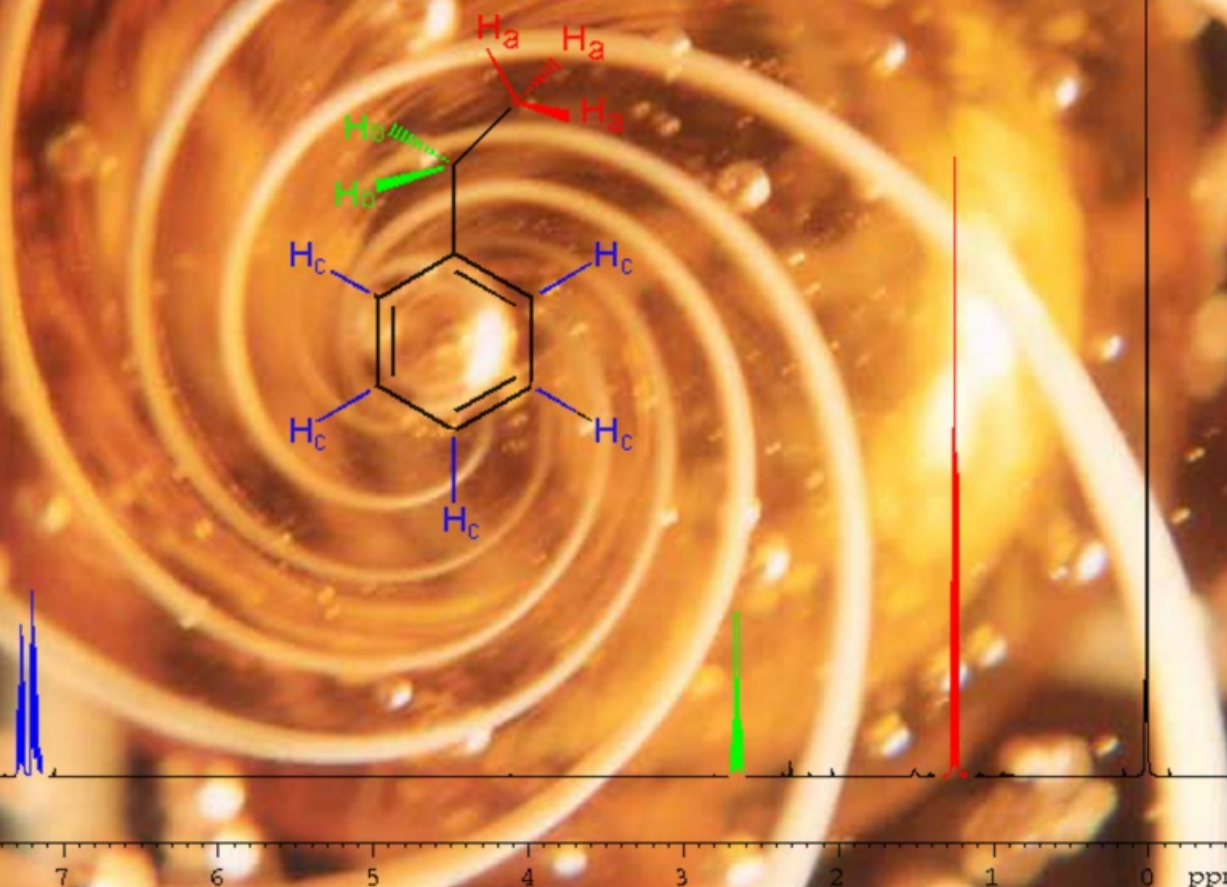


# *Kernspin- resonantie- spectroscopie*



*Auteurs:*

*Klas:*

*Vakken:*

*Begeleider:*

*Inleverdatum:*

*Koen op 't Hoog  
Rutger Helnen*

*6E*

*Natuurkunde & Scheikunde*

*Dhr. Ir. V.*

*13-Januari-2006*

## **Inhoudsopgave**

Titelpagina	blz. 1
Inhoudsopgave	blz. 2
Voorwoord	blz. 3
Inleiding	blz. 4
<b>Hoofdstuk 1: “Spectroscopie”</b>	blz. 5
Inleiding	blz. 5
§ 1.1: Spectroscopie	blz. 5
§ 1.2: Het atoommodel	blz. 5
§ 1.3: “Protonen, neutronen, elektronen en schillen”	blz. 5
§ 1.4: “Fotonen”	blz. 6
§ 1.5: “Atoomspectroscopie”	blz. 7
§ 1.6: “Molecuulspectroscopie”	blz. 8
<b>Hoofdstuk 2: “Organische Verbindingen”</b>	blz. 9
Inleiding	blz. 9
§2.1: “De organische chemie”	blz. 9
§2.2: Alkanen, cycloalkanen, alkenen en alkyne	blz. 10
§2.3: Alcoholen en ethers	blz. 11
§2.4: Aldehyden en ketonen	blz. 12
§2.5: Carbonsuren	blz. 12
<b>Hoofdstuk 3: “Kernspinresonantiespectroscopie”</b>	blz. 13
Inleiding	blz. 13
§3.1: Principe	blz. 13
§3.2: Chemische verschuiving, spectra en spin-spin-coupling	blz. 14
§3.3: Toepassingen van NMR	blz. 17
<b>Hoofdstuk 4: “Onderzoek naar organische verbindingen met NMR”</b>	blz. 19
Inleiding	blz. 19
Onderzoeksvragen en hypothese	blz. 19
Opzet en uitvoering van het onderzoek	blz. 19
Resultaten (eigen onderzoek)	blz. 23
Resultaten (later verkregen spectra)	blz. 25
Verwerking (eigen onderzoek)	blz. 27
Verwerking (later verkregen spectra)	blz. 27
Vergelijking	blz. 29
Conclusie	blz. 30
Eindconclusie	blz. 31
Evaluatie	blz. 33
Begrippenlijst	blz. 34
Profielwerkstuklogboek	blz. 35
Literatuurlijst	blz. 36
Bijlagen:	
1: “Onderzoeksvragen”	blz. 37
2: “Plan van Aanpak”	blz. 38
3: “Overige spectra en verwerking”	blz. 39
- Resultaten (eigen onderzoek)	blz. 39
- Resultaten (later verkregen spectra)	blz. 42
- Verwerking (eigen onderzoek)	blz. 46
- Verwerking (later verkregen spectra)	blz. 47
- Vergelijking	blz. 49

## **Voorwoord**

Het idee voor ons profielwerkstuk is geboren na afloop van een bioscoopbezoek in de zomervakantie. We zaten in een cafetaria in Eindhoven te bedenken wat een mogelijk onderwerp zou kunnen zijn. Natuurkunde en scheikunde moesten, wat ons betreft, de hoofdvakken zijn. Zo kwamen we op het idee om iets met spectra te doen. Wij kenden dit namelijk alleen nog maar uit de natuurkunde lessen met licht en waren dus reuze benieuwd of we er meer over te weten konden komen. Helaas bleek dat het maken en bekijken van spectra puur natuurkundig is. We hadden een tweede vak nodig en gingen raad zoeken bij meneer S, onze scheikunde docent. Hij vertelde ons dat er een scheikundige toepassing van spectra was: spectroscopie. Toen we op Internet gingen uitzoeken wat dit was, kwamen we al gauw bij kernspinresonantiespectroscopie. We waren meteen verkocht. Het onderwerp sprak ons vanwege de ingewikkeldheid meteen aan, en we hebben er geen moment spijt van gehad dit gekozen te hebben.

Voor we u meenemen in de fascinerende wereld van kernspinresonantiespectroscopie, willen we graag even een paar mensen in het zonnetje zetten. Allereerst Dhr. Ir. J.F.M. V, onze profielwerkstukbegeleider. We konden altijd bij hem terecht met vragen en hij was vanaf dag één heel geïnteresseerd in ons onderwerp. Hij gaf ons steeds goede aanwijzingen en vooral het idee dat we goed bezig waren en dat we trots konden zijn.

Daarnaast gaat onze dank uit naar de mensen die ons hebben geholpen bij ons onderzoek: Prof. Dr. A. Kentgens (Department of physical chemistry, Radboud universiteit Nijmegen), Dr. E.R.H. van Eck (Department of physical chemistry, Radboud universiteit Nijmegen) en Dhr. H. van Ingen (Student Radboud universiteit). Zonder hen was dit profielwerkstuk nooit zo compleet en interessant geworden als nu het geval is. In het bijzonder danken we ook: Dhr. Ir. W.M. S, onze docent scheikunde, en Dhr. J.A.J.A.M. B, de TOA scheikunde. Zij leverden ons de stoffen voor het onderzoek en wij hadden geen onderzoek gehad zonder hun hulp. Altijd geïnteresseerd en vanaf de eerste minuut bereid om te helpen. Al deze mensen verdienen de lof van de lezer!

## **Inleiding**

15 augustus 1919. Takken kletteren tegen een klein raampje. Het is donker in de kamer, Kopenhagen slaapt al. Iedereen, behalve Niels Bohr. De natuurkundige zit aan zijn bureau, Bohr buigt zich die avond andermaal over zijn nieuwe atoommodel. Nadat Dalton en Rutherford al een model hebben ingevoerd, streeft ook Bohr er nu naar. Het lukt hem uiteindelijk. Hij zal de Nobelprijs voor de natuurkunde krijgen en nog steeds wordt zijn model op scholen gedoceerd.

Maar had Bohr kunnen vermoeden dat de atomen die hij op papier probeerde vast te leggen, jaren later door een apparaat en een computer konden worden opgespoord? Dat deze methode van analyse van stoffen in heel de wereld gebruikt zou worden? Wie weet. Feit is dat, decennia na de tijd van Bohr, de wereld nog altijd niet stilstaat. Elk jaar worden de meest miraculeuze ontdekkingen gedaan. Zo ook bij de analyse van organische stoffen. Waar men vroeger via eindeloze reacties probeerde vast te stellen om welke stof het ging, drukt men nu op een knop en kan men via een computer zo zien met welke stof men te maken heeft. Dit alles is mogelijk door de geboorte van kernspinresonantiespectroscopie. Al een jaar of veertig is dit verschijnsel onderzocht en toegepast door talloze scheikundigen over de hele wereld. Wat maakt dit verschijnsel dan zo bijzonder? Hoe is het te verklaren? Wij vonden het hoognodig tijd om dit verschijnsel eens onder de loep te nemen! Daarom hebben we een hoofdvraag opgesteld voor dit profielwerkstuk:

Hoofdvraag: *“Hoe wordt kernspinresonantiespectroscopie gebruikt in de chemie?”*

We zullen proberen antwoord te vinden op deze hoofdvraag door eerst een aantal deelvragen te beantwoorden. Deze deelvragen delen we in twee categorieën: theorie en onderzoek. De deelvragen voor de theorie zijn vooral bedoeld als voorbereiding op het onderzoek. De deelvragen voor het onderzoek staan in het teken van de hoofdvraag.

Voor de theorie hebben we de volgende deelvragen:

Deelvragen: *“Wat is spectroscopie?”*

*“Welke vormen van spectroscopie zijn er?”*

*“Wat zijn organische verbindingen?”*

*“Hoe zien de belangrijkste organische verbindingen eruit?”*

*“Wat is kernspinresonantiespectroscopie?”*

*“Wat voor toepassingen van kernspinresonantiespectroscopie zijn er?”*

Voor het onderzoek hebben we de volgende deelvragen bedacht:

*“Welke organische stoffen zitten er in de verschillende potjes?”*

*“Hoe zijn organische stoffen met behulp van NMR te identificeren?”*

*“Hoe zijn verschillende kenmerkende organische verbindingen te onderscheiden met behulp van NMR?”*

De onderzoeksmethode die we gekozen hebben is een natuurwetenschappelijk onderzoek. Dit paste het beste bij de mogelijkheden die we hadden en leek ons het meest interessant. In het onderzoek gaan we stoffen analyseren met behulp van kernspinresonantiespectroscopie. De uitwerking van het totale onderzoek is te vinden in hoofdstuk 4. Daarvoor vindt u als lezer drie theoretische hoofdstukken. We beginnen met een introductie van spectroscopie en de verschillende vormen ervan. In hoofdstuk 2 komen de organische verbindingen aan bod en in hoofdstuk 3 kernspinresonantiespectroscopie zelf. Deze hoofdstukken dienen als opstapje voor het onderzoek, zoals hierboven aangegeven. Daarna volgt de eindconclusie, de begrippenlijst, het logboek met alle werkzaamheden erin, de literatuurlijst en tenslotte de bijlagen, met daarin de oriëntatiepapieren (zoals bijvoorbeeld plan van aanpak).

## Hoofdstuk 1: "Spectroscopie"

### Inleiding

Dit eerste hoofdstuk van de algemene theorie is bedoeld als een introducerend hoofdstuk, alvorens we naar het hoofdonderwerp (kernspinresonantie) gaan. In dit hoofdstuk zullen we dan ook vooral ingaan op enkele zaken die nodig zijn voor het begrip van het verschijnsel 'kernspinresonantie', zoals het atoommodel. Verder komen in dit hoofdstuk 'atoomspectroscopie' en 'molecuulspectroscopie' en de onderlinge verschillen aan bod. We zullen antwoord proberen te geven op de vragen:

*"Wat is spectroscopie?"*

*"Welke vormen van spectroscopie zijn er?"*

### § 1.1: Spectroscopie

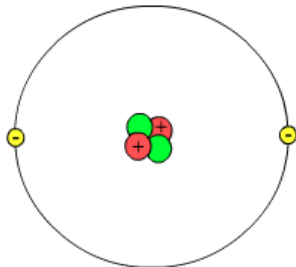
In de afgelopen jaren is de roep naar een methode om onbekende stoffen te identificeren steeds helderder geworden. Vooral in de industrie is het belangrijk om bij processen onbekende stoffen die mogelijk het proces schaden, op tijd te herkennen. Die methode is er gekomen: spectroscopie<sup>1</sup>. Spectroscopie laat zich het beste omschrijven als een analysemethode waarbij, aan de hand van spectra van stoffen, onbekende stoffen geïdentificeerd kunnen worden. Spectra zijn diagrammen die ontstaan bij metingen aan stoffen. Zo heb je lichtspectra, waarbij frequenties van licht zijn weergegeven, maar ook de samenstelling van hoge en lage tonen in geluid kunnen met spectra helder gemaakt worden. Er zijn veel verschillende vormen van spectroscopie. Om die vormen te kunnen begrijpen, is eerst kennis nodig van het atoommodel.

### § 1.2: Het atoommodel

Voor we kunnen beginnen met spectroscopie en de vele verschillende vormen ervan, moeten we eerst het atoommodel nader bestuderen. Alle stoffen zijn opgebouwd uit moleculen. Atomen vormen door middel van bindingen moleculen en zijn op hun beurt weer opgebouwd uit verschillende deeltjes. De voorstelling van die opbouw noemen we 'het atoommodel'. Het atoommodel is in de loop der jaren nogal aangepast. Wij gaan uit van het model van Rutherford, met de aanvullingen erop van Bohr en Sommerfeld.

### § 1.3: "Protonen, neutronen, elektronen en schillen"

Figuur 1: "Het atoommodel van Rutherford"



Volgens Ernest Rutherford bestaat een atoom uit nog kleinere deeltjes: protonen<sup>2</sup> (positief geladen, rode bolletjes in figuur 1) en elektronen<sup>3</sup> (negatief geladen, gele bolletjes in figuur 1). Hij gaat uit van een positief geladen atoomkern (bestaande uit protonen) en elektronen daaromheen in een zogenaamde 'elektronenwolk'. De kern is erg klein ten opzichte van het atoom, maar bepaalt wel bijna de complete massa van het atoom. Later ontdekte de Engelsman James Chadwick dat de kern ook nog uit neutronen<sup>4</sup> bestaat (zie groene bolletjes in figuur 1). Neutronen

---

<sup>1</sup> zie begrippenlijst op bladzijde 34

<sup>2</sup> zie begrippenlijst op bladzijde 34

<sup>3</sup> zie begrippenlijst op bladzijde 34

<sup>4</sup> zie begrippenlijst op bladzijde 34

hebben geen lading en ongeveer dezelfde massa als protonen. Een stof met atomen die evenveel protonen hebben, wordt een element genoemd.

Figuur 2: “Bezetting van de elektronenschillen”

Schil	K	L	M	N	O	P	Q
n	1	2	3	4	5	6	7
max aantal elektronen( $2n^2$ )	2	8	18	32	50	72	98

De Deen Niels Bohr vulde het model later aan. Volgens Bohr bevinden elektronen zich in bepaalde

energieniveaus rondom de kern: schillen. In elke schil kan maar een bepaald aantal elektronen zitten en streeft elk atoom ernaar om de schillen die het dichtst bij de kern zitten, op te vullen. De schillen worden aangeduid met de letters K t/m Q, waarbij K de eerste schil vanaf de kern is, en Q de laatste. Het aantal elektronen in de schillen kan gevonden worden met de formule:  $2n^2$  ( $n$  = het nummer van de schil). In figuur 2 is de maximale bezetting van de schillen weergegeven. Bij toevoeging van energie aan een atoom (bv. door verhitting), kan het atoom

Figuur 3: “Elektronenbezetting van de schillen en subniveaus”

Schil	K	L	M	N
n	1	2	3	4
Subniveaus	1s	2s,2p	3s,3p,3d	4s,4p,4d,4f
Aantal elektronen	2	8	18	32

naar een hoger energieniveau gaan (doordat de elektronen naar een schil, die verder van de kern ligt, gaan). Als dit gebeurt, bevindt het atoom zich in een aangeslagen toestand. Het atoom is dan niet meer stabiel. Dit proces wordt ook wel excitatie genoemd. Als het atoom vervolgens terugvalt naar een lager energieniveau, omdat het weer stabiel wil worden (hierbij gaat een elektron weer naar een dichtere bij de kern gelegen schil), zendt het atoom het verschil in energie tussen de twee schillen uit in de vorm van elektromagnetische straling (bv. in de vorm van zichtbaar licht). De straling die vrijkomt, is kenmerkend voor elk element en bepaalt de frequentie van het uitgezonden licht (en daarmee ook de kleur). Arnold Sommerfeld paste het model van Bohr later nog iets aan. Hij bedacht dat de schillen/energieniveaus ook nog uit subniveaus bestaan. Het aantal subniveaus in een schil is volgens hem gelijk aan het nummer van de schil, waarbij het maximum aantal subniveaus vier is. Deze subniveaus worden aangeduid als s, p, d en f. In figuur 3 is de maximale elektronenbezetting weergegeven van de schillen K t/m N en de notatie voor de subniveaus (1s, 2s, 2p etc.). Aangezien het maximum aantal subniveaus 4 is, komen er nooit meer dan 32 elektronen in de schillen O t/m Q.

