

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

# Das Programm

Beim letzten Mal

Digitalisierung

NMR-Parameter

Vektormodell

NMR-Spektrometer

# Das Programm

Heute

Produktoperatoren

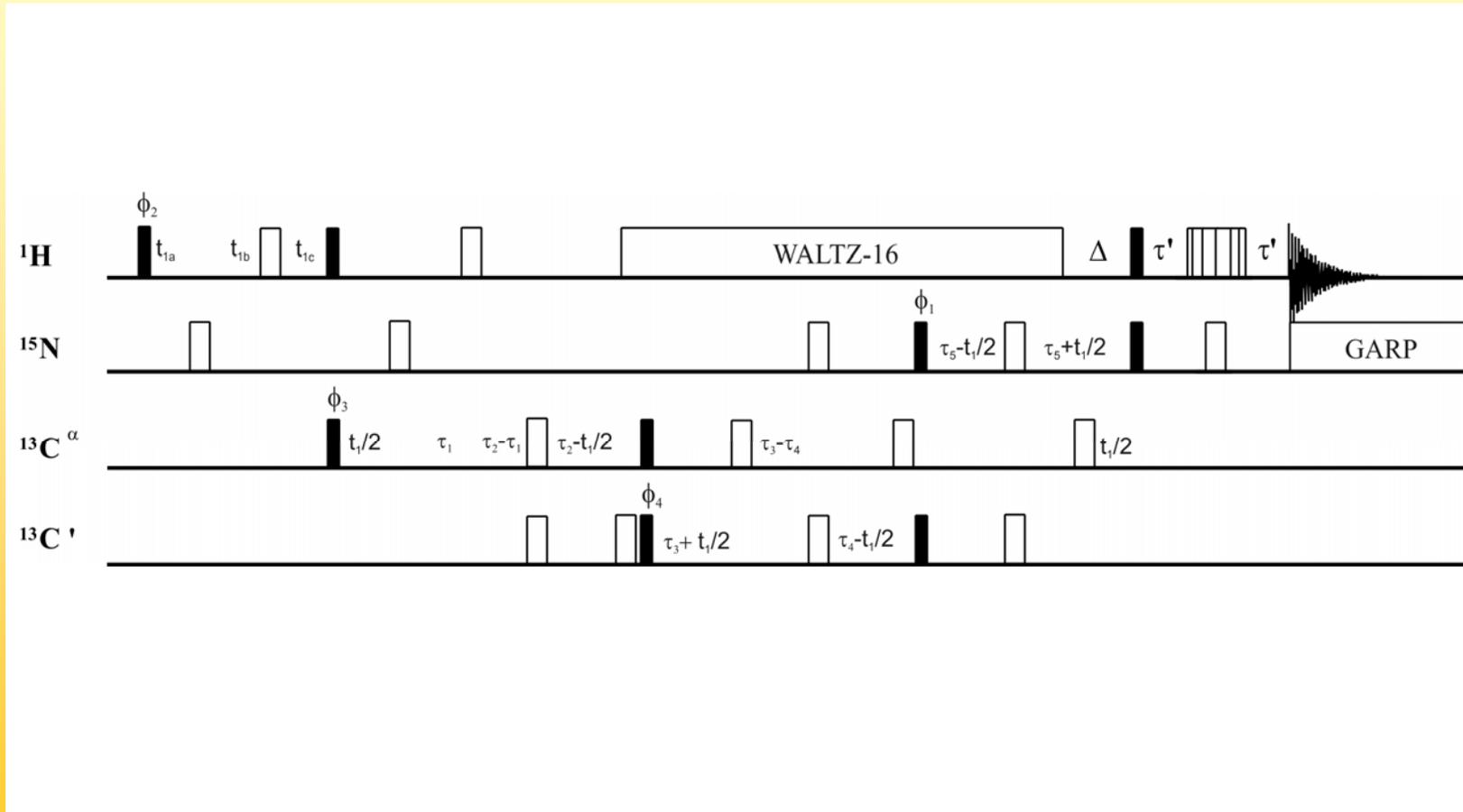
INEPT

DEPT

# Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

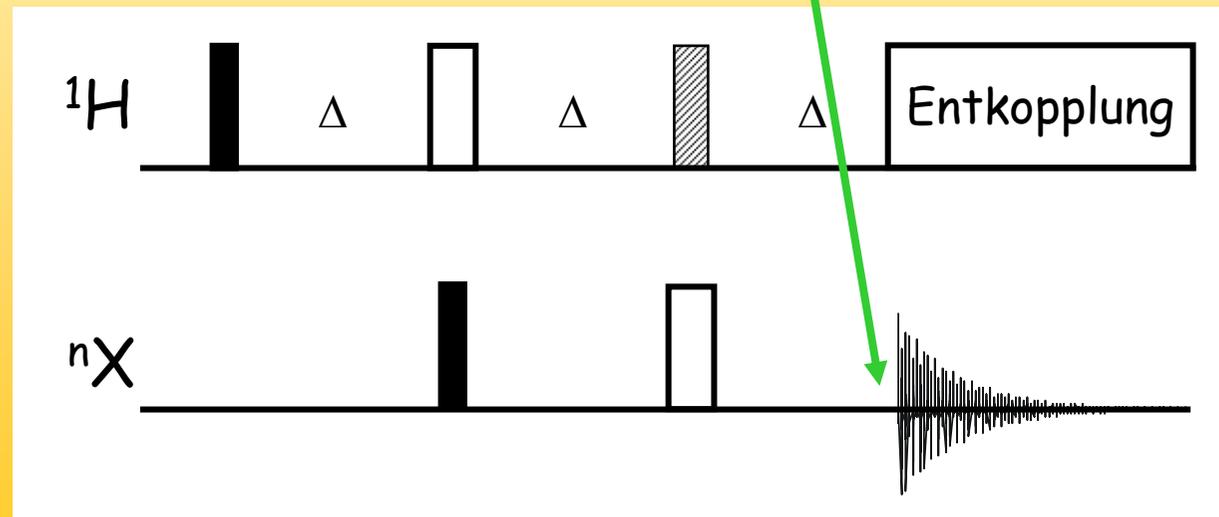
# Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

Pulssequenzen können unterschiedlich kompliziert sein



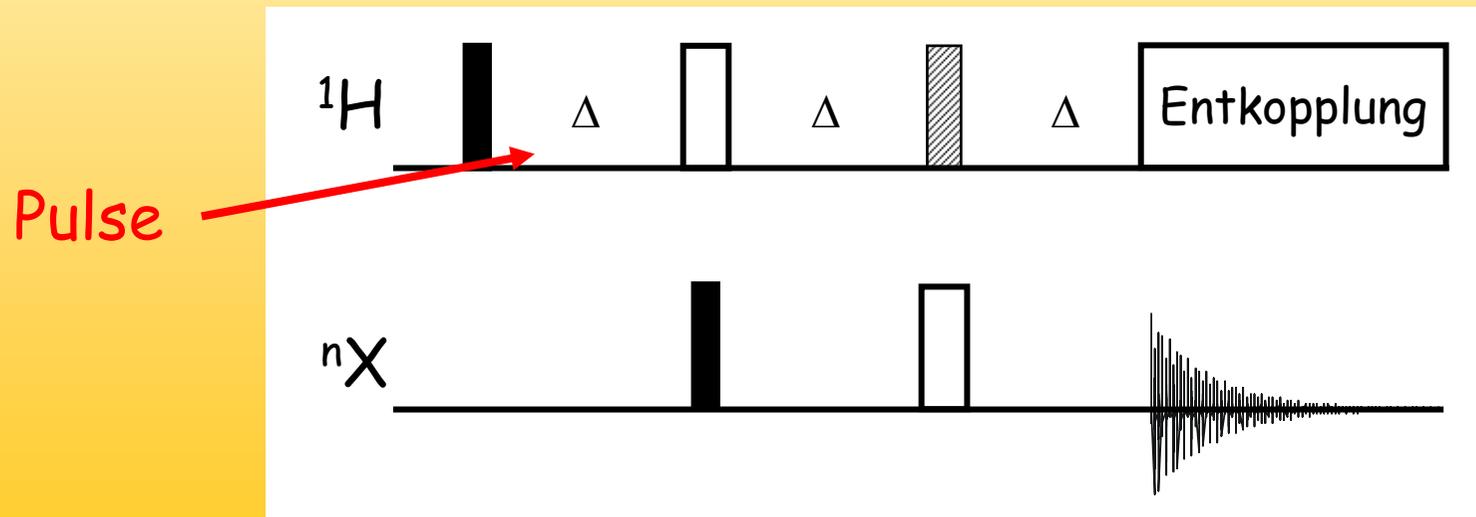
## Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

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



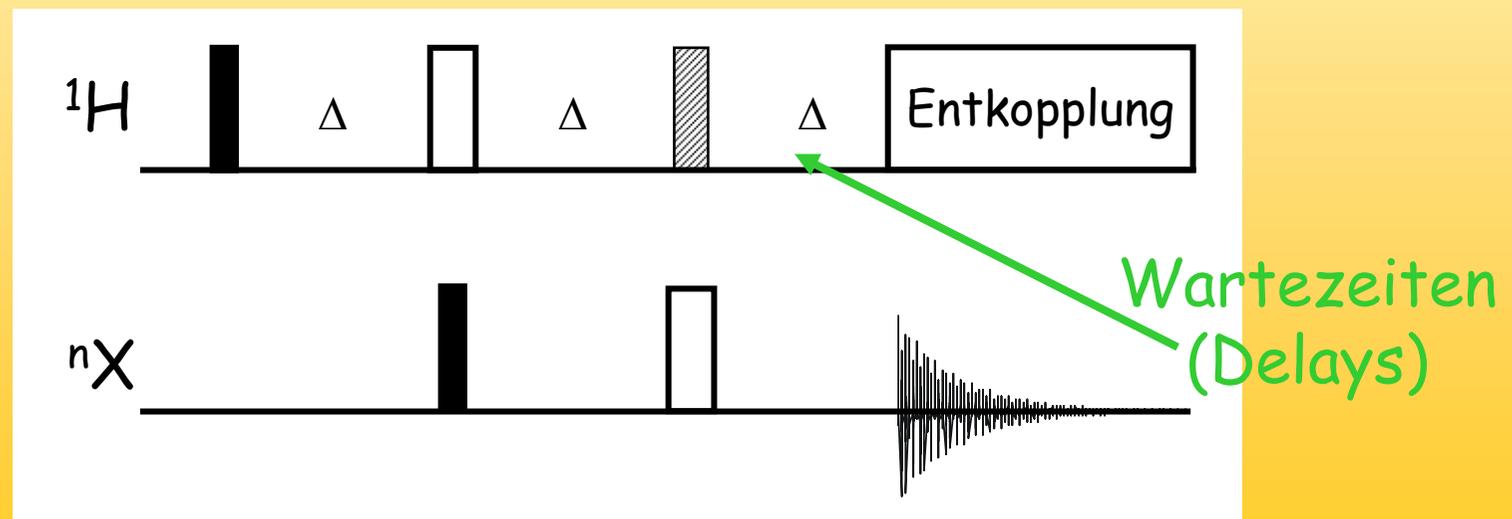
## Theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten

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



# 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)

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

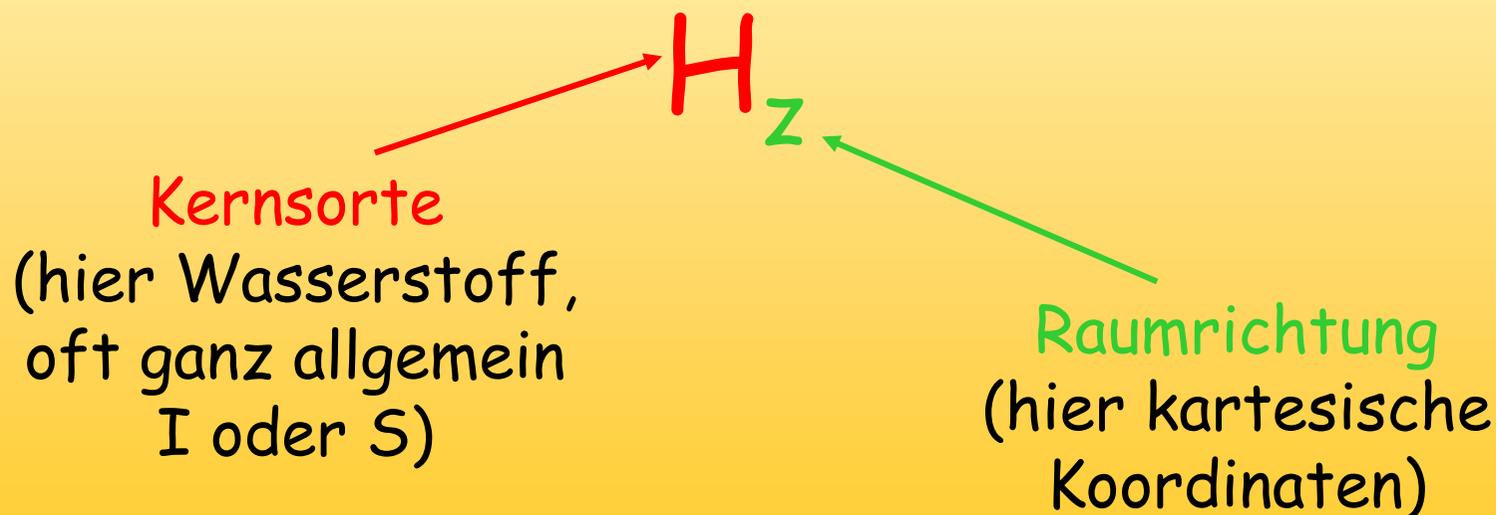
$$\cos\alpha \sin\beta = \frac{1}{2} [\sin(\alpha+\beta) - \sin(\alpha-\beta)]$$

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

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

## Produktoperatorformalismus

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



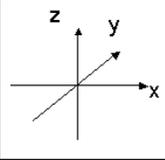
## Produktoperatorformalismus

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



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

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

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

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

$$\begin{array}{l}
 \sin(\alpha + \beta) = \sin \alpha \cos \beta + \cos \alpha \sin \beta \\
 \sin(\alpha - \beta) = \sin \alpha \cos \beta - \cos \alpha \sin \beta \\
 \cos(\alpha + \beta) = \cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta \\
 \cos(\alpha - \beta) = \cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta
 \end{array}$$

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

[http://www.fmp-berlin.de/schmieder/teaching/vorlesung\\_nmr/pdf/rechenhilfen\\_produktooperatoren.pdf](http://www.fmp-berlin.de/schmieder/teaching/vorlesung_nmr/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

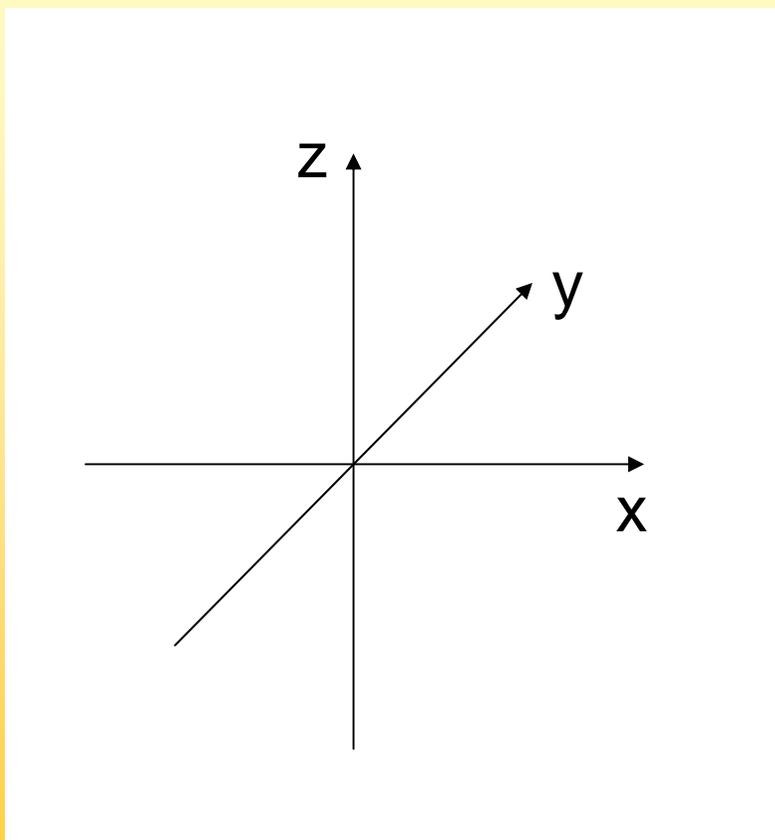
Neben den Operatoren im kartesischen Raum gibt  
es andere, die uns im Moment aber nicht interessieren

