

Přehledný referát

POUŽITIE NMR SPEKTROSKOPIE PRI ŠTUDIU ŠTRUKTÚRY SKIEL

I. NMR spektroskopia roztokov kremičitanov

MILAN MAZÚRA^a, PETER PELIKÁN^a, MARIÁN VALKO^a, VLADIMÍR MLYNÁRIK^b,
ALFONZ PLŠKO^c, MAREK LIŠKA^d, HANA HULÍNOVÁ^d

^aKatedra fyzikálnej chémie, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9,
812 37 Bratislava

^bČeskoslovenský metrologický ústav, Novomestského IV/487, 842 55 Bratislava

^cVVÚS v Trenčíne, Trieda SNP 20, 912 50 Trenčín

^dSpoločné laboratórium pre základný výskum skla ÚACH, SAV a VVÚS v Trenčíne,
Trieda SNP 20, 912 50 Trenčín

I. ÚVOD

Jadrová magnetická rezonancia (Nuclear Magnetic Resonance — NMR) bola nezávisle objavená v roku 1945 dvomi skupinami bádateľov, ktoré viedli F. Bloch (Stanford University) a M. Purcell (Harvard University). Obidvom vedcom bola za tento objav v roku 1952 udelená Nobelova cena za fyziku.

Rýchly rozvoj supravodivých materiálov, elektroniky a výpočtovej techniky umožnil, že NMR sa stala v posledných rokoch jednou z najpoužívanejších fyzikálnych metód v chemickom výskume. Postupne se NMR ako moderná a nedeštruktívna metóda stala nenahraditeľným nástrojom na štúdium vlastností látok v kvapalnej fáze a v poslednom desaťročí aj v tuhej fáze.

Literárne pramene o NMR spektroskopii sú veľmi rozsiahle. Boli vydané stovky špeciálnych monografií, zborníkov a prehľadných článkov. O mimoriadnej aktivite v oblasti NMR spektroskopie svedčí aj to, že v súčasnosti vychádza ročne niekoľko tisíc pôvodných vedeckých publikácií.

Predložený prehľadný článok úvodom stručne zhŕňa základné princípy NMR spektroskopie. Ďalšie časti sú venované výskumu v oblasti roztokov kremičitanov a hlinitokremičitanov a aplikáciám NMR spektroskopie kvapalnej fázy pri sledovaní kinetiky sól-gél procesov.

V dôsledku veľkého rastu počtu publikácií si autori nenárokujú úplnú sumarizáciu výsledkov, ale prezentujú najmä základné práce, ktoré umožňujú pochopí možnosti aplikácie NMR spektroskopie v tejto oblasti. Na podrobnejšie štúdium doporučujeme rad monografií a prehľadných článkov zameraných na jednotlivé časti uvedenej problematiky, na ktoré vždy čitateľa upozorníme.

Uzávery vyššie uvedených NMR študií roztokov kremičitanov, resp. hlinitokremičitanov majú priamočiarý vzťah ku štruktúre skla, pretože v týchto roztokoch sa nachádzajú štruktúrne motívy, ktoré sa môžu vyskytovať aj v skle. Počas sól-gél procesu možno priamo monitorovať rast skeletu skla a zákonitosti vývoja systému, ktoré predurčujú jeho výslednú štruktúru.

Pri výskume skiel zaznamenáva obrovský rozmach technika NMR spektroskopie vysokého rozlíšenia v tuhej fáze. Tejto problematike bude venovaný ďalší prehľadný článok tejto série.

Perspektívnu a búrlivo sa rozvíjajúcu oblasť tvoria tiež metódy dvojrozmernej NMR spektroskopie v kvapalnej a v tuhej fáze. Podrobnejšie objasnenie uvedených techník však presahuje zámer tohto prehľadného článku.

2. NMR SPEKTROSKOPIA KVAPALNEJ FÁZY

2.1 Základné princípy

Jav jadrovej magnetickej rezonancie (NMR) možno pozorovať len u jadier tých izotopov, ktoré majú nenulové jadrové spinové kvantové číslo (I), s ktorým je spojený nenulový magnetický moment μ

$$\mu = \hbar \gamma_I I, \quad (1)$$

kde I je operátor spinového momentu hybnosti jadra, $\hbar = h/2\pi$ (pričom Planckova konšanta $h = 6.627 \times 10^{-34}$ Js) a γ_I je gyromagnetický pomer. Pre dané jadro je γ_I špecifická konšanta (tab. I), pre ktorú platí

$$\gamma_I = g_I \beta_I / \hbar, \quad (2)$$

kde g_I (bezrozmerná konšanta) je tzv. g -faktor jadra (pre jadro ^1H je $g_I = 5.585$) a β_I je jadrový magnetón ($\beta_I = 5.051 \times 10^{-27}$ JT $^{-1}$).

Tabuľka I

Magnetické vlastnosti izotopov atómových jadier študovaných v sklech metódou NMR spektroskopie.

Izotop	Prirodzený výskyt [%]	Rezonančná frekvencia [MHz] ($B_0 = 1$ T)	Magnetický moment v jednotkách β_I	Jadrový spin v jednotkách h	Elektrický kvadrupolový moment [10^{-26} m 2]
^1H	99.984 4	42.577	2.792 7	1/2	—
^7Li	92.57	16.547	3.256 0	3/2	$-4.20 \cdot 10^{-3}$
^9Be	100.	5.983	-1.774 0	3/2	$2.00 \cdot 10^{-2}$
^{11}Be	81.17	13.660	2.688 0	3/2	$3.55 \cdot 10^{-2}$
^{19}F	100.	40.055	2.627 3	1/2	—
^{23}Na	100.	11.262	2.216 1	3/2	0.1
^{27}Al	100.	11.094	3.638 5	5/2	0.149
^{29}Si	4.70	8.460	-0.554 7	1/2	—
^{31}P	100.	17.235	1.130 5	1/2	—
^{43}Sc	100.	10.343	4.749 1	1/2	—
^{51}V	100.	11.193	5.139 2	7/2	0.3
^{73}Ge	7.61	1.485	-0.876 9	9/2	-0.2
^{75}As	100.	7.292	1.434 9	3/2	0.3
^{113}Cd	12.86	9.028	-0.592 2	1/2	—
^{115}Cd	12.34	9.444	-0.619 5	1/2	—
^{125}Te	7.03	13.45	-0.882 4	1/2	—
^{133}Cs	100.	5.585	2.564 2	7/2	< 0.3
^{205}Tl	70.48	24.57	1.614	1/2	—
^{207}Pb	21.11	8.899	0.583 7	1/2	—

Ak jadro s magnetickým momentom μ umiestnime do vonkajšieho statického magnetického poľa o indukcii B_0 , nadobudne energiu

$$E = -\mu \cdot B_0 = -\mu B_0 \cos \theta, \quad (3)$$

kde θ je uhol medzi vektorom μ a B_0 .

Obyčajne sa volí smer vonkajšieho magnetického poľa B_0 v smere osi z pravohľadu súradnicového systému. Potom vzťah (3) možno upraviť na tvar

$$E = -\mu_z B_0, \quad (4)$$

kde μ_z je priemet magnetického momentu μ do smeru magnetického poľa B_0 . Veľkosť priemetu μ_z je úmerná jadrovému magnetickému kvantovému číslu m_I

$$\mu_z = m_I \gamma_I \hbar. \quad (5)$$

Magnetické kvantové číslo m_I môže nadobúdať $(2I + 1)$ hodnoty $(-I, -I + 1, \dots, I - 1, I)$. Pre energetické hladiny jadra potom platí

$$E_{m_I} = -m_I \gamma_I \hbar B_0. \quad (6)$$

Podľa výberových pravidiel kvantovej mechaniky sú možné energetické prechody len medzi hladinami, ktoré splňajú podmienku $\Delta m_I = \pm 1$. Pritom vzdialenosť dvoch susedných energetických hladín je

$$\Delta E = E_{m_I} - E_{m_{I-1}} = \gamma_I \hbar B_0. \quad (7)$$

Aby jadro absorbovalo kvantum elektromagnetického žiarenia s frekvenciou ν , musí byť rozdiel energetických hladín ΔE rovný energii fotónu

$$\hbar \nu = \gamma_I \hbar B_0, \quad (8)$$

resp.

$$\nu = \gamma_I^* B_0, \quad (9)$$

kde $\gamma_I^* = \gamma_I / 2\pi$.

Splnenie rezonančnej podmienky (8) sa dosiahne tým, že sa jeden z parametrov (frekvencia ν , alebo indukcia B_0) udržuje konštantný a druhý parameter sa rozmieta. Pre NMR možno použiť obidva spôsoby.

2.2 Spinový hamiltonián

Široké aplikácie NMR techniky umožňujúce získať podrobnejšie informácie o molekulovej štruktúre a dynamike sú založené najmä na interpretácii spektier vysokého rozlíšenia.

Základom analýzy NMR spektier vysokého rozlíšenia v kvapalinách, ale najmä v pevnej fáze je poznanie magnetických interakcií medzi jadrovými magnetickými momentami.

