

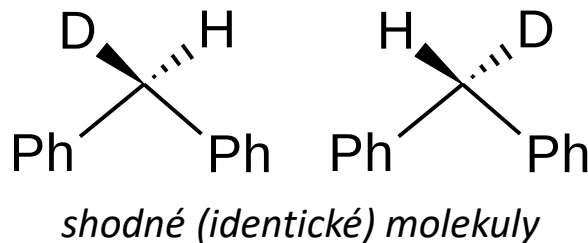
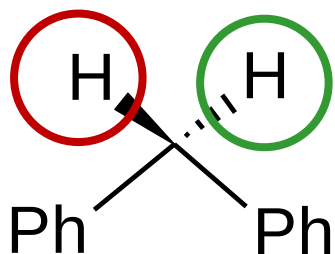
# Chemická ekvivalence

- Jádra jsou chemicky ekvivalentní jestliže existuje operace symetrie, která je na sebe převádí
- Vodíky  $\text{CH}_3$  skupiny jsou vždy ekvivalentní díky rychlé rotaci této skupiny
- Chemicky ekvivalentní jádra mají stejný chemický posun

Pomůcka pro určení: myšlená záměna vodíku za deuterium

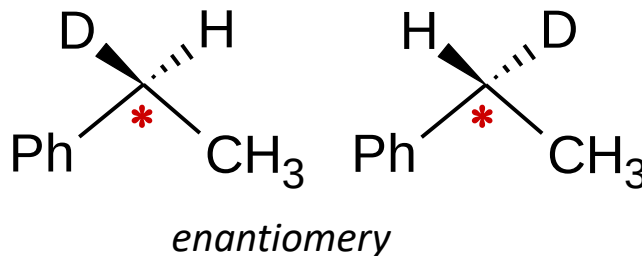
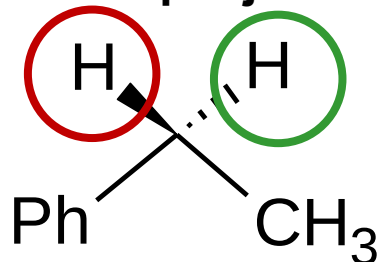
## Homotopní jádra

*chemicky ekvivalentní*



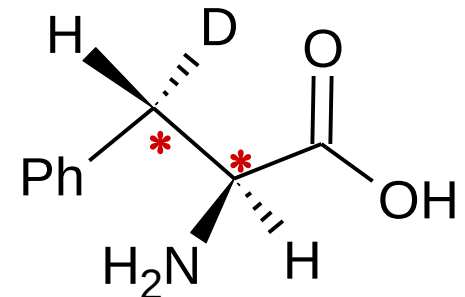
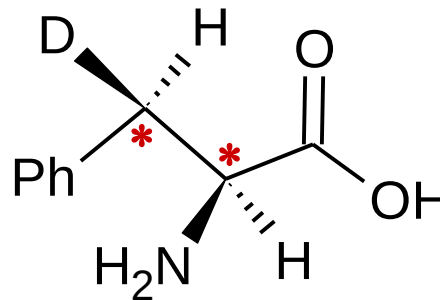
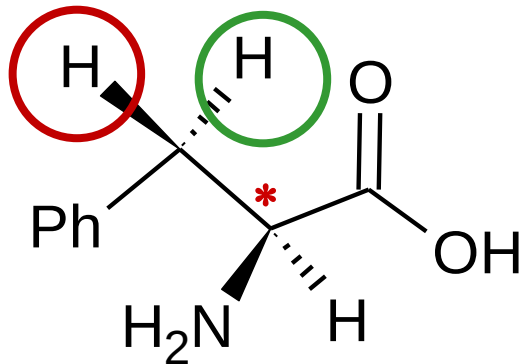
## Enantiotopní jádra

*chemicky ekvivalentní*



# Chemická ekvivalence

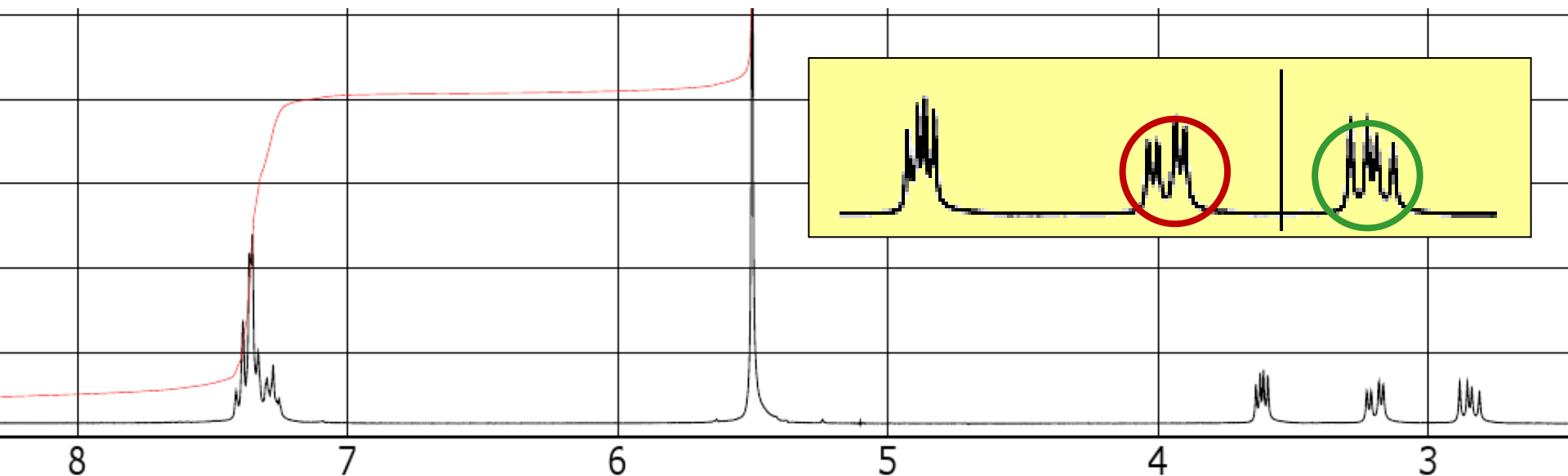
Diastereotopní



*Dvě chirální centra - diastereomery*

**NEJSOU chemicky ekvivalentní**

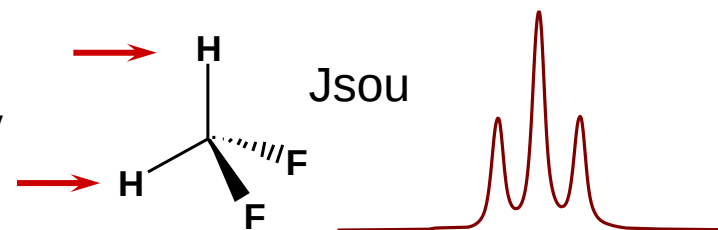
Různé chemické posuny!!!



