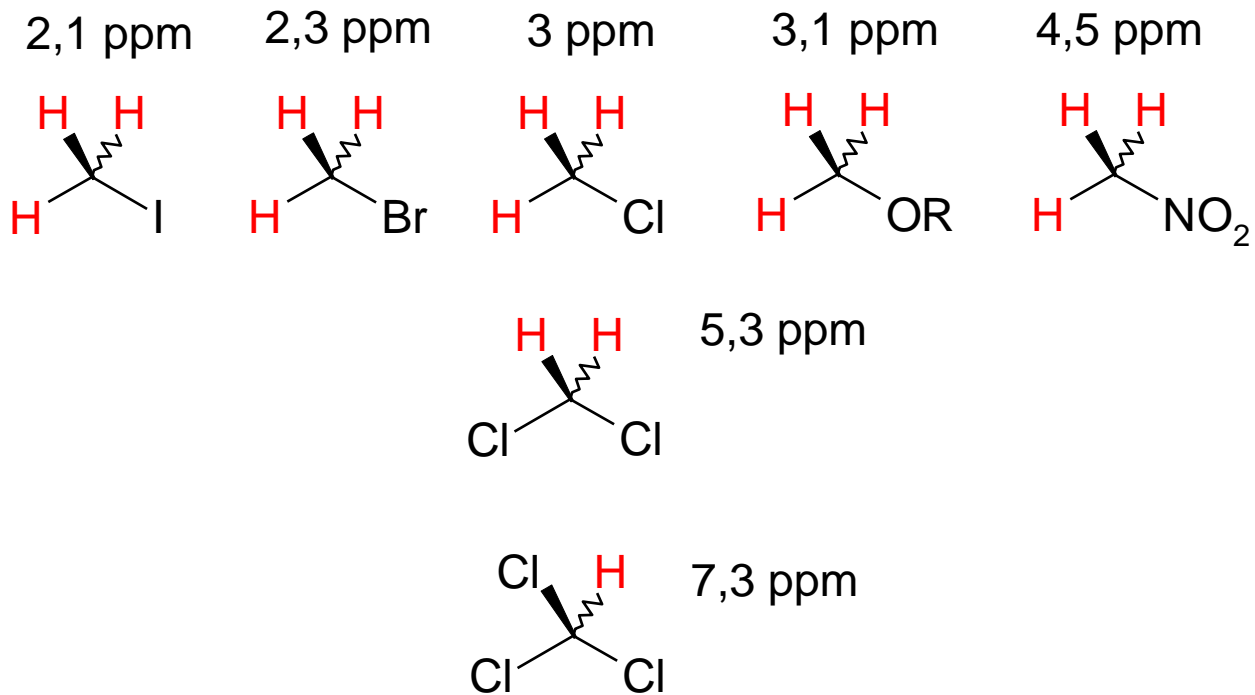


Nukleární magnetická rezonance

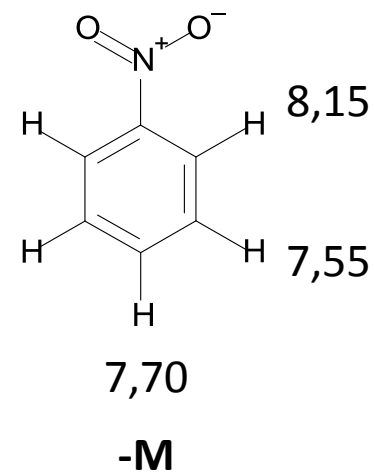
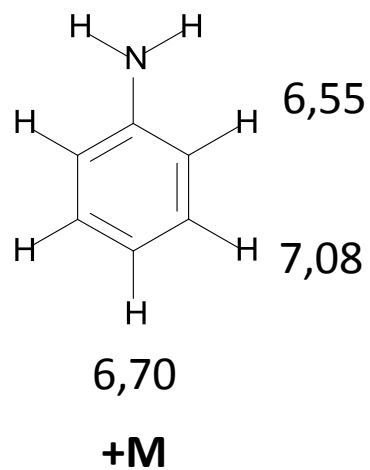
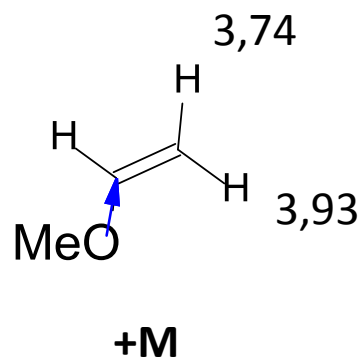
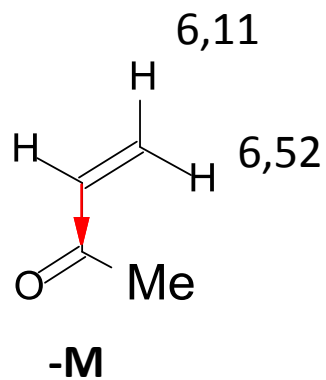
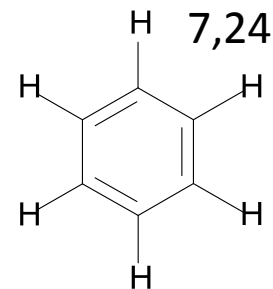
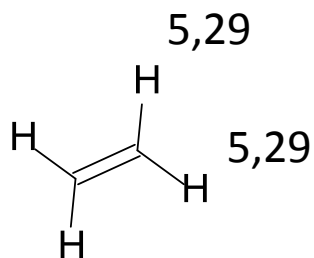
Lekce 2

Trendy

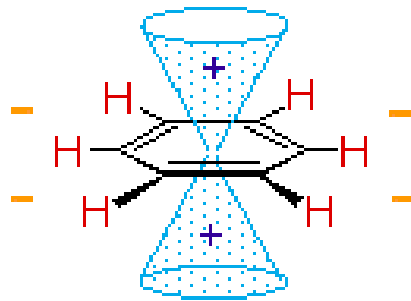


- Elektronegativita, indukční a mezomerní efekty substituentů
- Hybridizace
- Relativní pozice vůči kruhu, dvojné vazbě

