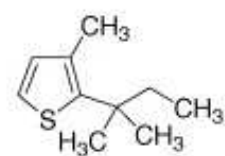
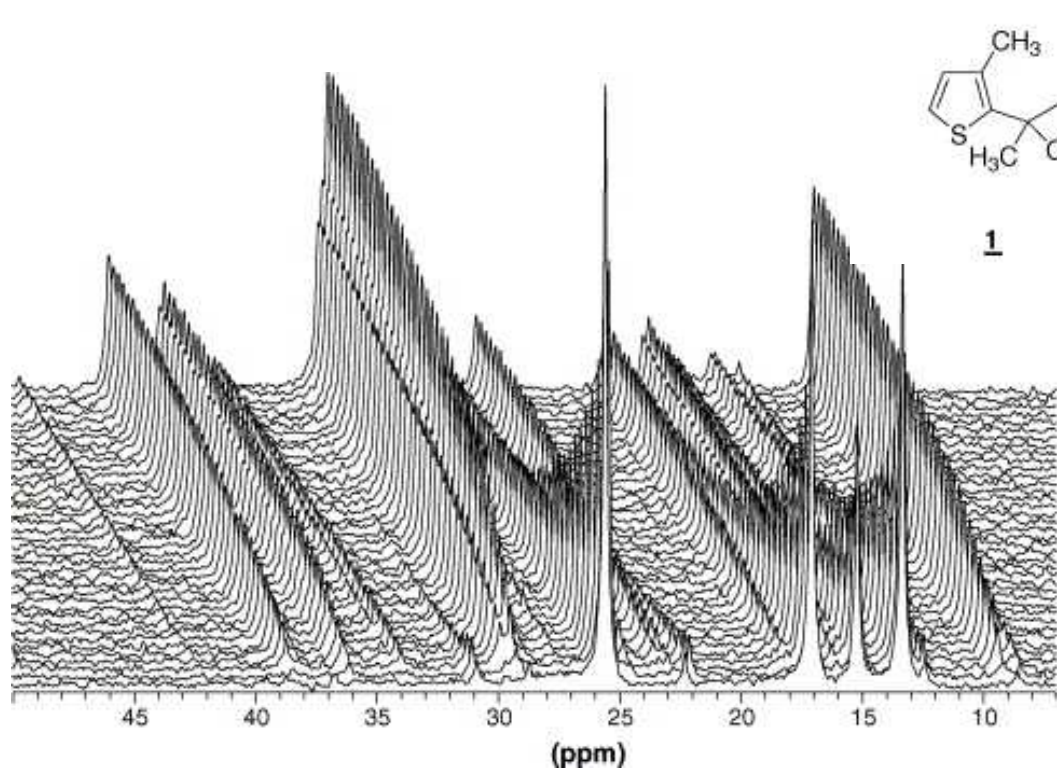
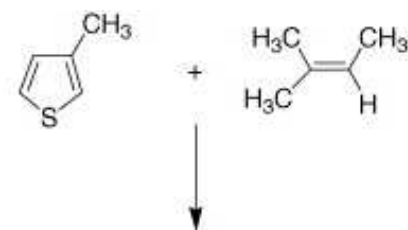


Dynamické procesy v NMR

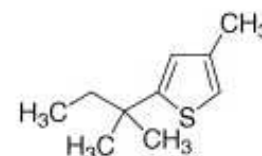
chemická reakce a výměna, translační difuze

