

Vorlesung

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

Teil II



Peter Schmieder
AG NMR

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

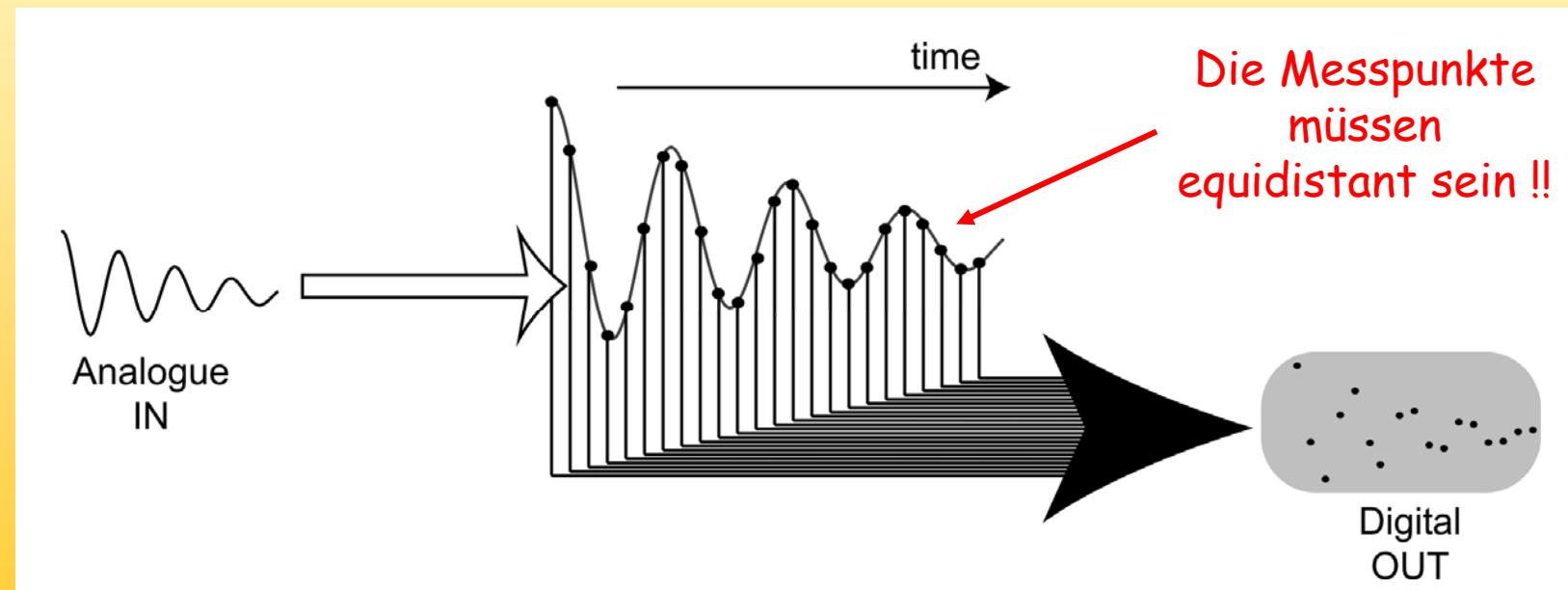


Vorlesung „Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“

Peter Schmieder
AG NMR

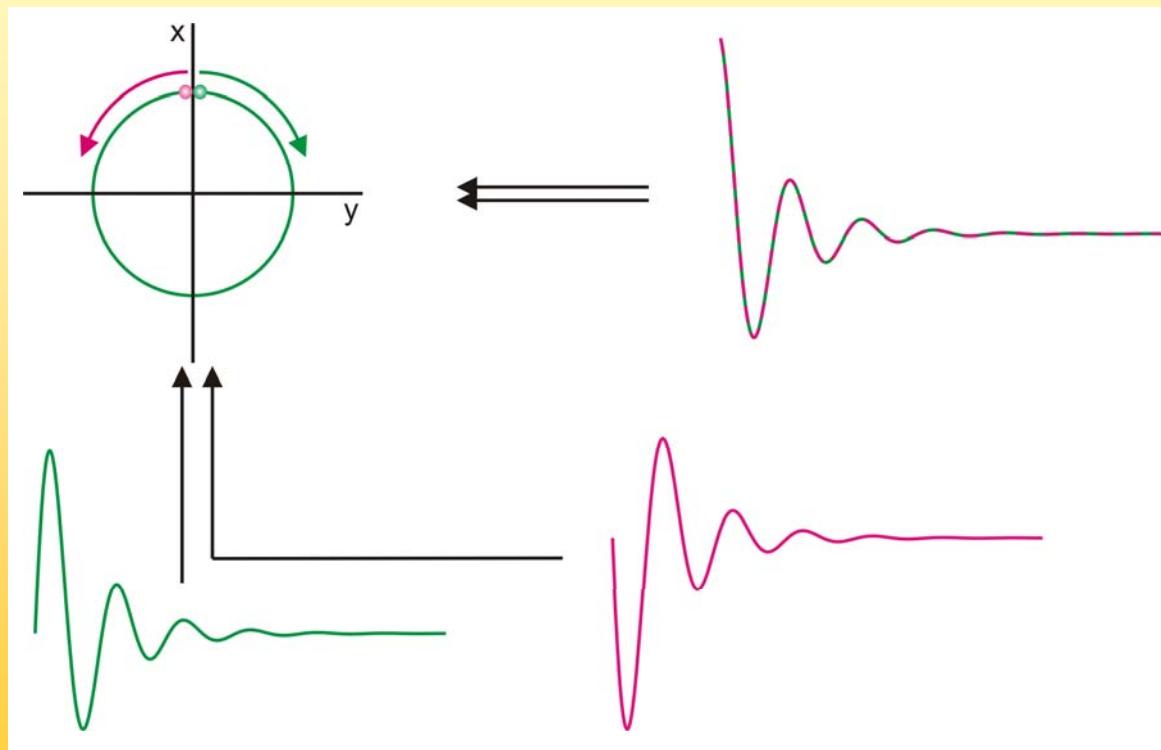
Digitalisierung

Wir hatten gesehen, dass die von unserer Messspule detektierten Daten digitalisiert werden müssen.
Das hat einige Konsequenzen....



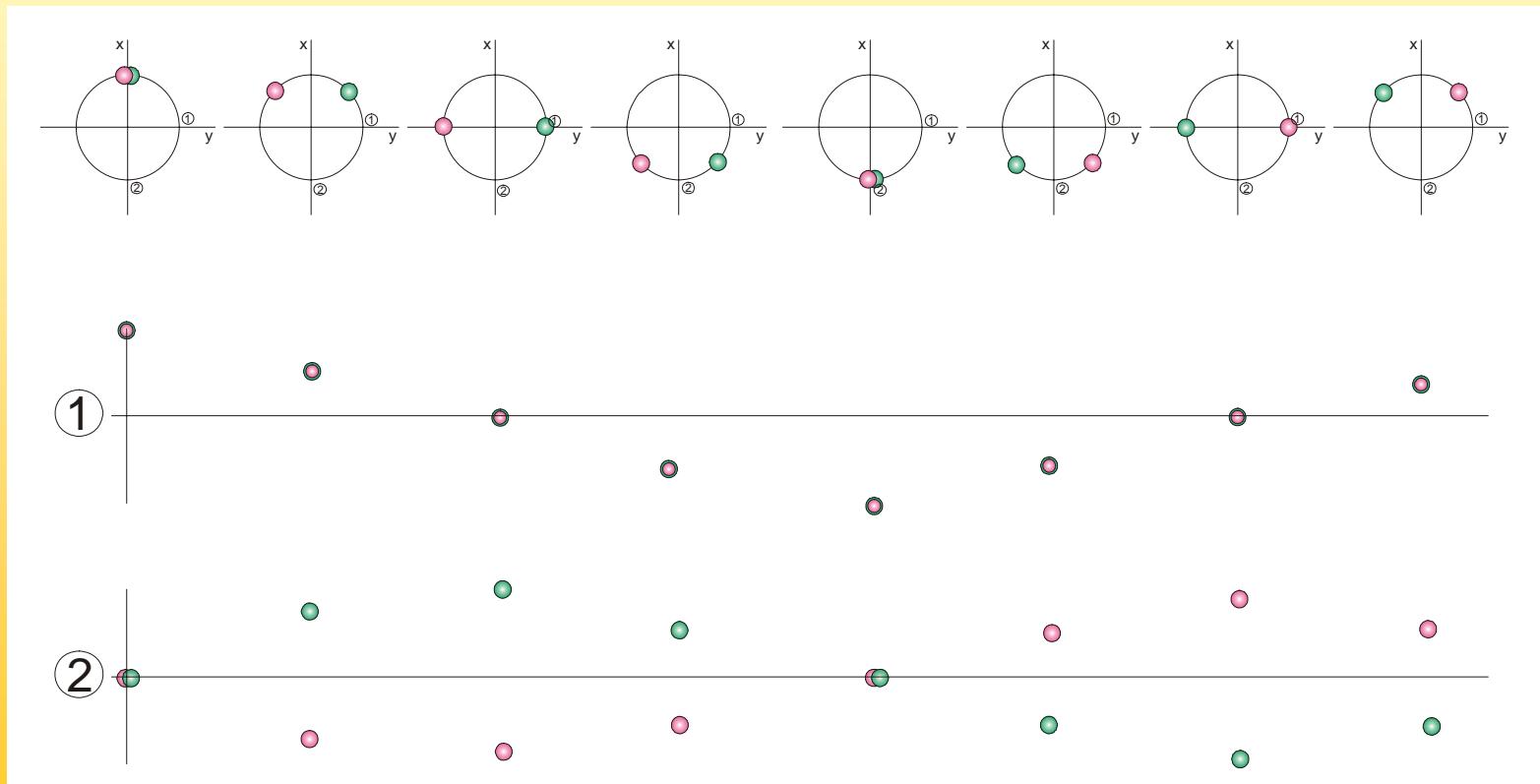
Digitalisierung

Da ist zum einen die Quadraturdetektion



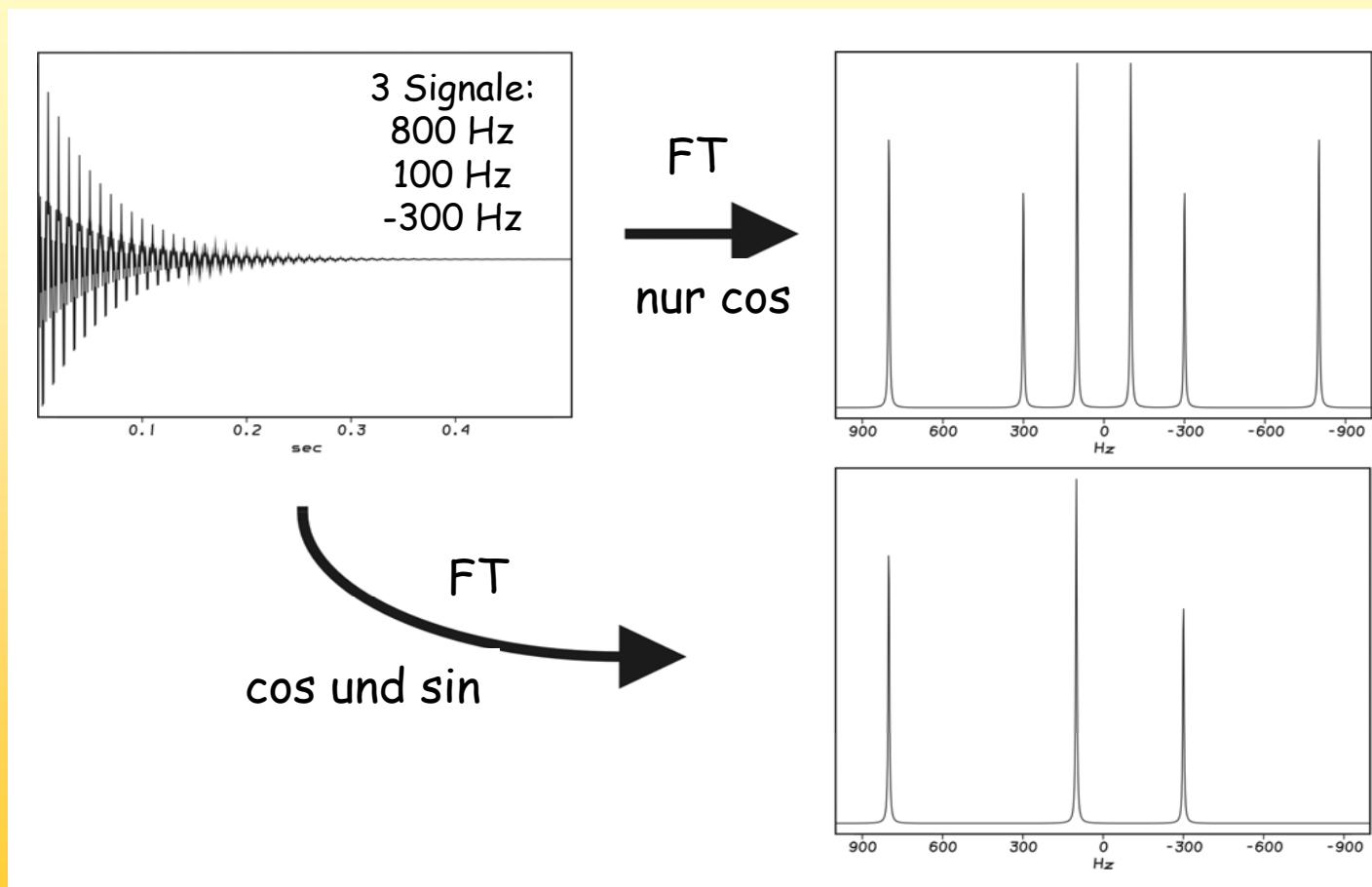
Digitalisierung

Der einfachste Weg führt über zwei ADCs, die 90° gegeneinander phasenverschoben sind



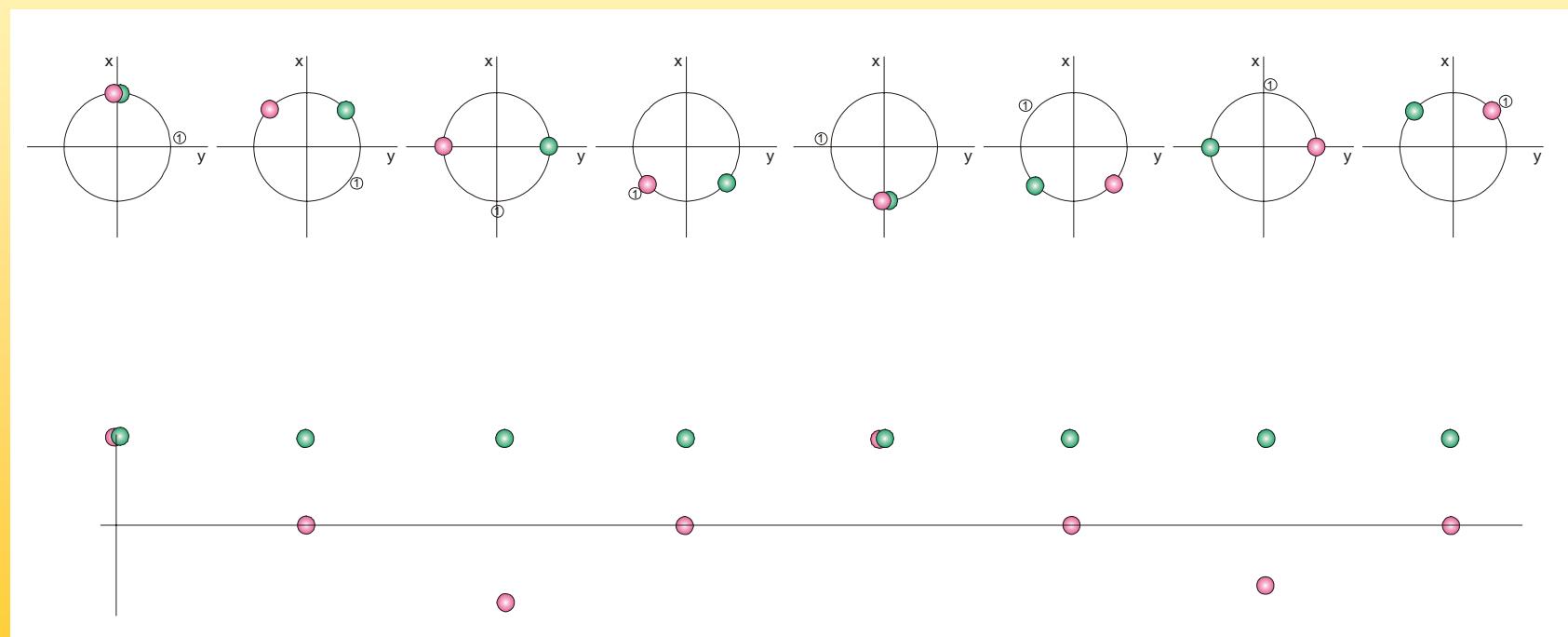
Digitalisierung

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

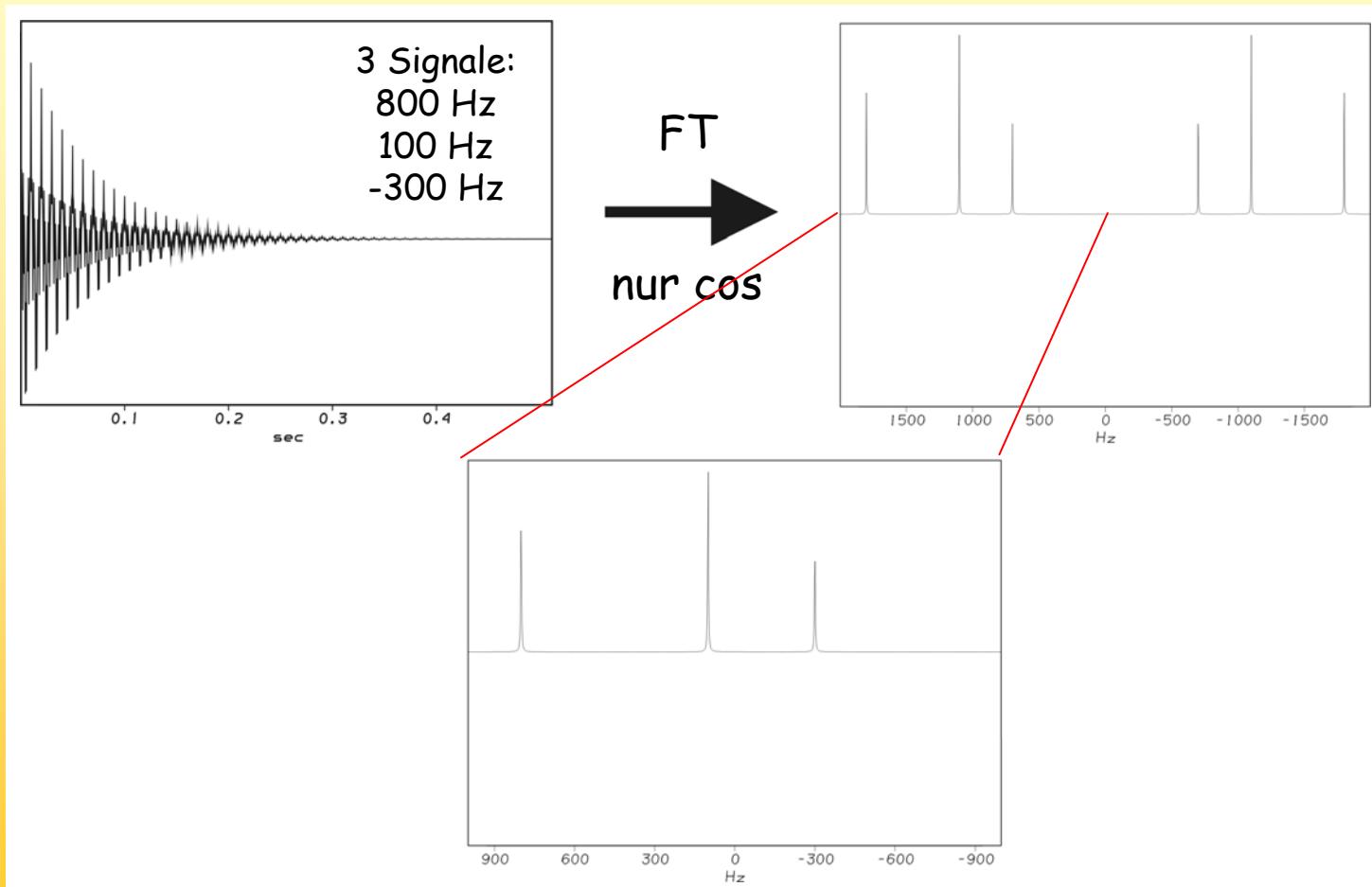


Digitalisierung

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

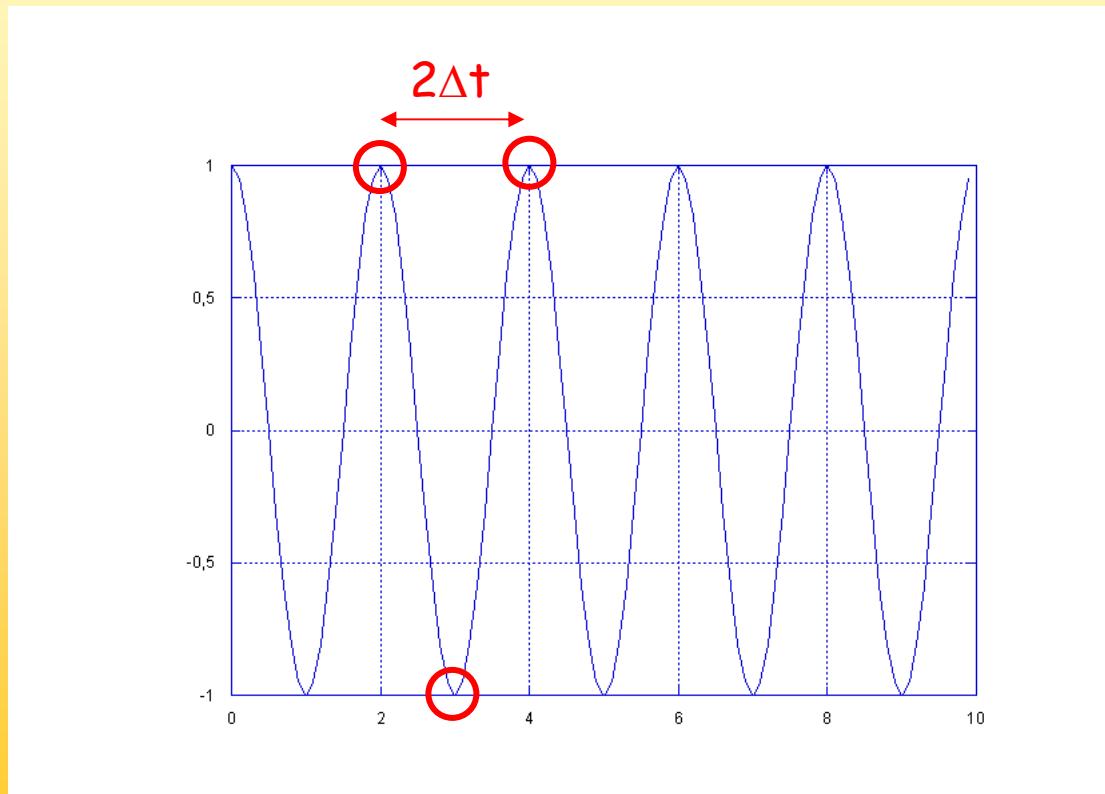
$$f_n = 1/(2\Delta t)$$

die größte Frequenz ist, die bei einem Abstand Δt 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“)

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

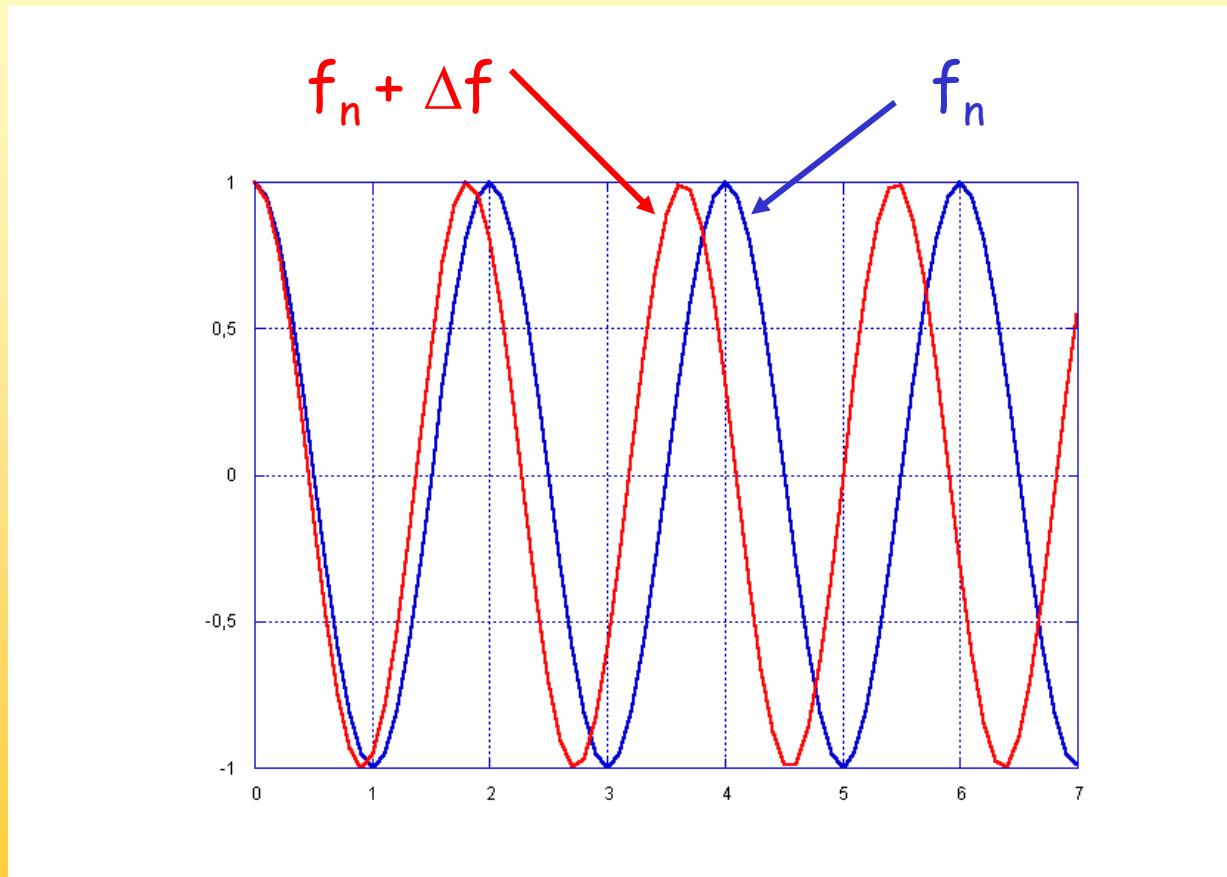
Digitalisierung

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



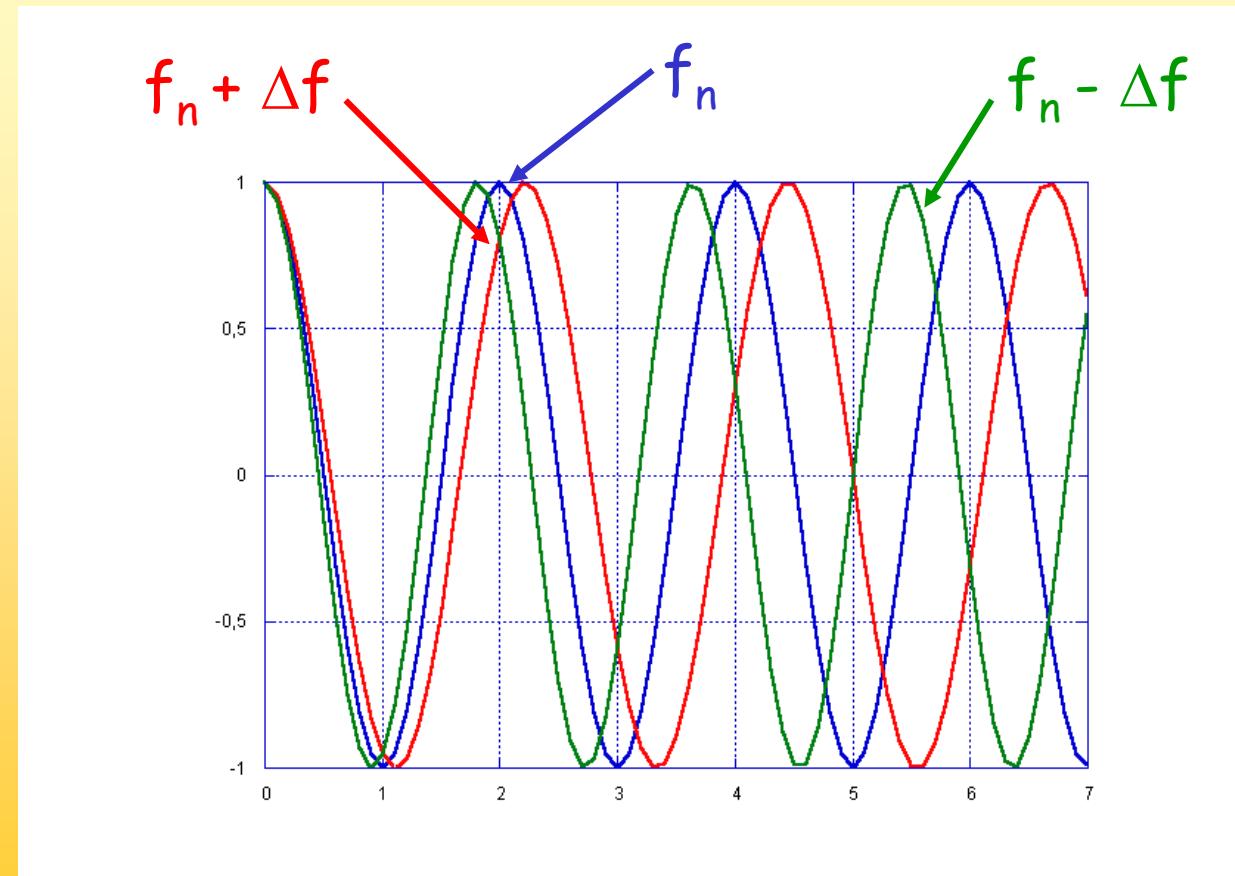
Digitalisierung

Was passiert wenn eine Frequenz höher ist als f_n ?