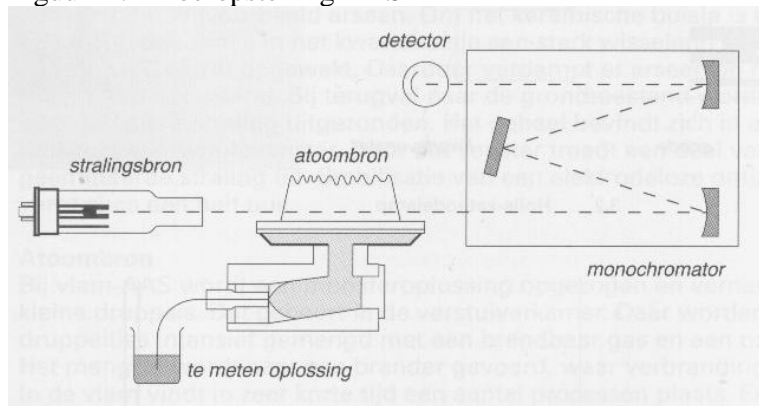
## § 1.4: “Fotonen”

Een kenmerk van spectroscopie is het werken met licht (en de frequenties ervan). Hoe wij ons licht daarbij voorstellen is nog niet besproken, tot nu. Licht heeft een golfkarakter, waarbij licht een elektromagnetische golf is. Wit/zuiver licht bestaat uit allerlei kleuren licht, elk met hun eigen golflengte. Voor spectroscopie is het ook nodig aan licht een deeltjeskarakter toe te schrijven. Licht is daarbij een stroom van energiepakketjes met elektromagnetische straling: fotonen<sup>5</sup>. Fotonen hebben geen massa, maar alleen een hoeveelheid energie. Die hoeveelheid is te vinden met de stralingswet van Planck:  $E = h \cdot f$ , waarbij  $h$  de constante van Planck is ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  J·s) en  $f$  de frequentie van het licht dat bij het deeltje hoort.

<sup>5</sup> zie begrippenlijst op bladzijde 34

## § 1.5: “Atoomspectroscopie”

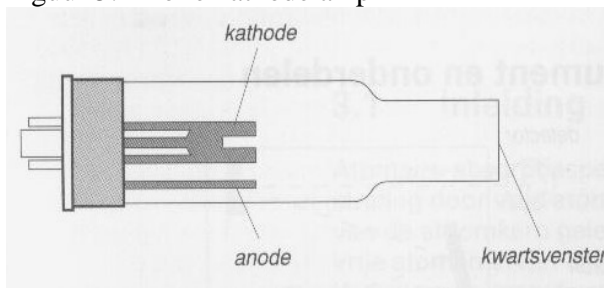
Figuur 4 : “Proefopstelling AAS”



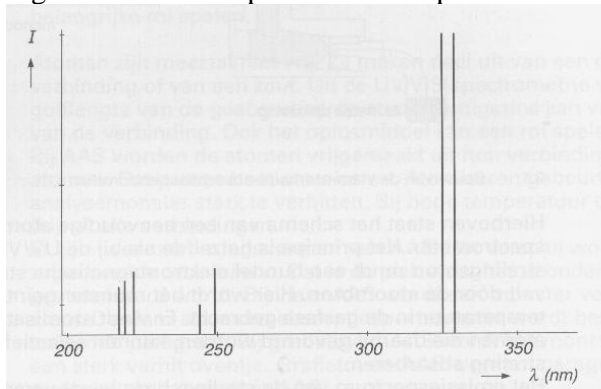
Nu is het tijd voor de verschillende vormen van spectroscopie. Daarbij is een onderscheid te maken tussen atoomspectroscopie en molecuulspectroscopie. De belangrijkste vormen van atoomspectroscopie zijn atomaire absorptie spectroscopie (AAS<sup>6</sup>) en atomaire emissie spectroscopie (AES<sup>7</sup>). Het principe van deze twee vormen is de

opname/uitzending van bepaalde golflengtes van licht. Het blijkt dat als licht door een atoom in de gasfase wordt gestuurd, een bepaalde hoeveelheid energie wordt opgenomen in de vorm van fotonen. Daardoor raakt een atoom in aangeslagen toestand (zie ook §3). Als het atoom weer naar zijn stabiele toestand terugkeert, komen de fotonen vrij en wordt licht uitgezonden. Elk element blijkt bepaalde frequenties van licht op te nemen (absorptie) en diezelfde frequenties later weer uit te zenden (emissie). Bij AAS is het doel de concentratie van elementen in een monster te bepalen. Het is dan ook geen methode om moleculen te

Figuur 5: “Holle kathodelamp”



Figuur 6: “Emissiespectrum van koper”



onderscheiden, aangezien het principe op vrije atomen berust. Het monster is een verdunde oplossing en wordt in een vlam (en brandstof, vaak mengsel lucht met acetylene gas) gebracht (zie figuur 4). Daardoor vindt atomisatie plaats: de atomen komen vrij uit hun bindingen. De plaats waar dit gebeurt, wordt de atoombron genoemd. Wij gaan uit van een vlam (een grafietoven kan ook). De stralingsbron die bij AAS wordt gebruikt is heel bijzonder. Het is een holle kathodelamp (zie figuur 5). Deze lamp bevat, naast argon (een edelgas), juist het element dat bepaald moet worden bij de proef (bv. koper, Cu). In die lamp wordt door elektrische verhitting het element tot emissie gebracht. Het zendt dan die frequenties uit die de vrije atomen in de gasdamp zullen absorberen. Echter, de vrije atomen zullen vanwege hun vaak kleine concentratie niet al het licht absorberen. Dat licht valt op een monochromator.

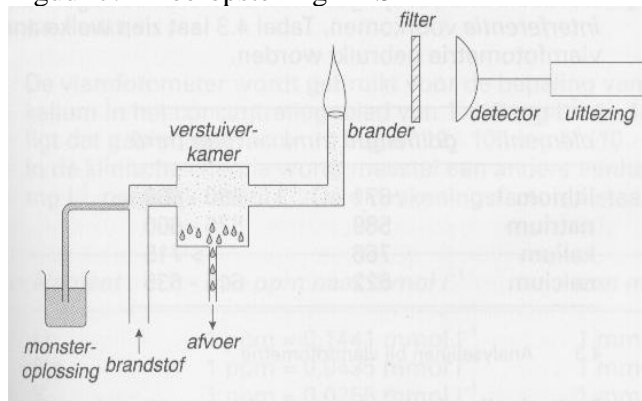
<sup>6</sup> zie begrippenlijst op bladzijde 34

<sup>7</sup> zie begrippenlijst op bladzijde 34

Die isoleert één lijn uit het spectrum (zie figuur 6): de analyselijijn. Dit is een rechte lijn. Deze lijn valt op de detector, die de intensiteit meet en omzet in een elektrisch stroompje. Aan de hand van de intensiteit van die lijn wordt de concentratie bepaald (AAS-spectrometer).

AES (zie figuur 7) is het omgekeerde van AAS. Ook hier zijn vele verschillende soorten proefopstellingen mogelijk. Wij lichten er eentje toe: de AES-spectrometer. Het monster wordt in de vlam gebracht en er vindt emissie plaats. Met behulp van een filter wordt weer uit alle spectrumlijnen één analyselijijn gehaald en naar een detector gestuurd, die de intensiteit meet. Het doel van AES is dus ook het bepalen van kleine concentraties van elementen, dit wordt vaak in de industrie toegepast.

Figuur 7: “Proefopstelling AES”

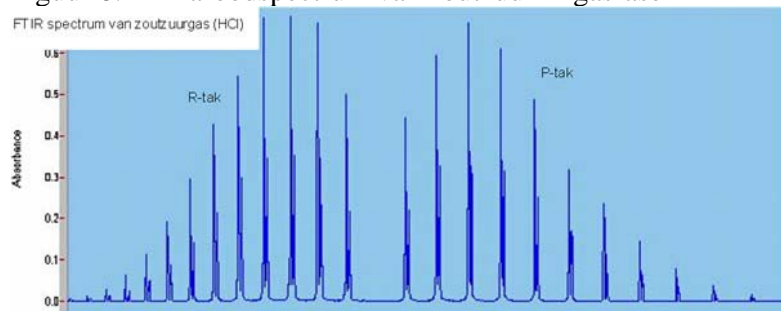


## § 1.6: “Molecuulspectroscopie”

In deze laatste paragraaf van dit hoofdstuk zullen we een van de belangrijkste vormen van molecuulspectroscopie behandelen: infraroodspectroscopie. Wij achten het niet van belang de andere vormen ook allemaal te behandelen, aangezien het principe bij de meeste vormen gelijk is, en vaak slechts de frequentie licht die je gebruikt, varieert.

In tegenstelling tot atoomspectroscopie is het met molecuulspectroscopie wel degelijk

Figuur 8: “Infraroodspectrum van zoutzuur in gasfase”



mogelijk verschillende moleculen van elkaar te onderscheiden. De spectra die hiervoor gebruikt worden zien er dan ook verschillend uit in vergelijking met atoomspectroscopie. Daar zijn de spectra rechte lijnen, bij molecuulspectroscopie

zijn het vaak vrij onregelmatige grafieken met pieken erin (uitzonderingen daargelaten). Behalve bovenstaande vormen worden ook o.a. massaspectrometrie, UV-spectroscopie<sup>8</sup> en kernspinresonantiespectroscopie tot deze groep gerekend.

Infraroodspectroscopie vindt zijn toepassing in de industrie en in algemeen onderzoek. Hiermee kunnen (vooral organische) stoffen herkend worden, kan de zuiverheid en de samenstelling/vorm van een molecuul onderzocht worden. Al met al is het een zeer betrouwbare methode. Het principe is gebaseerd op zogenaamde ‘resonantiefrequenties’ (trillingsfrequenties) van chemische bindingen. Alle deeltjes trillen/buigen. Er bestaat een resonantiefrequentie voor de buiging en voor de strekking van een binding. De frequentie wordt bepaald door de sterkte en stijfheid van de binding en de massa van de twee atomen aan de beide kanten van de binding. De frequentie is karakteristiek voor elk type chemische binding. Bij bindingen in organische verbindingen komen de frequenties overeen met die van infrarood licht. IR-straling<sup>9</sup> kan daardoor de vibratietoestand van een molecuul veranderen,

<sup>8</sup> zie begrippenlijst op bladzijde 34

<sup>9</sup> zie begrippenlijst op bladzijde 34

aangezien de energie die wordt opgenomen door een molecuul, wordt omgezet in bewegingsenergie. Elke molecuulsoort heeft zijn eigen specifieke absorptiepatroon in het infraroodgebied (zie ook figuur 8 op vorige bladzijde voor infraroodspectrum).

Bij infraroodspectroscopie wordt een straal infrarood licht door het monster heen gestuurd en gemeten hoeveel van elke frequentie geabsorbeerd wordt. Dit wordt gedaan voor golven met een golflengte van 2.5 micrometer tot 17 micrometer. Het spectrum dat hierbij ontstaat, is bij eenvoudige moleculen zeer duidelijk. Grotere moleculen, eventueel in vaste/vloeibare toestand, zorgen voor een breder spectrum dat minder helder is. Vroeger gebeurden de metingen altijd met een monochromator, tegenwoordig wordt vaker een interferometer gebruikt (Fourier Transform infraroodspectroscopie). Het IR-licht wordt dan direct door deze meter geleid. Deze meet een signaal. Een computer kan dan het infraroodspectrum berekenen en weergeven, door van dit signaal een zogenaamde Fourieranalyse te maken. Dit komt neer op het analyseren uit welke harmonische bewegingen (dus verschillende cosinussen en sinussen) het signaal is opgebouwd. Het voordeel van deze methode is dat zij goedkoper is dan haar voorganger en dat het sneller en nauwkeuriger werkt. Vandaar dat vele bedrijven nu voor deze methode kiezen.

## **Hoofdstuk 2: Organische verbindingen**

### **Inleiding**

Dit hoofdstuk is vooral bedoeld om zaken uit te leggen, die straks in ons onderzoek aan bod zullen komen. Zoals u misschien al heeft gezien, gaat ons onderzoek over de analyse van organische verbindingen. Om daarnaar onderzoek te kunnen verrichten, dienen we eerst te behandelen wat organische verbindingen zijn. Bij dit hoofdstuk horen de volgende deelvragen:

*“Wat zijn organische verbindingen?”*

*“Hoe zien de belangrijkste organische verbindingen eruit?”*

### **§2.1: “De organische chemie”**

De organische chemie is oorspronkelijk gedefinieerd als de tak van de chemie die zich bezig houdt met de substanties die door levende materie gevormd worden. Maar in 1828 vond Wöhler een manier om de typisch organische stof urea te maken. Deze stof wordt in ons lichaam gebruikt om giftige stoffen in de lever te neutraliseren. De oude definitie voor organische chemie was hierdoor niet meer nauwkeurig genoeg. Nu kunnen we organische chemie dan ook het beste omschrijven met: “De chemie van koolstofhoudende stoffen”.

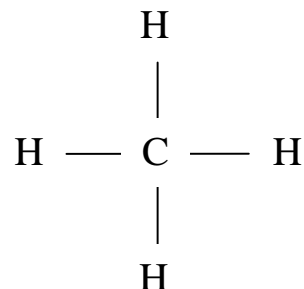
Organische stoffen klinkt misschien niet echt bekend, maar er is geen ander element dat zo belangrijk is in het dagelijks leven als koolstof (symbool: C). Organische verbindingen komen voor in bijvoorbeeld benzine, explosieven, rubber, plastics, parfums, smaakstoffen suikers en proteïnen.

De organische verbindingen bestaan uit verschillende koolstofatomen die aan elkaar verbonden zijn. Het belangrijke en de reden van het voorkomen in veel stoffen is dat de C-C binding heel sterk is. Dit op zichzelf is niet zo speciaal want ook bij andere elementen zoals boor en fosfor komen sterke bindingen voor. Wat de koolstofverbindingen zo speciaal maakt is dat ze ook nog sterk zijn als er andere elementen zoals waterstof (symbool: H) en Fluor (symbool: F) aan zijn verbonden.

Er bestaan verschillende categorieën van koolstofverbindingen. De belangrijke groepen die behandeld worden zijn de alkanen, cycloalkanen en alkynen, alcoholen en ethers, aldehyden en ketonen en de carbonzuren. Ook hebben al deze verbindingen karakteristieke eigenschappen wanneer ze onderzocht worden met spectroscopie. De verschillende spectra zullen ook nog behandeld worden

## §2.2: “Alkanen, cycloalkanen alkenen en alkynen”

De alkanen vormen een categorie binnen de organische stoffen. Het zijn koolwaterstoffen, stoffen die bestaan uit de elementen koolstof en waterstof. De alkanen vormen de eenvoudigste groep koolwaterstoffen. Alle alkanen houden zich aan de formule:  $C_nH_{2n+2}$ . Als je voor n 1 invult dan krijg je dus  $CH_4$ . Deze stof heet methaan en is het eenvoudigste molecuul van de alkanen. In figuur 9 is de structuurformule van methaan weergegeven. Zoals je in de figuur kunt zien heeft het koolstofatoom 4 verbindingen gemaakt met 4 waterstof-atomen. Als je in de algemene formule voor alkanen voor n 2 invult dan krijg je de stof  $C_2H_6$ . Deze stof heet ethaan. In figuur 10 kun je de structuurformule van die stof zien. Het C-atoom heeft altijd 4 elektronen vrij om bindingen te maken met andere atomen. De twee C-atomen zijn aan elkaar gebonden. Aan allebei de C-atomen kunnen dus nog 3 H-atomen worden verbonden. Omdat alle alkanen voldoen aan de formule  $C_nH_{2n+2}$  spreken we hier van een homologe reeks. Vul je voor n 3 in dan krijg je de stof propaan en als je 4 C-atomen hebt dan heet dat butaan. Op deze manier gaat het verder met pentaan, hexaan, heptaan en octaan.

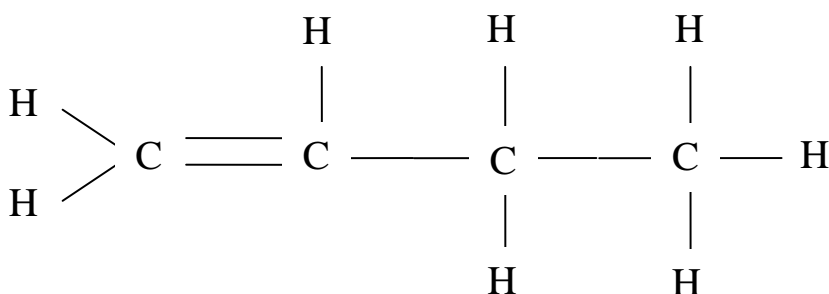


Figuur 9: “Structuurformule van  $CH_4$ ”

De alkanen kunnen ook als zijgroep worden gebruikt aan een ander alkaan. Als je bijvoorbeeld heptaan hebt, dus 7 C-atomen achter elkaar dan kan er in plaats van een H-atoom ook een  $CH_3$ -groep worden geplaatst. Deze zijgroep heet dan methyl. Als je zo'n zijgroep maakt met twee C-atomen dan heet deze ethyl. Deze groepen heten alkylgroepen. Het zijn

alkanen waarvan een H-atoom van één van de twee buitenste C-atomen is weggefallen en het buitenste C-atoom een verbinding maakt met een andere koolstofketen.

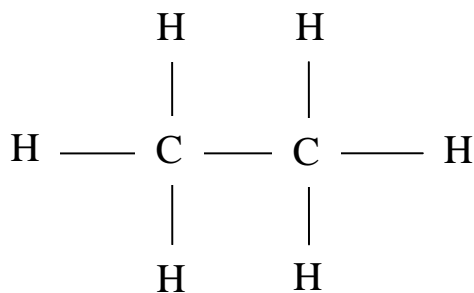
Een andere groep organische verbindingen is die



Figuur 11: “Structuurformule van  $C_4H_8$ ”

van de alkenen. Deze stoffen lijken veel op alkanen alleen hebben ze een dubbele binding.

Door de dubbele binding valt er bij de C-atomen waartussen de dubbele binding is een H-atoom weg. De algemene formule voor een alkeen wordt dus  $C_2H_{2n}$ . Een voorbeeld is buteen.

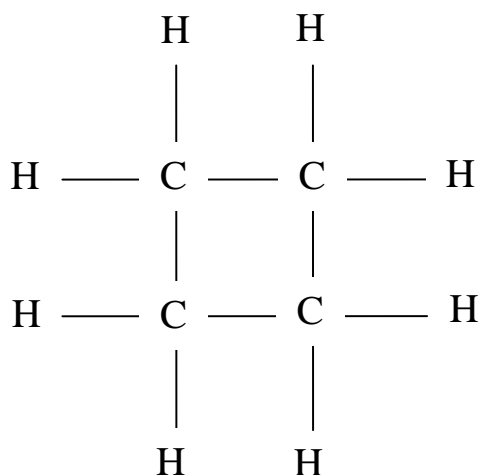


Figuur 10: “Structuurformule van  $C_2H_6$ ”

Deze stof heeft net als butaan 4 C-atomen. En uit de algemene formule voor alkenen volgt dat de stof 8 H-atomen heeft. In figuur 11 zie je de structuurformule van buteen. Buteen is een voorbeeld van een isomeer. Dat is een stof die dezelfde molecuulformule heeft, in dit geval dus  $C_4H_8$ , maar verschillende structuurformules kan hebben. De stof die in figuur 11 is afgebeeld noemen we daarom 1-buteen. De dubbele binding zou ook één C-atoom op kunnen schuiven. Dan zou je de stof 2-buteen krijgen. Als je de stof nog één C-atoom opschuift dan

krijg je weer 1-buteen (vanaf de andere kant geteld).

Een andere groep koolwaterstoffen die isomeer is met de alkenen is de cycloalkanen. De stof  $C_4H_8$  kun je ook tekenen door alle C-atomen met elkaar te verbinden. Je krijgt dan de structuurformule die in figuur 12 te zien is. Cycloalkanen komen voor vanaf 3 C-atomen. Dat is dus cyclopropaan. De C-atomen zijn dan in de



Figuur 12: "Structuurformule van  $C_4H_8$ "

vorm van een driehoek met elkaar verbonden. Net als bij de alkanen heet hier de stof met 5 C-atomen cyclopentaan en die met 6 C-atomen cyclohexaan.

