLLERTON, J. C.** *Essential Practical NMR for Organic Chemistry.* John Wiley & Sons: Singapore, **2011**.
61. **FULMER, G. R., MILLER, A. J. M., SHERDEN, N. H., GOTTLIEB, H. E., NUDELMAN, A., STOLTZ, B. M., BERCAW, J. E. a GOLDBERG, K. I.** *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
62. **KEELER, J.** *Understanding NMR Spectroscopy.* John Wiley & Sons: **2005**.
63. **BARTHOLOMÉÜS, J., MONETTE, M., KUMAR, R., GROSCURTH, S. a LEBEL, H.,** The Resonance - the First Word in Magnetic Resonance News. V *Assisted NMR Data Interpretation in Synthetic Chemistry*, **2013**.
64. **SHAKA, A. J., KEELER, J., FRENKIEL, T. a FREEMAN, R. J.** *Magn. Reson.* **1982**, *52*, 335-338.

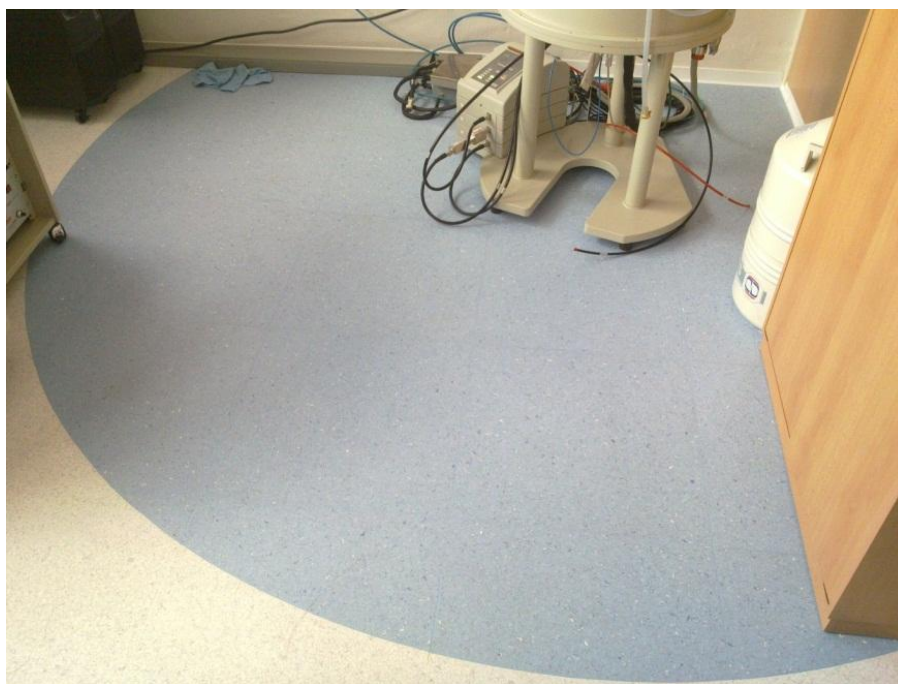
9 PŘÍLOHY



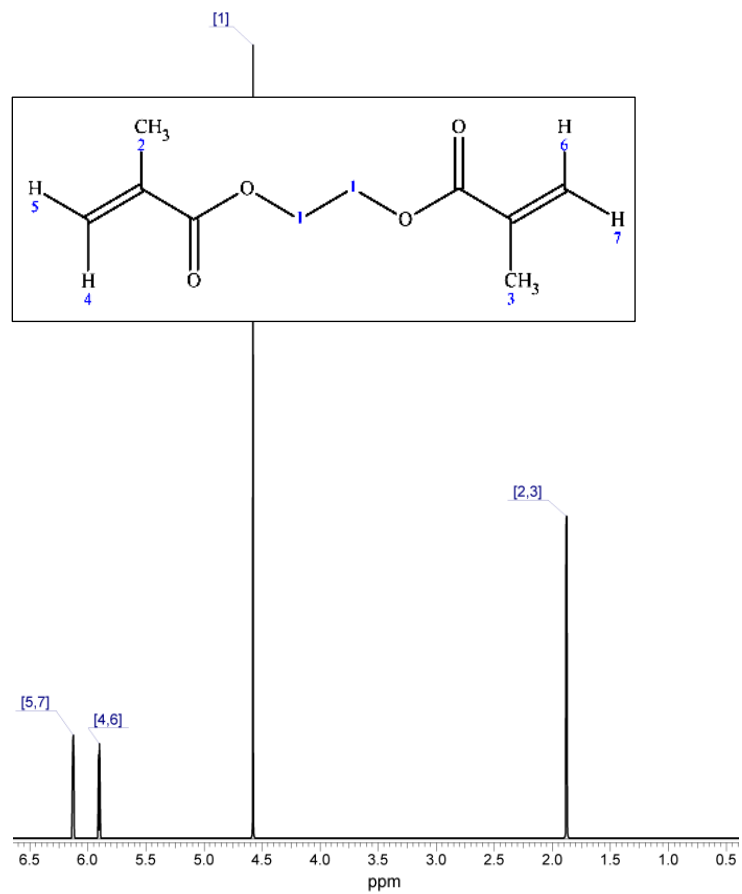
Obr. 25: Kyveta se vzorkem vsunutá do BB sondy.