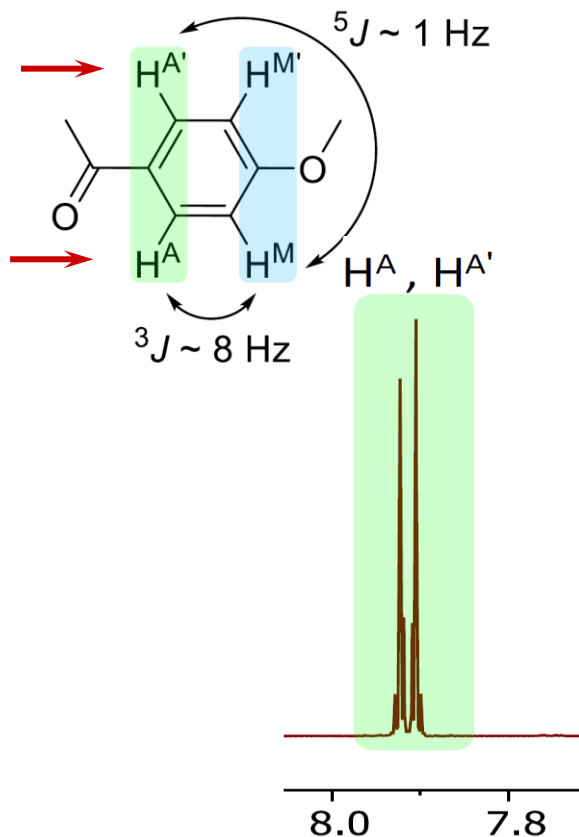
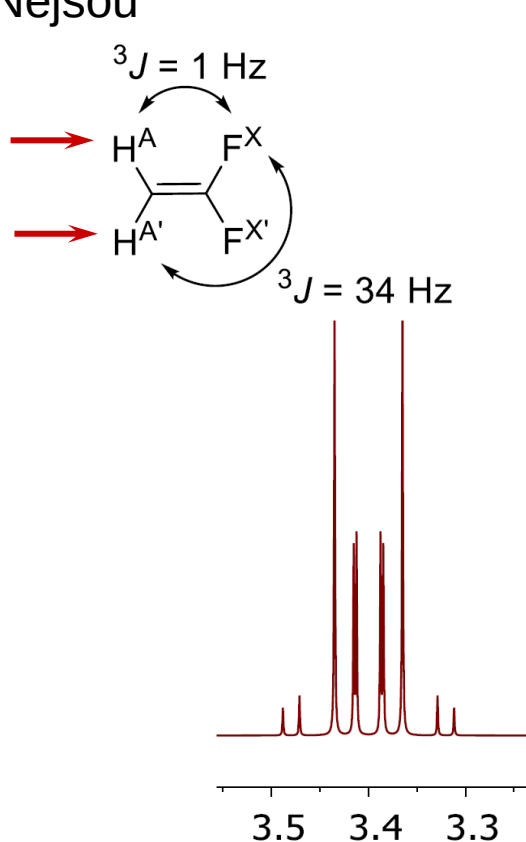
# Magnetická ekvivalence

jsou chemicky ekvivalentní a zároveň mají stejnou  $J$  vazbu s ostatními NMR aktivními jádry

*$J$  vazba mezi nimi se ve spektru neprojevuje*

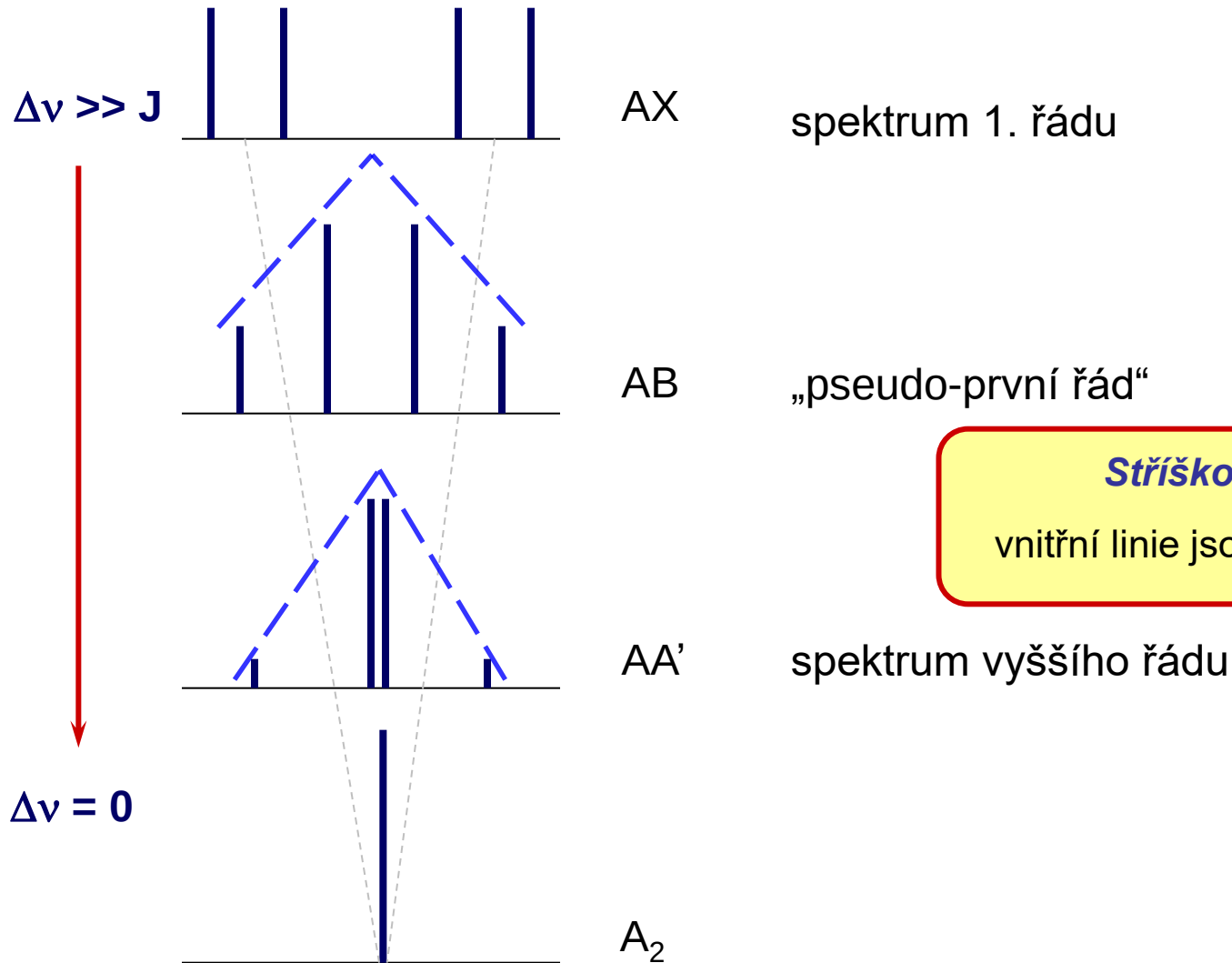


Nejsou



*spektra chemicky ekvivalentních,  
přitom magneticky  
neekvivalentních jader  
nelze analyzovat dle pravidel  
1. řádu*

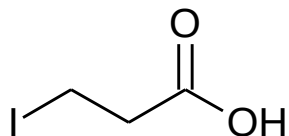
# Řád spektra



## *Stríškový efekt*

vnitřní linie jsou intenzivnější

# Vliv velikosti magnetického pole

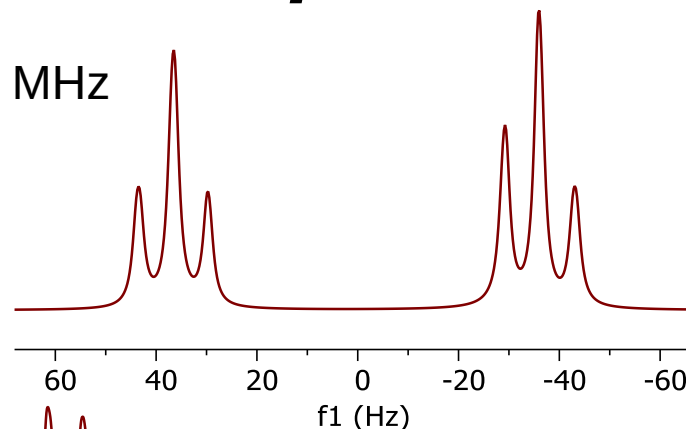


rozdíl chem. posunů 0.12 ppm

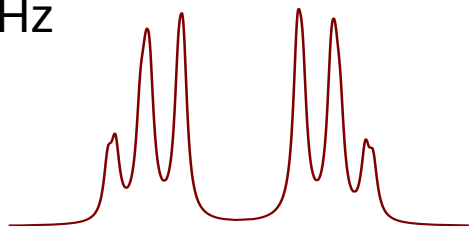
J vazba 7 Hz

Velikost 1 ppm odpovídá  
jiné velikosti v Hz !

