

Vorlesung
„Moderne Methoden
der Strukturaufklärung -
NMR-Spektroskopie“
Teil II

Programm

Was haben wir uns letztes Mal angeschaut:

Wie kommt es zum Effekt der kernmagnetischen Resonanz

Was ist das rotierende Koordinatensystem

Wie funktioniert die Signaldetektion

Was sind die wichtigen NMR-Parameter

Programm

Was wollen wir uns heute anschauen:

Vektormodell

Produktoperatorformalismus

Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

Das COSY

Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

Zunächst ist es wichtig zu verstehen, dass es eine Vielzahl von NMR-Experimenten gibt, die jeweils anderer Spektren erzeugen. Es gibt also nicht „das“ NMR-Spektrum einer Verbindung sondern zahlreiche. Jedes der Spektren enthält eine andere Information über die untersuchte Verbindung und zusammen kann man mit dieser Information Konstitution, Konformation und auch Konfiguration aufklären.

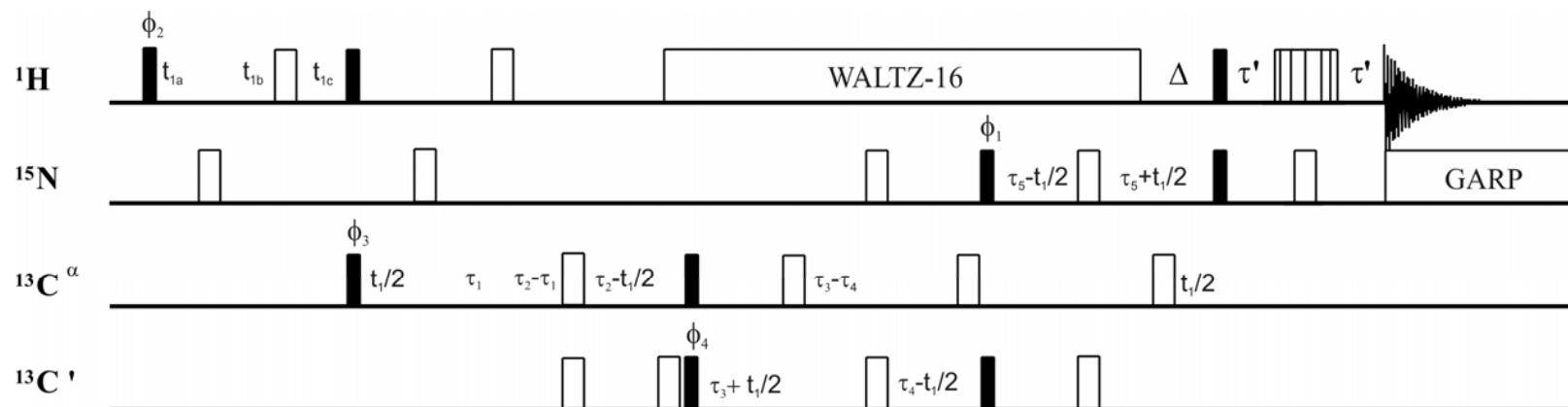
Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

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**.

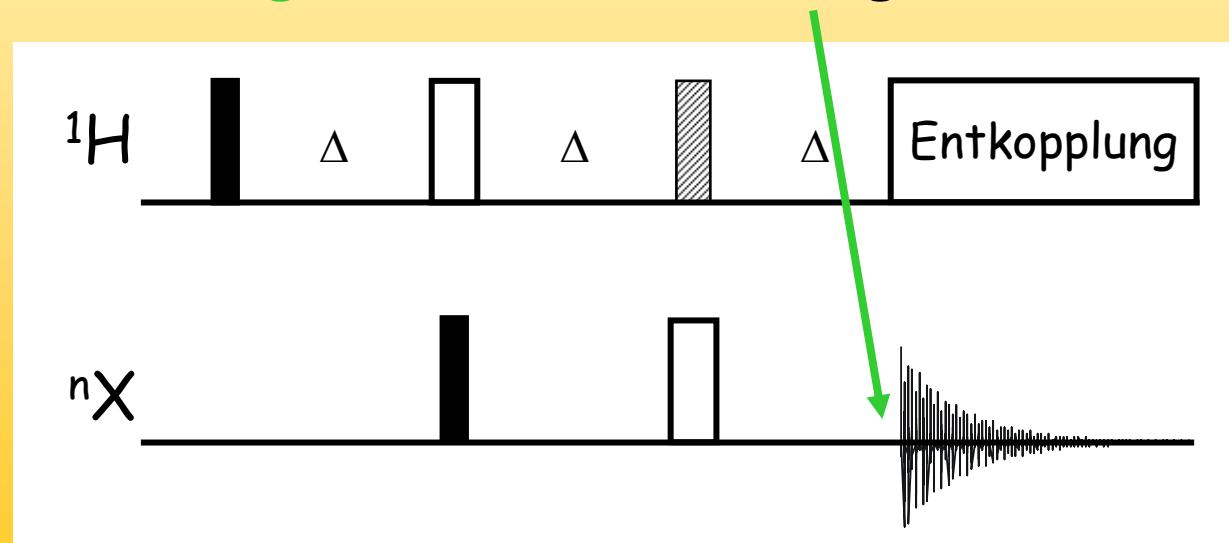
Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

Pulssequenzen können unterschiedlich kompliziert sein

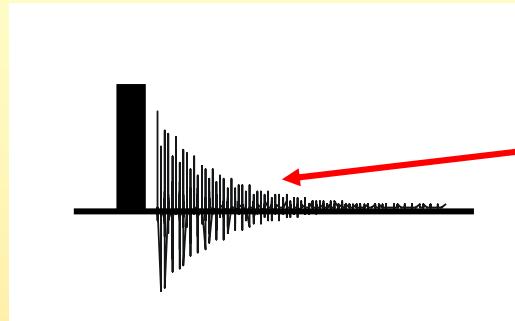


Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

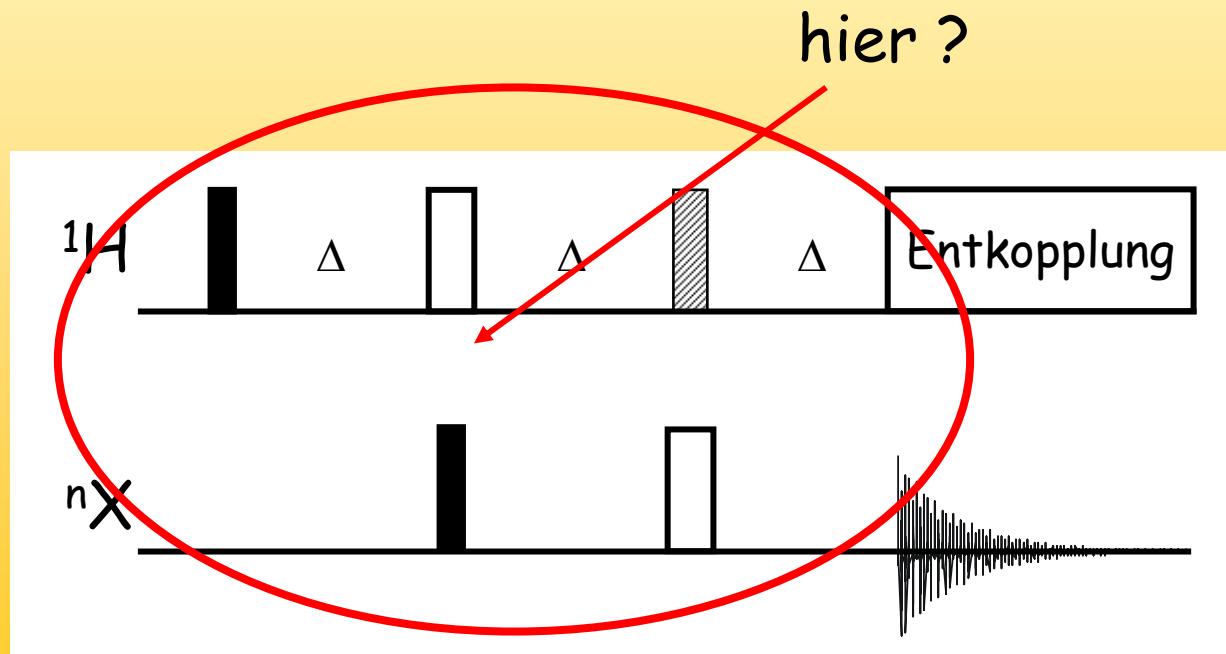
Für ein Verständnis von NMR-Experimenten sind die Vorgänge **VOR** der Detektion interessant, während der Signalacquisition haben wir bekannte Verhältnisse, spannend ist die Zeit davor und welcher Zustand zu **Beginn des FIDs** erzeugt wird



Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

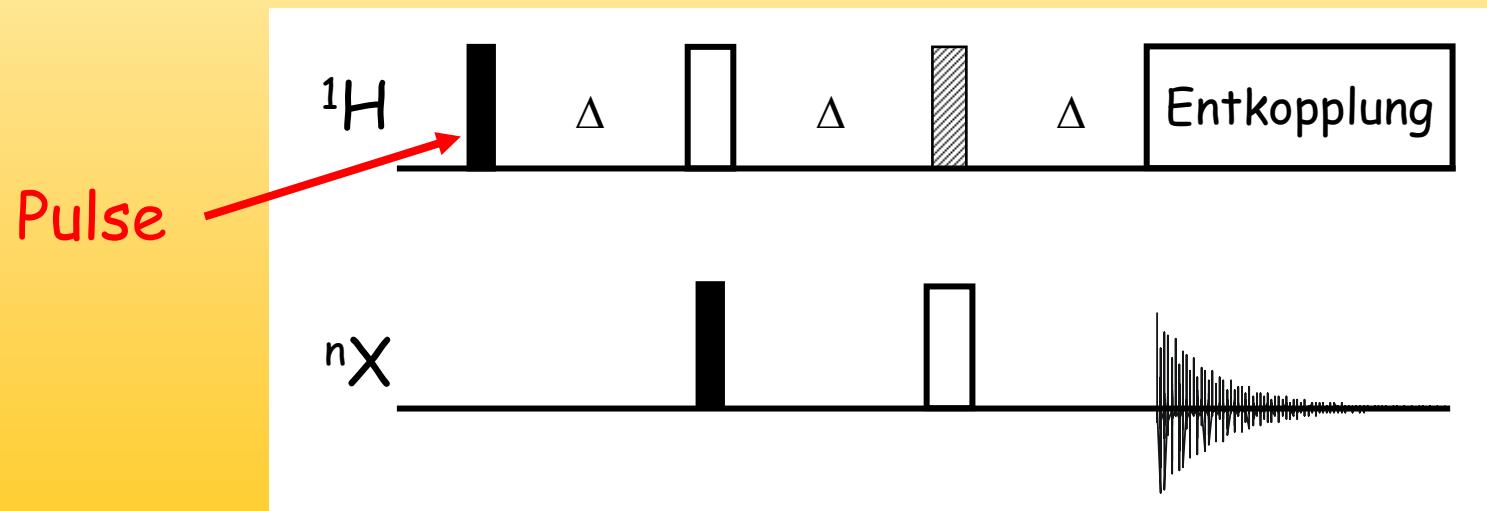


Was hier passiert ist recht
einfach, aber was passiert



Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

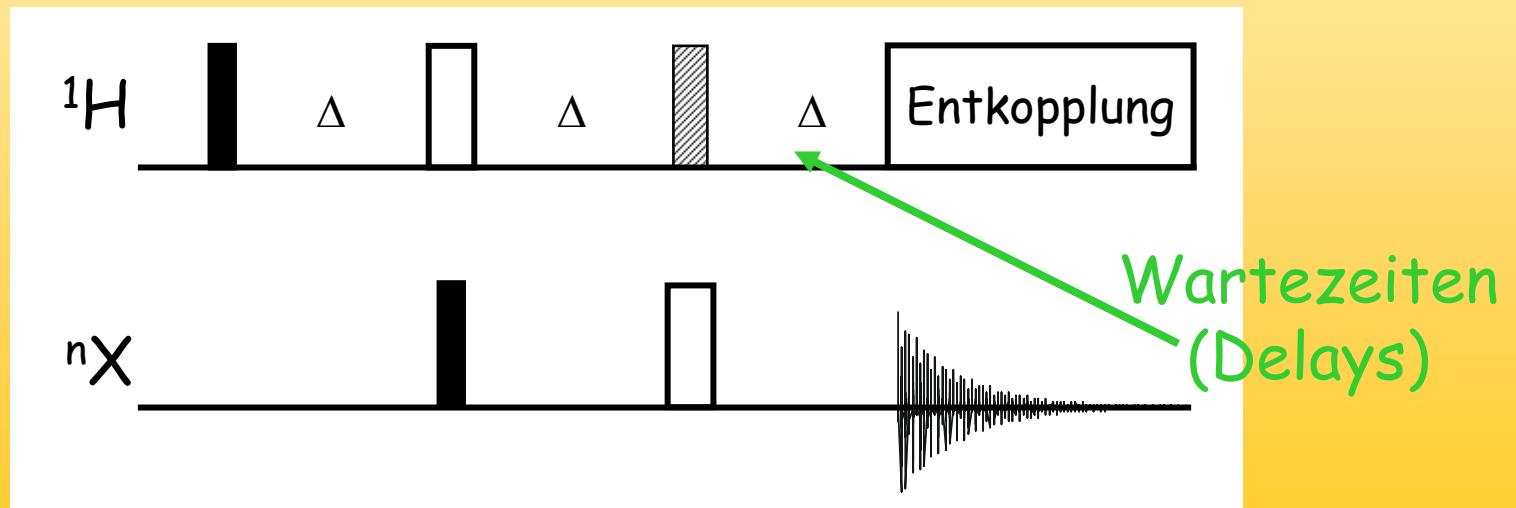
In der Zeit vor der Detektion gibt es Pulse und Wartezeiten (Zeiten freier Präzession):
Pulse sind in erster Näherung sehr kurz und chemische Verschiebung und Kopplung tritt nicht auf



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



Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

Ein wichtiger Unterschied bei der Berechnung ist zwischen konstanten Zeiten (griechische Buchstaben: Δ, δ, τ) und Detektionszeiten (t) zu machen.

Konstante Zeiten treten in Pulssequenzen oft auf und dienen der Steuerung des Experiments, nicht zur Detektion eines Signals.

Detektionszeiten gibt es bei eindimensionalen Experimenten nur eine, bei zweidimensionalen zwei

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.

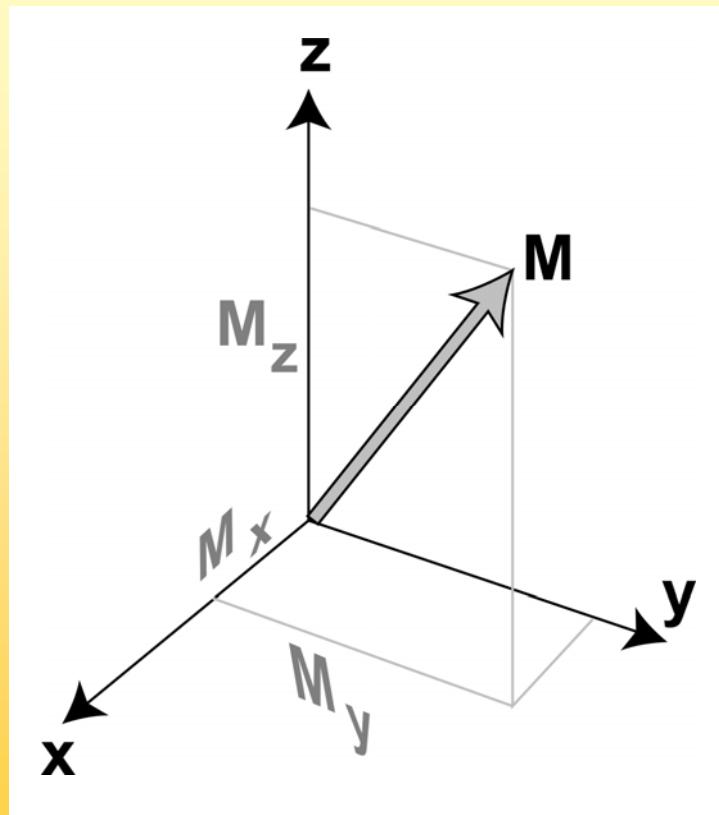
F. Bloch *Phys. Rev.* 70, 460 - 474 (1946)

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.

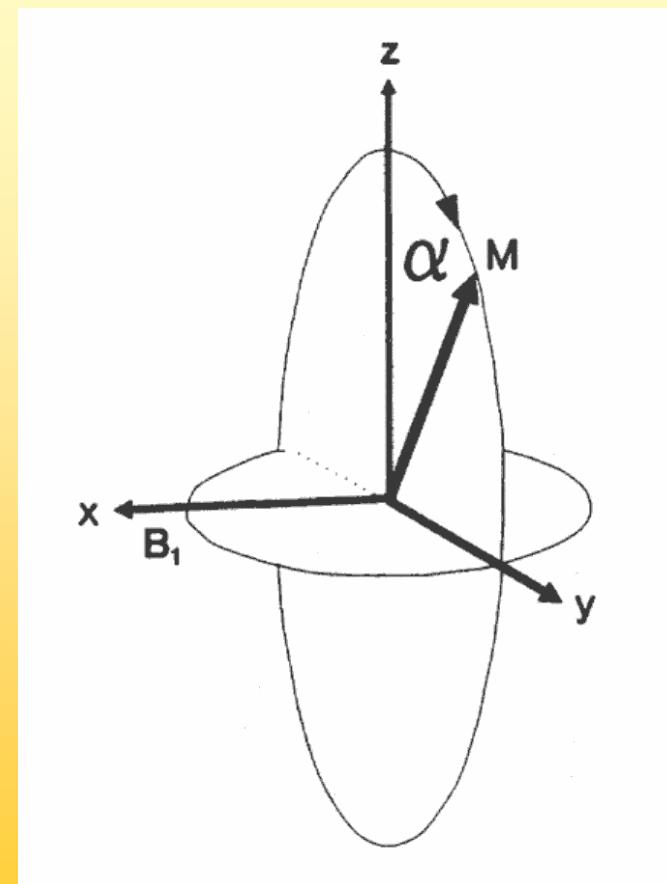
Vektormodell



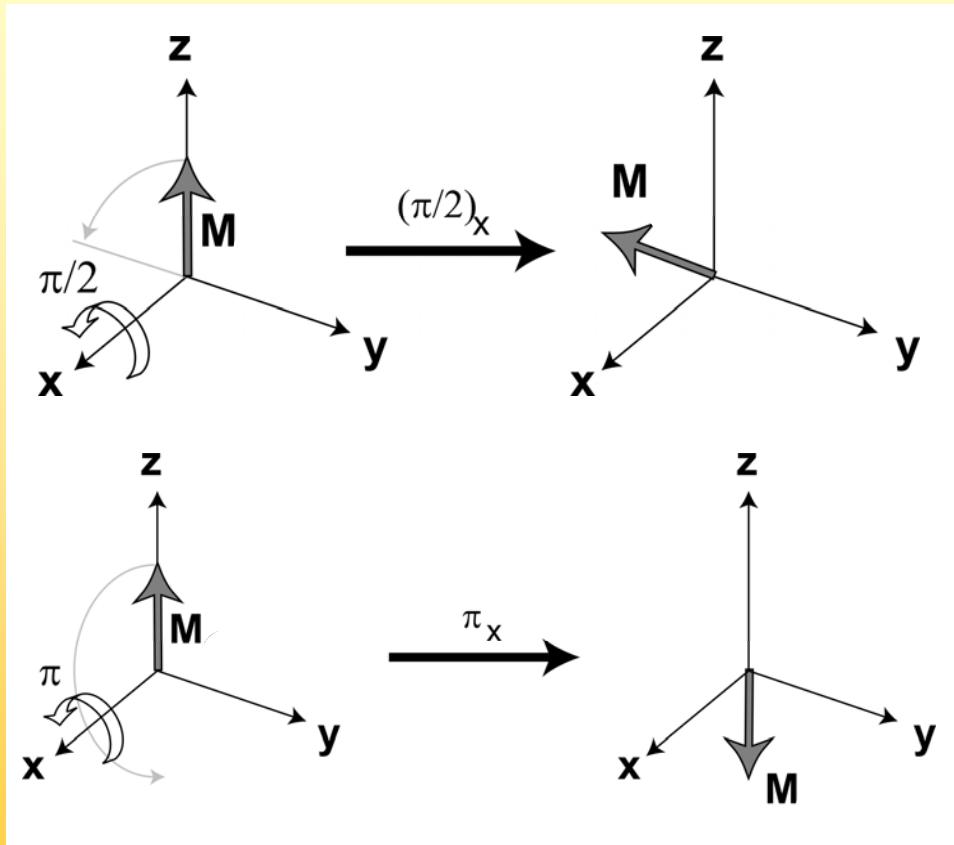
Man betrachtet die Magnetisierung als Vektor, der sich nach den Regeln der Vektormanipulation verhält, wenn er Magnetfelder ausgesetzt ist

Vektormodell

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



Vektormodell

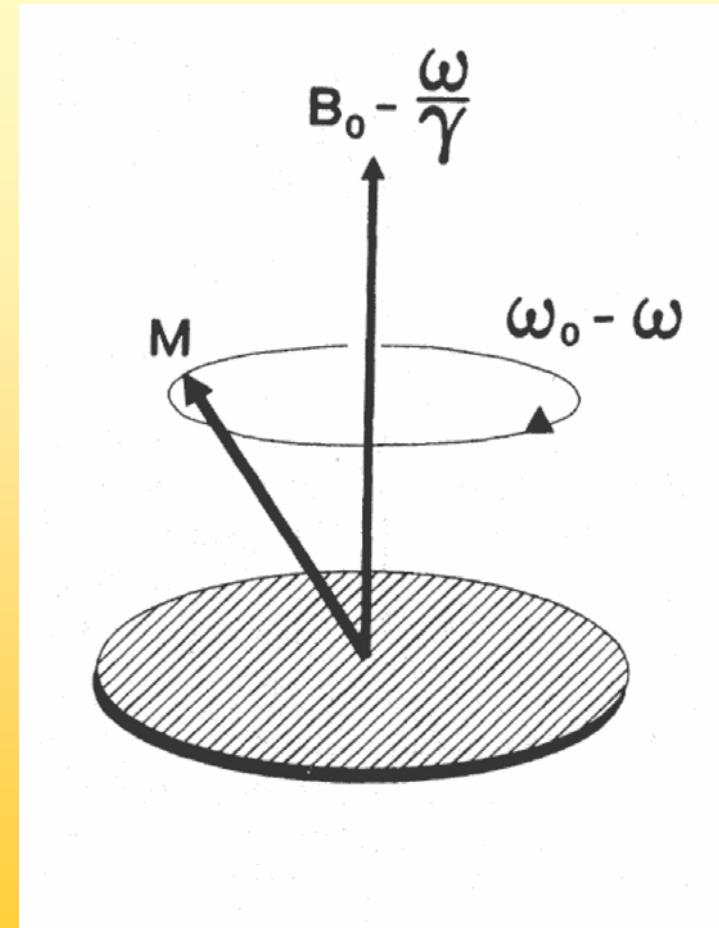


90° Puls aus x:
Der Vektor dreht
sich um die x-
Achse nach (-y)

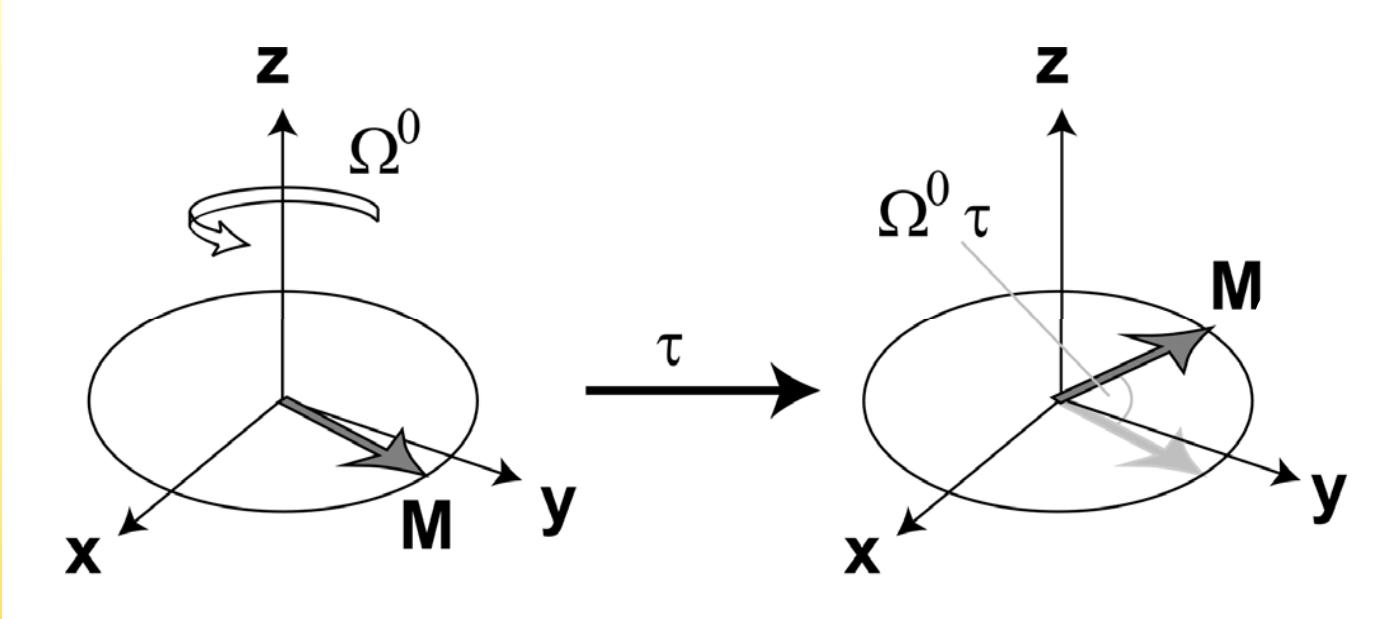
180° Puls aus x:
Der Vektor dreht
sich um die x-
Achse nach (-z)

