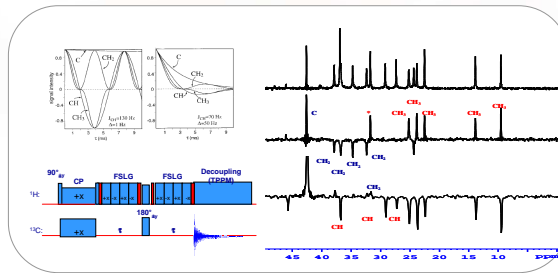


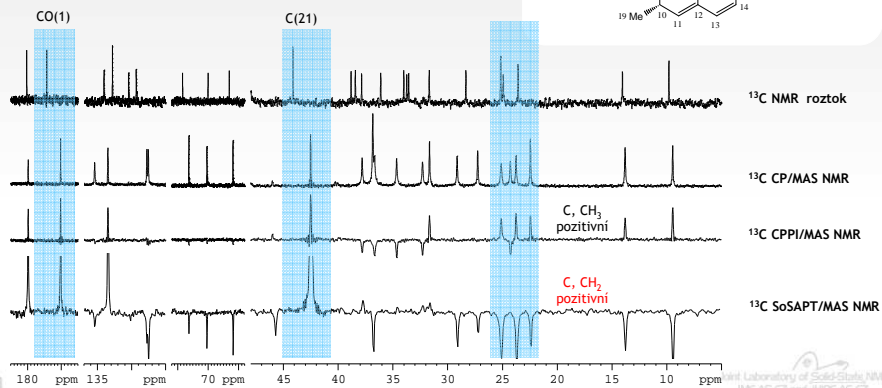
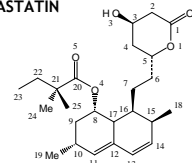
Techniky přiřazení signálů ¹³C MAS NMR spekter



Agregační chemický posun - ¹³C CP/MAS NMR

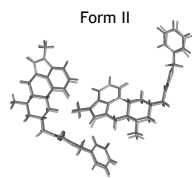
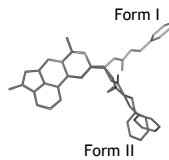
Změny chemických posunů při fázových
přechodech v pevném stavu

SIMVASTATIN

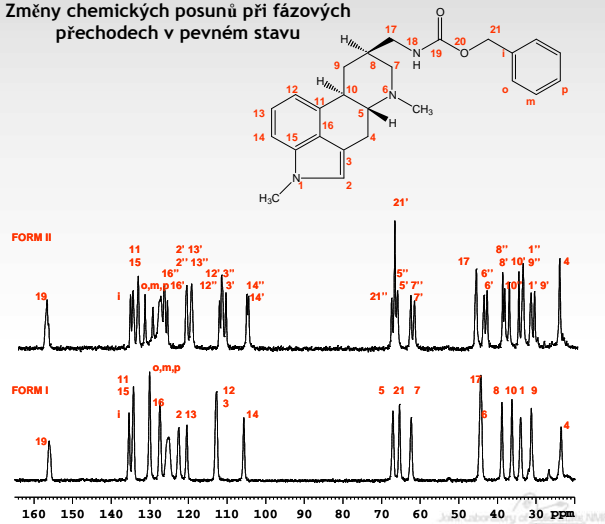


Agregační chemický posun - ^{13}C CP/MAS NMR

METERGOLIN

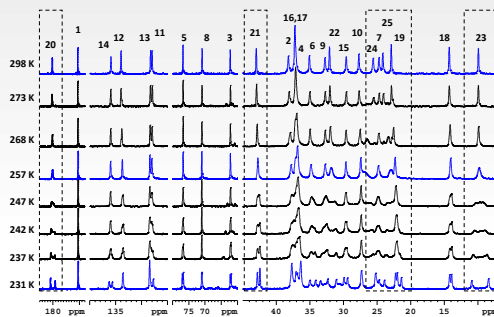


Změny chemických posunů při fázových přechodech v pevném stavu

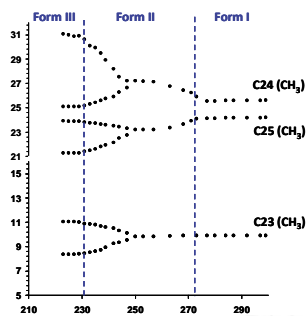
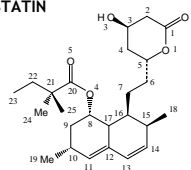