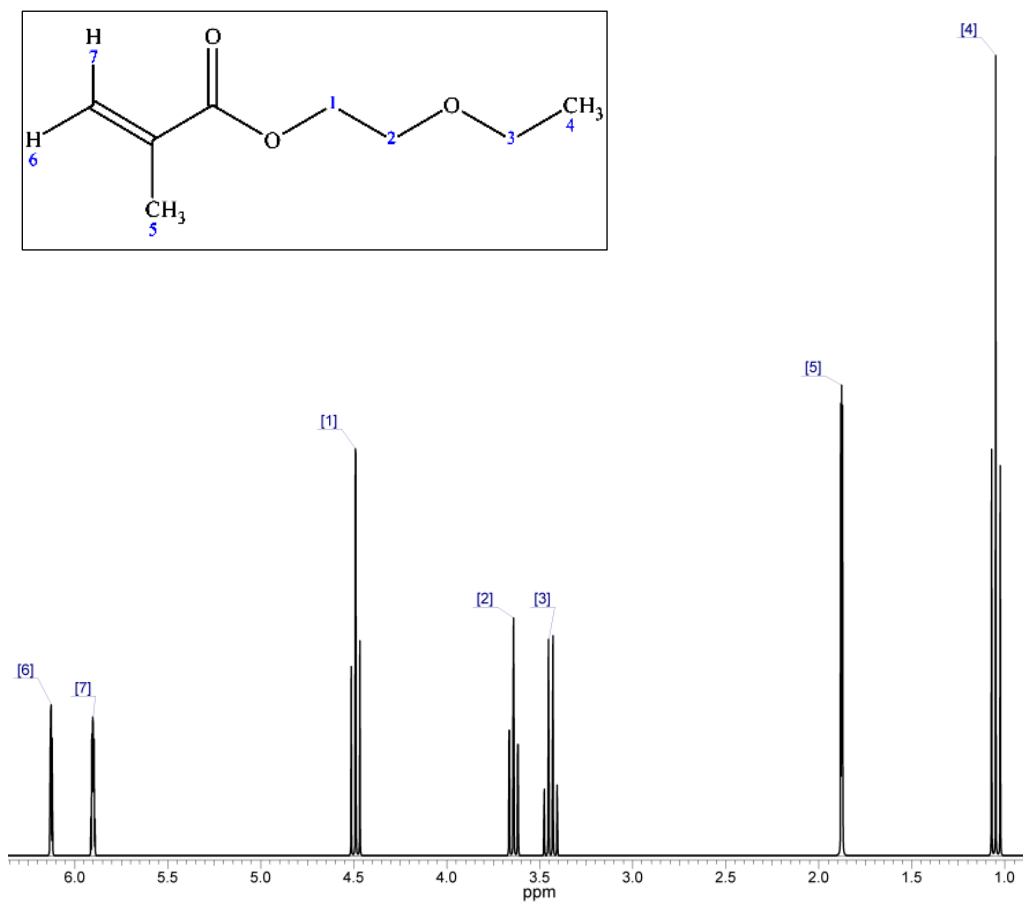
Obr. 26: 300 MHz NMR spektrometr s vsunutou sondou. V sondě je umístěna kyveta se vzorkem.



