

Name

Matrikelnummer

Theorieteil

30 Punkte

Hilfsmittel

Kern	Kernspin Quantenzahl I	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: NMR Aktive Kernspins

7 Punkte

1. Wir vergleichen drei Kernspins: ^{15}N , ^{31}P , ^{29}Si .

In welchen Eigenschaften stimmen diese drei Kernspins überein, worin unterscheiden sie sich?

Ordnen Sie diese drei Kernspins nach absteigender Sensitivität der NMR-Messung.

4 Punkte

Alle drei sind Kernspinquantenzahl $I = \frac{1}{2}$.

Die natürlichen Häufigkeiten unterscheiden sich

$$^{31}\text{P} > ^{29}\text{Si} > ^{15}\text{N}$$

Überso die gyromagnetischen Verhältnisse (Betrag)

$$^{31}\text{P} > ^{29}\text{Si} > ^{15}\text{N}$$

Die Sensitivität ist daher auch

$$^{31}\text{P} > ^{29}\text{Si} > ^{15}\text{N}$$

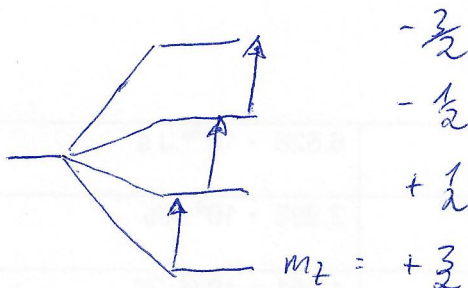
2. Skizzieren Sie das Energielevel-Diagramm von ^{23}Na . Zeichnen Sie die erlaubten Übergänge zwischen den Spin-Zuständen ein. Wie viele Frequenzen erwarten Sie im Spektrum von elementarem Natrium in der Gasphase?

3 Punkte

Kernspinquantenzahl $I = \frac{3}{2}$ $2I + 1 = 4$ Energieniveaus

Auswahlregel $\Delta m_z = \pm 1$

$$m_z = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}$$



$$B_0 = 0 \quad B_0 > 0$$

Alle drei Übergänge haben dieselbe Frequenz

$$\omega_0 = 2\pi \gamma B_0$$

$$\nu = \gamma B_0 \quad (\gamma \text{ in MHz/T})$$

Aufgabe 2: NMR-Experimente

10 Punkte

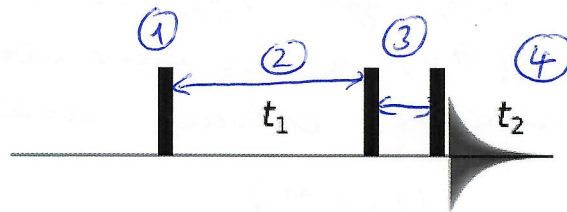
1. Aus welchen vier Elementen bestehen die meisten zweidimensionalen NMR-Experimente? Benennen Sie kurz die Funktion von jedem der vier Elemente.

4 Punkte

- ① Präparation : Anregung der Spins
- ② Evolution : Enkodieren der chemischen Verschiebung in t_1
- ③ Mischung : Austausch zwischen Kernspins, z.B. über J-Kopplungen, um sie zu korrelieren
- ④ Detektion : Aufnahme des FIDs, Enkodieren der chemischen Verschiebung in t_2

2. Kennzeichnen Sie diese vier Elemente in der unten gezeigten Pulssequenz.

4 Punkte



3. Welches NMR-Experiment können Sie mit dieser Pulssequenz durchführen? Bitte nennen Sie den vollen Namen und die Abkürzung. Nennen Sie eine Anwendung für dieses Experiment.

2 Punkte

EXSY (Exchange Spectroscopy) oder
NOESY (Nuclear Overhauser Spectroscopy)
(eine Antwort reicht für volle Punktzahl.)

EXSY : Nachweis von chemischem Austausch

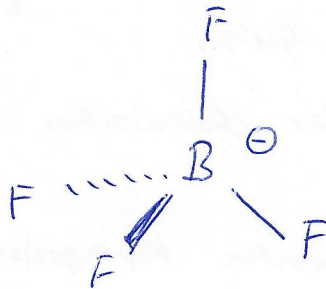
NOESY : Messen von Abständen zwischen Kernspins durch den Raum

Aufgabe 3: NMR-Spektroskopie an Bor-Verbindungen

13 Punkte

1. Wir betrachten in dieser Aufgabe das Tetrafluoroborat-Ion. Skizzieren Sie die Strukturformel und kennzeichnen Sie die Atome mit NMR-aktiven Isotopen.