Agregační chemický posun - ^{13}C CP/MAS NMR

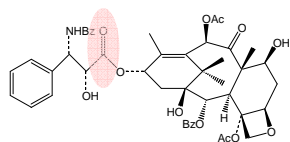
Změny chemických posunů při fázových přechodech v pevném stavu



SIMVASTATIN



¹³C CP/MAS NMR organických látek

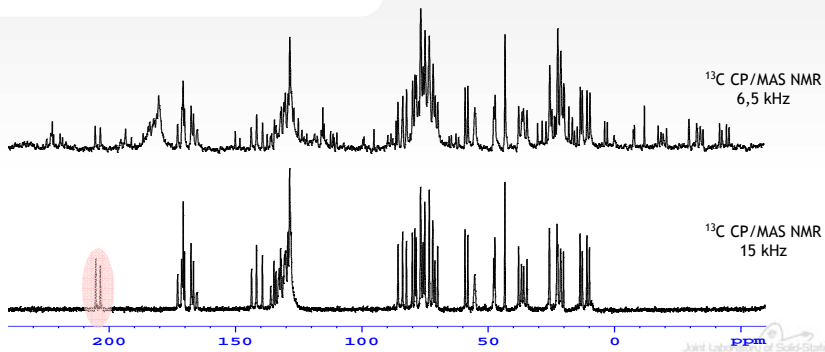


TAXOL

$C_{47}H_{76}NO_{14}$
Exact Mass: 853.33
Mol. Wt.: 853.91

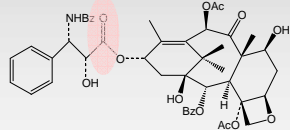
¹³C CP/MAS NMR spektra krystalických organických látek

- více molekul v nezávislé části
krystalografické jednotky



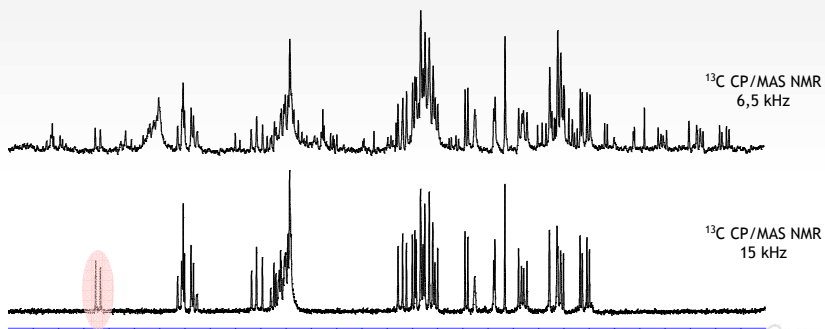
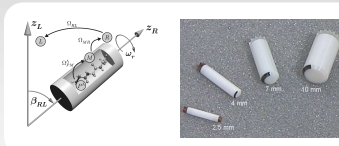
Joint Lab. for Solid-State NMR
IMC AS CZ and JHPC AS CZ

¹³C CP/MAS NMR organických látek



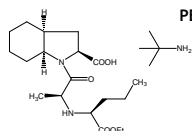
TAXOL

$C_{47}H_{76}NO_{14}$
Exact Mass: 853.33
Mol. Wt.: 853.91

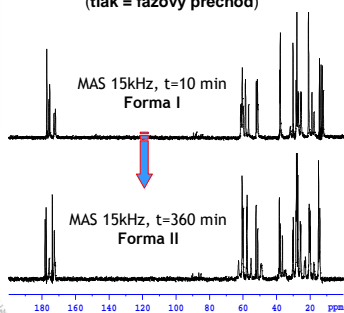


Joint Lab. for Solid-State NMR
IMC AS CZ and JHPC AS CZ

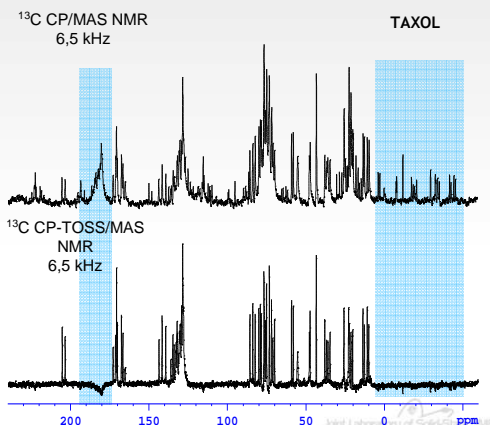
Potlačení rotačních signálů



Nestabilní při vyšších frekvencích rotace i při aktivním chlazení
(tlak = fázový přechod)

