

Übung zur Vorlesung  
Anorganische Chemie IV (Instrumentelle Analytik)  
WS 19/20

Blatt 4

KW 51

---

**Festkörper-NMR-Spektroskopie – Wechselwirkungen**

1. Im statischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Trimethylsilylcyanid ( $\text{Me}_3\text{Si-CN}$ ) treten zwei Signale auf. Folgende Parameter wurden bestimmt:

1)  $\sigma_{\text{iso}} = 120 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{CSA}} = -200 \text{ ppm}$ ,  $\eta_{\text{CSA}} = 0$

2)  $\sigma_{\text{iso}} = -10 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{CSA}} = 20 \text{ ppm}$ ,  $\eta_{\text{CSA}} = 0.8$

- a) Ordnen Sie die beiden Signale den funktionellen Gruppen begründet zu.

Beachten Sie, dass die Resonanzfrequenz bei einer dominanten chemischen Verschiebungswechselwirkung durch folgende Beziehung gegeben ist:

$$\nu = \sigma_{\text{iso}} + \frac{1}{2} \delta_{\text{CSA}} (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta_{\text{CSA}} \sin^2 \theta \cos 2\phi)$$

- b) Skizzieren Sie das Festkörper NMR-Spektrum. Markieren und benennen Sie die Punkte bei denen ein bestimmter Winkel  $\theta$  oder  $\phi$  des Hauptachsensystems zum äußeren Magnetfeld erkennbar ist. Versuchen Sie in Ihrer Skizze die unterschiedlichen Integrale der Signale zu berücksichtigen. Was fällt Ihnen auf?

- c) Definieren Sie für die Cyanidgruppe von Trimethylsilylcyanid ( $\text{Me}_3\text{Si-CN}$ ) das Hauptachsensystem und geben Sie Absolutwerte für  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  und  $\sigma_{zz}$  an. Skizzieren die Orientierung des Hauptachsensystems im Molekül,

2. Um die Faltung eines Peptids zu bestimmen wurde für die Synthese  $^{15}\text{N}$ -markiertes Glycin ( $^{15}\text{NH}_2\text{CHCOOH}$ ) verwendet. Glycin wird nur zweimal in die Sequenz des Peptids eingebaut. Das unter heteronuklearer Breitband-Protonen-Entkopplung gemessene  $^{15}\text{N}$ -Spektrum für eine pulverige Probe ist unten dargestellt.

a) Kennzeichnen Sie die charakteristischen Punkte des Spektrums und geben Sie die charakteristischen Bedingungen an. In welcher Orientierung zueinander stehen das äußere Magnetfeld und der Spin-Spin-Verbindungsvektor an diesen Stellen?

Die Frequenz  $\nu$  eines dipolar gekoppelten Spinpärchens ergibt sich zu:

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \pm \frac{3}{8\pi} \cdot \delta_D \cdot (3\cos^2\theta - 1) \quad \text{mit} \quad \delta_D = \frac{\mu_0 \hbar \gamma^2}{4\pi r^3} \quad \text{und} \quad \frac{\mu_0 \hbar}{4\pi} = 1.055 \cdot 10^{-41} \cdot \text{T}^2 \text{sm}^3$$

b) Bestimmen Sie aus dem Spektrum die Kopplungskonstante und den Abstand der beiden  $^{15}\text{N}$ -Atome zueinander ( $\gamma(^{15}\text{N}) = 2.7 \cdot 10^7 \text{ (Ts)}^{-1}$ ).

c) Wie verändert sich das Spektrum, wenn nicht nur zwei  $^{15}\text{N}$ -Kerne sondern alle Stickstoffatome im Peptids angereichert sind? Begründen Sie Ihre Antwort.

