

NMR-Pulssequenzen

Richtlinien für die Wiedergabe von Pulssequenzen für die NMR-Spektroskopie in Lösung**

Obmann: *Stefan Berger** und Übersetzer: *Uta Zeller, Leipzig*

1. Einleitung

Die Datenübertragung zwischen Computern verschiedener Hersteller, mit unterschiedlichen Betriebssystemen und unterschiedlicher Anwendungssoftware ist durch die Einführung allgemein gültiger Standards erheblich vereinfacht worden. Auf dem Gebiet der spektroskopischen Techniken ermöglichte die Veröffentlichung und erfolgreiche Anwendung des JCAMP-DX-Protokolls (JCAMP-DX=Joint Committee on Atomic and Molecular Physical Data—Data Exchange) den Transfer von Datensätzen der Infrarot- und Raman-Spektroskopie,^[1] chemischer Strukturen,^[2] der NMR-Spektroskopie^[3] und der Massenspektrometrie.^[4]

Die JCAMP-DX-Protokolle basieren auf der Versendung wissenschaftlicher Daten unter Nutzung des ASCII-Codes, um ein Maximum an Kompatibilität und Langlebigkeit der Daten zu garantieren. Je nach Kodierungssoftware ist es möglich, Datenaustauschdateien ohne jeden Informationsverlust zu erzeugen. Dank eingebauter Kompressionsalgorithmen sind die Austausch-ASCII-Dateien häufig kleiner als die ursprünglichen binären Spektrometerdateien. Auch dabei gehen keine Daten verloren. Das steigende Interesse an einer Langzeitsicherung und -archivierung von originalen Experimentaldatensätzen in elektronischer Form hat zu einer neuen Dimension in der Nutzung unabhängiger internationaler Standards geführt.

Die koordinierte Arbeit am ersten JCAMP-DX-Protokoll begann nach der sechsten INUM-Konferenz 1990 in Italien. Während dieser Tagung sicherten die großen NMR-Gerätehersteller die Implementierung dieses Protokolls nach seiner Fertigstellung zu. Das Protokoll wurde nach einigen Jahren (1993) veröffentlicht^[5] und ist auch online verfügbar (<http://www.jcamp.org>).

Dieses erste NMR-Protokoll war speziell für die Handhabung konventioneller NMR-Spektren und -Interfero-

gramme konzipiert. Einige zusätzliche wichtige NMR-Datensätze wurden in das JCAMP-DX-Protokoll 5.01 aufgenommen.^[5] Vor kurzem erstellte eine Arbeitsgruppe ein Protokoll für mehrdimensionale NMR-Datensätze.^[6] Diese Arbeitsgruppe kam zu der Erkenntnis, dass es wichtig sei, Richtlinien für die Wiedergabe der gebräuchlichsten NMR-Pulssequenzen zu definieren. Die von der IUPAC 1997 veröffentlichten Empfehlungen für die Wiedergabe von NMR-Parametern und -Symbolen^[7] wurden an passender Stelle eingearbeitet.

2. Anwendungsbereich

2.1. Copyright

Die folgenden Vorschläge basieren auf ausführlichen Gesprächen mit Nutzern und Herstellern von NMR-Geräten und bedeuten eine Ausweitung des NMR-Standards. Wie alle derartigen Empfehlungen sind sie für die allgemeine Nutzung gedacht. Das Copyright für die Spezifizierungen liegt bei der IUPAC. Das Recht zur Wiedergabe der Spezifikationen wird hiermit gewährt.

2.2. Verwendung des Namens

Die Verwendung des Namens JCAMP-DX in der Beschreibung von Datensätzen und Software bedeutet die Möglichkeit zur Konvertierung zwischen den System- und den JCAMP-DX-Datensätzen gemäß den unterschiedlichen veröffentlichten Protokollen.

[*] Prof. Dr. S. Berger
Institut für Analytische Chemie
Universität Leipzig
Linnéstraße 2, 04103 Leipzig (Deutschland)
Fax: (+49) 341-97-11833
E-mail: stberger@rz.uni-leipzig.de

[**] Copyright© der englischen Fassung, die unter dem Titel „Guidelines for the Representation of Pulse Sequences for Solution-State Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry“ in *Pure Appl. Chem.* 2001, 73, 1749–1764^[8] veröffentlicht wurde: International Union of Pure and Applied Chemistry, 2001. – Wir danken der IUPAC für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung dieser Empfehlung.

Die *Angewandte Chemie* veröffentlicht Übersetzungen von Recommendations und Technical Reports der IUPAC, um die chemische Fachsprache im Deutschen zu fördern. Sauber definierte Begriffe und klare Nomenklaturregeln bilden die Basis für eine Verständigung zwischen den Wissenschaftlern einer Disziplin und sind für den Austausch zwischen Wissenschafts- und Fachsprache sowie Allgemeinsprache essenziell. Alle Übersetzungen werden von einem ausgewiesenen Experten (dem „Obmann“) geprüft, korrigiert und autorisiert. Die nächste Übersetzung („Nomenklatur für die Beschreibung der Zusammensetzung und Struktur georderter mikroporöser und mesoporöser Materialien mit anorganischen Wirtsystemen“) ist für Heft 37/2003 vorgesehen. Empfehlungen von Themen und Obleuten sind willkommen.

