

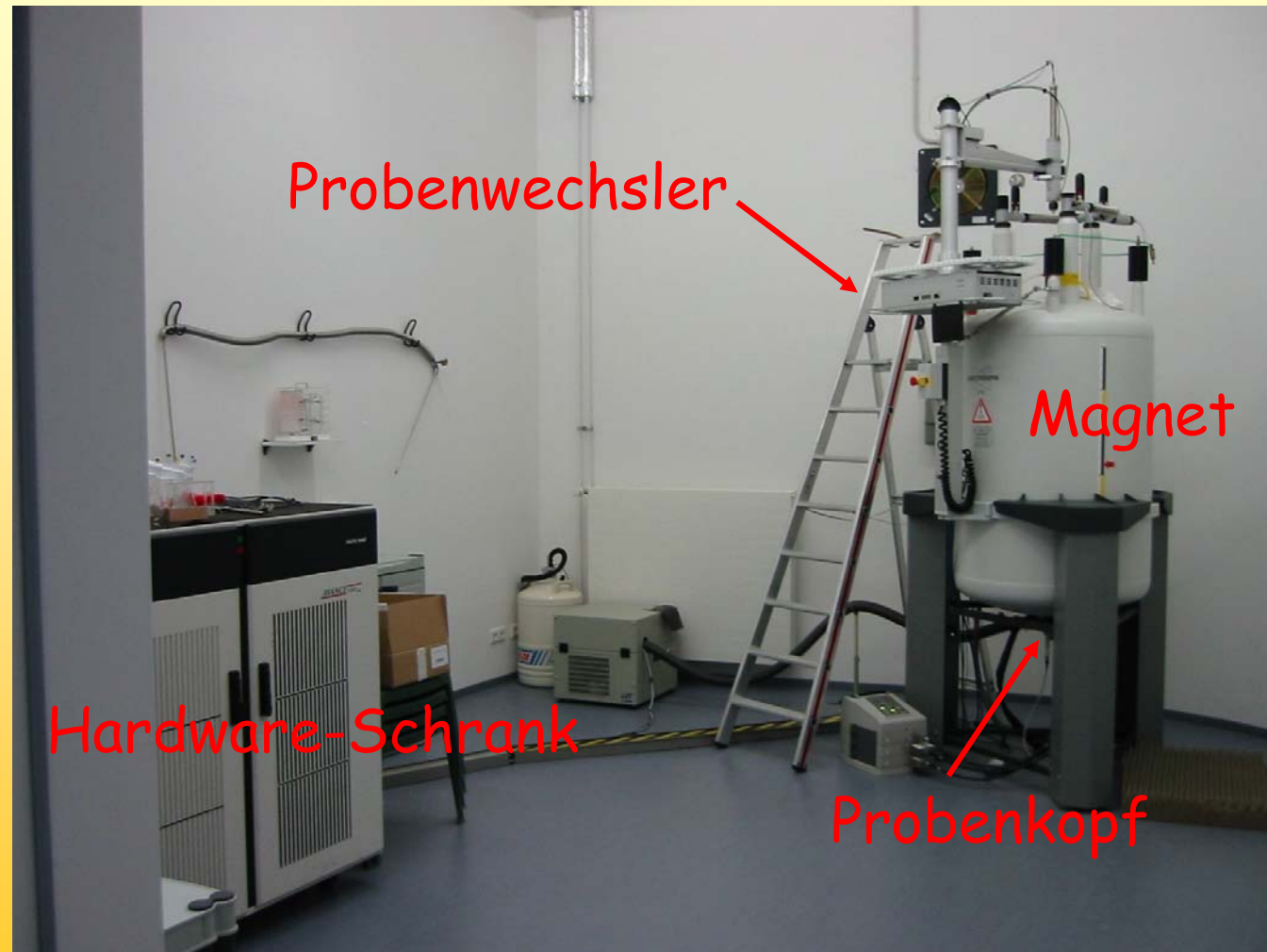
„Molekulare Biophysik“

NMR-Spektroskopie (Teil 3)



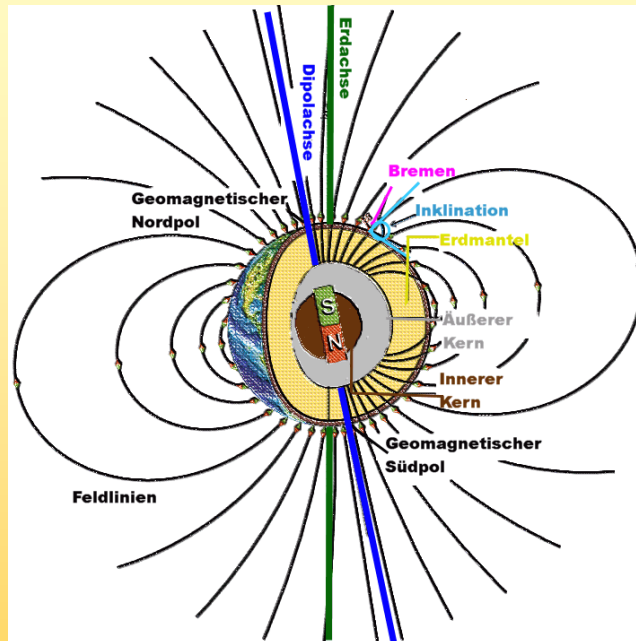
Das NMR-Spektrometer

Das NMR-Spektrometer



Das NMR-Spektrometer

Magnet

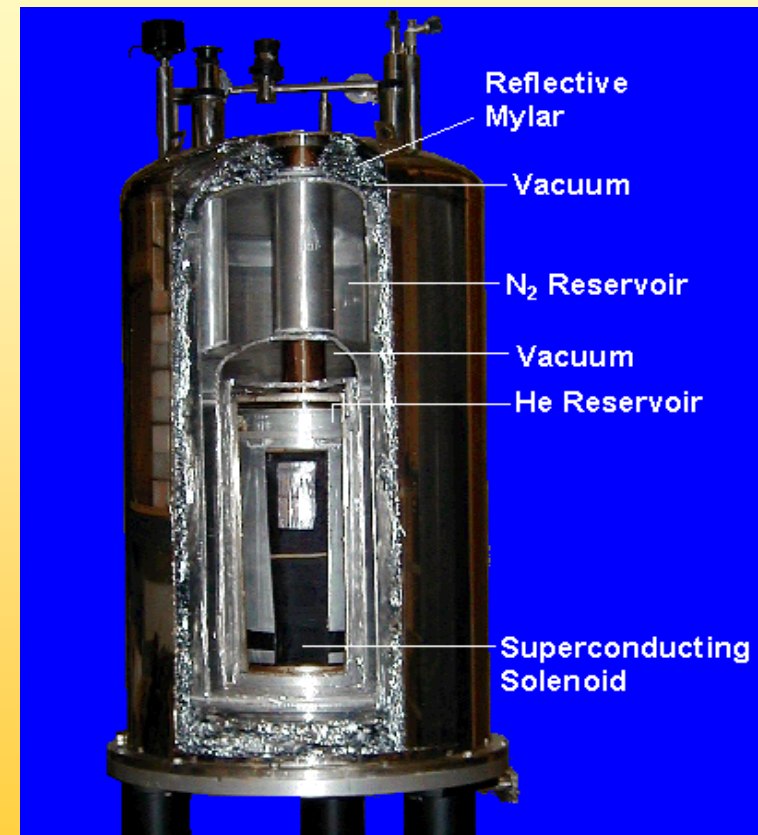
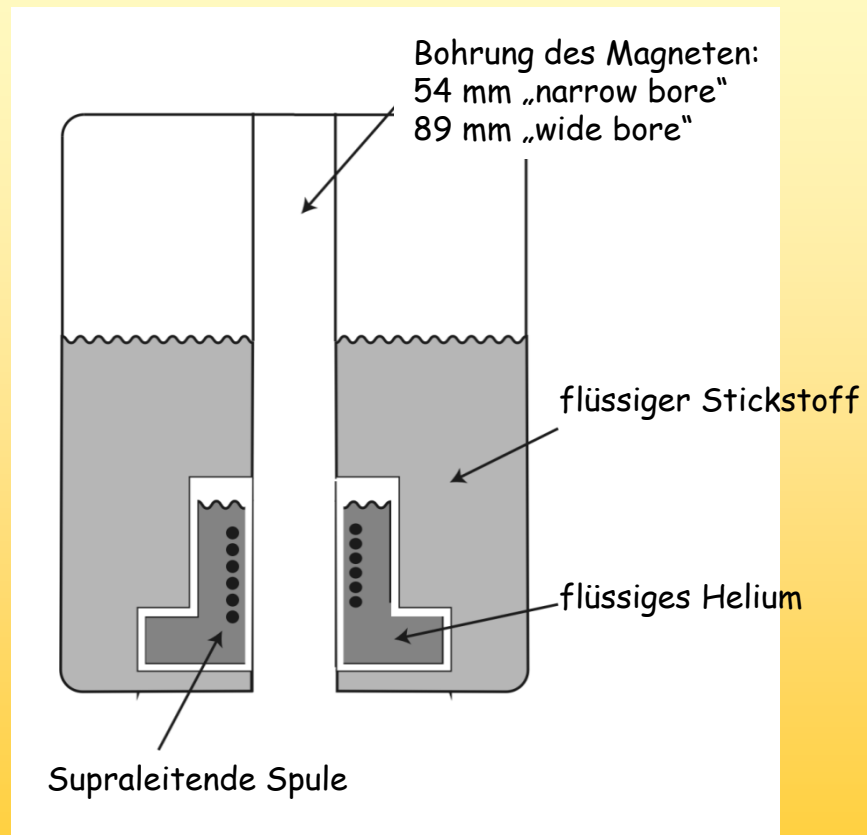


B_0 [Tesla]	ν_0 [MHz]
1.4	60
5.9	250
9.4	400
14.1	600
21.2	900
28.2	1200

Das Erdmagnetfeld hat eine Stärke
von 30-60 μT (0.3 -0.6 Gauss)

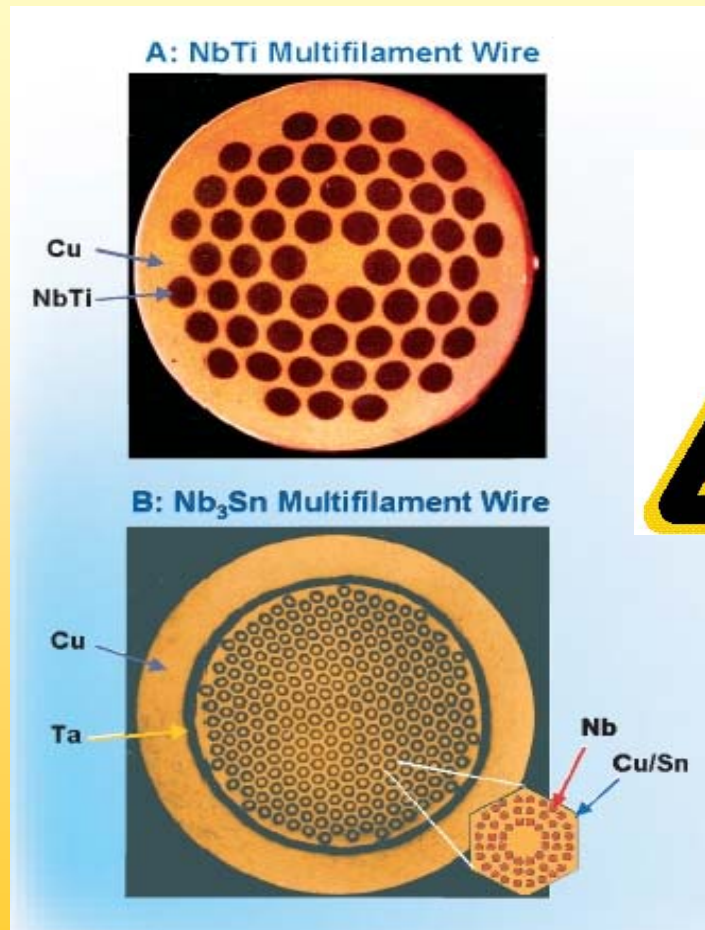
Das NMR-Spektrometer

Magnet

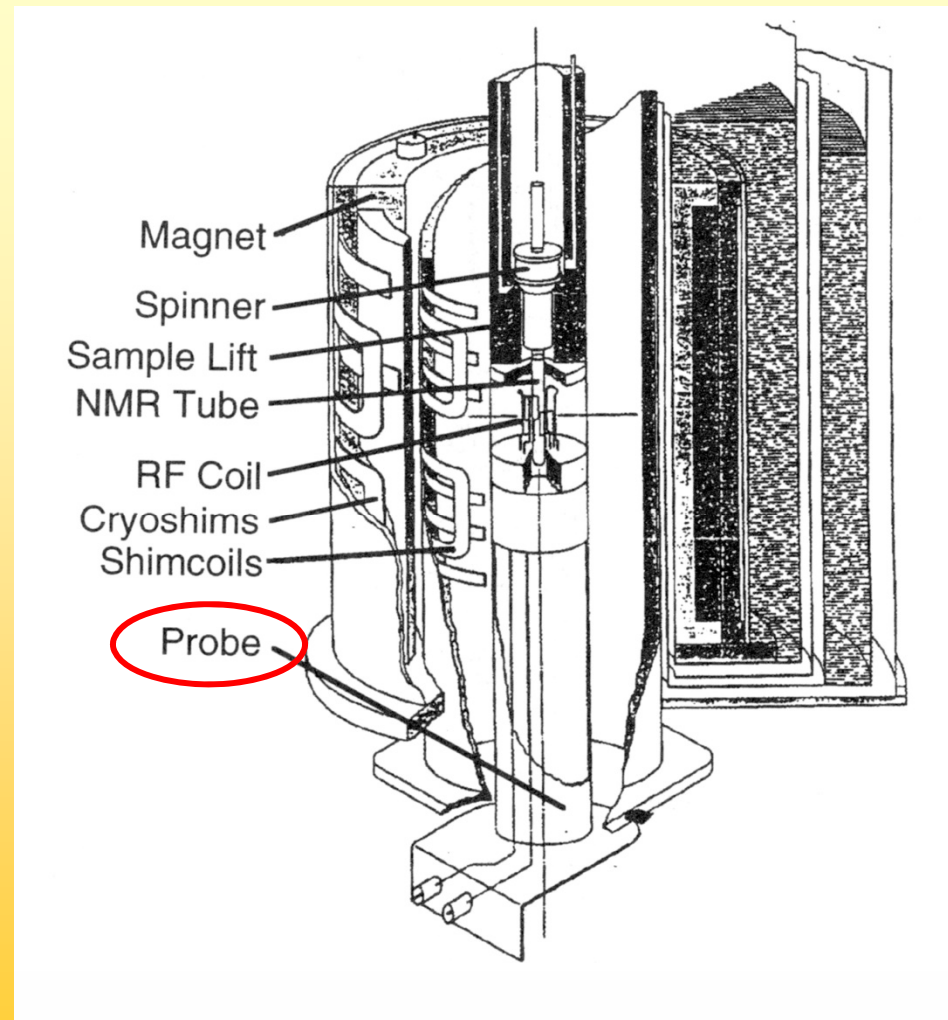


Das NMR-Spektrometer

Magneten sind faszinierend aber auch gefährlich

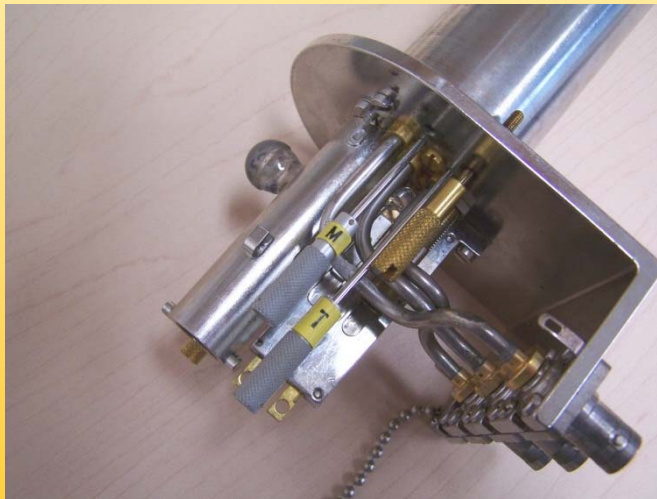


Das NMR-Spektrometer

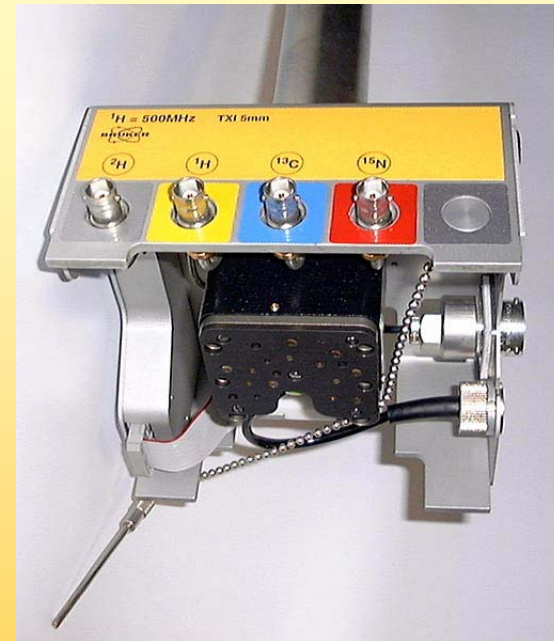


Das NMR-Spektrometer

Cryo-Probenkopf



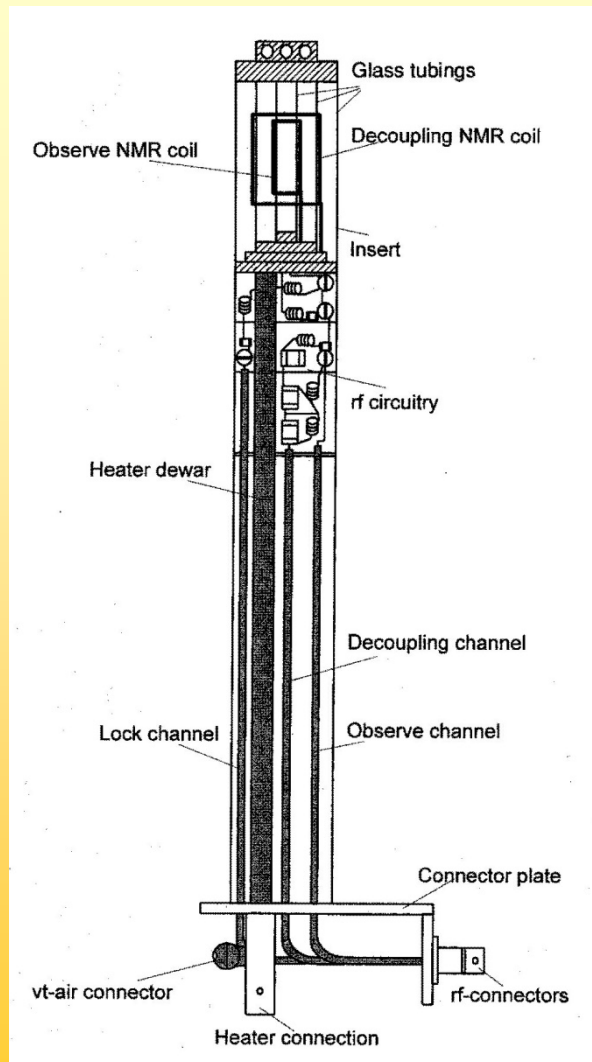
RT-Probenkopf



ATM-Probenkopf

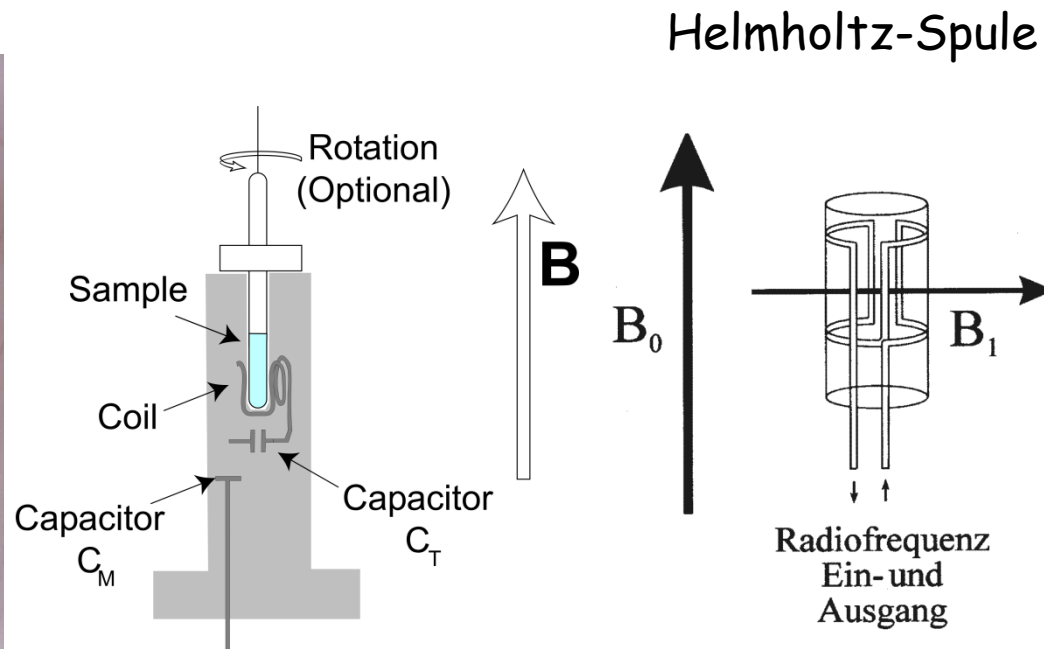
Das NMR-Spektrometer

Der Probenkopf



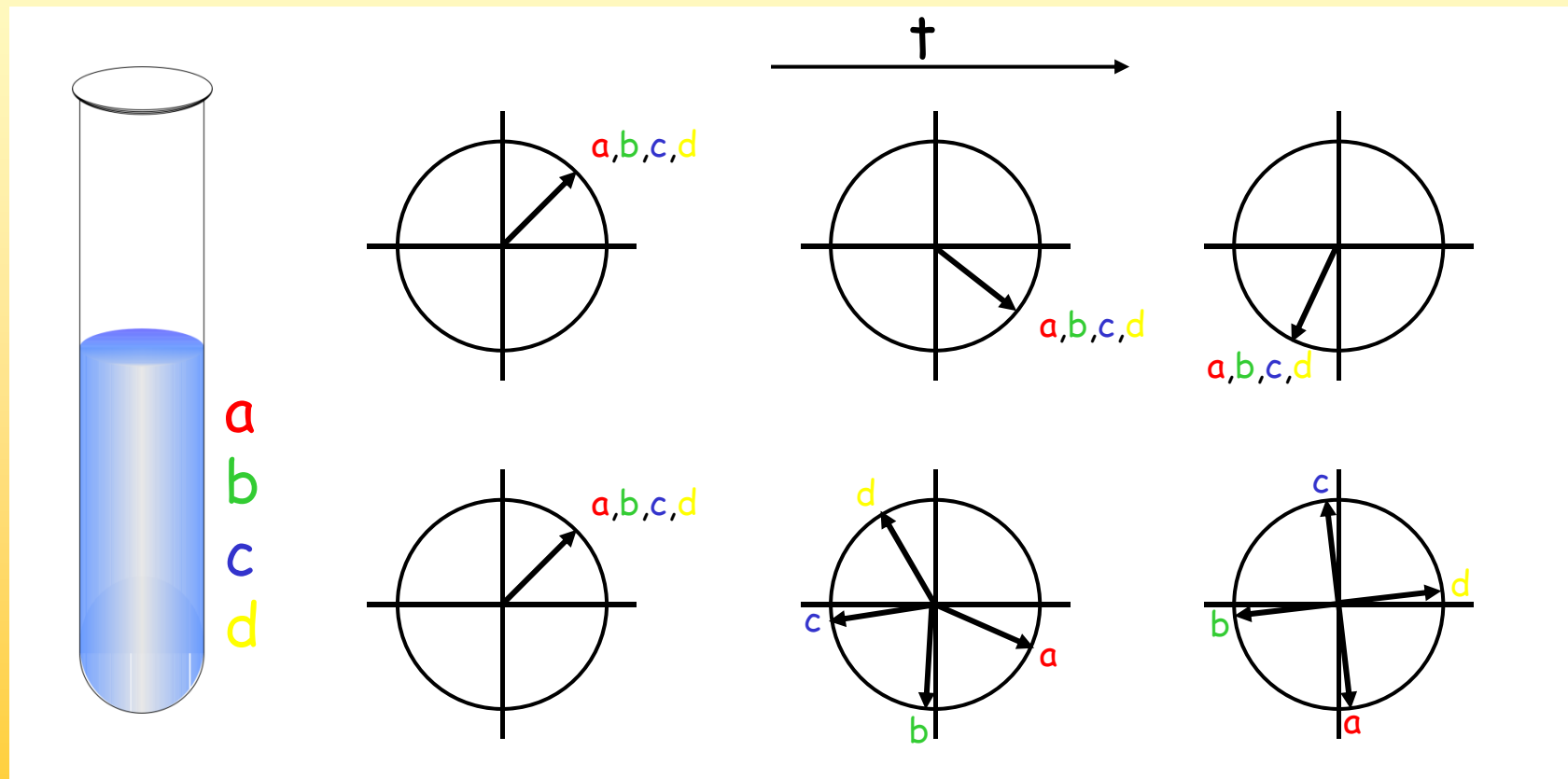
Das NMR-Spektrometer

Die Probe im Probenkopf



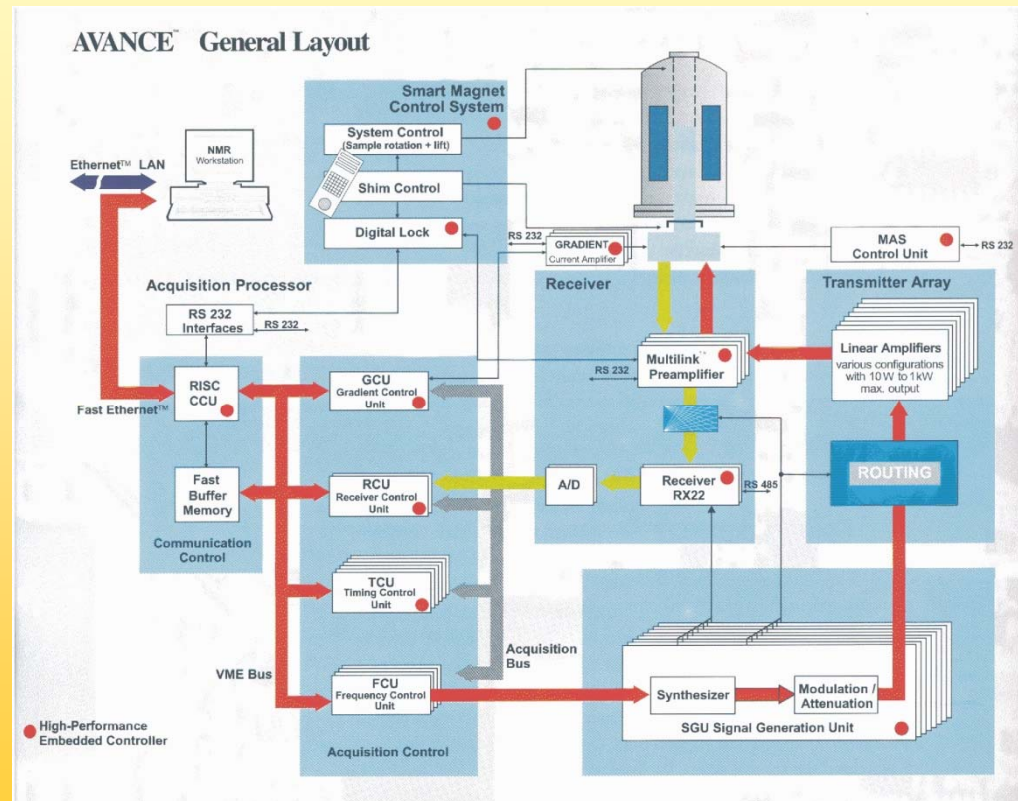
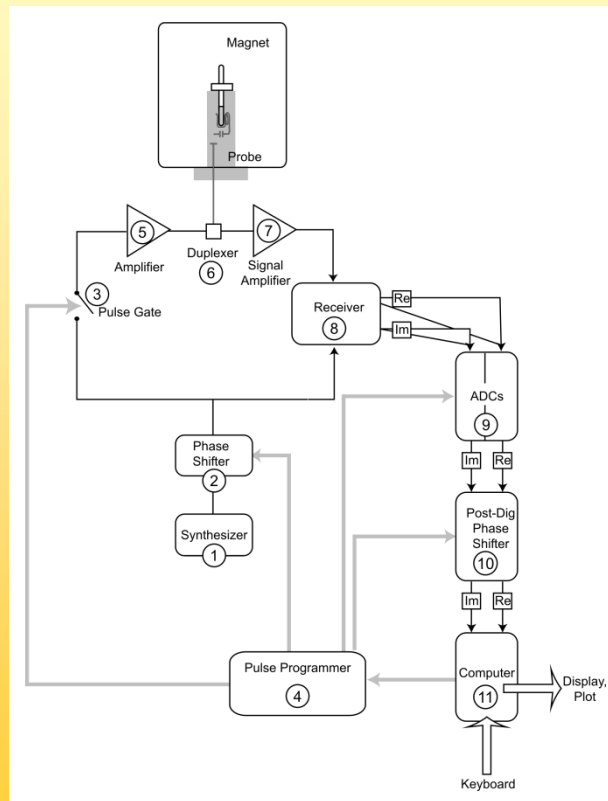
Das NMR-Spektrometer

Der Shim, das Problem der Homogenität



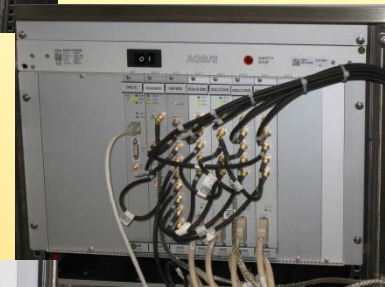
Das NMR-Spektrometer

Die Hardware, d.h. die Elektronik



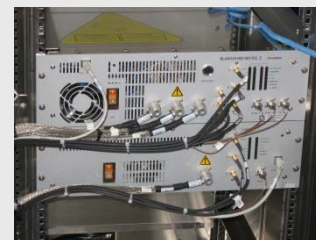
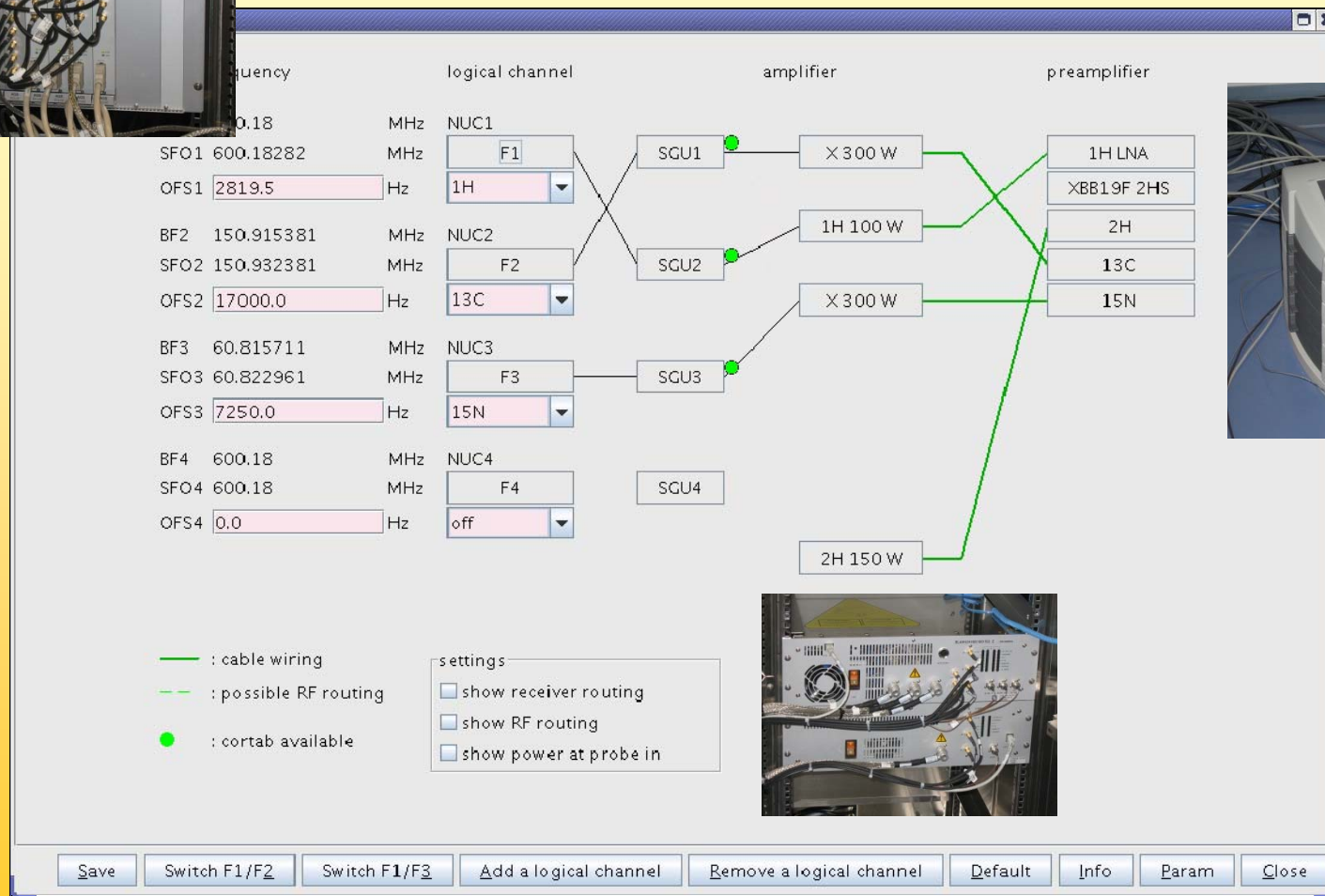
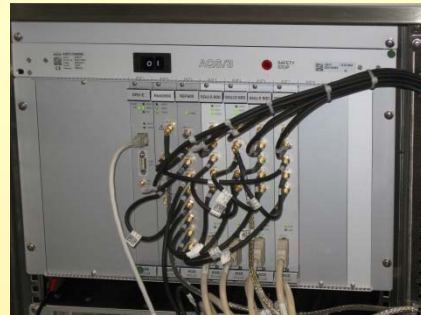
Das NMR-Spektrometer

