

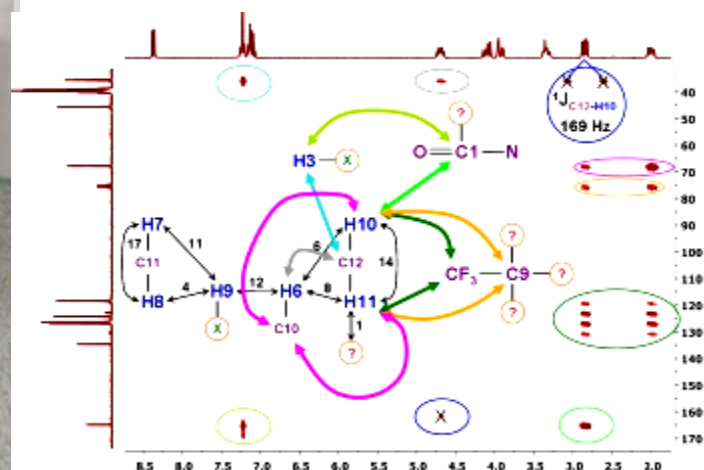
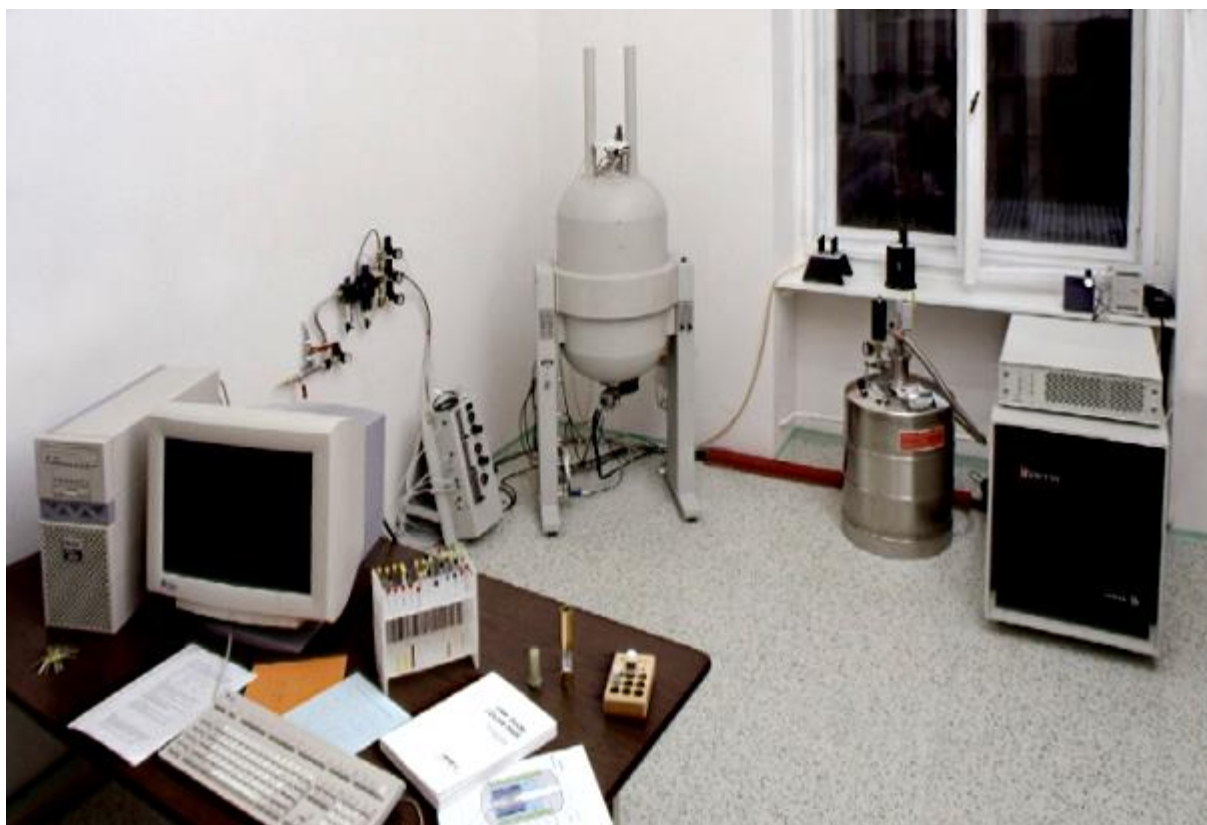
Techniky měření a interpretace NMR spekter

Bohumil Dolenský

VŠCHT Praha

místnost A28

linka 4110



NMR ECZ 500R JEOL

Supravodičový magnet

(chlazen kapalným heliem na 4,2 K)

11,74736 Tesla

261052-krát pole Země (45 μ T)

^1H 500,16 MHz

^{13}C 125,77 MHz



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE



OP Výzkum a vývoj
pro inovace

Kvalab

JEOL



EVROPSKÁ UNIE
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ
INVESTICE DO VAŠÍ BUDOUCNOSTI

NMR je nejsilnějším analytickým nástrojem k řešení struktury organických a bioorganických látek. Umožňuje stanovení kovalentní i nekovalentní struktury včetně analýzy různých dějů – chemické výměny.

Nedestruktivní metoda vyžadující pro standardní analýzu na standardních přístrojích jen několik mg látky. Na přístrojích s vysokou citlivostí postačuje i jen několik μg .

Studijní materiály na internetu

Techniky měření a interpretace NMR spekter

<http://www.vscht.cz/anl/dolensky/technmr/index.html>

Výuka NMR na VŠCHT Praha

<http://www.vscht.cz/nmr/vyuka.html>

Řešené úlohy ze spektroskopie nukleární magnetické resonance

<http://nmr.sci.muni.cz/index.html>

J. P. Hornak: The Basics of NMR

<http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/>

J. Urbauer: Introductory NMR

<http://tesla.ccruc.uga.edu/courses/4190/>

W. Reusch: Spectroscopy

<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectrpy/spectro.htm>

NMR Course, Queen's university, Canada

<http://www.chem.queensu.ca/FACILITIES/NMR/nmr/webcourse/index.htm>

Spectral Database of Organic Compounds SDBS

http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

C. A. Merlic et al: WebSpectra - Problems in NMR and IR spectra

<http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/>

NMR Guide (Brucker Biospin)

<http://triton.iqfr.csic.es/guide/>

NMR Wiki

<http://nmrwiki.org/>

Philosophy to Chemistry to Elucidation

<http://acdlabs.typepad.com/elucidation/>

Hans J. Reich: Structure Determination Using NMR

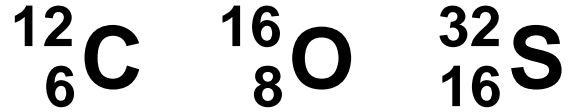
<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/chem605/index.htm>

Doporučená literatura pro strukturní analýzu NMR

- Friebolin: **Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy**, Wiley-VCH, 2005
- Sanders, Hunter: **Modern NMR Spectroscopy – a guide for chemist**, Oxford University Press, 1994
- Holík: **Čtyři lekce z NMR**, Univerzita J. E. Purkyně, 1987
- Pretsch, Bühlmann, Badertscher: **Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data**, Springer, 4th ed., 2009
- Claridge: **High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry**, Volume 27, Second Edition (Tetrahedron Organic Chemistry), Elsevier Science, 3rd ed., 2016.
- Richards, Hollerton: **Essential Practical NMR for Organic Chemistry**, Kindle Edition, 2011.
- Breitmaier, Voelter: **Carbon C13 NMR Spectroscopy**, 3rd ed., VCH, 1990.
- Protein NMR ...

Měřitelná jádra (isotopy)

Je-li hmotnostní i protonové číslo jádra sudé je jaderný spin nulový.



Je-li hmotnostní číslo liché je Jaderný spin poločíselný.



Je-li hmotnostní číslo sudé a protonové číslo liché je spin celočíselný.



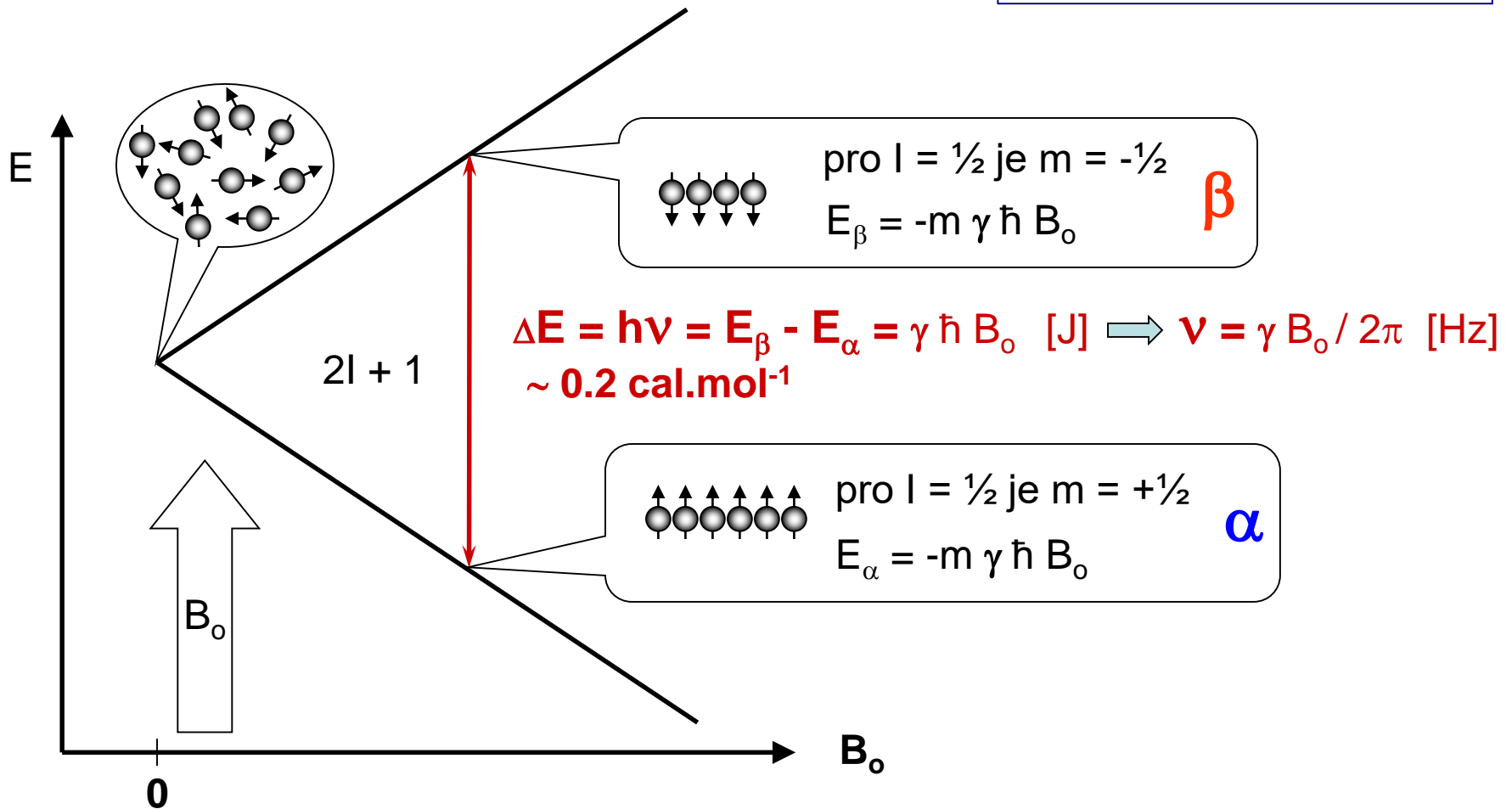
1	<u>H</u>																			2	<u>He</u>						
2	<u>Li</u>	<u>Be</u>	<div style="border: 1px solid gray; padding: 5px; display: inline-block;"> Nuclear Spins 1/2 1 3/2 5/2 7/2 9/2 </div>																	5	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>F</u>	10	<u>Ne</u>
3	<u>Na</u>	<u>Mg</u>																		13	<u>Al</u>	<u>Si</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Cl</u>	18	Ar
4	<u>K</u>	<u>Ca</u>	<u>Sc</u>	<u>Ti</u>	<u>V</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Ga</u>	<u>Ge</u>	<u>As</u>	<u>Se</u>	<u>Br</u>	<u>Kr</u>									
5	<u>Rb</u>	<u>Sr</u>	<u>Y</u>	<u>Zr</u>	<u>Nb</u>	<u>Mo</u>	Tc	<u>Ru</u>	<u>Rh</u>	Pd	<u>Ag</u>	<u>Cd</u>	<u>In</u>	<u>Sn</u>	<u>Sb</u>	<u>Te</u>	<u>I</u>	<u>Xe</u>									
6	<u>Cs</u>	<u>Ba</u>	*	<u>Lu</u>	<u>Hf</u>	<u>Ta</u>	<u>W</u>	<u>Re</u>	<u>Os</u>	<u>Ir</u>	<u>Pt</u>	<u>Au</u>	<u>Hg</u>	<u>Tl</u>	<u>Pb</u>	<u>Bi</u>	Po	At	Rn								
7	Fr	Ra	**	103 Lr	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo								
*Lanthanides			*	<u>La</u>	Ce	<u>Pr</u>	<u>Nd</u>	Pm	<u>Sm</u>	<u>Eu</u>	<u>Gd</u>	<u>Tb</u>	<u>Dy</u>	<u>Ho</u>	<u>Er</u>	<u>Tm</u>	<u>Yb</u>										
**Actinides			**	89 Ac	90 Th	91 Pa	<u>U</u>	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No										

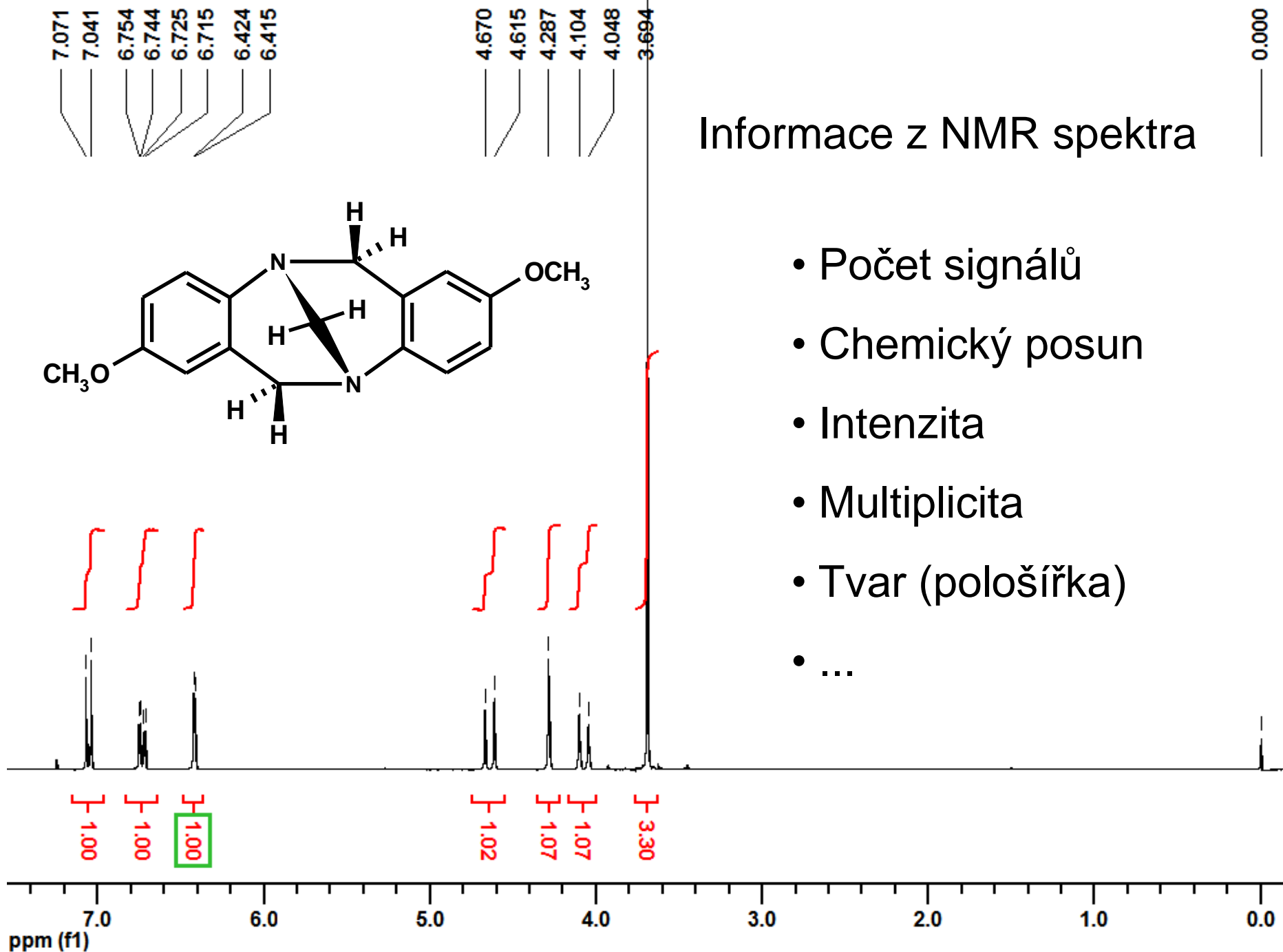
Nukleární Magnetická Rezonance

Všechny isotopy prvků, které mají nenulový jaderný spin ($I > 0$)

lze v rámci NMR studovat

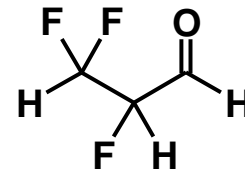
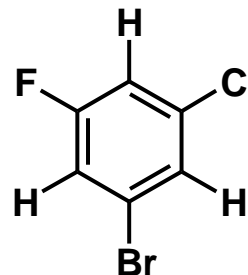
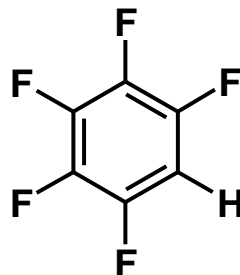
PŘÍKLAD PRO $I = 1/2$ a $\gamma > 0$





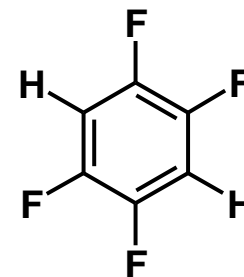
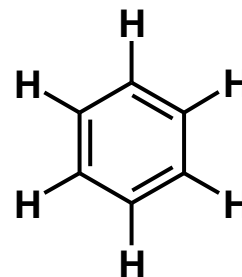
Počet signálů

Počet signálů v NMR spektru čisté látky odpovídá počtu **chemicky neekvivalentních** jader.



Homotopní neboli **chemicky ekvivalentní** jádra jsou taková, která jsou v důsledku symetrie nerozlišitelná.

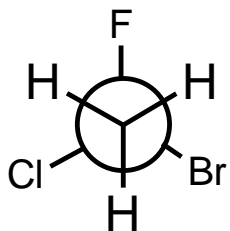
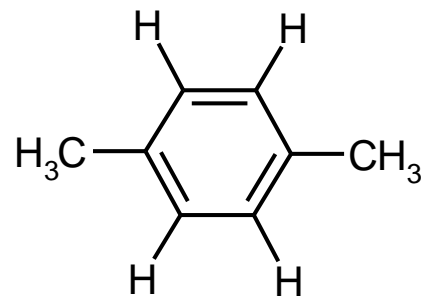
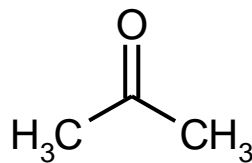
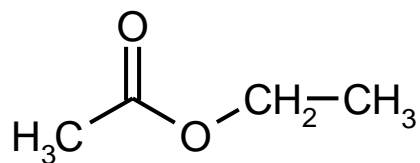
Záměnou libovolného získáme stejnou látku jako záměnou libovolného jiného.



!!! Počet signálů odráží symetrii látky !!!

Počet signálů

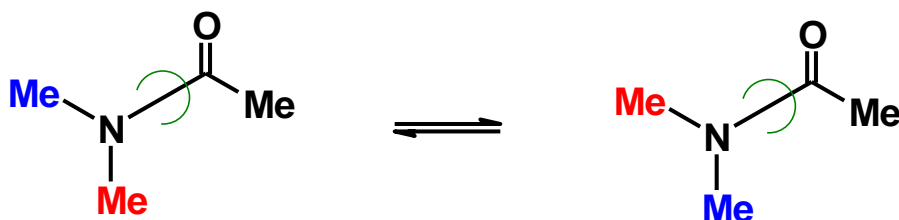
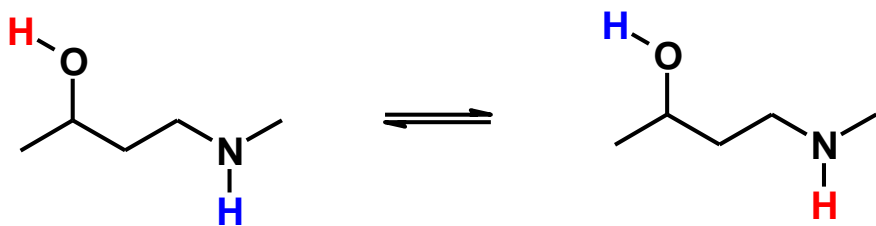
Za chemicky ekvivalentní lze považovat i jádra, která jsou ekvivalentní v důsledku **rychlé** rotace skupiny nebo jiné **rychlé chemické výměny**.



Vodíky methyly jsou „vždy“ ekvivalentní.

Počet signálů - Chemická výměna

Bud' se jedná o skutečný chemický proces (reakci) nebo se jedná změnu konformace, například v důsledku rotace kolem vazby.



Chemická výměna je na časové škále NMR

a) Rychlá = pozorujeme průměrnou hodnotu

b) Střední = pozorujeme velmi široký signál

c) Pomalá = pozorujeme signály krajních stavů

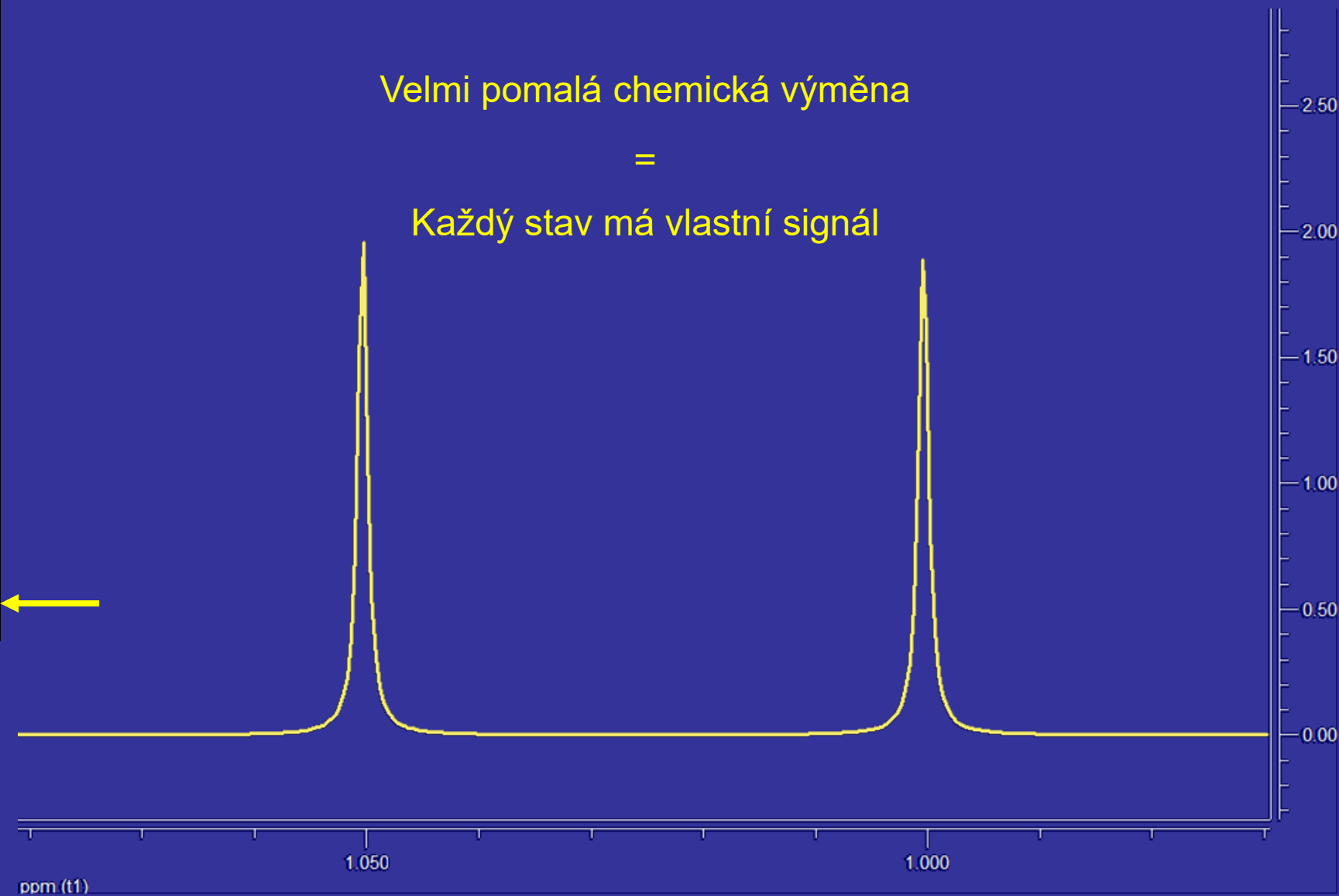
Tvar signálů

Velmi pomalá chemická výměna

=

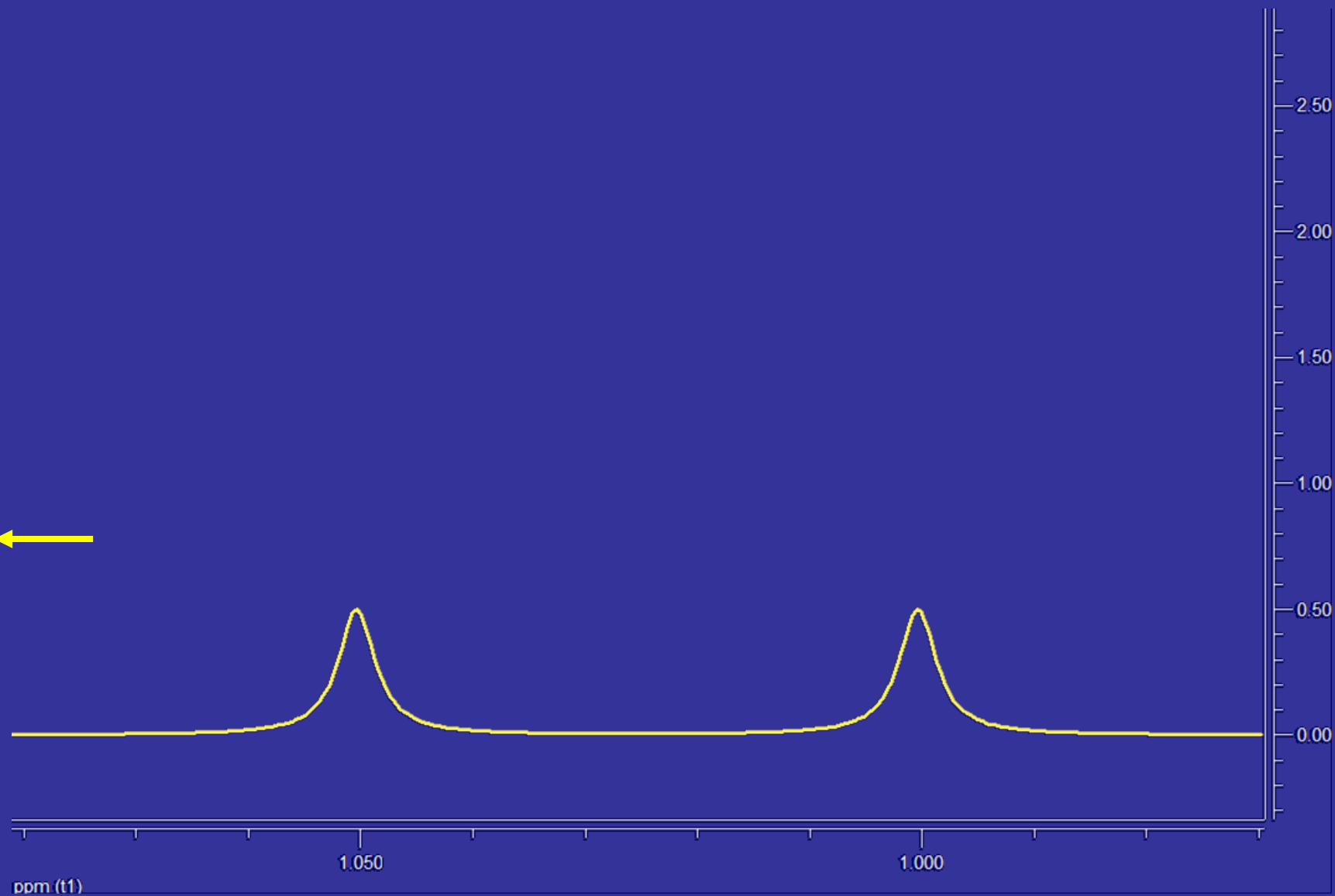
Každý stav má vlastní signál

T



Tvar signálu

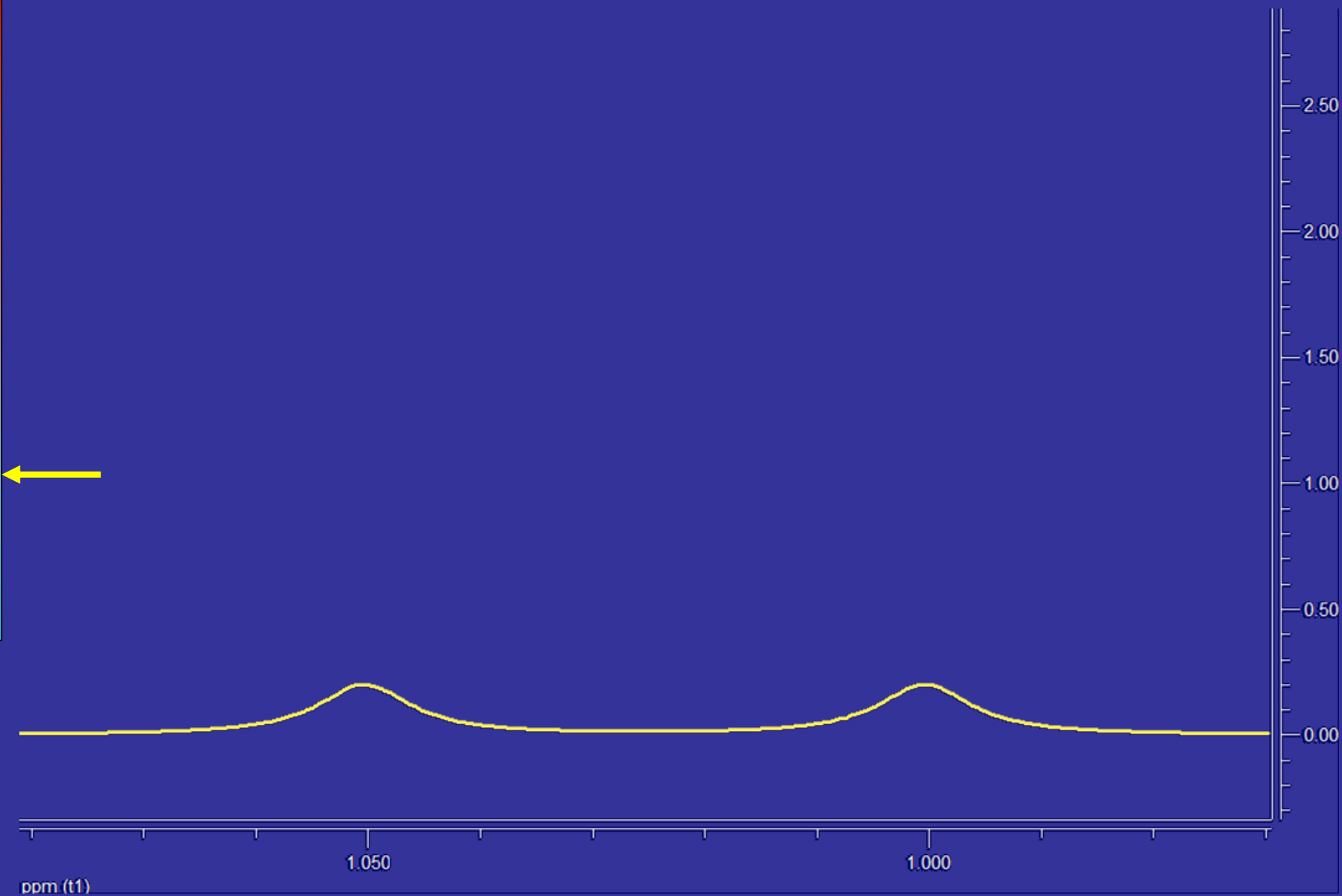
T



ppm (t1)

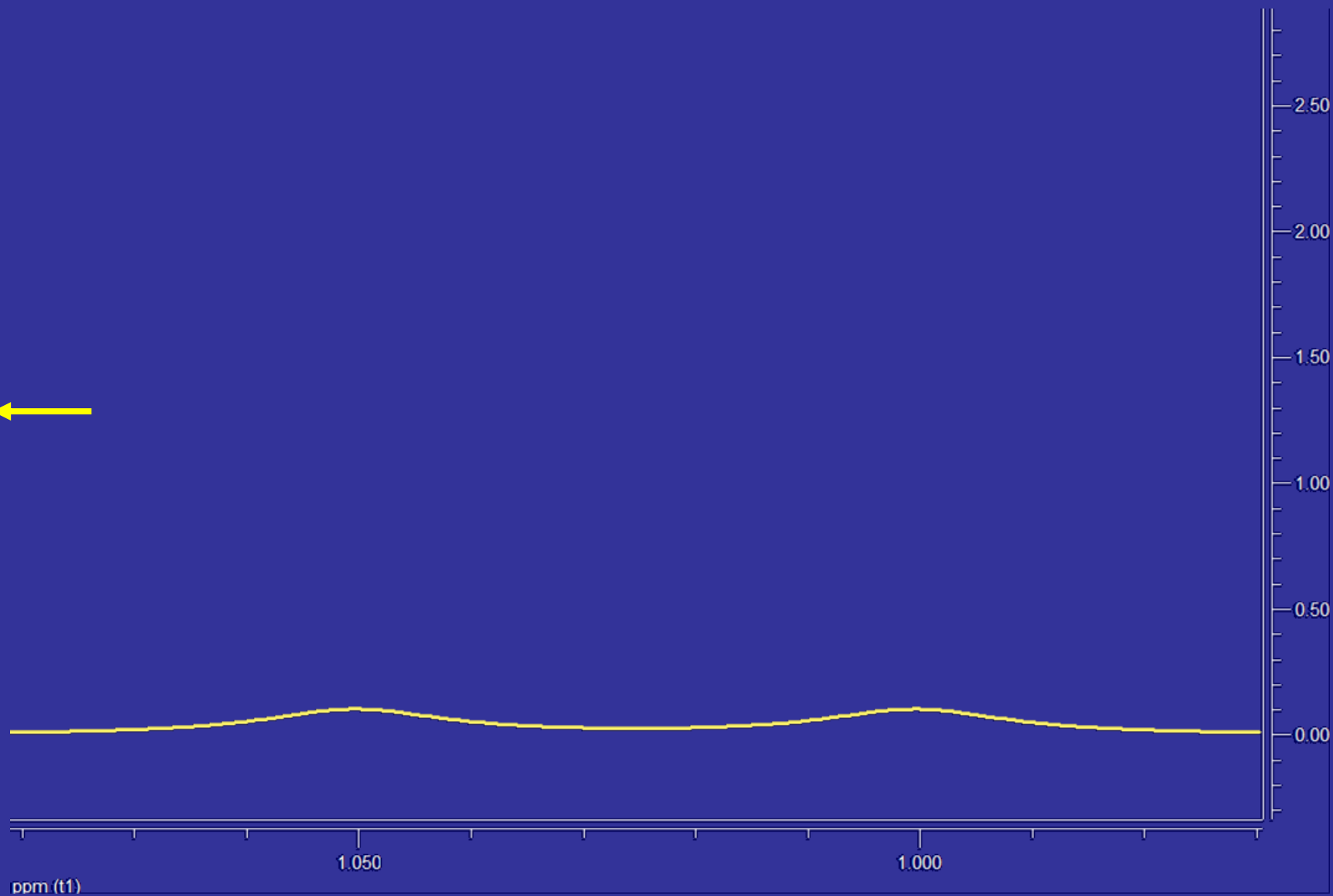
Tvar signálu

T



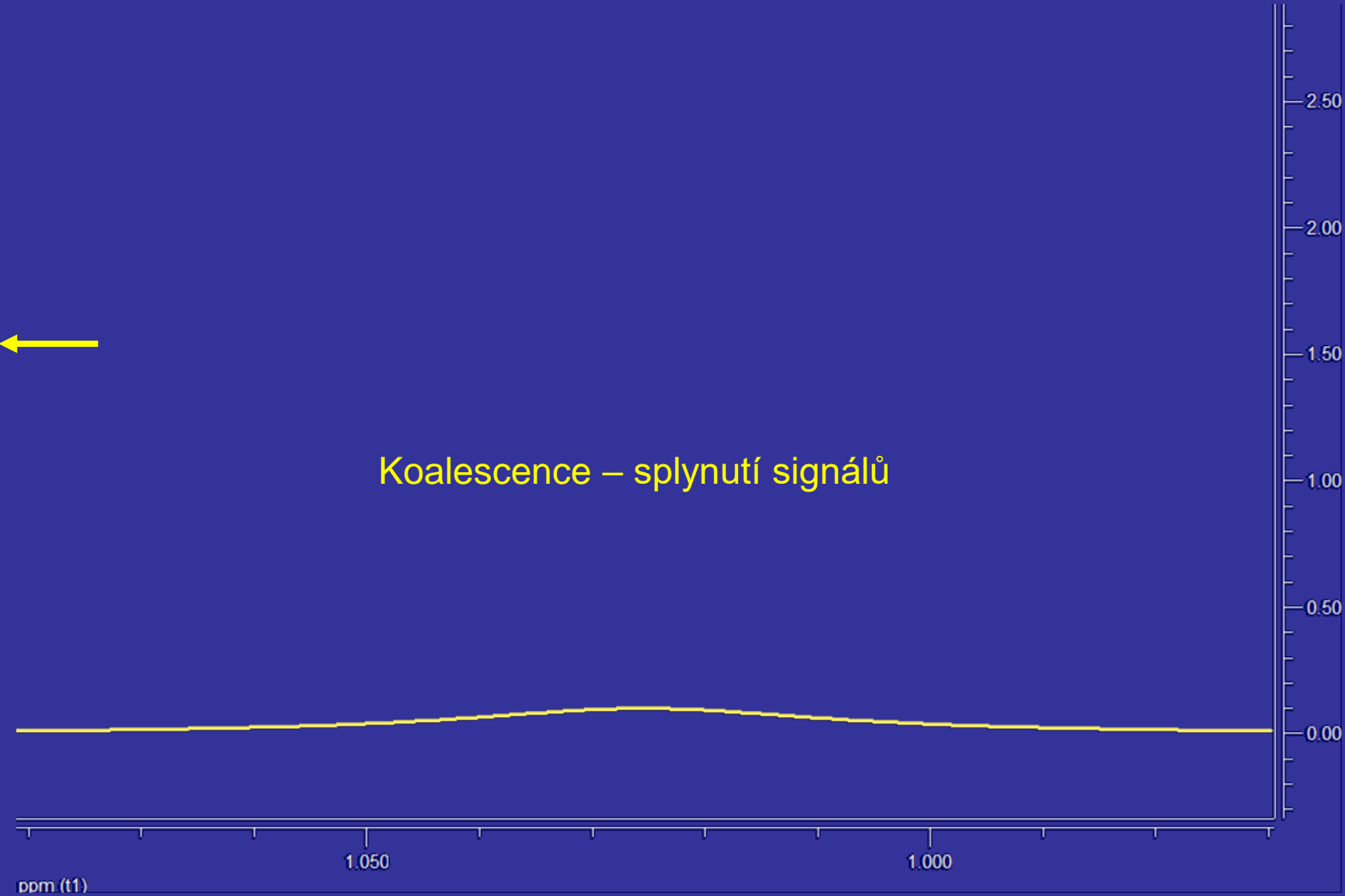
Tvar signálu

T



Tvar signálů

T

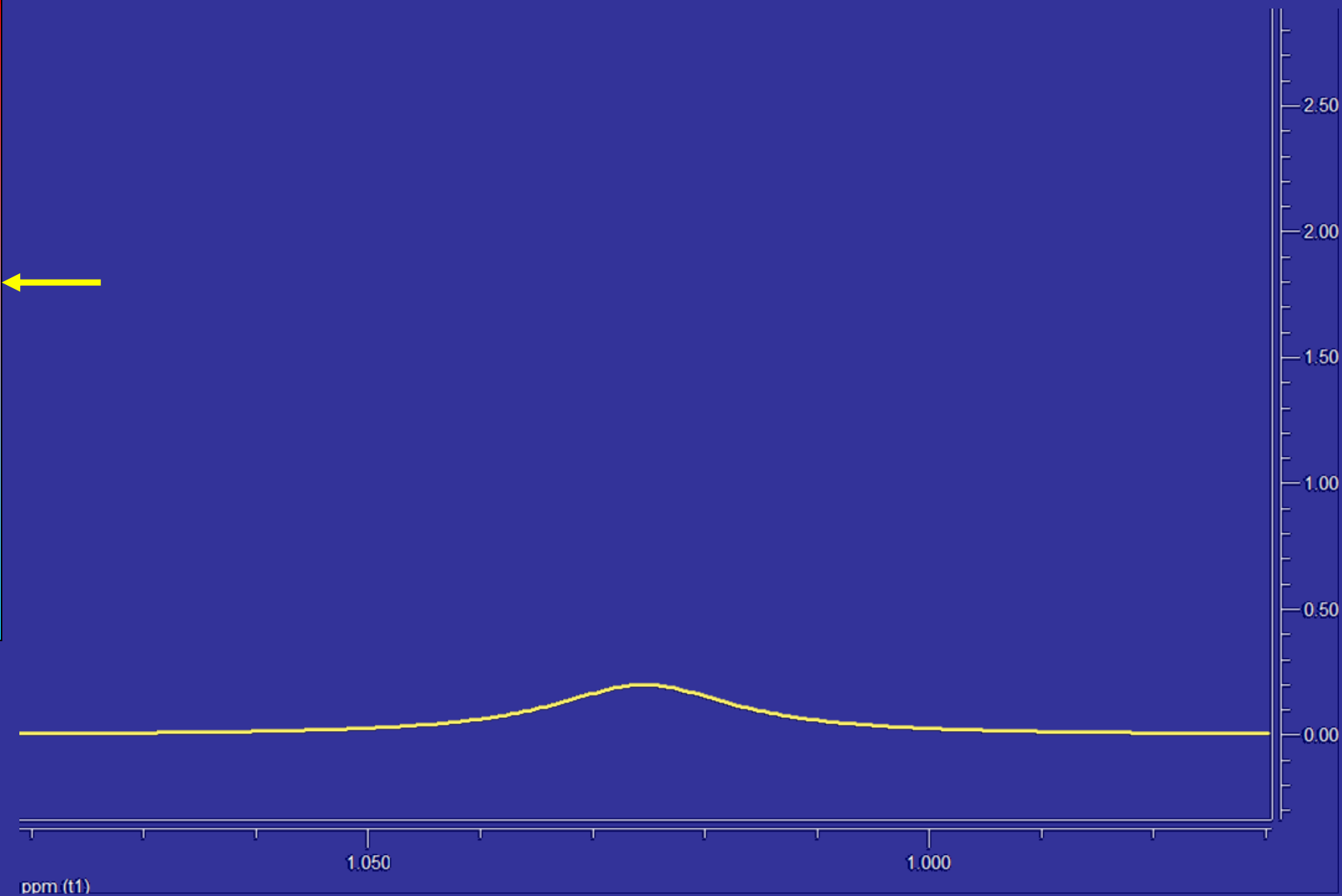


Koalescence – splynutí signálů

ppm (t1)

