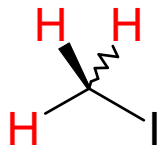


Nukleární magnetická rezonance

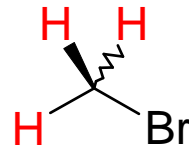
Lekce 2

Trendy

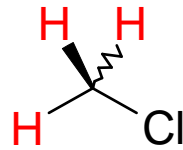
2,1 ppm



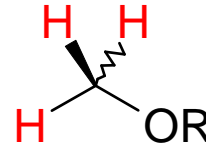
2,3 ppm



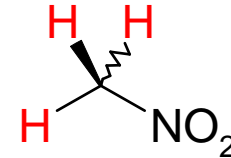
3 ppm



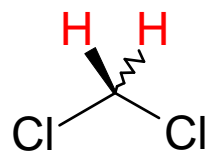
3,1 ppm



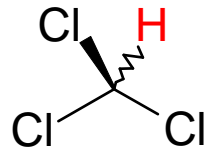
4,5 ppm



5,3 ppm

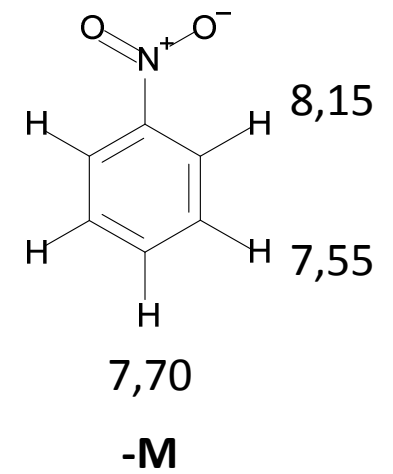
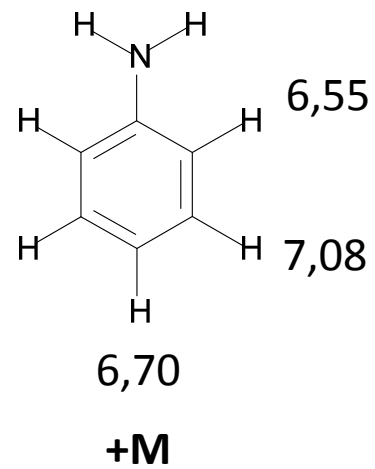
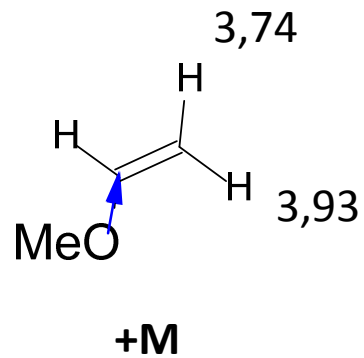
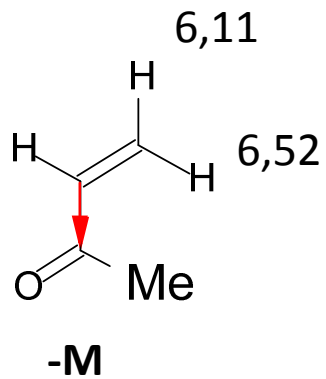
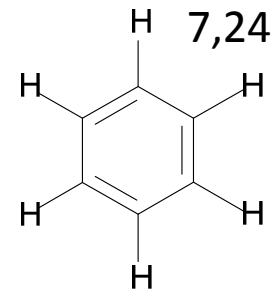
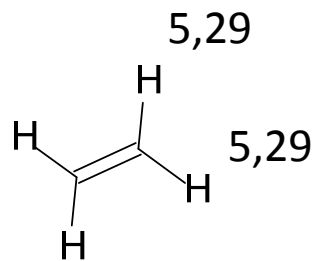


7,3 ppm

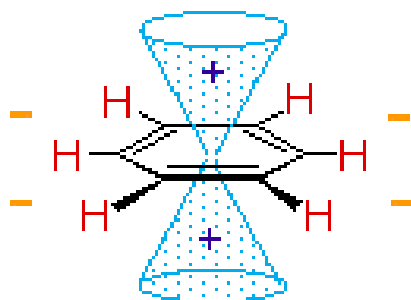


- Elektronegativita, indukční a mezomerní efekty substituentů
- Hybridizace
- Relativní pozice vůči kruhu, dvojné vazbě

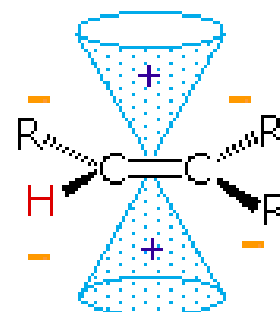
Mezomerní efekt



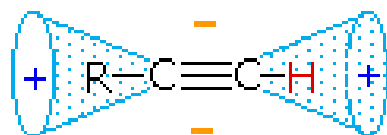
Anizotropní stínění



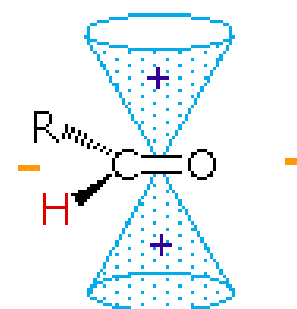
$\delta = 7-8$ ppm



$\delta = 5-7$ ppm



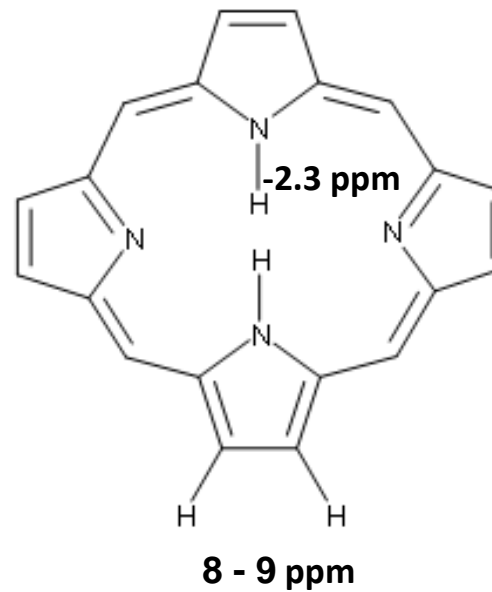
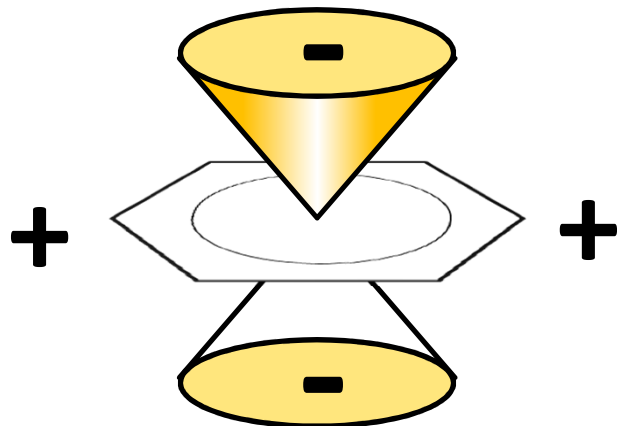
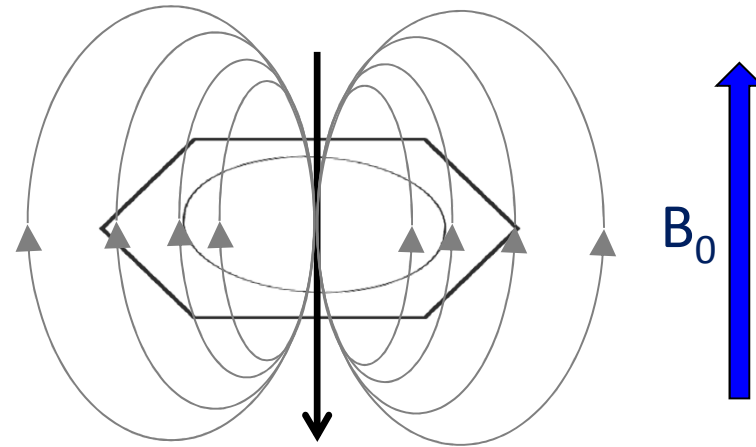
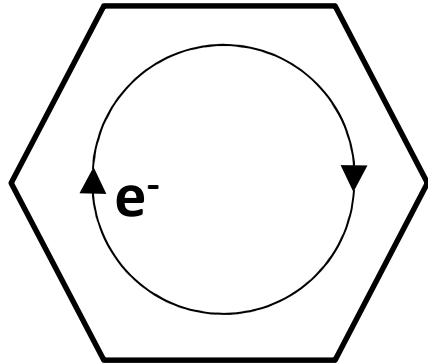
$\delta = 2-3$ ppm