Ook de alkynen is en groep organische

verbindingen. Ze lijken veel op de alkenen, maar hebben in plaats van een dubbele binding een driedubbele binding. Voorbeelden hiervan zijn ethyn ( $C_2H_2$ ) en propyn ( $C_3H_4$ )

## §2.3: "Alcoholen en ethers"

Kenmerkend voor de alcoholen is dat er een OH-groep in het molecuul zit. Als bij een alkaan één H-atoom wordt vervangen door een OH-groep dan heet deze stof een alkanol. Een veelvoorkomende alkanol is ethanol. Dit

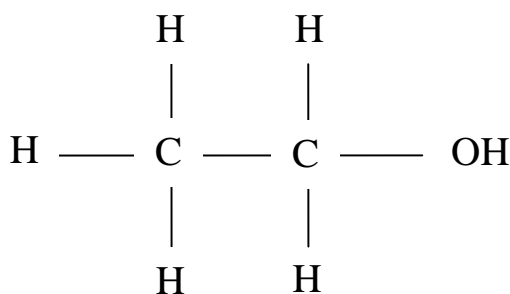
is een alkaan, ethaan, waarvan een H-atoom is vervangen door een OH-groep.

De structuurformule zie je in figuur 13.

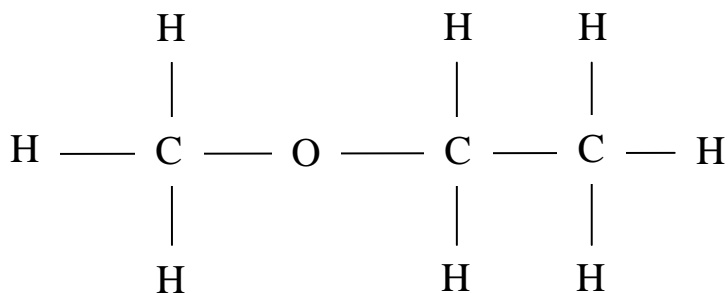
De groep van de ethers is isomeer met de alcoholen. Deze groep bevat één R-O-R groep. De R staat hier voor een koolwatersofgroep. Deze groep wordt ook wel een alkoxygroep genoemd. De stof die je een figuur 14 ziet heet

methoxyethaan of ethylmethylether. De twee groepen aan beide zijden van het O

atoom, de R groepen dus, zijn in dit geval methyl en ethyl.



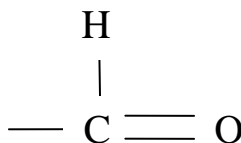
Figuur 13: "Structuurformule van  $C_2H_5O$ "



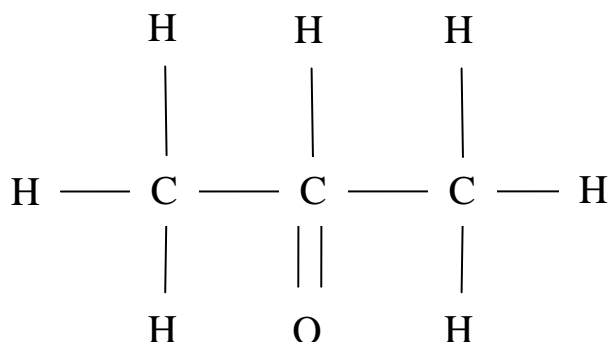
Figuur 14: "Structuurformule van  $C_3H_8O$ "

## §2.4: “Aldehyden en ketonen”

Aldehyden zijn koolwaterstoffen die als kenmerkende groep een C-atoom bevatten dat aan een ander atoom is gebonden en waaraan ook nog een H-atoom en een dubbelgebonden O-atoom zitten. In figuur 15 zie je de karakteristieke groep van een aldehyde. Stoffen die zo'n groep bevatten krijgen het achtervoegsel -al. Zo bestaat er



Figuur 15: “Kenmerkende groep van een aldehyde”

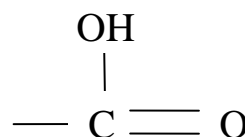


Figuur 16: “Structuurformule van C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O”

propanal en ethanal. Het kan ook voorkomen dat de dubbelgebonden O aan een ander secundair C-atoom vastzit. Een secundair C-atoom is een C-atoom dat aan twee andere C-atomen is gebonden. Zo'n stof heet een keton en krijgt het achtervoegsel -on. Propanon, ook wel bekend als aceton, is hier een voorbeeld van. De structuurformule zie je in figuur 16.

## §2.5: “Carbonzuren”

De carbonzuren vormen een belangrijke groep koolwaterstoffen. Stoffen die een carboxylgroep, zo heet de kenmerkende groep van een carbonzuur, bevatten kunnen als zuur reageren. De carboxylgroep lijkt veel op de kenmerkende groep van een aldehyde alleen is het H-atoom dan vervangen door een OH-groep waardoor de carboxylgroep eruit komt te zien als in figuur 17 is weergegeven. Een veel voorkomend zuur dat een carboxylgroep bevat is azijnzuur. De systematische naam hiervoor is ethaanzuur. De structuurformule van azijnzuur kun je zien in figuur 18. In het geval van ethaanzuur is het woord zuur achter de naam van het alkaan geplakt. Dit kan omdat de carboxylgroep in de hoofdketen voorkomt. Als dat niet zo is, bijvoorbeeld bij een carboxylgroep aan een benzeenring, dan wordt het woord



Figuur 17: “Carboxylgroep”

carbonzuur achter de naam van het alkaan gezet, bijvoorbeeld benzeencarbonzuur.

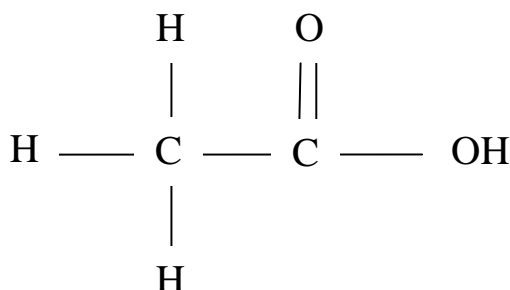


Fig 18. Structuurformule van CH<sub>3</sub>COOH

### Hoofdstuk 3: Kernspinresonantiespectroscopie

#### Inleiding

Kernspinresonantiespectroscopie, of in het Engels NMR<sup>10</sup> (Nuclear Magnetic Resonance), is een chemische analysemethode die veel gebruikt wordt voor de identificatie en analyse van organische stoffen. In dit hoofdstuk zullen we proberen een antwoord te vinden op de volgende vragen:

“Wat is kernspinresonantiespectroscopie?”

“Wat voor toepassingen van kernspinresonantiespectroscopie zijn er?”

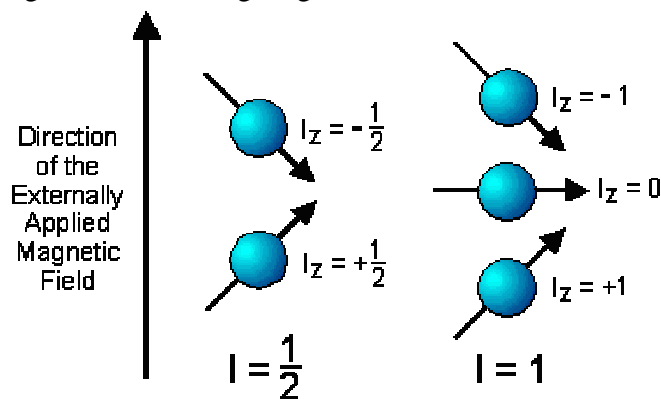
#### §3.1: “Principe”

Het principe van deze vorm van spectroscopie is vrij eenvoudig. Kerndeeltjes, zoals protonen en elektronen, draaien om een denkbeeldige as. Deze eigenschap wordt ook wel ‘spin’<sup>11</sup> genoemd. De spin kan positief en negatief zijn. Alle atoomkernen hebben een spinkwantumgetal, op basis van het aantal protonen en neutronen in de kern. Het spinkwantumgetal is of een halfintegraal- of een integraal<sup>12</sup> getal. De spin is dus gekwantiseerd: het kan maar een bepaald aantal waarden (standen) hebben. Het blijkt dat alleen atoomkernen met een oneven massagetal spin bezitten.

Voorbeelden hiervan zijn <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N en <sup>17</sup>O. Deze hebben een spinkwantumgetal van ½. Atoomkernen die geen spin bezitten hebben een spinkwantumgetal van 0. Ook elektronen bezitten spin en hebben een spinkwantumgetal van ½.

Aangezien de kern positief geladen is, gaat het zich, bij het draaien om de as, gedragen als een magneetje. Als deze atomen in een magnetisch veld worden gebracht, nemen we aan dat ze dan in dezelfde richting gaan staan als het magnetisch veld. In de praktijk klopt dit niet helemaal. De deeltjes gedragen zich als een gyroscoop, doordat ze spin bevatten. Het gevolg

Figuur 19: “Richting magnetische velden”



hiervan is dat zich een verschijnsel voordoet dat precessie heet. Hierdoor staat het magnetisch veld van de atoomkern niet precies in dezelfde richting als het aangebrachte magnetische veld, maar maakt het een hoek daarmee. Dit is in figuur 19 hiernaast weergegeven. De letter I staat voor het spinkwantumgetal (hier dus ½ of 1). Het aantal standen

dat het magnetische veld van de atoomkern in kan nemen is hierbij gelijk aan  $2I + 1$ . Voor  $I = ½$  is dit dus twee, voor  $I = 1$  is dit dus drie. Je ziet in de figuur dat magnetische velden (met een zwarte pijl weergegeven) niet dezelfde kant opstaan als het externe magnetische veld. Dit komt dus door precessie.

De atoomkern in een magnetisch veld kan een foton absorberen, met frequentie  $\nu$  (in MHz). Die frequentie hangt af van de sterkte van het magnetisch veld ( $B$ , in Tesla) en de

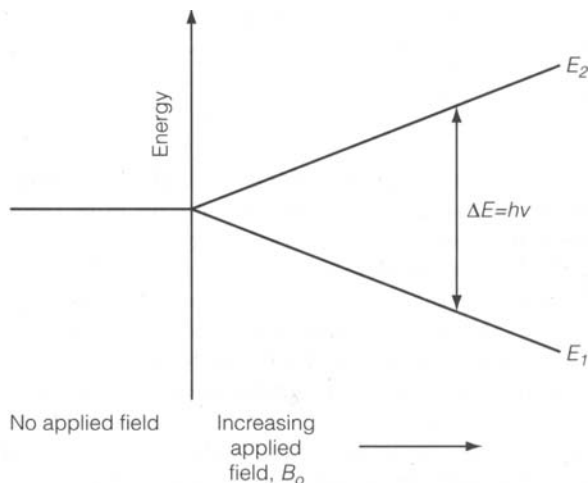
<sup>10</sup> zie begrippenlijst op bladzijde 34

<sup>11</sup> zie begrippenlijst op bladzijde 34

<sup>12</sup> zie begrippenlijst op bladzijde 34

gyromagnetische verhouding ( $\gamma$ ) van het deeltje. Elk atoom heeft een andere verhouding, maar voor waterstof is dit: 42,58 MHz/T. De frequentie is te vinden met de formule:  $\nu = \gamma \cdot B$ .

Figuur 20: “Energieniveaus proton in magnetisch veld”



Een elementair deeltje met spin kan van een positieve spin naar een negatieve spin en andersom. Een deeltje in een laag energieniveau (negatieve spin) kan dat door een foton te absorberen, een deeltje in een hoog energieniveau (positieve spin) kan dat door een foton uit te zenden. De energie ( $E$ ) die hiervoor nodig is, moet gelijk zijn aan het verschil tussen de twee energieniveaus. Deze energie hangt af van de frequentie van het foton en de Planck constante ( $h$ , gelijk aan  $6,63 \cdot 10^{-34}$  J·s):  $E = h \cdot \nu$ . Voor de frequentie hadden we al gezegd dat die gelijk was aan  $\gamma \cdot B$ . Deze formules kunnen we combineren tot:  $E = h \cdot \gamma \cdot B$ .

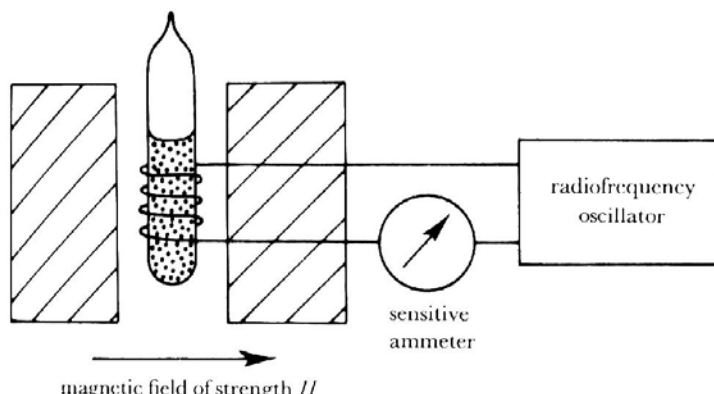
In figuur 20 zie je dat als er geen extern magnetisch veld aanwezig is, de positieve spinenergie gelijk aan de negatieve spinenergie (horizontale lijn). Wanneer er wel een extern veld aanwezig is, zie je dat er een energieverschil ontstaat tussen de positie en negatieve spin en er zo twee energieniveaus ontstaan.

Bij een NMR-experiment wordt het preparaat in het magnetisch veld aan elektromagnetische straling blootgesteld. Wanneer bij een bepaalde frequentie de hoeveelheid energie van een foton van deze straling exact gelijk is aan de hoeveelheid energie tussen de twee energieniveaus uit figuur 20, vindt resonantie plaats. Resonantie betekent in dit geval dat de protonen in het lage energieniveau energie absorberen en in het hoge energieniveau terechtkomen (de spin klapt dan om van negatief naar positief) en protonen in het hoge energieniveau energie afgeven en in het lage energieniveau terechtkomen (spin klapt dan om van positief naar negatief). Eigenlijk is dit in evenwicht. Maar er vindt net iets meer absorptie dan emissie plaats. De nettohoeveelheid energie die wordt opgenomen kan gemeten worden. Dat gebeurt bij NMR. Kernen met spin bezitten magnetische eigenschappen en zijn dus geschikt voor NMR, kernen zonder spin bezitten dat niet en zijn ongeschikt. Omdat organische verbindingen hoofdzakelijk bestaan uit koolstof en waterstof zijn deze stoffen goed te analyseren met NMR (zie ook Hoofdstuk 4: “Eigen onderzoek”).

## §3.2: “Chemische verschuiving, spectra en spin-spin-coupling”

De simpelste NMR spectrometer zie je afgebeeld in figuur 21 op de volgende bladzijde. De twee blokken links en rechts van de kern stellen het vaste magneetveld voor. Dit is het veld dat de spins van de atomen uitlijnt. Om de kern, ook wel de probe genoemd, waarin het sample zich bevindt is een spoel gewikkeld die een magneet wordt wanneer er stroom doorheen wordt gestuurd. Dit magneetveld staat in een andere richting dan het vaste magneetveld. De sterkte en de frequentie van die aangelegde veld worden gegenereerd door een oscilator. Op figuur 21 is deze aangegeven met het blok waarin “radiofrequency oscillator” staat. De meter die in figuur 21 is weergegeven met de cirkel met de pijl en de woorden “sensitive ammeter” registreert de veranderingen in de spins bij de resonantiefrequentie.

Figuur 21: Bouw van een simpele NMR spectrometer

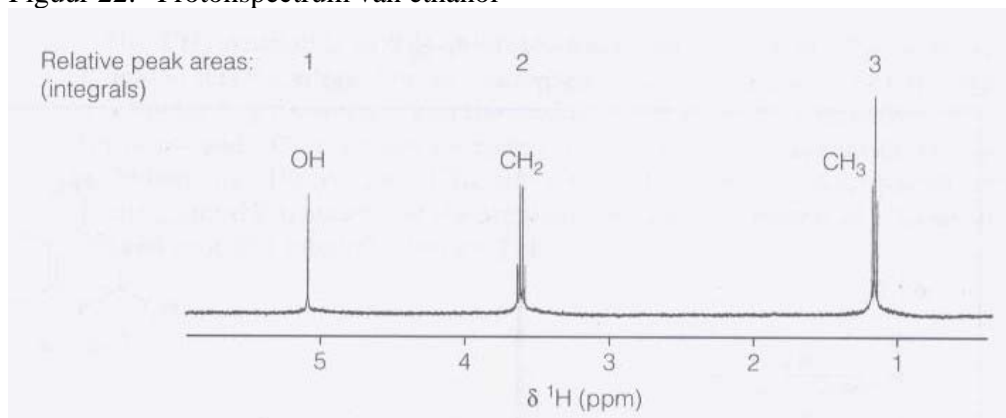


Atoomkernen ondervinden bij NMR vrijwel nooit het externe magnetische veld in de aangelegde vorm, maar een zogenaamd effectief magnetisch veld. Dit verschijnsel ontstaat doordat elektronen om de kern ook een magnetisch moment hebben en dus eveneens een magnetisch veldje creëren. Deze veldjes kunnen het externe veld versterken of tegenwerken. Het effectieve

veld is te berekenen met de formule:  $B_{\text{eff}} = B_0 (1 - \sigma)$ . Hierbij is  $B_0$  het externe veld en is  $\sigma$  de zogenaamde 'shielding constante' (shielding is Engels voor afschermen). Deze kan positief zijn ('shielding') of negatief ('deshielding'). Hierdoor ondervinden kernen in verschillende chemische omgevingen andere resonantiefrequenties, waardoor verschillende soorten bindingen te onderscheiden zijn.

Zoals uit het voorafgaande is gebleken, bestaat er voor elke stof een resonantiefrequentie, waarbij de netto-absorptie plaatsvindt. Deze frequentie wordt ook wel de chemical shift<sup>13</sup>, of chemische verschuiving genoemd. De chemische verschuiving ( $\delta$ ) wordt gegeven in ppm (aantal deeltjes per miljoen) van de waargenomen frequentie. Omdat het verschil tussen de resonantiefrequentie en de frequentie van het externe magnetische veld heel klein is, wordt de eenheid ppm gebruikt. Deze levert handigere getallen op. De chemische verschuiving wordt door de computer bij een NMR-experiment berekend en

Figuur 22: "Protonspectrum van ethanol"



weergegeven in het spectrum.

