

Vorlesung  
„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-  
Grundlagen und Anwendungen in der  
Strukturaufklärung“  
Teil II

## Das Programm

### letztes Mal

Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Kernspins im Magnetfeld

Das rotierende Koordinatensystem

Detektion eines Signals

Fourier-Transformation

# Das Programm

heute

Digitalisierung

NMR-Parameter

Vektormodell

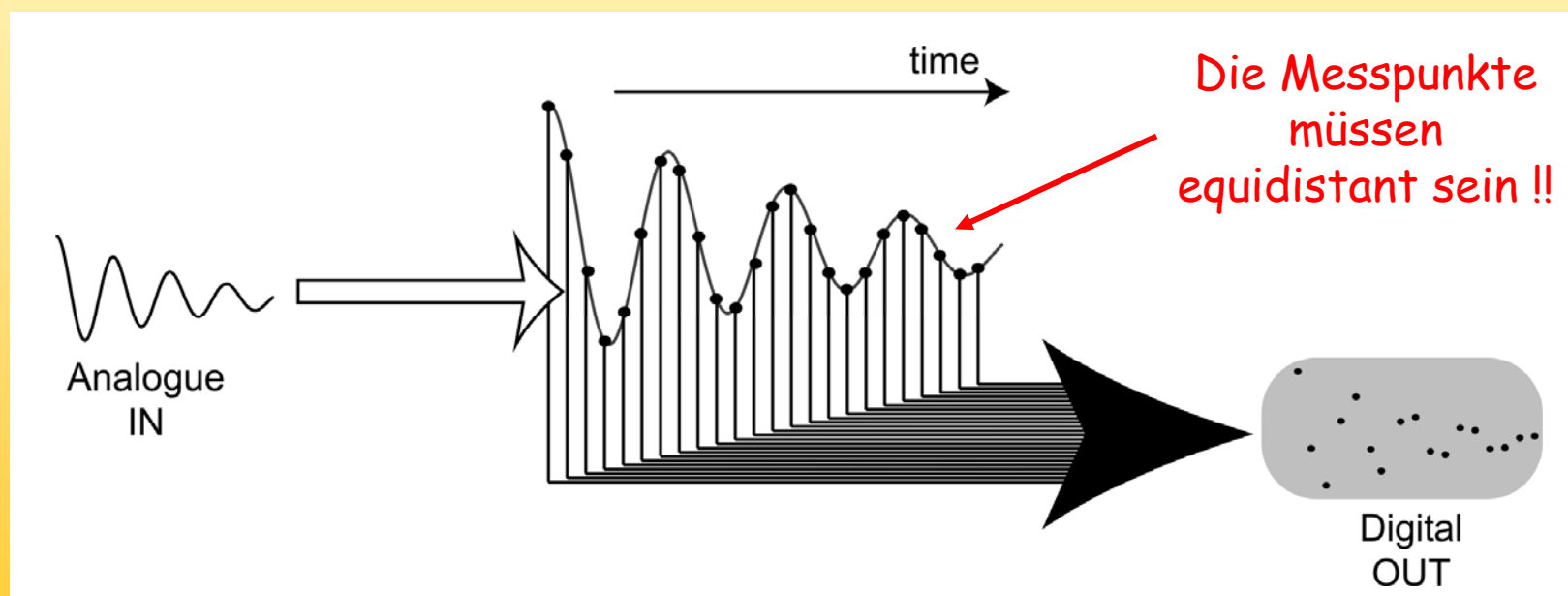
NMR-Spektrometer

# Digitalisierung

## Digitalisierung

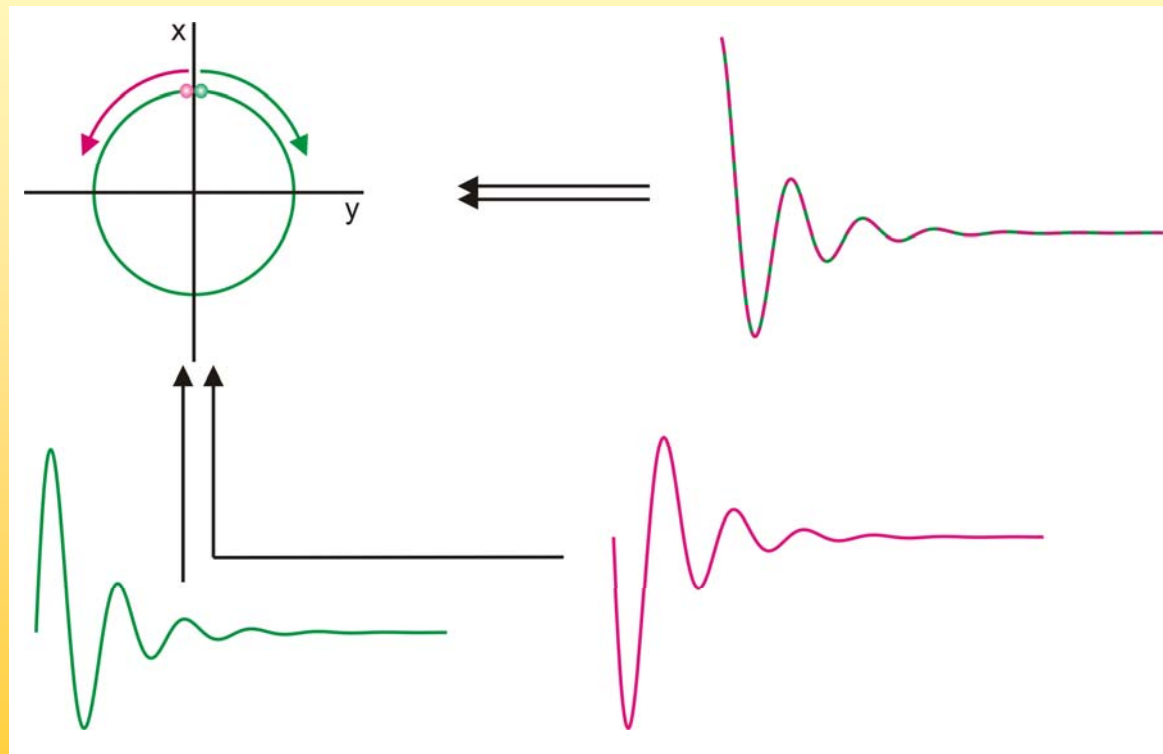
Wir hatten gesehen, dass die von unserer Messspule detektierten Daten digitalisiert werden müssen.

Das hat einige Konsequenzen....



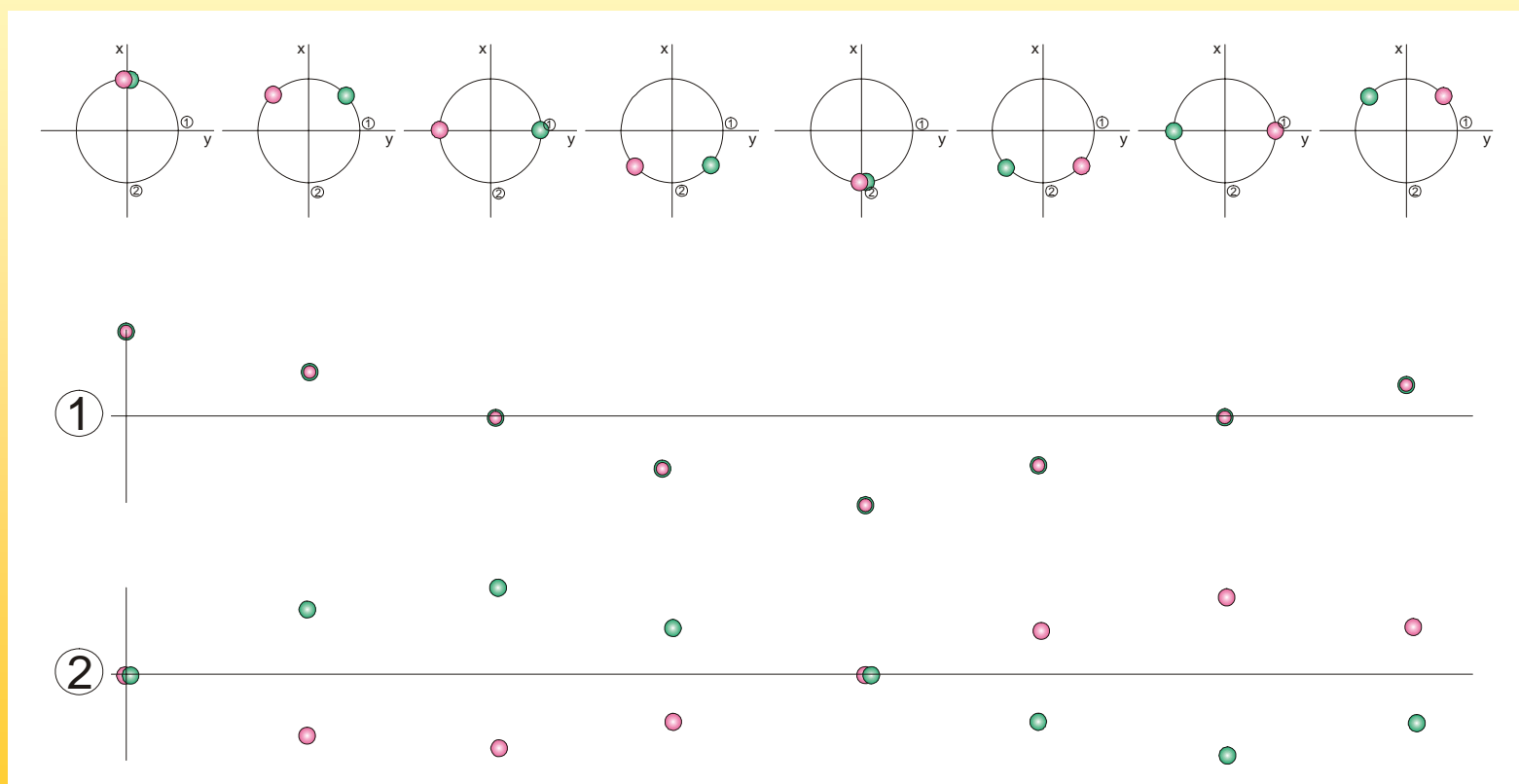
# Digitalisierung

Da ist zum einen die Quadraturdetektion



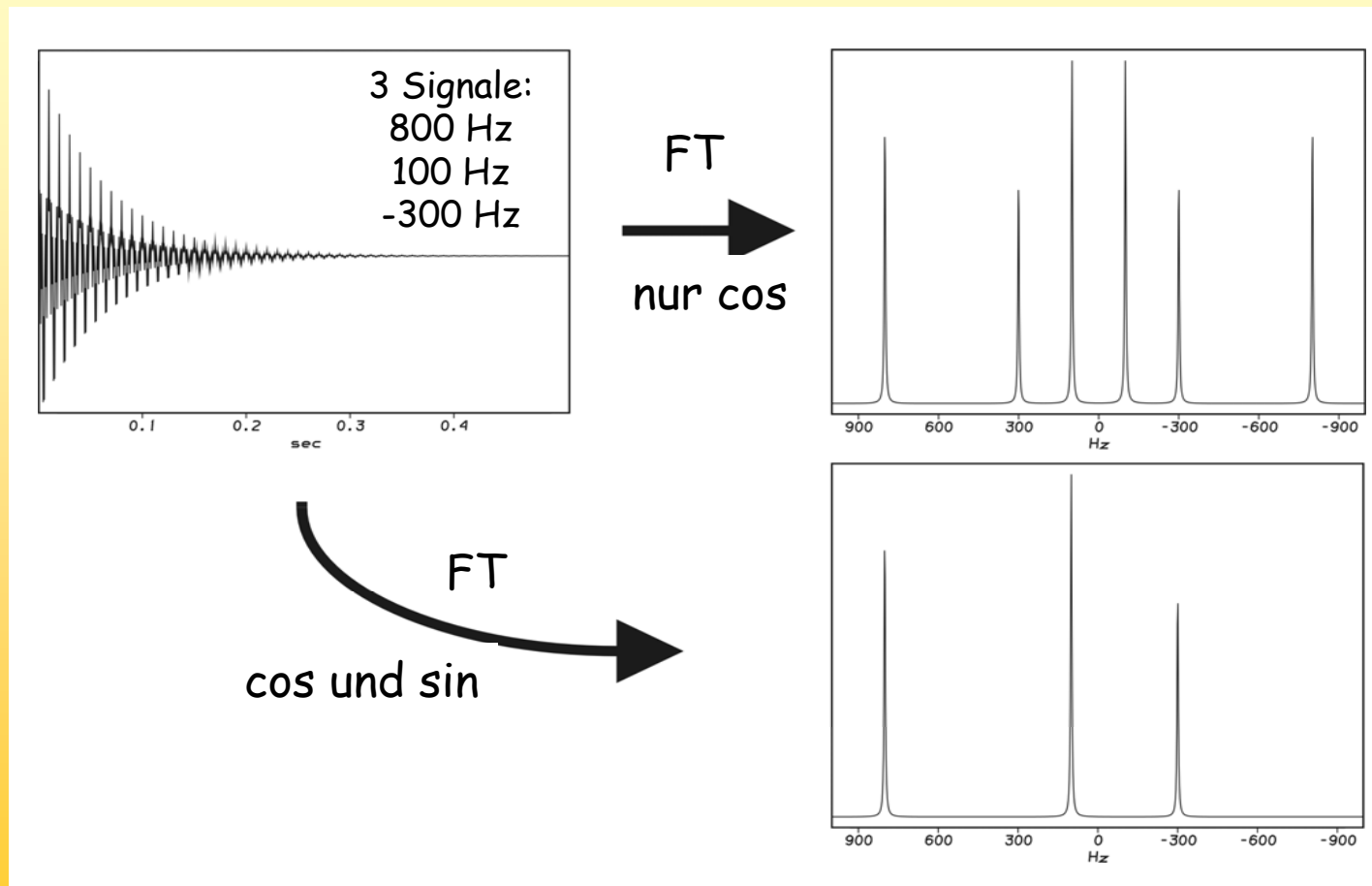
# Digitalisierung

Der einfachste Weg führt über zwei ADCs, die  $90^\circ$  gegeneinander phasenverschoben sind



# Digitalisierung

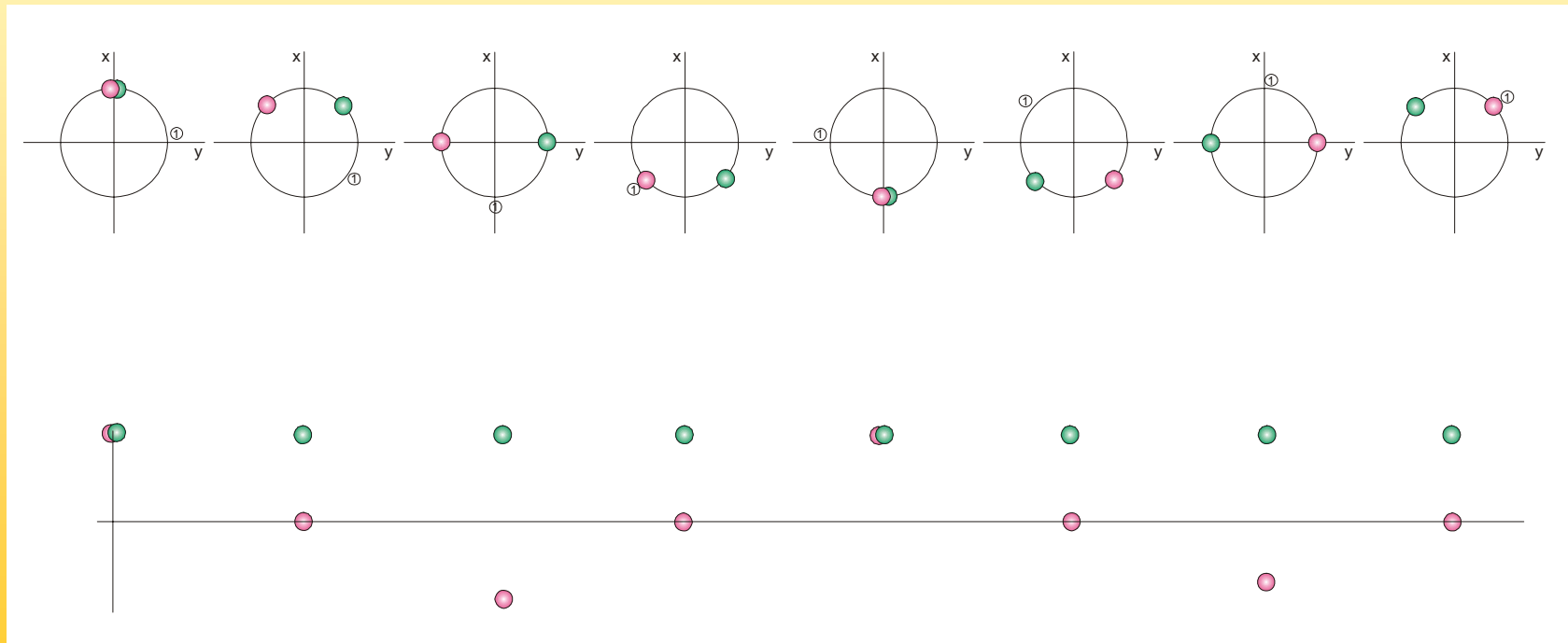
Damit erreicht man eine Quadraturdetektion





# Digitalisierung

Da aber zwei ADCs früher sehr teuer waren, hat man auch einen Trick angewandt, den „Redfield-Trick“, bei dem der Empfänger von Datenpunkt zu Datenpunkt wandert

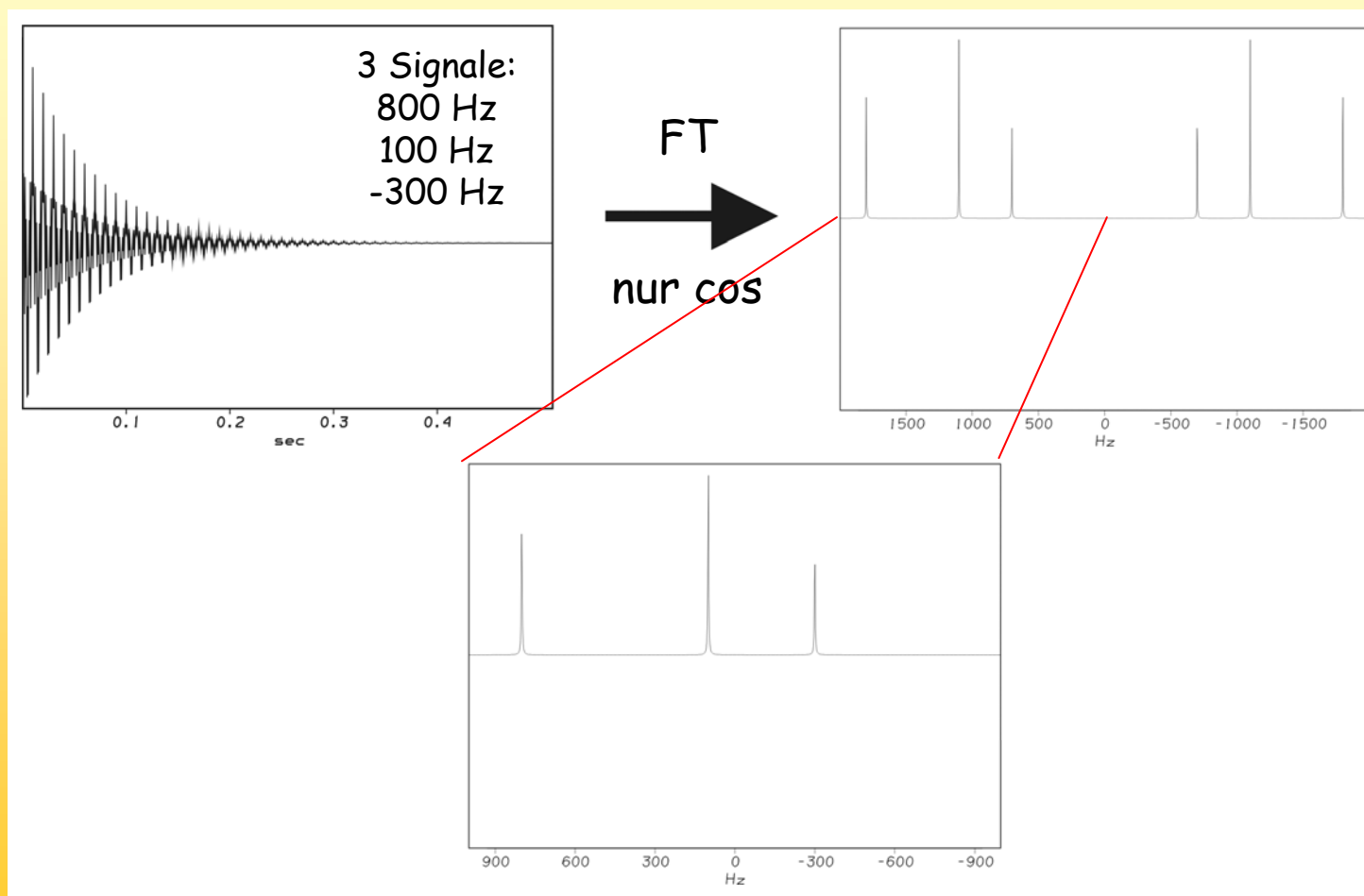


## Digitalisierung

Der eine Rand des Spektrums bleibt dadurch stehen, der andere Rand erscheint doppelt schnell, alle Frequenzen haben das gleiche Zeichen. Die FT des einen (cosinus) Signals ergibt nach wie vor ein symmetrisches Spektrum, aber die Signale überlagern sich nicht mehr

# Digitalisierung

Am Ende betrachtet man nur eine Hälfte des Spektrums



## Digitalisierung

Außerdem gibt es Grenzen bei den Frequenzen die digitalisiert werden können. Es gilt das die Nyquist-Frequenz

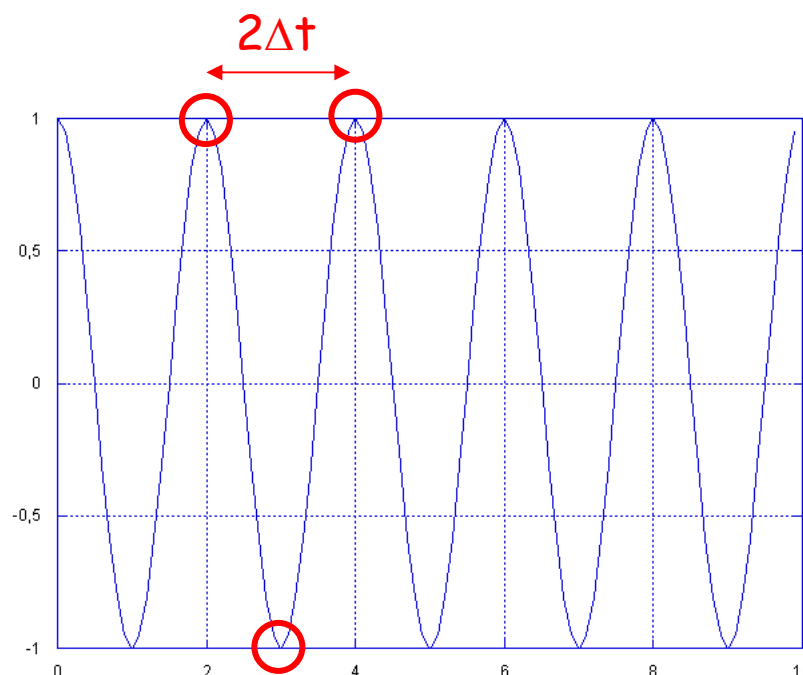
$$f_n = 1/(2\Delta t)$$

die größte Frequenz ist, die bei einem Abstand  $\Delta t$  der Datenpunkten noch erfasst werden kann. Da wir in der Mitte sitzen und  $\pm f_n$  detektieren können gilt für die spektrale Breite („spectral width“)

$$SW = 2 * f_n = 1/\Delta t$$

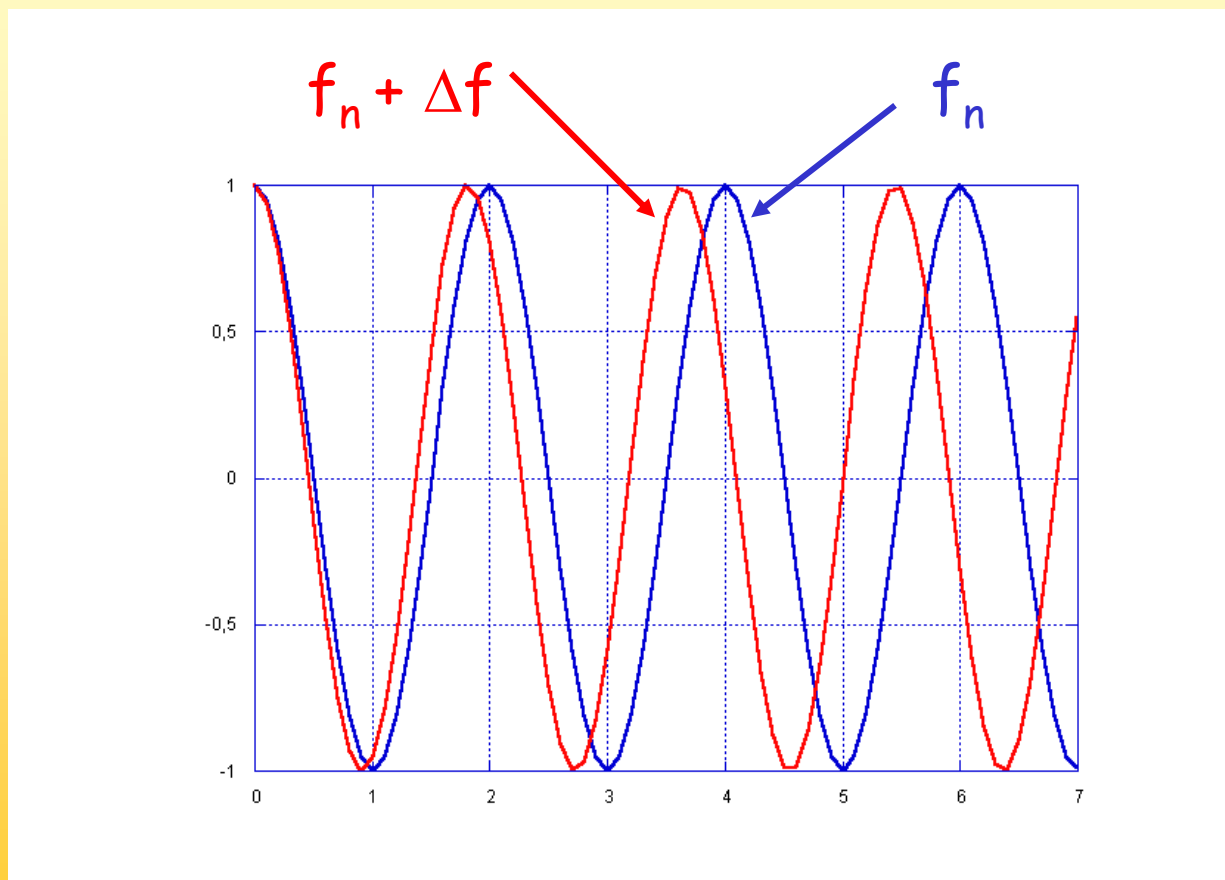
## Digitalisierung

Das heißt nichts anderes als das ich für eine voll Periode drei, für eine halbe Periode zwei Datenpunkte brauche



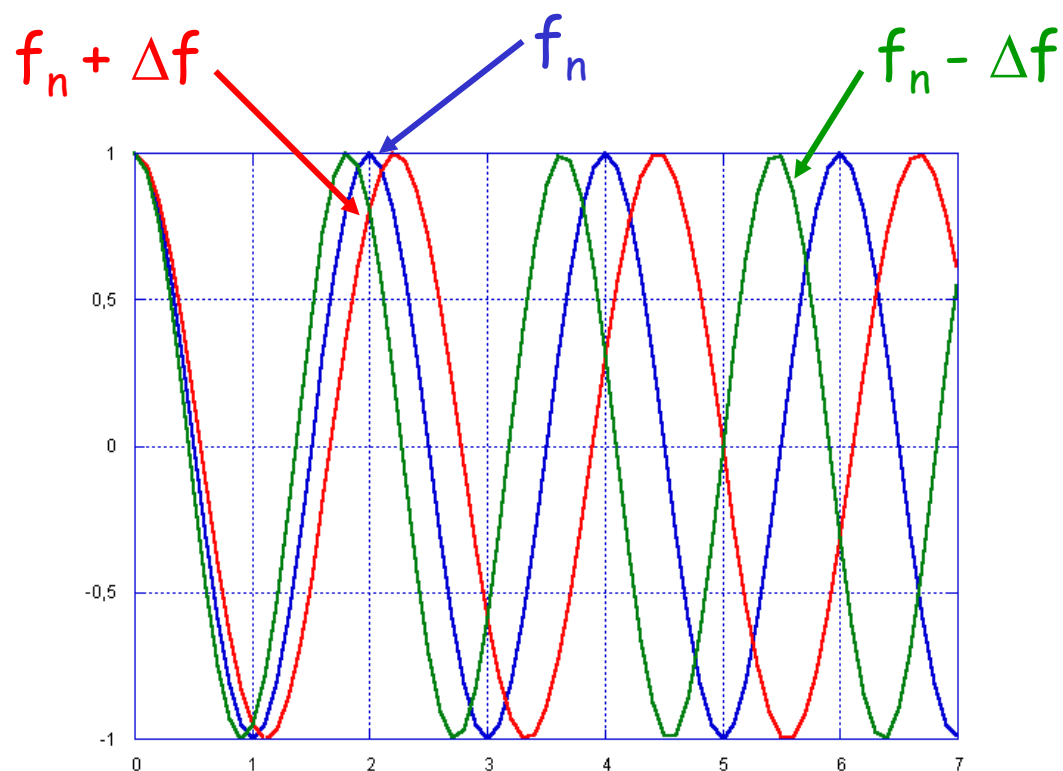
# Digitalisierung

Was passiert wenn eine Frequenz höher ist als  $f_n$ ?



