

Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene (P3)

Magnetische Kernresonanz NMR

Betreuer: Dirk Waibel

Michael Lohse, Matthias Ernst

Gruppe 11

Karlsruhe, 6.12.2010

Verbessertes Protokoll

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Grundlagen	2
1.1	Kernspin und dessen Verhalten statischen im Magnetfeld	2
1.2	Kernspin des Wasserstoffkerns	2
1.3	Kernresonanz	3
1.4	Messverfahren der Kernresonanz	4
1.5	Einfluss der Umgebung	4
1.6	Interpretation von Spektren	5
1.6.1	Aufspaltung der Peaks	5
1.6.2	Kopplung mit einem Nachbarkern	5
1.6.3	Kopplung mit mehreren magnetisch äquivalenten Nachbarkernen	6
1.6.4	Intensitäten: Flächen der Peaks	6
2	Experimenteller Aufbau	6
3	Durchführung und Auswertung	7
3.0	Kalibration	7
3.1	Wasserprobe	7
3.2	Dichlormethan und Trichlormethan, Probe Nr. 5	7
3.3	Essigsäure $C_2H_2O_2$, Probe Nr. 1	8
3.4	Ethanol C_2H_6O , Probe Nr. 2	8
3.5	Ethanol mit Chlorwasserstoff $C_2H_6O + HCl$, Probe Nr. 8	9
3.6	Isopropanol C_3H_8O , Probe Nr. 3	10
3.7	n-Propanol C_3H_8O , Probe Nr. 3	10
4	Fehlerbetrachtung	11

Ziel des Versuchs ist eine Einführung in die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), die in der Chemie eine wichtige Rolle zur Analyse von Molekülstrukturen spielt. Dabei sollen neben dem Verständnis für Aufbau und Grundlagen dieser Spektroskopieart die Spektren ausgewählter Stoffe gemessen und ausgewertet werden.

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Kernspin und dessen Verhalten statischen im Magnetfeld

Alle Teilchen besitzen in der Quantenmechanik eine Eigenschaft, die Spin heißt. Dieser ist ein klassisch nicht zu verstehender Eigendrehimpuls des Teilchens und eine vektorielle Größe, deren Betrag kann gleich Null sein oder in diskreten Werten davon abweichen kann. Auch Atome zeigen diese Eigenschaft, wobei für den Kernspin \vec{I} gilt:

$$I^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad (1)$$

Hierbei ist $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ das reduzierte plancksche Wirkungsquantum und l die Kernspinquantenzahl des jeweiligen Kerns. Der Einfachheit halber wird meist anstelle des Kernspins dessen Quantenzahl l diskutiert. l und damit auch $|\vec{I}|$ ist für Kerne mit gerader Nukleonenzahl gerade, sind überdies Protonen- und Neutronenzahl gerade, so ist $l = 0$. Liegt eine ungerade Nukleonenzahl im Kern vor, so ist l halbzahlig. Misst man die Spinkomponente l_z bezüglich der z -Achse, so gilt für diese

$$I_z = m\hbar \quad (2)$$

mit der magnetischen Quantenzahl $m = -l, -l+1, \dots, +l-1, +l$. Diese kann also in ganzzahligen Schritten $2l+1$ verschiedene Werte zwischen $-l$ und $+l$ annehmen.

Mit dem Kernspin als Drehimpuls ist über das sog. gyromagnetische Verhältnis γ ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ verknüpft:

$$\vec{\mu} = \gamma\vec{I} \quad |\vec{\mu}| = \gamma\hbar\sqrt{l(l+1)} \quad (3)$$

Im feldfreien Fall sind die magnetischen Momente einer Probe zufällig verteilt, es gibt keine Vorzugsrichtung. Bringt man die Probe in ein statisches Magnetfeld ein (dieses liege o.B.d.A. in z -Richtung), so richten sich die magnetischen Momente in der Probe in dessen Richtung aus. Für das magnetische Moment in z -Richtung gilt analog zu oben $\mu_z = \gamma m\hbar$. Somit gibt es auch hierfür $2l+1$ mögliche Werte. Die Energien dieser Zustände, die ohne Magnetfeld energetisch entartet sind, sind aufgrund des angelegten Feldes nicht mehr gleich. Diese Aufspaltung, die als (Kern-)Zeeman-Effekt bezeichnet wird, führt zu folgenden Energieniveaus bei äußerem Magnetfeld B_0 :

$$E = -\mu_z B_0 = -\gamma m\hbar B_0 \quad (4)$$

1.2 Kernspin des Wasserstoffkerns

Viele Moleküle, insbesondere organische, enthalten Wasserstoffatome. Daher dürfte Wasserstoff der mit NMR am meisten untersuchte Kern sein. Dazu trägt sicher auch bei, dass das Aufspaltungsmuster aufgrund dessen Kernspins von $l_H = \frac{1}{2}$ den einfachsten nichttrivialen Fall darstellt. Im Magnetfeld gibt es damit zwei Möglichkeiten, die magnetischen Momente können parallel ($m = \frac{1}{2}$)

oder antiparallel ($m = -\frac{1}{2}$) zum Feld ausgerichtet sein. Der parallele Fall ist dabei wegen Gl. 4 energetisch günstiger. Die Differenz der beiden Zustände ist vom Magnetfeld abhängig:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (5)$$