Hardware



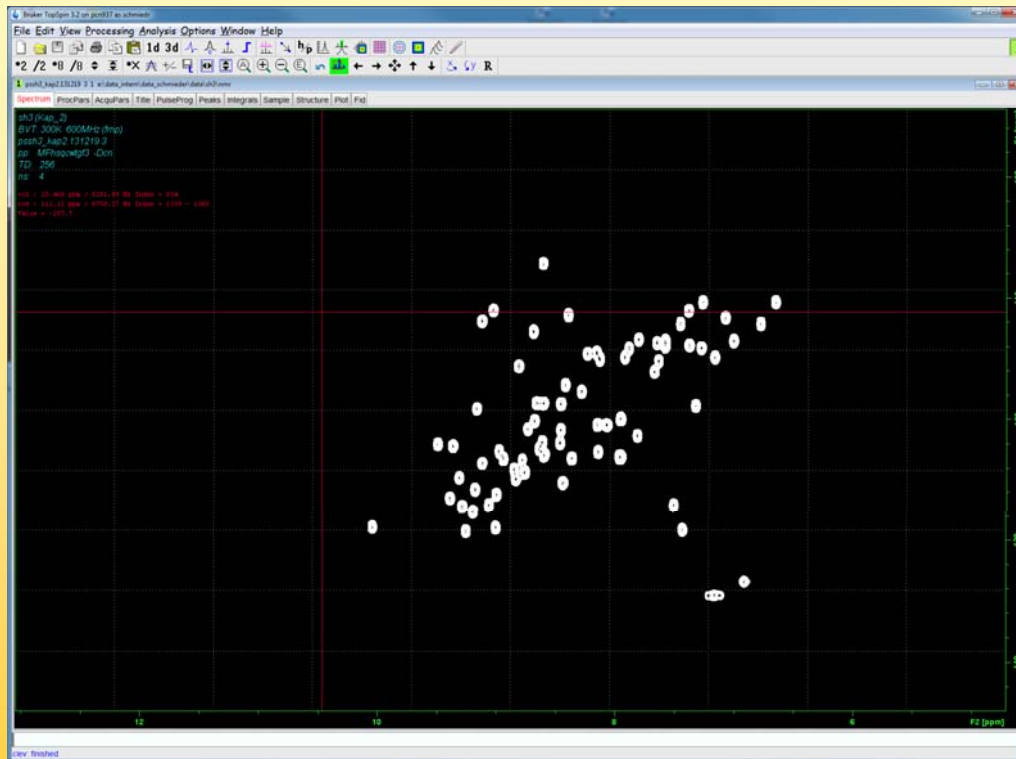
Das NMR-Spektrometer

Hardware



Das NMR-Spektrometer

Software



```
;zgdc
;avance-version (03/04/17)
;1D sequence with decoupling
```

```
#include <Avance.incl>
```

```
"d11=30m"
```

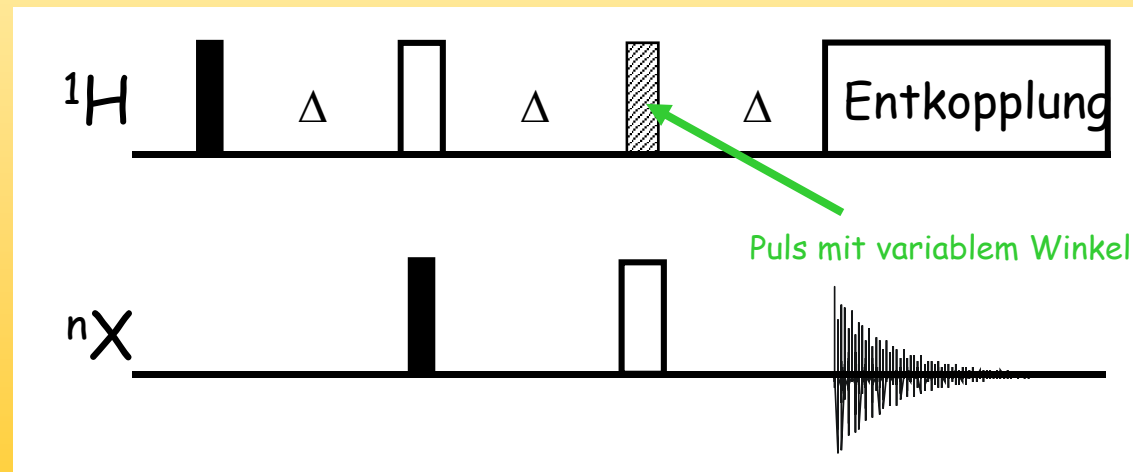
```
1 ze
  d11 pl12:f2
2 30m do:f2
  d11 cpd2:f2
  d1
  p1 ph1
  go=2 ph31
  30m do:f2 mc #0 to 2 F0(zd)
exit
```

```
ph1=0 2 2 0 1 3 3 1
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1
```

Spezieller 1D-Experimente

Speziellere 1D-Experimente

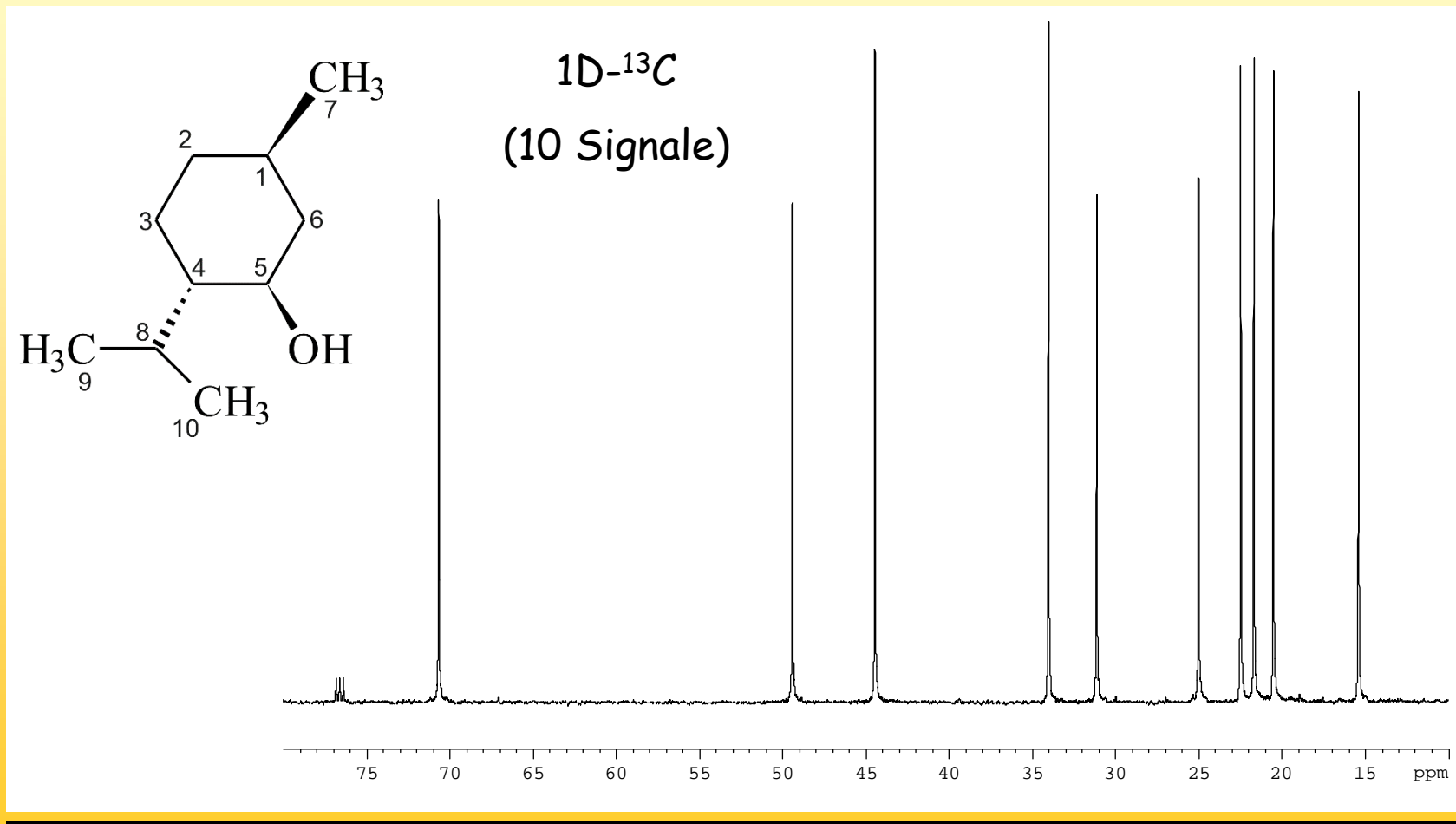
Wir haben bei der Diskussion des Vektor-Modells gesehen dass man neben den einfachen „Ein-Puls-Experimenten“ noch komplexere Pulsfolgen durchführen kann und mit den dort verwendeten Wartezeiten („delays“) und Pulse Magnetisierung gezielt manipulieren kann. Dadurch entstehen wertvolle NMR-Experimente wie z.B. das DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)



Lit: M.R. Bendall, D.M. Dodrell, D.T. Pegg *J. Am. Chem. Soc.* **1981** (103) 4603-4605

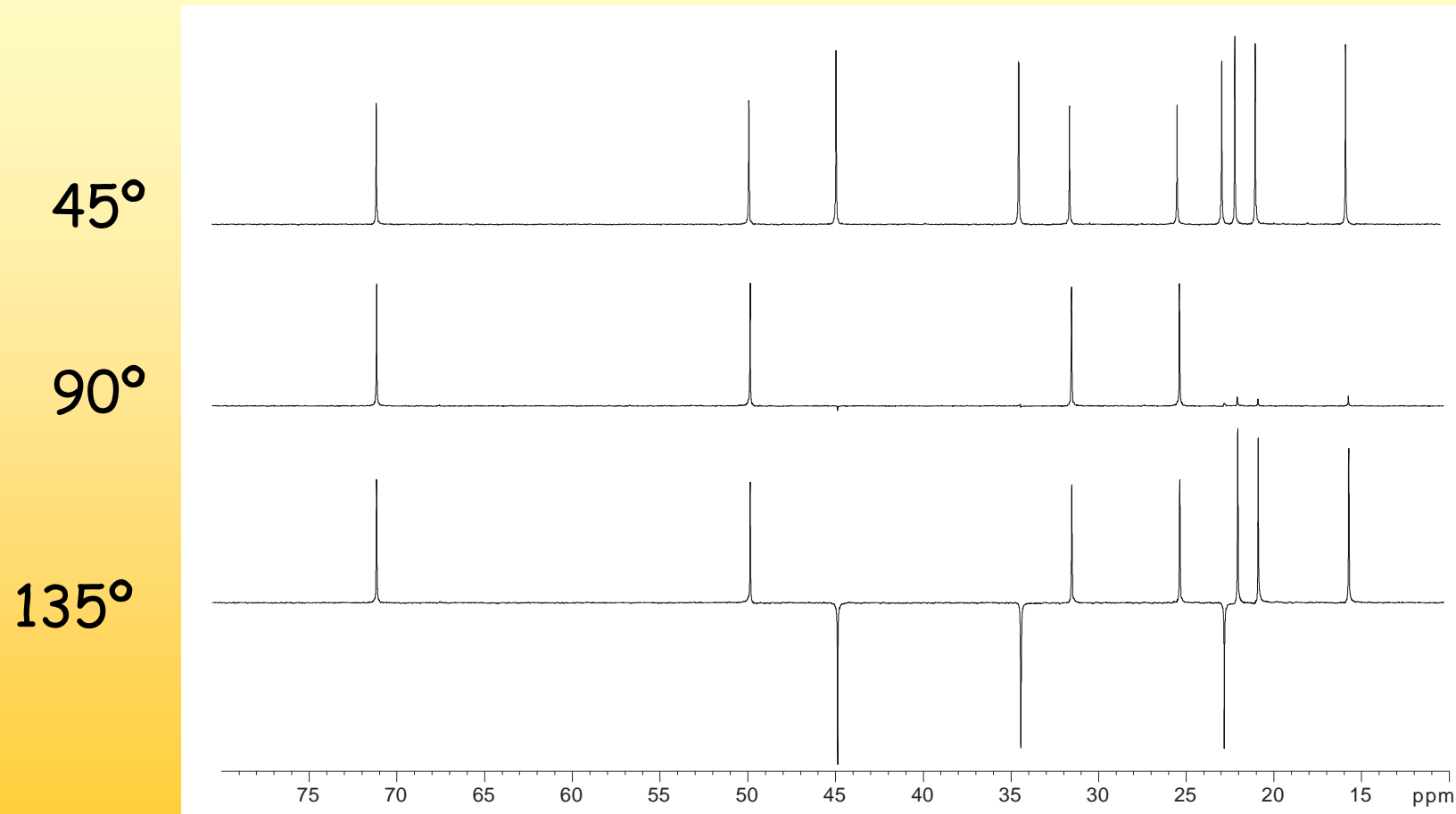
Speziellere 1D-Experimente

Als Beispiel nehmen wir Menthol



Speziellere 1D-Experimente

45°: alle Signale, 90°: nur CH, 135°: CH₂ negativ, andere positiv



Speziellere 1D-Experimente

Durch gewichtete Addition erhält man Sub-Spektren mit einzelnen Multiplizitäten

$$XH = [90^\circ]$$

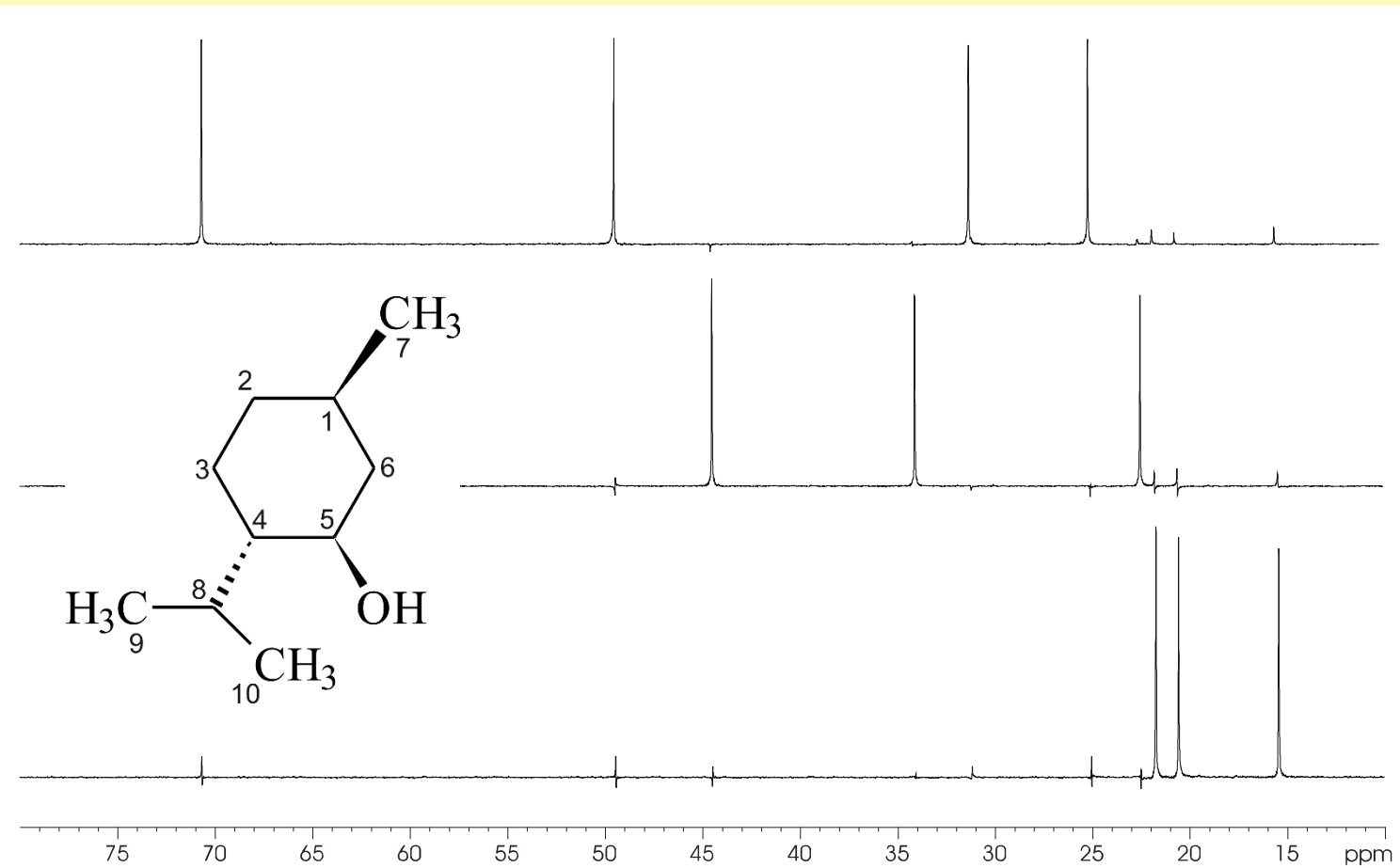
$$XH_2 = [45^\circ] - [135^\circ]$$

$$XH_3 = ([45^\circ] + [135^\circ]) - \sqrt{2} [90^\circ]$$

CH

CH₂

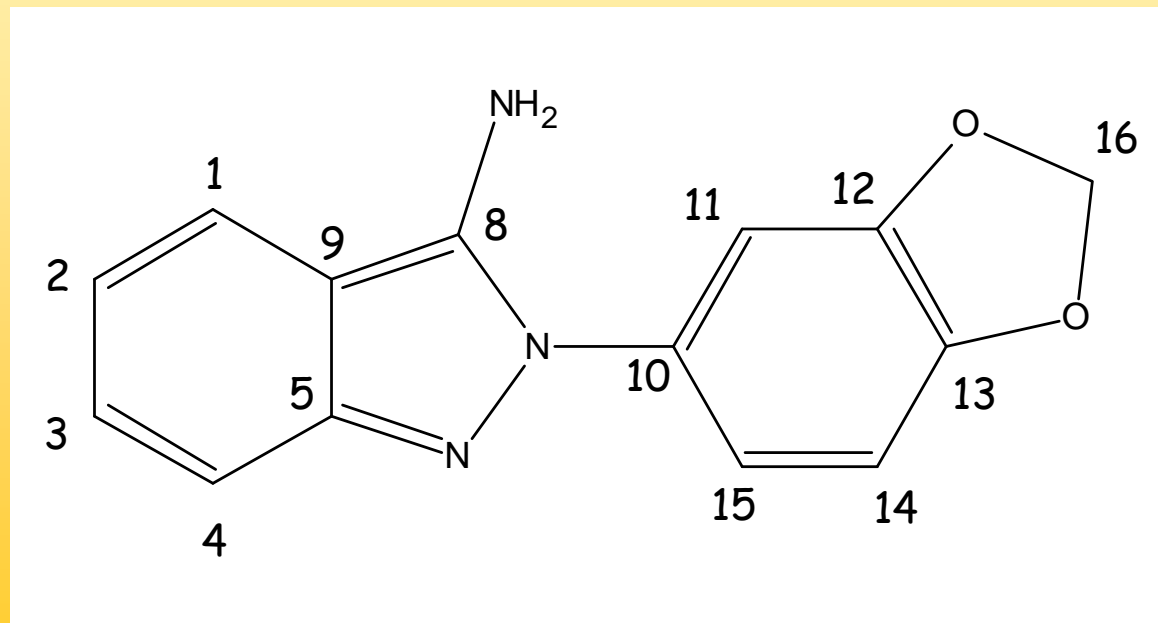
CH₃



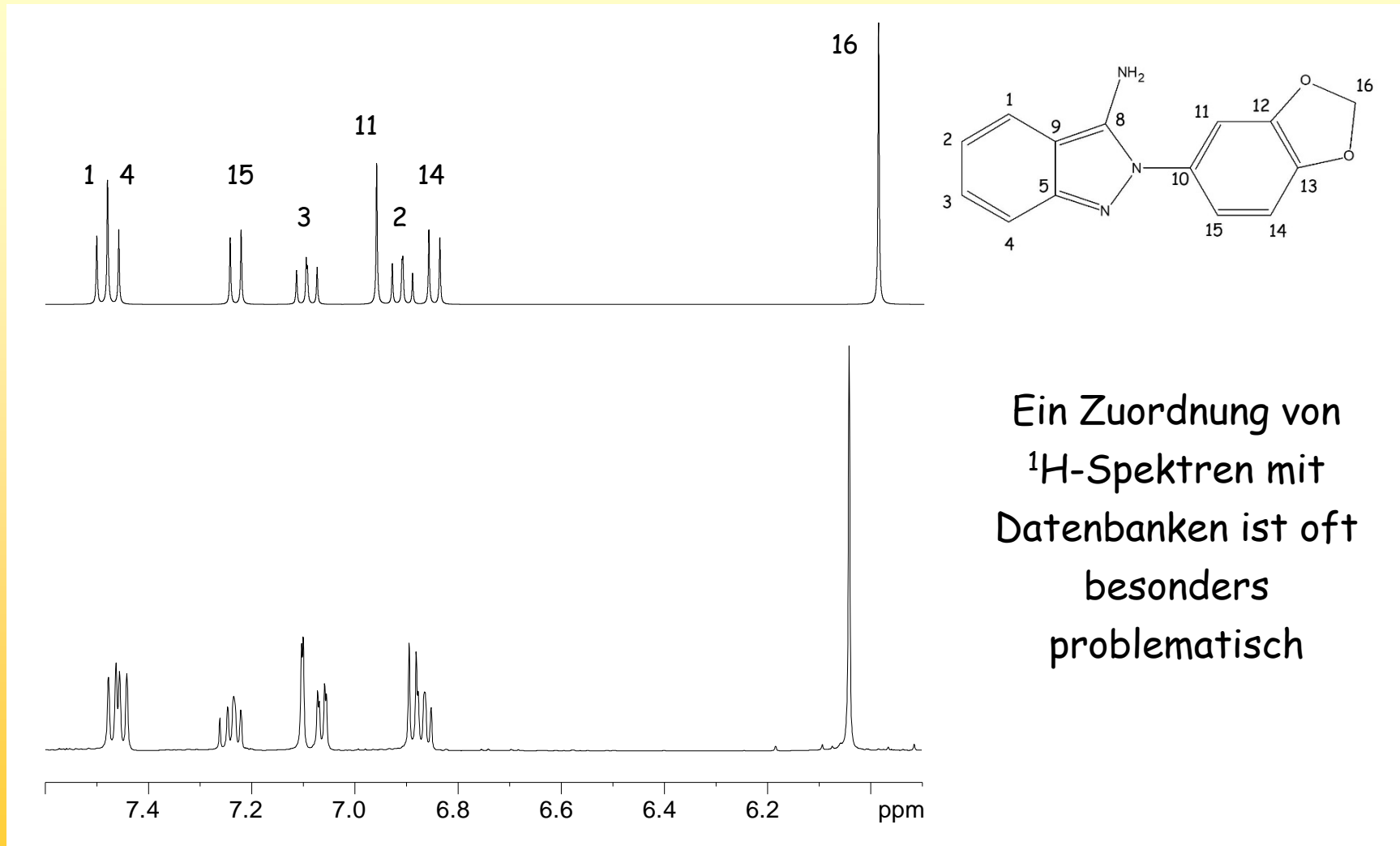
Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

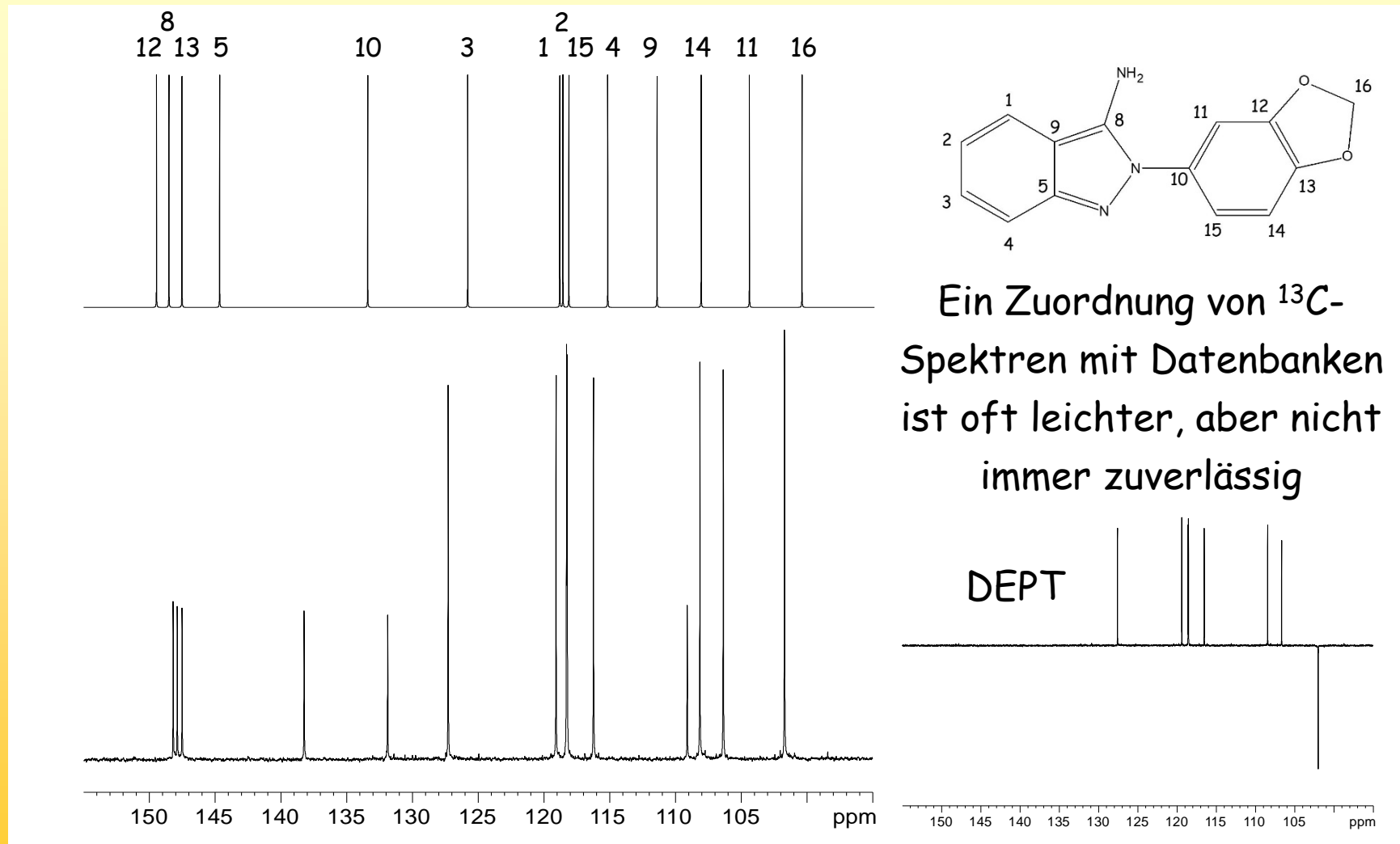
Zur Zuordnung von Spektren auch kleiner Moleküle braucht man entweder viel Erfahrung oder gute Vorhersage-Programme, aber selbst dann kann es Unsicherheiten geben. Dann lassen sich ganz sichere Zuordnungen mit einfachen und wenig zeitraubenden mehrdimensionalen Experimente bewerkstelligen



Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

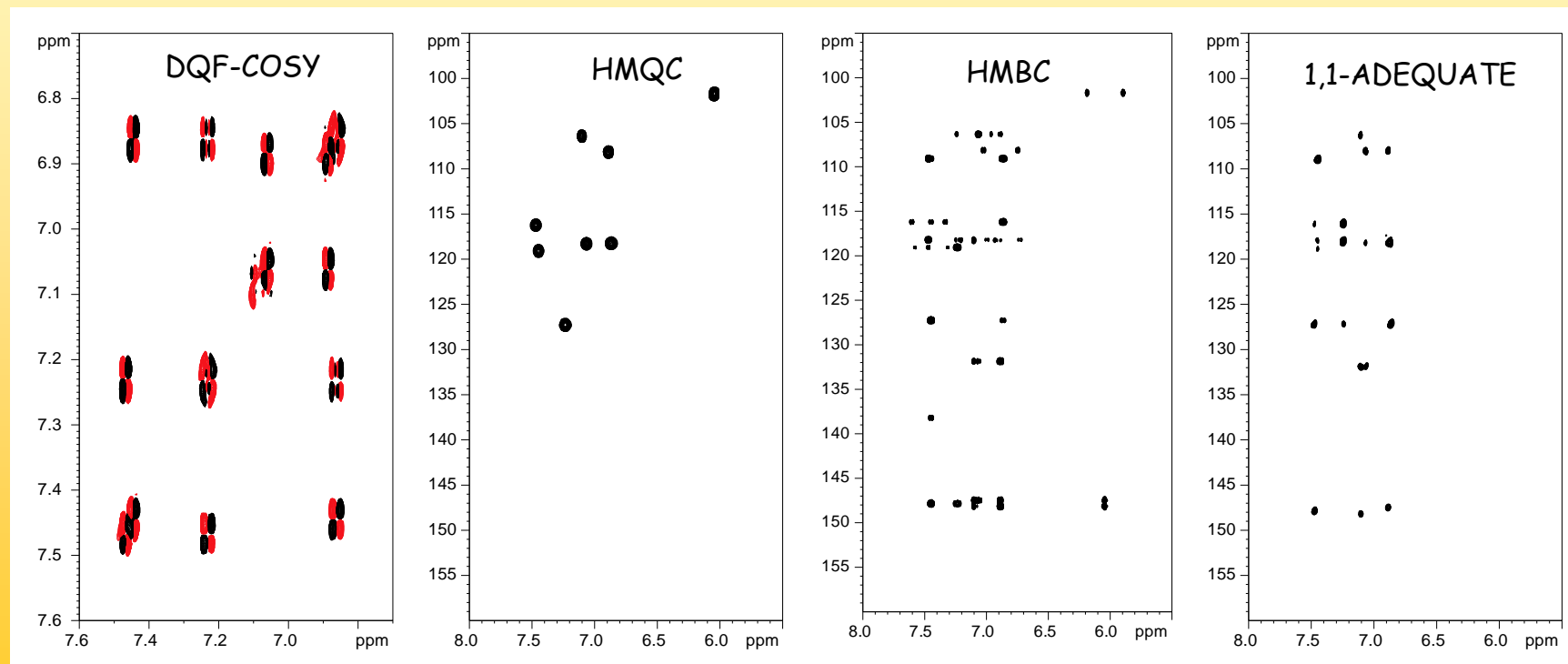
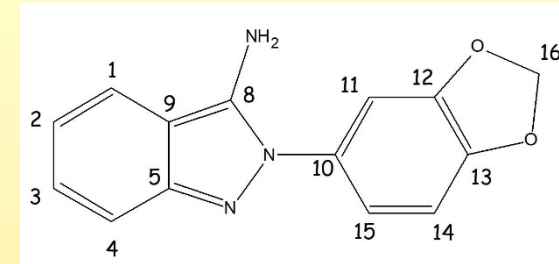


Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie



Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

Um eine sichere Zuordnung zu erhalten sollte man deshalb auf 2D-Spektren ausweichen, die oft nicht viel Zeit in Anspruch nehmen und eine sichere Zuordnung garantieren



Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

Der entscheidende Vorteil der mehrdimensionalen NMR-Spektroskopie ist:

Magnetisierungstransfer

Es entstehen Signale, die auf eine Wechselwirkung zwischen den Kernen hinweisen. Das können WW durch die Bindung (via J-Kopplung) oder durch den Raum (via NOE) sein.

