

**Physikalisch-Chemisches**  
**Fortgeschrittenen-Praktikum**

# NMR-Spektroskopie

**Versuchsanleitung**

Stand: 09.11.2007

Inhalt:

1.)	Vorbereitung .....	2
2.)	Versuchsdurchführung.....	3
2.1)	Aufnahme eines FID für ein gewöhnliches <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum .....	3
2.2)	Bestimmung eines 90° Pulses.....	7
3.)	Prozessieren Ihrer Daten .....	8
4.)	Theoretische Aufgaben.....	10
5.)	Glossar .....	12
6.)	Anhänge .....	12

## **1.) Vorbereitung**

Dieser Versuch soll Ihnen anhand praktischer Beispiele die physikalischen Grundlagen der NMR-Spektroskopie vermitteln. Zur Vorbereitung des Versuchs steht Ihnen an Stelle eines Skriptes das Buch „*Nuclear Magnetic Resonance*“ (P. J. Hore, 1995) aus der Reihe *Oxford Chemistry Primers* zur Verfügung. Die Chemie-Bibliothek besitzt 19 ausleihbare Exemplare (Standnummer: 46 H 22) sowie ein Präsenzexemplar. Die in den folgenden Kapiteln abgehandelten Themengebiete sind für das Antestat relevant:

- Kapitel 1; **1.1-1.2**
- Kapitel 2; **2.1 ohne Beispiele**
- Kapitel 3; **3.1-3.3, 3.5, 3.8**
- Kapitel 4; **4.1-4.2** und evtl. Beispiele aus 4.3
- Kapitel 5; **5.1-5.2, 5.5**
- Kapitel 6; **6.1-6.3;**

Zum Stoff des Antestates gehören die physikalischen Grundlagen der NMR-Spektroskopie, Fourier-Transformation, chemische Verschiebung, Abschirmung, Spin-Spin-Kopplung, Chemischer Austausch, Relaxationszeiten und deren experimentelle Bestimmung, Kern-Overhauser Effekt und das Vektormodell.

Neben dem angegebenen Buch stehen in der Bibliothek noch andere Lehrbücher über NMR-Spektroskopie für Sie bereit, wie zum Beispiel „*Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*“ von Friebolin oder „*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*“ von Hesse/Meier/Zeeh. Auch Atkins' „*Physikalische Chemie*“ stellt einige Aspekte der NMR-Spektroskopie anschaulich dar. Benutzen Sie für die Vorbereitung das Buch, mit dem Sie am besten zu recht kommen.

Im Anhang dieser Versuchsanleitung befindet sich noch zusätzliche Literatur, die schwierige Aspekte etwas ausführlicher behandelt.

Die angegebenen Literatur ist teilweise auf Englisch. Im Anhang B finden Sie eine Liste wichtiger NMR-Vokabeln. Die Web-Seite [www.leo.org](http://www.leo.org) leistet ebenfalls gute Dienste bei der Übersetzung.

Falls Sie beabsichtigen, sich eingehender mit NMR zu beschäftigen, finden Sie zusätzlich zu der im Hore angegebenen Bibliographie in Anhang C ein paar nützliche Literaturangaben jüngerer Datums.

Der praktische Teil des Versuchs wird in Kooperation mit der NMR-Abteilung an dem NMR-Spektrometer AV300 durchgeführt. Treffpunkt zum Versuch ist daher direkt in der OC vor der Glastür im Treppenhaus auf der gelben Etage (bzw. in Raum 115, Tel. 3082). Das Antestat findet im Seminarraum der PC statt (R147). Die Auswertung erfolgt im CIP-Raum. Das Programm TopSpin ist an dem Rechner vorne rechts an der Tafel installiert. Falls Sie noch keinen Account besitzen, wenden Sie sich an Frau Börsch-Pulm.

## 2.) Versuchsdurchführung

### 2.1) Aufnahme eines FID für ein gewöhnliches $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

#### Zur Orientierung:

Legen Sie bei Betreten des Raumes (OC, R.115) alle Gegenstände aus Metall und solche mit Magnetkarten (Portemonnaie, Schlüssel, Handy, ...?) ab.

Das 300-MHz-Gerät wird von allen Arbeitskreisen der OC genutzt. Gehen Sie dementsprechend sorgsam und vorsichtig mit allen Teilen um.

Sie sehen das Spektrometer, dessen äußere Form und Größe durch den supraleitenden Magneten bzw. dessen Kühlung mit fl. Helium und fl.  $\text{N}_2$  bestimmt wird. In der Mitte des Magneten befindet sich das Shimrohr mit dem Probenkopf (*shim tube* und *probe*).

Dokumentieren Sie im Protokoll alle Änderungen, die Sie an den Einstellungen vornehmen. Beachten Sie weiter, dass ein Teil der Fragen nur während der Versuchsdurchführung sinnvoll beantwortet werden kann.

**Kommen Sie niemals mit metallischen Gegenständen (z.B. Stuhlbeinen oder ähnlichem) in die Nähe des Spektrometers!** Gelangen solche Gegenstände einmal in die Reichweite des Magneten, bleiben diese quasi für immer am Spektrometer kleben.

#### Das Programm TopSpin:

Die Steuerung des Spektrometers läuft über das Programm TopSpin. Wenn Sie das Programm mit einem Doppelklick auf das TopSpin-2.0-Icon starten, öffnen sich mehrere Fenster:

Das Programm-Hauptdialogfenster besitzt eine Kommandozeile, über die alle benötigten Befehle eingegeben werden können. Die Statuszeile darunter zeigt wichtige Meldungen. Die meisten Parameter sind auch über die Menüführung erreichbar.

Außerdem öffnet sich ein Fenster zur Beobachtung des Locks, welches man auch über den Kommandozeilenbefehl „*lockdisp*“ aufrufen kann.

In einem weiteren Fenster, dem BSMS-Kontroll-Fenster, kann unter anderem der Probenlift, der Lock und der Shim angesteuert werden. Ist dieses Fenster nicht offen, kann es über den Befehl „*bsmsdisp*“ in der Kommandozeile aufgerufen werden. Außerdem sind in der oberen rechten Ecke des Hauptdialogfensters die Zahlen 1 und 2 farbig unterlegt. Durch Klicken auf „1“ oder „2“ kann zwischen dem Hauptfenster und dem BSMS-Kontrollfenster hin- und hergewechselt werden.

Wechseln Sie vor Eingaben in die Kommandozeile immer zum Hauptfenster zurück. Manche Befehle werden sonst nicht ausgeführt. Verfolgen Sie auch die Statuszeile sowie alle weiteren Meldungen mit.

Von Bedeutung ist außerdem der NMR-Data-Browser, in dem die angelegten Verzeichnisse und Unterverzeichnisse zu sehen sind. Alle Experimente, die Sie durchführen, werden als Nummer in dem Verzeichnis abgespeichert, das der Assistent für Sie anlegt. Jedes Mal, wenn Sie ein neues Experiment anlegen, erscheint im NMR-Data-Browser ein neues Unterverzeichnis in Ihrem Verzeichnis mit dem Namen PCFmdd (Monat und Tag des Versuchs).

## Nützliche Befehle

Akquisitionsparameter:

- acqu:** Öffnet das Akquisitionsfenster, in dem z.B. FID's beobachtet werden können
- ased:** Öffnet das Fenster zum Einsetzen der wichtigsten Akquisitionsparameter (Achtung! Die Offsets oder spektralen Breiten können hier nicht gesetzt werden)
- d1:** Relaxationsdelay am Anfang des Experiments, üblicherweise im Sekundenbereich
- ds:** „dummy scans“, werden nicht aufgenommen und dienen dazu, das System auf die Experimentalbedingungen zu „äquilibrieren“
- eda:** Öffnet das Fenster für das Akquisitionsmenü („edit acquisition“)
- expt:** Schätzt die Dauer eines Experiment ab
- go:** Führt ein bereits begonnenes Experiment nach Unterbrechung fort
- halt:** Unterbricht das Experiment – spätere Fortsetzung möglich! (Mit „go“)
- lb:** Einstellung der Linienbreite des Spektrums („line broadening“) in Hz
- ns:** Anzahl Durchgänge pro Experiment (“number of scans“)
- o1:** Offset (Zentrum des Spektrums) in Hz
- o1p:** Offset (Zentrum des Spektrums) in ppm
- o2:** Bei 1D-Spektren Offset für den Entkopplerkanal, bei 2D-Spektren Offset der zweiten Dimension (z.B.  $^{13}\text{C}$  in HMQC) - in Hz
- o2p:** Wie o2, in ppm
- p1:** Pulslänge („Pulswinkel“), üblicherweise in Mikrosekunden ( $\mu\text{sec}$ )
- pl1:** Powerlevel für p1, bei Bruker in dB angegeben. Dieser Wert sollte bei der  $90^\circ$ -Puls-Bestimmung nicht verändert werden
- rpar:** Liest ein Parameterfile ein („read parameters“)
- rsh:** Liest ein Shimfile ein („read shim“)
- stop:** Stoppt das Experiment –keine spätere Fortsetzung möglich!
- sw:** Spektrale Breite (“sweep width“) in ppm
- swh:** Spektrale Breite (“sweep width“) in Hz
- td:** Anzahl Punkte für die digitale Auflösung (“time domain“)
- tf:** Befehl zum Transfer von Datenpaketen während der Aufnahme von Spektren („transfer“). Durch Eingabe von „tf“ werden alle bereits vorhandenen FID's auf den Server geladen und können prozessiert werden.
- zg:** Startet eine Pulssequenz („zero go“)

