

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

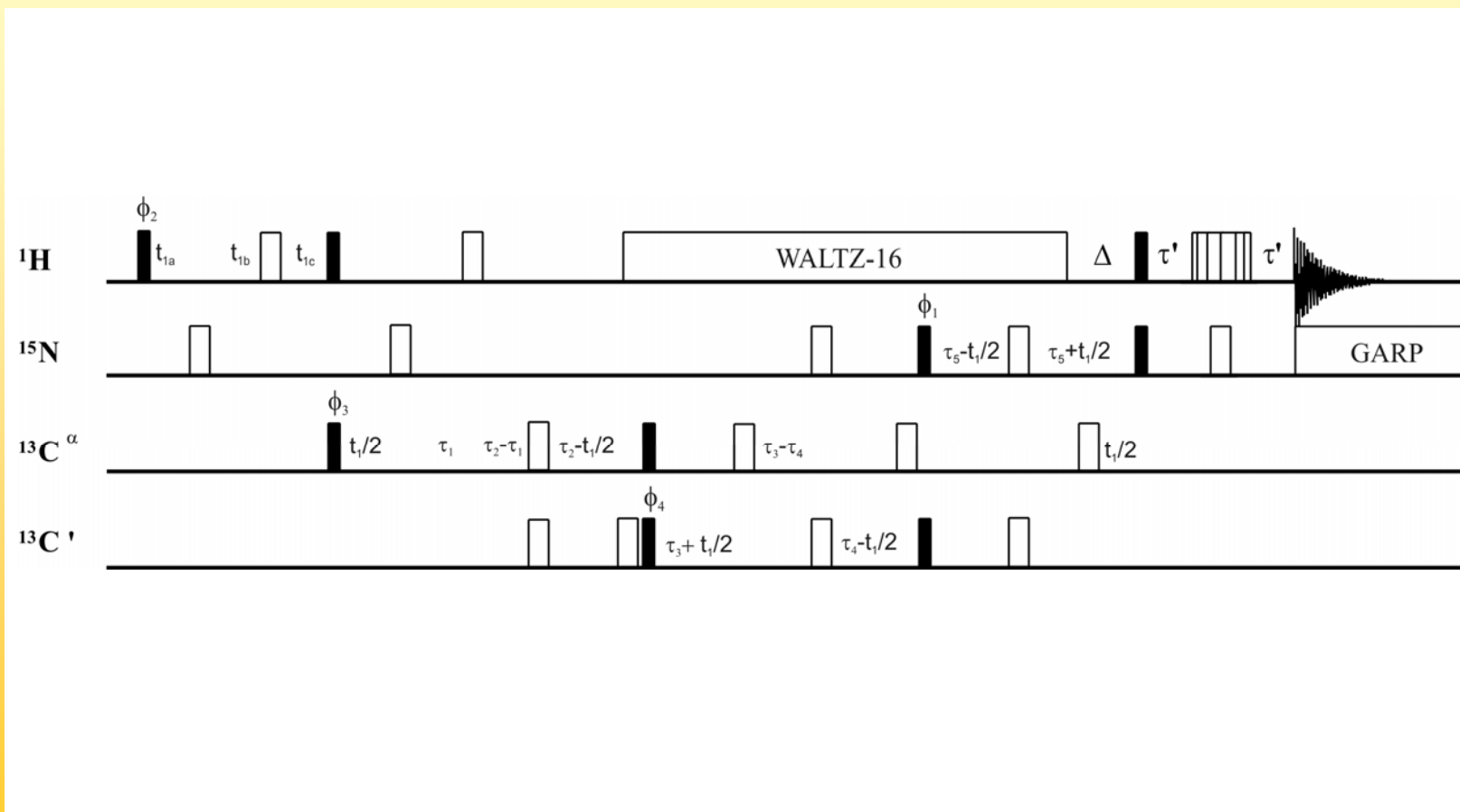
Zunächst ist es wichtig zu verstehen, dass es eine Vielzahl von NMR-Experimenten gibt, die jeweils anderer Spektren erzeugen. Es gibt also nicht „das“ NMR-Spektrum einer Verbindung sondern zahlreiche. Jedes der Spektren enthält eine andere Information über die untersuchte Verbindung und zusammen kann 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 Routinespektrum hinausgehen zu verstehen. Dazu muss man in der Lage sein sich zu verdeutlichen, was im Zuge einer komplexeren Pulssequenz mit den Spins passiert. Zwei Modelle werden wir verwenden, das **Vektormodell** und den **Produktoperatorformalismus**.

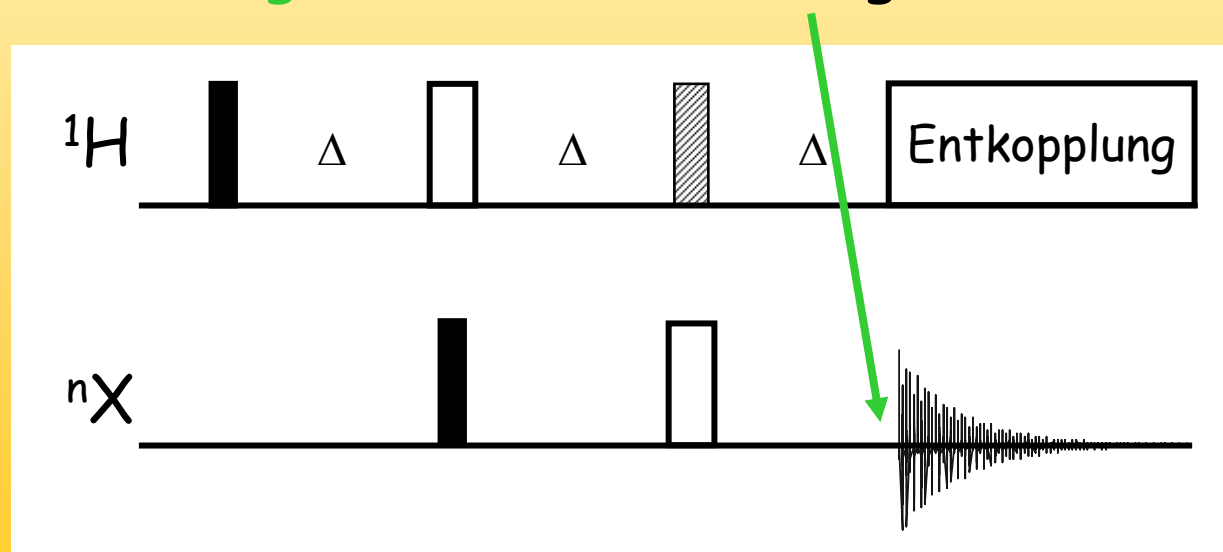
# Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

Pulssequenzen können unterschiedlich kompliziert sein



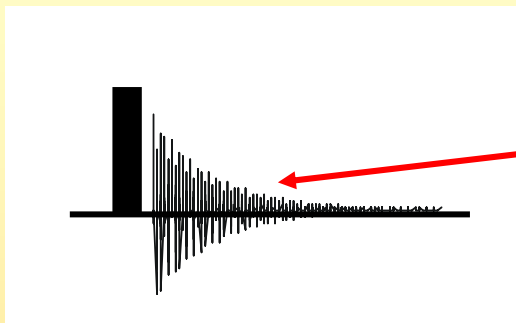
# Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

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



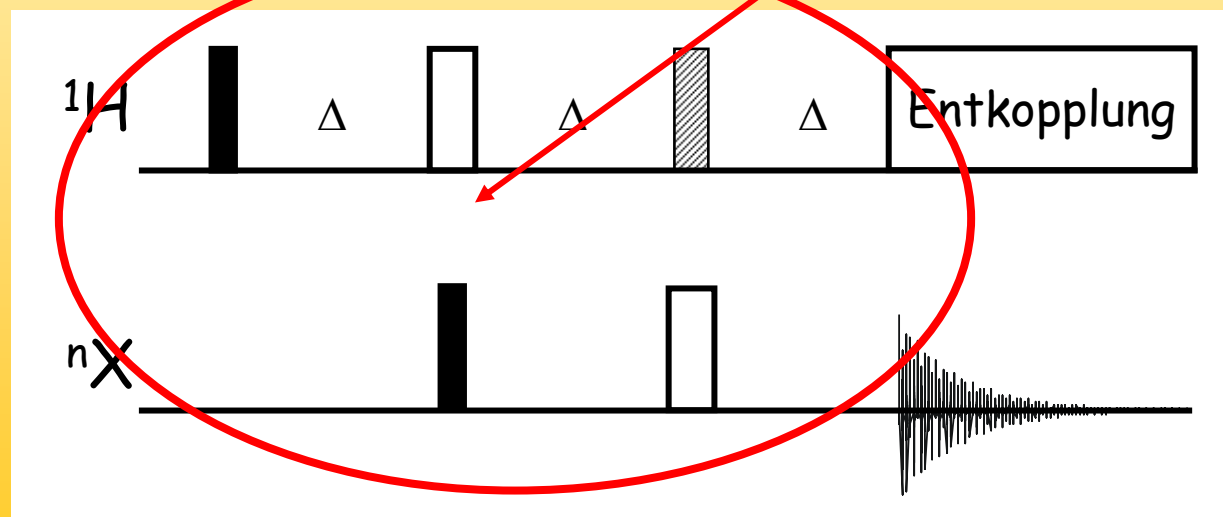


# Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten



Was hier passiert ist recht  
einfach, aber was passiert

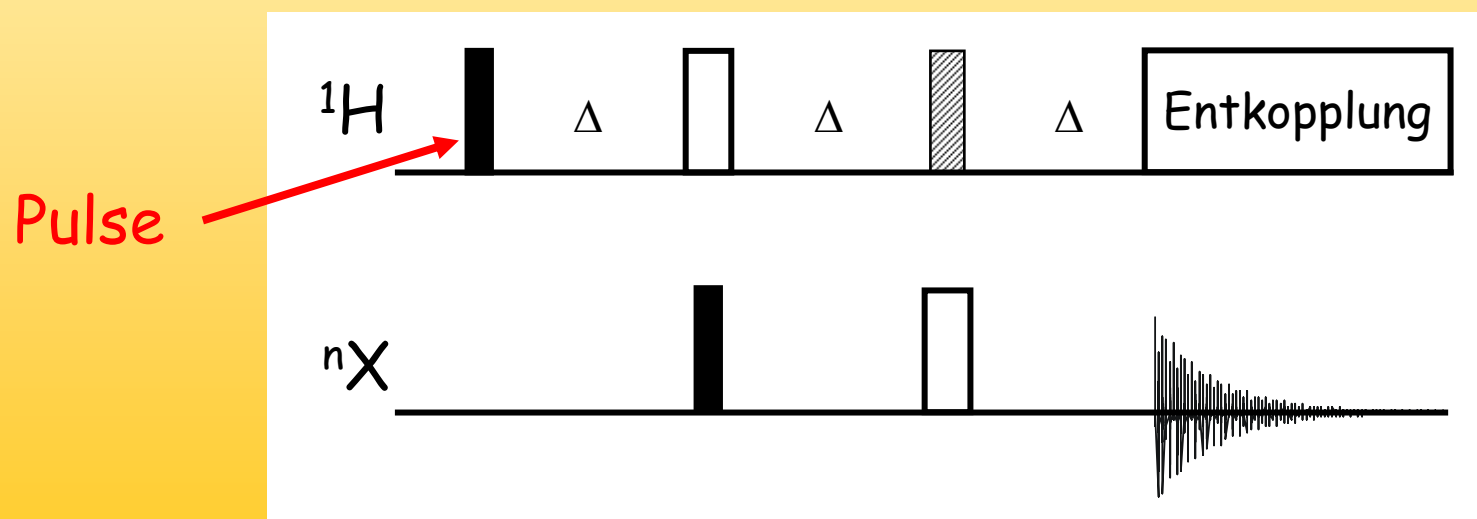
hier ?



# Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

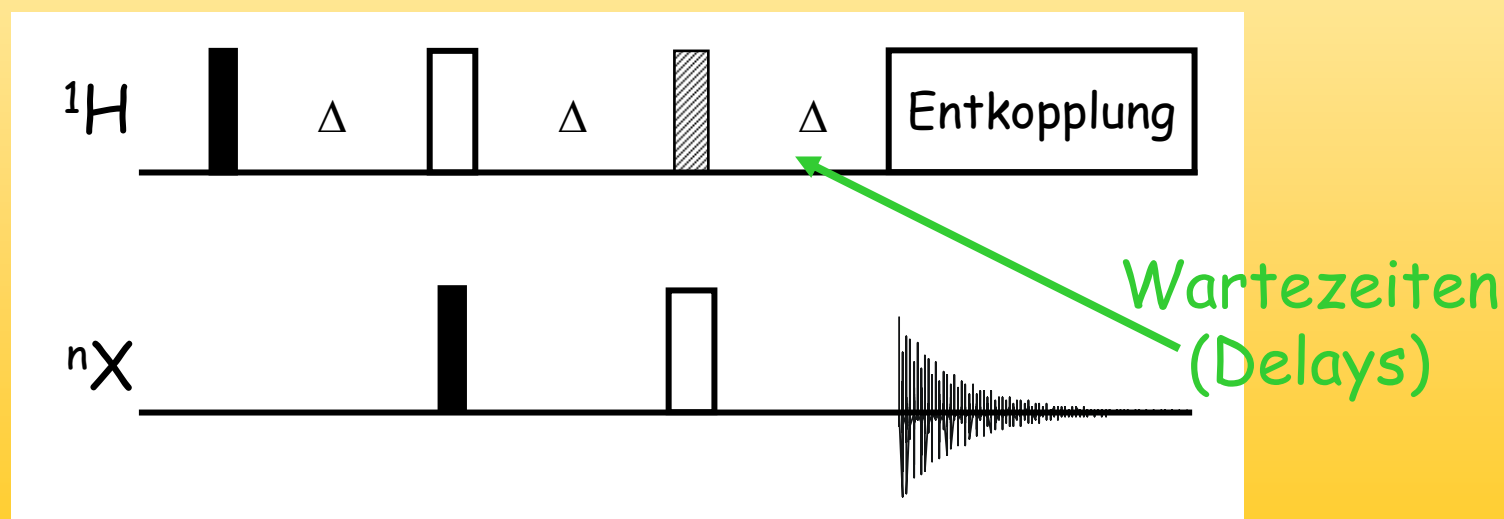
In der Zeit vor der Detektion gibt es Pulse und Wartezeiten (Zeiten freier Präzession):

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



# Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

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



## Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

Ein wichtiger Unterschied bei der Berechnung ist zwischen konstanten Zeiten (griechische Buchstaben:  $\Delta, \delta, \tau$ ) 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.

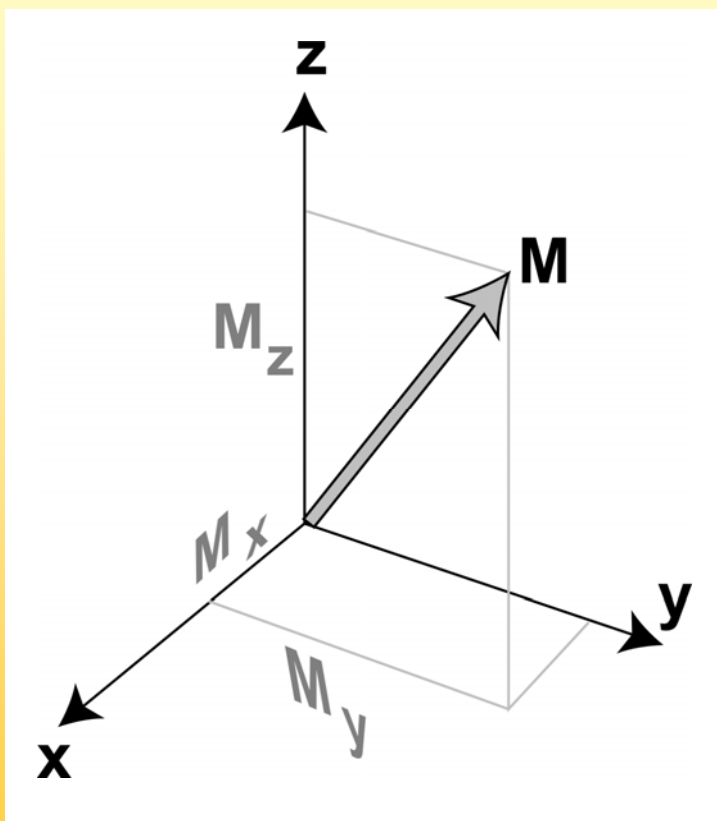
F. Bloch *Phys. Rev.* **70**, 460 - 474 (1946)

## 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

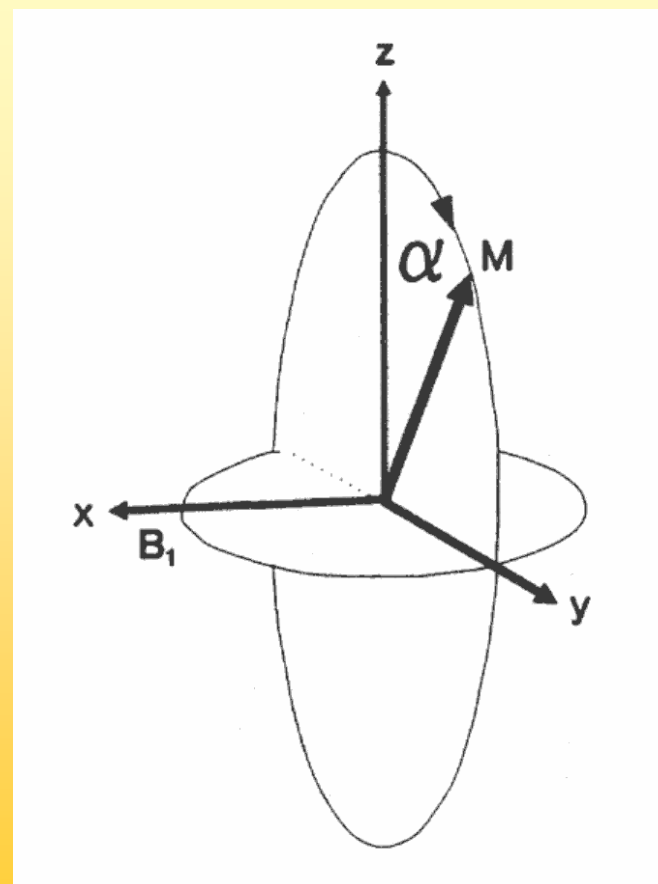


Man betrachtet die Magnetisierung als Vektor, der sich nach den Regeln der Vektormanipulation verhält, wenn er Magnetfelder ausgesetzt ist

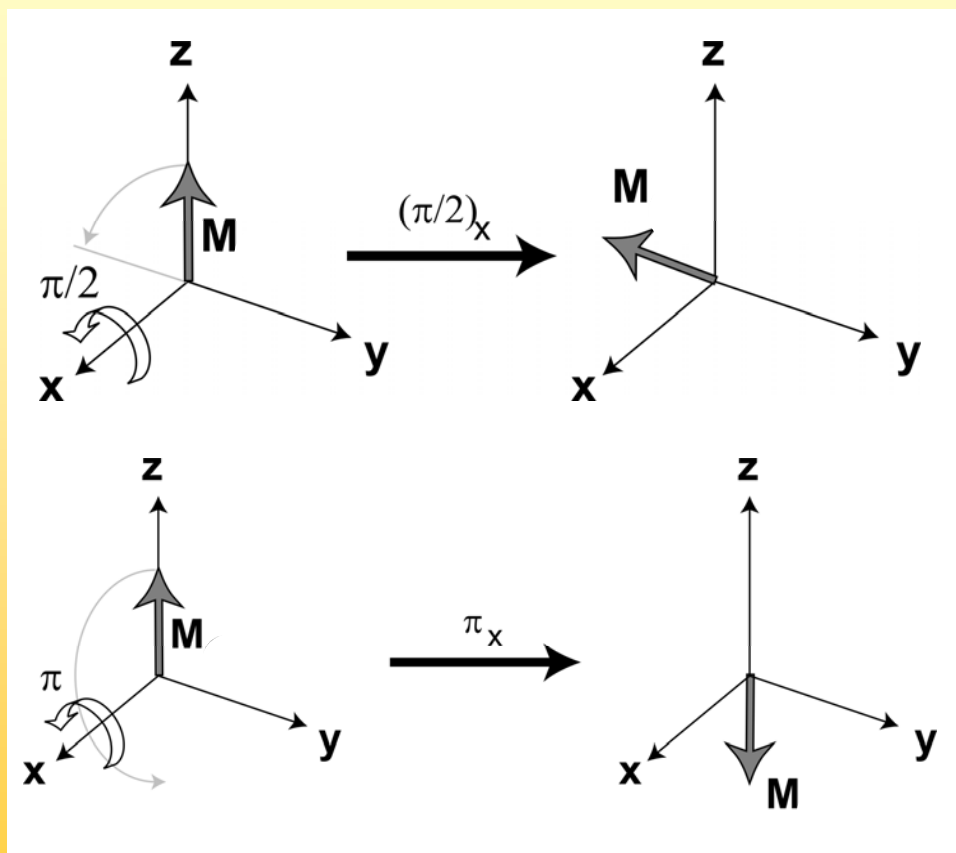


## Vektormodell

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



# Vektormodell

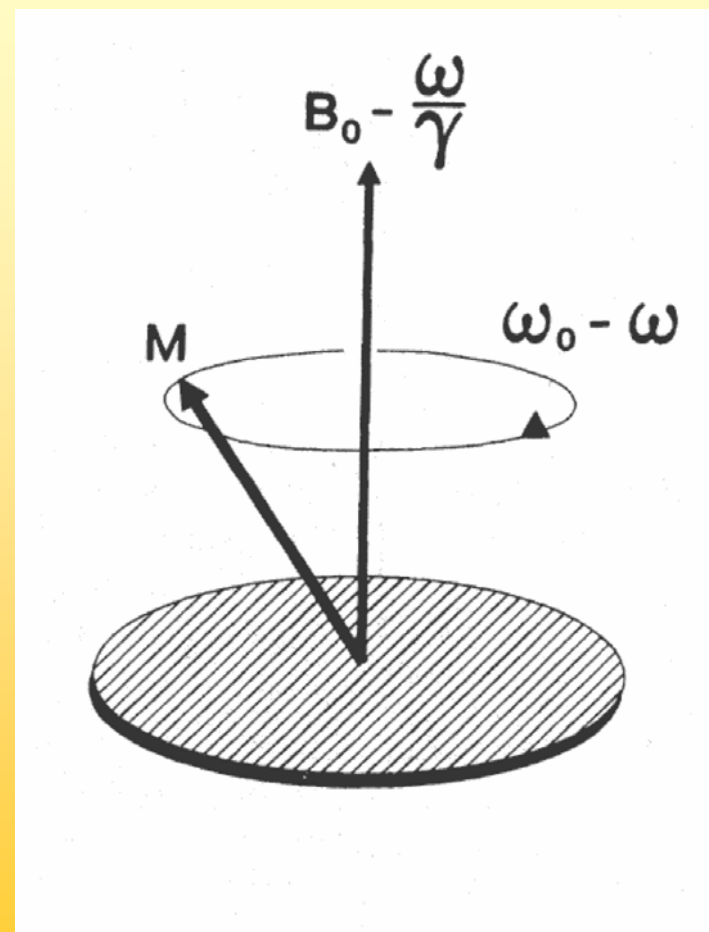


90° Puls aus x:  
Der Vektor dreht  
sich um die x-  
Achse nach (-y)