600 MHz

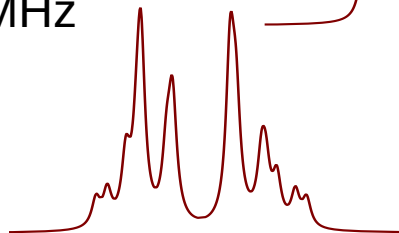


300 MHz

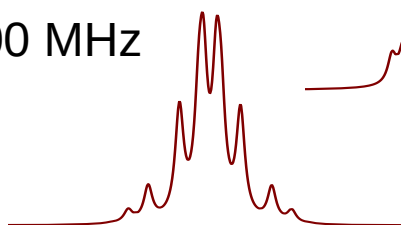


*Mění se řád spektra*

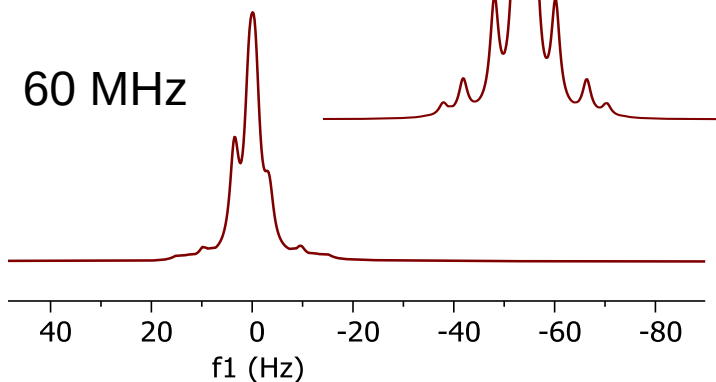
200 MHz



100 MHz



60 MHz



J vazba – velikost štěpení v Hz nezávisí na  $B_0$

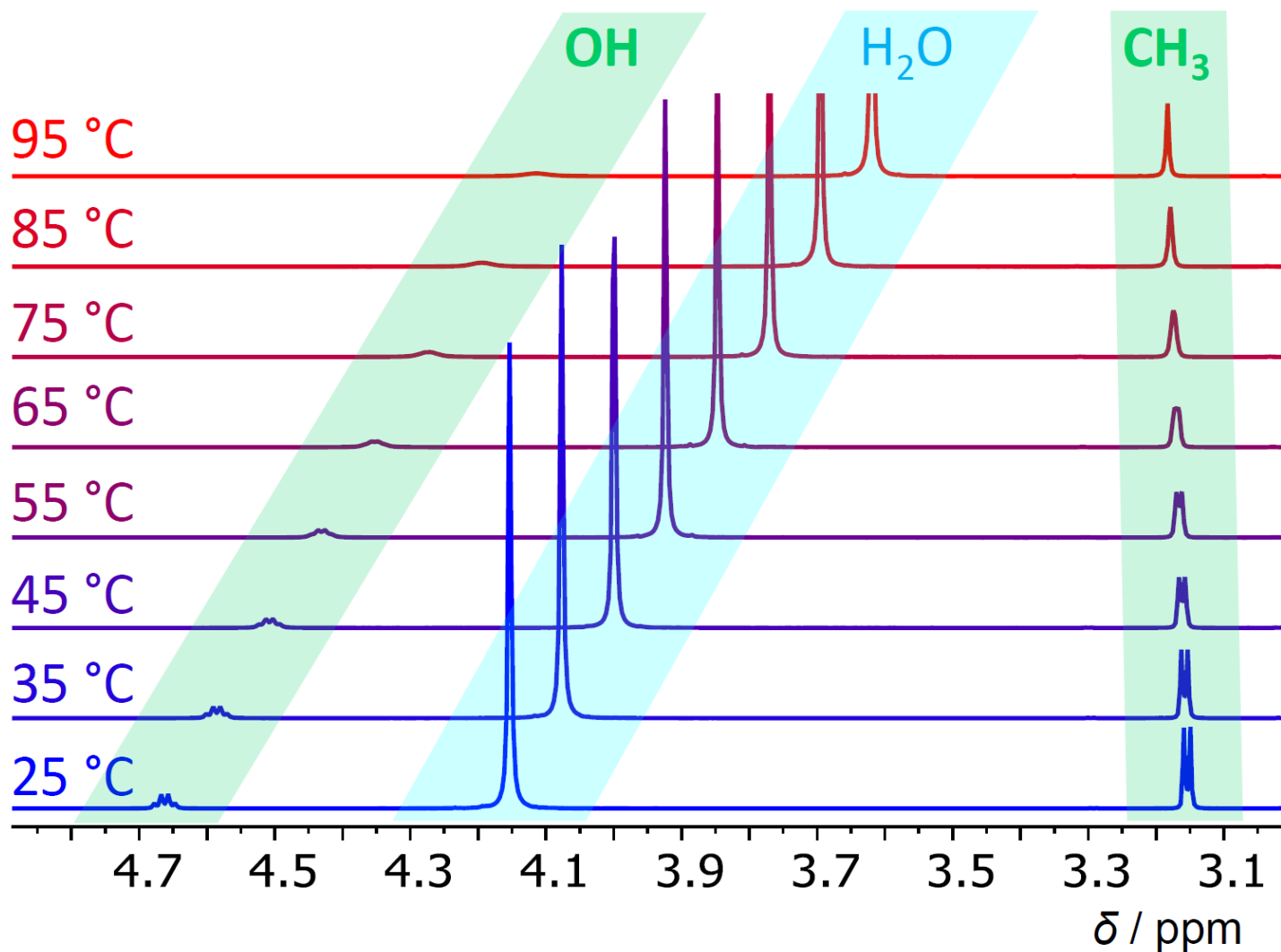
Chemické stínění v Hz roste s  $B_0$

Chemických posun v ppm nezávisí na  $B_0$

# Vyměnitelné vodíky

+výměna  $\text{H}^+$  za  $\text{D}^+$  rozpouštědla  
(např. v  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , ...)

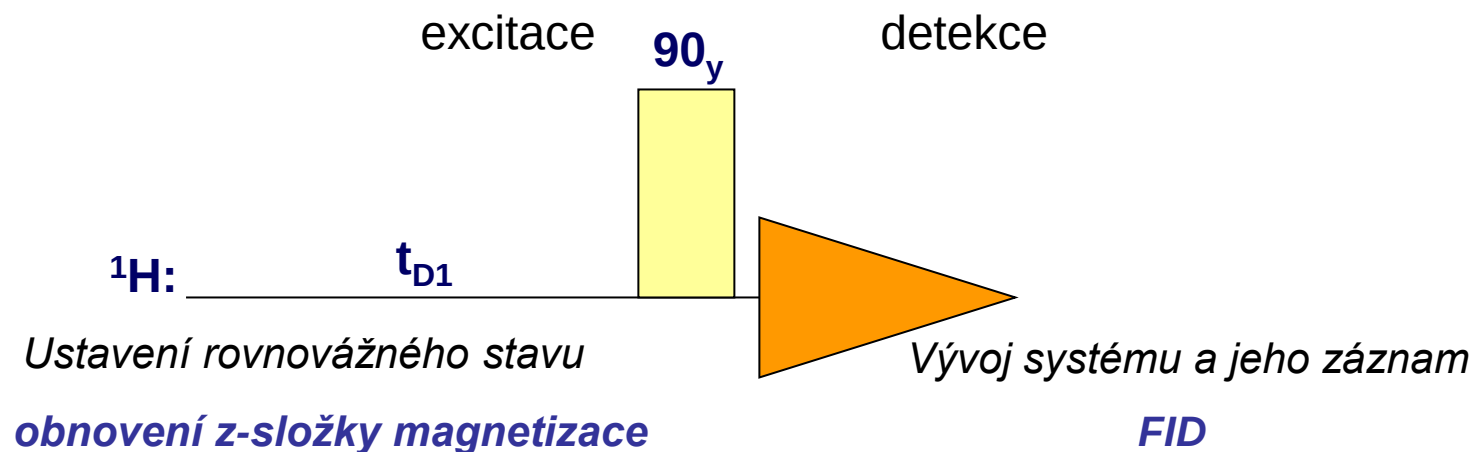
$\text{CH}_3\text{OH}$  v DMSO se stopami  $\text{H}_2\text{O}$



