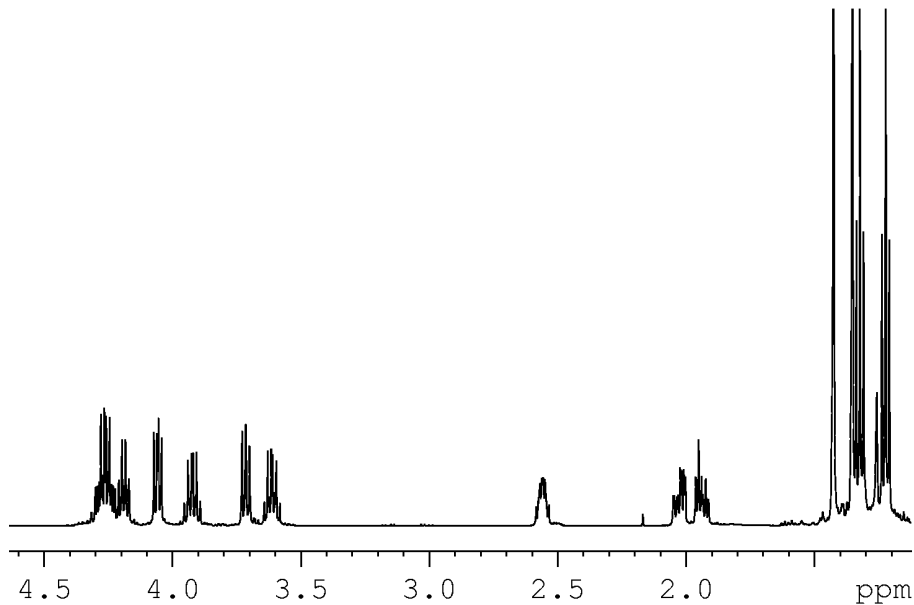


LEKCE 6

Interpretace NMR spekter

- využití základních NMR parametrů pro přiřazení ^1H NMR spekter.



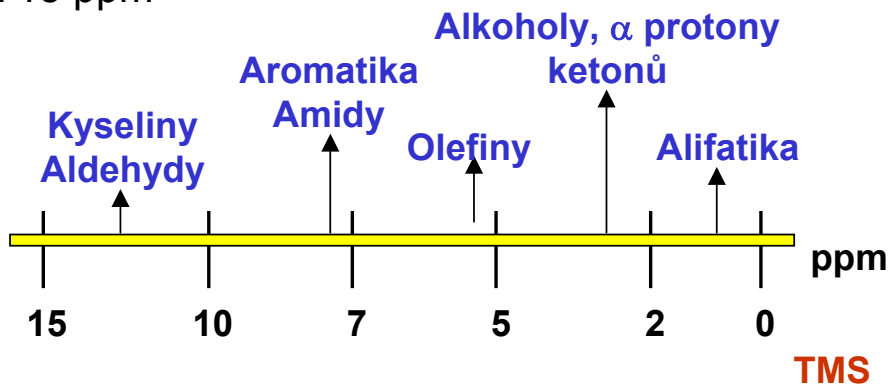
Interpretace ^1H NMR spekter

Základní parametry, které je možné získat interpretací NMR spekter:

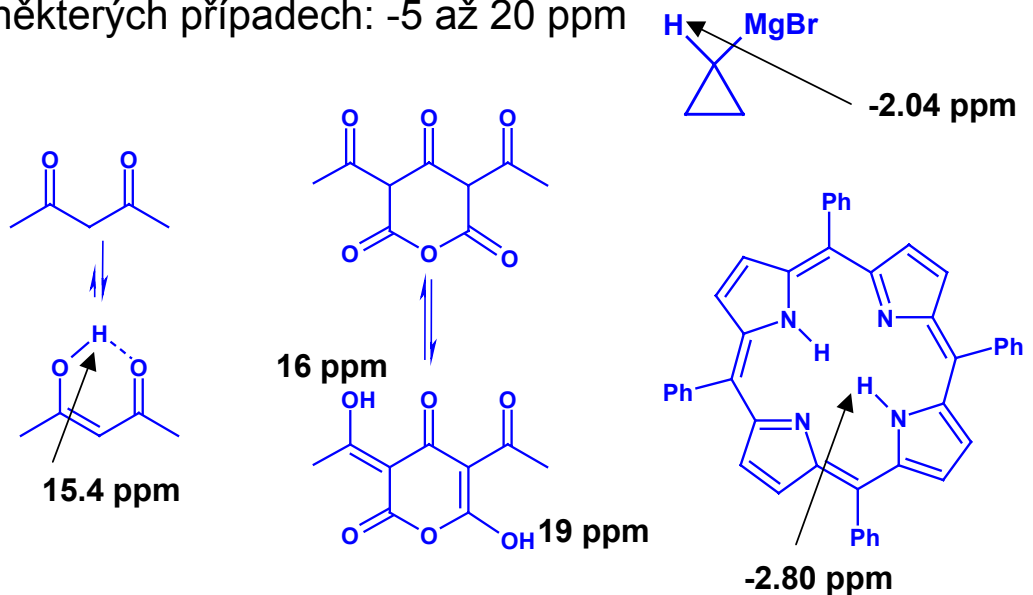
- počet signálů ve spektru
- integrální intenzita (intenzita pásů závisí na počtu jader)
- chemický posun (polohy pásů závisí na chemickém okolí)
- multiplicita (pásky mají jemnou strukturu díky přítomnosti sousedních jader)

Chemický posun ^1H spekter

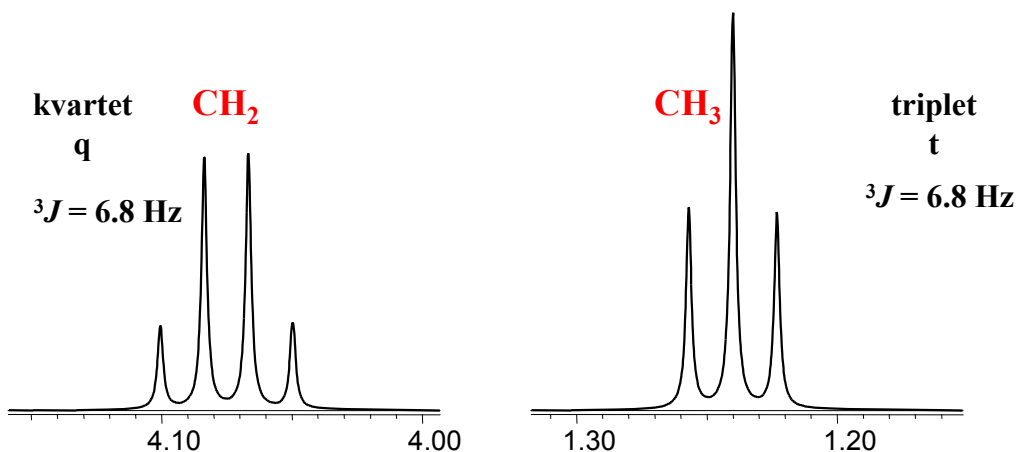
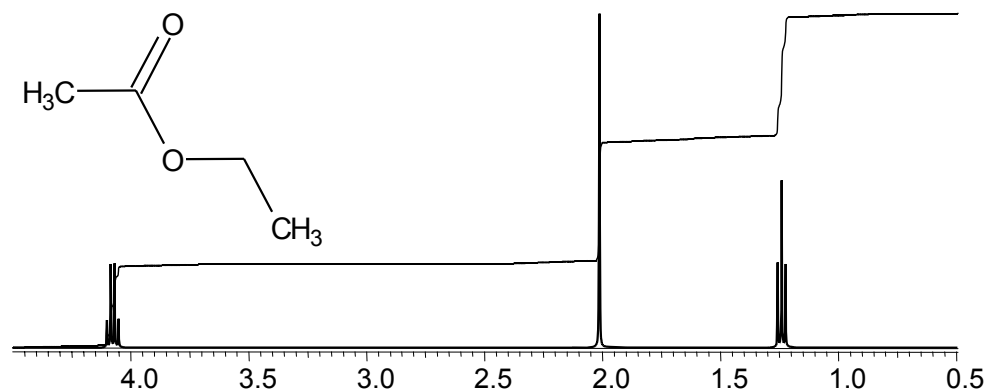
- 0 až 15 ppm



- v některých případech: -5 až 20 ppm

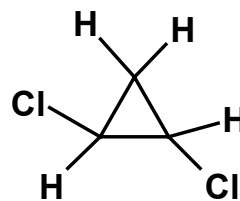
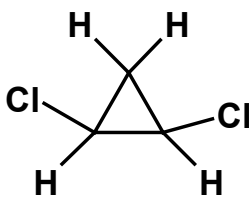
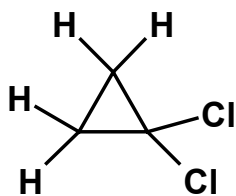
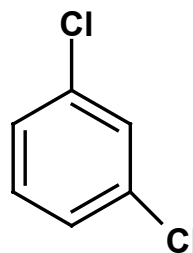
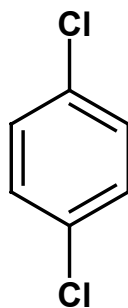
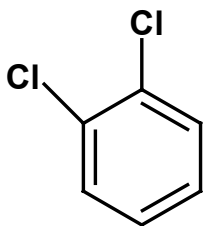
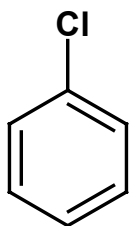
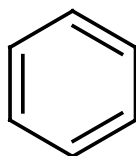
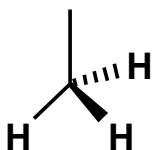