Tieto interakcie možno opísť metódami kvantovej mechaniky pomocou tzv. spinového hamiltoniánu. Úplný spinový hamiltonián potrebný pre analýzu NMR spektier diamagnetických nevodivých látok možno zapísat v tvare:

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{\text{CS}} + \hat{H}_D + \hat{H}_J + \hat{H}_Q, \quad (10)$$

kde je \hat{H}_Z — Hamiltonián jadrovej Zeemanovej interakcie,

\hat{H}_{CS} — Hamiltonián chemického posunu,

\hat{H}_D – Hamiltonián dipólovo-dipólovej interakcie,

\hat{H}_J – Hamiltonián nepriamej jadrovej spinovo-spinovej interakcie,

\hat{H}_Q – Hamiltonián jadrovej kvadrupólovej interakcie.

NMR spektroskopia by nebola v chémii prakticky použitelná, ak by všetky jadrá tohto istého druhu obsiahnuté v molekule absorbovali elektromagnetické žiarenie pri rovnakej rezonančnej frekvencii ν . Rezonančná frekvencia však závisí aj od rozloženia elektrónov v okolí pozorovaného jadra. Elektrónový oblak spôsobuje odtienenie magnetického momentu jadra. Preto efektívne magnetické pole pôsobiace na dané jadro má indukciu B_0 zmenšenú o hodnotu

$$\Delta B = B_0 \bar{\sigma}, \quad (11)$$

kde $\bar{\sigma}$ je tenzor tienenia, určený distribúciou elektrónovej hustoty v okolí daného jadra.

Hamiltonián interakcie magnetického momentu jadra s efektívnym vonkajším magnetickým poľom má potom tvar

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{CS} = -\gamma_I \hat{l}(\bar{I} - \bar{\sigma}) B_0. \quad (12)$$

V dôsledku rýchlej rotácie molekúl v kvapalnej fáze pri meraní pozorujeme iba strednú hodnotu tenzora tienenia

$$\sigma = 1/3(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}). \quad (13)$$

Preto v kvapalnej fáze prejde hamiltonián (12) na jednoduchý tvar

$$\hat{H} = -\gamma_I(1 - \sigma) \hat{l} B_0. \quad (14)$$

Pre rezonančnú podmienku potom platí

$$\hbar\nu = \gamma_I \hbar B_0 (1 - \sigma). \quad (15)$$

Posunutie čiary jadrovej magnetickej rezonancie v dôsledku tienenia elektrónmi sa nazýva chemický posun (chemical shift). Chemický posun sa charakterizuje veličinou δ , ktorá je definovaná vzťahom

$$\delta = (\nu - \nu_0)/\nu_0, \quad (16)$$

kde ν je rezonančná frekvencia skúmaného jadra, ν_0 je rezonančná frekvencia štandardu. Hodnoty δ sa udávajú v jednotkách ppm (parts per milion).

V takto zvolenej stupnici δ nezávisí od indukcie pracovného magnetického poľa B_0 spektrometra, čo umožňuje porovnavať výsledky merané na rôznych NMR spektrometroch.

Rezonančné pásy NMR spektier sú často štiepené na niekoľko píkov. Príčinou sú vzájomné interakcie magnetických momentov jadier. Jadrá môžu interagovať cez priestor priamou jadrovou spinovo-spinovou interakciou (v literatúre sa tiež označuje ako dipólovo-dipólová interakcia), alebo cez väzbové elektróny nepriamou jadrovou spinovo-spinovou interakciou (označuje sa aj ako spinovo-spinová interakcia). V kvapalinách sa dipólovo-dipólová interakcia v dôsledku termálneho pohybu molekúl spriemerní na nulovú hodnotu. Vznik multipletovej štruktúry spektier potom podmieňuje iba spinovo-spinová interakcia opísaná hamiltoniánom

$$\hat{H}_J = \hat{l} \bar{J}_{lk} \hat{l}, \quad (18)$$

Použitie NMR spektroskopie pri štúdiu štruktúry skiel — I.

kde \bar{J}_{ik} je tenzor spinovo-spinovej interakcie a $\hat{\mathbf{i}}$ a $\hat{\mathbf{k}}$ sú spinové operátory interakujúcich jadier i a k .

Podobne ako v prípade chemického posunu v kvapalinách možno \bar{J} nahradíť priemernou skalárnou hodnotou

$$J = 1/3(J_{11} + J_{22} + J_{33}). \quad (19)$$

Jadrová kvadrupólová interakcia je spôsobená interakciou medzi kvadrupólovým momentom jadra, ktoré nemá sférickú symetriu rozloženia jadrových elektrických nábojov a gradientom intenzity elektrického poľa. V NMR spektroskopii kvapalnej fázy tento príspevok spravidla spôsobuje len rozšírenie spektrálnych čiar a preto sa pri interpretácii spektier explicitne neuvažuje.

Väčšinu NMR spektier v kvapalnej fáze možno analyzovať pomocou relatívne jednoduchého spinového hamiltoniánu

$$\hat{H}_i = -\gamma_i(1 - \sigma_i) \hat{I}_z B_0 + \sum_{i \neq k} J_{ik} \hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{k}}, \quad (20)$$

kde indexy i, k označujú uvažované jadrá.

K hlbšiemu štúdiu problematiky spinového hamiltoniánu, ako aj teórie NMR odporúčame čitateľovi monografie [1–4]. Problematicu NMR spektroskopie v kvapalnej fáze podrobne rozoberajú napr. práce [5–9]. Problematicou NMR v tujej fáze sa zaoberajú monografie [2, 10–12]. Väčšina týchto prác využíva náročný matematický aparát kvantovej mechaniky, vrátane formalizmu irreducibilných tensorových operátorov.

2.3 Základné experimentálne techniky

Existujú dve rôzne metódy snímania NMR spektier, kontinuálna metóda (CW-continuous wave) a impulzná metóda. Pri CW metódach sa meria ustálená odozva vzorku na pôsobenie rádiovfrekvenčného (RF) poľa v celej spektrálnej oblasti. Snímanie spektra sa uskutočňuje:

- a) kontinuálnou zmenou frekvencie ν RF žiarenia pri konštantnej indukcii vonkajšieho magnetického poľa B_0 (frequency sweep),
- b) kontinuálnou zmenou indukcie magnetického poľa B_0 pri konštantnej frekvencii ν RF žiarenia (field sweep).

Nevýhodou je, že záznam CW spektra trvá relatívne dlho (niekoľko minút). Za časových dôvodov prakticky nie je preto možná akumulácia spektier potrebná na zvýšenie citlivosti metódy.

Pri impulznych metódach na vzorku pôsobíme jedným, alebo celou skupinou RF impulzov, ktoré vybudia celú spektrálnu oblasť. Časový priebeh odozvy spinového systému potom snímame detektorom. Impulzom indukovaná odozva s časom postupne zaniká a v literatúre sa označuje FID (free induction decay). FID možno pretransformovať pomocou Fourierovej transformácie (FT) na frekvenčné spektrum (FT NMR spektroskopia).

Treba zdôrazniť, že hlavnou prednosťou impulznych metód je súčasné snímanie všetkých frekvenčných zložiek odozvy vzorky. V porovnaní s CW experimentom je impulzny experiment časovo asi o dva rády kratší. To umožňuje použiť akumuláciu FIDov na zlepšenie citlivosti metódy.

Aplikáciou impulznych FT NMR technik pri vysokej indukcii magnetického poľa možno študovať aj izotopy jadier, ktoré majú nízke prirodzené zastúpenie vo vzorke (napr. ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{29}Si).

V súčasnosti sa používajú najmä impulzné multinukleárne FT NMR spektrometre komerčne vybavené supravodivým solenoidom. Na hlbšie štúdium impulzného FT NMR experimentu odporúčame čitateľom monografie [8, 13, 14].

3. NMR SPEKTROSKOPIA ROZTOKOV KREMIČITANOV A HLINITOKREMIČITANOV

Aplikácia NMR spektroskopie na roztoky kremičitanov a hlinitokremičitanov poskytuje spravidla dobre rozlišené spektrá, ktorých interpretácia býva relatívne jednoduchá.

Všetk tri jadrá (O, Si, Al), ktoré tvoria základný skelet kremičitanov a hlinitokremičitanov, sú NMR aktívne. Je to v dôsledku prirodzeného výskytu izotopov ^{17}O , ^{27}Al , ^{29}Si . Izotop ^{17}O má veľmi nízky prirodzený výskyt (0,037 %), jadrový spin $I = 5/2$ a kvadrupólový moment, ktorý spôsobuje rozšírenie čiar. Tieto skutočnosti značne stážajú aplikácie ^{17}O NMR spektroskopie. Izotóp ^{27}Al (jadrový spin $I = 5/2$) má sice 100 % prirodzený výskyt, ale má veľký kvadrupólový moment, ktorý v dôsledku veľkého rozšírenia spektrálnych čiar spôsobuje komplikácie experimentálneho i teoretického rázu. Izotop ^{29}Si má prirodzené zastúpenie 4,7 % a jadrový spin $I = 1/2$. V dôsledku nulového kvadrupólového momentu poskytuje relatívne úzke a dobre rozlišené rezonančné čiary. Izotopy ^{27}Al a najmä ^{29}Si sú teda najvhodnejšie na NMR štúdie kremičitanov a hlinitokremičitanov.