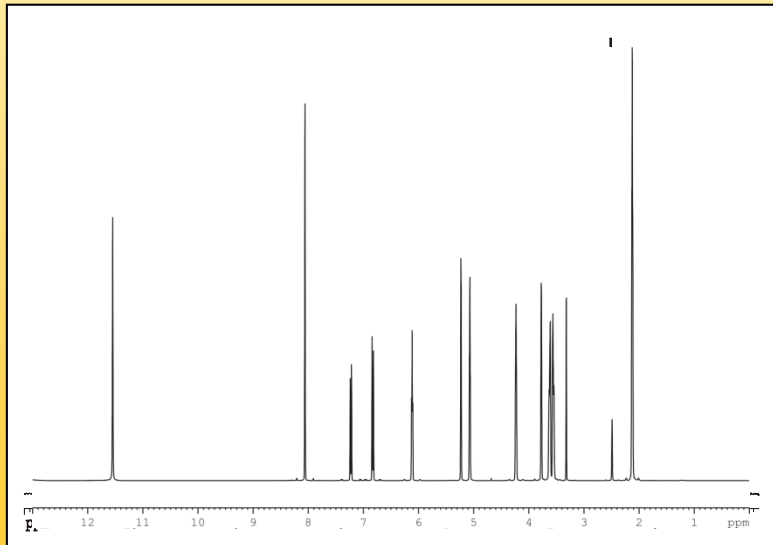
Diese Signale werden auf einer Fläche oder in einem mehrdimensionalen Raum verteilt, was eine gute Auflösung ermöglicht.

Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

1D-NMR

2 Achsen:

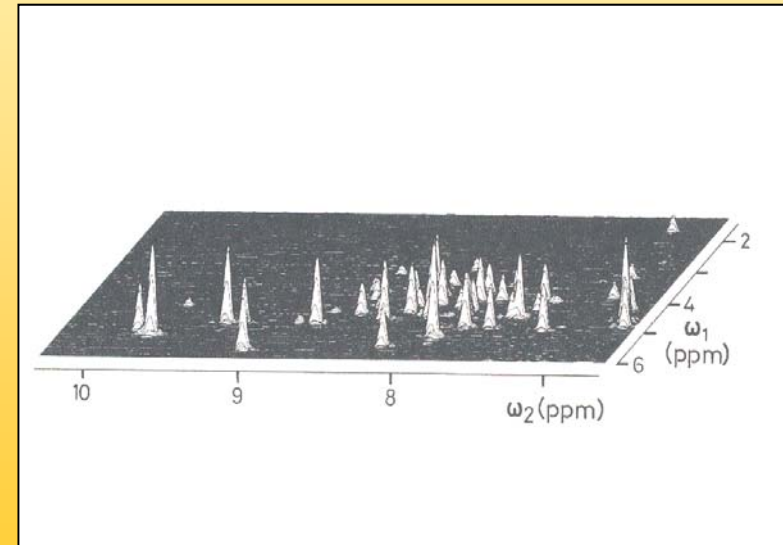
Intensität vs. Frequenz



2D-NMR

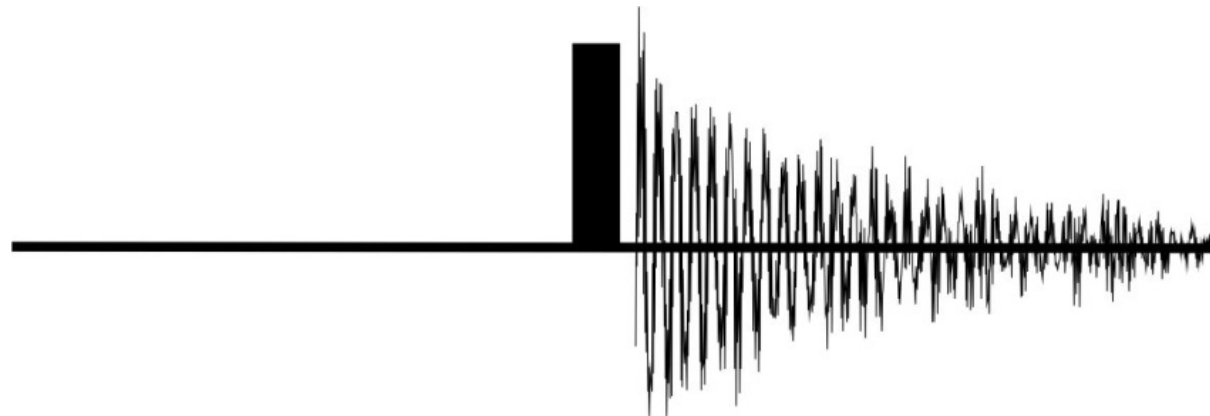
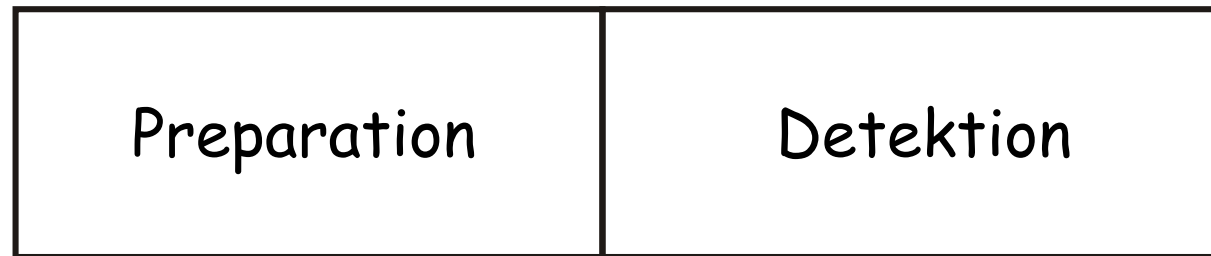
3 Achsen:

Intensität vs. Frequenz (1)
vs. Frequenz (2)

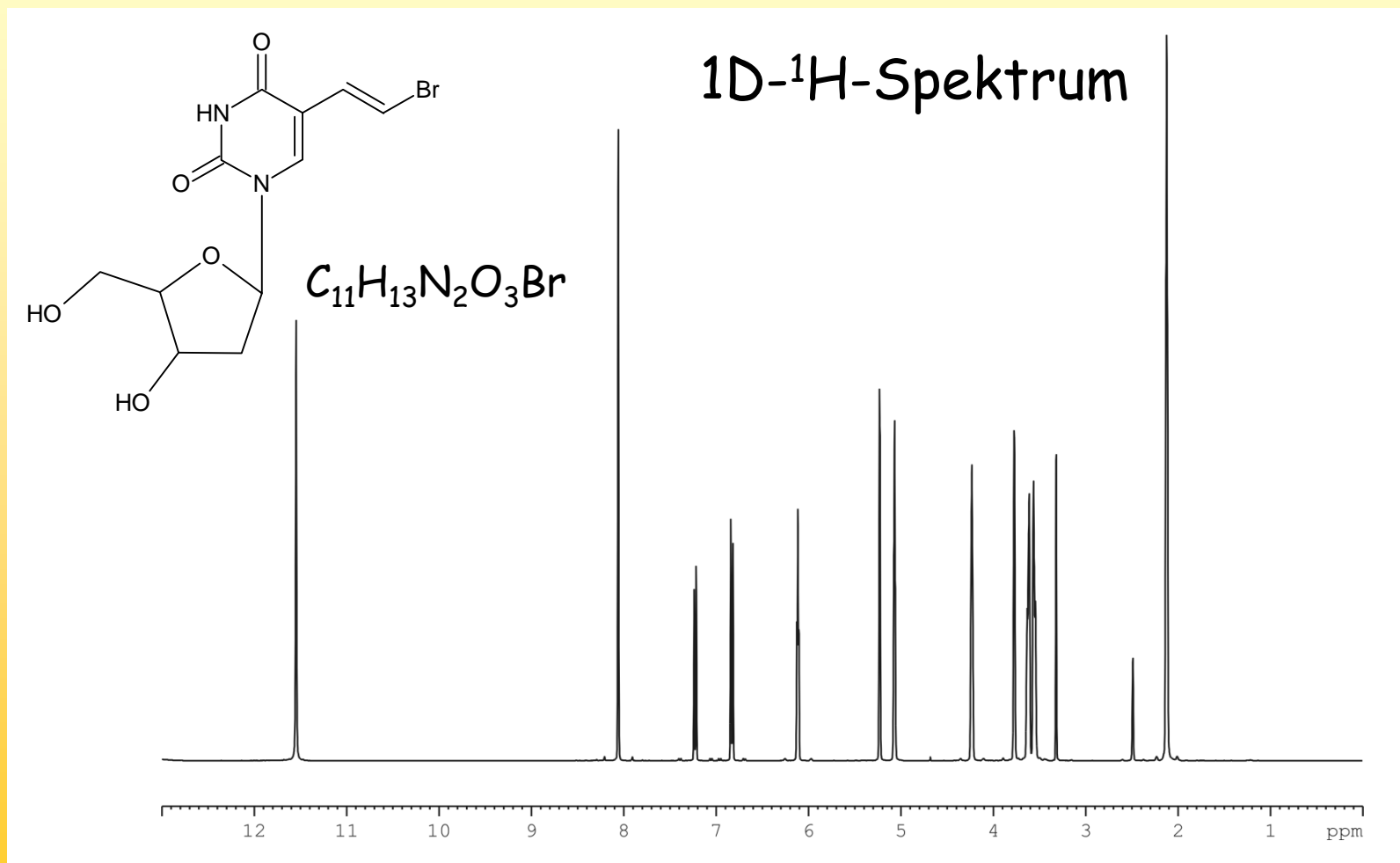


Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

1D-NMR schematisch

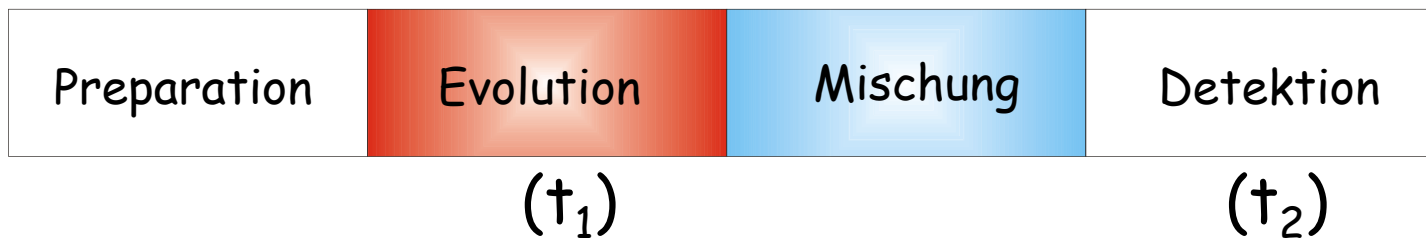


Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie



Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

2D-NMR Sequenzen enthalten
zwei neue Elemente:
Evolutionszeit und Mischzeit

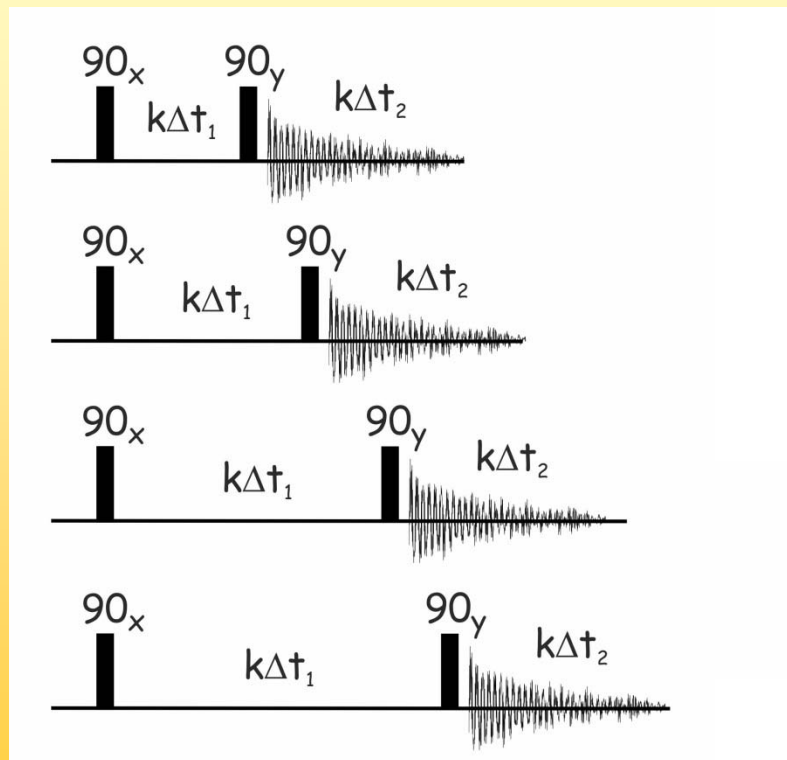


Evolution:
Erzeugen einer weiteren
Frequenzachse durch
indirekte Detektion

Mischung:
Transfer von Magnetisierung von
Spin zu Spin über Wechsel-
Wirkungen zwischen Spins

Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

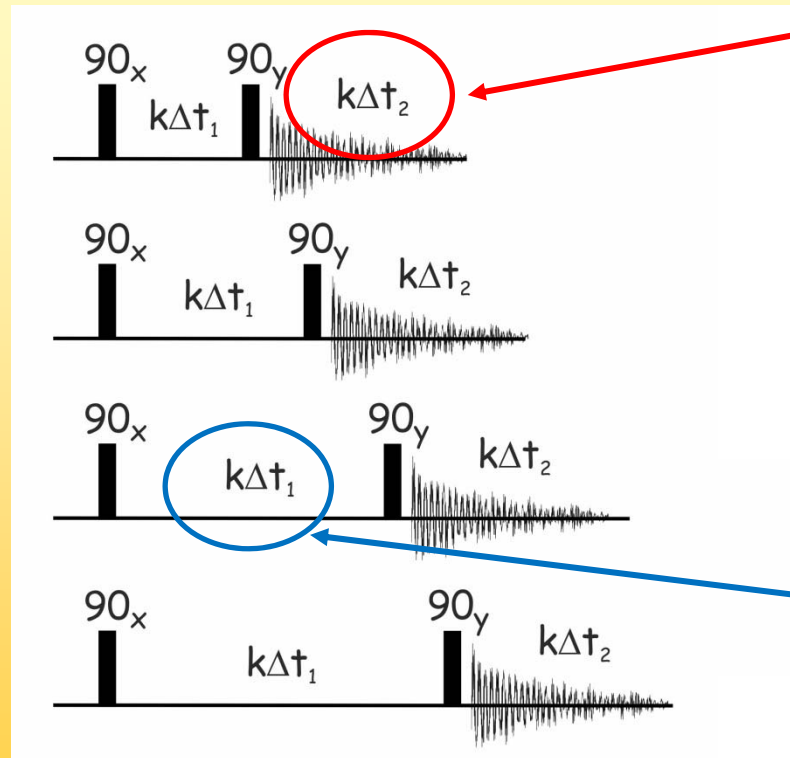
Die Evolutionszeit



Mit der Evolutionszeit wird eine indirekte Dimension erzeugt, man bewerkstelligt das durch die systematische Veränderung einer Zeitspanne in einer Sequenz von Pulsen, man braucht also mindestens zwei Pulse.

Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

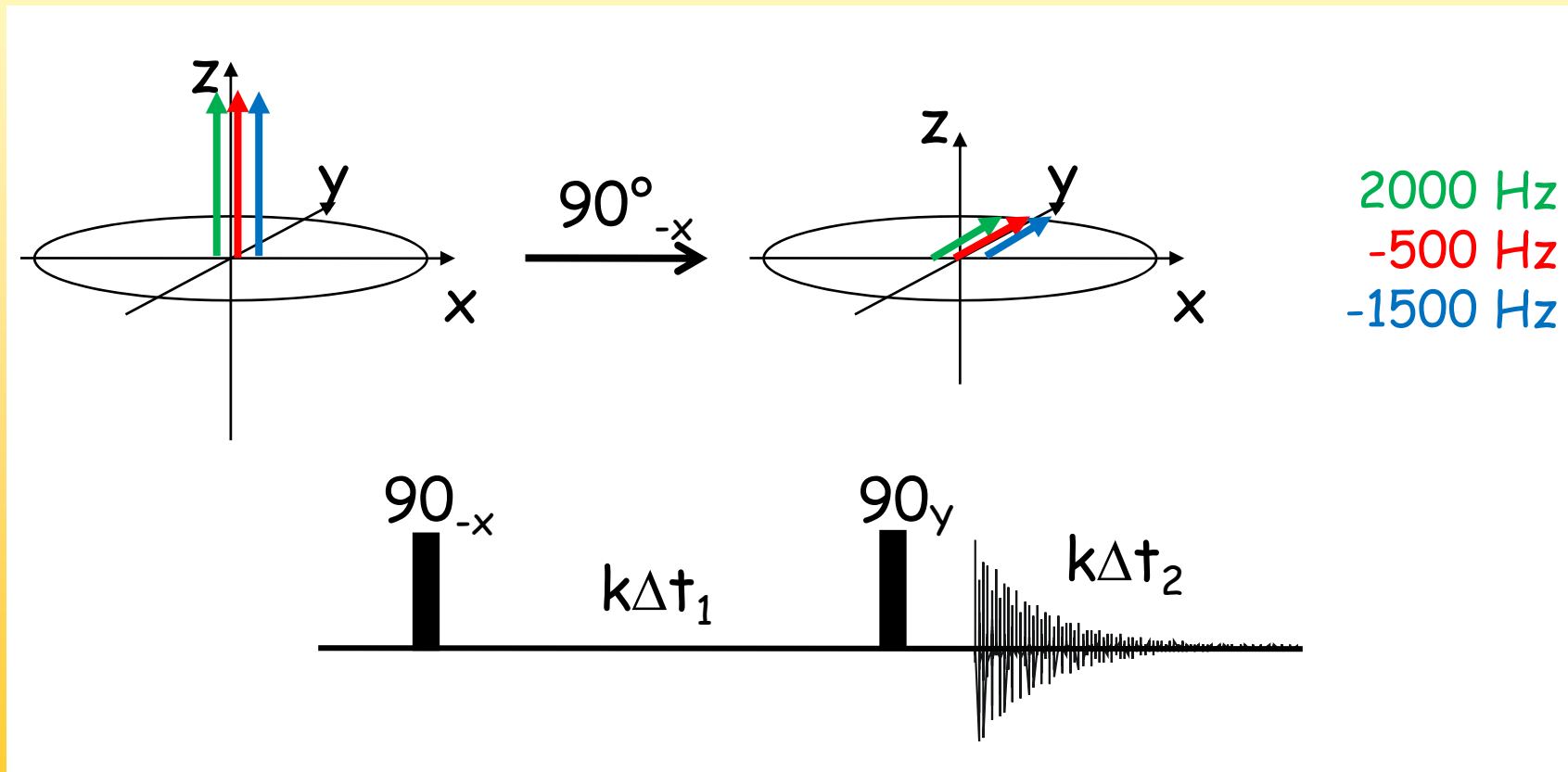
Die Evolutionszeit



Die Aufzeichnung des FIDs haben wir uns schon im Detail angeschaut, sie wird jetzt für jeden neuen Zeitwert wiederholt. Auch in der indirekten Dimension müssen die Zeiten ganzzahlige Vielfache eines Intervalls Δt sein

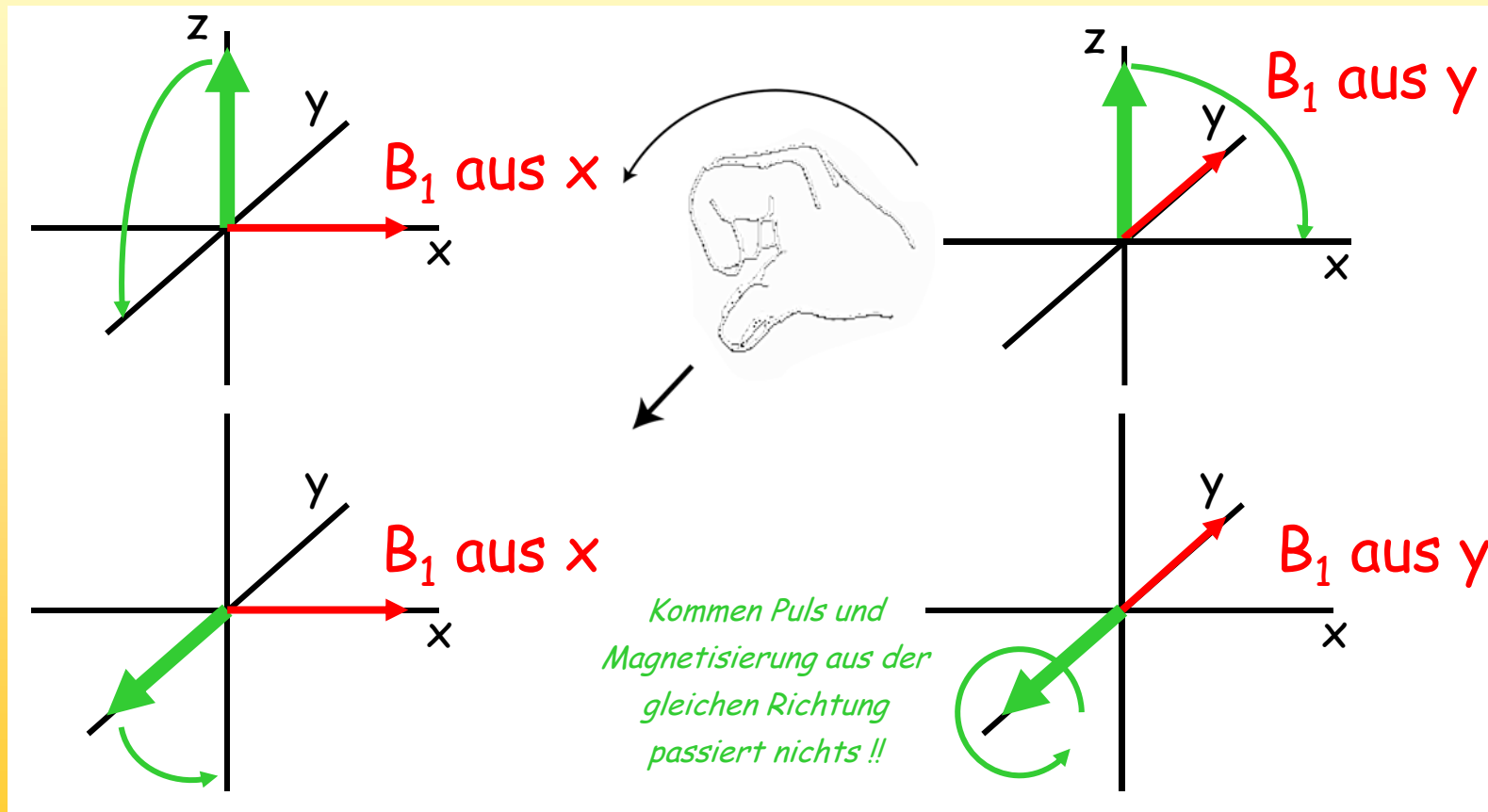
Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

Das schauen wir uns wieder näher an und nutzen die gleichen drei Linien wie beim 1D

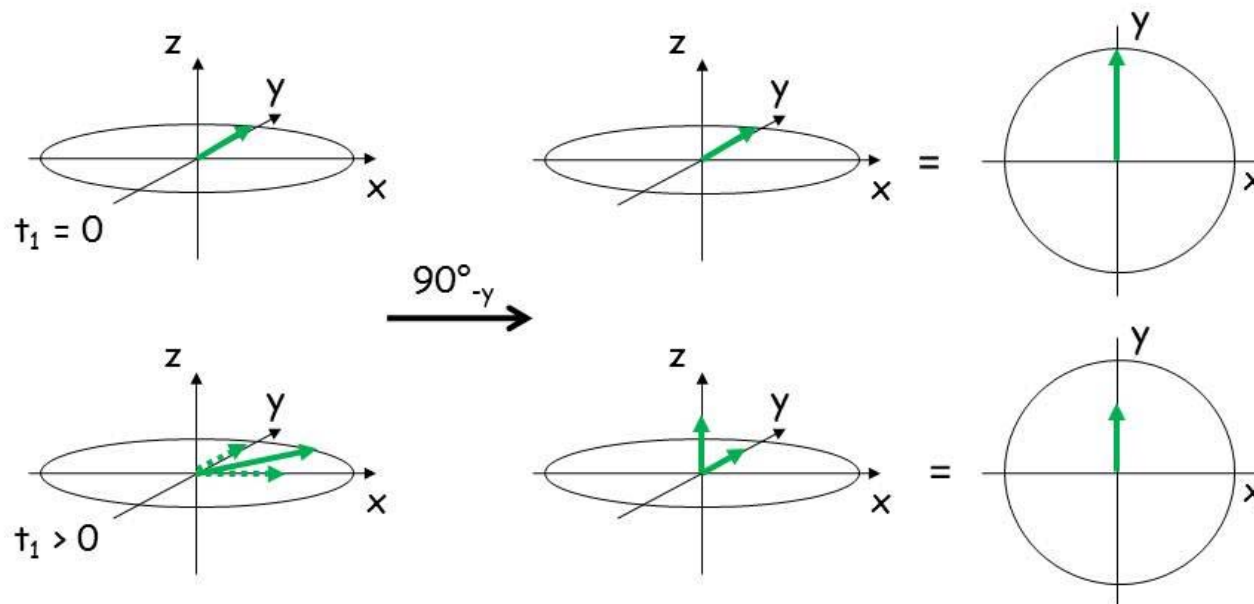
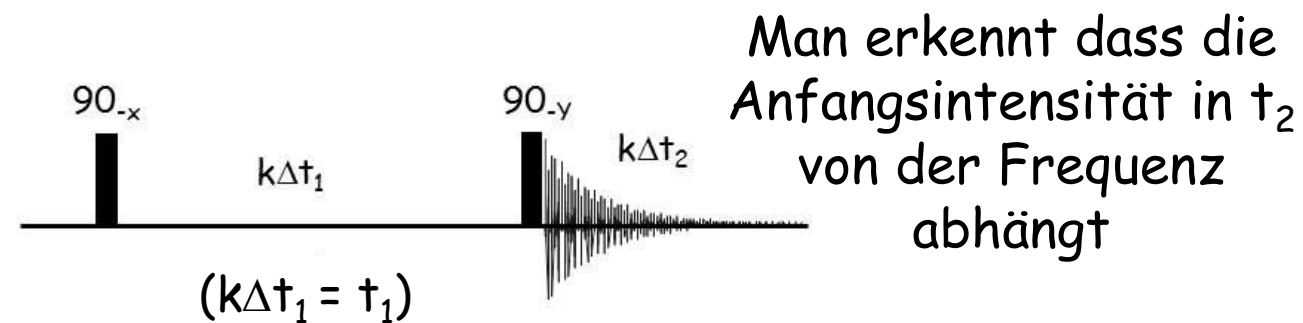


Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

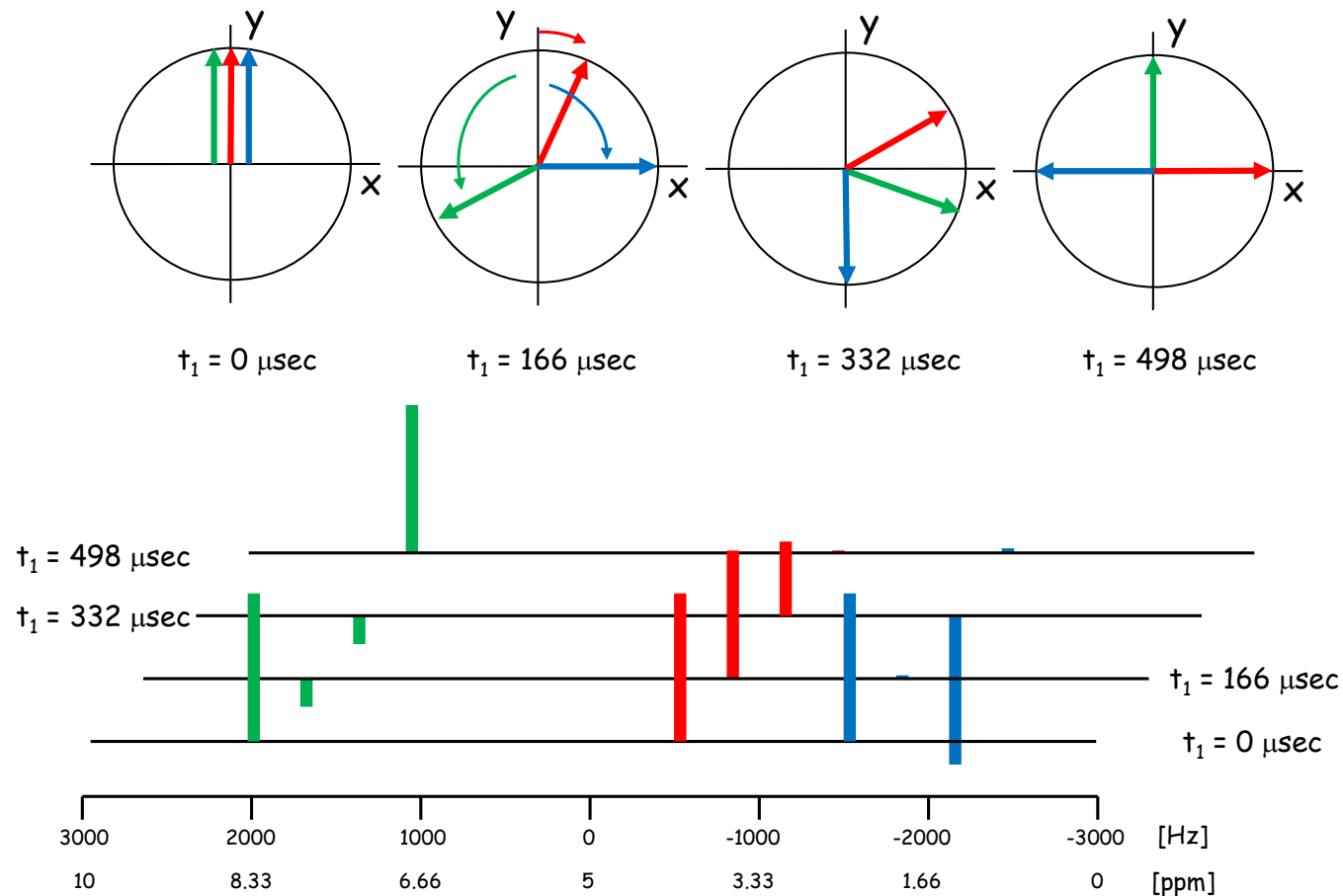
Wir erinnern uns was die Magnetisierung nach dem Vektormodell unter der Wirkung von Pulsen macht:



Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

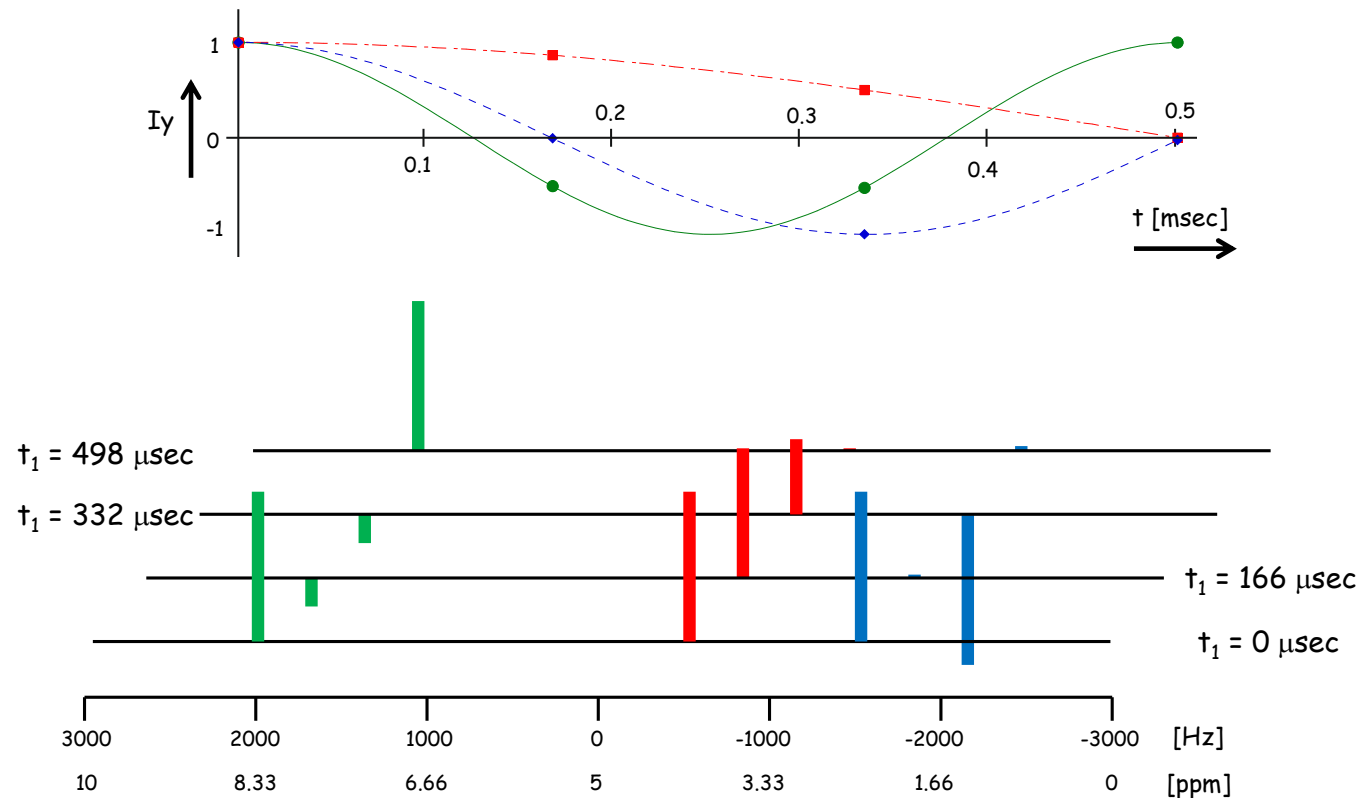


Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie



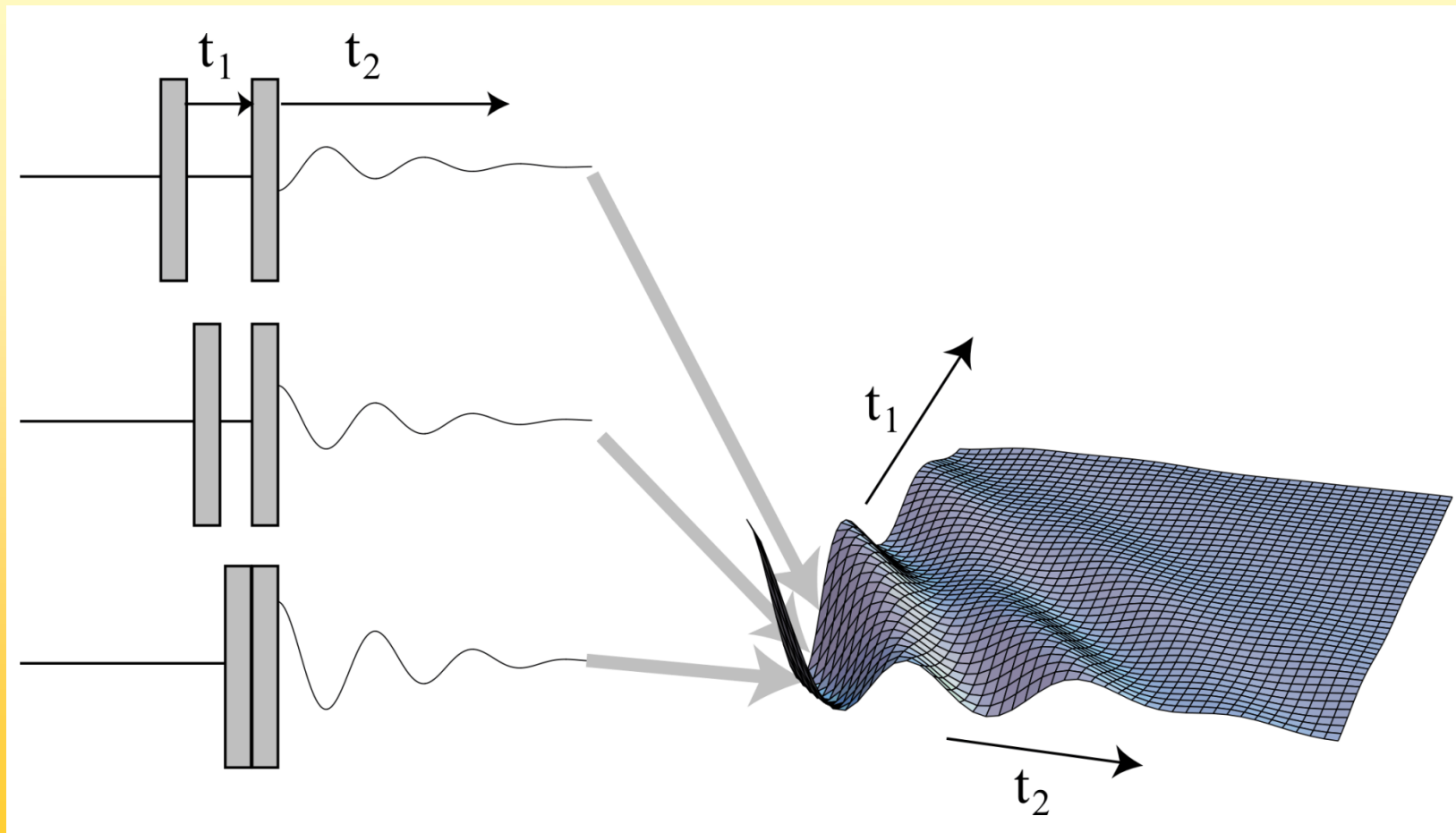
Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

Entlang der indirekten Zeitachse entsteht das gleiche Bild wie entlang der direkten



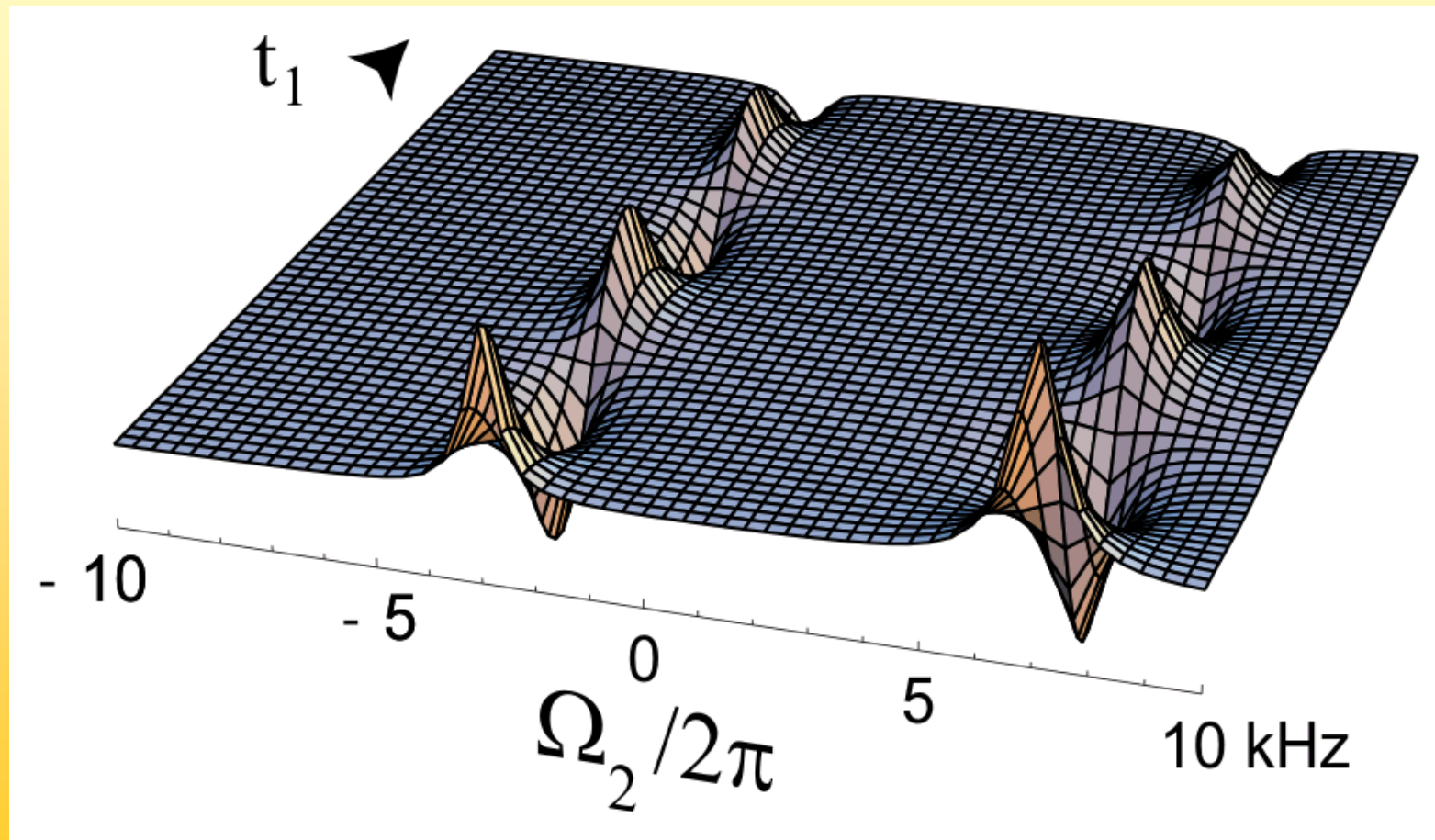
Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

Insgesamt also ein zweidimensionaler FID



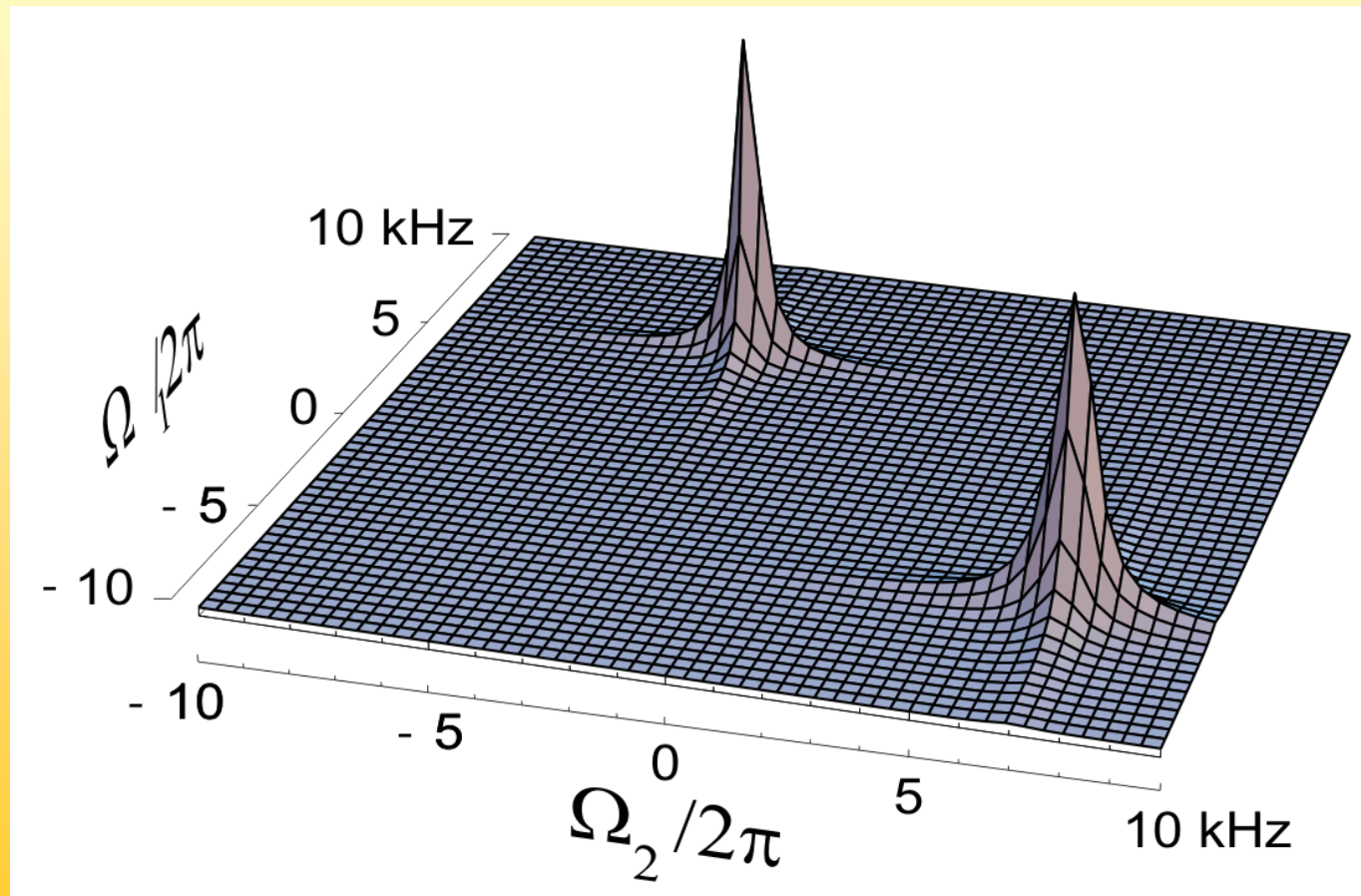
Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

Eine erste FT ergibt ein „Interferogramm“.

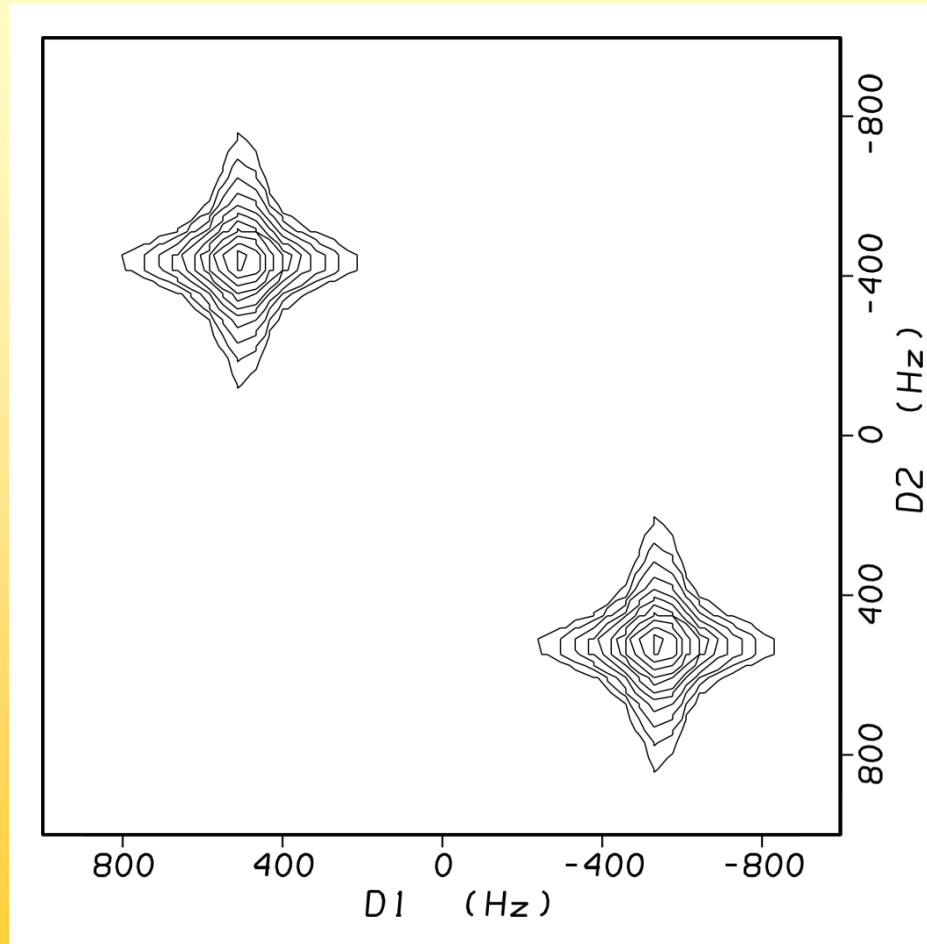


Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

Eine zweite FT ergibt ein zweidimensionales Spektrum.



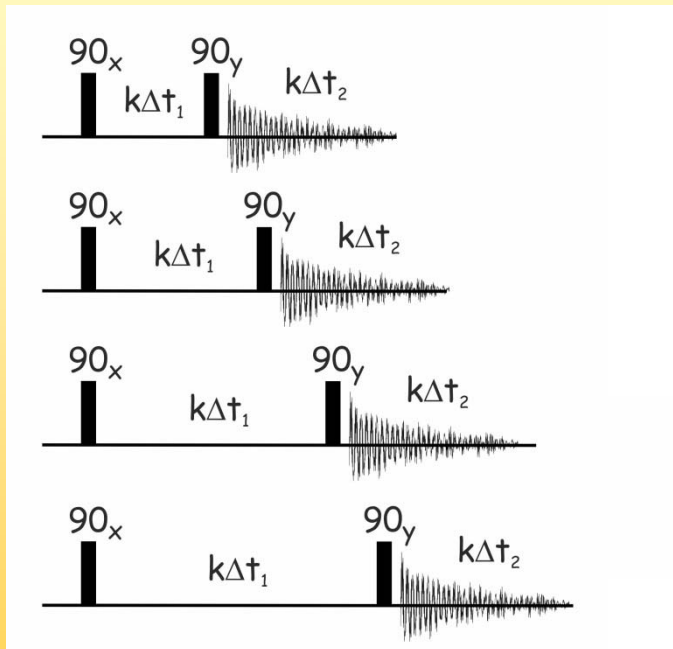
Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie



Zur Auswertung betrachtet man Contour-Plots, die Peakintensität als Höhenlinien darstellen.

Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

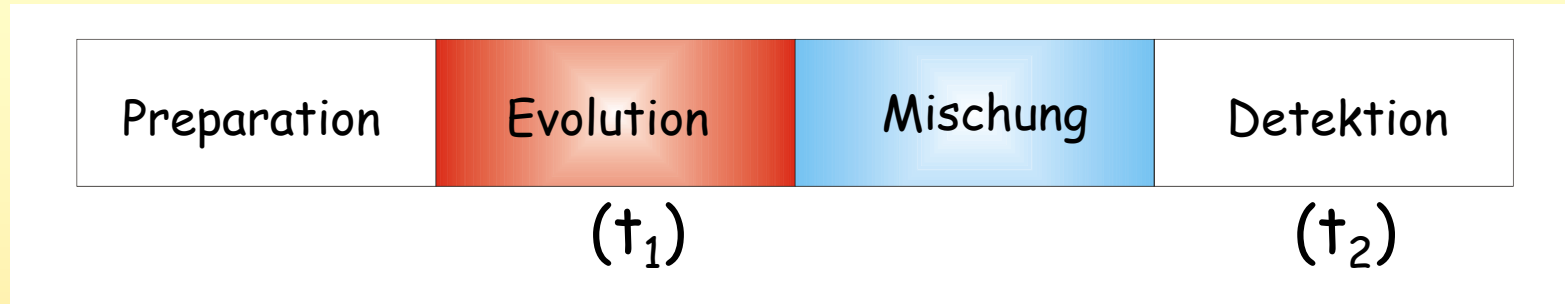
In mehrdimensionalen Experimenten wird gute Auflösung durch mehr Werte für $k\Delta t_1$ erreicht.



Die Zeit für die Messung ist aber der Anzahl der aufgezeichneten FIDs direkt proportional, gute Auflösung bedeutet also lange Messzeit.

Daher ist in mehrdimensionalen Experimenten die Auflösung in den indirekten Dimensionen immer begrenzt.

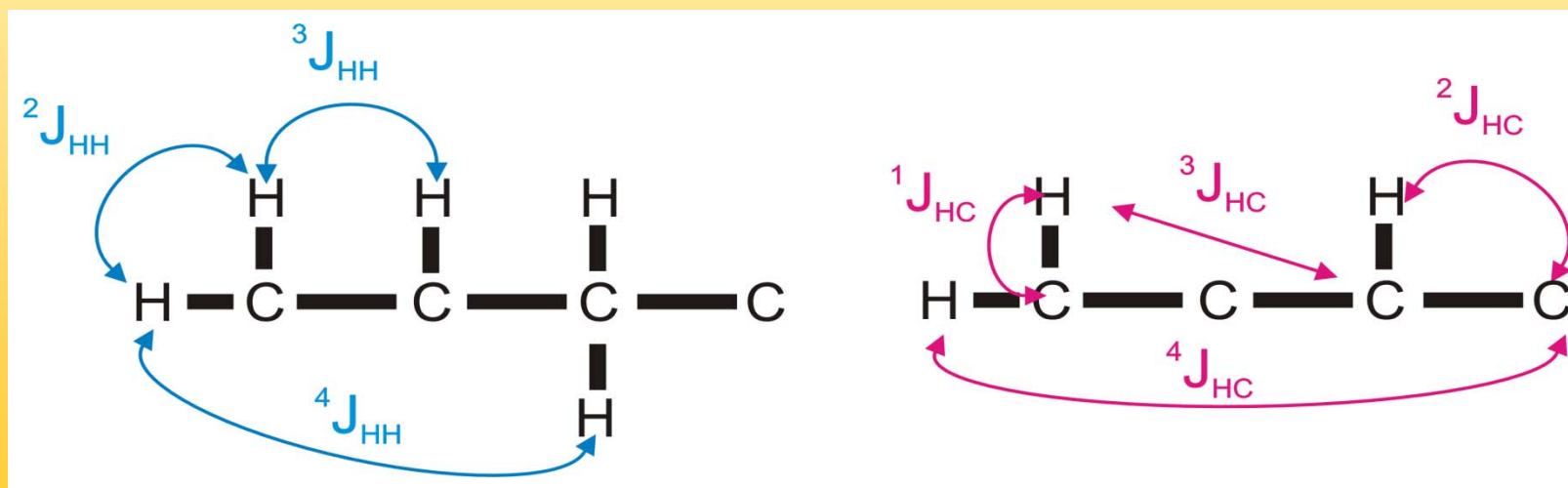
Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie



Gäbe es nur Evolution und Detektion dann würde in beiden Zeitdimensionen immer die gleichen Frequenzen detektiert, ganz entscheidend ist also die Mischzeit, in der es zur Übertragung von Magnetisierung von einem Kern zum nächsten kommt.

Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

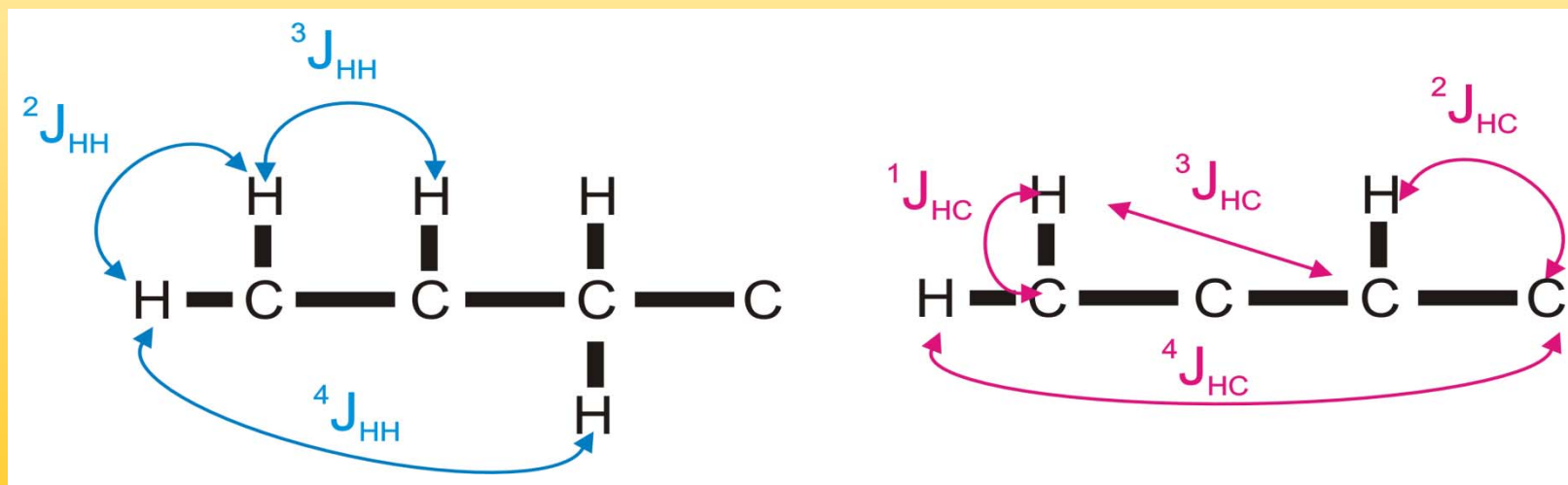
Diese Übertragung von Magnetisierung während der Mischzeit kann durch verschiedene Mechanismen geschehen. Der am meisten verwendete Mechanismus ist die J-Kopplung, von großer Bedeutung ist aber auch der NOE-Effekt, die Übertragung durch den Raum.



Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

Wichtig ist auch ob die Übertragung zwischen gleichen Spins der gleichen Kernsorte oder andersartigen Spins erfolgt.

Man unterscheidet daher homonukleare und heteronukleare Experimente.



Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

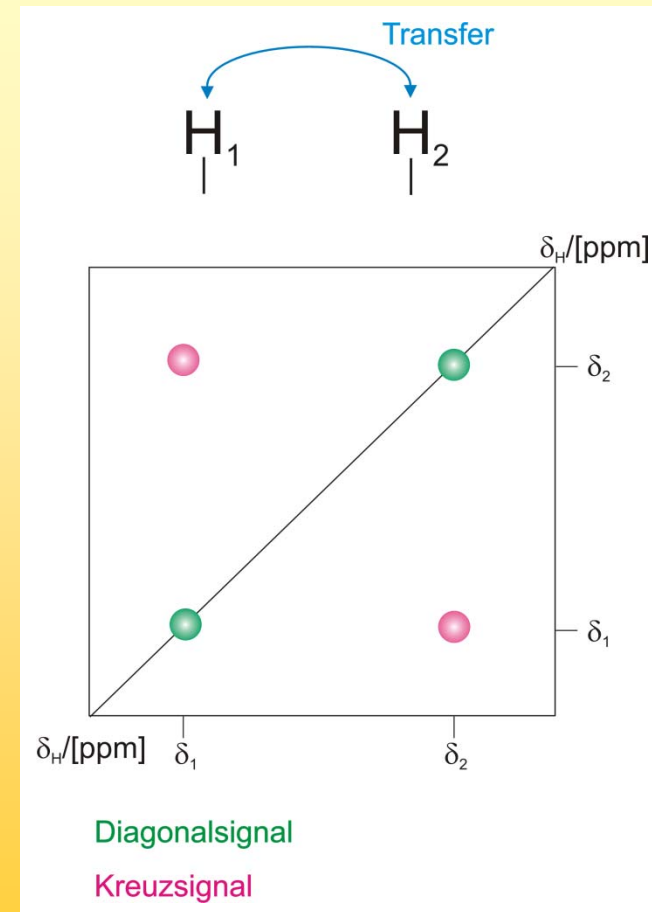
homonukleare Experimente

Transfer von Magnetisierung findet zwischen gleichartigen Kernen statt. Beide Frequenzachsen zeigen die chemischen Verschiebungen des gleichen Kernels. Findet Transfer statt, ergibt sich in beiden Dimensionen eine unterschiedliche Verschiebung:

Kreuzsignal

Findet kein Transfer statt, dann ergibt sich in beiden Dimensionen die gleiche Verschiebung:

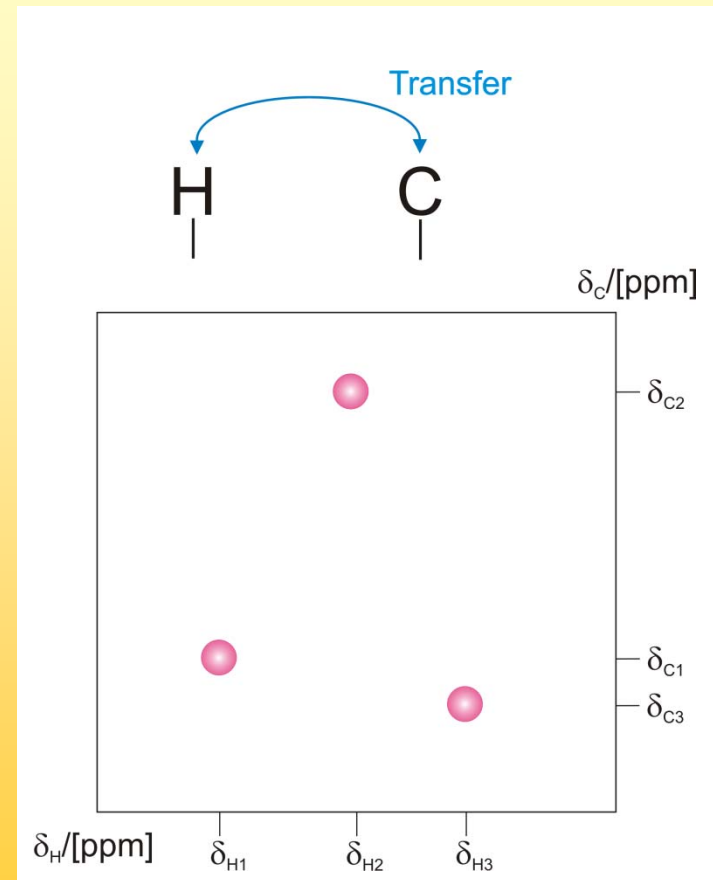
Diagonalsignal



Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

heteronukleare Experimente

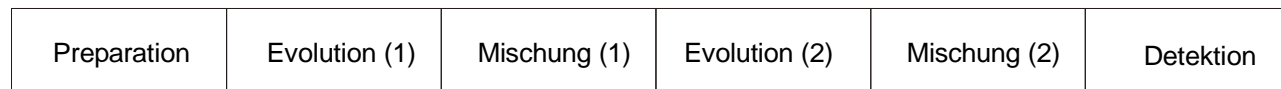
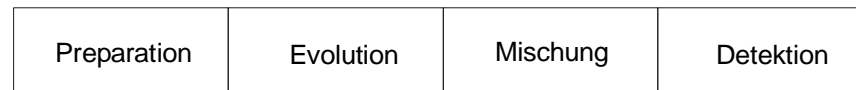
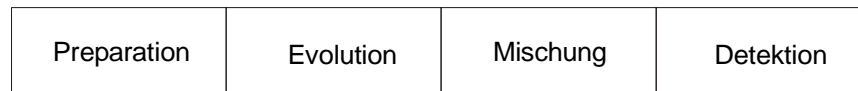
Transfer von Magnetisierung findet zwischen unterschiedlichen Kernsorten statt. Beide Frequenzachsen zeigen die chemischen Verschiebungen unterschiedlicher Kerne. Findet Transfer statt, ergibt sich ein Signal am Schnittpunkt der chemischen Verschiebungen der involvierten Kerne. Findet kein Transfer statt, dann ergibt sich kein Signal.