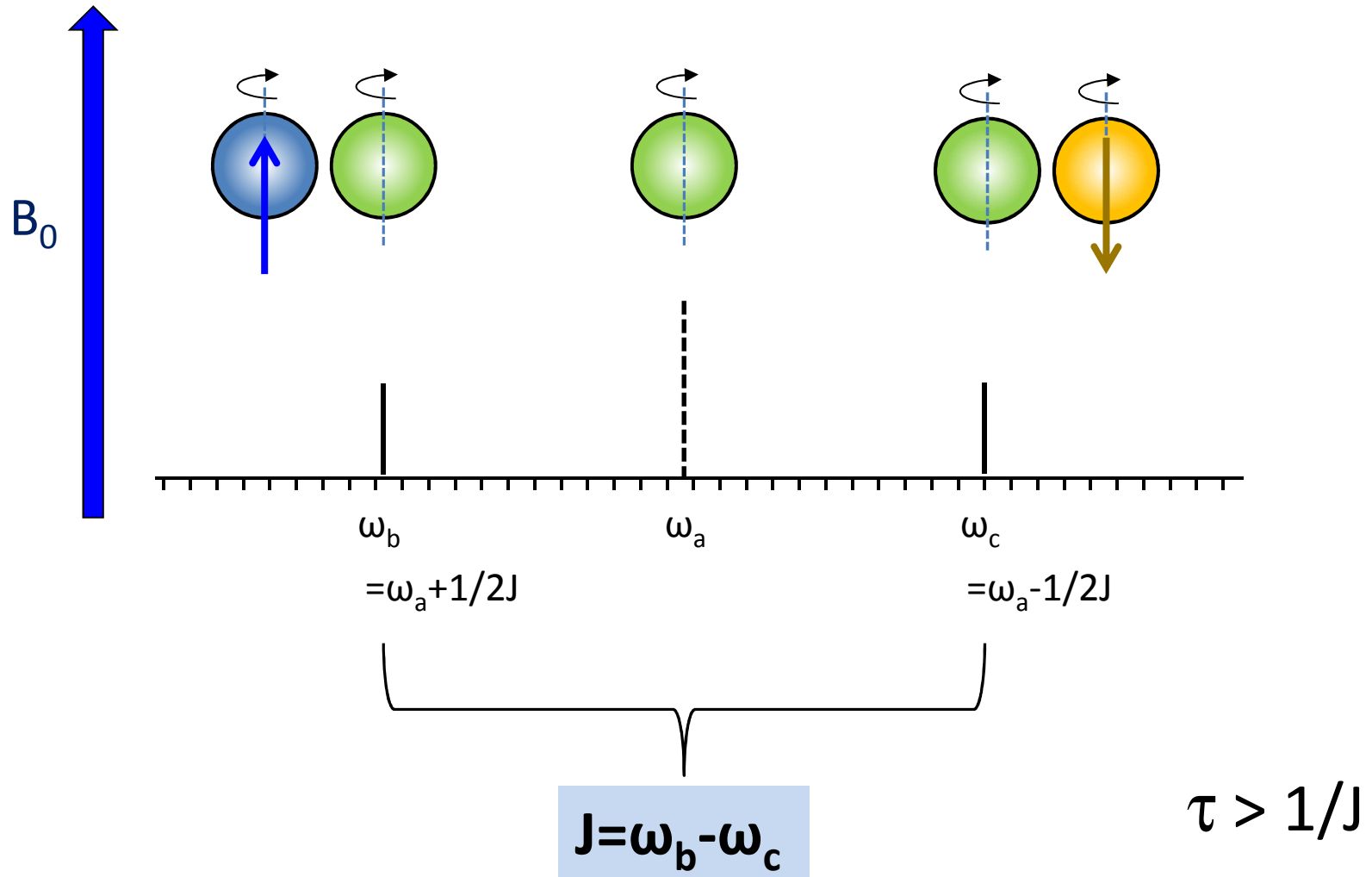
$\delta = 9-10$ ppm

<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/nmr/nmr1.htm>

Ring current efekt



Interakční konstanta J



Decoupling

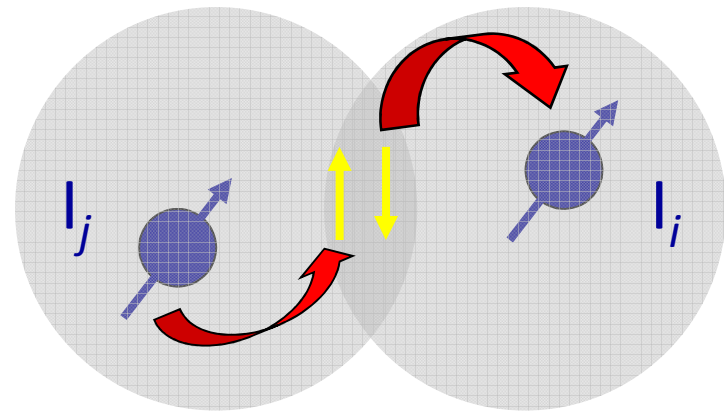
- $\tau < 1/J$
- rychlá reorientace spinu
- vyprůměrování příspěvku J
- označení dekaplovaného spektra:
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ – spektrum ^{13}C s ^1H dekaplingem
CPD – (WALTZ16, GARP)

Nepřímá spin-spinová interakce (J -coupling)

Hamiltonián reprezentující interakci spinového páru prostřednictvím “chemických vazeb” :

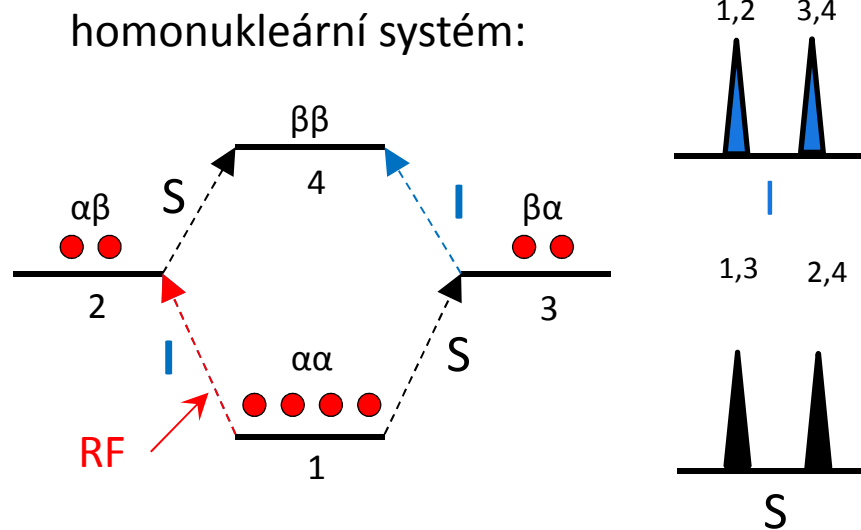
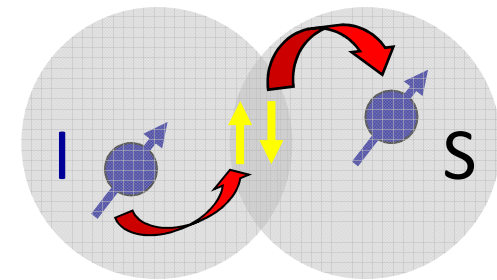
$$\hat{H}_J = 2\pi J \hat{I}_{iz} \hat{I}_{jz}$$