Jednotlivé píky ^{29}Si NMR spektier vysokého rozlíšenia možno charakterizovať troma hlavnými spektrálnymi parametrami: chemickým posunom, intenzitou (plochou ohraničenou píkom) a pološírkou čiary (šírkou píku v jeho polovičnej výške). Tieto parametre tesne korelujú s chemickou štruktúrou študovanej látky. Špecifické informácie môžu poskytnúť aj iné parametre, napr. relaxačné časy a konštantu spinovo-spinovej interakcie. Vzťahy medzi štruktúrou kremičitanov a vyššie uvedenými parametrami ^{29}Si NMR spektier sú zväčša odvodené z empirických korelácií medzi experimentálnymi NMR dátami vybraných látok a ich známu štruktúrou. Chemický posun je najfrekventovanejším parametrom v štruktúrnych štúdiach kremičitanov pomocou ^{29}Si NMR, lebo veľmi citlivu odráža štruktúrne okolie jadra kremíka. Intenzita NMR píkov pozorovaných v ^{29}Si NMR spektre koreluje s počtom atómov Si daného typu prítomných v študovanej látke. Z relatívnych intenzít píkov možno teda priamo určiť kvantitatívny pomer rôznych väzbových miest kremíka vo vzorke. Absolútnu koncentráciu kremíka možno určiť porovnaním intenzity píkov s intenzitou čiary štandardnej vzorky známeho zloženia.

3.1 NMR spektroskopia roztokov kremičitanov

V roztokoch kremičitanov existuje dynamická rovnováha medzi kremičitanovými aniónmi rôzneho zloženia, resp. stupňa polykondenzácie. Dynamická rovnováha citlivu závisí od celkovej koncentrácie kremičitanov, pH prostredia, teploty, druhu a koncentrácie katiónov. Experimentálne fažnosti pri použití ^{29}Si NMR, ktoré vyplývajú z nízkej citlivosti metódy (izotop ^{29}Si má 4,7% prirodzený výskyt) v minulosti silne obmedzili jej aplikácie. Až zavedenie impulzných FT NMR techník umožnilo rutinné používanie ^{29}Si NMR v chémii roztokov kremičitanov.

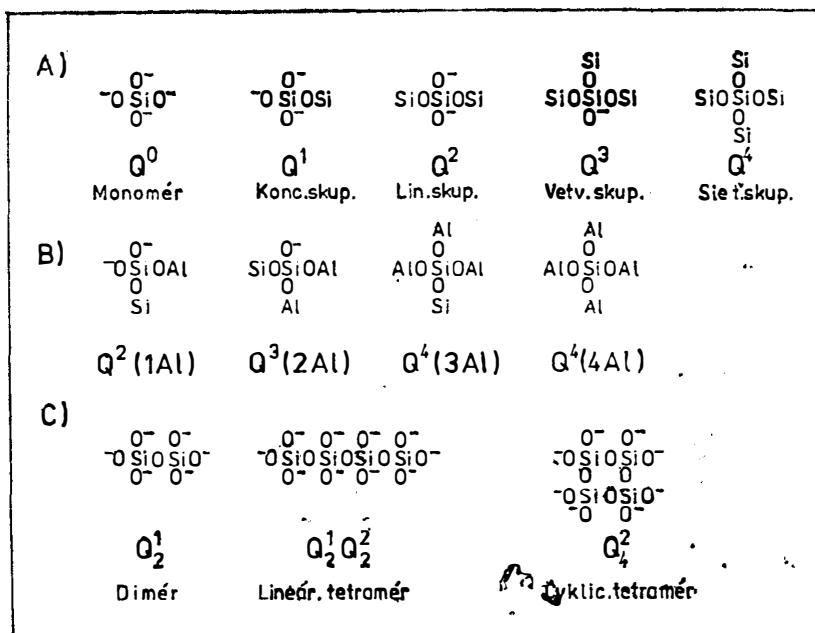
Prvé ^{29}Si NMR spektrá v roztoku kremičitanu sodného publikoval v roku 1973 Marsmann [15] a v roku 1974 ďalší autori [16 – 17]. Tieto práce ukázali, že ^{29}Si NMR

Použitie NMR spektroskopie pri štúdiu štruktúry skiel — I.

môže poskytnúť cenné informácie o štruktúre kremičitanových aniónov v roztokoch v dôsledku týchto dvoch základných čít spektier:

- V ^{29}Si NMR spektrach možno pozorovať charakteristické a dobre rozlíšené signály jednotlivých SiO_4 skupín v rôznych štruktúrnych okoliach.
- Z intenzity píkov spektra možno určiť relatívnu koncentráciu rôznych štruktúrnych jednotiek.

Pre prezentáciu štruktúry stavebných jednotiek a aniónov kremičitanov bude me používať Q-notáciu, zavedenú v práci [16]. V tomto označení Q^n reprezentuje atóm kremíka tetraédicky viazaný na štyri atómy kyslíka. Horný index n označuje počet iných Q jednotiek viazaných na študovaný SiO_4 tetraéder. Stupeň protonizácie tento popis nezohľadňuje. Dolný index označuje počet rovnakých Q^n jednotiek v danej štruktúre. Pri hlinitokremičitanoch je v zátvorke udaný počet AlO_4 tetraédrov viazaných na centrálny atóm Si uvažovanej Q^n jednotky. Schématická reprezentácia Q-notácie a príklady jej použitia sú na obr. 1.



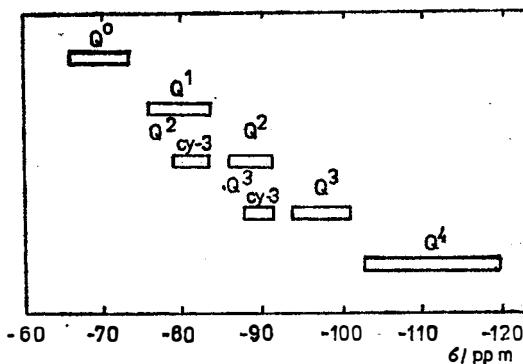
Obr. 1. Q-notácia štruktúrnych jednotiek kremičitanov: A) Q^n jednotky kremičitanov, B) $Q^n(\text{mAl})$ jednotky hlinitokremičitanov, C) príklady kremičitanových aniónov. (Reproduced by permission of John Wiley & Sons, Ltd., from ref. [18]).

Celkový rozsah chemických posunov pozorovaných v ^{29}Si NMR spektrach kremičitanov a kremičitých kyselin v roztokoch sa pohybuje od -60 do 120 ppm (obr. 2). V tomto rozsahu sa pozoruje pás dobre rozlíšených podoblastí, ktoré prislúchajú piatim možným Q^n stavebným jednotkám. Chemické posuny sú vztiahnuté na chemický posun štandardu tetrametyl silánu (TMS) a sú záporné.

Relatívnu koncentráciu Q^n štruktúrnych jednotiek určenú z plochy príslušného píku možno použiť na výpočet stupňa polykondenzácie SiO_4 tetraédrov v roztoku.

Šírka čiary Q^n píkov rastie s rastom n , t.j. najmäšia je pre Q^0 a najväčšia je pre Q^4 . Toto rozšírenie čiary v roztokoch kremičitanov je spôsobené niekoľkými javmi:

- Dynamikou výmenných reakcií medzi aniónmi kremičitanov a ich rôzne protonizovanými formami.
- Vzrastom môlevej hmotnosti oligomerov, ktorá vedie k skráteniu relaxačných časov.
- Prekrytím veľkého počtu rezonančných píkov s málo odlišným chemickým posunom, spôsobeným rozdielmi chemického okolia (ďalších koordinačných sfér) študovaných Q^n skupín.



Obr. 2. Oblasti ^{29}Si chemických posunov Q^n stavebných jednotiek v roztokoch kremičitanov. δ v ppm je vzťahnuté vzhľadom na tetrametylšilán. $Q_{\text{cy}-3}^n$ označuje Q^n jednotky v trimérnych kruhoch. (Reproduced by permission of John Wiley & Sons, Ltd., from ref. [18]).

Ak uvážime počet a typ Q^n skupín priamo viazaných s daným Q^n miestom, zistíme, že pre Q^1 sú štyri možné rôzne okolia, pre Q^2 10, pre Q^3 20 a pre Q^4 35 rôznych okolí [16]. Vzdialenejšie Q^n skupiny, ako aj tvorba cyklických štruktúr majú tiež vplyv na chemický posun. V roztokoch kremičitanov teda môže existovať široká škála rôznych štruktúrnych okolí centrálnej Q^n jednotky. V dôsledku toho pozorujeme rad rezonančných píkov s veľmi blízkymi chemickými posunmi. Tieto nepatrné rozdiely posunov často nie je možné v spektre rozlísiť a spôsobujú pozorované rozšírenie čiar [19].

