

AVANCE Beginners Guide



Benutzerhandbuch

Version Deutsch 006

© Bruker Corporation

Dieses Manual ist urheberrechtlich geschützt. Eine Reproduktion dieses Manuals oder einer entsprechenden Übersetzung ist, sei es im Ganzen oder auch nur auszugsweise, ohne schriftliche Zustimmung/Autorisierung durch Bruker untersagt. Bruker behält sich zu jedem Zeitpunkt vor, dieses Manual ohne vorherige Bekanntmachung/Ankündigung beliebig zu ändern.

Dieses Handbuch wurde erstellt von

Bruker BioSpin END

© Mittwoch, 8. Januar 2014 Bruker Corporation

T/N: Z31633D

DWG-Nr: 1344006

Für zusätzliche technische Informationen zögern Sie bitte nicht Ihre nächste Bruker Niederlassung oder Bruker Deutschland direkt anzusprechen:

Bruker Corporation
am Silberstreifen
76287 Rheinstetten
Deutschland
Phone: +49 721 5161 6155
FAX: +49 721 5171 01
E-Mail: nmr-support@bruker.de
Internet: www.bruker.com

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	5
1.1	Gefahrenquellen.....	5
1.2	Softwareversion und Befehlssyntax.....	6
2	Sicherheit	7
2.1	Magnetische Sicherheit.....	7
2.1.1	Kryogen-Sicherheit.....	7
2.2	Elektrische Sicherheit.....	8
2.3	Chemische Sicherheit.....	8
2.4	CE-Zertifizierung.....	8
3	Einführung in Theorie und Terminologie	9
3.1	NMR-Analyse von Chloroform.....	12
3.2	Referenzverbindung, Hertz, ppm.....	13
3.3	Protonen-NMR – Chemische Verschiebung.....	15
3.4	Protonen-Spektrum von Benzol.....	16
3.5	Protonen-Spektrum von Benzylacetat.....	17
3.6	Protonen-Spektrum von Ethylbenzol mit Spin-Spin-Kopplung.....	19
3.7	Entkopplung.....	21
3.8	FID und Spektrum.....	23
4	Systembeschreibung	25
4.1	Übersicht über die AVANCE-Architektur.....	26
4.1.1	Bedienerkonsole und Verbindungen.....	26
4.2	Konsole.....	27
4.3	Verbindung zwischen dem Host-Computer und dem IPSO.....	27
4.4	Magnet, Shimming-System, HPPR und Probenkopf.....	28
4.5	Der Magnet und das Magnet-Dewargefäß.....	29
4.5.1	Raumtemperatur-Probeschacht.....	30
4.5.2	Heliumtank.....	31
4.5.3	Stickstofftank.....	31
4.6	Einführung in das Locking-System.....	31
4.7	Probenköpfe.....	32
4.8	Breitband-Probenkopf.....	33
4.9	Wechseln eines Probenkopfs.....	35
5	Grundlegende Verfahrensschritte	37
5.1	Das TopSpin-Fenster.....	37
5.1.1	Erstellen eines neuen Datensatzes.....	38
5.1.2	Vorbereitung der Probe.....	39
5.2	Einführen der Probe samt Spinner in den Magneten.....	40
5.3	Locking der Probe.....	41
5.4	Tuning und Matching des Probenkopfs.....	42

5.4.1	Mit ATM ausgestattete Probenköpfe unter Verwendung der automatisierten Abstimmungsroutine.....	43
5.4.2	Mit ATM ausgestattete Probenköpfe unter Verwendung der manuellen Abstimmungsroutine.....	43
5.5	Spinning der Probe.....	46
5.6	Shimming	46
5.6.1	Routine-Shimming mittels TopShim	47
5.7	Einrichten der probenkopf-/lösungsmittelabhängigen Parameter	47
5.8	Anpassen der Empfänger-Verstärkung	47
5.9	Starten der Erfassung	48
5.10	Verarbeitung der Daten	48
6	Vorbereitung für die Erfassung, frequenzabhängige Parameter	51
6.1	Frequenz	51
6.2	Numerische Erklärung von Einstrahl-, Basis- und Offset-Frequenz.....	51
7	Die NMR-Probe.....	55
7.1	Wahl des Lösungsmittels	55
7.2	Probenröhrchen.....	56
7.3	Handhabung der Probe	57
8	Protonen-Spektrum	59
8.1	Erfassung des Protonen-Spektrums	59
8.1.1	Optimieren der Spektralbreite (Sweep Width).....	61
8.2	Integration	63
8.3	Plotten des Protonen-Spektrums	65
9	¹³C-Spektrum mit Protonen-Entkopplung	67
9.1	Erfassung des ¹³ C-Spektrums	68
9.2	Peak Picking (Signalspitzenauswahl).....	70
9.3	Plotten des ¹³ C-Spektrums	72
10	Grundlegende Fehlerbehebung	75
11	Kontaktinformationen	77
	Abbildung	79
	Tabellen	81
	Glossar	83
	Index	85

1 Einführung

Zielsetzung dieses Handbuchs ist die Beschreibung der Grundkomponenten eines Bruker Spektrometers, seines Funktionsumfangs und seiner Ansteuerung durch die TopSpin-Software zum Zwecke der Akquisition von NMR-Daten. Dies sollte einen vergleichsweise unerfahrenen Anwender befähigen, eine Reihe von grundlegenden 1-D-High-Resolution-(HR)-NMR-Experimenten durchzuführen. Als Probensubstanz findet Menthylantranilat Verwendung. Protonen-Beobachtungen wie auch Kohlenstoff-Beobachtungen mit Protonen-Entkopplung werden behandelt. Um den Anwender zu unterstützen, werden die mit dem TopSpin-Softwarepaket mitgelieferten Standard-Parametersätze verwendet. Dieser Ansatz minimiert die am Spektrometer selbst verbrachte Zeit, insbesondere wenn eine vergleichsweise große Zahl von Studenten im Grundstudium ausgebildet werden muss. In dem hier gewählten Szenario kann die Datenverarbeitung unter Verwendung der mit der Spektrometer-Dokumentation mitgelieferten Schulungsunterlagen mühelos auf einem separaten PC durchgeführt werden.

Für die Anleitung unter Verwendung dieses Handbuchs wird Folgendes vorausgesetzt:

- Der Anwender besitzt grundlegende Kenntnisse in der Verwendung des TopSpin-Softwarepakets.
- Der Anwender verfügt über einen oder mehrere Probenköpfe für die Beobachtung von Protonen und die Beobachtung von Kohlenstoff bei Protonen-Entkopplung.
- Der Anwender verfügt über grundlegende Kenntnisse in der Verwendung der Workflow-Registerkarten und Schaltflächen des TopSpin-Fensters.

Auch wenn größte Anstrengungen unternommen wurden, um eine wirkliche Schritt-für-Schritt-Beschreibung zu erstellen, werden bei neuen Anwendern unweigerlich gewisse Fragen auftreten, so dass diese von Zeit zu Zeit der Unterstützung durch einen erfahreneren Anwender bedürfen. Dieses Handbuch verfolgt das Ziel, Anwender soweit praktikabel zu einem unabhängigen Arbeiten zu befähigen und ihnen ein grundlegendes Verständnis für die Anwendung des Systems zu vermitteln. Die Autoren geben der Hoffnung Ausdruck, dass die Verwendung dieses Handbuchs in einer substanziellen Reduzierung des zeitlichen Aufwands für die Schulung neuer Anwender resultiert.

1.1 Gefahrenquellen

Das Kapitel „Sicherheit“ befasst sich detailliert mit Sicherheitsaspekten, jedoch sei bereits an dieser Stelle auf potenzielle Gefahren hingewiesen, die beim Umgang mit einem NMR-Spektrometer durch Anwender, die neu in das Gerät eingewiesen werden, auftreten können. Für ein derart hochentwickeltes Gerät gibt es für unerfahrene Anwender überraschend wenige Möglichkeiten, Schaden anzurichten, daher sollen hier nur die wichtigsten aufgeführt werden. Die wahrscheinlichsten Schadensursachen im normalen Betrieb sind:

- Entfernen einer Probe aus dem Magneten bei noch verschlossenem Probenschacht
- Einführen einer Probe in den Magneten, ohne dass ein unterstützendes Luftkissen vorliegt
- Nicht angeschlossene Kabel oder schlecht abgestimmte Probenköpfe

Neue Anwender sind angehalten, sich vor allen weiteren Schritten zunächst mit diesen potenziellen Gefahren vertraut zu machen. Systemverantwortlichen wird angeraten, sicherzustellen, dass neue Anwender die oben aufgeführten Probleme verstanden haben.

1.2 Softwareversion und Befehlssyntax

Dieses Handbuch wurde für TopSpin Version 3.2 erstellt. Im Verlauf des Handbuchs werden Verfahren für die Eingabe diverser Befehle skizziert.

2 Sicherheit

Der vergleichsweise starke Magnet ist der sicherheitsrelevante Aspekt, in dem sich NMR-Spektrometer von den meisten anderen Laborgeräten unterscheiden. Bei der Auslegung eines NMR-Labors oder der Ausbildung von Personal für die Arbeit im oder im Umfeld des Labors ist kein anderer Aspekt von größerer Bedeutung. Solange die korrekten Verfahrensweisen eingehalten werden, ist das Arbeiten in der Umgebung von supraleitenden Magneten absolut sicher und ohne bekannte schädliche medizinische Nebenwirkungen. Nachlässigkeiten können jedoch schwere Unfälle zur Folge haben.

Der Magnet stellt aus zweierlei Gründen eine potenzielle Gefahrenquelle dar:

- Er zieht ferromagnetische Objekte mit großer Kraft an.
- Er enthält große Mengen an flüssigem Stickstoff und flüssigem Helium.

2.1 Magnetische Sicherheit

Der Magnet ist in allen Richtungen von einem Magnetfeld umgeben. Dieses Feld (auch als Streufeld bezeichnet) ist unsichtbar, weshalb an entsprechenden Stellen unbedingt entsprechende Warnhinweise anzubringen sind. Aus ferromagnetischen Materialien (z. B. Eisen, Stahl usw.) bestehende Objekte werden vom Magneten angezogen. Gerät ein ferromagnetisches Objekt zu nah an den Magneten, kann es plötzlich und mit beachtlicher Kraft in den Magneten gezogen werden. Dies kann nicht nur den Magneten beschädigen, sondern auch bei in der Bahn des Objekts befindlichen Personen Verletzungen hervorrufen!

Im Umfeld des Magneten arbeitende Personen müssen sich der potenziellen Gefahren unbedingt vollumfänglich bewusst sein. Von besonderer Bedeutung ist es, Personen mit Herzschrittmacher oder metallischen Implantaten zu jeder Zeit vom Magneten fernzuhalten.

Da die Stärke des Streufelds mit zunehmender Entfernung vom Magneten deutlich nachlässt, müssen Aspekte der Arbeitsplatzsicherheit im Umfeld von Magneten unbedingt mit dem Systemverantwortlichen besprochen werden.

2.1.1 Kryogen-Sicherheit

Der Magnet enthält vergleichsweise große Mengen an flüssigem Helium und flüssigem Stickstoff. Diese als „Kryogene“ bezeichneten Flüssigkeiten dienen dazu, den Magnetkern auf einer sehr tiefen Temperatur zu halten.

Aufgrund der sehr tiefen Temperaturen, die beim Umgang mit Kryogenen auftreten können, ist dabei die Verwendung von **Handschuhen**, einem **langärmeligen Hemd oder Labormantel** und einer **Schutzbrille** unverzichtbar. Direkter Kontakt mit diesen Flüssigkeiten kann Erfrierungen zur Folge haben. Der Systemverantwortliche muss dafür Sorge tragen, dass verdampfende Gase frei aus dem Magneten entweichen können, d. h., die Ablassventile dürfen nicht blockiert sein. Dies ist regelmäßig zu kontrollieren. Versuchen Sie keinesfalls, ohne Schulung in der korrekten Vorgehensweise den Magneten mit Helium oder Stickstoff aufzufüllen.

Helium und Stickstoff sind nichttoxische Gase. Da es jedoch jederzeit zu einem **Quench** kommen kann, bei dem sich der Raum schlagartig mit verdampften Gasen füllt, muss stets für angemessene Belüftung gesorgt werden.

2.2 Elektrische Sicherheit

Die Spektrometer-Hardware ist nicht gefährlicher oder ungefährlicher als jede andere typische elektronische oder pneumatische Hardware und muss entsprechend behandelt werden. Nehmen Sie keinesfalls irgendwelche Schutzabdeckungen von den diversen Einheiten ab. Diese wurden zu Ihrem Schutz angebracht und dürfen nur durch qualifiziertes Servicepersonal geöffnet werden. Die Hauptabdeckung an der Rückseite der Konsole ist so konzipiert, dass sie durch Lösen von zwei Schnellverschlusschrauben abgenommen werden kann. Jedoch gilt auch hier, dass dies nur durch geschultes Personal erfolgen darf. Bitte beachten Sie, dass die Kühllüfter an der rückwärtigen Abdeckung auch nach Abnehmen der Abdeckung weiterlaufen, sofern sie nicht abgeklemmt werden.

2.3 Chemische Sicherheit

Der Anwender muss sich der etwaigen in den zu analysierenden Proben begründeten Gefahren vollumfänglich bewusst sein. Organische Verbindungen können leicht entzündlich, korrosiv, karzinogen usw. sein.

2.4 CE-Zertifizierung

Sämtliche Haupt-Hardwarekomponenten der AVANCE-mit-SGU-Konsolen sowie Peripherie-Komponenten wie HPPR, Shimming-Systeme und Probenköpfe genügen der CE-Konformitätserklärung. Dies gilt für die Intensität möglicherweise ausgestrahlter elektromagnetischer Streustrahlung ebenso wie für konventionelle elektrische Gefahren. Beachten Sie bitte, dass die Türen der Konsole geschlossen und die hintere Abdeckung angebracht sein müssen, um das Austreten elektromagnetischer Strahlung zu minimieren.



Hinweis: Das auf der BASH-DVD enthaltene Handbuch *AVANCE III Systems General Safety Considerations* (Art.-Nr. Z31836) enthält zusätzliche Sicherheitsinformationen für AVANCE-Systeme.

3 Einführung in Theorie und Terminologie

Bei der NMR-Spektroskopie (kurz „NMR“) handelt es sich um eine Technik für die Analyse der Struktur von Molekülen (hauptsächlich organische Verbindungen). Eine typische Verbindung könnte aus Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatomen bestehen.

In seiner einfachsten Form umfasst ein NMR-Experiment die folgenden drei Schritte:

1. Einsetzen der Probe in ein statisches Magnetfeld
2. Anregen der Kerne in der Probe durch einen Hochfrequenzpuls
3. Messen der Frequenz der von der Probe ausgesandten Signale

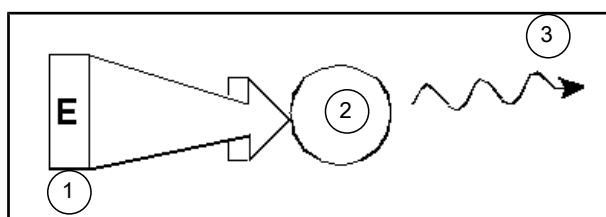


Abbildung 3.1: Anregung und Antwort

1.	Anregungsimpuls
2.	Atom
3.	Ausgesandtes Signal

Aus den ausgesandten Frequenzen kann der Analytiker Informationen über die Bindungen und die Anordnung der Atome in der Probe ableiten. Die NMR-aktiven Kerne in der Probe schwingen bei unterschiedlichen Frequenzen, den so genannten „**Resonanzfrequenzen**“ mit. Hierbei handelt es sich um die von den Kernen nach Anregung durch einen Hochfrequenzpuls ausgesandten Frequenzen. Der Wert der jeweiligen Resonanzfrequenz hängt von zwei Faktoren ab:

1) Art des Kerns:

Jedes Isotop weist in seinem Kern eine bestimmte Kombination von Protonen und Neutronen auf. Diese Kernstruktur bestimmt im Wesentlichen den Wert der Resonanzfrequenz. Jedes Isotop besitzt somit eine „Basis-Resonanzfrequenz“. ^{13}C -Kerne haben eine andere Basis-Resonanzfrequenz als ^1H -Kerne usw. Beachten Sie die in der nachstehenden Tabelle dokumentierte große Bandbreite der Basis-Resonanzfrequenzen verschiedener Isotope:

Kern	NMR-aktiv	Basis-Resonanzfrequenz (ca.) [MHz]	Natürliches Vorkommen [%]
^1H	ja	500	99,98
^2H	ja	77	0,015
^3H	ja	533	spuren
^{12}C	nein	---	98,89

Kern	NMR-aktiv	Basis-Resonanzfrequenz (ca.) [MHz]	Natürliches Vorkommen [%]
^{13}C	ja	126	1,11
^{35}Cl	ja	49	75,77
^{37}Cl	ja	41	24,23

Tabelle 3.1: Datentabelle für verschiedene Isotope (Frequenzangaben für einen 11,7-T-Magneten)

2) Lokale atomare Umgebung:

Der Basis-Resonanzfrequenz überlagert ist ein Effekt, der auf die lokale atomare Umgebung, in der sich das Isotop befindet, zurückzuführen ist. Der präzise Wert der Resonanzfrequenz eines ^1H -Kerns in einer bestimmten Verbindung hängt davon ab, an welche Atome der Kern gebunden und von welchen Atomen er umgeben ist. Der Kern ist von Elektronen umhüllt, die als sich bewegende elektrische Ladungen mit zugehörigen Magnetfeldern angesehen werden können. Diese Elektronen bewirken eine magnetische Abschirmung des Kerns. Das Ausmaß dieser Abschirmung hängt von der exakten lokalen atomaren Umgebung ab. Das Ausmaß der typischen Abweichungen des lokalen Felds – die in einer Frequenzabweichung resultieren – hängt von dem jeweiligen Isotop und der Stärke des Magnetfelds, in das die Probe eingebracht wurde, ab. Die nachstehende Tabelle zeigt die typische Frequenzabweichung für zwei der gängigsten NMR-Kerne: ^1H und ^{13}C . Natürlich wirkt sich die lokale atomare Umgebung nur in vergleichsweise geringem Ausmaß auf die Basis-Resonanzfrequenz aus.

Kern	Durch die lokale atomare Umgebung hervorgerufene typische Abweichung der Basis-Resonanzfrequenz
^1H	6 kHz
^{13}C	30 kHz

Tabelle 3.2: Frequenzabweichungen (Angaben für einen 11,7-T-Magneten)

NMR-Signale werden üblicherweise als Spektren dargestellt und in Hinsicht auf die beiden Parameter „**Frequenz**“ und „**Intensität**“ analysiert. Konventionsgemäß wird die Frequenz bei NMR-Spektren auf der x-Achse und mit nach links zunehmenden Werten aufgetragen.

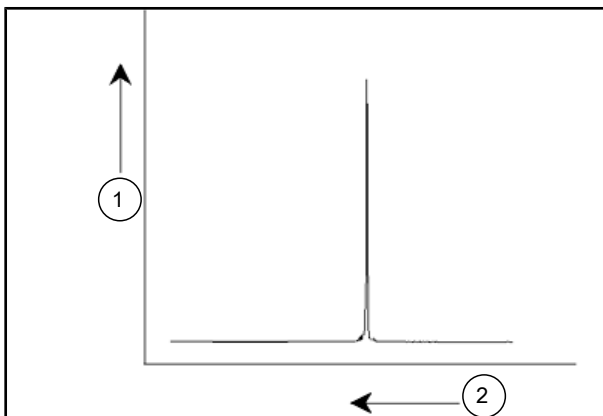


Abbildung 3.2: NMR-Spektrum

1.	Intensität
2.	Frequenz

Wie vorstehend bereits erwähnt liefert die Frequenz qualitative Informationen zur lokalen atomaren Umgebung. Das **Integral** der **Intensität** eines Signals, d. h. die Fläche unter dem Spektrum, ist ein **Maß** für die **Signalstärke**. Das Integral ist direkt proportional zur Anzahl der Kerne, die zu dem Signal bei einer bestimmten Frequenz beitragen (sofern alle Kerne gleichmäßig angeregt werden), und liefert damit quantitative Informationen zur chemischen Struktur.

Um im Rahmen eines NMR-Experiments einen bestimmten Kern anzuregen, sollte die Frequenz des Anregungspulses möglichst nahe bei der Resonanzfrequenz dieses Kerns liegen. Diese Frequenz wird als **Trägerfrequenz** bezeichnet. Die Durchführung von Experimenten unter Verwendung eines 11,7-T-Magneten erfordert somit für ^1H -Kerne eine Trägerfrequenz von etwa 500 MHz, während die Trägerfrequenz für ^{13}C -Kerne möglichst nah bei 126 MHz liegen muss. Die Trägerfrequenz wird durch den Parameter SFO1 festgelegt. Der durch diese Trägerfrequenz angeregte Kern wird als „**beobachteter Kern**“ bezeichnet.

Beachten Sie bitte, dass bei manchen Experimenten mehr als ein Kern angeregt wird, beispielsweise bei einem Polarisationstransfer oder einer Entkopplung. In Fällen wie diesen liegen mehrere Trägerfrequenzen vor, jedoch nach wie vor nur eine beobachtete Frequenz.

Nicht alle **Isotope** antworten auf Hochfrequenzpulse, d. h. nicht alle sind **NMR-aktiv**. Das Element Wasserstoff ist in der Natur durch drei Isotope vertreten: ^1H (Wasserstoff), ^2H (Deuterium) und ^3H (Tritium, radioaktiv!). Der Anteil dieser Isotope an dem in der Natur vorkommenden Wasserstoff liegt bei 99,98 %, 0,015 % bzw. 0,005 %. Alle drei Isotope sind NMR-aktiv, obwohl sie, wie Tabelle 3.1 zu entnehmen ist, große Unterschiede in der Resonanzfrequenz aufweisen. Um eine Probe auf Wasserstoff zu analysieren, wird das Isotop ^1H angeregt, da dieses bei weitem am häufigsten auftritt. Von den in der Natur vorkommenden Kohlenstoff-Isotopen ist nur eines NMR-aktiv. Das bei weitem häufigste Isotop, ^{12}C (natürliches Vorkommen: 98,89 %) ist NMR-inaktiv. Die NMR-Analyse von organischen Verbindungen auf Kohlenstoff basiert somit auf den vom Isotop ^{13}C , dessen natürliches Vorkommen bei 1,11 % liegt, ausgesandten Signalen. Offensichtlich ist die NMR-Analyse auf Kohlenstoff schwieriger als die auf beispielsweise ^1H . (Weitere sich auf die Empfindlichkeit auswirkende Faktoren werden in den nächsten Abschnitten dieses Kapitels besprochen).

Nach dieser kurzen Einleitung in die NMR-Analyse soll nun zu Übungszwecken erläutert werden, wie die Technik für die Analyse der Zusammensetzung einer einfachen organischen Verbindung eingesetzt werden kann: Chloroform (CHCl_3).

3.1 NMR-Analyse von Chloroform

Wie in der nachstehenden Abbildung skizziert können drei separate, auf die drei möglichen beobachteten Kerne ^1H , ^{13}C und ^{35}Cl abgestimmte Experimente durchgeführt werden.

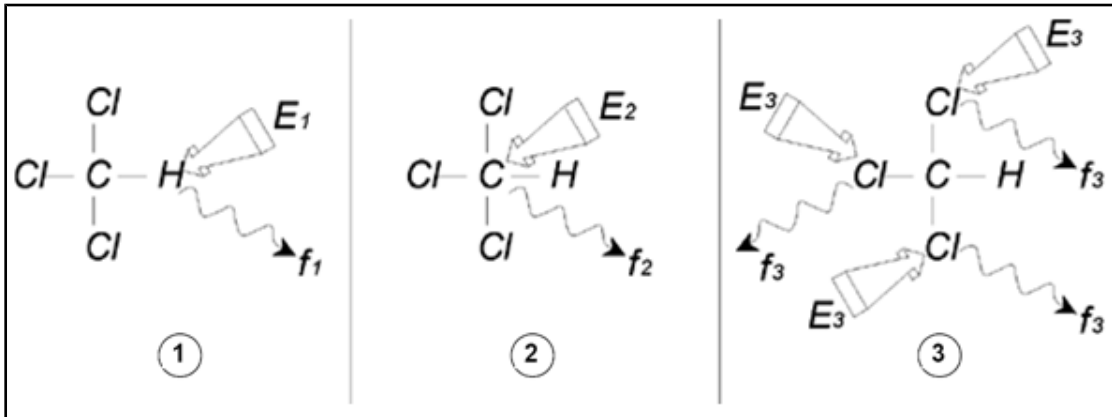


Abbildung 3.3: NMR-Analyse von CHCl_3

1.	Anregung E_1
2.	Anregung E_2
3.	Anregung E_3

Drei Anregungsimpulse (E_1, E_2, E_3) mit entsprechender Trägerfrequenz werden auf die Probe gerichtet. E_1 entspricht der ^1H -Resonanzfrequenz, E_2 der ^{13}C -Resonanzfrequenz, und E_3 schließlich der ^{35}Cl -Resonanzfrequenz. Vorausgesetzt, die drei Isotope wurden erfolgreich angeregt, sendet die Probe Signale bei den drei Frequenzen f_1, f_2 und f_3 , die in drei separaten Spektren aufgezeichnet werden. Werden die ausgesandten Signale in einem Diagramm dargestellt, ergibt sich ein der nachstehenden Abbildung ähnliches Spektrum (beachten Sie bitte, dass die dargestellten Signalfrequenzen für einen 11,7-T-Magneten gelten und dass sämtliche Signale als Singulets, d. h. mit einer einzelnen Signalspitze aufgetragen wurden).

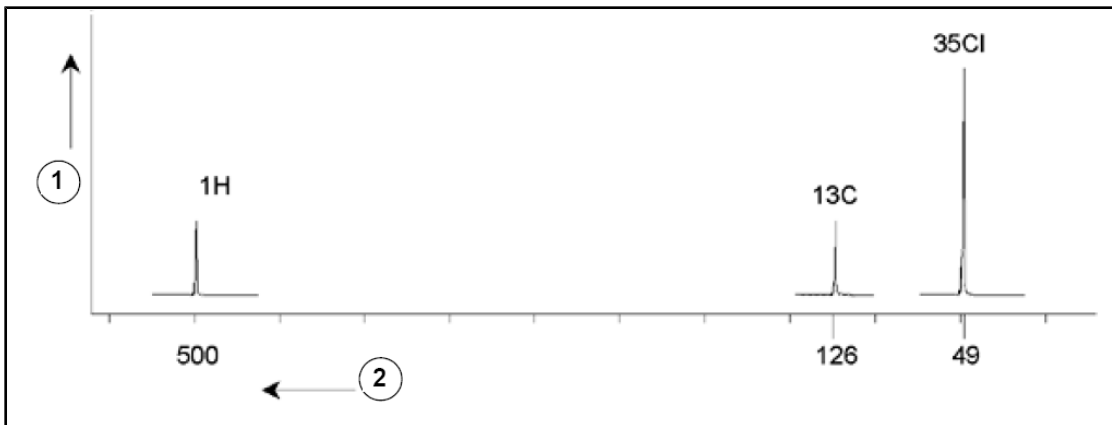


Abbildung 3.4: Von CHCl_3 ausgesandte NMR-Signale

1.	Intensität
2.	Frequenz (MHz)

Dieses künstliche Spektrum zeigt drei den drei Isotopen entsprechende Signalspitzen. Unter Berücksichtigung des relativen Anteils der drei Isotope in der Probe wäre eine Intensitätsverteilung der Chlor-, Wasserstoff- und Kohlenstoff-Signalspitzen im Verhältnis 3:1:1 zu erwarten. Da jedoch auch die natürliche Verteilung der drei Isotope zu berücksichtigen ist, ergibt sich ein Verhältnis von 227:100:1. Der Anwender wird jedoch

feststellen, dass das experimentell ermittelte Verhältnis zwischen den Intensitäten der Signalspitzen nicht mit diesen Werten übereinstimmt. Ursächlich hierfür ist, dass jedes Isotop eine inhärente Empfindlichkeit für die NMR-Technik aufweist. ^1H ist 63-mal empfindlicher für die NMR-Technik als ^{13}C . Selbst wenn also eine Probe exakt dieselbe Anzahl an ^1H - und ^{13}C -Kernen aufweisen würde, wäre die Intensität des ^1H -Signals 63-fach höher als die des ^{13}C -Signals.

Mit einer Darstellung wie in der vorstehenden Abbildung gingen sämtliche Detailinformationen verloren, und die präzise Bestimmung einer bestimmten Frequenz wäre unmöglich. Man spräche in diesem Zusammenhang von einem „Spektrum mit sehr schlechter Auflösung“ (die horizontale Auflösung eines Spektrums ist ein Maß dafür, wie gut das Spektrum zwei Signale mit dicht beieinanderliegender Frequenz trennt).

Eine weitere Komplikation ist der weitreichende Bereich bei der vertikalen Skalierung. Die Abweichungen in der inhärenten Empfindlichkeit für die NMR-Technik, gekoppelt mit den Abweichungen im natürlichen Vorkommen, machen die Darstellung der Signale verschiedener Isotope in einem einzigen Diagramm oftmals nicht praktikabel. Faktisch wäre die vertikale Auflösung des Spektrums sehr schlecht (die vertikale Auflösung, d. h. das Signal/Rausch-Verhältnis eines Spektrums, ist ein Maß für die Empfindlichkeit).

Wenn sich unsere Analyse von Chloroform als vergleichsweise kompliziert erweist, liegt dies daran, dass wir versuchen, die Signale von drei verschiedenen beobachteten Kernen in einem einzelnen Spektrum miteinander zu vergleichen (hardware-/elektronik-bedingte Einschränkungen wollen wir hierbei ignorieren). In der Praxis werden NMR-Experimente daher mit nur einem einzelnen beobachteten Kern durchgeführt. Auch wenn bei Verwendung von mehr als einer Trägerfrequenz (z. B. bei Entkopplungs-Experimenten) mehrere Isotope simultan angeregt werden können, werden wir jeweils nur die Signale von einem einzelnen Isotop beobachten. Dies vereinfacht die Spektralanalyse erheblich.

Wie bereits erwähnt sind die auf die lokale atomare Umgebung zurückzuführenden Abweichungen in der Basis-Resonanzfrequenz tendenziell vergleichsweise gering, so dass nicht mit großen Spektralbereichen zu rechnen ist. Darüber hinaus sind das natürliche Vorkommen und die inhärente Empfindlichkeit für ein bestimmtes Isotop immer gleich. Die relative Intensität von beispielsweise zwei von ^1H -Isotopen ausgesandten Signalen in einem einzelnen Spektrum hängt somit ausschließlich von der Anzahl der zu dem Signal beitragenden Atome ab. Dieser Umstand vereinfacht die Analyse von Spektren auf quantitative Informationen erheblich. Bevor wir nun mit einer detaillierten Beschreibung der NMR-Technik fortfahren, muss sich der Leser mit dem Konzept der Quantifizierung von Signalen in *ppm* (parts per million) und bezogen auf ein Referenzsignal vertraut machen.