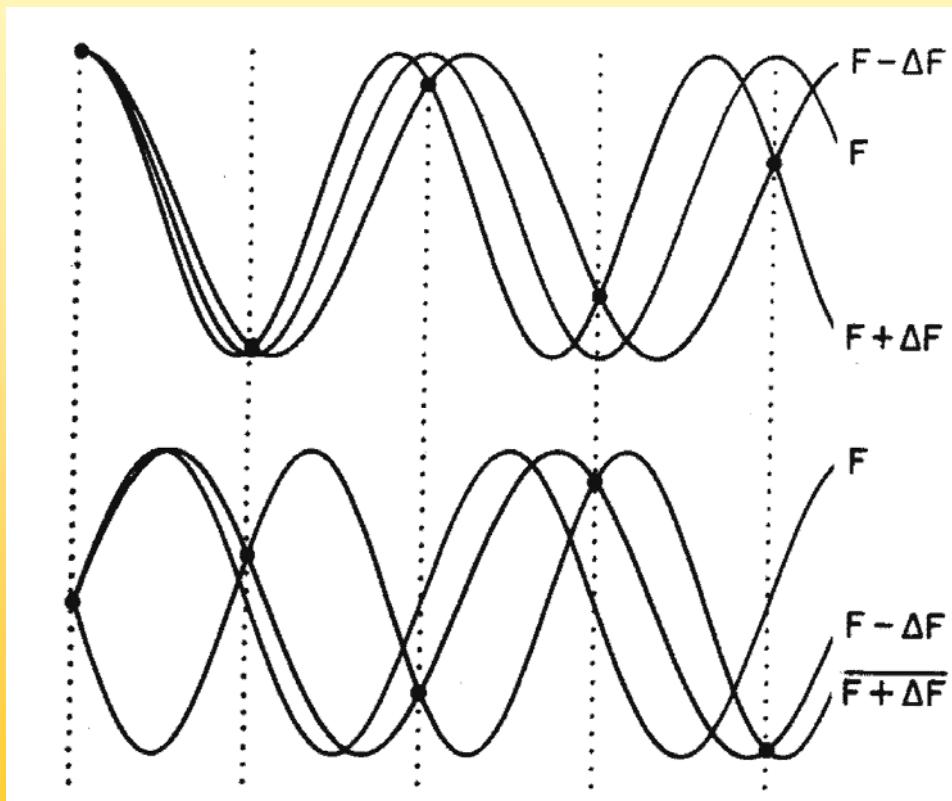
Digitalisierung

Sie erscheint einfach niedriger !



Digitalisierung

Das hat aber bei den beiden Verfahren zur Quadraturdetektion unterschiedliche Folgen



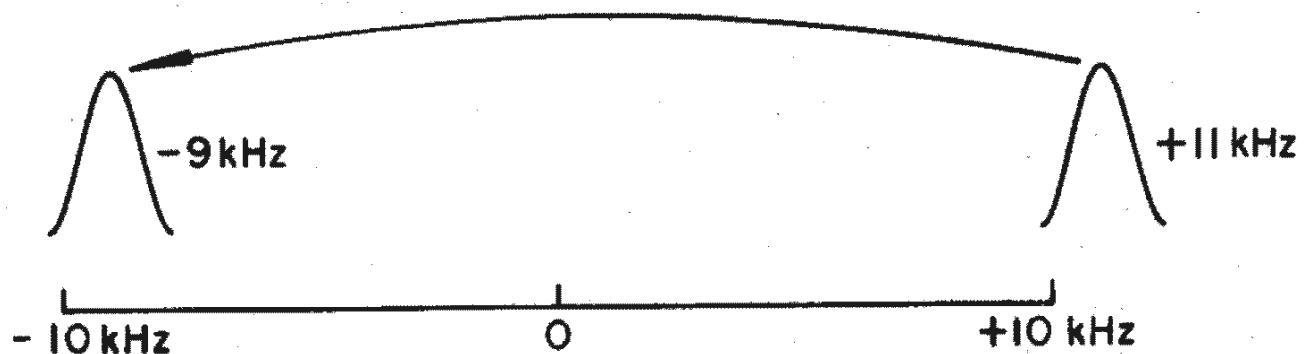
Nur Cosinus
„Redfield Trick“

Cosinus und Sinus
„echte“ Quadratur
detektion

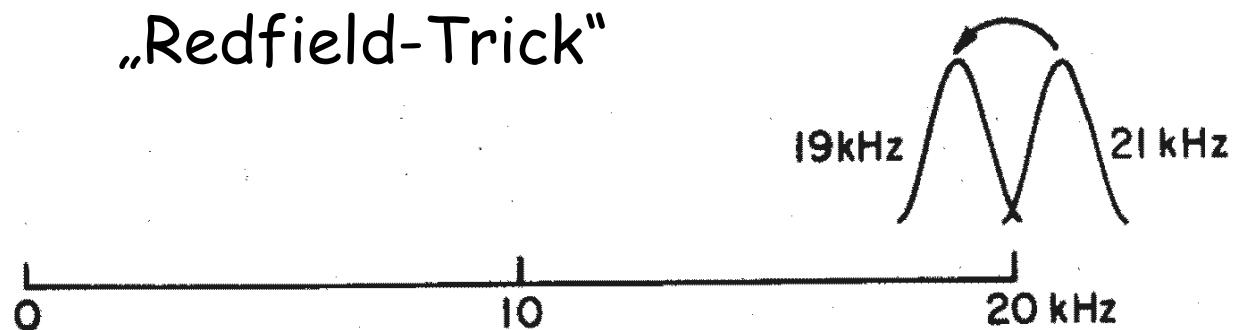
Digitalisierung

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

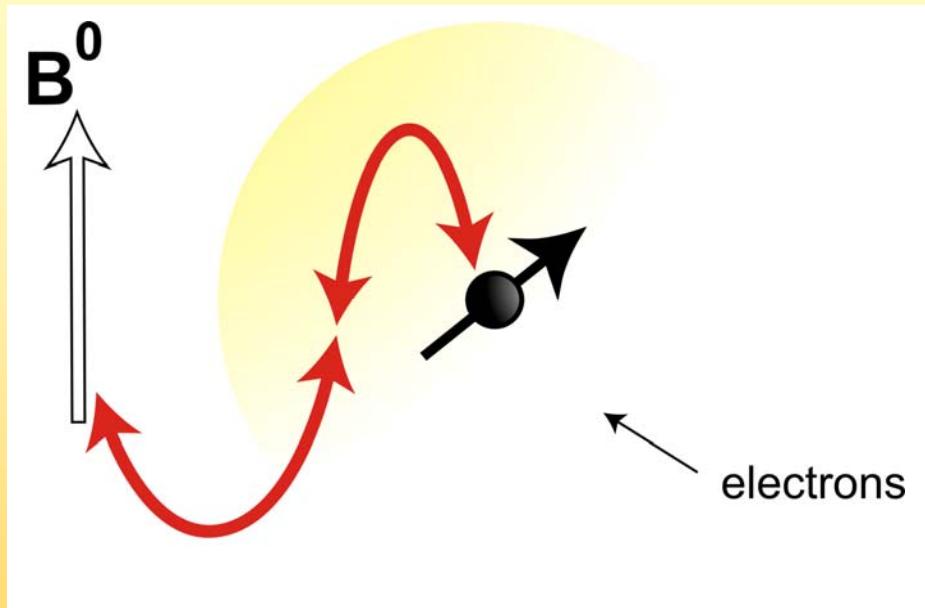
dipolare Kopplung

Relaxationszeiten

NOE-Effekt

NMR-Parameter: Chemische Verschiebung

chemische Verschiebung



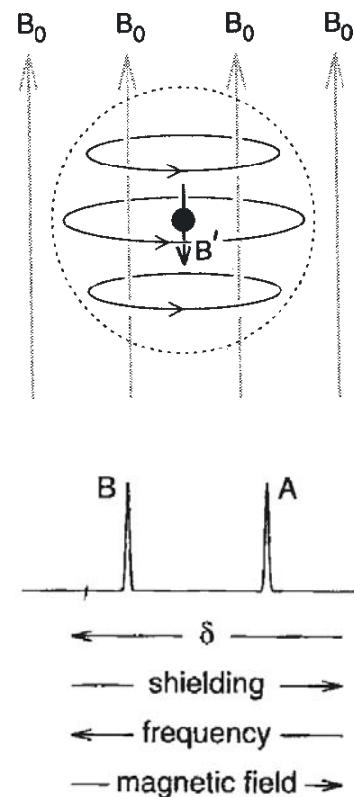
$$B_{\text{eff}} = (1 - \sigma) B_0$$

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

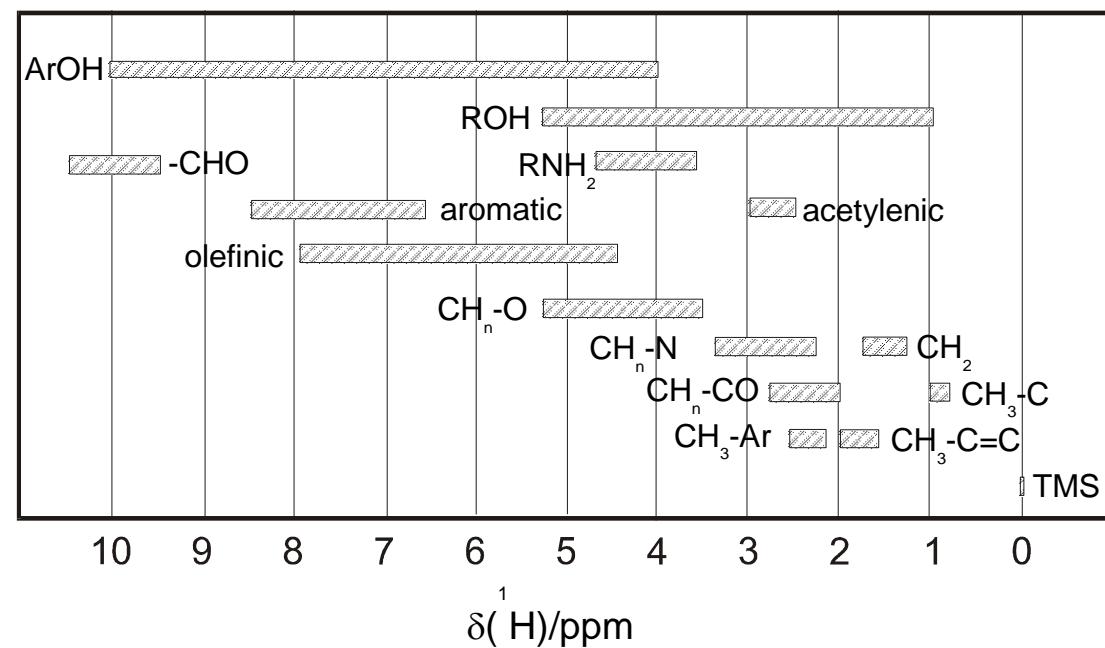
$$\begin{aligned} \delta &= (\omega - \omega_{\text{ref}}) / \omega_0 \times 10^6 \\ &= (\sigma_{\text{ref}} - \sigma) \times 10^6 \end{aligned}$$

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

NMR-Parameter: Chemische Verschiebung



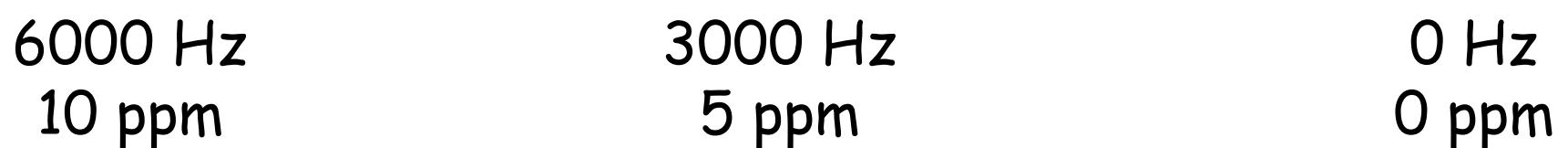
typische ^1H Verschiebungen



NMR-Parameter: Chemische Verschiebung

typische Bereiche für ^1H und ^{13}C

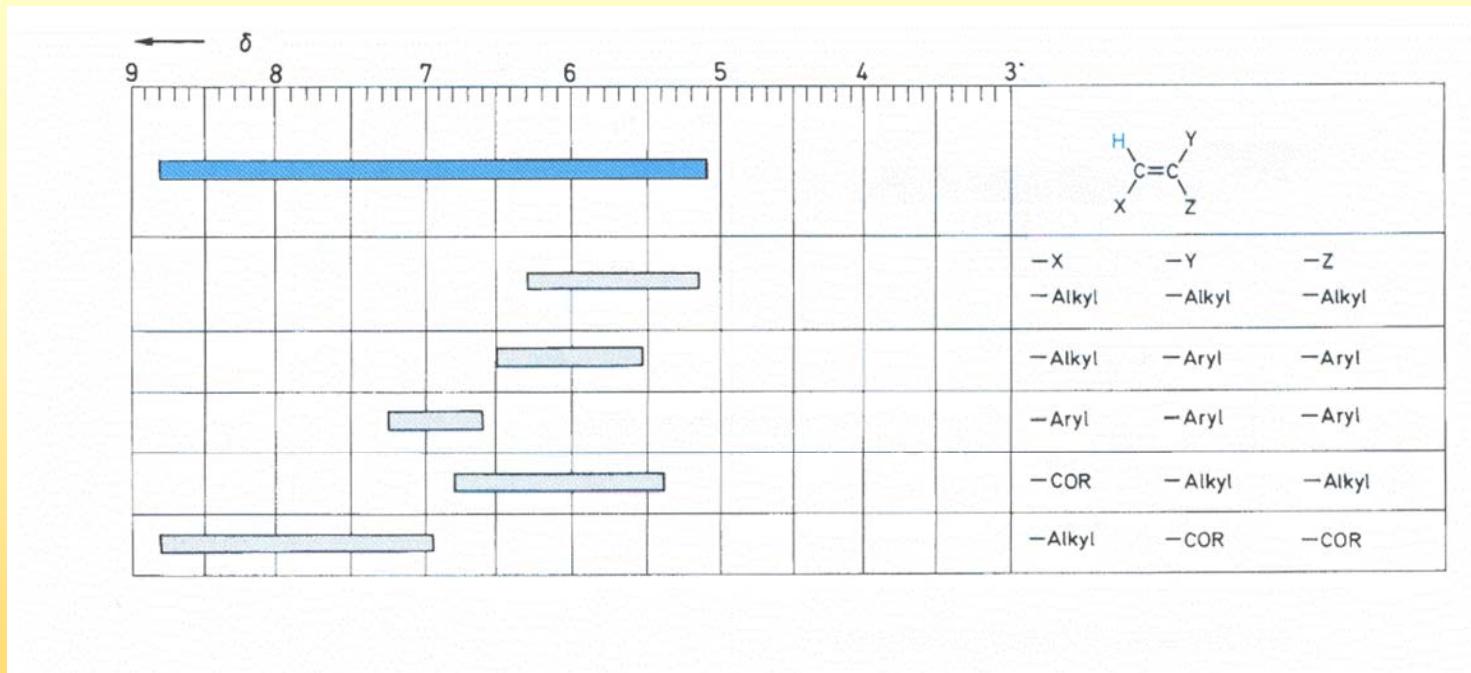
^1H , 600 MHz, 14.7 Tesla



^{13}C , 150 MHz, 14.7 Tesla



Anwendungen der NMR-Spektroskopie



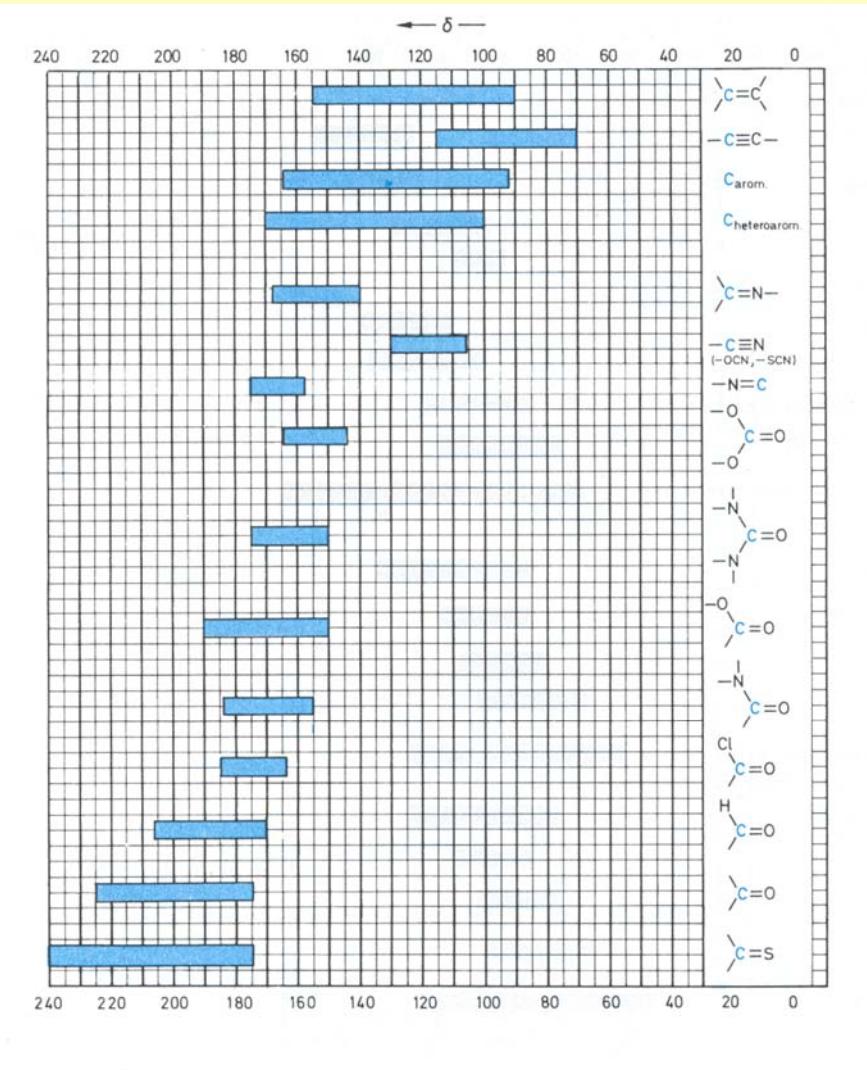
Eine Zuordnung kann über empirische
Tabellen erfolgen....

Anwendungen der NMR-Spektroskopie

Substituent	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 ₂ -Aryl	1,05	- 0,29	- 0,32
-CH ₂ OR	0,64	- 0,01	- 0,02
-CH ₂ NR ₂	0,58	- 0,10	- 0,08
-CH ₂ -Hal	0,70	0,11	- 0,04
-CH ₂ -CO-R	0,69	- 0,08	- 0,06
-C(R)=CR ₂ (Dien) (längere Konjugation)	1,00	- 0,09	- 0,23
-C≡C-	1,24	0,02	- 0,05
-Aryl	0,47	0,38	0,12
	1,38	0,36	- 0,07

... oder über
Inkrementensysteme

Anwendungen der NMR-Spektroskopie



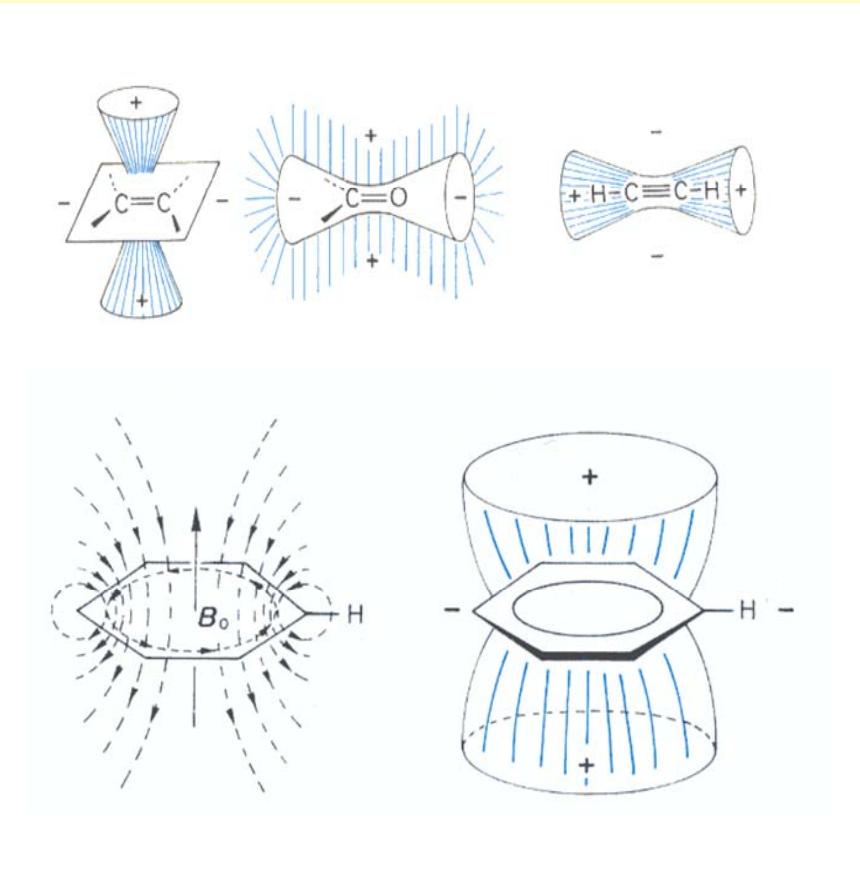
Bei ^{13}C
funktionieren
Inkrementssysteme
noch besser als bei
 ^1H ...

Anwendungen der NMR-Spektroskopie

 Substituent	$\delta_i = 128,5 + I_{1i} + I_{2i} + \dots$			
	direkte	ortho	meta	para
	Substi-	tions-	position	
-H	0,0	0,0	0,0	0,0
-CH ₃	9,3	0,6	0,0	-3,1
-C ₂ H ₅	15,7	-0,6	-0,1	-2,8
-CH(CH ₃) ₂	20,1	-2,0	0,0	-2,5
-C(CH ₃) ₃	22,1	-3,4	-0,4	-3,1
-CH=CH ₂	7,6	-1,8	-1,8	-3,5
-C≡CH	-6,1	3,8	0,4	-0,2
-C ₆ H ₅	13,0	-1,1	0,5	-1,0
-CF ₃	2,6	-2,6	-0,3	-3,2
-CH ₂ Cl	9,1	0,0	0,2	-0,2
-CH ₂ Br	9,2	0,1	0,4	-0,3
-CH ₂ OR	13,0	-1,5	0,0	-1,0
-CH ₂ -NR ₂	15,0	-1,5	-0,2	-2,0
-CH=O	7,5	0,7	-0,5	5,4
-CO-CH ₃	9,3	0,2	0,2	4,2

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

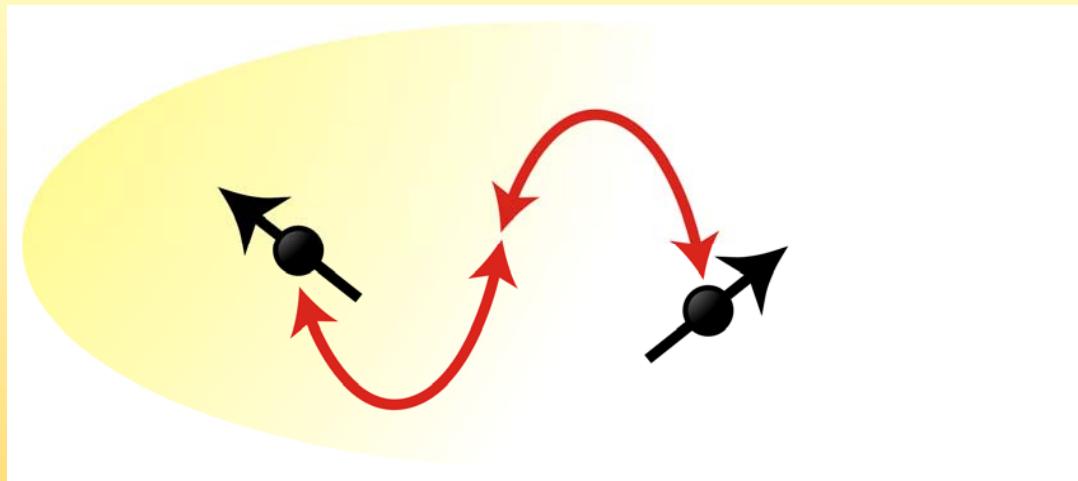
NMR-Parameter: Chemische Verschiebung



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

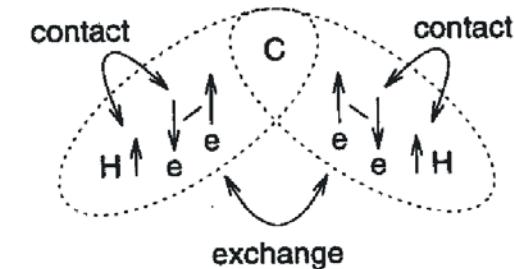
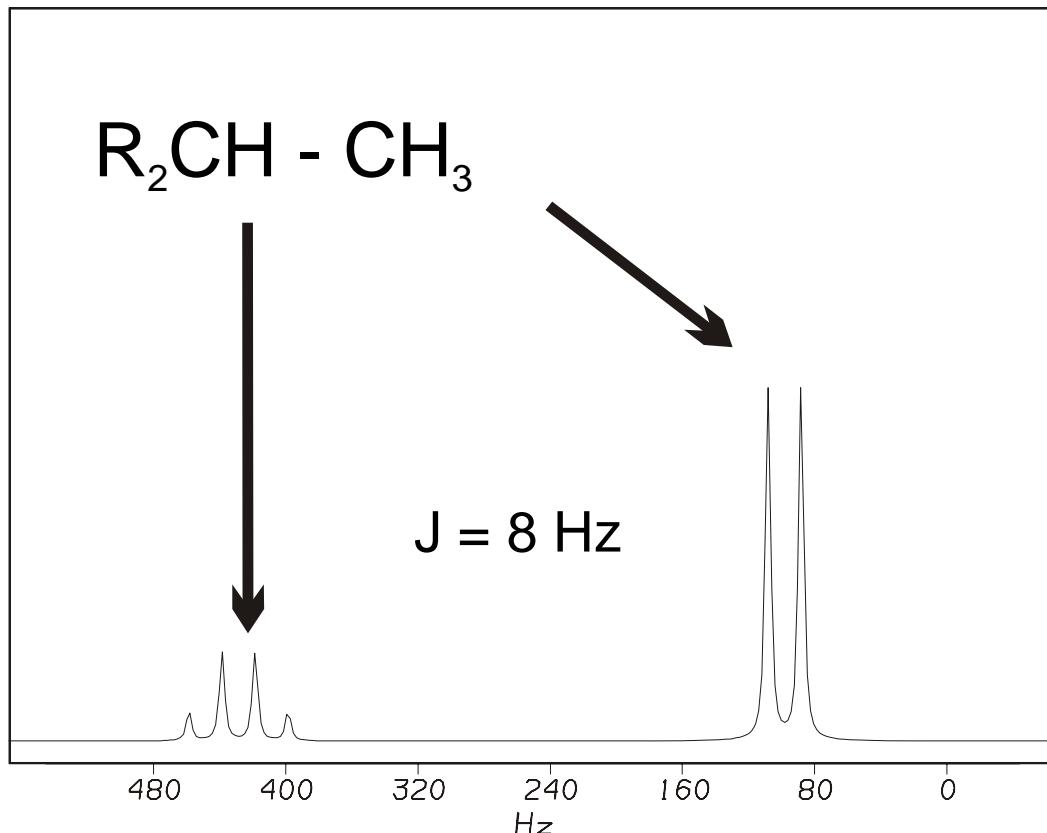
NMR-Parameter: skalare oder J-Kopplung