J ... interakční konstanta, v izotropním prostředí izotropní hodnota [Hz]



- Homonukleární a heteronukleární spinové systémy
- Interakční konstanta charakteristická pro parametry vazby: násobnost, torzní úhel; nezávisí na velikosti B_0
- Mechanismus přenosu polarizace, viz. dále, blok 6

Nepřímá spin-spinová interakce (J -coupling)

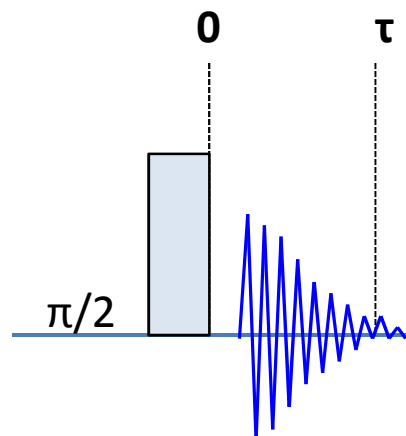


Vývoj pod vlivem skalární J -interakce

spinový pár $I_1 I_2$

$$\hat{H}_J = 2\pi J \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}$$

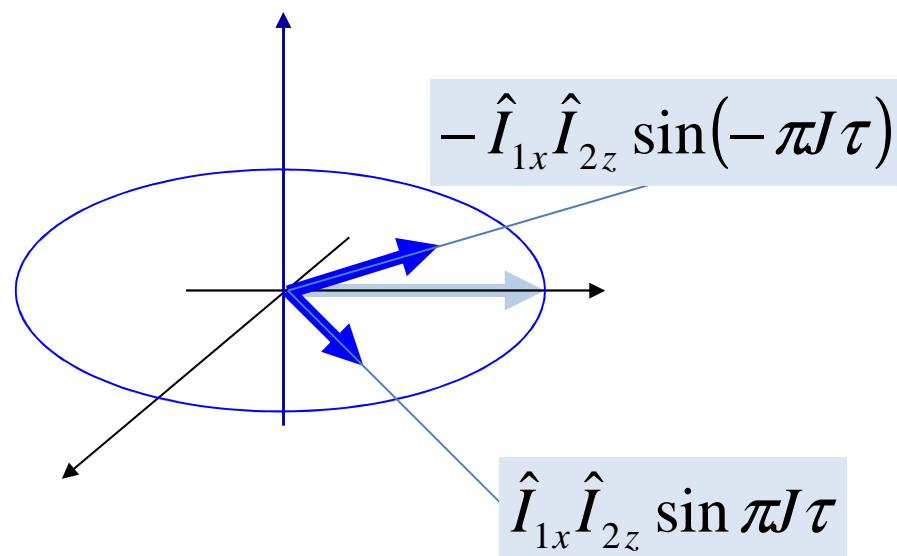
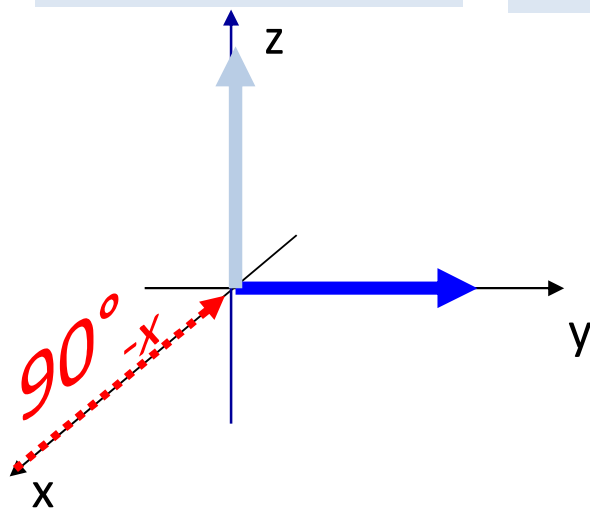
$$\alpha = 2\pi J \tau$$

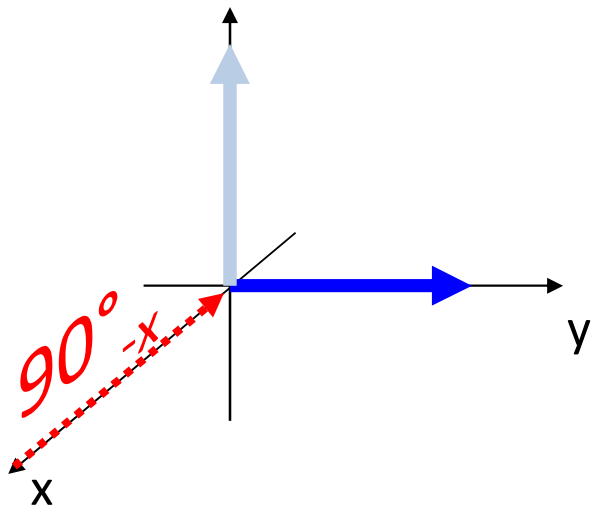


Produktové operátory

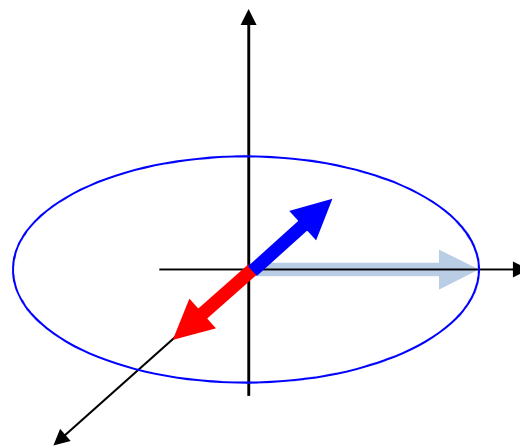
$$\hat{I}_{1z} \xrightarrow{(\pi/2)_{-x}} \hat{I}_{1y}$$

$$\hat{I}_{1y} \xrightarrow{2\pi J \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}} \hat{I}_{1y} \cos \pi J \tau + 2\hat{I}_{1x} \hat{I}_{2z} \sin \pi J \tau$$