3. NMR-Pulssequenzen

In der Version 5.01 des JCAMP-DX-Protokolls^[5] findet man folgende Definition der Informationen über eine Pulssequenz:

Unlike most other spectroscopic techniques, the signals observed in NMR are dependent upon the particular pulse sequence used. Therefore, an NMR spectrum, FID or relaxation signal has little or no meaning if the pulse sequence is not given. For this reason, a new labeled-data-record (LDR) has been created in the data type specific notes section to contain this information.

The new entry to the specification will be: ##.PULSE SEQUENCE=(TEXT)

This LDR will contain all pertinent information concerning pulse sequences, pulse delays, relaxation delays, pulse angles etc. Whenever possible, this LDR should include the name of the pulse sequence. The text in this field should preferentially be based on the standard reporting format for NMR pulse sequences or may be written in the instrument's native macro language provided enough information is supplied to clearly enable post processing of the data by third parties. The LDR ##.SAMPLING PROCEDURE= will no longer be used to contain this information.

Im Folgenden werden die oben genannten empfohlenen Darstellungsstandards verwendet. Um die Sache zu vereinfachen, wurde entschieden, dass eine Standarddefinition wünschenswert ist und für die gebräuchlichsten Pulssequenzen und die damit verbundenen Parameter erstellt werden kann. Diese Liste (siehe unten) sollte für die Angabe von Pulssequenz-Informationen genutzt werden. Wenn eine Pulssequenz verwendet wurde, die nicht in der Liste enthalten ist, sollte sie in der instrumentenspezifischen Makrosprache mit ausreichenden Informationen für die Nachbearbeitung durch Dritte dargestellt werden.

Die Nomenklatur wurde gewählt, um Klarheit zu schaffen. Im Allgemeinen beschreibt der Term „p“ mit dem daran anschließenden Pulswinkel einen beliebigen Puls und hat als Einheit der Pulsdauer Mikrosekunden. Die Terme „d“ sind statische Wartezeiten in Millisekunden, wobei „rd“ die Relaxationswartezeit in Millisekunden vom Ende der Aufnahme bis zum Beginn des ersten Pulses der nächsten Pulssequenz definiert und hier als Anfang der Pulssequenz angegeben wird. Für inkrementierte Wartezeiten geben die „id“-Terme den Startwert in Millisekunden an. Die verschiedenen Leistungsabschwächungsstufen werden mit dem Symbol „s“ [dB] angegeben, wobei die Werte s1 und s2 immer auf die Sender- und die Leistungsstufen s3–s6 immer auf die Entkopplersequenzen bezogen sind.

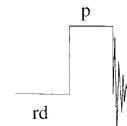
Jede der im Folgenden beschriebenen Pulssequenzen wird durch ein Akronym charakterisiert. Darauf folgen eine kurze Definition der Pulssequenz, das Verfahren und die Schlüsselparameter, die für die Wiedergabe der Messdaten als wichtig erachtet werden.

Pulse acquisition

Definition: einfaches Programm aus Puls und Aufnahme

Verfahren: rd – p – Aufnahme

Schlüsselparameter:



p:

rd:

Senderpuls hoher Leistung [μs]

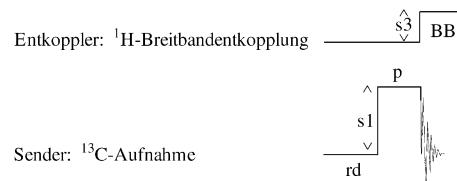
Relaxationswartezeit [ms]

Pulse acquisition DEC

Definition: einfaches Programm aus Puls und Aufnahme mit Breitbandentkopplung (BB)

Verfahren: Aufnahmeteil: rd – s1 p – Aufnahme; Entkopplungsteil: s3 (Entkopplung)

Schlüsselparameter:



s1:

s3:

p:

rd:

Leistungsabschwächungsstufe für die Radiofrequenz(RF)-Pulse [dB]

Entkoppler-Leistungsabschwächungsstufe [dB]

Senderpuls hoher Leistung [μs]

Relaxationswartezeit [ms]

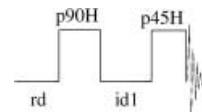
COSY

Definition: zweidimensionale (2D) homonucleare Verschiebungskorrelation

Lit.: W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 2229

Verfahren: rd – p90H – id1 – p45H – Aufnahme

Schlüsselparameter:



p90H:

p45H:

id1:

rd:

90-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]

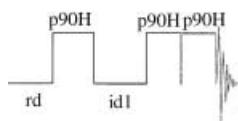
45-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]

Startwert der inkrementierten Wartezeit = 1/Spaktralbreite (1/Abastbreite) [ms]

Relaxationswartezeit [ms]

DQF-COSY

Definition:	zweidimensionale homonukleare Verschiebungskorrelation mit Doppelquantenfilter
Lit.:	A. Wokaun, R. R. Ernst, <i>Chem. Phys. Lett.</i> 1977 , 52, 407; A. J. Shaka, R. Freeman, <i>J. Magn. Reson.</i> 1983 , 51, 169
Verfahren:	rd – p90H – id1 – p90H – p90H – Aufnahme
Schlüsselparameter:	

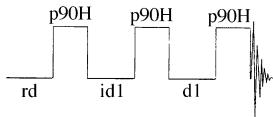


p90H: 90-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]
id1: Startwert der inkrementierten Wartezeit = 1/Spektralbreite [ms]
rd: Relaxationswartezeit [ms]

NOESY

Definition:	zweidimensionale homonukleare Korrelation über Dipol-Dipol-Kopplung; die Dipol-Dipol-Kopplung kann durch einen NOE-Effekt oder durch chemischen Austausch bedingt sein.
Lit.:	J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, <i>J. Chem. Phys.</i> 1979 , 71, 4546
Verfahren:	rd – p90H – id1 – p90H – d1 – p90H – Aufnahme