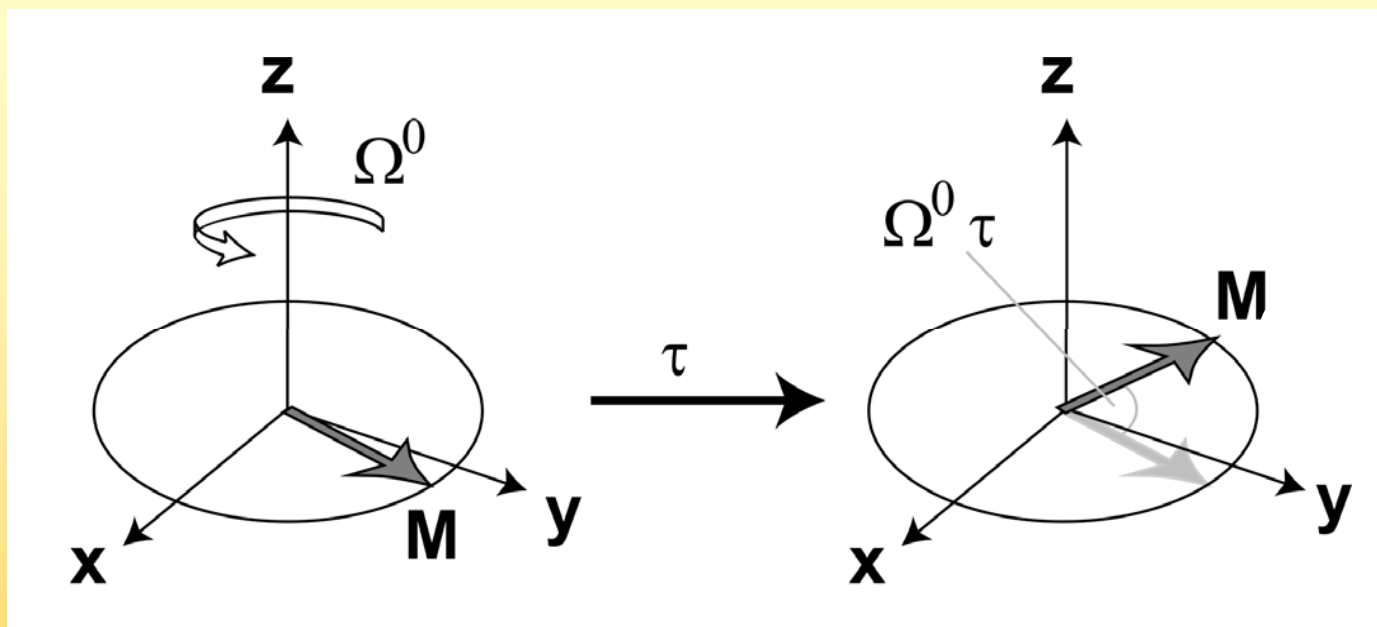
180° Puls aus x:  
Der Vektor dreht  
sich um die x-  
Achse nach (-z)

## Vektormodell

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



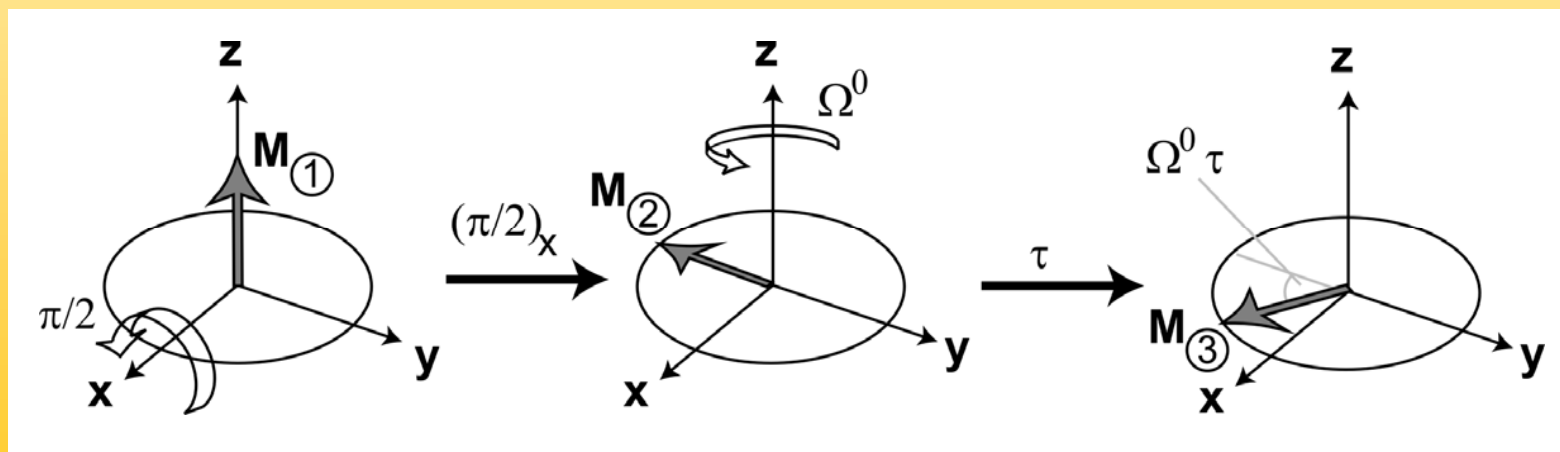
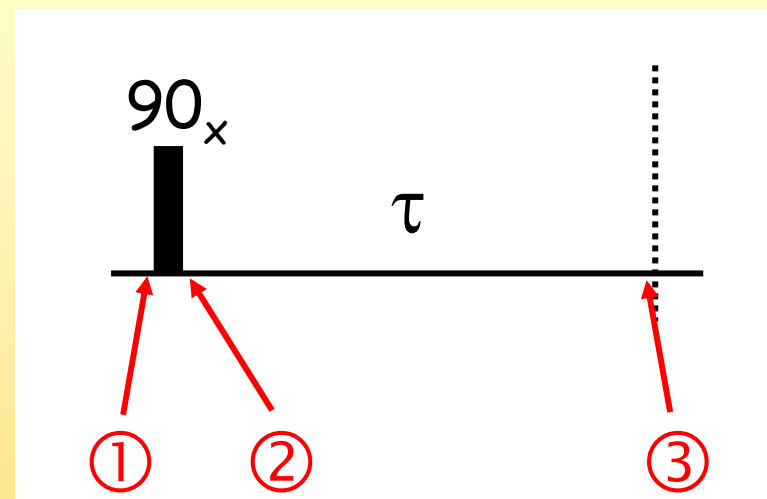
## Vektormodell



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

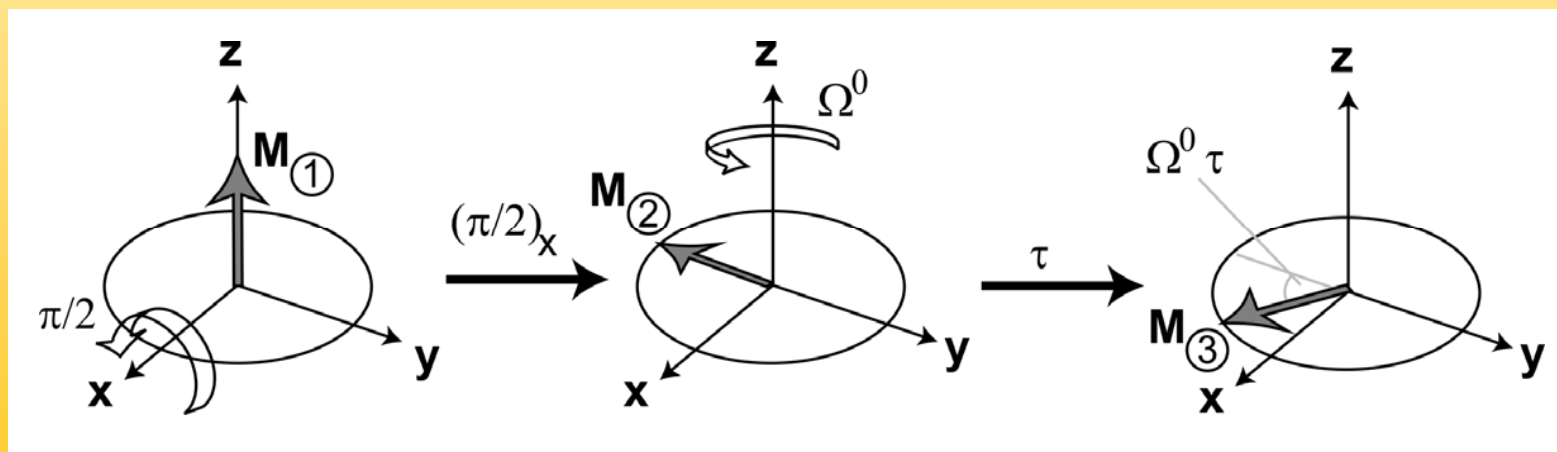
# Vektormodell

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

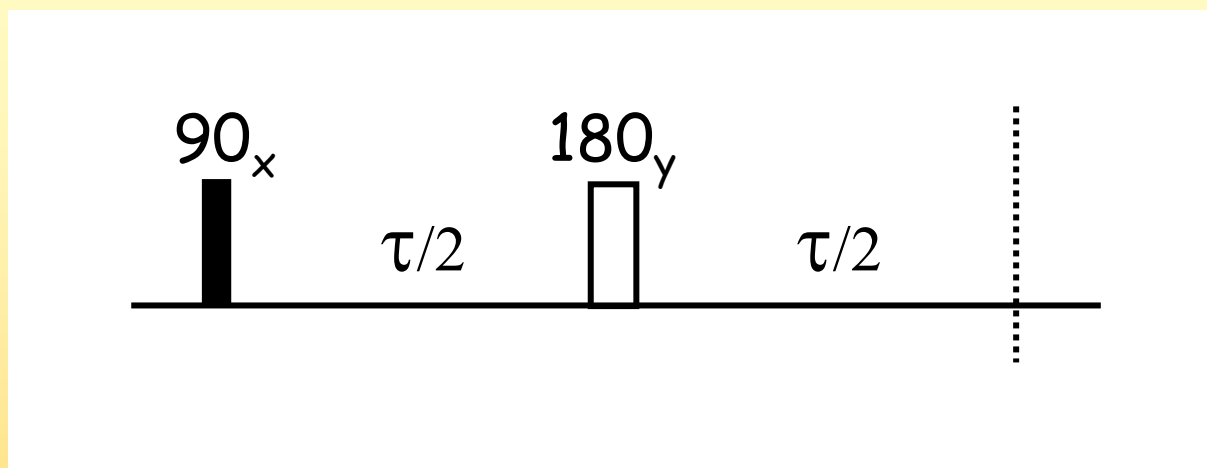


## Vektormodell

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

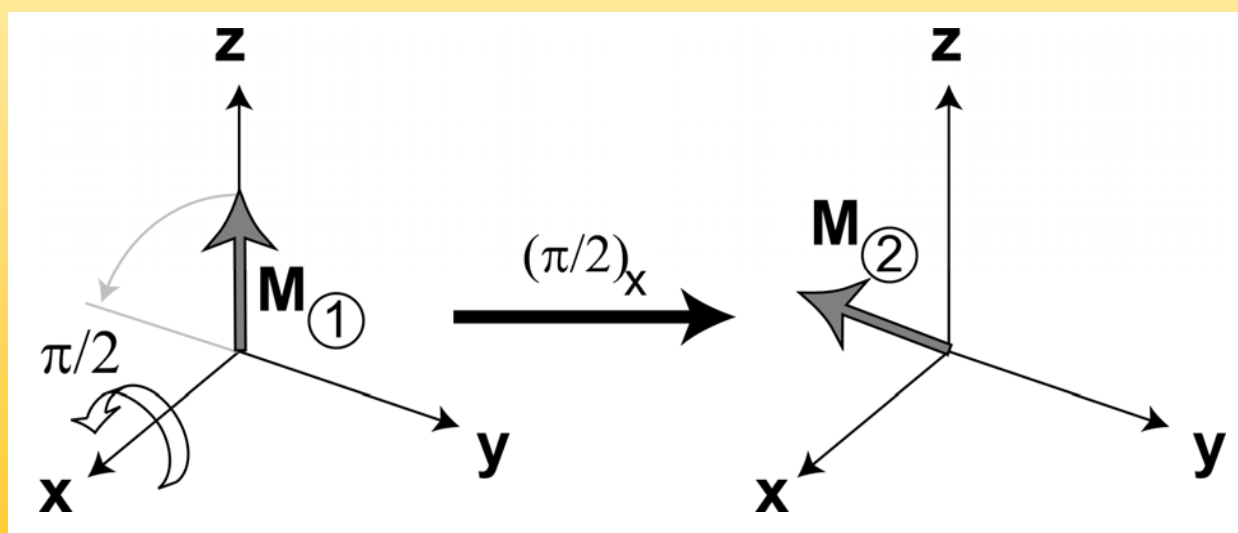
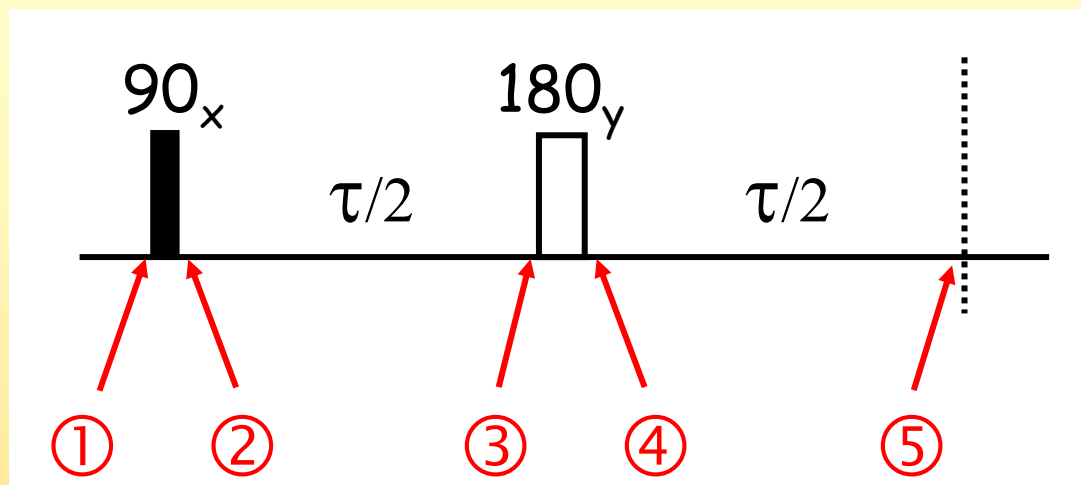


## Vektormodell



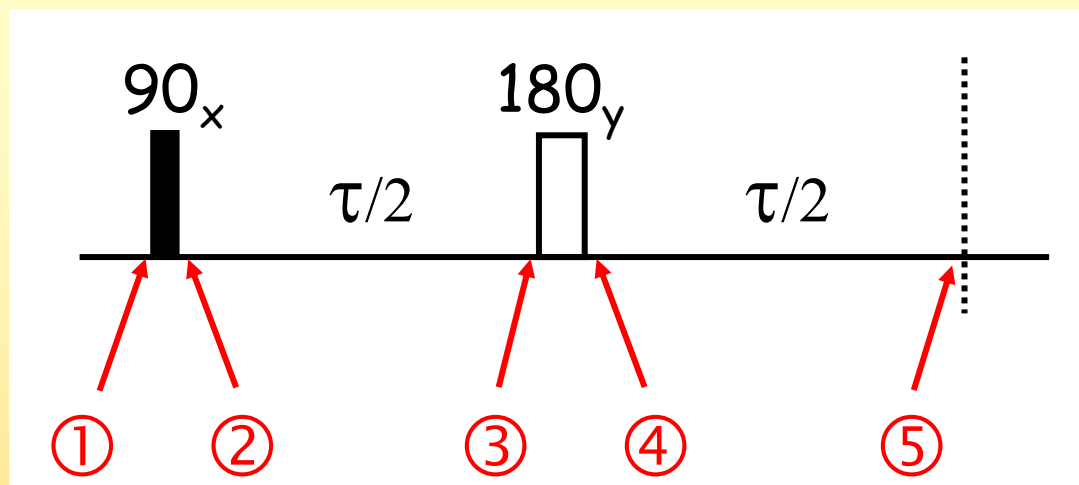
Eine einfache Pulssequenz die als „**building block**“ in vielen anderen NMR-Experimenten eine Rolle spielt ist das „spin echo“

# Vektormodell



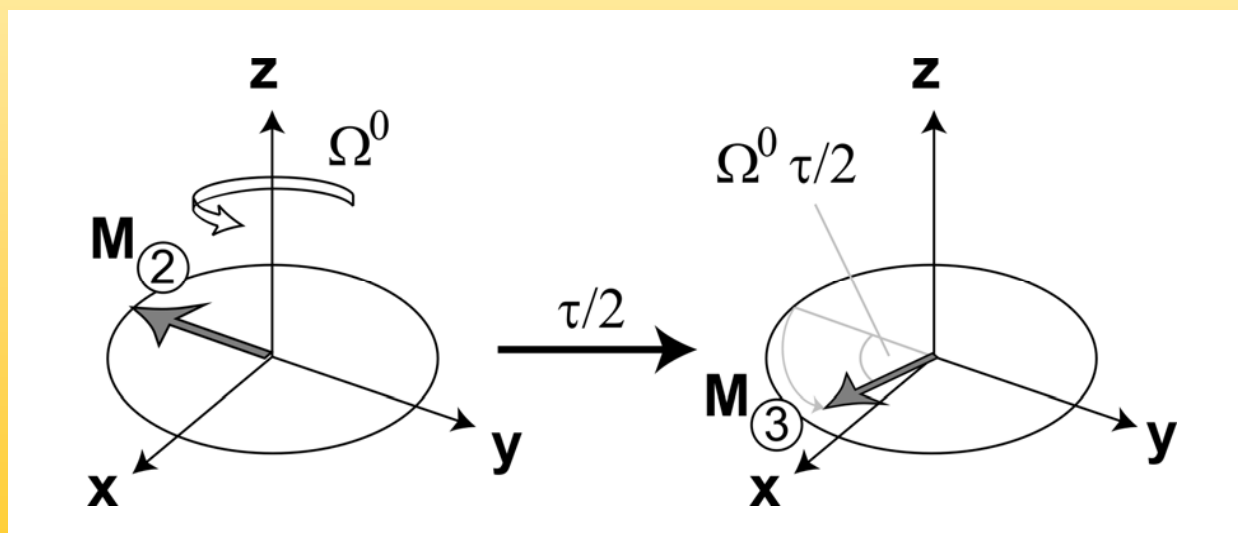
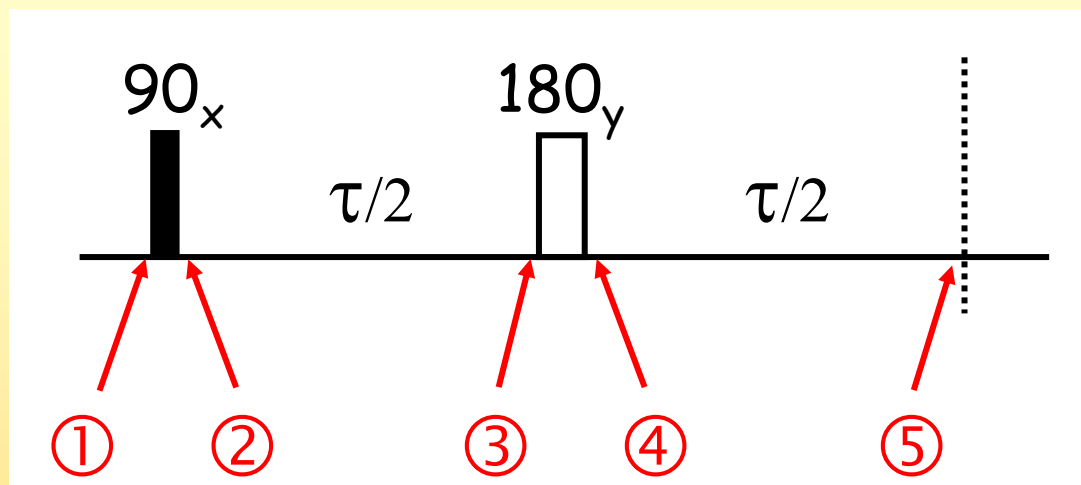


