

Name

Matrikelnummer

Theorieteil

30 Punkte

Hilfsmittel

Kern	Kernspin Quantenzahl /	Gyromagnetisches Verhältnis γ [MHz/T]	Natürliche Häufigkeit
^1H	1/2	42.6	99.98%
^2D	1	6.5	0.02%
^{10}B	3	4.6	20%
^{11}B	3/2	13.7	80%
^{13}C	1/2	10.7	1%
^{14}N	1	3.1	99.6%
^{15}N	1/2	- 4.3	0.4%
^{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%

Naturkonstanten

Planck-Konstante/Wirkungsquantum	h	$6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	c_0	$2.998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
Boltzmann-Konstante	k_B	$1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

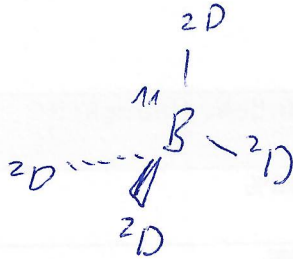
Aufgabe 1: Eigenschaften von Kernspins

11 Punkte

Natriumborhydrid wird hergestellt isotopenrein mit 100% ^2D und 100% ^{11}B und in einem organischen Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran gelöst. Bei den NMR-Messungen wird kein Deuteriumlock verwendet.

1. Notieren Sie die Strukturformel des Borhydrids-Ions und kennzeichnen Sie alle NMR-aktiven Kernspins.

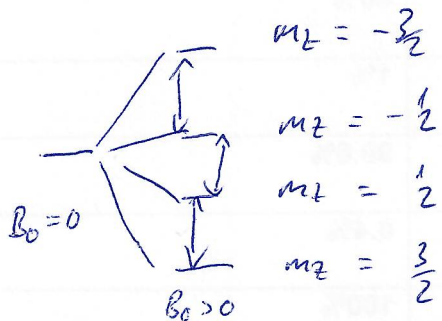
2 Punkte



$$\begin{array}{ll} ^2\text{D} & I = 1 \\ ^{11}\text{B} & I = \frac{3}{2} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{ll} ^2\text{D} & I = 1 \\ ^{11}\text{B} & I = \frac{3}{2} \end{array}} \right\} 100\%.$$

2. Skizzieren Sie das Energielevel-Diagramm für ^{11}B unter Vernachlässigung möglicher J-Kopplungen. Zeichnen Sie die Übergänge zwischen den Spin-Zuständen ein, die quantenmechanisch erlaubt sind. Wie viele Linien erwarten Sie im ^{11}B Spektrum?

3 Punkte



Auswahlregel
 $\Delta m_z = \pm 1$

→ eine Linie im Spektrum
für drei entartete Übergänge

3. Zeichnen Sie einen Splitting-Schlüssel (Kopplungsbaum) für den ^{11}B Kernspin unter Berücksichtigung der $^1\text{J}_{\text{BD}}$ -Kopplung.

4 Punkte

$$^2\text{D} \quad I = 1 \quad m_z = -1, 0, 1$$

				1				^{11}B
			1	1	1			$1 \times ^2\text{D}$
	1	2	3	2	1			$2 \times ^2\text{D}$
	1	3	6	7	6	3	1	$3 \times ^2\text{D}$
1	4	10	16	19	16	10	4	$1 \quad 4 \times ^2\text{D}$