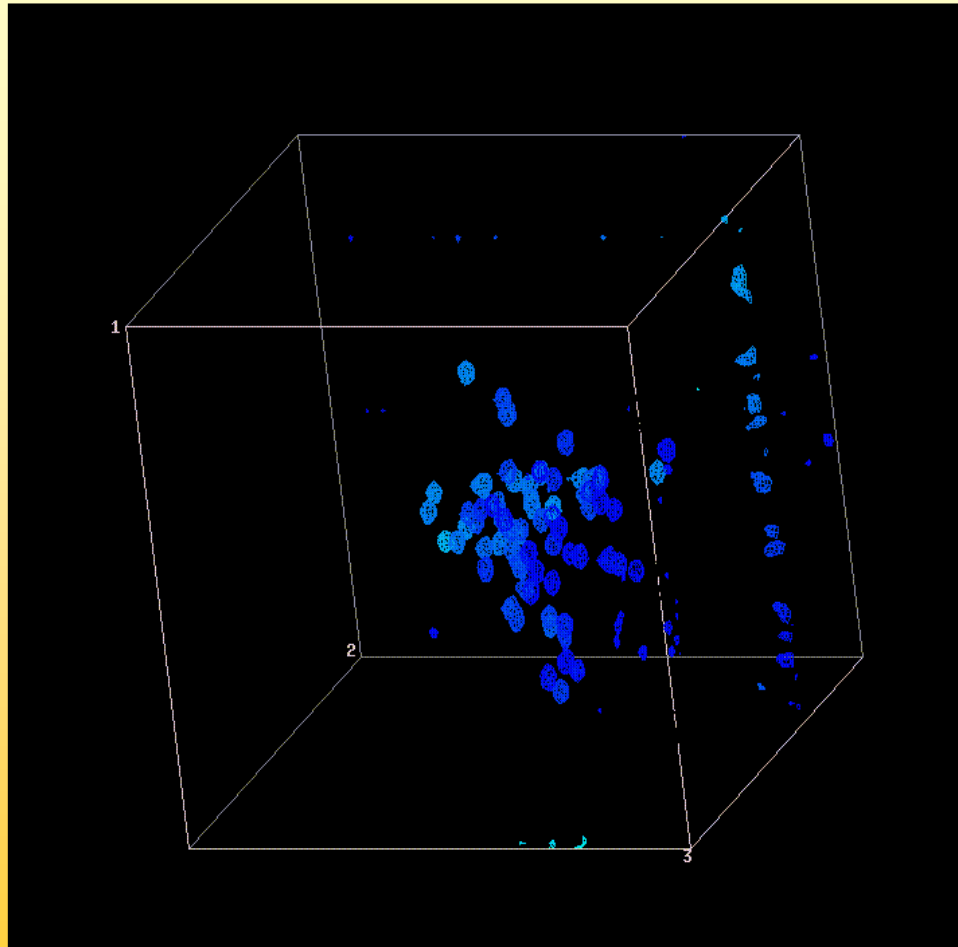
Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

3D-NMR

Ein dreidimensionales Experiment entsteht formal durch Kombination von zwei zweidimensionalen Experimenten, solche Experimente sind vor allem bei Proteinen wichtig.

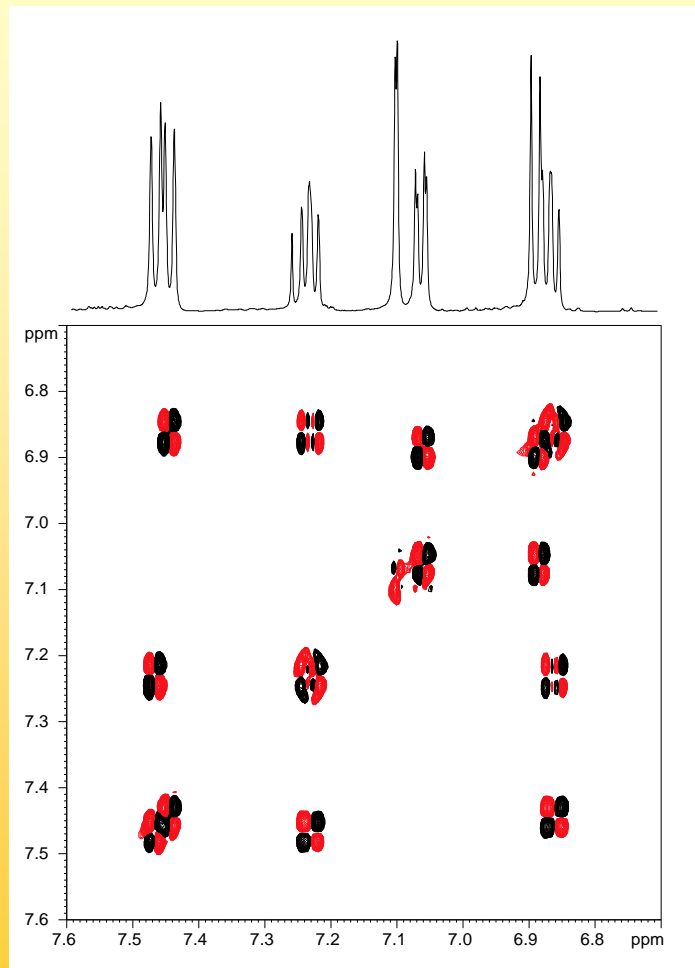


Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

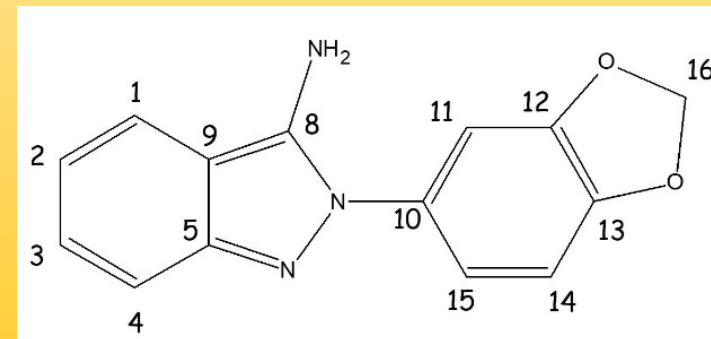


Das Spektrum ist dann keine Fläche mit Signalen mehr sondern ein Würfel, mit drei Achsen mit chemischer Verschiebung. Intensität zeigt sich als „vierte Dimension“

Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie



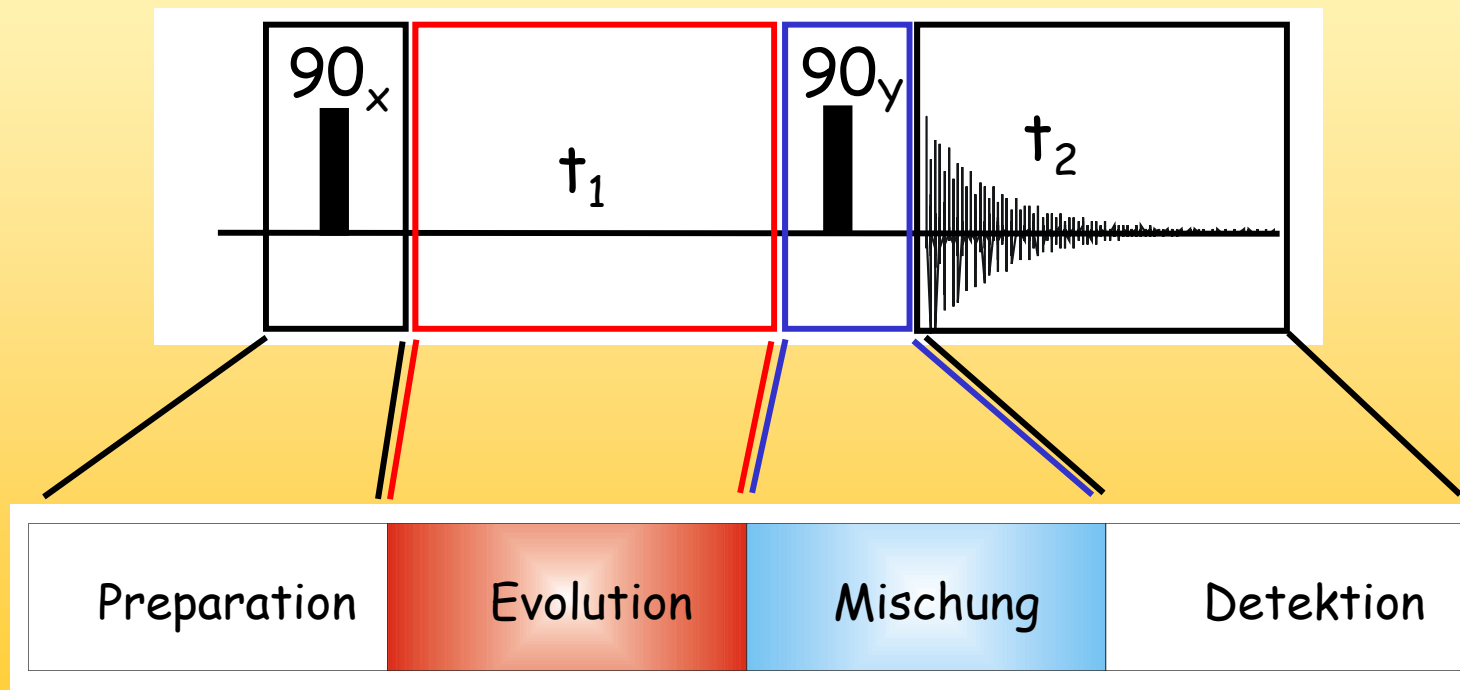
Mit einem Satz homo- und heteronuklearer 2D-Experimente sollte eine Zuordnung (fast) aller Resonanzen aller Kernsorten von kleinen Molekülen möglich sein, oft braucht man nur ein (DQF-)COSY, ein ^{13}C -HMQC und ein ^{13}C -HMBC, evt. ein ^{15}N -HMBC und manchmal ein ADEQUATE.



Das COSY-Experiment

COSY

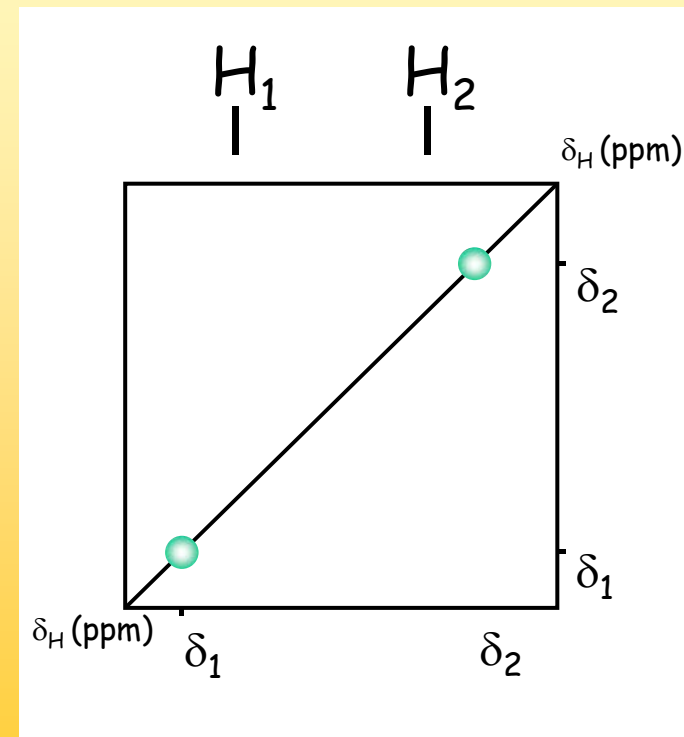
Die einfachste denkbare zweidimensionale Sequenz besteht aus zwei Pulsen, das ist das homonukleare COSY:



COSY

Wenn wir nur die Evolution betrachten haben wir aber auf beiden Achsen die gleiche Information.

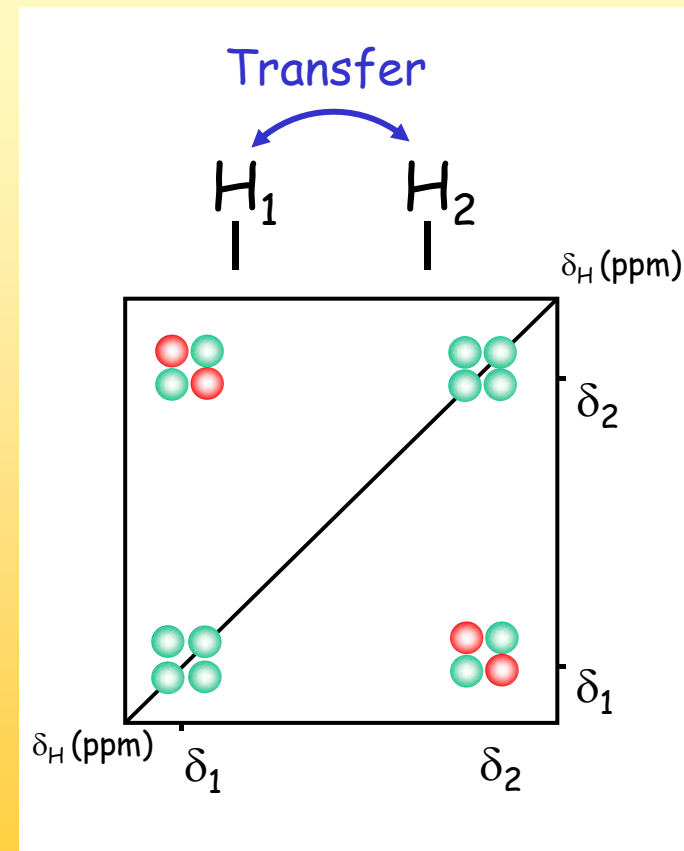
Wir haben mit der Evolutionszeit eine zweite Dimension erzeugt aber das 2D Spektrum hat nur eine Diagonale.



COSY

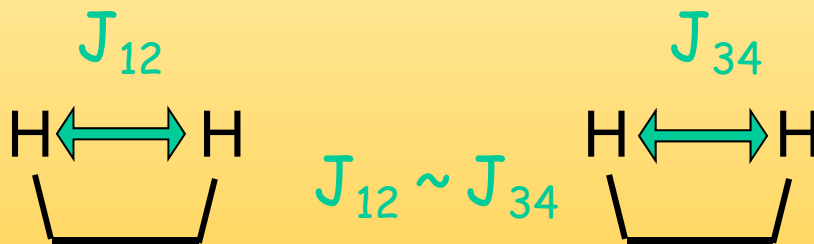
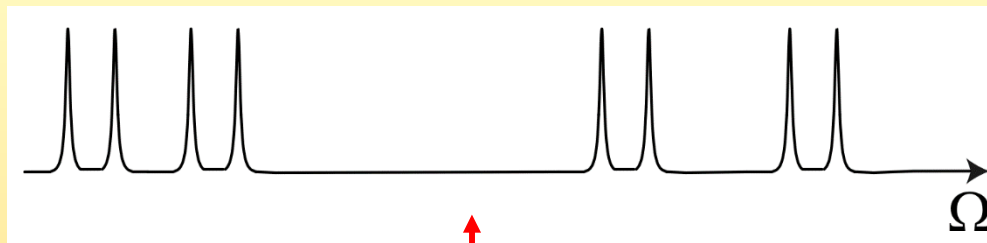
Wenn wir in der Mischzeit aber Transfer haben dann ist etwas neues entstanden:

Es gibt Signale, die in den beiden Dimensionen mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen „markiert“ worden sind:
die **Kreuzsignale**.

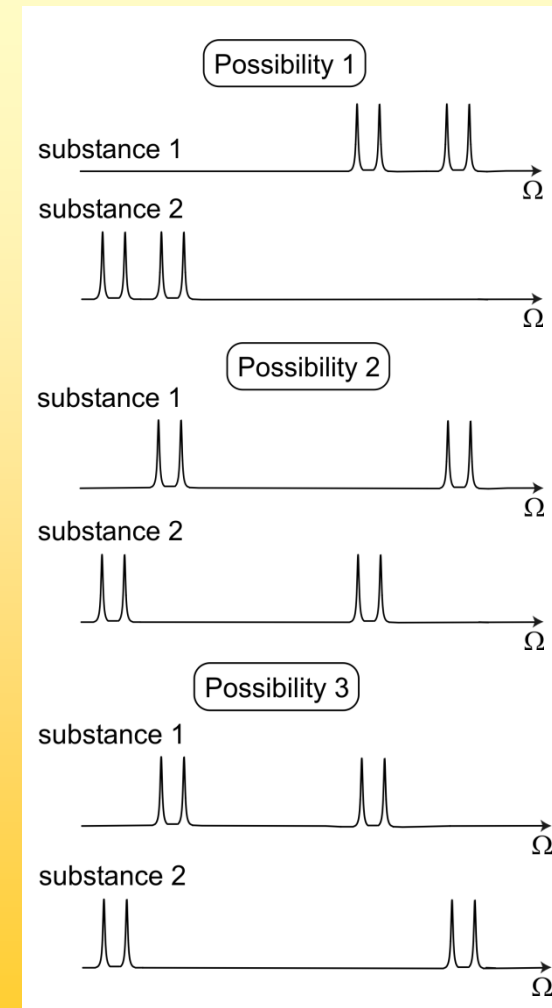


COSY

Ein simuliertes Anwendungsbeispiel:

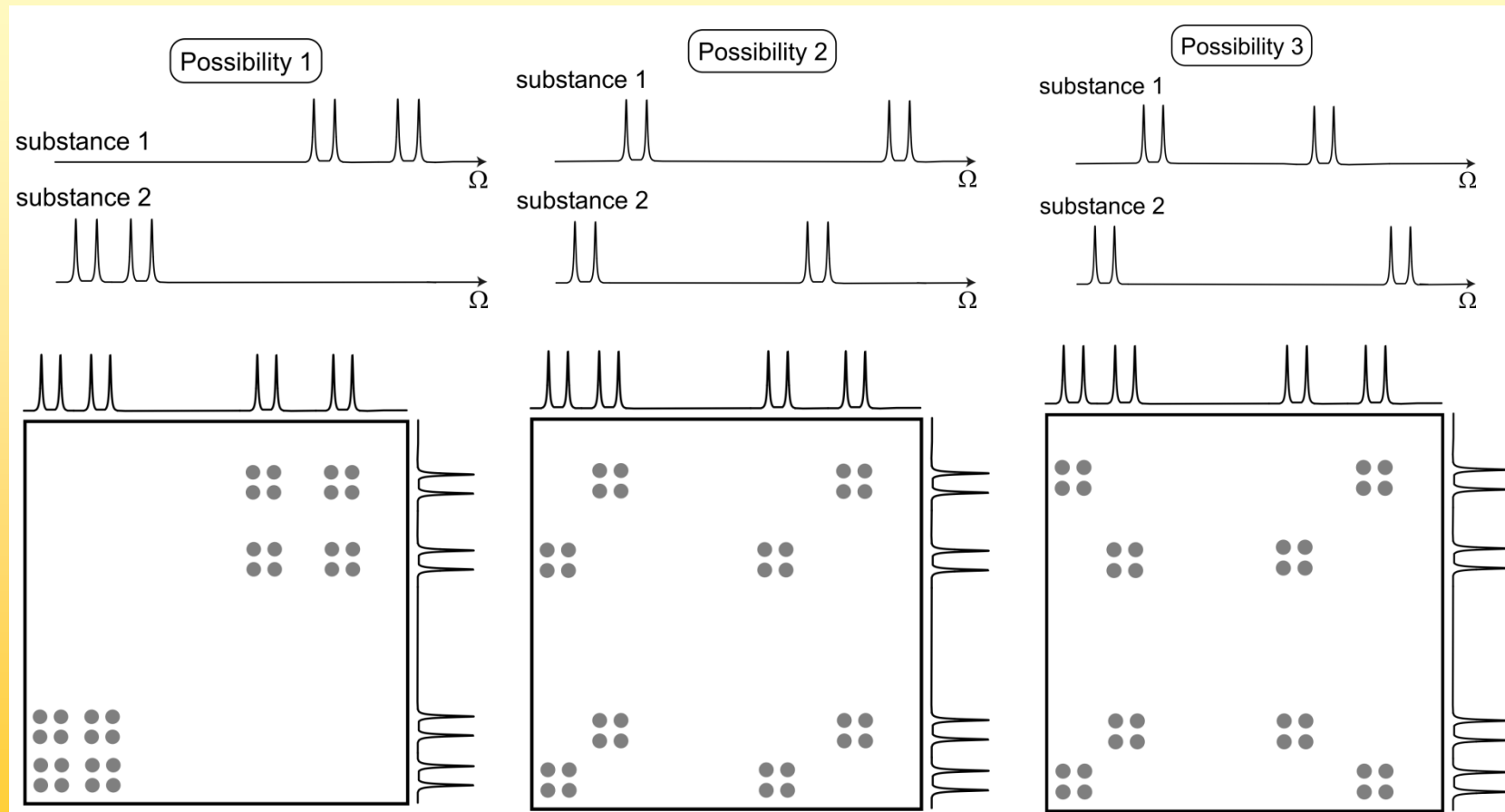


Eine Zuordnung ist im 1D nicht möglich...



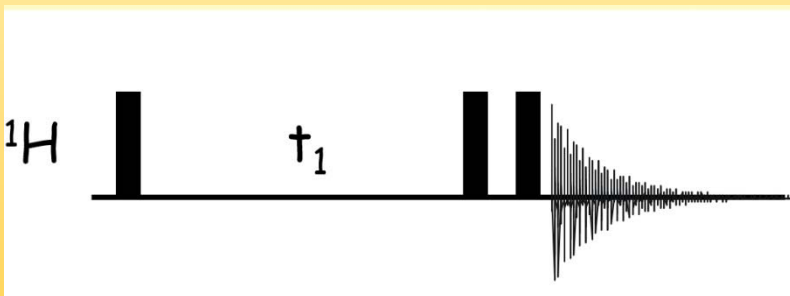
COSY

....aber im 2D ganz leicht.



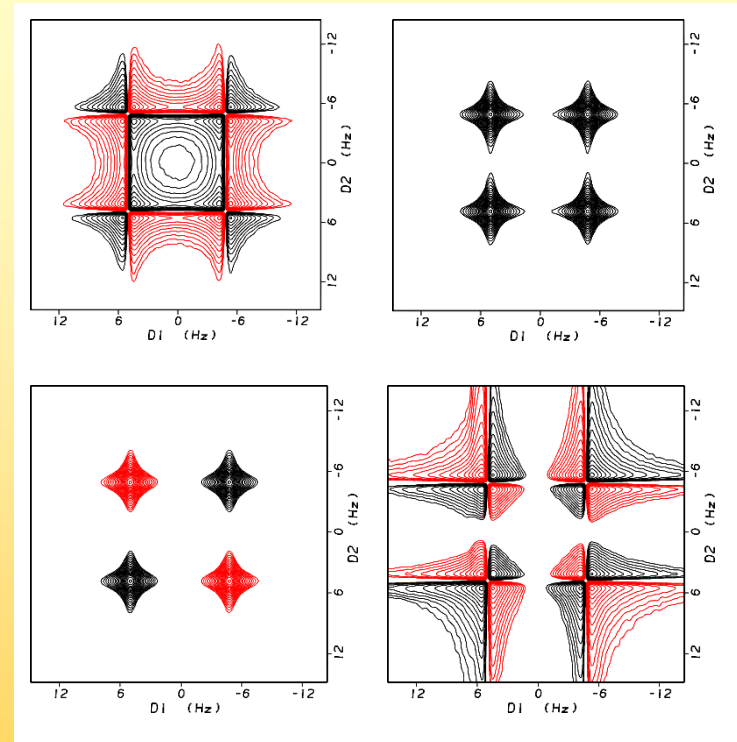
COSY

Beim einfachen COSY tritt ein Problem mit der Signalform auf, das man nur unter Verlust von Auflösung korrigieren kann, deswegen weicht man auf ein Experiment mit „Doppelquantenfilter“ aus, das DQF-COSY



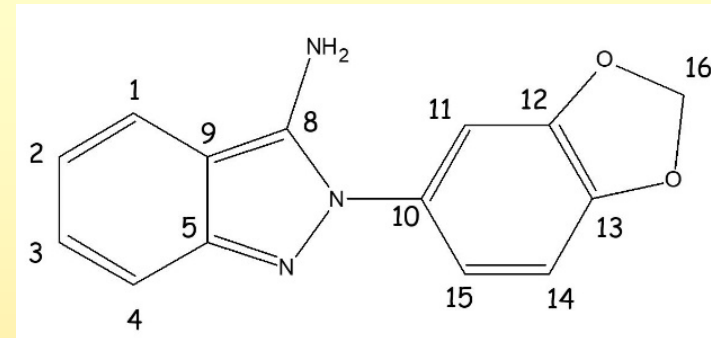
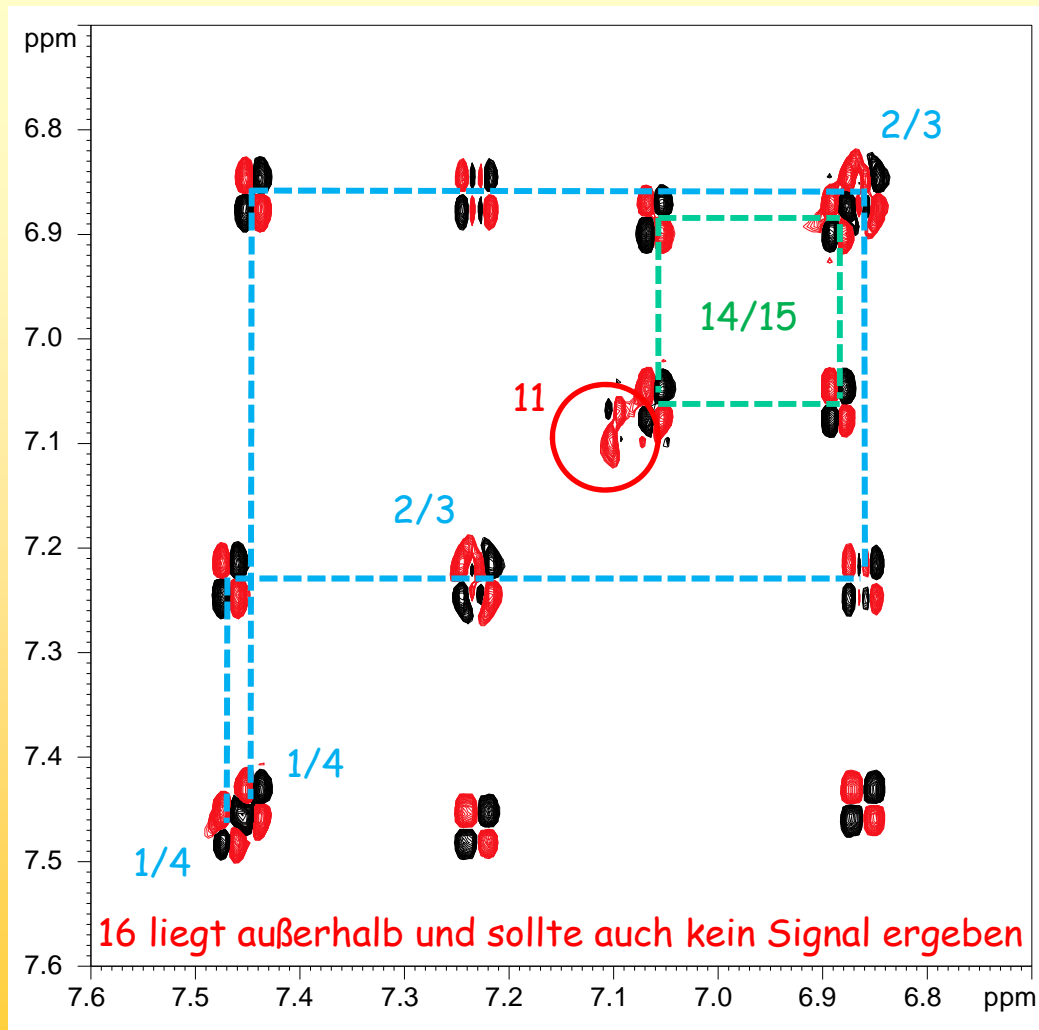
Kreuzsignal

Diagonalsignal



Sowohl Kreuz- als auch Diagonalsignale sehen nun gut aus, aber Signale ohne Kopplung sind verschwunden.

COSY



Im DQF-COSY kann man erkennen welche Kerne miteinander koppeln und damit nebeneinander liegen. Genau zuordnen geht aber nicht, es bleiben einige Mehrdeutigkeiten.

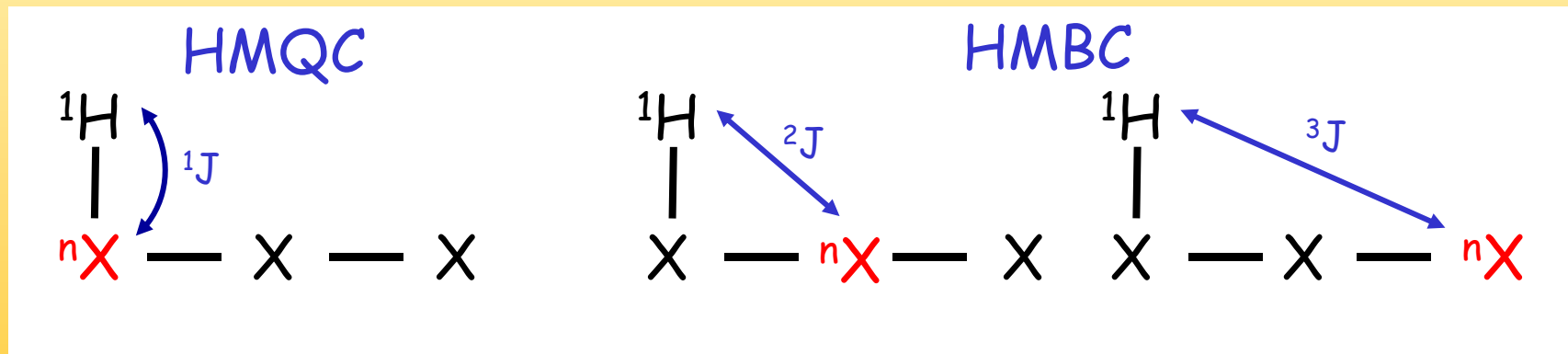
1/4 : je ein Kopplungspartner

2/3 : je zwei Kopplungspartner

Das HMQC/HMBC-Experiment

HMQC/HMBC

Das DQF-COSY ist ein homonukleares Experiment, man kann aber auch in natürlicher Häufigkeit heteronuklearen Experimente machen, entweder basierend auf der direkten ^1H -X-Kopplung (HMQC) oder der Weitbereichskopplungen (HMBC).



Da 2J und 3J Kopplungen ähnlich groß sind ist das Auftreten eines Signals im HMBC mehrdeutig

HMQC/HMBC

Ob ein Transfer stattfindet hängt von der Größe der Kopplungskonstanten ab und kann auch durch die Pulssequenz beeinflusst werden.

Mit Kopplungen < 1 Hz ist kein Transfer möglich.
Kopplungen über eine Bindung sind größer als über mehrere Bindungen.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

HMQC/HMBC

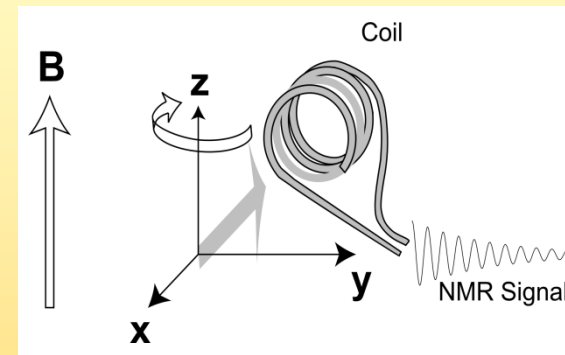
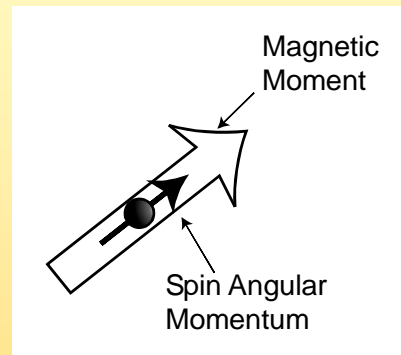
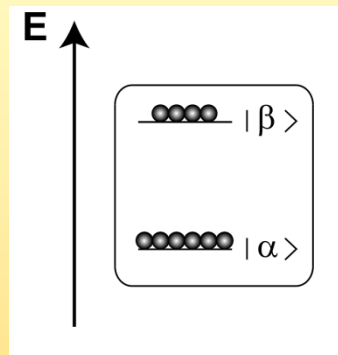
Man kann sich zwei Varianten von heteronuklearen zweidimensionalen Experimenten überlegen, je nachdem welchen Kern man detektiert und welchen man in der indirekten Dimension hält.