## Vektormodell

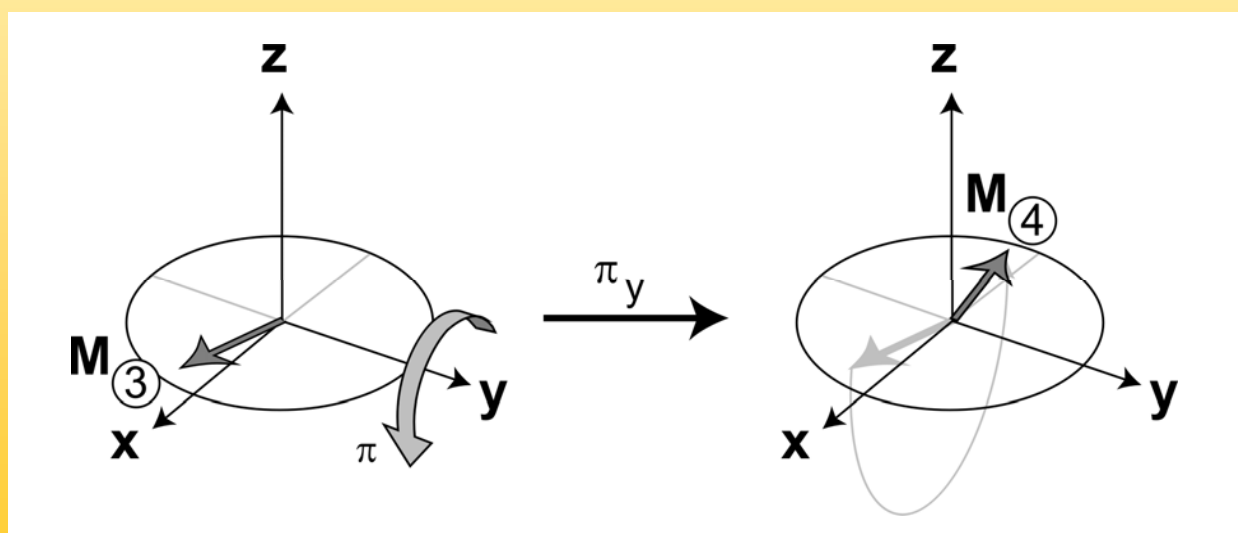
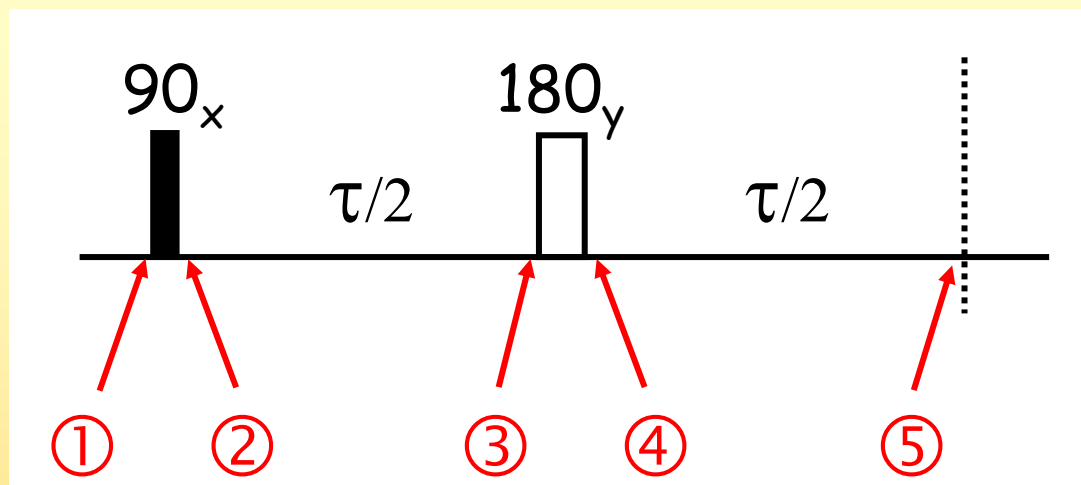


Wir betrachten in den Wartezeiten nur chemische Verschiebung, Kopplung lassen wir weg, da sie in diesem Modell nicht gut genug beschrieben werden kann.

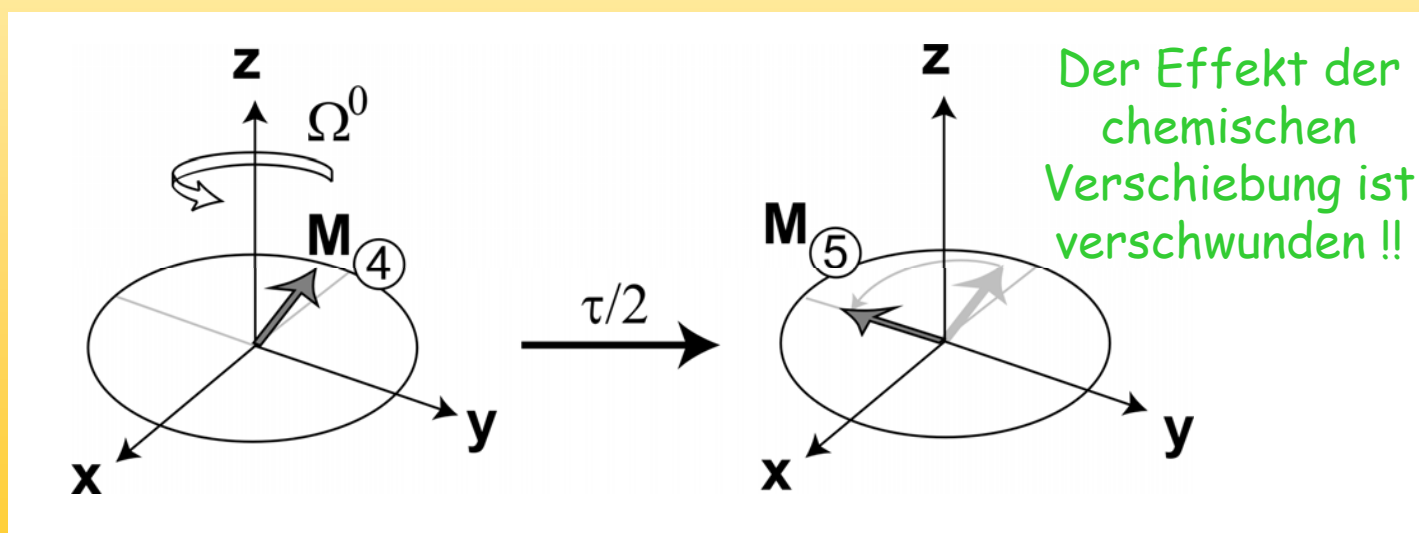
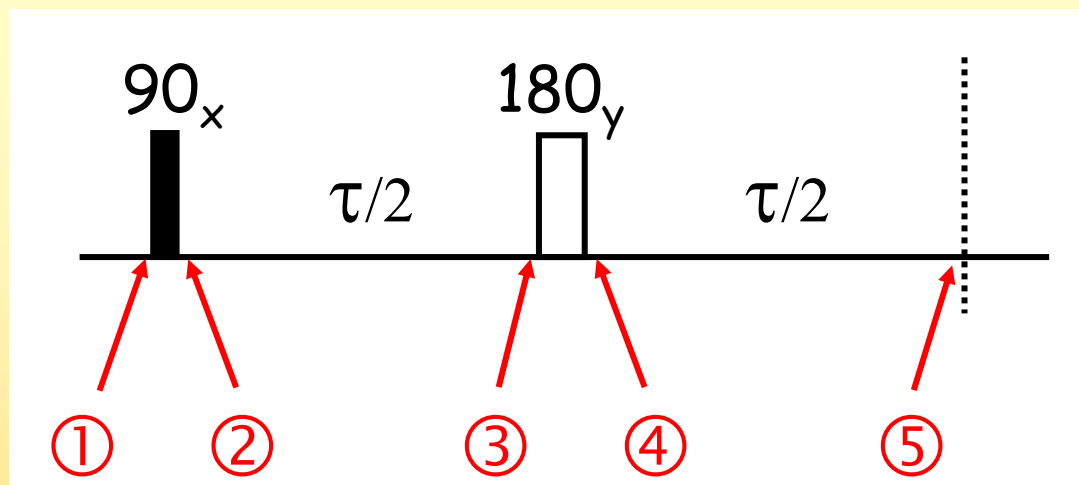
# Vektormodell



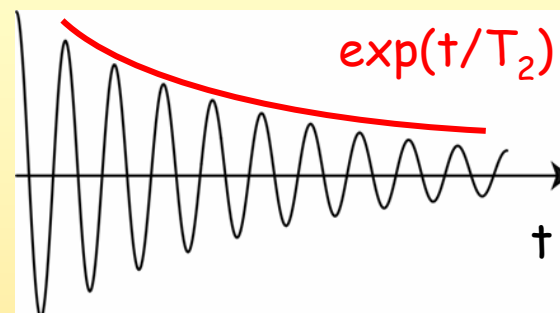
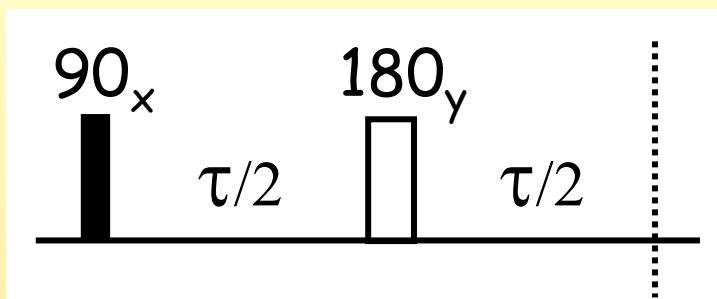
# Vektormodell



# 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  $180^\circ$  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)

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

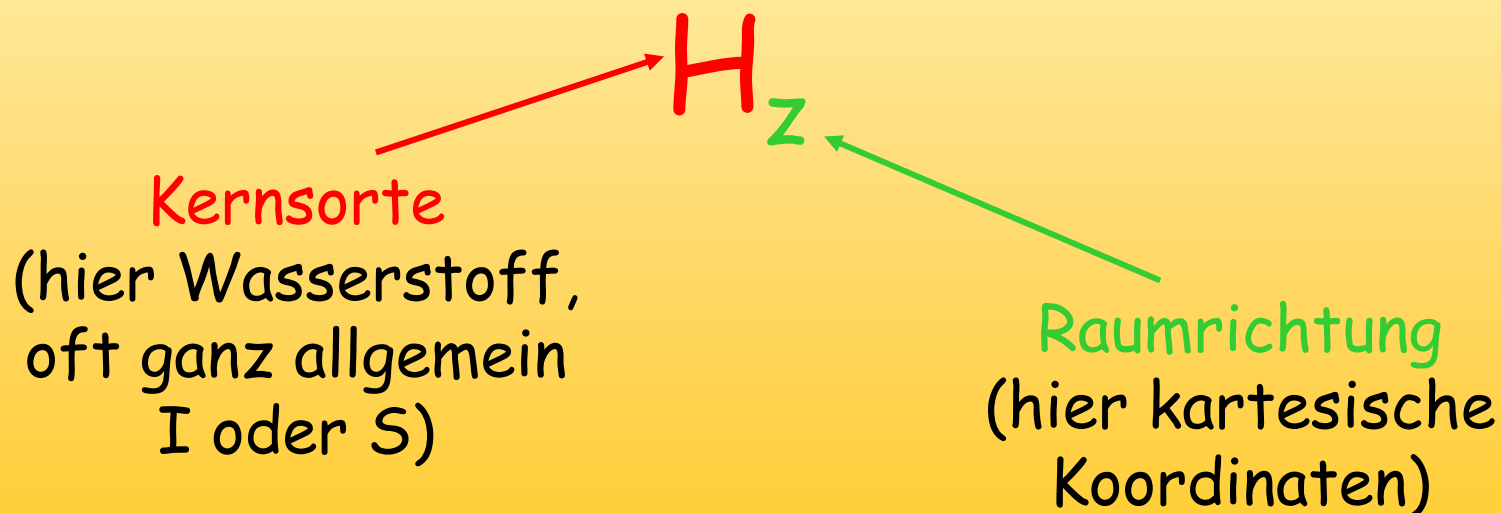
$$\cos\alpha \sin\beta = \frac{1}{2} [\sin(\alpha+\beta) - \sin(\alpha-\beta)]$$

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

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

## Produktoperatorformalismus

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



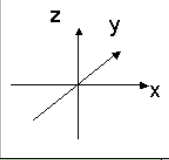
## Produktoperatorformalismus

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



$$\begin{array}{lcl}
 I_z & \xrightarrow{\beta I_x} & I_z \cos \beta - I_y \sin \beta \\
 I_z & \xrightarrow{\beta I_y} & I_z \cos \beta + I_x \sin \beta \\
 I_x & \xrightarrow{\beta I_x} & I_x \\
 I_x & \xrightarrow{\beta I_y} & I_x \cos \beta - I_z \sin \beta \\
 I_y & \xrightarrow{\beta I_x} & I_y \cos \beta + I_z \sin \beta \\
 I_y & \xrightarrow{\beta I_y} & I_y \\
 I_z & \xrightarrow{90^\circ I_x} & -I_y \quad \quad I_z \xrightarrow{90^\circ I_y} I_x \\
 I_x & \xrightarrow{90^\circ I_y} & -I_z \quad \quad I_y \xrightarrow{90^\circ I_x} I_z
 \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl}
 I_x & \xrightarrow{I_z \Omega \tau} & I_x \cos \Omega \tau + I_y \sin \Omega \tau = I_x \cos 2\pi \delta \tau + I_y \sin 2\pi \delta \tau \\
 I_y & \xrightarrow{I_z \Omega \tau} & I_y \cos \Omega \tau - I_x \sin \Omega \tau = I_x \sin 2\pi \delta \tau + I_y \cos 2\pi \delta \tau \\
 I_z & \xrightarrow{I_z \Omega \tau} & I_z
 \end{array}$$

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

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

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

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

[http://www.fmp-berlin.de/schmieder/teaching/vorlesung\\_mms/pdf/rechenhilfen\\_produktooperatoren.pdf](http://www.fmp-berlin.de/schmieder/teaching/vorlesung_mms/pdf/rechenhilfen_produktooperatoren.pdf)

## Produktoperatorformalismus

Nach der Art der Magnetisierung die entsteht 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

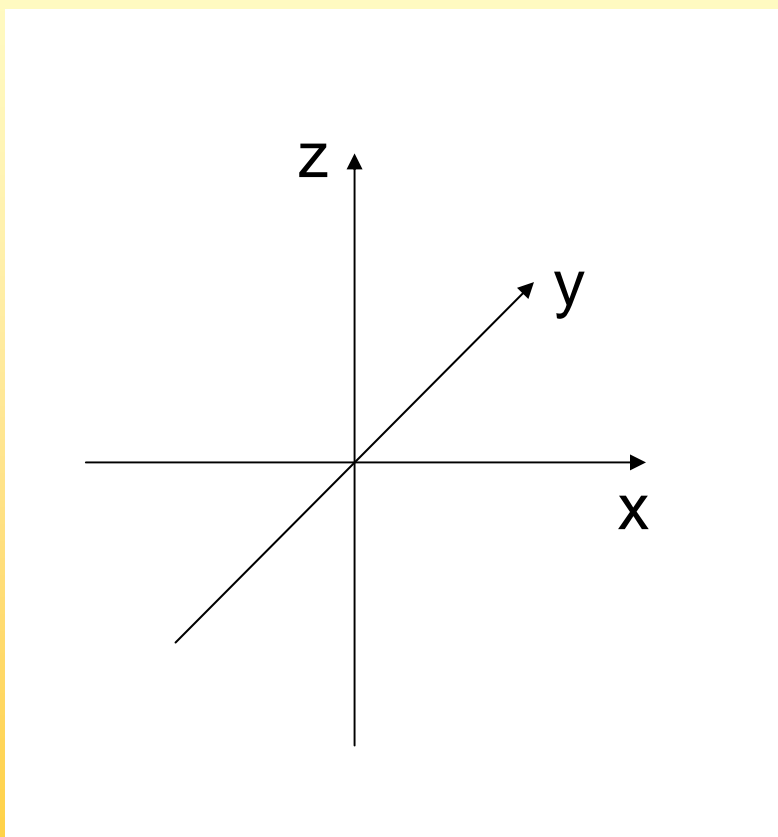
Es gibt noch andere Operatoren, detektierbar sind aber nur  
in-phase und anti-phase Magnetisierung die zu Beginn der  
Datenaufnahme vorliegen

## 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

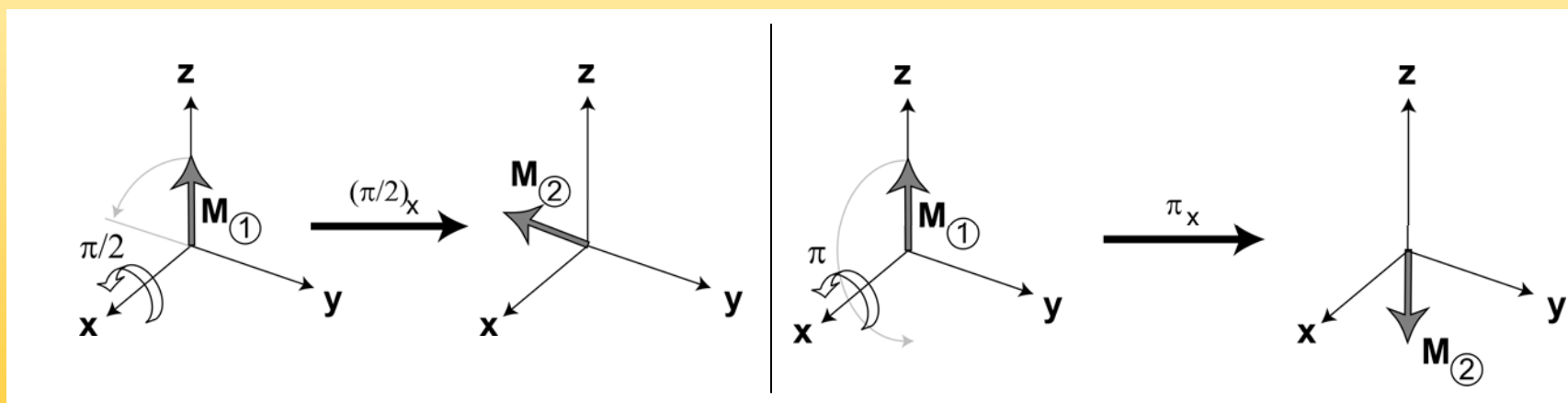


# Produktoperatorformalismus

RF(Radiofrequenz)-Pulse: der „x-Puls“

zur Erinnerung:

Im Vektormodell sahen  $90^\circ$  und  $180^\circ$  Puls, die auf z-Magnetisierung treffen so aus





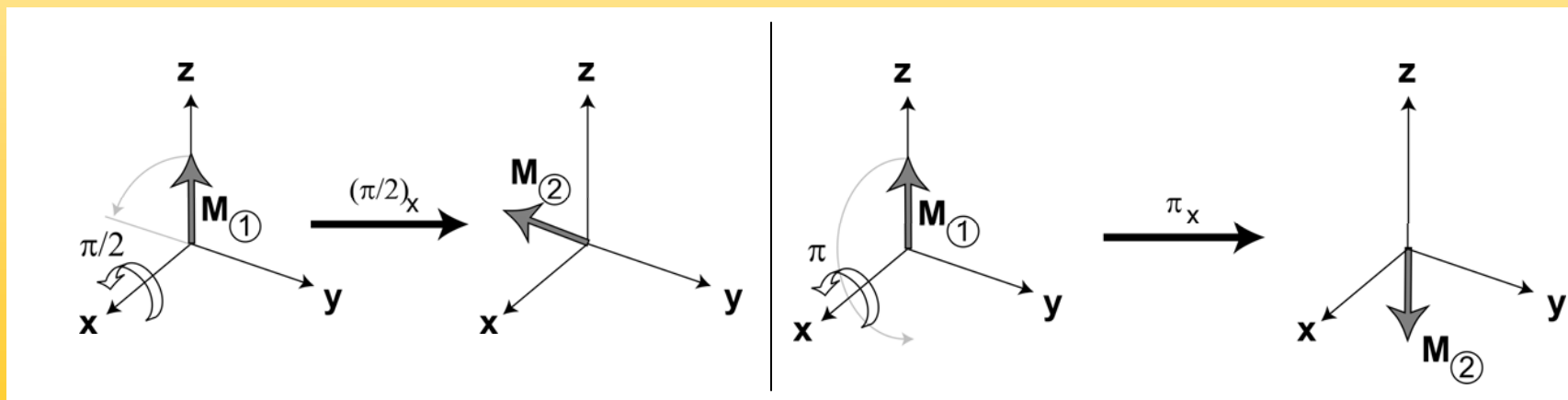
# Produktoperatorformalismus

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

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

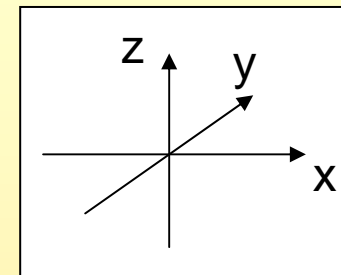
$\beta = 90^\circ$ :  $\cos \beta = 0$ ,  $\sin \beta = 1$ , das Resultat ist  $-I_y$