skalare oder J- Kopplung



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

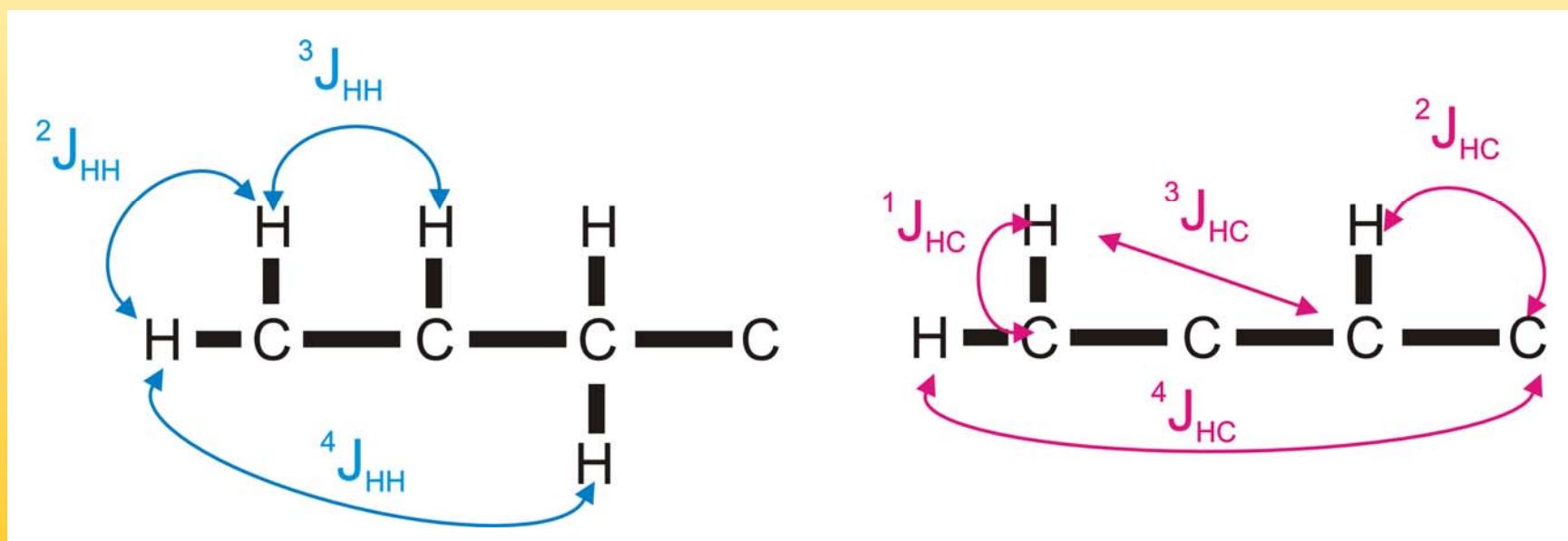
NMR-Parameter: skalare oder J-Kopplung



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

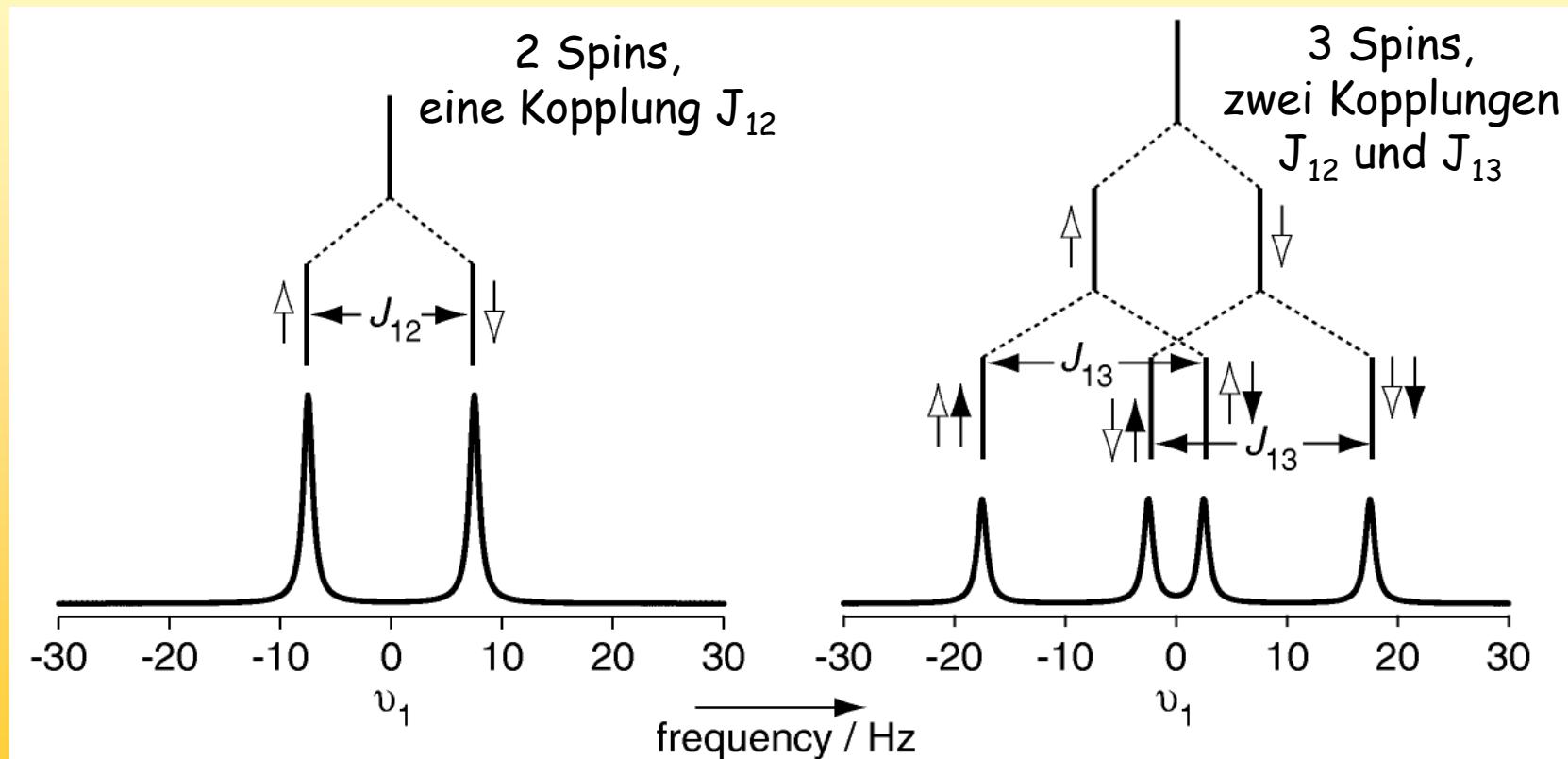
$$^4J_{HH} = 0 \dots 3 \text{ Hz}$$

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

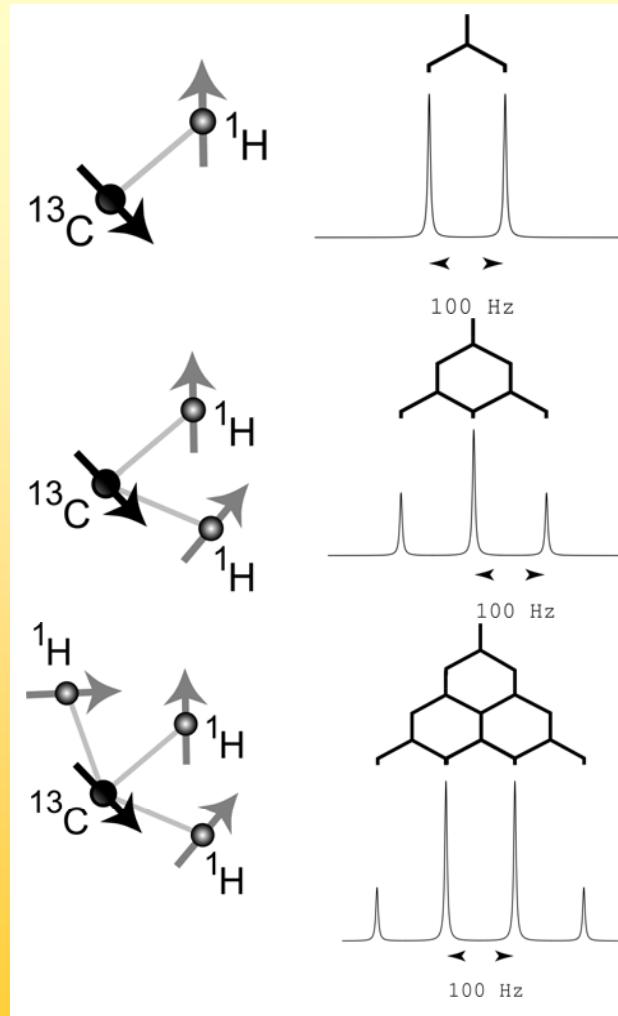
$$^4J_{HN} = 0 \dots 1 \text{ Hz}$$

NMR-Parameter: skalare oder J-Kopplung

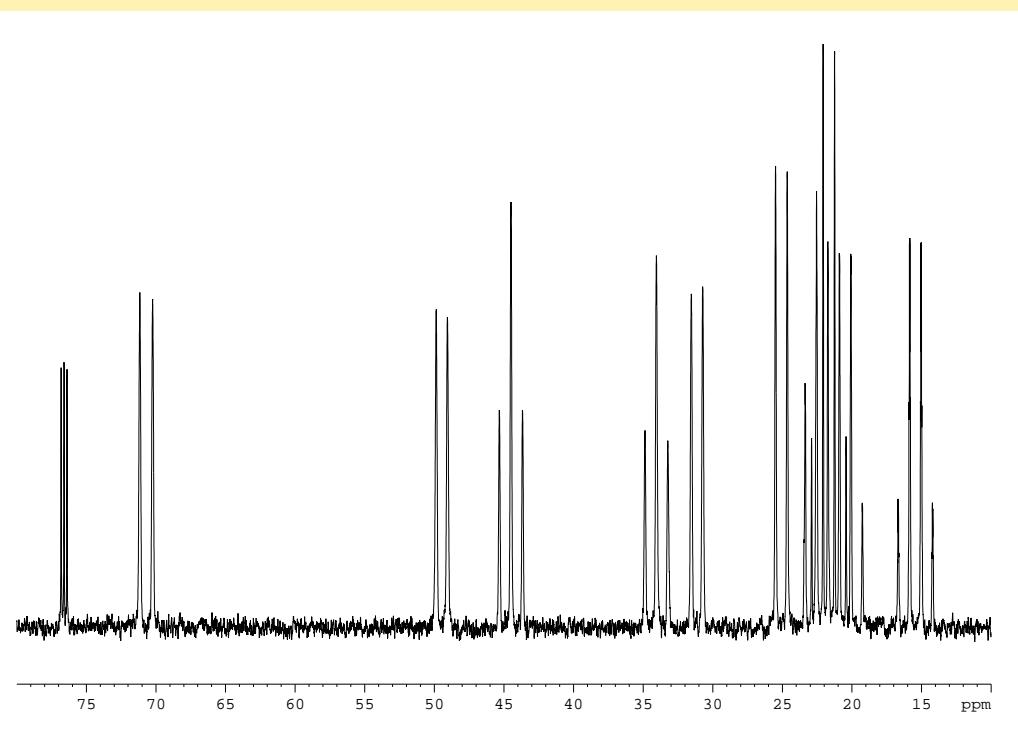
Im Spektrum zeigt sich Kopplung in Form unterschiedlicher Multiplizitäten



NMR-Parameter: skalare oder J-Kopplung

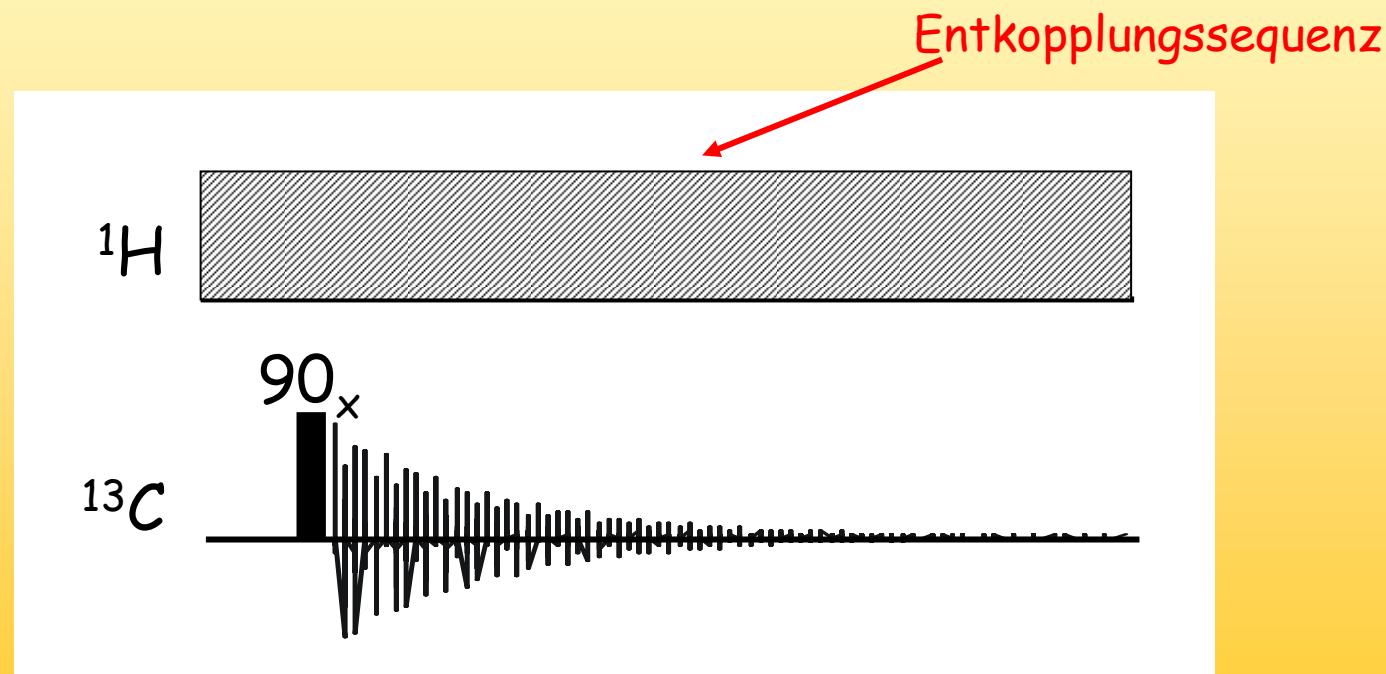


In heteronuklearen Fall sind die Kopplungen jeweils gleich, die Muster ganz eindeutig



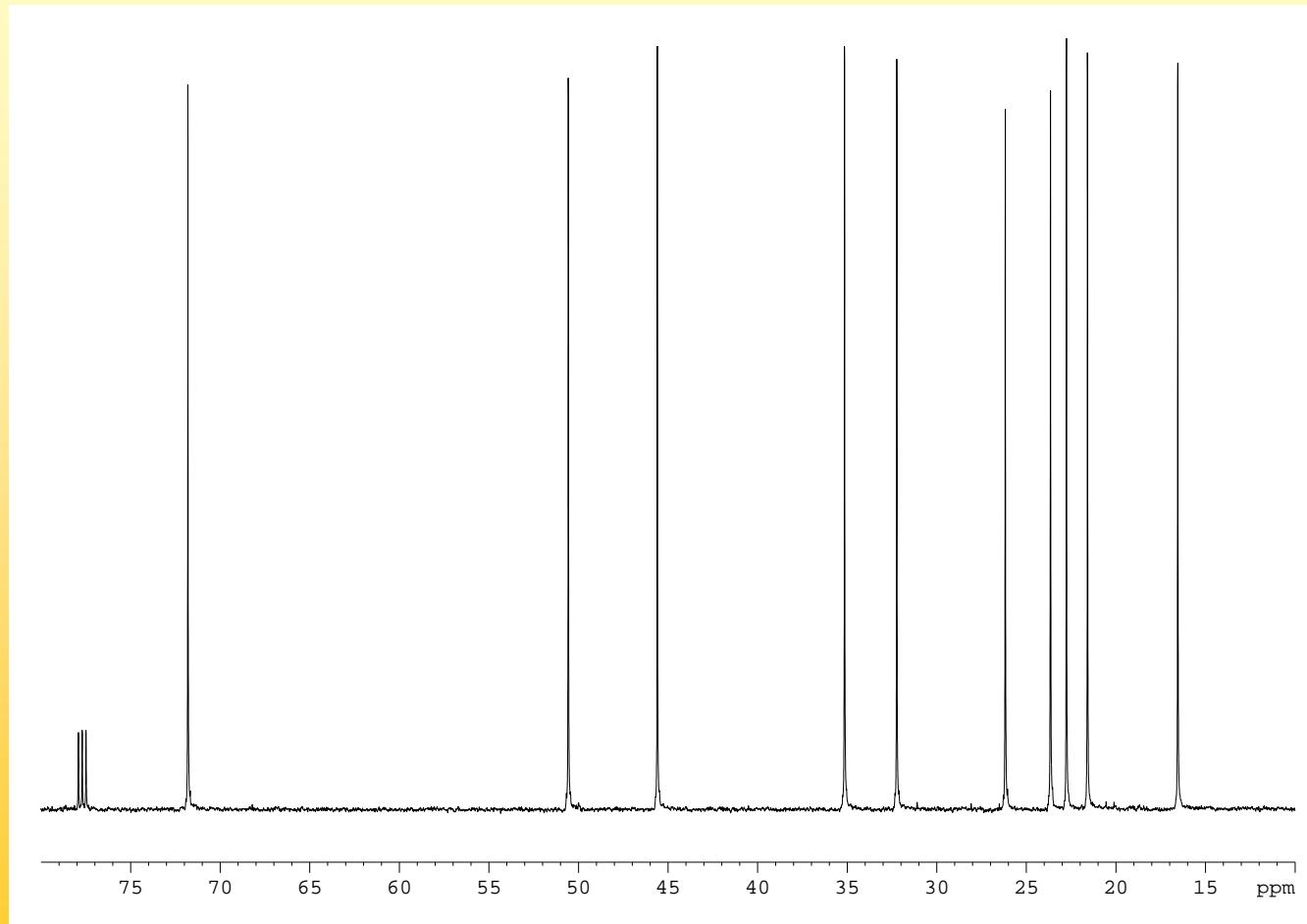
NMR-Parameter: skalare oder J-Kopplung

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



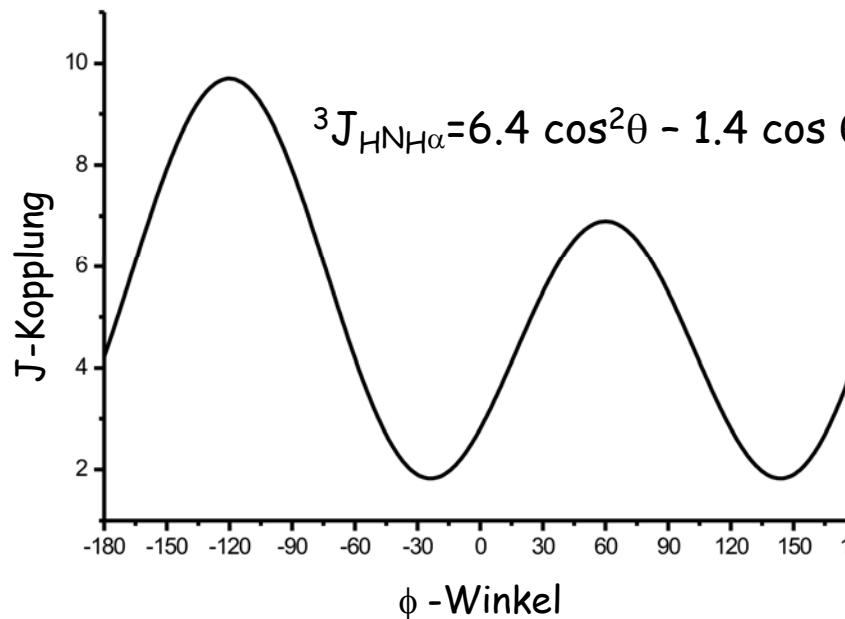
NMR-Parameter: skalare oder J-Kopplung

Man hat dann nur noch einzelne Linien im Spektrum

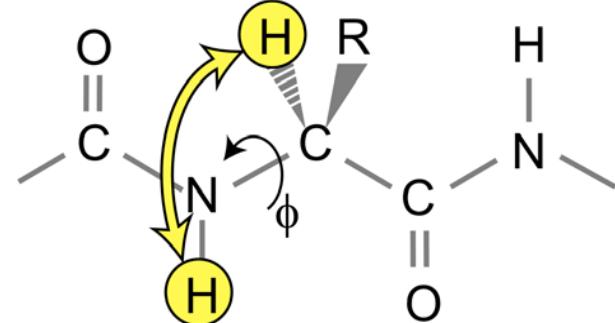
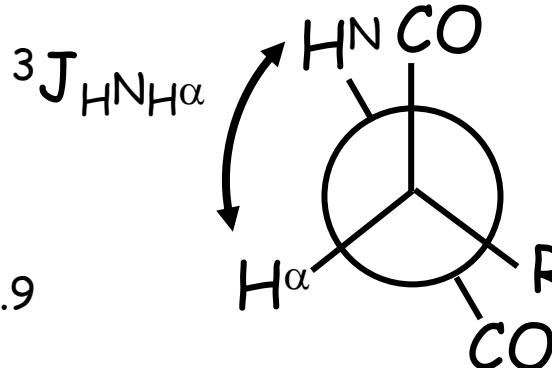


NMR-Parameter: skalare oder J-Kopplung

Karplus-Kurven



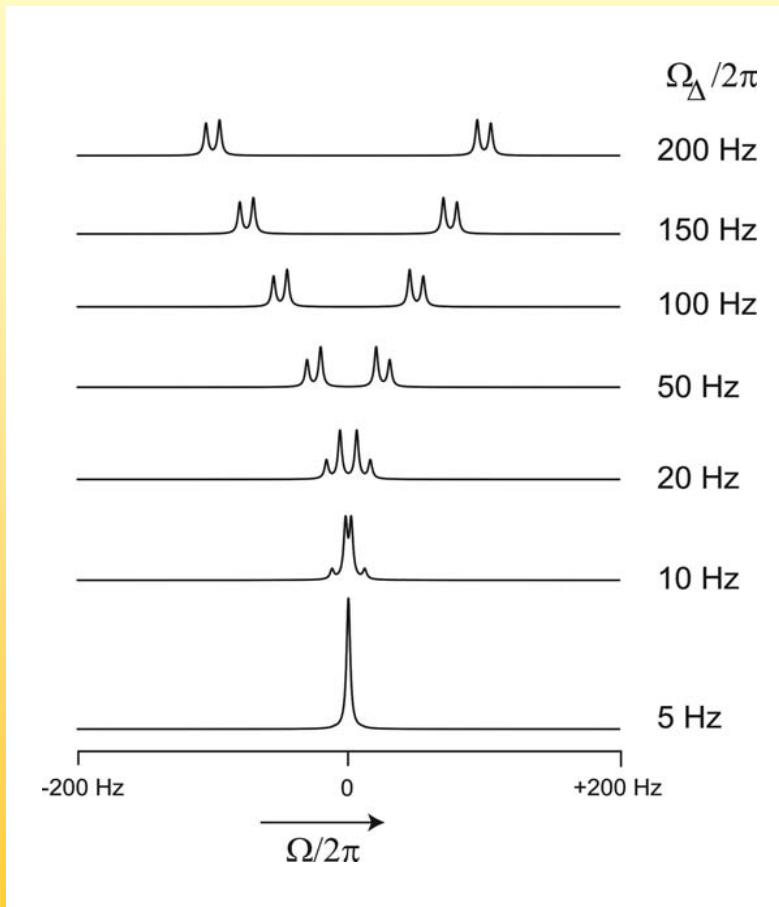
$${}^3J_{HNH\alpha} = 6.4 \cos^2\theta - 1.4 \cos\theta + 1.9$$



IUPAC !!
 $\phi = \theta - 300$

NMR-Parameter: skalare oder J-Kopplung

starke vs. schwache Kopplung

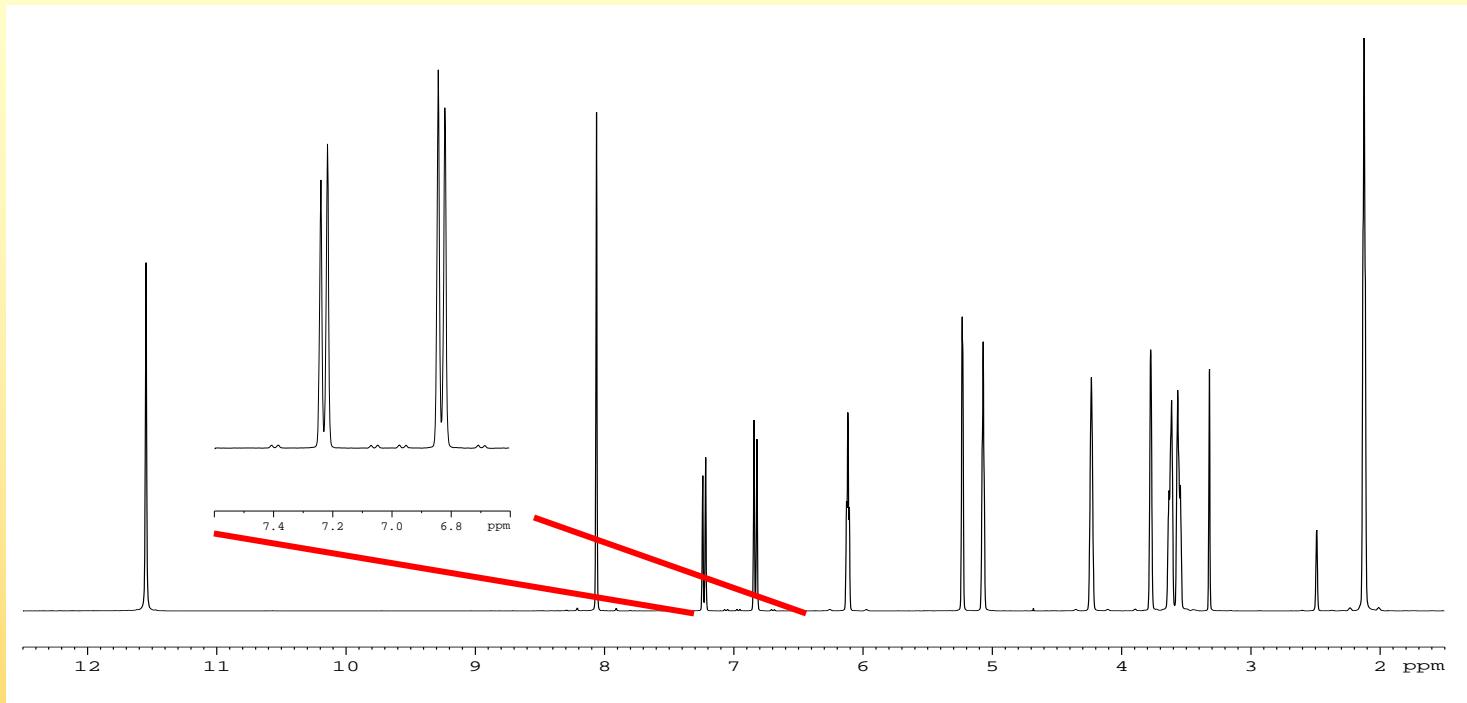


$J < \Delta\Omega/10 \equiv$
schwache Kopplung

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

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

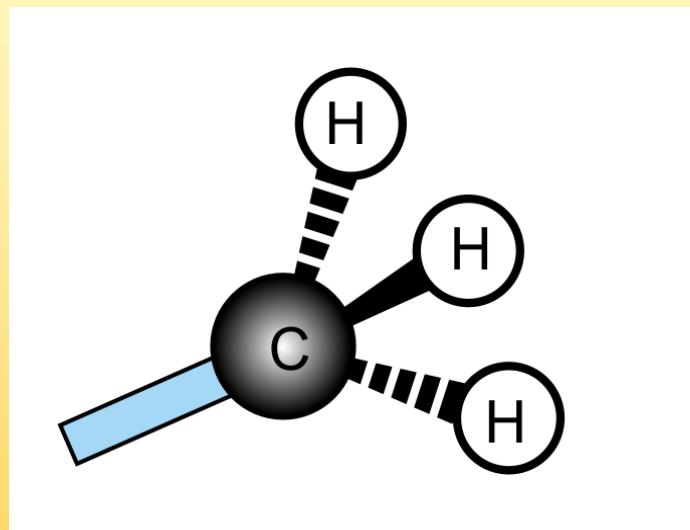
Anwendungen der NMR-Spektroskopie



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

NMR-Parameter

skalare oder J- Kopplung

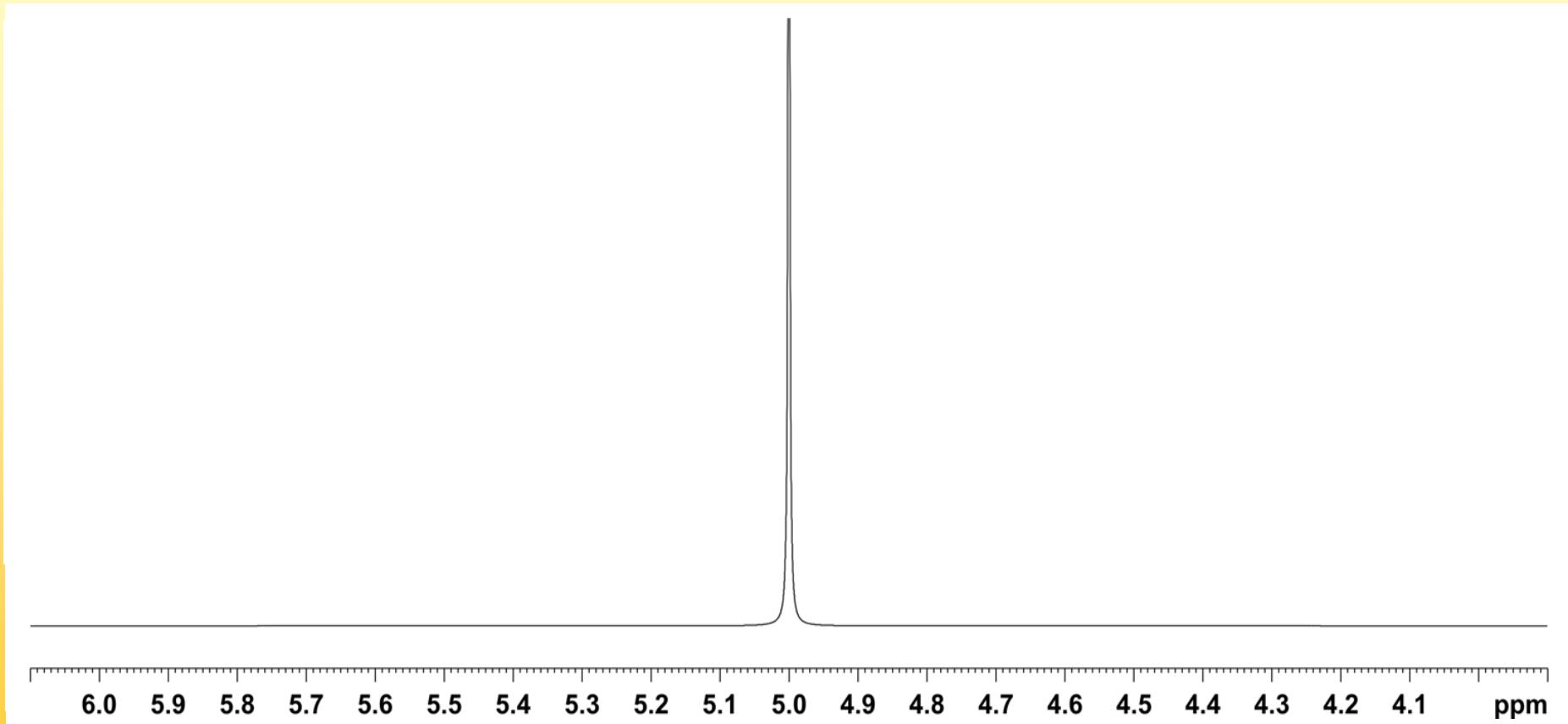


Ein gutes Beispiel für starke Kopplung ist die Methylgruppe.