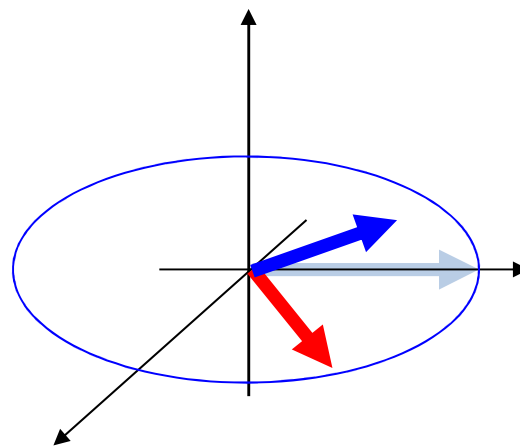
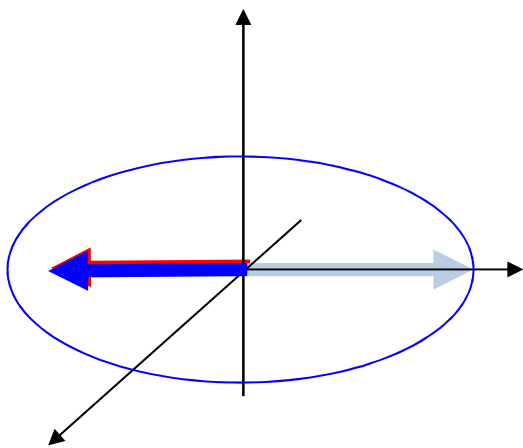


$$\tau_1 = 1/(2J)$$



$$\tau_2 = 1/J$$

$$\tau_3 = 1/(4J)$$



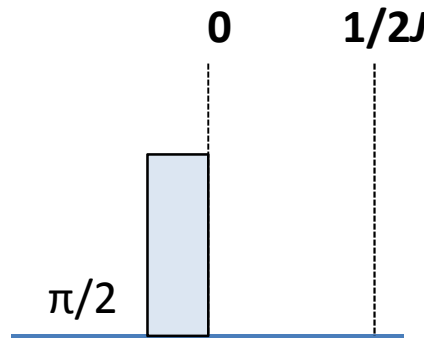
Vývoj do antifáze

spinový pár $I_1 I_2$

$$\hat{H}_J = 2\pi J \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}$$

$$\tau = 1/(2J)$$

$$\alpha = \pi$$

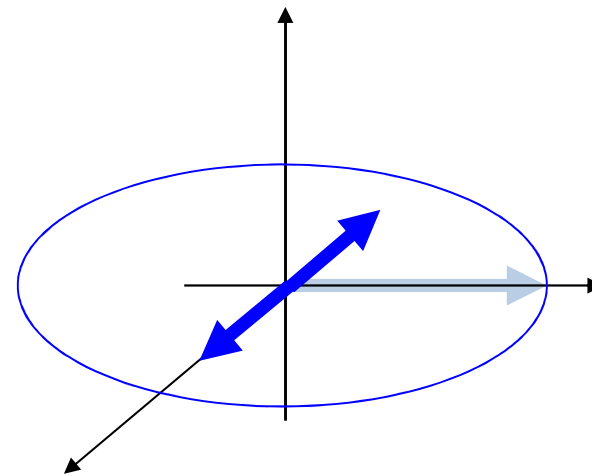
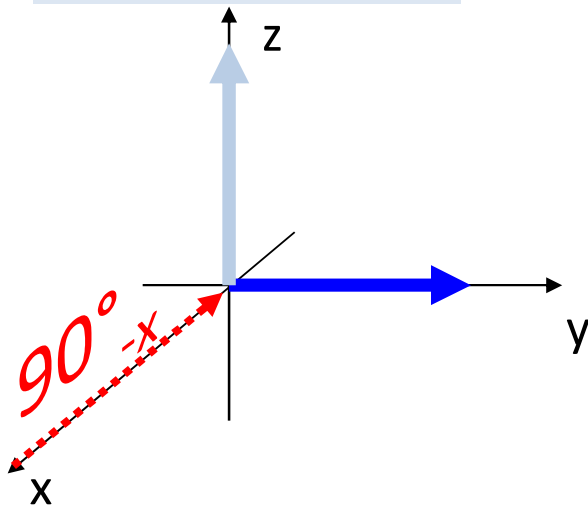


antifázový operátor

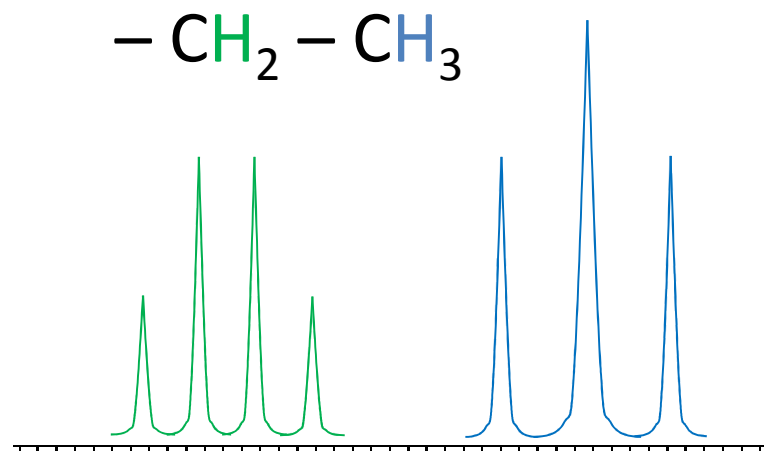
Produktové operátory

$$\hat{I}_{1z} \xrightarrow{(\pi/2)_{-x}} \hat{I}_{1y}$$

$$\hat{I}_{1y} \xrightarrow{\pi \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}} 2\hat{I}_{1x} \hat{I}_{2z}$$



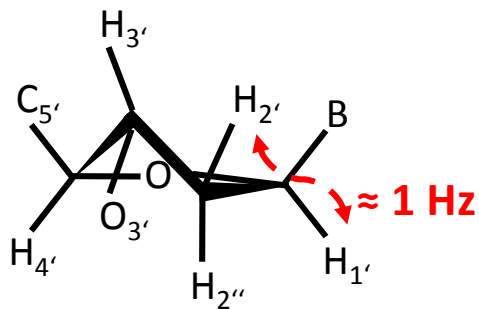
Interakční konstanta J



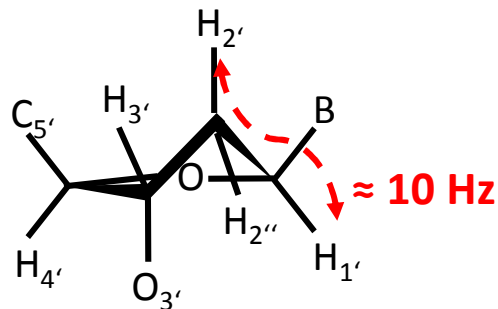
- pro multiplicitu signálu jádra I se spinem $\frac{1}{2}$ platí:
 $m = n + 1$ $-n =$ počet interagujících jader s jádrem I
- intenzita čar multipletu se řídí Pascalovým trojúhelníkem

			1			
			1		1	
		1	2		1	
	1	3	3		1	
	1	4	6		4	1
1	5	10	10		5	1

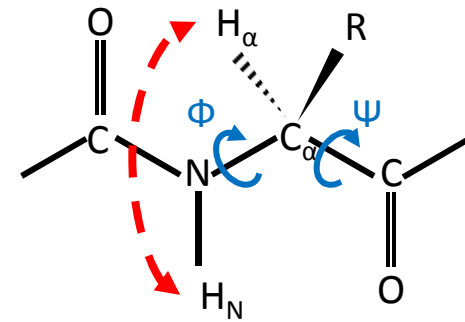
J-coupling a torzní úhly



C3'-endo (A-RNA)