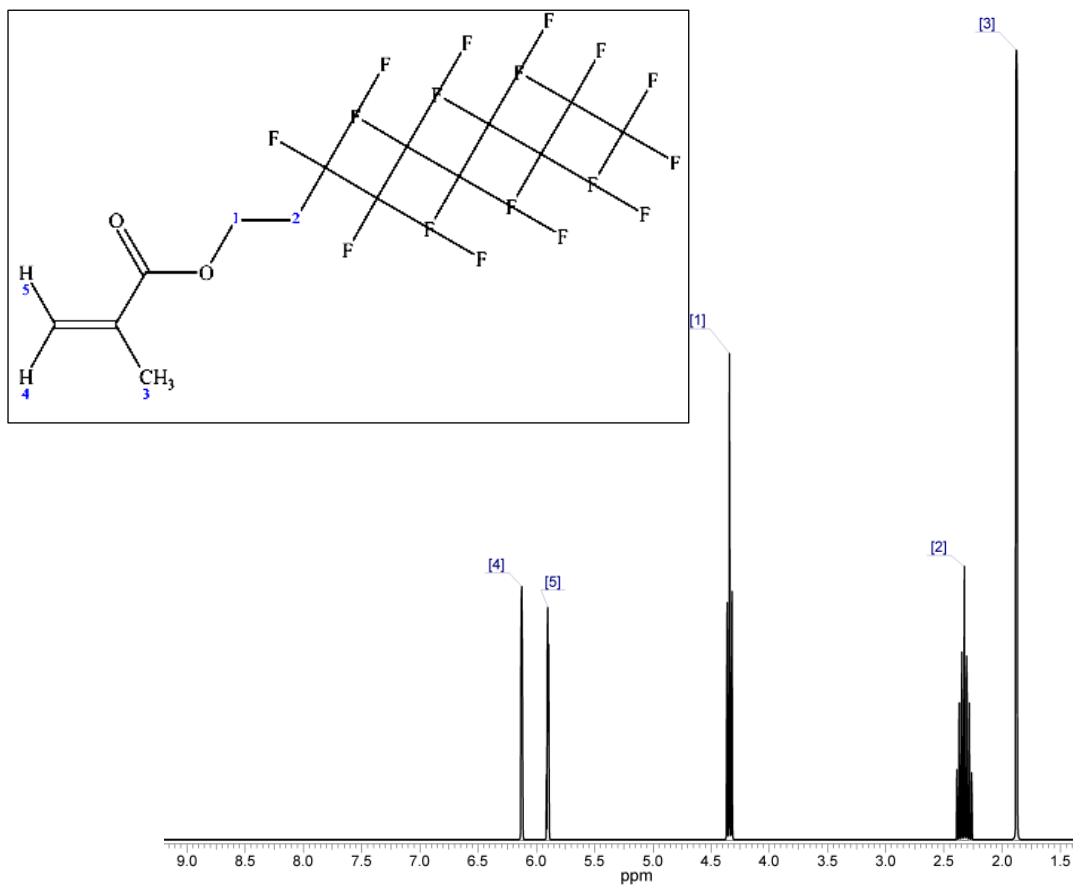
Obr. 27: Bezpečnostní zóna kolem NMR spektrometru (5 gauss).



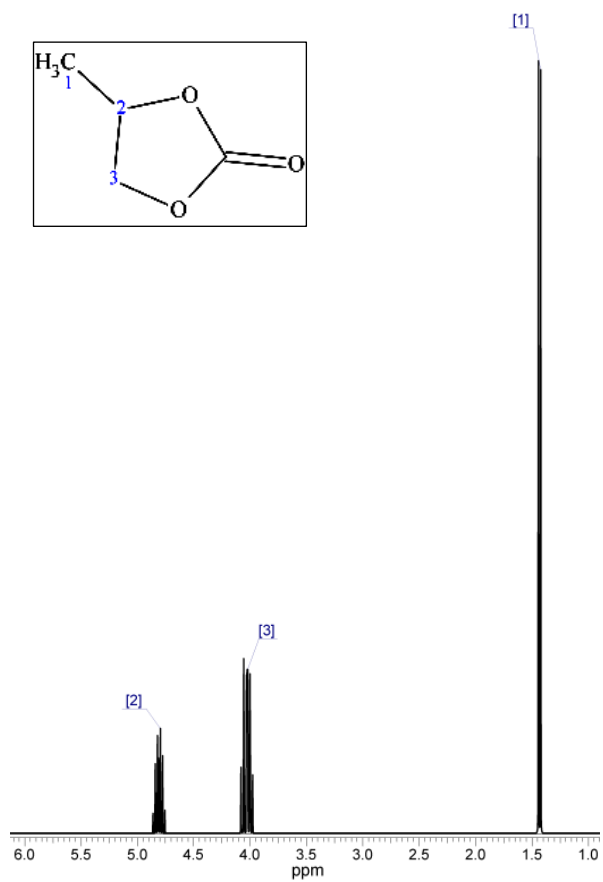
Obr. 28: Predikované ^1H NMR spektrum EGDMA.