Schlüsselparameter:

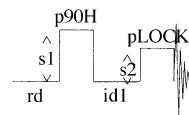


p90H: 90-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]
id1: Startwert der inkrementierten Wartezeit = 1/Spektralbreite [ms]
rd: Relaxationswartezeit [ms]
d1: Mischzeit [ms]
NS: Zahl der Aufnahmen (ein ganzzahliges Vielfaches von 8)

ROESY

Definition:	2D-NOE-Experiment im rotierenden Koordinatensystem mit CW-Spinlock für das Mischen (CW = continuous wave)
Lit.:	A. Bax, D. G. Davis, <i>J. Magn. Reson.</i> 1985 , 63, 207–213
Verfahren:	rd – s1 p90H – id1 – s2 pLOCK – Aufnahme

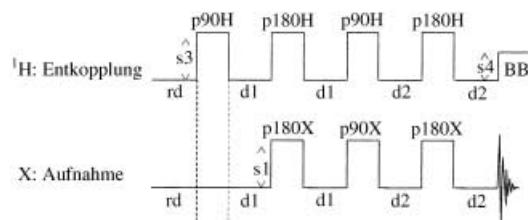
Schlüsselparameter:



s1: Leistungsabschwächungsstufe [dB]
s2: Leistungsabschwächungsstufe für den ROESY-Spinlock [dB]
p90H: 90-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]
pLOCK: schwacher Dauer(CW)-Puls für den ROESY-Spinlock [μs]
id1: Startwert der inkrementierten Wartezeit = 1/Spektralbreite [ms]
rd: Relaxationswartezeit [ms]
NS: Zahl der Aufnahmen (ein ganzzahliges Vielfaches von 8)

INEPT-DEC

Definition:	INEPT für unselektive Polarisationsübertragung mit Entkopplung während der Aufnahme
Lit.:	G. A. Morris, R. Freeman, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1979 , 101, 760
Verfahren:	Entkopplungsteil: rd – s3 p90H – d1 – p180H – d1 – p90H – d2 – p180H – d2 – s4 (Entkopplung); Aufnahmeteil: rd – d1 – s1 p180HX – d1 – p90X – d2 – p180X – d2 – Aufnahme
Schlüsselparameter:	

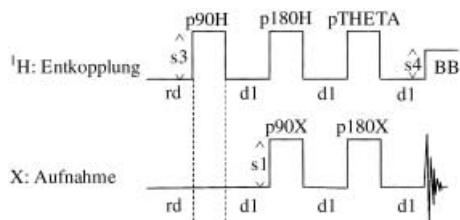


s1: Leistungsabschwächungsstufe für die RF-Pulse auf X [dB]
s3: Leistungsabschwächungsstufe für die RF-Pulse auf ¹H [dB]
s4: Leistungsabschwächungsstufe für die Breitbandentkopplung [dB]
p90X: 90-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]
p180X: 180-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]
p90H: 90-Grad-Entkopplerpuls hoher Leistung [μs]
p180H: 180-Grad-Entkopplerpuls hoher Leistung [μs]
rd: Relaxationswartezeit [ms]
d1: Wartezeit [ms], die normalerweise aus der Kopplungskonstanten $J(XH)$ gemäß $1/(4J(XH))$ berechnet wird

d2:	Wartezeit [ms], die normalerweise aus folgenden Verhältnissen berechnet wird: $1/(6J(XH))$, XH , XH_2 , XH_3 positiv; $1/(4J(XH))$, nur XH ; $1/(3J(XH))$, XH , XH_3 positiv, XH_2 negativ
NS:	Zahl der Aufnahmen (ein ganzzahliges Vielfaches von 4)

DEPT-DEC

Definition:	DEPT-Polarisationsübertragung mit Entkopplung während der Aufnahme
Lit.:	M. R. Bendall, D. M. Doddrell, D. T. Pegg, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1981 , <i>103</i> , 4603
Verfahren:	Entkopplungsteil: $rd - s3 p90H - d1 - p180H - d1 - p\text{THETA} - d1 - s4$ (Entkopplung); Aufnahmeteil: $rd - d1 - s1 p90X - d1 - p180X - d1 - \text{Aufnahme}$
Schlüsselparameter:	



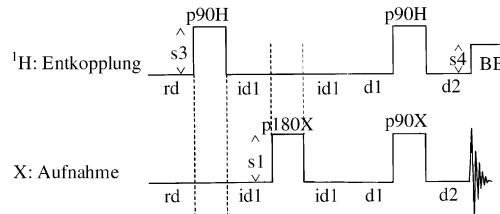
s1:	Leistungsabschwächungsstufe für die RF-Pulse auf X [dB]
s3:	Leistungsabschwächungsstufe für die RF-Pulse auf 1H [dB]
s4:	Leistungsabschwächungsstufe für die Breitbandentkopplung [dB]
p90X:	90-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]
p180X:	180-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]
p90H:	90-Grad-Entkopplerpuls hoher Leistung [μs]
p180H:	180-Grad-Entkopplerpuls hoher Leistung [μs]
p\text{THETA}:	45-, 90- oder 135-Grad-Entkopplerpuls [μs]; 45 Grad, alle positiv; 90 Grad, nur XH ; 135 Grad, XH , XH_3 positiv, XH_2 negativ
rd:	Relaxationswartezeit [ms]
d1:	Wartezeit [ms], die normalerweise aus dem Verhältnis $1/(2J(XH))$ berechnet wird
NS:	Zahl der Aufnahmen (ein ganzzahliges Vielfaches von 4)