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



# Produktoperatorformalismus

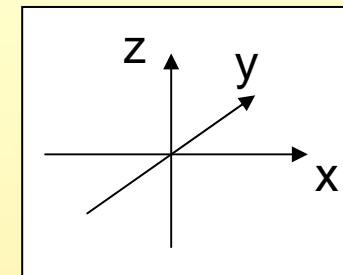
Regeln für Pulse aus anderen Raumrichtungen lassen sich leicht ableiten



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

# Produktoperatorformalismus

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

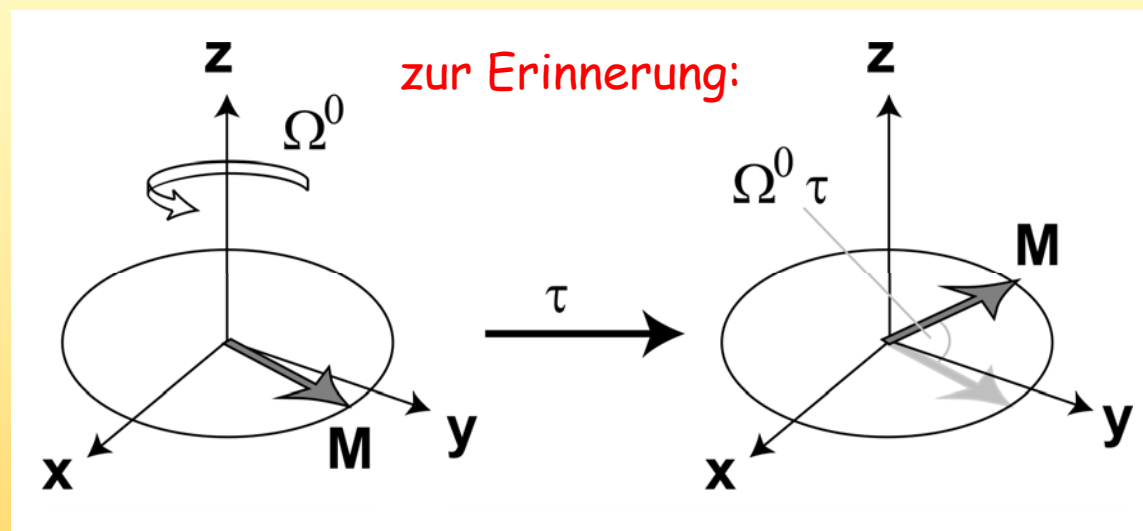


$$\begin{array}{ll}
 I_x \xrightarrow{\beta I_y} & I_x \cos\beta - I_z \sin\beta \\
 I_y \xrightarrow{\beta I_x} & I_y \cos\beta + I_z \sin\beta \\
 I_x \xrightarrow{\beta I_x} & I_x \\
 I_y \xrightarrow{\beta I_y} & I_y
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} I_x \\ I_y \\ I_x \\ I_y \end{array}}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

# Produktoperatorformalismus

Chemische Verschiebung:

chemische  
Verschiebung  $\Omega^0$   
wirkt für die  
Zeit  $\tau$

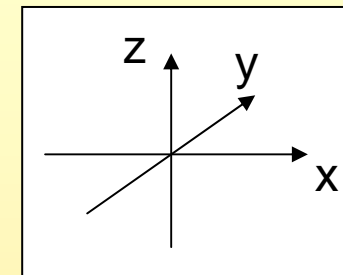


$$I_x \xrightarrow{I_z \Omega^0 \tau} I_x \cos \Omega^0 \tau + I_y \sin \Omega^0 \tau = I_x \cos 2\pi \delta \tau + I_y \sin 2\pi \delta \tau$$

Kreisfrequenz  $\Omega^0$

„normale“ Frequenz  $\delta$  (in Hertz)

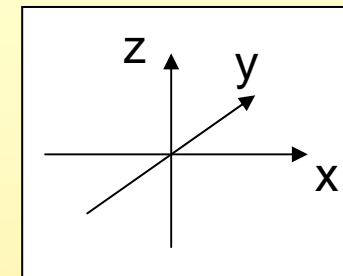
# Produktoperatorformalismus



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



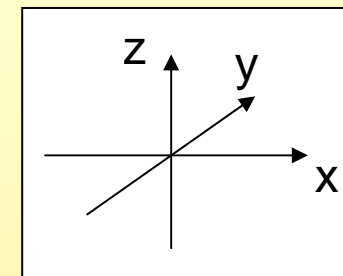
Skalare Kopplung führt zu Termen in denen mehrer Operatoren als Produkt auftauchen:  
Produktoperatoren

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

In-Phase Magnetisierung:  
Ein Teil der Magnetisierung  
bleibt unberührt

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

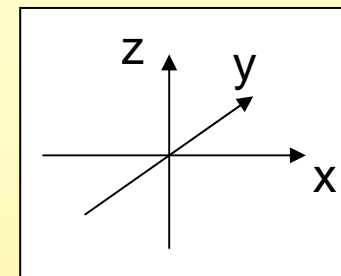
# Produktoperatorformalismus



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

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

# Produktoperatorformalismus



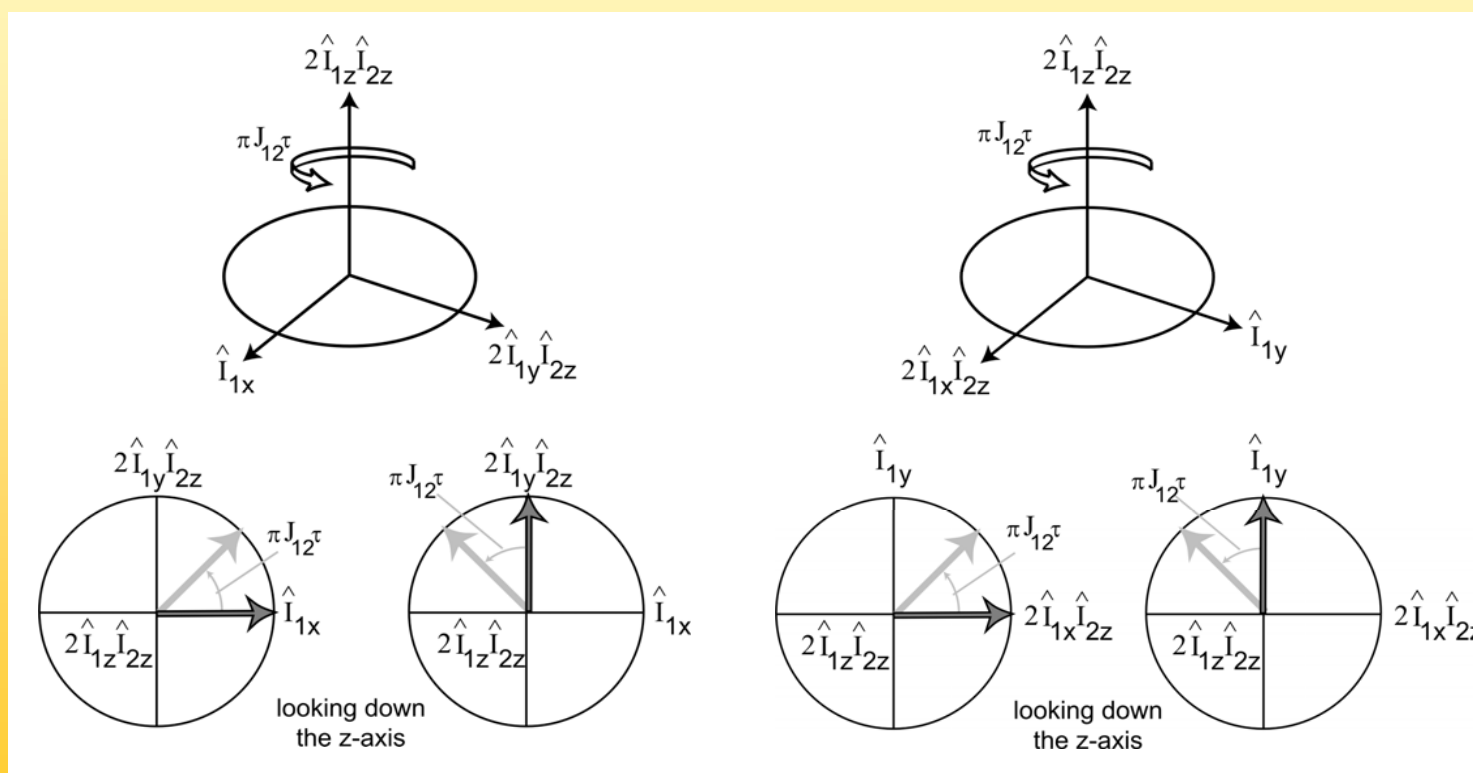
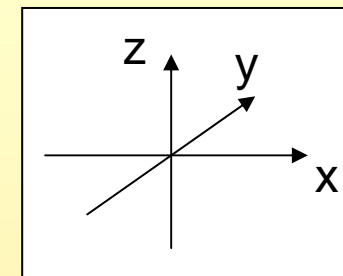
... nicht aber auf longitudinale  
Magnetisierung und auf Multiquanten-  
Magnetisierung

$$\begin{array}{lcl}
 I_{1z} & \xrightarrow{I_{1z}I_{2z}\pi J_{12}\tau} & I_{1z} \\
 2I_{1x} I_{2y} & \xrightarrow{I_{1z}I_{2z}\pi J_{12}\tau} & 2I_{1x} I_{2y} \\
 2I_{1x} I_{2y} & \xrightarrow{I_{1z}I_{3z}\pi J_{13}\tau} & \\
 & & 2I_{1x} I_{2y} \cos\pi J_{12}\tau + 2I_{1y} I_{2y} I_{3z} \sin\pi J_{12}\tau
 \end{array}$$



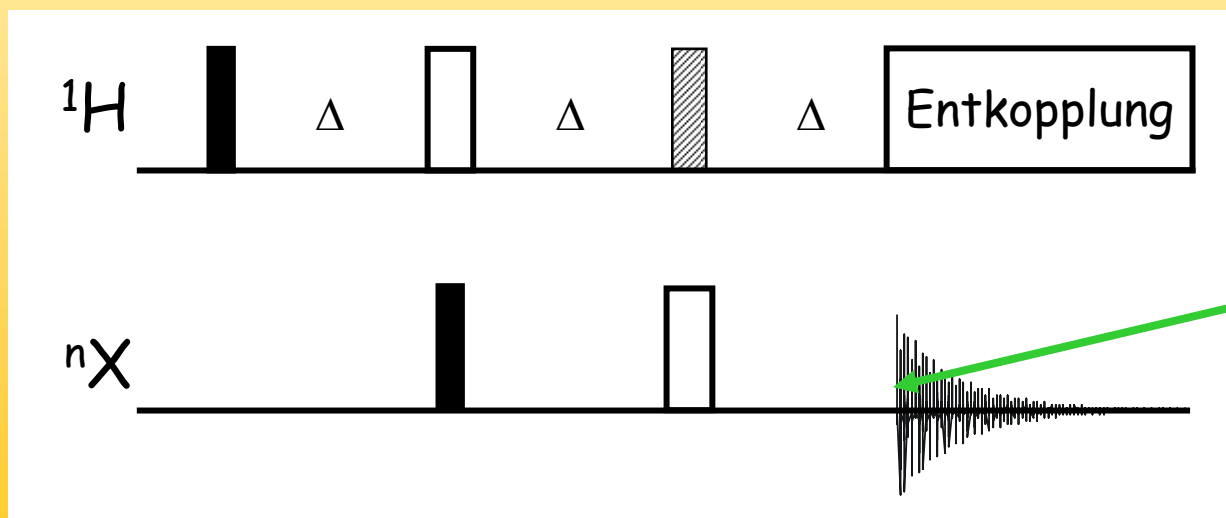
# Produktoperatorformalismus

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

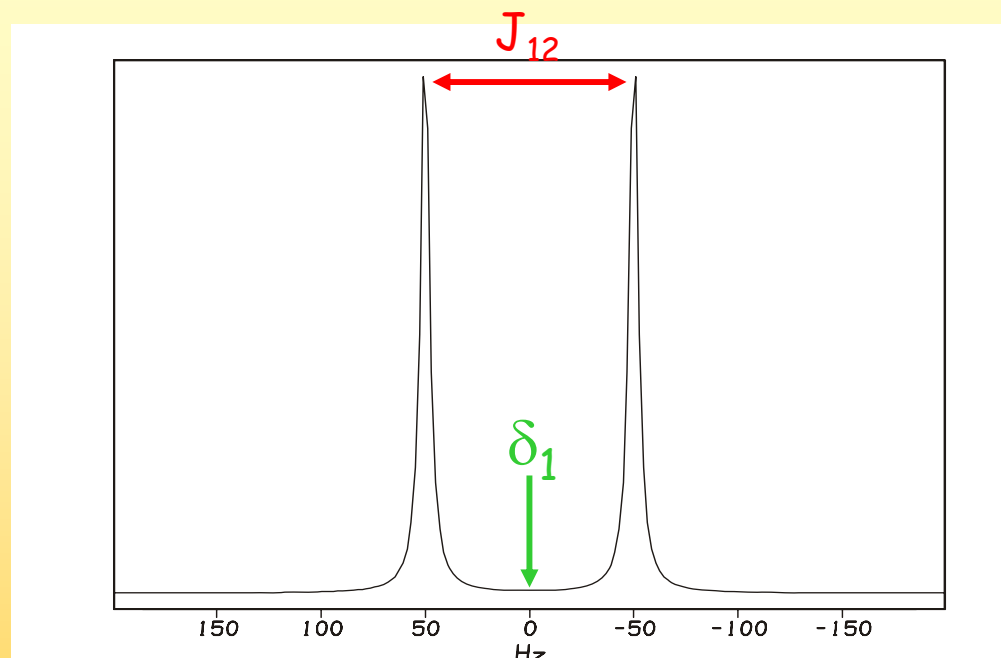
Nun gilt  $\Omega_1 = 2\pi\delta_1$  und wir erhalten mit unseren trigonometrischen Formeln

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

Aus „in-phase“ Magnetisierung werden also zwei Linien mit gleichem Vorzeichen, getrennt durch  $J$  Hz und zentriert um  $\delta_1$  Hz

# Produktoperatorformalismus

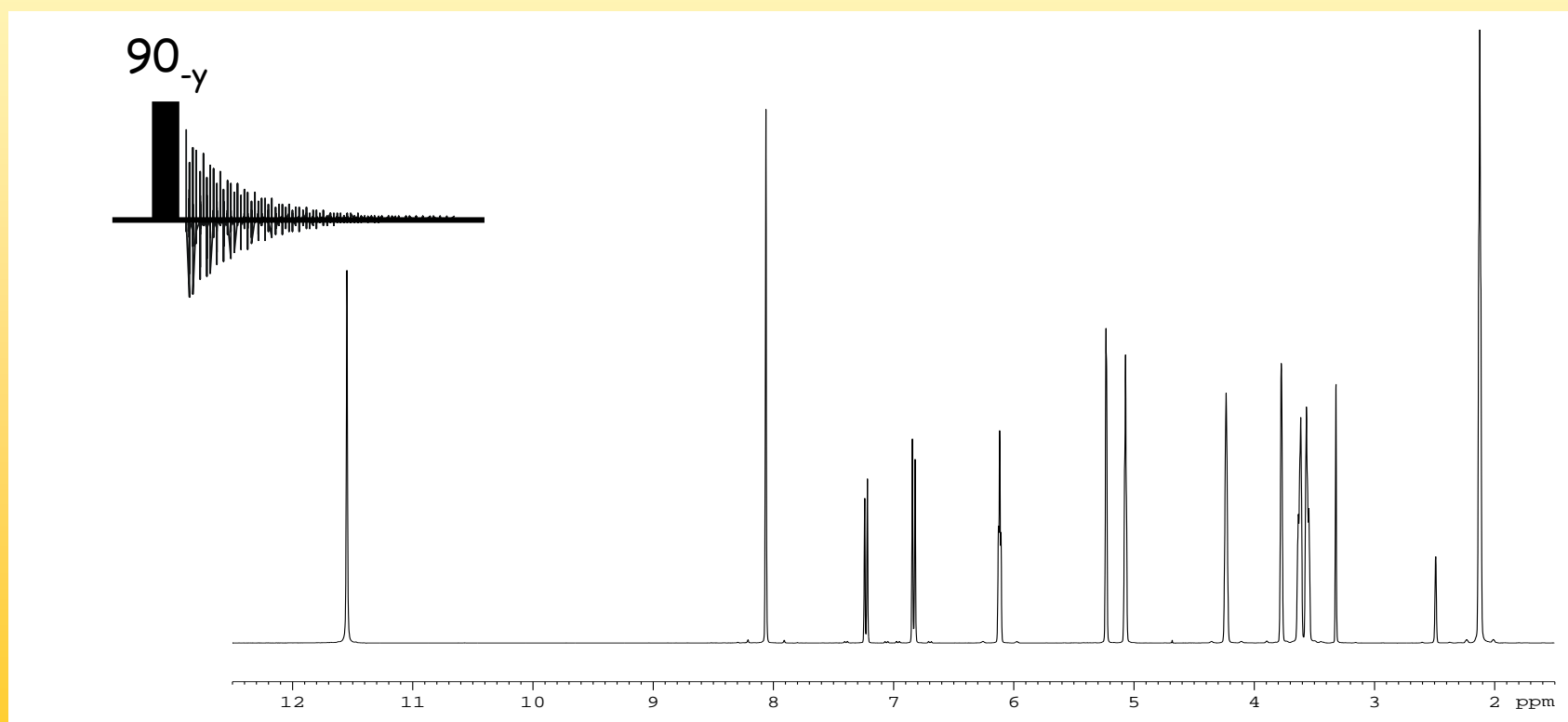
$$I_{1x} \equiv$$



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

# Produktoperatorformalismus

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



## Produktoperatorformalismus

Was entsteht aus „anti-phase“ Magnetisierung ?

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

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

$$= - I_{1x} \sin \Omega_1 t_{aq} \sin \pi J_{12} t_{aq} + I_{1y} \cos \Omega_1 t_{aq} \sin \pi J_{12} t_{aq}$$



## Produktoperatorformalismus

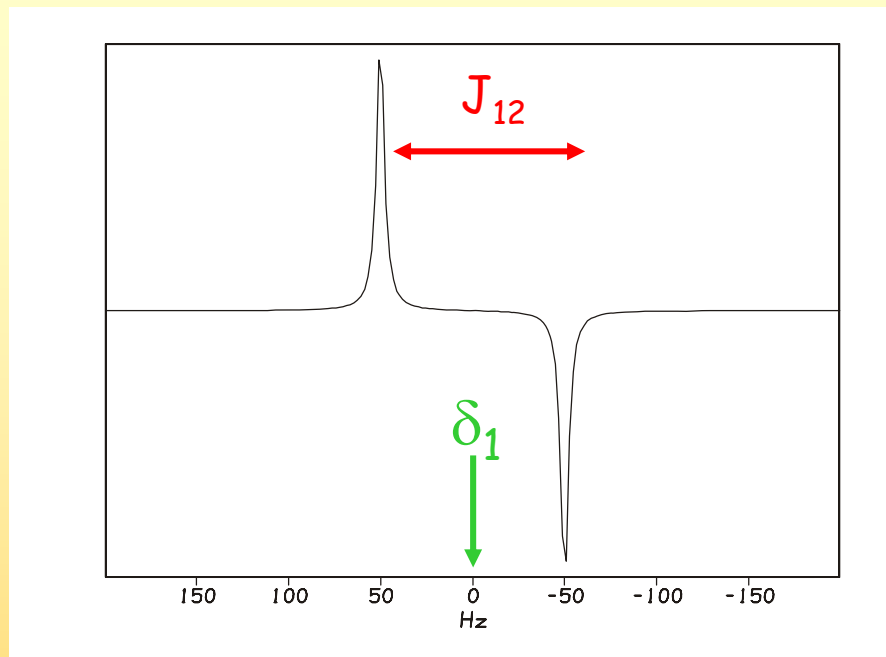
Wieder gilt  $\Omega_1 = 2\pi\delta_1$  und wir erhalten mit unseren trigonometrischen Formeln

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

Aus „anti-phase“ Magnetisierung werden also zwei Linien mit unterschiedlichem Vorzeichen, getrennt durch  $J$  Hz und zentriert um  $\delta_1$  Hz

# Produktoperatorformalismus

$$2I_{1x}I_{2z} \equiv$$



Daher auch der Name „anti-phase“ Magnetisierung,  
weil ein anti-phase Doublet entsteht.  
Diese Magnetisierung kann nicht mit einem einfachen  
Puls erzeugt werden !

