

NMR spektroskopie

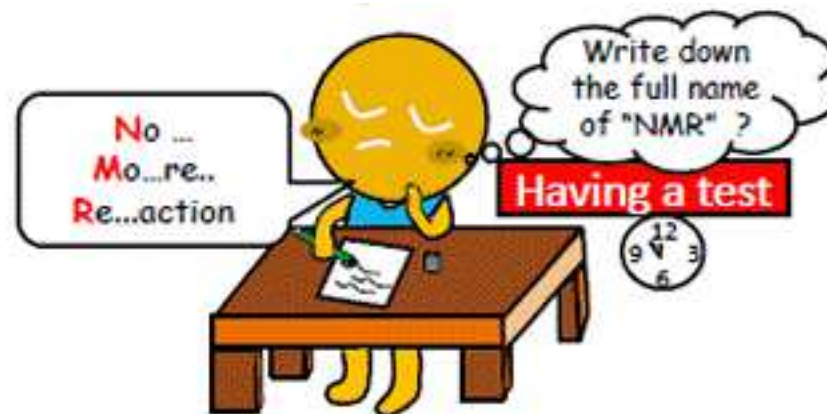
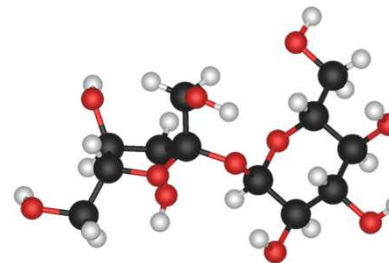


Hlavova 8, místnost 035
tel. 22195 1323

tosner@natur.cuni.cz
www.natur.cuni.cz/nmr/vyuka.html

Syllabus

- Základní principy NMR
- Spektrální parametry
- Vztah mezi spektrem a strukturou
- Chemický posun
- Jemné štěpení a J interakce
- Experimentální zařízení
- Metody dvojí rezonance
- Dvoudimenzionální spektroskopie
- Dynamické jevy
- Pokročilejší aplikace



Literatura

Böhm, Smrčková-Voltrová: Strukturní analýza organických sloučenin

S. Voltrová: Příklady pro cvičení ze strukturní analýzy organických sloučenin

Buděšínský, Pelnář: UOCHB: Fyzikálně – chemické metody 3: Nukleární magnetická rezonance

R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle: Spectrometric identification of organic compounds (2005)

P.J. Hore: Nuclear magnetic resonance

P.J. Hore, J.A. Jones, S. Wimperis: NMR: the toolkit

Friebolin: Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy

Günter: NMR Spectroscopy

Claridge: High-resolution NMR techniques in organic chemistry

...

Další zdroje

M. Tomanová: Podpůrný materiál pro výuku zaměřenou na NMR spektroskopii na středních školách (diplomová práce, 2013, školitel Z. Tošner)

Spectral Database for Organic Compounds:

http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng

Řešení NMR spekter:

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

Využití NMR

Využití NMR

- určování chemické struktury – přírodní látky, organická syntéza

konstituce, konformace, konfigurace
ověření čistoty

- studium dynamických procesů

reakční kinetika
chemické a strukturní rovnováhy

- určení prostorové struktury

peptidy a proteiny
oligonukleotidy a DNA, RNA
komplexy
polysacharidy

- navrhování léčiv – drug design

Structure-Activity-Relationship

- metabolomika

- lékařství

zobrazování měkkých tkání – anatomie, patologie
funkční zobrazování
in vivo spektroskopie

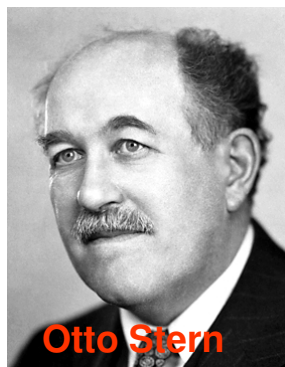
- fyzika – struktura materiálů

- potravinářství

quality control – spektroskopie, zobrazování
falšované potraviny (alkohol, džusy, med,...)

Nobelovy ceny a NMR

1943



Otto Stern

*magnetický moment
protonu*

1944



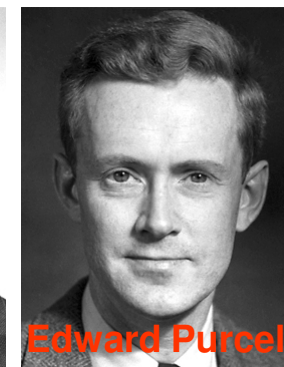
Isidor Rabi

*první měření magnetického
momentu atomového jádra*

1952



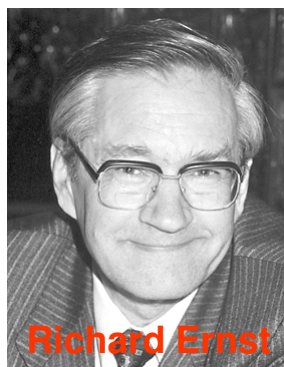
Felix Bloch



Edward Purcell

*rozvoj metod měření precese magnetického
momentu a objevů s tím spojených*

1991



Richard Ernst

*metodologie NMR vysokého rozlišení
(2D experimenty)*



2002



Kurt Wüthrich

*NMR metodika určování prostorové
struktury biomolekul*

2003



Peter Mansfield

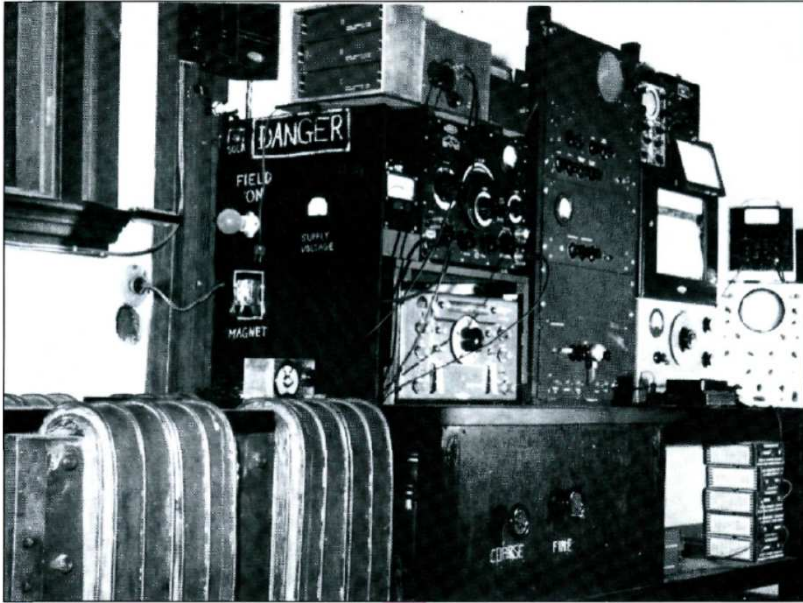


Paul Lauterbur

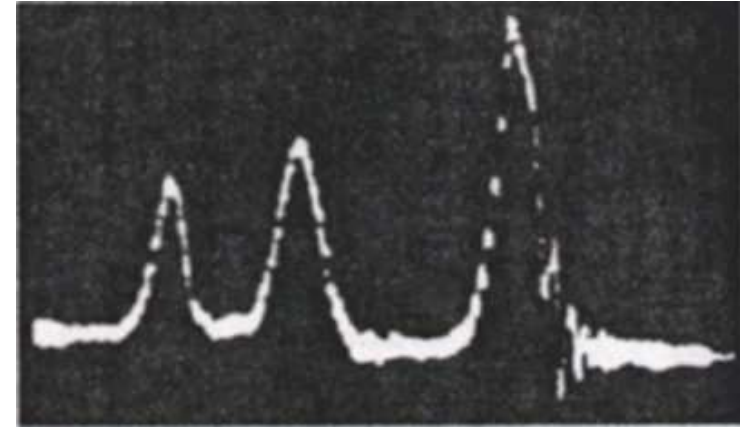
*zobrazování magnetickou rezonancí
(MRI)*

