Praktikum der Instrumentellen Analytik

NMR

Wintersemester 2026/27

Betreuender Assistent: Dr. Thomas Lemster

Datum der Versuchsdurchführung: 23.10.2026

Gruppe 3

Kerstin Kaißer

(Theoretische Grundlagen, Durchführung und Zusammenfassung)

Jenny Nobis

(Auswertung ^{1}H-NMR-Spektrum 1)

Anne Müller

(Auswertung ^{1}H-NMR-Spektrum 2)

Annika Tonhäuser

(Auswertung ^{13}C-NMR-Spektrum)

Inhaltsverzeichnis

1. Ziel des Versuchs 3
2. Theoretische Grundlagen 3
2.1 Prinzip 3
2.2 Magnetisches Moment 3
2.3 Drehimpuls P 3
2.4 Gyromagnetisches Verhältnis 4
2.5 Resonanzbedingung 4
2.6 Lage der Signale im NMR-Spektrum 4
2.7 Signalaufspaltung 5
2.8 Prinzip der ^{13}C-Spektroskopie 5
3. Aufbau des NMR-Spektrometers 6
4. Durchführung 6
5. Auswertung 7
5.1 ^{1}H-NMR-Spektrum 1 7
5.2 ^{1}H-NMR-Spektrum 2 13
5.3 ^{13}C-NMR-Spektrum 19
6. Zusammenfassung 23
7. Literaturverzeichnis 24

1. Ziel des Versuchs

Ziel des Versuchs ist die qualitative Identifizierung von zwei unbekannten Proben anhand ihrer aufgenommenen ^{1}H-NMR-Spektren. Eine dritte Substanz wird mittels ^{13}C-NMR-Spektrum charakterisiert.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Prinzip

Die Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR) wird für die Betrachtung des Verhaltens von bestimmten Atomkernen im Magnetfeld genutzt.

Im Magnetfeld besitzen diese Atomkerne energetisch unterschiedliche Zustände. Wird elektromagnetische Strahlung passender Frequenz eingestrahlt, nehmen die Atomkerne Energie auf und gehen vom energieärmeren in den energiereicheren Zustand. Die Energieaufnahme wird im Kernresonanzspektrum als Signal registriert. Aus der Lage und Größe der resultierenden Resonanzsignale lassen sich daher Rückschlüsse auf die Struktur und die funktionellen Gruppen einer Verbindung ziehen.[1]

2.2 Magnetisches Moment

Um im Kernresonanzspektrum ein Signal zu ergeben, müssen die Atomkerne ein permanentes magnetisches Moment besitzen. Ein solches magnetisches Moment haben bestimmte Isotope mit einer Kernspinquantenzahl I ungleich Null; nur sie sind NMR-aktiv. Die Kernspinquantenzahl I hängt von der Kombination von Neutronen und Protonen im Kern ab. Insbesondere Wasserstoff- und Kohlenstoffisotope sind wegen ihrer Kernspinquantenzahl von I=1/2 für die NMR von Bedeutung.

2.3 Drehimpuls P

Die Kernspinquantenzahl beschreibt den Gesamtspin des Atomkerns, der Betrag des Drehimpulses P ergibt sich ausfolgender Formel:[2]

$$P = \frac{h}{2\pi} * \sqrt{I * (I + 1)}$$

P= Drehimpuls

h= Planck'sche Konstante

I= Kernspinquantenzahl

2.4 Gyromagnetisches Verhältnis

Das gyromagnetische Verhältnis γ ist ein für jede Kernart charakteristischer Proportionalitätsfaktor. Es gibt an, wie stark ein Kern auf ein äußeres Magnetfeld reagiert. Mithilfe des gyromagnetischen Verhältnisses ergibt sich für das magnetische Moment μ: [3]

$$\mu = \gamma * P = \gamma * \frac{h}{2\pi} * \sqrt{I * (I+1)}$$

μ= magnetisches Moment

γ= gyromagnetisches Verhältnis

2.5 Resonanzbedingung

Der Besetzungsunterschied zwischen den Energieniveaus der Kerne verschiebt sich durch die Zufuhr elektromagnetischer Strahlung zugunsten des energiereicheren Niveaus. Die Frequenz der Strahlung muss dabei aber genau der Resonanzfrequenz entsprechen, die der Kern benötigt, um in das energiereichere Energieniveau zu gehen. Aus dieser Bedingung ergibt sich folgende Gleichung:

$$\vartheta_0 = \vartheta$$

ϑ_0= Senderfrequenz

ϑ= Resonanzfrequenz

Ist diese Resonanzbedingung erfüllt, kann der Atomkern in das energiereichere Niveau übergehen. Der Übergang in das höhere Energieniveau wird als Kernresonanz bezeichnet und ist die Grundlage der NMR-Spektroskopie. Die Rückkehr zum energieärmeren Niveau erfolgt durch Relaxation und bestimmt im Wesentlichen die Linienbreite und Signalintensität, welche in das Spektrum übertragen wird. [4]

2.6 Lage der Signale im NMR-Spektrum

Das Resonanzsignal eines Atomkerns ist von den Atomen in seiner Umgebung sowie von den chemischen Bindungen des Atoms abhängig. Durch den Einfluss von Abschirmung und Entschirmung kann das Signal auf dem Spektrum verschoben sein. Die Größe der Abschirmung wird durch die Abschirmungskonstante σ beschrieben und ist von der Elektronendichte am Kern abhängig. Je größer die Elektronendichte um den Kern, desto größer die Abschirmungskonstante. Atomkerne werden entschirmt, wenn sich elektronenziehende Kerne in der Nähe des Atomkerns befinden und die Elektronendichte am Kern verringern. Je entschirmter die Atomkerne, desto größer die Resonanzfrequenz. Die Lage der Signale im NMR-Spektrum wird auf einen Standard bezogen. Als Standard zählt Tetramethylsilan (TMS). Dem Resonanzsignal von TMS wird im Spektrum ein Wert von

0 ppm für δ zugeordnet. Die chemische Verschiebung δ bezeichnet die relative Entfernung der Resonanzsignale der zu untersuchenden Probensubstanz vom Signal des Standards TMS. Sie ist unabhängig von der Magnetfeldstärke und damit geräteunabhängig vergleichbar. Die chemische Verschiebung charakterisiert jeden Atomkern eines Moleküls und ist damit ausschlaggebend für die Identifizierung der unbekannten Probensubstanz. Je größer die chemische Verschiebung δ ist, desto weiter links ist das Signal im Spektrum. Der Atomkern ist stark entschirmt und am Kern wirkt ein großes effektives Magnetfeld. [5]

2.7 Signalaufspaltung

Meist erscheinen die Resonanzfrequenzen des ^{1}H-NMR-Spektrums der Probensubstanz nicht als einzelne Peaks, sondern spalten sich in mehrere Linien auf. Es gibt bestimmte Aufspaltungsmuster, die sich an der chemischen Umgebung des Atomkerns orientieren. Kopplungen von Kernspins innerhalb eines Moleküls sind der Grund für die Signalaufspaltung. Die Anzahl der Linien lässt bei Signalaufspaltungen erster Ordnung auf die Zahl der Wasserstoffatome am benachbarten Kohlenstoffatom schließen. Sind am benachbarten Kohlenstoffatom n Wasserstoffatome gebunden, so besteht das Signal aus $\mathrm{n}+1$ Linien. Bei Kopplungen höherer Ordnung sind die Signale der koppelnden Atomkerne nicht weit genug voneinander entfernt, folglich ist die Interpretation der Signalaufspaltung komplexer. Die Abstände der einzelnen Linien des Signals sind gleich und werden als Kopplungskonstante J beschrieben.[6]

$$J = \Delta\delta * B_0$$

J= Kopplungskonstante

$\Delta\delta$= Differenz der chemischen Verschiebung der Signallinien

2.8 Prinzip der ^{13}C-Spektroskopie

Die ^{13}C-Spektroskopie beruht auf demselben Prinzip wie die ^{1}H-Skeptroskopie, unterscheidet sich jedoch in zwei Punkten. ^{13}C hat nur eine geringe natürliche Häufigkeit von 1.1% und ein etwa viermal kleineres gyromagnetische Verhältnis γ als ^{1}H. Um also eine Kernspektroskopie durchführen zu können, müssen die Bedingungen erheblich angepasst werden. Durch Erhöhung der Empfindlichkeit kann trotz der Schwierigkeiten ein ^{13}C-Spektrum erstellt werden. Der Bereich der chemischen Verschiebung δ ist mit circa $0 - 200$ ppm deutlich größer als im ^{1}H-NMR-Spektrum.[7]