Chemická reakce

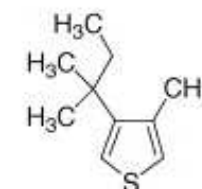
in situ – přímo v NMR kyvetě



1



2



3

- identifikace (mezi)produktů
- integrace \Rightarrow koncentrace

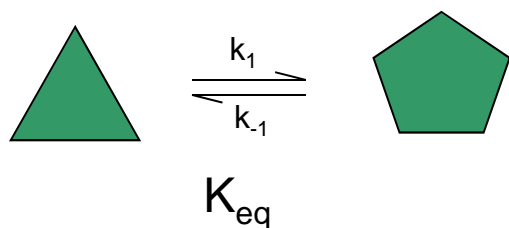


reakční mechanismus

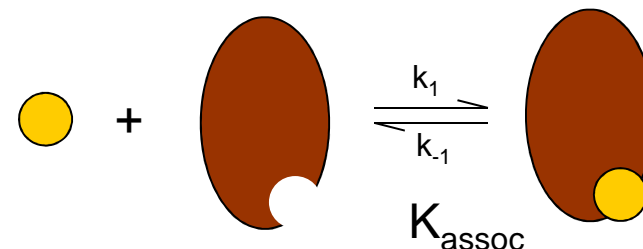
sledování změn NMR signálů v čase

Chemická výměna

jakýkoli proces při kterém dané jádro mění svůj stav / okolí a NMR charakteristiky