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

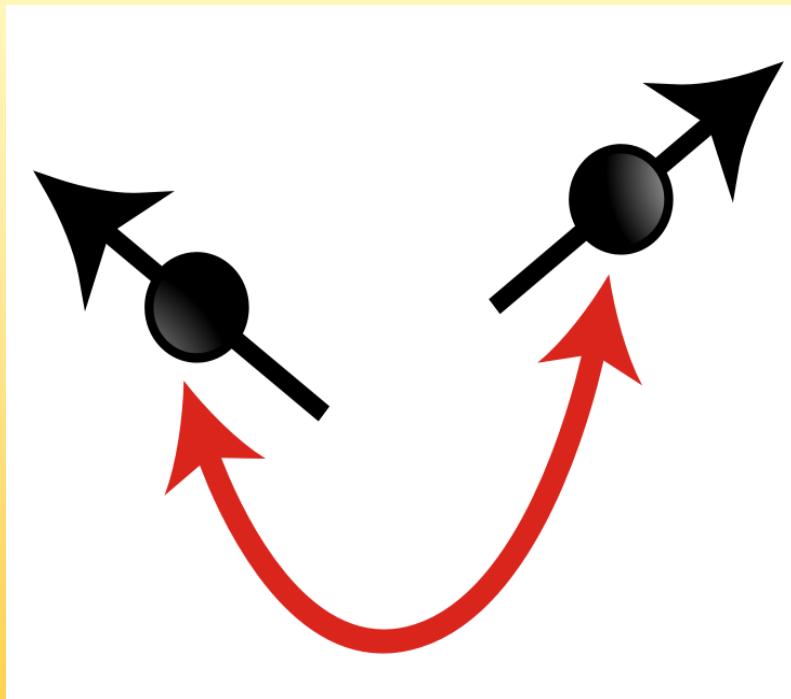
NMR-Parameter

skalare oder J- Kopplung



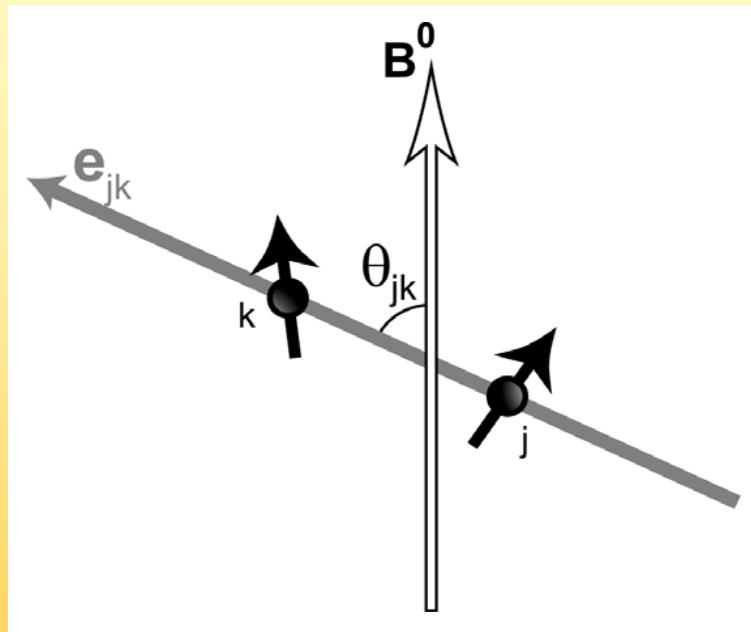
NMR-Parameter: dipolare Kopplung

dipolare Kopplung



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

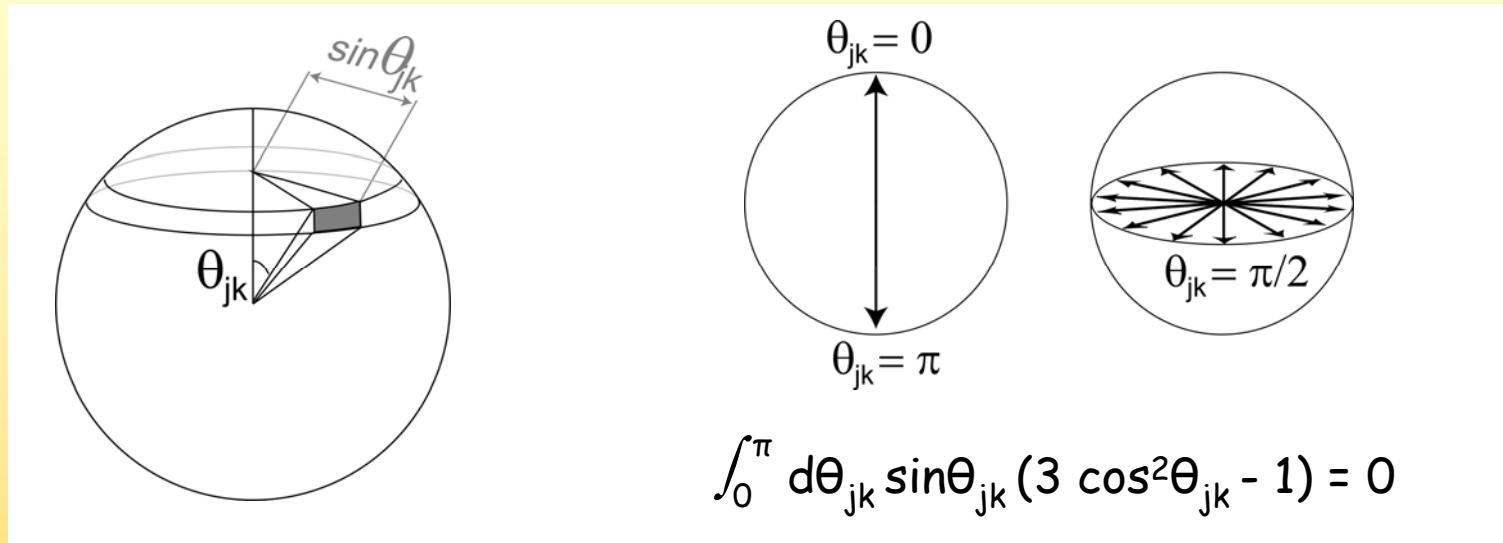
NMR-Parameter: dipolare Kopplung



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

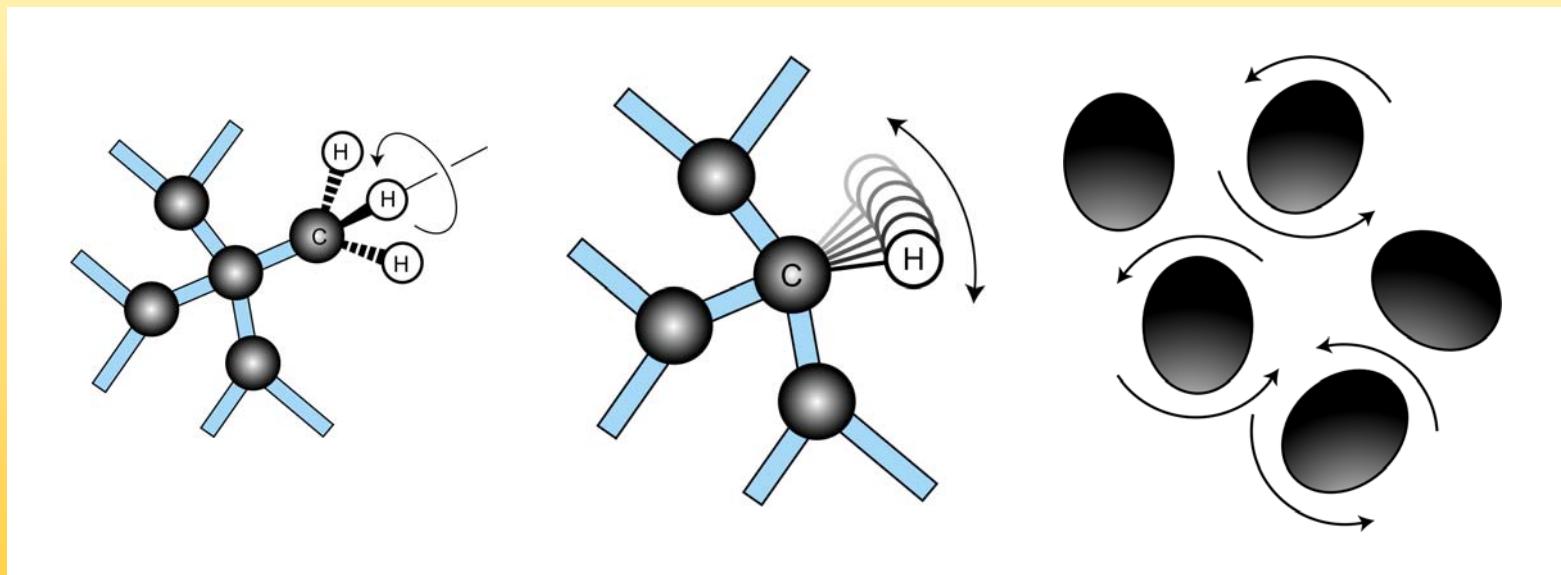
Relaxation ist der Vorgang, in dem die Kerne die durch die RF-Pulse in das System eingebrachte Energie wieder abgeben

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

Daher sind NMR-Zustände sehr langlebig !

NMR-Parameter: Relaxationszeiten

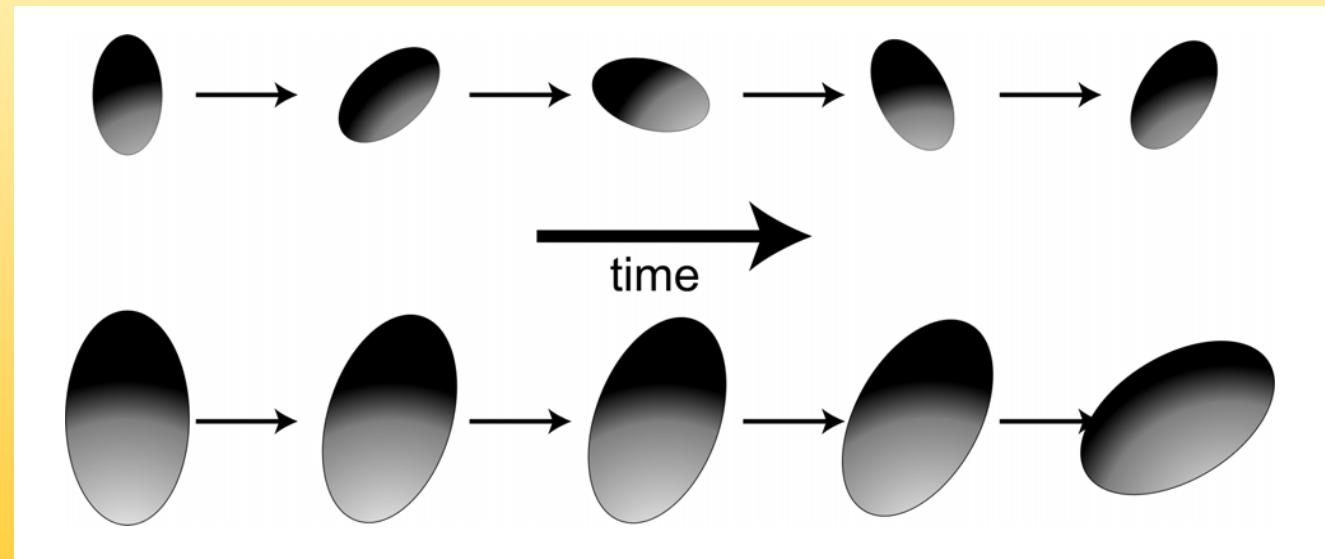
Die fluktuierenden Magnetfelder werden durch die Bewegung der Moleküle erzeugt.



NMR-Parameter: Relaxationszeiten

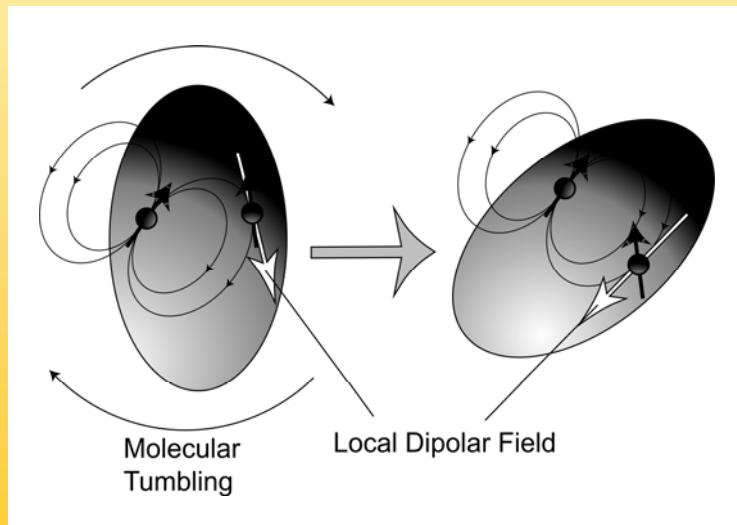
Größere Moleküle bewegen sich anders als kleine Moleküle, sie haben andere „Korrelationszeiten“ τ_c .

Dadurch werden sie auch andere Relaxationseigenschaften haben



NMR-Parameter: Relaxationszeiten

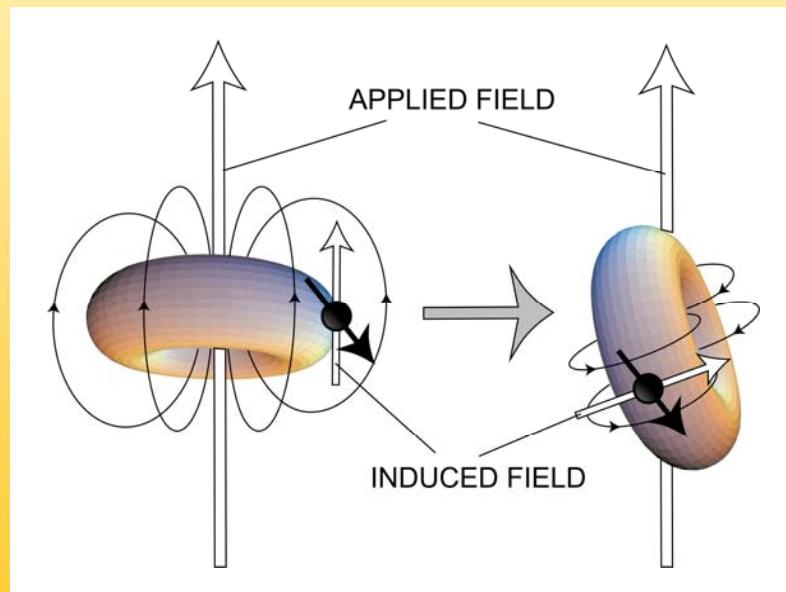
Ursache für die fluktuierenden Magnetfelder ist unter anderem die dipolare Kopplung. Nachbarkerne werden durch die Bewegung ständig umorientiert und die dipolare Kopplung ändert sich ständig



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 fluktuiierende Felder, die zur Relaxation führen

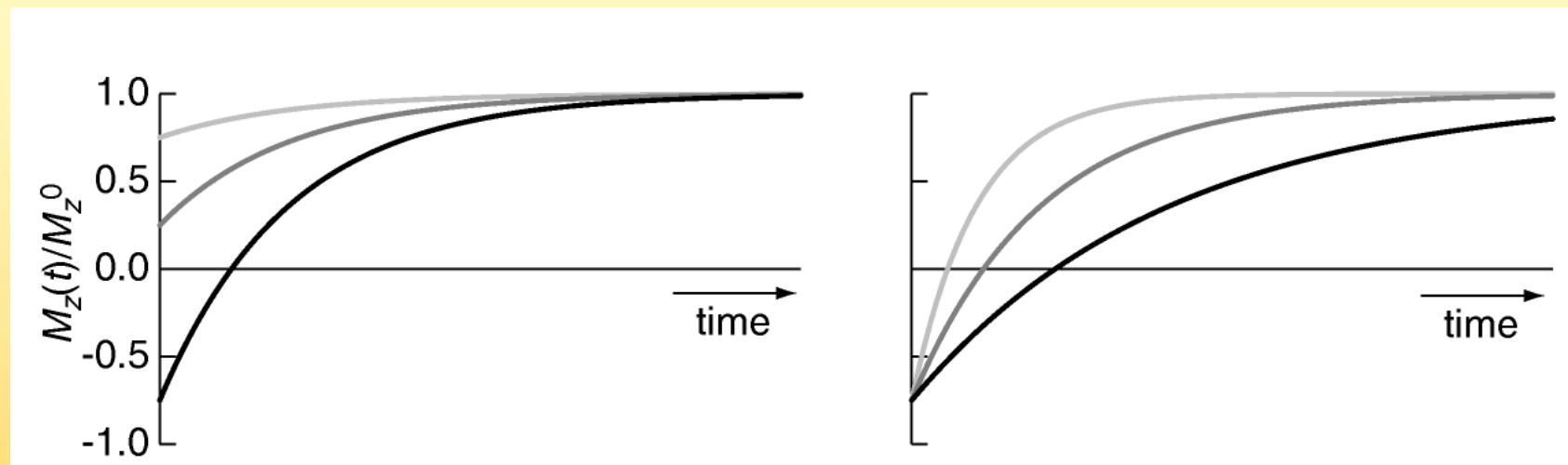
NMR-Parameter: Relaxationszeiten

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

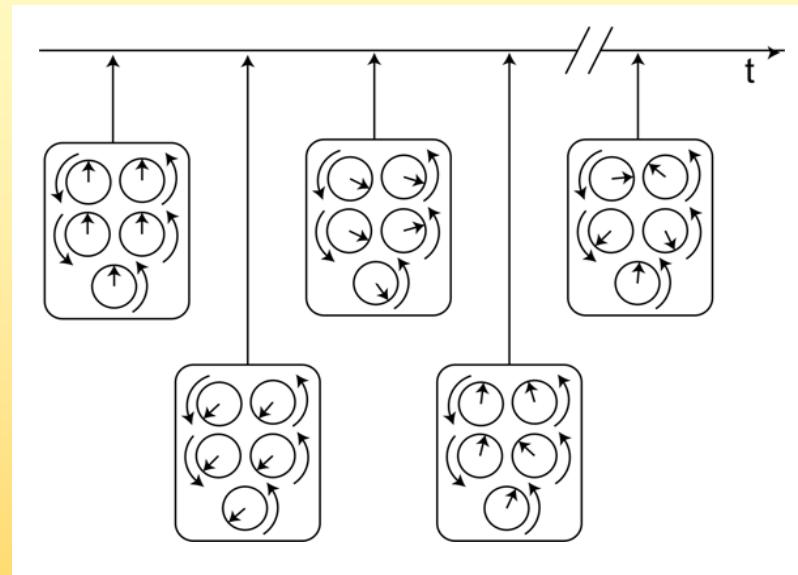
Longitudinale Relaxation (T_1)



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

NMR-Parameter: Relaxationszeiten

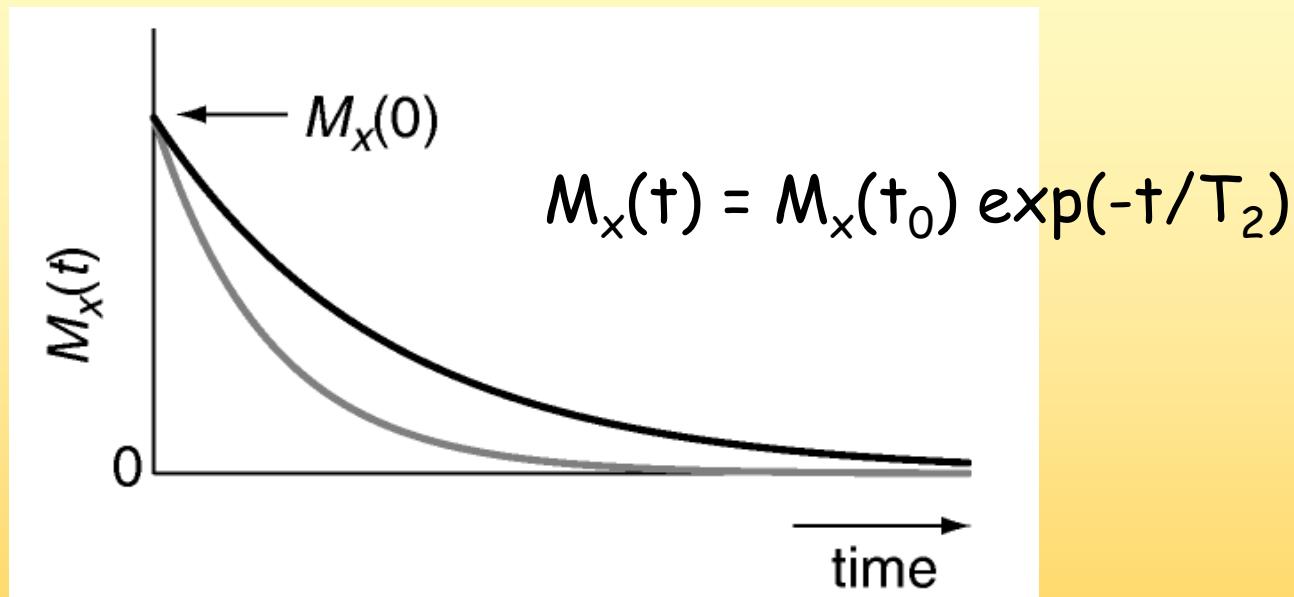
Transversale Relaxation (T_2)



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

NMR-Parameter: Relaxationszeiten

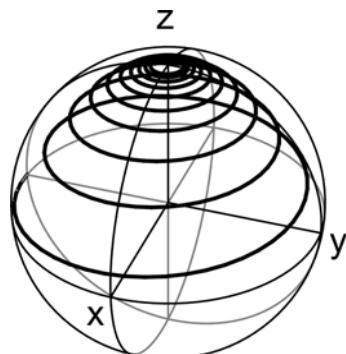
Transversale Relaxation (T_2)



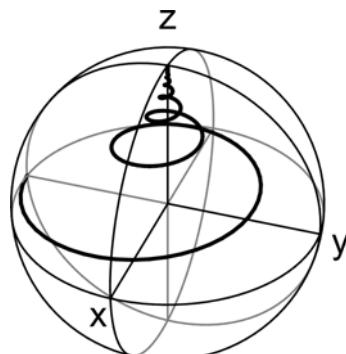
T_2 hat immer T_1 als Obergrenze, ist aber im allgemeinen kürzer, es bestimmt die Form der Einhüllenden

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

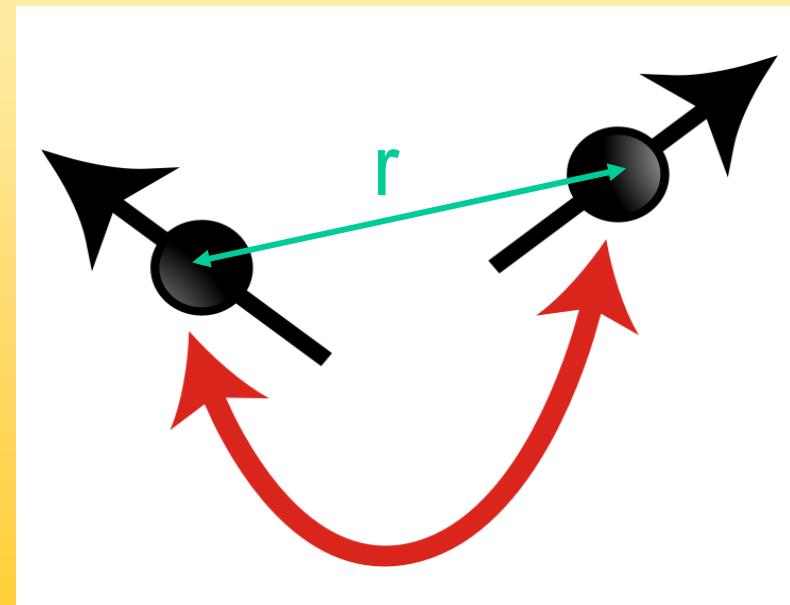
Neben der Relaxation durch Wechselwirkung der Spins mit ihrer Umgebung gibt es auch Wechselwirkungen einzelner Spin untereinander, d.h. zwei Spins „relaxieren sich gegenseitig“ und tauschen dadurch direkt Magnetisierung aus. Ein prominentes Beispiel dafür ist der Kern-Overhauser-Effekt, der NOE-Effekt (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 schnellen Abfalls mit r^6 können nur Abstände bis 400 pm, manchmal 500 pm bestimmt werden



NMR-Parameter: NOE-Effekt

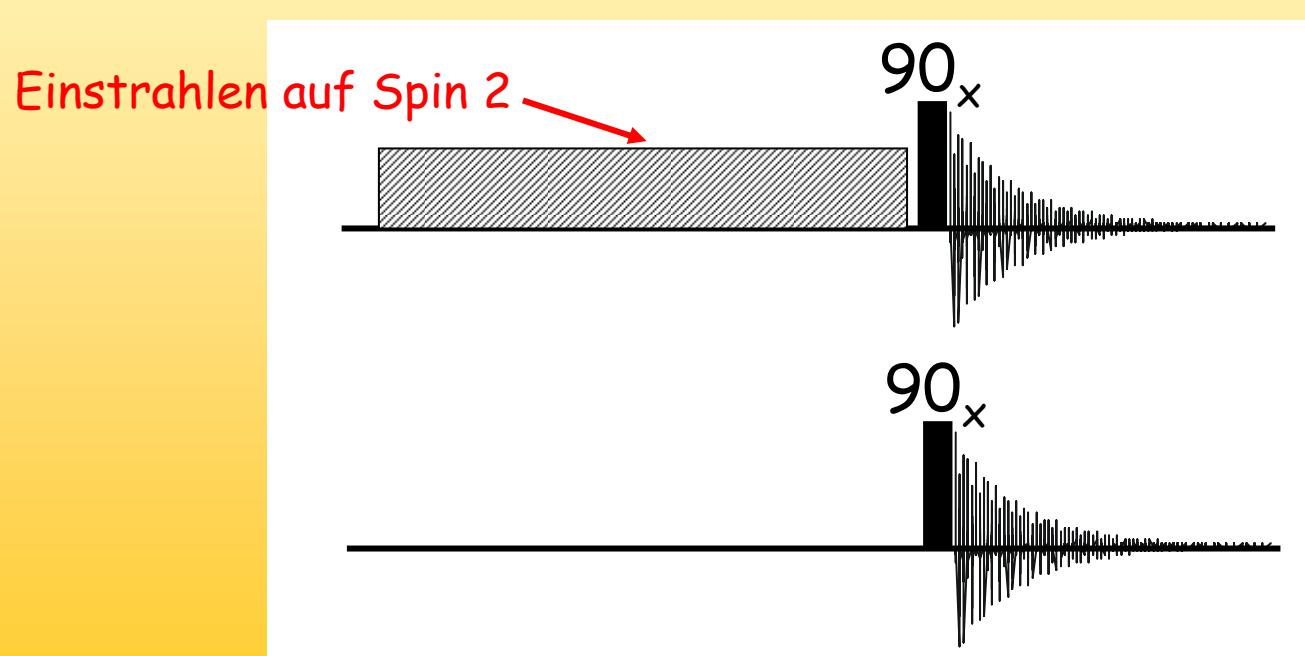
Experimente zur Bestimmung der Abstände aus dem NOE-Effekt unterscheiden sich je nach Molekülgröße