3. Aufbau des NMR-Spektrometers

Die zu untersuchende Probe, die gelöst in einem Glasröhrchen vorliegt, befindet sich zwischen den Polen des Magnetfelds mit der Magnetfeldstärke B_0. Die Probe wird senkrecht zum Magnetfeld mit elektromagnetischen Wellen bestrahlt. Die Empfängerspule, die sich rings um das Probenröhrchen befindet, ist mit einem Datenverarbeitungssystem gekoppelt, das die empfangenen Daten als Spektrum darstellt. Das verwendete Spektrometer regt durch einen breiten Hochfrequenz-Impuls alle Kerne einer Kernsorte gleichzeitig an. Dieses Verfahren wird als Puls-Fourier-Transformations-Spektroskopie oder FT-NMR bezeichnet. Durch die Addition von Einzelspektren wird die Empfindlichkeit erhöht sowie die Versuchsdauer erheblich verkürzt. [8]

4. Durchführung

In ein NMR-Glasröhrchen werden 3 Tropfen der flüssigen Analyse 1 gegeben. Anschließend wird bis zu einer Füllhöhe von 5 cm das lipophile Lösungsmittel $CDCl_3$ hinzugegeben.

In ein zweites Glasröhrchen wird 20 mg der festen Analyse 2 abgewogen. Nach Zugabe von deuteriertem Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel werden beide Analyseröhrchen zur Auswertung nacheinander in das FT-NMR-Spektrometer mit einer Betriebsfrequenz von 300 MHz, bezogen auf den ^1H-Kern, gegeben.

5. Auswertung

5.1 ^{1}H-NMR-Spektrum 1

Im Folgenden wird das ^{1}H-Spektrum 1 einer unbekannten Substanz ausgewertet.

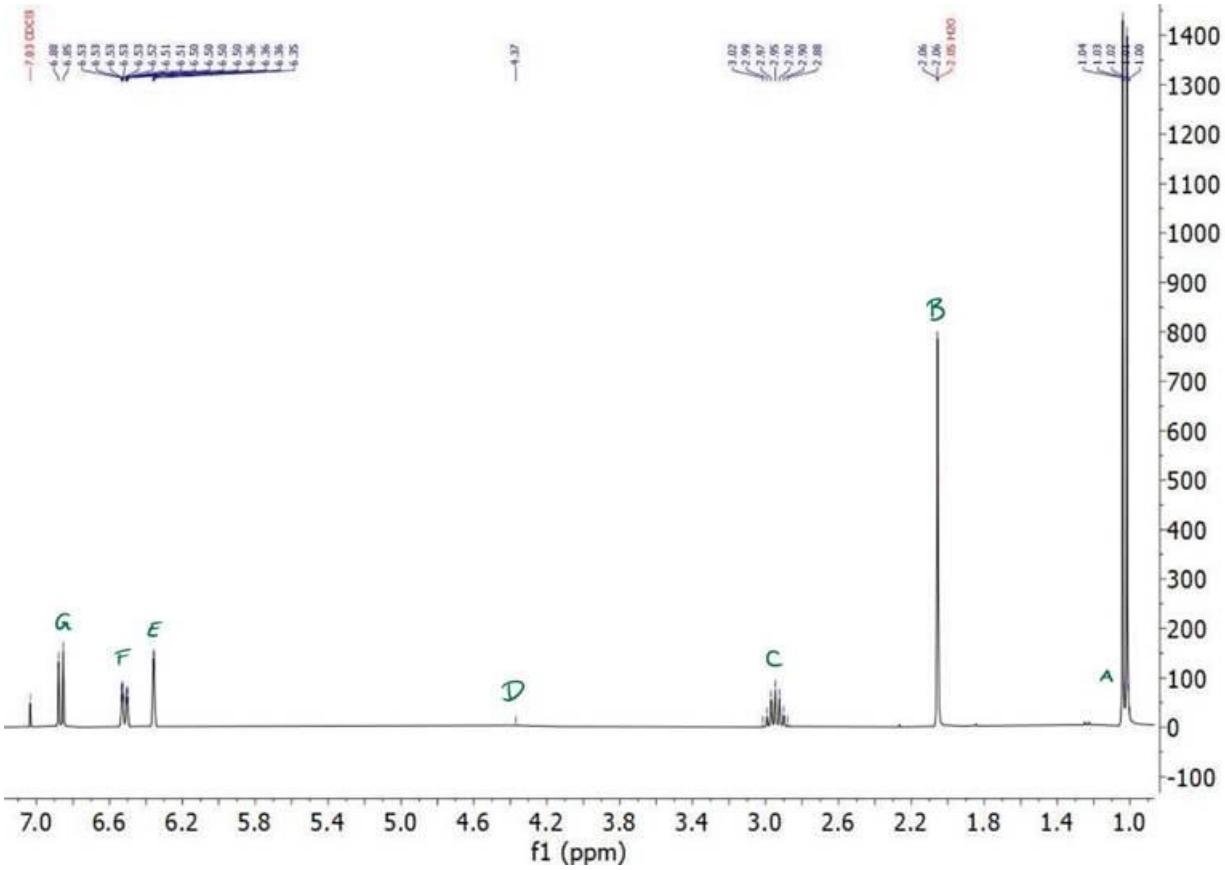


Abbildung 1Spektrum 1 der unbekannten Flüssigkeit, Analyse

Anhand der zu erkennenden sieben Signale, bestehend aus zwei Pseudodubletts, drei Singuletts, einem Septett und einem Dublett wurde das Spektrum der Substanz Thymol zugeordnet. Diese ist im folgenden Bild zu sehen. Die Struktur besitzt 14 H-Atome, welche für die Ausschläge im Spektrum verantwortlich sind.

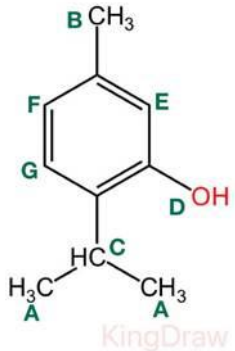


Abbildung 2 Thymol, erstellt von J. Nobis mit KingDraw

Tabelle 1: Charakterisierung der Signale, Analyse 1

Signal	Chemische Verschiebung [ppm]	Zahl der Protonen (Integral)	Zahl der Maxima (Linien)	Kopplungskonstante J [Hz]
A	1.03	6	2; Dublett	6.00
B	2.06	3	1; Singulett	X
C	2.95	1	7; Septett	6.00
D	4.37	1	1; Singulett	X
E	6.36	1	1; Singulett	X
F	6.51	1	2; Dublett	9.00
G	6.87	1	2; Dublett	9.00

Pseudo- oder scheinbare Dubletts

Die Tabelle zeigt die sieben Signale des Spektrums aufgelistet nach chemischer Verschiebung.

Signal A, als Dublett zu erkennen, ist hierbei mit einem Wert von 1,03 ppm am weitesten ins Hochfeld verschoben und geht von den beiden Methylgruppen aus, welche je 3 H-Atome besitzen. Die Kupplungskonstante beträgt 6,0 Hz.

An zweiter Stelle folgt das Singulett des Signals B mit einer chemischen Verschiebung von 2,06 ppm. Ausgelöst wird es durch die zum Isopropylrest paraständige Methylgruppe. Signal C befindet sich bei 2,95 ppm und schlägt als Septett aus, da dem Kohlenstoffatom zwei Methylgruppen mit insgesamt sechs H-Atomen benachbart sind. Die Kopplungskonstante beträgt 6,0 Hz.

Signal D ist nur schwach zu erkennen und liegt als Singulett bei 4,37 ppm vor, wodurch es keine Kopplungskonstante aufweist.

Die Signale E, F und G lassen sich allesamt dem Aromaten zuordnen, wobei E das Singulett bei 6,36 ppm bildet. F und G zeigen je ein Pseudo Dublett mit Dacheffekt und schlagen bei 6,51 und 6,87 ppm aus. Ihre Kopplungskonstanten betragen jeweils 9,0 Hz.