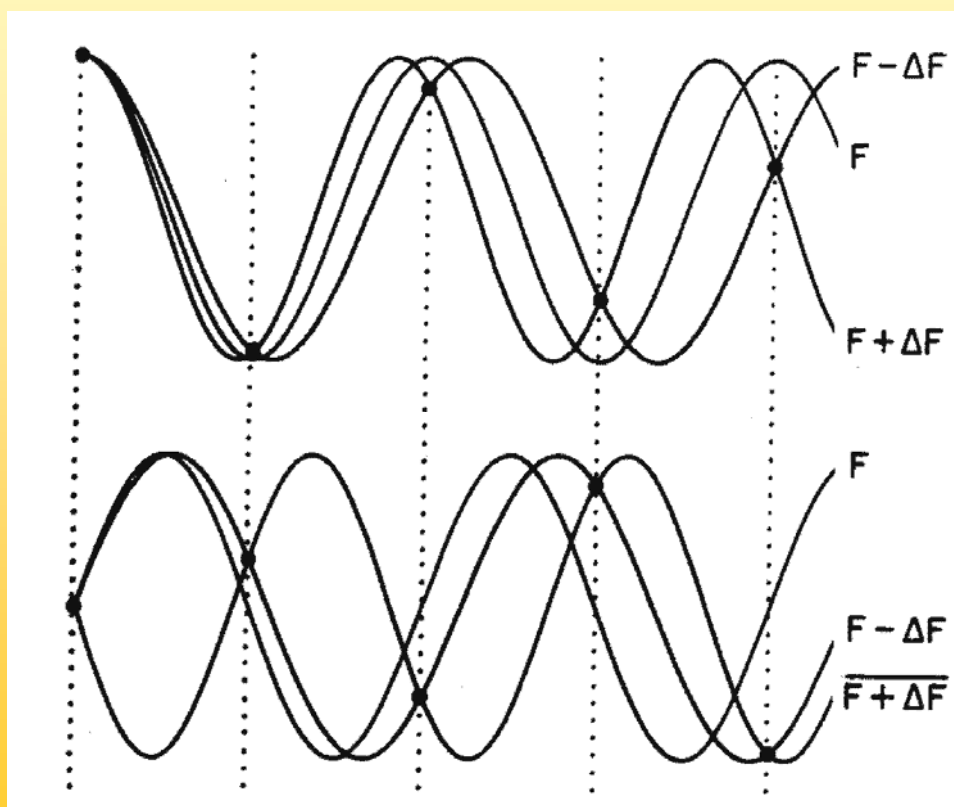
# Digitalisierung

Sie erscheint einfach niedriger !



## Digitalisierung

Das hat aber bei den beiden Verfahren zur  
Quadraturdetektion unterschiedliche Folgen



Nur Cosinus  
„Redfield Trick“

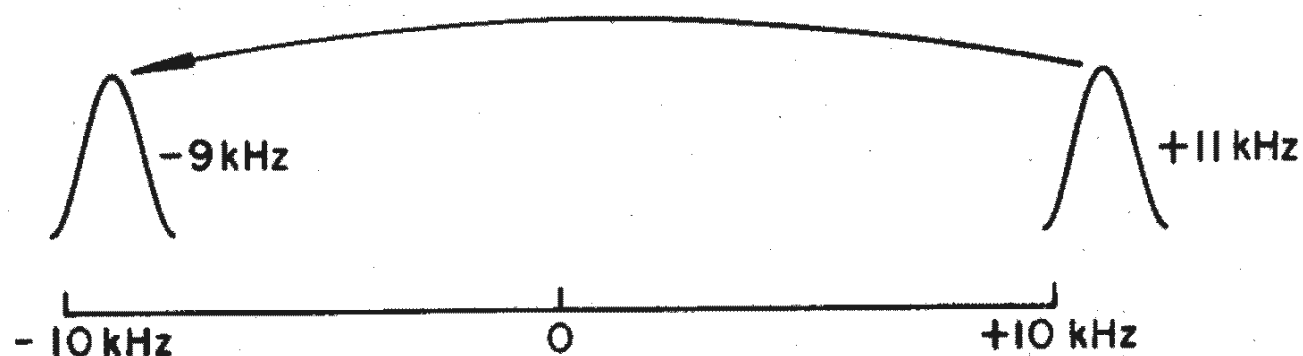
Cosinus und Sinus  
„echte“ Quadratur  
detektion



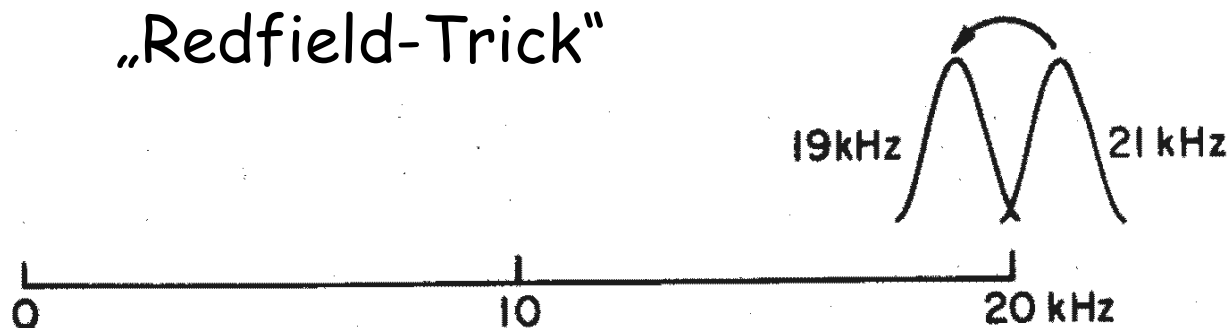
## Digitalisierung

Im einen Fall hat man Faltung, im anderen „aliasing“

„echte“ Quadraturdetektion



„Redfield-Trick“



## Digitalisierung

Da man bei modernen Spektrometern sehr effiziente Filter hat, um höhere Frequenzen auszuschließen, ist das bei 1D-Spektren kaum noch von Belang. Bei 2D-Spektren gibt es aber in der indirekten Dimension keine Filter und dort muss man den Effekte des Faltens beachten, kann ihn aber auch konstruktiv nutzen.

# NMR-Parameter

# NMR-Parameter

Wir wollen die folgenden NMR-Parameter besprechen

chemische Verschiebung

skalare Kopplung

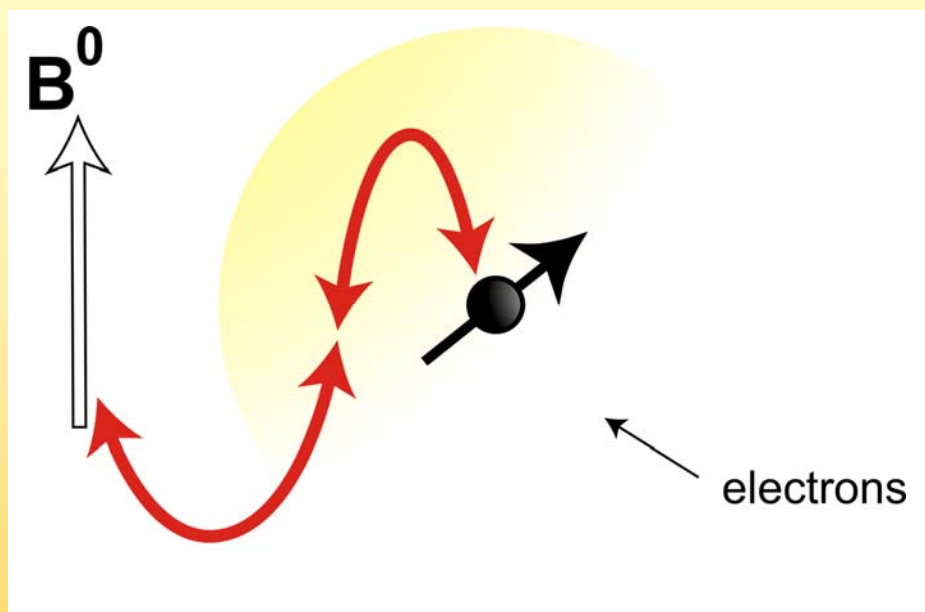
dipolare Kopplung

Relaxationszeiten

NOE-Effekt

# NMR-Parameter: Chemische Verschiebung

## chemische Verschiebung



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

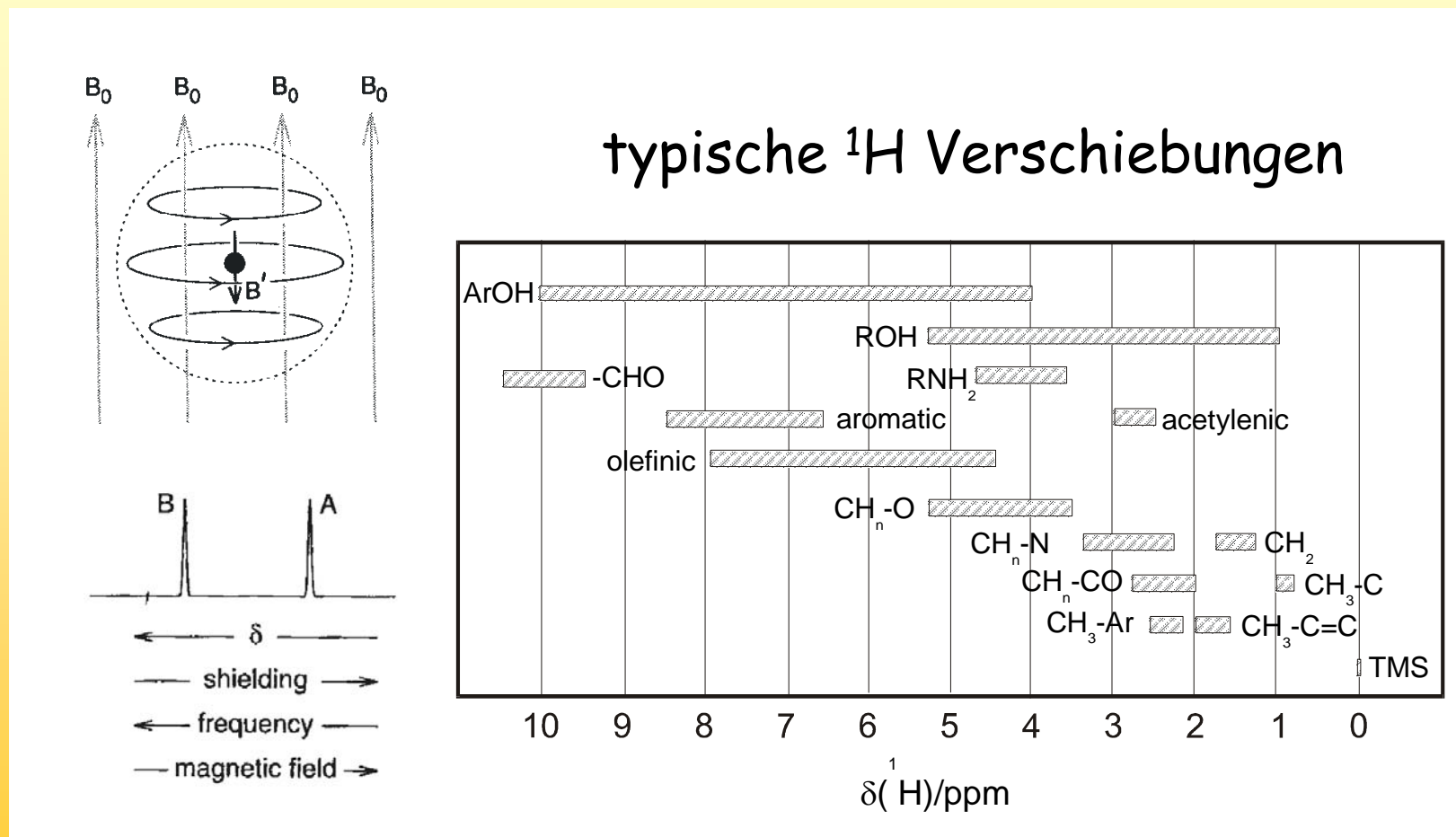
$$\omega = \gamma (1 - \sigma) B_0$$

$$\delta = (\omega - \omega_{\text{ref}}) / \omega_0 \times 10^6$$

$$= (\sigma_{\text{ref}} - \sigma) \times 10^6$$

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

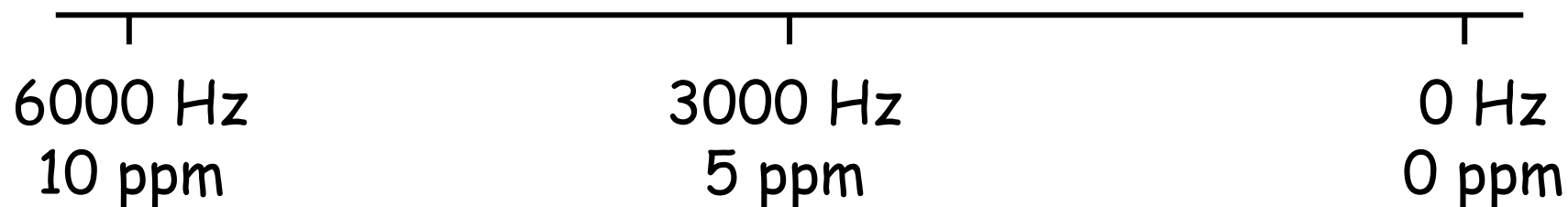
# NMR-Parameter: Chemische Verschiebung



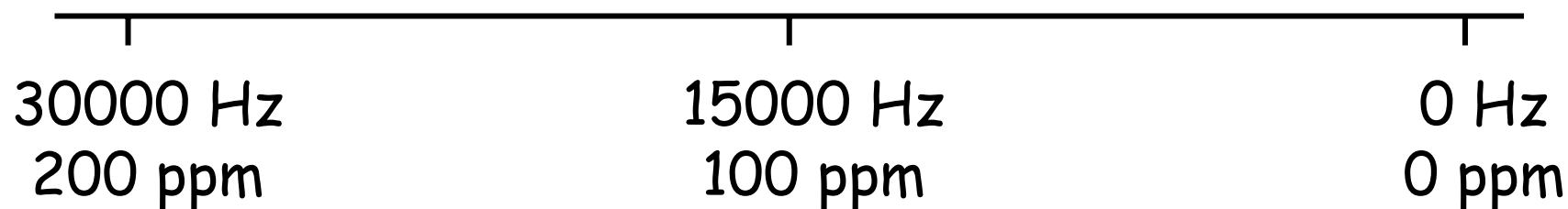
## NMR-Parameter: Chemische Verschiebung

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

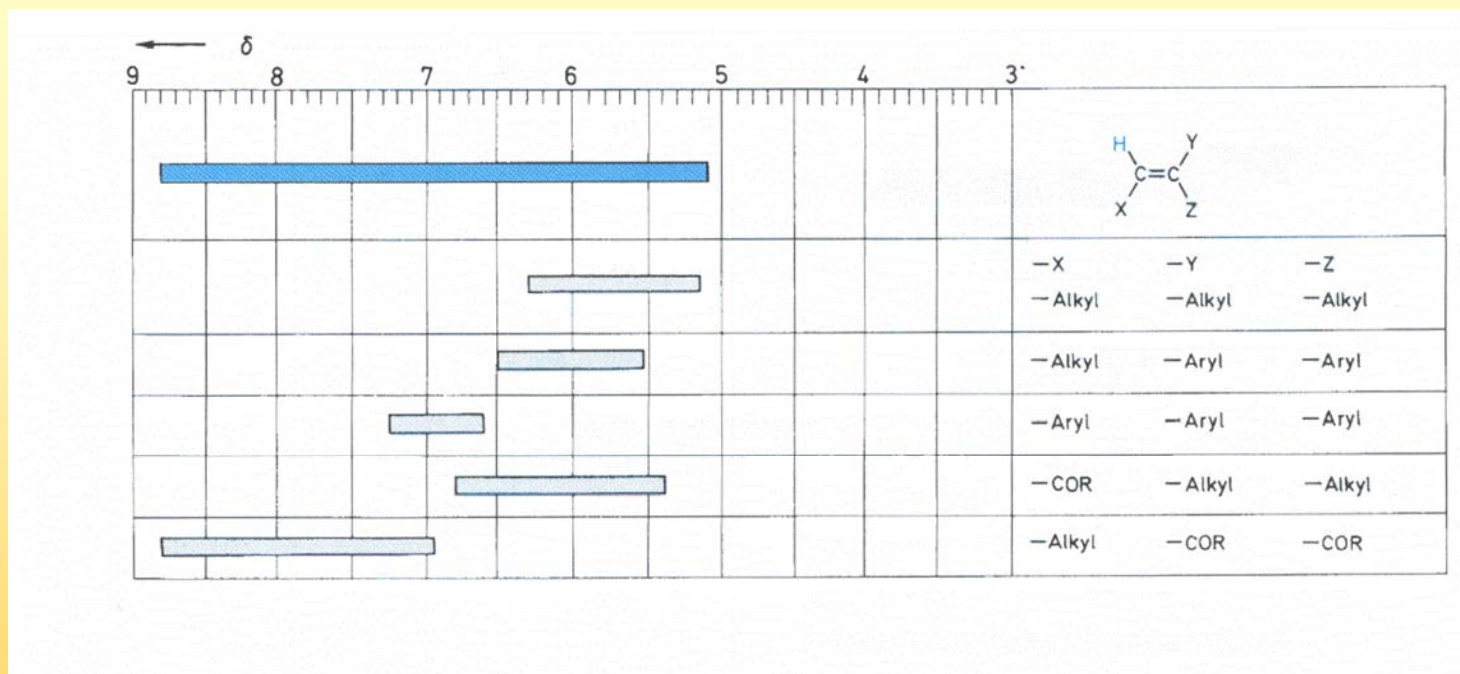
$^1\text{H}$ , 600 MHz, 14.7 Tesla



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



# Anwendungen der NMR-Spektroskopie



Eine Zuordnung kann über empirische Tabellen erfolgen....



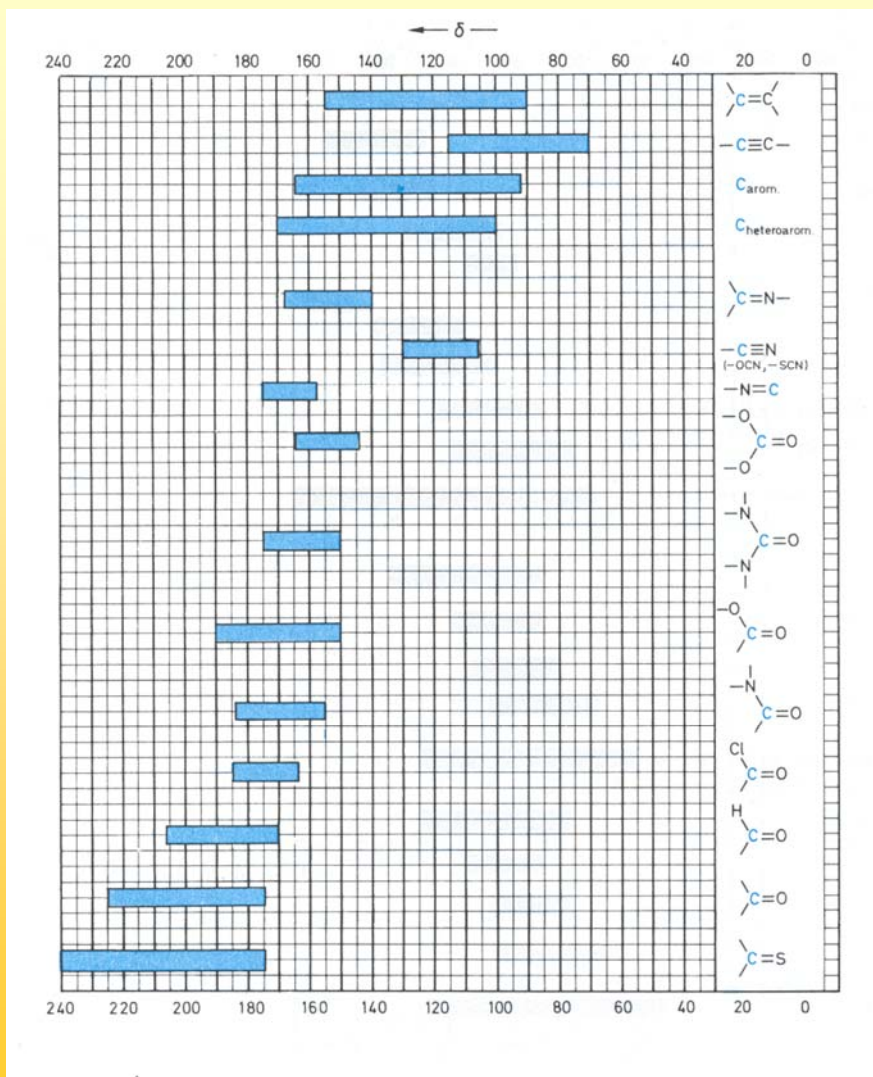
# Anwendungen der NMR-Spektroskopie

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

Substituent	Inkrement		
	$I_{gem}$	$I_{cis}$	$I_{trans}$
—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

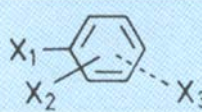
... oder über  
Inkrementssysteme

# Anwendungen der NMR-Spektroskopie



Bei  $^{13}\text{C}$   
funktionieren  
Inkrementensysteme  
noch besser als bei  
 $^1\text{H}$  ...

# Anwendungen der NMR-Spektroskopie

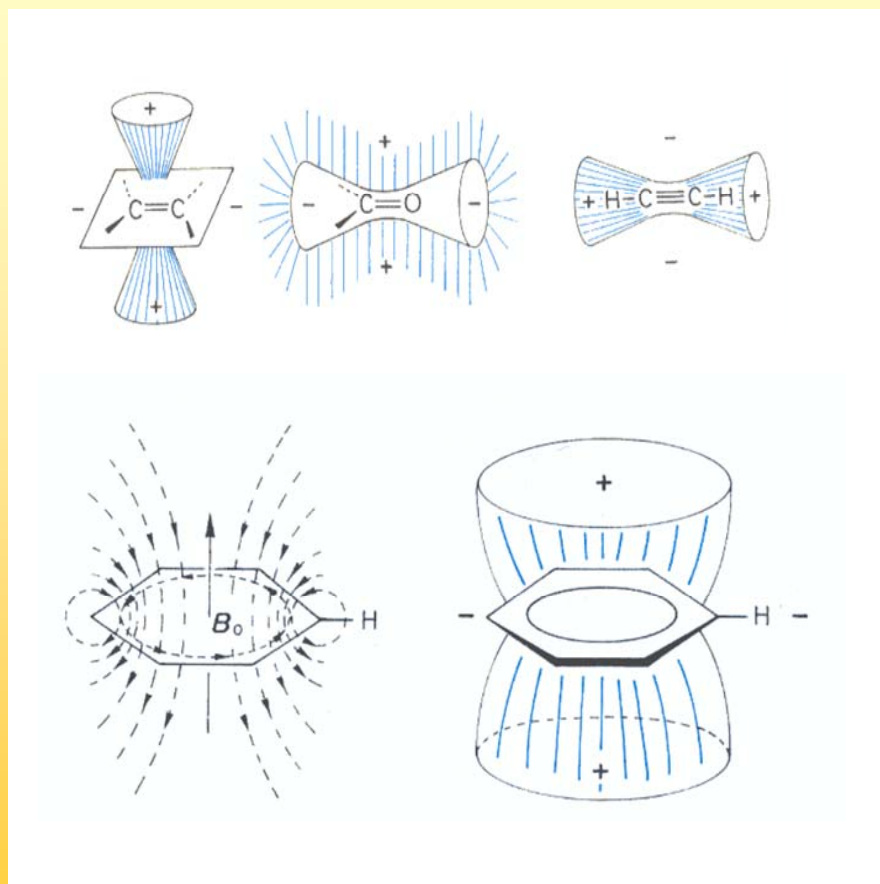


$$\delta_i = 128,5 + I_{1i} + I_{2i} + \dots$$

Substituent	direkte Substi- tutions- 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

... und viele z.B.  
Formelzeichen-  
programme sind zu  
einer Vorhersage  
in der Lage

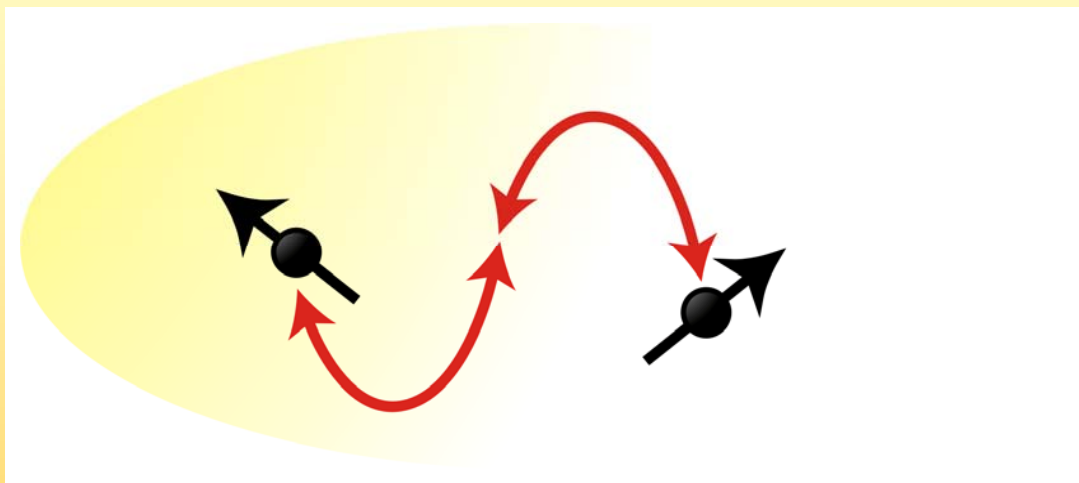
# NMR-Parameter: Chemische Verschiebung



Ein wichtiger Faktor für die chemische Verschiebung sind Anisotropieeffekte, sie treten im Prinzip bei jedem Kern auf, werden aber meist durch Molekülbewegung gemittelt

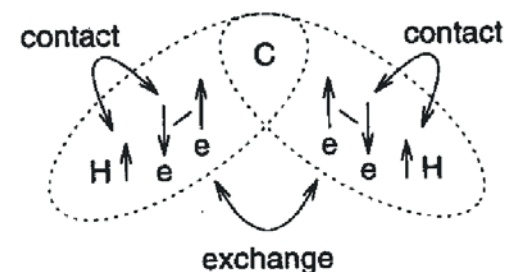
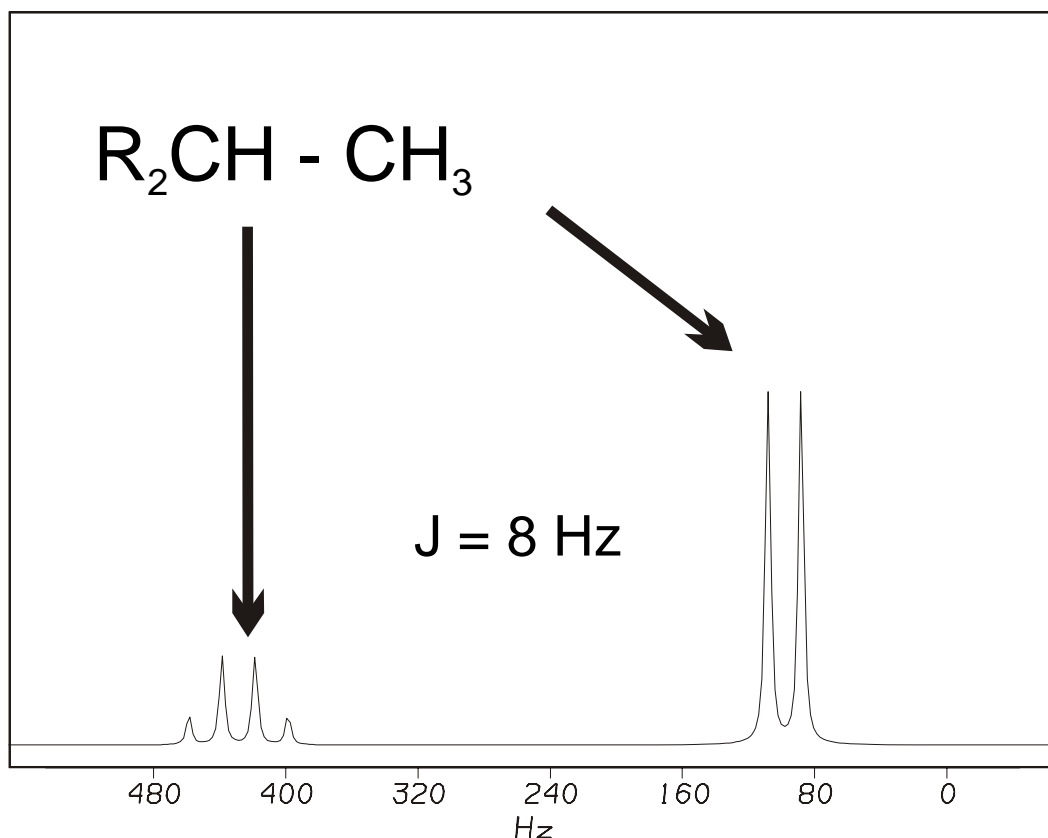
## NMR-Parameter: skalare oder J-Kopplung

skalare oder J- Kopplung



Die Elektronen um die Atomkerne vermitteln eine indirekte Spin-Spin Wechselwirkung