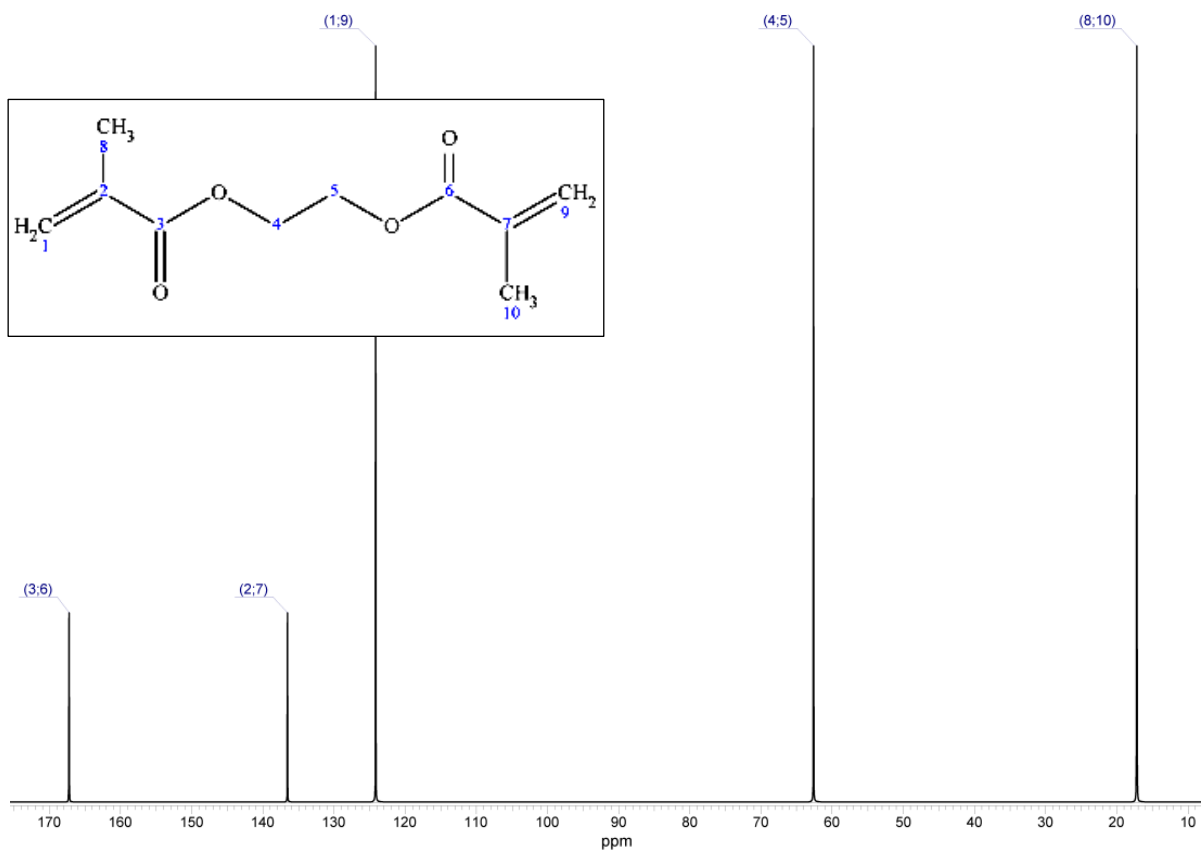
Obr. 29: Predikované ^1H NMR spektrum EOEMA.



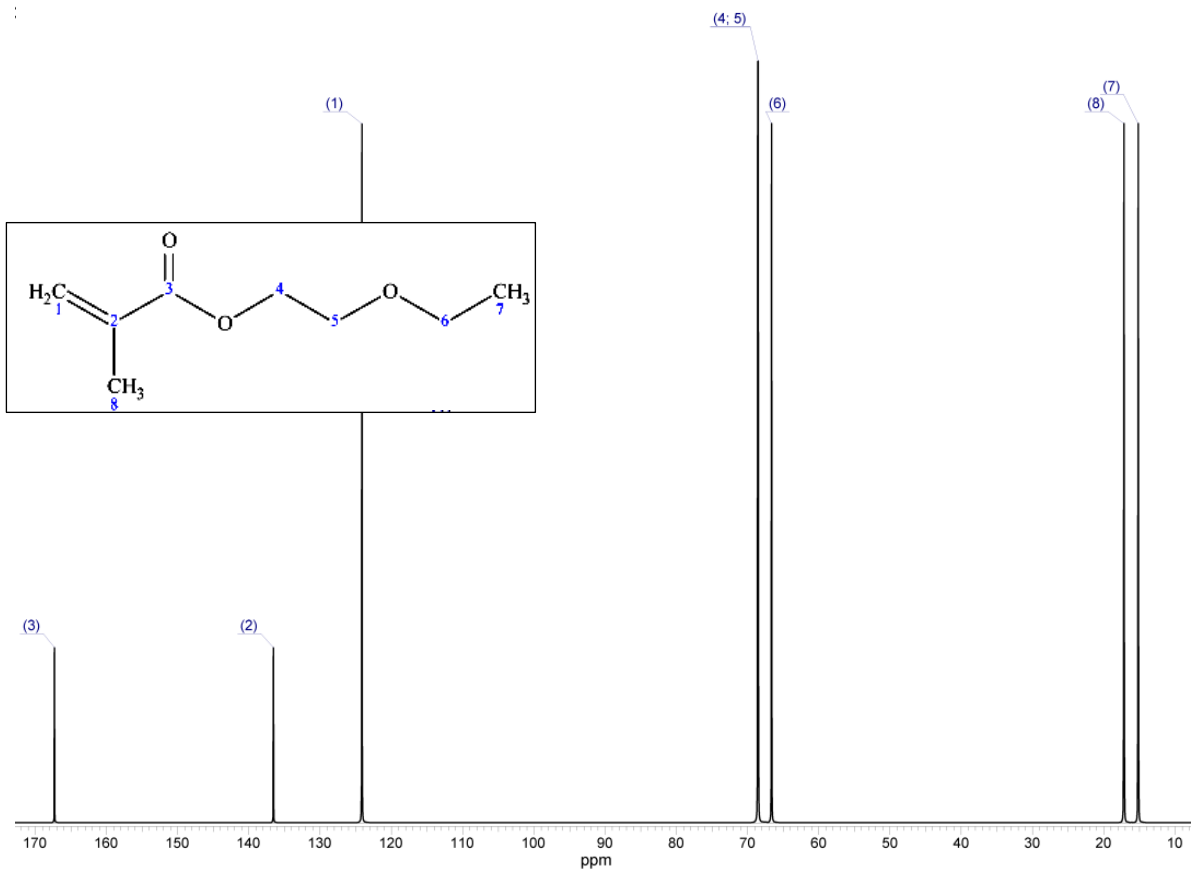
Obr. 30: Predikované ^1H NMR spektrum HDFDMA.