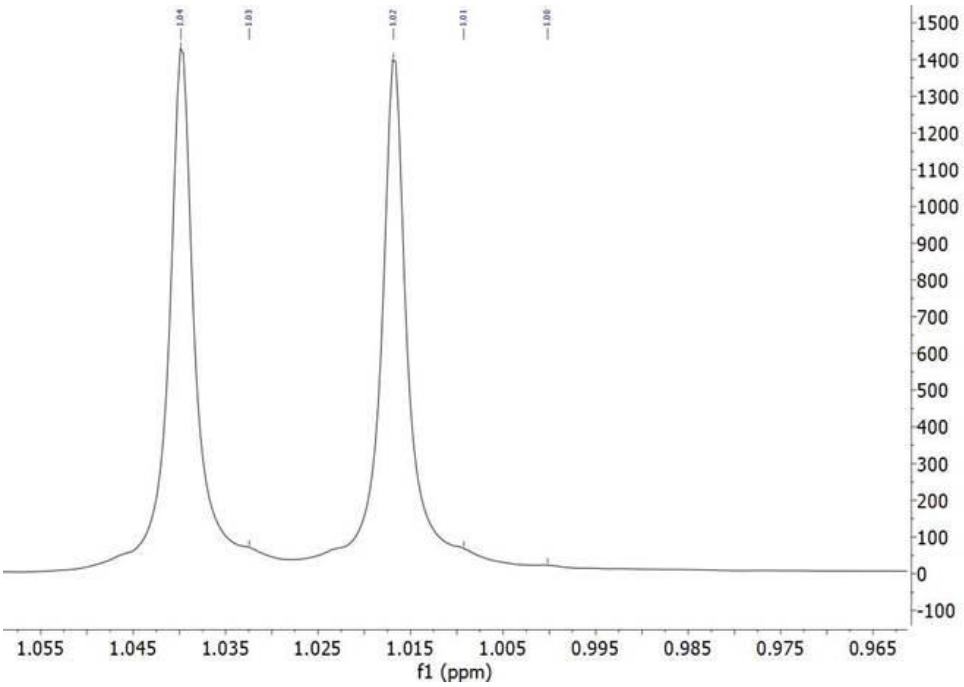


Abbildung 3 Vergrößerte Aufnahme des Spektrums 1: Dublett

Der vergrößerte Abschnitt des Spektrums zeigt das Signal A bei 1,03 ppm, welches ein Dublett ausbildet. Beide Methylgruppen weisen einen +I-Effekt auf, wodurch es zu der stark hochfeldigen Verschiebung kommt. Da beide Methylgruppen magnetisch Äquivalent sind und die gleiche Kopplungskonstante J = 6,0 Hz besitzen, erscheinen sie im Spektrum als ein Signal.

Aufschluss darüber, dass es sich bei dem Signal um zwei Methylgruppen handelt, gab das Signal C, welches bei 2,95 ppm ein Septett bildet (Zu sehen in Abbildung 4). Das H-Atom, welches dieses Signal auslöst, muss also an ein oder mehr Nachbaratome gebunden sein, die insgesamt sechs H-Atome besitzen. Da Signal A wie bereits erwähnt selbst ein Dublett ausbildet und somit an ein Nachbaratom mit nur einem H-Atom gebunden sein kann, konnten die Signale A und C nur zu einer gemeinsamen Isopropylgruppe gehören. Signal C liegt nicht ganz so weit im Hochfeld wie die Methylgruppen. Das liegt vor allem an der direkten Nachbarschaft zum aromatischen System, da dieses ein eigenes Magnetfeld besitzt und dafür sorgt, dass die CH-Gruppe des Isopropylrestes nicht so stark abgeschirmt wird, wie es bei den Methylgruppen der Fall ist. Dadurch wird es ein wenig ins Tieffeld verschoben. Diesen Einfluss des Anisotropie-Effektes kann man auch bei Signal B beobachten. Es gehört zu der zum Isopropylrest paraständigen Methylgruppe, welche als Singulett bei 2,06 ppm liegt. Die chemische Verschiebung des Signals liegt also genau zwischen A und C. Die Abschirmung wird hier ebenfalls durch den Aromaten verringert, jedoch, nicht ganz so stark wie bei Signal C, welches noch von den beiden Methylgruppen beeinflusst wird. Das Septett, ausgelöst durch die beiden Methylgruppen stellt eine Kopplung 1. Ordnung dar.

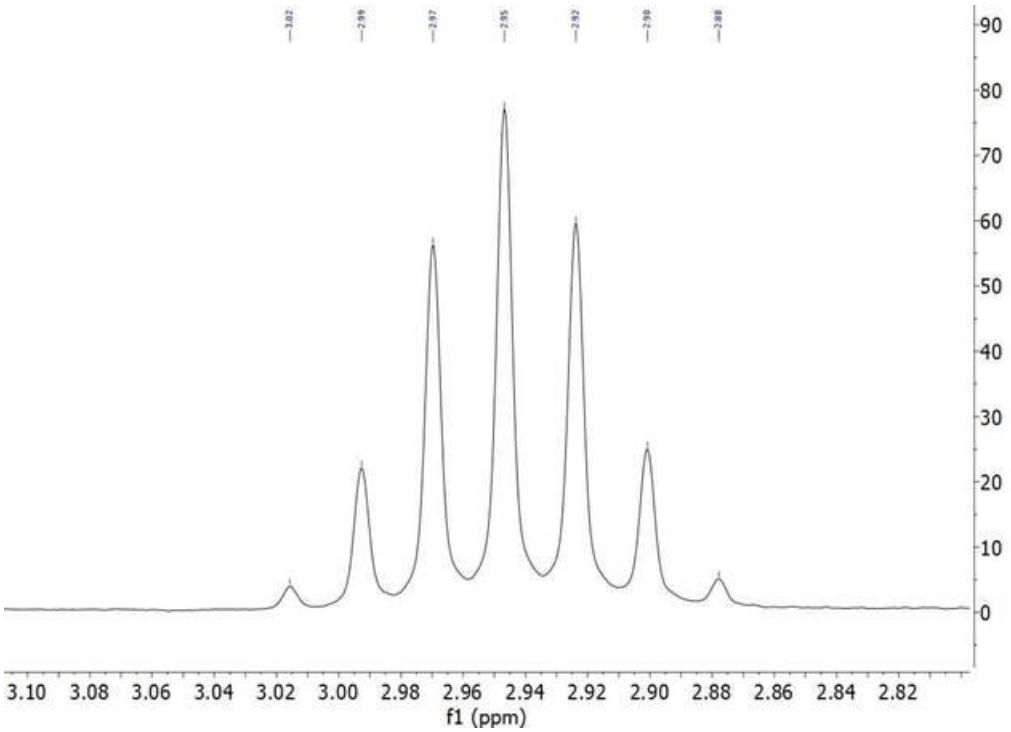


Abbildung 4 Vergrößerte Aufnahme des Spektrum 1: Septett

Sehr klein und kaum zu erkennen ist das Signal D bei 4,37 ppm. Es scheint sich hierbei um ein Singulett zu handeln, doch leider kann dies aufgrund der fehlenden Vergrößerung nicht ganz bestätigt werden. Charakteristisch jedoch ist die chemische Verschiebung, die bei circa 4 ppm liegt und auf eine Bindung zu einem Sauerstoffatom schließen lässt. [9] In diesem Fall ist nur ein H-Atom an der Signalbildung beteiligt.