# NMR-Parameter: skalare oder J-Kopplung

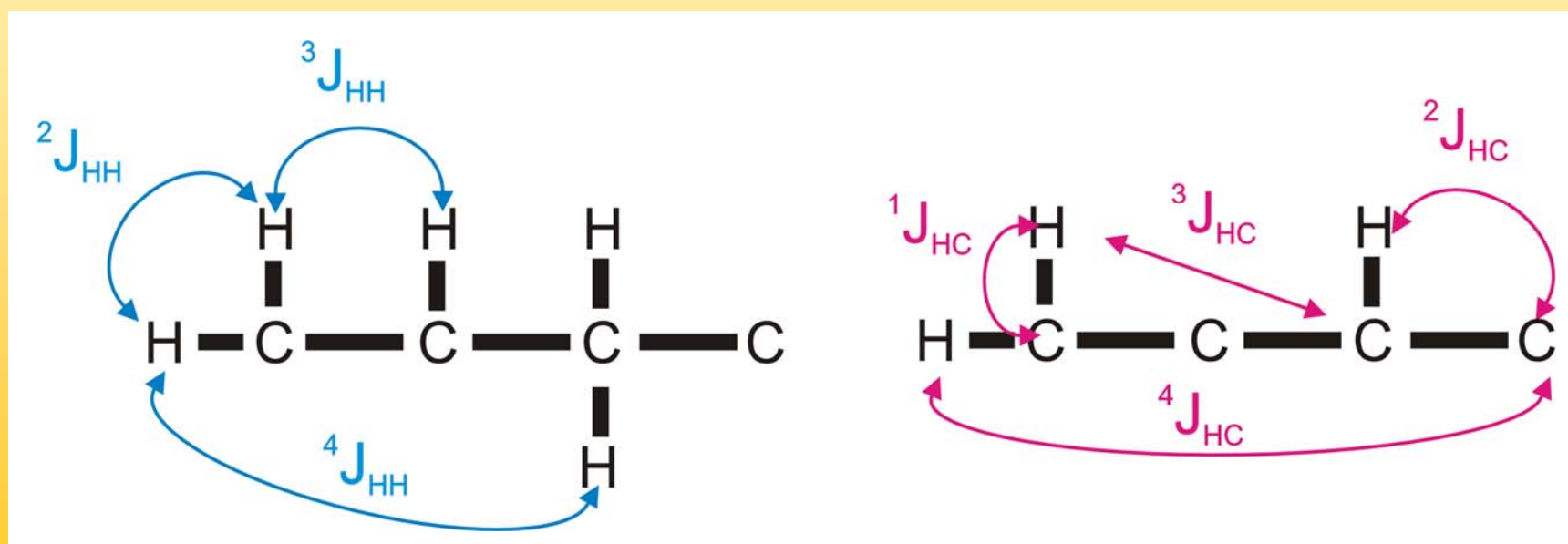


skalare  
Kopplungen sind  
kleiner als  
chemische  
Verschiebungen



## NMR-Parameter: skalare oder J-Kopplung

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



## NMR-Parameter: skalare oder J-Kopplung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

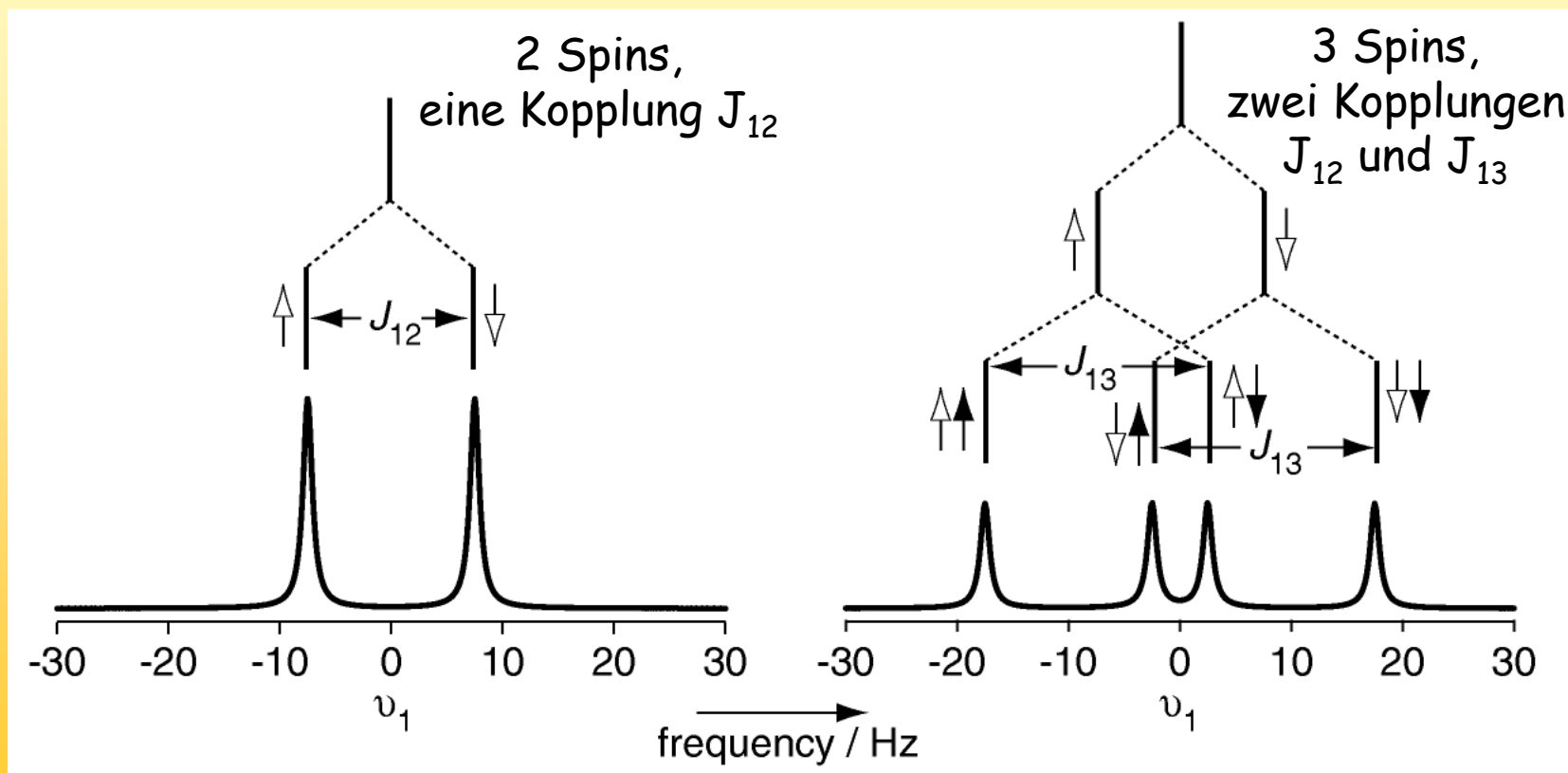
$$^4J_{HC} = 0 \text{ .. } 2 \text{ Hz}$$

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

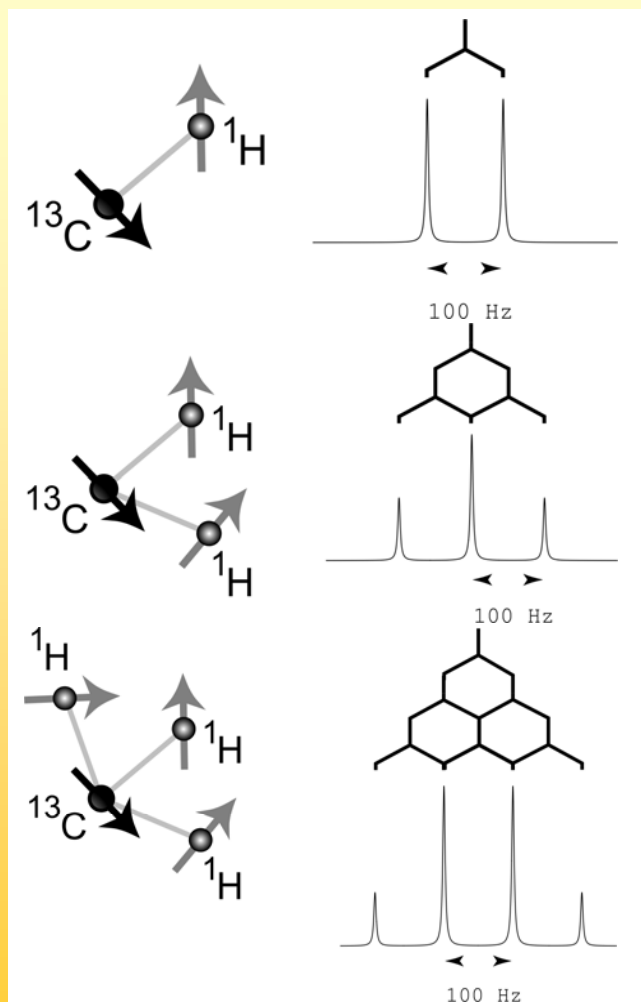


# NMR-Parameter: skalare oder J-Kopplung

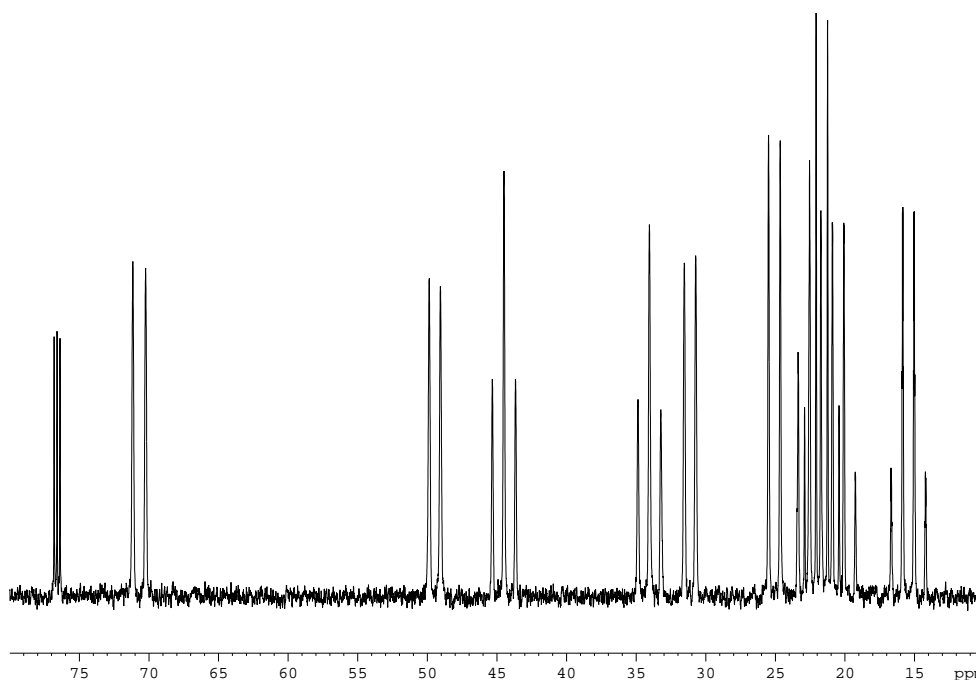
Im Spektrum zeigt sich Kopplung in Form unterschiedlicher Multiplizitäten



# NMR-Parameter: skalare oder J-Kopplung

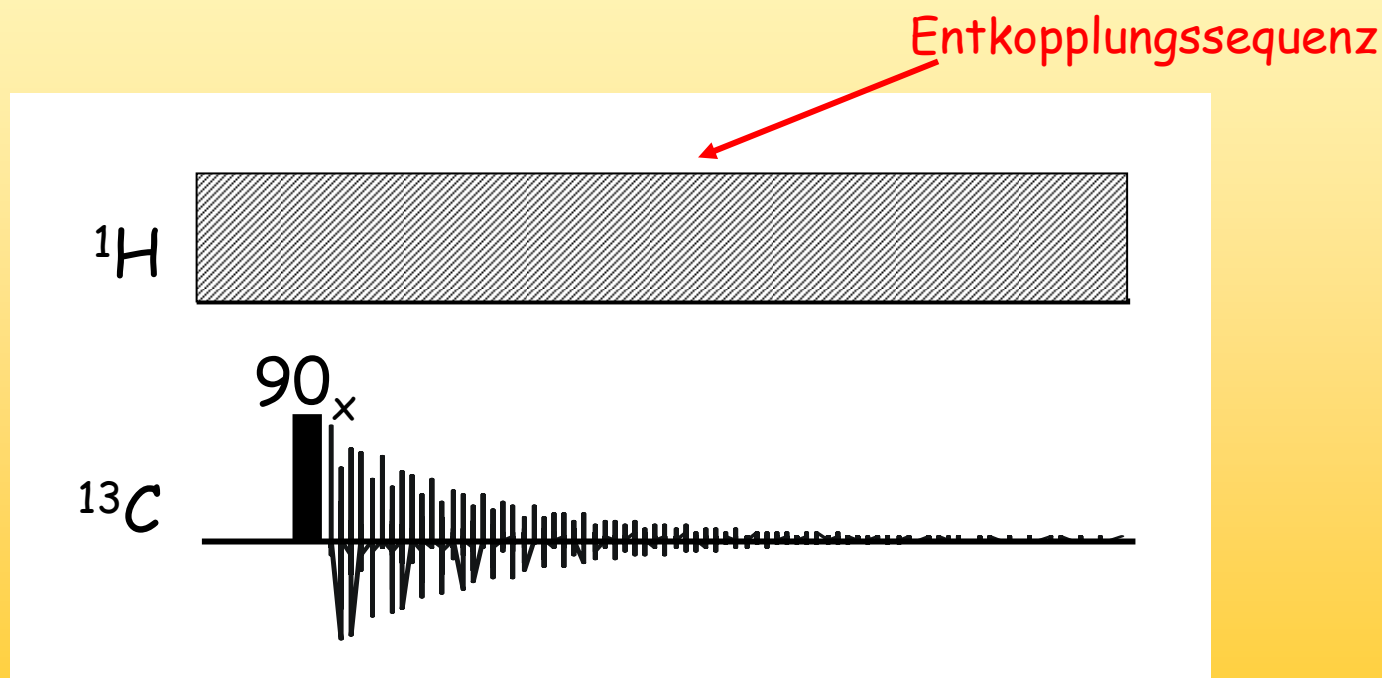


In heteronuklearen Fall sind die Kopplungen jeweils gleich, die Muster ganz eindeutig



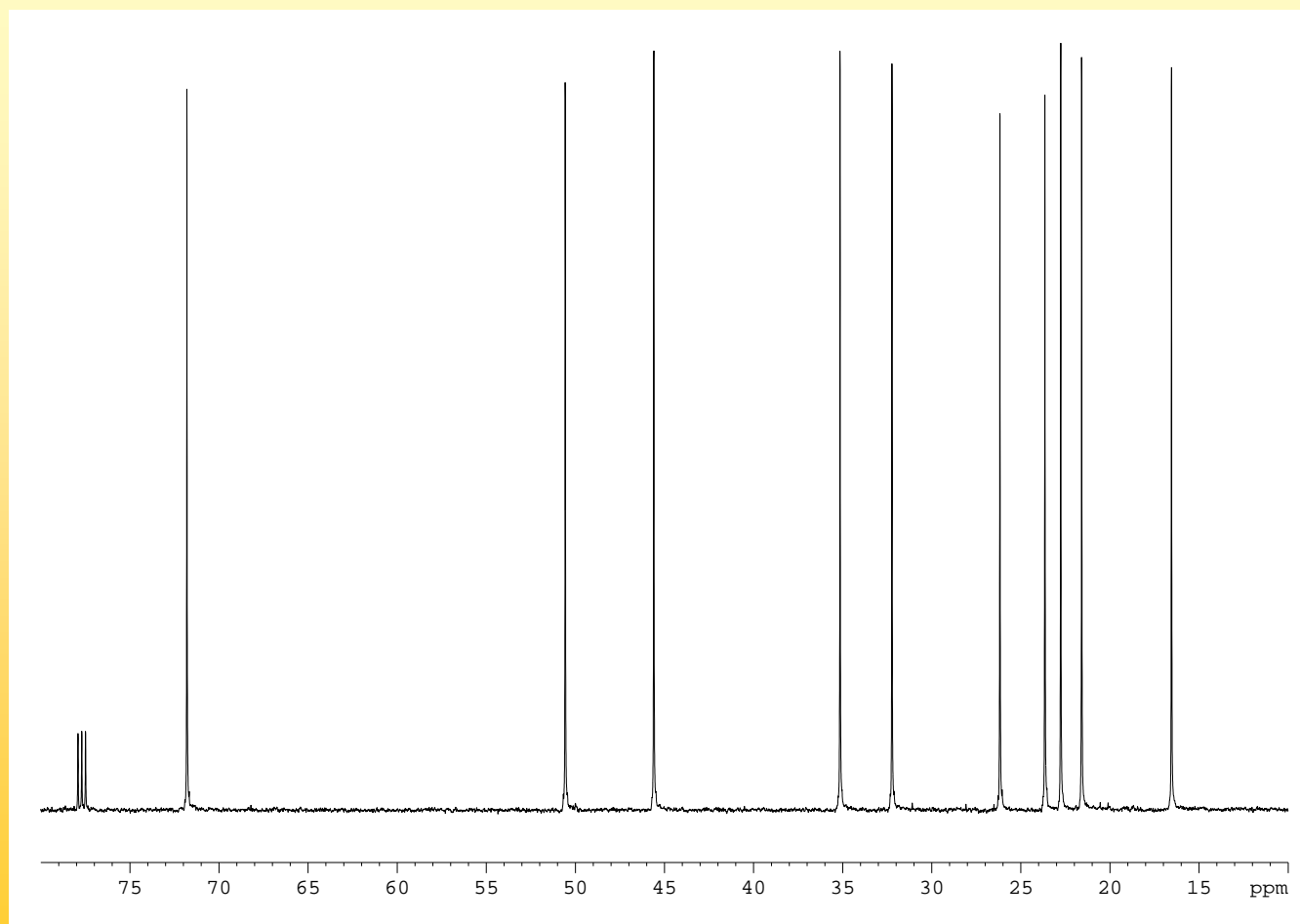
## NMR-Parameter: skalare oder J-Kopplung

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



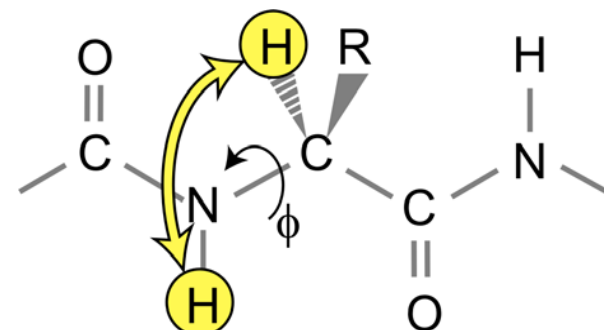
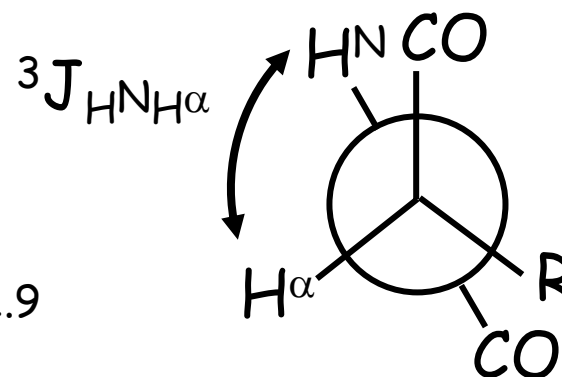
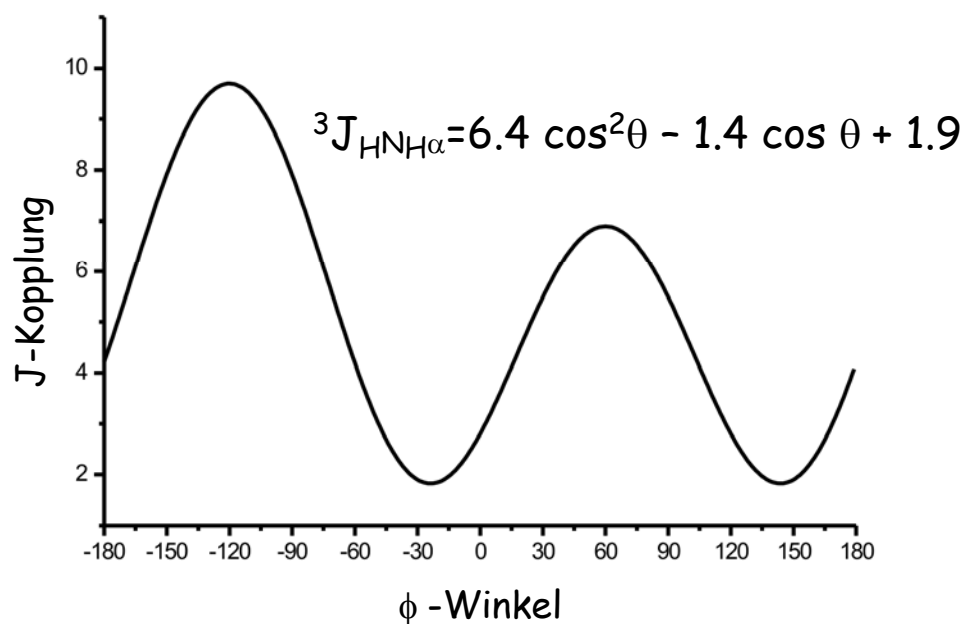
## NMR-Parameter: skalare oder J-Kopplung

Man hat dann nur noch einzelne Linien im Spektrum



# NMR-Parameter: skalare oder J-Kopplung

## Karplus-Kurven

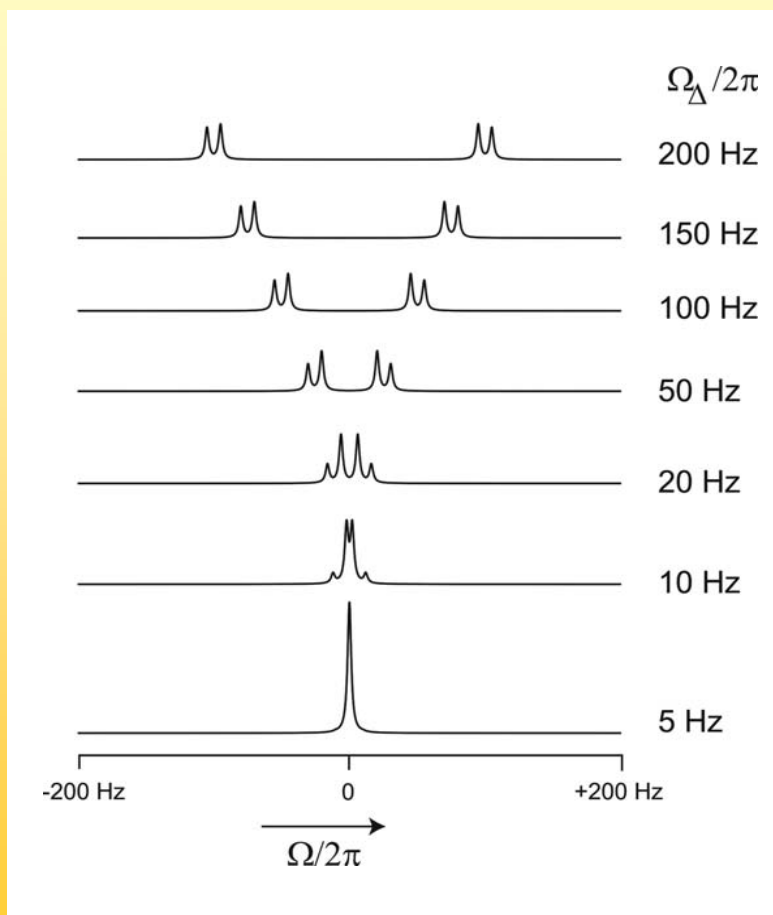


IUPAC !!

$$\phi = \theta - 300$$

# NMR-Parameter: skalare oder J-Kopplung

starke vs. schwache Kopplung

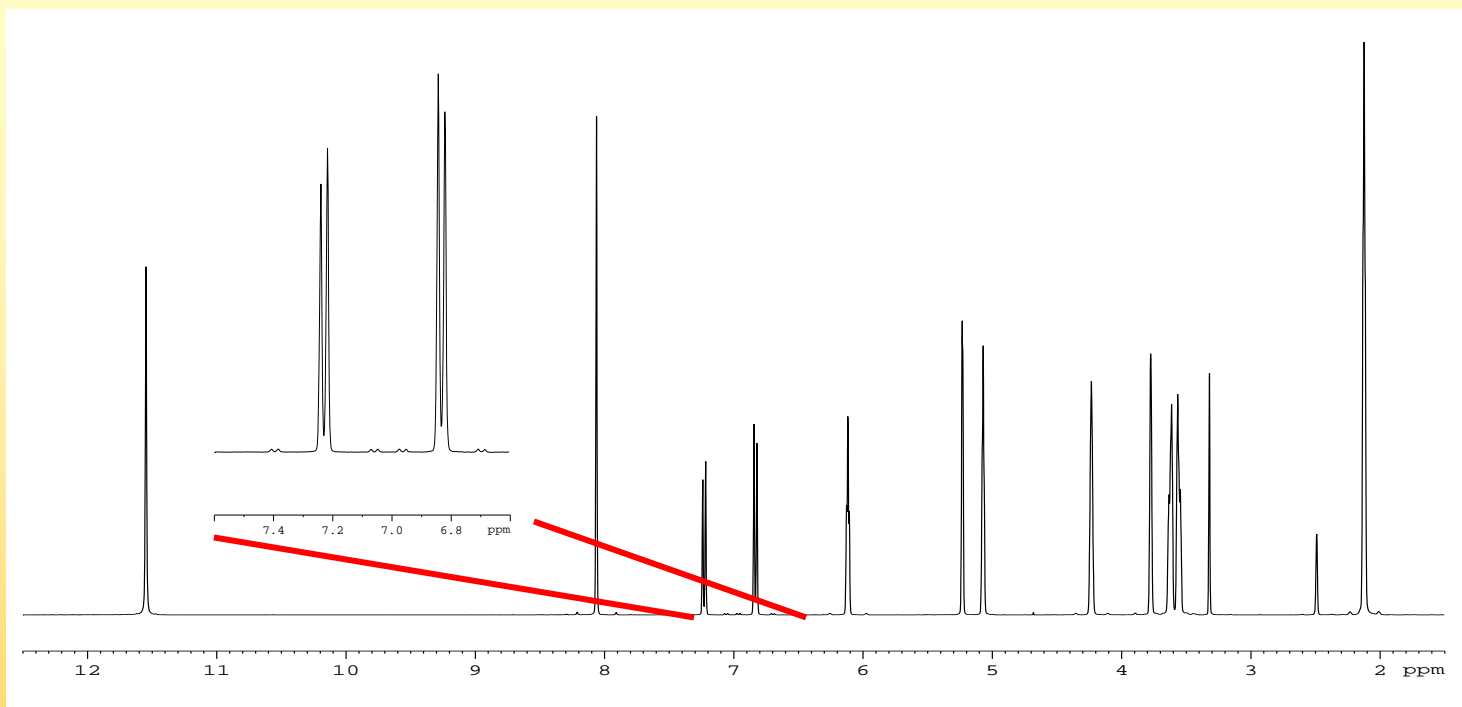


$J < \Delta\Omega/10 \equiv$   
schwache Kopplung

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

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

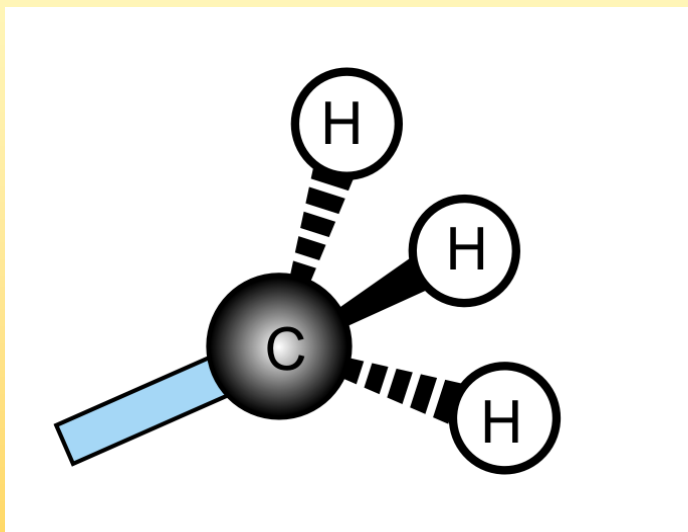
# Anwendungen der NMR-Spektroskopie



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

## NMR-Parameter

skalare oder J- Kopplung



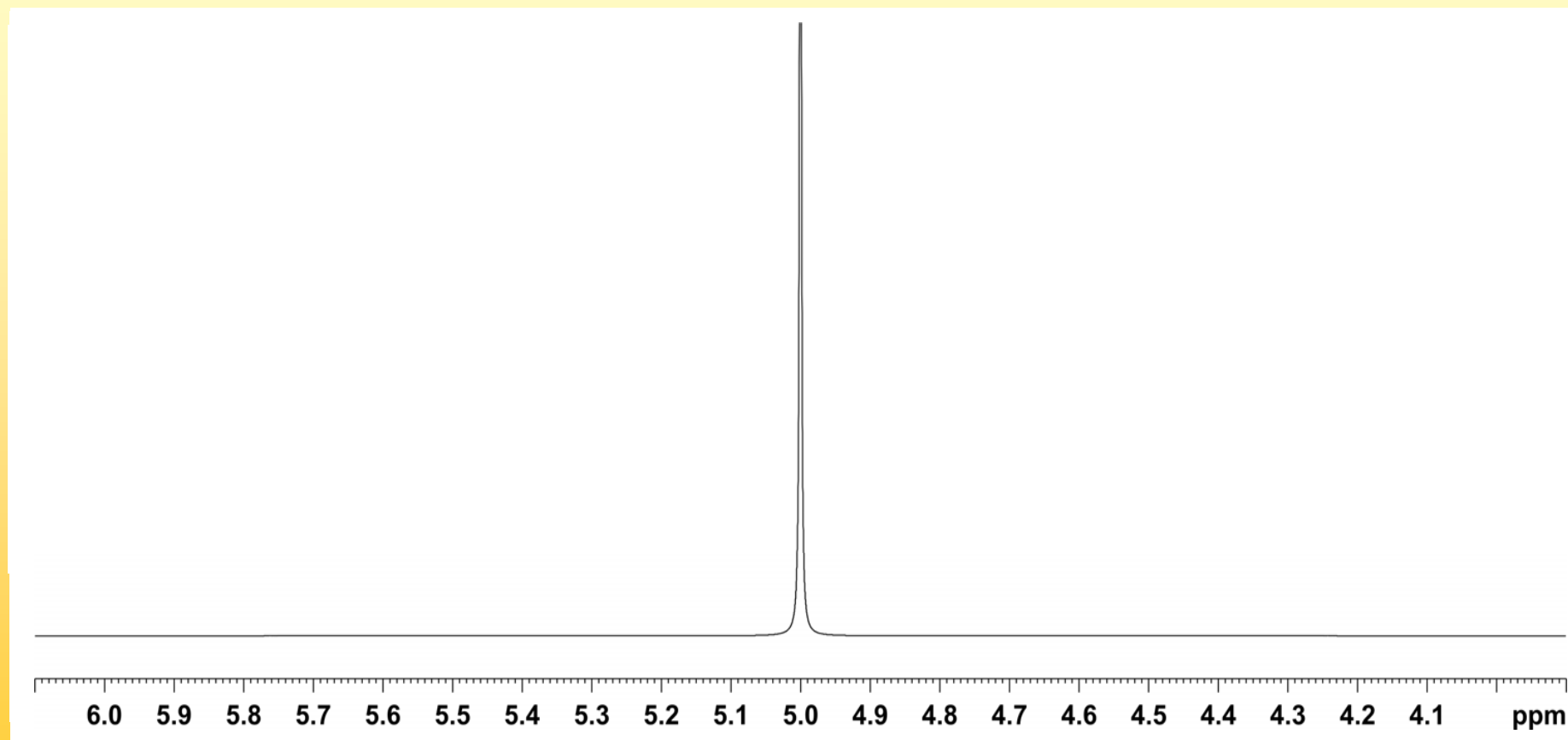
Ein gutes Beispiel für starke Kopplung ist die Methylgruppe.