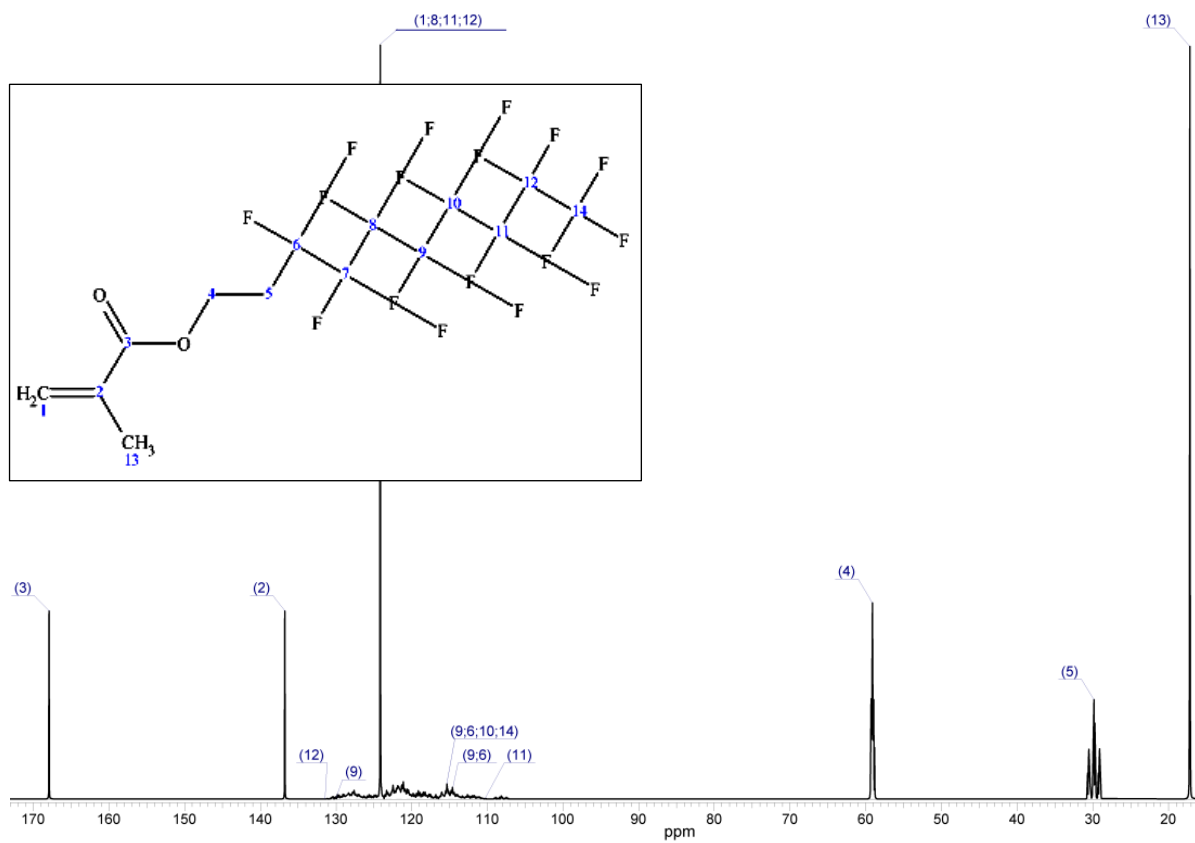
Obr. 31: Predikované ^1H NMR spektrum PC.