Vektormodell

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



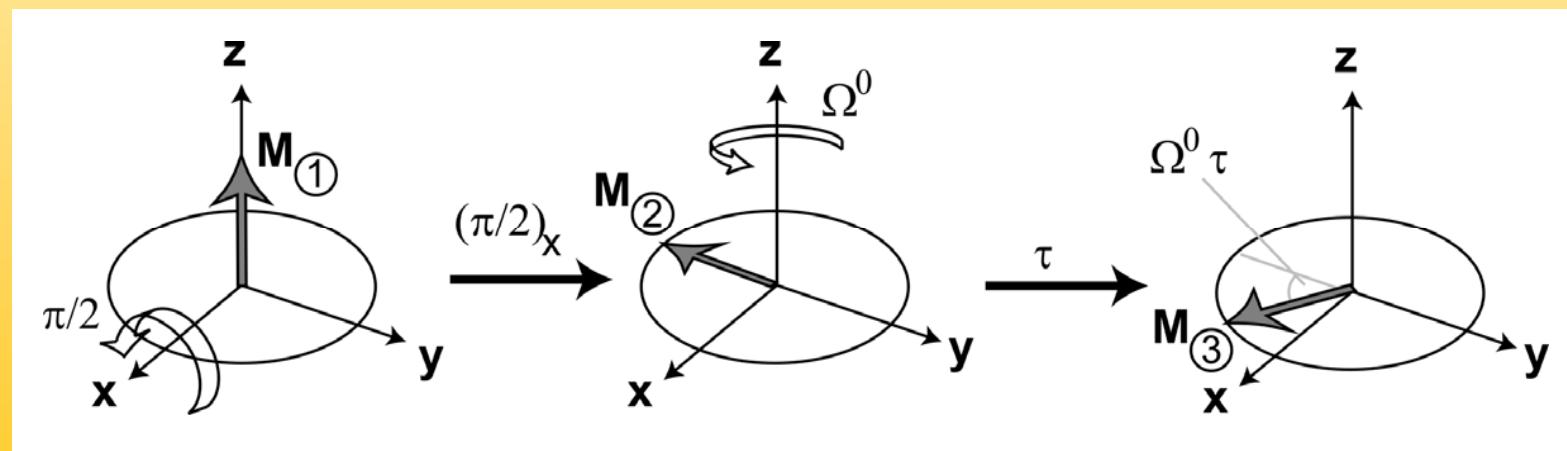
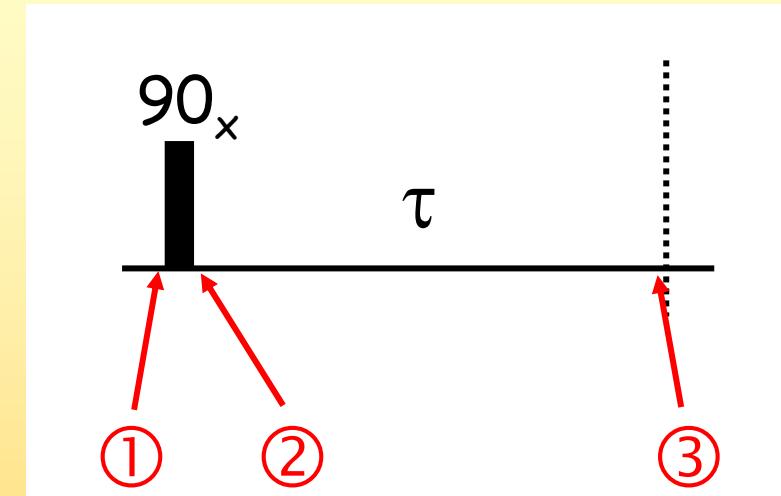
Vektormodell



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

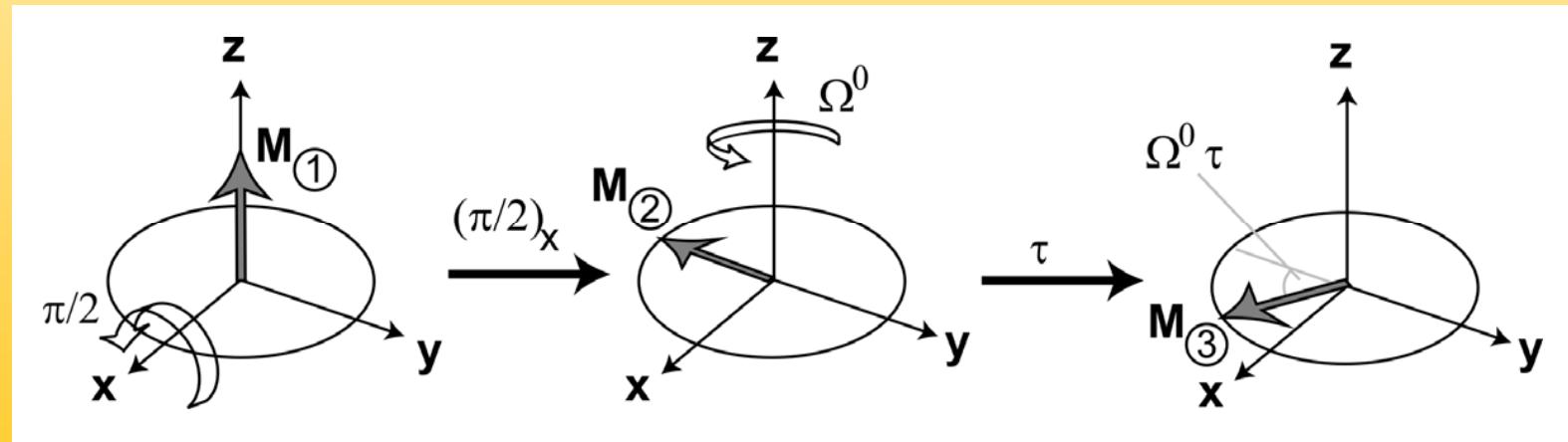
Vektormodell

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

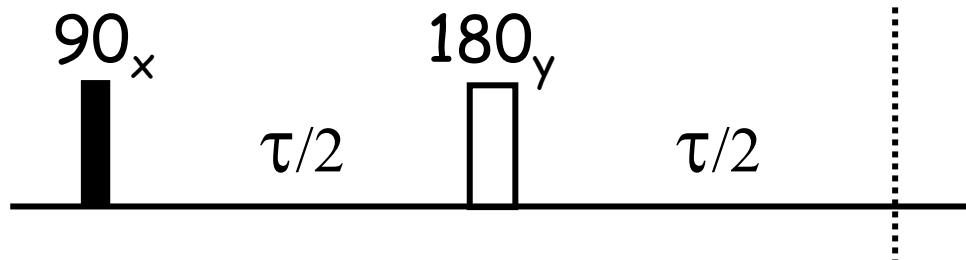


Vektormodell

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

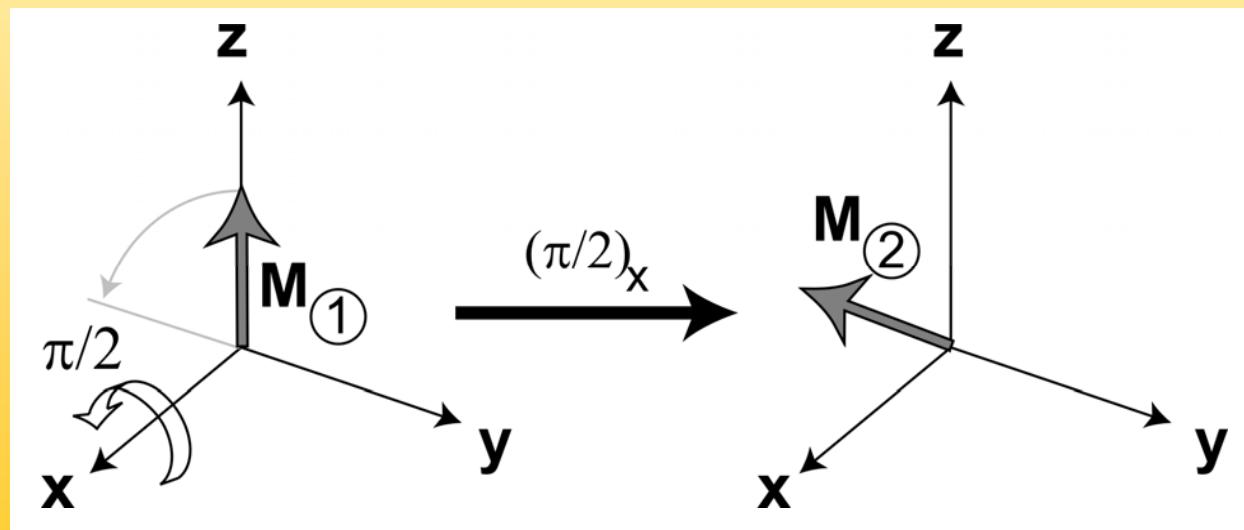
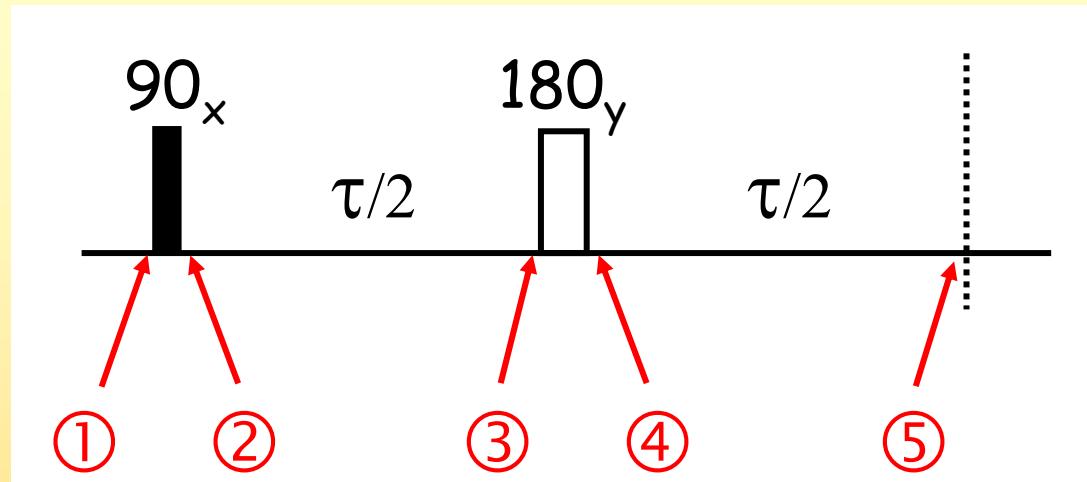


Vektormodell

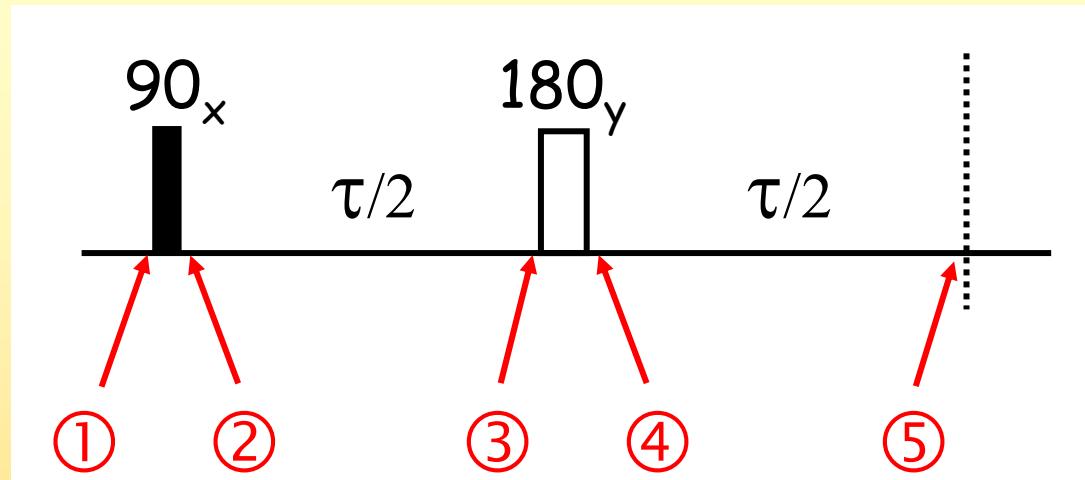


Eine einfache Pulssequenz die als „building block“ in vielen anderen NMR-Experimenten eine Rolle spielt ist das „spin echo“

Vektormodell

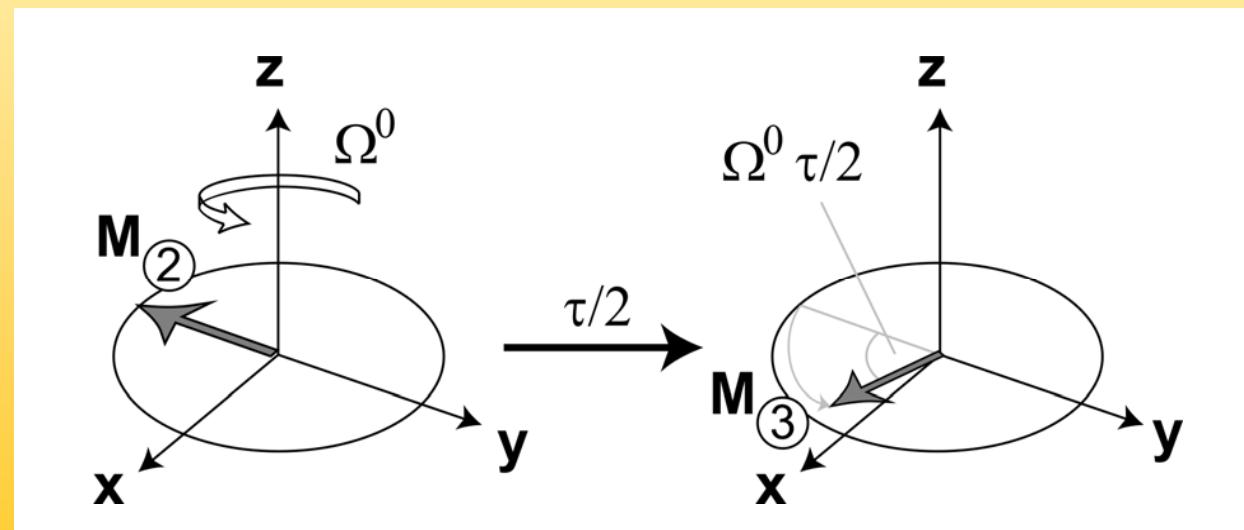
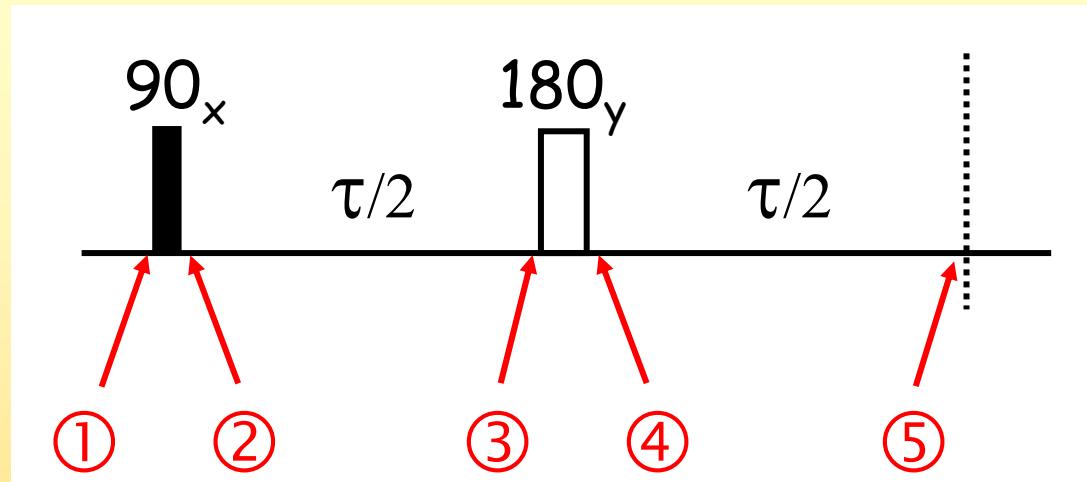


Vektormodell

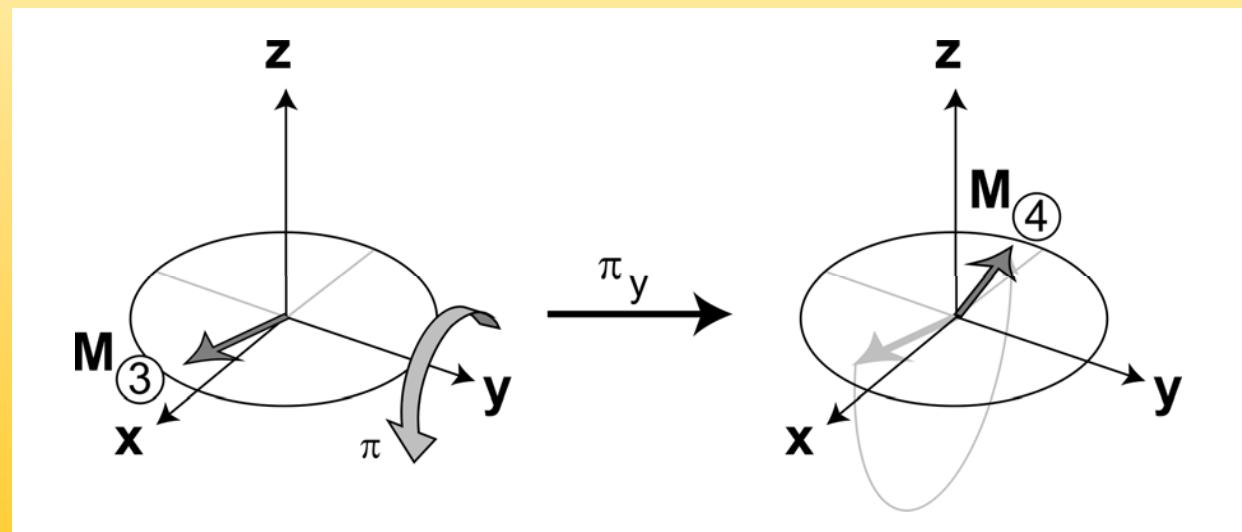
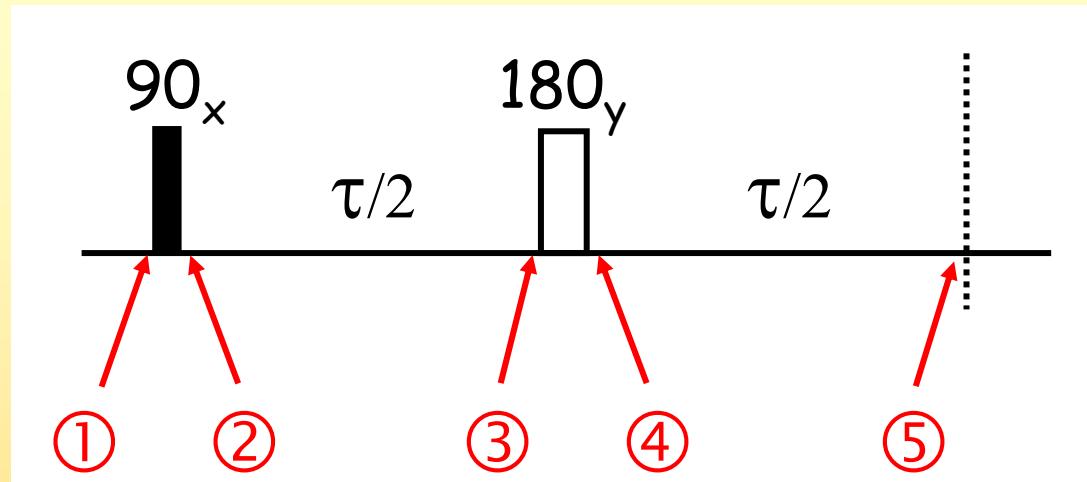


Wir betrachten in den Wartezeiten nur chemische Verschiebung, Kopplung lassen wir weg, da sie in diesem Modell nicht gut genug beschrieben werden kann.

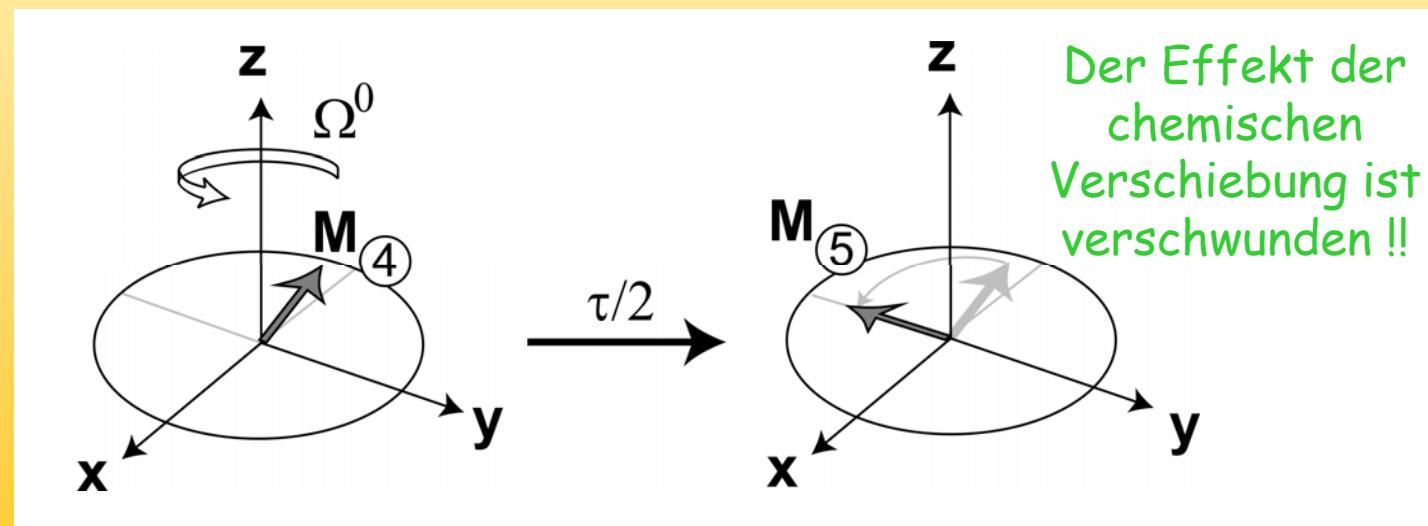
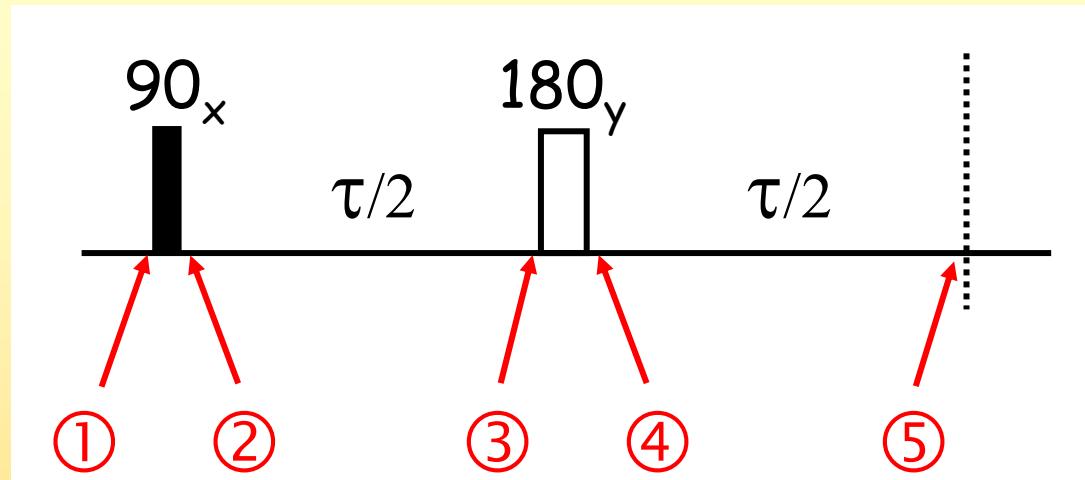
Vektormodell



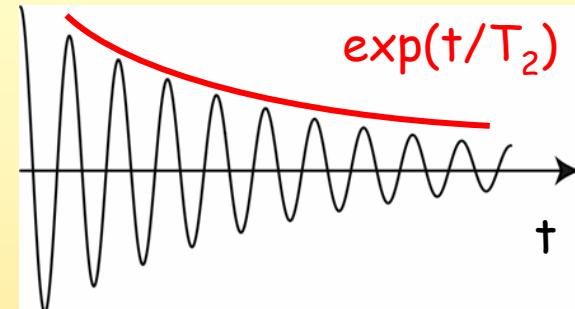
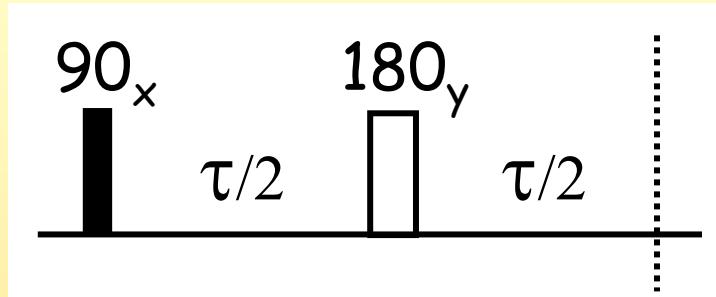
Vektormodell



Vektormodell



Vektormodell



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

Der Produktoperatorformalismus

Produktoperatorformalismus

Der Produktoperator ist eine quantenmechanische
Beschreibung von NMR-Experimenten basierend
auf dem Dichtematrixformalismus

Wie die Quantenmechanik kann auch er axiomatisch
eingeführt werden und besteht dann einfach aus einem
Satz von Regeln zur Manipulation von Operatoren

O.W. Sørensen et al.