Interpretace ^1H NMR spekter - základní parametry



- počet signálů ve spektru
- integrální intenzita
- chemický posun
 - polohy pásů závisí na chemickém okolí, methylen v sousedství elektronegativního kyslíku, $\delta \approx 4$ ppm (v $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$, $\delta \approx 2$ ppm)
- multiplicita
 - spektrum 1. řádu: $\Delta\nu \gg J$, AX systém
 - methylen vidí 4 různé stavy methylu - kvartet
 - methyl vidí 3 různé stavy methylenů - triplet
 - počet složek multipletu pro $l = 1/2$: $n+1$, n je počet interagujících jader v sousedním multipletu
 - vzdálenost složek multipletu v Hz - interakční konstanta J
 - střed multipletu - hodnota chemického posunu δ

Počet signálů ve spektru - zjištění počtu ekvivalentních jader



Chemická a magnetická ekvivalence

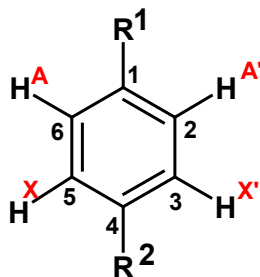
Chemická ekvivalence:

Dvě jádra jsou chemicky ekvivalentní, jestliže je možné je zaměnit operací symetrie (tzn. mají stejné chemické okolí, stejnou rezonanční frekvenci).

Magnetická ekvivalence:

Dvě jádra jsou magneticky ekvivalentní, jestliže

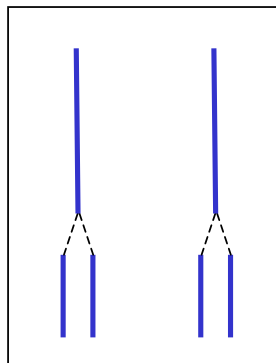
- jsou chemicky ekvivalentní a
- mají identické interakční konstanty se všemi dalšími jádry v molekule (nebo nejsou v molekule žádná další magneticky aktivní jádra)



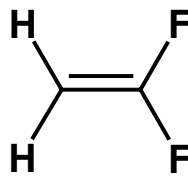
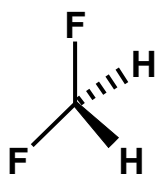
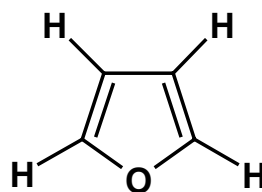
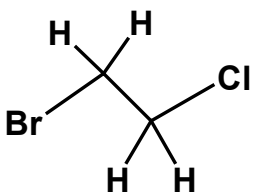
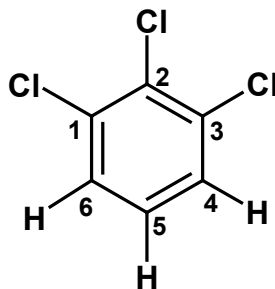
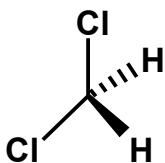
H-2, H-6
chemicky ekvivalentní
magneticky neekvivalentní

$${}^3J(2, 3) \neq {}^5J(6, 3)$$

$${}^3J(6, 5) \neq {}^5J(2, 5)$$



Chemická a magnetická ekvivalence ???



Nepřímá spin - spinová interakce

- interakční konstanty poskytují cenné informace o struktuře, protože jsou velmi citlivé ke strukturním změnám
- faktory ovlivňující interakční konstanty: hybridizace, vazebné a dihedralní úhly, délka vazby, přítomnost sousedních π vazeb, efekt substituentů atd.
- ve spektru odečítáme jen absolutní hodnoty

	J(H,H) [Hz]	znaménko	J(C,H) [Hz]	znaménko
1J			125 - 250	+
2J	0 - 30	-	-10 až 20	+/-
3J	0 - 18	+	1 - 10	+
^{3+n}J	0 - 3	+/-	<1	+/-

$^1J(C,H)$

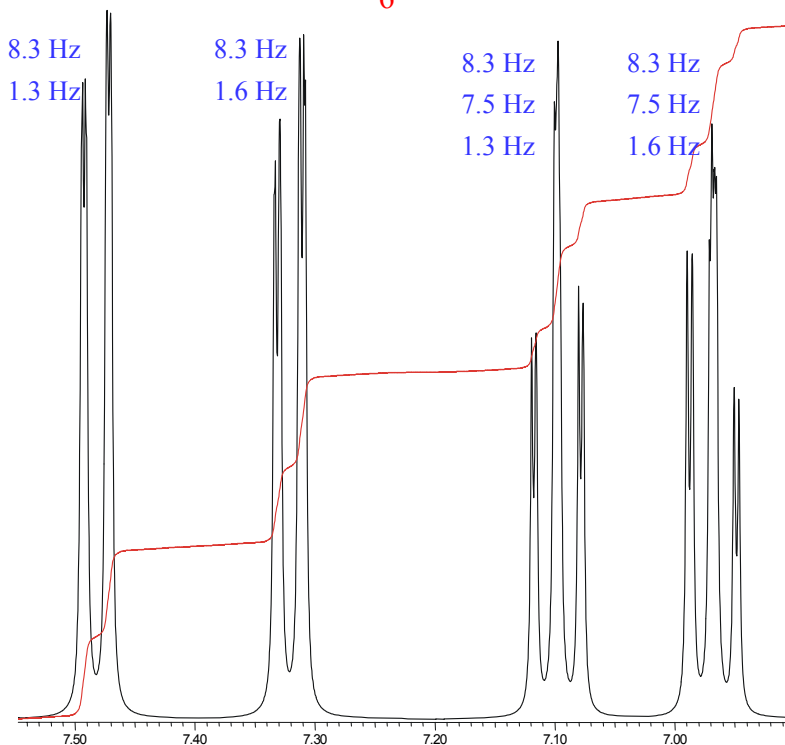
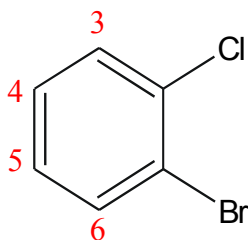
- přenos polarizace: experimenty HMQC nebo HSQC využívají přenosu polarizace přes $^1J(C,H)$
- závislost na hybridizaci (s-frakci)

	ethan	ethylen	acetylen
$^1J(C,H)$ [Hz]	124.9	156.4	249.0
hybridizace	sp^3	sp^2	sp
s-frakce	0.25	0.33	0.5

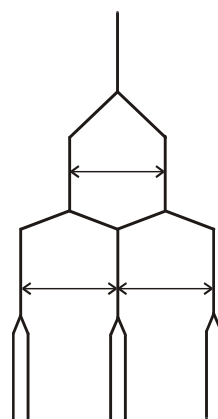
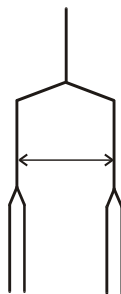
$^3J(H,H)$, $^3J(C,H)$

- strukturní informace: závislost na dihedralním úhlu (Karplusova rovnice)

Analýza spin-spinových interakcí: o - substituovaný aromatický systém

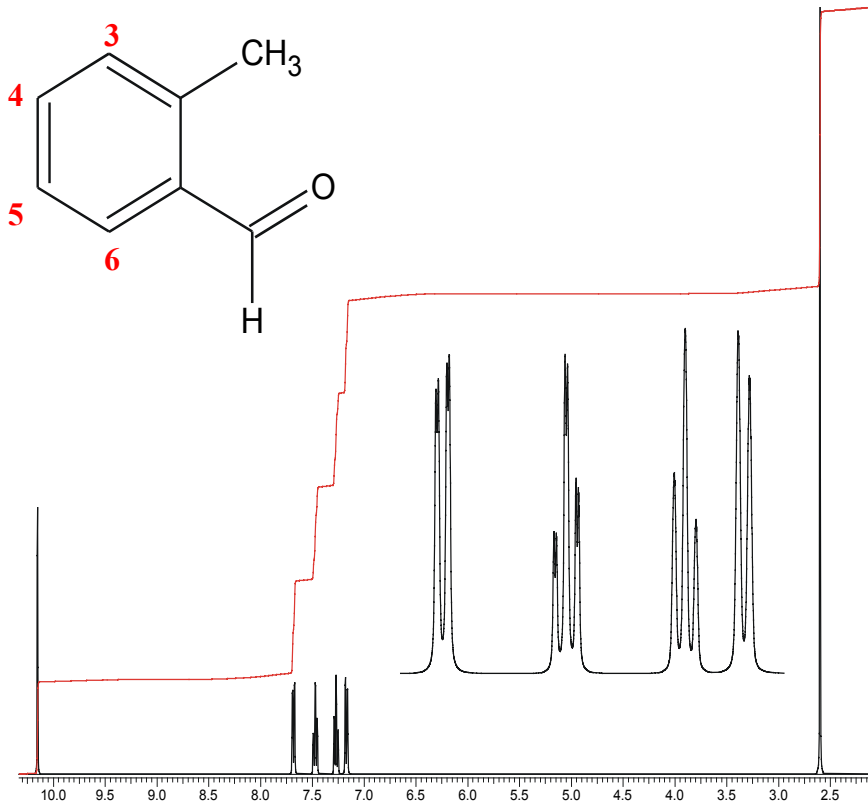


³J(4,5) = Hz
³J(5,6) = Hz
³J(3,4) = Hz
⁴J(3,5) = Hz
⁴J(4,6) = Hz

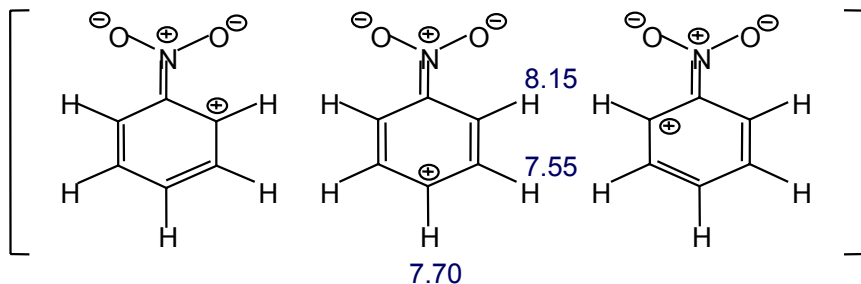


interakční konstanty v aromatickém systému:
³J(ortho) 7 - 9 Hz ⁴J(meta) 1 - 3 Hz ⁵J(para) 0 -1 Hz