Het spectrum bij een NMR-experiment is een diagram waarbij de chemische verschuiving  $\delta$  op een horizontale as is uitgezet in ppm. Verticaal zijn pieken te zien. De pieken geven de intensiteit weer van de gemeten frequentie. Aan de hand van de plaatsen (chemical shift) en de intensiteit van de pieken kunnen stoffen geanalyseerd worden. Uit een spectrum is dus af te leiden welke atomen er in de stof voorkomen (dit geeft de chemische verschuiving aan),

<sup>13</sup> zie begrippenlijst op bladzijde 34

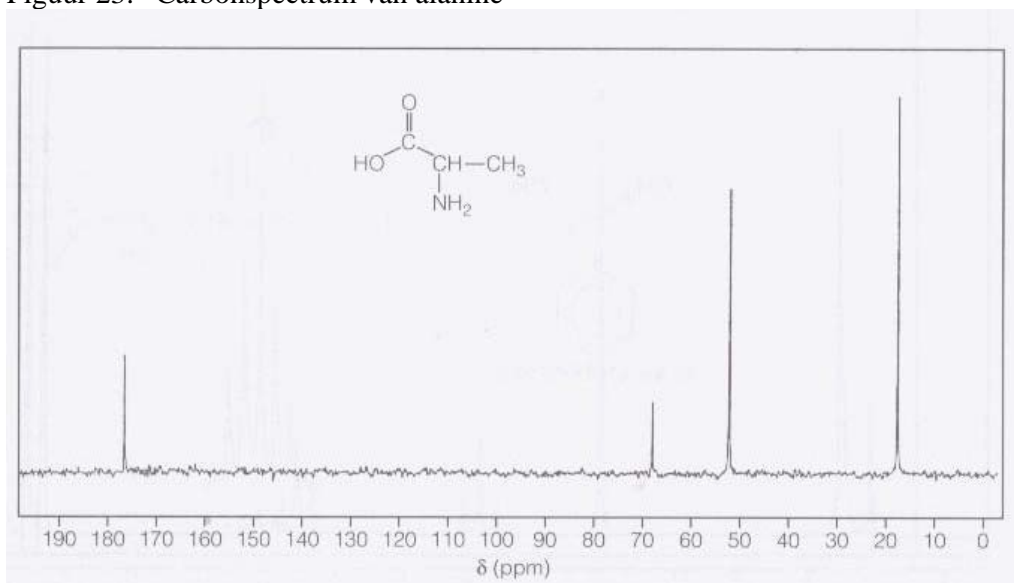
hoeveel van die atomen (dit geeft de intensiteit aan) en hun bindingen onderling (dit geeft de chemische verschuiving ook aan).

Bij NMR worden vooral twee soorten spectra bekeken: protonspectra (met waterstofkernen, zie figuur 22) en carbon-13spectra (met koolstof-13 kernen, zie figuur 23 op de volgende bladzijde). Uit protonspectra is slechts af te leiden hoeveel waterstofatomen in de stof voorkomen en hoe deze gebonden zijn aan andere atomen. In figuur 22 zie je een voorbeeld van een protonspectrum, hier van de stof ethanol. Je ziet drie pieken, met elk een chemische verschuiving. Als je die vervolgens opzoekt, kun je concluderen (zie hiervoor ook figuur 25 en uitleg daarbij) dat er een OH-groep, een CH<sub>2</sub>-groep en een CH<sub>3</sub>-groep aanwezig is.

Als je stoffen daadwerkelijk wilt gaan identificeren, moet je bij organische stoffen ook weten hoeveel koolstofatomen in de stof voorkomen. Daarvoor gebruik je dan een carbonspectrum. Hieruit is af te leiden hoeveel koolstofatomen voorkomen in de stof en hoe deze gebonden zijn aan andere atomen. In figuur 23 is een carbonspectrum van alanine weergegeven. Je ziet hier vier pieken met elk hun chemische verschuiving. Als je die gaat opzoeken, kun je concluderen dat de stof alanine is.

Omdat <sup>13</sup>C maar weinig in de natuur voorkomt, is het vaak moeilijker om van een stof die koolstofatomen bevat, een mooi spectrum te krijgen. Tegenwoordig is dit door nieuwe technieken eenvoudiger geworden (hier gaan we nu verder niet op in). Bij de analyse van

Figuur 23: "Carbonspectrum van alanine"



stoffen is een carbon spectrum bijna onmisbaar. Met die spectra kun je namelijk het aantal koolstofatomen tellen, en dus makkelijker een stof identificeren. Een protonspectra geeft slechts informatie over de waterstofatomen, terwijl we weten dat koolwaterstoffen vaak lange koolstofketens hebben.

De pieken uit een spectrum zijn niet altijd enkelvoudige lijntjes. Soms bestaat de piek uit meerdere piekjes. Dit wordt veroorzaakt door een verschijnsel dat 'spin-spin-coupling' heet. Het principe van dit verschijnsel is dat de spins van aan elkaar grenzende kernen kunnen paren als ze onderling op elkaar gaan inwerken (door middel van elektronen in elkaars banen). Hierdoor wordt het effectieve magnetische veld door een kern anders ervaren. Het resonantiesignaal wordt dan gespleten in meerdere componenten, met dezelfde intensiteit. De afstand tussen de componenten blijkt bij een bepaalde kern altijd dezelfde waarde te hebben, en wordt voorgesteld als J (in Hertz). In hoeveel componenten het signaal uiteenvalt, is te

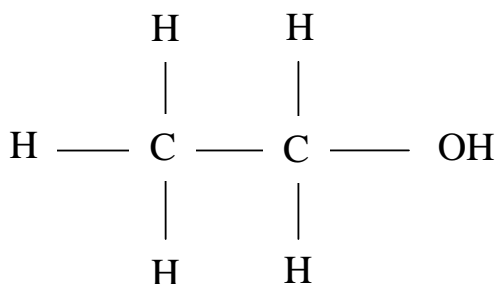
bepalen aan de hand van de n+1 regel en de driehoek van Pascal. De n+1 regel is een regel, waarbij n het aantal kernen is, die hetzelfde zijn en aan elkaar grenzen. Het aantal component is gelijk aan n+1. De driehoek van Pascal laat zien dat als er bijvoorbeeld 2 aangrenzende kernen zijn, de drie componenten qua intensiteit van de pieken de volgende verhouding hebben: 1 : 2 : 1. Dit wordt ook wel een triplet genoemd (zie figuur 24).

Figuur 24: “De driehoek van Pascal en relatieve intensiteiten componenten”

Aantal aangrenzende kernen	Menigvuldigheid van resonantie	Relatieve intensiteiten van pieken van componenten
0	Singlet	1
1	Doublet	1 1
2	Triplet	1 2 1
3	Quartet	1 3 3 1
4	Quintet	1 4 6 4 1
5	Sextet	1 5 10 10 5 1
6	Septet	1 6 15 20 15 6 1

Als we nu aan kijken naar de structuurformule van bijvoorbeeld ethanol (zie figuur 25), kunnen we zeggen hoe de pieken van het spectrum zijn opgebouwd. Ethanol heeft namelijk

Figuur 25: “Structuurformule van C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O”



drie ‘protongroepen’: een CH<sub>3</sub>-groep, een CH<sub>2</sub>-groep en een OH-groep. Bij de OH-groep zal nooit spin-spin-coupling optreden, omdat deze waterbruggen zal vormen, waardoor deze geen onderlinge interactie kan aangaan met andere atomen. De 2 H-atomen van de CH<sub>2</sub>-groep beïnvloeden dus de 3 H-atomen van de CH<sub>3</sub>-groep, waardoor de piek van de CH<sub>3</sub>-groep een triplet zal zijn. Omdat de 3 H-atomen van de CH<sub>3</sub>-groep de 2 H-atomen van de CH<sub>2</sub>-groep beïnvloeden, zal de piek van de CH<sub>2</sub>-groep een quartet zal zijn. Tevens zal

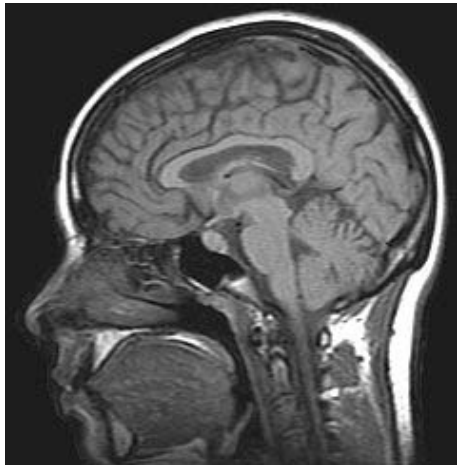
natuurlijk de OH-binding voor een enkelvoudige piek zorgen. Daarbij moet nog gezegd worden, dat een OH-binding nooit voor spin-spin-coupling zorgt, doordat deze waterstofbruggen aangaat met andere OH-bindingen. Daardoor beïnvloeden deze bindingen geen andere bindingen in het atoom.

### §3.3: “Toepassingen van NMR”

NMR kent vele toepassingen, omdat het een makkelijke, snelle en betrouwbare methode is om stoffen te analyseren. Zo wordt NMR, net als vele vormen van molecuulspectroscopie, in de industrie gebruikt. Onbekende stoffen die ontstaan bij productieprocessen kunnen geïdentificeerd worden en eventueel opgeruimd worden indien het schadelijk is voor het proces. Maar ook maken onderzoekers veel gebruik van deze methode. Tegenwoordig worden vooral veel vaste stoffen met NMR bekeken (vroeger werden vaak alleen vloeistoffen bekeken, vanwege hun duidelijke spectra). Dit levert vaak andere spectra op dan bij vloeistoffen (bredere pieken). Onderzoekers gebruiken NMR om de identiteit, structuur en/of eigenschappen van een stof te achterhalen. Daarnaast gebruiken ook veel biochemici die eiwitten produceren NMR. Daarbij dient NMR als een controlemiddel om te kijken of het eiwit dat gevormd is, ook daadwerkelijk het eiwit is dat het moest zijn, of dat er eventueel verontreinigingen in zitten.

Een van de belangrijkste toepassingen van NMR bevindt zich in de gezondheidszorg, en wel in vorm van een MRI-scan (zie figuur 26). MRI<sup>14</sup> (Magnetic Resonance Imaging) is naast de CT-scan het belangrijkste middel om het menselijke lichaam te analyseren. Waar de CT-scan

Figuur 26: "MRI-scan van de hersenen"



vooral gebruik maakt van Röntgenstraling, waardoor het dichte calcium in de botten goed zichtbaar gemaakt kan worden, maakt de MRI-scan gebruik van kernspinresonantiespectroscopie, waardoor bijvoorbeeld weefsels erg goed in kaart gebracht kunnen worden.

Een MRI-scanner is een groot apparaat waar de patiënt voor dat deel dat in beeld gebracht moet worden, onder gaat liggen. Het magneetveld van een MRI-scan (0,5 tot 0,7 Tesla sterk) wordt opgewekt door supergeleidende spoelen. Het is voor de veiligheid van de patiënt erg belangrijk dat deze alle metalen voorwerpen, voordat hij de scankamer ingaat, inlevert. Patiënten met iets van metaal in hun lichaam (bijvoorbeeld een kunstmatige vervanging van een (deel)orgaan) mogen dan ook geen MRI-scan laten maken. Het

risico op brandwonden en ander lichamelijk letsel is dan te groot. Het laten maken van een MRI-scan duurt ongeveer 30 tot 90 minuten. Zoals eerder vermeld is het principe van MRI hetzelfde als dat van NMR. De MRI-scanner zendt radiogolven uit naar het lichaam. De spin van de waterstofkernen in het weefsel van het lichaam kunnen daardoor omklappen. Na een tijdje valt de kern weer terug naar de grondtoestand en zendt de kern daarbij een foton uit. Door die waterstofkernen aan te slaan en te meten hoeveel van welke frequentie uitgezonden wordt, kun je tellen hoeveel waterstofkernen op welke plaatsen aanwezig zijn. Al deze gegevens worden aan een computer doorgegeven, die er een 3-dimensionaal plaatje van maakt (bijvoorbeeld van het waterstofgehalte). Aangezien verschillende soorten weefsels verschillende waterstofgehalten hebben, kunnen bloed, orgaanweefsel en vet onderscheiden worden. Aan de hand van het plaatje kunnen artsen afwijkingen en andere problemen zien.

---

<sup>14</sup> zie begrippenlijst op bladzijde 34

## **Hoofdstuk 4: “Onderzoek naar organische verbindingen met NMR”**

### **Inleiding**

Nu we de hele literatuurstudie hebben afgewerkt, is het tijd voor ons onderzoek. We hebben in de vorige hoofdstukken getracht het principe en de werking van NMR uit te leggen. Maar nu is het tijd voor het echte praktische werk. NMR heeft vele toepassingen, waaronder in de organische chemie. Wij hebben deze toepassing uitgekozen voor ons onderzoek, omdat het de meeste mogelijkheden bood voor een leuk onderzoek.

### **Onderzoeksvragen en hypothese**

In dit onderzoek analyseren we stoffen met behulp van NMR. Hoofdvraag bij dit onderzoek is dan ook:

*“Welke organische stoffen zitten er in de zes verschillende potjes?”*

Daarnaast willen we een helder beeld krijgen van de manier waarop deze analyse plaatsvindt. Hoe onderzoek je welke stoffen er in de potjes zitten? Daarom hebben we nog twee deelvragen voor dit onderzoek bedacht:

*“Hoe zijn organische stoffen met behulp van NMR te identificeren?”*

*“Hoe zijn verschillende kenmerkende organische verbindingen te onderscheiden met behulp van NMR?”*

We kunnen uiteraard niet van tevoren zeggen welke stoffen er in welke potjes zitten (aangezien onze scheikunde docent de stoffen in de potjes stopt en ons niet vertelt welke stoffen er in welke potjes zitten), dus een hypothese maken voor de hoofdvraag lijkt ons derhalve een overbodige zaak. Wel denken we dat we een hypothese hebben voor de deelvragen. Wij denken dat je de stoffen die je wilt onderzoeken, in een bepaalde hoeveelheid in het NMR-apparaat stopt, en dat de computer dan een spectrum voor je maakt. Aan de hand van het spectrum kun je dan de stoffen identificeren. En de verschillende kenmerkende organische verbindingen zijn waarschijnlijk te onderscheiden door te kijken naar de pieken van het spectrum en de plaats van hun chemische verschuiving ten opzichte van elkaar.

### **Opzet en uitvoering van het onderzoek**

Voor ons onderzoek gingen we op woensdag 26 oktober naar Nijmegen! Dhr. Schoorel had samen met Dhr. Bertens ons zes potjes gegeven. In elk potje zat een organische stof, opgelost in water, die wij moesten identificeren. Ons werd niet verteld in welk potje welke stof zat, maar we kregen wel een briefje met de antwoorden daarop mee, om het later te controleren. De bedoeling was, om van elke stof een protonenspectrum en carbonspectrum te maken, en dan met behulp van boeken die we meebrachten, de stoffen te identificeren.

Na een reis van minder dan een uur kwamen we in Nijmegen aan, in het Christiaan Huygensgebouw. In Nijmegen gebeurt daar veel onderzoek met behulp van NMR, maar ze hebben zelfs een rond gebouw ernaast staan, waar alleen maar NMR-onderzoek plaatsvindt. Bij NMR worden sterke magnetische velden opgewekt. Deze kunnen gevaarlijk zijn voor de omgeving. Vandaar een apart gebouw. Wij deden ons onderzoek in het Huygensgebouw, en werden daar geholpen door Arno, Ernst, Jos en Hugo. Het hele onderzoek duurde ongeveer van 10 uur tot 3 uur. Na eerst lang te hebben gewacht, werden we door Ernst naar een kamer gebracht, waar een gloednieuw NMR-apparaat (zie figuur 27) stond. Daar begonnen we aan

ons onderzoek, maar al snel bleek dat het apparaat nog niet ‘geshimmed’<sup>15</sup> was. Dat is het homogeniseren van het magnetisch veld dat je tijdens het onderzoek gebruikt. Omdat dus het hele apparaat nog afgesteld moest worden, hadden we alle tijd om eens goed naar het apparaat te kijken en de werking van het apparaat te leren begrijpen. Deze leggen we dan ook nu eerst uit.

Figuur 27: “Het NMR-apparaat”



Zoals al eerder uit is gelegd bestaat een NMR spectrometer uit een magnetisch veld waarin je een monster brengt en nog een magnetisch veld dat de spin van de atoomkernen verandert. Wij hebben ons onderzoek niet uitgevoerd op een (ouderwetse) NMR spectrometer

zoals beschreven in hoofdstuk 3, maar op een moderne puls-NMR spectrometer. De onderdelen van deze meter zijn ongeveer hetzelfde als bij de eerste NMR spectrometers alleen de pulsspectrometers werken op een iets andere manier. Vroeger werd de sterkte van het magnetische veld constant gehouden en werd de frequentie veranderd, of werd de frequentie constant gehouden en de sterkte van het magnetische veld veranderd. Bij puls-NMR worden deze twee factoren allebei constant gehouden met de waarden die bij bijvoorbeeld een proton of en  $^{13}\text{C}$  atoom horen. De puls-NMR spectrometer geeft dan een magnetische puls van de ingestelde sterkte en frequentie. Omdat het magnetisch veld dat voor deze puls zorgt loodrecht op het grote magnetische veld staat worden de spins van de atoomkernen  $90^\circ$  omgeklapt. Als de puls voorbij is dan gaan de spins weer in hun oorspronkelijke positie terug staan. Deze tijd wordt gemeten en is ook karakteristiek voor een bepaalde resonantiefrequentie. Omdat er nog niet veel gemeten was met de spectrometer die wij gebruikten, moest het hele apparaat nog afgesteld worden. We begonnen met het instellen van een aantal tijden. De lengte van één puls stelden we in op 1,0 seconden. Daarna moeten de kernen in het sample de tijd krijgen om weer in hun oude positie terug te keren. Daarvoor stelden wij de tijd in op 4,0 seconden. Het voordeel van puls-NMR is dat je in dit geval in 5,0 seconden een heel spectrum kunt krijgen terwijl dat bij de oude apparaten veel langer duurde.

Een belangrijk onderdeel van de puls-NMR spectrometer is de probe. Dit is de kern van de meter. Deze bestaat uit een cylinder waar het sample in past en uit een aantal spoelen die voor het magnetische veld zorgen dat de puls geeft. De probe past weer precies in een cylinder die binnen in een metalen ton zit waarin het grote magnetische veld wordt opgewekt. Het is heel belangrijk dat het magnetische veld dat de puls geeft homogeen is. Zou dit veld niet homogeen zijn dan zijn er kernen waarvan de spin niet helemaal  $90^\circ$  omklapt. Dit geeft natuurlijk een andere waarde wanneer de tijd wordt gemeten tot de spin weer op zijn

---

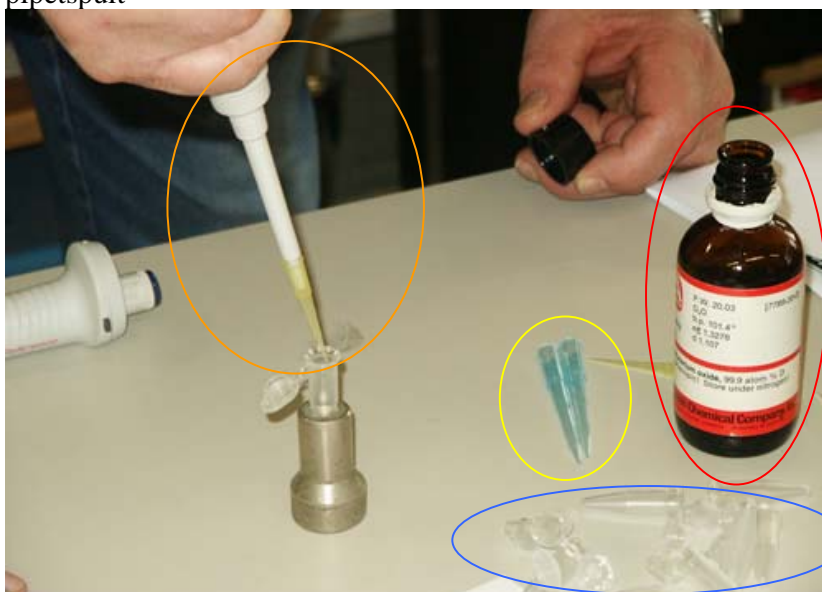
<sup>15</sup> zie begrippenlijst op bladzijde 34

oorspronkelijke positie is teruggekeerd. Het homogeniseren van het pulsveld wordt shimmen genoemd. Door middel van het veranderen van de sterkten van de veldjes in de probe wordt het pulsveld gehomogeniseerd.