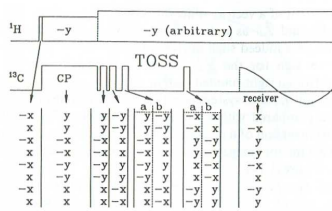


¹³C CP-TOSS/MAS NMR Total Sideband Suppression



Potlačení rotačních signálů

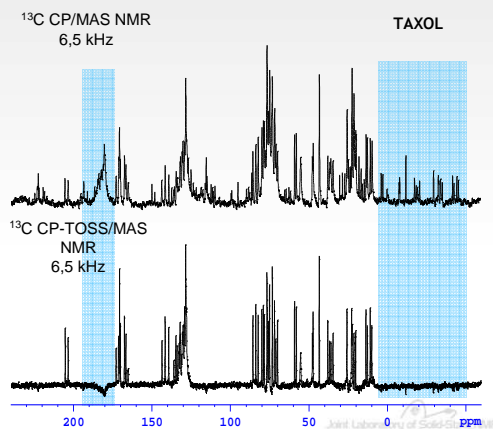
Dixon W.T.
NMR Spectra in Spinning Samples (TOSS), *J. Chem. Phys.* (1982);
77: 1800.



Časování prodlev mezi 180° pulsy

$\Delta t_1/t_r$	$\Delta t_2/t_r$	$\Delta t_3/t_r$	$\Delta t_4/t_r$	$\Delta t_5/t_r$
0,1226	0,0773	0,2236	1,0433	0,7744
0,1885	0,0412	0,5818	0,9588	0,2287

¹³C CP-TOSS/MAS NMR Total Sideband Suppression



Potlačení rotačních signálů - extrémní CSA

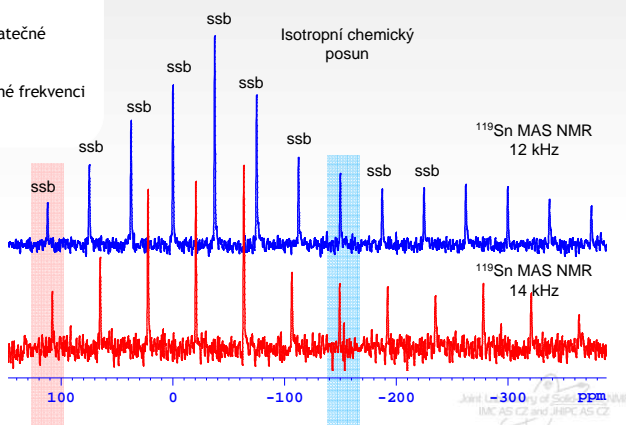
^{119}Sn MAS NMR:

Anizotropie chemického posunu 500 - 100 ppm - 93-186 kHz (spektrometr 11,7 T)

Ultra-rychlé rotace 35 kHz - nedostatečné TOSS - nefunguje

Nutno měřit několik spekter při různé frekvenci rotace

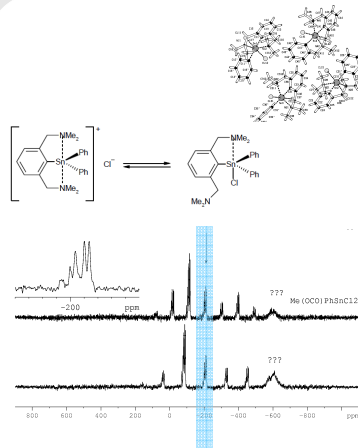
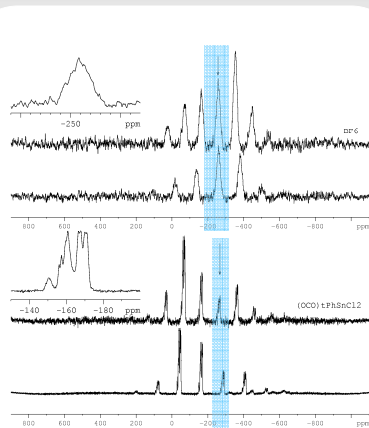
^{119}Sn MAS NMR