Vliv mezomerního efektu: o - substituovaný aromatický systém

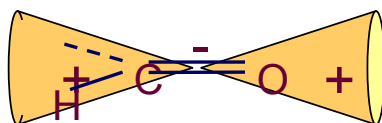


Mezomerní efekt: vliv EWG

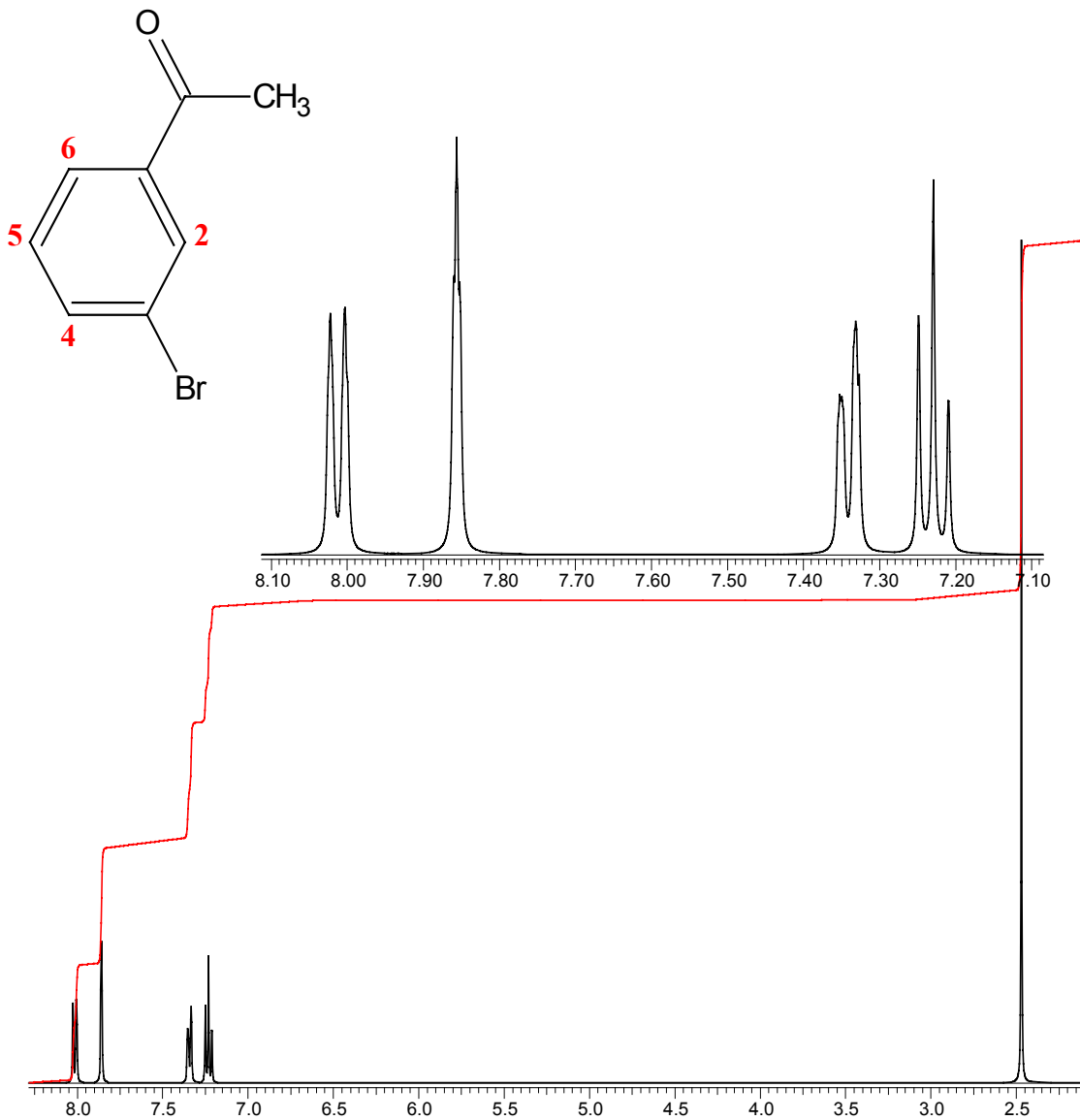


zvýšení odstínění v *o*- a *p*- polohách

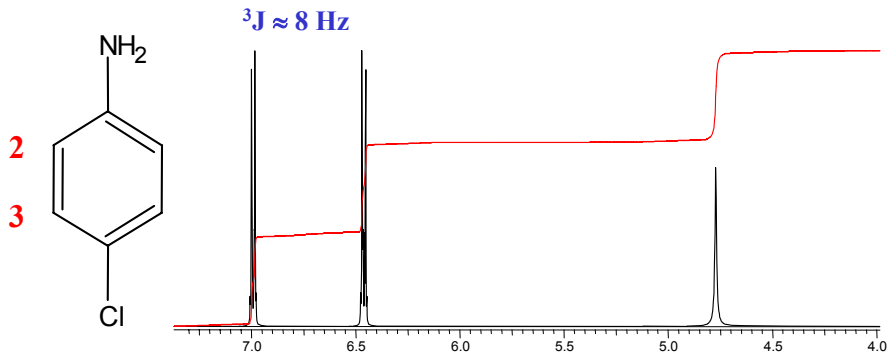
Odstínění protonu v aldehydické skupině:



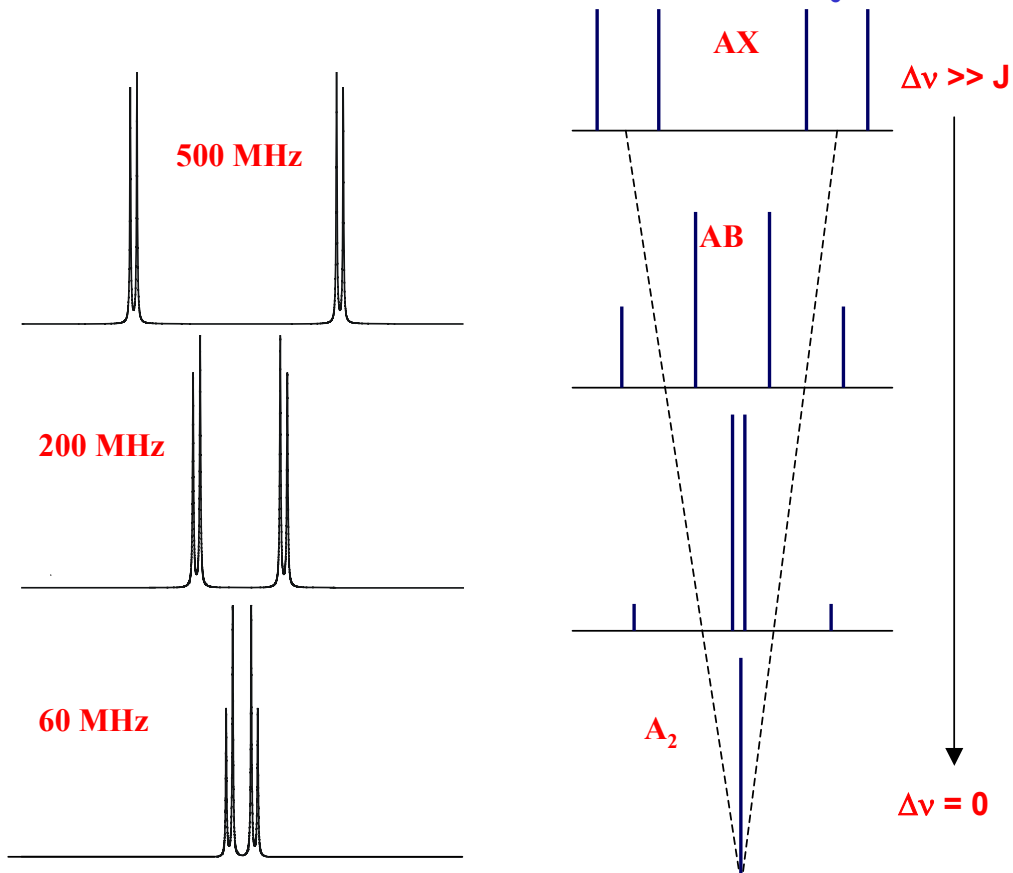
Vliv mezomerního efektu: *m* - substituovaný aromatický systém