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

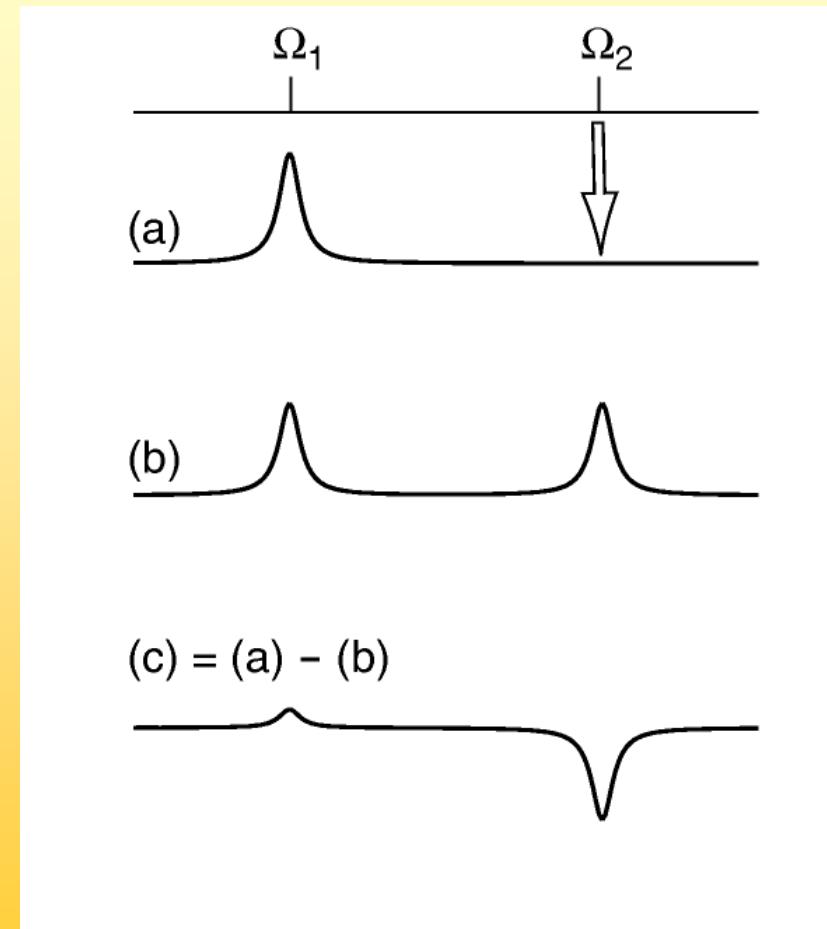
NMR-Parameter: NOE-Effekt

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



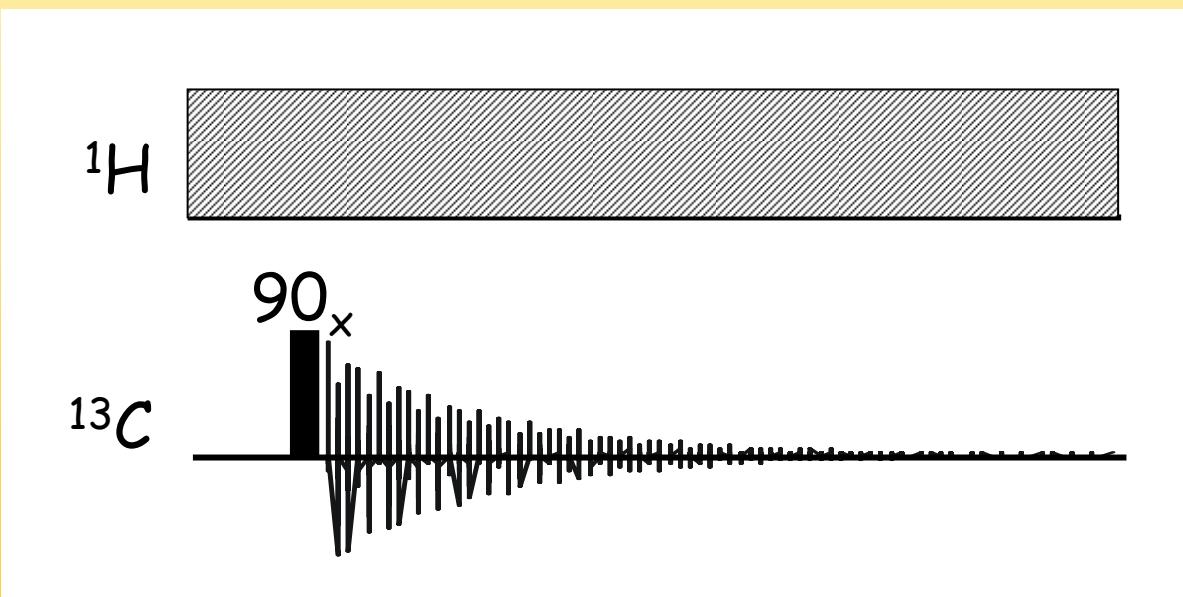
NMR-Parameter: NOE-Effekt

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



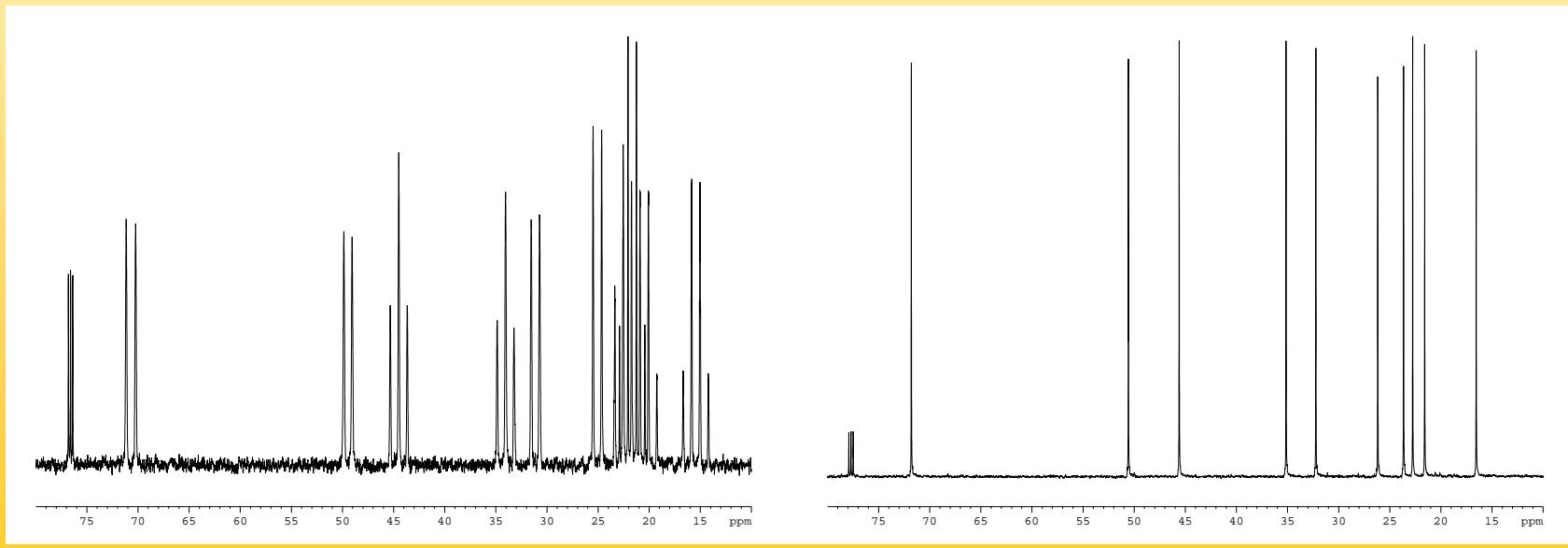
NMR-Parameter: NOE-Effekt

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



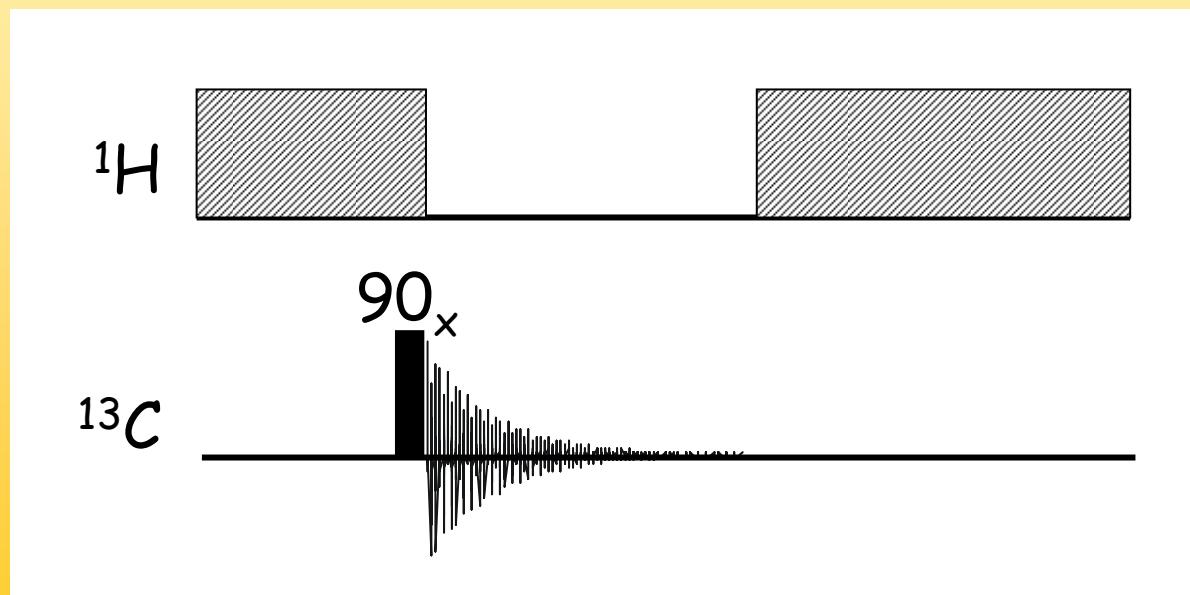
NMR-Parameter: NOE-Effekt

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



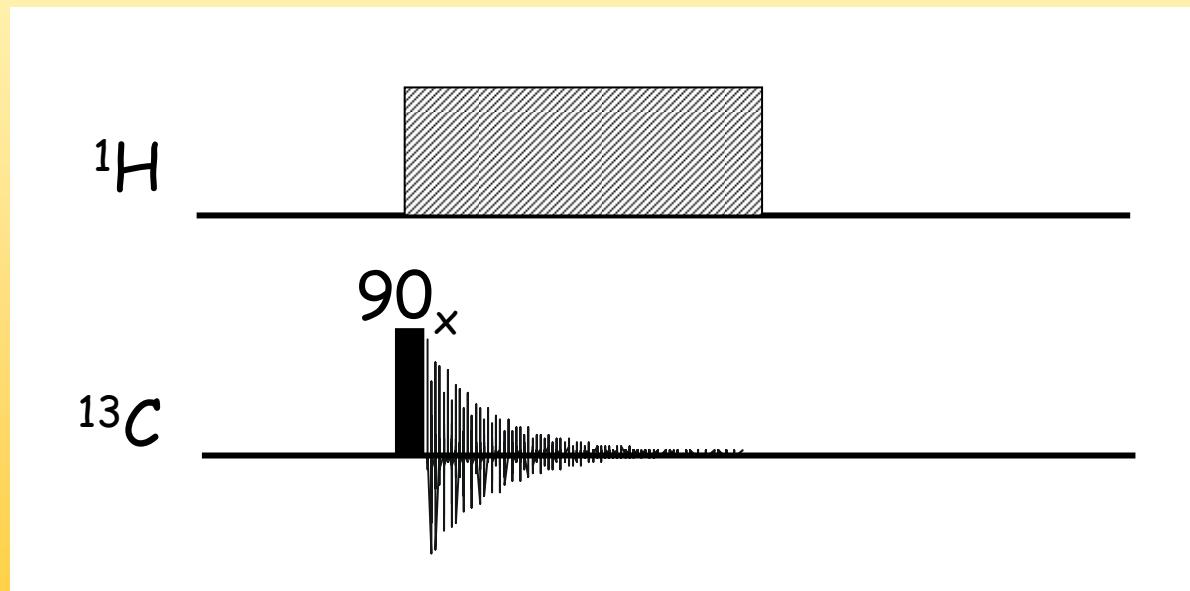
NMR-Parameter: NOE-Effekt

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

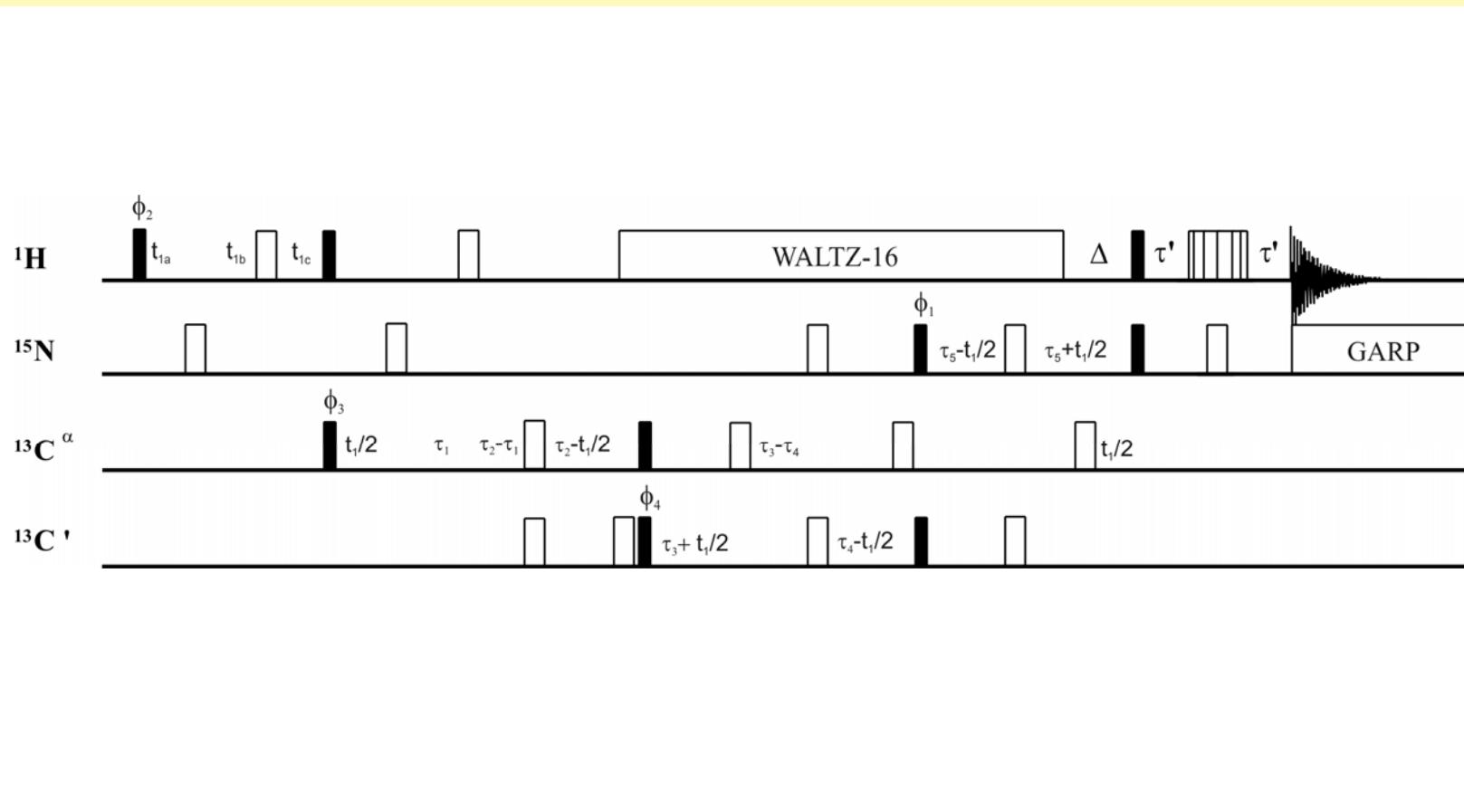
Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

Unser Ziel ist es, NMR-Experimente die über die Aufnahme eines eindimensionalen Routinepektrum 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**.

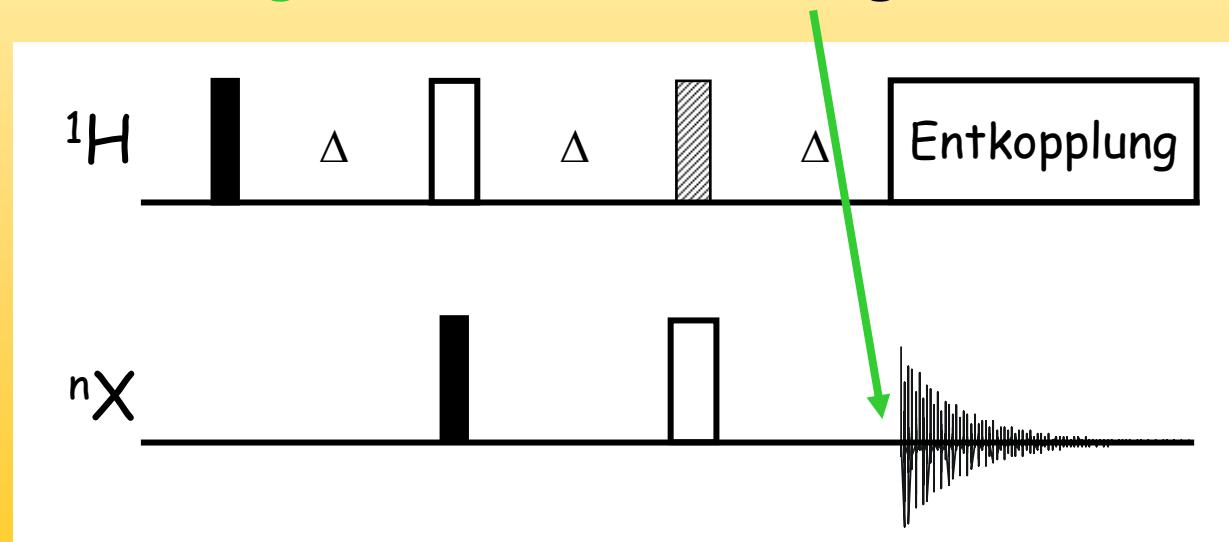
Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

Pulssequenzen können unterschiedlich kompliziert sein

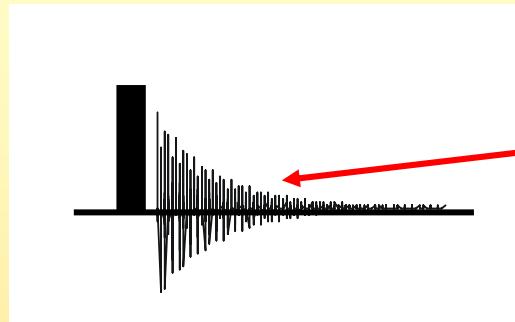


Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

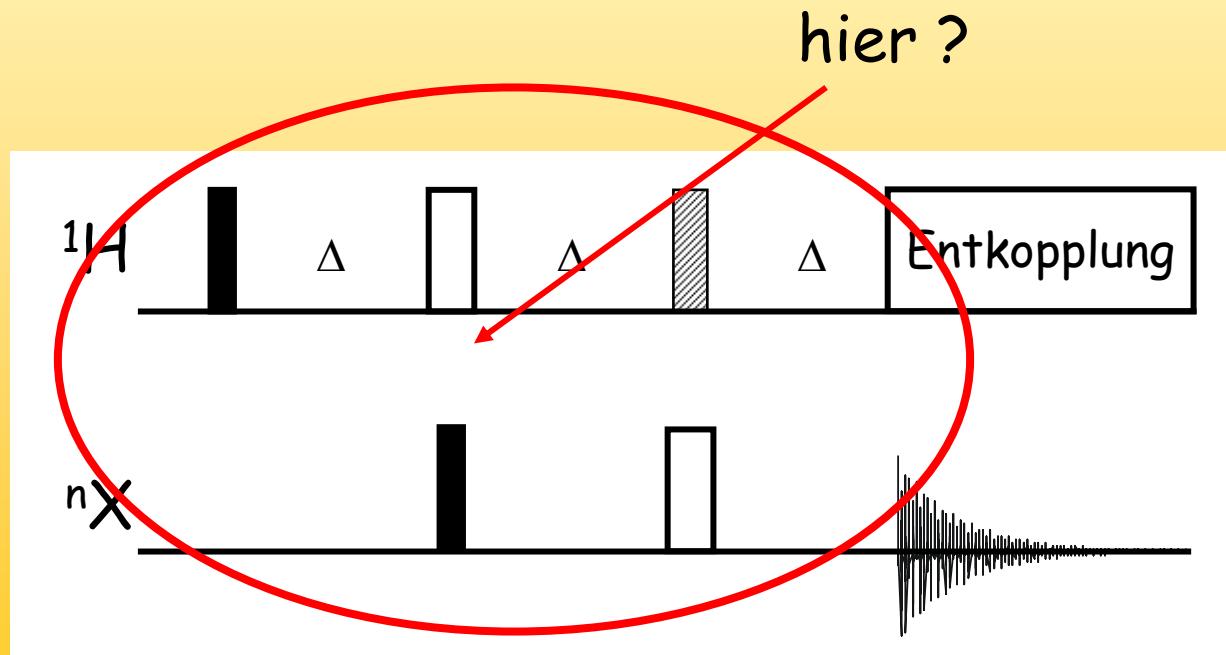
Für ein Verständnis von NMR-Experimenten sind die Vorgänge **VOR** der Detektion interessant, während der Signalacquisition haben wir bekannte Verhältnisse, spannend ist die Zeit davor und welcher Zustand zu **Beginn des FIDs** erzeugt wird



Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

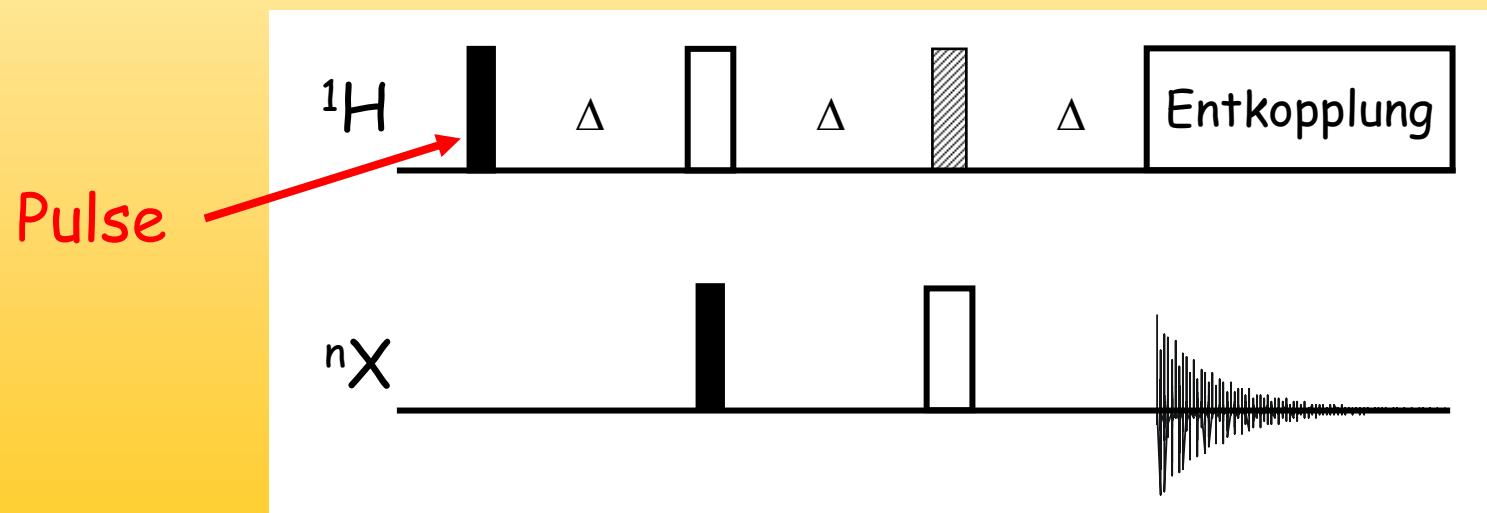


Was hier passiert ist recht
einfach, aber was passiert



Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

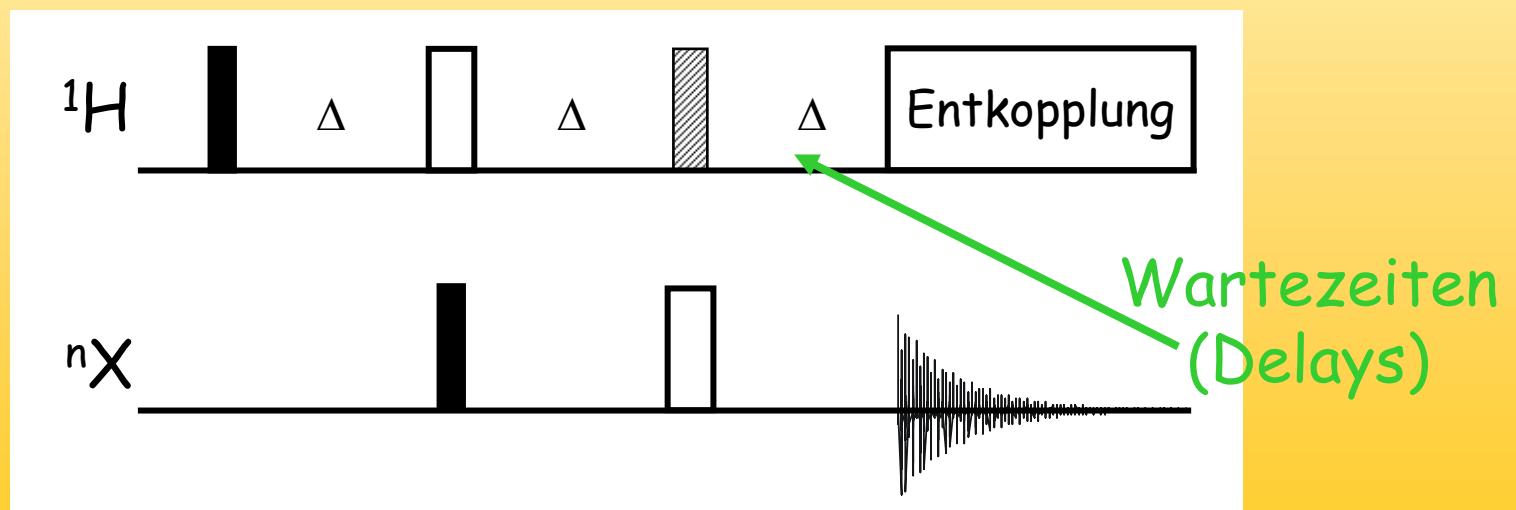
In der Zeit vor der Detektion gibt es Pulse und Wartezeiten (Zeiten freier Präzession):
Pulse sind in erster Näherung sehr kurz und chemische Verschiebung und Kopplung tritt nicht auf



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.

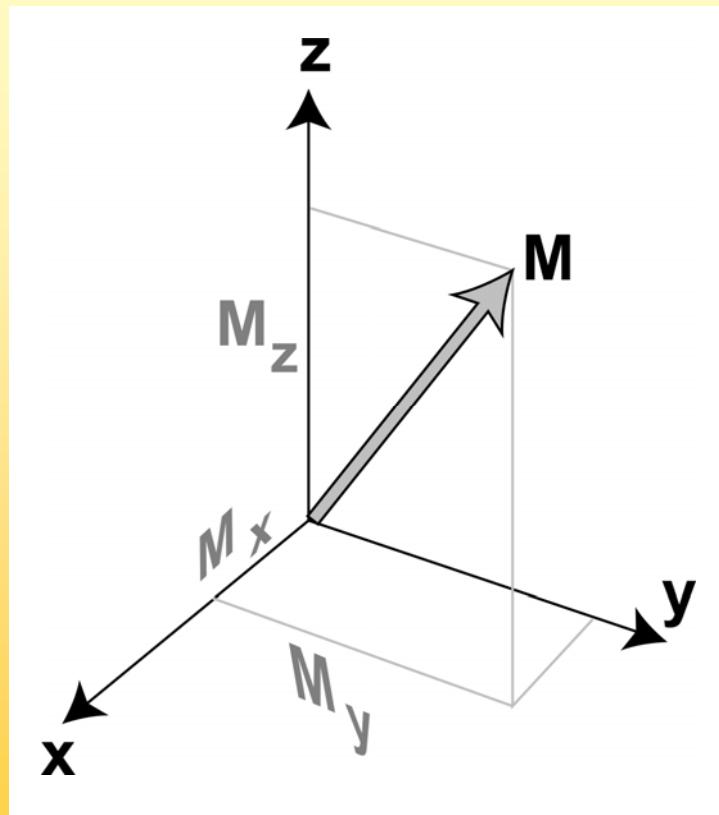
F. Bloch *Phys. Rev.* 70, 460 - 474 (1946)

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.

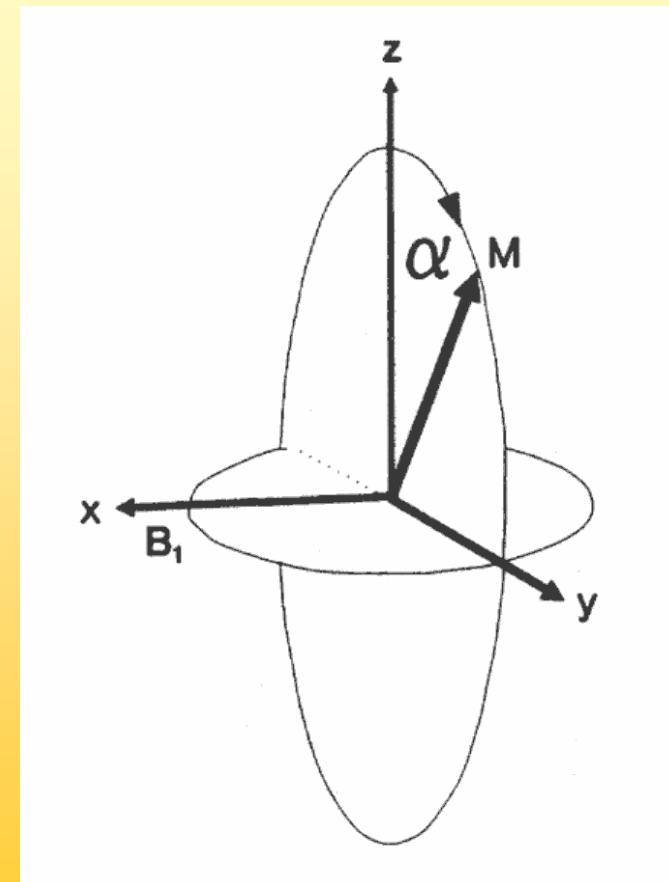
Vektormodell



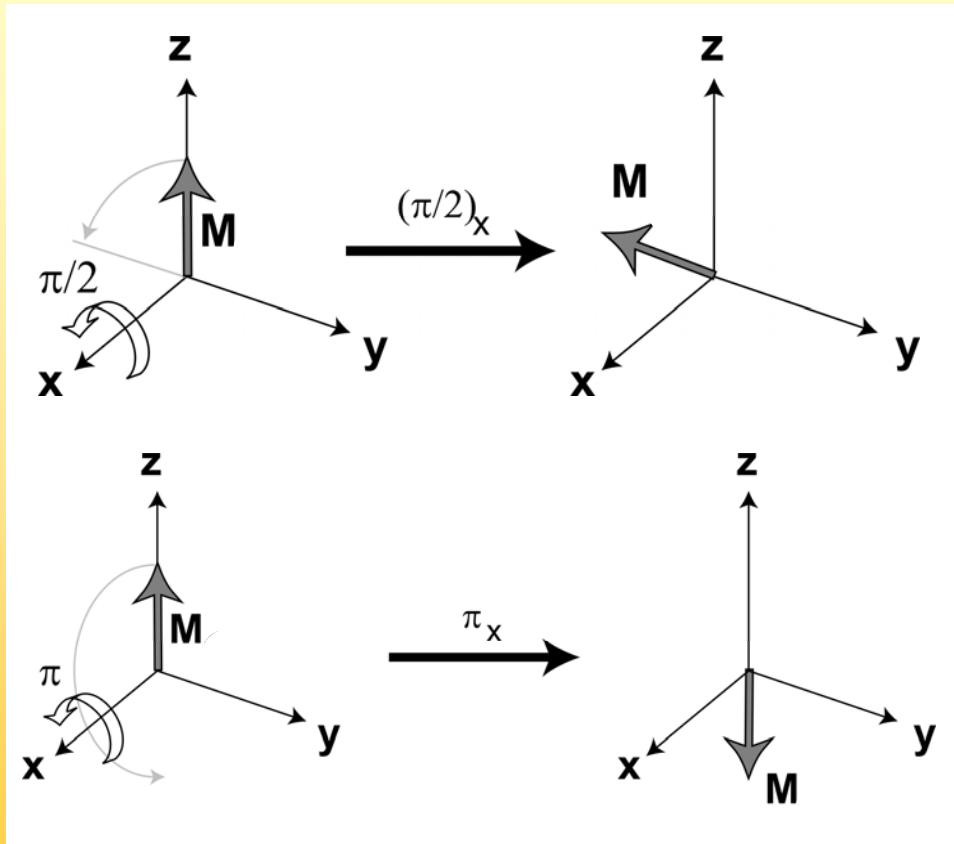
Man betrachtet die Magnetisierung als Vektor, der sich nach den Regeln der Vektormanipulation verhält, wenn er Magnetfelder ausgesetzt ist