Joint Laboratory of Solid State NMR
IMC AS CZ and JHPCAS CZ

Potlačení rotačních signálů - extrémní CSA

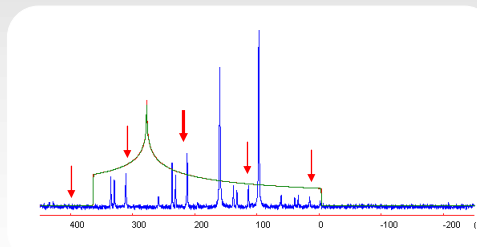
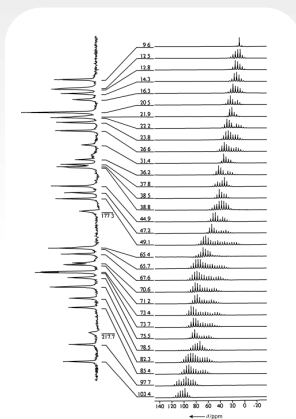
^{119}Sn MAS NMR



Joint Laboratory of Solid State NMR
IMC AS CZ and JHPCAS CZ

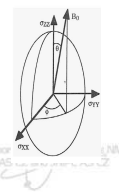
Rotační signály - vlastní hodnoty CSA

Určení vlastních hodnot tenzoru chemického posunu



Z intenzit rotačních signálů lze určit vlastní hodnoty tenzoru chemického posunu

Z 1D spektra pouze pro jednoduché sloučeniny
Pro složitější látky - 2D separační techniky.

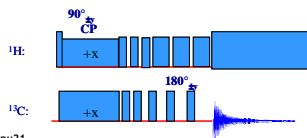


D. W. Alderman, G. McGeorge, J. Z. Hu, R. J. Pugmire, D. M. Grant
Mol. Phys. 1998, 95, 1113.



Rotační signály - vlastní hodnoty CSA

Určení vlastních hodnot tenzoru chemického posunu

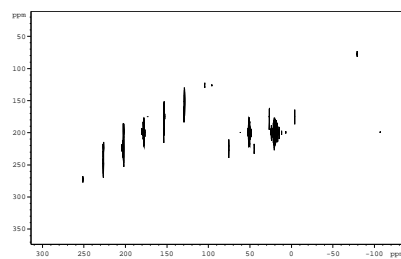


```

define pulse pu21
define pulse pu22
define pulse pu23
define pulse pu24
define pulse pu25
define pulse pu26

"pu21=0.16667/cnst31-p2/2-10u"
"pu22=(.16667/cnst31-p2"
"pu23=(.16667/cnst31-p2"
"pu24=(.16667/cnst31-p2"
"pu25=(.16667/cnst31-p2"
"pu26=(1s/cnst31)-pu21-pu22-pu23-pu24-pu25-p2-12u"

ze
1 d11 do:f2 ;recycle delay
10u pl1:f1 ;power level for CP
10u pl2:f2 ;preselect pl12
drive for F2 ;proton 90
(p3 ph1):f2
pulse
3u
(p15 ph2):f1 (p15:sp0 ph3):f2 ;allow time for the phase shift F2
10u pl12:f2 pl1:f1 ;set decoupling power level
(p2 ph1):f1
(pu21 ph4):f2
(p2 ph2):f1
(pu23 ph4):f2
(p2 ph3):f1
(pu24 ph4):f2
(p2 ph14):f1
(pu25 ph4):f2
(p2 ph15):f1
(pu26 ph4):f2
zu cpd:f2
gs=1 ph31
1m do:f2
10m wr #0 if #0
    
```

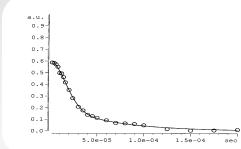
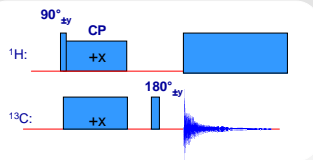


