

# Měření a interpretace NMR spekter

Bohumil Dolenský

E-mail : [dolenskb@vscht.cz](mailto:dolenskb@vscht.cz)

Telefon : (+420) 220 44 4110

Místnost : budova A, místnost A28

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

## **Stanovení struktury látky $C_6H_{11}ClO_2$ pomocí NMR spekter**

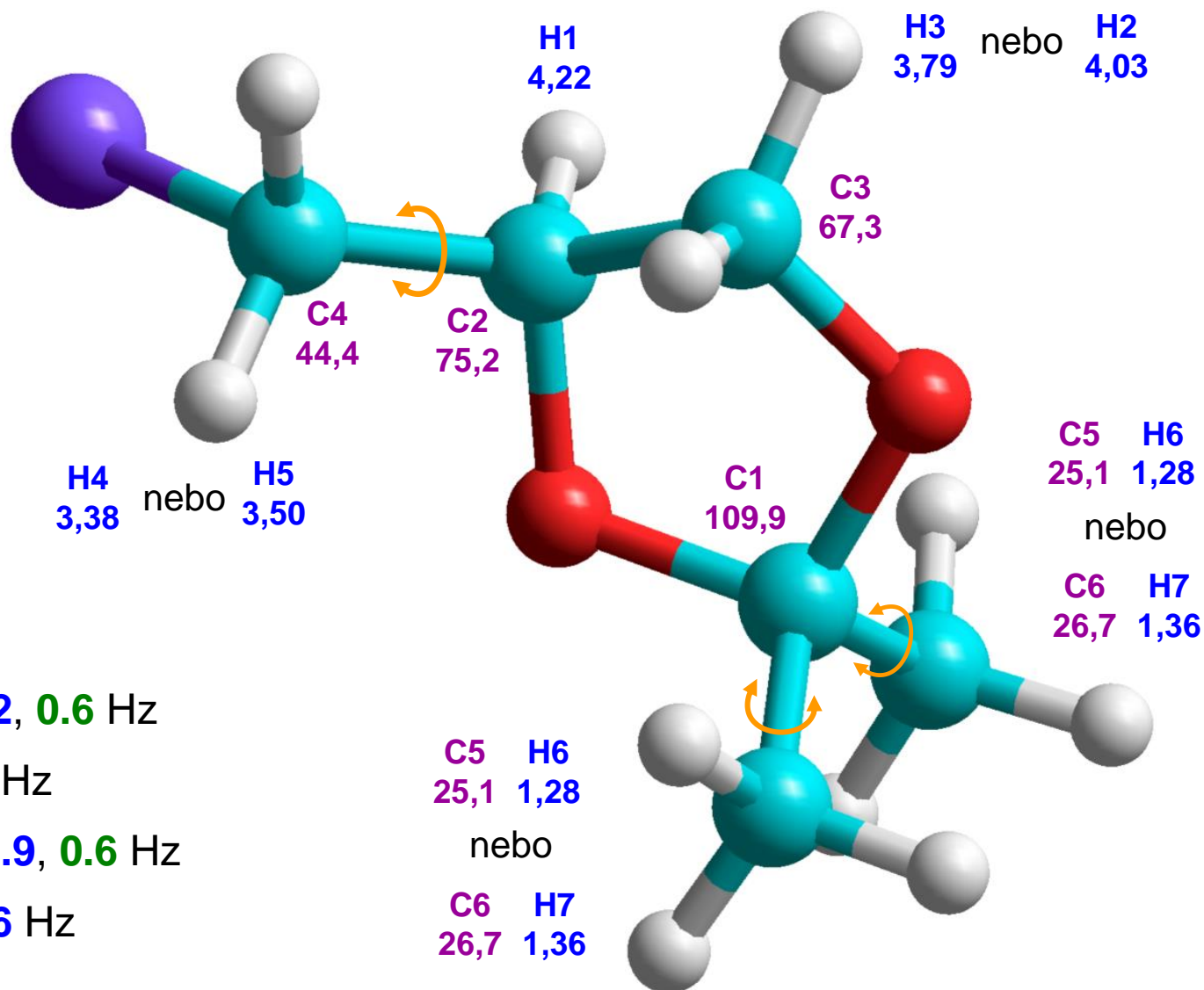
**$^1H$ - $^1H$  2D NOESY a ROESY, NOESY1D, ROESY1D**

přímá spin-spinová interakce přes prostor, vzdálenost, stereostruktura

verze 28. 1. 2022

# Molekulová struktura studované látky

geometrie *ab initio* 3-21G



H2 ddd, 8.7, 6.2, 0.6 Hz

H3 dd, 8.7, 5.1 Hz

H4 ddd, 10.9, 4.9, 0.6 Hz

H5 dd, 10.9, 7.6 Hz

C5 H6  
25,1 1,28

nebo

C6 H7  
26,7 1,36

Pro správné závěry je nezbytné studovat všechny rotamery či jiné isomery

# Interakce přes prostor – Nukleární Overhauserův Efekt

Intenzita signálů jader se mění pokud jsou v jejich blízkosti ozařovány jiná jádra