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



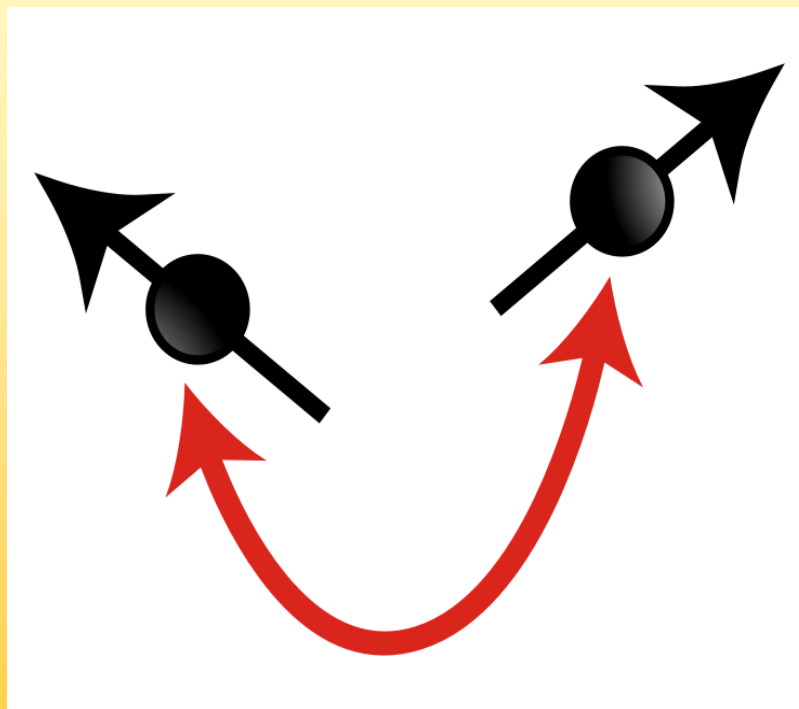
# NMR-Parameter

skalare oder J- Kopplung



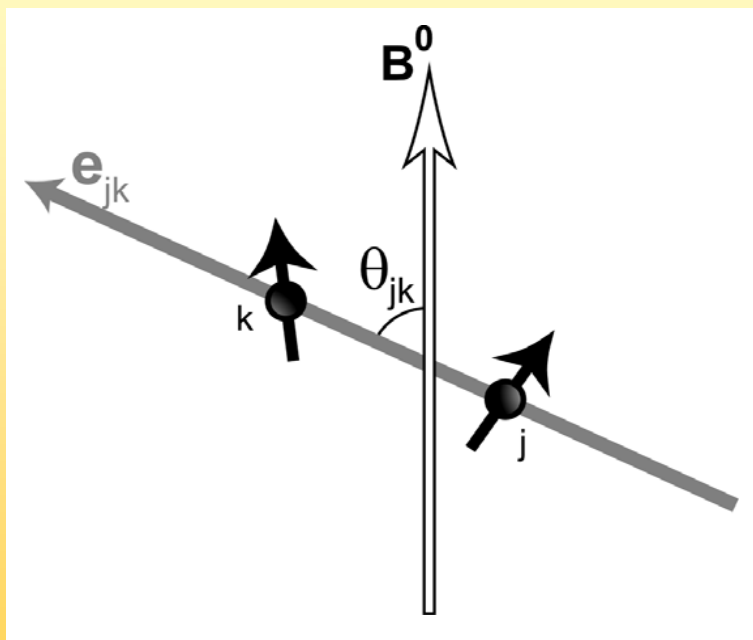
## NMR-Parameter: dipolare Kopplung

### dipolare Kopplung



Die Atomkerne selber  
wechselwirken direkt  
durch den Raum als  
Dipol-Dipol  
Interaktion.

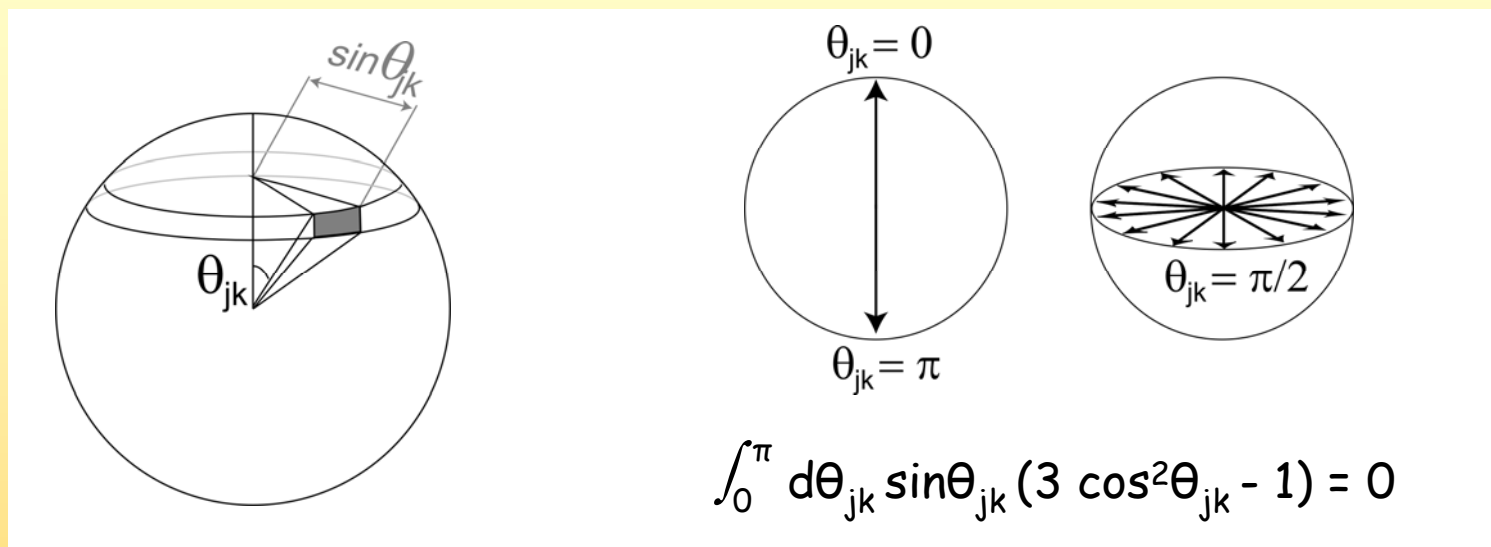
## NMR-Parameter: dipolare Kopplung



Die Größe ist vom Winkel zwischen Spin-Spin-Verbindungsline und dem Magnetfeld abhängig mit der Gleichung

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

## NMR-Parameter: dipolare Kopplung



In Lösung wird durch die isotrope Bewegung über alle Winkel gemittelt und die dipolare Kopplung verschwindet.  
Sie taucht aber bei der Relaxation wieder auf

## NMR-Parameter: Relaxationszeiten

### Relaxationszeiten

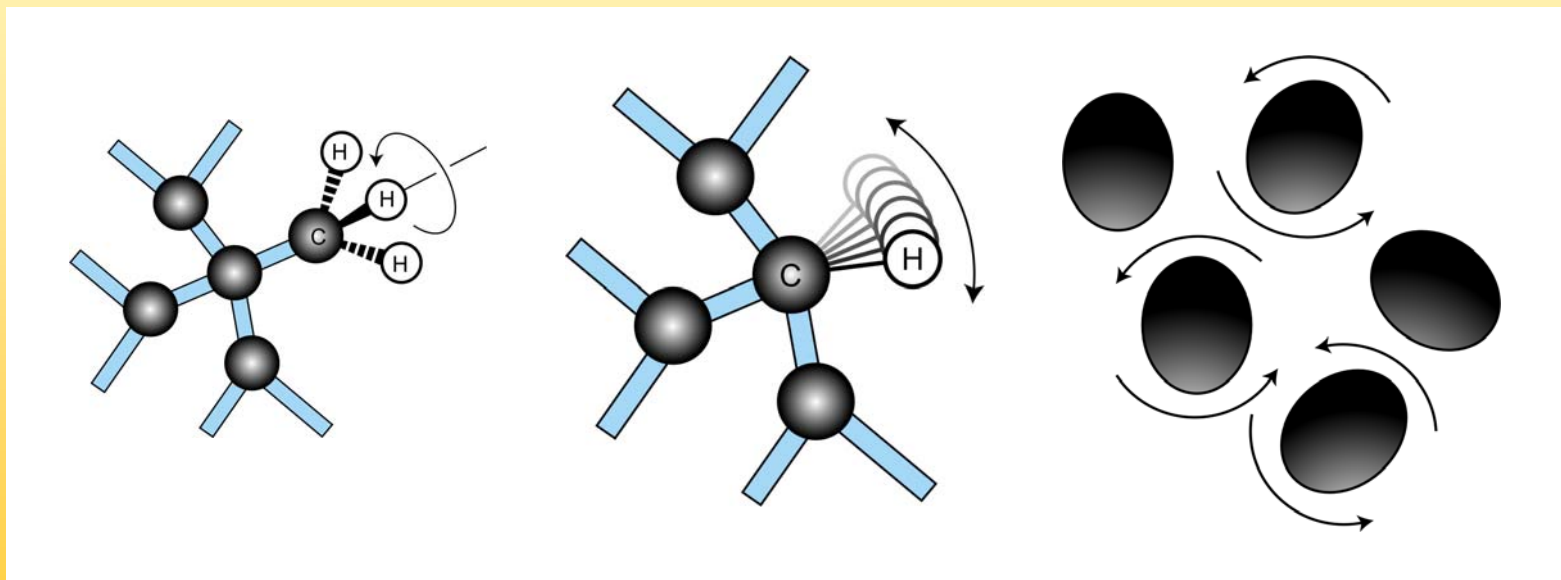
Relaxation ist der Vorgang, in dem die Kerne die durch die RF-Pulse in das System eingebrachte Energie wieder abgeben

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

Daher sind NMR-Zustände sehr langlebig !

## NMR-Parameter: Relaxationszeiten

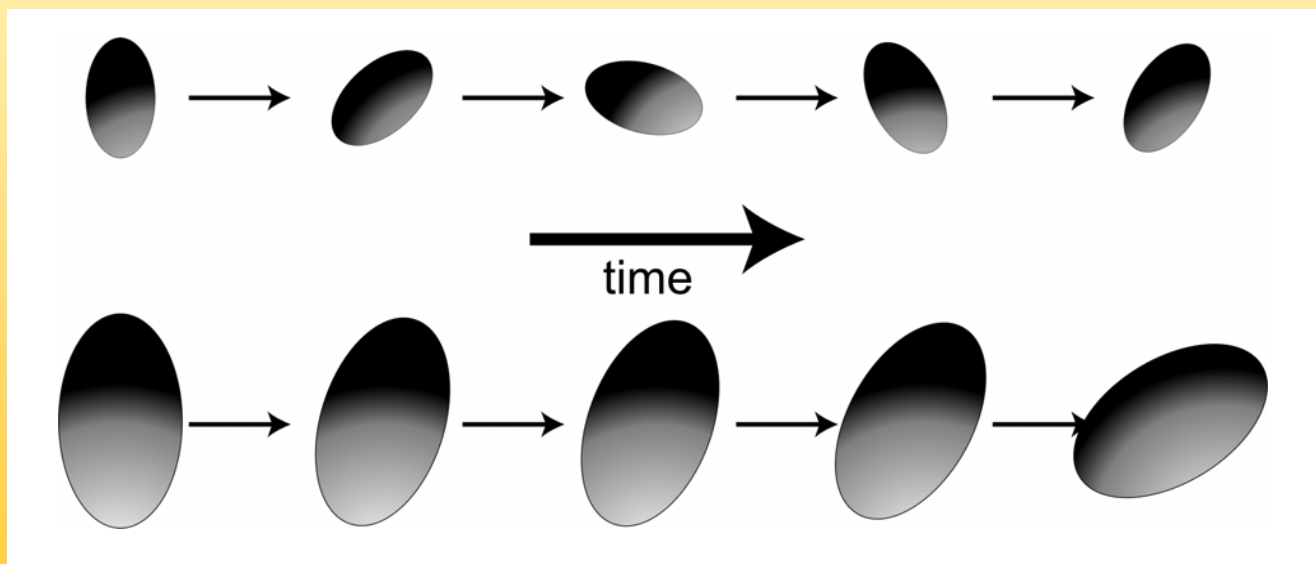
Die fluktuierenden Magnetfelder werden durch die Bewegung der Moleküle erzeugt.



## NMR-Parameter: Relaxationszeiten

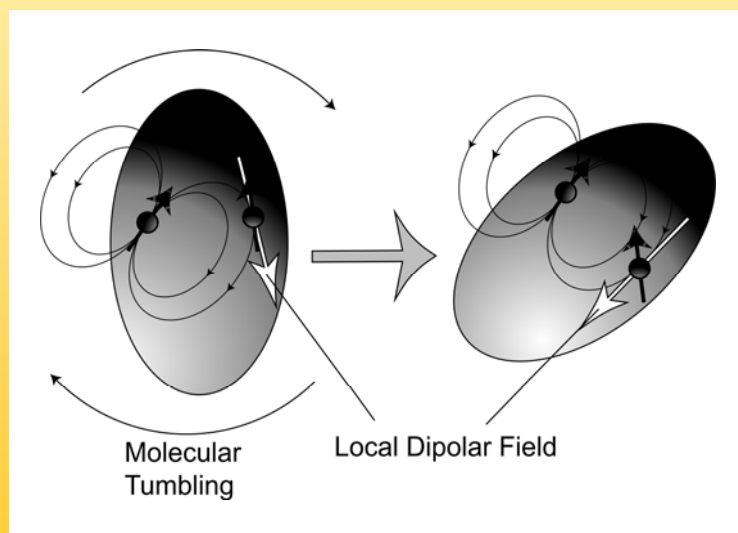
Größere Moleküle bewegen sich anders als kleine Moleküle, sie haben andere „Korrelationszeiten“  $\tau_c$ .

Dadurch werden sie auch andere Relaxationseigenschaften haben



## NMR-Parameter: Relaxationszeiten

Ursache für die fluktuierenden Magnetfelder ist unter anderem die dipolare Kopplung. Nachbarkerne werden durch die Bewegung ständig umorientiert und die dipolare Kopplung ändert sich ständig

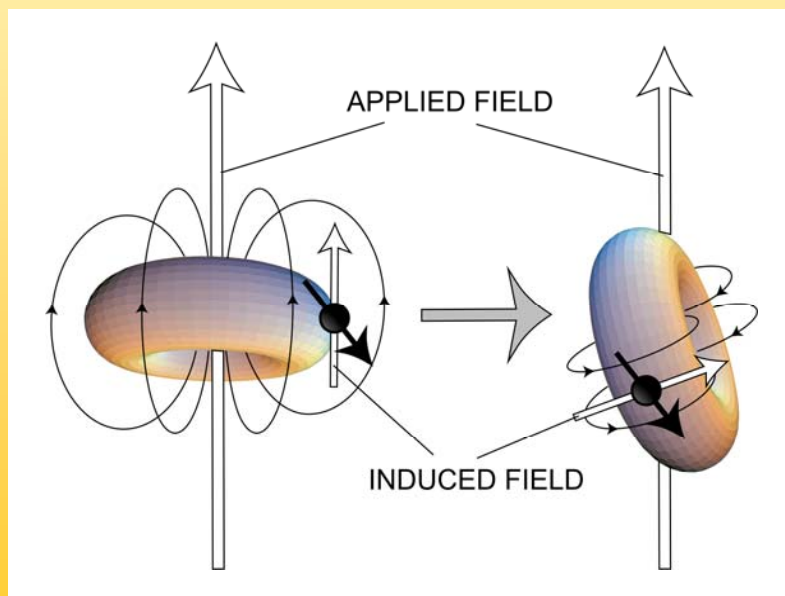


Dieser Effekt ist aber lokal für einzelne Spins, als Kopplung im Spektrum taucht die dipolare Wechselwirkung ja nicht auf



## NMR-Parameter: Relaxationszeiten

Ein anderer Effekt ist die Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA). Sie wird auch durch die Molekülbewegung gemittelt und taucht im Spektrum daher nicht auf.



Lokal für einzelne Spins ergeben sich aber wieder fluktuierende Felder, die zur Relaxation führen

## NMR-Parameter: Relaxationszeiten

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

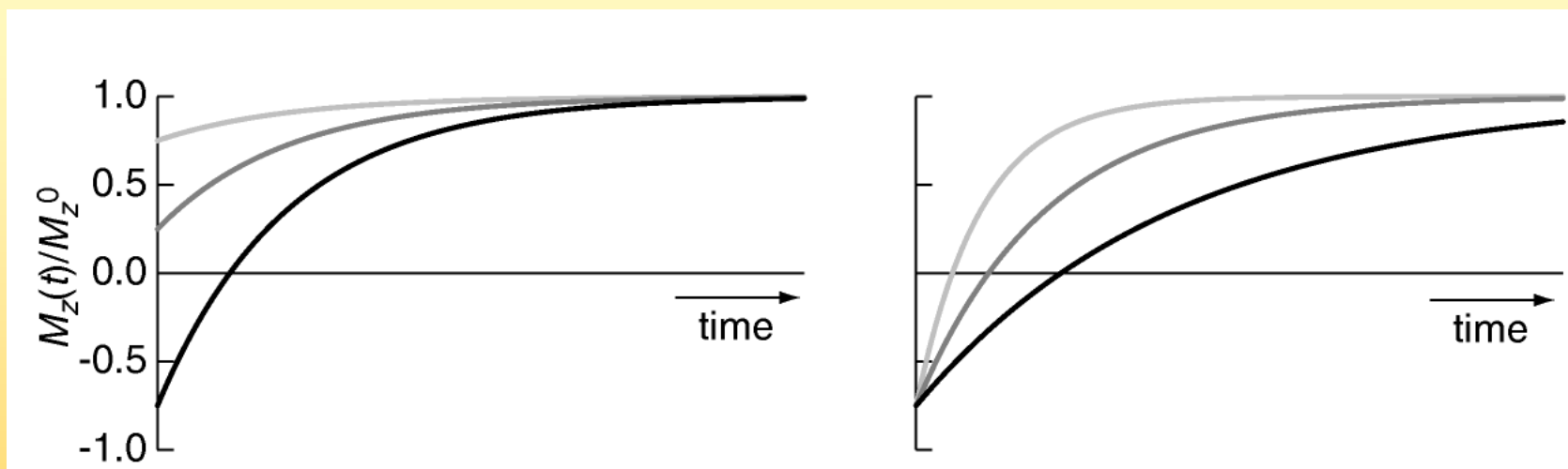
„**Longitudinal**“ beschreibt die Rückkehr der Magnetisierung in z-Richtung in die Gleichverteilung nach Boltzmann,

„**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: Relaxationszeiten

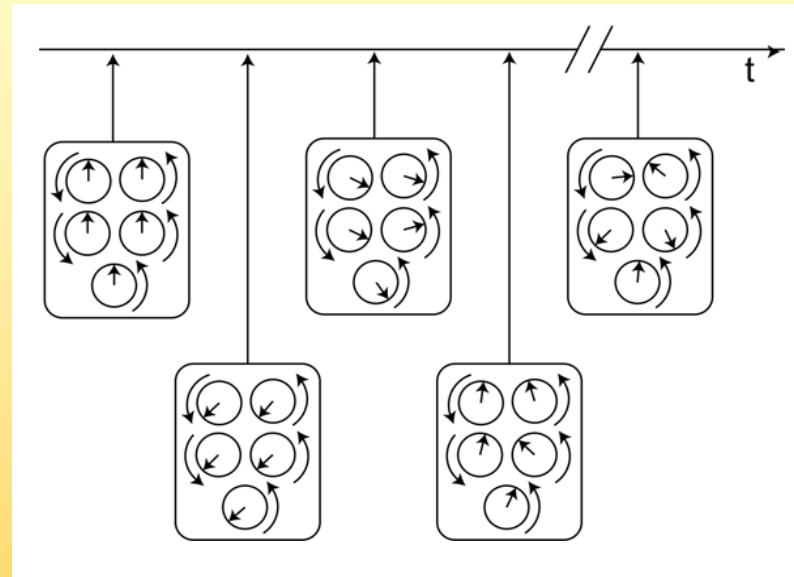
## Longitudinale Relaxation ( $T_1$ )



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

# NMR-Parameter: Relaxationszeiten

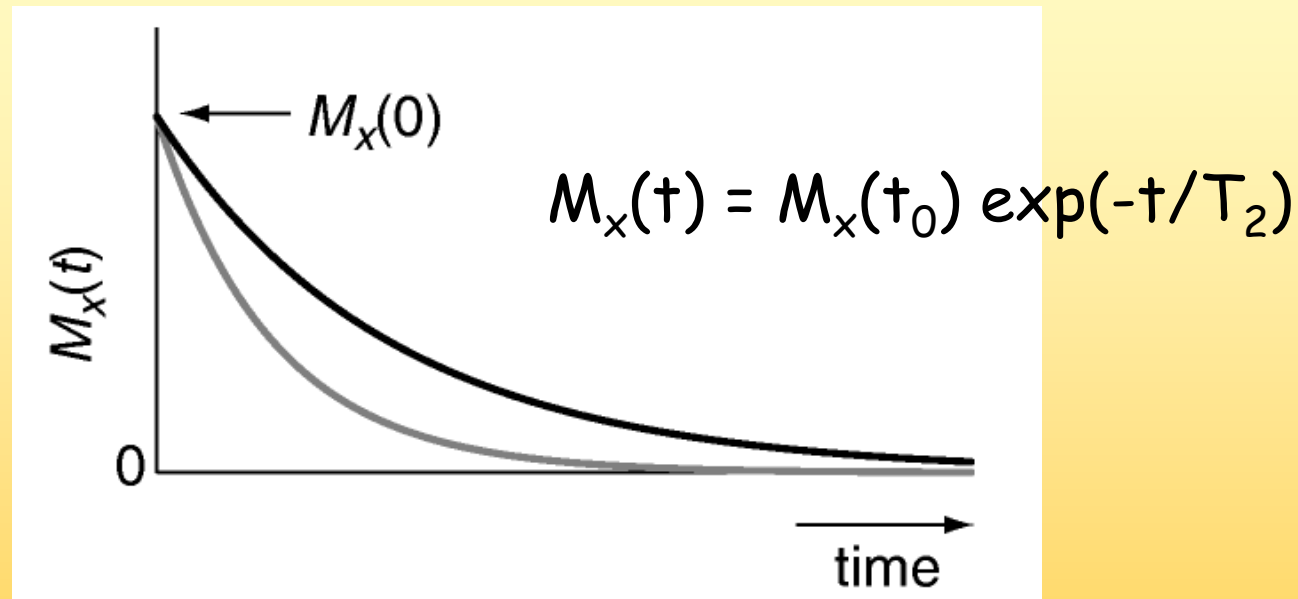
## Transversale Relaxation ( $T_2$ )



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: Relaxationszeiten

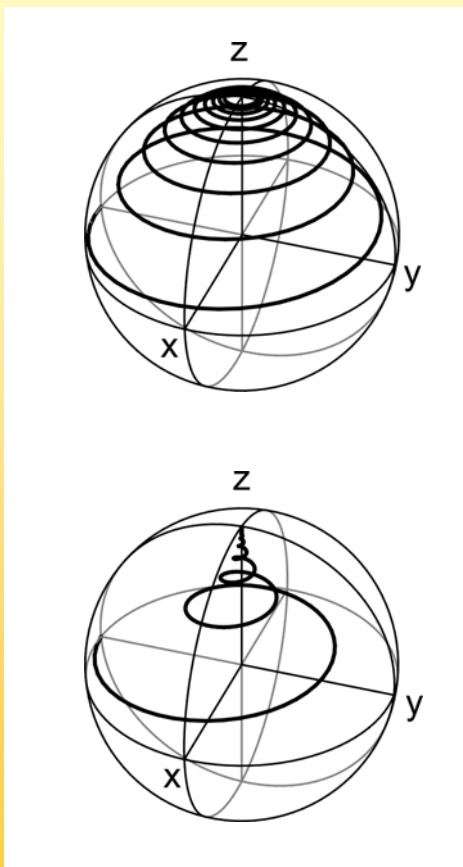
### Transversale Relaxation ( $T_2$ )



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

## NMR-Parameter: Relaxationszeiten

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: NOE-Effekt

### Der NOE-Effekt

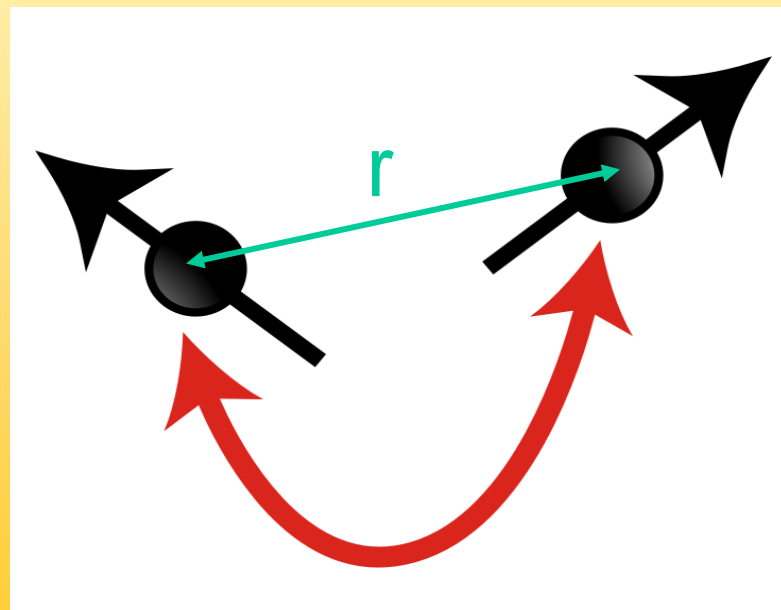
Neben der Relaxation durch Wechselwirkung der Spins mit ihrer Umgebung gibt es auch Wechselwirkungen einzelner Spin untereinander, d.h. zwei Spins „relaxieren sich gegenseitig“ und tauschen dadurch direkt Magnetisierung aus. Ein prominentes Beispiel dafür ist der Kern-Overhauser-Effekt, der NOE-Effekt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

## NMR-Parameter: NOE-Effekt

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: NOE-Effekt

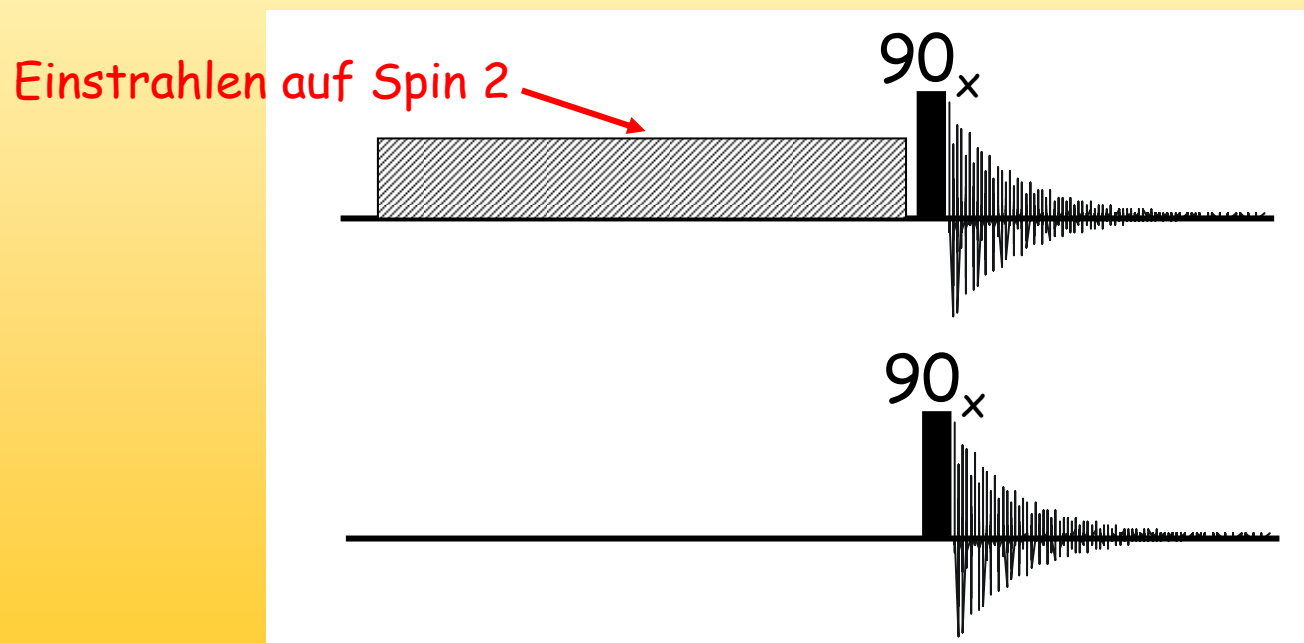
Experimente zur Bestimmung der Abstände aus dem NOE-Effekt unterscheiden sich je nach Molekülgröße

