

# „Molekulare Biophysik“

## NMR-Spektroskopie (Teil 2)



# NMR-Parameter

# NMR-Parameter

Folgenden NMR-Parameter sind von Interesse

chemische Verschiebung

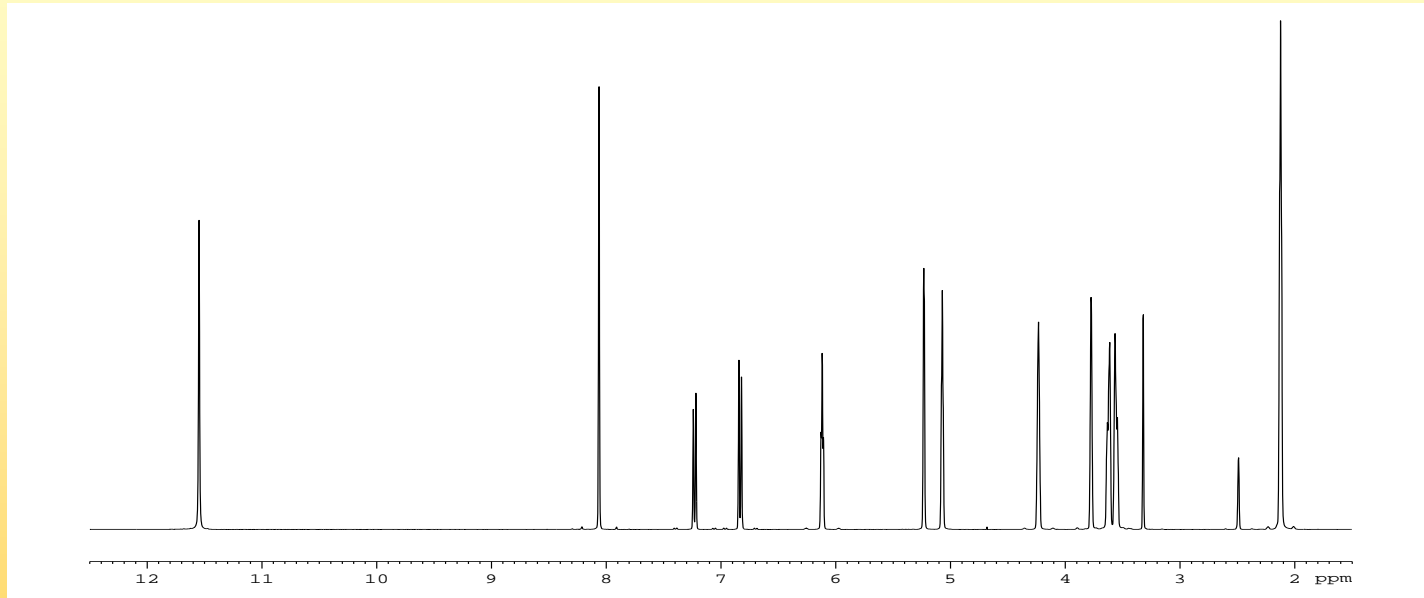
skalare Kopplung

dipolare Kopplung

Relaxation / NOE-Effekt

# NMR-Parameter

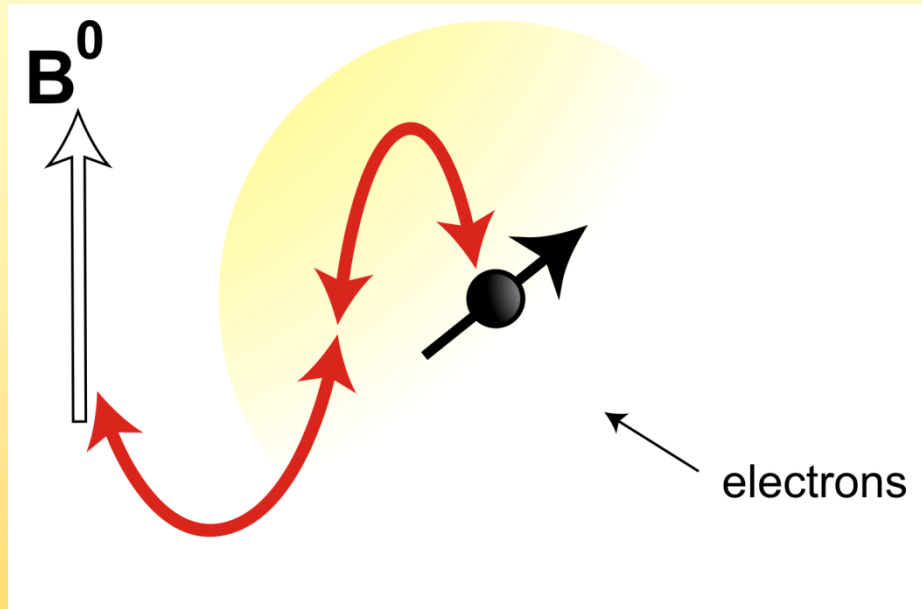
## Chemische Verschiebung



Die Position der Signale im Spektrum wird als die chemische Verschiebung bezeichnet, sie wird relativ zu einem willkürlichen Standard angegeben

# NMR-Parameter

## Chemische Verschiebung

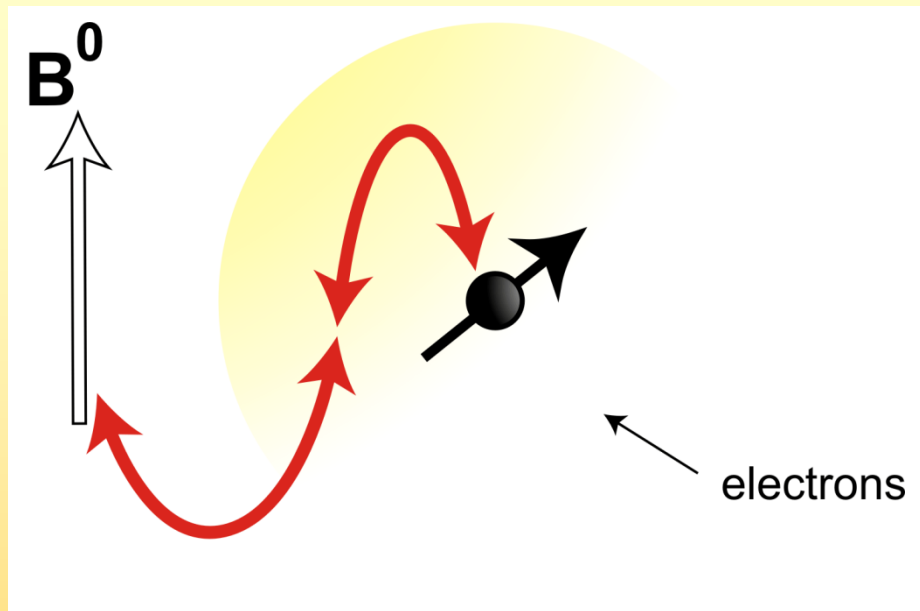


$$B_{\text{eff}} = (1 - \sigma) B_0$$

$$\omega = \gamma (1 - \sigma) B_0$$

Die Elektronen um den Atomkern schirmen das äußere Magnetfeld ab, je mehr Elektronen desto Stärker die Abschirmung

# NMR-Parameter



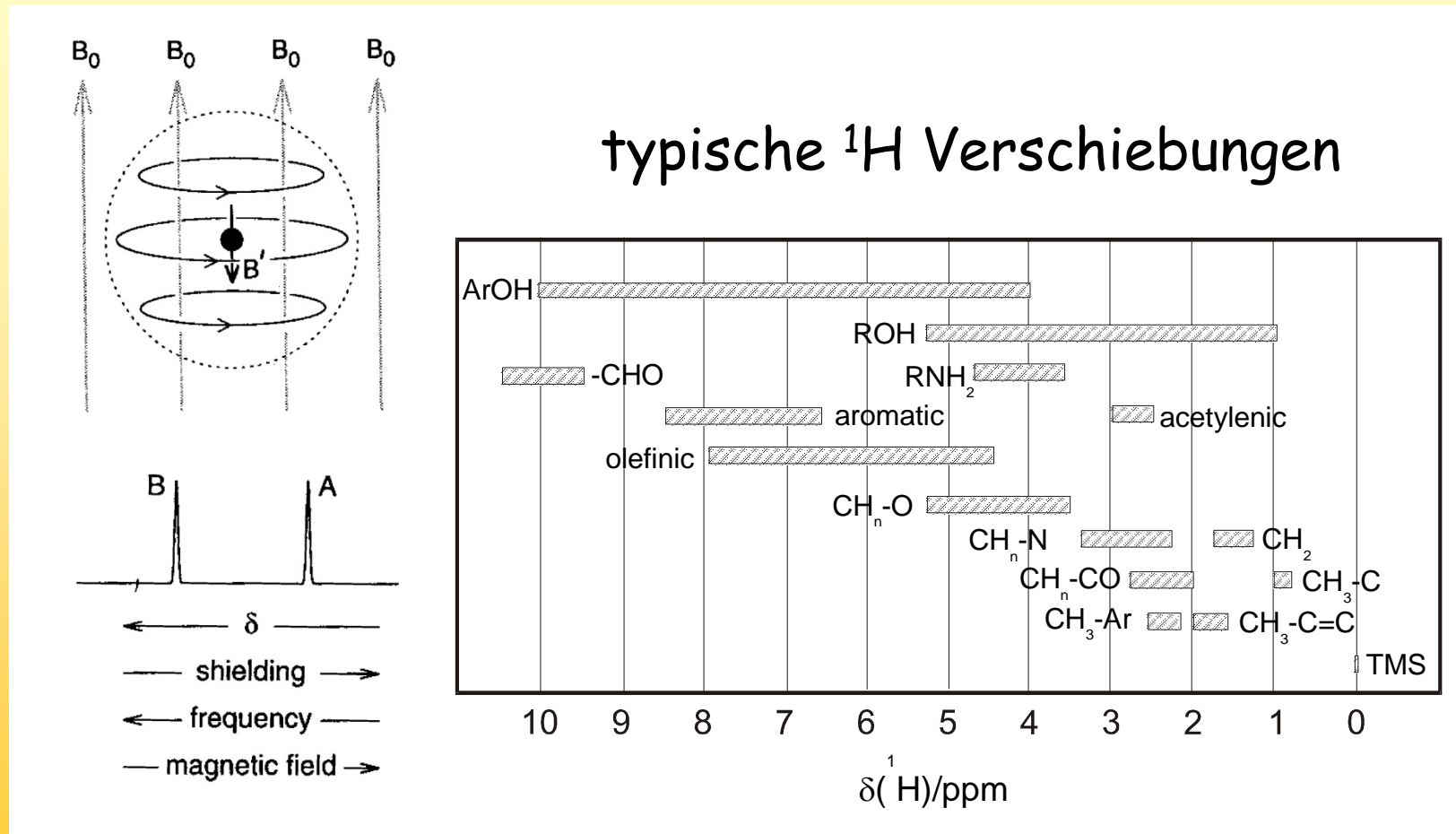
$$B_{\text{eff}} = (1 - \sigma) B_0$$

$$\omega = \gamma (1 - \sigma) B_0$$

$$\begin{aligned} \delta &= (\omega - \omega_{\text{ref}}) / \omega_0 \times 10^6 \\ &= (\sigma_{\text{ref}} - \sigma) \times 10^6 \end{aligned}$$

Die chemische Verschiebung in Herz ( $\omega$ ) ist proportional zum verwendeten Magnetfeld ! Deshalb teilt man den Wert durch die Spektrometerfrequenz und erhält einen feld-unabhängigen Wert in ppm ( $\delta$ )

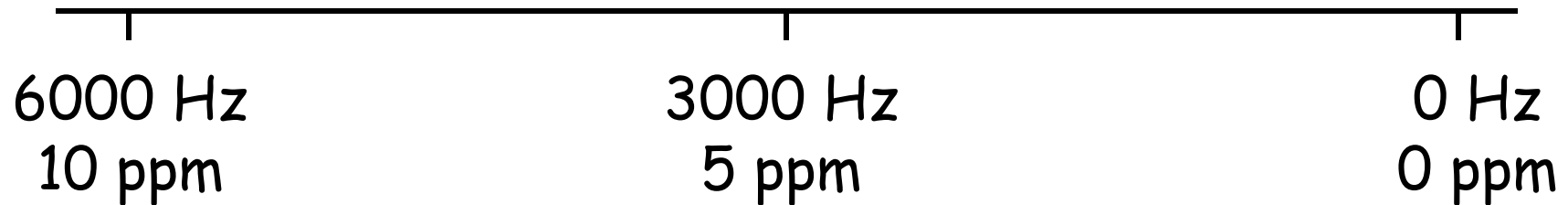
# NMR-Parameter



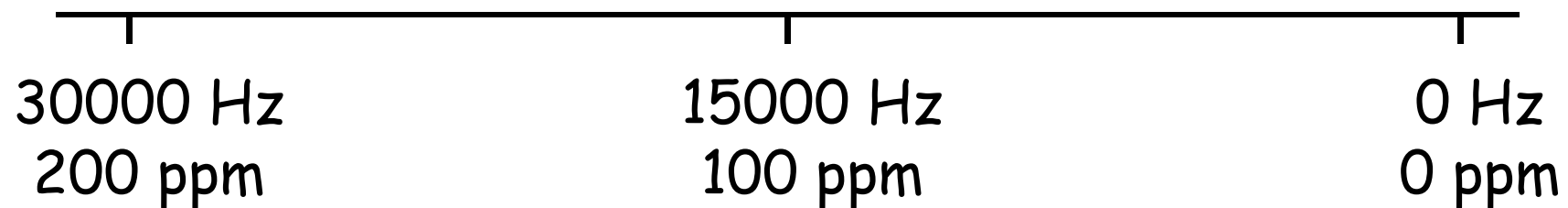
## NMR-Parameter

typische Bereiche für  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$

$^1\text{H}$ , 600 MHz, 14.7 Tesla

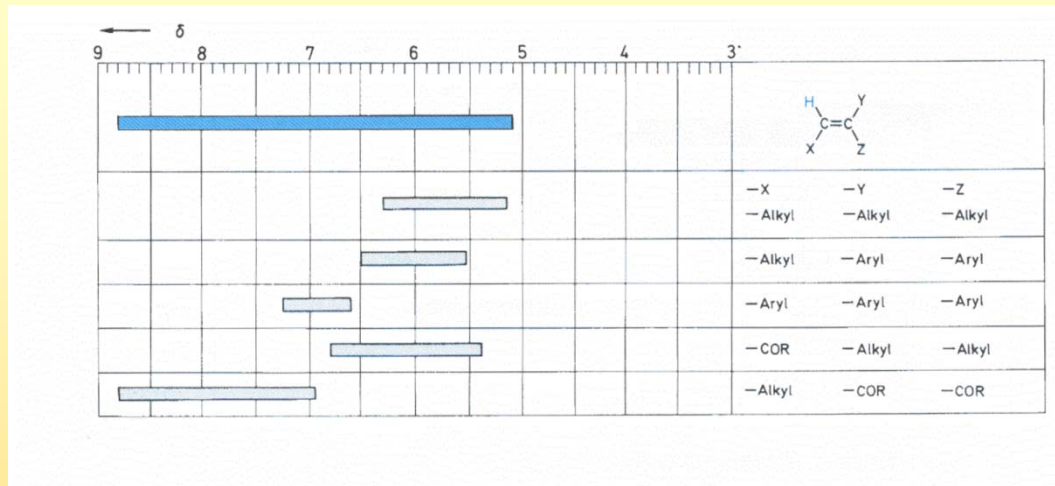


$^{13}\text{C}$ , 150 MHz, 14.7 Tesla

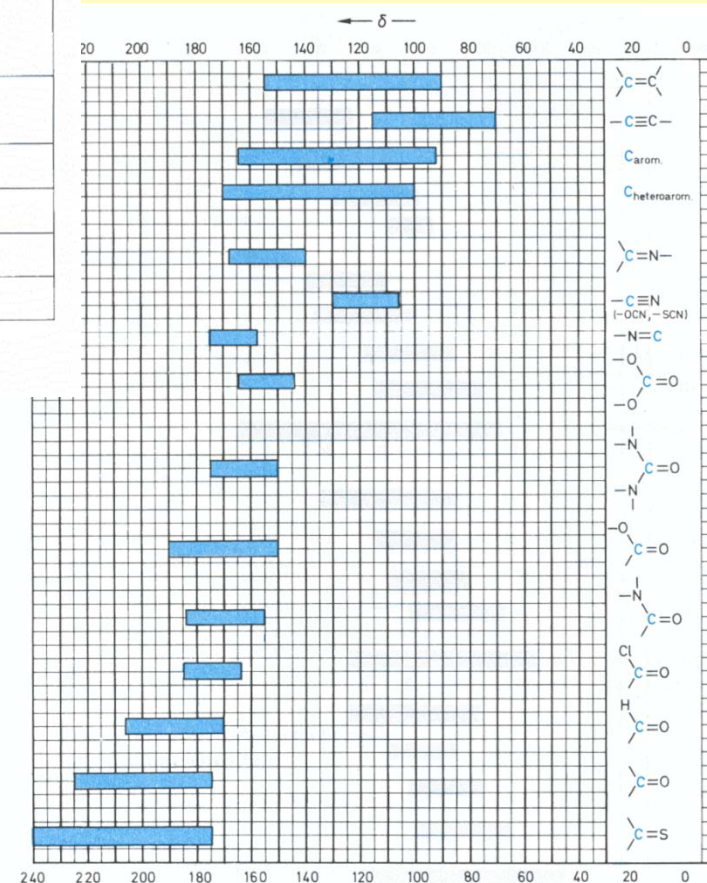




# NMR-Parameter

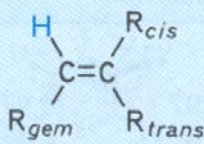


Eine Zuordnung kann über empirische Tabellen erfolgen....



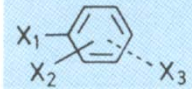
# NMR-Parameter

... oder über Inkrementsysteme.



$$\delta = 5,25 + I_{gem} + I_{cis} + I_{trans}$$

| Substituent                      | Inkremente |           |             |
|----------------------------------|------------|-----------|-------------|
|                                  | $I_{gem}$  | $I_{cis}$ | $I_{trans}$ |
| —H                               | 0          | 0         | 0           |
| —Alkyl                           | 0,45       | —0,22     | —0,28       |
| —Alkyl-Ring*                     | 0,69       | —0,25     | —0,28       |
| —CH <sub>2</sub> -Aryl           | 1,05       | —0,29     | —0,32       |
| —CH <sub>2</sub> OR              | 0,64       | —0,01     | —0,02       |
| —CH <sub>2</sub> NR <sub>2</sub> | 0,58       | —0,10     | —0,08       |
| —CH <sub>2</sub> —Hal            | 0,70       | 0,11      | —0,04       |
| —CH <sub>2</sub> —CO—R           | 0,69       | —0,08     | —0,06       |
| —C(R)=CR <sub>2</sub> (Dien)     | 1,00       | —0,09     | —0,23       |
| (längere Konjugation)            | 1,24       | 0,02      | —0,05       |
| —C≡C—                            | 0,47       | 0,38      | 0,12        |
| —Aryl                            | 1,38       | 0,36      | —0,07       |

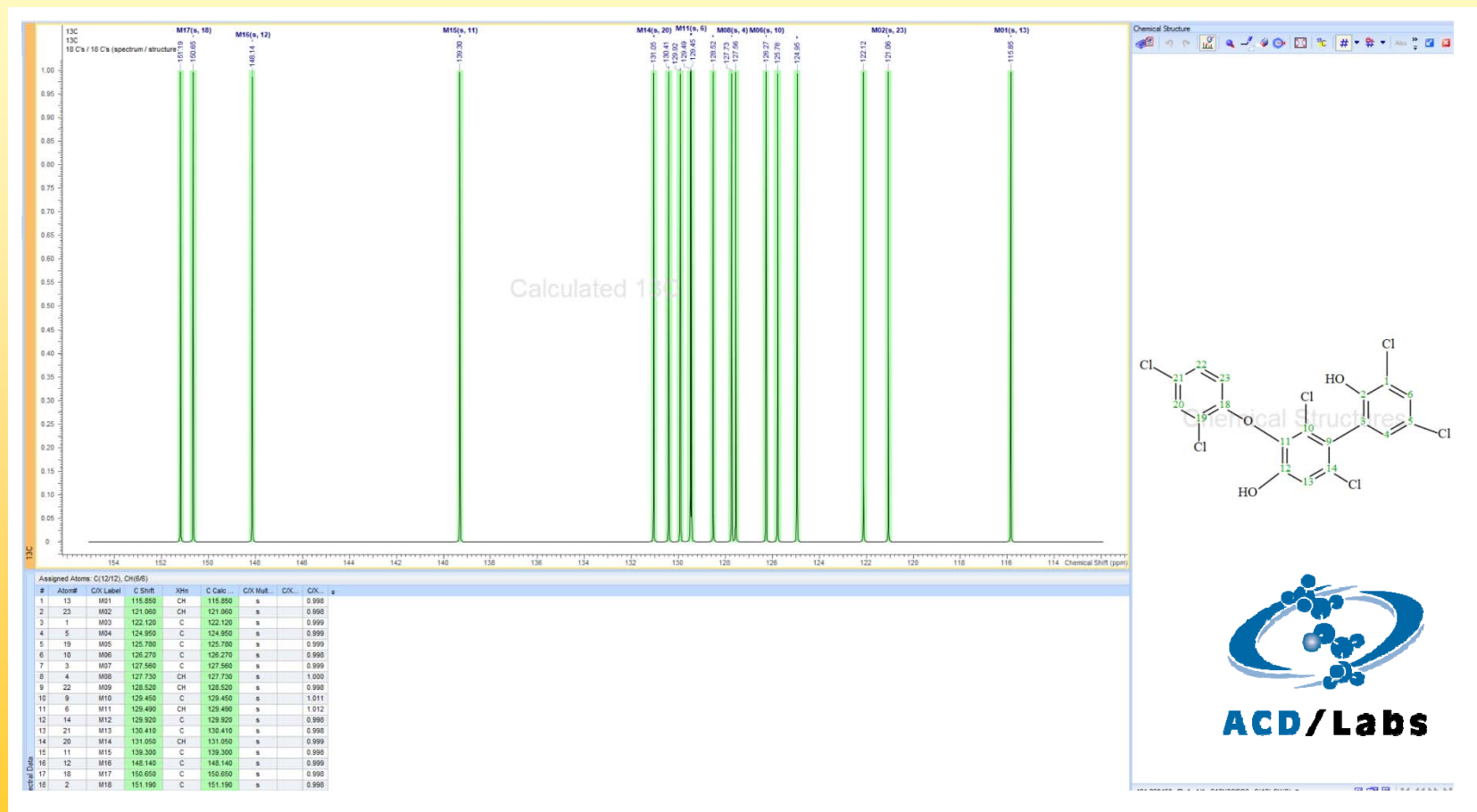


$$\delta_i = 128,5 + I_{1i} + I_{2i} + \dots$$

| Substituent                        | direkte<br>Substi-<br>tutions-<br>position | <i>ortho</i> | <i>meta</i> | <i>para</i> |
|------------------------------------|--|--------------|-------------|-------------|
| —H                                 | 0,0  | 0,0          | 0,0         | 0,0         |
| —CH <sub>3</sub>                   | 9,3  | 0,6          | 0,0         | —3,1        |
| —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | 15,7                                       | —0,6         | —0,1        | —2,8        |
| —CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 20,1                                       | —2,0         | 0,0         | —2,5        |
| —C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | 22,1                                       | —3,4         | —0,4        | —3,1        |
| —CH=CH <sub>2</sub>                | 7,6  | —1,8         | —1,8        | —3,5        |
| —C≡CH                              | —6,1                                       | 3,8          | 0,4         | —0,2        |
| —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | 13,0                                       | —1,1         | 0,5         | —1,0        |
| —CF <sub>3</sub>                   | 2,6  | —2,6         | —0,3        | —3,2        |
| —CH <sub>2</sub> Cl                | 9,1  | 0,0          | 0,2         | —0,2        |
| —CH <sub>2</sub> Br                | 9,2  | 0,1          | 0,4         | —0,3        |
| —CH <sub>2</sub> OR                | 13,0                                       | —1,5         | 0,0         | —1,0        |
| —CH <sub>2</sub> —NR <sub>2</sub>  | 15,0                                       | —1,5         | —0,2        | —2,0        |
| —CH=O                              | 7,5  | 0,7          | —0,5        | 5,4         |
| —CO—CH <sub>3</sub>                | 9,3  | 0,2          | 0,2         | 4,2         |

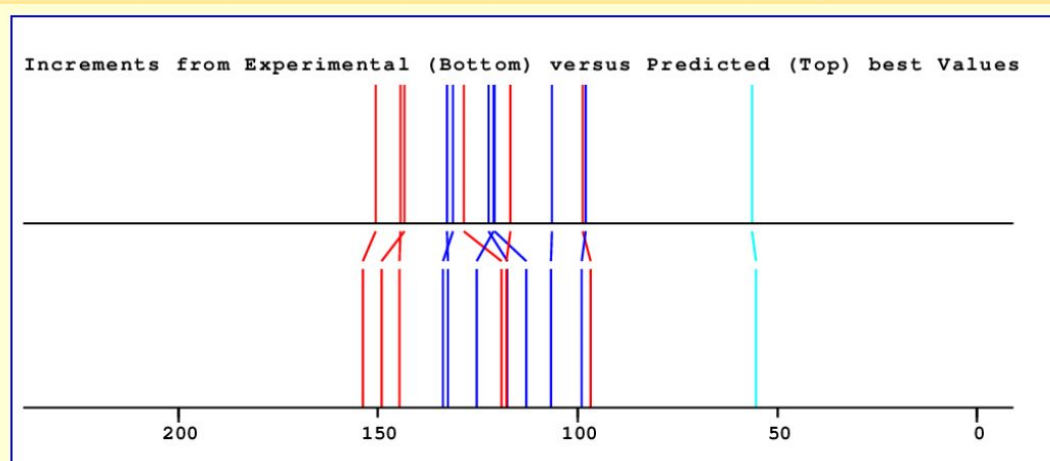
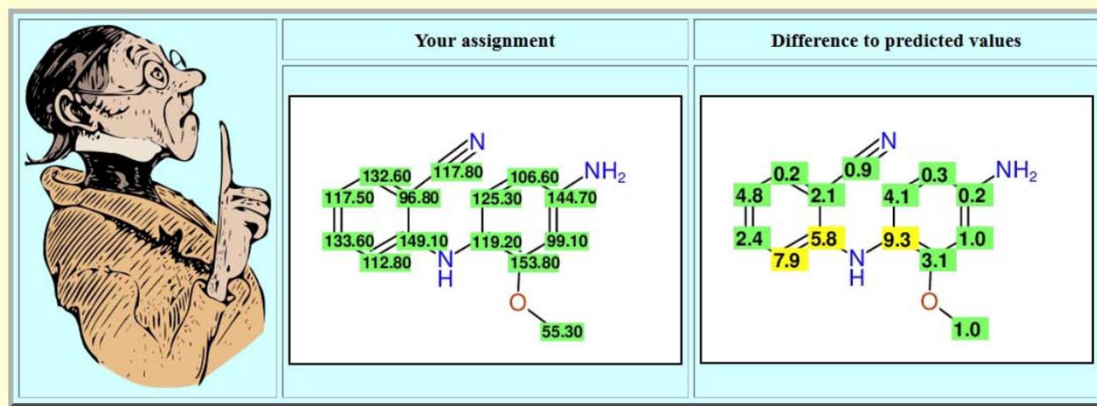
# NMR-Parameter

Man kann auch Vorhersagen basierend auf Datenbanken durchführen, z.B. mit „ACD“



# NMR-Parameter

.... oder mit dem Robot-Referee....