p - substituovaný aromatický systém



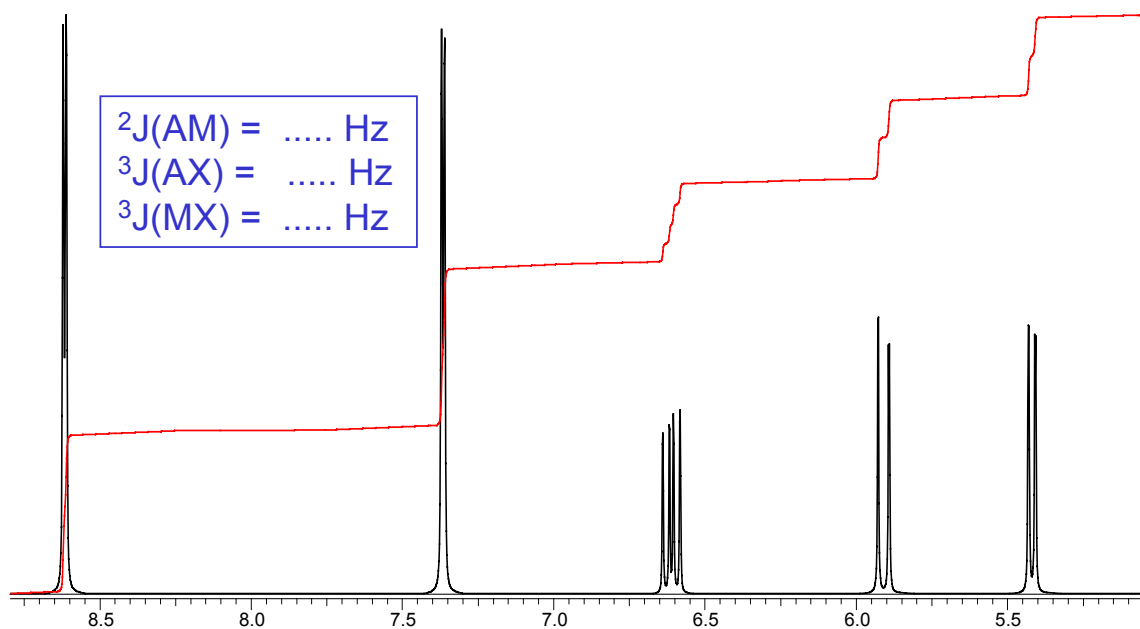
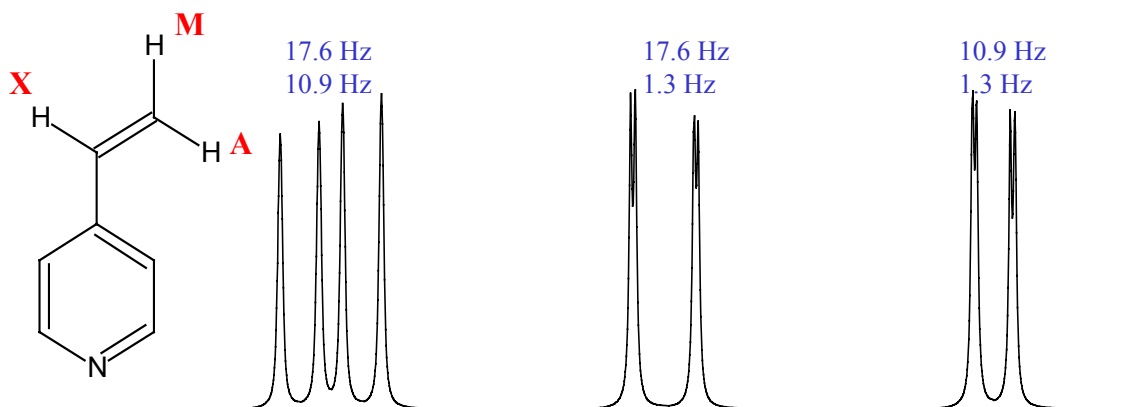
Změna AX na AB systém zmenšováním B_0 :



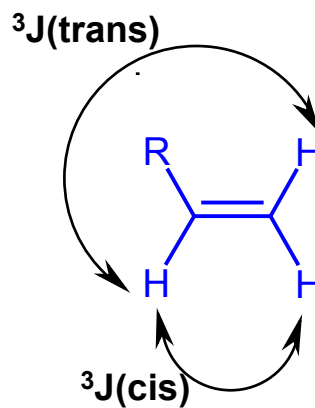
spektra 1. řádu: $\Delta\nu \gg J$, AX systém ($\Delta\nu > 6J$)
spektra 2. řádu: $\Delta\nu \approx J$, AB systém

- střechový efekt - signály nejsou stejně intenzivní, intenzita vnitřních pásů vzrůstá, pásy se přibližují až splynou a vnější pásy vymizí - A_2

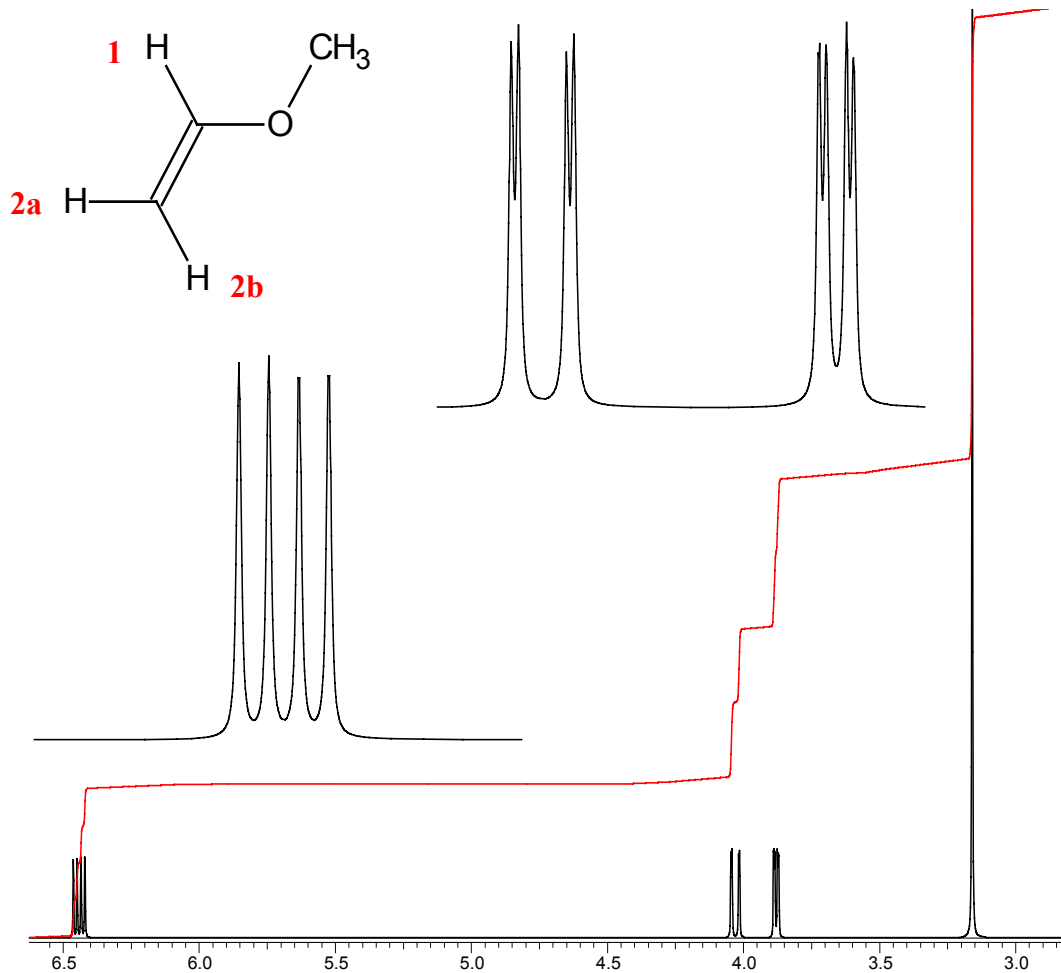
$^3J(\text{H,H})$ v monosubstituovaných ethylenových derivátech



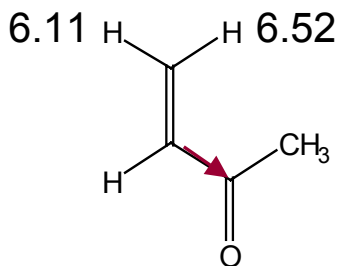
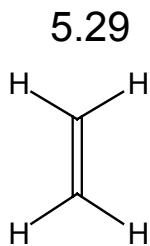
$^3J(\text{cis})$ 6-14 Hz (obvykle 10)
 $^3J(\text{trans})$ 14-20 Hz (obvykle 16)



