

„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung I

- (1) Zwei Signale liegen im Protonenspektrum bei 1.45 und 4.57 ppm, das Spektrometer hat eine Frequenz von 400.13 MHz. Wieweit liegen die Signale in Hz bzw. in rad/sec auseinander ?

$$4.57 \text{ ppm} - 1.45 \text{ ppm} = 3.12 \text{ ppm}$$

$$3.12 \text{ ppm} * 400.13 \text{ MHz} = 1248.40 \text{ Hz}$$

$$1248.4 \text{ Hz} = 7843.96 \text{ rad/sec}$$

„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung I

- (2) Die Resonanzfrequenz von Protonen bei einer Feldstärke von 14.1 Tesla liegt bei 600.13 MHz. Berechnen Sie unter Verwendung der gyromagnetischen Verhältnisse die Resonanzfrequenz von ^{31}P .

$$\gamma_{\text{H}} = 2.67 \times 10^8 \text{ rad/Ts} \quad \gamma_{^{31}\text{P}} = 1.08 \times 10^8 \text{ rad/Ts}$$

$$\text{RF}(^{31}\text{P}) = (\gamma_{^{31}\text{P}} / \gamma_{\text{H}}) * 600.13 \text{ MHz} = 242.75 \text{ MHz}$$

„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung I

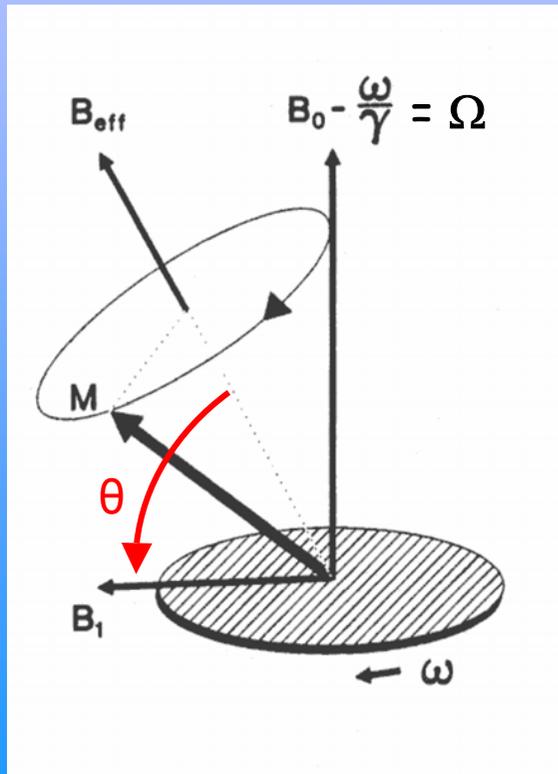
- (3) Zwei Signale liegen im Spektrum bei 1250 Hz und 1340 Hz. Wie groß ist der Unterschied in der chemischen Verschiebung in ppm an einem 600 MHz-Spektrometer (600.13 MHz) ?

$$1340 \text{ Hz} - 1250 \text{ Hz} = 90 \text{ Hz}$$

$$90 \text{ Hz} / 600.13 \text{ MHz} = 0.15 \text{ ppm}$$

„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung I

- (4) In welchem Winkel zur x,y-Ebene liegt das effektive Magnetfeld an einem 500 MHz-Spektrometer bei einem on-resonance 90°-Puls von 25 μsec und einem offset von 5 ppm ?



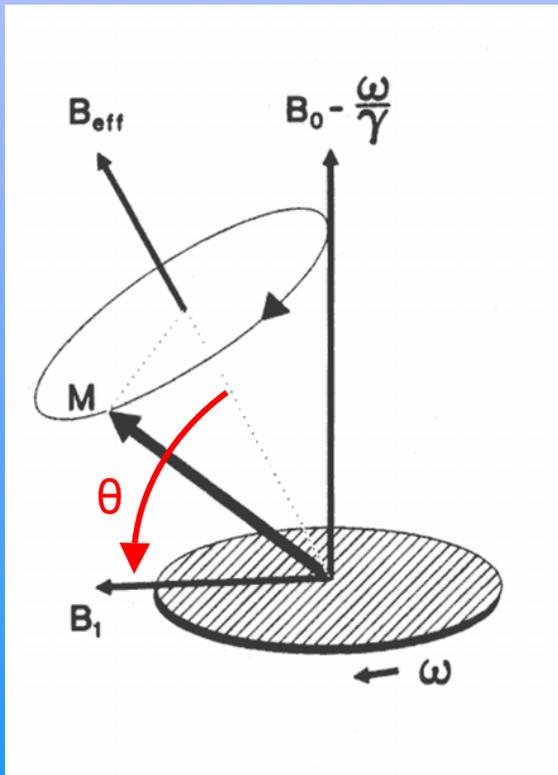
$$90^\circ = 25 \mu\text{sec}$$

$$\gamma B_1 = 10 \text{ kHz}$$

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

„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung I

- (4) In welchem Winkel zur x,y-Ebene liegt das effektive Magnetfeld an einem 500 MHz-Spektrometer bei einem on-resonance 90°-Puls von 25 μsec und einem offset von 5 ppm ?