NMR

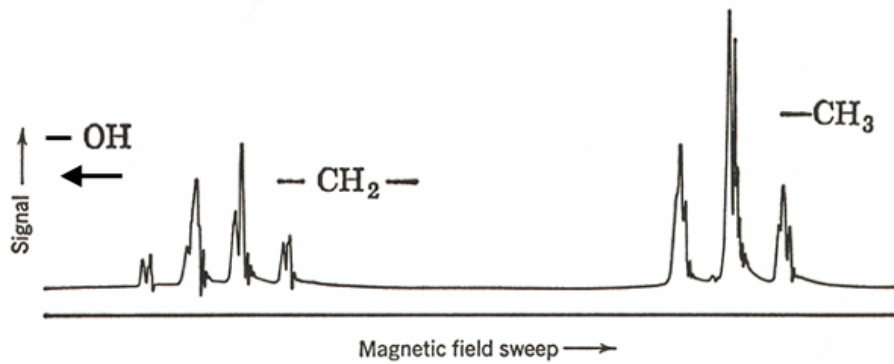
Purcell
1951



Early CW spectrometer built at Caltech in 1951 for the study of solids.



Varian 60 MHz spektrometr
1958



NMR



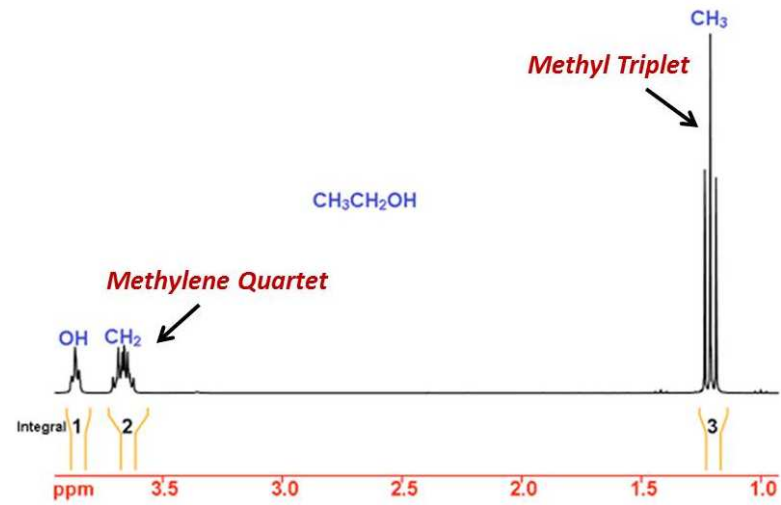
Bruker



Jeol



Varian / Agilent



^1H NMR Spectrum of *ethanol* at 700 MHz

Rozkvět NMR

První aplikace – měření magnetických momentů jader

Finding the magnetic moment of a nucleus was difficult because different electronic environments around each equivalent magnetic nuclei shifted the peak from its true value. Annoyed physicists dubbed the phenomenon the "**chemical shift**," not realizing the analytical potential of their discovery.

Rychle převzato chemiky

... the "annoying" features of an NMR spectrum, from a physicist's point of view, gave an ideal combination of "enough information to be useful and not so much to be an embarrassment of riches"