Das hat Einfluss auf die Auflösung, die erreichbar ist, und auf die Empfindlichkeit der Messung.

In der indirekten Dimension erfordert doppelte Auflösung doppelte Zeit, in der direkten Dimension ist das kein Problem.

HMQC/HMBC

Die Empfindlichkeit der Messung hängt von mehreren Faktoren ab:

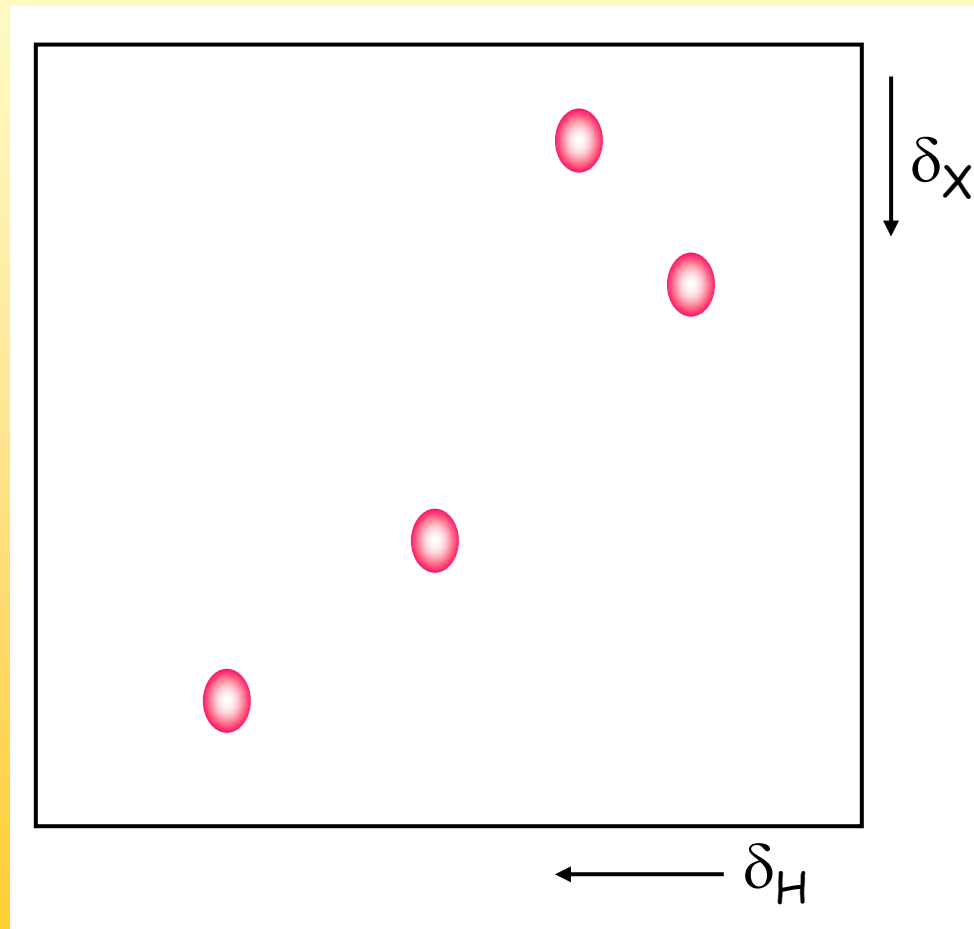


$$S/N \sim (\gamma_p B_0) (\gamma_d) (\sqrt{\gamma_d B_0})$$

$\gamma_H \sim 4 \gamma_C$, die Detektion auf Protonen bringt also einen Faktor 8 !!

HMQC/HMBC

HMQC = Heteronuclear Multiple Quantum Correlation

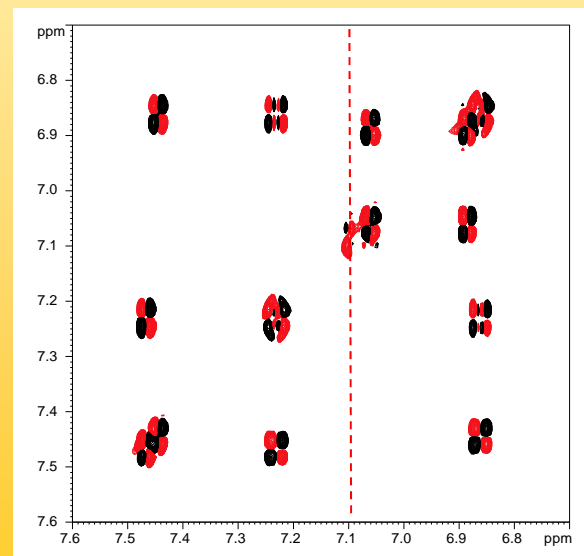
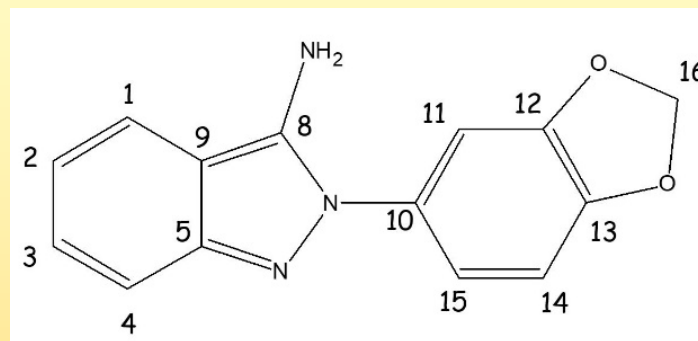
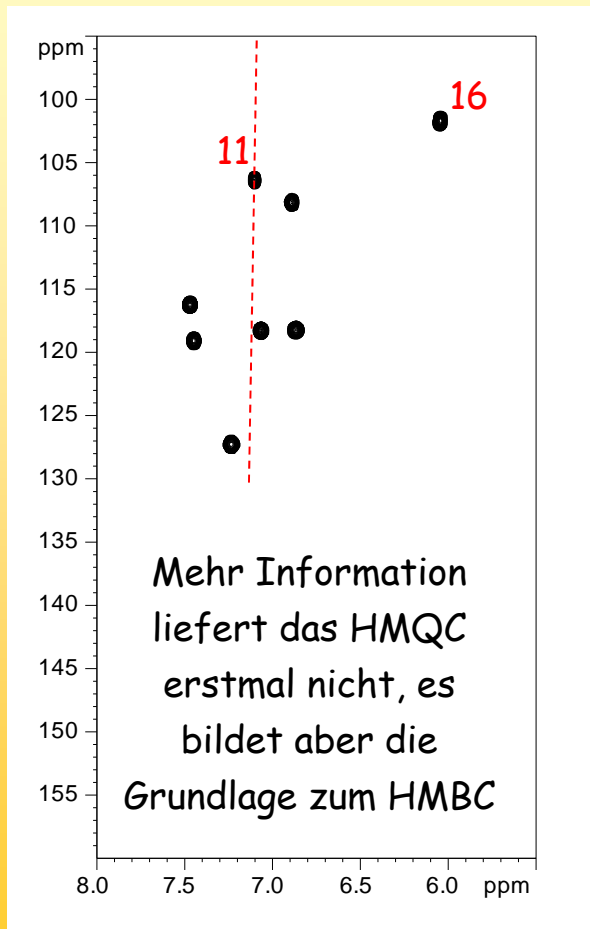


Ein Signal zeigt die direkte Bindung zwischen H und X an.

Die Kopplung zwischen H und X ist nicht zu sehen, während der Evolution und der Acquisition wird „entkoppelt“.

HMQC/HMBC

Im HMQC unseres kleinen Moleküls bekommen wir 8 Korrelationen von Wasserstoffen zu Kohlenstoff im Aromaten-Bereich



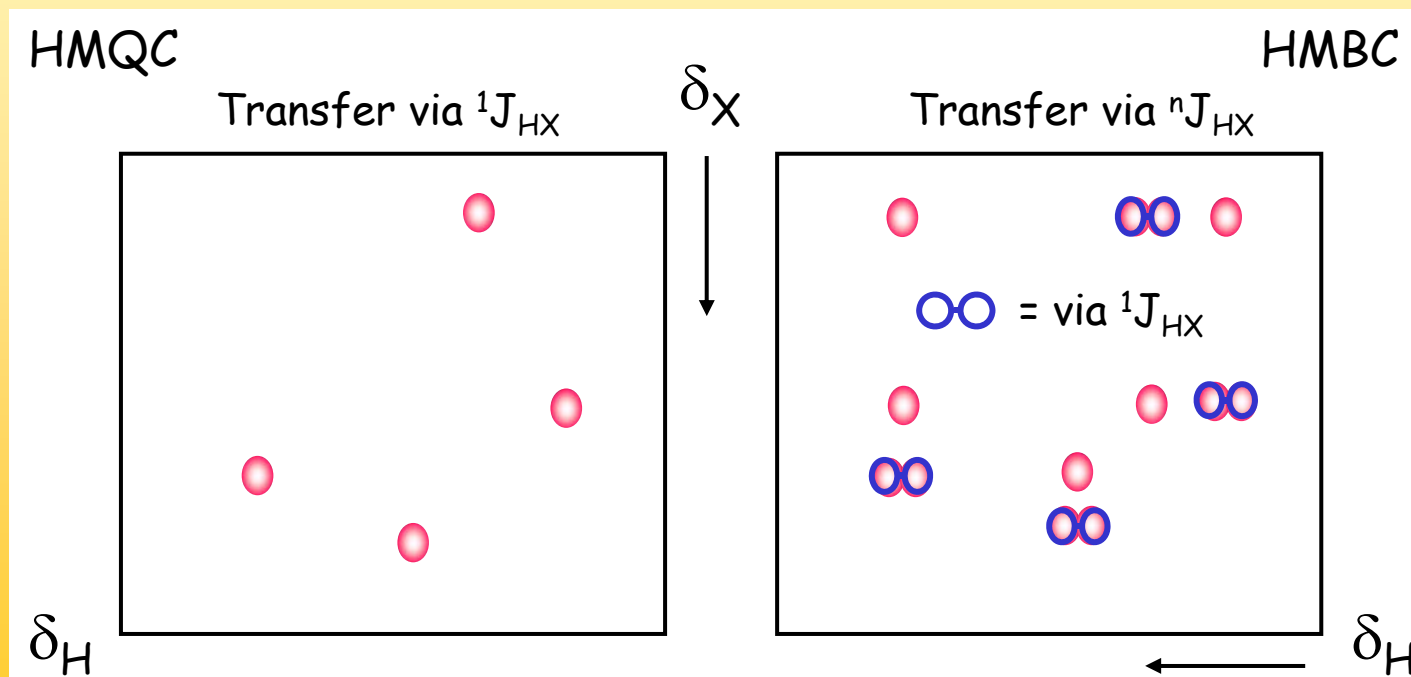
HMQC/HMBC

- Um die Spektren ganz zweifelsfrei zuzuordnen brauchen wir dann das HMBC in dem Signale durch die kleinen, über mehrere Bindungen reichenden Kopplungen erzeugt werden.
- Signale durch direkte Kopplung versucht man zu unterdrücken um das Spektrum zu vereinfachen (das gelingt nicht immer perfekt!).
- Im allgemeinen sind 2J und 3J Kopplungen groß genug um eine Korrelation zu ergeben, in bestimmten Situationen (bei günstiger Struktur) können aber auch Kopplungen über mehrere Bindungen Signal ergeben.
- Dadurch sind die Korrelationen mehrdeutig, in aromatischen Systemen hilft die Erfahrung, dass 2J Kopplungen im allgemeinen kleiner sind als 3J Kopplungen und die Signale dann schwächer.

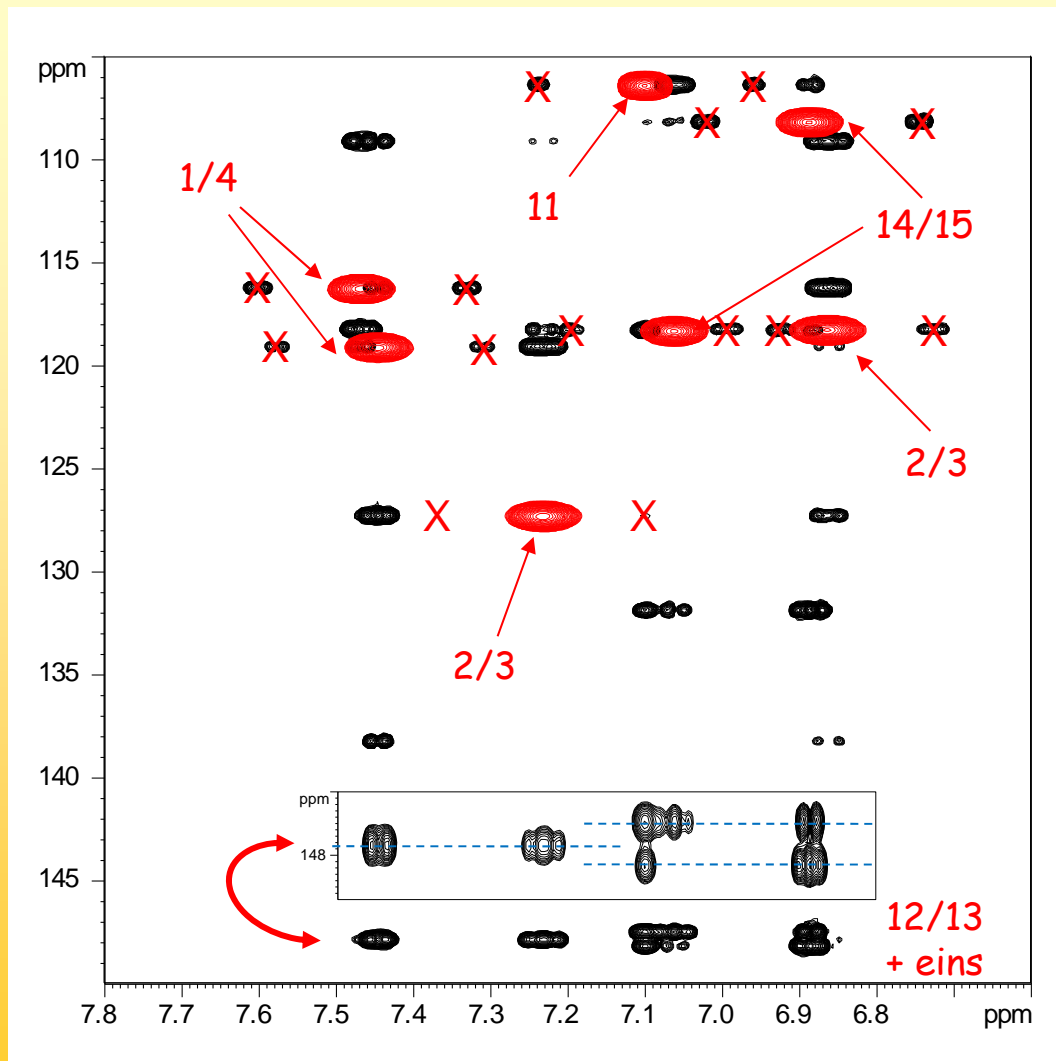
HMQC/HMBC

HMBC = **H**eteronuclear **M**ultiple**B**ond **C**orrelation

Die Unterdrückung von Signalen von den $^1J_{\text{HX}}$ Kopplungen basiert auf der Größe der Kopplung und ist daher nicht perfekt. Es bleiben kleine Doubletts (da im HMBC nicht entkoppelt wird), andere Signale zeigen Weitbereichskopplung an.



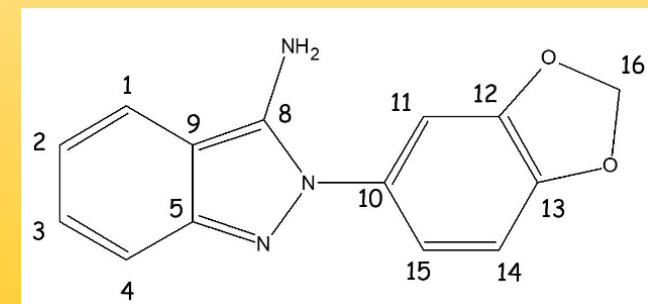
HMQC/HMBC



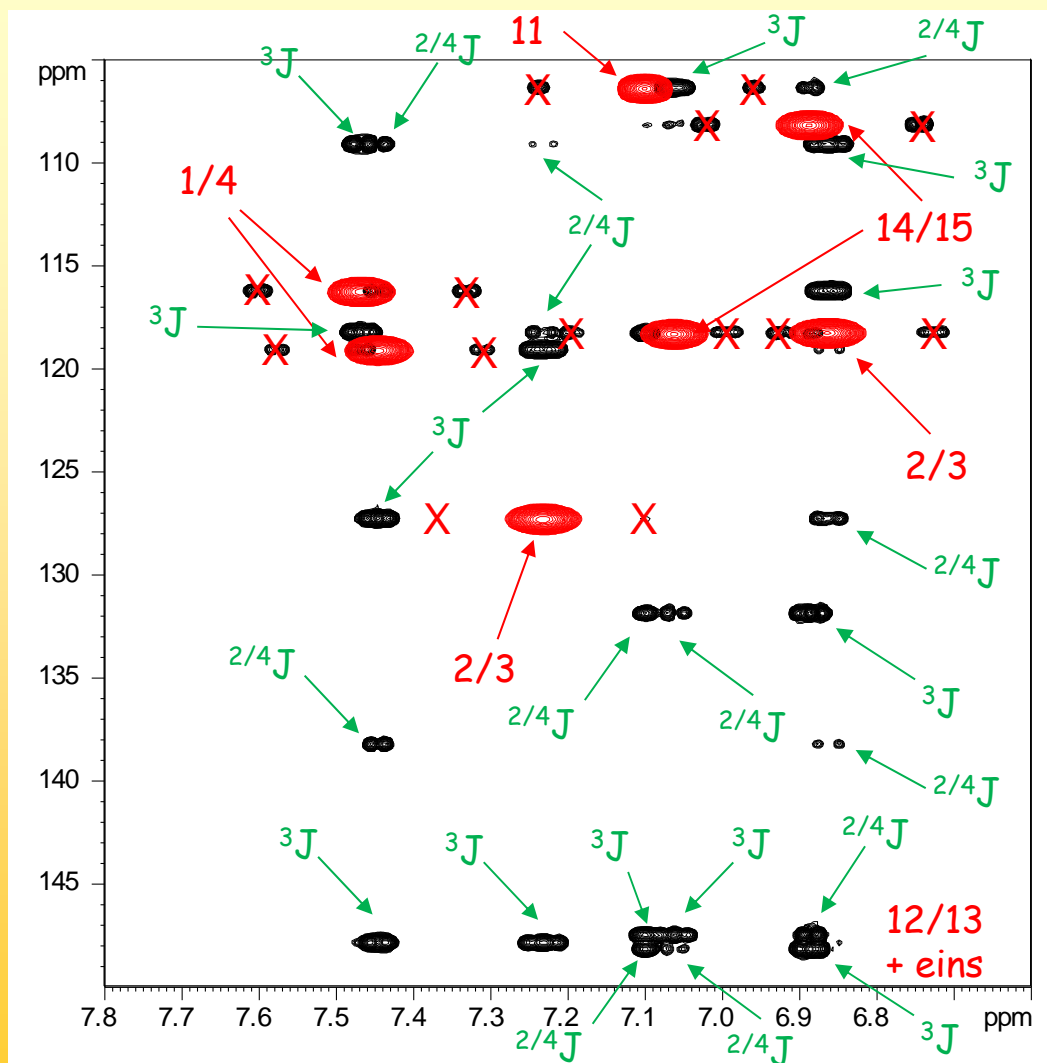
HMQC und HMBC

Zuerst identifizieren wir die 1J -Artefakte (x)

Dann übertragen wir die Info die wir aus dem DQF-COSY und dem HMBC bisher haben



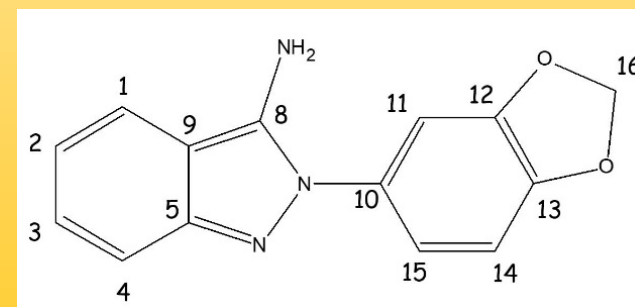
HMQC/HMBC



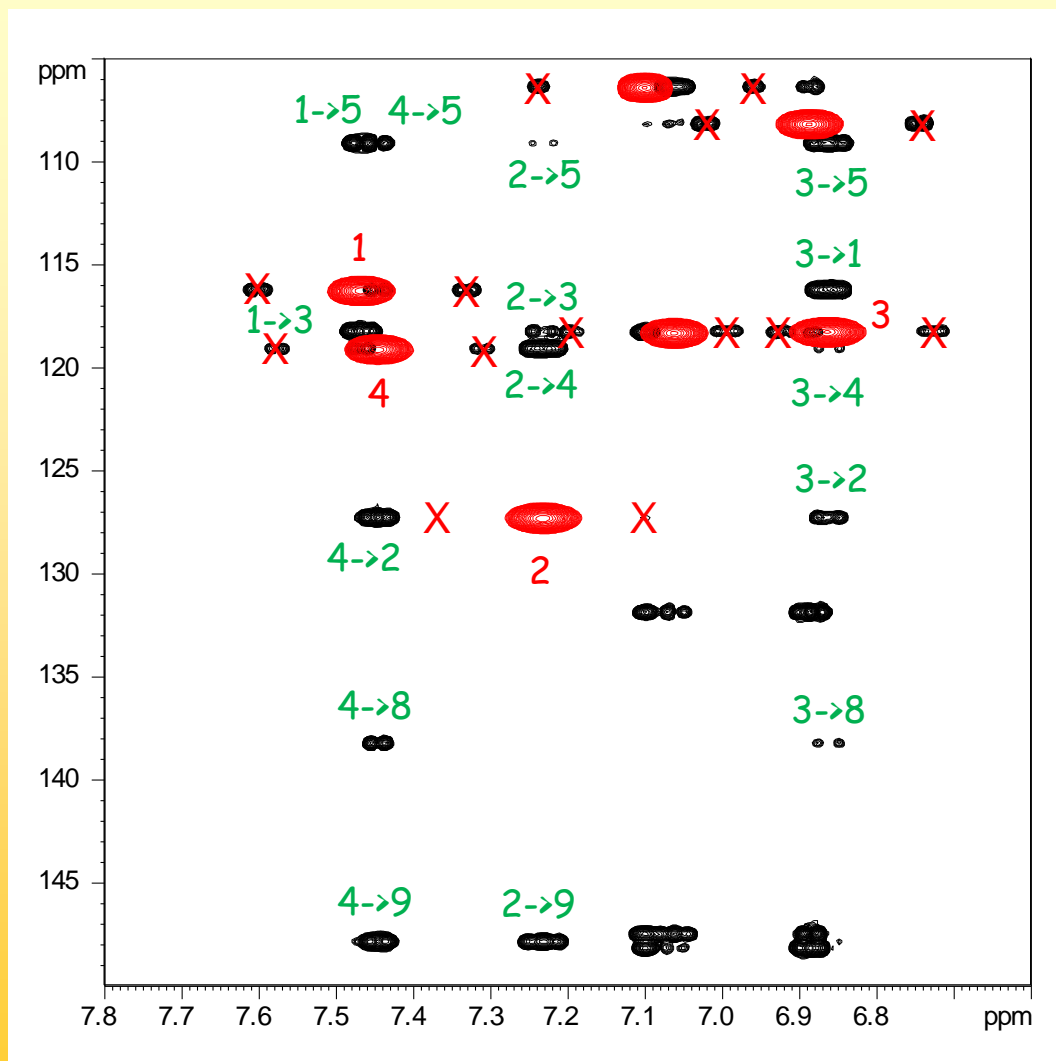
HMQC und HMBC

Zuerst identifizieren wir die 1J -Artefakte (x)

Dann übertragen wir die Info die wir aus dem DQF-COSY und dem HMBC bisher haben

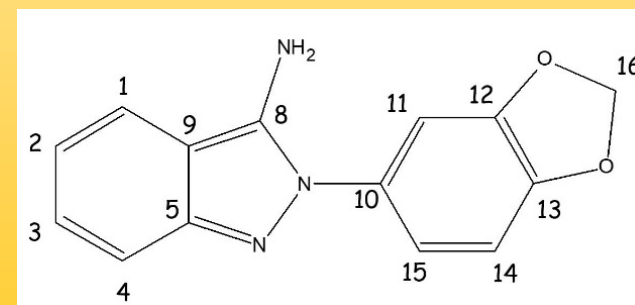


HMQC/HMBC

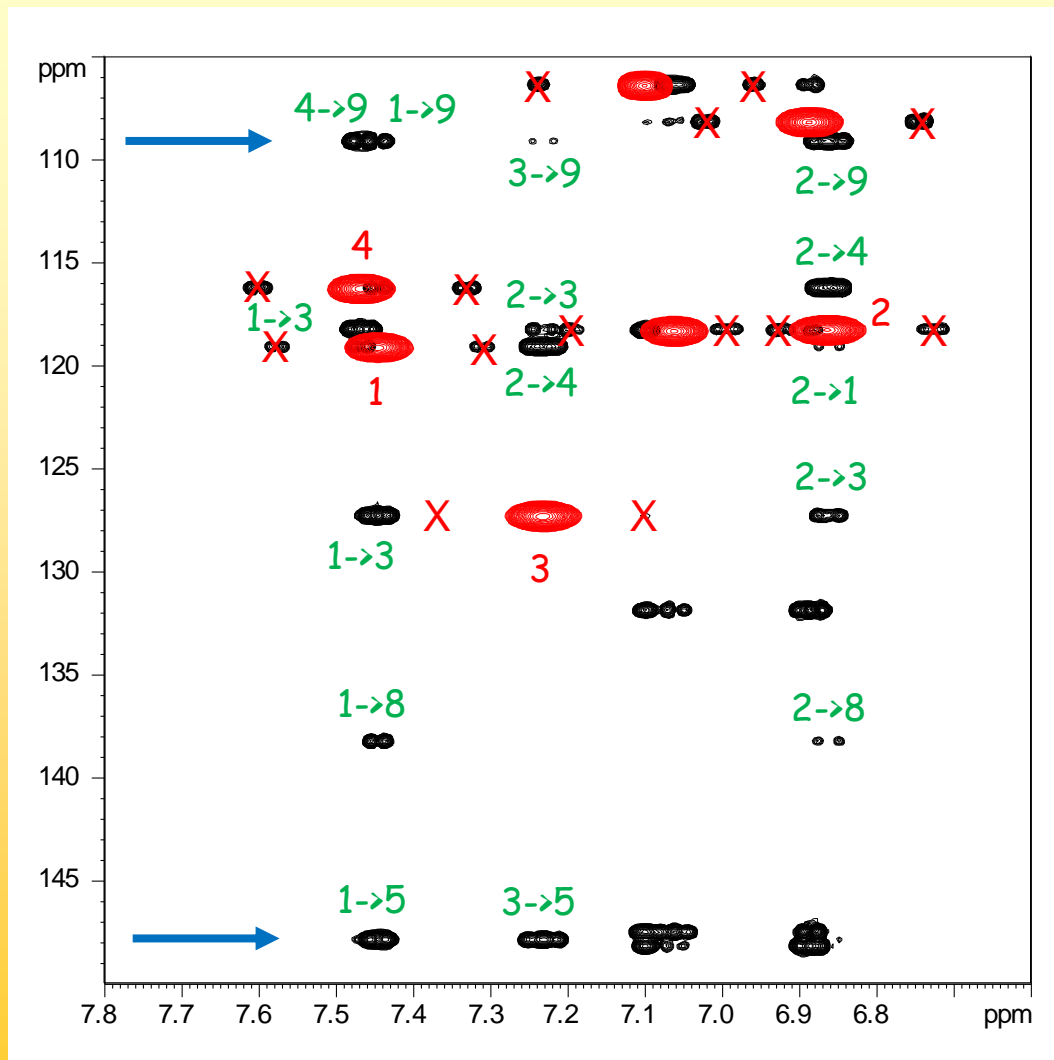


HMQC und HMBC

Um die Signale von
Position 1 bis 4
zuzuordnen gibt es zwei
Möglichkeiten, die man
beide durchspielen muss.
Hier die erste

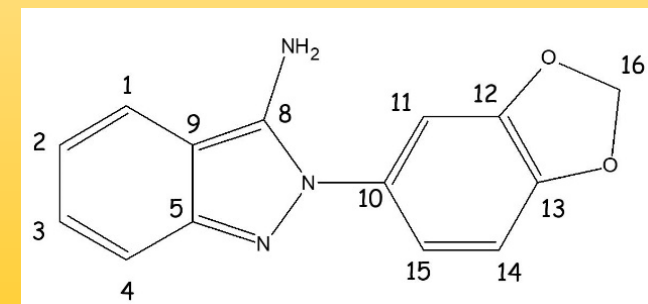


HMQC/HMBC

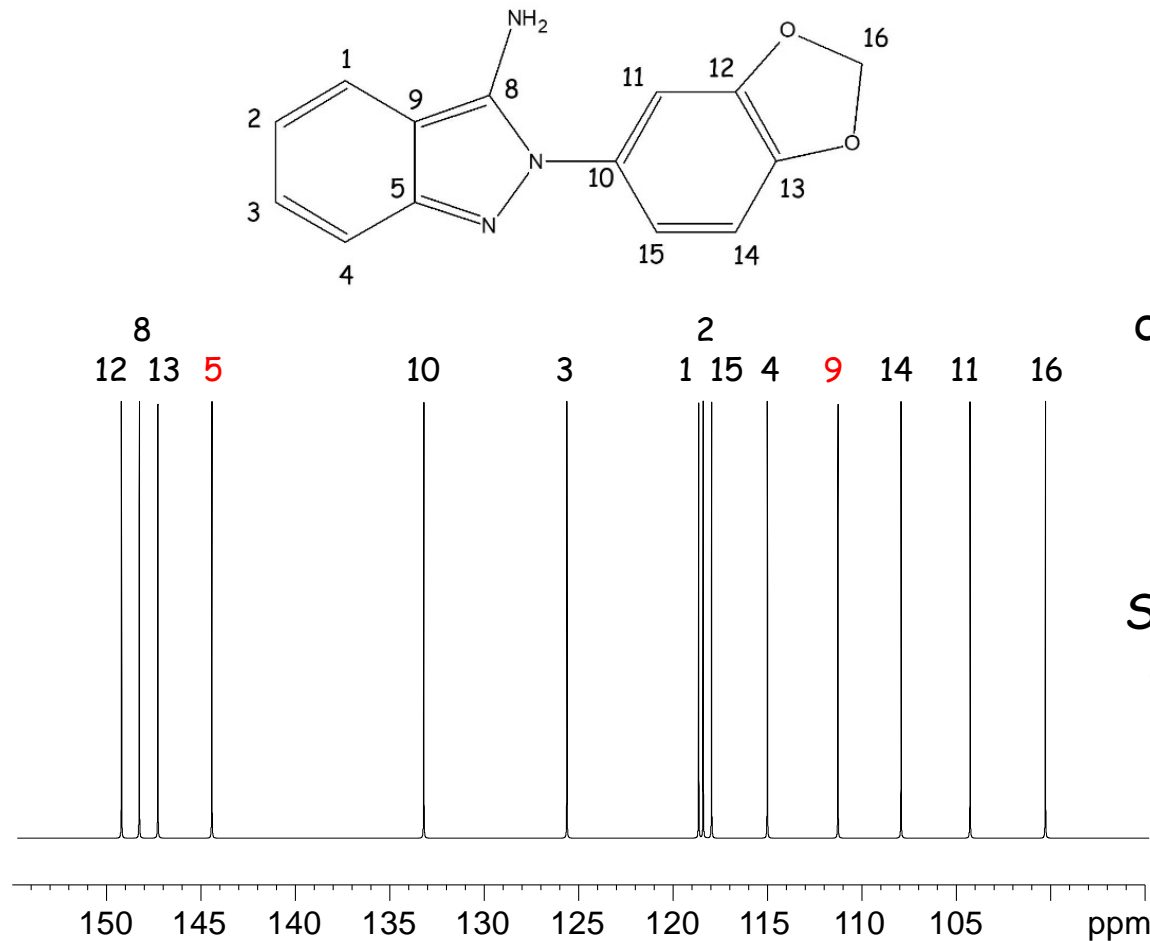


HMQC und HMBC

Hier die zweite, die Reihenfolge von 1 bis 4 ist einfach umgekehrt, weiter passen alle Signale, aber die chemischen Verschiebungen von 5 und 9 sind vertauscht



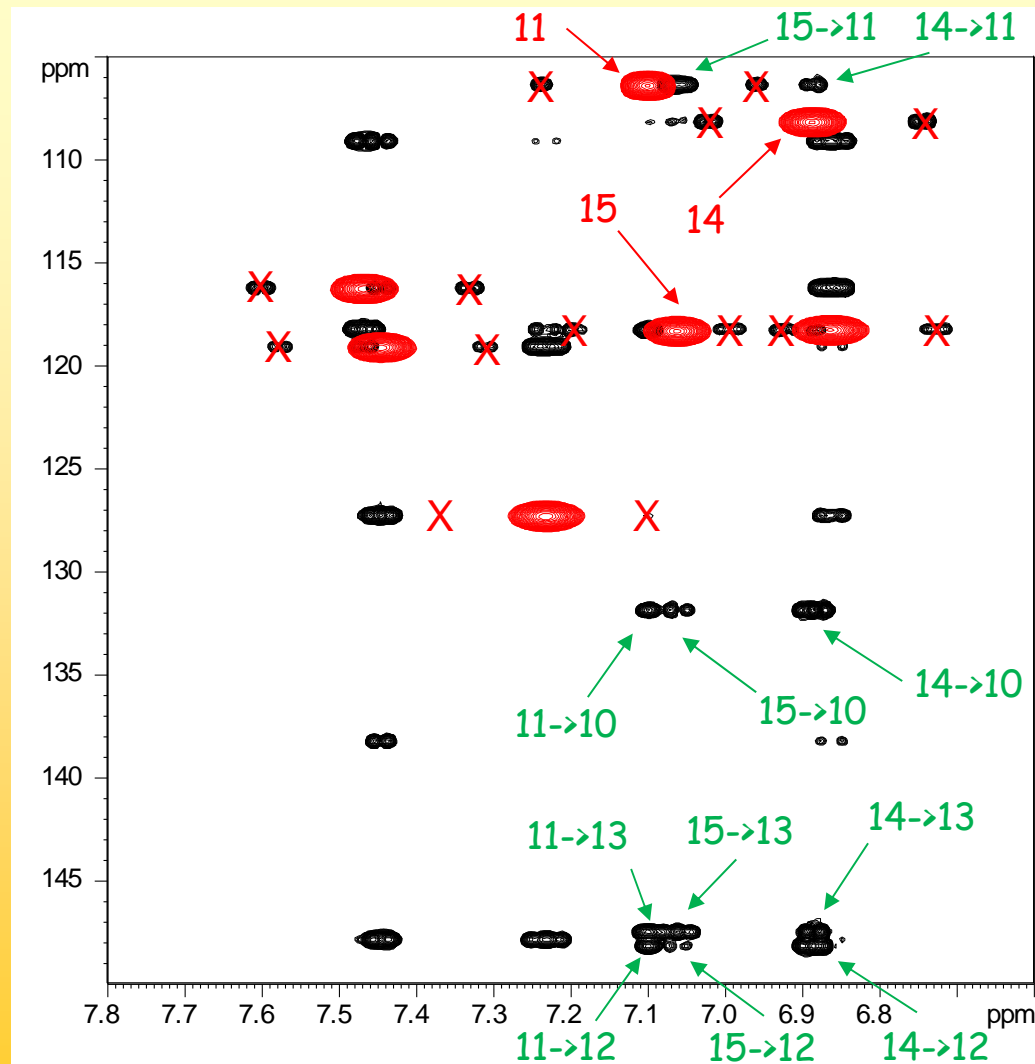
HMQC/HMBC



Um zu entscheiden
nutzen wir die
chemische
Verschiebung aus
dem vorhergesagten
 ^{13}C -Spektrum.