Nukleární Overhauserův efekt (NOE) je **úměrný vzdálenosti jader  $\sim 1/r^6$**

Intenzita NOE tedy vypovídá o **prostorovém** uspořádání jader

Pro jádra vzdálená více jak 5 Å (0,5 nm) je NOE neměřitelné velikosti

## Techniky měření NOE

**NOEDIF**

**NOESY1D**

**ROESY1D**

**2D NOESY**

**NOE Spectroscopy**

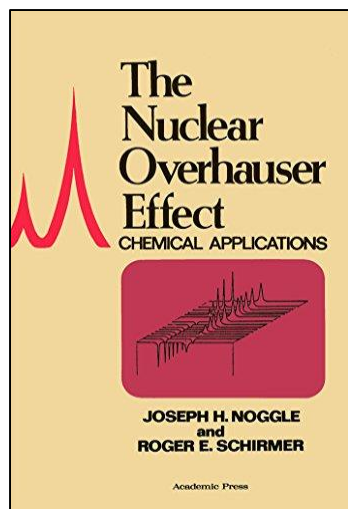
**2D ROESY**

**Rotating frame NOE Spectroscopy**

**2D HOESY**

**Heteronuclear NOE Spectroscopy**

# Knihy zabývající se výhradně Nukleárním Overhauserovým Efektem

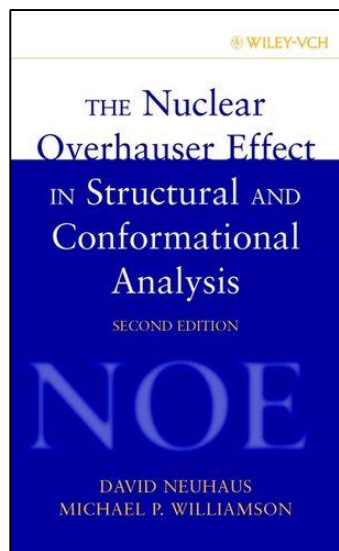


## **The Nuclear Overhauser Effect Chemical Applications**

*Joseph H. Noggle, Roger E. Schirmer*

Academic Press (1971), 259 stran

ASIN: B01DRWWHEO



## **The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis, 2nd Edition**

*D. Neuhaus, M. P. Williamson*

Wiley-VCH (1st ed. 1998, 2nd ed. 2000), 656 stran

ISBN-10: 0471246751, ISBN-13: 978-0471246756

# Homonukleárně korelovaná 2D NMR spektra

## **NOESY**                      **NOE** Spectroscop**Y**

Krospík v NOESY dokazuje interakci jader přes prostor, tj. jejich prostorovou blízkost pod ca. 5 Å, NOE může být pozitivní, negativní i nulové

## **ROESY**                      Rotating-frame **NOE** correlation **S**pectroscop**Y**

Krospík v ROESY dokazuje interakci jader přes prostor, tj. jejich prostorovou blízkost pod ca. 5 Å, ROE je vždy pozitivní

- Nežádoucí krospíky v důsledku chemické výměny jsou negativní
- Nežádoucí krospíky v důsledku interakce přes vazby nejsou sfázovatelné

## **COSY**                      **CO**relation **S**pectroscop**Y**

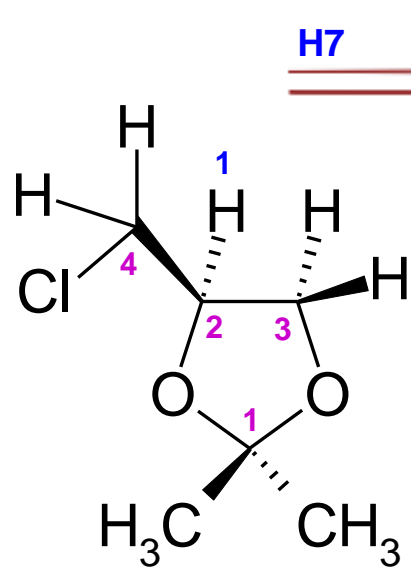
Krospík dokazuje interakci jader přes vazby s **velkou** hodnotou interakční konstanty mezi jádry ( **větší než ca. 4 Hz** ), zejména tedy  $^2J$  a  $^3J$ .