## Produktoperatorformalismus

### eine erste Zusammenfassung

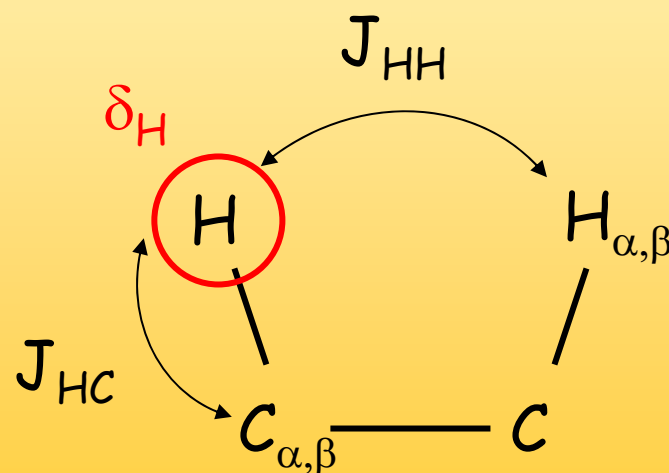
Produktoperatoren dienen zur leichten Berechnung von komplexeren Pulssequenzen

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

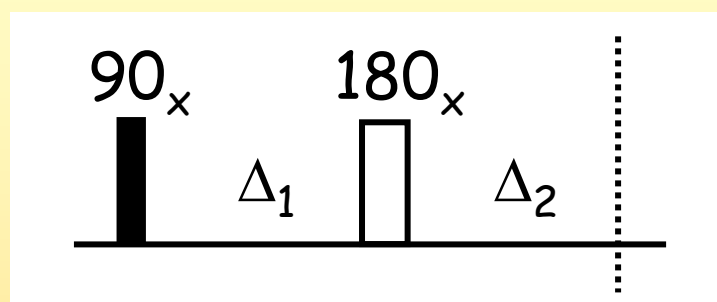
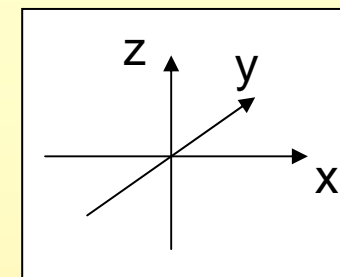
Es entstehen beim Rechnen schnell unübersichtliche Situtationen, deshalb

**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

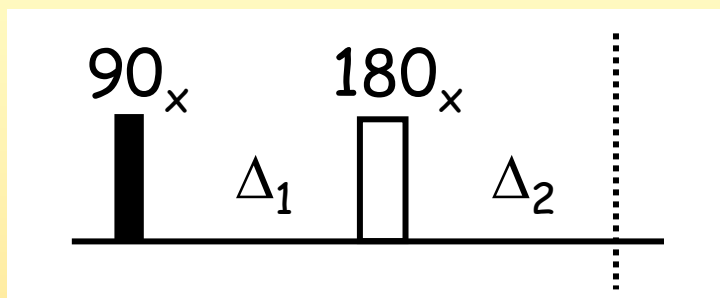
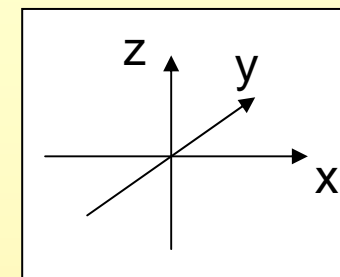


Das „spin-echo“ hatten wir uns schon mit dem Vektormodell angeschaut, hier sollte sich jetzt das gleiche ergeben:

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

Homonukleare und heteronukleare Kopplung können wir zusätzlich berechnen

# Produktoperatorformalismus



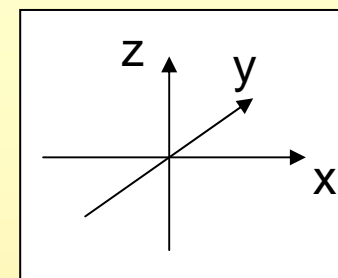
Zunächst berechnen wir die chemische Verschiebung  $\delta_H$

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

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

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

## Produktoperatorformalismus



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

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

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

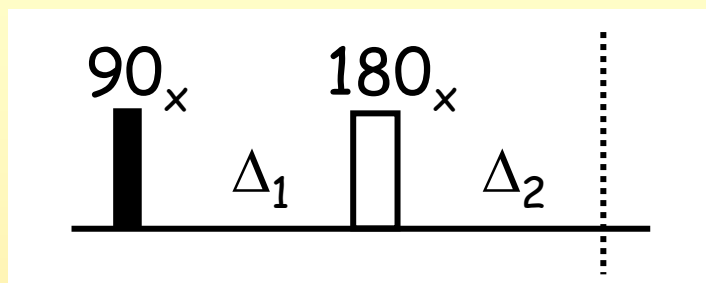
$$\text{falls } \Delta_1 = \Delta_2 = \Delta$$

$$= H_y$$

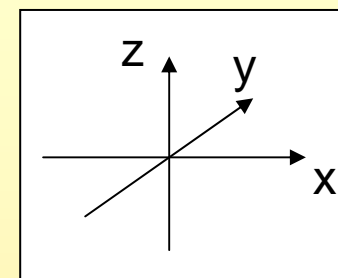
d.h. chemische Verschiebung ist am Ende des Spin-Echos verschwunden, sie wird „refocussiert“ !  
(wie schon im Vektormodell gesehen)



# Produktoperatorformalismus



Jetzt berechnen wir  
die Kopplung  $J_{HH}$



$$\begin{aligned}
 H_{1z} &\xrightarrow{90^\circ H_x} -H_{1y} \xrightarrow{\pi J_{HH}\Delta_1} -H_{1y} \cos \pi J_{HH}\Delta_1 + 2H_{1x} H_{2z} \sin \pi J_{HH}\Delta_1 \\
 &\xrightarrow{180^\circ H_x} H_{1y} \cos \pi J_{HH}\Delta_1 - 2H_{1x} H_{2z} \sin \pi J_{HH}\Delta_1 \\
 &\xrightarrow{\pi J_{HH}\Delta_2} H_{1y} \cos \pi J_{HH}\Delta_1 \cos \pi J_{HH}\Delta_2 \\
 &\quad - 2H_{1x} H_{2z} \cos \pi J_{HH}\Delta_1 \sin \pi J_{HH}\Delta_2 \\
 &\quad - 2H_{1x} H_{2z} \sin \pi J_{HH}\Delta_1 \cos \pi J_{HH}\Delta_2 \\
 &\quad - H_{1y} \sin \pi J_{HH}\Delta_1 \sin \pi J_{HH}\Delta_2
 \end{aligned}$$

## Produktoperatorformalismus

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

=

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

falls  $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta$

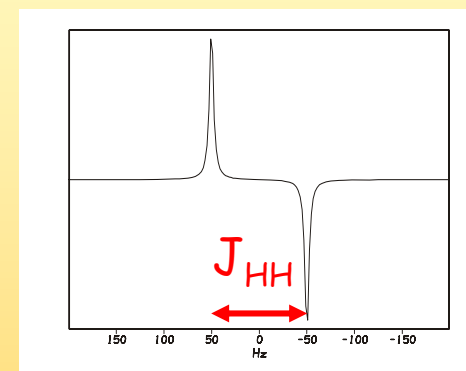
$$H_{1y} \cos \pi J_{HH} 2\Delta - 2H_{1x} H_{2z} \sin \pi J_{HH} 2\Delta$$

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

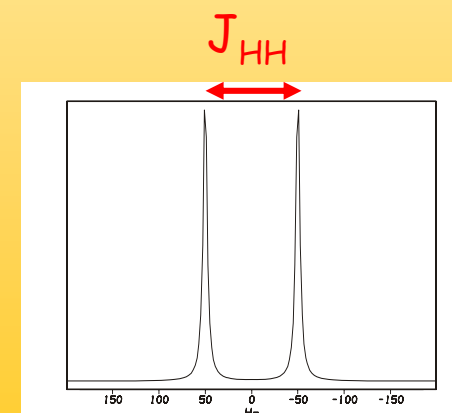
# Produktoperatorformalismus

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

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



Wählt man dagegen  $\Delta = 1/2 J_{HH}$  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  $\Delta$  kurz gegenüber  $1/2J$ , dann taucht die  
Kopplung fast gar nicht auf

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

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

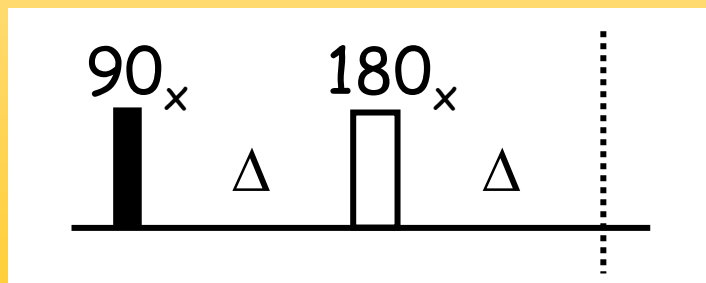
$$\sin \pi J_{HH} 2\Delta = 0.08$$

d.h. eigentlich hat sich die Kopplung nicht entwickelt

## Produktoperatorformalismus

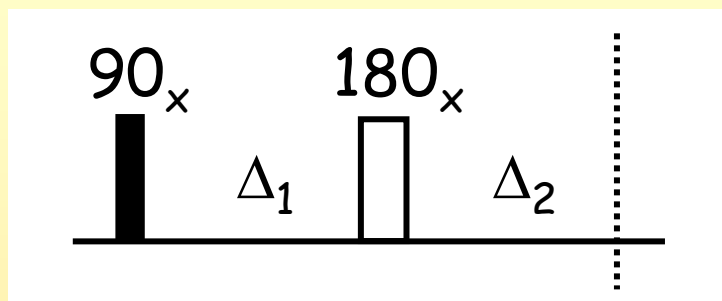
$$H_{1y} \cos \pi J_{HH} 2\Delta - 2H_{1x} H_{2z} \sin \pi J_{HH} 2\Delta$$

Wählt man  $\Delta$  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:

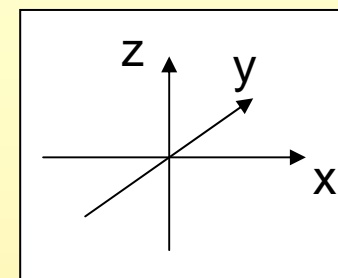


$\Delta > 20 \text{ msec} \longrightarrow \text{magnitude !}$

# 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

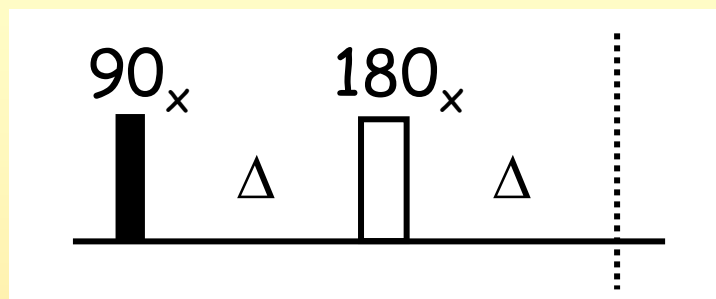
$$\begin{aligned}
 & H_y \cos \pi J_{HX} \Delta_1 \cos \pi J_{HX} \Delta_2 - 2H_x X_z \cos \pi J_{HX} \Delta_1 \sin \pi J_{HX} \Delta_2 \\
 & + 2H_x X_z \sin \pi J_{HX} \Delta_1 \cos \pi J_{HX} \Delta_2 + H_y \sin \pi J_{HX} \Delta_1 \sin \pi J_{HX} \Delta_2 \\
 & = \\
 & H_y \cos \pi J_{HX} (\Delta_1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

falls  $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta$

$H_y$

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

# Produktoperatorformalismus



Das "spin echo"

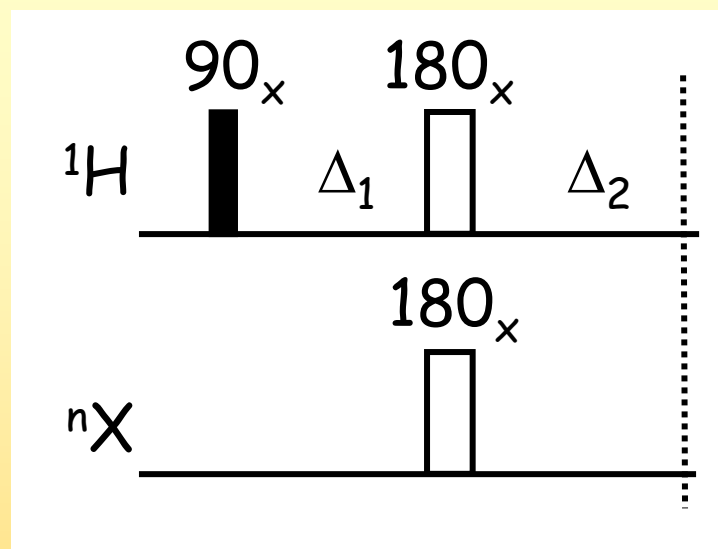
$$H_{1z} \xrightarrow{\text{chem. Versch.}} H_{1y} \text{ (wird refocussiert)}$$

$$H_{1z} \xrightarrow{\text{hom. Koppl.}} H_{1y} \cos \pi J_{HH} 2\Delta - 2H_{1x} H_{2z} \sin \pi J_{HH} 2\Delta$$

$$H_{1z} \xrightarrow{\text{het. Koppl.}} H_{1y} \text{ (wird refocussiert)}$$



## Produktoperatorformalismus



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

# Produktoperatorformalismus

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

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

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

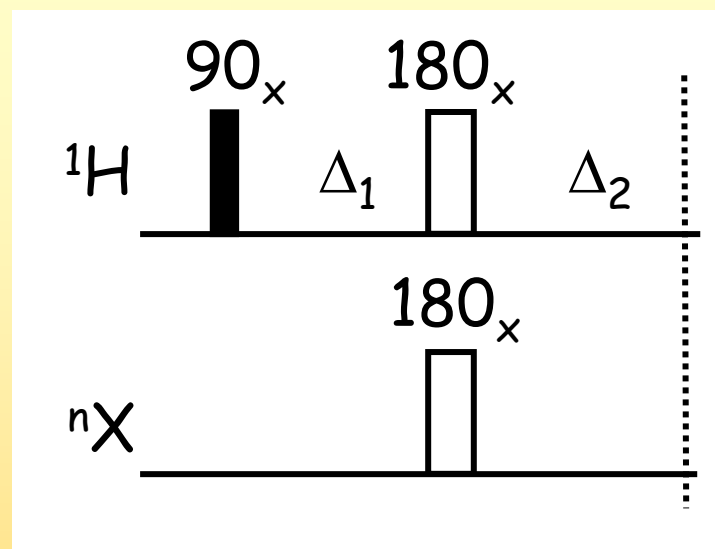
$$H_y \cos \pi J_{HX}\Delta_1 - 2H_x X_z \sin \pi J_{HX}\Delta_1$$

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

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

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

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



## Produktoperatorformalismus

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

=

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

falls  $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta$

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

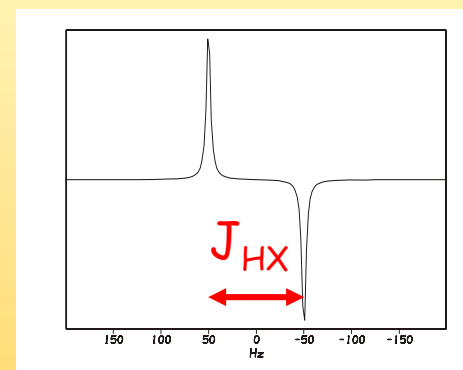
d.h. heteronukleare Kopplung ist am Ende des Spin-Echos wieder vorhanden, sie wird nicht mehr refocussiert !

## Produktoperatorformalismus

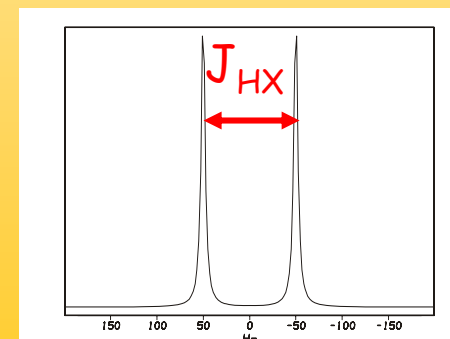
Auch hier kann man die Wartezeiten zur Erzeugung bestimmter Signale nutzen:

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

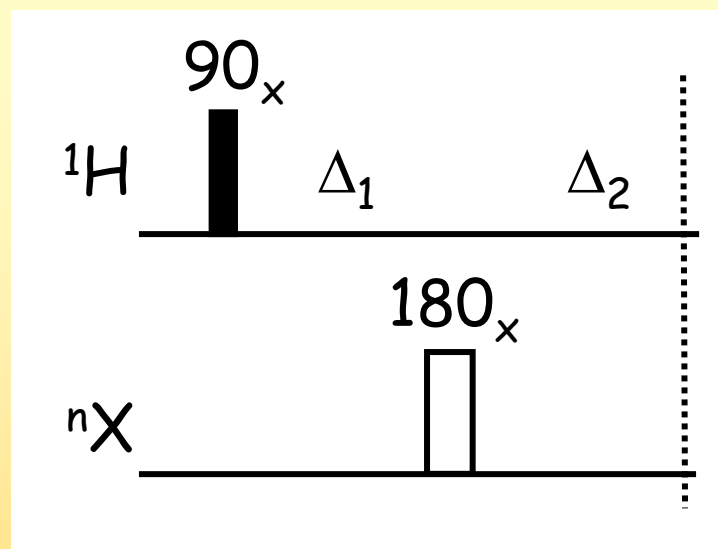
Wählt man nun  $\Delta = 1/4 J_{HX}$  dann erhält man  $2H_x X_z$ , man bekommt also ein anti-phase Signal, das werden wir später noch oft nutzen



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



## Produktoperatorformalismus



Beim letzten building block nehmen wir einen  $180^\circ$  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  $J_{\text{HX}}$  neu berechnen

# Produktoperatorformalismus

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

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

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

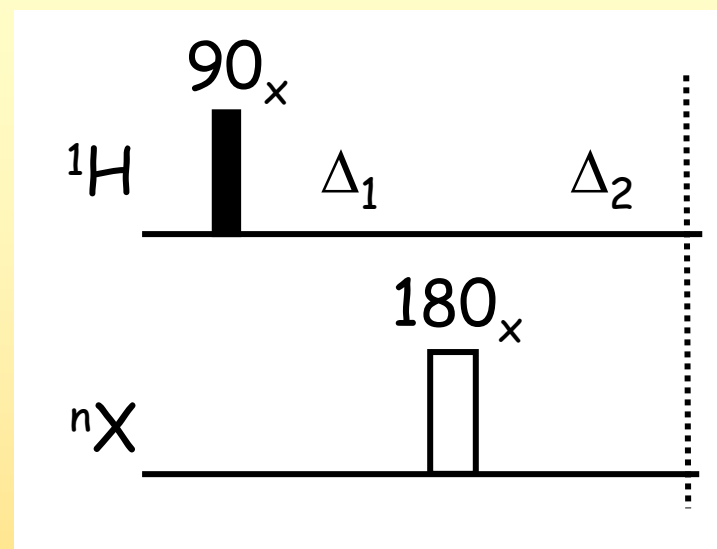
$$-H_y \cos \pi J_{HX}\Delta_1 - 2H_x X_z \sin \pi J_{HX}\Delta_1$$

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

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

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

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



## 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



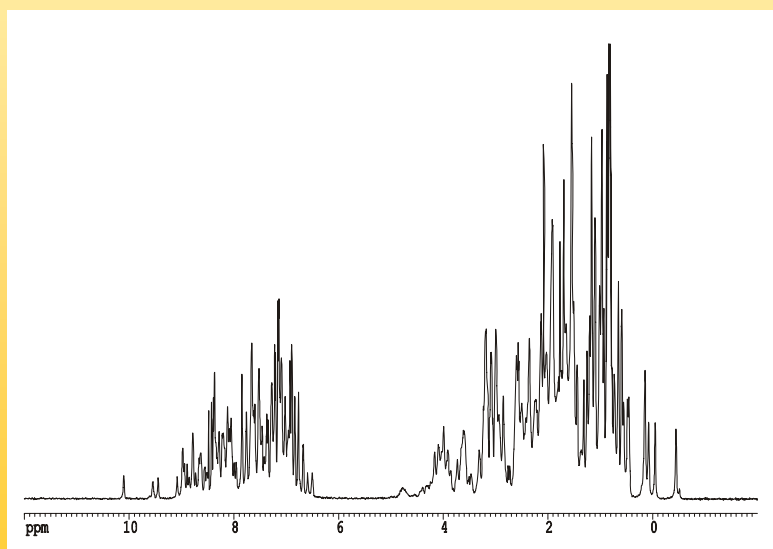
# Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie

## 2D NMR-Spektroskopie

1D-NMR

2 Achsen:

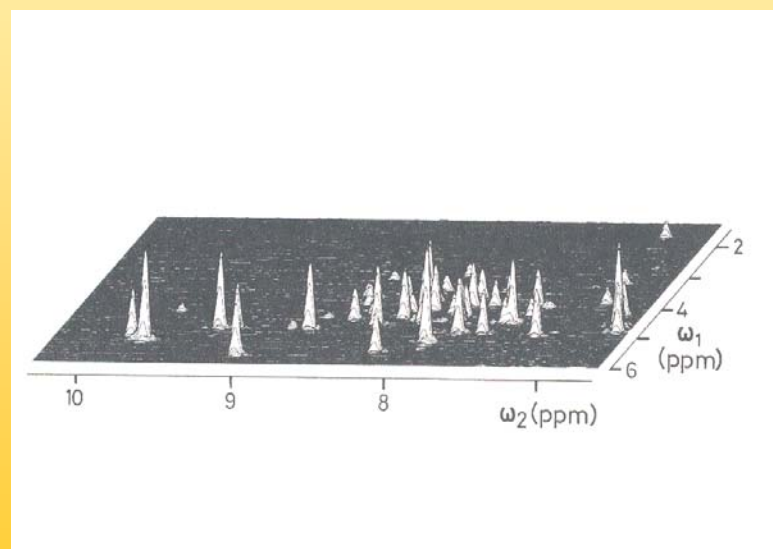
Intensität vs. Frequenz



2D-NMR

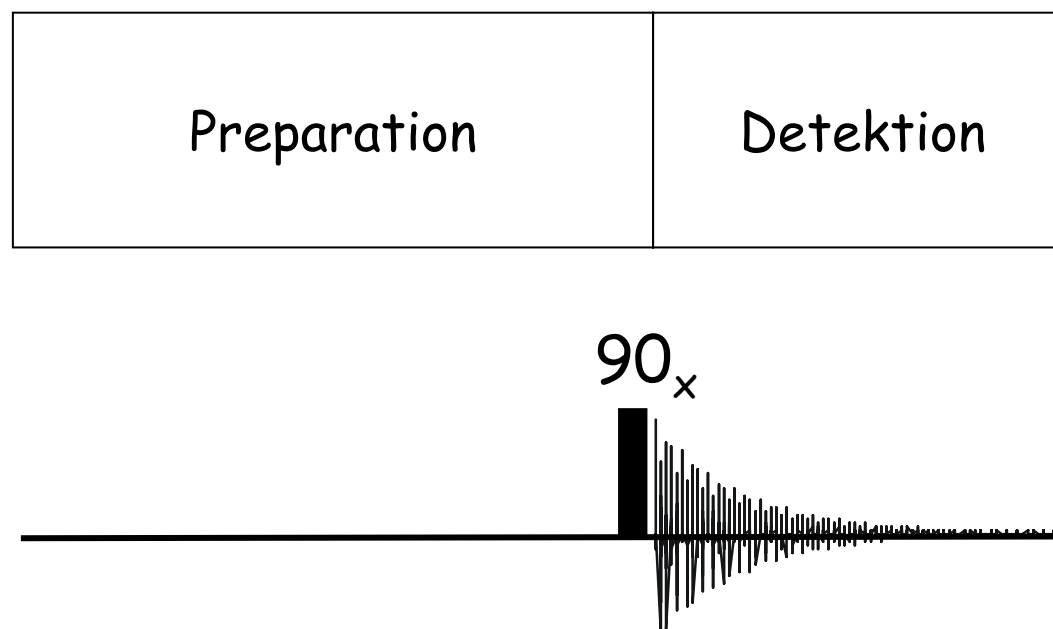
3 Achsen:

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



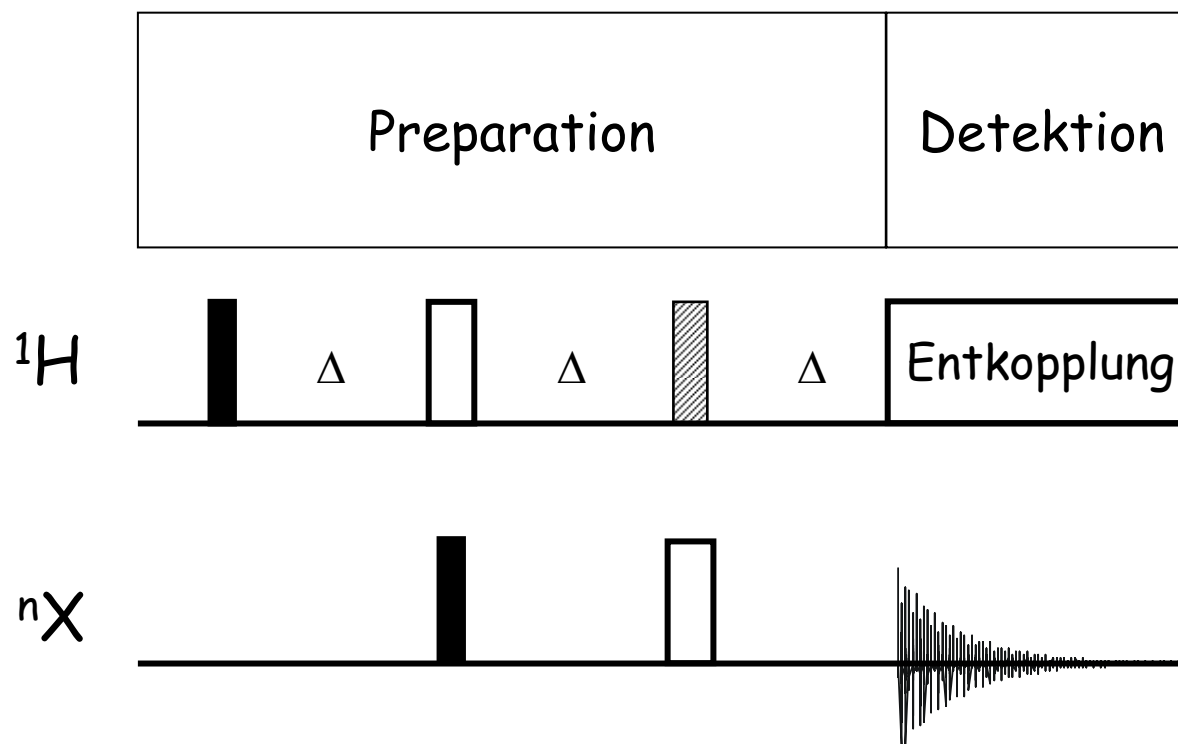
# 2D NMR-Spektroskopie

## 1D-NMR schematisch



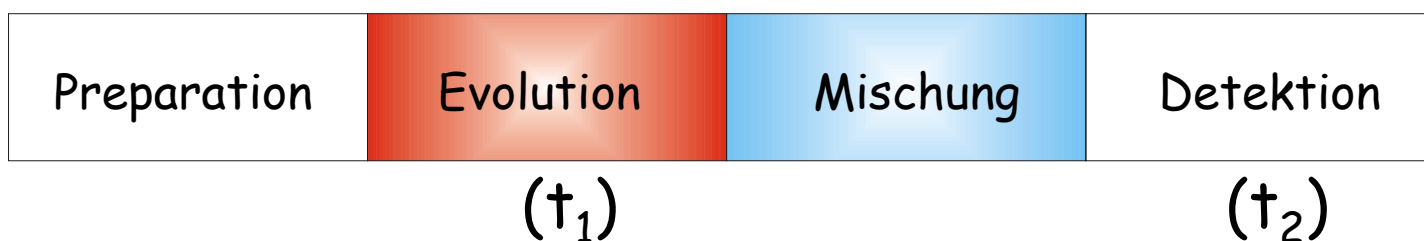
# 2D NMR-Spektroskopie

## 1D-NMR schematisch, DEPT



## 2D NMR-Spektroskopie

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

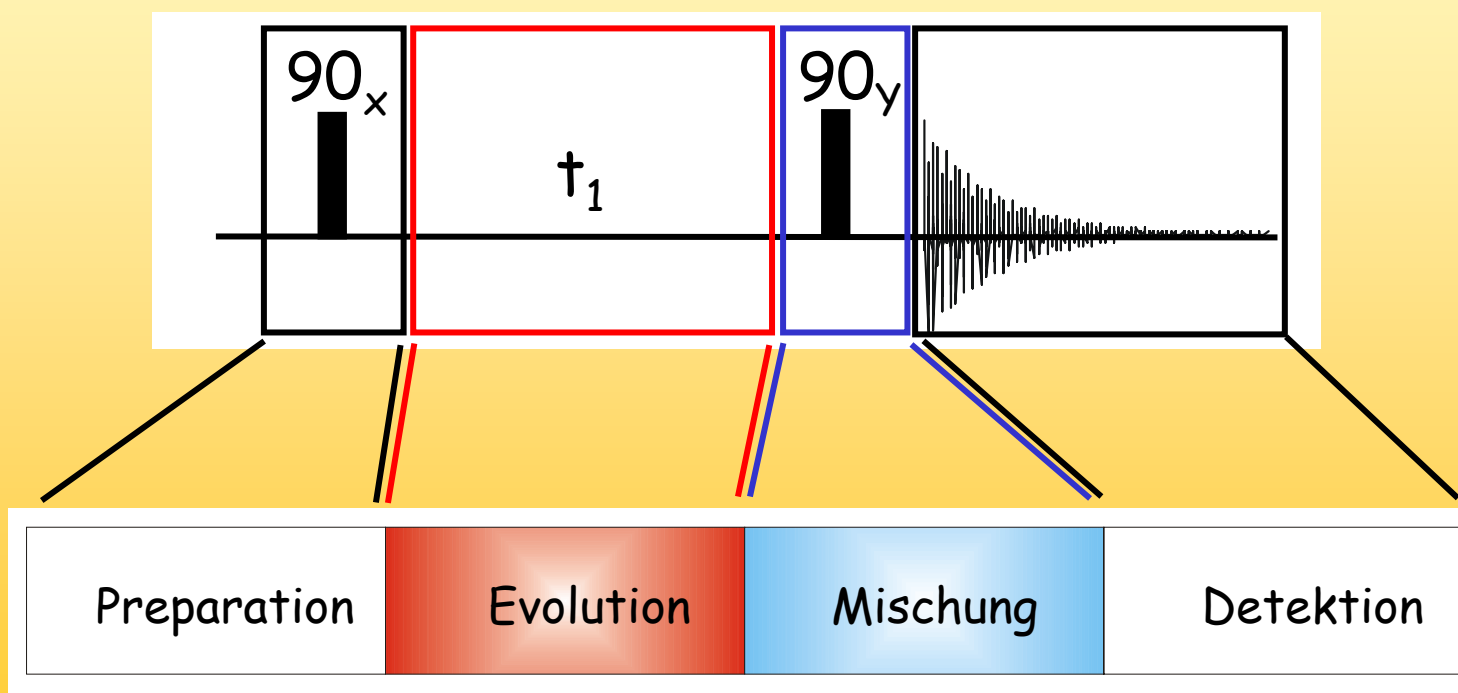


Evolution:  
Erzeugen einer weiteren  
Frequenzachse durch  
indirekte Detektion

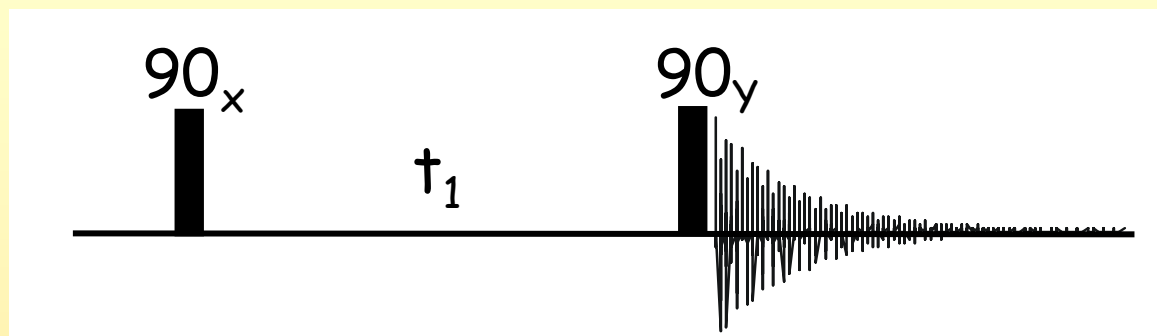
Mischung:  
Transfer von Magnetisierung von  
Spin zu Spin über Wechsel-  
Wirkungen zwischen Spins

## 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  $\Omega_{H2} = 2\pi\delta_{H2}$

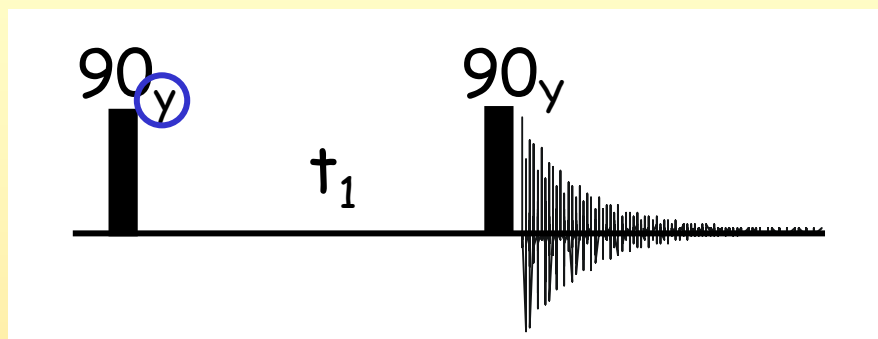
$$H_{1z} \xrightarrow{90^\circ H_x} -H_{1y} \xrightarrow{2\pi\delta_{H1}t_1} -H_{1y} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 + H_{1x} \sin 2\pi\delta_{H1}t_1$$

nicht detektierbar

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

$$\begin{aligned} &\xrightarrow{2\pi\delta_{H1}t_2} -H_{1y} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \cos 2\pi\delta_{H1}t_2 + H_{1x} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \sin 2\pi\delta_{H1}t_2 \\ &= -H_1 \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \exp 2\pi\delta_{H1}t_2 \quad \text{Quadraturdetektion} \end{aligned}$$

## 2D NMR-Spektroskopie



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

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

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

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

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

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

nicht detektierbar

Für  $H_2$  sieht das gleich aus



## 2D NMR-Spektroskopie

Zusammen ergibt sich ein „hyperkomplexes“ Signal

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

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

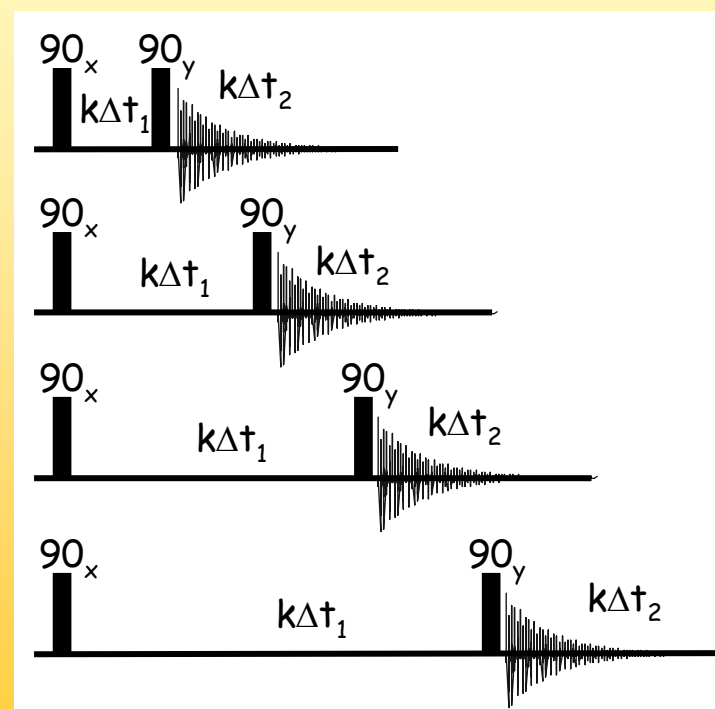
$$= H_1 \exp 2\pi\delta_{H1}(k \Delta t_1)$$

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

das müssen wir  
selber machen

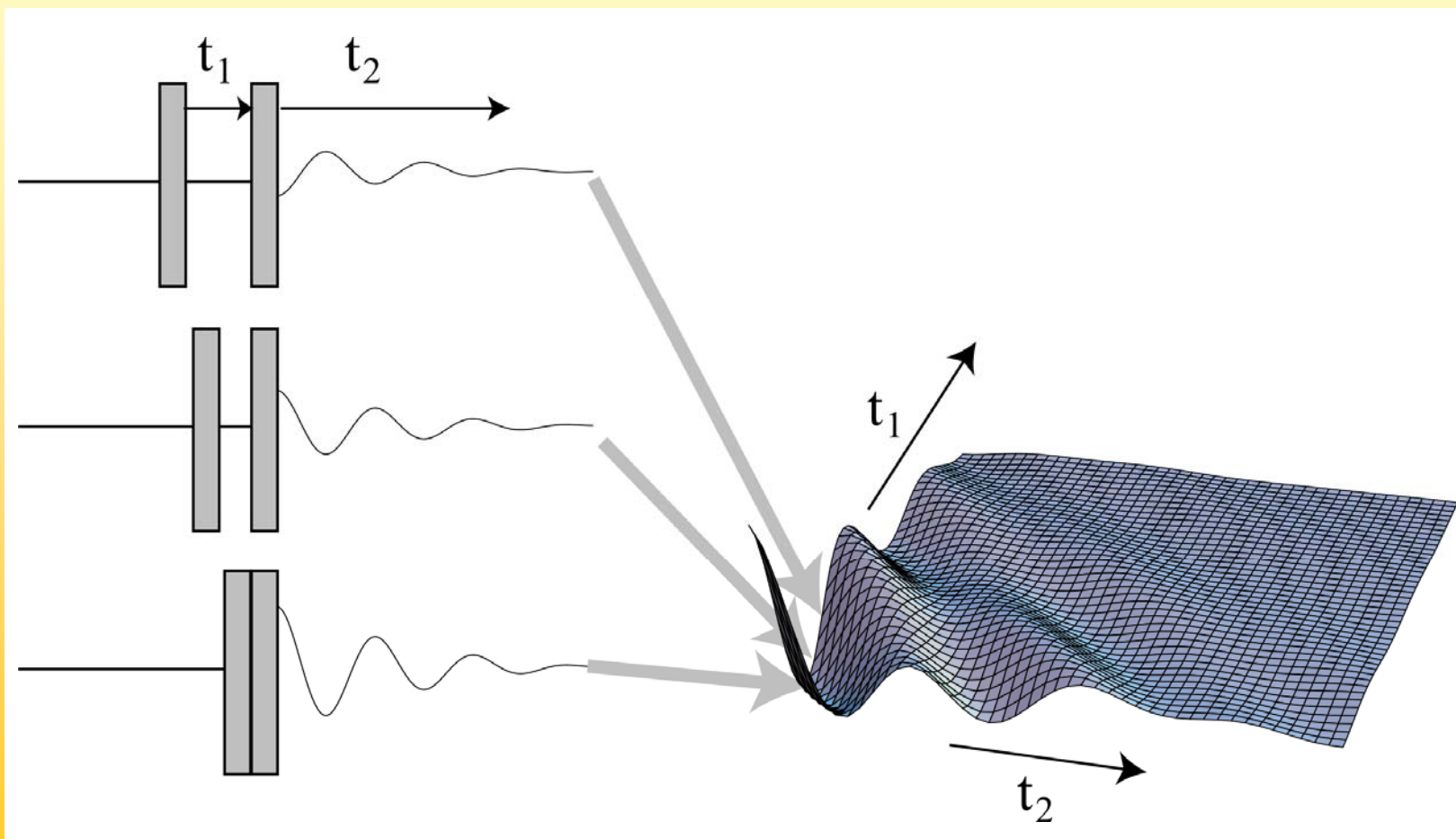
das macht  
der ADC

Man erhält eine  
zweidimensionale Fläche  
von Datenpunkten .....