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

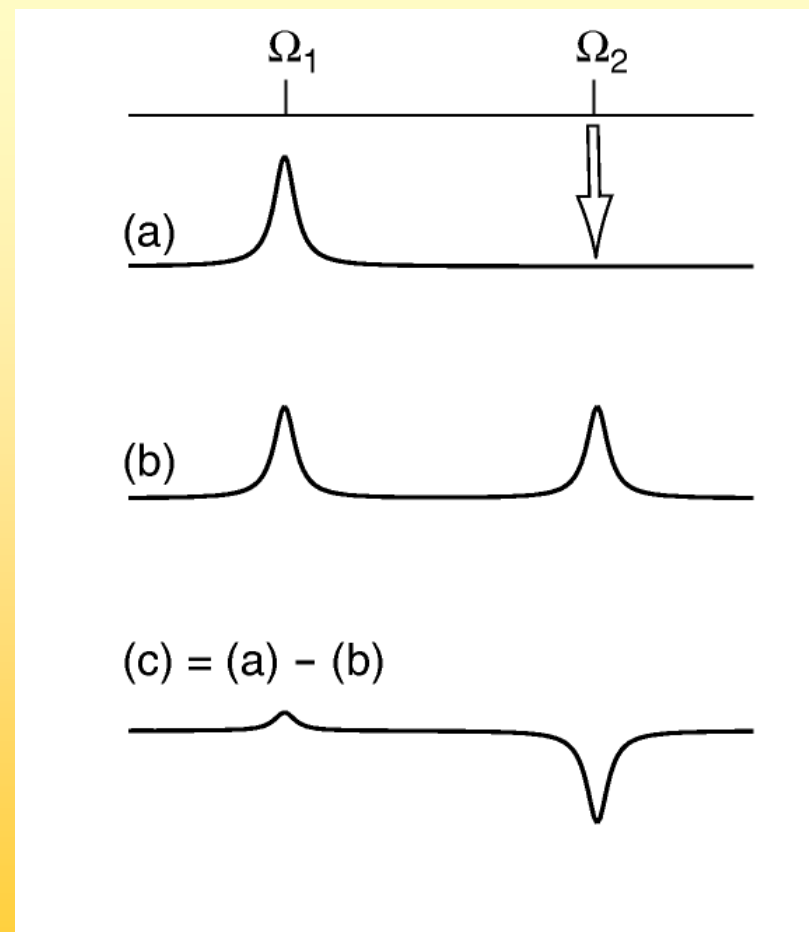
## NMR-Parameter: NOE-Effekt

Beim NOE-Differenzexperiment werden zwei unterschiedliche 1D-Spektren aufgenommen und dann voneinander subtrahiert



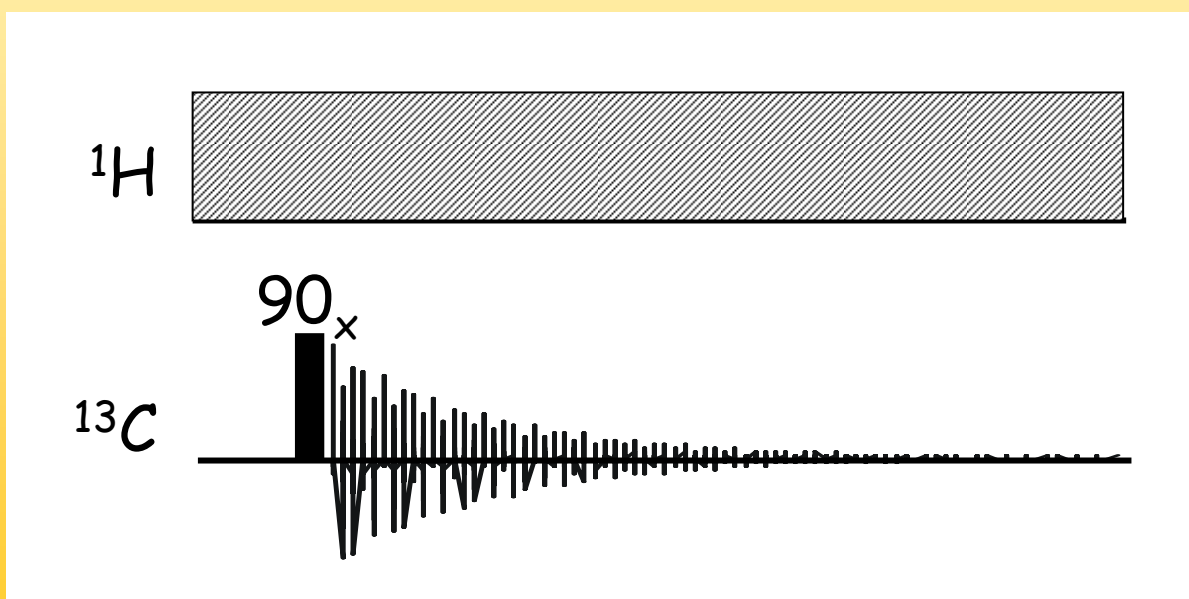
## NMR-Parameter: NOE-Effekt

Das zweite Experiment ist ein normales 1D, das erste hat kein Signal mehr für Spin 2 (gesättigt) und ein leicht verändertes Signal für Spin 1 (Kreuzrelaxation). In der Differenz zeigen sich neben 2 nur Signale von Spins mit Kreuzrelaxation



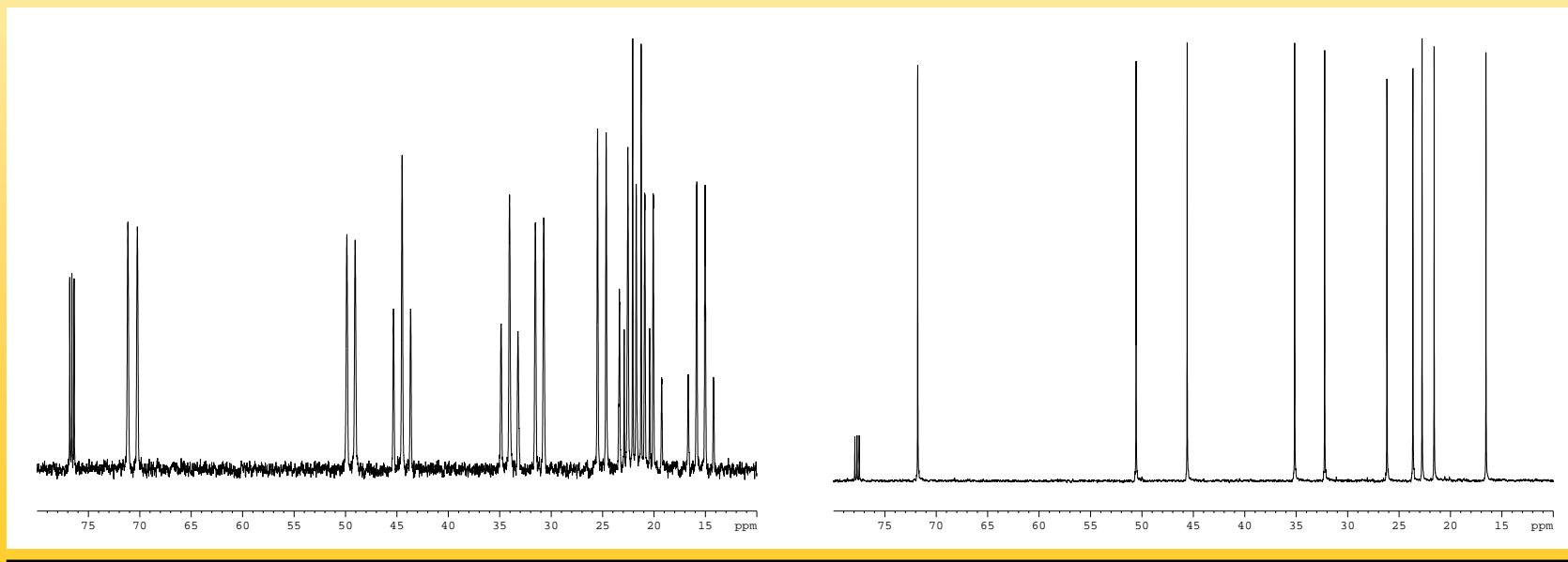
## NMR-Parameter: NOE-Effekt

Die beiden Spins müssen nicht zur gleichen Kernsorte gehören. Im heteronuklearen Fall, gibt es auch einen NOE, das Experiment dafür kennen wir schon



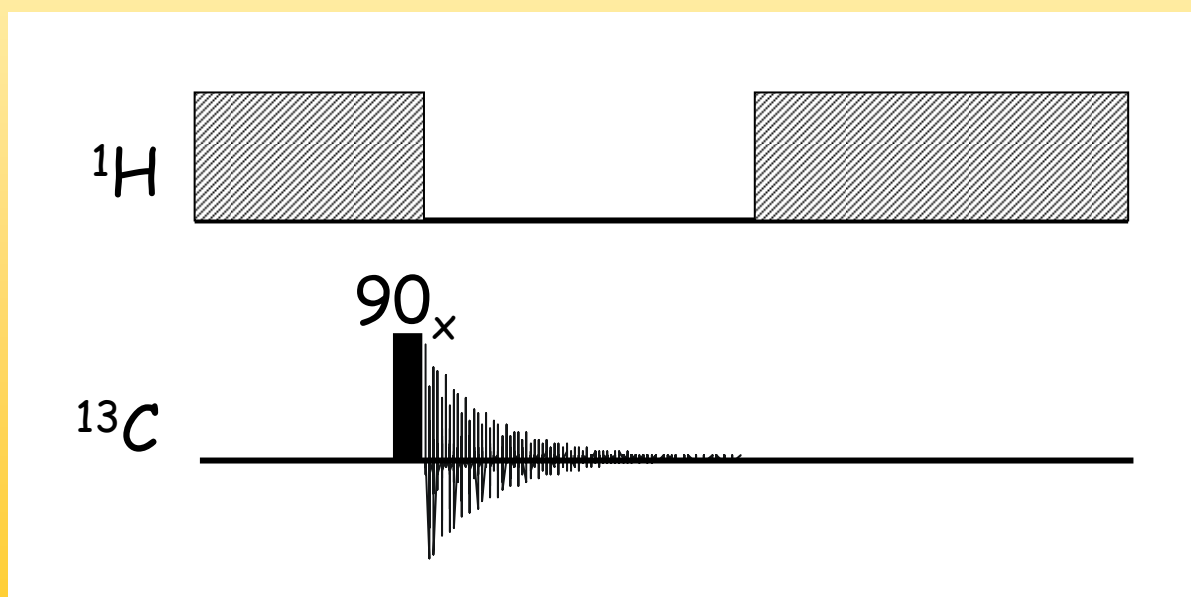
## NMR-Parameter: NOE-Effekt

Der NOE verstärkt die Signale, das lässt sich an den Spektren unten leicht erkennen, das rechte Spektrum hat viel intensivere Signale, allerdings kann man die Spektren nicht integrieren da der NOE nicht immer gleich ist



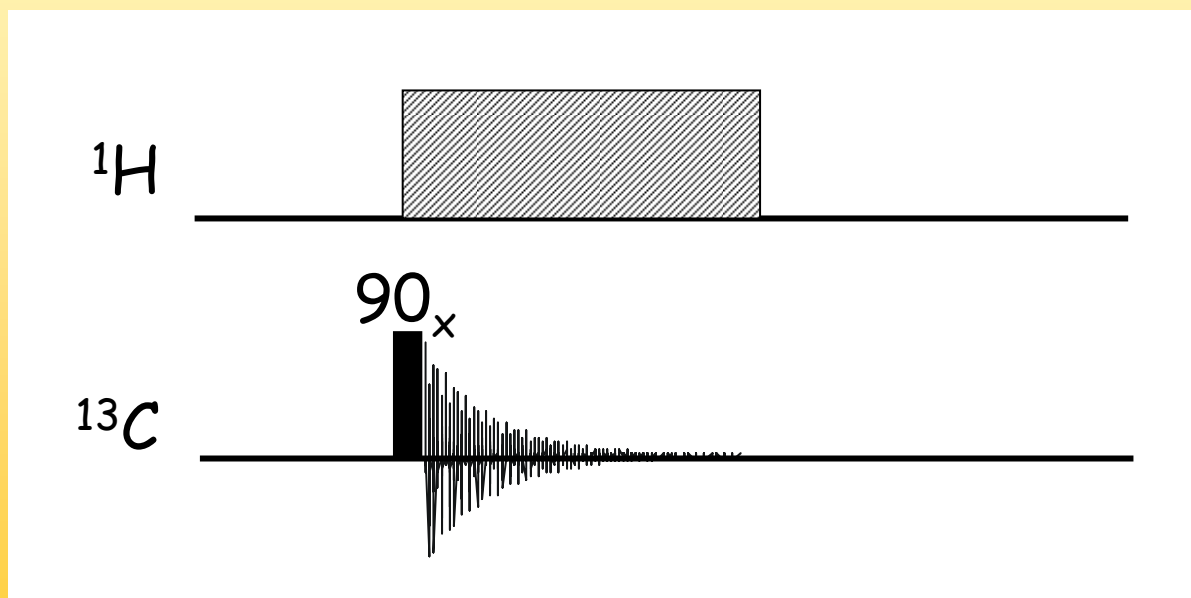
## NMR-Parameter: NOE-Effekt

Möchte man den NOE, aber dennoch die Aufspaltung der Signale in Multipletts benutzt man das „gated decoupling“ Experiment



## NMR-Parameter: NOE-Effekt

Umgekehrt (NOE nein, Entkopplung ja) benutzt man das „inverse gated decoupling“ Experiment



# Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

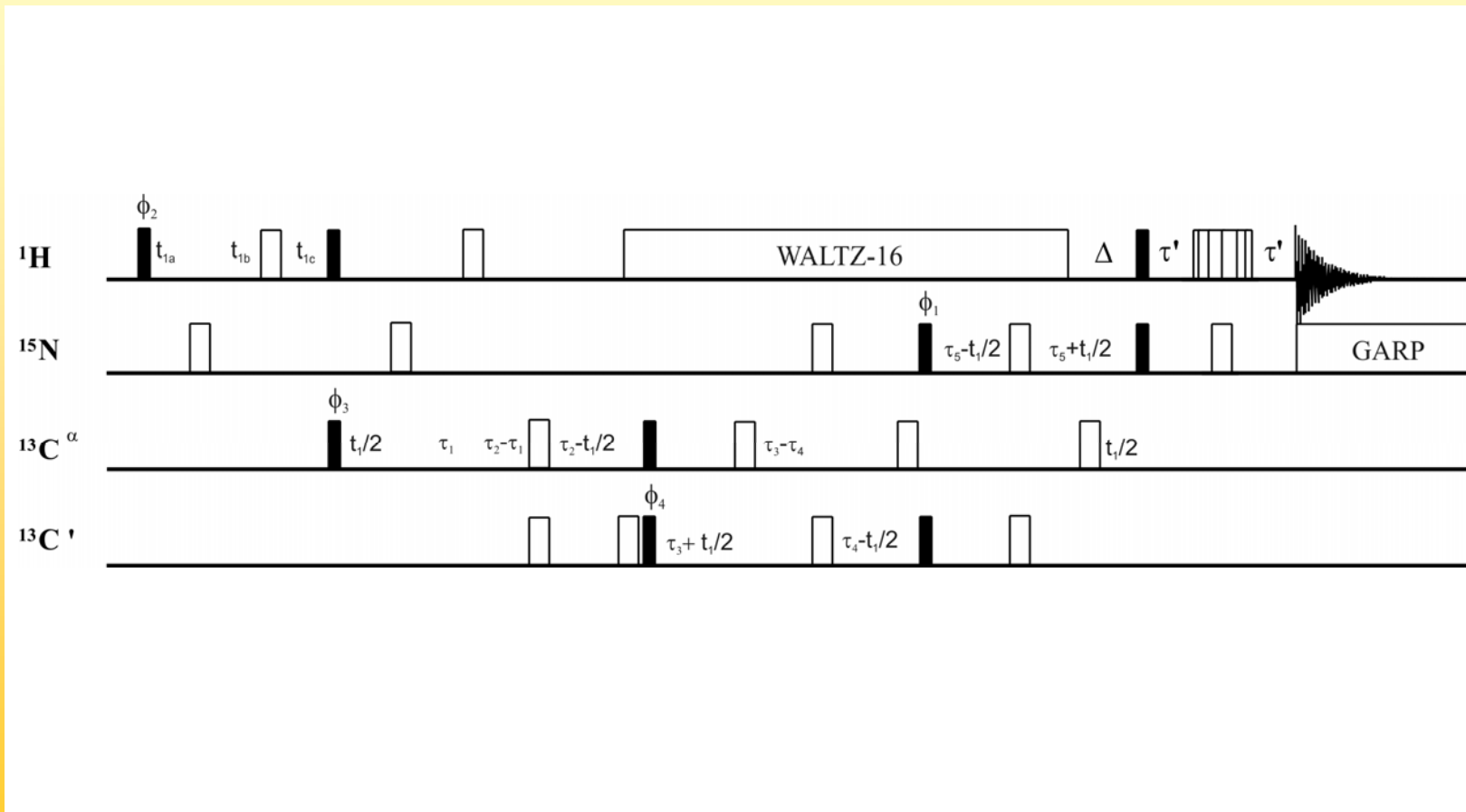


# Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

Unser Ziel ist es, NMR-Experimente die über die Aufnahme eines eindimensionalen Routinespektrum hinausgehen zu verstehen. Dazu muss man in der Lage sein sich zu verdeutlichen, was im Zuge einer komplexeren Pulssequenz mit den Spins passiert. Zwei Modelle werden wir verwenden, das **Vektormodell** und den **Produktoperatorformalismus**.

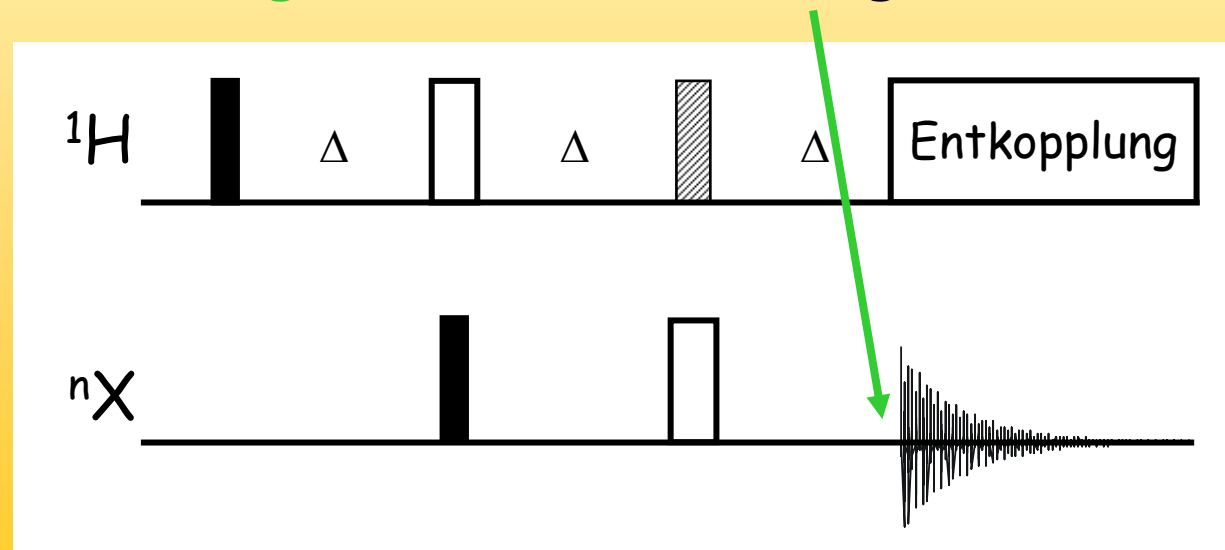
# Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

Pulssequenzen können unterschiedlich kompliziert sein

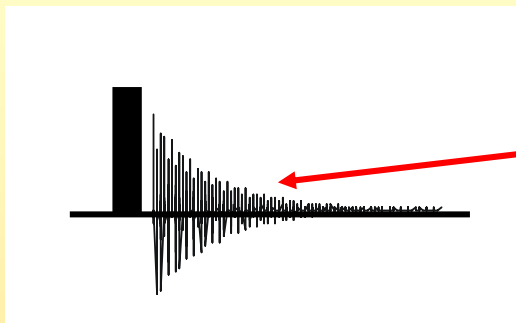


# Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

Für ein Verständnis von NMR-Experimenten sind die Vorgänge **VOR** der Detektion interessant, während der Signalacquisition haben wir bekannten Verhältnisse, spannend ist die Zeit davor und welcher Zustand zu **Beginn des FIDs** erzeugt wird

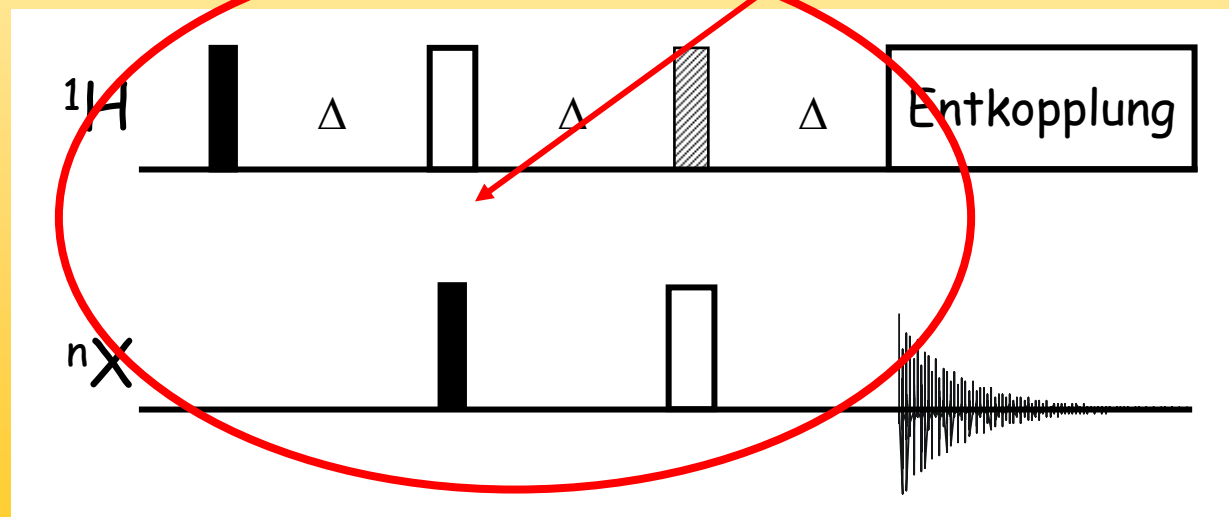


# Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten



Was hier passiert ist recht  
einfach, aber was passiert

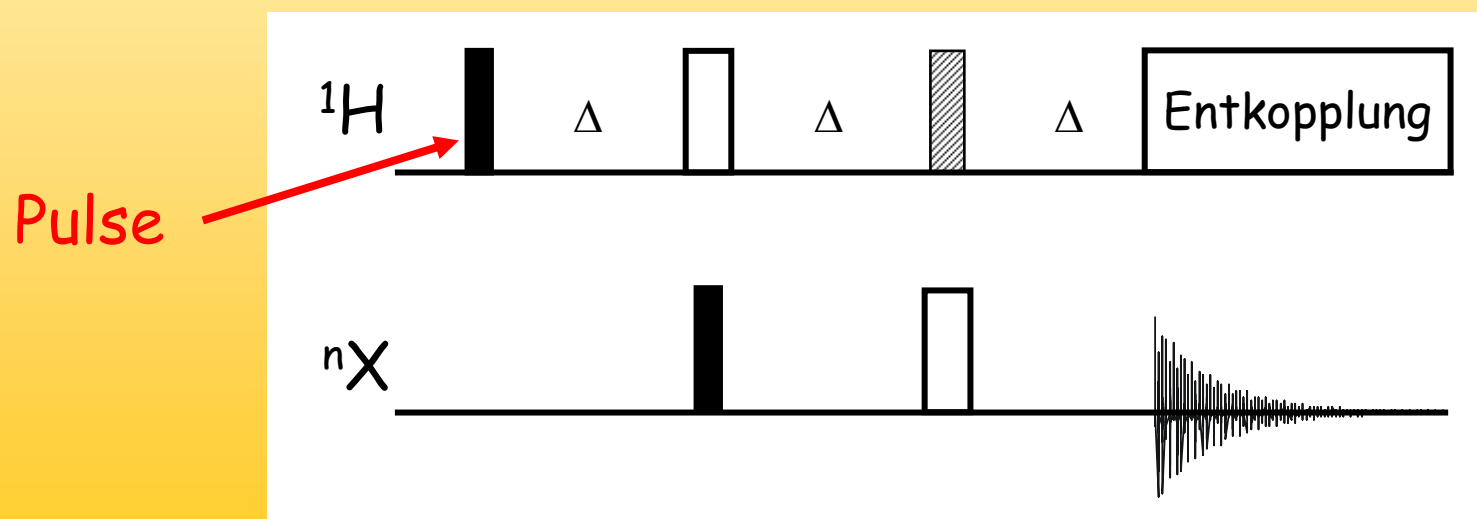
hier ?



# Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

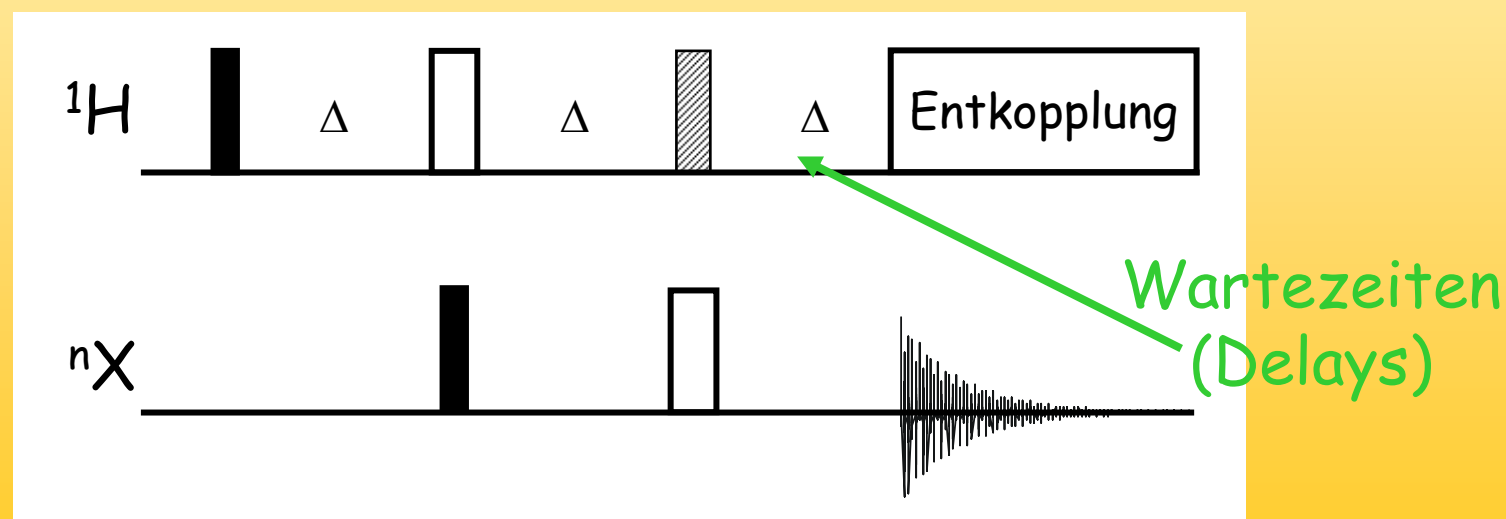
In der Zeit vor der Detektion gibt es Pulse und Wartezeiten (Zeiten freier Präzession):

**Pulse** sind in erster Näherung sehr kurz und chemische Verschiebung und Kopplung tritt nicht auf



# Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

In der Zeit vor der Detektion gibt es Pulse und  
Wartezeiten (Zeiten freier Präzession):  
In den **Wartezeiten** ist chemische Verschiebung,  
skalare Kopplung oder auch der NOE aktiv



# Das Vektormodell

## Vektormodell

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)

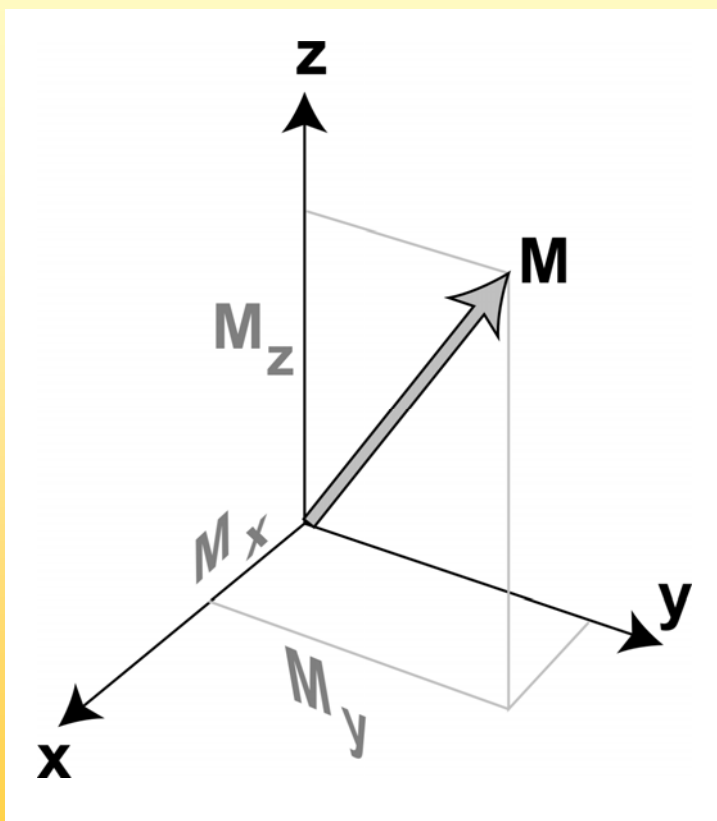


## Vektormodell

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.