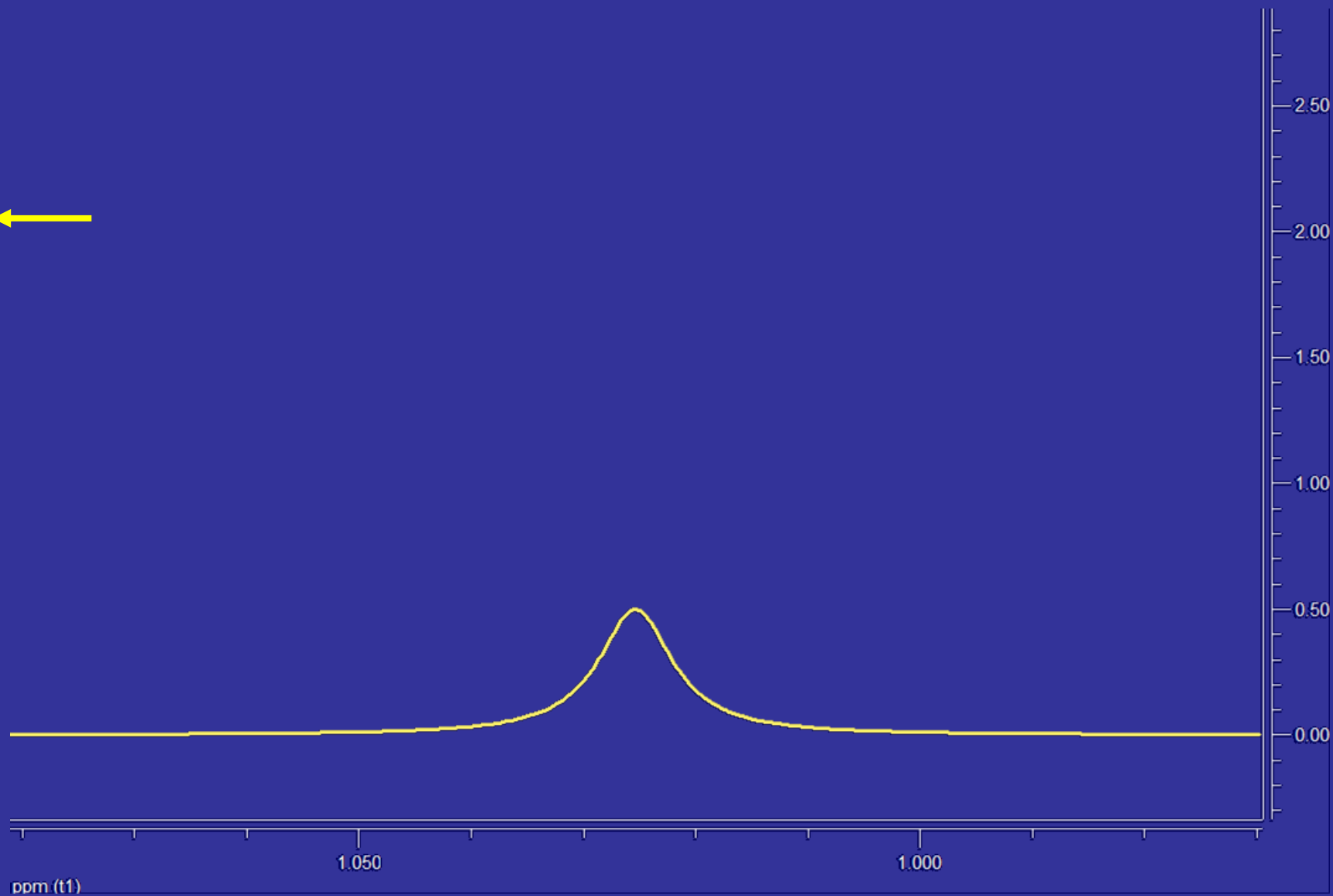
Tvar signálu

T



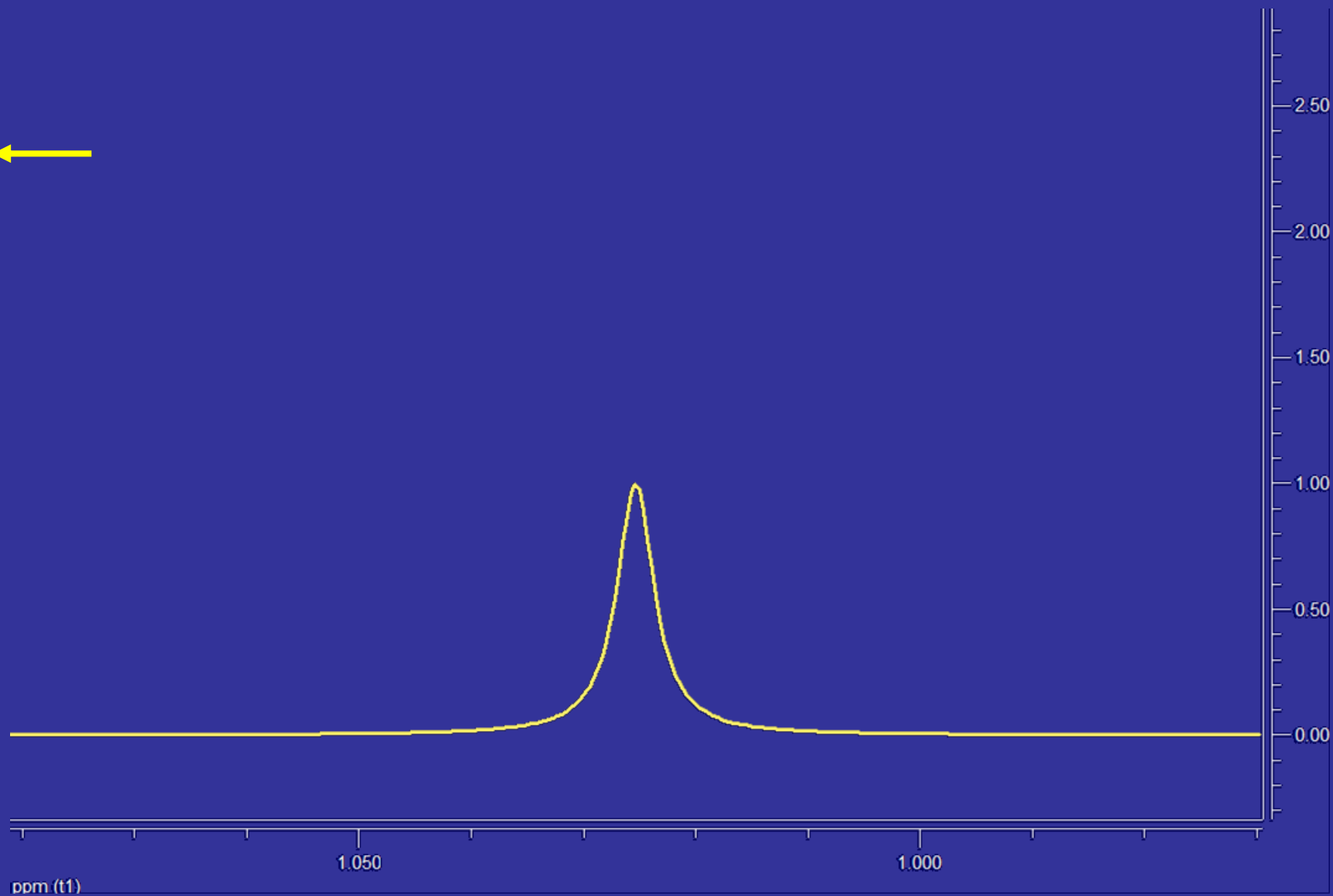
Tvar signálu

T



Tvar signálu

T



Tvar signálů

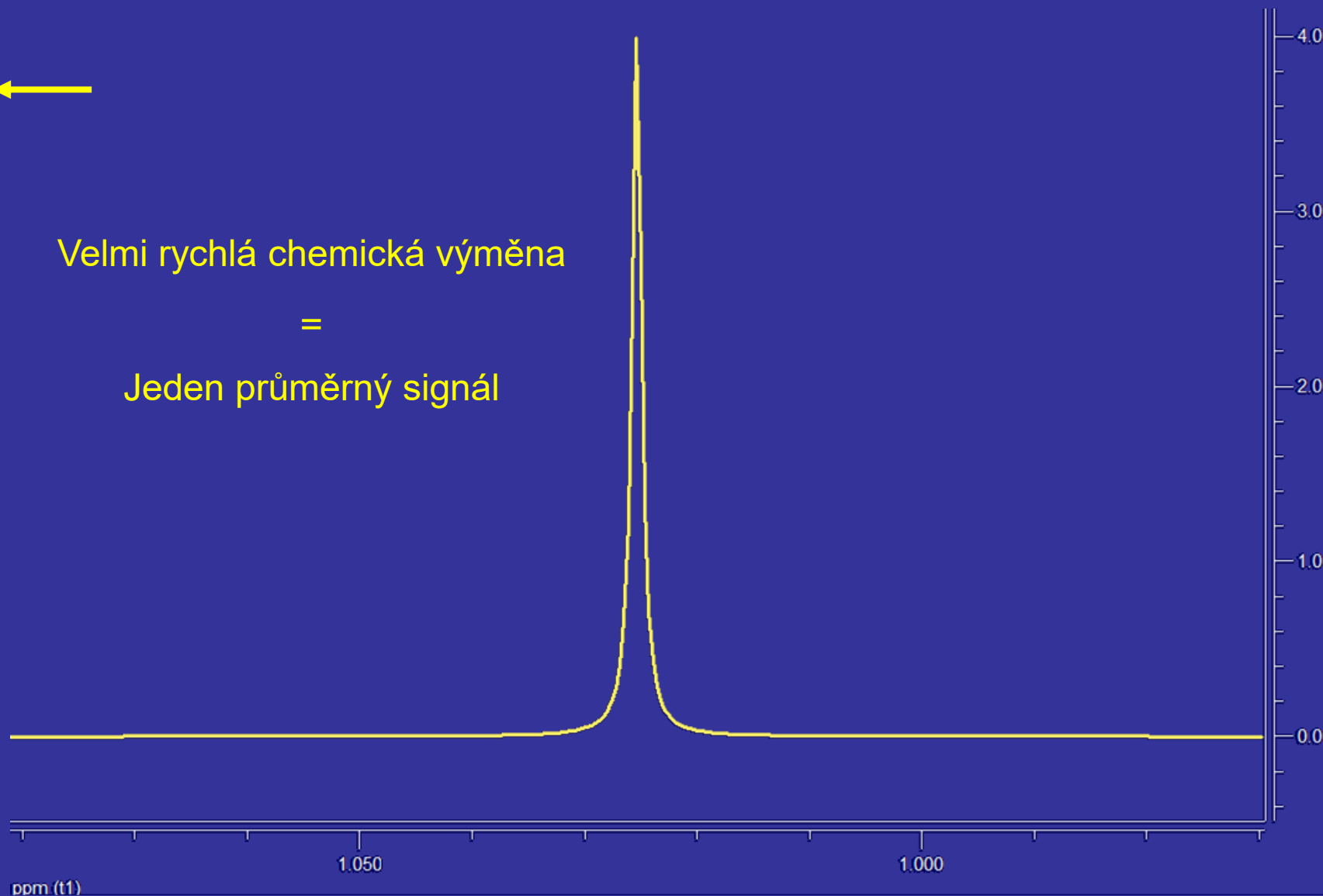
T



Velmi rychlá chemická výměna

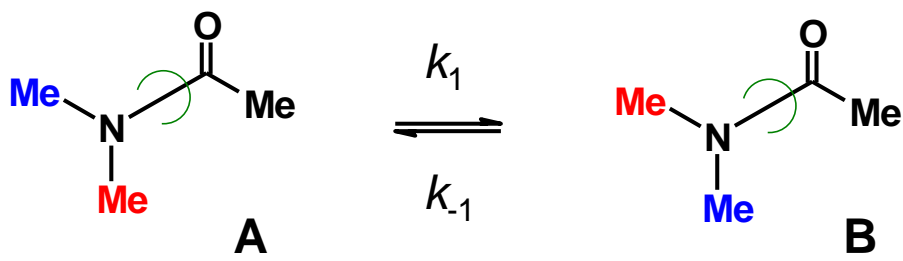
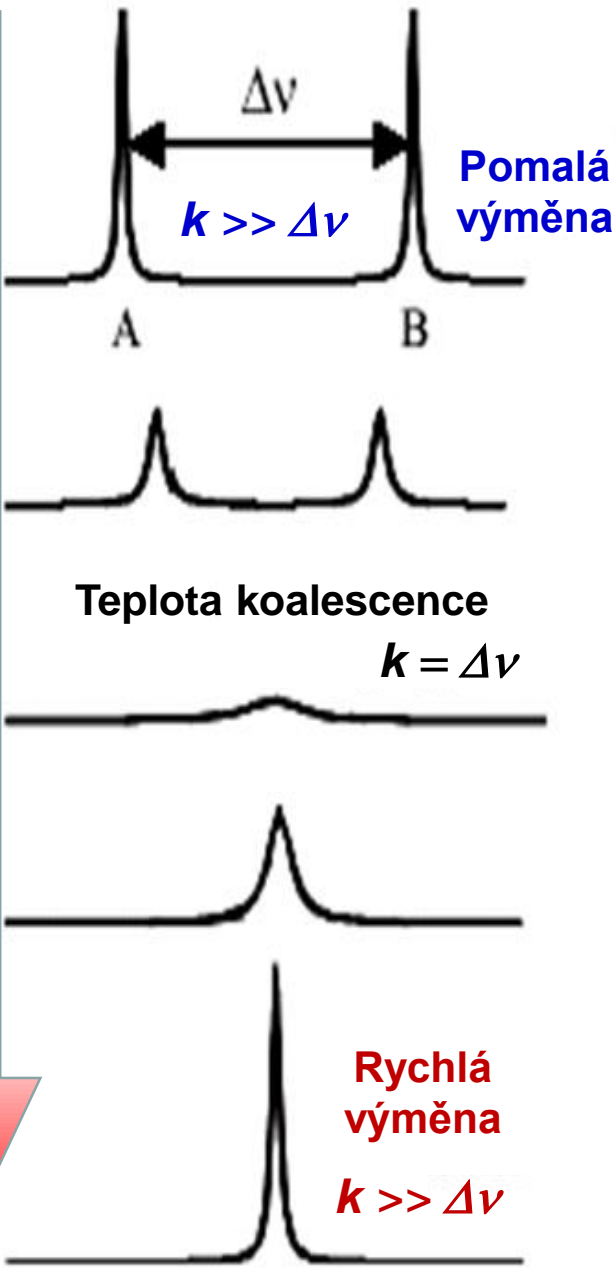
=

Jeden průměrný signál



Počet signálů - Vliv teploty

Roste teplota = rychlost výměny



Struktura **A** je shodná se strukturou **B**
 = stejná vnitřní energie
 = stejné zastoupení (populace)
 = signály 1:1



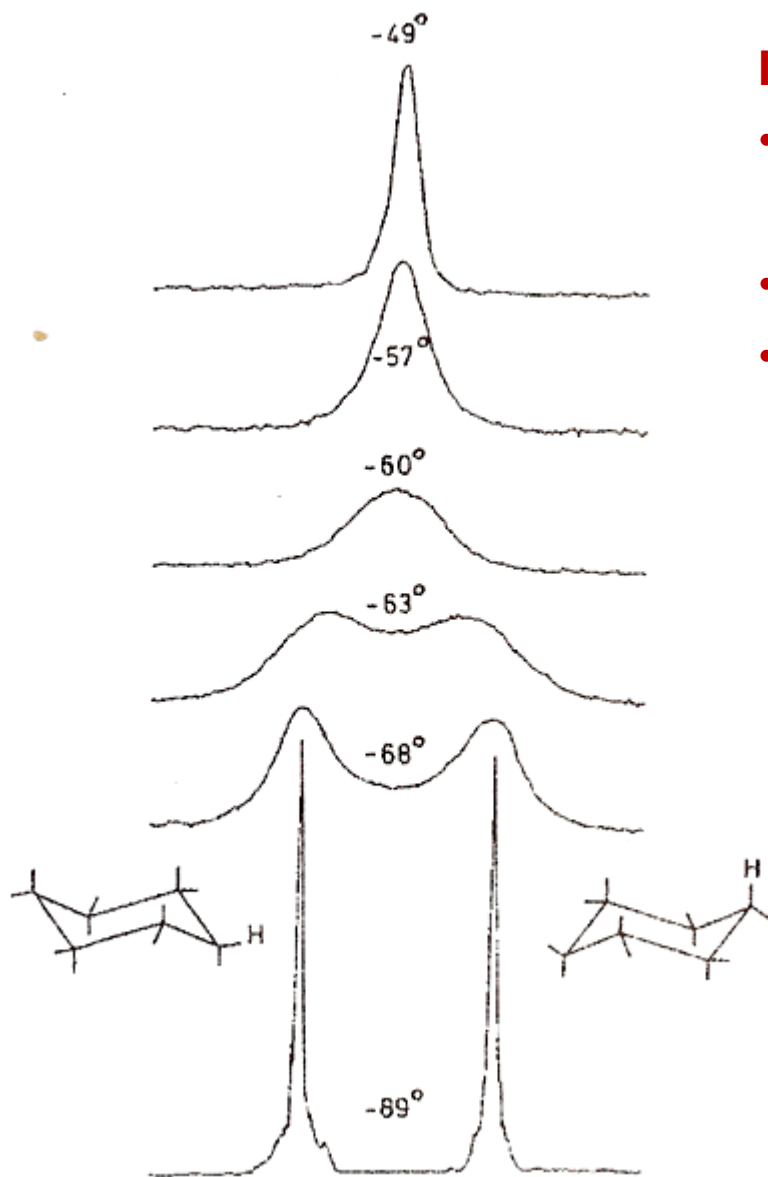
Lze stanovit rychlost chemické výměny (aktivační energii)

Pro případ dvou singletů 1:1

$$k_c = \pi \cdot \Delta\nu / \sqrt{2} = 2.22 \cdot \Delta\nu$$

Počet signálů - Vliv teploty - Příklady chemické výměny

^1H NMR spektrum $^{2\text{H}}_{11}$ -cyklohexanu



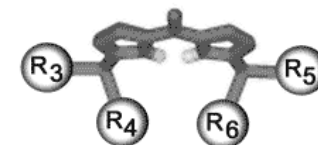
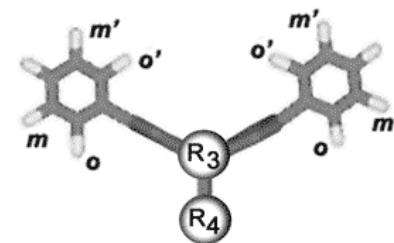
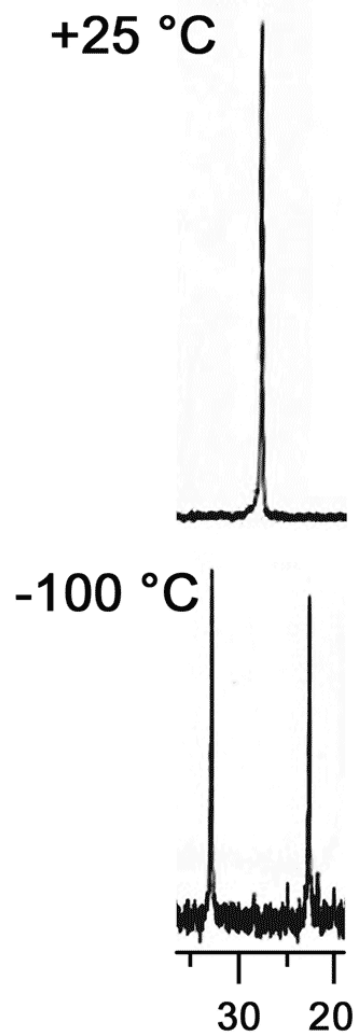
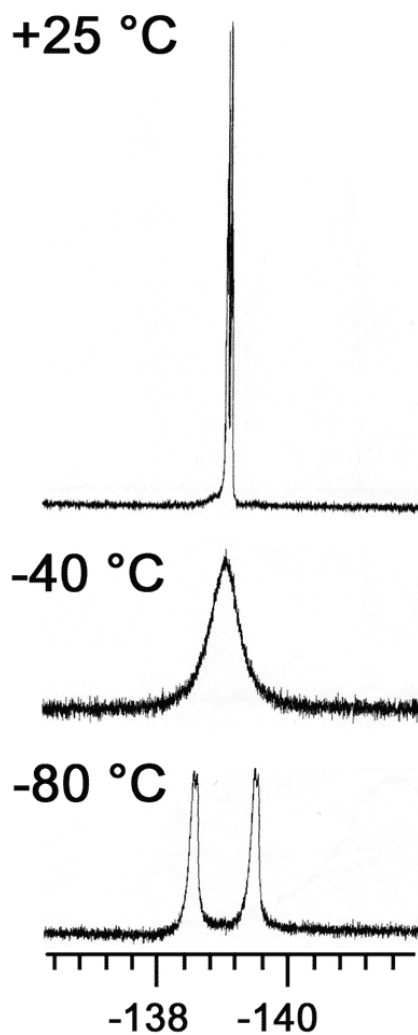
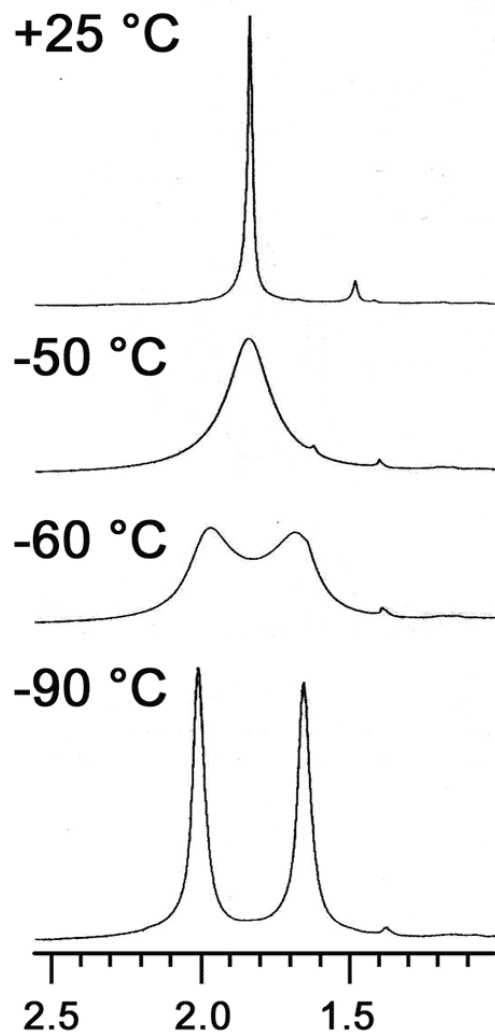
Inverze kruhu je rychlá

- vodík mění rychle pozice mezi ekvatoriální a axiální
- pozorujeme průměrný signál
- Intenzita 1H

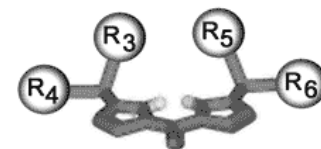
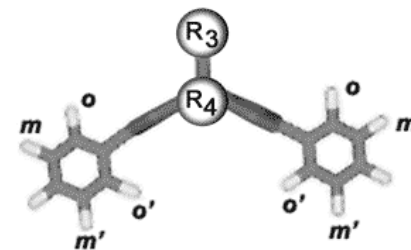
Inverze kruhu je pomalá

- vodík mění pozice velmi pomalu
- pozorujeme jeden signál pro vodík v ekvatoriální pozici a jeden signál pro axiální pozici v poměru 1:1
- Intenzity jsou 0,5H a 0,5H

Počet signálů - Vliv teploty - Příklady chemické výměny



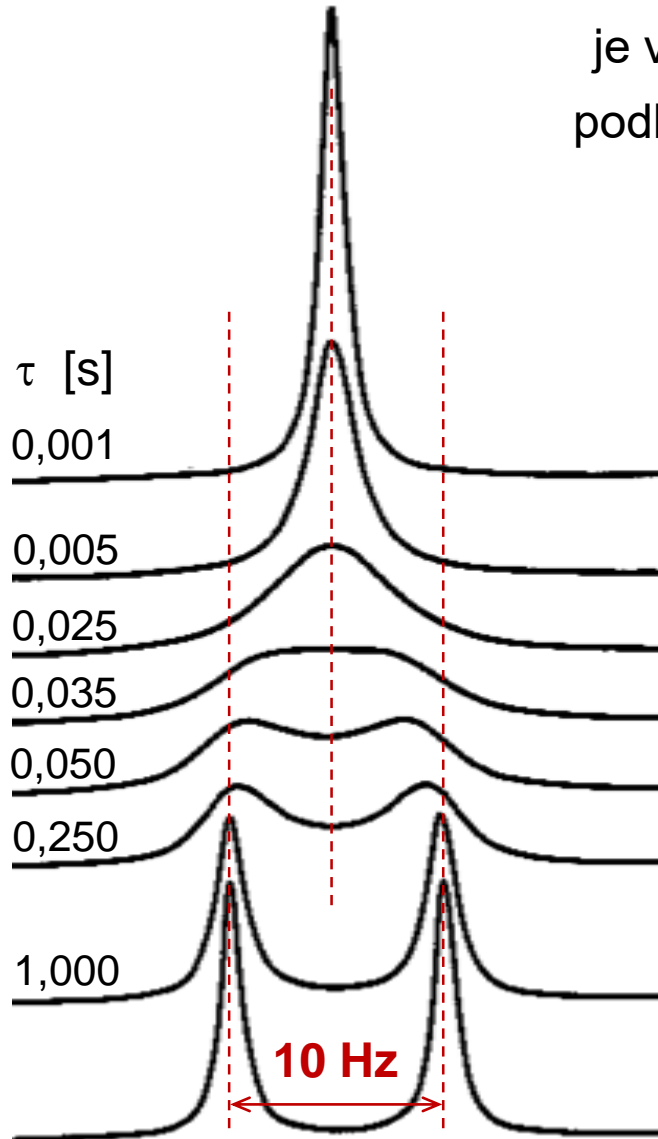
C_2^B



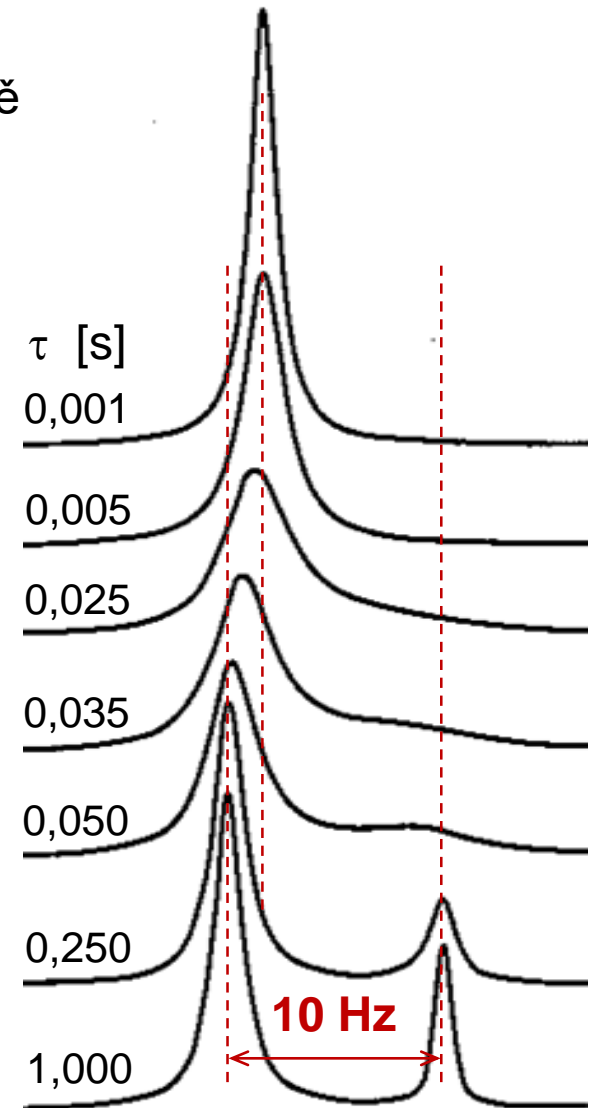
C_2^A

Počet signálů - Vliv teploty - Příklady chemické výměny

Chemický posun výsledného signálu
je váženým průměrem signálů
podléhajících chemické výměně



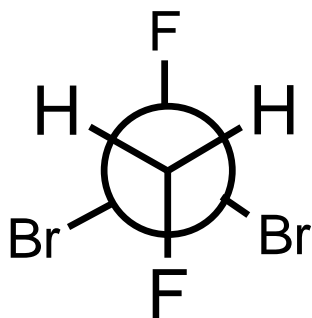
Pokud nejsou průměrované stavy reprezentované dvěma singlety 1:1 (nejsou 1:1 nebo/a nejsou singlety nebo/a je jich větší počet), pak lze systém řešit pouze simulací použitím vhodného softwaru



Počet signálů

Enantiotopní jádra

Záměnou jednoho nebo druhého vzniknou enantiomery.



jsou v NMR „nerozlišitelná“

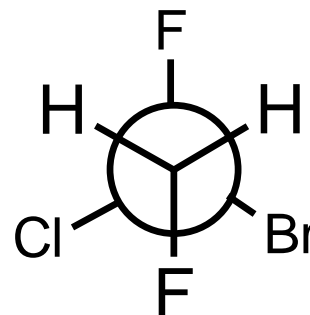


!!! NMR není chiroptickou metodou !!!

Ale použitím chirálního prostředí (solventu, gelu) či chirálních posunových činidel lze studovat i jevy spojené s chiralitou látek.

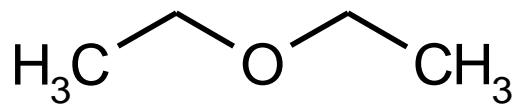
Diastereotopní jádra

Záměnou jednoho nebo druhého vzniknou diastereomery.

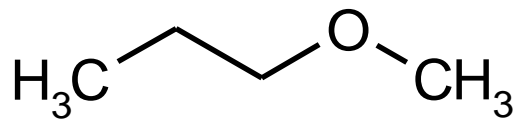


jsou v NMR rozlišitelné.

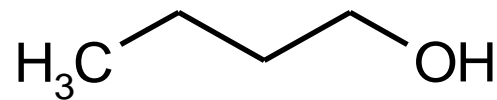
Počet signálů



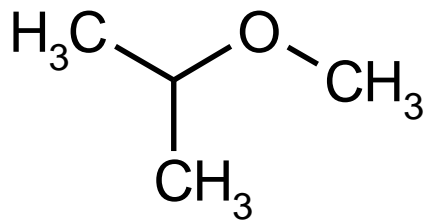
2



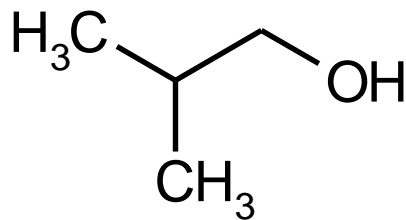
4



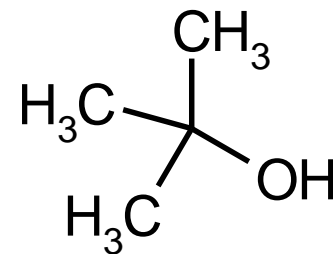
5



3

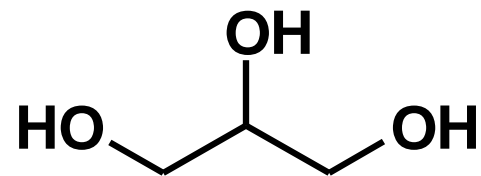
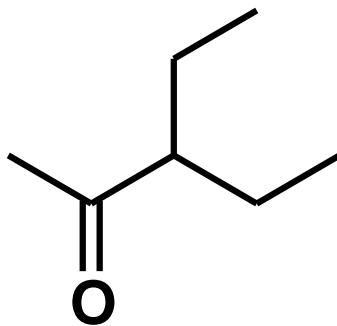
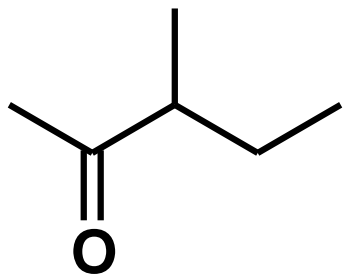


4

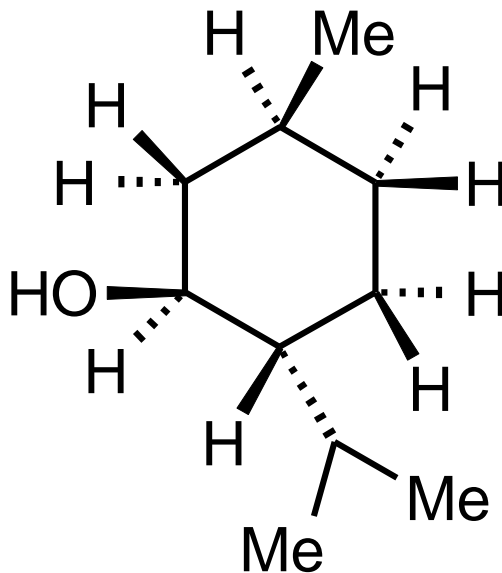
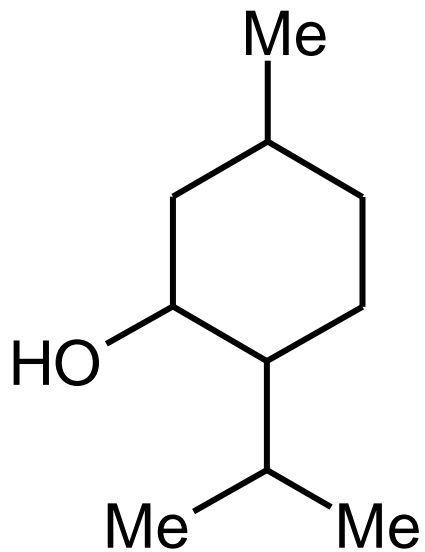


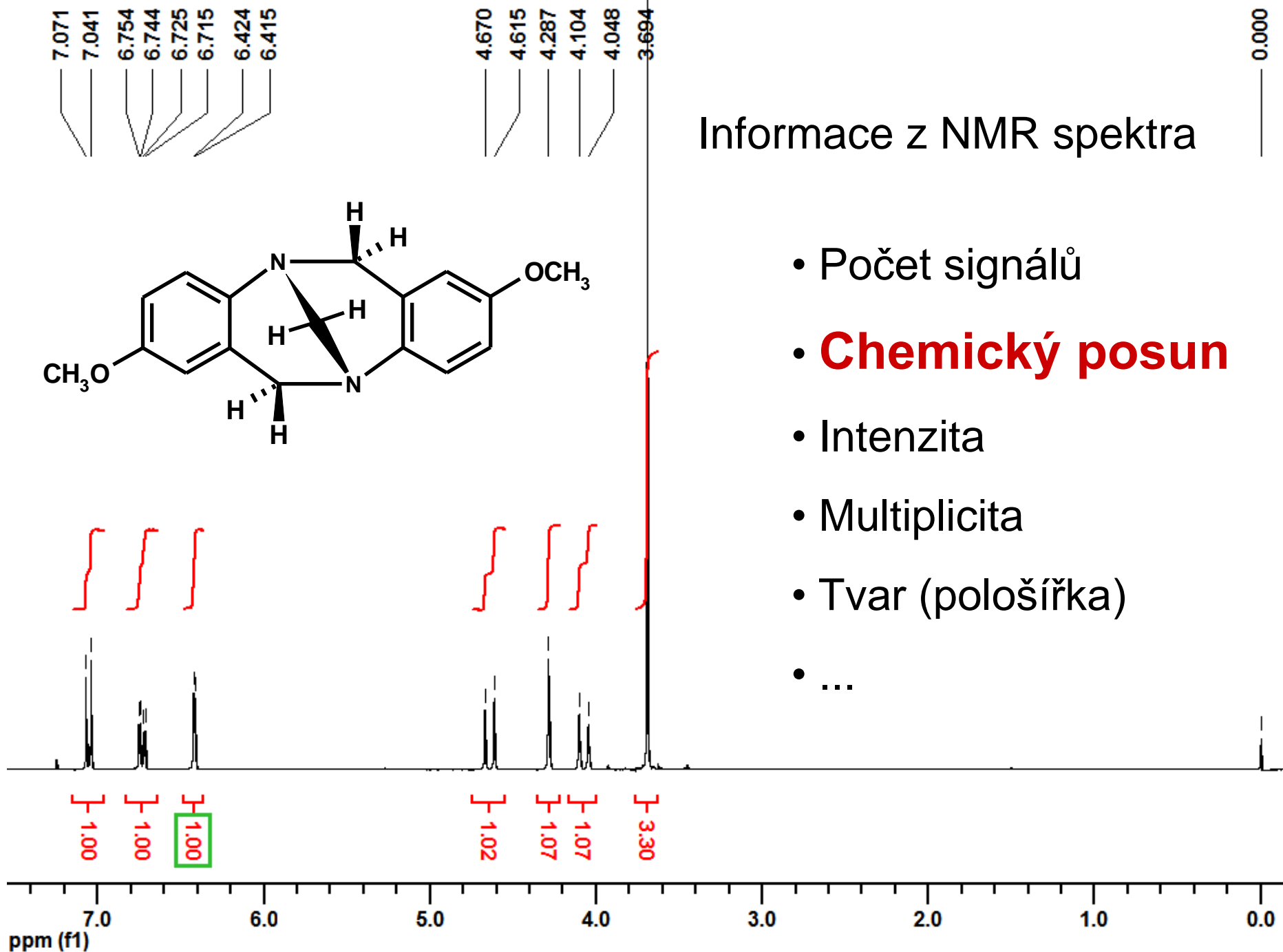
2

Počet signálů



Zkusme nahradit jeden z CH_2 vodíků například fluorem





Informace z NMR spektra

- Počet signálů
- **Chemický posun**
- Intenzita
- Multiplicita
- Tvar (pološířka)
- ...