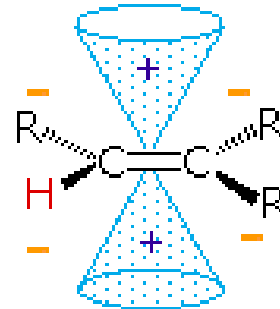
Mezomerní efekt



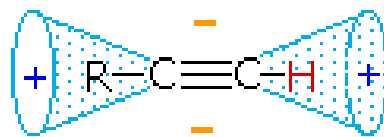
Anizotropní stínění



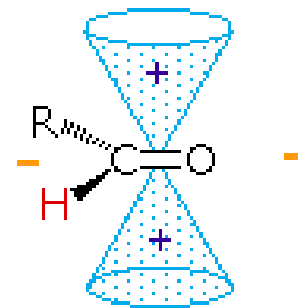
$\delta = 7-8 \text{ ppm}$



$\delta = 5-7 \text{ ppm}$

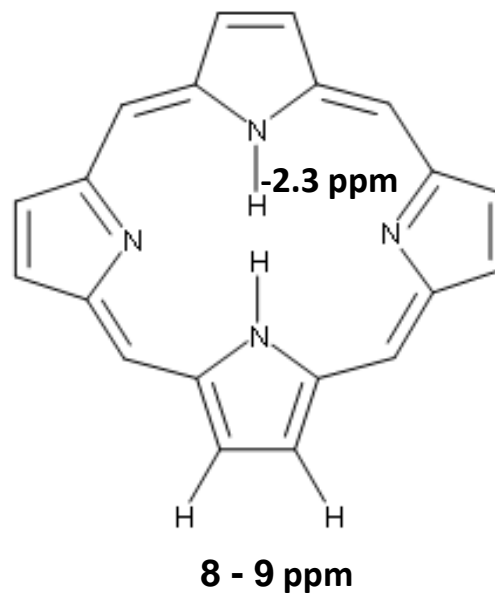
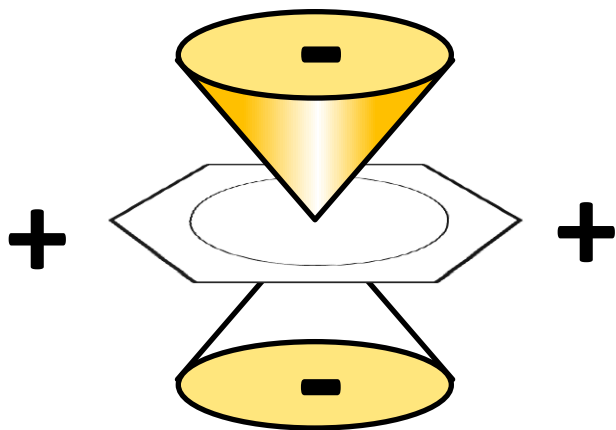
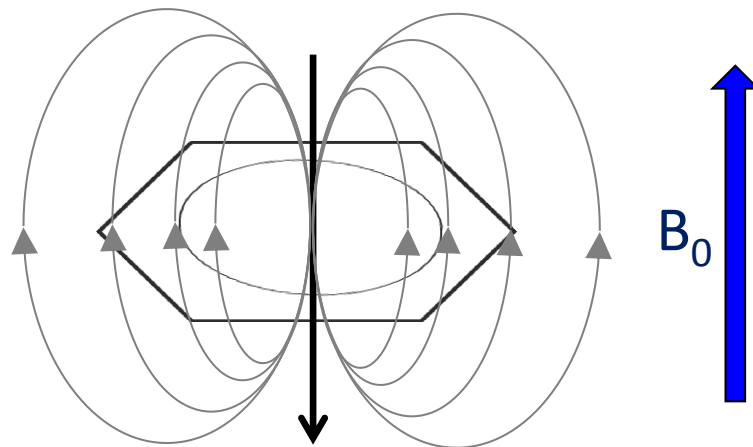
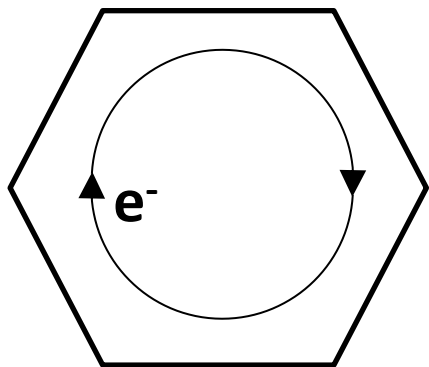


$\delta = 2-3 \text{ ppm}$

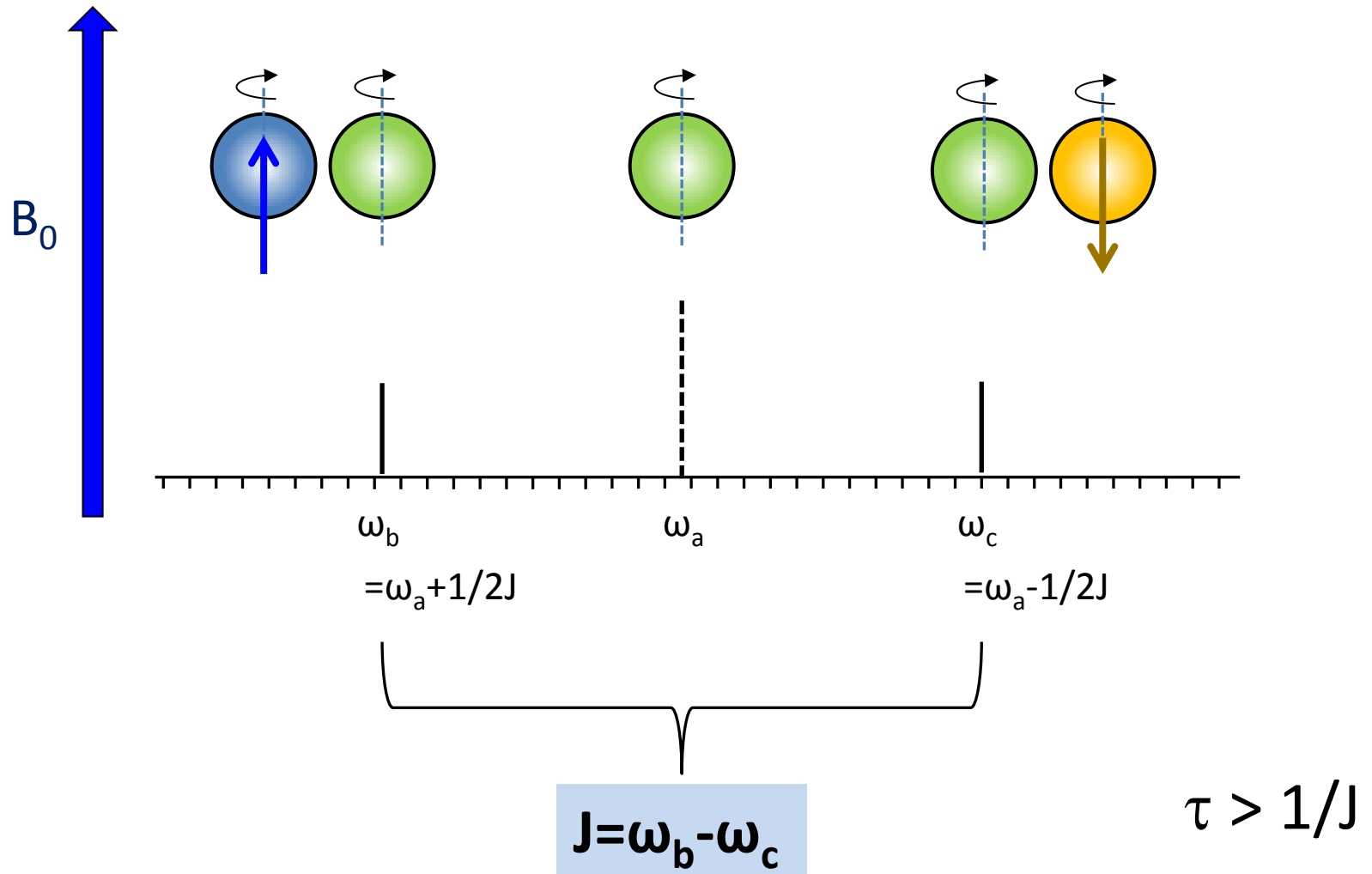


$\delta = 9-10 \text{ ppm}$

Ring current efekt



Interakční konstanta J



Decoupling

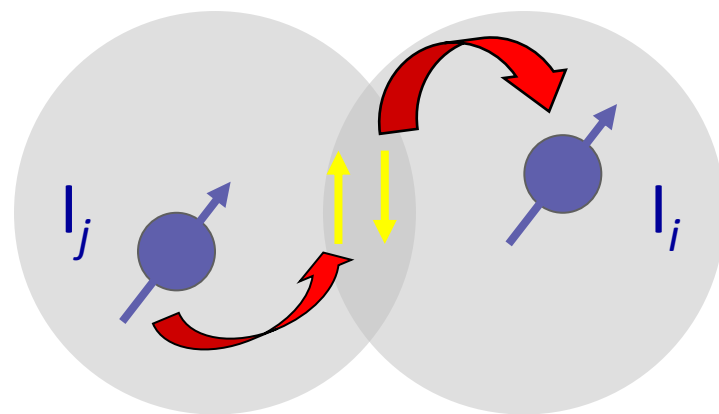
- $\tau < 1/J$
- rychlá reorientace spinu
- vyprůměrování příspěvku J
- označení dekaplovaného spektra:
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ – spektrum ^{13}C s ^1H dekaplingem
CPD – (WALTZ16, GARP)

Nepřímá spin-spinová interakce (J -coupling)