Vektormodell

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



Vektormodell

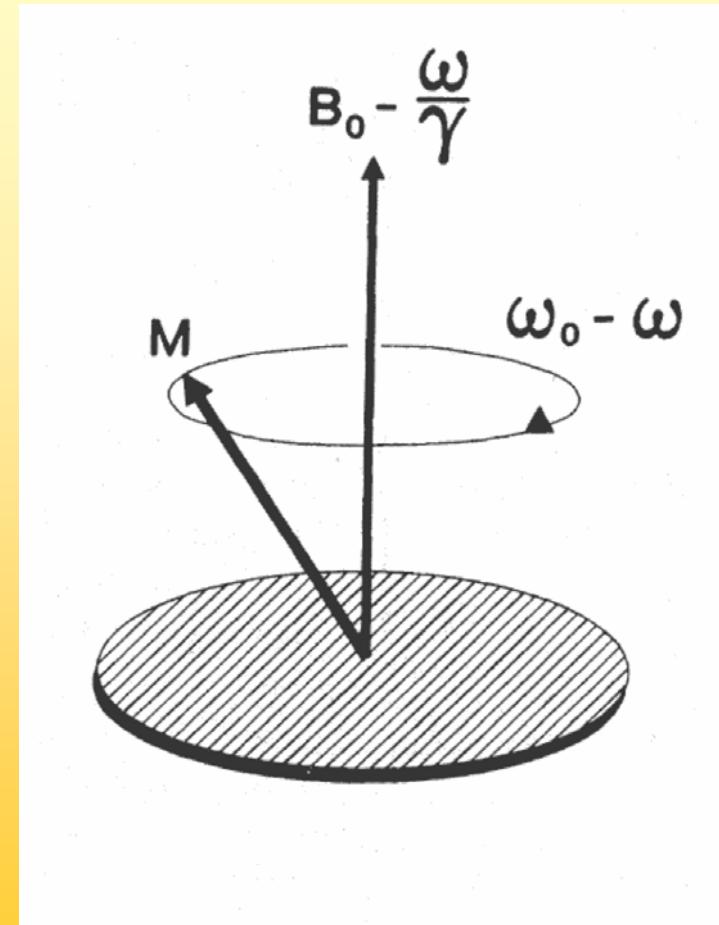


90° Puls aus x:
Der Vektor dreht
sich um die x-
Achse nach (-y)

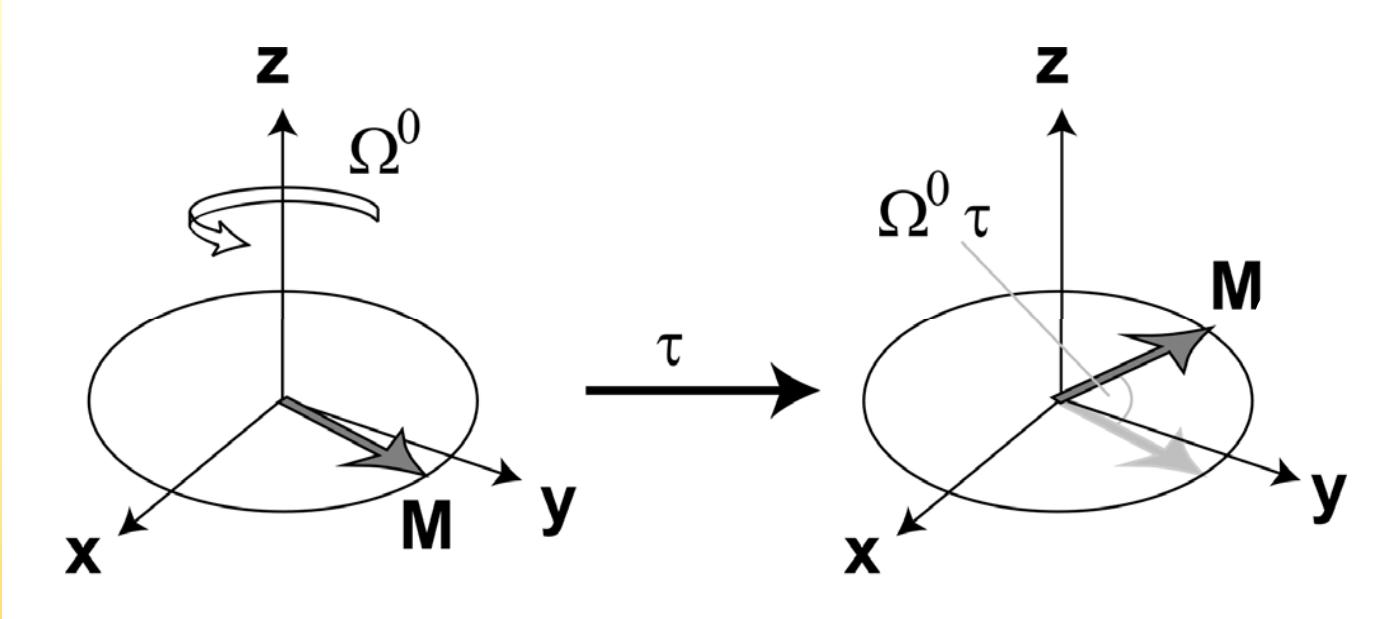
180° Puls aus x:
Der Vektor dreht
sich um die x-
Achse nach (-z)

Vektormodell

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

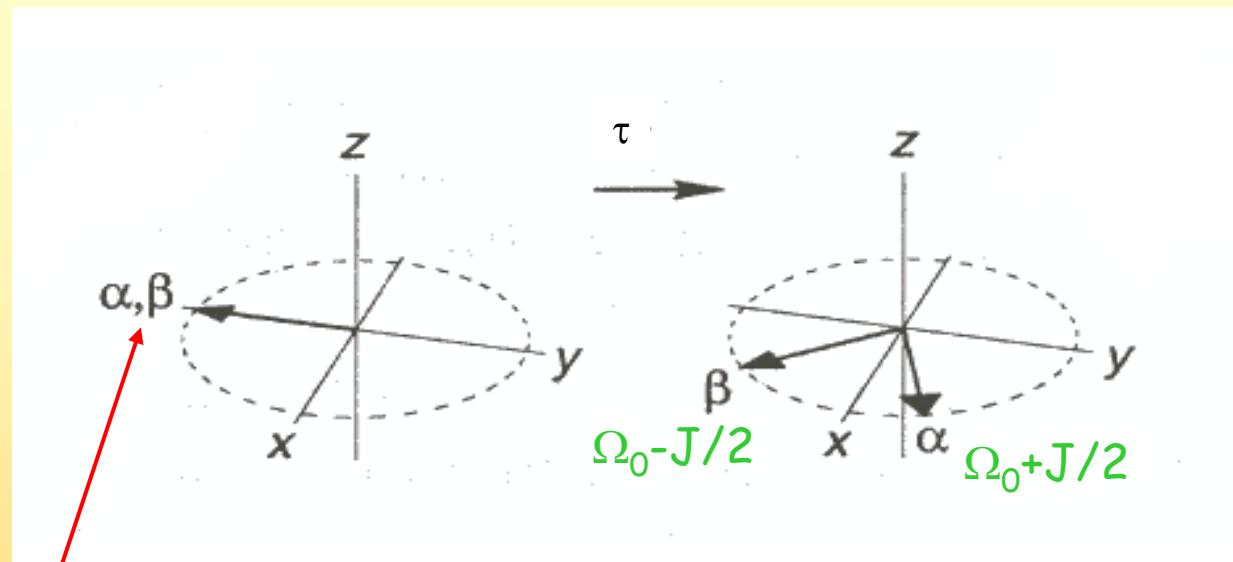


Vektormodell



chemische Verschiebung wirkt nur auf x,y-Magnetisierung
und bewirkt eine Drehung um die z-Achse mit einer
Frequenz Ω_0 (der chemischen Verschiebung)

Vektormodell

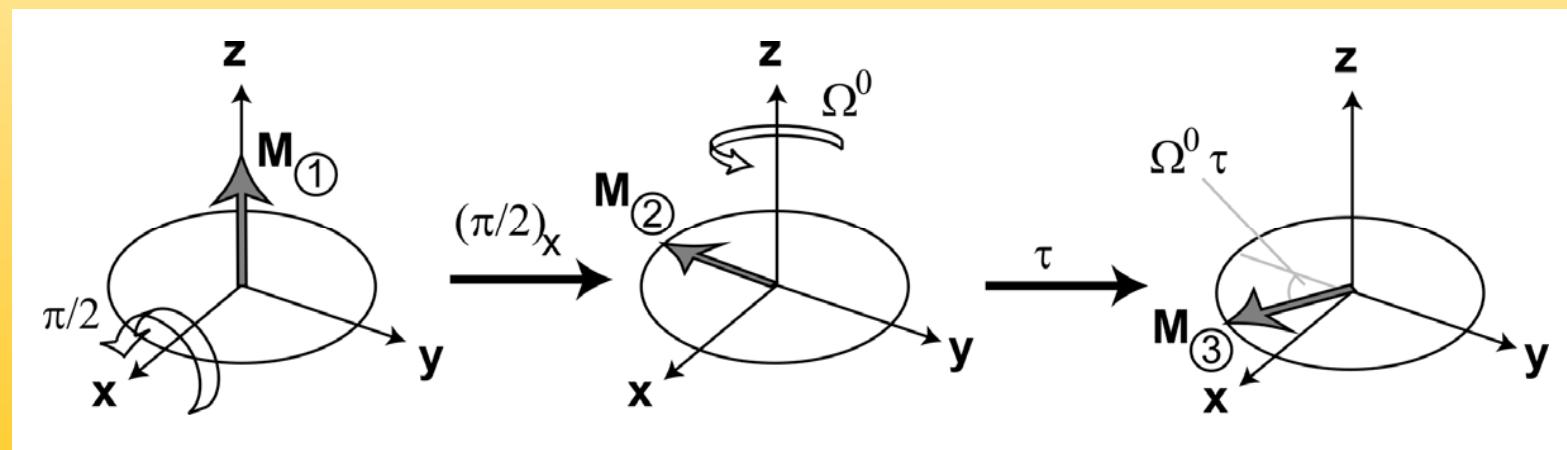
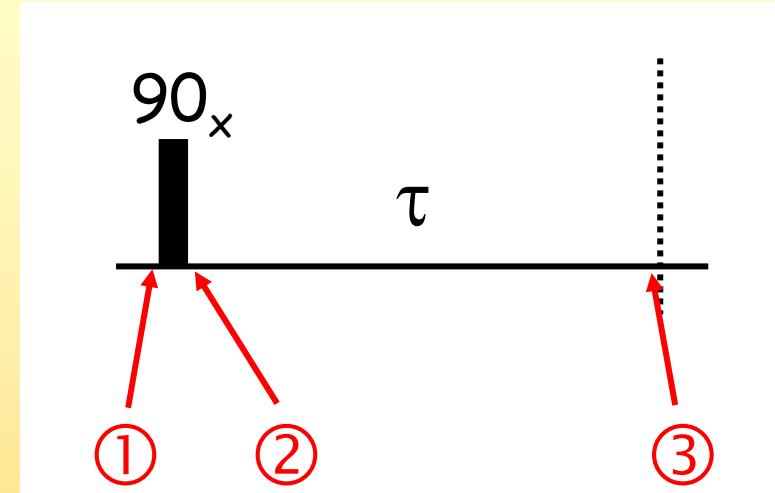


α, β kennzeichnet den
Spinzustand des
Nachbarkerns

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 Ω_0

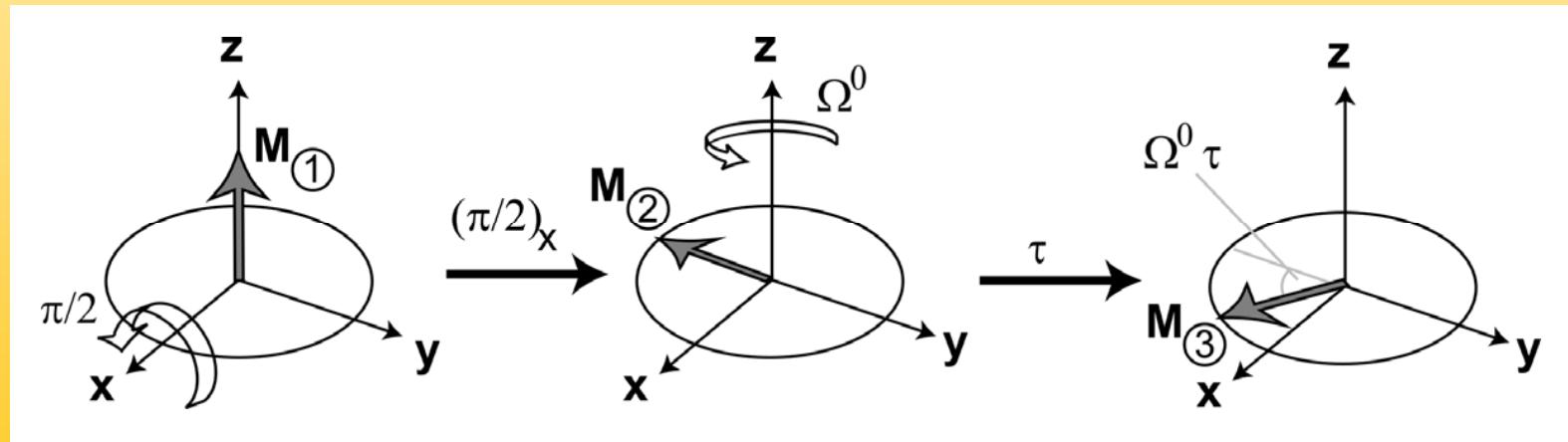
Vektormodell

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

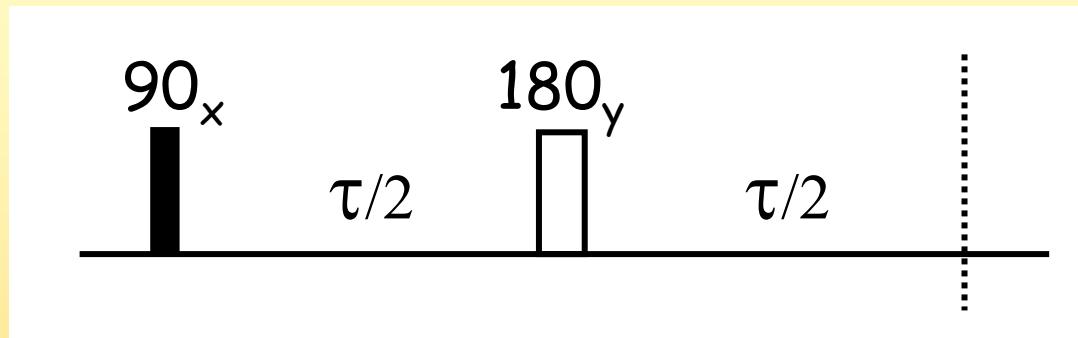


Vektormodell

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

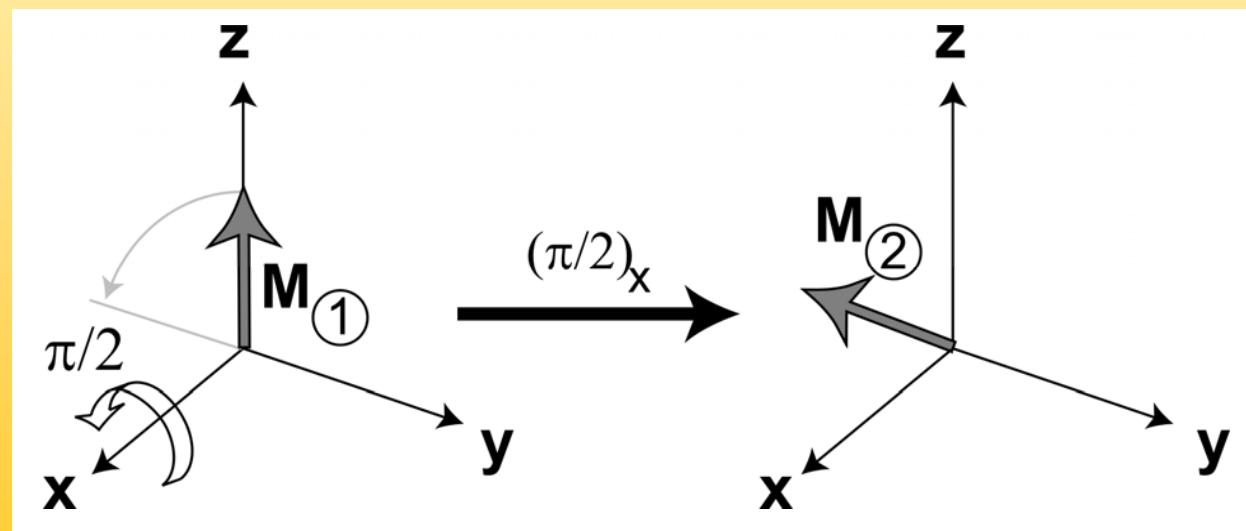
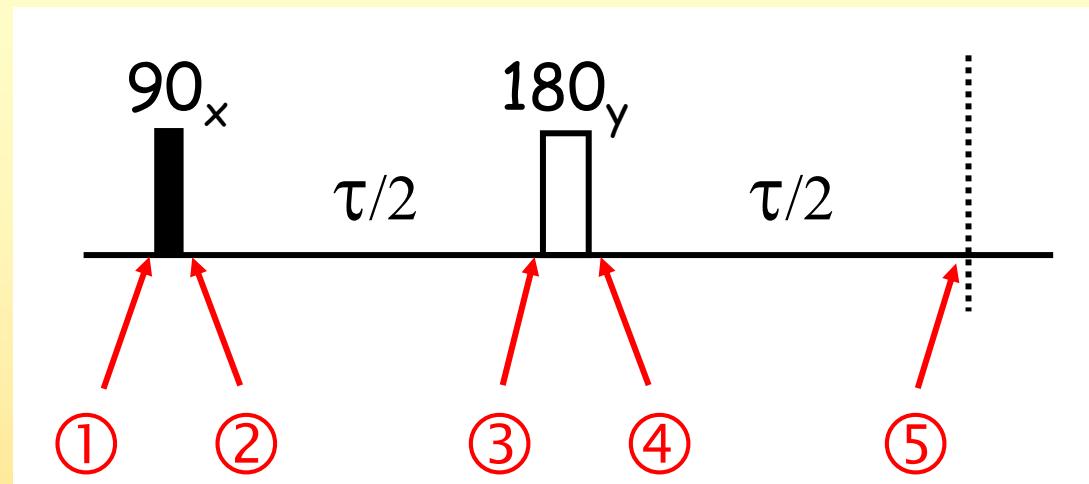


Vektormodell

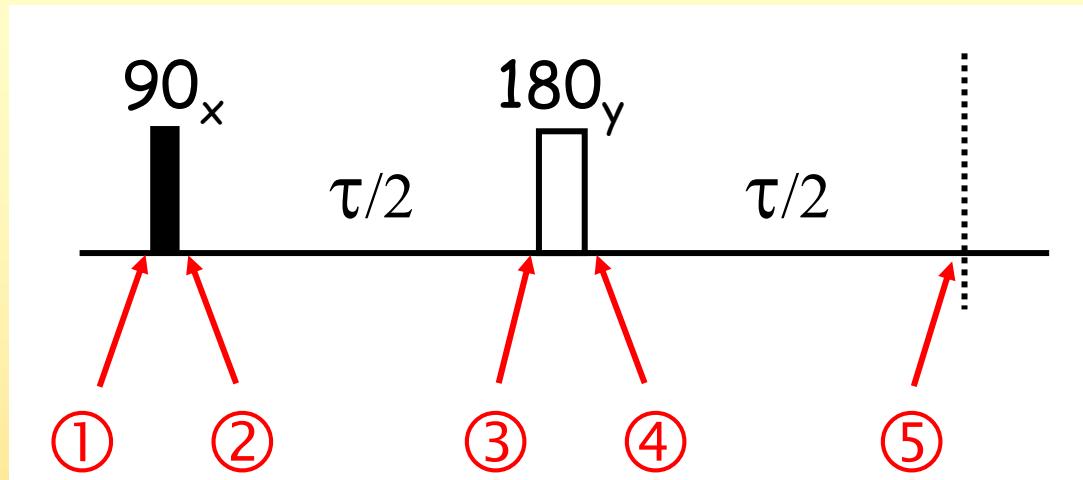


Eine einfache Pulssequenz die als „building block“ in vielen anderen NMR-Experimenten eine Rolle spielt ist das „spin echo“

Vektormodell

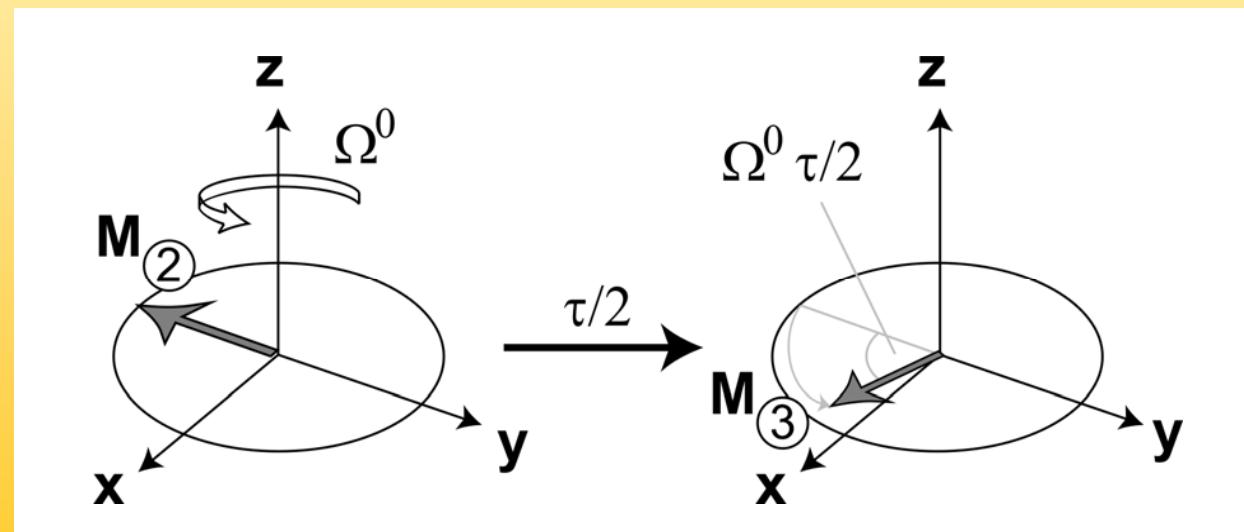
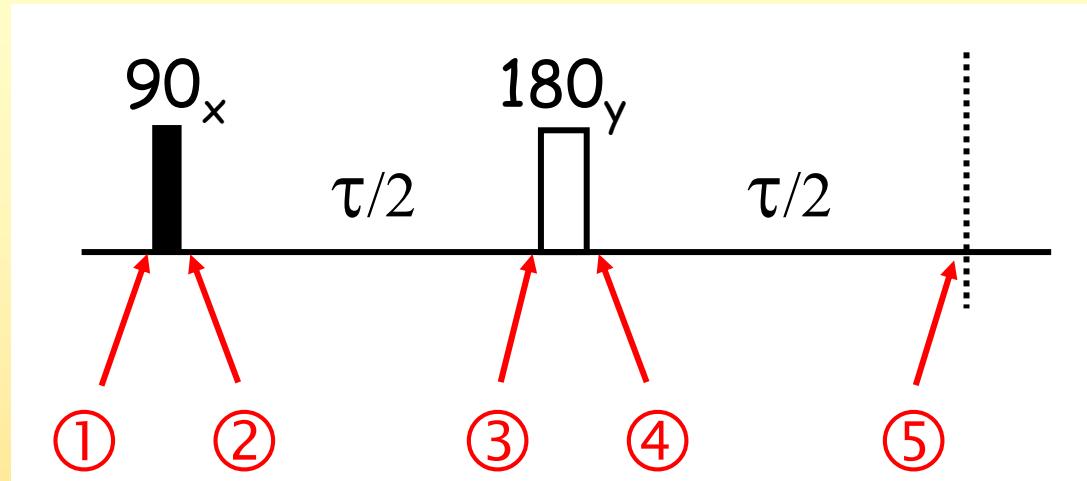


Vektormodell

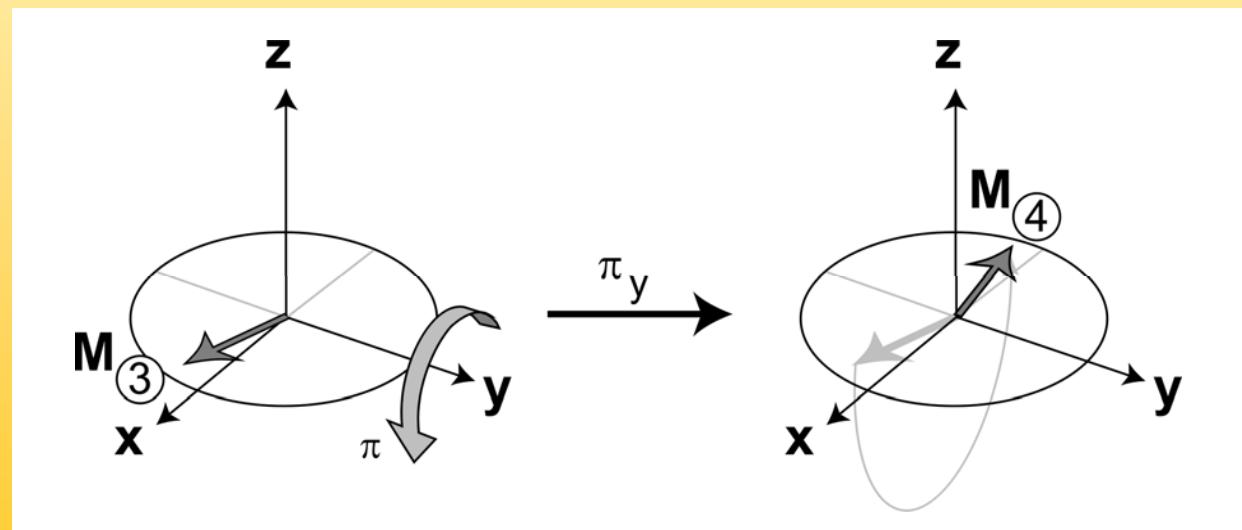
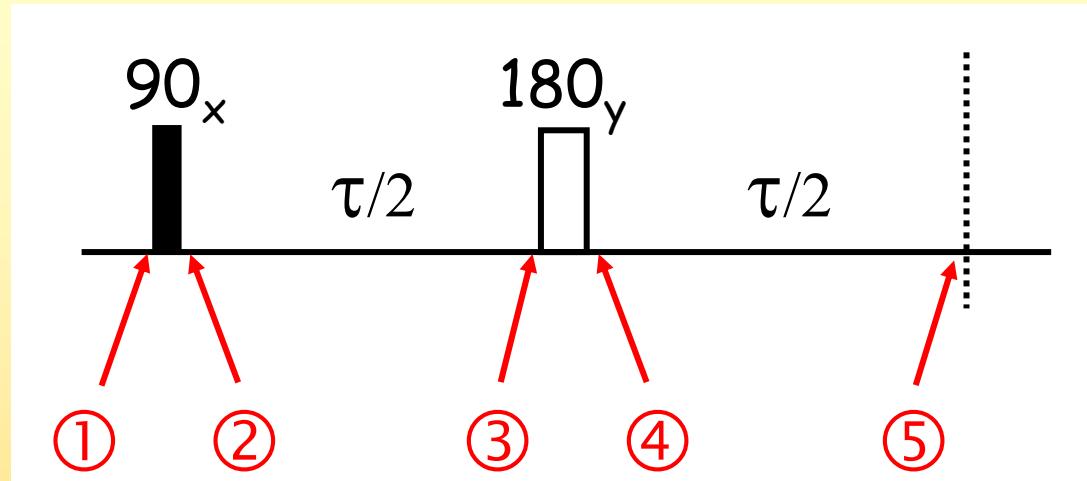


Zunächst betrachten wir in den Wartezeiten nur chemische Verschiebung, Kopplung kommt später

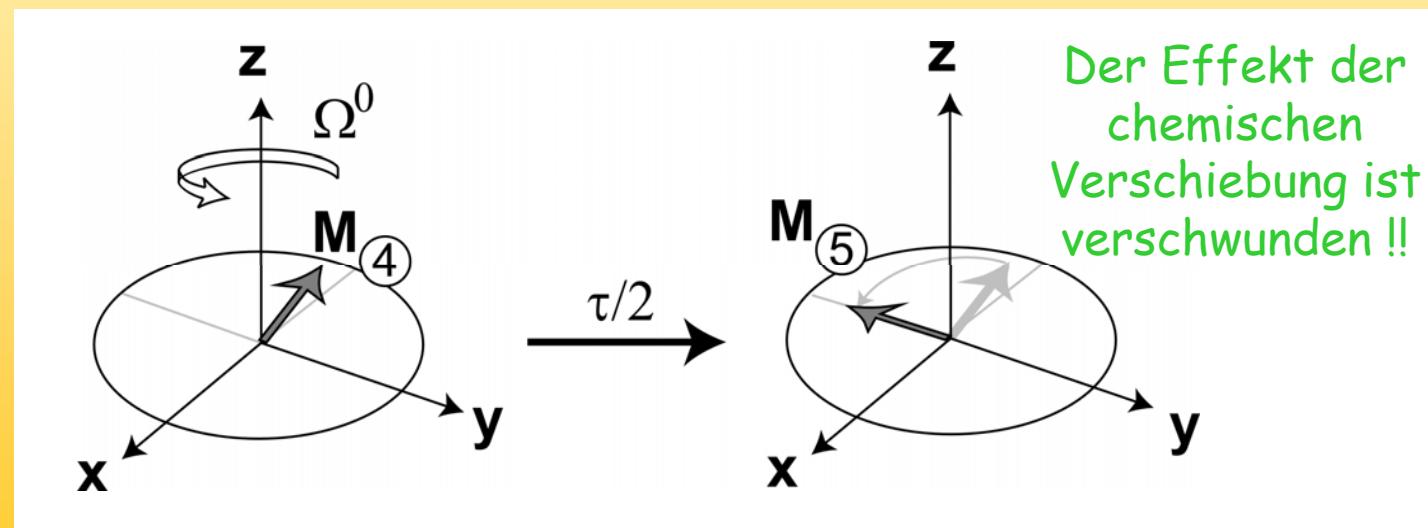
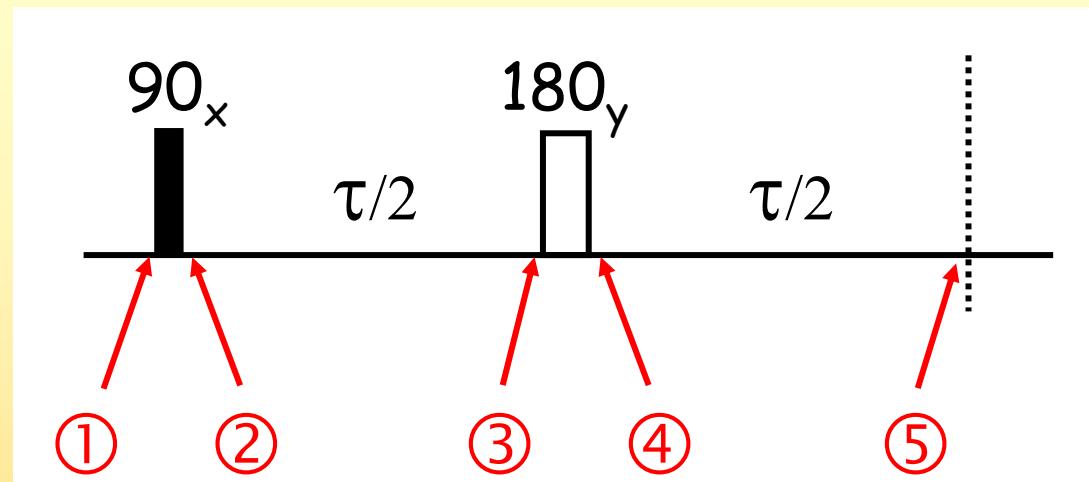
Vektormodell