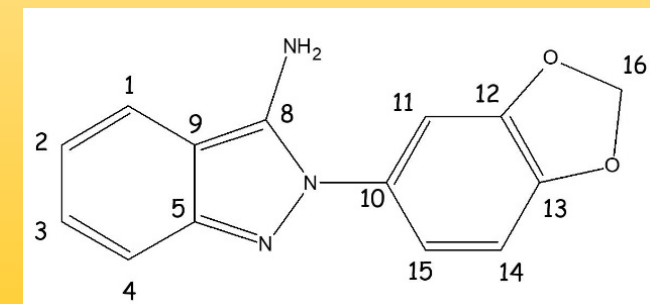
Es passt nicht zu
100% zu unserem
Spektrum aber 5 und
9 lassen sich leicht
unterscheiden

HMQC/HMBC



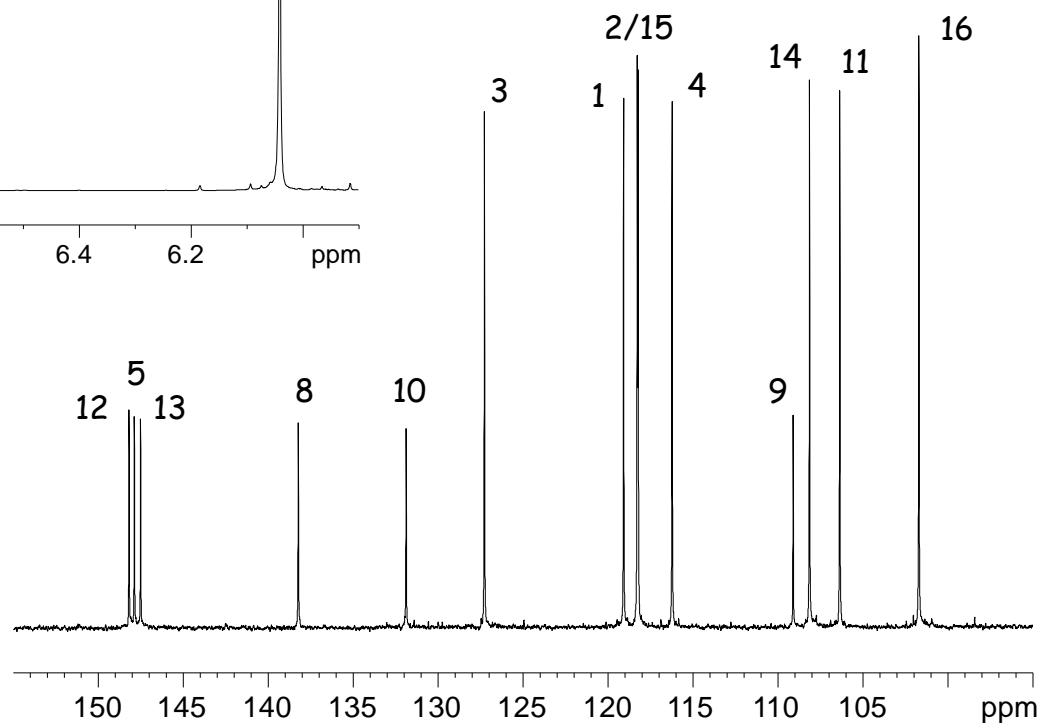
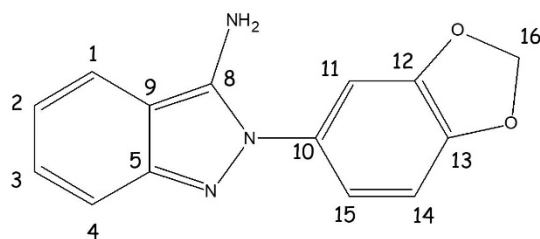
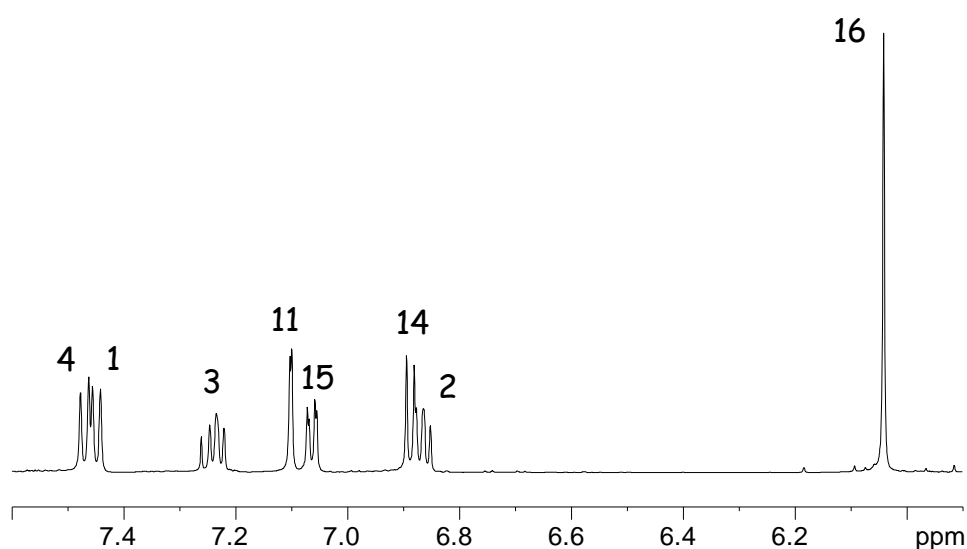
HMQC und HMBC

Es fehlen aber noch die Kohlenstoffe 12 -15, Die lassen sich mit den gleichen Argumenten ebenfalls zuordnen.



HMQC/HMBC

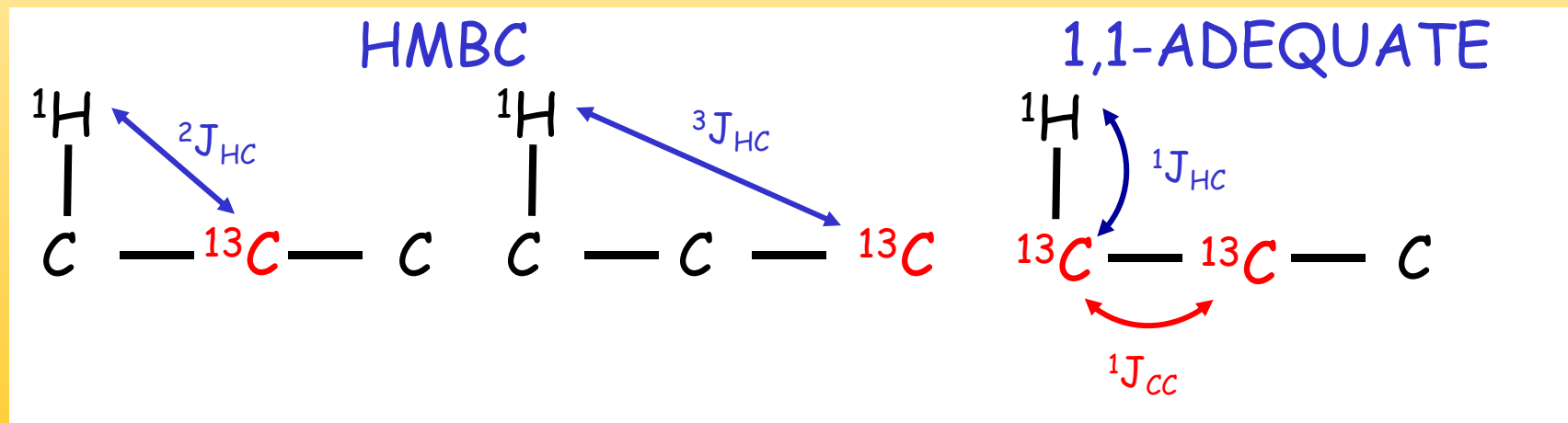
Damit haben wir ^1H und ^{13}C
sicher zugeordnet, die
Vorhersage hat nicht genau
gestimmt aber geholfen



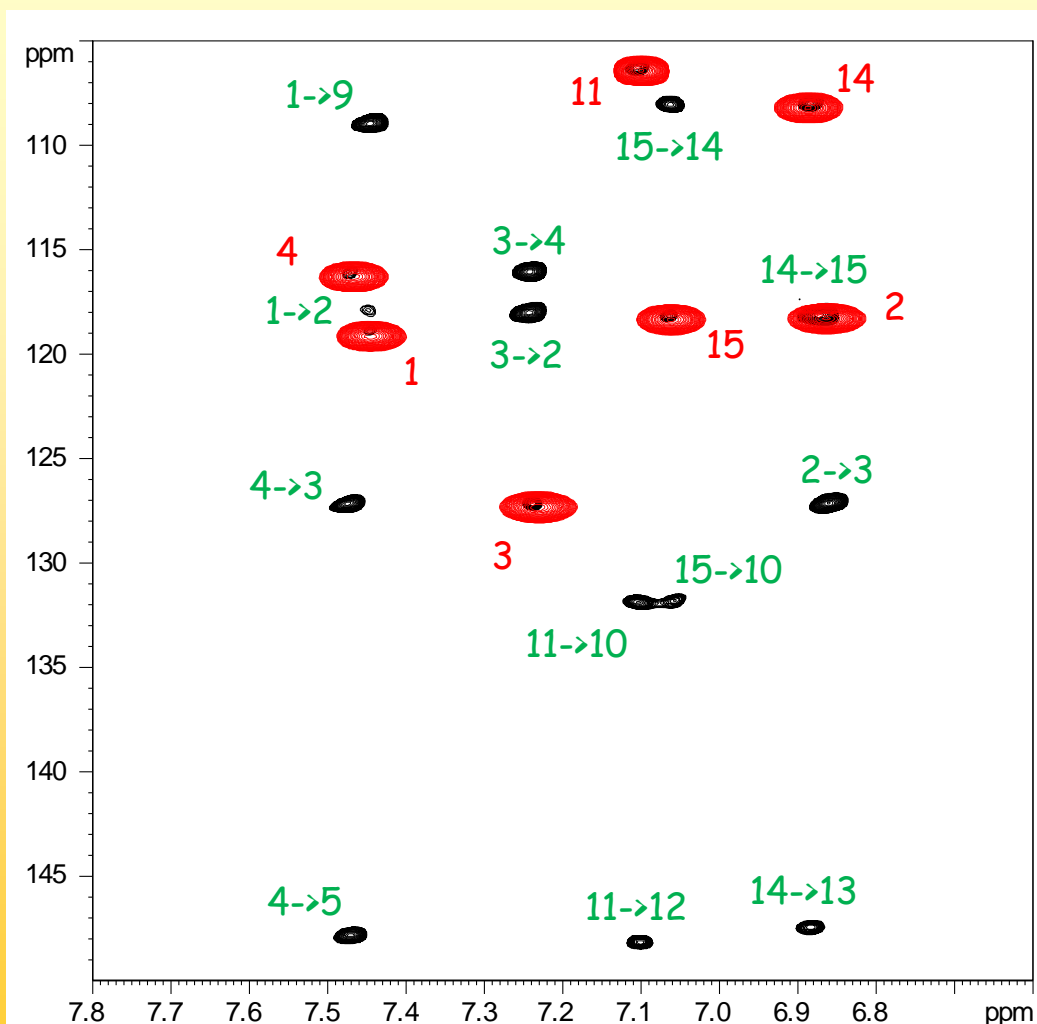
Das ADEQUATE-Experiment

ADEQUATE

Die Mehrdeutigkeit im HMBC kann - vor allem bei der Strukturaufklärung unbekannter Substanzen - problematisch sein. Um eindeutige Information zu bekommen kann man das ADEQUATE-Experiment verwenden. Es beruht auf ^{13}C - ^{13}C -Kopplungen, die bei einer natürlichen Häufigkeit von 1% nur für 0,01% der Moleküle auftreten. Das Experiment ist daher besonders unempfindlich und man benötigt ausreichende Substanzmengen.

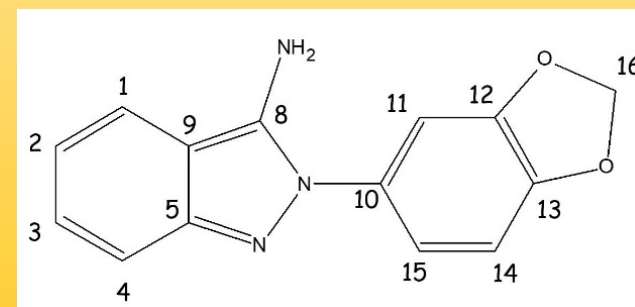


ADEQUATE



HMQC und ADEQUATE

Da hier nur die Nachbarn als Signale in Erscheinung treten können, ist die Information ganz eindeutig. Fehlende Signale sind nicht so schlimm wie mehrdeutige !

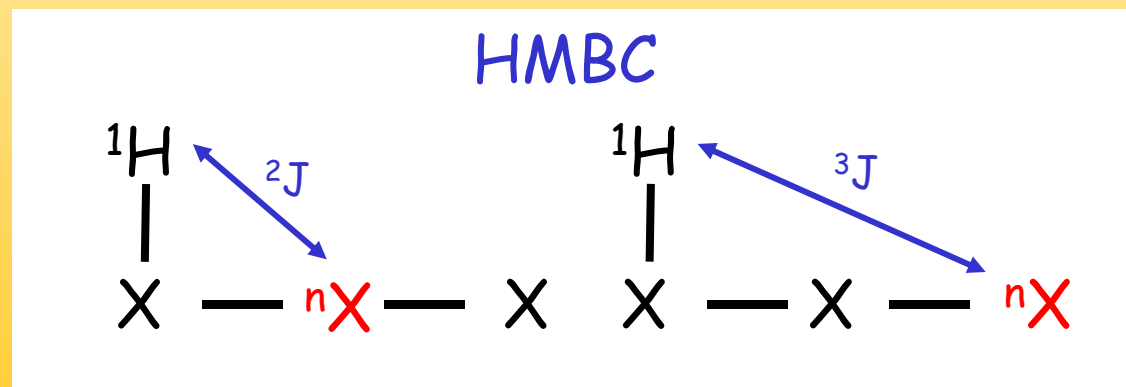


Das HMBC-Experiment (2)

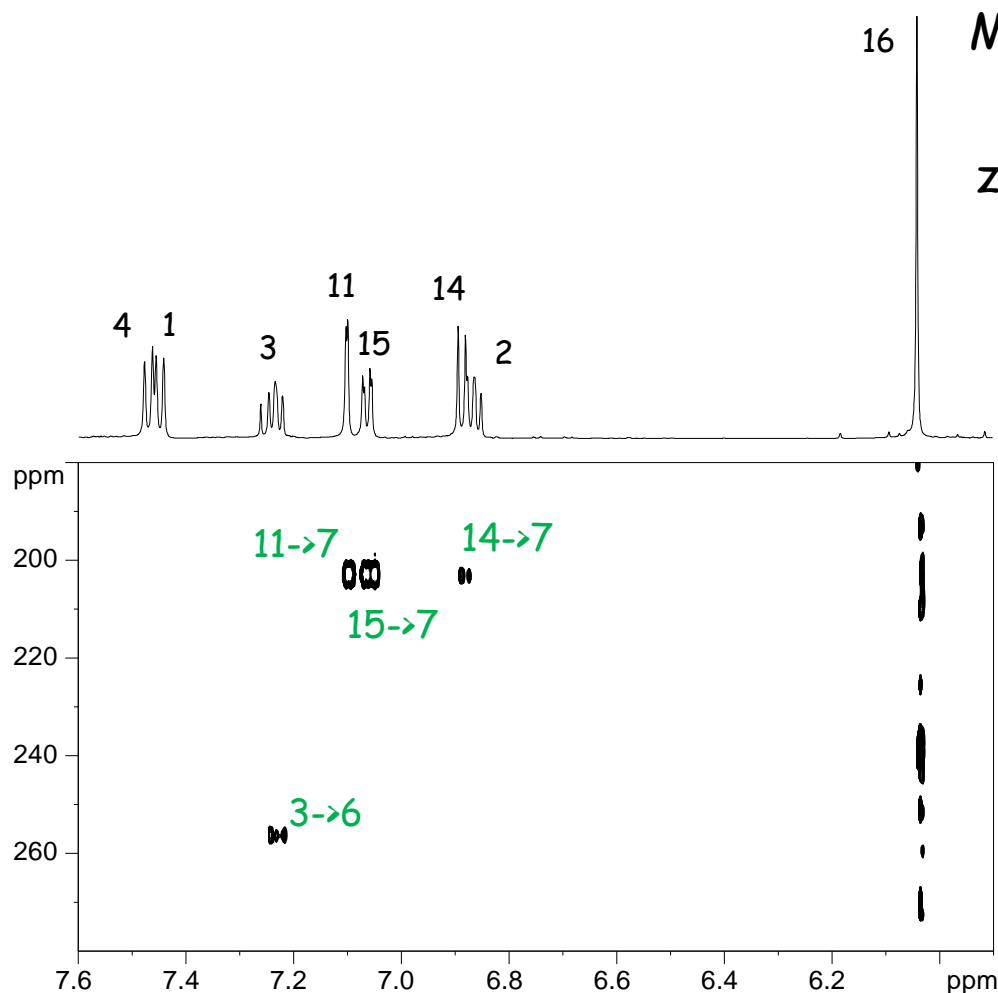
HMBC (2)

Bislang haben wir als X immer ^{13}C im Blick gehabt, aber es geht natürlich auch jeder andere Kern, solange eine nicht verschwindende Kopplung zu einem ^1H vorhanden ist, ^{15}N und ^{31}P sind gute Beispiele.

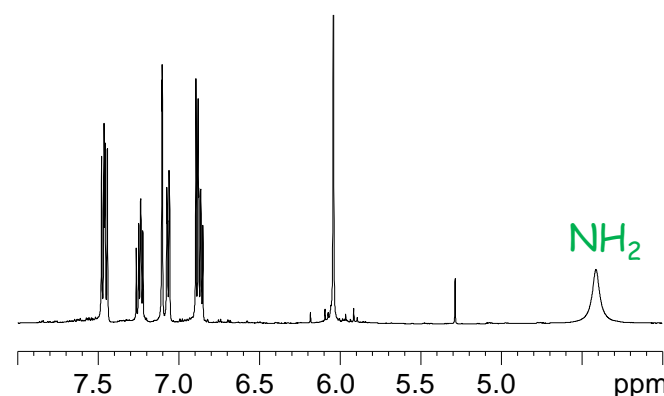
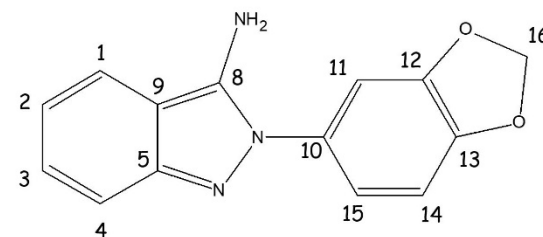
Da ^{31}P ein „Reinelement“ ist, ist das sogar sehr empfindlich, ^{15}N ist aber auch möglich.



HMBC (2)



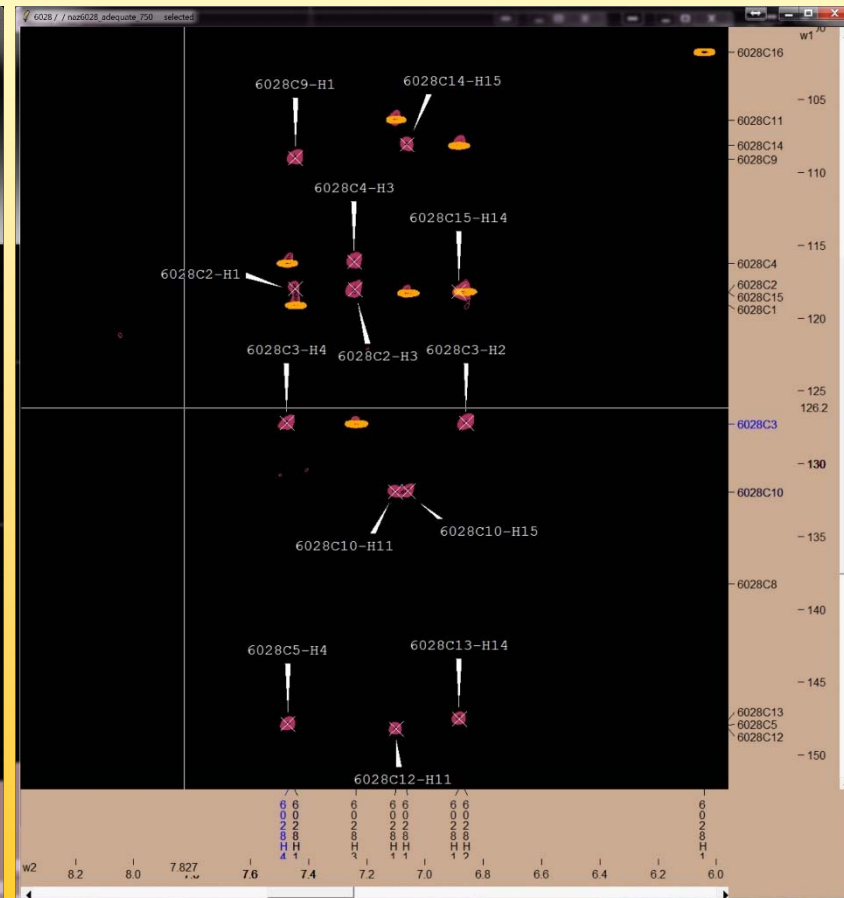
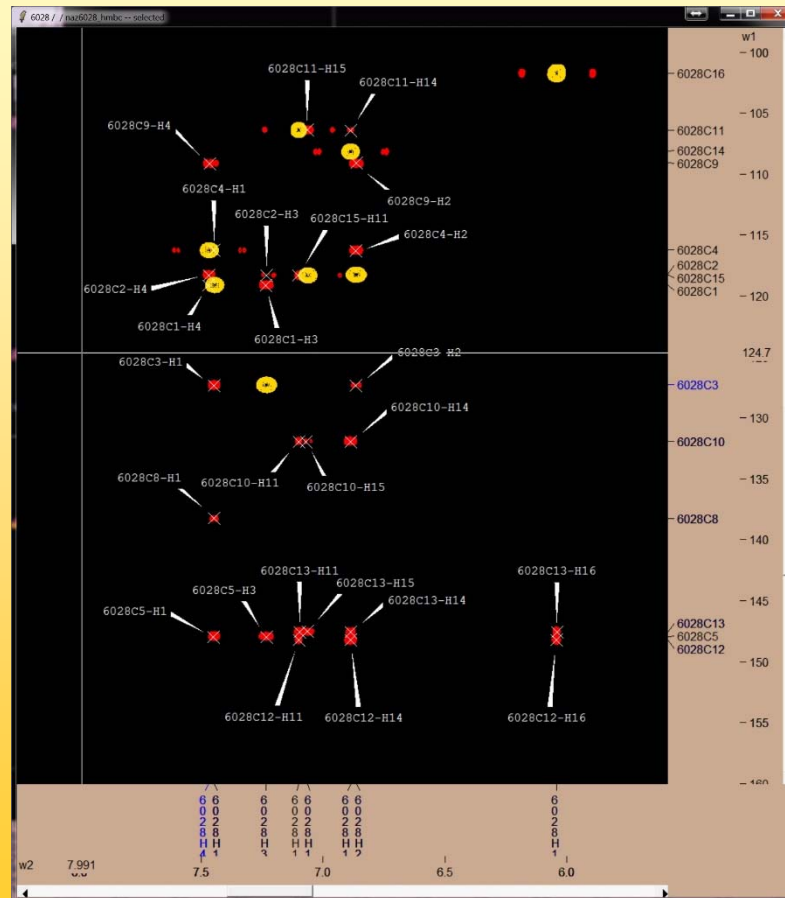
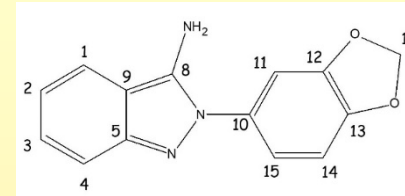
Mit der ^1H Zuordnung kann man die ^{15}N -Signale auch leicht zuordnen, damit die Zuordnung aber auch absichern