Prog. NMR. Spectrosc. 16, 163-192 (1983)

Produktoperatorformalismus

Die „Mathematik“ bei der Anwendung der Regeln besteht aus einfacher Trigonometrie sowie Addition und Subtraktion.

Zudem ist es sehr wichtig die Übersicht zu behalten

Trigonometrische
Formeln (1)

$$\cos^2\alpha + \sin^2\alpha = 1$$

$$\sin^2\alpha = 2 \sin\alpha \cos\alpha$$

$$\cos^2\alpha = \cos 2\alpha - \sin 2\alpha$$

$$\exp \pm i\alpha = \cos \alpha \pm i \sin \alpha$$

Produktoperatorformalismus

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

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

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

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

Trigonometrische
Formeln (2)

$$\sin\alpha \cos\beta = \frac{1}{2} [\sin(\alpha+\beta) + \sin(\alpha-\beta)]$$

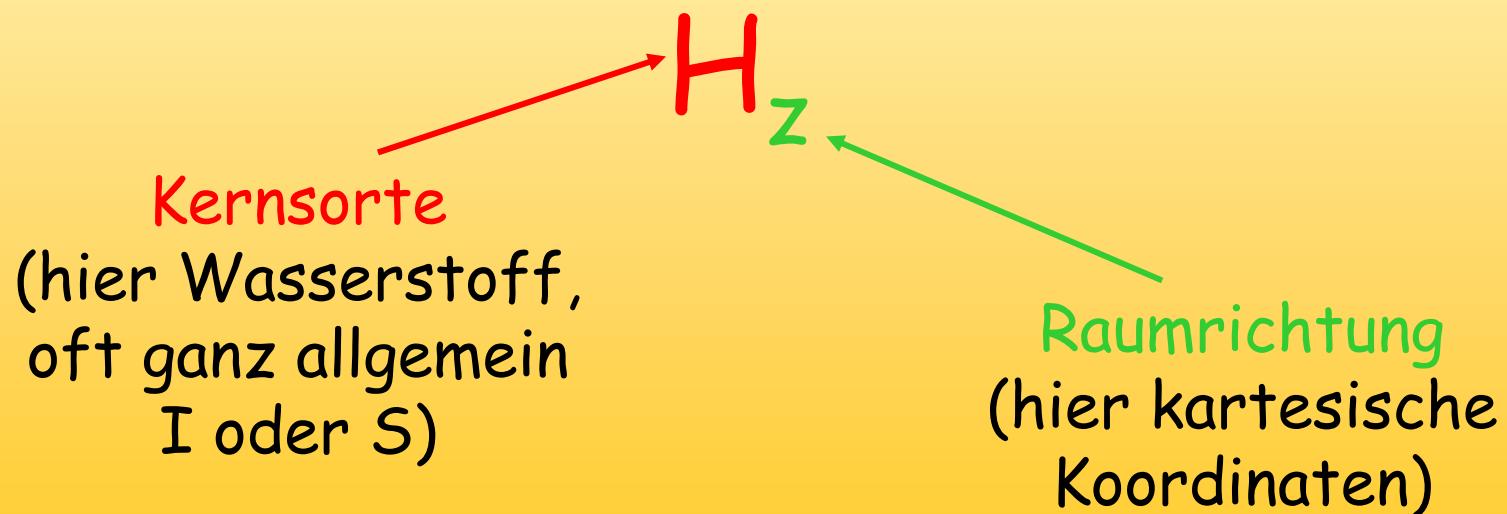
$$\cos\alpha \sin\beta = \frac{1}{2} [\sin(\alpha+\beta) - \sin(\alpha-\beta)]$$

$$\cos\alpha \cos\beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha+\beta) + \cos(\alpha-\beta)]$$

$$\sin\alpha \sin\beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha-\beta) - \cos(\alpha+\beta)]$$

Produktoperatorformalismus

Die gängigsten Produktoperatoren werden mit
kartesischen Koordinaten ausgedrückt
Startpunkt eines Experimentes ist dann H_z



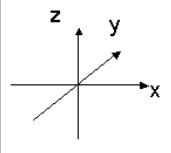
Produktoperatorformalismus

x,y-Magnetisierung wird dann entsprechend mit H_x oder H_y ausgedrückt, oder auch C_x und C_y

Im Verlauf der Berechnung wirken die Operatoren von chemischer Verschiebung oder Kopplung auf die Operatoren die Magnetisierung darstellen und es entstehen nach vorgegebenen Regeln Produkte von Operatoren.

$$A \xrightarrow{\beta B} C \cos\beta + D \sin\beta$$

Produktoperatorformalismus

$I_z \xrightarrow{\beta I_x} I_z \cos\beta - I_y \sin\beta$	
$I_z \xrightarrow{\beta I_y} I_z \cos\beta + I_x \sin\beta$	
$I_x \xrightarrow{\beta I_x} I_x$	
$I_x \xrightarrow{\beta I_y} I_x \cos\beta - I_z \sin\beta$	
$I_y \xrightarrow{\beta I_x} I_y \cos\beta + I_z \sin\beta$	
$I_y \xrightarrow{\beta I_y} I_y$	
$I_z \xrightarrow{90^\circ I_x} -I_y$	$I_z \xrightarrow{90^\circ I_y} I_x$
$I_x \xrightarrow{90^\circ I_y} -I_z$	$I_y \xrightarrow{90^\circ I_x} I_z$

$I_x \xrightarrow{I_z \Omega \tau} I_x \cos\Omega\tau + I_y \sin\Omega\tau = I_x \cos 2\pi\delta\tau + I_y \sin 2\pi\delta\tau$
$I_y \xrightarrow{I_z \Omega \tau} I_y \cos\Omega\tau - I_x \sin\Omega\tau = I_x \cos 2\pi\delta\tau + I_y \sin 2\pi\delta\tau$
$I_z \xrightarrow{I_z \Omega \tau} I_z$

$I_{1x} \xrightarrow{I_{1z} I_{2z} \pi J_{12}\tau} I_{1x} \cos\pi J_{12}\tau + 2I_{1y} I_{2z} \sin\pi J_{12}\tau$
$I_{1y} \xrightarrow{I_{1z} I_{2z} \pi J_{12}\tau} I_{1y} \cos\pi J_{12}\tau - 2I_{1x} I_{2z} \sin\pi J_{12}\tau$
$2I_{1x} I_{2z} \xrightarrow{I_{1z} I_{2z} \pi J_{12}\tau} 2I_{1x} I_{2z} \cos\pi J_{12}\tau + I_{1y} \sin\pi J_{12}\tau$
$2I_{1y} I_{2z} \xrightarrow{I_{1z} I_{2z} \pi J_{12}\tau} 2I_{1y} I_{2z} \cos\pi J_{12}\tau - I_{1x} \sin\pi J_{12}\tau$

$$\begin{aligned} \cos 2\alpha + \sin 2\alpha &= 1 \\ \sin 2\alpha &= 2 \sin \alpha \cos \alpha \\ \cos 2\alpha &= \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha \\ \exp \pm i\alpha &= \cos \alpha \pm i \sin \alpha \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sin(\alpha + \beta) &= \sin \alpha \cos \beta + \cos \alpha \sin \beta \\ \sin(\alpha - \beta) &= \sin \alpha \cos \beta - \cos \alpha \sin \beta \\ \cos(\alpha + \beta) &= \cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta \\ \cos(\alpha - \beta) &= \cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sin \alpha \cos \beta &= \frac{1}{2} [\sin(\alpha + \beta) + \sin(\alpha - \beta)] \\ \cos \alpha \sin \beta &= \frac{1}{2} [\sin(\alpha + \beta) - \sin(\alpha - \beta)] \\ \cos \alpha \cos \beta &= \frac{1}{2} [\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)] \\ \sin \alpha \sin \beta &= \frac{1}{2} [\cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta)] \end{aligned}$$

http://www.fmp-berlin.de/schmieder/teaching/vorlesung_mms/pdf/rechenhilfen_produktoperatoren.pdf

Produktoperatorformalismus

Nach der Art der Magnetisierung die entstehen werden
die Operatoren benannt

H_z = longitudinale Magnetisierung

H_x, H_y = in-phase Magnetisierung

$H_{1x}H_{2z}$ = anti-phase Magnetisierung

$H_{1x}H_{2y}$ = Multiquanten Magnetisierung

}

transversale
Magnetisierung

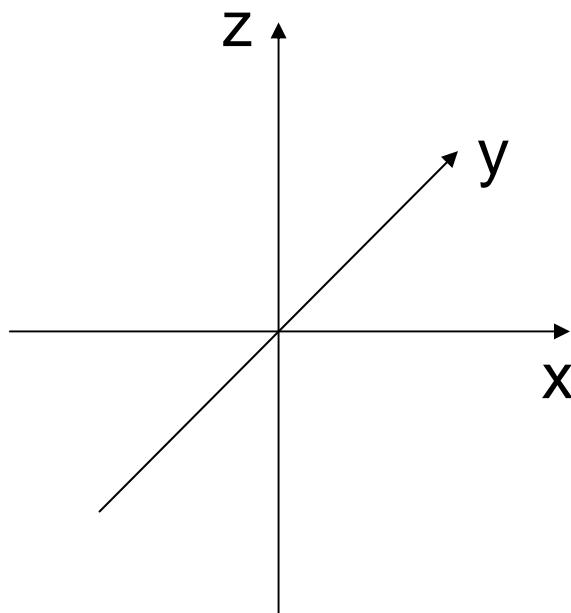
Es gibt noch andere Operatoren, detektierbar sind aber nur
in-phase und anti-phase Magnetisierung die zu Beginn der
Datenaufnahme vorliegen

Produktoperatorformalismus

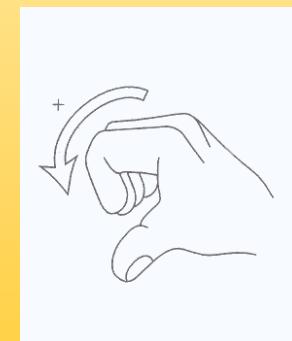
Pulse, chemische Verschiebung und J-Kopplung
(solange es schwache Kopplung ist) können
unabhängig voneinander und in beliebiger Reihenfolge
angewendet werden

Das macht auch die Berechnung von „building blocks“
möglich, deren Ergebnis man kennt und
die dann in komplexeren Experimenten nicht neu
berechnet werden müssen

Produktoperatorformalismus



Es wird ein
„rechtshändiges“
Koordinatensystem
verwendet

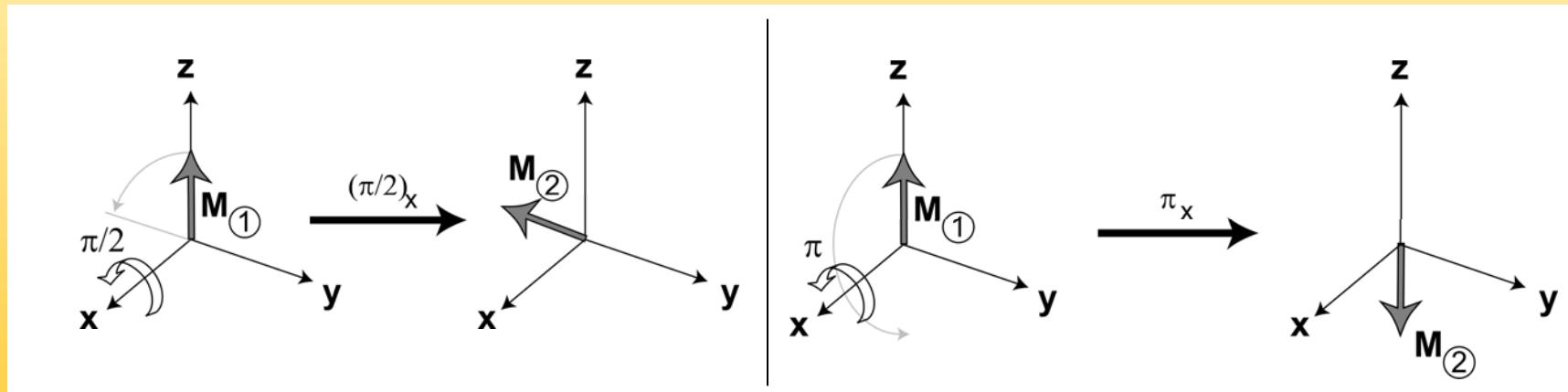


Produktoperatorformalismus

RF(Radiofrequenz)-Pulse: der „x-Puls“

zur Erinnerung:

Im Vektormodell sahen 90° und 180° Puls, die auf z-Magnetisierung treffen so aus



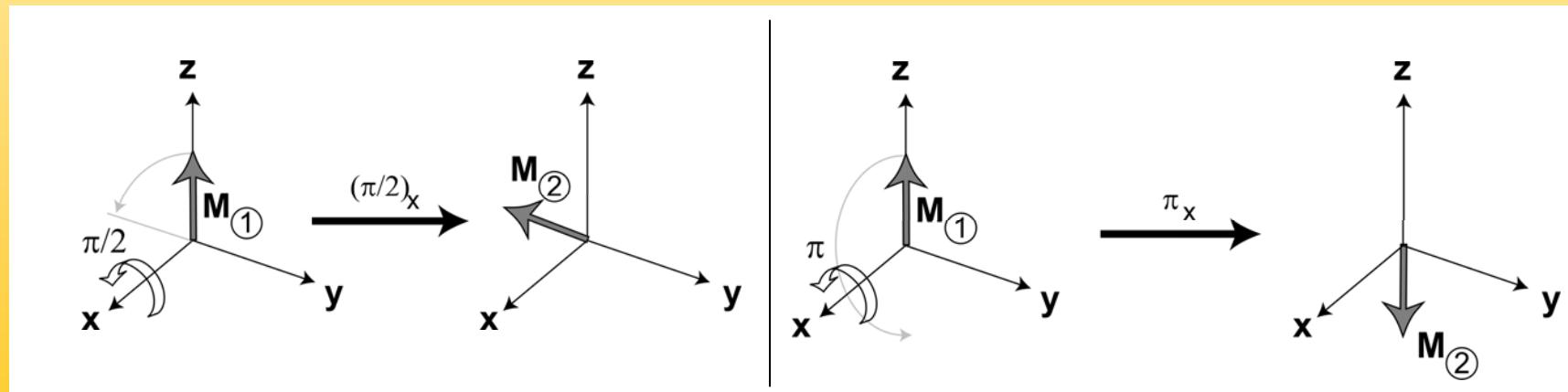
Produktoperatorformalismus

Die „Regel“ für den x-Puls sieht so aus

$$I_z \xrightarrow{\beta I_x} I_z \cos\beta - I_y \sin\beta$$

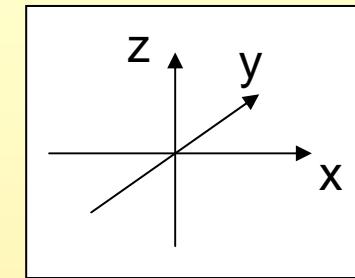
$\beta = 90^\circ$: $\cos \beta = 0$, $\sin \beta = 1$, das Resultat ist $-I_y$

$\beta = 180^\circ$: $\cos \beta = -1$, $\sin \beta = 0$, das Resultat ist $-I_z$



Produktoperatorformalismus

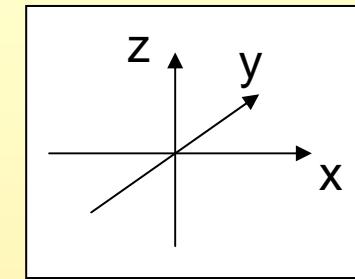
Regeln für Pulse aus anderen Raumrichtungen lassen sich leicht ableiten



$$\begin{aligned}
 I_z &\xrightarrow{\beta I_x} I_z \cos\beta - I_y \sin\beta \\
 I_z &\xrightarrow{\beta I_y} I_z \cos\beta + I_x \sin\beta \\
 I_z &\xrightarrow{\beta I_{-x}} I_z \cos\beta + I_y \sin\beta \\
 I_z &\xrightarrow{\beta I_{-y}} I_z \cos\beta - I_x \sin\beta
 \end{aligned}$$

Produktoperatorformalismus

Pulse wirken auch auf transversale
Magnetisierung, aber nicht auf die in der
gleichen Richtung

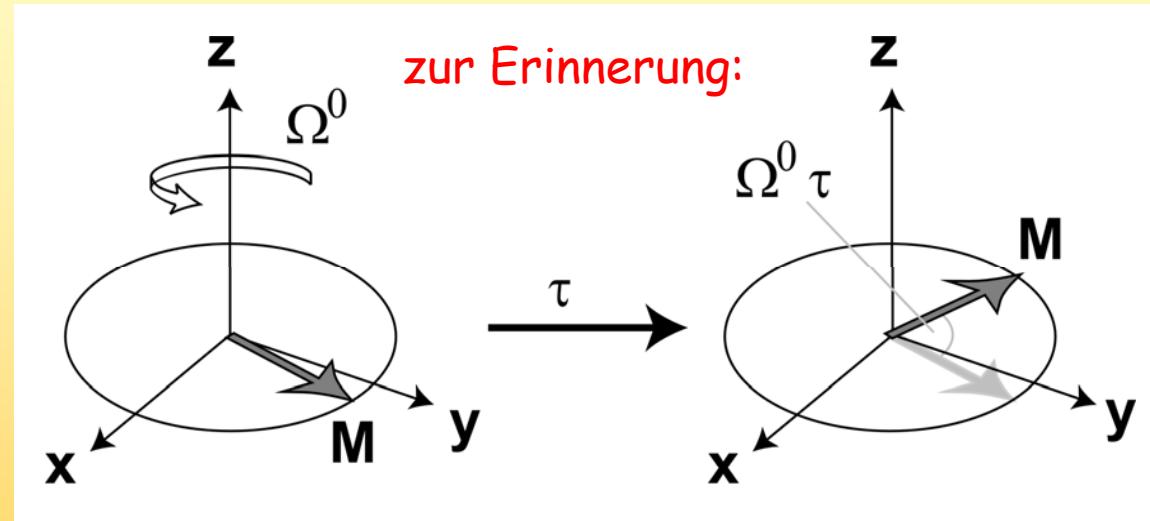


$$\begin{array}{ccc}
 I_x & \xrightarrow{\beta I_y} & I_x \cos\beta - I_z \sin\beta \\
 I_y & \xrightarrow{\beta I_x} & I_y \cos\beta + I_z \sin\beta \\
 I_x & \xrightarrow{\beta I_x} & I_x \\
 I_y & \xrightarrow{\beta I_y} & I_y
 \end{array}
 \quad \left. \begin{array}{l} I_x \\ I_y \end{array} \right\} \text{kein Effekt !!}$$

Produktoperatorformalismus

Chemische Verschiebung:

chemische
Verschiebung Ω^0
wirkt für die
Zeit τ



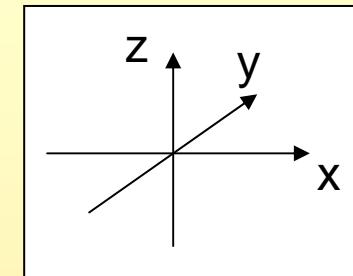
$$I_x \xrightarrow{I_z \Omega^0 \tau} I_x \cos \Omega^0 \tau + I_y \sin \Omega^0 \tau = I_x \cos 2\pi\delta\tau + I_y \sin 2\pi\delta\tau$$

Kreisfrequenz Ω^0

„normale“ Frequenz δ (in Hertz)

Produktoperatorformalismus

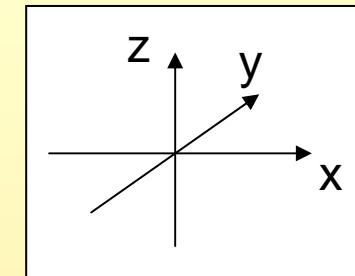
Chemische Verschiebung tritt nur
für transversale Magnetisierung auf,
 I_z bleibt unberührt, man spricht auch von „z-Pulsen“



$$\begin{aligned}
 I_x &\xrightarrow{I_z\Omega\tau} I_x \cos\Omega\tau + I_y \sin\Omega\tau \\
 I_y &\xrightarrow{I_z\Omega\tau} I_y \cos\Omega\tau - I_x \sin\Omega\tau \\
 I_z &\xrightarrow{I_z\Omega\tau} I_z
 \end{aligned}$$

Produktoperatorformalismus

Skalare Kopplung führt zu Termen in denen mehrere Operatoren als Produkt auftauchen:
Produktoperatoren



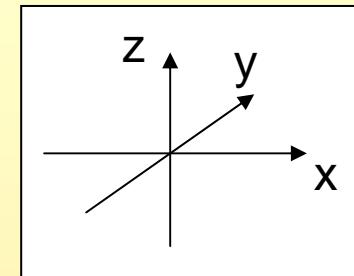
$$I_{1x} \xrightarrow{I_{1z} I_{2z} \pi J_{12} \tau} I_{1x} \cos \pi J_{12} \tau + 2 I_{1y} I_{2z} \sin \pi J_{12} \tau$$

In-Phase Magnetisierung:
Ein Teil der Magnetisierung bleibt unberührt

Anti-Phase Magnetisierung:
Kopplung bewirkt eine Interaktion von transversaler Magnetisierung mit dem Kopplungspartner