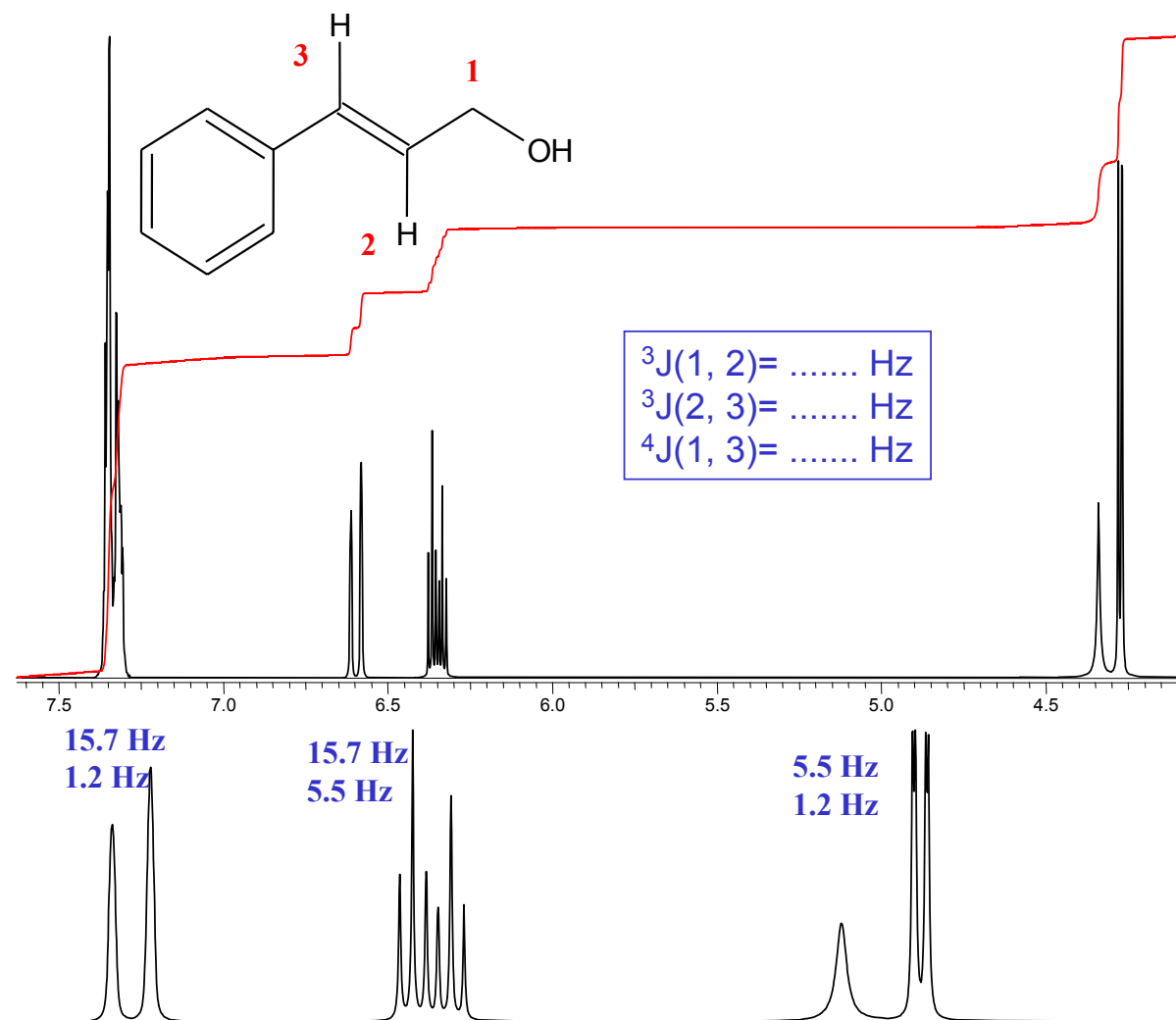
Mezomerní efekt v ethylenových derivátech



EWG (COCH_3) zvyšuje δ ; EDG (OCH_3) snižuje δ



Interakční konstanty v allylovém systému

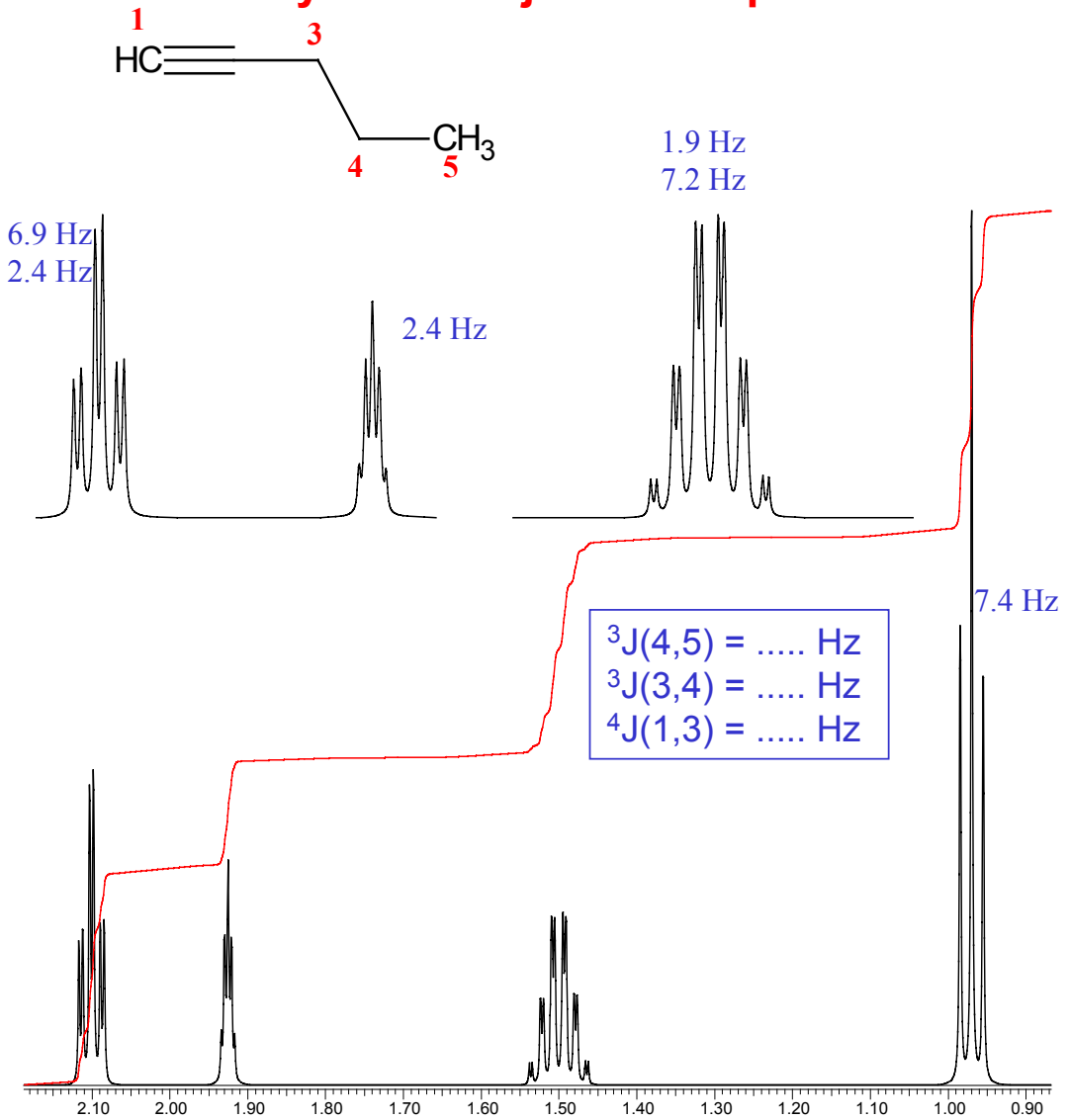


OH, NH, SH: proměnlivé chemické posuny;
H můstky, chemická výměna, kyselý charakter;
závislost na koncentraci, teplotě, rozpouštědle atd.;
chem posuny reprodukovatelné pouze za přesně definovaných podmínek

OH: alkoholy 1 - 5 ppm, fenoly 4 - 10 ppm, kyseliny 9 - 13 ppm

multiplety nebo široké singlety (chemická výměna);
praktické využití výměny H atomů za D

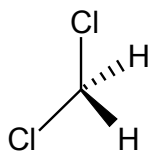
Analýza složitějších multipletů???



Homotopické, enantiotopické a diastereotopické skupiny

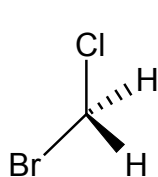
- NMR spektrum odráží symetrii molekuly
- o tom, zda dvojice atomů poskytne dva různé signály nebo jen jeden, rozhoduje jejich vzájemný vztah při **operacích symetrie**