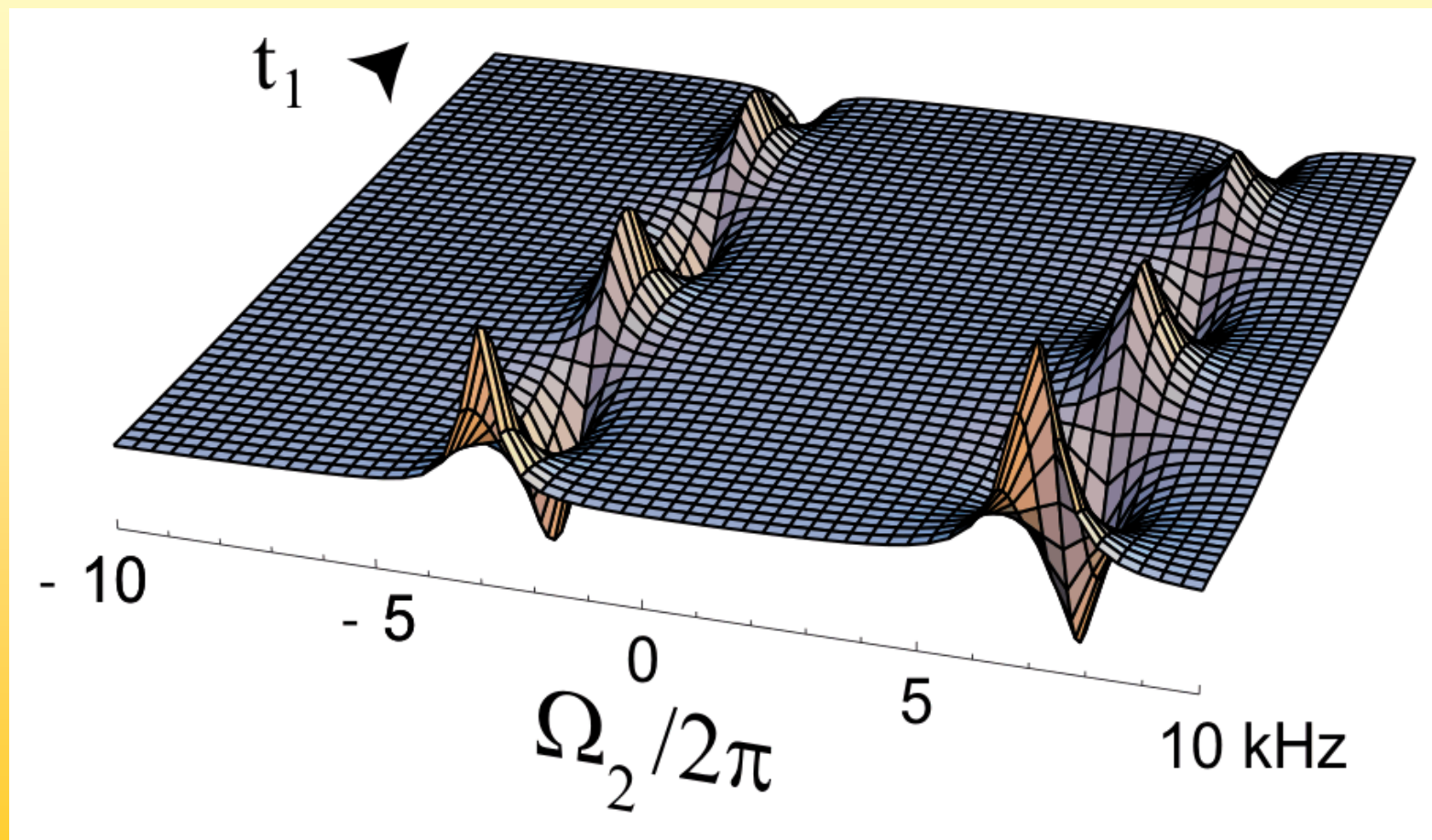
## 2D NMR-Spektroskopie

..... einen zweidimensionalen FID



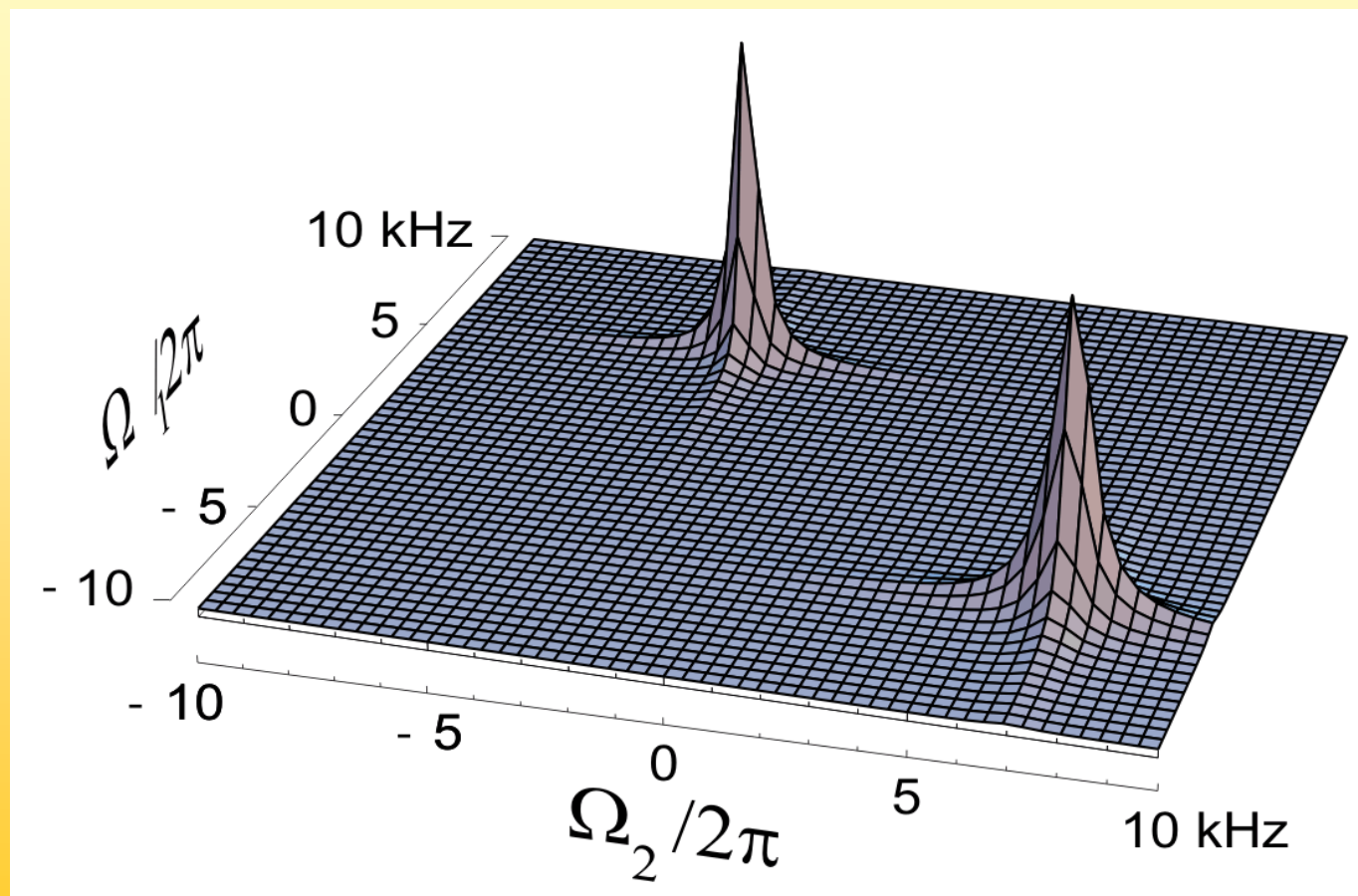
## 2D NMR-Spektroskopie

Die erste FT ergibt ein „Interferogramm“

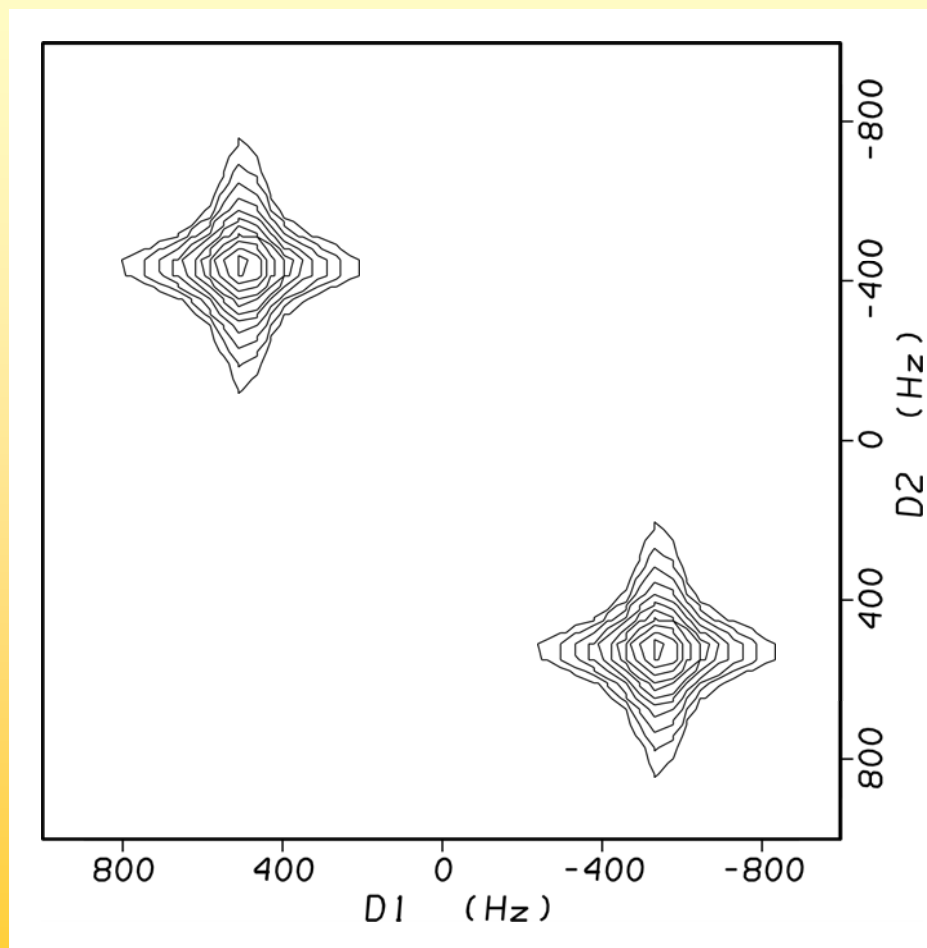


## 2D NMR-Spektroskopie

Die zweite FT ergibt ein zweidimensionales Spektrum



## 2D NMR-Spektroskopie



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

# Das COSY-Experiment

## 2D NMR-Spektroskopie

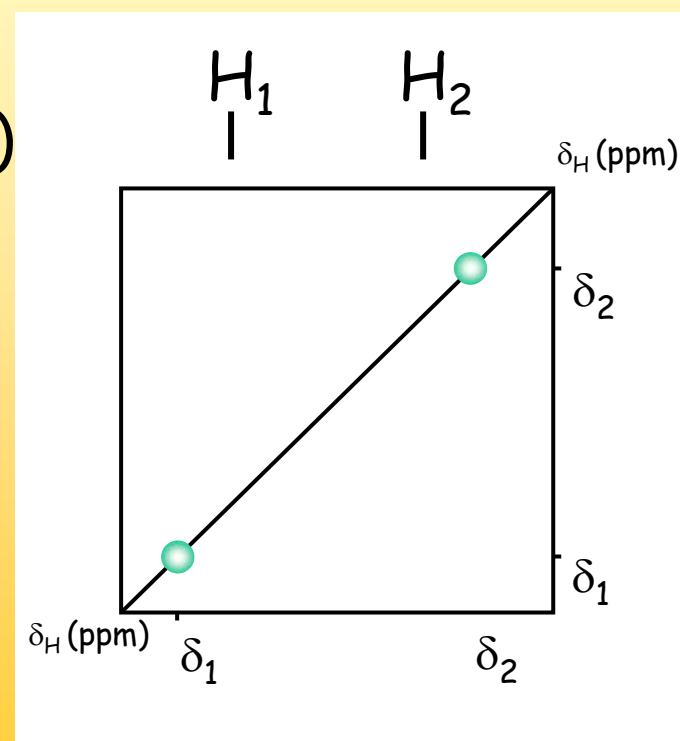
Bislang haben wir aber auf beiden Achsen die gleiche Information

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

$$H_1 \exp 2\pi\delta_{H1}(k \Delta t_1) \exp 2\pi\delta_{H1}(k \Delta t_2)$$

(für  $H_2$  dasselbe)

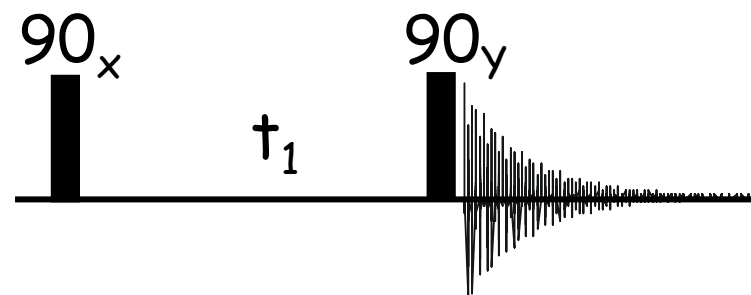
Wir haben mit der  
Evolutionszeit eine zweite  
Dimension erzeugt aber  
das 2D Spektrum  
hat nur eine Diagonale





## 2D NMR-Spektroskopie

Wir nehmen die Kopplung mit dazu,  $J_{HH}$



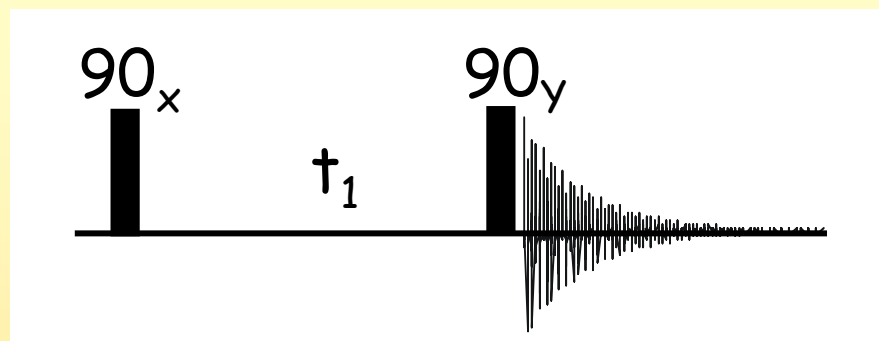
$$H_{1z} \xrightarrow{90^\circ H_x} -H_{1y} \xrightarrow{2\pi\delta_{H1}t_1} -H_{1y} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 + H_{1x} \sin 2\pi\delta_{H1}t_1$$

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

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



## 2D NMR-Spektroskopie



es folgt der zweite 90° Puls

$90^\circ H_y \rightarrow$

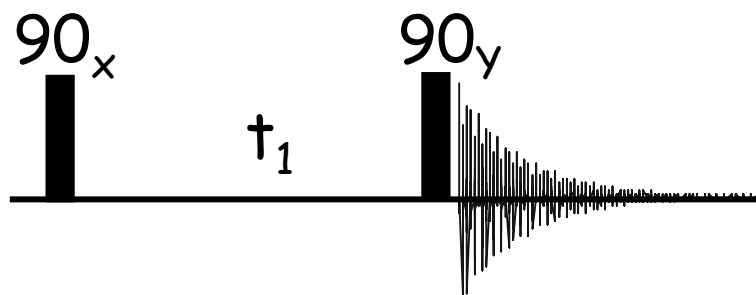
$$\begin{aligned}
 & -H_{1y} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \cos \pi J_{HH}t_1 - 2H_{1z} H_{2x} \cos 2\pi\delta_{H1}t_1 \sin \pi J_{HH}t_1 \\
 & - \cancel{H_{1z}} \sin 2\pi\delta_{H1}t_1 \cos \pi J_{HH}t_1 + \cancel{2H_{1y} H_{2x}} \sin 2\pi\delta_{H1}t_1 \sin \pi J_{HH}t_1
 \end{aligned}$$

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



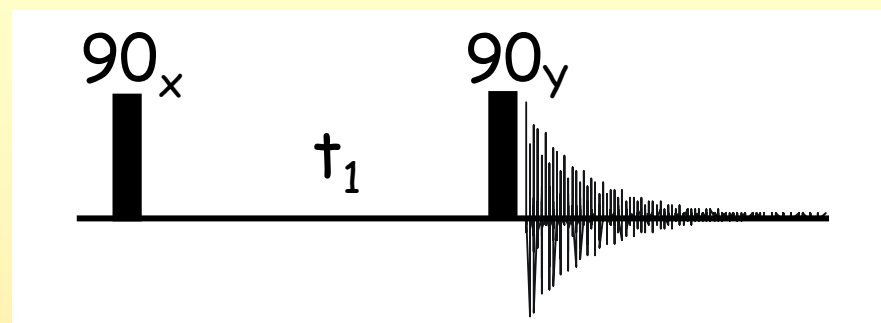
dann beginnt die Acquisition

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

$$\begin{aligned} \xrightarrow{\delta_H t_2} & - H_{1y} \cos 2\pi \delta_{H1} t_1 \cos \pi J_{HH} t_1 \cos 2\pi \delta_{H1} t_2 \\ & + H_{1x} \cos 2\pi \delta_{H1} t_1 \cos \pi J_{HH} t_1 \sin 2\pi \delta_{H1} t_2 \\ & - 2H_{1z} H_{2x} \cos 2\pi \delta_{H1} t_1 \sin \pi J_{HH} t_1 \cos 2\pi \delta_{H2} t_2 \\ & - 2H_{1z} H_{2y} \cos 2\pi \delta_{H1} t_1 \sin \pi J_{HH} t_1 \sin 2\pi \delta_{H2} t_2 \end{aligned}$$

H1 !  
H2 !

## 2D NMR-Spektroskopie



wir betrachten nur  
detektierbare Magnetisierung

$\pi J_{HH} t_2 \rightarrow$

$$\begin{aligned}
 & - H_{1y} \cos 2\pi\delta_{H1} t_1 \cos \pi J_{HH} t_1 \cos 2\pi\delta_{H1} t_2 \cos \pi J_{HH} t_2 \\
 & + H_{1x} \cos 2\pi\delta_{H1} t_1 \cos \pi J_{HH} t_1 \sin 2\pi\delta_{H1} t_2 \cos \pi J_{HH} t_2
 \end{aligned}$$

Im !

$$\begin{aligned}
 & - H_{2y} \cos 2\pi\delta_{H1} t_1 \sin \pi J_{HH} t_1 \cos 2\pi\delta_{H2} t_2 \sin \pi J_{HH} t_2 \\
 & + H_{2x} \cos 2\pi\delta_{H1} t_1 \sin \pi J_{HH} t_1 \sin 2\pi\delta_{H2} t_2 \sin \pi J_{HH} t_2
 \end{aligned}$$

Im !

Auf die Berechnung des zweiten Experiments zur Erzeugung des  $t_1$ -Imaginärteils (1. Puls  $90^\circ_y$ ) verzichten wir !

## 2D NMR-Spektroskopie

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

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

$$= -H_{1y} \frac{1}{2} [\cos 2\pi(\delta_{H1} + J_{HH}/2)t_1 + \cos 2\pi(\delta_{H1} - J_{HH}/2)t_1] \times$$

$$\frac{1}{2} [\cos 2\pi(\delta_{H1} + J_{HH}/2)t_2 + \cos 2\pi(\delta_{H1} - J_{HH}/2)t_2]$$

$$- H_{2y} \frac{1}{2} [\sin 2\pi(\delta_{H1} + J_{HH}/2)t_1 - \sin 2\pi(\delta_{H1} - J_{HH}/2)t_1] \times$$

$$\frac{1}{2} [\sin 2\pi(\delta_{H2} + J_{HH}/2)t_2 - \sin 2\pi(\delta_{H2} - J_{HH}/2)t_2]$$

## 2D NMR-Spektroskopie

Im ersten Produkt ist sowohl während  $\tau_1$  als auch während  $\tau_2$   $\delta_{H1}$  aktiv, im zweiten sind es unterschiedliche chemische Verschiebungen.

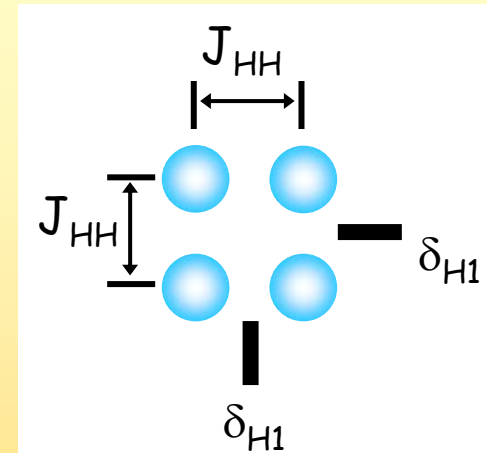
Im ersten Produkt sind alles Cosinus-Funktionen, im zweiten sind alles Sinus-Funktionen.

Und die Vorzeichen unterscheiden sich.

Es entstehen insgesamt 8 Signale.....