# $^{13}\text{C}$ spektra, dekapling, experimenty APT a DEPT

Interpretace  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  spekter

# **$^1\text{H}$ spektrum – schéma experimentu**

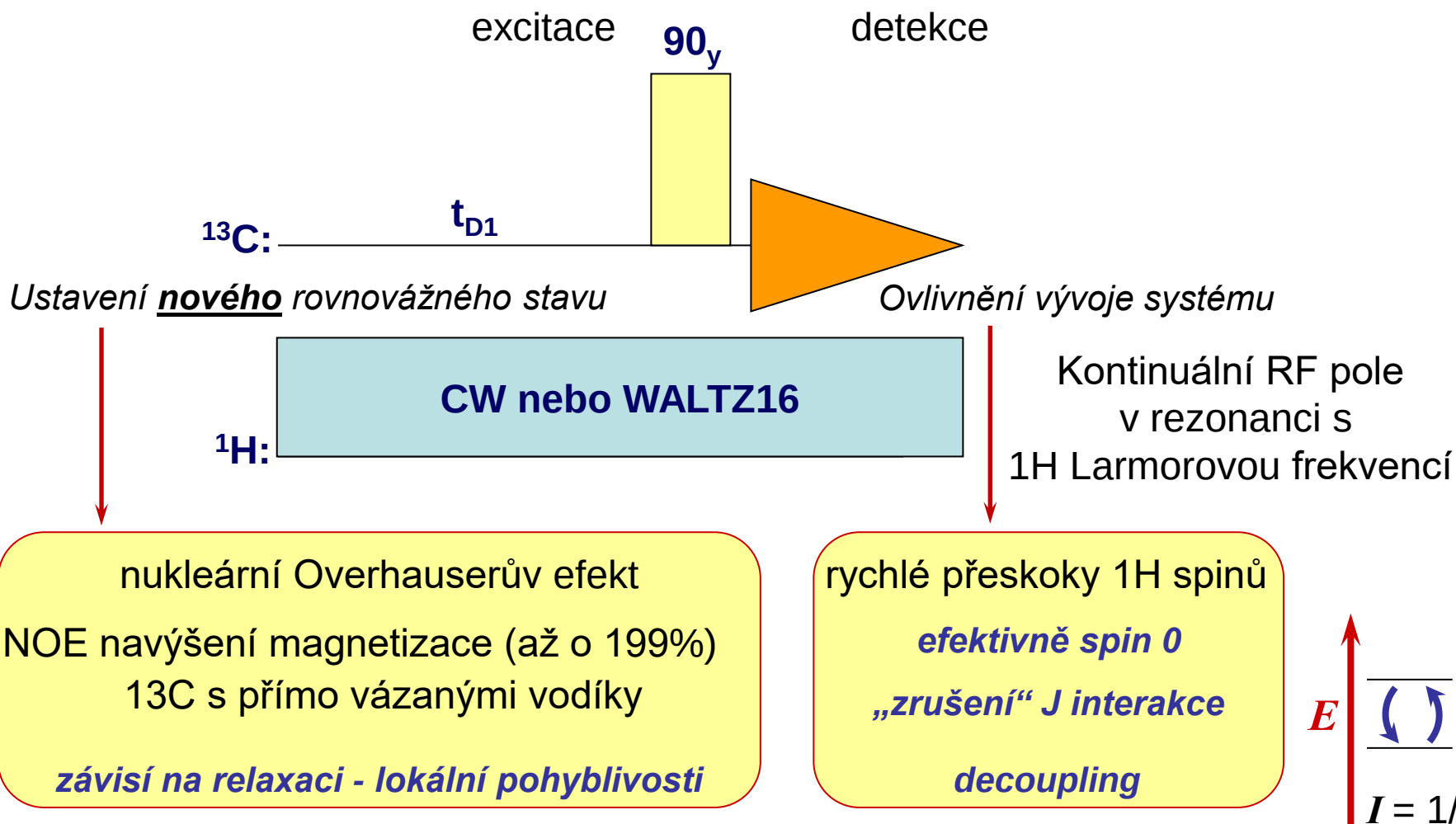


$^1\text{H}$  spektra jsou kvantitativní

Je třeba zajistit úplnou relaxaci před opakovaným měřením



# Dekapling a $^{13}\text{C}$ spektrum

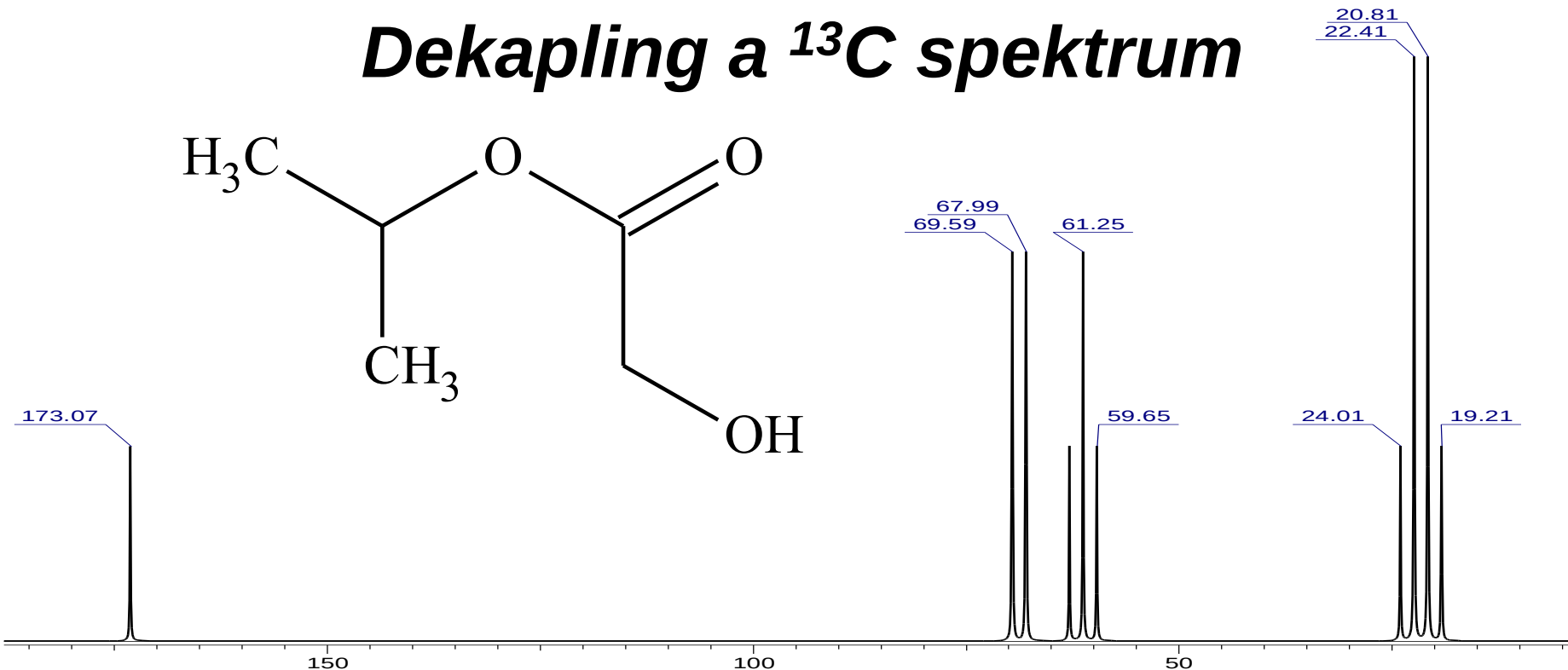
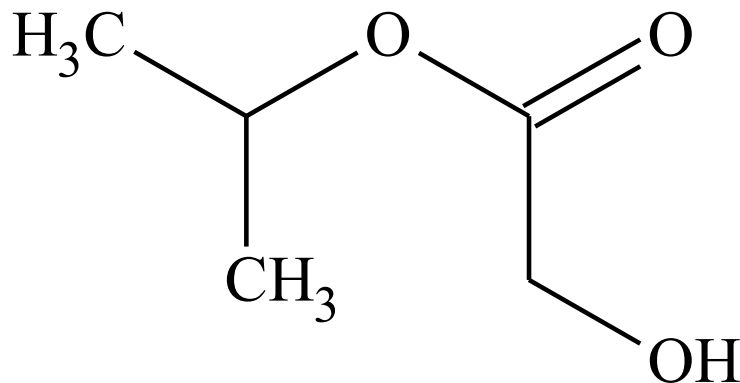