Homotopické atomy

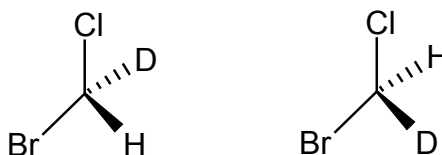


C_2 osa symetrie
ekvivalentní
1 signál ve spektru

Enantiotopické atomy

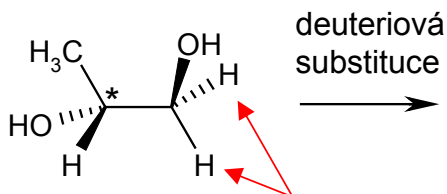


deuteriová
substituce

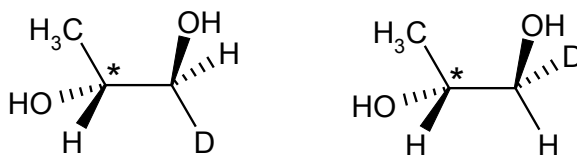


enantiomery

Diastereotopické atomy (molekuly s chirálním centrem)



deuteriová
substituce

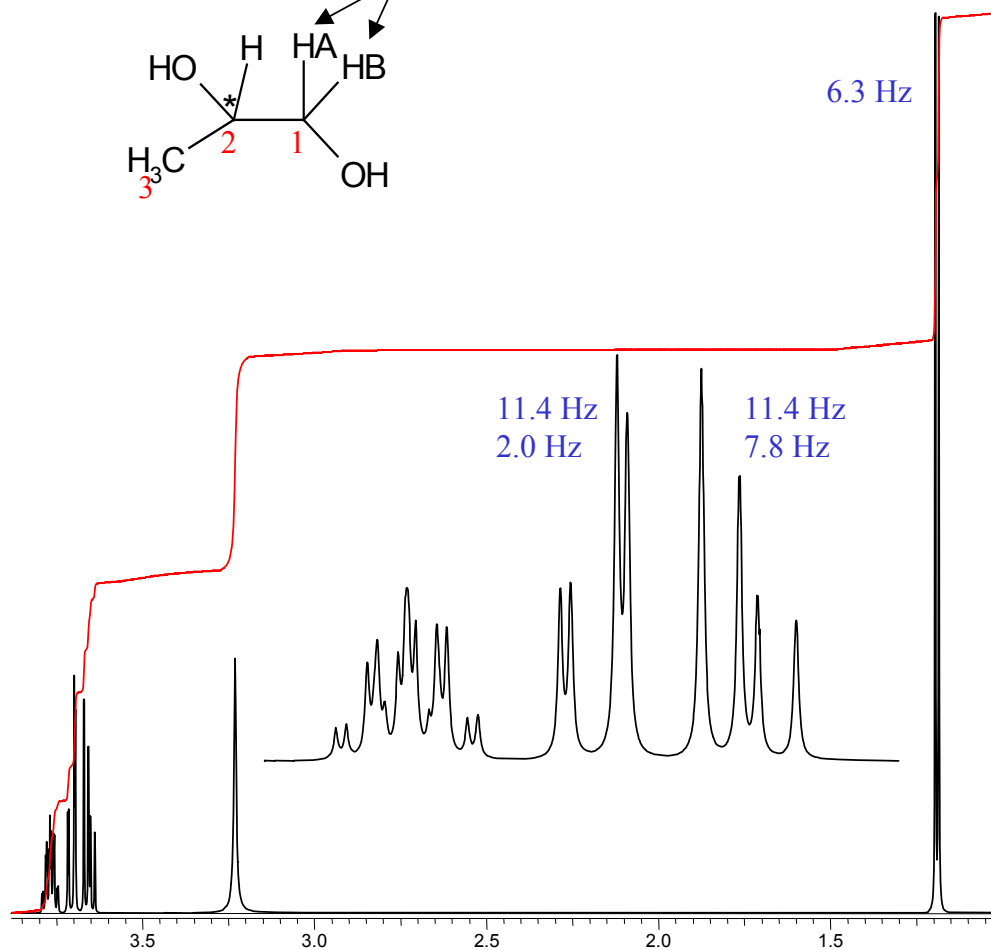
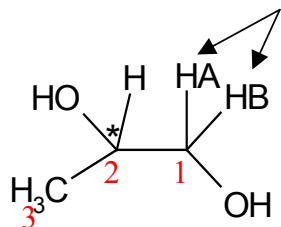


diastereomery

diastereotopické methylenové
vodíky

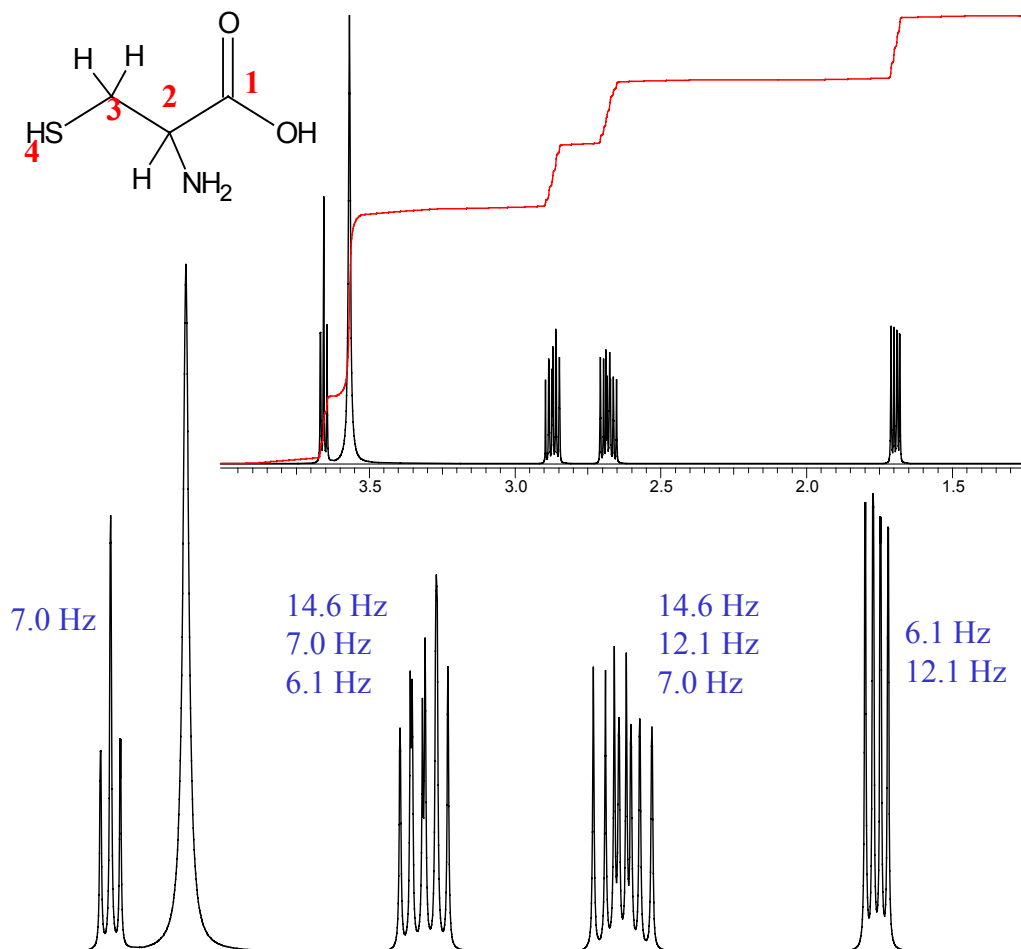
Analyza spin-spinových interakcí diastereotopických protonů

diastereotopické



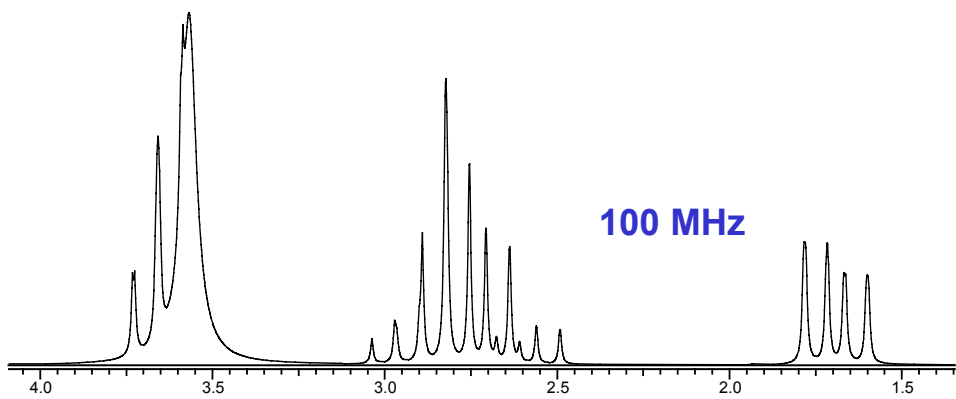
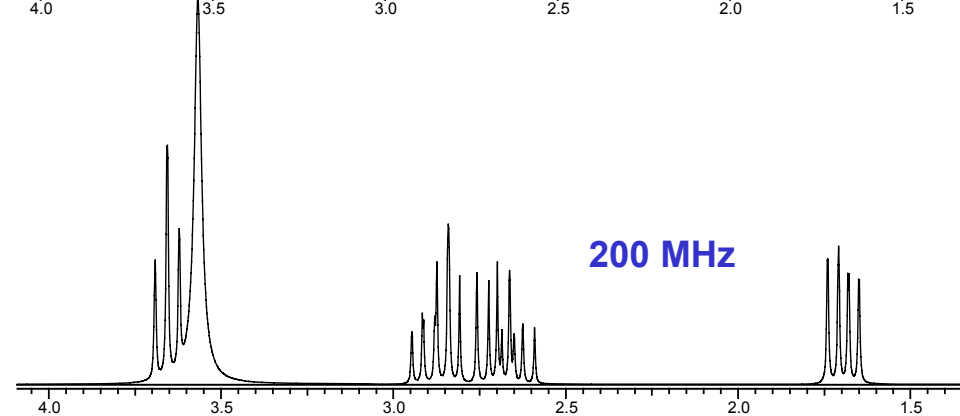
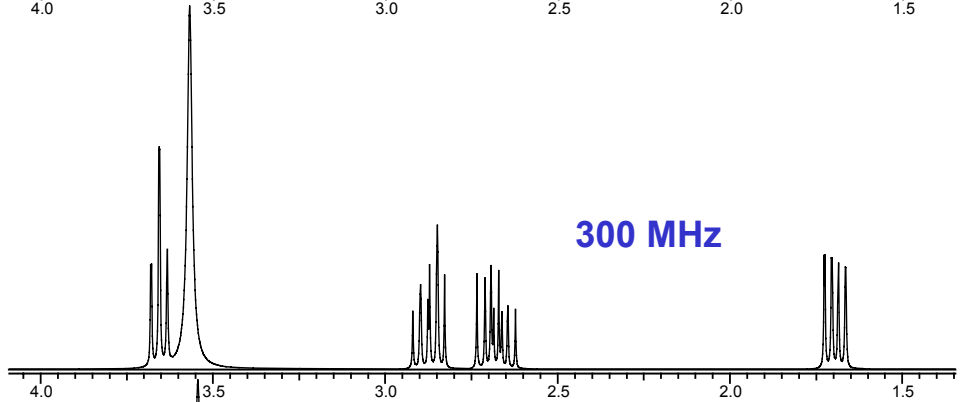
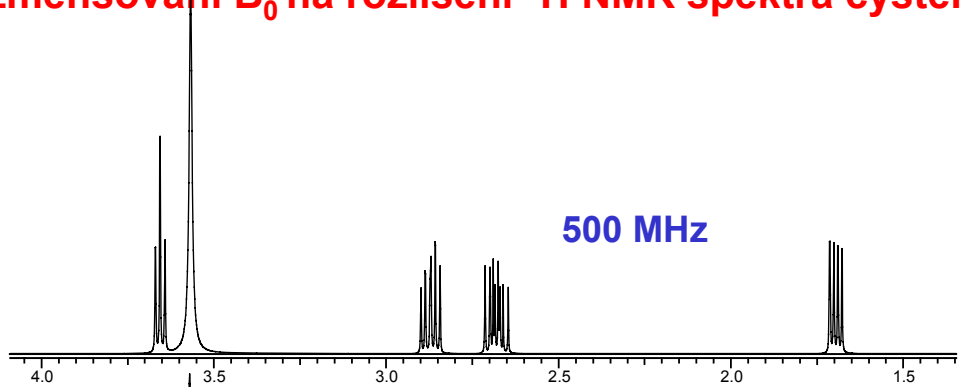
$$\begin{aligned} {}^2J(1A,1B) &= \dots \text{ Hz} \\ {}^3J(1A,2) &= \dots \text{ Hz} \\ {}^3J(1B,2) &= \dots \text{ Hz} \\ {}^3J(2,3) &= \dots \text{ Hz} \end{aligned}$$