## 2D NMR-Spektroskopie

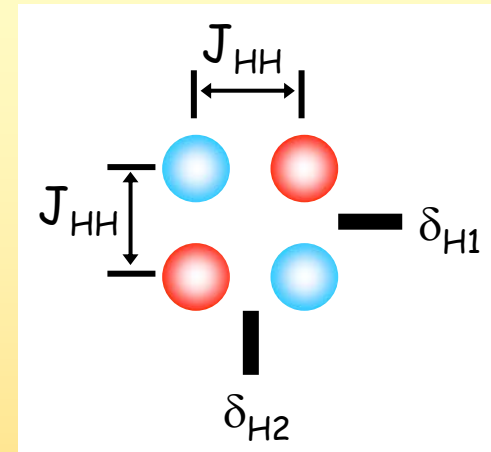
Im ersten Produkt sind alle positiv, alle haben die chemische Verschiebung von  $H_1$  in den Termen (**Diagonalsignale**) und alles sind Cosinus-Funktionen



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

## 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



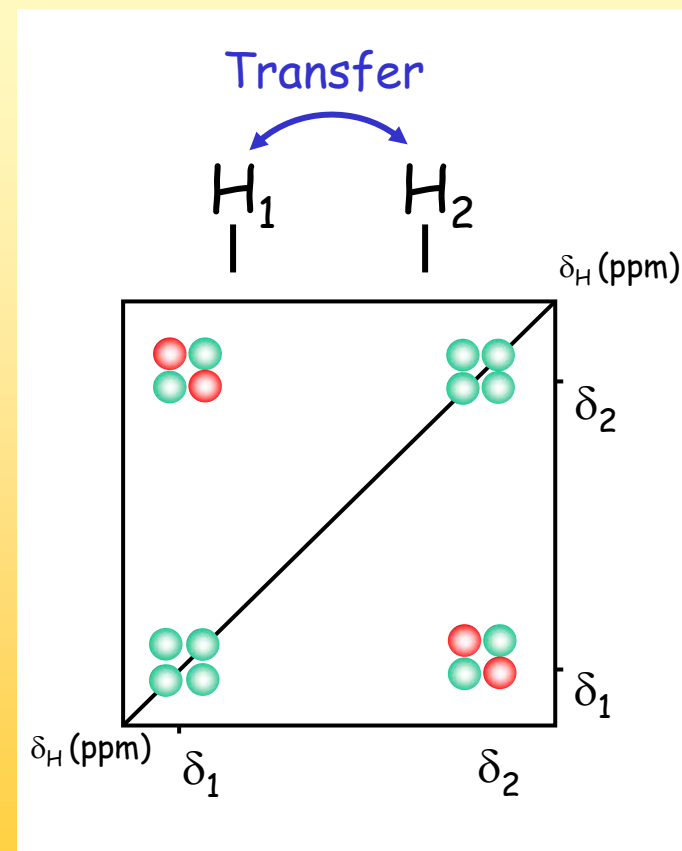
$$\begin{aligned}
 &+ H_2 \sin 2\pi(\delta_{H1} + J_{HH}/2)t_1 \sin 2\pi(\delta_{H2} + J_{HH}/2)t_2 \\
 &- H_2 \sin 2\pi(\delta_{H1} + J_{HH}/2)t_1 \sin 2\pi(\delta_{H2} - J_{HH}/2)t_2 \\
 &- H_2 \sin 2\pi(\delta_{H1} - J_{HH}/2)t_1 \sin 2\pi(\delta_{H2} + J_{HH}/2)t_2 \\
 &+ H_2 \sin 2\pi(\delta_{H1}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

## 2D NMR-Spektroskopie

Jetzt ist etwas neues entstanden:

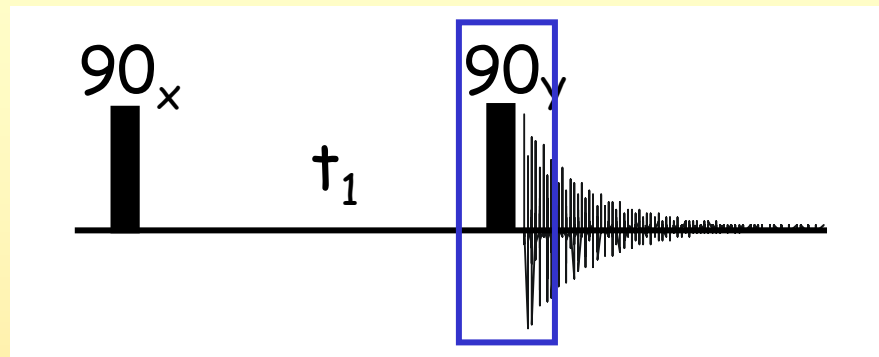
Es gibt Signale, die in den  
beiden Dimensionen mit  
unterschiedlichen  
chemischen Verschiebungen  
„markiert“ worden sind:  
die **Kreuzsignale**

Es hat also ein Transfer von  
Magnetisierung stattgefunden





## 2D NMR-Spektroskopie

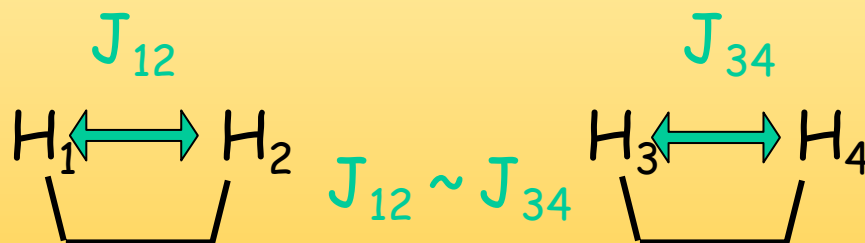


CORrelation Spectroscopy =  
COSY

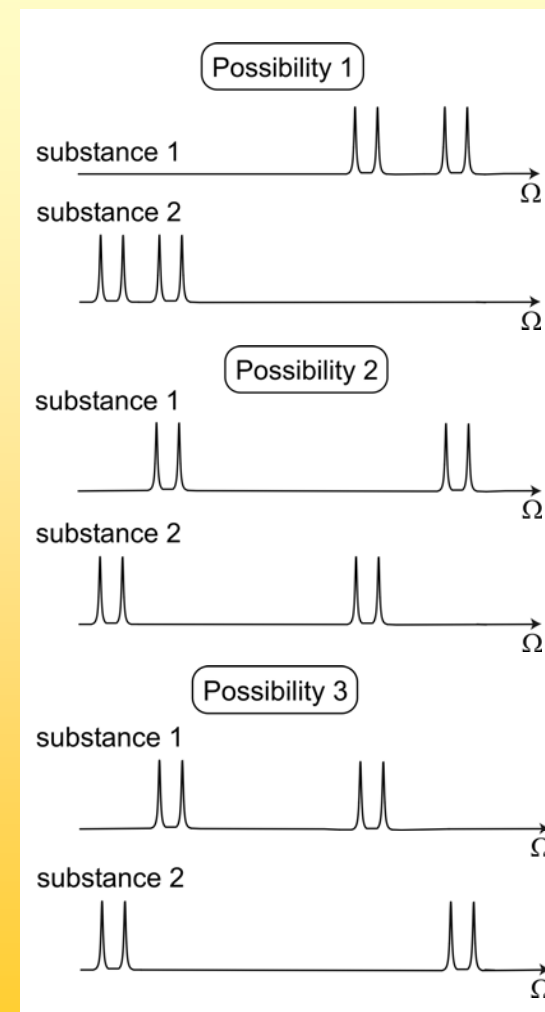
Die „Mischzeit“ ist in diesem Fall ein einfacher  $90^\circ$  Puls,  
Er bewirkt den Transfer von Magnetisierung.  
Kreuzsignale im zweidimensionalen Spektrum deuten  
dann auf eine Kopplung zwischen den Kernen hin, die  
an den sich im Kreuzsignal schneidenden chemischen  
Verschiebungen liegen

# 2D NMR-Spektroskopie

## Ein Anwendungsbeispiel

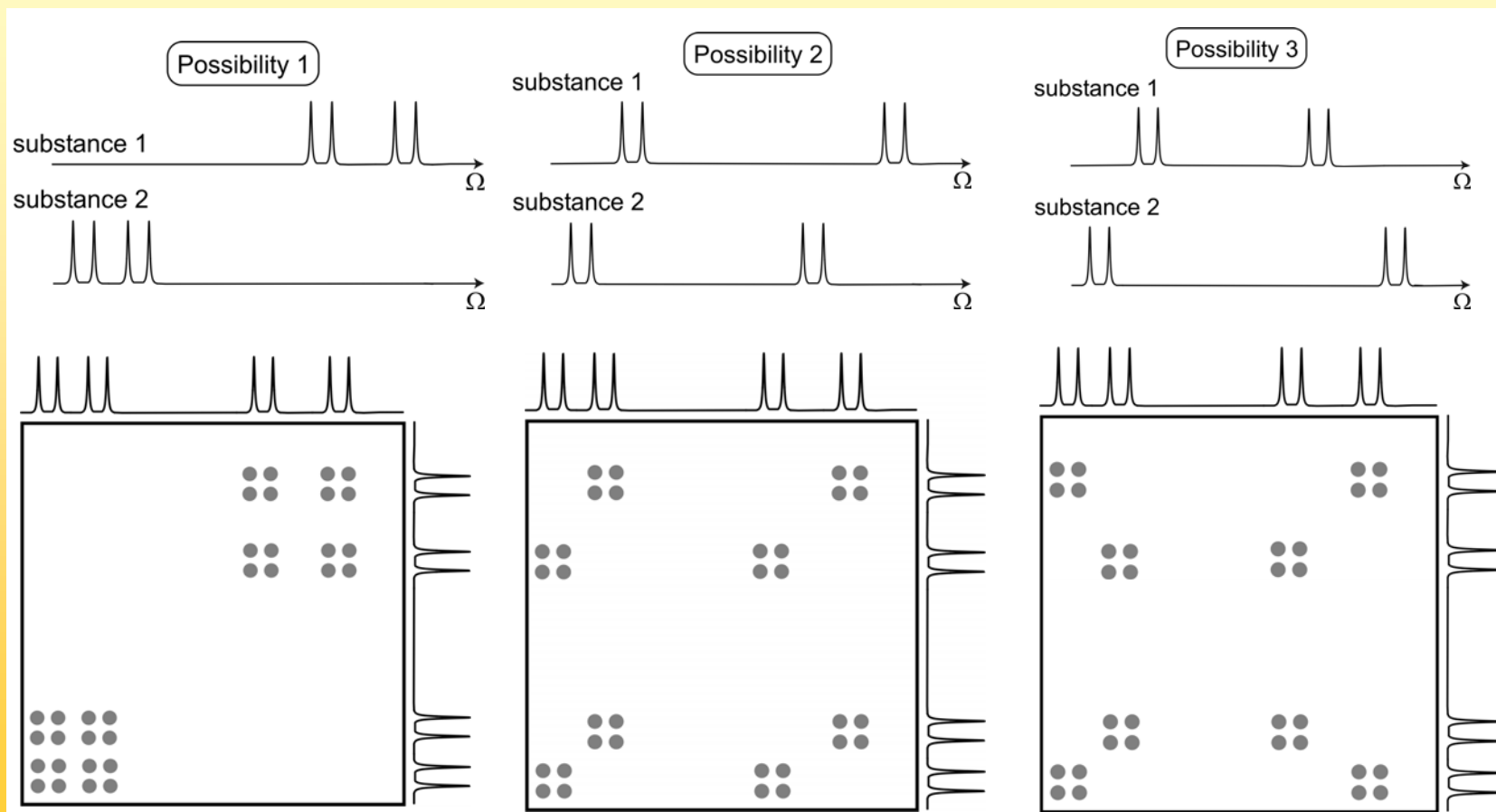


Eine Zuordnung ist im 1D  
nicht möglich...

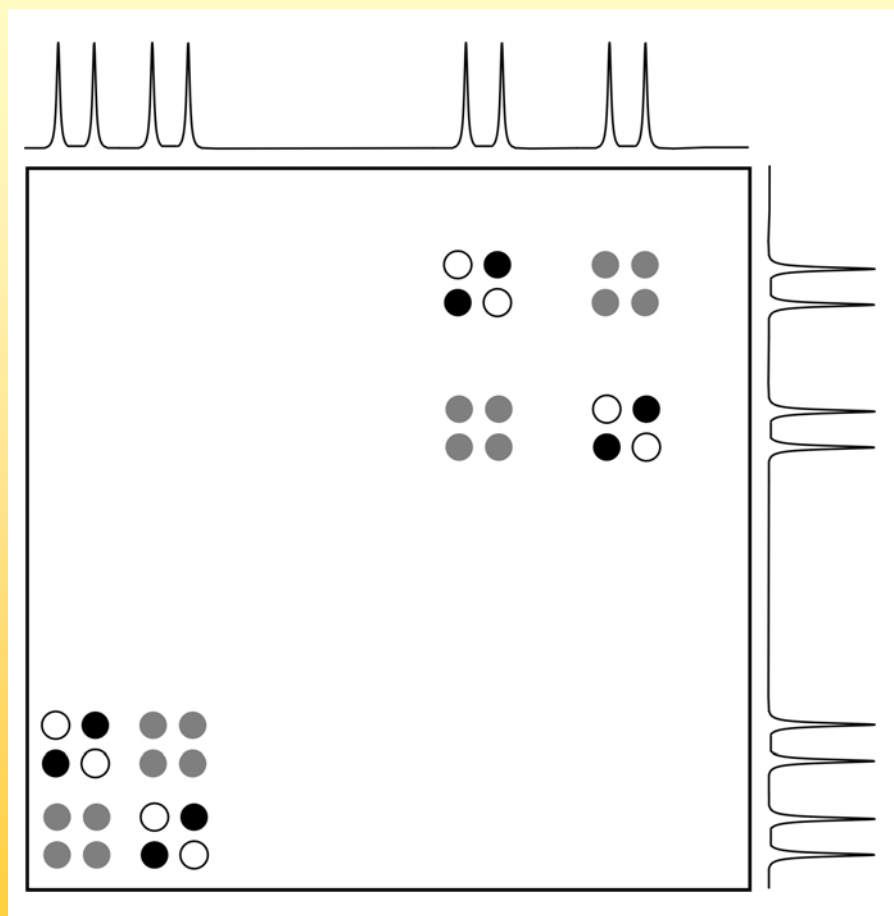


# 2D NMR-Spektroskopie

....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

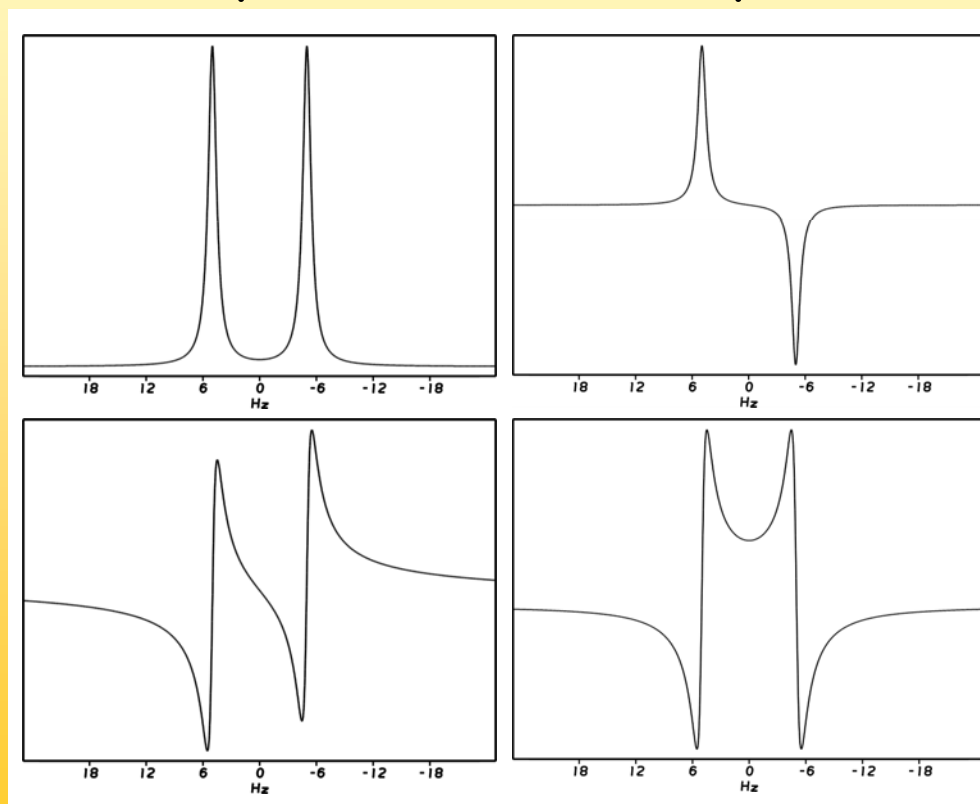
in-phase

anti-phase

absorbtiv

$\Delta\phi = 90^\circ$   
cos vs. sin

dispersiv



# 2D NMR-Spektroskopie

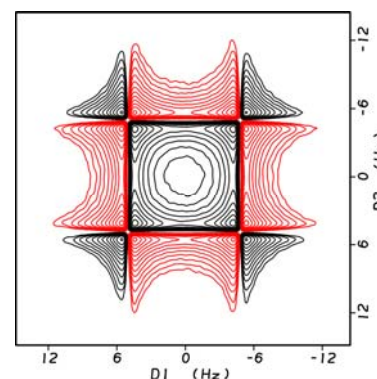
entweder

Diagonale  
absorptiv,  
Kreuzpeak  
dispersiv

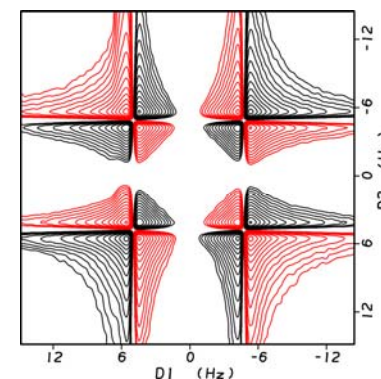
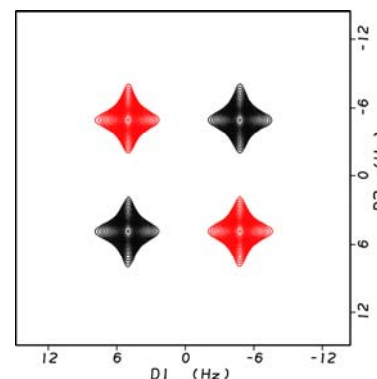
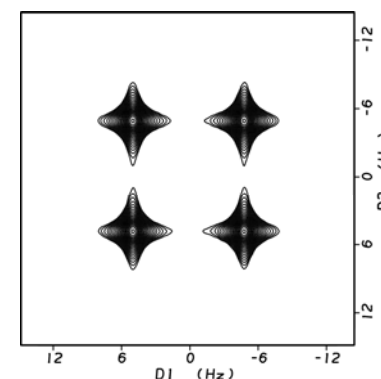
oder

Diagonale  
dispersiv,  
Kreuzpeak  
absorptiv

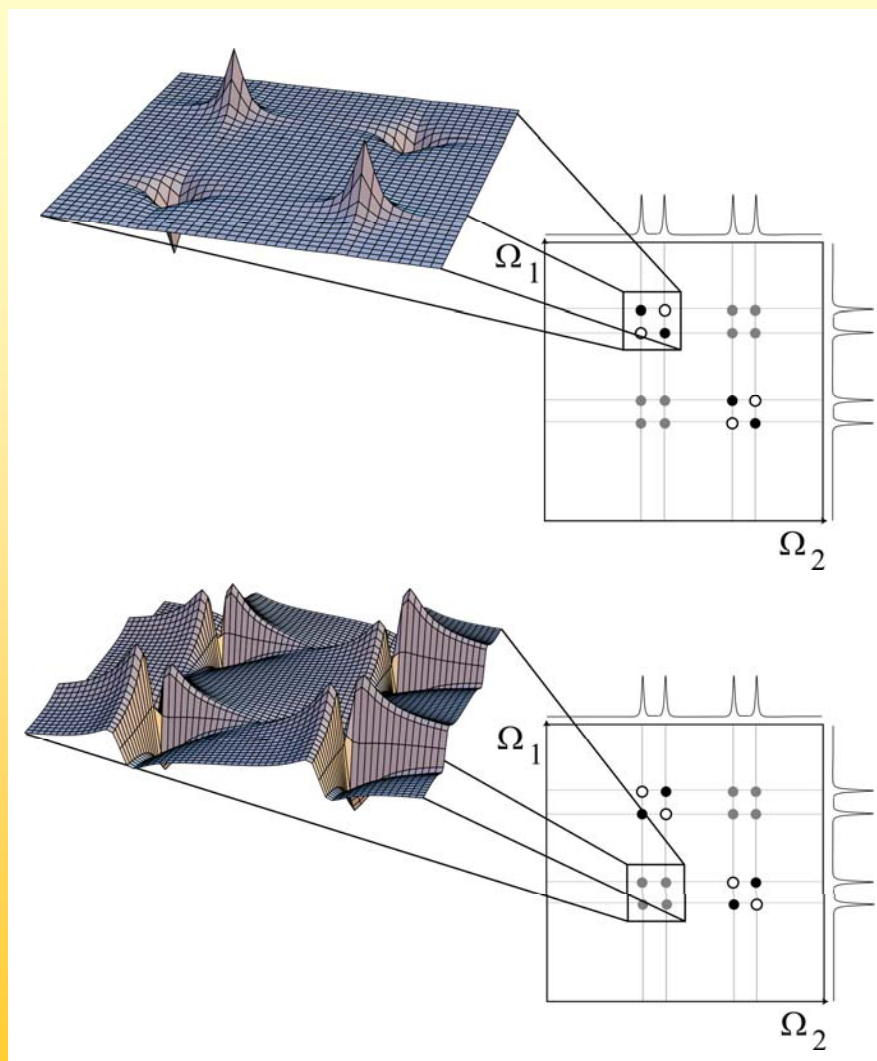
Kreuzsignal



Diagonalsignal



## 2D NMR-Spektroskopie



Das bedeutet:

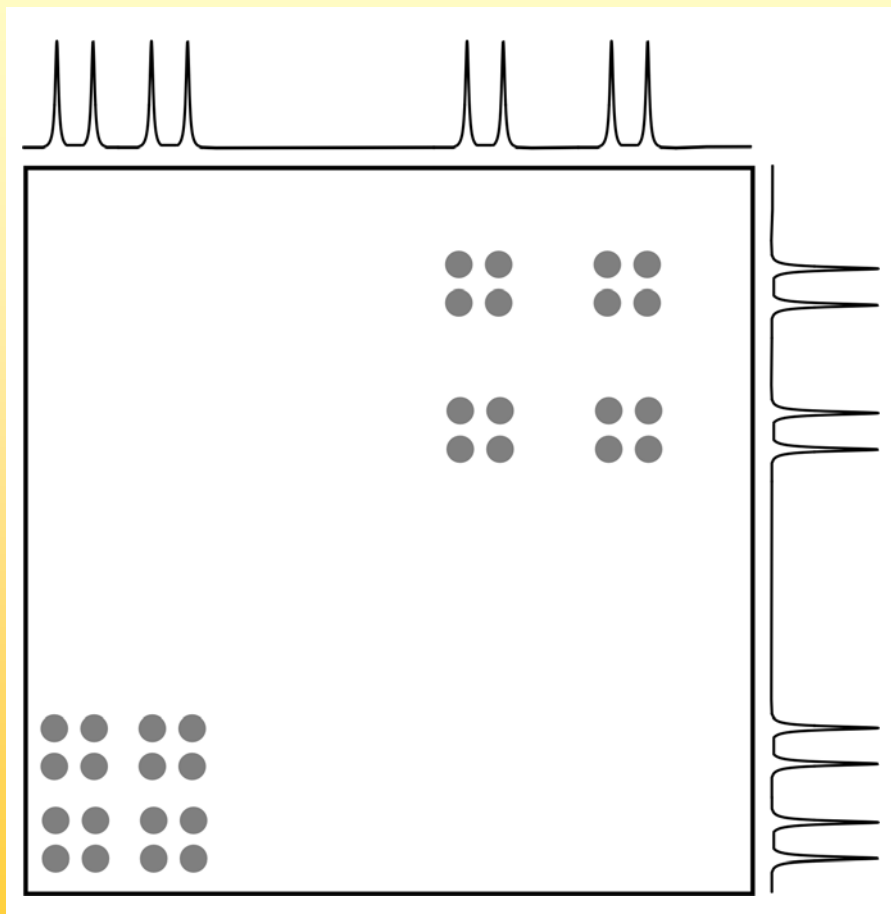
entweder

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