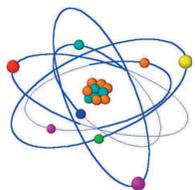




# Facharbeit:

**NMR Analyse zur  
Strukturaufklärung einer  
unbekannten organischen  
Flüssigkeit mit Hilfe unterschiedli-  
cher  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ - NMR-Experimente**



Simon Loske  
Jahrgangsstufe 12 - 2010/2011  
Comenius Gymnasium Datteln  
Grundkurs Chemie  
Betreuende Lehrerin: Fr. Uphues  
28.02.2011

## Inhaltsverzeichnis:

Inhaltsverzeichnis	Seite 2
Vorwort	Seite 3
Hauptteil	
Was ist NMR-Spektroskopie?	Seite 4
Physikalische Grundlagen	Seite 4
Das NMR Spektroskop	
Funktionsweise	Seite 8
Datenverarbeitung	Seite 9
Aufbau	Seite 10
Messbedingungen	Seite 11
Kosten	Seite 12
Aufwand	Seite 12
Mein Tag an der Universität Essen	Seite 13
Experimente	
Protonenmessung	Seite 15
[Einschub: Die Kopplung]	Seite 17
Auswertung der P.-messung	Seite 19
$^{13}\text{C}$ -NMR	Seite 21
DEPT-Experimente	Seite 24
Auswertung des $^{13}\text{C}$ -NMR	Seite 26
Mehrdimensionales NMR	Seite 29
2D $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ Korrelation	Seite 30
2D $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ Korrelation	Seite 31
Eigenständigkeitserklärung	Seite 33
Bildquellenverzeichnis	Seite 34
Literaturverzeichnis	Seite 35
Anhang	Seite 36
Laborfotos	
Alle erstellten Spektren	
Peeklisten zu den Hauptspektren	
CD mit:	
Facharbeit als PDF	
Nachweis über Erfüllung der vorgegebenen Sei- tenzahl (nur Text)	
Spektren in hoher Auflösung	
Bildquellenverzeichnis (zum Kopieren der Links)	
Literaturverzeichnis (zum Kopieren der Links)	

## Vorwort:

Diese Facharbeit erläutert die Vorgehensweise bei der NMR-Analyse zur Strukturaufklärung einer unbekannt organischen Flüssigkeit unter Zuhilfenahme unterschiedlicher NMR-Experimente. Die erläuterten Experimente beschränken sich auf solche, die den Kernspinn der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kerne nutzen. Ich habe dieses Thema für meine Facharbeit gewählt, da mich die unglaublich vielfältigen Methoden der NMR-Untersuchung schon seit längerer Zeit so faszinieren, dass ich mehr über diese erfahren wollte. Um an ausreichend Materialien zu diesem Thema zu gelangen besuchte ich im Januar 2011 für einen Tag die Arbeitsgruppe für Physikalische Chemie der Universität Duisburg-Essen. Dort führte ein Spektroskopiker mit mir unterschiedlichste NMR-Experimente an einer unbekannt organischen Flüssigkeit, welche meine Chemielehrerin mir mitgegeben hatte, durch, erklärte mir viele Grundlagen und Funktionsweisen dieser Experimente und half mir bei der Interpretation der erstellten Spektren. Alle erstellten Spektren in dieser Arbeit zu interpretieren sowie auf alle durchgeführten Experimente einzugehen, würde den Umfang und die Anforderungen einer Facharbeit weit übersteigen und ist deshalb leider nicht möglich. Aus diesem Grunde werde ich mich in meiner Arbeit auf die bedeutendsten und aussagekräftigsten Experimente beschränken. Obwohl meine eigentliche Aufgabe für diese Arbeit darin besteht, den Tag, welchen ich an der Universität verbracht habe festzuhalten und die Ergebnisse zu zeigen, sehe ich keine andere Wahl, als zuvor die Grundlagen der NMR-Untersuchungen zu erläutern. Dies ist absolut notwendig, um die spätere Interpretation der erstellten Spektren verstehen zu können. Nach dem Lesen der Arbeit wird es für den Leser möglich sein nachzuvollziehen, wie ich anhand der Spektren Rückschlüsse auf unterschiedliche Eigenschaften der untersuchten Substanz ziehen konnte und schließlich auch, warum es sich bei der untersuchten Flüssigkeit eindeutig um die herausgefundene Verbindung handeln muss. An vielen Stellen der Arbeit müssen einige Dinge so, wie sie dort stehen einfach hingenommen werden. Alle diese Zusammenhänge bis ins kleinste Detail zu erläutern ist in einer Facharbeit, bei dem sehr knappen vorgegebenen Umfang unmöglich.

## Was ist die NMR-Spektroskopie?

Die NMR-Spektroskopie (Kernspinresonanzspektroskopie; engl.: nuclear magnetic resonance) ist eine der heute am häufigsten angewandten spektroskopischen Methoden. Sie liefert Informationen über das elektronische Umfeld von Atomen in Verbindungen und deren Wechselwirkungen mit anderen in der Verbindung zu findenden Atomen. Ziel aller NMR-Untersuchungen ist meistens die Aufklärung der Struktur oder Inhaltsstoffe der zu untersuchenden Probe. Ein großer Vorteil dieser Untersuchung liegt im Gegensatz zu vielen anderen spektroskopischen Methoden darin, dass man zum Einen nur eine sehr geringe Menge einer Probe braucht (1 nmol - 1  $\mu\text{mol}$ ) und zum Anderen die Probe nicht zerstört. Es können theoretisch unendlich viele Messungen durchgeführt werden, ohne dass sich die Menge der Probe reduziert.

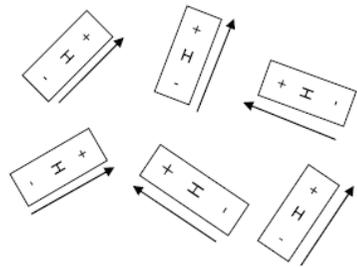
## Physikalische Grundlagen:

Da ein Großteil der physikalischen Grundlagen der NMR-Spektroskopie quantenmechanisch bedingt und sehr komplex ist, werde ich versuchen, dies vereinfacht anhand von Modellen zu erläutern. Es ist hier auch nicht möglich alle Eigenschaften ausführlich zu begründen. Diese müssen als Tatsache hingenommen werden.

Das entscheidende physikalische Phänomen ist der Spin von Atomkernen. Um eine Vorstellung davon zu bekommen, kann man sich Atomkerne wie kleine Stabmagnete vorstellen. Sie haben einen Nord- und einen Südpol. Diese „Magnete“ drehen sich um ihre eigene Achse. Diese Drehung bezeichnet man als Kernspin, oder auch Drehimpuls. Dieser Drehimpuls (Kernspin oder nur Spin) kann je nach Atom unterschiedliche sowohl halb-, als auch ganzzahlige Werte annehmen.

Kern	Spin	Natürliche Häufigkeit	Gyromagnetisches Verhältnis
$^1\text{H}$	1/2	99,98	26,7519
$^2\text{H}$ (D)	1	0,016	4,1066
$^{12}\text{C}$	0	-	-
$^{13}\text{C}$	1/2	1,108	6,7283
$^{16}\text{O}$	-	99,96	-
$^{17}\text{O}$	5/2	0,037	- 3,6279

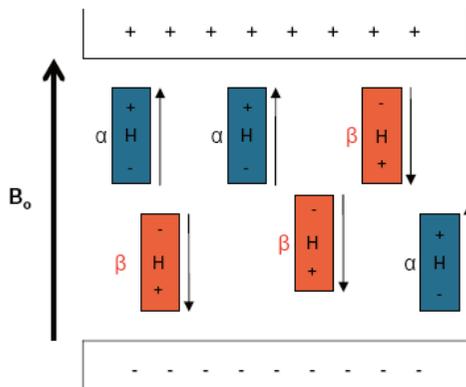
Tabelle 1: NMR-relevante Daten einiger Atomkerne



Die kleinen „Magnete“ können im Normalzustand jede mögliche Orientierung haben.

Wenn diese „Magnete“ dann in ein Magnetfeld gelangen, drehen sie sich so, dass nur noch zwei unterschiedliche Orientierungen möglich sind. (Dies gilt allerdings nur für Atomkerne mit dem Drehimpuls  $\frac{1}{2}$ , also auch die hier bedeutsamen Kerne  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ . Alle anderen Kerne werde ich hier außer Betracht lassen, da sie für die spätere Auswertung meiner Spektren keine Rolle spielen.)

Diese Orientierungen werden mit  $\alpha$  (parallel zum Magnetfeld) und  $\beta$  (antiparallel zum Magnetfeld) bezeichnet.



Die Verteilung zwischen diesen beiden Orientierungen liegt bei einem Verhältnis von ca. 1:1 (genauer gesagt gilt die Boltzmann-Verteilung; hier genügt es aber völlig von einer Verteilung von 1:1 auszugehen). Diese Orientierungen haben auch energetisch betrachtet unterschiedliche Zustände.

Die Orientierung  $\alpha$  ist energiearm und wird deshalb als E- bezeichnet.

Die Orientierung  $\beta$  ist energiereich und wird deshalb als E+ bezeichnet.

Das bedeutet, dass die Atomkerne, welche sich in der Orientierung  $\alpha$  befinden nur wenig Energie besitzen, welche sie freisetzen könnten, wohingegen die in  $\beta$  viel Energie besitzen, welche sie freisetzen könnten.

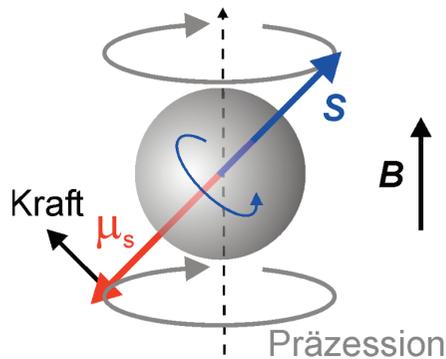
Daraus ergibt sich dann, dass die Kerne bei Zuführung von Energie vom energiearmen Zustand zum energiereichen Zustand wechseln können. Um dies zu erreichen, muss den Atomkernen genau die Differenz zwischen den beiden Energieniveaus hinzugeführt werden ( $\Delta E = (E+) - (E-)$ ).

Diese Energie wird durch eine Hochfrequenz eingestrahlt. Jeder Kern hat eine spezifische Frequenz, die den Übergang zwischen diesen Energieniveaus ermöglicht. Diese Frequenz wird Larmor-Frequenz  $\nu$ , genannt und lässt sich mithilfe der Larmor-Gleichung berechnen.

$$\nu = \gamma \cdot B / 2\pi$$

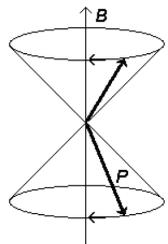
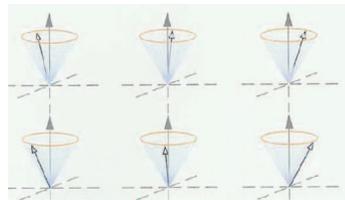
Aus dieser Gleichung geht hervor, dass die Larmor-Frequenz proportional zum magnetischen Fluss ( $B$ ) ist. Damit lässt sich also die Larmor-Frequenz durch eine Steigerung des Magnetfeldes auch steigern. Dies hat zur Folge, dass die einzelnen Larmor-Frequenzen jedes einzelnen Kernes höher sind, woraus folgt, dass die Abstände zwischen den einzelnen Larmor-Frequenzen bei steigendem Magnetfeld ansteigen. Dadurch sind diese leichter zu unterscheiden, und es ist gezeigt, warum für NMR-Untersuchungen so sehr starke Magnetfelder benötigt werden. Das  $\gamma$  in der Larmor-Gleichung steht für das Gyromagnetische Verhältnis des entsprechenden Atomkernes. Dieses muss hier ohne genauere Erläuterungen hingenommen werden. Es ist der Wert in der Gleichung, welcher die einzelnen Kerne voneinander unterscheidet. (siehe Tabelle Seite 1).