Produktoperatorformalismus

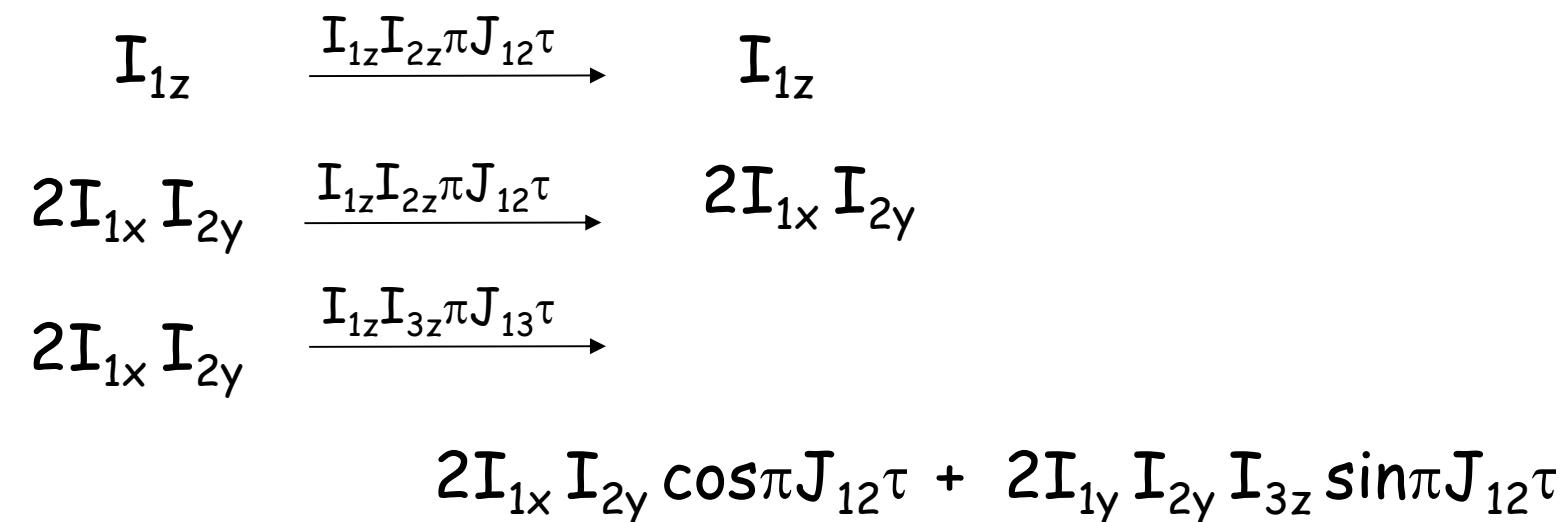
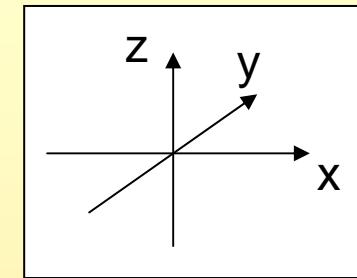
Skalare Kopplung wirkt auf viele Arten
transversaler Magnetisierung....



$$\begin{aligned}
 I_{1x} &\xrightarrow{I_{1z} I_{2z} \pi J_{12} \tau} I_{1x} \cos \pi J_{12} \tau + 2 I_{1y} I_{2z} \sin \pi J_{12} \tau \\
 I_{1y} &\xrightarrow{I_{1z} I_{2z} \pi J_{12} \tau} I_{1y} \cos \pi J_{12} \tau - 2 I_{1x} I_{2z} \sin \pi J_{12} \tau \\
 2 I_{1x} I_{2z} &\xrightarrow{I_{1z} I_{2z} \pi J_{12} \tau} 2 I_{1x} I_{2z} \cos \pi J_{12} \tau + I_{1y} \sin \pi J_{12} \tau \\
 2 I_{1y} I_{2z} &\xrightarrow{I_{1z} I_{2z} \pi J_{12} \tau} 2 I_{1y} I_{2z} \cos \pi J_{12} \tau - I_{1x} \sin \pi J_{12} \tau
 \end{aligned}$$

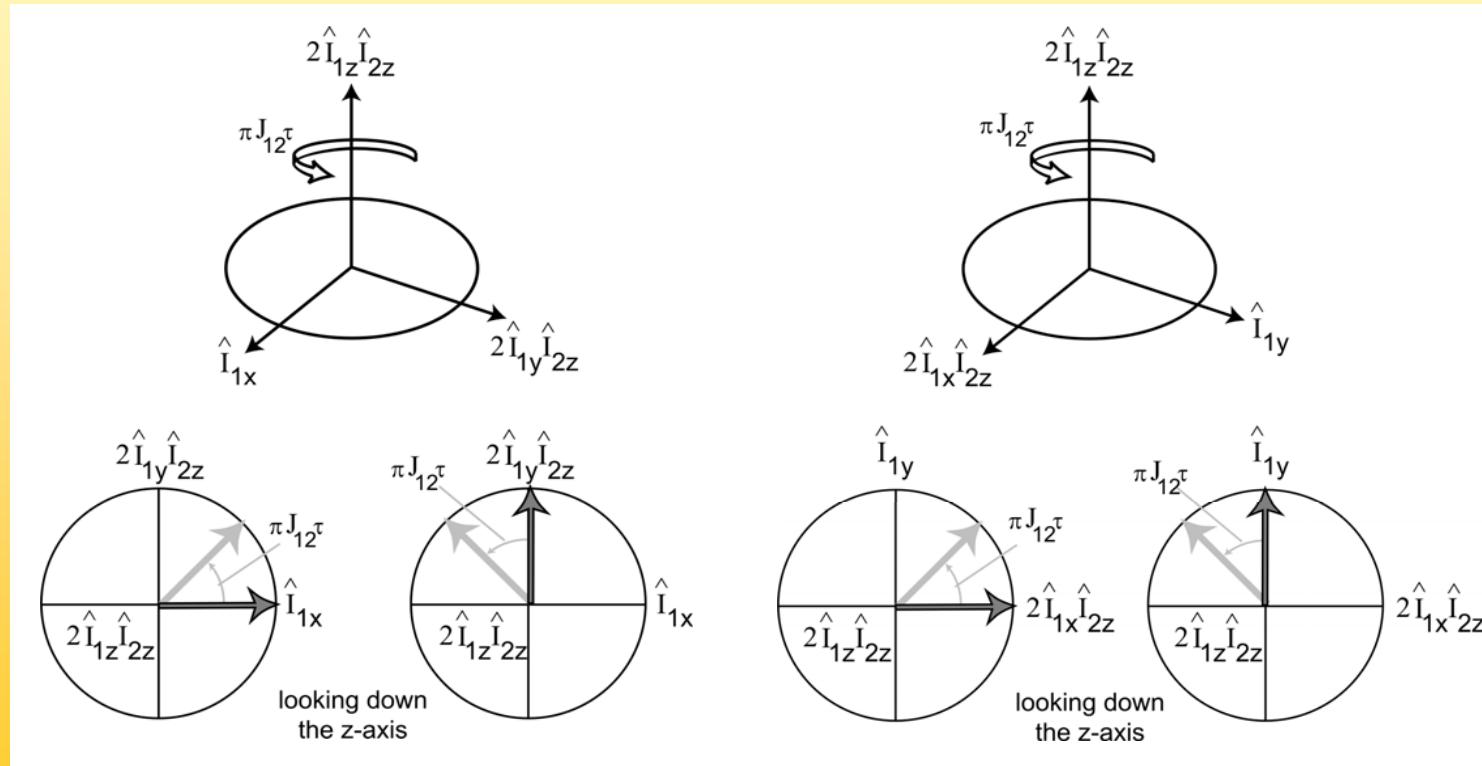
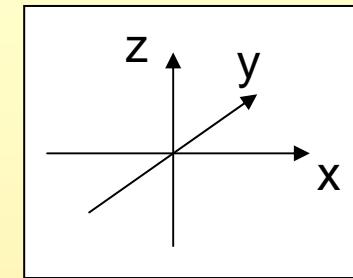
Produktoperatorformalismus

... nicht aber auf longitudinale
Magnetisierung und auf Multiquanten-
Magnetisierung



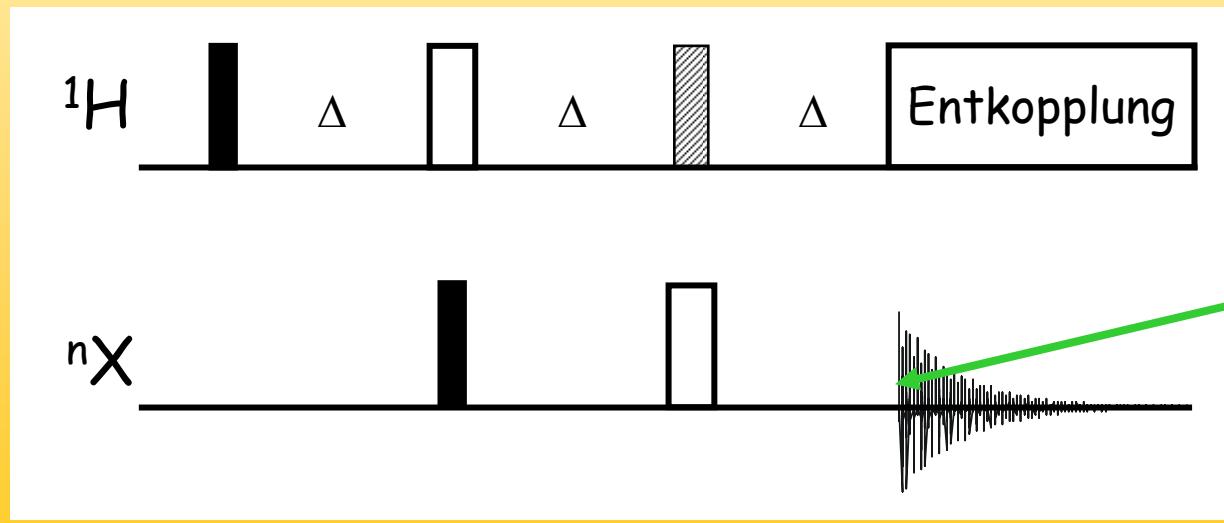
Produktoperatorformalismus

Bei kartesischen Operatoren kann man die Regeln graphisch verdeutlichen



Produktoperatorformalismus

Ziel der ganzen Berechnungen ist, die Art der Magnetisierung am Ende der Pulssequenz zu bestimmen. Dann ist die Frage wichtig, welche Magnetisierung, d.h. welche Operatoren überhaupt detektierbare Signale ergeben



was liegt hier
vor das
detektierbar
ist

Produktoperatorformalismus

Nicht detektierbar sind longitudinale Magnetisierung (I_{1z}) oder Multiquanten (z.B. $I_{1x}I_{2y}$) denn es gelten ja die schon bekannten Auswahlregeln

Detektierbar ist daher nur transversale in-phase Magnetisierung (I_{1x}, I_{1y}), anti-phase Magnetisierung(z.B. $I_{1x}I_{2z}$) kann sich während der Acquisitionszeit zu etwas Detektierbarem entwickeln

Produktoperatorformalismus

Während der Datenaufnahme, also der Aufzeichnung des FIDs wirken chemische Verschiebung und skalare Kopplung
 Was entsteht aus „in-phase“ Magnetisierung ?

$$\begin{aligned}
 I_{1x} &\xrightarrow{I_z \Omega_1 t_{aq}} I_{1x} \cos \Omega_1 t_{aq} + I_{1y} \sin \Omega_1 t_{aq} \\
 &\xrightarrow{I_{1z} I_{2z} \pi J_{12} t_{aq}} I_{1x} \cos \Omega_1 t_{aq} \cos \pi J_{12} t_{aq} + \cancel{2 I_{1y} I_{2z} \cos \Omega_1 t_{aq} \sin \pi J_{12} t_{aq}} \\
 &\quad + I_{1y} \sin \Omega_1 t_{aq} \cos \pi J_{12} t_{aq} - \cancel{2 I_{1x} I_{2z} \sin \Omega_1 t_{aq} \sin \pi J_{12} t_{aq}} \\
 &= I_{1x} \cos \Omega_1 t_{aq} \cos \pi J_{12} t_{aq} + I_{1y} \sin \Omega_1 t_{aq} \cos \pi J_{12} t_{aq}
 \end{aligned}$$

Produktoperatorformalismus

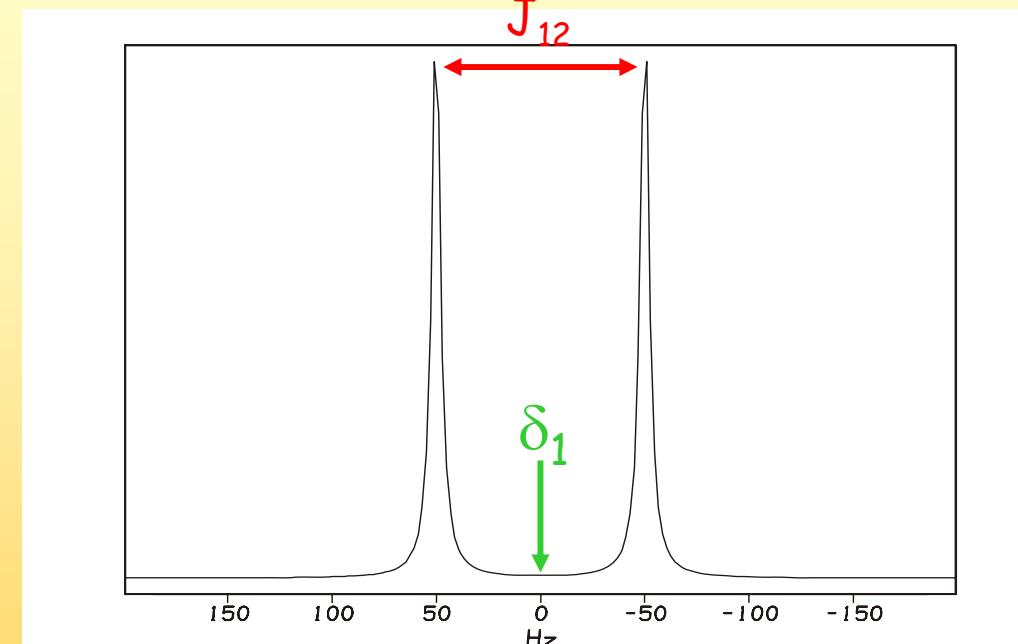
Nun gilt $\Omega_1 = 2\pi\delta_1$ und wir erhalten mit unseren trigonometrischen Formeln

$$\begin{aligned}
 I_{1x} & \stackrel{\frac{1}{2}}{=} [\cos 2\pi(\delta_1 + J_{12}/2)t_{aq} + \cos 2\pi(\delta_1 - J_{12}/2)t_{aq}] \\
 & + I_{1y} \stackrel{\frac{1}{2}}{=} [\sin 2\pi(\delta_1 + J_{12}/2)t_{aq} + \sin 2\pi(\delta_1 - J_{12}/2)t_{aq}] \text{ Imaginärteil!} \\
 & = I_1 \stackrel{\frac{1}{2}}{=} [\exp 2\pi(\delta_1 + J_{12}/2)t_{aq} + \exp 2\pi(\delta_1 - J_{12}/2)t_{aq}]
 \end{aligned}$$

Aus „in-phase“ Magnetisierung werden also zwei Linien mit gleichem Vorzeichen, getrennt durch J Hz und zentriert um δ_1 Hz

Produktoperatorformalismus

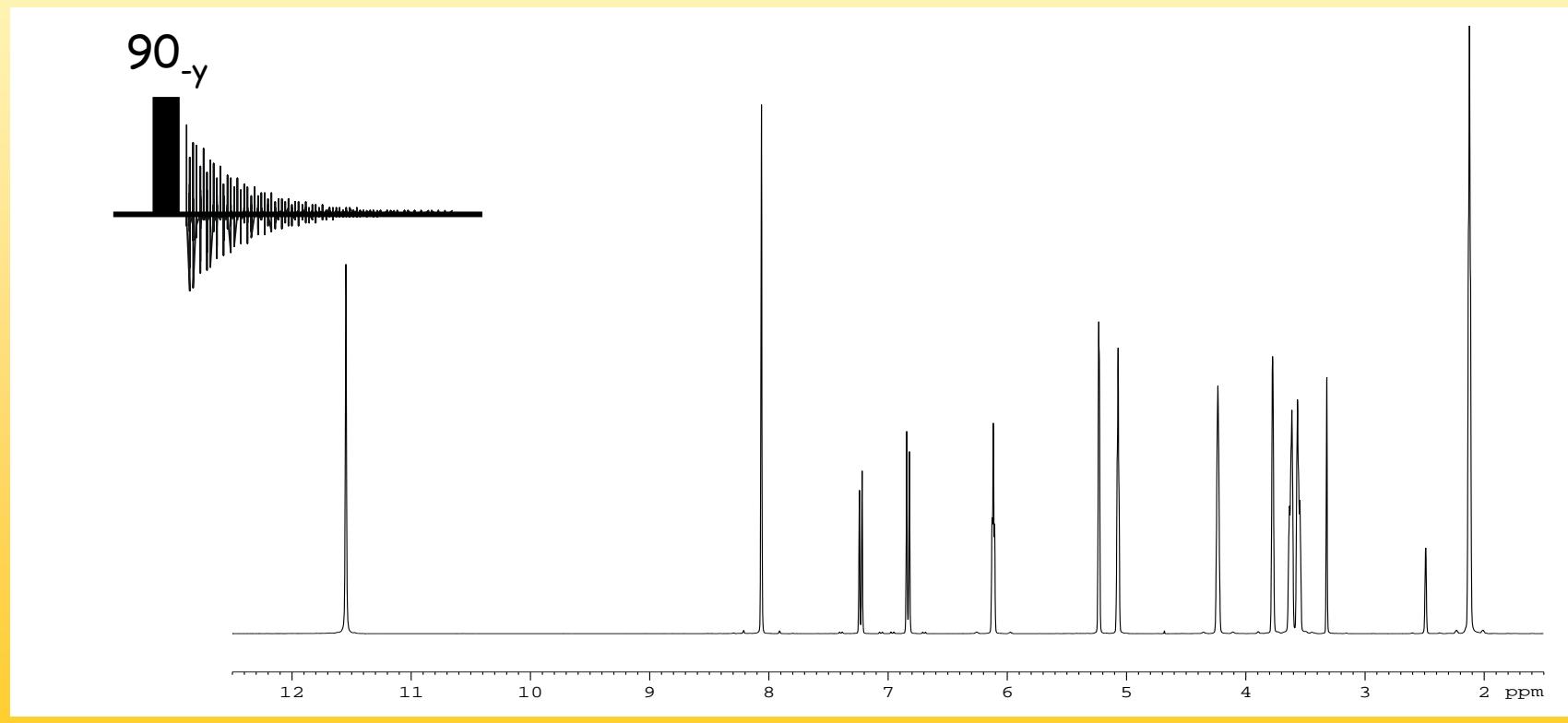
$$I_{1x} \equiv$$



Daher auch der Name „in-phase“ Magnetisierung, weil ein in-phase Doublett entsteht

Produktoperatorformalismus

Das ist auch die Situation beim herkömmlichen
1D-NMR-Experiment



Produktoperatorformalismus

Was entsteht aus „anti-phase“ Magnetisierung ?

$$2I_{1x} I_{2z} \xrightarrow{I_z \Omega_1 t_{aq}} 2I_{1x} I_{2z} \cos \Omega_1 t_{aq} + 2I_{1y} I_{2z} \sin \Omega_1 t_{aq}$$

$$\begin{aligned} & \xrightarrow{I_{1z} I_{2z} \pi J_{12} t_{aq}} \\ & \cancel{2I_{1x} I_{2z} \cos \Omega_1 t_{aq} \cos \pi J_{12} t_{aq}} + I_{1y} \cos \Omega_1 t_{aq} \sin \pi J_{12} t_{aq} \\ & + \cancel{2I_{1y} I_{2z} \sin \Omega_1 t_{aq} \cos \pi J_{12} t_{aq}} - I_{1x} \sin \Omega_1 t_{aq} \sin \pi J_{12} t_{aq} \\ & = - I_{1x} \sin \Omega_1 t_{aq} \sin \pi J_{12} t_{aq} + I_{1y} \cos \Omega_1 t_{aq} \sin \pi J_{12} t_{aq} \end{aligned}$$

Produktoperatorformalismus

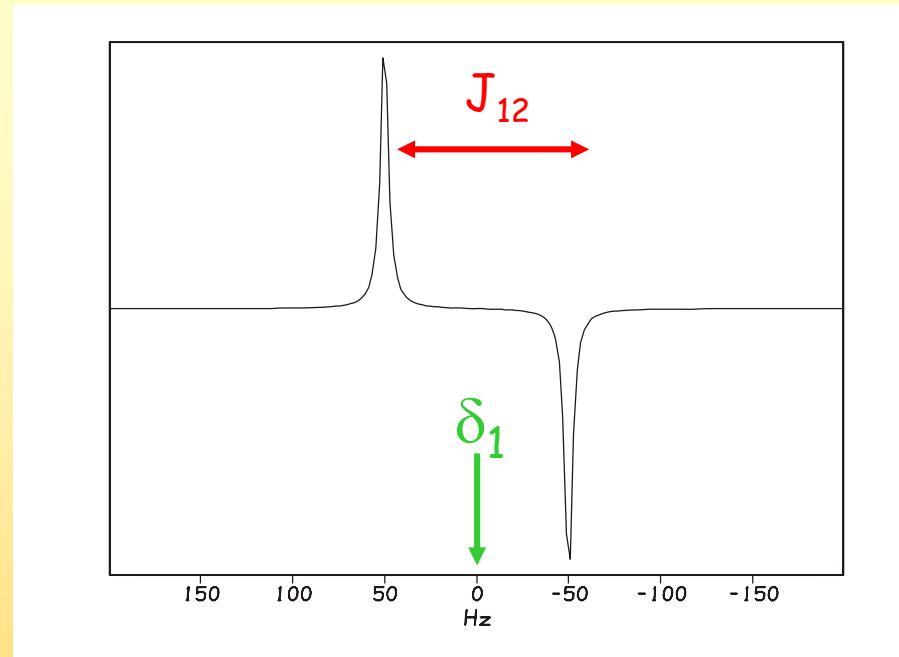
Wieder gilt $\Omega_1 = 2\pi\delta_1$ und wir erhalten mit unseren trigonometrischen Formeln

$$\begin{aligned}
 I_{1x} & \frac{1}{2} [\cos 2\pi(\delta_1 + J_{12}/2)t_{aq} - \cos 2\pi(\delta_1 - J_{12}/2)t_{aq}] \\
 & + I_{1y} \frac{1}{2} [\sin 2\pi(\delta_1 + J_{12}/2)t_{aq} - \sin 2\pi(\delta_1 - J_{12}/2)t_{aq}] \text{ Imaginärteil!} \\
 & = I_1 \frac{1}{2} [\exp 2\pi(\delta_1 + J_{12}/2)t_{aq} - \exp 2\pi(\delta_1 - J_{12}/2)t_{aq}]
 \end{aligned}$$

Aus „anti-phase“ Magnetisierung werden also zwei Linien mit unterschiedlichem Vorzeichen, getrennt durch J Hz und zentriert um δ_1 Hz

Produktoperatorformalismus

$$2I_{1x}I_{2z} =$$



Daher auch der Name „anti-phase“ Magnetisierung,
weil ein anti-phase Doublett entsteht.

Diese Magnetisierung kann nicht mit einem einfachen
Puls erzeugt werden !

Produktoperatorformalismus

eine erste Zusammenfassung

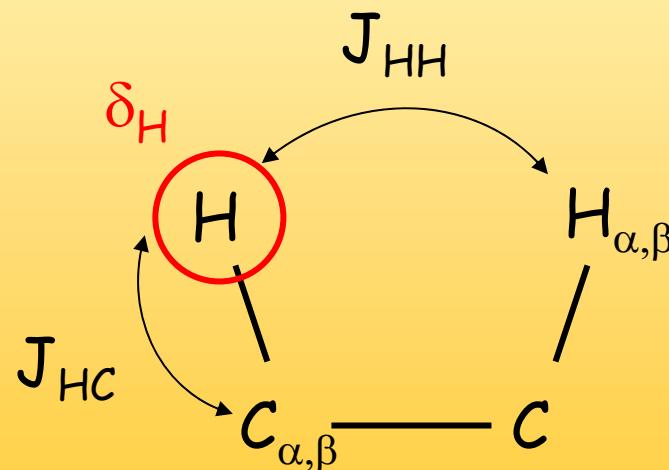
Produktoperatoren dienen zur leichten Berechnung von komplexeren Pulssequenzen

Berechnet wird die Pulssequenz bis zum **Beginn** der eigentlichen Datenaufnahme

Die dann vorliegenden, detektierbaren Operatoren geben auf bekannte Weise Signale, mit bestimmten Vorzeichen und aufgezeichnet mit Quadraturdetektion

Produktoperatorformalismus

Nun wissen wir was die detektierbaren Signale ergeben,
jetzt können wir anfangen „building blocks“ und
Entwicklungen VOR der Acquisition zu berechnen



Produktoperatorformalismus

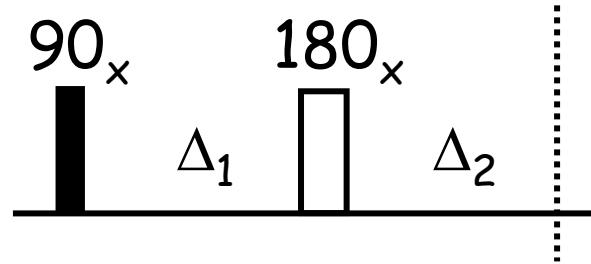
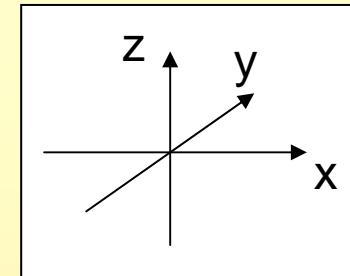
Es entstehen beim Rechnen schnell unübersichtliche Situationen, deshalb

Regel 1: Sorgfältig rechnen, keine Schreib- und Vorzeichenfehler

Regel 2: Interaktionen wenn möglich separat berechnen, d.h. chemische Verschiebung unabhängig von skalarer Kopplung

Regel 3: "building blocks" nicht neu berechnen

Produktoperatorformalismus

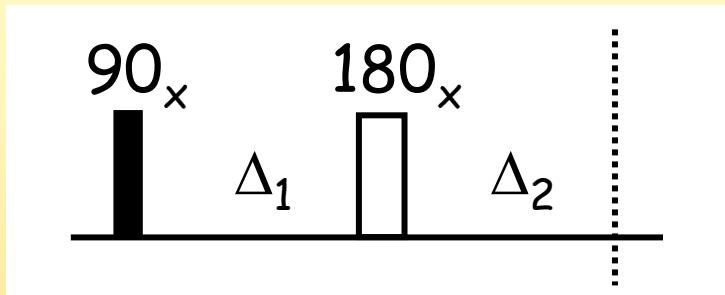
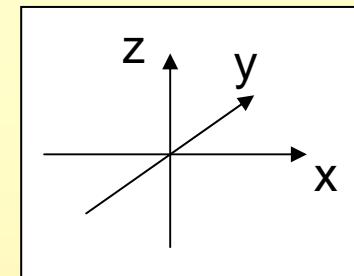


Das „spin-echo“ hatten wir uns schon mit dem Vektormodell angeschaut, hier sollte sich jetzt das gleiche ergeben:

Keine chemische Verschiebung für $\Delta_1 = \Delta_2$!