<http://nmrpredict.orc.univie.ac.at/c13robot/robot.php>

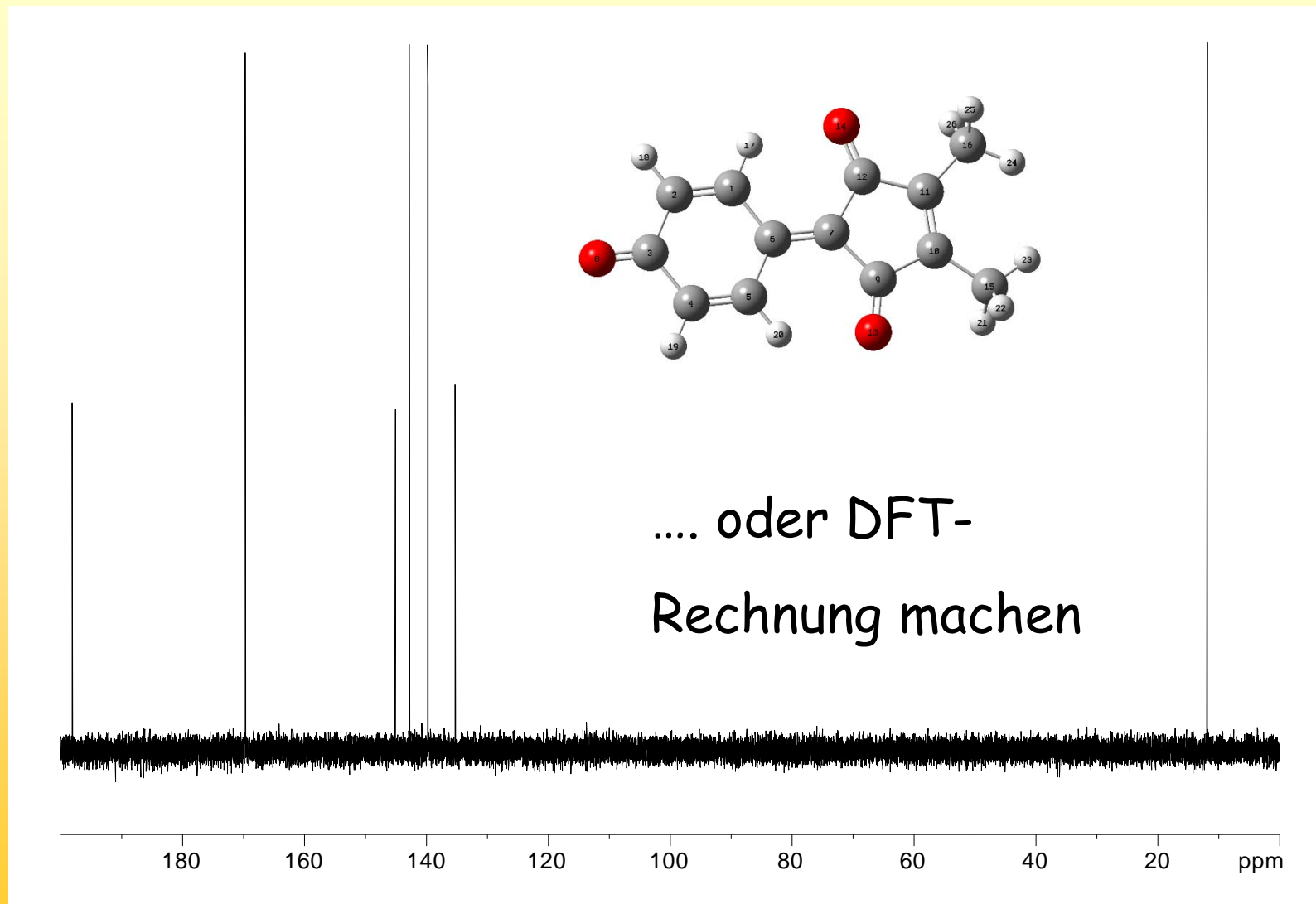


LEIBNIZ-INSTITUT  
FÜR MOLEKULARE  
PHARMAKOLOGIE

Vorlesung "Molekulare Biophysik": NMR-Spektroskopie

Peter Schmieder  
FMP

# NMR-Parameter

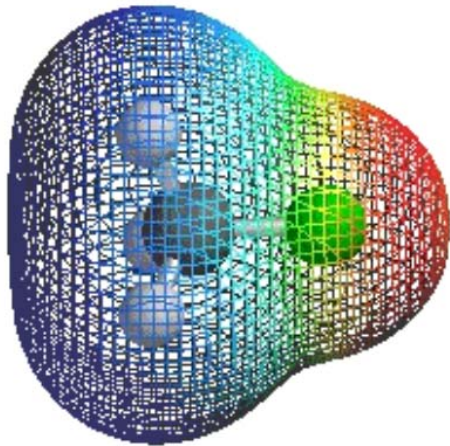




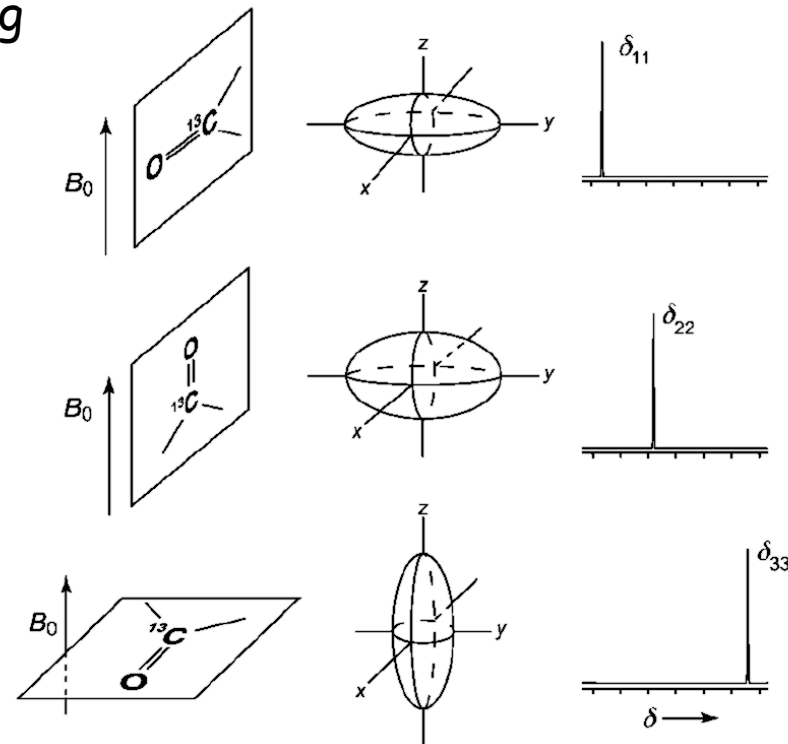
# NMR-Parameter

Aber eigentlich ist die Annahme, dass die Elektronen kugelförmig um den Kern verteilt sind gar nicht allgemein richtig

Man hat eine anisotrope Verteilung

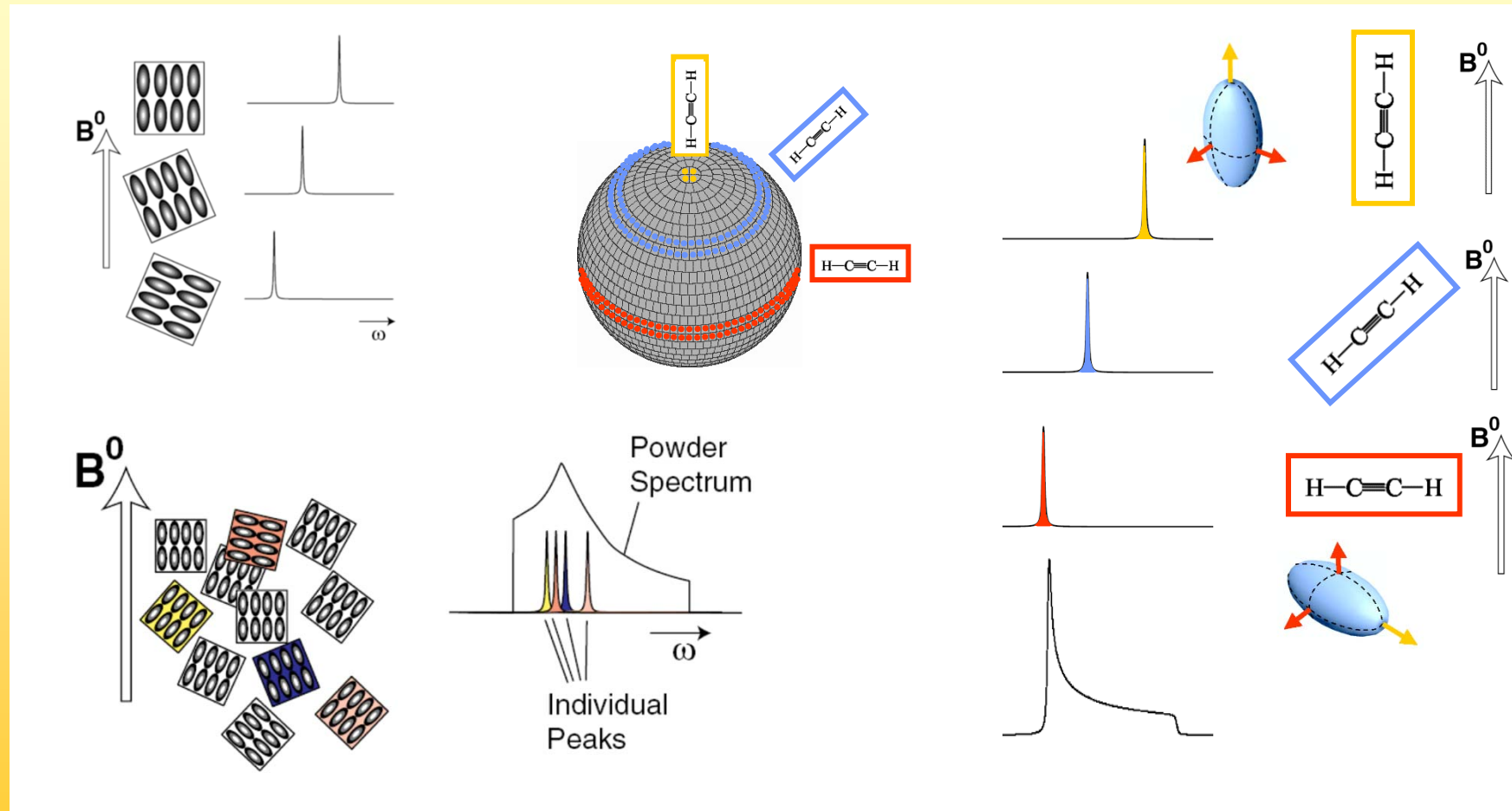


Chemical Shift Anisotropy (CSA)

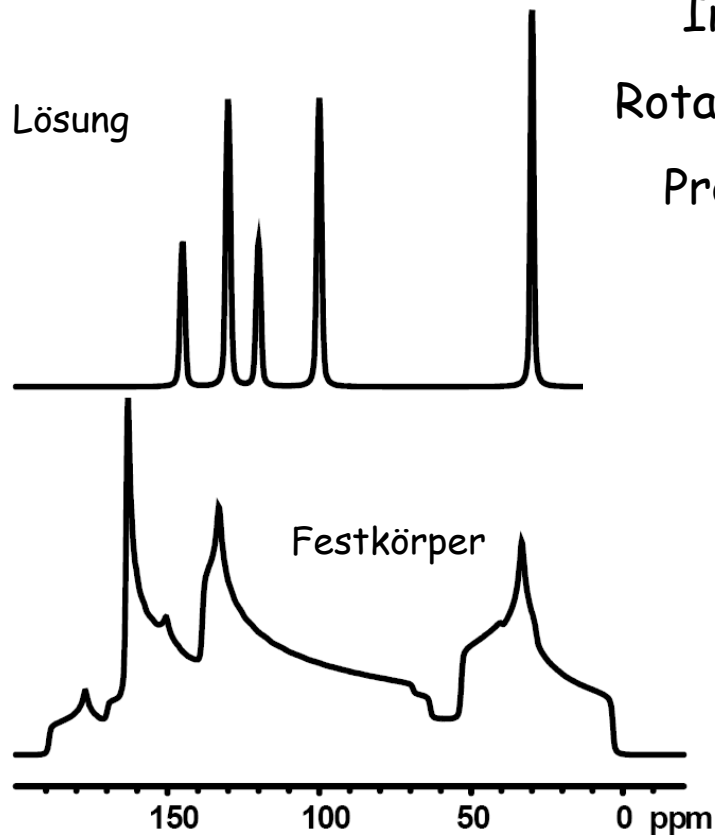


# NMR-Parameter

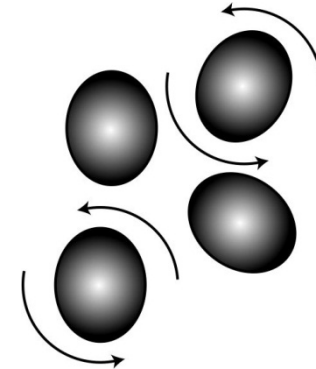
Die vielen chemischen Verschiebungen ergeben ein "Pulver-Spektrum"



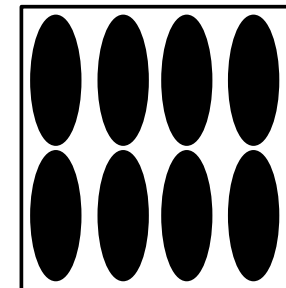
# NMR-Parameter



In Lösung beseitigt die  
Rotation der Moleküle dieses  
Problem, man erhält eine  
isotrope chemische  
Verschiebung



Wie können wir es im  
Festkörper lösen ?

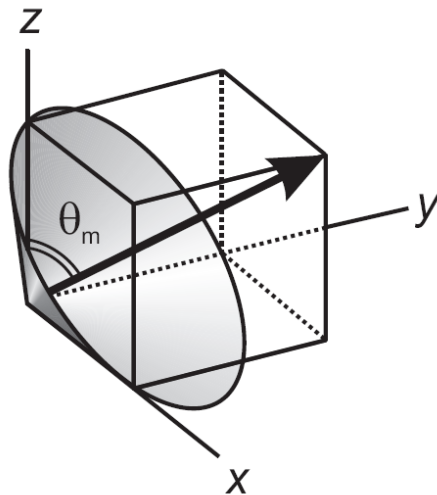




# NMR-Parameter

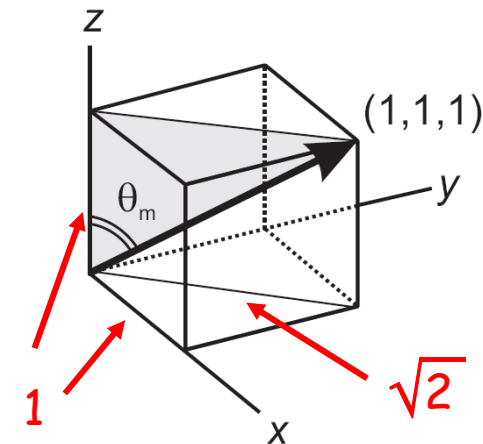
Wenn wir dafür sorgen, dass die x, y und z-Achse schnell untereinander ausgetauscht werden, sollten wir das Gleiche wie in Lösung erreichen.

Dazu rotieren wir die Probe um die Diagonale durch einen Würfel



$$\tan \theta_m = \sqrt{2}$$

$$\theta_m = 54.73^\circ$$

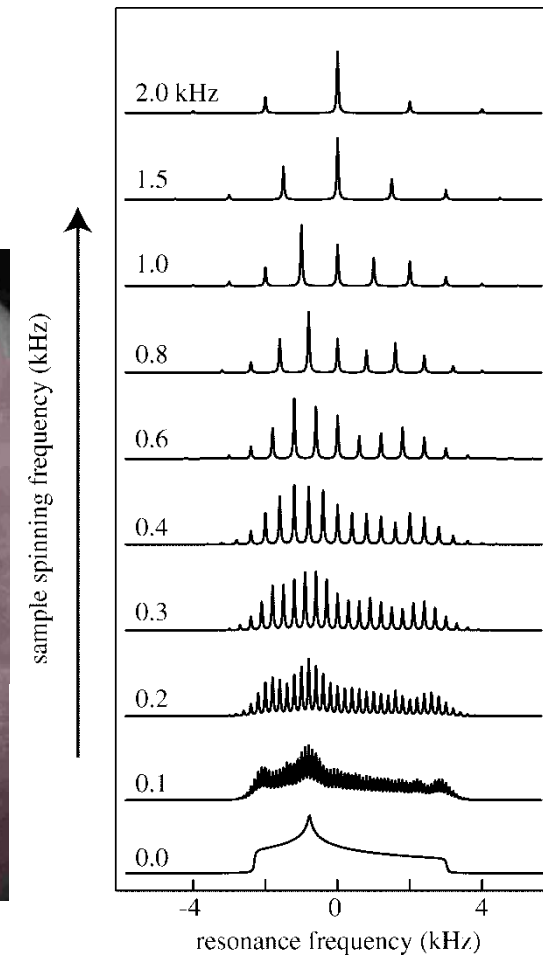
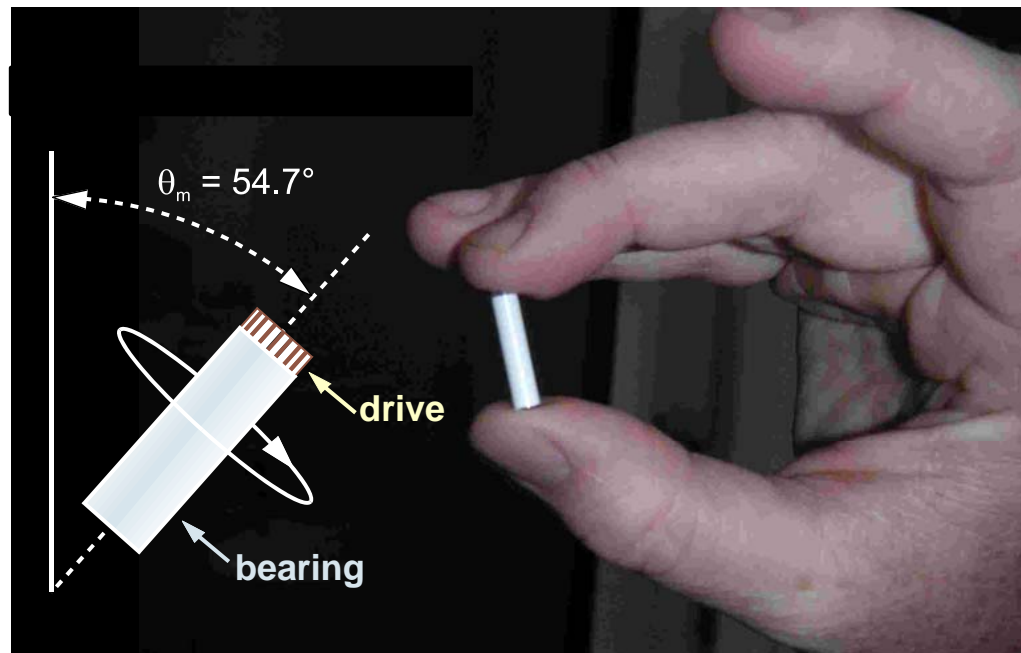


Der Winkel ist bekannt als der "magische Winkel" ("magic angle")

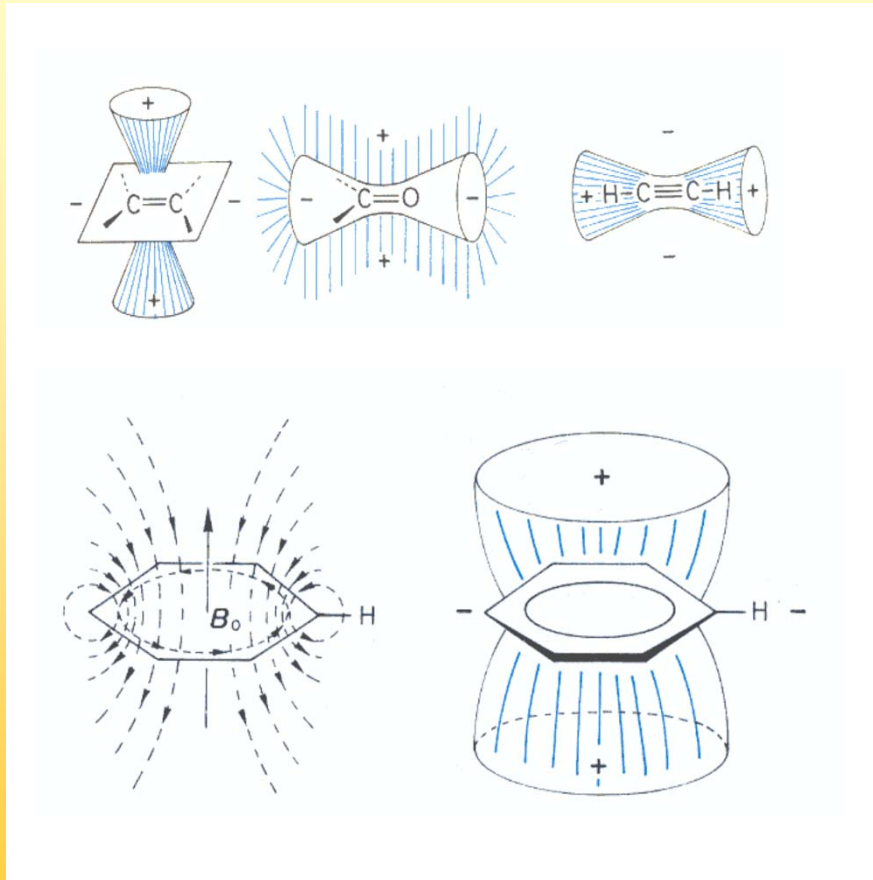
# NMR-Parameter

Wir nutzen also „**M**agic **A**ngle **S**pinning“

**MAS**



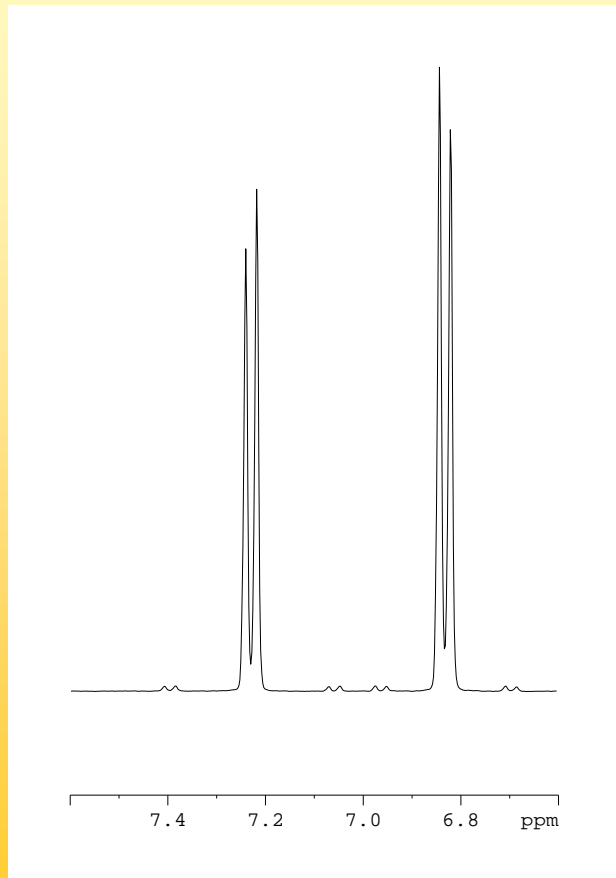
# NMR-Parameter



Allerdings verschwindet auch in Lösung nur die lokale Anisotropie rund um einen einzelnen Kern. Ergibt sich aus der Struktur des Moleküls eine feste Orientierung der Anisotropie einer Stelle relativ zu einer anderen so wird dessen chemische Verschiebung vom zusätzlichen Magnetfeld beeinflusst: Anisotropieeffekte treten auf, die aber nur die isotrope chemische Verschiebung als ganzes verändern

# NMR-Parameter

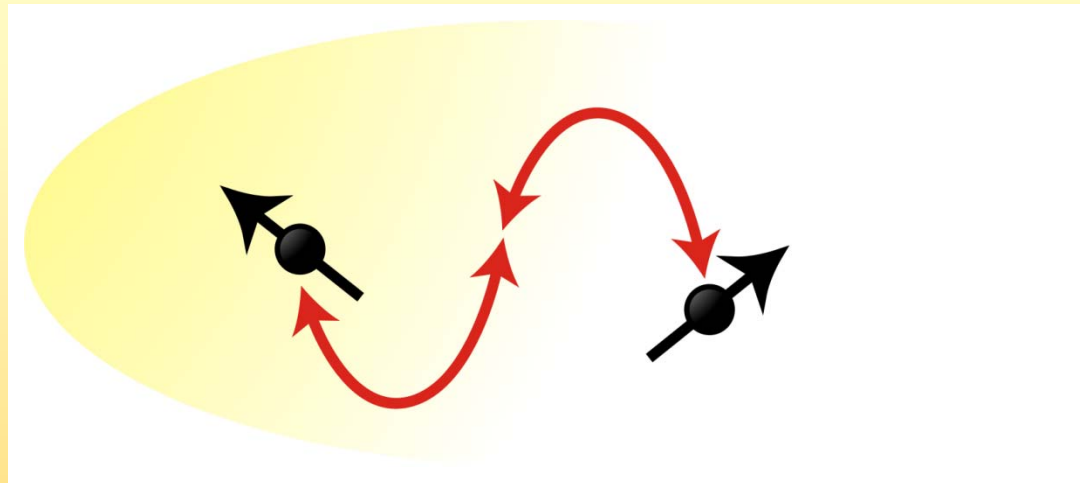
## Skalare oder J- Kopplung



Die Signale zeigen neben der Position im Spektrum auch noch eine Feinaufspaltung: die skalare Kopplung.

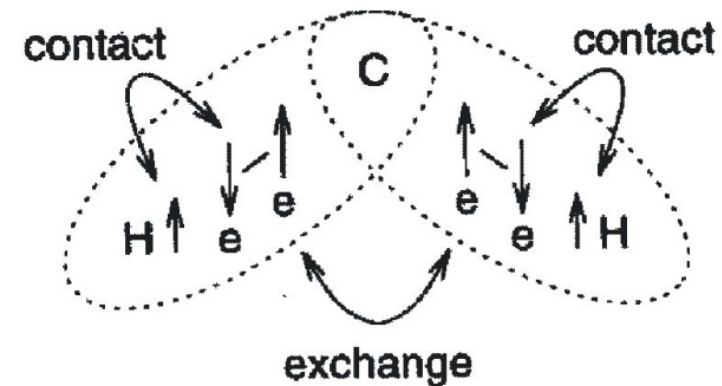
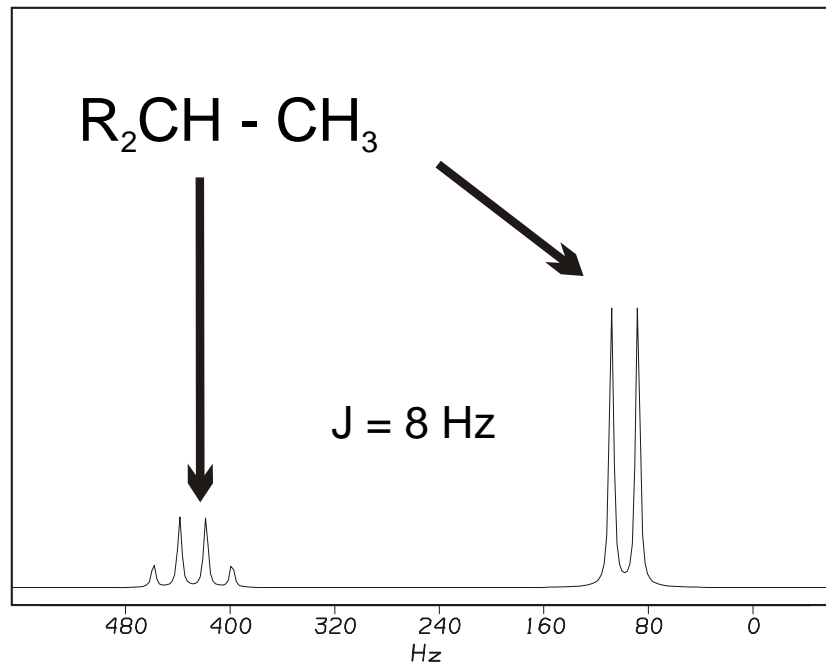
# NMR-Parameter

## skalare oder J- Kopplung



Die Elektronen um die Atomkerne vermitteln eine indirekte Spin-Spin Wechselwirkung. Vereinfacht kann man sagen, dass ein Kern den Spin-Zustand eines Nachbarkerns „spürt“, das lokale Magnetfeld wird dadurch etwas vergrößert oder verkleinert.

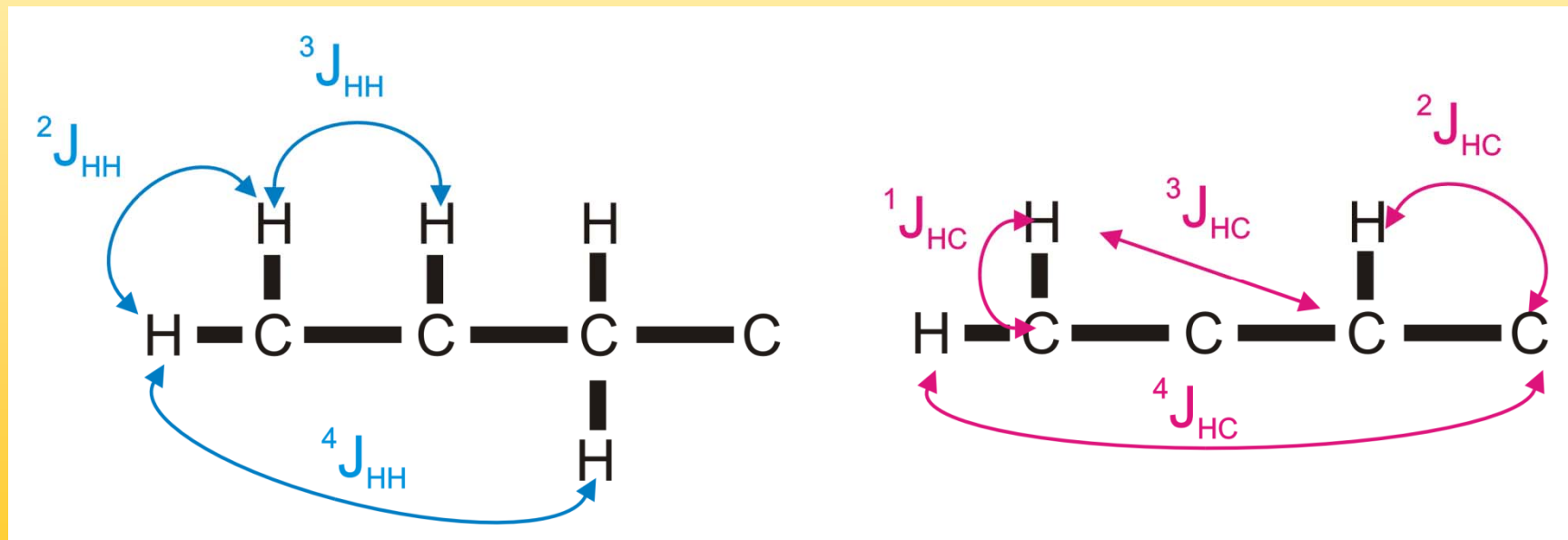
# NMR-Parameter



Da der Nachbar entweder im  $\alpha$  oder  $\beta$  Zustand sein kann (mit ca. 50% Wahrscheinlichkeit) ergeben sich für einen Nachbar zwei Linien von gleicher Intensität. Bei mehreren Nachbarn ergibt sich ein komplexeres Muster - ein Multiplett.

# NMR-Parameter

Man unterscheidet Kopplung zwischen gleichartigen Kernen (homonukleare Kopplung) und zwischen unterschiedlichen Kernen (heteronukleare Kopplung) und zwischen direkten und Weitbereichskopplungen.



# NMR-Parameter

Direkte Kopplungen sind im allgemeinen eine Größenordnung größer als solche über mehrere Bindungen.

Skalare Kopplungen sind im allgemeinen kleiner als chemische Verschiebungen bzw. deren Differenzen.