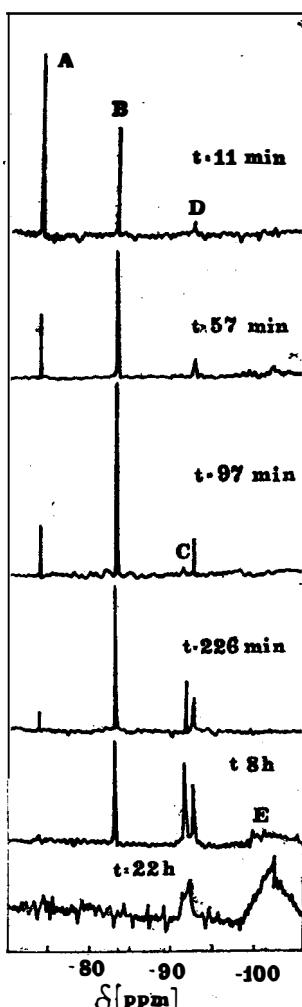
Okrem rovnovážneho koncentračného rozdelenia jednotlivých štruktúrnych typov možno NMR spektroskopiou študovať aj kinetiku ich chemických reakcií. Vhodnou voľbou reakčných podmienok možno napríklad spomaliť rýchlosť polykondenzácie kremičitanových polyaniónov natoliko, že je možné sledovať tvorbu a kinetiku reakčných medziproduktov.

Ako príklad uvedieme analýzu zmien v 1,56 M roztoku kyseliny kremičitej spôsobených hydrolyzou v 0,01 M HCl [20]. Kinetika prebiehajúcich reakcií sa spomalila znížením teploty. Príslušné NMR spektrá pri -13°C sú uvedené na obr. 3. Priebehy polykondenzačných reakcií sú jasne demonštrované poklesom intenzity píku monomerov (A) a následným rastom intenzít píkov dimérov (pík B), Q^2 skupín trimérov (pík D) a cyklických tetramérov (pík C) kyseliny kremičitej. Po niekoľkohodinovom priebehu reakcie sa objavili ďalšie píky odpovedajúce Q^2 skupinám (rozštiepenie a rozšírenie píkov C a D) a Q^3 skupinám polymérnych polykondenzačných produktov (pík E).

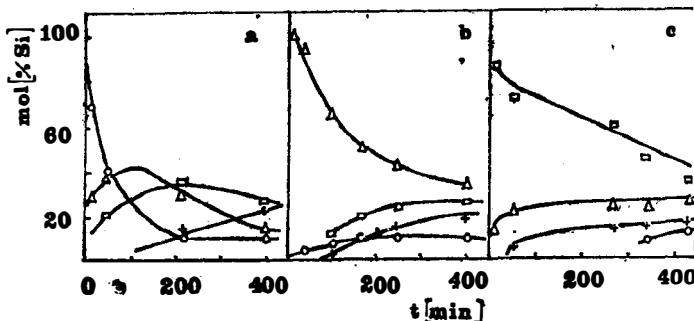
Použitie NMR spektroskopie pri štúdiu štruktúry skiel — I.

V prácach [21, 23] sa uskutočnila séria NMR experimentov, pričom sa ako východuskové reaktanty použili roztoky kyseliny mono-, di- a trikremičitej a zaznamenávali sa spektrá v závislosti od pH prostredia, koncentrácie kremíka a teploty. Na ilustráciu sú na obr. 4 uvedené výsledky získané pri polykondenzácii 0,5 M kyseliny mono-, di- a trikremičitej, pri pH = 2 a teplote -2°C [23].

Z časových závislostí koncentrácií oligomérnych polykondenzačných produktov možno uzavrieť, že kyselina monokremičitá reaguje prednosne cez zmes dimérnych, trimérnych a cyklických tetramérnych medziproduktov na výsledné polymérne produkty. V roztokoch, ktoré obsahujú pôvodne kyselinu di- a trikremičitú



Obr. 3. ^{29}Si NMR spektrá 1,56 M kyseliny monokremičitej v 0,01 M HCl, merané pri -13°C v rôznych časových intervaloch reakcie. (A) kyselina monokremičitá; (B) diméry; (C) cyklické tetraméry; (D) Q² jednotky; (E) Q³ jednotky oligomérov a polymérov. (Reproduced by permission of John Wiley & Sons, Ltd., from ref. [18]).



Obr. 4. Kvantitatívna distribúcia monomérov (●), dímerov (▲), trimérov (■) a cyklických tetramérov (◆) kyseliny kremičitej ako funkcia reakčného času pri pH = 2 a teplote -2°C . Základné roztoky boli 0.5 M roztoky: a) kyseliny monokremičitej, b) kyseliny dikremičitej, c) kyseliny trikremičitej.
(Reproduced by permission of John Wiley & Sons, Ltd., from ref. [18]).

Q jednotka	Štruktúra	a)	Q jednotka	Štruktúra	a)
		$-\delta$ (ppm)			$-\delta$ (ppm)
Q ⁰	$\begin{matrix} \text{O}^- \\ \\ \text{-OSiO}- \\ \\ \text{O}^- \end{matrix}$	66-73	Q ^{3(3Al)}	$\begin{matrix} \text{O}^- \\ \\ \text{Al(OSiOAl)} \\ \\ \text{O}^- \\ \\ \text{Al} \end{matrix}$	ca 85
Q ¹	$\begin{matrix} \text{O}^- \\ \\ \text{-OSiOSi} \\ \\ \text{O}^- \end{matrix}$	76-83	Q ⁴	$\begin{matrix} \text{Si} \\ \\ \text{SiOSiOSi} \\ \\ \text{O}^- \\ \\ \text{Si} \end{matrix}$	103-120
Q ^{1(Al)}	$\begin{matrix} \text{O}^- \\ \\ \text{-OSiOAl} \\ \\ \text{O}^- \end{matrix}$	ca 75	Q ^{4(1Al)}	$\begin{matrix} \text{Si} \\ \\ \text{SiOSiOAl} \\ \\ \text{O}^- \\ \\ \text{Si} \end{matrix}$	97-105
Q ²	$\begin{matrix} \text{O}^- \\ \\ \text{SiOSiOSi} \\ \\ \text{O}^- \end{matrix}$	66-91	Q ^{4(2Al)}	$\begin{matrix} \text{Si} \\ \\ \text{Al(OSiOAl)} \\ \\ \text{O}^- \\ \\ \text{Si} \end{matrix}$	92-99
Q ^{2(1Al)}	$\begin{matrix} \text{O}^- \\ \\ \text{SiOSiOAl} \\ \\ \text{O}^- \end{matrix}$	ca 85	Q ^{4(3Al)}	$\begin{matrix} \text{Al} \\ \\ \text{Al(OSiOAl)} \\ \\ \text{O}^- \\ \\ \text{Si} \end{matrix}$	88-94
Q ^{2(2Al)}	$\begin{matrix} \text{O}^- \\ \\ \text{AlOSiOAl} \\ \\ \text{O}^- \end{matrix}$	ca 80	Q ^{4(4Al)}	$\begin{matrix} \text{Al} \\ \\ \text{Al(OSiOAl)} \\ \\ \text{O}^- \\ \\ \text{Si} \end{matrix}$	83-87
Q ³	$\begin{matrix} \text{O}^- \\ \\ \text{SiOSiOSi} \\ \\ \text{Si} \end{matrix}$	95-101			-
Q ^{3(1Al)}	$\begin{matrix} \text{O}^- \\ \\ \text{SiOSiOAl} \\ \\ \text{Si} \end{matrix}$	ca 95			-
Q ^{3(2Al)}	$\begin{matrix} \text{O}^- \\ \\ \text{Al(OSiOAl)} \\ \\ \text{Si} \end{matrix}$	ca 90			-

Obr. 5. Oblasti ^{29}Si chemických posunov Q^n a Q^n (mAl) štruktúrnych jednotiek aniónov kremičitanov a hlinitokremičitanov v roztokoch. (0 oblasť chemických posunov centrálneho ^{29}Si atómu). (Reproduced by permission of John Wiley & Sons, Ltd., from ref. [18]).

Použitie NMR spektroskopie pri štúdiu štruktúry skiel — I.

sa objavuje čiastočná hydrolyza monomérov a dimérov súčasne s polykondenzačnými reakciami. Týmto spôsobom sa formujú po pomerne krátkom čase rovnaké reakčné produkty z kyseliny mono-, di- a trikremičitej.

Uvedené fakty demonštrujú, že technika ^{29}Si NMR poskytuje cenné informácie o štruktúre a rozdelení kremičitanových polyaniónov v roztokoch a o kinetike ich chemických reakcií.