Hamiltonián reprezentující interakci spinového páru prostřednictvím
“chemických vazeb” :

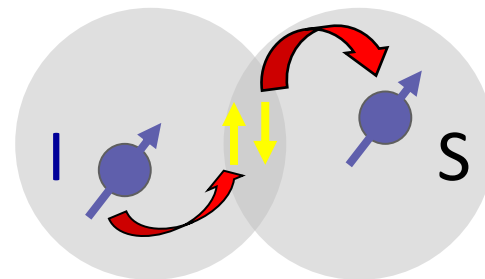
$$\hat{H}_J = 2\pi J \hat{I}_{iz} \hat{I}_{jz}$$

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

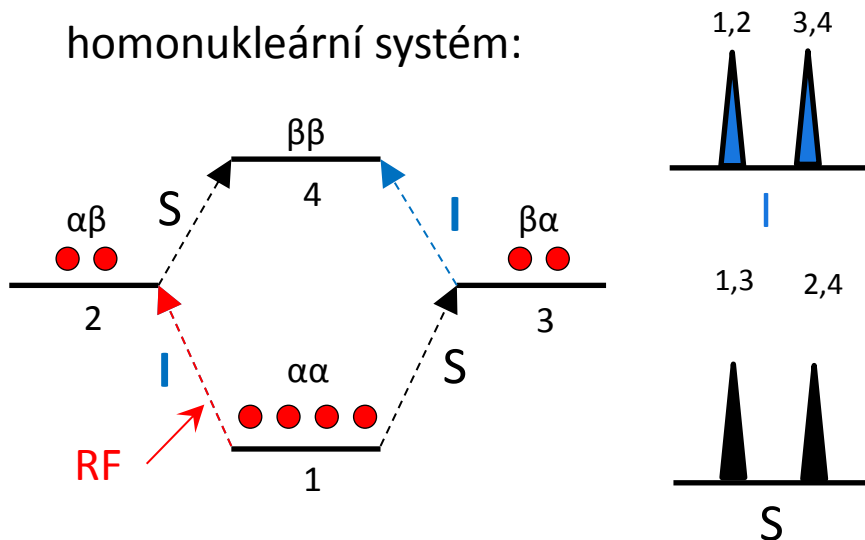


- Homonukleární a heteronukleární spinové systémy
- Interakční konstanta charakteristická pro parametry vazby: násobnost, torzní úhel; nezávisí na velikosti B_0
- Mechanismus přenosu polarizace, viz. dále, blok 6

Nepřímá spin-spinová interakce (J -coupling)



homonukleární systém:

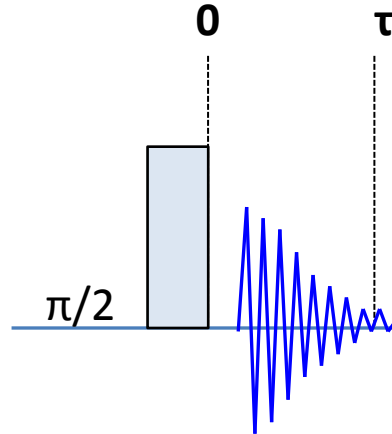


Vývoj pod vlivem J -interakce

spinový pár $I_1 I_2$

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

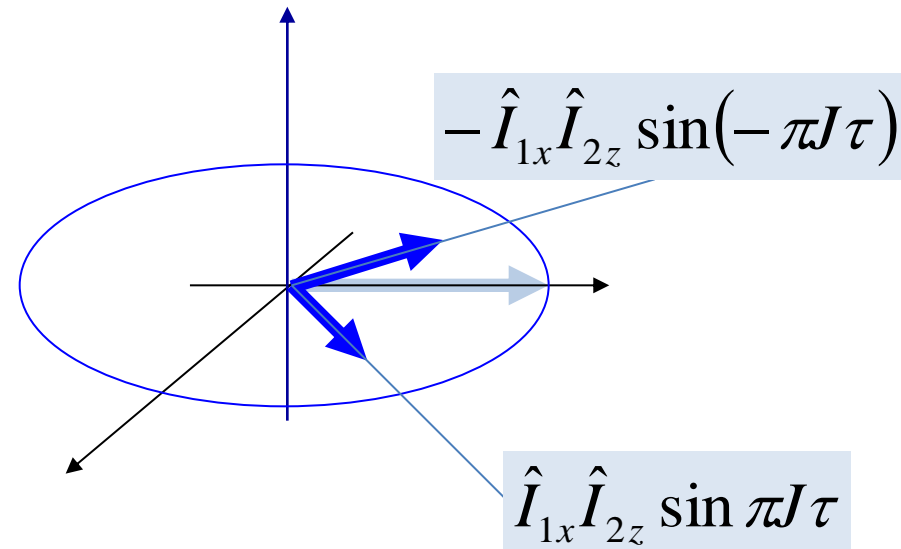
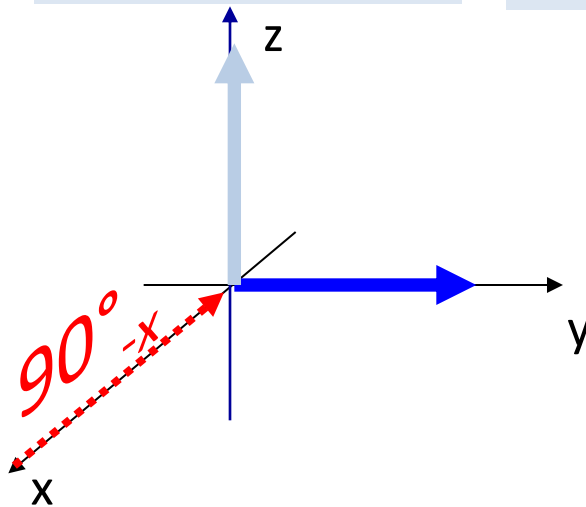
$$\alpha = 2\pi J \tau$$



Produktové operátory

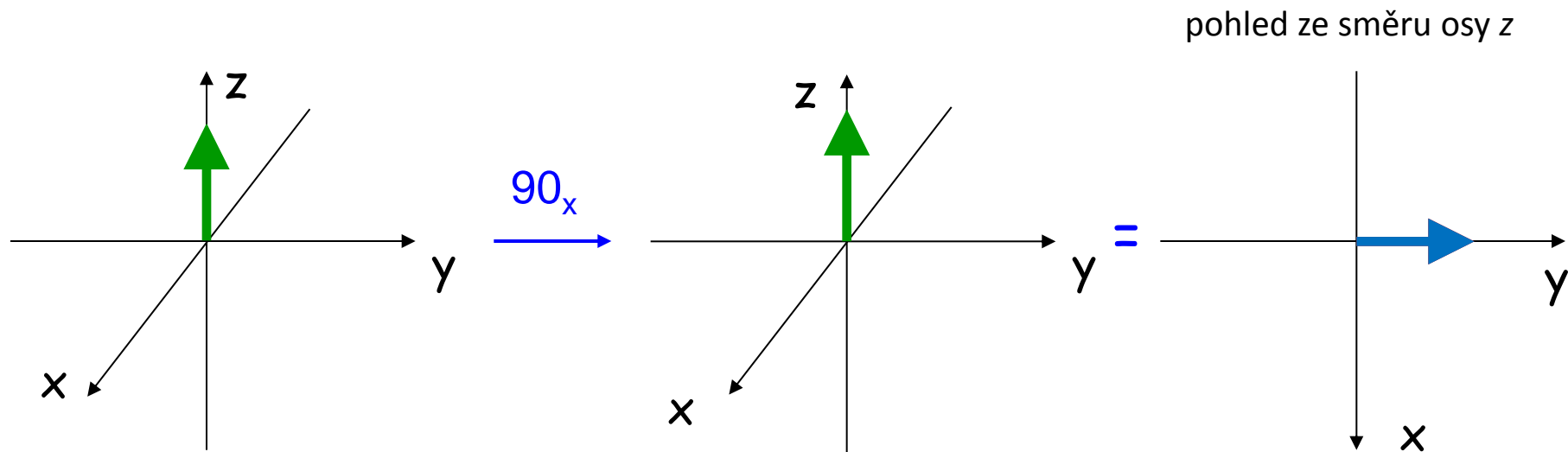
$$\hat{I}_{1z} \xrightarrow{(\pi/2)_{-x}} \hat{I}_{1y}$$

