

Strukturaufklärung BSc Chemie-Molekulare Materialien, Teil NMR Spektroskopie

Prof. Dr. W.S. Veeman

Inhalt:

- I. Einleitung Spektroskopie
- II. Einfache Beschreibung der NMR Spektroskopie: continuous wave NMR
- III. Die Puls-NMR-Spektroskopie
 - A. Warum Puls-NMR?
 - B. Zeit- und Frequenzdomäne
 - C. Larmorpräzession
 - D. Rotierendes Koordinatensystem
 - E. 90° und 180° Pulse
 - F. Free Induction Decay und NMR-Spektrum
 - G. Das Signal-Rauschen-Verhältnis
 - H. Inversion recovery, T_1 -Messung
 - I. Spin-Echo, T_2 -Messung
- IV. Die Parameter eines NMR-Spektrums
 - A. Die Resonanzfrequenz eines nackten Kernes
 - B. Wechselwirkung mit den Elektronen: die chemische Verschiebung
 - C. Wechselwirkungen mit anderen Spins
- V. Die Analyse von eindimensionalen NMR Spektren
- VI. Doppel-Resonanz
 - A. Entkopplung
 - B. DEPT
 - C. Der Kern-Overhauser Effekt
- VII. Zwei-dimensionale NMR
 - A. Allgemein
 - B. 2D-J-Aufgelöste NMR
 - C. Austausch-Spektroskopie
 - D. COSY

I. Einleitung Spektroskopie

Spektroskopie = Resonante Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie

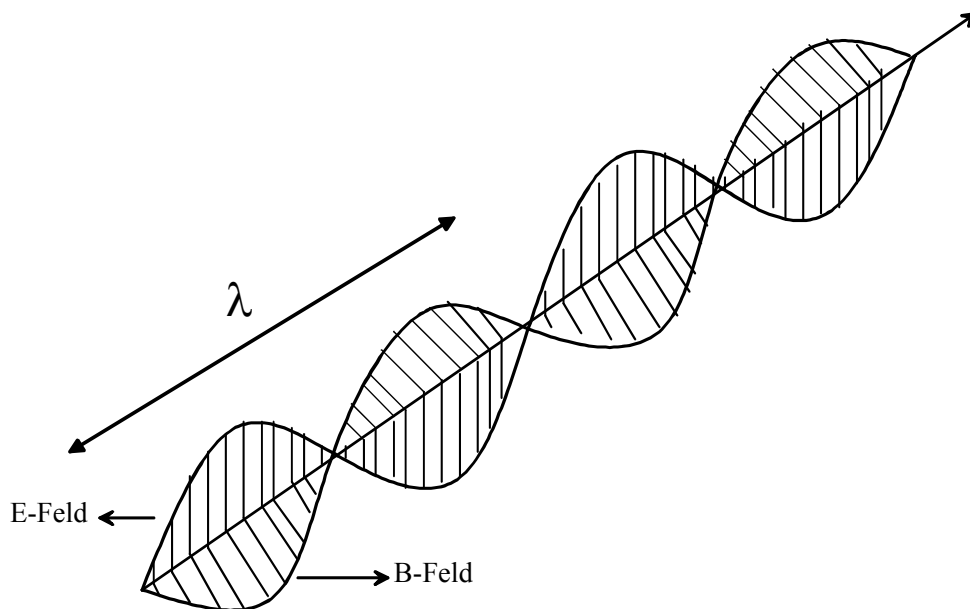
Elektromagnetische Strahlung:

Klassisch: sich mit der Lichtgeschwindigkeit fortpflanzende elektrische und magnetische Felder

Quantenmechanisch: Photone

Wellenlänge = λ , Frequenz = ν , Lichtgeschwindigkeit = c (300.000 km/s)

Ebene elektromagnetische Welle



Die folgenden Beziehungen bestehen:

1. $\lambda = \frac{c}{\nu}$; (Beziehung zwischen Wellenlänge und Frequenz, Strahlung als Welle betrachtet)
2. $E = h\nu$; (Planck: E= Energie eines Photons mit der Frequenz ν ; Beziehung zwischen quantenmechanischen Bild und Welle).

Materie: Atomkerne, Atome, Moleküle, Festkörper, ...

Die Energieniveaus der Materie sind gequantelt:

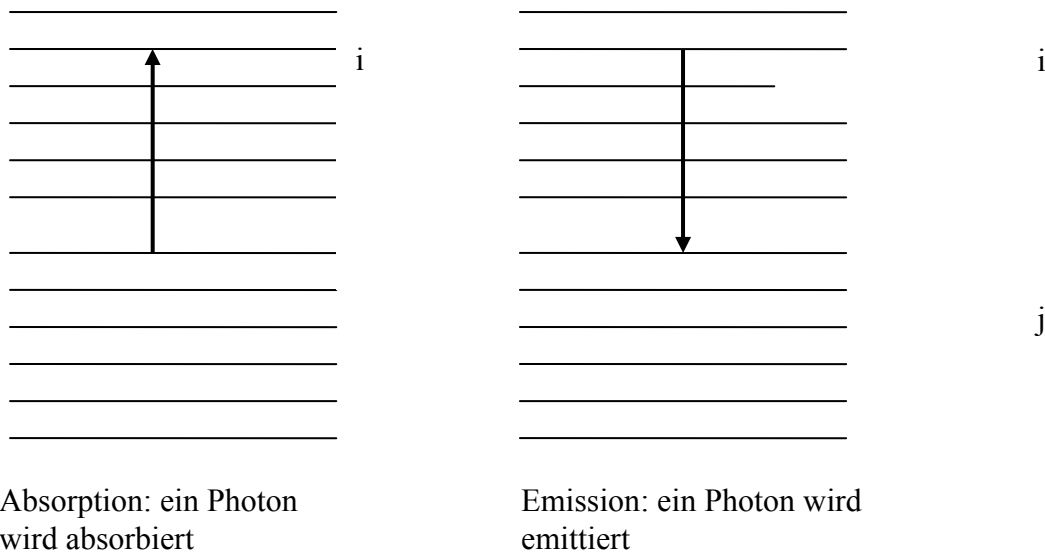


Abb. I.1. Absorption und Emission eines Photons; die Resonanz Bedingung: $h\nu = |E_i - E_j|$

Im Allgemeinen bedeutet Spektroskopie, dass die Energie des Photons ganz absorbiert oder emittiert wird (Resonanzbedingung). Bei der Ramanspektroskopie verliert das Photon nur ein Teil seiner Energie, trotzdem wird es auch als Spektroskopie gedeutet. Bei der Röntgendiffraktion werden Photone nur zerstreut und die Röntgendiffraktion wird deshalb nicht als Spektroskopie bezeichnet.

Die Gesamtenergie E_{Gesamt} eines Moleküls ist die Summe der folgenden Energierme:

$$E_{\text{Gesamt}} = E_{\text{Kern}} + E_{\text{Elektron}} + E_{\text{Kernschwingungen}} + E_{\text{Rotation}} + E_{\text{Elektronenspin}} + E_{\text{Kernspin}}$$

↓	↓	↓	↓	↓	↓
Kernphysik	UV, sichtbar	IR	Mikrowellen, IR	ESR	NMR
optische Spektroskopie			magnetische Resonanz		

Magnetische Resonanz

λ (NMR) ~ Meter

λ (ESR) ~ cm

Aufspaltung der Energieniveaus durch externes Magnetfeld

Bei Übergänge eine Änderung des magnetischen Dipolmoments

nur induzierte Übergänge,
keine spontanen Übergänge

optische Spektroskopie

λ (UV) ~ 10^{-7} Meter

λ (IR) ~ 10^{-6} Meter

Aufspaltung durch interne molekulare Wechselwirkungen

Bei Übergänge eine Änderung des elektrischen Dipolmoments

spontane + induzierte Übergänge

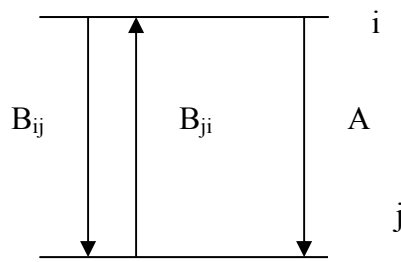


Abb. I.2 Spontane Absorption (A) und induzierte Emission (B_{ij}) und Absorption (B_{ji})

Die Übergänge mit den Wahrscheinlichkeiten B sind induzierte Übergänge, d.h. man braucht ein Strahlungsfeld. Das Strahlungsfeld induziert Absorption (B_{ji}) oder Emission (B_{ij}). Für die spontane Emission braucht man kein Strahlungsfeld.

Einstein hat gezeigt, dass:

a) $B_{ij} = B_{ji}$

b) $A_{ij} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{ij}$ (I.1)

Für die 1. Balmerlinie im Spektrum eines H-Atoms ($1s \rightarrow 2p$) ist die Frequenz $\nu = 4,57 \times 10^{14}$ Hz. Der Lebensdauer τ dieses angeregten Zustandes (in Abwesenheit von anderen Photonen) ist:

$$\tau \approx \frac{1}{A} = 10^{-8} \text{ s.}$$

Für ein isoliertes Proton in einem 11 Tesla Magnetfeld ($\nu = 10^6$ Hz) ist die Lebensdauer des angeregten Zustandes, welche spontane Emission zur Folge hat, ungefähr 10^{12} s oder 10^4 - 10^5 Jahre, weil die Wahrscheinlichkeit für einen spontanen Übergang nach Gl.(I.1) so klein ist. Das bedeutet, dass für magnetische Resonanz nur induzierte Übergänge betrachtet werden müssen.

II. Einfache Beschreibung der NMR-Spektroskopie

Atomkerne bestehen aus Protonen und Neutronen, beide haben einen Drehimpuls oder *Spin*. Die Kerne haben eine Spinquantenzahl I, I kann 0, halbzählig oder ganzzählig sein:

Zahl der Protone	Zahl der Neutrone	Proton Spins	Neutron Spins	Quantenzahl I
gerade	gerade	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	0
gerade	ungerade	$\downarrow\uparrow$	\uparrow	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}$
ungerade	gerade	\uparrow	$\downarrow\uparrow$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}$
ungerade	ungerade	\uparrow	\uparrow	1,3,5,6
ungerade	0	\uparrow	-	$\frac{1}{2}$

Beispiele:

$I=0$	$^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}, \dots$
$I=\frac{1}{2}$	$^1\text{H} (99,98\%), ^{13}\text{C} (1,1\%), ^{15}\text{N} (0,37\%), ^{31}\text{P} (100\%), ^{29}\text{Si} (4,7\%), \dots$
$I=1$	$^2\text{H} (0,015\%), ^{14}\text{N} (99,63\%), \dots$
$I=\frac{3}{2}$	$^{11}\text{B}, ^{23}\text{Na}, ^{35,37}\text{Cl}, \dots$
$I=\frac{5}{2}$	$^{17}\text{O} (0,037\%), ^{27}\text{Al} (100\%), \dots$
$I=3$	$^{10}\text{B} (19,6\%), \dots$

Ein Atomkern mit der Quantenzahl I hat:

- (1) einen Drehimpuls mit der Größe: $\hbar\sqrt{I(I+1)}$ und Richtung (es ist ein Vektor) \vec{I}
- (2) die Komponente des Drehimpulses parallel zu einem externen Magnetfeld $B_0 = m\hbar$; hier nimmt m eine der Werte $m = -I, -I+1, -I+2, \dots, I-1, I$ an;
- (3) ein magnetischer Dipolmoment: $\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I}$, $\gamma = \text{gyromagnetisches Verhältnis}$.

Die Energie eines magnetischen Dipolmoments in einem Magnetfeld $\vec{B} = B_0(0,0,1)$ wird gegeben durch:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma\hbar m B_0 \quad (\text{II.1})$$

Im Folgenden betrachten wir hauptsächlich Kerne mit $I = \frac{1}{2}$, nach Gl. (II.1) gibt es dann nur zwei mögliche Orientierungen des Kerndipolmomentes in dem Magnetfeld, mit $m=1/2$ (α -Zustand) oder mit $m=-1/2$ (β -Zustand). Das führt zu zwei möglichen Energiewerten und zwei Energieniveaus:

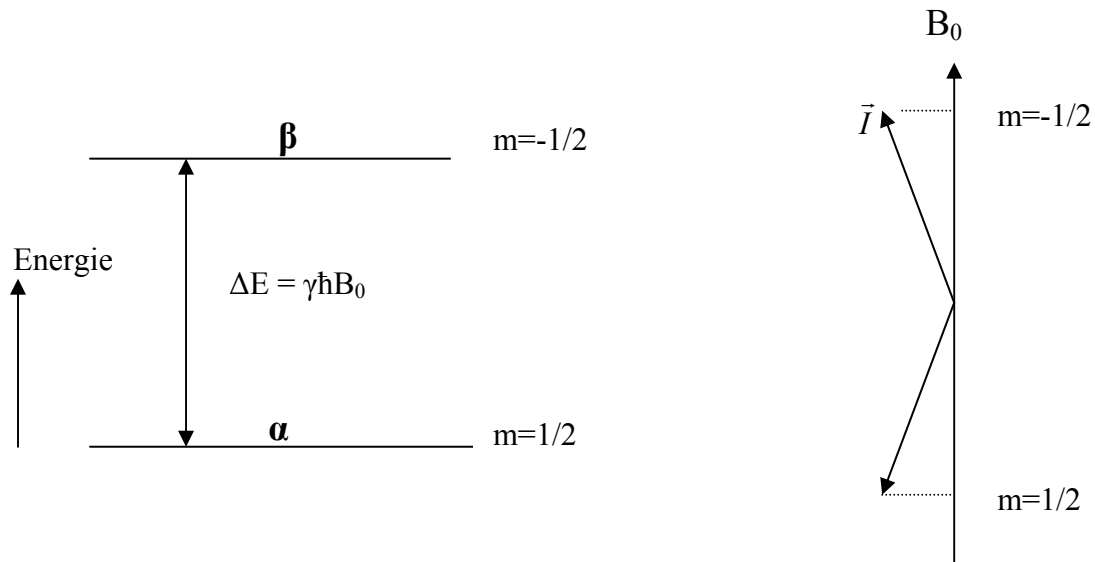


Abb. (II.1). Die zwei möglichen Orientierungen (α und β) eines Spins mit $I=1/2$ in einem externen Magnetfeld B_0 und die zwei entsprechenden Energieniveaus.

Für ein System mit N Spins (N ist sehr groß, minimal ca. 10^{16}) verteilen die Spins sich über die zwei Energiezustände. Weil die Energieaufspaltung $\Delta E = \gamma\hbar B_0$ bei Raumtemperatur sehr

viel kleiner als kT ist, sind die Besetzungen der beiden Niveaus im Gleichgewicht fast gleich. Der Unterschied ist ca. 1 auf 10^6 und gegeben durch:

$$\frac{N(m = -1/2)}{N(m = 1/2)} = \frac{N_\beta}{N_\alpha} = \text{Exp}\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT} = 1 - \varepsilon ; \varepsilon \approx 10^{-6} \text{ bei Raumtemperatur}$$

Man kann sich jetzt folgendes NMR Experiment vorstellen (so wurde es früher tatsächlich auch gemacht):

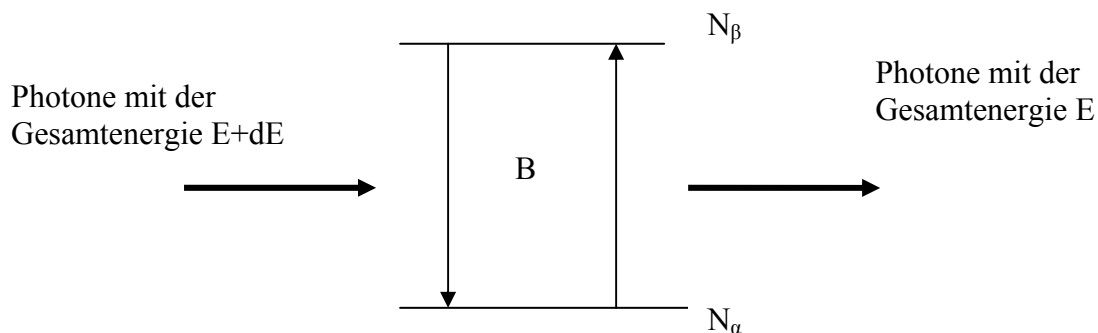


Abb. (II.2) Ein einfaches NMR Experiment („continuous wave“ NMR), indem Spins mit Photonen bestrahlt werden. Falls die Resonanzbedingung erfüllt ist, kann ein Teil der Photone absorbiert werden. B = die induzierte Absorptions- und Emissionswahrscheinlichkeit (nach Einstein sind die beiden gleich und die spontane Emissionsübergangswahrscheinlichkeit kann vernachlässigt werden). Die Photone entsprechen die Photone von einer radiofrequenten elektromagnetischen Welle. Diese Welle wird von einem Sender in einer Spule um der Probe erzeugt.

Durch Einstrahlung und Absorption von Photonen können die Besetzungszahlen N_α und N_β sich ändern:

$$\begin{aligned} \frac{dN_\alpha}{dt} &= -BN_\alpha + BN_\beta = B(N_\beta - N_\alpha) \\ \frac{dN_\beta}{dt} &= -BN_\beta + BN_\alpha = -B(N_\beta - N_\alpha) \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

Durch Substitution von $n = N_\alpha - N_\beta$ (n ist der Besetzungsdifferenz) und Subtrahierung der beiden Gleichungen in (II.2), bekommt man die Gleichung:

$$\frac{dn}{dt} = -2Bn \quad \text{mit der Lösung} \quad n(t) = n(0)\exp(-2Bt) \quad (\text{II.3})$$

Gl. (II.3) zeigt, dass die Besetzungsdifferenz n nach 0 geht, wenn t länger wird, d.h. die Absorption der Photone wurde abnehmen und die Detektion der Spins unmöglich werden.

Glücklicherweise haben wir noch ein Phänomen vergessen. Wechselwirkungen zwischen den Spins und anderen Freiheitsgrade des Systems zur Folge versucht das Spinsystem die Gleichgewichtsverteilung der Besetzungen wieder herzustellen. Man kann sich das, wie folgt, vorstellen: die Moleküle haben viele Energieniveaus, weil die Moleküle und Molekülfragmente schwingen und rotieren können. In der NMR-Spektroskopie ist es üblich

diese Freiheitsgrade als Gitter zu bezeichnen. Das Gitter hat viele Energieniveaus und eine hohe Zustandsdichte (Graue Zone in der Abb. II.3).