Die energetische Situation stellt sich also wie folgt dar:

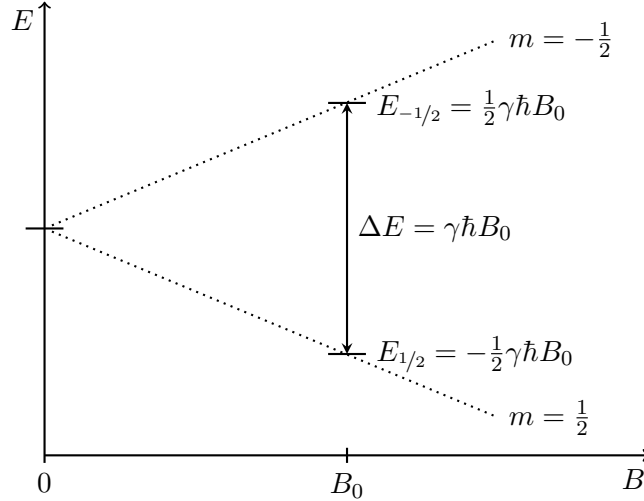


Abbildung 1: Aufspaltung der Energieniveaus von Wasserstoff im statischen Magnetfeld B_0

Im thermischen Gleichgewicht sind die Energieniveaus gemäß der Boltzmannverteilung besetzt. Das Verhältnis der beiden Energieniveaus mit den Besetzungszahlen $N_{1/2}$ des energetisch tieferen Zustands mit $E_{1/2}$ und $N_{-1/2}$ des mit $E_{-1/2}$ höherenergetischen Zustands ist damit

$$\frac{N_{-1/2}}{N_{1/2}} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} = e^{-\frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T}} \quad (6)$$

mit der Boltzmannkonstanten k_B und der absoluten Temperatur T . Bei Raumtemperatur ist die thermische Energie $k_B T$ groß im Vergleich zur Energiedifferenz, deshalb ist das Besetzungszahlenverhältnis nahe bei 1 und das tiefere Energieniveau nur sehr geringfügig bevorzugt. Mit den im Versuch verwendeten Werten $T = 300\text{K}$, $B_0 = 1,41\text{T}$ ist $\frac{N_{-1/2}}{N_{1/2}} \approx 0,9999904$.

1.3 Kernresonanz

Die Besetzungszahlen der beiden Niveaus $E_{\pm 1/2}$ können geändert werden, indem die im Magnetfeld befindliche Probe mit elektromagnetischen Wellen, deren Energie $E = h\nu$ genau der Energiedifferenz zwischen beiden Niveaus entspricht, bestrahlt wird:

$$h\nu = \Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (7)$$

Prinzipiell kann sowohl Emission als auch Absorption stimuliert werden. Da der energetisch tiefere Zustand $E_{1/2}$ etwas mehr besetzt ist als der höhere Zustand, ist die Absorption der Strahlung etwas wahrscheinlicher. Um also eine bestimmte Absorption zu stimulieren, muss die Welle die Frequenz $\nu = \frac{|\Delta E|}{h} = \frac{|\gamma| B_0}{2\pi}$ aufweisen.

Für andere Kerne als Wasserstoff mit einem höheren Kernspin sind nicht alle möglichen Übergänge erlaubt. Quantenmechanisch lässt sich aus dem Matrixelement des Übergangsdipolmoments mit dem Anfangs- und Endzustand die Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$ für die magnetische Quantenzahl herleiten. Der Übergang im Wasserstoffatom gehorcht selbstverständlich ebenfalls dieser Auswahlregel. Diese Auswahlregel gilt jedoch nur in 1. Ordnung, in der Realität können auch „verbotene“ Übergänge mit größerem Δm auftreten. Diese Übergänge weisen allerdings eine deutlich geringere Intensität auf.