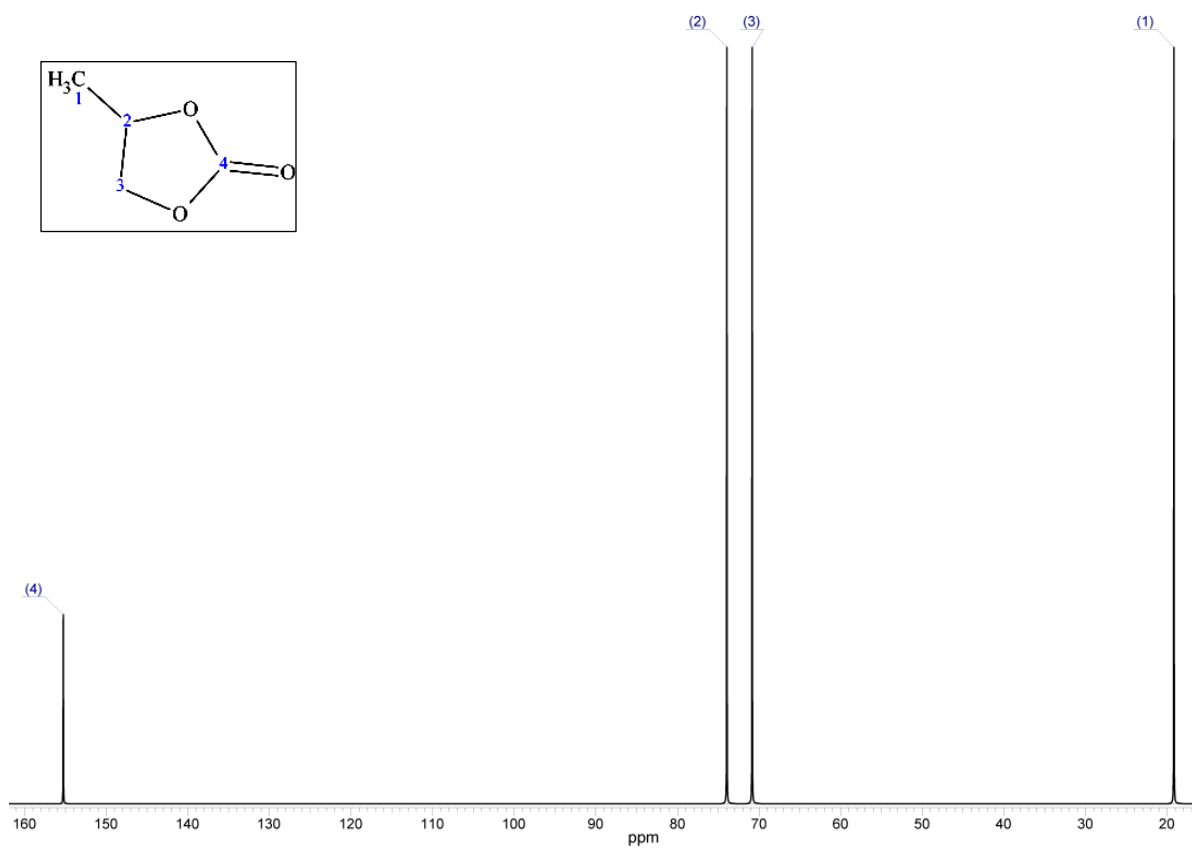
Obr. 32: Predikované ¹³C NMR spektrum EGDMA.