HETCOR

Definition:	zweidimensionale heteronukleare Verschiebungskorrelation
Lit.:	A. Bax, G. A. Morris, <i>J. Magn. Reson.</i> 1981 , <i>42</i> , 501

Verfahren:	Entkopplungsteil: $rd - s3 p90H - id1 - id1 - d1 - p90H - d2 - s4$ (Entkopplung); Aufnahmeteil: $rd - id1 - s1 p180X - id1 - id1 - p90X - d2$ – Aufnahme
------------	--

Schlüsselparameter:



s1:	Leistungsabschwächungsstufe für die RF-Pulse auf X [dB]
s3:	Leistungsabschwächungsstufe für die RF-Pulse auf 1H [dB]
s4:	Leistungsabschwächungsstufe für die Breitbandentkopplung [dB]
p90X:	90-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]
p180X:	180-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]
p90H:	90-Grad-Entkopplerpuls hoher Leistung [μs]
id1:	Startwert der inkrementierten Wartezeit = $1/(2\text{Spektralbreite})$ [ms]
rd:	Relaxationswartezeit [ms]
d1:	Wartezeit [ms], die normalerweise aus dem Verhältnis $1/(2J(XH))$ berechnet wird
d2:	Wartezeit [ms], die normalerweise für alle Multiplizitäten aus dem Verhältnis $1/(3J(XH))$ berechnet wird
NS:	Zahl der Aufnahmen (ein ganzzahliges Vielfaches von 4)

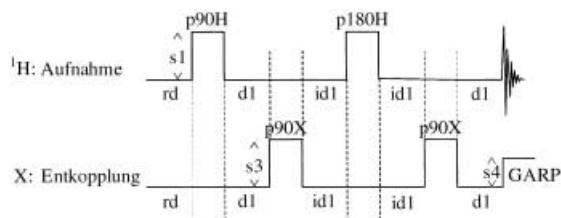
HMOC

Definition:	zweidimensionale, invers aufgenommene heteronukleare Verschiebungskorrelation über eine Bindung
Lit.:	L. Müller, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1979 , <i>101</i> , 4481
Verfahren:	Aufnahmeteil: $rd - s1 p90H - d1 - id1 - p180H - id1 - d1 - \text{Aufnahme}$; Entkopplungsteil: $rd - d1 - s3 p90X - id1 - id1 - p90X - d1 - s4$ (Entkopplung, GARP)

GARP (globally optimized alternating-phase rectangular pulses) ist eine zyklische Sequenz für die Breitbandentkopplung, bei der die Restkopplungen über einen großen Bereich von Offsets gegenüber der Entkopplerresonanzfrequenz minimal sind. Die Sequenz ist aus Blöcken P und Q vom Typ $P = 27.1 \text{ 57.6 } 122.0, Q = 130.8 \text{ 262.8 } 65.9 \text{ 64.6 } 87.0 \text{ 98.0 } 137.2 \text{ 256.5 } 71.6 \text{ 51.1}$ aufgebaut. Die Zahlen stehen für die Pulswinkel, und die fetten Zahlen kennzeichnen eine Phasenumkehr. P und Q sind in einen Entkopplungszyklus des Typs $R \text{ R } R \text{ R}$ eingebaut, wobei gilt: $R = P \text{ Q } P \text{ Q}$.

Lit.: A. J. Shaka, J. Keeler, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **1985**, 64, 547

Schlüsselparameter:

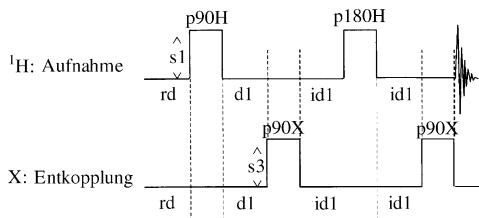


- s1: Leistungsabschwächungsstufe für die RF-Pulse auf ^1H [dB]
s3: Leistungsabschwächungsstufe für die RF-Pulse auf X [dB]
s4: Leistungsabschwächungsstufe für die GARP-Entkopplung [dB]
p90H: 90-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]
p180H: 180-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]
p90X: 90-Grad-Entkopplerpuls hoher Leistung [μs]
p90GARP: 90-Grad-Entkopplerpuls geringer Leistung für die Berechnung der GARP-Pulswinkel [μs]
id1: Startwert der inkrementierten Wartezeit = 1/2 Spektralbreite [ms]
rd: Relaxationswartezeit [ms]
d1: Wartezeit [ms], die normalerweise aus dem Verhältnis $1/(2J(\text{XH, eine Bindung}))$ berechnet wird
NS: Zahl der Aufnahmen (ein ganzzahliges Vielfaches von 8)

HMBC

- Definition: zweidimensionale, invers aufgenommene heteronukleare Verschiebungskorrelation über mehrere Bindungen
Lit.: A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2093
Verfahren: Aufnahmeteil: rd – s1 p90H – d1...id1 – p180H – id1 – Aufnahme; Entkopplungsteil: rd – d1 – s3 p90X – id1 – id1 – p90X (Entkopplung)

Schlüsselparameter:



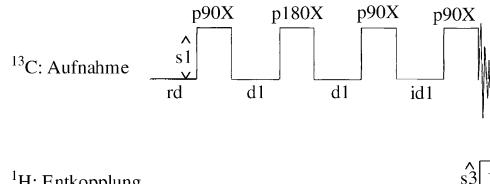
- s1: Leistungsabschwächungsstufe für die RF-Pulse auf ^1H [dB]
s3: Leistungsabschwächungsstufe für die RF-Pulse auf X [dB]
p90H: 90-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]