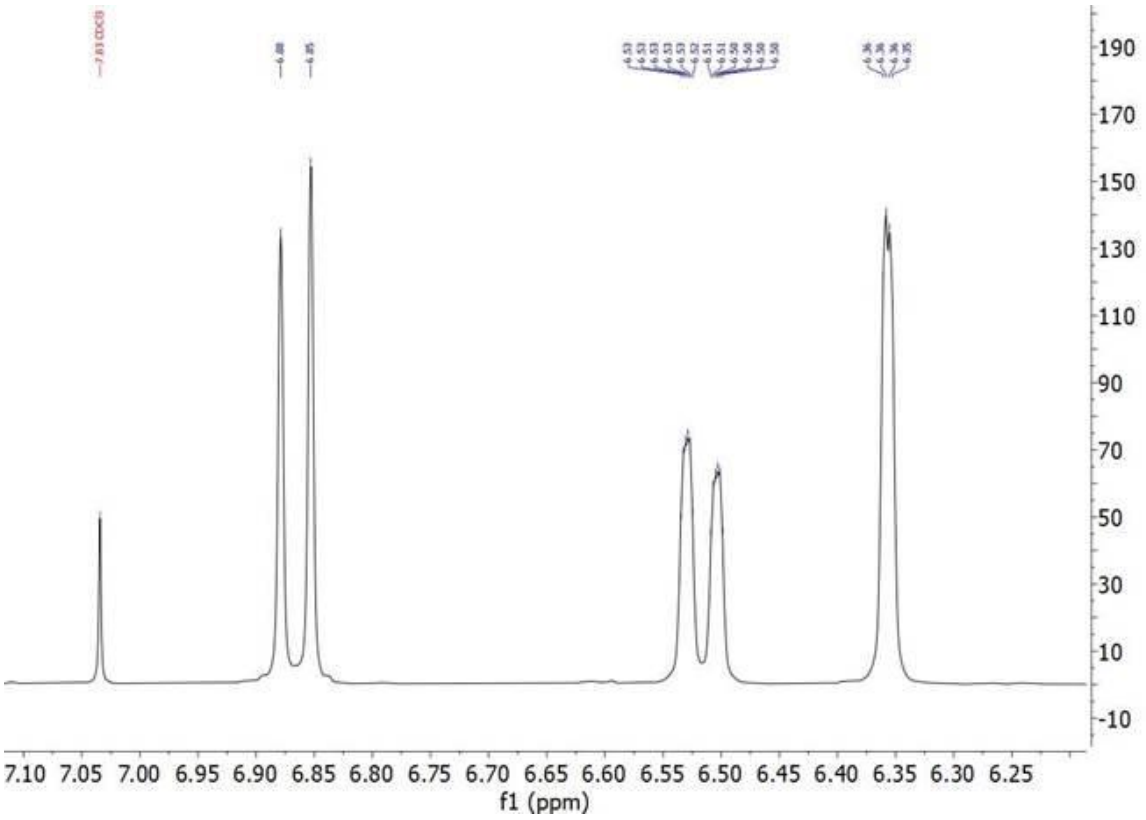


Abbildung 5 Vergrößerung des Spektrum 1: Aromat

siehe oben

Abbildung 5 zeigt 4 Signale: zwei Dubletts und zwei Singuletts. Das Singulett bei 7,03 ppm kann jedoch aus der Betrachtung ausgeschlossen werden, da es sich hierbei um das Signal des verwendeten Lösungsmittels, deuterisiertem Chloroform, handelt. Die drei übrigen Signale befinden sich alle im Bereich der für Aromaten typischen chemischen Verschiebung von 7-9 ppm [9] und stellen eine Kopplung höherer Ordnung dar.

wow - echt gut!

Die beiden Dubletts gehören zu Signal F (6,51 ppm) und G (6,87 ppm). Der leichte Dacheffekt der sich als schräge Annäherung zwischen den beiden Signalen ausbildet, impliziert deren Zusammengehörigkeit; somit werden sie als Pseudodubletts betitelt und sind charakteristisch für einen para-disubstituierten Aromaten. Zudem besitzen sie die gleiche Kupplungskonstante J = 9 Hz. Die H-Atome des Aromaten werden durch den Anisotropie-Effekt, der auf dem ringeigenen Magnetfeld basiert stärker entschirmt, daher liegen diese drei Signale weit ins tiefe Feld verschoben.

Signal E liegt etwas weiter hochfeldig, da es weniger stark vom ringeigenen Magnetfeld entschirmt wird und gehört zur CH-Gruppe die zwischen den zueinander Metaständigen Substituenten, der Methylgruppe und der Hydroxygruppe liegt. Durch den + M-Effekt der Hydroxygruppe wird Signal E zudem leicht abgeschirmt, wodurch es ebenfalls zu einer Verschiebung in das hohe Feld kommt. Da die beiden vicinalen Kohlenstoffatome an keine H-Atome gebunden sind, bildet das Signal ein Singulett aus.

Durch das Auswerten des Spektrums kann mit hoher Sicherheit die Struktur der Substanz Thymol ermittelt werden. Zusätzlich wurden die ermittelten Eigenschaften noch mit der Liste der möglichen Substanzen abgeglichen. Da alle Ester, sowie alle nicht para-substituierten Aromaten ausgeschlossen werden können, grenzt dies das Ergebnis stark ein und hilft bei der weiteren Charakterisierung.

5.2 ^{1}H-NMR-Spektrum 2

Abbildung 6 zeigt das im Praktikum generierte ^{1}H-NMR-Spektrum der Analyse 2. Die chemische Verschiebung δ (x-Achse) in ppm ist in Abhängigkeit zur Signalintensität (y-Achse) aufgetragen. Abgebildet auf dem Spektrum sind 4 Signale, die in jeweils zwei Quartetts und zwei Tripletts aufgespalten sind. Sie liegen im Bereich 1.05 ppm – 4.15 ppm und sind nach chemischer Verschiebung aufsteigend alphabetisch gekennzeichnet. Anhand des Signalmusters lässt sich Probe 2 dem Stoff Propionsäureethylester zuordnen.

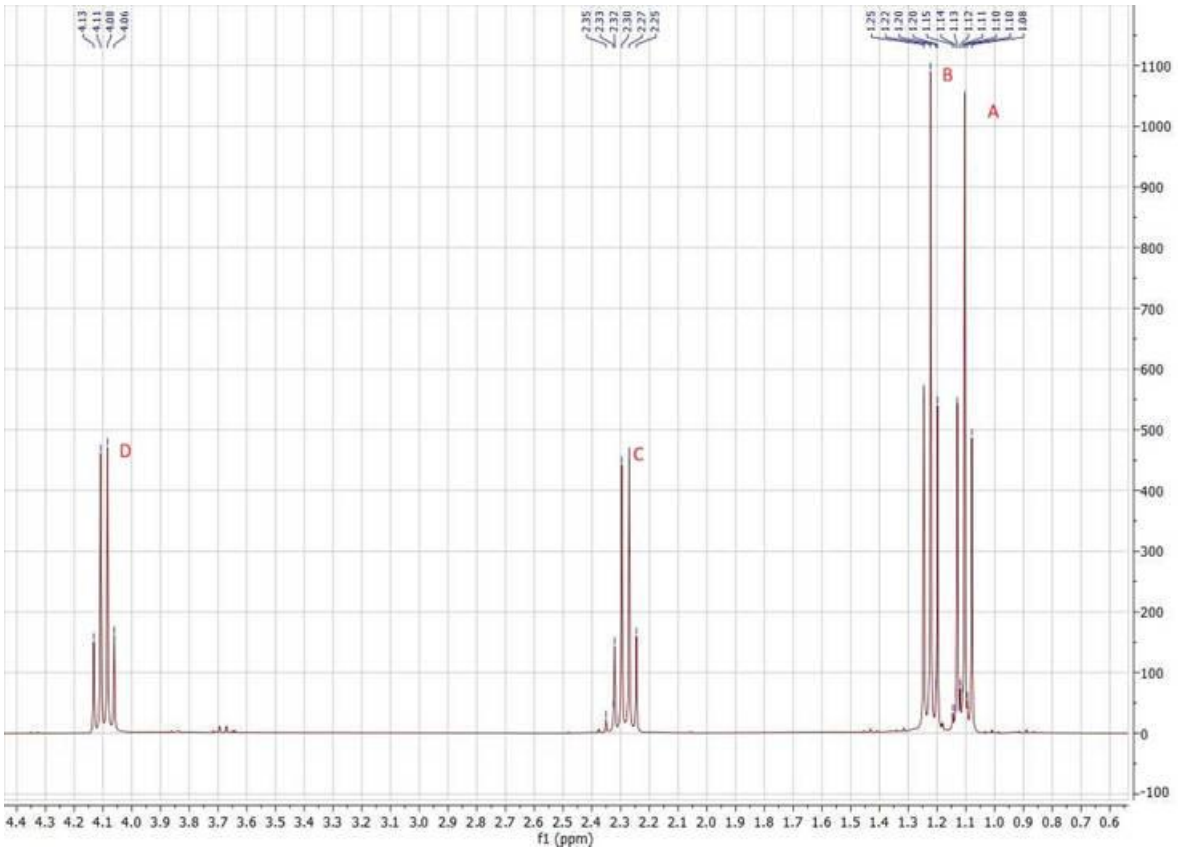


Abbildung 6 Gesamtes ^{1}H-NMR-Spektrum, Analyse 2

Abbildung 7 zeigt nun die Strukturformel von Ethylpropionat, wobei mittels der Buchstaben aus Abbildung 6 die Signale A - D zugeordnet sind.