3.2. NMR spektroskopia hlinitokremičitanov

^{29}Si NMR môže poskytnúť informácie aj o štruktúre hlinitokremičitanových iónov v roztokoch, pretože formovanie SiOAl môstikov spôsobuje charakteristické zmeny chemických posunov kremíka. Nahradenie kremíka hliníkom v druhej koordinačnej sfére študovaného Si atómu spôsobí vo všeobecnosti zvýšenie jeho chemického posunu približne o 5 ppm [24], kým každá novo sformovaná SiOSi väzba spôsobí zmenu chemického posunu o 10 ppm opačným smerom. Oblasti chemických posunov ^{29}Si pre 15 možných Q^n (mAl) štruktúrnych jednotiek [25] sú na obr. 5. Chemický posun pre ^{29}Si v roztokoch a izotropný chemický posun pre ^{29}Si v pevných látkach je v prvom približne rovnaký.

q jednotka	δ (ppm) ^{a)}	štruktúra
q^0	79,5	$-\overset{\text{Al}}{\underset{ }{\text{O}}}-$
$q^1(1\text{Si})$	74,9	$=\text{Si}-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{Al}}}=$
$q^2(2\text{Si})$	69,5	$=\text{Si}-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{Al}}}-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{Si}}}=$
$q^3(3\text{Si})$	64,2	$=\text{Si}-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{Al}}}-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{Si}}}-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{Si}}}=$

Obr. 6. Oblasti ^{27}Al chemických posunov q^n a q^m (mSi) štruktúrnych jednotiek v tetrametylamoniohlinitokremičitých roztokoch. δ v ppm je vzťahnuté vzhľadom na AlCl_3 . (^{a)}chemický posun centrálneho ^{27}Al atómu). (Reproduced by permission of Elsevier Science Publishers, from ref. [26]).

Analogicky s Q^n nomenklatúrou kremičitanov, centrálnie štruktúrne jednotky $\text{Al}(\text{OSi})_n(\text{O}^-)_{4-n}$ sa označujú ako q^n (mSi) (malé q sa zvilo pre odlišenie od príslušných kremičitanových centrálnych Q^n (mAl) jednotiek — pozri obr. 6).

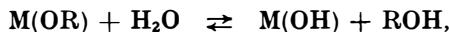
Pritomnosť hlinitokremičitanových aniónov v tetrametylámóniových roztokoch potvrdili Mueller a spol. [26], ktorí študovali účinok druhej koordinačnej sféry na chemický posun centrálneho atómu Al. V ^{27}Al NMR spektrách objavili čtyri zreteľne odlišené píky, ktoré pripísali hlinitokremičitanovým tetraédom s rôznym počtom SiOAl väzieb nasledovne: 79,5 ppm pre q^0 , 74,3 ppm pre q^1 , 69,5 ppm pre q^2 a 64,2 ppm pre q^3 . Chemické posuny sú vzťahnuté na chemický posun štandardu AlCl_3 .

4. NMR SPEKTROSKOPIA SÓL—GÉL PROCESU

V poslednom období výrazne vzrástol význam technických aplikácií metódy sól—gél v oblasti prípravy špeciálnych skelných materialov, ktoré nie je možné získať klasickým vysokoteplotným spôsobom.

V metódach sól—gél sa zvyčajne vychádza z alkoholického roztoku alkoxidov siefotvorných prvkov, ktorý sa hydrolyticky polymerizáciou postupne mení na sól a gél, ktorý sa ďalej tepelným spracovaním upravuje na skelný resp. keramický materiál. Štruktúru výsledného produktu určuje najmä priebeh troch základných typov reakcií:

a) hydrolýzy, resp. esterifikácie



b) polykondenzácie spojenej s elimináciou vody, resp. hydrolýzy



c) polykondenzácie spojenej s elimináciou alkoholu, resp. alkoholýzy



kde R je alkyl a M je siefotvorný prvek (Si, B, P, Al...).

V prípade kremičitých skiel sú najčastejšími východiskovými látkami tetrametoxid kremičitý $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (TMOS — tetramethylorthosilicate) a tetraetoxid kremičitý $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS — tetraethylorthosilicate).

Uvedenými reakciami postupne vznikajú rôzne diméry, triméry a vyššie polykondenzačné produkty.

NMR spektroskopia môže poskytnúť cenné informácie o štruktúre vznikajúcich medziproduktov ako aj o časovej závislosti ich koncentrácií. NMR spektroskopiu však možno vznikajúce molekuly rozlíšiť len do určitého rozsahu chemického okolia NMR aktívnych jadier, ktorými môžu byť izotopy ^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{29}Si , resp. v zložitejších sústavách aj izotopy ^{11}B , ^{27}Al , ^{31}P apod.

V reaktantoch a produktoch reakčnej sústavy môže ^1H NMR spektroskopia rozlíšiť vodík viazaný na metylových, resp. metylénových skupinách alkylu R a vodík v OH skupine alkoholov, resp. vody. Vďaka rýchlym protonizačným rovnováham v kyslom prostredí nemožno využiť signály hydroxilných vodíkov na stanovenie koncentrácií vody a alkoholu.

Na druhej strane možno pri vhodne zvolenej frekvencii merania získať užitočné analytické informácie z multipletov vodíka viazaného na α -uhlíku alkylu R. Ak R je etyl a M je kremík, potom možno v ^1H NMR spektrách rozlíšiť kvartety vodíka metylénovej skupiny zodpovedajúce nehydrolyzovanému TEOSu, monomérnym produkтом hydrolýzy, etoxy skupinám na koncových kremíkoch a etoxy skupinám na kremíkoch vohnútri refazcov, resp. cyklických oligomerov [27–33].

^{13}C NMR spektroskopiu možno rozlíšiť uhlíky metylových a metylénových skupín v alkyloch R v alkoxyskupinách viazaných na centrálny atóm M od týchto skupín v molekulách alkoholu ROH. Na tomto základe možno kvantitatívne sledovať priebeh eliminácie alkoxyskupín v procese hydrolytickej polykondenzácie [32].

Možnosti ^{17}O NMR spektroskopie pri štúdiu sól—gél procesu do značnej miery redukuje nízky prirodzený výskyt izotopu ^{17}O a jeho kvadrupólový moment. V dô-

Použitie NMR spektroskopie pri štúdiu štruktúry skiel — I.

sledku rozšírenia čiar kvadrupólovou interakciou spravidla nemožno navzájom rozlísiť signály zodpovedajúce chemickým odlišným väzbovým miestam kyslíka. Dôvodom je relatívne malý rozdiel chemických posunov v porovnaní s pomerne veľkou šírkou pásov spôsobenou kvadrupólovou interakciou. Preto praktické analytické využitie spočíva v kvantitatívnom stanovení koncentrácie vody, ktorá jediná poskytuje dobre rozlíšený pás [29, 30].

Najviac informácií o kinetike sól—gél procesu v kremičitých sústavách poskytuje ^{29}Si NMR spektroskopia [27–43]. V NMR spektrách možno principiálne rozlísiť pásy zodpovedajúce pätnásťim rôznym typom chemického okolia atómu kremíka zodpovedajúcich koordinácií rôzneho počtu skupín $-\text{OR}$, $-\text{OH}$, $-\text{OSi} \equiv$, tj. štruktúrnym motívom

$$\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OH})_y(\text{OSi} \equiv)_z; \quad \text{kde: } x + y + z = 4, \\ x, y, z = 0, 1, 2, 3, 4.$$

Okrem uvedených štruktúrnych motívov možno v ^{29}Si NMR spektre osobitne odlišiť štruktúrne jednotky pre $z = 2$ zapojené v trojčlenných a štvorčlenných cykloch [40].

NMR stanovené časové závislosti koncentrácií jednotlivých štruktúrnych motívov môžu byť potom podkladom pre návrh kinetických modelov a určenie hodnôt príslušných rýchlosťných konštánt [33–35, 38, 42, 44].

Najväčší počet doteraz publikovaných prác je zameraný na skúmanie kinetiky kyslo katalyzovanej hydrolytickej polykondenzácie tetrametoxidu a tetraetoxidu kremičitého v metanolickom, resp. etanolickom prostredí [27–45].

Turner a Franklin [29, 30] študovali multinukleárnu ^1H , ^{17}O a ^{29}Si NMR spektroskopiu počiatocné štádia hydrolyzy a polykondenzácie TEOSu s cieľom charakterizovať reakčné medziprodukty, získať informácie o rýchlosťach a mechanizmoch dielčích reakcií. Podrobnejšie priradenie píkov k jednotlivým medziproduktom navrhli na základe časových závislostí NMR spektier všetkých troch jadier.

Assing a Kay [27] použili ^1H NMR spektroskopiu na štúdium kinetiky sól—gél prechodu v sústave TMOS—metanol—voda. Tí istí autori [33] zistili, že pri obmedzenom množstve vody dovoľuje ^1H NMR spektroskopia nepriame určenie rozsahu polykondenzácie.