Prinzipiell funktionieren einfache NMR-Spektrometer so, dass eine Frequenz in eine Probe im Magnetfeld eingestrahlt wird, und diese Frequenz eine Spinumkehr der Atomkerne bewirkt. Diese Spinumkehr wird als Resonanz bezeichnet. Bei der Spinumkehr wechseln die Orientierungen der Atomkerne von E- zu E+. Nach diesem Wechsel besteht innerhalb der Probe ein Ungleichgewicht zwischen den beiden Orientierungen (vorher 1:1, jetzt überwiegt E+). Aus diesem Grunde fallen die zuvor angeregten Atomkerne dann, wenn die entsprechende Larmor-Frequenz nicht mehr eingestrahlt wird von E+ zu E- zurück. Diesen Vorgang nennt man Relaxation.



Um den gerade verwendeten Begriff Spinumkehr zu verstehen, muss man erst einmal wissen, was ein Kernspin ist. Dazu genügt es nicht mehr, sich einen Atomkern wie einen kleinen Stabmagneten vorzustellen. Atomkerne rotieren um eine Achse. Diese Rotation wird normalerweise als Präzession bezeichnet.

Wenn das äußere Magnetfeld nun senkrecht verläuft, sieht man, dass die Orientierung des Atomkernes nicht genau parallel oder antiparallel zum Magnetfeld ist. Der Winkel zwischen Magnetfeld und dieser Orientierung lässt sich auch exakt berechnen, allerdings ist dieses Verfahren sehr aufwendig. Aber durch die Präzession dieser Orientierung ergibt sich ein Vektor, welcher exakt parallel oder antiparallel zum Magnetfeld ist.



In diesem Bild sind auch die beiden unterschiedlichen Orientierungen bzw. Energiezustände zu sehen. Oben präzedieren die E+-Kerne, unten die E--Kerne. Nachdem mehr Atomkerne die obere Orientierung angenommen hatten, da sie durch Ihre spezifische Larmor-Frequenz angeregt wurden, und diese dann während der Relaxation zurückfallen, geben sie Energie ab. Diese Energieabgabe wird dann durch einen Radiofrequenzempfänger ermittelt und an den datenverarbeitenden Computer weiter gegeben. Somit zeichnet dieser die kernspezifischen Larmor-Frequenzen auf.

## Das NMR-Spektroskop:

### Funktionsweise:

Zur NMR-Untersuchung gibt es 2 Grundlegende Methoden:

#### Continuous-Wave-Methode

#### Impulsspektroskopie

Das Continuous-Wave-Verfahren ist das, welches ich bereits unter „Physikalische Grundlagen“ beschrieben habe. Dieses Verfahren ist das Einfachere und auch Ältere. Hier werden Nacheinander die verschiedenen Kerne, die unterschiedliche Larmor-Frequenzen haben, durch Einstrahlung bestimmter Frequenzen angeregt. Dazu gibt es auch zwei unterschiedliche Verfahren:

#### Frequenz-Sweep-Verfahren:

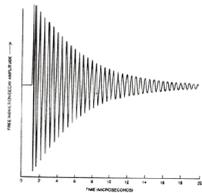
Hier wird die eingestrahelte Frequenz permanent verändert, um unterschiedliche Kerne anzuregen. Das Magnetfeld bleibt konstant.

#### Feld-Sweep-Verfahren:

Hier wird die eingestrahelte Frequenz konstant gehalten und das B-Feld verändert.

Das Feld-Sweep-Verfahren bietet den Vorteil, dass man sich aufwendige Hochfrequenztechnik erspart, die nötig wäre, um die Frequenzen zu variieren. Allerdings hat sie auch den Nachteil, dass das Magnetfeld, da es nicht konstant bleiben darf, nicht durch supra-leitende Spulen erzeugt werden kann, was einen enormen Energiebedarf zur Erzeugung des Magnetfeldes zur Folge hat.

Die Impulsspektroskopie ist die neueste und auch bis auf einige Ausnahmen die einzige heute angewandte Methode. Hier werden die angeregten Larmor-Frequenzen nicht durch Variationen von eingestrahelter Frequenz oder Magnetfeld nacheinander angeregt. Bei der Impulsspektroskopie geschieht dies gleichzeitig. Dazu wird ein ganzes Frequenzband eingestrahlt. Dieses Frequenzband beinhaltet alle Frequenzen des Bereiches, in welchem die Resonanz der in der Probe enthaltenen Kerne erwartet wird.

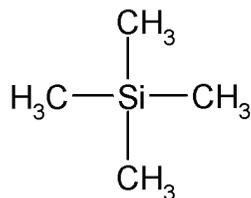


Bei diesem Frequenzband handelt es sich um einen 90° Puls, das heißt, dass der Spin nicht das Energieniveau wechselt, also um 180° dreht, sondern nur um 90° dreht und damit nicht mehr um die z-Achse, sondern um die x-Achse präzisiert.

Dadurch, dass die eingestrahlte Frequenz, wie in der Abbildung zu sehen, langsam ausschwingt, verbleiben die Kerne zunächst noch in der angeregten Orientierung. Diese Zeit, in der sie dort verweilen wird auch als Relaxationszeit bezeichnet. (Diese Relaxationszeit wird als „T2“, die, in welcher die Atomkerne zurückfallen als „T1“ bezeichnet. Es gilt immer  $T_2 < T_1$  und meistens auch noch:  $T_2 < 2 \cdot T_1$ ). Der Rest läuft genauso ab, wie schon beim einfachen Verfahren beschrieben. Die Atomkerne fallen in ihren alten Zustand zurück und geben Energie ab, welche aufgezeichnet wird. Allerdings werden hier dadurch, dass alle Kerne nahezu gleichzeitig zurückfallen, nicht direkt die Larmor-Frequenzen aufgezeichnet. Hier wird auch wieder ein ganzes Band an Frequenzen aufgezeichnet. Dieses wird dann mit Hilfe eines Computers automatisiert durch eine „Fourier-Transformation“ (genannt: ft), ein hochkompliziertes mathematisches Verfahren, in ein Spektrum umgerechnet, welches die Larmor-Frequenzen der einzelnen Kerne zeigt.

### Datenverarbeitung:

Bisher habe ich immer davon gesprochen, dass bei der NMR-Spektroskopie die ermittelten Larmor-Frequenzen der einzelnen Atome in einem Diagramm dargestellt werden, dem Spektrum. Diese Angabe ist so nicht ganz richtig. Die Larmor-Frequenzen eines Kernes können je nach Kern und Magnetfeldstärke bei bis zu 1GHz liegen (1.000.000.000Hz). Wenn man nun die Werte von 0Hz bis 1GHz in einem Diagramm darstellen würde, wäre es unmöglich, sinnvolle Ergebnisse abzulesen. Aus diesem Grunde hat man einen Nullpunkt eingeführt. Dieser Nullpunkt ist immer der zum entsprechenden Messverfahren passende Messwert von Tetramethylsilan (TMS).



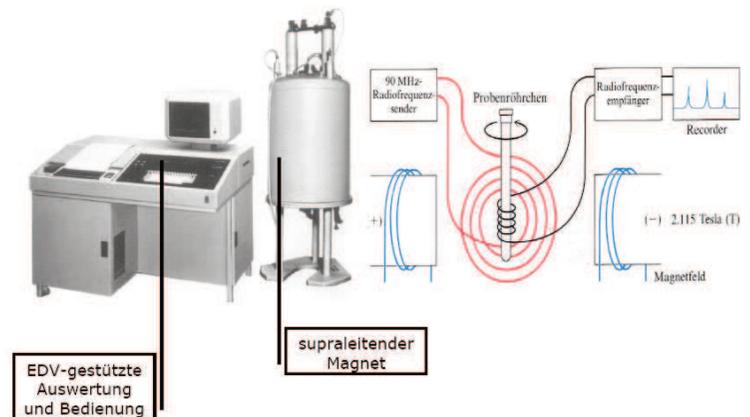
TMS ist der Stoff, in dem die Kerne die höchste Larmor-Frequenz haben. Außerdem sind sowohl alle C-, als auch alle H-Atome in dieser Verbindung chemisch äquivalent, weshalb bei allen die gleiche Frequenz für ihre Resonanz gemessen wird. Daher liefert diese Verbindung bei der Untersuchung einen exakten und eindeutigen Wert. Dieser Wert wird als Nullpunkt eines Spektrums genutzt. Alle anderen Werte werden dann als chemische Verschiebung (Abweichung zum TMS-Wert in ppm) angegeben. Früher

wurde zu jeder Probe TMS hinzugegeben, was allerdings heute nicht mehr notwendig

ist, da moderne Computer rein rechnerisch die Messwerte auf den gerätespezifischen (abhängig vom B-Feld) TMS-Wert beziehen können.

Bei einem Spektrum sind immer auch ungewollte Signale zu finden, das sogenannte Rauschen. Dieses Rauschen kann schon durch minimale Verunreinigungen der Probe, ungenauen Messungen oder inhomogenem Magnetfeld verursacht werden. Um dies zu vermeiden, werden die Messungen immer mehrmals hintereinander durchgeführt und danach die entstandenen Spektren addiert. Dabei vergrößert sich bei jeder Addition die Signalstärke um den Faktor 2, aber das Rauschen nur um den Faktor  $\sqrt{2}$  (das ergibt sich aus der Fourier-Transformation). Normalerweise werden für eine Gesamtmessung zwischen 32 und ca. 16.000 Einzelmessungen addiert. Dadurch ergibt sich auch der enorme zeitliche Aufwand von NMR-Untersuchungen. Zwischen jeder Einzelmessung müssen die Relaxationszeiten T2 und T1 vollständig abgewartet werden, damit bei jeder neuen Messung auch alle Atome wieder neu angeregt werden können. Da die Relaxationszeit in erster Linie von der Beweglichkeit der Atome in einer Verbindung abhängt, sind diese Zeiten besonders bei Feststoffen sehr lang. Daraus folgt, dass sich Gase und Flüssigkeiten sehr schnell untersuchen lassen. Am Längsten dauert dahingegen die Untersuchung von Diamanten. Ein vollständiges aussagekräftiges Experiment an einem Diamanten durchzuführen, würde ca. 30 Jahre dauern. Aus diesem Grunde sind solche Untersuchungen praktisch unmöglich.