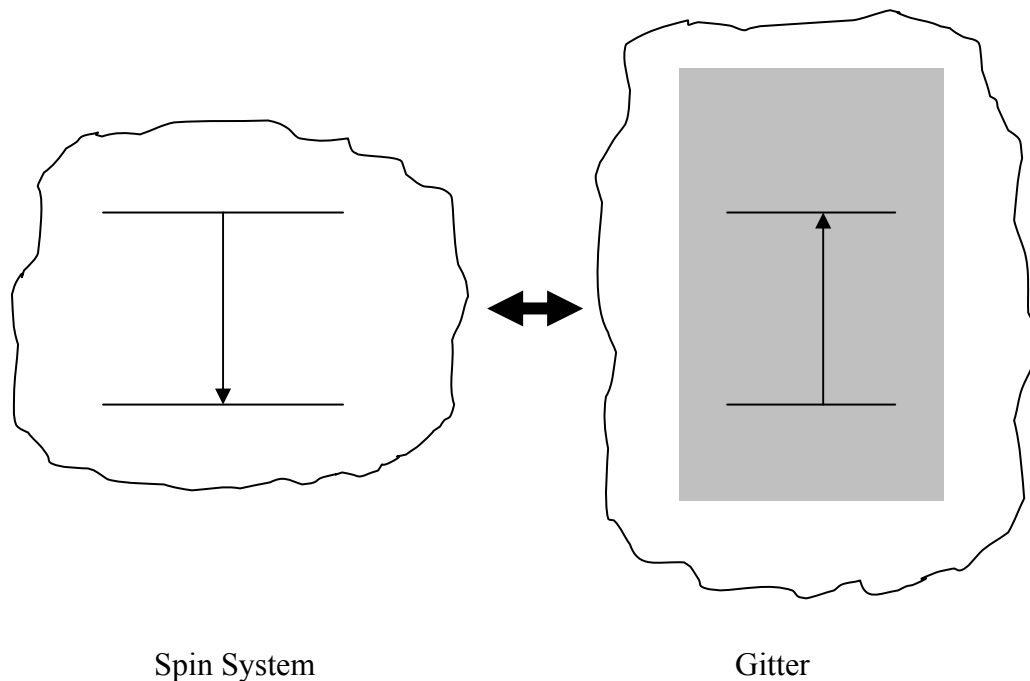


Abb. II.3 Die Wechselwirkung zwischen den Spins und den anderen Freiheitsgraden („Gitter“) sorgt dafür, dass das Spinsystem die Neigung hat im Gleichgewicht zurückzukehren („Spin-Gitter Relaxation“).

Irgendwo im Gitterenergieniveausystem ist die Aufspaltung zwischen zwei Energieniveaus genauso groß wie im Spinsystem. Ohne Änderung der Gesamtenergie Spins + Gitter können Spins im angeregten Zustand in den Grundzustand zurückkehren, wenn gleichzeitig das Gitter vom niedrigen Zustand in den höheren Zustand übergeht (Abb. II.3). Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess nennen wir $W_{\beta\alpha}$. Es ist auch möglich, dass über Spin-Gitter Relaxation Spins von dem Zustand α in den Zustand β übergehen. Das Gitter muss dann von einem höheren Zustand in einen niedrigen Zustand zurückkehren. Diese Wahrscheinlichkeit definieren wir als $W_{\alpha\beta}$.

Wir können dann neue Gewinn- und Verlustgleichungen nach dem Vorbild der Gl. (II.2) machen:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\alpha}}{dt} &= -BN_{\alpha} + BN_{\beta} - W_{\alpha\beta}N_{\alpha} + W_{\beta\alpha}N_{\beta} \\ \frac{dN_{\beta}}{dt} &= -BN_{\beta} + BN_{\alpha} + W_{\alpha\beta}N_{\alpha} - W_{\beta\alpha}N_{\beta} \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

Diese Gleichungen können wieder subtrahiert werden:

$$\frac{d(N_{\alpha} - N_{\beta})}{dt} = -2B(N_{\alpha} - N_{\beta}) - 2W_{\alpha\beta}N_{\alpha} + 2W_{\beta\alpha}N_{\beta}$$

oder:

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= -2Bn - (W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha})N_{\alpha} + (W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta})N_{\alpha} + (W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta})N_{\beta} + (W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta})N_{\beta} = \\ &= -2Bn + (W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}) \left[-N_{\alpha} + N_{\beta} + \left(\frac{W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}}{W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}} \right) (N_{\alpha} + N_{\beta}) \right] = -2Bn - \frac{n - n_0}{T_1} \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

wobei:

$$\frac{1}{T_1} = W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha} \quad \text{und} \quad n_0 = \left(\frac{W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}}{W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}} \right) N ; N = N_{\alpha} + N_{\beta}$$

Die Gleichung (II.5) kann geschrieben werden als: $\frac{dn}{dt} = an + b$ und gelöst werden mit der Substitution $x=an+b$:

$$n = \frac{n_0}{2BT_1 + 1} \left[1 + 2BT_1 \exp \left\{ - \left(2B + \frac{1}{T_1} \right) t \right\} \right] \quad (\text{II.6})$$

Wenn $t \rightarrow \infty$ erreicht n den Wert n_{∞} :

$$n_{\infty} = \frac{n_0}{2BT_1 + 1}$$

Die absorbierte Energie pro Zeiteinheit ist dann:

$$\frac{dE}{dt} = Bn\Delta E = \frac{Bn_0}{2BT_1 + 1} \Delta E$$

Die absorbierte Energie und das NMR-Signal hängen von T_1 ab: wie länger T_1 , wie kleiner das Signal! Graphisch sieht die Lösung aus wie in der Abb. II.4.

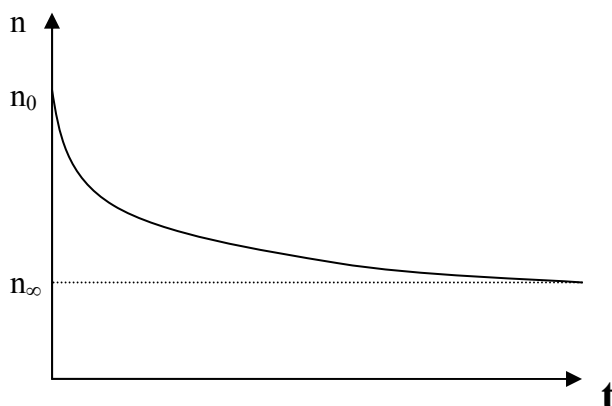


Abb. II.4

Die Änderung des Besetzungsdifferenzen n als Funktion der Zeit bei Einstrahlung von resonanten Photonen. Die Spin-Gitter Relaxation sorgt dafür, dass n nicht nach Null geht wie in der Gl. (II.3).

III. Puls NMR-Spektroskopie

A. Warum Puls NMR?

In der Abb. III.1 wird global angegeben, wie man ein NMR-Spektrum aufnehmen könnte und wie es früher auch gemacht wurde:

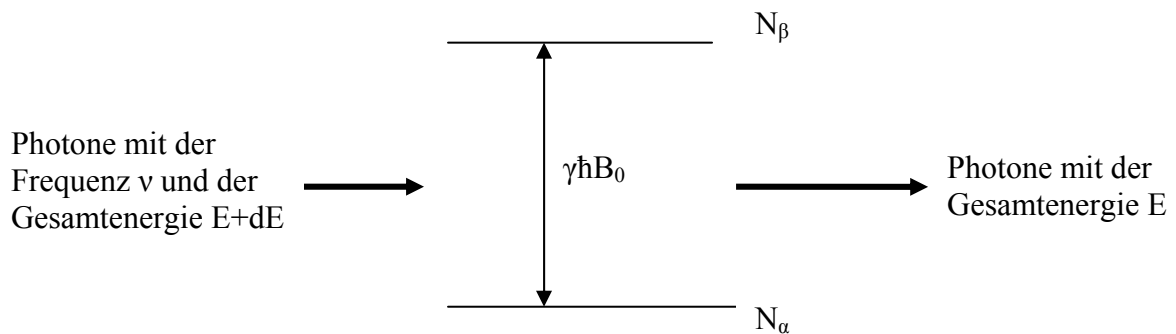


Abb. III.1 „Continuous wave NMR“

Wenn die Resonanzbedingung: $h\nu = \gamma\hbar B_0$ erfüllt ist, werden Photone vom Spinsystem absorbiert. Das NMR Spektrum kann bestimmt werden, wenn man die Energieabsorption dE gegen B_0 bei konstantem ν oder gegen ν bei konstantem B_0 aufträgt, Abb. IV.2:

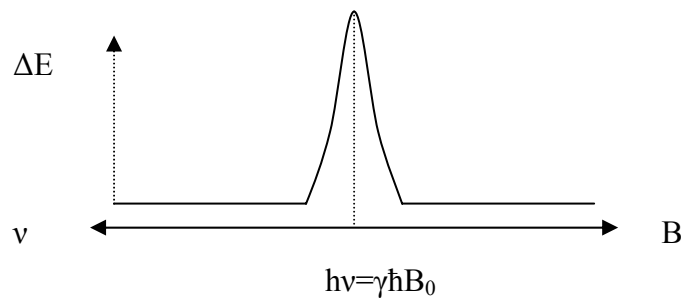


Abb. III.2 Das NMR-Spektrum

Die Meßmethode der Abb. III.1 ist sehr ineffizient, wie man sehen kann, wenn man ein hypothetisches Spektrum von 10^4 ^1H -Linien, verteilt über 10 ppm, und mit einer Linienbreite von 1 Hz betrachtet. Wenn wir über einen Spektrometer mit 11,7 T Magnetfeld und Resonanzfrequenz in der Nähe von 500 MHz verfügen, entspricht 10 ppm 5000 Hz. Die 10⁴ Signale sind dann über $10 \times 10^4 = 10^5$ Hz gespreizt, aber man muss eine Spektrumbreite von 5000 Hz abfahren. Das bedeutet, dass man nur $10^4/10^5 = 0,1\%$ der Zeit Signal detektiert und 99,9% der Zeit nur Rauschen oder Basislinie! Eigentlich liegt es daran, dass man nur mit einer Frequenz gleichzeitig anregt. Die Frage ist, ob man das nicht anders machen kann?

B. Zeit- und Frequenzdomäne

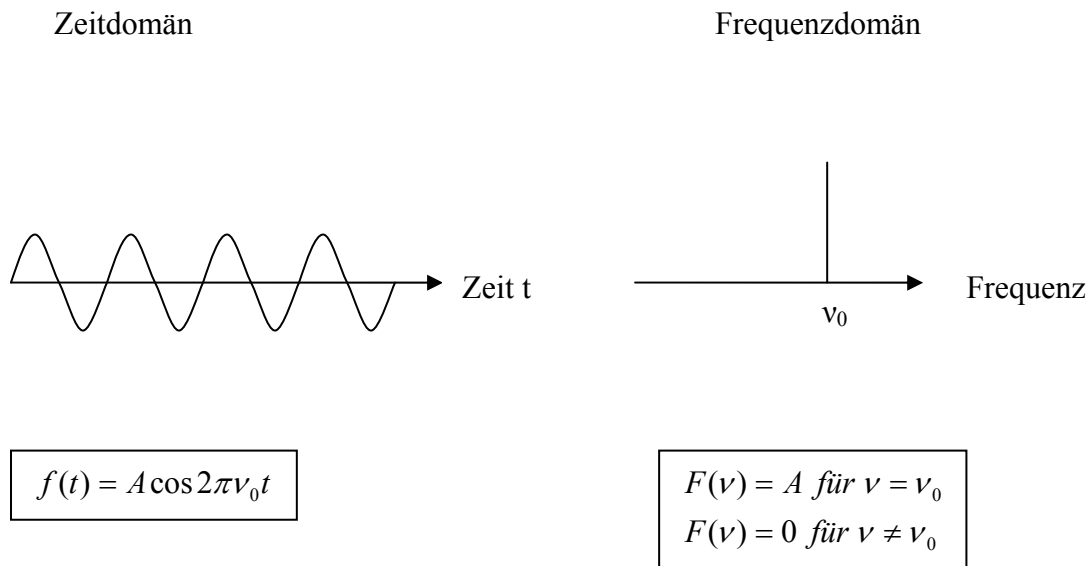


Abb. III.3 Die Funktion $f(t)$ im Zeitdomän und $F(\nu)$ im Frequenzdomän

Die Abb. III.3 zeigt, dass man eine Cosinusfunktion $A \cos(2\pi\nu_0 t)$ auf zwei Weisen darstellen kann, als Funktion der Zeit t im Zeitdomän oder als Funktion der Frequenz ν im Frequenzdomän. Wenn die Cosinusfunktion von $t=-\infty$ bis $t=+\infty$ läuft, ist die Funktion im Frequenzdomän unendlich scharf: $F(\nu)$ ist nur ungleich 0, wenn ν sehr genau gleich ν_0 ist. Wenn $f(t)$ die elektromagnetische Welle darstellt, die die Photone für das NMR-Spektrum liefert (das „radiofrequente (rf) Feld“), sieht man, dass die Welle tatsächlich nur eine Frequenz beinhaltet.

Wie sieht es aus, wenn die Welle nur eine kurze Zeit τ existiert, Abb. III.4:

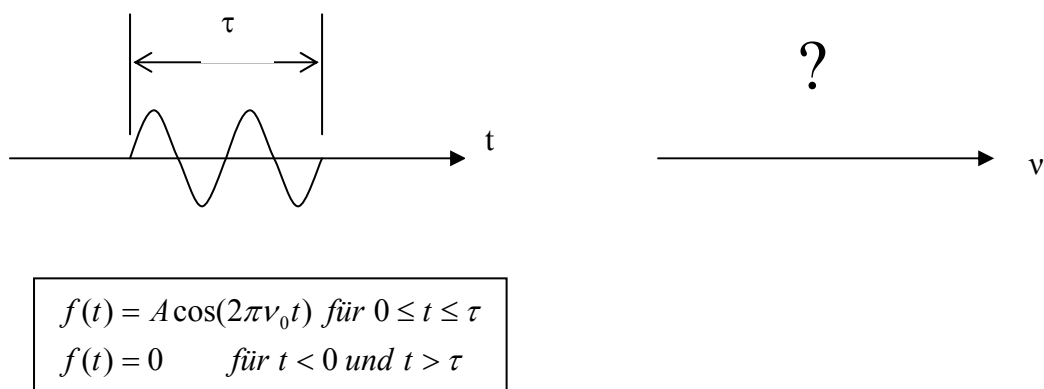


Abb. III.4 Wie sieht das Frequenzspektrum einer gepulsten Welle aus?

Der Zusammenhang zwischen einer Funktion $f(t)$ im Zeitdomän und die Funktion $F(\nu)$ im Frequenzdomän wird durch die Fouriertransformation gegeben:

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad \text{die Fouriertransformation}$$

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad \text{die inverse Fouriertransformation}$$

(III.1)

Hier arbeiten wir mit der Kreisfrequenz $\omega=2\pi\nu$, statt der Frequenz ν . Wir können die Formel (III.1) anwenden auf die Funktion $f(t)$ in der Abb. III.4:

$$F(\omega) = \int_0^{\tau} A \cos \omega_0 t e^{-i\omega t} dt$$

(III.2)

Statt der Lösung der Gl. (III.2) ist es bequemer zuerst die Funktion

$$Ae^{i\omega_0 t} = A(\cos \omega_0 t + i \sin \omega_0 t)$$

(III.3)

zu Fouriertransformieren:

$$F'(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} Ae^{i\omega_0 t} e^{-i\omega t} dt = A \int_0^{\tau} e^{i(\omega_0 - \omega)t} dt = \frac{A}{i(\omega_0 - \omega)} \int_0^{\tau} d\{e^{i(\omega_0 - \omega)t}\} = \frac{A}{i(\omega_0 - \omega)} e^{i(\omega_0 - \omega)t} \Big|_0^{\tau} =$$

$$= \frac{A}{i(\omega_0 - \omega)} \left[\cos(\omega_0 - \omega)\tau \Big|_0^{\tau} + i \sin(\omega_0 - \omega)\tau \Big|_0^{\tau} \right] = -iA \frac{\cos(\omega_0 - \omega)\tau - 1}{\omega_0 - \omega} + A \frac{\sin(\omega_0 - \omega)\tau}{\omega_0 - \omega}$$

(III.4)

Wenn Gl. (III.4) die Fouriertransformierte Funktion $F'(\omega)$ darstellt, muss der Realteil von Gl. (III.4) die Fouriertransformierte Funktion $F(\omega)$ der Gl. (III.2) sein:

$$F(\omega) = A \frac{\sin(\omega_0 - \omega)\tau}{\omega_0 - \omega} = A\tau \frac{\sin(\omega_0 - \omega)\tau}{(\omega_0 - \omega)\tau}$$

(III.5)

Die Funktion $F(\omega)$ (Abb. III.5) zeigt, dass im Vergleich zur Abb. III.3 das Frequenzspektrum

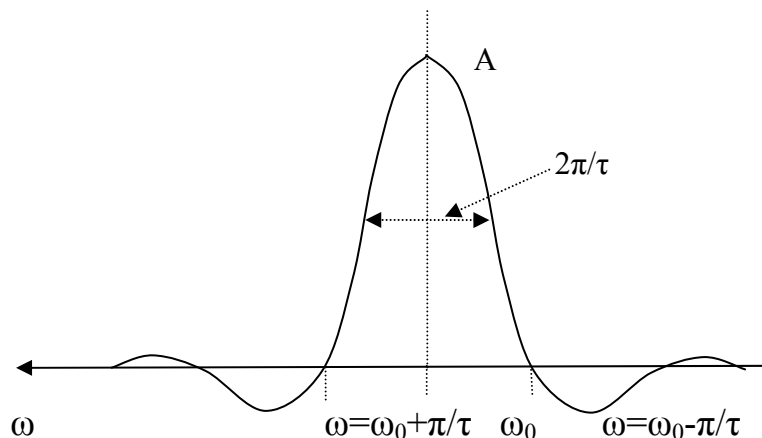


Abb. III.5 Die Funktion $F(\omega)$

einer kurzen Radiofrequenzwelle viel mehr Frequenzen enthält; Man kann sagen, dass mindestens alle Frequenzen zwischen $\omega + \pi/\tau$ und $\omega - \pi/\tau$ anwesend sind, wohl mit ungleicher Amplitude. Je kürzer der Puls oder τ , je breiter die Frequenzverteilung. Mit einem kurzen Radiofrequenzpuls kann man ein breites Spektrum von Resonanzfrequenzen gleichzeitig anregen. Für die Beschreibung eines NMR-Experiments mit solchen kurzen RF-Pulsen braucht man aber eine ganz andere Beschreibung, wie die nächsten Abschnitte zeigen.