Chemický posun signálů

Hodnota chemického posunu odráží chemické okolí atomů.

chemický posun δ [ppm]

$$\delta_x = 10^6 * (\nu_x - \nu_{ref}) / \nu_{ref}$$

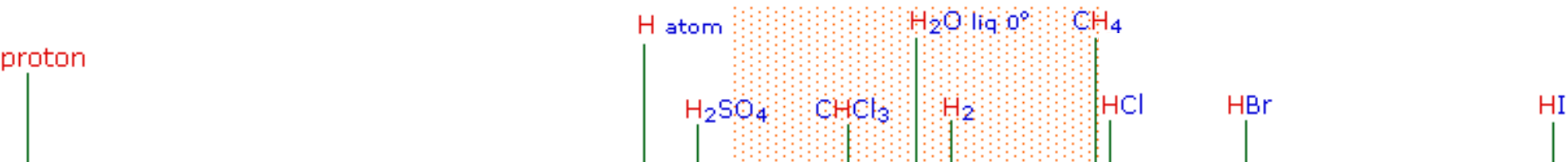
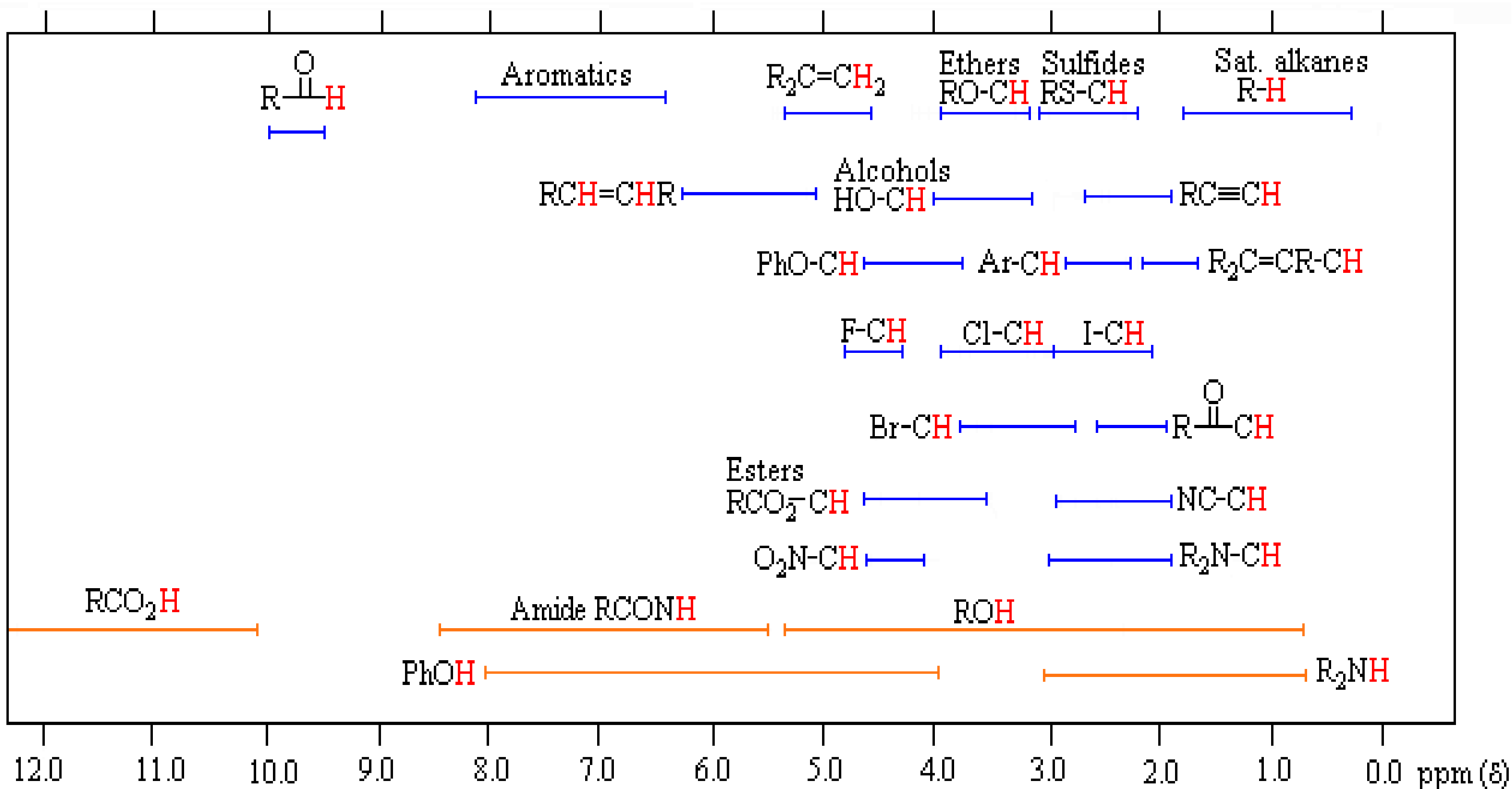
Nezávisí na síle
magnetického pole
(pracovní frekvenci přístroje)

stínící konstanta σ [1]

$$B_{ef} = B_0 - \sigma B_0 = B_0 \cdot (1 - \sigma)$$

Z rozsáhlých tabulek těchto hodnot lze usuzovat na možné strukturní fragmenty neznámé látky, nebo predikovat chemické posuny pro známou strukturu

Chemický posun signálů v ^1H NMR spektrech

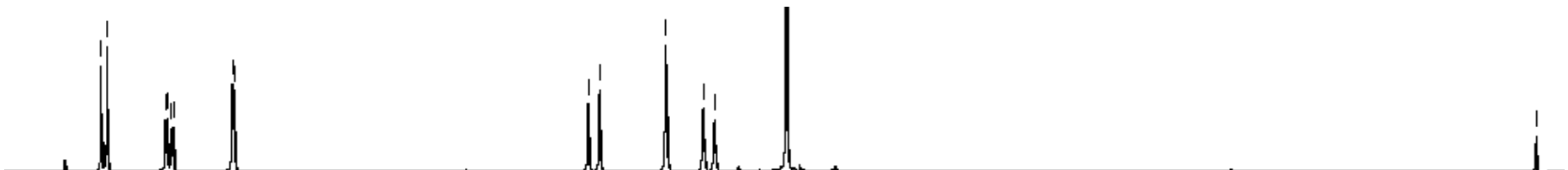
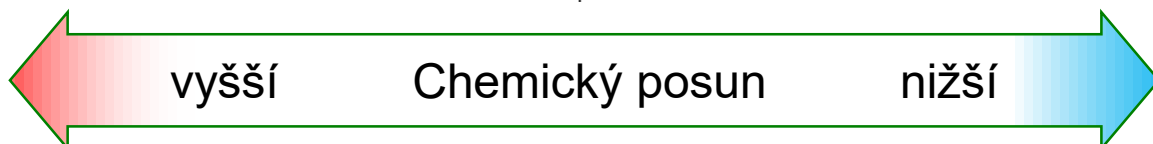


Chemický posun

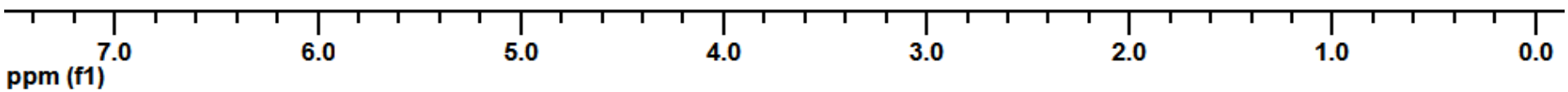
7.071
7.041
6.754
6.744
6.725
6.715
6.424
6.415

4.670
4.615
4.287
4.104
4.048
3.694

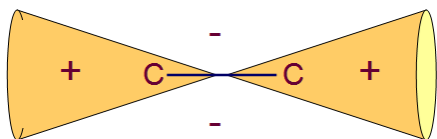
0.000



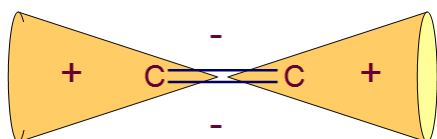
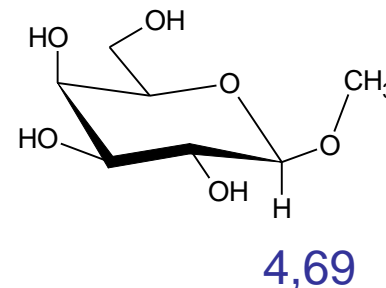
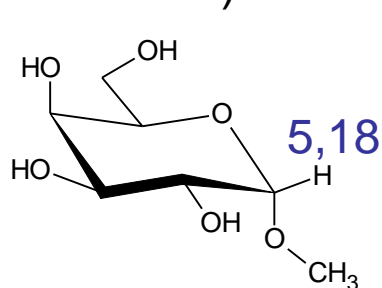
1.00
1.00
1.00
1.02
1.07
1.07
3.30



Magnetická anizotropie



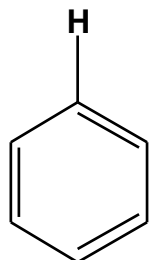
Axiální vodíky více stíněny (chem. posun o cca 0,5 ppm nižší než ekvatoriální)



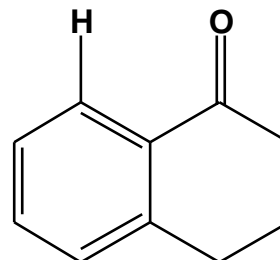
+ vyšší chem. posun

- nižší chem. posun

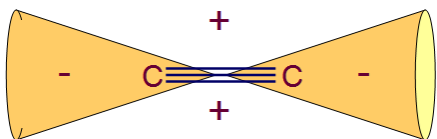
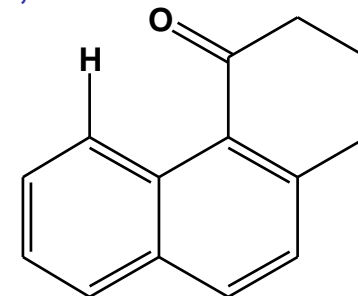
7,27



7,97

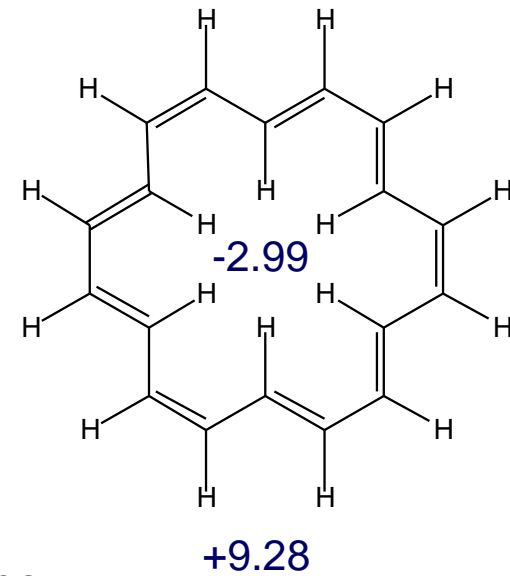
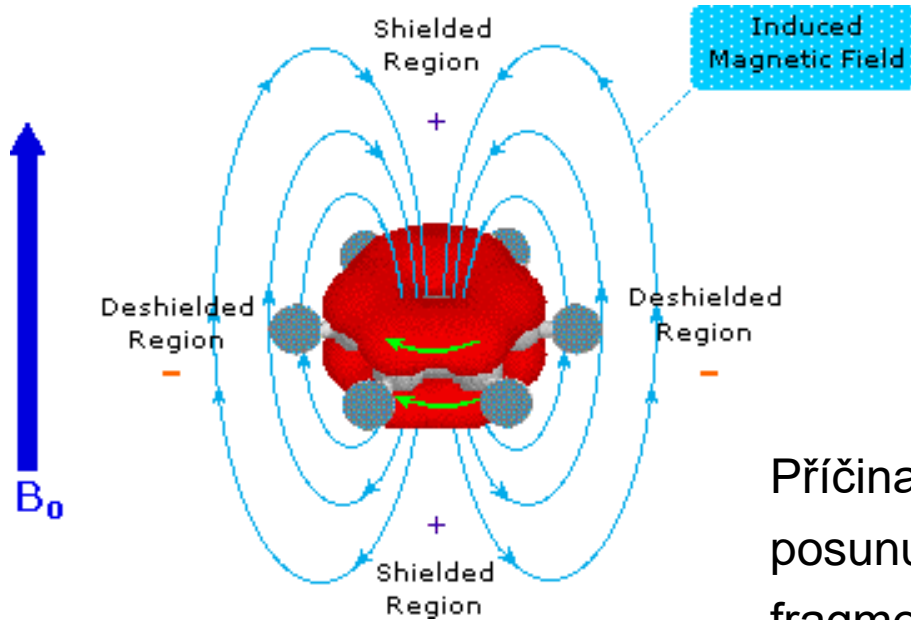


9,07

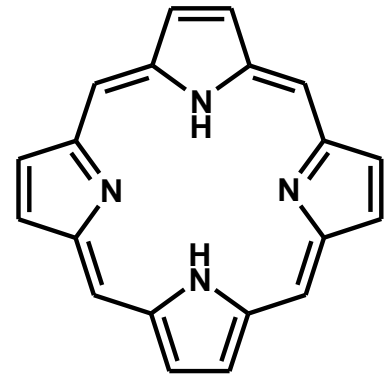
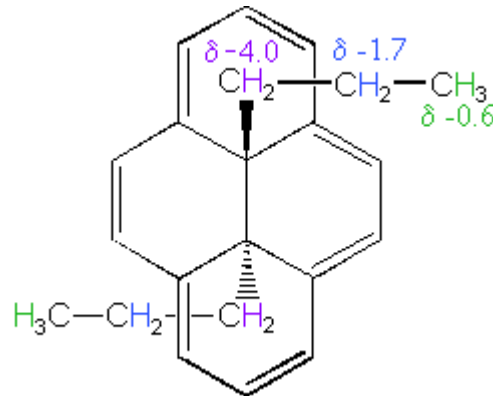
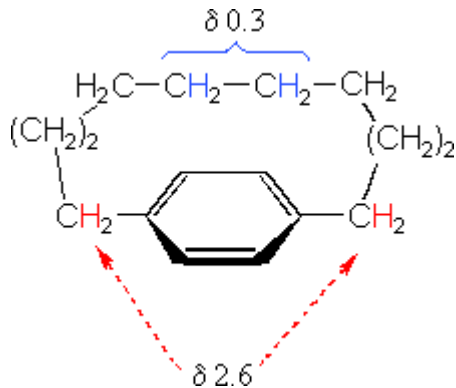


Příčina chemického posunu vodíku alkinů
v oblasti 2,0 až 3,0 ppm, tj. níže než vodíky alkenů

Magnetická anizotropie - kruhový proud

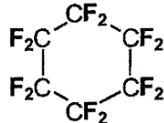
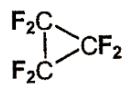
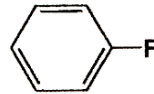
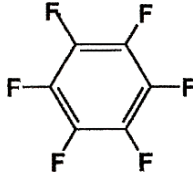
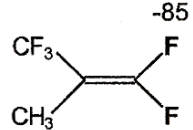
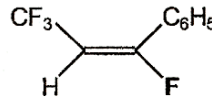
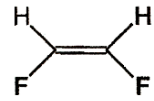
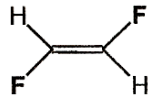
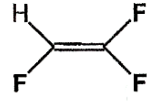


Příčina většího chemického posunu ^1H u aromatických fragmentů (6,5 - 8,5 ppm) než u alkenů (4,6 - 5,7 ppm)



δ (NH) ~ - 3 ppm
 δ (Ar-H) ~ 9 ppm

¹⁹F NMR

-CF ₃		>CF ₂		>CF-																																	
CF ₃ -OCFBr-CF ₂ Br	-55	CF ₂ -Cl ₂	-17	Cl ₂ CF-CFCl ₂	-69																																
CF ₃ -NHCONH-CF ₃	-56	C ₆ H ₅ -CF ₂ -Cl	-49	CH ₃ CHBr-CHFCH ₃	-171																																
CF ₃ -CH ₂ Si(CH ₃) ₃	-56	C ₆ H ₅ -CF ₂ -C ₆ H ₅	-89	<i>erythro</i> -	-171																																
CF ₃ -CH ₂ C(CH ₃) ₃	-61	CCl ₃ -CF ₂ -CCl ₃	-98	<i>threo</i> -	-174																																
CF ₃ -H	-63	CF ₃ -CF ₂ -CFCl ₂	-114																																		
CF ₃ -C ₆ H ₅	-64		-133																																		
CF ₃ -(CH ₂) ₄ CH ₃	-65	H-CF ₂ -H	-147																																		
CF ₃ -COOH	-77		-151																																		
CF ₃ -CO-CF ₃	-84																																				
CF ₃ -CF ₂ COOH	-84																																				
F-Aromát, F-Olefin			-116		-163																																
	-85 -80		-103		-165																																
					-186																																
					-185 -103																																
					-127																																
<table border="1"> <tbody> <tr><td>F₂</td><td>+430</td></tr> <tr><td>NF₃</td><td>+142</td></tr> <tr><td>HF</td><td>+40</td></tr> <tr><td>PF₃</td><td>-37</td></tr> <tr><td>SF₆</td><td>-57</td></tr> <tr><td>CF₄</td><td>-64</td></tr> <tr><td>BF₃</td><td>-131</td></tr> </tbody> </table>		F ₂	+430	NF ₃	+142	HF	+40	PF ₃	-37	SF ₆	-57	CF ₄	-64	BF ₃	-131	<table border="1"> <thead> <tr><th colspan="2">PF</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>(CH₃)₂N-P(=S)F</td><td>-49</td></tr> <tr><td>(CH₃CH₂)₂-P(=O)F</td><td>-84</td></tr> <tr><td>(CH₃O)₂-P(=O)F</td><td>-87</td></tr> </tbody> </table>		PF		(CH ₃) ₂ N-P(=S)F	-49	(CH ₃ CH ₂) ₂ -P(=O)F	-84	(CH ₃ O) ₂ -P(=O)F	-87	<table border="1"> <thead> <tr><th colspan="2">SF</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>CF₃O-PSO₂F</td><td>+49</td></tr> </tbody> </table>		SF		CF ₃ O-PSO ₂ F	+49	<table border="1"> <thead> <tr><th colspan="2">OF</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>F₂C(OF)₂</td><td>+49</td></tr> </tbody> </table>		OF		F ₂ C(OF) ₂	+49
F ₂	+430																																				
NF ₃	+142																																				
HF	+40																																				
PF ₃	-37																																				
SF ₆	-57																																				
CF ₄	-64																																				
BF ₃	-131																																				
PF																																					
(CH ₃) ₂ N-P(=S)F	-49																																				
(CH ₃ CH ₂) ₂ -P(=O)F	-84																																				
(CH ₃ O) ₂ -P(=O)F	-87																																				
SF																																					
CF ₃ O-PSO ₂ F	+49																																				
OF																																					
F ₂ C(OF) ₂	+49																																				

Obr. 39-1 Chemické posuny fluoru ¹⁹F.

31P NMR

P (III)

PF ₃	PCl ₃	PBr ₃	PI ₃	PH ₃
+97	+220	+29	+178	-238

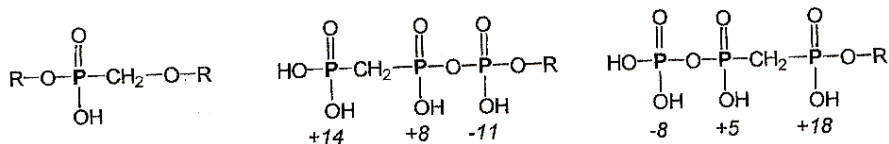
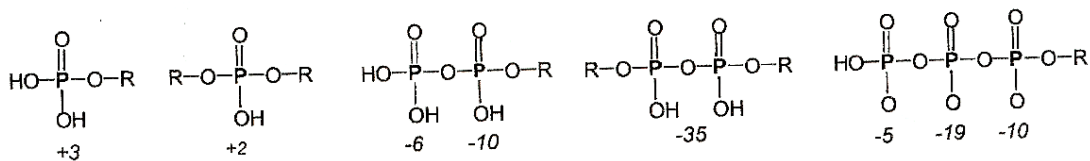
PH ₂ (C ₆ H ₅)	PH(C ₆ H ₅) ₂	P(C ₆ H ₅) ₃	PH ₂ (CH ₃)	PH(CH ₃) ₂	P(CH ₃) ₃
-122	-41	-8	-164	-99	-62
P(N(CH ₃) ₂) ₃	P(SCH ₃) ₃	P(OCH ₃) ₃			
+122	+125	+141			

P (IV)

O=PF ₃	O=PCl ₃	O=PBr ₃
-36	+2	-103

O=PH(C ₆ H ₅) ₂	O=P(C ₆ H ₅) ₃	O=PH(CH ₃) ₂	O=P(CH ₃) ₃
+23	+25	+63	+36

O=PH ₂ (OCH ₃)	O=PH(OCH ₃) ₂	O=P(OCH ₃) ₃	O=P(N(CH ₃) ₂) ₃
+19	+11	-1	+27



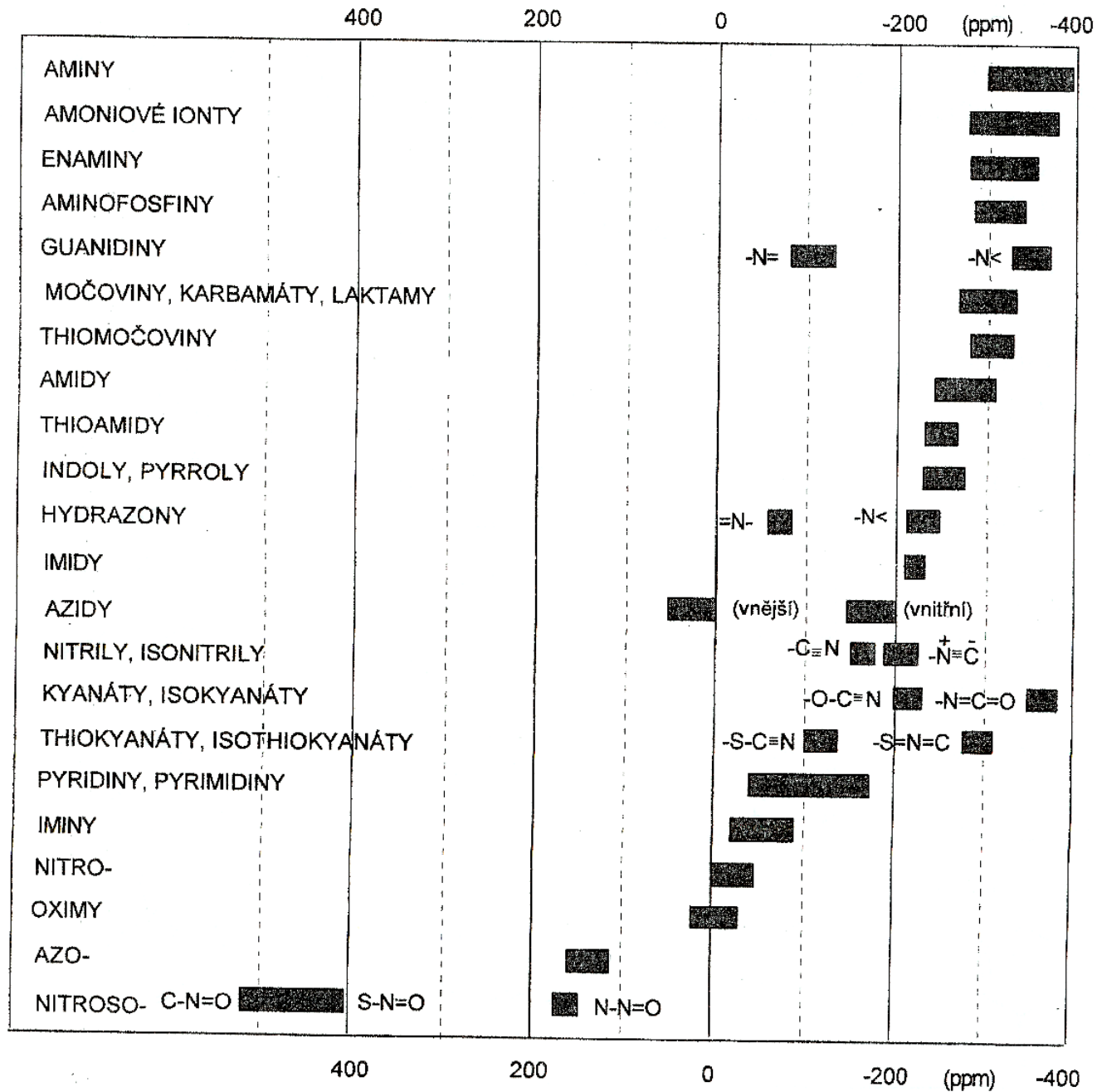
S=PCl ₃	S=PBr ₃	S=P(CH ₃) ₃	S=P(OCH ₃) ₃
+29	-112	+59	+73

P (V)

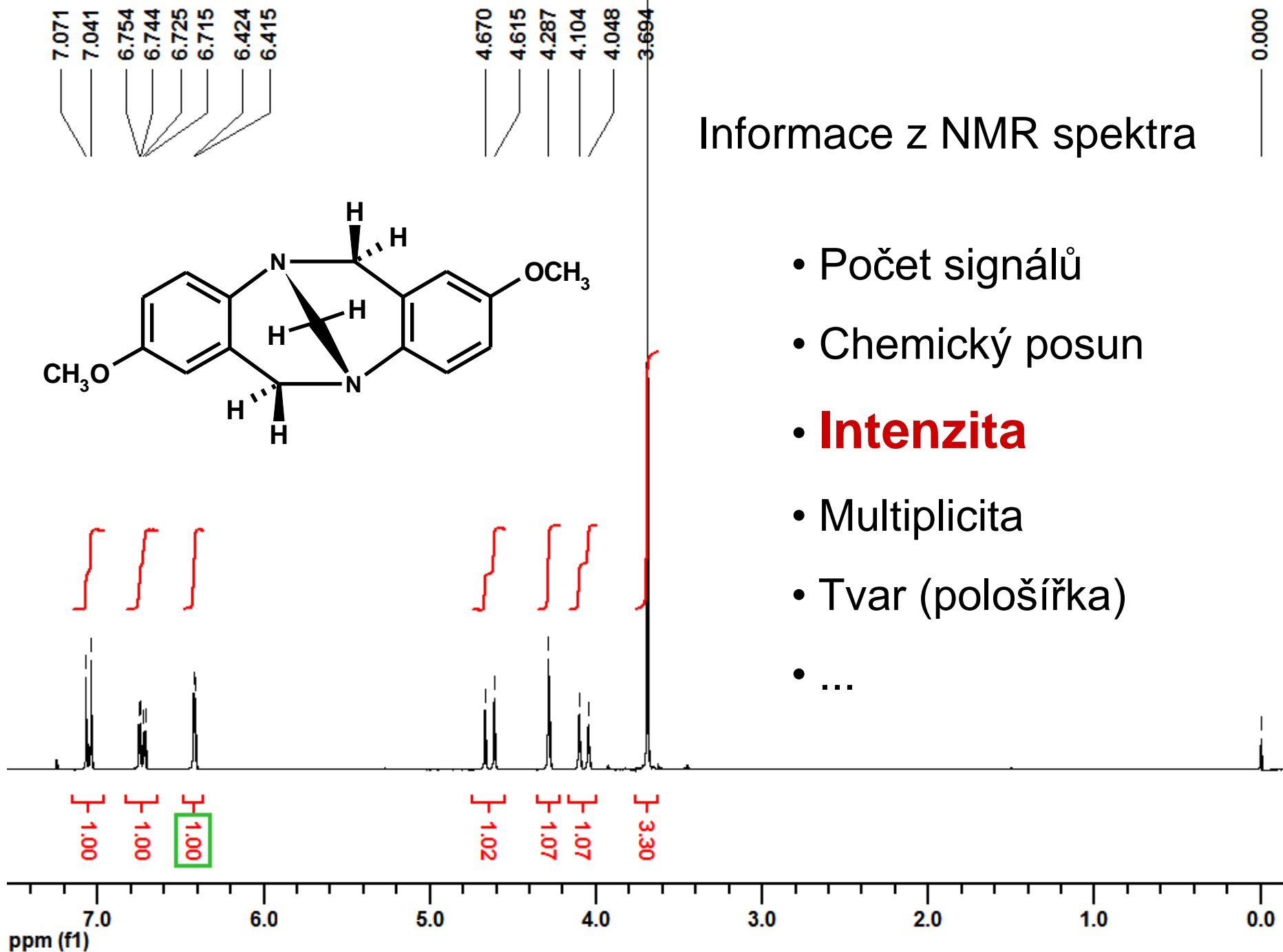
PF ₅	PCl ₅	PBr ₅	P(OEt) ₅	P(C ₆ H ₅) ₅
-35	-80	-101	-71	-89

Obr. 38-1 Chemické posuny fosforu.

¹⁵N NMR



Obr. 36-1 Chemické posuny dusíku (referencované vůči nitromethanu).



Informace z NMR spektra

- Počet signálů
- Chemický posun
- **Intenzita**
- Multiplicita
- Tvar (pološířka)
- ...

Intenzita signálu

Intenzita signálu je přímo úměrná počtu chemicky ekvivalentních atomů, které reprezentuje; intenzita signálů je úměrná molárnímu zastoupení atomů.

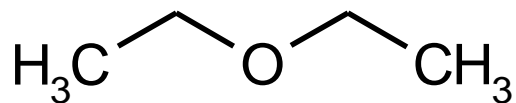
Známe-li počet vodíků v molekule (sumární vzorec), můžeme rozdělit vodíky do skupin.

Je-li měřena směs látek A a B, pak poměr intenzit signálů I_A / I_B je roven molárnímu poměru látek násobenému poměrem počtu atomů reprezentovaným daným signálem $p_A \cdot n_A / p_B \cdot n_B$

Tohoto lze využít ke stanovení molární hmotnosti či čistoty.

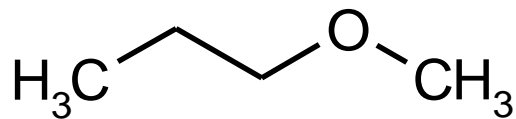
(Toto neplatí například v případě, že doba akvizice je výrazně kratší než relaxační čas atomů či dochází k NOE efektu. Typickým případem je ^{13}C NMR měřené standardním způsobem.)

Intenzita signálů - příklady



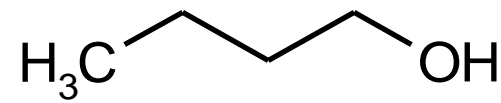
2

3 : 2



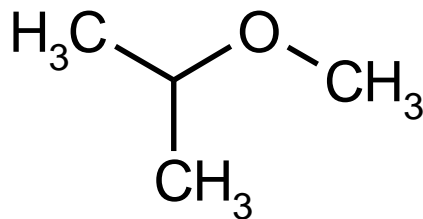
4

3 : 2 : 2 : 3



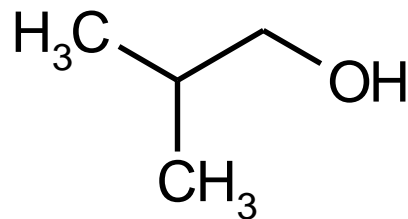
5

3 : 2 : 2 : 2 : 1



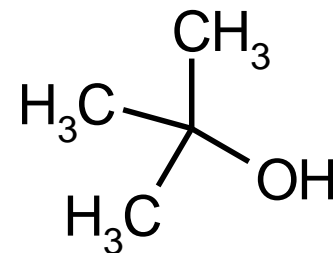
3

6 : 1 : 3



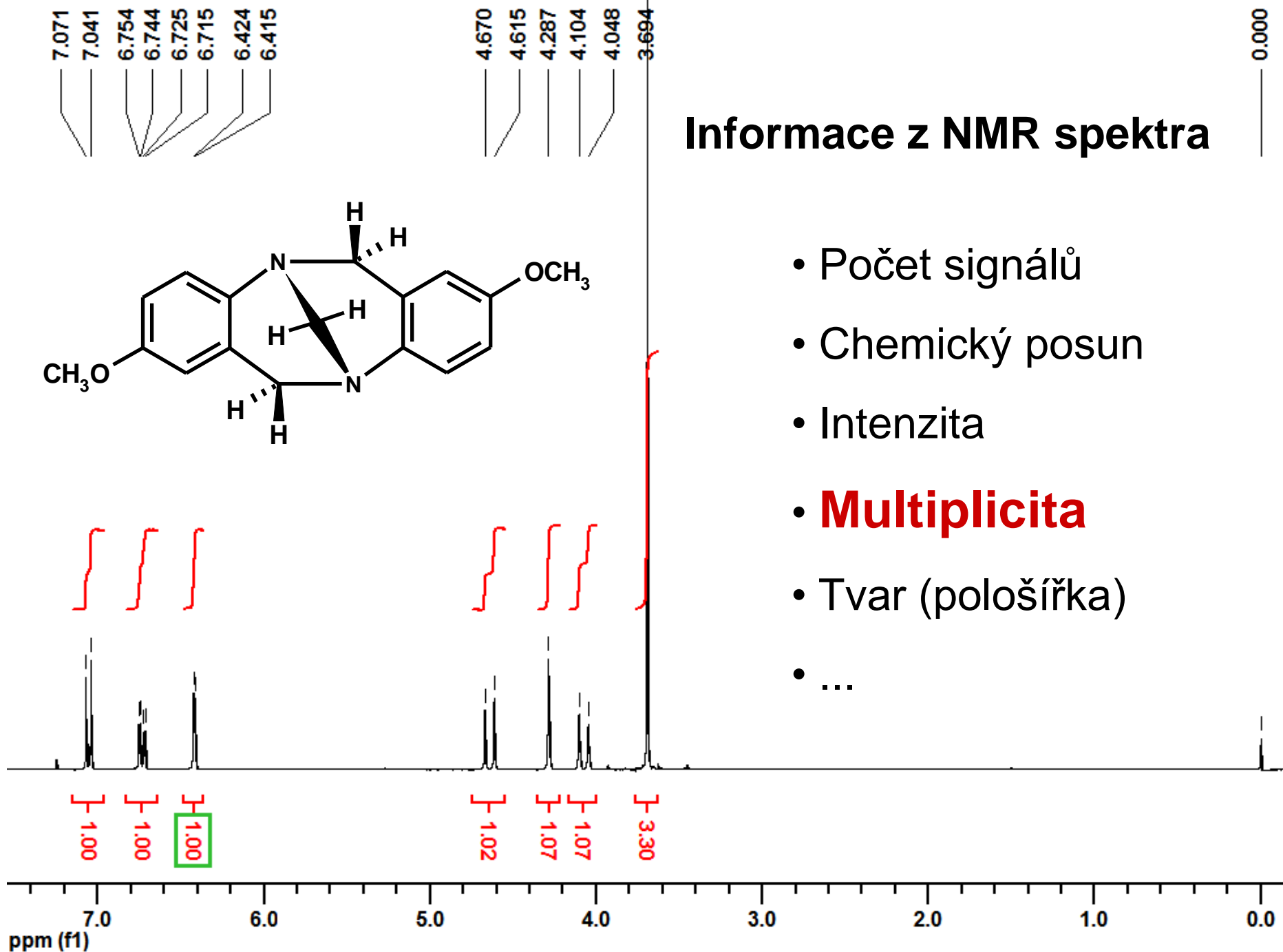
4

6 : 1 : 2 : 1



2

9 : 1



Multiplicita signálu

Signál v NMR spektrech je buď

Multiplet

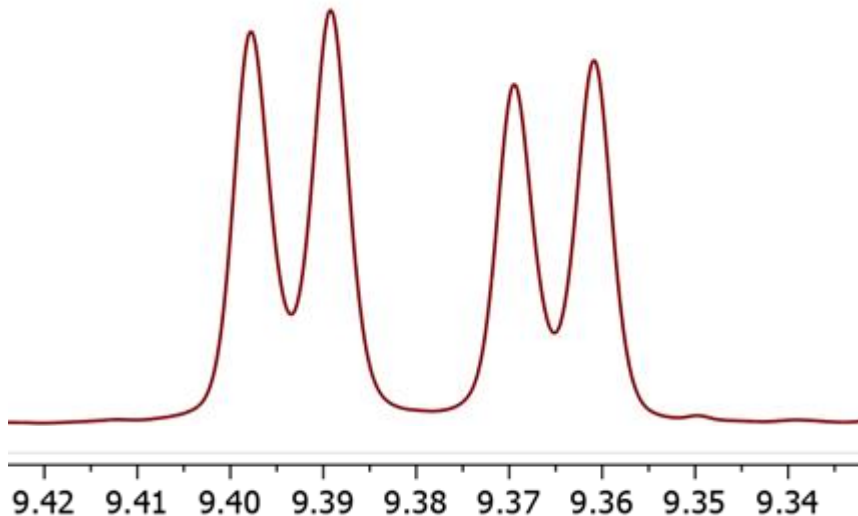
Signál je rozštěpen na více píků

Signál má multiplicitu

Multiplicita je rovna počtu píků signálu

Příklad jednoho z možných multipletů

dublet dubletů



Singlet

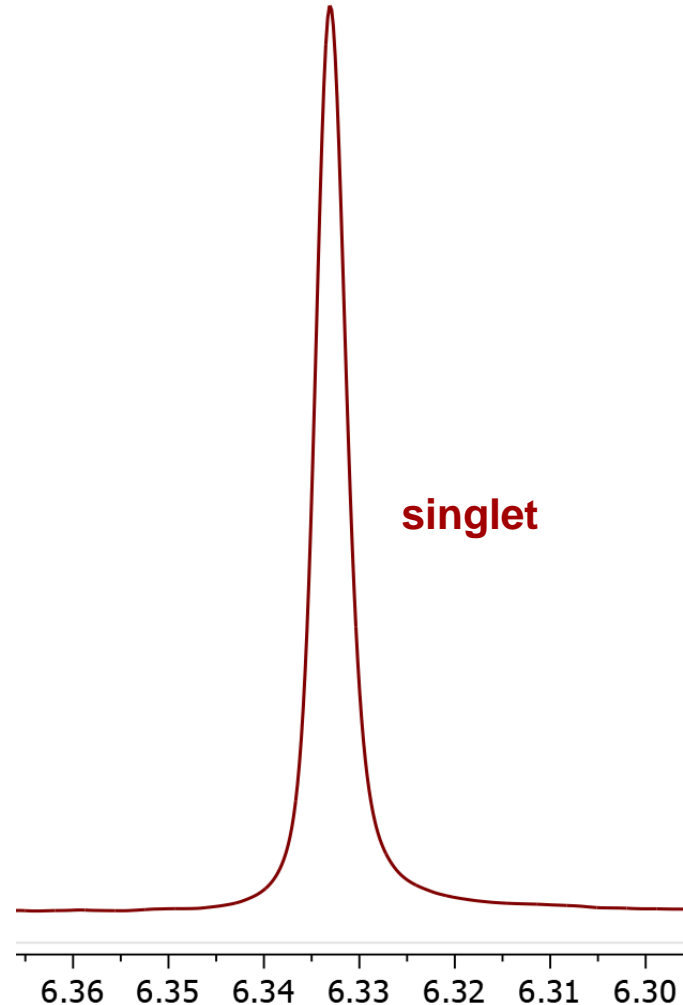
Signál má pouze jeden pík

Signál bez multiplicity

Multiplicita je jednotková

nebo

singlet



Multiplicita signálu

Multiplicita signálu je důsledkem nepřímé spin-spinové **interakce** jader nenulového spinu prostřednictvím vazebných elektronů, tzv. **přes vazby**.