$$\gamma B_{\text{eff}} = \sqrt{(\gamma B_1)^2 + \Omega^2} = 10307 \text{ Hz}$$

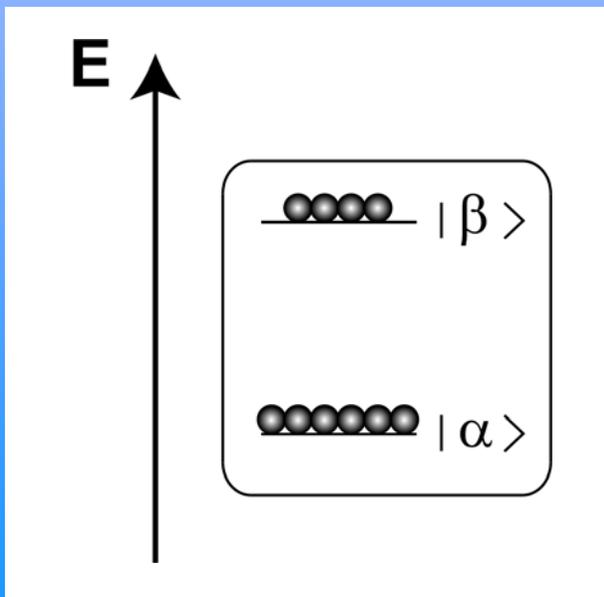
$$\tan \theta = \frac{\Omega}{\gamma B_1} = \frac{2500}{10000}$$

$$\theta = 14^\circ$$

„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung I

- (5) Das gyromagnetische Verhältnis des Elektrons beträgt $\gamma_e = 1.76 \times 10^{11}$ (rad/sT)⁻¹. Was ist der Besetzungsunterschied der beiden Spinzustände in einem Magnetfeld das 600 MHz Protonen-NMR-Frequenz entspricht ?

$$N_\beta / N_\alpha = \exp(-\Delta E / kT) = \exp(-\gamma h B_0 / 2\pi kT)$$



$$\gamma_H = 2.67 \times 10^8 \text{ rad/Ts}$$

$$h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$B_0 = 14.1 \text{ T}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung I

- (5) Das gyromagnetische Verhältnis des Elektrons beträgt $\gamma_e = 1.76 \times 10^{11}$ (rad/sT)⁻¹. Was ist der Besetzungsunterschied der beiden Spinzustände in einem Magnetfeld, das 600 MHz Protonen-NMR-Frequenz entspricht ?

$$N_\beta / N_\alpha = \exp(-\Delta E / kT) = \exp(-\gamma h B_0 / 2\pi kT)$$

$$\gamma_H = 2.67 \times 10^8 \text{ rad/Ts} \quad \gamma_e = 1.76 \times 10^{11} \text{ rad/Ts}$$

$$N_\beta / N_\alpha = 0.999904$$

$$N_\beta / N_\alpha = 0.938797$$

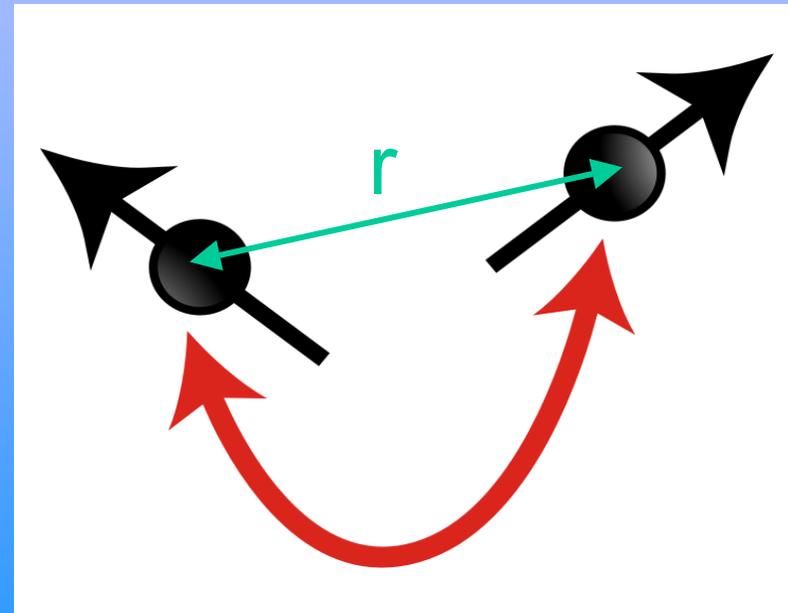
„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung I