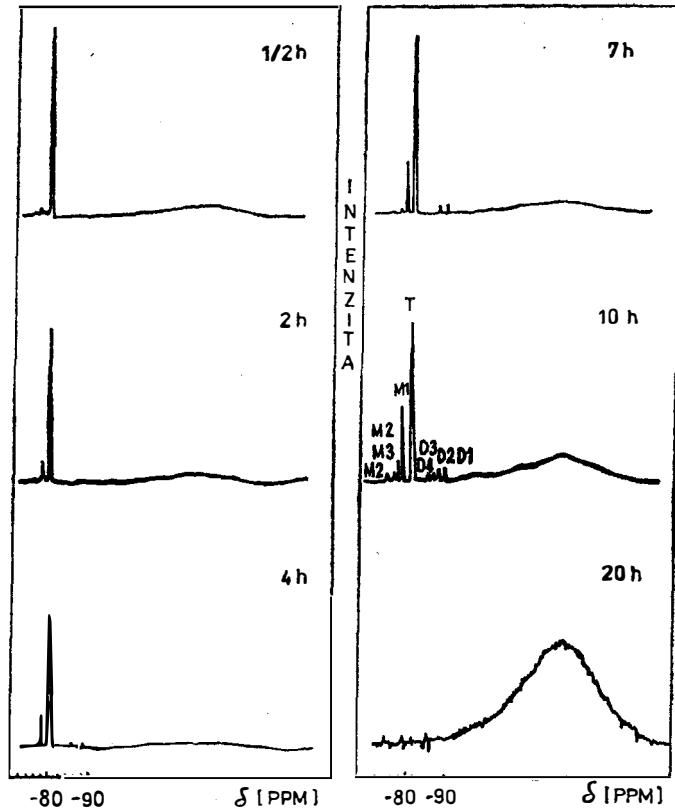
^{29}Si NMR spektroskopia sa používa na štúdium kinetiky a mechanizmov hydrolytickej a polykondenzačnej reakcií, prakticky až do štátia gélovej fázy. Ďalšie štádiá je už nevyhnutné analyzovať technikou ^{29}Si MAS, resp. CP MAS. Touto problematikou sa budeme zaoberať v pripravovanej druhej časti prehľadného článku tejto série. V posledných rokoch sa ^{29}Si NMR používa najčastejšie na štúdium prvého štátia hydrolyznych a polykondenzačných reakcií v sól—gél procesoch [27, 30, 36–41]. Vhodnosť tejto metódy pre kvantitatívne štúdia je podmienená tým, že rozdiely v chemických posunoch hydrolyznych monomérov i polykondenzačných produktov sú podstatne väčšie ako je polosírka ich píkov.

Závislosť priebehu hydrolyznych a polykondenzačných reakcií od typu alkoxídov kremičitého, prítomnosti katalyzátorov, množstva alkoholu a vody v roztoku študovali NMR spektroskopiu viacerí autori [27, 31, 33, 46, 56].

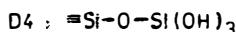
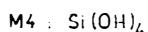
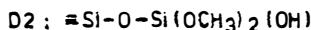
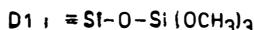
Kels a Armstrong [40] identifikovali ^{29}Si NMR spektroskopiu medziprodukty v sól—gél systémoch pri rôznych molárnych pomeroch $\text{Si}(\text{OR})_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl}$, pre $\text{R} = -\text{CH}_3$ a $-\text{CH}_2\text{CH}_3$. Pritom zistili, že v prípade, keď $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$, medziprodukty obsahujú oveľa viacero troj- a štvorčlenných cyklických oligomérov v porovnaní so systémom s $\text{R} = -\text{CH}_3$.

Orcel a Hench [36] analyzovali ^{29}Si NMR spektroskopiou vplyv formamidu na rýchlosť hydrolyzy a počiatodnej fázy polykondenzácie TEOSu. Zistili, že formamid znižuje rýchlosť hydrolyzy približne šesťkrát a nepatrne zvyšuje rýchlosť polymerizácie v závislosti od jeho koncentrácie a od pH roztoku.

Zerda a spol. [47] študovali ^{29}Si NMR spektroskopiou polymerizáciu v kremičitanových systémoch v závislosti od pH v intervale od 1 do 9. Ukázali, že akákoľvek zistená korelácia medzi parametrami a vlastnosťami systému má platnosť obmedzenú na interval užší, ako sú tri jednotky pH.



Látka	T	M1	M2	M3	M4	D1	D2	D3	D4
-δ (ppm)	79,2	77,2	75,8	74,7	73,8	86,8	85,2	84,0	83,1

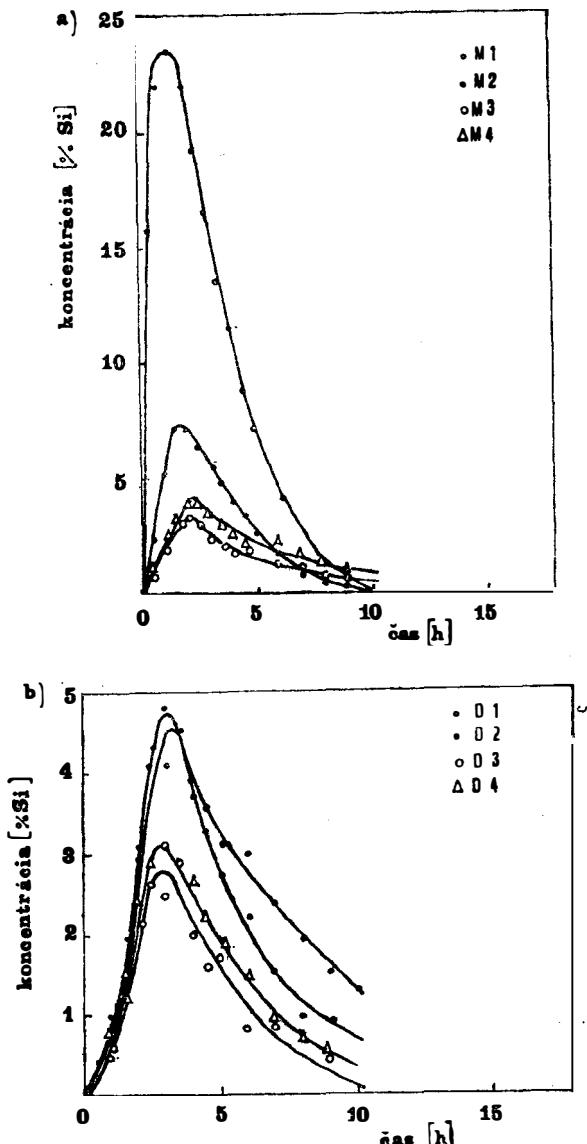


Obr. 7. ^{29}Si NMR spektrá roztoku TMOS, metanol, voda, HCl s príďavkom formamidu pri rôznych časoch hydrolyzy. Označenie plíkov: T-TMOS, M-monoméry, D-diméry. (Reproduced by permission of Elsevier Science Publishers, from ref. [36]).

Použitie NMR spektroskopie pri štúdiu štruktúry skiel — I.

Jonas a spol. [48, 49] skúmali ^{29}Si spektroskopiou vplyv tlaku na kinetiku v priebehu sól—gél procesu. Zistili, že zvýšenie tlaku urýchluje polykondenzačný proces bez zmeny typu polymerizačných reakcií a polykondenzačných medziproduktov [61].

Winter a spol. [50] študovali účinok fluoridových iónov na proces gelácie TMOSu. Ukázali, že použitie tejto látky zrýchluje proces gelácie, pričom viedie ku vzniku



Obr. 8. Časová závislosť koncentrácie a) monomérov, b) dimerov (v % celkového Si v roztoku) pre roztok TMOS, metanol, voda, HCl s prídatkom formamidu. (Reproduced by permission of Elsevier Science Publishers, from ref. [36]).

odlišných polymerizačných produktov. Títo autori tiež vypracovali model na analýzu pôsobenia katalyzátorov v sôl—gél [47, 50].

Na ilustráciu štúdia procesu hydrolyzy a polykondenzácie sú na obr. 7 uvedené typické ^{29}Si NMR spektrá roztoku TMOS, metanol, voda, HCl, s príďavkom formamidu pri rôznych reakčných časoch [36]. Jednotlivé píky boli priradené v zhode s prácou [51, 52]. Z obrázka vidno, že postupná substitúcia metoxilových skupín hydroxylovými skupinami posúva píky ^{29}Si k vyššej hodnote δ . Píky dimérov majú δ približne o 9 ppm nižšie ako píky príslušných monomérov [napr. pík Si—O—Si(OMe)₃] je posunutý o 9 ppm od píku HO—(Si(OMe)₃). Pík kremíka lokalizovaného v strede trimérov by sa objavil pri chemickom posune nižšom o 19 ppm vzhľadom na pík príslušného monoméru [51]. Píky trimérov, tetramérov a vyšších oligomérov sú široké a rozštiepené. Možu však poskytnúť cenné informácie o mechanizme polykondenzácie [pozri napr. 39, 40]. Na poslednom spektre na obr. 7 je po dvadsiatich hodinách reakcie už len pík tuhého gélu. Je však prekrytý širokým píkom od skla použitej NMR kyvety. Tento nežiadúci pík možno zo spektra vylúčiť použitím špeciálnych kyviet, ktoré neobsahujú kremík [33].

