

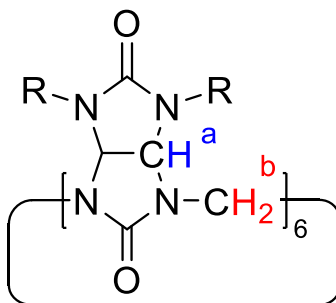
Využití ^1H NMR spektroskopie pro studium supramolekulárních vlastností

Studijní materiál k úloze B4 – Bambusurily – Fanda a konec pohádky

Autorka: Jana Lapešová

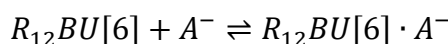
Pro studium interakce mezi bambusurilem (receptorem) a aniontem můžeme využít chemické posuny vodíků methinové skupiny na glykolurilu (CH, **a**) a vodíků methylenových můstků (CH₂, **b**), případně dalších vodíků R-skupiny.

Obrázek 1: Schematický strukturní vzorec bambusurilu R₁₂BU[6]



Pokud se do kavity bambus[6]urilu naváže anion, změní se elektronová hustota v okolí sledovaných jader a tím pádem se změní i chemický posun.

V roztoku bambus[6]urilu a aniontu se ustanoví dynamická rovnováha. Uvažujme případ, kdy jsme připravili roztok bambus[6]urilu a aniontu, kde je R₁₂BU[6] v nadbytku. Určitá část R₁₂BU[6] bude přítomna jako „prázdný“ makrocycklus, zbytek bude existovat ve formě komplexu R₁₂BU[6]·A⁻. Fakt, že systém je v rovnováze, ale neznamená, že se v roztoku nic neděje. Komplex R₁₂BU[6]·A⁻ může kdykoliv disociovat a anion se naváže do jiné molekuly bambus[6]urilu. Stav v roztoku popisuje rovnice:



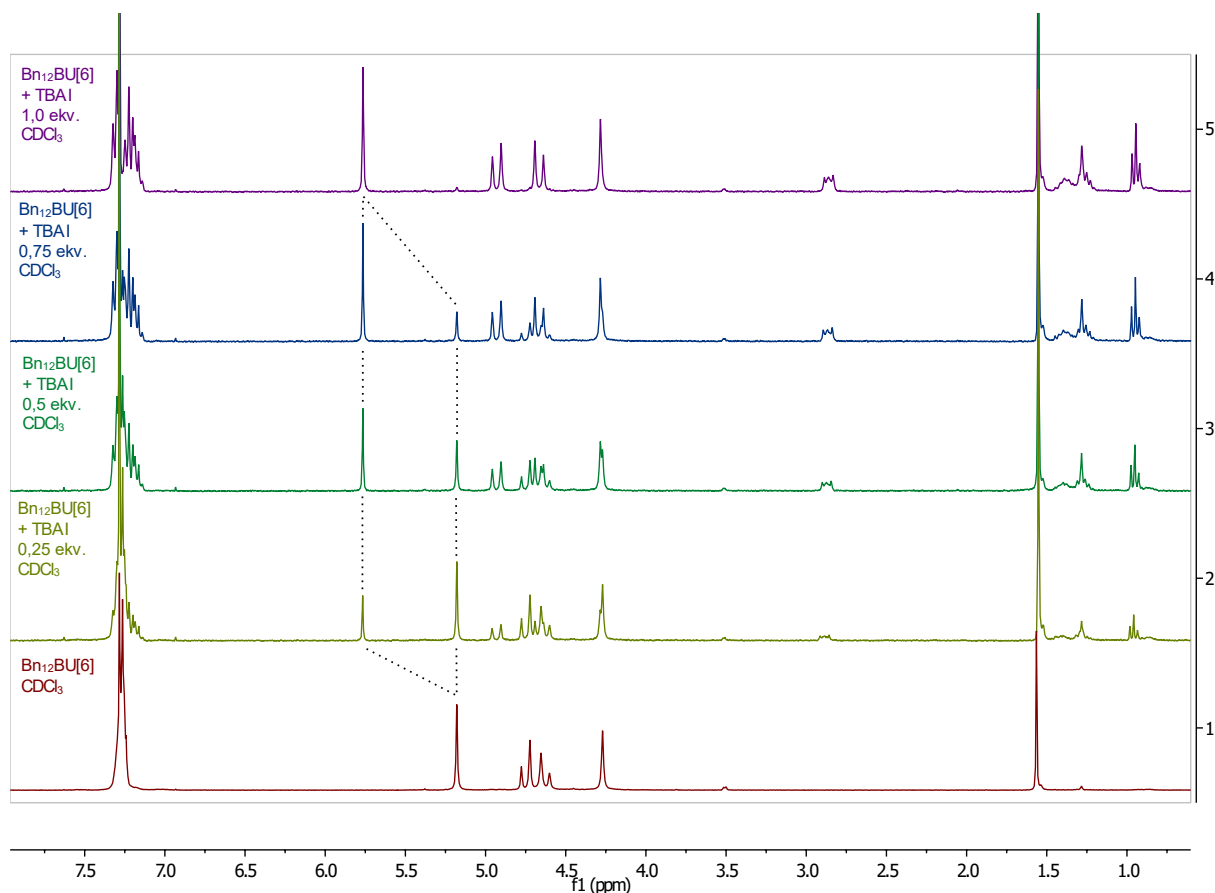
Těmto přeměnám jedné formy na druhou se v NMR spektroskopii říká chemická výměna, tu můžeme chápat jako jakoukoliv změnu v chemickém okolí sledovaného jádra (tedy i např. konformační změny některých systémů).