### Aufbau:



Das NMR Gerät besteht in erster Linie aus der großen supraleitenden Spule, welches das Magnetfeld erzeugt und ihrer Isolierung. Um eine supraleitende Spule zu erhalten, ist es notwendig, dass die Spule eine Temperatur von 4-7K hat. Diese Temperatur kann nur erzeugt werden, wenn die Spule mit flüssigem Helium gekühlt wird. Da Helium aber sehr

teuer ist, und deshalb nach Möglichkeit nur in sehr geringen Mengen verdunsten sollte, wird der Bereich, der mit Helium gekühlt wird zusätzlich von außen mit weitaus günstigerem flüssigem Stickstoff gekühlt. Dadurch wird erreicht, dass pro Spektrometer monatlich nur knapp 10kg Helium verdunsten. Außerdem muss der Bereich außerhalb der Spule so gut isoliert sein, dass keine Gefahr durch die Kälte für Menschen besteht, welche sich in der Nähe befinden. In der Mitte der Spule wird die Probe eingeführt. Sie befindet sich in einem Rohr, welches durch das Innere der Spule verläuft. Auch in diesem Rohr muss Raumtemperatur herrschen, damit die Proben nicht beschädigt werden oder gefrieren können. In diesem Rohr befindet sich ein Liftsystem, welches mit Hilfe von Druckluft die Probe, welche von oben in einem Glasröhrchen in das Gerät eingeführt wird, ins Innere absetzen kann, ohne diese Glasröhrchen zu beschädigen, und hinterher nach oben heraus befördern kann. Außerdem wird in dieses Rohr auch von unten der Probenkopf eingeführt. Dieser strahlt zum Einen die Frequenzbänder ein, und empfängt zum Anderen die durch die Energieabgabe bedingten Frequenzen. Der Probenkopf muss mit Druckluft gekühlt werden. Hier wird deutlich, welcher riesengroße technische Aufwand allein für die Kühlung einer solchen Anlage notwendig ist. Ähnlich verhält es sich auch mit den ganzen Datenverarbeitungsgeräten, Analog-Digital-Wandlern, Speichern, Computern usw. Daher kommen auch die hohen Kosten für eine solche Anlage. Die Anlagen, die ich kennen gelernt habe, hatten jeweils einen Wert zwischen 1,5 und 4 Mio. €.



Probenkopf

### Messbedingungen:

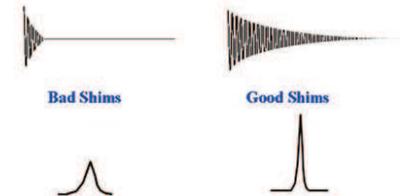
Damit eine Probe überhaupt gemessen werden kann, muss sie so flüssig wie möglich sein. Um dies zu erreichen, wird sie in einem Lösungsmittel gelöst. Nahezu jedes Lösungsmittel enthält Wasserstoff-Atome. Diese würden bei der Messung ungewollte Ausschläge (Peaks) liefern. Aus diesem Grunde werden Lösungsmittel verwendet, in welchen die Wasserstoffatome durch Deuterium (schwerer Wasserstoff) ausgetauscht sind (deuterierte Lösungsmittel). Da Deuterium eine gerade Anzahl an Nukleonen hat, liegt ein Kernspin (Drehimpuls) von 1 vor, was zur Folge hat, dass dieser schwere Wasserstoff sich nicht so einfach, wie der Normale anregen lässt. Dadurch ergibt sich im späteren Spektrum ein spezifischer Ausschlag, welcher nicht mit den anderen gewollten Ausschlägen verwechselt werden kann. Häufig verwendete Lösungsmittel sind: Deuteriochloroform ( $\text{CDCl}_3$ ), Methanol ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) und Dimethylsulfoxid ( $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$ ).

### Kosten:

NMR-Untersuchungen sind ein sehr kostspieliges Verfahren. Neben den enormen Anschaffungskosten fallen auch sehr hohe Betriebskosten an. Der Energiebedarf einer solchen Anlage ist enorm groß. Durch die Verwendung von supraleitenden Spulen dürfen die Geräte nie abgeschaltet werden, da dies eine Zerstörung der Spulen bedeuten würde. Eine Anlage mit den heute üblichen Leistungen würde ohne die Verwendung der supraleitenden Spulen den erzeugten Strom eines gesamten kleinen Kraftwerkes benötigen. Außerdem sind auch die deuterierten Lösungsmittel aufgrund der sehr aufwendigen Herstellung sehr teuer. (von Deuteriochloroform ca. 1€/ml bis zu Stoffen mit einem Wert von 1000€/ml). Und selbst die Glasröhrchen, in welchen die Proben in das Spektrometer gegeben werden kosten ja nach Qualität zwischen 30 und 500€. Das liegt daran, dass eine Ungenauigkeit von  $1\mu\text{m}$  im Glas genügt, um das Ergebnis zu verfälschen. Außerdem fallen auch durch die Verdunstung von Helium und Wasserstoff nicht unerhebliche Kosten an.

### Aufwand:

Ich habe bereits erwähnt, dass ungenau gefertigte Glasröhrchen das Ergebnis verfälschen können. Das liegt daran, dass dadurch das Magnetfeld inhomogen würde. Das Magnetfeld muss immer exakt homogen sein. Um dies zu erreichen, befinden sich im Inneren des Spektrometers weitere 21 Spulen, die alle in unterschiedlichen Richtungen angeordnet sind, welche mit unterschiedlichen Spannungen betrieben werden können, um das Magnetfeld zu homogenisieren. Das Einstellen der einzelnen Betriebsspannungen nennt sich Shimmen und ist die „größte Kunst“ des Spektroskopikers. Dieses Verfahren durchführen zu können erfordert jahrelange Übung. Dabei hilft heute ein Computer, indem er permanent Spektren der Probe misst und das Integral unter dieser Kurve bestimmt. Der Spektroskopiker muss dann versuchen, durch das Shimmen das Integral und damit die Fläche unter der Kurve so weit wie möglich zu vergrößern (es gilt: Je größer das Integral, desto genauer die Messergebnisse).



Damit Inhomogenitäten in der Probe an sich die Ergebnisse nicht verfälschen, befindet sich die Probe in einem Spinner. In diesem Spinner wird sie innerhalb des Mittelrohres des NMR-Spektrometers durch einen Druckluftstrahl gedreht.

## Mein Tag an der Universität Essen:

Als ich die Aufgabe erhielt, für meine Facharbeit ein Labor zu finden, in welchem ich eine mir unbekannte Substanz mit NMR-Experimenten untersuchen kann, habe ich damit gerechnet, dass dies sehr schwierig werden könnte.

Da ich nicht wusste, an wen ich mich mit diesem Problem wenden sollte, schrieb ich in einem Internetforum zum Thema Chemie einen Beitrag und bat um Ideen. Ein Student der organischen Chemie an der Universität Duisburg-Essen empfahl mir drei Professoren, an die ich mich wenden sollte. Ich habe diese per E-Mail kontaktiert und dabei festgestellt, dass es dort auch eine Arbeitsgruppe für physikalische Chemie gibt, welche im Internet über sich selbst schreibt, dass sie für NMR-Untersuchungen zuständig ist. Also habe ich auch den zuständigen Professor dieser Gruppe angeschrieben. Erstaunlicherweise erhielt ich schon sehr früh äußerst positive Resonanzen. Alle Professoren waren bereit, mich zu unterstützen. Ich entschied mich dann, die Hilfe des Professors für physikalische Chemie (Prof. Dr. Mayer) anzunehmen. Ich verabredete mit einem seiner Mitarbeiter einen Termin für einen Praktikumstag.

Am besagten Tag suchte ich morgens gegen 8 Uhr das NMR-Labor auf. Am Eingang wurde ich zuerst gefragt, ob ich einen Herzschrittmacher hätte, was tödlich enden könnte, da dieser durch die dort herrschenden Magnetfelder lebensbedrohliche Spannungen abgeben oder zerstört werden könnte. Außerdem musste ich alle ferromagnetischen Gegenstände im Vorraum ablegen, da diese zum Einen Messungen verfälschen und zum Anderen auch bewirken könnten, dass mein Körper von den Magnetfeldern angezogen werden könnte. Falls dies geschehen würde, wäre es nicht ohne weiteres möglich, die am Magneten hängenden ferromagnetischen Gegenstände wieder zu lösen, da das Magnetfeld nicht ausgeschaltet werden kann. Im gesamten Laborbereich wird genau darauf geachtet, dass solche Gegenstände nicht in die Nähe der Geräte kommen können. Deshalb befinden sich an den Arbeitsplätzen z.B. nur Holzstühle. Auch Schlüssel sind in diesem Bereich verboten. Alle Schlösser werden mit RFIDs bedient. Sogar eisen- oder nickelhaltige Kugelschreiber sind verboten.

Beim ersten Betreten des Labors merkte ich sofort, dass mir schwindelig wurde. Dies liegt an den extrem starken Magnetfeldern von bis zu 14 Tesla (ein MRT im Krankenhaus arbeitet mit 1,5 bis 3 Tesla). Dieses Problem verschwand allerdings nach einigen Minuten wieder. Der Spektroskopiker Manfred Zähres, der mit mir die Untersuchungen durchführen sollte, erklärte mir zunächst die Geräte und die physikalischen Grundlagen, nach welchen diese arbeiten. Anfangs hatte ich den Eindruck, als sei dieser gar nicht davon begeistert, dass er mit mir die Untersuchungen durchführen sollte. Dies änderte sich aber, als er merkte, dass ich mich im Vorfeld sehr ausführlich mit der Materie beschäftigt hatte, und genau Bescheid wusste, wie die Verfahren funktionieren.

Danach sollte es dann an die Untersuchung der von mir mitgebrachten Probe gehen. Ich packte die Probe aus und merkte, dass mir ein unangenehmer Geruch entgegen kam (Woher dieser Geruch kam wird am Ende dieser Arbeit geklärt sein). Herr Zähres sagte mir, dass er im Normalfall diese Probe nicht untersuchen dürfe und könne, da er nicht einmal annähernd wisse, um was für einen Stoff es sich handelte. Dies muss im Normalfall bekannt sein, da man sonst nicht weiß, mit welchem Lösungsmittel man den Stoff ohne Bedenken mischen kann. Ein besonders gefährliches Beispiel dafür wäre Aceton. Wenn man Aceton mit Deuteriochloroform, dem günstigsten und damit Standardlösungsmittel mischt, entsteht ein hochexplosives Gemisch. Da sich allerdings aufgrund des Geruches erahnen ließ, um welche Stoffgruppe es sich handeln könnte, ging Herr Zähres das Risiko ein diese Substanz mit Deuteriochloroform zu mischen. Beim Mischen ist alles gut gegangen. Es entstand eine Lösung, die zu 15% aus der zu prüfenden Substanz bestand. Das Mischen geschah direkt im NMR-Röhrchen, da alle beschmutzten Gefäße hinterher entsorgt werden mussten, um Verunreinigungen zu vermeiden.

Dieses Röhrchen wurde dann in einem Spinner in das NMR-Spektroskop gegeben. Nun folgte das bereits beschriebene Shimmen. Dieser Vorgang dauerte über eine halbe Stunde. Danach wurde das erste Experiment gestartet. Alle Experimente werde ich im Folgenden noch genauer erläutern. Die Experimente werden alle am Computer durch das Erstellen oder Auswählen von Messverfahren und das Anpassen von bis zu 200 Parametern erstellt. Dies ist die 2. „große Kunst“ eines Spektroskopikers. Er muss abschätzen können, wie er die Parameter wählen muss, um ein gutes Ergebnis zu erhalten. Die Zeit, in der die Experimente durchgeführt wurden, nutzte Herr Zähres, um mir die physikalischen Zusammenhänge der NMR-Spektroskopie zu erklären. Später nutzten wir diese Zeiten um gemeinsam die Messergebnisse zu analysieren. Dies gehört normalerweise überhaupt nicht zu den Aufgaben eines Spektroskopikers. Aber bei dieser Probe reichten seine Kenntnisse aus um mir bei den Zusammenhängen weiter zu helfen, die ich mir nicht auf Anhieb selbst erklären konnte.