Rozkvět NMR

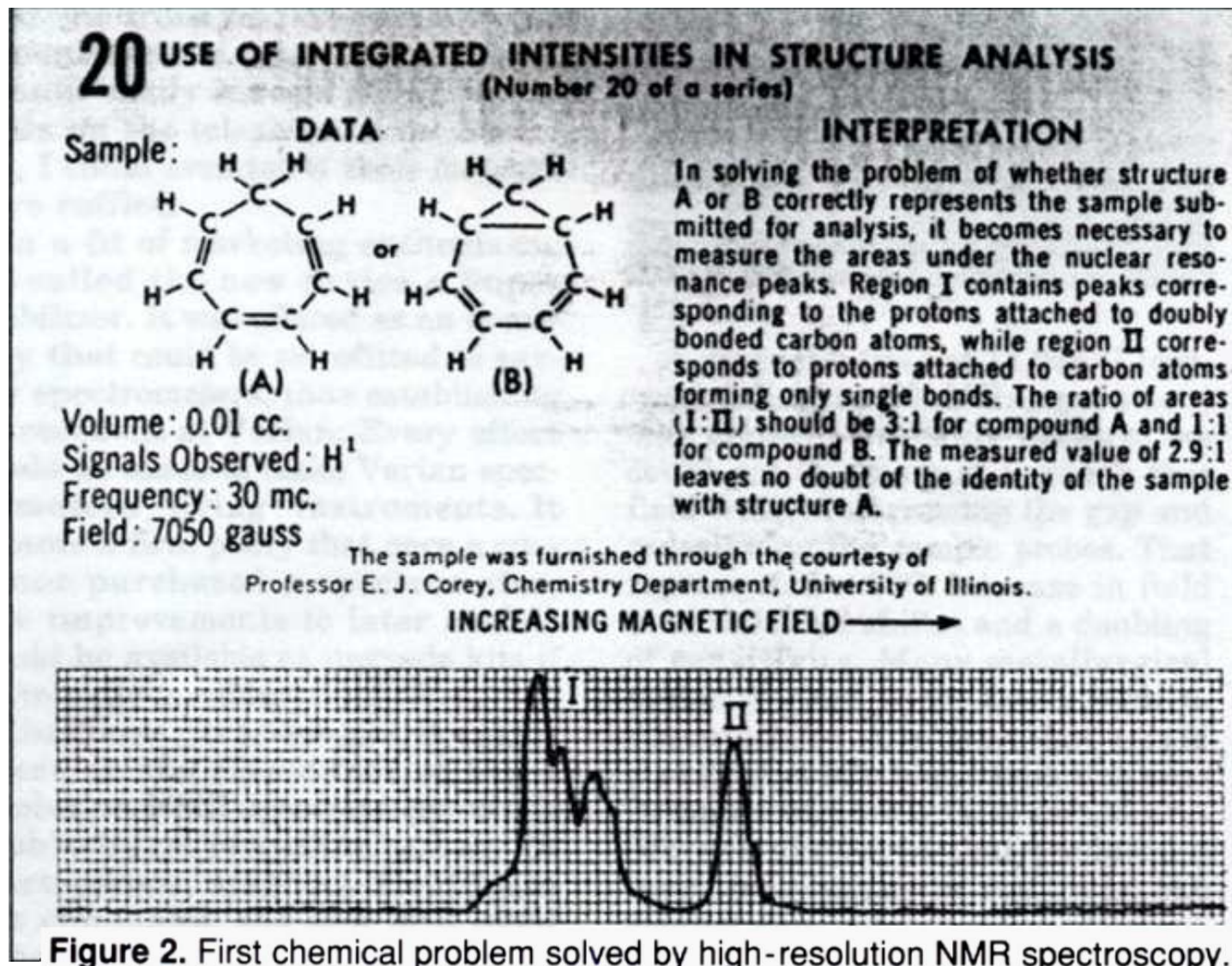
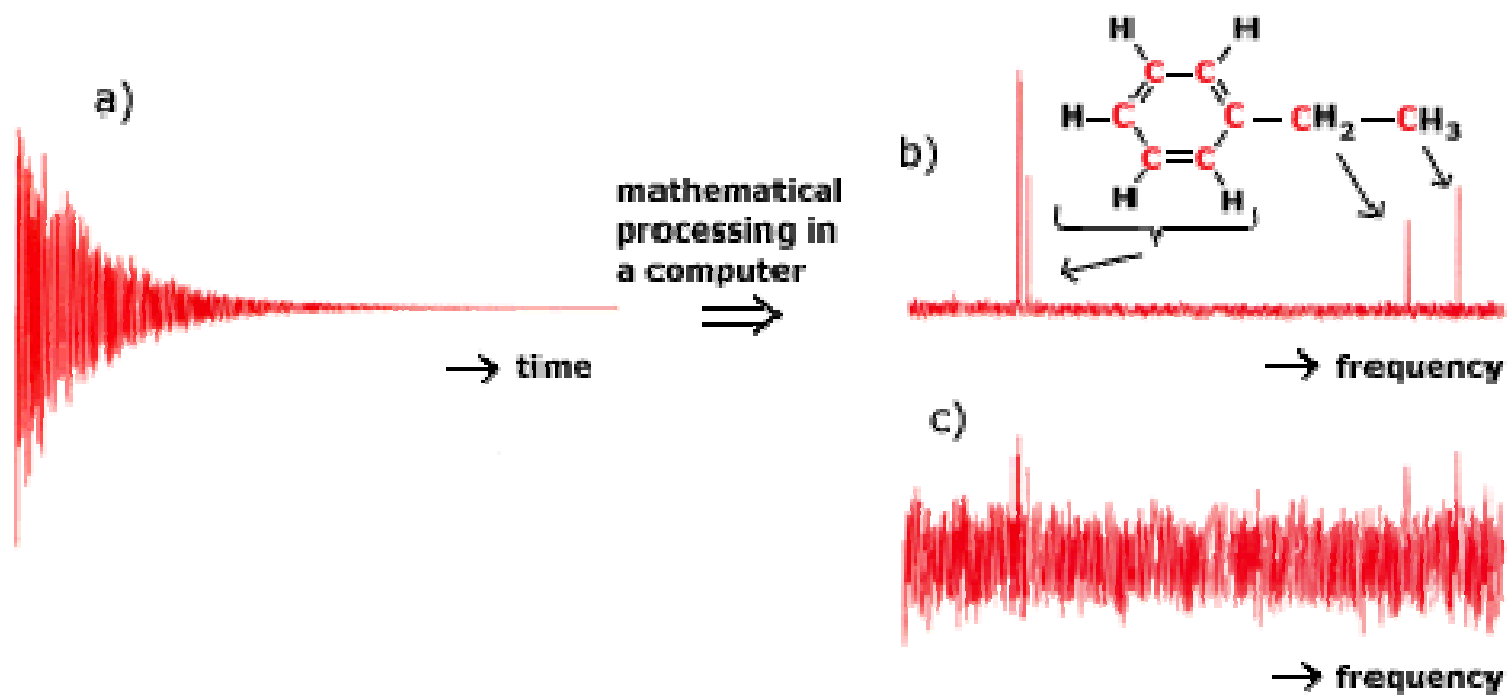


Figure 2. First chemical problem solved by high-resolution NMR spectroscopy.

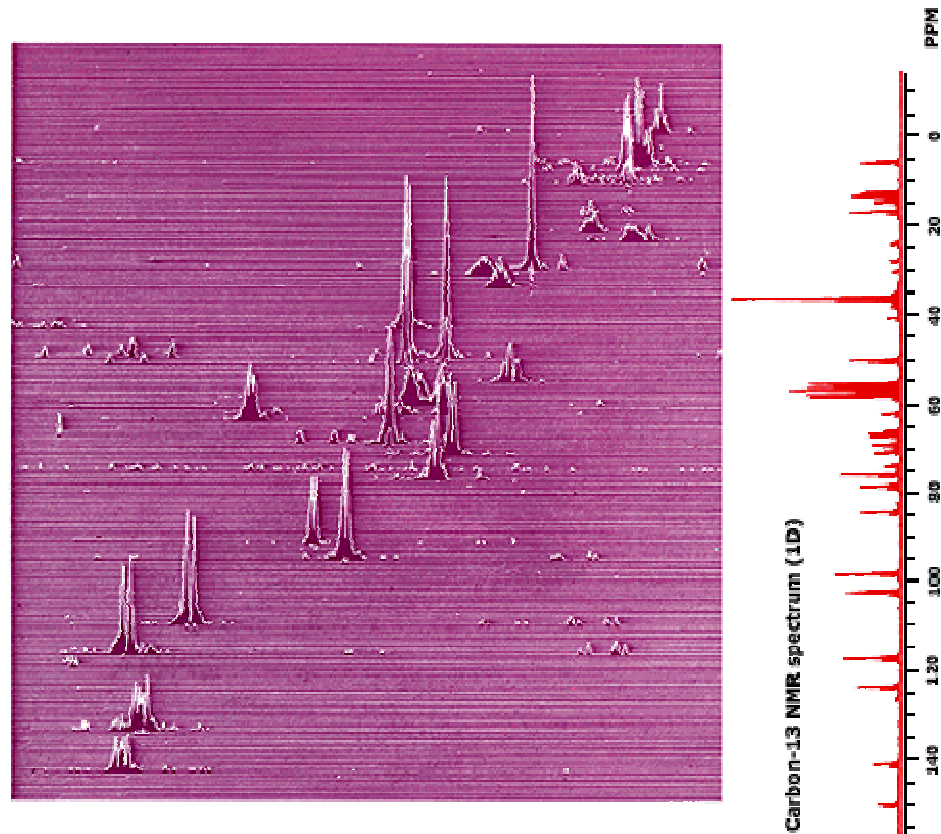
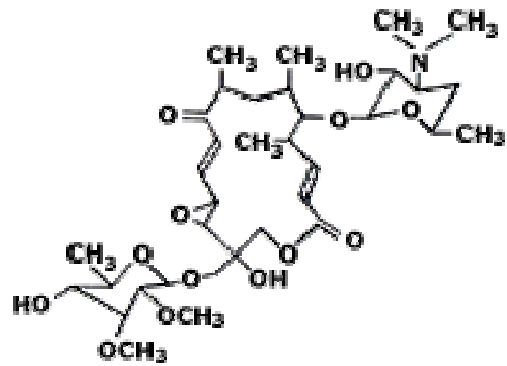
The work was completed in late 1954 at the Varian Applications Laboratory.