3. Nennen Sie zwei Bedingungen dafür, dass die J-Kopplung im ^{11}B -Spektrum sichtbar ist.

2 Punkte

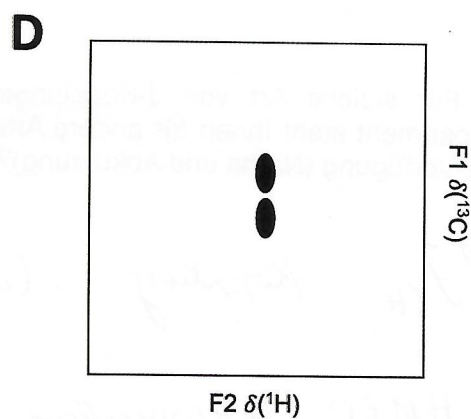
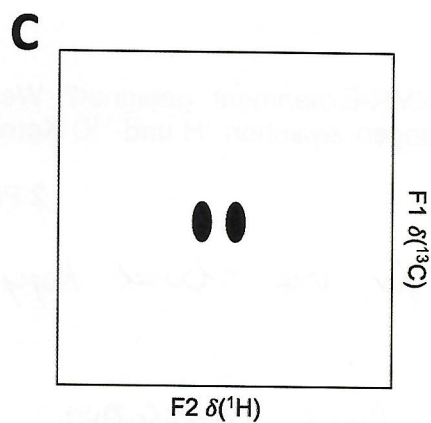
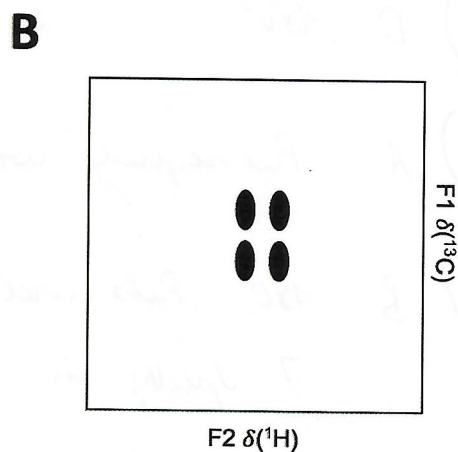
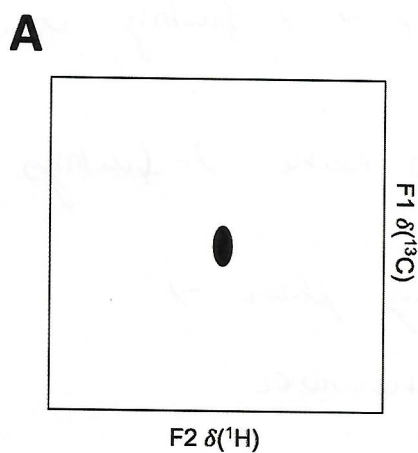
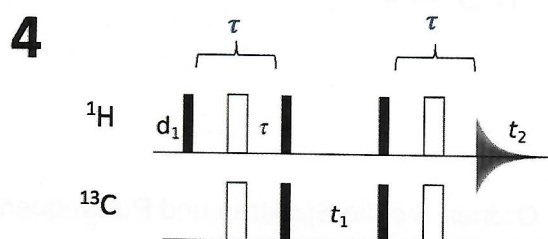
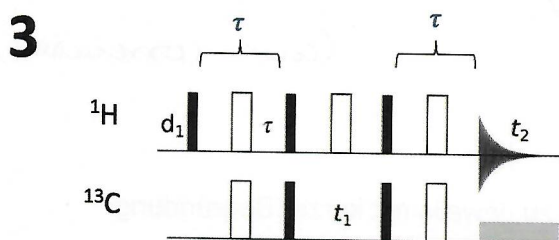
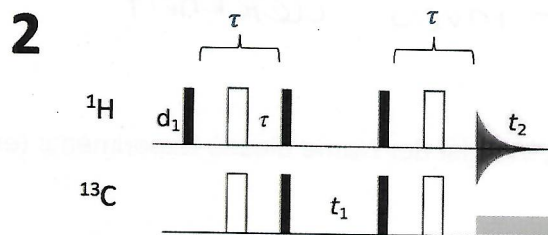
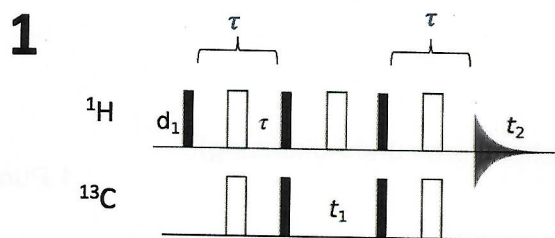
- Auflösung des Spektrums höher als präz von ^2D
(Skim, Länge der Detektoraufnahme / digitale Auflösung)
- Lebenszeit des Spinzustands von ^2D lang genug, dass Kopplung evolviert kann
a) keine schnelle chemische Austausch ^2D b) keine schnelle Relaxation
- Keine ^2D Entkopplung angewendet.

2 Antworten reichen für volle Punktzahl.

Aufgabe 2: NMR-Experimente

9 Punkte

Gezeigt sind vier Varianten eines zweidimensionalen NMR-Experiments und Skizzen der jeweils erhaltenen Spektren, wenn man Benzol misst.



1. Benennen Sie die Kategorien dieser Experimente:
Sind sie homonuklear oder heteronuklear?
Sind Sie direkt oder invers detektiert?