3.2 Referenzverbindung, Hertz, ppm

Wie bereits dargelegt wurde, werden NMR-Signale in Hinsicht auf zwei charakteristische Eigenschaften – Frequenz und Intensität – analysiert. Absolute Frequenzangaben erfolgen in Hertz (Hz, Schwingungen je Sekunde) oder Megahertz (MHz). Erfolgen alle Frequenzangaben unter Bezug auf eine Referenz, vereinfacht sich die Angabe von gemessenen Signalen. Für die ^1H -NMR-Spektroskopie wird als Referenzsubstanz die Chemikalie Tetramethylsilan (TMS) empfohlen. Wird ein ^1H - oder ein ^{13}C -Spektrum erfasst, führt das Vorliegen von TMS in der Probe zu einer einzelnen, leicht identifizierbaren Signalspitze. Diese Signalspitze wird als Nullpunkt festgelegt, und die Frequenzen aller anderen Signalspitzen werden relativ zur TMS-Frequenz ausgedrückt. Auf diese Weise kann man beispielsweise sagen, dass ein Signal 2,5 kHz „oberhalb“ des TMS-Signals liegt. Dies ist der Angabe der absoluten Frequenz des Signals vorzuziehen, die beispielsweise „500,1325 MHz“ lauten könnte.

Durch die Referenzierung von Signalen auf die TMS-Signalspitze kann die Frequenz eines Signals mit einer deutlich geringeren Zahl von Ziffern ausgedrückt werden. Dies kann noch weiter vereinfacht werden, indem statt der Einheit „Hertz“ die Einheit „ppm“ genutzt wird.

Die Einheit „ppm“ stellt Frequenzen als Bruchteil der von der Feldstärke des Magneten abhängigen absoluten Resonanzfrequenz dar. Bei Verwendung der Einheit „ppm“ ergibt sich der Vorteil, dass die Angabe von Frequenzen von der Feldstärke des Magneten unabhängig ist. Auf diese Weise können auf verschiedenen Spektrometern erfasste Spektren wesentlich leichter miteinander verglichen werden.

Die nachstehende Abbildung illustriert die Umrechnung zwischen den Einheiten „Hertz“ und „ppm“.

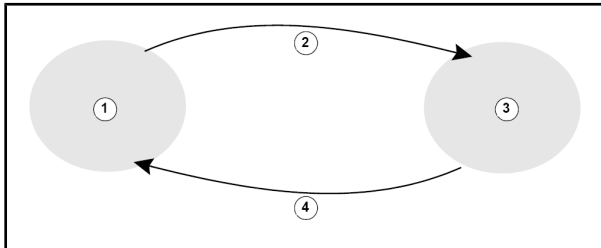


Abbildung 3.5: Umrechnung zwischen den Einheiten „Hertz“ und „ppm“

1.	Hertz
2.	Division durch die Trägerfrequenz (SFO1) [MHz]
3.	ppm
4.	Multiplikation mit der Trägerfrequenz (SFO1) [MHz]

Die Vorzüge der Verwendung der Einheit „ppm“ lassen sich am besten anhand eines praktischen Beispiels veranschaulichen.

Nehmen wir an, dass bei einer Trägerfrequenz (SFO1) von 500 MHz ein ^1H -Signal 2,5 kHz oberhalb des TMS-Signals beobachtet wurde. Die Frequenz eines jedes ausgesandten NMR-Signals ist direkt proportional zur Feldstärke des Magneten. Bei einem 600-MHz-Spektrometer würde dasselbe Signal 3,0 kHz oberhalb des TMS-Signals liegen, bei einem 400-MHz-Spektrometer hingegen 2,0 kHz oberhalb des TMS-Signals. Eine einzelne Umrechnung wäre nicht besonders aufwändig, jedoch müsste diese für jede Signalspitze und für jedes System durchgeführt werden. Lassen Sie uns nun dasselbe Signal, dargestellt in der Einheit „ppm“, betrachten.

Frequenz in Hertz dividiert durch SFO1 ergibt die Frequenz in ppm

Beispiele:

$$2500 \text{ Hz} / 500 \text{ MHz} = 5 \text{ ppm}$$

$$3000 \text{ Hz} / 600 \text{ MHz} = 5 \text{ ppm}$$

$$2000 \text{ Hz} / 400 \text{ MHz} = 5 \text{ ppm}$$

Das ^1H -Signal kann nun unabhängig von der Spektrometerfrequenz als 5 ppm „oberhalb“ (d. h. links) des TMS-Signals gelegen bezeichnet werden.

Erfahrene Anwender arbeiten ausschließlich mit der Einheit „ppm“, und bei in wissenschaftlichen Fachzeitschriften veröffentlichten Spektren weist die x-Achse eine „ppm“-Skalierung, d. h. keine „Hz“-Skalierung auf.

Der Leser sollte sich gewisser Vereinfachungen im vorstehenden Beispiel bewusst sein. Der Wert der ^1H -Trägerfrequenz eines 500-MHz-Spektrometers beträgt nicht exakt 500 MHz. Die für die ppm-Umrechnung verwendete Trägerfrequenz muss stets dem exakten, dem Parameter SFO1 zugewiesenen Wert entsprechen. Gleiches gilt für 600-MHz- und 400-MHz-Spektrometer, bei denen die ^1H -Trägerfrequenz ebenfalls nicht bei exakt 600 MHz bzw. exakt 400 MHz liegt.

Beachten Sie bitte auch, dass ein positiver ppm-Wert eine über der Frequenz der TMS-Signalspitze, im Spektrum also links von dieser liegende Frequenz bezeichnet.

3.3 Protonen-NMR – Chemische Verschiebung

Da ^1H das bei NMR-Experimenten am häufigsten beobachtete Isotop darstellt, wollen wir uns nun detaillierter mit diesem befassen. Ein ^1H -Kern besteht aus einem einzelnen Proton. Spektren, in denen ^1H der beobachtete Kern ist, werden üblicherweise als Protonen-Spektren bezeichnet.

Wie bereits zuvor festgestellt weist ein Proton in einem 11,7-T-Magneten eine Basis-Resonanzfrequenz von etwa 500 MHz auf, wobei jedoch die exakte Resonanzfrequenz von der lokalen atomaren Umgebung abhängt. Die Frequenz, mit der ein Proton in einem Chloroform-Molekül mitschwingt, unterscheidet sich leicht von der bei einem Proton in einem Benzol-Molekül (C_6H_6). Die ausgesandte Frequenz fungiert somit als Auszeichnung, die dem Analytiker qualitative Informationen zu der lokalen atomaren Umgebung liefert, in der sich ein Proton befindet. Genau dies stellt die Basis der NMR-Spektroskopie dar.

Die Abweichung in der präzisen Resonanzfrequenz wird als „*Chemische Verschiebung*“ bezeichnet. Der Einfluss benachbarter Atome, insbesondere jedoch die bereits besprochene magnetische Abschirmung durch lokale Elektronen bewirken eine Verschiebung der Resonanzfrequenz. Das Ausmaß der Verschiebung wird üblicherweise in ppm relativ zur TMS-Signalspitze angegeben, wobei letztere als Referenz mit 0 ppm festgelegt wird.

Unabhängig davon, an welche organische Verbindung sie gebunden sind, weisen Protonen im Normalfall eine chemische Verschiebung von maximal 14 ppm (relativ zur TMS-Signalspitze) auf.

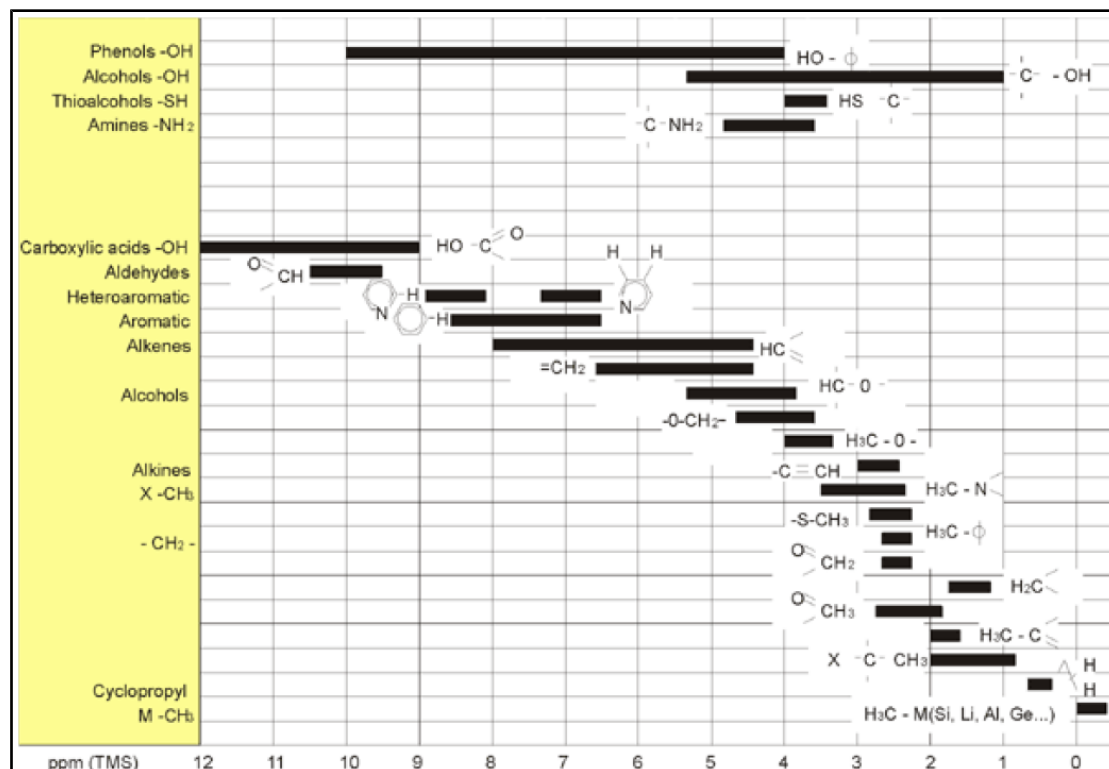


Abbildung 3.6: Chemische Verschiebung des ^1H -Signals in organischen Verbindungen

Die vorstehende Abbildung illustriert die typischen chemischen Verschiebungen von Protonen in organischen Verbindungen.

3.4 Protonen-Spektrum von Benzol

Die nachfolgende Abbildung zeigt die Struktur des Benzol-Rings:

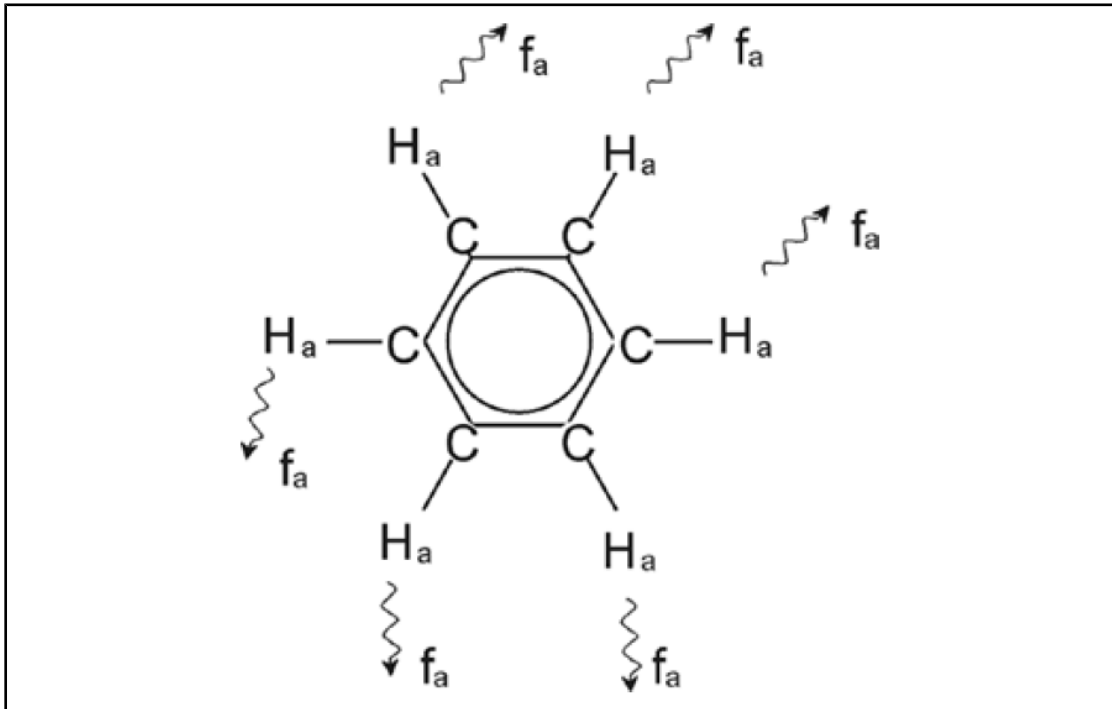


Abbildung 3.7: Benzol-Ring

Alle sechs Protonen (bezeichnet als H_a) können als identisch angesehen werden. Jedes der Protonen ist über eine Einfachbindung an ein Kohlenstoffatom gebunden. Jedes Kohlenstoffatom wiederum ist über jeweils eine aromatische Bindung an seine beiden benachbarten Kohlenstoffatome gebunden. Folglich befindet sich jedes der sechs Protonen in einer identischen chemischen Umgebung, und die Protonen werden als „chemisch äquivalent“, in diesem Fall sogar als „magnetisch äquivalent“ bezeichnet. Bei Anregung werden sie alle auf exakt derselben Resonanzfrequenz f_1 mitschwingen, ohne ein Kopplungsmuster zu zeigen. Für reines Benzol können wir daher ein einzelnes Signal erwarten. Die nachstehende Abbildung zeigt ein Spektrum von Benzol in Aceton-d₆; das Signal liegt bei 7,5 ppm.

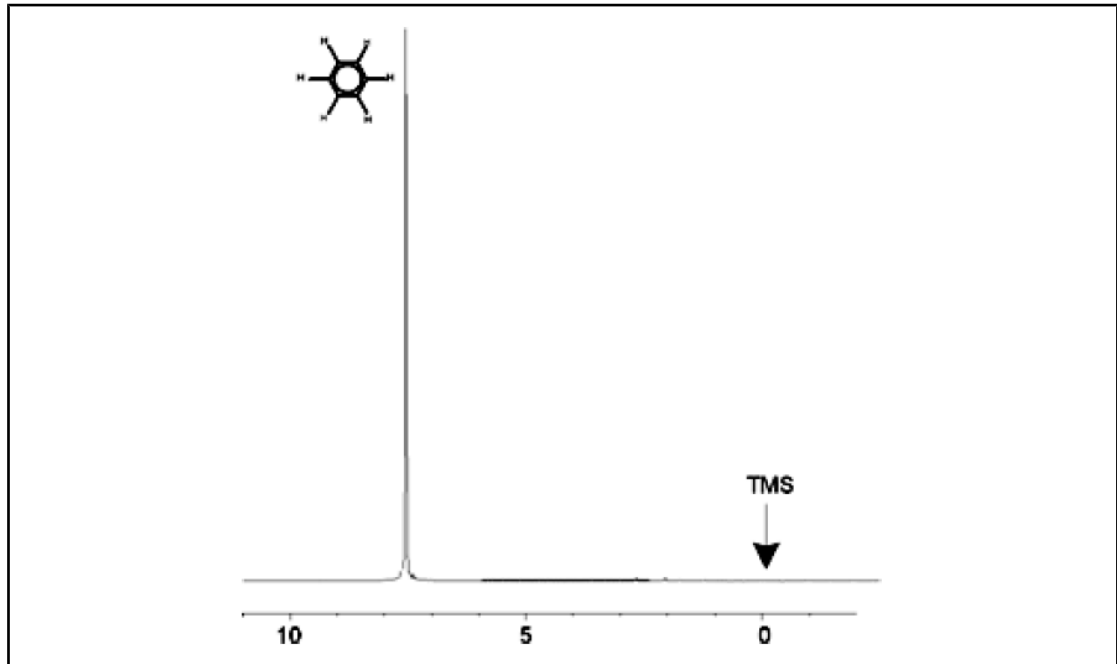


Abbildung 3.8: Benzol-Spektrum

3.5 Protonen-Spektrum von Benzylacetat

Benzylacetat ($C_6H_5-CH_2-O-CO-CH_3$) ist ein komplexeres organisches Molekül, dessen Strukturformel Sie in der nachstehenden Abbildung finden.

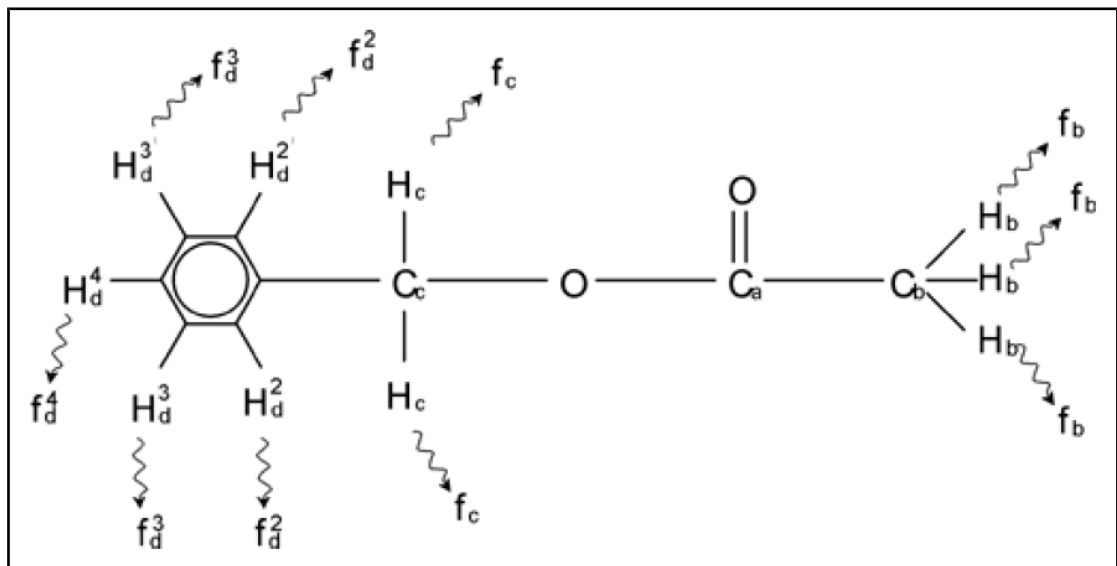


Abbildung 3.9: Benzylacetat

Hier können wir zwischen drei verschiedenen, entsprechend bezeichneten Gruppen von Protonen unterscheiden. Beispielsweise befinden sich die drei mit H_b bezeichneten Protonen eindeutig in einer anderen atomaren Umgebung als die beiden mit H_c bezeichneten Protonen.

Die drei H_b -Protonen sind an das Kohlenstoffatom C_b gebunden, das wiederum über eine Einzelbindung an ein weiteres Kohlenstoffatom C_a gebunden ist. Die beiden H_c -Protonen sind an das Kohlenstoffatom C_c gebunden, das selbst wiederum über jeweils eine

Einzelbindung an den Benzol-Ring einerseits und an ein Sauerstoffatom andererseits gebunden ist. Die dritte Gruppe von Protonen besteht aus den fünf H_a -Protonen des Benzol-Rings selbst. Die nachstehende Abbildung zeigt das Protonen-Spektrum von Benzylacetat in Aceton- d_6 . In diesem Spektrum erwarten wir drei den drei Protonengruppen entsprechende Signale.

Beachten Sie bitte, dass sich die Lage der den Protonen des Benzol-Rings entsprechenden Signale im Vergleich zur Situation beim reinen Benzol-Ring leicht von 7,5 ppm nach etwa 7,2 ppm (in der nachstehenden Abbildung zu sehen) verschoben hat.

Die Protonen des Benzol-Rings sind hier nicht mehr magnetisch äquivalent, ja in gewisser Hinsicht noch nicht einmal mehr chemisch äquivalent. Abbildung 3.10 lässt klar erkennen, dass es sich bei dem von den H_a -Protonen stammenden Signal um ein Multiplett handelt. Derartige Details wollen wir jedoch bis zum nächsten Abschnitt zurückstellen. Die drei in dieser Abbildung dargestellten Protonen-Signalspitzen weisen eindeutig unterschiedliche Intensitäten auf.

Die quantitative Analyse dieses Spektrums ist vergleichbar einfach, da alle Signale von demselben 1H -Isotop ausgesandt werden, d. h. natürliches Vorkommen und inhärente Empfindlichkeit für die NMR-Technik sind für alle Signalspitzen dieselben. Die Flächen unter den Signalspitzen für den Benzol-Ring, die CH_2 -Gruppe und die CH_3 -Gruppe sollten entsprechend der Anzahl der jeweils beteiligten Protonen ein Verhältnis von 5:2:3 aufweisen.

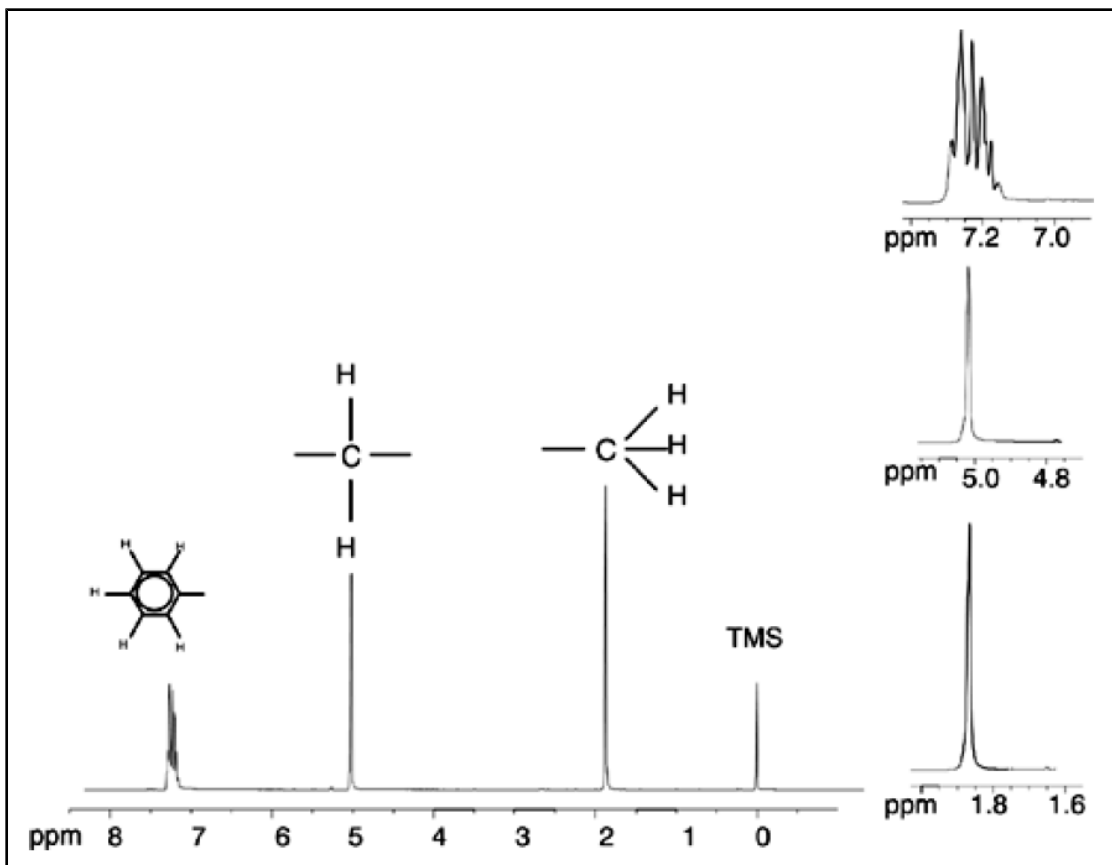


Abbildung 3.10: Protonen-Spektrum von Benzylacetat

3.6 Protonen-Spektrum von Ethylbenzol mit Spin-Spin-Kopplung

In den bisherigen Beispielen gestattete der Umstand, dass es sich bei allen Signalen – mit Ausnahme derer vom Benzol-Ring bei Benzylacetat – um Singulets handelte, eine besonders einfache Beschreibung der Protonen-NMR-Spektren. Die Abbildungen „Ethylbenzol“ und „Ethylbenzol-Spektrum“ zeigen die Struktur und das zugehörige Protonen-Spektrum der organischen Verbindung Ethylbenzol. Wie zuvor wurden die Protonen nach den drei grundlegenden atomaren Umgebungen in drei Gruppen unterteilt und entsprechend bezeichnet.

Der auffälligste Unterschied zwischen den Signalen in diesem Spektrum und denen im Benzylacetat-Spektrum ist die Aufspaltung in **Multipletts**. Bei dem von den CH_3 -Protonen ausgesandten Signal handelt es sich um ein **Triplet**, bei dem von den CH_2 -Protonen ausgesandten Signal gar um ein **Quartett**. Beachten Sie auch, dass die Signallagen nicht übereinstimmen. Beim Benzylacetat senden die CH_3 -Protonen ein Signal bei 1,85 ppm aus, wohingegen die entsprechenden CH_3 -Protonen von Ethylbenzol ein Triplet-Signal bei 1,25 ppm aussenden. Dies ist kaum verwunderlich, da sich die beiden CH_3 -Gruppen in unterschiedlichen chemischen Umgebungen befinden.

Ursächlich für die Aufspaltung in Multipletts ist ein als Spin-Spin-Kopplung bezeichneter Effekt. Eine umfassende Behandlung dieses Effekts würde den Rahmen dieses Handbuch sprengen; der Leser sei hier auf die Standardtexte zur NMR-Spektroskopie verwiesen. Für unsere Zwecke soll ein kurzer Abriss zur Spin-Spin-Kopplung genügen.

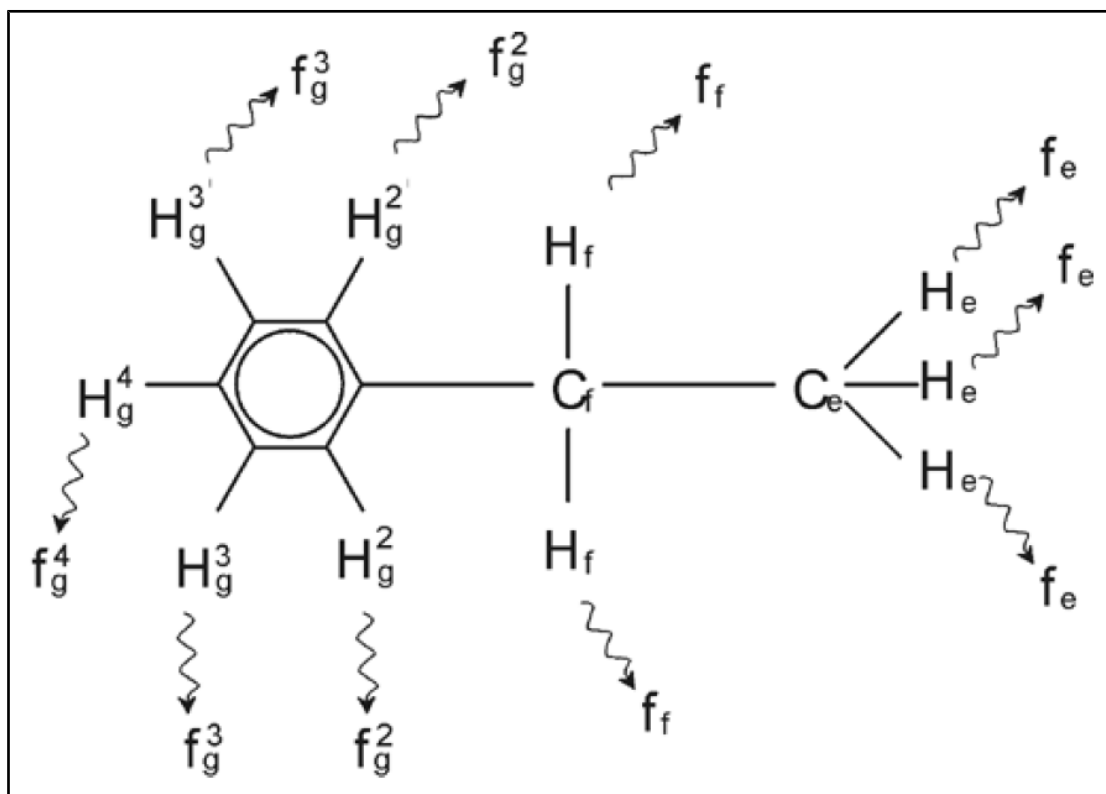


Abbildung 3.11: Ethylbenzol

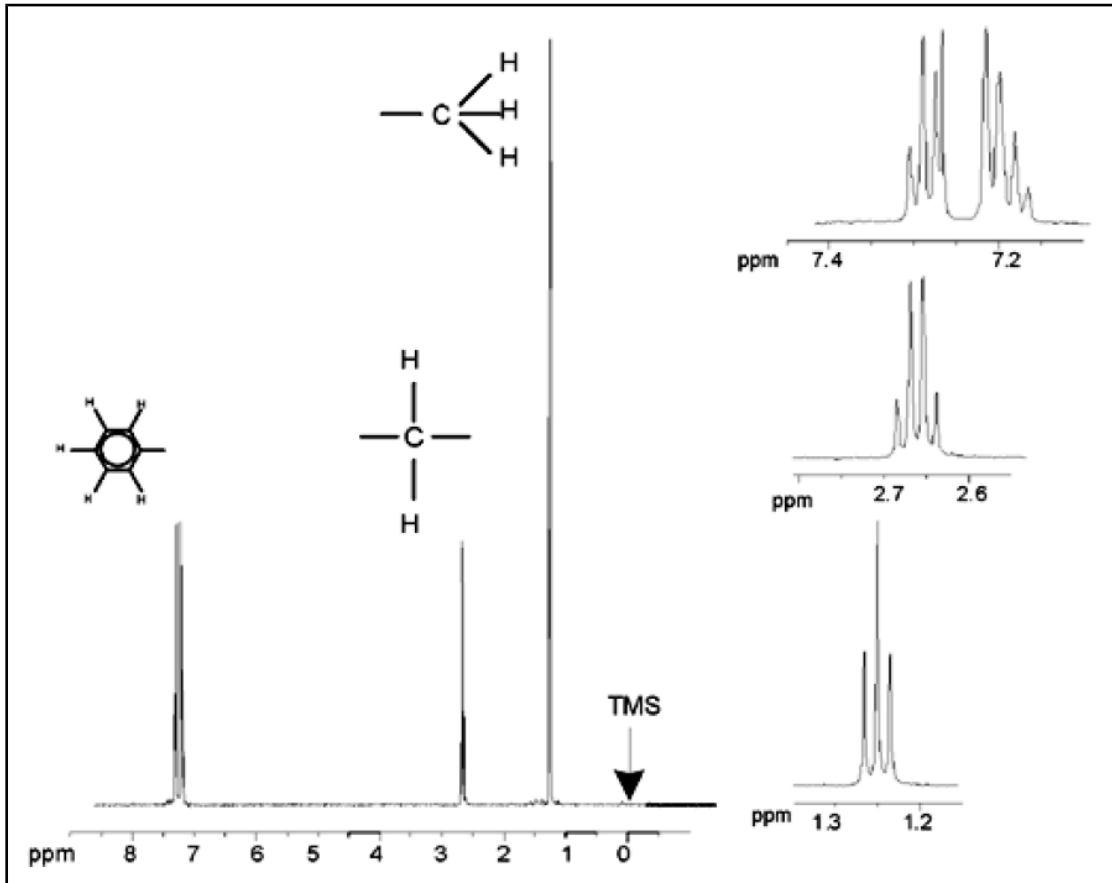


Abbildung 3.12: Ethylbenzol-Spektrum

Die in der Abbildung „Ethylbenzol-Spektrum“ erkennbare Aufspaltung der NMR-Signale resultiert aus einer magnetischen Wechselwirkung zwischen benachbarten Protonen. Die beiden H_F-Protonen sind magnetisch äquivalent und beeinflussen einander nicht. Ebenso sind die drei H_E-Protonen magnetisch äquivalent und beeinflussen einander nicht. Die beiden H_F-Protonen und die drei H_E-Protonen befinden sich jedoch in unterschiedlichen lokalen Umgebungen und „koppeln“ über die Bindungselektronen. Diese Kopplung führt letztlich dazu, dass die beiden Gruppen von Protonen einander beeinflussen, was die Aufspaltung der NMR-Signale zur Folge hat.