## Produktoperatorformalismus

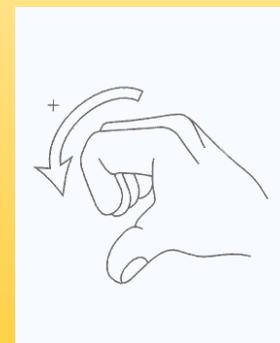
Pulse, chemische Verschiebung und J-Kopplung  
(solange es schwache Kopplung ist) können  
unabhängig voneinander und in beliebiger Reihenfolge  
angewendet werden

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

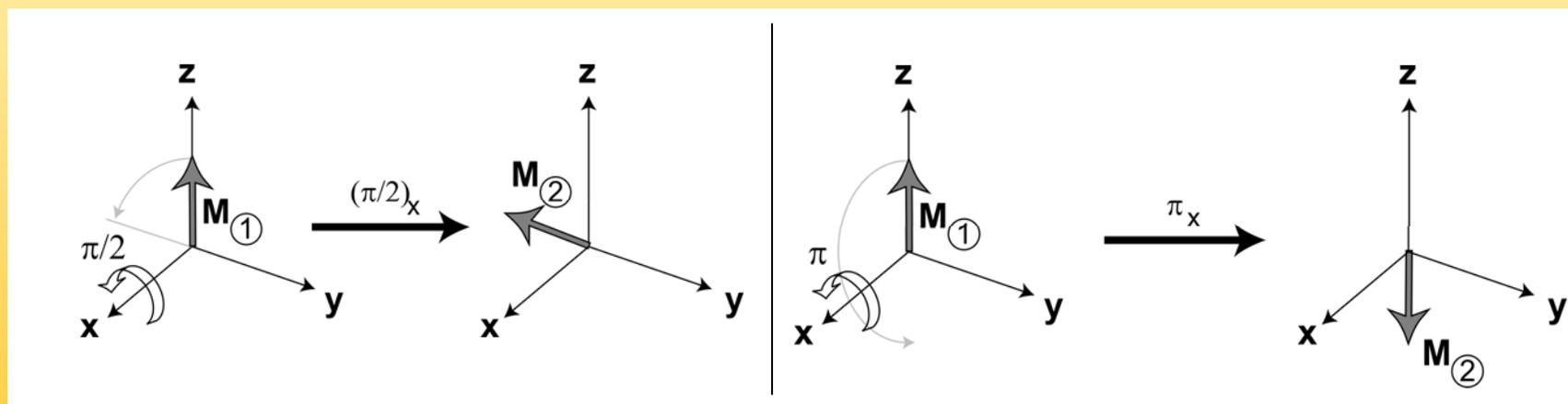


# Produktoperatorformalismus

RF(Radiofrequenz)-Pulse: der „x-Puls“

zur Erinnerung:

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



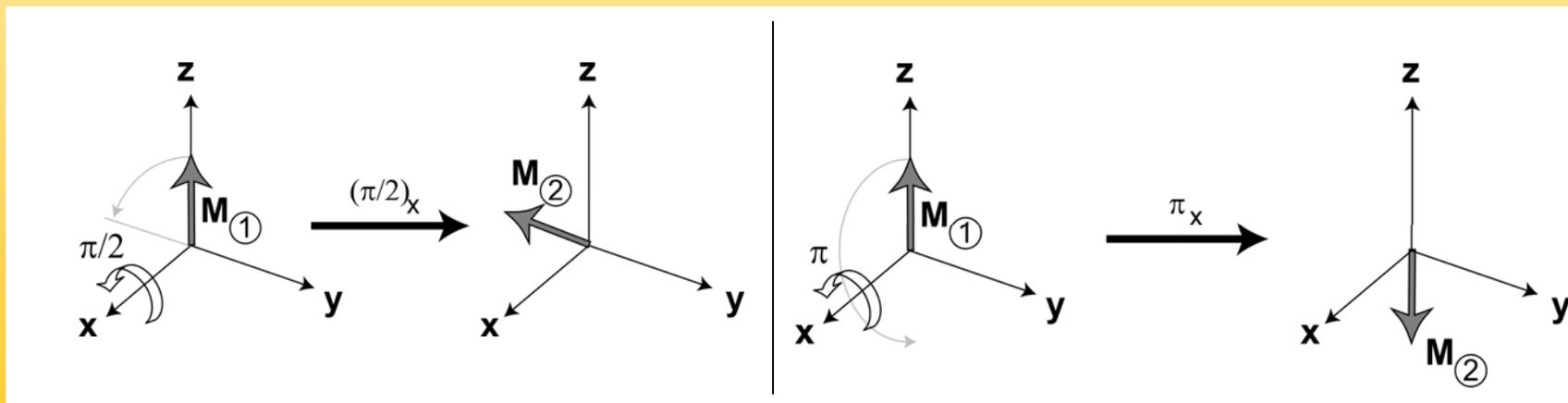
# Produktoperatorformalismus

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

$$\mathbf{I}_z \xrightarrow{\beta \mathbf{I}_x} \mathbf{I}_z \cos \beta - \mathbf{I}_y \sin \beta$$

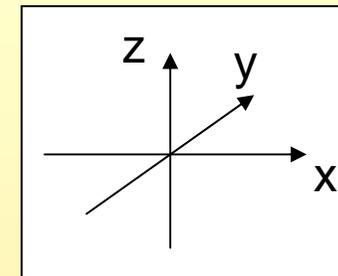
$\beta = 90^\circ$ :  $\cos \beta = 0$ ,  $\sin \beta = 1$ , das Resultat ist  $-\mathbf{I}_y$

$\beta = 180^\circ$ :  $\cos \beta = -1$ ,  $\sin \beta = 0$ , das Resultat ist  $-\mathbf{I}_z$



# Produktoperatorformalismus

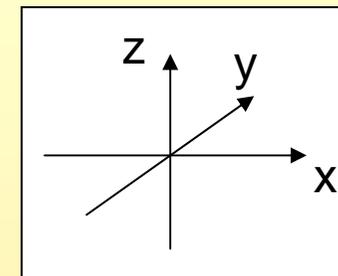
Regeln für Pulse aus anderen Raumrichtungen lassen sich leicht ableiten



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

## Produktoperatorformalismus

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

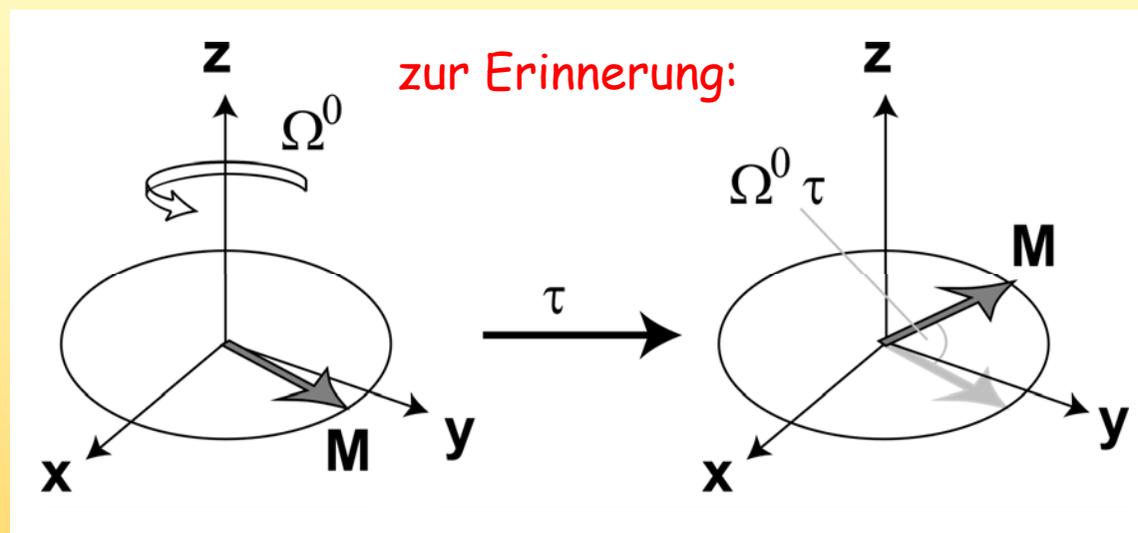


$$\begin{array}{lcl}
 I_x & \xrightarrow{\beta I_y} & I_x \cos\beta - I_z \sin\beta \\
 I_y & \xrightarrow{\beta I_x} & I_y \cos\beta + I_z \sin\beta \\
 I_x & \xrightarrow{\beta I_x} & I_x \\
 I_y & \xrightarrow{\beta I_y} & I_y
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} I_x \\ I_y \\ I_x \\ I_y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

# Produktoperatorformalismus

Chemische Verschiebung:

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

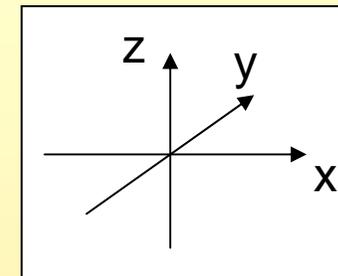


$$I_x \xrightarrow{I_z \Omega^0 \tau} I_x \cos \Omega^0 \tau + I_y \sin \Omega^0 \tau = I_x \cos 2\pi \delta \tau + I_y \sin 2\pi \delta \tau$$

Kreisfrequenz  $\Omega^0$

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

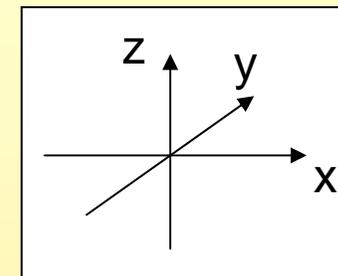
## Produktoperatorformalismus



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

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

## Produktoperatorformalismus



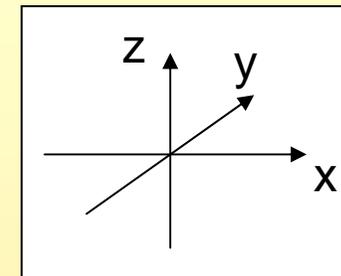
Skalare Kopplung führt zu Termen in denen mehrerer Operatoren als Produkt auftauchen:  
Produktoperatoren

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

*In-Phase Magnetisierung:*  
Ein Teil der Magnetisierung  
bleibt unberührt

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

## Produktoperatorformalismus

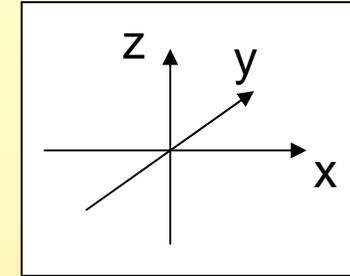


Skalare Kopplung wirkt auf viele Arten  
transversaler Magnetisierung...

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

# Produktoperatorformalismus

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

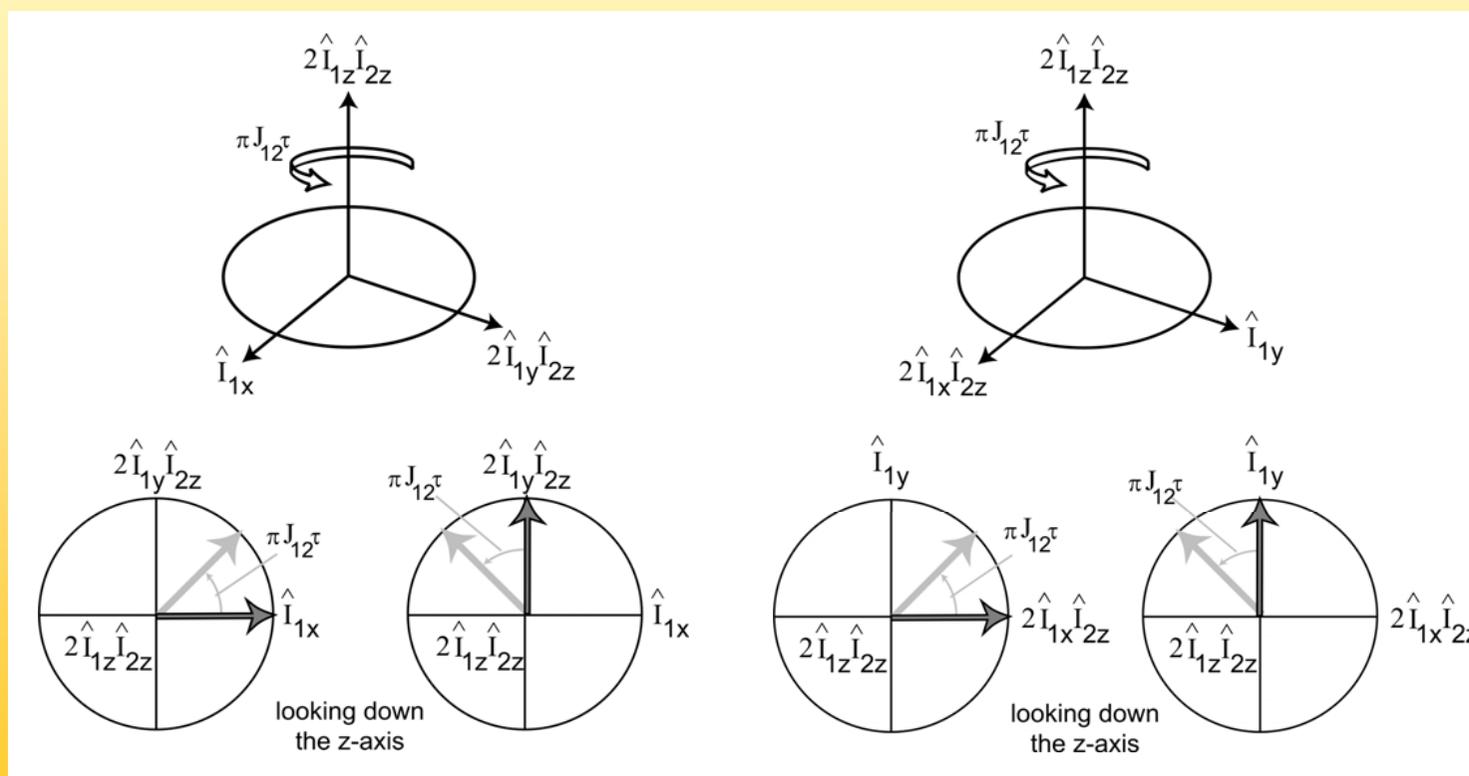
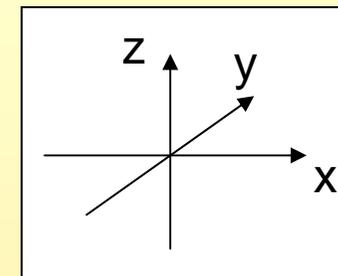


$$\begin{array}{l}
 I_{1z} \xrightarrow{I_{1z}I_{2z}\pi J_{12}\tau} I_{1z} \\
 2I_{1x} I_{2y} \xrightarrow{I_{1z}I_{2z}\pi J_{12}\tau} 2I_{1x} I_{2y} \\
 2I_{1x} I_{2y} \xrightarrow{I_{1z}I_{3z}\pi J_{13}\tau}
 \end{array}$$

$$2I_{1x} I_{2y} \cos\pi J_{12}\tau + 2I_{1y} I_{2y} I_{3z} \sin\pi J_{12}\tau$$

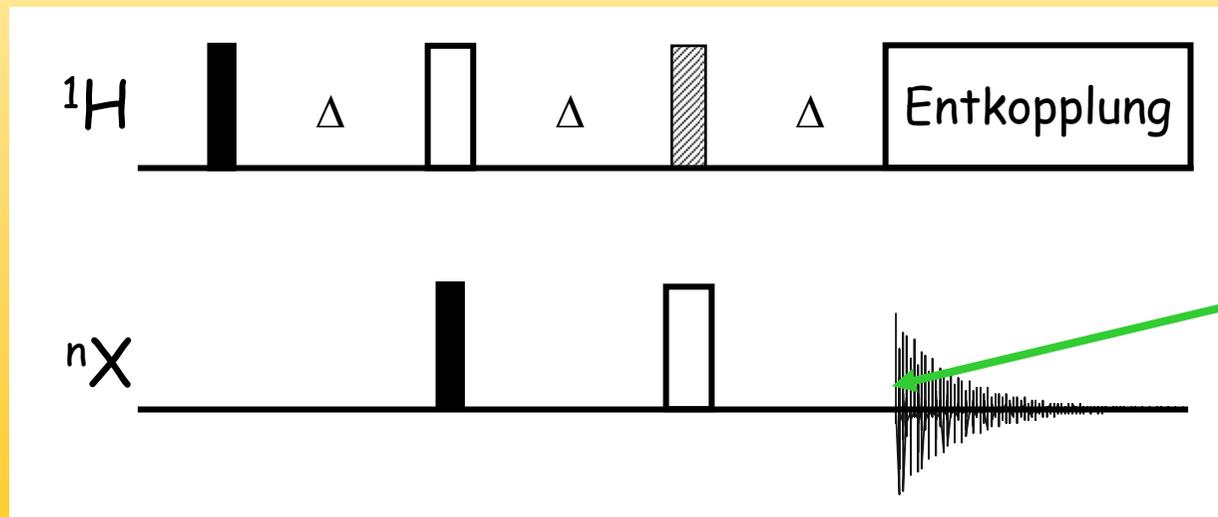
# Produktoperatorformalismus

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 ( $I_{1x}$ ) Magnetisierung, 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