- *chemický posun*
- *J vazba*
- *relaxační čas*
- *translační difuze*



Intramolekulární (konformační) výměna

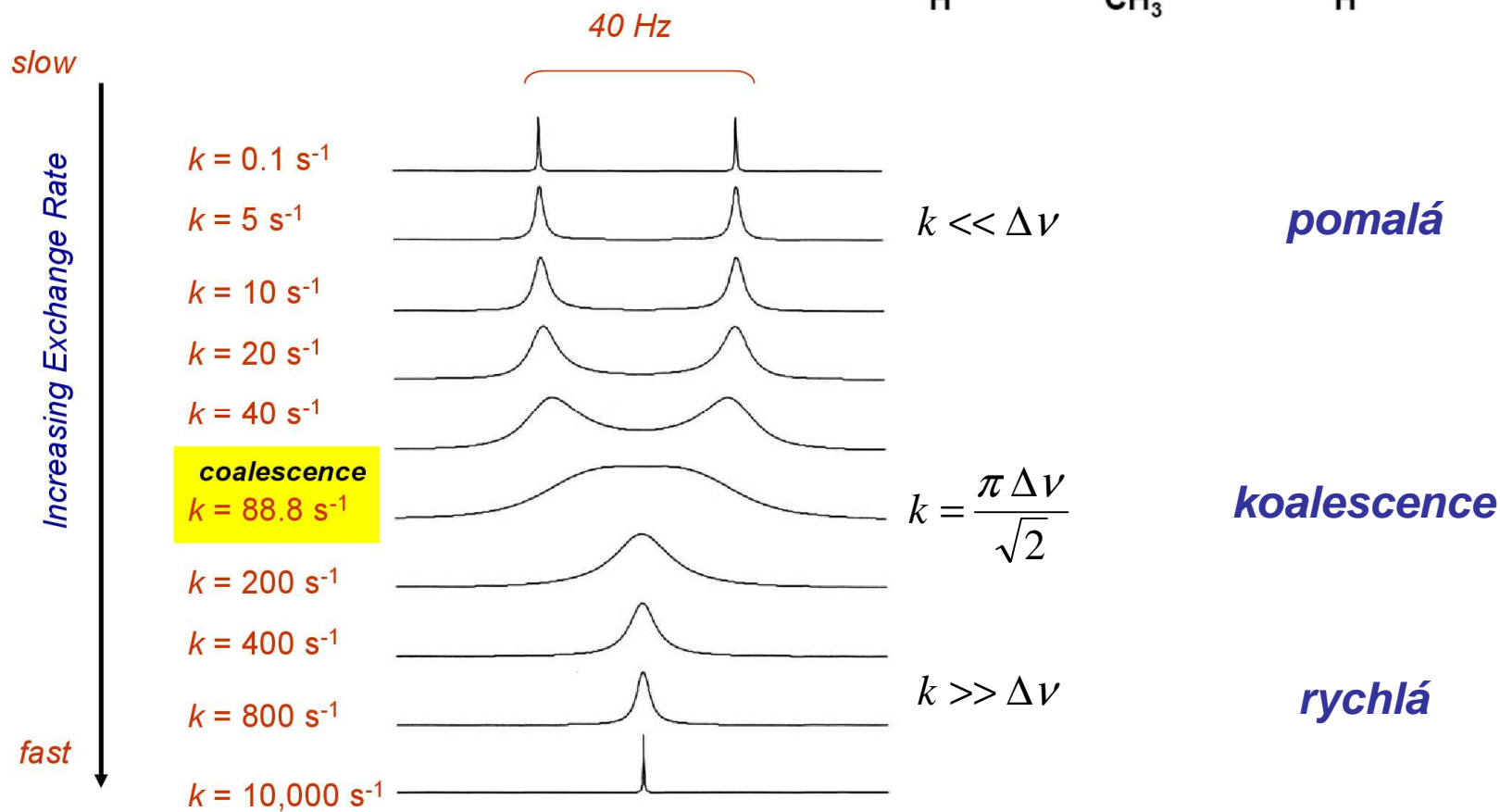
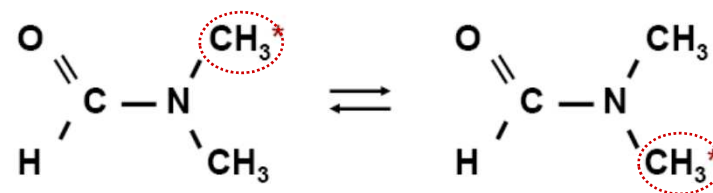
- *tautomerizace*
- *konformační rovnováha*
- *pohyb postranních řetězců proteinu*
- *sbalování proteinů*
- *struktura nukleových kyselin*