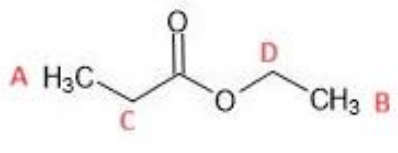


Abbildung 7 : Strukturformel von Ethylpropionat mit alphabetischer Kennzeichnung nach chemischer Verschiebung, erstellt mit ChemSketch

Tabelle 2 zeigt die 4 Signale A - D mit der jeweils dazugehörigen chemischen Verschiebung, der Anzahl an Protonen, der Signalaufspaltung sowie der Kopplungskonstante.

Tabelle 2: Charakterisierung der Werte, Analyse 2

wie sollten die Kopplungskonstanten A & C sowie B & D sein?

Signal	Chemische Verschiebung [ppm]	Zahl der Protonen (Integral)	Zahl der Maxima (Linien)	Kopplungskonstante J [Hz]
A	1.10	3	3; Triplett	7.50
B	1.22	3	3; Triplett	7.50
C	2.29	2	4; Quartett	7.00
D	4.09	2	4; Quartett	7.00

Im weiteren Fortgang wird jedes Signal im Einzelnen näher betrachtet. Dafür werden vergrößerte Ausschnitte des Gesamtspektrums Abbildung 6 als Teilausschnitte betrachtet und näher erläutert.

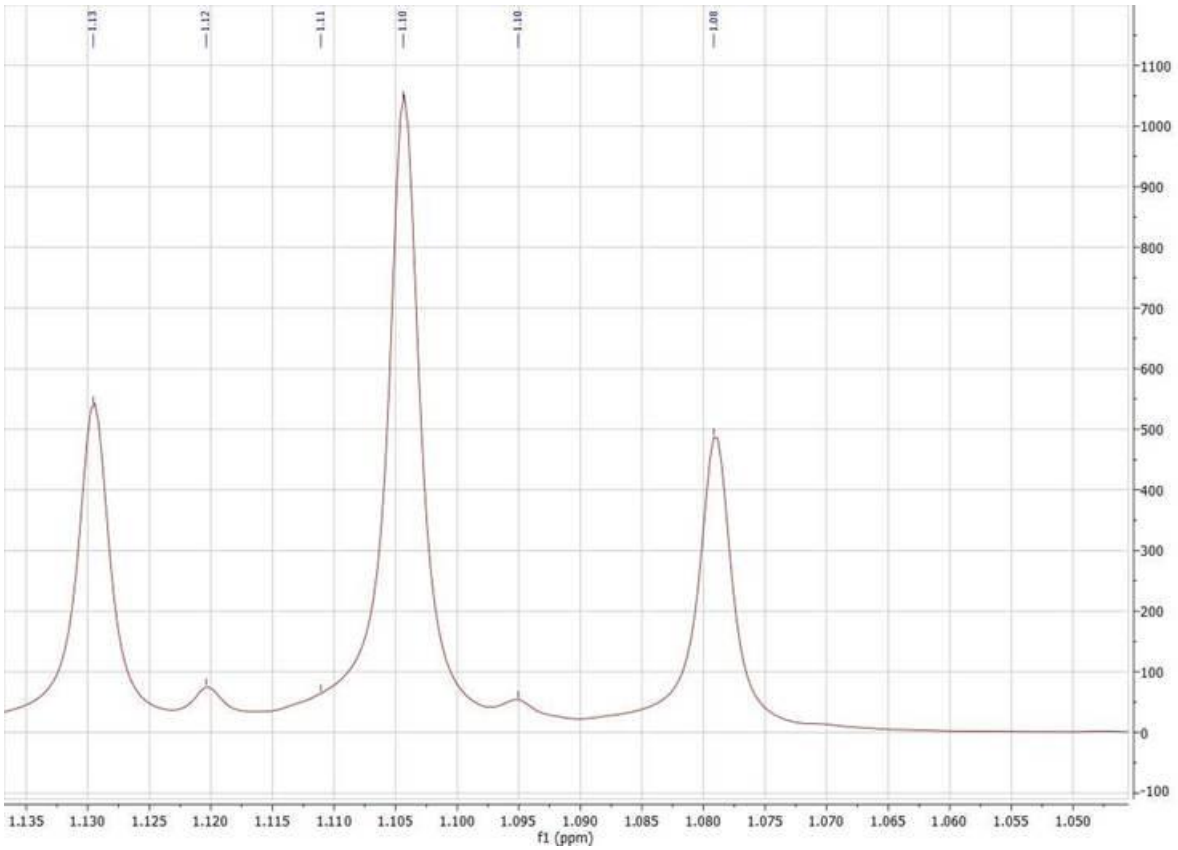


Abbildung 8 Gezoomtes Teilspektrum von Signal A, Analyse 2

A: δ = 1.10 ppm (3H; t, J = 7.5 Hz) CH_3 -Gruppe

Signal A zeigt die Signalaufspaltung eines Tripletts. Nach der Regel $n + 1$ müssen folglich zwei Protonen vicinal gebunden sein; es lässt sich auf eine benachbarte Methylengruppe schließen. Die chemische Verschiebung von 1.10 ppm liegt im Bereich einer Methylgruppe und ist dem Hochfeld zuzuordnen, was auf schwache Entschirmung hindeutet. In β-Stellung ist eine Carbonylgruppe gebunden, deren elektonenziehender und somit entschirmender Effekt ist jedoch über die zwei Bindungen stark abgeschwächt.