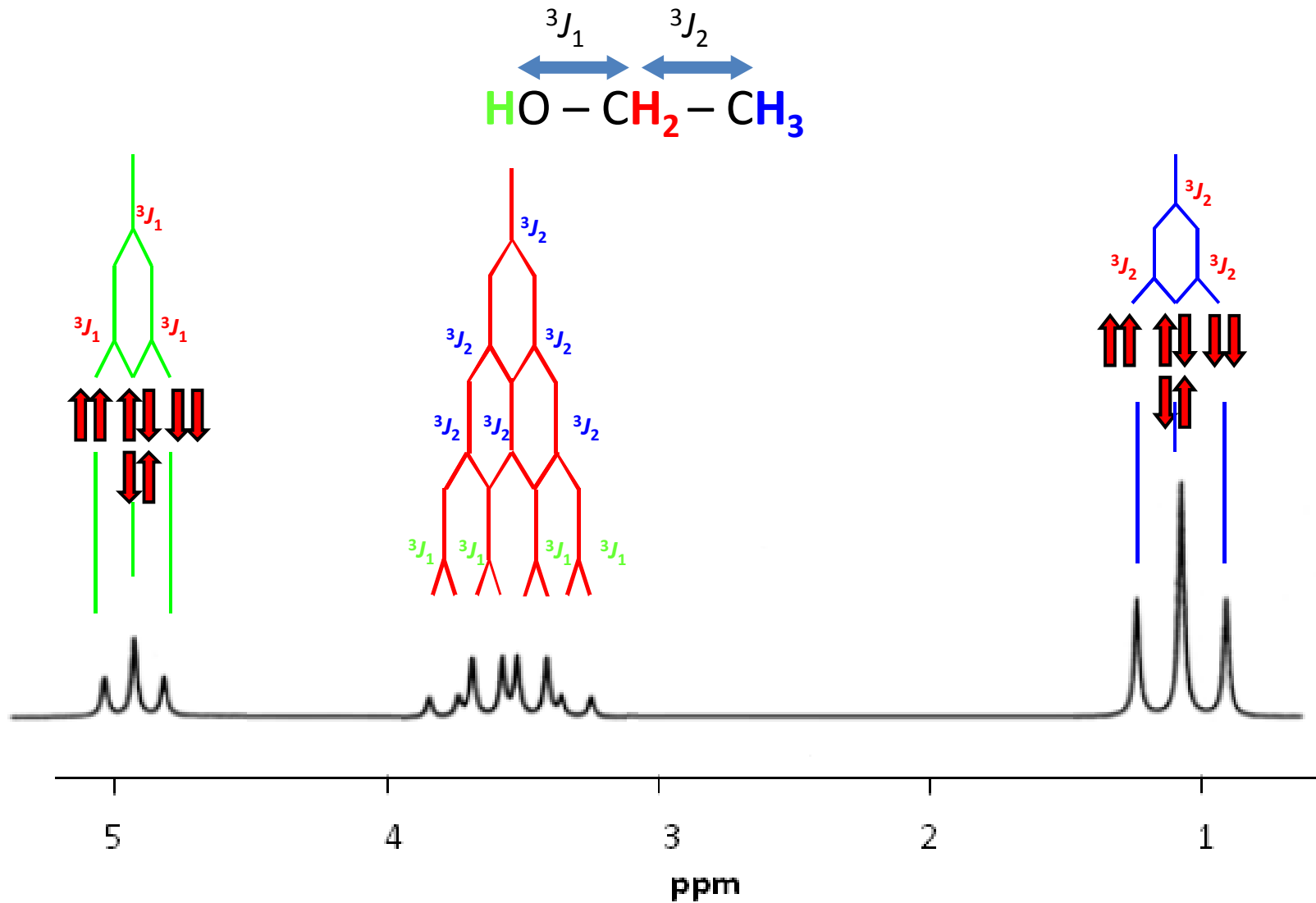
C2'-endo (B-DNA)



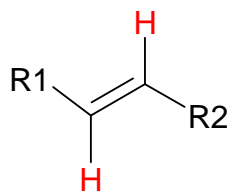
$J_{H_N H_\alpha}$
 ≤ 5 Hz helix
 ≥ 8 Hz β -sheet

- konformace furanozového, pyranozového kruhu
- proteinová páteř

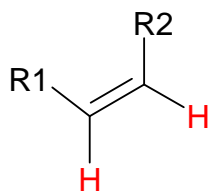
1D ^1H NMR spektrum



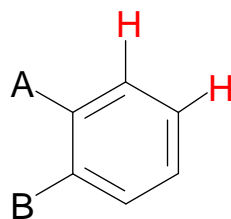
Hodnoty J -konstant – trendy



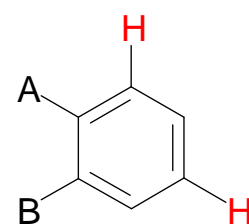
$${}^3J_{HH} = 13 - 18 \text{ Hz}$$



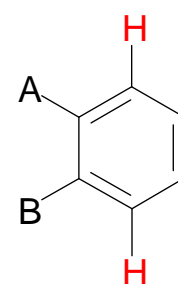
$${}^5J_{HH} = 7 - 12 \text{ Hz}$$



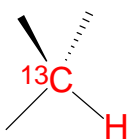
$${}^3J_{HH} = 7,5 \text{ Hz}$$



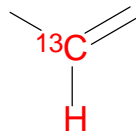
$${}^4J_{HH} = 1,5 \text{ Hz}$$



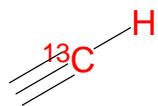
$${}^5J_{HH} = 0,7 \text{ Hz}$$



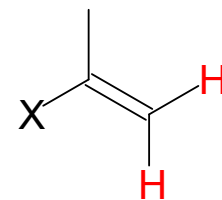
$${}^1J_{CH} = 125 \text{ Hz}$$



$${}^1J_{CH} = 160 \text{ Hz}$$



$${}^1J_{CH} = 250 \text{ Hz}$$

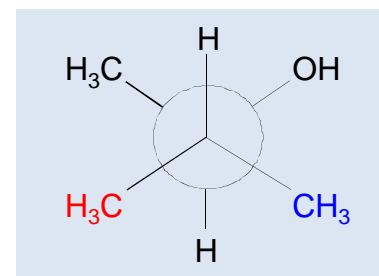
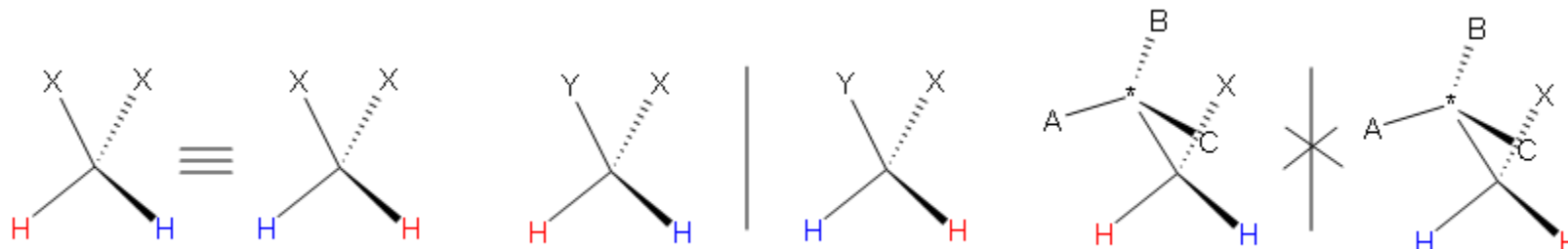