Prozessierungsparameter:

- abs:** Führt eine Glättung der Basislinie durch (Basislinienkorrektur)
- apk:** Automatische Routine zur Phasenkorrektur, kann bei  $^{13}\text{C}$ -Spektren angewendet werden
- ef:** Führt eine Fourier-Transformation mit exponentieller Fensterfunktion durch
- efp:** Führt eine Fourier-Transformation mit exp. Fensterfunktion und anschließender Phasenkorrektur durch, wobei die Werte der letzten zuvor durchgeführten Phasierung übernommen werden
- SI:** Digitale Auflösung für die Prozessierung eines Spektrums
- sr:** Korrekturwert, der bei der Kalibrierung von Spektren eingesetzt wird (in Hz)

Außerdem:

- lockdisp:** Zeigt das Lock-Fenster an
- bsmsdisp:** Zeigt das BSMS-Fenster an

### Einführen der Probe ins Spektrometer

- Öffnen Sie das BSMS-Kontrollfenster. In diesem Fenster sind verschiedene Schieber und Icons zu sehen, über die die Steuerung geregelt wird. Aktive Schieber sind blau unterlegt, aktive Icons grün oder schwarz. Klicken Sie auf die Karte „Main“.
- Überprüfen Sie zunächst, dass der Lock ausgeschaltet ist (Schieber „Main“, Icon „On-Off“ in der Zeile unter „LOCK“ muss inaktiv sein), sonst ausschalten („On-Off“-Icon anklicken).
- Sehen Sie nach, ob noch ein NMR-Röhrchen von Ihrem Vorgänger im Magneten ist (in der Sockelleiste des BSMS-Kontroll-Fensters ist dann der kleine Kreis für „sample down“ grün). Betätigen Sie den Probenlift, indem Sie auf der Karte „Main“ in der Zeile unter „Sample“ das Icon „LIFT“ anklicken. Sie hören nun, wie sich die Druckluft zuschaltet.
- Entfernen Sie das Etikett von Ihrer Probe und bewahren Sie es auf. Stecken Sie Ihr eigenes Röhrchen mit Hilfe des Probenkopphantoms aus Plexiglas in den Spinner (Spinner nicht an der schwarz-weißen Markierung anfassen) und achten Sie auf die korrekte Einschubtiefe von 20 mm. Setzen Sie nun den Spinner auf das Shimrohr und achten Sie darauf, dass es vom Luftstrom getragen wird (**Setzen Sie auf keinen Fall das Röhrchen auf das Shimrohr, ohne die Druckluft mit „Lift“ aktiviert zu haben!** Sonst knallt die Probe auf den Probenkopf, zerbricht und macht das Spektrometer kaputt). Stellen Sie nun den Probenlift ab. Die Probe wird dann nach unten gefahren.

### Einlesen der Parameter

- Lesen Sie den Standard-Parametersatz für  $^1\text{H}$ -Spektren ein, indem Sie in zum Hauptfenster wechseln und „rpar“ in die Kommandozeile eingeben. Es öffnet sich ein Fenster, in dem Sie „1h\_zg30\_bbi.nes“ anklicken, „copy all“ anwählen und ggf. das nächste Dialogfenster mit OK bestätigen.

### Locken

- Geben Sie nun „lock“ in die Kommandozeile ein, und wählen Sie aus der sich öffnenden Lösemittelliste das korrekte Lösemittel aus (in Ihrem Fall ist das  $\text{CDCl}_3$ ).
- Öffnen Sie das BSMS-Fenster. Auf der Karte „Main“ ist nun das „On/Off“-Icon unter „Lock“ grün unterlegt. Wählen Sie die Karte „Lock“ an. Auf dieser Karte befindet sich das Icon „Field“. Wählen sie dieses Icon an, und notieren Sie sich den eingestellten Wert für das Protokoll.

### **Aufgabe (1):**

Beobachten Sie im Fenster zur Lockbeobachtung, was beim Locken mit dem Signal passiert. Schalten Sie den Lock dazu noch mal aus und wieder an. Was genau ist „Locken“ und um was für ein Signal handelt es sich? Warum benutzt man in der NMR-Spektroskopie deuterierte Lösemittel?

### Shimmen

- Für das Shimmen wird eine automatische Shim-Routine eingelesen. Geben Sie hierzu den Befehl „rsh“ in die Kommandozeile ein und wählen Sie den Shimfile „gah\_BBI\_acetone“ mit „read“ aus. Geben Sie „topshim“ ein. Warten Sie, bis der Prozess abgeschlossen ist, das kann ein bis zwei Minuten dauern. Beobachten Sie dabei das Lock-Fenster.

### **Aufgabe (2):**

Was genau ist Shimmen? Welche Eigenschaften des Signals werden verändert? Was für Möglichkeiten fallen Ihnen außer dem Shimmen noch ein, um die Spektrqualität zu verbessern?

### Abstimmen der Empfängerempfindlichkeit auf die Probenkonzentration

- Diese Abstimmung wird automatisch durchgeführt. Tippen Sie hierzu den Befehl „*ii*“ (initial interface) ein. Dann „*rga*“ (receiver gain adjustment). Warten Sie immer auf die Bestätigung in der Statuszeile.

Sie haben jetzt den richtigen Parametersatz eingelesen, gelockt, geschimmt und die Empfängerempfindlichkeit auf die Probenkonzentration eingestellt. Sie sollten sich nun die wichtigsten Parameter anschauen und die eingestellten Werte protokollieren.

- Notieren Sie für das Protokoll folgende Einstellungen:
  - SFO1 (Einstrahlfrequenz der Emitterspule = Pulsfrequenz)
  - SWH (*spectral width* in Hz)
  - NS (*number of scans*; man mittelt in der Regel über mehrere Messungen)
  - AQ (Acquisition-Intervall in s; x-Achse des FID)
  - TD (*time domain points* sind die einzelnen Messpunkte des FID. K entspr.  $\cdot 1024$ )
  - P1 (Pulslänge in  $\mu\text{s}$ )
  - PI1W (Powerlevel des Pulses in Watt)Geben Sie hierzu „*ased*“ in die Kommandozeile ein. In dem sich öffnenden Fenster sind alle wichtigen Parameter gelistet.
- Notieren Sie außerdem O1. Geben hierzu „*O1*“ in die Kommandozeile ein.

### Acquisition (Aufnahme des FID)

Sie sind nun soweit, dass Sie mit der Aufnahme eines FID beginnen können.

- Um Ihr Experiment zu starten geben sie geben Sie „*zg*“ (zero go) in die Kommandozeile ein. Zero löscht den Speicherinhalt, go startet das Experiment. Es öffnet sich ein Fenster, in dem der aufgenommene FID zu sehen ist. Warten Sie bis die Aufnahme abgeschlossen ist.
- Geben Sie nun „*ef*“ in die Kommandozeile ein, um die Fourier-Transformation durchzuführen. Tippen Sie dann „*apk*“ in die Kommandozeile ein, um eine automatische Phasenkorrektur durchzuführen. Durch Drehen am Rad der Maus können die Intensitäten der Signale an die Fenstergröße angepasst werden. In der oberen Leiste ist ein Icon mit einer Lupe und einem A zu sehen. Durch Klicken auf dieses Icon wird das gesamte Spektrum angezeigt. Um einzelne Peaks vergrößert zu betrachten, kann man mit gedrückter linker Maustaste den gewünschten spektralen Bereich auf Fenstergröße aufspreizen. Wiederholen Sie das Experiment mit einer größeren Anzahl an Scans (z.B. 4; je mehr Scans, desto länger dauert die Messung, benutzen Sie maximal 16 Scans), um das Signal/Rausch-Verhältnis zu verbessern. Um die Anzahl der Scans zu erhöhen, geben Sie „*ns 4*“ (für vier Scans) in die Kommandozeile ein (Leerzeichen immer mit eingeben). Starten Sie das Experiment mit „*zg*“. Der vorherige FID wird dabei überschrieben.

### **Aufgabe (3):**

Berechnen Sie aus der Spektrenweite in Hz die Spektrenweite in ppm.

## 2.2) Bestimmung eines 90° Pulses

In diesem Experiment sollen Sie die Pulslänge ermitteln, die für einen 90°-Puls notwendig ist. Dafür müssen Sie mehrere Experimente bzw. Unterverzeichnisse anlegen.