De proefopstelling van ons onderzoek bestond uit drie delen:

- Het NMR-apparaat
- Een tafel met daarop de potjes, een aantal epjes<sup>16</sup> (hele kleine opslagbuisjes, zie figuur 28, blauw omcirkeld), een pipetteerspuit met spuitjes (zie figuur 28, oranje en geel omcirkeld) die erop moesten, buisjes waar de vloeistoffen in moesten (zie figuur 29) en een flesje D<sub>2</sub>O (zie figuur 28, rood omcirkeld)
- Een computer (zie figuur 30 op volgende bladzijde)

Figuur 28: “Deel 2 van proefopstelling: flesje D<sub>2</sub>O en epjes en pipetspuit”



Het apparaat is inmiddels uitgelegd. De computer diende voor de berekeningen en het maken van de spectra en het regelen van het magnetisch veld en het NMR-apparaat. Toen we eenmaal konden gaan meten, bleek dat we de stoffen eigenlijk niet in water hadden moeten oplossen (dit leverde een onduidelijk spectrum op), maar in D<sub>2</sub>O, een variant van water (D = deuterium). Deuterium bevat een

proton en een neutron, in plaats van één proton, en levert geen piek op in het spectrum vanwege het even aantal protonen en neutronen.

Omdat het massagetal even is, heeft het een spinkwantumgetal van 0. We begonnen dus met een pipetteerspuit telkens 0,5 ml uit de potjes te halen en in verschillende epjes te doen. Per epje pipetteerden we dan nog 0,5 ml D<sub>2</sub>O, en deden die in het epje. Elke keer paktten we een nieuwe spuit, opdat er geen verontreinigingen konden ontstaan. Hierna zorgden we ervoor dat het

Figuur 29: “Koen en een buisje met klaargemaakt monster”



<sup>16</sup> zie begrippenlijst op bladzijde 34

D<sub>2</sub>O mengde met de stof, door het te schudden. Als dat gedaan was, pipetteerden we een 0,5 ml uit het epje en deden dat in een heel dun buisje. Op dit buisje deden we een stop (hoever je de stop op het buisje moest doen, moest je afmeten met een houder). Daarna drukten we op de computer op een knop, waardoor we het monster in het apparaat konden stoppen. Na weer een druk op de knop, werd het monster het apparaat ‘ingezogen’. Het magnetisch veld werd aangezet, waarna we konden gaan shimmen. Als het magnetisch veld zo goed mogelijk

Figuur 30: “Rutger achter de computer”



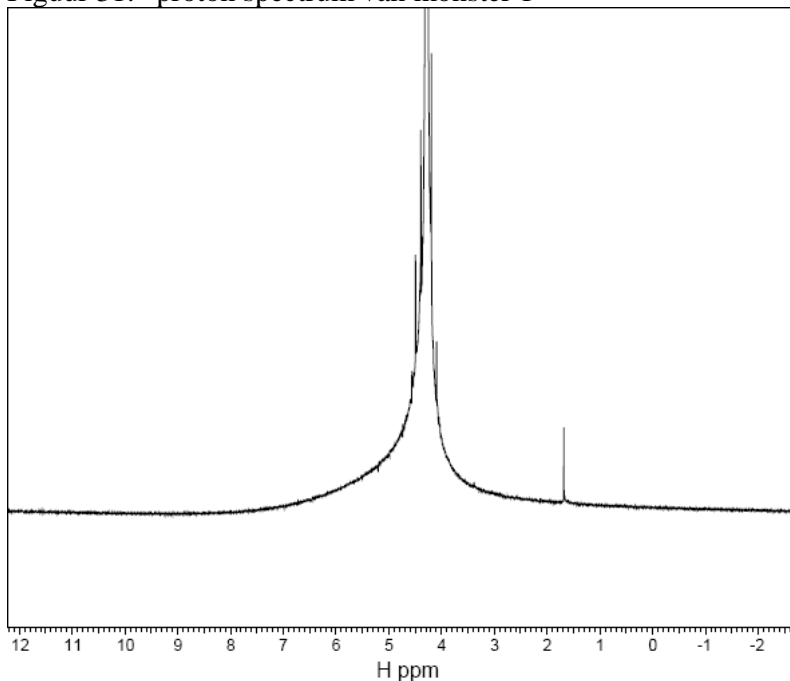
gehomogeniseerd was, maakten we een spectrum. Het spectrum analyseerden we en als we klaar waren, deden we het bovenstaande opnieuw voor de volgende stof. Hierbij werden we geholpen door Jos, Ernst en Hugo, die ons lieten zien hoe het moest. Protonspectra maken lukte redelijk, maar de carbonspectra waren te onduidelijk om er iets zinnigs over te zeggen. Na alle stoffen te hebben onderzocht, vertrokken we weer naar huis.

Omdat de spectra die we zelf hadden gemaakt niet heel goed gelukt waren, was het nogal moeilijk om te bepalen welke stoffen er in welke potjes zaten. Daarom kregen we enkele weken na het onderzoek van Ernst protonspectra (zonder waterpieken, dit was nodig om de identiteit van de stoffen te achterhalen. Onze spectra gaven daar te weinig informatie over) en carbonspectra (die hadden we nog niet) van de stoffen. Hij had op het papiertje gekeken welke stoffen er in welke potjes zaten en had in een database de spectra gevonden en naar ons gestuurd. Daar waren we erg blij mee, omdat we nu toch konden bepalen welke stoffen we hadden meegekregen. Vandaar ook dat de resultaten en verwerking uit twee delen bestaan: de spectra die we in Nijmegen hebben gezien en de spectra die we van Ernst hebben gekregen.

## Resultaten (Eigen onderzoek)

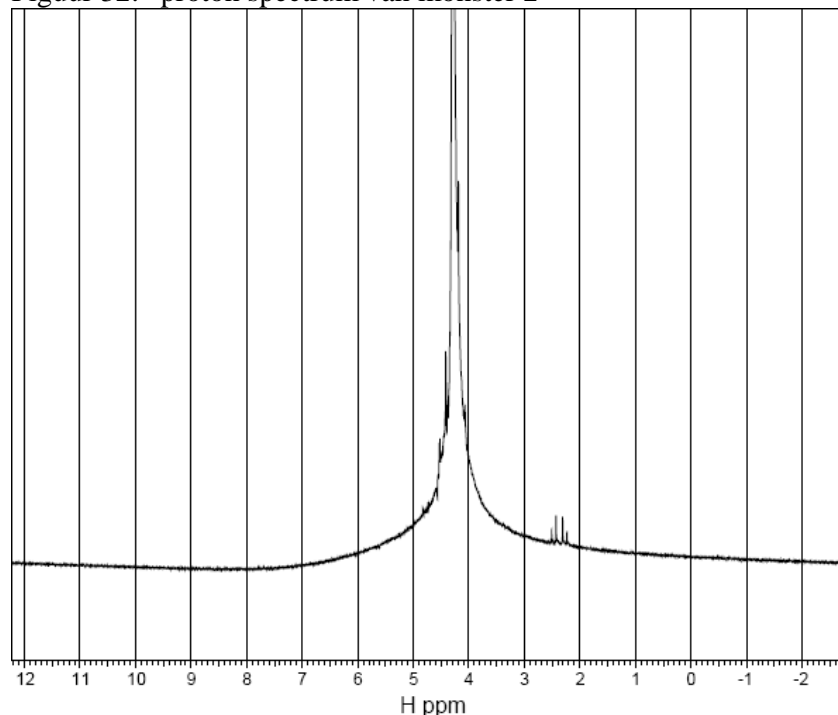
Omdat we bij ons onderzoek ontzettend veel spectra hebben gemaakt (en later ook nog eens spectra van Ernst hebben gekregen), leek het ons onverstandig om al die spectra achter elkaar in het werkstuk te zetten. Een lezer zou al gauw in slaap vallen van al die plaatjes zonder veel tekst ertussen. Vandaar dat we in de kern van ons profielwerkstuk slechts twee stoffen behandelen, de rest is in te vinden in de bijlagen. De eindresultaten van die vier stoffen vindt u echter wel in dit deel, namelijk in de conclusie.

Figuur 31: "proton spectrum van monster 1"



In het proton spectrum van monster 1 van figuur 31 hierboven is een zeer grote piek te zien rond 4 ppm. De tweede piek zit op 1,7 ppm. Omdat de intensiteit van de linkerpiek veel groter is dan die van de rechterpiek, kun je concluderen dat de kernen die een chemische verschuiving van 4 ppm hebben, in grotere hoeveelheden aanwezig zijn dan de andere in onze oplossing. Omdat we onze stoffen in water hadden opgelost, is het zeer waarschijnlijk dat de grote piek veroorzaakt wordt door het vele water. De verdere identiteit van de stof proberen we in de verwerking te achterhalen.

Figuur 32: "proton spectrum van monster 2"

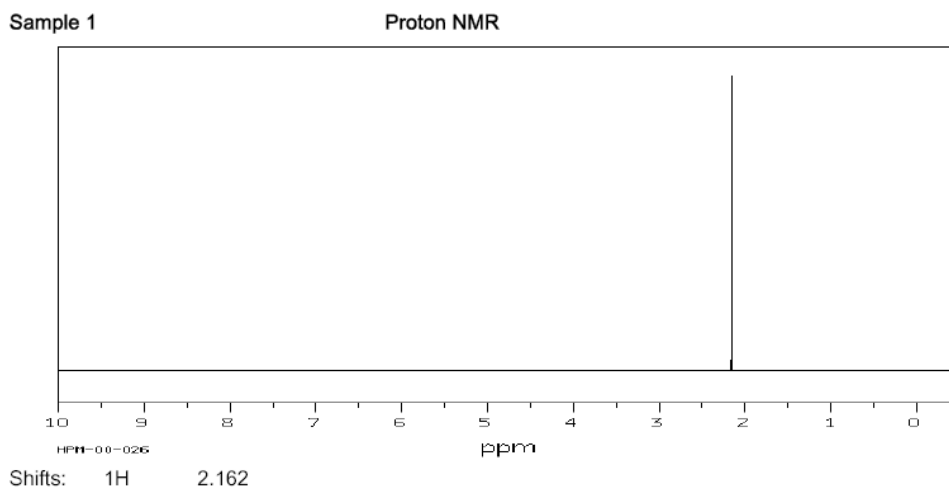


We zien in figuur 32 in het proton spectrum van monster 2 een grote piek rond de 4 ppm. Verder zie je verscheidene piekjes die op 2,6 en 2,7 ppm zitten. Omdat de afstand tussen de pieken niet gelijk is, is het geen quartet. Het zijn dus twee aparte pieken, die uit twee delen zijn opgebouwd: twee doubletten dus. Wederom is de piek van 4 ppm veroorzaakt door een stof die in vele grotere hoeveelheden aanwezig is dan de rest van de oplossing. Die stof zal dus weer water zijn. De identiteit van de stof die is opgelost, bespreken we verder in de verwerking.

## Resultaten (Later verkregen spectra)

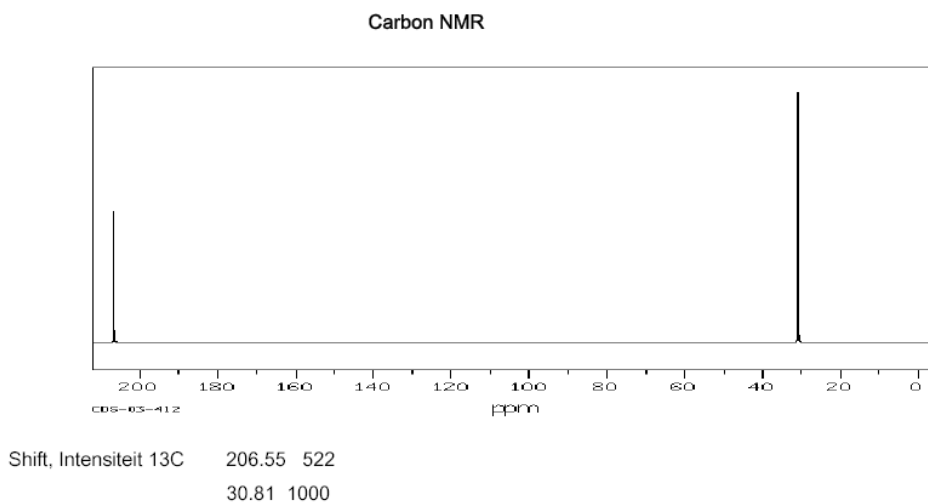
De spectra van dit onderdeel zijn ons geschonken door Ernst. De stoffen die hiervoor zijn gebruikt, zijn opgelost in D<sub>2</sub>O.

Figuur 37: "proton spectrum van monster 1"



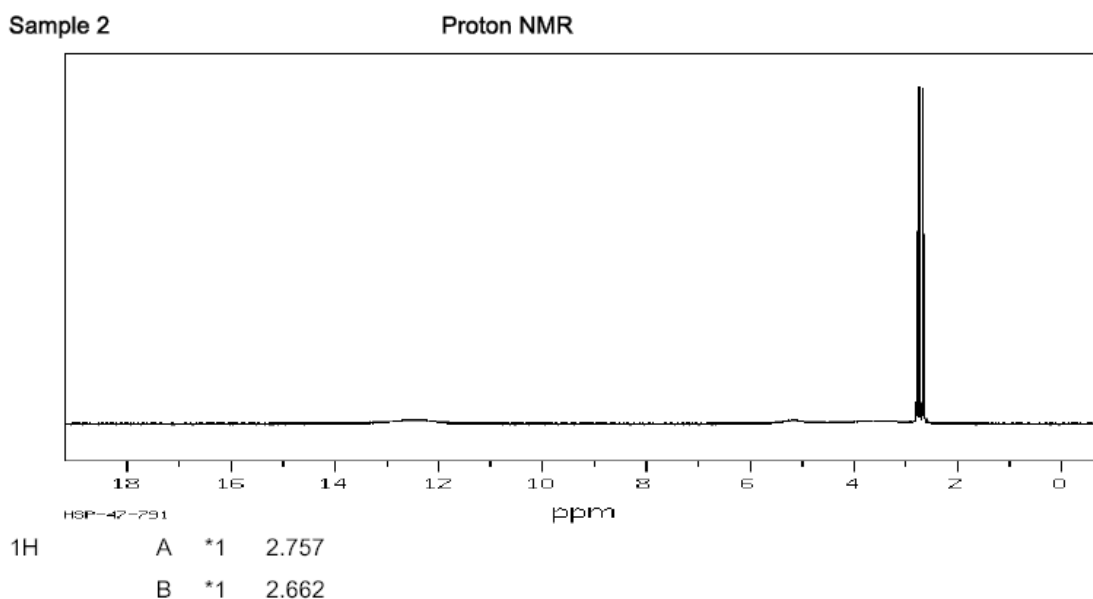
In figuur 37 valt een enkelvoudige piek te zien, met een chemische verschuiving van 2,162 ppm.

Figuur 38: "carbon spectrum van monster 1"



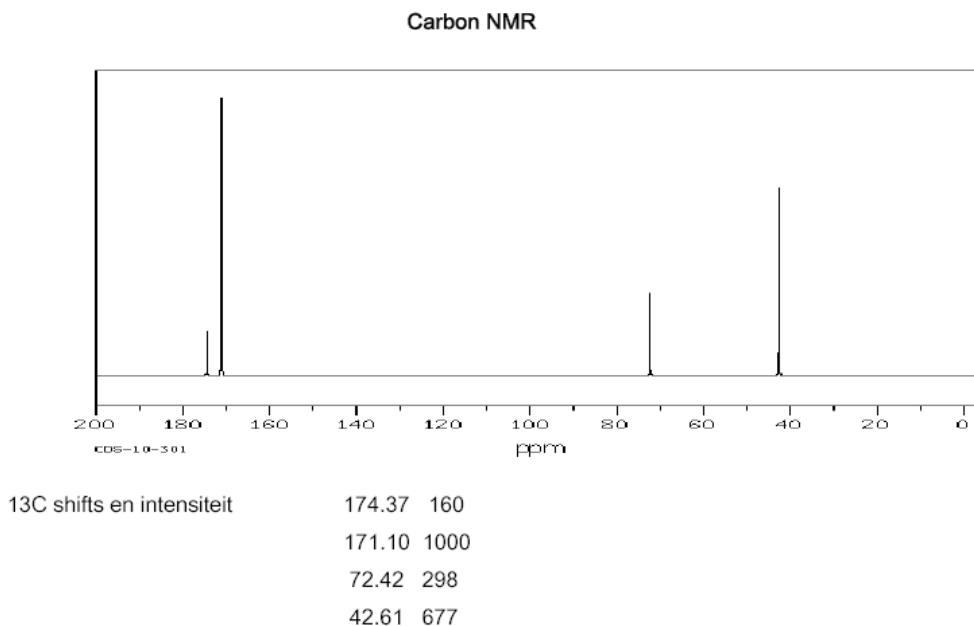
In figuur 38 zijn twee enkelvoudige pieken te zien. De ene heeft een chemische verschuiving van 206,55 ppm en een intensiteit van 522. De ander heeft een chemische verschuiving van 30,81 ppm en een intensiteit van 1000.

Figuur 39: "proton spectrum van monster 2"



In figuur 39 zijn als je goed kijkt twee doubletten te zien, waarbij de ene tweevoudige piek een chemische verschuiving van 2,757 ppm heeft en de andere tweevoudige piek een chemische verschuiving van 2,662 ppm heeft.

Figuur 40: "carbon spectrum van monster 2"



In figuur 40 zijn vier enkelvoudige pieken te onderscheiden. Deze hebben een chemische verschuiving van respectievelijk: 174,37 ppm, 171,10 ppm, 72,42 ppm en 42,61 ppm.

## Verwerking (eigen onderzoek)

Alle oplossingen die wij mee hadden genomen naar Nijmegen om te analyseren waren opgelost in water. Gewoon Water bevat 1-H atomen. Deze kunnen gebruikt worden bij proton-NMR gebruikt om een resonantie te krijgen. De pieken die op onze spectra te zien zijn worden dus niet alleen maar veroorzaakt door de stof die wij wilden onderzoeken, maar ook door het H<sub>2</sub>O waarin de stoffen waren opgelost. Omdat er relatief veel H<sub>2</sub>O in onze samples zat is er dus een grote piek te zien bij 4 ppm. Dit is op zichzelf niet zo erg, maar de piek is zo groot dat hij over de pieken van andere H atomen heen valt. Daarom kunnen we uit onze eigen spectra maar een deel van de stoffen analyseren.

### Monster 1

Op het spectrum van monster 1 van figuur 31 is wel een piek te zien op 1,7 ppm. Dit wijst op drie H-atomen, die aan een C atoom zijn gebonden. Het kan dus een stof zijn die bestaat uit één C-atoom, drie H-atoom en nog een restgroep. We weten niet zeker of er maar 1 C-atoom in de stof zit, omdat we geen 13-C-spectrum konden maken. Het 13-C-spectrum zal duidelijkheid brengen in de structuurformule van deze stof.

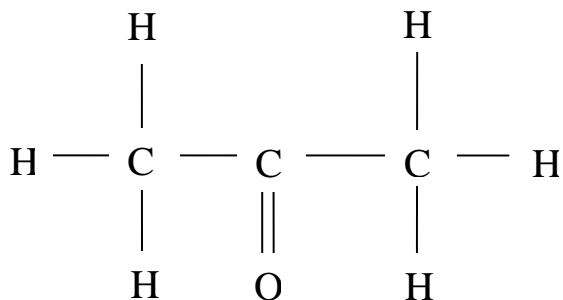
### Monster 2.