Analýza spin-spinových interakcí diastereotopických protonů

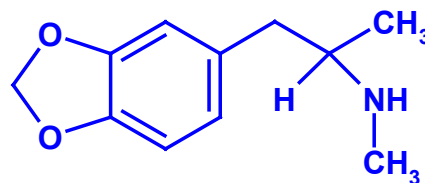


- | |
|------------------------------|
| $^2J(3A,3B) = \dots\dots$ Hz |
| $^3J(3A,4) = \dots\dots$ Hz |
| $^3J(3B,4) = \dots\dots$ Hz |
| $^3J(2,3A) = \dots\dots$ Hz |
| $^3J(2,3B) = \dots\dots$ Hz |

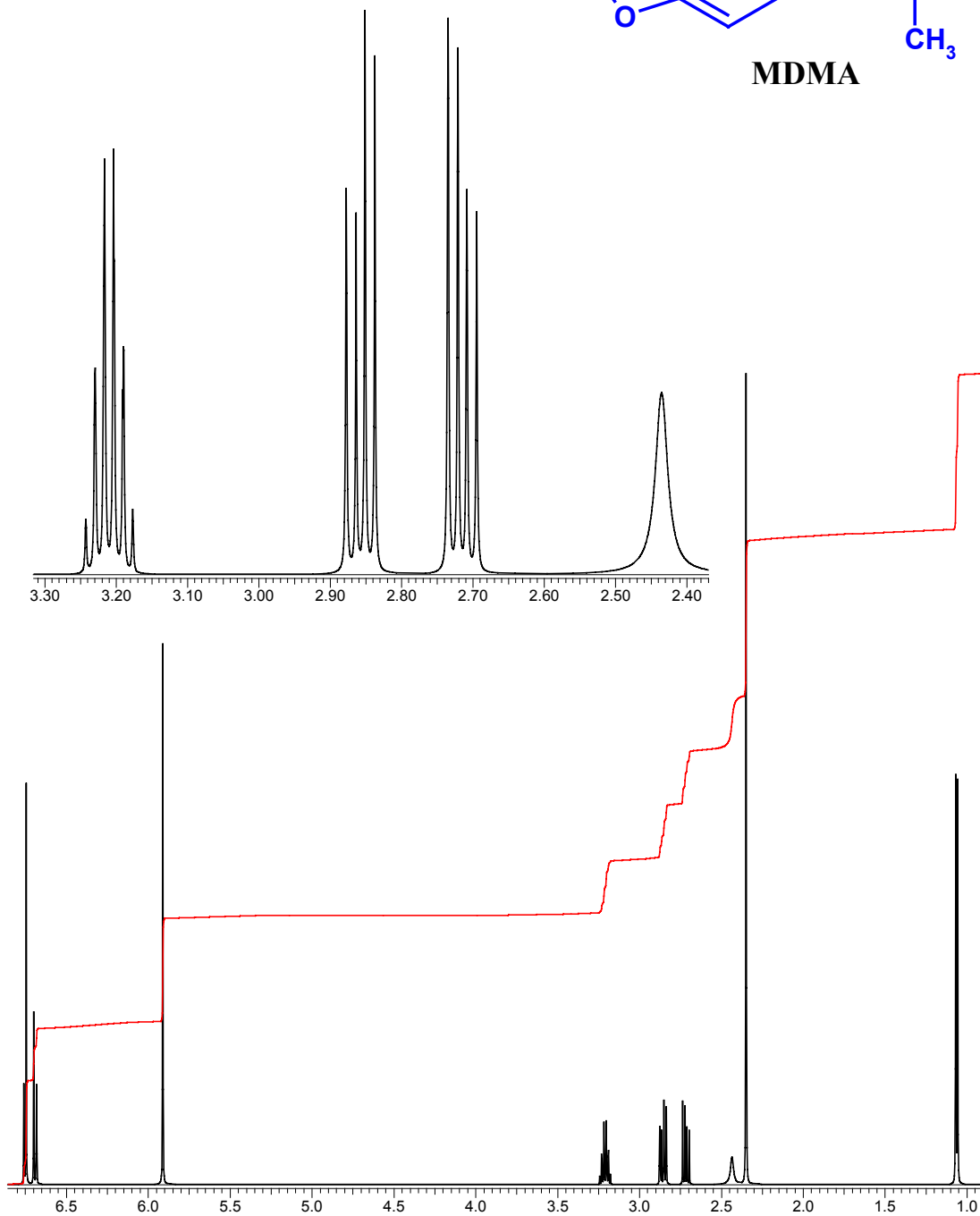
Vliv zmenšování B_0 na rozlišení ^1H NMR spektra cysteinu



Další příklady neekvivalence

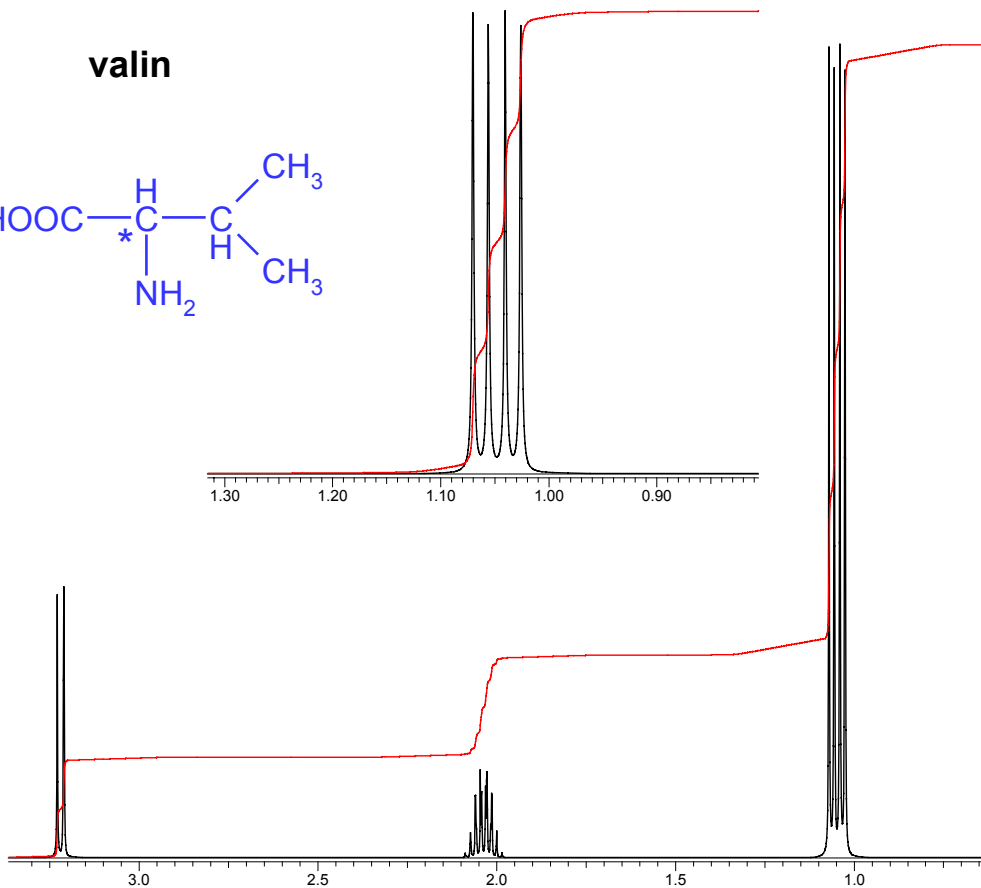
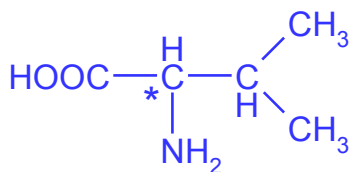


