Name ……

Matrikelnr. ……

Spektroskopie 2 (NMR)
SS 2023 Klausur

27.7.2023

Theorieteil 25 Punkte

Hilfsmittel

Kern	Kernspin Quantenzahl *I*	Gyromagnetisches Verhältnis 훾 [MHz/T]	Natürliche Häufigkeit
^{1}H	1/2	42.6	99.98%
^{2}D	1	6.5	0.02%
^{11}B	3/2	13.7	80%
^{13}C	1/2	10.7	1%
^{15}N	1/2	-4.3	0.1%
^{19}F	1/2	40.1	100%
^{23}Na	3/2	11.3	100%
^{29}Si	1/2	-8.5	5%
^{31}P	1/2	17.2	100%

Aufgabe 1: Interaktionen von Kernspins **6 Punkte**

Kernspins unterliegen verschiedenen Interaktionen, zum Beispiel:
^{3}J-Kopplung, Quadrupol-Kopplung, homonukleare dipolare Kopplung, heteronukleare dipolare Kopplung, isotrope chemische Verschiebung und chemische Verschiebungsanisotropie.

Betrachten Sie ^{19}F-Kernspins in Fluorbenzol.

1. Welche der genannten Interaktionen sind für den ^{19}F-Kernspin prinzipiell nicht möglich und wieso?

2 Punkte

2. Fluorbenzol in deuteriertem Benzol gelöst wird bei Raumtemperatur an einem 400 MHz-Spektrometer gemessen mit Hilfe der Fourier-Transform NMR: 90°-Puls auf dem ^{19}F-Kanal gefolgt von Aufnahme des FID. Die Größen welcher der oben genannten Interaktionen sind direkt in dem resultierenden Spektrum ablesbar?

1 Punkt

3. Sie führen das Experiment aus Aufgabenteil 2 erneut aus, wobei Sie auf dem ^{1}H-Kanal kontinuierlich Radiofrequenz einstrahlen. Welche Veränderung beobachten Sie im Spektrum? Erwarten Sie ein stärkeres oder ein schwächeres Signal? Schätzen Sie die Intensitätsänderung ab.

3 Punkte

Aufgabe 2: Pulssequenzen **6 Punkte**

Sie haben ein Peptid synthetisiert ausgehend von ^{15}N-markierten Aminosäuren.
Sie nehmen das abgebildete NMR-Spektrum davon auf, um die Amid-Protonen mit den Amid-Stickstoffen zu korrelieren.

1. Mit welchen der gezeigten Pulssequenzen könnte dieses Spektrum gemessen worden sein.
Begründen Sie Ihre Wahl.

3 Punkte

2. Welches Akronym verwendet man für dieses NMR-Experiment? Wofür steht diese Abkürzung?

1 Punkt

3. Die $^1J_{NH}$-Kopplung in der Amid-Gruppe ist 90 Hz groß. Wie lange sollen das bzw. die Delays 휃 gewählt werden? Nehmen Sie dabei an, dass T_2-Relaxation vernachlässigt wurde beim Aufsetzten des Experiments.

1 Punkte

4. Betrachten Sie nur die Pulssequenz, die Sie in Aufgabenteil 1 ausgewählt haben. Markieren Sie im zeitlichen Verlauf dieser Pulssequenz die Radiofrequenz-Kanäle überall dort, wo die zugehörigen Kernspins transversal sind.

1 Punkt

Aufgab 3: Datenaufnahme und Prozessierung **8 Punkte**

1. Im NMR-Röhrchen befindet sich ein gelöstes Molekül, dessen erfolgreiche Synthese Sie mit Hilfe der Fourier-Transform NMR kontrollieren wollen. Welche Schritte müssen Sie zur Vorbereitung der ersten Messung erledigen?
Bennen Sie drei Schritte und schreiben Sie je einen Satz, was dabei gemacht wird.

3 Punkte

2. Gezeigt ist das ^{1}H-NMR Spektrum einer Mischung verschiedener Moleküle, die Signale dreier Komponenten sind benannt. Die Strukturformeln dieser Moleküle müssen Sie nicht kennen, um folgende Aufgabe zu lösen:
Finden Sie drei Fehler in der Prozessierung und benennen Sie, was jeweils korrigiert werden muss.

3 Punkte

3. Welches der drei genannten Moleküle hat die kürzeste intrinsische T_2-Relaxationszeit und warum?

2 Punkte

Aufgabe 4: NMR im Erdmagnetfeld **5 Punkte**

1. In München beträgt die Stärke des Erdmagnetfelds etwa 50 µT. Berechnen Sie die Resonanzfrequenz (Larmor-Frequenz) der ^{1}H-Kernspins in München.

2 Punkte

2. Nennen Sie eine Interaktion der ^{1}H-Kernspins, die stärker sein kann (also einer höheren Frequenz bzw. Energie entspricht) als die Interaktion mit dem Erdmagnetfeld.

1 Punkt

3. Wenn Sie im Erdmagnetfeld NMR-Spektroskopie betreiben würden, wären Sie dann im Bereich starker oder schwacher J-Kopplungen? Erläutern Sie Ihre Wahl quantitativ.

2 Punkt