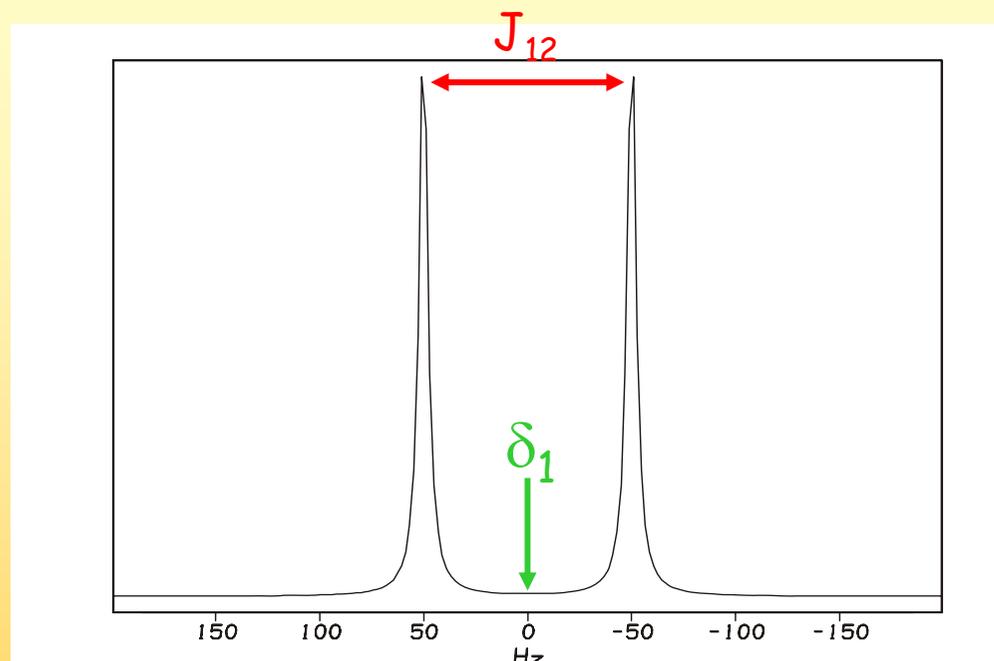
Nun gilt  $\Omega_1 = 2\pi\delta_1$  und wir erhalten mit unseren trigonometrischen Formeln

$$\begin{aligned} & \mathbf{I}_{1x} \frac{1}{2} [\cos 2\pi(\delta_1 + J_{12}/2)t_{aq} + \cos 2\pi(\delta_1 - J_{12}/2)t_{aq}] \\ & + \mathbf{I}_{1y} \frac{1}{2} [\sin 2\pi(\delta_1 + J_{12}/2)t_{aq} + \sin 2\pi(\delta_1 - J_{12}/2)t_{aq}] \text{ Imaginärteil !} \\ & = \mathbf{I}_1 \frac{1}{2} [\exp 2\pi(\delta_1 + J_{12}/2)t_{aq} + \exp 2\pi(\delta_1 - J_{12}/2)t_{aq}] \end{aligned}$$

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

# Produktoperatorformalismus

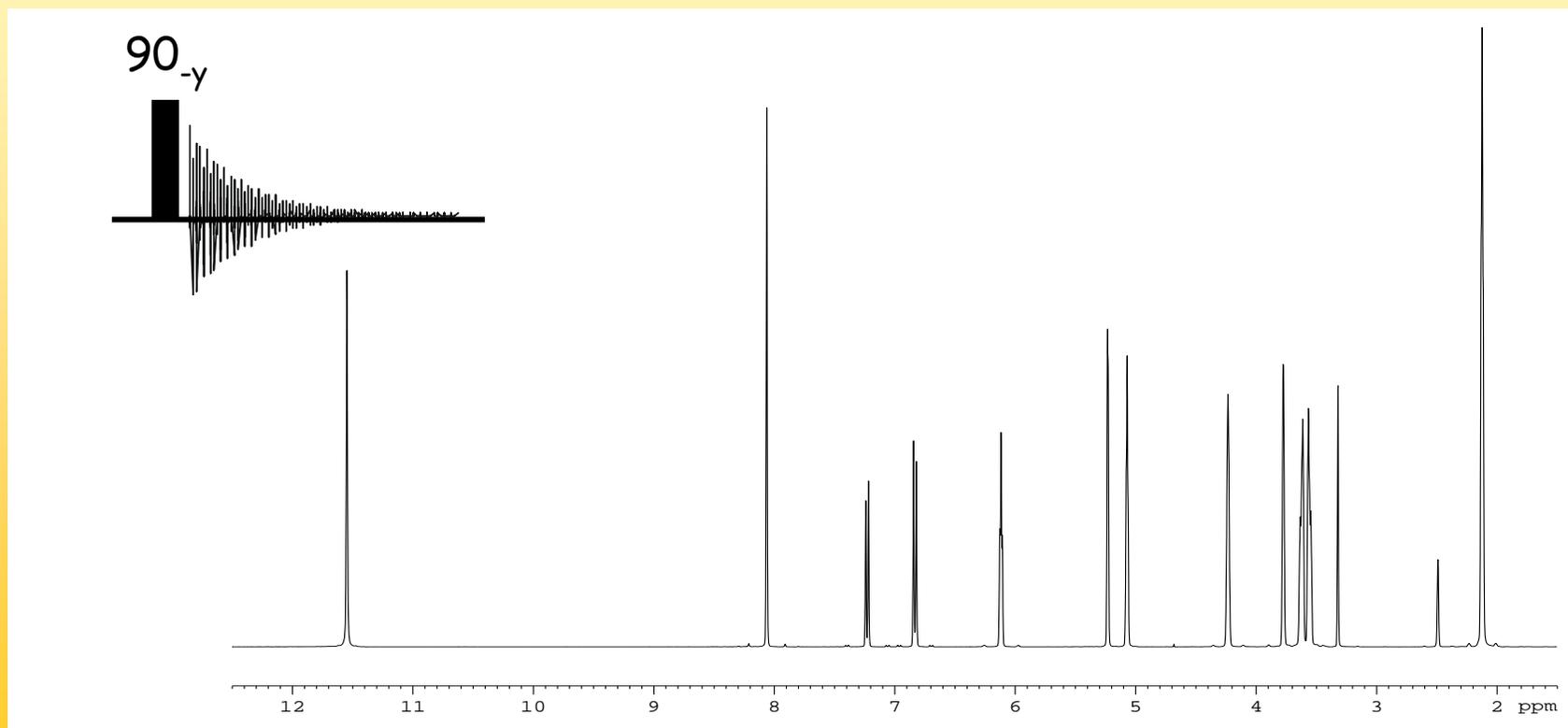
$$I_{1x} \equiv$$



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

# Produktoperatorformalismus

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



## Produktoperatorformalismus

Was entsteht aus „anti-phase“ Magnetisierung ?

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

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

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

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

## Produktoperatorformalismus

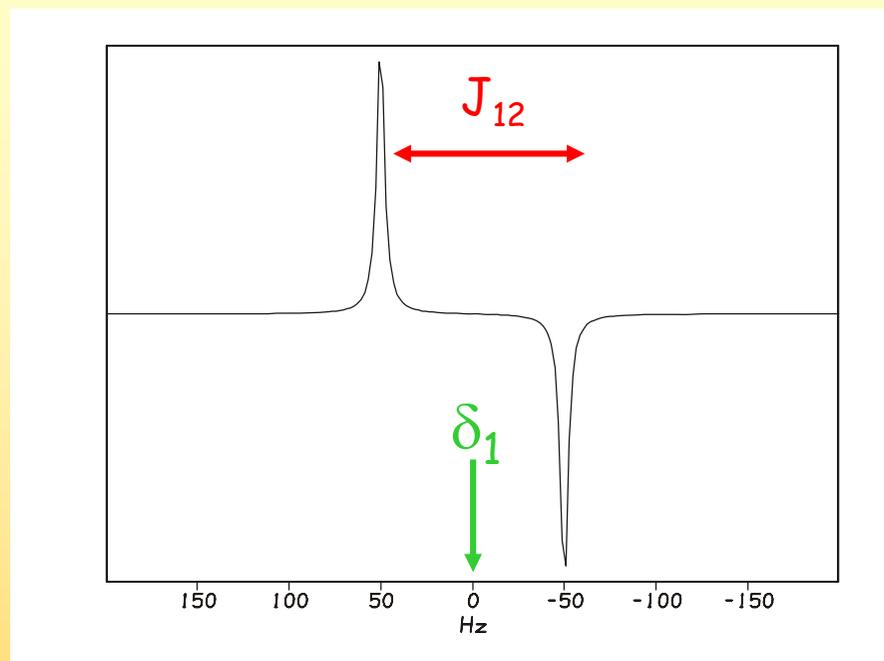
Wieder gilt  $\Omega_1 = 2\pi\delta_1$  und wir erhalten mit unseren trigonometrischen Formeln

$$\begin{aligned} & \mathbf{I}_{1x} \frac{1}{2} [\cos 2\pi(\delta_1 + J_{12}/2)t_{\text{aq}} - \cos 2\pi(\delta_1 - J_{12}/2)t_{\text{aq}}] \\ & + \mathbf{I}_{1y} \frac{1}{2} [\sin 2\pi(\delta_1 + J_{12}/2)t_{\text{aq}} - \sin 2\pi(\delta_1 - J_{12}/2)t_{\text{aq}}] \text{ Imaginärteil!} \\ & = \mathbf{I}_1 \frac{1}{2} [\exp 2\pi(\delta_1 + J_{12}/2)t_{\text{aq}} - \exp 2\pi(\delta_1 - J_{12}/2)t_{\text{aq}}] \end{aligned}$$

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 Doublett entsteht.

Um diese Magnetisierung zu bekommen braucht es  
schon mehr als einen Puls !!

## Produktoperatorformalismus

eine erste Zusammenfassung

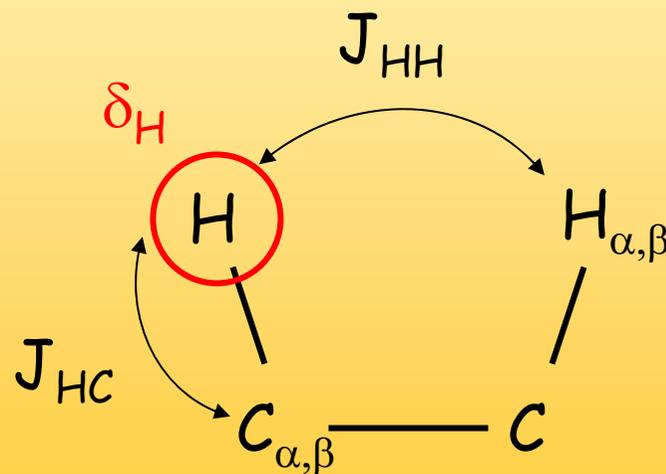
Produktoperatoren dienen zur leichten Berechnung von komplexeren Pulssequenzen

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

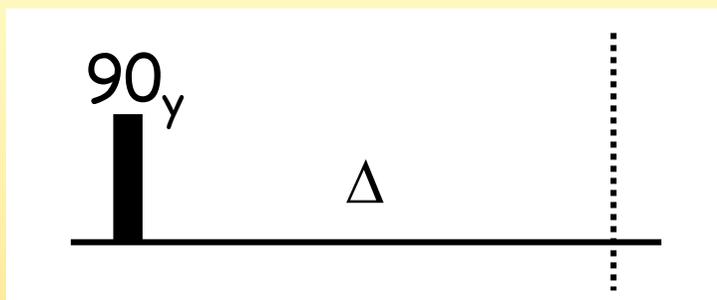
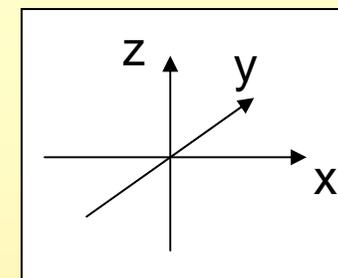
Es entstehen schnell unübersichtliche Situtationen

**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



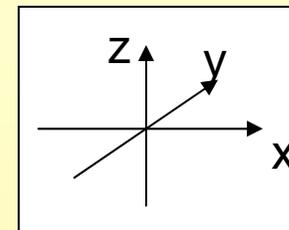
chemische Verschiebung:  $\delta_H$

$$H_x \xrightarrow{\delta_H \Delta} H_x \cos \Omega_H \Delta + H_y \sin \Omega_H \Delta$$

$$\xrightarrow{\delta_H t_{aq}} H_x \cos \Omega_H \Delta \cos \Omega_H t_{aq} + H_y \cos \Omega_H \Delta \sin \Omega_H t_{aq}$$

$$H_y \sin \Omega_H \Delta \cos \Omega_H t_{aq} - H_x \sin \Omega_H \Delta \sin \Omega_H t_{aq}$$

## Produktoperatorformalismus



$$H_x \cos \Omega_H \Delta \cos \Omega_H t_{aq} + H_y \cos \Omega_H \Delta \sin \Omega_H t_{aq}$$

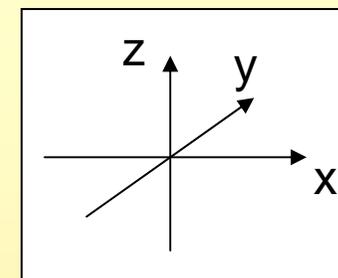
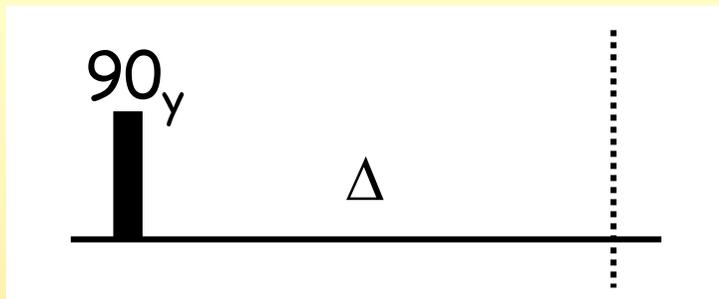
$$H_y \sin \Omega_H \Delta \cos \Omega_H t_{aq} - H_x \sin \Omega_H \Delta \sin \Omega_H t_{aq}$$

$$= H_x \cos \Omega_H (\Delta + t_{aq}) + H_y \sin \Omega_H (\Delta + t_{aq})$$

$$= H \exp \Omega_H (\Delta + t_{aq}) = H \exp(\Omega_H \Delta) \exp(\Omega_H t_{aq})$$

Damit erhalten die Signale einen Phasefaktor der von der chemischen Verschiebung abhängig ist, jeder Punkt im Spektrum hat daher eine andere Phasekorrektur

# Produktoperatorformalismus

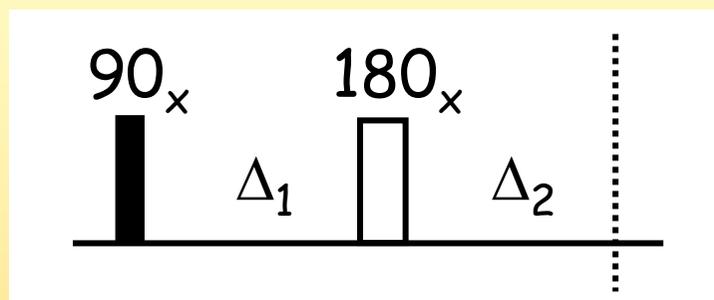
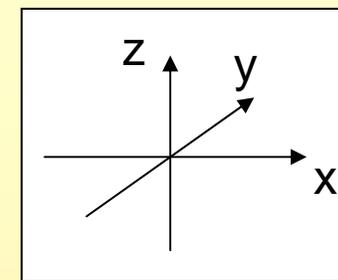


Das Problem taucht bei jedem 1D auf, man löst es dadurch das man  $\Delta$  kurz hält.

$$\exp(\Omega_H \Delta) = 1 + \Omega_H \Delta \text{ für kleine Werte von } \Omega_H \Delta$$

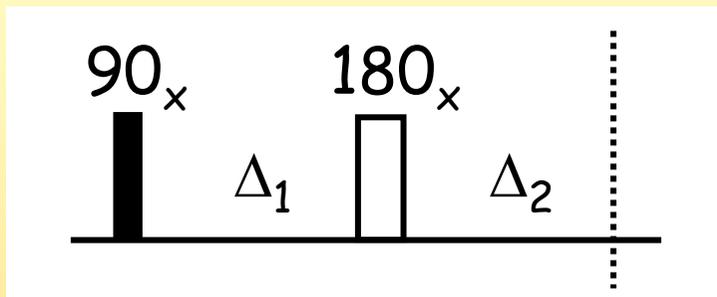
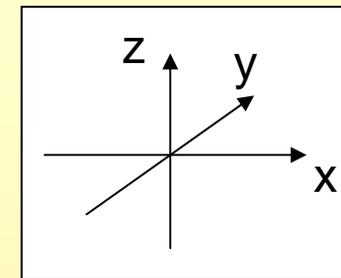
Dann reicht eine lineare Phasenkorrektur oder auch eine Phasenkorrektur erster Ordnung.