## **LR COSY**                      Long **R**ange **CO**relation **S**pectroscop**Y**

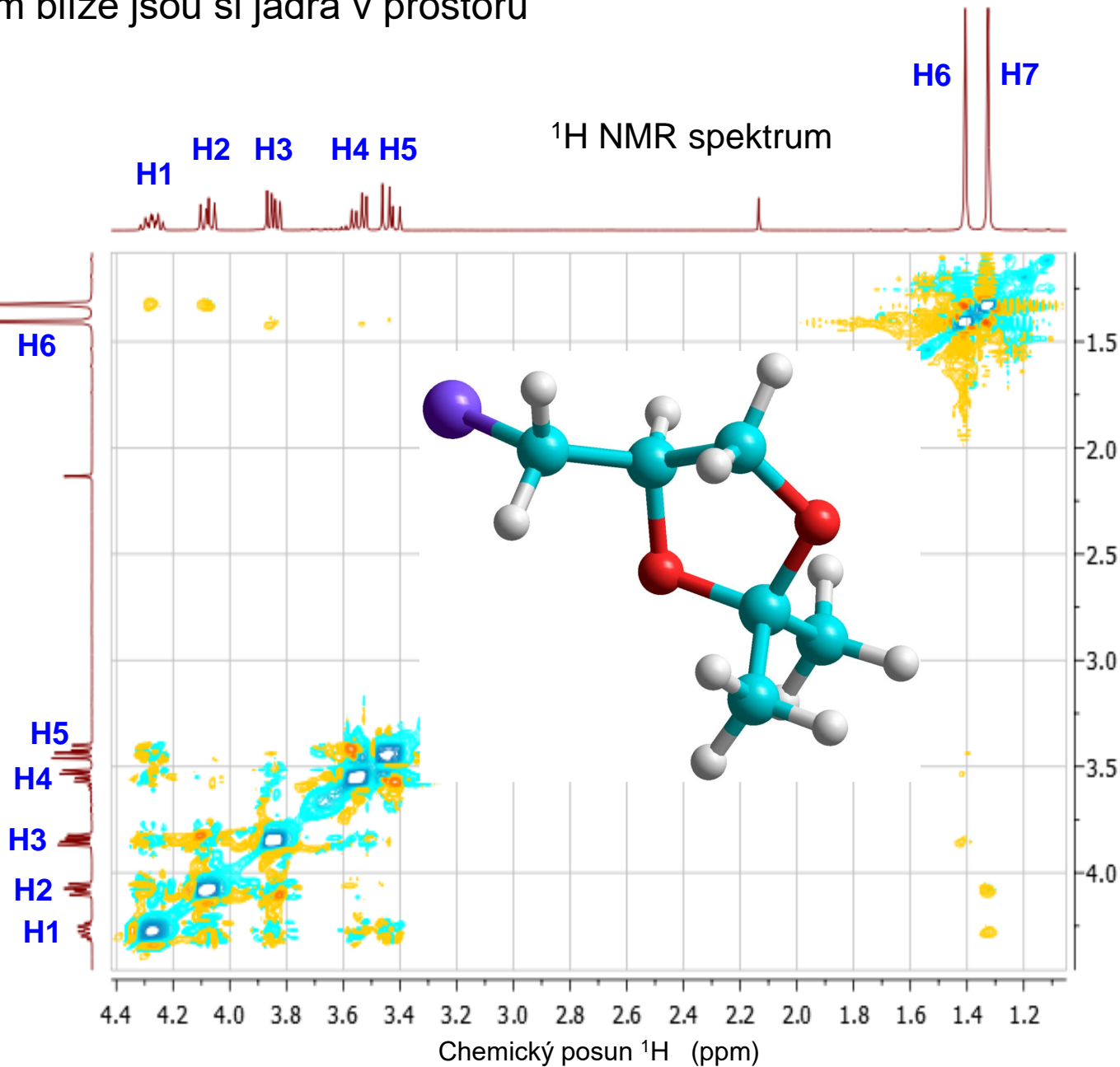
Krospík dokazuje interakci jader přes vazby s **malou** hodnotou interakční konstanty mezi jádry ( **menší než ca. 4 Hz** ), zejména tedy  $^4J$ ,  $^5J$ , ...

# 2D NOESY

Čím intenzivnější krospektrum, tím silnější NOE, tím blíže jsou si jádra v prostoru