Die Größe der Kopplung ist von der Stärke des Magnetfelds unabhängig !

$$^1J_{HH} = 276 \text{ Hz}$$

$$^1J_{HC} = 125 \text{ .. } 200 \text{ Hz}$$

$$^1J_{HN} = 60 \text{ .. } 100 \text{ Hz}$$

$$^2J_{HH} = 0 \text{ .. } 30 \text{ Hz}$$

$$^2J_{HC} = 0 \text{ .. } 20 \text{ Hz}$$

$$^2J_{HN} = 0 \text{ .. } 15 \text{ Hz}$$

$$^3J_{HH} = 0 \text{ .. } 20 \text{ Hz}$$

$$^3J_{HC} = 0 \text{ .. } 15 \text{ Hz}$$

$$^3J_{HN} = 0 \text{ .. } 8 \text{ Hz}$$

$$^4J_{HH} = 0 \text{ .. } 3 \text{ Hz}$$

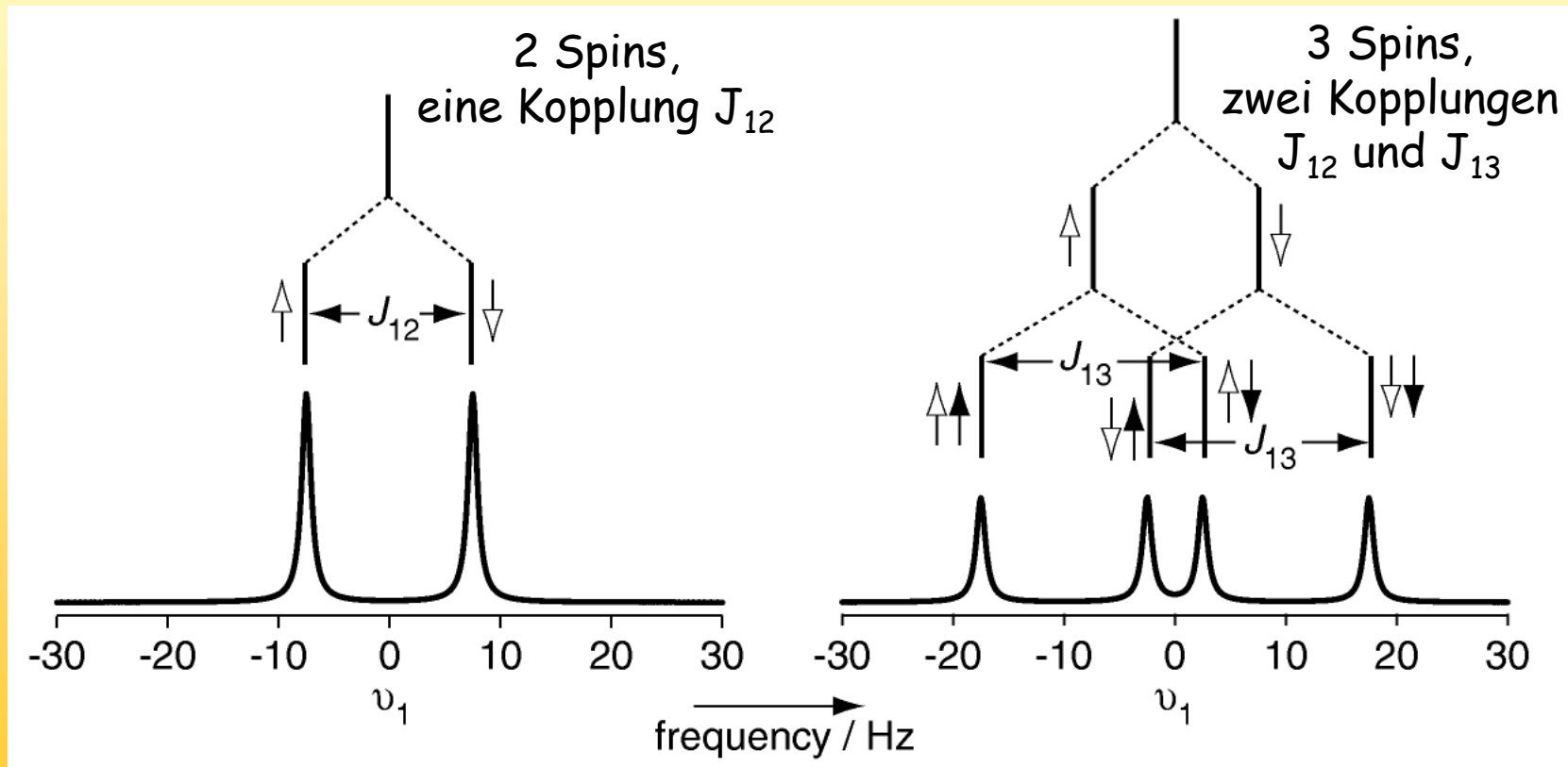
$$^4J_{HC} = 0 \text{ .. } 2 \text{ Hz}$$

$$^4J_{HN} = 0 \text{ .. } 1 \text{ Hz}$$



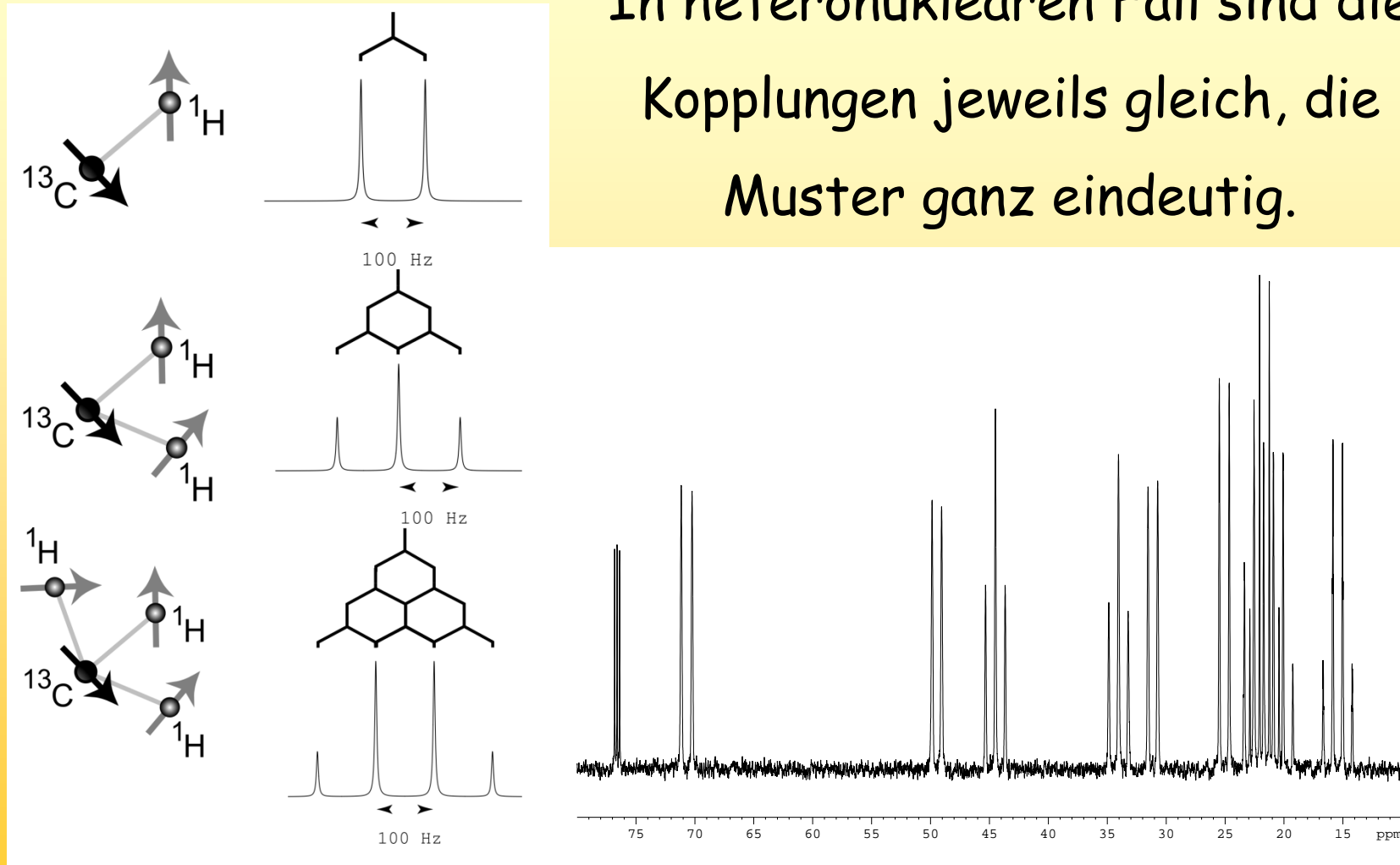
# NMR-Parameter

Im Spektrum zeigt sich Kopplung in Form unterschiedlicher Multiplizitäten.



# NMR-Parameter

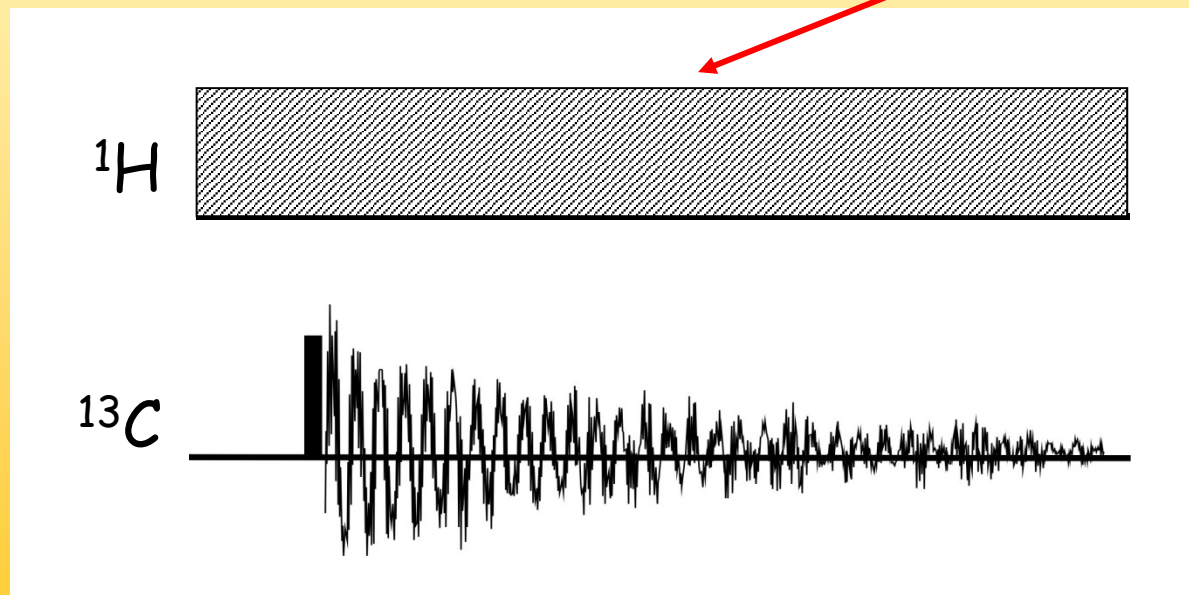
In heteronuklearen Fall sind die Kopplungen jeweils gleich, die Muster ganz eindeutig.



## NMR-Parameter

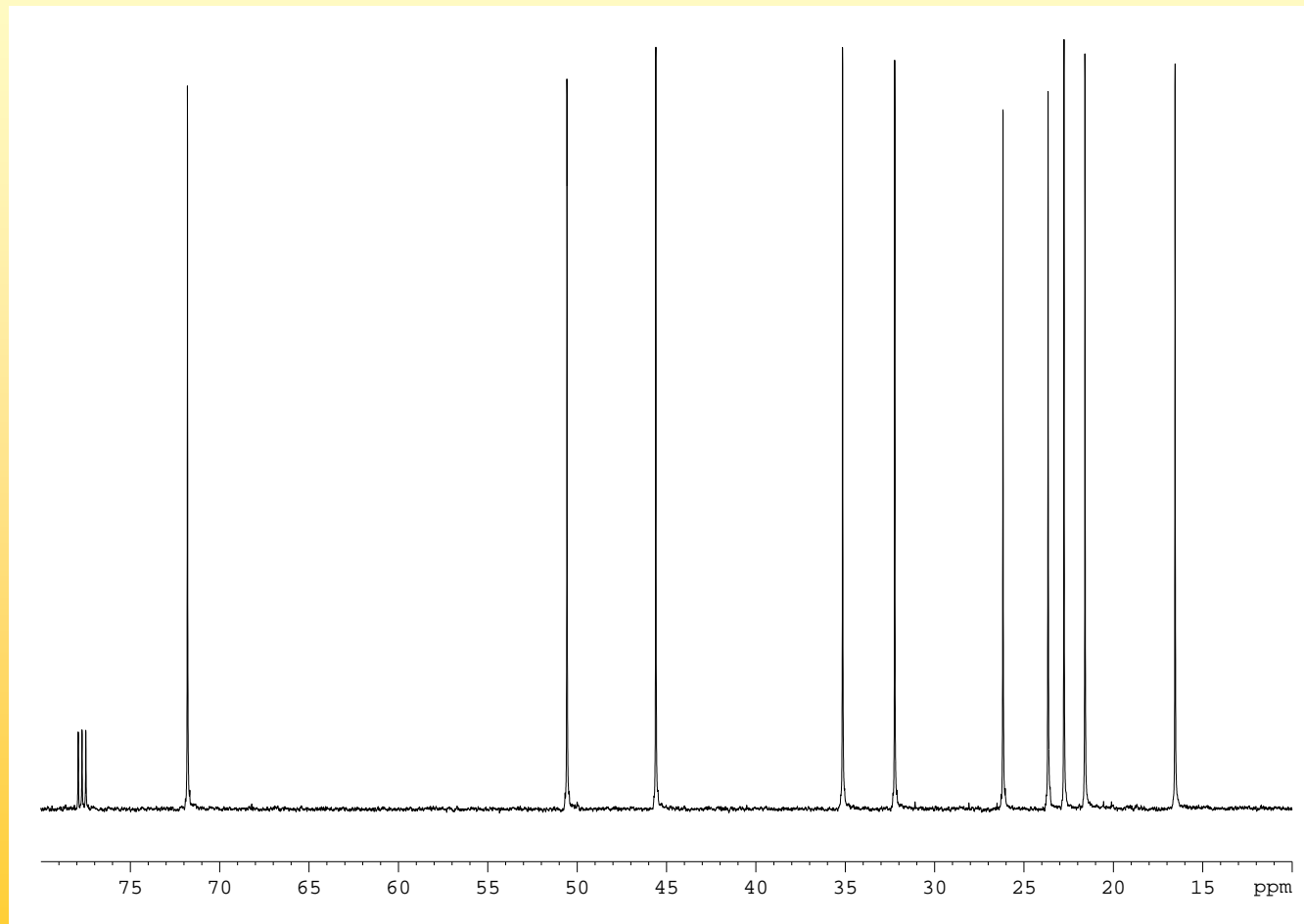
Im heteronuklearen Fall kann die Kopplung während der Aufnahme leicht aus dem Spektrum entfernt werden, man spricht von „Entkopplung“.

Entkopplungssequenz



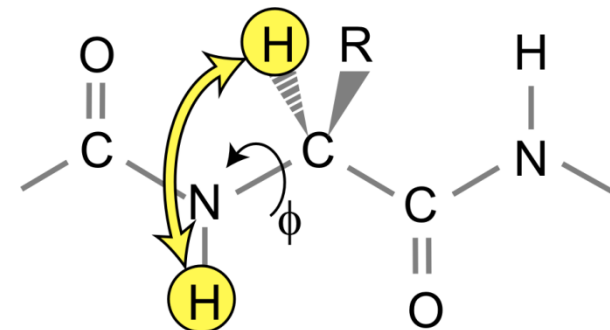
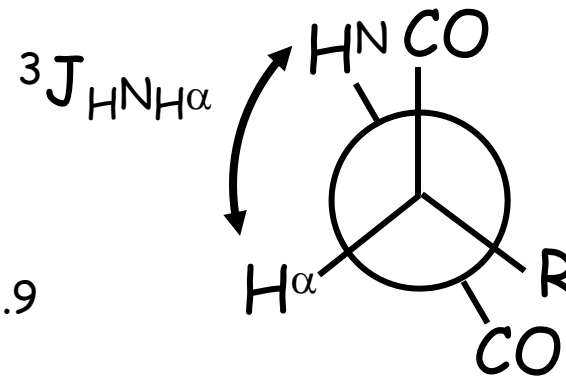
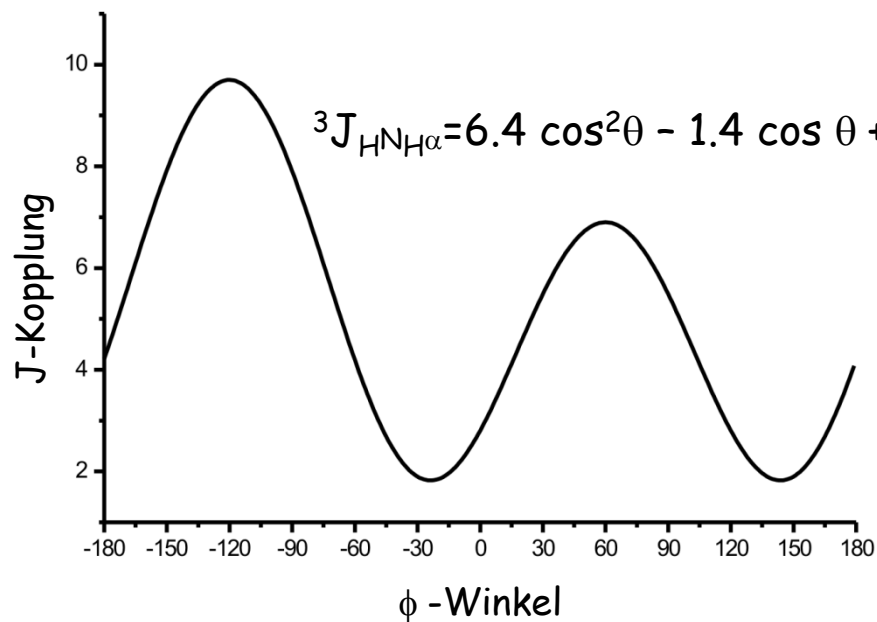
# NMR-Parameter

Man hat dann nur noch einzelne Linien im Spektrum.



# NMR-Parameter

## Karplus-Kurven

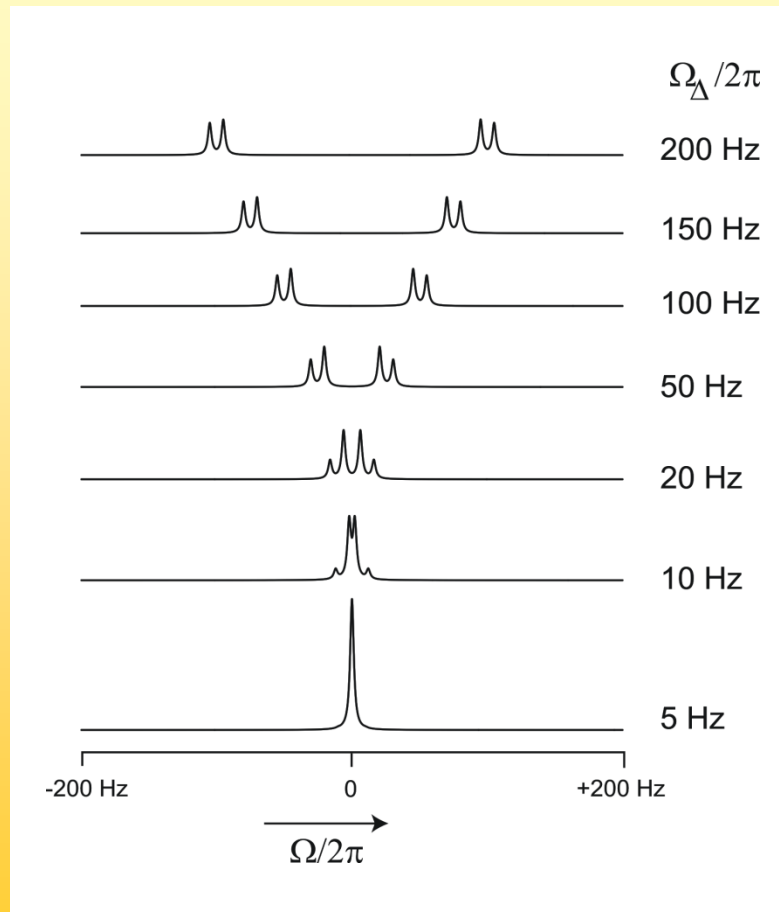


IUPAC !!

$$\phi = \theta - 300$$

# NMR-Parameter

## Starke vs. schwache Kopplung

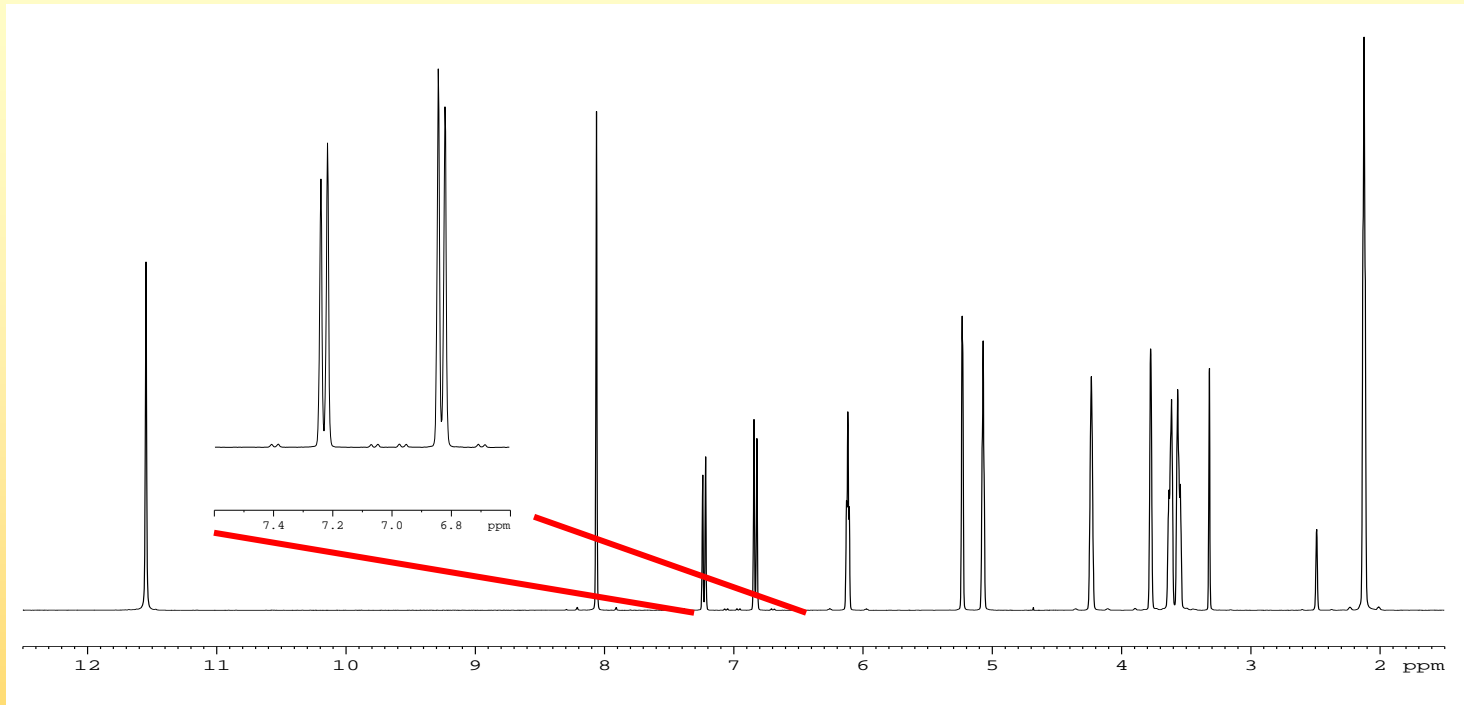


Schwache Kopplung liegt vor wenn  $J < \Delta\Omega/10$ .

Nur bei schwacher Kopplung ist die Kopplung von der chemischen Verschiebung unabhängig.

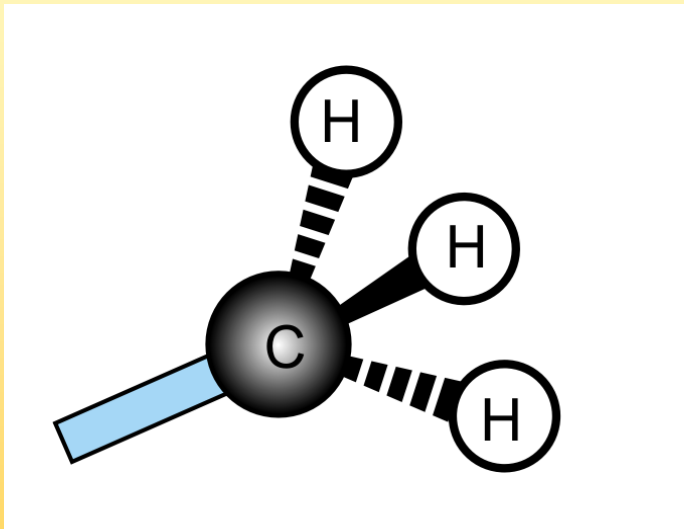
Simulation für ein 2-Spin System mit  $J = 10$  Hz

# NMR-Parameter



Man kann die Effekte zur Zuordnung nutzen, denn beim Dacheffekt neigen sich die „Dächer“ zueinander.

## NMR-Parameter



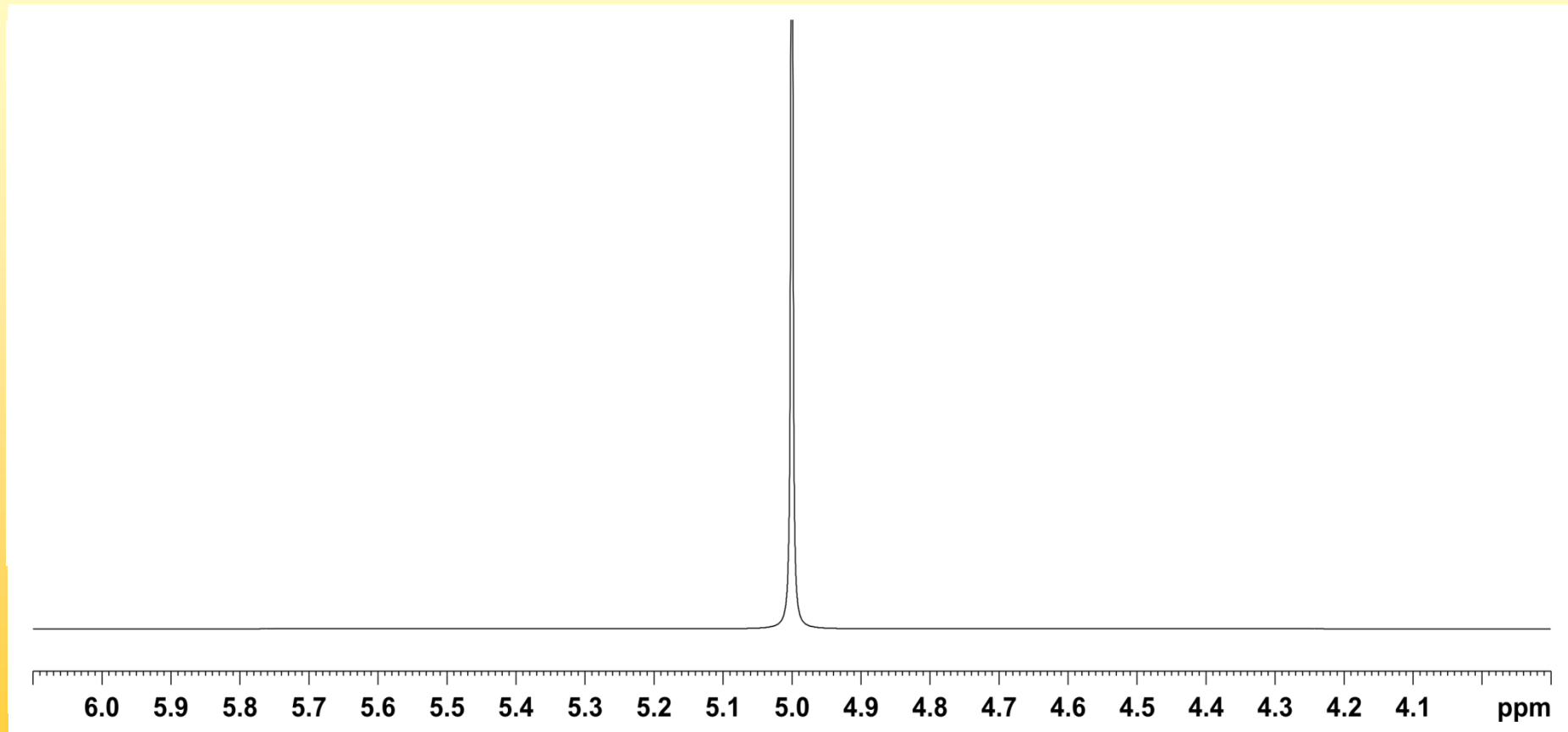
Ein gutes Beispiel für starke Kopplung ist die Methylgruppe.

Die Kopplung zwischen den Protonen ist sicher nicht 0 aber es ist im Spektrum keine Aufspaltung zu sehen.



# NMR-Parameter

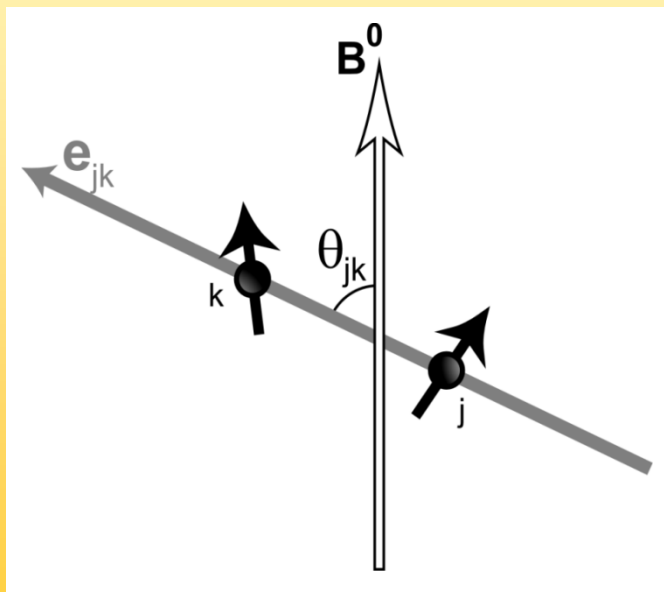
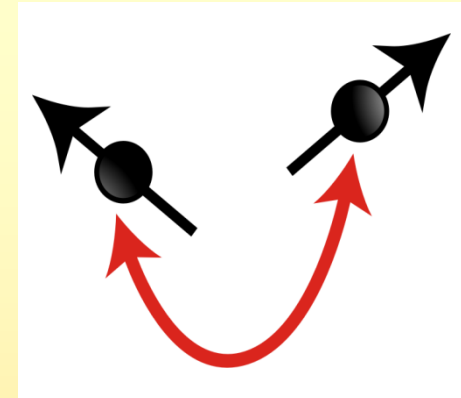
## Skalare oder J- Kopplung



# NMR-Parameter

## Dipolare Kopplung

Hier handelt es sich um eine direkte Interaktion der magnetischen Dipole durch den Raum

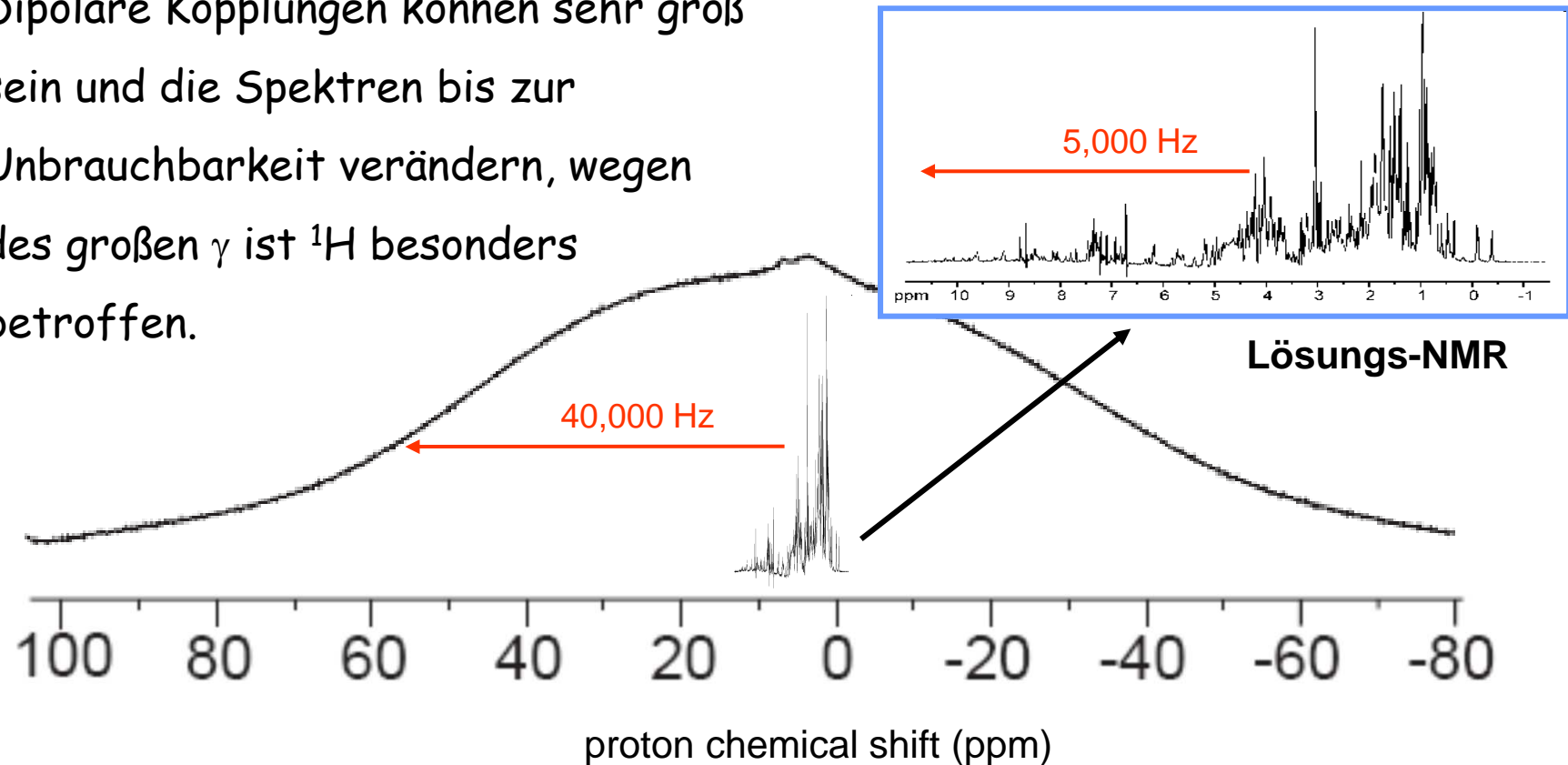


Die Größe der dipolaren Kopplung hängt vom Abstand der Spins ( $r_{jk}$ ), vom Winkel der Verbindungslinie mit dem magnetischen Feld ( $\theta_{jk}$ ) und dem gyromagnetischen Verhältnis der beiden Kerne ( $\gamma_{j,k}$ ) ab.