1.4 Messverfahren der Kernresonanz

In Molekülen weisen nicht alle Kerne dieselbe Resonanzfrequenz auf, vielmehr hängt diese auf charakteristische Weise von der Umgebung des jeweiligen Kerns ab, was NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Strukturbestimmung von Molekülen überhaupt erst ermöglicht. Auf die Art, wie diese Abschirmung zustande kommt, wird später in Abschnitt 1.5 eingegangen. Um jedoch die verschiedenen Resonanzfrequenzen messen zu können, genügt die Einstrahlung von Wellen einer festen Frequenz bei konstantem Magnetfeld nicht mehr. Es gibt mehrere Möglichkeiten:

- **Continuous Field:** Bei diesem naheliegenden Verfahren wird das magnetische Feld konstant gehalten und die Frequenz der eingestrahltten Wellen moduliert. Absorption wird immer dann gemessen, wenn die eingestrahlte Frequenz genau der Resonanzfrequenz bestimmter Kerne entspricht.
- **Continuous Wave:** Alternativ kann auch die Frequenz der eingestrahltten Welle konstant gehalten werden, dann wird das Magnetfeld B_0 durch Änderung des Stromes durch die verwendete Spule geändert, um so wiederum Resonanz in der Absorption zu messen.
- **Pulsverfahren:** Bei der heute üblichen Spektroskopieart wird die Probe einem kurzer Energiepuls ausgesetzt, der nicht nur eine bestimmte Frequenz, sondern in Frequenzband bestimmter, von der Dauer des Pulses abhängiger Breite anregt. Somit werden alle in diesem Frequenzband liegenden Übergänge gleichzeitig angeregt. Das Spektrum kann dann durch Fouriertransformation gewonnen werden und zeigt aufgrund des wesentlich besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses klarere Spektren bei deutlich kürzerer Messzeit.

Im Versuch werden wir jedoch das Continuous-Field-Verfahren anwenden.

1.5 Einfluss der Umgebung

Wie bereits angesprochen, hängt in einem System von mehreren Kernen, also einem Molekül, die Resonanzfrequenz eines bestimmten Kerns nicht nur von dessen Art, sondern auf charakteristische Weise von dessen Umgebung im Molekül ab. Erst dadurch lässt sich Information über die molekulare Struktur gewinnen. Der Grund für diese Unterschiede in der Resonanz liegt in einer Veränderung des von außen angelegten Magnetfelds durch die benachbarten Kerne. Je nach Art kann das äußere Magnetfeld abgeschwächt (dann wird der Kern also davor abgeschirmt) oder auch verstärkt werden (Entschirmung des Kerns). Auch die elektronische Struktur des Moleküls trägt zu Ab- oder Entschirmung bei. Das effektive auf einen Kern wirkende Magnetfeld kann mit dem Abschirmungsparameter σ ausgedrückt werden als

$$B_{\text{eff}} = (1 - \sigma)B_0 \quad (8)$$

Damit ändert sich auch die effektive Resonanzfrequenz des jeweiligen Kerns, die dann von dessen individueller chemischen Verschiebung abhängt:

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{\gamma}{2\pi}(1 - \sigma)B_0 \quad (9)$$

Nur magnetisch äquivalente Kerne oder Kerne, deren Abschirmung zufällig gleich ist, zeigen also Resonanz bei derselben Frequenz.

Die effektive Resonanzfrequenz ν_{eff} hängt, wie Gleichung 9 zeigt, vom Magnetfeld und damit von den Parametern der Messung, z.B. dem eingesetzten Gerät, ab. Um diese Abhängigkeit zu vermeiden, verwendet man eine Standardsubstanz, im ^1H -NMR oftmal TMS (Tetramethylsilan, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), die entweder der Probe beigelegt wird (interner Standard) oder im Probenröhrchen fest verschweißt ist (externer Standard). TMS zeigt dabei einen einzigen scharfen Peak bei einer von den meisten Stoffen deutlich verschiedenen Resonanzfrequenz und ist zudem chemisch sehr inert, weshalb es sich sehr gut als Standardsubstanz eignet. Die chemische Verschiebung δ wird dann relativ zur Standardsubstanz wie folgt angegeben:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{eff}} - \nu_s}{\nu_s} \cdot 10^6 \quad (10)$$

Da die gemessenen Frequenzunterschiede meist sehr klein, die Frequenzen aber durchaus im MHz-Bereich liegen, gibt man δ in der Einheit ppm (parts per million), weshalb man den Bruch in der obigen Formel noch mit 10^6 multiplizieren muss.

1.6 Interpretation von Spektren

1.6.1 Aufspaltung der Peaks

Durch verschiedene Kerne mit entweder unterschiedlichem Kernspin oder unterschiedlicher chemischer Umgebung weisen NMR-Spektren in der Regel Multipletts der Feinstruktur auf. Diese resultiert in der Wechselwirkung verschiedener benachbarter magnetischer Momente. Erfolgt diese Wechselwirkung zwischen zwei Kernen direkt, so heißt sie direkte Spin-Spin-Kopplung. Diese spielt nur in Festkörpern eine Rolle, wo die gegenseitige Orientierung von magnetischen Momenten fixiert ist. In flüssiger Phase mittelt sich dieser Beitrag zu Null. Wichtig ist hier vielmehr die Kopplung über die Bindungselektronen (indirekte Spin-Spin-Kopplung). Der Einfachheit halber wird im Folgenden die Situation für Wasserstoffkerne mit Spin $l = 1/2$ betrachtet, weshalb es zwei mögliche Werte für die magnetische Quantenzahl und somit zwei mögliche Ausrichtungen des Kernspins in Bezug auf die Magnetfeldrichtung (parallel oder antiparallel) gibt. Für Kerne mit größerem Kernspin gibt es mehr Möglichkeiten für die magnetische Quantenzahl und damit auch kompliziertere Aufspaltungsmuster. Diese lassen sich aufgrund der Signalhöhen unterscheiden, da dies im Versuch aber nicht vorkommt, wird nicht weiter darauf eingegangen.