- p180H: 180-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]
p90X: 90-Grad-Entkopplerpuls hoher Leistung [μs]
id1: Startwert der inkrementierten Wartezeit = 1/2 Spektralbreite [ms]
rd: Relaxationswartezeit [ms]
d1: Wartezeit [ms], die normalerweise aus dem Verhältnis $1/(2J(\text{XH, weitreichend}))$ berechnet wird
NS: Zahl der Aufnahmen (ein ganzzahliges Vielfaches von 8)

INADEQUATE

- Definition: zweidimensionale Aufzeichnung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungen
Lit.: A. Bax, R. Freeman, S. Kempf, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4849
Verfahren: Aufnahmeteil: rd – s1 p90X – d1 – p180X – d1 – p90X – id1 – p90X – Aufnahme; Entkopplungsteil: s3 (Breitbandentkopplung)

Schlüsselparameter:



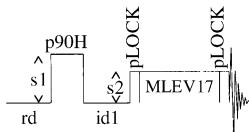
1H: Entkopplung

- s1: Leistungsabschwächungsstufe für die RF-Pulse [dB]
s3: Leistungsabschwächungsstufe für die Breitbandentkopplung [dB]
p90X: 90-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]
p180X: 180-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]
id1: Startwert der inkrementierten Wartezeit = 1/2 Spektralbreite [ms]
rd: Relaxationswartezeit [ms]
d1: Wartezeit [ms], die normalerweise aus dem Verhältnis $1/(4J(\text{CC}))$ berechnet wird
NS: Zahl der Aufnahmen (ein ganzzahliges Vielfaches von 128)

TOCSY

- Definition: Homonukleare Hartman-Hahn-Magnetisierungsübertragung mithilfe der MLEV17-Mischsequenz
Lit.: A. Bax, D. G. Davis, *J. Magn. Reson.* **1985**, 65, 355–360
Verfahren: rd – s1 p90H – id1 – s2 pLOCK – (MLEV17) – pLOCK – Aufnahme

Schlüsselparameter:

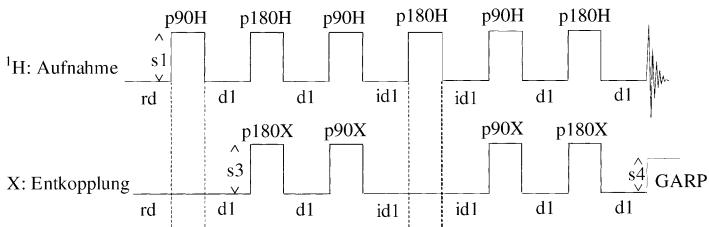


- s1:** Leistungsabschwächungsstufe [dB]
s2: Leistungsabschwächungsstufe für den MLEV-Spinlock [dB]
p90H: 90-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]
pLOCK: Senderpuls geringer Leistung für den Spinlock [μs]
id1: Startwert der inkrementierten Wartezeit = 1/2 Spektralbreite [ms]
rd: Relaxationswartezzeit [ms]
MLEV17: Zahl der MLEV17-Schleifen (ganzzahlig)
NS: Zahl der Aufnahmen (ein ganzzahliges Vielfaches von 8)

HSQC

- Definition:** zweidimensionale, invers aufgenommene heteronukleare Verschiebungskorrelation über eine Bindung mit einer INEPT-/umgekehrten INEPT-Sequenz
Lit.: G. Bodenhausen, D. J. Ruben, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 69, 185
Verfahren: Aufnahmeteil: rd – s1 p90H – d1 – p180H – d1 – p90H – id1 – p180H – id1 – p90H – d1 – p180H – d1 – Aufnahme; Entkopplungsteil: rd – d1 – s3 p180X – d1 – p90X – id1 – id1 – p90X – d1 – p180X – d1 – s4 (Entkopplung, GARP)

Schlüsselparameter:



- s1:** Leistungsabschwächungsstufe für die RF-Pulse auf ^1H [dB]
s3: Leistungsabschwächungsstufe für die RF-Pulse auf ^1H [dB]
s4: Leistungsabschwächungsstufe für die GARP-Entkopplung [dB]
p90H: 90-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]
p180H: 180-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]
p90X: 90-Grad-Entkopplerpuls hoher Leistung [μs]
p180X: 180-Grad-Entkopplerpuls hoher Leistung [μs]

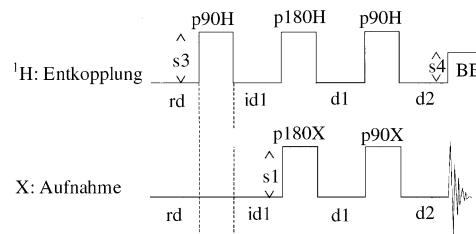
p90GARP:

- 90-Grad-Entkopplerpuls geringer Leistung für die Berechnung der GARP-Pulswinkel [μs]
id1: Startwert der inkrementierten Wartezeit = 1/2 Spektralbreite [ms]
rd: Relaxationswartezzeit [ms]
d1: Wartezeit [ms], die normalerweise aus dem Verhältnis $1/(4J(\text{XH, eine Bindung}))$ berechnet wird
NS: Zahl der Aufnahmen (ein ganzzahliges Vielfaches von 8)