X=	Li	H	Cl	OMe	F
${}^2J_{HH}$ (Hz)	7,1	2,5	-1,4	-2,0	-3,2

- konfigurace vazeb
- elektronegativita, hybridizace

Topicita

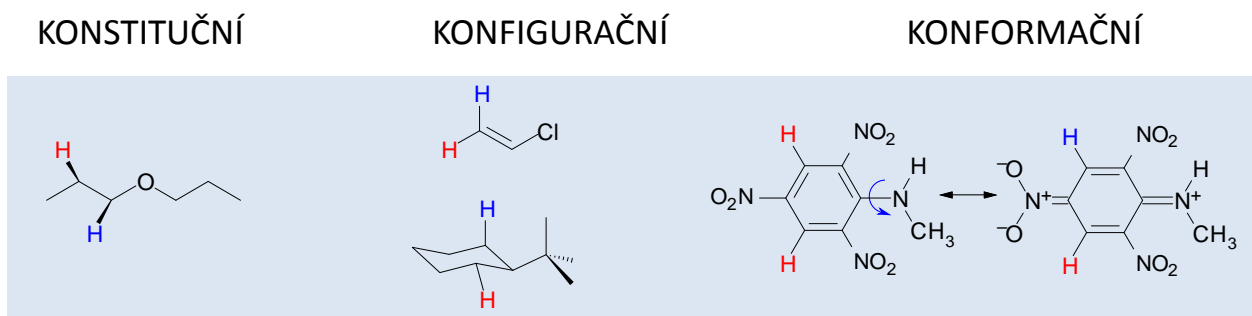
- **Homotopicita** – 2 atomy zůstávají stereochemicky totožné, i když je vzájemně zaměníme, jejich okolí se nezmění, v NMR spektru jediný rezonanční signál (isochronní).
- **Enantiotopicita** – nahrazením jednoho z atomů jiným substituentem vede ke vzniku příslušného chirálního izomeru, enantiotopické atomy jsou v NMR nerozlišitelné, pokud se nevyskytují v chirálním okolí.
- **Diastereotopicita** – atomy jsou vzájemné zrcadlové obrazy a díky blízkému chirálnímu centru jsou neztotožnitelné a teoreticky rozlišitelné v NMR spektru



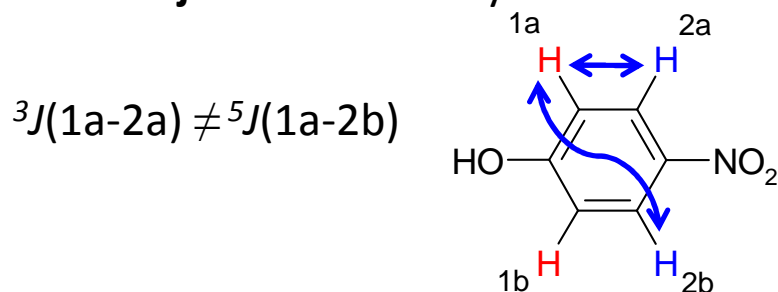
Spinové systémy

- Chemicky ekvivalentní jádra – chovají se jako jediný spin $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

Úrovně chemické neekvivalence:



- Magneticky neekvivalentní jádra – chemicky ekvivalentní

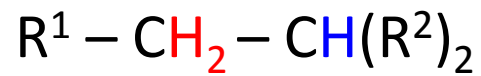


Spinové páry:

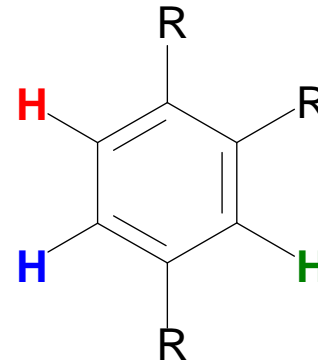
Homonukleární (AB) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

Heteronukleární (AX,IS) $\text{H}_3 - {}^{13}\text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH}$

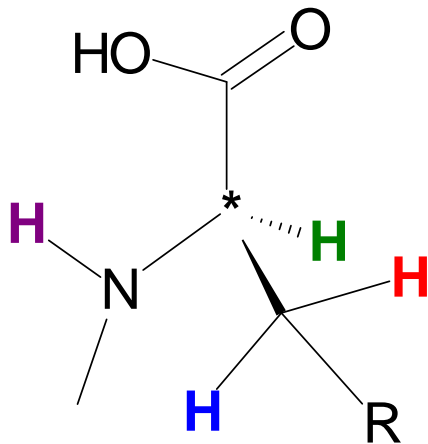
Spinové systémy - notace



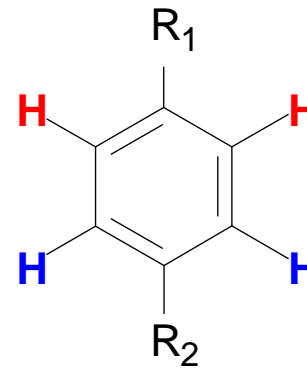
AB₂



ABX



ABMX



AA'BB'

Spinové systémy 1.řádu



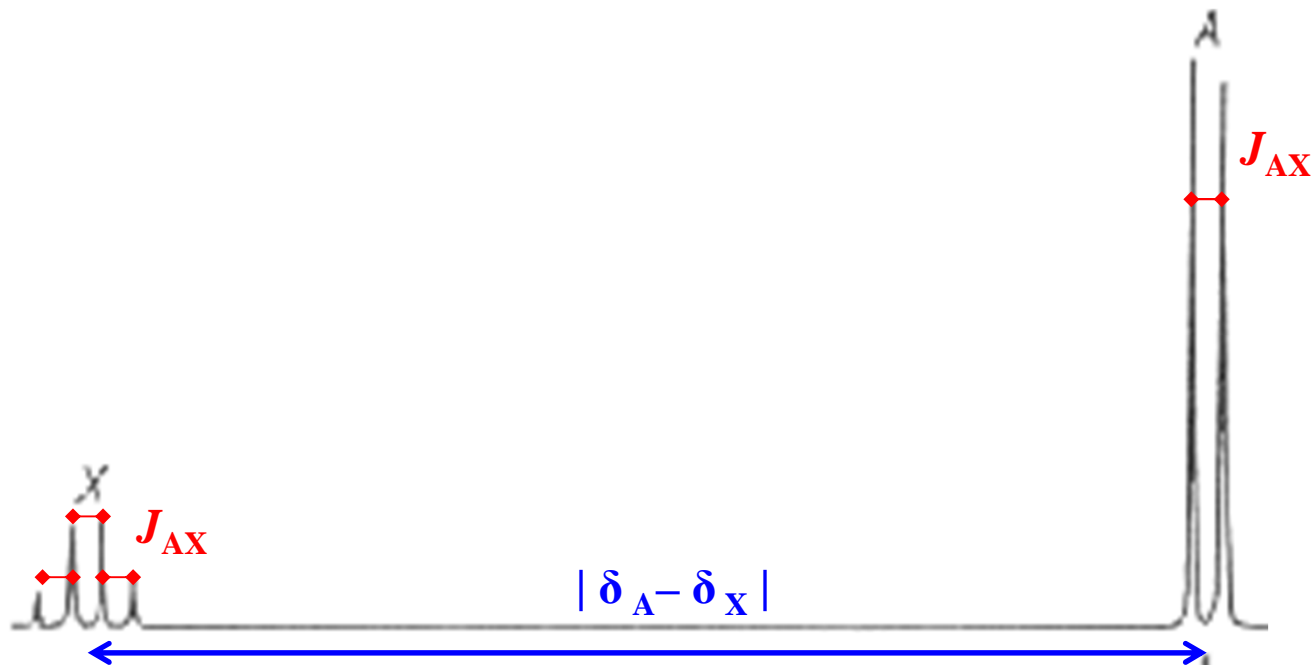
Podmínka

$$|\delta_A - \delta_X| > 10J_{AX}$$

Multiplicita signálu

$$A: n+1 \quad X: m+1$$

Intenzita jednotlivých členů multipletu – binomický rozvoj (Pascalův trojúhelník)