1.6.2 Kopplung mit einem Nachbarkern

Zeigen zwei oder mehrere Kerne aufgrund derselben chemischen Verschiebung keine Kopplung, so spricht man von isochronen Kernen. Zwei nicht miteinander koppelnde und chemisch nicht äquivalente, also nicht isochrone Kerne desselben Isotops würden zu zwei einzelnen Peaks im Spektrum führen. Betrachtet man nun eine Kopplung der beiden Kerne, so kann der erste Kern parallel oder antiparallel zum Magnetfeld stehen. Dies beeinflusst das auf den zweiten Kern wirkende Magnetfeld, weshalb je nach Spinzustand des ersten Kerns für den zweiten Kern eine geringfügig unterschiedliche chemische Verschiebung gemessen wird. Bei vielen Molekülen entspricht dies also

einer Aufspaltung in zwei Linien, ein sogenanntes Dublett. Da beide Kerne vom jeweils anderen Kern beeinflusst werden, spalten beide Linien in je ein Dublett auf. Der Frequenzunterschied ist jeweils gleich, da dieselbe Kopplung dafür verantwortlich ist. Dieser Frequenzunterschied wird als Kopplungskonstante bezeichnet und ermöglicht aufgrund der gegenseitig gleichen Kopplungskonstante die Zuordnung verschiedener Multipletts zueinander. Die chemische Verschiebung des Multipletts als ganzem ist durch dessen Schwerpunkt (also die hypothetische Lage des Peaks ohne eine Aufspaltung) gegeben.

1.6.3 Kopplung mit mehreren magnetisch äquivalenten Nachbarkernen

Bei zwei isochronen (magnetisch äquivalenten) Kernen in der Nachbarschaft des betrachteten Kerns gibt es drei unterschiedliche Spineinstellungen: $\uparrow\uparrow$ (1x), $\downarrow\downarrow$ (1x) und $\uparrow\downarrow$ || $\downarrow\uparrow$ (2x). Da die Kerne magnetisch äquivalent sind, kann nicht zwischen $\uparrow\downarrow$ und $\downarrow\uparrow$ unterschieden werden. Da es hierfür aber zwei mikroskopische Möglichkeiten gibt, erweist sich die Intensität bei dieser Kopplung als doppelt so hoch wie die beiden anderen Möglichkeiten. Im Spektrum erscheint also ein Triplett mit den Intensitäten 1 : 2 : 1.

Allgemein zeigt sich für n nicht-isochrone benachbarte Kerne eine Aufspaltung in $M = n + 1$ Linien. Man spricht dann von Singulett (1 Linie, kein nicht-isochroner Nachbarkern), Dublett (2 Linien, 1 nicht-isochroner Nachbarkern), Triplett (3 Linien), Quartett (4), Quintett (5), Sextett (6), Septett (7), Oktett (8) usw. Die Intensitäten lassen sich für Spin $1/2$ durch das Pascalsche Dreieck angeben.

1.6.4 Intensitäten: Flächen der Peaks

Die Intensität eines Signals wird durch die Fläche unter dessen Peak wiedergegeben. Durch Integration der jeweiligen Multipletts (es muss immer über alle Peaks des gesamten Multipletts integriert werden, was bei überlappenden Multipletts nicht einfach ist) kann also das Verhältnis der Protonenzahlen unter dem jeweiligen Spektrum ermittelt werden. In Verbindung mit z.B. einer Elementaranalyse, mit der die Summenformel der jeweiligen Probe ermittelt werden kann, und/oder Massenspektrometrie lässt sich mithilfe der Aufspaltungsmuster und Signalintensitäten also einerseits detaillierte Information über die genaue chemische Struktur einer Probe gewinnen. Andererseits kann bei bekannten Strukturen aus dem Intensitätsverhältnis von Stoffgemischen auch deren Verhältnis quantifiziert werden.

2 Experimenteller Aufbau

Es wird ein Spektrometer vom Typ EM-360-A des Herstellers Varian eingesetzt. Die Probe befindet sich dabei in einem von Permanentmagnet erzeugten Magnetfeld, welches mittels mehrerer Zusatzspulen möglichst homogen eingestellt werden muss. Des Weiteren gibt es einen Sender und einen Empfänger für Emission und Detektion der Radiowellen. Mittels eines Schreibers wird die Absorption in Abhängigkeit von der Frequenz aufgezeichnet, dieses wird in bestimmten Grenzen kontinuierlich moduliert (es wird also nach dem Continuous-Field-Verfahren gemessen). Um Inhomogenitäten in der Probe (z.B. im Glas des Probenröhrchens) sowie im Magnetfeld auszugleichen, wird die Probe zusätzlich gedreht.

