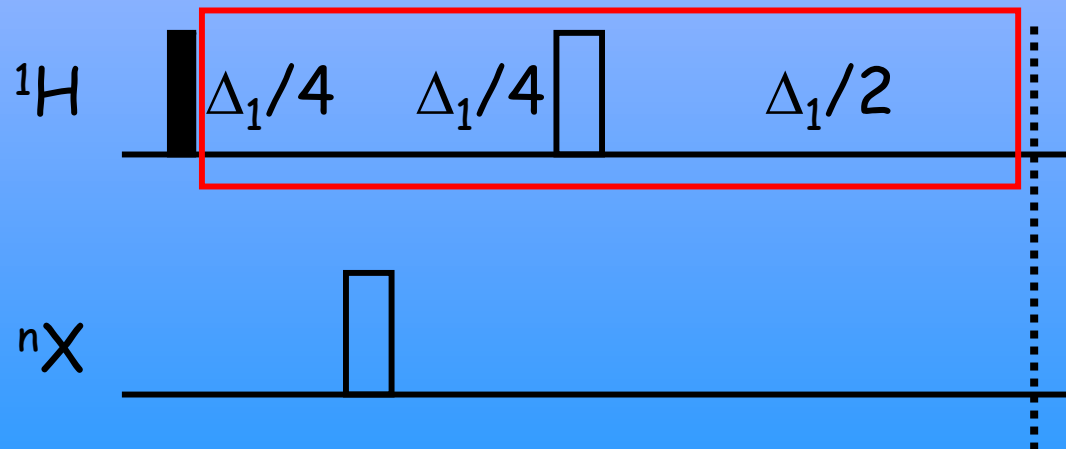


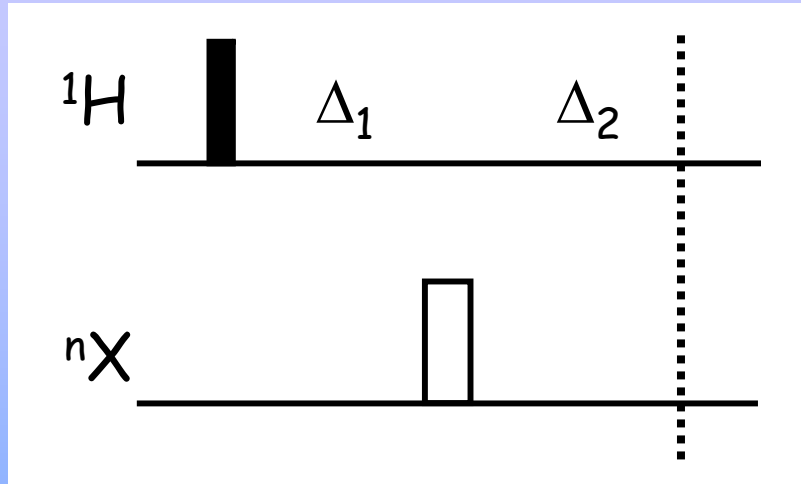
„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung II

- (1) Berechnen Sie mit Hilfe des Produktoperatorformalismus welche Art von Protonen-Magnetisierung am Ende der folgenden Pulsequenz für ein H-X Paar von Kernen ($J_{HX} = 100 \text{ Hz}$) vorliegt, wenn man $\Delta_1 = 10 \text{ msec}$ wählt. (Ein Tip: J_{HH} ist hier nicht relevant)

keine chemische Verschiebung



„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung II



$$H_z \xrightarrow{90^\circ H_x} -H_y \longrightarrow$$

$$-H_y \cos \pi J_{\text{HX}} (\Delta_1 - \Delta_2) -$$

$$-2 H_x X_z \sin \pi J_{\text{HX}} (\Delta_1 - \Delta_2) = -H_y$$

$$-H_y \xrightarrow{180^\circ H_x} H_y \longrightarrow$$

$$H_y \cos \pi J_{\text{HX}} (\Delta_1/2) - 2 H_x X_z \sin \pi J_{\text{HX}} (\Delta_1/2) = 2 H_x X_z$$