Vektormodell

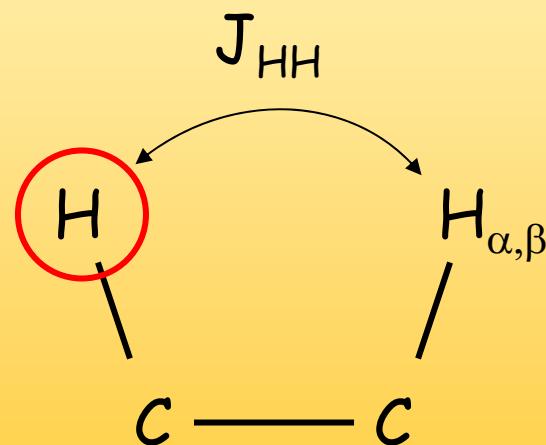


Vektormodell

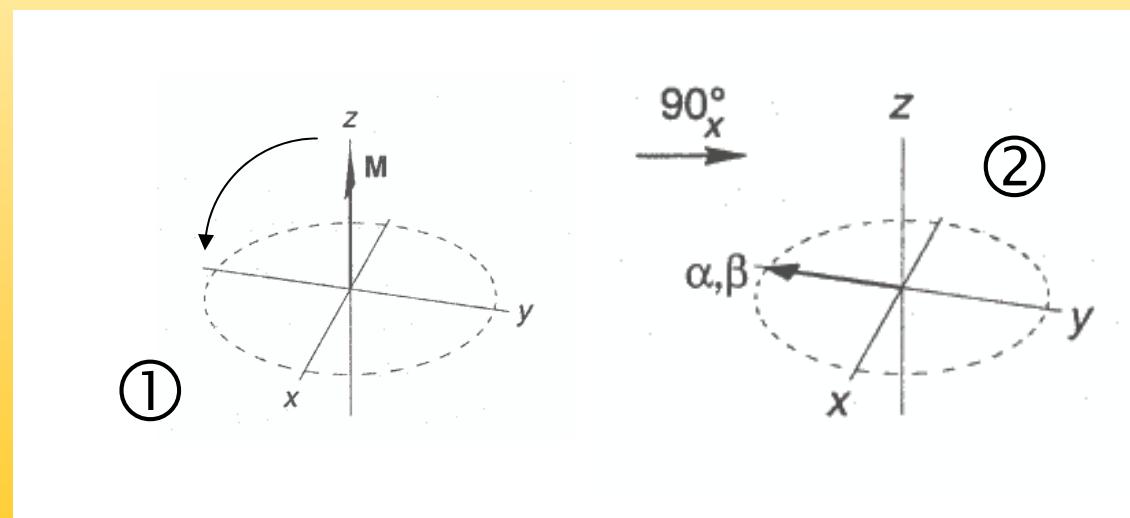
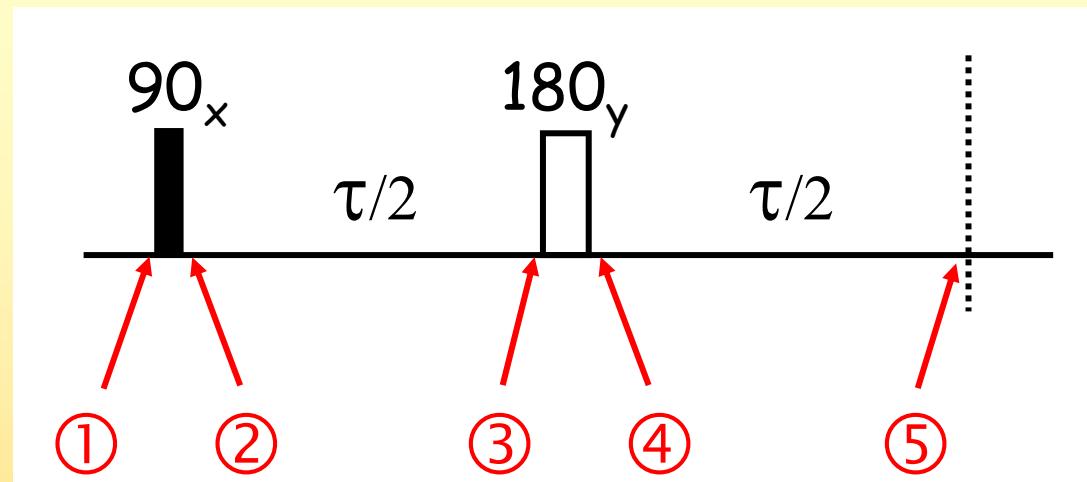


Vektormodell

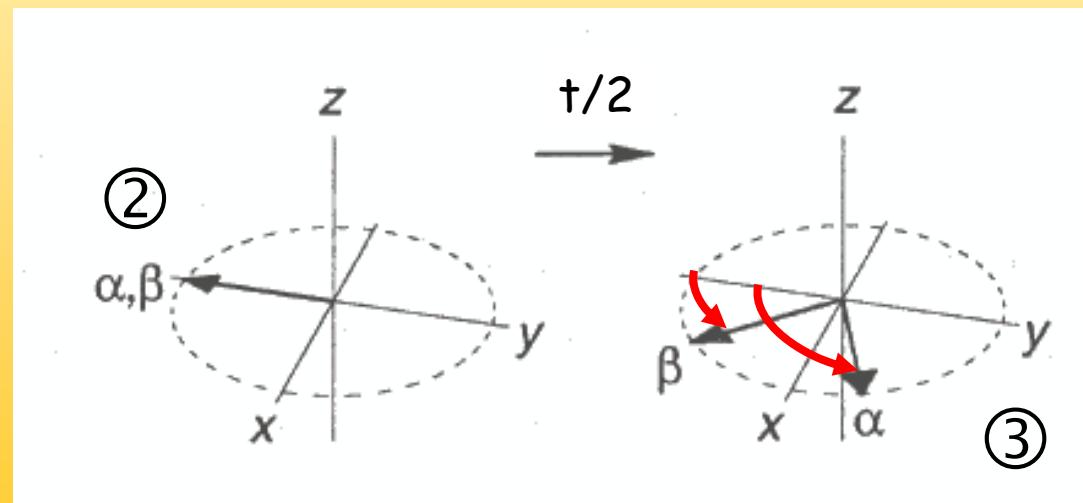
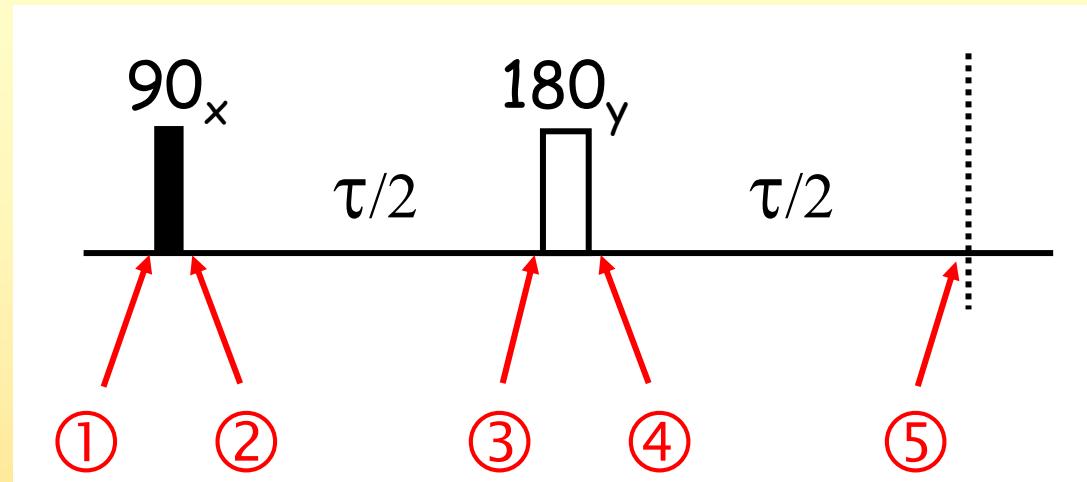
Jetzt betrachten wir homonukleare Kopplung im Vektormodell, ein Kern sieht den Zustand seines Nachbarn (α oder β), der Nachbar wird von den Pulsen auch getroffen



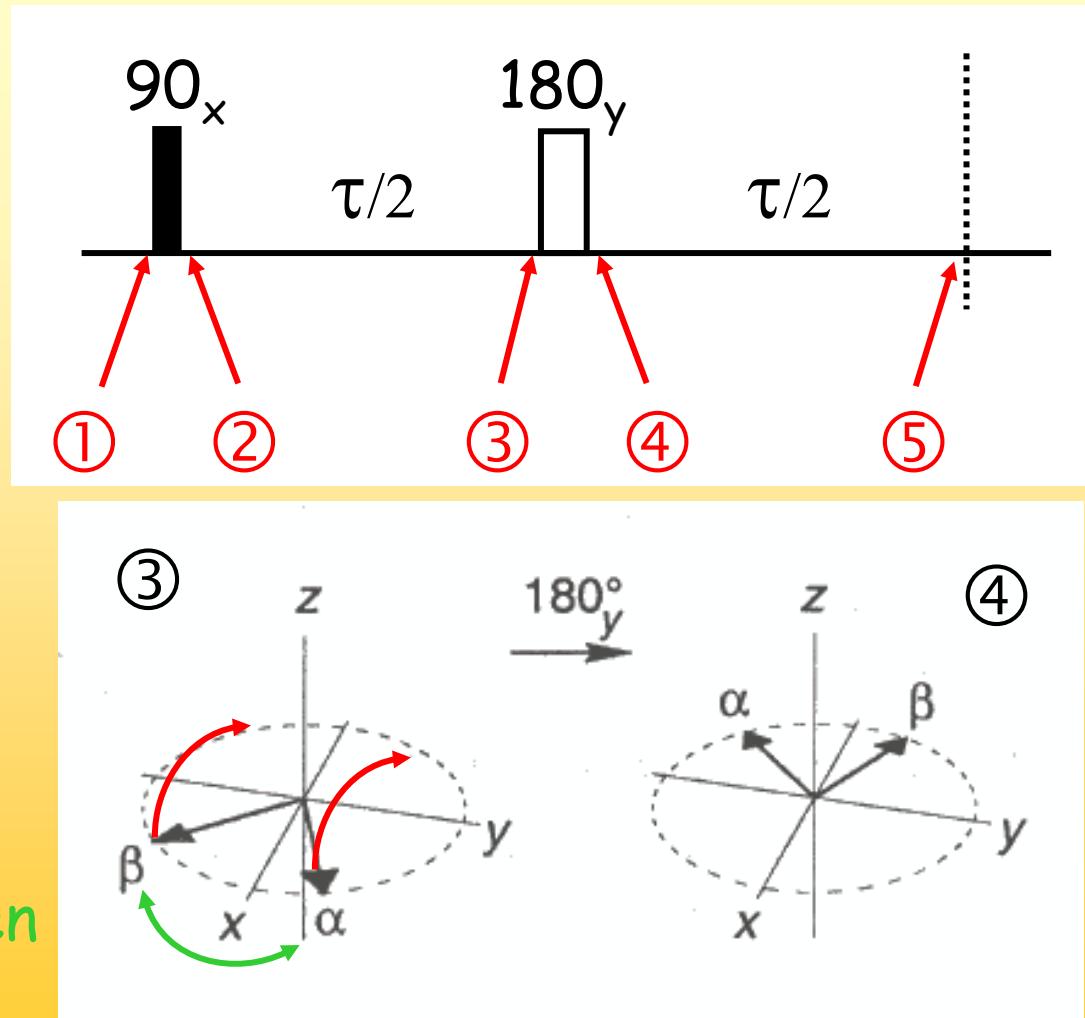
Vektormodell



Vektormodell

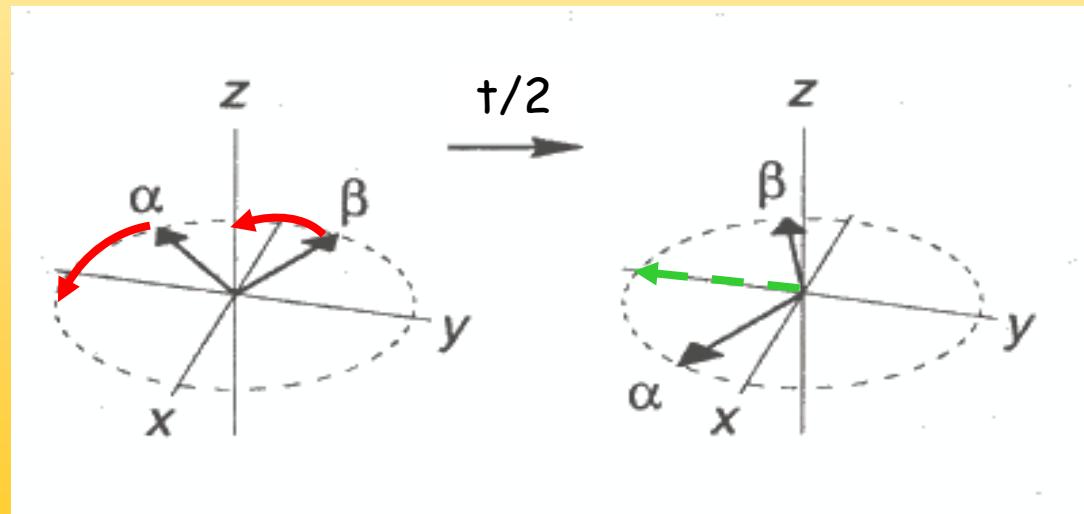
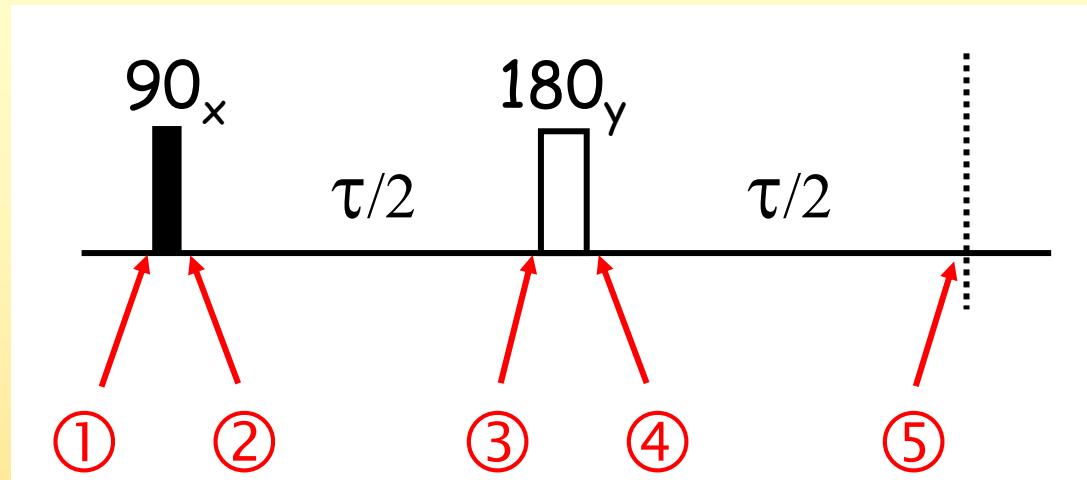


Vektormodell



α,β tauschen
auch

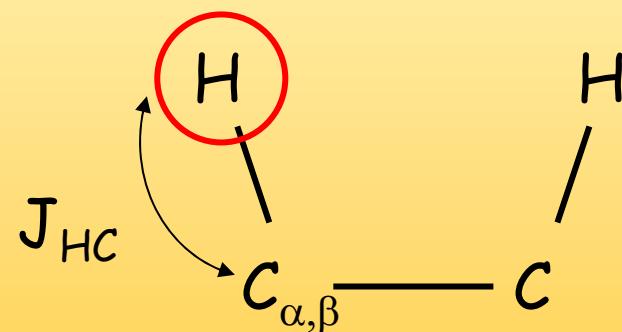
Vektormodell



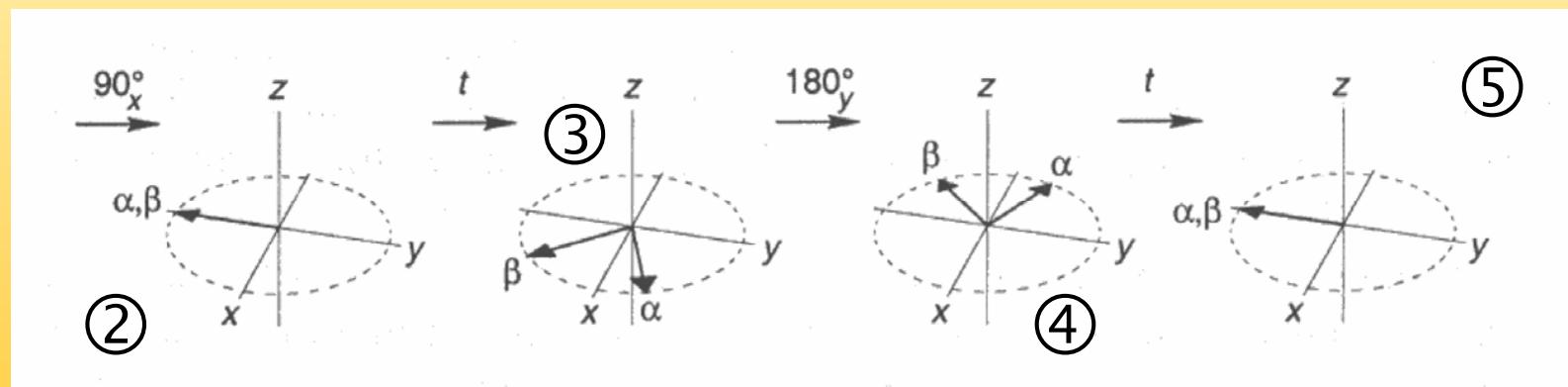
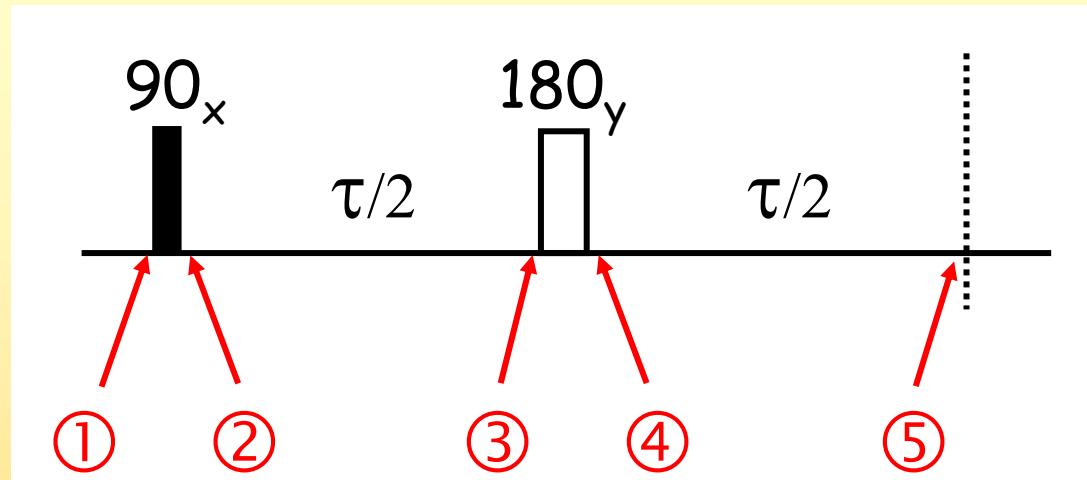
Der Effekt der chemischen Verschiebung ist verschwunden, die Kopplung nicht

Vektormodell

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



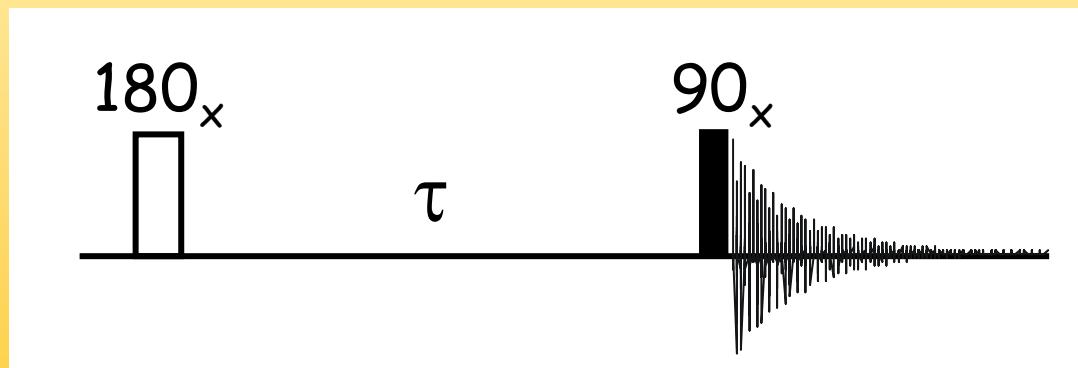
Vektormodell



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

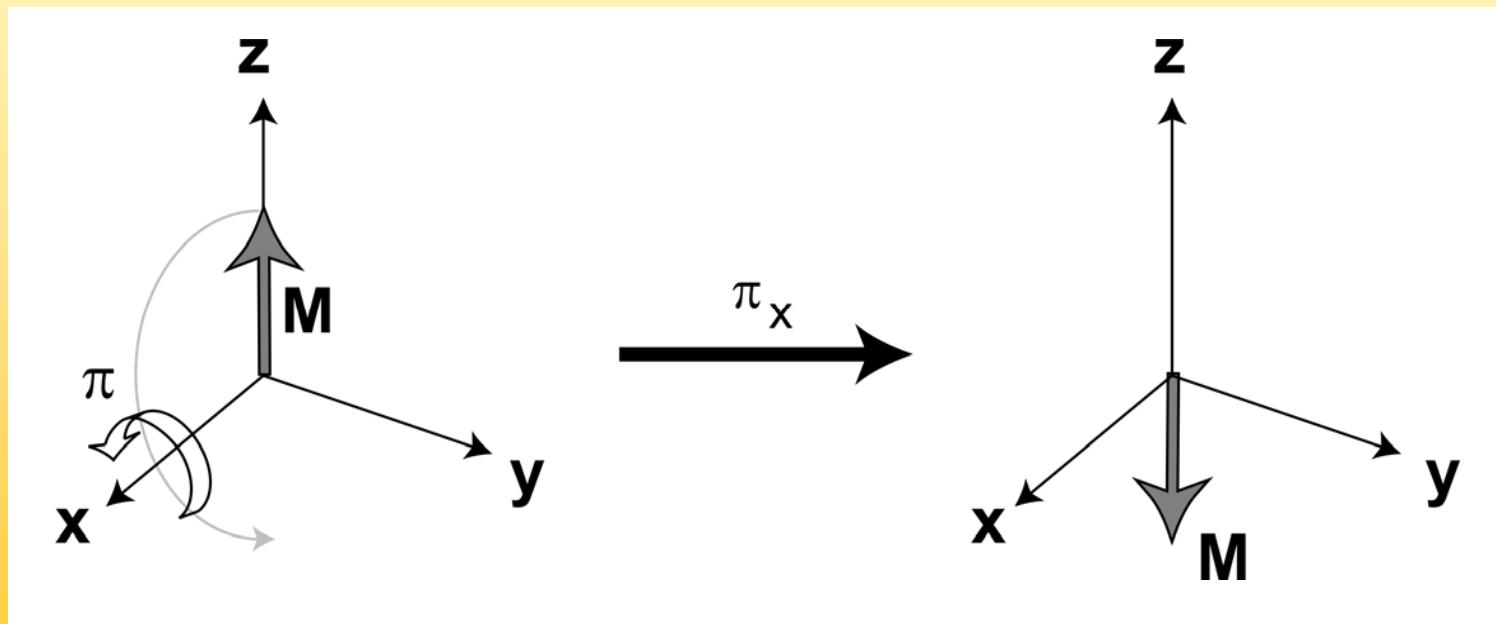
Vektormodell

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



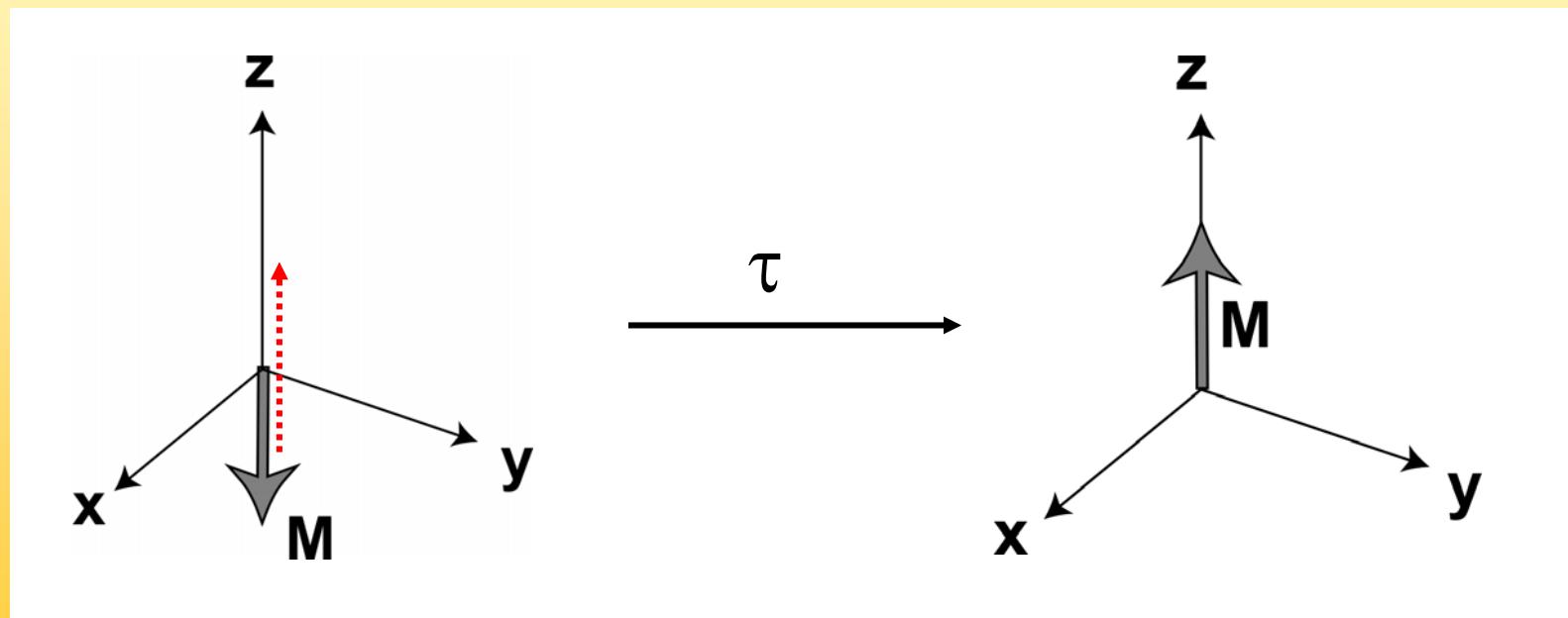
Vektormodell

Den Effekt des 180° Pulses haben wir uns schon angeschaut, er dreht die z-Magnetisierung herum