Pulsní metoda měření

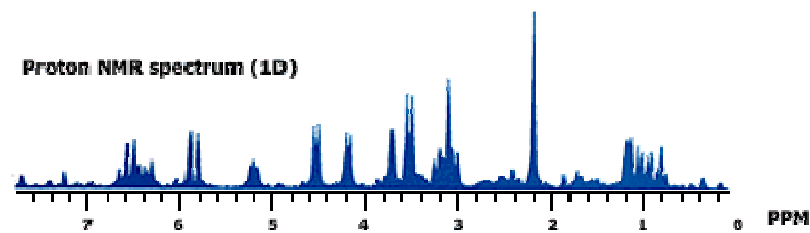


R. Ernst, Nobel Prize poster

Vícerozměrná spektra



Carbon-13 NMR spectrum (1D)

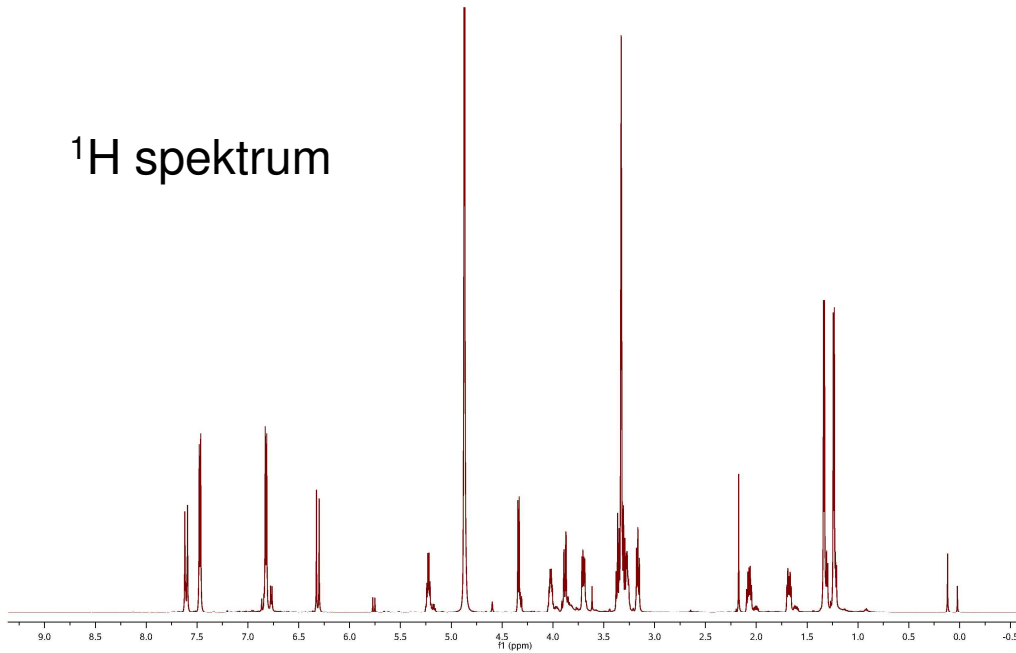


Ralph U. Hurd, General Electric

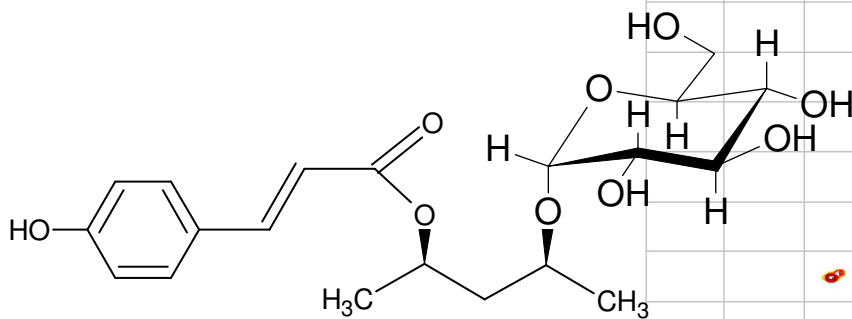
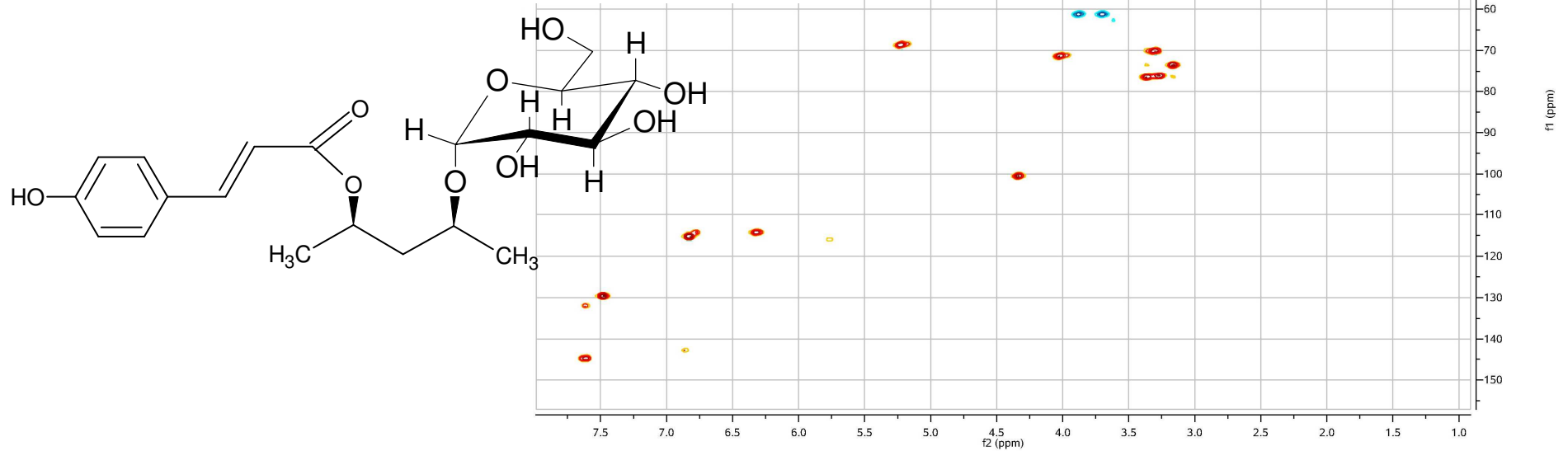
R. Ernst, Nobel Prize poster