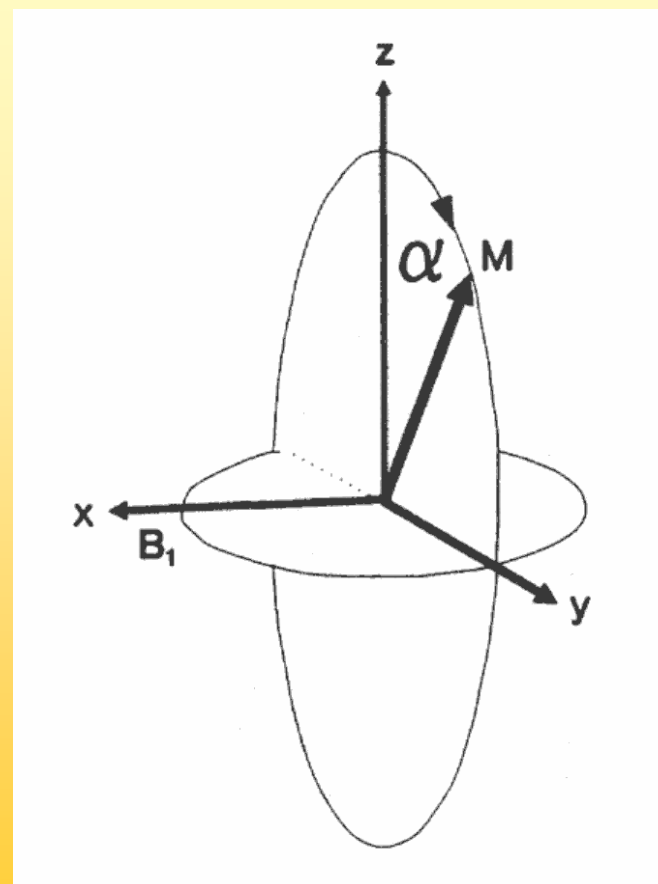
## Vektormodell



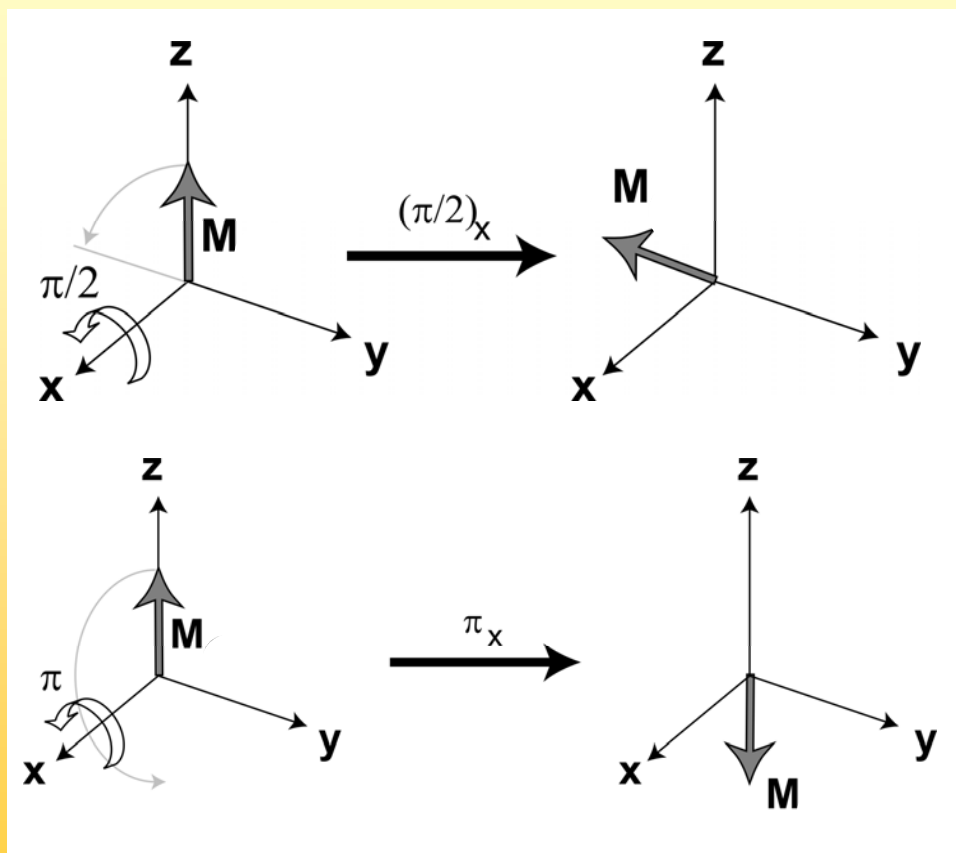
Man betrachtet die Magnetisierung als Vektor, der sich nach den Regeln der Vektormanipulation verhält, wenn er Magnetfelder ausgesetzt ist

## Vektormodell

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



# Vektormodell

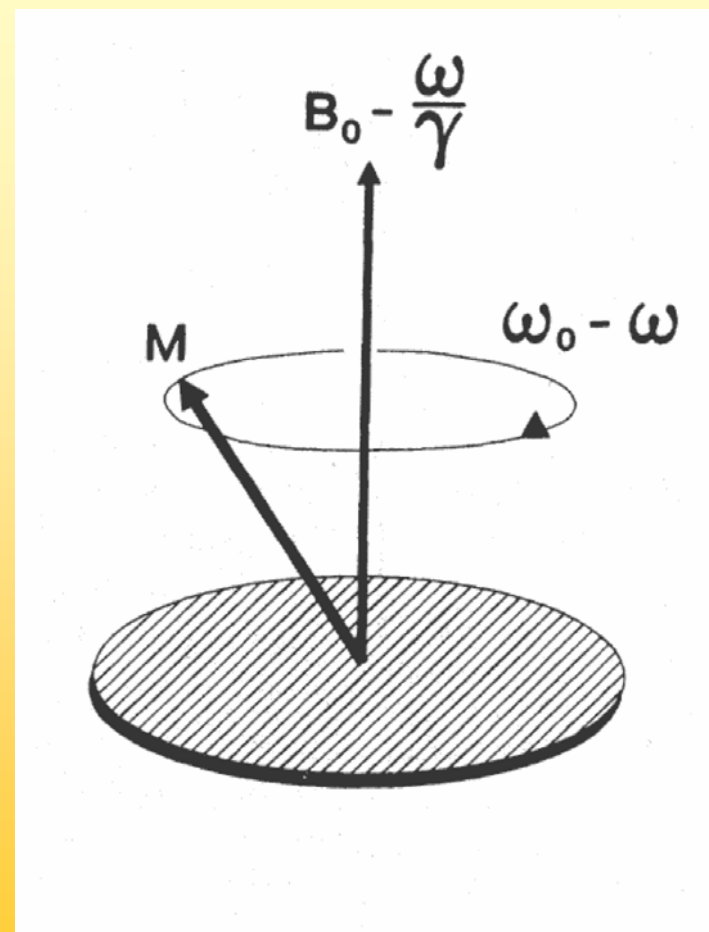


90° Puls aus x:  
Der Vektor dreht  
sich um die x-  
Achse nach (-y)

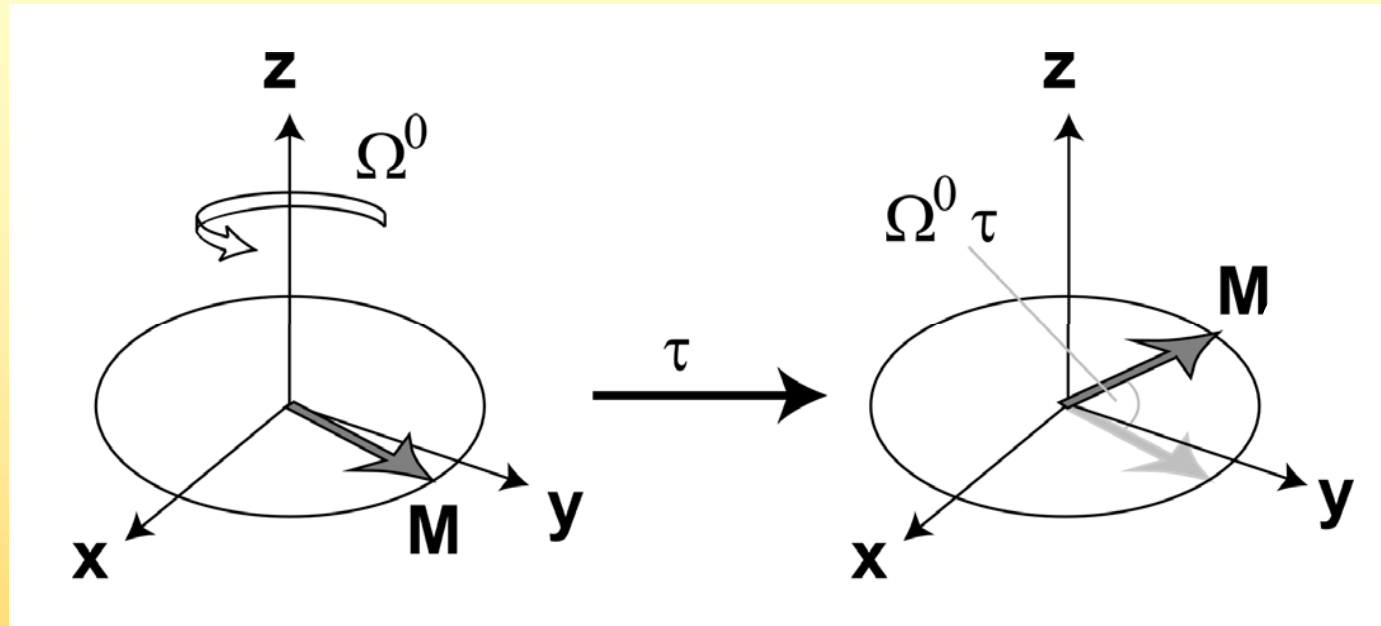
180° Puls aus x:  
Der Vektor dreht  
sich um die x-  
Achse nach (-z)

## Vektormodell

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

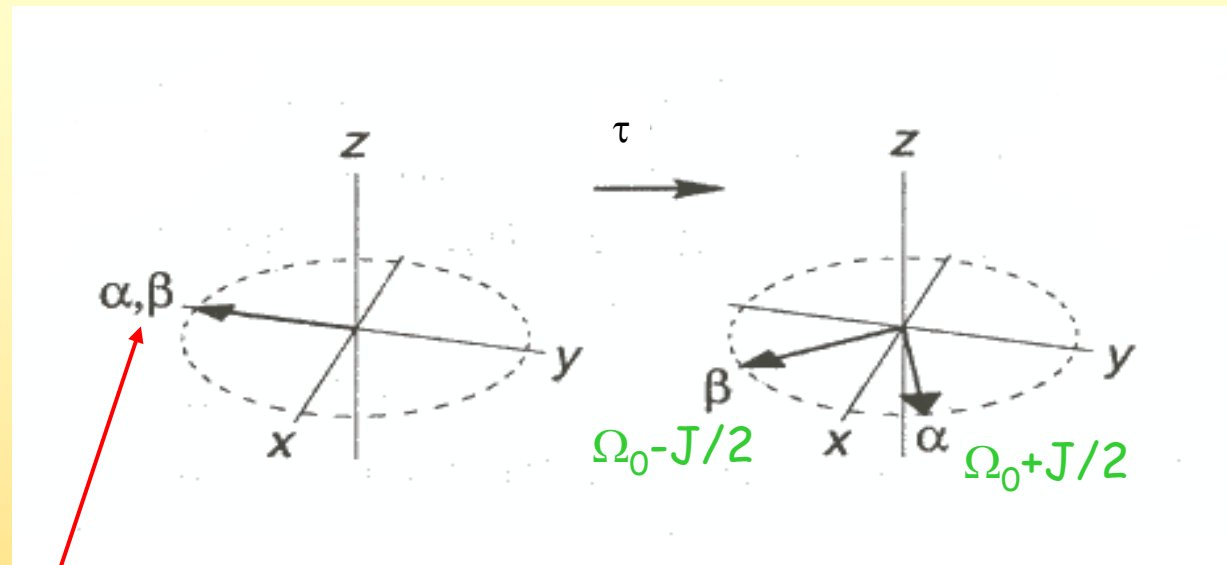


## Vektormodell



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

# Vektormodell

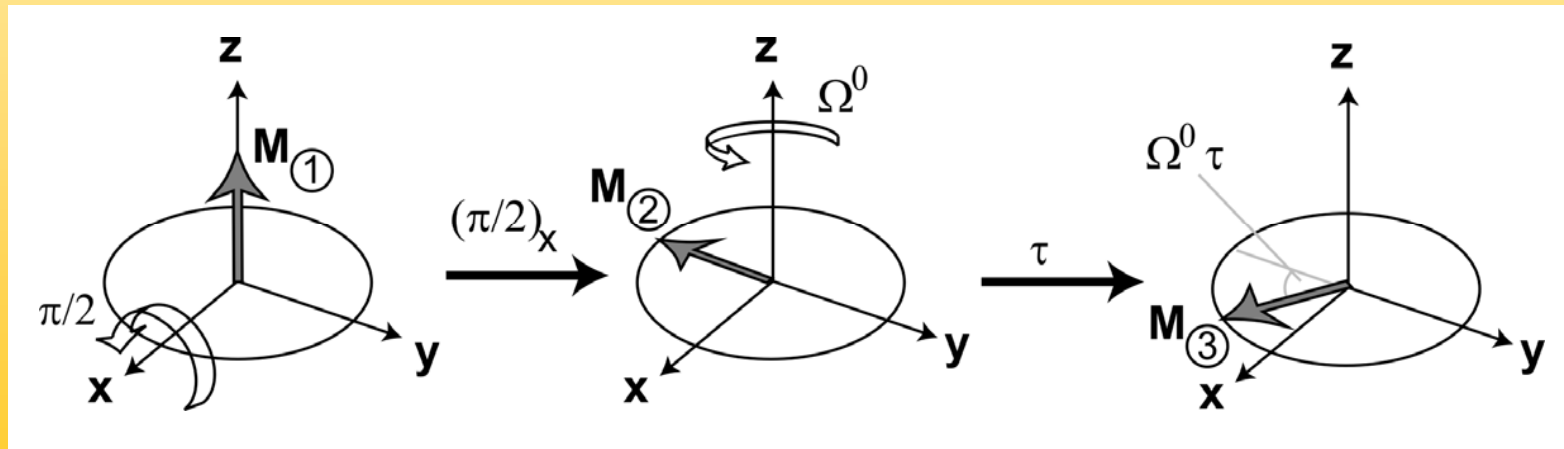
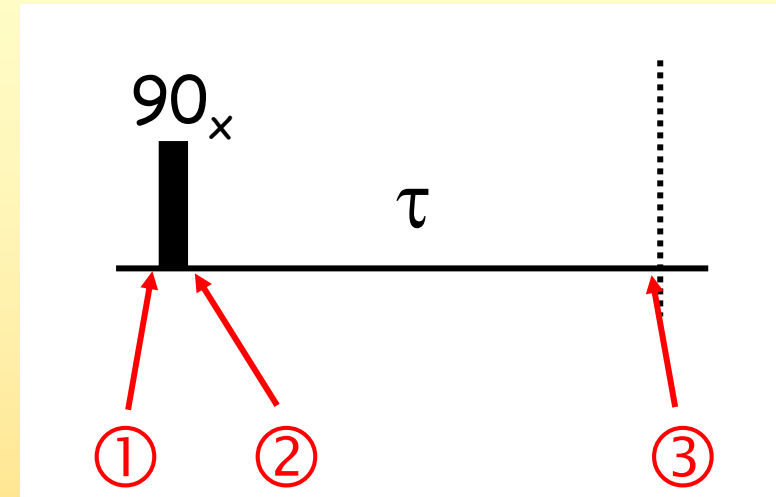


$\alpha, \beta$  kennzeichnet den  
Spinzustand des  
Nachbarkerns

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  $\Omega_0$

# Vektormodell

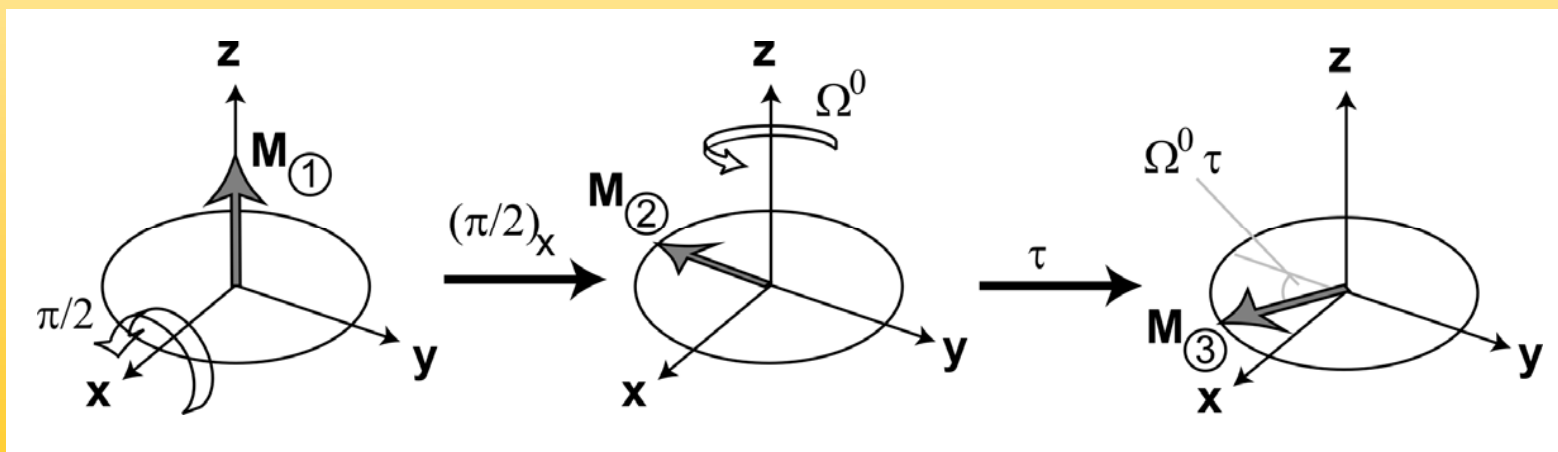
Mit den Werkzeugen kann man nun einfache NMR-Sequenzen beschreiben, viele sind „building blocks“ für kompliziertere Experimente



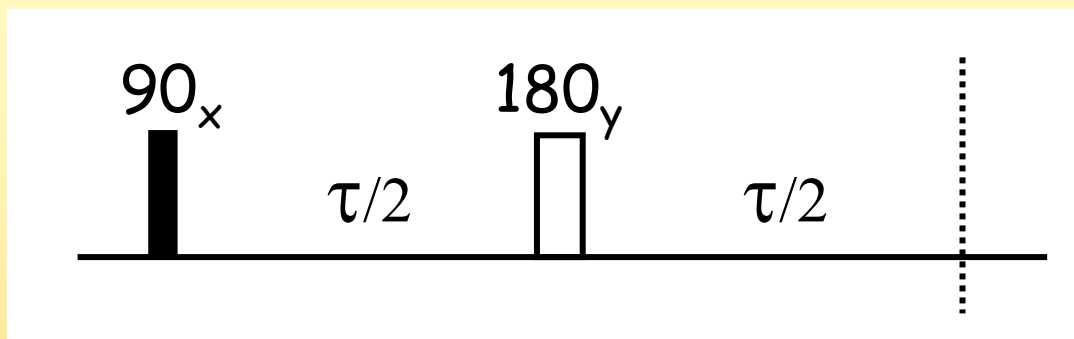


## Vektormodell

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

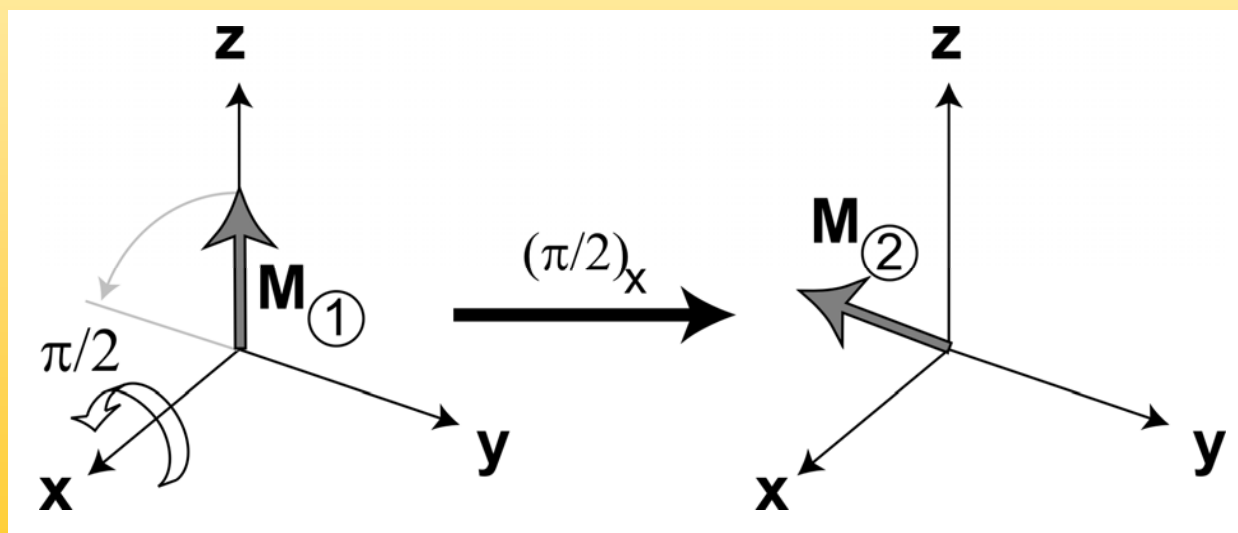
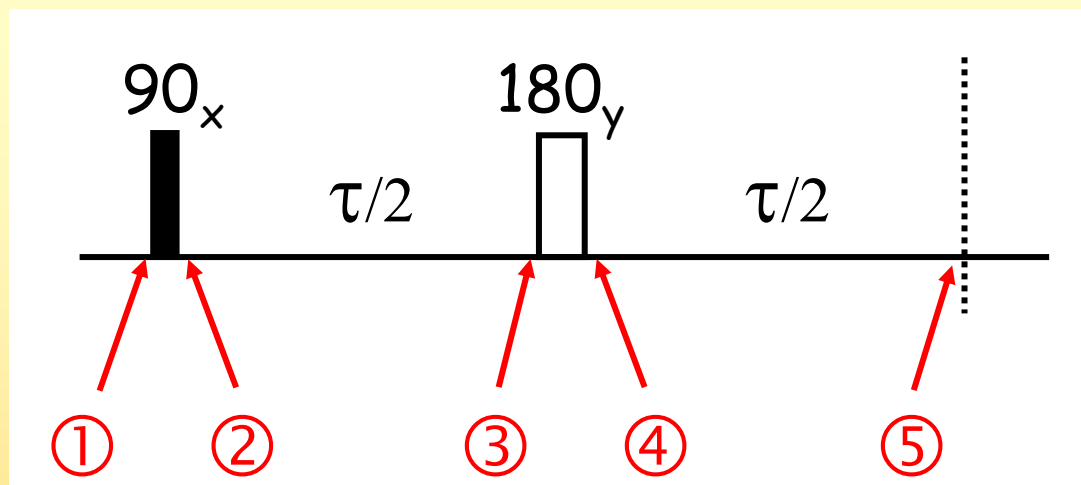


## Vektormodell

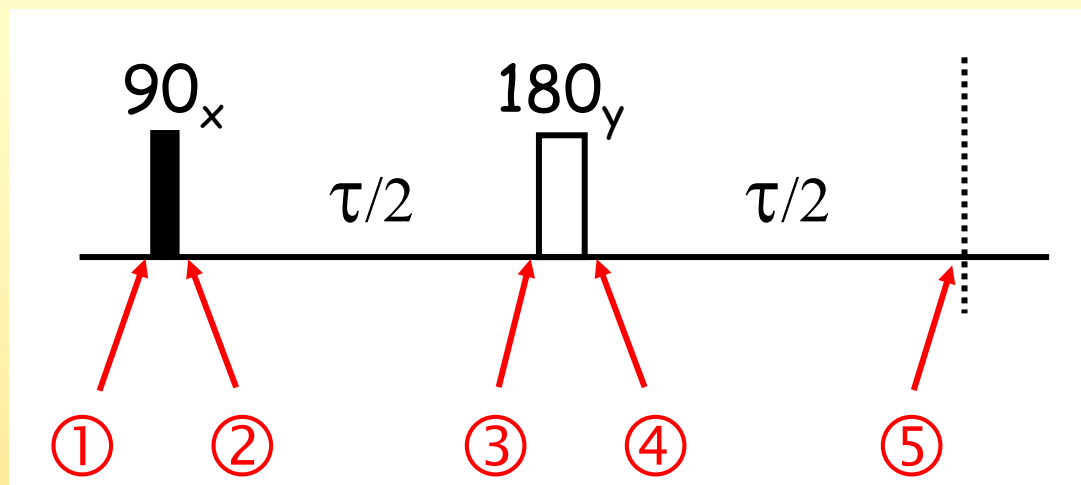


Eine einfache Pulssequenz die als „**building block**“  
in vielen anderen NMR-Experimenten eine Rolle  
spielt ist das „spin echo“

# Vektormodell

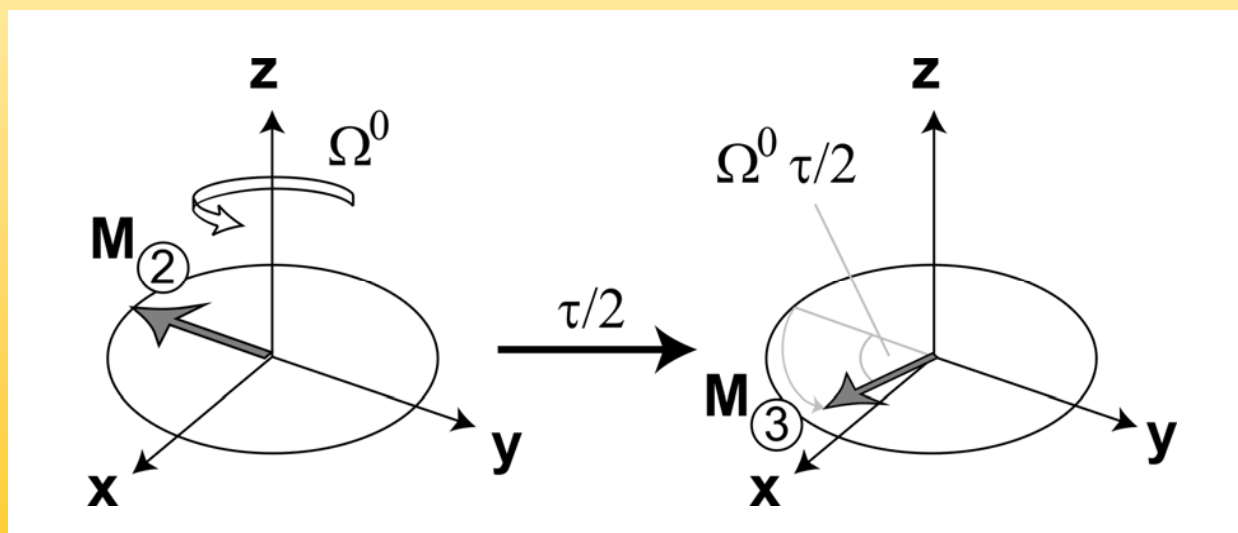
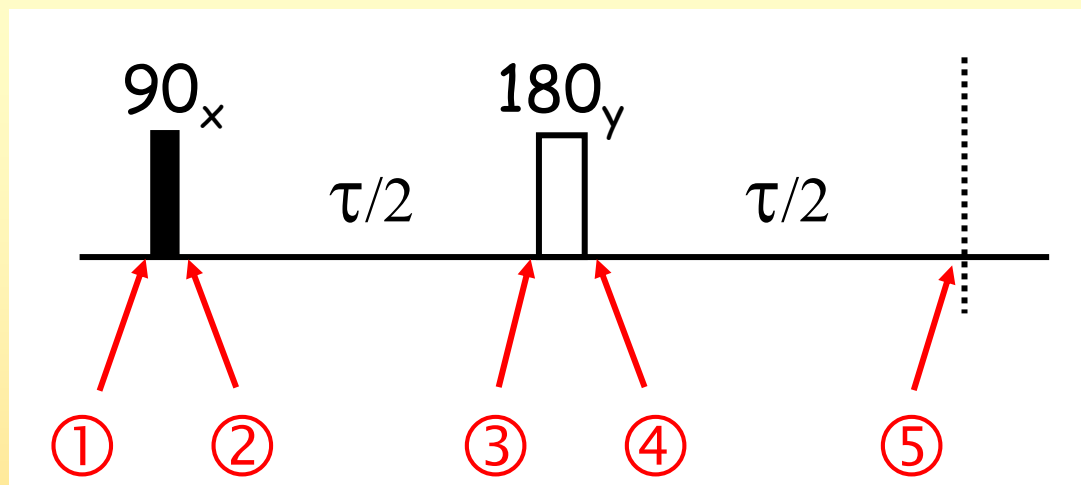


## Vektormodell

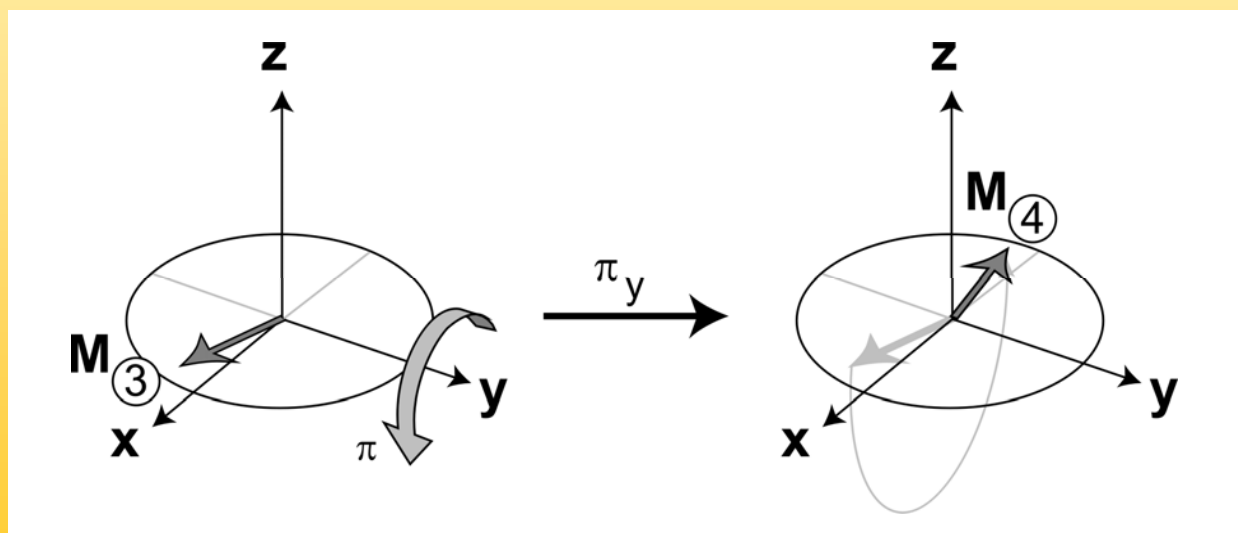
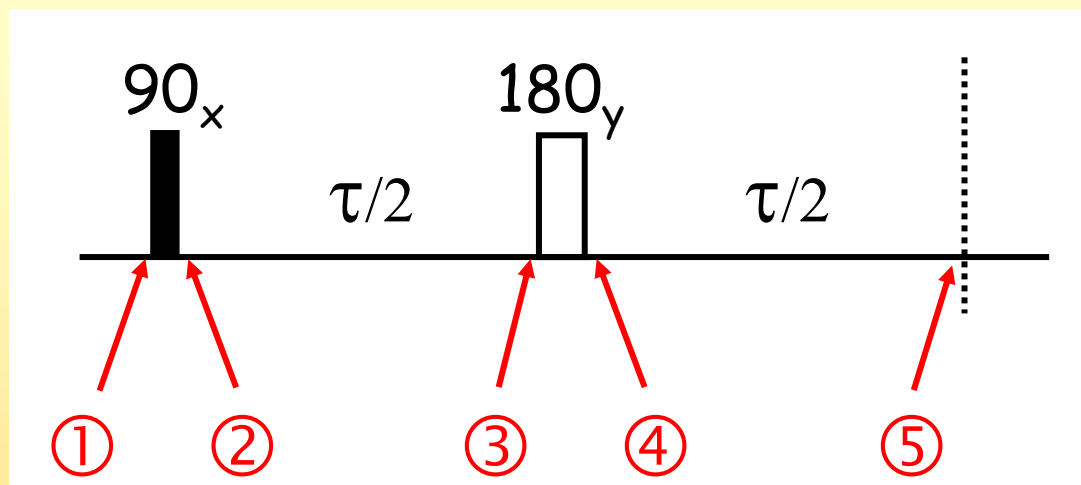