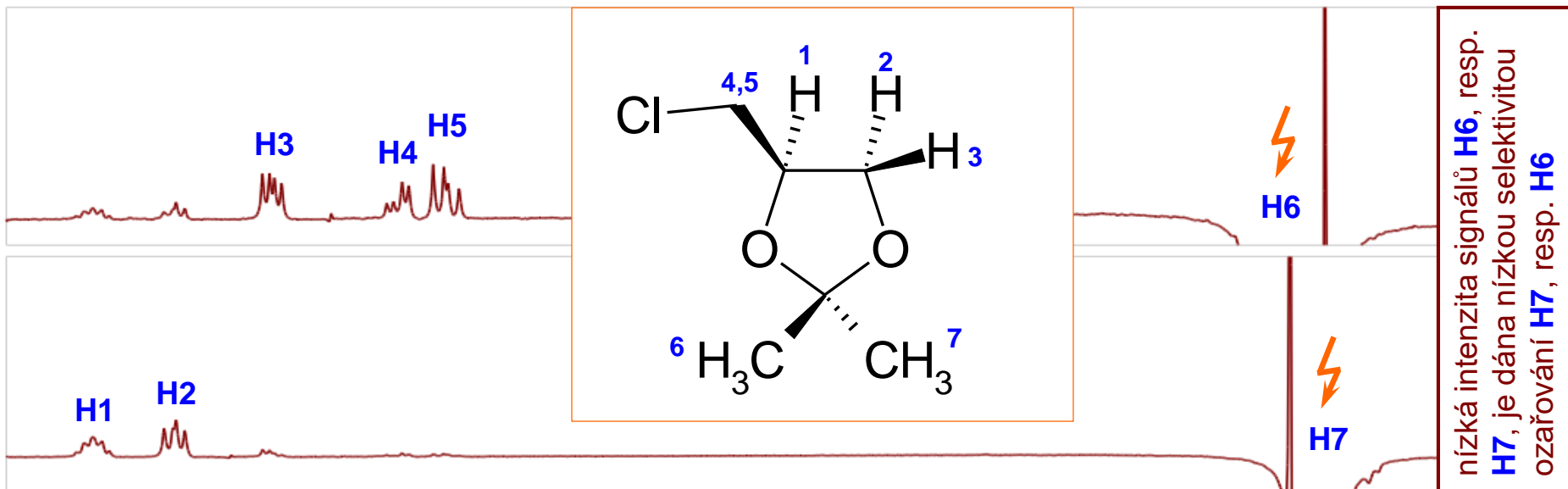


<sup>1</sup>H NMR spektrum

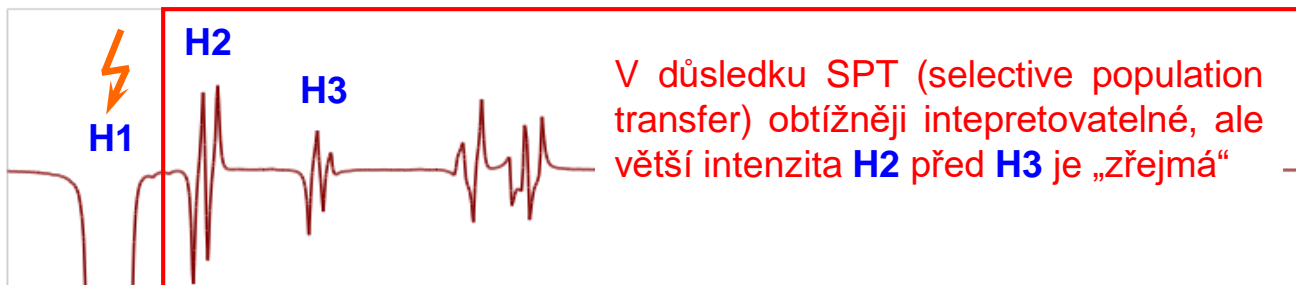


# NOESY1D

Intenzita pozitivních signálů NOE je úměrná vzdálenosti ( $\sim 1/r^6$ ) těchto atomů od atomů ozařovaných (negativní signál), NOE je měřitelné do ca. 5 Å (0,5 nm)