Mittags legten wir eine Mittagspause von 45 Minuten ein. Danach ging es mit den Experimenten weiter. Zum Ende hin kamen dann die aufwändigen Experimente, die mehrdimensionalen. Da diese an einem einfachen Spektroskop sehr aufwendig sind, nutzten wir dafür ein Gerät der Fakultät für Biologie, welche wesentlich bessere Geräte besitzt, da mit



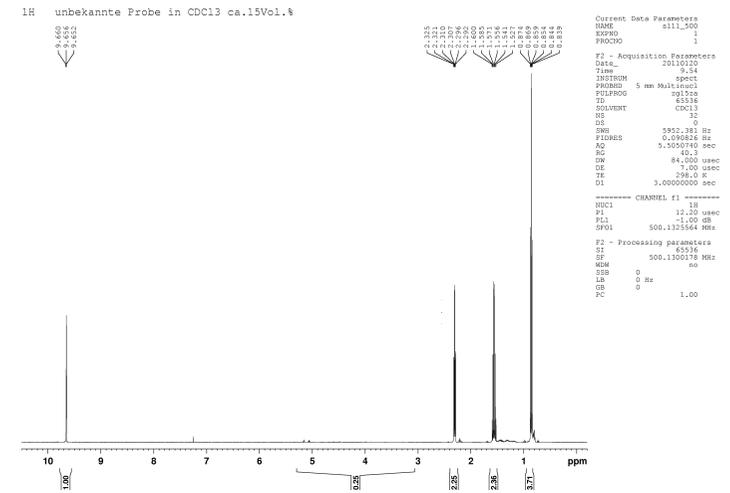
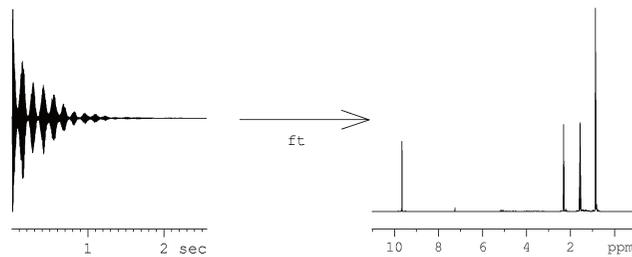
diesen DNA-Analysen durchgeführt werden können. Hier begann dann auch erst einmal wieder alles von vorne. Probe einführen, Shimmen, Experimente am Computer erstellen... Um 17.30 verließ ich das Labor mit einem Stapel von erstellten Spektren zu meiner zu diesem Zeitpunkt nicht mehr unbekannt Substanz. Außerdem wurde mir angeboten, dass ich mich jederzeit, wenn ich noch Hilfe bei meiner Arbeit benötigte, melden könne. Dieses Angebot habe ich allerdings nicht in Anspruch genommen, da ich schon vorher mehr als genug Informationen für meine Arbeit hatte.

**Experimente:**

**Protonenmessung (1H NMR)**

Diese Messung liefert Informationen über die Wasserstoffkerne, welche in dem Stoff enthalten sind. In diesem Spektrum erkennt man zum Einen, um welche speziellen Kerne es sich handelt (Kerne in unterschiedlichen chemischen Umgebungen, was an der Larmor-Frequenz und damit auch der Abweichung zum TMS (chemische Verschiebung) erkennbar ist) und zum Anderen die Anzahl dieses speziellen Atoms in der Verbindung.

Bevor ein Spektrum entsteht, erhält man nur ein Frequenzband, welches durch eine Fourier Transformation zu einem Spektrum umgerechnet wird.

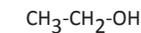


Hier das vergrößerte Spektrum:

An der rechten Seite neben dem Spektrum befindet sich eine Liste mit den verwendeten Parametern. Hier finden sich zum Beispiel die zuvor abgeschätzten Relaxationszeiten, sowie die Anzahl der Spektren, welche addiert werden sollen (hier: 32). Die untere Achse des Spektrums zeigt die Abweichung(chemische Verschiebung) zu TMS (rechts bei 0 ppm) in ppm.

Im Spektrum selber sind 4 Hauptauschläge (Peaks) zu sehen. Das bedeutet, dass es in der Untersuchung 4 unterschiedliche Arten von 1H-Atomen gibt. Sie unterscheiden sich durch ihre chemische Umgebung. Diese hängt von der Elektronendichte in der Nähe des Atoms ab. Ist die Elektronendichte hoch, so schirmen diese den Atomkern ab, was zur Folge hat, dass zur Anregung mehr Energie benötigt wird, also eine höhere Frequenz. Da TMS die absolut höchste Frequenz liefert, ist bei abgeschirmten Kernen der Unterschied zu TMS gering, und damit auch die Verschiebung gering. Ist die Elektronendichte niedrig, so wird der Atomkern entschirmt, was eine niedrige Frequenz hervorruft, was sich dann in einer hohen Verschiebung äußert.

Um dies verständlicher zu machen gibt es ein sehr einfaches Beispiel:



Die Wasserstoffkerne in der CH<sub>3</sub>-Gruppe sind durch die Verbindung zum C stark abgeschirmt. Es ist eine niedrige Verschiebung zu erwarten. Die Wasserstoffkerne in der CH<sub>2</sub>-Gruppe sind durch die Nähe zum Sauerstoff entschirmt, was eine größere Verschiebung bewirkt. Der Wasserstoffkern in der OH-Gruppe ist noch stärker entschirmt und liefert deshalb die größte Verschiebung.

Nun zurück zum Spektrum:

Unter den Peaks finden sich Zahlen, welche sich anscheinend auf einen bestimmten Bereich beziehen. Diese Zahlen sind der Wert des Integrals des Spektrums innerhalb des markierten Bereiches. Die Integrale sind ein wichtiges Hilfsmittel zur Analyse von Spektren. Beim ersten Peak von links befindet sich das Integral 1. Das bedeutet, dass das H-Atom, welches diesen Peak liefert, in der gesamten Verbindung nur einmal vorkommt. Bei den anderen Peaks ist es leider nicht so ganz einfach. Im Bereich dieser Peaks befinden sich noch erhebliche Verunreinigungen der Probe. Dadurch wird der Wert des Integrals höher, als er eigentlich sein dürfte. Aus diesem Grund muss hier auf ganzzahlige Werte abgerundet werden, damit der Wert des reinen Integrals der Verbindung übrig bleibt. Damit ergeben sich dann die Zahlen 2, 2 und 3. Was das für die Zahl der H-Atome zu bedeuten hat, sollte dann klar sein. Es ergibt sich bereits hier, dass die gesuchte Verbindung 8 H-Atome beinhaltet.

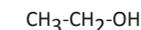
Um nun mit der Analyse fortfahren zu können, muss ich vorher noch eine wichtige Eigenschaft von Kernspins in Verbindungen erklären:

### Die Kopplung:

Die Kopplung ist das komplizierteste physikalische Phänomen im NMR Bereich. Kopplung bedeutet, dass sich die Elektronendichte um einen Kern nicht nur durch die Bindungen, die ein Atom mit einem anderen eingeht, beeinflusst wird, sondern dass es auch Beeinflussungen über diese Bindungen hinweg gibt. Diese Beeinflussungen nennt man Kopplungen. Im konkreten Fall der 1H-Spektroskopie bedeuten sie, dass die Elektronendichte um einen Wasserstoffkern durch andere Wasserstoffatome, welche sich in der Verbindung in der Nähe befinden beeinflusst wird. Im Normalfall gibt es Kopplungen über maximal 3 Atombindungen hinweg. Man unterscheidet geminale Kopplungen (über 2 Atombindungen hinweg) und vinciale Kopplungen (über 3 Bindungen hinweg).

Eine Kopplung bewirkt eine Aufspaltung des Signales. Man kann sogar berechnen, in wie viele Einzelpaks sich ein Peak aufspaltet. Wenn die Anzahl der Atome, mit welchen ein Kern koppeln könnten, bekannt ist, lautet die Formel zur Berechnung der Aufspaltungen: Aufspaltung = n + 1 (Dies gilt nur für Spektren 1. Ordnung, alle Spektren in denen dies nicht gilt, werden als Spektren höherer Ordnung bezeichnet und später noch einmal erwähnt). Aus der Formel ergibt sich folgende Tabelle:

Rechts in der Tabelle befinden sich die Intensitäten. Um die Herkunft dieser Intensitäten zu verstehen, muss man wieder zurück zu den physikalischen Grundlagen. Um die komplexen Zusammenhänge zu vereinfachen, verwende ich wieder das schon zuvor benutzte Propanol:



Wenn man nun dort die Wasserstoffatome in der Methylgruppe betrachtet und untersucht, zu welchen diese koppeln könnten, fällt das der OH-Gruppe schon mal raus, da es 4 Atombindungen entfernt ist und Kopplungen maximal über 3 möglich sind. Also bleiben nur noch die beiden der CH<sub>2</sub>-Gruppe übrig. Wie ganz zu Anfang erklärt, können diese im Magnetfeld nur die Orientierungen  $\alpha$  oder  $\beta$  annehmen. Daraus ergeben sich für beide Atome zusammen folgende Möglichkeiten:

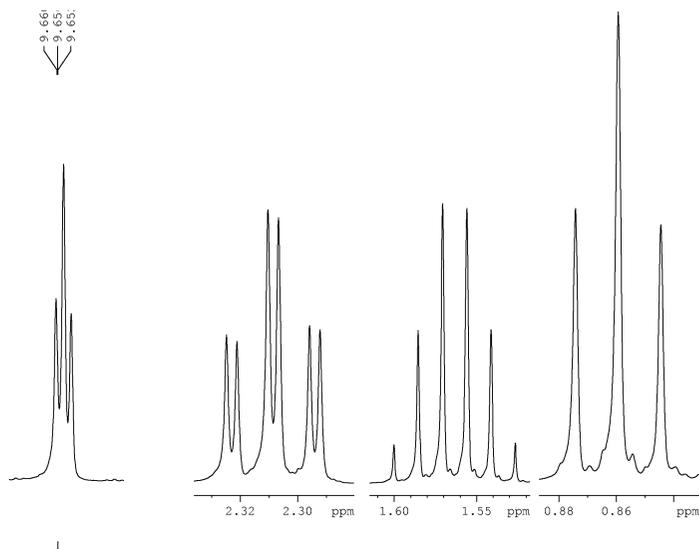
$\alpha\alpha$   
 $\alpha\beta$   
 $\beta\alpha$   
 $\beta\beta$

n	Aufspaltung	Nomenklatur	Abkürzung	Intensitätsverteilung (Pascalsches Dreieck)
0	1	Singulett	s	1
1	2	Dublett	d	1 1
2	3	Triplet	t	1 2 1
3	4	Quartett	q	1 3 3 1
4	5	Quintett	quint	1 4 6 4 1
5	6	Sextett	sext	1 5 10 10 5 1
6	7	Septett	sept	1 6 15 20 15 6 1
7	8	Oktett	oct	1 7 21 35 35 21 7 1
8	9	Nonett	non	1 8 28 56 70 56 28 8 1
9	10	Dezett	dez	1 9 36 84 126 126 84 36 9 1

Tabelle 2: Spin-Spin-Kopplung in Abhängigkeit von der Anzahl benachbarter Wasserstoffatome

Daraus ergibt sich, dass es statistisch gesehen bei 4 Möglichkeiten jeweils einmal vorkommt, dass beide Atomkerne die Orientierung  $\alpha$  bzw.  $\beta$  haben, aber zweimal, dass sie beide eine unterschiedliche Orientierung haben. Also liegt die Intensitätsverteilung hier bei 1:2:1. Das ist die gleiche Intensitätsverteilung, die sich auch nach dem Pascalschen Dreieck für ein Triplet, was hier vorliegt, da 2 Atome koppeln, ermitteln lässt. Dass dies immer der Fall ist, werde ich jetzt nicht noch weiter beweisen.