# Produktoperatorformalismus



Das hatten wir uns schon mit dem Vektormodell angeschaut, hier sollte sich jetzt das gleiche ergeben:  
Keine chemische Verschiebung, homonukleare aber keine heteronukleare Kopplung

# Produktoperatorformalismus



Zunächst berechnen wir die chemische Verschiebung  $\delta_H$

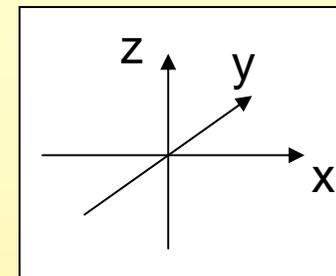
$$H_z \xrightarrow{90^\circ H_x} -H_y \xrightarrow{\delta_H \Delta_1} -H_y \cos \delta_H \Delta_1 + H_x \sin \delta_H \Delta_1$$

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

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

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

## Produktoperatorformalismus



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

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

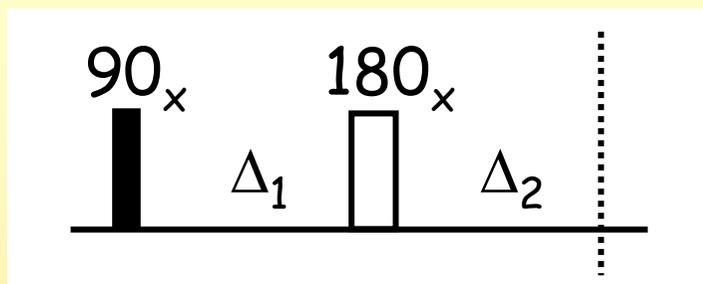
$$= H_y \cos \delta_H (\Delta_1 - \Delta_2) + H_x \sin \delta_H (\Delta_1 - \Delta_2)$$

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

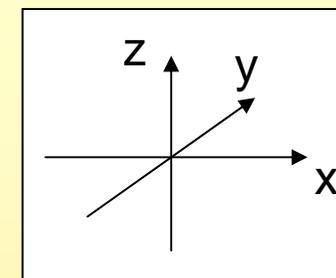
$$= H_y$$

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  $J_{HH}$



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

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

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

## 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  $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta$

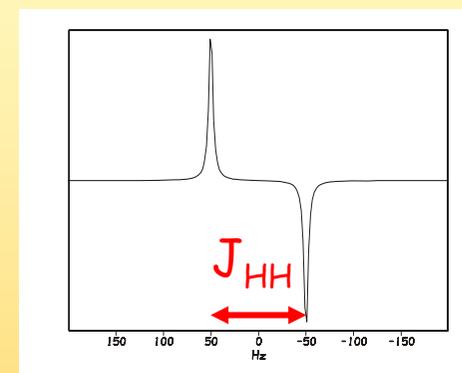
$$H_{1y} \cos \pi J_{HH} 2\Delta - 2H_{1x} H_{2z} \sin \pi J_{HH} 2\Delta$$

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

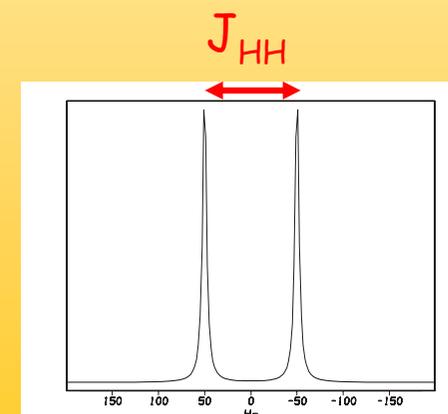
# Produktoperatorformalismus

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

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

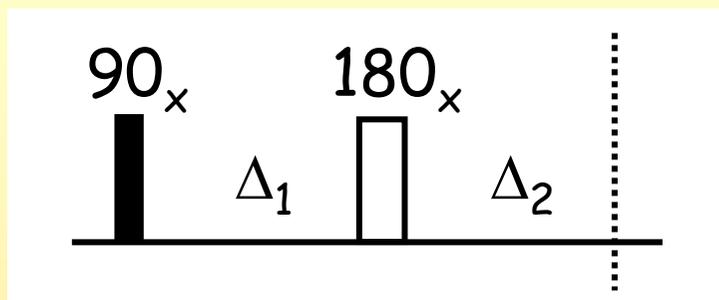
$$J = 5 \text{ Hz}, \quad 2\Delta = 5 \text{ msec} \ll 1/2J = 100 \text{ msec}$$

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

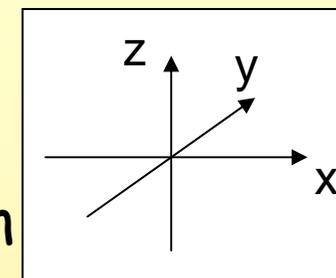
$$\sin \pi J_{HH} 2\Delta = 0.08$$

d.h. eigentlich hat sich die Kopplung nicht entwickelt

# Produktoperatorformalismus



Zum Schluss berechnen wir die Kopplung  $J_{HX}$



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

## Produktoperatorformalismus

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

=

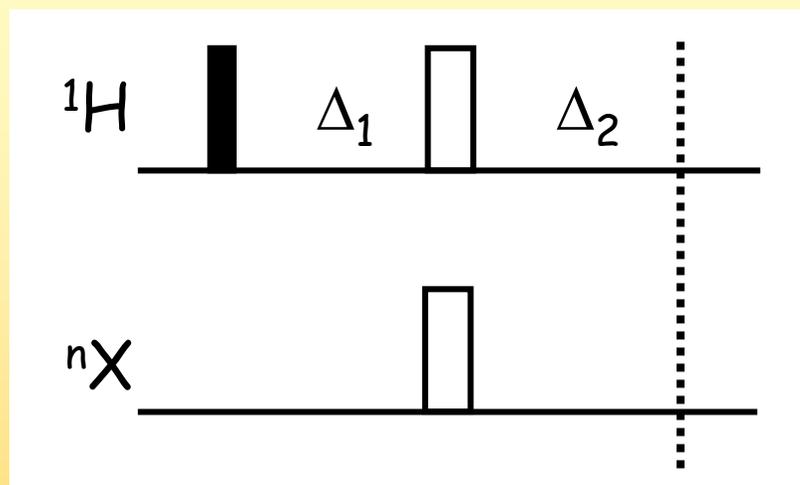
$$H_y \cos \pi J_{HX} (\Delta_1 - \Delta_2) - 2H_x X_z \sin \pi J_{HX} (\Delta_1 - \Delta_2)$$

falls  $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta$

$H_y$

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

# Produktoperatorformalismus



chemische Verschiebung:  $\delta_{\text{H}}$

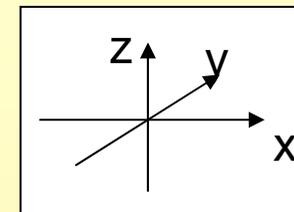
J-Kopplung:  $J_{\text{HH}}, J_{\text{HX}}$

$\delta_{\text{H}}$  und  $J_{\text{HH}}$  sind schon bekannt

$\delta_{\text{H}}$  refocussiert für  $\Delta_1 = \Delta_2$

$J_{\text{HH}}$  nicht refocussiert für  $\Delta_1 = \Delta_2$

# Produktoperatorformalismus



$J_{HX} ?$

$$H_z \xrightarrow{90^\circ H_x} -H_y \xrightarrow{\pi J_{HX} \Delta_1} -H_y \cos \pi J_{HX} \Delta_1 + 2H_x X_z \sin \pi J_{HX} \Delta_1$$

$$\xrightarrow[180^\circ X_x]{180^\circ H_x} H_y \cos \pi J_{HX} \Delta_1 - 2H_x X_z \sin \pi J_{HX} \Delta_1 \xrightarrow{\pi J_{HX} \Delta_2}$$

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

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

$$\text{falls } \Delta_1 = \Delta_2 = \Delta : H_{1y} \cos \pi J_{HX} 2\Delta - 2H_{1x} H_{2z} \sin \pi J_{HX} 2\Delta$$

d.h. heteronukleare Kopplung wird nicht refocussiert !

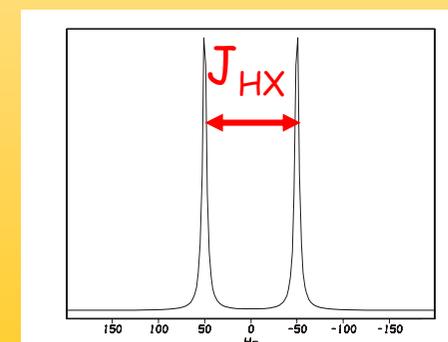
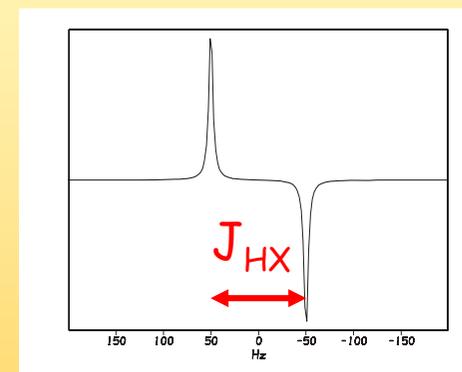
## Produktoperatorformalismus

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

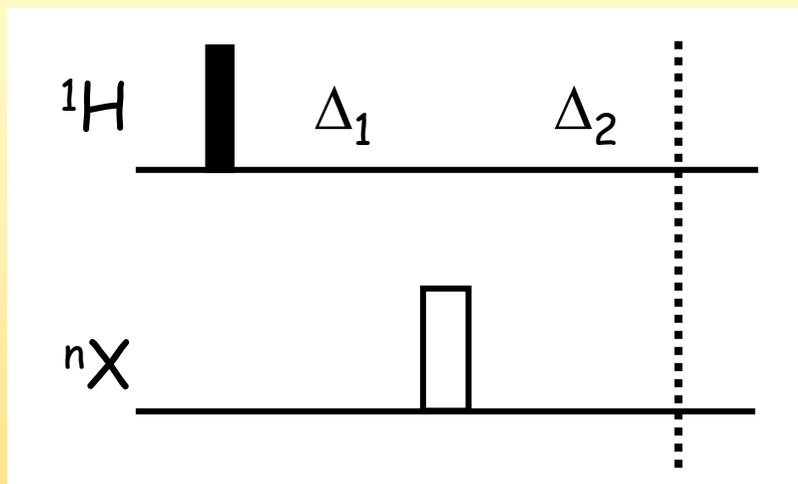
$$H_y \cos \pi J_{HX} 2\Delta - 2H_x X_z \sin \pi J_{HX} 2\Delta$$

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



chemische Verschiebung:  $\delta_{\text{H}}$

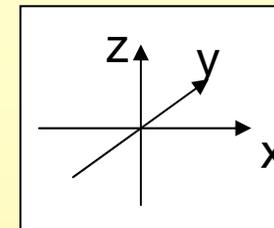
J-Kopplung:  $J_{\text{HH}}, J_{\text{HX}}$

$\delta_{\text{H}}$  und  $J_{\text{HH}}$  sind schon bekannt

$\delta_{\text{H}}$  nicht refocussiert für  $\Delta_1 = \Delta_2$

$J_{\text{HH}}$  nicht refocussiert für  $\Delta_1 = \Delta_2$

# Produktoperatorformalismus



$J_{HX} ?$

$$H_z \xrightarrow{90^\circ H_x} -H_y \xrightarrow{\pi J_{HX} \Delta_1} -H_y \cos \pi J_{HX} \Delta_1 + 2H_x X_z \sin \pi J_{HX} \Delta_1$$

$$\xrightarrow{180^\circ X_x} -H_y \cos \pi J_{HX} \Delta_1 - 2H_x X_z \sin \pi J_{HX} \Delta_1 \xrightarrow{\pi J_{HX} \Delta_2}$$

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

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

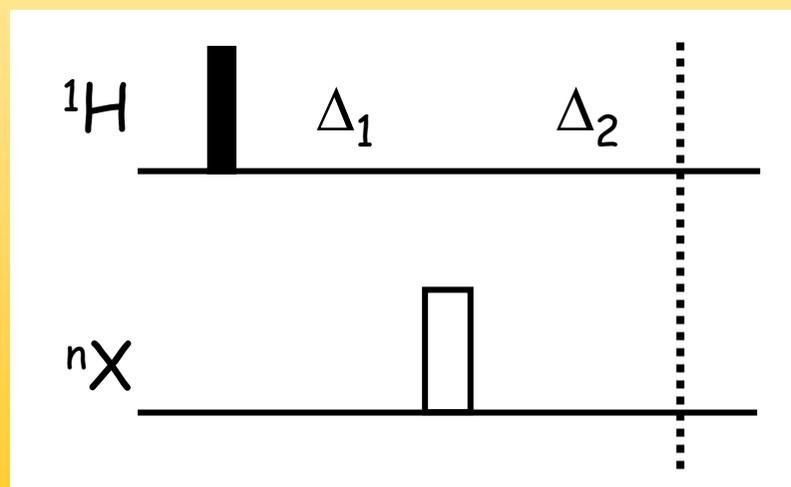
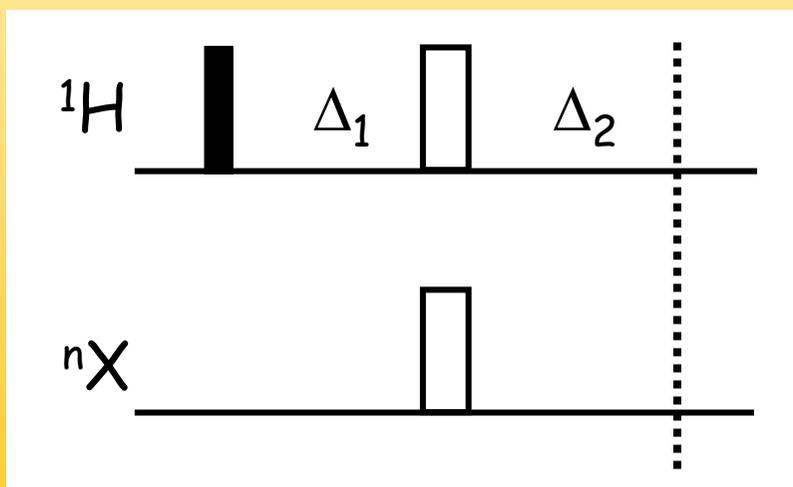
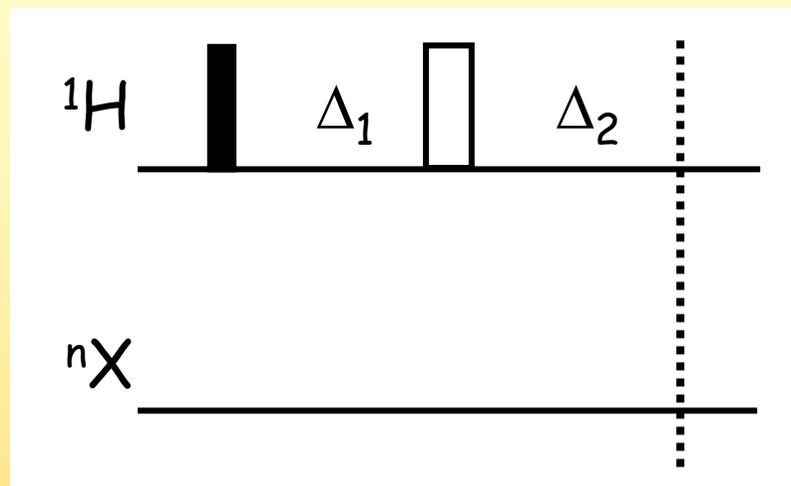
$$= -H_y \cos \pi J_{HX} (\Delta_1 - \Delta_2) - 2H_x X_z \sin \pi J_{HX} (\Delta_1 - \Delta_2)$$

falls  $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta : -H_y$

d.h. heteronukleare Kopplung wird refocussiert !