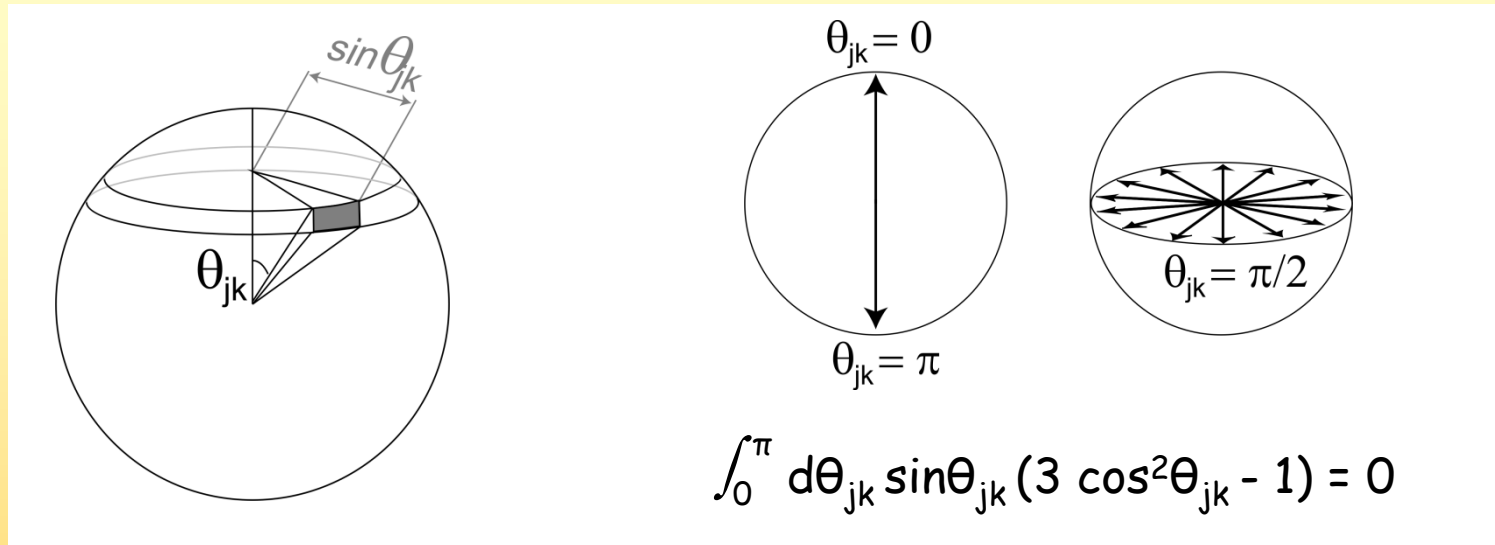
$$D \sim \frac{\gamma_j \gamma_k}{r_{jk}^3} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)$$

# NMR-Parameter

Dipolare Kopplungen können sehr groß sein und die Spektren bis zur Unbrauchbarkeit verändern, wegen des großen  $\gamma$  ist  $^1\text{H}$  besonders betroffen.

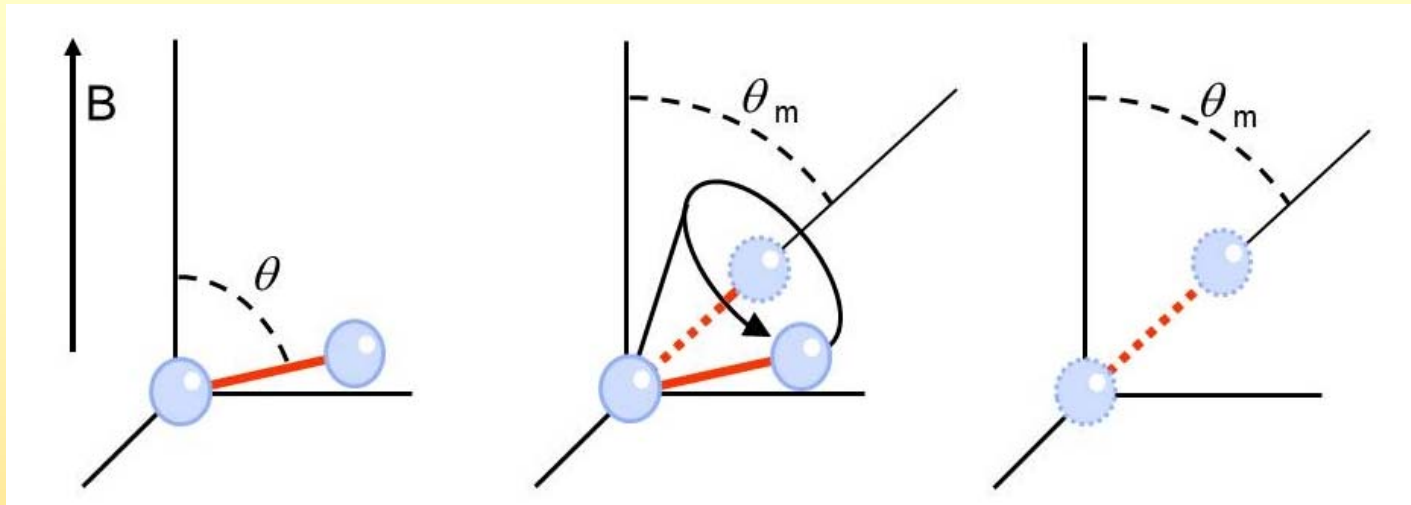


# NMR-Parameter



In Lösung haben wir wieder eine Mittelung über alle Moleküle wegen ihrer Rotation und die Kopplung wird im Spektrum unsichtbar. Es bleiben allerdings lokale, fluktuierende magnetische Felder, die uns später bei der Relaxation wieder begegnen werden, wo sie einen wichtigen Effekt darstellen.

# NMR-Parameter



Im Festkörper rotieren wir die Probe ja um den magischen Winkel um die CSA auszumitteln. Für die dipolare Kopplung bedeutet das, dass jede Verbindungslinie zwischen Spins im Mittel im magischen Winkel zum Feld liegt.

$$D \sim (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)$$

$$\cos(54.73^\circ) = 1 / \sqrt{3}$$

$$D \sim (3 \cos^2(54.73^\circ) - 1) = 0$$

Die dipolare Kopplung mittelt sich zu 0 !

# NMR-Parameter

Wie schnell dreht man den Rotor um den magischen Winkel ?

Als Faustregel gilt dass wir schneller rotieren müssen als die Interaktion, die wir entfernen wollen.

Also hängt es auch vom Kern ab den wir beobachten wollen, im Fall von  $^1\text{H}$  müssen wir mit dipolaren Kopplungen von ca. 100 kHz umgehen.

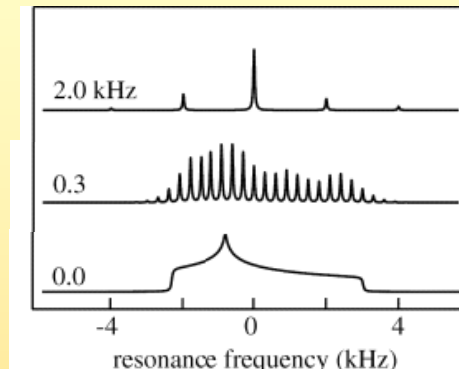
Aber wir müssen auch die entstehenden Kräfte ( $3500000 \times g$  für 2.5 mm @ 35 kHz) und die Geschwindigkeit der Rotorenoberfläche im Blick haben, letztere sollte nicht größer sein als die Schallgeschwindigkeit.

| Diameter | MAS frequency |
|----------|---------------|
| 7.0 mm   | < 8 kHz       |
| 4.0 mm   | < 18 kHz      |
| 3.2 mm   | < 23 kHz      |
| 2.5 mm   | < 35 kHz      |
| 1.3 mm   | < 70 kHz      |
| 0.7 mm   | < 120 kHz     |

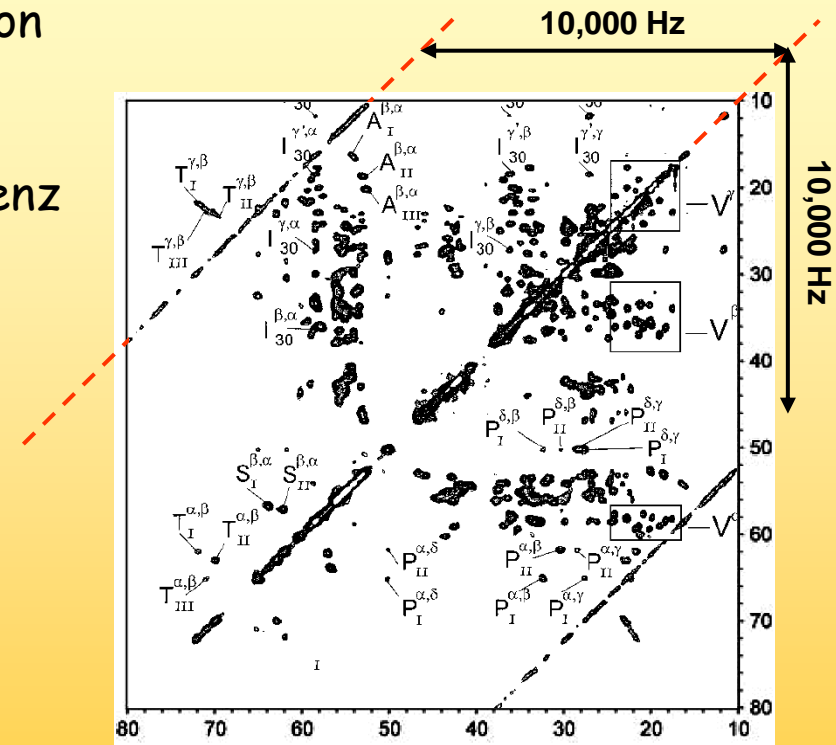
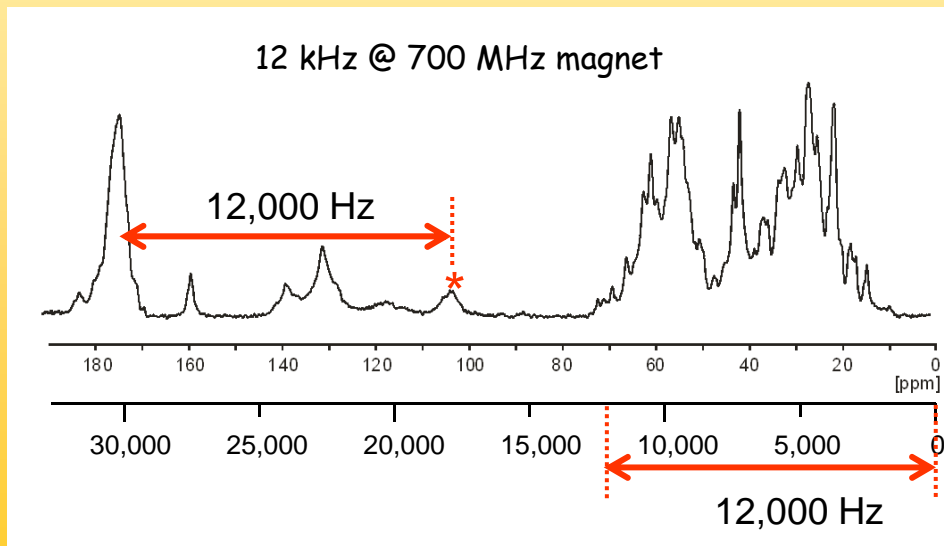


# NMR-Parameter

Zudem beobachten wir "Nebeneffekte", die Rotations-Seitenbanden



Deren Lage hängt von  
Rotations- und  
Spektrometerfrequenz  
ab



10 kHz @ 750 MHz magnet

## NMR-Parameter

### Relaxationszeiten

Relaxation ist der Vorgang, in dem die Kerne die durch die RF-Pulse in das System eingebrachte Energie wieder abgeben.

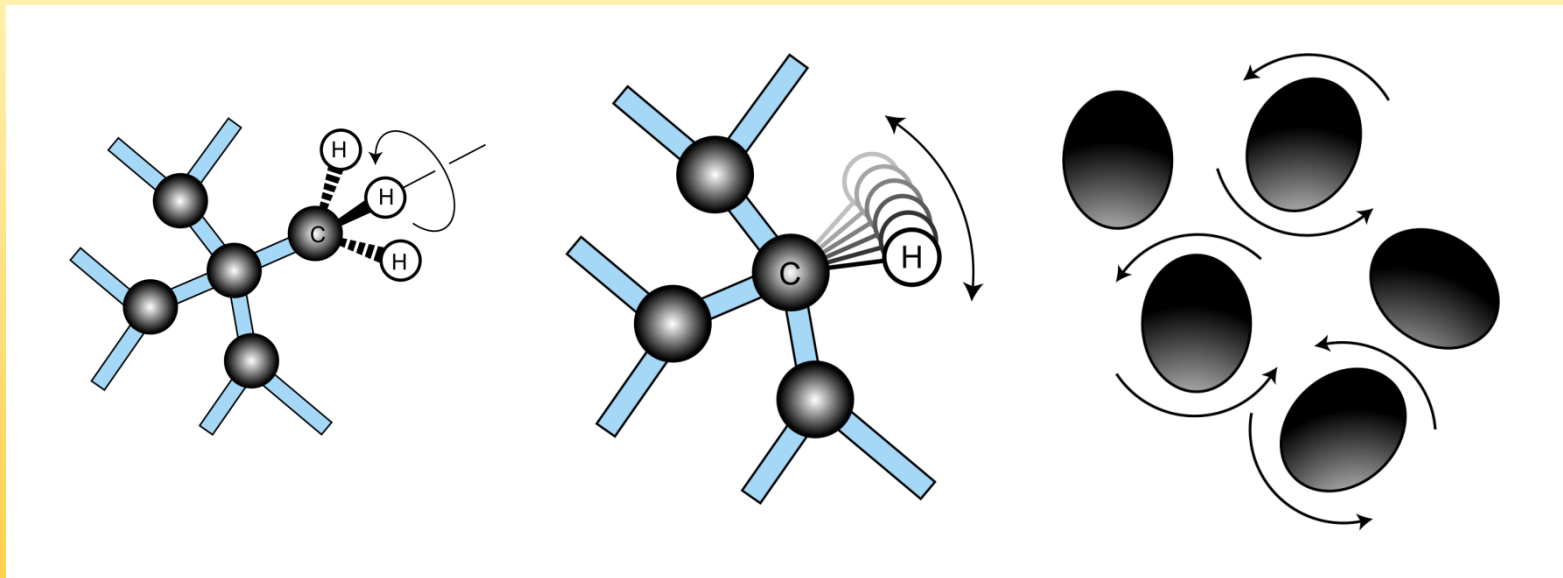
Im Gegensatz zu vielen anderen Spektroskopie-Arten gibt es dazu nicht viele Möglichkeiten außer fluktuierenden Magnetfeldern, die das Molekül selbst erzeugt.

Daher sind NMR-Zustände sehr langlebig !



# NMR-Parameter

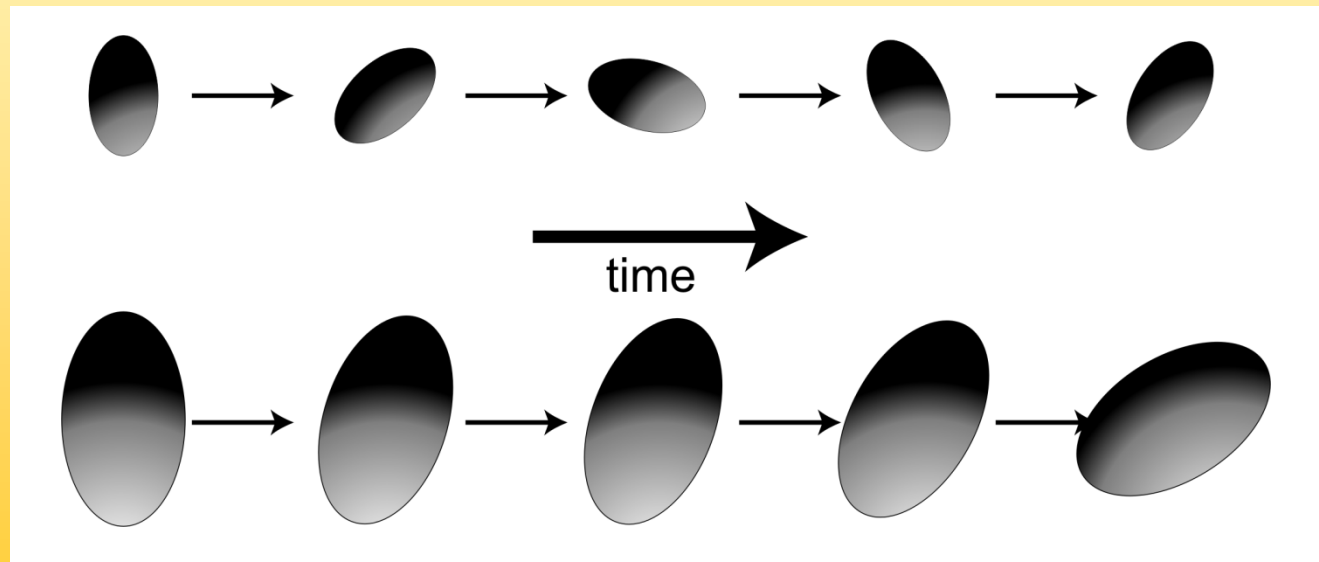
Die fluktuierenden Magnetfelder werden durch die Bewegung der Moleküle erzeugt.



## NMR-Parameter

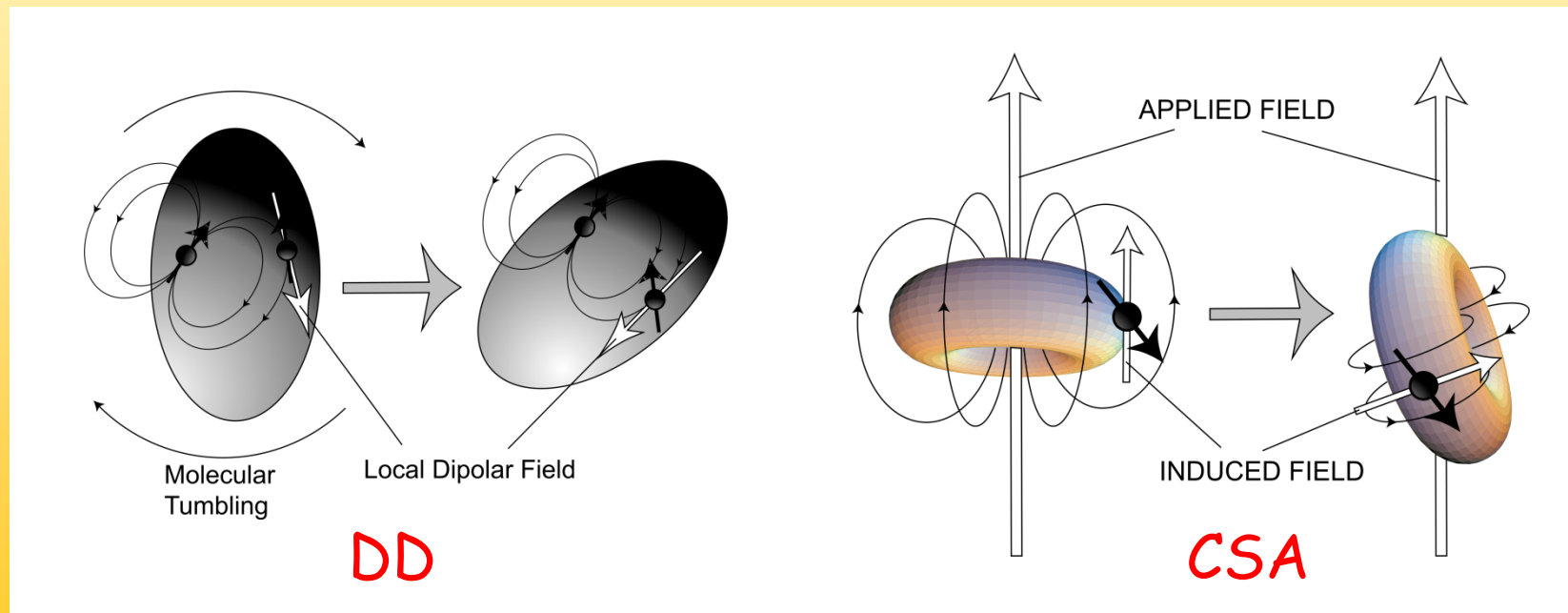
Größere Moleküle bewegen sich anders als kleine Moleküle, sie haben andere „Korrelationszeiten“  $\tau_c$ .

Dadurch werden sie auch andere Relaxationseigenschaften haben.

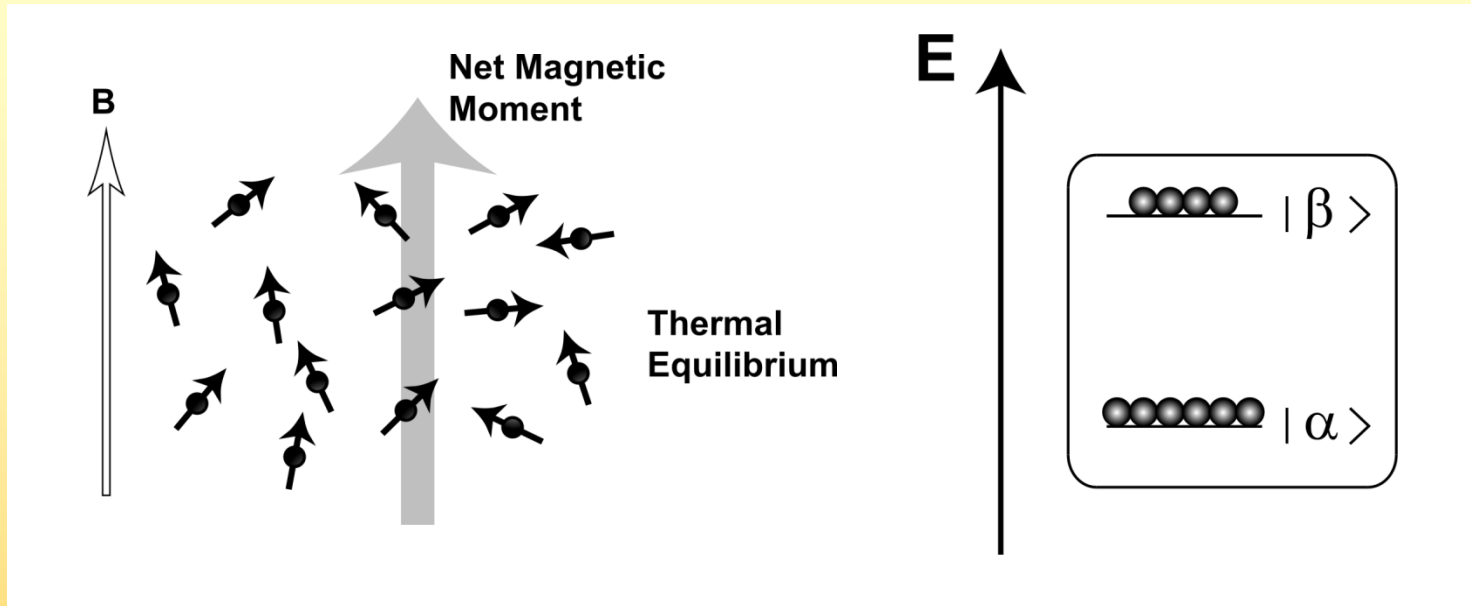


## NMR-Parameter

Die zwei wichtigsten Relaxationsmechanismen sind die Dipol-Dipol-Wechselwirkung (DD) und die chemical-shift-anisotropie (CSA). Beide Mechanismen können sich gegenseitig beeinflussen.

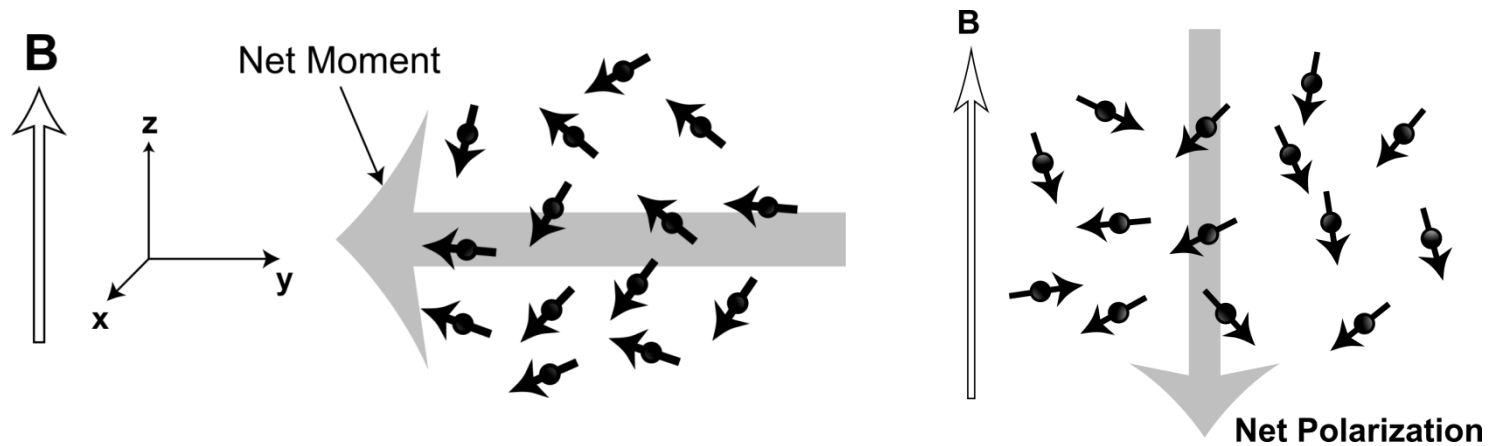


# NMR-Parameter

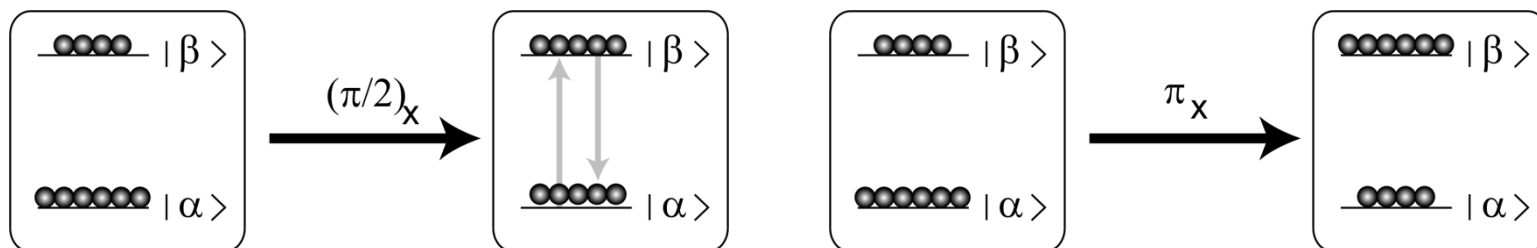


Wir haben ja schon gesehen, dass die Kerne im Gleichgewicht in einer Boltzmannverteilung vorliegen.

# NMR-Parameter



Pulse stören dieses Gleichgewicht und ermöglichen damit die Messung.



## NMR-Parameter

Relaxation ist die Rückkehr des Systems in den Gleichgewichtszustand.

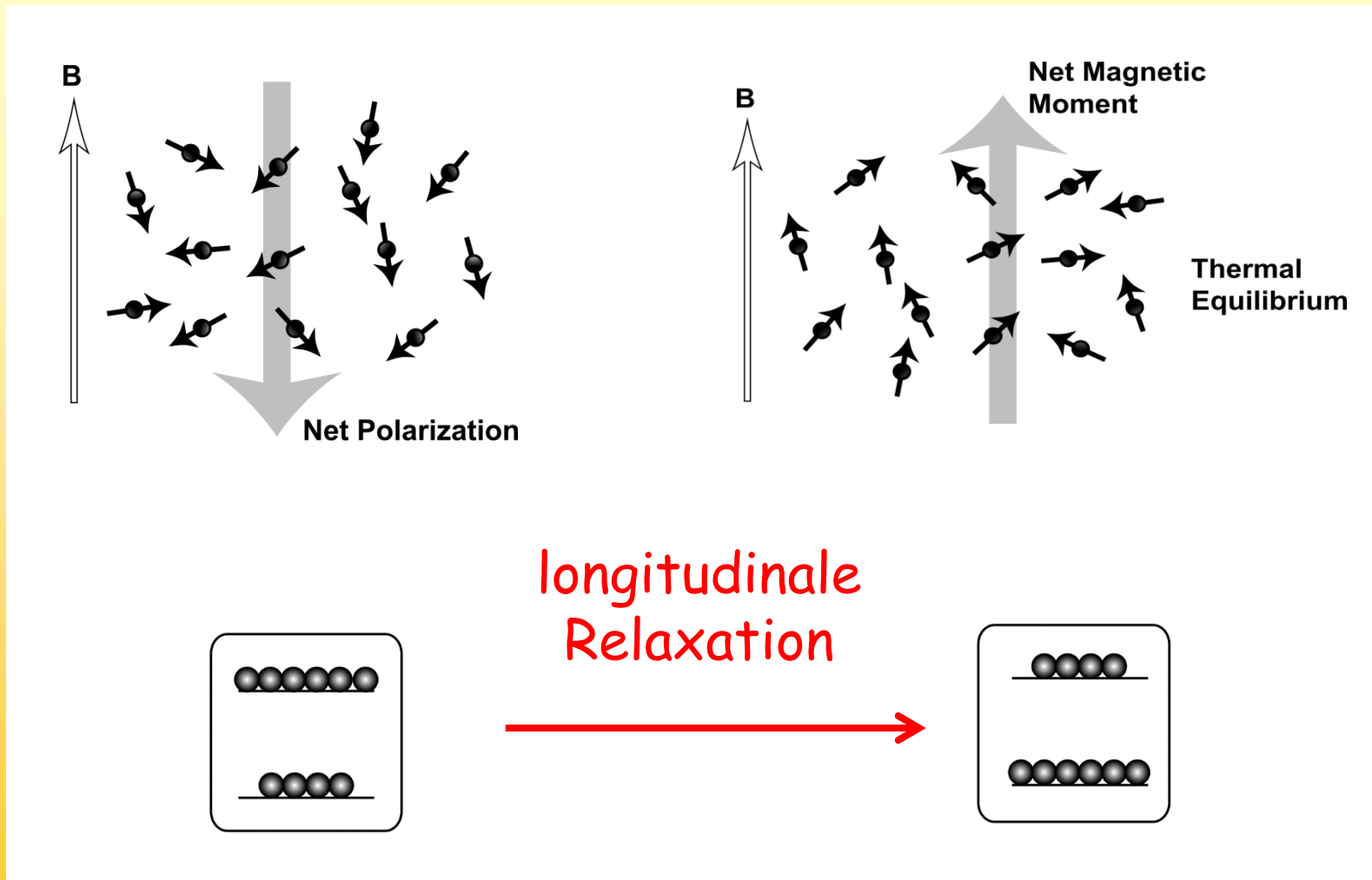
Man beschreibt die Relaxation phänomenologisch durch zwei Zeitkonstanten, die **longitudinale** Relaxationszeit  $T_1$  und die **transversale** Relaxationszeit  $T_2$ .