Podle toho, s jakou rychlostí (vzhledem k pracovní frekvenci NMR spektrometru) k chemické výměně dochází, rozlišujeme pomalou a rychlou výměnu.

Při pomalé výměně pozorujeme ve spektru při postupném přidávání aniontu do roztoku bambus[6]urilu dva píky – jeden pro „prázdný“ bambus[6]uril a jeden pro komplex R₁₂BU[6]·A⁻. Naopak při rychlé výměně pozorujeme ve spektru jeden pík, jehož chemický posun se při zvyšování koncentrace aniontu posouvá (mění), pozorovaný pík odpovídá váženému průměru obou forem.

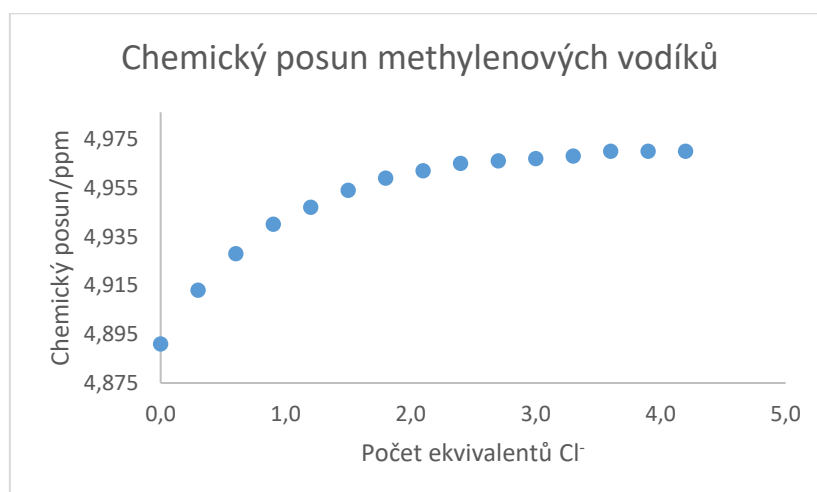
V případě pomalé výměny můžeme asociační konstantu přímo vypočítat z hodnot integrálů intenzit signálů, které odpovídají (relativnímu) počtu protonů, a koncentrací jednotlivých složek roztoku.

Obrázek 2: Příklad pomalé výměny. Titrace $\text{Bn}_{12}\text{BU}[6]$ jodidovým aniontem v chloroformu.

