

HETERONUKLEARE J-SKALIERUNG MIT MULTIPULSSEQUENZEN

UND

2D J-AUFGELOESTE SPEKTROSKOPIE

ZWEI NEUE METHODEN ZUR VEREINFACHUNG
VON NMR SPEKTREN IN FLUESSIGKEITEN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften

der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

Walter P. Aue

Dipl. Chem. ETH

geboren am 12. 3. 1950

von Tschappina (GR)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. R.R. Ernst, Referent

Prof. Dr. K. Wüthrich, Korreferent

8) Z U S A M M E N F A S S U N G

Neben der Hochfeldspektroskopie und selektiven Experimenten existieren mehrere Methoden, welche die Interpretation von NMR-Spektren mit überlappenden Multipletten in Flüssigkeiten vereinfachen. Zwei neue Methoden, welche zu diesem Zweck während dieser Arbeit bis zur Anwendungsreife entwickelt wurden, werden hier beschrieben und mit den bestehenden Methoden verglichen.

Die heteronukleare J Skalierung mit Multipulssequenzen verwendet die Technik der heteronuklearen Doppelresonanz, um die Multiplett-aufspaltungen in einem Spektrum zu verkleinern. Sie bringt eine entscheidende Verbesserung gegenüber der heteronuklearen Offresonance Entkopplung, indem sie mit unwesentlich grösserem experimentellem Aufwand eine für die Praxis genügend gleichmässige Reduktion aller heteronuklearen Kopplungen ermöglicht. Damit erlaubt sie eine quantitative Auswertung der reduzierten Multiplett-aufspaltungen. Zur Skalierung werden zyklische Zweipulssequenzen angewendet, deren Parameter in der Praxis durch einfache Average Hamiltonian Rechnungen auf möglichst gleichmässige Reduktion aller Kopplungen optimiert werden können. Parameter optimierter Pulssequenzen für mehrere Bedingungen werden diskutiert und mit experimentellen Daten verglichen.

Die 2D J aufgelöste Spektroskopie, welche das Spin Echo Experiment verwendet, stellt Multiplettaufspaltungen und chemische Verschiebungen leicht interpretierbar in zwei verschiedenen Frequenzdimensionen dar. Sie liefert die selbe spektrale Information wie die 1D Spektroskopie, ist aber die einzige Methode, welche es ermöglicht, Spektren homonuklearer Systeme unselektiv zu vereinfachen. In heteronuklearen Systemen bringt sie dann Vorteile, wenn das Kernsystem, welches vom beobachteten Kern durch das Skalierungsexperiment teilweise entkoppelt wird, starke Kopplungen aufweist und damit das skalierte Spektrum spürbar verzerrt. Nach einem Ueberblick über verschiedene 2D Methoden werden die wichtigsten Eigenschaften der 2D J aufgelösten Spektroskopie beschrieben und anhand von experimentellen Beispielen diskutiert.

A B S T R A C T

In addition to high field spectroscopy and selective experiments, there are several other methods for simplifying the interpretation of high resolution (liquid state) NMR spectra, when they contain severely overlapping multiplets. Two new methods for this purpose, which have been developed during this work, will be described and compared to previous techniques.

Heteronuclear J-Scaling with multipulse sequences is an experiment, which applies heteronuclear double resonance techniques to reduce the multiplet splittings in a spectrum. Compared to Heteronuclear Offresonance Decoupling, it has the crucial advantage, that all the different heteronuclear couplings are scaled by the same factor in an experiment, which is only slightly more complicated. Therefore, quantitative evaluation of the reduced multiplet splittings is feasible. In practice, scaling is realized by means of cyclic two pulse sequences, whose parameters can be optimized for most uniform reduction of all heteronuclear couplings using straightforward Average Hamiltonian Calculations. Parameters of optimized pulse sequences under various conditions are discussed and compared to experimental results.

2D J-resolved Spectroscopy makes use of spin echoes to resolve multiplet splittings and chemical shifts in two different frequency dimensions. It yields the same spectral information as conventional 1D Spectroscopy and is the only method capable of simplifying the spectra of homonuclear systems in a non selective manner. The advantage of 2D J-resolved Spectroscopy, when applied to heteronuclear systems is that, unlike 1D scaling techniques, it never distorts the spectrum by inducing strong coupling between the unobserved nuclei. After a survey of different 2D methods, the most important features of 2D J-resolved Spectroscopy are described and illustrated by some experimental examples.