In Kombination können die beiden H_F-Protonen in drei möglichen magnetischen Konfigurationen vorliegen (dies ist eine Folge der Spin-Ausrichtung, daher auch die Bezeichnung „Spin-Spin-Kopplung“). Als Ergebnis dieser Kopplung schwingen die H_E-Protonen auf drei möglichen Frequenzen mit, so dass ein Triplett zu beobachten ist.

Analog bewirken die H_E-Protonen eine Aufspaltung der H_F-Signale. Die drei „H_E“-Protonen können in Kombination in vier möglichen magnetischen Konfigurationen vorliegen, wodurch die H_F-Protonen auf vier möglichen Frequenzen mitschwingen und das Signal somit in ein Quartett aufgespalten wird.

Auch die von den Benzol-Ring-Protonen ausgesandten Signale sind aufgrund der magnetischen Nicht-Äquivalenz und der daraus resultierenden Spin-Spin-Kopplung aufgespalten. Es stellt sich nun die Frage, warum die CH₂- und CH₃-Protonen des Ethylbenzols einander beeinflussen, wohingegen die beiden vergleichbaren Protonen-Gruppen des Benzylacetats dies nicht tun. Die Antwort ist in der Anzahl der Bindungen, durch die die beiden Gruppen getrennt sind, zu suchen. Bei Ethylbenzol sind die beiden Protonen-Gruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden, so dass eine hinreichende Wechselwirkung erwartet werden kann. Bei Benzylacetat hingegen liegen zwischen den beiden Kohlenstoffatomen C_α und C_β ein Sauerstoffatom und ein weiteres

Kohlenstoffatom und damit zwei weitere Bindungen. Dies hat zur Folge, dass die beiden Protonen-Gruppen zu weit voneinander entfernt sind, um noch eine relevante Spin-Spin-Kopplung zu erfahren.

3.7 Entkopplung

Die Auswirkungen der Spin-Spin-Kopplung können durch eine als „Entkopplung“ bezeichnete Technik kompensiert werden. Praktisch hat diese Entkopplung zur Folge, dass die Anwesenheit einer bestimmten Protonen-Gruppe wie beispielsweise der H_e -Protonen im Ethylbenzol maskiert wird. Das Spektrum wird so erfasst, als ob die H_e -Protonen völlig fehlten! Erreicht wird dies, indem eine Entkopplungs-Pulssequenz auf der H_e -Resonanzfrequenz f_e eingestrahlt wird, wodurch die Spin-Ausrichtung dieser Protonen dauerhaft geändert wird. Für das in der Abbildung „Ethylbenzol-Spektrum“ dargestellte Spektrum läge die Entkopplungsfrequenz 1,25 ppm oberhalb der TMS-Signalspitze.

Entkopplungspulse sind in der Regel länger und weniger energiereich als Anregungspulse. Die nachstehende Abbildung „Entkopplungsexperiment“ stellt das Schema eines Entkopplungsexperiments dar, die Abbildung „Ethylbenzol-Spektrum mit homonuklearer Entkopplung“ zeigt das zugehörige entkoppelte Spektrum. Das CH_2 -Quartett zeigt sich nunmehr als **Singulett**. Spektroskopiker sprechen davon, dass das „Quartett zu einem Singulett kollabiert“ ist. Weiterhin sollte die Fläche unter dem Singulett mit der unter dem ursprünglichen Quartett identisch sein (vergleichen Sie die relativen Größen der CH_2 - und der Benzol-Ring-Signalspitze in den beiden Abbildungen). Der Signal der CH_3 -Gruppe bei 1,25 ppm fehlt im entkoppelten Spektrum, da die Entkopplungspulse die auf die Anwesenheit der CH_3 -Protonen zurückzuführenden Effekte faktisch kompensiert.

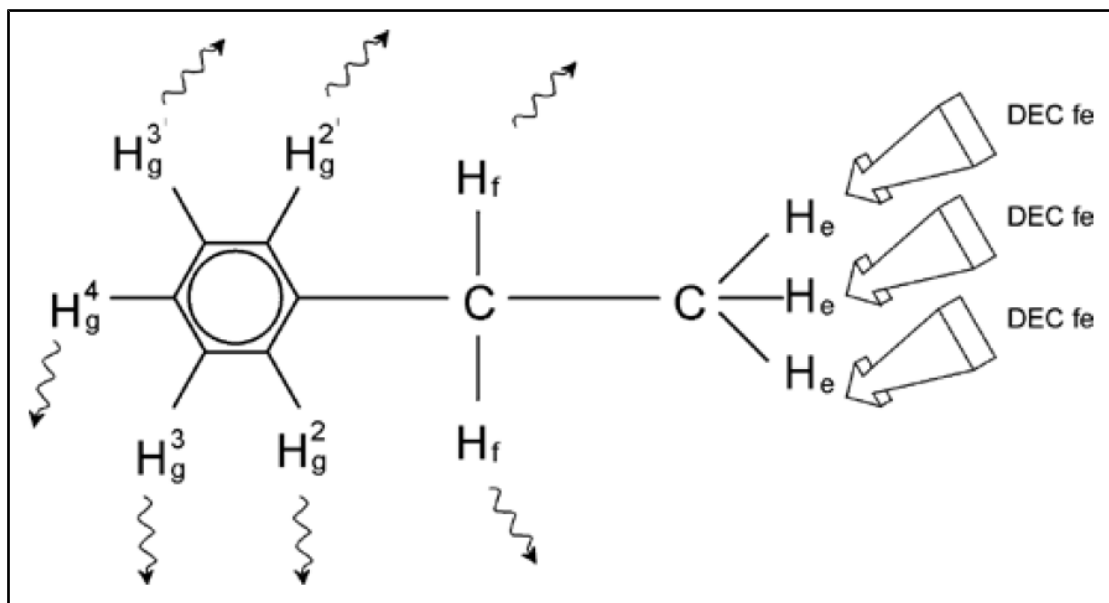


Abbildung 3.13: Entkopplungsexperiment

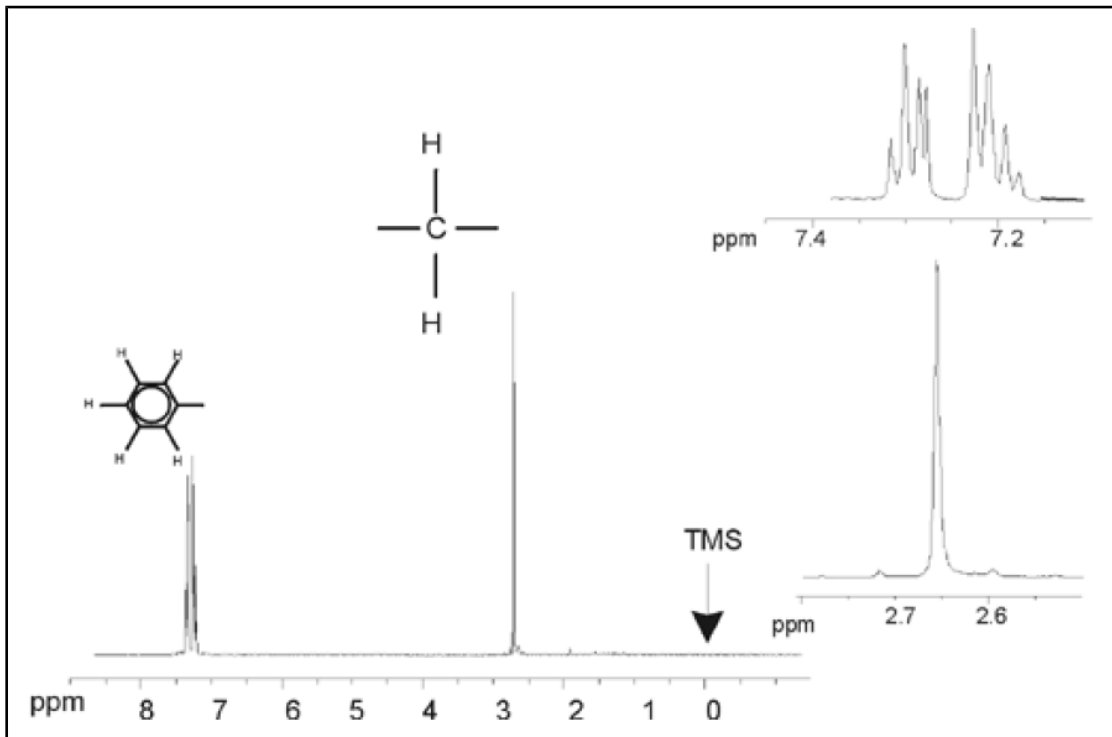


Abbildung 3.14: Ethylbenzol-Spektrum mit homonuklearer Entkopplung

Bei dem beschriebenen Element handelt es sich insofern um ein Beispiel für eine homonukleare Entkopplung, als dasselbe Isotop – ^1H – beobachtet und entkoppelt wird. Bei einer heteronuklearen Entkopplung unterscheidet sich das beobachtete Isotop vom entkoppelten Isotop. Im Kapitel [13C-Spektrum mit Protonen-Entkopplung \[67\]](#) dieses Handbuchs werden Sie ein Experiment mit heteronuklearer Entkopplung kennen lernen, bei dem das Isotop ^{13}C beobachtet und das Isotop ^1H entkoppelt wird. Abhängig von der Anzahl installierter Kanäle ermöglichen AVANCE-mit-SGU-Spektrometer die Durchführung ausgesprochen komplexer Experimente. Ein Vier-Kanal-Spektrometer kann beispielsweise eingesetzt werden, um einen Kern zu beobachten und zugleich drei weitere Kerne zu entkoppeln. Bis zu acht unabhängige Kanäle ermöglichen eine faszinierende Vielfalt von Experimenten. Der Anwender sollte sich bewusst machen, dass der derzeit limitierende Faktor nicht in der Erzeugung von HF-Anregungs- und HF-Entkopplungspulsen zu sehen ist, sondern in dem Umstand, dass diese Pulse über den Probenkopf in die Probe eingestrahlt werden müssen, sowie – in gewissem Ausmaß – im Leistungsvermögen der Vorverstärker. Die Einrichtung der Signalwege für das durchzuführende Experiment erfolgt unter Verwendung des Menüs „edasp“. Weitere Details sind dem Handbuch „Acquisition Commands and Parameters“ (Art.-Nr. H9775SA3) zu entnehmen.

3.8 FID und Spektrum

Die von den angeregten Atomen in der Probe ausgesandten Signale werden von dem Spektrometer empfangen und durch die Software des Data-Station-Computers einer Fourier-Transformation unterzogen. Der Empfang der NMR-Daten wird als „Akquisition“ oder „Erfassung“ bezeichnet, man spricht von der „Erfassung von Daten“. Zwei Begriffe gilt es zu unterscheiden: Den „FID“ (Zeit-Domäne) und das zugehörige „Spektrum“ (Frequenz-Domäne).

Wird eine Akquisition durchgeführt, werden so genannte „Rohdaten“ erfasst, wobei das empfangene Signal als ein „FID“ (Free Induction Decay, Freier Induktionszerfall) bezeichnet wird. Die nachstehende Abbildung zeigt einen typischen FID.

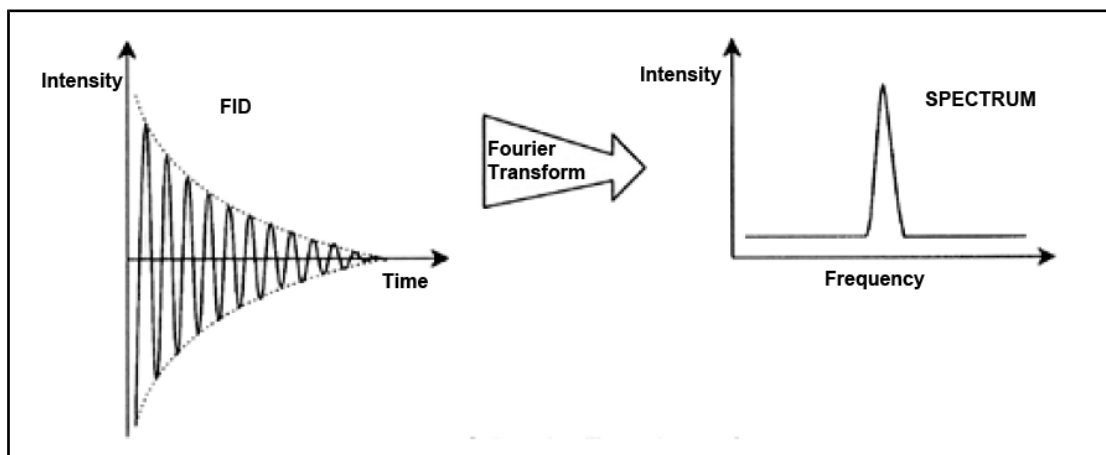


Abbildung 3.15: Fourier-Transformation

Bevor ein FID sinnvoll analysiert werden kann, muss er in die Frequenz-Domäne übertragen werden. Dies wird durch die Anwendung einer Fourier-Transformation erreicht. Bei der **Fourier-Transformation** handelt sich um eine mathematische Operation, die den FID in ein Frequenzspektrum umwandelt. Ein **FID** ist ein Signal, dessen Intensität mit der Zeit variiert, wohingegen ein Spektrum angibt, wie die Intensität mit der Frequenz variiert. Die Fourier-Transformation ist der wichtigste in einer Reihe von Verarbeitungsschritten, denen die Rohdaten üblicherweise unterzogen werden.

4 Systembeschreibung

Das Spektrometer besteht aus den folgenden Untereinheiten:

- **Bedienerkonsole**, bestehend aus Host-Computer, Monitor und Tastatur
- **Konsole** mit der Elektronik-Hardware
- **Magnetsystem** mit dem Shimming-System und dem Probenkopf



Abbildung 4.1: Magnet, Bedienerkonsole und Konsole

4.1 Übersicht über die AVANCE-Architektur

Die nachstehende Abbildung zeigt eine vereinfachte Darstellung der Architektur eines AVANCE-Systems. Weitergehende Informationen zum AVANCE-System und der AVANCE-Hardware entnehmen Sie bitte dem Bruker Advanced Service Handbook (BASH).

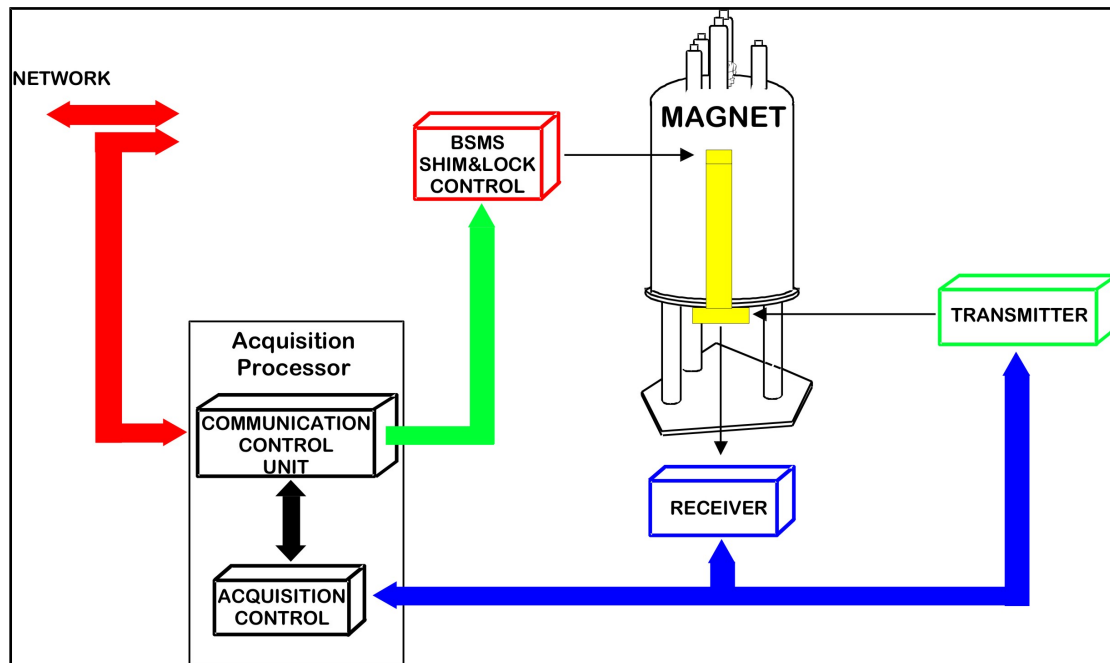


Abbildung 4.2: Übersicht über die AVANCE-Architektur

4.1.1 Bedienerkonsole und Verbindungen

Sämtliche Aspekte des Spektrometerbetriebs werden von der Bedienerkonsole aus gesteuert. Das Aufsetzen und die Durchführung der Experimente sowie die Analyse der Daten werden durch Befehle gesteuert, die der Bediener an der Konsole eingibt. Die Bedienerkonsole umfasst die folgenden Unterkomponenten:

Host-Computer: Hierbei handelt es sich um einen Standard-Industrie-PC, auf dem das TopSpin-Programm läuft und der sämtliche im Zusammenhang mit der Analyse und Speicherung der Daten stehenden Aktivitäten übernimmt. Alle im Zusammenhang mit der Datenerfassung stehenden Aktivitäten werden von einem zweiten, in der Konsole selbst untergebrachten Computersystem namens *IPSO* (Intelligent Pulse Sequence Organizer) gesteuert.

Ethernetverbindung vom Host-Computer zum IPSO: Diese Verbindung dient zur Übertragung von Daten und Anweisungen zwischen dem Host-Computer und dem IPSO.

4.2 Konsole

Bei dieser Komponente handelt es sich je nach System um einen Schaltschrank in NanoBay-, OneBay- oder TwoBay-Ausführung, der den größten Teil der für ein modernes digitales Spektrometer benötigten Elektronik-Hardware aufnimmt. Als Hauptkomponenten sind der **IPSO** (Intelligent Pulse Sequence Organizer), das **BSMS** (Bruker Smart Magnet System), die **VTU** (Variable Temperature Unit) sowie verschiedene Verstärker zu nennen.

IPSO: Die verschiedenen IPSO-Module erzeugen die HF-Pulse für die Anregung der Probe und empfangen, verstärken und digitalisieren die von der Probe ausgehenden NMR-Signale. Nach Empfang und Digitalisierung der Daten werden die Informationen zur weiteren Bearbeitung und Speicherung an den Host-Computer übertragen. Übertragungen zwischen IPSO und Host-Computer erfolgen hauptsächlich über Ethernet. Beachten Sie bitte unbedingt, dass der IPSO für die Dauer eines Experiments die vollständige Kontrolle über die Operationen des Spektrometers hat. Dies stellt einen unterbrechungsfreien Betrieb sicher und garantiert die Integrität der Signalerfassung. Der Schaltschrank enthält eine Anzahl von digitalen und analogen Steckplatinen, die das auszusendende Signal generieren und das NMR-Signal empfangen, verstärken und digitalisieren. Eine detaillierte Beschreibung dieser Platinen würde den Rahmen dieses Handbuchs sprengen.

BSMS: Dieses unter Verwendung des Befehls „`bsmsdisp`“ softwaregesteuerte System steuert das Locking- und das Shimming-System ebenso wie den Probenlift und die Probenrotation.

VTU: Je nach Modell kann es sich bei der VTU um eine separate, eigenständige Einheit oder um ein in das BSMS integriertes Modul handeln. Die VTU hat die Aufgabe, die Proben temperatur kontrolliert zu variieren oder auf einem konstanten Wert zu halten.

Verstärker (auch als **Transmitter** bezeichnet). Die Anregung der NMR-Probe erfordert oftmals Signale mit relativ großer Amplitude, was den Einsatz von Verstärkern erforderlich macht. Es gibt sowohl interne (in den IPSO-Schaltschrank integrierte) wie auch externe Verstärker (separate, eigenständige Einheiten). Unmittelbar von den Verstärkerausgängen zum **HPPR** (High Performance Preamplifier) führende Kabel übertragen das HF-Signal zur Probe. Auch wenn eine große Anzahl an Verstärkern (einschließlich Verstärkern für Festkörper-NMR) zur Verfügung steht, sind diese meist doch einer der beiden folgenden Hauptkategorien zuzurechnen:

Selektive Verstärker (auch als ^1H - oder Protonen-Verstärker bezeichnet) sind speziell auf die Verstärkung der höheren Frequenzen, wie sie bei ^1H und ^{19}F auftreten, ausgelegt.

Breitband-Verstärker (auch X-Verstärker bezeichnet) sind auf die Verstärkung eines weit gefassten Frequenzbereichs (ausgenommen ^1H und ^{19}F) ausgelegt.

4.3 Verbindung zwischen dem Host-Computer und dem IPSO

Auch wenn diese Verbindung während einer typischen TopSpin-Sitzung dauerhaft aktiv und für den Benutzer faktisch unsichtbar ist, wird die Verbindung jedes Mal unterbrochen, wenn entweder der Host-Computer oder der IPSO ausgeschaltet wird, und muss nach dem Wiedereinschalten erneut eingerichtet werden. Dies geschieht automatisch.

Sehen Sie auch

📖 Grundlegende Fehlerbehebung [► 75]

4.4 Magnet, Shimming-System, HPPR und Probenkopf

Der **Magnet** generiert das für die Induktion von NMR-Übergängen erforderliche Magnetfeld. Zur Aufrechterhaltung eines supraleitenden Systems wird der Magnetkern mittels flüssigem Stickstoff und flüssigem Helium auf sehr tiefe Temperaturen abgekühlt (weitergehende Details finden Sie im Abschnitt [Der Magnet und das Magnet-Dewargefäß](#) [29]).

Das am unteren Ende des Magneten angebrachte Raumtemperatur-**Shimming-System** besteht aus einem Satz strombeaufschlagter Spulen (als „Shimspulen“ bezeichnet), die eingesetzt werden, um etwaige Inhomogenitäten zu kompensieren und auf diese Weise die Feldhomogenität zu maximieren. Die durch diese Raumtemperatur-Shimspulen („Raumtemperatur“, da diese Spulen nicht durch Eintauchen in ein Bad aus flüssigem Helium gekühlt werden) fließenden Ströme werden vom BSMS gesteuert und können vom BSMS-Display aus angepasst werden, um das NMR-Signal zu optimieren. Dieses Verfahren hat substantielle Auswirkungen auf die Signalaufösung und -empfindlichkeit. Das Anpassen der Ströme in den Raumtemperatur-Shimspulen wird als „**Shimming**“ des Magneten bezeichnet.



Abbildung 4.3: Magnet, Shimming-System, Probenkopf und HPPR

1.	Bedienerkonsole	5.	HPPR/2 Cover 2-Modul mit Leitungen zum Probenkopf
2.	Konsole	6.	Probenkopf
3.	Magnet	7.	Shimming-System
4.	HPPR/2 Cover 1-Modul – Ansicht von oben	8.	Probenkopf und Shimming-System

Auch wenn der **HPPR** (High Performance Preampfier) das ausgesendete Signal *an* die Probe überträgt, besteht seine Hauptaufgabe jedoch in der Verstärkung der *von* der Probe ausgesandten relativ schwachen Signale. Er befindet sich an der Basis des Magneten, um das Signal an der frühestmöglichen Stelle zu verstärken und auf diese Weise

Leitungsverluste zu minimieren. Nachdem das Signal durch den HPPR verstärkt wurde, sind nachfolgende leitungsbedingte Verluste weniger kritisch. Der HPPR sendet und empfängt auch die Deuterium-Locking-Signale (oder Fluor-Locking-Signale) und wird in der Wobble-Routine eingesetzt. Es können bis zu 5 (**HPPR**) bzw. 8 (**HPPR/2**) individuelle Module konfiguriert werden (ausgenommen das immer vorhandene Cover-Modul). Sehr gängig ist beispielsweise eine Konfiguration aus drei individuellen Modulen (**Proton, X-BB** und **2H**) zusammen mit einem Cover-Modul.

Der Probenkopf wird in das Shimming-System an der Basis des Magneten eingeführt. Er besteht im Wesentlichen aus verschiedenen Spulen für die Abstrahlung der Anregungspulse an die Probe und den Empfang des von der Probe ausgesandten Signals. Der Probenkopf sendet und empfängt außerdem das Locking-Signal.

4.5 Der Magnet und das Magnet-Dewargefäß

Verschiedene Magneten mit unterschiedlicher Feldstärke sind verfügbar. Die Klassifizierung der **Stärke eines Magneten** richtet sich nach der Frequenz der von Wasserstoffatomen ausgesandten NMR-Signale. Je stärker das Magnetfeld, desto höher ist diese Protonenfrequenz. Bei einem 500-MHz-Magneten (11,7 T) beispielsweise senden die ^1H -Atome einer zur Analyse im Magneten platzierten Probe Signale mit einer sehr nahe bei 500 MHz liegenden Frequenz. Bruker bietet Magneten von 200 bis 1000 MHz an.

Supraleitende Magneten sind **Elektromagneten**, d. h. sie basieren auf dem physikalischen Prinzip, dass ein elektrischer Strom ein Magnetfeld hervorruft. Der **Magnetkern** besteht aus einer großen Spule eines stromführenden Drahts in Gestalt einer Zylinderspule. Im Zentrum der Spule besteht ein sehr starkes statisches Magnetfeld. Die zu analysierende Probe wird in dieses Magnetfeld platziert.

Bei sehr tiefen Temperaturen weisen bestimmte Materialien Supraleitung auf – eine bemerkenswerte Eigenschaft. Durch supraleitende Drähte fließt Strom, ohne dass es einer speisenden Energiequelle (z. B. Batterie oder Netzanschluss) bedarf. Wurde eine supraleitende Schleife einmal unter Strom gesetzt, fließt dieser verlustfrei für alle Zeiten. Bruker-Magneten bestehen aus solchen supraleitenden Schleifen. Als einzige Wartungsmaßnahme ist bei solchen Magneten sicherzustellen, dass die Spule jederzeit in flüssiges Helium getaucht bleibt.

Der Magnet besteht aus verschiedenen Schichten. Das Außengehäuse des Magneten ist luftleer, die inneren Oberflächen sind verspiegelt (Thermoskannen-Prinzip). Die nächste Schicht bildet ein Stickstoffbad, das die Temperatur auf 77,35 K (-195,8 °C) absenkt. Ein Heliumtank, in den die supraleitende Spule eingetaucht ist, bildet die innere Schicht. Dieser Tank ist durch eine zweite luftleere Schicht gegenüber dem Stickstoffbad isoliert (siehe nachstehende Abbildung).

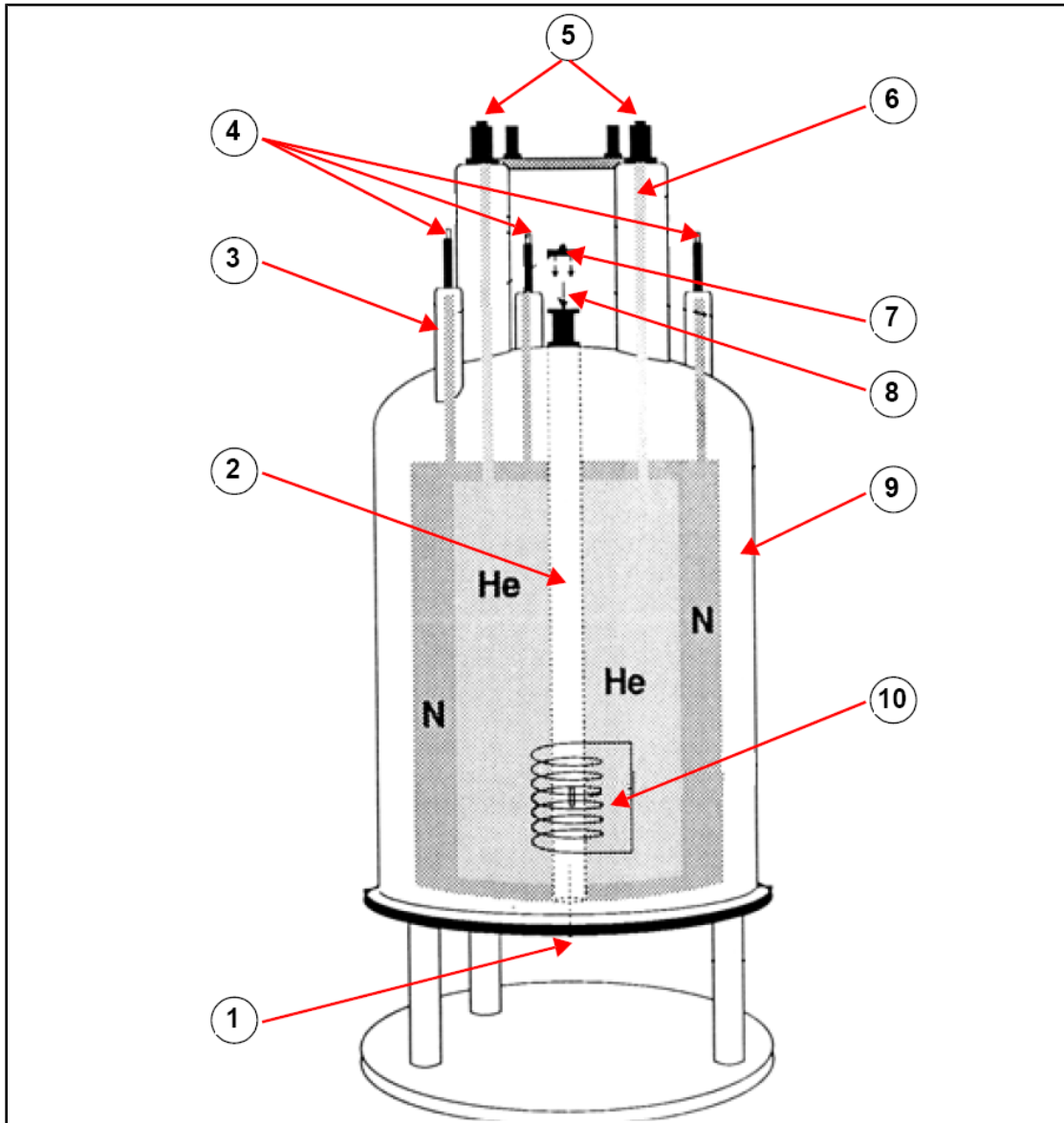


Abbildung 4.4: Supraleitender Magnet

1.	Hier Probenkopf einführen	6.	Heliumturm
2.	Probenschacht	7.	Metalldeckel
3.	Stickstoffturm	8.	Hier Probe einführen
4.	Stickstoffstutzen	9.	Vakuunkammer
5.	Heliumstutzen	10.	Magnet

4.5.1 Raumtemperatur-Probenschacht

Der Helium- und der Stickstofftank sind um eine zentrale „Säule“ angeordnet, die als „Magnetöffnung“ oder „Probenschacht“ bezeichnet wird. Ein Metalldeckel schließt diesen Schacht normalerweise nach oben ab. Magneten sind mit Standard-Probenschacht oder mit weitem Probenschacht verfügbar. Die zu analysierenden Proben werden durch den oberen Zugang zum Probenschacht in den Magneten eingeführt. Probenköpfe, die die Probe tragen und Signale zur und von der Probe übertragen, werden durch den unteren Zugang zum Probenschacht eingeführt.