$^{13}\text{C}$  spektra nejsou kvantitativní

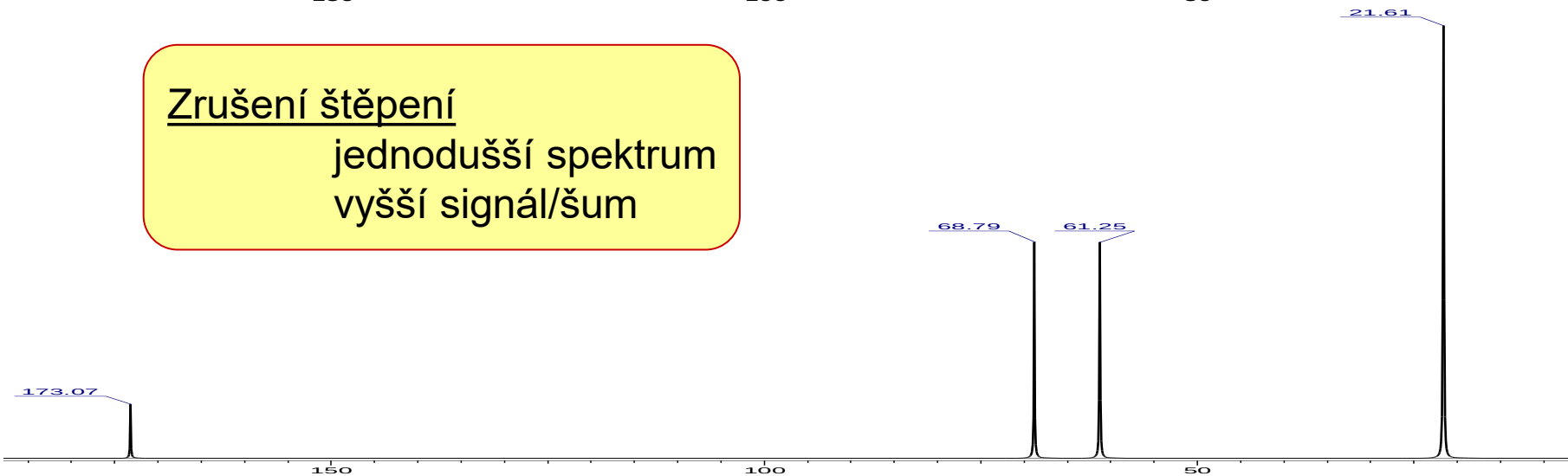
- NOE
- nedostatečná relaxace

*měření lze nastavit i pro kvantitativní odezvu*

# Dekapling a $^{13}\text{C}$ spektrum



Zrušení štěpení  
jednodušší spektrum  
vyšší signál/šum



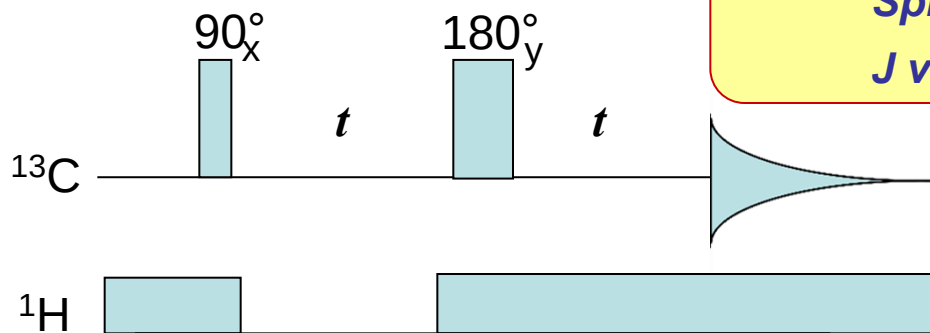
# APT experiment

APT – attached proton test

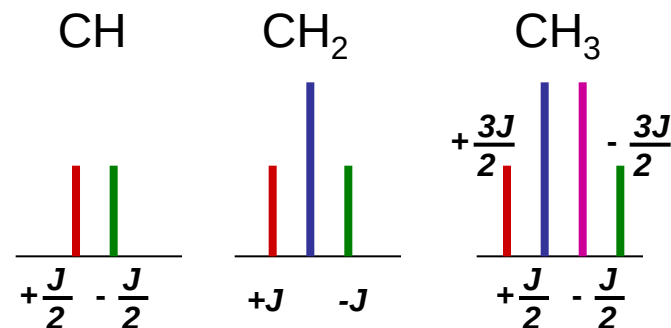
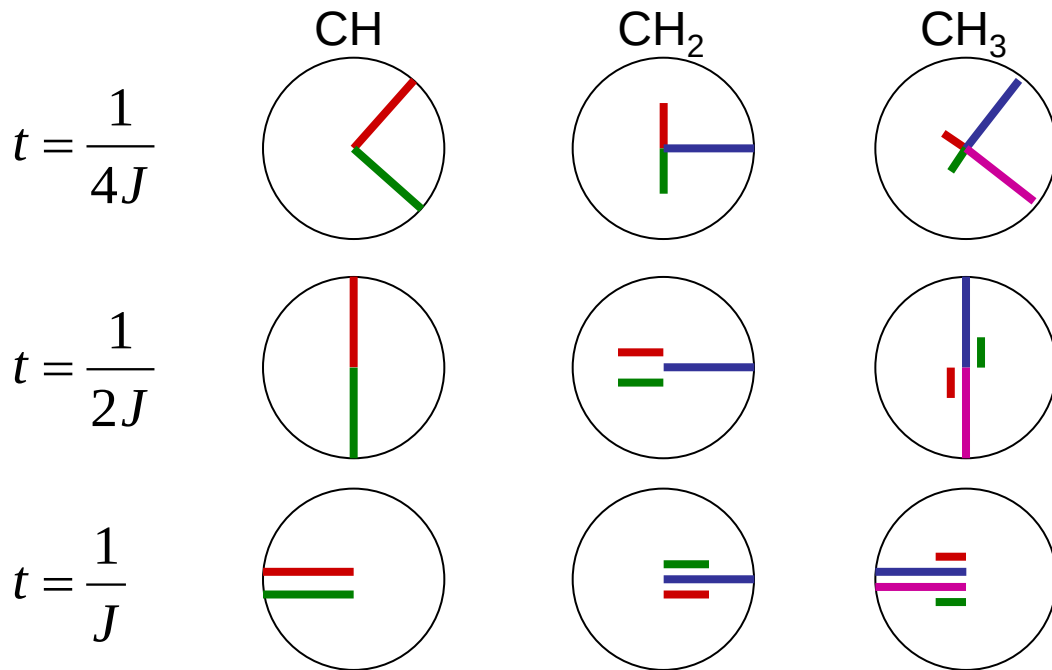
Ukázka spinové gymnastiky