## NMR-Parameter

„**Longitudinal**“ beschreibt die Rückkehr der Magnetisierung in z-Richtung in die Gleichverteilung nach Boltzmann, „**transversal**“ beschreibt eine Gleichverteilung der Magnetisierungsvektoren auf dem Einheitskreis in der x,y-Ebene, was auch zum Verschwinden des Signals führt.

Es gibt auch die verwirrenden Bezeichnungen „Spin-Gitter“ und „Spin-Spin“ Relaxation, die man aber besser nicht verwendet.

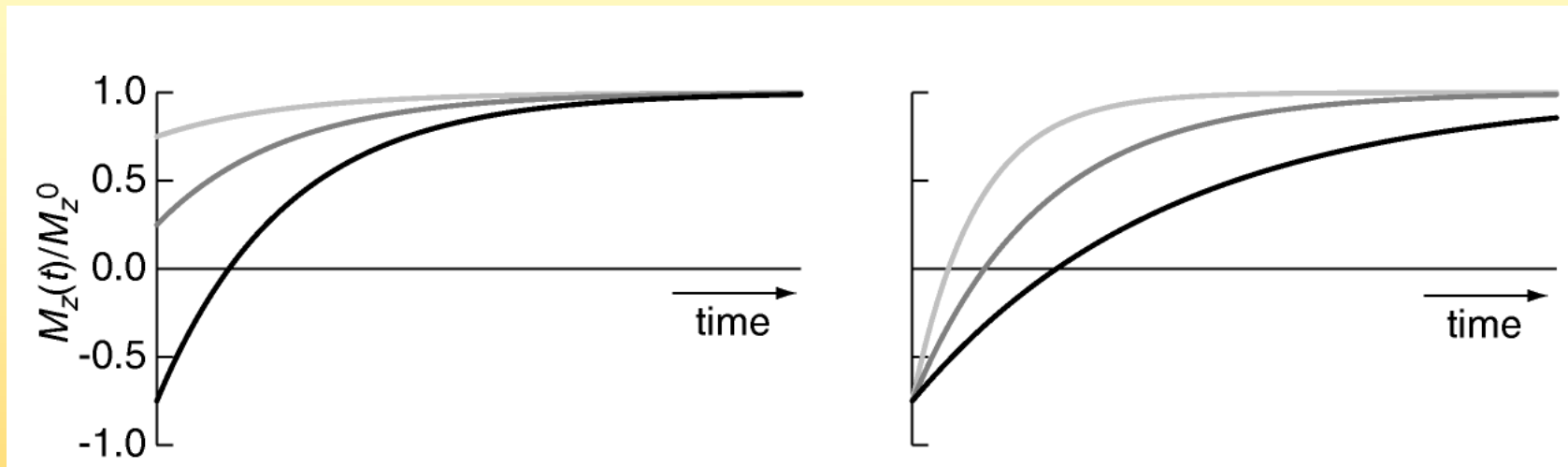
# NMR-Parameter





# NMR-Parameter

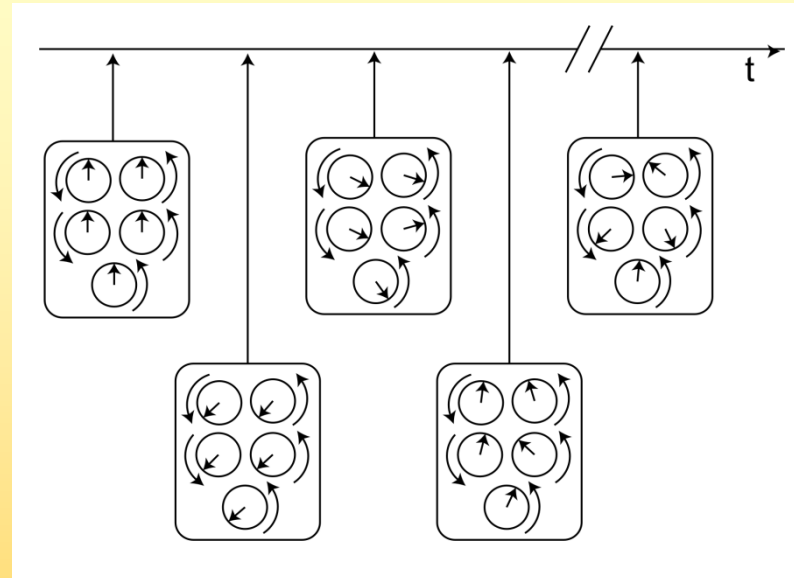
## Longitudinale Relaxation ( $T_1$ )



$$M_z(t) = M_z(t_0) [1 - 2 \exp(-t/T_1)]$$

# NMR-Parameter

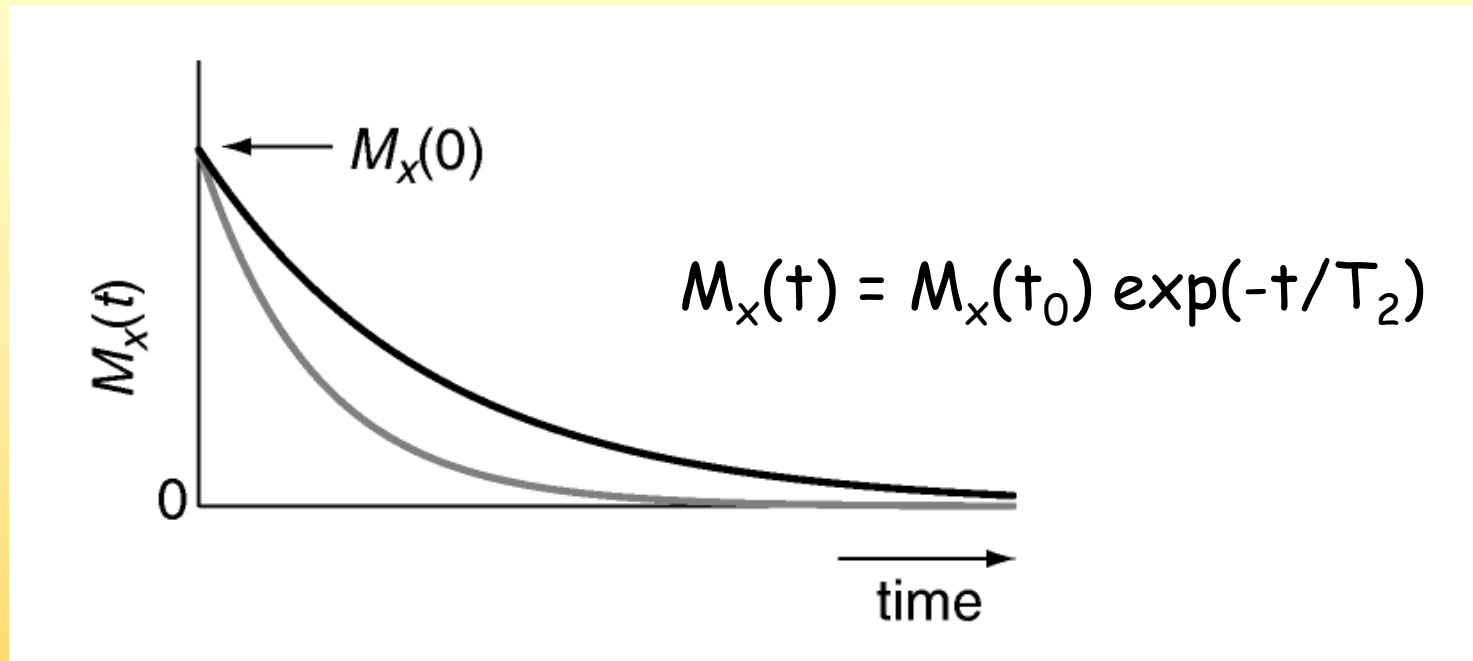
## Transversale Relaxation ( $T_2$ )



Nach einem  $90^\circ$  Puls sind die Spins synchron, lokal unterschiedliche und fluktuierende Felder bringen sie „aus dem Takt“, die Summe ergibt irgendwann 0.

# NMR-Parameter

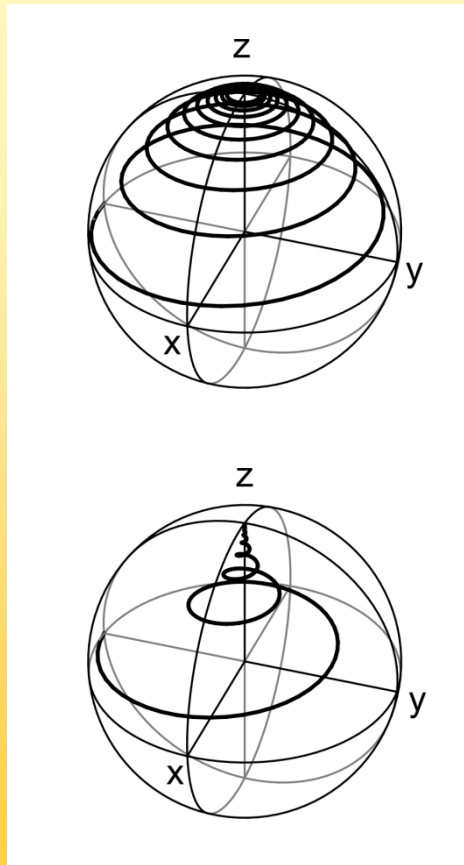
## Transversale Relaxation ( $T_2$ )



$T_2$  hat immer  $T_1$  als Obergrenze, ist aber im allgemeinen kürzer, es bestimmt die Form der Einhüllenden.

## NMR-Parameter

Den Weg der Vektoren kann man dann so beschreiben:



$T_2$  ist lang, das Signal klingt langsam ab und ergibt eine scharfe Linie.

$T_2$  ist kurz, das Signal klingt schnell ab und ergibt eine breite Linie.

## NMR-Parameter

### Der NOE-Effekt

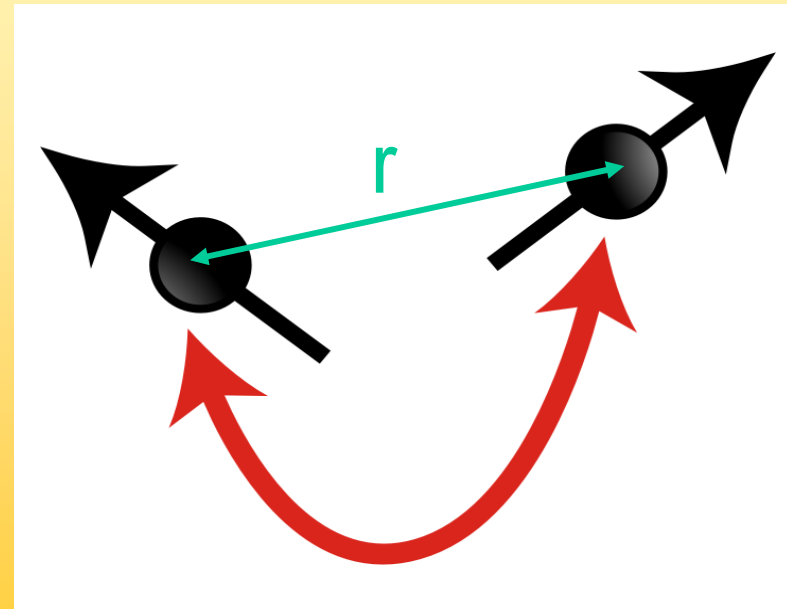
Neben der Relaxation durch Wechselwirkung der Spins mit ihrer Umgebung gibt es auch direkte Wechselwirkungen einzelner Spins untereinander, d.h. zwei Spins „relaxieren sich gegenseitig“ und tauschen dadurch direkt Magnetisierung aus. Ein prominentes Beispiel dafür ist der Kern-Overhauser-Effekt, der NOE-Effekt (Nuclear Overhauser Enhancement). Man spricht deshalb auch von Kreuz-Relaxation.

## NMR-Parameter

Der NOE-Effekt ist vor allem wegen der Möglichkeit Abstände zu bestimmen von großer Bedeutung, vor allem für Raumstrukturen.

$$I(\text{NOE}) \sim 1/r^6$$

Wegen des schnelle Abfalls mit  $r^6$  können nur Abstände bis 400 pm, manchmal 500 pm bestimmt werden.



## NMR-Parameter

Experimente zur Bestimmung der Abstände aus dem NOE-Effekt unterscheiden sich je nach Molekülgröße.

Bei kleinen Molekülen wählt man das eindimensionale NOE-Differenz-Experiment.

Bei großen (Bio-) Molekülen bedient man sich des mehrdimensionalen NOESY Experimentes, das wir später noch genau kennen lernen werden.

# Das Vektormodel



## Das Vektormodel

Zur theoretischen Beschreibung von NMR-Experimenten bedient man sich unterschiedlicher Modelle, je nach Komplexität dessen was man beschreiben möchte.

Das Vektormodell ist eine semi-klassische Beschreibung von NMR-Experimenten und funktioniert gut für isolierte Spins, d.h. Spins zwischen denen keine skalare Kopplung wirkt.

Mathematischer Formalismus sind die Blochgleichungen.

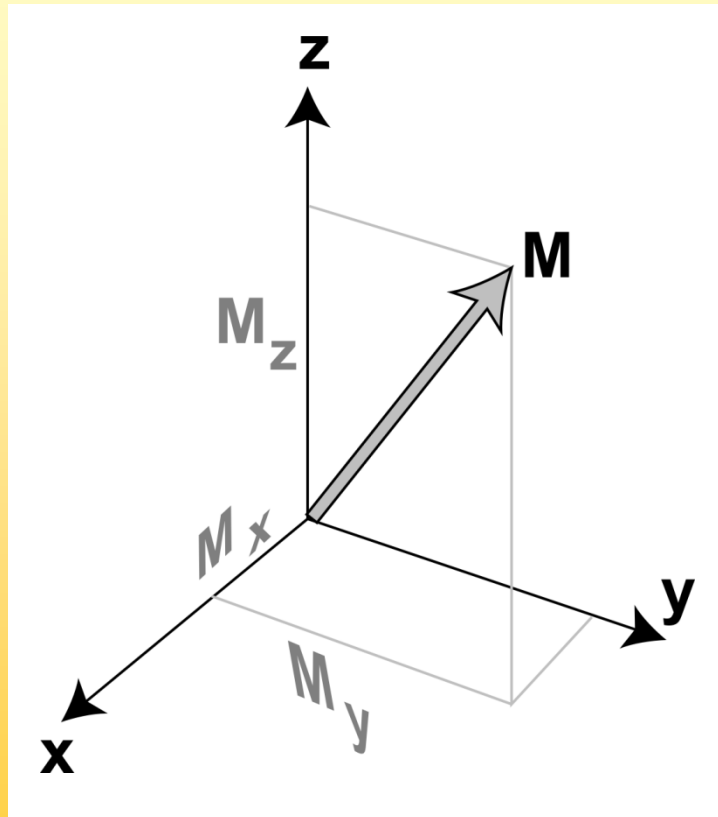
F. Bloch *Phys. Rev.* **70**, 460 - 474 (1946)

## Das Vektormodel

Im Falle von Kopplung kann es nur noch in bestimmten Grenzen verwendet werden. Da viele mehrdimensionale Experimente auf Kopplung basieren stößt man schnell an diese Grenzen und es sollte nicht mehr verwendet werden.

Es eignet sich aber gut zur Beschreibung von Relaxation und der Berechnung von einfachen, meist eindimensionalen Pulssequenzen und selektiven Pulsen.

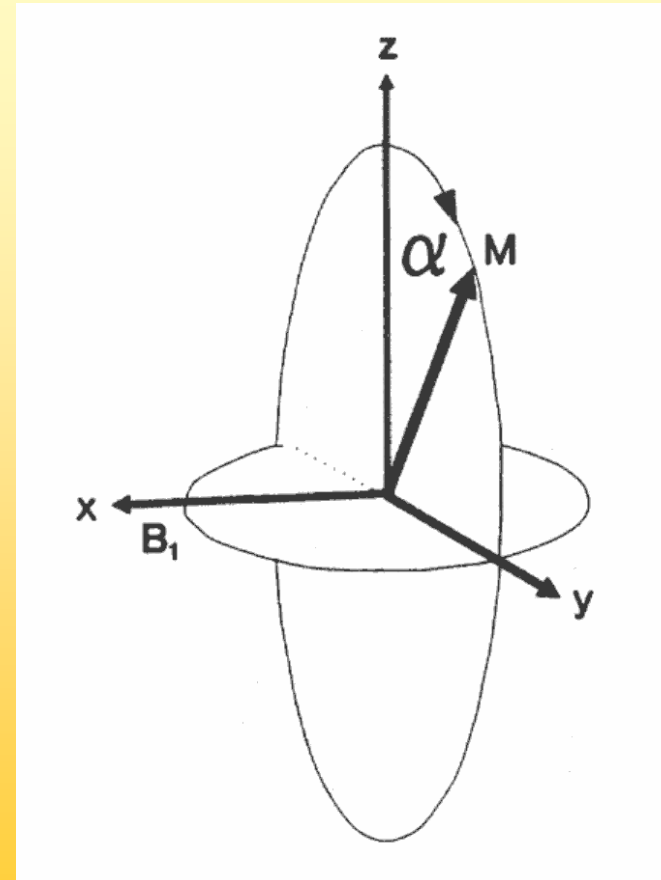
## Das Vektormodel



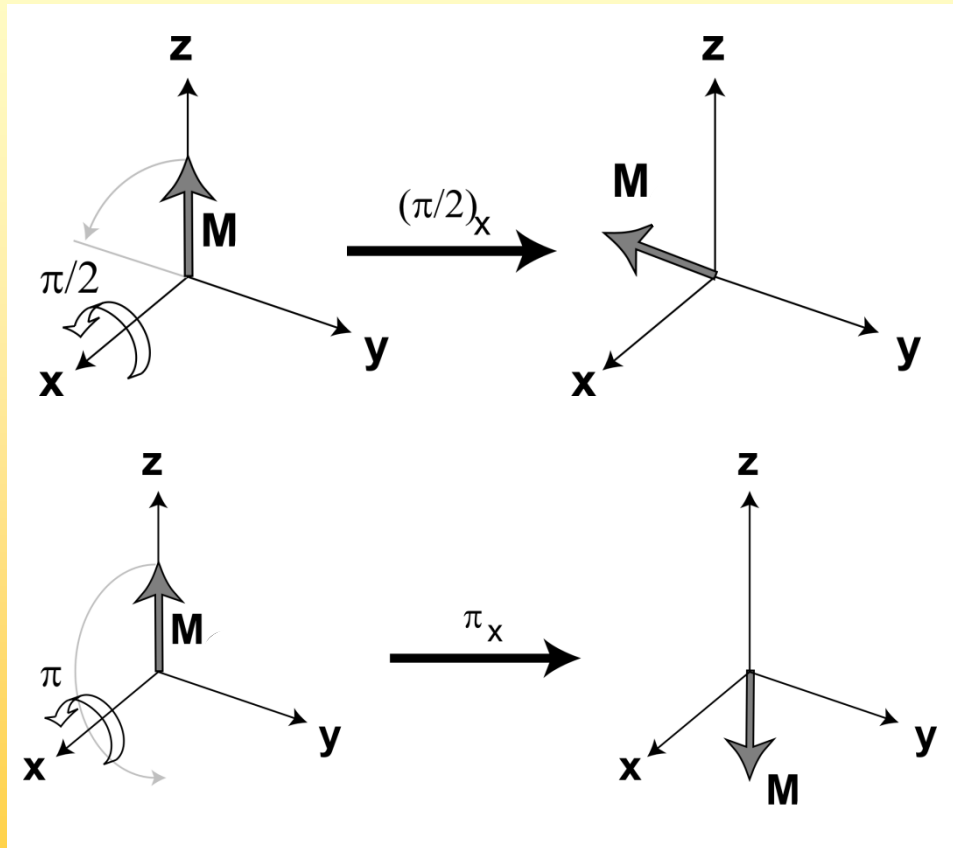
Man betrachtet die Magnetisierung als Vektor, der sich nach den Regeln der Vektormanipulation verhält, wenn er Magnetfelder ausgesetzt ist

## Das Vektormodel

Die erste Art von Magnetfeldern sind die RF-Pulse, sie sind im allgemeinen recht kurz



# Das Vektormodel

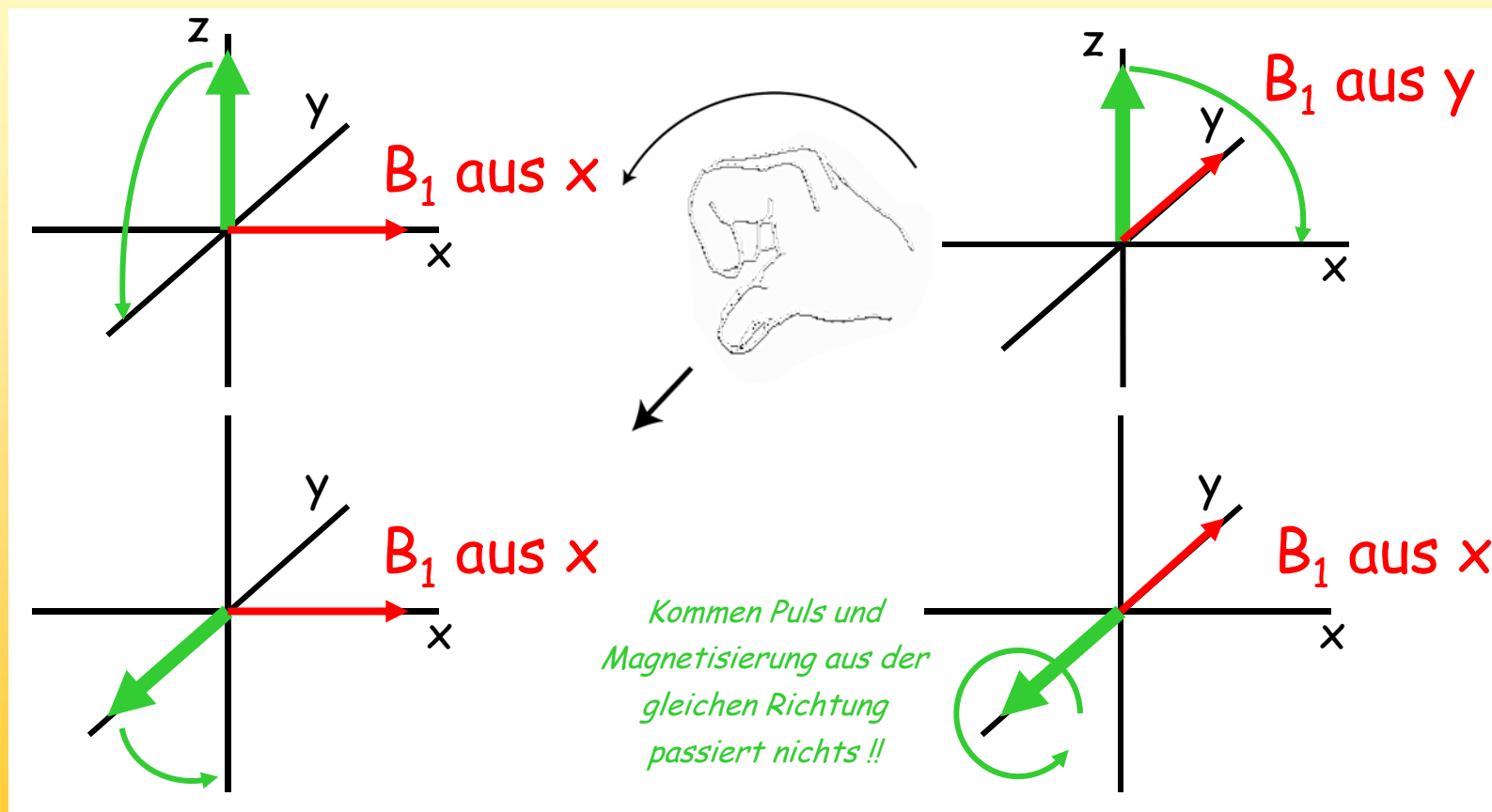


90° Puls aus x:  
Der Vektor dreht  
sich um die x-  
Achse nach (-y)

180° Puls aus x:  
Der Vektor dreht  
sich um die x-  
Achse nach (-z)

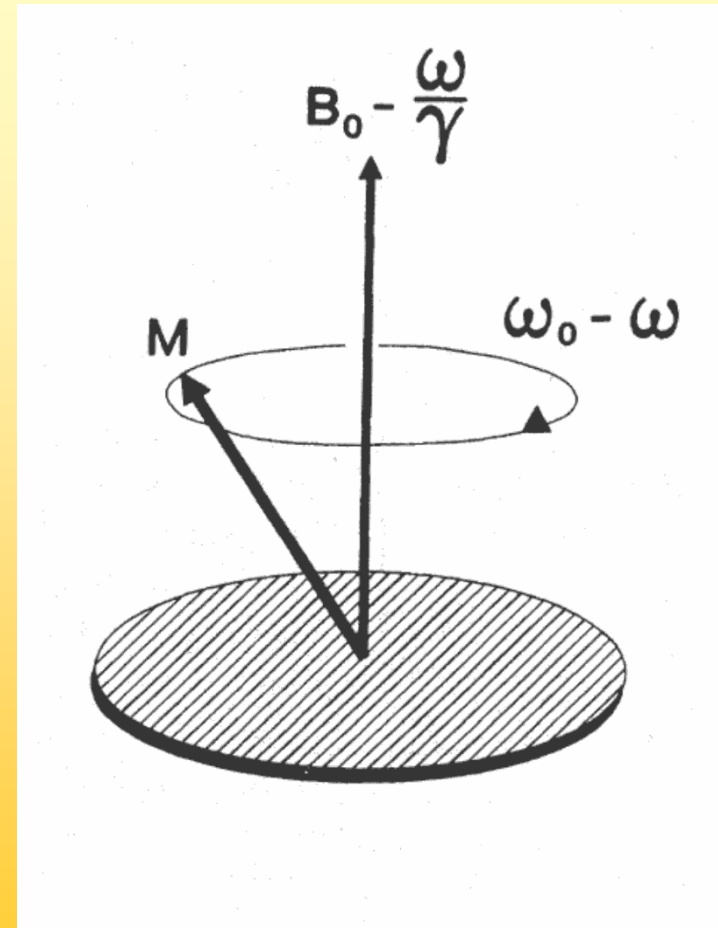
# Das Vektormodell

Auch die Anwendung der „rechte-Hand“-Regel ist  
letztlich ein Teil des Vektormodells

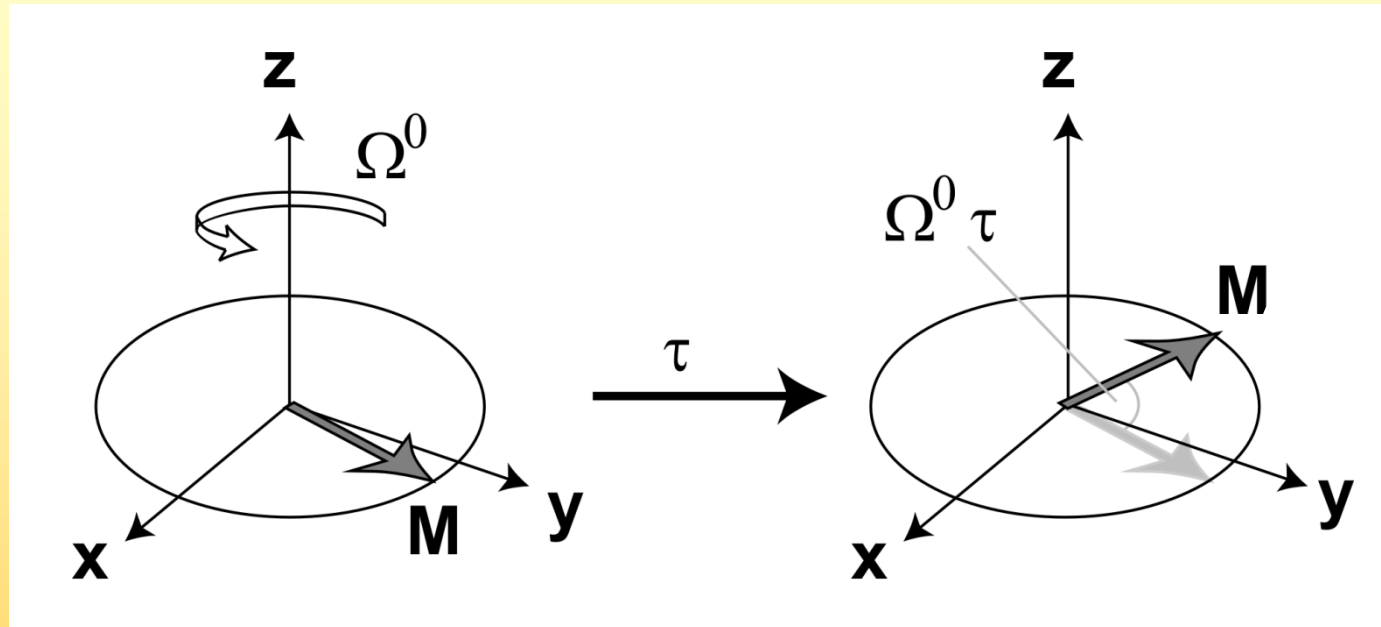


## Das Vektormodel

Die zweite Art von Magnetfeld ist das Hauptfeld oder  $B_0$ -Feld, das sich als chemische Verschiebung und skalare Kopplung zeigt