Vícerozměrná spektra

^1H spektrum



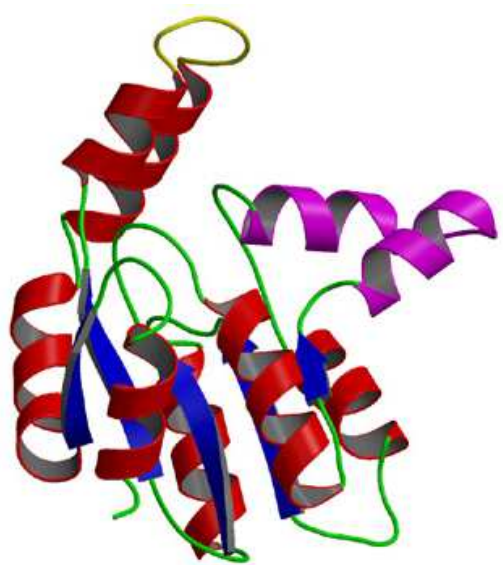
2D HSQC korelační spektrum



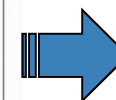
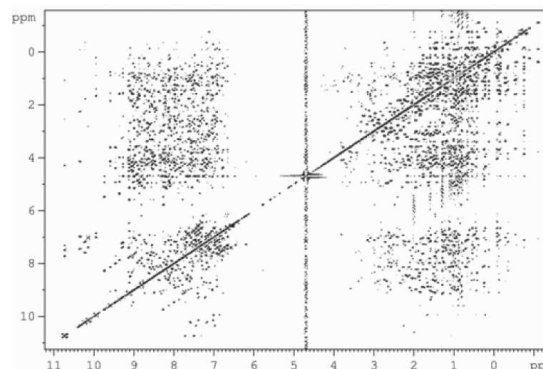
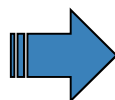
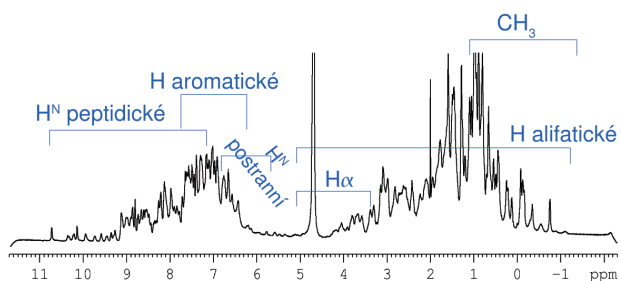
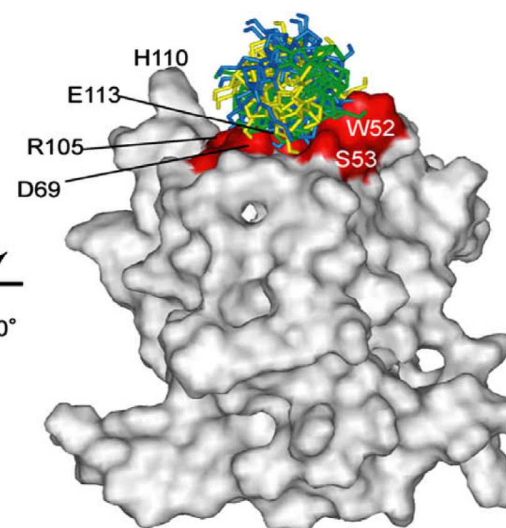
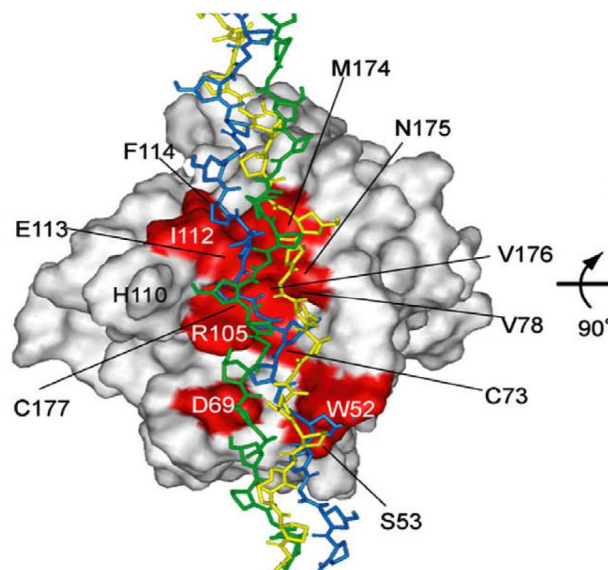
NMR biomolekul

Prostorová struktura molekul

Pohyblivost a lokální flexibilita struktury



Vzájemné interakce biomolekul



3D **4D**

zředění informace

Metabolomika

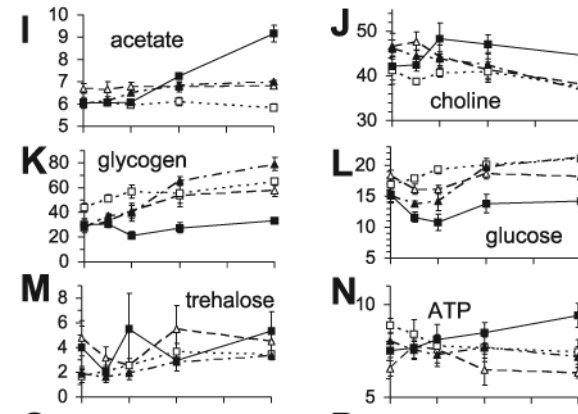
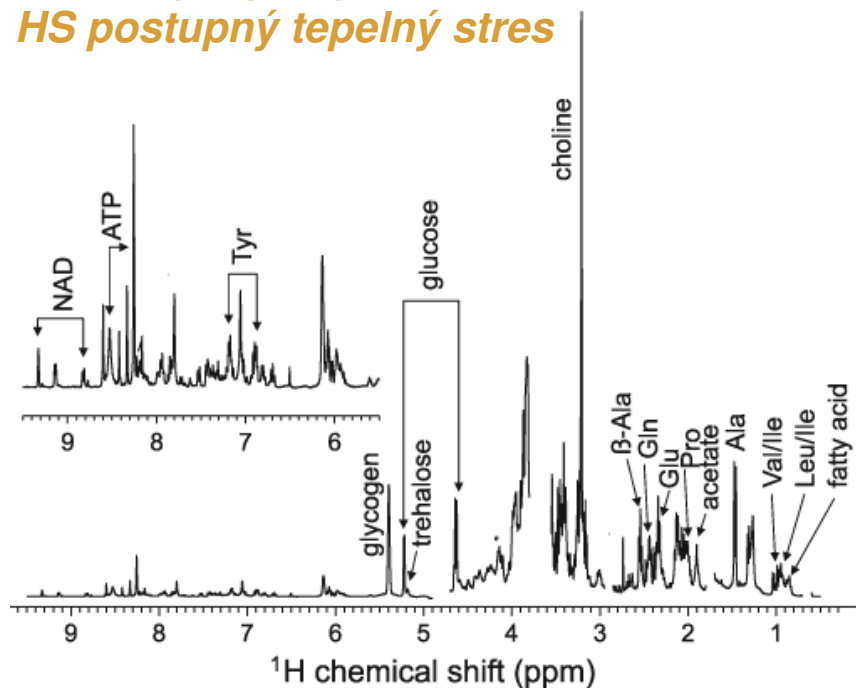
analýza změn složení metabolitů v reakci na tepelný stres *Drosophila melanogaster*