Hier sind die Aufspaltungen der Peaks in meinem Spektrum in der Reihenfolge, wie sie



auch im Spektrum zu finden sind:

Zwei der Aufspaltungen lassen sich direkt als Triplet identifizieren (die 1. und die 4.). Damit kann man dann über den 1. Peak folgendes sagen: Er stammt von einem einzelnen H-Atom, welches zu 2 anderen H-Atomen koppelt. Bei dem 4. Peak handelt es sich um 3 chemisch äquivalente C-Atome, die zu 2 anderen koppeln. Hier lässt sich schon vermuten, dass es sich bei dem 4. Peak um eine Methylgruppe handelt.

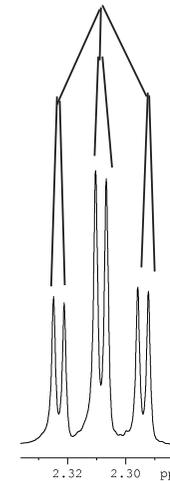
Um genauere Aussagen treffen zu können, muss man wissen, zu welchem Peak die Atome gehören, zu denen ein Kern koppelt. Dazu muss man Kopplungskonstanten berechnen. Die Kopplungskonstante ist der Abstand zwischen den einzelnen Aufspaltungen eines Peaks in Hz. Diesen könnte man abmessen, oder was einfacher ist, einfach mit moderner Software automatisiert von einem Computer errechnen lassen. Kopplungen bestehen immer nur zwischen Kernen, deren Peaks die gleichen Kopplungskonstanten aufweisen.

Ein sehr anschauliches Beispiel ist Peak Nr.2:

Peak Nr. 2 sieht aus, wie ein Sextett. In einem Sextett wäre aber der Abstand zwischen allen Aufspaltungen gleich und die Intensitätsverteilung: 1:5:10:10:5:1. Dies ist hier nicht der Fall. Hier ist die Intensitätsverteilung in etwa: 1:1:2:2:1:1. Diese findet sich aber in der Tabelle mit den Verteilungen nicht wieder. Und das ist auch richtig so, denn hier handelt es sich um eine mehrstufige Aufspaltung. Das heißt, dass ein Peak erst durch Kopplungen in eine Richtung aufgespalten wird, und dann durch Kopplungen in eine andere

Richtung erneut.

In der hier vorliegenden Verteilung steckt zum Einen die primäre Aufspaltung in ein Triplet (1:2:1) und zum Anderen eine sekundäre in ein Dublett (1:1).



Nun lassen sich die Kopplungskonstanten berechnen. Sie sind hier 1,8 Hz für die kleinen Abstände und 5,4 Hz für die großen (Werte sind aus der chemischen Verschiebung berechnet). Wenn man dann diese Kopplungskonstanten für alle anderen Peaks berechnet, fällt sofort auf, dass die von Peak 1 auch genau 1,8 Hz sind. Das bedeutet, dass Peak 1 und Peak 2 miteinander koppeln und damit in der Verbindung auch direkt miteinander verbunden sein müssen.

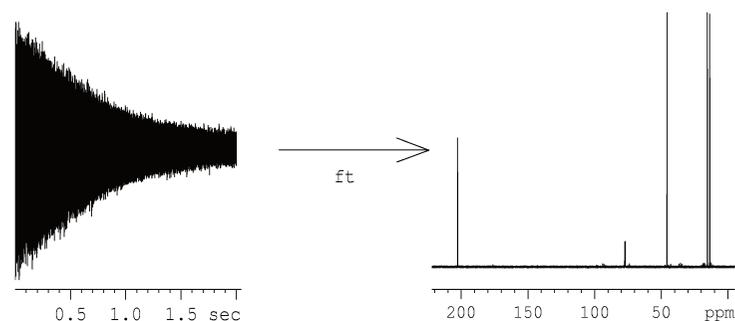
Mit dem gleichen Verfahren könnte man auch Peak 3 genauer untersuchen. Dies werde ich jetzt hier allerdings auslassen, weil diese Untersuchung sehr komplex ist, da sich dieser Peak in ein Quartett aufspaltet, welches sich dann in ein Triplet teilt, dessen Signale sich gegenseitig überlagern. Dies zu analysieren wäre zu aufwendig. Ich kann allerdings dazu sagen, dass eine Bindung zwischen Peak 3 und Peak 4 aus dieser Untersuchung als Ergebnis hervorgehen würde (beide Kopplungskonstante 7,4 Hz).

Ich erspare mir diese Untersuchung auch, da diese heute kaum noch relevant sind, denn es gibt bessere Methoden die Verbindungen zwischen den Atomen, die die einzelnen Peaks liefern (mehrdimensionale Aufnahmen) aufzuklären. Diese werde ich im Folgenden auch noch weiter beschreiben.

Zu diesem Spektrum gibt es aber noch ein paar Dinge, die nicht außer Betracht gelassen werden dürfen: Im Spektrum ist ein kleiner Peak bei 7,25 ppm zu sehen. Dieser Peak kommt vom Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ . Außerdem sind besonders im Bereich zwischen 3 und 5,5 ppm kleine Ausschläge zu erkennen. Dies sind Verunreinigungen der Probe, mit welchen ich mich später noch genauer befassen werde. Direkt neben den 4 großen Peaks sind jeweils links und rechts im gleichen Abstand zwei kleine Peaks zu sehen. Diese Peaks werden  $^{13}\text{C}$ -Antennen genannt. Der Begriff Antennen kommt daher, dass sie wie Antennen an der Hauptsäule hängen. Wenn man sich nun überlegt, woher das  $^{13}\text{C}$  kommt weiß man auch direkt, warum diese dort sind. Bei 1,1% aller C-Atome handelt es sich um  $^{13}\text{C}$ .  $^{13}\text{C}$  beeinflusst die Elektronendichte um die Wasserstoffkerne anders, als  $^{12}\text{C}$ . Dadurch verändert sich auch die Resonanzfrequenz der H-Atome, sodass das Ergebnis leicht vom  $^{12}\text{C}$  Wert abweicht. Dass die Abweichung in beide Richtungen möglich ist, liegt mal wieder daran, dass sich  $^{13}\text{C}$  (Spin  $\frac{1}{2}$ ) im Magnetfeld in der Orientierung  $\alpha$  oder  $\beta$  befinden kann. Dadurch kann eine Signalverschiebung in beide Richtungen entstehen. Wenn man die Fläche unter diesen Antennen über ein Integral berechnet, ergibt sich, dass jede dieser Flächen ca. 0,5% der Gesamtfläche des entsprechenden Hauptpeaks ausmacht.

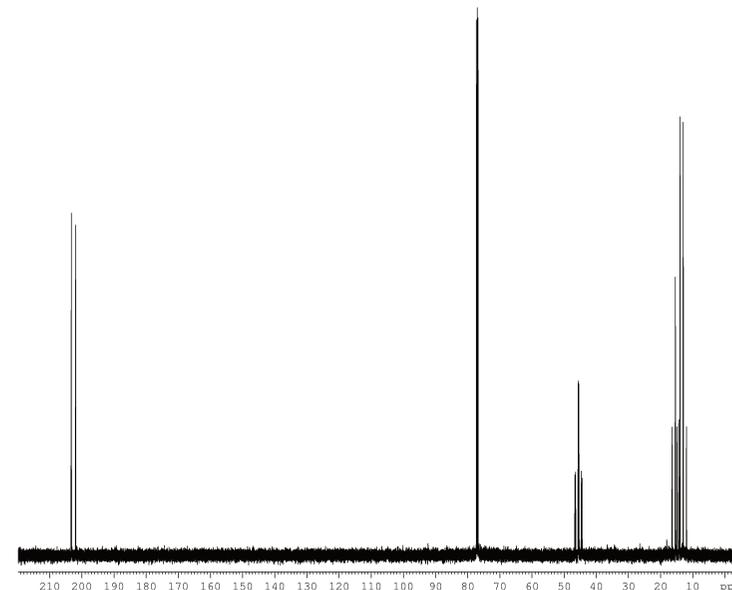
## 13C NMR

Obwohl der Anteil an  $^{13}\text{C}$  nur 1,1% der gesamten Kohlenstoffatome ausmacht, liefern die  $^{13}\text{C}$ -Messungen Aufschluss über alle in der Verbindung befindlichen C-Atome.  $^{12}\text{C}$  kann durch NMR-Verfahren nicht untersucht werden, da es keinen Kernspin von  $\frac{1}{2}$  hat. Aus diesem Grunde eignet sich nur das Isotop  $^{13}\text{C}$ . Alle Werte, die für  $^{13}\text{C}$  ermittelt werden und Informationen über die chemische Umgebung der Atomkerne liefern, gelten genauso für alle anderen Kohlenstoffisotope, da diese alle gleichermaßen in den Verbindungen eingebunden sind. Die Messung läuft ähnlich der Protonenmessung ab. Bevor man ein brauchbares Spektrum erhält, muss auch hier zuerst wieder eine Fourier Transformation durchgeführt werden:



Das hier zu sehende Spektrum sieht auf den ersten Blick sehr eindeutig und größtenteils frei von Verunreinigungen aus. Dies ist allerdings in der Realität nicht so. Das hier zu sehende Spektrum ist kein Standardspektrum, sondern eines, welches bei der Messung mit einem Sonderverfahren beeinflusst wurde. Dieses Spektrum werde ich später noch genauer erläutern.

Doch zunächst einmal das Standard- $^{13}\text{C}$ -Spektrum:



Dieses Spektrum sieht schon um einiges unübersichtlicher aus. Die Peaks sind bei dieser Vergrößerung nicht exakt zu definieren. Besonders die Peakgruppe im Bereich zwischen 10 und 20 ppm ist nicht zu identifizieren. Der schwarze Schwingungsbalken im unteren Teil des Spektrums (nahe der Achse) ist das Signalrauschen. Dieses Rauschen ist bei der  $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie noch erheblich stärker, als bei der Protonenmessung. Um dieses Rauschen einzudämmen, wurden hier bereits 4096 Einzelspektren addiert (s.o.). Aus diesem Grund lag der zeitliche Aufwand für diese Messung schon bei ca. 45 Minuten.



Der einzige leicht zu deutende Peak ist der bei ca. 77 ppm. Dieser Peak stammt vom  $\text{CDCl}_3$ , dem Lösungsmittel.

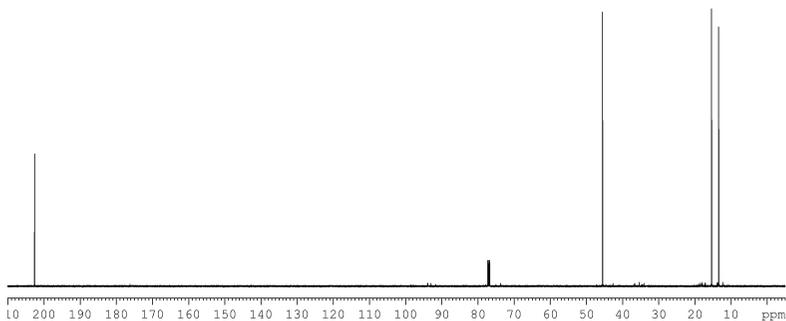
Bei einer geeigneten Vergrößerung lässt sich erkennen, dass dieser Peak sich in ein Triplett aufspaltet. Bei den Aufspaltungen in  $^{13}\text{C}$ -Spekten gilt genau, wie bei der Protonenmessung die „n+1-Regel“, die aussagt, bei wie vielen koppelnden Partnern welche Aufspaltungen zu erwarten sind. Auch die Intensitätsverteilungsregeln nach dem Pascalschen Dreieck gelten hier. Integrale spielen bei  $^{13}\text{C}$ -Untersuchungen keine Rolle. Diese zu bestimmen, ist schon allein aufgrund des enorm starken Rauschens nur schwer bis völlig unmöglich. Aus diesem Grund können sie nicht als Analysehilfsmittel genutzt werden.