Zunächst betrachten wir in den Wartezeiten nur chemische Verschiebung, Kopplung kommt später

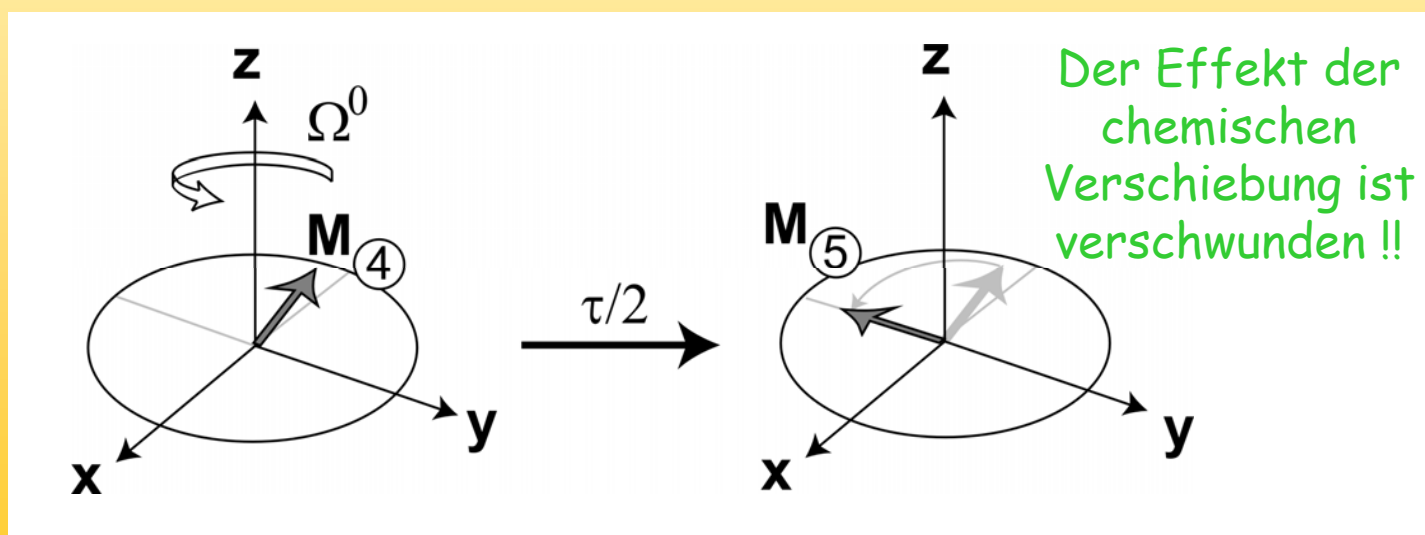
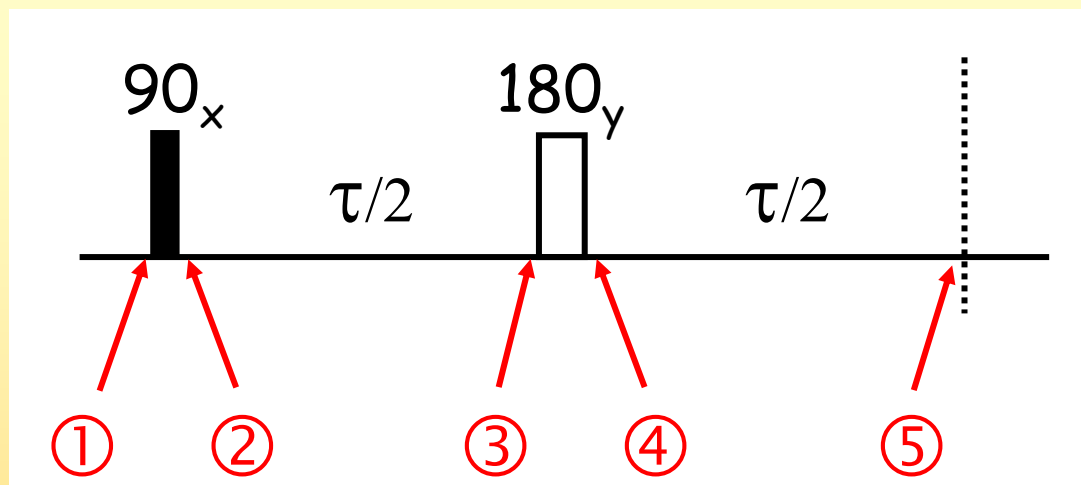
# Vektormodell



# Vektormodell

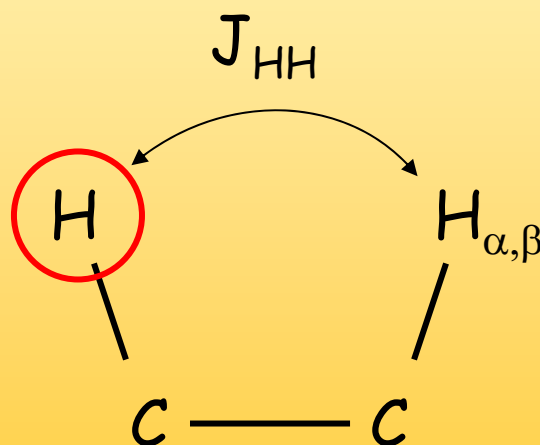


# Vektormodell



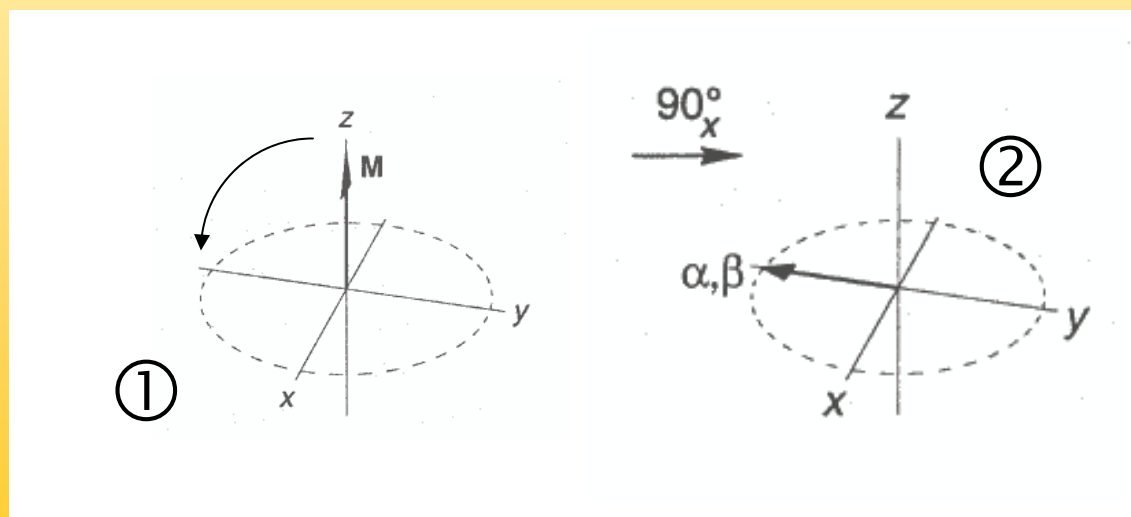
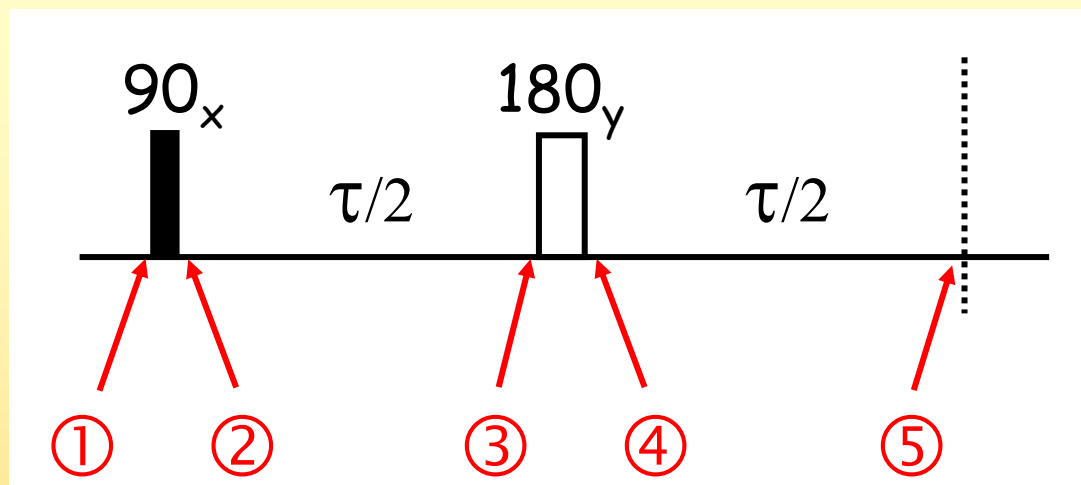
## Vektormodell

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

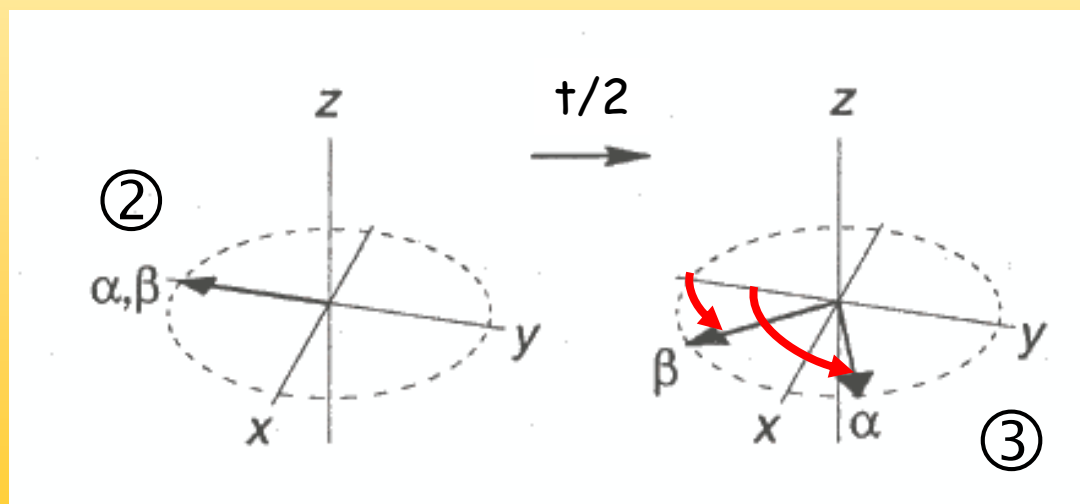
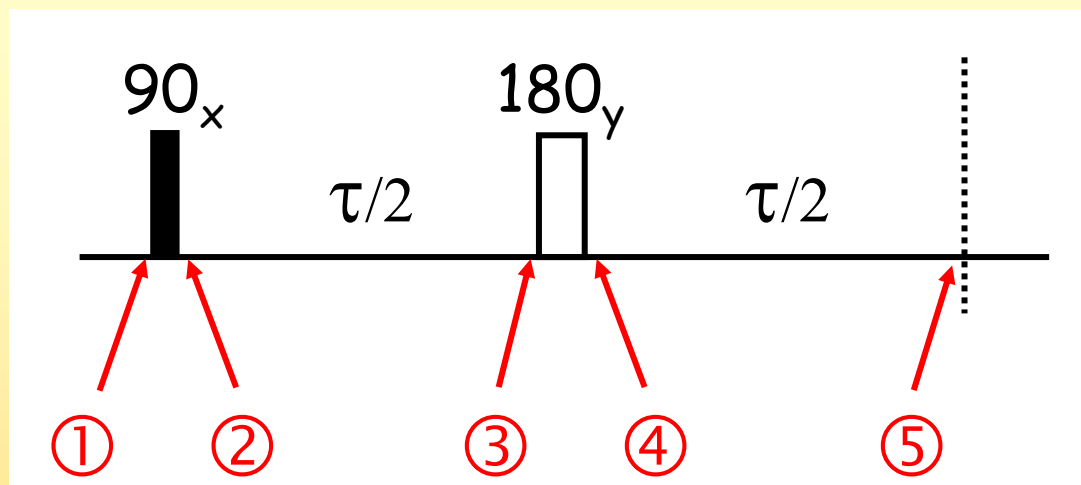




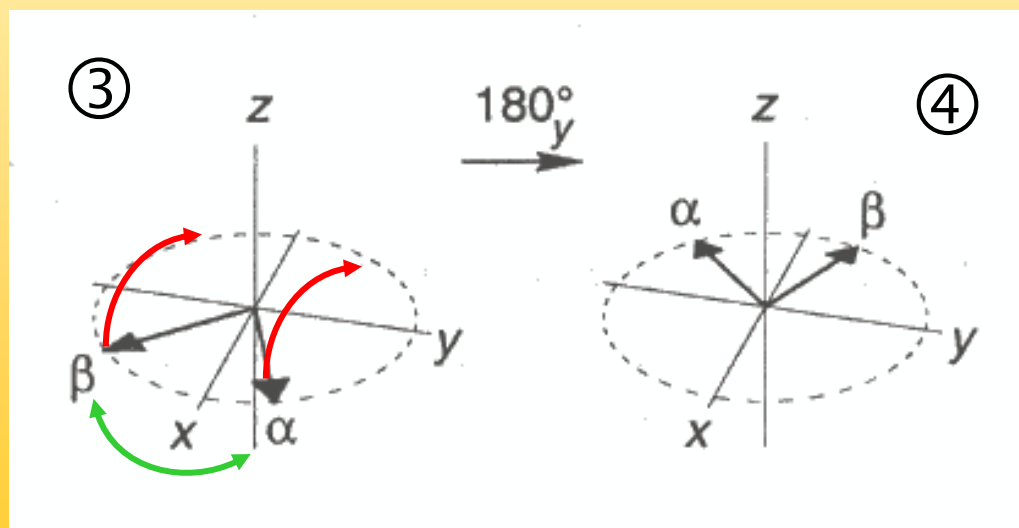
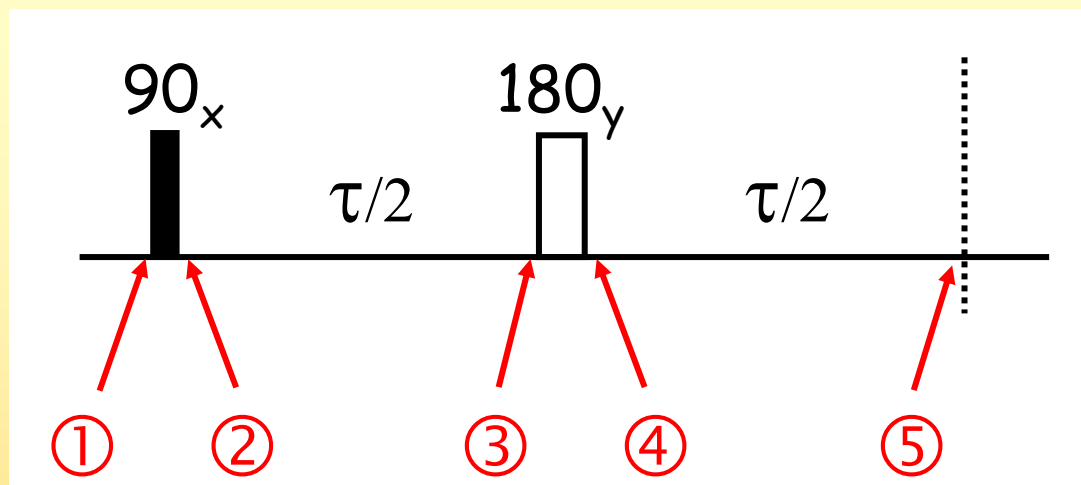
# Vektormodell



# Vektormodell

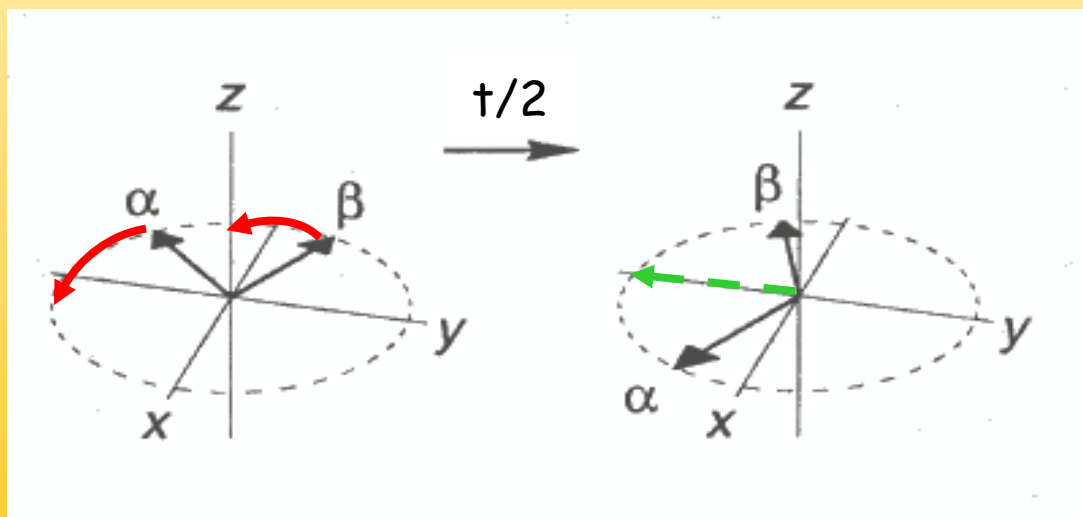
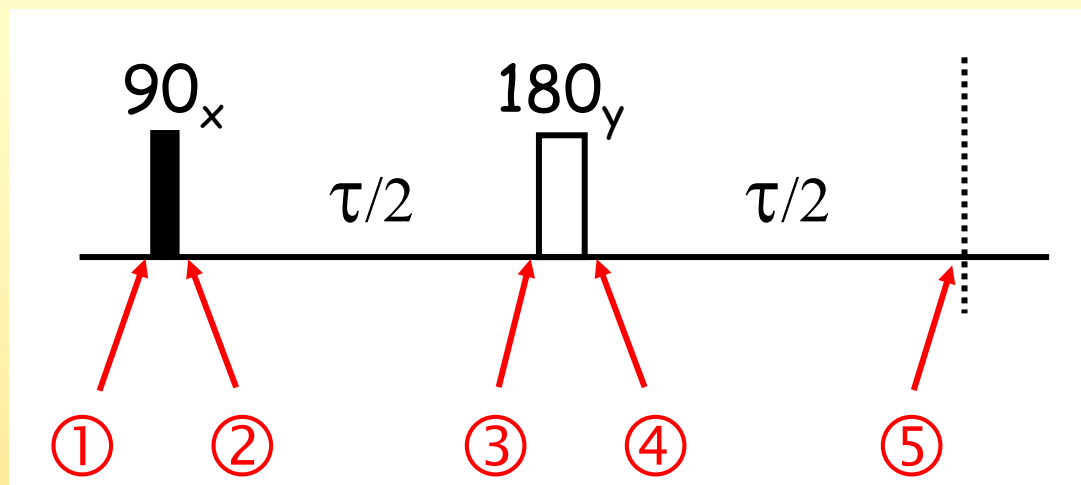


# Vektormodell



$\alpha, \beta$  tauschen  
auch

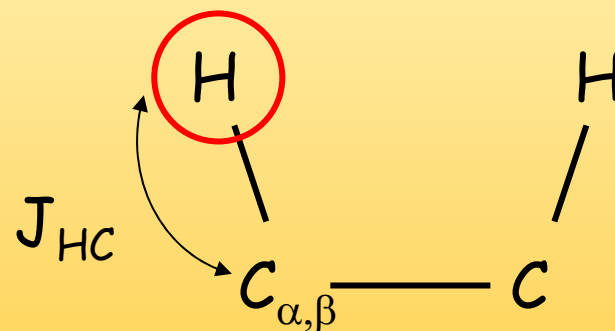
# Vektormodell



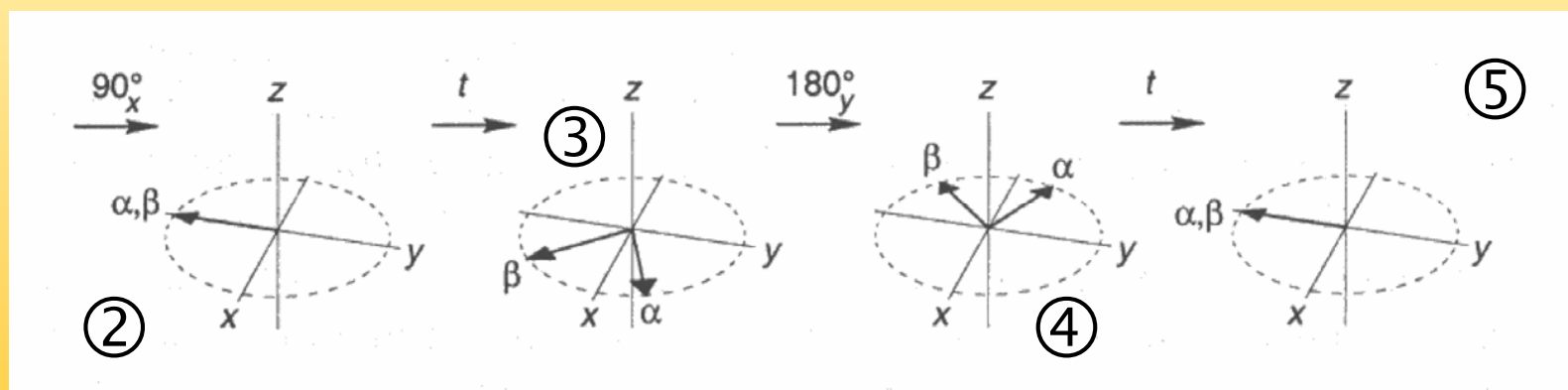
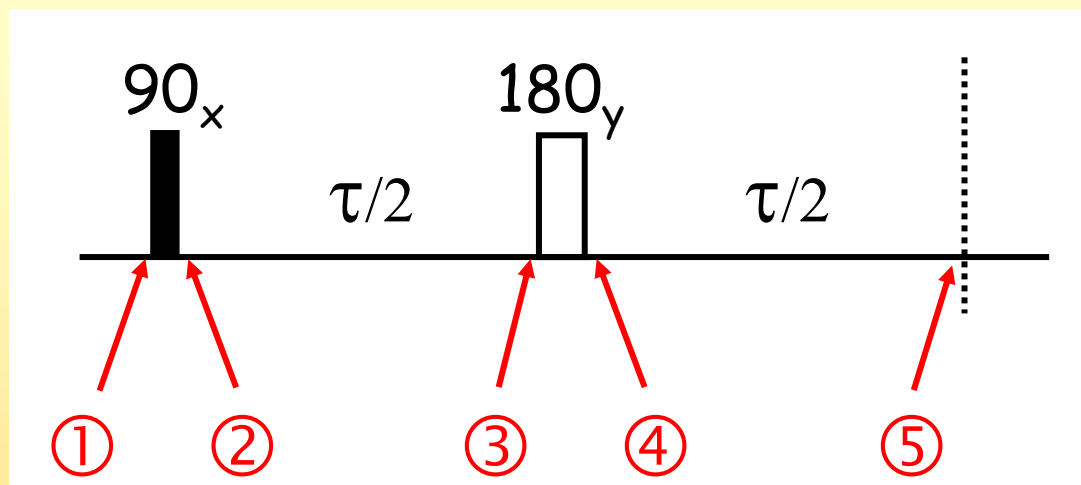
Der Effekt der  
chemischen  
Verschiebung ist  
verschwunden, die  
Kopplung nicht

## Vektormodell

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



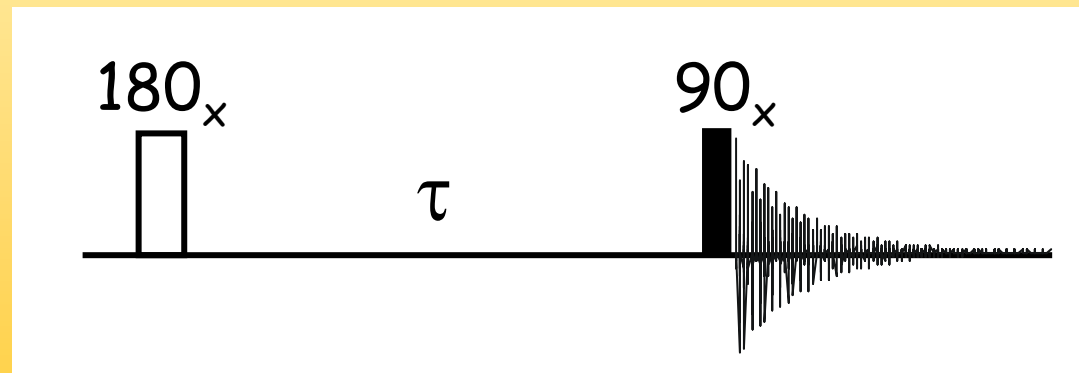
# Vektormodell



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

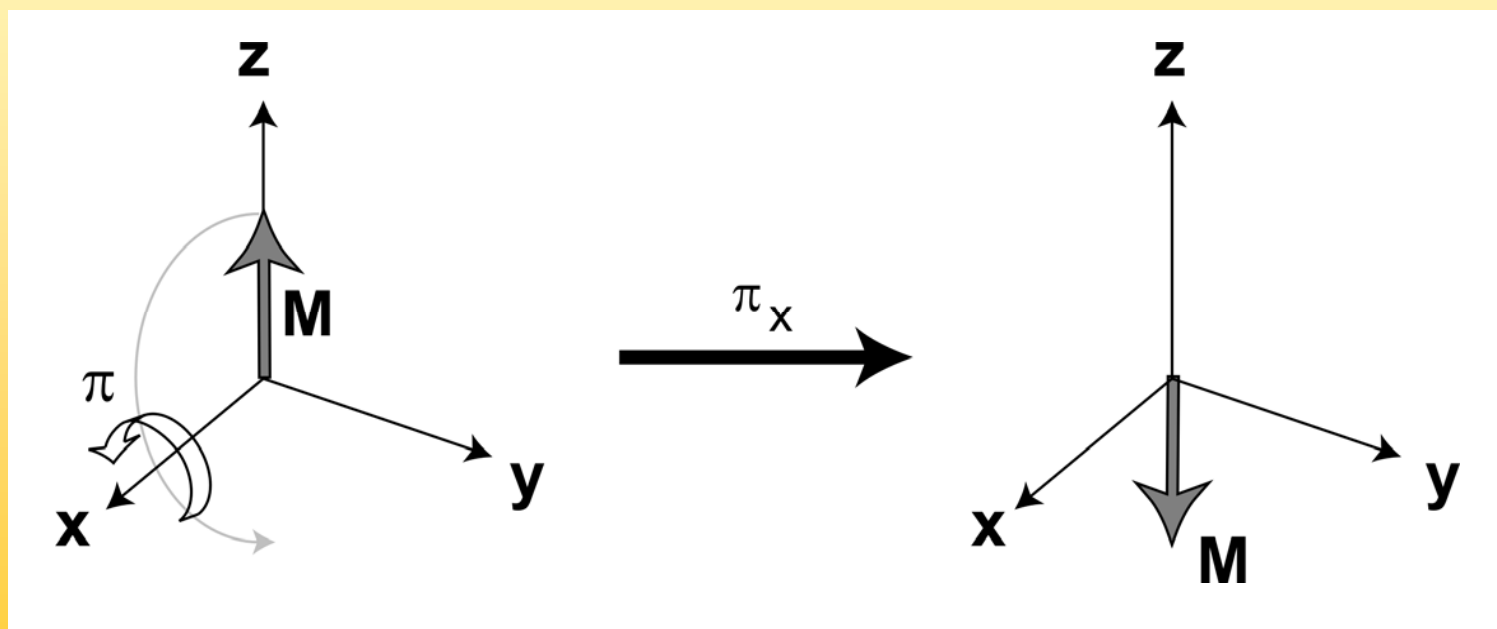
## Vektormodell

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



## Vektormodell

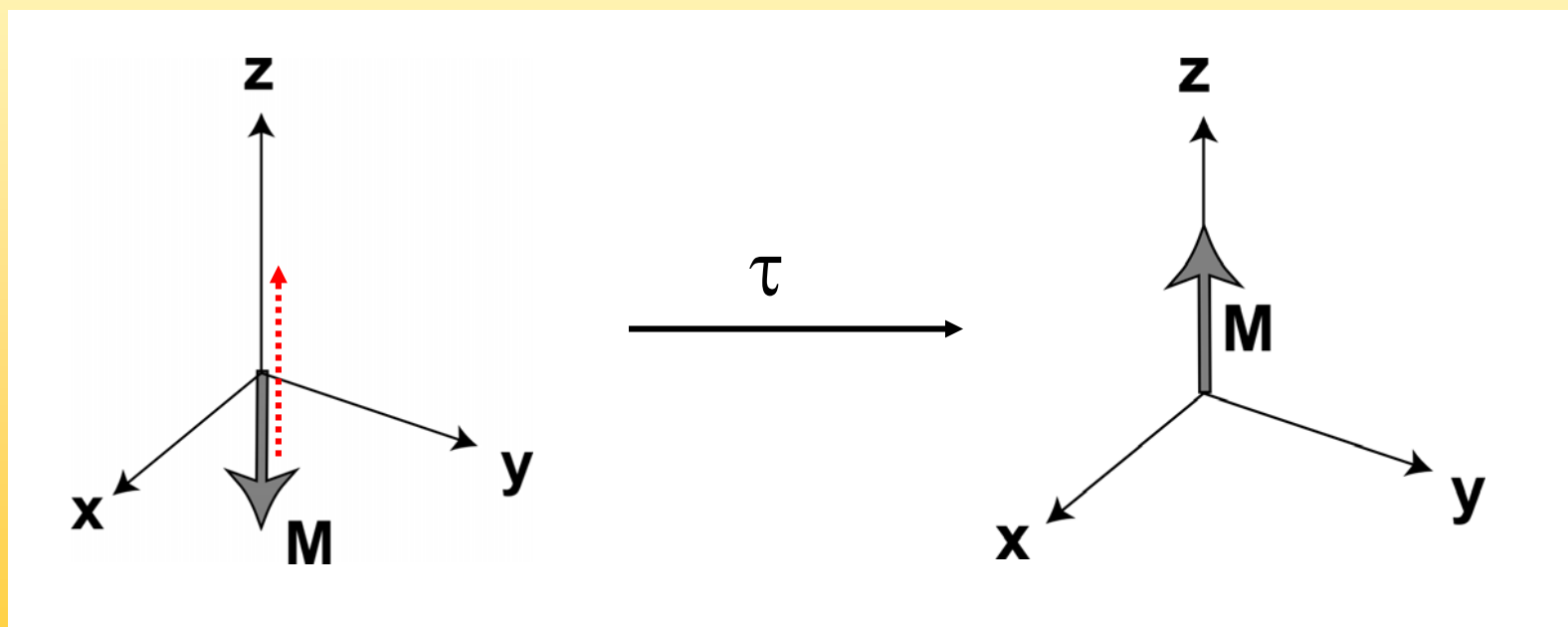
Den Effekt des  $180^\circ$  Pulses haben wir uns schon angeschaut, er dreht die z-Magnetisierung herum