Homonukleare und heteronukleare Kopplung können wir zusätzlich berechnen

Produktoperatorformalismus



Zunächst berechnen wir die chemische Verschiebung δ_H

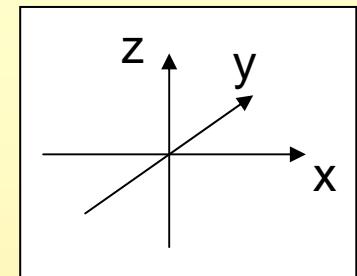
$$H_z \xrightarrow{90^\circ H_x} -H_y \xrightarrow{\delta_H \Delta_1} -H_y \cos \delta_H \Delta_1 + H_x \sin \delta_H \Delta_1$$

$$\xrightarrow{180^\circ H_x} H_y \cos \delta_H \Delta_1 + H_x \sin \delta_H \Delta_1$$

$$\xrightarrow{\delta_H \Delta_2} H_y \cos \delta_H \Delta_1 \cos \delta_H \Delta_2 - H_x \cos \delta_H \Delta_1 \sin \delta_H \Delta_2$$

$$H_x \sin \delta_H \Delta_1 \cos \delta_H \Delta_2 + H_y \sin \delta_H \Delta_1 \sin \delta_H \Delta_2$$

Produktoperatorformalismus



$$H_y \cos \delta_H \Delta_1 \cos \delta_H \Delta_2 - H_x \cos \delta_H \Delta_1 \sin \delta_H \Delta_2$$

$$H_x \sin \delta_H \Delta_1 \cos \delta_H \Delta_2 + H_y \sin \delta_H \Delta_1 \sin \delta_H \Delta_2$$

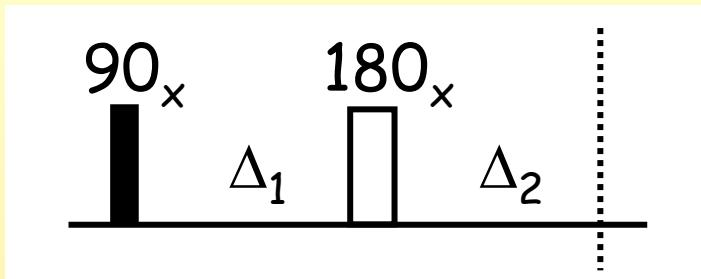
$$= H_y \cos \delta_H (\Delta_1 - \Delta_2) + H_x \sin \delta_H (\Delta_1 - \Delta_2)$$

falls $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta$

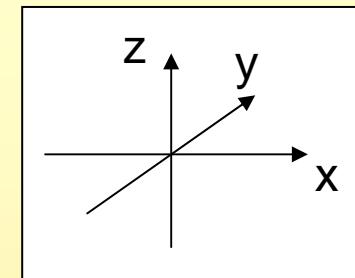
$$= H_y$$

d.h. chemische Verschiebung ist am Ende des Spin-Echos verschwunden, sie wird „refocussiert“!
(wie schon im Vektormodell gesehen)

Produktoperatorformalismus



Jetzt berechnen wir
die Kopplung J_{HH}



$$H_{1z} \xrightarrow{90^\circ H_x} -H_{1y} \xrightarrow{\pi J_{HH} \Delta_1} -H_{1y} \cos \pi J_{HH} \Delta_1 + 2H_{1x} H_{2z} \sin \pi J_{HH} \Delta_1$$

$$\xrightarrow{180^\circ H_x} H_{1y} \cos \pi J_{HH} \Delta_1 - 2H_{1x} H_{2z} \sin \pi J_{HH} \Delta_1$$

$$\xrightarrow{\pi J_{HH} \Delta_2} H_{1y} \cos \pi J_{HH} \Delta_1 \cos \pi J_{HH} \Delta_2 \\ - 2H_{1x} H_{2z} \cos \pi J_{HH} \Delta_1 \sin \pi J_{HH} \Delta_2 \\ - 2H_{1x} H_{2z} \sin \pi J_{HH} \Delta_1 \cos \pi J_{HH} \Delta_2 \\ - H_{1y} \sin \pi J_{HH} \Delta_1 \sin \pi J_{HH} \Delta_2$$

Produktoperatorformalismus

$$\begin{aligned}
 & H_{1y} \cos \pi J_{HH} \Delta_1 \cos \pi J_{HH} \Delta_2 - 2H_{1x} H_{2z} \cos \pi J_{HH} \Delta_1 \sin \pi J_{HH} \Delta_2 \\
 & - 2H_{1x} H_{2z} \sin \pi J_{HH} \Delta_1 \cos \pi J_{HH} \Delta_2 - H_{1y} \sin \pi J_{HH} \Delta_1 \sin \pi J_{HH} \Delta_2
 \end{aligned}$$

=

$$H_{1y} \cos \pi J_{HH} (\Delta_1 + \Delta_2) - 2H_{1x} H_{2z} \sin \pi J_{HH} (\Delta_1 + \Delta_2)$$

falls $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta$

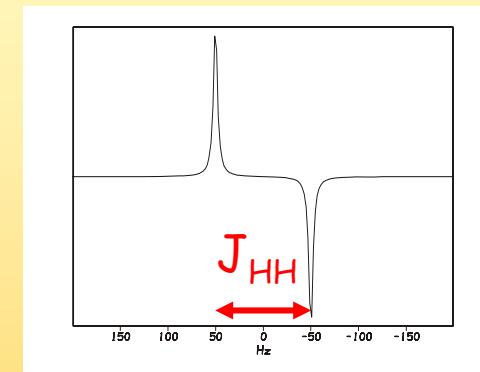
$$H_{1y} \cos \pi J_{HH} 2\Delta - 2H_{1x} H_{2z} \sin \pi J_{HH} 2\Delta$$

d.h. homonukleare Kopplung ist am Ende des Spin-Echos noch vorhanden, sie wird „nicht refocussiert“!

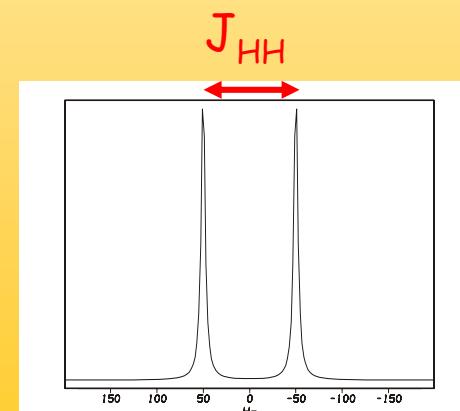
Produktoperatorformalismus

$$H_{1y} \cos \pi J_{HH} 2\Delta - 2H_{1x} H_{2z} \sin \pi J_{HH} 2\Delta$$

Wählt man nun $\Delta = 1/4J_{HH}$ dann erhält man $2H_{1x} H_{2z}$, man bekommt also ein anti-phase Signal



Wählt man dagegen $\Delta = 1/2J_{HH}$ dann erhält man H_{1y} , man bekommt also ein in-phase Signal



Produktoperatorformalismus

Aber:

$$H_{1y} \cos \pi J_{HH} 2\Delta - 2H_{1x} H_{2z} \sin \pi J_{HH} 2\Delta$$

Wählt man Δ kurz gegenüber $1/2J$, dann taucht die
Kopplung fast gar nicht auf

$$J = 5 \text{ Hz}, \quad \Delta = 5 \text{ msec} \ll 1/2J = 100 \text{ msec}$$

$$\cos \pi J_{HH} 2\Delta = 0.99$$

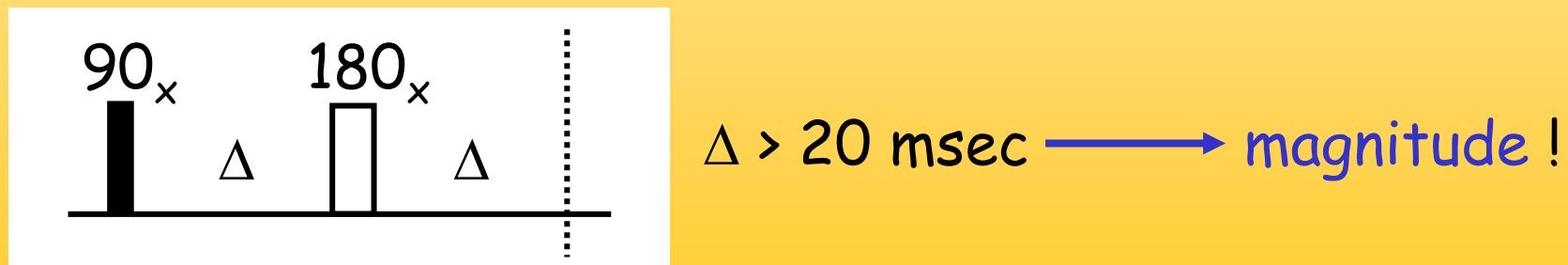
$$\sin \pi J_{HH} 2\Delta = 0.08$$

d.h. eigentlich hat sich die Kopplung nicht entwickelt

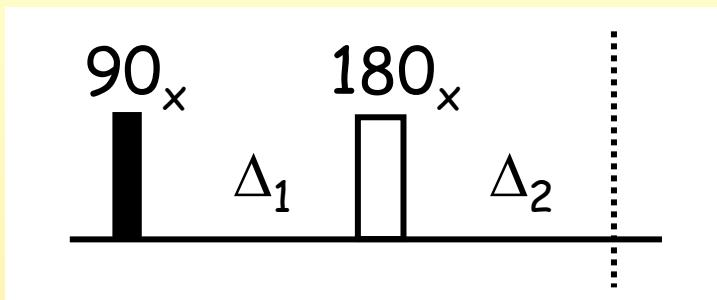
Produktoperatorformalismus

$$H_{1y} \cos \pi J_{HH} 2\Delta - 2H_{1x} H_{2z} \sin \pi J_{HH} 2\Delta$$

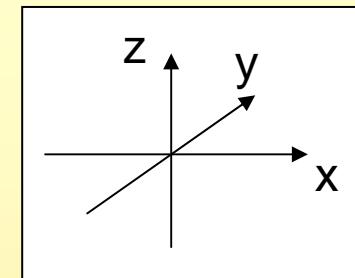
Wählt man Δ dagegen lang (nahe $1/2J$), dann erhält man eine Mischung aus mehreren Termen mit unterschiedlicher Phase, man kann nicht mehr korrigieren und muss „magnitude“ rechnen:



Produktoperatorformalismus



Nun berechnen wir die
Kopplung J_{HX}



$$\begin{aligned}
 H_z &\xrightarrow{90^\circ H_x} -H_y \xrightarrow{\pi J_{HX} \Delta_1} -H_y \cos \pi J_{HX} \Delta_1 + 2H_x X_z \sin \pi J_{HX} \Delta_1 \\
 &\xrightarrow{180^\circ H_x} H_y \cos \pi J_{HX} \Delta_1 + 2H_x X_z \sin \pi J_{HX} \Delta_1 \\
 &\xrightarrow{\pi J_{HX} \Delta_2} H_y \cos \pi J_{HX} \Delta_1 \cos \pi J_{HX} \Delta_2 \\
 &\quad - 2H_x X_z \cos \pi J_{HX} \Delta_1 \sin \pi J_{HX} \Delta_2 \\
 &\quad + 2H_x X_z \sin \pi J_{HX} \Delta_1 \cos \pi J_{HX} \Delta_2 \\
 &\quad + H_y \sin \pi J_{HX} \Delta_1 \sin \pi J_{HX} \Delta_2
 \end{aligned}$$

Produktoperatorformalismus

$$\begin{aligned}
 & H_y \cos \pi J_{HX} \Delta_1 \cos \pi J_{HX} \Delta_2 - 2H_x X_z \cos \pi J_{HX} \Delta_1 \sin \pi J_{HX} \Delta_2 \\
 & + 2H_x X_z \sin \pi J_{HX} \Delta_1 \cos \pi J_{HX} \Delta_2 + H_y \sin \pi J_{HX} \Delta_1 \sin \pi J_{HX} \Delta_2
 \end{aligned}$$

=

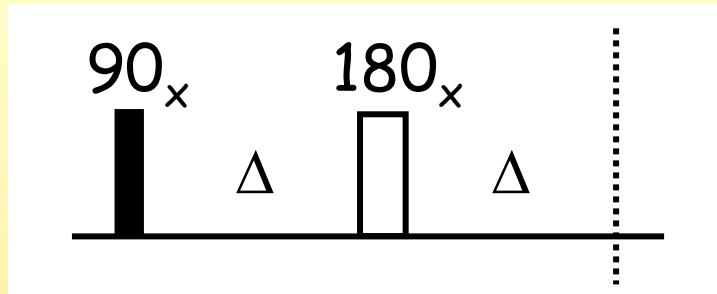
$$H_y \cos \pi J_{HX} (\Delta_1 - \Delta_2) - 2H_x X_z \sin \pi J_{HX} (\Delta_1 - \Delta_2)$$

falls $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta$

H_y

d.h. heteronukleare Kopplung ist am Ende des Spin-Echos verschwunden, sie wird refocussiert!

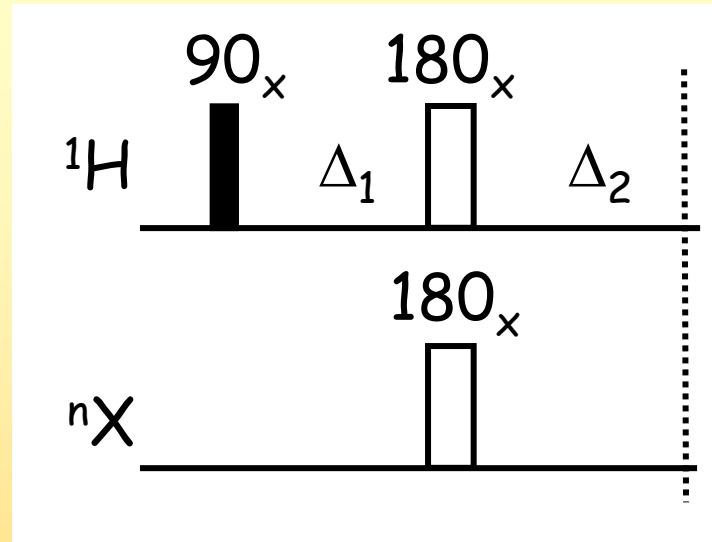
Produktoperatorformalismus



Das "spin echo"



Produktoperatorformalismus



Beim nächsten building block fügen wir einen 180° Puls auf den Heterokern hinzu, der obere Teil bleibt gleich und damit der Effekt für die chemische Verschiebung und die homonukleare Kopplung, wir müssen J_{HX} neu berechnen

Produktoperatorformalismus

$$H_z \xrightarrow{90^\circ H_x} -H_y \xrightarrow{\pi J_{HX}\Delta_1}$$

$$-H_y \cos \pi J_{HX}\Delta_1 + 2H_x X_z \sin \pi J_{HX}\Delta_1$$

$$\xrightarrow{180^\circ H_x}$$

$180^\circ X_x$

$$H_y \cos \pi J_{HX}\Delta_1 - 2H_x X_z \sin \pi J_{HX}\Delta_1$$

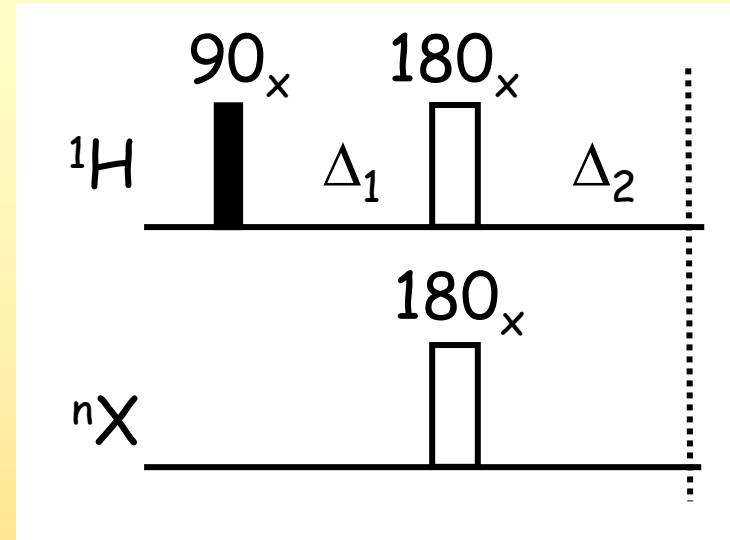
$$\xrightarrow{\pi J_{HX}\Delta_2}$$

$$H_y \cos \pi J_{HX}\Delta_1 \cos \pi J_{HX}\Delta_2$$

$$- 2H_x X_z \cos \pi J_{HX}\Delta_1 \sin \pi J_{HX}\Delta_2$$

$$- 2H_x X_z \sin \pi J_{HX}\Delta_1 \cos \pi J_{HX}\Delta_2$$

$$- H_y \sin \pi J_{HX}\Delta_1 \sin \pi J_{HX}\Delta_2$$



Produktoperatorformalismus

$$\begin{aligned}
 & H_y \cos \pi J_{HX} \Delta_1 \cos \pi J_{HX} \Delta_2 - 2H_x X_z \cos \pi J_{HX} \Delta_1 \sin \pi J_{HX} \Delta_2 \\
 & - 2H_x X_z \sin \pi J_{HX} \Delta_1 \cos \pi J_{HX} \Delta_2 - H_y \sin \pi J_{HX} \Delta_1 \sin \pi J_{HX} \Delta_2
 \end{aligned}$$

=

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

falls $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta$

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

d.h. heteronukleare Kopplung ist am Ende des Spin-Echos wieder vorhanden, sie wird nicht mehr refocussiert !

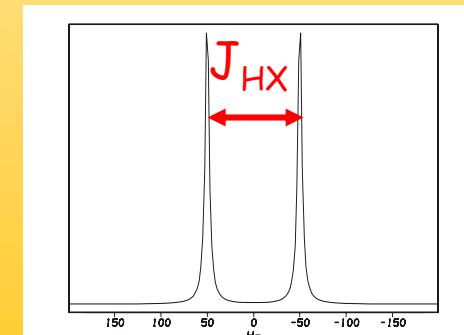
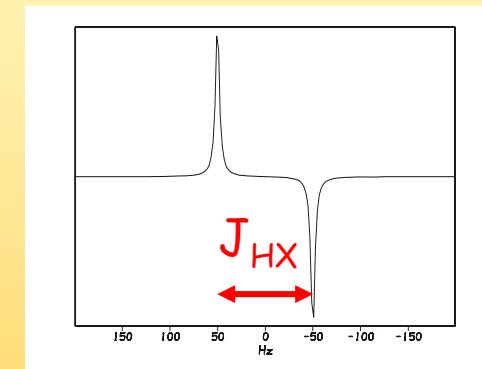
Produktoperatorformalismus

Auch hier kann man die Wartezeiten zur Erzeugung bestimmter Signale nutzen:

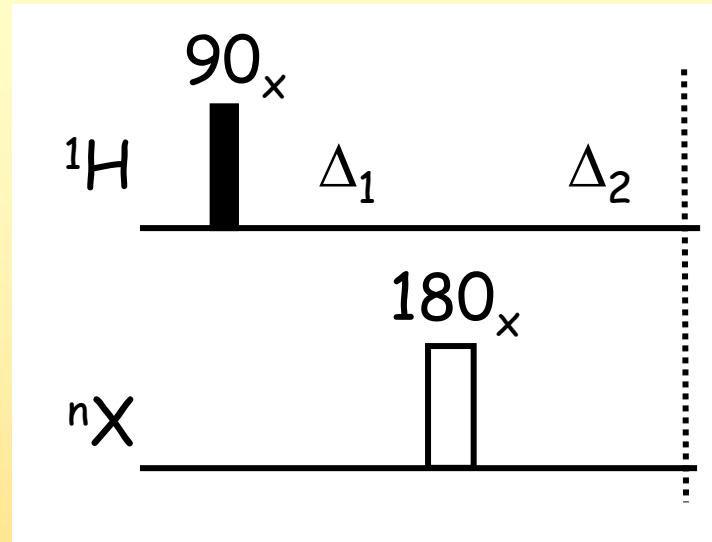
$$H_y \cos \pi J_{HX} 2\Delta - 2H_x X_z \sin \pi J_{HX} 2\Delta$$

Wählt man nun $\Delta = 1/4J_{HX}$ dann erhält man $2H_x X_z$, man bekommt also ein anti-phase Signal, das werden wir später noch oft nutzen

Wählt man dagegen $\Delta = 1/2J_{HX}$ dann erhält man H_{1y} , man bekommt also ein in-phase Signal



Produktoperatorformalismus



Beim letzten building block nehmen wir einen 180° Puls auf H weg, den obere Teil und damit den Effekt für die chemische Verschiebung und die homonukleare Kopplung kennen wir, wir wollen erneut nur J_{HX} neu berechnen

Produktoperatorformalismus

$$H_z \xrightarrow{90^\circ H_x} -H_y \xrightarrow{\pi J_{HX}\Delta_1}$$

$$-H_y \cos \pi J_{HX}\Delta_1 + 2H_x X_z \sin \pi J_{HX}\Delta_1$$

$$\xrightarrow{180^\circ X_x}$$

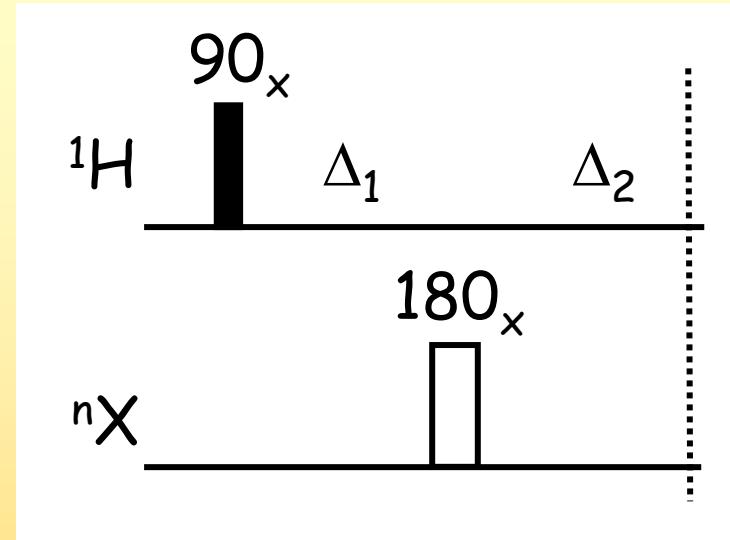
$$-H_y \cos \pi J_{HX}\Delta_1 - 2H_x X_z \sin \pi J_{HX}\Delta_1$$

$$\xrightarrow{\pi J_{HX}\Delta_2} -H_y \cos \pi J_{HX}\Delta_1 \cos \pi J_{HX}\Delta_2$$

$$+ 2H_x X_z \cos \pi J_{HX}\Delta_1 \sin \pi J_{HX}\Delta_2$$

$$- 2H_x X_z \sin \pi J_{HX}\Delta_1 \cos \pi J_{HX}\Delta_2$$

$$- H_y \sin \pi J_{HX}\Delta_1 \sin \pi J_{HX}\Delta_2$$



Produktoperatorformalismus

$$\begin{aligned}
 & -H_y \cos \pi J_{HX} \Delta_1 \cos \pi J_{HX} \Delta_2 + 2H_x X_z \cos \pi J_{HX} \Delta_1 \sin \pi J_{HX} \Delta_2 \\
 & - 2H_x X_z \sin \pi J_{HX} \Delta_1 \cos \pi J_{HX} \Delta_2 - H_y \sin \pi J_{HX} \Delta_1 \sin \pi J_{HX} \Delta_2 \\
 & = \\
 & -H_y \cos \pi J_{HX} (\Delta_1 - \Delta_2) - 2H_x X_z \sin \pi J_{HX} (\Delta_1 - \Delta_2)
 \end{aligned}$$

falls $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta$

$-H_y$

d.h. heteronukleare Kopplung ist am Ende des Spin-Echos nun doch verschwunden, sie wird wieder refocussiert !