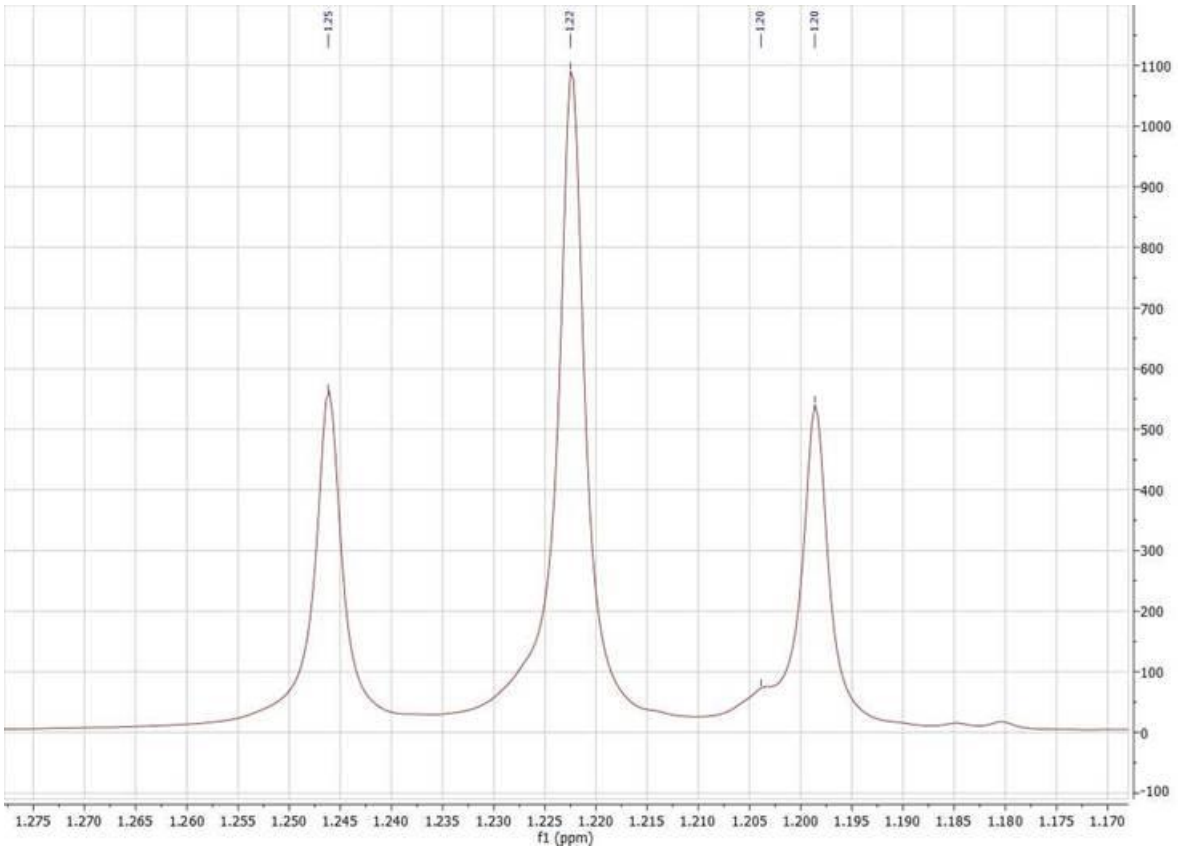


Abbildung 9 Gezoomtes Teilspektrum von Signal B, Analyse 2

B: δ = 1.22 ppm (3H; t, J = 7.5 Hz) CH_3 -Gruppe

Abbildung 8.3 zeigt das gezoomte Teilspektrum von Signal B. Es handelt sich hierbei, wie auch schon bei Signal A um ein Triplett, woraus sich ebenfalls die vicinal gebundene CH_2-Gruppe schlussfolgern lässt. Auch hier ist B eine außenliegende Methylgruppe. Die chemische Verschiebung von 1.22 ppm zeigt auch hier starke Abschirmung. Sie ist jedoch im Vergleich zur chemischen Verschiebung von Signal A um 0.22 ppm weiter ins Tieffeld verschoben, denn in β-Stellung ist ein Sauerstoff gebunden, dessen negativ induktiver Effekt abgeschwächt noch über die Methylengruppe in die Methylgruppe wirkt. Der elektronegative Sauerstoff entschirmt, indem er die Elektronen aus der Bindung zu sich zieht. Die direkte Sauerstoff-Bindung in β-Stellung entschirmt B folglich stärker als die Carbonylgruppe in β-Stellung zur Methylgruppe des Signal A.

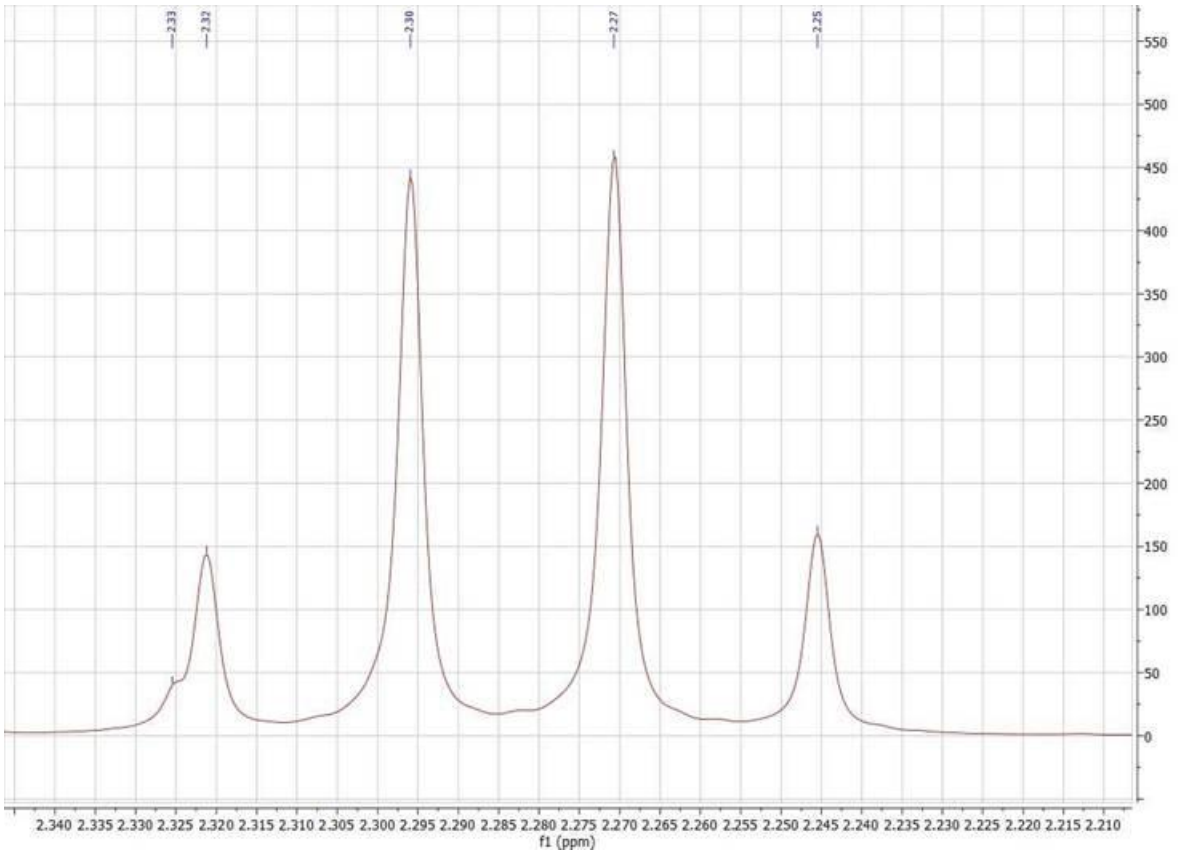


Abbildung 10 Gezoomtes Teilspektrum von Signal C, Analyse 2

C: δ = 2.29 ppm (2H; q, J = 7.0 Hz) CH_2 -Gruppe

Signal C ist in vier Teilsignale; in ein Quartett aufgespalten. Nach $n + 1$ existieren 3 benachbarte Protonen. Bei Signal C handelt es sich um eine Methylengruppe, die vicinal an die Methylgruppe des Signal A gebunden ist. An die Methylengruppe des Signals C ist ebenfalls eine Carbonylgruppe gebunden. Die chemische Verschiebung liegt bei 2.29 ppm. Der Sauerstoff der benachbarten Carbonylgruppe ist stark elektronegativ und zieht Elektronendichte über die Bindungen ab, weshalb C stärker entschirmt ist und im Vergleich zu A und B mit einem höheren ppm-Wert Richtung Tieffeld verschoben ist.