***Poznámka:** Multiplicita způsobená nepřímou spin-spinovou interakcí přes prostor nebo přes vodíkovou vazbu nebude v rámci tohoto předmětu probírána. Interakce tohoto typu jsou mezi ^1H jádry obvykle zanedbatelné, avšak např. mezi ^{19}F jádry mohou být značné.*

Počet vazeb, přes které dochází k interakci, je velmi závislý na interagujících jádrech a molekulové struktuře. **Nejběžněji pozorujeme multiplicitu způsobenou interakcemi přes jednu až tři vazby.** Interakce přes čtyři vazby jsou obvykle malé a často nepozorovatelné v důsledku nedostatečného rozlišení. Interakce přes pět více vazeb jsou vždy velmi slabé.

Spin-spinová interakce mezi chemicky a magneticky ekvivalentními jádry se neprojevuje multiplicitou signálu, např. mezi jádry vodíků methylové skupiny.

Multiplicita signálu - Interakční konstanta

Anglicky *coupling constant*

(konstanta spojení)

Intenzita spin-spinové interakce

je vyjádřena hodnotou

interakční konstanty

$${}^n J_{AB} \quad [\text{Hz}]$$

n ... počet vazeb mezi
interagujícími jádry
 A, B ... interagující jádra

Hodnota může být **kladná**, **nulová** i **záporná**

Ze standardních spekter lze odečíst pouze absolutní hodnotu

Interakční konstanta je vzájemná, tj. $J_{AB} = J_{BA}$

Interakce může být mezi stejnými jádry, tj. homonukleární, např. J_{HH} J_{FF} J_{CC}

nebo mezi různými jádry, tj. heteronukleární, např. J_{HF} J_{CH} J_{CF} J_{HP} J_{CP}

Ve spektrech lze dobře pozorovat interakce jader s $I = 1/2$, např. ${}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}$, ${}^{15}\text{N}$, ${}^{19}\text{F}$, ${}^{31}\text{P}$

Interakce s jádry s $I > 1/2$ jsou obvykle pozorovány jen u jader s malým elektrickým kvadrupólovým momentem Q , např. ${}^2\text{H}$ ($I = 1$), ${}^7\text{Li}$ ($I = 3/2$), ${}^{10}\text{B}$ ($I = 3$), ${}^{11}\text{B}$ ($I = 3/2$)

Interakce s jádry se značným Q jsou obvykle zcela zanedbatelné, např. ${}^{14}\text{N}$, ${}^{35}\text{Cl}$, ${}^{37}\text{Cl}$, ${}^{79}\text{Br}$, ${}^{81}\text{Br}$, ${}^{126}\text{I}$

Interakce s jádry s $I = 0$ je nulová, např. ${}^{12}\text{C}$, ${}^{16}\text{O}$, ${}^{18}\text{O}$

Multiplicita signálu - Interakční konstanta

Velikost interakční konstanty závisí zejména na:

- druhu interagujících jader
- počtu vazeb mezi nimi
- jádrech, která je oddělují
- prostorovém uspořádání



Hodnota interakční konstanty
a multiplicita přímo souvisí se
strukturou molekuly

Spinové systémy a jejich značení – Pople notace

Spinovým systémem rozumíme soubor jader, které jsou vzájemně propojené spin-spinovými interakcemi

Podobné spinové systémy mají signály podobné multiplicity

K označení spinových systémů se používá **Pople notace**

Chemicky ekvivalentní jádra se označují velkým písmenem s dolním indexem udávajícím jejich počet. Např.: **A**, **A₂**, **A₃**, **M**, **X₆**, ...

Magneticky neekvivalentní jádra se označují stejným písmenem doplněným jedním či více apostrofy. Např.: **AA'**, **XX'X''**, ...

Chemicky neekvivalentní jádra se označují odlišným velkým písmenem s dolním indexem udávajícím jejich počet. Např.: **AX**, **A₂B₃**, **ABX₂**, **AA'BB'**, ...

Vzdálenost písmen v abecedě se volí dle poměru frekvenčního rozdílu signálů interagujících jader a absolutní hodnoty jejich vzájemné interakční konstanty. Čím je frekvenční rozdíl posunů větší než interakční konstanta, tím vzdálenější písmena v abecedě se pro jejich označení používají. Např. dvouspinové systémy **AB** či **AX**, nebo tříspinové systémy **AMX**, **ABX**, **ABM**, **ABC**, **A₂B**, **A₂X** či **AA'X**, ...

Multiplicita signálu - počet píků signálu

Počet a intenzita píků signálu chemicky a magneticky ekvivalentních jader **A** závisí na poměru frekvenčního rozdílu interagujících jader **M** a absolutní hodnoty jejich vzájemné interakční konstanty:

$$\frac{|\nu_A - \nu_M|}{|J_{AM}|}$$

Blízký **1** nebo menší

Tvrdé štěpení (*strong coupling*)

signály druhého řádu

- signál může být nesymetrický
- značný střechový efekt
- počet píků signálu $\neq 2 \cdot I \cdot n + 1$
- znaménko J má vliv
- analýza počítačovou simulací

Alespoň **5** a více

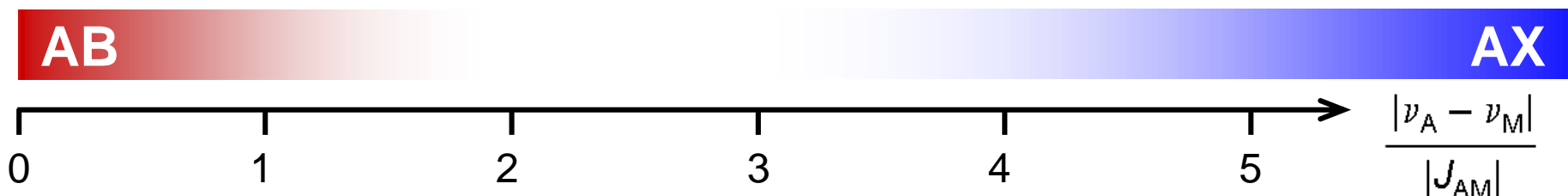
Měkké štěpení (*weak coupling*)

signály prvního řádu

- signál je symetrický
- střechový efekt je zanedbatelný
- počet píků signálu $= 2 \cdot I \cdot n + 1$
- znaménko J nemá vliv
- analýza nevyžaduje simulaci

signály pseudoprvního řádu

téměř symetrické, zanedbatelný střechový efekt, počet píků signálu $= 2 \cdot I \cdot n + 1$



Multiplicita signálu - Počet píků - Signál prvního řádu

Multiplicitu (počet píků) signálu jader **A** způsobenou spin-spinovou interakcí s jádrem **X** lze vypočítat dle vztahu

$$\text{Multiplicita signálu jader } \mathbf{A} = 2 \cdot n_x \cdot I_x + 1$$

n_x ... je počet interagujících jader X

I_x ... je spinové číslo interagujících jader X

Počet ani spin jader **A** neovlivňuje multiplicitu **A**, ale celkovou intenzitu signálu **A**. Interakce mezi jádrem se stejným chemickým posunem se neprojevuje multiplicitou signálu, například mezi jádrem vodíků methylové skupiny.

Spin-spinová interakce je vzájemná, tj. způsobují-li jádra **A** multiplicitu jádrům **X** s interakční konstantou J_{AX} , pak jádra **X** způsobují multiplicitu jádrům **A** s interakční konstantou J_{XA} , přičemž platí, že $J_{AX} = J_{XA}$.

$$\text{Multiplicita signálu jader } \mathbf{X} = 2 \cdot n_A \cdot I_A + 1$$

n_A ... je počet interagujících jader X

I_A ... je spinové číslo interagujících jader X

Počet ani spin jader **X** neovlivňuje multiplicitu **X**, ale celkovou intenzitu signálu **X**.

Multiplicita signálu prvního řádu - Interakce s jádrem se spinem $I = \frac{1}{2}$

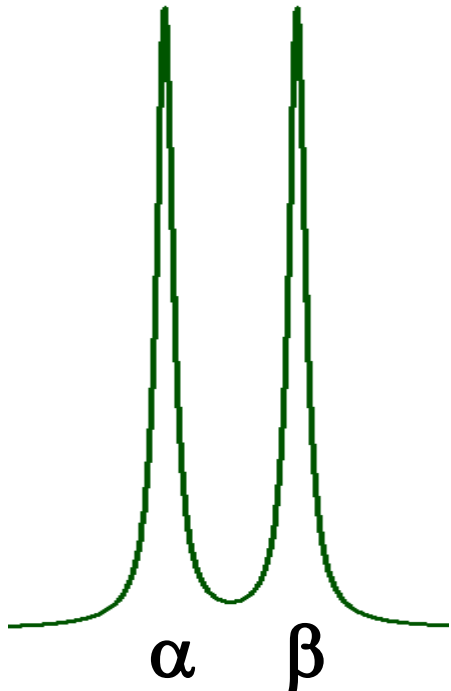
A = libovolné snadno měřitelné jádro s $I_A > 0$

$I_X = \frac{1}{2}$

X = např. ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{15}N , ^{31}P , ...

Signál jader **A**

dublet 1:1



Stav jádra **X**

Spinové systémy $A_m X$

Multiplicita signálu **A**

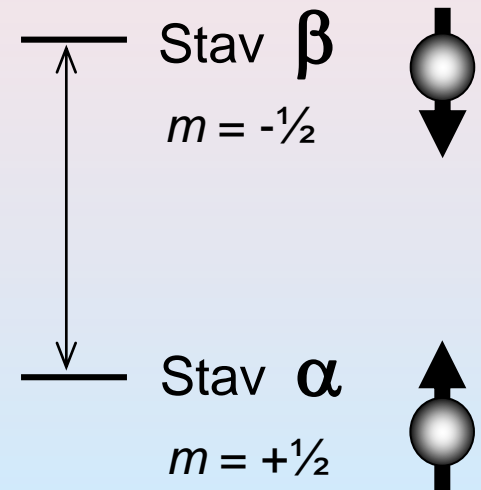
$$= 2 \cdot I_X \cdot n_X + 1$$

$$= 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot 1 + 1 = 2$$

Intenzita píků signálu **A** je úměrná pravděpodobnosti stavů jader **X**

Orientace jaderných spinů jader se spinem $I = \frac{1}{2}$ je buď souhlasně s polem B_0 nebo proti němu. Populace těchto dvou stavů je téměř 1:1. Polovina jader **A** je tak vystavena zeslabenému magnetickému poli a polovina zesílenému poli v důsledku stavu jádra **X**.

Preferovaná orientace spinů s $I = \frac{1}{2}$ v magnetickém poli B_0



Multiplicita signálu prvního řádu - Interakce s jádrem se spinem $I = 1/2$

Spinové systémy $A_m X_n$

$$\text{Multiplicita } A = 2 \cdot n_x \cdot I_x + 1 \xrightarrow{\text{pro } I_x = 1/2} = n_x + 1$$

Intenzita píků signálu A je úměrná pravděpodobnosti stavů jader X

V případě $I_x = 1/2$ odpovídají intenzity píků multipletu A koeficientům binomického rozvoje $(a+b)^n$

Koeficienty binomického rozvoje lze snadno získat sestavením Pascalova trojúhelníku - součet sousedících členů je hodnotou členu spodního

n_x	poměr intenzit píků	multiplet
0	1	Singlet (s)
1	1 1	Dublet (d)
2	1 2 1	Triplet (t)
3	1 3 3 1	Kvartet (q)
4	1 4 6 4 1	Kvintet (kv)
5	1 5 10 10 5 1	Sextet (sex)
6	1 6 15 20 15 6 1	Septet (sep)
7	1 7 21 35 35 21 7 1	Oktet (oct)
8	1 8 28 56 70 56 28 8 1	Nonet (non)
...

Multiplicita signálu prvního řádu

$$I_A > 0$$

$$I_X = \frac{1}{2}$$

Spinový systém

$A_n X$

$A_n X_2$

$A_n X_3$

Signál jader A

dublet

triplet

kvartet

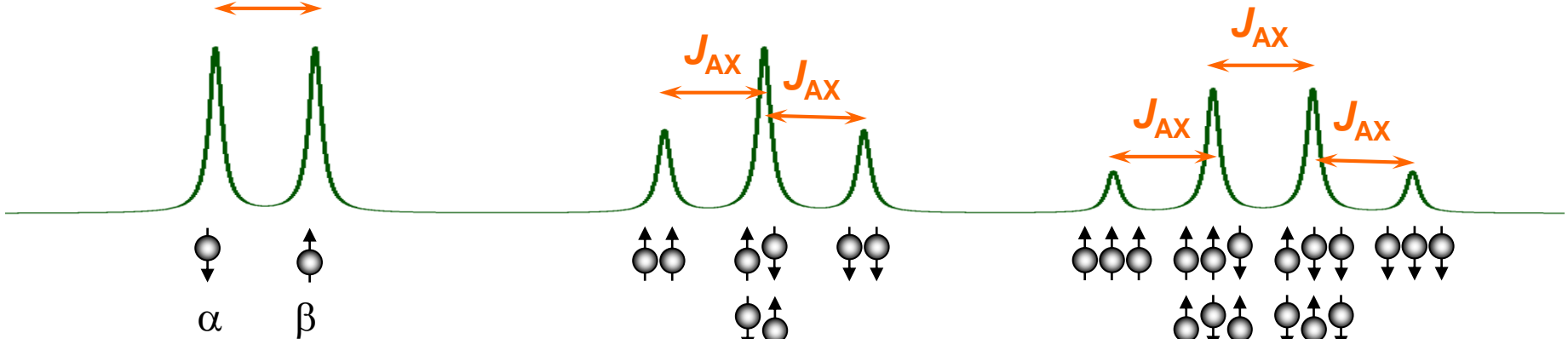
Intenzita píků

1 : 1

1 : 2 : 1

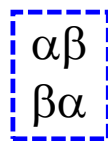
1 : 3 : 3 : 1

J_{AX} Odečet interakční konstanty

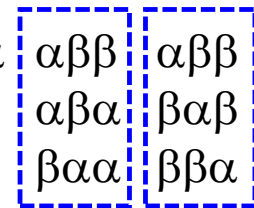


Možné stavy spinů jader X

$\alpha\alpha$ $\alpha\beta$ $\beta\beta$



$\alpha\alpha\alpha$ $\alpha\beta\beta$ $\alpha\beta\beta$ $\beta\beta\beta$

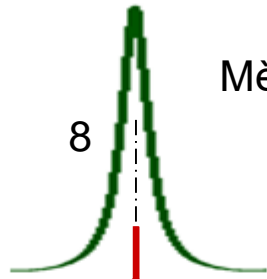


Energeticky degenerované stavy (např. $\alpha\beta$ a $\beta\alpha$)

= Stejná energie ale vyšší pravděpodobnost a tudíž intenzita

Triplet – interakce s dvěma chemicky i magneticky ekvivalentními jádry

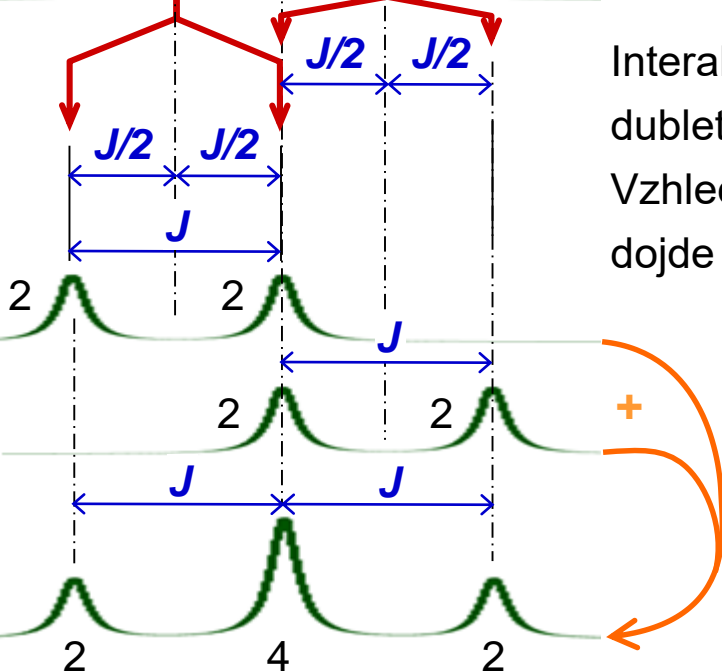
Mějme singletový signál o integrální intenzitě 8



Interakcí s **jedním** jádrem o **spinu** $\frac{1}{2}$ dojde k jeho rozštěpení na dva píky
Píky budou **symetricky** dle pozice původního píku ve vzdálenosti rovnající se hodnotě J
Každý z píků bude mít **polovinu intenzity** původního píku a tedy i výšku (neboť lze očekávat stejnou pološířku píku jako u původního píku)
Vznikne dublet s intenzitou píků 4:4



Interakcí s druhým jádrem dojde k rozštěpení každého píku dubletu na dublet zcela shodným způsobem
Vzhledem k tomu, že pozice dvou píků bude zcela totožná dojde k jejich splynutí a vznikne triplet s intenzitou píků 2:4:2



Interakcí s dalším ekvivalentním jádrem by došlo ke vzniku kvartetu 1:3:3:1, atd.

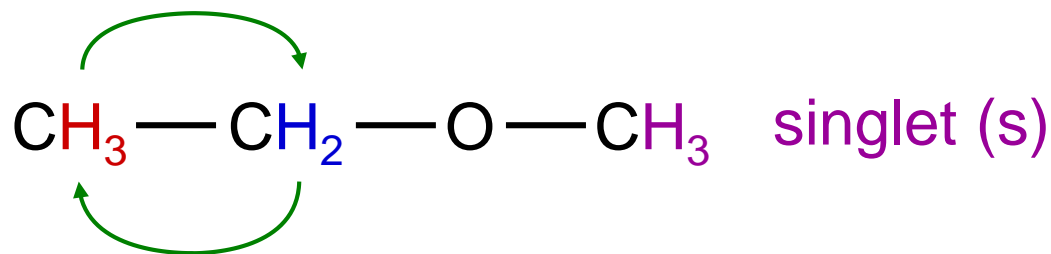
Multiplicita signálu prvního řádu - Interakce s jádrem se spinem $I = 1/2$

Signály ethylmethyletheru v ^1H NMR spektru

Pro jádra s $I = 1/2$ je multiplicita = $n + 1$

a počet interagujících jader $n = \text{multiplicita} - 1$

$${}^3J_{\text{HH}} \quad (2 \cdot 1/2 \cdot 3 + 1) = 4 \quad \text{kvartet } 1:3:3:1 \quad (\text{q})$$



Integrální intenzita

signálů t:q:s

bude 3:2:3

$${}^3J_{\text{HH}} \quad (2 \cdot 1/2 \cdot 2 + 1) = 3 \quad \text{triplet } 1:2:1 \quad (\text{t})$$

Interakce je vzájemná a tedy ${}^3J_{\text{HH}} = {}^3J_{\text{HH}}$, multiplicita se však může lišit

Interakce přes čtyři vazby jsou zejména u alifatických fragmentů velmi malé a často nepozorovatelné v důsledku nedostatečného rozlišení, proto lze štěpení jádru OCH_3 skupiny zanedbat

Multiplicita signálu prvního řádu - Interakce s jádrem se spinem $I = 1$

Spin-spinová interakce jádra ^{13}C ($I = \frac{1}{2}$) s jádrem ^2H ($I = 1$)

^2H či ^{14}N



Dvospinový AX systém

$$^1J_{^{13}\text{C},^2\text{H}} = 32,0 \text{ Hz}$$

Multiplicita

(počet píků signálu)

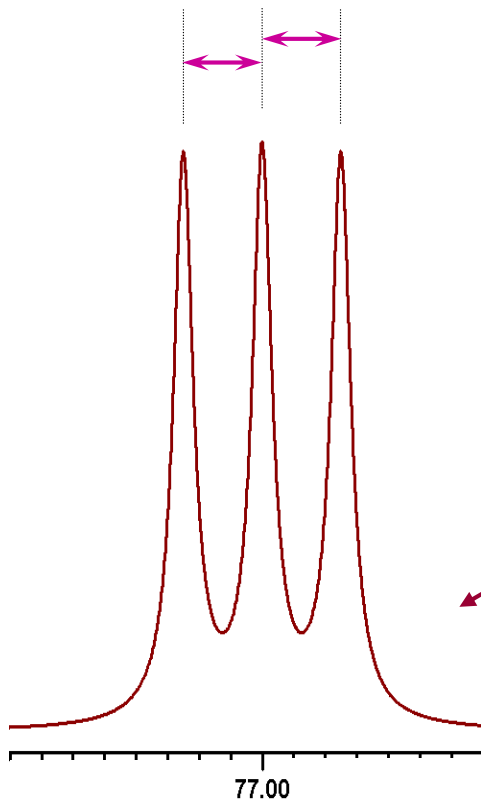
$$2 \cdot I \cdot n + 1 = 2 \cdot 1 \cdot 1 + 1 = 3$$

Populace stavů

$m = +1, 0$ a -1

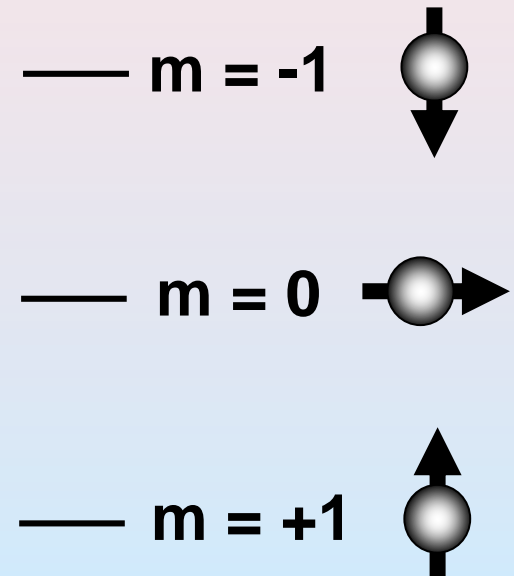
jsou téměř 1:1:1

Triplet 1:1:1



signál ^{13}C

Preferovaná orientace
spinů s $I = 1$
v magnetickém poli B_0

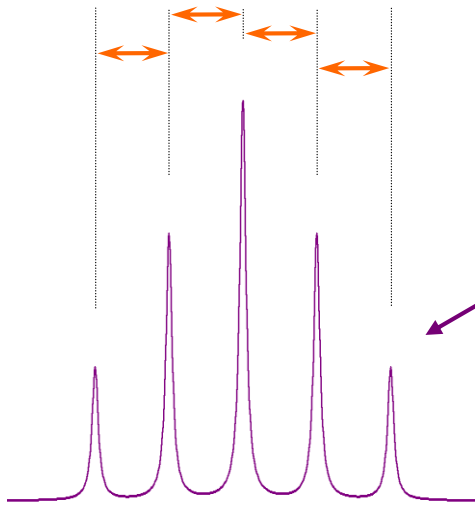


Signál v ^2H spektru je dublet 1:1 s $^1J_{\text{DC}} = \text{ Hz}$

Multiplicita signálu prvního řádu - Interakce s jádrem se spinem $I = 1$



$^2J_{\text{HD}} = 2,2 \text{ Hz}$



signál ^1H

Jedno ^2H rozštěpí signál na triplet 1:1:1

	1			
	1	1	1	
1	1	1		
	1	1	1	
		1	1	1

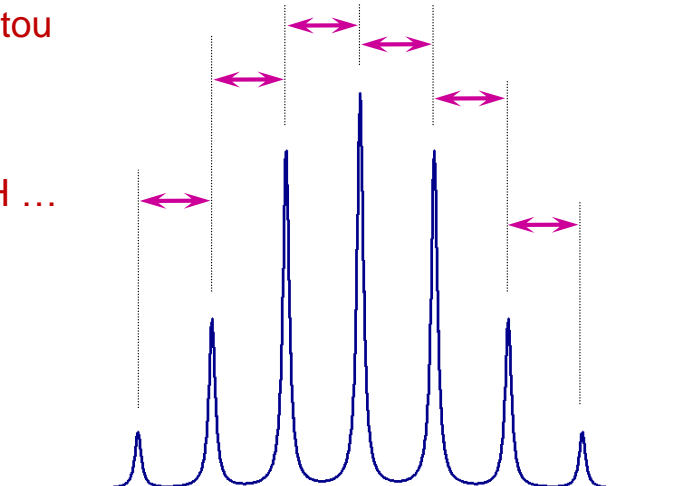
Druhé ^2H rozštěpí každý pík tripletu na triplet 1:1:1 se stejnou interakční konstantou

	1 2 3 2 1					
1	1	1				
	2	2	2			
		3	3	3		
			2	2	2	
				1	1	1

Třetí ^2H ...



$^1J_{\text{CD}} = 19,4 \text{ Hz}$



signál ^{13}C

$2 \cdot n \cdot I + 1$

pro $I = 1$

$2 \cdot n + 1$

0	1	Singlet (s)
1	1 1 1	Triplet (t)
2	1 2 3 2 1	Kvintet (kv)
3	1 3 6 7 6 3 1	Septet (sep)

Multiplicita signálu prvního řádu

Pokud jádra **A** interagují s několika různými skupinami jader

$$\text{Multiplicita } \mathbf{A} = \prod^n (2 \cdot n_n \cdot I_n + 1)$$

Celkovou multiplicitu signálů lze odvodit postupnou aplikací interagujících skupin bez ohledu na pořadí

Například systém **AM₂X₃** $I_A = I_M = I_X = 1/2$

Multiplicita **A** bude v důsledku dvou **M** triplet jehož každý pík bude rozštěpen na kvartet důsledkem interakce s **X**, nebo bude v důsledku tří **X** kvartet, jehož každý pík bude rozštěpen na triplet v důsledku interakce s **M**

Signál **A** bude **tq** nebo **qt** Signál **M** bude **dq** nebo **qd** Signál **X** bude **dt** nebo **td**

Přesnější popis multipletu je možný pouze při znalosti hodnot interakčních konstant

- Počet píků může být snížen překryvem některých píků, nedostatečným rozlišením spektra, velkou pološířkou píků nebo zanedbatelnou velikostí J
- Intenzita píků může být ovlivněna překryvem píků či jejich pořadím v závislosti na velikosti jednotlivých interakčních konstant

Multiplicita signálu

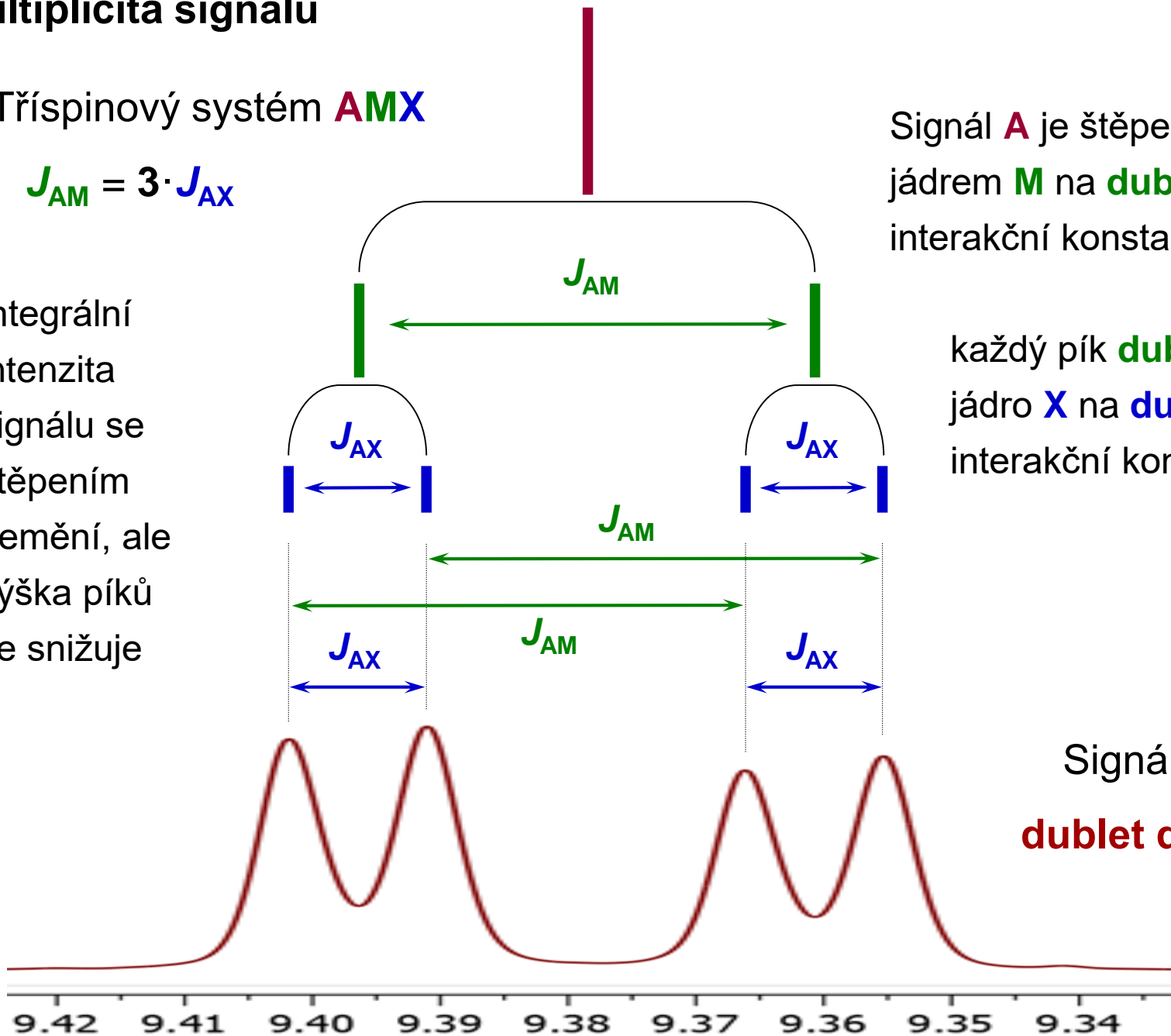
Tříspinový systém **AMX**

$$J_{AM} = 3 \cdot J_{AX}$$

Integrální intenzita signálu se štěpením nemění, ale výška píků se snižuje

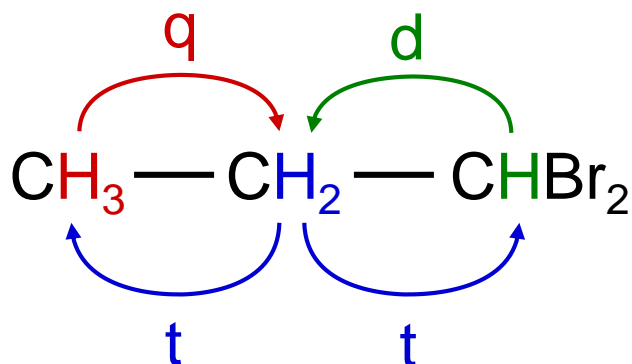
Signál **A** je štěpen jádrem **M** na **dublet** ($I_M = 1/2$) interakční konstantou J_{AM}

každý pík **dubletu** štěpí jádro **X** na **dublet** ($I_X = 1/2$) interakční konstantou J_{AX}



Signál **A** je **dublet dubletů**

Multiplicita signálu

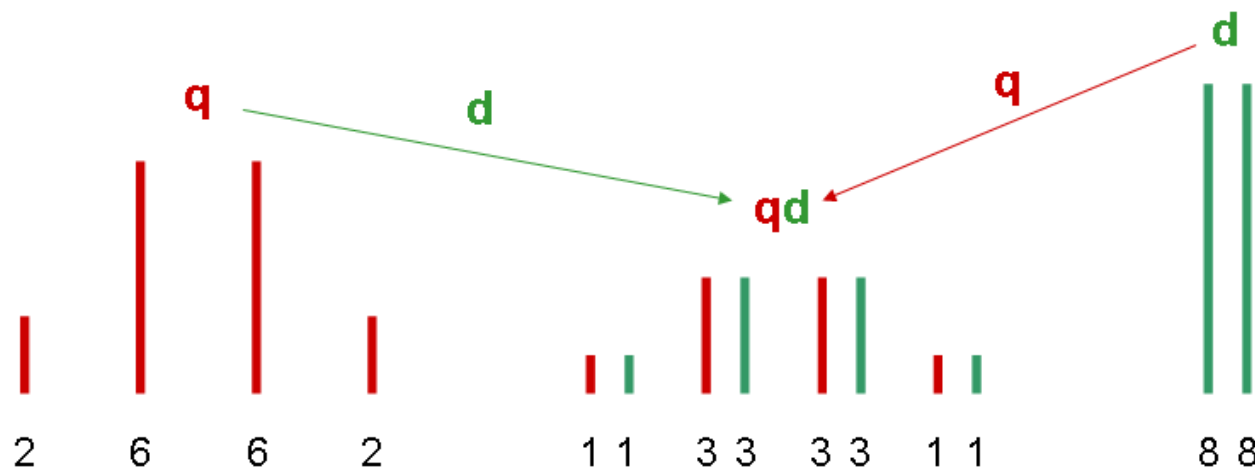


Multiplicita signálu **M**
bude **qd** nebo **dq**

Multiplicitu je vhodné
uvádět dle velikosti
interakčních konstant

zde $J_{\text{HH}} > J_{\text{HH}}$
M je tedy **qd**

Intenzity píků



Multiplicita **M**

$$= (2 \cdot I_a \cdot n_a + 1) \cdot (2 \cdot I_b \cdot n_b + 1)$$

$$= (2 \cdot \frac{1}{2} \cdot 3 + 1) \cdot (2 \cdot \frac{1}{2} \cdot 1 + 1)$$

$$= 4 \cdot 2 = 8$$

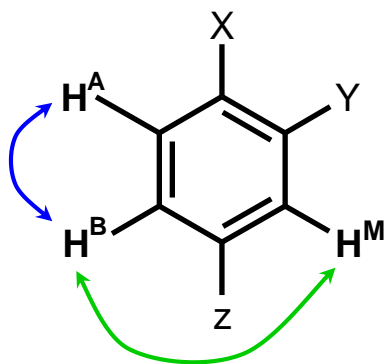
Konstrukce signálu **M**

Buď provedeme rozštěpení
píků **kvartetu** na **dublety**

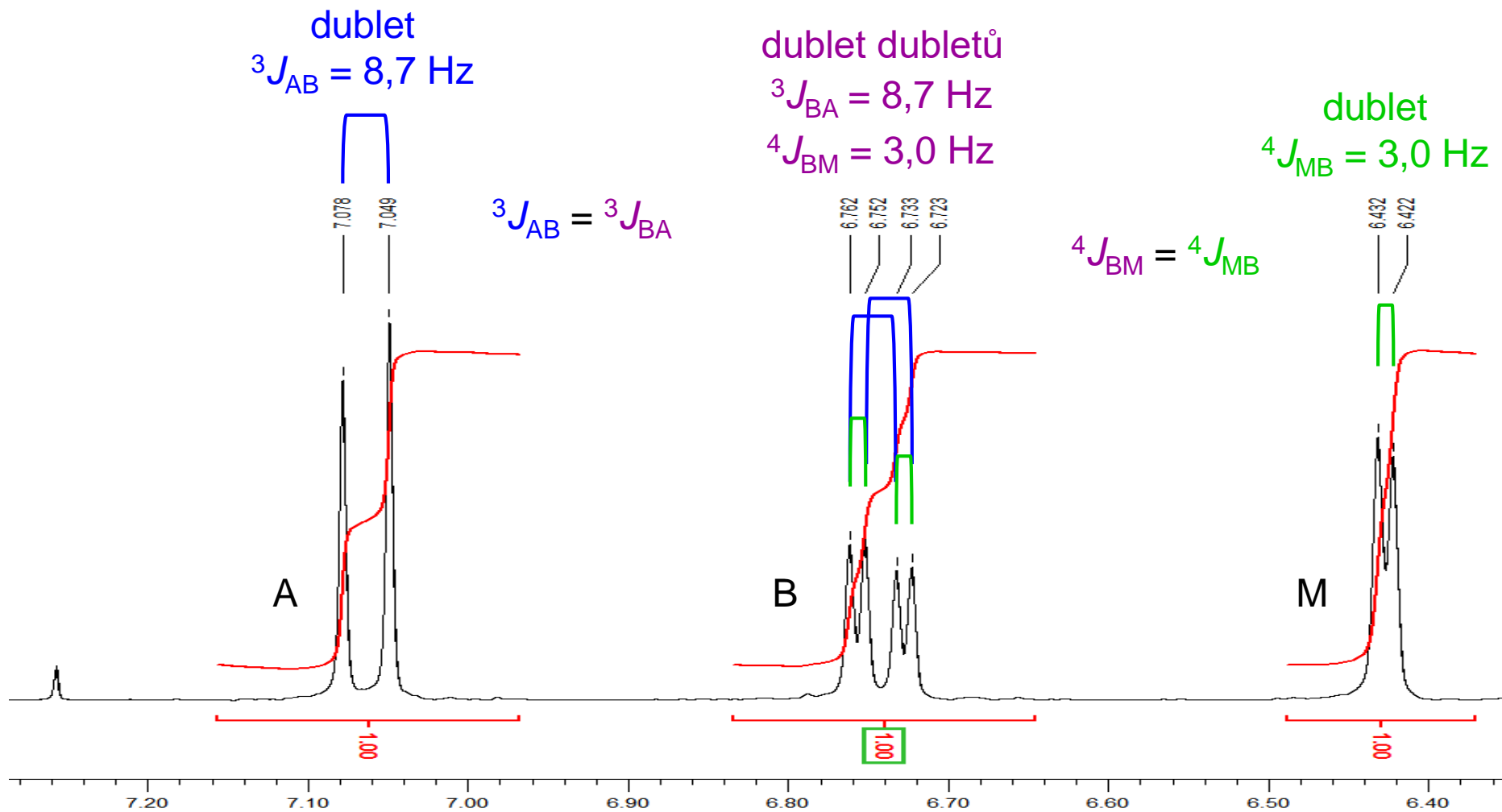
Nebo provedeme rozštěpení
píků **dubletu** na **kvartety**

Výsledný multiplet bude vždy stejný

Tříspínový systém ABM

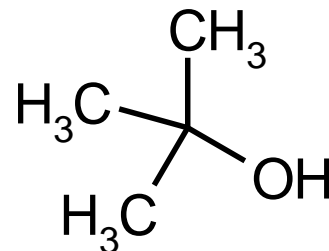
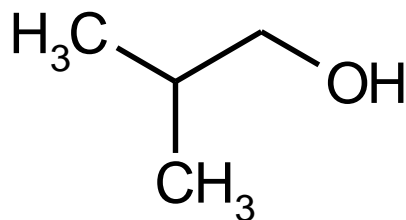
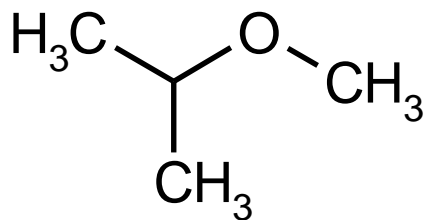
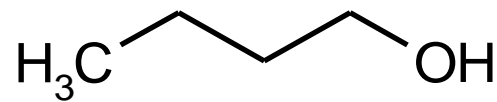
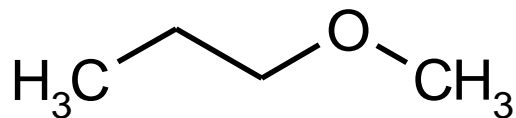
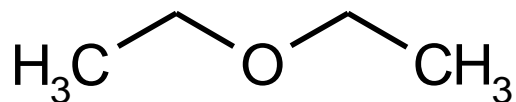