- Sie befinden sich momentan im Unterverzeichnis 1, wie man in dem Fenster, in dem Ihr Spektrum zu sehen ist, erkennen kann (pcfmmdd 1 1). Tippen Sie nun „*wrpa 2*“ (das Leerzeichen nicht vergessen). Sie haben nun das Unterverzeichnis 2 angelegt, wie Sie im NMR-Data-Browser erkennen können. Dabei haben Sie alle Einstellungen und Daten von Unterverzeichnis 1 in Unterverzeichnis 2 übernommen. Wechseln Sie in Unterverzeichnis 2, indem Sie in der Kommandozeile „*re 2*“ eintippen. (Die Fensterüberschrift wechselt dabei.)
- In Verzeichnis 2 müssen Sie die experimentellen Parameter anpassen. Vergrößern Sie sich einen Ausschnitt, der ein Singulett enthält, indem Sie bei gedrückter linker Maustaste einen entsprechenden Abschnitt „aufziehen“. Der aufgezoogene Bereich sollte etwa 0,2 ppm breit sein, jedoch 0,4 ppm nicht überschreiten. In der Fensterleiste befindet sich oben rechts ein Icon mit einem roten Blitz, der auf einer Querlinie einschlägt. Durch Klicken auf dieses Icon stellen Sie die Spektrenweite auf den aufgezoogenen Bereich ein. Nachdem Sie dies getan haben, stellen Sie den Offset auf das Maximum des Signals ein, indem Sie das Icon mit dem roten Blitz (ohne Querlinie, genau daneben) anklicken. Mit der linken Maustaste klicken Sie nun auf das Maximum des Signals. Der entsprechende Wert wird in einem Fenster angezeigt. Wählen Sie diesen Wert aus, indem Sie auf „O1“ klicken (es wird in Kanal 1 gemessen, deswegen Offset 1).
- Setzen Sie TD auf 1k (1k=1024). Tippen Sie „*ased*“ und ändern Sie den Wert entsprechend.
- Setzen Sie die Anzahl der Scans wieder auf 1, da die Messung sonst sehr lange dauert.
- Dokumentieren Sie im Protokoll die neuen Parameter, und vergleichen Sie mit denen des ersten Experiments.

Sie haben nun eine geeignete Spektrenweite, eine geeignete Anzahl der Scans und TD (time domain points) und den korrekten Offset für die nachfolgenden Experimente eingestellt. Nun müssen Sie Experimente mit diesen Parametern und verschiedenen Pulslängen aufsetzen.

- Tippen Sie „*ased*“ in die Kommandozeile ein und setzen Sie die Pulslänge auf 10  $\mu$ s. Anschließend müssen Sie weitere Verzeichnisse mit derselben Spektrenbreite, TD, NS und Offset anlegen, und jeweils nur die Pulslänge variieren.
- Legen Sie ein neues Verzeichnis an, indem Sie „*wrpa 3*“ in die Kommandozeile eintippen. Da Sie sich gerade in Verzeichnis 2 befinden, werden in Verzeichnis 3 korrekter Offset, Spektrenbreite, TD und NS aus Verzeichnis 2 übernommen. Wechseln Sie nun mit „*re 3*“ in Verzeichnis 3, geben Sie „*ased*“ in die Kommandozeile ein und setzen Sie die Pulslänge auf 20  $\mu$ s (Vorsicht, man vergisst leicht mit „*re x*“ in das gewünschte Verzeichnis zu wechseln, vergewissern Sie sich deswegen immer wieder anhand der Fensterüberschrift, in welchem Verzeichnis Sie sich gerade befinden).
- Legen Sie entsprechend die Verzeichnisse 4 bis 10 mit den Pulslängen 30  $\mu$ s, 40  $\mu$ s, 50  $\mu$ s, 60  $\mu$ s, 70  $\mu$ s, 80  $\mu$ s und 90  $\mu$ s an.
- Wechseln Sie mit „*re 2*“ in Verzeichnis 2 und starten sie mit dem Befehl „*multizg*“ in der Kommandozeile die aufgesetzten Experimente. Es öffnet sich ein Fenster, in dem nach der Anzahl der Experimente gefragt wird. Tippen Sie die Zahl 9 ein. Nun werden automatisch nacheinander 9 Experimente beginnend mit Verzeichnis 2 (da Sie sich in diesem befinden) durchgeführt. Warten Sie bis alle Experimente abgeschlossen sind.

Sie müssen jetzt noch Ihre aufgenommenen Daten auf den Server transferieren. Die weitere Prozessierung der Daten erfolgt im CIP-Raum der Chemie.

### Datentransfer auf den Server

- Geben Sie „tf“ in die Kommandozeile ein. Das gesamte Verzeichnis, in dem Sie Ihre Experimente angelegt haben, wird dann automatisch auf einen Datenserver der OC transferiert (egal in welchem Unterverzeichnis Sie sich gerade befinden), auf den Sie keinen Zugriff haben. Der Assistent lässt Ihnen die Daten zukommen.

### Entnahme Ihrer Probe aus dem Spektrometer

- Öffnen Sie das BSMS-Fenster und deaktivieren Sie den „Lock“. Betätigen Sie den „Lift“. Die Probe wird durch die Druckluft nach oben gefahren. Entnehmen Sie die Probe und deaktivieren Sie die Druckluft durch Betätigen des „Lift“-Icons. Entfernen Sie das Röhrchen aus dem Spinner und bringen Sie das Etikett wieder an. Stellen Sie das Röhrchen in das Gefäß mit der Aufschrift PC-F. Geben Sie, wenn Sie fertig sind, Kathrin König oder Nils Schlörer Bescheid, damit sie das Userprofil wieder auf den Standard-Betrieb umstellen können.

## **3.) Prozessieren Ihrer Daten**

### Das <sup>1</sup>H-Spektrum

- Loggen Sie sich im CIP-Raum der Chemie am Computer rechts hinten in der Ecke ein. Öffnen Sie den „Arbeitsplatz“ und kopieren Sie das gesamte Verzeichnis, das Ihnen per E-Mail zugeschickt wurde (z.B. pcf0501, die Ziffern stehen für den Monat und Tag an dem Sie Ihren Versuch durchgeführt haben) in den Ordner mit folgender Adresse:  
*C:\Programme\Bruker\TOPSPIN\data\pc\_nmr\nmr*  
Schließen Sie das Fenster.  
Falls Sie einen Memory-Stick benutzen, müssen Sie diesen einstecken, bevor Sie sich anmelden, sonst wird Ihr Stick vom Explorer bzw. dem Arbeitsplatz nicht erkannt.
- Öffnen Sie das Programm TopSpin 1.3. Diesmal öffnet sich nur das Main-Fenster, da hier kein Spektrometer angeschlossen ist. Mit Strg+d kann der Dateibrowser ein- und ausgeblendet werden. Öffnen Sie erst den Ordner *C:\Programme\Bruker\TOPSPIN* und dann den Ordner *pc\_nmr*. Wählen Sie Ihr Verzeichnis pcfxxx an. Ziehen Sie Ihr Unterverzeichnis 1 in den blauen Bereich. Sie können jetzt wie gewohnt durch Eintippen von „re x“ in die Kommandozeile zwischen Ihren Unterverzeichnissen hin und her springen. Sie können auch einfach das gewünschte Verzeichnis aus dem Browser in das Fenster ziehen.
- Prozessieren Sie zunächst das gesamte Spektrum, das Sie im Verzeichnis 1 abgespeichert haben. Wechseln Sie mit „re 1“ in Verzeichnis 1.
- Wählen Sie im Hauptfenster die Karte FID an. Tippen Sie erst „ef“ und dann „apk“ in die Kommandozeile ein, um die Fourier-Transformation und die Phasenkorrektur durchzuführen. In dem Fenster sind nun in der Leiste mehrere Icons, wenn Sie mit dem Cursor über einen Icon fahren, wird links unten dessen Funktion angezeigt. Machen Sie bei Bedarf von der Hilfe Gebrauch.
- Korrigieren Sie die Phase manuell nach, da die automatische Phasenkorrektur bei <sup>1</sup>H-Spektren meist noch nicht das gewünschte Ergebnis erzielt. Wählen Sie das Phasenkorrektur-Icon an. Es öffnet sich ein Arbeitsfenster, indem Sie die Phasenkorrektur durchführen. Wählen Sie das stärkste Signal aus, um eine Phasenkorrektur nullter Ordnung durchzuführen. Setzen Sie per Rechtsklick den „Pivot-Point“ auf den größten Peak. Wählen Sie nun per Linksklick das 0-Icon an, und verändern Sie die Phase, indem Sie die Maus bei gedrückter linker Taste nach oben oder unten ziehen. Korrigieren Sie die Phase so, das der Peak möglichst symmetrisch erscheint. Anschließend führen Sie eine Phasenkorrektur erster Ordnung durch, indem

Sie das 1-Icon anklicken. Achten Sie auf die Peaks, die weit von dem größten Signal entfernt liegen. Vergessen Sie nicht das Speichern, wenn Sie das Arbeitsfenster wieder verlassen (Pfeil-mit-Diskette-Icon).

- Führen Sie eine automatische Basislinienkorrektur durch. Tippen Sie „bas“ in die Kommandozeile ein und wählen Sie die Option „Auto-correct baseline using polynomial“. Durch die Basislinien-Korrektur wird die Integration verlässlicher.
- Referenzieren Sie das Spektrum, indem Sie auf „Analysis“ -> „Axis Calibration“ -> „Manual Calibration“ klicken. Wählen sie mit dem Cursor den TMS-Peak ganz rechts im Spektrum und setzen Sie ihn auf 0 ppm. Vergrößern Sie den Bereich vorher entsprechend.
- Zeigen Sie die Peaks an, indem Sie das Icon „Manual Peak Picking“ und im Subfenster (in dem das Spektrum zu sehen ist) das Icon „Define Peak Manually“ anklicken. Sie können sich die Peaks durch Klicken mit der linken Maustaste anzeigen lassen. Wenn Sie auf den blauen Pfeil mit der Diskette im Subfenster klicken, speichern und verlassen Sie den Submodus wieder.
- Zur Bestimmung der Kopplungskonstanten können Sie durch klicken auf das h/p-Icon zwischen Hertz und ppm hin- und herwechseln. Benutzen Sie im Hertz-Modus das Abstandsmesswerkzeug (das Icon mit einem schwarzen Pfeil, der zwei blaue Punkte miteinander verbindet) und bestimmen Sie damit die Kopplungskonstanten Ihrer Multipletts. Dieser Modus wird deaktiviert, indem die Maus aus dem Spektrum geführt wird.
- Bestimmen Sie die Fläche unter den Peaks durch Klicken auf „Analysis“ -> „Integration“ -> „define integral regions manually“ und klicken Sie auf das Icon „define new region using cursor (toggle)“. Jetzt können Sie durch Überstreichen eines Peaks die Fläche bestimmen. Dabei wird das Integral des ersten überstrichenen Peaks auf 1 normiert.
- Durch Klicken auf „Edit“ und „Copy“ können Sie den Fensterausschnitt in der Zwischenablage speichern und von dort in Ihre Auswertung einfügen. Ordnen Sie die verschiedenen Elemente so an, dass nichts verdeckt wird.