# Produktoperatorformalismus

Diese „building blocks“  
kenne wir nun und  
brauchen sie später  
nicht neu zu berechnen

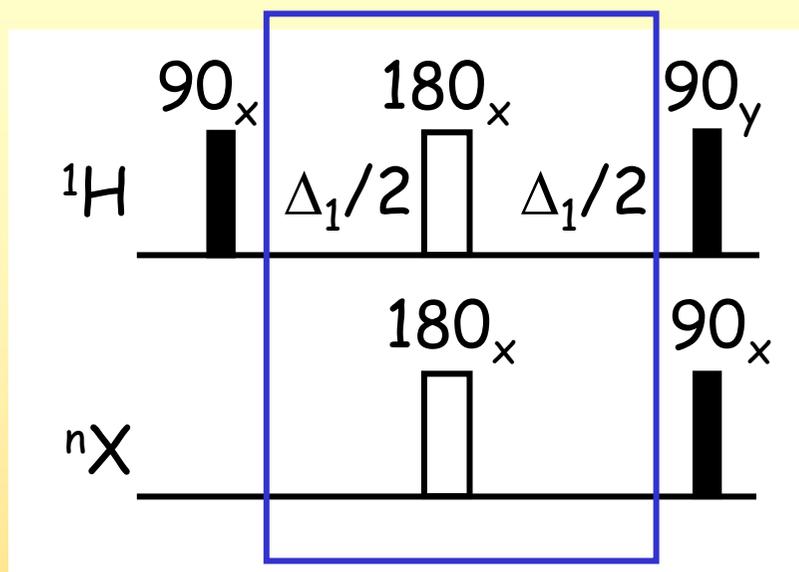


# INEPT

(Insensitive Nuclei Enhancement by  
Polarization Transfer)

Lit: G.A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979** (101) 760-762

## INEPT



Einer der wichtigsten Bausteine von heteronuklearen Pulssequenzen ist die

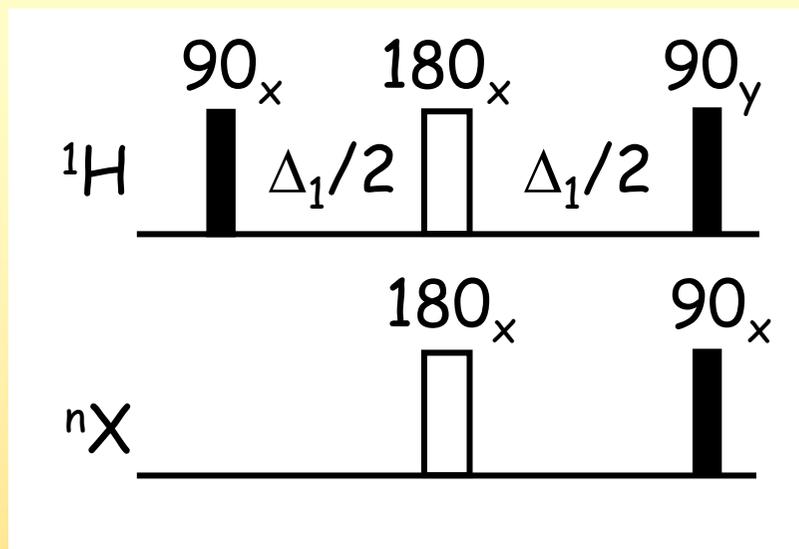
INEPT-Sequenz

Kein  $\delta_H$ , aber  $J_{HX}$ .  $J_{HH}$  vernachlässigbar für kurze  $\Delta$

Wir wählen  $\Delta_1 = 1/(2 \cdot J_{HX})$  (bei  $J_{HX} = 140$  Hz sind das 3.6 msec) und erhalten

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

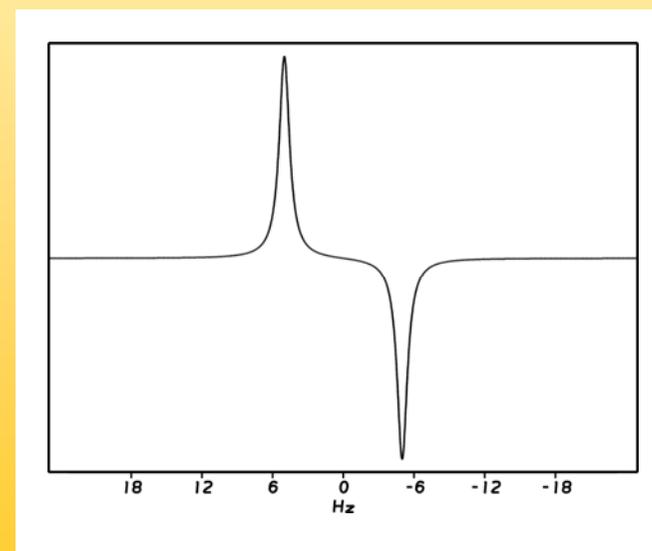
## INEPT



Die beiden dann folgenden  $90^\circ$  Pulse bewerkstelligen einen **Transfer von H nach X (!!!)**

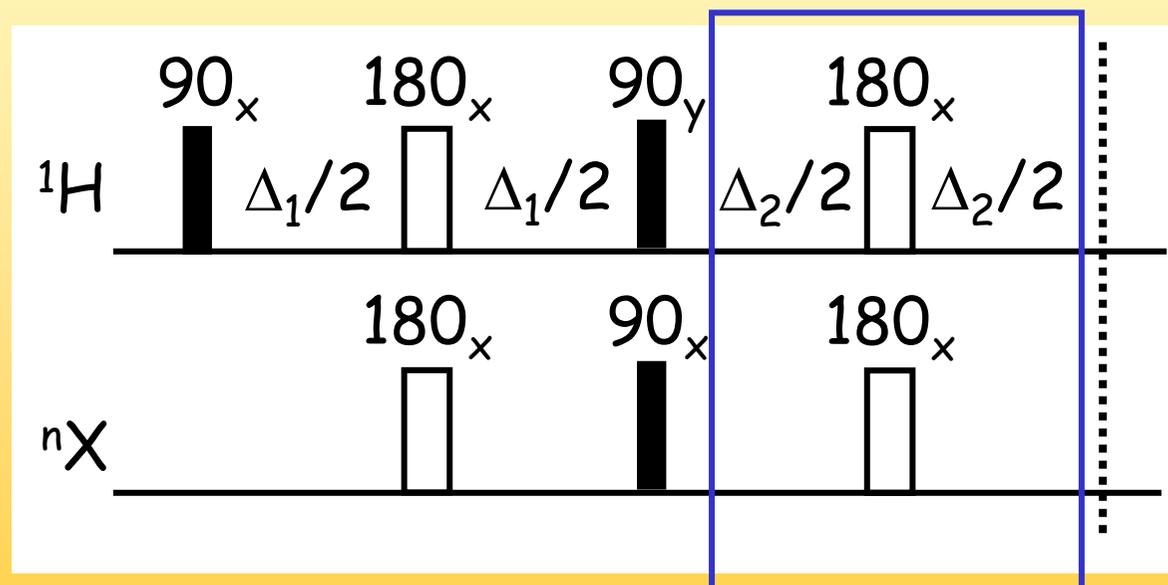
$$2H_x X_z \xrightarrow[90^\circ X_x]{90^\circ H_y} 2H_z X_y$$

Würde man jetzt detektieren  
hätte man ein  
**X (!) anti-phase Signal**



## INEPT

Man detektiert aber nicht, sondern man „refokussiert“  
dabei kann sich  $\Delta_1$  von  $\Delta_2$  unterscheiden



Kein  $\delta_x$  und  $J_{\text{HH}}$ , aber  $J_{\text{HX}}$

## INEPT

$$2H_z X_y \xrightarrow{\pi J_{HX}\Delta_2} 2H_z X_y \cos \pi J_{HX}\Delta_2 - X_x \sin \pi J_{HX}\Delta_2$$

Wählt man nun  $\Delta_2 = 1/2J_{HX}$ , dann bekommt man

$$- X_x$$

Am Ende erhalten wir heteronukleare Magnetisierung wie auch beim herkömmlichen 1D. Wozu also der ganze Aufwand ?

## Empfindlichkeit der Messung

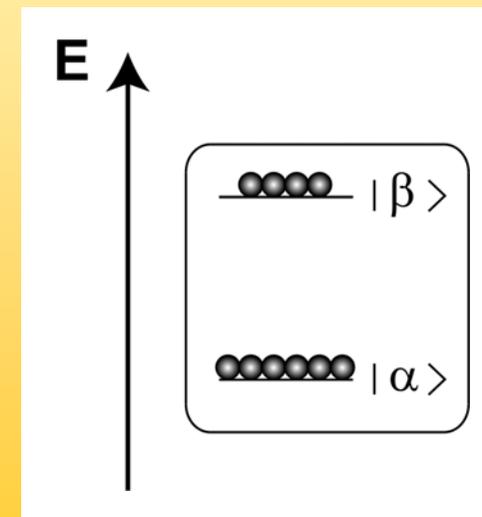
Die Empfindlichkeit der NMR-Messung hängt von verschiedenen Faktoren ab:

Der Unterschied in der Besetzung der Energieniveaus ergibt die Polarisation und damit die „Größe des Spins“

$$\Delta E = \hbar \gamma_p B_0$$

$$S/N \sim \gamma_p B_0$$

$\gamma_p$  ist das gyromagnetische Verhältnis des Kerns, mit dem die Messung **begonnen** wird



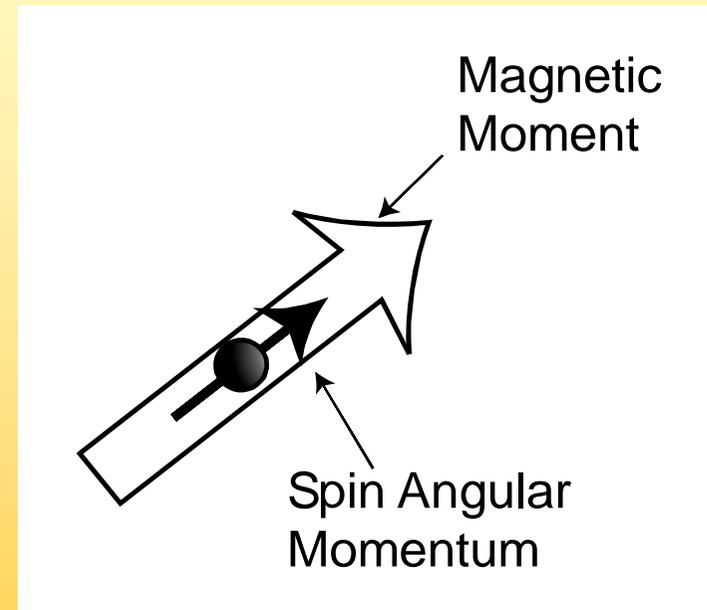
## Empfindlichkeit der Messung

Für die Messung ist dann das magnetische Moment von Bedeutung

$$\mu = \gamma_d \mathbf{I}$$

$$S/N \sim \gamma_d$$

$\gamma_d$  ist das gyromagnetische Verhältnis des Kerns, der **detektiert** wird.



## Empfindlichkeit der Messung

Das NMR ein magnetisches Phänomen ist, hängt das Signal von der Änderung in der Spule ab, also von der Messfrequenz

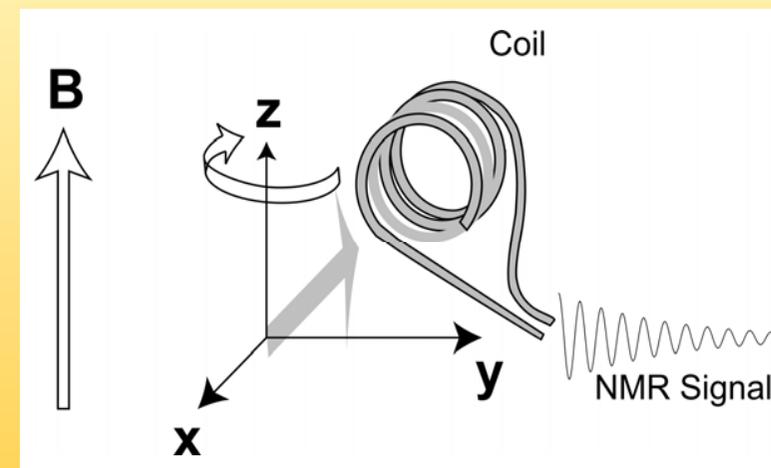
$$\omega_0 = \gamma_d B_0$$

$$S \sim \omega_0$$

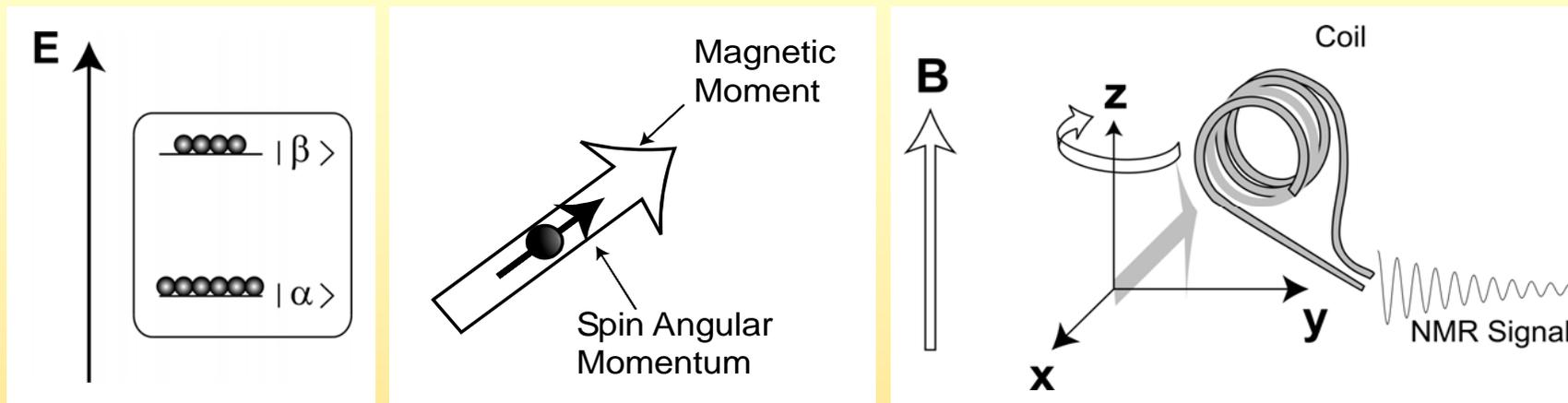
Beim Rauschen ist das nur die Wurzel

$$N \sim \sqrt{\omega_0}$$

$$\text{Zusammen } S/N \sim \sqrt{\gamma_d B_0}$$



# Empfindlichkeit der Messung

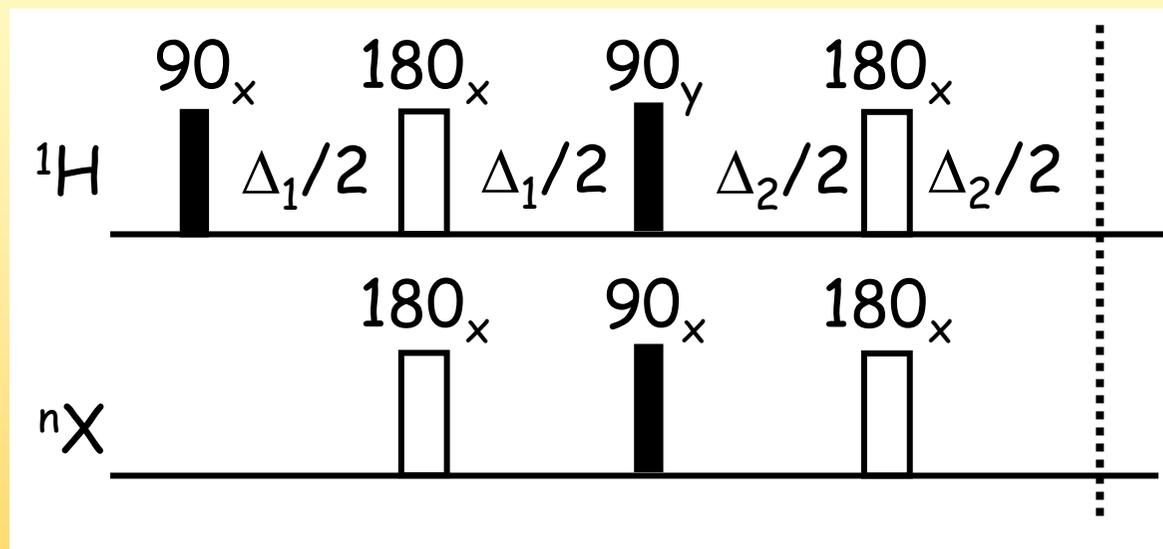


Insgesamt ergibt sich

$$S/N \sim (\gamma_p B_0) (\gamma_d) (\sqrt{\gamma_d B_0})$$

## Empfindlichkeit der Messung

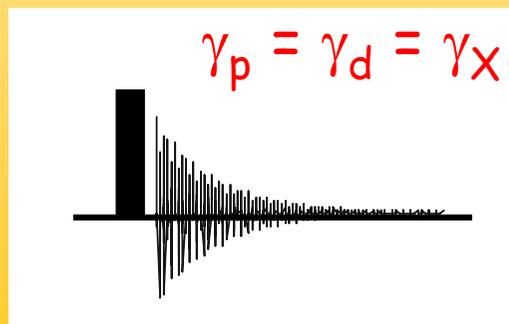
$$S/N \sim (\gamma_p B_0) (\gamma_d) (\sqrt{\gamma_d B_0})$$