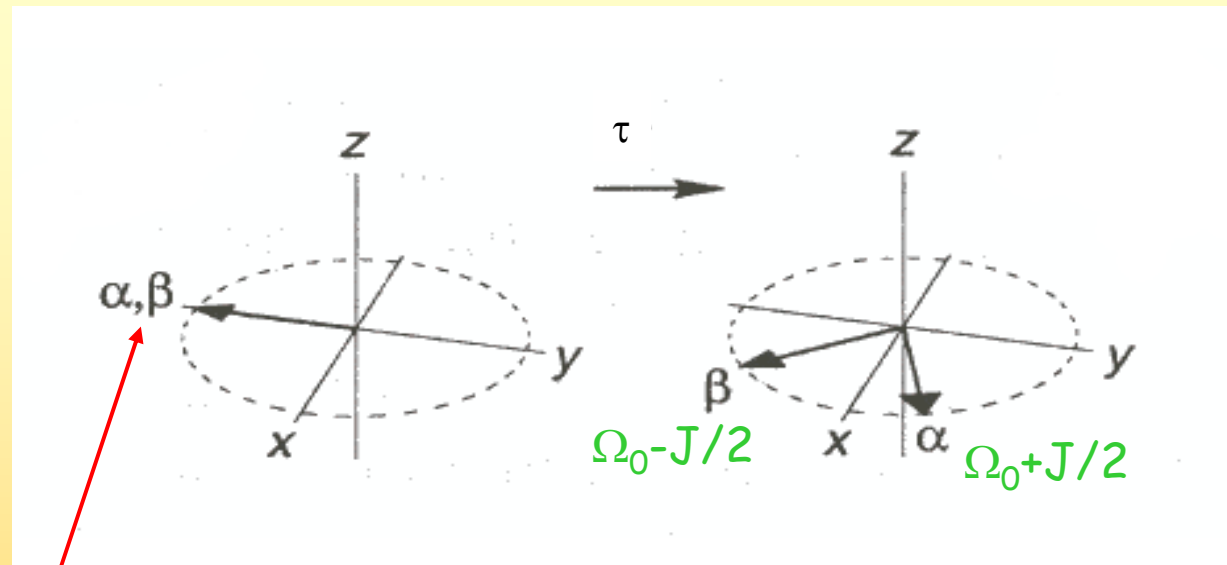
## Das Vektormodel



chemische Verschiebung wirkt nur auf  $x,y$ -Magnetisierung  
und bewirkt eine Drehung um die  $z$ -Achse mit einer  
Frequenz  $\Omega_0$  (der chemischen Verschiebung)



# Das Vektormodel

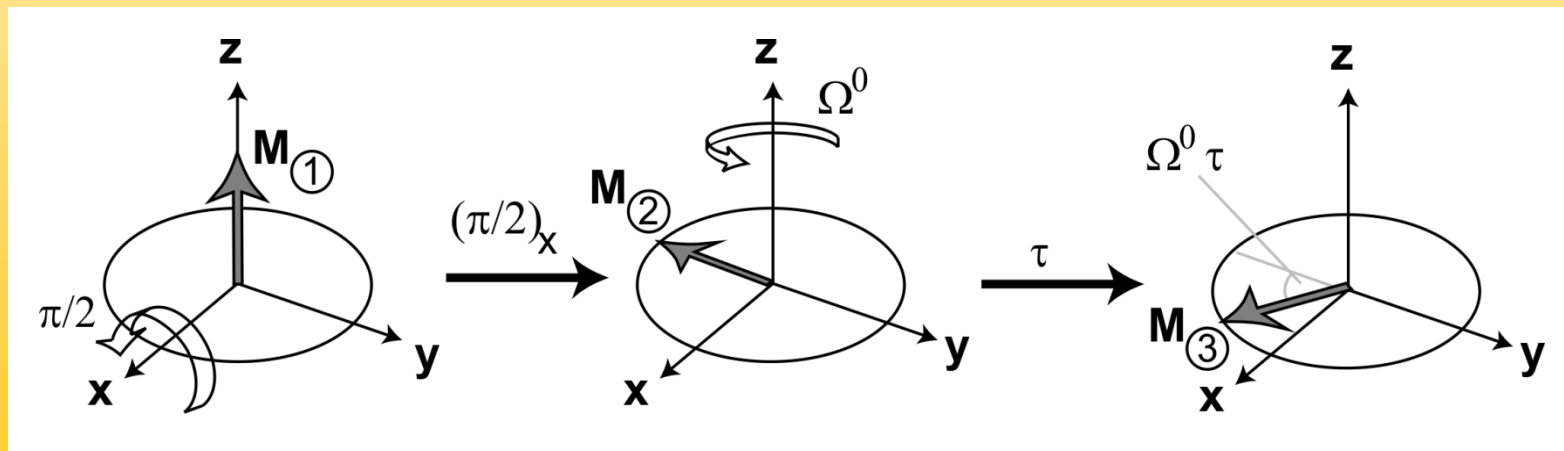
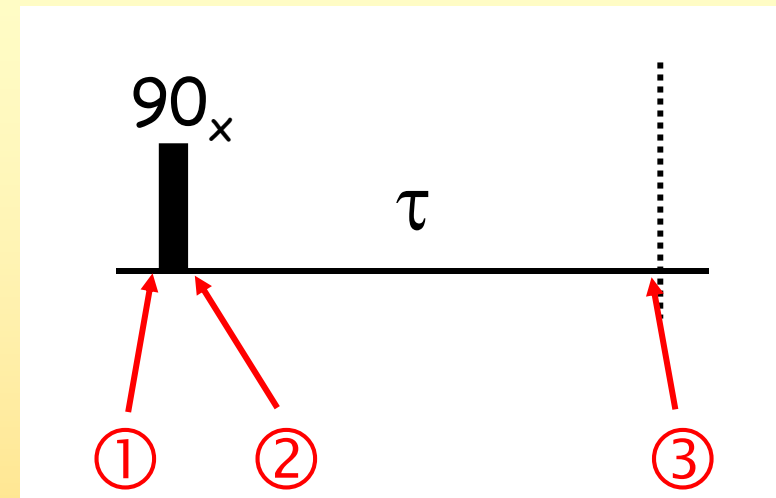


$\alpha, \beta$  kennzeichnet den  
Spinzustand des  
Nachbarkerns

skalare Kopplung wirkt ebenfalls nur  
auf x,y-Magnetisierung und bewirkt  
eine Drehung um die z-Achse. Dabei  
bewegen sich die Vektoren um  $J/2$   
schneller oder langsamer als  $\Omega_0$

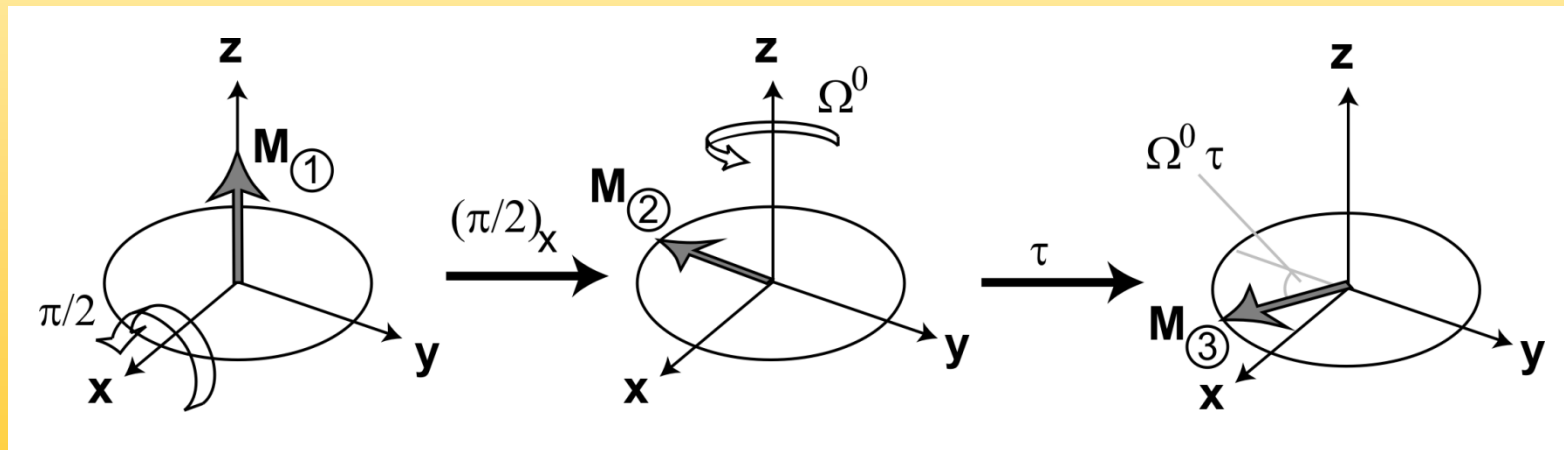
# Das Vektormodel

Mit den Werkzeugen kann  
man nun einfache NMR-  
Sequenzen beschreiben,  
viele sind „building blocks“  
für kompliziertere  
Experimente

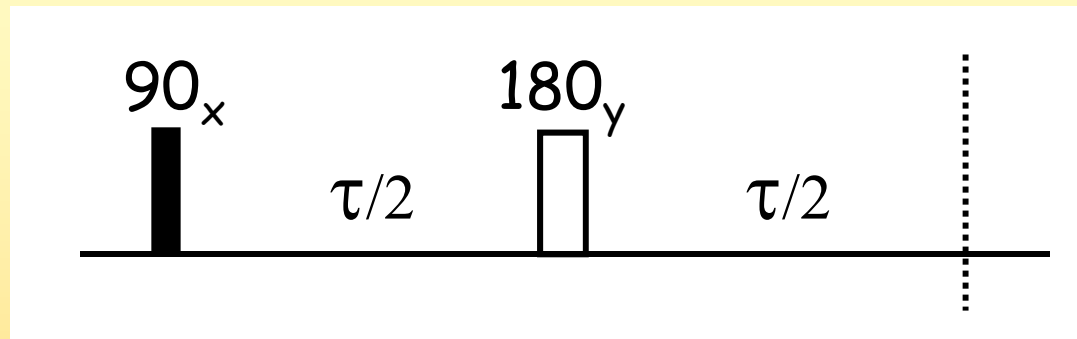


# Das Vektormodel

Kerne mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen laufen hier unterschiedlich weit, man hat zu Beginn der Datenaufnahmen unterschiedliche Phasen und kann nicht mehr korrigieren

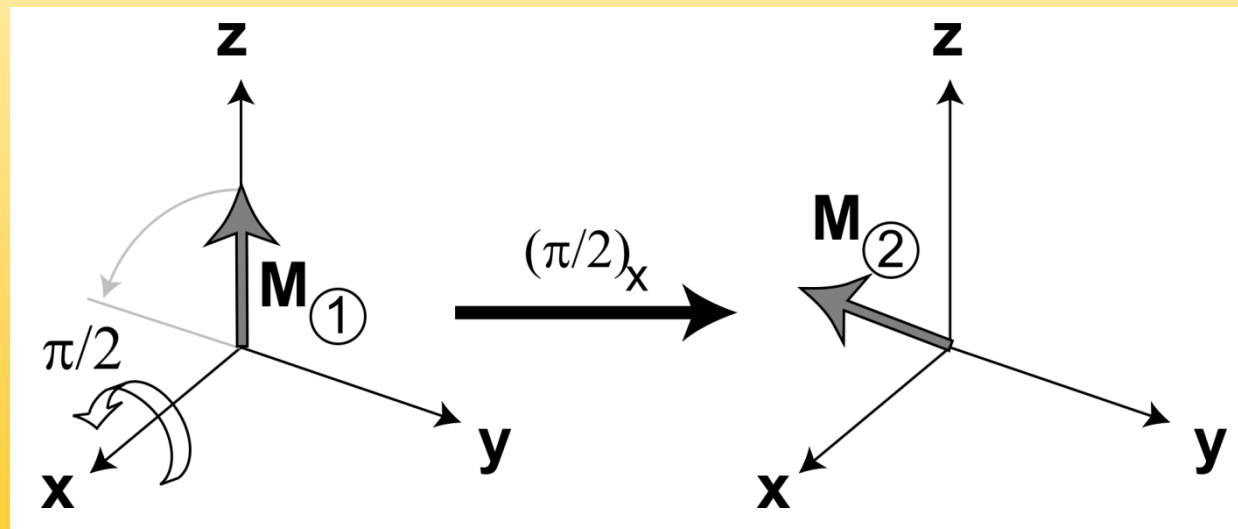
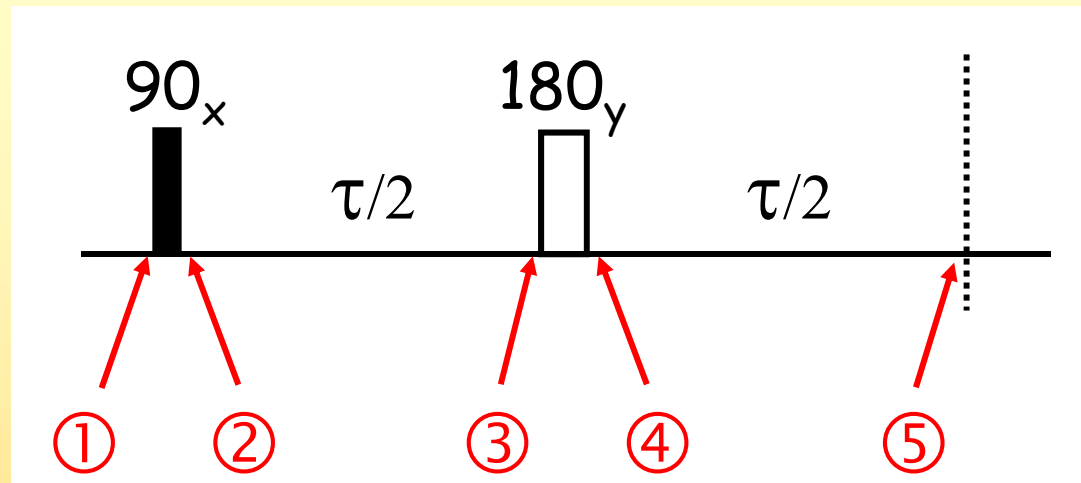


## Das Vektormodel

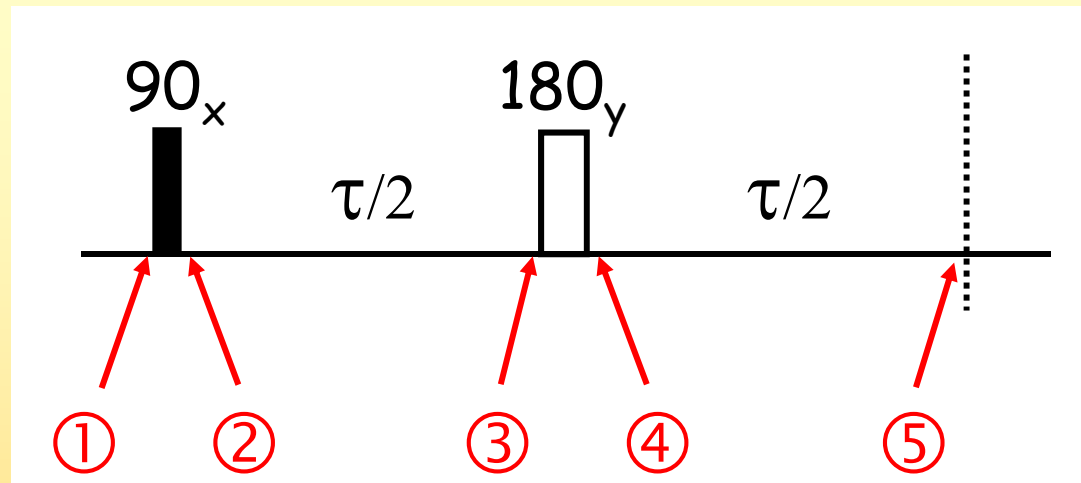


Eine einfache Pulssequenz die als „**building block**“ in vielen anderen NMR-Experimenten eine Rolle spielt ist das „spin echo“

# Das Vektormodel

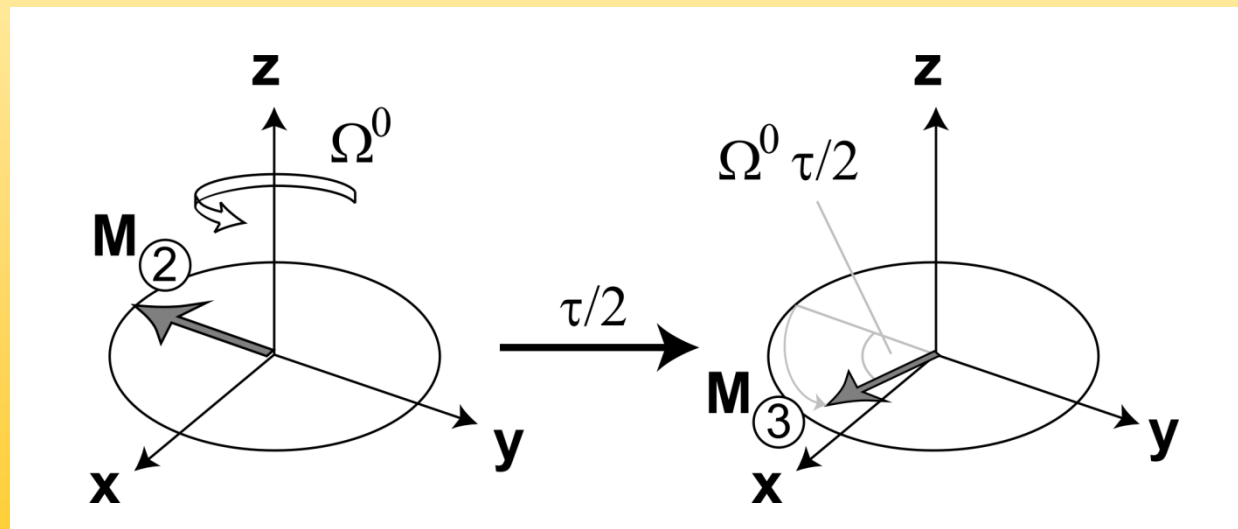
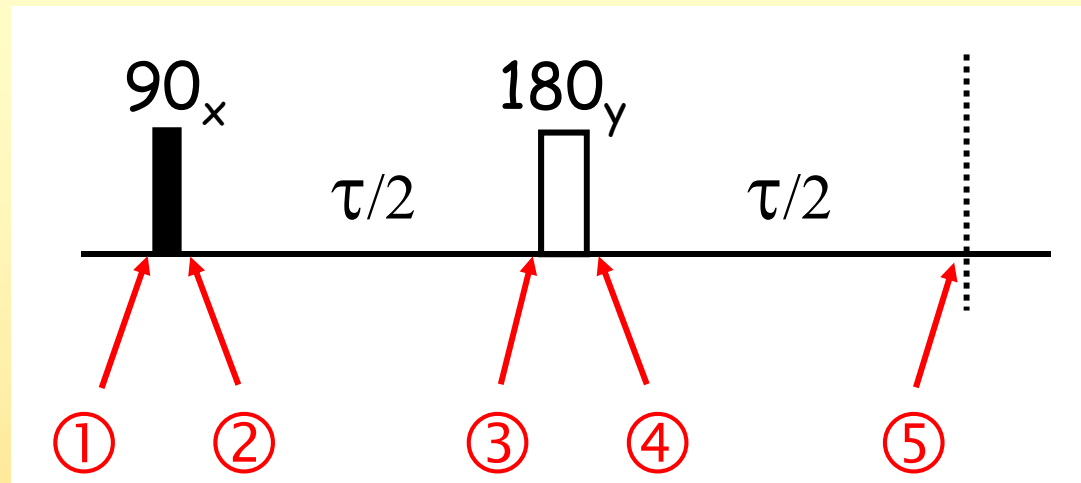


## Das Vektormodel

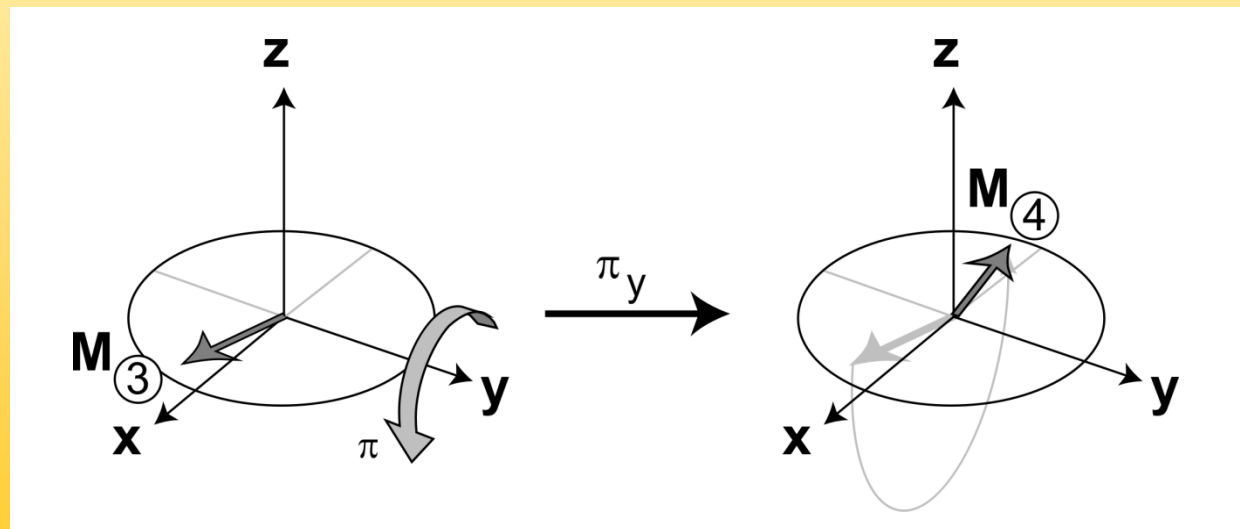
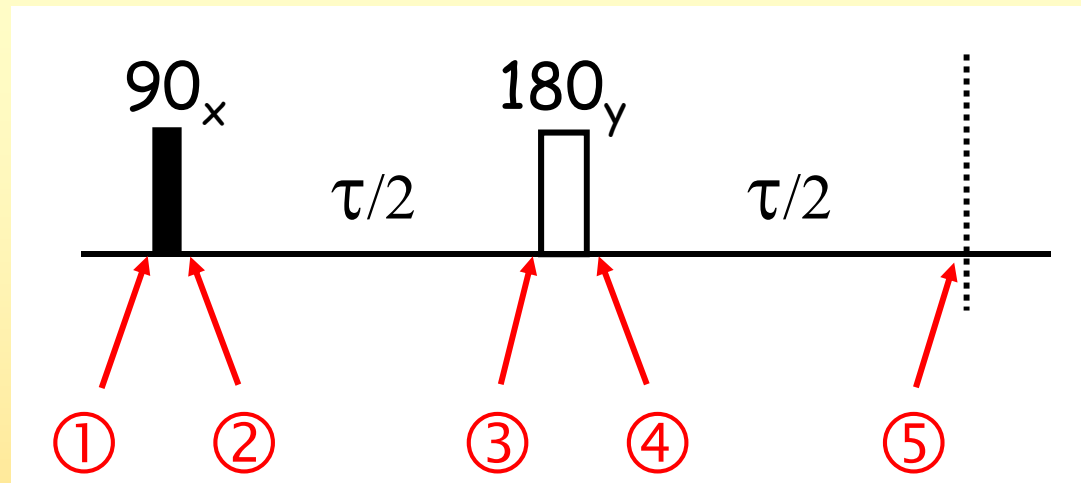


Zunächst betrachten wir in den Wartezeiten nur chemische Verschiebung, Kopplung kommt später

# Das Vektormodel

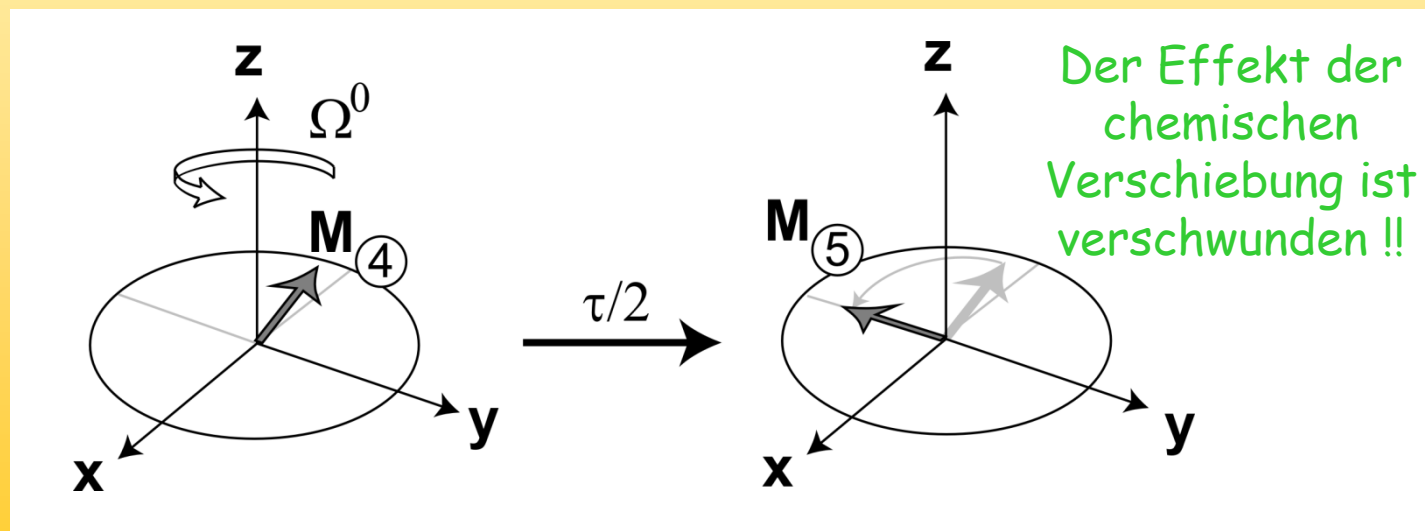
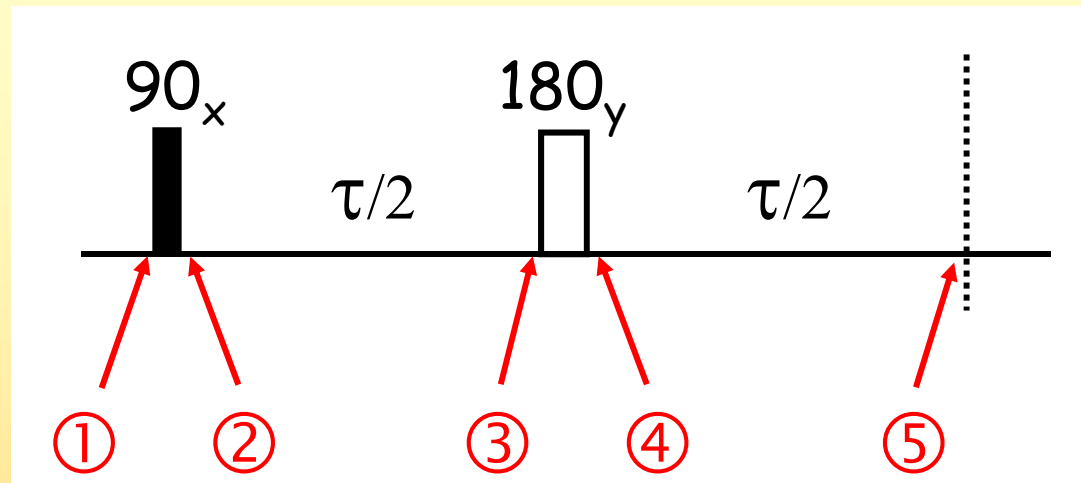


# Das Vektormodel



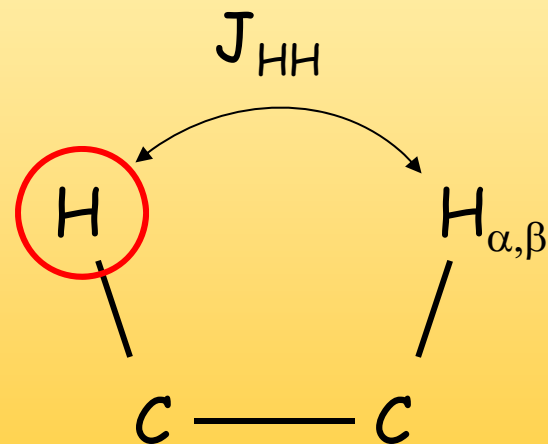


# Das Vektormodel

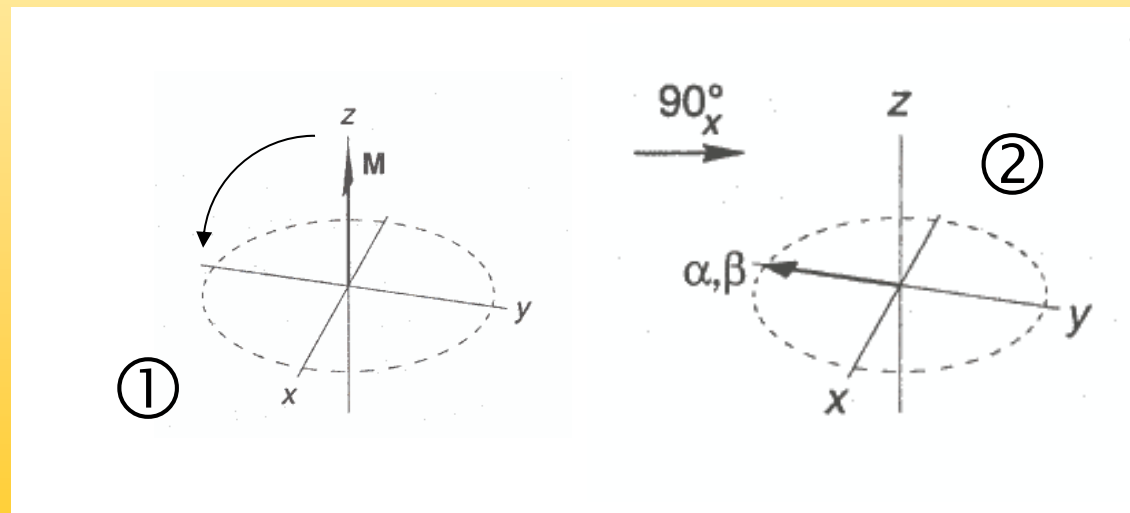
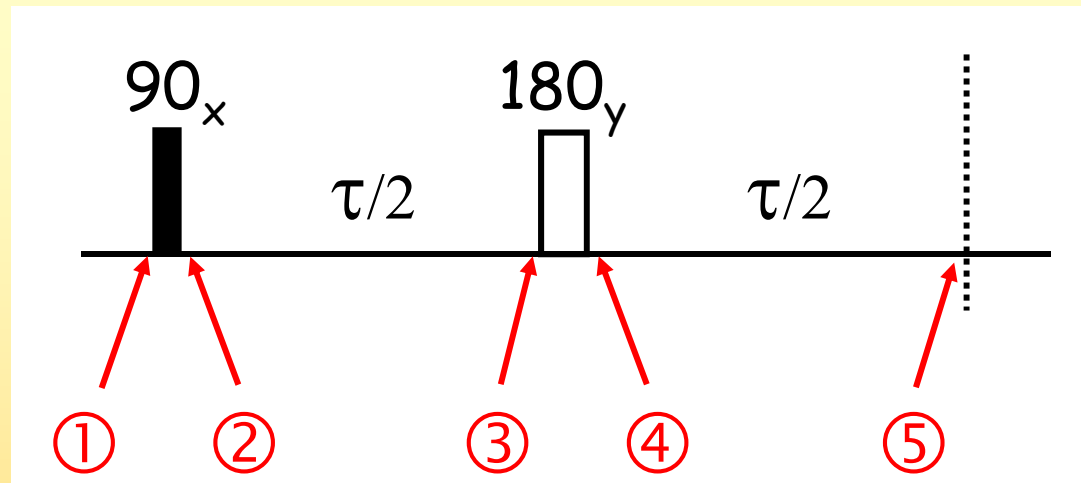