Ook in figuur 32 is een grote piek van water te zien. Uit de kleine piek de rechts naast die van water te zien is, is echter meer af te leiden. Zoals je ziet is de afstand tussen de meeste links gelegen piek en die daarnaast even groot als de afstand tussen de meest rechts gelegen piek en die daarnaast. Maar de afstand tussen de twee middelste pieken is niet even groot als de andere twee afstanden. Daarom is dit geen quartet, ook al ziet de intensiteit er uit als 1 3 3 1. Het zouden twee doubletten met niet precies dezelfde intensiteit kunnen zijn. Gezien hun chemische verschuiving zouden het dan twee CH<sub>2</sub>-groepen kunnen zijn. Meer over deze stof valt hier echt niet te zeggen.

## Verwerking (later verkregen spectra)

### Monster 1:

We beginnen met de bespreking van het proton spectrum van monster 1. Je ziet in figuur 37 een enkelvoudige piek met een chemische verschuiving van 2,162 ppm. Dit wijst op een alkaan (CH<sub>3</sub>-groep). Als we vervolgens naar het carbon spectrum van figuur 38 kijken, zien we twee enkelvoudige pieken, met een chemische verschuiving van respectievelijk 206,55 ppm en een intensiteit van 522 en een chemische verschuiving van 30,81 ppm en een intensiteit van 1000. Uit het feit dat de intensiteit van de rechter piek twee keer zo groot is als de linker piek, kunnen we concluderen dat er twee CH<sub>3</sub>-groepen zijn. De linker piek wijst op een C=O binding. Er is geen sprake van spin-spin-coupling, dus de twee CH<sub>3</sub>-groepen zitten niet naast elkaar. Nu kunnen we zeggen welke stof er in potje 1 zit. Er zit propanon (aceton) in (zie figuur 49 hieronder voor de structuurformule).

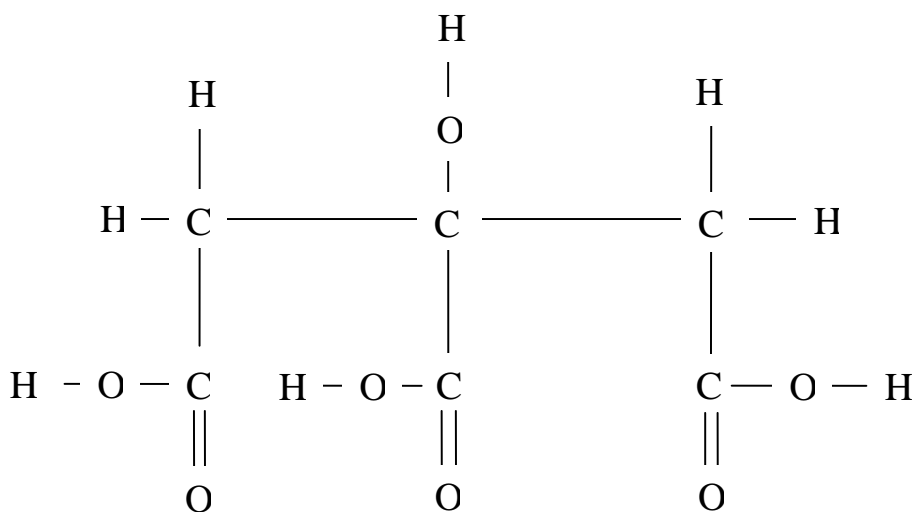


Figuur 49: “Structuurformule van propanon (aceton), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O.

## Monster 2

Allereerst de bespreking van het protonspectrum van figuur 39. Daarin zie je twee doubletten. Dat wijst erop, dat er twee groepen beïnvloed worden door één H-atoom (dus door een CH-groep). De chemische verschuivingen van 2,757 ppm en 2,662 ppm duiden op twee CH<sub>2</sub>-groepen. Verder is er in het protonspectrum niets te zien. In het carbonspectrum van figuur 40 zijn maar liefst vier enkelvoudige pieken te onderscheiden. Deze hebben een chemische verschuiving van respectievelijk: 174,37 ppm, 171,10 ppm, 72,42 ppm en 42,61 ppm. De piek van 72,42 ppm kan wijzen op een C-O-binding (waarschijnlijk C met OH-groep). De piek van 42,61 ppm wijst op een CH<sub>2</sub>-groep. Gezien de redelijk hoge intensiteit zouden dit dus twee CH<sub>2</sub>-groepen kunnen zijn. De piek van 171,10 ppm kan wijzen op een O-C=O-binding (waarschijnlijk COOH-groep). Gezien de hoge intensiteit van die piek zijn het vermoedelijk meerdere COOH-groepen (twee bijvoorbeeld). Als we naar de piek van 174,37 ppm kijken, zou die op nog een COOH-groep kunnen wijzen, maar het is logischer als er maar één piek zou zijn voor de COOH-groepen. Desondanks zou het dan betekenen dat er drie COOH-groepen zouden zijn. Dan zouden we op citroenzuur als monster 2 uitkomen (voor de structuurformule, zie figuur 50). Waarom de er dus voor de drie COOH-groepen twee pieken zijn valt moeilijk te zeggen.

Overigens zou bij velen de vraag kunnen opkomen: “Waarom zie je in het protonspectrum geen pieken van een OH-groep, of de COOH-groepen?” Dat is zeker een vraag waar wij mee zaten. Maar wij hebben een oplossing gevonden. De COOH-groepen zijn zuren, dat wil zeggen dat ze een H<sup>+</sup>-deeltje kunnen opnemen. Ze zijn tevens zwakke zuren, wat wil zeggen dat ze in water enkele H<sup>+</sup>-deeltjes afstaan, maar niet allemaal (dit in tegenstelling tot sterke zuren, die dat wel doen). Het afstaan van die deeltjes gebeurt in een evenwicht, waarbij er per seconde evenveel deeltjes worden afgestaan als opgenomen. De H-protonen ‘zwemmen’ dus ergens tussen het citroenzuurmolecuul en het D<sub>2</sub>O-molecuul in (D<sub>2</sub>O of H<sub>2</sub>O maakt in dit verband niets uit). Daarom komt er geen piek van in het protonspectrum. Hetzelfde geldt voor de COH-groep. Deze is een zwakke base, wat wil zeggen dat deze in water een evenwicht vormt met water, waarbij deze H<sup>+</sup>-deeltjes opneemt en afstaat. Ook deze H-protonen ‘zwemmen’ tussen het citroenzuurmolecuul en het watermolecuul in (hier D<sub>2</sub>O-molecuul). Daarom verschijnt ook hier geen piek van in het protonspectrum. Tenslotte verschijnt er wel een piek van D<sub>2</sub>O met het opgenomen H<sup>+</sup>-deeltje. Maar deze is in het spectrum weggehaald, omdat deze niets over het molecuul verteld.



Figuur 50: “Structuurformule van 2-hydroxy-1,2,3-propaantricarbonzuur (citroenzuur) $C_6H_8O_6$ ”

## Vergelijking

Nu we zowel aan de hand van onze eigen spectra, als aan de hand van de later verkregen spectra analyses hebben gemaakt van de zes monsters, is het tijd om onze uitkomsten te vergelijken met het papiertje waarop de antwoorden staan. Daarbij moet gezegd worden, dat we aan de hand van onze eigen spectra niet echt konden zeggen welke stoffen er in de potjes zaten, aangezien we alle stoffen in water hadden opgelost, in plaats van  $D_2O$ , en de machine nog niet was afgesteld. We kunnen nu alleen kijken of we enkele groepen van de stof goed hadden, dus of ze de spectra die we wel zagen, goed geïnterpreteerd hebben. Volgens dat papiertje zitten de volgende stoffen in de potjes:

- Potje 1: propanon (aceton),  $C_3H_6O$ .

Dit hadden we bij de tweede verwerking (met behulp van de later verkregen spectra) goed. Bij onze eigen verwerking hadden we goed gezien dat er een  $CH_3$ -groep aanwezig was. Maar omdat we geen carbonspectrum hadden, konden we niet zien dat er twee  $CH_3$ -groepen waren. Met een carbonspectrum hadden we het aan de intensiteit van de piek van 30,81 ppm in het carbonspectrum kunnen zien, aangezien deze twee keer zo groot was als de linkerpiek. Ook hadden we dus geen linkerpiek (want geen carbonspectrum), waardoor we de  $C=O$ -binding niet konden aantonen.

- Potje 2: 2-hydroxy-1,2,3-propaantricarbonzuur (citroenzuur) $C_6H_8O_6$ .

We hadden het bij onze tweede verwerking goed gezien. Bij onze eigen verwerking konden we helemaal niets zeggen over welke stof het was. We zagen alleen twee mogelijke doubletten, wat wees op twee  $CH_2$ -groepen, maar meer zagen we niet. Dat we niet meer zagen is al uitgelegd bij de tweede verwerking. De H-protonen die door  $D_2O$  zijn opgenomen, geven wel een piek, maar deze zit in de grote waterpiek, waardoor we deze niet apart konden onderscheiden. Van monster 2 hadden we ook geen carbonspectrum, waardoor we niet konden zeggen water er in potje 3 zat. Met het carbonspectrum hadden we gezien dat er  $COOH$ -groepen en een  $COH$ -groep waren.

## Conclusie

*“Welke organische stoffen zitten er in de verschillende potjes?”*

Potje	Stof
1	propanon (aceton), C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
2	2-hydroxy-1,2,3-propaantricarbonsuur (citroenzuur) C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>
3	ethanal, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
4	ethaanzuur, CH <sub>3</sub> COOH
5	2-propanol, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O
6	methanol, CH <sub>3</sub> OH

*“Hoe zijn organische stoffen met behulp van NMR te identificeren?”*

Door de organische stoffen op te lossen in D<sub>2</sub>O en in een NMR-apparaat te plaatsen, is het mogelijk een proton spectrum en een carbonspectrum te maken. Uit het spectrum valt vervolgens de identiteit van het monster vast te stellen. Dit kan door de pieken van de verschillende kenmerkende organische verbindingen, zoals COOH groepen en dergelijke te analyseren. Als de pieken uit meerdere delen zijn opgebouwd, is er sprake van spin-spin-coupling. Na analyse van alle pieken, kun je de identiteit van een stof bepalen en een structuurformule tekenen.

*“Hoe zijn verschillende kenmerkende organische verbindingen te onderscheiden met behulp van NMR?”*

In het proton spectrum en het carbon spectrum van een stof zijn pieken te zien. Deze pieken hebben allen een chemische verschuiving in ppm. Omdat elke kenmerkende organische verbindingen een eigen kenmerkende chemische verschuiving heeft, valt uit de chemische verschuivingen af te leiden welke groepen er aanwezig zijn (bijvoorbeeld OH-groep, COOH-groep etc.). Als de pieken uit meerdere delen zijn opgebouwd, is er sprake van spin-spin-coupling. Ook hiermee kan er onderscheid gemaakt worden tussen verschillende verbindingen (bijvoorbeeld of het een CH<sub>2</sub>-groep, dan wel een CH<sub>3</sub>-groep is).

Onze hypothesen bleken juist. We dachten al dat door de stof in het apparaat te plaatsen en de spectra te maken en te analyseren, je de identiteit van de stof kon achterhalen. Ook juist was de gedachte dat de verschillende organische verbindingen te onderscheiden waren door hun plaats in het spectrum (hun chemische verschuiving). Over de potjes viel vooraf niets te zeggen, dus een hypothese over die vraag konden we vooraf niet maken en nu achteraf ook niet bespreken.

## Eindconclusie

*“Hoe wordt kernspinresonantiespectroscopie gebruikt in de chemie?”*

Kernspinresonantiespectroscopie wordt in de chemie vooral gebruikt voor het identificeren van onbekende stoffen. In de chemische industrie en tijdens chemisch onderzoek wordt hier dankbaar gebruik van gemaakt. Vroeger duurde dit erg lang om een compleet spectrum te krijgen. Maar sinds de puls-NMR wordt toegepast, is het mogelijk veel sneller spectra te maken. Deze zijn heden ten dage tevens nauwkeuriger. Door een monster van een stof in een NMR-apparaat te plaatsen, kun je een computer een spectrum laten maken. Door deze te analyseren is de identiteit van de stof te achterhalen.

*“Wat is spectroscopie?”*

Spectroscopie is het bestuderen van spectra die visueel waarneembaar zijn gemaakt met behulp van een spectroscop. Het doel van spectroscopie is dan ook vaak het identificeren van onbekende stoffen. Spectra zijn hierbij diagrammen die ontstaan bij metingen aan stoffen. Zo heb je lichtspectra, waarbij frequenties van licht zijn weergegeven, maar ook de samenstelling van hoge en lage tonen in geluid kunnen met spectra helder gemaakt worden.

*“Welke vormen van spectroscopie zijn er?”*

Er zijn verschillende vormen van spectroscopie. Deze zijn globaal in te delen in twee hoofdgroepen: molecuulspectroscopie en atoomspectroscopie. Atoomspectroscopie heeft twee belangrijke vormen: AAS en AES. Het principe van beide berust op het uitzenden en opnemen van fotonen door atoomsoorten. Door licht door een atoom te sturen en te onderzoeken welke intensiteiten de verschillende frequenties hebben, is af te leiden welk atoomsoort het is. Hiermee kun je geen moleculen onderling onderscheiden. Dit kan wel met molecuulspectroscopie. Belangrijke vormen hiervan zijn infraroodspectroscopie en UV-spectroscopie. Massaspectrometrie en kernspinresonantiespectroscopie horen er niet echt bij, maar worden wel tot deze groep gerekend. Het principe bij deze vormen is ook vaak gebaseerd op het absorberen van bepaalde hoeveelheden energie.

*“Wat zijn organische verbindingen?”*

Organische verbindingen zijn moleculen waarin de elementen koolstof (C) en waterstof (H) voorkomen. Er bestaan verschillende soorten bindingen tussen de koolstofatomen en andere atomen in een molecuul. Zo kan er tussen twee C-atomen een enkelvoudige, dubbele, of drie-dubbele binding voorkomen. Ook kan bijvoorbeeld een zuurstofatoom (O) enkelvoudig of dubbelvoudig gebonden zijn met een C-atoom.

*“Hoe zien de belangrijkste organische verbindingen eruit?”*

De organische verbindingen zijn in te delen in verschillende groepen. Belangrijke groepen zijn de alkanen, alkenen en alkynen. Alkanen bevatten geen dubbele bindingen en alkenen wel. De alkynen bevatten zelfs een drie-dubbele binding. De alcoholen vormen ook een belangrijke groep. Deze bevatten een -OH groep. De ethers zijn isomeer met de alcoholen. Ethers bevatten echter een -O- groep. Een ether is dus uit twee delen opgebouwd. Er bestaan ook koolwaterstoffen met een =O groep. Een dubbelgebonden O dus. Als dit O-atoom aan een primair C-atoom zit dan heet zo'n stof een aldehyde. Zit zo'n =O groep aan een secundair of tertiair C-atoom dan is er sprake van een keton. De 4<sup>e</sup> belangrijke groep organische verbindingen zijn de carbonzuren. Deze bevatten een -COOH groep. Dat is een C-atoom met daaraan vast een dubbelgebonden O en een OH groep. Deze groep kan als zuur reageren.

# Profielwerkstuk Kernspinresonantiespectroscopie

© havovwo.nl februari 2006

Koen op 't Hoog & Rutger Heinen

---

*“Wat is kernspinresonantiespectroscopie?”*

Kernspinresonantiespectroscopie, ofwel NMR, berust op het hebben van een spin van sommige atoomsoorten. Door deze atoomsoorten in een magnetisch veld te brengen, kan de spin bij een bepaalde resonantiefrequentie van een tweede magnetische veld omklappen, waardoor een netto-absorptie optreedt, en die is te meten. Vroeger bestond een eenvoudig NMR-apparaat uit een groot magnetisch veld en een monster met een spoel eromheen, die zorgt voor het tweede magnetische veld. Tegenwoordig wordt vooral gebruik gemaakt van puls-NMR.

*“Wat voor toepassingen van kernspinresonantiespectroscopie zijn er?”*

Kernspinresonantiespectroscopie wordt vooral gebruikt in de industrie, in de biochemie en in de geneeskunde. In de industrie wordt dit vaak gebruikt om te controleren of er tijdens het proces stoffen zijn ontstaan die je niet in het proces wilt hebben. In de biochemie gebruiken biologen vaak NMR om te controleren of eiwitten die ze hebben gemaakt wel echt de eiwitten zijn die ze wilden maken. Ook voor ander onderzoek aan stoffen wordt NMR veel gebruikt. Daarnaast heeft NMR een toepassing in de geneeskunde. Een MRI-scan is gebaseerd op het principe van kernspinresonantie. Door waterstofkernen in het lichaam aan te slaan, is te meten hoeveel waterstofatomen op plaatsen in het lichaam aanwezig zijn. Een computer maakt hier een plaatje van en aan de hand daarvan onderzoeken artsen hun patiënten.

*“Welke organische stoffen zitten er in de verschillende potjes?”*

Potje	Stof
1	propanon (aceton), C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
2	2-hydroxy-1,2,3-propaantricarbonsuur (citroenzuur)C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>
3	ethanal, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
4	ethaanzuur, CH <sub>3</sub> COOH
5	2-propanol, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O
6	methanol, CH <sub>3</sub> OH

*“Hoe zijn organische stoffen met behulp van NMR te identificeren?”*

Door de organische stoffen op te lossen in D<sub>2</sub>O en in een NMR-apparaat te plaatsen, is het mogelijk een proton spectrum en een carbonspectrum te maken. Uit het spectrum valt vervolgens de identiteit van het monster vast te stellen. Dit kan door de pieken van de verschillende kenmerkende organische verbindingen te analyseren. Als de pieken uit meerdere delen zijn opgebouwd, is er sprake van spin-spin-coupling. Na analyse van alle pieken, kun je de identiteit van een stof bepalen en een structuurformule tekenen.

*“Hoe zijn verschillende kenmerkende organische verbindingen te onderscheiden met behulp van NMR?”*

In het proton spectrum en het carbon spectrum van een stof zijn pieken te zien. Deze pieken hebben allen een chemische verschuiving in ppm. Omdat elke kenmerkende organische verbindingen een eigen kenmerkende chemische verschuiving heeft, valt uit de chemische verschuivingen af te leiden welke groepen er aanwezig zijn. Als de pieken uit meerdere delen zijn opgebouwd, is er sprake van spin-spin-coupling. Ook hiermee kan er onderscheid gemaakt worden tussen verschillende verbindingen.

## **Evaluatie**

### **Procesevaluatie**

Voor ons zijn het interessante maanden geweest. Wij hadden al voor het zesde jaar begon hoge verwachtingen van ons profielwerkstuk en nu we aan het eind zijn gekomen, is het ook tijd om even terug te kijken. Allereerst naar het proces, en vervolgens naar het product.

Wat ons betreft is het proces zeer voorspoedig verlopen. Op de samenwerking viel eigenlijk niets aan te merken. Het is natuurlijk ook makkelijker om samen te werken als je elkaar al langer kent en bevriend bent, dan wanneer je dat niet bent, maar desalniettemin verliep de samenwerking erg goed. Afspraken werden nagekomen door ons allebei, de inzet kwam duidelijk van beide kanten en de verdeling was ook goed. We hadden echter ook een paar problemen, die optraden tijdens het onderzoek. Zoals al eerder vermeld in het onderzoek, hadden we de stoffen opgelost in water. Achteraf was dit geen goede keuze en hadden we de stoffen óf niet moeten oplossen óf in D<sub>2</sub>O moeten oplossen. Dan hadden we geen grote waterpiek in het midden gezien en was de analyse een stuk makkelijker geweest. Tevens konden we geen carbon spectrum maken. <sup>13</sup>C komt voor een beperkt deel voor in een koolwaterstof, zoals in de theorie vermeld. Het is dus al moeilijk wanneer de stof niet eens is opgelost, om er een spectrum van te maken. Als je het dan ook nog oplost in water, waardoor de concentratie kleiner wordt, is het bijna niet mogelijk om een mooi en duidelijk carbon spectrum te maken. Bovendien was het NMR-apparaat, dat we gebruikt hebben met het onderzoek, nog niet goed afgesteld. Hierdoor verloren we veel tijd, en waren de spectra nog niet zo nauwkeurig als ze hadden kunnen zijn.

