



HOCHSCHULE MERSEBURG

---

## Einführung in die NMR-Spektroskopie

---

PROTOKOLL  
INSTRUMENTELLE ANALYTIK

**vorgelegt von:**

Willy Messerschmidt  
Roman-Luca Zank

<b>Protokollführer:</b>	Roman-Luca Zank
<b>Versuchsdurchführung:</b>	24.06.2021
<b>Abgabe:</b>	02.07.2021

Merseburg den 02.07.2021

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>1</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung und Versuchsziel</b>	<b>2</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>2</b>
<b>3 Geräte und Chemikalien</b>	<b>2</b>
<b>4 Versuchsdurchführung</b>	<b>2</b>
<b>5 Ergebnisse</b>	<b>3</b>
<b>6 Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>3</b>
6.1 Fragen der Praktikumsanleitung . . . . .	3
6.2 Auswertung des aufgenommenen Spektrums . . . . .	4
6.3 Begründung der Probenstruktur . . . . .	6
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>9</b>

## **Abbildungsverzeichnis**

1	aufgenommenes $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der unbekannten Probe . . . . .	3
2	ermittelte Strukturformel (p-Propyphenol) . . . . .	6
3	mit <a href="http://www.nmrdb.org">www.nmrdb.org</a> simuliertes Spektrum von p-Propylphenol [2] . . .	7
4	Spektrum von p-Propylphenol aus der AIST SDBS-Datenbank [1] . .	8

## **Tabellenverzeichnis**

1	wichtigste Messparameter des NMR-Versuches . . . . .	2
---	--	---

# 1 Einleitung und Versuchsziel

Ziel des Versuches ist die NMR-Spektroskopie zur Strukturaufklärung in einem praktischen Versuch kennenzulernen. Aufgabenstellung dabei ist es die Struktur einer unbekannten, organischen Probe mittels eines im Praktikum aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums zu bestimmen. Weiterhin sind die experimentellen Parameter für die Aufnahme des Spektrums und die Parameter zur Datenauswertung zu protokollieren.

## 2 Theoretische Grundlagen

## 3 Geräte und Chemikalien

### Chemikalien:

- unbekannte Probe
- Deuteriochloroform als Lösungsmittel

### Geräte:

- NMR-Spektrometer (BRUKER AVANCE<sup>TM</sup> 400 MHz Spektrometer)
- Pipetten
- spektrometerspezifische Probengefäße

## 4 Versuchsdurchführung

Zunächst ist die Probe vorbereitet worden in dem ein paar Tropfen der Probe zusammen mit ein paar Tropfen des Lösungsmittels Deuteriochloroform in das Proben Gefäß gegeben wurden. Das Probengefäß wurde in das Spektrometer eingesetzt und die weitere Versuchsdurchführung erfolgte am Computer. In diesem wurde innerhalb des Programms, spezifisch für das Spektrometer, das Experiment **1D Proton experiment** ausgewählt und die Probe entsprechend dem verwendeten Lösungsmittel gelockt. Weiterhin wurden zusammen mit einem Betreuer Tune und Match überprüft, ein Shimming der Probe erfolgte und danach die Parameter für die Impulsfolge überprüft. Nach diesen Bearbeitungsschritten wurde die Probe vermessen und durch das Programm mit Hilfe der Messsignale und der FOURIER-Transformation ein Spektrum erzeugt.

In die Tabelle 1 sind die wichtigsten aufgenommenen Messparameter dargestellt.

Tab. 1: wichtigste Messparameter des NMR-Versuches

Messparameter	Symbol	Mittelwert
Messfrequenz	SF	400,23 MHz
Temperatur	TE	303,2 K = 30,05 °C
Lösungsmittel	Solvent	CDCl <sub>3</sub> referenziert auf 7,2 ppm
Pulslänge	P1	15 µs
Pulsdelay	D1	0 s
Anzahl der Scans	NS	1

## 5 Ergebnisse

Als Ergebnis der Versuchsdurchführung erhielt man lediglich das Spektrum welches in Abb. 1 dargestellt ist. Die Beschriftung der einzelnen Peaks mit Buchstaben erfolgte im manuell durch im Rahmen der Auswertung dieses Spektrums.