C. Die Larmorpräzession

Klassisch gesehen (d.h. nicht-quantenmechanisch) präzediert ein Spin in einem Magnetfeld B_0 mit der Larmorfrequenz $\omega = \gamma B_0$, siehe Abb. III.6:

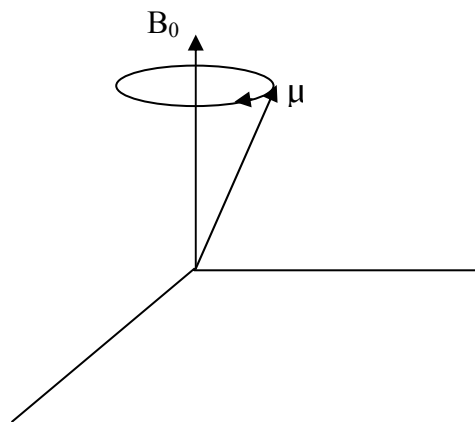


Abb. III.6 Die Larmorpräzession eines Spins in dem Magnetfeld B_0

In einem System mit vielen identischen Spins präzediert jeder Spin mit der gleichen Larmorfrequenz, aber unterschiedlicher Phase und Ausrichtung, Abb. III.7:

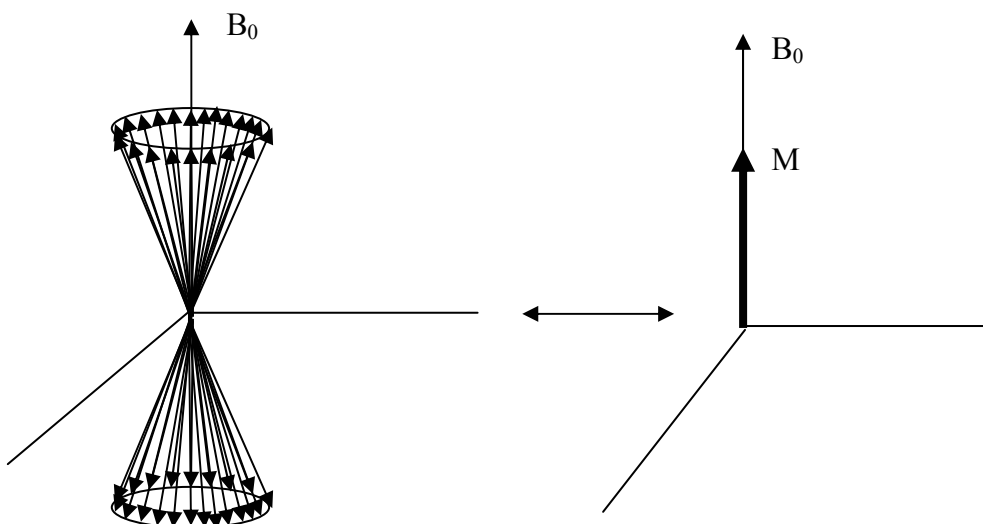


Abb. III. 7 Die Präzession von allen Spins mit beliebiger Phase sorgt dafür, dass im Gleichgewicht die Resultante (die Magnetisierung M) aller Spins parallel B_0 liegt

Wenn das Spinsystem im Gleichgewicht ist, gilt für die Richtung und Größe der Magnetisierung das Curie'sche Gesetz:

$$\vec{M} = \frac{C\vec{B}_0}{T} \quad (\text{III.6})$$

Wir werden jetzt nur noch von der Gesamtmagnetisierung M sprechen und vergessen, dass eigentlich die Magnetisierung aus den Beiträgen aller Spins besteht. Im Falle, dass das Spinsystem nicht im Gleichgewicht und M nicht parallel zu B_0 ist (wie man das erreicht werden wir später sehen), präzediert \vec{M} auch mit der Larmorfrequenz ω_0 um B_0 .

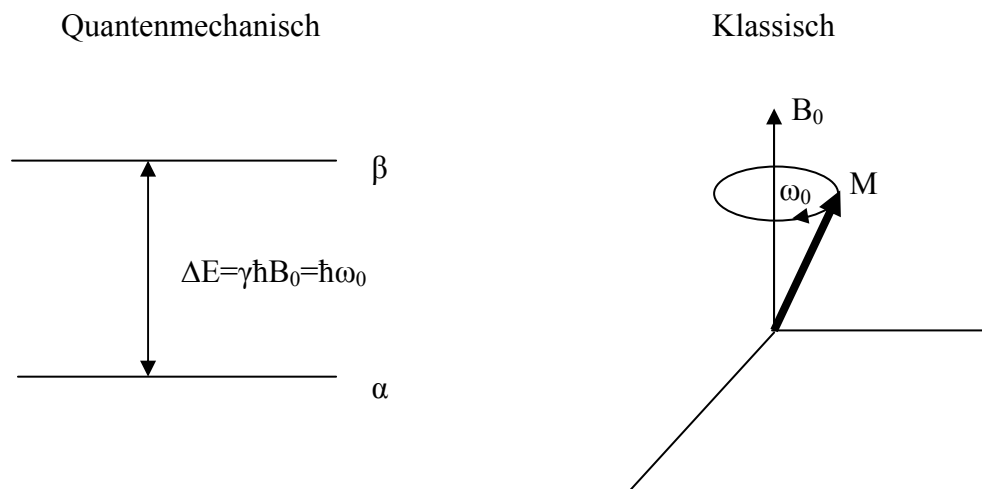


Abb. III.8 Das quantenmechanische und klassische Bild eines Spinsystems in einem Magnetfeld

D. Rotierendes Koordinatensystem

Es ist nicht sofort klar, wie man die Wechselwirkung zwischen dem Strahlungsfeld und der präzedierenden Magnetisierung beschreiben soll. Dafür brauchen wir das Konzept des rotierenden Koordinatensystems. Dieses Konzept werden wir in drei Schritten einführen:

1. Wir betrachten ein Spinsystem, das nicht im Gleichgewicht ist. Der Magnetisierungsvektor M ist nicht parallel B_0 und präzediert um B_0 mit der Kreisfrequenz $\omega_0 = \gamma B_0$. Als Koordinatensystem nehmen wir das so genannte Laborkoordinatensystem x, y, z , mit z parallel zu B_0 .
2. Wir denken uns jetzt ein Koordinatensystem x', y', z' mit $z' // z$, das sich um z dreht mit der Kreisfrequenz ω_0 in der gleichen Richtung wie die Präzessionsrichtung des Magnetisierungsvektors (Abb. III.9). Für einen Beobachter, der sich im Koordinatensystem x', y', z' , das rotierende Koordinatensystem, befindet, sieht es so aus, ob der Magnetisierungsvektor M nicht mehr rotiert. Er sieht einen statischen Vektor M und kann das nur erklären, wenn er annimmt, dass es im rotierenden Koordinatensystem kein Magnetfeld gibt. Offensichtlich ist es so, dass es für die Beschreibung der Bewegung des Magnetisierungsvektors in einem mit ω_0 rotierenden

Koordinatensystem nötig ist, ein fiktives Magnetfeld einzuführen mit der Größe $-B_0 = -\frac{\omega_0}{\gamma}$, antiparallel an B_0 (Abb. III.10).

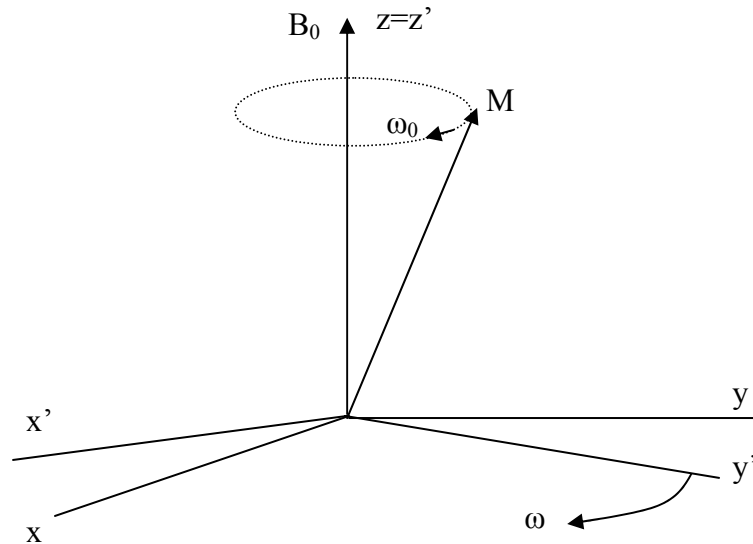


Abb. III.9 Das rotierende Koordinatensystem (x',y',z') und Laborkoordinatensystem x,y,z

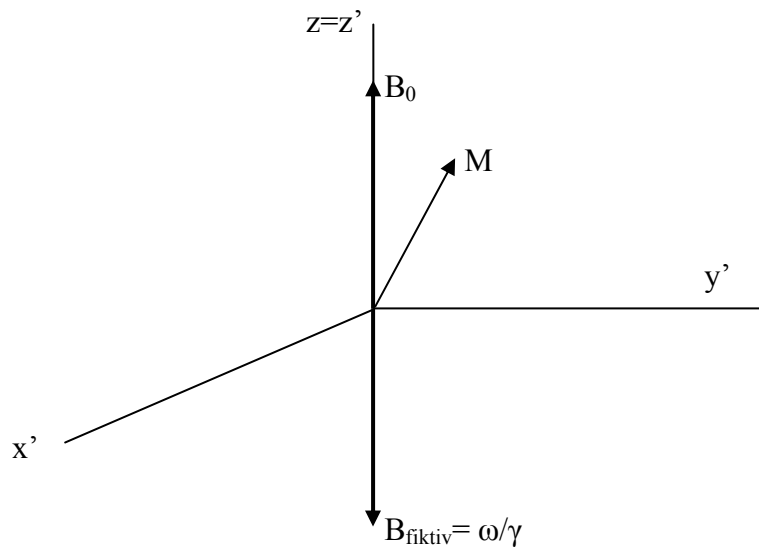


Abb. III. 10 Für die Beschreibung des Verhaltens der Magnetisierung in einem rotierenden Koordinatensystems muss ein fiktives Magnetfeld eingeführt werden.

3. Für das NMR-Experiment muss das Spinsystem mit radiofrequenter elektromagnetischer Strahlung bestrahlt werden. Die Spins wechselwirken mit der magnetischen Komponente der Strahlung. Diese Strahlung wird von einer Spule erzeugt, die senkrecht zum Hauptmagnetfeld B_0 steht, z. B. parallel zu der x-Achse. Diese Spule generiert ein linear oszillierendes Magnetfeld $B_1(t)$ mit der Kreisfrequenz ω (Abb. III. 11).

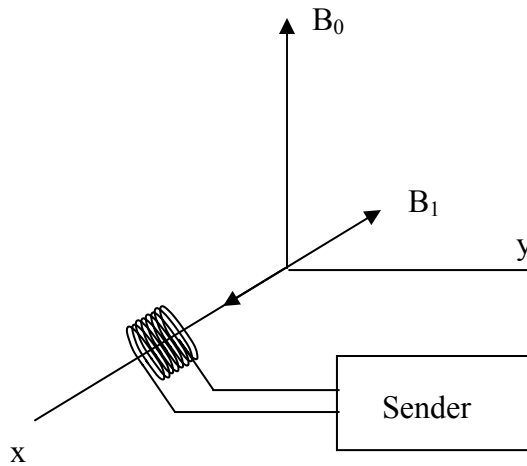


Abb. III.11 Die Radiofrequenzspule (RF Spule)

Das linear oszillierende Magnetfeld B_1 kann in zwei mit der Frequenz ω rotierenden Felder zerlegt werden, Abb. III.12 und Gl. (III.7):

$$\vec{B}_1(t) = 2B_1 \cos \omega t \vec{x} = B_1(\cos \omega t \vec{x} + \sin \omega t \vec{y}) + B_1(\cos \omega t \vec{x} - \sin \omega t \vec{y}) \quad (\text{III.6})$$

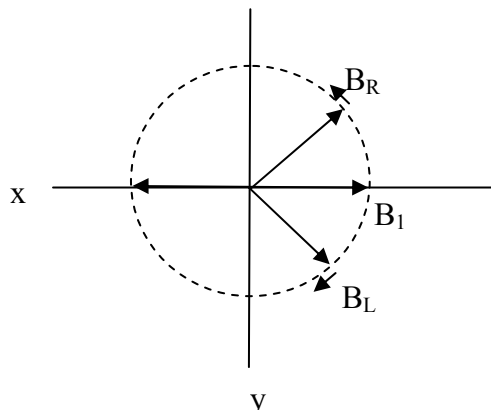


Abb. III.12 Das linear oszillierende Magnetfeld B_1 wird in einem links rotierendes Feld B_L und rechts rotierendes Feld B_R zerlegt

Man kann beweisen, dass in guter Annäherung nur das Magnetfeld, das in der gleichen Richtung rotiert wie die Präzession der Magnetisierung, den Spins beeinflusst, in unserem Falle B_L . Die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Spins und dem rotierenden Magnetfeld ist kompliziert, weil das Magnetfeld zeitabhängig ist. Hier kommt aber die Idee des rotierenden Koordinatensystems zur Hilfe. In einem rotierenden Koordinatensystem, das rotiert mit der Frequenz des rotierenden Magnetfeldes B_L , hat man jetzt drei *statischen* Magnetfelder: B_0 , $B_{\text{fiktiv}} = \omega / \gamma$ und B_L . Durch Wahl der Phase der elektromagnetischen Welle ist die Richtung des B_L -Feldes im rotierenden Koordinatensystem frei wählbar. Wir nehmen erst an, dass $B_L // x'$ ist (Abb. III.13):

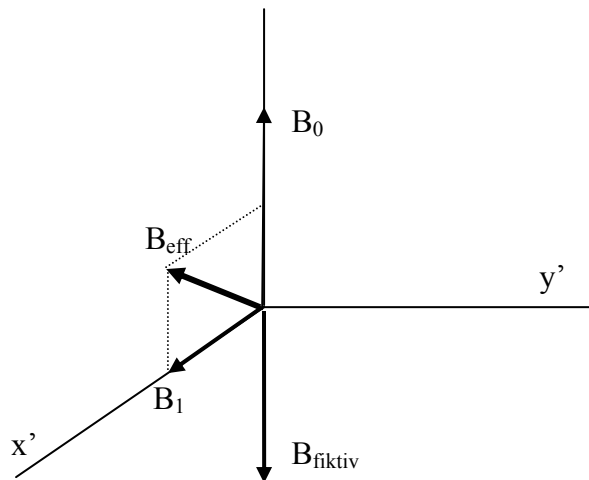


Abb. III.13 Im rotierenden Koordinatensystem sind alle Magnetfelder zeitunabhängig und stellen sich zu B_{eff} zusammen

Die drei Magnetfelder B_0 , B_{fiktiv} und $B_L=B_1$ stellen sich zu B_{eff} zusammen. Falls $\omega=\omega_0$, d.h. wenn die Frequenz der Photone an der Resonanzfrequenz der Spins gleich ist, haben B_0 und B_{fiktiv} die gleiche Größe und heben einander auf. In diesem Falle ist $B_{\text{eff}}=B_1$, senkrecht zu z .

E. 90° und 180° Pulse

Wir betrachten ein Spinsystem, dass am Zeitpunkt $t=0$ im Gleichgewicht ist. Deshalb ist die Magnetisierung M/B_0 und hat die Größe gegeben durch das Curie'sche Gesetz Gl. (III.5). Jetzt kombinieren wir die Ideen der Abschnitte IV. B, C und D und generieren einen RF Puls mit einer Dauer von $t=0$ bis $t=\tau$. Die Grundfrequenz des Pulses ist $\omega=\omega_0$ und demzufolge ist das Gesamtmagnetfeld während des Pulses $B_{\text{eff}}=B_1$ (Abb. III.14):

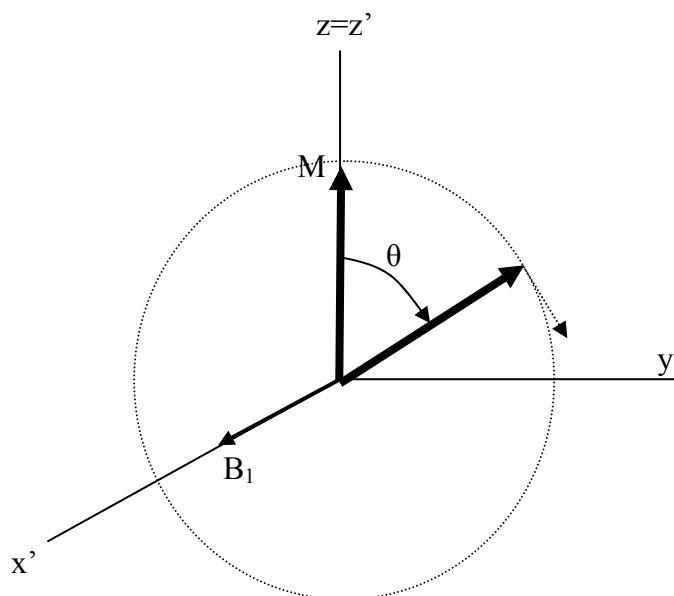


Abb. III. 14 Das Effekt eines resonanten Pulses

Weil im rotierenden Koordinatensystem $B_{\text{eff}}=B_1$ das einzige Magnetfeld ist, muss der Magnetisierungsvektor M um B_1 präzedieren mit der Kreisfrequenz $\omega_1 = \gamma B_1$ oder mit der Frequenz $\nu_1 = \frac{\gamma}{2\pi} B_1$. Der letzte Ausdruck zeigt, dass die Magnetisierung über $\theta=360^\circ$ in $\frac{2\pi}{\gamma B_1}$ s dreht. Durch Abstimmung der Pulslänge τ können wir θ einen beliebigen Wert geben, z. B.

$$\Theta = 90^\circ: \quad \tau = \frac{1}{4} \frac{2\pi}{\gamma B_1} \quad 90^\circ\text{-Puls}$$

$$\Theta = 180^\circ \quad \tau = \frac{1}{2} \frac{2\pi}{\gamma B_1} \quad 180^\circ\text{-Puls}$$

Nach einem 90° Puls befindet sich die Magnetisierung entlang der y' -Achse (Abb. III. 15a), nach einem 180° Puls entlang der $-z$ -Achse (Abb. III. 15b).