$$\begin{aligned} \gamma_p &= \gamma_H & \gamma_H &\sim 4 \gamma_C \\ \gamma_d &= \gamma_X & \gamma_H &\sim 10 \gamma_N \end{aligned}$$



INEPT zeigt ein besseres  
S/N aber keine X-Kerne  
ohne Proton



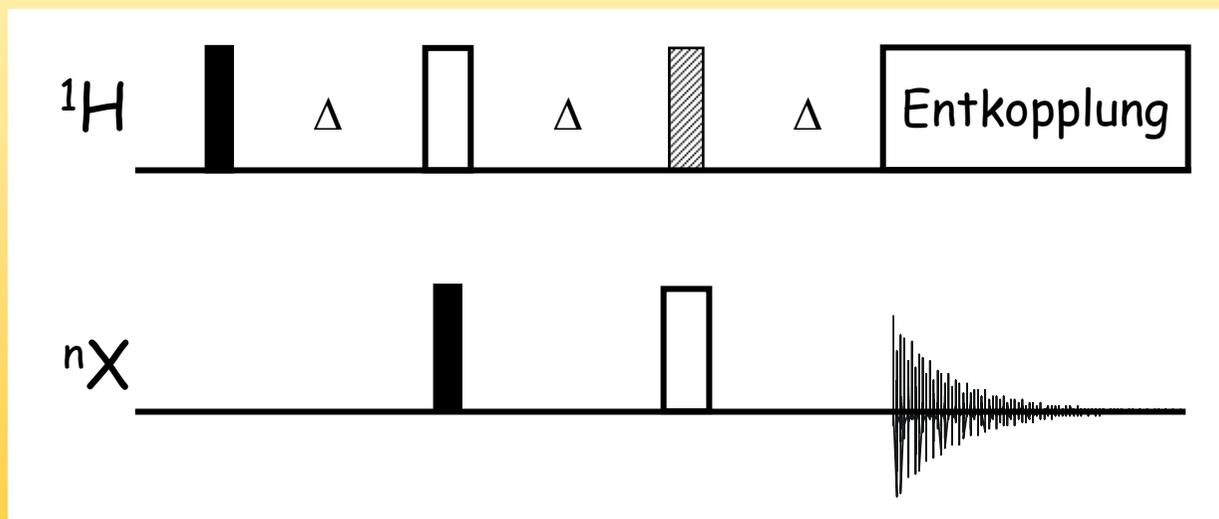
## Empfindlichkeit der Messung

Am empfindlichsten sind aber offensichtlich Experimente die mit Protonen beginnen und sie auch detektieren!

Für mehrdimensionale Experimente sind sie auch immer die Methode der Wahl. Nur beim 1D kann man auf die Detektion des X-Kerns nicht verzichten, wenn man an den chemischen Verschiebungen dieses Kerns interessiert ist.

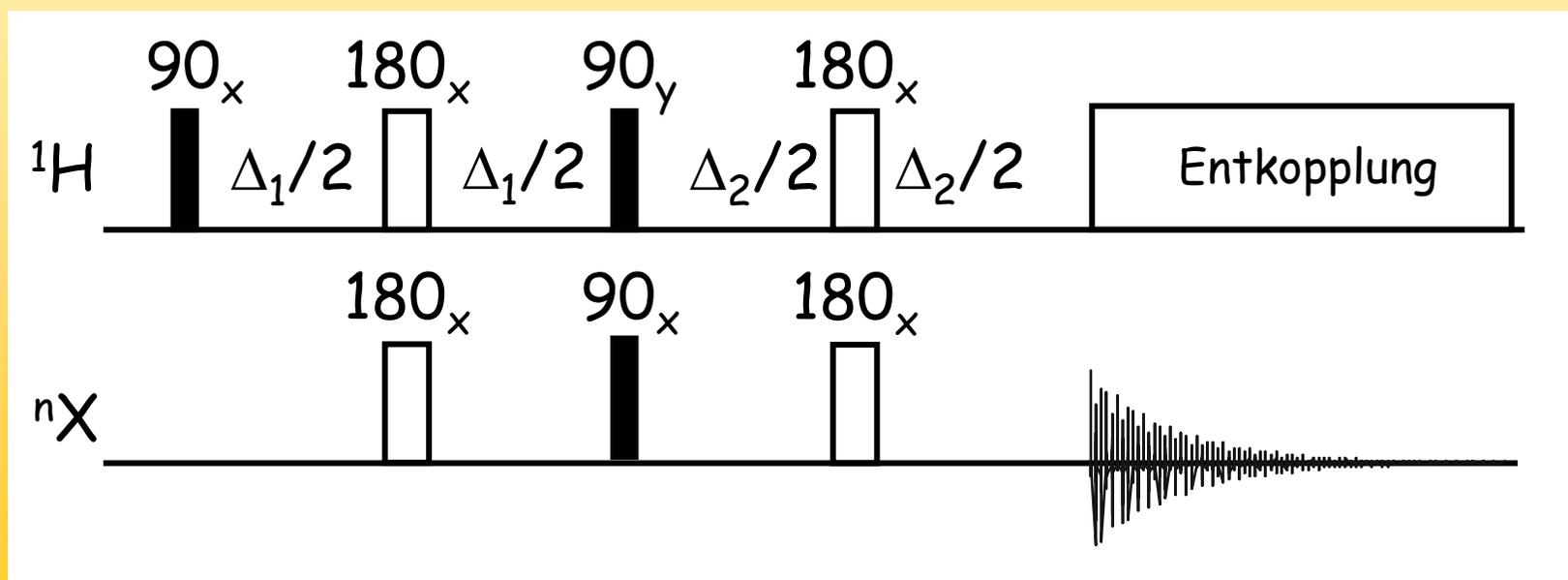
## Empfindlichkeit der Messung

Die höhere Empfindlichkeit verglichen mit dem 1D gibt es auch beim DEPT-Experiment, das wir gleich noch kennen lernen

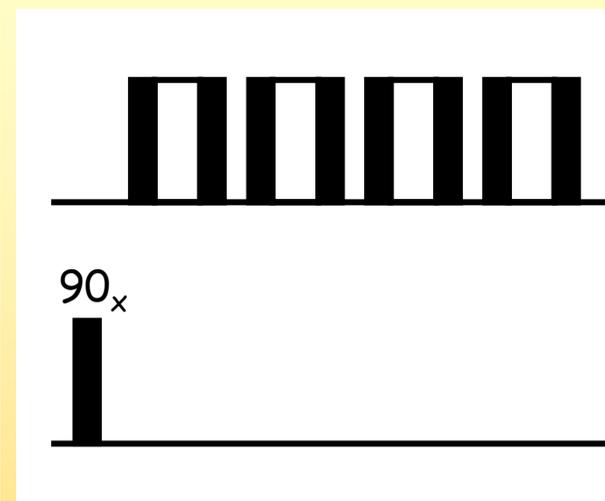
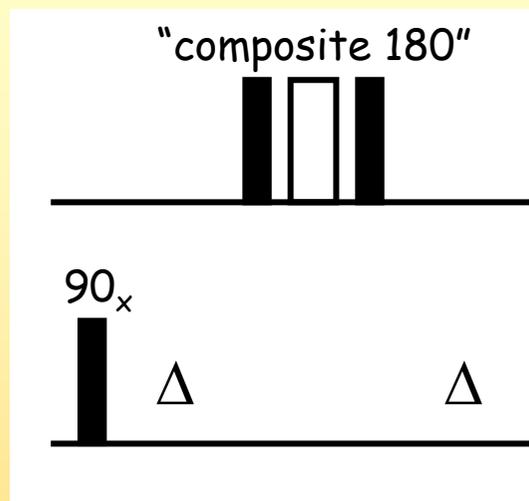
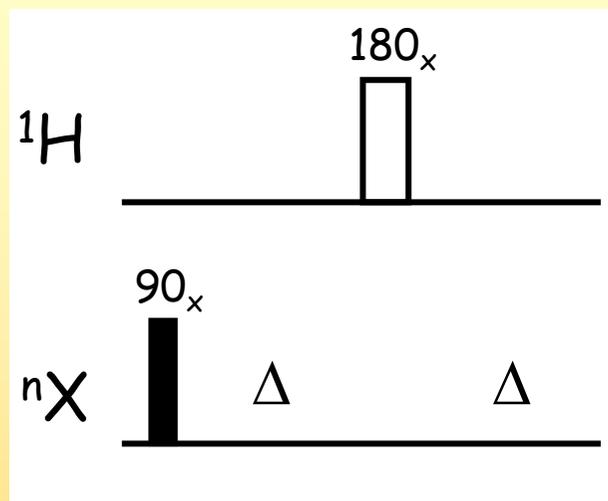


# INEPT

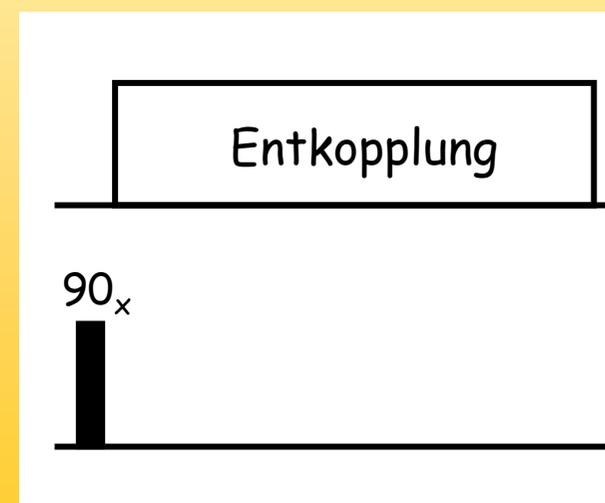
Doch zunächst müssen wir uns das INEPT noch genauer anschauen, das als vollständige Pulssequenz in einer Detektion mit Entkopplung endet.



## INEPT



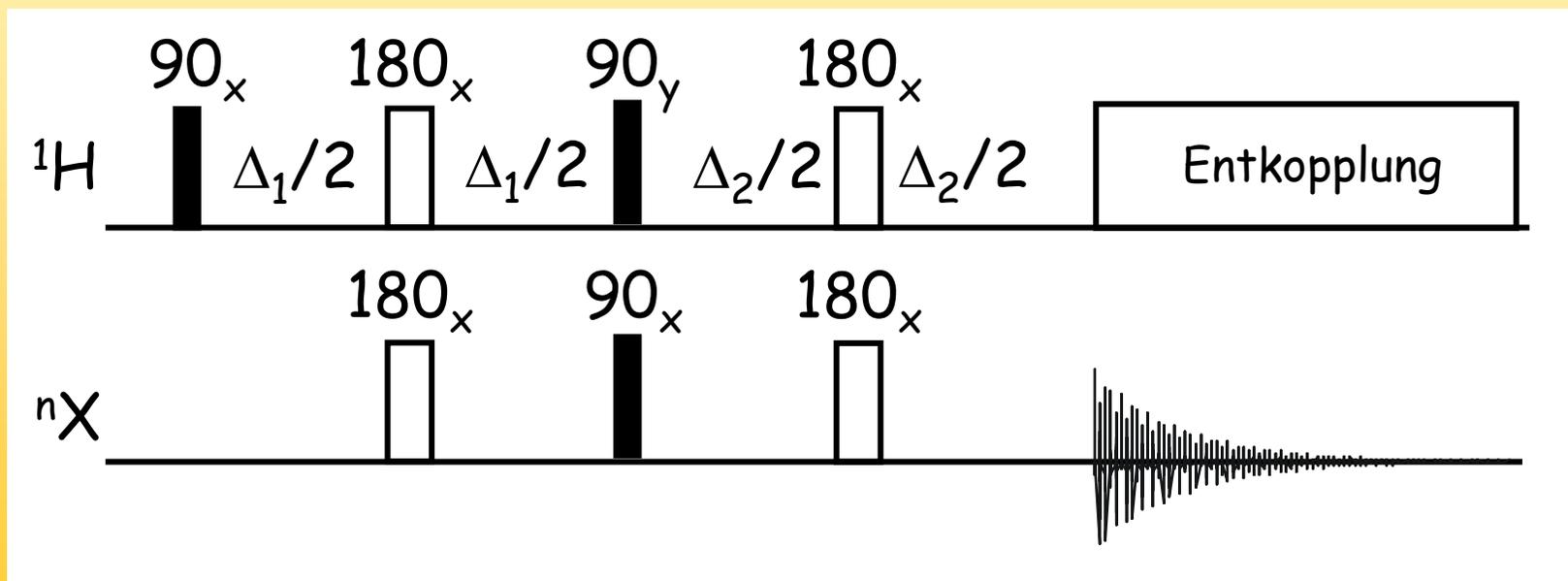
Entkopplung beseitigt die Aufspaltung der Signale durch Kopplung, das kann mit einem einfachen  $180^\circ$  Puls oder mit „composite“ Pulsen passieren