Z intenzity jednotlivých ^{29}Si NMR píkov možno určiť koncentráciu im prislúchajúcich väzobných typov kremíka v sôl—gél systéme. Na ilustráciu je na obr. 8 uvedená časová závislosť koncentrácie jednotlivých monomérov a dimérov.

Treba uviesť, že väčšina vyššie uvedených NMR experimentov bola meraná pri laboratórnej teplote, čo môže viesť k určitým skresleniam nameraných výsledkov.

Assing a Kay [33] totiž zistili, že rýchlosť hydrolyzy je zvyčajne podstatne vyššia, ako je rýchlosť polykondenzácie a v typickom sôl—gél systéme pri laboratórnej teplote reakcia počiatočnej hydrolyzy kompletne prebehne v čase kratšom než tri minúty. Tento čas je porovnateľný s časom prípravy vzorky a je len niekolkokrát menší, ako čas potrebný na snímanie ^{29}Si NMR spektra. Týmto spôsobom teda nie je možné NMR spektroskopiu monitorovať počiatočné fázy hydrolyzy TMOSu a TEOSu, pretože reakcia kompletne odoznie počas prípravy a meraania [51].

Hydrolyzu podstatne retarduje prídavok formamidu do reakčnej sústavy [36, 41, 46, 51]. Uvedené spomalenie je však pravdepodobne spojené aj so zmenou reakčných mechanizmov a tým aj neprenositeľnosťou, resp. nekompatibilitou kinetických parametrov vzhľadom k pôvodnému systému. Fyzikálne prijateľnejšie riešenie sa javí snímanie kinetických parametrov hydrolyzy a počiatočných fáz polykondenzácie pri znížených koncentráciach vody, resp. kyslého katalyzátora [53, 54]. V poslednom prípade však treba zvážiť závislosť príslušných rýchlosťných konštánt na aktivite vodíkových iónov.

Z experimentálneho hľadiska, keď sa študuje časová závislosť reakcie hydrolyzy ^{29}Si NMR spektroskopiu, je možné zvoliť dlhý čas merania [36–38, 46, 47], ktorého výsledkom je sice kvalitné spektrum s dobrým pomerom signál/šum, ale so spriemerňenou intenzitou píkov vyplývajúcou z nepresne určeného času hydrolyzy. Alebo možno zvoliť krátky čas merania [31, 33], ktorý dáva zašumené, menej kvalitné spektrum, ale s dobre definovaným časom hydrolyzy.

Hariss a Knight [51] ukázali, že pri teplote $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ sa rýchlosť hydrolyzy podstatne zníži. Vyššie uvedený problém teda možno obistiť monitorovaním priebehu hydrolyzy pri nízkej teplote, aby počas snímania NMR spektra boli zmeny v meranom systéme zanedbateľne malé. Avšak zošveobecňovať takto obdržané uzávery na objasnenie procesu hydrolyzy pri oveľa vyšších teplotách treba veľmi opatrne.

Boonstra a Bernards [39] preto navrhli študovať hydrolyzu nasledujúcou meto-

Použitie NMR spektroskopie pri štúdiu štruktúry skiel — I.

dikou: Z reakčnej zmesi sa počas priebehu reakcie pri laboratórnej teplote (resp. aj vyššej) odoberali v presných časových intervaloch vzorky, ktoré boli veľmi rýchlo schladené na teplotu pod -100°C , aby sa v nich prudko zastavila reakcia. Nízka teplota (-75°C) bola použitá aj počas snímania ^{29}Si NMR spektier. Pri tejto teplote sa tvar NMR spektier nezmenil, ani keď boli zmerané po piatich hodinách od zastavenia reakcie. Týmto postupom možno obdržať kvalitné spektrá s dobrým pomerom signál/šum a v presne definovaných časových momentoch procesu hydrolyzy. Ak sa zvýšila teplota pri NMR experimente z -75°C na 0°C a merali sa spektrá počas desiatich minút, ich tvar bol v zhode s predchádzajúcimi publikovanými výsledkami [37, 30, 54]. Treba si však uvedomiť, že aj pri teplote 0°C sú hydrolyzne reakcie ešte dosť rýchle a merajú sa vlastne spektrá so spriemernenou intenzitou píkov počas 10-minútového behu merania.

Assing a Kay v sérii článkov [33–35] študovali kinetiku sól–gél procesu ^1H a ^{29}Si NMR spektroskopiou. Merali časovú závislosť koncentrácií funkčných skupín v systéme TMOS–metanol–voda–HCl. Z experimentálnych dát určili reakčné rýchlosťné konštandy, pomocou ktorých opísali kinetiku jednotlivých funkčných skupín. Na priradenie píkov ^{29}Si NMR k príslušným medziproduktom využili výsledky prác [23, 31, 51, 55]. Pretože študovali len počiatočné štádiá reakcie, nepozorovali Q^3 a Q^4 medziprodukty. Zo spektier vyhodnotili: a) Množstvo monomerov a rozsah hydrolyzy určený intenzitou Q^0 píkov. b) Časovú závislosť množstva polykondenzačných produktov (porovnaním intenzít Q^0 , Q^1 a Q^2 píkov). Výsledky týchto štúdií analyzovali pomocou jednoduchého štatistického modelu [34].

Pouviel a Boilot [37, 38] analyzovali ^{29}Si NMR spektroskopiou kinetiku a mechanizmus hydrolyznych a polykondenzačných reakcií TEOSu. Získané dátá interpretovali pomocou simulovaných kinetických kriviek. Pritom sa zistilo, že po dosiahnutí určitého stupňa polykondenzácie sa riadiacim mechanizmom ďalšieho priebehu reakcie stáva difúzia.

Z doteraz uvedených výsledkov je zrejmé, že väčšina základných prác v oblasti štúdia kinetiky sól–gél procesu sa venuje jednoduchému SiO_2 gélu. U viaczložkových systémov priebeh hydrolyzy a polykondenzácie sa komplikuje možnosťou tvorby zmiešaných komplexov.

Tian a spol. [32] študovali ^1H , ^{13}C a ^{31}P NMR spektroskopiou hydrolyzu a polykondenzáciu v binárnych TEOS a $\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_5)_3$ sól–gél systémoch v závislosti od koncentrácie $\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_5)_3$. Pritom zistili (^1H , ^{13}C NMR), že v roztokoch etanolu je hydrolyza TEOSu oveľa rýchlejšia ako hydrolyza $\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_5)_3$. Pri zvýšení koncentrácie $\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_5)_3$ v roztoku sa hydrolyza tejto látky spomalila. V ^{31}P NMR spektrách meraných vo fáze sólu sa nezistili $\text{P}-\text{O}-\text{P}$, alebo $\text{P}-\text{O}-\text{Si}$ väzby ani po deviatich hodinách od začiatku reakcie. Tieto väzby sa podarilo zaregistrovať až vo výslednom géle. Tiang a spol. [32] ukázali, že množstvo fosforu inkorporované do kremíkovej siete v géloch je závislé od koncentrácie $\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_5)_3$ v roztoku.

Irwin a spol. [58] analyzovali ^{11}B a ^{29}Si NMR spektroskopiou spoločnú polykondenzáciu bóru a kremíka počas prípravy $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ skiel sól–gél procesom. Študovali binárne zmesi zloženia: TMOS, alebo TEOS a príslušný trialkoxid boritý (resp. kyselina boritá) v závislosti od ich molárnych pomeroў a použitia kyslých alebo zásaditých katalyzátorov. Zistili, že počas gelácie sa vo všetkých vzorkách vytvorilo len malé množstvo $=\text{B}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ väzieb. Väčšina bóru bola vo forme kyseliny boritej, ktorá polymerizuje na vyššie uvedené väzby až počas tepelného spracovania gélu.

Davé a MacCrone [58] študovali $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ sklá pripravené sól–gél pro-

cesom zo základného ternárneho roztoku TEOS, $B(OCH_3)_3$ a $Ti(OC_3H_7)_4$. EPR spektroskopiou zistili, že paramagnetické ióny prechodného prvku titánu sú v skle pripravenom sôl-gél metódou rozdelené homogénne. To je v kontraste s výsledkami EPR experimentov v tavených sklach, kde sa tieto ióny nachádzajú v zhlukoch. Z analýzy ^{13}C NMR spektroskopiou uzavtrili, že v sklach pripravenej sôl-gél procesom neboli prítomné funkčné skupiny, ktoré obsahujú uhlík. To je v kontraste s ich predchádzajúcimi štúdiami, v ktorých zistili, že binárne $B_2O_3-SiO_2$ sklá pripravené sôl-gél procesom obsahujú malé množstvo organických skupín.