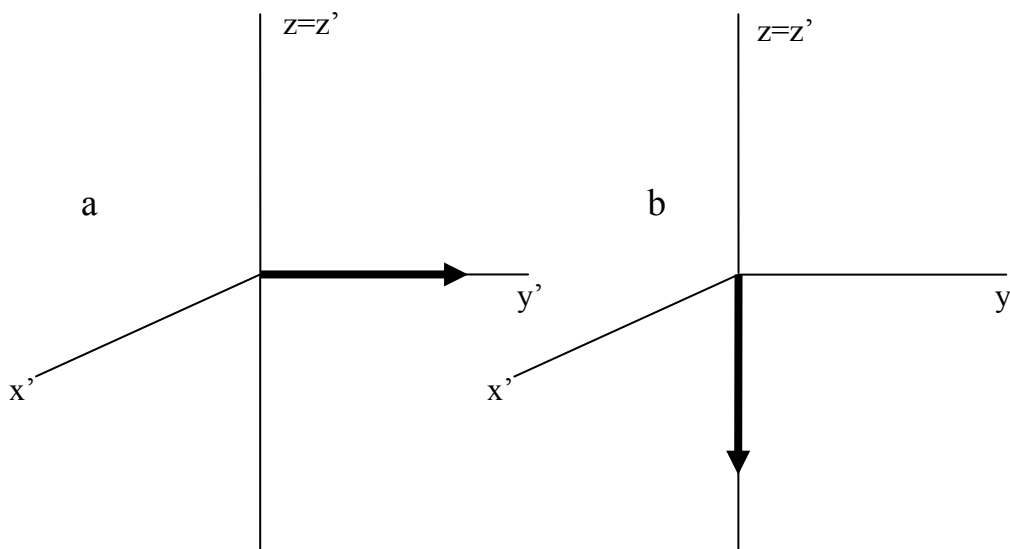


Abb. III. 15 Die Lage der Magnetisierungsvektor nach einem 90° Puls (a) und einem 180° Puls (b)

Nach einem Puls ist das System im Allgemeinen nicht mehr im Gleichgewicht! Im nächsten Abschnitt wird gezeigt wie man letztendlich ein Spektrum bekommt.

F. Der Free Induction Decay und das NMR Spektrum.

Die Anregung des Spinsystems mittels eines RF Pulses haben wir im rotierenden Koordinatensystem beschrieben. Nach z.B. einem 90° -Puls ist z.B. M/y' im rotierenden Koordinatensystem. Aber nach dem Puls hat es eigentlich kein Zweck mehr das rotierende Koordinatensystem zu verwenden, man kann dann genau so gut die Bewegung der Magnetisierung im Laborkoordinatensystem beschreiben, weil es dann kein zeitabhängiges Magnetfeld mehr gibt. Im Laborkoordinatensystem nach einem 90° -Puls präzediert die Magnetisierung um B_0 mit der Larmorfrequenz $\omega_0 = \gamma B_0$ und induziert eine elektrische Spannung in der Spule, die am Anfang des Experimentes für die Generation des RF-Pulses verwendet wurde (Abb. III.16).

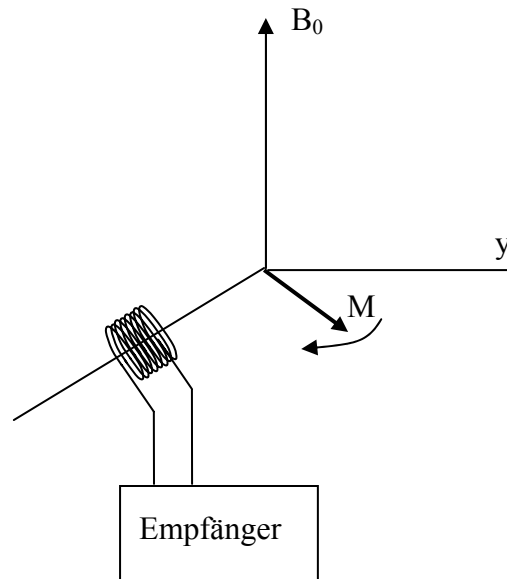


Abb. III. 16 Die präzedierende Magnetisierung induziert eine elektrische Spannung in der Spule, die jetzt mit einem Empfänger verbunden ist.

Diese Spannung V oder Free Induction Decay (FID) ist zeitabhängig, Abb. III.17.

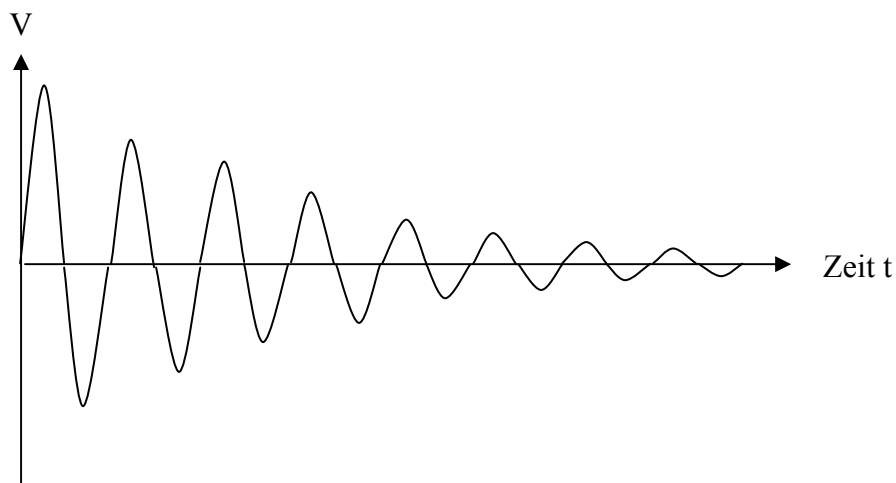


Abb. III.17 Der FID

Die Frequenz der FID entspricht genau der Resonanzfrequenz der Spins. Die erste Frage die aufkommt ist, warum der FID gedämpft ist. Wir haben gesehen, dass im Gleichgewicht M parallel zu B_0 sein soll mit der Größe $M_0 = \frac{CB_0}{T}$.

Nach einem Puls ist das System nicht mehr im Gleichgewicht, weil M nicht parallel B_0 ist. Das Spinsystem versucht wieder Gleichgewicht zu erreichen über Relaxation, d.h. die Magnetisierungskomponente senkrecht zu B_0 muss im Laufe der Zeit abnehmen und die Komponente parallel zu B_0 zunehmen. Deshalb ist der FID gedämpft.

Ein mathematischer Ausdruck für den FID ist:

$$V(t) = M_0 e^{i\omega_0 t} e^{-\frac{t}{T_2}} = M_0 (\cos \omega_0 t + i \sin \omega_0 t) e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (\text{III.7})$$

wobei wir die x- und y-Komponente der Magnetisierung in der e-Funktion zusammengefasst haben. Die Zeit T_2 bringt die Dämpfung des FIDs in Rechnung. Wir haben in der Gl. (III.7) angenommen, dass für $t=0$ die Magnetisierung parallel zu x war (muss nicht so sein, ist abhängig von der Phase der Anregungspuls). Die Funktion $V(t)$ ist eine Funktion im Zeitdomän und wir können wieder die Frequenzfunktion über Fourier Transformation berechnen:

$$F(\omega) = \int_0^{\infty} V(t) e^{-i\omega t} dt = \int_0^{\infty} M_0 e^{i\omega_0 t} e^{-\frac{t}{T_2}} e^{-i\omega t} dt = M_0 \int_0^{\infty} e^{i(\omega_0 - \omega)t - \frac{t}{T_2}} dt = \frac{M_0}{i(\omega_0 - \omega) - \frac{1}{T_2}} e^{\left\{i(\omega_0 - \omega) - \frac{1}{T_2}\right\}t} \Bigg|_0^{\infty} =$$

$$= \frac{-M_0}{i(\omega_0 - \omega) - \frac{1}{T_2}} = \frac{M_0 \left\{i(\omega_0 - \omega) + \frac{1}{T_2}\right\}}{(\omega_0 - \omega)^2 + \left(\frac{1}{T_2}\right)^2} \quad (\text{III.8})$$

Der reelle Teil von $F(\omega)$: $F_R(\omega) = \frac{M_0 T_2}{(\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (\text{III.9})$

repräsentiert eine Lorentz-Kurve, Abb. III.18:

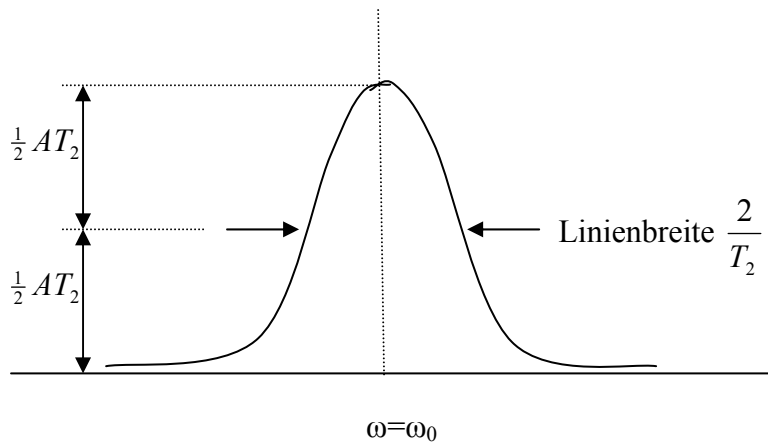


Abb. III.18 Die NMR Linie ist nach der Gl. V.9 eine Lorentzkurve

G. Signal-Rauschen Verhältnis

Die Spinnmagnetisierung M_0 im Gleichgewicht wird nur von der Besetzungsdifferenz $n=N_\alpha-N_\beta$ der beiden Spinniveaus gebildet und deshalb ist der FID ein sehr kleines Signal (μV). Die Methode zur Verbesserung des Signal-Rauschen Verhältnis (S/R) ist die Wiederholung des Pulsexperimentes und Addition der FIDs (Abb. III.19). Der FID wird hierbei digitalisiert und

im Rechner gespeichert. Durch die Addition von N FIDs nimmt das Signal schneller zu ($\approx N$) als das Rauschen ($\approx \sqrt{N}$). Das S/R Verhältnis nimmt deshalb mit \sqrt{N} zu. Nach dem FID muss die Gleichgewichtsmagnetisierung sich wieder herstellen, bevor das Experiment wiederholt kann werden. Dafür ist eine Zeit von zirka $3T_1$ nötig.

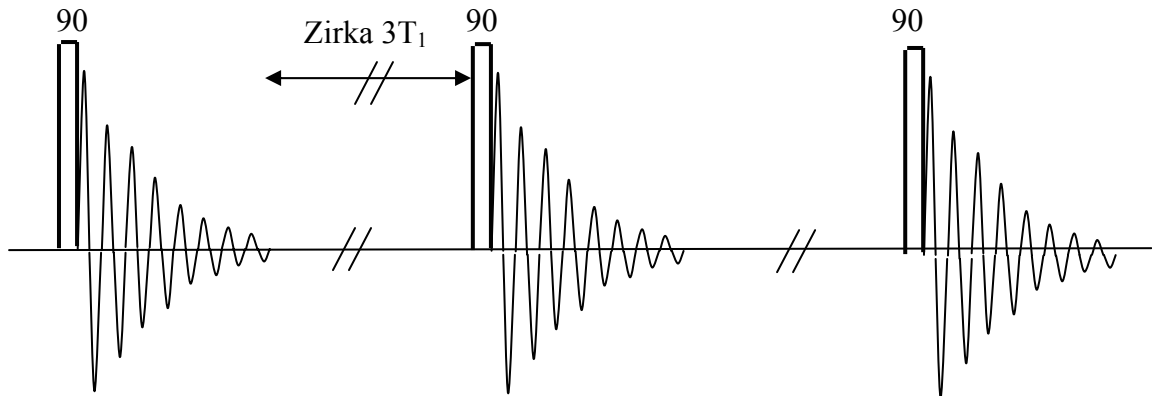


Abb. III. 19. Die Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnis durch Addition von vielen FIDs.

H. Inversion recovery, T_1 -Bestimmung

Die Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 bringt Information über die Beweglichkeit der Moleküle und kann für jede Type von NMR-Kern, der ein Signal im Spektrum vorweist, gemessen werden. Der Pulssequenz ist in der Abb. III.20 gezeichnet.

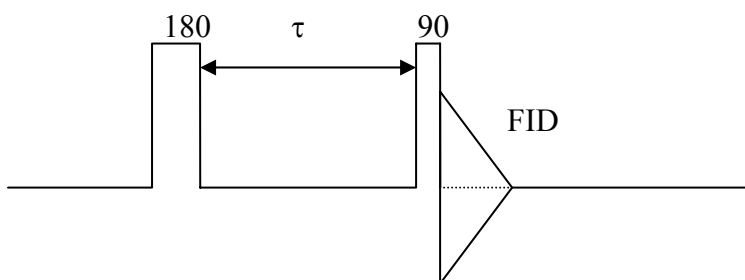


Abb. III.20. Inversion recovery, T_1 -Messung

Der 180° -Puls bringt die Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 von $+z$, parallel zu B_0 , zu $-z$, antiparallel zu B_0 . Der Magnetisierungsvektor schrumpft nach dem Puls zu 0 und wächst anschließend zu dem Gleichgewichtswert M_0 . Der 90° -Puls nach τ dreht den Vektor, mit der momentanen Größe M , senkrecht zu B_0 und diese induziert den FID. Die Amplitude der FID oder die Intensität der NMR-Linie, ist proportional zu $M(\tau)$ und T_1 kann bestimmt werden (Abb. III.21):

$$M(\tau) = M_0 \left(1 - 2 \exp \left[-\frac{\tau}{T_1} \right] \right)$$

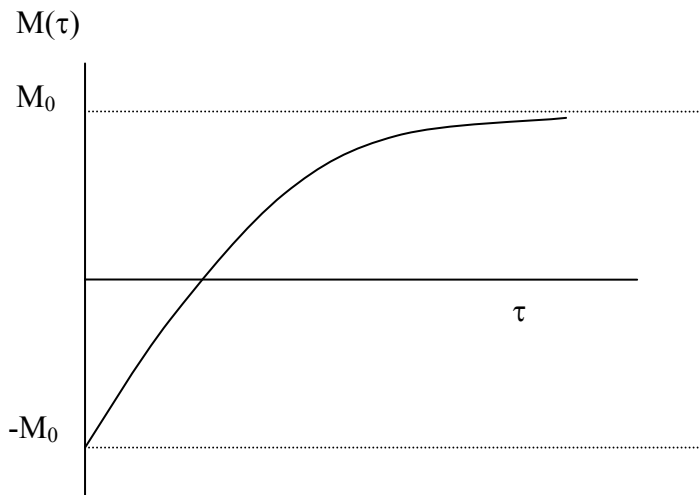


Abb. III.21. Die inversion recovery Kurve

I. Spin-Echo, T_2 -Bestimmung

Das Spin-Echo Experiment ist die Basis von vielen NMR-Experimenten und deshalb wichtig. Der Pulssequenz ist in der Abb. III.22 dargestellt:

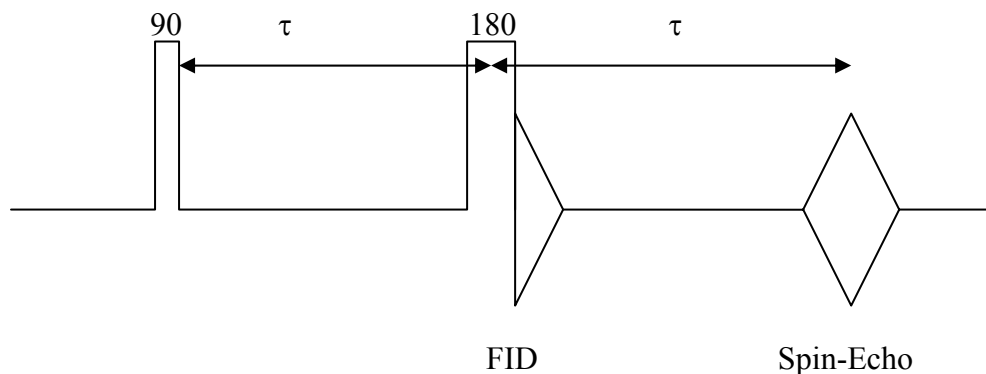


Abb. III.22 Das Spin-Echo Experiment

Wir betrachten jetzt ein Spinsystem mit Spins mit verschiedenen Resonanzfrequenzen oder chemischen Verschiebungen und verfolgen insbesondere zwei Spins mit der Frequenz ω_a und ω_b . Der 90° -Puls regt alle Spins an und bringt den Gesamtmagnetisierungsvektor $M_a + M_b$ in der xy -Ebene. Nach dem Puls präzedieren alle Spins, auch a und b , um B_0 in der xy -Ebene. Wenn $\omega_a > \omega_b$ ist, dreht M_a schneller als M_b . Die Vektoren von allen Spins fächern in der xy -Ebene aus und der FID klingt ab (Abb. III.23):

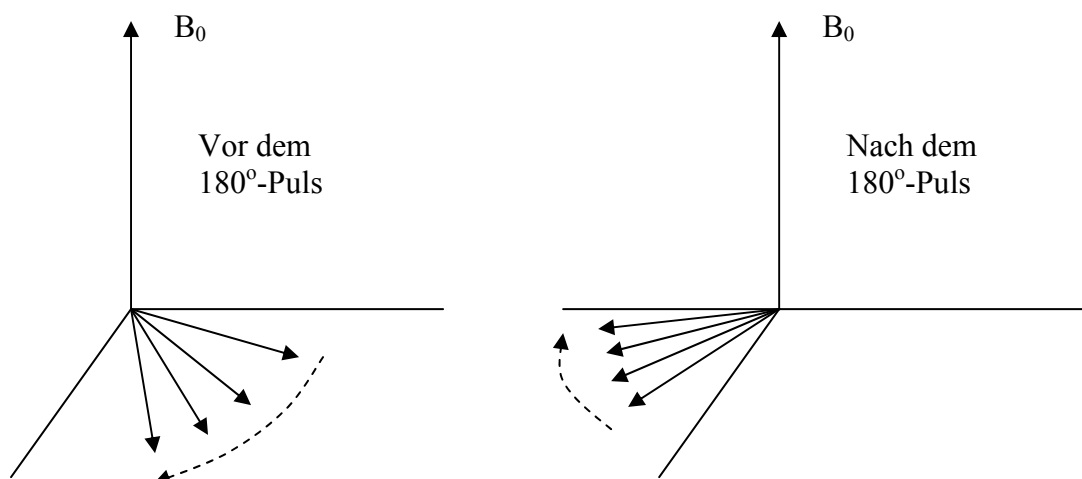


Abb. III.23 Das Auffächern der individuellen Magnetisierungsvektoren

Der 180° -Puls dreht jeden Vektor über 180° , z.B. um die x-Achse, bleibt aber in der xy-Ebene. Der Vektor von den Spins mit einer niedrigen Frequenz ist vor dem 180° -Puls hinten geblieben, ist aber nach dem 180° -Puls vorne. Genau nach einer Zeit τ kommen alle Spins, *unabhängig von Ihrer Resonanzfrequenz*, wieder zusammen und bilden das Echosignal. Das Echosignal besteht aus zwei FIDs gegeneinander.