Als Hilfsmittel zur Untersuchung von  $^{13}\text{C}$  Spektren gibt es riesengroße Tabellen, welche die zu erwartenden Messwerte für bestimmte Bindungstypen auflisten. Vier der simpelsten und häufig auftretenden Bindungen und ihre zu erwartenden Peakpositionen sind folgende:

C-C	0-50 ppm
C-O	50-100 ppm
C=C	100-150 ppm
C=O	150-200 ppm

Dies sind nur grobe Richtwerte. Abweichende Werte sind möglich. Der in diesem Spektrum zu erkennende Peak, welcher bei über 200 ppm liegt, weicht zwar von den Richtwerten ab, spricht aber für eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung.

In dem Spektrum ist auf den ersten Blick zu erkennen, dass es sich um komplexe Aufspaltungen handeln muss. Diese Aufspaltungen waren allerdings in der Abbildung der Fourier Transformation nicht zu sehen. Das dort angewandte Verfahren nennt sich Entkopplung. Genauer gesagt  $^1\text{H}$ -Entkopplung. Das bedeutet, dass man dafür sorgt, dass alle Kopplungen zu irgendwelchen  $^1\text{H}$ -Atomen in der Verbindung aufgehoben werden. Diese Aufhebung kann nur dadurch erzielt werden, dass alle  $^1\text{H}$ -Atome selbst angeregt werden, sodass sie nicht zu den  $^{13}\text{C}$ -Kernen koppeln können. Dies geschieht, indem man noch bevor die  $^{13}\text{C}$ -Messung startet in die Probe ein Frequenzband einstrahlt, welches alle  $^1\text{H}$ -Atome anregt, sodass diese im angeregten Zustand sind, wenn die eigentliche Messung durchgeführt wird. Dieses Frequenzband wird für die gesamte Zeit der Messung konstant gehalten, damit auch später keine Kopplung stattfinden kann. Hierbei ergibt sich dann folgendes entkoppeltes Spektrum:



In diesem Spektrum sind nun nur noch 5 eindeutige Peaks zu erkennen. Einer davon ist der  $\text{CDCl}_3$  Peak (ca. 77 ppm). Bei diesem Peak ist erkennbar, dass es hier noch eine Auf-

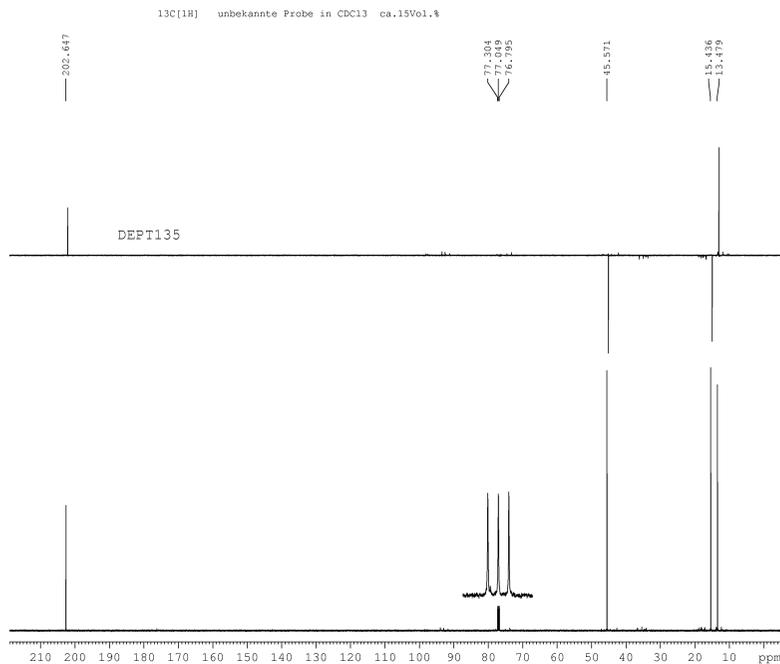
spaltung geben muss, die zur Folge hat, dass mehrere Peaks dicht nebeneinander liegen, sodass im Spektrum eine dickere Linie, als bei den anderen Peaks, zu sehen ist. Diese Linie entsteht durch folgende Aufspaltung:



Diese Aufspaltung sieht immer noch genau so aus, wie im nicht entkoppelten Spektrum. Das liegt daran, dass der sich in der Verbindung befindende schwere Wasserstoff (Deuterium), nicht durch die  $^1\text{H}$  Entkopplung mitentkoppelt wird. Das hier entstandene Triplet richtet sich nicht nach der Regel der Intensitätsverteilung, da die Wechselwirkungen zum Deuterium aufgrund des Kernspins von 1 um einiges komplizierter sind, als die zum normalen Wasserstoff (Spin von  $\frac{1}{2}$ ). Nun bleiben noch die vier restlichen Peaks, welche der Verbindung zuzuordnen sind. Dabei steht jeder Peak für ein bestimmtes Kohlenstoffatom. Wenn in einer Verbindung zwei oder mehr Kohlenstoffatomkerne vorhanden sind, welche sich in der gleichen Elektronenumgebung befinden und damit chemisch äquivalent sind, überlagern sich ihre Signale. Dies wäre z.B. bei einem Ether oder einem Alkan der Fall. Die vier Peaks sagen nun aus, dass die Anzahl der in der Verbindung vorhandenen Kohlenstoffatome mindestens vier beträgt, da das Spektrum zeigt, dass es vier unterschiedliche C-Atome in der Verbindung gibt. Selbst, wenn man nun die Ergebnisse der Protonenmessung mit hinzu zieht, und weiß, dass die Verbindung neben den mindestens 4 C-Atomen auch 8 H-Atome enthält, kann man immer noch keine sichere Aussage dazu machen, um welche Verbindung es sich hier handelt. Dafür wäre es notwendig zu wissen, welcher Peak zu welchem C-Atom gehört. Und an dieser Stelle kommt dann ein besonders Experiment zum Einsatz, welches genaue Informationen über die einzelnen Gruppen, die sich in einem Molekül befinden und Kohlenstoff enthalten, liefert:

### Das DEPT-Experiment:

Bei einem DEPT-Experiment (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) werden spezielle Pulse in die Probe eingestrahlt, welche Aufschluss über bestimmte kohlenstoffhaltende Bausteine des Moleküls liefern. Genauer gesagt geht es darum, die C,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3$  Gruppen in einem Spektrum eindeutig identifizieren zu können. Das dazu am häufigsten angewandte Experiment ist das DEPT135- Experiment, bei welchem ein  $135^\circ$  Puls in die Probe eingestrahlt wird. Das DEPT-Spektrum ist  $^1\text{H}$  entkoppelt. Daraus ergibt sich dann ein Spektrum, in welchem sich die Peaks an den gleichen Positionen befinden, wie im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum:



Man erkennt aber sofort einen Unterschied: die Peaks gehen jetzt sowohl nach oben, als auch nach unten. Die Richtung des Ausschlags richtet sich nach der Anzahl der H-Atome, mit welchen das entsprechende C-Atom verbunden ist:

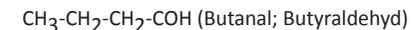
Anzahl der benachbarten Protonen	<sup>13</sup> C-Signal
0	kein Signal
1	
2	
3	

Mit den Informationen aus dieser Tabelle lassen sich schon einige neue Erkenntnisse gewinnen. Zwei der Peaks gehen nach unten, was zeigt, dass es sich bei diesen beiden C-Atomen um eine CH<sub>2</sub>-Gruppe handeln muss. Der Peak des CDCl<sub>3</sub> ist völlig verschwunden, da in dieser Verbindung kein einzelnes Proton (1H) enthalten ist, und die DEPT-Untersuchung für solche Kohlenstoffatome keinen Peak liefert. Nun bleiben noch die beiden nach oben gerichteten Peaks. Bei diesen lässt sich nicht sofort sagen, um welche Gruppen es

sich handelt. Es könnte jeweils sowohl CH, als auch CH<sub>3</sub> sein. Um dazu genauere Aussagen machen zu können, führt man im Normalfall ein 2. DEPT-Experiment durch. Das DEPT90-Experiment. Dieses zeigt nur noch CH Gruppen. Wenn diese bekannt sind, sind alle übrigen CH<sub>3</sub> Gruppen.

Dieses Experiment ist aber bei dem hier vorliegenden einfachen Spektrum nicht notwendig. Zum Einen ist klar, dass, wenn die Verbindung insgesamt 8 H-Atome beinhaltet und schon 4 davon auf die beiden CH<sub>2</sub> Gruppen entfallen, nur noch 4 H-Atome übrig bleiben. Weiterhin ist bekannt, dass es sich bei dem ganz linken Peak, welcher bei ca. 203 ppm liegt um ein C-Atom handeln muss, welches eine Doppelbindung zu einem Sauerstoffatom hat. Aus diesem Grund können mit diesem C-Atom keine 3 H-Atome verbunden sein, was dann bedeutet, dass es sich hier um eine CH-Gruppe handeln muss. Dann bleiben nun noch 3 H-Atome übrig. Daraus lässt sich schließen, dass es sich bei der letzten Gruppe um eine CH<sub>3</sub> Gruppe handeln muss. Theoretisch wären auch 3 äquivalente CH Gruppen möglich (Die Anzahl der C-Atome ist nicht begrenzt, es müssen nur mindestens 4 sein). Dies würde aber kein sinnvolles Molekül ergeben, da ja auch über die Verbindungen der einzelnen Gruppen aus der 1H-Spektroskopie schon einiges bekannt ist. Außerdem wurde dort auch schon nachgewiesen, dass es bei den Wasserstoffatomen 3 chemisch äquivalente gibt, was eindeutig zeigt, dass es sich um eine CH<sub>3</sub> Gruppe handelt.

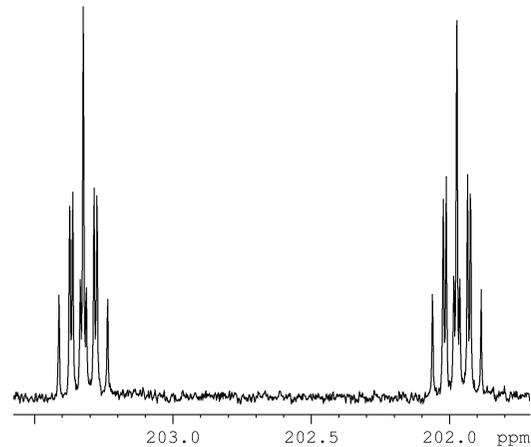
Daraus ergibt sich dann, dass die Verbindung aus einer CH, 2 CH<sub>2</sub> und einer CH<sub>3</sub> Gruppe besteht. Aufgrund der C=O Doppelbindung kann man schon jetzt vermuten, dass es sich um folgende Verbindung handelt:



Um diese Vermutung zu bestätigen, muss nun zuerst noch das <sup>13</sup>C-Spektrum auf Kopplungskonstanten untersucht werden. Aber die genaueste Bestätigung erfolgt danach dann über mehrdimensionale NMR-Aufnahmen.