## Das Vektormodell

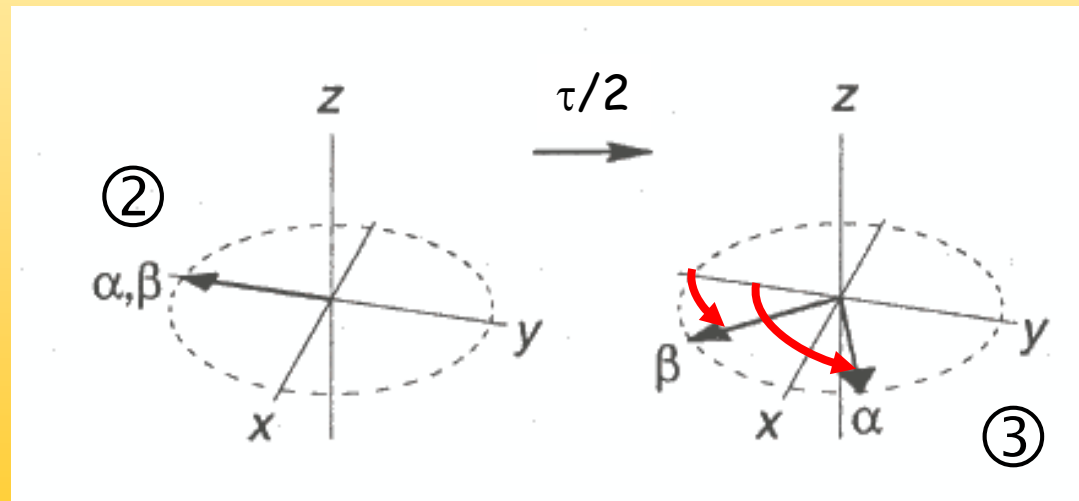
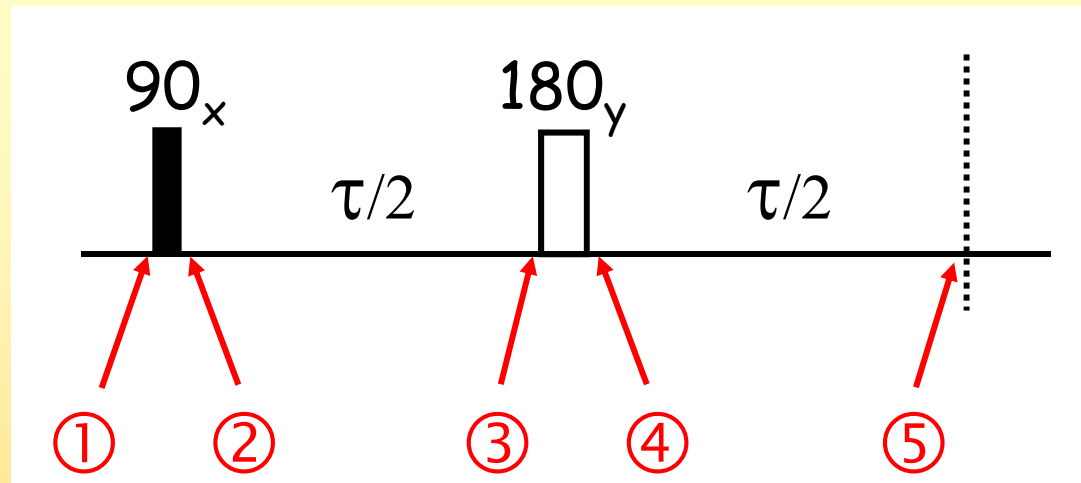
Jetzt betrachten wir homonukleare Kopplung im Vektormodell, ein Kern sieht den Zustand seines Nachbarn ( $\alpha$  oder  $\beta$ ), der Nachbar wird von den Pulsen auch getroffen



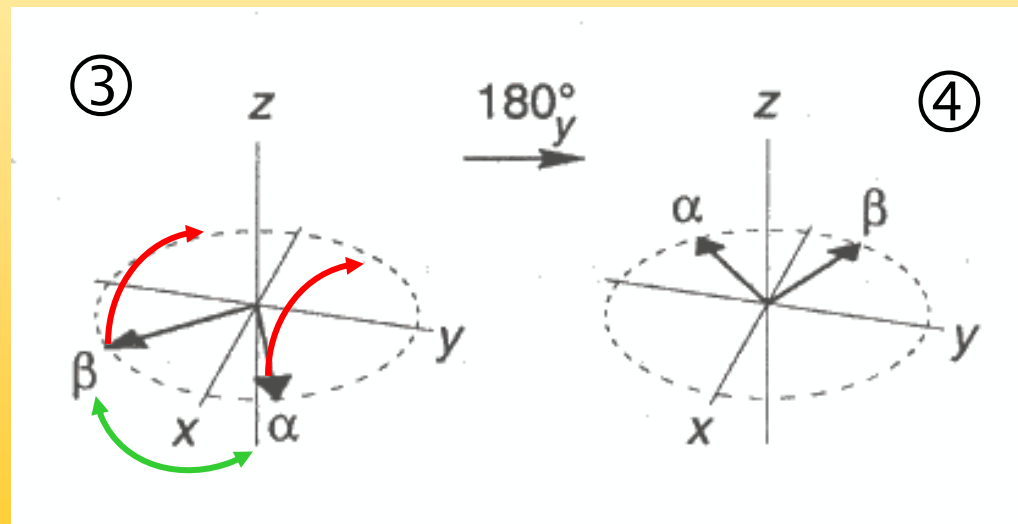
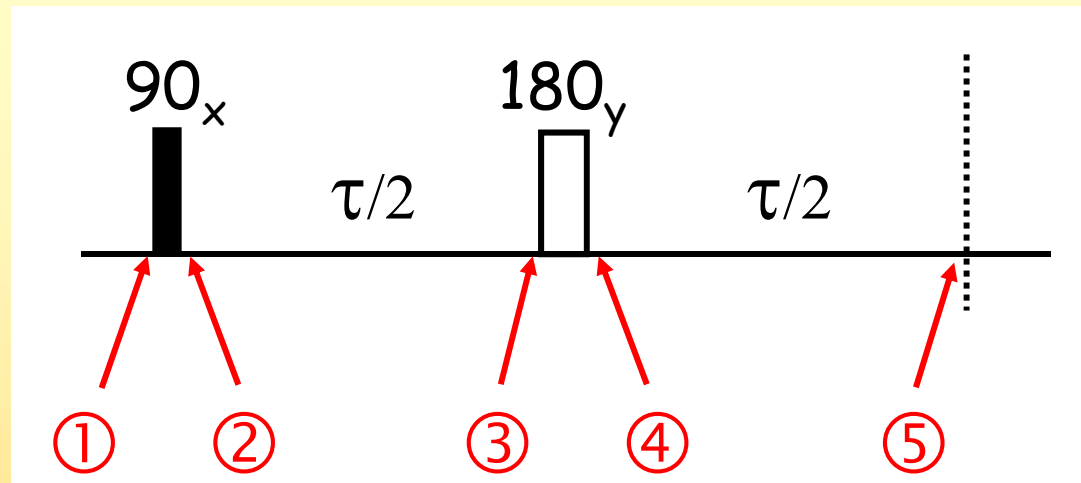
# Das Vektormodel



# Das Vektormodel

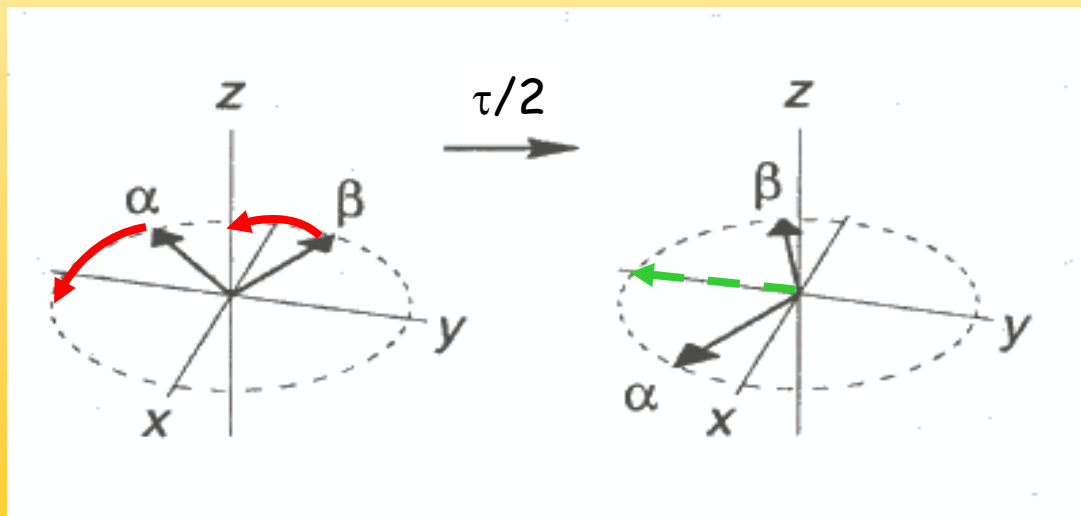
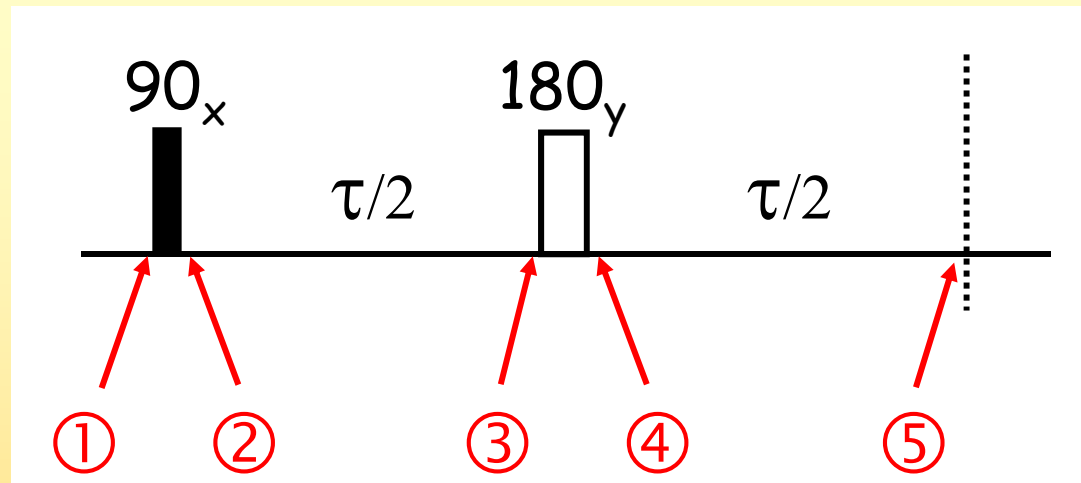


# Das Vektormodel



$\alpha, \beta$  tauschen  
auch

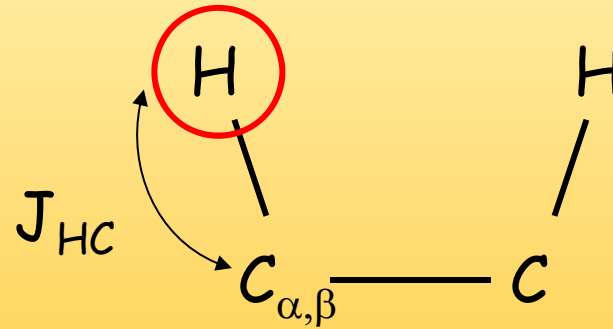
# Das Vektormodel



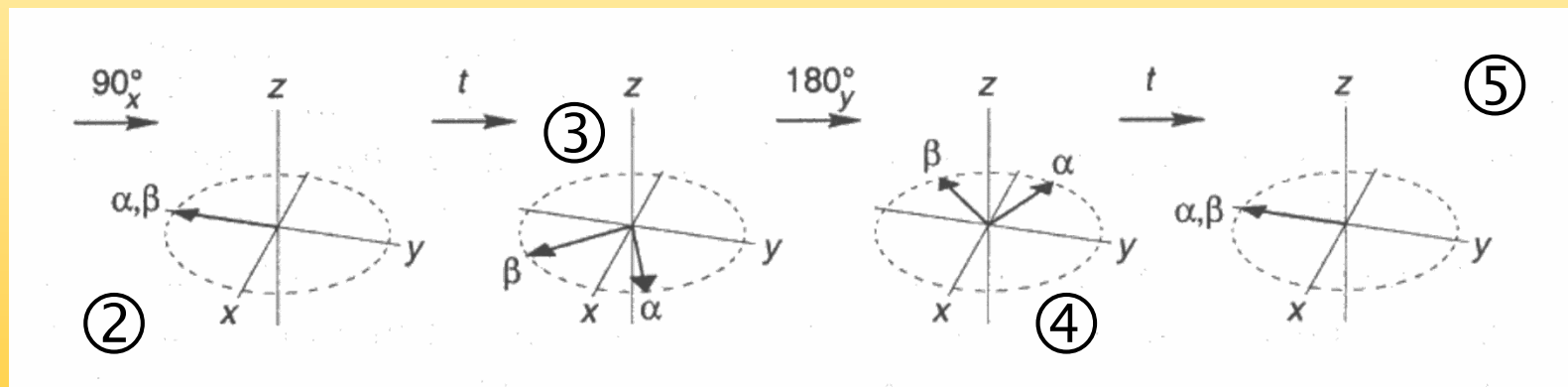
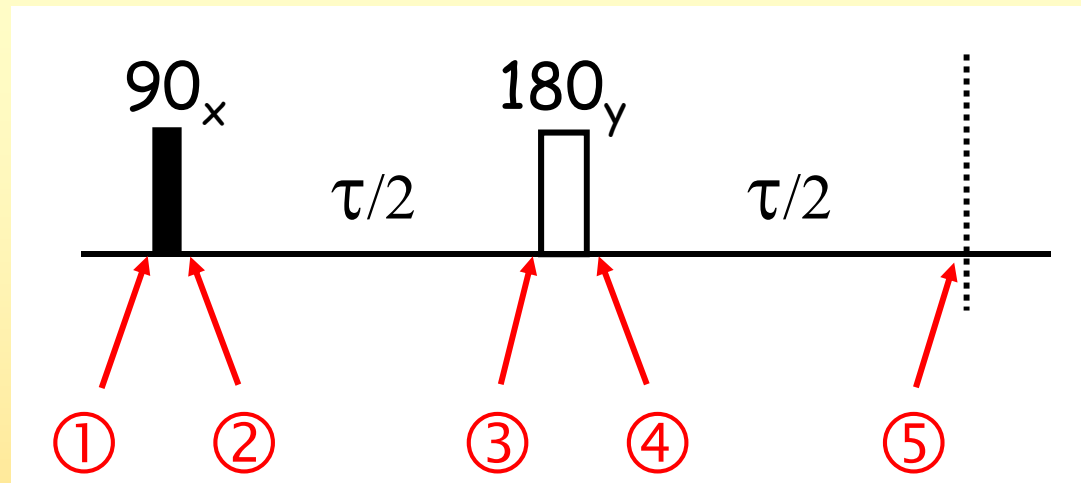
Der Effekt der chemischen Verschiebung ist verschwunden, die Kopplung nicht

## Das Vektormodel

Im Falle von heteronukleare Kopplung wird der Nachbar von den Pulsen nicht getroffen



# Das Vektormodel

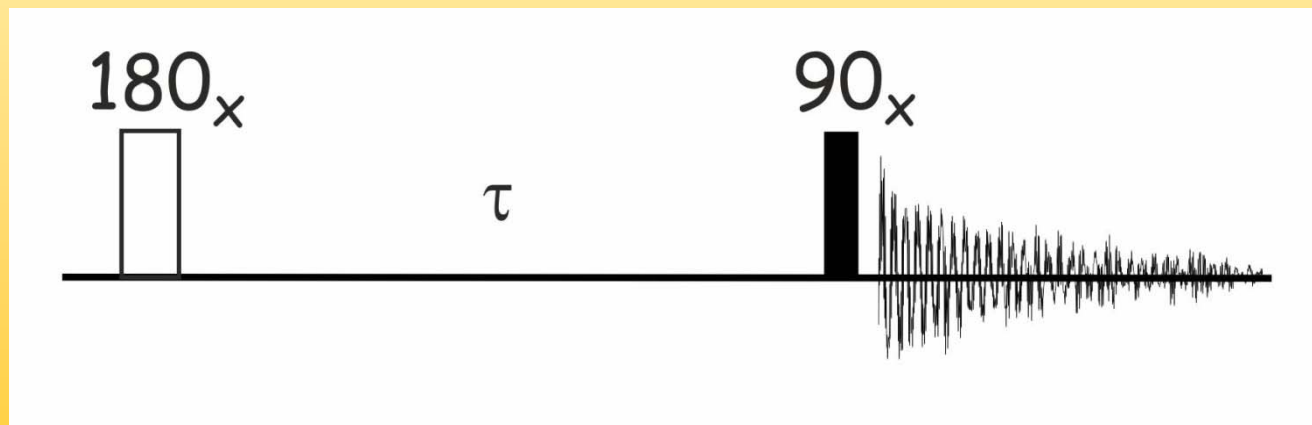


Der Effekt der chemischen Verschiebung und auch der Kopplung ist verschwunden !!



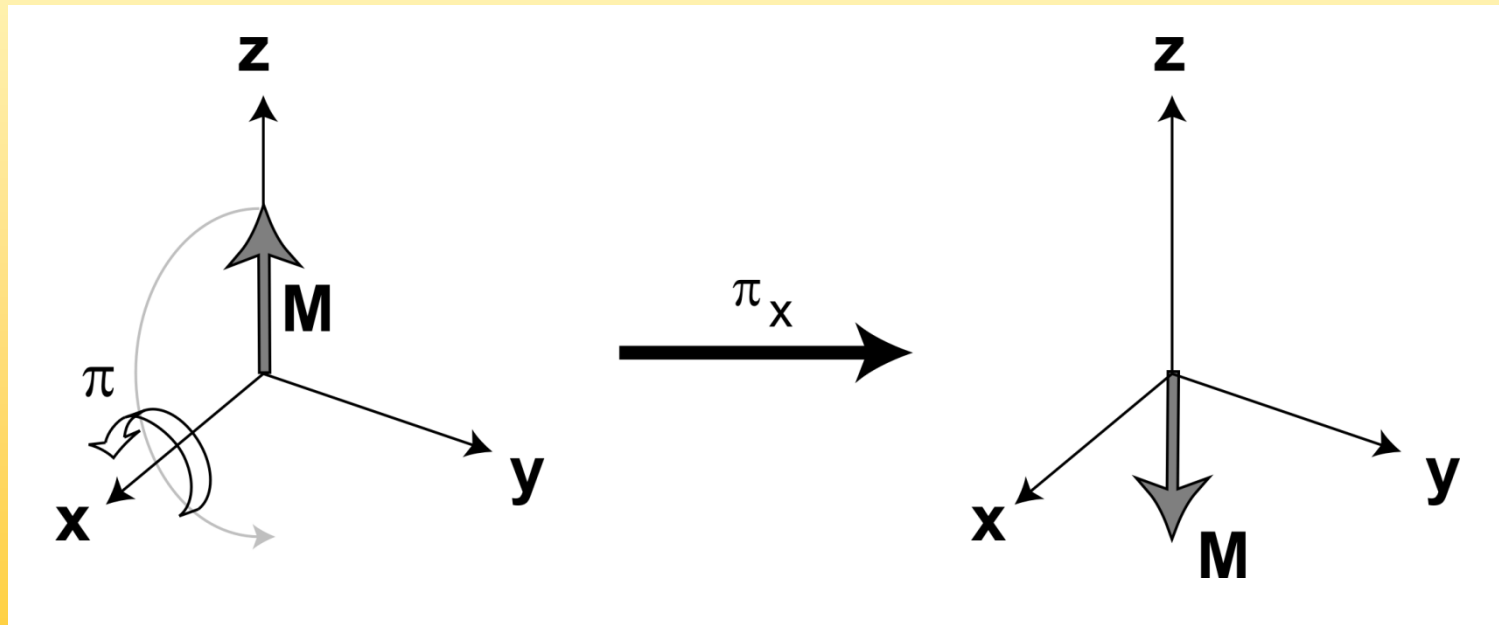
## Das Vektormodell

Mit dem Vektormodell lassen sich Experimente zur Bestimmung von Relaxationszeiten gut verstehen. Das Experiment zur Bestimmung der longitudinalen  $T_1$ -Zeiten wird als „inversion recovery“ Experiment bezeichnet



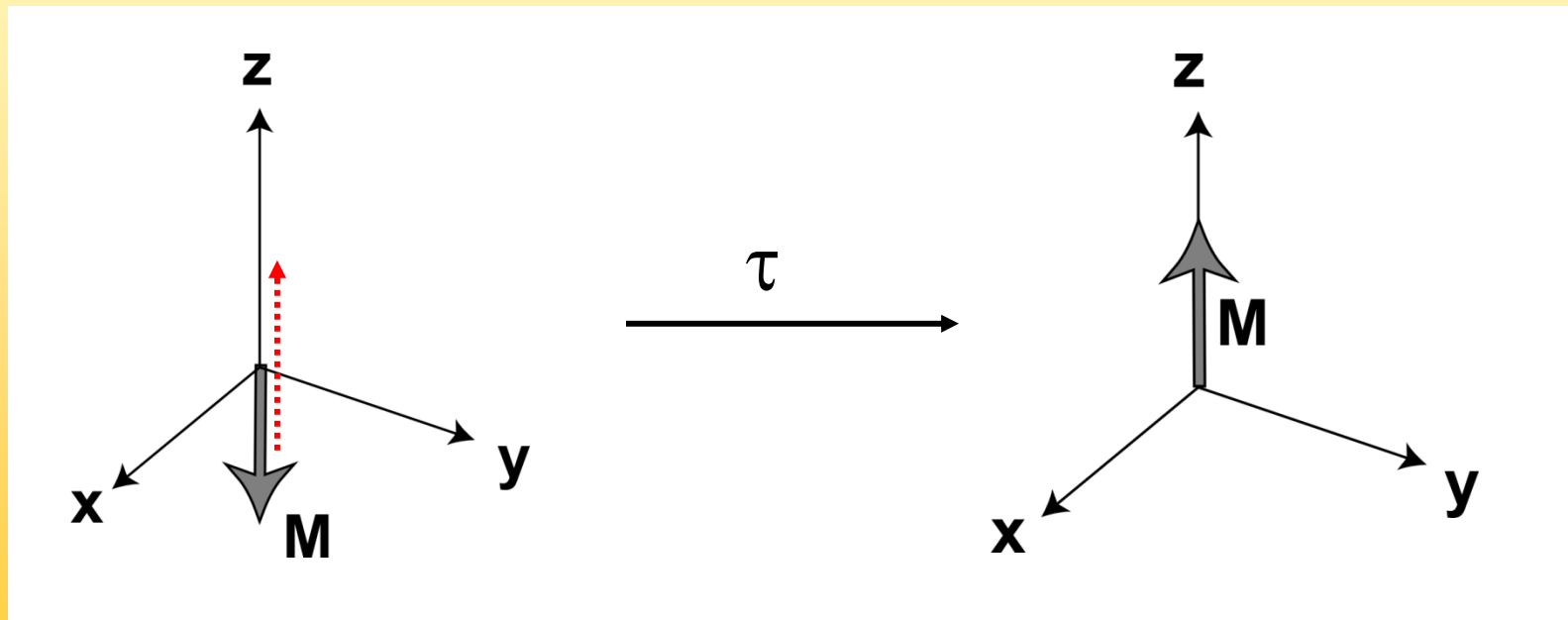
## Das Vektormodel

Den Effekt des  $180^\circ$  Pulses haben wir uns schon angeschaut, er dreht die z-Magnetisierung herum



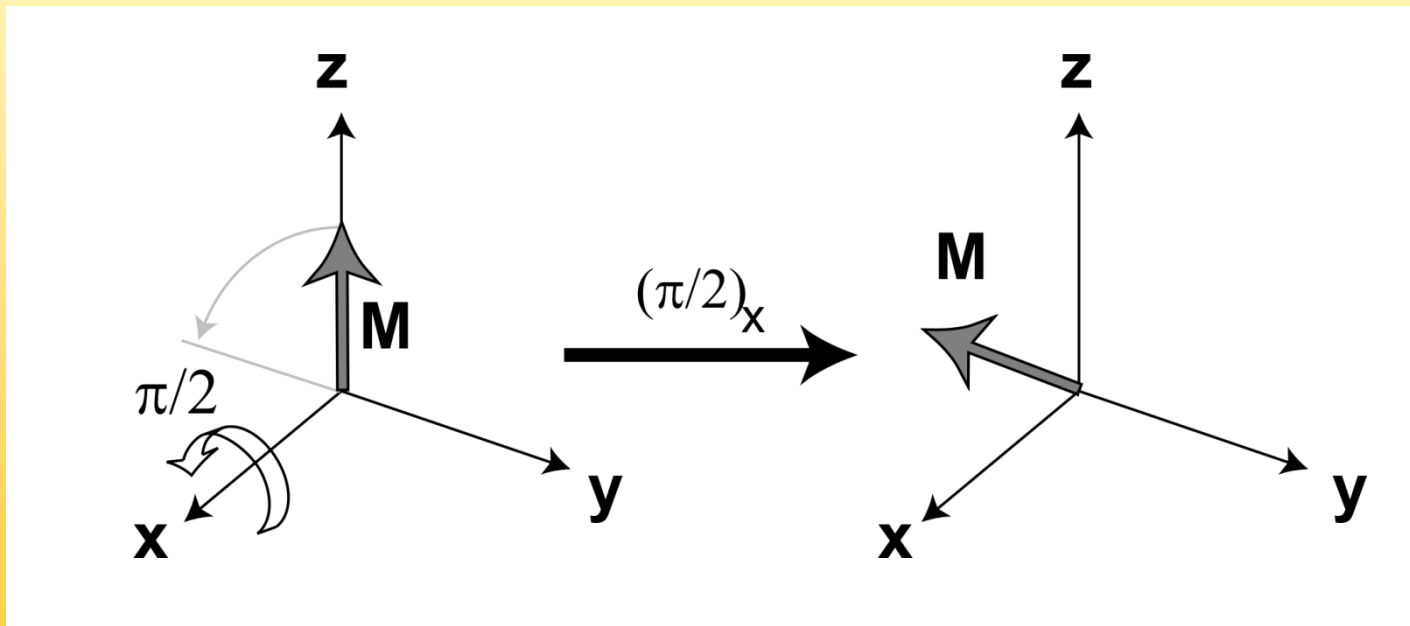
## Das Vektormodel

Danach warten wir einfach eine Zeit ( $\tau$ ) und dabei kehrt  
-z nach z zurück



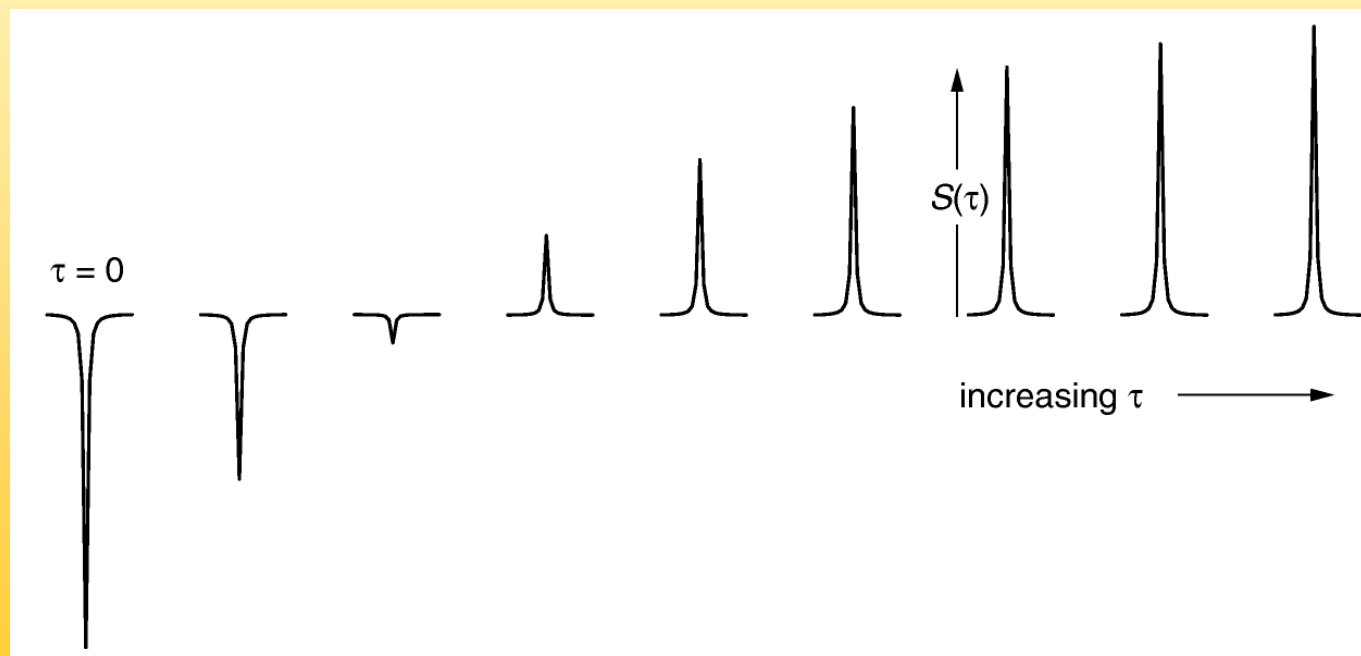
## Das Vektormodel

Was nach  $\tau$  vorliegt, fragen wir mit einem  $90^\circ$  Puls ab der z-Magnetisierung in detektierbare Magnetisierung verwandelt

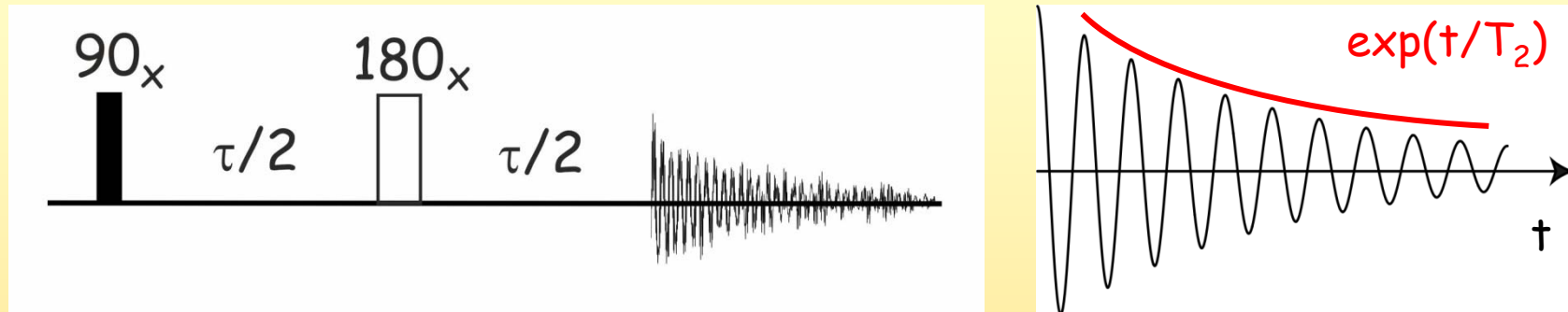


## Das Vektormodel

Man nimmt eine Serie von Experimenten mit unterschiedlichen Werten für  $\tau$  auf und kann die Relaxationszeit durch Fitten der theoretischen Kurve ermitteln



## Das Vektormodel



Ein Spin-Echo-Sequenz wird für die Messung der Relaxationszeit  $T_2$  verwendet. Man nimmt mehrere Experimente mit unterschiedlichen Werten für  $\tau$  auf und trägt die Intensität gegen die Zeit auf. Chemische Verschiebung würde aber zu unterschiedlichen Phasen im Spektrum führen, daher der  $180^\circ$  Puls

Gradienten

## Gradienten

Wir haben jetzt gesehen das Pulse eine Art Handwerkszeug sind um Magnetisierung zu manipulieren. Richtig zusammengefügt mit Wartezeiten zwischen den Pulsen entstehen Pulssequenzen, mit denen wertvolle Information über eine Molekül erhalten werden kann.