Spinové systémy 1.řádu



Podmínka

$$|\delta_{A/X} - \delta_M| > 10J_{AM/XM}$$

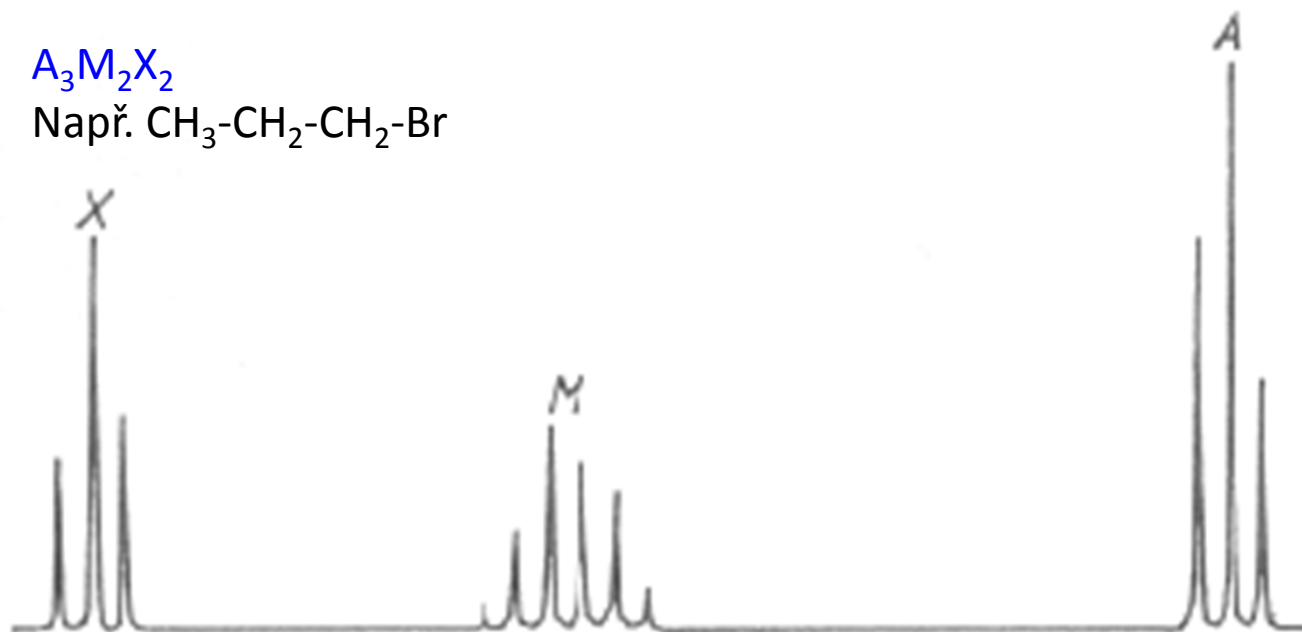
Multiplicita signálu A: $n+1$

M: $m+o+1$ (je-li $J_{MA} \approx J_{MX}$)