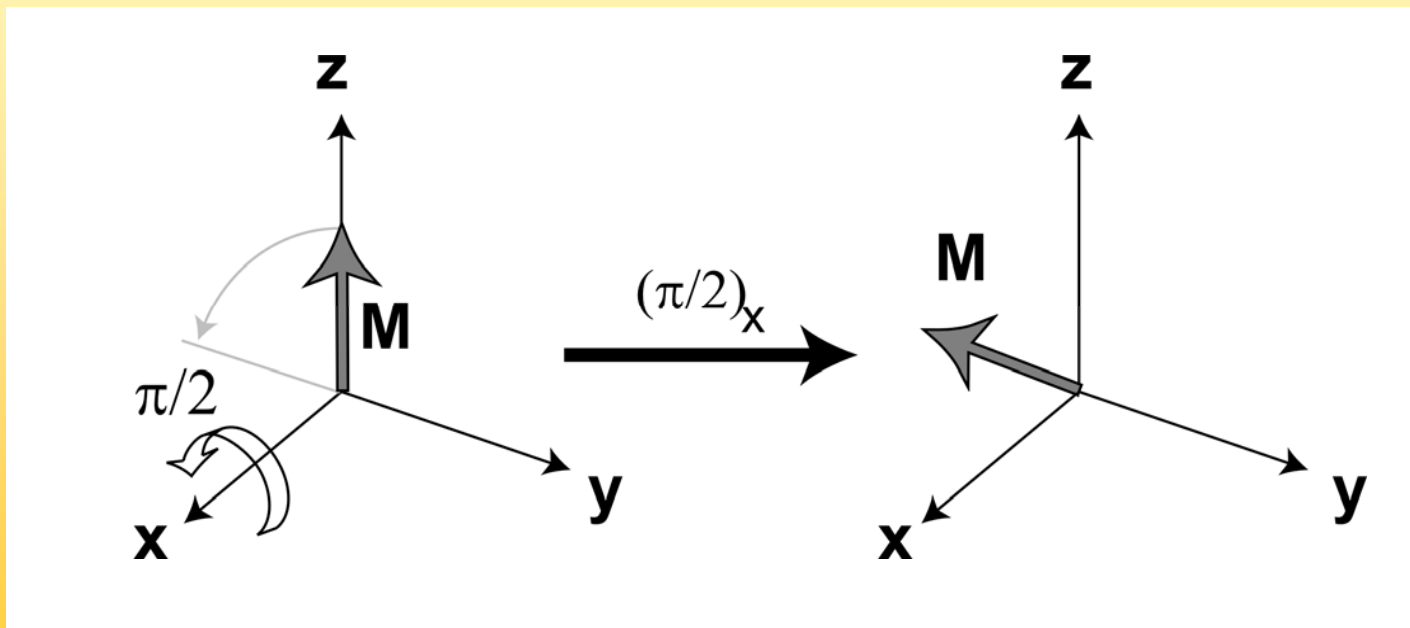
## Vektormodell

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



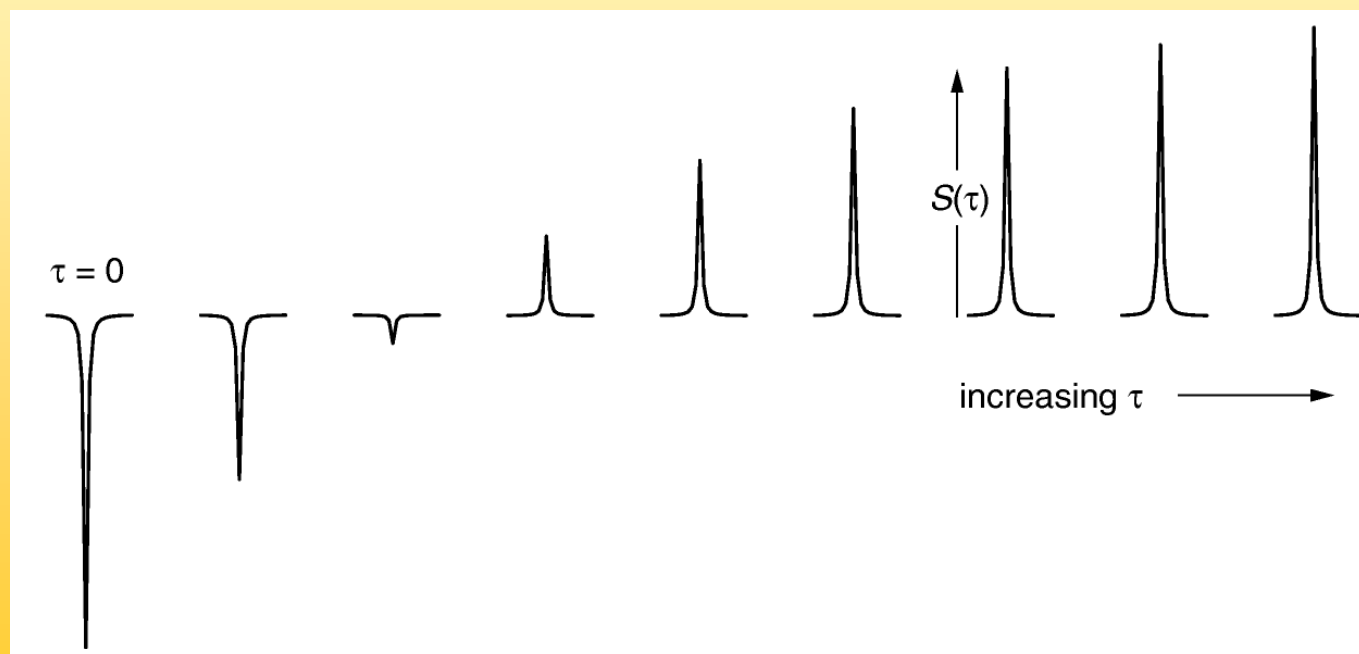
## Vektormodell

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

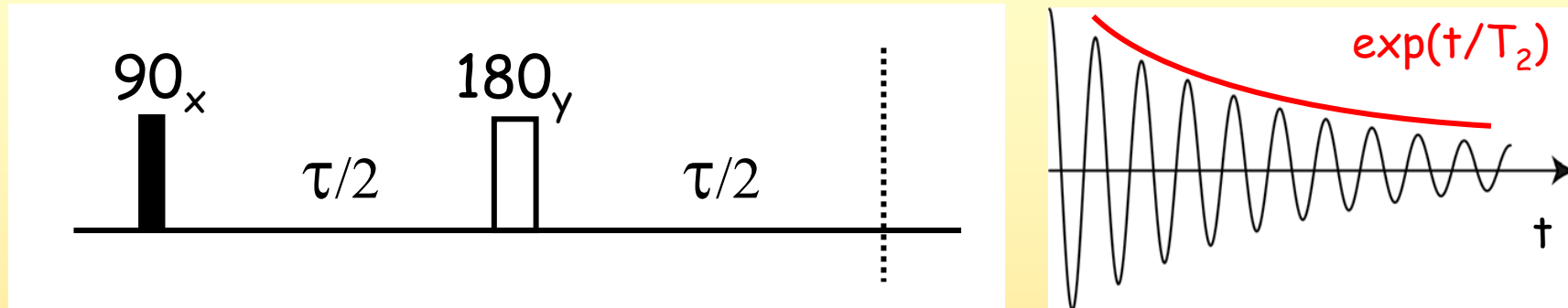


## Vektormodell

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



## Vektormodell



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

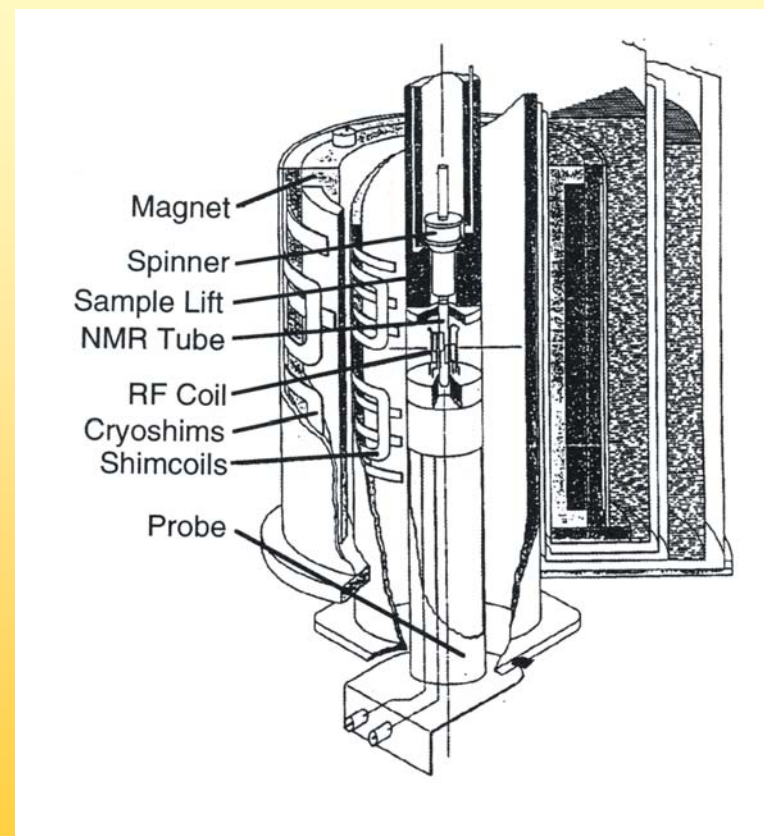
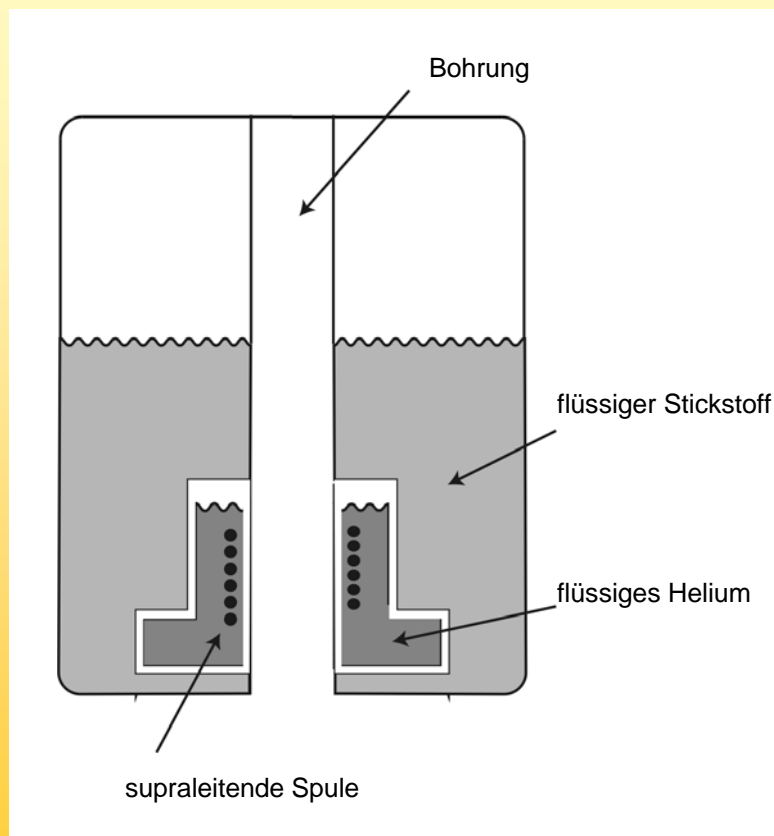
# Das NMR-Spektrometer

# Das NMR-Spektrometer



# Das NMR-Spektrometer

## Der Magnet



# Das NMR-Spektrometer

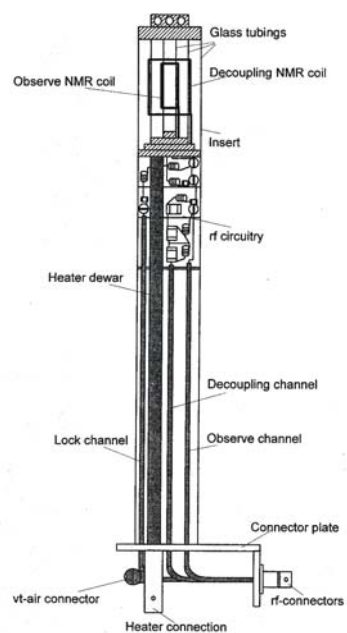
## Der Magnet





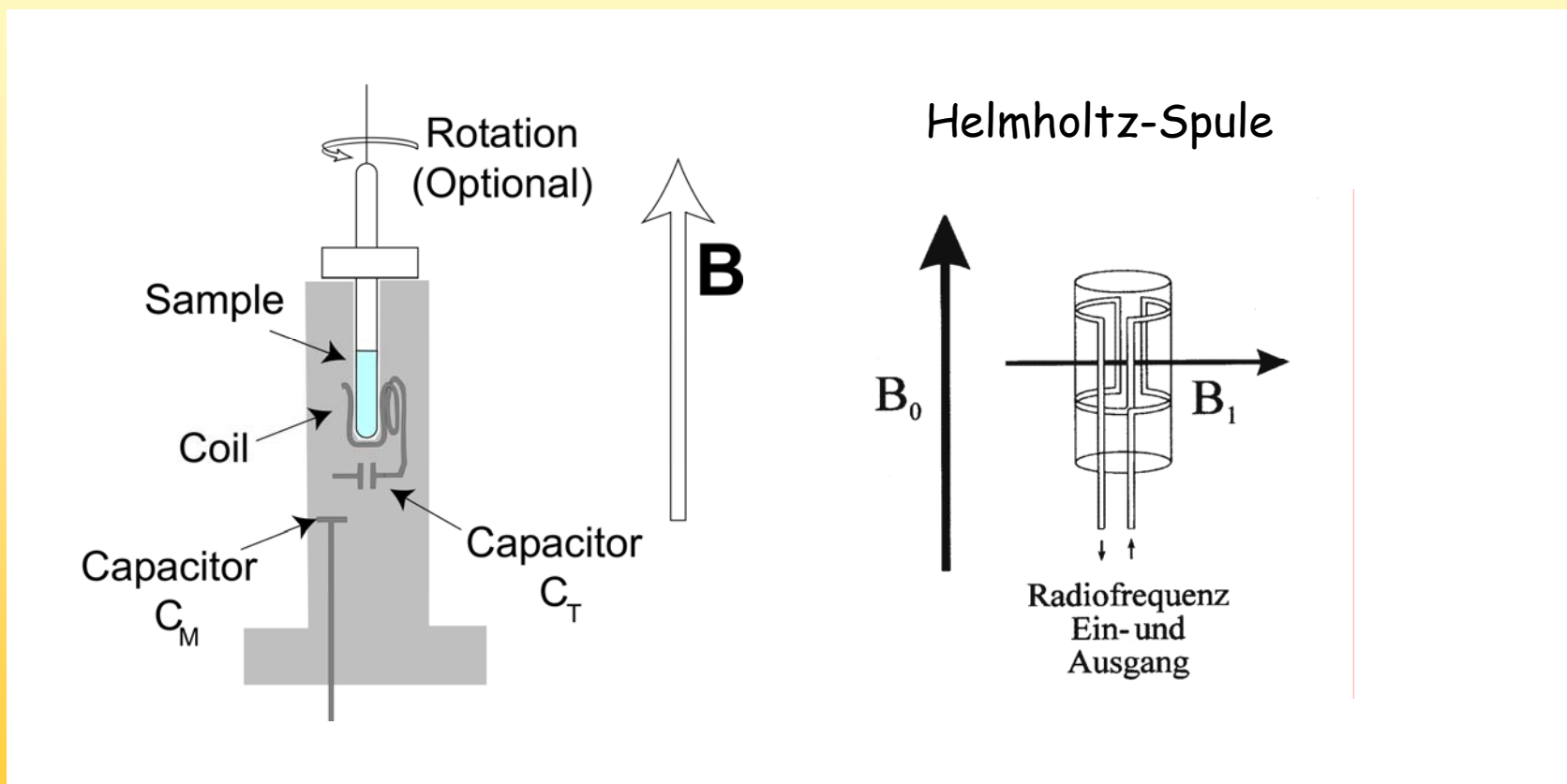
# Das NMR-Spektrometer

## Der Probenkopf



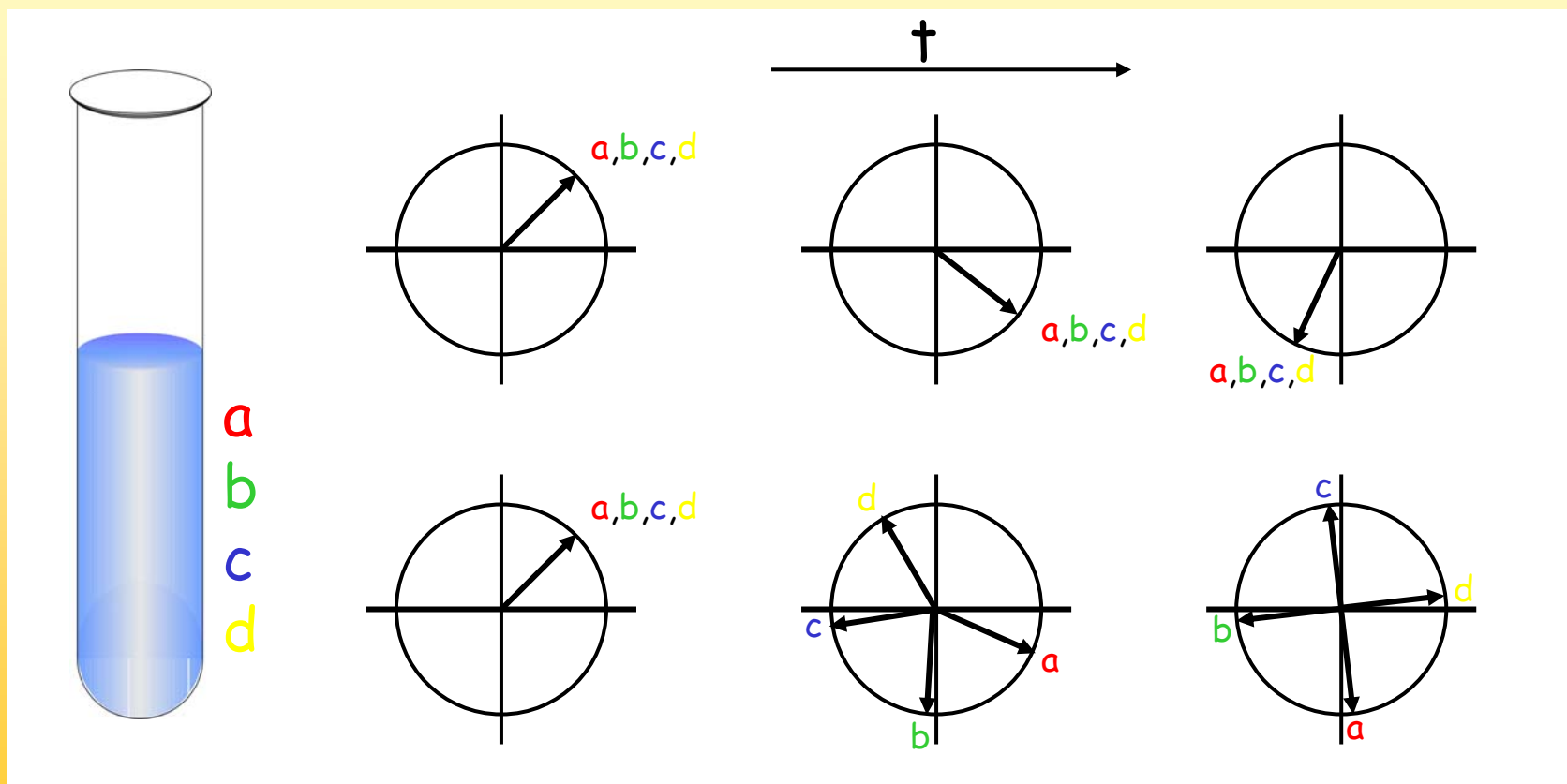
# Das NMR-Spektrometer

## Der Probenkopf



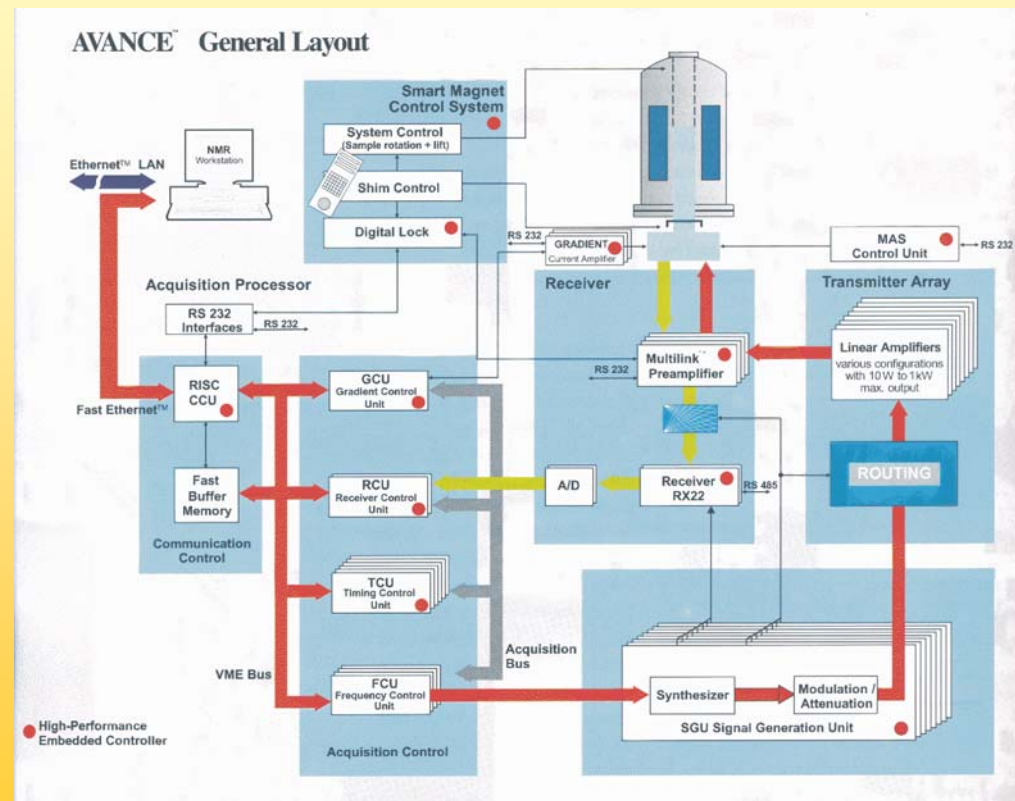
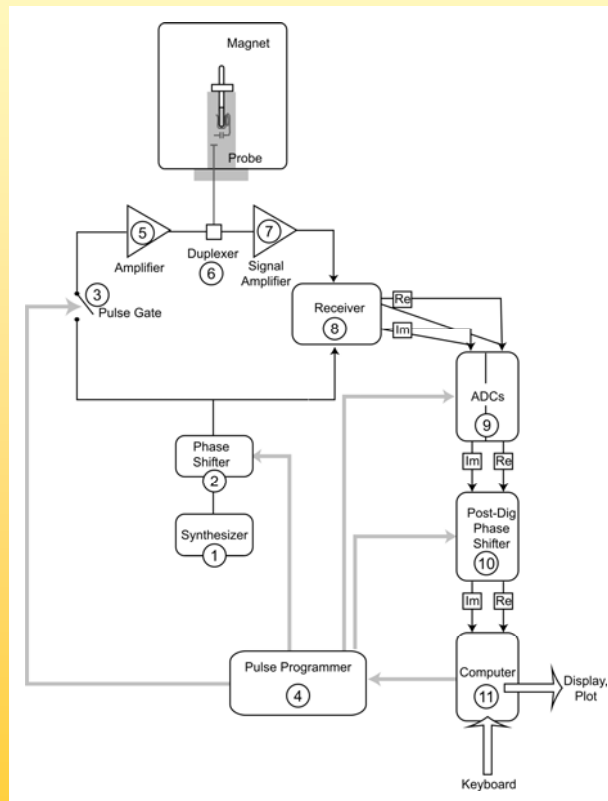
# Das NMR-Spektrometer

## Der Shim, das Problem der Homogenität



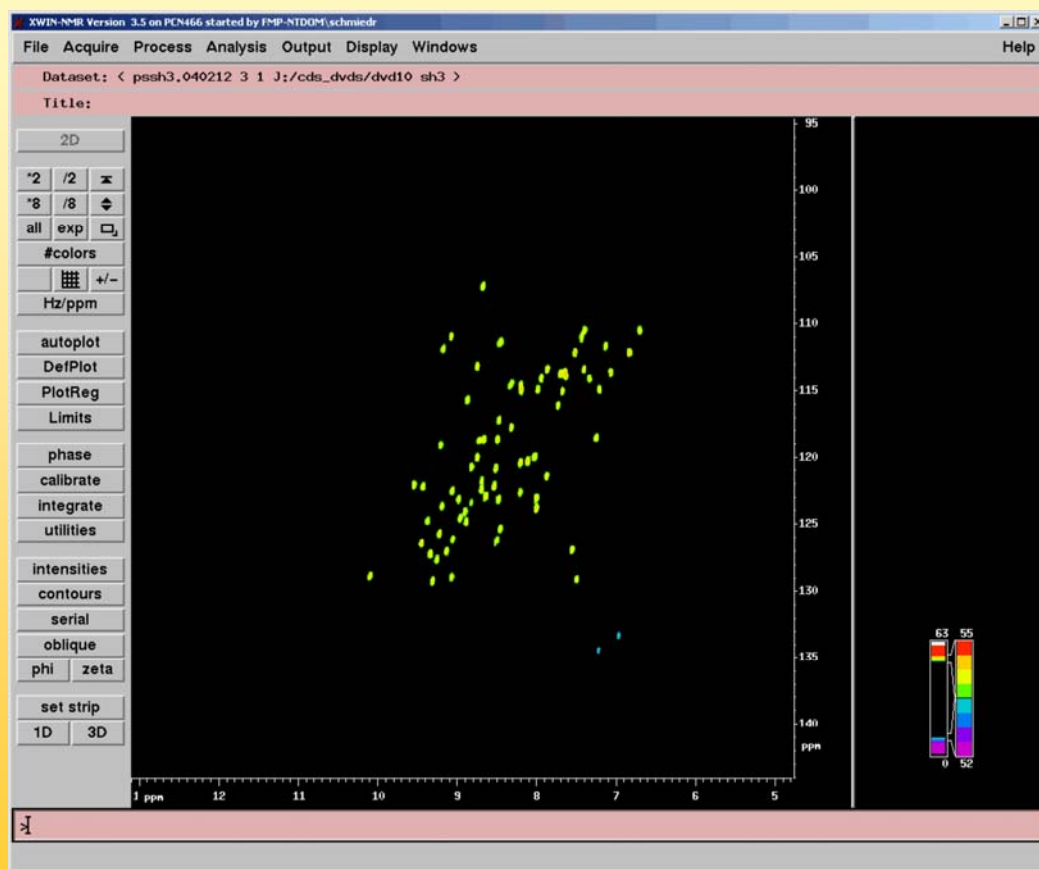
# Das NMR-Spektrometer

## Die Elektronik



# Das NMR-Spektrometer

## Die 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
```

## Zusammenfassung

Was haben wir uns heute angeschaut:

Welchen Effekt hat die Digitalisierung

Was sind die wichtigen NMR-Parameter

Was ist das Vektormodell

Wie ist eine Spektrometer aufgebaut

# That's it for today

Nächstes Mal:  
Produktoperatorformalismus  
INEPT  
DEPT