*Spinové echo refokusuje chemický posun*

*J vazba aktivní jen v jedné polovině echa*



Vývoj komponent 13C signálu



Výsledný 13C signál

*všechny signály kladné*

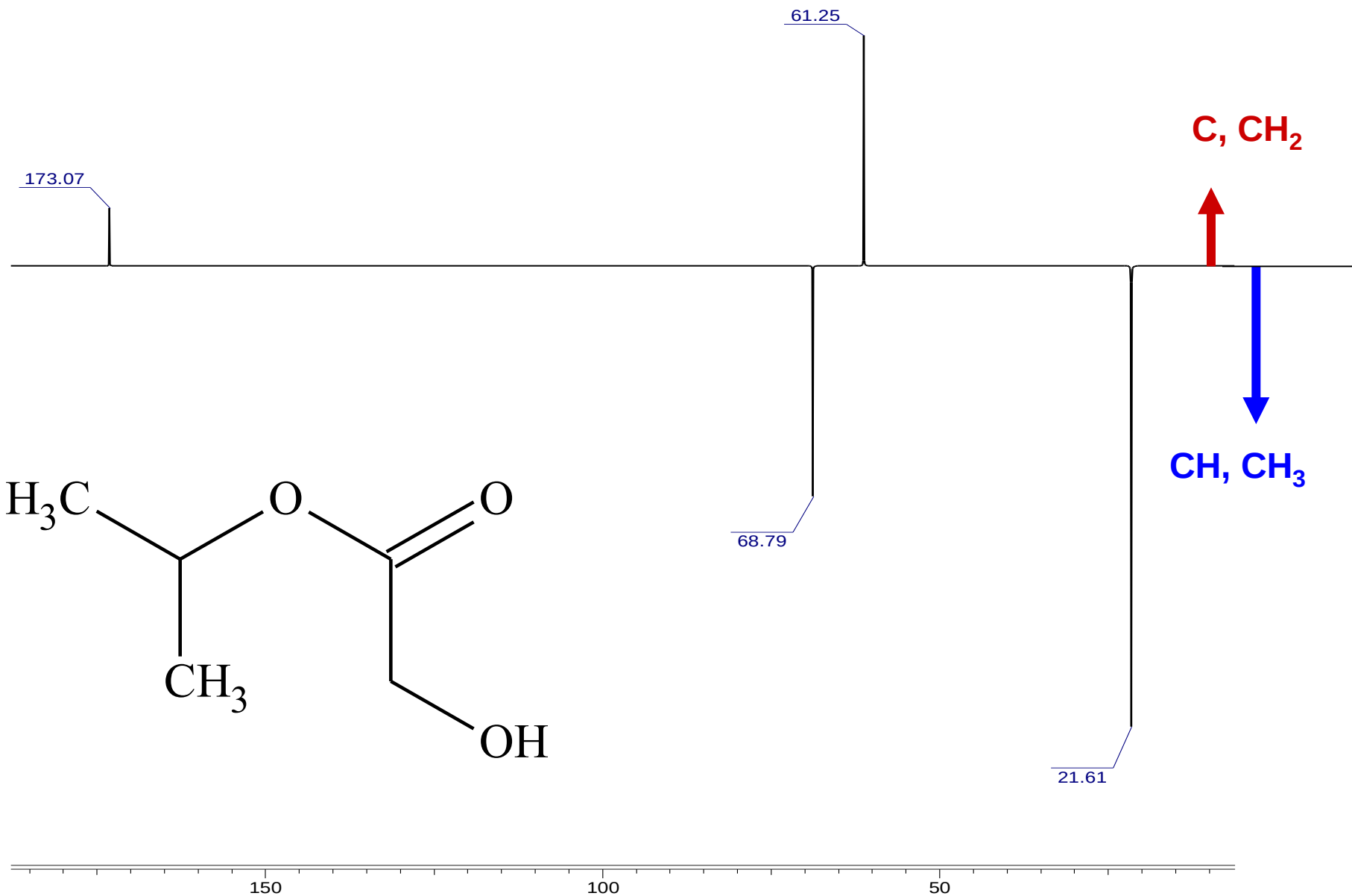
*jen kvartérní uhlíky*

*záporné*

*kladné*

*záporné*

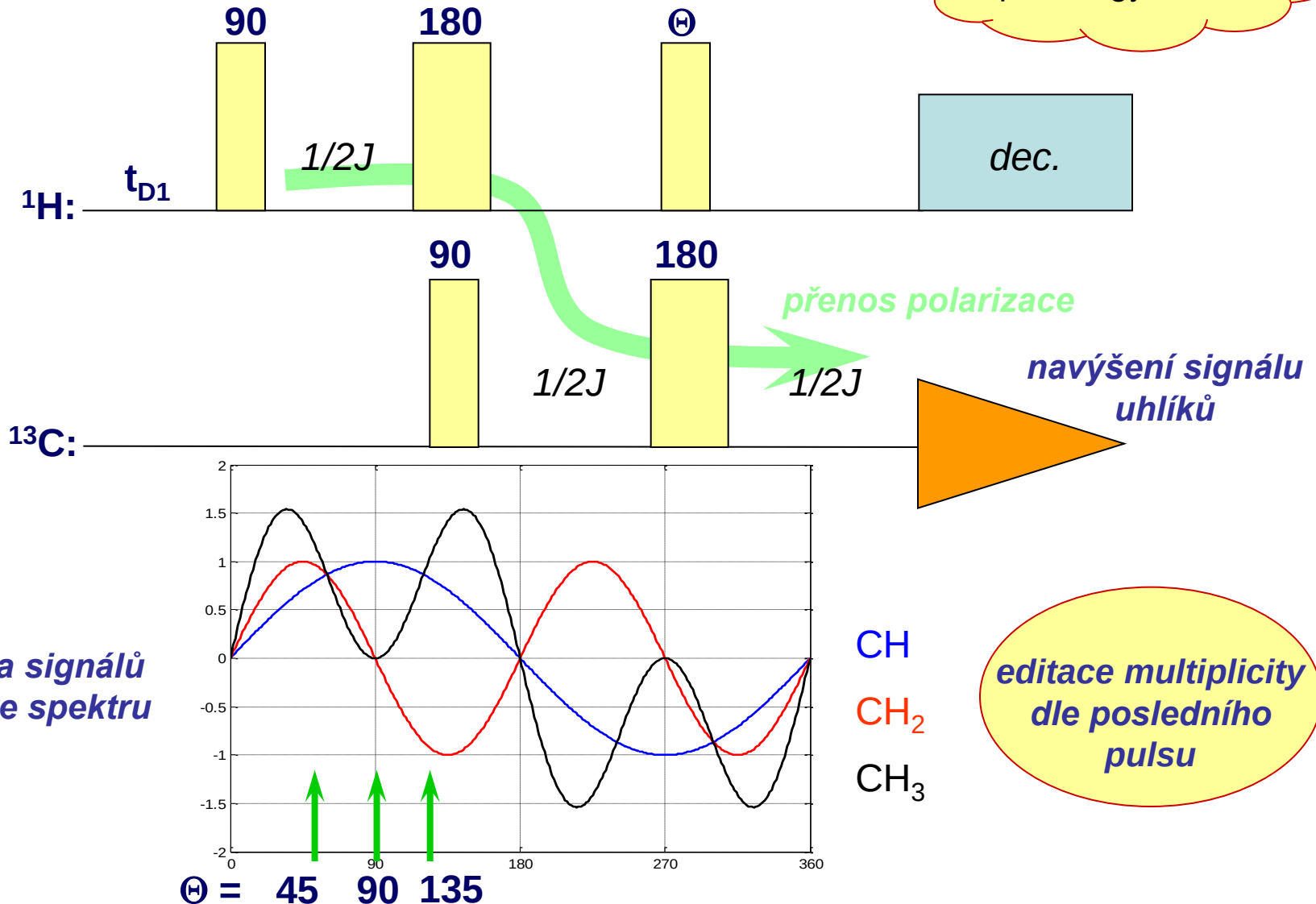
# ***APT experiment***



# DEPT experiment

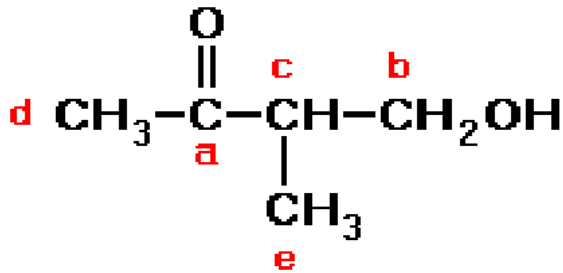
DEPT – distortionless enhancement by polarization transfer