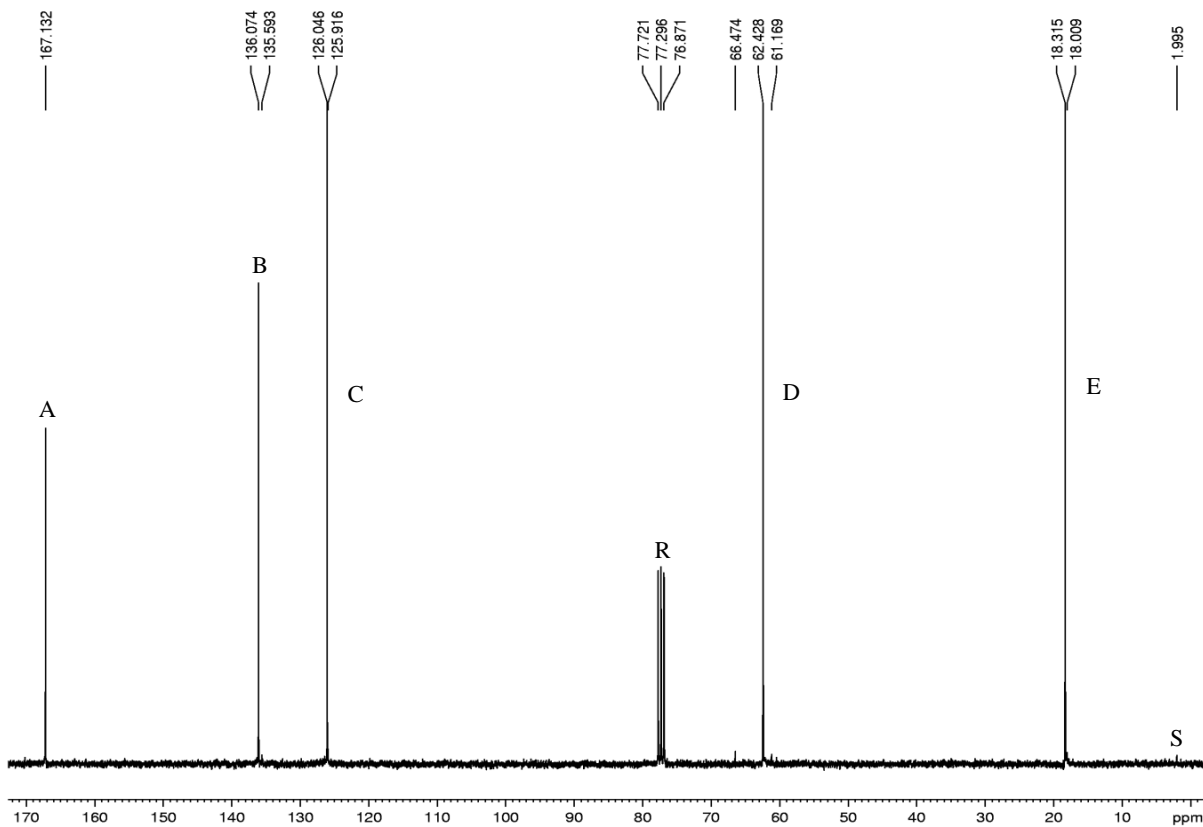
Obr. 33: Predikované ¹³C NMR spektrum EOEMA.



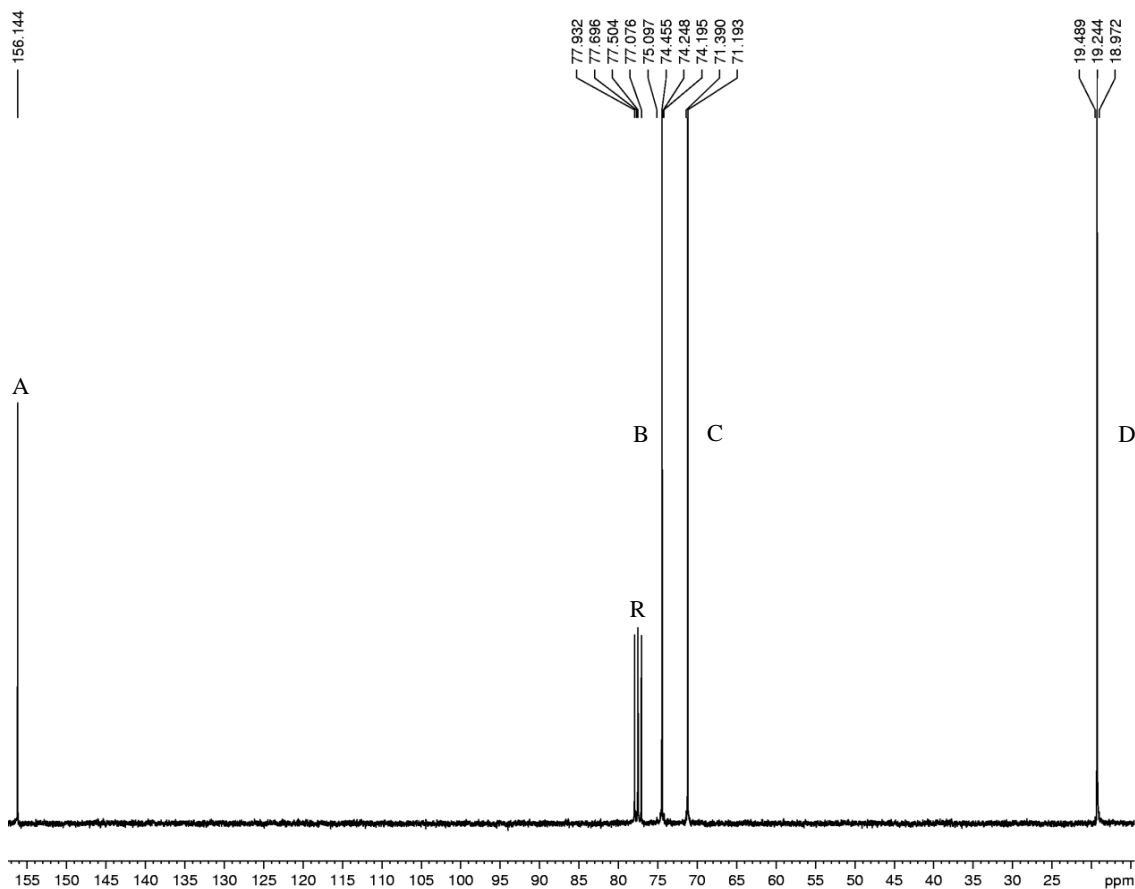
Obr. 34: Predikované ¹³C NMR spektrum HDFDMA.