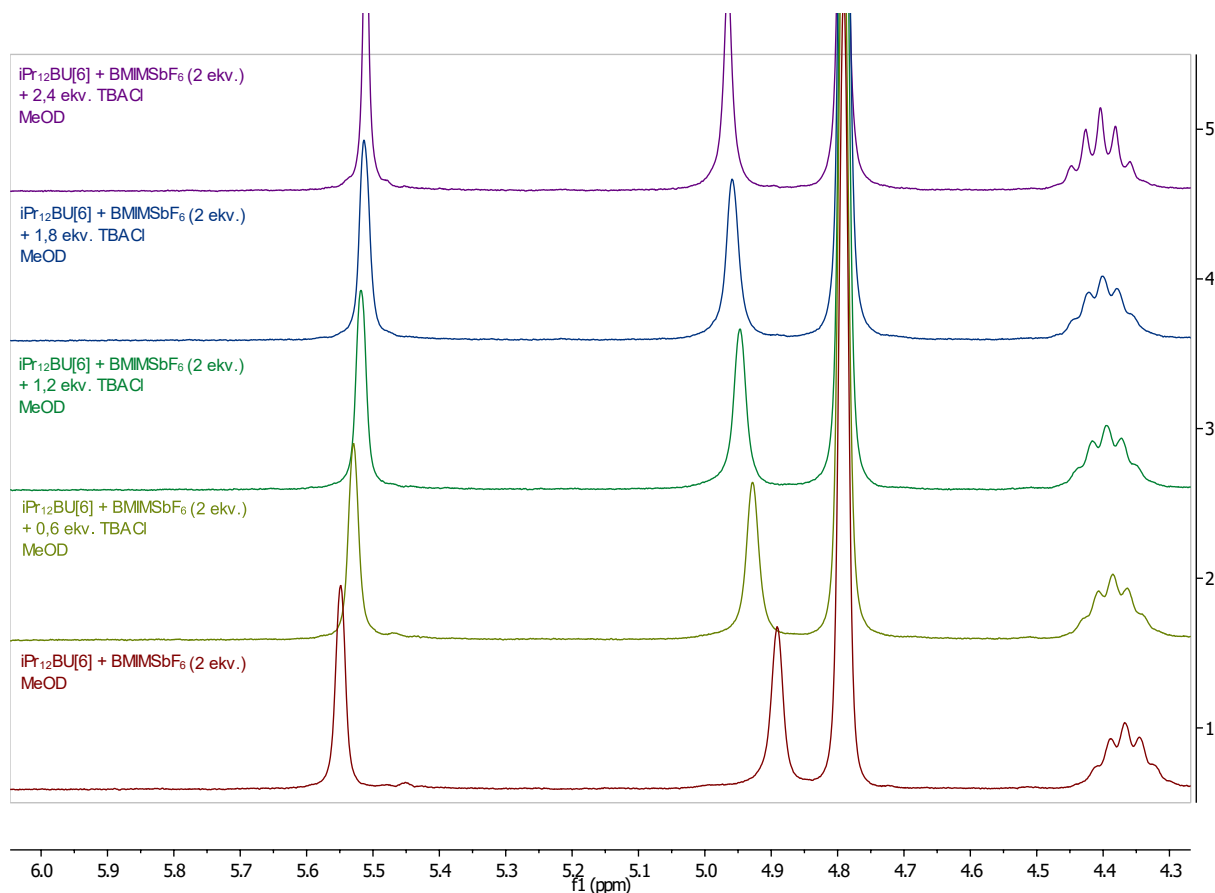


Pro určení asociační konstanty komplexu $\text{R}_{12}\text{BU}[6]\cdot\text{A}^-$ v případě rychlé výměny můžeme využít NMR titrace, kdy pozorujeme změnu chemického posunu protonů, na které má vázání aniontů vliv, v závislosti na koncentraci aniontu v roztoku. Při měření se postupně zvyšuje koncentrace aniontu (jako při běžných titracích), po každém přidavku se naměří ^1H NMR spektrum. Z naměřených hodnot chemických posunů lze z titrační křivky vypočítat asociační konstantu.

Graf 1: Ukázka titrační křivky. Závislost chemického posunu CH_2 vodíků na celkové koncentraci Cl^- v roztoku $i\text{Pr}_{12}\text{BU}[6]$ a SbF_6^-

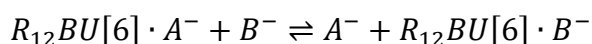


Obrázek 3: Příklad rychlé výměny. Titrace $iPr_{12}BU[6]$ a SbF_6^- v methanolu chloridovým aniontem



Podobné experimenty, jak pro pomalou výměnu (Úkoly 5-7), tak pro rychlou výměnu (Obrázek 3, Graf 1) lze provést i jako kompetice, kdy máme roztok $R_{12}BU[6]$ a dvou různých aniontů v nadbytku tak, aby roztok neobsahoval volnou formu bambus[6]urilu. Porovnáním se známou asociační konstantou jednoho aniontu tak můžeme na základě měření určit asociační konstantu druhého aniontu.

U kompetičních experimentů vycházíme rovnováhy vyjádřené rovnicí:



Pokud k roztoku $R_{12}BU[6]$ za podmínek pomalé výměny přidáme několik různých aniontů, je možné je na základě chemických posunů nejen rozlišit, ale integrací těchto signálů získáme (pokud si vhodně nastavíme podmínky experimentu) i informaci o poměrném zastoupení jednotlivých aniontů (resp. komplexů).

Příloha 1: Přehled chemických posunů komplexů $Bn_{12}BU[6]$ a vybraných aniontů ve směsi tvořené $DMSO-d_6$ a 5 % H_2O (přehled i obrázek v zadání byl převzat z Havel, V.; Yawer, M. A.; Šindelář, V.: *Real-time analysis of multiple anion mixtures in aqueous media using a single receptor. Chemical Communications, 2015, 51, 4666-4669*)