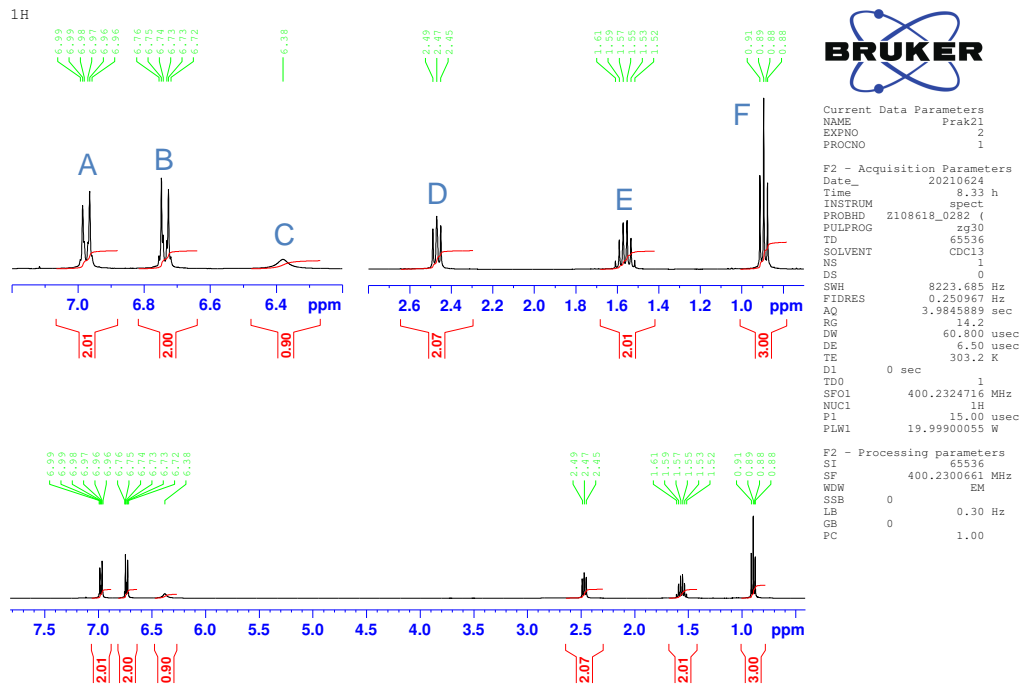


Abb. 1: aufgenommenes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der unbekannten Probe

## 6 Diskussion der Ergebnisse

### 6.1 Fragen der Praktikumsanleitung

1. Welche Kerne sind mit der NMR-Spektroskopie detektierbar?

Mit der NMR-Spektroskopie sind g/u-Kerne, u/g-Kerne und u/u-Kerne detektierbar. Der erste Buchstabe steht in dieser Angabe für die Anzahl der Protonen im Kern, der zweite Buchstabe für die Anzahl an Neutronen. Charakterisiert werden beide Zahlen mit *u* und *g*, was für eine gerade oder ungerade Anzahl des jeweiligen Kernbausteins steht.

2. Welche Größen spielen für die Empfindlichkeit der NMR-Spektroskopie eine Rolle?

Die Empfindlichkeit der NMR-Spektroskopie hängt von den folgenden Größen ab:

- Häufigkeit des Isotops
- Spinquantenzahl des betrachteten Isotops

- Unterschied der Energiezustände
    - proportional zur äußeren Magnetfeldstärke
    - proportional zum gyromagnetischen Verhältnis
  - Temperatur
3. *Bei welchem Auslenkungswinkel der Magnetisierung wird das größte Signal induziert? Wie wirkt sich eine Erhöhung der Senderleistung aus?*
- Das größte Signal wird bei einem Drehwinkel der Magnetisierung von  $90^\circ$  induziert. Je höher die Senderleistung ist und desto länger der Impuls der Senderspule andauert, desto weiter werden die Magnetisierungen der Probe gedreht.
4. *Durch welche Ursachen können magnetische Abschirmeffekte entstehen? Wie wird der Nullpunkt der Achse der chemischen Verschiebung festgelegt?*
- Magnetische Abschirmeffekte können durch Einflüsse auf die Elektronenhülle des betrachteten Kerns entstehen. Diese können beispielsweise durch elektronenziehende Atome wie O, N oder Cl beeinflusst werden. Aber auch Doppel- und Dreifachbindungen, sowie Kreis- und Ringstromeffekte an Aromaten können eine derartige Abschirmung beeinflussen.
- Der Nullpunkt der Achse wird durch eine Referenzprobe festgelegt. Üblicherweise wird hierfür TMS (Tetramethylsilan) genutzt. Genutzt wird TMS, da es chemisch weitestgehend inert ist und dass es bei einer niedrigeren Frequenz als die gewöhnlichen organischen Verbindungen lediglich ein einziges, intensives Signal liefert. Grund hierfür ist, dass die Wasserstoffatome im TMS stark abgeschirmt sind und es fast keine weiteren Gruppen mit derart hoher Abschirmung gibt.
5. *Sie identifizieren in einem  $^1\text{H}$ -Spektrum ein Triplett bei 0,9 ppm mit einem Integralwert von 3. Welche Annahmen können Sie treffen?*
- Triplett: bedeutet es sind zwei benachbarte H-Atome am nächsten C-Atom, der untersuchten H-Atome
    - deutet auf eine angrenzende  $\text{CH}_2$ -Gruppe
  - 0,9 ppm: lässt auf eine starke Abschirmung schließen
    - deutet darauf dass keine stark elektronegativen Gruppen an die Teilstruktur angrenzen
  - Integralwert = 3: es werden drei gleichwertige H-Atome gemessen
    - deutet auf eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe
6. *Warum werden in der NMR-Spektroskopie deuterierte Lösungsmittel verwendet?*
- Deuterierte Lösungsmittel haben den Vorteil, dass diese im  $^1\text{H}$ -NMR praktisch keine Lösungsmittelsignale erkennen lassen. Zu dem kann die Deuterium-Resonanz als Lock-Signal genutzt werden, um die Stabilität des Magnetfeldes zu überprüfen und Messparameter nachzukorrigieren.

## 6.2 Auswertung des aufgenommenen Spektrums

### chemische Verschiebung

Es wurden sechs Signale aufgenommen. In Abb. 1 sind die einzelnen Signale mit den Buchstaben A bis F aufgeführt. Von A nach F verringert sich die chemische

## Verschiebung der jeweiligen Signale

### Kopplungsmuster

Die Signale A und B weisen chemische Verschiebungen von 6,98 ppm und 6,74 ppm auf und weisen ein Multiplett höherer Ordnung auf. Diese Aspekte schließen auf eine aromatische Struktur. Zudem zeigt sich in dieser Struktur der sogenannte *Dacheffekt*. Daraus lässt sich ableiten, dass sich in dieser aromatischen Struktur zweimal zwei chemische äquivalente Wasserstoffkerne befinden, welche nicht an das gleiche C-Atom gebunden sind. Es wird ein aromatischer Ring vermutet, welche zwei unterschiedliche Restgruppen in para-Stellung zueinander aufweist.

Das Signal C zeigt bei 6,38 ppm als schwaches breites Signal in Form eines Singulett. Typisch für eine solche breite Verteilung eines Signals ist eine OH-Gruppe. Dass das Signal ein Singulett ist deutet darauf hin, dass keine Spin-Spin-Kopplungen auftreten und daher keine Wasserstoffkerne in direkt benachbarten Teilstrukturen vorzufinden sind. Es wird vermutet, dass diese OH-Gruppe eine der in para-Stellung stehenden Restgruppen ist. Demnach würde eine phenolische Struktur aus dem Spektrum hervorgehen.

Signal D weist bei 2,47 ppm mit drei Peaks ein Triplett auf. Dies deutet darauf, dass die benachbarte Teilstruktur zwei Wasserstoffatome aufweist. Man könnte für diese benachbarte Struktur eine CH<sub>2</sub>-Gruppe vermuten.