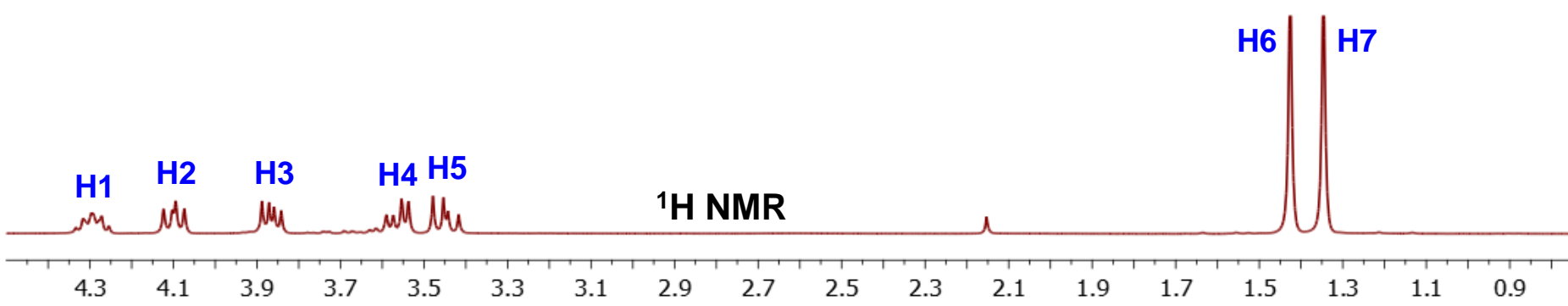


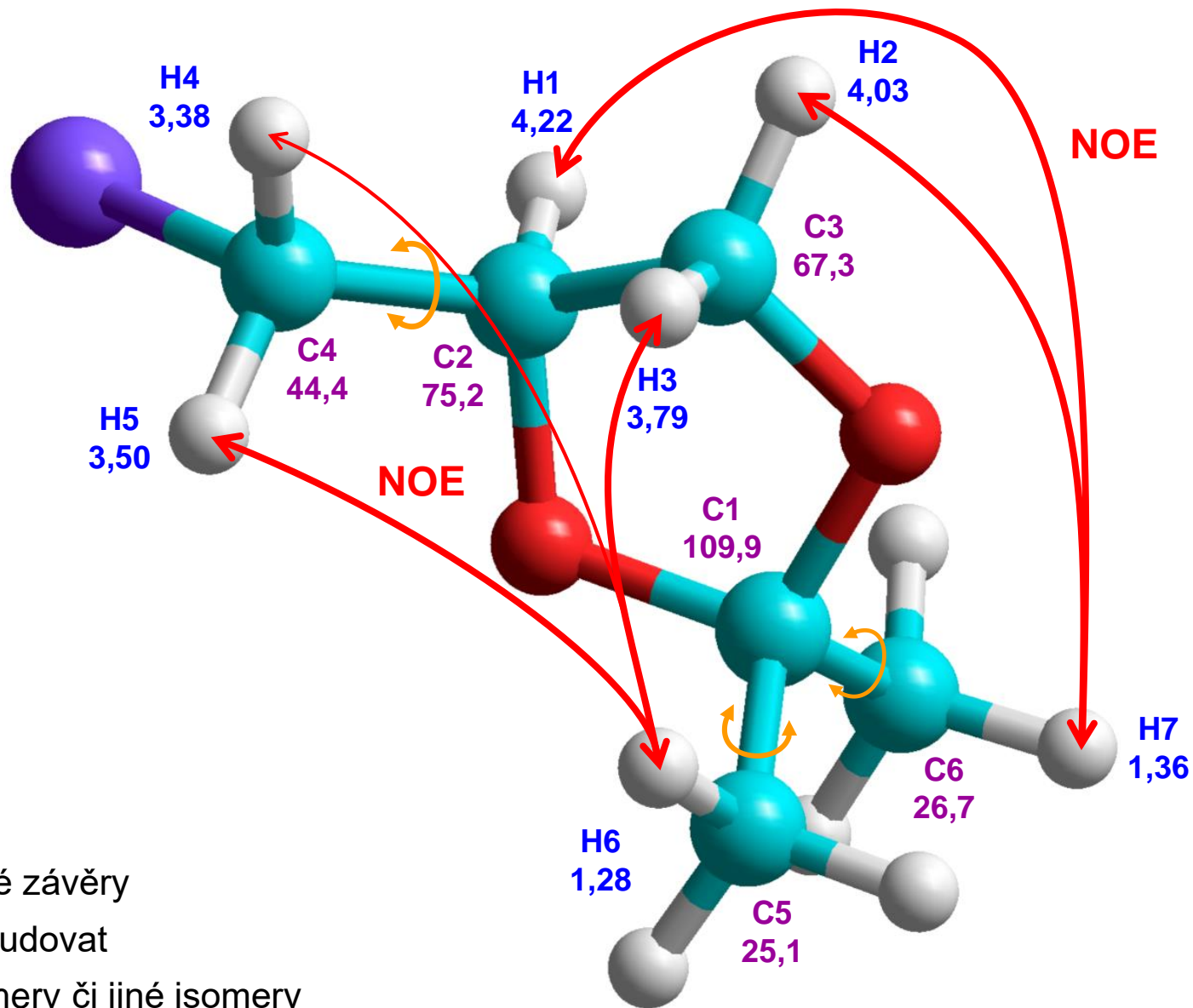
nízká intenzita signálů **H6**, resp. **H7**, je dána nízkou selektivitou ozařování **H7**, resp. **H6**



V důsledku SPT (selective population transfer) obtížněji interpretovatelné, ale větší intenzita **H2** před **H3** je „zřejmá“