Wenn τ immer länger wird, nimmt das Echosignal $E(\tau)$ mit der charakteristischen Zeit T_2^* ab.

$$E(\tau) = E(0) \exp\left[-\frac{\tau}{T_2^*}\right]$$

Im Allgemeinen ist T_2^* länger als T_2 , die aus der Linienbreite bestimmt werden kann. Es führt zu weit hier zu erklären, weshalb aber T_2 und T_2^* immer kürzer oder gleich T_1 sind. T_2 und T_2^* werden, genauso wie T_1 , von der Molekülbeweglichkeit bestimmt, wie rigider das Molekül, wie kürzer T_2 und T_2^* .

Für kleine Moleküle in einer Lösung geringer Viskosität ist T_1 für ^1H ungefähr 1-10 s und $T_2 \approx 0,1 - 10$ s. In Festkörper ist die ^1H T_1 im Allgemeinen >1 s und T_2 zwischen 20 μs und 1 ms. Das bedeutet, dass die NMR Linien in Festkörper sehr breit sind.

IV. Die Parameter eines NMR-Spektrums

A. Die Resonanzfrequenz eines nackten Kerns

Ein Spin in einem Magnetfeld B_0 hat die Resonanzfrequenz ν_0 :

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad \text{mit der Frequenzeinheit Hertz} = \text{Hz} = \text{s}^{-1}.$$

Die Frequenzwerte für alle Atomkerne können in der Bruker Tabelle (Tabelle I) gefunden werden.

Häufig wird mit der Kreisfrequenz (Einheit Radiale/s) gearbeitet:

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

Im Allgemeinen gibt es keine isolierten Spins in nackten Kernen, d.h. die Spins haben Wechselwirkungen mit Elektronen und anderen Spins. Diese Wechselwirkungen verursachen, dass die Resonanzfrequenz im Allgemeinen von ω_0 abweicht.

B. Wechselwirkung mit den Elektronen: die chemische Verschiebung

Durch Anlegen eines Magnetfeldes ändern sich die Bahnen der Elektronen im Molekül geringfügig. Dadurch wird ein Magnetfeld erzeugt, das B_0 entgegengerichtet ist (Lenz'sche Regel). Deshalb ist am Ort des Atomkerns das Magnetfeld nicht B_0 , sondern:

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

wo σ die Abschirmkonstante ist (der Kern wird von den Elektronen vom Magnetfeld „abgeschirmt“). σ hängt von der Elektronenstruktur ab und deshalb von der Molekülgruppe. Auch ist die Richtung des Feldes relativ zum Molekül wichtig. In Lösungen mit geringer Viskosität wird diese Richtungsabhängigkeit durch die schnellen Molekülrotationen ausgemittelt. In Festkörpern kann man die Richtungsabhängigkeit von σ nicht vernachlässigen.

Für ^1H : $\sigma \approx (0-10) \times 10^{-6}$ und ^{13}C : $\sigma \approx (0-200) \times 10^{-6}$, abhängig von der chemische Gruppe, in der sich der Kern befindet).

Wie die Tabelle zeigt, wird in der Praxis nicht die Abschirmkonstante σ gegeben, sondern die chemische Verschiebung δ und in ppm (parts per million) ausgedrückt. Die chemische Verschiebung δ beschreibt die Änderung der Resonanzfrequenz relativ zu einer Referenzsubstanz. Für ^1H , ^{13}C und ^{29}Si wird fast immer Tetramethylsilane (TMS) als Referenzsubstanz verwendet. Für TMS gilt, dass $\nu_{\text{Ref}} <$ als fast alle andere Resonanzen ist und deshalb setzt man $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm ein. Wenn man die chemische Verschiebung δ wie folgt definiert, ist δ unabhängig von dem verwendeten NMR Spektrometer:

$$\delta = 10^6 \left(\frac{\nu_{\text{Probe}} - \nu_{\text{Ref}}}{\nu_{\text{Ref}}} \right) = 10^6 \left[\frac{\frac{\gamma(1 - \sigma_{\text{Probe}})B_0 - \gamma(1 - \sigma_{\text{Ref}})B_0}{2\pi}}{\frac{\gamma(1 - \sigma_{\text{Ref}})B_0}{2\pi}} \right] = 10^6 \left(\frac{\sigma_{\text{Ref}} - \sigma_{\text{Probe}}}{1 - \sigma_{\text{Ref}}} \right) \quad (\text{IV.1})$$

unabhängig von B_0 .

Zur Kontrolle berechnen wir als Beispiel die Frequenzdifferenz zwischen der ^1H -NMR-Linie von Wasser bei $\delta=4,8$ ppm und TMS (definitionsgemäß $\delta=0$ ppm), gemessen in einem Magnetfeld von 11,7 Tesla ($\nu_{\text{Ref}} = 500$ MHz) (Spektrometer 1) und in einem Feld 5,85 Tesla mit $\nu_{\text{Ref}} = 250$ MHz (Spektrometer 2).

11,7 Tesla:

$$\delta = 4,8 = 10^6 \left(\frac{\nu_{\text{Probe}} - 500 \times 10^6}{500 \times 10^6} \right) \Rightarrow \nu_{\text{Probe}} = 500(10^6 + 4,8) = 500 \times 10^6 + 2400 \text{ Hz}$$

5,85 Tesla:

$$\delta = 4,8 = 10^6 \left(\frac{\nu_{\text{Probe}} - 250 \times 10^6}{250 \times 10^6} \right) \Rightarrow \nu_{\text{Probe}} = 250(10^6 + 4,8) = 250 \times 10^6 + 1200 \text{ Hz}$$

Die chemischen Verschiebungen in den beiden Spektrometern sind identisch (4,8 ppm), die Resonanzfrequenzverschiebungen in Hz dagegen sind proportional zum Magnetfeld B_0 .

Der Wert der chemischen Verschiebung eines Kerns hängt von der Elektronenstruktur im Atom und im Molekül ab. Diese Abhängigkeit ist sehr kompliziert und nicht einfach zu berechnen, obwohl in der theoretischen Chemie wichtige Fortschritte gemacht werden. Hier werden wir nur qualitative Aussagen machen. Oben haben wir gesagt, dass die Elektronen den Kern vom externen Magnetfeld abschirmen. Das ist der Fall für s-Elektronen. Die resultierende Verschiebung nennt man eine diamagnetische Verschiebung oder „up-field shift“, weil man B_0 vergrößern muss zur Erfüllung der Resonanzbedingung (ein NMR-Spektrum wird immer so dargestellt, dass die Magnetfeldstärke von links nach rechts zunimmt). Für p-Elektronen ist es im Allgemeinen anders, diese führen zu einer paramagnetischen Verschiebung oder „down-field shift“ (paramagnetisch bedeutet nicht, dass das Molekül paramagnetisch ist, wir betrachten nur diamagnetische Moleküle; die Bezeichnung ist nicht glücklich). Die netto Verschiebung, diamagnetisch + paramagnetisch, bestimmt die chemische Verschiebung δ .

Proton chemische Verschiebungen

Weil das Proton ^1H der einzige Kern mit nur s-Elektronen ist, gibt es nur diamagnetische Beiträge an der Verschiebung und ist der Bereich von δ relativ niedrig (0 – 10 ppm). Die Änderung der ^1H chemische Verschiebung ist dadurch auch etwas leichter qualitativ vorherzusagen. Z.B. in substituierten Methan CH_3X nimmt δ fast proportional mit der Elektronegativität von X zu, weil die Elektronendichte im Wasserstoffatom mit steigender X Elektronegativität abnimmt. Die Tabelle II zeigt ^1H chemische Verschiebungen für einige funktionelle Gruppen.

Ein wichtiger Beitrag an Proton chemischen Verschiebungen in aromatischen Molekülen wird von Ringströmen verursacht. Wenn z.B. ein Benzol Molekül senkrecht zu B_0 orientiert ist, können sich die π -Elektronen mehr oder wenig frei um B_0 bewegen. Das Anlegen von B_0 verursacht deshalb Ringströme im ganzen Molekül und ein starkes induziertes magnetisches

Dipolmoment μ , entgegengerichtet zu B_0 innerhalb des Ringes und parallel zu B_0 außerhalb des Ringes (Abb. IV.1). In der Praxis ist das Molekül nicht immer senkrecht zu B_0 ausgerichtet, aber der Effekt bleibt. Spektakulär ist dieser Effekt z.B. in Annulenen.

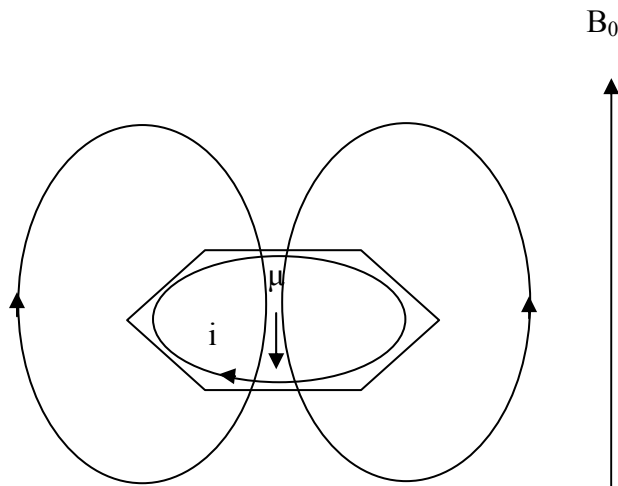


Abb. IV. 1 Ringstromeffekt in aromatischen Molekülen

¹³C chemische Verschiebungen

Der normale Bereich von ¹³C chemischen Verschiebungen ist 0-200 ppm, viel größer als bei ¹H. Die Tabelle III zeigt δ für einige Gruppen.

C. Wechselwirkungen mit anderen Spins

Kernspins sind kleine Magnete (besser: magnetische Dipolmomente) und erzeugen selbst kleine Magnetfelder. Das lokale Magnetfeld am Ort des Spins A wird deshalb beeinflusst von der Anwesenheit eines benachbarten Spins B. Es gibt zwei mögliche Kopplungsmechanismen: (1) dipolare Kopplung und (2) J- oder skalare Kopplung.

(1) Die dipolare Kopplung ist die direkte Wechselwirkung zwischen zwei magnetischen Dipolmomenten A und B. Sie ist abhängig vom Abstand r_{AB} , die Stärke der Dipole (über γ_A und γ_B) und die relative Orientierung mit Bezug auf das Magnetfeld B_0 . Das extra Magnetfeld, das am Ort vom Spin A durch die dipolare Wechselwirkung mit Spin B entsteht, ist abhängig von der Orientierung (α oder β) vom Spin B. Die NMR-Linie von A spaltet sich deshalb auf in zwei Linien mit der Aufspaltung $\omega_D/2\pi$ und genauso für die Linie vom Spin B.

$$\omega_D = \frac{\gamma_A \gamma_B \hbar^2 (1 - 3 \cos^2 \theta)}{r_{AB}^3} \quad (\text{IV.2})$$

wobei θ der Winkel zwischen dem Magnetfeld B_0 und der Verbindungslinie zwischen den beiden Spins ist.

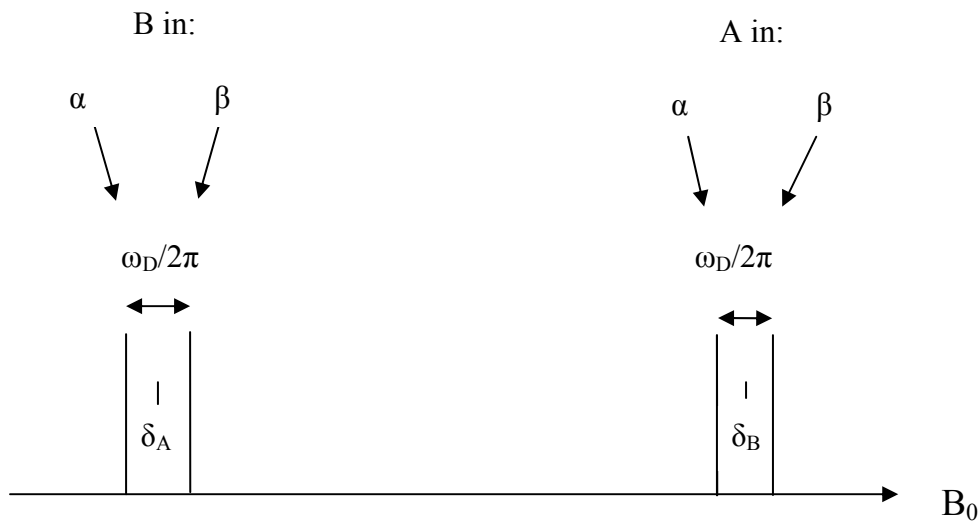


Abb. IV.2 Die Aufspaltung der Resonanzlinien von A und B Spins ($I=1/2$) durch Kopplung. Im Falle der dipolaren Kopplung ist die Aufspaltung ω_D (wird in Hz ausgedrückt), im Falle von einer J-Kopplung ist die Aufspaltung J Hz.

Die Richtungsabhängigkeit der dipolaren Wechselwirkung hat zur Folge, dass die dipolare Wechselwirkung in Lösungen fast immer durch die Rotationsbewegungen der Moleküle völlig ausgemittelt wird, da $\langle 1 - 3 \cos^2 \theta \rangle = 0$ ($\langle \rangle$ bedeutet Mittelwert).

Für das NMR-Spektrum von Flüssigkeiten hat die dipolare Wechselwirkung im Allgemeinen keine Bedeutung, sie spielt aber eine sehr wichtige Rolle für die Spin-Gitter-Relaxation und sie führt zu starke Linienverbreiterung in NMR-Spektren von Festkörpern.

(2) Die J-Kopplung kann nur zwischen zwei Kernen auftreten, falls die entsprechenden Atome kovalent gebunden sind. Intermolekulare J-Kopplungen gibt es nicht. Die J-Kopplung wird durch Elektronen übertragen, im Gegensatz zu der dipolaren Kopplung, die über den Raum geht.

Man kann die J-Kopplung mit dem folgenden Modell plausibel machen. Wir betrachten ein Spinpaar $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ in einer kovalent gebundenen C-H Gruppe (Abb. IV.3).

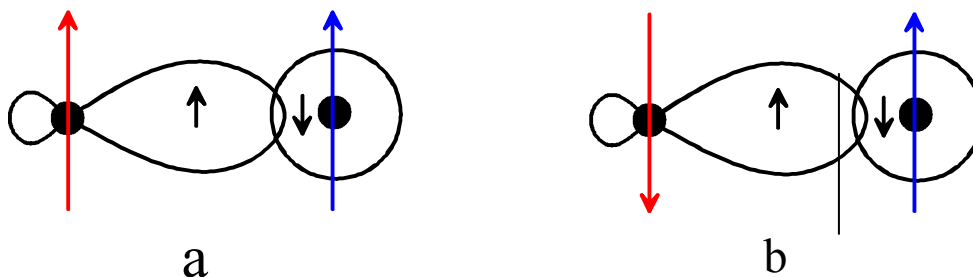


Abb. IV.3 Zwei Kernspins und zwei Elektronenspins in einer kovalent gebundenen C-H Gruppe in einem Magnetfeld (rote Kernspin = ^{13}C , blaue Kernspin = ^1H)

Die Energie von zwei nahe liegenden Spins ist am niedrigsten, wenn die Spins anti-parallel sind. Für die Situation in der Abb. IV.3 weiß man, dass die beiden Elektronenspins (schwarze Pfeile) in der kovalenten Bindung anti-parallel ausgerichtet sind. Wenn man dann die Orientierung der Kernspins (blaue und rote Pfeile) relativ zu den Nachbarlektronenspins betrachtet, stellt man sofort fest, dass die Situation (b) einer etwas niedrigeren Energie entspricht als die Situation (a).

Das bedeutet, dass der Zustand, bei dem die beiden Kernspins eine anti-parallele Ausrichtung haben ($\alpha\beta$ oder $\beta\alpha$), eine etwas niedrigere Energie hat als der Zustand mit paralleler Ausrichtung ($\alpha\alpha$ oder $\beta\beta$). Das führt zu den Energieniveaus in der Abb. IV.4 und ein Spektrum wie in Abb. IV.2. Die J-Kopplung ist für leichte Kerne wie ^1H , ^{13}C sehr klein, nur zirka 100 Hz oder kleiner und deshalb nur in Lösungen zu detektieren.