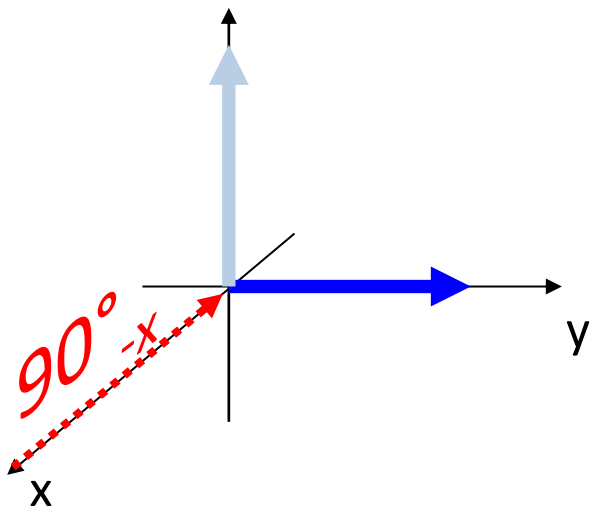
$$\hat{I}_{1y} \xrightarrow{2\pi J \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}} \hat{I}_{1y} \cos \pi J \tau + 2\hat{I}_{1x} \hat{I}_{2z} \sin \pi J \tau$$



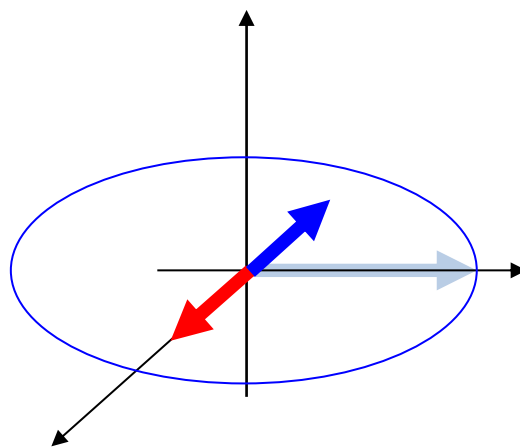
Vývoj pod vlivem J -interakce

spinový pár $I_1 I_2$



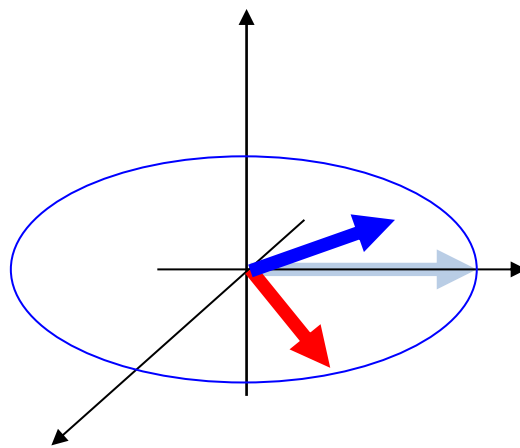
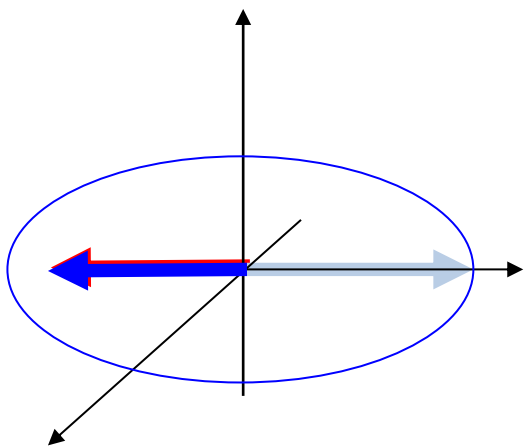


$$\tau_1 = 1/(2J)$$



$$\tau_2 = 1/J$$

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



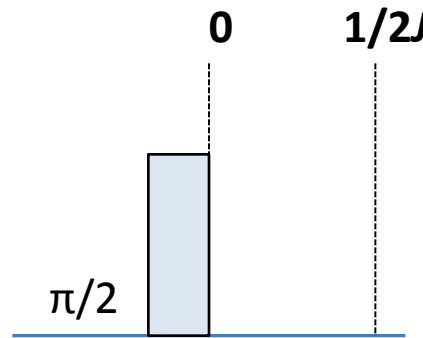
Vývoj do antifáze

spinový pár $I_1 I_2$

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

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

$$\alpha = \pi$$

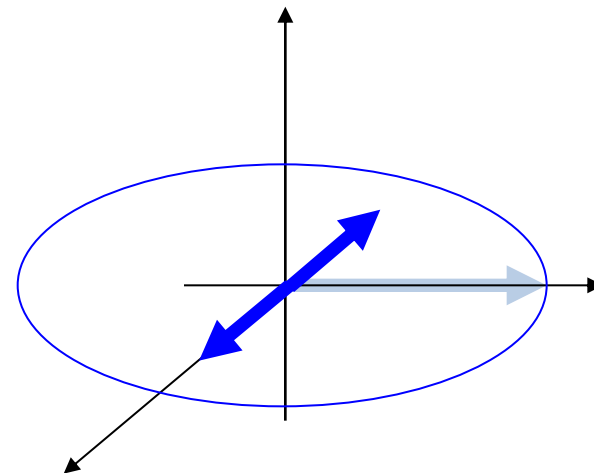
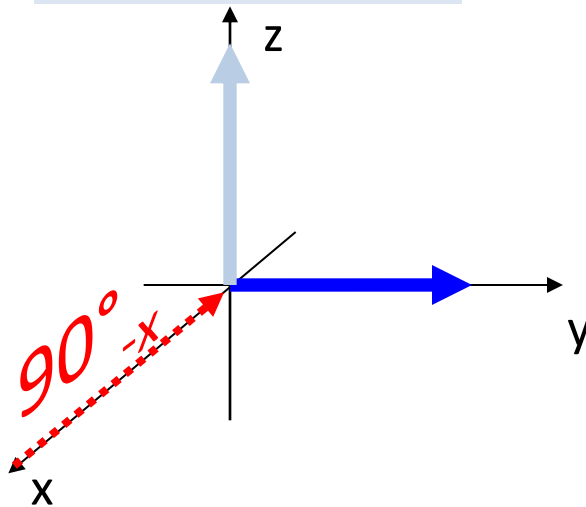