$$r_{H1-H6} > r_{H1-H7}$$





Pro věrohodné závěry  
je nezbytné studovat  
všechny rotamery či jiné isomery

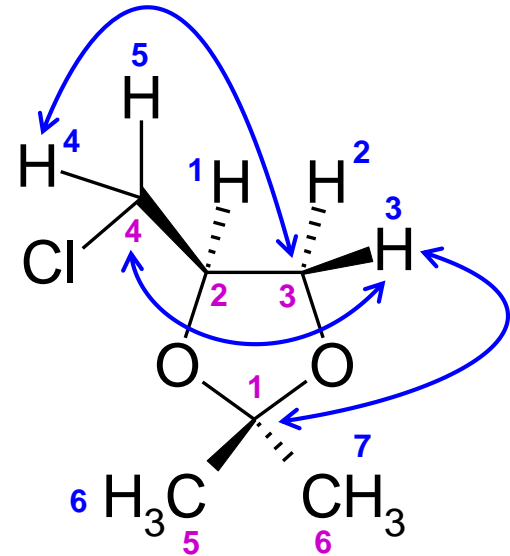
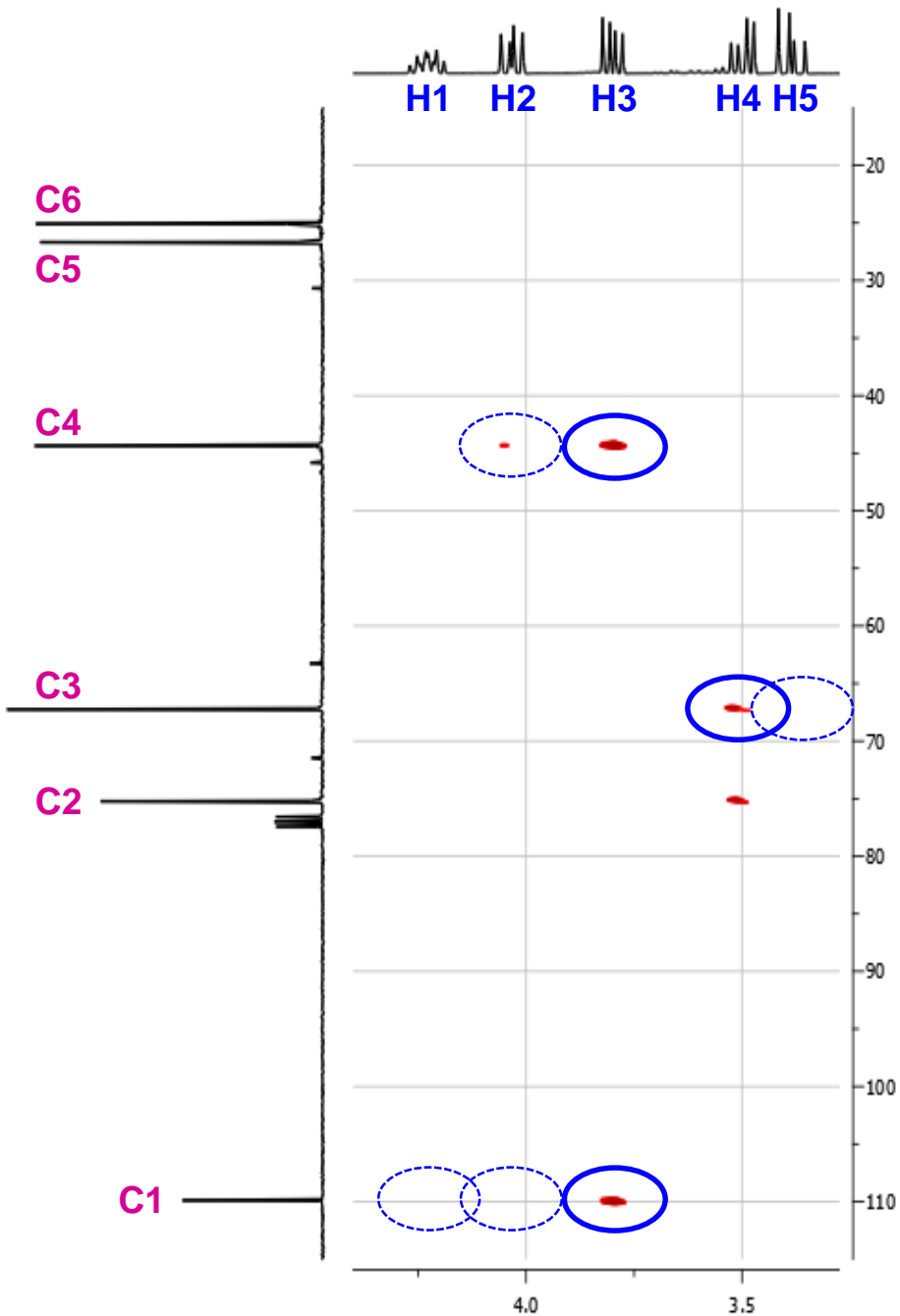