Zur Kalibration wird eine Wasserprobe verwendet.

3 Durchführung und Auswertung

Alle Proben wurden im Wesentlichen auf den vom Gerät beschriebenen Millimeterpapierseiten ausgewertet. Die Ergebnisse sind darüberhinaus auch hier im Protokoll wiedergegeben. Die Zählung der Peaks beginnt immer links.

Da die Integrierfunktion des Spektrometers nicht benutzt werden konnte, wurden die Intensitätsverhältnisse, wenn nicht anders angegeben, über die Höhe und Breite der Peaks abgeschätzt.

3.0 Kalibration

Zunächst wurde das Spektrometer mit der Wasserprobe kalibriert. Dazu wurde das Magnetfeld homogenisiert, indem die entsprechenden Regler für die Zusatzspulen so justiert wurden, dass der beobachtete Peak möglichst scharf und hoch dargestellt wurde (die Fläche unter diesem Peak entspricht immer der gemessenen Magnetisierung). Des Weiteren wurde die Phase so eingestellt, dass beide Flanken möglichst symmetrisch erscheinen. Aufgrund der recht ungenauen Einstellungsmöglichkeit mit nur einem nicht sehr sensitiven Drehregler gelang das nicht perfekt und wurde später nochmals nachjustiert. Bei jedem Spektrum wurde darüberhinaus der höchste Peak gesucht und dieser knapp unter Sättigung eingestellt, sodass die zur Verfügung stehende Skala möglichst gut ausgenutzt werden konnte.

3.1 Wasserprobe

In Wasser sind beide Protonen isochron, daher tritt nur ein Peak auf. Die Wasserprobe wurde in der größtmöglichen Vergrößerung aufgenommen, um die Auflösung des Spektrometers zu bestimmen. Da dieser Probe kein TMS beigemischt war, konnte die Position des Peaks nicht bestimmt werden. Die Breite wird durch die FWHM („Full Width at Half Maximum“, also die Breite bei der Hälfte der Peakhöhe) ausgedrückt, die zu 2,4cm abgelesen wurde. Die Gesamtbreite des Spektrums war 32cm, die einer chemischen Verschiebung von 0,5ppm entsprachen. Die Skala betrug also $\frac{5}{320}$ ppm cm⁻¹ und die FWHM des Peaks 0,0375ppm. Da das Spektrometer bei 60MHz arbeitet, entspricht dies einer Breite von 2,3Hz. Dies liegt deutlich unter der in der Vorbereitungsmappe angegebenen Genauigkeit (die möglicherweise mit einem anderen Spektrometer, sicher jedoch bei einer schlechteren Auflösung, sprich mit einem deutlich kleinerem Peak ermittelt wurde).

3.2 Dichlormethan und Trichlormethan, Probe Nr. 5

Dichlormethan CH₂Cl₂ weist zwei isochrome Protonen auf, Trichlormethan CHCl₃ eines. Es wird daher neben dem TMS-Peak zwei Peaks beobachtet, die jeweils einem dieser beiden Stoffe zuzuordnen sind. Die größere chemische Verschiebung ist bei Trichlormethan zu erwarten, da die elektronegativen Chloratome die Elektronendichte am Proton vermindern und daher der Kern weniger abgeschirmt wird als bei CHCl₂.

Peak	Multiplizität	Lage (cm)	Höhe (cm)	Breite ¹ (mm)	δ (ppm)	$\Delta\nu$ (Hz)	δ_{lit} (ppm)
1	Singulett	25,3	47,5	7	7,9	474,4	7,35
2	Singulett	18,3	87,5	7	5,7	343,1	5,35
3	Singulett	0 (Def.)			0 (Def.)		

Tabelle 1: Messwerte von Probe Nr. 5, Dichlormethan und Trichlormethan

Die Werte zu den Peaks im Spektrum sind in Tabelle 1 festgehalten. Die gemessenen Werte liegen jeweils etwas unter den in der Vorbereitungshilfe angegebenen Werten (mit _{lit} gekennzeichnet). Die Intensitäten sind in etwa $\frac{47,5\text{mm}}{87,5\text{mm}} = \frac{1}{1,84} \approx \frac{1}{2}$, somit ist bei Annahme einer 1:1-Mischung Peak 1 Trichlormethan und Peak 2 Dichlormethan zuzuordnen.