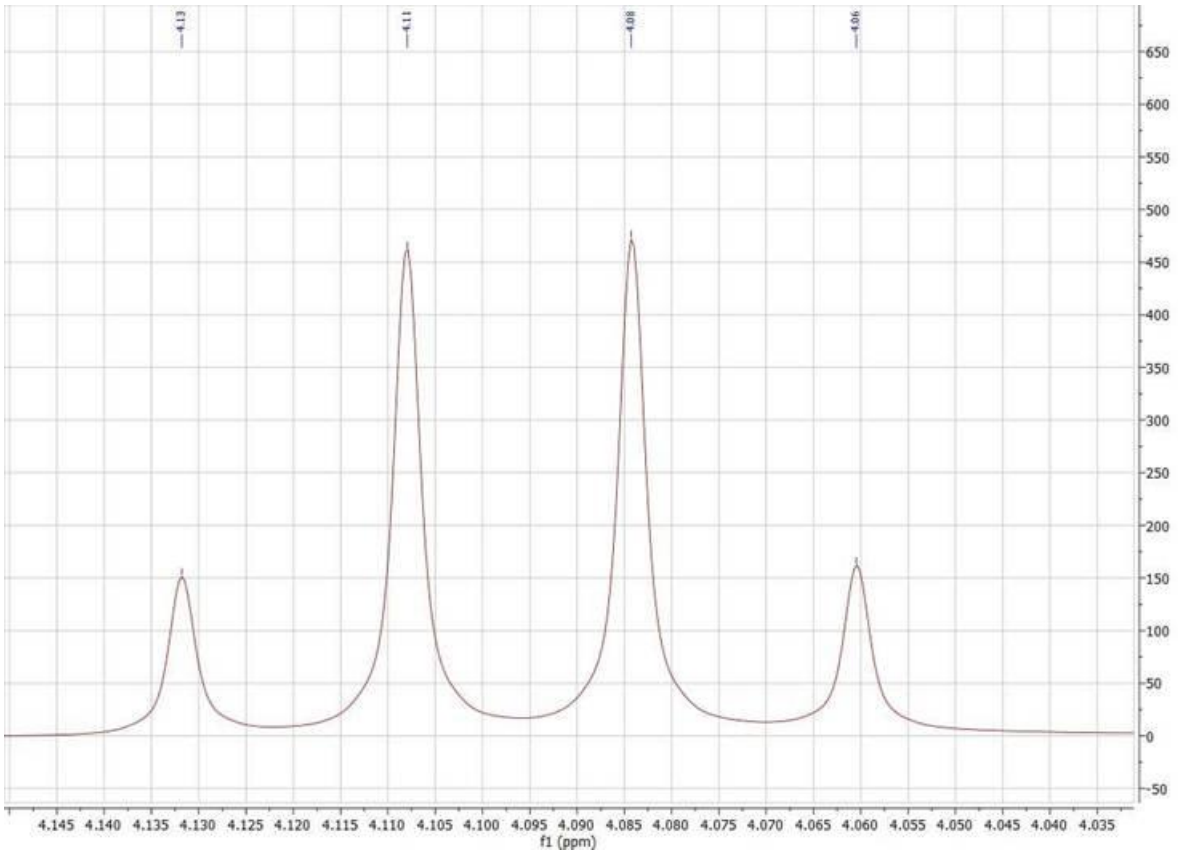


Abbildung 11: Gezoomtes Teilspektrum von Signal D, Analyse 2

D: δ = 4.09 ppm (2H; q, J = 7.0 Hz) CH_2 -Gruppe

Abbildung 8.5 zeigt das Signal D, welches ebenfalls als Quartett in 4 Teilsignale aufgespalten ist. Die drei Protonen, die das Signal verursachen, werden der vicinalen Methylgruppe mit dem Signal B zugeordnet. Die chemische Verschiebung beträgt 4.09 ppm. Die Verschiebung um 2.02 ins Tieffeld im Vergleich zu C ist durch die Bindung an ein Sauerstoff-Atom begründet. Hier wird die Elektronendichte durch die direkte Bindung noch stärker abgezogen als bei C, weshalb es hier zu einer deutlich stärkeren Entschirmung kommt.

5.3 ^{13}C-NMR-Spektrum

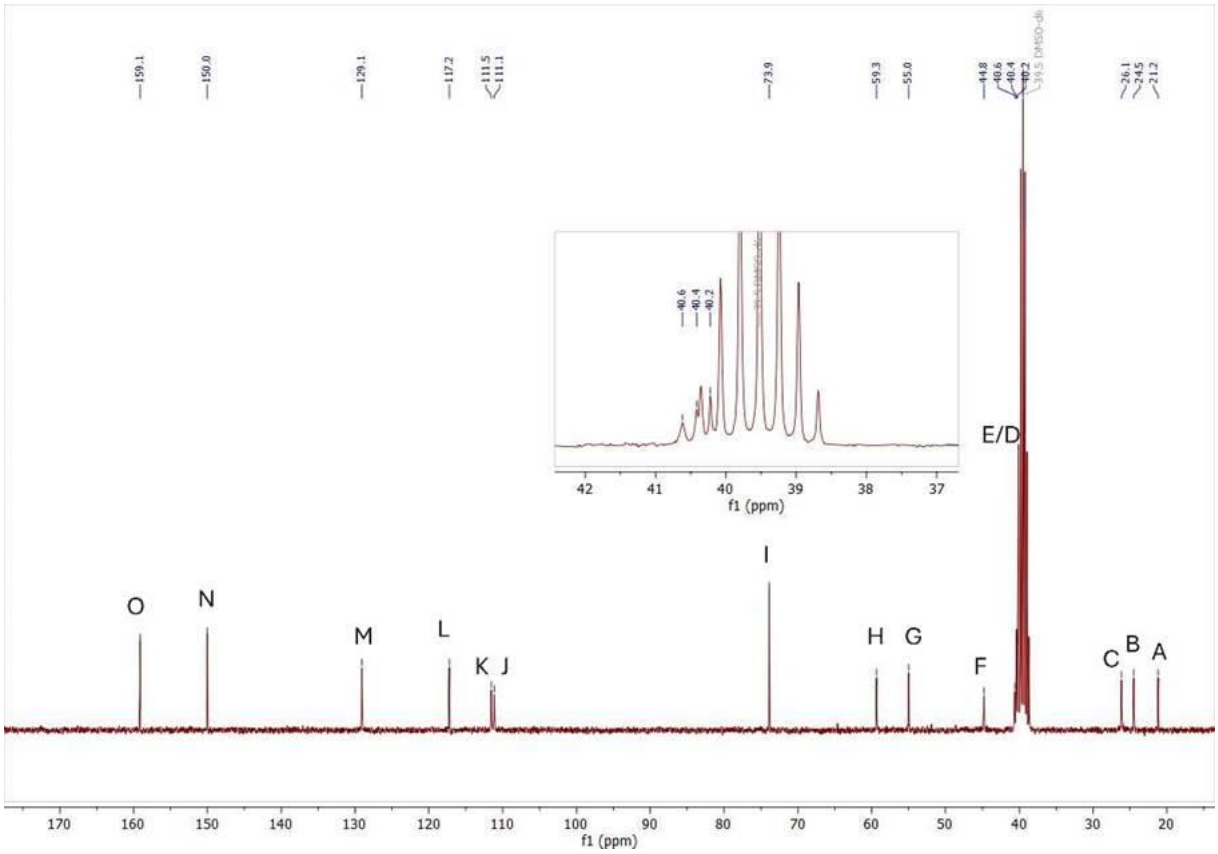


Abbildung 12 13C NMR-Spektrum der unbekannten Analyse 3

Klar erkennbar und abgrenzbar sind sechzehn Peaks inklusive ihrer chemischen Verschiebungen, zudem der Peak des Lösungsmittels DMSO. Anhand des Spektrums lässt sich die Struktur von Tramadol Hydrochlorid ableiten.

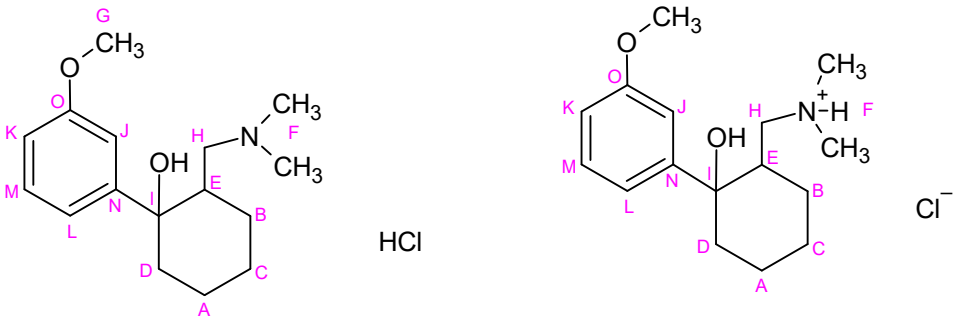


Abbildung 13: Strukturformel von Tramadol Hydrochlorid mit zugeordneten Peaks aus Abb. 12. Rechts in ionischer Form abgebildet. Erstellt mit ChemSketch von A.Tonhäuser

Tabelle 3 Übersicht der Signale aus Abbildung 12 inklusive ihrer chemischen Verschiebungen, Analyse 3

Signal	Chemische Verschiebung [ppm]	Signalaufspaltung	Kopplungskonstante J [Hz]
A	21.2	Singulett	-
B	24.5	Singulett	-
C	26.1	Singulett	-
D	40.2 – 40.4	Singulett	-
E	40.6	Singulett	-
F	44.8	Singulett	-
G	55.0	Singulett	-
H	59.3	Singulett	-
I	73.9	Singulett	-
J	111.1	Singulett	-
K	111.5	Singulett	-
L	117.2	Singulett	-
M	129.1	Singulett	-
N	150.0	Singulett	-
O	159.1	Singulett	-

Zuordnung ist sehr plausibel

Tabelle 3 gibt einen Überblick der Signale inklusive ihrer aufsteigenden chemischen Verschiebungen. Da alle Signalaufspaltungen Singuletts darstellen, ist von einer entkoppelten ^{13}C-NMR Spektroskopie auszugehen. Die Kopplungskonstanten sind daher nicht vorhanden. Im Folgenden wird die unterschiedliche chemische Verschiebung der einzelnen Signale erläutert.

Grob unterteilen lassen sich die Signale in zwei Gruppen anhand ihrer, sich durch den Hybridisierungsgrad unterscheidenden, chemischen Verschiebung. Die sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatome sind im Bereich von 21.2 ppm bis 73.9 ppm zu finden. Dies entspricht den Signalen A bis I. Sie befinden sich durch die größere Abschirmung ihrer Kerne, welche mit dem Hybridisierungsgrad einhergeht, im höheren Feld.