# $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ gHMBC 2D NMR

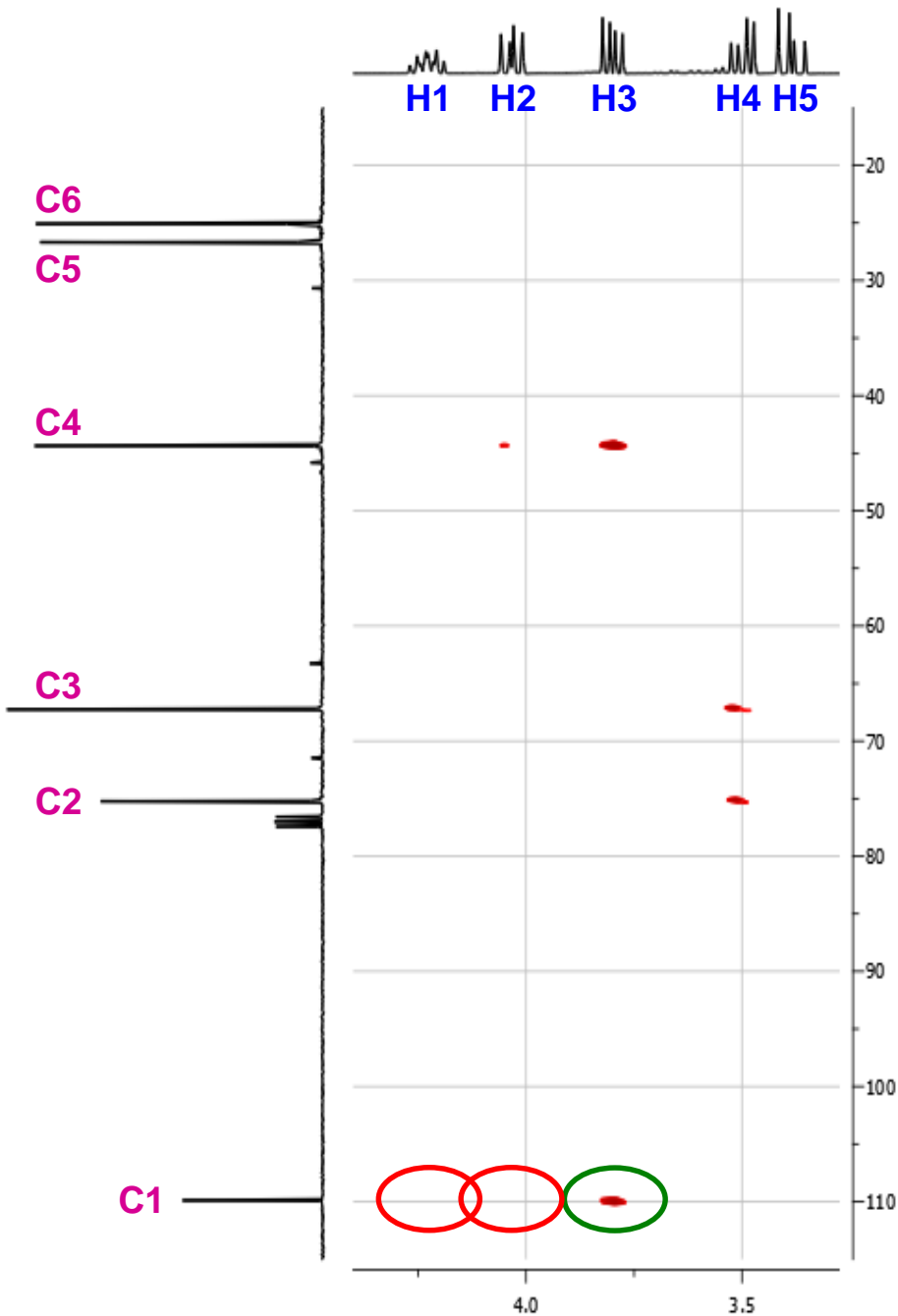
$^3J_{\text{HC}}$  jsou silně závislé  
na dihedrálním úhlu

$$^3J_{\text{HC}}(180^\circ) > ^3J_{\text{HC}}(0^\circ) \gg ^3J_{\text{HC}}(90^\circ) \approx 0 \text{ Hz}$$

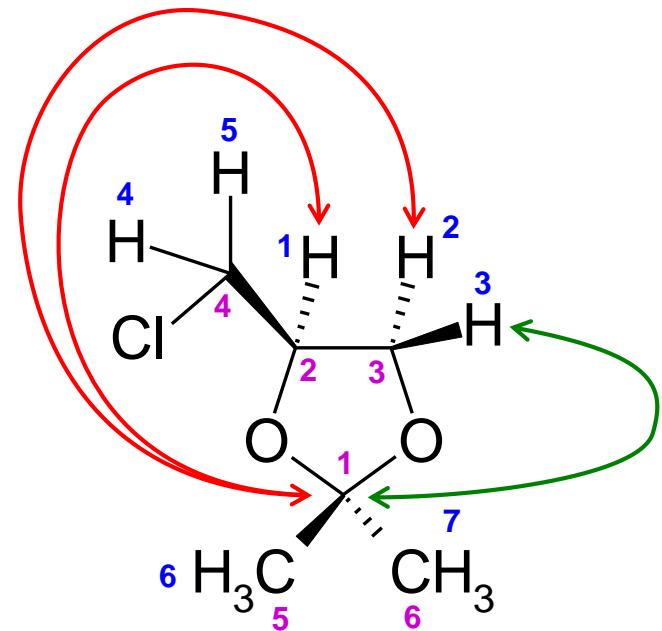
Toho lze využít pro studium  
geometrie molekuly