COLOC

- Definition:** zweidimensionale HX-Korrelation über weitreichende Kopplungen mit H-H-Entkopplung in F1
Lit.: H. Kessler, C. Griesinger, J. Zarbock, H. Loosli, *J. Magn. Reson.* **1984**, 57, 331
Verfahren: Entkopplungsteil: rd – s3 p90H – id1 – p180H – d1 – p90H – d2 – s4 (Breitbandentkopplung); Aufnahmeteil: rd – id1 – s1 p180X – d1 – p90X – d2 – Aufnahme

Schlüsselparameter:



- s1:** Leistungsabschwächungsstufe für die RF-Pulse auf X [dB]
s3: Leistungsabschwächungsstufe für die RF-Pulse auf ^1H [dB]
s4: Leistungsabschwächungsstufe für die Breitbandentkopplung [dB]
p90X: 90-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]
p180X: 180-Grad-Senderpuls hoher Leistung [μs]
p90H: 90-Grad-Entkopplerpuls hoher Leistung [μs]
p180H: 180-Grad-Entkopplerpuls hoher Leistung [μs]
id1: Startwert der inkrementierten Wartezeit = 1/2 Spektralbreite [ms]
rd: Relaxationswartezzeit [ms]
d1: Wartezeit für die Entwicklung der weitreichenden Kopplungen [ms]
d2: Wartezeit für die Entwicklung der weitreichenden Kopplungen [ms]
NS: Zahl der Aufnahmen (ein ganzzahliges Vielfaches von 16)

3D HSOC-TOCSY

Definition: dreidimensionale homonukleare Korrelation kombiniert mit der invers aufgenommenen heteronuklearen Verschiebungskorrelation über eine Bindung

Lit.: D. Marion, P. C. Driscoll, L. E. Kay, P. T. Wingfield, A. Bax, A. M. Gronenborn,

Verfahren: G. M. Clore, *Biochemistry* **1989**, 28, 6150
 Aufnahmeteil: rd - s1 p90H - id1 - id1 -
 s2 pLOCK - MLEV17 - pLOCK - d1 -
 p180H - d1 - p90H - id2 - p180H - id2 -
 p90H - d1 - p180H - d1 - Aufnahme;
 Entkopplungsteil: rd - id1 - s3 p180X -
 id1 - d1 - p180X - d1 - p90X - id2 - id2 -
 - p90X - d1 - p180X - d1 - s4 (Ent-
 kopplung, GARP)

Schlüsselparameter (siehe auch Abbildung 1 oben):

s1: Leistungsabschwächungsstufe für die RF-Pulse auf ^1H [dB]

s2: Leistungsabschwächungsstufe für den MLEV-Spinlock [dB]

s3: Leistungsabschwächungsstufe für die

s4: RF-Pulse auf X [dB]
Leistungsabschwächungsstufe für die
GARP-Entkopplung [dB]

p90H: 90-Grad-Einkopplung [μs]
 p180H: 180-Grad-Senderpuls hoher Leistung

p90Y: 180-Grad-Senderpuls hoher Leistung
[μs]

90-Grad-Einkopplung hoher Leistung [μ s]

p180X:

p90GARP: Leistung [μs]
90-Grad-Entkopplerpuls geringer Leistung für die Berechnung des GARP-Pulswinkels [μs]

pLOCK: Sendepuls geringer Leistung für den Spinlock [μ s]

id1: Startwert der inkrementierten Wartezeit = 1/2 Spektralbreite 1 [ms]

id2: Startwert der inkrementierten Wartezeit = 1/2 Spektralbreite 3 [ms]

rd: Relaxationswartezeit [ms]
d1: konstante Wartezeit [ms], die aus dem Verhältnis $1/(4J(XH, \text{eine Bindung}))$ berechnet wird

NS: Zahl der Aufnahmen

MLEV17: Zahl der MLEV17-Schleifen (ganzzahlig)

3D-HNCO

Definition: 3D-Experiment zur Korrelation der ^1H - und ^{15}N -Verschiebungen der Amidgruppe einer Aminosäure mit der ^{13}C -Verschiebung der Carboxygruppe der vorausgehenden Aminosäure

Lit.: L. E. Kay, M. Ikura, R. Tschudin, A. Bax, *J. Magn. Reson.*, **1990**, *89*, 496-51

Verfahren: ^1H (Aufnahmeteil): rd - s1 p90H - d1 - p180H - d1 - p90H - id1 - p180H -

p180H **p90H** **p180H** **p90H** **p180H** **p90H**

The diagram illustrates the timing of the MLEV17 sequence. It shows the following sequence of events:

- rd:** Read pulse.
- s1:** Acquisition pulse (p90H).
- id1:** Idle period.
- s2:** Acquisition pulse (p180H).
- MLEV17:** A block of three pulses: **p180H**, **p90H**, and **p180H**.
- d1:** Data period.
- s3:** Acquisition pulse (p180X).
- id1:** Idle period.
- p180X:** Pulse.
- p90X:** Pulse.
- d1:** Data period.
- p90X:** Pulse.
- p180X:** Pulse.
- d1:** Data period.
- d1:** Data period.
- s4:** GARP pulse.