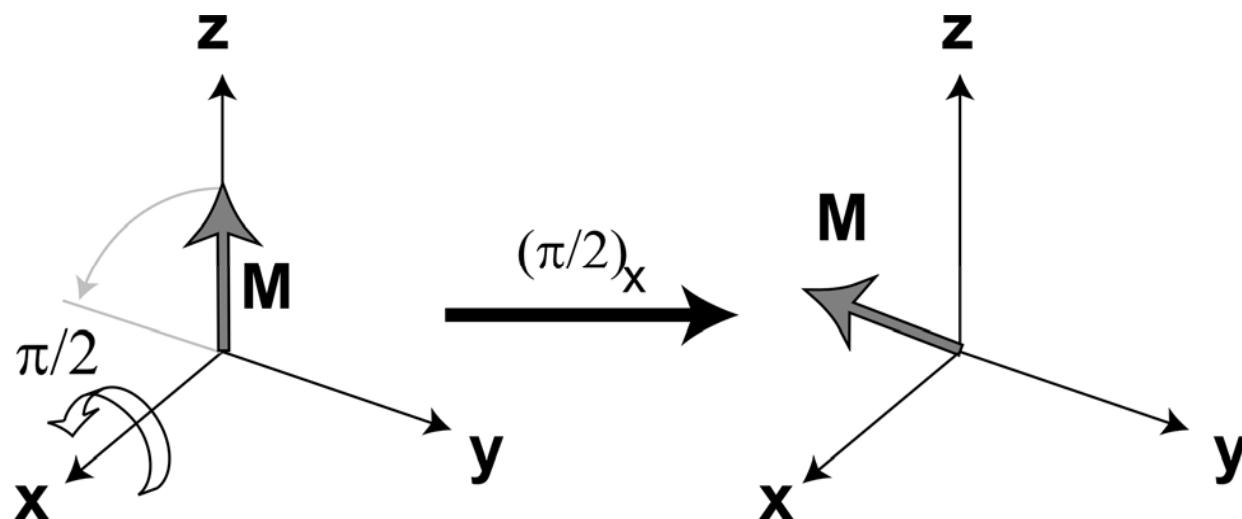
Vektormodell

Danach warten wir einfach eine Zeit (τ) und dabei kehrt
-z nach z zurück



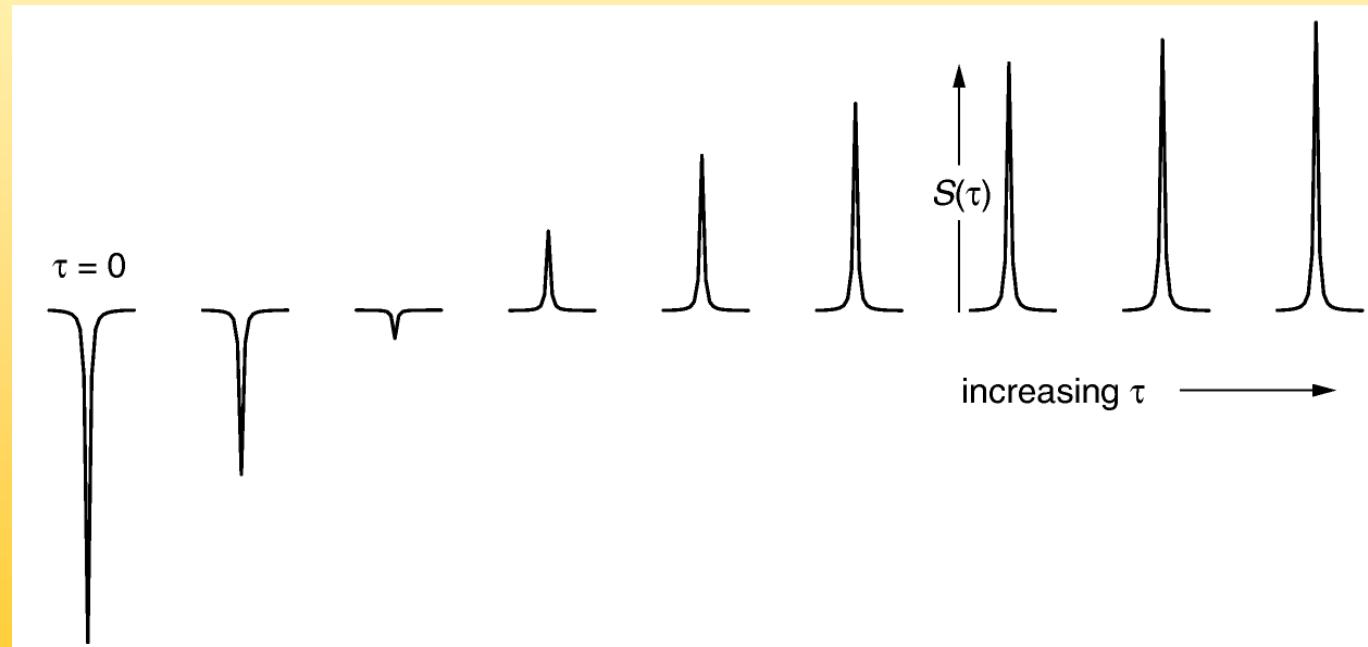
Vektormodell

Was nach τ vorliegt, fragen wir mit einem 90° Puls ab
der z-Magnetisierung in detektierbare Magnetisierung
verwandelt

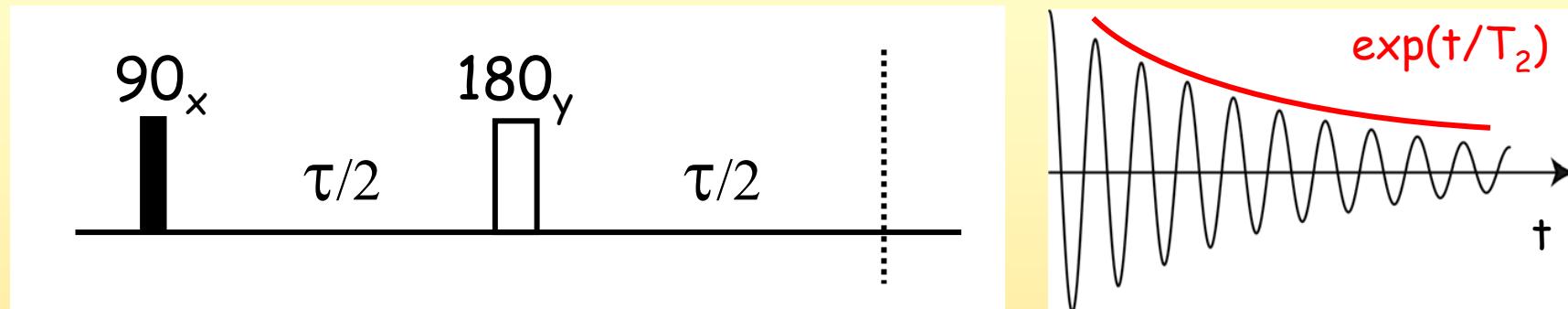


Vektormodell

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



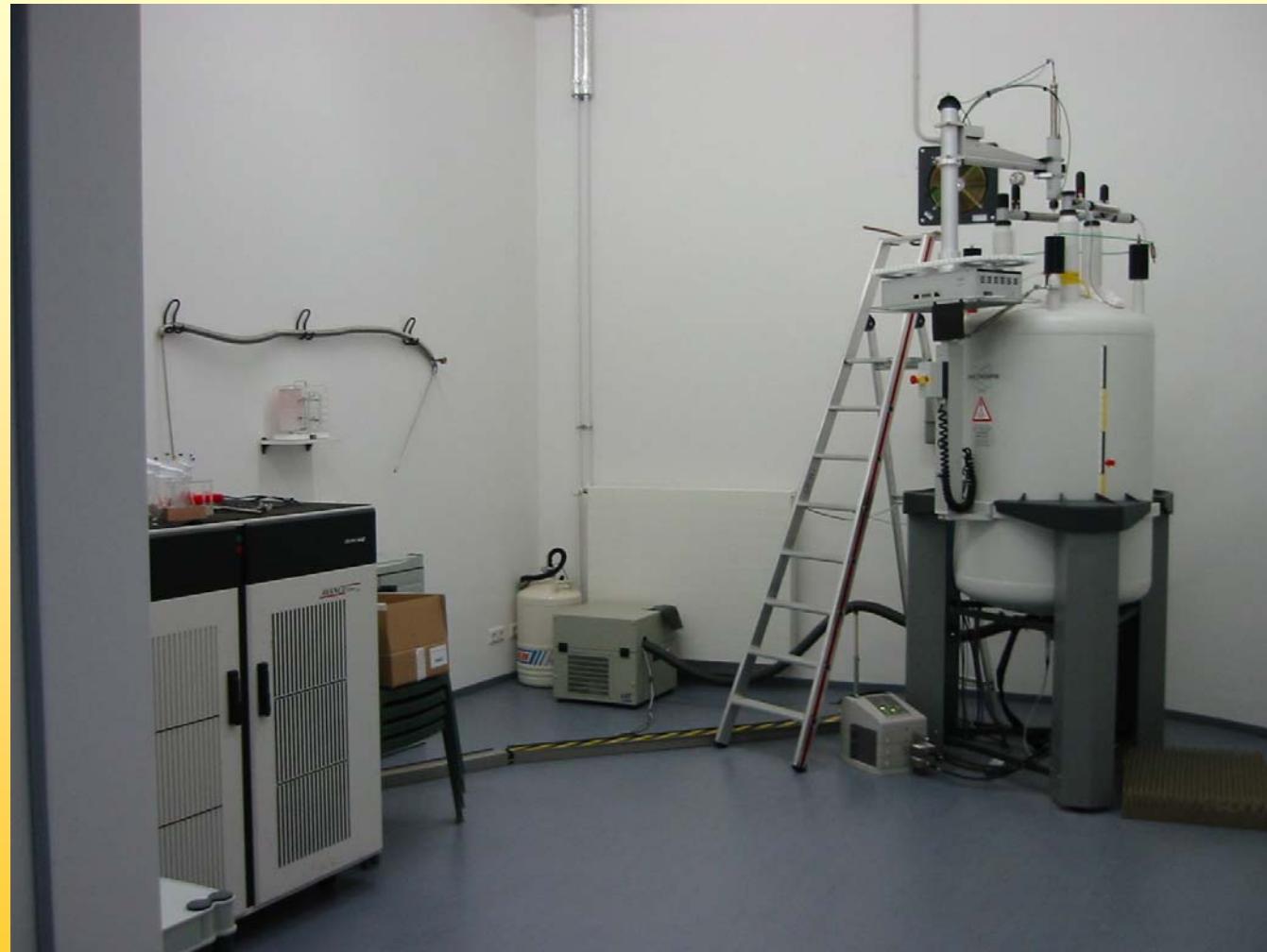
Vektormodell



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

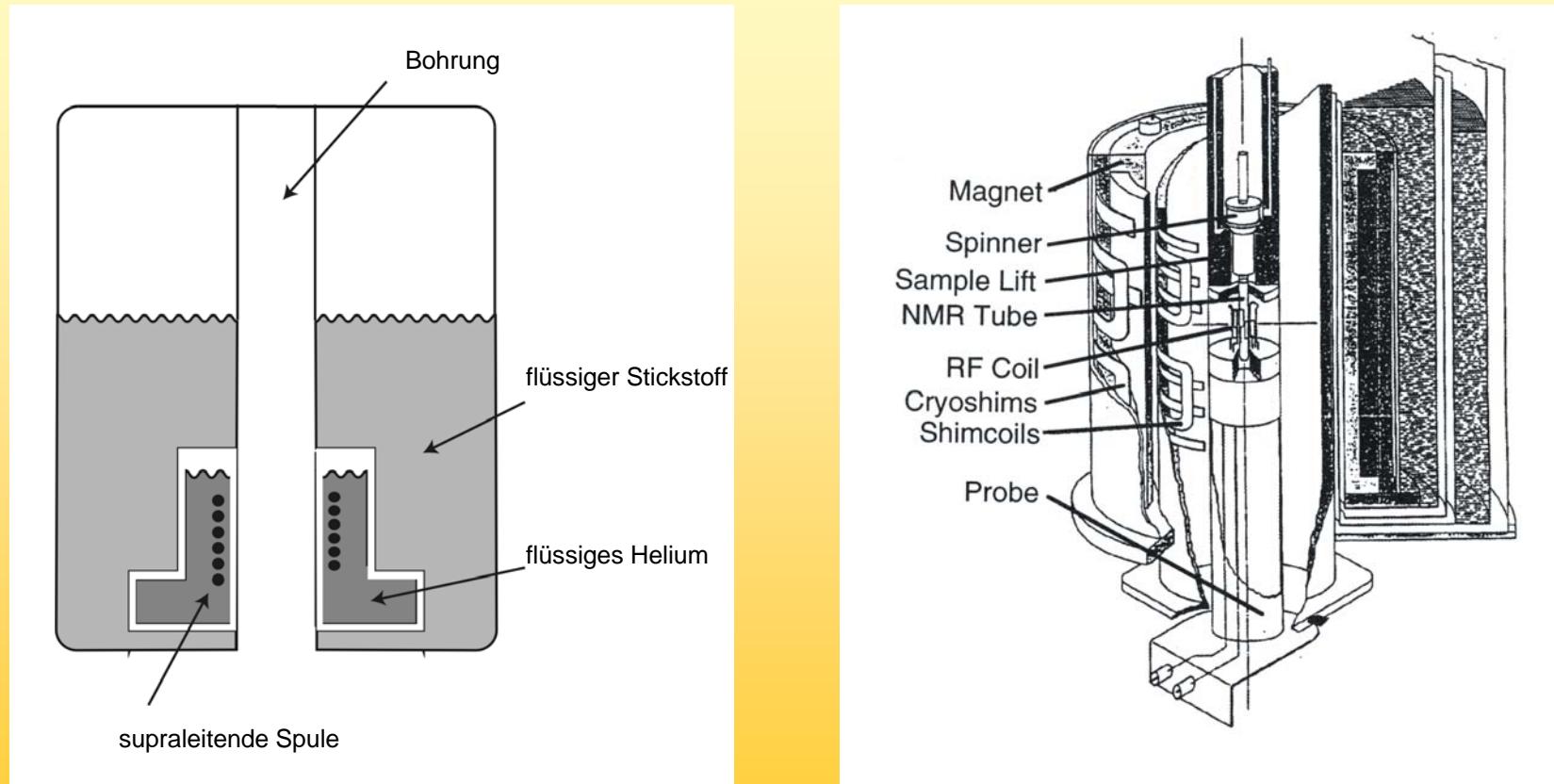
Das NMR-Spektrometer

Das NMR-Spektrometer



Das NMR-Spektrometer

Der Magnet



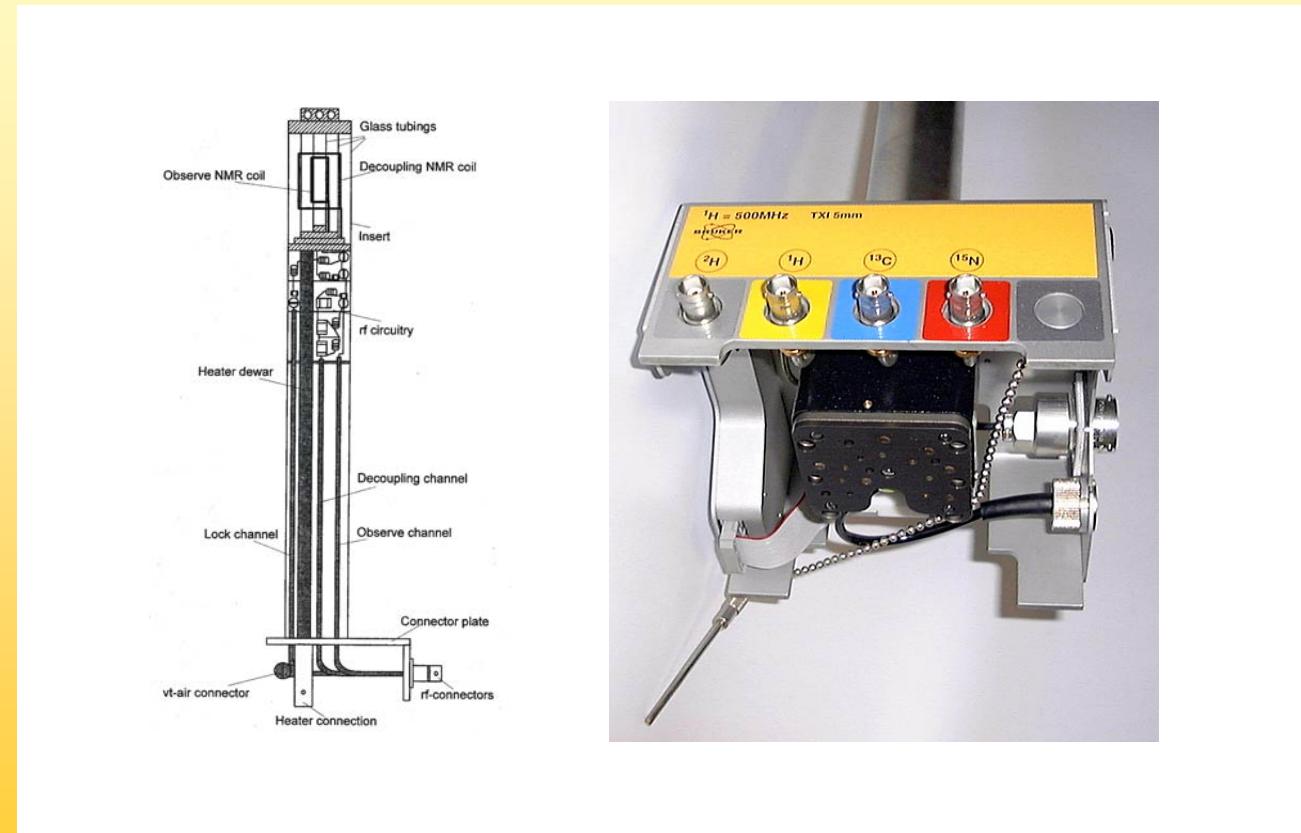
Das NMR-Spektrometer

Der Magnet



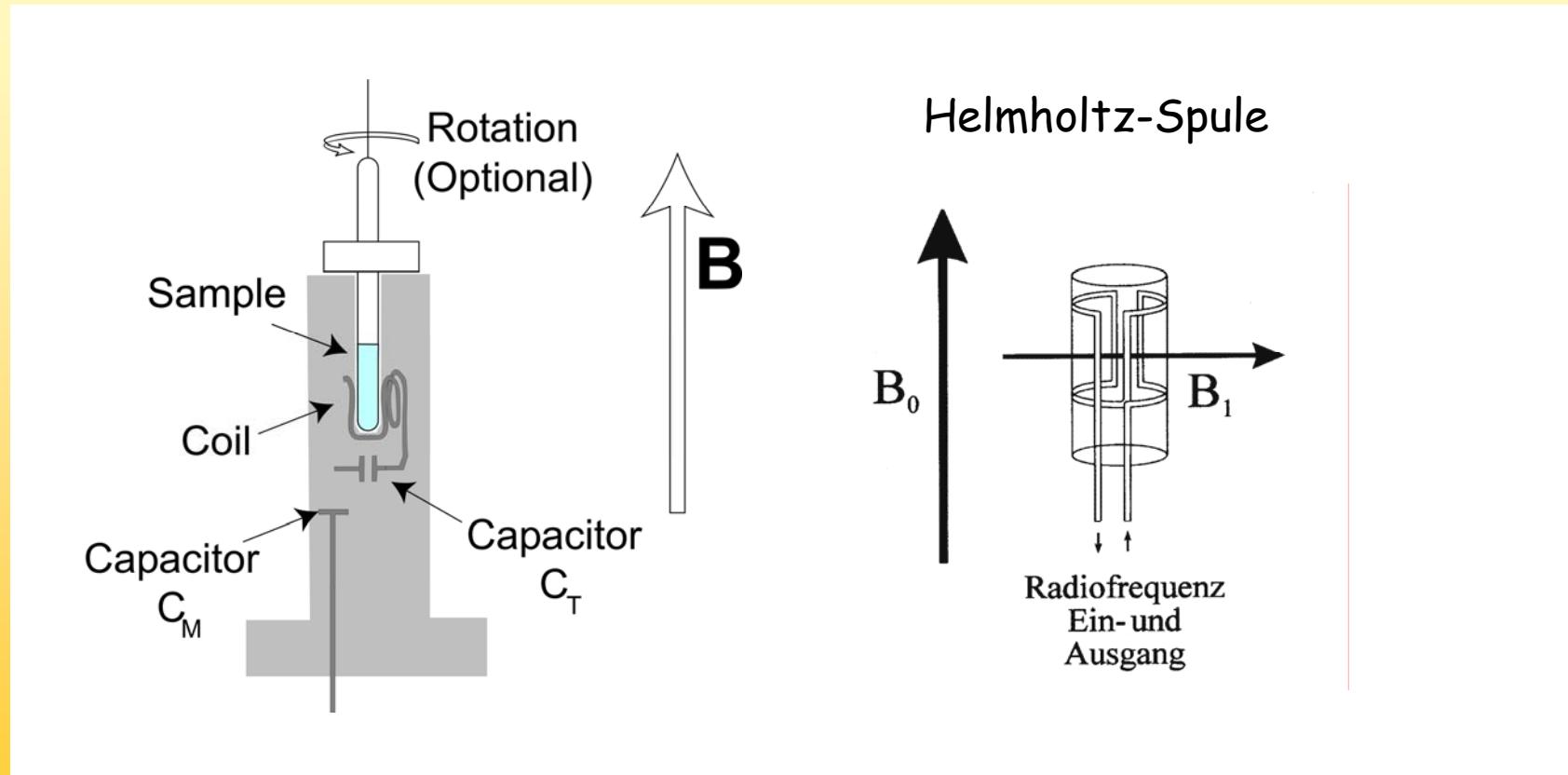
Das NMR-Spektrometer

Der Probenkopf



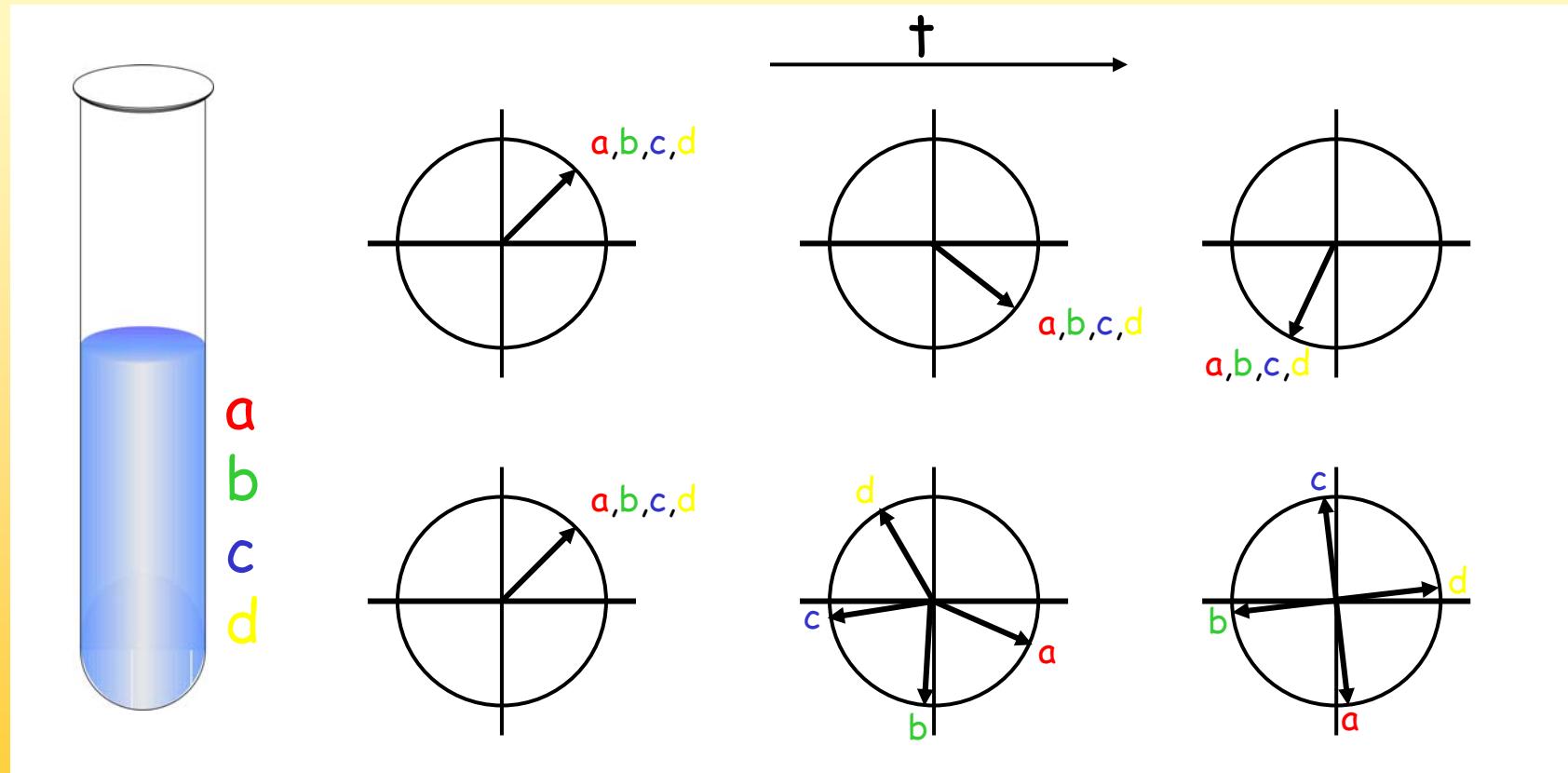
Das NMR-Spektrometer

Der Probenkopf



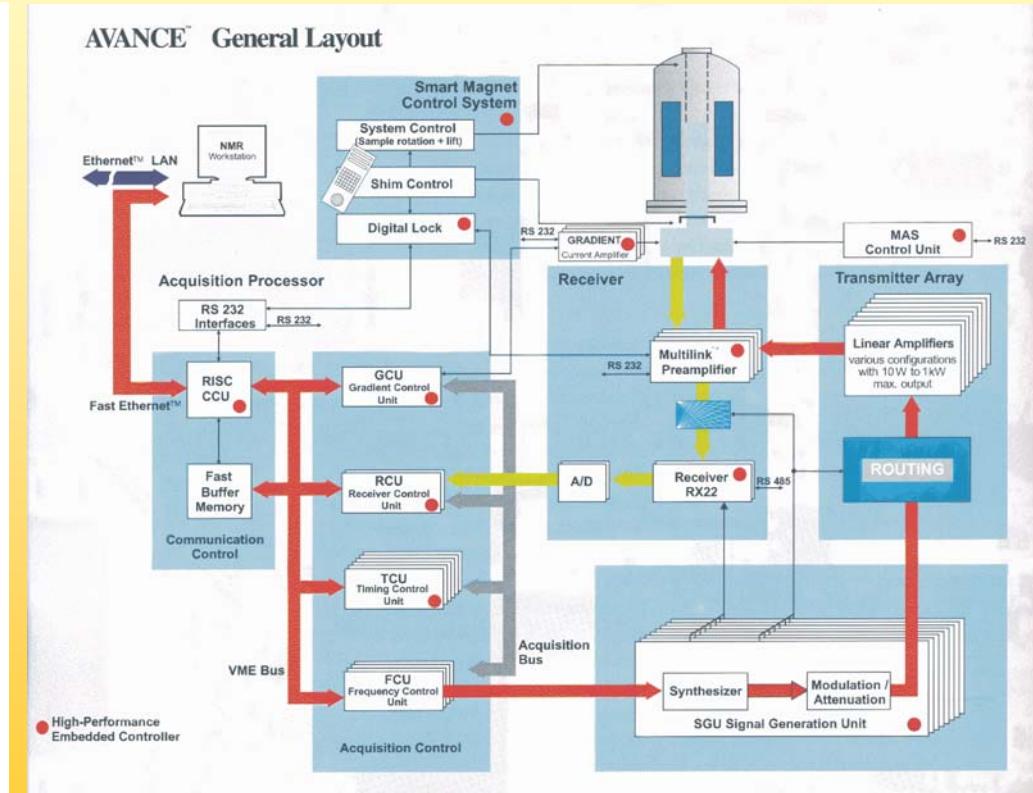
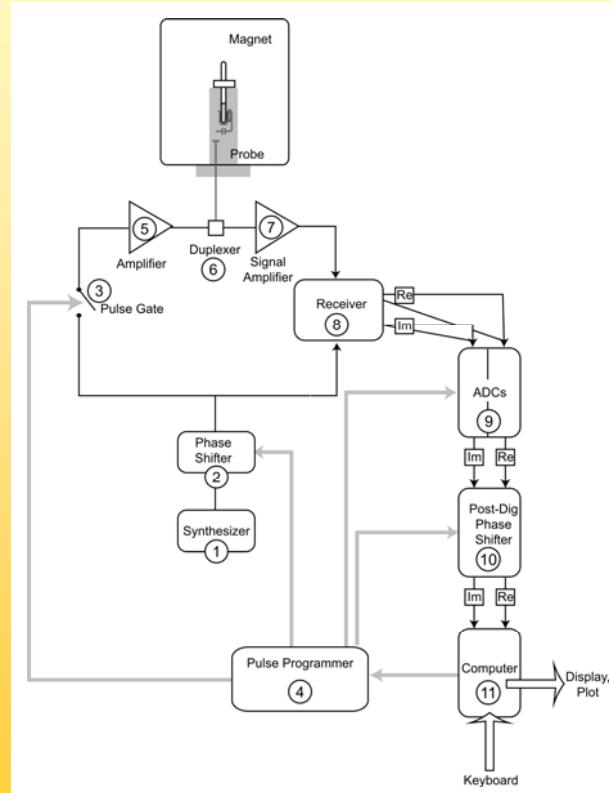
Das NMR-Spektrometer

Der Shim, das Problem der Homogenität



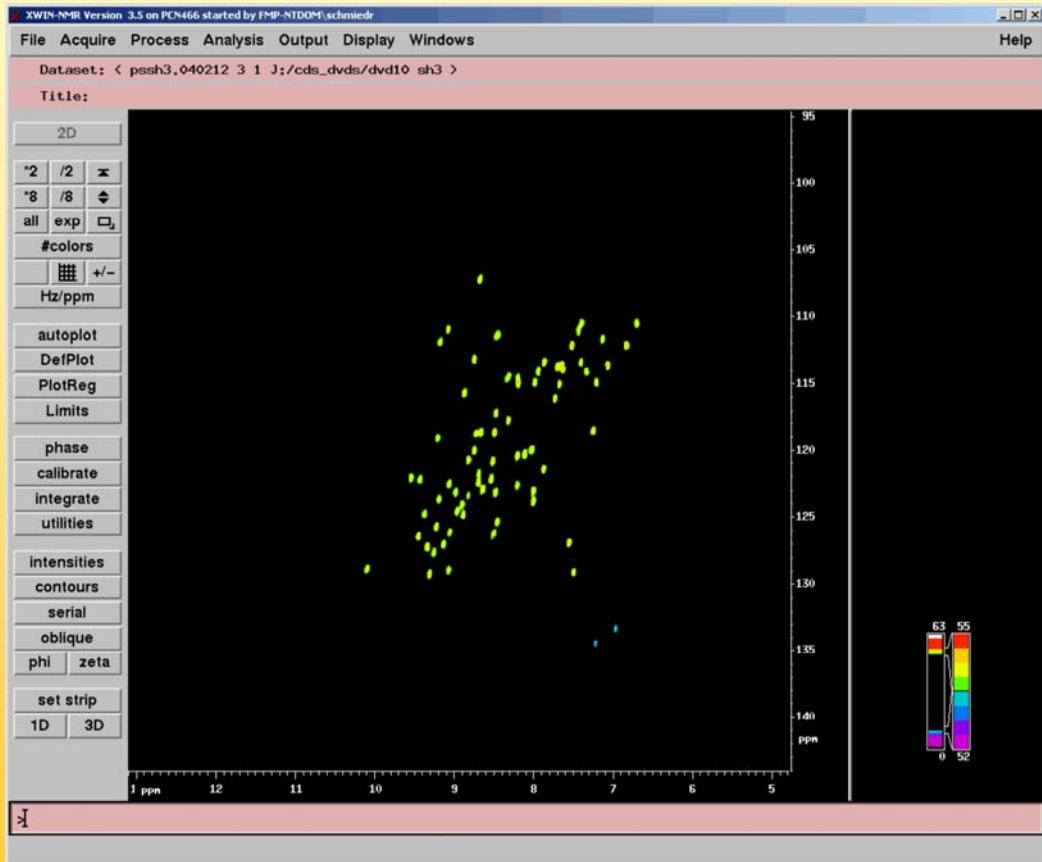
Das NMR-Spektrometer

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