4.5.2 Heliumtank

Bei einem Standardmagneten hängt der Heliumtank an zwei „Hälsen“, die als „Heliumturm“ weit über den Magneten nach oben hinausragen. Zwei Stützen bieten einen Zugang zum Heliumtank. Einer dieser Stützen ermöglicht das Nachfüllen von flüssigem Helium. Durch diesen Stützen kann auch ein **Heliumspiegelsensor** eingeführt werden. Der andere Stützen wird nur genutzt, wenn der Magnet aufgeladen oder entladen wird. Die „Heliumhülse“ können verschiedene Ventile aufweisen, die die Freisetzung der kleinen Mengen Helium kontrollieren, die unweigerlich verdampfen.



Hinweis: Der Umgang mit den Ventilen und das Füllen des Magneten mit flüssigem Helium ist geschultem Personal vorbehalten.

4.5.3 Stickstofftank

Die drei kürzeren, über den Magneten nach oben hinausreichenden „Hälse“ („Stickstoffturm“) bieten einen Zugang zum Stickstofftank.

4.6 Einführung in das Locking-System

Dieser Abschnitt wurde aufgenommen, um dem Anwender ein grundlegendes Verständnis der Prinzipien des Locking-Systems zu vermitteln. Informationen zu praktischen Aspekten wie dem konkreten Locking einer Probe finden sich im Abschnitt Locken der Probe.

Die Intention des Locking-Systems ist es sicherzustellen, dass die Stärke des die Probe umgebenden Magnetfelds sich für die Dauer des Experiments nicht ändert bzw. dass das Feld nicht durch externe Störeinflüsse moduliert wird. Die NMR-Analyse beruht auf der exakten Messung der Frequenz der von der Probe ausgesandten Signale. Die Frequenzen dieser Signale sind direkt proportional zur magnetischen Feldstärke. Variiert also die Feldstärke, variiert auch die Frequenz der ausgesandten Signale. Der Anwender muss daher sicher sein können, dass das Magnetfeld stets dieselbe Stärke aufweist. Das hierfür eingesetzte Verfahren wird als „**Locking**“ der Probe bezeichnet. Bei dem **Locking-System** handelt es sich im Wesentlichen um ein auf die Beobachtung von Deuterium-Signalen ausgelegtes separates Spektrometer. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass die von Deuterium ausgesandten Signale normalerweise weit von den interessierenden Frequenzen entfernt liegen. Sollte die Deuterium-Frequenz jedoch ungeeignet sein, kann auch ein **Fluor-(19F)-Locking** genutzt werden. Da es sich beim Deuterium-Locking um das bei weitem gängigste Verfahren handelt, wird nur dieses hier behandelt. Der Leser sei jedoch darauf hingewiesen, dass Deuterium- und Fluor-Locking vom Prinzip her identisch sind.

Bei AVANCE-Systemen umfasst das BSMS die für die Implementierung des Locking-Systems benötigte Hardware, und ein separates Deuterium-Modul im HPPR sendet und empfängt die Locking-Signale. Zur Nutzung dieses Verfahrens müssen die zu analysierenden Proben natürlich mit etwas Deuterium versetzt werden. Auf einfachste Weise erfolgt dies durch Auflösen der Probe in einem deuterierten Lösungsmittel. Bei einem [deuterierten Lösungsmittel](#) ist ein großer Prozentsatz der Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt. Häufige Anwendung finden die deuterierten Lösungsmittel Aceton-d₆, Benzol-d₆, Chloroform-d und DMSO-d₆, jedoch ist eine Vielzahl weiterer Lösungsmittel verfügbar. Bei der in diesem Handbuch für die Illustration gewisser grundlegender NMR-Techniken verwendeten Probe handelt es sich um Menthylantranilat in DMSO-d₆.

Die Frequenz der von Deuterium bei einem Magnetfeld bestimmter Stärke ausgesandten Signale ist mit größter Präzision bekannt. Stimmt daher die Feldstärke des Magneten, sollten alle Deuterium-Kerne in der Probe Signale mit exakt dieser Frequenz aussenden. Weicht die Feldstärke des Magneten ab, wird auch die Deuterium-Frequenz dies tun. Das

Locking-System verwendet einen Empfänger (im BSMS-Schaltschrank untergebracht), um diese Deuterium-Frequenz zu überwachen und entsprechende Anpassungen der Feldstärke des Magneten vorzunehmen.

Der Empfänger des Locking-Systems ist so ausgelegt, dass bei korrekter Feldstärke – d. h. bei Empfang der Deuterium-Signale mit korrekter Frequenz – keine Anpassungen am Feld vorgenommen werden. Sollte die Feldstärke jedoch abweichen (Drift), wird an eine spezielle Spule („H0-Spule“) im Shimring-System des Magneten ein Strom angelegt, was zur Folge hat, dass die Feldstärke wieder den korrekten Wert annimmt. Die Deuterium-Frequenz wird mehrere tausend Male je Sekunde gemessen. Solange das System somit im Locking-Zustand ist, kann der Anwender sicher sein, dass das Feld während der Akquisition auf konstanter Stärke gehalten wird.

4.7 Probenköpfe

Der Probenkopf hat die Aufgabe, die Probe zu tragen, die die Probe anregenden HF-Signale abstrahlen und die ausgesandte Antwort zu empfangen. Senden und Empfangen erfolgen mittels speziell dafür ausgelegter HF-Spulen.

Der Probenkopf wird an der Unterseite des Magneten eingeführt und sitzt innerhalb der Raumtemperatur-Shimspulen. Koaxialkabel übertragen die Anregungssignale von den Konsolenverstärkern zum Probenkopf und das NMR-Signal von der Probe zurück zum Empfänger. Die Kabel werden durch einen Vorverstärkersatz (HPPR) geleitet, der sich unmittelbar an der Basis des Magneten befindet bzw. bei NanoBay-Systemen in die Konsole integriert ist. Die **Vorverstärker** sind für die Anhebung der üblicherweise sehr schwachen NMR-Signale unverzichtbar.

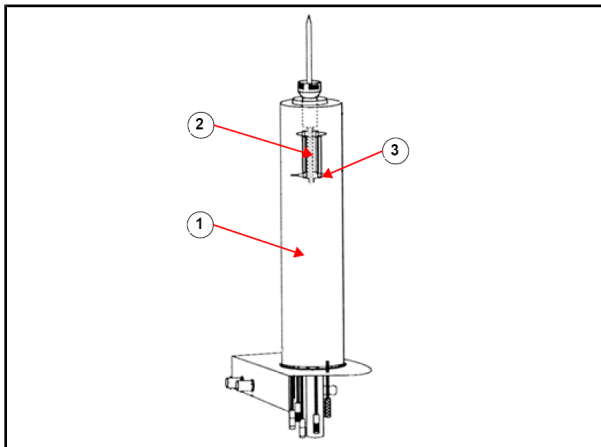


Abbildung 4.5: Probe im Probenkopf

1.	Probenkopf	3.	Spulen
2.	Probenvolumen		

Probenköpfe stehen in verschiedenen Größen und Ausführungen zur Verfügung. Größenangaben richten sich bei Probenköpfen nach dem Durchmesser des für die Verwendung mit dem jeweiligen Probenkopf vorgesehenen Probenröhrchens, wobei 5 mm und 10 mm die bei weitem gängigsten Maße sind. Je nach Art des Experiments finden unterschiedliche Arten von Probenköpfen Anwendung. **Selektive Probenköpfe** sind auf die Beobachtung spezifischer Kerne wie ^{13}C ausgelegt, während multinukleare Probenköpfe (X-BB- oder Breitband-Probenköpfe) für die Analyse einer Vielzahl von Kernen eingesetzt werden können. Die physikalischen Unterschiede zwischen verschiedenen Probenköpfen lassen sich auf die Anzahl und die Konstruktion der internen Spulen reduzieren. Zusätzlich richten sich Außendurchmesser und Länge des

Probenkopfs nach den Spezifikationen des jeweiligen Magneten (weiter Probenschacht oder Standard-Probenschacht, unterschiedliche Distanz von der Unterseite des Magneten bis zum Zentrum des Magnetfelds bei Magneten unterschiedlicher Feldstärke).

An der Unterseite des Probenkopfs befindliche und eindeutig beschriftete Anschlüsse dienen zum Einleiten der Sendesignale in und dem Herausführen der Empfangssignale aus den Spulen des Probenkopfs. Die Signalübertragung zum und vom Probenkopf erfolgt unter Verwendung desselben Kabels. Jeder Probenkopf besitzt eine innere Spule (die „**Beobachtungsspule**“). Zwecks Maximierung der Empfindlichkeit befindet sich diese Spule dem Probenvolumen am nächsten. Die Farbkodierung des BNC-Anschlusses für die innere Spule folgt einem einfachen Schema: Der Anschluss hat stets dieselbe Farbe wie der rechteckige Streifen unmittelbar oberhalb der BNC-Anschlüsse. Die folgende Abbildung zeigt die Beschriftung eines multinuklearen Probenkopfs. In diesem Fall ist die Breitband-Spule die innere Spule.

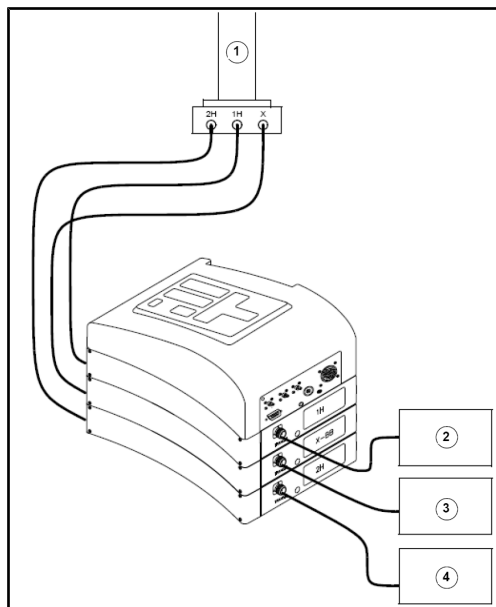


Abbildung 4.6: Typische HPPR-Verkabelung

1.	Probenkopf	3.	X-Verstärker
2.	Protonen-Verstärker	4.	BSMS-2H-Transmitter

4.8 Breitband-Probenkopf

Nachfolgend finden Sie exemplarisch eine Beschreibung des 5-mm-BBO-Smart-Probenkopfs. Wie sein Name anklingen lässt, ist dieser Probenkopf für die Analyse von Proben mit den verschiedensten Kernen vorgesehen. Der x-Frequenzbereich reicht typischerweise von ^{15}N bis ^{31}P (einschließlich ^{19}F).

Der linke BNC-Anschluss ist mit „ ^2H “ beschriftet (siehe nachstehende Abbildung) und wird für das Locking-Signal verwendet. Die beiden anderen Anschlüsse sind für das ^1H - und das x-Nukleus-Signal vorgesehen und entsprechend beschriftet. Die an die BNC-Anschlüsse ^1H , X und ^2H angeschlossenen Kabel führen zu den Vorverstärkern.



Abbildung 4.7: Exemplarischer Breitband-Probenkopf

Vom Konzept her ermöglichen die Probenköpfe die Regulierung der Temperatur der NMR-Probe unter Verwendung eines **Heizelements** und einer **Luft/N₂-Zufuhrleitung**. Die Überwachung der Proben temperatur erfolgt mithilfe eines als Thermometer fungierenden **Thermoelements**. Alle diese Komponenten sind an der Basis des Probenkopfs angebracht und leicht zugänglich. Die in die Konsole integrierte **VTU** (Variable Temperature Unit) überwacht kontinuierlich den Messwert des Thermoelements und reguliert die Leistung des Heizelements entsprechend, um die erforderliche Temperatur beizubehalten.

Bis auf einige wenige hochauflösende Probenköpfe sind alle Probenköpfe mit Gradientenspulen ausgestattet; der entsprechende Anschluss findet sich an der Seite der Probenkopfbasis.

Der schwarze Kasten an der Unterseite der Probenkopfbasis schließlich umfasst die Tuning- und Matching-Komponenten (siehe unten), die eine Feinabstimmung – und damit Leistungsoptimierung – des Probenkopfs ermöglichen. Bei der Analyse einer Verbindung wird diese mit Signalen einer exakt festgelegten Frequenz (Resonanzfrequenz) angeregt. Unterschiedliche Kerne werden durch unterschiedliche Frequenzen angeregt, und durch das Tuning wird der Stromkreis im Probenkopf so abgestimmt, dass er bei der interessierenden Frequenz die maximale Empfindlichkeit aufweist. Das Matching des Probenkopfs stellt sicher, dass der geringstmögliche Teil der Anregungssignale und des FID reflektiert werden (d. h. verlorengehen). Tuning und Matching sind „interaktiv“ in dem Sinne, dass sie nicht unabhängig voneinander durchgeführt werden können.

Bei jedem Wechsel der Probe im Magneten müssen Tuning und Matching des Probenkopfs erneut durchgeführt werden. Tuning und Matching erfolgen für jede Spule des Probenkopfs separat unter Verwendung einer der Routinen „atma“ oder „atmm“. Beschreibungen dieser Routinen finden Sie im Abschnitt [Tuning und Matching des Probenkopfs](#) [▶ 42].

Beim Wechsel eines Probenkopfs muss der Probenkopf neu an die Vorverstärker angeschlossen werden.

4.9 Wechseln eines Probenkopfs

Muss der Probenkopf gewechselt werden, ist wie nachstehend beschrieben zu verfahren. Probenköpfe sind empfindlich und teuer, daher sollten Sie sich mit dem Systemverantwortlichen absprechen, bevor Sie versuchen, einen Probenkopf zu wechseln. Der Magnet – und insbesondere Wirbelströme – wirken sich maßgeblich auf die mechanische Bewegung des Probenkopfs aus. Seien Sie beim Entfernen des Probenkopfs aus dem Magneten darauf gefasst, dass der Probenkopf unerwartet beschleunigt („ruckt“), wenn er das untere Ende der Magnetöffnung erreicht. Rechnen Sie auch mit einem gewissen Widerstand, wenn Sie den Probenkopf in den Magneten einführen.

Vorgehensweise zum Wechseln eines Probenkopfs:

1. Stellen Sie sicher, dass keine Erfassung läuft, indem Sie auf die Schaltfläche „STOP“ in der oberen Symbolleiste des TopSpin-Fensters klicken oder in der Befehlszeile den Befehl „stop“ eingeben.
2. Schalten Sie eine etwaige **Beheizung** oder **Kühlung** des Systems aus (verwenden Sie zum Ausschalten des Heizelements den Befehl „edte“). Lassen Sie dem Probenkopf Zeit, Raumtemperatur anzunehmen. Schalten Sie das System selbst nicht aus!
3. Nehmen Sie die an der Basis des Probenkopfs angeschlossene Luft/N₂-Zuleitung ab.
4. Stellen Sie sicher, dass die Magnetöffnung nicht abgedeckt ist; entnehmen Sie dann etwaige im Magneten befindliche Proben, indem Sie im BSMS-Fenster die Schaltfläche **LIFT** betätigen.
5. Schalten Sie den LIFT aus.
6. Lösen Sie alle BNC-Kabel von der Probenkopfbasis.
7. Lösen Sie etwaige Thermoelement-, Heizelement-, Gradientenspulen- und PICS-Verbindungen.
8. Lösen Sie unter Verwendung des mitgelieferten Schraubendrehers die beiden Schrauben, die den Probenkopf im Magneten fixieren.
9. Lassen Sie den Probenkopf gerade nach unten ab, und entfernen Sie ihn aus dem Magneten.
10. Setzen Sie den neuen Probenkopf ein, und fixieren Sie ihn mit den beiden Schrauben.
11. Schließen Sie die Koaxialkabel wieder an, und stellen Sie die Thermoelement-, Heizelement-, Kühlleitungs- und sonstigen Verbindungen wieder her.
12. Schalten Sie das Heizelement wieder ein.

5 Grundlegende Verfahrensschritte

Dieses Kapitel skizziert die grundlegenden Verfahrensschritte, die bei jeder Erfassung eines Spektrums zur Anwendung kommen. Die TopSpin-Software verfügt über eine anwendungsfreundliche, workflow-basierte Oberfläche, die den Anwender durch sämtliche für die Erfassung eines Spektrums erforderlichen Schritte leitet. Alle Operationen sind softwaregesteuert und können mit einem Mausklick auf den Workflow-Registerkarten (12 in der Abbildung „Das TopSpin-Fenster“), die eine Reihe von Workflow-Schaltflächen (11 in der Abbildung „Das TopSpin-Fenster“) enthalten, aufgerufen werden.

Ist der Leser bereits mit diesen Operationen vertraut, kann er dieses Kapitel übergehen.

5.1 Das TopSpin-Fenster

Die nachstehende Abbildung zeigt das Layout des TopSpin-Hauptfensters.

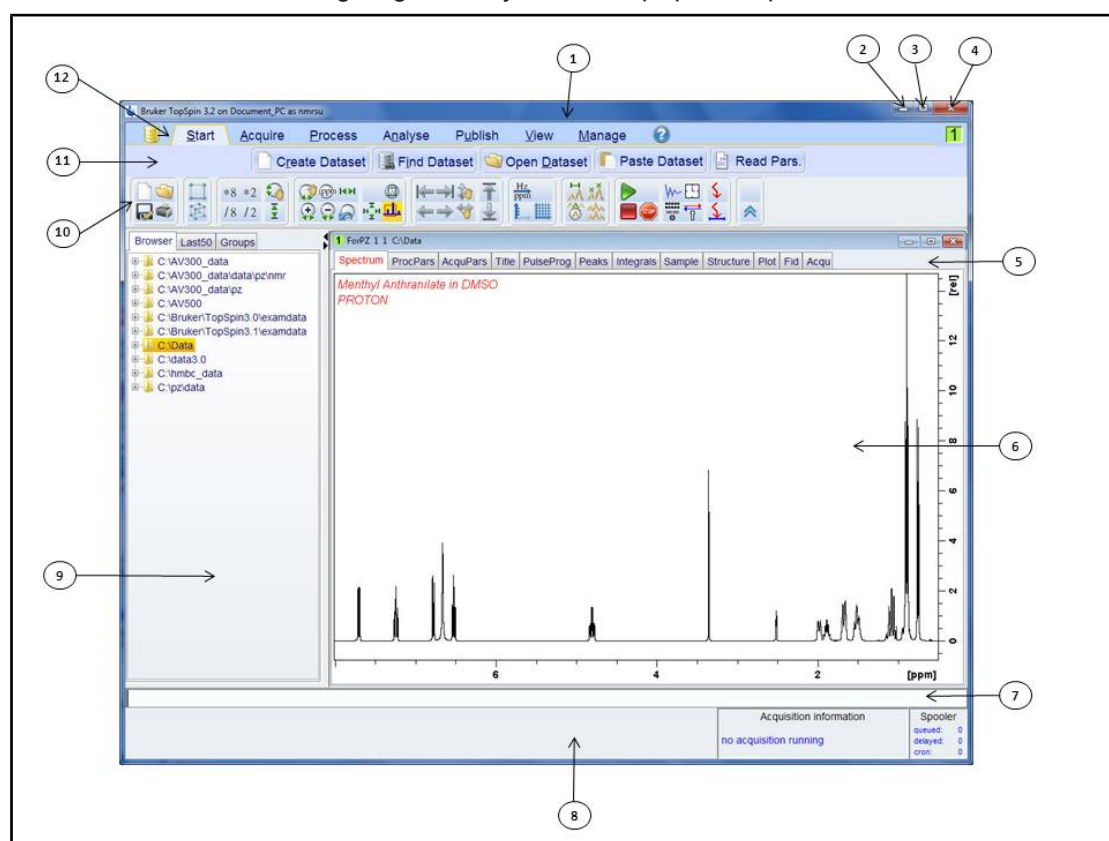


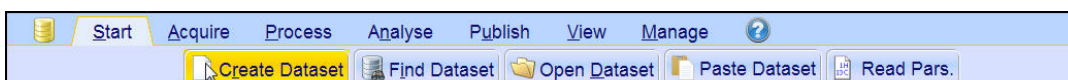
Abbildung 5.1: Das TopSpin-Fenster

1.	Titelleiste	7.	Befehlszeile
2.	Schaltfläche „Minimieren“	8.	Statusleiste
3.	Schaltfläche „Maximieren“	9.	Browser-Fenster
4.	Schaltfläche „Schließen“	10.	Symbolleiste
5.	Datensatz-Registerkarten	11.	Workflow-Schaltflächenleiste
6.	Datenanzeige-Fenster	12.	Workflow-Menüleiste

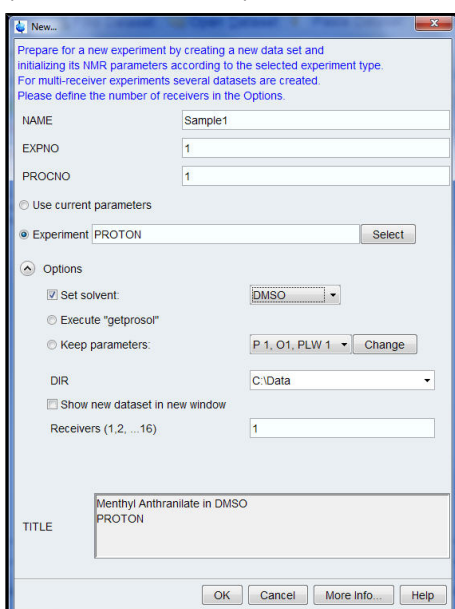
5.1.1 Erstellen eines neuen Datensatzes

Der regelmäßige Einsatz eines Spektrometers führt über kurz oder lang dazu, dass sich große Datenmengen ansammeln. Der Anwender sollte diese Daten in zweckmäßig benannten Dateien speichern, um später mühelos auf seine Daten zugreifen zu können. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn das System von mehreren Anwendern genutzt wird. Erfasste Daten können in so genannten **Datensätzen** gespeichert werden. Jeder Datensatz muss einen eindeutigen Deskriptor (Bezeichner) besitzen, damit unterschiedliche Datensätze voneinander unterschieden werden können. Ein voll qualifizierter Deskriptor für einen Datensatz erfordert die Verwendung der folgenden vier Parameter: DIR (Verzeichnis), NAME (Name), EXPNO (Experiment-Nr.) und PROCNO (Prozess-Nr.).

1. Klicken Sie in der Workflow-Registerkartenleiste auf die Registerkarte **Start**.



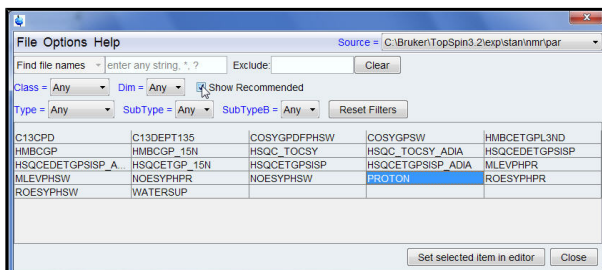
2. Wählen Sie in der Workflow-Schaltflächenleiste die Schaltfläche **Create Dataset** (Datensatz erstellen), indem Sie auf diese klicken.



3. Sie können nun Ihren eigenen Datensatz erstellen. Geben Sie unter NAME eine beliebige Zeichenfolge aus bis zu 13 Zeichen ein. Geben Sie für EXPNO (Experiment-Nr.) und PROCNO (Prozess-Nr.) jeweils den Wert „1“ ein.

4. Wählen Sie das durchzuführende Experiment aus, indem Sie rechts neben dem Feld „Experiment“ auf die Schaltfläche **Select** (auswählen) klicken.

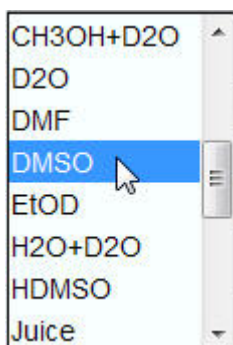
5. Aktivieren Sie im Experiment-Auswahl-Fenster die Option **Show Recommended** (Empfohlene anzeigen).



6. Wählen Sie das Experiment aus (z. B. „Proton“).

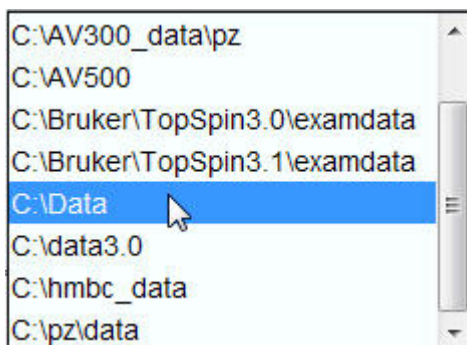
7. Klicken Sie im Experiment-Auswahl-Fenster auf **Set selected item in editor** (Ausgewählten Eintrag im Editor festlegen).

8. Wählen Sie das Lösungsmittel für Ihre Probe aus, indem Sie rechts neben dem Lösungsmittel-Feld auf die Schaltfläche mit dem **Pfeil nach unten** klicken.



9. Wählen Sie das Lösungsmittel (z. B. „DMSO“) aus, indem Sie auf dieses klicken.

10. Wählen Sie den Ordner auf der Festplatte des Computers aus, in dem Ihre Daten gespeichert werden sollen, indem Sie rechts neben dem Feld „DIR“ (Verzeichnis) auf die Schaltfläche mit dem **Pfeil nach unten** klicken.



11. Wählen Sie den Ordner aus (z. B. „C:\Data“).

12. Geben Sie im Feld **TITLE** (Titel) eine Beschreibung Ihrer Probe ein.

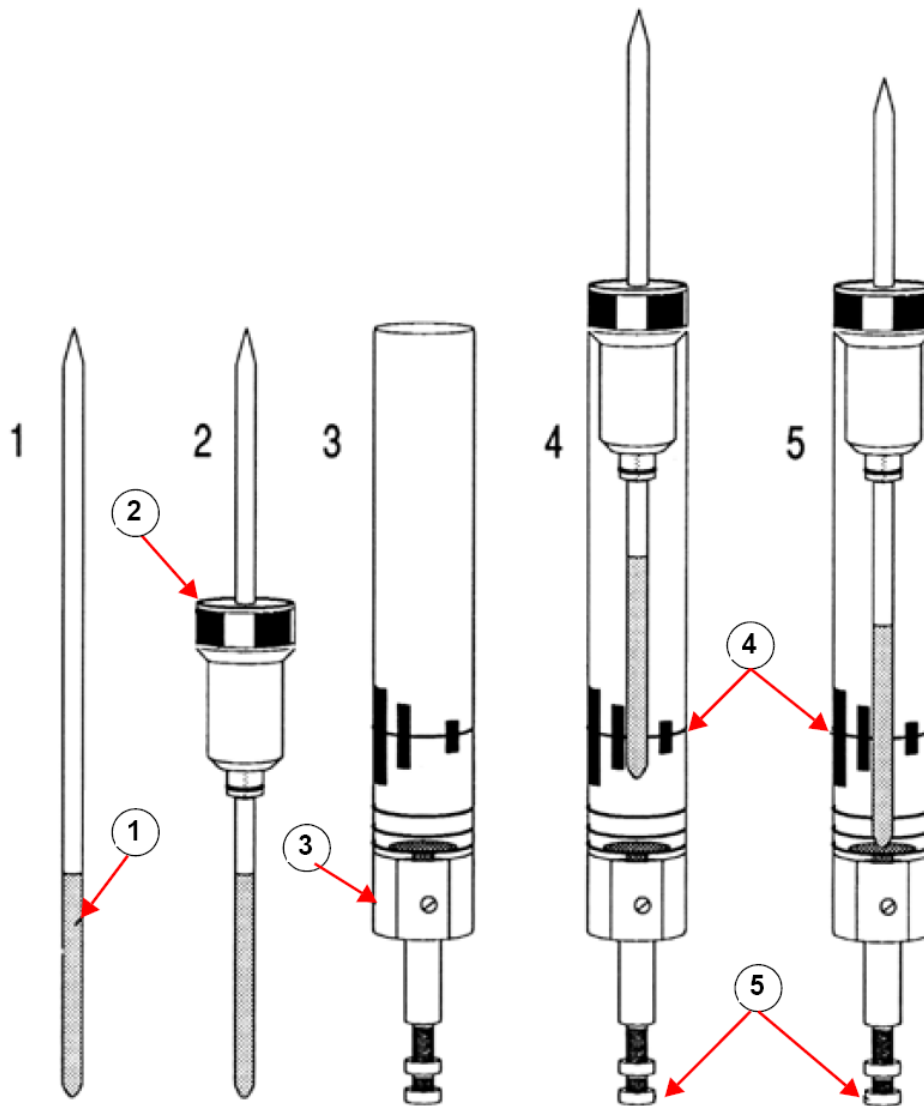
13. Klicken Sie im Fenster „New Data Set“ (Neuer Datensatz) auf die Schaltfläche **OK**.