V aromatických fragmentech je velmi často pozorována interakce přes 4 vazby



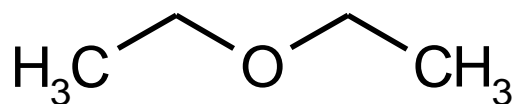
Určete jaký **počet signálů** budou mít následující isomery v ^1H NMR spektru, jakou budou mít **integrální intenzitu** a jakou **multiplicitu**

Uvažujte ideální rozlišení a interakce pouze přes tři vazby, tj. pouze $^3J_{\text{HH}}$



Určete jaký **počet signálů** budou mít následující isomery v ^1H NMR spektru, jakou budou mít **integrální intenzitu** a jakou **multiplicitu**

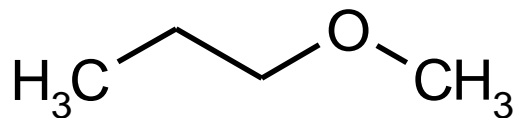
Uvažujte ideální rozlišení a interakce pouze přes tři vazby, tj. pouze $^3J_{\text{HH}}$



2

3 : 2

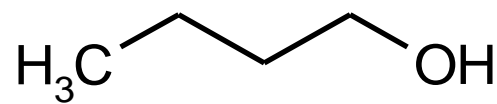
t q



4

3 : 2 : 2 : 3

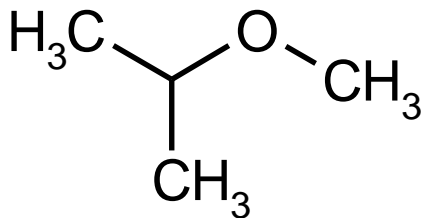
t qt t s



5

3 : 2 : 2 : 2 : 1

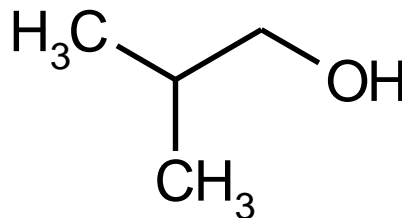
t qt tt td t



3

6 : 1 : 3

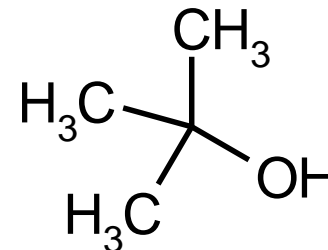
d hep s



4

6 : 1 : 2 : 1

d thep dd t

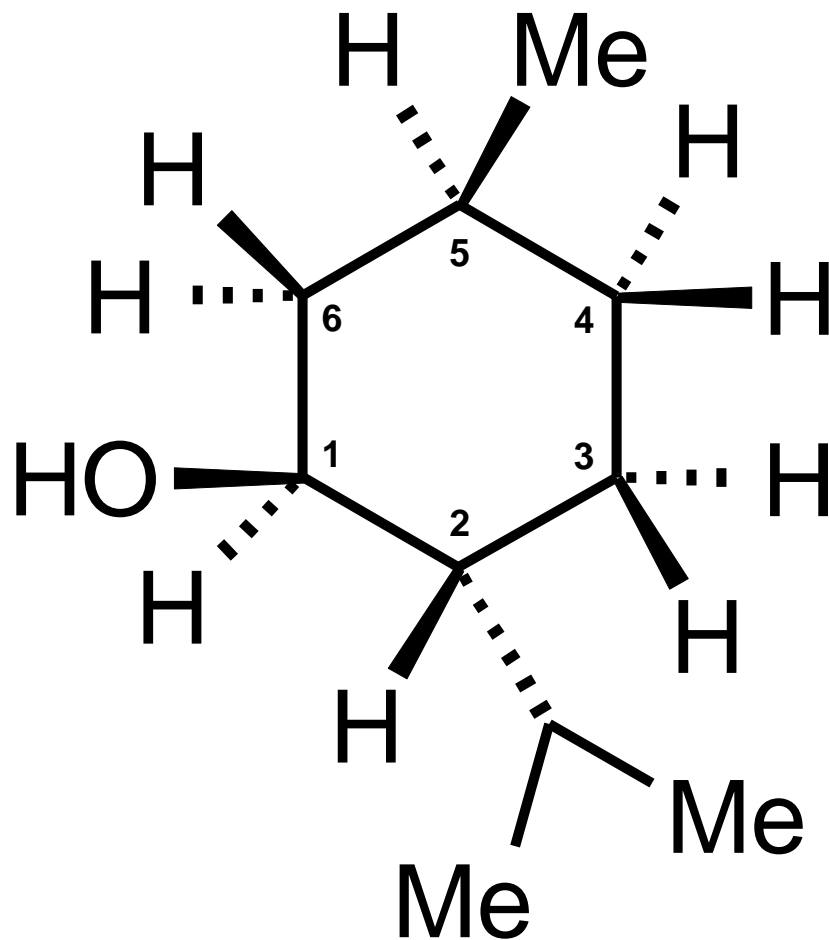


2

9 : 1

s s

Určete jaký počet signálů bude mít menthol v ^1H NMR spektru a jakou budou mít **multiplicitu** - uvažujte ideální rozlišení a interakce pouze přes tři vazby, tj. pouze $^3J_{\text{HH}}$



Určete jaký počet signálů bude mít menthol v ^1H NMR spektru a jakou budou mít **multiplicitu** - uvažujte ideální rozlišení a interakce pouze přes tři vazby, tj. pouze $^3J_{\text{HH}}$

14 signálů

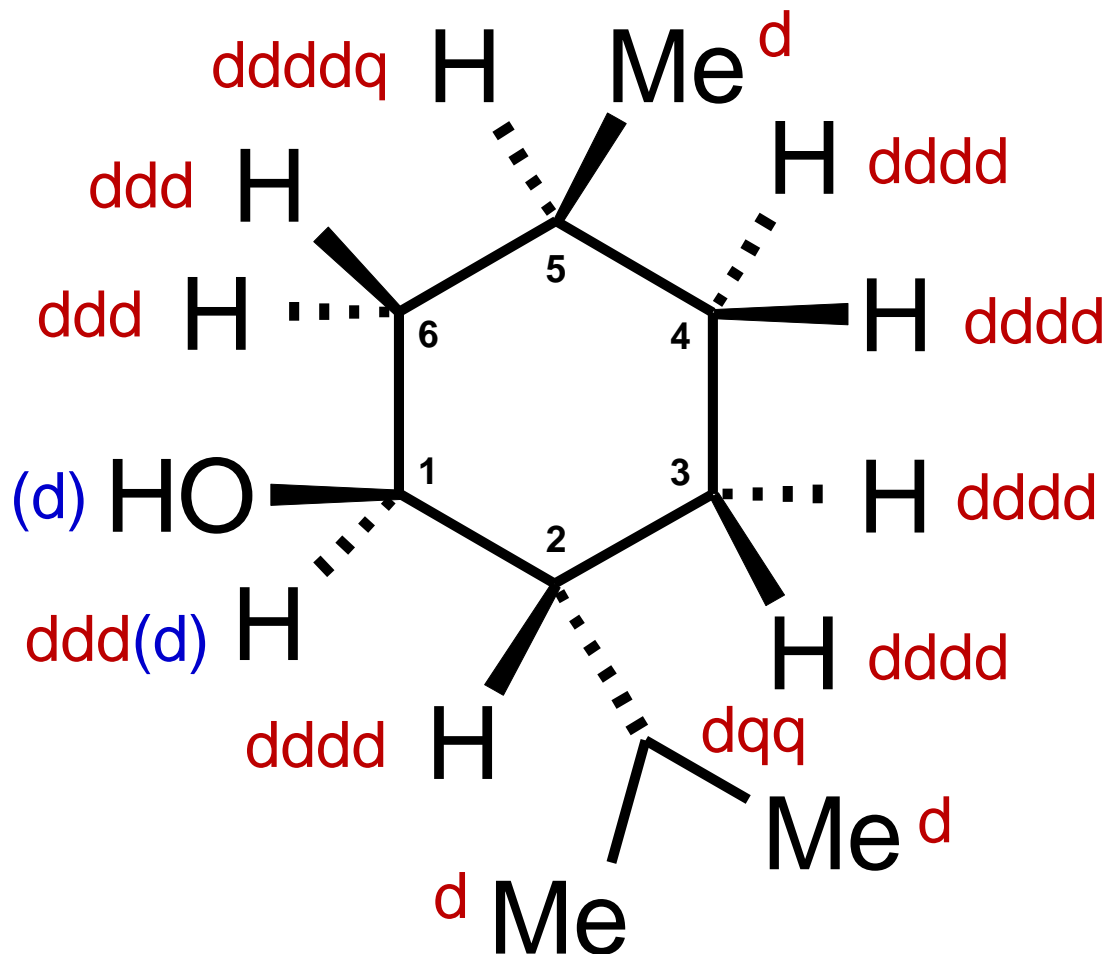
**Vodíky na uhlících C6,
C4 i C3
jsou diastereotopní**

Při rychlé chemické výměně protonu OH s jinými protony ve vzorku nebude interakce s H1 pozorována a signál OH bude singlet

Při velmi pomalé chemické výměně protonu OH s jinými protony ve vzorku bude vzájemná interakce pozorována a signál OH bude dublet

Ani pomalá ani rychlá chemické výměně povede k širokému dubletu nebo širokému singletu

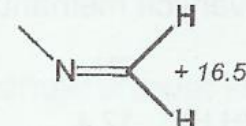
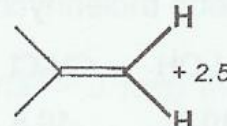
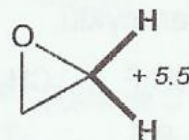
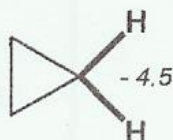
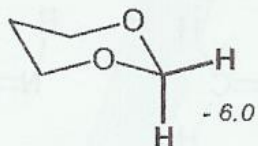
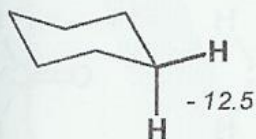
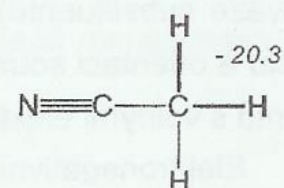
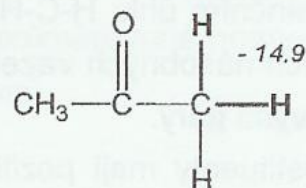
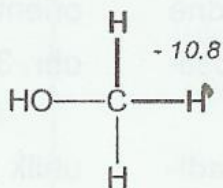
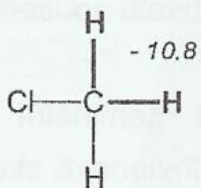
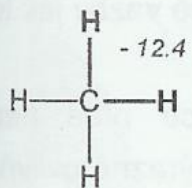
Bude-li signál OH dublet pak signál H1 bude dddd !!!



**Methyly
isopropylu
jsou diastereotopní**

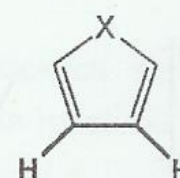
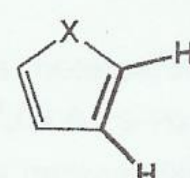
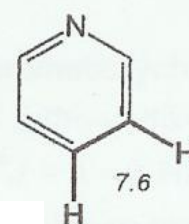
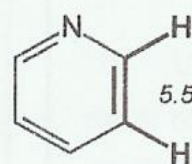
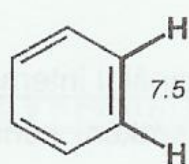
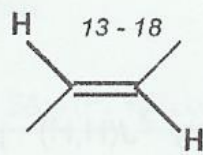
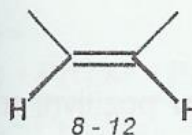
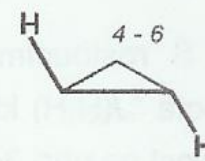
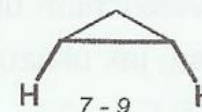
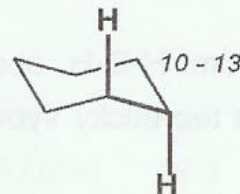
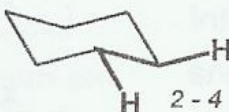
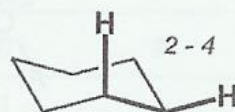
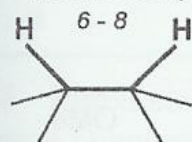
Interakční konstanta J_{HH} - obvyklé hodnoty

$2J(H,H)$



$3J(H,H)$

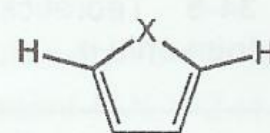
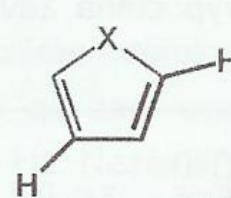
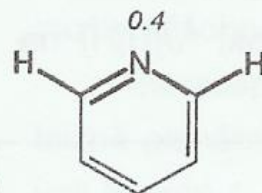
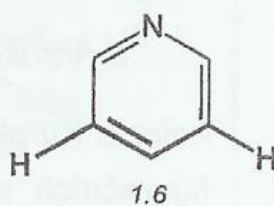
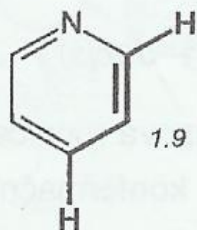
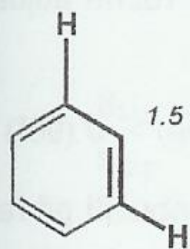
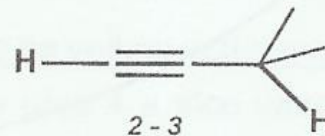
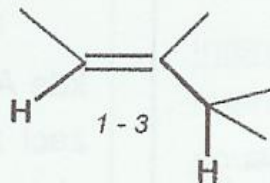
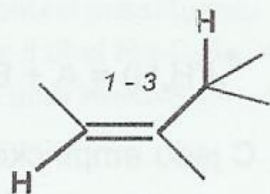
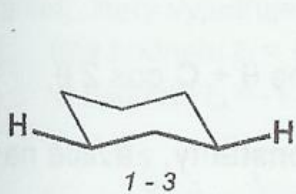
(volná rotace)



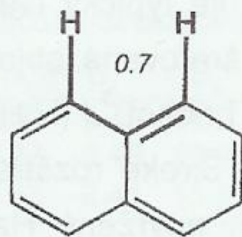
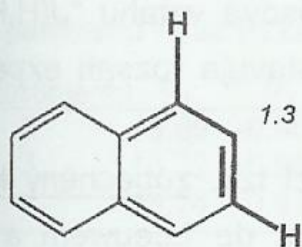
X		
1.8	O	3.4
2.6	NH	3.5
4.8	S	3.5

Interakční konstanta J_{HH} - obvyklé hodnoty

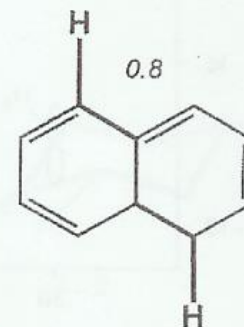
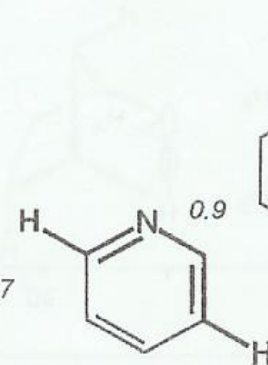
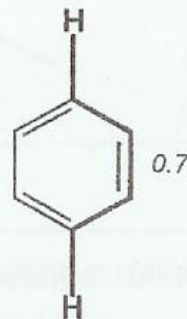
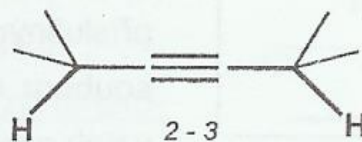
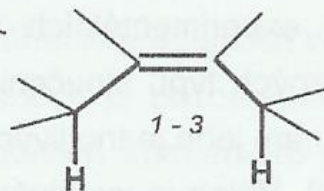
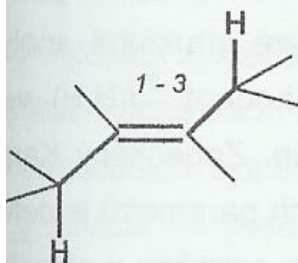
$4J(H,H)$



X		
0.9	O	1.5
1.3	NH	2.1
1.0	S	2.8



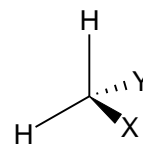
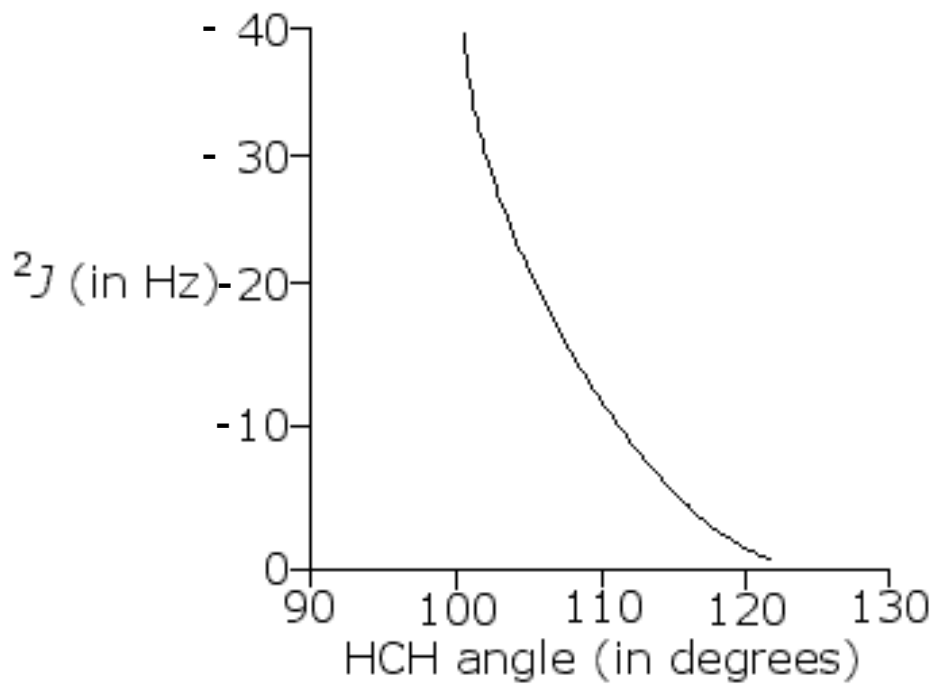
$5J(H,H)$



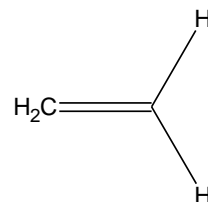
Interakční konstanta ${}^2J_{\text{HH}}$

Geminální interakce ${}^2J_{\text{HH}}$

závislost na vazebném úhlu



109° $J = -12$

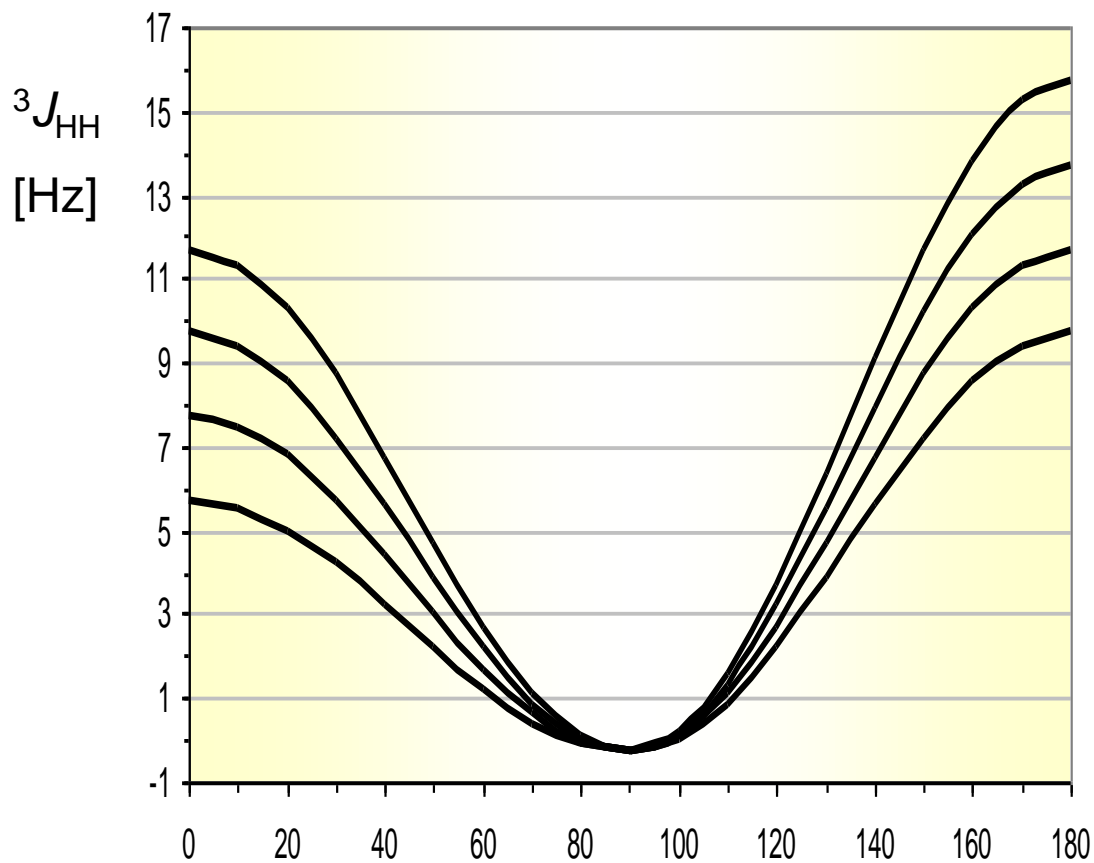


120° $J = +3$ až -3

Interakční konstanta ${}^3J_{\text{HH}}$ ${}^3J_{\text{HH}}(180^\circ) > {}^3J_{\text{HH}}(0^\circ) \gg \gg {}^3J_{\text{HH}}(90^\circ) \approx 0$

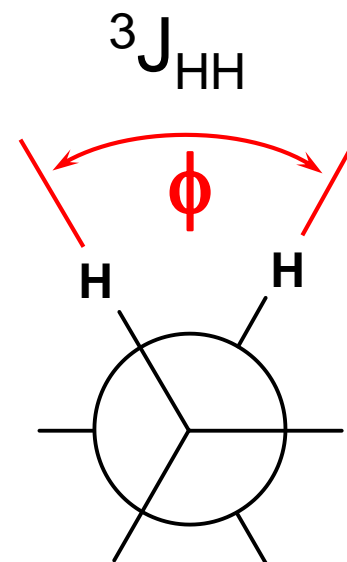
Interakční konstanty ${}^3J_{\text{HH}}$ mají velikost 0-18 Hz

v závislosti na **dihedrálním úhlu ϕ** → umožňuje konformační analýzu



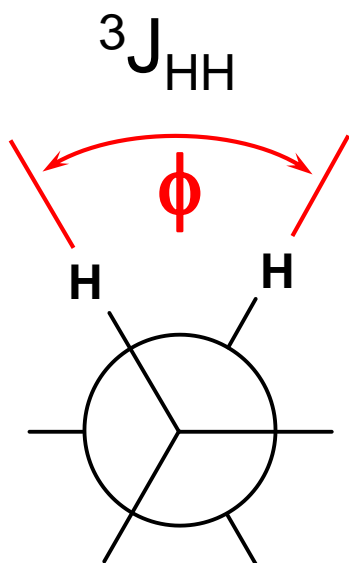
Karplusova rovnice

$${}^3J_{\text{HH}} = A + B \cos \Phi + C \cos^2 \Phi$$



Newmanova
projekce

Interakční konstanta ${}^3J_{\text{HH}}$



C.A.G. Haasnoot, F.A.A.M. DeLeeuw and C. Altona
Tetrahedron **36** (1980) 2783-2792.

online applet: <http://www.stenutz.eu/conf/haasnoot.php>

K.G.R. Pachler

J. Chem. Soc., Perkin Trans (1972) 1936-1940.

online applet: <http://www.stenutz.eu/conf/pachler.php>

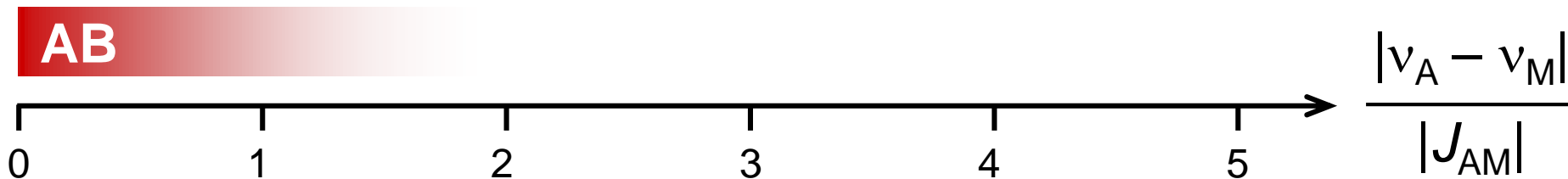
Signály druhého řádu

$$\frac{|v_A - v_M|}{|J_{AM}|}$$

Jakmile je hodnota tohoto poměru menší než 10, obvykle je u multipletů patrný **střeňový efekt**, který se s klesající hodnotou dále zvyšuje až dojde ke vzniku signálů druhého řádu

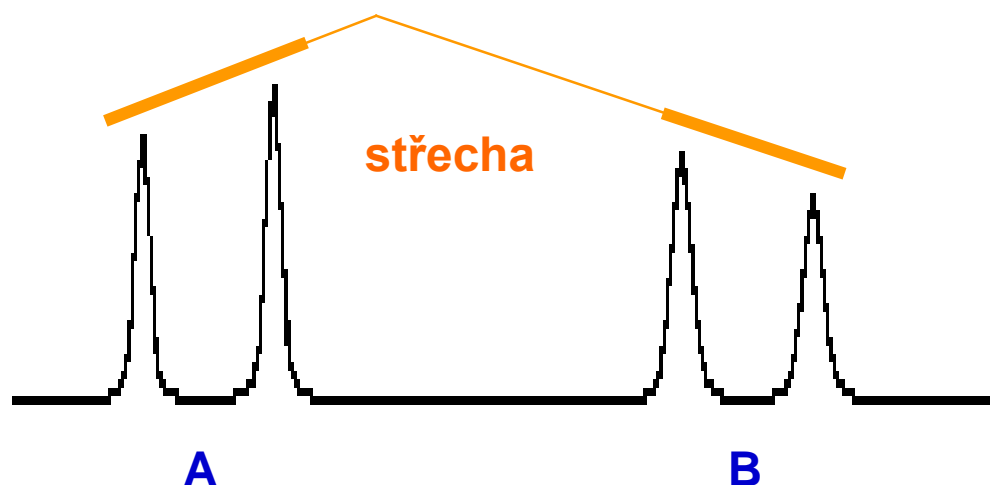
Mají-li jádra shodný chemický posun (tj. jsou isochronní) v důsledku symetrie (tj. jsou chemicky ekvivalentní a tedy inherentně isochronní), ale mají rozdílné interakční konstanty s jiným jádrem (tj. jsou magneticky neekvivalentní), pak jsou signály takového spinového systému signály druhého řádu, a nelze to změnit podmínkami NMR experimentu či přístroje, a spinový systém je nutno analyzovat počítačovou simulací

Mají-li však jádra pouze podobný chemický posun (nejsou chemicky ekvivalentní) nebo dokonce náhodně téměř shodný (jsou náhodně isochronní), pak lze je možné změnou posunů změnit řád signálů, například přidavkem či změnou rozpouštědla, změnou teploty či pH, nebo použitím přístroje s vyšší pracovní frekvencí



Intenzita píků multipletu je „nakloněna“ směrem k signálu jádra s nímž k interakci dochází

Typický **AB** systém



Multiplety interagujících jader mají intenzitu bližších píků zvýšenu a vzdálenějších sníženu

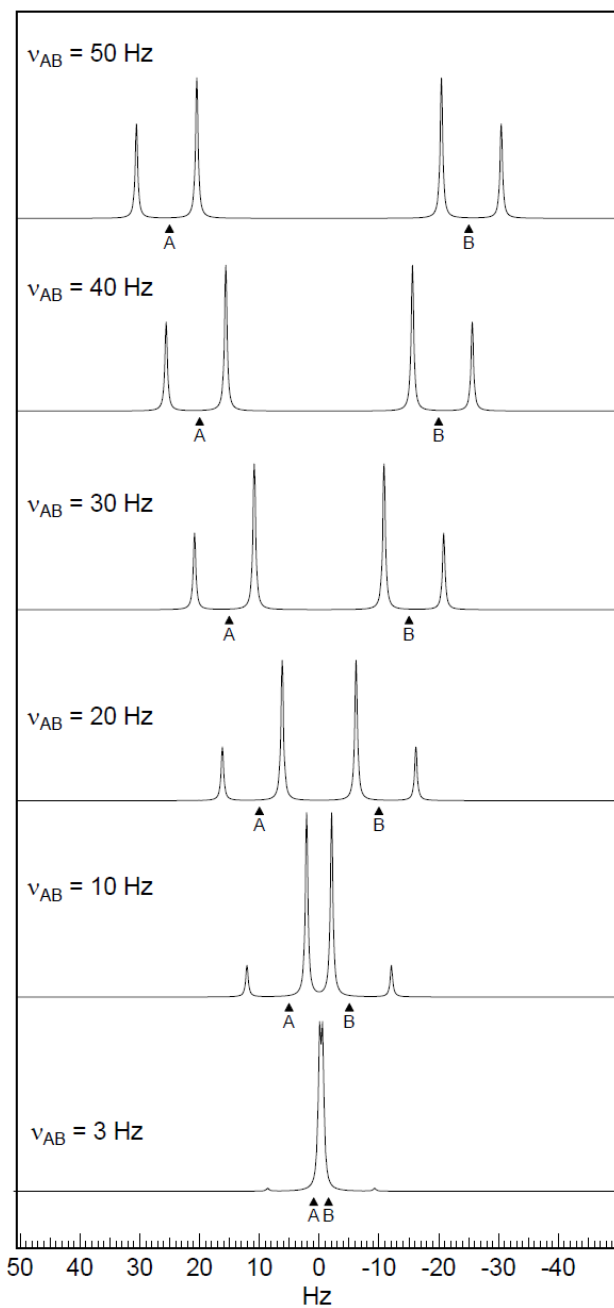
Pozorovaná „střecha“ je nesy-metrická protože píky dubletu **B** mají větší pološířku než píky dubletu **A**

Střechového efektu lze s výhodou využít při interpretaci spekter

Multiplety signálů interagujících jader mají stejně velký, ale zrcadlově opačný „náklon“ intenzity píků v multipletu

Interpretaci komplikuje přítomnost dalších střechových efektů a jiných jevů

Střechový efekt dvouspinového AB systému



Pokud je frekvenční rozdíl signálů interagujících jader více než desetinásobkem jejich interakční konstanty, jsou signály A i B téměř ideálními dublety s intenzitou píků 1:1 mající chemické posuny ve středu dubletu (správněji v těžišti signálu)

Pokud je frekvenční rozdíl signálů pouze několikanásobkem jejich interakční konstanty, dublety A i B jsou zatíženy střechovým efektem, tj. vnitřní píky dubletů jsou intenzivnější než vnější, a chemické posuny jsou stále v těžištích signálů, ale ta již nejsou ve středech dubletů

Při určité hodnotě $|\nu_A - \nu_B|/|J_{AB}|$ může AB systém vypadat stejně jako kvartet 1:3:3:1

Při velmi malém hodnotě $|\nu_A - \nu_B|/|J_{AB}|$ mohou být vnější píky dubletů A i B natolik málo intenzivní, že mohou zaniknout v šumu a vnitřní píky mohou vypadat jako dublet s malou J (nebo rozšířený singlet až singlet) s téměř dvojnásobnou integrální intenzitou

Pokud jsou posuny signálů A a B náhodně shodné, hodnota $|\nu_A - \nu_B|/|J_{AB}|$ je nula, pak signály A a B splynou v jediný singlet neboť interakce signálů se stejnými posuny se nemohou projevit rozštěpením společného signálu; singlet bude dvojnásobné intenzity neb je signálem dvou jader

Vliv pracovní frekvence na vzhled spektra

Střechový efekt je tím výraznější, čím blíže si signály ve spektru, resp. čím menší je poměr

$$\frac{|v_A - v_M|}{|J_{AM}|}$$

Příklad AB systému

$$\delta_A = 2,05 \text{ ppm}$$

$$\delta_B = 1,95 \text{ ppm}$$

$$J_{AB} = 20 \text{ Hz}$$

Interakční konstanta i chemické posuny jsou stále stejné, ale změnou intenzity B_0 (pracovní frekvence) se mění frekvenční rozdíl signálů

$$50 \text{ MHz, } \delta_A - \delta_B = 0,1 \text{ ppm} = 5 \text{ Hz}$$

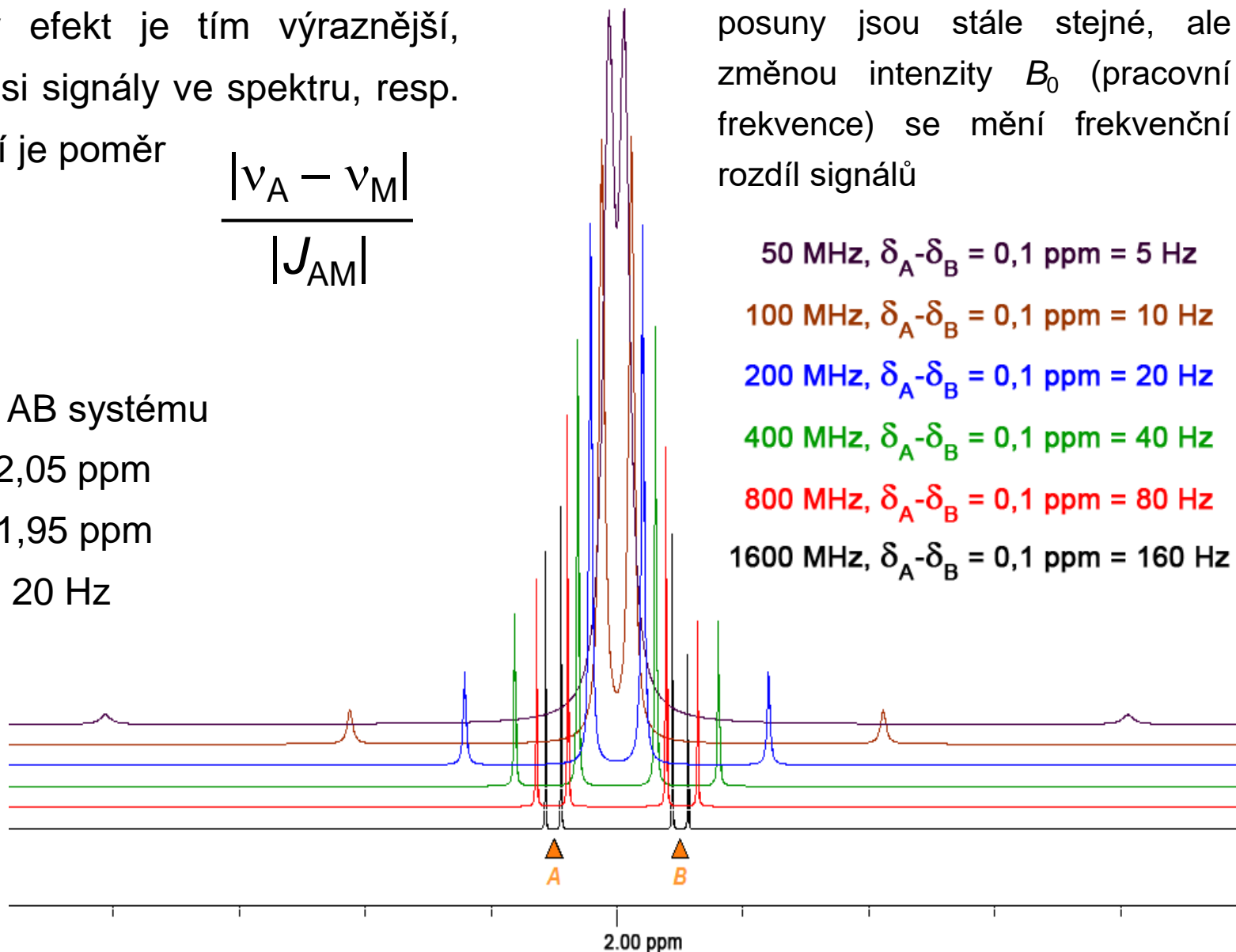
$$100 \text{ MHz, } \delta_A - \delta_B = 0,1 \text{ ppm} = 10 \text{ Hz}$$