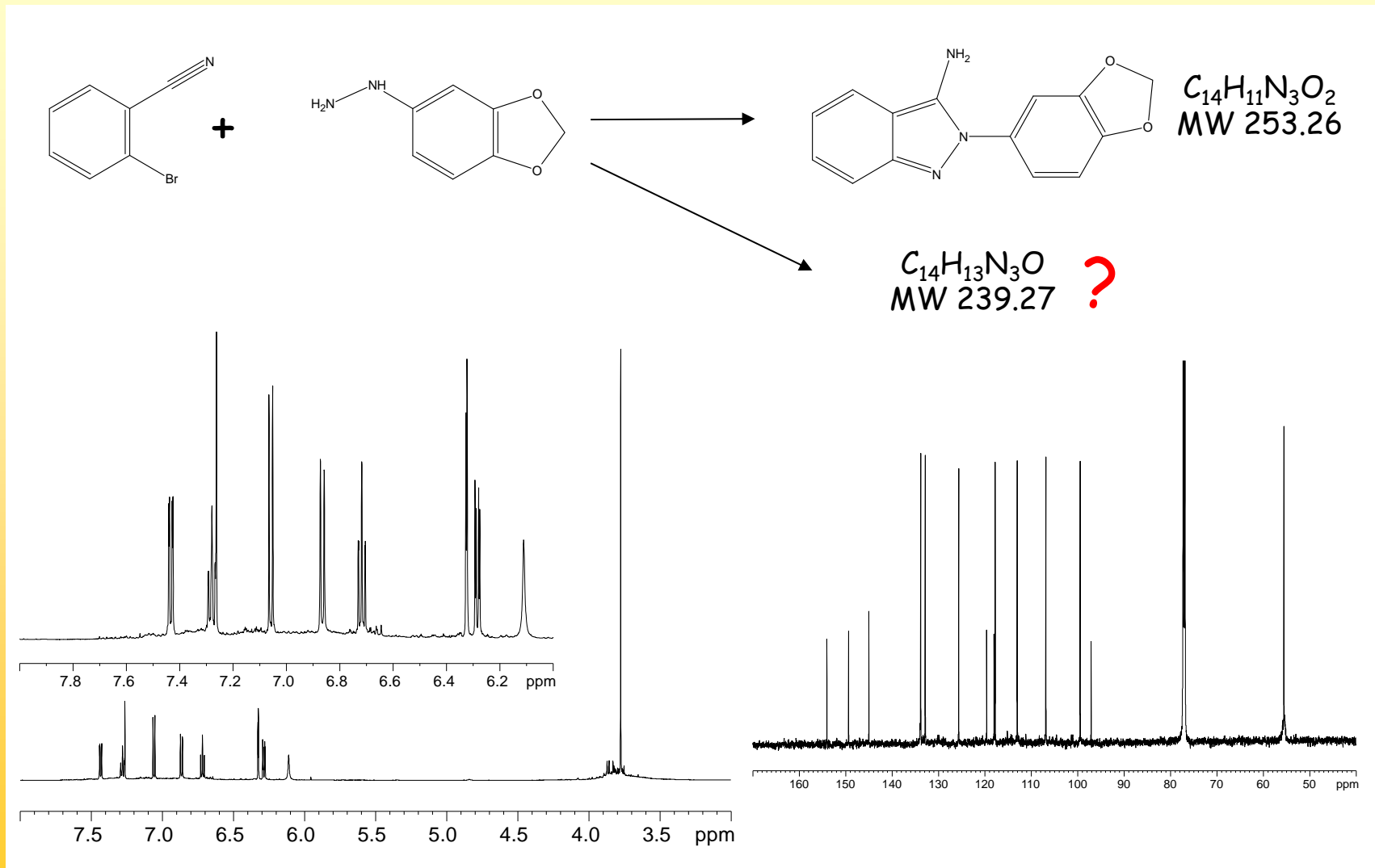
Zuordnung mit 2D-Experimenten

Zuordnung mit 2D-Experimenten

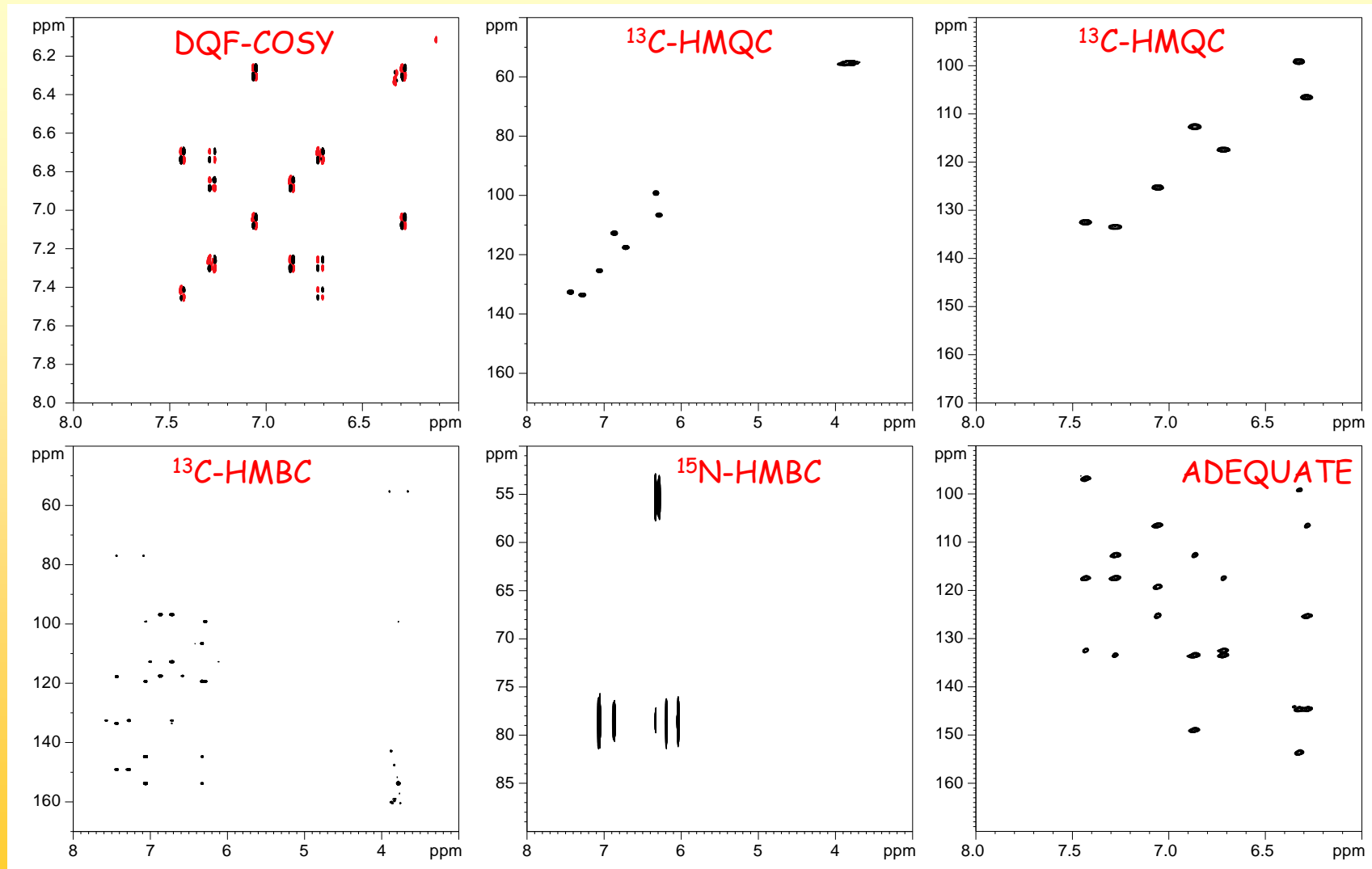
Zuordnung im richtigen Leben



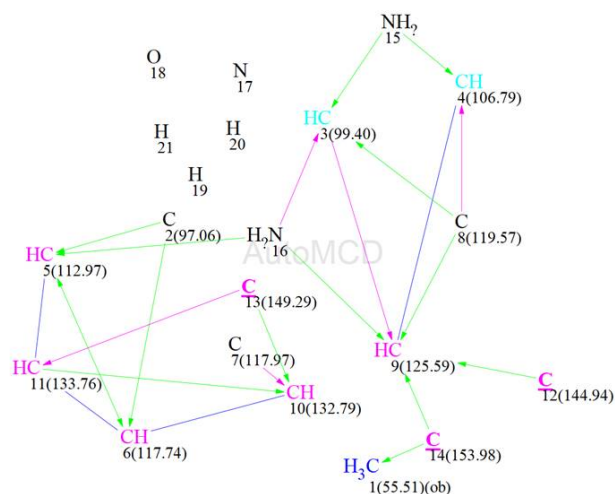
Zuordnung mit 2D-Experimenten



Zuordnung mit 2D-Experimenten

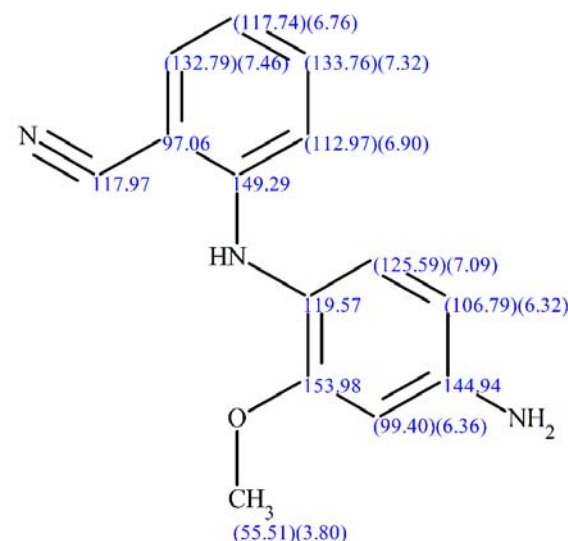


Zuordnung mit 2D-Experimenten



C Shift	XHn	H Shift	H Multiplicity	COSY	C to H HMBC	H to C HMBC
55.511	CH ₃	3.802	s			153.98
99.401	CH	6.357	m		7.09	119.57
106.795	CH	6.32	dd (7.93, 2.44)	7.09		119.57
112.971	CH	6.902	d (8.54)	7.32	6.76	97.06, 117.74
117.739	CH	6.758	m	7.32, 7.46	6.9	97.06, 112.97, 132.79
125.588	CH	7.09	d (7.93)	6.32		99.40, 119.57, 144.94, 153.98
132.787	CH	7.456	m	6.76	6.76, 7.32	117.97, 133.76, 149.29
133.759	CH	7.315	m	6.76, 6.90	7.46	132.79, 149.29
97.06	C				6.76, 6.90	
117.97	C				7.46	
119.571	C				6.32, 6.36, 7.09	
144.938	C				7.09	
149.29	C				7.32, 7.46	
153.975	C				3.80, 7.09	

Manuell dauert die Auswertung dann ein bis zwei Nachmittage, Software kann das (mit Datenbankunterstützung) in einigen Sekunden !



ACD/Structure Elucidator Suite Challenge

DOSY

DOSY

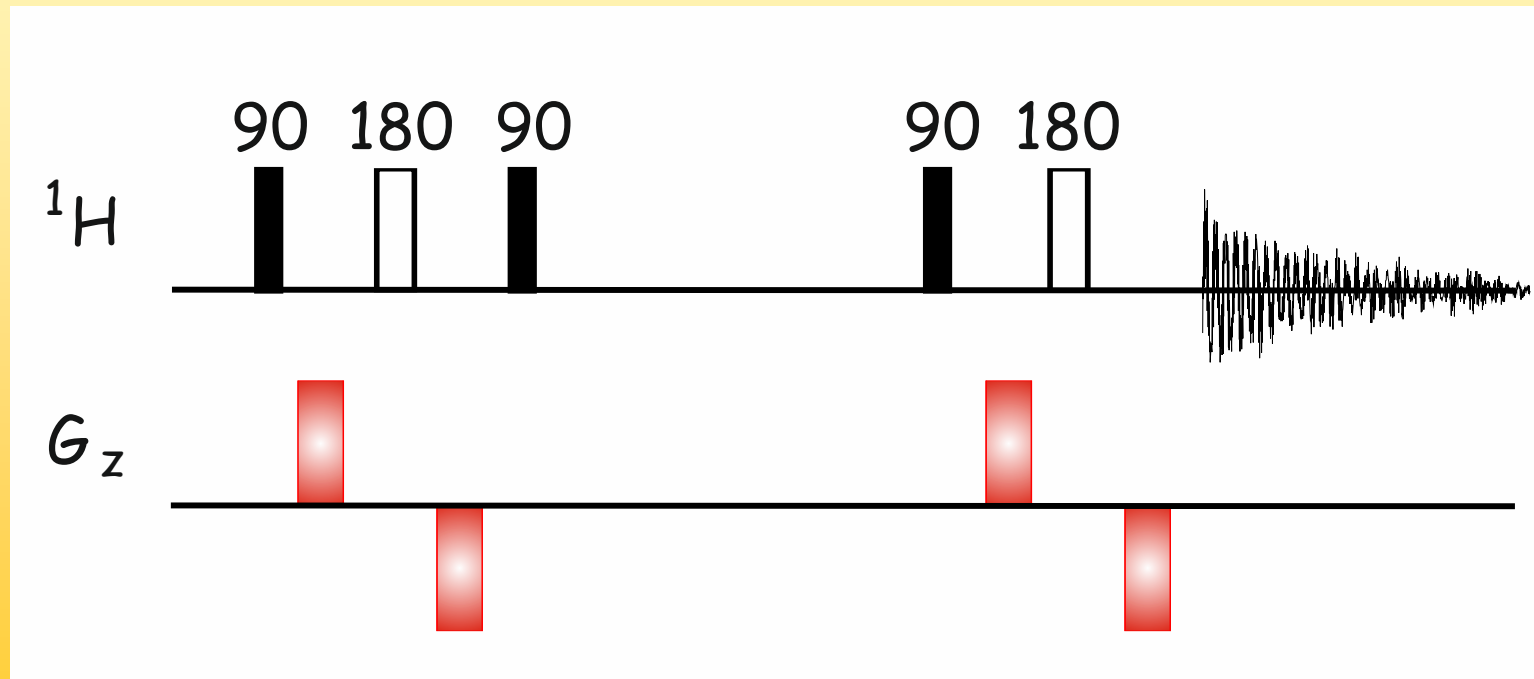
Das DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) ist eine besondere Art von Spektroskopie, da es zweidimensionale Spektren erzeugt, die auf einer Achse die Diffusionsrate des Moleküls anzeigen.

Die Diffusionsrate kann für unterschiedliche Untersuchungen von Bedeutung sein, z.B. für eine Bestimmung von Größe oder Aggregation. Sie kann aber auch zur Untersuchung von Stoffgemischen eingesetzt werden, wobei die Spektren der im Gemisch enthaltenen Stoffe nach deren Größe getrennt aufgetragen werden.

Das Experiment nutzt die Tatsache, dass die Diffusion die Moleküle durch das Probenvolumen bewegt, dessen Magnetfeld durch Gradienten beeinflusst werden kann.

DOSY

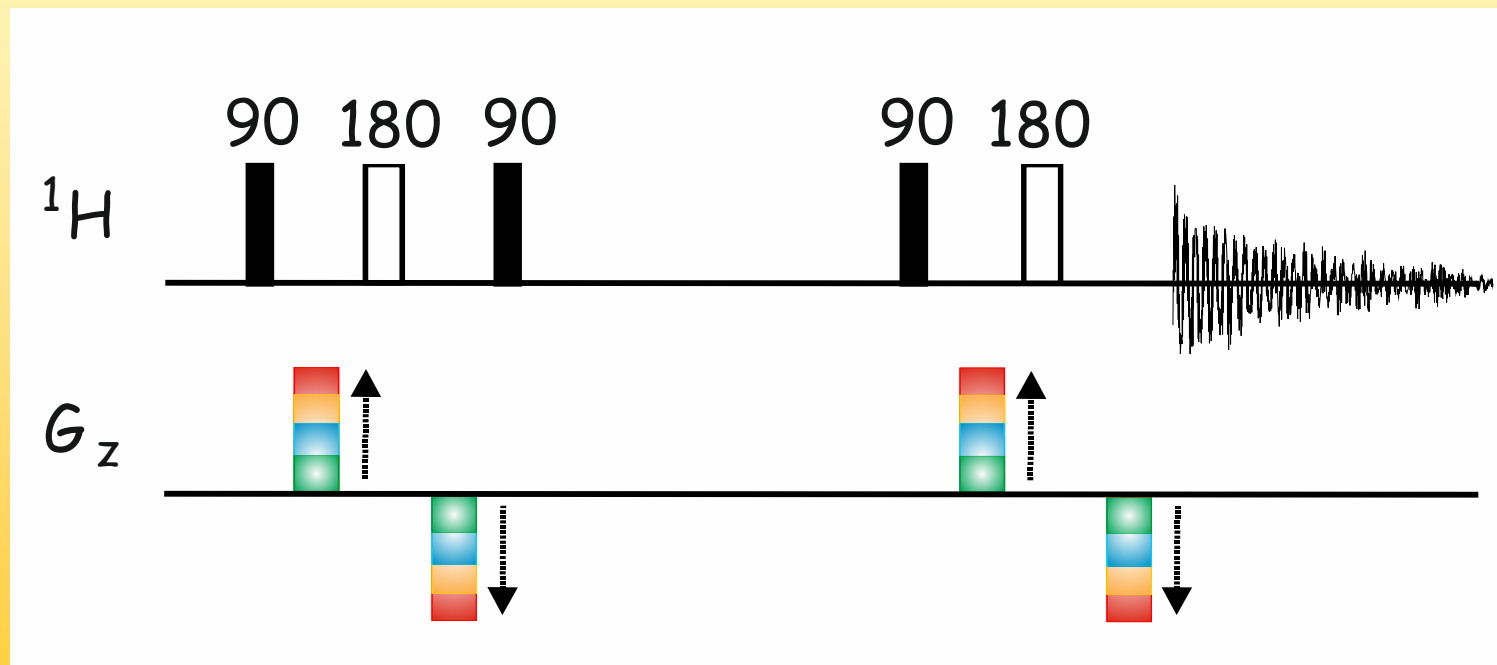
Ohne Diffusion können zwei Gradienten durch einen 180° -Puls aufgehoben werden. Den 180° -Puls kann man auch in zwei Hälften teilen und dazwischen einfach warten das Diffusion passiert, z-Magnetisierung ist langlebiger als x,y-Magnetisierung



DOSY

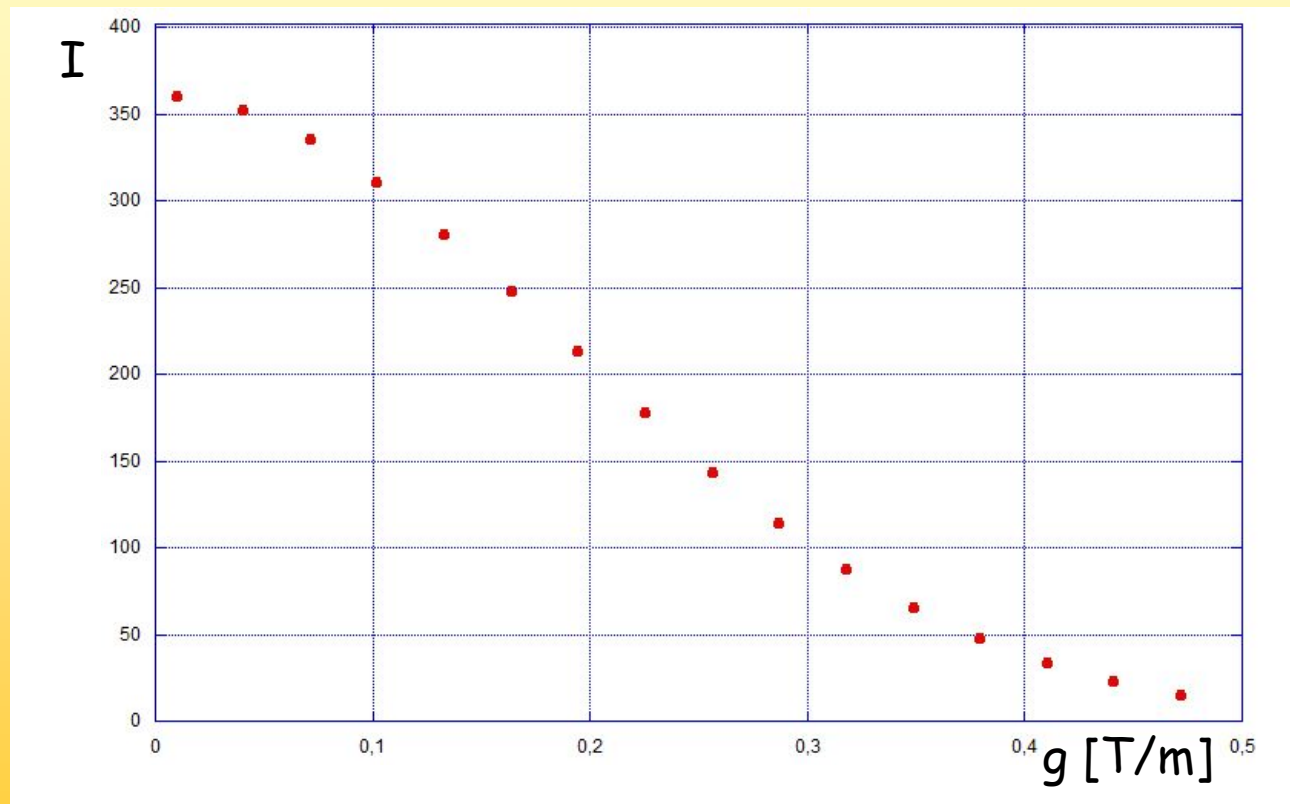
Das Experiment wird nun mehrfach durchgeführt und dabei die Gradientenstärke zwischen 0 und maximal variiert. Man erzeugt also eine indirekte Dimension mit Gradientenstärke statt Zeit.

Die Zeit für die Diffusion bleibt dabei konstant.



DOSY

Die zu erwartenden Intensitäten ergeben sich aus den Diffusionsgleichungen: $I = I_0 \exp [- D \gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3 - \tau/2)]$



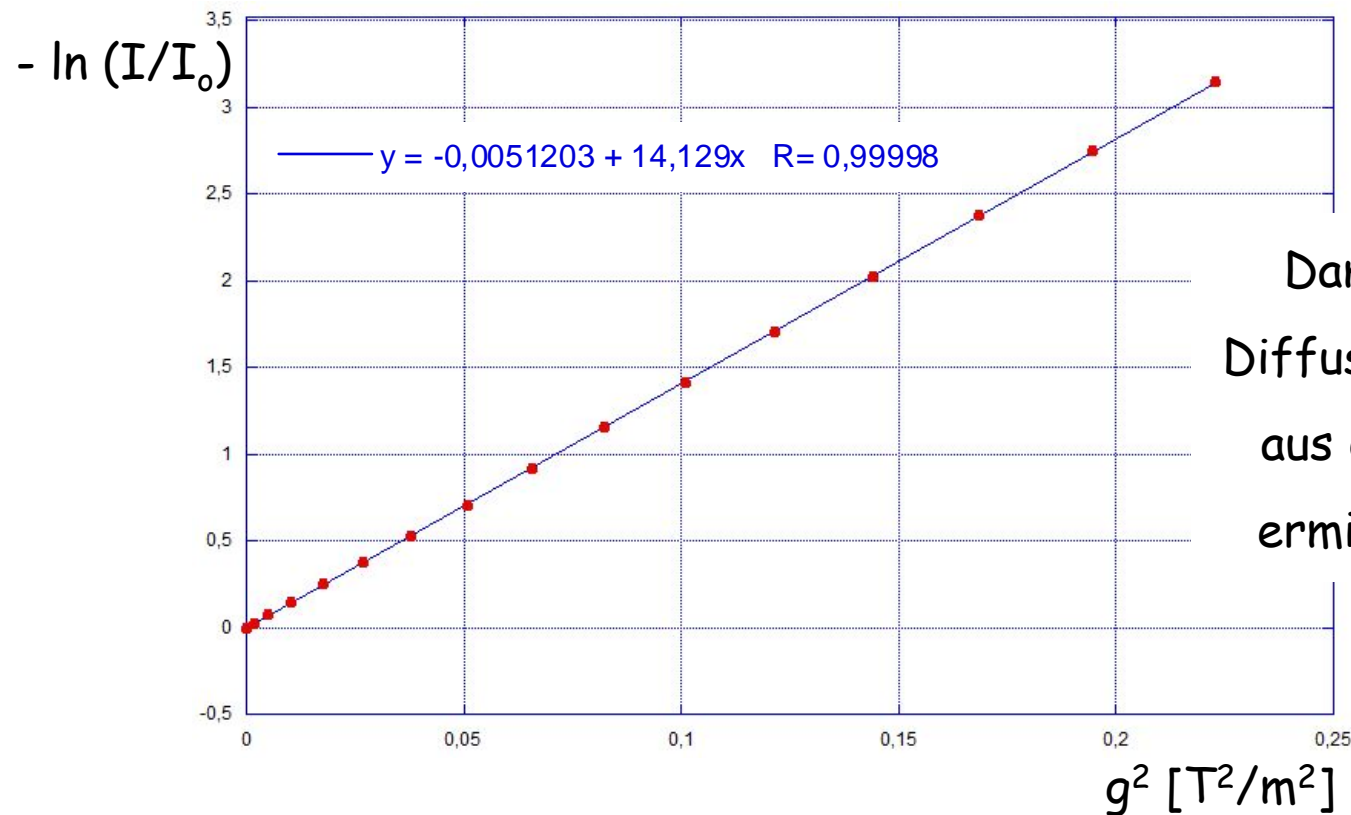
Das ist eine Gauss-Kurve: $I = I_0 \exp - x g^2$

DOSY

Die kann linearisiert werden: $I = I_0 \exp [- D \gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3 - \tau/2)]$

$$T = \delta^2 (\Delta - \delta/3 - \tau/2)$$

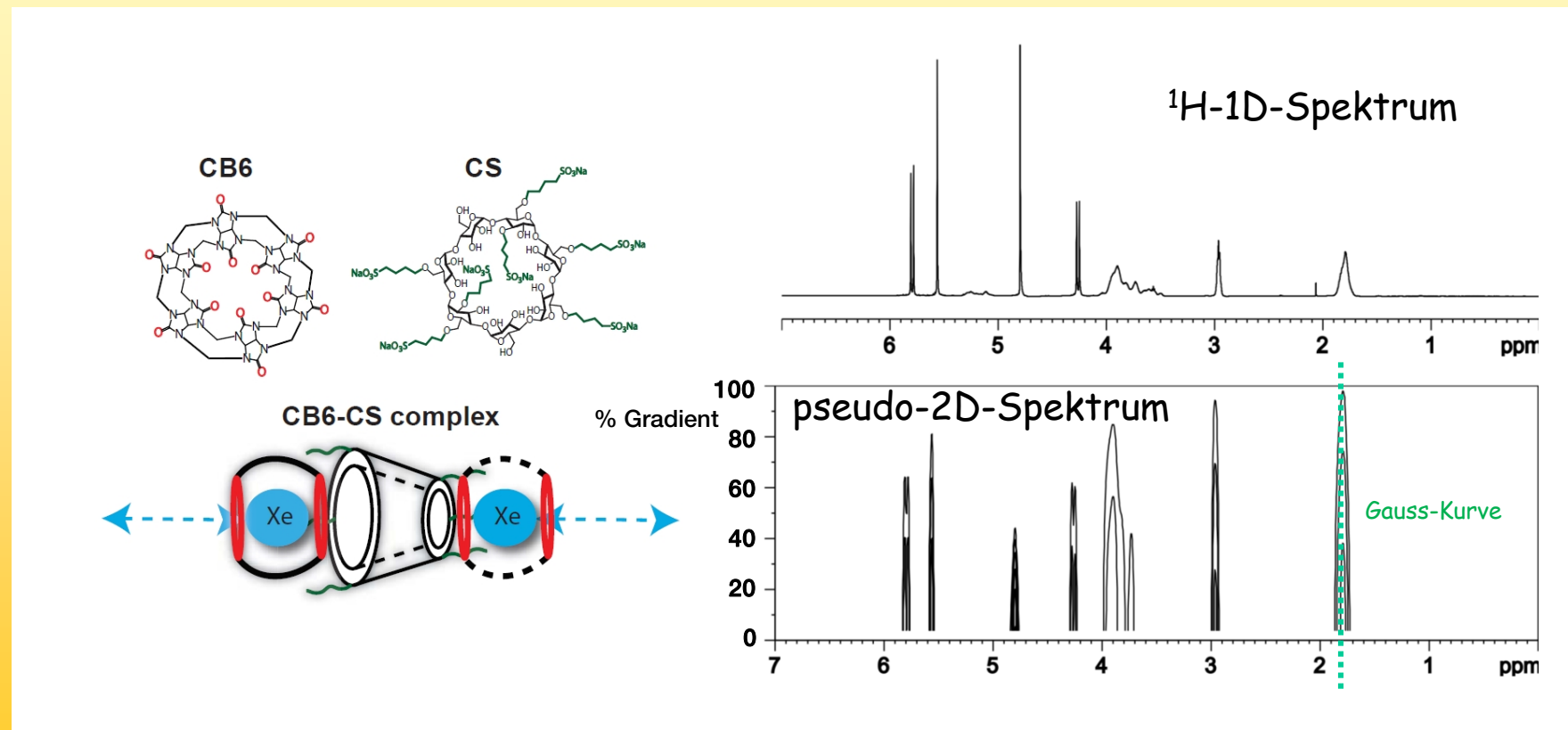
$$-\ln(I/I_0) = D \gamma^2 T * g^2$$



Damit kann die
Diffusionskonstante
aus der Steigung
ermittelt werden

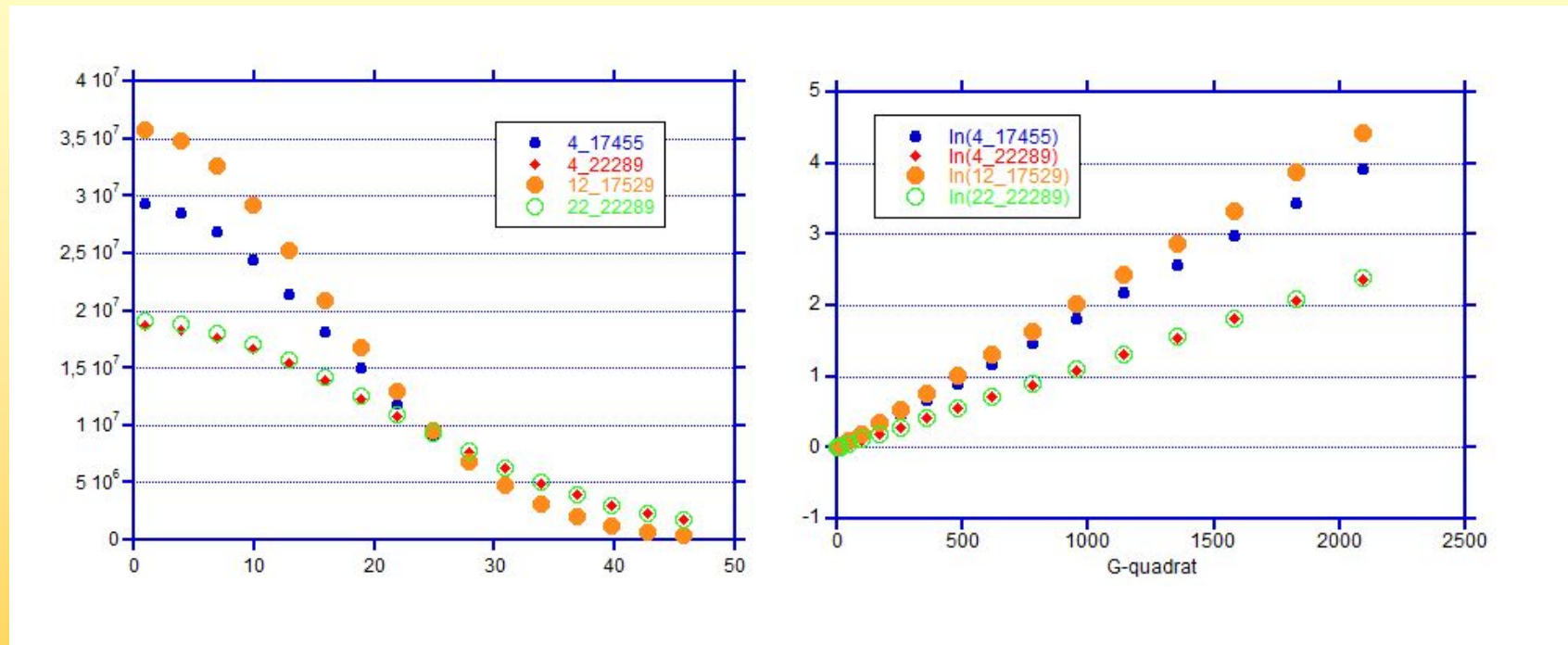
DOSY

Ein praktisches Beispiel ist die Untersuchung zweier Komplexbildner in D_2O , es sollte festgestellt werden ob die beiden eine Komplex miteinander bilden



DOSY

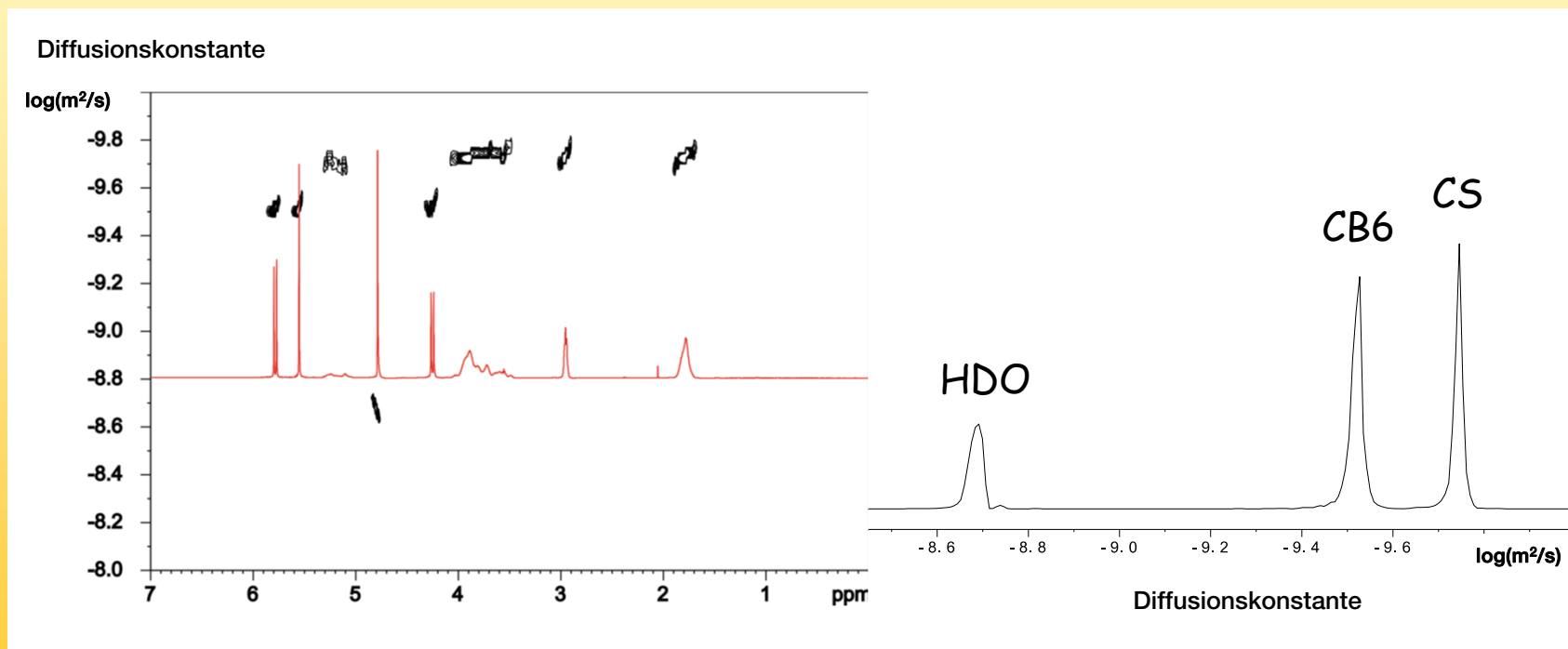
Zur Auswertung wurde neben der linearisierten Gausskurve....



auch eine andere Art der Darstellung gewählt

DOSY

Man kann die Gausskurven durch eine inverse Laplace-Transformation in ein Spektrum mit Diffusionskonstante auf der indirekten Achse verwandeln.



That's it

Fragen: schmieder@fmp-berlin.de

Scripte:

schmieder.fmp-berlin.info/teaching/vorlesung_mbph/vorlesung_mbph_scripte.htm