antifázový operátor

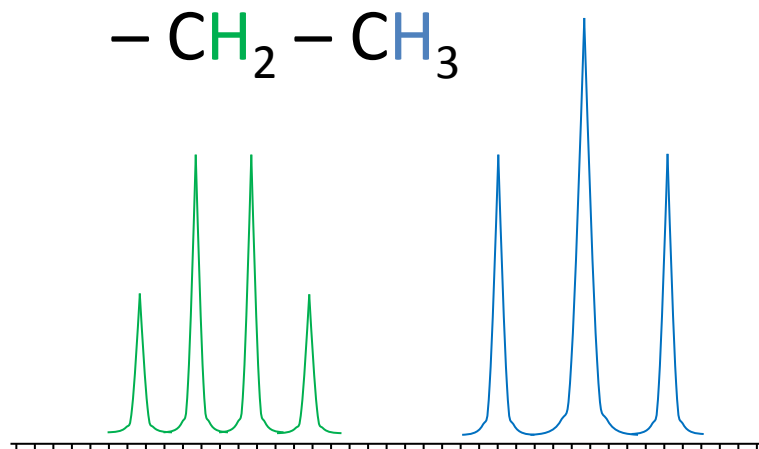
Produktové operátory

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

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



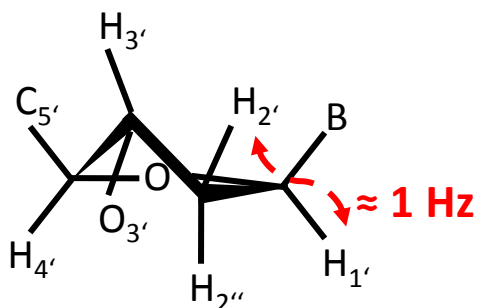
Interakční konstanta J



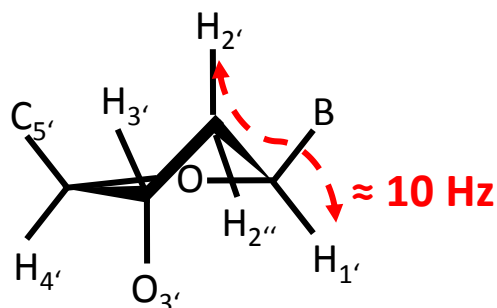
- pro multiplicitu signálu jádra I se spinem $\frac{1}{2}$ platí:
 $m = n + 1$ $-n =$ počet interagujících jader s jádrem I
- intenzita čar multipletu se řídí Pascalovým trojúhelníkem

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

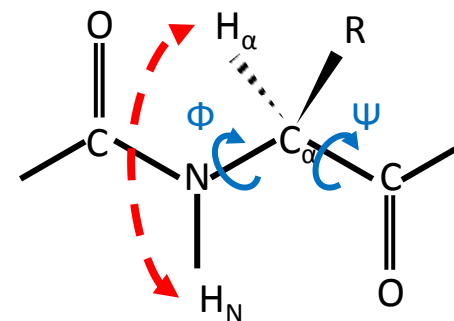
J-coupling a torzní úhly



C3'-endo (A-RNA)



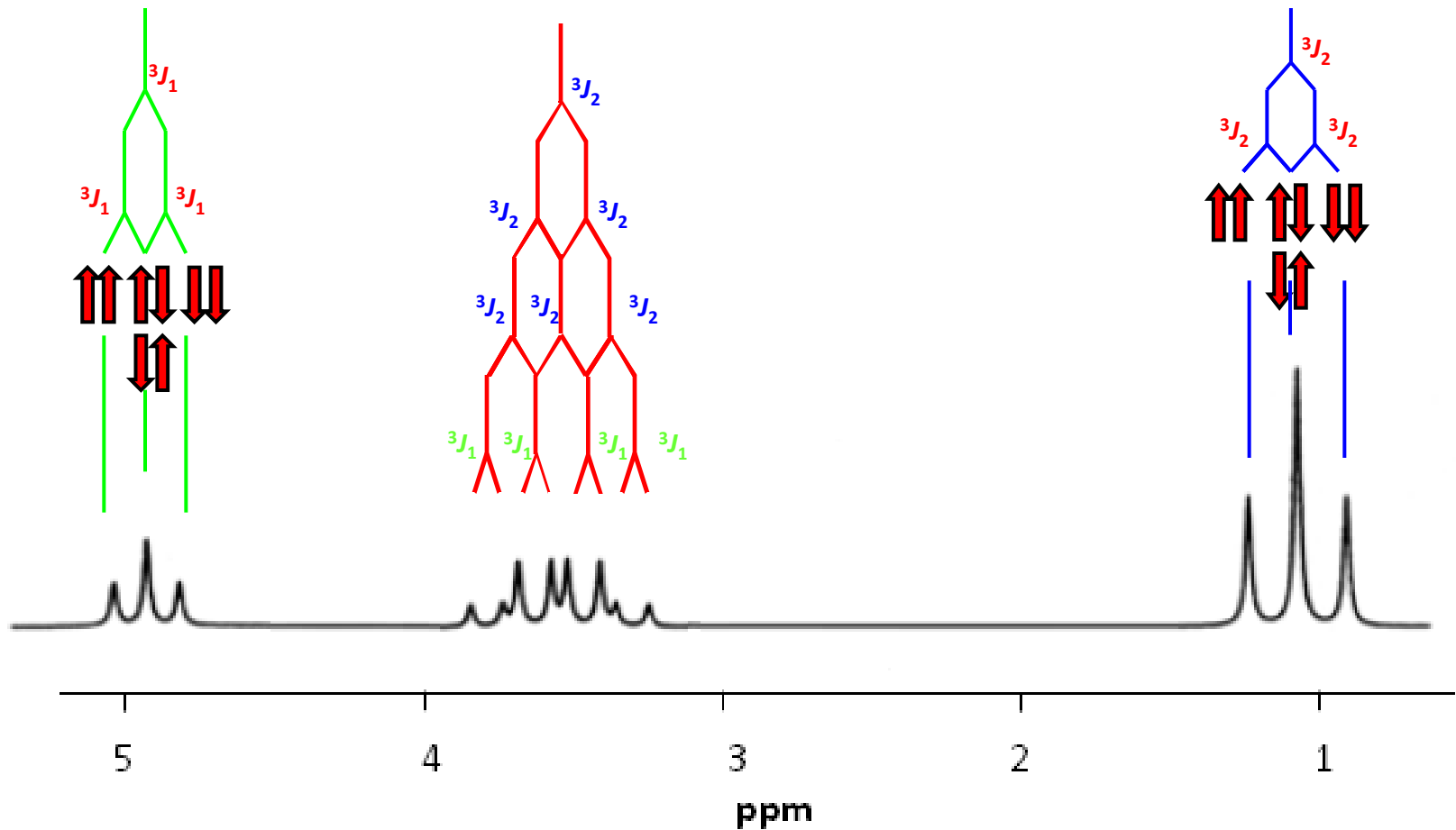
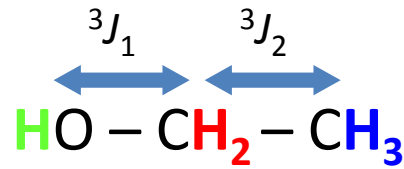
C2'-endo (B-DNA)



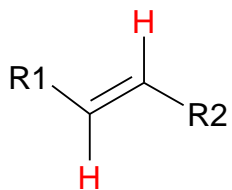
$\leq 5 \text{ Hz}$ helix
 $\geq 8 \text{ Hz}$ β -sheet

- konformace furanozového, pyranozového kruhu
- proteinová páteř

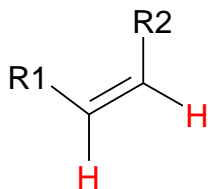
1D ^1H NMR spektrum



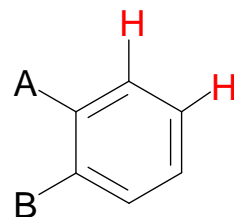
Hodnoty J -konstant – trendy



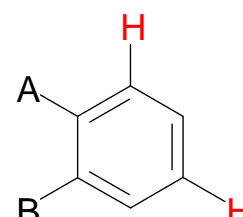
$${}^3J_{HH} = 13 - 18 \text{ Hz}$$



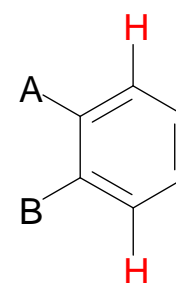
$${}^5J_{HH} = 7 - 12 \text{ Hz}$$



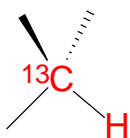
$${}^3J_{HH} = 7,5 \text{ Hz}$$



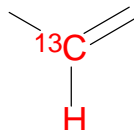
$${}^4J_{HH} = 1,5 \text{ Hz}$$



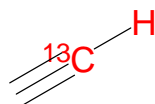
$${}^5J_{HH} = 0,7 \text{ Hz}$$



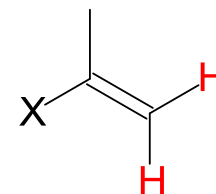
$${}^1J_{CH} = 125 \text{ Hz}$$



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



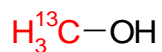
$${}^1J_{CH} = 250 \text{ Hz}$$



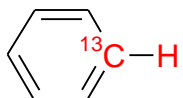
X=	Li	H	Cl	OMe	F
${}^2J_{HH}$ (Hz)	7,1	2,5	-1,4	-2,0	-3,2