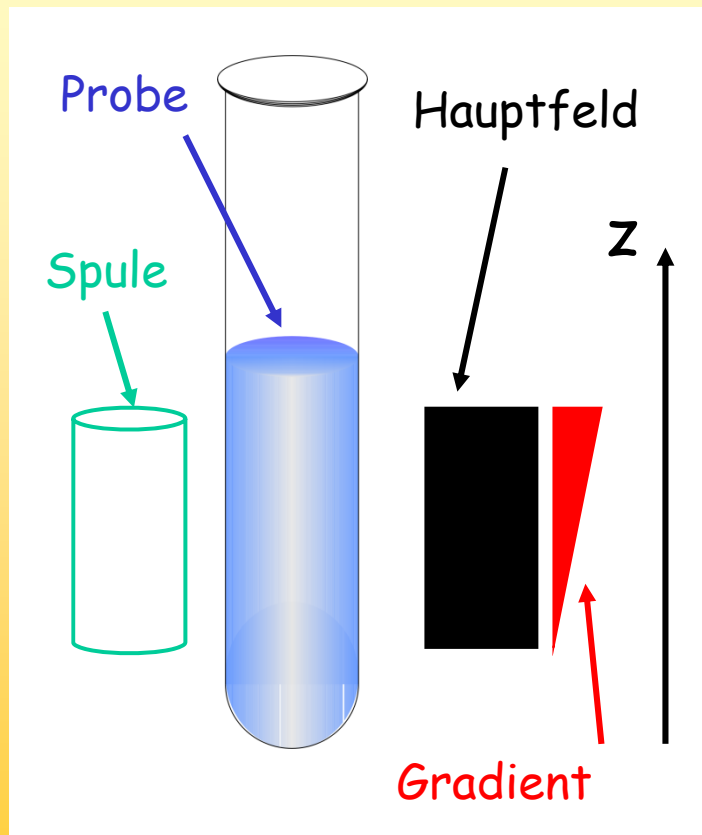
Neben Pulsen und Wartezeiten gibt es noch ein weiteres Werkzeug, die sogenannten

(Feld-) Gradienten



# Gradienten

## Gradienten



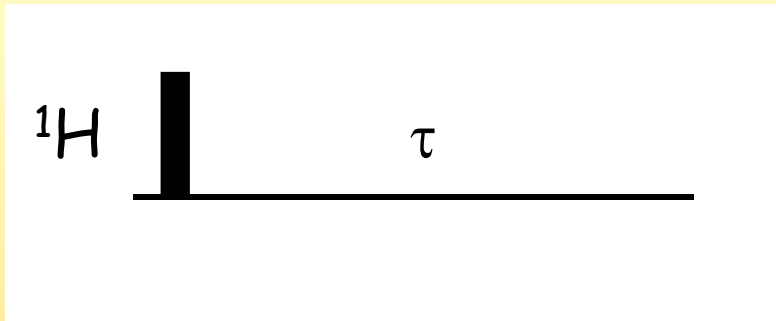
Gradienten stellen kontrollierte Störungen der Homogenität des Hauptmagnetfeldes dar.

Die Stärke des Magnetfeldes und damit die Resonanzfrequenz wird damit von der Position des Moleküls in der Spule abhängig

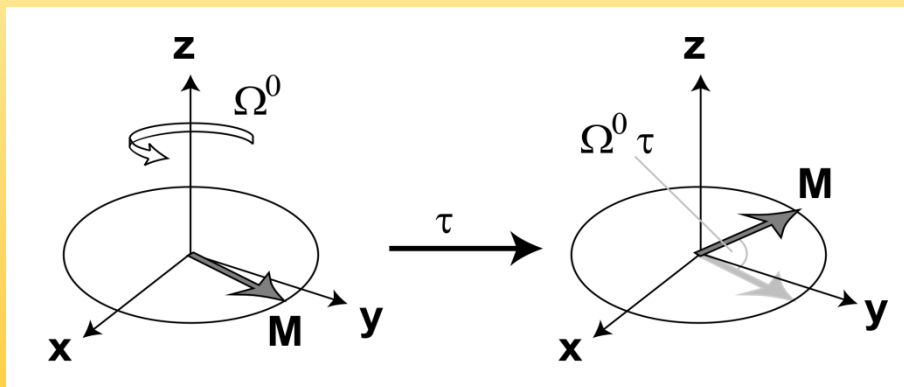
$$B = (1 + z) B_0$$

$$\omega = -\gamma B = -\gamma (1 + z) B_0$$

# Gradienten



Normalerweise ist die chemische Verschiebung eines speziellen Kerns in allen Molekülen in der Probe gleich, alle Signale addieren sich auf, weil die Homogenität der Probe durch den sogenannten Shim sicher gestellt wird.

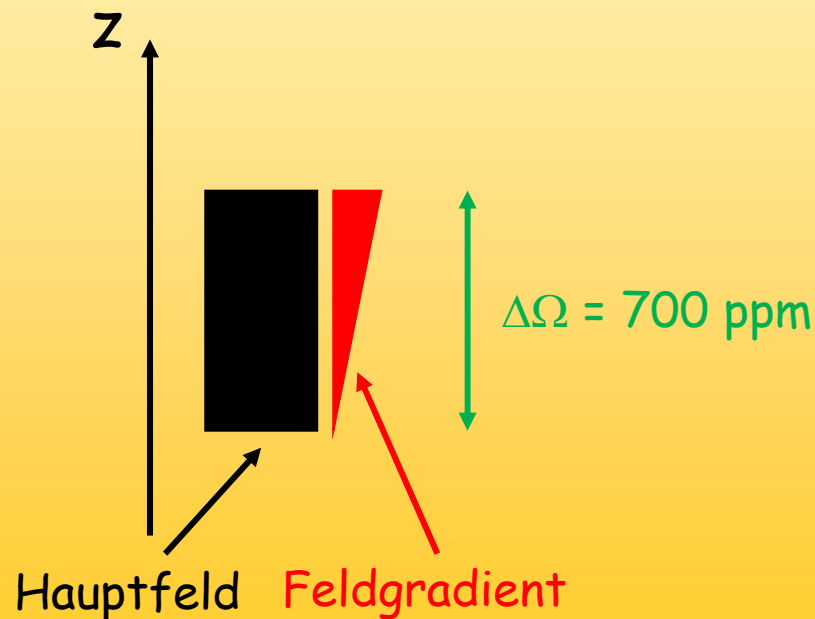


## Gradienten

Wenn wir eine Spulenlänge von 2 cm und einen typischen Gradienten von 50 Gs/cm annehmen dann haben wir einen Unterschied von  $\Delta B = 10$  mT ( 1 Gs = 0.1 mT) zwischen oberem und unterem Ende der Probe.

Das gyromagnetische Verhältnis für Wasserstoff ( $^1\text{H}$ )

ist  $\gamma = 26.75 \cdot 10^7$  rad/sT.

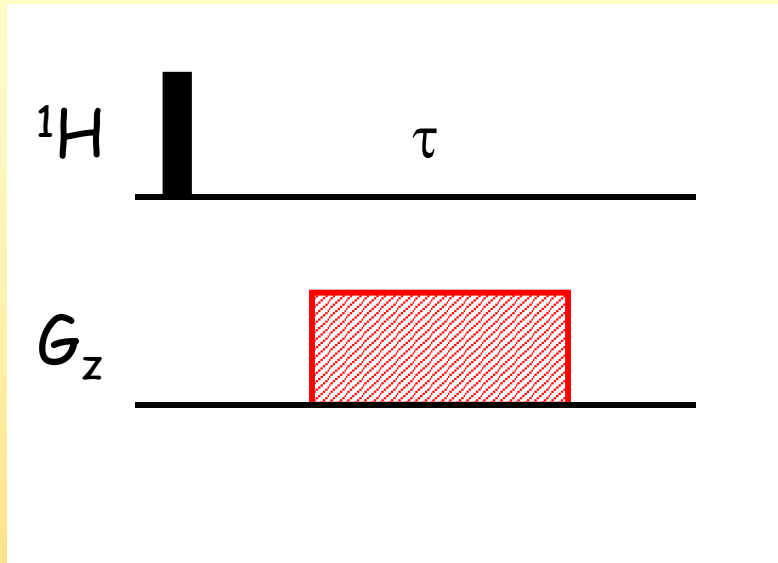


In einem Magnetfeld von 14.1 T haben wir also eine Frequenz von

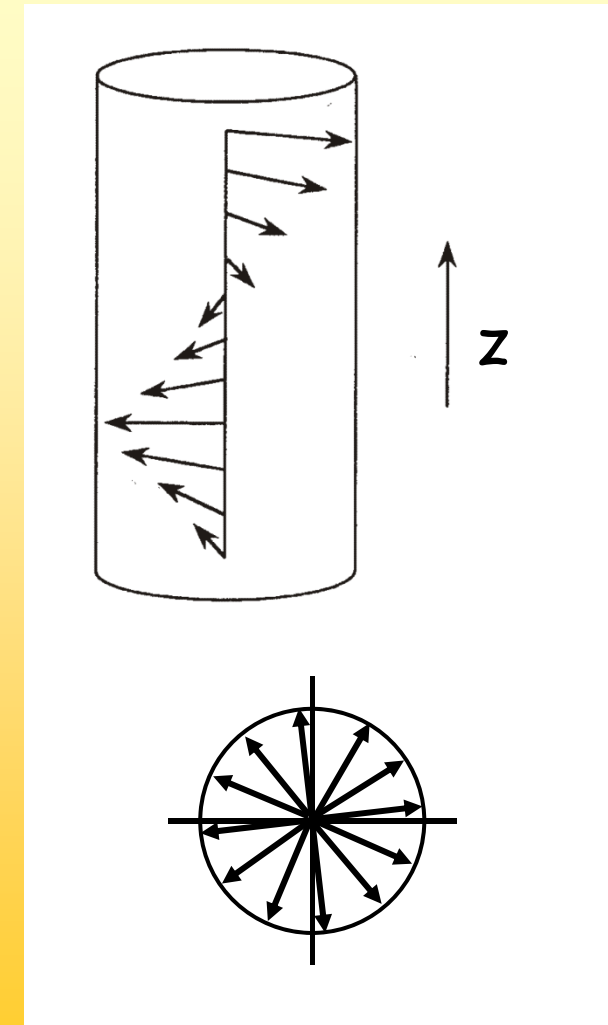
$$\nu = \omega/2\pi = \gamma B/2\pi = 600 \text{ MHz}$$

Mit  $\Delta B = 10$  mT ergibt sich  $\Delta\nu = 425$  kHz, was  $\sim 700$  ppm entspricht.

# Gradienten

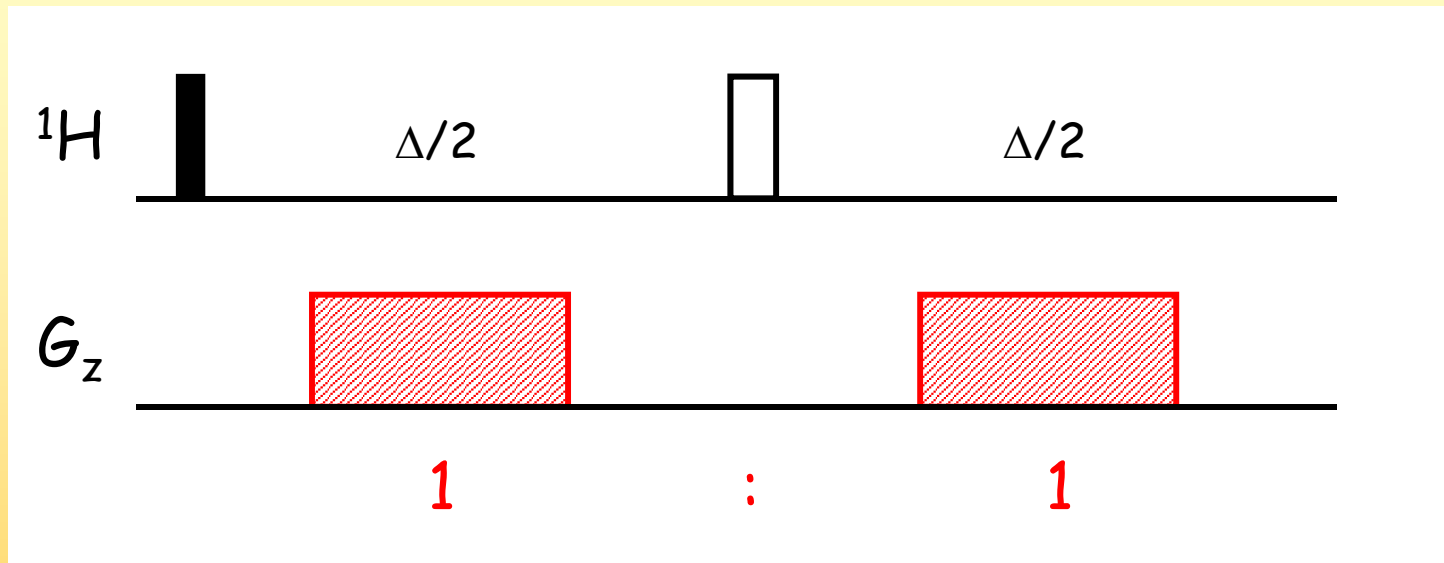


Somit ist die chemische Verschiebung vom Ort abhängig, alle Signale in der Probe ergeben in der Summe 0



# Gradienten

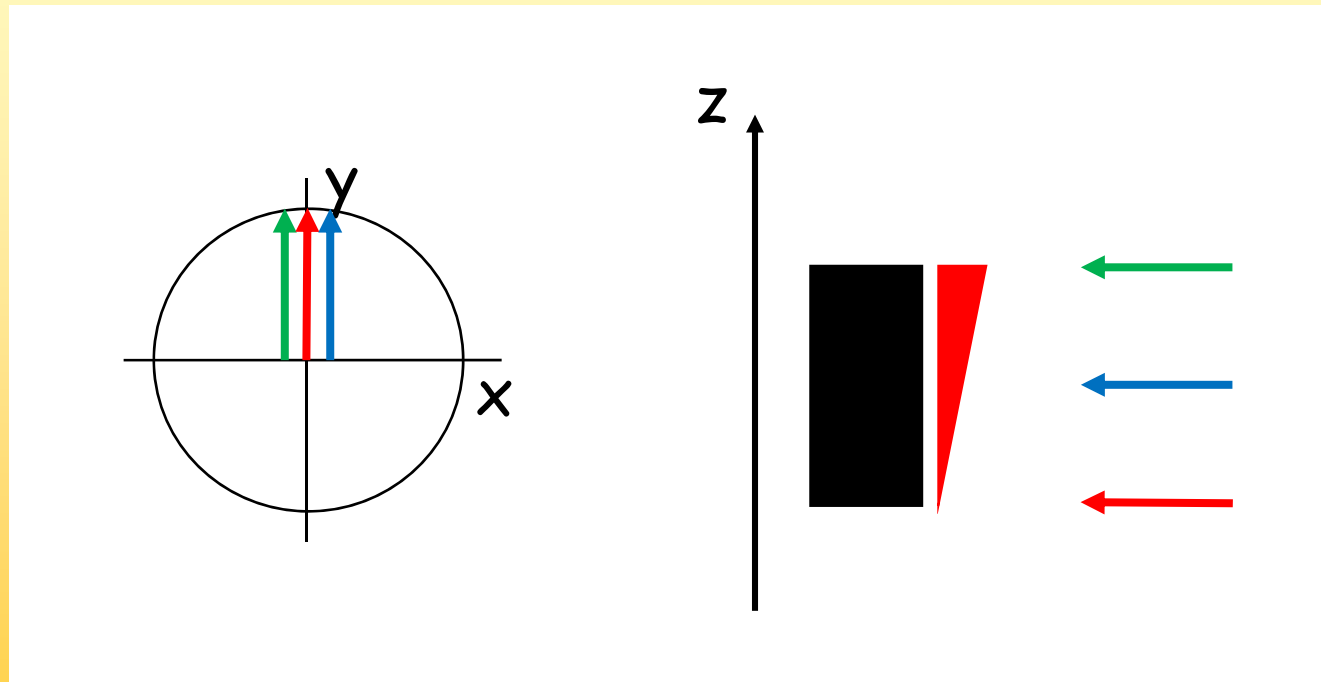
Wie kann man Gradienten konstruktiv einsetzen ?



Wir wissen, dass ein  $180^\circ$  Puls die chemische Verschiebung refokussiert, er beseitigt also auch den Effekt von zwei gleichen Gradienten

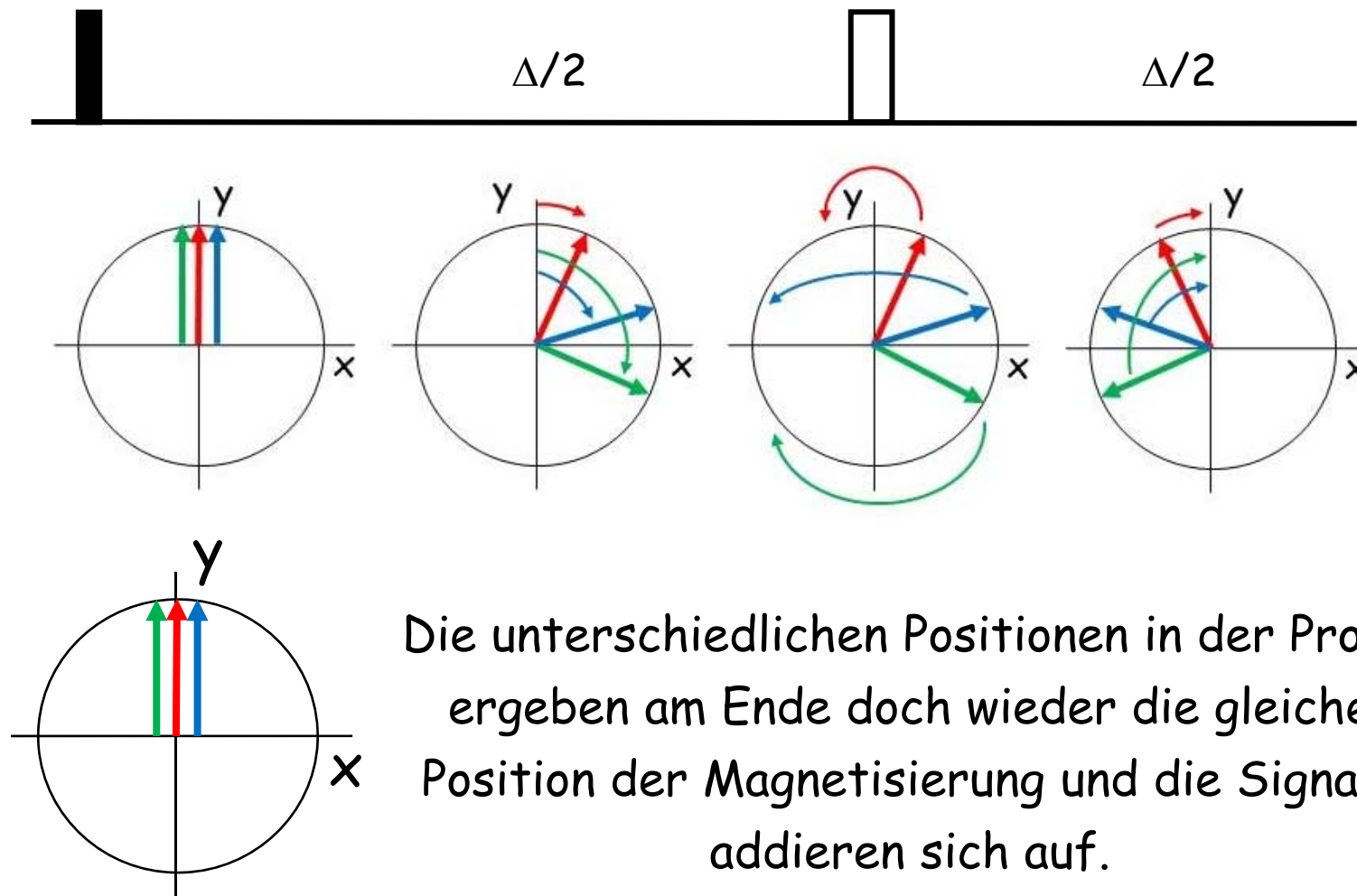
## Gradienten

Wir bemühen wieder unsere drei Linien, nur diesmal gehören sie zum gleichen Kern in unterschiedlichen Positionen der Probe und haben dadurch unterschiedliche Frequenzen

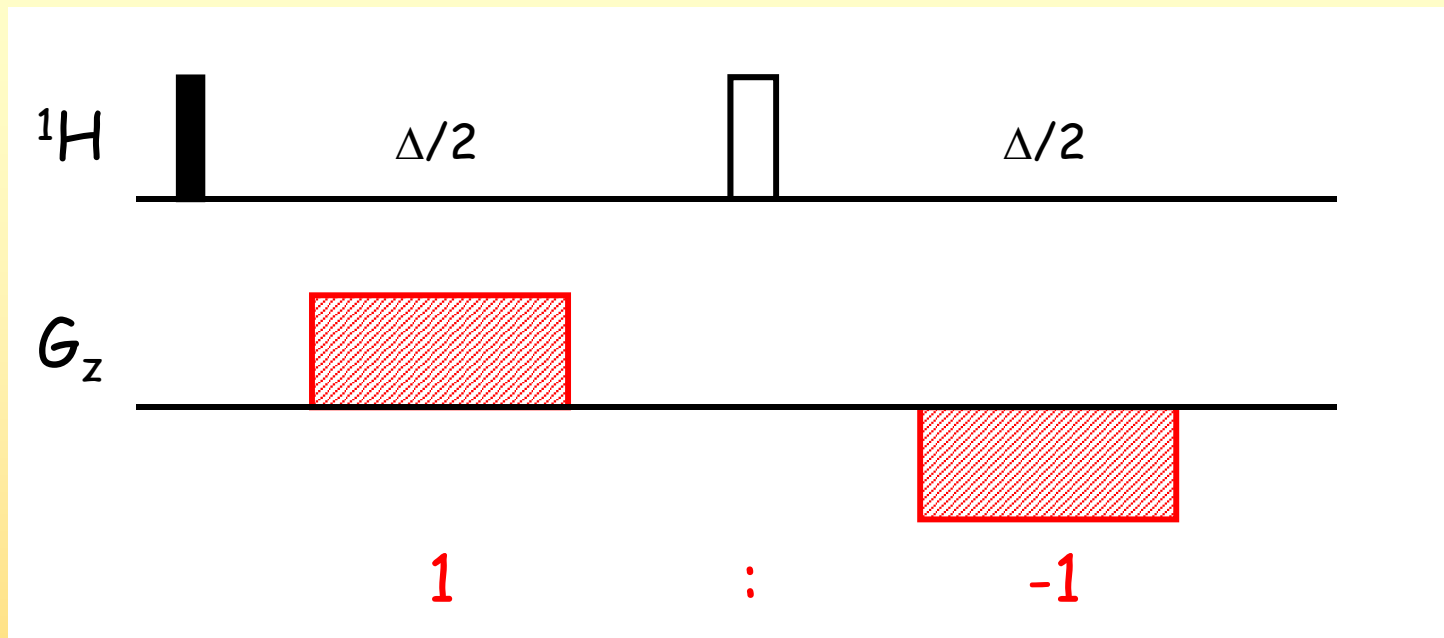


Wir schauen uns das mit dem Vektormodel an

# Gradienten



# Gradienten

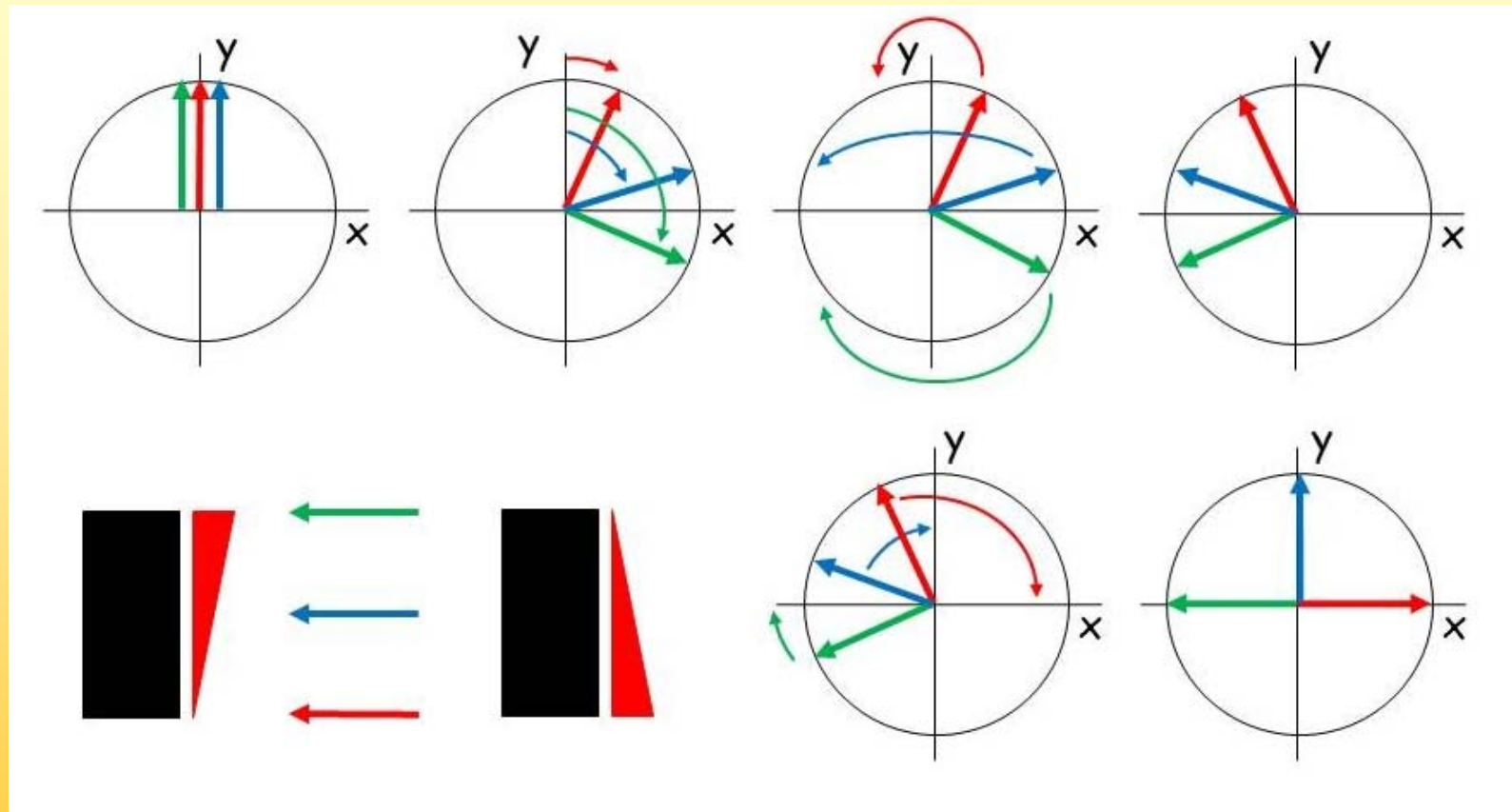


In der hier gezeigten Anordnung addieren sich die Gradienten für die Magnetisierung auf, das Signal wird zerstört, die Störung des Gesamtmagnetfeldes bleibt aber gering.



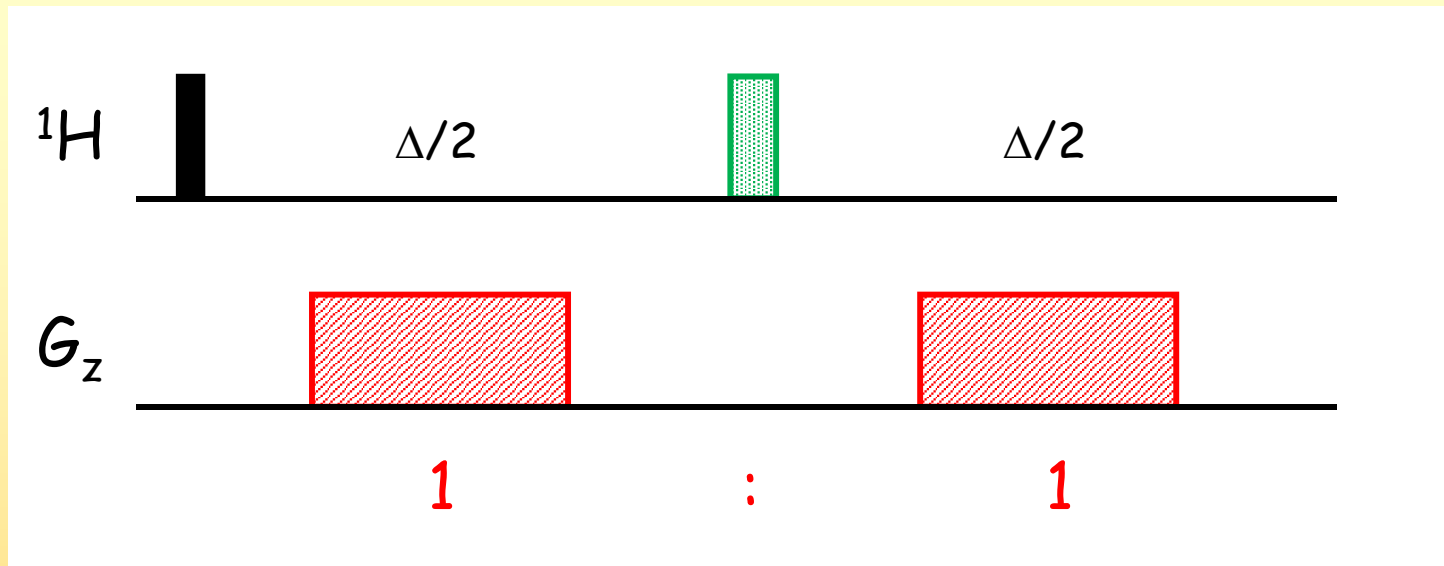
# Gradienten

Im Vektormodel sieht das so aus:



Die Positionen sind unterschiedlich, es kommt zur Auslöschung

## Gradienten



Verwendet man nun eine Puls der nicht alle Signale trifft (einen „selektiven“ Puls), dann werden nur die Signale erhalten bleiben, für die der Puls die Wirkung der Gradienten aufhebt.

Das wird z.B. für Messungen in Wasser genutzt, um das Lösungsmittelsignal zu entfernen

# That's it

Fragen: [schmieder@fmp-berlin.de](mailto:schmieder@fmp-berlin.de)

Scripte:

[schmieder.fmp-berlin.info/teaching/vorlesung\\_mbph/vorlesung\\_mbph\\_scripte.htm](http://schmieder.fmp-berlin.info/teaching/vorlesung_mbph/vorlesung_mbph_scripte.htm)