$$200 \text{ MHz, } \delta_A - \delta_B = 0,1 \text{ ppm} = 20 \text{ Hz}$$

$$400 \text{ MHz, } \delta_A - \delta_B = 0,1 \text{ ppm} = 40 \text{ Hz}$$

$$800 \text{ MHz, } \delta_A - \delta_B = 0,1 \text{ ppm} = 80 \text{ Hz}$$

$$1600 \text{ MHz, } \delta_A - \delta_B = 0,1 \text{ ppm} = 160 \text{ Hz}$$



viz applet na <http://rkt.chem.ox.ac.uk/teaching.html>

Střechový efekt

Tříspínový systém ABM

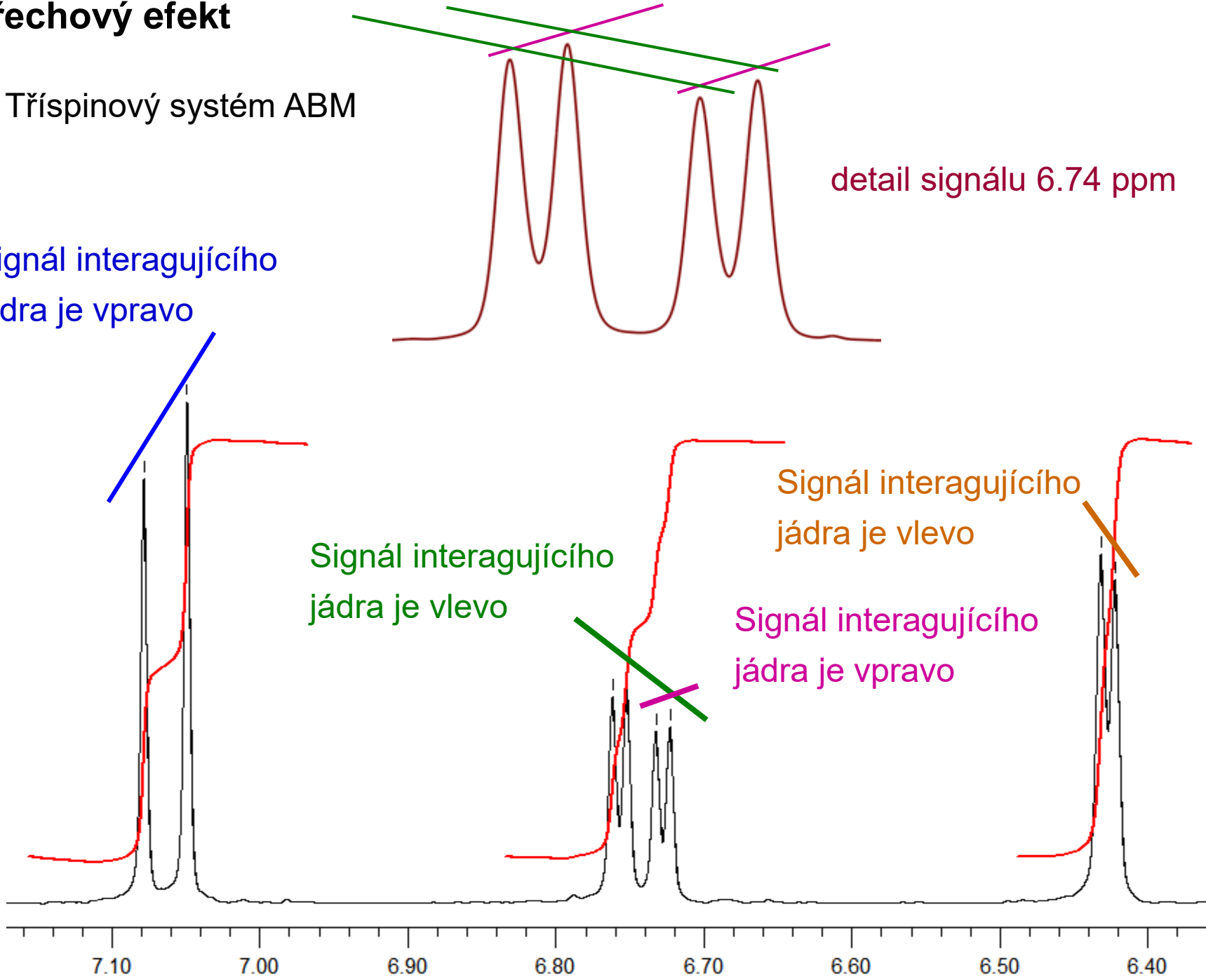
detail signálu 6.74 ppm

Signál interagujícího
jádra je vpravo

Signál interagujícího
jádra je vlevo

Signál interagujícího
jádra je vlevo

Signál interagujícího
jádra je vpravo



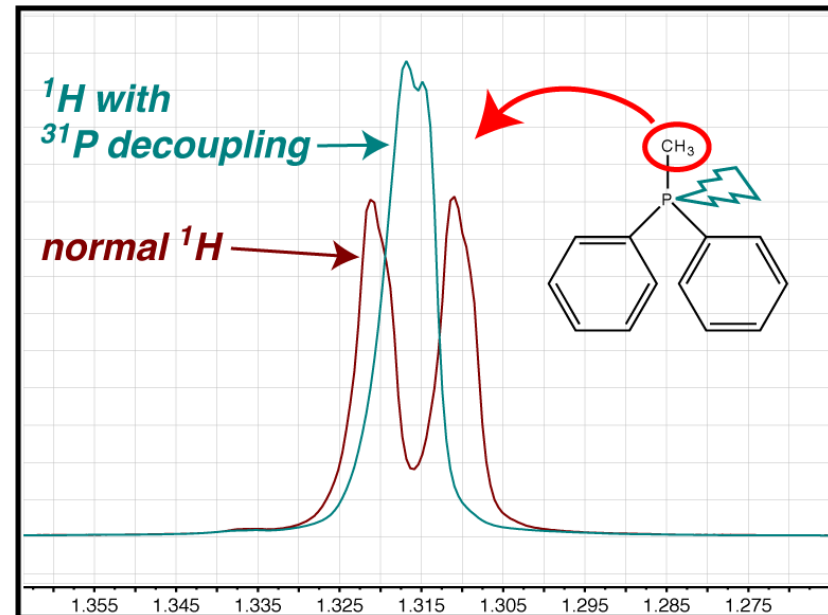
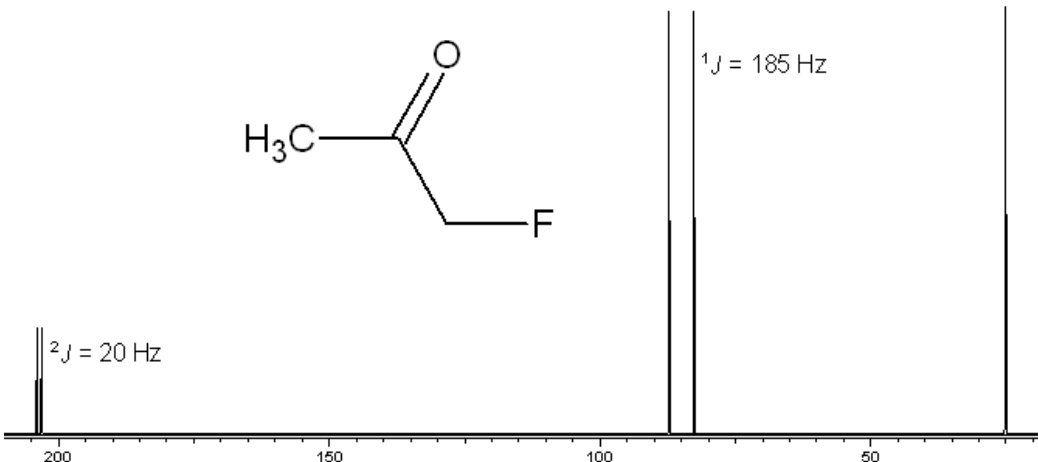
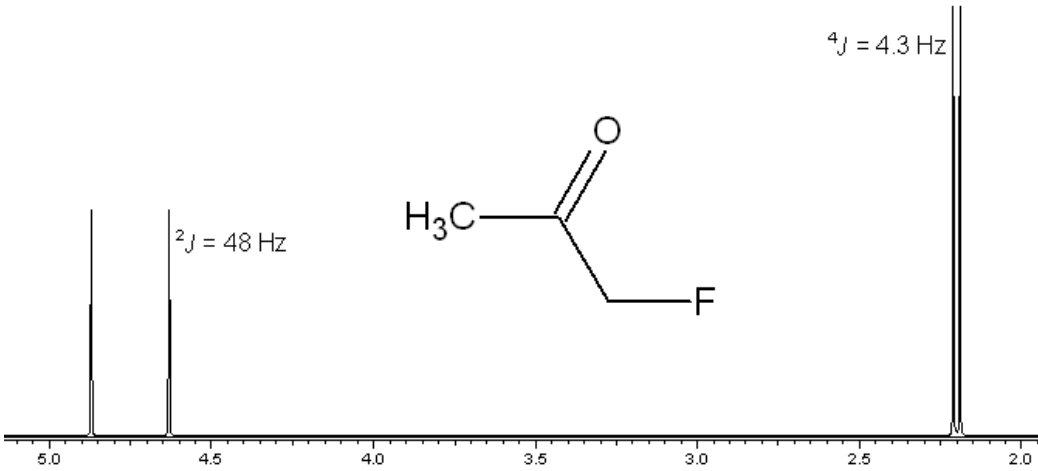
Heteronukleární interakce $I = \frac{1}{2}$ ^{19}F , ^{31}P , ^{13}C , ^{15}N , ...

$$2 \cdot I \cdot n + 1$$

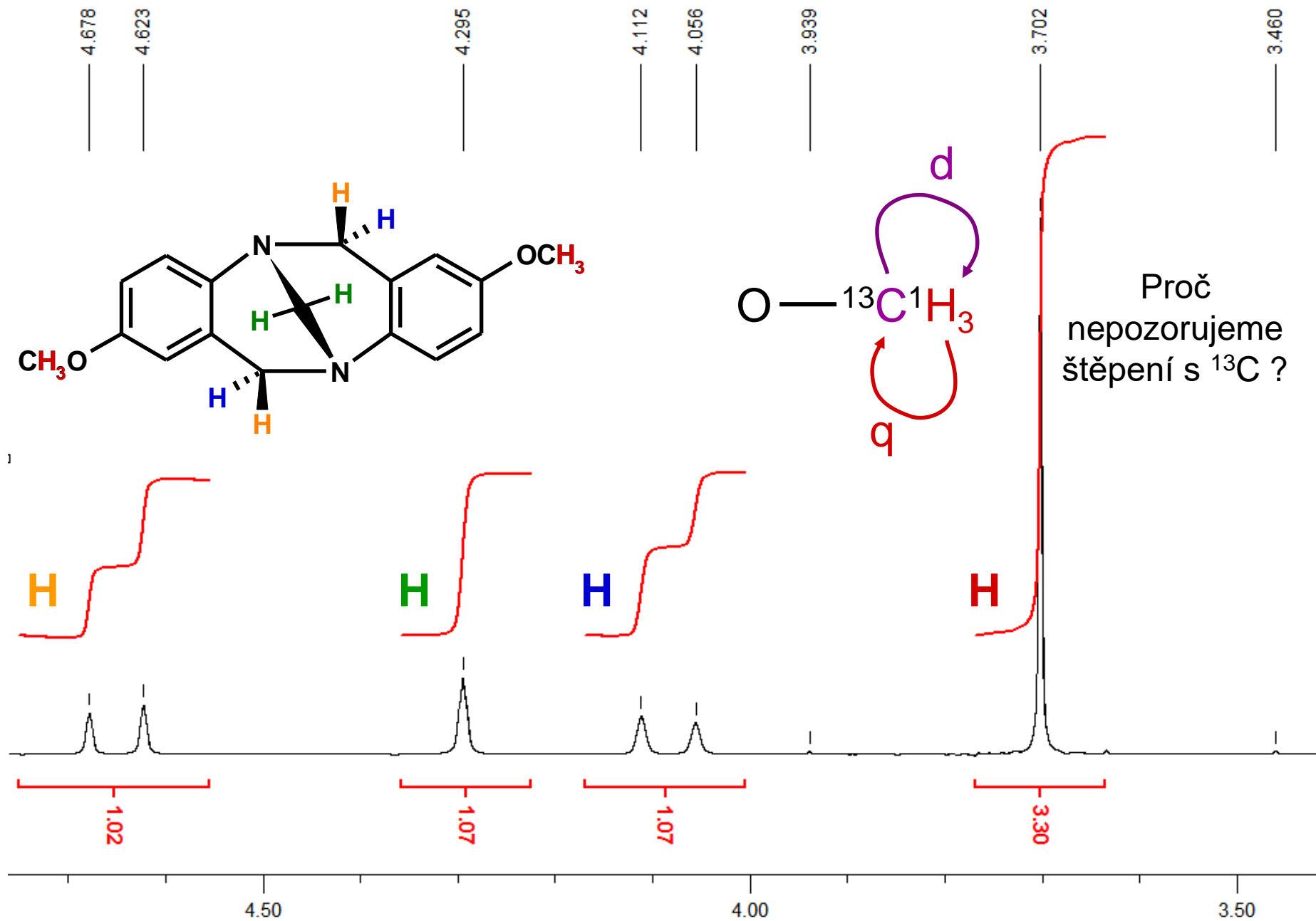
$$\frac{|v_C - v_F|}{|J_{CF}|} > 10^5 \text{ při } B_0 = 11,7 \text{ T}$$



Heteronukleární interakce obvykle poskytují signály prvního řádu pokud ani jeden ze signálů spinového systému není druhého řádu



Spektrum ^1H NMR



	$^{12}_6\text{C}$	$^{13}_6\text{C}$	^1_1H	^2_1H
Jaderný spin /	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1
Výskyt [%]	98,9	1,1	~ 100	~ 0
NMR	NE	ANO	ANO	ANO

	$^1\text{H}-^1\text{H}$	$^1\text{H}-^{12}\text{C}$	$^1\text{H}-^{13}\text{C}$	$^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$
%	100	99	1	0,01

Jádro	Spin	Přirozený výskyt	γ [$10^7 \text{ radT}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	NMR frekvence (11,74 T)	Citlivost
^1H	1/2	99,99	26,75	500,0 MHz	100
^2H	1	0,01	4,11	76,8 MHz	0,0001
^3H	1/2	-	28,54	533,3	0
^{12}C	0	98,93	-	-	-
^{13}C	1/2	1,07	6,73	125,7 MHz	0,02
^{14}N	1	99,63	1,93	36,1 MHz	0,1
^{15}N	1/2	0,37	-2,71	50,7 MHz	0,0004
^{16}O	0	99,96	-	-	-
^{19}F	1/2	100	25,18	470,4 MHz	83
^{31}P	1/2	100	10,84	202,4 MHz	6,6

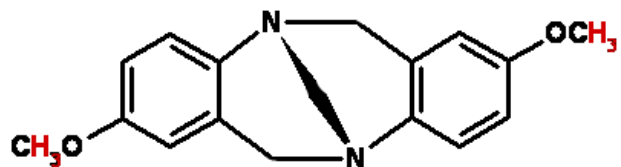
Isotopology a isotopomery

Molekula je složena z prvků

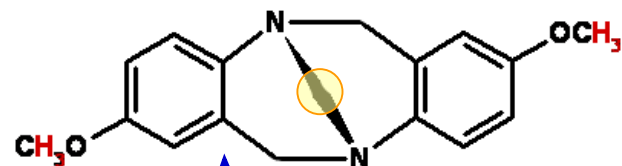
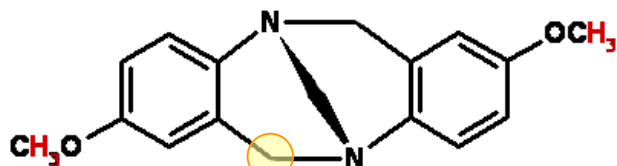
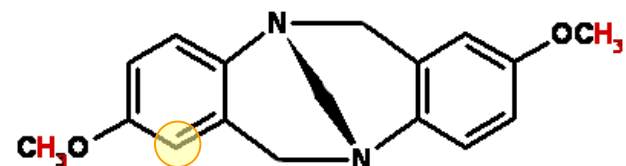
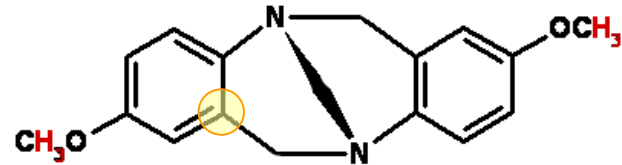
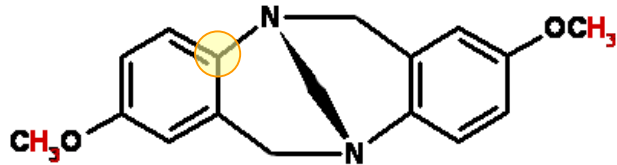
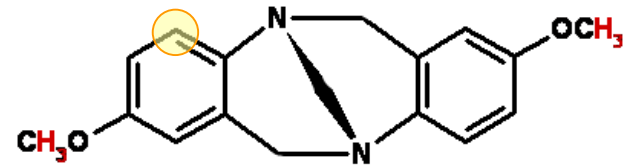
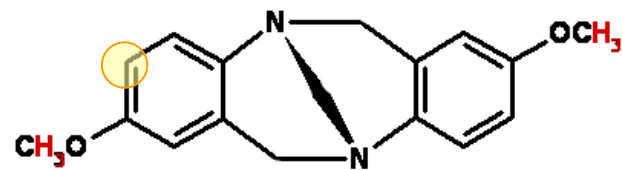
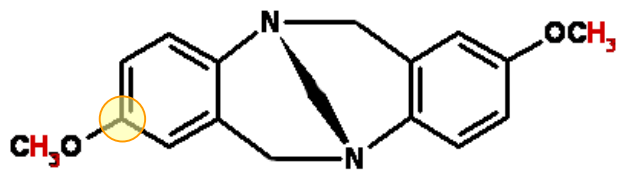
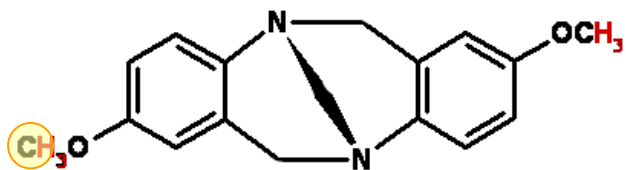
Prvky mají různě zastoupené isotopy

Isotopology se liší isotopovým složením molekuly

Isotopomery se liší pozicí isotopů v molekule

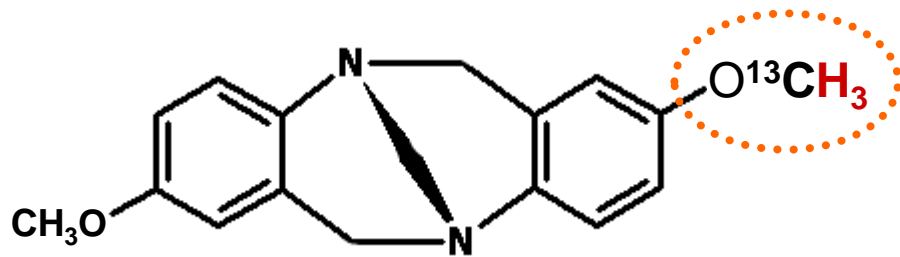


Isotopomery $^{13}\text{C}_1$ -isotopologu



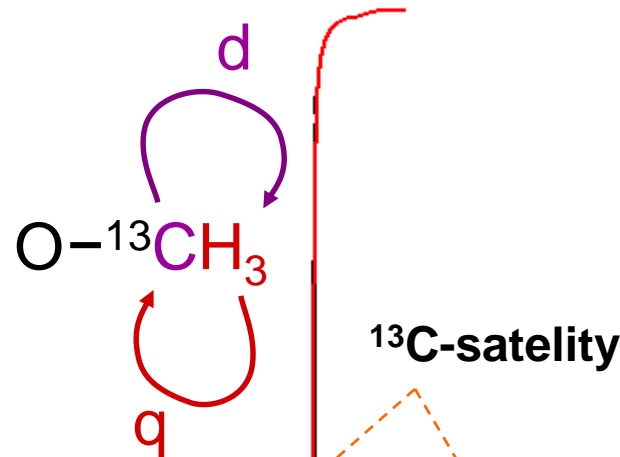
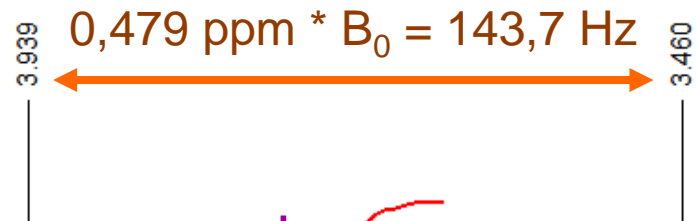
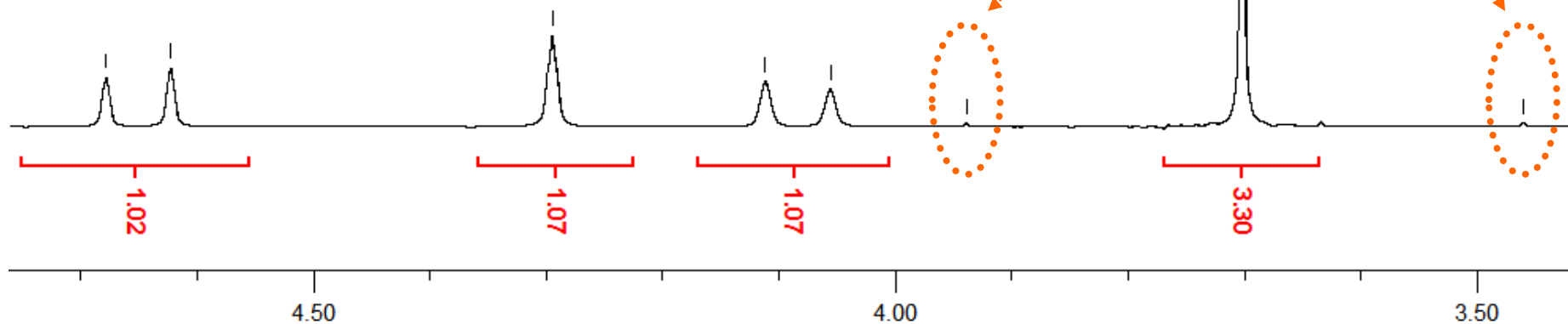
Důsledkem symetrie molekuly má tento isotopomer oproti ostatním poloviční pravděpodobnost výskytu

^{13}C satelity v ^1H NMR spektru $^{13}\text{C}_1$ -isotopology

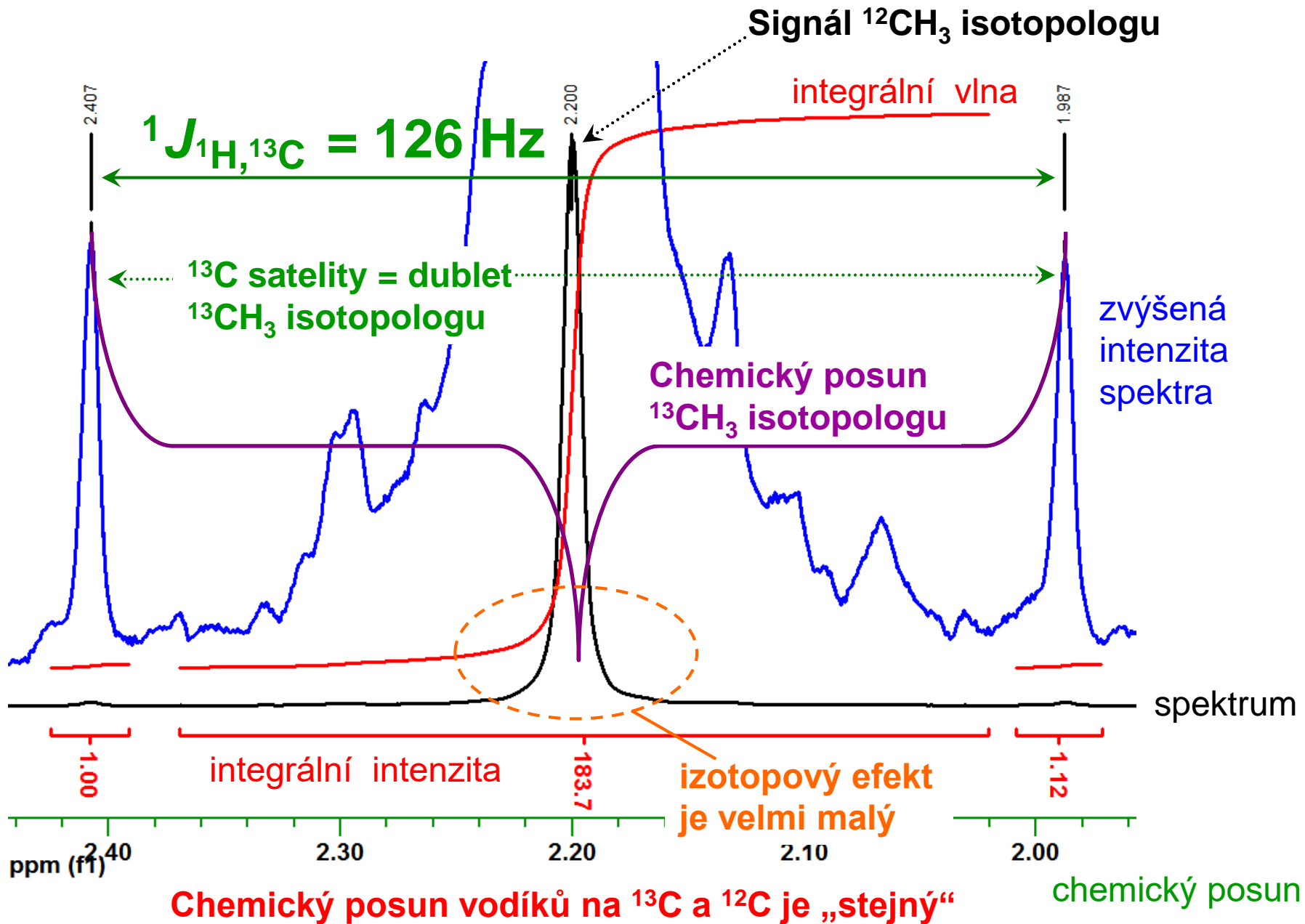


^1H signál $^{13}\text{CH}_3$ -isotopologu pozorujeme jako dublet ($^1J_{\text{HC}}$) téměř symetricky kolem ^1H signálu $^{12}\text{CH}_3$ -isotopologů, tzv. ^{13}C -satelity

Integrální intenzita dubletu $^{13}\text{CH}_3$ -isotopologu je ca. 1,1 % intenzity signálu $^{12}\text{CH}_3$ -isotopologu, tj. každý ze satelitů má polovinu, tj. ca. 0,55 %



^{13}C satelity v ^1H NMR - Chemický posun ^1H - ^{13}C versus ^1H - ^{12}C



Spektrum ^1H NMR - Satelitní signály versus rotační signály

(anglicky *Spinning Side Bands, SSB*)

Pozice rotačních píků je závislá na rychlosti rotace vzorku při měření

rychlost rotace vzorku

1 Hz

5 Hz

10 Hz

15 Hz

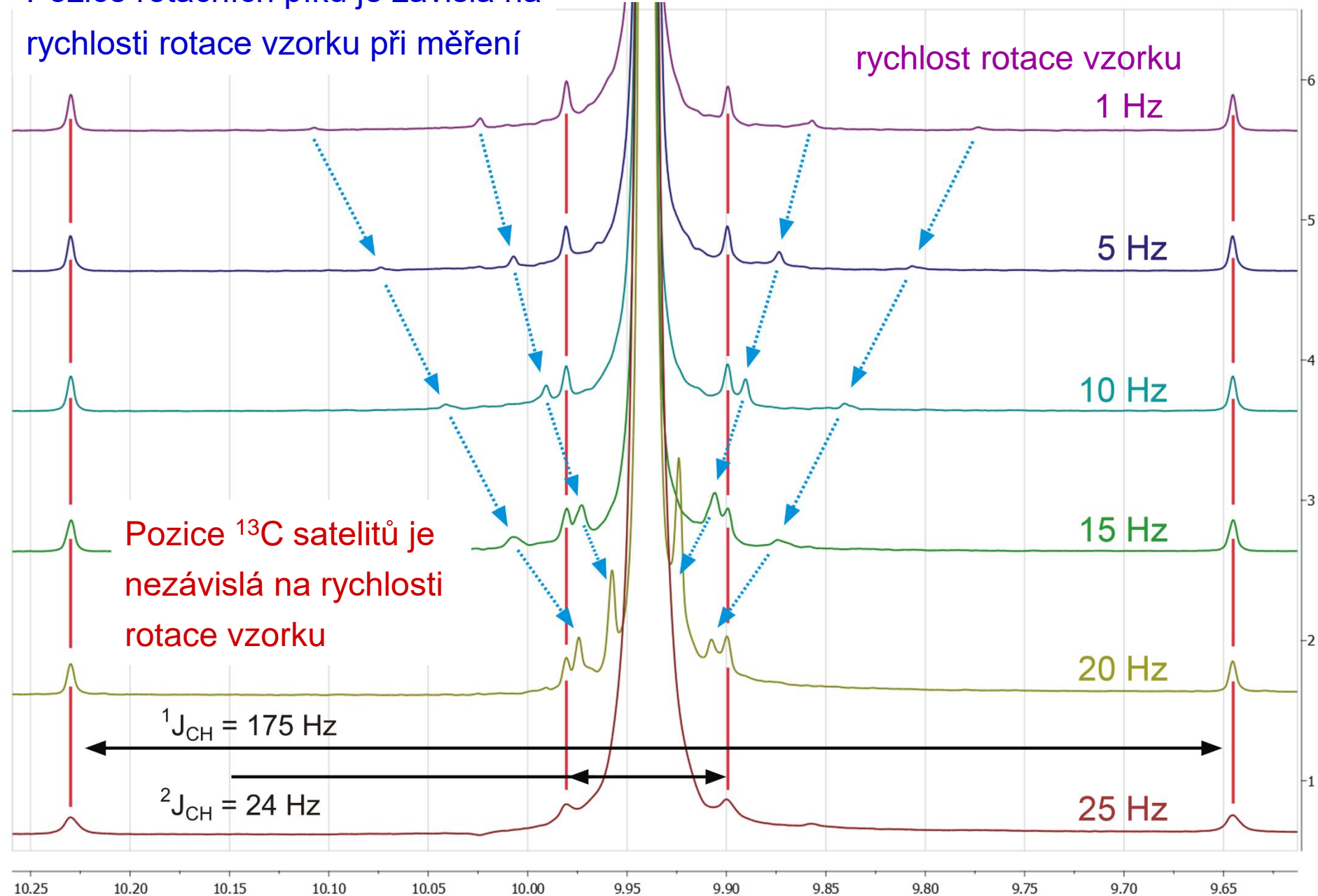
20 Hz

25 Hz

Pozice ^{13}C satelitů je nezávislá na rychlosti rotace vzorku

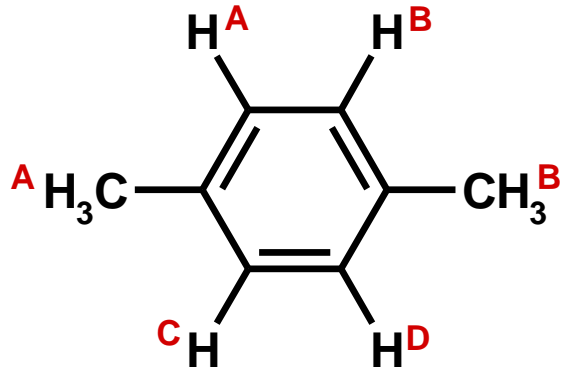
$^1J_{\text{CH}} = 175 \text{ Hz}$

$^2J_{\text{CH}} = 24 \text{ Hz}$



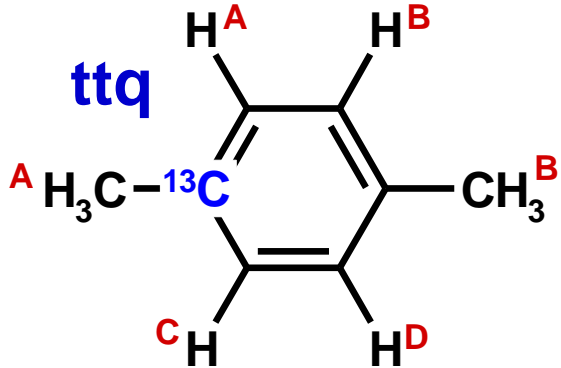
Multiplicita satelitních signálů

Multiplicita signálů isotopologů se může lišit pokud se liší jejich prvky symetrie



$$H^A = H^B = H^C = H^D \quad (CH_3^A = CH_3^B)$$

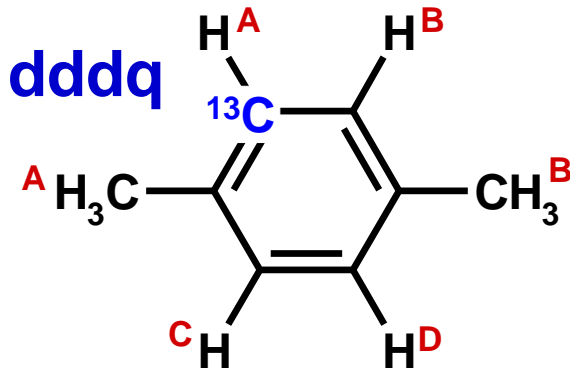
↳ Jeden singlet
čtyřspinový systém A_4



$$H^A = H^C \neq H^B = H^D \quad (CH_3^A \neq CH_3^B)$$

H^A a H^C jsou chemicky ekvivalentní, ale magneticky neekvivalentní
taktéž H^B a H^D

↳ signály druhého řádu
osmispinový systém $AA'BB'M_3X$



$$H^A \neq H^C \neq H^B \neq H^D \quad (CH_3^A \neq CH_3^B)$$

Jsou chemicky neekvivalentní, ale pravděpodobně velmi podobných chemických posunů

↳ signály druhého řádu
osmispinový systém $ABCDM_3X$

Hodnota interakční konstanty $^1J_{\text{HC}}$ [Hz]

$^1J_{\text{HC}}$ = obvykle 120 – 320 Hz

C(sp³) 120-150 Hz

C(sp²) 150-220 Hz

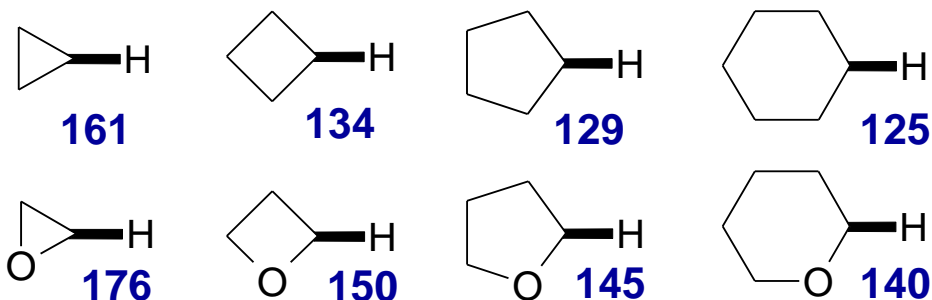
C(sp) 250-320 Hz

Velmi závislá na hybridizaci uhlíku, přítomnosti heteroatomů, velikosti cyklu, aj.

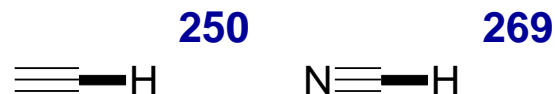
→ **Hodnotná strukturní informace**

často snadno dostupná z běžného ¹H spektra

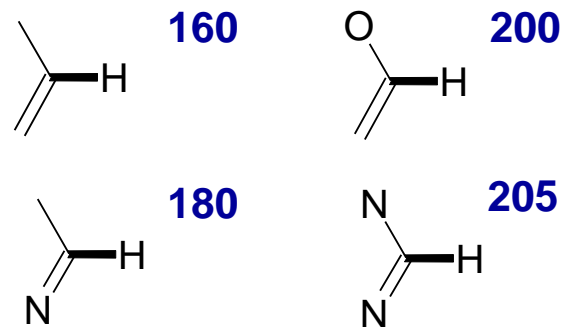
vliv velikosti cyklu



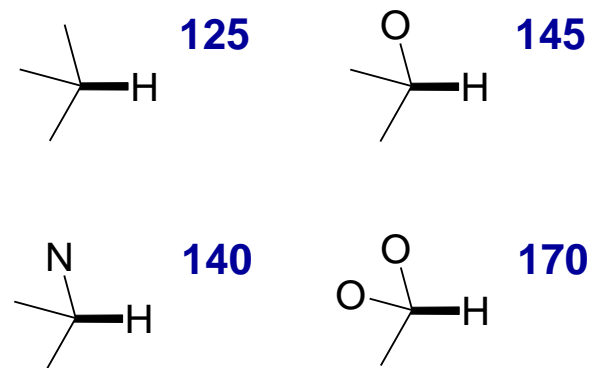
hybridizace sp



hybridizace sp²



hybridizace sp³



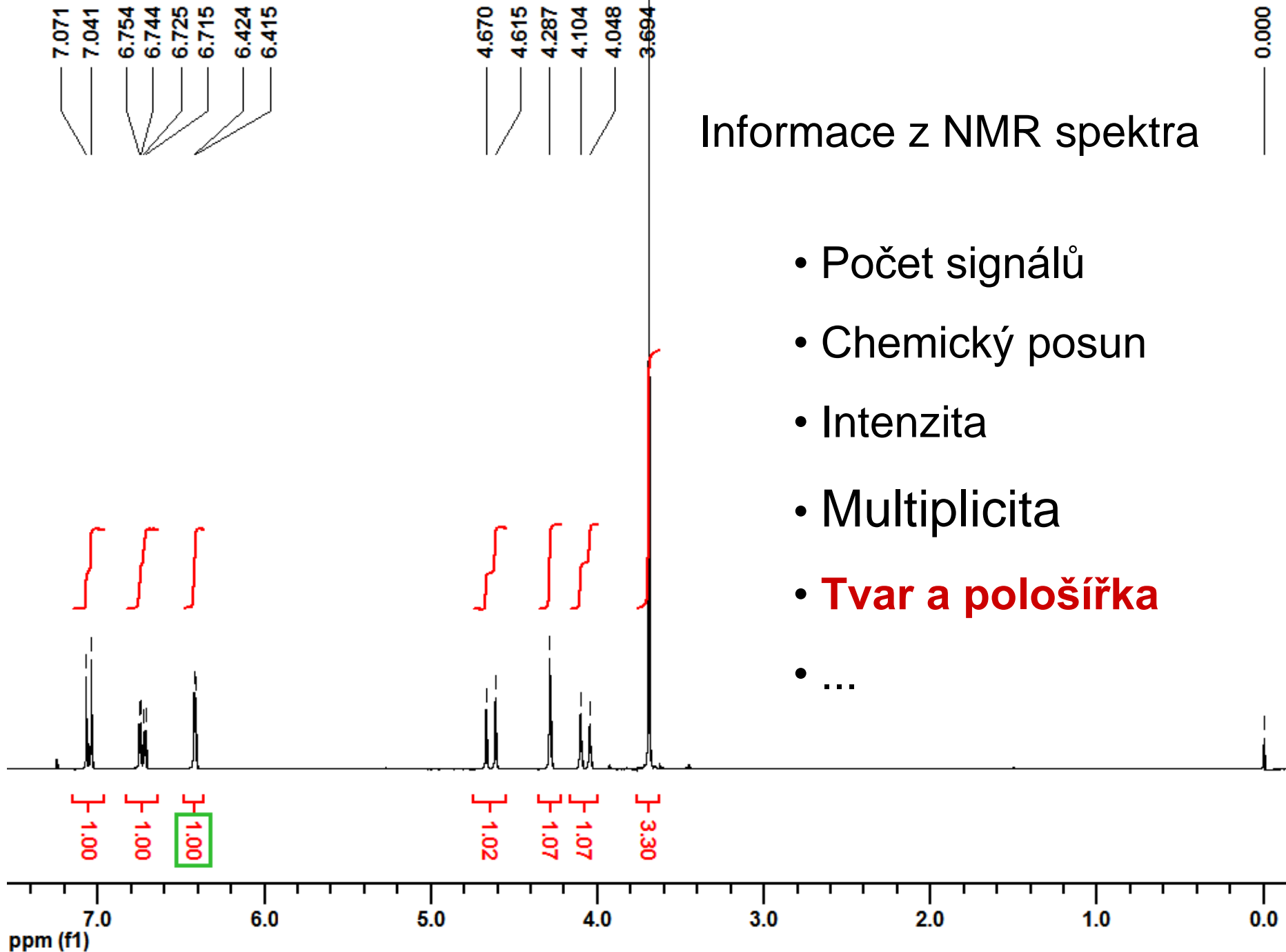
Multiplicita signálu - Řád NMR spektra a signálu

Spektrum nultého řádu – všechny signály ve spektru jsou singlety, např. ^{13}C spektrum uhlovodíků měřené s dekaplinkem ^1H .

Spektrum prvního řádu – obsahuje pouze singlety a signály prvního řádu, tj. signály jejichž multiplicita je rovna $2 \cdot I \cdot n + 1$, tj. případy, kdy vzájemná interakční konstanta mezi interagujícími jádry je výrazně menší než frekvenční vzdálenost jejich signálů. Signály prvního řádu jsou symetrické.

Spektrum pseudoprvního řádu – obsahuje pouze signály prvního řádu, tj. signály jejichž multiplicita je rovna $2 \cdot I \cdot n + 1$, avšak očekávaná intenzita jednotlivých píků multipletu neodpovídá očekávanému poměru. Signály pseudoprvního řádu jsou téměř symetrické, ale zatíženy střechovým efektem.

Spektrum druhého řádu – obsahuje i signály druhého řádu, tj. signály jejichž multiplicita není rovna $2 \cdot I \cdot n + 1$. Multiplicita signálů je řešitelná obvykle pouze simulací spinového systému pomocí vhodných počítačových programů.



Informace z NMR spektra

- Počet signálů
- Chemický posun
- Intenzita
- Multiplicita
- **Tvar a pološířka**
- ...