Da es nach der Aufspaltung des unentkoppelten <sup>13</sup>C-Spektrums knapp 130 Einzelpeaks gibt, werde ich nun nicht auf alle eingehen. Eine genaue Liste aller Peaks findet sich im Anhang. Die extrem große Zahl der Peaks kommt daher, dass es sich bei diesem Spektrum um ein Spektrum höherer Ordnung handelt. Hier gilt die „n+1-Regel“ nicht mehr. Die einfachen primären Aufspaltungen können noch ohne Probleme ausgewertet und gedeutet werden. Aber die weiteren teilweise sehr feinen Aufspaltungen, bei denen nicht einmal eindeutig geklärt werden kann, wie diese zustande kommen, können nicht mehr identifiziert werden. Aus diesem Grunde werden diese als Aufspaltung in ein Multiplett bezeichnet. Sie entstehen häufig dadurch, dass Signale unterschiedlicher Atomkerne zu wenig voneinander abweichen.

Hier die Aufspaltung des ersten Peaks:

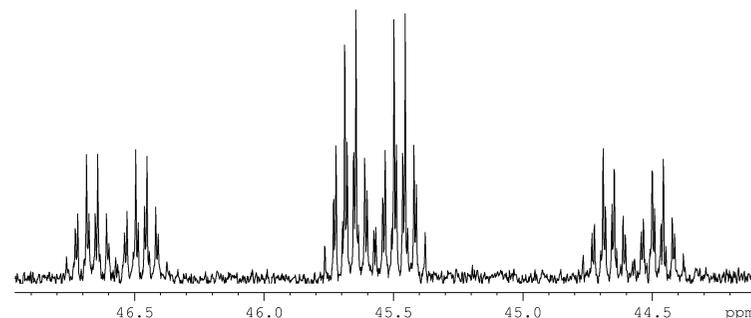


Peak 1 (ca. 203 ppm) ist bereits durch die DEPT-Untersuchung als CH-Gruppe identifiziert. Die Aufspaltung zeigt primär ein Duplett. Dies würde bedeuten, dass das Kohlenstoffatom nur zu einem einzigen Wasserstoffatom in der Umgebung koppelt. Nach der bisher aufgestellten Vermutung müsste sich allerdings eine CH<sub>2</sub>-Gruppe in der Nähe befinden, welche 2 H-Atome beinhaltet,

was dann für ein Triplett sprechen würde. Dies ist allerdings nicht der Fall. Deshalb macht diese Aufspaltung allein noch keine verwertbare Aussage darüber, zu welchem Peak die Atome gehören, zu denen dieses C-Atom koppelt. Man kann nur sicher sagen, dass die Duplettaufspaltung durch das eine H-Atom verursacht wird, welches direkt mit dem C-Atom verbunden ist. Damit ist dann auch wieder klar, dass es sich um eine CH-Gruppe handelt. Die anderen koppelnden Atome sind weiter entfernt. Um mehr zu erfahren kann dann nur noch eine Auswertung der Kopplungskonstanten helfen.

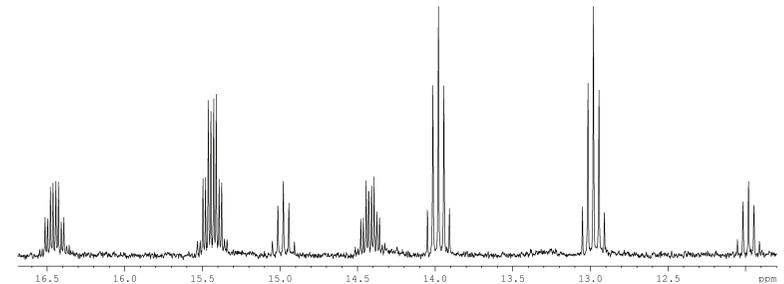
Der 2. Peak war bereits eindeutig dem CDCl<sub>3</sub> zugeteilt und spielt deshalb hier keine Rolle mehr.

Bei Peak Nr.3 (ca. 45 – 47 ppm) ist eine primäre Aufspaltung in ein Triplett, eine sekundäre in ein Duplett und danach noch eine in ein Multipllett zu erkennen. Da dieser Peak zu



einer CH<sub>2</sub>-Gruppe gehört, stammt die Triplettaufspaltung von diesen beiden H-Atomen. Die Duplettaufspaltung hingegen kann nur durch ein einzelnes H-Atom verursacht worden sein. Damit ist nachgewiesen, dass diese CH<sub>2</sub>-Gruppe direkt mit der CH-Gruppe verbunden sein muss. Da bekannt ist, dass an dieser eine C=O Bindung vorliegt ist auch klar, dass es sich um ein Aldehyd handelt. Damit ist über die Verbindung nun folgendes bekannt: R-CH<sub>2</sub>-COH.

Nun zum letzten Peak:



An dieser Stelle waren in den vorherigen Spektren 2 einzelne Peaks zu erkennen. Diese sind hier zu einer Peak-Gruppe verschmolzen. Aber unter Betrachtung einer Vergrößerung lassen sich diese sehr gut voneinander trennen. Innerhalb dieser Peak-Gruppe ist ein Triplett von einem Quartett zu unterscheiden. Das Triplett befindet sich weiter links und spaltet sich noch weiter in ein Multipllett auf. Das Quartett spaltet sich in ein Quintett. Die Multiplletts sind leicht von den Quintetts zu unterscheiden, sodass die Zuordnung zu Triplett oder Quartett nicht sonderlich schwer ist. Die Kopplungskonstante innerhalb des Triplets beträgt 125 Hz, sodass auch die Mitten der Multiplletts 125 Hz, bzw. 1 ppm voneinander entfernt sind. Gleiches gilt auch für das Quartett. Auch hier liegt die Kopplungskonstante bei 125 Hz. Das zeigt schon, dass diese beiden Gruppen innerhalb der Verbindung miteinander verbunden sein müssen. Bei dem Triplett kommt diese Aufspaltung wieder durch 2 H-Atome zustande, was wieder zeigt, dass auch dies eine CH<sub>2</sub>-Gruppe ist. Das Quartett zeigt eindeutig die Aufspaltung, die durch die 3 H-Atome in dieser Gruppe, der CH<sub>3</sub>-Gruppe verursacht werden. Die Aufspaltung in das Quintett ergibt sich aus den 2\*2 H-Atomen der beiden CH<sub>2</sub>-Gruppen, denn auch die der weiter entfernten Gruppe sind immer noch nicht weiter als 3 Bindungen entfernt, sodass es zu einer Kopplung kommt. Damit ist nachgewiesen, dass es sich um CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COH handeln muss. Nun bleibt noch die Frage offen, welcher der beiden CH<sub>2</sub>-Peaks nun zu welcher CH<sub>2</sub>-Gruppe gehört, denn die Kopplungskonstante im Triplett der anderen CH<sub>2</sub>-Gruppe beträgt auch 125 Hz. Dies muss auch so sein, da ansonsten eine Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen der beiden CH<sub>2</sub>-Gruppen nicht möglich wäre. Man könnte nun so argumentieren, dass die CH<sub>2</sub>-Gruppe, welche sich in der Verbindung näher am Sauerstoff befindet, durch diesen stärker entschirmt wird, als die andere und dadurch

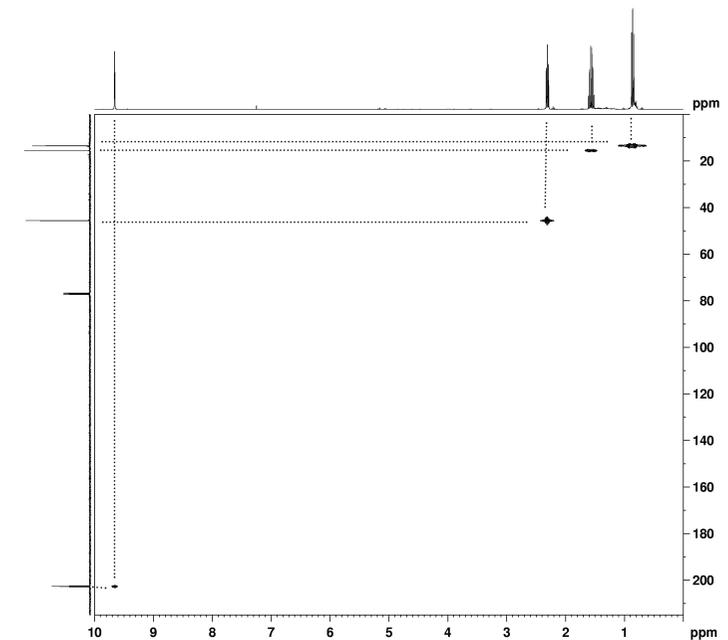
eine größere Verschiebung haben muss. Damit würde der 45 ppm–Peak zu der dem Sauerstoff näheren CH<sub>2</sub>-Gruppe gehören und der 15 ppm–Peak der anderen. Dies ließe sich mit großer Wahrscheinlichkeit auch durch eine Auswertung aller einzelnen Kopplungskonstanten herausfinden. Dies wäre allerdings bei 140 größeren und mehreren hundert kleineren Peaks ein enormer Aufwand.

### Mehrdimensionale NMR-Aufnahmen:

Da dieser Aufwand bei größeren Molekülen noch wesentlich größer wäre, hat man Verfahren entwickelt, die genaue Aussagen darüber liefern, welches Atom zu welchem koppelt, und damit auch, wie sie innerhalb des Moleküls miteinander verbunden sind. Dies sind die mehrdimensionalen NMR-Aufnahmen. Bei diesen werden die Korrelationen zwischen einzelnen Peaks bestimmt. Diese Verfahren sind in der Durchführung sehr aufwändig. Es werden in einem Koordinatensystem auf den beiden Achsen zwei Spektren aufgetragen und dann ihre Überschneidungen durch Korrelation gemessen und berechnet. Dazu ist eine extrem hohe Zahl an Einzelspektren notwendig, da die Gesamtzahl dieser das Produkt aus den Anzahlen der Einzelspektren auf beiden Achsen ist. Daher ist es nicht ungewöhnlich, dass mehrere Millionen Einzelspektren benötigt werden.

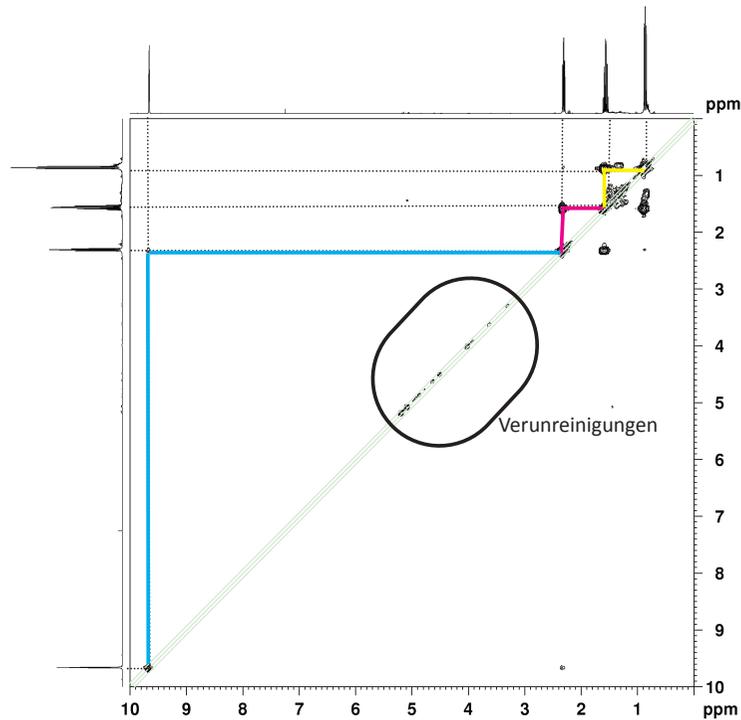
Meine Probe konnte während meines Praktikumstages an der Universität Duisburg-Essen auch mit 2 unterschiedlichen mehrdimensionalen Untersuchungsmethoden untersucht werden. Da die Geräte in der Arbeitsgruppe für physikalische Chemie sehr lange für diese Untersuchungen benötigt hätten, wurde ein Gerät der Fakultät für Biologie genutzt, welches wesentlich moderner und schneller ist. Außerdem unterstützt dieses Gerät Feldgradienten-NMR-Verfahren, die bei diesen Messungen sehr hilfreich waren, ich aber nicht näher erklären möchte, da es theoretisch auch mit jedem anderen NMR-Spektroskop möglich wäre. Dieses Gerät wird normalerweise für DNA-Untersuchungen genutzt, war aber zufälligerweise an meinem Praktikumstag nicht belegt.