Signal E hingegen weist bei 1,56 ppm mit sechs Peaks ein Sextett auf. Dies deutet darauf, dass die benachbarte Teilstruktur fünf Wasserstoffkerne aufweist. Ein solche Teilstruktur wäre mit einer CH<sub>3</sub>- und einer CH<sub>2</sub>-Gruppe gegeben. Mit 1,56 ppm ist diese Struktur stärker abgeschirmt als die Struktur bei Signal D.

Signal F weist ausgehend von der Anzahl der Signale, die durch den Computer bestimmt wurden bei 0,89 ppm ein Quartett auf. Augenscheinlich sind jedoch drei, statt vier Peaks im Spektrum erkennbar und zwei der vom Computer ermittelten Peaks weisen die selbe chemische Verschiebung bei 0,88 ppm auf. Es wird daher davon gegangen, dass tatsächlich mit drei Peaks ein Triplett vorliegt. Ein solches Triplett deutet wiederum auf zwei benachbarte Wasserstoffkerne und somit auf eine CH<sub>2</sub>-Gruppe. Mit 0,88 ppm ist diese Struktur stärker abgeschirmt als die Struktur bei Signal E.

Die Signale D, E und F deuten mit ihrer Struktur auf eine aliphatische Seitenkette als zweite Restgruppe an der aromatischen Verbindung.

### Signalintensität

Neben den Kopplungsmustern, der chemischen Verschiebung und der Anzahl der Signale sind auch die Signalintensitäten der einzelnen Signale ablesbar. Diese entsprechen der Anzahl der jeweils gemessenen Wasserstoffkerne des Moleküls.

Somit würde sich die Signale A und B mit Intensitäten von 2,01 und 2,00 in vier Wasserstoffatome an einem aromatischen Ring zusammenfassen. Dies deckt sich mit der Vermutung im Kopplungsmuster.

Signal C deutet mit einer Intensität von 0,90 auf die OH-Gruppe mit einem Wasserstoffkern.

Signal D spricht mit einer Intensität von 2,07 für eine CH<sub>2</sub>-Gruppe. Laut dem Kopplungsmuster würde sich an diese CH<sub>2</sub>-Gruppe ebenfalls eine CH<sub>2</sub>-Gruppe anschließen.

Signal E spricht mit einer Intensität von 2,01 und demzufolge zwei Wasserstoffatomen ebenfalls für eine CH<sub>2</sub>-Gruppe. Laut Kopplungsmuster könnte diese

CH<sub>2</sub>-Gruppe an eine CH<sub>3</sub>- und eine CH<sub>2</sub>-Gruppe geknüpft sein. Signal F lassen sich mit einer Intensität von 3,00, drei Wasserstoffkerne und somit eine CH<sub>3</sub>-Gruppe zu ordnen. Diese CH<sub>3</sub>-Gruppe ist entsprechend dem angepassten Kopplungsmuster mit einer weiteren CH<sub>2</sub>-Gruppe benachbart. Bevorzugt aus den Intensitäten über die letzten drei Signale D bis F lässt sich nun ein Rückschluss daraus ziehen, dass definitiv eine aliphatische Kette als zweite Gruppe in para-Stellung zur OH-Gruppe vorzufinden ist. Aus den Angaben der Intensitäten und der Kopplungsmuster lässt des Weiteren vermuten, dass diese zweite Gruppe ein Propyl-Rest ist. Das Partialspektrum einer solchen Propyl-Kette wird unter anderem in Quelle [3, S. 17] aufgeführt und gleicht sich mit dem aufgenommenen Spektrum in Abb. 1 bzw. der Signale D, E und F. Als Folge der ausgeführten Aspekte die sich aus dem Spektrum ableiten lassen führen demnach zu der in Abbildung 2 dargestellten Struktur. Die Zuordnung der Messsignale erfolgt nach der jeweiligen Abschirmung der betrachteten Wasserstoffkerne in der Verbindung (siehe Abb. 2).