Vyššie uvedená oblasť prípravy binárnych a ternárnych skelných materialov metódou sôl-gél nie je doposiaľ dostatočne preskúmaná. V blízkej budúcnosti však možno očakávať prudké zvýšenie výskumnej aktivity v tejto oblasti.

5. ZÁVER

Predkladaný súhrnný článok sumarizuje najdôležitejšie výsledky obdržané pri štúdiach roztokov kremičitanov a hlinitokremičitanov NMR spektroskopiou.

V poslednom období vzrástol význam technologických aplikácií metódy sôl-gél v oblasti skelných a keramických materiálov. V porovnaní s klasickým spôsobom prípravy skiel možno touto metódou pripraviť také špeciálne materiály, ktoré nie je možné získať vysokoteplotným procesom. Výsledné produkty sa vyznačujú neobvyčajne nízkou koncentráciou nečistôt a vysokou homogenitou. Struktúra a vlastnosti týchto výsledných materiálov sú veľmi závislé od podmienok ich prípravy. Z tohto dôvodu autori venovali zvýšenú pozornosť aplikáciám NMR spektroskopie kvapalnej fázy pri štúdiach kinetiky sôl-gél procesu.

Pre veľkú šírku tejto oblasti nebolo možné vyššie uvedenú problematiku prezentovať vyčerpávajúcim spôsobom. Preto bol článok orientovaný najmä na základné práce v tejto oblasti, aby mohol poskytnúť pracovníkom v sklárskom priemysle ucelený obraz o možnostiach využitia NMR spektroskopie kvapalnej fázy.

Treba si uvedomiť nielen ďalšie perspektívy tejto techniky, ale tiež jej návaznosť na výskum skiel NMR spektroskopiou vysokého rozlíšenia v tuhej fáze. Tejto problematike bude venovaná ďalšia práca tejto série.

Literatúra

- [1] Andrew E. R.: *Nuclear magnetic resonance*. Univ. Press, Cambridge, 1955.
- [2] Abragam A.: *The principles of nuclear magnetism*. Clarendon Press, Oxford, 1961.
- [3] Slichter C. P.: *Principles of magnetic resonance*. Springer Verlag, Berlin, 1980.
- [4] Rákoš M.: *Rádiospektroskopické metódy*. Alfa, Bratislava, 1986.
- [5] Pople J. A., Schneider W. G., Bernstein H. J.: *High resolution Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy*. Mc Graw Hill, New York, 1959.
- [6] Ensley J. W., Feeney L. H., Sutcliffe L. H.: *High resolution Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy*. Pergamon Press, Oxford, 1965.
- [7] Becker E. D.: *High resolution NMR*. Academic Press, New York, 1969.
- [8] Goljer I., Liptaj T.: *Nové metódy FT NMR spektroskopie kvapalín*. Veda, Bratislava, 1986.
- [9] Spasov S., Kamenov L.: *Jaderná magnetická rezonance v organickej chémii*. SNTL, Praha, 1981.
- [10] Haeberlen Q.: *High resolution NMR in solids*. — Selective averaging. Academic Press, New York, 1976.
- [11] Fyfe C. A.: *Solid state NMR for chemists*. C. F. C. Press, Guelph, 1983.
- [12] Mehring, M.: *High resolution NMR spectroscopy in solids*. Springer-Verlag, Berlin, 1983.

Použitie NMR spektroskopie pri štúdiu štruktúry skiel — I.

- [13] Farrar T. C., Becker E. D.: *Pulse and Fourier Transform NMR*. Academic Press, New York, 1972.
- [14] Shaw D.: *Fourier transform NMR spectroscopy*. Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [15] Marsmann H. C.: *Chem. Ztg.*, **97**, 128, (1973).
- [16] Engelhardt G., Jancke H., Hoebbel D., Weicker W.: *Z. Chem.* **14**, 109, (1974).
- [17] Gould R. O., Lowe B. M., McGilp N. A.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **72**, (1974).
- [18] Engelhardt G., Michel D.: *High resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 1987.
- [19] Bray P. J.: NMR studies of the structures of glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, **95 & 96**, 45, (1987).
- [20] Engerhardt G., Zeigan D., Jancke H., Hoebbel D., Weicker W.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **418**, 17, (1975).
- [21] Engerhardt G., Altenburg D., Hoebbel D., Weicker W.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **428**, 43, (1977).
- [22] Engerhardt G., Altenburg D., Hoebbel D., Weicker W.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **437**, 249, (1977).
- [23] Hoebbel D., Garzo G., Engerhardt G., Till A.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **450**, 5, (1979).
- [24] Lippmaa E., Mági M., Samoson A., Engelhardt G., Grimmer E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4889, (1980).
- [25] Engelhardt G., Hoebbel D., Tarmak M., Samoson A., Lippmaa E.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **484**, 22, (1982).
- [26] Mueller D., Hobbell D., Gessan W.: *Chem. Phys. Lett.*, **84**, 25, (1981).
- [27] Assing R. A., Kay B. D.: In: *Better Ceramics Through Chemistry*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **32**, 301, (1984).
- [28] Drinker C. J., Keefer K. D., Schaefer D. W., Assink R. A., Kay B. D., Ashley C. S.: *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 45, (1984).
- [29] Turner C. W., Franklin K. J.: *Sci. Ceram. Chem. Proc.*, **81**, (1985).
- [30] Turner C. W., Franklin K. J.: *J. Non-Cryst. Solids*, **91**, 402, (1987).
- [31] Kelts L. W., Effinger N. J., Melpolder S. M.: *J. Non-Cryst. Solids*, **83**, 353, (1986).
- [32] Tian F., Pan L., Wu X., Wu F.: *J. Non-Cryst. Solids*, **104**, 129, (1988).
- [33] Assink R. A., Kay B. D.: *J. Non-Cryst. Solids*, **99**, 359, (1988).
- [34] Kay B. D., Assink R. A.: *J. Non-Cryst. Solids*, **104**, 112, (1988).
- [35] Assink R. A., Kay B. D.: *J. Non-Cryst. Solids*, **107**, 35, (1988).
- [36] Orcel G., Hench L.: *J. Non-Cryst. Solids*, **79**, 177, (1986).
- [37] Pouixviel J. G., Boilot J. P., Beloeil J. C., Lallamaad J. Y.: *J. Non-Cryst. Solids*, **80**, 345, (1987).
- [38] Pouixviel J. G., Boilot J. P.: *J. Non-Cryst. Solids*, **94**, 374, (1987).
- [39] Boonstra A. H., Bernards T. N. M.: *J. Non-Cryst. Solids*, **108**, 249, (1989).
- [40] Kelts L. W., Armstrong N. J.: *J. Mat. Res.*, **4**, 423, (1989).
- [41] Artaki I., Bradley M., Zerda T. W., Jonas J.: *Mater. Lett.*, **3**, 493, (1985).
- [42] Assing R. A., Kay B. D.: In: *Better Ceramics Through Chemistry III*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **121**, 25, (1988).
- [43] Boonstra A. H., Bernards T. N. M., Smith J. J. T.: *Non-Cryst. Solids*, **109**, 141, (1989).
- [44] Ro J. Ch., Chung I. J.: *J. Non-Cryst. Solids*, **110**, 26, (1989).
- [45] Assing R. A., Kay B. D.: In: *Better Ceramics Through Chemistry II*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **73**, 157, (1986).
- [46] Artaki I., Bradley M., Zerda T. W., Jonas J.: *J. Phys. Chem.*, **87**, 4399, (1985).
- [47] Zerda T. W., Artaki I., Jonas J.: *Non-Cryst. Solids*, **81**, 365, (1986).
- [48] Jonas J.: *Sci. Ceram. Chem. Proc.*: **65**, (1986).
- [49] Artaki I., Sinha S., Irwin A. P., Jonas J.: *J. Non-Cryst. Solids*, **72**, 391, (1985).
- [50] Winter R., Chan J. B., Franklin R., Jonas J.: *J. Non-Cryst. Solids*, **105**, 214, (1988).
- [51] Hariss R. K., Knight C. T. G.: *J. C. S. Chem. Comm.*, **421**, 726 (1980).
- [52] Kintzinger J. P., Marsmann H.: In: *Oxygen 17 and Silikon 29*. Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- [53] Boonstra A. H., Bernards T. N. M.: *J. Non-Cryst. Solids*, **105**, 207, (1988).
- [54] Lin C., Basil J. D.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **73**, 585, (1980).
- [55] Hariss R. K., Knight C. T. G., Hull W. E.: In: *Soluble Silicates*, J. S. Am. Chem. Symp. Series, **194**, ACS, Washington D.C., (1982).
- [56] Turner C. W., Franklin K. J.: In: *Science of Ceramic Chemical Processing*, Wiley-Interscience, New York, **81**, (1986).
- [57] Irwin A. D., Holmgren J. S., Zerda T. W., Jonas J.: *J. Non-Cryst. Solids*, **89**, 191, (1987).
- [58] Davé S., Macrone R. K.: *J. Non-Cryst. Solids*, **71**, 303, (1985).