Das erste dieser Experimente war die Korrelation zwischen <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C (1H-entkoppelt):



Oben ist das <sup>1</sup>H-Spektrum zu sehen, links das entkoppelte <sup>13</sup>C-Spektrum. Die Untersuchung liefert normalerweise einen transparenten Würfel (3-dimensionales Spektrum), in welchem Säulen zu sehen sind. Ein horizontaler Querschnitt durch diesen Würfel liefert das im Diagramm zu sehende Bild (2-dimensionales Spektrum). Die Position dieses Querschnittes muss so gewählt werden, dass von jeder wichtigen (großen) Säule etwas zu sehen ist, sich diese Bilder aber nicht überlagern und gut voneinander abgetrennt werden können. Die schwarzen Stellen zeigen dann, welcher Peak eines Spektrums zu der gleichen Gruppe gehört, wie der des anderen. Man guckt also von einem Peak an der linken Seite aus nach rechts bis zu einem Punkt auf der gleichen Höhe und liest dann ab, unter welchem Peak des anderen Spektrums dieser gehört. Ein Beispiel wäre der oberste Peak an der linken Seite. Dieser gehört, wie bereits herausgefunden, zur CH<sub>3</sub>-Gruppe. Der Punkt, welcher sich rechts im Diagramm auf gleicher Höhe befindet liegt unter dem letzten Peak des oberen Spektrums. Dieser steht, wie über die Integrale nachgewiesen, für 3 chemisch äquivalente H-Atome und damit auch für die CH<sub>3</sub>-Gruppe. Dies lässt sich für alle anderen Peaks auch anwenden und erspart die aufwändige Auswertung der <sup>13</sup>C-Spektren.

Die zweite durchgeführte Untersuchung war die COSY-Untersuchung (Correlation Spectroscopy):



Hier werden für beide Achsen identische Spektren aufgenommen. Auch dieses Diagramm ist wieder ein horizontaler Querschnitt durch einen Würfel. Auf einer imaginären Linie von der unteren linken Ecke zur oberen rechten Ecke liegen wieder Punkte (manche sind eher große Flecken). Wenn man von einem solchen Punkt nach oben und nach links schaut sieht man, dass man auf beiden Spektren am gleichen Peak ankommt. Wenn man dann aber von einem Peak aus in Diagramm sieht, trifft man noch auf andere Punkte. Diese Punkte zeigen die Kopplungen. Dabei gilt: je größer ein Punkt, desto stärker die Kopplung. Diese Punkte bilden jeweils zusammen mit zwei Punkten auf der imaginären Linie ein rechtwinkliges Dreieck. Ist ein Punkt dann groß, so ist die Kopplung der beiden Punkte auf der imaginären Linie, mit denen er ein Dreieck bildet, stark. Daraus gehen dann alle bei den anderen Experimenten berechneten Kopplungen hervor. Außerdem ist jetzt eindeutig bekannt, dass die  $\text{CH}_3$ -Gruppe mit der  $\text{CH}_2$ -Gruppe koppelt, und damit auch mit derjenigen verbunden ist, die weiter rechts in den Spektren steht (1,55 ppm [1H]; 15,5 ppm [13C]).

Damit ist nun jedem Peak ein Teil des Moleküls zugeordnet und eindeutig bestätigt, dass es sich um Butanal handelt. Trotzdem ist es üblich, dass man, bevor man sich auf ein NMR-Ergebnis verlässt, die Messwerte mit denen aus einer Datenbank abgleicht. Früher hatte jede Universität ihre eigene Datenbank. Heute gibt es wesentlich bessere und genauere Datenbanken im Internet. Die größten in Asien. Diese sollte man immer nutzen, da man bei NMR-Ergebnissen nie sicher sein kann, ob nicht doch irgendwo ein Fehler, eine falsche Einstellung, ein falscher Parameter oder defekte Geräteteile die Ergebnisse verfälschen. Nun ist dann auch die Herkunft des penetranten Gestankes geklärt, der von der Probe ausging. Dieser kam aber in erster Linie nicht vom Butanal, sondern daher, dass dieses teilweise zu Buttersäure oxidiert war, was sich durch die große Menge an Verunreinigungen zeigte. Die meisten dieser Verunreinigungen waren Buttersäure.

## Eigenständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit, daß ich die vorstehende Facharbeit mit dem Titel: "NMR Analyse zur Strukturaufklärung einer unbekannt organischen Flüssigkeit mit hilfe unterschiedlicher  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente" selbstständig verfaßt und keine anderen als die im Literaturverzeichnis angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

\_\_\_\_\_  
Ort/Datum

\_\_\_\_\_  
Unterschrift

## Bildquellenverzeichnis:

Alle Bilder, welche keine von mir selbst erstellten Fotos, oder am Praktikumstag erstellten Spektren sind, entstammen folgenden Quellen:

<http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~tlehmann/gp/nmr.pdf>  
[http://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/pharmaz\\_und\\_med\\_chemie/studieren/semester/8semester/nmrtischvorlage.pdf](http://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/pharmaz_und_med_chemie/studieren/semester/8semester/nmrtischvorlage.pdf)  
[http://www.gophy.de/index.php?option=com\\_docman&task=docclick&Itemid=57&bid=129&limitstart=0&limit=5](http://www.gophy.de/index.php?option=com_docman&task=docclick&Itemid=57&bid=129&limitstart=0&limit=5)  
<http://www.ipf.uni-stuttgart.de/lehre/online-skript/hatom/spin.gif>  
<http://www-oc.chemie.uni-regensburg.de/za/nmr/diverses/grtms.gif>  
[http://www.stalke.chemie.uni-goettingen.de/nmr/bilder/Kopf\\_gelb\\_aller.gif](http://www.stalke.chemie.uni-goettingen.de/nmr/bilder/Kopf_gelb_aller.gif)  
[http://2.bp.blogspot.com/\\_5wBTR2kKTqA/R4JasF1h5II/AAAAAAAAAJA/A9sDErG7Qqw/s400/shim\\_no\\_lock.jpg](http://2.bp.blogspot.com/_5wBTR2kKTqA/R4JasF1h5II/AAAAAAAAAJA/A9sDErG7Qqw/s400/shim_no_lock.jpg)  
[http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/nmr\\_spek/c\\_nmr\\_spektren.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/nmr\\_spek/m\\_42/nmr\\_7\\_1\\_3/dept\\_m42te0902.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/nmr_spek/c_nmr_spektren.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/nmr_spek/m_42/nmr_7_1_3/dept_m42te0902.vscml.html)  
<http://www.humgym.it/media/Faecher/atom2.jpg>  
<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/93/Pr%C3%A4zession2.png>

## Literaturverzeichnis:

Der größte Teil meiner Informationen, die ich für die Erstellung dieser Arbeit genutzt habe, stammt aus den Gesprächen mit Manfred Zähres, der Spektroskopiker der Universität Duisburg-Essen, welche ich mit ihm während meines Praktikumstages geführt habe. Für Nachfragen erreichen Sie ihn unter:

*Universität Duisburg-Essen  
Manfred Zähres  
Physikalische Chemie  
Universitätsstr.2 / S05R00L66  
45141 Essen  
Tel.: 0201 183 3528  
Fax.:0201 183 2567  
Email: manfred.zaehres@uni-due.de*

Alle anderen Informationen stammen aus folgenden Quellen:

Manuel Hohmann, 20.03.2000, "Hochfrequente elektromagnetische Wechselfelder":  
<http://manuelhohmann.dyndns.org/mhohmann/Download/Pub/fach/Facharbeit2.pdf>  
Dr. Philipp Reiß, Philipps-Universität Marburg, "1H-NMR ohne Formeln":  
[http://www.chids.de/chids/spektroskopie/NMR\\_ohne\\_Formeln.pdf](http://www.chids.de/chids/spektroskopie/NMR_ohne_Formeln.pdf)  
[http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/nmr\\_spek/c\\_nmr\\_spektren.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/nmr\\_spek/m\\_42/nmr\\_7\\_1\\_3/dept\\_m42te0902.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/nmr_spek/c_nmr_spektren.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/nmr_spek/m_42/nmr_7_1_3/dept_m42te0902.vscml.html)  
<http://wwwnmr.pharmazie.uni-marburg.de/www/understandingNMR/learningNMR.html>  
<http://www.chem.queensu.ca/facilities/nmr/nmr/webcourse/dept.htm>  
<http://de.wikipedia.org/wiki/Feldgradienten-NMR>  
<http://de.wikipedia.org/wiki/Kernspinresonanzspektroskopie>  
<http://de.wikibooks.org/wiki/NMR-Spektroskopie>  
<http://www.internetchemie.info/chemie/nmr-spektroskopie.htm>  
[http://schwalbe.org.chemie.uni-frankfurt.de/sites/default/files/attachments/organische\\_chemie\\_iv/skript\\_teil\\_1.pdf](http://schwalbe.org.chemie.uni-frankfurt.de/sites/default/files/attachments/organische_chemie_iv/skript_teil_1.pdf)  
[http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/nmr\\_spek/zweidimensionale\\_nmr.vlu.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/nmr_spek/zweidimensionale_nmr.vlu.html)  
<http://www.uni-graz.at/klaus.zangger/1D+2DNMR.pdf>  
F.D.Sönnichsen, 22.10.2008, "2 dimensionale NMR Spektroskopie":  
[http://scholle.oc.uni-kiel.de/studium/spektroskopie/FDS\\_2D-NMR1-08.pdf](http://scholle.oc.uni-kiel.de/studium/spektroskopie/FDS_2D-NMR1-08.pdf)  
Benedikt Alexander Welp, "Das Funktionsprinzip der Magnetresonanztomografie auf atomarer Ebene":  
[http://www.gophy.de/index.php?option=com\\_docman&task=docclick&Itemid=57&bid=129&limitstart=0&limit=5](http://www.gophy.de/index.php?option=com_docman&task=docclick&Itemid=57&bid=129&limitstart=0&limit=5)  
Torsten Schläger, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, "Grundlagen der NMR-Spektroskopie":  
[http://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/pharmaz\\_und\\_med\\_chemie/studieren/semester/8semester/nmrtischvorlage.pdf](http://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/pharmaz_und_med_chemie/studieren/semester/8semester/nmrtischvorlage.pdf)  
Script zur organisch-chemischen Grundausbildung im Rahmen des Bachelorstudiengangs Chemie an der freien Universität Berlin, "1H-NMR-Spektroskopie":  
<http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~tlehmann/gp/nmr.pdf>

## Anhang