Intermolekulární výměna

- *vazba ligandu*
- *protonace/deprotonace*
- *výměna labilních vodíků*
- *enzymaticky katalyzované reakce*

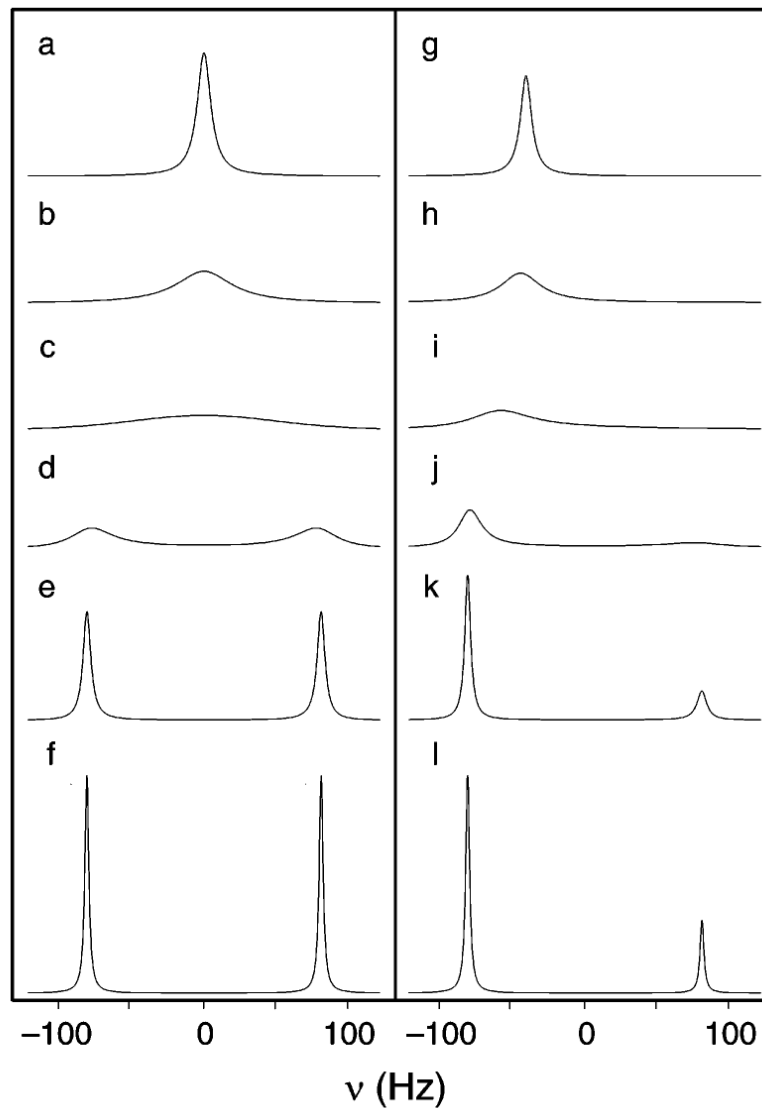
Chemická výměna

dimethylformamide



Chemická výměna

rychlá
středně rychlá
koalescence
středně pomalá
pomalá