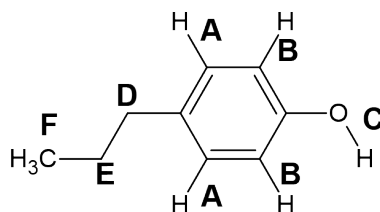


Abb. 2: ermittelte Strukturformel (p-Propylphenol)

### 6.3 Begründung der Probenstruktur

Um weiter die Struktur in Abb. 2 der unbekannten Probe zuordnen zu können werden weitere Quellen hinzugezogen. In diesem Fall werden zwei recherchierte Spektren zum p-Propylphenol mit dem aufgenommenem Spektrum verglichen. Zunächst wurde ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit Hilfe der Quelle [2] simuliert. Auf der angegebenen Website lässt sich eine Struktur zeichnen oder Hochladen und infolgedessen ein Spektrum dazu simulieren. Zu beachten ist jedoch, dass auf der Website vermerkt ist, dass labile Protonen, wie in NH-, CO<sub>2</sub>H- oder OH<sup>-</sup>-Gruppen, nicht simuliert werden. Das simulierte Spektrum ist in Abb. 3 zu sehen.

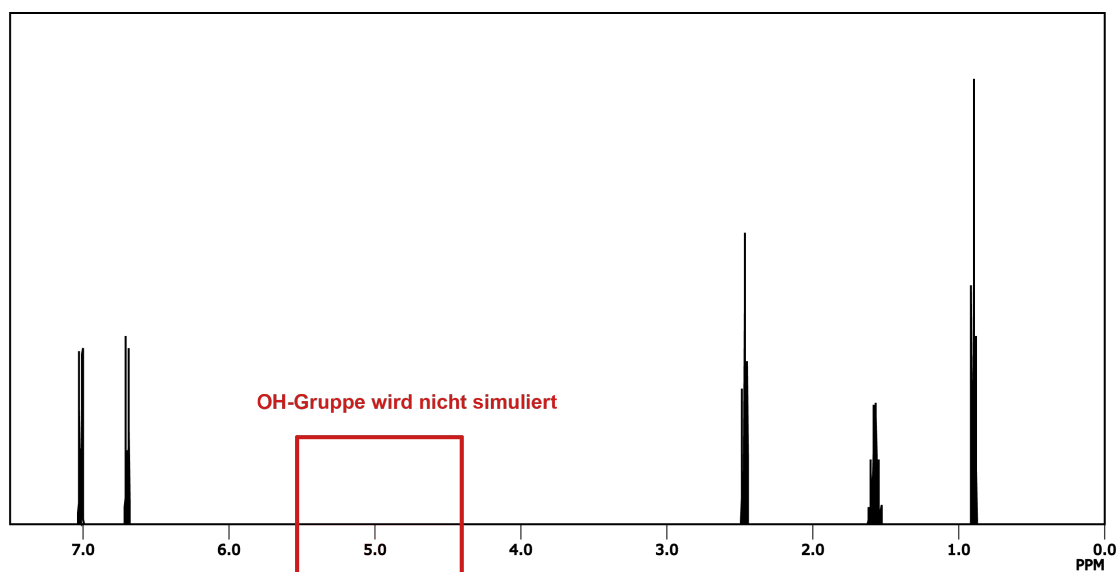


Abb. 3: mit [www.nmrdb.org](http://www.nmrdb.org) simuliertes Spektrum von p-Propylphenol [2]

Vergleich man das simulierte Spektrum in Abb. 3 mit dem aufgenommenen Spektrum in Abb. 1 fällt auf, dass diese Spektren sich sehr ähnlich sind in Bezug auf die vorliegenden Kopplungsmuster. Weiterhin sind lediglich geringe Abweichungen in den chemischen Verschiebungen der Signale festzustellen. In der Anzahl der Messsignale unterscheiden sich jedoch beide Spektren, das die OH-Gruppe des p-Propylphenols, wie zuvor beschrieben, nicht mit simuliert wird. Lässt man den fehlenden OH-Peak außer Acht begründet das simuliert Spektrum bereits die bestimmte Struktur der Probe. Weiterhin wird die Annahme, dass Peak F im originalen Spektrum ein Triplett ist augenscheinlich weiter gestützt.