#### **Aufgabe (4):**

Um was für ein Substanzgemisch kann es sich Ihrer Meinung nach handeln? Setzen Sie per Rechtsklick -> Calibrate eines der Integrale auf einen Wert, der genau der Anzahl der entsprechenden H-Atome in dem Molekül entspricht. Kopieren Sie einmal das gesamte Spektrum sowie geeignete Vergrößerungen in Ihre Auswertung. Geben Sie chemische Verschiebung, Integrale, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten wie folgt an: Name der Substanz,  $^1\text{H-NMR}$  (Lösungsmittel, Spektrometer):  $\delta$  = chemische Verschiebung Peak1 (Multiplett, Anzahl der Protonen, *Kopplungskonstante*, Spezifikation der Protonen). Für ein Ethanol-Spektrum in deuteriertem Chloroform an einem 300 MHz Spektrometer würde das folgendermaßen aussehen: Ethanol,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 3,72 (q, 2H,  $J^3 = 7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1,32 (s, 1H, OH), 1,25 (t, 3H,  $J^3 = 7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ). Man fängt mit dem Peak an, der am weitesten links im Spektrum auftaucht. Die Angabe ppm wird nicht extra gemacht. Benutzen Sie neben den Informationen aus dem Spektrum für die Zuordnung auch die Anhänge C und D. Nutzen Sie den Hinweis auf dem Probenetikett.

#### **Aufgabe (5):**

Bestimmen Sie das Verhältnis der beiden Hauptkomponenten (nicht TMS) anhand zwei geeigneter Signale. Begründen Sie deren Auswahl.

### Bestimmung des 90°-Pulses

- Wechseln Sie in Verzeichnis 2, wählen Sie den FID an und prozessieren die Daten wie gewohnt mit „*ef*“ und „*apk*“.
- Prozessieren Sie hingegen die FIDs 3 bis 10 direkt anschließend mit „*efp*“. Dadurch wird die Phase gegenüber der letzten *apk* nicht verändert.
- Wechseln Sie wieder in Verzeichnis 2 und korrigieren Sie die Phase von Hand nach (Vergrößern Sie den Peak hierzu). Führen Sie die automatische Basislinienkorrektur durch und integrieren Sie das Signal. Es wird auf 1 normiert. Wechseln Sie in Verzeichnis 3 und korrigieren Sie wieder die Phase nach sowie die Basislinie. Wenn Sie nun das Signal integrieren, wird es wieder auf 1 normiert. Wählen Sie das integrierte Signal per Rechtsklick an und wählen Sie „last scale“. Bestimmen Sie nach demselben Verfahren die Integrale der Spektren 4 bis 10 und notieren Sie sich die Integralwerte auf zwei Nachkommastellen genau. Achten Sie darauf, dass Sie das Phasenvorzeichen korrekt beibehalten. Vergessen Sie nicht Ihre Aktionen zu speichern, wenn Sie die entsprechenden Arbeitsfenster wieder verlassen.
- Klicken Sie auf das Icon, das ein rosafarbenes und ein schwarzes stilisiertes Spektrum übereinander zeigt. In diesem Arbeitsfenster können Sie mehrere Spektren übereinander darstellen. Ziehen Sie die Spektren 2 bis 10 in dieses Fenster. Wählen Sie das Icon an, das zwei schwarze Spektren mit einem Doppelpfeil zeigt. Wählen Sie die Darstellung, die alle Spektren mit ihrer Basislinie auf einer Höhe zeigt.

#### **Aufgabe (6):**

Kopieren Sie die Spektren 2 bis 10 in der beschriebenen Darstellung in Ihre Auswertung. Tragen Sie die bestimmten Intensitäten der Signale gegen die Pulslänge auf. Mit welcher mathematischen Funktion könnte man diesen Datensatz beschreiben? Welcher Pulswinkel lässt sich Ihrer Meinung nach am zuverlässigsten bestimmen? Bestimmen Sie die Pulslänge für einen 90° Puls. Wann ist die exakte Einstellung des Pulswinkels relevant?

Das Programm TopSpin ist das Standardprogramm an allen NMR-Spektrometern im Hause. Es wird Ihnen deshalb auch in Ihren AC-F und OC-F Praktika begegnen. Nutzen Sie diese Gelegenheit, sich mit dem Programm vertraut zu machen.

## **4.) Theoretische Aufgaben**

Das Inversion-Recovery-Experiment dient zur Messung der longitudinalen Relaxationszeit ( $T_1$ ).

#### **Aufgabe (7):**

Wie lautet die Pulssequenz für das Inversion-Recovery-Experiment, und erläutern Sie so knapp wie möglich, warum diese Sequenz die Messung der  $T_1$ -Zeit erlaubt.

#### **Aufgabe (8):**

In der folgenden Tabelle sind die Messdaten eines Inversion-Recovery-Experiments gelistet. Stellen Sie die Daten zunächst graphisch dar. Bestimmen Sie die  $T_1$ -Zeit mit Hilfe folgender Gleichung:

$$\ln(M_0 - M_z) = \ln 2M_0 - \frac{\tau}{T_1} \quad (1)$$

$M_0$  ist die Magnetisierung zum Zeitpunkt 0,  $M_z$  ist die Magnetisierung nach der Wartezeit  $\tau$ . Tragen Sie nun  $\ln(M_0 - M_z)$  gegen  $\tau$  auf. Fitten Sie eine Gerade an die Messpunkte an und bestimmen Sie aus deren Steigung  $T_1$ .

Bestimmen Sie  $T_1$  auch mit Hilfe des Nulldurchgangs:

$$\tau_{ZERO} = T_1 \ln 2 \quad (2)$$

Geben Sie für  $T_1$  Fehler an. Vergleichen und diskutieren Sie die nach den beiden Methoden bestimmten Werte. Welcher experimentellen Messgröße entspricht  $M_z$ ?

Erläutern Sie knapp die Herleitung der Gleichungen 1 und 2 (vgl. zum Beispiel „Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie“ von H. Friebolin).

$\tau / s$	$M_z(\tau)$ , Peak1	$M_z(\tau)$ , Peak2
0	-0,96	-0,96
1	-0,18	-0,67
2	0,30	-0,37
3	0,56	-0,11
4	0,71	0,10
5	0,84	0,27
6	0,88	0,41
7	0,92	0,55
8	0,97	0,61
9	0,96	0,72
10	0,98	0,78

#### Aufgabe (9):

Die Spektrenweite (SW) erstreckt sich zu gleichen Teilen links und rechts von der Frequenz der RF-Pulse. Man nennt Sie daher auch Zentrumsfrequenz. Geben Sie die benutzte Zentrumsfrequenz von Experiment 1 relativ zu TMS in Hz und ppm an.

#### Aufgabe (10):

Veranschaulichen Sie sich Aufgabe 11 durch das Beispiel eines  $^{19}\text{F}$ -Spektrums, das an einem anderen Spektrometer gemessen wurde. Es zeigt zwei Peaks bei 48 und bei 102 ppm. Wie groß ist SW? Welches Magnetfeld besitzt das Spektrometer?

#### Hinweise zum Protokoll

Sie brauchen keinen Theorie-Teil zu schreiben. Beschreiben Sie kurz die Durchführung, einschließlich der bei den verschiedenen Experimenten eingestellten Parameter. Konzentrieren Sie sich auf die Bearbeitung der Aufgaben! Beantworten Sie alle Einzelfragen!

Einheiten sind mit anzugeben. Verwenden Sie immer eine sinnvolle Anzahl signifikanter Stellen. Was sinnvoll ist, ergibt sich aus dem Fehler. Die Fehlerangabe selbst ist immer nur mit einer oder höchstens zwei signifikanten Stellen sinnvoll. Die chemische Verschiebung  $\delta$  gibt man mit 2-3 Nachkommastellen an, J hier nur mit einer.

Denken Sie an Abbildungsunterschriften, Tabellenüberschriften und Legenden.

Schicken Sie dem Assistenten nach der Testierung des Protokolls eine korrigierte Version per E-Mail.