X: $n+1$



Např. CH3-CH2-CH2-Br



Spinové systémy vyšších řádů

$$A_m B_n$$

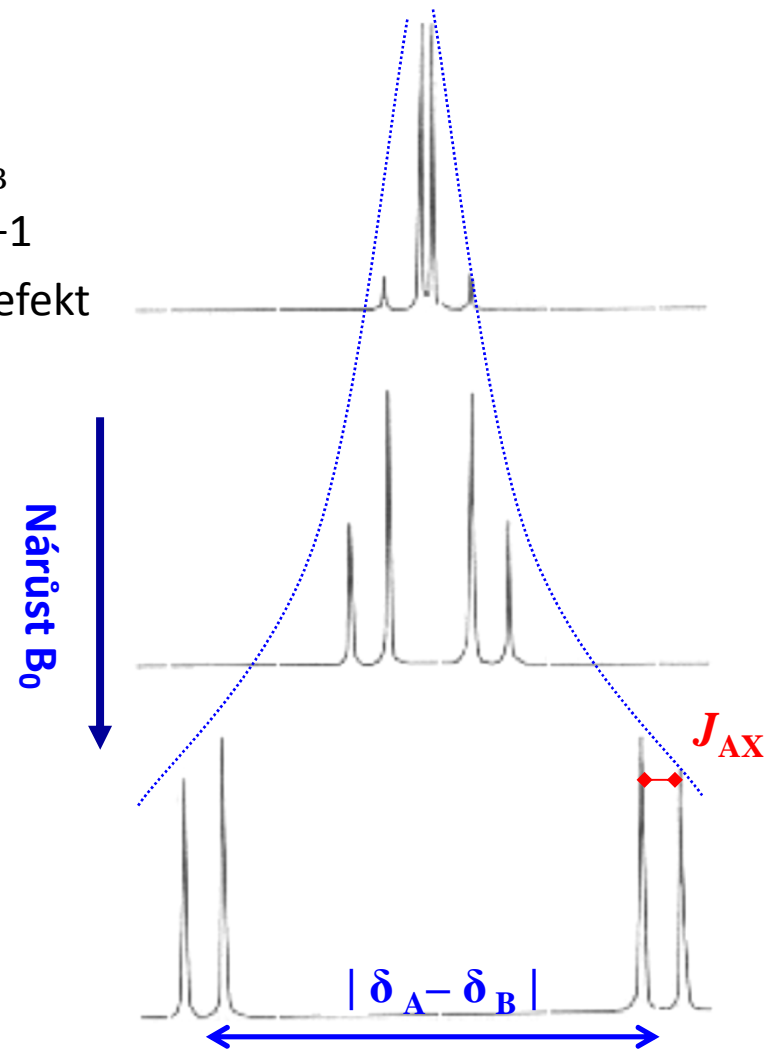
Podmínka

$$|\delta_A - \delta_B| \approx J_{AB}$$

Multiplicita signálu

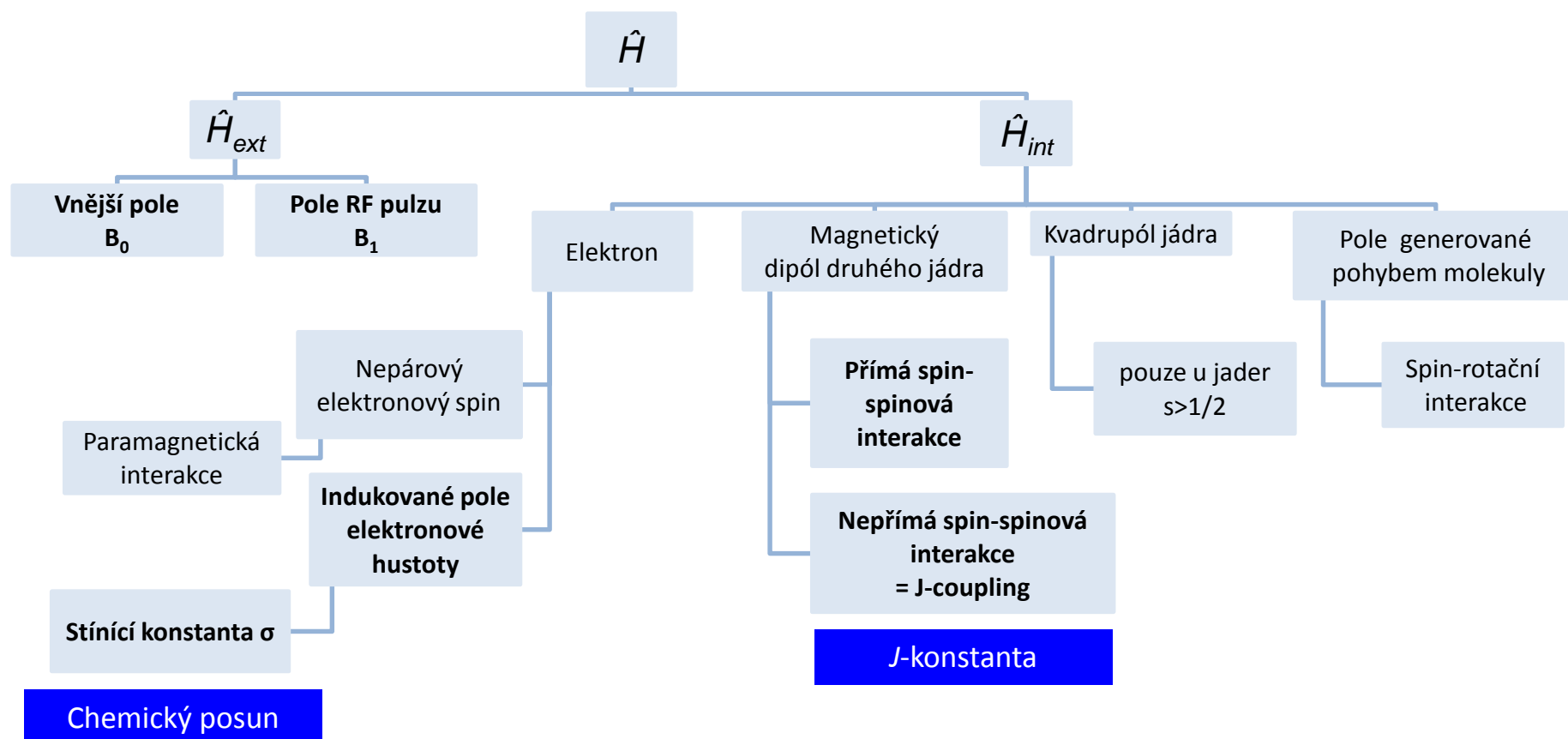
$$A: n+1 \quad B: m+1$$

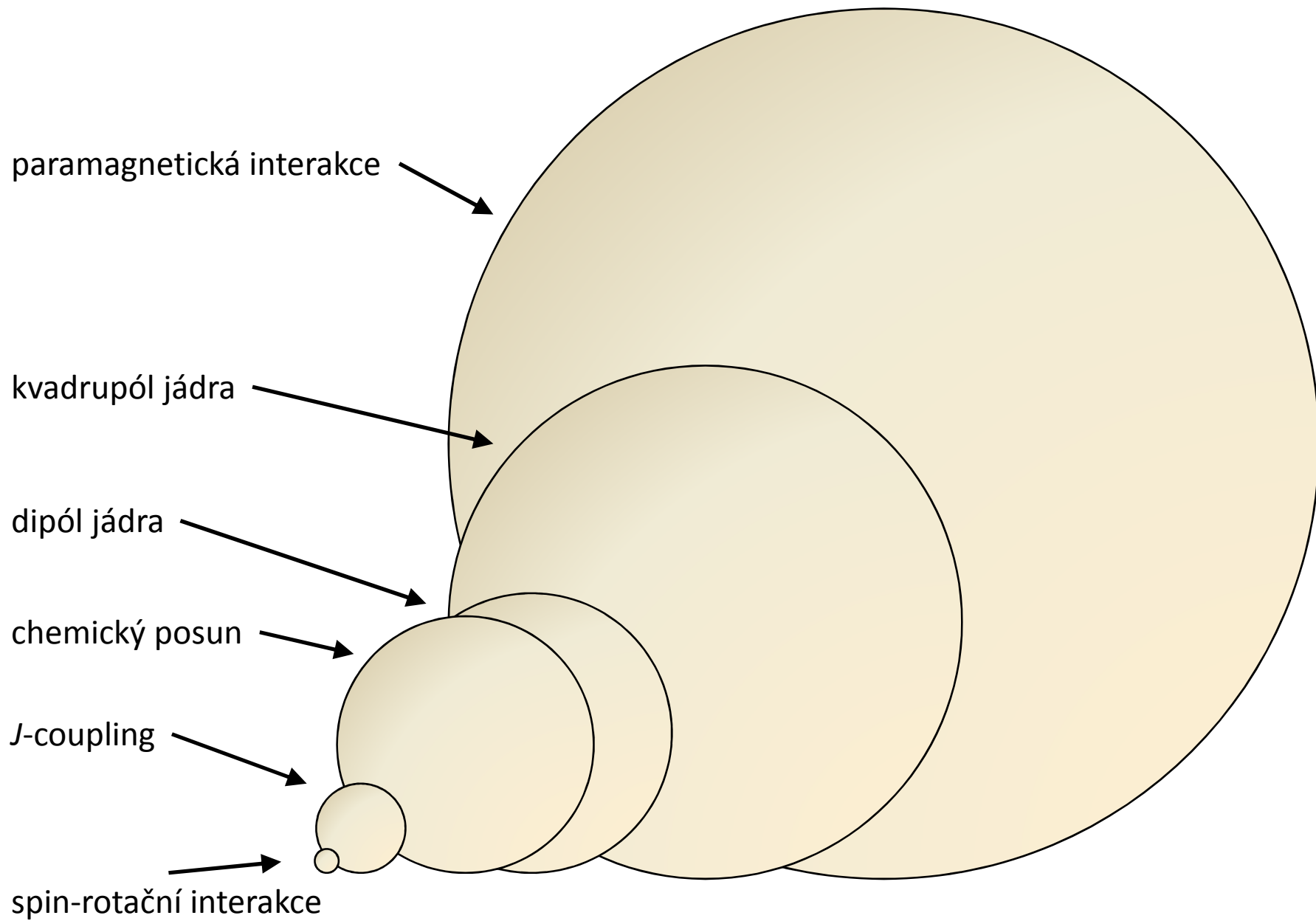
Intenzita jednotlivých členů multipletu – stříškový efekt



Interakce jaderného spinu

energie interakce spinu reprezentovaného operátorem \hat{I}_z s okolím vyjadřují jednotlivé členy spinového hamiltoniánu \hat{H}





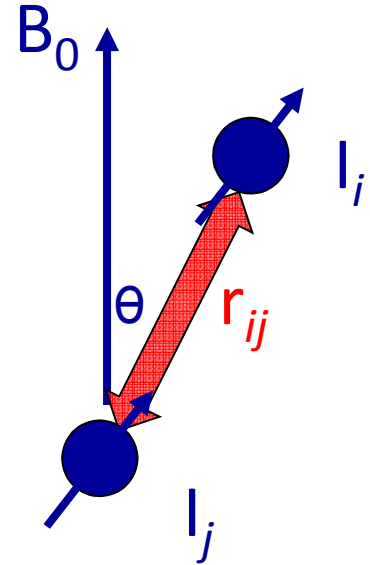
Přímá spin-spinová interakce

Hamiltonián energie spinu \hat{I}_{iz} v magnetickém poli druhého spinu \hat{I}_{jz} :

$$\hat{H}_{DD} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_i \gamma_j \hbar}{r_{ij}^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \hat{I}_{iz} \hat{I}_{jz}$$

r_{ij} ... vzdálenost mezi spiny i a j

θ ... úhel svírající vektory B_0 a r_{ij}



- NMR pevné fáze
- v izotropní kapalině se interakce vlivem molekulárního pohybu neuplatní
- důležitý relaxační mechanismus – Nukleární Overhauserův efekt (NOE)

CSA – Chemical shift anisotropy