- (6) Bei der Messung des NOE-Effektes wird gefunden, dass die Intensitäten von 2 NOE-Effekten sich um den Faktor 2 unterscheiden, was kann man daraus für die beiden Abstände schließen ?

$$I(\text{NOE}) \sim 1/r^6$$

$$r_1 / r_2 = \sqrt[6]{I_2 / I_1}$$

$$r_1 / r_2 = 1.12$$



„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung I

(7) Bei der Messung der longitudinalen Relaxationszeit mit dem „inversion recovery“ Experiment findet man den Nulldurchgang bei 1 sec. Was bedeutet das für die Zeitkonstante T_1 ?

$$M_z(t) = M_z(t_0) [1 - 2 \exp(-t/T_1)]$$

$$0 = M_z(t_0) [1 - 2 \exp(-1/T_1)]$$

$$\exp(-1/T_1) = 1/2$$

$$-1/T_1 = \ln (1/2)$$

$$T_1 = -1/\ln (1/2) = 1.44 \text{ sec}$$

„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung I

(8) Bei einer Messung findet man eine Kopplungskonstante von 9 Hz. Die Karpluskurve hat die Form $J = 6.4 \cos^2 \theta - 1.4 \cos \theta + 1.9$. Was kann man über den Winkel θ sagen ?

$$9 = 6.4 \cos^2 \theta - 1.4 \cos \theta + 1.9$$

$$0 = 6.4 \cos^2 \theta - 1.4 \cos \theta - 7.1$$

$$0 = a x^2 + b x + c$$

$$x_{1/2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4 * a * c}}{2 * a}$$

„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung I

(8) Bei einer Messung findet man eine Kopplungskonstante von 9 Hz. Die Karpluskurve hat die Form $J = 6.4 \cos^2 \theta - 1.4 \cos \theta + 1.9$. Was kann man über den Winkel θ sagen ?

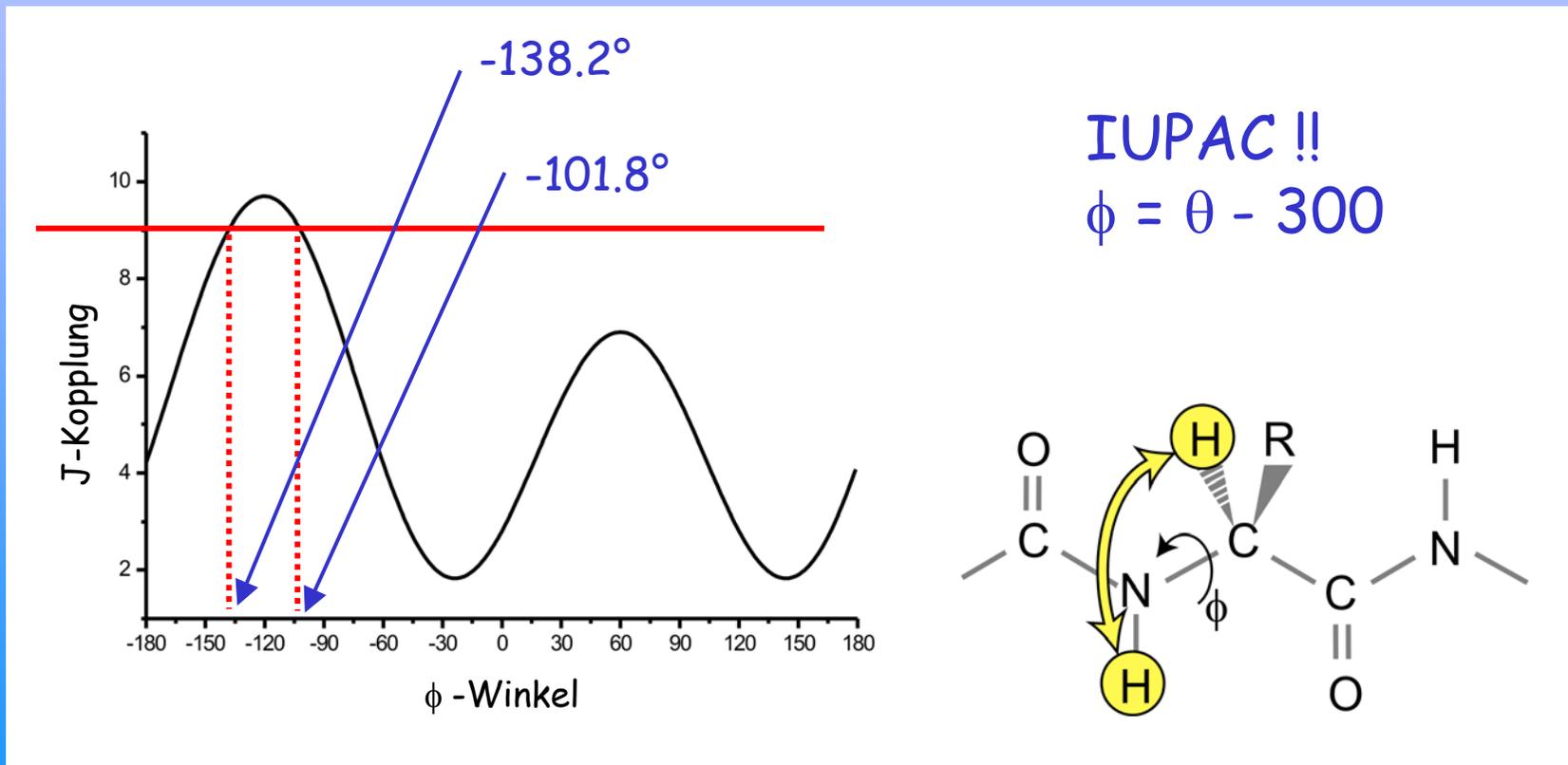
$$(\cos \theta)_{1/2} = \frac{1.4 \pm \sqrt{(1.4)^2 + 4 * 6.4 * 7.1}}{2 * 6.4}$$