## **5.) Glossar**

CW = continuous wave  
FID = free induction decay  
KS = Koordinatensystem  
LM = Lösungsmittel  
RF = radio frequency  
SW = Spektrenweite  
TMS = Tetramethylsilan

## **6.) Anhänge**

**Anhang A:** *“NMR: The Toolkit”* (P. J. Hore et al, **2000**): Kapitel 1 bis Kapitel 2.2

**Anhang B:** **Übersetzung wichtiger Begriffe**

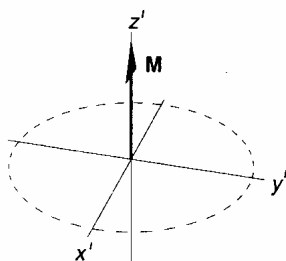
**Anhang C:** **Weiterführende Literatur und Links**

**Anhang D:** Auszug aus *„NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities“*, H. E. Gottlieb et al, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512-5.

## Anhang A: “NMR: The Toolkit” (P. J. Hore et al, 2000): Kapitel 1 bis Kapitel 2.2

# 1 The vector model

An introductory account of the vector model can be found in Section 6.2 of OCP 32.



**Fig. 1.1** The bulk magnetization  $\mathbf{M}$  in the laboratory frame at thermal equilibrium.

We use **bold face** here to denote vector quantities, which have both an amplitude and direction. Often the same symbol in italic type is used for the length of the vector. Thus,  $B_0$  denotes the strength of the magnetic field  $\mathbf{B}_0$ .

Ignoring chemical shifts and  $J$  couplings (also known as scalar or spin-spin couplings), the Larmor frequency  $\omega_0$  equals  $-\gamma B_0$ .

### 1.1 Introduction

The so-called *vector model* of NMR spectroscopy is an essential weapon in the armoury of every practising NMR spectroscopist because it provides the sort of simple, intuitive, non-mathematical picture that every human brain eventually requires. Although it is an excellent way of understanding NMR experiments on *isolated* spin-1/2 nuclei, the vector model has only limited applicability for interacting or ‘coupled’ spins, and cannot be used at all to appreciate the inner workings of many important NMR experiments. Nevertheless, it is fundamental to NMR and forms the basis for a much more versatile and powerful formalism, the *product operator* description, which will be introduced in Chapters 3–5. We assume the reader has some acquaintance with the vector model, which we now review.

### 1.2 Bulk magnetization

Elementary quantum mechanics reveals that a nucleus with spin quantum number  $I$  in a magnetic field has  $2I + 1$  non-degenerate energy levels. For example, a  $^1\text{H}$  nucleus (or proton) has spin  $I = 1/2$  and is found to occupy one of two distinct energy levels, often labelled  $\alpha$  and  $\beta$ . The classical (but incorrect) picture of this situation is that the nuclear magnetic moment precesses in the magnetic field  $\mathbf{B}_0$  and has its precession axis aligned either parallel (low energy) or antiparallel (high energy) to  $\mathbf{B}_0$ . In a macroscopic sample at thermal equilibrium there will be a very slight excess of spins in the lower energy level which leads to a net or *bulk magnetization*  $\mathbf{M}$  of the sample;  $\mathbf{M}$  is stationary and aligned parallel to  $\mathbf{B}_0$  (Fig. 1.1). The direction of the magnetic field  $\mathbf{B}_0$  defines the  $z'$  axis of an  $x', y', z'$  coordinate system, which is known as the *laboratory frame*; the  $x'$  and  $y'$  axes are (arbitrarily) fixed in space. (The reason for putting ‘primes’ on  $x', y'$  and  $z'$  will soon become clear.)

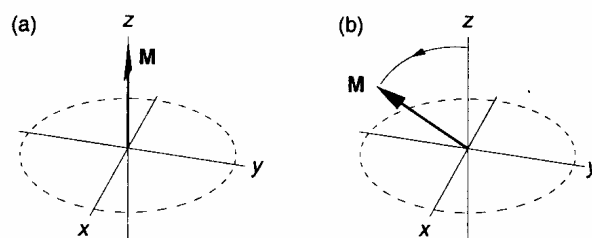
### 1.3 The rotating frame

A *pulse* is a linearly oscillating magnetic field applied along (say) the  $x'$  axis of the laboratory frame. The frequency of its oscillation  $\omega_f$  (the *transmitter frequency*) is very close to the *Larmor*, or resonance, frequency  $\omega_0$  of the spins (typically several hundred megahertz); hence it is usually called the *radiofrequency field*. The effect of a pulse is to tilt the magnetization vector  $\mathbf{M}$  away from the  $z'$  axis. Once this motion starts, however,  $\mathbf{M}$  will also immediately begin to precess about the  $z'$  axis (i.e.  $\mathbf{B}_0$ ) at the Larmor frequency. These superimposed motions are difficult to visualize because of

their rapid and complicated time dependence. The problem can be simplified by thinking of the linearly oscillating radiofrequency field as the sum of two counter-rotating fields with angular frequencies  $+\omega_{rf}$  and  $-\omega_{rf}$ . Only the component that rotates in the same sense as the Larmor precession ( $+\omega_{rf}$ ) is retained; the other ( $-\omega_{rf}$ ) is hundreds of MHz off-resonance and has little effect on the spins. If the NMR experiment is now viewed in a *rotating frame*, which rotates about the  $z'$  axis with angular frequency  $+\omega_{rf}$ , the rotating radiofrequency field appears to be static. Thus in the rotating frame one can view a pulse simply as the temporary application of a static magnetic field  $\mathbf{B}_1$ , orthogonal to  $\mathbf{B}_0$ . The other consequence of moving into the rotating frame is that the static field  $\mathbf{B}_0$  is replaced by an *effective*, or *residual*, field  $\Delta\mathbf{B}_0$  along the  $z'$  axis (see Section 1.5). In many situations, the radiofrequency field  $\mathbf{B}_1$ , when present, is strong enough that  $\Delta\mathbf{B}_0$  can be ignored. The axes of the rotating frame are simply labelled  $x$ ,  $y$ , and  $z$  with the last corresponding to the  $z'$  axis of the laboratory frame.

#### 1.4 Pulses

In the rotating frame, the effect of a radiofrequency pulse is simple: once the pulse is turned on, the bulk magnetization 'sees' an apparently static magnetic field  $\mathbf{B}_1$  and precesses (or *nutates*) about it until it is turned off (Fig. 1.2).



**Fig. 1.2** The effect of a radiofrequency pulse. (a) Before the pulse,  $\mathbf{M}$  is aligned along the  $z$  axis of the rotating frame. (b) During the pulse,  $\mathbf{M}$  precesses about the  $\mathbf{B}_1$  field along the  $x$  axis.

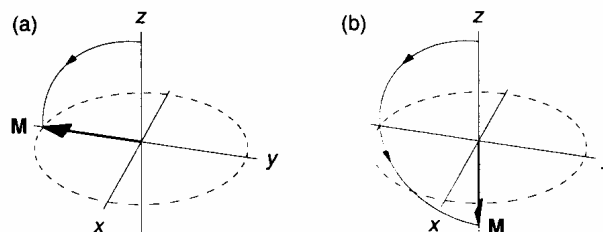
Note that, contrary to what is found in many elementary texts (including OCP 32), the axes and the sense of precession have been defined such that a pulse about the  $+x$  axis takes  $\mathbf{M}$  initially towards the  $-y$  axis. The rate or angular frequency of precession (the *nutating frequency*) is given by  $\omega_1 = -\gamma B_1$ , where  $\gamma$  is the gyromagnetic ratio of the nuclei being pulsed. The angle  $\beta$  through which  $\mathbf{M}$  nutates is given by  $\beta = \omega_1 t_p$ , where  $t_p$  is the *pulse length*. This time can be chosen to make the *flip angle*  $\beta$  equal to  $\pi/2$  (a  $90^\circ$  pulse) if maximum excitation of transverse magnetization is required, or  $\pi$  (a  $180^\circ$  pulse) to invert the equilibrium magnetization (Fig. 1.3).

Most modern spectrometers can apply pulses about any axis in the  $xy$  plane of the rotating frame. In many experiments, however, only pulses about the  $x$ ,  $y$ ,  $-x$  and  $-y$  axes are used. This shifting of the direction of the pulse axis in the rotating frame is achieved by altering the *phase* of the radiofrequency field in the laboratory frame and not, of course, by any physical movement of the radiofrequency coil. It should also be remembered that phase is not an absolute term: when we talk of the phase of a pulse we actually mean the

It does not really matter which sign convention is adopted, provided that everything is done consistently. The different conventions account for the minor discrepancies between equations and figures here and in Section 6.2 of OCP 32.

## 4 The vector model

phase of the radiofrequency field relative to the phase of the reference frequency of the detector (see Chapter 2).



**Fig. 1.3** The bulk magnetization  $\mathbf{M}$ , (a) after a  $90^\circ$  pulse and (b) after a  $180^\circ$  pulse, both about the  $x$  axis in the rotating frame.