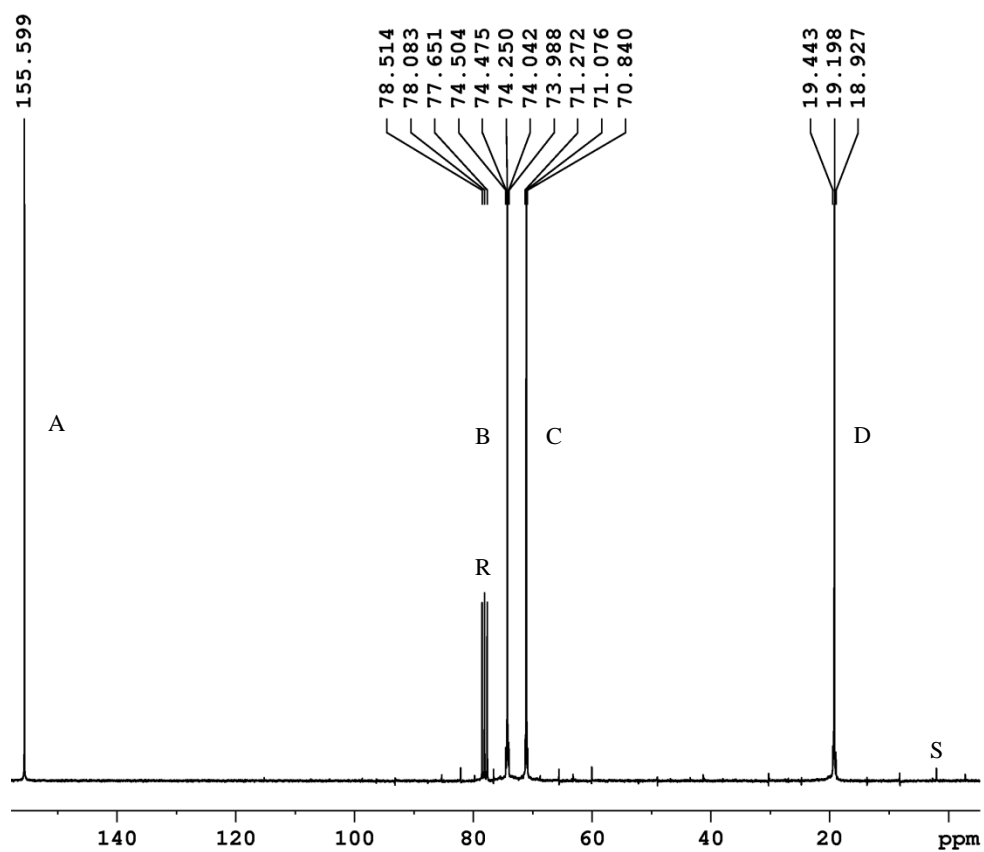
Obr. 35: Predikované ¹³C NMR spektrum PC.



Obr. 36: ¹³C NMR spektrum EGDMA (vzorek 1) v CDCl₃/HMDSO. A-E – EGDMA; R – rozpouštědlo; S – HMDSO. $\delta\Delta$: A = - 0,1; B = 0,5; C = - 2,0; D = 0,1; E = - 0,8.



Obr. 37: ¹³C NMR spektrum 1 M LiClO₄ v PC (vzorek 4) v CDCl₃/HMDSO. A-D – PC; R – rozpouštědlo. $\delta\Delta$: A = - 1,1; B = - 0,2; C = - 0,3; D = - 0,2.



Obr. 38: ^{13}C NMR spektrum **PC** (vzorek 5) v $\text{CDCl}_3/\text{HMDSO}$. A-D – PC; R – rozpouštědlo; S – HMDSO. $\delta\Delta$: A = - 0,6; B = - 0,3; C = - 0,1; D = - 0,2.