$$(\cos \theta)_{1/2} = -0.95$$

$$\theta = 161.8^\circ / 198.2^\circ$$

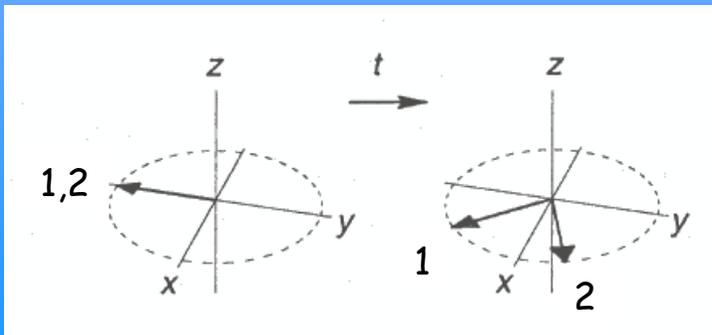
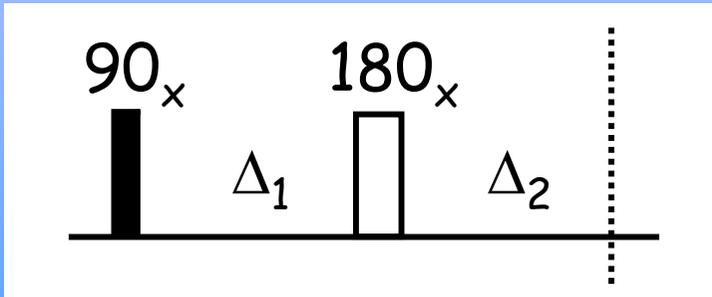
„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung I

- (8) Bei einer Messung findet man eine Kopplungskonstante von 9 Hz. Die Karpluskurve hat die Form $J = 6.4 \cos^2 \theta - 1.4 \cos \theta + 1.9$. Was kann man über den Winkel θ sagen ?



„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der Strukturaufklärung“
Lösungen zu Übung I

- (9) Welchen Winkel zueinander haben 2 Kerne im Rahmen des Vektormodells am Ende der folgenden Pulssequenz wenn ihre Frequenz 100 Hz und 200 Hz beträgt und die Werte $\Delta_1 = 1$ msec und $\Delta_2 = 1.5$ msec betragen ?



$$\Delta_2 - \Delta_1 = 0.5 \text{ msec}$$

$$200 \text{ Hz} - 100 \text{ Hz} = 100 \text{ Hz}$$

$$100 \text{ Hz} * 0.5 \text{ msec} = 0.05$$

$$360^\circ * 0.05 = 18^\circ$$