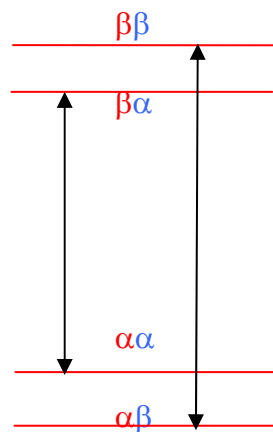


Abb. IV.4 Die Lage der ^{13}C -Kernspin Energieniveaus (rot) hängen von der Orientierung des gekoppelten Nachbarkernspins ^1H (blau) ab.

V. Die Analyse von NMR Spektren

Die heutzutage verwendete NMR-Meßmethode wurde im letzten Kapitel besprochen. In diesem Kapitel nehmen wir an, dass wir das NMR Spektrum einer Substanz in einer Lösung bestimmt haben und wir untersuchen die Informationsinhalte eines Spektrums. Ein NMR-Spektrum kann viele Resonanzlinien zeigen, erstens weil chemisch unterschiedliche Kerne unterschiedliche chemische Verschiebungen haben können und zweitens sind diese Linien möglicherweise durch J-Kopplungen zwischen Spins gespalten.

Im Prinzip enthält das NMR-Spektrum die folgende Information:

- (1) chemische Verschiebungen in ppm
- (2) J-Kopplungskonstanten in Hz
- (3) Kopplungsmuster, z.B. AX, AX₂, AX₃, A₂X₃, AB, AB₂, AMX,.....
- (4) Relative Intensitäten, über den Linienintegralen zu bestimmen
- (5) Relaxationszeiten T₁
- (6) Linienbreite (Relaxationszeit T₂)

In den nachstehenden Beispielen betrachten wir nur einfache organische Moleküle. Aber die meisten Regel sind auch für die Spektren von anorganischen Molekülen anwendbar.

1. Referenz und Lösemittel.

Als Referenzsubstanz für ¹H und ¹³C (und ²⁹Si) wird TMS verwendet und alle chemischen Verschiebungswerte δ auf den Wert von TMS bezogen ($\delta_{\text{TMS}}=0$). TMS befindet sich im Allgemeinen in der Lösung, als Lösemittel wird meistens CDCl₃ verwendet. In einem ¹³C Spektrum taucht CDCl₃ als ein Triplet (drei nahe liegende Linien mit gleicher Intensität) bei ca. 77 ppm auf. In der Lösung findet man nur Effekte der J-Kopplung, die dipolare Kopplung kann vernachlässigt werden.

2. Labile Protonen.

OH-, NH- und NH₂- Protonen haben als Besonderheit, dass sie mit Wasserprotonen austauschen können, das heißt, dass im ¹H-Spektrum einer Substanz im Lösemittel D₂O Linien von HOD und H₂O gefunden werden, weil die Substanzprotonen mit Wasserdeuterium austauschen können. Dieser Austausch kann bei der Analyse der Spektren ausgenutzt werden.

3. Integrale.

Obwohl NMR ein quantitatives Experiment sein könnte, das NMR Signal sollte proportional zu der Zahl der involvierten Spins sein, kann es in der Praxis starke Abweichungen geben (hauptsächlich weil das Experiment aus Zeitgründe nicht ganz richtig ausgeführt wurde). Die Intensität der Linien wird integriert, d.h. der Rechner, der auch die Fourier Transformation macht, berechnet das Integral der Kurve, wobei man auf der Basislinie links von der Kurve anfängt bis rechts der Kurve. Die Integralwerte sollen mit einer bestimmten Vorsichtbarkeit interpretiert werden.

4. J-Kopplung

J-Kopplungen sind immer intramolekular und der Effekt nimmt ab mit zunehmender Zahl von Bindungen zwischen den Spins. Im Allgemeinen sind Kopplungen über mehr als drei Bindungen nicht beobachtbar. Die Zahl der involvierten Bindungen wird mit einem Index angegeben, z. B. ${}^3J_{HH}$ bedeutet die Kopplung über drei Bindungen.

5. Einordnung der Spins in Gruppen.

Die Spins in einem Molekül können in Gruppen eingeordnet werden. Nicht-äquivalente Kerne werden mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet: A, B, usw. Hier ist der Begriff Äquivalenz wichtig, zwei Kernen sind äquivalent, wenn sie nicht nur die gleiche chemische Verschiebung haben, sondern auch gleiche J-Kopplung zu allen anderen Spins. Diese Spins heißen dann chemisch und magnetisch äquivalent und werden mit einem Buchstaben und Index gekennzeichnet, z. B. die Protonen in einer CH_2 -Gruppe sind magnetisch äquivalent und können dann A_2 -Gruppe genannt werden. Die CH_3 -Protonen sind eine A_3 -Gruppe.

Für zwei nicht-äquivalente Spins ist das Verhältnis $\Delta\delta$ (in Hz ausgedrückt) und J sehr wichtig. Wir betrachten zwei Spins mit chemischen Verschiebungen δ_1 und δ_2 (in ppm) und die Spektrometerfrequenz ist $\nu_0=500$ MHz. Dann

$$|\delta_1 - \delta_2| = 10^{-6} \times 500 \times 10^6 (\delta_1 - \delta_2) \text{ Hz.}$$

Wenn:

$|\delta_1 - \delta_2| \gg J$ sind die beiden Spins schwach gekoppelt, dann nennt man sie A und X (allgemein: zwei Buchstaben weit entfernt im Alphabet) ;

$|\delta_1 - \delta_2| \approx J$ sind die beiden Spins stark gekoppelt, dann nennt man sie A und B;

$|\delta_1 - \delta_2| = 0$ sind die beiden Spins wahrscheinlich äquivalent, dann nennt man sie A_2

Der Unterschied zwischen AB und A_2 werden wir später noch genauer betrachten, jetzt ist es wichtig zu sehen, dass der Unterschied AB und AX abhängig von der verwendeten Spektrometerfrequenz ist, je höher die Frequenz, desto eher bilden zwei gekoppelte Spins ein AX-Paar. Wir werden sehen, dass die Spektren von schwach gekoppelten Spins viel einfacher zu analysieren sind als Spektren von stark gekoppelten Spins. Deshalb ist es immer günstig ein Spektrometer mit einem hohen Magnetfeld zu verwenden.

Chemisch äquivalente Spins mit unterschiedlicher δ werden mit einem ' angedeutet.

6. Keine J-Aufspaltungen zwischen magnetisch äquivalenten Spins

Man kann beweisen (ist noch nicht so einfach), dass die J-Kopplung zwischen magnetisch äquivalenten Spins nicht zu Aufspaltungen im Spektrum führt. Im Protonenspektrum einer CH_3 -Gruppe (A_3) wird nur eine Linie gefunden.

7. Die Multiplizität der Linien.

Eine Gruppe AX_n (die X-Spins haben Spinquantenzahl I) spaltet die Linie einer Nachbarspin auf in $2nI+1$ Linien (Abb. V. 1)

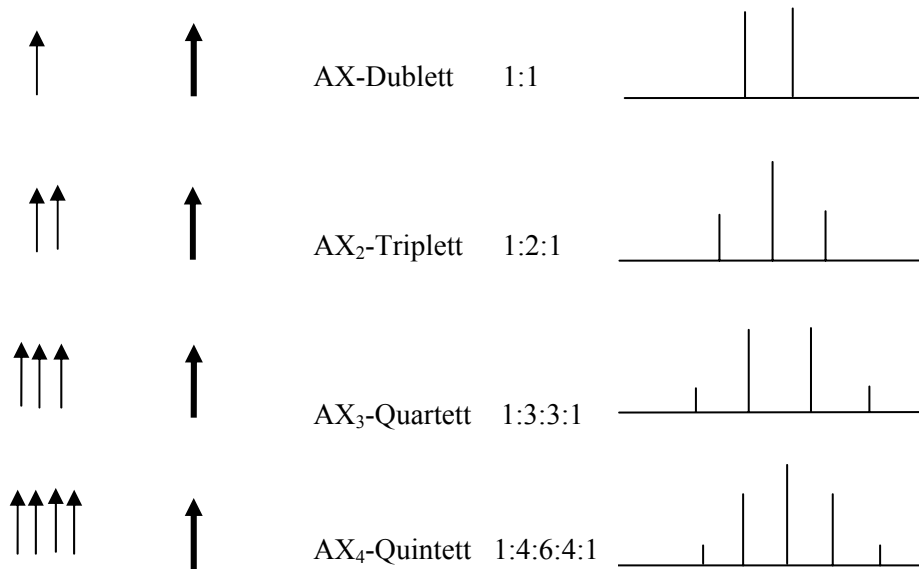


Abb. V.1 Wenn ein Spin A an n äquivalenten Nachbarspins X mit Kernspinquantenzahl $I=1/2$ gekoppelt ist, entsteht ein Multiplett mit $2n+1$ Komponenten. Die Intensitäten folgen vom Pascal'schen Dreieck:

				1					
			1		1				
		1		2		1			
	1		3		3		1		
1		4		6		4		1	

Wenn eine Gruppe magnetisch äquivalente Spins an mehreren unterschiedlichen Gruppen gekoppelt ist, bekommt man einen Multiplet von Multiplets, Abb. V. 2.

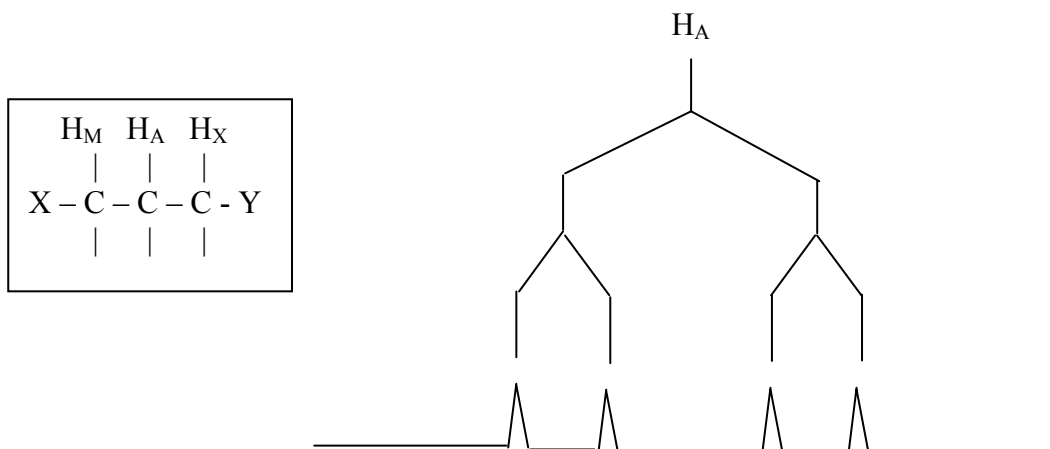


Abb. V. 2 Ein AMX-Spektrum von Protonen (Dublett von Dubletts)

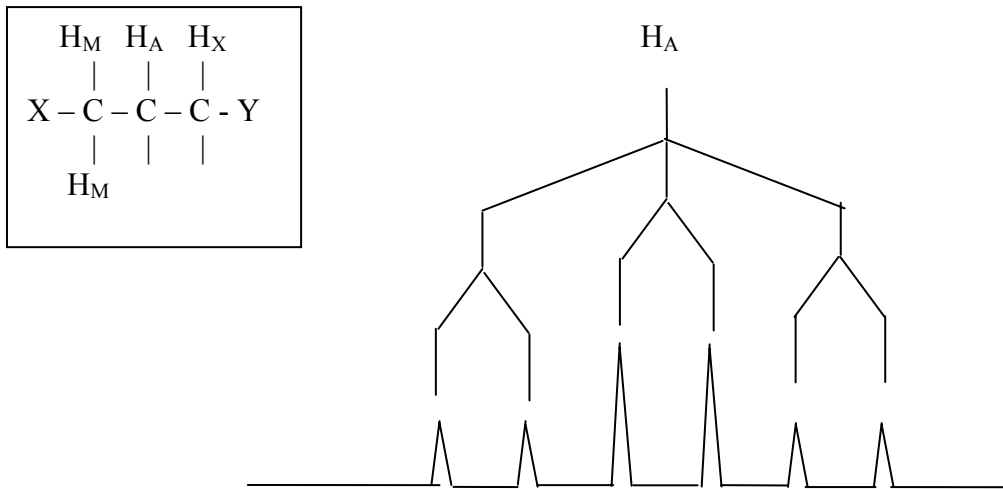


Abb. V. 3 Ein AM_2X -Spektrum (Triplet von Doublets)

8. Schwache und starke Kopplung.

Die Spektren in den Abbildungen V.1 – V.3 sind schwach gekoppelt und deshalb relativ einfach zu zuweisen. Komplizierter wird es im Falle von stark gekoppelten Spektren, in manchen Fällen können solche Spektren nur durch Computersimulation analysiert werden. Eine andere Möglichkeit ist natürlich, ein Spektrometer mit höheren Frequenz zu suchen.

Als Beispiel betrachten wir zwei Kernspins A und B mit chemischen Verschiebungen δ_A und δ_B und Kopplungskonstante J . Abhängig vom Verhältnis $J/|\delta_A - \delta_B|$ kann man jetzt drei Situationen unterscheiden:

- (i) $J/|\delta_A - \delta_B| \ll 1$, das Spektrum ist ein AX-Spektrum, Abb. V.4
- (ii) $J/|\delta_A - \delta_B| \approx 1$, AB-Spektrum, Abb. V.5
- (iii) $J/|\delta_A - \delta_B| \gg 1$, Abb. V.5; im Grenzfall, wenn $J/|\delta_A - \delta_B|$ unendlich groß wird, zeigt das A_2 -Spektrum nur eine Linie.



Abb. V. 4 AX-Spektrum

Abb. V. 5 AB-Spektrum

Im Anhang werden die IR-, UV-, Masse-, ^{13}C - und ^1H -Spektren (schwach gekoppelt) von einigen kleinen aber unbekannt organischen Molekülen gezeigt und man kann versuchen die Identität der Moleküle zu bestimmen. Auch gibt es im Internet Übungsmaterial (<http://chemistry2.csudh.edu/newstuff/startnmexplorer.html>).

VI. Doppelresonanz

Bisher haben wir nur einen Type von Kernen angeregt. Bei Doppelresonanzexperimenten werden zwei verschiedene Kerne bestrahlt, z. B. ^{13}C und ^1H . Es gibt einige wichtige Doppelresonanzexperimente.

A. Entkopplung

Wir betrachten ein ^{13}C - ^1H Spinpaar mit ihrem AX-Spektrum (Abb. V.4). Wie die Abb. III.3 zeigt, entstehen die beiden ^{13}C -Linien, weil das Proton sich in α oder β befinden kann. Wenn man die Protonspins mit einer resonanten Radiofrequenzwelle bestrahlen würde, dreht die Protonmagnetisierung um B_1 und befindet sich abwechselnd parallel zu B_0 (Proton in α) und antiparallel zu B_0 (Proton in β), der Protonnachbarspin wechselt zwischen α und β . Das lokale Magnetfeld am Ort des ^{13}C -Kernes wechselt auch zwischen zwei Werten und wenn der Wechsel schnell genug ist, fühlen alle ^{13}C -Kerne ein gemitteltes lokales Magnetfeld gleich null. Statt zwei ^{13}C -Linien haben wir dann nur eine Linie mit der doppelten Intensität. Die doppelte Intensität bringt einen Zeitgewinn von einem Faktor 4 (\sqrt{N} , Kap. IV.G). Für die Entkopplung wird ein langer Puls auf ^1H gebraucht, Abb. VI.1.

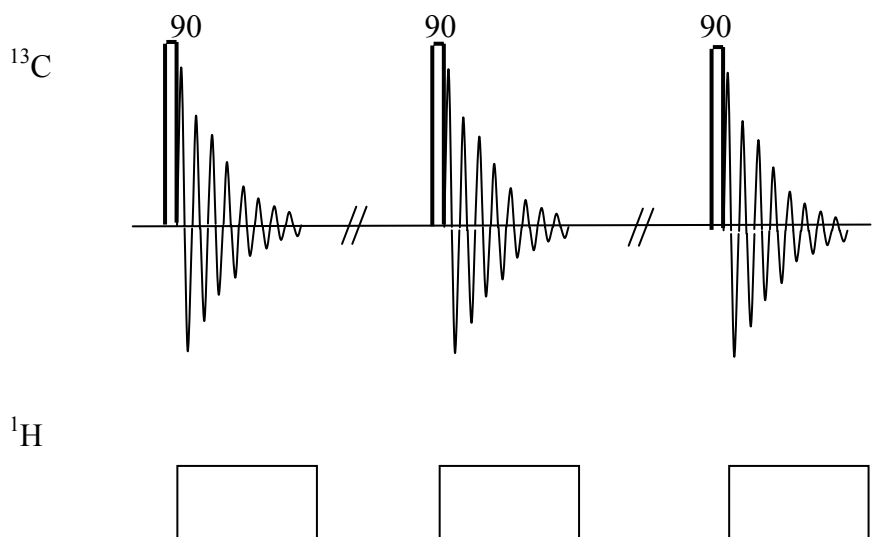


Abb. VI. 1 Proton-Entkopplung

B. Das DEPT Spektrum.

Eine Beschreibung des DEPT Experimentes führt zu weit für diese Vorlesung, aber das Ergebnis dieses Doppelresonanzexperimentes ist interessant für die Analyse eines ^{13}C -Spektrums. Das ^{13}C DEPT Spektrum zeigt nur Linien von CH_n Gruppen mit n nicht gleich 0,

dabei kann das Spektrum so dargestellt werden, dass CH_n -Gruppen mit n gerade (CH_2) einen negativen Peak verursachen und mit n ungerade (CH und CH_3) positive Peaks. Diese Methode ist sehr hilfreich für die Analyse von ^{13}C Spektren (Siehe Anhang).

C. Der Kern-Overhauser Effekt

Wir betrachten ein Spinsystem mit N Kernspins A und N Kernspins X , beide mit $I=1/2$, z.B. N ^1H - ^{13}C -Paaren. Die zwei Spins A und X haben zusammen vier mögliche Energiezustände:

$$\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha \text{ und } \beta\beta$$

wobei der erste Label den A -Zustand beschreibt und der zweite den X -Zustand.