Door al deze zaken waren we genoodzaakt om ons onderzoek aan te passen en konden we slechts gedeeltelijk via onze eigen bevindingen conclusies trekken over de identiteit van de stoffen. Dit had dus een zeker effect op ons product: we moesten spectra van Ernst gebruiken om de kwaliteit van het onderzoek te waarborgen.

### **Productevaluatie**

Over ons profielwerkstuk kunnen we heel kort zijn: het is wat ons betreft werkelijk het meesterwerk van ons beiden. In onze gehele leven op St. Odulphuslyceum hebben we nog nooit zo intens aan een werkstuk gewerkt als nu, en dat heeft zijn effect gehad op het product. We zijn er apetrots op. De kwaliteit van ons profielwerkstuk is naar onze mening ook erg hoogstaand. Het is een moeilijk verhaal, dat beseffen we ons wel degelijk. Echter, we zijn er ook van overtuigd dat iedereen die dit leest, toch aan het eind het een en ander heeft opgestoken. Wij hebben althans ons uiterste best gedaan om het werk toch zo makkelijk leesbaar te maken, aan de hand van afbeeldingen en verwoording. Wij menen hier goed in geslaagd te zijn. Al met al is dit werkelijk een werk waar we nog lang aan zullen denken. Wij hopen dat we op een dag ooit met genegenheid terug zullen denken aan dit profielwerkstuk en dat anderen het als een inspiratiebron zullen gebruiken voor hun profielwerkstuk.

## ***Begrippenlijst***

AAS:	Afkorting: Atomaire Absorptie Spectroscopie.
AES:	Afkorting: Atomaire Emissie Spectroscopie.
Chemical shift:	Engels voor “Chemische verschuiving”.
Elektron:	Buiten de kern van het atoom gelegen elementair deeltje, met andere elektronen drager van de negatieve lading van dat atoom.
Epjes:	Hele kleine opslagbuisjes. Geschikt voor het werken met kleine monsters (enkele microliter).
Foton:	Elementair deeltje waaruit elektromagnetische straling is samengesteld.
Integraal:	Volledig, voltallig. Een integraal getal is een geheel getal (1,2,3 etc.) Een half-integraal getal is een half getal ( $\frac{1}{2}$ , 1,5 etc.)
IR:	Afkorting: Infrarood
MRI:	Afkorting uit het Engels: Magnetic Resonance Imaging.
Neutron:	Elektrisch neutraal kerndeeltje met ongeveer gelijke massa als het proton.
NMR:	Afkorting uit het Engels: Nuclear Magnetic Resonance. In het Nederlands: Kernspinresonantiespectroscopie.
Proton:	Elementair positief elektrisch kerndeeltje, een van de bouwstenen van de materie.
Shimmen:	Het homogeniseren van het magnetisch veld dat je tijdens het onderzoek gebruikt.
Spectroscopie:	Het bestuderen van spectra die visueel waarneembaar zijn gemaakt met behulp van een spectroscop.
Spin:	De eigenschap van atoomkerndeeltjes om om een denkbeeldige as te draaien.
UV:	Afkorting: Ultraviolet.

# Profielwerkstuk Kernspinresonantiespectroscopie

© havovwo.nl februari 2006

Koen op 't Hoog & Rutger Heinen

## Profielwerkstuklogboek

Wanneer		Tijdsduur	Wie	Wat
01-09-2005	School	2 uur	R + K	Opstartmiddag + onderwerp kiezen
01-09-2005	School	2 uur	R + K	Gesprek met V (over onderzoek)
03-09-2005	Rutger	½ uur	R	Mailen universiteit Eindhoven
04-09-2005	Koen	½ uur	K	Mailen universiteit Nijmegen + Wageningen
06-09-2005	School	1 uur	R + K	Onderzoeksvragen bedacht
07-09-2005	OBT	½ uur	R + K	Bezoek aan de Openbare Bibliotheek Tilburg
08-09-2005	School	2 uur	R + K	Vragen goed laten keuren, Plan van Aanpak
14-09-2005	School	1 uur	R + K	Bevestiging onderzoek + onderzoeksopzet bedacht
15-09-2005	School	1 uur	R + K	Vragen aan Dhr. S (stoffen) en gesprek met Dhr. V
17-09-2005	Rutger	3 uur	R	Info doorlezen
18-09-2005	Koen	4 uur	K	Info doorlezen
22-09-2005	Rutger	2 uur	R	Info doorlezen
22-09-2005	Koen	1 ½ uur	K	Info doorlezen
28-09-2005	Rutger	3 uur	R + K	Theorie uitwerken → hoofdstuk 1
29-09-2005	Rutger	2 uur	R + K	Theorie uitwerken → hoofdstuk 2
05-10-2005	Rutger	1 uur	R	Theorie uitwerken → hoofdstuk 1
06-10-2005	Koen	2 uur	K	Theorie uitwerken → hoofdstuk 2
12-10-2005	Rutger	1 uur	R + K	Afronden theorie
13-10-2005	School	2 uur	R + K	Onderzoek voorbereid
20-10-2005	School	1 uur	R + K	Mailen onderzoek + afspraken dag onderzoek maken
20-10-2005	Rutger	2 uur	R + K	Inleiding (Rutger), Voorwoord (Koen)
24-10-2005	Koen	1 uur	K	Titelpagina maken
24-10-2005	Rutger	1 uur	R	Stoffen gehaald bij Dhr. S
26-10-2005	Nijmegen	6 uur	R + K	Onderzoek naar organische verbindingen in het Christiaan Huygensgebouw in Nijmegen
27-10-2005	School	1 uur	R + K	Bespreken onderzoek, gesprek met Dhr. V
COMPO	x	x	x	Niets gedaan aan PWS
10-11-2005	School	1 uur	R + K	Mailen met Nijmegen voor ontvangen spectra, bekijken spectra
16-11-2005	Rutger	2 uur	R + K	Analyseren spectra
17-11-2005	Rutger	1½ uur	R + K	Uitwerken onderzoek
23-11-2005	Rutger	2 uur	R + K	Uitwerken onderzoek
30-11-2005	Rutger	1 uur	R + K	Afronden onderzoek
01-12-2005	School	1 uur	R + K	Bronnenlijst en overige bijlagen, opmaak
07-12-2005	Rutger	3 uur	R + K	Afronden profielwerkstuk
09-12-2005	School	x	R + K	Inleveren concept profielwerkstuk
15-12-2005	School	20 min	R + K	Gesprek met Dhr. V over concept
05-01-2006	Rutger	3 uur	R + K	Afmaken profielwerkstuk
13-01-2006	School	x	R + K	Inleveren profielwerkstuk

## **Literatuurlijst**

### **Boeken:**

Flink, R.J. (1992), "Atoomtheorie, Natuurkunde voor het HBO", Baarn: Uitgeverij Intro, tweede druk.

Kealey, D. & P.J. Haines (2002), "Instant Notes: Analytical Chemistry", Oxford: BIOS Scientific Publishers Ltd., eerste druk.

Pieren, L.O.F. et al (2003), "Chemie VWO bovenbouw, scheikunde 1 deel 2", Groningen: Wolters-Noordhoff, vijfde druk.

Roberts, John. D.& Marjorie C. Caserio (1967), "Modern organic chemistry", New York: W.A. Benjamin, Inc., eerste druk.

Udo, R. & dr. J.C.A. Zwart-Vessies (1998), "Scheikunde voor het laboratoriumonderwijs, Instrumentale analyse", Zutphen: Uitgeverij Thieme, eerste druk.

### **Artikelen van sites:**

Anoniem (2004), "Atoommodel van Sommerfeld",  
[http://nl.wikipedia.org/wiki/Atoommodel\\_van\\_sommerfeld](http://nl.wikipedia.org/wiki/Atoommodel_van_sommerfeld), 5-12-2004

Anoniem (2004), "Molecuulspectroscopie",  
<http://nl.wikipedia.org/wiki/Molecuulspectroscopie> 31-10-2004  
(verder op pagina: [infraroodspectroscopie](#) en [kernspinresonantie-spectroscopie](#) aanklikken)

Hornak Joseph P. "The Basics of NMR",  
<http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/nmr-main.htm> 1997

Rzepa Henry, "NMR Spectroscopy. Principles and Application",  
<http://www.ch.ic.ac.uk/local/organic/nmr.html> 1994

## ***Bijlage 1: “Onderzoeksvragen”***

PWS 6VWO Natuur en Techniek

Rutger Heinen  
Koen op 't Hoog  
Klas 6<sup>E</sup>

Onderwerp: Kernspinresonantiespectroscopie

Hoofdvraag: “Hoe wordt kernspinresonantiespectroscopie gebruikt in de chemie?”

Deelvragen: (Theorie)

\* “Wat is spectroscopie?”

\* “Welke vormen van spectroscopie zijn er?”

\* “Wat is kernspinresonantiespectroscopie?”

\* “Wat voor toepassingen van kernspinresonantiespectroscopie zijn er?”

\* “Wat zijn organische verbindingen?”

\* “Hoe zien de belangrijkste organische verbindingen eruit?”

(Onderzoek)

\* “Hoe bepaal je bij verschillende organische verbindingen met behulp van NMR welke organische verbinding je hebt?”

\* “Hoe zijn de verschillen in structuur tussen de organische verbindingen onderling te herkennen met NMR?”

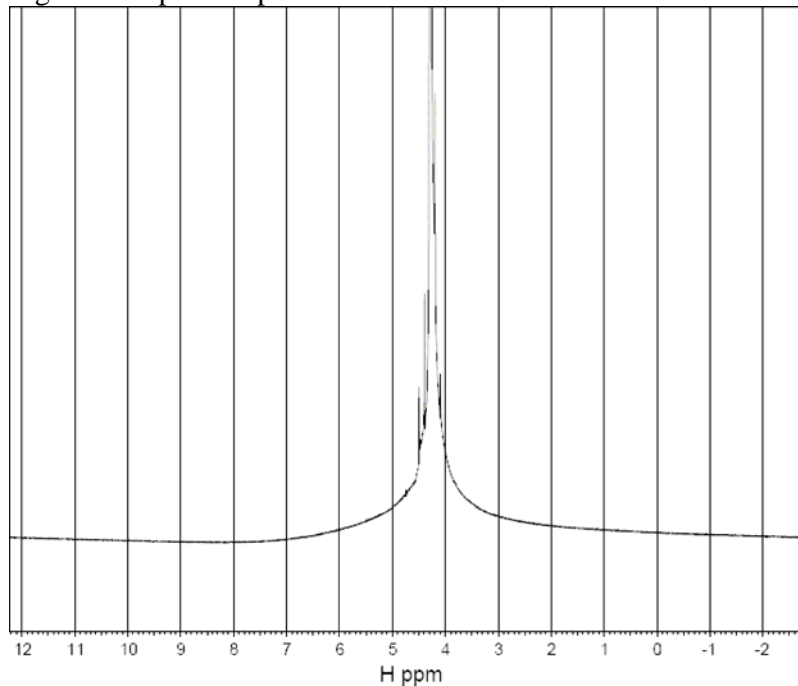
## ***Bijlage 2: “Plan van Aanpak”***

Week 35	Oriëntatie PWS, bedenken onderwerp
Week 36	Plan van Aanpak, Onderzoeksvragen en Info zoeken
Week 37	Onderzoekafspraken maken + Info zoeken + lezen
Week 38	Info doorlezen
Week 39	Wellicht bezoek aan universiteit Eindhoven voor literatuurstudie Uitwerken theoretisch deel
Week 40	Uitwerken theoretisch deel
Week 41	Afronden theoretisch deel
Week 42	Onderzoek voorbereiden
Week 43	Onderzoek
woensdag 26 oktober	Bezoek aan Universiteit van Nijmegen voor onderzoek
Week 45	Onderzoek uitwerken
Week 46	Onderzoek uitwerken
Week 47	Bronnenlijst, kaft, lay-out en laatste zaken afronden
Week 48	Conceptversie af
Week 49	Conceptversie inleveren

### ***Bijlage 3: "Overige spectra en verwerking"***

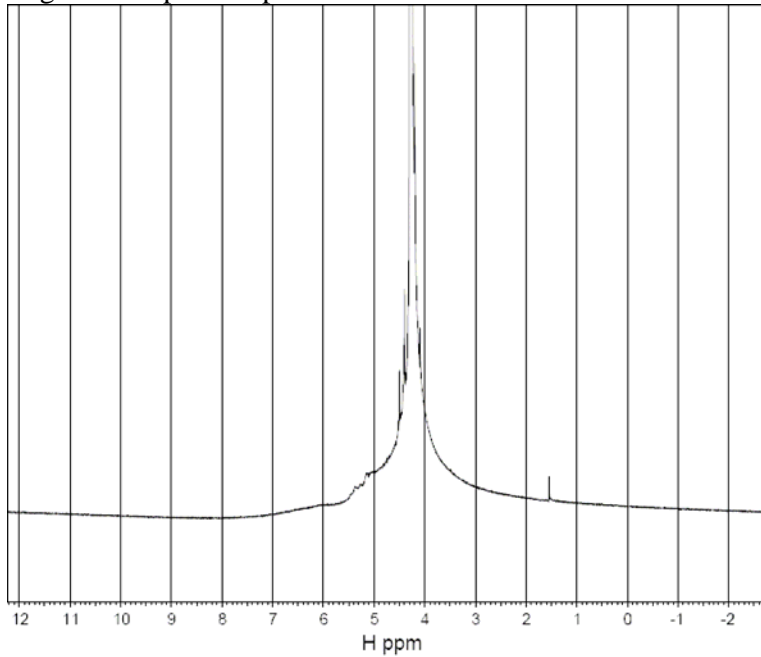
#### **Resultaten (Eigen onderzoek)**

Figuur 33: "proton spectrum van monster 3"



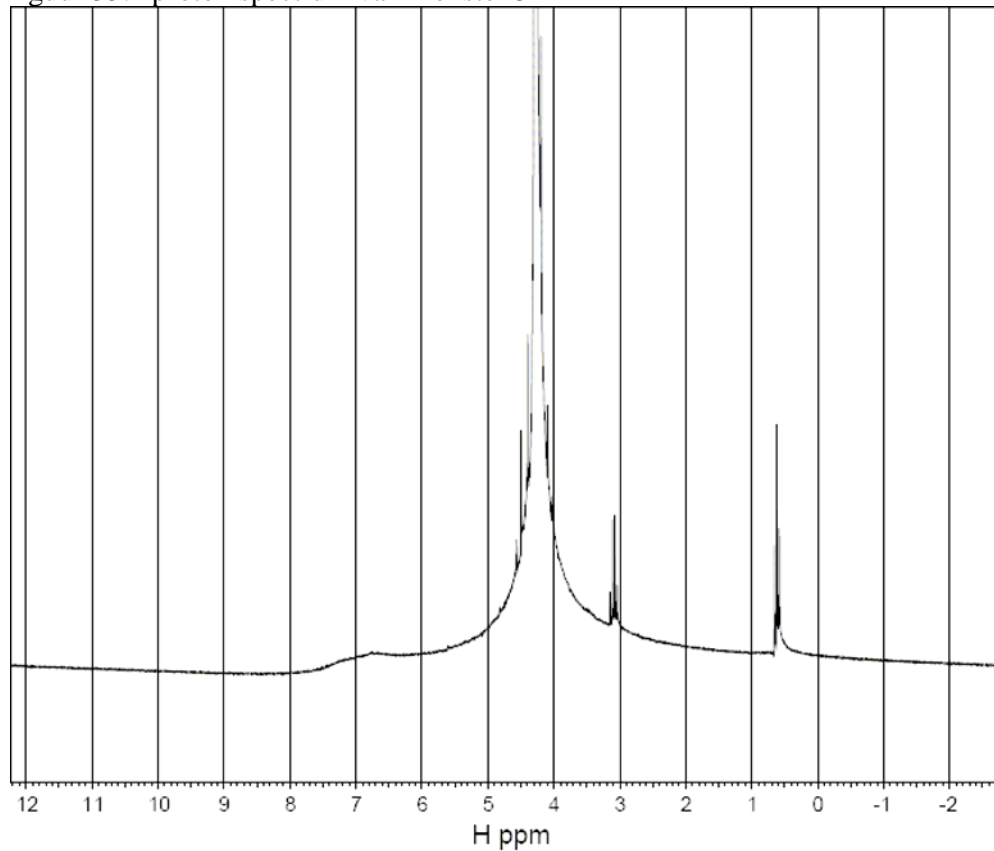
In dit proton spectrum van figuur 33 van monster 3 is alleen de piek te zien tussen 4 en 5 ppm

Figuur 34: "proton spectrum van monster 4"



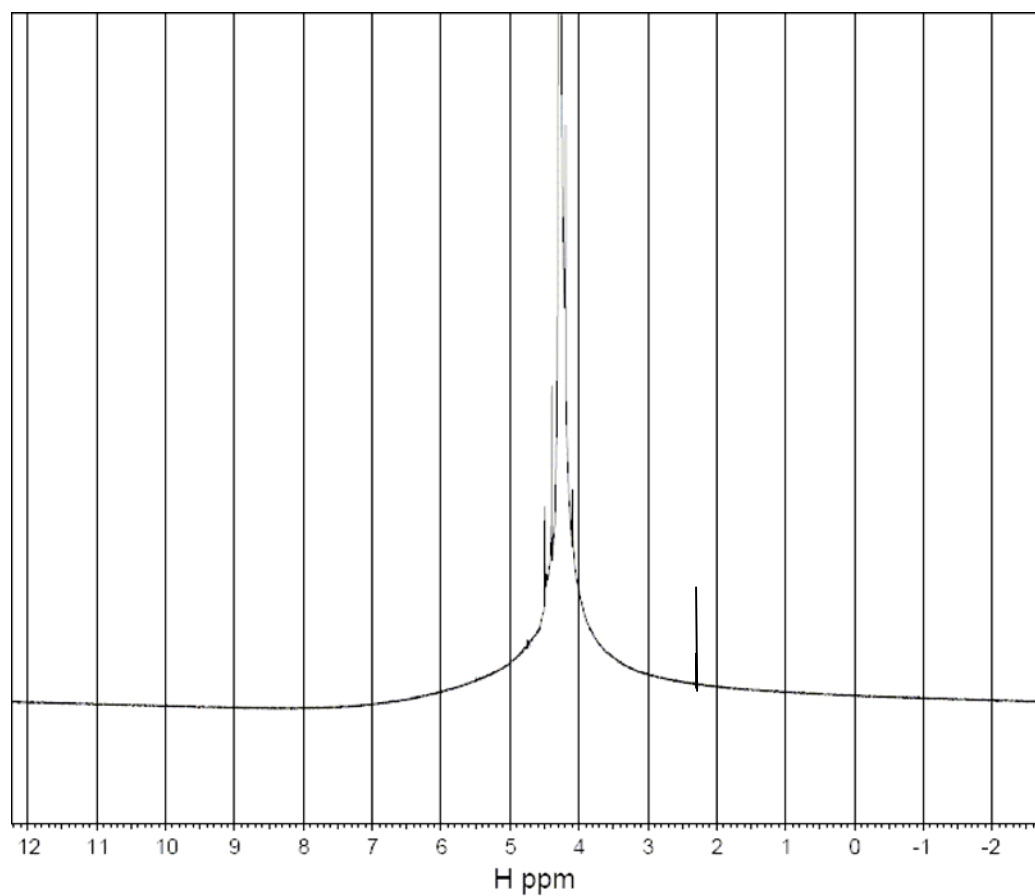
In figuur 34 zie je in het proton spectrum van monster 4, waar weer een grote piek is te zien tussen 4 en 5 ppm en een kleine piek op 1,6 ppm