2 Punkte



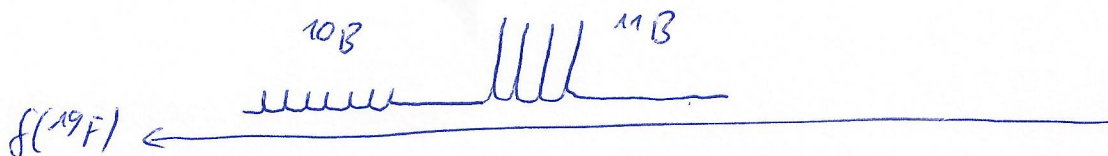
^{19}F	100%	$g_{\text{F}} = \frac{1}{2}$
^{10}B	20%	$I = 3$
^{11}B	80%	$I = \frac{3}{2}$

2. Skizzieren Sie das ^{19}F -NMR-Spektrum des Tetrafluoroborat-Ions, bitte mit Erklärung der Kopplungsmuster. Berücksichtigen Sie dabei, dass Bor zwei verschiedene NMR-aktive Isotope hat.

4 Punkte

20% ^{10}B spaltet in $2I+1 = 7$ Linien mit gleicher Intensität
 80% ^{11}B spaltet in $2I+1 = 4$ Linien mit fast gleicher Intensität
 mit Signalen ca. 4 mal stärker als ^{10}B spaltet

Die Kopplungskonstanten $^1J_{\text{BF}}$ und die chemischen Verschiebungen $\delta(^{19}\text{F})$ müssen nicht übereinstimmen (Isotopeneffekt).
 Also zwei Signalkluster, entweder nebeneinander oder überlappend.



3. Nun wollen Sie das zugehörige Bor-Spektrum messen. Welches der stabilen Isotope des Bors bevorzugen Sie für diese Messung und warum?

1 Punkt

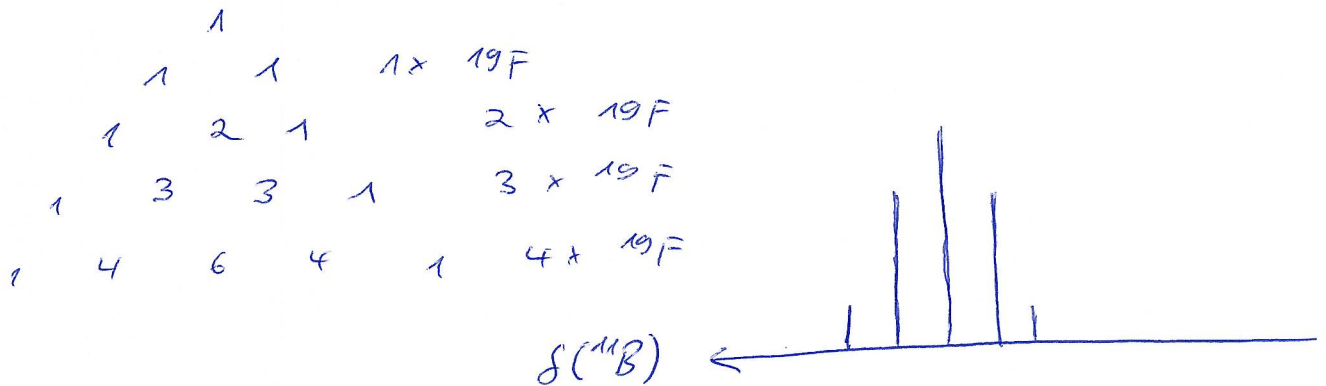
Das Isotop ^{11}B ist 4-mal häufiger und hat ein größeres gyromagnetisches Verhältnis. Daher ist es empfindlicher.

(Quadrupolare Relaxation kann hier auch unterscheiden, da das Quadrupolmoment von ^{11}B geringer ist. Aber diese Information war nicht gegeben.)

4. Skizzieren Sie das Bor-Spektrum mit Erklärung des Kopplungsmusters.

3 Punkte

Kopplung zu 4 chemisch und magnetisch äquivalente
Kernspins mit $I = \frac{1}{2}$.



5. Bei der Aufnahme von Kernspins wie Bor mit $I \geq 1$ gibt es oft Probleme mit breiten Linien. Woran liegt das?

Wieso ist die NMR-Messung des Tetrafluoroborat-Ions von diesem Effekt weniger betroffen?

3 Punkte

Schnelle T_2 - Relaxation bei Anwesenheit einer Quadrupolaxen Kopplung zwischen Quadrupolmoment des Kerns und elektrischem Feldgradienten kann zu breiter Linien führen, die manchmal nicht detektierbar sind.

Im Fall des Tetrafluoroborats ist die elektrische Umgebung des Bors hochsymmetrisch, daher ist der Beitrag der quadrupolaren Kopplung zur Relaxation gering.