Hinweis: Ihr neu erstellter Datensatz ist nun der aktuelle Datensatz, und die Details des Deskriptors werden auf der Festplatte in Ordner DIR\NAME\EXPNO abgelegt, wobei jeder Wert von EXPNO einem vollständig unabhängigen Datensatz entspricht. In diesem Beispiel werden die Daten im Ordner **C:\Data\Sample1\1** gespeichert. Diese Ordnerangabe erscheint auch in der Titelleiste des TopSpin-Datenfensters.

5.1.2 Vorbereitung der Probe

- Verwenden Sie ausschließlich saubere und trockene Probenröhrchen.
- Verwenden Sie Probenröhrchen von mittlerer bis hoher Qualität.
- Filtern Sie die Probenlösung immer.
- Beachten Sie stets das Probenvolumen bzw. den Lösungsfüllstand im Röhrchen.
- Bei einem 5-mm-Röhrchen beträgt das Füllvolumen 0,6 ml (Lösungsfüllstand: 5 cm).
- Bei einem 10-mm-Röhrchen beträgt das Füllvolumen 4 ml (Lösungsfüllstand: 5 cm).
- Verwenden Sie die Proben-Tiefenlehre zur Anpassung der Probentiefe (1,8 cm bei Probenköpfen älterer Bauart, 2,0 bei Probenköpfen neuerer Bauart).



Einsetzen der Probe in den Spinner

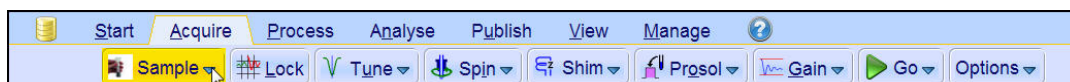
1.	Probe	4.	Mittellinie
2.	Spinner	5.	Tiefenanpassungsschraube
3.	Tiefenlehre		

- Das Probenröhrchen sollte straff im Spinner sitzen.
- Wischen Sie das Probenröhrchen vor dem Einführen in den Magneten sauber.

5.2 Einführen der Probe samt Spinner in den Magneten

Das Anheben und Absenken der Probe erfolgt mittels eines Druckluftstroms. Stellen Sie sicher, dass der Druckluftstrom aktiv ist (dieser ist klar und deutlich zu hören), bevor sie eine Probe in den oberen Zugang des Probenschachts einsetzen, und entfernen Sie vorher eine möglicherweise zuvor analysierte Probe, die aus dem oberen Zugang des Probenschachts herausragt.

1. Klicken Sie in der Workflow-Registerkartenleiste auf die Registerkarte **Acquire** (Erfassung).



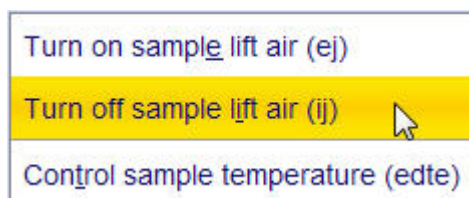
2. Klicken Sie in der Workflow-Schaltflächenleiste auf den **Pfeil nach unten** in der Schaltfläche **Sample** (Probe).



3. Wählen Sie die Option **Turn on sample lift air (ej)** (Probenlift-Luft ein), indem Sie auf diese klicken.

4. Setzen Sie die Probe im Spinner durch den oberen Zugang in den Probenschacht ein.

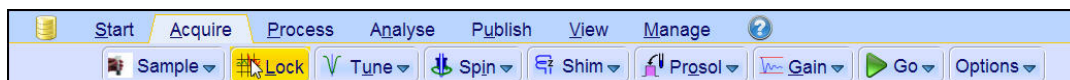
5. Klicken Sie in der Workflow-Schaltflächenleiste auf den **Pfeil nach unten** in der Schaltfläche **Sample** (Probe).



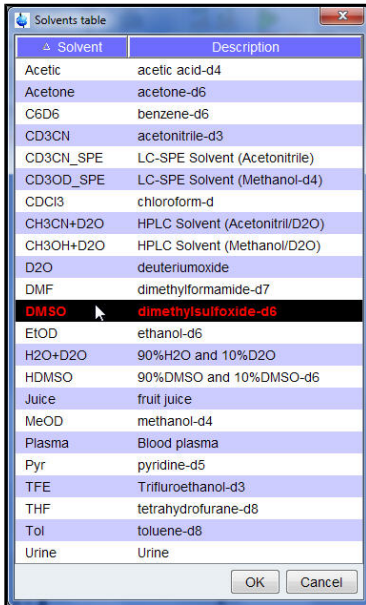
6. Wählen Sie die Option **Turn off sample lift air (ej)** (Probenlift-Luft aus), indem Sie auf diese klicken.

5.3 Locking der Probe

Für die Generierung des durch das Locking-System detektierten und überwachten Signals werden deuterierte Lösungsmittel eingesetzt. Die Frequenz und die Stärke dieses Signals hängen von dem verwendeten Lösungsmittel ab. Hauptaufgabe der TopSpin-Locking-Routine ist das Festlegen von Parametern wie Locking-Leistung, -Verstärkung und -Frequenz auf für das Lösungsmittel geeignete Werte. Sind für diese Parameter dem jeweiligen Lösungsmittel möglichst genau entsprechende Werte festgelegt, kann das BSMS das Lösungsmittelsignal beim Durchsuchen eines Frequenz- oder Feldstärkenbereichs schnell bestimmen und auf diesem „einrasten“. Die lösungsmittelspezifischen Parameter werden der Tabelle „edlock“ entnommen.



1. Wählen Sie in der Workflow-Schaltflächenleiste die Schaltfläche **Lock** (Locking), indem Sie auf diese klicken.



2. Wählen Sie ein Lösungsmittel aus, indem Sie auf dieses klicken.
3. Klicken Sie im Fenster „Solvents table“ (Lösungsmitteltabelle) auf die Schaltfläche **OK**.



Hinweis: Bei erfolgreichem Locking sollte das Signal als horizontale Linie mit einem gewissen Rauschen dargestellt werden (siehe nachstehende Abbildung). Die Höhe dieser Linie wird als „Locking-Niveau“ bezeichnet.

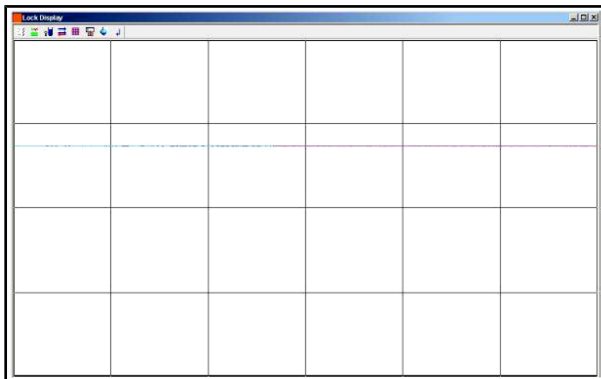


Abbildung 5.2: Fenster „Lock Display“ (Locking-Anzeige) nach erfolgreichem Locking der Probe

5.4 Tuning und Matching des Probenkopfs

Die Empfindlichkeit eines jeden Probenkopfs variiert mit der Frequenz des eingestrahlten Signals, wobei es eine Frequenz gibt, bei der der Probenkopf die größte Empfindlichkeit aufweist. Durch Abstimmung von in den Stromkreis des Probenkopfs integrierten Kondensatoren kann diese Frequenz innerhalb eines gewissen Bereichs eingestellt werden. **Tuning** bedeutet, den Stromkreis des Probenkopfs so abzustimmen, dass die jeweils relevante eingestrahlte Frequenz (SFO1, SFO2 usw.) der Frequenz entspricht, bei der der Probenkopf die größte Empfindlichkeit aufweist. Tuning (und Matching) erfolgen für jede Spule des Probenkopfs separat. Bei einem Wechsel des Probenkopfs oder einer substantziellen Änderung der eingestrahlten Frequenz muss der Probenkopf

möglicherweise neu abgestimmt werden. Bei Routinetätigkeiten mit selektiven Probenköpfen und unter Verwendung organischer Lösungsmittel sind größere Schwankungen der eingestrahlten Frequenzen eher unwahrscheinlich. Nach der initialen Abstimmung des Probenkopfs machen leichte Abweichungen der Frequenzen somit keine erneute Abstimmung erforderlich. Eine erneute Abstimmung wird typischerweise erst bei Änderungen der eingestrahlten Frequenz von mindestens 100 kHz erforderlich. Bei Breitband-Probenköpfen variiert die eingestrahlte Frequenz jedoch von Kern zu Kern deutlich, so dass der Probenkopf bei jeder Änderung des ausgewählten Kerns neu abgestimmt werden muss. Bei jeder Abstimmung des Probenkopfs muss auch ein Matching durchgeführt werden. Durch das **Matching** wird sichergestellt, dass ein Maximum der an der Probenkopfbasis ankommenden Energie an die an der Oberseite des Probenkopfs liegende Spule übertragen und nur ein Minimum der an der Probenkopfbasis ankommenden Energie in die Verstärker reflektiert wird (und folglich verlorengeht).



Hinweis: Bruker bietet zwei unterschiedliche Arten der Durchführung von Tuning- und Matching-Anpassungen an. Ergänzend zu der manuellen Abstimmung der Tuning- und Matching-Kondensatoren können Probenköpfe mit einem ATM (Automatic Tuning Module) ausgestattet sein. Gehen Sie je nach Ausführung wie nachstehend dargestellt vor.

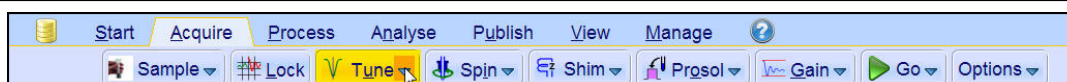
5.4.1 Mit ATM ausgestattete Probenköpfe unter Verwendung der automatisierten Abstimmungsroutine



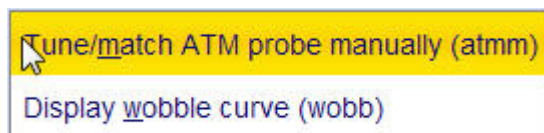
- Wählen Sie in der Workflow-Schaltflächenleiste die Schaltfläche **Tune** (Tuning), indem Sie auf diese klicken.

Die Anzeige wechselt automatisch zum Erfassungsfenster und zeigt die Wobble-Kurve an. Tuning und Matching werden automatisch durchgeführt. Werden in einem Parametersatz wie C13CPD usw. verschiedene Frequenzen verwendet, beginnt ATMA mit der Abstimmung der niedrigsten Frequenz und schaltet automatisch in aufsteigender Reihenfolge auf die höheren Frequenzen um.

5.4.2 Mit ATM ausgestattete Probenköpfe unter Verwendung der manuellen Abstimmungsroutine



- Klicken Sie in der Workflow-Schaltflächenleiste in der Schaltfläche **Tune** (Tuning) auf den **Pfeil nach unten**.



- Wählen Sie die Option **Tune/match ATM probe manually (atmm)** (Manuelles Tuning/Matching des Probenkopfs), indem Sie auf diese klicken.



Hinweis: Das Fenster „ATMM Probe Tuning/Matching“ (ATM-Probenkopf – Manuelles Tuning/Matching) (siehe nachstehende Abbildung) sowie ein die Wobble-Kurve darstellendes Fenster werden geöffnet.

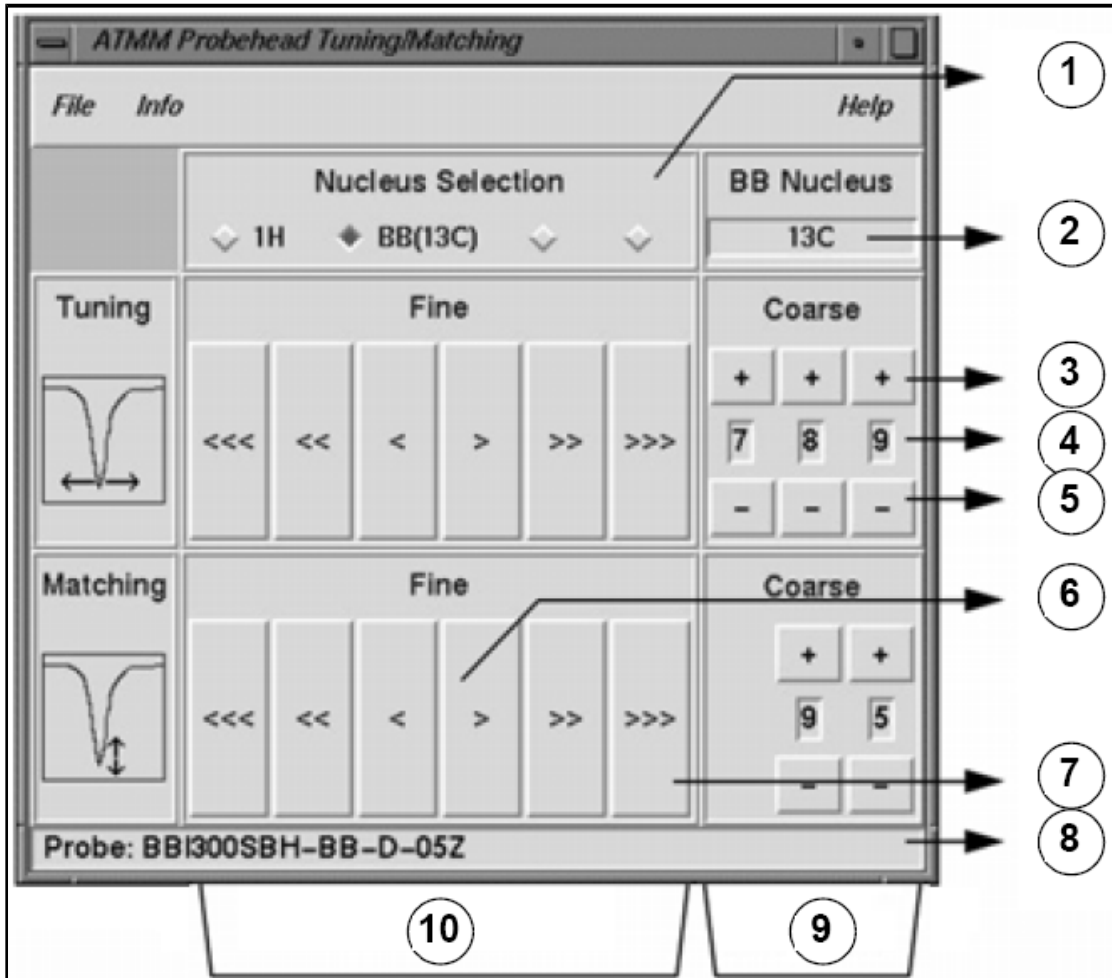


Abbildung 5.3: Fenster „ATMM Probe Tuning/Matching“ (ATM-Probenkopf – Manuelles Tuning/Matching)

1.	Auswahl des nächsten Kerns für das Wobbling (nur geroutete Kanäle sind sichtbar)
2.	Ausgewählter Kern bei einem Breitband-Kanal
3.	Um einen Schritt erhöhen
4.	Kernposition
5.	Um einen Schritt absenken
6.	Langsam verschieben (rote, inaktive Schaltflächen zeigen an, dass keine weitere Verschiebung in diese Richtung möglich ist)
7.	Schnell verschieben
8.	Probenkopftyp
9.	Grob-Tuning und -Matching bei Breitband-Probenköpfen
10.	Fein-Tuning und -Matching bei allen Probenköpfen

Wählen Sie einen geeigneten Kern für Ihr Experiment aus, und nehmen Sie die Einstellung vor, indem Sie auf die Schaltflächen mit den Pfeilen klicken. Beginnen Sie stets mit dem Matching, anschließend erfolgt das Tuning.

Die **Wobble**-Routine basiert auf der Ausstrahlung eines schwachen Signals an den Probenkopf. Dabei wird die Impedanz von Probenkopf und Kabel mit einer im HPPR integrierten 50-Ohm-Referenz verglichen. Die ausgestrahlte Frequenz ist auf SFO1, SFO2 usw. zentriert, sie streicht jedoch einen durch den Wert des Parameters WBSW (siehe unten) bestimmten Bereich ab. Die sich ergebende Kurve ist die vertraute Antwortkurve eines Resonanzkreises und stellt lediglich ein Maß für die entlang der Frequenz (x-Achse) aufgetragene Amplitude des reflektierten Signals (y-Achse) dar.

Beim **Matching** wird der Probenkopf so justiert, dass das Minimum der Wobble-Kurve den unteren Rand des Darstellungsbereichs (d. h. die x- oder Frequenz-Achse) erreicht. Dies repräsentiert ein Minimum an Reflexion des ausgestrahlten Signals.

Durch das **Tuning** wird erreicht, dass der Berührungspunkt der Wobble-Kurve mit der Frequenz-Achse bei der Frequenz des ausgestrahlten Signals liegt. Diese ist in der Mitte der horizontalen Frequenz-Achse zu finden. Wie Sie sehen werden, beeinflussen die Anpassungen der Tuning- und Matching-Einstellungen einander und müssen daher gemeinsam durchgeführt werden. Ein optimales Tuning und Matching des Probenkopfs ist dann gegeben, wenn das Minimum der Wobble-Kurve in der Mitte der Frequenz-Achse liegt und diese berührt.

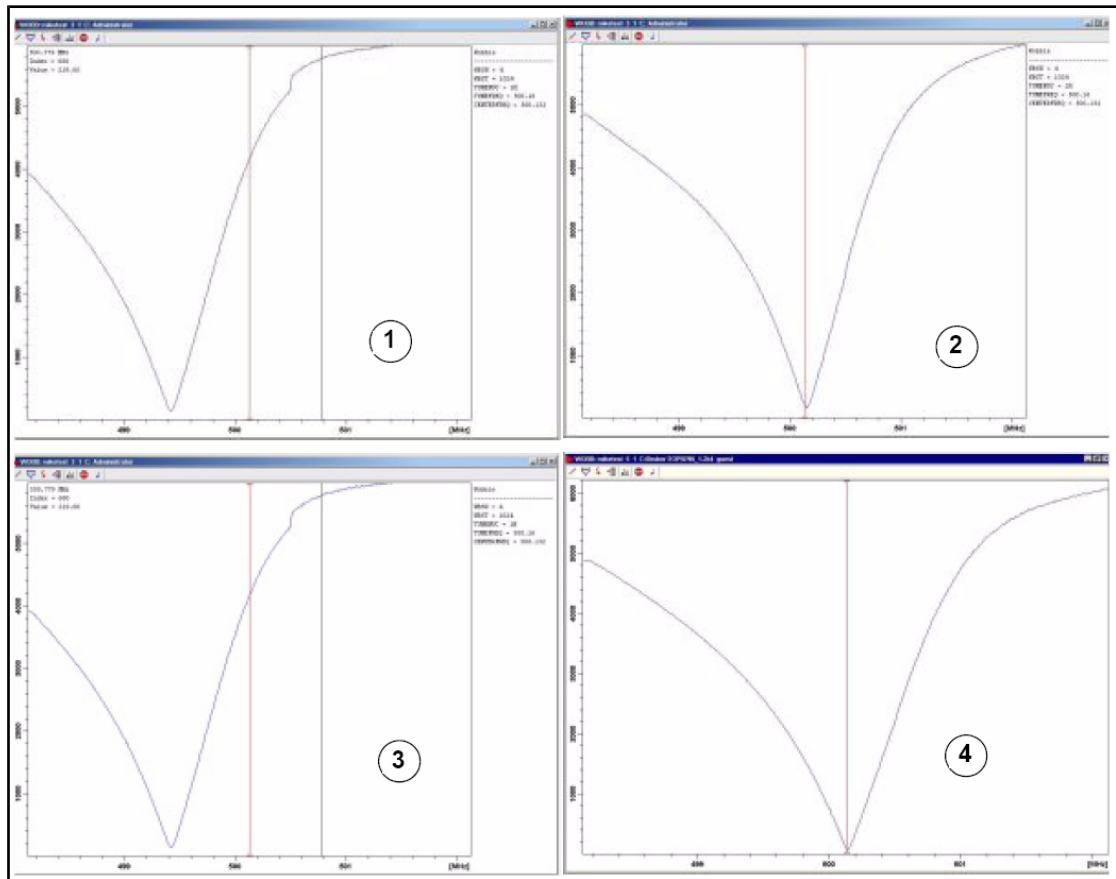


Abbildung 5.4: Beispiele für Wobble-Kurven mit unterschiedlichen Tuning- und Matching-Ergebnissen

1.	Schlechtes Matching / schlechtes Tuning	3.	Gutes Matching / schlechtes Tuning
2.	Schlechtes Matching / gutes Tuning	4.	Gutes Matching / gutes Tuning

Wenn Sie den Probenkopf für verschiedene Kerne (z. B. für Entkopplungs-Experimente) optimieren möchten, können Sie im Fenster „ATMM Probe Tuning/Matching“ (ATM-Probenkopf – Manuelles Tuning/Matching) den nächsten Kern auswählen.

5.5 Spinning der Probe

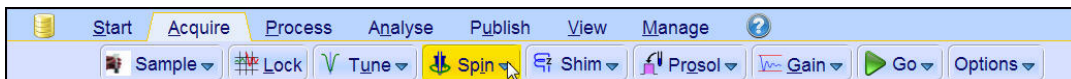
Als zweite Funktion ermöglicht die Druckluft im Probenschacht ein Rotieren der Probe. Das Rotieren („Spinning“) der Probe dient dazu, eine möglicherweise bestehenden Inhomogenitäten des Magnetfelds im Zentrum des Magneten auszugleichen.



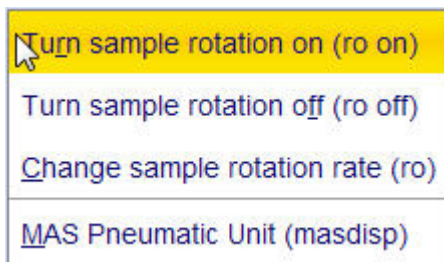
Hinweis: Mit Experimenten wie 2-D, 3-D, SELECTIVE, NOEDIFF, T1 sowie sämtliche unter Verwendung von Invers-Probenköpfen untersuchte Proben werden üblicherweise nicht rotiert.

Empfohlene Spinning-Raten sind:

- 20 Hz bei einem 5-mm-Probenkopf
- 12 Hz bei einem 10-mm-Probenkopf



- Klicken Sie in der Workflow-Schaltflächenleiste in der Schaltfläche **Spin** (Spinning) auf den **Pfeil nach unten**.



- Wählen Sie die Option **Turn sample rotation on (ro on)** (Probenrotation ein), indem Sie auf diese klicken.

5.6 Shimming

Shimming ist ein Prozess, bei dem so lange kleinere Anpassungen am Magnetfeld vorgenommen werden, bis eine optimale Feldhomogenität (Uniformität) vorliegt. Die Steigerung der Homogenität resultiert in einer besseren spektralen Auflösung. Bei jedem Wechsel eines Probenkopfs oder der Probe muss das Shimming erneut durchgeführt werden. Der Systemverantwortliche hat in so genannten Shimming-Dateien für jeden Probenkopf passende Shimming-Werte abgelegt, was den Zeitaufwand für das erneute Shimming nach einem Probenkopfwechsel beträchtlich reduziert.

5.6.1 Routine-Shimming mittels TopShim

Dieses Routine-Shimming muss zu Beginn einer jeden NMR-Sitzung und bei jedem Wechsel der Probe im Magneten durchgeführt werden. Beim Routine-Shimming werden Feinabstimmungen der Shim-Spulen Z , Z^2 , Z^3 , Z^4 und Z^5 durchgeführt. Bei bestimmten Magneten mit höherer Feldstärke müssen möglicherweise weitere Shim-Spulen höherer Ordnung abgestimmt werden. Der Systemverantwortliche hat TopShim so programmiert, dass vollautomatisch die für jede Probe optimale Homogenität erzielt wird.

TopShim beruht im Wesentlichen auf einem Gradienten-Shimming. Ein Qualitätskriterium für die finale Kurvenform gewährleistet optimale Ergebnisse für alle Situationen.

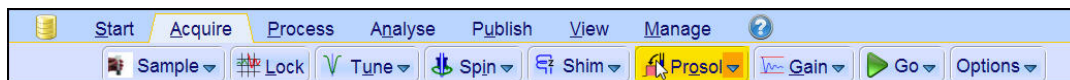
Für alle deuterierten Lösungsmittel verwendet TopShim das ^2H -Gradienten-Shimming-Verfahren, für alle anderen Lösungsmittel – insbesondere H_2O – das ^1H -Gradienten-Shimming-Verfahren.



- Wählen Sie in der Workflow-Schaltflächenleiste die Schaltfläche **Shim** (Shimming), indem Sie auf diese klicken. Der Shimming-Vorgang startet sofort und sollte weniger als eine Minute in Anspruch nehmen.

5.7 Einrichten der probenkopf-/lösungsmittelabhängigen Parameter

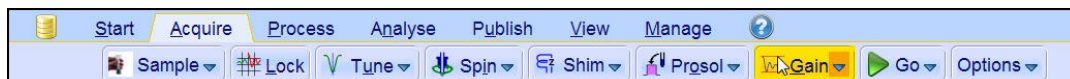
Parameter wie die Länge des 90° - oder auch des Entkoppler-Pulses samt der zugehörigen Leistungsstufen können für jeden gegebenen Kern auf jedem verfügbaren Kanal gespeichert werden. Diese Werte wurden durch die Installationsingenieur oder den Systemverantwortlichen eingegeben und werden automatisch geladen, wenn Sie auf die Schaltfläche **Prosol** (Probenkopf-/Lösungsmittel-Parameter) klicken.



- Wählen Sie in der Workflow-Schaltflächenleiste die Schaltfläche **Prosol** (Probenkopf-/Lösungsmittel-Parameter), indem Sie auf diese klicken.

5.8 Anpassen der Empfänger-Verstärkung

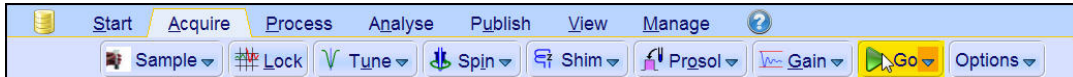
Die Verstärkung des Empfängers ist ein äußerst wichtiger Parameter, der für den Abgleich der FID- Amplitude mit dem dynamischen Bereich des Digitizers genutzt wird. Die Verstärkung wird automatisch festgelegt, wenn Sie auf die Schaltfläche **Gain** (Verstärkung) klicken.



- Wählen Sie in der Workflow-Schaltflächenleiste die Schaltfläche **Gain** (Verstärkung), indem Sie auf diese klicken. Die Anpassung der Empfänger-Verstärkung startet sofort und sollte weniger als eine Minute in Anspruch nehmen.

5.9 Starten der Erfassung

Der Empfang der NMR-Daten wird als „Akquisition“ oder „Erfassung“ bezeichnet, man spricht von der „Erfassung von Daten“. Wird eine Akquisition durchgeführt, werden so genannte „Rohdaten“ erfasst, wobei das empfangene Signal als ein „FID“ (Free Induction Decay, Freier Induktionszerfall) bezeichnet wird. Die digitale Punktgröße des FID wird als „TD“ (Time Domain, Zeit-Domäne) bezeichnet.

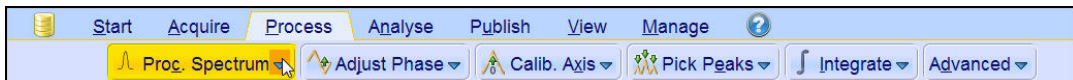


- Wählen Sie in der Workflow-Schaltflächenleiste die Schaltfläche **Go** (Los), indem Sie auf diese klicken. Je nach ausgewähltem Experiment führt das Spektrometer eine Anzahl von Dummy-Scans durch, bevor es mit den eigentlichen Erfassungs-Scans beginnt.

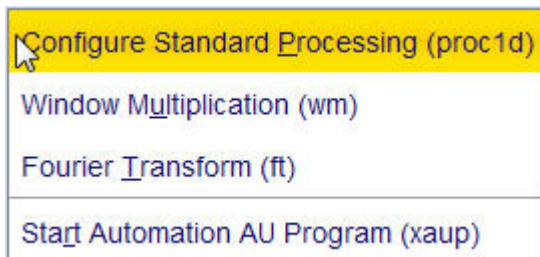
5.10 Verarbeitung der Daten

Mittels Fourier-Transformation wird der FID in ein Frequenzspektrum umgewandelt. Die Anzahl der für die Bildung des resultierenden Spektrums verwendeten Punkte wird durch den Parameter SI (Size, Größe) bestimmt. Der FID wird in ein aus SI Datenpunkten im Real-Teil und SI Datenpunkten im Imaginär-Teil bestehendes Spektrum umgewandelt. Die übliche Einstellung für SI ist TD/2. Wenn Sie den Parametersatz „PROTON“ geladen haben, können Sie mühelos verifizieren, dass TD = 64K und SI = 32K gilt.

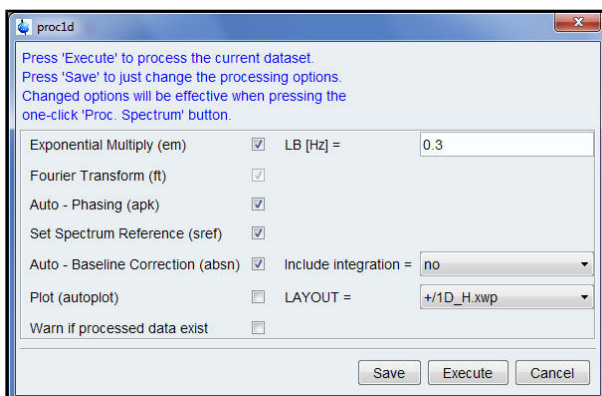
1. Klicken Sie in der Workflow-Registerkartenleiste auf die Registerkarte **Process** (Verarbeiten).



2. Klicken Sie in der Workflow-Schaltflächenleiste in der Schaltfläche **Proc. Spectrum** (Spektrum verarbeiten) auf den **Pfeil nach unten**.



3. Wählen Sie die Option **Configure Standard Processing (proc1d)** (Standard-Verarbeitung konfigurieren), indem Sie auf diese klicken.



4. Aktivieren Sie die folgenden Optionen:

- **Exponential Multiply (em) (Exponentielle Multiplikation)**
 - **Auto – Phasing (apk)**
 - **Set Spectrum Reference (sref) (Spektrum-Referenz festlegen)**
 - **Auto – Baseline Correction (absn) (Automatisch – Grundlinienkorrektur)**
5. Klicken Sie im Fenster „proc1d“ auf **Execute** (Ausführen).



Hinweis: Mithilfe der Schaltfläche **Save** (Speichern) im Fenster „proc1d“ können Sie die Einstellungen für die Verarbeitung speichern.

6 Vorbereitung für die Erfassung, frequenzabhängige Parameter

In diesem Kapitel werden zwei der wichtigsten Parameter für die Beobachtung eines NMR-Spektrums erläutert. Bevor verschiedenen Parametern Werte zugewiesen werden, muss der Anwender unbedingt das Konzept „Datensätze“ verstanden haben, da Parametergruppen untrennbar mit diesen verbunden sind.