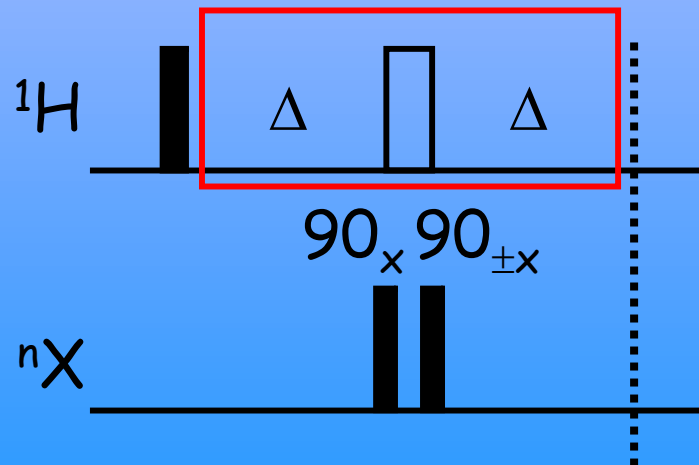
$$\text{wenn } \Delta_1 = 10 \text{ msec, } J_{\text{HX}} = 100 \text{ Hz}$$

$$\text{d.h. antiphase obwohl } \Delta_1 = 1/J$$

„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung II

- (2) Die folgende Pulssequenz wird zweimal ausgeführt, einmal hat der zweite 90° -X-Puls die Phase x , einmal die Phase $-x$. Berechnen Sie für ein H-X Paar von Kernen, welche Protonen-Magnetisierung in beiden Fällen am Ende vorliegt wenn $\Delta = 1/2J_{HX}$ (auch hier ist J_{HH} nicht relevant). Wie unterscheiden sich die beiden?

keine chemische Verschiebung



„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung II

$$H_z \xrightarrow{90^\circ H_x} -H_y \longrightarrow$$

$$H_y \cos \pi J_{HX} \Delta - 2 H_x X_z \sin \pi J_{HX} \Delta = 2 H_x X_z$$

$$\begin{array}{ccc} \xrightarrow{90^\circ C_x} & -2 H_x X_y & \xrightarrow{90^\circ C_x} & -2 H_x X_z \\ \xrightarrow{90^\circ C_x} & -2 H_x X_y & \xrightarrow{90^\circ C_{-x}} & 2 H_x X_z \end{array}$$

anderes Vorzeichen

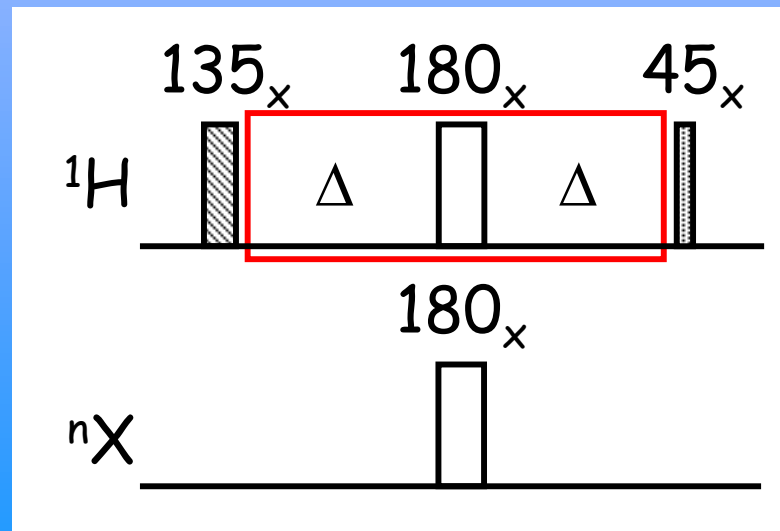
$$\longrightarrow \mp 2 H_x X_z \cos \pi J_{HX} \Delta \mp H_y \sin \pi J_{HX} \Delta = \mp H_y$$

Die Pulssequenz heißt auch „Halbfilter“

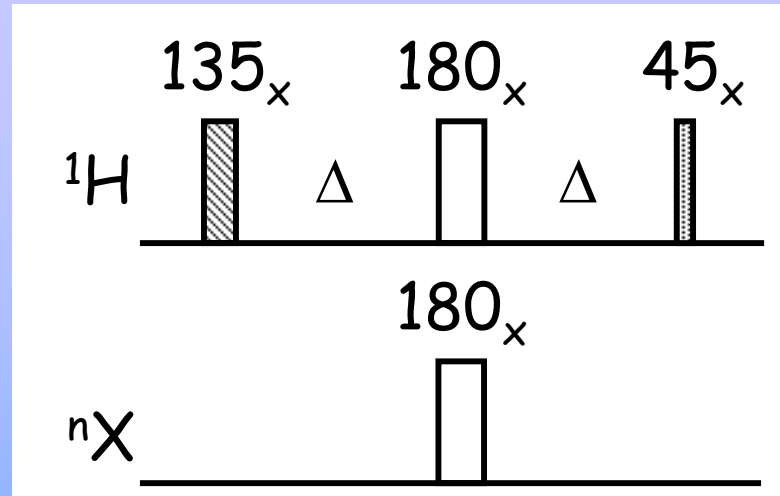
„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung II