Produktoperatorformalismus

Damit haben wir an ersten, einfachen Beispielen
gesehen wie man mit dem
Produktoperatorformalismus
berechnen kann, was zu Beginn der Signaldetektion
an Magnetisierung vorliegt und wie man das Ergebnis
der Berechnung nutzen kann, Parameter in den
Pulssequenzen richtig einzustellen.

Wir wollen ihn jetzt nutzen mehrdimensionale NMR-
Spektren zu verstehen

Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

2D NMR-Spektroskopie

1D-NMR

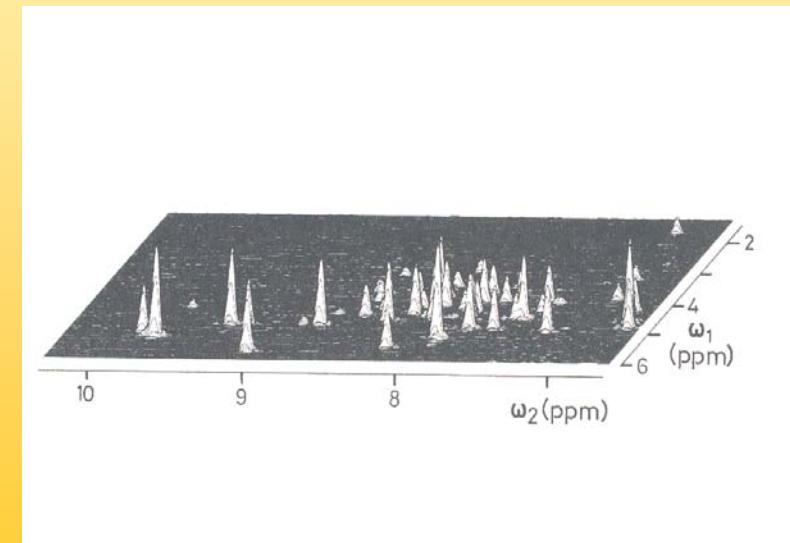
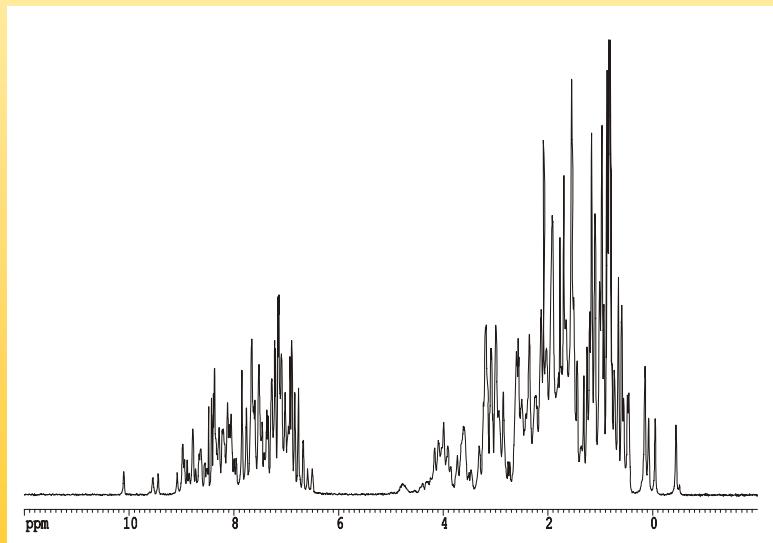
2 Achsen:

Intensität vs. Frequenz

2D-NMR

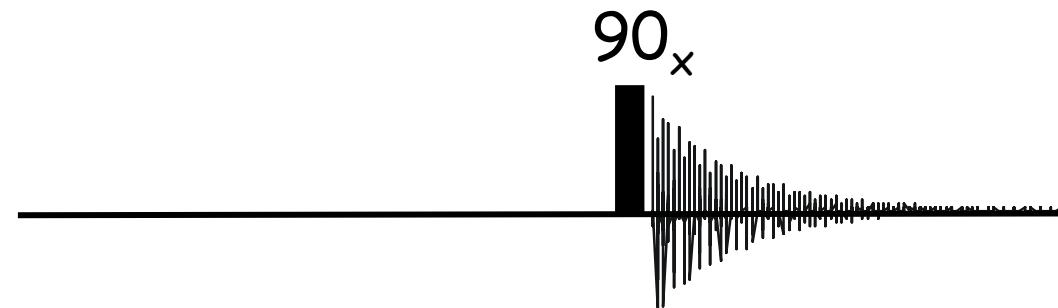
3 Achsen:

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



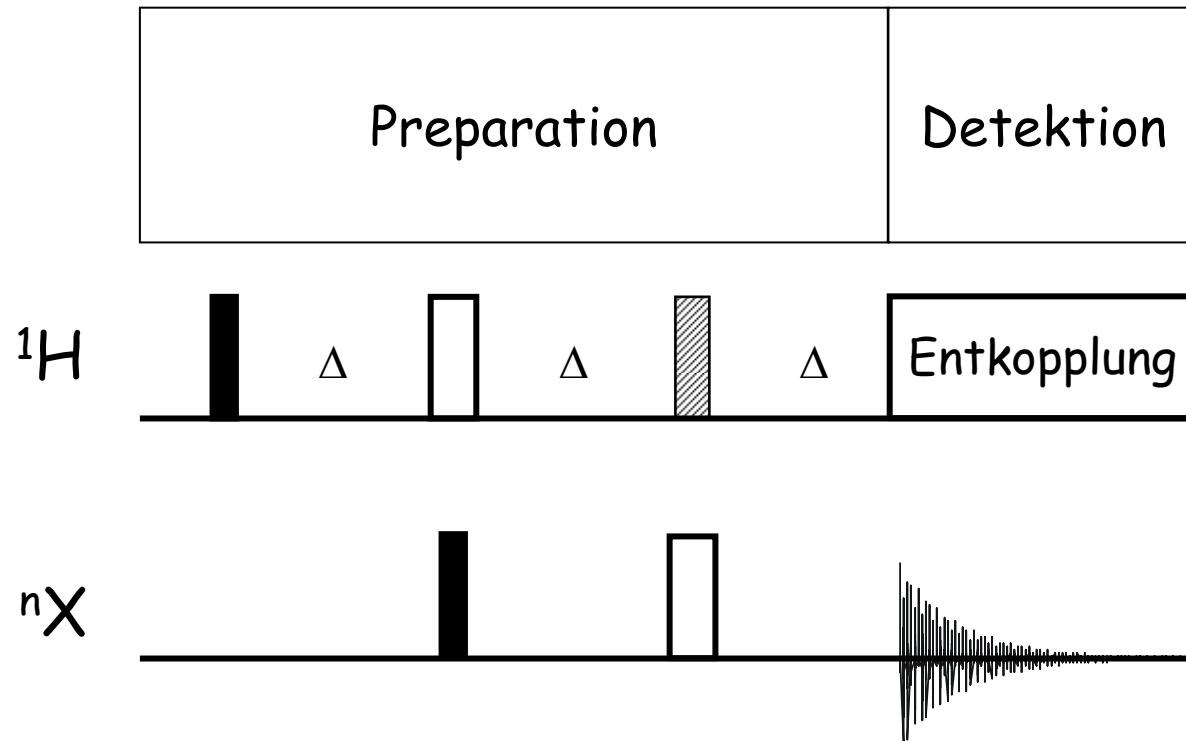
2D NMR-Spektroskopie

1D-NMR schematisch



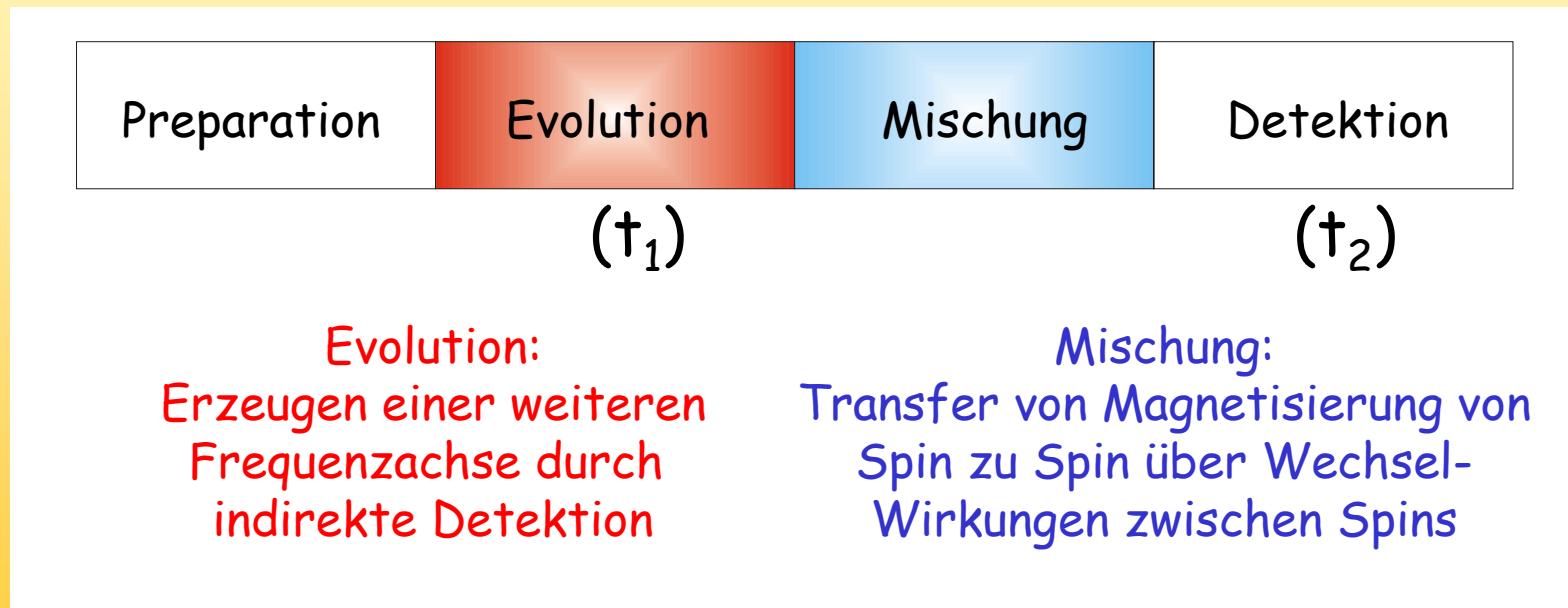
2D NMR-Spektroskopie

1D-NMR schematisch, DEPT



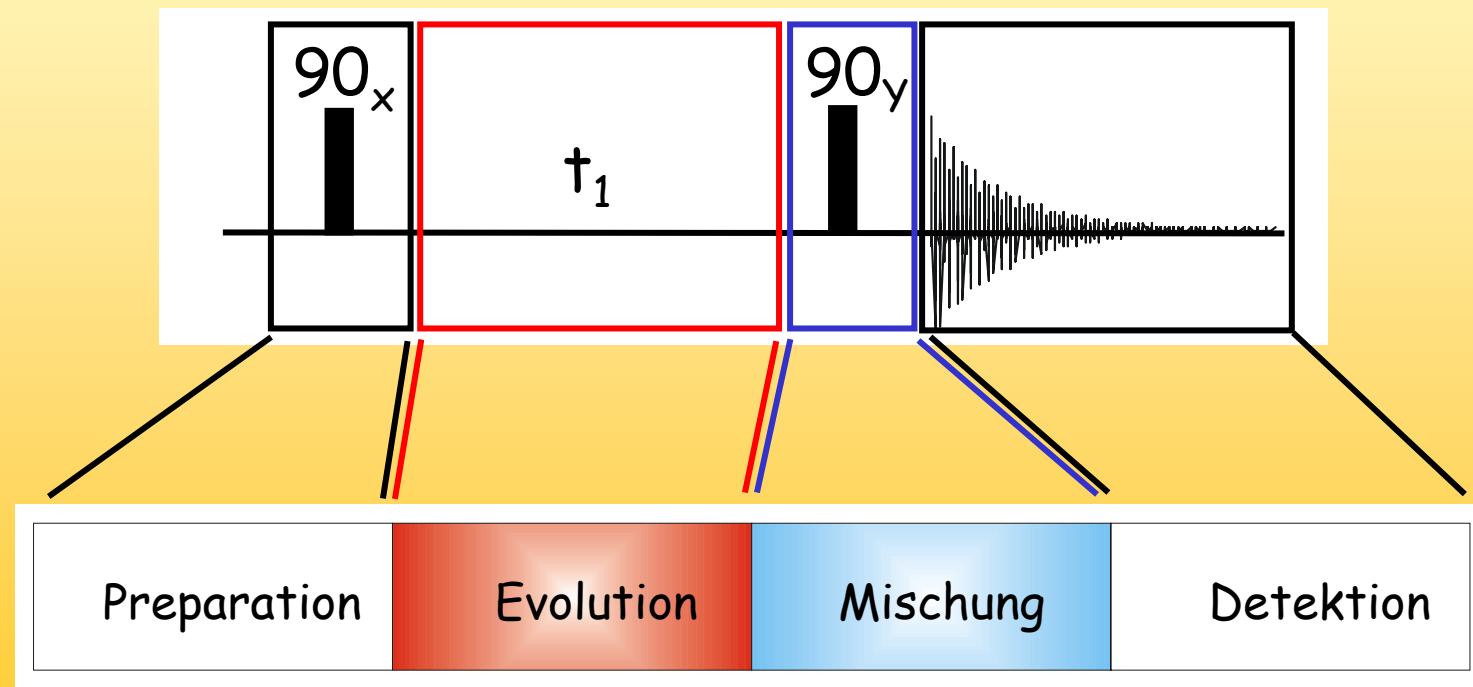
2D NMR-Spektroskopie

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

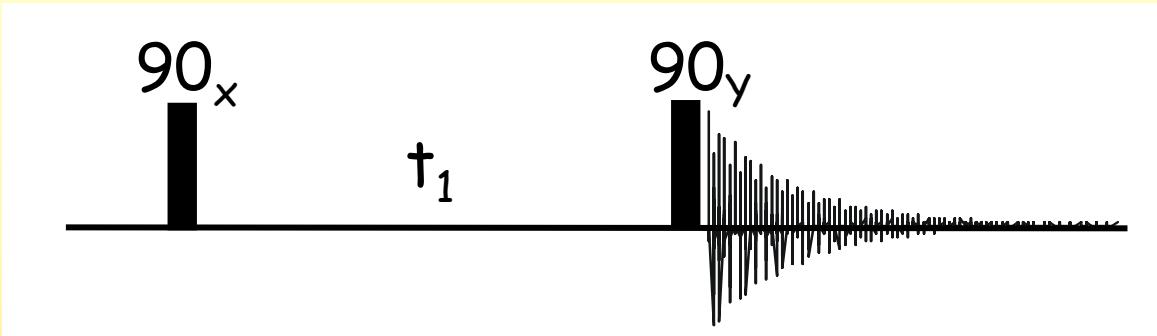


2D NMR-Spektroskopie

Die einfachste denkbare zweidimensionale Sequenz besteht aus zwei Pulsen



2D NMR-Spektroskopie



Wir betrachten zwei Protonen mit $\Omega_{H1} = 2\pi\delta_{H1}$ und $\Omega_{H2} = 2\pi\delta_{H2}$

$$H_{1z} \xrightarrow{90^\circ H_x} -H_{1y} \xrightarrow{2\pi\delta_{H1}t_1} -H_{1y} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 + H_{1x} \sin 2\pi\delta_{H1}t_1$$

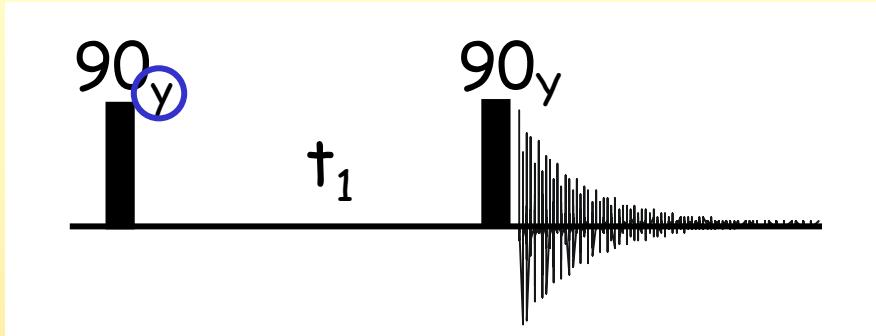
$$\xrightarrow{90^\circ H_y} -H_{1y} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 - H_{1z} \sin 2\pi\delta_{H1}t_1$$

$$\xrightarrow{2\pi\delta_{H2}t_2} -H_{1y} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \cos 2\pi\delta_{H2}t_2 + H_{1x} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \sin 2\pi\delta_{H2}t_2$$

$$= -H_1 \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \exp 2\pi\delta_{H2}t_2$$

Quadraturdetektion

2D NMR-Spektroskopie



Um für t_1 auch den Sinus zu erhalten macht man ein zweites Experiment

$$H_{1z} \xrightarrow{90^\circ H_y} H_{1x} \xrightarrow{2\pi\delta_{H1}t_1} H_{1x} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 + H_{1y} \sin 2\pi\delta_{H1}t_1$$

$$\xrightarrow{90^\circ H_y} -H_{1z} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 + H_{1y} \sin 2\pi\delta_{H1}t_1$$

nicht detektierbar

$$\xrightarrow{2\pi\delta_{H1}t_2}$$

$$H_{1y} \sin 2\pi\delta_{H1}t_1 \cos 2\pi\delta_{H1}t_2 + H_{1x} \sin 2\pi\delta_{H1}t_1 \sin 2\pi\delta_{H1}t_2$$

$$H_1 \sin 2\pi\delta_{H1}t_1 \exp 2\pi\delta_{H1}t_2$$

Für H_2 sieht das gleich aus

2D NMR-Spektroskopie

Zusammen ergibt sich ein „hyperkomplexes“ Signal

$$H_1 \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \exp 2\pi\delta_{H1}t_2 \text{ und } H_1 \sin 2\pi\delta_{H1}t_1 \exp 2\pi\delta_{H1}t_2$$

$$= H_1 \exp 2\pi\delta_{H1}t_1 \exp 2\pi\delta_{H1}t_2$$

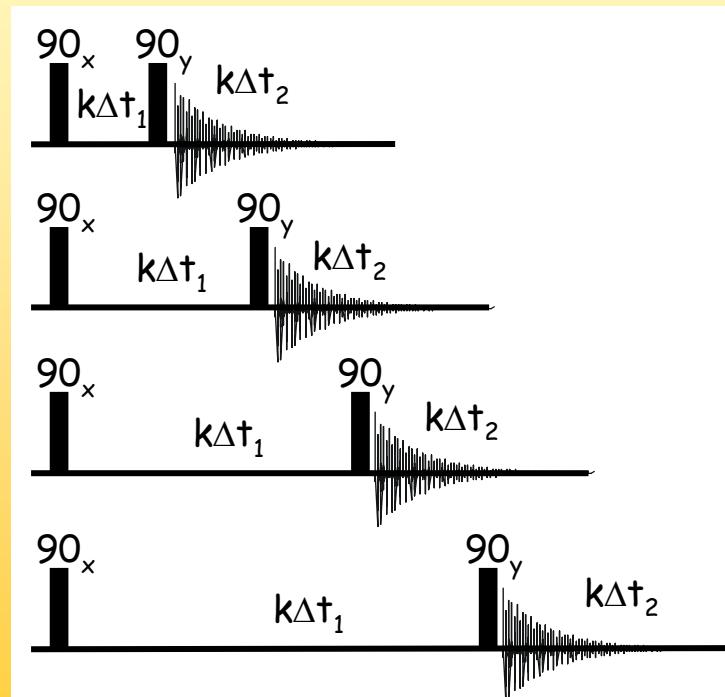
$$= H_1 \exp 2\pi\delta_{H1} (k \Delta t_1)$$