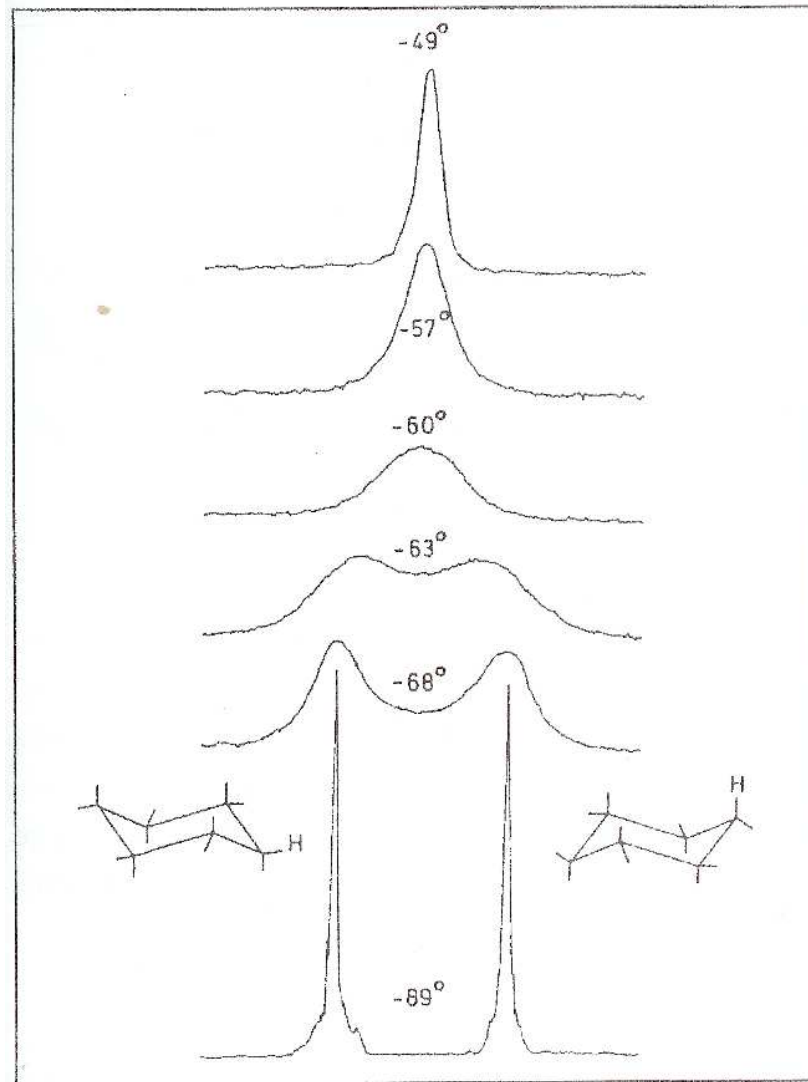
*minoritní komponenta
mizí dříve*

0.5 : 0.5

0.75 : 0.25

Chemická výměna

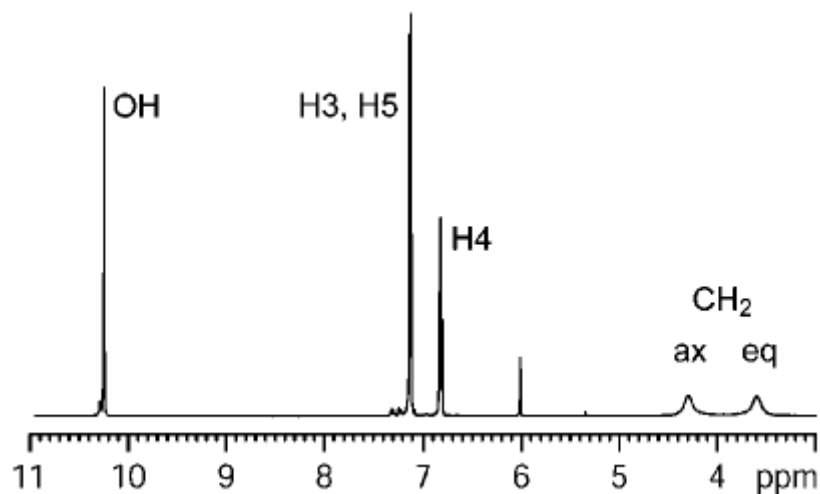
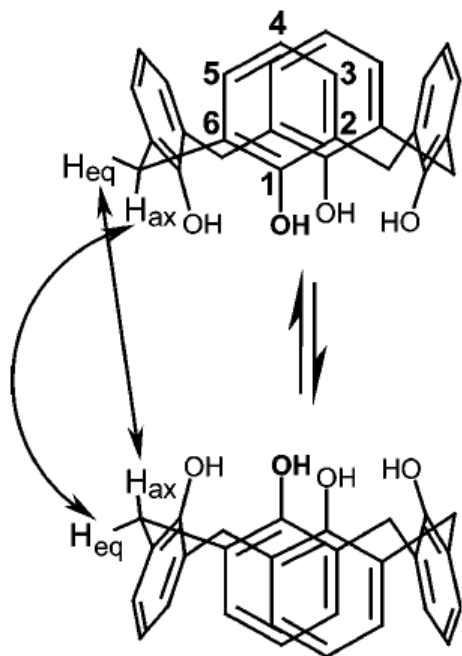
Inverze kruhu
cyklohexanu



Obr. 31-3 ^1H NMR spektrum (60 MHz) jediného vodíku cyklohexanu- d_{11} v závislosti na teplotě.