3.3 Essigsäure C₂H₂O₂, Probe Nr. 1

Essigsäure weist drei isochrone Protonen an der CH₃-Gruppe sowie ein Proton an der COOH-Gruppe auf. Aufgrund des Sauerstoffs ist für letzteres die deutlich größere chemische Verschiebung zu erwarten, jedoch keine Kopplung der unterschiedlichen Protonen miteinander.

Neben dem sehr schwachen TMS-Peak wurden zwei Peaks beobachtet, siehe Tabelle 2. Peak

Peak	Multiplizität	Lage (cm)	Höhe (cm)	Breite (mm)	δ (ppm)	$\Delta\nu$ (Hz)	δ_{lit} (ppm)
1	Singulett	16,95	9,7	8	10,6	635,6	11,24
2	Singulett	3,85	21,6	9	2,4	144,4	2,0
3	Singulett	0 (Def.)			0 (Def.)		

Tabelle 2: Messwerte von Probe Nr. 3, Essigsäure

Nr. 1 entspricht der dem Proton der COOH-Gruppe, Peak Nr. 2 der Methylgruppe. Nimmt man die Peaks als dreieckförmig an, so ergibt sich mit den angegebenen Werten ein Flächenverhältnis von $\frac{1}{2,51}$. Da beim zweiten Peak recht große Satelliten zu beobachten sind (als solche werden die kleinen „Nebenpeaks“ zu beiden Seiten des Hauptpeaks bezeichnet, die durch Kopplung mit ¹³C herrühren), die eine deutlich größere Fläche als die Satelliten des ersten Peaks aufweisen, dürfte das Verhältnis näher bei $\frac{1}{3}$ liegen, was der Erwartung (ein Proton an der Säuregruppe, drei an der Methylgruppe) gut entspricht.

3.4 Ethanol C₂H₆O, Probe Nr. 2

Die Messwerte von Probe 4 sind Tabelle 3, die von Probe 5 in Tabelle 4 festgehalten. Bei Probe Nr. 3 fällt auf, dass die in der Vorbereitungsmappe dargestellte Aufspaltung des Signals der OH-Gruppe nicht gemessen wurde. Dies ist ein für diese Gruppe eigentlich typisches Verhalten, da die Protonen über Wasserstoffbrückenbindungen schnell ausgetauscht werden können und so der Spin von vielen Protonen gemittelt wird. Werden solche Proben, wie bei NMR-Untersuchungen sonst üblich, in deuterierten protischen Lösungsmitteln statt wie hier im Versuch in Reinsubstanz gemessen, so ist der OH-Peak aufgrund des Austauschs mit Deuterium aus dem Lösungsmittel oftmals überhaupt nicht zu beobachten. Außerdem könnte auch das Spektrometer eine zu schlechte Auflösung aufweisen sodass durch die dadurch resultierende Linienverbreiterung die Aufspaltung im breiten Peak „untergeht“.

Sieht man von der fehlenden Aufspaltung der und durch die OH-Gruppe ab, so entspricht das gemessene Spektrum von Probe Nr. 4 den Erwartungen: die beiden Protonen am Kohlenstoff, der auch die OH-Gruppe trägt, sind am weitesten verschoben, da sie vom Sauerstoff-Atom entschirmt werden und zeigen eine Aufspaltung aufgrund der benachbarten Methylgruppe in ein Quartett. Die Methylgruppe ist deutlich weniger verschoben und zeigt Aufspaltung in ein Triplett wegen

¹Die in den Tabellen angegebenen Breiten beziehen sich auf den Sockel des jeweiligen Hauptpeaks ohne Berücksichtigung der Satelliten und geben *nicht* das FWHM wider

Peak	Multiplizität	Lage (cm)	Höhe (cm)	Breite (mm)	δ (ppm)	$\Delta\nu$ (Hz)	δ_{lit} (ppm)
1	Singulett	18,2	13,5	7	5,7	341,3	4,9
2	Quartett	12,7	11,5	17	4,0	238,1	3,15
3	Triplett	4,3	20,8	14	1,3	80,6	1,1
4	Singulett	0 (Def.)			0 (Def.)		

Tabelle 3: Messwerte von Probe Nr. 4, Ethanol

der zwei benachbarten isochronen Protonen. Die Flächenverhältnisse bestätigen dies mit $1 : 2,07 : 3,08 \approx 1 : 2 : 3$ (OH:CH₂:CH₃).

3.5 Ethanol mit Chlorwasserstoff C₂H₆O + HCl, Probe Nr. 8

Von dieser Probe wurden zwei Messungen gemacht und die Phase vor der zweiten korrigiert (Spektrum 5 vor und Spektrum 5a nach der Korrektur). Die folgende Auswertung bezieht sich auf das Spektrum 5a.