C kontrola

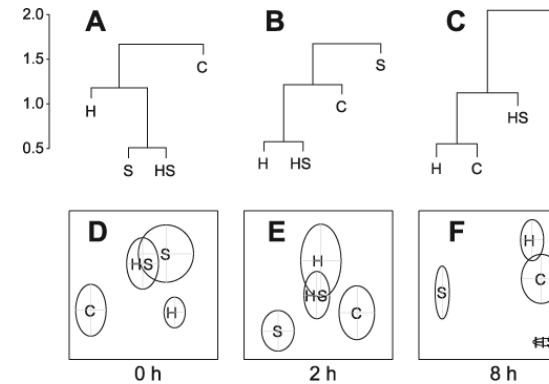
H malý tepelný stres

S velký tepelný stres (20% mortalita)

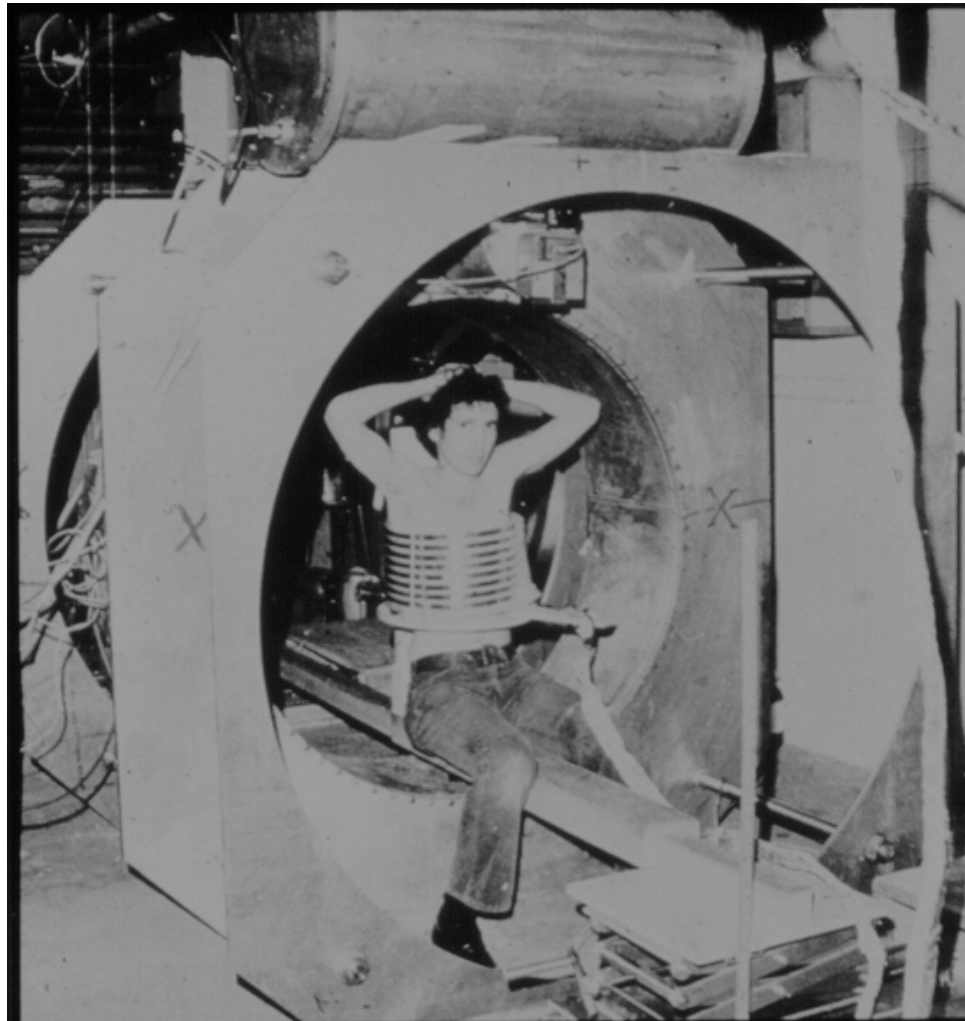
HS postupný tepelný stres



multikomponentní statistická analýza

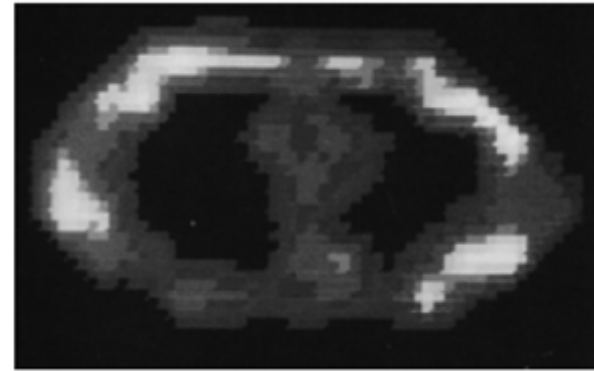


MRI



First successful NMR scan, July 1977
in Damadian's machine, patient Dr. Minkoff

E Med
RCT
82 1282e

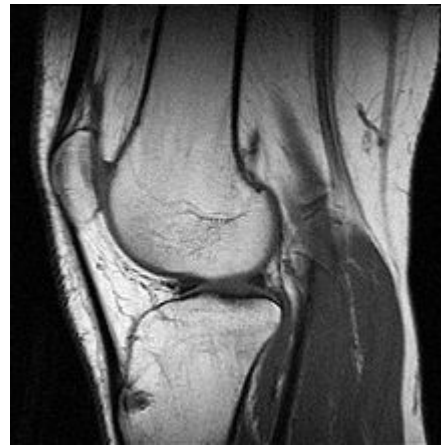
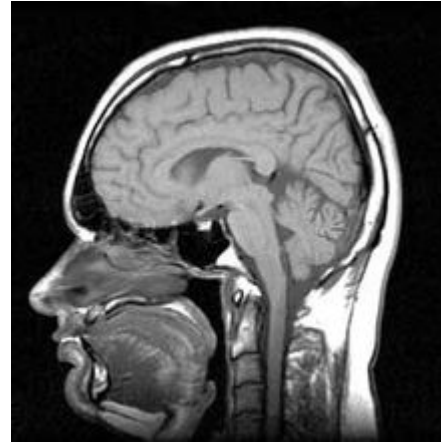


Human things 11:03 PM 7/77
X=18, Y=2, Z=6%
Diagn. of 3 1/2" pine-lobule-appears
due to right thoracic surface
FANTASTIC SUCCESS!
4:50 AM *First Human Image*
Complete in Amazing Detail
Showing Heart
Lungs
Vertebrae
Musculature