Chemická výměna

Cone – inverted cone transformace kalixarenu



analýza tvaru spektra

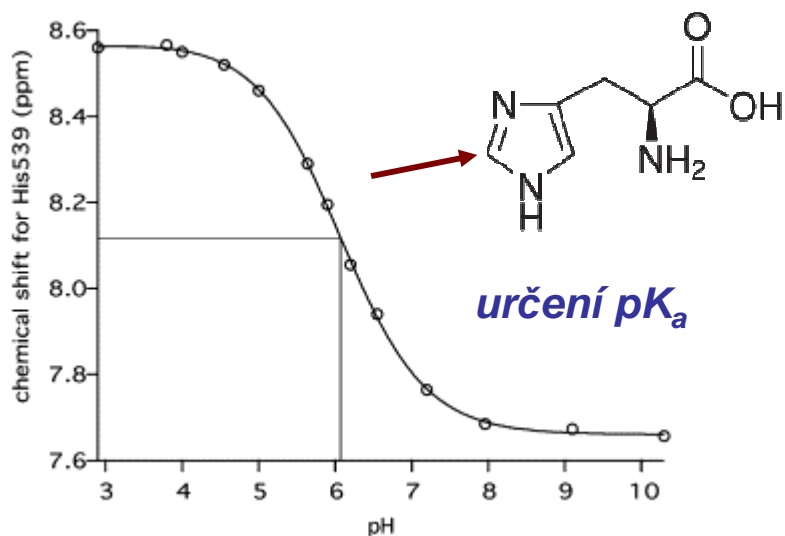


inversion rate $\sim 1 \text{ s}^{-1}$ at 30°C

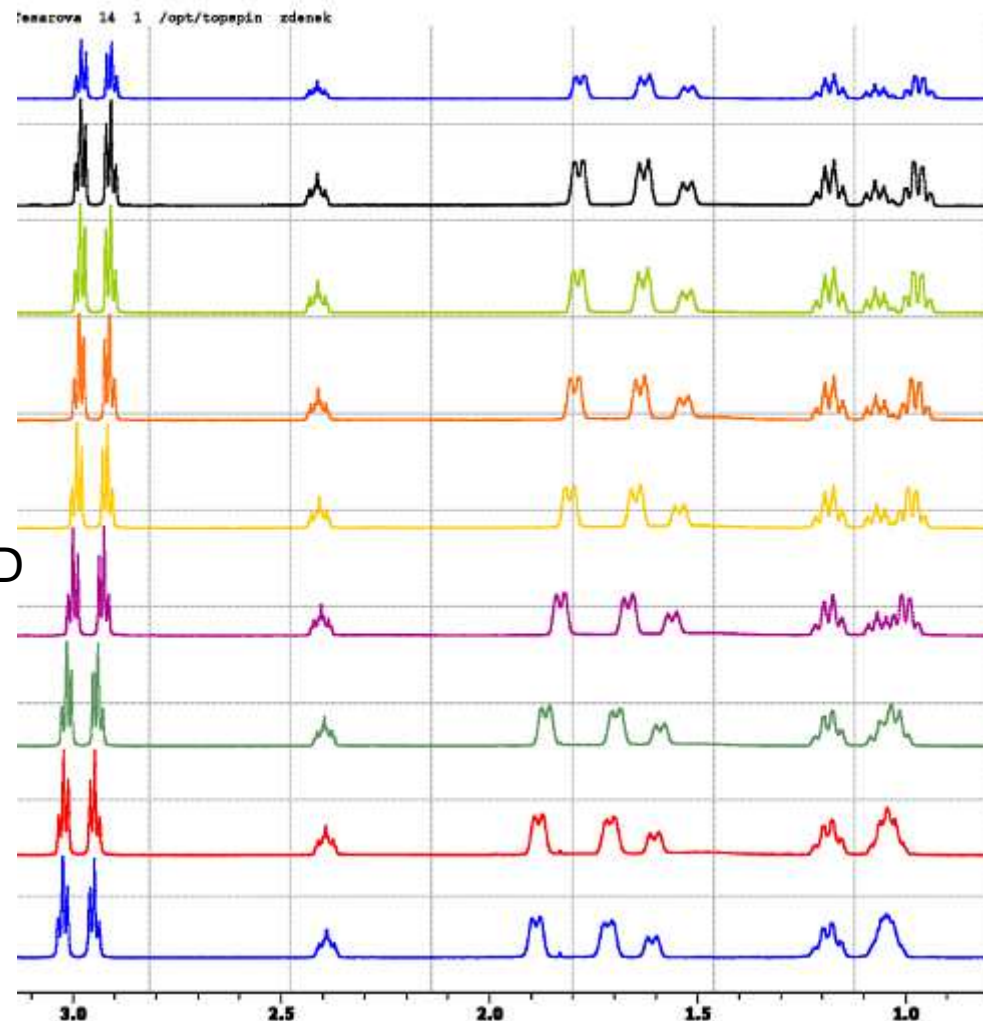
$$\Delta G \sim 63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Chemická výměna - titrace