- (3) Berechnen Sie mit Hilfe des Produktoperatorformalismus welche Art von Protonen-Magnetisierung am Ende der folgenden Pulsequenz vorliegt. Zum einen für ein Proton das direkt an einen X-Kern gebunden ist, zum anderen für eines das nicht an einen X-Kern gebunden ist. $J_{HX} = 100$ Hz, $\Delta = 5$ msec (J_{HH} ist hier wieder nicht relevant)

keine chemische Verschiebung



„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung II



$$H_z \xrightarrow{135^\circ H_x} H_z \cos(135^\circ) - H_y \sin(135^\circ) \xrightarrow{\Delta}$$

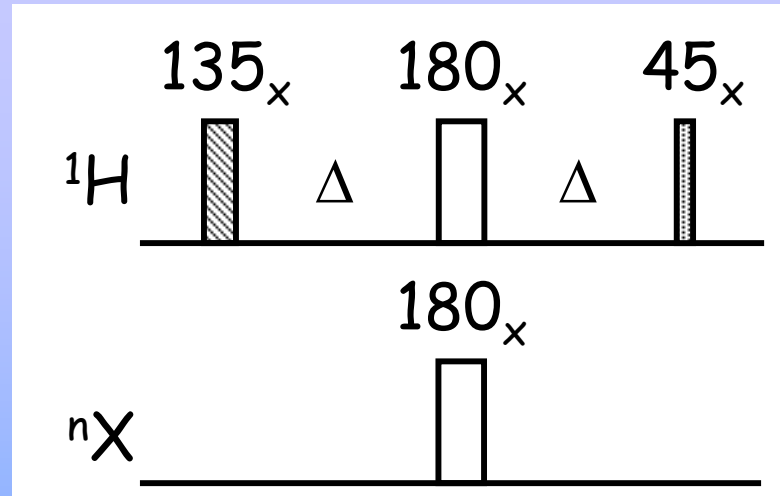
$$H_z \cos(135^\circ) - H_y \sin(135^\circ) + {}^X H_z \cos(135^\circ) + {}^X H_x X_z \sin(135^\circ)$$

$$\xrightarrow[180^\circ X_x]{180^\circ H_x}$$

$$-H_z \cos(135^\circ) + H_y \sin(135^\circ)$$

$$- {}^X H_z \cos(135^\circ) - {}^X H_x X_z \sin(135^\circ)$$

„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung II



$$-H_z \cos(135^\circ) + H_y \sin(135^\circ)$$

$$-{}^xH_z \cos(135^\circ) - {}^xH_x X_z \sin(135^\circ)$$



$$-H_z \cos(135^\circ) + H_y \sin(135^\circ)$$

$$-{}^xH_z \cos(135^\circ) - {}^xH_y \sin(135^\circ)$$

„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung II

$$\begin{aligned} & \xrightarrow{45^\circ H_x} \\ & - H_z \cos(135^\circ) \cos(45^\circ) \\ & + H_y \cos(135^\circ) \sin(45^\circ) \\ & + H_y \sin(135^\circ) \cos(45^\circ) \\ & + H_z \sin(135^\circ) \sin(45^\circ) \\ & - {}^X H_z \cos(135^\circ) \cos(45^\circ) \\ & + {}^X H_y \cos(135^\circ) \sin(45^\circ) \\ & - {}^X H_y \sin(135^\circ) \cos(45^\circ) \\ & - {}^X H_z \sin(135^\circ) \sin(45^\circ) \end{aligned}$$

„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung II

$$\cos(\alpha - \beta) = \cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta$$

$$\cos(\alpha + \beta) = \cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta$$

$$\sin(\alpha + \beta) = \sin \alpha \cos \beta + \cos \alpha \sin \beta$$

$$\sin(\alpha - \beta) = \sin \alpha \cos \beta - \cos \alpha \sin \beta$$

„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung II

$$\begin{aligned} \longrightarrow & - H_z \cos(180^\circ) \\ & + H_y \sin(180^\circ) \\ & - {}^X H_z \cos(90^\circ) \\ & - {}^X H_y \sin(90^\circ) \end{aligned}$$

$$\longrightarrow + H_z - {}^X H_y \sin(90^\circ)$$

360° Puls für Protonen
die nicht an X gebunden sind

90° Puls für Protonen
die an X gebunden sind

TANGO-Puls !!