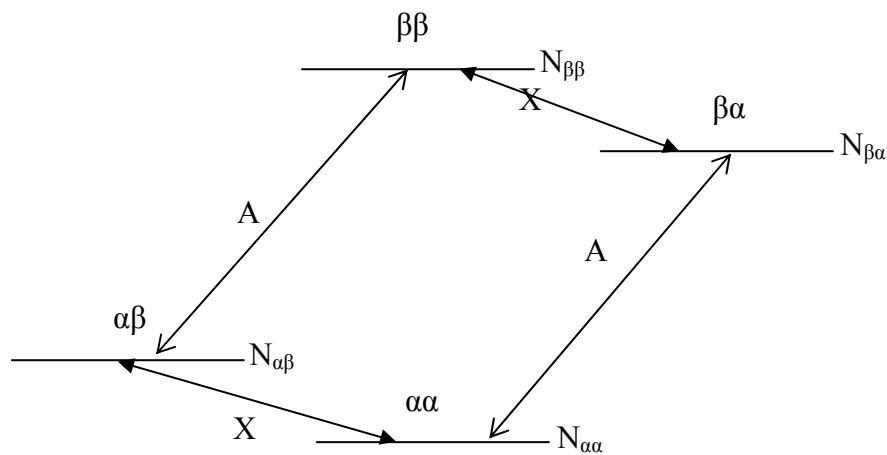


Abb. VI. 2 Die vier Zustände von N Spin-Paaren, es gibt zwei Sorten von NMR-Übergängen: A und X

Wir berechnen wie die Spins über den Zuständen verteilt sind und betrachten zuerst den Gleichgewichtszustand. Im Gleichgewicht gilt das Boltzmann'sche Gesetz und:

$$\frac{N_{\alpha\beta}}{N_{\alpha\alpha}} = \exp\left[-\frac{(E_{\alpha\beta} - E_{\alpha\alpha})}{kT}\right] = \exp\left[-\frac{\gamma_X \hbar B_0}{kT}\right] = \exp[-\delta] \approx 1 - \delta$$

$$\frac{N_{\beta\alpha}}{N_{\alpha\alpha}} = \exp\left[-\frac{(E_{\beta\alpha} - E_{\alpha\alpha})}{kT}\right] = \exp\left[-\frac{\gamma_A \hbar B_0}{kT}\right] = \exp[-\Delta] \approx 1 - \Delta$$

$$\frac{N_{\beta\beta}}{N_{\alpha\alpha}} = \exp\left[-\frac{(E_{\beta\beta} - E_{\alpha\alpha})}{kT}\right] = \exp\left[-\frac{(\gamma_X + \gamma_A) \hbar B_0}{kT}\right] = \exp[-(\delta + \Delta)] \approx 1 - \Delta - \delta \quad (\text{VI. 1})$$

Mit der Gl. (VI.2) können wir die Besetzungen im Gleichgewicht bestimmen:

$$N_{\alpha\alpha} + N_{\beta\alpha} + N_{\alpha\beta} + N_{\beta\beta} = N \quad (\text{VI. 2})$$

$$\begin{aligned}
N_{\alpha\alpha} &= \frac{1}{4} N \left(1 + \frac{1}{2} \delta + \frac{1}{2} \Delta \right) \\
N_{\alpha\beta} &= \frac{1}{4} N \left(1 - \frac{1}{2} \delta + \frac{1}{2} \Delta \right) \\
N_{\beta\alpha} &= \frac{1}{4} N \left(1 + \frac{1}{2} \delta - \frac{1}{2} \Delta \right) \\
N_{\beta\beta} &= \frac{1}{4} N \left(1 - \frac{1}{2} \delta - \frac{1}{2} \Delta \right)
\end{aligned}
\tag{VI.3}$$

Die Intensitäten der NMR-Linien sind proportional zu den entsprechenden Besetzungsdifferenzen:

$$\text{A-Linien} \propto \frac{1}{4} N \Delta \quad \text{und die X-Linien} \propto \frac{1}{4} N \delta$$

Wie wir in Kapitel II gesehen haben, spielt die Spin-Gitter Relaxation eine wichtige Rolle, auch hier. Wenn das Molekül in der Lösung rotiert (eine fluktuierende Rotation) fluktuiert auch die dipolare Wechselwirkung zwischen den beiden Spins A und X, wenn diese zu mindestens nicht weit von einander entfernt sind:

$$\text{Dipolare Wechselwirkung} \propto \frac{1}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \tag{III.1}$$

Im Falle von zwei gekoppelten Spins A und X entsteht am Ort der beiden Kerne ein fluktuierendes Magnetfeld. Wenn die Fluktuationsfrequenz die Larmorfrequenzen angleicht, verursacht das lokale Magnetfeld Spin-Gitter-Relaxationsübergänge. Es gibt für ein Spin-Paar 6 mögliche Spin-Gitter-Relaxationsübergänge, Abb. VI. 3:

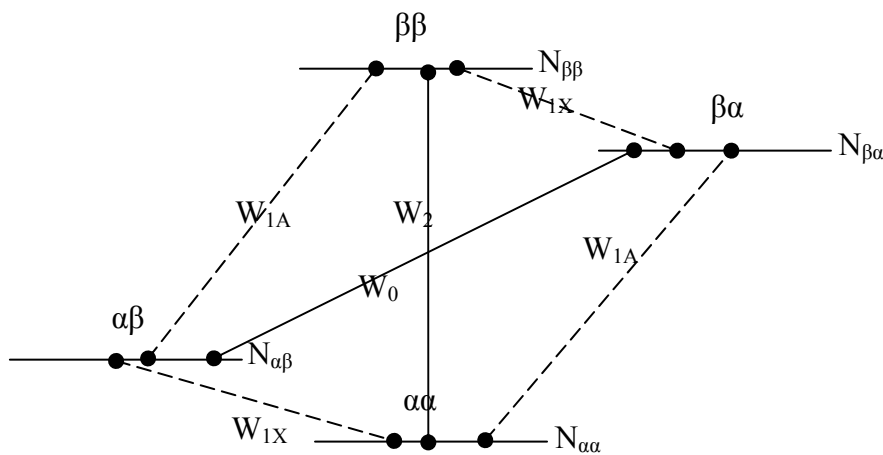


Abb. VI. 3 Die Spin-Gitter-Relaxations-Übergänge im Spin-Paar System; für das Overhauser-Effekt sind die W_0 ($\Delta m=0$) und W_2 ($\Delta m=2$) Übergänge am wichtigsten.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind von den Fluktuationsfrequenzen des lokalen Feldes abhängig und wir betrachten die Situation, dass $W_2 \gg W_1, W_0$.

Im Overhauser-Experiment werden die A-Übergänge mit einem resonanten RF-Feld eingestrahlt. Wenn das RF-Feld stark genug ist im Vergleich zu W_{1A} , werden die Besetzungen $N_{\alpha\alpha}$ und $N_{\beta\alpha}$ gleich gemacht (Kap. II) und auch $N_{\alpha\beta}$ und $N_{\beta\beta}$. Man sagt, die Übergänge werden gesättigt. Dann verteilen die Spins sich neu über die Zustände. Mit den Gleichungen:

$$N_{\alpha\alpha} = N_{\beta\alpha}$$

$$N_{\alpha\beta} = N_{\beta\beta}$$

$$\frac{N_{\beta\beta}}{N_{\alpha\alpha}} = 1 - \delta - \Delta$$

$$N_{\alpha\alpha} + N_{\alpha\beta} + N_{\beta\alpha} + N_{\beta\beta} = N$$

finden wir die neuen Besetzungen:

$$N_{\alpha\alpha} = \frac{1}{4} N \left(1 + \frac{1}{2} \delta + \frac{1}{2} \Delta \right)$$

$$N_{\alpha\beta} = \frac{1}{4} N \left(1 - \frac{1}{2} \delta - \frac{1}{2} \Delta \right)$$

$$N_{\beta\alpha} = \frac{1}{4} N \left(1 + \frac{1}{2} \delta + \frac{1}{2} \Delta \right)$$

$$N_{\beta\beta} = \frac{1}{4} N \left(1 - \frac{1}{2} \delta - \frac{1}{2} \Delta \right)$$

Wenn wir jetzt die Intensitäten der X-Linien betrachten (die A-Linien existieren nicht mehr im Spektrum, weil die Besetzungsdifferenz 0 ist):

$$\text{X-Linien} \propto \frac{1}{4} N (\delta + \Delta)$$

Für ein ^{13}C - ^1H -Paar ($\Delta \approx 4\delta$) würde es bedeuten, dass durch die Einstrahlung auf den A-Spins (^1H) die Intensität der X-Spins (^{13}C) 5-mal zugenommen hat. Die Berechnung ist aber nicht richtig, weil wir W_0 vernachlässigt haben. Die Verstärkung ist maximal 3-fach.

Wie wichtig es auch ist, dass man durch Einstrahlung der Protonspins die Intensität der ^{13}C -Linien vergrößern kann (N.B.: ein Faktor 3 in der Signalintensität ist ein Zeitgewinn von einem Faktor 9!), noch wichtiger ist, dass man feststellen kann, ob zwei Kerne A und X (auch zwei Protonen!) so nah sind, dass W_0 und W_2 existieren. Die Grenze liegt bei ungefähr 0,5 nm. Nur Kerne, die sich näher als 0,5 nm befinden, zeigen ein Kern-Overhauser-Effekt (NOE).

Dieser Effekt kann für die Bestimmung der drei-dimensionalen Struktur von Molekülen in Lösung verwendet werden (siehe auch Kap. VII).

VII. Zwei-dimensionale NMR-Spektroskopie

A. Allgemein

Ein 1-dimensionales NMR Experiment kann man schematisch darstellen wie in der Abb. VII.1:

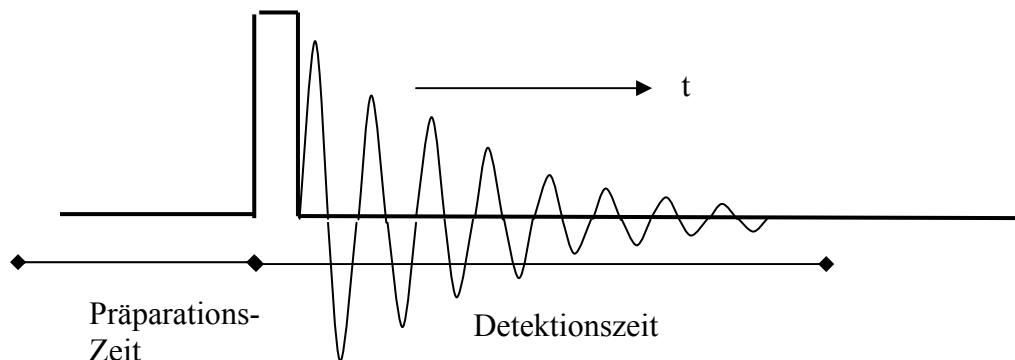


Abb. VII.1 Ein 1-dimensionales NMR Experiment

Der FID kann als $f(t) = M_0 \text{Exp} \left[-i\omega_0 t - \frac{t}{T_2} \right]$ geschrieben werden, wobei t die laufende Zeit der Detektionsperiode ist. In dieser Periode wird der FID Punkt für Punkt digitalisiert und im Rechner gespeichert.

Ein allgemeines 2-dimensionales NMR Experiment kann wie folgt schematisch dargestellt werden:

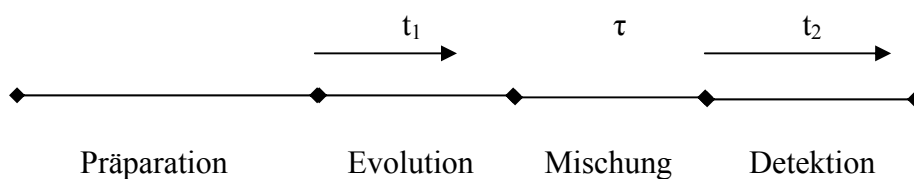


Abb. VII.2 Schematische Darstellung eines 2-dimensionalen NMR Experiments

Hier gibt es drei Perioden, in denen die Zeit wichtig für den FID ist: die Evolutionsperiode mit der laufenden Zeit t_1 , die Mischungsperiode mit der Zeit τ (wird als konstant angenommen) und die Detektionsperiode mit der laufenden Zeit t_2 .

Im 2-dimensionalen Experiment wie auch im 1-dimensionalen Experiment, wird der FID in der Detektionsperiode gemessen und digitalisiert. Der FID ist von drei Zeitparameter t_1 , t_2 und τ abhängig, aber wird als eine Funktion von nur t_1 und t_2 geschrieben, weil τ während das Experiment konstant gehalten wird:

$$\text{FID} \propto f(t_1, t_2)$$

Die Abhängigkeit der FID von t_1 wird indirekt gemessen in einer Reihenfolge von n Experimenten mit $t_1 = 0, \Delta t, 2\Delta t, 3\Delta t, \dots$; Δt wird die „Dwell“-Zeit genannt. Der gemessene

FID für jedes der n Experimente wird getrennt gespeichert, man bekommt eine Reihe von FID's und nach Fourier Transformation eine Reihe von Spektren mit einer t_1 -abhängigen Phase und/oder Amplitude:

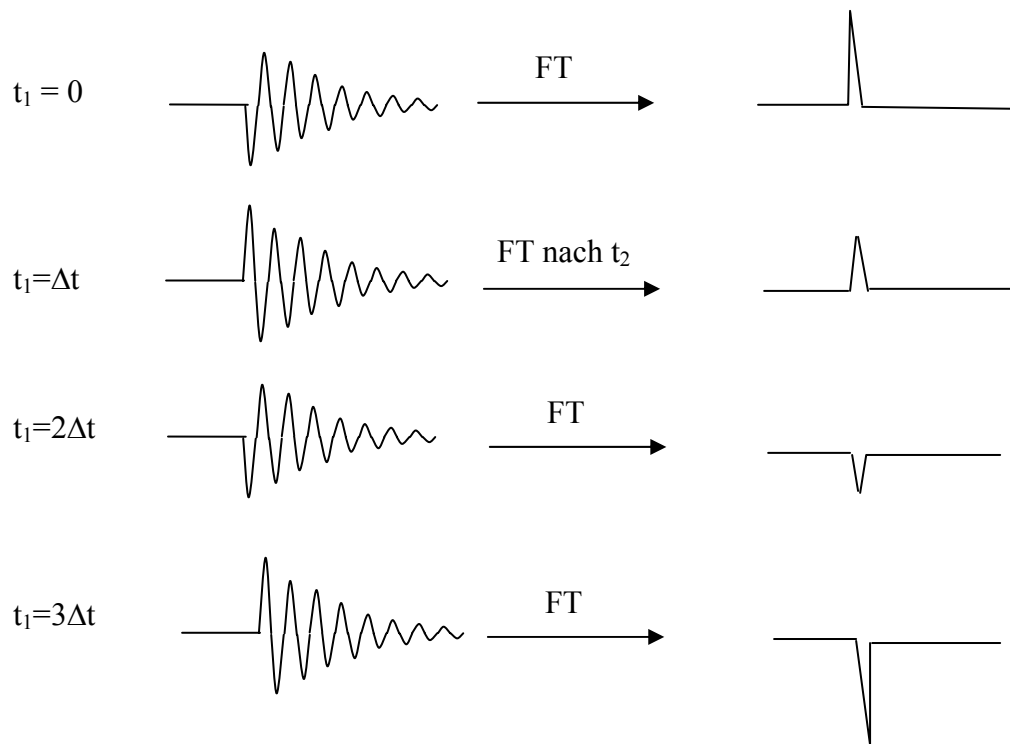


Abb. VII. 3. In einem 2-dimensionalen NMR-Experiment werden die FID's und Spektren von allen t_1 -Werten getrennt gespeichert.

Diese Spektren sind noch t_1 -abhängig: $F_2(t_1, \omega_2)$. Das 2-dimensionale Spektrum entsteht nach einer zweiten Fourier-Transformation nach t_1 : $F(\omega_1, \omega_2)$. Das Spektrum ist von zwei Frequenzen abhängig, ω_1 und ω_2 , und wird als ein Spektrum in drei Dimensionen dargestellt, die Intensität bildet dann die dritte Dimension.

Im Allgemeinen gibt es drei Typen zwei-dimensionale NMR Experimenten:

1. Trennungsexperimente, in denen spektrale Parameter getrennt werden, z. B. die chemische Verschiebung entlang ω_1 und die J-Kopplung entlang ω_2 .
2. Austausch-Experimente
3. Korrelationsexperimente.