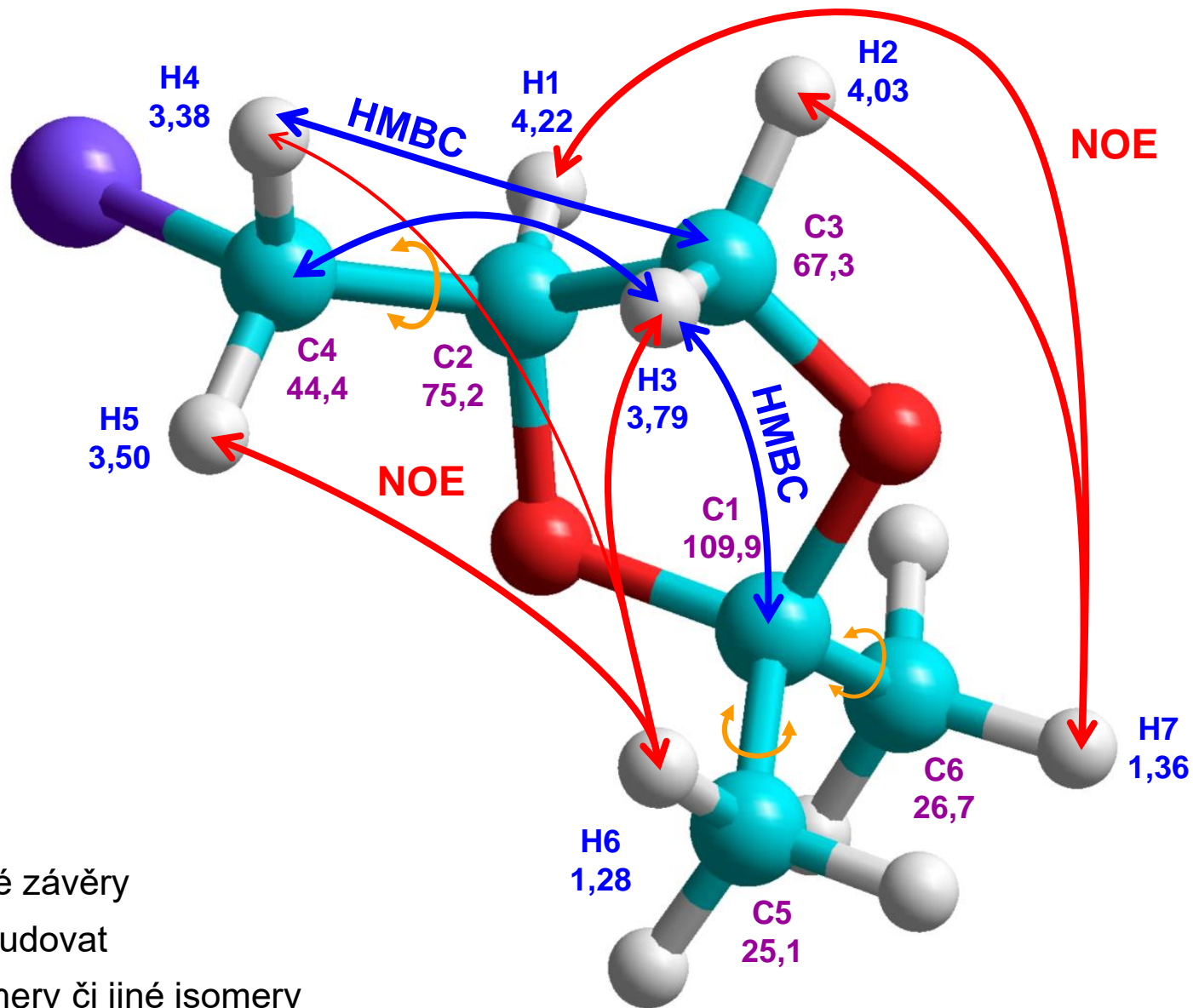
# $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ gHMBC 2D NMR



Není pozorován krospek v HMBC  
→ malá interakční konstanta  
→ podobné dihedralní úhly  $\sim 90^\circ$



Je pozorován krospek v HMBC  
→ velká interakční konstanta  
→ odlišný dihedralní úhel **C1--H2/H3**



Pro věrohodné závěry  
je nezbytné studovat  
všechny rotamery či jiné isomery

# Přiřazení signálů

geometrie *ab initio* 3-21G