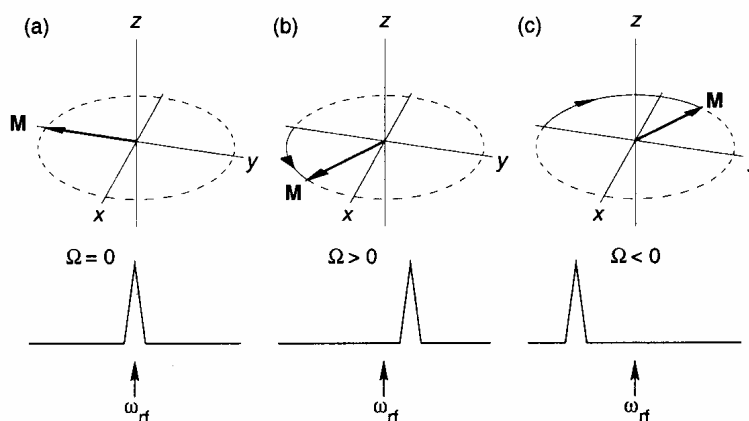
## 1.5 Free precession

If the NMR spectrum consists of a single peak, for example the  $^1\text{H}$  spectrum of water, then the transmitter frequency can be set precisely equal to the Larmor frequency,  $\omega_{\text{rf}} = \omega_0$ . A  $90^\circ_x$  pulse rotates the bulk magnetization  $\mathbf{M}$  to the  $-y$  axis, but it does *not* then start to precess about the  $z$  axis. This is because the transformation from the laboratory frame to the rotating frame has, in this case, completely removed the static magnetic field  $\mathbf{B}_0$ . The residual field  $\Delta B_0$  along the  $z$  axis in the rotating frame is  $\Delta B_0 = B_0 + \omega_{\text{rf}}/\gamma = -(\omega_0 - \omega_{\text{rf}})/\gamma$  which vanishes if  $\omega_{\text{rf}} = \omega_0$ , i.e. if the pulse is 'on resonance'.

The origin of the residual field in the rotating frame is covered in Appendix 8.4.

$\omega_0$ , and therefore  $\Omega$ , depend on the chemical environment of the nucleus via its chemical shift and  $J$  couplings.

If the *resonance offset*  $\Omega = \omega_0 - \omega_{\text{rf}}$  is non-zero then there will be a residual field  $\Delta B_0 = -\Omega/\gamma$  in the rotating frame and  $\mathbf{M}$  will start to precess about it as soon as the pulse is switched off. The sense and rate of precession are governed by the sign and magnitude of  $\Omega$  (Fig. 1.4). The angle through which  $\mathbf{M}$  precesses in the rotating frame in a time  $t$  is  $\Omega t$  radians.



**Fig. 1.4** The sense and rate of precession of  $\mathbf{M}$  in the rotating frame depend on the magnitude and sign of the resonance offset  $\Omega$ : (a)  $\Omega = 0$  (on resonance); (b)  $\Omega > 0$ ; (c)  $\Omega < 0$ . Schematic NMR spectra are shown in the lower part of the figure.

## 1.6 $T_1$ and $T_2$ relaxation

The magnetization  $\mathbf{M}$  produced, for example, by a  $90^\circ$  pulse does not precess in the  $xy$  plane indefinitely. The populations of the energy levels, which are *equal* immediately after a  $90^\circ$  pulse, typically return to thermal equilibrium—the Boltzmann distribution—in a few seconds (although in some samples it can take microseconds, milliseconds, minutes or even hours). This process is known as *spin–lattice* or *longitudinal relaxation*. Very often it is approximately exponential and can be characterized by a single time constant,  $T_1$ . Longitudinal relaxation is usually measured with the *inversion recovery* method: a  $180^\circ$  pulse aligns  $\mathbf{M}$  along the  $-z$  axis and then, after a variable time,  $t$ , a  $90^\circ$  pulse monitors the amount of magnetization present. By repeating the experiment for a range of values of  $t$ , the  $T_1$  time constant can be determined.

Chapter 5 of OCP 32 discusses spin relaxation in more detail.

Section 6.3 of OCP 32 gives a more complete description of the inversion recovery experiment.

Magnetization in the  $xy$  plane (transverse magnetization) created by a pulse also decays with time, but in this case back to its equilibrium value of zero. This process, called *spin–spin* or *transverse relaxation*, is often described as a loss of *phase coherence* between the individual spins. Usually it is approximately exponential and can be characterized by a single time constant,  $T_2$ . In many experiments, the pulses are so short that one can ignore relaxation while the radiofrequency field is present.

## 1.7 Spin echoes

The vector model is ideal for explaining the classic NMR phenomenon of the *spin echo*. Imagine an NMR spectrum consisting of a single peak, for example the  $^1\text{H}$  spectrum of water. A  $90^\circ_x$  pulse aligns  $\mathbf{M}$  along the  $-y$  axis (Fig. 1.5). The magnetization then precesses freely for a time  $t$  before a  $180^\circ_y$  pulse flips  $\mathbf{M}$  to its mirror image position on the other side of the  $y$  axis. Free precession for an identical period  $t$  then causes  $\mathbf{M}$  once again to be aligned along the  $-y$  axis, irrespective of the resonance offset  $\Omega$ . The  $180^\circ$  pulse is said to *refocus* the chemical shift or resonance offset of the water, and is often referred to as a *refocusing* pulse. If there are many resonances in the spectrum, all their chemical shifts will be refocused along the same axis by the spin echo.

See also Section 6.3 of OCP 32.

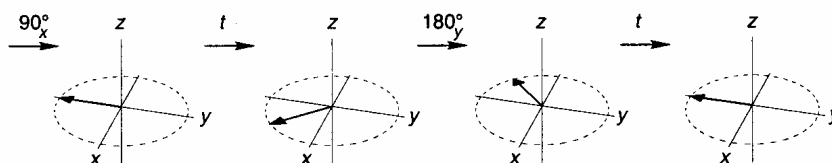


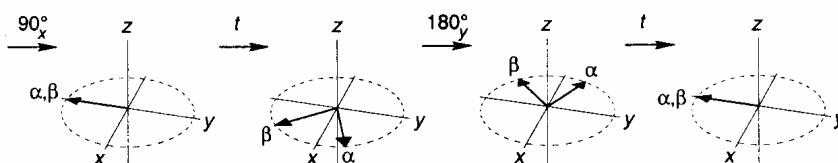
Fig. 1.5 A spin echo for an isolated nucleus (no  $J$  coupling). The chemical shift/resonance offset is refocused after the second period of free precession.

But what happens when the NMR sample contains a pair of interacting ( $J$  coupled) spins? The answer depends on whether the two nuclei are of the same species (*homonuclear*, e.g. two protons) or not (*heteronuclear*, e.g.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ ).

## 6 The vector model

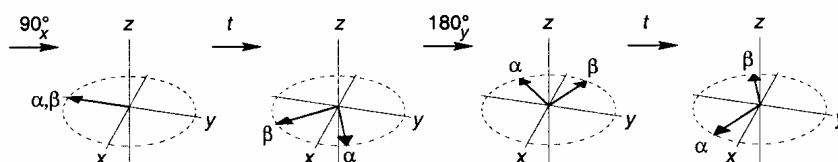
The spin–spin coupling constant  $J$  is always quoted in Hertz rather than radians per second, hence the  $2\pi$ .

Let us start with the easier heteronuclear case and focus on what happens to the magnetization of a  $^1\text{H}$  nucleus coupled to a  $^{13}\text{C}$ . The normal  $^1\text{H}$  NMR spectrum is a doublet, centred at the  $^1\text{H}$  resonance offset  $\Omega$  with splitting  $2\pi J$ . The two components of the doublet correspond to the  $\alpha$  and  $\beta$  spin orientations of the  $^{13}\text{C}$  coupling partner. There are therefore two  $^1\text{H}$  magnetization vectors, with precession frequencies  $\Omega \pm \pi J$ . A spin echo experiment, with radiofrequency pulses at the  $^1\text{H}$  NMR frequency, leads to complete refocusing of the heteronuclear  $J$  coupling, as well as the offset as shown in Fig. 1.6.



**Fig. 1.6** A spin echo for a nucleus with *heteronuclear*  $J$  coupling to an  $I = 1/2$  partner. The two magnetization vectors represent the components of the NMR doublet;  $\alpha$  and  $\beta$  denote the spin orientations of the coupling partner. Both the chemical shift and the  $J$  coupling are refocused at time  $2t$ .

In contrast, homonuclear  $J$  couplings are *not* refocused because the  $\alpha$  and  $\beta$  spin states of the coupling partner are exchanged by the  $180^\circ$  pulse at the same time as the two magnetization vectors are flipped across the  $xy$  plane (Fig. 1.7). The angle between the two vectors continues to grow, and at the end of the  $2t$  period is  $(2\pi J) \times (2t) = 4\pi Jt$ . The echo amplitude is said to be *modulated* by the  $J$  coupling: the two vectors are returned to the  $-y$  axis if  $t = 1/J$ .



**Fig. 1.7** A spin echo for a nucleus with homonuclear  $J$  coupling to an  $I = 1/2$  partner. Now the  $J$  coupling is not refocused because the  $180^\circ$  pulse also inverts the partner spin and interchanges the positions of the  $\alpha$  and  $\beta$  magnetization vectors.

If an experiment requires that the heteronuclear coupling *not* be refocused, then  $180^\circ$  pulses must be applied to both nuclei simultaneously; for the case of a  $^1\text{H}$  nucleus coupled to a  $^{13}\text{C}$  an additional  $180^\circ$  pulse must be applied to the  $^{13}\text{C}$  spins at the same time as the proton  $180^\circ$  pulse.

We will return to echo modulation in Chapter 3; as we shall see, it is a crucial element in a large number of NMR experiments.

## 2 Fourier transform NMR

### 2.1 Introduction

This chapter reviews some of the basic elements of Fourier transform NMR spectroscopy, including a brief introduction to two-dimensional NMR. We shall not refer to specific experiments, but will attempt to lay the foundations for the more detailed discussions that follow. As with the previous chapter, the material should be at least vaguely familiar to anyone who uses, or is learning to use, a modern NMR spectrometer.