$$\times \exp 2\pi\delta_{H1} (k \Delta t_2)$$

das müssen wir
selber machen

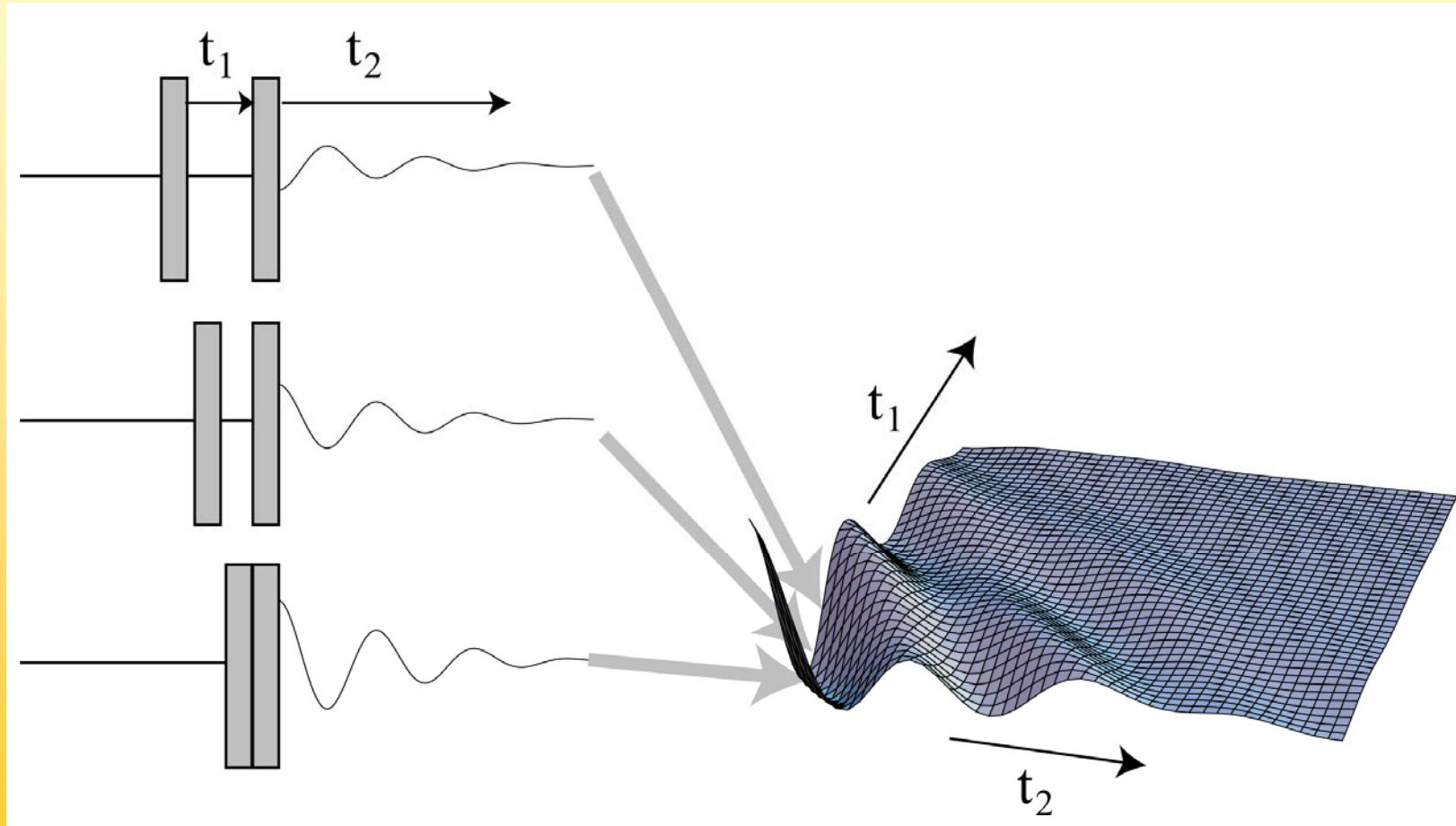
das macht
der ADC

Man erhält eine
zweidimensionale Fläche
von Datenpunkten



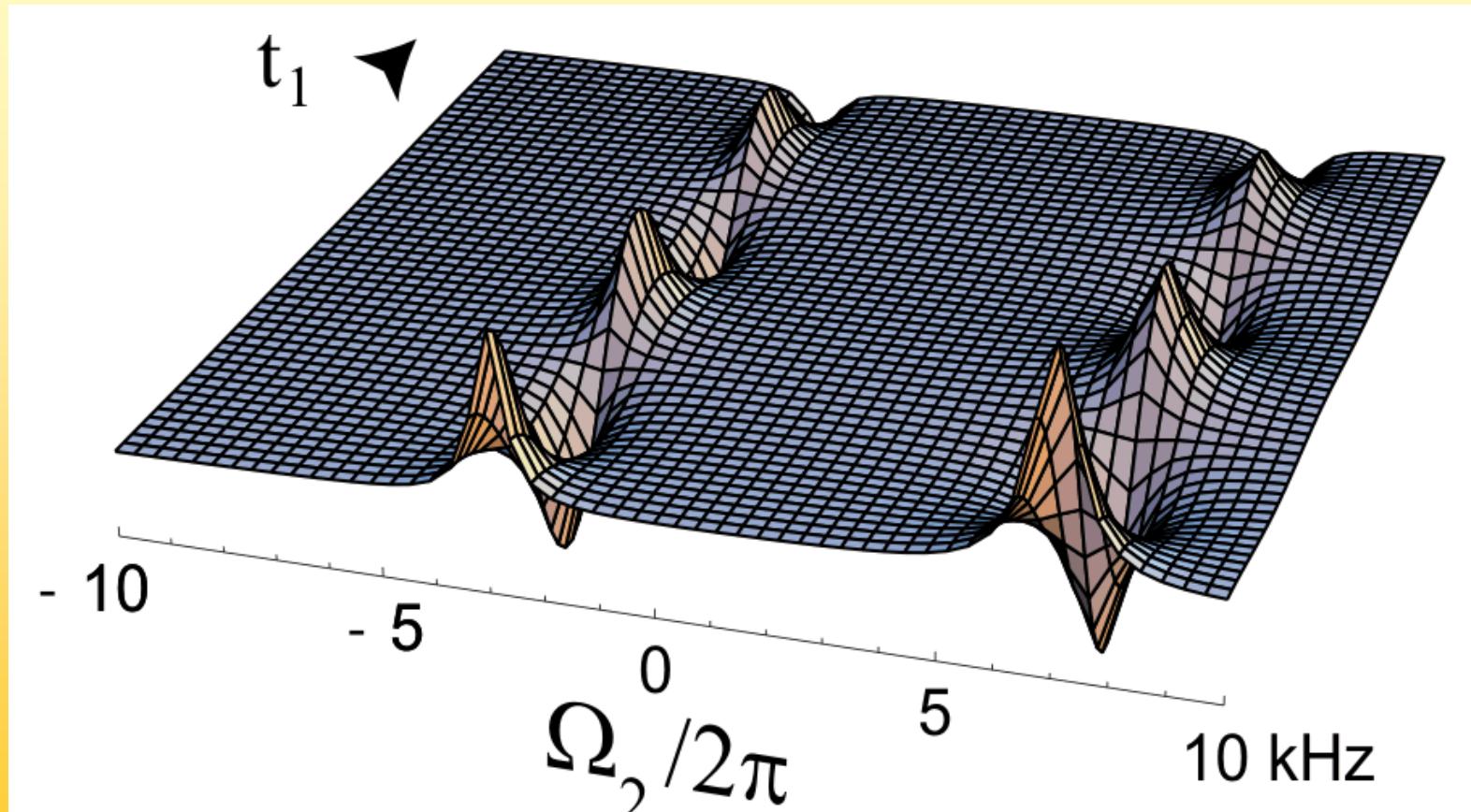
2D NMR-Spektroskopie

..... einen zweidimensionalen FID



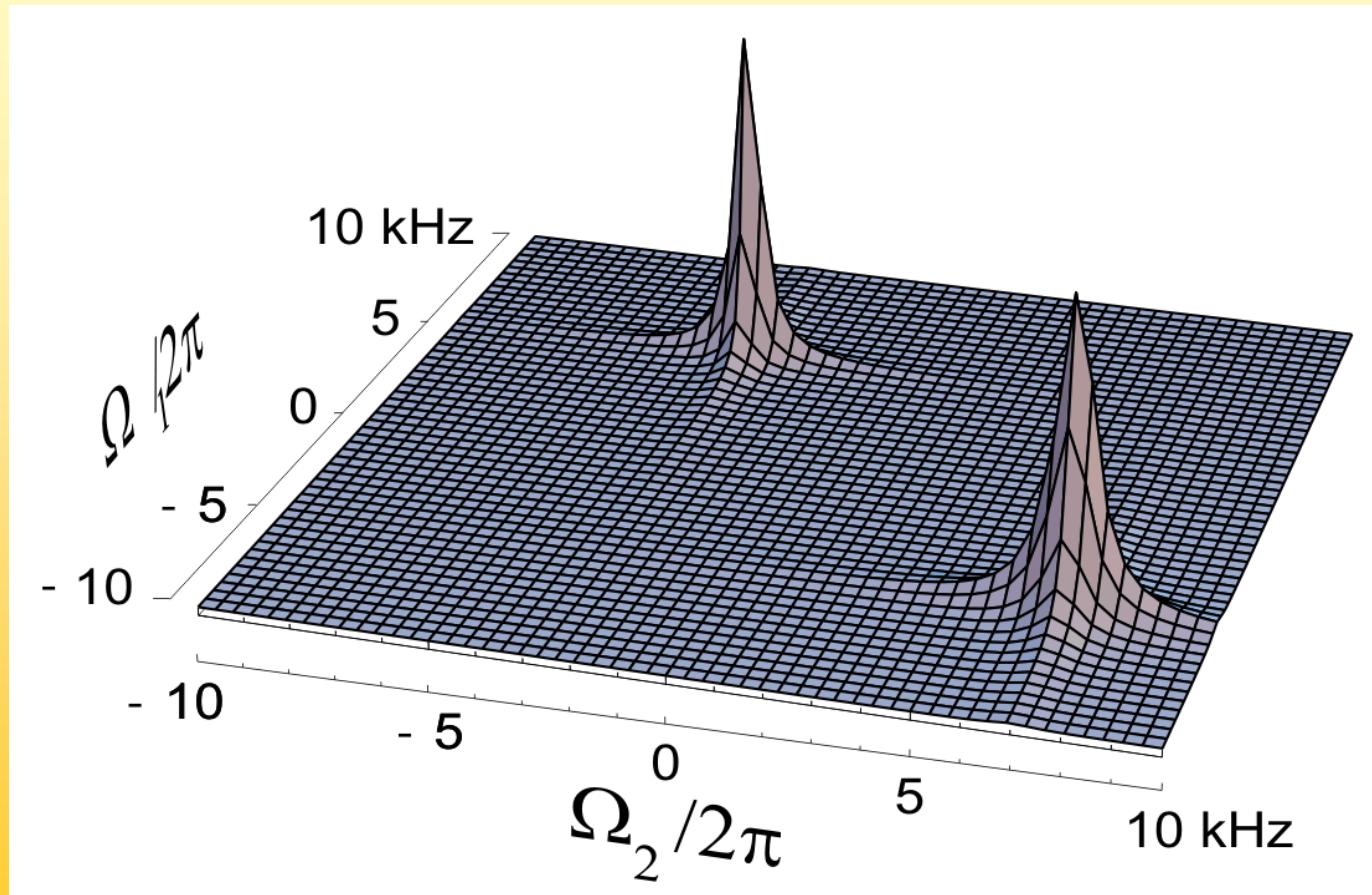
2D NMR-Spektroskopie

Die erste FT ergibt ein „Interferogramm“

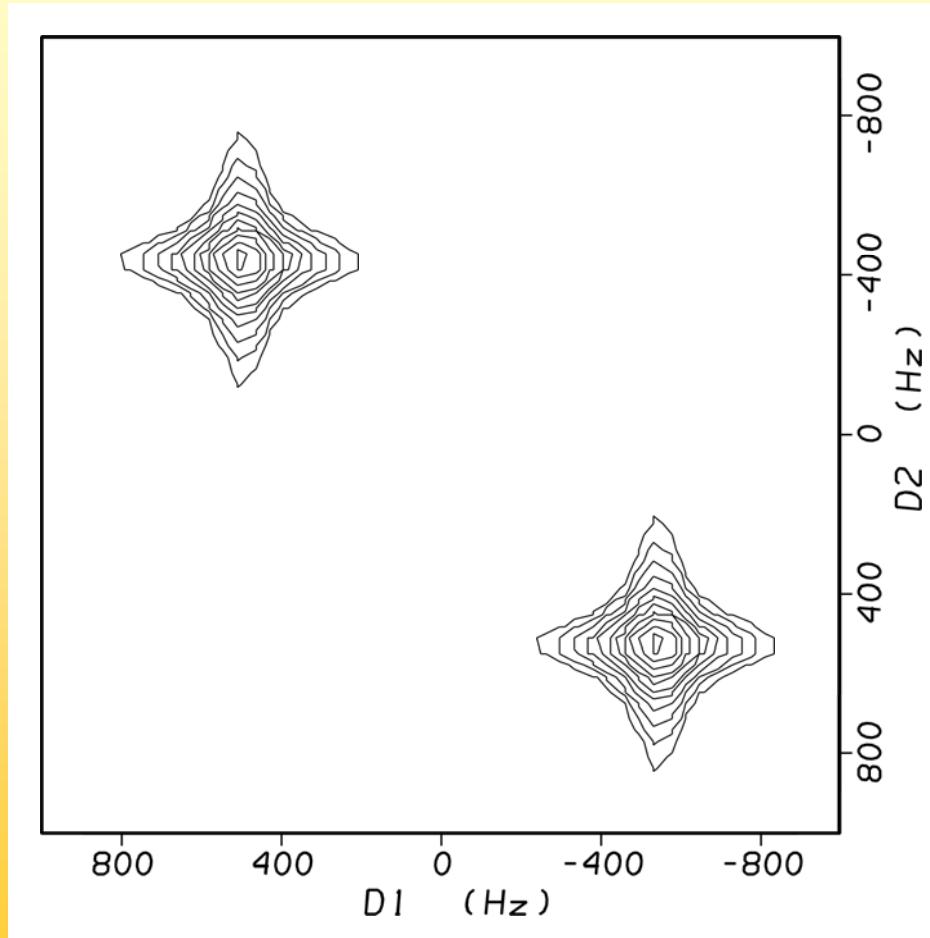


2D NMR-Spektroskopie

Die zweite FT ergibt ein zweidimensionaler Spektrum



2D NMR-Spektroskopie



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

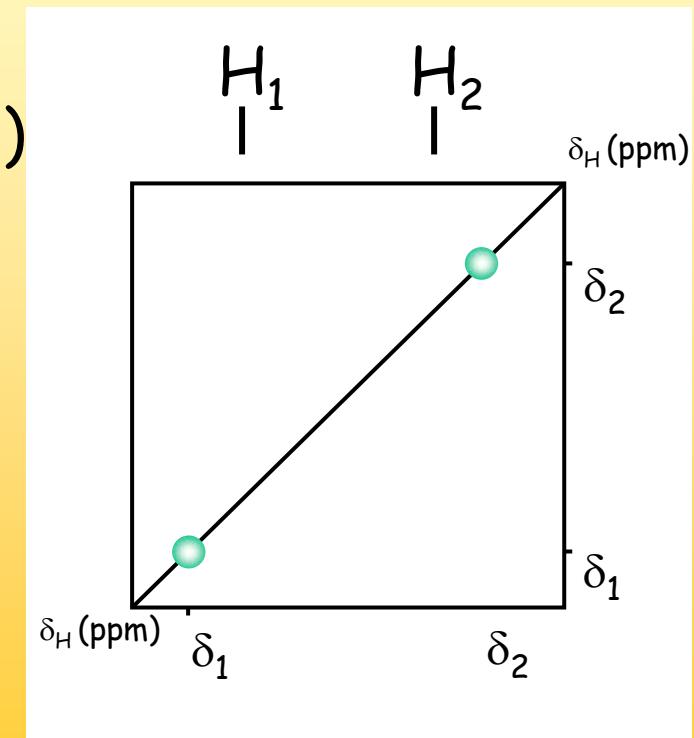
Das COSY-Experiment

2D NMR-Spektroskopie

Bislang haben wir aber auf beiden Achsen die gleiche Information

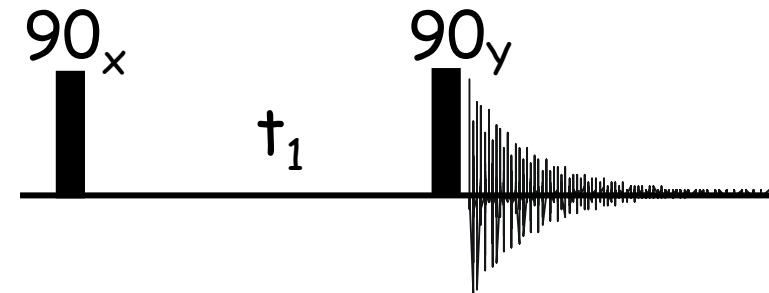
$$\begin{aligned} H_1 \exp 2\pi\delta_{H1}t_1 \exp 2\pi\delta_{H1}t_2 &= \\ H_1 \exp 2\pi\delta_{H1}(k\Delta t_1) \exp 2\pi\delta_{H1}(k\Delta t_2) & \quad (\text{für } H_2 \text{ dasselbe}) \end{aligned}$$

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



2D NMR-Spektroskopie

Wir nehmen die Kopplung mit dazu, J_{HH}

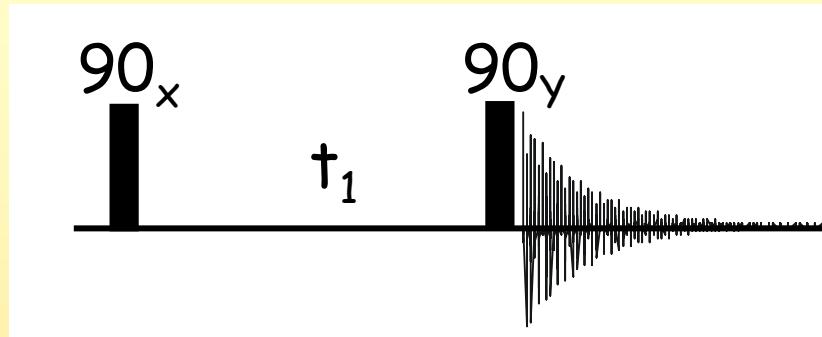


$$H_{1z} \xrightarrow{90^\circ H_x} -H_{1y} \xrightarrow{2\pi\delta_{H1}t_1} -H_{1y} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 + H_{1x} \sin 2\pi\delta_{H1}t_1$$

$$\xrightarrow{\pi J_{HH}t_1}$$

$$\begin{aligned} & -H_{1y} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \cos \pi J_{HH}t_1 + 2H_{1x}H_{2z} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \sin \pi J_{HH}t_1 \\ & + H_{1x} \sin 2\pi\delta_{H1}t_1 \cos \pi J_{HH}t_1 + 2H_{1y}H_{2z} \sin 2\pi\delta_{H1}t_1 \sin \pi J_{HH}t_1 \end{aligned}$$

2D NMR-Spektroskopie



es folgt der zweite 90° Puls

$\underline{90^\circ H_y}$

$$-H_{1y} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \cos \pi J_{HH}t_1 - 2H_{1z}H_{2x} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \sin \pi J_{HH}t_1$$

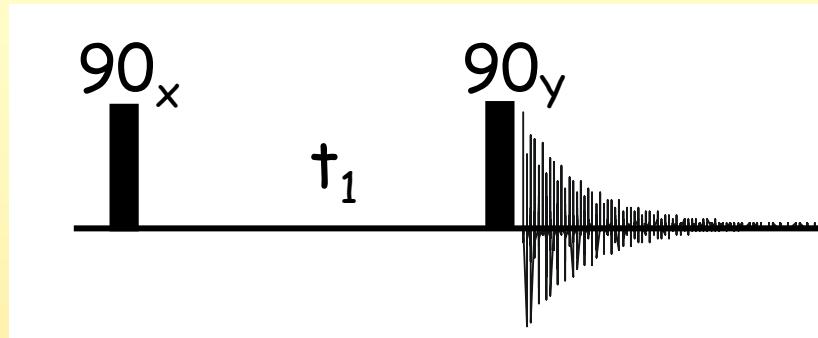
$$\cancel{- H_{1z} \sin 2\pi\delta_{H1}t_1 \cos \pi J_{HH}t_1 + 2H_{1y}H_{2x} \sin 2\pi\delta_{H1}t_1 \sin \pi J_{HH}t_1}$$

nicht detektierbar

es bleiben zwei detektierbare Arten von Magnetisierung

$$-H_{1y} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \cos \pi J_{HH}t_1 - 2H_{1z}H_{2x} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \sin \pi J_{HH}t_1$$

2D NMR-Spektroskopie



dann beginnt die Acquisition

$$- H_{1y} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \cos \pi J_{HH}t_1 - 2H_{1z}H_{2x} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \sin \pi J_{HH}t_1$$

$$\xrightarrow{\delta_H t_2}$$

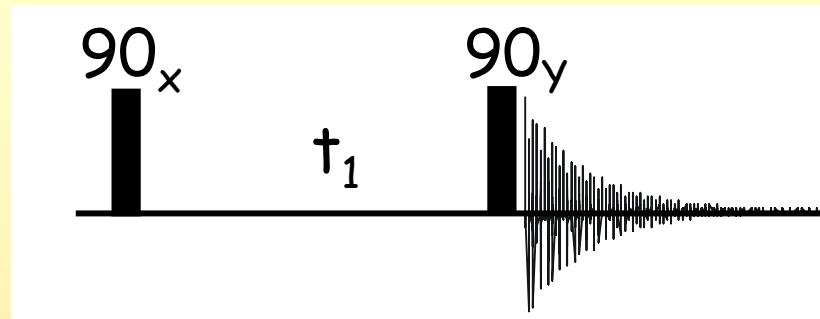
$$- H_{1y} \cos 2\pi \boxed{\delta_{H1}t_1} \cos \pi J_{HH}t_1 \cos 2\pi \circled{H_{1z}t_2} \quad \text{H1 !}$$

$$+ H_{1x} \cos 2\pi \boxed{\delta_{H1}t_1} \cos \pi J_{HH}t_1 \sin 2\pi \circled{H_{1z}t_2} \quad \text{H1 !}$$

$$- 2H_{1z}H_{2x} \cos 2\pi \boxed{\delta_{H1}t_1} \sin \pi J_{HH}t_1 \cos 2\pi \circled{H_{2z}t_2} \quad \text{H2 !}$$

$$- 2H_{1z}H_{2y} \cos 2\pi \boxed{\delta_{H1}t_1} \sin \pi J_{HH}t_1 \sin 2\pi \circled{H_{2z}t_2} \quad \text{H2 !}$$

2D NMR-Spektroskopie



wir betrachten nur
detektierbare Magnetisierung

$\xrightarrow{\pi J_{HH} t_2}$

$$- H_{1y} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \cos \pi J_{HH}t_1 \cos 2\pi\delta_{H1}t_2 \cos \pi J_{HH}t_2$$

$$+ H_{1x} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \cos \pi J_{HH}t_1 \sin 2\pi\delta_{H1}t_2 \cos \pi J_{HH}t_2$$

Im !

$$- H_{2y} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \sin \pi J_{HH}t_1 \cos 2\pi\delta_{H2}t_2 \sin \pi J_{HH}t_2$$

$$+ H_{2x} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \sin \pi J_{HH}t_1 \sin 2\pi\delta_{H2}t_2 \sin \pi J_{HH}t_2$$

Im !

Auf die Berechnung des zweiten Experiments zur Erzeugung des t_1 -Imaginärteils (1. Puls 90°_y) verzichten wir !

2D NMR-Spektroskopie

$$- H_{1y} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \cos \pi J_{HH}t_1 \cos 2\pi\delta_{H1}t_2 \cos \pi J_{HH}t_2$$

$$- H_{2y} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \sin \pi J_{HH}t_1 \cos 2\pi\delta_{H2}t_2 \sin \pi J_{HH}t_2$$

$$\begin{aligned}
 &= -H_{1y} \frac{1}{2} [\cos 2\pi(\delta_{H1} + J_{HH}/2)t_1 + \cos 2\pi(\delta_{H1} - J_{HH}/2)t_1] \times \\
 &\quad \frac{1}{2} [\cos 2\pi(\delta_{H1} + J_{HH}/2)t_2 + \cos 2\pi(\delta_{H1} - J_{HH}/2)t_2] \\
 &- H_{2y} \frac{1}{2} [\sin 2\pi(\delta_{H1} + J_{HH}/2)t_1 - \sin 2\pi(2\pi\delta_{H1} - J_{HH}/2)t_1] \times \\
 &\quad \frac{1}{2} [\sin 2\pi(\delta_{H2} + J_{HH}/2)t_2 - \sin 2\pi(\delta_{H2} - J_{HH}/2)t_2]
 \end{aligned}$$

2D NMR-Spektroskopie

Im ersten Produkt ist sowohl während t_1 als auch während t_2 δ_{H1} aktiv, im zweiten sind es unterschiedliche chemische Verschiebungen.

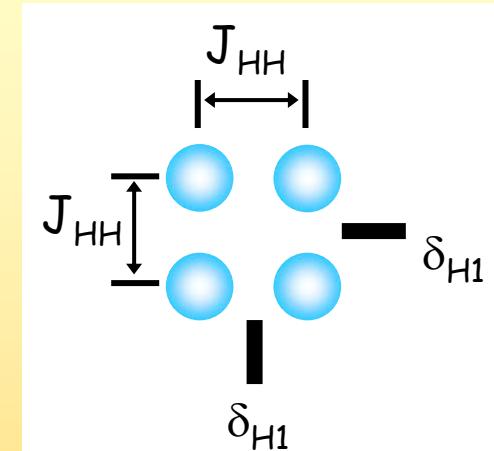
Im ersten Produkt sind alles Cosinus-Funktionen, im zweiten sind alles Sinus-Funktionen.

Und die Vorzeichen unterscheiden sich.

Es entstehen insgesamt 8 Signale.....