náročnější  
spinová gymnastika

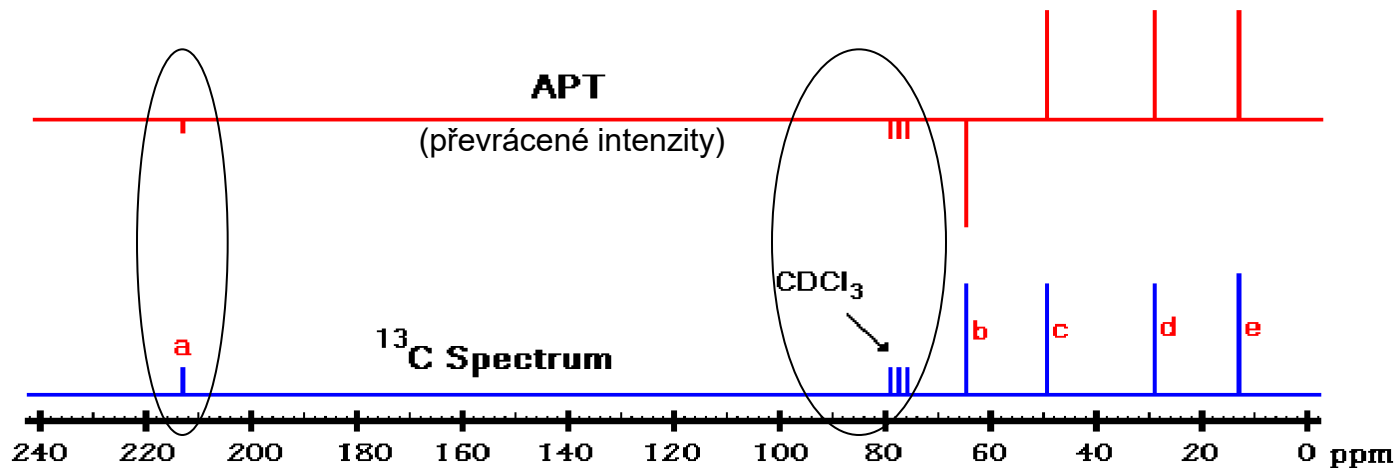
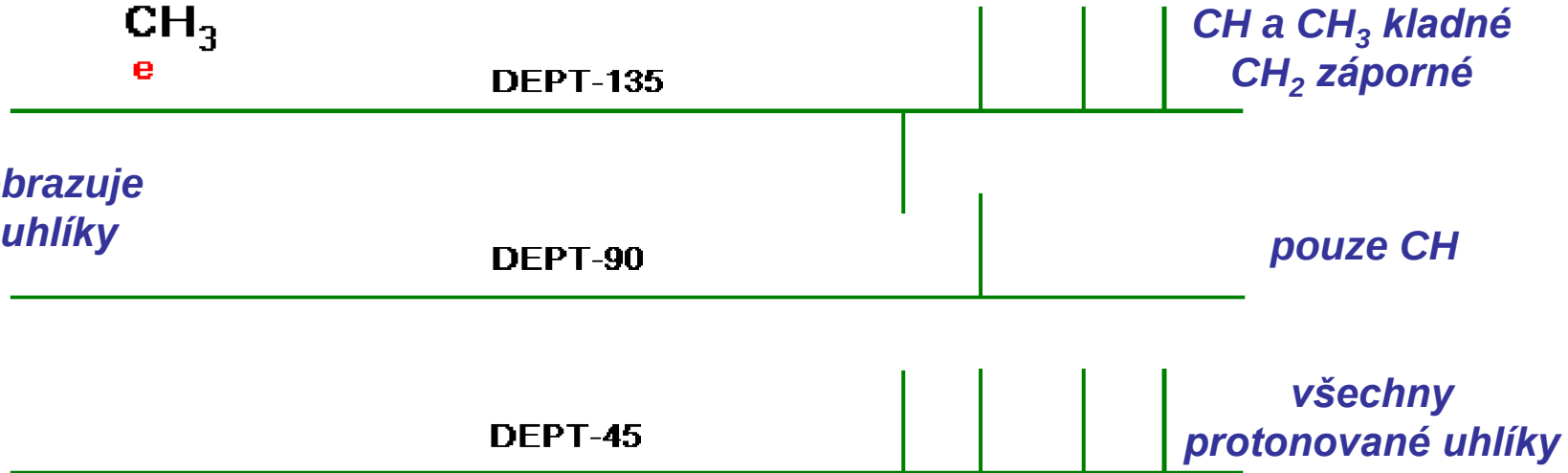