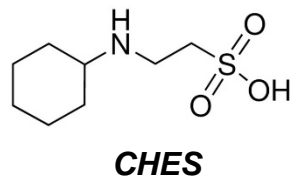
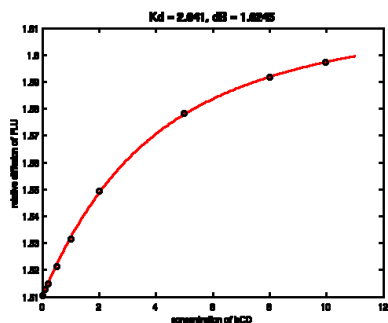
Změna chem. posunu s pH



rychlá výměna – průměrný posun

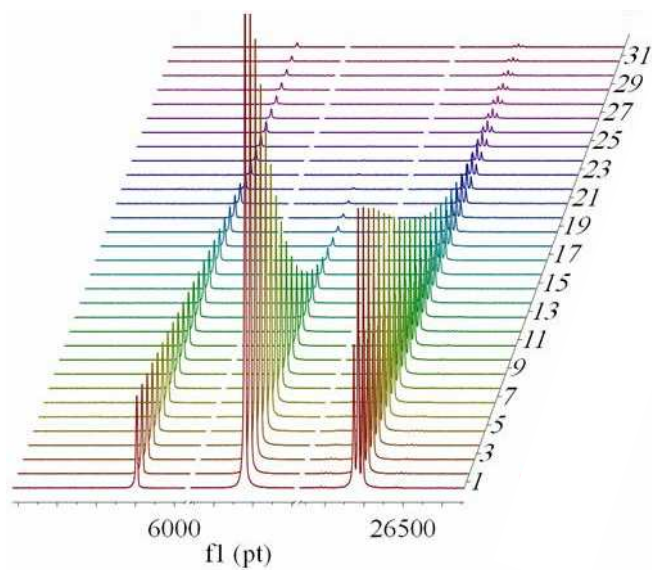
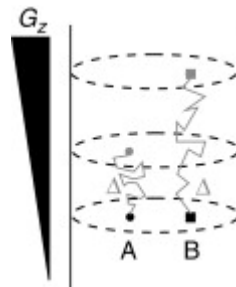
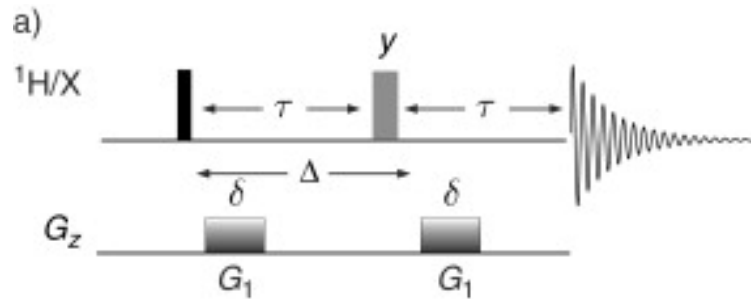


