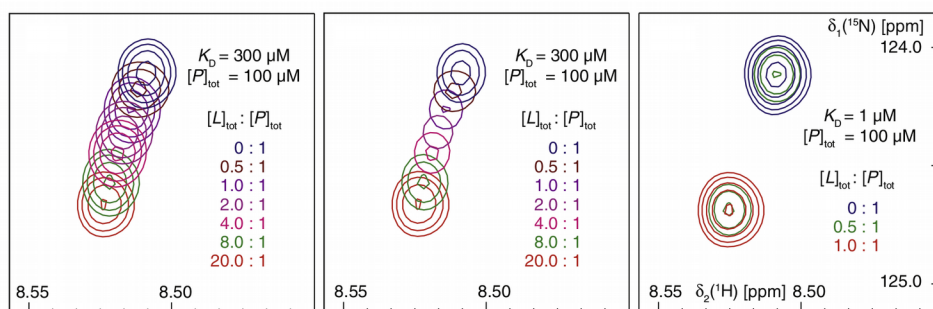


NMR Strukturní analýza – seminář

Zápočtová písemka 2018

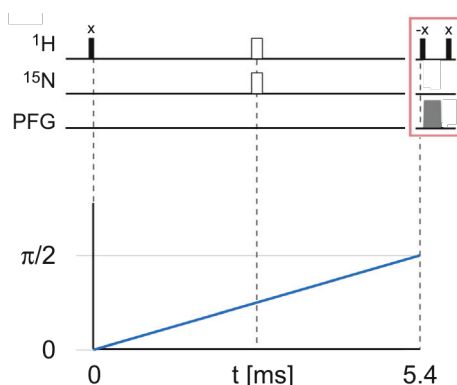
1A. K určení přesné koncentrace studované látky před titračním experimentem pomocí NMR se používá přídavek standardní látky. Popište, jak se určuje přesné množství sloučeniny v NMR vzorku. Jaký musí být relaxační čas při takovém měření?

2A. K uvedeným obrázkům ^1H - ^{15}N HSQC titračního experimentu doplňte popis “*pomalá, střední a rychlá výměna*”. Odhadněte rychlostní konstantu středně rychlé výměny, je-li pracovní frekvence použitého přístroje $\omega(^1\text{H})=600\text{MHz}$.



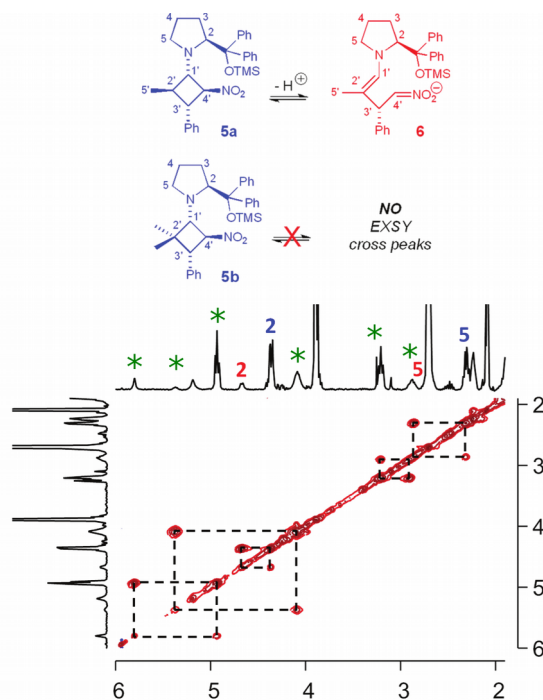
3A. Pro snazší interpretace NOESY experimentů se u systémů protein(izotopicky označený)-ligand používají $^{15}\text{N}/^{13}\text{C}$ editované verze. Vysvětlete rozdíl mezi H-X-filtrovaným a H-X-editovaným experimentem. Jak taková úprava může napomoci k analýze NOE dat?

Na obrázku je ukázka čistícího elementu používaného v H-X-filtrovaném NOESY pulzní frekvenci. Pomocí vektorového modelu znázorněte vývoj ^1H magnetizace pro ^1H - ^{14}N a ^1H - ^{15}H pár. PFG označuje z-gradient. Určete hodnotu J -interakční konstanty, pro kterou byla sekvence optimalizována.

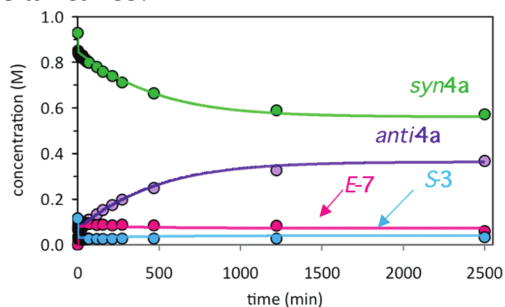


4A. Vysvětlete pojem T_1 relaxace, jak je ovlivněn velikostí molekuly? Jaký je nejvhodnější směr přenosu polarizace během editovaného/filtrovaného-NOESY experimentu v komplexu protein - malý ligand pro slabě vázaný systém a proč.

1B. Při studiu reakčního mechanismu konjugované adice aldehydu na nitrostyren byl pomocí NMR identifikován intermediát **5a**, který je v rovnováze se strukturou **6**. Přiřaďte v EXSY spektru signály 1', 3' a 4' z **5a** a **6**. Jaký je princip pulzní sekvence EXSY. Proč **5b** derivát EXSY krospektry neposkytuje?



2B. Z grafu časové změny intenzit NMR signálů určete přibližně termodynamický a kinetický poměr mezi *syn* a *anti* produktem adice. Co způsobuje pozorovanou konverzi? Na jaké veličině obecně závisí kinetická specifita reakce?



3B Reakční vzorek intermediátu na obrázku byl popsán sérií NMR spekter naměřených při různé teplotě. Proč jsou ve spektru pozorovány duplicitní signály. Jaká je přibližně teplota koalescence? Uveďte obecný vztah pro výpočet aktivační energie.