Um nicht nur ein simuliertes Spektrum als Rechtfertigung für die bestimmte Struktur in Abb. 2 vorweisen zu können, wird zusätzlich eine Spektrendatenbank genutzt. In dieser wird konkret nach der bestimmten Struktur und dessen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gesucht. Vorteil einer solchen Datenbank ist es, dass die Verbindungen nicht simuliert, sondern real vermessen wurden. Die zu erwartenden Spektren sind demnach mit dem im Praktikum aufgenommenen Spektrum besser zu vergleichen. Als NMR-Datenbank wurde die *Spectral Database for Organic Compounds* alias *SDBS* genutzt [1]. Das dort gefundene Spektrum für p-Propylphenol ist in Abbildung 4 dargestellt.



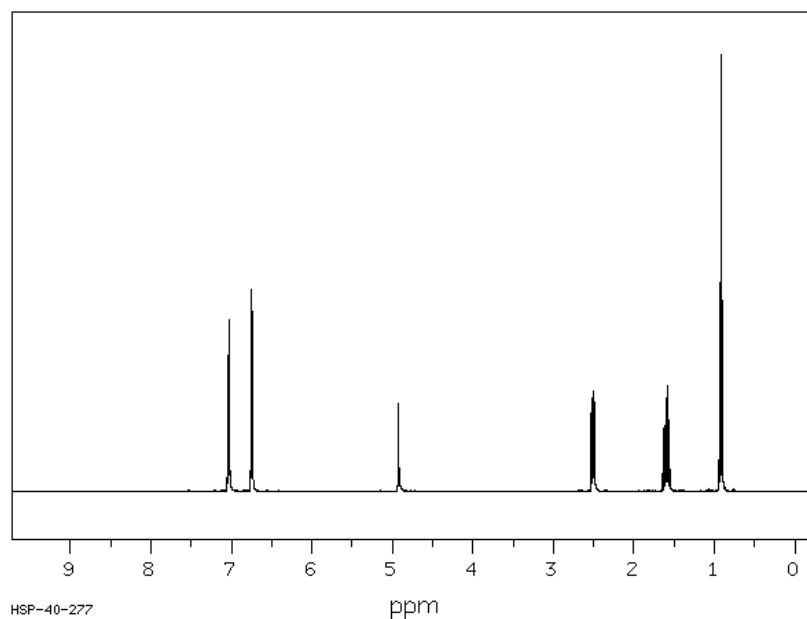


Abb. 4: Spektrum von p-Propylphenol aus der AIST SDBS-Datenbank [1]

Auch in diesem Spektrum erscheinen die chemische Verschiebung, sowie das Kopplungsmuster sehr ähnlich zum selbst gemessenen Spektrum. Zudem fällt auf, dass im Vergleich zum simulierten Spektrum in Abb. 3 auch ein Peak für die OH-Gruppe zu verzeichnen ist. Zudem ist auch in diesem Spektrum das äußerste Signal mit der kleinsten chemischen Verschiebung als Triplet zu charakterisieren. Somit untermauert das Vergleichsspektrum für p-Propylphenol ebenfalls die bestimmte Struktur in Abb. 2 des aufgenommenen Spektrum in Abb. 1.

Für die unbekannte Probe wird daher behauptet, dass es sich um die organische Verbindung p-Propylphenol handelt.

## Literatur

- [1] NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY: *AIST: Spectral Database for Organic Compounds, SDBS: p-propylphenol*. Version: 30.06.2021. <https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=2361>
- [2] LUC PATINY: *Predict 1H proton NMR spectra*. <https://www.nmrdb.org/new-predictor/index.shtml?v=v2.121.0>
- [3] BREITMAIER, Eberhard: *Vom NMR-Spektrum zur Strukturformel organischer Verbindungen*. 3., vollst. überarb. und erw. Aufl. Weinheim : WILEY-VCH, 2005. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527662296>. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527662296>. – ISBN 9783527662296