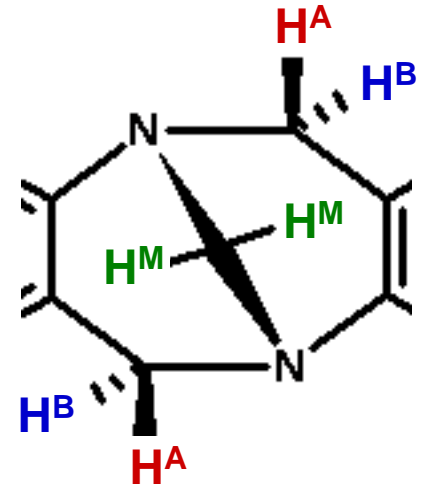
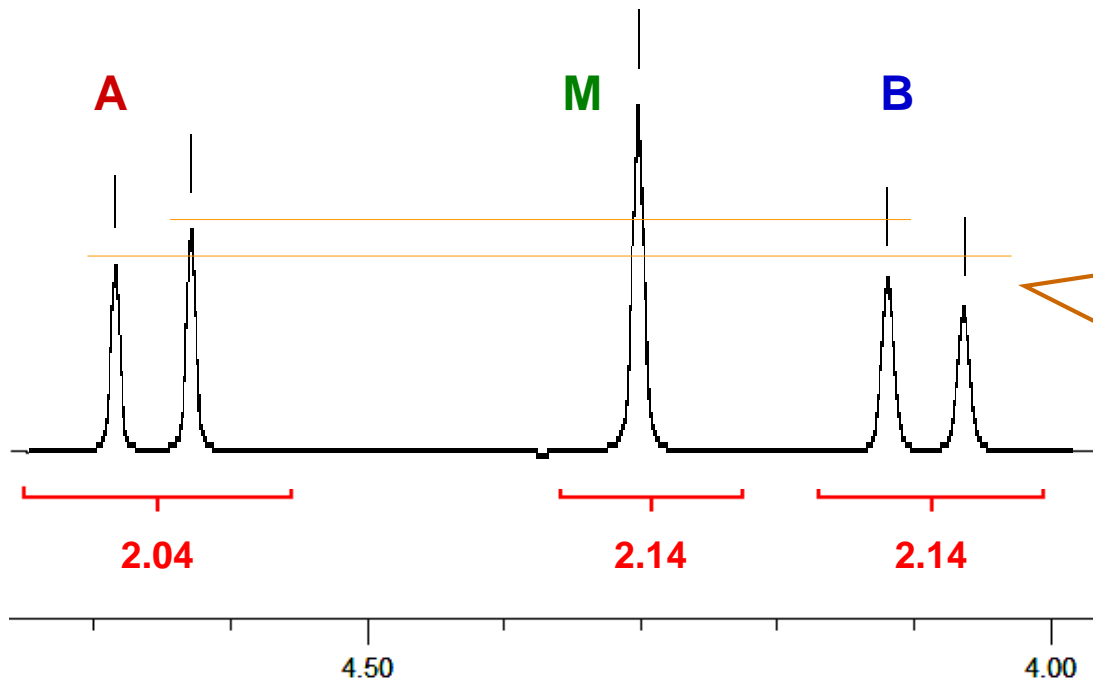
Tvar signálu – Velmi malé interakce → rozšíření píků

Při běžném měření a zpracování spektra se nemusí interakce s hodnotou $J < 2$ Hz projevit rozštěpením signálu, ale pouze zvětšením pološířky píku a tím i k poklesu výšky píků signálu

Často též lze pozorovat abnormální tvar píků

Normální pík v NMR spektrech má tvar blízky Lorentziánu

Šestispinový systém $(AB)_2M_2$



Rozšíření a pokles výšky signálu **B** je zde důsledkem malé interakce jader **B** s jádry **M**

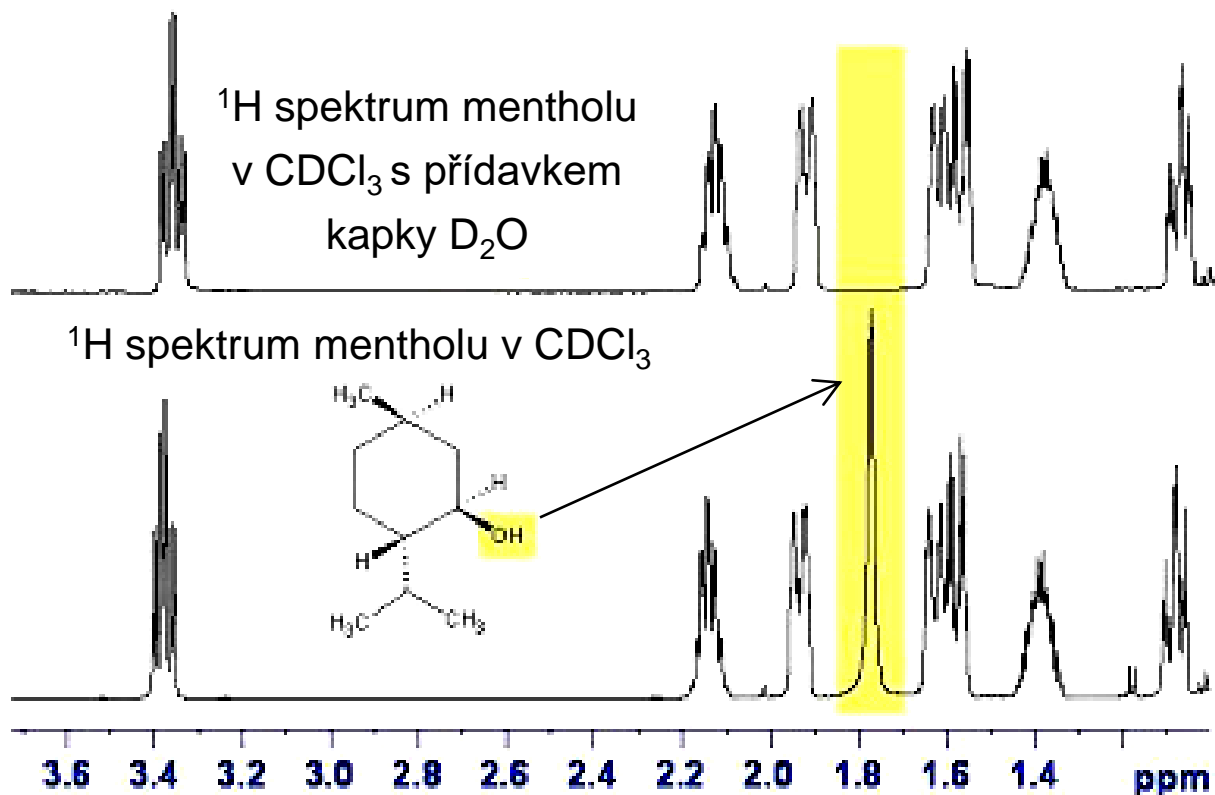
Tvar signálu – signály OH, NH, SH, ...

Obvykle:

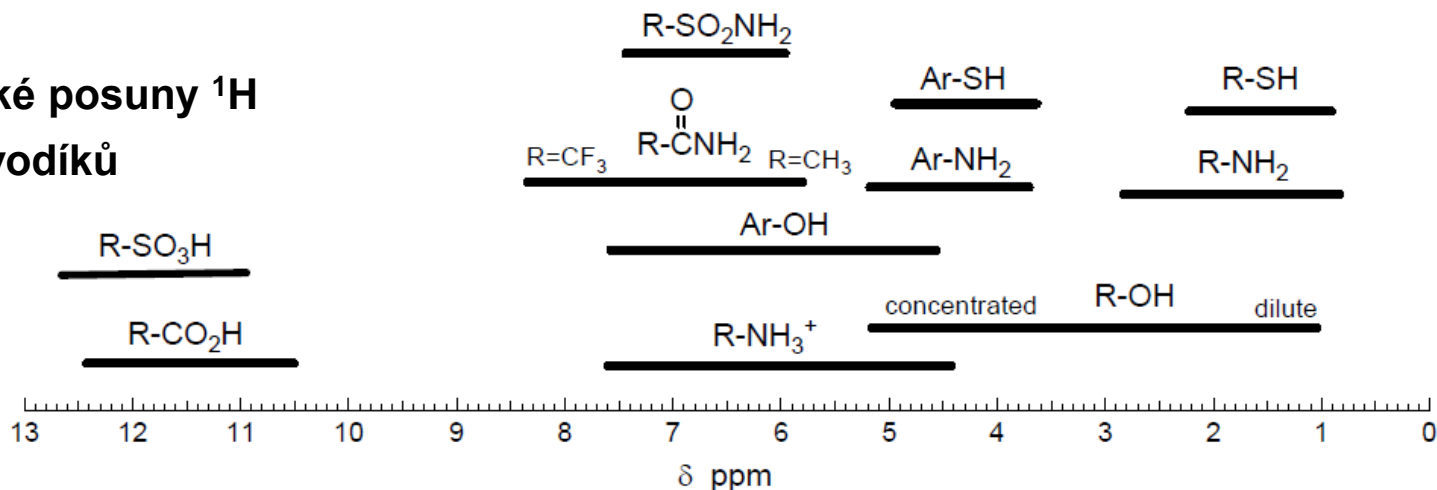
Široké signály důsledkem chemické výměny s jinými snadno vyměnitelnými vodíky

Posun silně závislý na koncentraci a teplotě

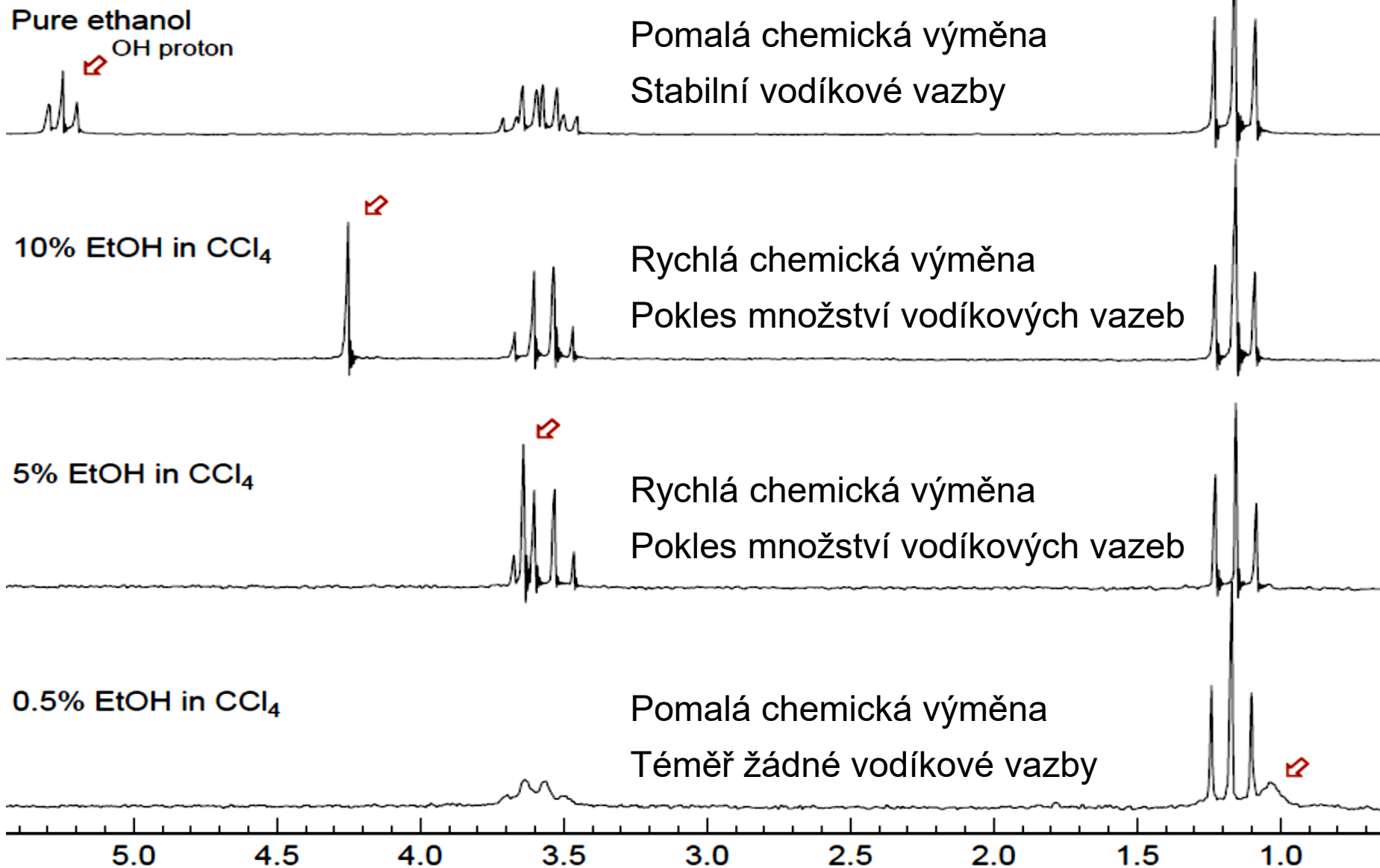
Vyměnitelné s D₂O
čímž zaniknou i případné interakce



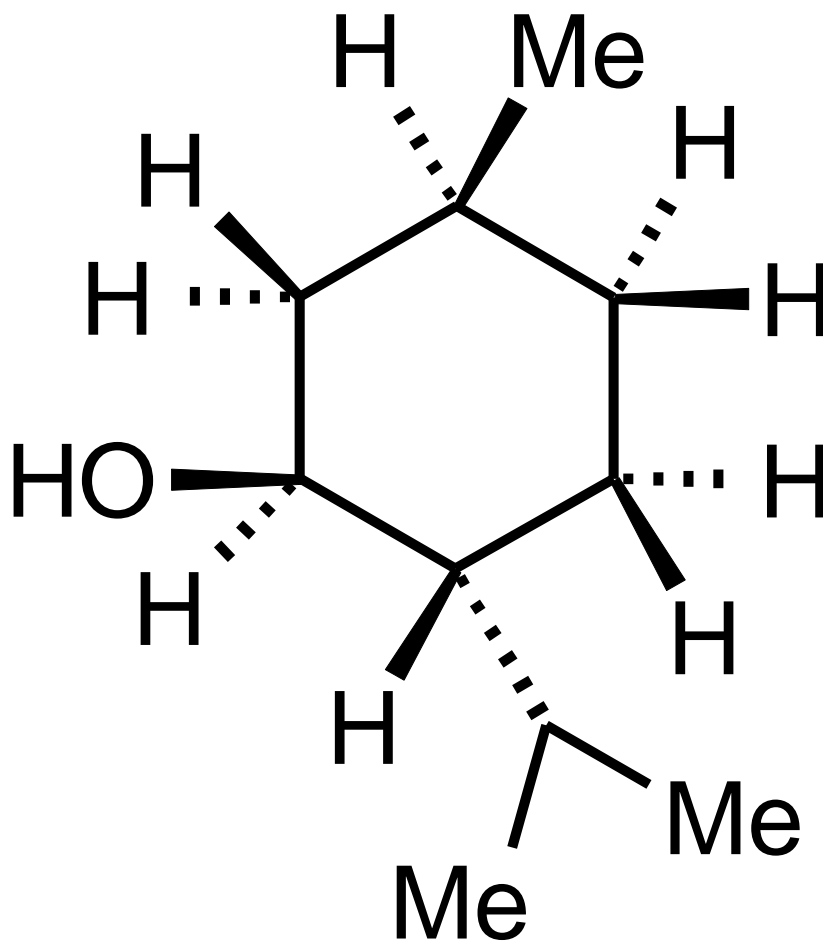
Typické chemické posuny ¹H vyměnitelných vodíků



Tvar signálu – Závislost spektra ethanolu na koncentraci v CCl_4



^{13}C NMR



^{13}C NMR - Počet signálů

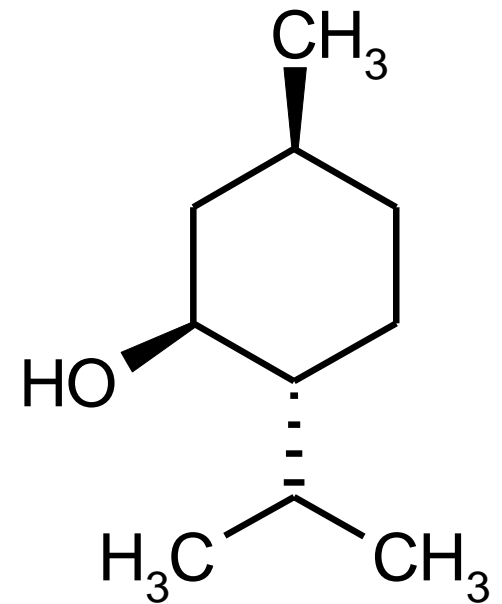
Kolik signálů bude mít menthol v ^{13}C NMR spektru?

Deset - stejné principy jako u ^1H NMR

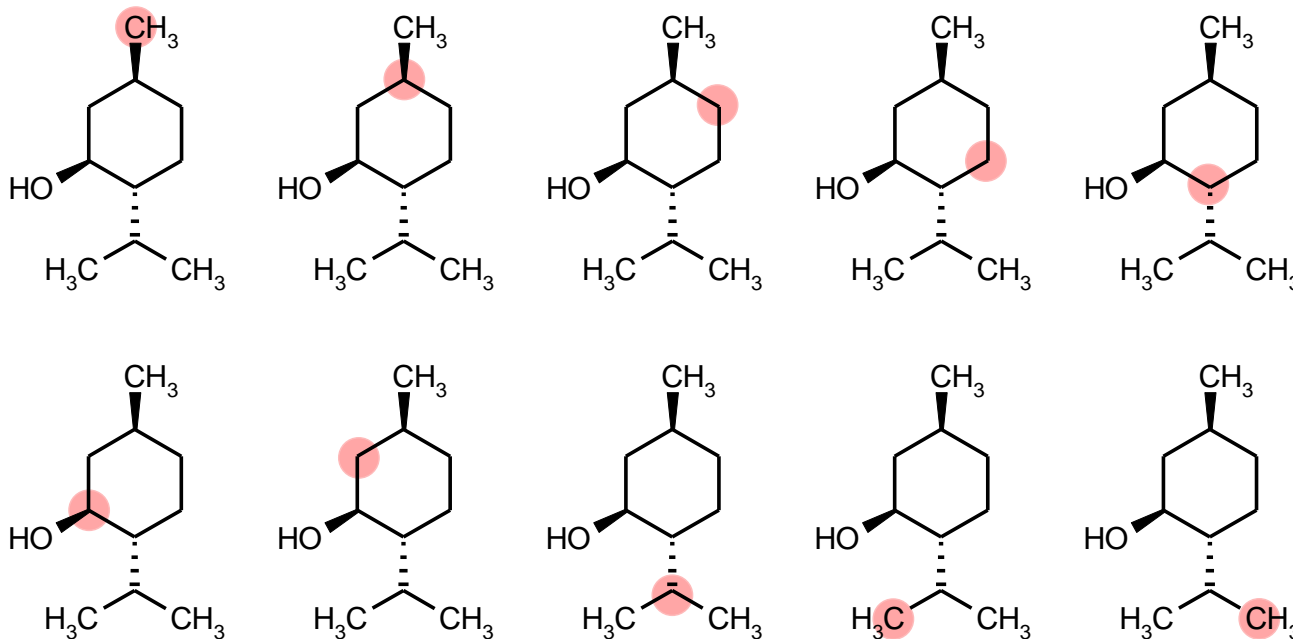
Methyly *i*-Pr skupiny jsou diastereotopní

Budou všechny signály od jedné „látky“ ?

Ne! Přirozený výskyt ^{13}C je pouze 1,07 %



Isotopomery $^{13}\text{C}_1$ -mentholu



^{13}C NMR ... Integrální intenzita signálů

Stejná jako v ^1H NMR spektru, tj. odpovídá počtu ekvivalentních jader ...

... **Ale** značně závislá na podmínkách měření neboť ^{13}C jádra mají velmi rozdílné **relaxační časy** ...

Obvykle tedy v rutinně měřených ^{13}C spektrech neintegrujeme ...

... **Ale** mají-li uhlíky blízké relaxační časy, pak je **obvykle** lze integrovat, např. CH uhlíky fenylové skupiny, směsi rotačních či konfiguračních izomerů, atp.

Počet vodíků vázaných na uhlík, respektive množství spin-spin interakcí zrychluje relaxaci ^{13}C

Kvartérní uhlíky tedy **obvykle** relaxují pomaleji a mají nižší intenzitu a píky s menší pološířkou

Multiplicita ^{13}C signálů

Jaké nepřímé spin-spinové interakce lze očekávat?

Zejména s jádry mající významné přirozené zastoupení izotopů majících jaderný magnetický spin $I = 1/2$

Pozor na izotopově obohacené látky

Jádro	Spin	Přirozený výskyt	Způsobí multiplicitu signálů ^{13}C jader ?
^1H	1/2	99,99	ANO (vždy pokud nejsou interakce potlačeny)
^2H	1	0,01	NE (u deuterovaných rozpouštědel ANO)
^3H	1/2	-	NE (pouze u ^3H značených látek)
^{12}C	0	98,93	NE (nulový spin = NMR inaktivní izotop)
^{13}C	1/2	1,07	NE (nízký výskyt – satelitní signály)
^{14}N	1	99,63	NE (příliš velký kvadrupólový efekt)
^{15}N	1/2	0,37	NE (nízký výskyt – satelitní signály)
^{16}O	0	99,96	NE (nulový spin = NMR inaktivní izotop)
^{19}F	1/2	100	ANO (vždy pokud nejsou interakce potlačeny)
^{31}P	1/2	100	ANO (vždy pokud nejsou interakce potlačeny)

Interakční konstanty jader ^{13}C s jádry ^1H

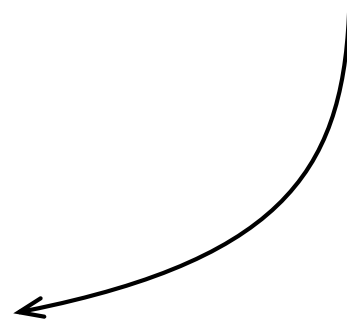
$${}^1J_{\text{CH}} \gg \gg {}^3J_{\text{CH}} > {}^2J_{\text{CH}} \sim {}^4J_{\text{CH}}$$

110 - **150** - 350 Hz 0 - **8** - 20 Hz 0 - **2** - 60 Hz **< 3** Hz

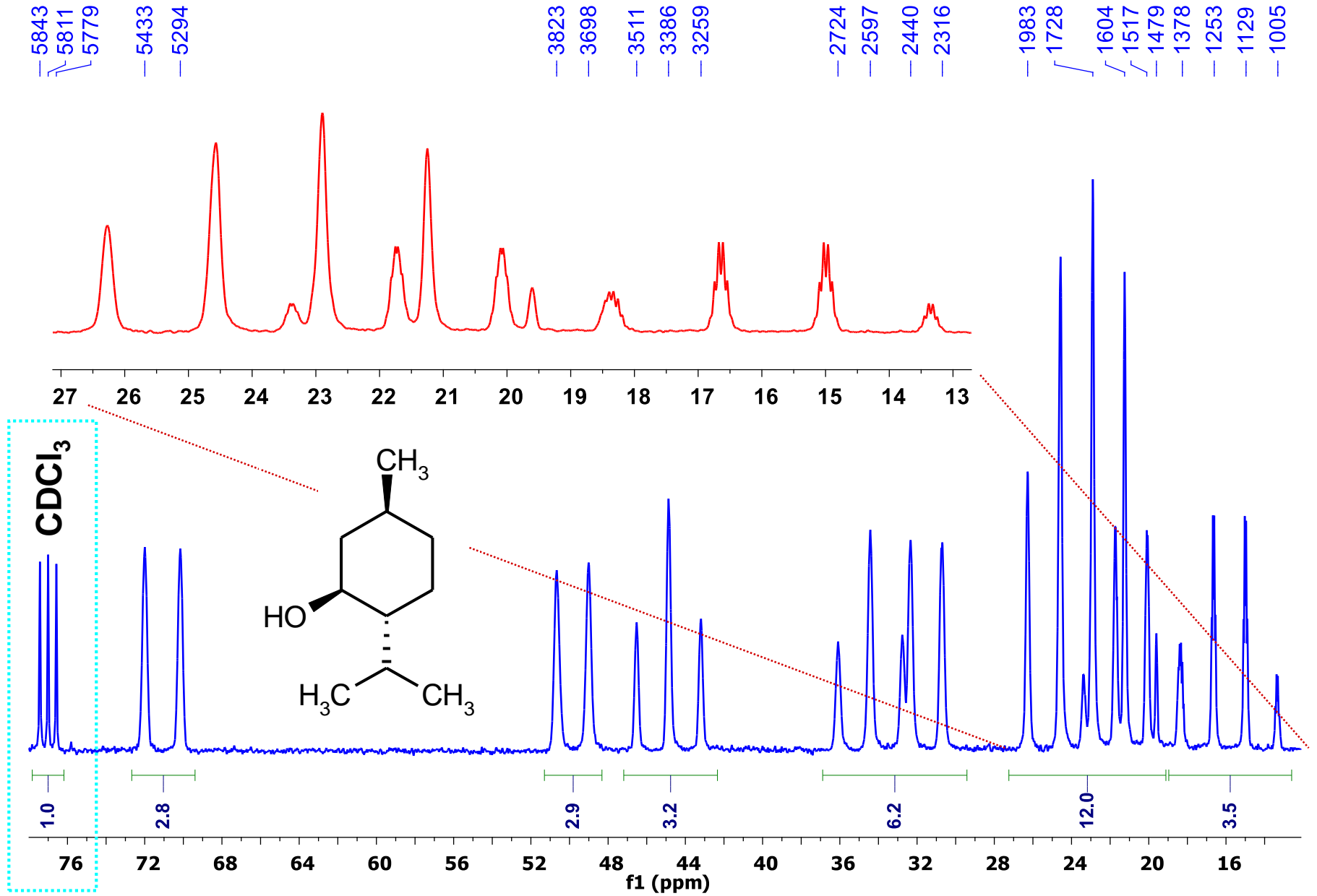
↓
multiplicita

↓ ↓ ↓
jemná struktura multipletu

↓
CH₃ → kvartet
CH₂ → triplet (dublet dubletů)
CH → dublet
C → singlet

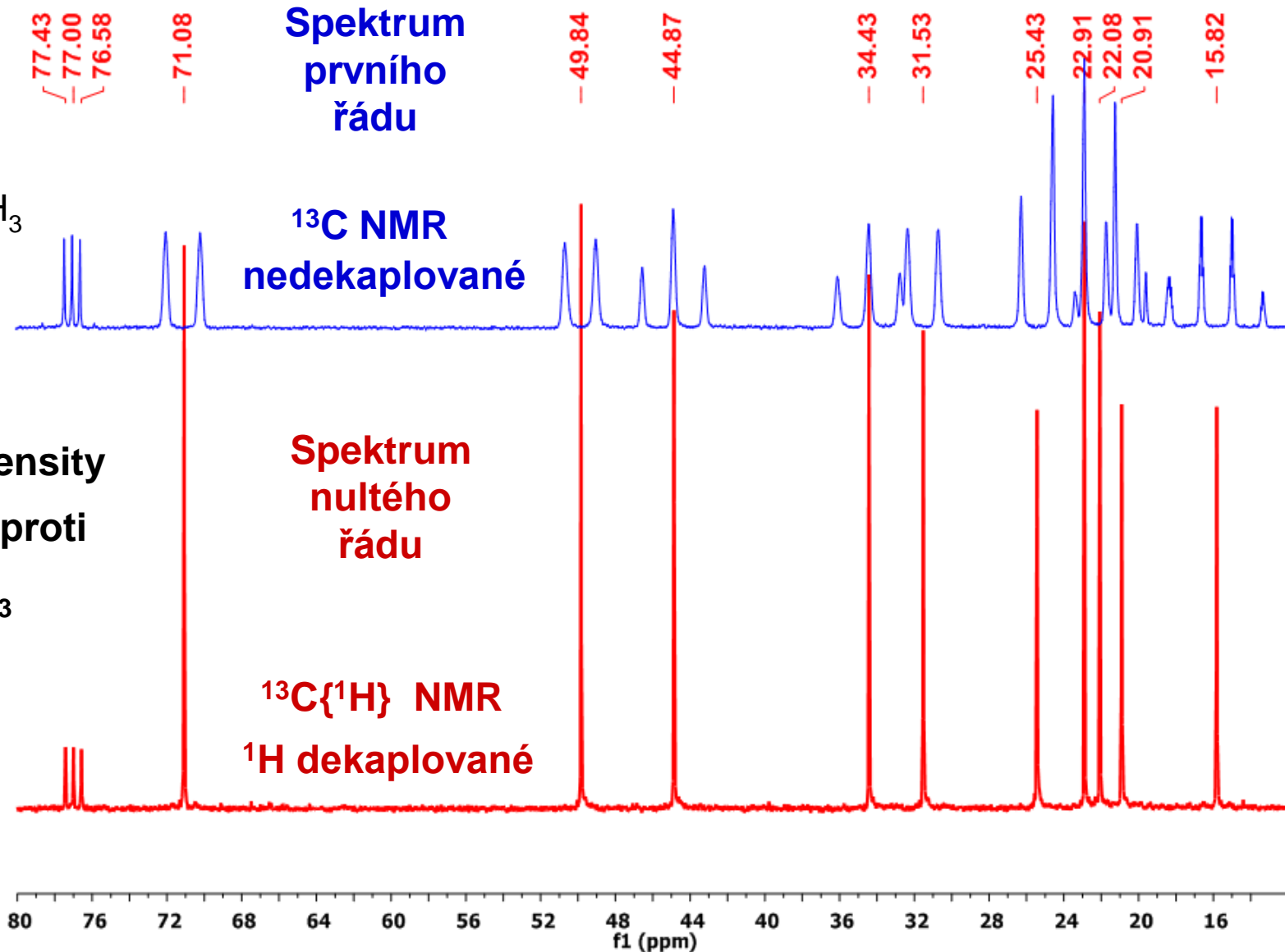
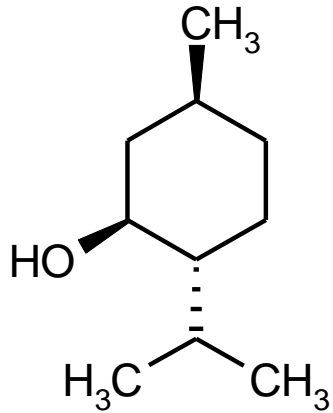


^{13}C NMR spektrum mentholu bez dekaplinku ^1H

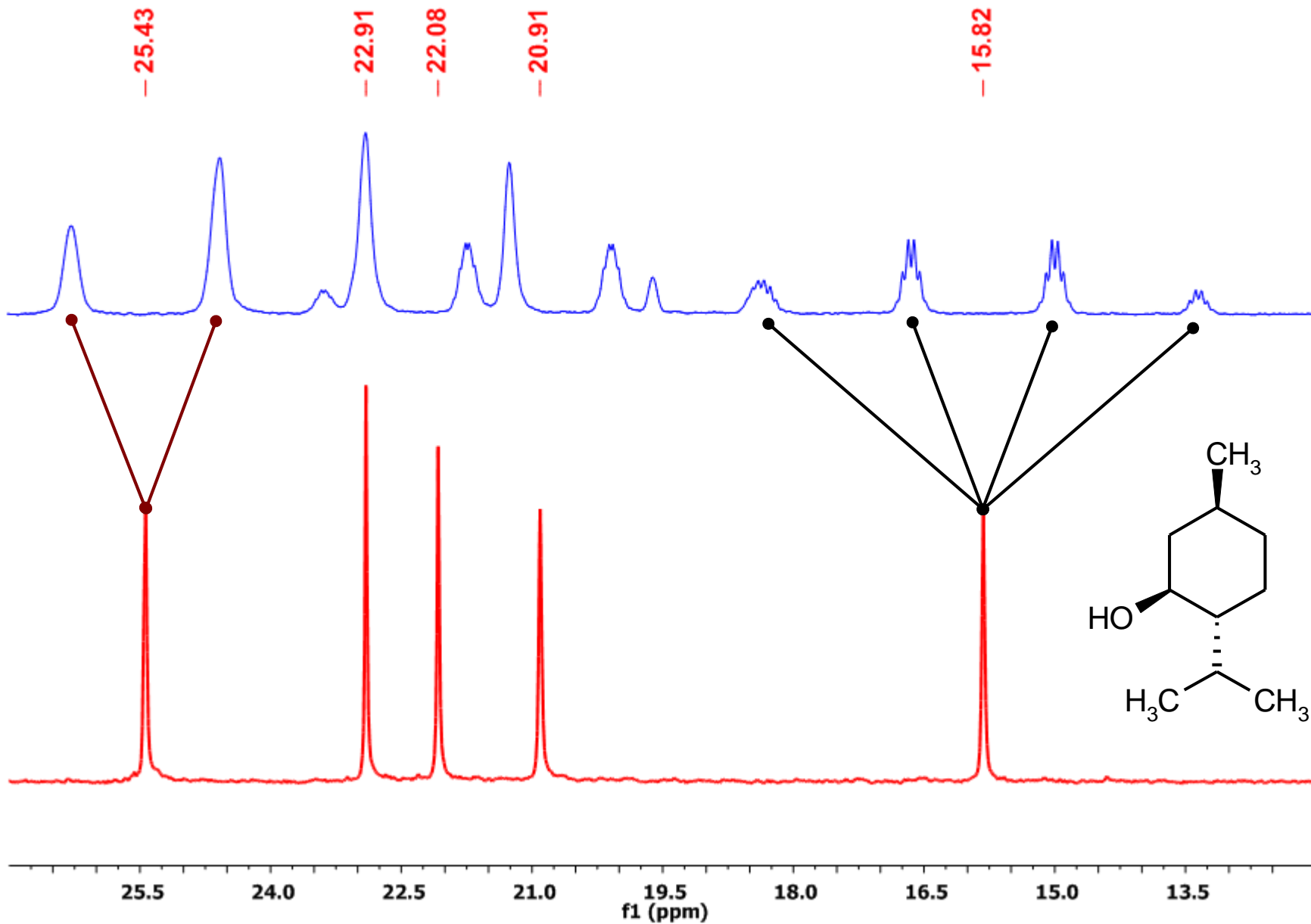


^{13}C NMR spektrum metholu s šumovým dekaplinkem ^1H

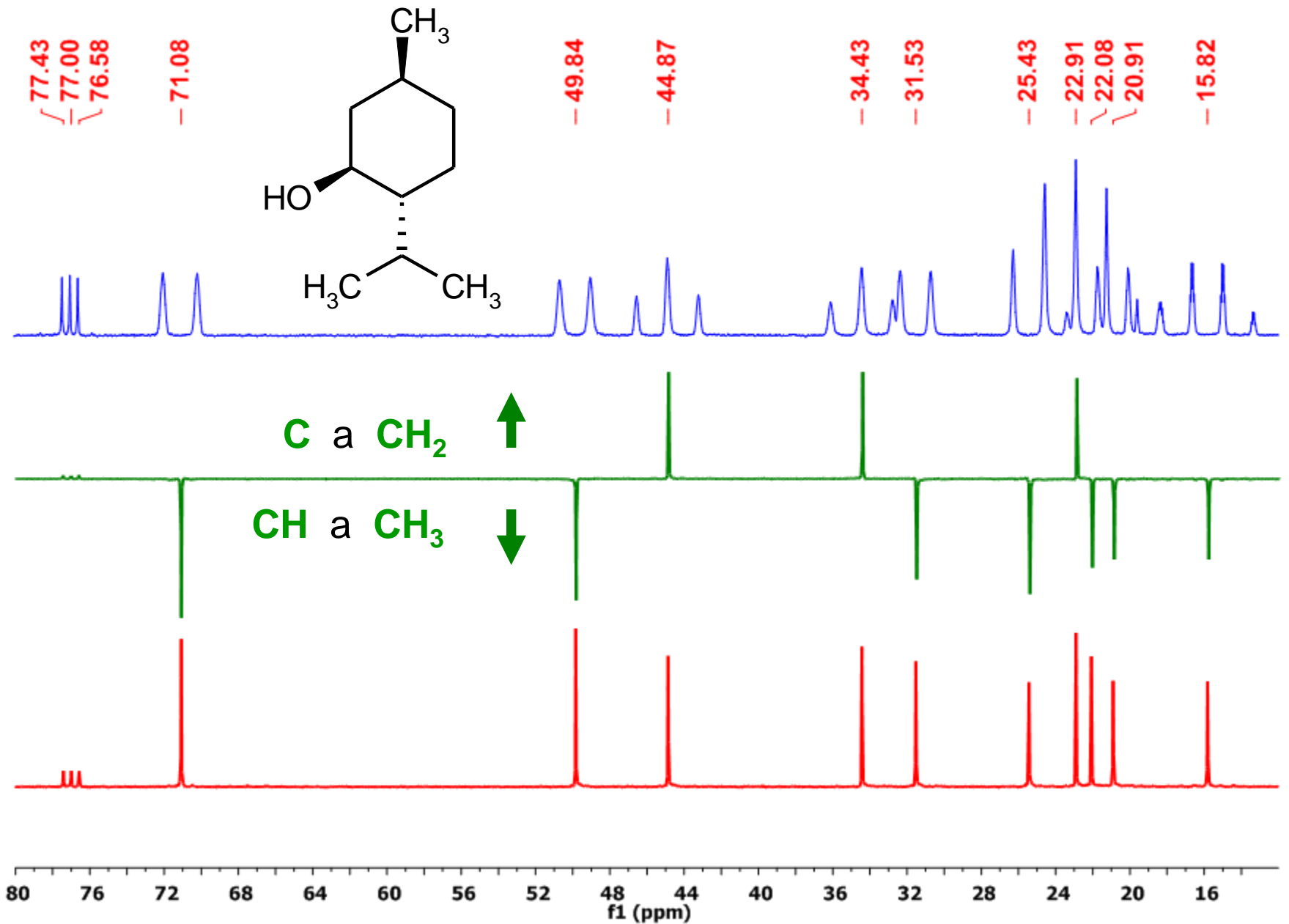
Standardně se ^{13}C NMR spektra měří s dekaplingem ^1H