2 Punkte

- heteronuklear
- invers detektiert

2. Was ist der Name dieses Experiments (englischer Name und Abkürzung).

1 Punkt

HSQC Heteronuclear Single Quantum Coherence
(oder correlation)

3. Ordnen Sie die Spektren und Pulssequenzen zu, jeweils mit kurzer Begründung.

4 Punkte

- 1) C Antikopplung in t_2 fehlt $\rightarrow$ 7-Splitting in F2
- 2) D 180° in t_1 fehlt $\rightarrow$ 7-Splitting in F1
- 3) A Pulssequenz vollständig $\rightarrow$ keine 7-Splitting
- 4) B 180° Puls und Antikopplung fehlen $\rightarrow$
7-Splitting in beiden Dimensionen

4. Für welche Art von J-Kopplungen ist dieses NMR-Experiment geeignet? Welches Experiment steht Ihnen für andere Arten von J-Kopplungen zwischen ^1H und ^{13}C Kernspins zur Verfügung (Name und Abkürzung)?

2 Punkte

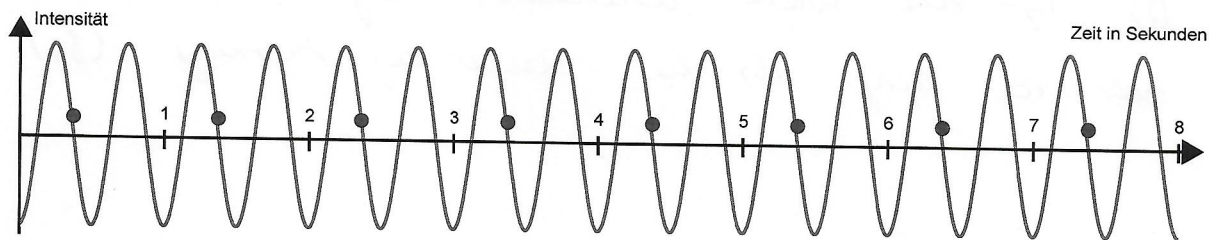
$^1J_{\text{CH}}$ Kopplung (allgemein für one-bond Kopplungen)

HMBC Heteronuclear multiple bond correlation
für $n J_{\text{CH}}$ Kopplungen mit $n = 2$ oder 3

Aufgabe 3: Signalverarbeitung

10 Punkte

Gezeigt ist ein am Computer simuliertes Messsignal und diskrete Zeitpunkte (Kreise), an denen das Messsignal ausgelesen wird.



1. Welche echte Frequenz hat dieses Signal?

1 Punkt

2 Hz (zwei Perioden je Sekunde)

2. Was ist die Abtastrate (englisch sampling rate)?

1 Punkt

1 pro Sekunde / 1 Hz

3. Nennen Sie zwei Frequenzen, die mit allen Messpunkten vereinbar wären, aber nicht der echten Frequenz entsprechen. Nach welchem Prinzip können Sie diese Frequenzen finden?

4 Punkte

Viele Möglichkeiten, zwei Werte genügen für volle Punktzahl

0, ± 0.5 , ± 1 , ~~± 2~~ , ± 3 Hz

echte Frequenz entspricht nicht der Fragestellung

Abtast / Sampling / Nyquist Theorem

$f_{\max} = \frac{1}{2} f_s = 0.5$ Hz ist hier nicht erfüllt.

Aliasing

$$f_{\text{obs}} = \pm f_{\text{real}} \pm n f_{\max}$$

2 Hz $\uparrow$ 0.5 Hz

ganze Zahl

4. Angenommen das Messsignal wäre ein FID in einer NMR-Messung, wie lang wäre die T_2 Zeit des Kernspins?

1 Punkt

Die T_2 -Zeit wäre unendlich lang bzw.
sehr viel länger als die Dauer der Messung (8s).

5. Nennen Sie zwei Unterschiede zwischen dem gezeigten synthetischen Signal und einem Signal, das aus einer echten physikalischen Messung stammt?

2 Punkte

1. In echter Messung gibt es Rauschen.
2. In echter NMR-Messung gibt es T_2 -Relaxation.

7. Nennen Sie ein Beispiel für den Stroboskop-Effekt, das **nicht** aus der NMR-Spektroskopie stammt.

1 Punkt

Wagenrad - Effekt im Film