Abbildung 1. Pulssequenzen 3D HSQC-TOCSY (oben) und 3D-HNCO (unten)

id1 – s2 (danteoffres) – id2 – id2 – danteoffres – p90H – d1 – p180H – d1 – Aufnahme; ^{15}N (Entkopplungsteil): s3 p180N – d1 – p90N – id1 – id1 – t – tdash – id2 – p180N – tdash – t – p90N – d1 – p180N – d1 – s4 (Entkopplung); ^{13}CO (Entkopplungsteil): s5 p180CO – id1 – t – tdash – p90CO – id2 – p90CO; $^{13}\text{C}_\alpha$ (Entkopplungsteil): s6 p180CA – id – t – p180CA – id2 – p180CA – tdash – p180CA

Schlüsselparameter (siehe auch Abbildung 1 unten):

s1:	Leistungsabschwächungsstufe für die RF-Pulse auf ^1H [dB]
s2:	Leistungsabschwächungsstufe für die DANTE-Offresonance-Sequenz [dB]
s3:	Leistungsabschwächungsstufe für die RF-Pulse auf ^{15}N [dB]
s4:	Leistungsabschwächungsstufe für die ^{15}N -Breitbandentkopplung [dB]
s5:	Leistungsabschwächungsstufe für die ^{13}C -Pulse, die selektiv für die Amid-Carboxy-C-Atome von Aminosäuren sind [dB]
s6:	Leistungsabschwächungsstufe für die ^{13}C -Pulse, die selektiv für die α -C-Atome von Aminosäuren sind [dB]
p90H:	90-Grad- ^1H -Puls hoher Leistung [μs]
p180H:	180-Grad- ^1H -Puls hoher Leistung [μs]
p90N:	90-Grad- ^{15}N -Puls hoher Leistung [μs]
p180N:	180-Grad- ^{15}N -Puls hoher Leistung [μs]
p90CO:	90-Grad- ^{13}C -Puls, selektiv für die Amid-Carboxy-C-Atome von Aminosäuren [μs]
p180CO:	180-Grad- ^{13}C -Puls, selektiv für die Amid-Carboxy-C-Atome von Aminosäuren [μs]
p180CA:	180-Grad- ^{13}C -Puls, selektiv für α -C-Atome von Aminosäuren [μs]
t, tdash:	Wartezeit der DANTE-Offresonance-Wassersättigungs-Sequenz [ms]
d1:	Wartezeit für den Kohärenztransfer vom Proton zum Stickstoffkern [ms]
id1:	Startwert der inkrementierbaren Wartezeit für die Entwicklung der chemischen Verschiebung von ^{15}N [ms]
id2:	Startwert der inkrementierbaren Wartezeit für die Entwicklung der chemischen Verschiebung der Amid-Carboxy-C-Atome [ms]
rd:	Relaxationswartezeit [ms]

Beschreibung der DANTE-Offresonance-Sequenz: Die Sequenz besteht aus vier Pulsen der Länge P90H mit in Schritten von 90 Grad, beginnend bei 0 Grad, inkrementierter Phase. Die Sequenz aus vier Pulsen wird n -mal wiederholt und lautet: $[(\text{p90H})_0 \ (\text{p90H})_{90} \ (\text{p90H})_{180} \ (\text{p90H})_{270}]_n$. Die Länge des Pulses P90H ist definiert als $\text{p90H} = 1/(4\delta(\text{H}_2\text{O}))$,

wobei $\delta(\text{H}_2\text{O})$ die chemische Verschiebung des Wassersignals relativ zur Trägersequenz ist.

4. Schlussbemerkungen

Die hier vorgestellten Empfehlungen sind auf die am häufigsten verwendeten Pulssequenzen beschränkt. Eine Beschreibung, wie sie hier vorgeschlagen wird, die auf den Akronymen der Standardpulssequenzen basiert, ist für die große Mehrheit der Spektren nützlich, die von normalen NMR-Nutzern aufgenommen werden.

Es ist jedoch nicht schwierig, neue Puls-Techniken zu entwerfen oder zumindest die Standardtechniken minimal zu verändern. Außerdem können selbst Pulssequenzen mit demselben Akronym je nach NMR-Gerätehersteller unterschiedlich implementiert sein. Da es viele kundenspezifische Pulssequenzen gibt, deren Parametersätze von den hier beschriebenen Standardsätzen abweichen, sollte eine generelle Beschreibung der NMR-Pulssequenzen angestrebt werden. Die Beschreibung sollte kurz, übersichtlich und flexibel genug sein, um alle Pulstypen, einschließlich geformter Pulse, selektiver Anregungen, Super- und Phasenzyklen sowie gepulster Feldgradienten in einer firmenunabhängigen Form aufnehmen zu können.

Unsere Zusammenstellung sollte zur Beschreibung von Multipuls- und mehrdimensionalen NMR-Experimenten genutzt werden. Wie bereits erwähnt, wurde eine Projektgruppe gebildet, zu der auch alle wichtigen NMR-Gerätehersteller und unabhängige Software-Firmen gehören und deren Ziel die Entwicklung und Validierung eines Standards für die Techniken der mehrdimensionalen NMR-Spektroskopie ist. Die hier vorliegende Veröffentlichung sollte ein großer Schritt auf dem Weg zu diesem Ziel sein. Diejenigen, die diese Aktivitäten unterstützen möchten, können sich unter <http://www.jcamp.org> registrieren lassen. Als nächstes stehen die wesentlichen Pulssequenzen der Festkörper-NMR-Spektroskopie auf dem Programm. Da diese Zusammenstellungen eine regelmäßige Wartung erfordern, werden Experten-Arbeitsgruppen Änderungen und Ergänzungen in gewohnter Weise über das CPEP veröffentlichen.