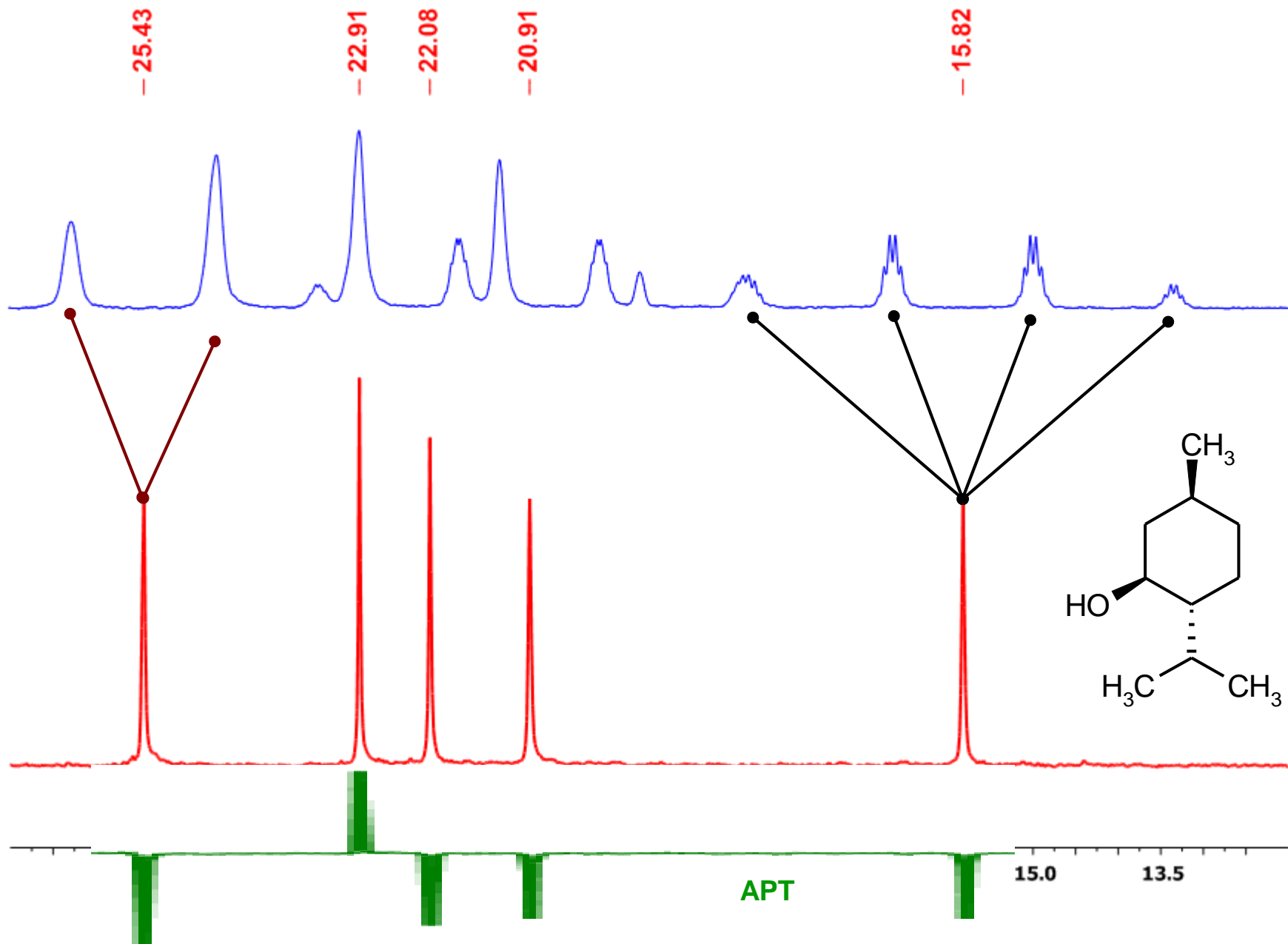
^{13}C NMR ... Multiplicita signálů



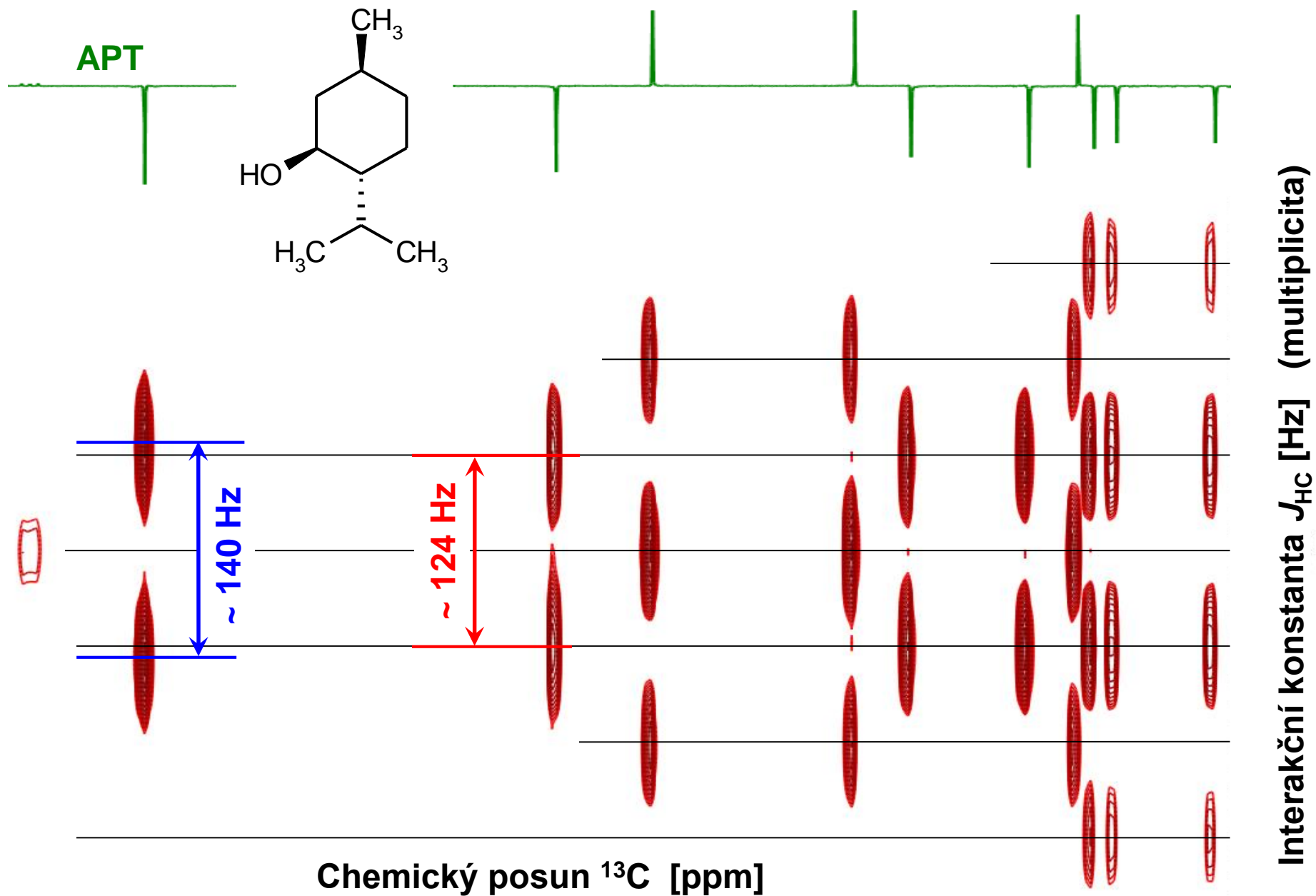
Porovnání ^{13}C , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT spekter mentholu



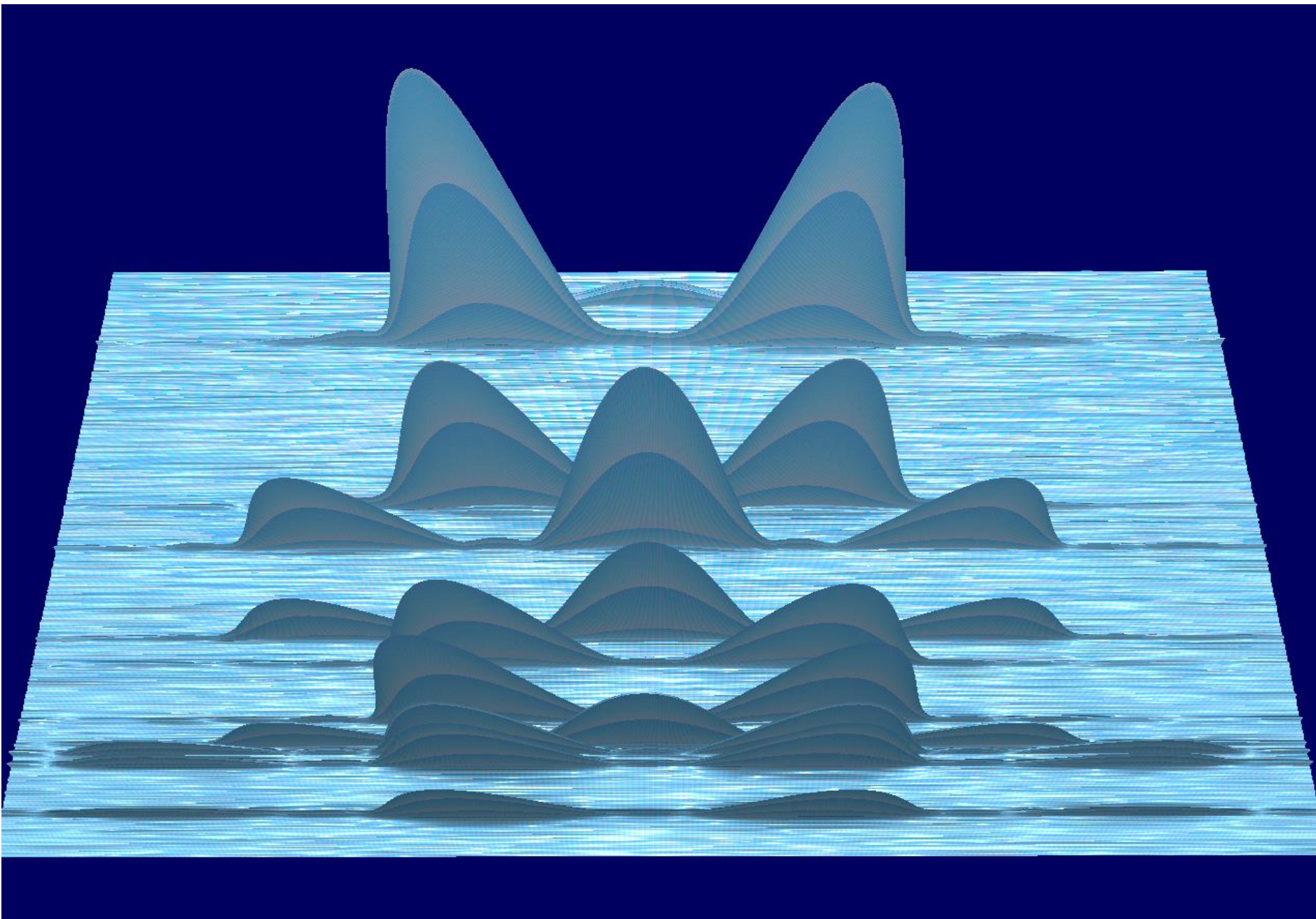
Porovnání ^{13}C , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT spekter mentholu



Heteronukleární ^{13}C - ^1H J -resolved 2D NMR spektrum

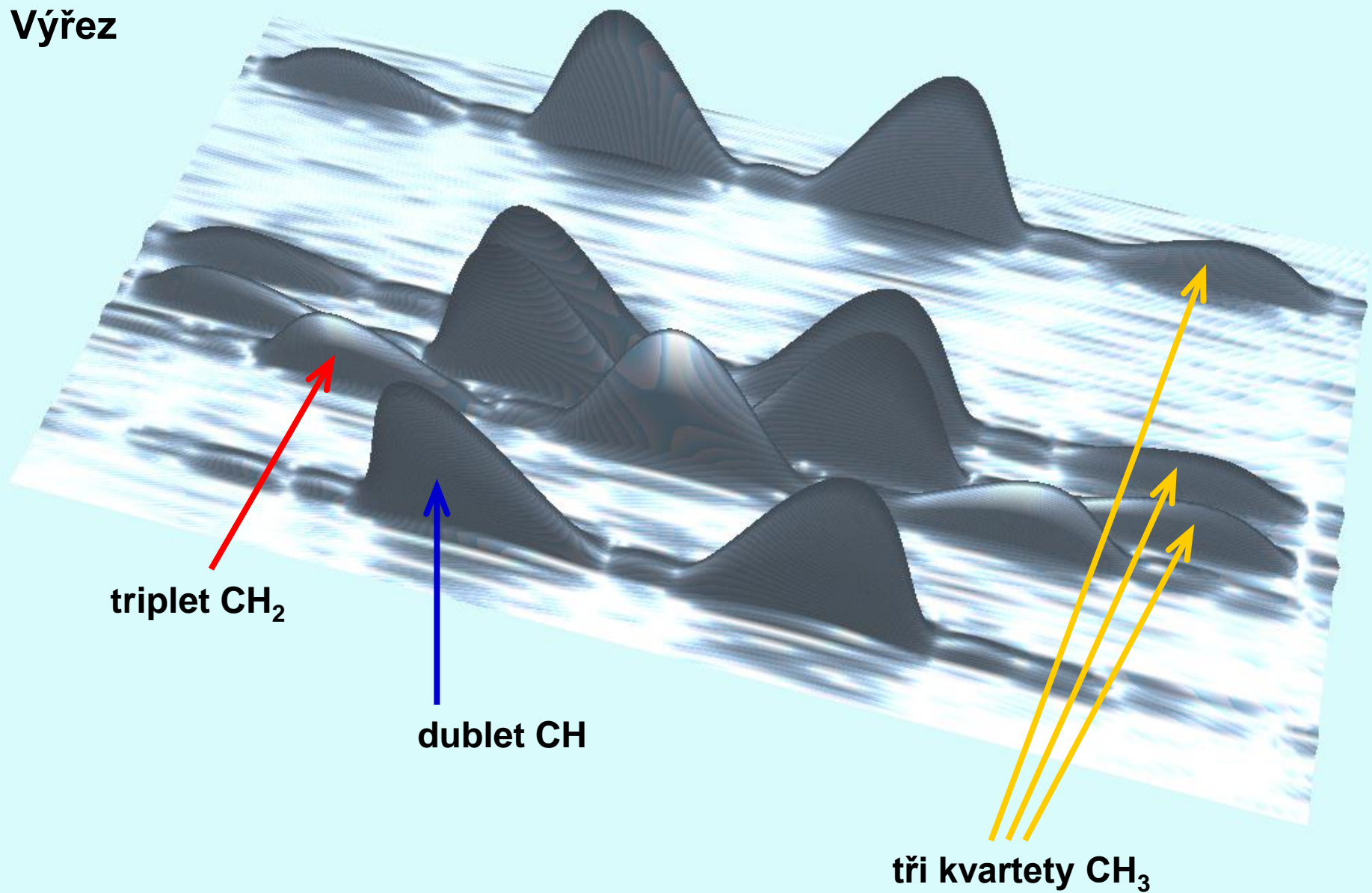


Heteronuclear ^{13}C - ^1H J -resolved 2D NMR spektrum – 3D zobrazení

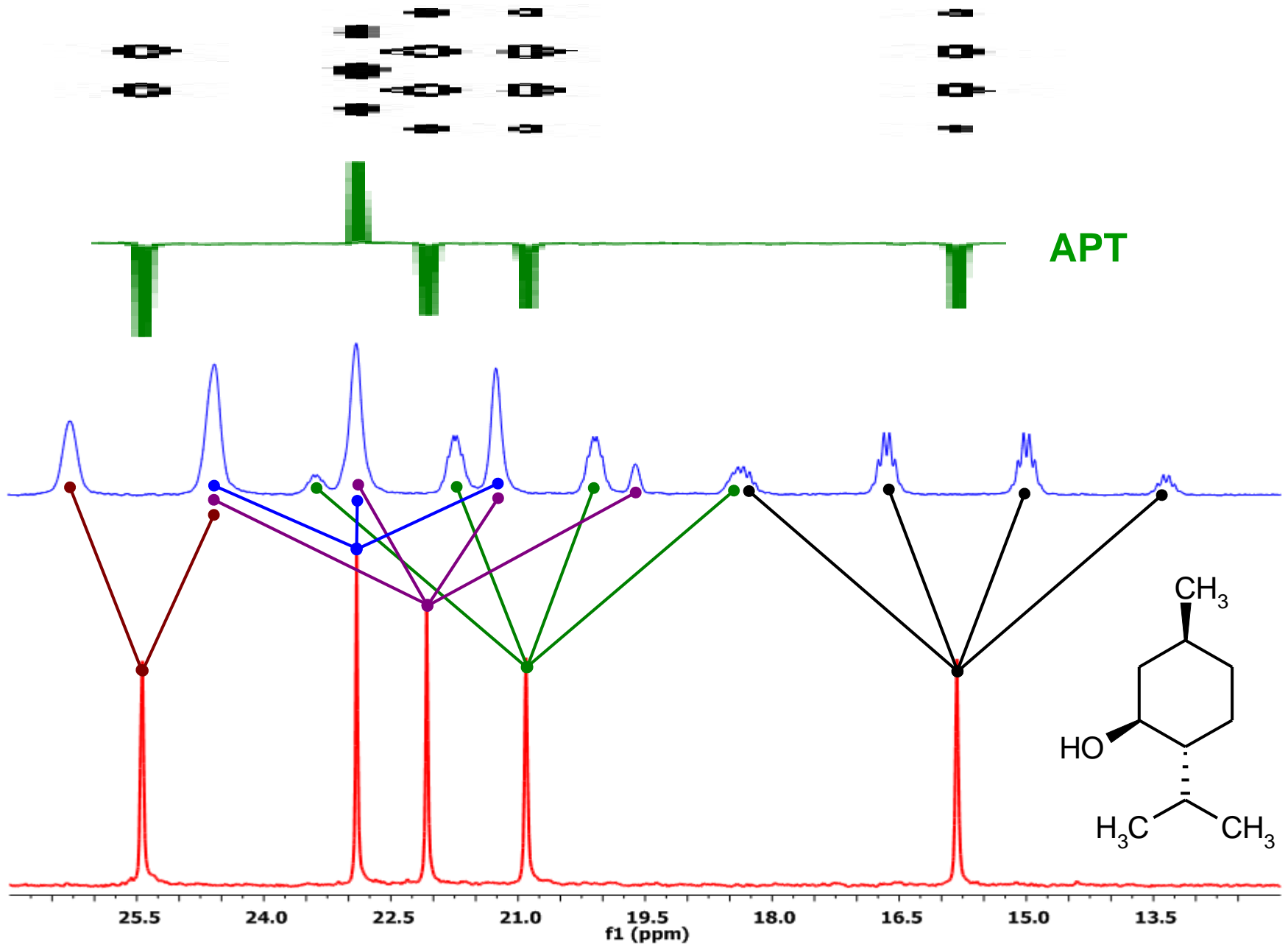


Heteronuclear ^{13}C - ^1H J -resolved 2D NMR spektrum – 3D zobrazení

Výřez



^{13}C - ^1H J -resolved, **APT**, ^{13}C , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra mentholu

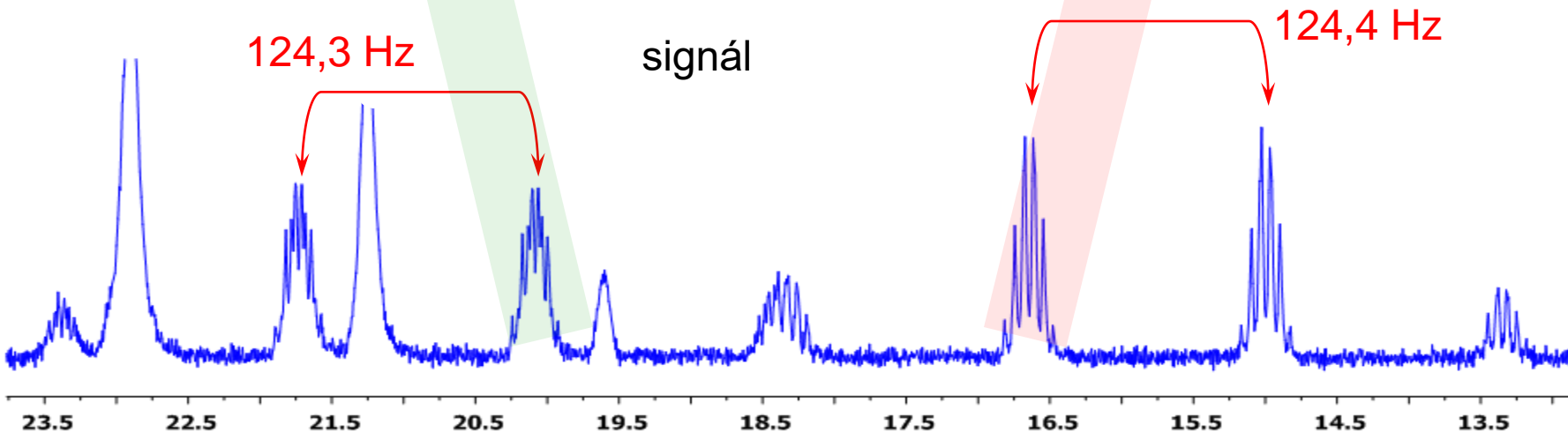
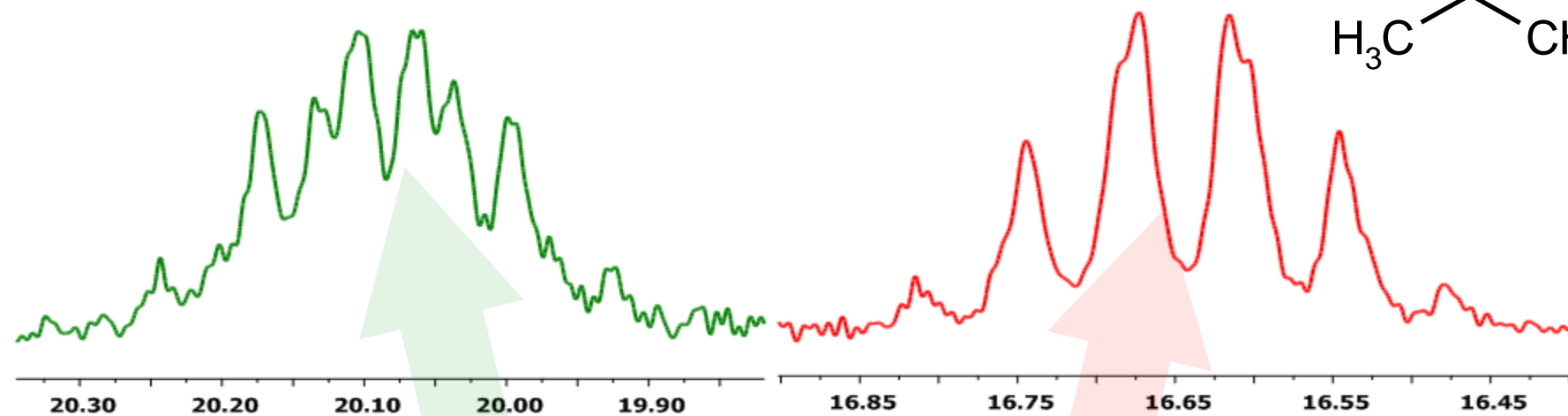
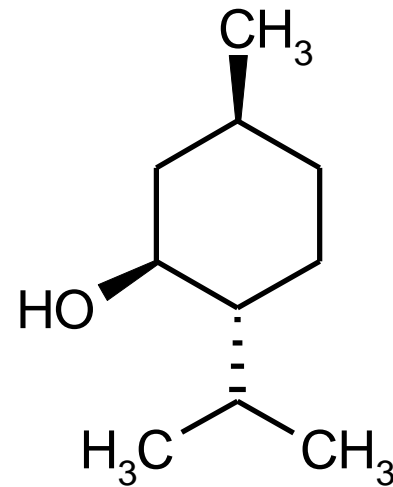


Nevýhody nedekaplovaných ^{13}C spekter

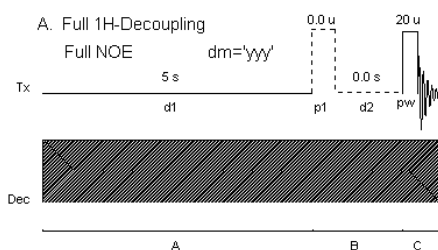
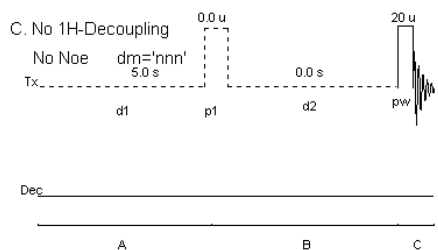
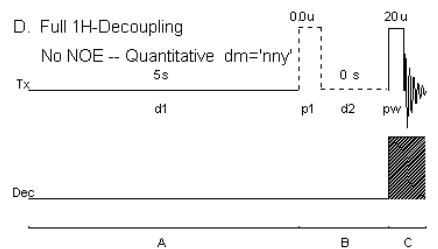
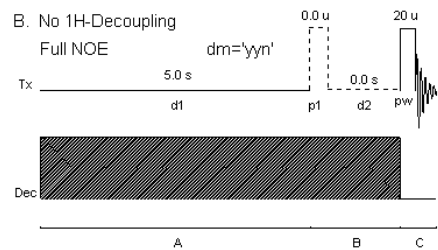
Nízká citlivost !

Často jen obtížně interpretovatelné informace

- složité multiplety, desymetrizace molekuly, spektra vyšších řádů

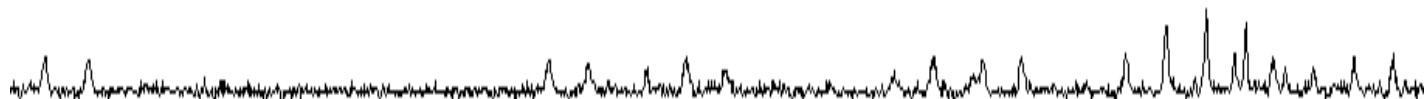


^{13}C spektra při v závislosti na provedení ^1H dekaplinku



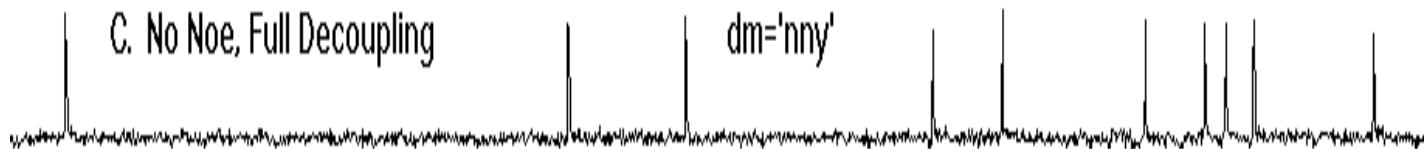
D. Full Noe, No Decoupling

$dm='yyn'$



C. No Noe, Full Decoupling

$dm='nny'$



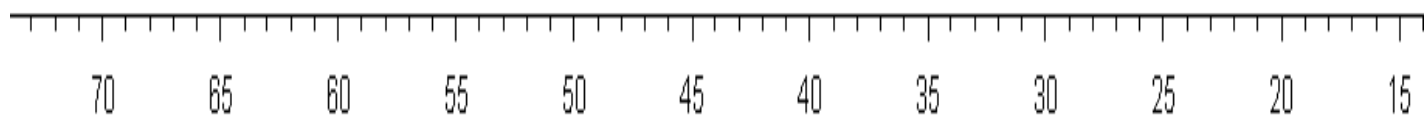
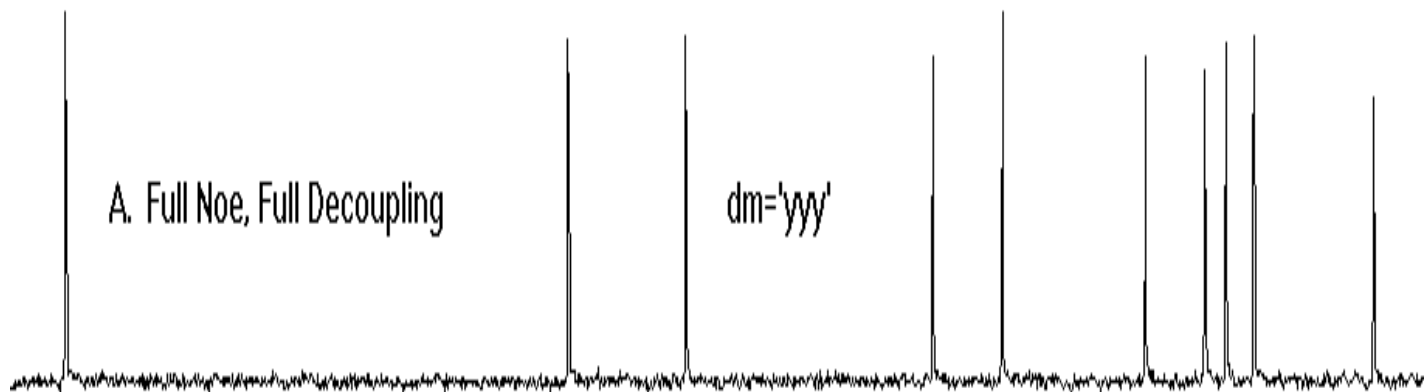
B. No Noe, No Decoupling

$dm='nnn'$

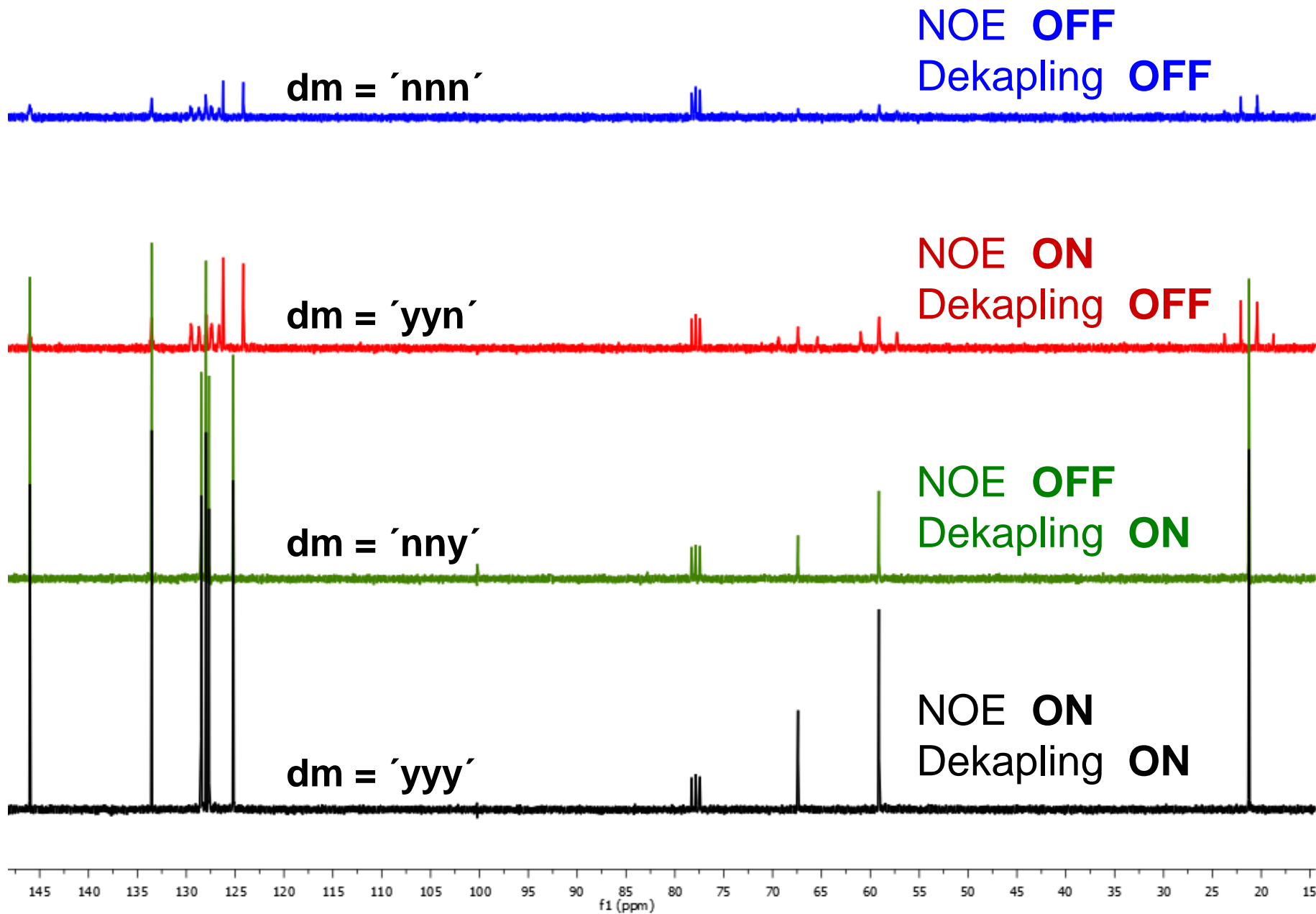


A. Full Noe, Full Decoupling

$dm='yyy'$



^{13}C spektra při v závislosti na provedení ^1H dekaplinku



Vliv počtu skenů na poměr signál-šum v NMR spektrech

Poměr signál-šum roste s odmocninou počtu skenů

$$\text{SNR} \sim nt^{1/2}$$

Čtyřikrát více skenů
= poloviční šum

Čtyřikrát více skenů
= poloviční šum

Čtyřikrát více skenů
= poloviční šum

Čtyřikrát více skenů
= poloviční šum

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spektra

Počet skenů

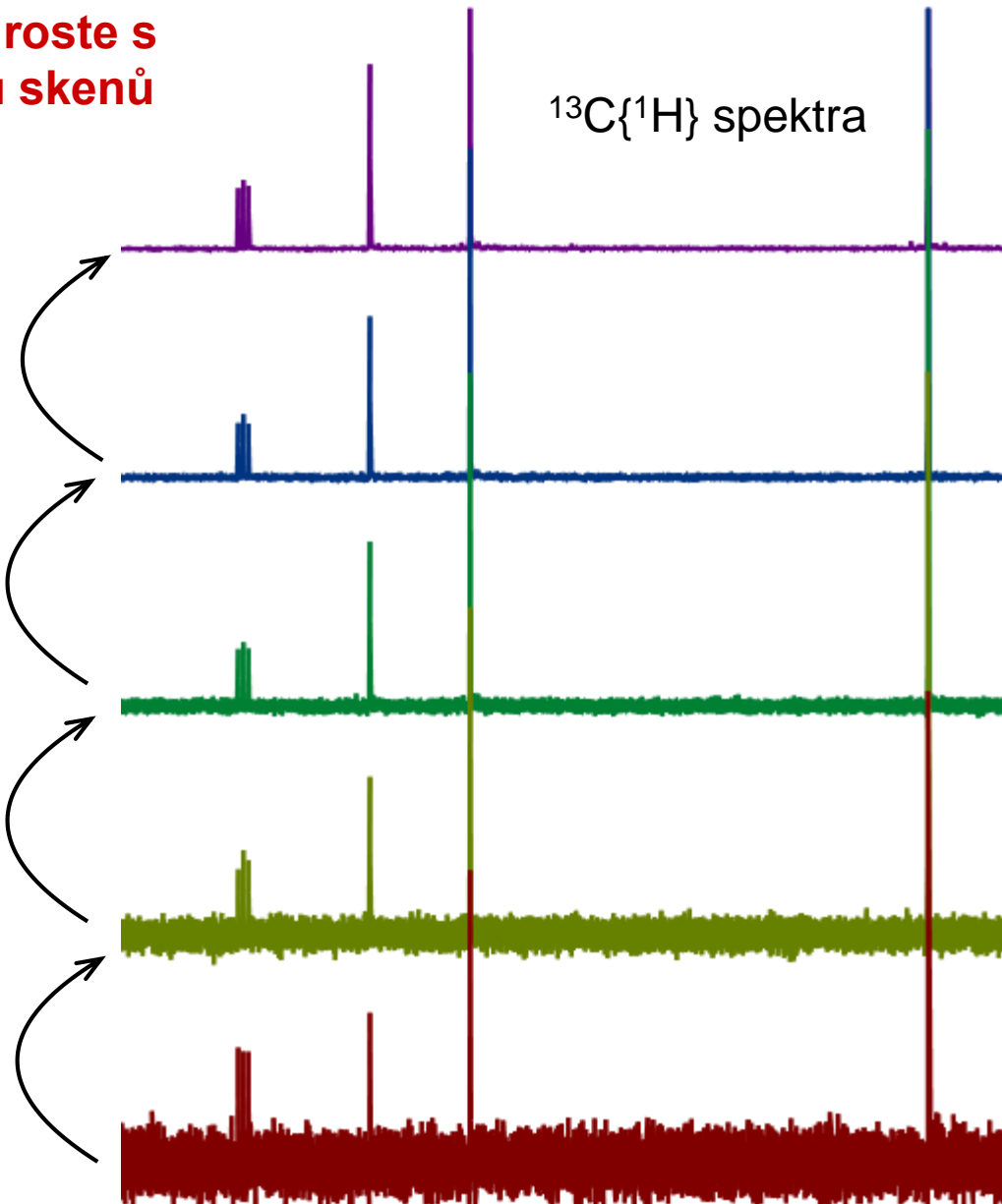
nt = 1024

nt = 256

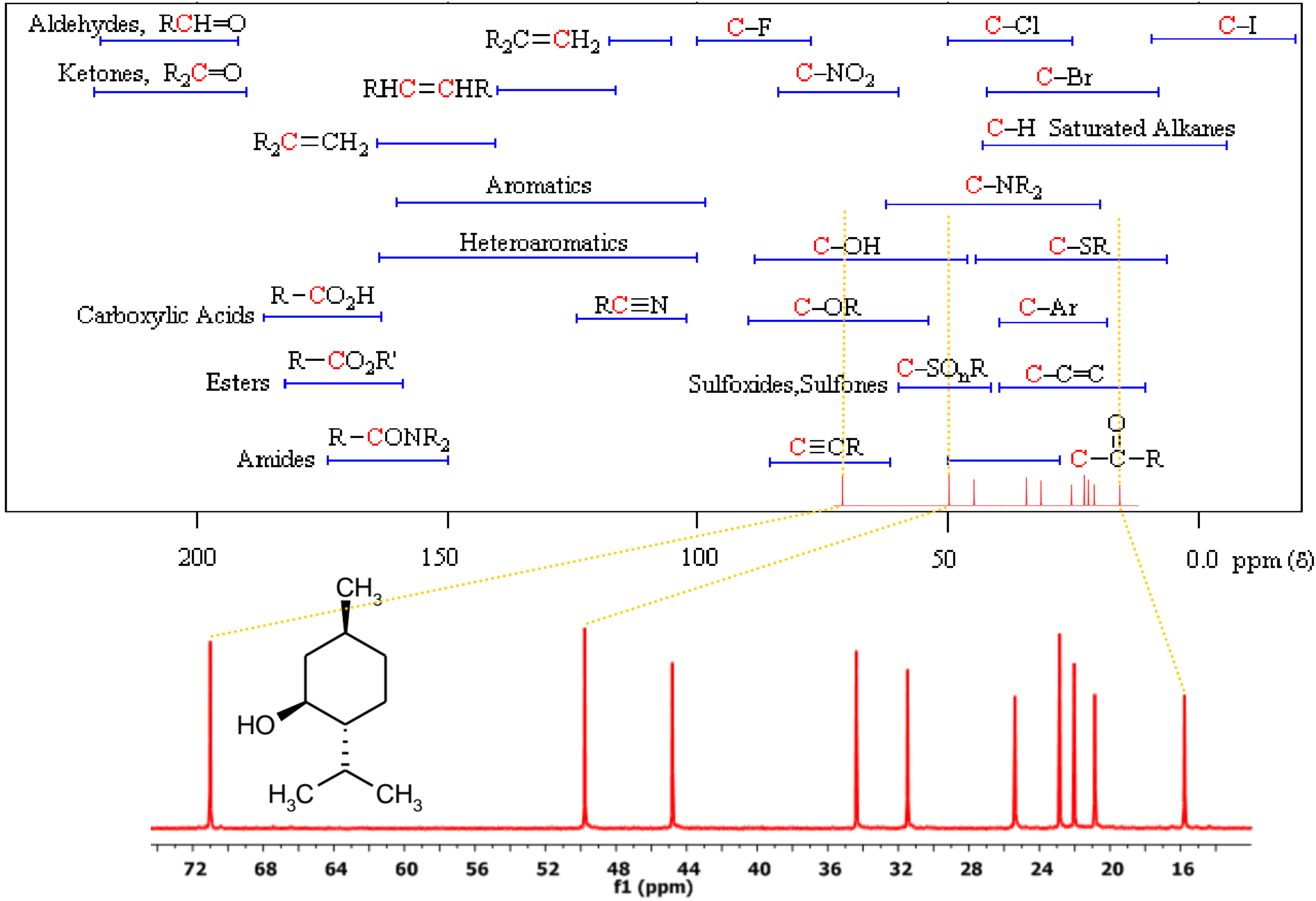
nt = 64

nt = 16

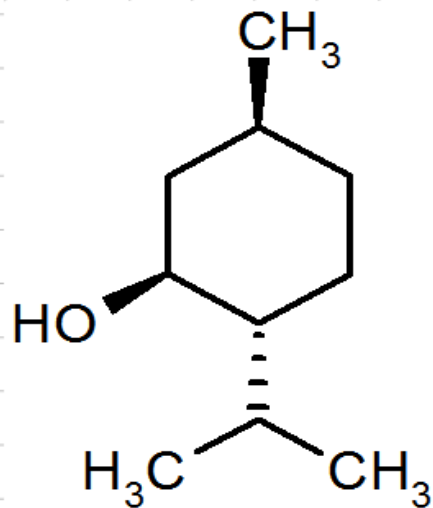
nt = 4



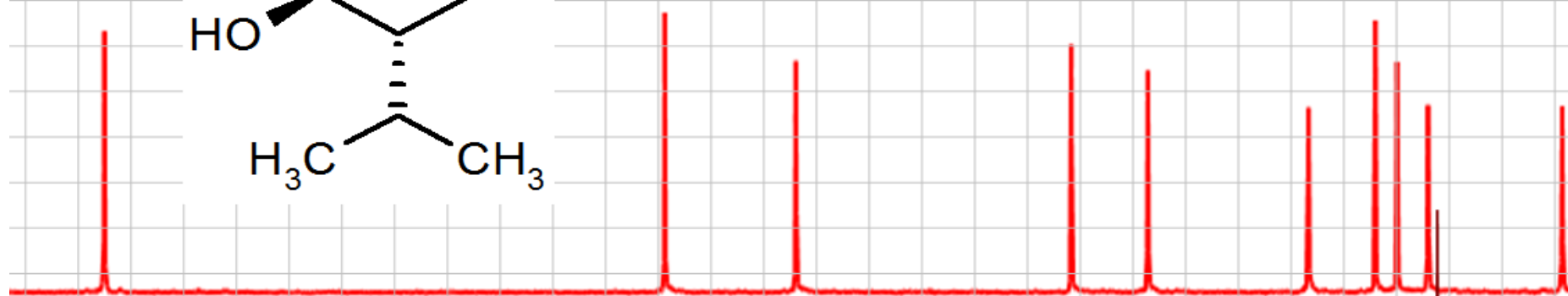
Chemické posuny ^{13}C



Predikce chemických posunů ^{13}C



experimentální spektrum



predikované spektrum