Zunächst sticht ins Auge, dass der TMS-Peak dieser Probe beinahe im Rauschen untergeht. Es sollte also weiteres TMS zugegeben werden oder eine neue Probe angefertigt werden, da sonst aufgrund des fehlenden Standards diese Probe bei weiterer Abnahme von TMS nicht mehr ausgewertet werden kann. Im Gegensatz zur Aussage in der Vorbereitungsmappe ändert sich an den

Peak	Multiplizität	Lage (cm)	Höhe (cm)	Breite (mm)	δ (ppm)	3J (Hz)	$\Delta\nu$ (Hz)	δ_{lit} (ppm)
1	Singulett	27,5	22,8	14	8,6	-	515,6	-
2	Quartett	13,2	4,2	17	4,1	7,8	247,5	3,66
3	Triplett	3,45	7,9	15	1,1	7,8	64,7	1,11
4	Singulett	0 (Def.)			0 (Def.)			

Tabelle 4: Messwerte von Probe Nr. 5, Ethanol mit Chlorwasserstoff

Aufspaltungsmustern wenig, es ist immer noch das Quartett der Methylgruppe sowie das Triplett der CH₂-Gruppe mit Flächenverhältnis $2 : 3,32 \approx 2 : 3$ zu beobachten. Die Kopplungskonstanten dieser beiden Gruppen sind wie erwartet mit $4,2\text{mm} \stackrel{\Delta}{=} 7,8\text{Hz}$ gleich. Der zuvor durch die OH-Gruppe hervorgerufene Peak bei $\delta = 4,73\text{ppm}$ ist aber nicht mehr zu beobachten, dafür gibt es einen neuen Peak bei $\delta = 8,6\text{ppm}$, ebenfalls ein Singulett. Die Zuordnung dieses Peaks ist ohne Weiteres nicht möglich, da keine der enthaltenen Substanzen oder denkbaren Reaktionsprodukte (z.B. Chlorethan) in diesem Bereich der chemischen Verschiebung zu erwarten ist. Die chemische Verschiebung von Wasser in verschiedenen Lösungsmitteln liegt im Bereich von 0-5ppm, also dürfte der Peak auch nicht durch Wasser zu erklären sein. Auch das Flächenverhältnis (dieser Peak ist etwa dreimal so groß wie der Peak der CH₂-Gruppe) lässt keine Erklärung zu. Denkbar wäre allenfalls noch eine Reaktion von Chlorwasserstoff mit der Standardsubstanz TMS, was auch deren kleinen Peak erklären könnte. Das ist aufgrund der chemischen Inertheit von TMS aber recht unwahrscheinlich und könnte z.B. durch Aufnahme von ²⁹Si-NMR-Spektren geklärt werden.

3.6 Isopropanol C₃H₈O, Probe Nr. 3

Isopropanol C₃H₈O besteht aus zwei isochronen Methylgruppen, die an das Kohlenstoffatom, das die OH-Gruppe sowie ein Proton trägt, gebunden sind. Die Protonen beider Methylgruppen sind isochron, das heißt, für diese sechs Protonen wird ein Signal erwartet. Dieses sollte aufgrund des einzelnen Protons am mittleren Kohlenstoffatom in ein Dublett aufgespalten und wegen der benachbarten OH-Gruppe stärker verschoben sein. Das Signal dieses Protons sollte aufgrund der sechs benachbarten Protonen eine Aufspaltung in ein Septett zeigen, evtl. kann diese Aufspaltung aber mit dem eingesetzten Spektrometer nicht voll aufgelöst werden. Für die OH-Gruppe wird nur ein eventuell verbreiteter Peak erwartet. Die Werte des Spektrums von Isopropanol, Spektrum

Peak	Multiplizität	Lage (cm)	Höhe (cm)	Breite (mm)	δ (ppm)	$\Delta\nu$ (Hz)
1	Singulett	17,5	3,2	14	5,5	328,1
2	Septett (?)	13,9	2,5	16	4,3	260,6
3	Dublett	4,3	32,65	13	1,3	80,6
4	Singulett	0 (Def.)			0 (Def.)	


Tabelle 5: Messwerte von Probe Nr. 3, Isopropanol

Nr. 6, sind in Tabelle 5 zu finden.

Das gemessene Spektrum stimmt gut mit den Erwartungen überein: es gibt einen breiten Peak bei $\delta = 5,5$ ppm, der der OH-Gruppe zuzuordnen ist, ein Multipllett bei $\delta = 4,3$ ppm, das sicher ein Quintett ist. Mit viel gutem Willen können in den Flanken noch zwei kleine Schultern identifiziert werden, weshalb es als Septett interpretiert werden kann und somit dem Proton am Kohlenstoff der OH-Gruppe entspricht. Das Dublett bei $\delta = 1,3$ ppm kann dann mit den beiden Methylgruppen identifiziert werden.