# INEPT

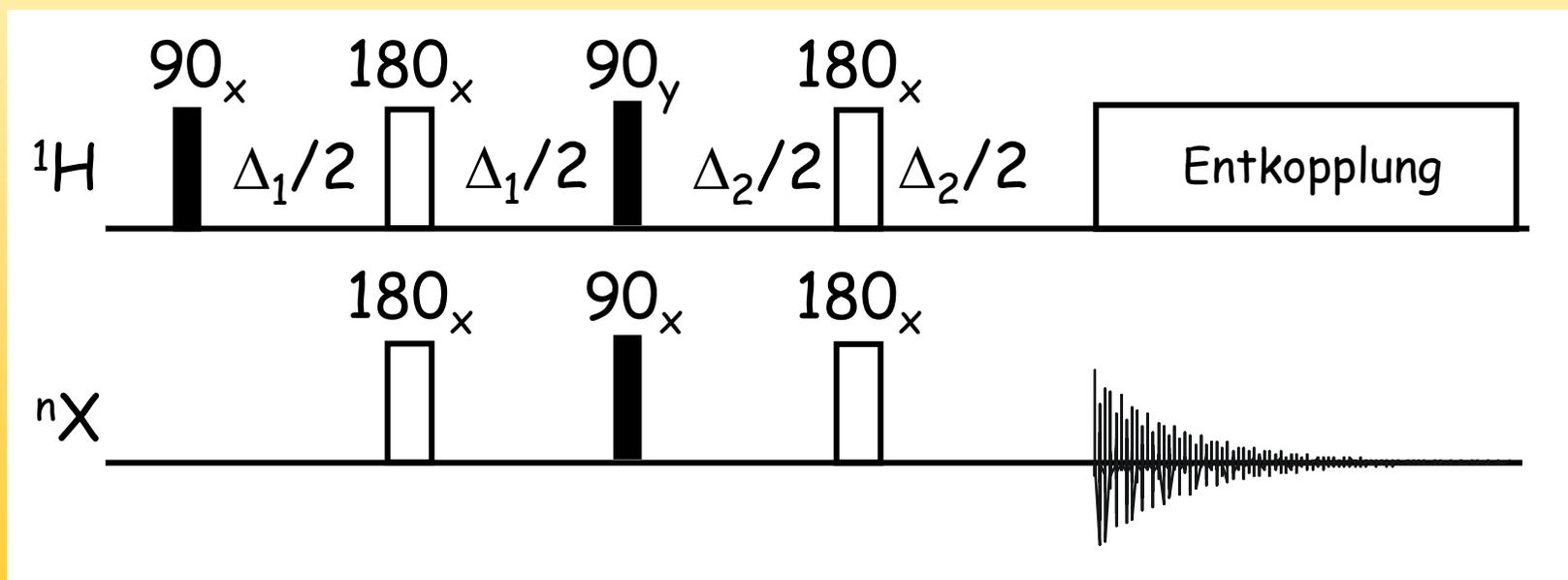
Die Entkopplung sorgt zudem dafür dass einer der beiden Terme in unserer Rechnung nicht mehr detektierbar ist

$$2H_z X_y \xrightarrow{\pi J_{HX}\Delta_2} \cancel{2H_z X_y \cos \pi J_{HX}\Delta_2} - X_x \sin \pi J_{HX}\Delta_2$$



# INEPT

Was wir uns zudem noch genauer anschauen müssen ist die Wartezeit  $\Delta_2$ . Bei der ersten Rechnung haben wir dabei nur XH-Paare bedacht, es gibt aber auch  $XH_n$



# INEPT

Die ursprüngliche Rechnung ergab

$$2H_z X_y \xrightarrow{\pi J_{HX}\Delta_2} 2H_z X_y \cos \pi J_{HX}\Delta_2 - X_x \sin \pi J_{HX}\Delta_2$$

Jetzt müssen wir noch in Betracht ziehen, das es bei eine  $XH_2$  oder  $XH_3$  Gruppe noch eine bzw. zwei weitere Kopplungen  $J_{HX}$  gibt, die auch während  $\Delta_2$  relevant sind.

$$2H_{1z} X_y \xrightarrow{\pi J_{H1X}\Delta_2} 2H_{1z} X_y \cos \pi J_{H1X}\Delta_2 - X_x \sin \pi J_{H1X}\Delta_2$$

## INEPT

Für  $XH_2$  ergibt sich

$$\begin{aligned}
 2H_{1z} X_y &\xrightarrow{\pi J_{H1X}\Delta_2} 2H_{1z} X_y \cos \pi J_{H1X}\Delta_2 - X_x \sin \pi J_{H1X}\Delta_2 \\
 &\xrightarrow{\pi J_{H2X}\Delta_2} 2H_{1z} X_y \cos \pi J_{H1X}\Delta_2 \cos \pi J_{H2X}\Delta_2 \\
 &\quad - 2H_{1z} X_x H_{2z} \cos \pi J_{H1X}\Delta_2 \sin \pi J_{H2X}\Delta_2 \\
 &\quad - X_x \sin \pi J_{H1X}\Delta_2 \cos \pi J_{H2X}\Delta_2 \\
 &\quad - X_y H_{2z} \sin \pi J_{H1X}\Delta_2 \sin \pi J_{H2X}\Delta_2
 \end{aligned}$$


Auch hier ist wegen der Entkopplung  
nur ein Term detektierbar

## INEPT

Für  $XH_3$  endlich ergibt sich

$$\begin{aligned}
 \xrightarrow{\pi J_{H3X}\Delta_2} & 2H_{1z} X_y \cos \pi J_{H1X}\Delta_2 \cos \pi J_{H2X}\Delta_2 \cos \pi J_{H3X}\Delta_2 \\
 & -2H_{1z} X_x H_{3z} \cos \pi J_{H1X}\Delta_2 \cos \pi J_{H2X}\Delta_2 \sin \pi J_{H3X}\Delta_2 \\
 & -2H_{1z} X_x H_{2z} \cos \pi J_{H1X}\Delta_2 \sin \pi J_{H2X}\Delta_2 \cos \pi J_{H3X}\Delta_2 \\
 & -2H_{1z} X_y H_{2z} H_{3z} \cos \pi J_{H1X}\Delta_2 \sin \pi J_{H2X}\Delta_2 \sin \pi J_{H3X}\Delta_2 \\
 & -X_x \sin \pi J_{H1X}\Delta_2 \cos \pi J_{H2X}\Delta_2 \cos \pi J_{H3X}\Delta_2 \\
 & -X_y H_{3z} \sin \pi J_{H1X}\Delta_2 \cos \pi J_{H2X}\Delta_2 \sin \pi J_{H3X}\Delta_2 \\
 & -X_y H_{2z} \sin \pi J_{H1X}\Delta_2 \sin \pi J_{H2X}\Delta_2 \cos \pi J_{H3X}\Delta_2 \\
 & + X_y H_{2z} H_{3z} \sin \pi J_{H1X}\Delta_2 \sin \pi J_{H2X}\Delta_2 \sin \pi J_{H3X}\Delta_2
 \end{aligned}$$

# INEPT

Das bedeutet

$$XH: X_x \sin \pi J_{H1X} \Delta_2$$

$$XH_2: X_x \sin \pi J_{H1X} \Delta_2 \cos \pi J_{H2X} \Delta_2$$

$$XH_3: X_x \sin \pi J_{H1X} \Delta_2 \cos \pi J_{H2X} \Delta_2 \cos \pi J_{H3X} \Delta_2$$

Wählen wir also wirklich  $\Delta_2 = 1/2 J_{HX}$  dann ist der cosinus null und die Terme für  $XH_2$  und  $XH_3$  verschwinden. Mit der richtigen Wahl ( $\Delta_2 = 3/4 J_{HX}$ ) kann man zudem die  $XH_2$  im Vorzeichen umkehren, also nach Multiplizität editieren.

## INEPT

Diese Umstände sind bei komplizierten Pulsesequenzen von Bedeutung, bei denen die INEPT-Sequenz ein wichtiger Baustein ist und wo neben XH auch andere Multiplizitäten detektiert werden sollen.

Für das Editieren nach Multiplizitäten hat sich aus historischen Gründen eine andere Pulssequenz durchgesetzt.

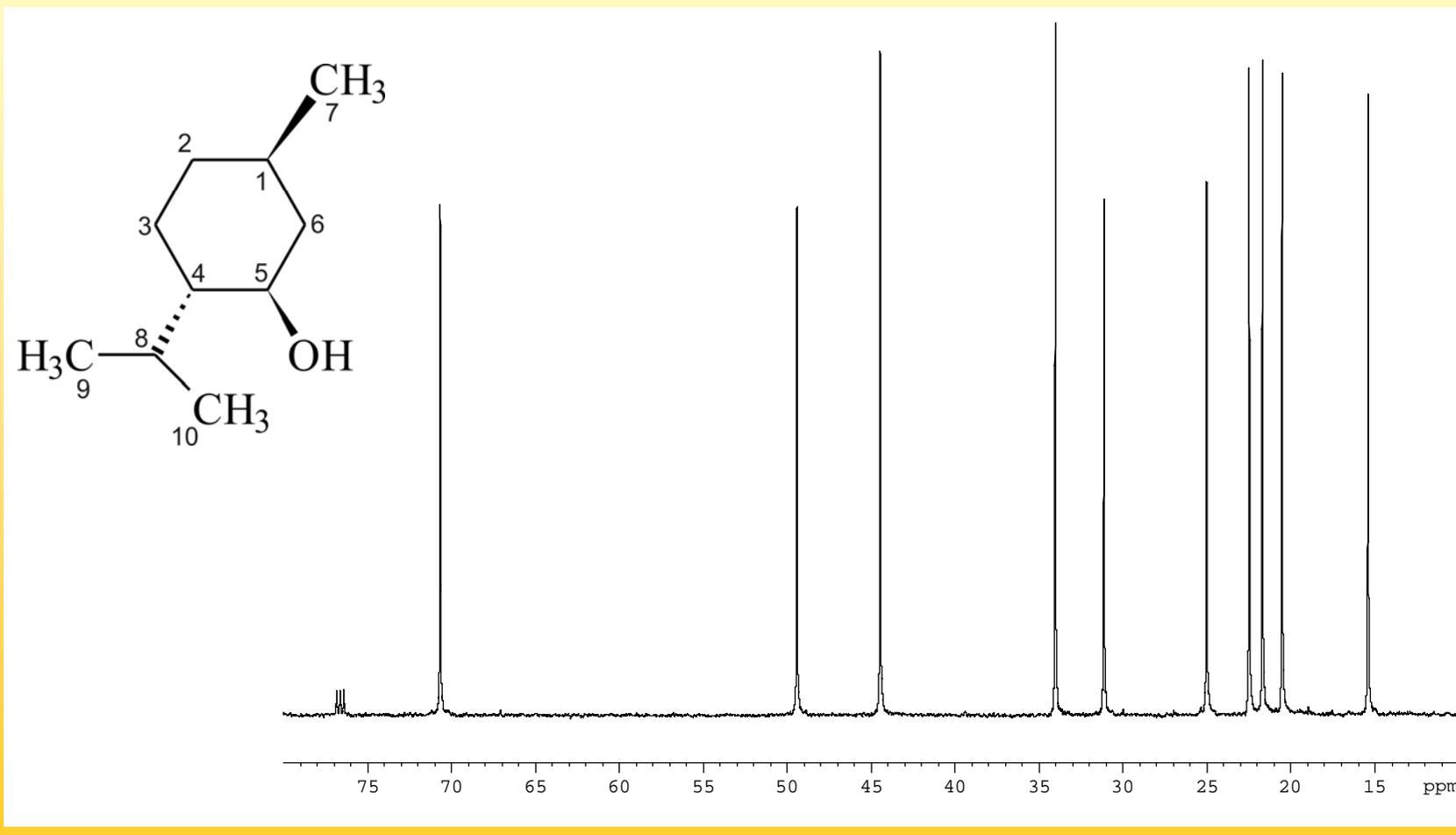
# DEPT

## (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)

Lit: M.R. Bendall, D.M. Dodrell, D.T. Pegg,  
*J. Am. Chem. Soc.* **1981** (103) 4603-4605

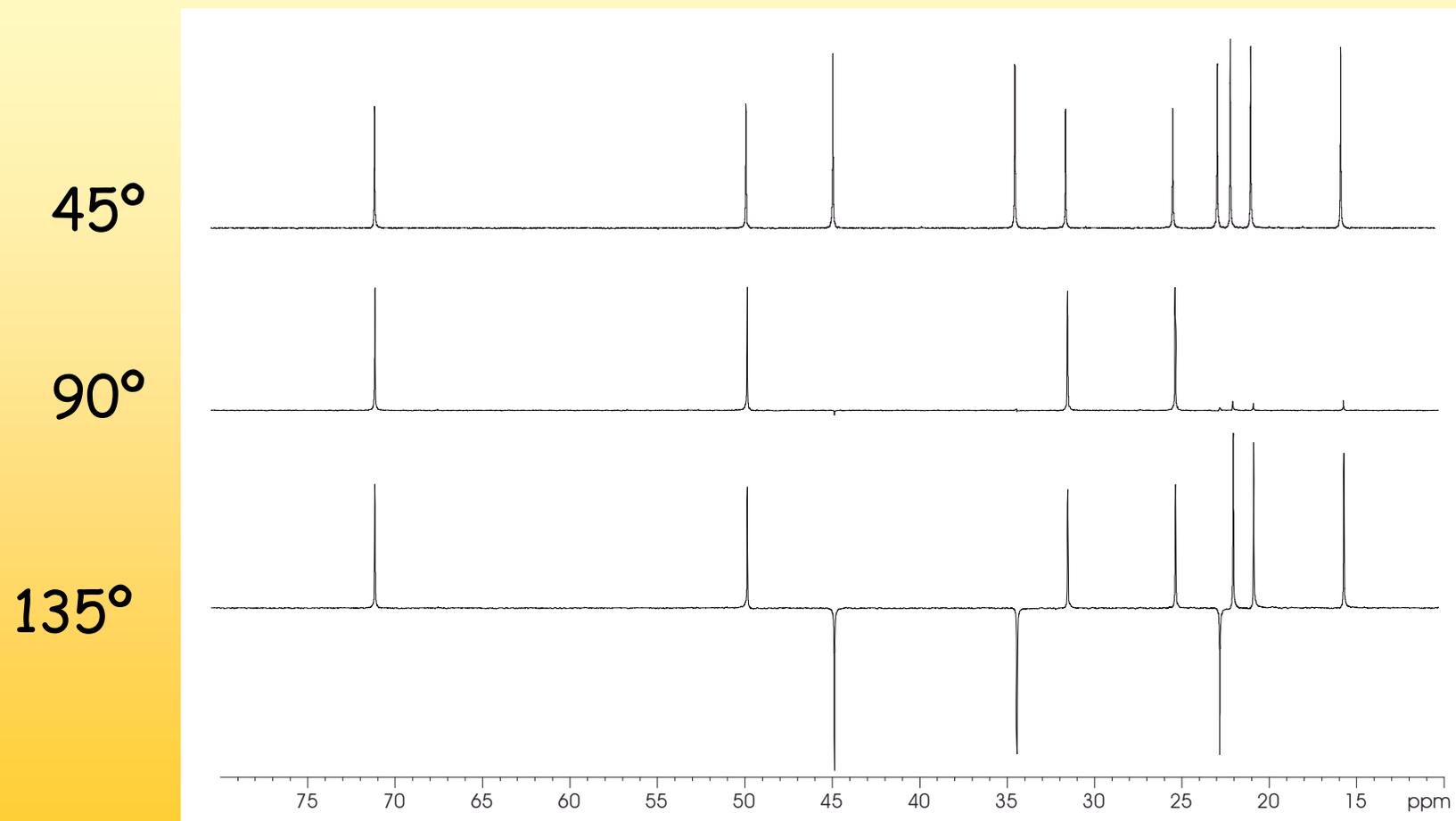
## DEPT

## Die DEPT Sequenz: (-)-Menthol



## DEPT

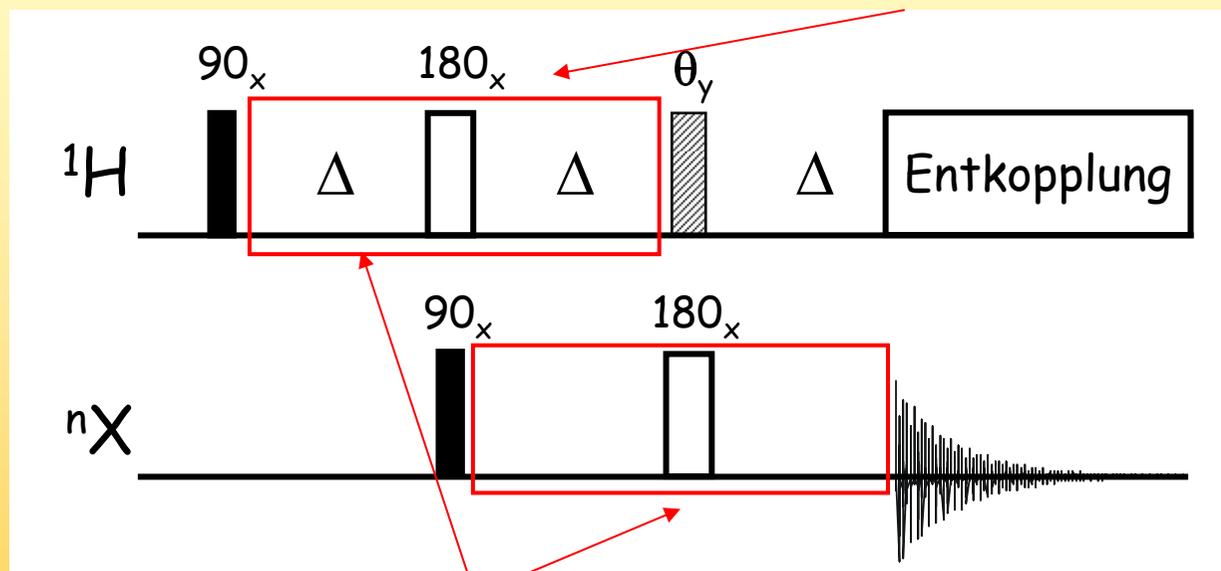
## Die DEPT Sequenz: Menthol



## DEPT

## Berechnung der DEPT Sequenz

„building block“



$$\Delta = 1/(2J_{HX})$$

$$J_{HX} \sim 130 \text{ Hz}$$

$$\Delta = 3.85 \text{ msec}$$

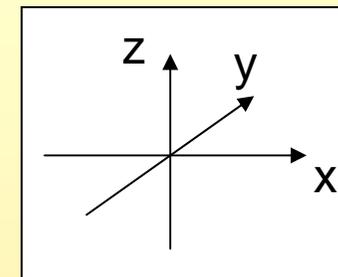
$$J_{HH} \text{ unbedeutend}$$

keine chemische Verschiebung

$$H_{1y} \cos \pi J_{HH} 2\Delta - 2H_{1x} H_{2z} \sin \pi J_{HH} 2\Delta \\ = 0.96 (H_{1y}) - 0.04 (2H_{1x} H_{2z})$$