Im Gegensatz dazu befinden sich die Signale J bis O, die im Bereich von 111.1 ppm bis 159.1 ppm liegen, im typischen ppm Bereich der Aromaten und somit der sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatome. [7]

Innerhalb dieser groben Aufteilung kommt es allerdings zu weiteren signifikanten Unterschieden in Anbetracht der chemischen Verschiebungen.

Die Signale A bis C liegen im kleinsten ppm Bereich. Dies deutet auf den geringsten elektronenziehenden Einfluss der Cyclohexan-Substituenten an diesen Positionen hin. Den

größten Einfluss auf die chemische Verschiebung der gesättigten Ringatome übt die Hydroxyl-Gruppe an Kohlenstoff I aus. Der elektronenziehende Induktive Effekt beeinflusst Position A und B am geringsten und führt aufgrund des γ-Effektes hier sogar zu einer erhöhten Abschirmung. [10]

Dass A der kleinsten chemischen Verschiebung von 21.2 ppm zugeordnet werden kann, liegt zudem daran, dass in Position B der elektronenziehende Effekt der Seitenkette von Atom E zusätzlich greift. Dieser ist, da der Elektronenzug hauptsächlich durch den Stickstoff ausgelöst ist und die Methylengruppe noch zwischen dem Cyclohexan lieg,t abgeschwächt. Das führt zu einer Verschiebung von 24.5 ppm bei B.

Position C liegt in δ-Position zur Hydroxyl-Gruppe und hat mit 26.1 ppm eine höhere chemische Verschiebung als die γ Positionen.

Es folgen Signale bei chemischen Verschiebungen von 40.2 ppm, 40.4 ppm und 40.6 ppm. Diese sind den Positionen D und E zuzuordnen. Sie befinden sich deutlich weiter im Tieffeld als A-C, da der elektronenziehende Induktive Effekt hier aufgrund der β Stellung zur Hydroxyl-Gruppe deutlich entschirmender wirkt. Welches der drei Signale genau zu welchem Kohlenstoff gehört, ist nicht eindeutig auszumachen, allerdings ist anzunehmen, dass E in etwas höherem ppm Bereich liegt, da es zusätzlich an die zweite Seitenkette gebunden ist, die zusätzlich elektronenziehend wirkt.

F liegt bei 44.8 ppm, dies liegt am Elektronenzug durch den elektronegativeren Stickstoff. Weiter im Tieffeld liegt G bei 55.0 ppm, die Methylgruppe ist im Vergleich zu F direkt am Sauerstoff statt am Stickstoff gebunden, welcher noch elektronegativer und somit entschirmender wirkt. Zudem ist bei F der Stickstoff protoniert, was zu einer minimalen Hochfeldverschiebung führt.

H liegt bei 59.3 ppm und somit noch tiefer im Feld, da es sowohl direkt an einen Stickstoff als auch an den Cyclohexan Ring gebunden ist, beide wirken elektronenziehend und somit entschirmend auf H. Die größte chemische Verschiebung der sp^3-hybridisierten Kohlenstoffe erfährt Position I bei 73.9 ppm. Aufgrund der direkten Bindung der Hydroxyl-Gruppe und des Methoxybezolringes an dieser Position und der an β gebundenen, ebenfalls elektronen ziehenden, Seitenkette, herrscht hier die größte Entschirmung und Verschiebung ins Tieffeld.

Im Aromaten folgen nun die Positionen J mit 111.1 ppm und K mit 111.5 ppm. Diese sind im Vergleich zu den anderen aromatischen Kohlenstoffen etwas stärker abgeschirmt. Grund hierfür ist die Methoxygruppe an Position O. Diese hat einen elektronenschiebenden Mesomeren Effekt, welcher in ortho- und para-Position zu einer erhöhten Elektronendichte führt. Der elektronenziehende Induktive Effekt der Methoxygruppe ist zu vernachlässigen, da der Mesomere Effekt den Induktiven dominiert. Dass J von der chemischen Verschiebung etwas tiefer liegt, kann durch die etwas höhere Elektronendichte des an N gebundenen Cyclohexans erklärt werden.

L als para-Position zur Methoxygruppe liegt bei 117.2 ppm, da der Mesomere Effekt dort weniger stark als in ortho-Position wirkt und die Elektronendichte hier somit geringer ist.

In meta-Position wirkt der Mesomere Effekt nicht mehr, daher liegen M mit 129.1 ppm und N mit 150.0 ppm noch weiter im Tieffeld. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung dieser beiden Positionen lässt sich durch den zusätzlichen Elektronenzug von Position I durch die dort gebundene Hydroxylgruppe erklären. Dadurch ist Position N elektronenärmer als M und liegt entschirmter und tiefer im Feld vor.

Die größte chemische Verschiebung liegt bei 159.1 ppm an Position O. Hier handelt es sich um einen aromatischen Kohlenstoff, der direkt an eine Methoxygruppe gebunden ist und somit aufgrund des starken Elektronenzuges des Sauerstoffes von allen Kohlenstoffen dieses Moleküls am stärksten entschirmt ist.

6. Zusammenfassung

Die drei unbekannten Analysesubstanzen wurden durch Auswertung ihres NMR-Spektrums identifiziert.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum der flüssigen Analysesubstanz 1 wurde Thymol zugeordnet.

Anhand ihrer charakteristischen Signale zeigt das ^{1}H-NMR Spektrum der Analyse 2 den Stoff Propionsäureethylester.

Analyse 3 wurde mit einem ^{13}C-NMR-Spektrum ausgewertet und als Tramadol Hydrochlorid identifiziert.

7. Literaturverzeichnis

[1] G. Rücker, M. Neugebauer, G. Willems: *Instrumentelle pharmazeutische Analytik*, 5. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart mbH, **2013**, 237

[2] G. Rücker, M. Neugebauer, G. Willems: *Instrumentelle pharmazeutische Analytik*, 5. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart mbH, **2013**, 238-239

[3] G. Rücker, M. Neugebauer, G. Willems: *Instrumentelle pharmazeutische Analytik*, 5. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart mbH, **2013,** 239

[4] G. Rücker, M. Neugebauer, G. Willems: *Instrumentelle pharmazeutische Analytik*, 5. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart mbH, **2013,** 244-246

[5] A. Dominik, D. Steinhilber, M. Wurglics: *Instrumentelle Analytik kompakt*, 3. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart mbH **2013**, 134-135

[6] A. Dominik, D. Steinhilber, M. Wurglics: *Instrumentelle Analytik kompakt*, 3. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart mbH **2013**, 136-137

[7] G. Rücker, M. Neugebauer, G. Willems: *Instrumentelle pharmazeutische Analytik*, 5. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart mbH, **2013**, 293-294

[8] G. Rücker, M. Neugebauer, G. Willems: *Instrumentelle pharmazeutische Analytik*, 5. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart mbH, **2013**, 247-251

[9] Dominik Steinhilber Wurglics: Instrumentelle Analytik kompakt, 3. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart mbH, 2014, 147 - 149

[10] G. Rücker, M. Neugebauer, G. Willems: *Instrumentelle pharmazeutische Analytik*, 5. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart mbH, **2013**, 295

8. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Spektrum 1 der unbekannten Flüssigkeit, Analyse 7
Abbildung 2: Thymol, erstellt von J.Nobis mit KingDraw.....7
Abbildung 3: Vergrößerte Aufnahme des Spektrums 1: Dublett 9
Abbildung 4: Vergrößerte Aufnahme des Spektrum 1: Septett 10
Abbildung 5: Vergrößerung des Spektrum 1: Aromat 11
Abbildung 6: Gesamtes ^{1}H-NMR-Spektrum, Analyse 2 13
Abbildung 7: Strukturformel von Ethylpropionat mit alphabetischer Kennzeichnung nach chemischer Verschiebung, erstellt mit ChemSketch 14
Abbildung 8: Gezoomtes Teilspektrum von Signal A, Analyse 2.....15
Abbildung 9: Gezoomtes Teilspektrum von Signal B, Analyse 2.....16
Abbildung 10: Gezoomtes Teilspektrum von Signal C, Analyse 2 17
Abbildung 11: Gezoomtes Teilspektrum von Signal D, Analyse 2 18
Abbildung 12: ^{13}C NMR-Spektrum der unbekannten Analyse 3 19
Abbildung 13: Strukturformel von Tramadol Hydrochlorid mit zugeordneten Peaks aus Abb. 12. Rechts in ionischer Form abgebildet. Erstellt mit ChemSketch von A.Tonhäuser 19