- konfigurace vazeb
- elektronegativita, hybridizace

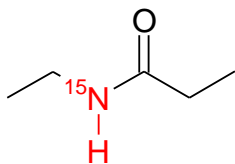
Hodnoty J - interakčních konstant



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



$${}^1J_{\text{CH}} = 158 \text{ Hz}$$



$${}^1J_{\text{NH}} = 92 \text{ Hz}$$



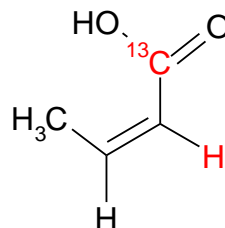
$${}^1J_{\text{DC}} = 20-30 \text{ Hz}$$



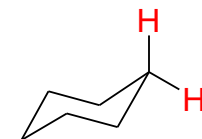
$${}^1J_{\text{PC}} = 48-56 \text{ Hz}$$



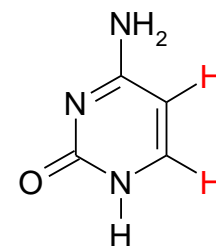
$${}^1J_{\text{PH}} = 190-700 \text{ Hz}$$



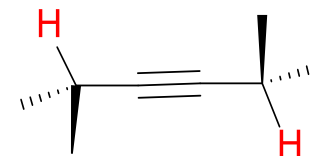
$${}^2J_{\text{CH}} = 3.1 \text{ Hz}$$



$${}^2J_{\text{HH}} = -12,5 \text{ Hz}$$



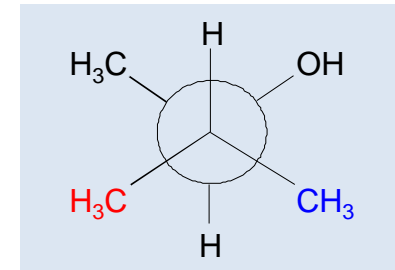
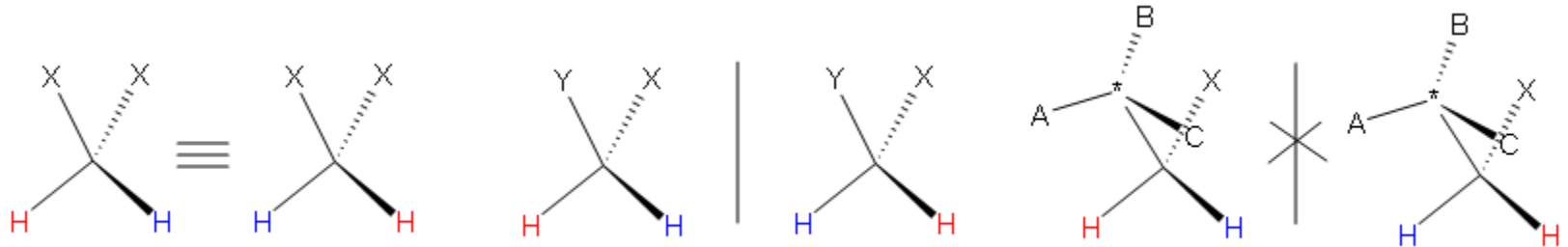
$${}^3J_{\text{HH}} = 12 \text{ Hz}$$



$${}^5J_{\text{HH}} = 2 - 3 \text{ Hz}$$

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

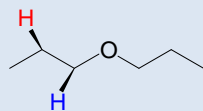


Spinové systémy

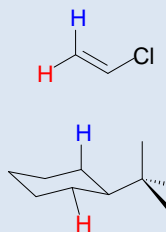
- Chemicky ekvivalentní jádra – chovají se jako jediný spin $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

Úrovně chemické neekvivalence:

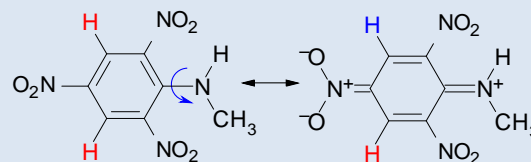
KONSTITUČNÍ



KONFIGURAČNÍ

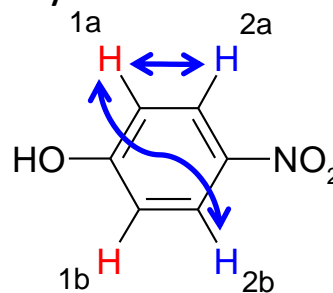


KONFORMAČNÍ



- Magneticky neekvivalentní jádra – chemicky ekvivalentní

$${}^3J(1a-2a) \neq {}^5J(1a-2b)$$

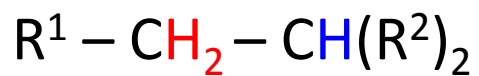


Spinové páry:

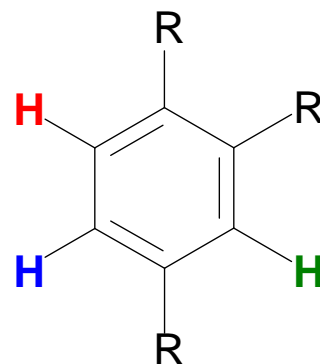
Homonukleární ($I_1 I_2$) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

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

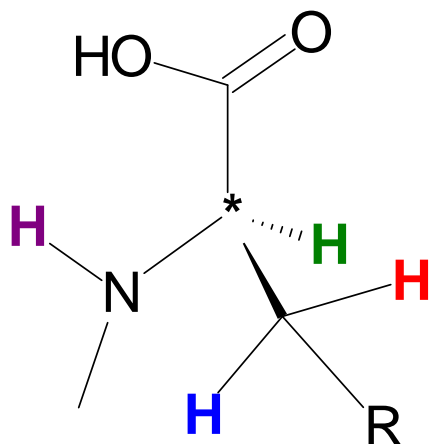
Spinové systémy - notace



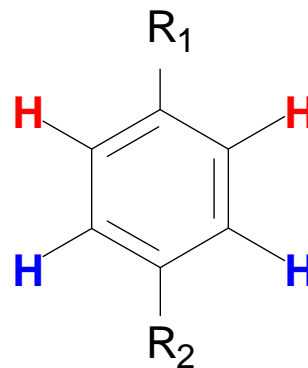
AB₂



ABX



ABMX



AA'BB'