MRI

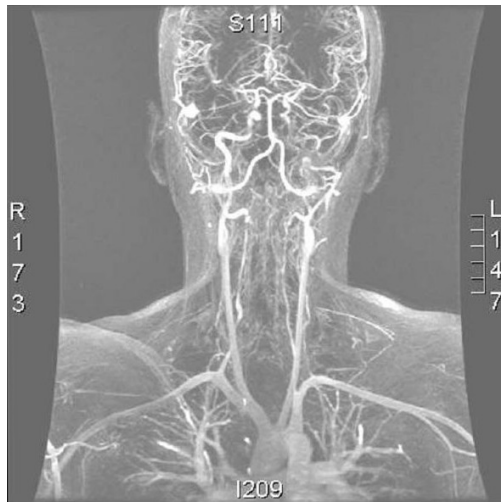


denes

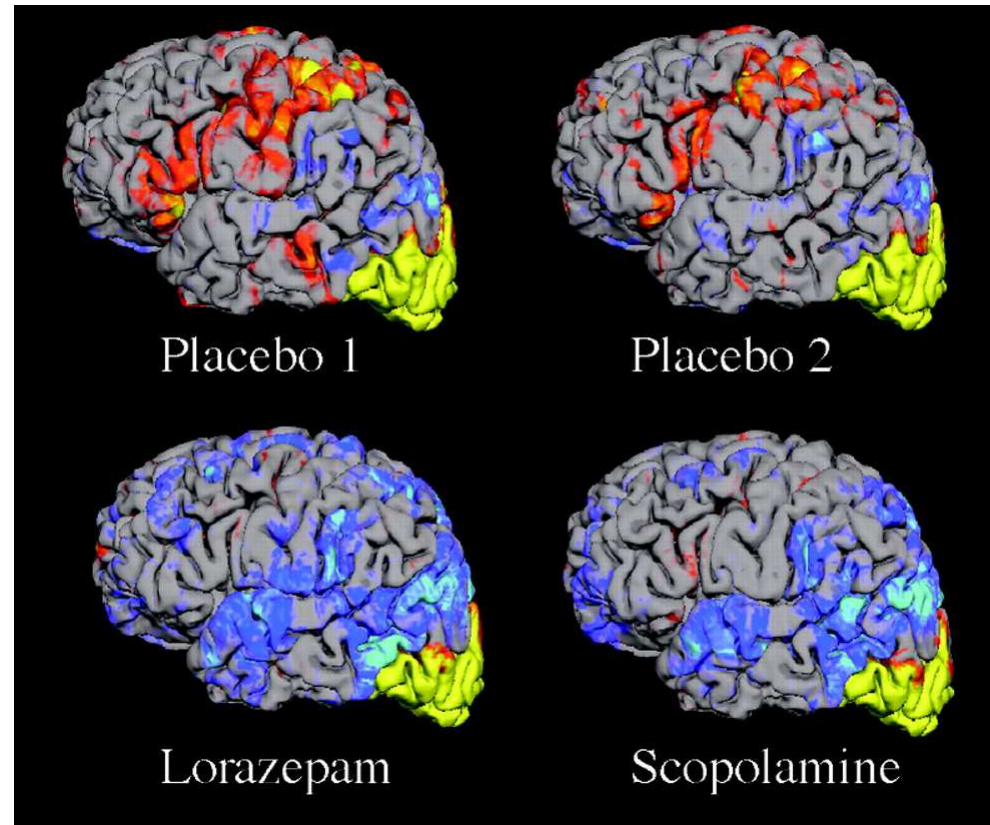


MRI

Angiografie



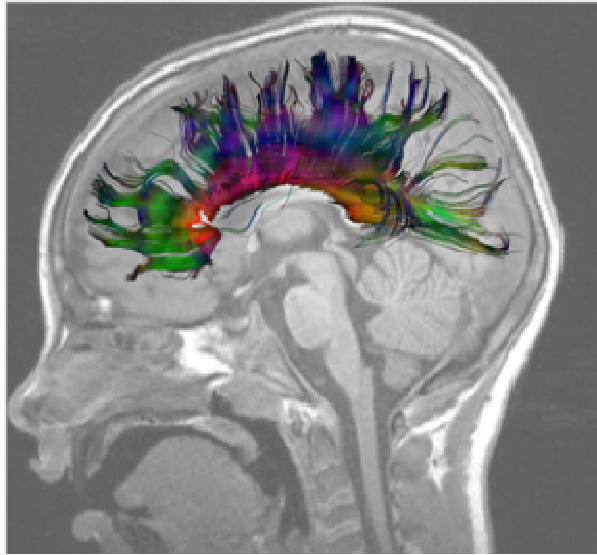
Funkční MRI



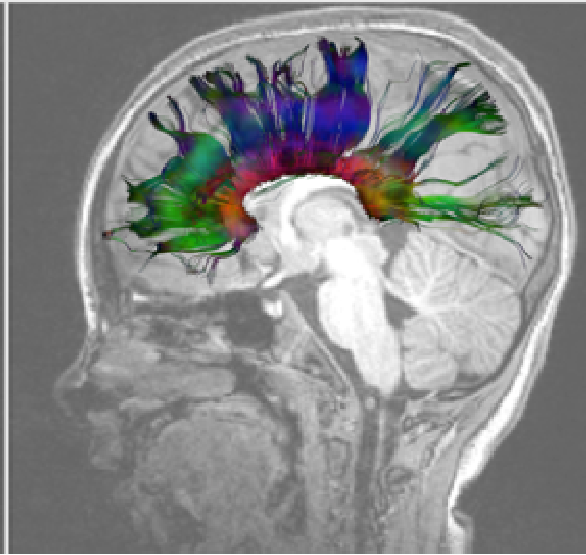
Vliv „drog pravdy“ na paměť při učení – různá mozková aktivita (zhoršují paměť)