Změna chem. posunu s koncentrací β -CD



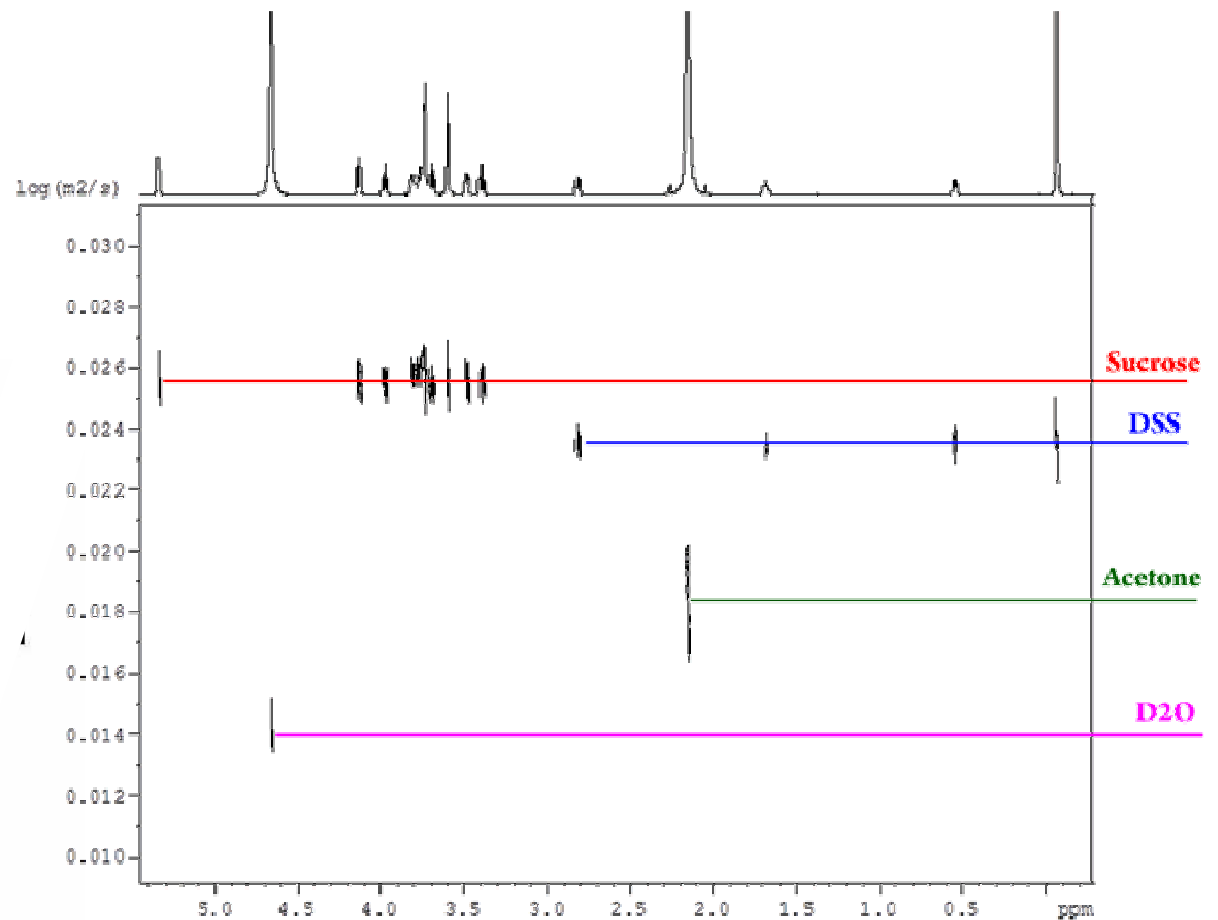
určení disociační konstanty K_d

Translační difuze



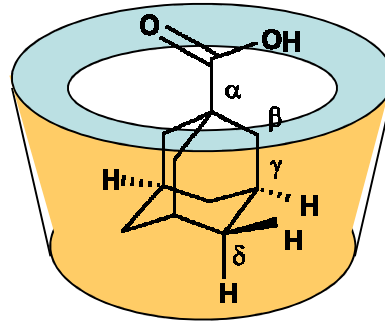
DOSY

rozdělení směsi podle velikosti molekul



Translační difuze

komplexy host-hostitel



β -cyklodextrin

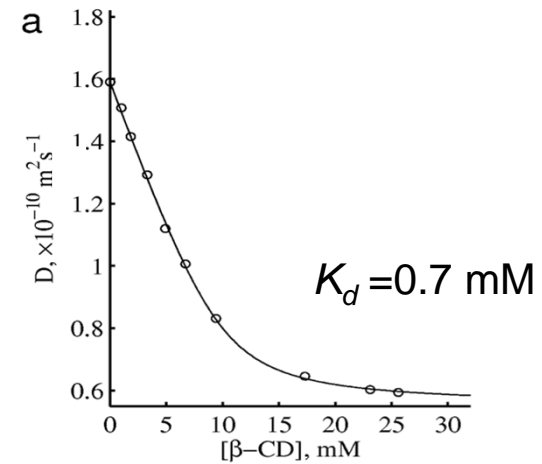
adamantankarboxylová kyselina

Difuze v režimu rychlé výměny – 1:1 komplex

$$D_{obs} = (1-p)D_F + pD_B$$

Disociační konstanta

$$K_d = \frac{[H][G]}{[HG]} = \frac{(1-p)([H]_0 - p[G]_0)}{p}$$



Dynamické procesy a NMR