Spinové systémy 1.řádu



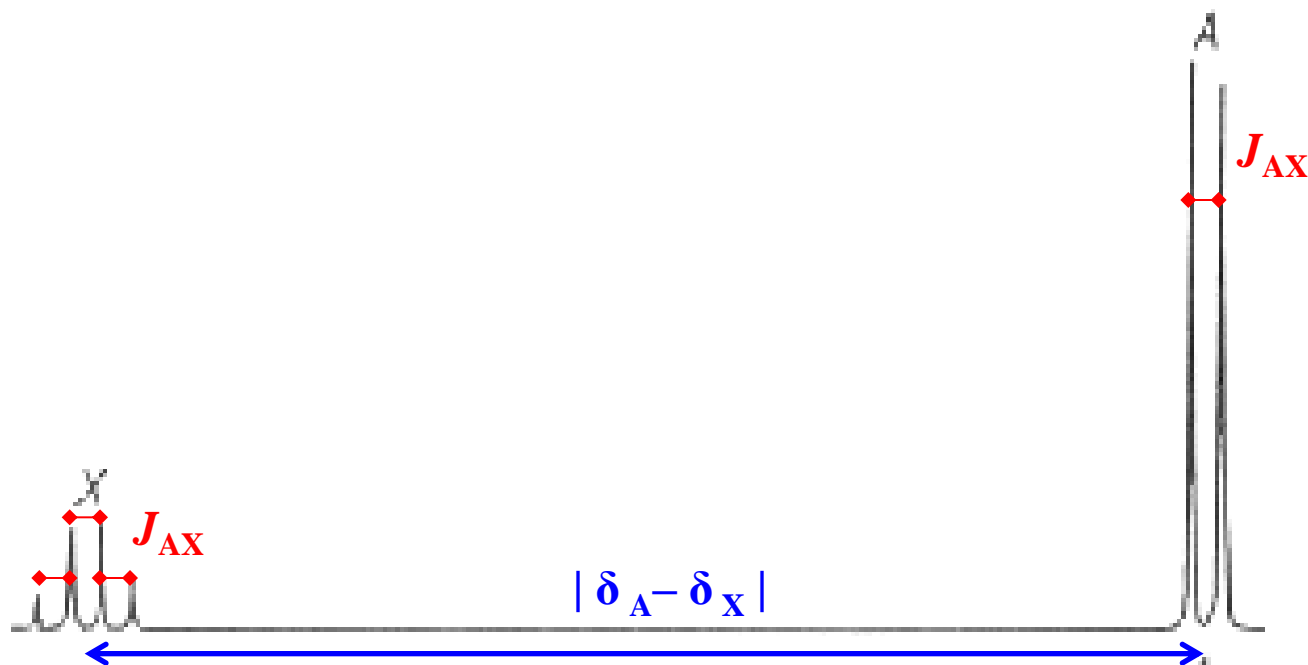
Podmínka

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

Multiplicita signálu

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

Intenzita jednotlivých členů multipletu – binomický rozvoj (Pascalův trojúhelník)