MRI

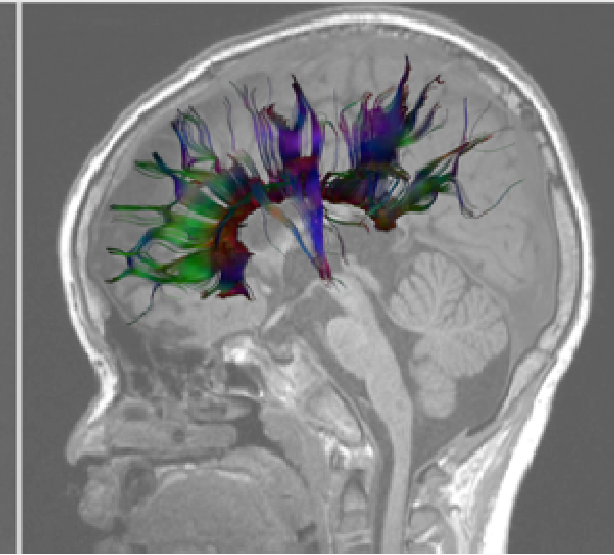
Sledování uspořádání neuronových vláken



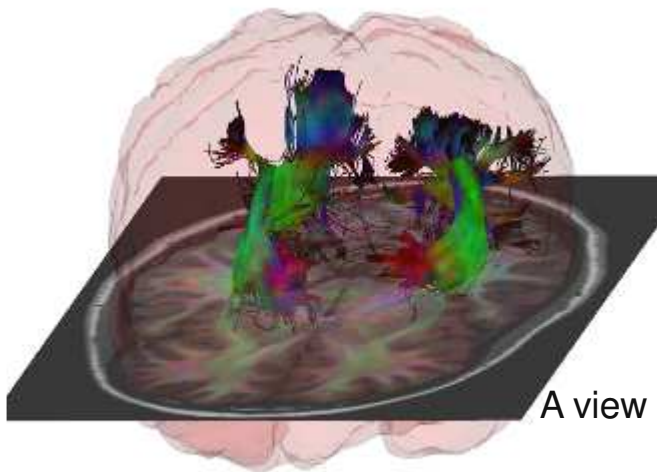
Healthy control



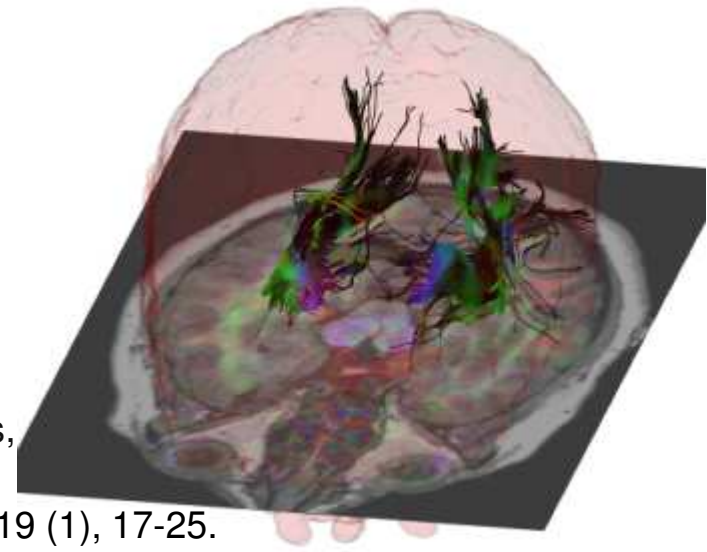
patient with tuberous sclerosis



patient with TS and autism

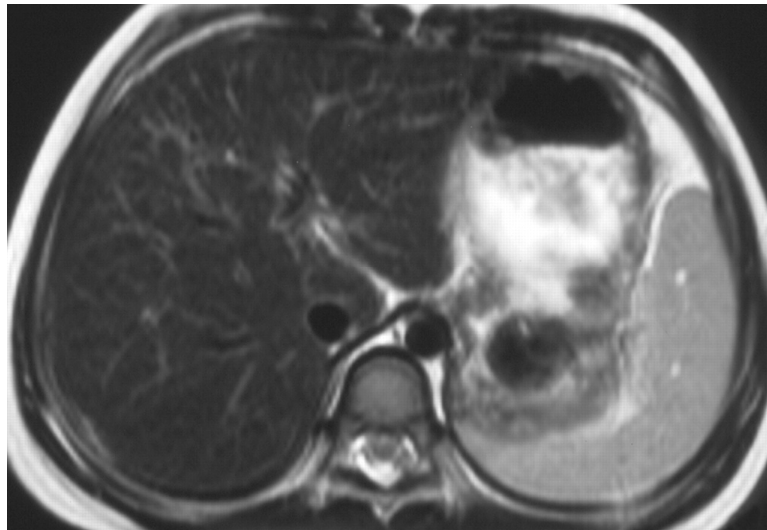
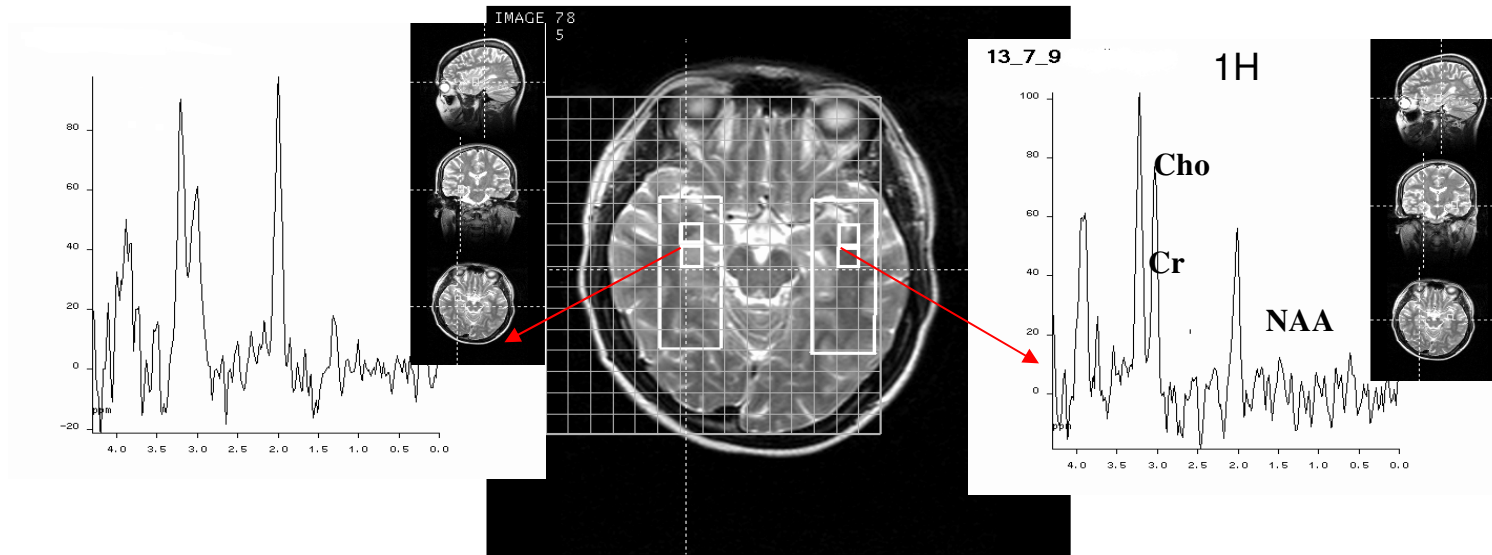


A view of autism: altered brain pathways,
disordered white matter

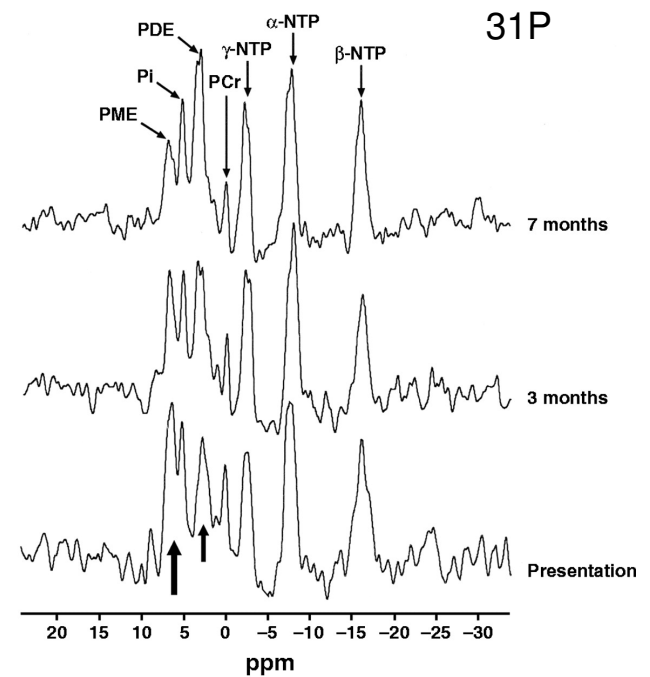


J.M. Peters *et al.*, *Academic Radiology* 2012, 19 (1), 17-25.

in vivo MR spektroskopie



Wilson's disease



Cvičení z NMR biomolekul

domácí slivovice