D. W. Alderman, G. McGeorge, J. Z. Hu, R. J. Pugmire, D. M. Grant
Mol. Phys. 1998, 95, 1113.



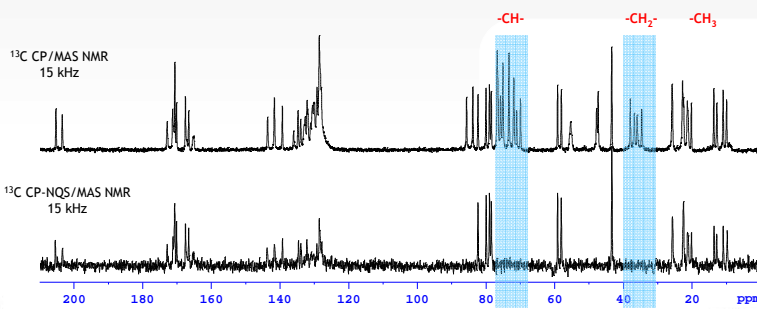
NQS: potlačení CH a CH₂ signálů

¹³C CP/NQS/MAS NMR Non-Quaternary Suppression



potlačení CH₂ a CH signálů
silnou dipolární interakcí

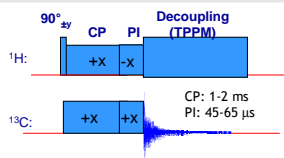
C a CH₃ signály zůstávají
(vzdálené protony + rotace)



IMCAS CZ and JHPCAS CZ

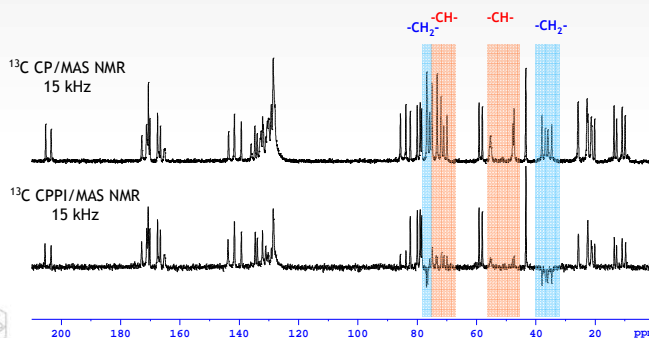
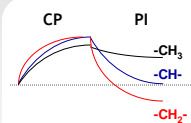
CPPI: potlačení CH a inverze CH₂ signálů

¹³C CPPI/MAS NMR Cross-Polarization Polarization Inversion



Rozhoduje dynamika cross-polarizace

1. CP - maximální signál
2. PI - depolarizace
CH prochází nulovým bodem
CH₂ už je negativní



Čím silnější dipolární
interakce tím rychleji se
vystavuje ¹³C
magnetizace

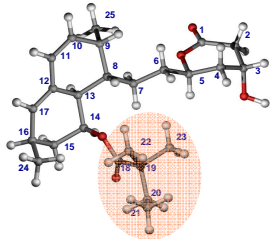
Nejrychleji pro
CH₂ > CH > CH₃ > C



Joint Laboratory of Solid-State NMR
IMCAS CZ and JHPCAS CZ

CPPI: problém se segmentální dynamikou

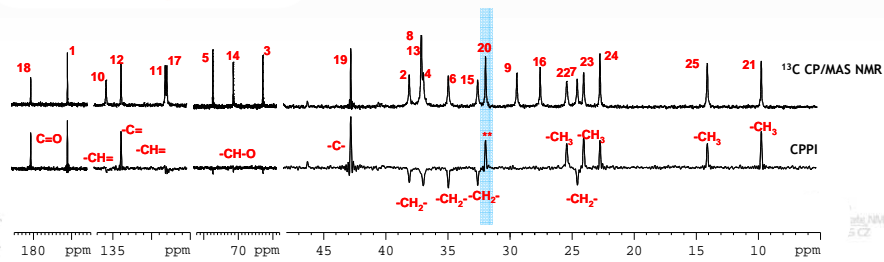
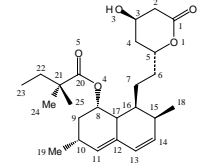
Pozor na rychlé vnitřní pohyby celých segmentů