MDMA

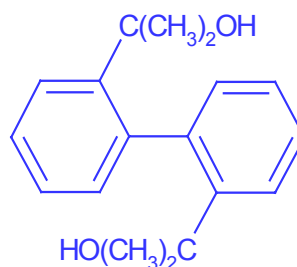


Další příklady neekvivalence

valin



deriváty bifenyly

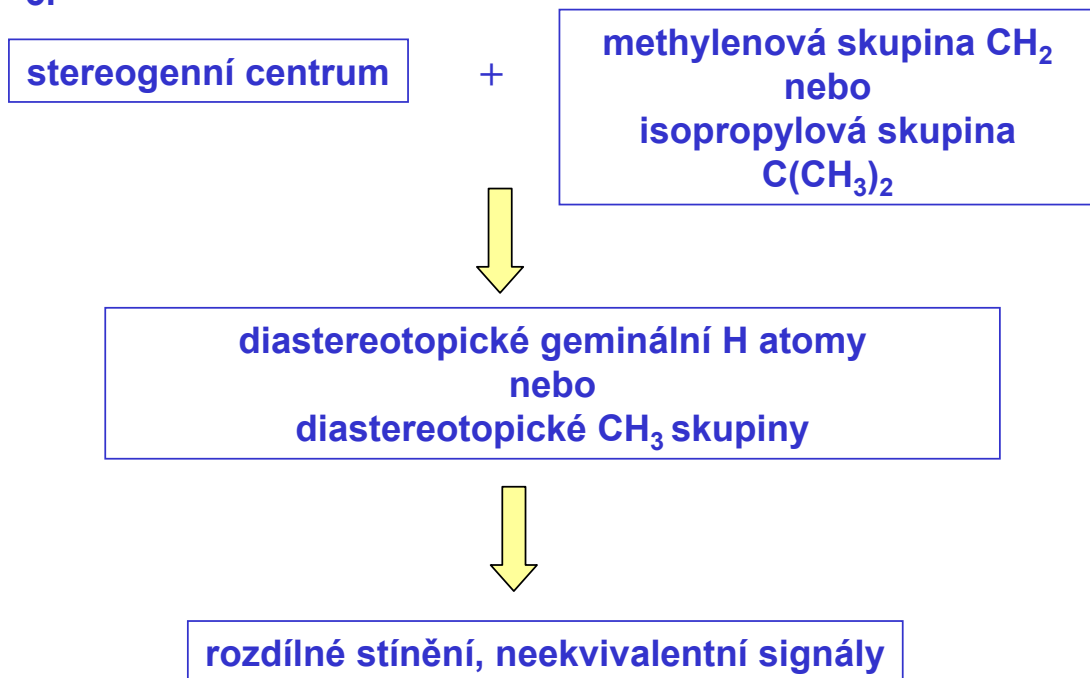


chirální molekula vzhledem k bráněné rotaci kolem C-C vazby (atropisomerie)

Shrnutí

1. Molekulová symetrie zjednodušuje spektrum, ekvivalentní jádra mají stejnou rezonanční frekvenci
2. Enantiomery jsou nerozlišitelné v NMR

3.



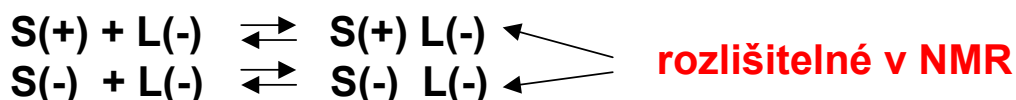
Chirální lanthanoidová posunová činidla (LSR)

Enantiomery jsou nerozlišitelné v NMR spektroskopii !!!!



Není možné rozlišit enantiomer od racemátu

- využití tvorby diastereomerních komplexů:

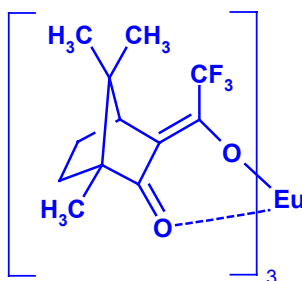


S(+), S(-)..... substrát (racemická směs)

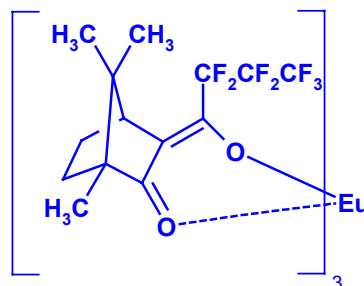
L(-) chirální posunové činidlo

- chirální paramagnetické LSR

(sůl nebo komplex lanthanoidového kationtu s organickým ligandem)



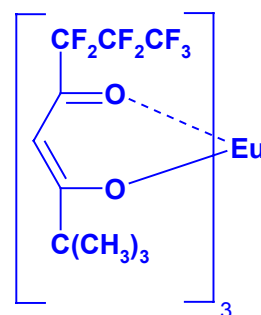
Eu(tfc)₃



Eu(hfc)₃

- chirální olefiny a areny nevytváří komplexy s lanthanoidy

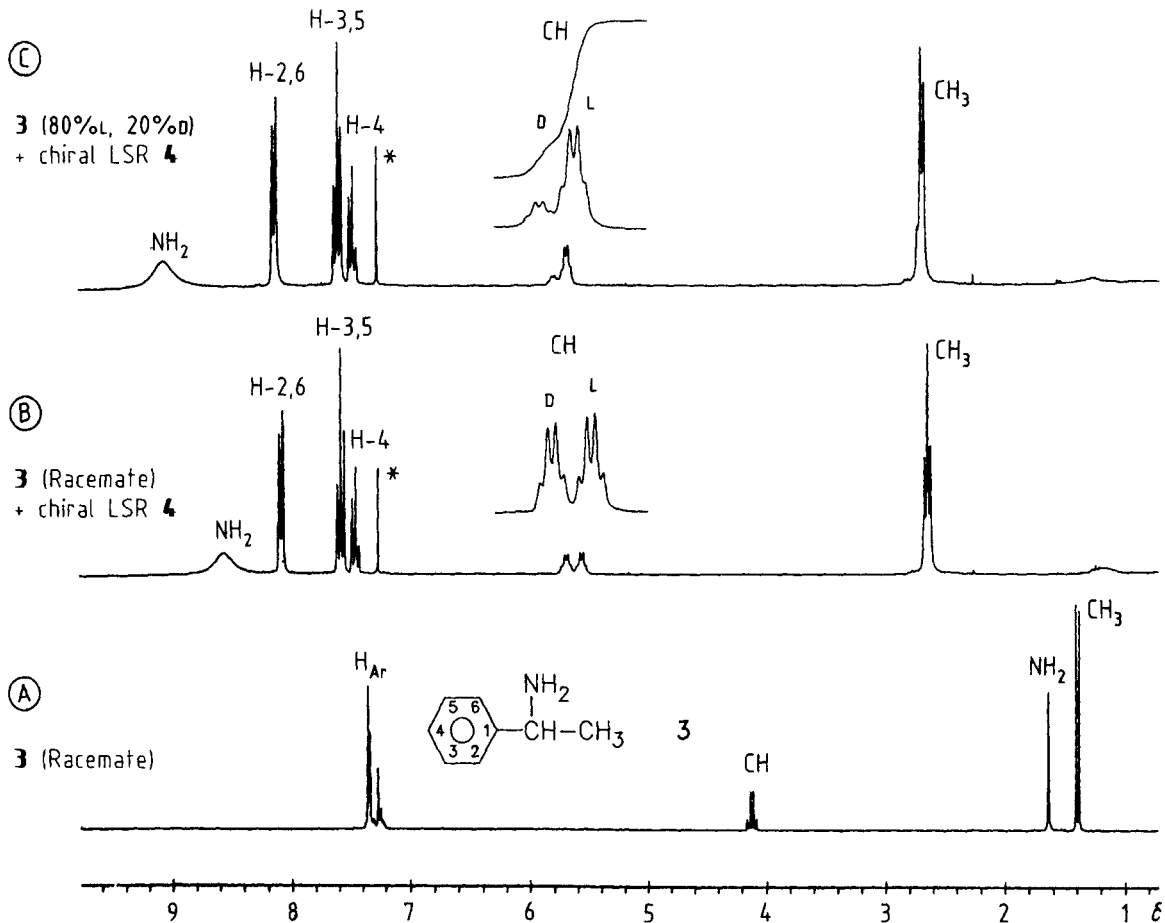
- přidáním Ag(fod) k substrátu a LSR se snadno vytvoří diastereomerní komplex



Eu(fod)₃

- využití k stanovení optické čistoty

Chirální lanthanoidová posunová činidla



Které chirální posunové činidlo použít ??

- neexistuje obecné pravidlo
- každý problém se řeší separátně (změna LSR, rozpouštědla,...)
- ne vždy vede k úspěchu (komplex není dostatečně silný, některé silné kyseliny a fenoly rozkládají komplex)