6.1 Frequenz

Die Frequenzen der eingestrahlten Signale auf den Kanälen 1, 2, 3 usw. werden durch die Parameter SFO1, SFO2, SFO3 usw. bestimmt. Diese Frequenzen können jedoch nicht direkt festgelegt werden (Sie werden feststellen, dass Sie sie mit der Maus nicht markieren können).

Die Regelung der eingestrahlten Frequenzen erfolgt durch Festlegung von Offsets auf die Basisfrequenzen BF1, BF2, BF3 usw.

Für den beobachteten Kanal gilt:

- $SFO1 = BF + \text{Offset (O1)}$

Die eingestrahlte Frequenz wird automatisch durch den Anwender festgelegt.

Gleiches gilt für die beiden nächsten (Entkopplungs-)Kanäle:

- $SFO2 = BF2 + \text{Offset (O2)}$
- $SFO3 = BF3 + \text{Offset (O3)}$

Wird ein konkreter Kern ausgewählt, wird automatisch die passende Basisfrequenz eingestellt. Nach Einlesen eines Standard-Parametersatzes wird die Basisfrequenz korrekt eingestellt, und nur die Offset-Werte müssen angepasst werden.

Wie bereits erwähnt handelt es sich bei SFO_x um den wichtigsten Parameter, da dieser die tatsächlich an die Probe abgestrahlte Frequenz bestimmt. Beachten Sie außerdem, dass die Offsets auch auf null gesetzt werden können. In diesem Fall gilt $SFO_x = BF_x$. Im nächsten Abschnitt finden Sie eine detailliertere Beschreibung hierzu.

6.2 Numerische Erklärung von Einstrahl-, Basis- und Offset-Frequenz

Betrachten wir ein 600-MHz-Spektrometer für die Beobachtung von Protonen. Die Basisfrequenz BF1 dieses Spektrometers ist auf 600,13 MHz konfiguriert (ein 500-MHz-Spektrometer besitzt normalerweise eine BF1 von 500,13 MHz, bei einem 400-MHz-Spektrometer beträgt sie 400,13 MHz usw.).

Ist die Offset-Frequenz O1 auf null gesetzt, gilt: $SFO1 = 600,13 \text{ MHz} + 0 \text{ Hz} = 600,13 \text{ MHz}$

Das Zentrum des Spektrums läge in diesem Fall bei 600,13 MHz. Unter der Annahme, dass SWH auf 20 kHz eingestellt ist, könnte das Spektrum wie in der nachstehenden Abbildung aussehen.

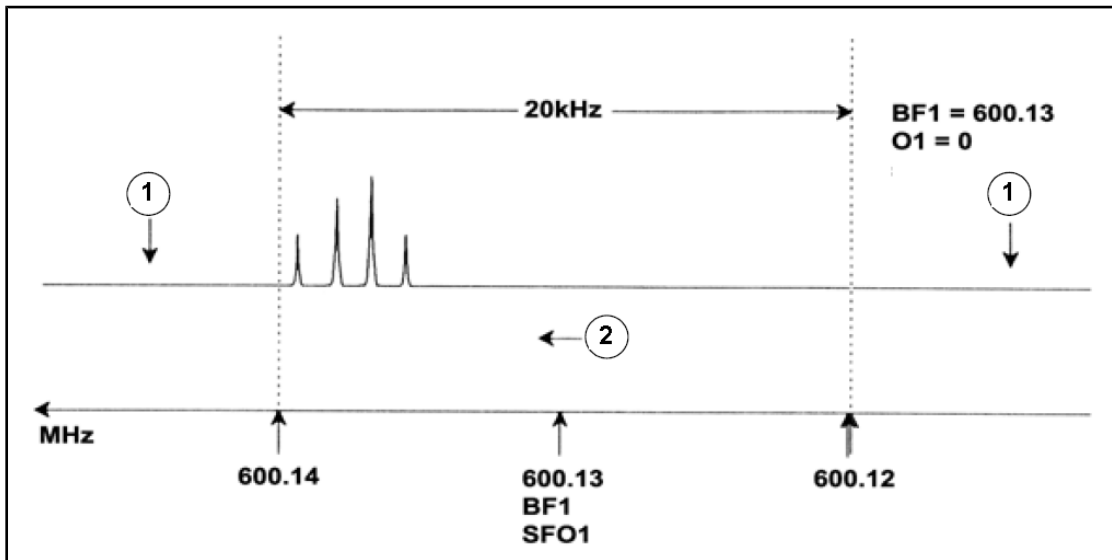


Abbildung 6.1: Spektrum mit BF1 = 600,13 MHz, O1 = 0 Hz

1.	Herausgefilterte Signale	2.	Frequenz
----	--------------------------	----	----------

Unser hypothetisches Spektrum lässt erkennen, dass alle NMR-Signale zum linken Rand des Spektrums (mit den höheren Frequenzen) hin liegen. Darüber hinaus ist es möglich, dass auch oberhalb von 600,14 MHz noch gewisse Signale auftreten. Da diese Signale außerhalb des Spektralfensters liegen, wurden sie herausgefiltert und werden nicht beobachtet. Das Vorliegen derartiger Signale kann auf zweierlei Weise geprüft werden:

- Zum einen könnte die Spektralbreite erhöht werden, so dass das Spektrum etwaige bislang fehlende Signale einschließt. Dies ist jedoch mit Nachteilen verbunden, beispielsweise mit einer Zunahme der FID-Auflösung (je kleiner der Wert von FIDRES, desto besser die Auflösung).
- Die bevorzugte Lösung ist, die Spektralbreite unverändert zu lassen und O1 einen Wert zuzuweisen, um das Zentrum des Spektralfensters zu verschieben.

In unserem Beispiel liegen die detektierten Signale sämtlich in dem Bereich um 600,138 MHz, und wir wollen das Spektrum um diese Frequenz zentrieren.

$$\Rightarrow \text{SFO1} = 600,138 \text{ MHz} = \text{BF1} + \text{O1}$$

$$\Rightarrow 600,138 \text{ MHz} = 600,13 \text{ MHz} + \text{O1}$$

$$\Rightarrow \text{O1} = 0,008 \text{ MHz} = 8 \text{ kHz}$$

Wird folglich die Offset-Frequenz O1 auf 8 kHz gesetzt, wird das Spektralfenster so verschoben, dass es wie in der nachstehenden Abbildung aussieht.

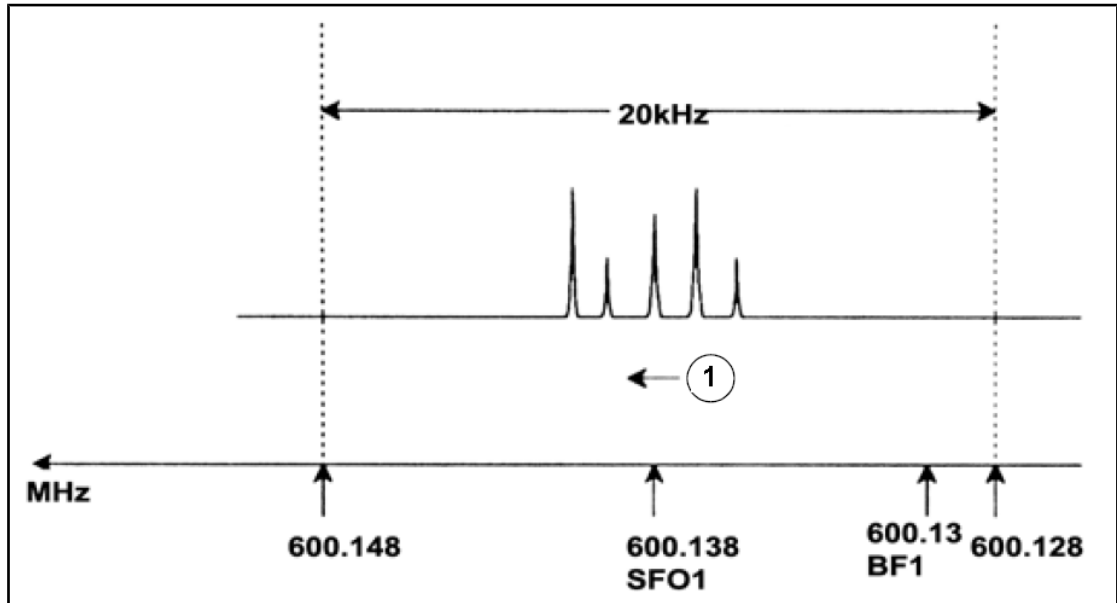


Abbildung 6.2: Spektrum mit BF1 = 600,13 MHz, O1 = 8 kHz

1.	Frequenz		
----	----------	--	--

Diese Abbildung lässt klar erkennen, dass die von den Protonen in unserer hypothetischen Probe ausgesandten NMR-Signale nur einen Teil der Spektralbreite belegen. Die Spektralbreite könnte somit ohne relevanten Datenverlust reduziert werden. Ein Vorteil der Reduzierung der Spektralbreite ist die Verbesserung der spektralen Auflösung. Der Nachteil ist, dass der Zeitaufwand für die Erfassung der Daten proportional ansteigt.

Im Abschnitt [Einführung in Theorie und Terminologie \[9\]](#) wurde konstatiert, dass die chemische Verschiebung von Protonen selten 14 ppm übersteigt. Bei einem 600-MHz-Spektrometer entspricht dies 8,4 kHz. Die nachstehende Abbildung zeigt das neu gezeichnete hypothetische Spektrum, nachdem der dem Parameter SWH zugewiesene Wert von 20 kHz auf 8,4 kHz reduziert wurde.

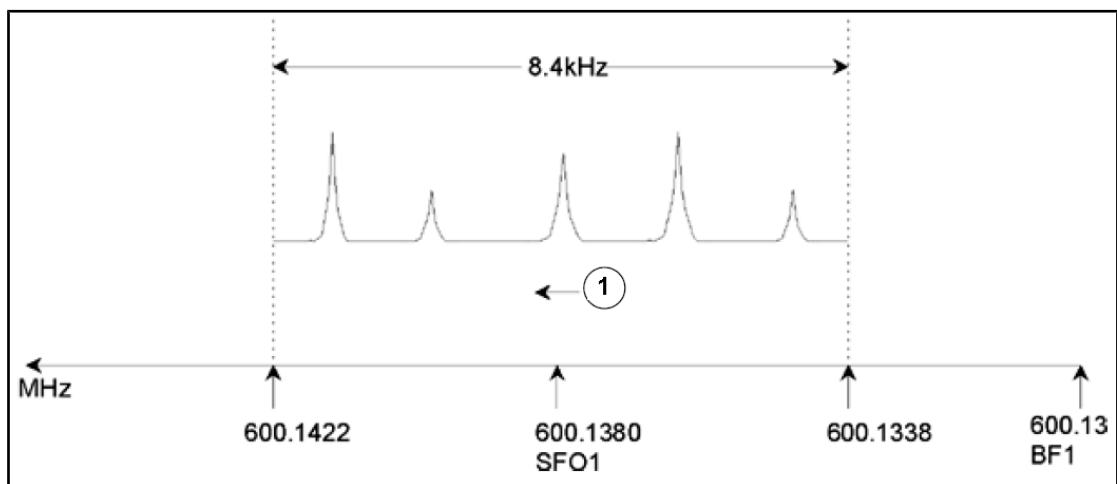


Abbildung 6.3: Spektrum mit BF1 = 600,13 MHz, O1 = 8 kHz, SWH = 8,4 kHz

1.	Frequenz		
----	----------	--	--

Es sei darauf hingewiesen, dass der bei einem beliebigen Experiment verwendete Wert für SWH lediglich durch die zu analysierende Probe und die erforderliche spektrale Auflösung bestimmt wird. Ein Wert von 14 ppm für Protonen-Spektren stellt sicher, dass die meisten Protonen-Signale detektiert werden. Für eine detaillierte Analyse eines bestimmten Signals können jedoch auch wesentlich kleinere Werte für SWH gewählt werden.

Nachstehende Abbildung illustriert den generellen Zusammenhang zwischen SFO1, BF1 und O1 (hier an einer anderen Probe gezeigt).

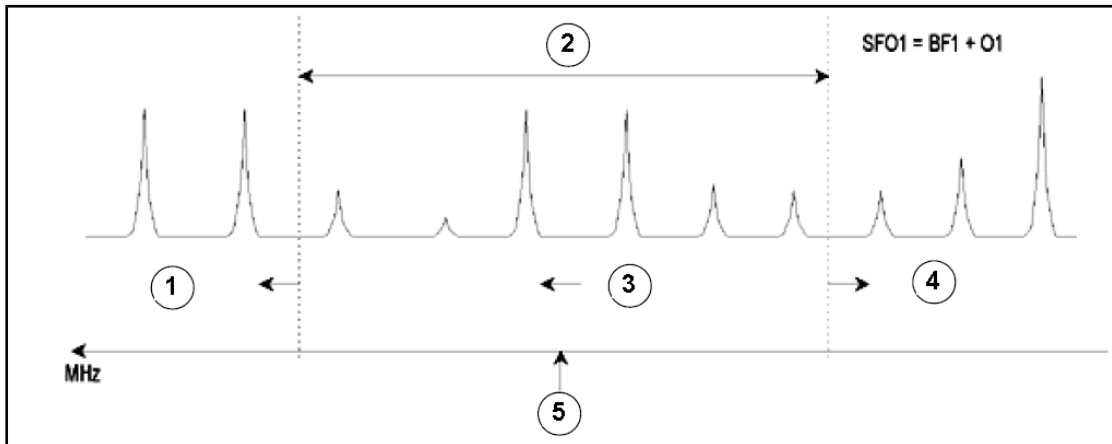


Abbildung 6.4: Zusammenhang zwischen SFO1, BF1 und O1

1.	Wird O1 auf einen positiven Wert gesetzt, wird das Spektralfenster zu den höheren Frequenzen hin verschoben.
2.	SW bestimmt die Breite des Fensters.
3.	Frequenz
4.	Wird O1 auf einen negativen Wert gesetzt, wird das Spektralfenster zu den niedrigeren Frequenzen hin verschoben.
5.	SFO1 definiert das Zentrum des Spektrums.

7 Die NMR-Probe

Wird ein **Feststoff** unter Verwendung der NMR-Technik untersucht, ergeben sich tendenziell breite Signale, und die den Wissenschaftler am meisten interessierende Feinstruktur kann nicht aufgelöst werden. Proben von Feststoffen werden daher üblicherweise vor der Erfassung in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst. Gleiches gilt für **flüssige Proben**. Organischen Lösungsmitteln kann eine geringe Menge einer Referenzverbindung zugefügt werden. Um optimale Ergebnisse zu erzielen, sollte die Probe jedoch so rein wie möglich sein. Durch **Verunreinigungen** hervorgerufene Signale machen das Spektrum im besten Fall unnötig kompliziert; im schlimmsten Fall können sie echte Signale maskieren. Insbesondere sollte darauf geachtet werden, dass die Probe frei von **magnetischen Verunreinigungen** ist, da diese das Magnetfeld verzerren und damit die spektrale Auflösung herabsetzen können. Verunreinigungen durch Feststoffe lassen sich am einfachsten durch Filtration entfernen. Bei Proben in **organischen Lösungsmitteln** kann gelöstes Wasser weitgehend entfernt werden, indem die Probe vor dem Auflösen gründlich getrocknet wird.

7.1 Wahl des Lösungsmittels

Nachdem die Probe ausreichend gereinigt und getrocknet wurde, steht die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels an. Da als Locking-Kern mit Abstand am häufigsten Deuterium genutzt wird, wird die Probe üblicherweise in einem deuterierten Lösungsmittel aufgelöst (bei einem deuterierten Lösungsmittel ist ein großer Prozentsatz, typischerweise mehr als 99 %, der Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt). Häufige Anwendung finden die **deuterierten Lösungsmittel** Benzol-d₆, Aceton-d₆ und Chloroform-d, jedoch ist eine Vielzahl weiterer Lösungsmittel verfügbar. Bei der Auswahl eines Lösungsmittels sind die folgenden Faktoren zu berücksichtigen:

1. **Löslichkeit:** Es liegt auf der Hand, dass einer möglichst guten Löslichkeit der Probe im Lösungsmittel der Vorzug zu geben ist. Dies maximiert die Probenmenge innerhalb des sensitiven Volumens, was wiederum die Empfindlichkeit des Experiments steigert. Speziell wenn nur geringe Mengen der Probe verfügbar sind, ist eine hohe Löslichkeit von besonderer Bedeutung.
2. **Störungen des Probenspektrums durch Lösungsmittelsignale:** Das Lösungsmittel generiert unvermeidlicherweise selbst NMR-Signale, die Abschnitte des Spektrums verschleiern. Diese „Lösungsmittelrestsignale“ dürfen von der Probe stammende Signalen nicht überlappen.
3. **Temperaturabhängigkeit:** Bei oberhalb oder unterhalb der Raumtemperatur durchgeführten Experimenten sind auch der Schmelz- und der Siedepunkt des Lösungsmittels von Bedeutung. Zudem variiert die Löslichkeit der Probe mit ziemlicher Sicherheit mit der Temperatur.
4. **Viskosität:** Die Auflösung des Experiments ist umso besser, je geringer die Viskosität des Lösungsmittels ist.
5. **Kosten:** Logischerweise stellen in der Routine-NMR, in der viele Proben gemessen werden müssen, auch die Kosten des Lösungsmittels einen zu berücksichtigenden Faktor dar. Als Faustregel gilt, dass die Kosten mit dem Grad der Deuterierung steigen.
6. **Wassergehalt:** Nahezu alle NMR-Lösungsmittel enthalten Spuren von Wasser. Manche sind zudem hygroskopisch, nehmen also Wasser aus der Umgebungsluft auf. Je länger diese gelagert werden, desto mehr Wasser enthalten sie logischerweise. Das Vorliegen einer Wasser-(HDO)-Signalspitze führt nur zu einer Verschlechterung der Qualität eines

NMR-Spektrums. Durch Filtration über ein Trockenmittel oder die Zugabe von Molekularsieben bei der Lagerung des Lösungsmittel kann der Wassergehalt des Lösungsmittels substanziiell reduziert werden.

Die Auswahl eines Lösungsmittels für eine bestimmte Probe stellt sich stets als Abwägung zwischen den verschiedenen Vor- und Nachteilen der einzelnen Lösungsmittel dar. Präzise Informationen zu einem bestimmten Lösungsmittel sind heutzutage mühelos im Internet zu finden.

7.2 Probenröhrchen

Bei der Analyse der Probe kann diese je nach Art des Probenkopfs oder Experiments im Probenschacht rotiert werden. Das **Spinning** (Rotieren) der Probe hebt Feldinhomogenität in X- und Y-Richtung auf und verbessert folglich die spektrale Auflösung. Ein Nachteil des Spinnings ist, dass es zum Auftreten von **Rotationsseitenbändern** führen kann. Hierbei handelt es sich um Störsignale, die auf die Modulation des Magnetfelds mit der Spinning-Frequenz zurückzuführen sind. Diese Signalspitzen treten auf beiden Seiten von großen echten Signalen auf, wobei der Abstand von diesen exakt der Spinning-Frequenz entspricht. Die Intensität dieser Seitenbänder ist proportional zur Intensität der eigentlichen Signalspitze. Beträgt die Spinning-Rate beispielsweise 20 Umdrehungen je Sekunde (= 20 Hz), sind 20 Hz oberhalb und unterhalb der Resonanzfrequenzen der eigentlichen Signale Rotationsseitenband-Signale zu beobachten.

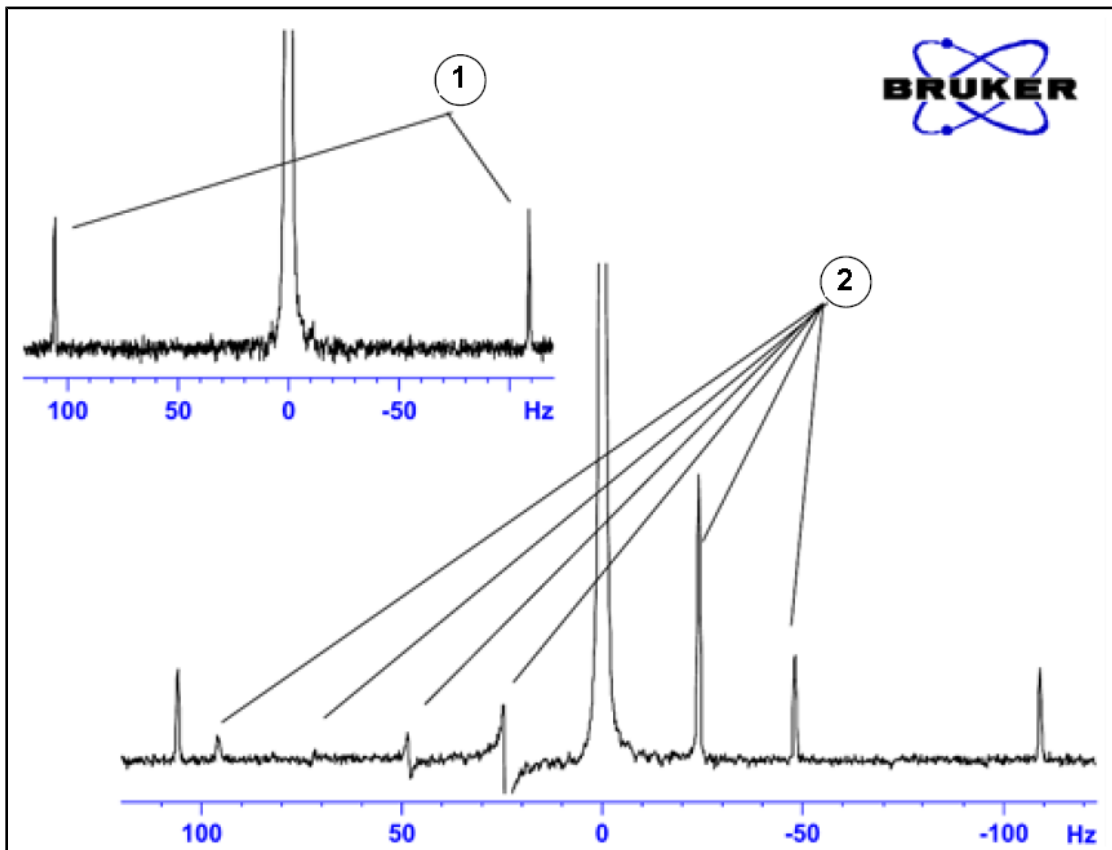


Abbildung 7.1: Spektrum mit Rotationsseitenbänder

1.	^{13}C -Satelliten	2.	Rotationsseitenbänder
----	-----------------------------	----	-----------------------

Auch wenn sich das Auftreten von Rotationsseitenbändern möglicherweise nicht vermeiden lässt, hängt ihre Größe oftmals von der Qualität des Probenröhrchens ab. Idealerweise sollte ein Probenröhrchen eine perfekte zylindrische Symmetrie aufweisen. Ungewöhnlich

große Seitenbanden können auf eine unzureichende **Symmetrie des Probenröhrchen** hindeuten und die Verwendung von Probenröhrchen höherer Güte (und natürlich höherer Kosten) rechtfertigen.

Probenröhrchen müssen jederzeit sauber und frei von Staub und Kratzer gehalten werden. Probenröhrchen dürfen nicht mit Reagenzglasbürsten gebürstet werden. Beachten Sie bitte, dass neue NMR-Probenröhrchen nicht notwendigerweise sauber sind. Probenröhrchen können mit Azeton oder destilliertem Wasser gereinigt werden. Flüssige Reinigungsmittel können verwendet werden, sofern sie innerhalb einiger weniger Minuten abgespült werden, um ein Anätzen des Probenröhrchens zu vermeiden. Eine Ultraschallreinigung in einer geeigneten Lösung ist ebenfalls zulässig. Sollten die aufgeführten Maßnahmen nicht zum Erfolg führen, müssen die Probenröhrchen für bis zu zwei Tage in AQUA REGIA eingeweicht und vor dem Trocknen gründlich gespült werden. NMR-Probenröhrchen können im Trockenschrank getrocknet werden, dürfen jedoch keinen Temperaturen über 100 °C ausgesetzt werden, da sie sich hierbei verformen könnten, wodurch sie nicht mehr rotiert werden können. Zum Trocknen wird idealerweise gefilterter Stickstoff durch das Probenröhrchen geleitet.

7.3 Handhabung der Probe

Es empfiehlt sich, NMR-Lösungen direkt in das Probenröhrchen zu filtrieren, um die Lösung frei von Staub und anderen Verunreinigungen zu halten.



Hinweis: Probenröhrchen dürfen nur am oberen Rand gehalten werden!

Die typische Vorgehensweise für die Vorbereitung einer Probe könnte wie folgt aussehen:

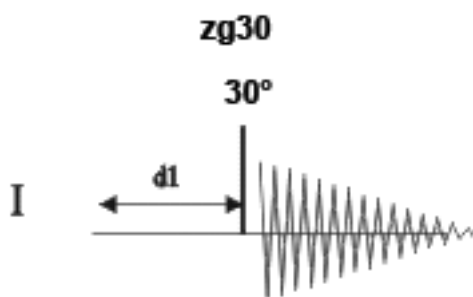
1. Lösen Sie bei einer Feststoffprobe unter Verwendung eines 5-mm-Probenröhrchen bis zu 20 mg der Probe in etwa 0,6 ml des gewählten Lösungsmittels (bei 10-mm-Probenröhrchen: Lösen Sie 80 mg in 2,5 ml Lösungsmittel). Bei einer flüssigen Probe werden bei der Durchführung von Protonen-Experimenten üblicherweise 20 % Probe in 80 % deuteriertem Lösungsmittel gelöst.
2. Geben Sie eine kleine Menge (etwa 0,1 %) der Referenzverbindung Tetramethylsilan (TMS) zu. Stellen Sie sicher, dass das TMS-Signal kleiner als das stärkste Proben- oder Lösungsmittelsignal ist, da andernfalls das Signal-Rausch-Verhältnis aufgrund der niedrigen Empfänger-Verstärkung vergerudet wird.
3. Filtrieren Sie die Lösung mit einer Pasteur-Pipette mit einem kleinen Kimwipe-Stopfen in das Probenröhrchen.
4. Filtrieren sie 0,2 ml der Lösung durch den Filter in das Probenröhrchen. Die Lösung sollte nun drei bis vier Zentimeter hoch im Probenröhrchen stehen.
5. Verschließen Sie das Probenröhrchen mit einer Kappe, versiegeln Sie den oberen Teil mit Parafilm, um die Verdunstung zu reduzieren, und beschriften Sie es am oberen Teil. Achten Sie sorgfältig darauf, dass Kappe, Parafilm und Etikett konzentrisch angebracht werden, da sonst das Spinning des Probenröhrchens beeinträchtigt wird.



Hinweis: Bei Verwendung von Glaswolle für das Filtrieren der Probe können gewisse Probleme auftreten, speziell dann, wenn Sie T_1 -Messungen durchführen möchten.

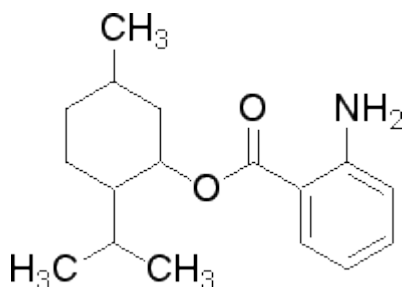
8 Protonen-Spektrum

Dieses Kapitel beschreibt die Erfassung und Verarbeitung eines eindimensionalen ^1H -NMR-Spektrums unter Verwendung des Standard-Parametersatzes **PROTON** von Bruker. Die Pulssequenz **zg30** (siehe nachstehende Abbildung) umfasst die Wiederholverzögerung (Recycle Delay), den HF-Puls und die Erfassungszeit, in der das Signal aufgezeichnet wird. Der dargestellte Pulswinkel beträgt 30° . Die beiden Parameter **d1** und **p1** bezeichnen die Länge der Wiederholverzögerung bzw. die Länge des 90° -HF-Pulses.



Die im Pulssequenz-Diagramm dargestellten Zeitintervalle sind nicht maßstabsgemäß. So beträgt **d1** typischerweise einige Sekunden, während **p1** typischerweise nur einige wenige Mikrosekunden lang ist.

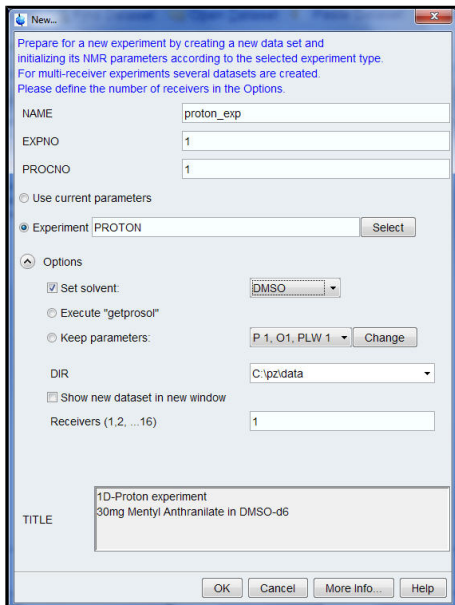
Bei der verwendeten Probe handelt es sich um **30 mg Menthylantranilat in DMSO-d₆**.



8.1 Erfassung des Protonen-Spektrums

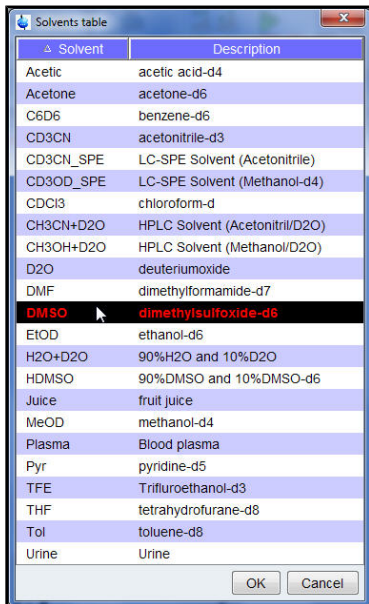
Die grundlegenden Schritte wurden bereits im Kapitel **Grundlegende Verfahrensschritte** beschrieben:

1. Erstellen eines neuen Datensatzes



Hinweis: Die Ordnerangabe (DIR) ist installationsspezifisch und kann daher andere Einträge als in der obigen Abbildung aufweisen. Klicken Sie auf die Schaltfläche mit dem Pfeil nach unten, um nach einem bestimmten Ordner zu suchen.