## DEPT

## Berechnung der DEPT Sequenz



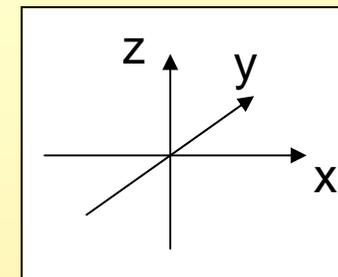
$$H_z \xrightarrow{90^\circ H_x} -H_y \xrightarrow{\pi J_{HX}\Delta} -H_y \cos \pi J_{HX}\Delta + 2H_x X_z \sin \pi J_{HX}\Delta$$

$$\Delta = 1/(2J_{HX}): \cos \pi J_{HX}\Delta = 0, \sin \pi J_{HX}\Delta = 1$$

$$\longrightarrow 2H_x X_z \xrightarrow[90^\circ X_x]{180^\circ H_x} -2H_x X_y$$

Ab hier ergeben sich  
unterschiedliche Berechnungen für  
 $XH$ ,  $XH_2$  und  $XH_3$

## DEPT



## Berechnung der DEPT Sequenz

XH:

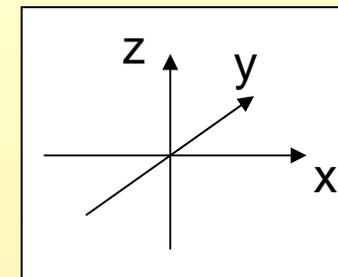
$$-2 H_x X_y \xrightarrow{\pi J_{HX} \Delta} -2 H_x X_y \xrightarrow[180^\circ X_x]{\theta^\circ H_y} 2 (H_x \cos \theta - H_z \sin \theta) X_y$$

$$= 2 H_x X_y \cos \theta - 2 H_z X_y \sin \theta : \text{Multiquanten und anti-phase}$$

$$\xrightarrow{\pi J_{HX} \Delta} 2 H_x X_y \cos \theta + X_x \sin \theta$$

← detektierbar

## DEPT



Berechnung der DEPT Sequenz

$XH_2$ :

$$-2 H_{1x} X_y \xrightarrow{\pi J_{HX}\Delta} 4 H_{1x} X_x H_{2z} \xrightarrow[180^\circ X_x]{\theta^\circ H_y}$$

$$4 (H_{1x} \cos \theta - H_{1z} \sin \theta) X_x (H_{2z} \cos \theta - H_{2x} \sin \theta)$$

$$= 4 (H_{1x} X_x H_{2z} \cos^2 \theta - H_{1z} X_x H_{2z} \sin \theta \cos \theta$$

$$- H_{1x} X_x H_{2x} \cos \theta \sin \theta + H_{1z} X_x H_{2x} \sin^2 \theta)$$

$$\xrightarrow{\pi J_{HX}\Delta} 2 H_{1x} X_y \cos^2 \theta + X_x \sin \theta \cos \theta$$

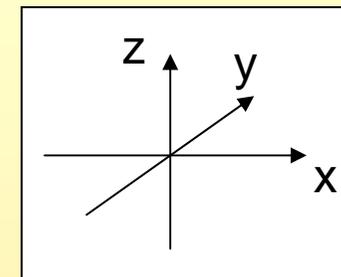
$$+ 4 H_{1x} X_x H_{2x} \cos \theta \sin \theta - 2 X_y H_{2x} \sin^2 \theta$$

detektierbar

## DEPT

Berechnung der DEPT Sequenz

$XH_3$ :

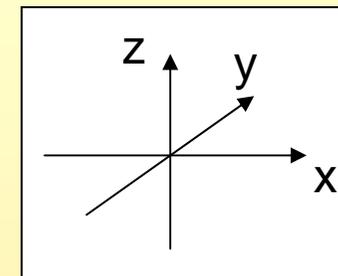


$$-2 H_{1x} X_y \xrightarrow{\pi J_{HX} \Delta} 8 H_{1x} X_y H_{2z} H_{3z} \xrightarrow{180^\circ X_x} \theta^\circ H_y$$

$$- 8 (H_{1x} \cos \theta - H_{1z} \sin \theta) X_y (H_{2z} \cos \theta + H_{2x} \sin \theta) \\ \times (H_{3z} \cos \theta + H_{3x} \sin \theta)$$

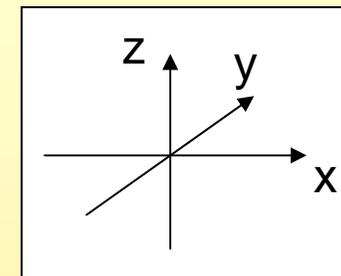
$$= \dots - 8 H_{1z} X_y H_{2z} H_{3z} \sin \theta \cos \theta \cos \theta \dots$$

## DEPT



$$\begin{aligned}
 = & - 8 H_{1x} X_y H_{2z} H_{3z} \cos \theta \cos \theta \cos \theta \\
 & - 8 H_{1x} X_y H_{2z} H_{3x} \cos \theta \cos \theta \sin \theta \\
 & - 8 H_{1x} X_y H_{2x} H_{3z} \cos \theta \sin \theta \cos \theta \\
 & - 8 H_{1x} X_y H_{2x} H_{3x} \cos \theta \sin \theta \sin \theta \\
 & + 8 H_{1z} X_y H_{2z} H_{3z} \sin \theta \cos \theta \cos \theta \\
 & + 8 H_{1z} X_y H_{2z} H_{3x} \sin \theta \cos \theta \sin \theta \\
 & + 8 H_{1z} X_y H_{2x} H_{3z} \sin \theta \sin \theta \cos \theta \\
 & + 8 H_{1z} X_y H_{2x} H_{3x} \sin \theta \sin \theta \sin \theta
 \end{aligned}$$

## DEPT



$$\begin{aligned}
 \xrightarrow{\pi J_{HX}\Delta} & + 2 H_{1x} X_y \cos \theta \cos \theta \cos \theta \\
 & + 4 H_{1x} X_x H_{3x} \cos \theta \cos \theta \sin \theta \\
 & + 4 H_{1x} X_x H_{2x} \cos \theta \sin \theta \cos \theta \\
 & - 8 H_{1x} X_y H_{2x} H_{3x} \cos \theta \sin \theta \sin \theta \\
 & + X_x \sin \theta \cos \theta \cos \theta \\
 & - 2 X_y H_{3x} \sin \theta \cos \theta \sin \theta \\
 & - 2 X_y H_{2x} \sin \theta \sin \theta \cos \theta \\
 & - 4 X_x H_{2x} H_{3x} \sin \theta \sin \theta \sin \theta
 \end{aligned}$$

← detektierbar

## DEPT

Die Abhängigkeit beim DEPT ist genau die gleiche wie beim INEPT, aber während es beim INEPT die Wartezeit  $\Delta_2$  war, die entscheidend war, ist nun beim DEPT der Winkel des letzten Protonenpulses

$$XH: \sin \theta$$

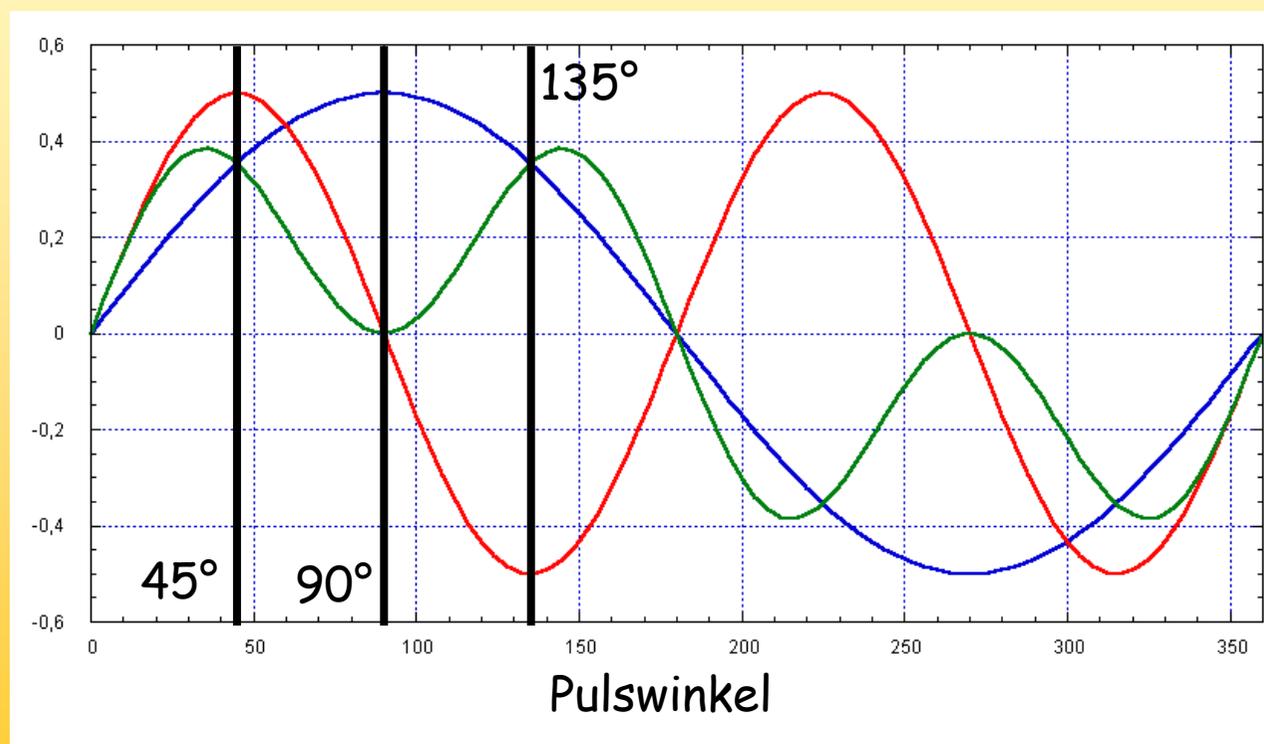
$$XH_2: \sin \theta \cos \theta$$

$$XH_3: \sin \theta \cos \theta \cos \theta$$

# DEPT

## DEPT: Intensitäten vs. Pulswinkel

$$\text{XH: } \sin \theta \quad \text{XH}_2: \sin \theta \cos \theta \quad \text{XH}_3: \sin \theta \cos \theta \cos \theta$$



## DEPT

	45°	90°	135°
XH	$\frac{1}{2} \sqrt{2}$	1	$\frac{1}{2} \sqrt{2}$
XH <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$
XH <sub>3</sub>	$\frac{1}{4} \sqrt{2}$	0	$\frac{1}{4} \sqrt{2}$

DEPT: Sub-Spektren  
mit reiner  
Multiplizität

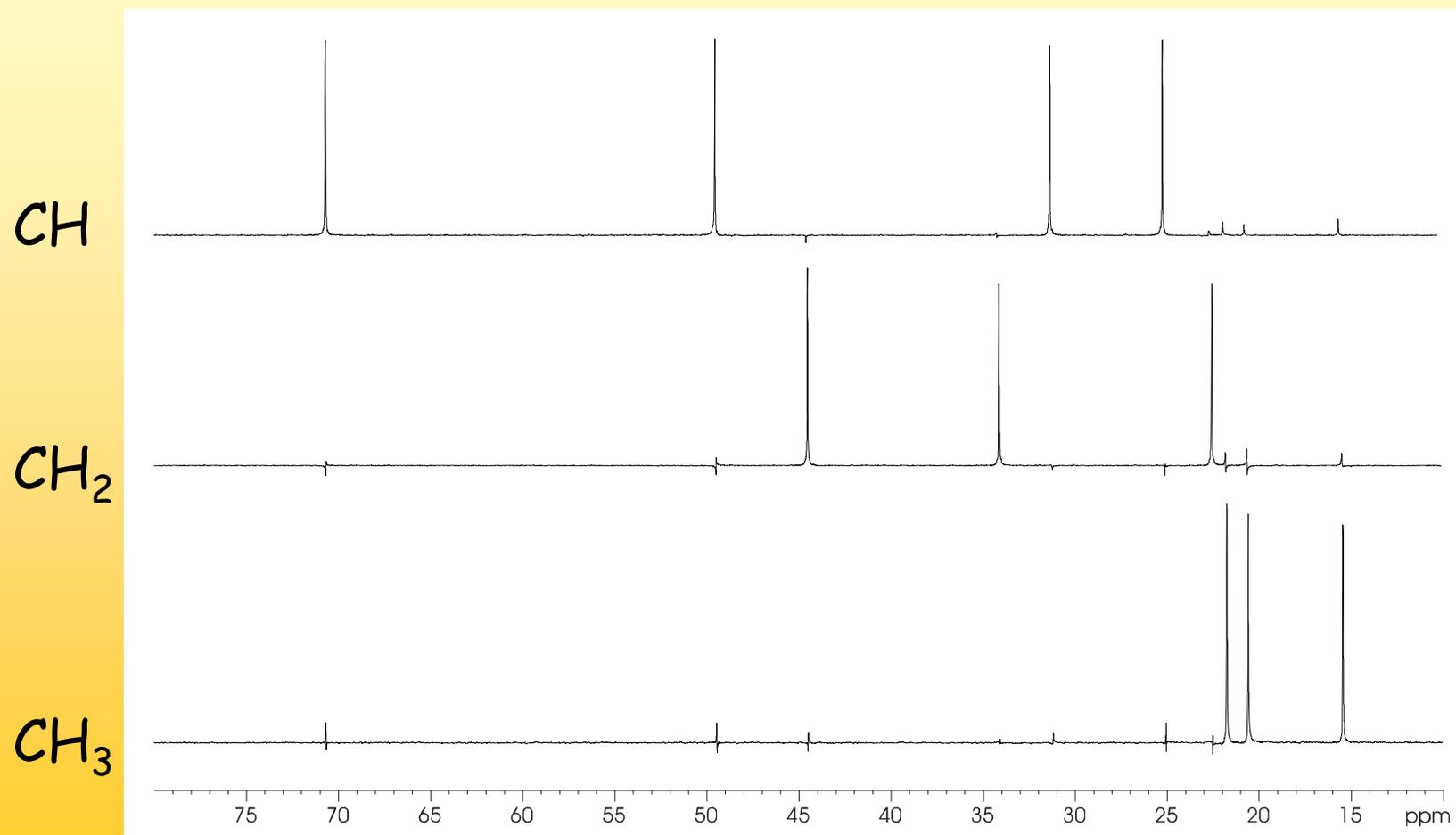
$$\text{XH} = [90^\circ]$$

$$\text{XH}_2 = [45^\circ] - [135^\circ]$$

$$\text{XH}_3 = ([45^\circ] + [135^\circ]) - \sqrt{2} [90^\circ]$$

## DEPT

## DEPT: Sub-Spektren von Menthol



# Zusammenfassung

Was haben wir uns heute angeschaut:

Produktoperatorformalismus

Berechnung von „building blocks“

INEPT

Empfindlichkeit bei NMR-Experimenten

DEPT

# That's it for today

Nächstes Mal:

2D-NMR

COSY

DQF-COSY