2D NMR-Spektroskopie

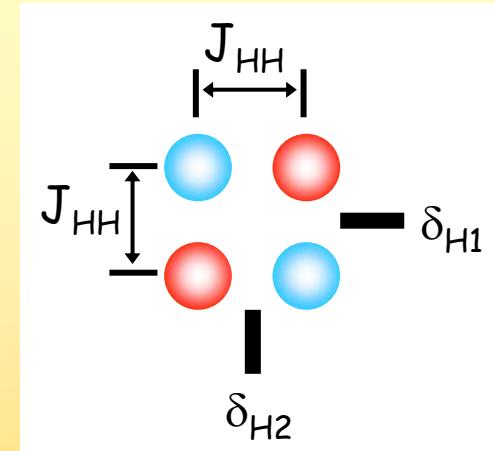
Im ersten Produkt sind alle positiv, alle haben die chemische Verschiebung von H_1 in den Termen (**Diagonalsignale**) und alles sind Cosinus-Funktionen



$$\begin{aligned}
 & + H_1 \cos 2\pi(\delta_{H1} + J_{HH}/2)t_1 \cos 2\pi(\delta_{H1} + J_{HH}/2)t_2 \\
 & + H_1 \cos 2\pi(\delta_{H1} + J_{HH}/2)t_1 \cos 2\pi(\delta_{H1} - J_{HH}/2)t_2 \\
 & + H_1 \cos 2\pi(\delta_{H1} - J_{HH}/2)t_1 \cos 2\pi(\delta_{H1} + J_{HH}/2)t_2 \\
 & + H_1 \cos 2\pi(\delta_{H1} - J_{HH}/2)t_1 \cos 2\pi(\delta_{H1} - J_{HH}/2)t_2
 \end{aligned}$$

2D NMR-Spektroskopie

Im zweiten Produkt sind die Signale abwechselnd positiv und negativ, die chemische Verschiebung von H_1 und H_2 taucht in den Termen (**Kreuzsignal**) auf und alles sind Sinus-Funktionen



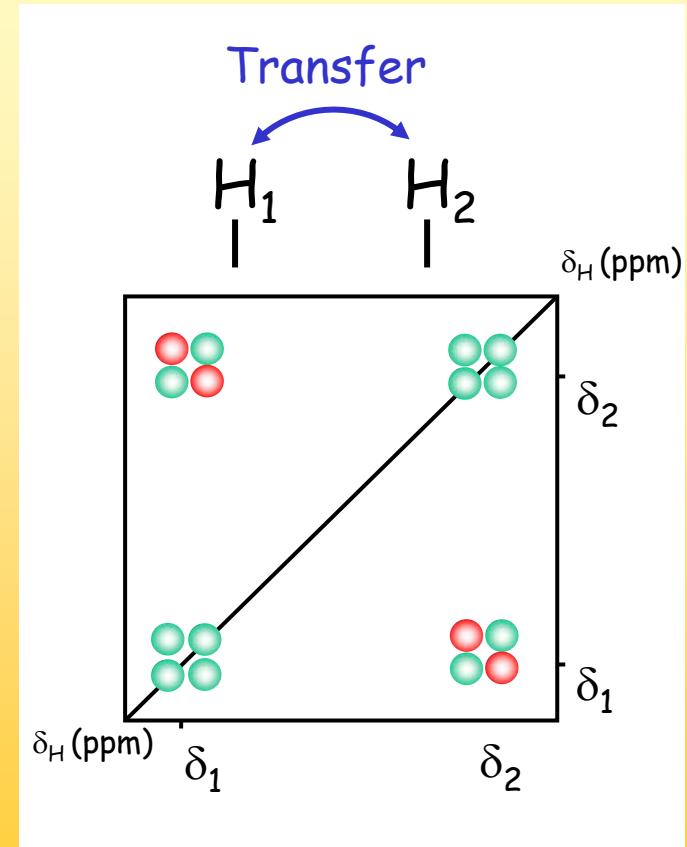
$$\begin{aligned}
 & + H_2 \sin 2\pi(\delta_{H1} + J_{HH}/2)t_1 \sin 2\pi(\delta_{H2} + J_{HH}/2)t_2 \\
 & - H_2 \sin 2\pi(\delta_{H1} + J_{HH}/2)t_1 \sin 2\pi(\delta_{H2} - J_{HH}/2)t_2 \\
 & - H_2 \sin 2\pi(\delta_{H1} - J_{HH}/2)t_1 \sin 2\pi(\delta_{H2} + J_{HH}/2)t_2 \\
 & + H_2 \sin 2\pi(\delta_{H1} - J_{HH}/2)t_1 \sin 2\pi(\delta_{H2} - J_{HH}/2)t_2
 \end{aligned}$$

2D NMR-Spektroskopie

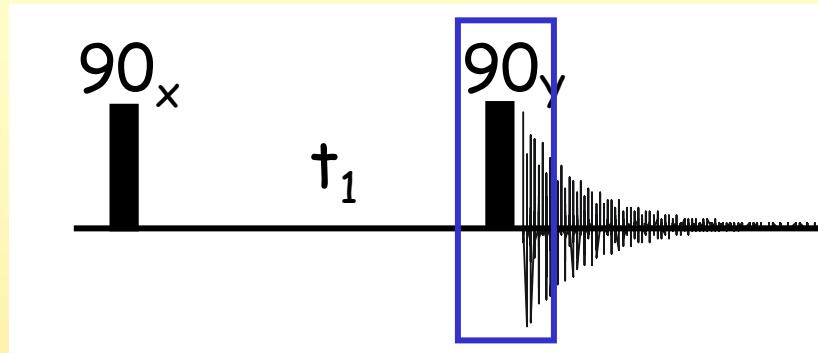
Jetzt ist etwas neues entstanden:

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

Es hat also ein Transfer von Magnetisierung stattgefunden



2D NMR-Spektroskopie

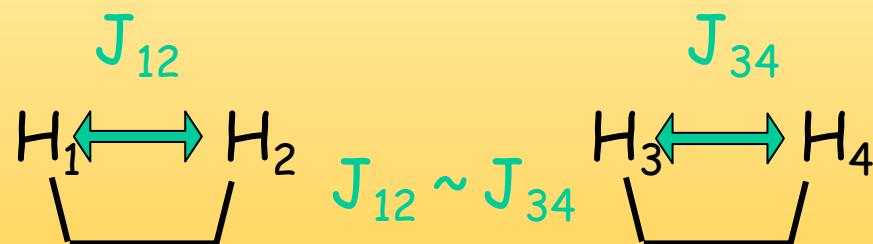
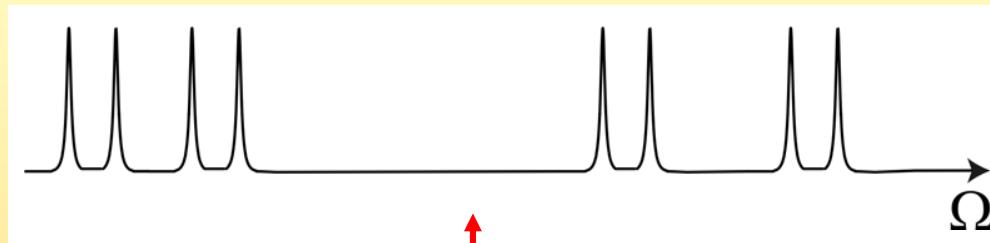


COrelation SpectroscopY =
COSY

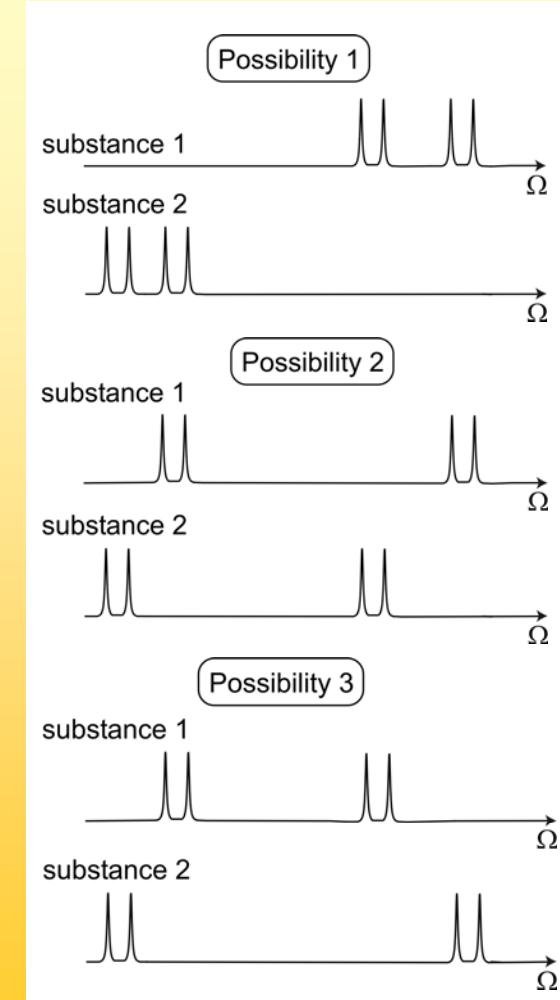
Die „Mischzeit“ ist in diesem Fall ein einfacher 90° Puls,
Er bewirkt den Transfer von Magnetisierung.
Kreuzsignale im zweidimensionalen Spektrum deuten
dann auf eine Kopplung zwischen den Kernen hin, die
an den sich im Kreuzsignal schneidenden chemischen
Verschiebungen liegen

2D NMR-Spektroskopie

Ein Anwendungsbeispiel

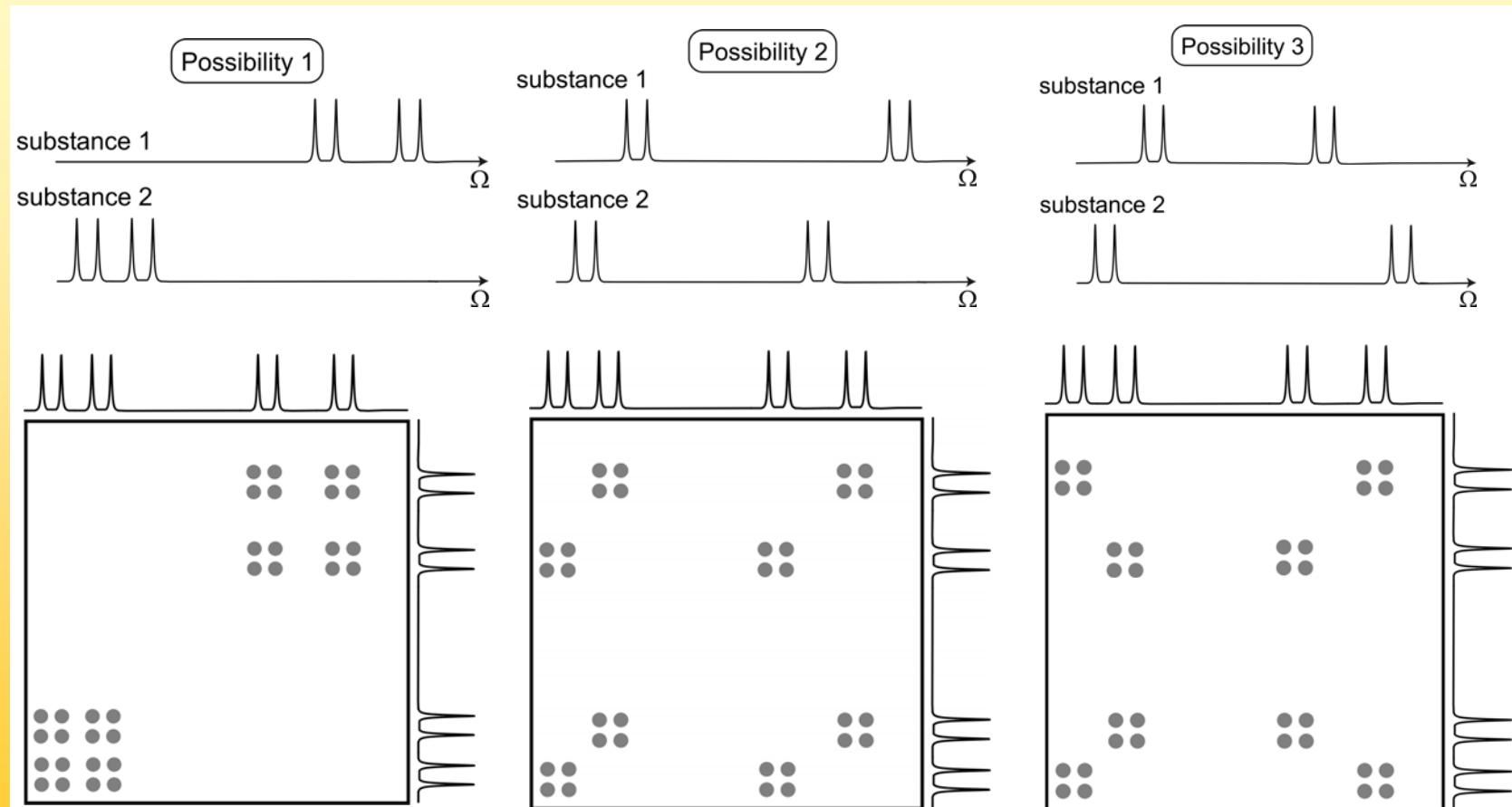


Eine Zuordnung ist im 1D
nicht möglich...

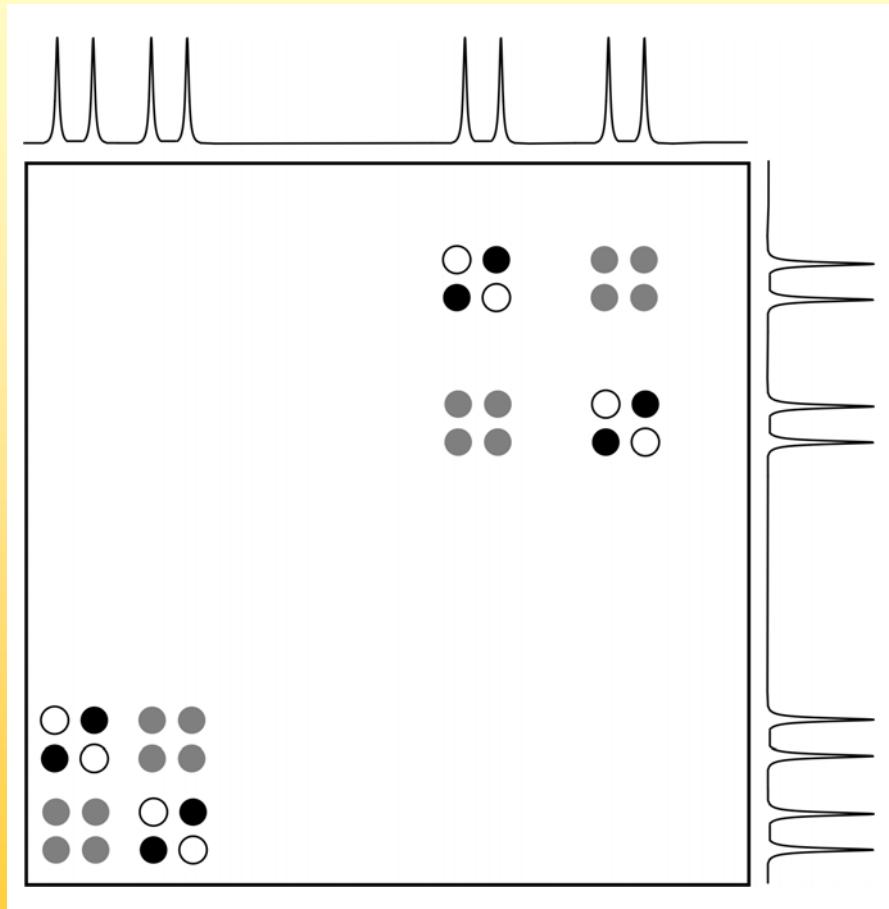


2D NMR-Spektroskopie

....aber im 2D ganz leicht



2D NMR-Spektroskopie



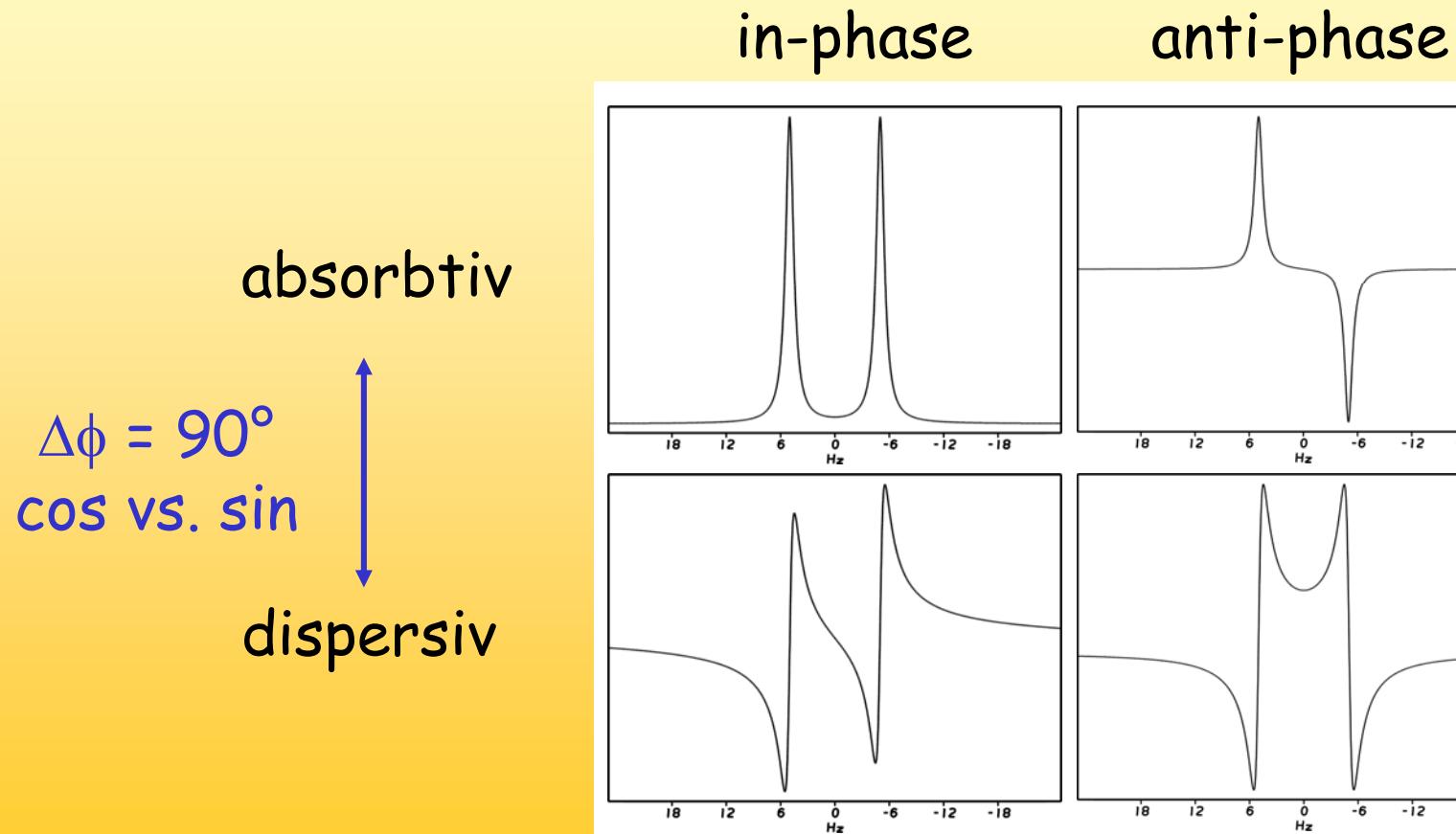
So sieht das COSY
von Möglichkeit 1 aus

aber....

wir haben in der Rechnung
gesehen, dass die
Diagonalsignale eine
Cosinus-Form haben, die
Kreuzsignale die Sinusform

2D NMR-Spektroskopie

Es gibt also ein Problem mit der Phase



2D NMR-Spektroskopie

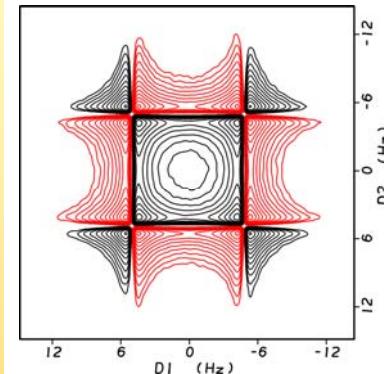
entweder

Diagonale
absorptiv,
Kreuzpeak
dispersiv

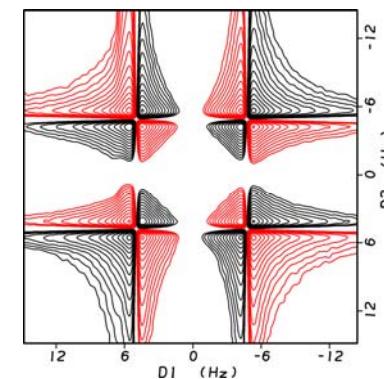
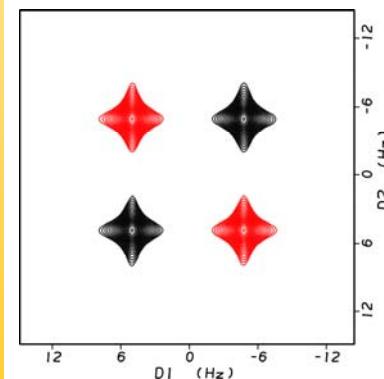
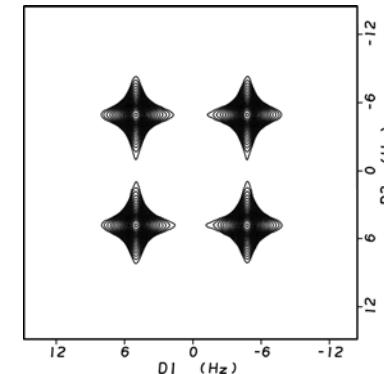
oder

Diagonale
dispersiv,
Kreuzpeak
absorptiv

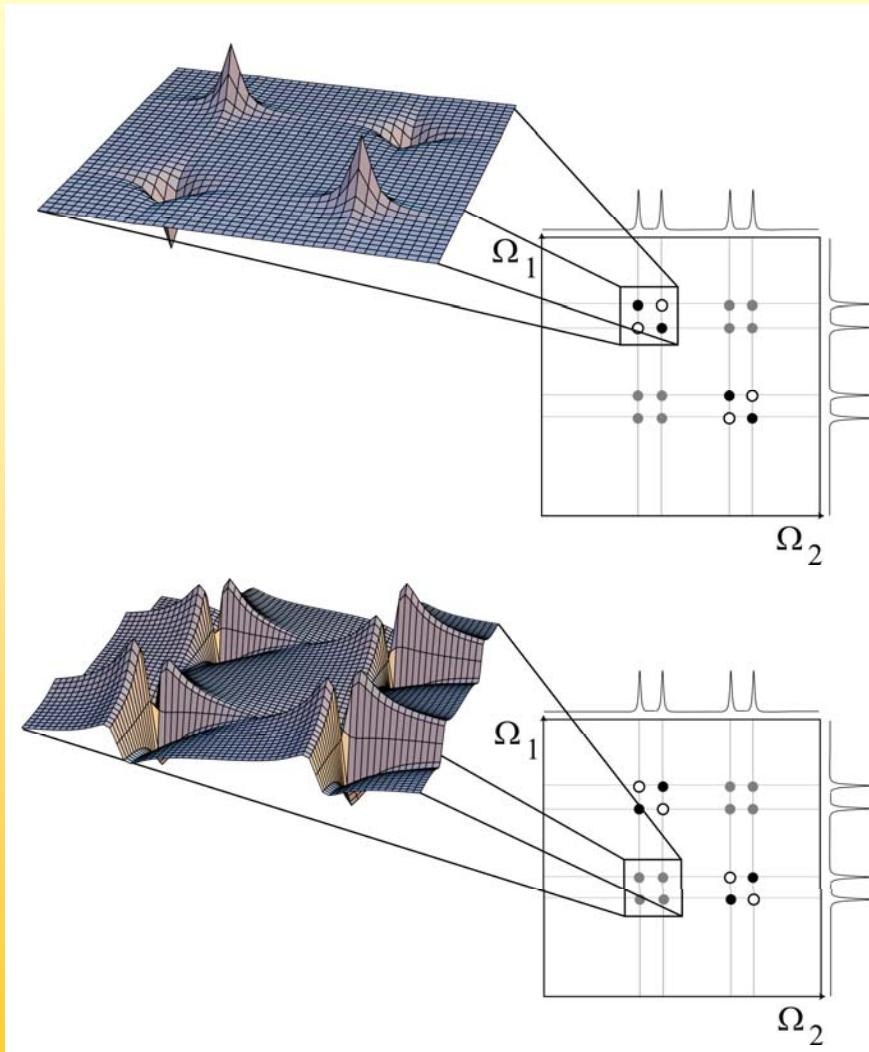
Kreuzsignal



Diagonalsignal



2D NMR-Spektroskopie



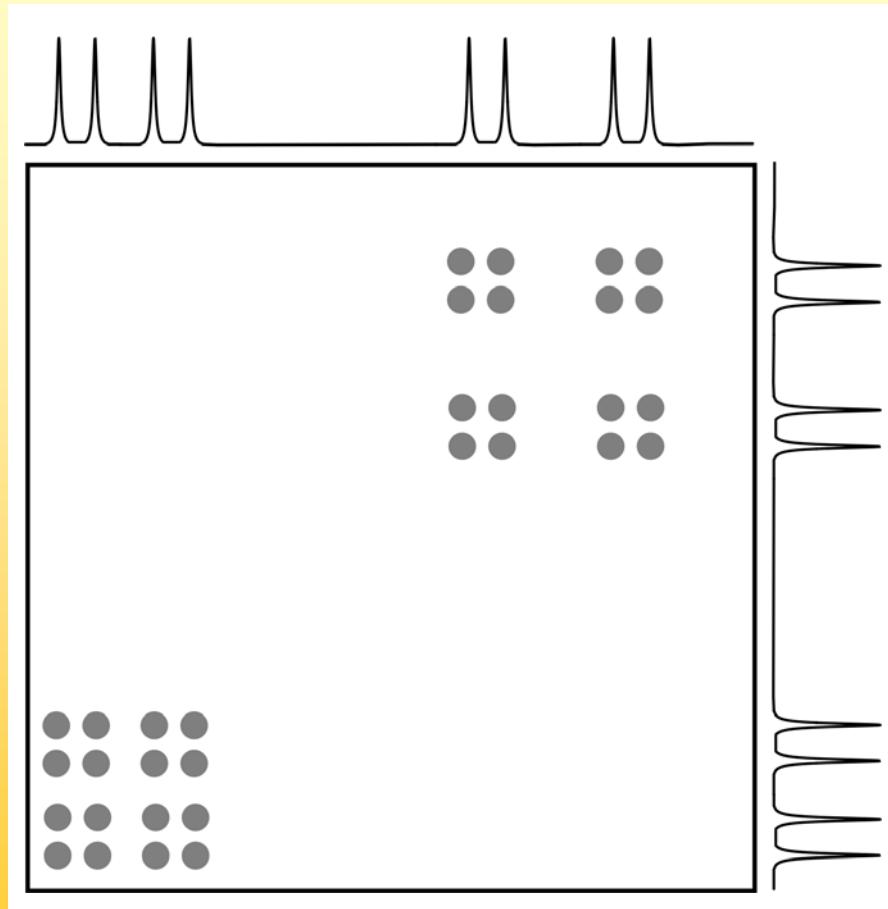
Das bedeutet:
entweder

ist die Diagonale sehr breit
und die Kreuzsignale können
überdeckt werden

oder

die Kreuzsignale sind breit
und es kann zur Auslöschung
der Signale kommen

2D NMR-Spektroskopie



Die Lösung:
Man macht ein
Magnitude-Rechnung
und alle Signale sind
positiv, wenn auch
etwas breiter

Zusammenfassung

Was haben wir uns heute angeschaut:

Vektormodell

Produktoperatorformalismus

Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

Das COSY

That's it for today