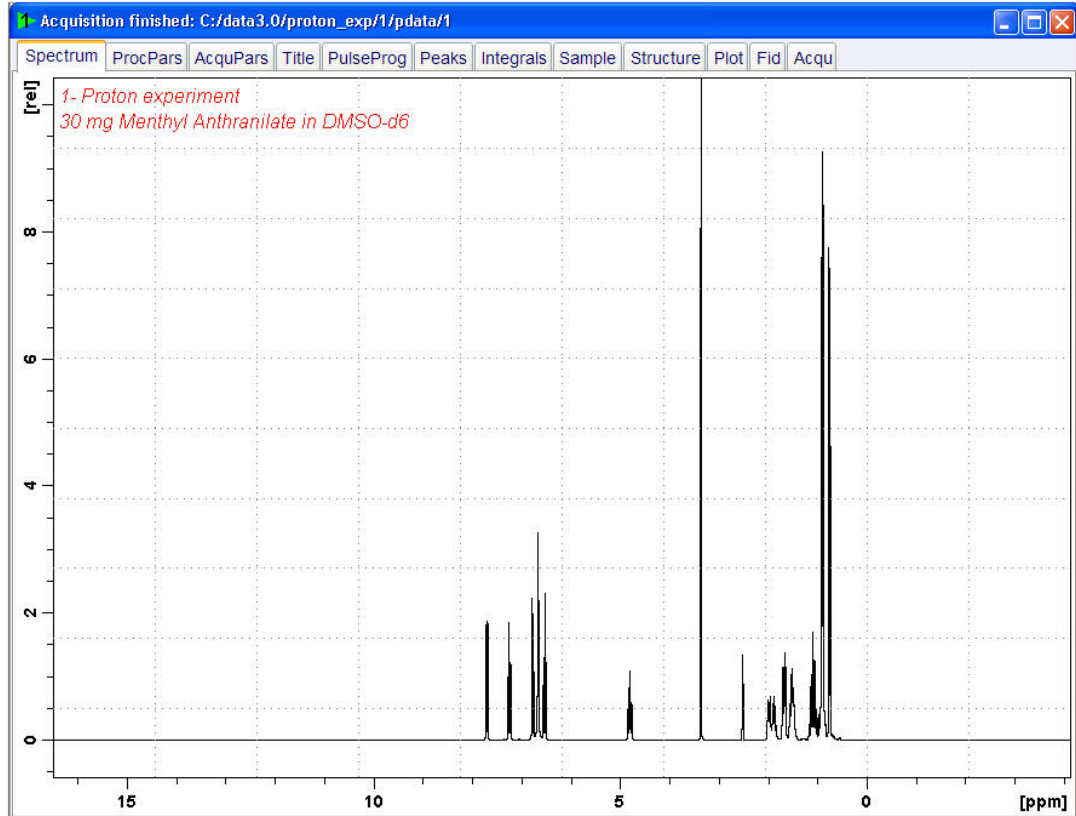
2. Vorbereitung der Probe
3. Einführen der Probe samt Spinner in den Magneten
4. Locking der Probe



Hinweis: Wählen Sie aus der Liste mit den Lösungsmitteln **DMSO** aus, indem Sie auf diesen Eintrag klicken.

5. Tuning und Matching des Probenkopfs
6. Spinning der Probe
7. Shimming

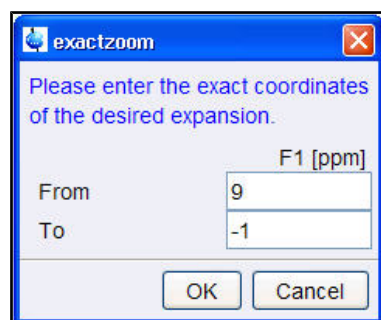
8. Einrichten der probenkopf-/lösungsmittelabhängigen Parameter
9. Anpassen der Empfänger-Verstärkung
10. Starten der Erfassung
11. Verarbeitung der Daten



8.1.1 Optimieren der Spektralbreite (Sweep Width)

Durch Optimierung der Spektralbreite ergibt sich eine bessere Auflösung und Trennung der Signalspitzen im Protonen-Spektrum.

1. Klicken Sie in der **Symbolleiste** auf das Symbol **ppm (Exact Zoom)**.

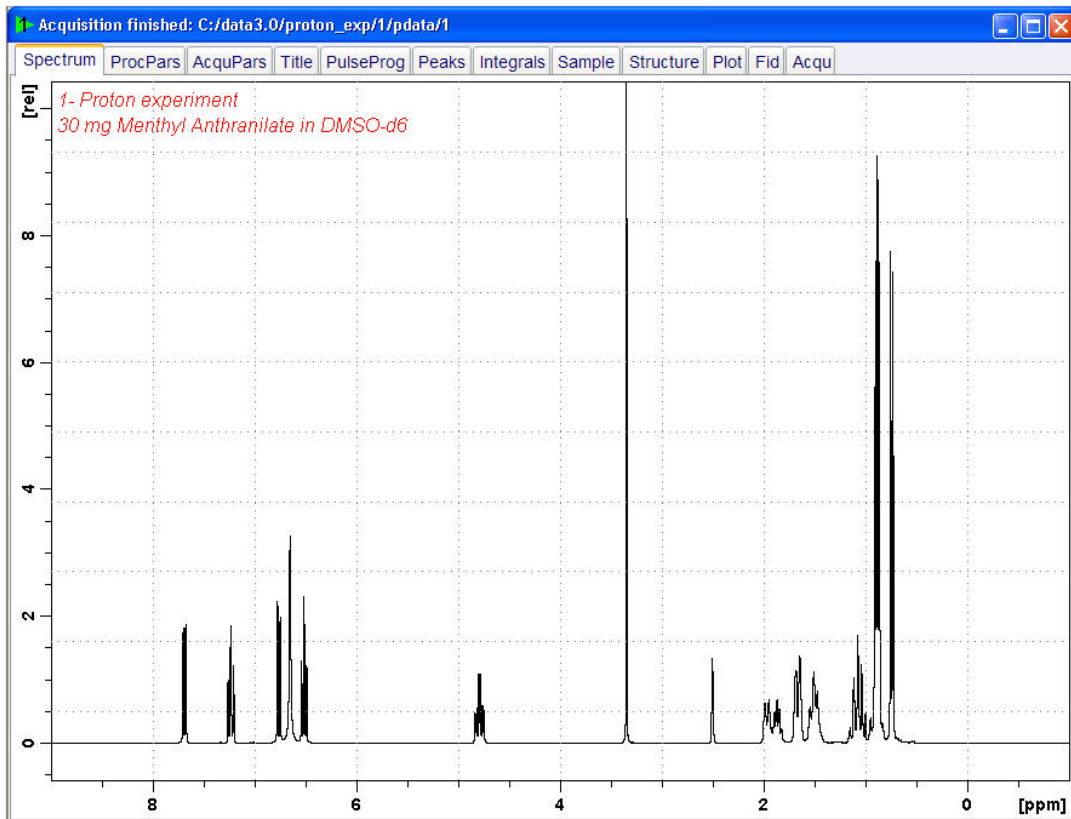


2. Geben Sie die folgenden F1 [ppm]-Werte ein:

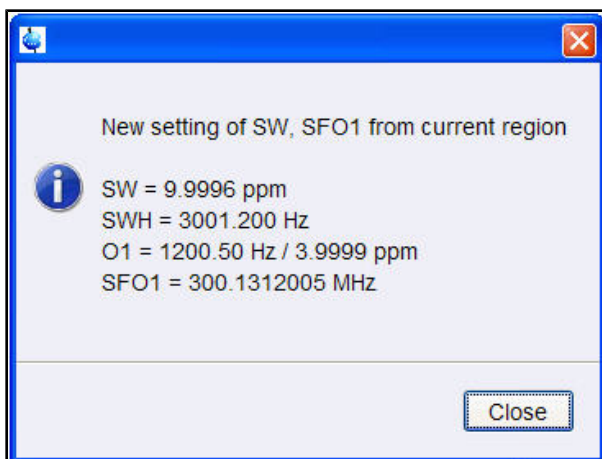
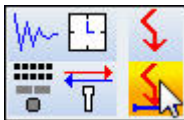
From (Von) = **9**

To (Bis) = **-1**

3. Klicken Sie im Fenster „Exaktzoom“ auf die Schaltfläche **OK**.



4. Klicken Sie in der **Symbolleiste** auf das Symbol **Set SW to current region and SFO1 to center of region** (Spektralbreite auf aktuelle Region und SFO1 auf Zentrum der Region setzen).

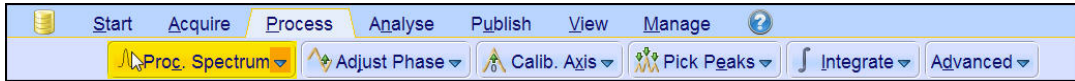


5. Klicken Sie im Fenster „New setting of SW“ (Neue Einstellung der Spektralbreite) auf die Schaltfläche **Close** (Schließen).

6. Klicken Sie in der Symbolleiste auf das Symbol **Start acquisition** (Erfassung starten).



7. Klicken Sie in der Workflow-Registerkartenleiste auf die Registerkarte **Process** (Verarbeiten).



8. Wählen Sie in der Workflow-Schaltflächenleiste die Schaltfläche **Proc. Spectrum** (Spektrum verarbeiten), indem Sie auf diese klicken.

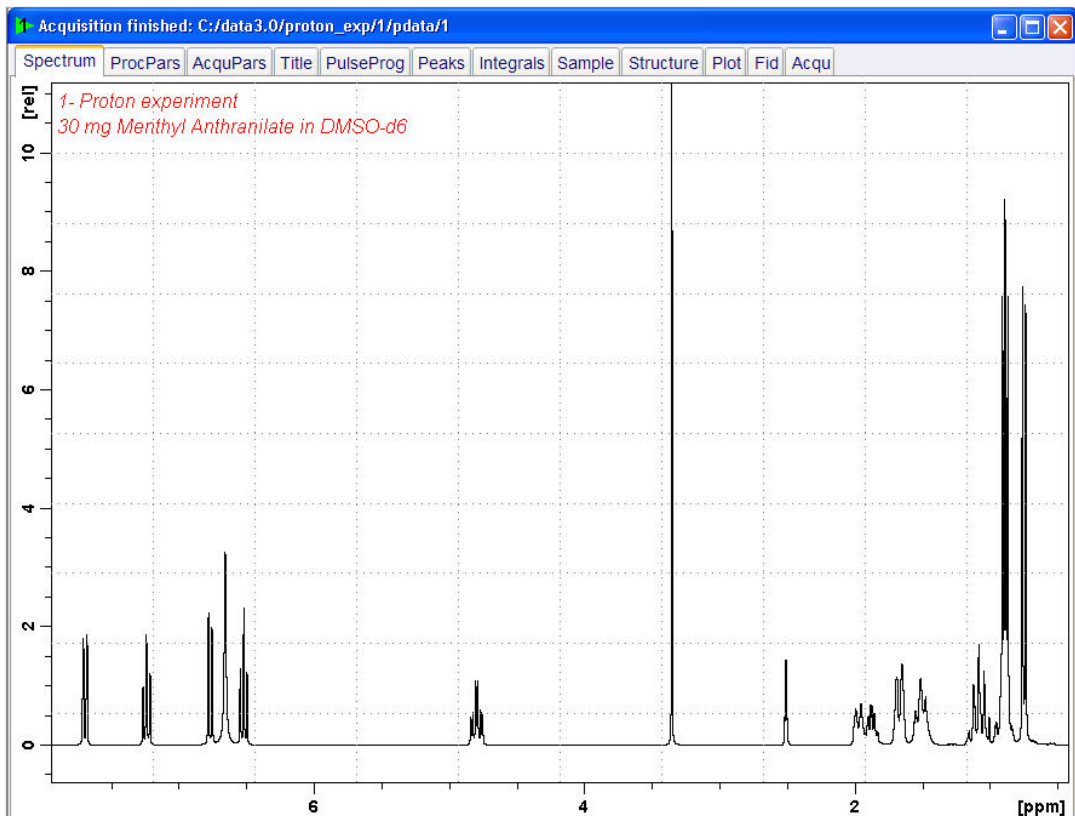


Hinweis: Dies führt die gespeicherten Verarbeitungsparameter des Fensters „proc1d“ aus.

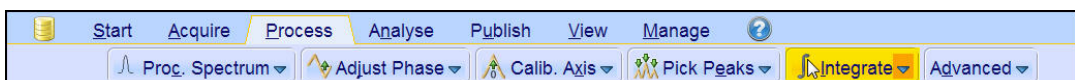
8.2 Integration

Für die quantitative Analyse eines beobachteten Protonensignals werden die Integrale der Signalspitzen miteinander verglichen. Es ist gängige Praxis, ein Protonenspektrum zu integrieren, um die Zahl der Protonen im analysierten Molekül zu berücksichtigen.

1. Expandieren Sie das Spektrum so weit, dass es alle Signalspitzen enthält.



2. Klicken Sie in der Workflow-Schaltflächenleiste auf die Schaltfläche **Integrate** (Integrieren).



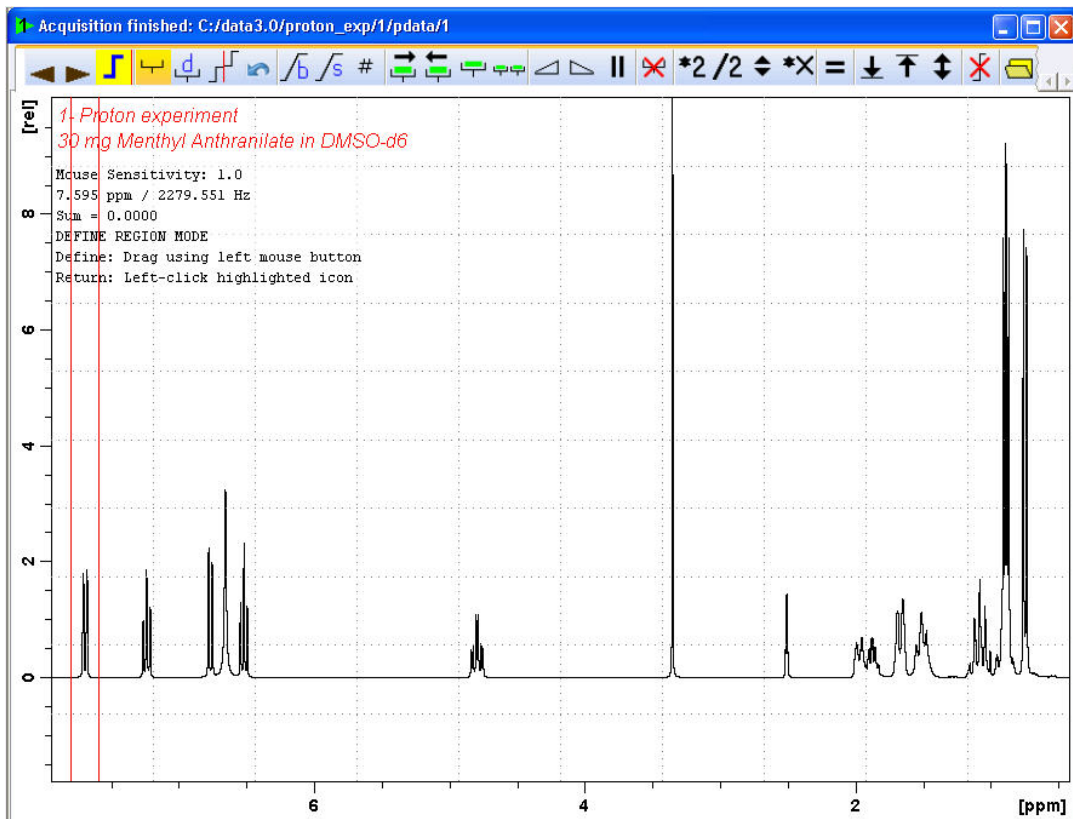


Hinweis: Auf diese Weise gelangen Sie in den manuellen Integrationsmodus. Der Pfeil nach unten in der Schaltfläche „Integrate“ (Integrieren) bietet weitere Optionen.

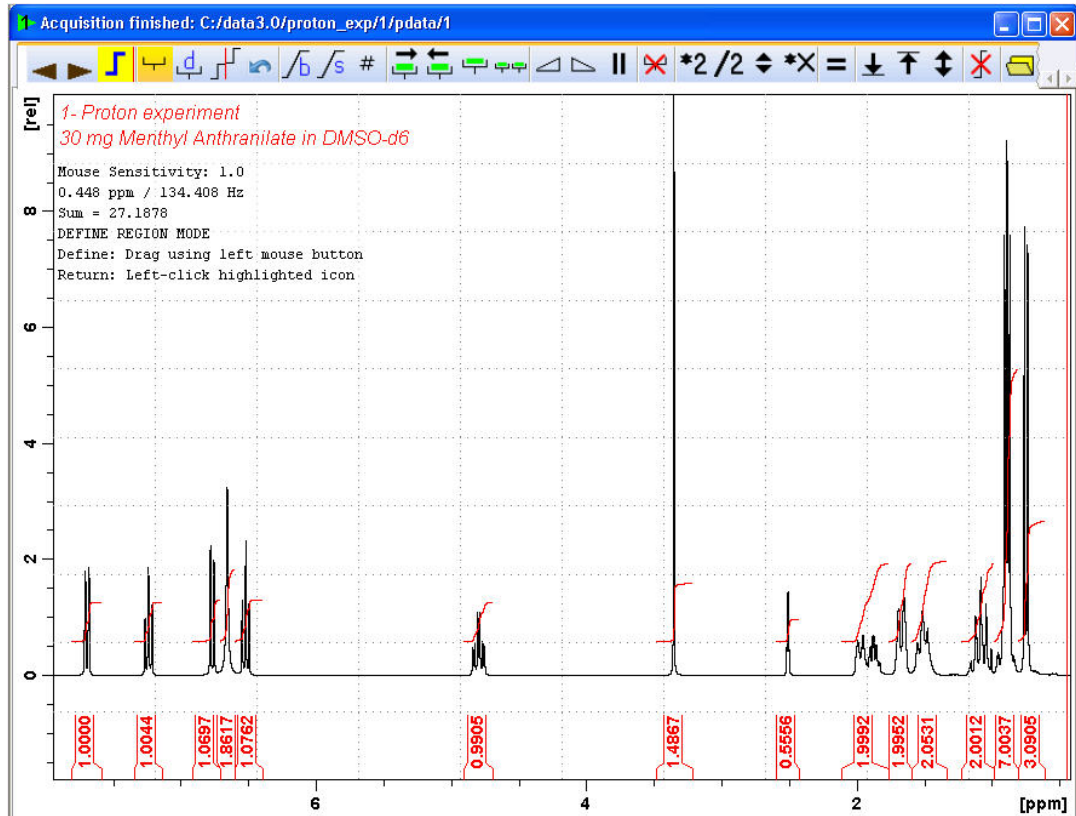
Die **Datensatz-Registerkarten** werden durch die **Integrations-Symbolleiste** ersetzt:



3. Positionieren Sie den Cursorstrich beginnend am linken Rand des Spektrums links neben die erste zu integrierende Signalspitze. Drücken Sie dann die linke Maustaste, halten Sie die Maustaste gedrückt, und ziehen Sie den Cursorstrich nach rechts neben die Signalspitze. Geben Sie die Maustaste dann wieder frei.



4. Wiederholen Sie Schritt 3 für die restlichen Signalspitzen.



5. Klicken Sie in der Integrations-Symboleiste auf das Symbol **Return, save region** (Zurück, Region speichern).

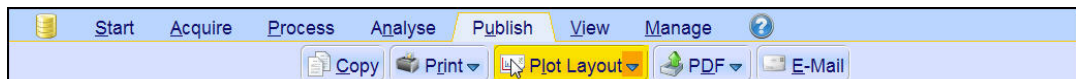


8.3 Plotten des Protonen-Spektrums

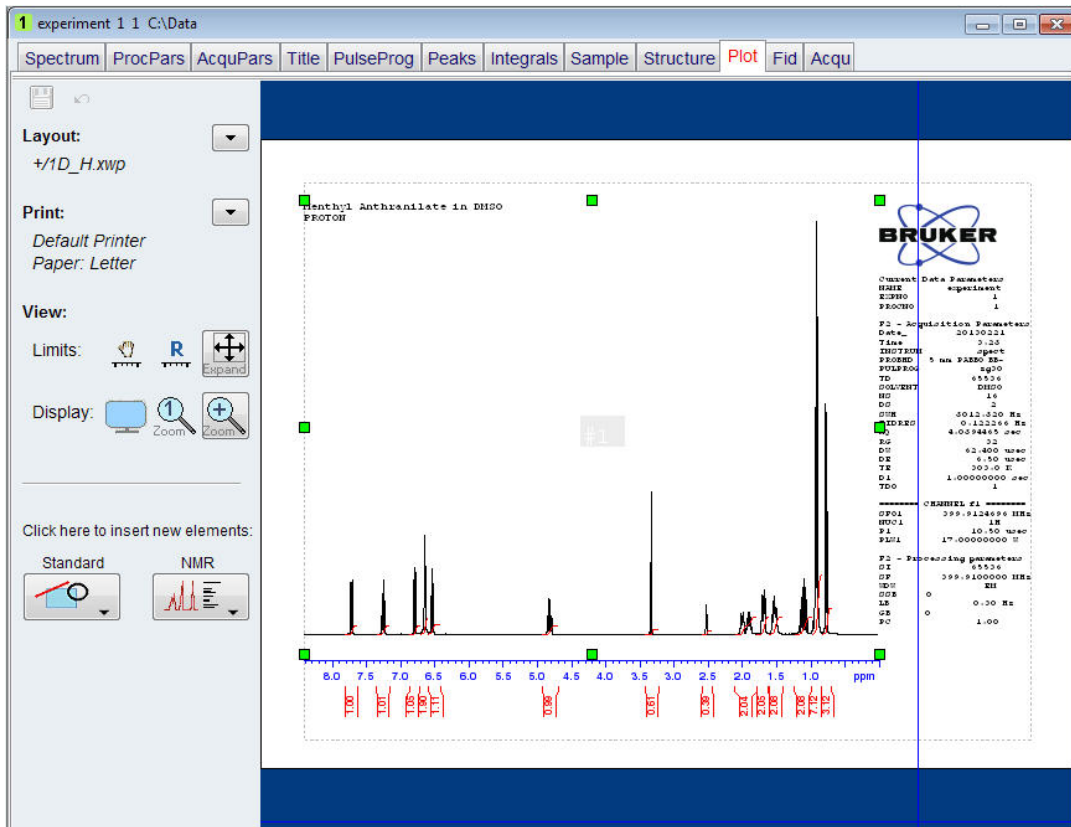
1. Expandieren Sie das Spektrum so weit, dass es alle Signalspitzen enthält.
2. Klicken Sie in der Symboleiste auf das Symbol **Retain expansion and scale** (Expansion und Skalierung beibehalten).



3. Klicken Sie in der Workflow-Registerkartenleiste auf die Registerkarte **Publish** (Ausgabe).

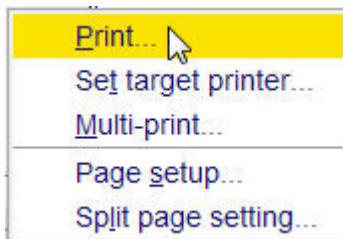


4. Wählen Sie in der Workflow-Schaltflächenleiste die Schaltfläche **Plot Layout** (Plot-Layout), indem Sie auf diese klicken.



Hinweis: Bei Bedarf können mithilfe der Tools im linken Abschnitt des Bildschirms Änderungen vorgenommen werden.

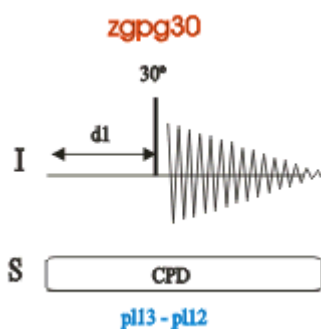
5. Klicken Sie im Abschnitt **Print** (Drucken) des Fensters „Plot Layout“ auf den **Pfeil nach unten**.



6. Wählen Sie den Eintrag **Print** (Drucken), indem Sie auf diesen klicken.

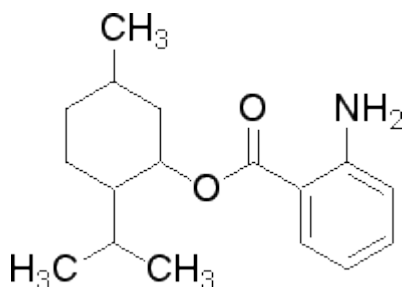
9 13C-Spektrum mit Protonen-Entkopplung

Dieses Kapitel beschreibt die Erfassung und Verarbeitung eines eindimensionalen ^{13}C -NMR-Spektrums. Der Standard-Parametersatz **C13CPD** von Bruker umfasst die nachstehend dargestellte Pulssequenz **zgpg30**. Der ^{13}C -Kanal umfasst die Wiederholverzögerung (Recycle Delay), einen HF-Puls und die Erfassungszeit, in der das Signal aufgezeichnet wird. Der dargestellte Pulswinkel beträgt 30° . Die beiden Parameter **d1** und **p1** bezeichnen die Länge der Wiederholverzögerung bzw. die Länge des 90° -HF-Pulses. Der ^1H -Kanal besteht aus zwei Entkopplungs-Pulsen mit optionalem Power-Gating. Der erste Puls, ein NOE-Buildup-Puls während der Wiederholverzögerung, kann schwächer ausfallen als der zweite, während der Erfassung abgegebene Puls, bei dem es sich um den eigentlichen Entkopplungs-Puls handelt. Dies kann sich zur Vermeidung einer HF-Erwärmung bei salzreichen Proben oder bei Probenköpfen, bei denen höhere Entkopplungsenergien problematisch sein können, als hilfreich erweisen.



Die im Pulssequenz-Diagramm dargestellten Zeitintervalle sind nicht maßstabsgemäß. So beträgt **d1** typischerweise einige Sekunden, während **p1** typischerweise nur einige wenige Mikrosekunden lang ist.

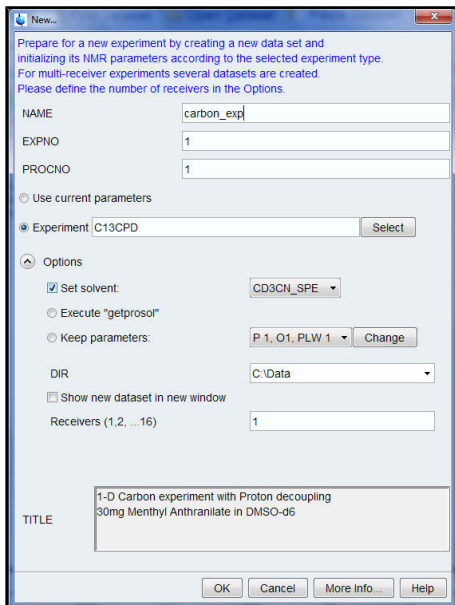
Bei der verwendeten Probe handelt es sich um **30 mg Menthylantranilat in DMSO- d_6** .



9.1 Erfassung des 13C-Spektrums

Die grundlegenden Schritte wurden bereits im Kapitel **Grundlegende Verfahrensschritte** beschrieben:

1. Erstellen eines neuen Datensatzes

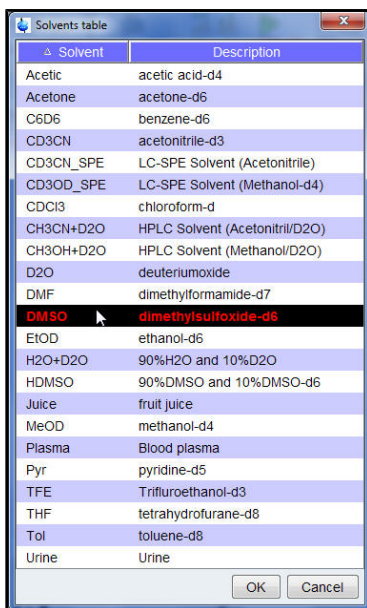


Hinweis: Die Ordnerangabe (DIR) ist installationsspezifisch und kann daher andere Einträge als in der obigen Abbildung aufweisen. Klicken Sie auf die Schaltfläche mit dem Pfeil nach unten, um nach einem bestimmten Ordner zu suchen.

2. Vorbereitung der Probe

3. Einführen der Probe samt Spinner in den Magneten

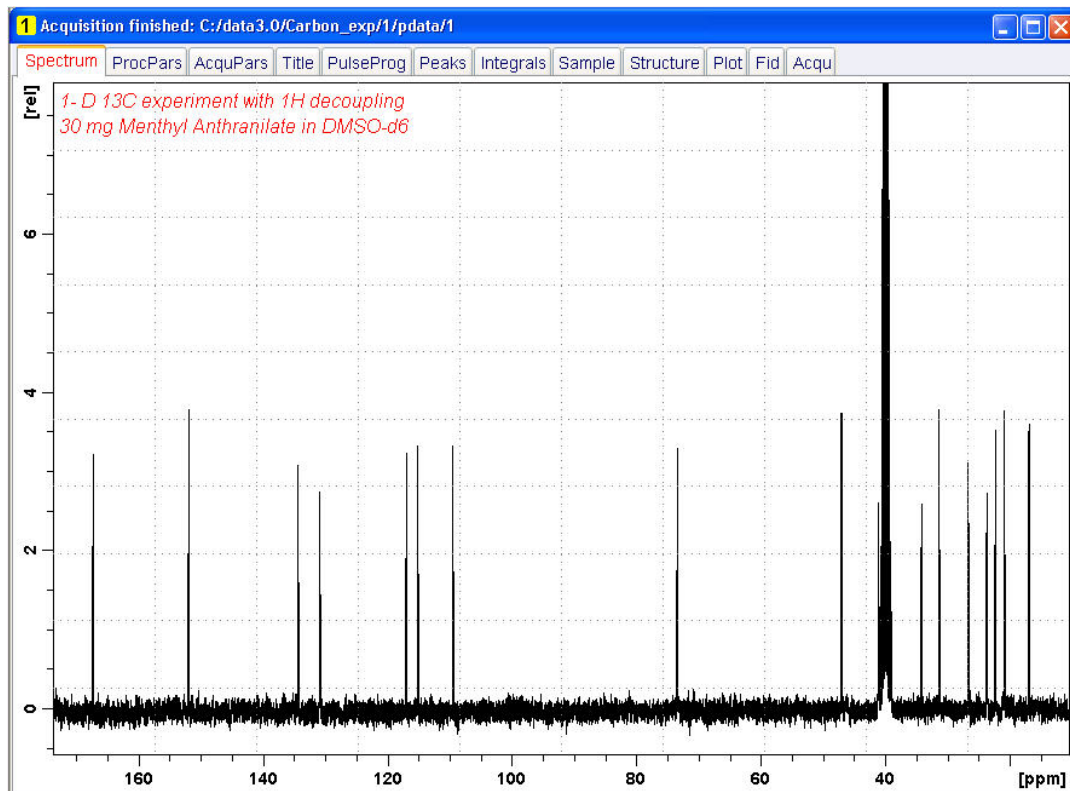
4. Locking der Probe





Hinweis: Wählen Sie aus der Liste mit den Lösungsmitteln **DMSO** aus, indem Sie auf diesen Eintrag klicken.