Čím silnější dipolární interakce tím rychleji se vystavuje ^{13}C magnetizace

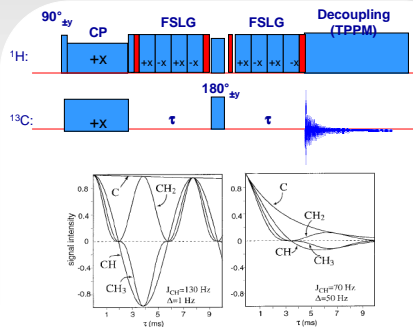
Nejrychleji pro $\text{CH}_2 > \text{CH} > \text{CH}_3 > \text{C}$

SIMVASTATIN



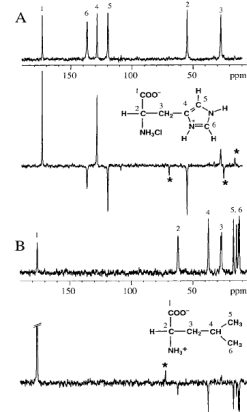
ssAPT: využití ^1H - ^{13}C J -interakcí

Rozhoduje velikost J -interakce a počet vázaných atomů ^1H



ss-APT

1. CP - maximální ^{13}C signál
2. FSLG - potlačení homonukleárních ^1H - ^1H interakcí
3. MAS - potlačení CSA a heteronukleárních ^1H - ^{13}C interakcí
4. 180° pulsy - refokuse ^1H a ^{13}C chemického posunu
5. τ - vývoj pouze podle J -interakce
6. škálovací faktor - $1/\sqrt{3}$

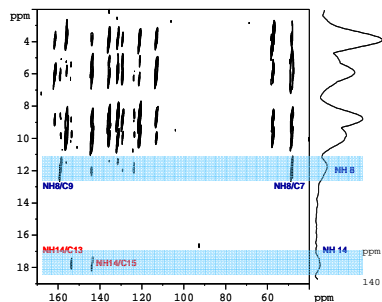


$$I = I_0 \cos^n(2\pi J_{\text{CH}} \tau) e^{-2\tau/T_2}$$

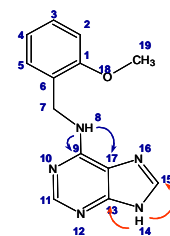
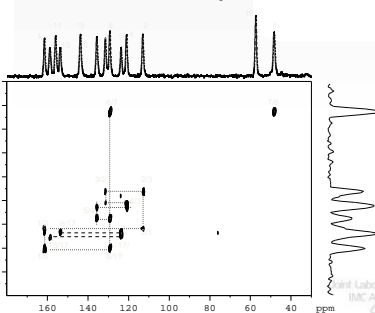


HETCOR & CP-INADEQUATE

2D ^1H - ^{13}C CP-HETCOR



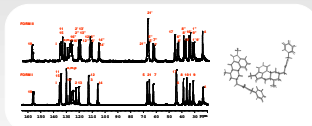
2D ^{13}C - ^{13}C CP-INADEQUATE



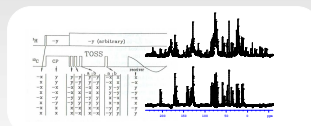
Institute of Solid State NMR
IMACS CZ and JNRCAS CZ

Souhrn

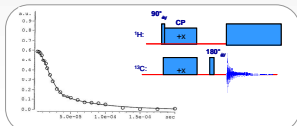
Agregační chemické posuny



TOSS - potlačení rotačních signálů

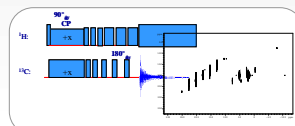


NQS - potlačení CH_2 a CH

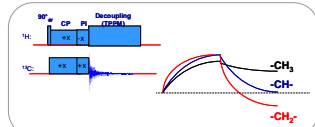


Solid-state NMR
and

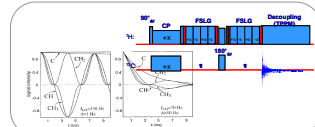
Určení CSA



CPPI - potlačení CH



ss-APT



Institute of Solid State NMR
IMACS CZ and JNRCAS CZ