B. 2D J-aufgelöste NMR

Wir betrachten als Beispiel das ^{13}C -Spektrum eines ^{13}C -H Fragment, Abb. VII.4. Die beiden ^{13}C -Linien haben die Frequenzen $\omega_0 - \frac{1}{2}J$ und $\omega_0 + \frac{1}{2}J$, wo diesmal ausnahmsweise J in Radialen/s ausgedrückt wird. Die beiden Frequenzen sind entstanden, weil der Protonenachbarspin sich in α oder β befindet. Die Pulsreihensequenz wird auch in der Abb. VII.4 gezeigt:

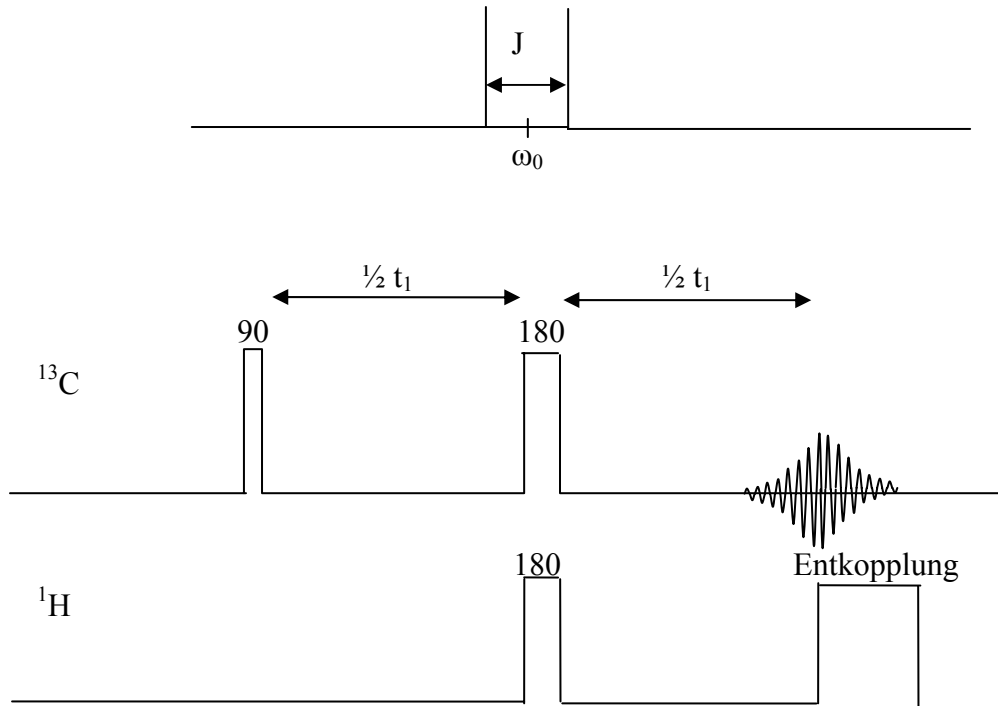


Abb. VII.4 Das 2D J-aufgelöste Experiment

Das 2D J-aufgelöste Experiment kann, im Gegensatz zu den Korrelationsexperimenten, einfach durchgerechnet werden. Nach dem ^{13}C 90° -Puls präzedieren die Spins in einem rotierenden Koordinatensystem, das rotiert mit der Anregungsfrequenz ω , mit den Frequenzen $\omega - \omega_0 - \frac{1}{2}J$ und $\omega - \omega_0 + \frac{1}{2}J$. Nach $\frac{1}{2} t_1$ sind die beiden Vektoren (1 und 2) in der xy-Ebene des rotierenden Koordinatensystems über den Winkel

$$\phi_1 = (\omega - \omega_0 - \frac{1}{2}J) \frac{t_1}{2}$$

$$\phi_2 = (\omega - \omega_0 + \frac{1}{2}J) \frac{t_1}{2}$$

gedreht. Der ^{13}C 180° -Puls nach $\frac{1}{2} t_1$ verursacht, dass die Vektoren über 180° drehen, aber in der xy-Ebene bleiben. Wenn wir annehmen, dass die Phase der Puls sich über 90° geändert hat, werden die neuen Winkel:

$$\phi_1 = -(\omega - \omega_0 - \frac{1}{2}J) \frac{t_1}{2}$$

$$\phi_2 = -(\omega - \omega_0 + \frac{1}{2}J) \frac{t_1}{2}$$

Der ^1H 180° -Puls verursacht, dass die ^1H -Nachbarspins ihren Spinzustand wechseln, von α nach β und umgekehrt. Das bedeutet, dass die ^{13}C -Spins ihre Präzessionsfrequenzen austauschen. Nach der Zeit t_1 haben die beiden Vektoren die Winkel

$$\begin{aligned}\phi_1 &= -(\omega - \omega_0 - \frac{1}{2}J)\frac{t_1}{2} + (\omega - \omega_0 + \frac{1}{2}J)\frac{t_1}{2} = \frac{1}{2}Jt_1 \\ \phi_2 &= -(\omega - \omega_0 + \frac{1}{2}J)t_1 + (\omega - \omega_0 - \frac{1}{2}J)\frac{t_1}{2} = -\frac{1}{2}Jt_1\end{aligned}\tag{VII.1}$$

Im Gegensatz zu dem Spin-Echo Experiment (Kap. IV. I) kommen die beiden Vektoren nicht nach t_1 zusammen. Dafür ist der ^1H 180° -Puls verantwortlich. Die Amplituden und Phasen des Spin-Echo-Signals $M_1 + M_2$ sind abhängig von t_1 geworden. Die beiden Vektoren haben Komponenten entlang x und y:

$$\begin{aligned}M_{1x}(t_1) &= \frac{1}{2}M_0 \sin\left(\frac{1}{2}Jt_1\right) & M_{2x}(t_1) &= \frac{1}{2}M_0 \sin\left(-\frac{1}{2}Jt_1\right) \\ M_{1y}(t_1) &= \frac{1}{2}M_0 \cos\left(\frac{1}{2}Jt_1\right) & M_{2y}(t_1) &= \frac{1}{2}M_0 \cos\left(-\frac{1}{2}Jt_1\right)\end{aligned}\quad \text{und}$$

Die beiden Vektoren können als eine komplexe Zahl dargestellt werden:

$$\begin{aligned}M_1(t_1, t_2) &= \{M_{1y}(t_1) + iM_{1x}(t_1)\}M_1(t_2) = \frac{1}{2}M_0 \exp\left[\frac{1}{2}iJt_1\right]\exp[i\omega_0 t_2] \\ M_2(t_1, t_2) &= \{M_{2y}(t_1) + iM_{2x}(t_1)\}M_2(t_2) = \frac{1}{2}M_0 \exp\left[-\frac{1}{2}iJt_1\right]\exp[i\omega_0 t_2]\end{aligned}$$

wo angenommen wurde, dass in der Zeit t_2 die Protonspins entkoppelt werden, sodass beide ^{13}C -Typen die gleiche Resonanzfrequenz ω_0 haben. Nach der zwei-dimensionalen Fourier Transformation haben wir zwei Peaks im zwei-dimensionalen Spektrum mit den Koordinaten entlang F_1 und F_2 :

$$\left(+\frac{1}{2}J, \omega_0\right) \text{ und } \left(-\frac{1}{2}J, \omega_0\right) \quad (\text{Abb. VII.5})$$

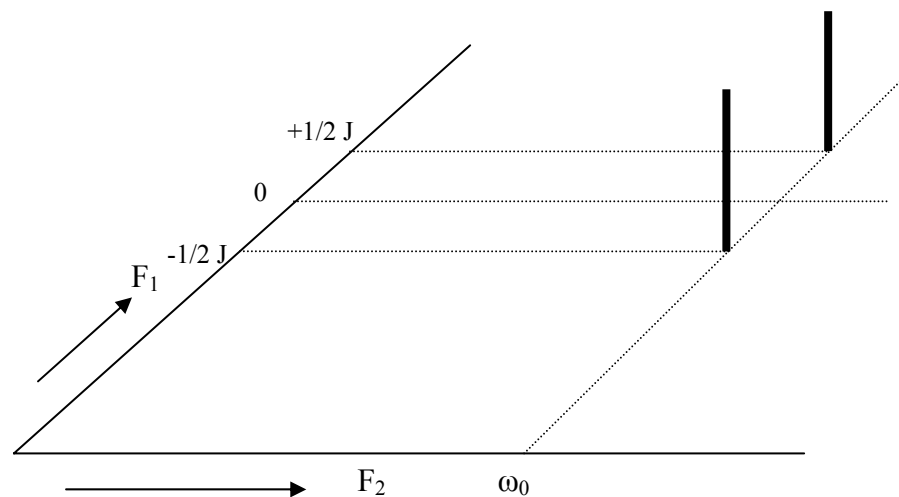


Abb. VII.5 Die chemische Verschiebung entlang F_2 und die J-Kopplung entlang F_1 sind getrennt.

C. Das Austausch-Experiment

Es gibt viele Prozess, in den die Resonanzfrequenz eines Spins zwischen mehreren Werten wechselt:

- 1) Intramolekulare Drehungen; z.B. in Dimethylformamide gibt es bei Raumtemperatur eine schnelle Drehung um die C-N Bindung herum, Abb. VII. 6:

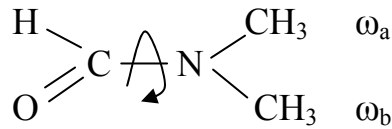


Abb. VII. 6 Interne Drehung in Dimethylformamide

Die Drehung verursacht, dass die Resonanzfrequenz (chemische Verschiebung) wechselt zwischen ω_a und ω_b .

- 2) Chemischer Austausch; z. B. ein Ion im Wasser besitzt eine Wasserhydrationshülle. Die Wassermoleküle wechseln bei Raumtemperatur sehr schnell zwischen $\delta=4,8$ ppm (Wasser) und z. B. (abhängig vom Ion) $\delta=3$ ppm (Hydrathülle).
- 3) Der NOE-Effekt; wenn zwei Spins sehr nah sind, verursacht die W_0 -Spin-Gitter-Relaxation im NOE-Effekt ein Spinaustausch $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\alpha$. Dieser Austausch hat den gleichen Effekt wie ein chemischer Austausch.

Wenn diese Austausch-Effekte mit der Rate $1/\tau$ sehr schnell ablaufen ($1/\tau \gg |\omega_a - \omega_b|$), findet man im Spektrum nur eine Linie bei der Frequenz $p_a\omega_a + p_b\omega_b$, hier sind p_a und p_b die Fraktionen der Zeit, in der die Spins die Frequenzen ω_a und ω_b haben.

Für langsame Austausch-Prozesse ist das 2-dimensionale Austausch-NMR-Experiment gut geeignet. Die Pulsreihe wird in der Abb. VII.7 gezeigt:

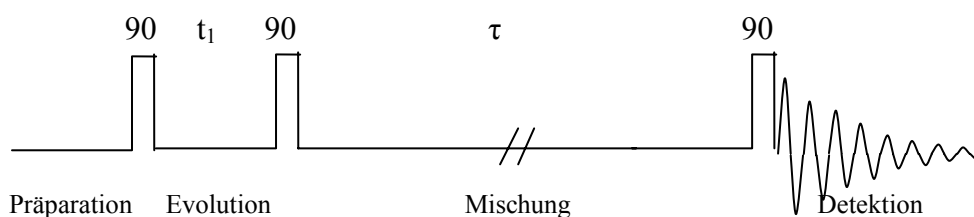


Abb. VII. 7 Das 2-dimensionale Austausch-Experiment

Wir nehmen an, dass der Austausch zwischen den zwei Frequenzen (chemische Verschiebungen) ω_a und ω_b so langsam ist, dass es nur während der Mischungszeit τ stattfindet ($\tau \gg t_1, t_2$). Es gibt dann die folgenden vier Möglichkeiten:

Frequenz während t_1

ω_a
 ω_a
 ω_b
 ω_b

Frequenz während t_2

ω_a
 ω_b
 ω_a
 ω_b

Mit diesen vier Möglichkeiten sieht der FID aus wie:

$$M(t_1, t_2) = M_{aa} \exp[i\omega_a t_1] \exp[i\omega_a t_2] + M_{bb} \exp[i\omega_b t_1] \exp[i\omega_b t_2] \\ + M_{ab} \exp[i\omega_a t_1] \exp[i\omega_b t_2] + M_{ba} \exp[i\omega_b t_1] \exp[i\omega_a t_2] \quad (\text{VII.2})$$

Die beiden ersten Termen in der Gl. (VII.2) repräsentieren die Prozesse, in denen kein Austausch oder zwei-, vier-, usw.-mal statt gefunden hat. Der dritte und vierte Term beschreibt den Austausch. Nach der zwei-dimensionalen Fourier Transformation bekommt man Peaks bei den Frequenzkombinationen: (ω_a, ω_a) , (ω_b, ω_b) , (ω_a, ω_b) , (ω_b, ω_a) (Abb. VII.8).

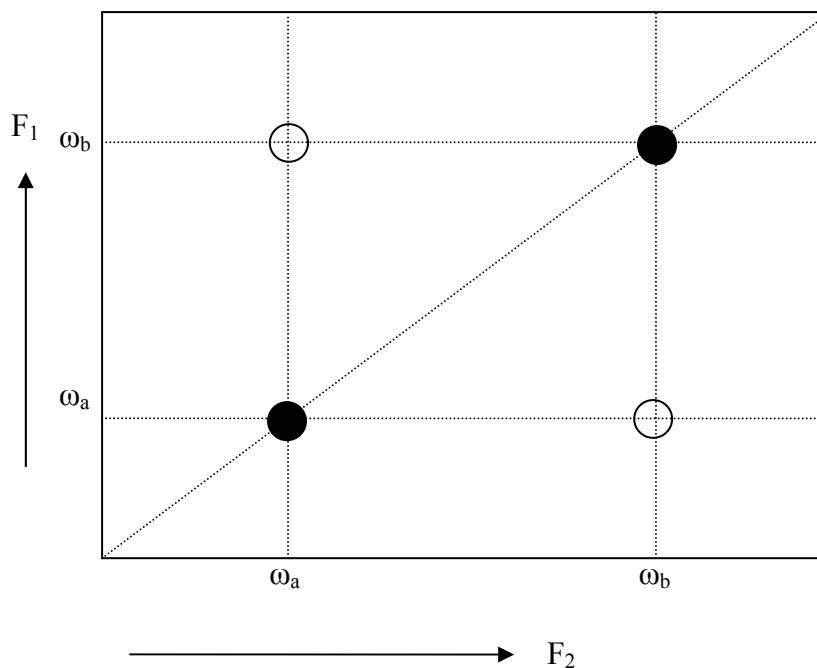


Abb. VII.8 Das Austausch-Spektrum schematisch angegeben; die Diagonalpeaks sind schwarz, die Nicht-Diagonalpeaks sind ohne Füllung. Die Darstellung des zwei-dimensionalen Spektrums nennt man einen Contourplot

Das wichtigste Austausch-Experiment ist ohne Zweifel das 2-dimensionale ^1H -NOE-Experiment oder NOESY. Dieses Experiment wird für die Bestimmung der räumlichen Struktur großer Biomoleküle (bis 20.000 Dalton Molmasse) in Lösung angewandt. Nicht-Diagonalpeaks verweisen auf Wasserstoffatomen näher als 0,5 nm. Im Gegensatz zu der folgenden Technik ist es nicht notwendig, dass die beiden Kerne kovalent gebunden sind. Für Moleküle mit einer Molmasse höher als ca. 20.000, werden die Linien zu breit und das (^1H -) Spektrum zu voll mit Linien und dann ist das 2-dimensionale NOESY Experiment nicht mehr gut anwendbar.

Eine Möglichkeit in solch einer Situation ist das molekulare System selektiv mit z.B. ^{15}N anzureichern. Durch Kombination eines ^{15}N - ^1H COSY Experiment (Abs. D) und eines ^1H -NOESY Experiment bekommt man ein NOESY Spektrum von den Wasserstoffkernen, die kovalent an ^{15}N gebunden sind. Das ist dann ein 3-dimensionales Experiment. Diese Methoden werden heutzutage häufig in der Proteinforschung eingesetzt.

D. COSY (Correlated Spectroscopy)

Das COSY-Experiment ist wichtig für die Strukturaufklärung von relativ kleinen Molekülen in Lösung. Es gibt heteronukleare und homonukleare COSY Experimente. Mit dem heteronuklearen ^{13}C - ^1H Experiment findet man das ^{13}C -Spektrum entlang z. B. F_1 und das ^1H -Spektrum entlang F_2 (Abb. VII.9). Treten im 2-dimensionalen Spektrum Peaks auf zwischen eine ^{13}C -Linie und eine ^1H -Linie, weiß man, dass die zwei Kerne kovalent gebunden sind. Im homonuklearen COSY Experiment deutet ein Peak auf kovalent gebundene Wasserstoffatome hin.

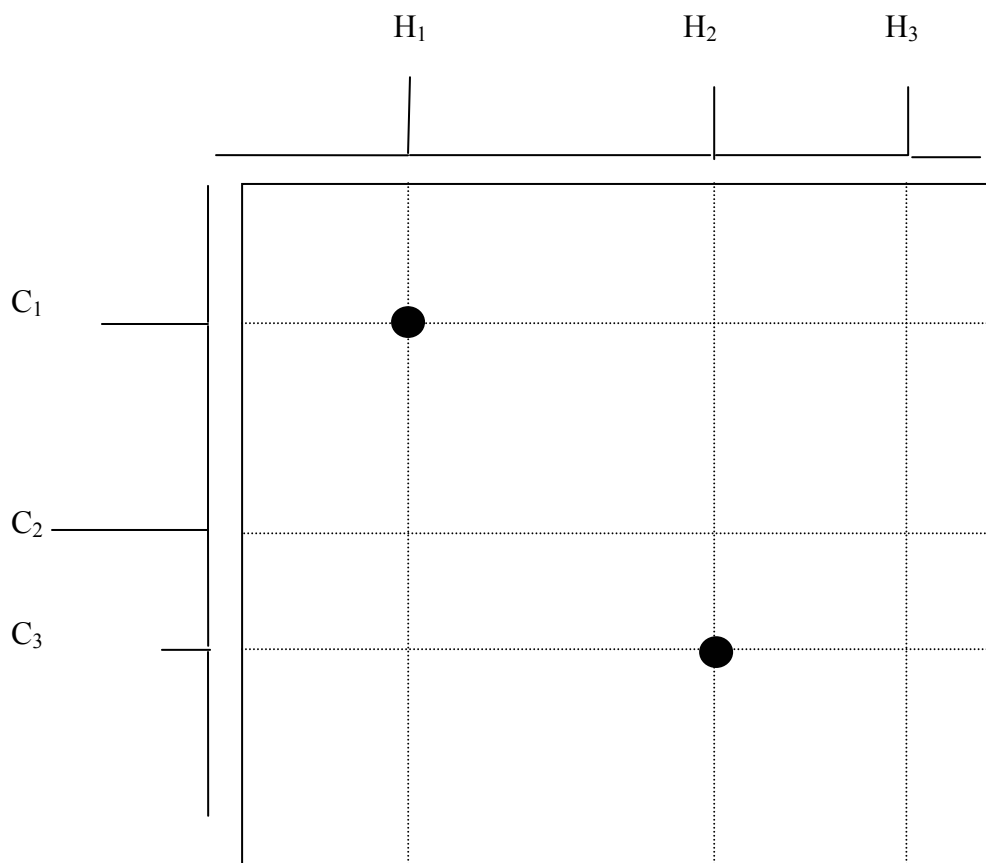


Abb. VII.9 Das heteronukleare ^{13}C - ^1H Spektrum zeigt das C_1 und H_1 und C_3 und H_2 kovalent gebunden sind.

Literatur:

H. Friebolin, Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy, VCH (auch deutsche Version)

L.D. Field, S. Sternhell, J.R. Kalman, Organic Structures from Spectra, John Wiley & Sons

H. Günther, NMR-Spektroskopie