5. Tuning und Matching des Probenkopfs
6. Spinning der Probe
7. Shimming
8. Einrichten der probenkopf-/lösungsmittelabhängigen Parameter
9. Anpassen der Empfänger-Verstärkung
10. Starten der Erfassung
11. Verarbeitung der Daten



Sehen Sie auch

- Grundlegende Verfahrensschritte [▶ 37]

9.2 Peak Picking (Signalspitzenauswahl)

Für die Analyse eines beobachteten Kohlenstoff-Spektrums werden die Werte der chemischen Verschiebung der Signalspitzen miteinander verglichen. Es ist gängige Praxis, bei einem protonenentkoppelten Kohlenstoff-Spektrum eine Signalspitzenauswahl durchzuführen, um die verschiedenen Kohlenstoffe im analysierten Molekül zu berücksichtigen.

1. Expandieren Sie das Spektrum so weit, dass es alle Signalspitzen enthält.
2. Klicken Sie in der Workflow-Schaltflächenleiste auf die Schaltfläche **Pick Peaks** (Signalspitzenauswahl).

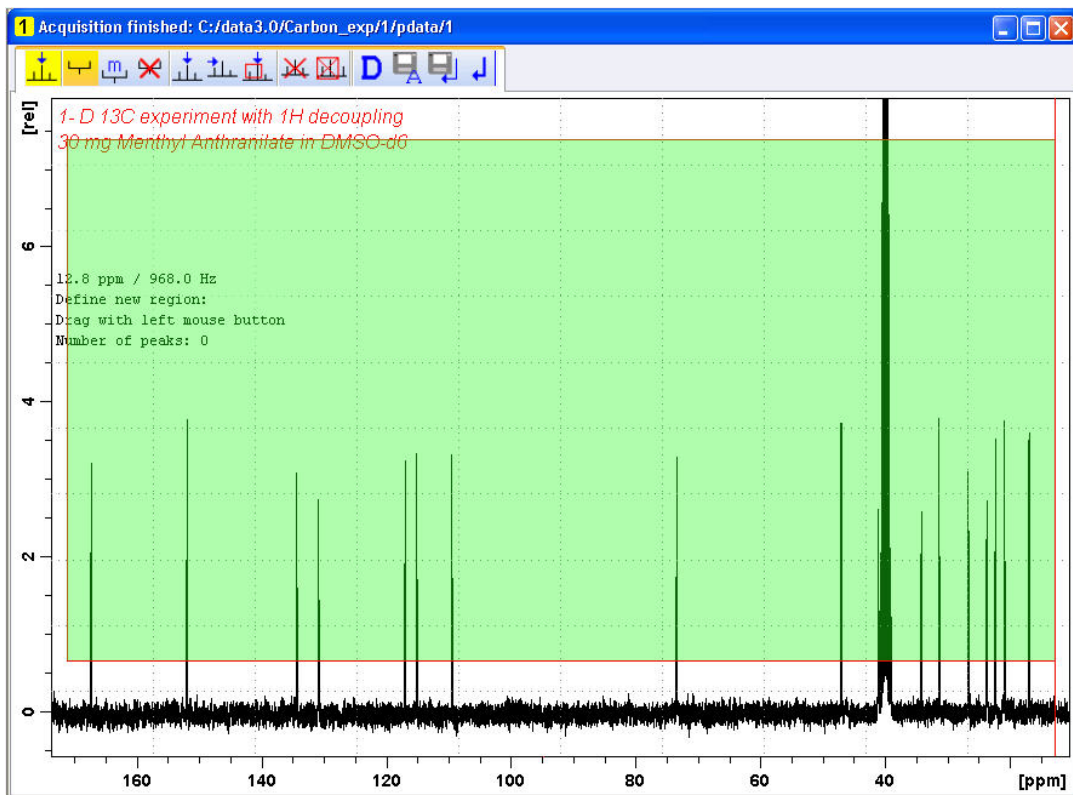


Hinweis: Auf diese Weise gelangen Sie in den manuellen Signalspitzenauswahlmodus. Der Pfeil nach unten in der Schaltfläche **Pick Peaks** (Signalspitzenauswahl) bietet weitere Optionen.

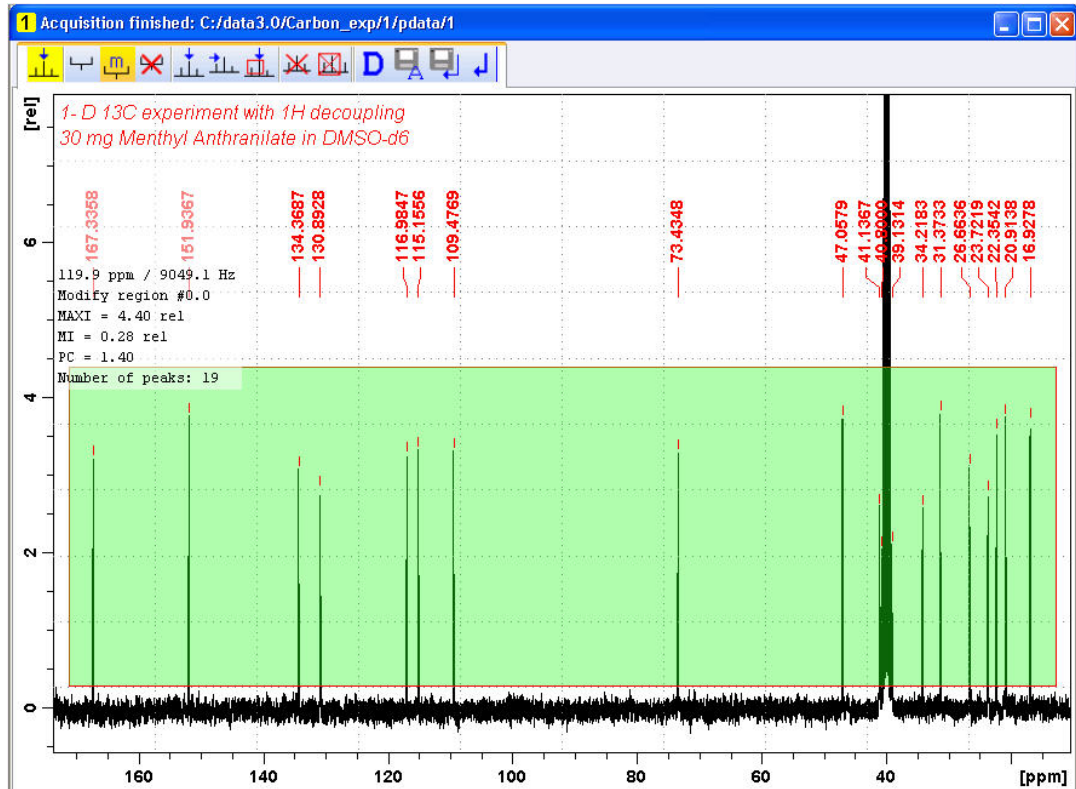
Die **Datensatz-Registerkarten** werden durch die **Signalspitzenauswahl-Symboleiste** ersetzt:



3. Starten Sie in der linken oberen Ecke des Spektrum-Fensters, und drücken Sie die linke Maustaste. Ziehen Sie den Cursorstrich vom linken zum rechten Rand des Spektrums, um einen alle Signalspitzen enthaltenden Rahmen zu ziehen.



4. Klicken Sie in der Signalspitzenauswahl-Symboleiste auf das Symbol **Modify existing peak picking range** (Bestehenden Signalspitzenauswahlbereich modifizieren).

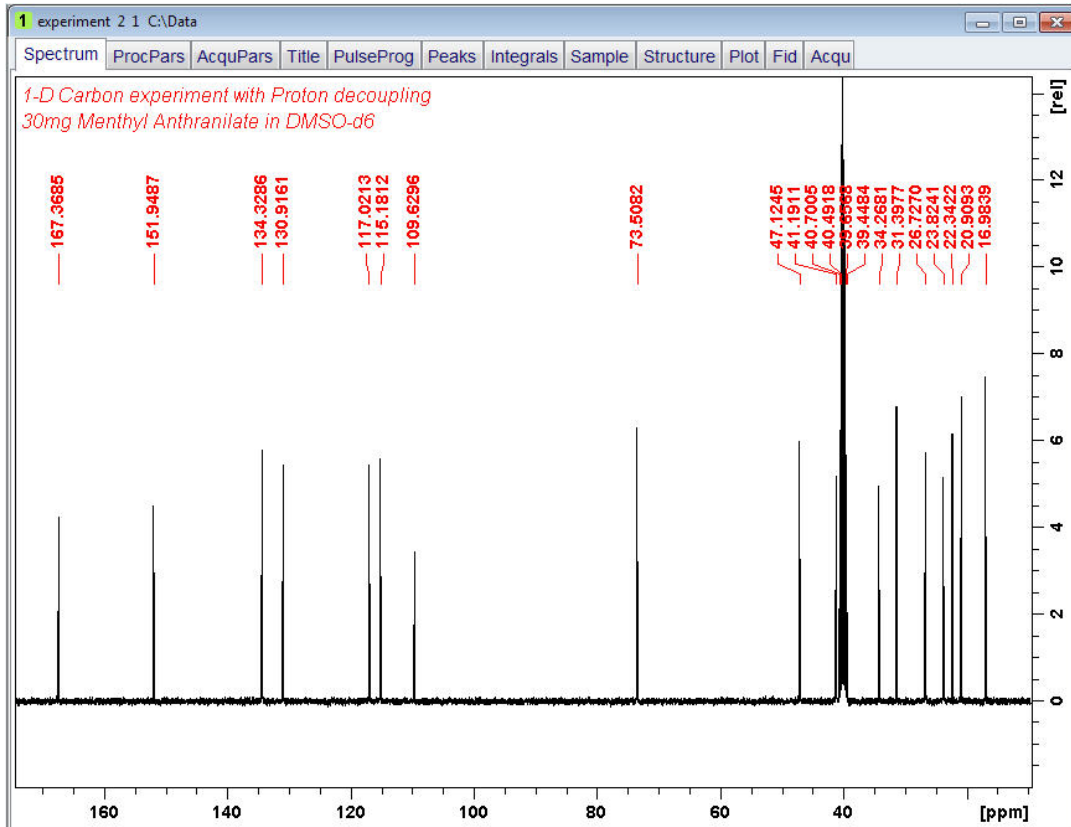


5. Klicken Sie mit der linken Maustaste auf den unteren Strich des den Bereich kennzeichnenden Rahmens, und ziehen Sie diesen soweit nach oben, dass er oberhalb des Störsignalpegels liegt, um auf diese Weise den Mindest-Signalpegel für die Signalspitzenauswahl festzulegen.

6. Klicken Sie mit der linken Maustaste auf den oberen Strich des den Bereich kennzeichnenden Rahmens, und ziehen Sie diesen soweit nach oben, dass er unterhalb unerwünschter Signalspitzen (z. B. Lösungsmittel-Signalspitzen) liegt, um auf diese Weise den Höchst-Signalpegel für die Signalspitzenauswahl festzulegen.

7. Klicken Sie in der Signalspitzenauswahl-Symbolleiste auf das Symbol **Return, save region** (Zurück, Region speichern).





9.3 Plotten des 13C-Spektrums

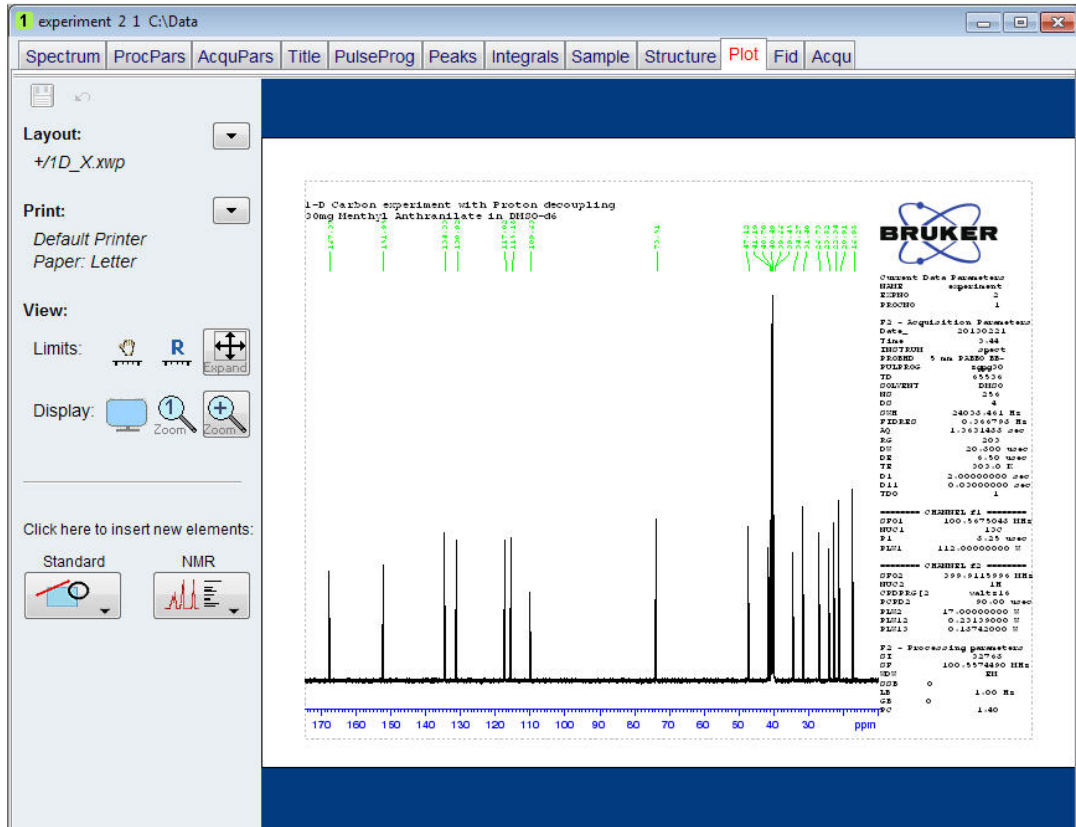
1. Expandieren Sie das Spektrum so weit, dass es alle Signalspitzen enthält.
2. Klicken Sie in der Symbolleiste auf das Symbol **Retain expansion and scale** (Expansion und Skalierung beibehalten).



3. Klicken Sie in der Workflow-Registerkartenleiste auf die Registerkarte **Publish** (Ausgabe).

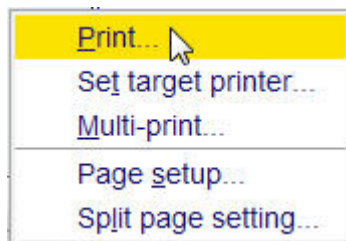


4. Wählen Sie in der Workflow-Schaltflächenleiste die Schaltfläche **Plot Layout** (Plot-Layout), indem Sie auf diese klicken.



Hinweis: Bei Bedarf können mithilfe der Tools im linken Abschnitt des Bildschirms beliebige Änderungen vorgenommen werden.

5. Klicken Sie im Abschnitt **Print** (Drucken) des Fensters „Plot Layout“ auf den **Pfeil nach unten**.



6. Wählen Sie den Eintrag „Print“ (Drucken), indem Sie auf diesen klicken.

10 Grundlegende Fehlerbehebung

Für ein Einführungshandbuch für Anfänger ist es nicht praktikabel, komplexere Fehlerbehebungsmaßnahmen zu behandeln. Alle Anwender müssen doch zumindest in der Lage sein, das System ein- und auszuschalten.

Auch für den Fall eines Computerproblems sollte diese Vorgehensweise bekannt sein, da der PC den DHCP-Server (zuständig für die Netzwerkadressen und die meisten der Platinen) steuert und das festplattenlose Betriebssystem für den IPSO bereitstellt.



Hinweis: Der Systemverantwortliche muss allen Anwendern des Geräts zeigen, wie das System vollständig hoch- und heruntergefahren wird.

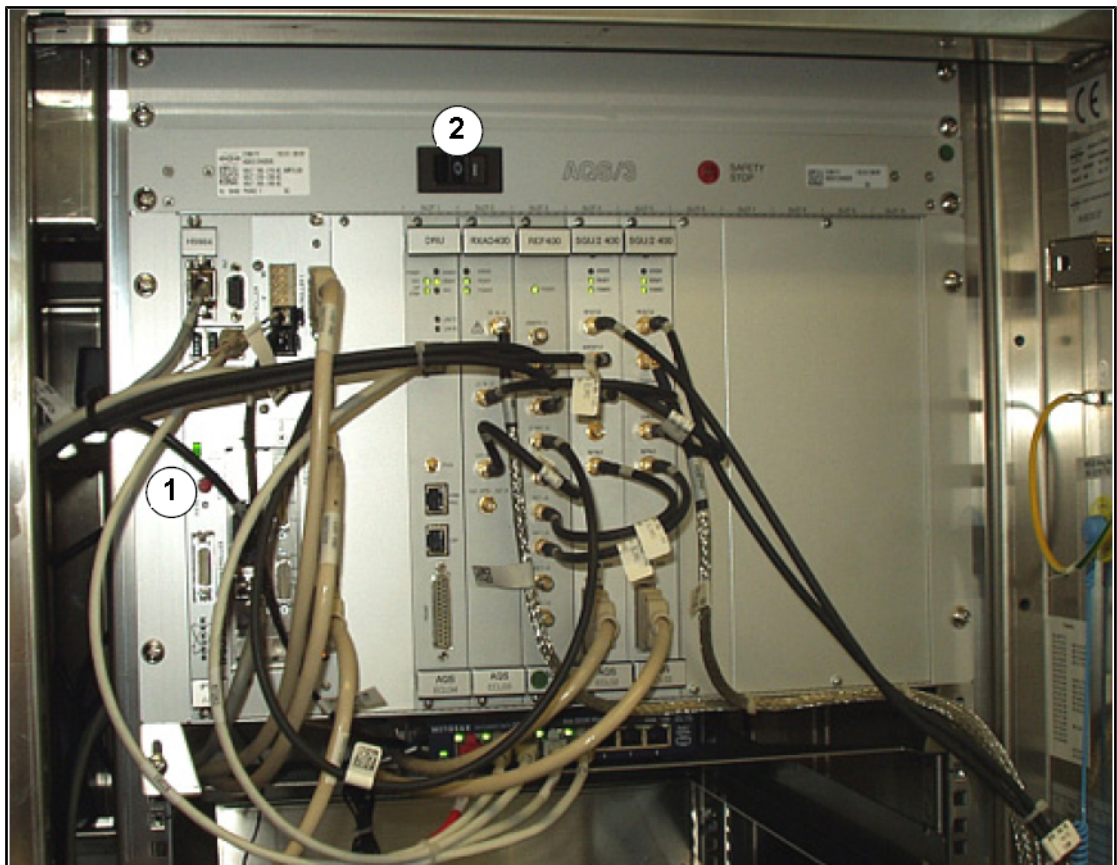


Abbildung 10.1: Lage der Hauptschalter für AQS und IPSO

1.	IPSO-Hauptschalter	2.	AQS-Hauptschalter
----	--------------------	----	-------------------

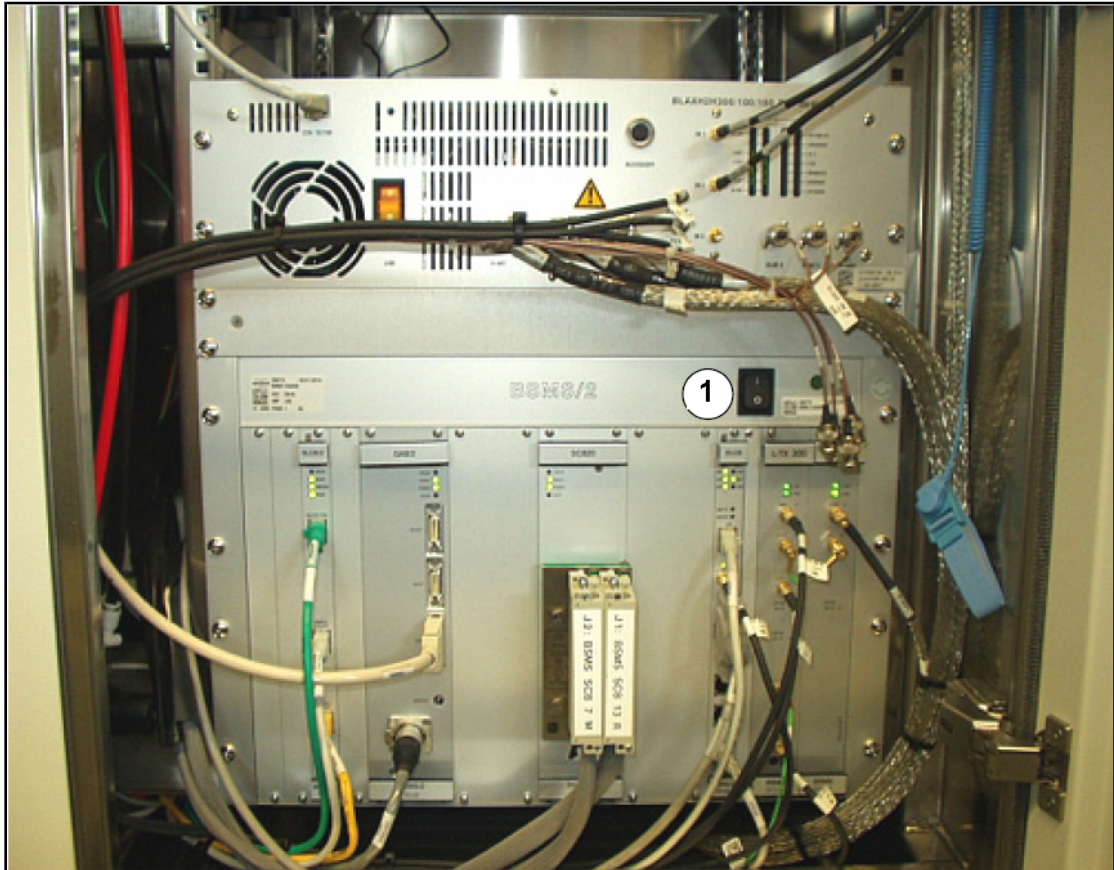


Abbildung 10.2: Lage des BSMS-Hauptschalters

1.	BSMS-Hauptschalter		
----	--------------------	--	--

11 Kontaktinformationen

Hersteller:

Bruker BioSpin NMR
Am Silberstreifen
76287 Rheinstetten
Deutschland
Tel.: +49 721 5161 0
<http://www.bruker-biospin.com>

NMR-Hotlines

Wenden Sie sich an unsere NMR-Service-Center. Bruker BioSpin NMR unterhält dedizierte Hotlines und Service-Center, so dass unsere Spezialisten so schnell wie möglich auf alle Ihre Service-Anfragen, Fragen zu Anwendungen, Software- und Hardware-Bedarf usw. eingehen können. Auf der folgenden Webseite finden Sie eine Liste unserer Ihnen zur Verfügung stehenden NMR-Service-Center und -Hotlines:

http://www.bruker-biospin.com/hotlines_nmr.html

Abbildung

Abbildung 3.1	Anregung und Antwort	9
Abbildung 3.2	NMR-Spektrum	10
Abbildung 3.3	NMR-Analyse von CHCl_3	12
Abbildung 3.4	Von CHCl_3 ausgesandte NMR-Signale	12
Abbildung 3.5	Umrechnung zwischen den Einheiten „Hertz“ und „ppm“	14
Abbildung 3.6	Chemische Verschiebung des ^1H -Signals in organischen Verbindungen	15
Abbildung 3.7	Benzol-Ring.....	16
Abbildung 3.8	Benzol-Spektrum.....	17
Abbildung 3.9	Benzylacetat.....	17
Abbildung 3.10	Protonen-Spektrum von Benzylacetat.....	18
Abbildung 3.11	Ethylbenzol.....	19
Abbildung 3.12	Ethylbenzol-Spektrum	20
Abbildung 3.13	Entkopplungsexperiment.....	21
Abbildung 3.14	Ethylbenzol-Spektrum mit homonuklearer Entkopplung	22
Abbildung 3.15	Fourier-Transformation	23
Abbildung 4.1	Magnet, Bedienerkonsole und Konsole	25
Abbildung 4.2	Übersicht über die AVANCE-Architektur.....	26
Abbildung 4.3	Magnet, Shimming-System, Probenkopf und HPPR.....	28
Abbildung 4.4	Supraleitender Magnet.....	30
Abbildung 4.5	Probe im Probenkopf	32
Abbildung 4.6	Typische HPPR-Verkabelung	33
Abbildung 4.7	Exemplarischer Breitband-Probenkopf	34
Abbildung 5.1	Das TopSpin-Fenster	37
Abbildung 5.2	Fenster „Lock Display“ (Locking-Anzeige) nach erfolgreichem Locking der Probe	42
Abbildung 5.3	Fenster „ATMM Probe Tuning/Matching“ (ATM-Probenkopf – Manuelles Tuning/Matching)	44
Abbildung 5.4	Beispiele für Wobble-Kurven mit unterschiedlichen Tuning- und Matching-Ergebnissen	45
Abbildung 6.1	Spektrum mit $\text{BF1} = 600,13 \text{ MHz}$, $\text{O1} = 0 \text{ Hz}$	52
Abbildung 6.2	Spektrum mit $\text{BF1} = 600,13 \text{ MHz}$, $\text{O1} = 8 \text{ kHz}$	53
Abbildung 6.3	Spektrum mit $\text{BF1} = 600,13 \text{ MHz}$, $\text{O1} = 8 \text{ kHz}$, $\text{SWH} = 8,4 \text{ kHz}$	53
Abbildung 6.4	Zusammenhang zwischen SFO1 , BF1 und O1	54
Abbildung 7.1	Spektrum mit Rotationsseitenbänder	56
Abbildung 10.1	Lage der Hauptschalter für AQS und IPSO	75
Abbildung 10.2	Lage des BSMS-Hauptschalters	76

Tabellen

Tabelle 3.1	Datentabelle für verschiedene Isotope (Frequenzangaben für einen 11,7-T-Magneten) ..	9
Tabelle 3.2	Frequenzabweichungen (Angaben für einen 11,7-T-Magneten)	10

Glossar

BSMS

Dem BSMS (Bruker Smart Magnet control System) obliegt die Computersteuerung verschiedener im Zusammenhang mit dem Magneten, dem Magnetfeld und der Probe stehenden Funktionen.

Chemische Verschiebung

Die Abweichung von der exakten Resonanzfrequenz.

Deuteriertes Lösungsmittel

Bei einem deuterierten Lösungsmittel ist ein großer Prozentsatz der Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt. Häufige Anwendung finden die deuterierten Lösungsmittel Aceton-d₆, Benzol-d₆, Chloroform-d und DMSO-d₆, jedoch ist eine Vielzahl weiterer Lösungsmittel verfügbar.

HPPR

High Performance Preamplifier

IPSO

Intelligent Pulse Sequence Organizer

ppm

Parts per Million

VTU

Variable Temperature Unit

Index

A

Absolute Frequenzen 13

B

Bedienerkonsole 25, 26
 Beobachteter Kern 11
 Beobachtungsspule 33
 BF 51
 Breitband
 Spule 33
 Bruker Smart Magnet System 27
 BSMS 27, 28

C

CE
 Konformitätserklärung 8
 Chemisch äquivalent 16
 Chemische Sicherheit 8
 Chemische Verschiebung 15

D

Datensatz 38
 Deuterierte Lösungsmittel 55
 Deuteriertes Lösungsmittel 31
 DHCP-Server 75
 DIR 38
 Drift 32

E

edlock 41
 Elektrische Sicherheit 8
 Elektromagneten 29
 Empfindlichkeit 13
 Entkopplungspulse 21
 Ethernetverbindung 26
 EXPNO 38

F

Feldhomogenität 46
 Feststoffe 55
 FID
 Definition 23
 Fluor-Locking 31
 Flüssige Proben 55
 Fourier-Transformation 48
 Frequenz 10

H

Helium
 Flüssiges Helium 7
 Heliumspiegelsensor 31
 Hertz
 Umrechnung 14
 Herzschrittmacher 7
 Heteronukleare Entkopplung 22
 HF-Spulen 32
 High Performance Preamplifier 27
 Horizontale Auflösung eines Spektrums 13
 Host-Computer 26
 HPPR 27, 28, 31
 HPPR/2 29

I

Intelligent Pulse Sequence Organizer 27
 Intensität 10
 eines Signals 11
 Intensitätsintegral 11
 IPSO 26, 27, 75
 Isotop
 Basis-Resonanzfrequenz 9
 Isotope 11

K

Konformitätserklärung 8
 Konsole 25

L

Locking der Probe	31
Locking-System	
Empfänger	31
Zweck	31
Lösungsmittel	
Faktoren für Auswahl	55
Löslichkeit	55
Temperaturabhängigkeit	55
Viskosität	55
Wassergehalt	55

M

Magnet	28
Sicherheit	7
Systembeschreibung	29
Magnetisch äquivalent	16
Magnetische Abschirmung	10
Magnetische Verunreinigungen	55
Magnetkern	29
Magnetsystem	25
Matching	45
Metallische Implantate	7
Multiplets	19

N

N ₂ -Zuführleitung	34
NAME	38
Natürliche Verteilung	12
NMR-aktiv	11

O

Organische Lösungsmittel	55
--------------------------------	----

P

Parafilm	57
Parameter:SFO1	11
ppm	13
Probenkopf	32
Wechseln eines Probenkopfs	35
Probenköpfe	
Beobachtungsspule	33
Breitband-Spule	33
Heizelement	34
Selektive	32
Probenröhrchen	57
Probentemperatur	34
PROCNO	38
Protonen-Spektren	15

Q

QNP-Probenkopf	33
Quartett	19
Quench	7

R

Resonanzfrequenz	34
Resonanzfrequenzen	9
Rotationsseitenbanden	56

S

Seitenbanden	
Intensität von Seitenbanden	56
Selektiv	
Probenköpfe	32
SFO1	51
Shimming	28, 46
Shimming-System	28
SI Datenpunkten	48
Sicherheit	7
Chemisch	8
Magnetfelder	7
Signalstärke	
Maß	11
Singulett	12, 21
Spektrale Auflösung	46
Spinning	56
Spin-Spin-Kopplung	
Auswirkungen	21
Stickstoff	
Flüssiger Stickstoff	7
Streifelder	7
Supraleitende Magneten	29
Symmetrie des Probenröhrchen	57

T

TD	48
Thermoelement	34
TopShim	47
Trägerfrequenz	11
Transmitter	27
Triplett	19
Tuning	45

U

USER	38
------------	----

V

Variable Temperature Unit	27, 34
Verstärker	27
Breitband-	27
Selektive	27
Verunreinigungen	55
Vorverstärker	32
VTU	27, 34





Bruker Corporation

info@bruker.com
www.bruker.com

Order No: Z31633D