Spinové systémy 1.řádu



Podmínka

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

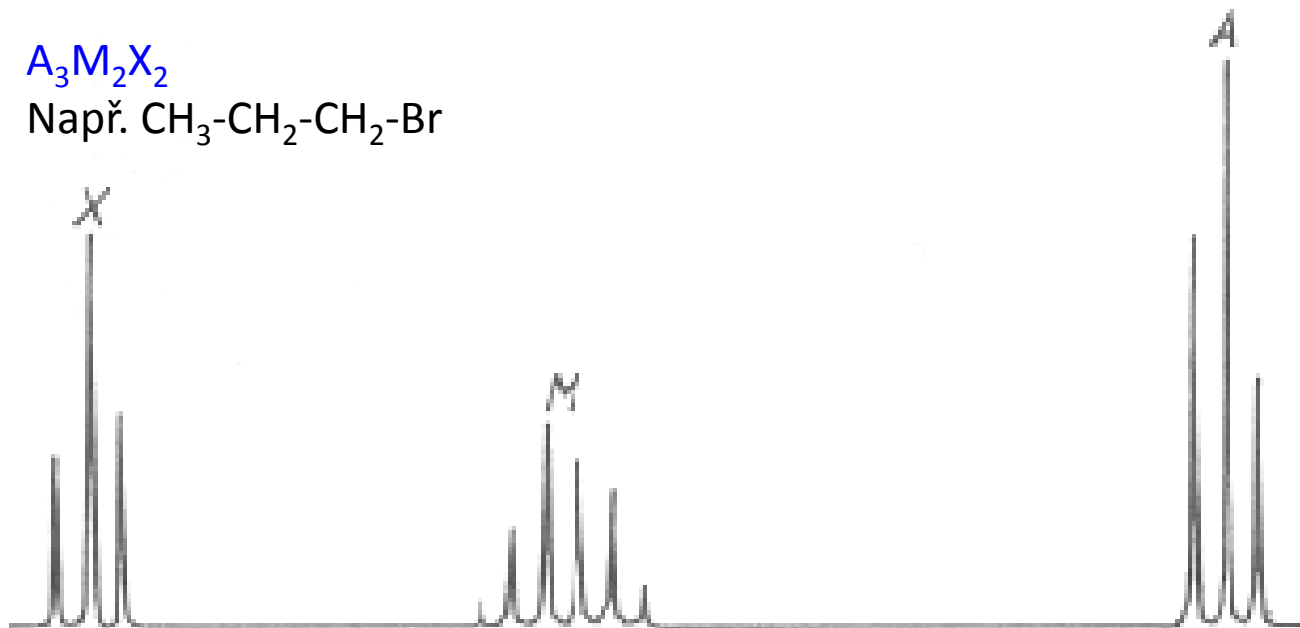
Multiplicita signálu A: $n+1$

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

X: $n+1$



Např. CH3-CH2-CH2-Br



Spinové systémy vyšších řádů

Podmínka

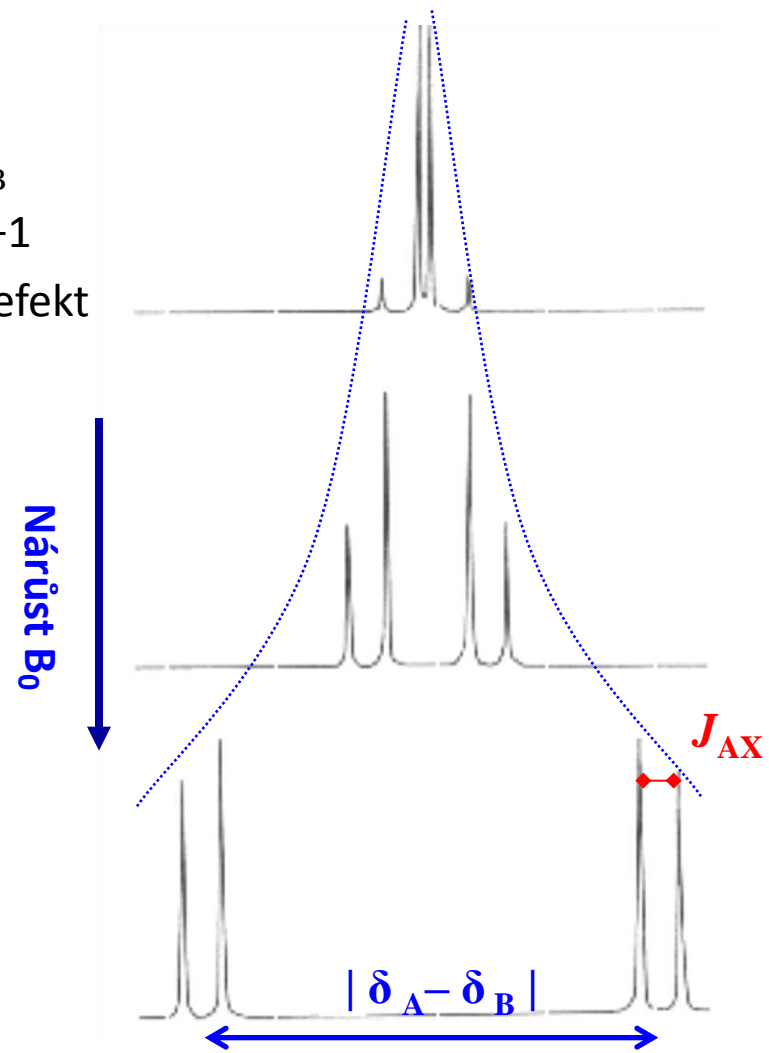
Multiplicita signálu

Intenzita jednotlivých členů multipletu – stříškový efekt

$$A_m B_n$$

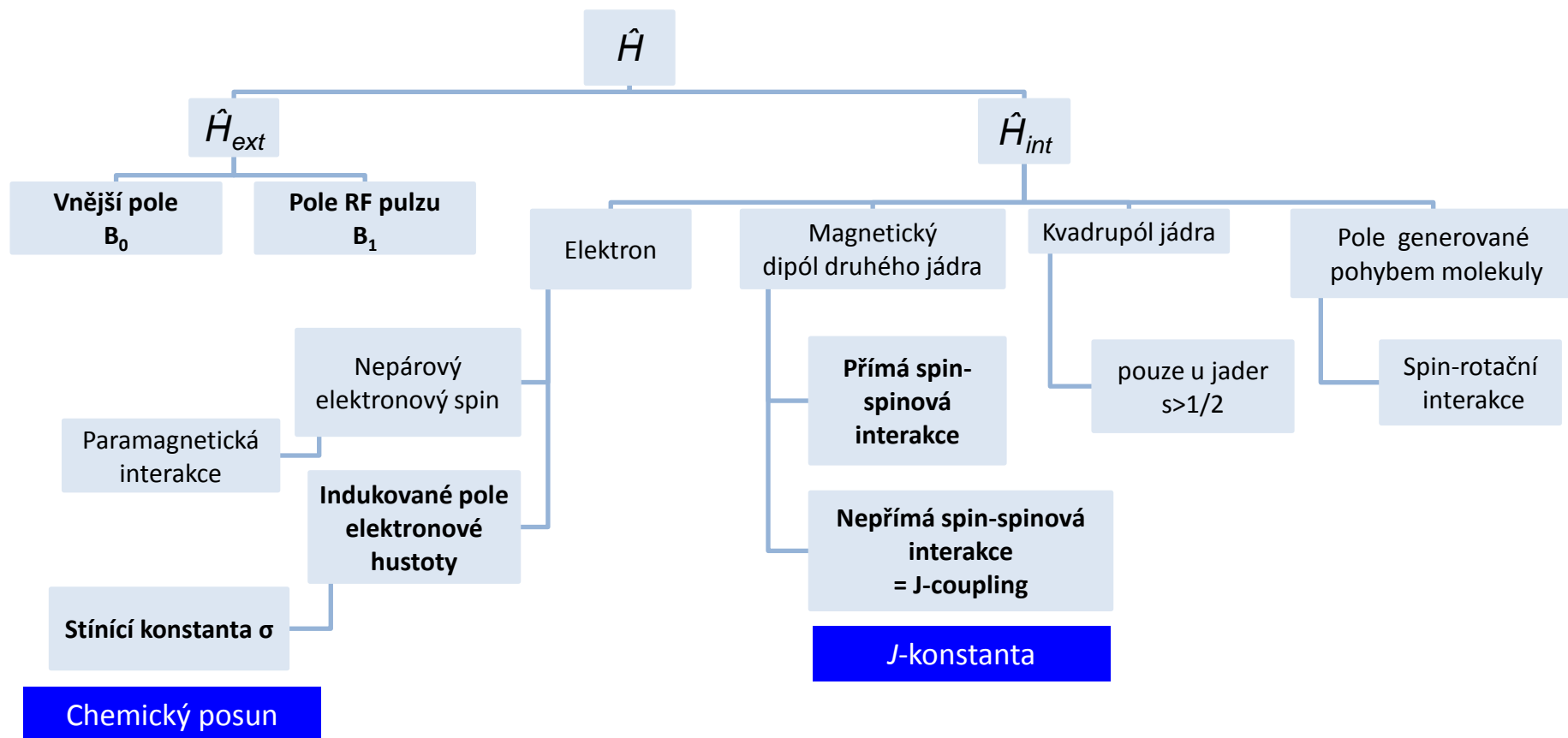
$$|\delta_A - \delta_B| \approx J_{AB}$$

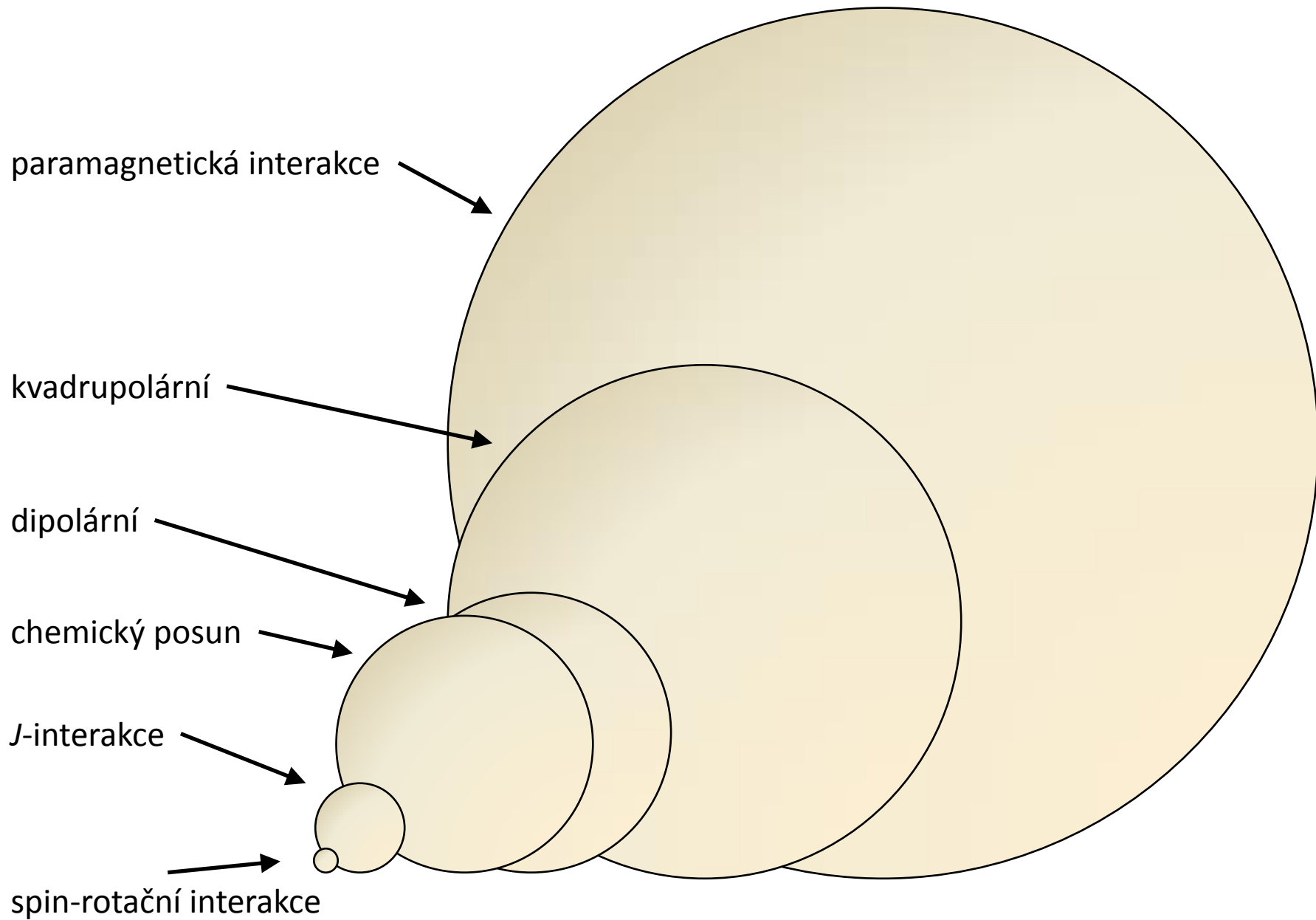
$$A: n+1 \quad B: m+1$$



Interakce jaderného spinu

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





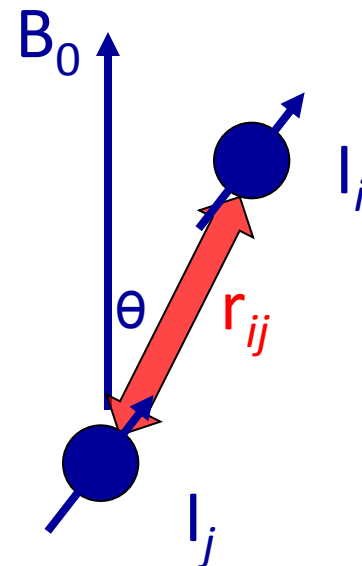
Přímá spin-spinová interakce

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