# DEPT experiment

4-Hydroxy-3-Methyl-2-Butanone



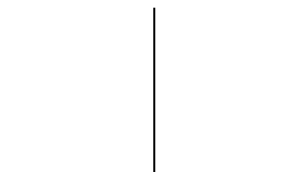
DEPT nezobrazuje  
kvartérní uhlíky



# Heteronukleární J vazba

$^{13}\text{C}$  spektrum

$\text{CCl}_4$



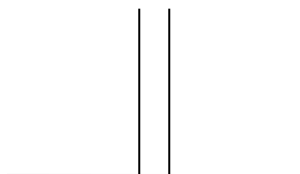
Přes 1 vazbu

$$^1J_{\text{CH}} \approx 140 \text{ Hz}$$

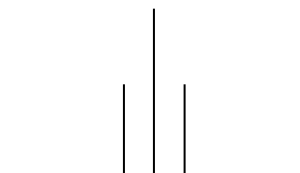
**pravidlo  
 $n+1$**

*Platí pro spiny  $I=1/2$*

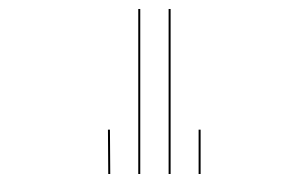
$\text{CHCl}_3$



$\text{CH}_2\text{Cl}_2$

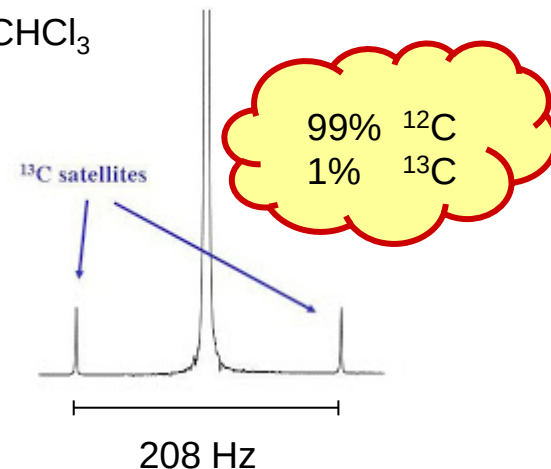


$\text{CH}_3\text{Cl}$



$^1\text{H}$  spektrum

$\text{CHCl}_3$

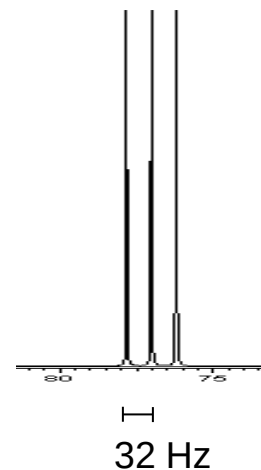


$^{13}\text{C}$  spektrum

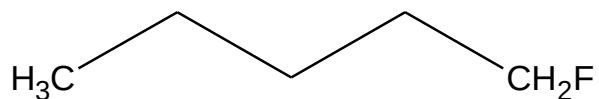
rozpouštědlo

$\text{CDCl}_3$

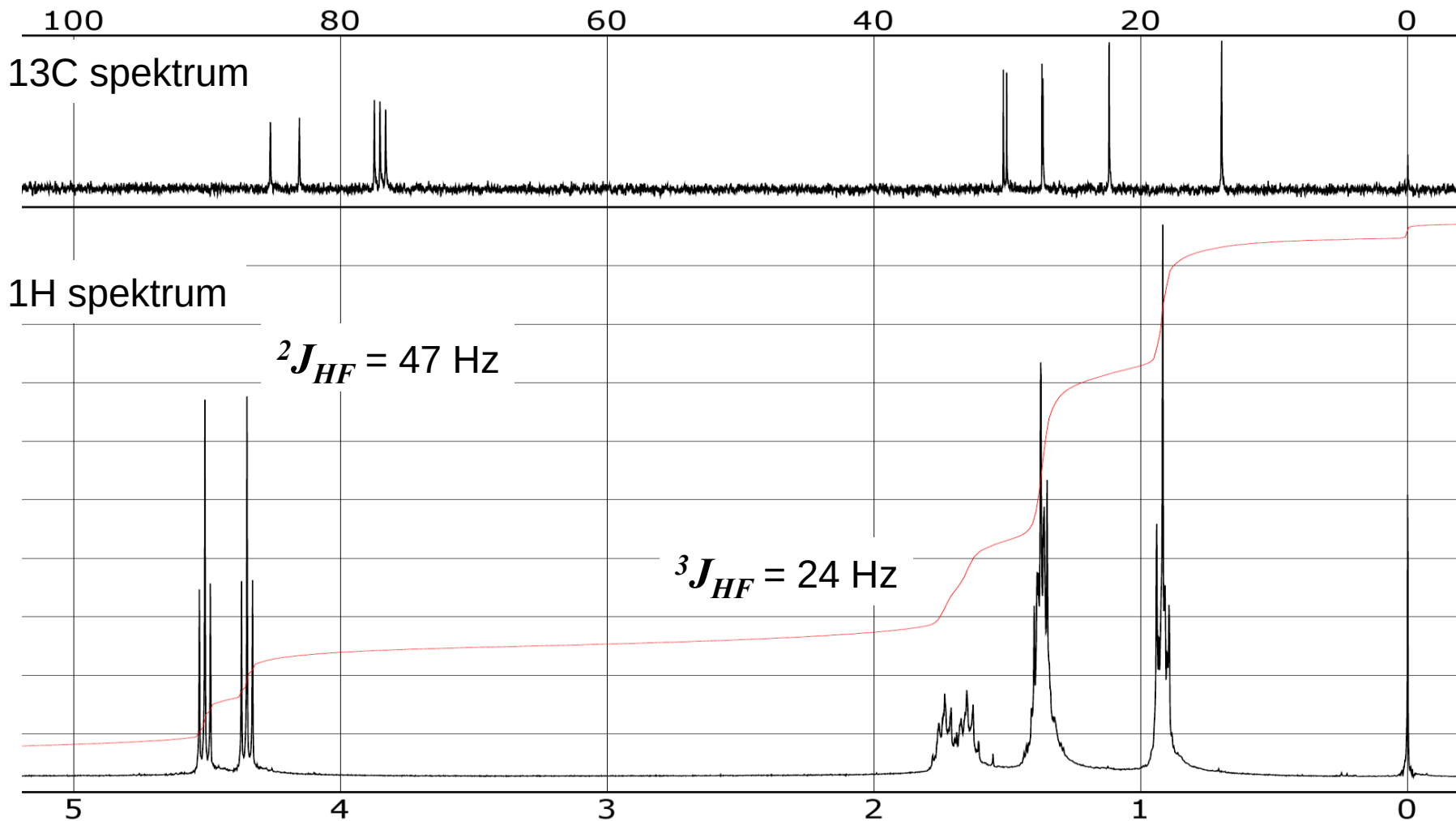
*deuterium má spin  $I=1$   
a štěpí na  $2I+1=3$  linie*



# ***J interakce s jinými jádry: $^{19}\text{F}$***

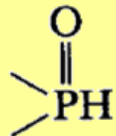


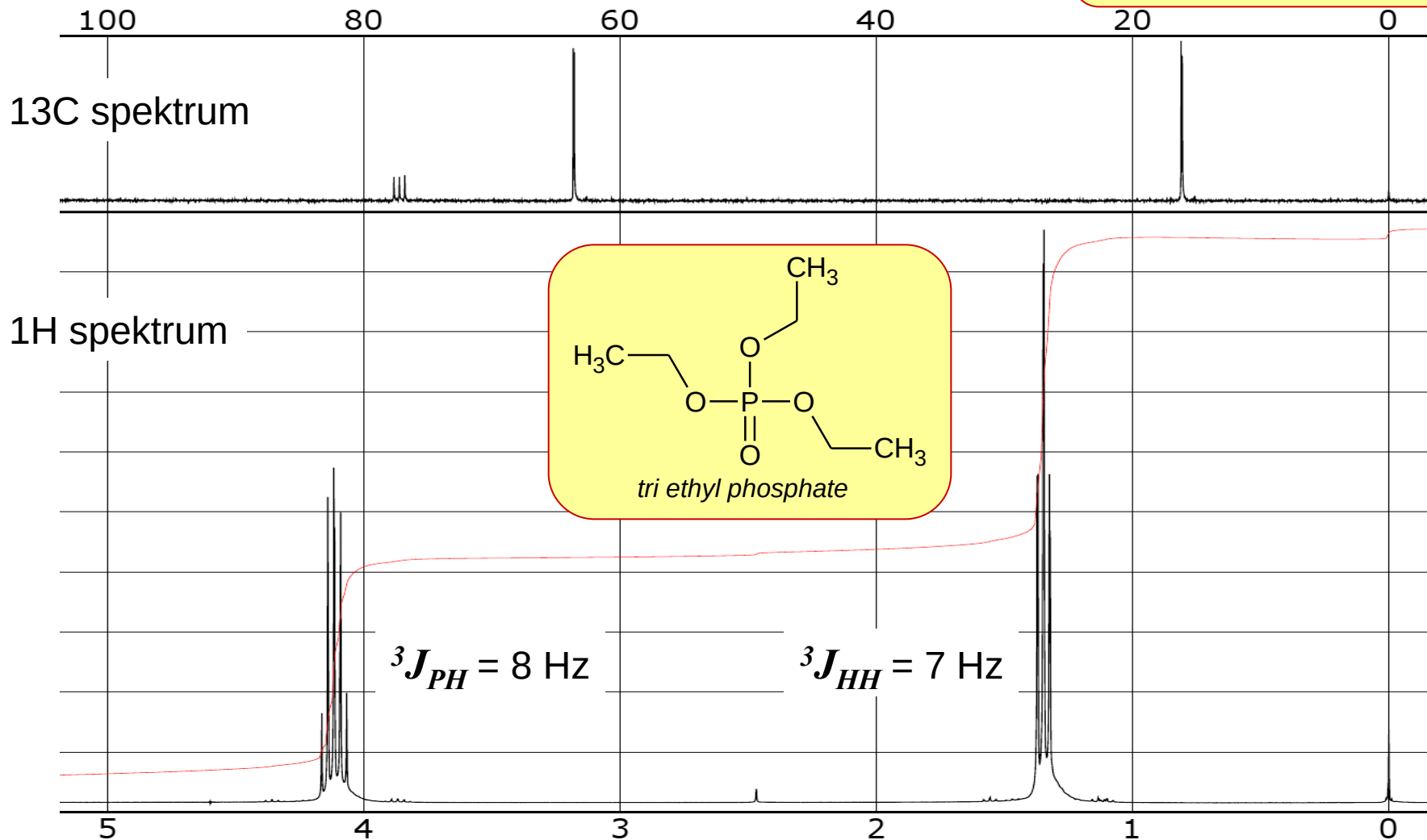
$$^1J_{CF} = 167 \text{ Hz} \quad ^2J_{CF} = 26 \text{ Hz} \quad ^3J_{CF} = 7 \text{ Hz}$$





# *J* interakce s jinými jádry: $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$

Pozor:   $\sim 650 \text{ Hz}$



# ***Informace v $^1\text{H}$ spektrech***

- Počet signálů *symetrie molekuly*
- Intenzita signálů (integrace) *počet ekvivalentních jader v signálu*
- Chemický posun *funkční skupina*
- Jemná struktura a J-vazby *počet okolních vodíků*

## ***Informace v $^{13}\text{C}$ spektrech s dekaplingem***

- Počet signálů
- Chemický posun
- intenzita neodpovídá počtu ekvivalentních jader

## ***Informace v APT/DEPT $^{13}\text{C}$ spektrech***

- Multiplicita uhlíků

$^{13}\text{C}$  NMR Spectrum  
(50.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$  solution)

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$

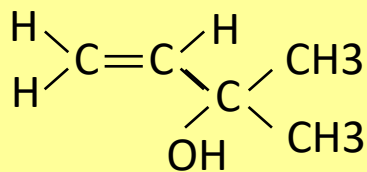
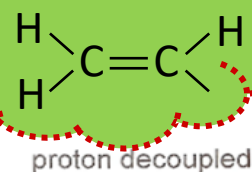
CH

Zřejmě  $\text{CH}_3$   
skupiny

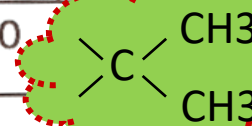
DEPT  $\text{CH}_2\downarrow$   $\text{CH}_3\uparrow$   $\text{CH}\uparrow$

$\text{CH}_2$

Kvartérní uhlík  
Posun  $\approx 70$  ppm  $\rightarrow$  vedle kyslíku



Oblast uhlíků  
na dvojně vazbě



Posun okolo 1 ppm  
Zřejmě dvě  $\text{CH}_3$  skupiny  
singlet

expansion

Integrace

Oblast vodíků na dvojně vazbě

exchanges  
with  $\text{D}_2\text{O}$

OH

6

TMS

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0  $\delta$  (ppm)