Die Flächenverhältnisse passen hierzu nicht sonderlich gut, sie sind 1,12 : 1 : 10,61 (OH:H: 2 CH₃). Allerdings wird durch die Abschätzung mit einem Dreieck die Fläche des Dubletts überschätzt, zudem zeigt dieses ein Unterschwingen vor dem steilen Anstieg. Da die Flächen also nur eine grobe Abschätzung darstellen und die Fläche unter diesem Peak deutlich größer als die unter den beiden anderen Peaks und deren Fläche in etwa gleich ist, kann die Substanz wegen des deutlichen Aufspaltungsmusters gut identifiziert werden.

3.7 n-Propanol C₃H₈O, Probe Nr. 3

n-Propanol ist ein Isomer des zuvor bereits untersuchten Isopropanols, besteht also aus denselben Atomen, die jedoch in einer unterschiedlichen Weise gebunden sind. Bei n-Propanol befindet sich die Alkoholgruppe am Ende der Kette:  Da es deshalb keine gegenseitig isochronen Gruppen gibt, ist ein komplizierteres Aufspaltungsmuster zu erwarten. Die OH-Gruppe sollte wieder ein Singulett zeigen. Die beiden Protonen an demselben Kohlenstoffatom wie die Alkoholgruppe werden von den beiden „mittleren“ Protonen in ein Triplet aufgespalten, ebenso die Methylgruppe. Die CH₂-Gruppe dazwischen jedoch wird von beiden Seiten her aufgespalten, sollte also entweder ein Triplet vom Quartett oder ein Quartett vom Triplet zeigen. Eventuell könnte auch ein Sextett auftreten, wenn die benachbarten Gruppen zufällig isochron sind.

Im Spektrum Nr. 7 sind die Aufspaltungen in Singulett (Peak 1), OH und Triplet (Peak 2), CH₂ das die OH-Gruppe trägt, gut zu erkennen. Das Multipllett bei $\delta = 1,6$ ppm ist nicht gut aufgelöst. Es sieht fast wie ein Quintett aus, könnte auch ein Septett sein, wenn ein Peak in der rechten Schulter nicht aufgelöst ist. Ein Triplet vom Quartett wäre auch möglich, dies ist aber

Peak	Multiplizität	Lage (cm)	Höhe (cm)	Breite (mm)	δ (ppm)	$\Delta\nu$ (Hz)
1	Singulett	18	19,6	9	5,6	337,5
2	Triplett	12,55	16,55	17	3,9	235,3
3	Septett?	5,2	9,9	28	1,6	97,5
4	Triplett	3,35	20,8	19	1,0	62,8
5	Singulett	0 (Def.)			0 (Def.)	

Tabelle 6: Messwerte von Probe Nr. 9, n-Propanol

aufgrund der geringen Auflösung nicht zu entscheiden. Dies ist die „mittlere“ CH_2 -Gruppe. Das Signal bei $\delta = 1,0$ ppm muss aufgrund der Symmetrie ein Triplett sein, wobei der rechte Peak davon in der rechten Schulter des Signals aufgrund der nicht perfekten Phaseneinstellung nur schwach auszumachen ist. Dieses Signal entspricht der terminalen Methylgruppe.

4 Fehlerbetrachtung

Wir haben versucht, das Magnetfeld möglichst homogen einzustellen. In der Praxis ist dies jedoch nicht perfekt möglich. Des Weiteren war die Phase schwer einzustellen, sodass die Peaks nicht völlig symmetrisch und die Grundlinie immer leicht schräg war. Dies führt zu einer geringen Verschiebung der Peaks. Trotzdem war die Auflösung, die wir erzielen konnten, deutlich besser als die in der Vorbereitungsmappe angegebene. Auch das Auswerten von Hand auf Millimeterpapier birgt einen kleinen Fehler, der aber bei Betrachtung der chemischen Verschiebung auf der δ -Skala kaum ins Gewicht fällt. Somit ist die Abweichung der gemessenen chemischen Verschiebung zu den in der Vorbereitungsmappe angegebenen Werten durch statistische Fehler nicht zu erklären.

Denkbar wäre, insbesondere aufgrund der offenbar höheren Auflösung der Peaks sowie des stärkeren Untergrundrauschens, dass diese mit einem besseren Spektrometer aufgenommen wurden (was didaktisch äußerst „geschickt“ wäre). Außerdem sind die Proben offensichtlich nicht mehr dieselben, die für die Vorbereitungsmappe vermessen wurden, was am unterschiedlichen Verhalten der OH-Peaks sowie der zum Teil beinahe verschwundenen TMS-Peaks zu sehen ist. Schließlich ist auch möglich, dass das Spektrometer aufgrund seines Alters nicht mehr genau mit den Werten arbeitet, für die es konzipiert ist. Zum Beispiel könnte die Magnetisierung der Permanentmagneten nachgelassen haben, was zu Verschiebungen führen kann.

Trotz der etwas abweichenden Absolutwerte war jedoch die eindeutige Zuordnung der Spektren zu den Strukturen meist gut, zum Teil mit etwas gutem Willen aufgrund der unzureichenden Auflösung des Spektrometers, immer möglich.