See also OCP 32, Sections 6.2–6.4.

### 2.2 Detection of the NMR signal

As described in Chapter 1, a pulse creates magnetization that precesses in the  $x'y'$  plane of the laboratory frame. This magnetization is detected by the coil in the NMR probe and constitutes the *free induction decay*. All the frequencies detected, however, will be of the form  $\omega_{\text{rf}} + \Omega$ , where the transmitter frequency  $\omega_{\text{rf}}/2\pi$  is (say) 600 MHz while the resonance offsets  $\Omega$  are of the order of the chemical shift range of the nucleus being studied, typically a few kHz at most. The signal detected in the coil is ‘mixed’ with the basic spectrometer reference frequency ( $\omega_{\text{rf}}$ ) so that only the offset frequencies  $\Omega$  are passed to the analogue-to-digital converter for digitization. The result of mixing the detected signal with  $\omega_{\text{rf}}$  is precisely equivalent to the spectrometer observing the magnetization in a reference frame rotating at  $\omega_{\text{rf}}$ . The rotating frame is therefore not just a convenient mathematical fiction; it actually coincides neatly with the experimental reality. The spectrometer reference frequency has a defined phase, so detection is along a fixed axis of the rotating frame.

$\omega_{\text{rf}}$ , like  $\omega_0$  and  $\Omega$ , is an *angular* frequency (radians  $\text{s}^{-1}$ ).

The free induction decay is the sum of many oscillating waves of differing frequencies, amplitudes, and phases. It is detected using two orthogonal (in the rotating frame) detection channels along (say) the  $x$  and  $y$  axes. This is known as *quadrature detection* and it is used by all modern NMR spectrometers. For each resonance in the spectrum, the two signals so acquired are cosine and sine functions of the offset frequency  $\Omega$ , decaying at a rate  $1/T_2$ , as indicated in Fig. 2.1. They can be regarded as the real and imaginary parts of a complex time-domain signal  $s(t)$  of the general form:

$$\begin{aligned} s(t) &= [\cos \Omega t + i \sin \Omega t] \exp(-t / T_2) \\ &= \exp(i\Omega t) \exp(-t / T_2) & t \geq 0 \\ s(t) &= 0 & t < 0 \end{aligned} \quad (2.1)$$

N.B.  $i = \sqrt{-1}$  and  $\exp(iA) = \cos A + i \sin A$

which can be converted into the frequency-domain function or *spectrum*  $S(\omega)$  by Fourier transformation

## 8 Fourier Transform NMR

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} s(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (2.2)$$

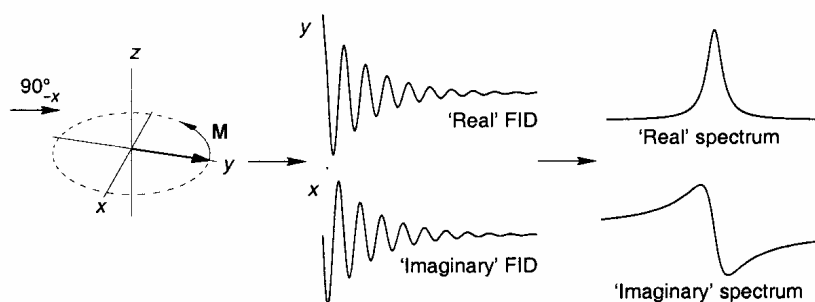
Thus,

$$S(\omega) = A(\Delta\omega) - iD(\Delta\omega) \quad (2.3)$$

with

$$A(\Delta\omega) = \frac{1/T_2}{(1/T_2)^2 + (\Delta\omega)^2} \quad \text{and} \quad D(\Delta\omega) = \frac{\Delta\omega}{(1/T_2)^2 + (\Delta\omega)^2}. \quad (2.4)$$

The frequency offset  $\Delta\omega = \omega - \Omega$  is measured with respect to the centre of the resonance,  $\Omega$ . The real part,  $A(\Delta\omega)$ , of the spectrum is an *absorptive* Lorentzian curve, centred on frequency  $\Omega$  with a full width at half-height of  $1/\pi T_2$  (measured in Hz) while the imaginary part,  $D(\Delta\omega)$ , is the corresponding *dispersive* Lorentzian (Fig. 2.1). In practice, only the real part of the spectrum is retained: absorptive lines are narrower than their dispersive counterparts and have their maximum amplitude at the frequency of interest.

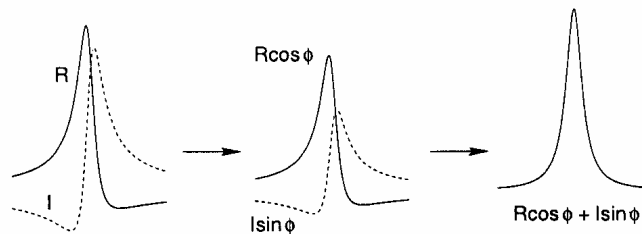


**Fig. 2.1** Quadrature detection: simultaneous measurement of the  $x$  and  $y$  components of the free induction decay, using detectors fed with reference frequencies that differ in phase by  $90^\circ$ .

If detection is carried out along only one axis of the rotating frame, it is impossible to determine the sense of precession of the magnetization vectors, i.e. the signs of the frequencies in the NMR spectrum. This can be seen by replacing the  $\exp(i\Omega t)$  term in Eqn 2.1 by  $\cos\Omega t$ , which equals  $[\exp(+i\Omega t) + \exp(-i\Omega t)]/2$ , or by  $\sin\Omega t$ , which equals  $[\exp(+i\Omega t) - \exp(-i\Omega t)]/2i$ , and Fourier transforming. Quadrature detection allows the spectrometer reference frequency,  $\omega_{rf}$ , to be placed in the centre of the spectrum.

In reality, the NMR spectrum rarely initially turns out as in Fig. 2.1, with the absorption lineshape in the real part of the spectrum and the dispersion lineshape in the imaginary part. The two main reasons for this are (i) it is only by coincidence that the pulse aligns the initial magnetization with the real channel of the detector, and (ii) the pulse has finite length and the spectrometer always inserts a short delay between the end of the pulse and the start of acquisition; during both these times the various magnetization vectors develop phases that vary linearly with their resonance offset. So, immediately after Fourier transformation, a typical line in the real part of an NMR

spectrum has arbitrary phase. Therefore, in order to obtain an absorption lineshape in the real part of the spectrum, one must 'phase the spectrum', which involves taking linear combinations of the real and imaginary parts until the desired result is achieved (Fig. 2.2).



**Fig. 2.2** Complex Fourier transformation of a free induction decay with quadrature detection yields a spectrum in need of phase correction. A linear combination of the real (R) and imaginary (I) parts of the spectrum gives absorption-phase lineshapes in the real part.

Although the spectrum  $S(\omega)$  above was obtained analytically, this is not how the Fourier transform is done in the spectrometer computer. The free induction decay is first converted from analogue to digital form by sampling the oscillating signal at equal time intervals before the spectrum is calculated using an efficient numerical Fourier transform algorithm. The interval between samples,  $\Delta t$ , is determined by the so-called Nyquist condition,  $\Delta t = 1/SW$ , where  $SW$  is the desired spectral width, i.e. the spectrum extends  $SW/2$  either side of the reference frequency. This corresponds to performing at least two samples per cycle of every oscillation present in the free induction decay.

## **Anhang B: Übersetzung wichtiger Begriffe**

chemical shift	chemische Verschiebung
decoupled	entkoppelt
dipolar coupling	dipolare Kopplung = direkte Spin-Spin-Kopplung
gyromagnetic ratio	gyromagnetisches Verhältnis
precession / precess	Präzession / präzedieren
probe	Probenkopf
pulse sequence	Pulssequenz
receiver	Empfänger
resolution	Auflösung
rotating frame	rotierendes Koordinatensystem
scalar coupling	skalare Kopplung = J-Kopplung = indirekte Spin-Spin-Koppl.
sensitivity	Empfindlichkeit
shim coils	Shimspulen
shim tube	Shimrohr
signal-to-noise ratio	Signal-Rausch-Verhältnis
spectral width	Spektrenweite = Spektrenbreite
spin-lattice relaxation	Spin-Gitter-Relaxation = longitudinale Relaxation
spin-spin relaxation	Spin-Spin-Relaxation = transversale Relaxation
transition probability	Übergangswahrscheinlichkeit
transmitter / emitter	Sender
spin angular momentum	Eigendrehimpuls = Spin
spin quantum number	Spin-Quantenzahl

## **Anhang C: Weiterführende Literatur und Links**

*Spin dynamics – basics of nuclear magnetic resonance*, M. H. Levitt, **2001** (ausführliches Lehrbuch von einem der führenden NMR-Wissenschaftler der Gegenwart, hervorragend konzipiert, sehr klares einfaches Englisch).

*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, **2002** (Nachschlagewerk für den Studien- und Forschungsalltag in der 6. Auflage).

*NMR : The Toolkit*, P. J. Hore, J. A. Jones, S. Wimperis, **2000** (Kurzeinführung einiger grundlegender NMR-Experimente und der Produkt-Operator-Formalismus, elaboriertes Englisch).

*Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, H. Friebolin, **1999** (Einführung auf Deutsch)

[http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi) (Spektrdatenbank für organische Verbindungen).

## Anhang D: Auszug aus „NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities“, H. E. Gottlieb et al, *J. Org. Chem.* 1997, 62, 7512-5.

Notes

*J. Org. Chem.*, Vol. 62, No. 21, 1997 7513Table 1. <sup>1</sup>H NMR Data

	proton	mult	CDCl <sub>3</sub>	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	CD <sub>3</sub> CN	CD <sub>3</sub> OD	D <sub>2</sub> O
solvent residual peak									
H <sub>2</sub> O		s	7.26	2.05	2.50	7.16	1.94	3.31	4.79
acetic acid	CH <sub>3</sub>	s	1.56	2.84 <sup>a</sup>	3.33 <sup>a</sup>	0.40	2.13	4.87	
acetone	CH <sub>3</sub>	s	2.10	1.96	1.91	1.55	1.96	1.99	2.08
acetonitrile	CH <sub>3</sub>	s	2.17	2.09	2.09	1.55	2.08	2.15	2.22
benzene	CH	s	2.10	2.05	2.07	1.55	1.96	2.03	2.06
<i>tert</i> -butyl alcohol	CH <sub>3</sub>	s	7.36	7.36	7.37	7.15	7.37	7.33	
	OH <sup>c</sup>	s	1.28	1.18	1.11	1.05	1.16	1.40	1.24
	OH <sup>c</sup>	s			4.19	1.55	2.18		
<i>tert</i> -butyl methyl ether	CCH <sub>3</sub>	s	1.19	1.13	1.11	1.07	1.14	1.15	1.21
	OCH <sub>3</sub>	s	3.22	3.13	3.08	3.04	3.13	3.20	3.22
BHT <sup>b</sup>	ArH	s	6.98	6.96	6.87	7.05	6.97	6.92	
	OH <sup>c</sup>	s	5.01		6.65	4.79	5.20		
	ArCH <sub>3</sub>	s	2.27	2.22	2.18	2.24	2.22	2.21	
	ArC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	1.43	1.41	1.36	1.38	1.39	1.40	
chloroform	CH	s	7.26	8.02	8.32	6.15	7.58	7.90	
cyclohexane	CH <sub>2</sub>	s	1.43	1.43	1.40	1.40	1.44	1.45	
1,2-dichloroethane	CH <sub>2</sub>	s	3.73	3.87	3.90	2.90	3.81	3.78	
dichloromethane	CH <sub>2</sub>	s	5.30	5.63	5.76	4.27	5.44	5.49	
diethyl ether	CH <sub>3</sub>	t, 7	1.21	1.11	1.09	1.11	1.12	1.18	1.17
	CH <sub>2</sub>	q, 7	3.48	3.41	3.38	3.26	3.42	3.49	3.56
diglyme	CH <sub>2</sub>	m	3.65	3.56	3.51	3.46	3.53	3.61	3.67
	CH <sub>2</sub>	m	3.57	3.47	3.38	3.34	3.45	3.58	3.61
	OCH <sub>3</sub>	s	3.39	3.28	3.24	3.11	3.29	3.35	3.37
1,2-dimethoxyethane	CH <sub>3</sub>	s	3.40	3.28	3.24	3.12	3.28	3.35	3.37
	CH <sub>2</sub>	s	3.55	3.46	3.43	3.33	3.45	3.52	3.60
dimethylacetamide	CH <sub>3</sub> CO	s	2.09	1.97	1.96	1.60	1.97	2.07	2.08
	NCH <sub>3</sub>	s	3.02	3.00	2.94	2.57	2.96	3.31	3.06
	NCH <sub>3</sub>	s	2.94	2.83	2.78	2.05	2.83	2.92	2.90
dimethylformamide	CH	s	8.02	7.96	7.95	7.63	7.92	7.97	7.92
	CH <sub>3</sub>	s	2.96	2.94	2.89	2.36	2.89	2.99	3.01
	CH <sub>3</sub>	s	2.88	2.78	2.73	1.86	2.77	2.86	2.85
dimethyl sulfoxide	CH <sub>3</sub>	s	2.62	2.52	2.54	1.68	2.50	2.65	2.71
dioxane	CH <sub>2</sub>	s	3.71	3.59	3.57	3.35	3.60	3.66	3.75
ethanol	CH <sub>3</sub>	t, 7	1.25	1.12	1.06	0.96	1.12	1.19	1.17
	CH <sub>2</sub>	q, 7 <sup>d</sup>	3.72	3.57	3.44	3.34	3.54	3.60	3.65
	OH	s <sup>c,d</sup>	1.32	3.39	4.63		2.47		
ethyl acetate	CH <sub>3</sub> CO	s	2.05	1.97	1.99	1.65	1.97	2.01	2.07
	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	q, 7	4.12	4.05	4.03	3.89	4.06	4.09	4.14
	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	t, 7	1.26	1.20	1.17	0.92	1.20	1.24	1.24
ethyl methyl ketone	CH <sub>3</sub> CO	s	2.14	2.07	2.07	1.58	2.06	2.12	2.19
	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	q, 7	2.46	2.45	2.43	1.81	2.43	2.50	3.18
	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	t, 7	1.06	0.96	0.91	0.85	0.96	1.01	1.26
ethylene glycol	CH	s <sup>e</sup>	3.76	3.28	3.34	3.41	3.51	3.59	3.65
"grease" <sup>f</sup>	CH <sub>3</sub>	m	0.86	0.87		0.92	0.86	0.88	
	CH <sub>2</sub>	br s	1.26	1.29		1.36	1.27	1.29	
<i>n</i> -hexane	CH <sub>3</sub>	t	0.88	0.88	0.86	0.89	0.89	0.90	
	CH <sub>2</sub>	m	1.26	1.28	1.25	1.24	1.28	1.29	
HMPA <sup>g</sup>	CH <sub>3</sub>	d, 9.5	2.65	2.59	2.53	2.40	2.57	2.64	2.61
methanol	CH <sub>3</sub>	s <sup>h</sup>	3.49	3.31	3.16	3.07	3.28	3.34	3.34
	OH	s <sup>c,h</sup>	1.09	3.12	4.01		2.16		
nitromethane	CH <sub>3</sub>	s	4.33	4.43	4.42	2.94	4.31	4.34	4.40
<i>n</i> -pentane	CH <sub>3</sub>	t, 7	0.88	0.88	0.86	0.87	0.89	0.90	
	CH <sub>2</sub>	m	1.27	1.27	1.27	1.23	1.29	1.29	
2-propanol	CH <sub>3</sub>	d, 6	1.22	1.10	1.04	0.95	1.09	1.50	1.17
	CH	sep, 6	4.04	3.90	3.78	3.67	3.87	3.92	4.02
pyridine	CH(2)	m	8.62	8.58	8.58	8.53	8.57	8.53	8.52
	CH(3)	m	7.29	7.35	7.39	6.66	7.33	7.44	7.45
	CH(4)	m	7.68	7.76	7.79	6.98	7.73	7.85	7.87
silicone grease <sup>i</sup>	CH <sub>3</sub>	s	0.07	0.13		0.29	0.08	0.10	
tetrahydrofuran	CH <sub>2</sub>	m	1.85	1.79	1.76	1.40	1.80	1.87	1.88
	CH <sub>2</sub> O	m	3.76	3.63	3.60	3.57	3.64	3.71	3.74
toluene	CH <sub>3</sub>	s	2.36	2.32	2.30	2.11	2.33	2.32	
	CH( <i>o/p</i> )	m	7.17	7.1–7.2	7.18	7.02	7.1–7.3	7.16	
	CH( <i>m</i> )	m	7.25	7.1–7.2	7.25	7.13	7.1–7.3	7.16	
triethylamine	CH <sub>3</sub>	t, 7	1.03	0.96	0.93	0.96	0.96	1.05	0.99
	CH <sub>2</sub>	q, 7	2.53	2.45	2.43	2.40	2.45	2.58	2.57

<sup>a</sup> In these solvents the intermolecular rate of exchange is slow enough that a peak due to HDO is usually also observed; it appears at 2.81 and 3.30 ppm in acetone and DMSO, respectively. In the former solvent, it is often seen as a 1:1:1 triplet, with <sup>2</sup>J<sub>H,D</sub> = 1 Hz. <sup>b</sup> 2,6-Dimethyl-4-*tert*-butylphenol. <sup>c</sup> The signals from exchangeable protons were not always identified. <sup>d</sup> In some cases (see note a), the coupling interaction between the CH<sub>2</sub> and the OH protons may be observed (*J* = 5 Hz). <sup>e</sup> In CD<sub>3</sub>CN, the OH proton was seen as a multiplet at δ 2.69, and extra coupling was also apparent on the methylene peak. <sup>f</sup> Long-chain, linear aliphatic hydrocarbons. Their solubility in DMSO was too low to give visible peaks. <sup>g</sup> Hexamethylphosphoramide. <sup>h</sup> In some cases (see notes a, d), the coupling interaction between the CH<sub>3</sub> and the OH protons may be observed (*J* = 5.5 Hz). <sup>i</sup> Poly(dimethylsiloxane). Its solubility in DMSO was too low to give visible peaks.

show their degree of variability. Occasionally, in order to distinguish between peaks whose assignment was

ambiguous, a further 1–2 μL of a specific substrate were added and the spectra run again.