Zum Schluss noch eine Warnung: Die in einer JCAMP-DX-NMR-Datei angegebenen Leistungsabschwächungsstufen sollten nur als Dokumentation des durchgeföhrten Experiments verstanden werden. In keinem Fall sollten sie zum Programmieren eines Spektrometers genutzt werden. Entnehmen Sie die entsprechenden Leistungsabschwächungsstufen in der zu Ihrem Spektrometer und Ihrem Magneten passenden Form immer aus dem zugehörigen Spektrometer-Handbuch.

5. Dank

Wir danken den vielen NMR-Spezialisten aus Hochschule und Industrie sowie den Geräteherstellern, die zu einer manchmal sehr lebhaften Diskussion über diese Empfehlung

in den letzten Jahren beigetragen haben. Viele werden ihre Vorschläge hier wiederfinden – einige werden auch enttäuscht sein, weil ihre Vorschläge nicht aufgenommen wurde. Aber die Notwendigkeit, einen für alle NMR-Gerätehersteller und Zulieferer-Software-Firmen akzeptablen Kompromiss zu erzielen, musste Vorrang vor der akademischen Perfektion haben, wenn das Ergebnis zum Nutzen aller von der gesamten NMR-Industrie umgesetzt werden soll. Vor allem danken wir den Herstellern für ihr Engagement und ihre Hilfe bei der Entwicklung dieses Standards, was beweist, dass viele außer auf ihren Rechnungsabschluss auch auf das Wohl der NMR-Gemeinschaft als Ganzes achten. Vielen Dank!

6. Beispiele

Es folgen zwei einfache Beispiele für die Anwendung der Datendarstellung „##.PULSE SEQUENCE=“, die aus der Veröffentlichung des JCAMP-DX-Protokolls Version 5.01 (Beispiel 1) bzw. aus den ersten nD-NMR-Testdateien entnommen wurden (Beispiel 2).

Beispiel 1:

```
##.PULSE SEQUENCE= PULSE ACQUISITION DEC
s1= 0      $$ power attenuation level for radio frequency pulse (dB)
s3= 14     $$ decoupler power attenuation level (dB)
p= 5.0    $$ transmitter high-power pulse in microseconds
rd= 3000   $$ relaxation delay in milliseconds
```

Beispiel 2:

```
##.PULSE SEQUENCE= HETCOR
s1= 0.0    $$ high-power attenuation level for RF pulses X (dB)
s3= 0.0    $$ high-power attenuation level for RF pulses 1H (dB)
s4= 14     $$ low-power attenuation level for broadband decoupling (dB)
p90X= 10.500 $$ 90 degree transmitter high-power pulse in microseconds
p180X= 21.000 $$ 180 degree transmitter high-power pulse in microseconds
p90H= 28.700 $$ 90 degree decoupler high-power pulse in microseconds
id1= 0.114  $$ incremented delay (2D) start value = 1/(2*spectralwidth) in milliseconds
rd= 1000.000 $$ relaxation delay in milliseconds
d1= 0.114  $$ delay normally derived from the relation 1/(2J(XH))
              in milliseconds
d2= 10.000 $$ delay normally derived from the relation 1/(3J(XH)) in milliseconds
              for all multiplicities
NS= 2720   $$ number of transients (an integer multiple of 4)
```

-
- [1] „JCAMP-DX: A standard form for exchange of infrared spectra in computer readable form“: R. S. McDonald, P. A. Wilks, Jr., *Appl. Spectrosc.* **1988**, *42*, 151–162; „JCAMP-DX. A standard format for the exchange of infrared spectra in computer readable format“: *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1781–1792.
 - [2] „JCAMP-CS: A standard exchange format for chemical structure information in computer-readable form“: J. Gasteiger, B. M. P. Hendriks, P. Hoever, C. Jochum, H. Somberg, *Appl. Spectrosc.* **1991**, *45*, 4–11.
 - [3] „JCAMP-DX for NMR“: A. N. Davies, P. Lampen, *Appl. Spectrosc.* **1993**, *47*, 1093–1099.
 - [4] „JCAMP-DX for mass spectrometry“: P. Lampen, H. Hillig, A. N. Davies, M. Linscheid, *Appl. Spectrosc.* **1994**, *48*, 1545–1552.
 - [5] „An extension to the JCAMP-DX standard file format, JCAMP-DXV5.01“: P. Lampen, J. Lambert, R. J. Lancashire, R. S. McDonald, P. S. McIntyre, D. N. Rutledge, T. Fröhlich, A. N. Davies, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1549–1556.
 - [6] „A new NMR data standard for the exchange and archiving for multi-dimensional data sets“: A. N. Davies, *Spectrosc. Eur.* **1999**, *11*(1), 14–20. (siehe auch http://www.spectroscopyeurope.com/td_col.html); A. N. Davies, *Chem. Int.* **1999**, *21*(2), 37–39.
 - [7] „Parameters and symbols for use in nuclear magnetic resonance“: R. K. Harris, J. Kowalewski, S. Cabral de Menezes, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 2489–2495.
 - [8] Der Originaltext wurde von der Working Party on Spectroscopic Data Standards (JAMP-DX) des Committee on Printed and Electronic Publications (CPEP) innerhalb der International Union of Pure and Applied Chemistry betreut und von A. N. Davies, J. Lambert (beide Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Deutschland), R. J. Lancashire (University of the Indies, Jamaika), W. Conover (ACORN NMR, Inc., USA), M. Frey, D. Meinhart (beide JEOL USA, Inc., USA), M. Grozonka (Bruker Instruments, Inc., USA) und E. Williams (Varian, Inc., USA) für die Veröffentlichung vorbereitet.