Figuur 35: "proton spectrum van monster 5"



In het proton spectrum van figuur 35 (vorige bladzijde) zie je een grote piek tussen 4 en 5 ppm, een driedelige piek op 0,6 ppm en een vierdelige piek tussen 3,0 en 3,2 ppm

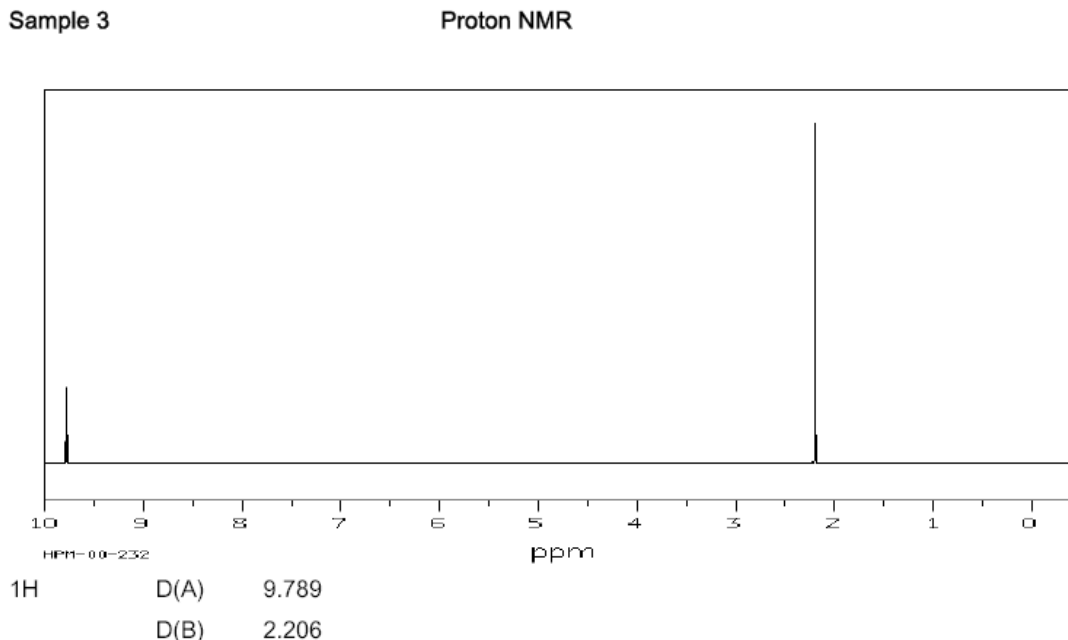
Figuur 36: "proton spectrum van monster 6"



Hierboven in figuur 36 is het proton spectrum van monster 6 te zien. Daar zien we een grote piek tussen 4 en 5 ppm en een piek op 3,3 ppm

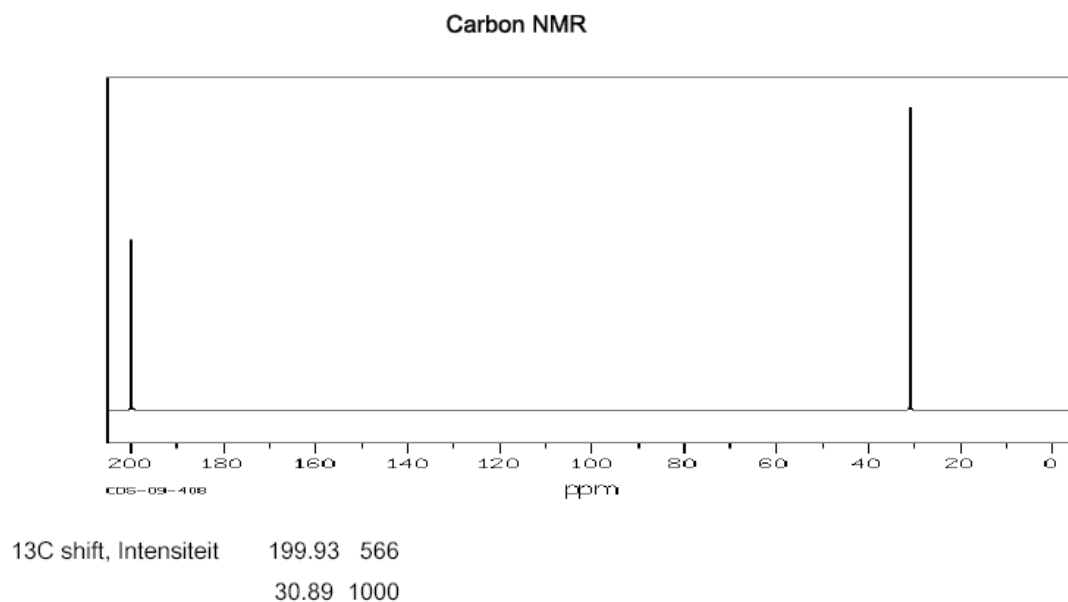
## Resultaten (Later verkregen spectra)

Figuur 41: proton spectrum van monster 3:



In figuur 41 zijn twee enkelvoudige pieken te zien. De linkse piek heeft een chemische verschuiving van 9,789 ppm en de rechtse piek heeft er een van 2,206 ppm.

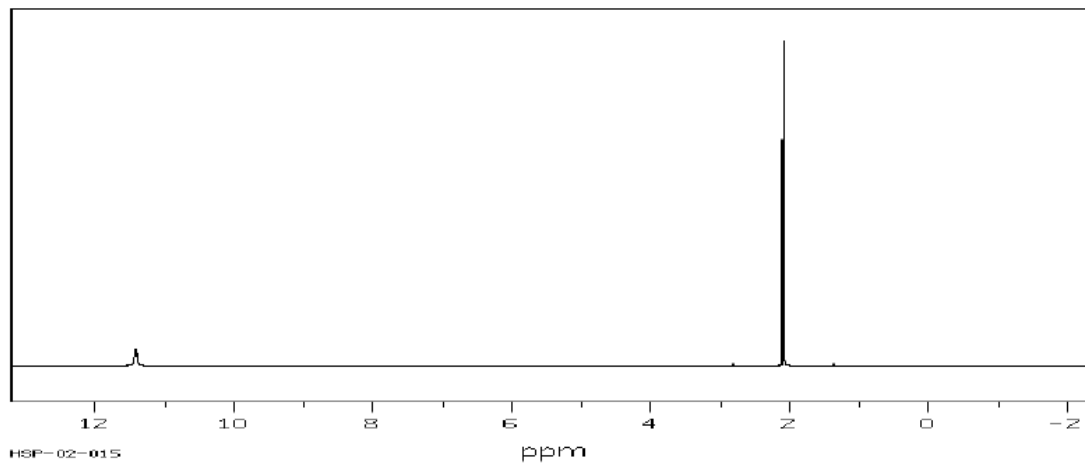
Figuur 42: “carbon spectrum van monster 3”



In figuur 42 zijn twee enkelvoudige pieken te zien. De ene piek heeft een chemische verschuiving van 199,93 ppm en een intensiteit van 566, de andere piek heeft een chemische verschuiving van 30,89 ppm en een intensiteit van 1000.

Figuur 43: "proton spectrum van monster 4"

Sample 4 Proton NMR

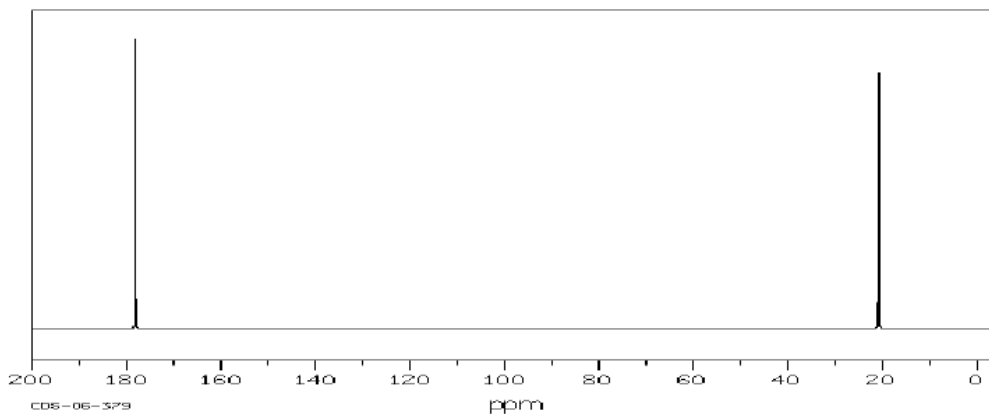


1H	A	11.42
	B	2.098

In figuur 43 zijn twee enkelvoudige pieken te zien. De kleine piek heeft een chemische verschuiving van 11,42 ppm. De grote piek heeft een chemische verschuiving van 2,098 ppm.

Figuur 44: "carbon spectrum van monster 4"

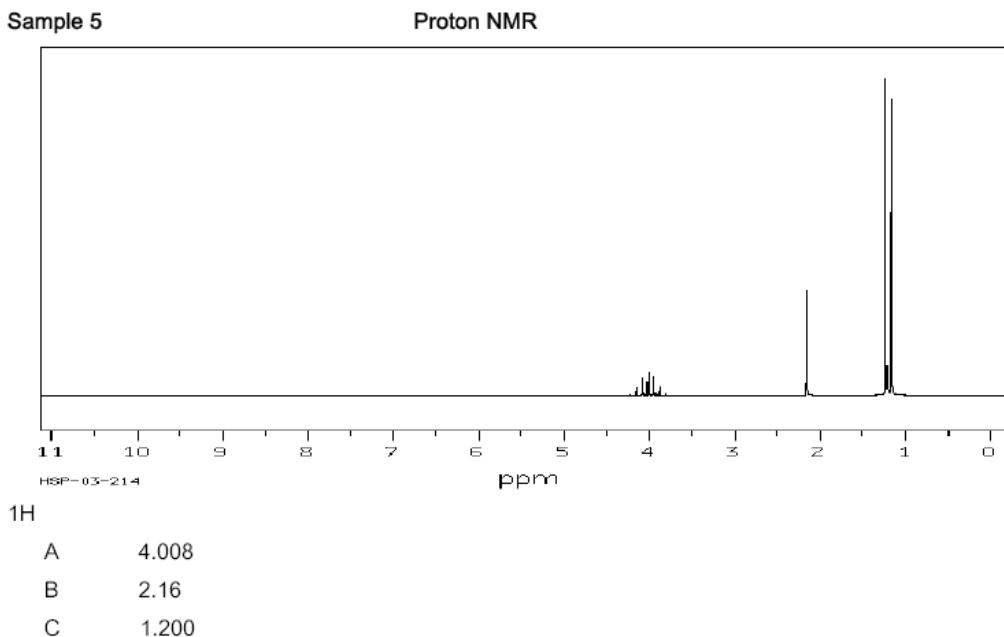
Carbon NMR



13C, shift, intensiteit	178.12	1000
	20.80	882

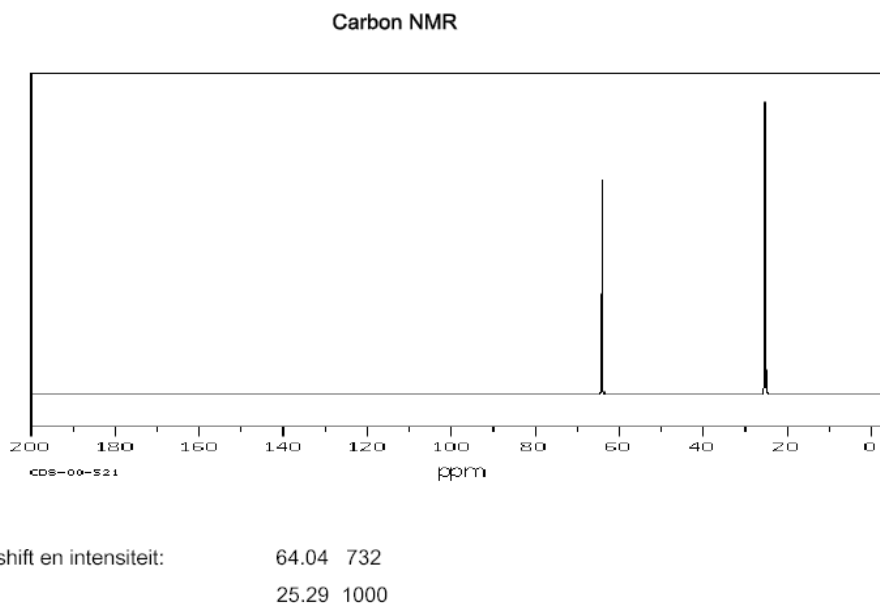
In figuur 44 zijn twee enkelvoudige pieken te onderscheiden. De linker piek heeft een chemische verschuiving van 178,12 ppm en een intensiteit van 1000. De rechter piek heeft een chemische verschuiving van 20,80 ppm en een intensiteit van 882.

Figuur 45: "proton spectrum van monster 5"



In figuur 45 is een septet, een piek die uit zeven delen is opgebouwd, te zien met een chemische verschuiving van 4,008 ppm. Tevens valt een enkelvoudige piek met een chemische verschuiving van 2,16 ppm te zien. Ten slotte is er een doublet, een piek die uit twee delen bestaat, met een chemische verschuiving van 1,200 ppm te zien.

Figuur 46: "carbon spectrum van monster 5"

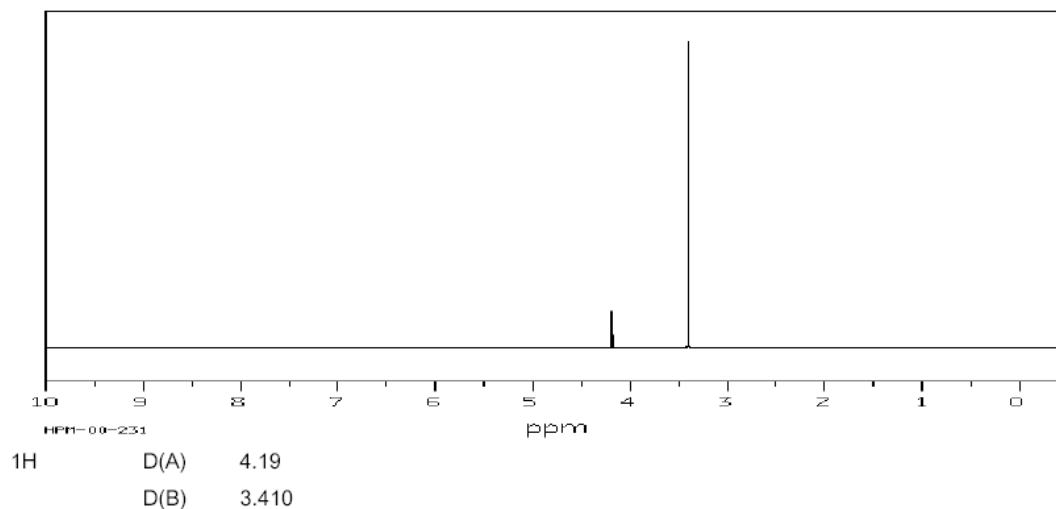


In figuur 46 zijn twee enkelvoudige pieken te zien. De linker piek heeft een chemische verschuiving van 64,04 ppm en een intensiteit van 732. De rechter piek heeft een chemische verschuiving van 25,29 ppm en een intensiteit van 1000.

Figuur 47: "proton spectrum van monster 6"

Sample 6

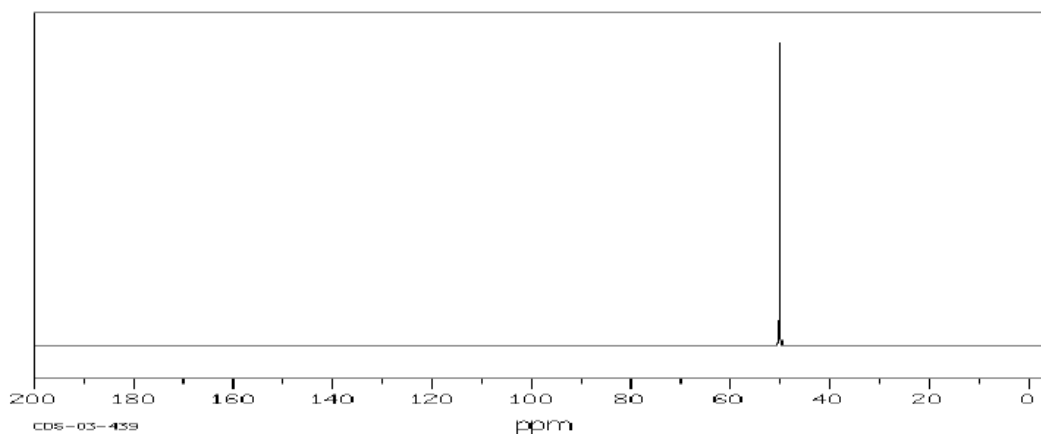
Proton NMR



In figuur 47 zijn twee enkelvoudige pieken te zien. De kleine piek heeft een chemische verschuiving van 4,19 ppm, de grote piek heeft er een van 3,410 ppm.

Figuur 48: "carbon spectrum van monster 6"

Carbon NMR



<sup>13</sup>C, shift en intensiteit      50.05 1000

In figuur 48 is een enkelvoudige piek te zien, met een chemische verschuiving van 50,05 ppm en een intensiteit van 1000.

## Verwerking (eigen onderzoek)

### Monster 3.

Door de grote piek van water in figuur 33 kunnen wij niet achterhalen wat de stof is die we in potje 3 hadden meegekregen. Waarschijnlijk heeft deze stof 1 of meer pieken in het gebied waar de waterpiek zit. Meer valt over dit monster niet te zeggen.

### Monster 4.

Op dit spectrum van figuur 34 zien we naast de waterpiek ook nog een kleine piek op 1,95 ppm. Deze waarde voor de chemische verschuiving vind je voor een proton dat aan een C-atoom is gebonden, waar óf nog meer H-atomen aan zitten óf een drietal andere atomen, bijvoorbeeld Cl-atomen. Omdat we hier geen  $^{13}\text{C}$  spectrum bij konden maken kunnen we uit ons eigen spectrum niet veel meer analyseren. We weten helaas te weinig om van dit monster te zeggen welke stof het is.

### Monster 5.

Op ongeveer 0,6 ppm zien we in figuur 35 een triplet. Dat wil dus zeggen dat de H-atomen aan dit C-atoom beïnvloed worden door twee protonen aan een ander C-atoom. Bij een chemische verschuiving van 0,6 ppm horen  $\text{CH}_3$ -groepen. Uit dit triplet kunnen we dus afleiden dat er een  $\text{CH}_3$ -groep is waar een  $\text{CH}_2$ -groep aan vast zit. Bij een chemische verschuiving van ongeveer 3,1 horen  $\text{CH}_2$ -groepen. Deze zie je op ons spectrum ook. De opbouw uit 4 delen betekent dat deze H-atomen worden beïnvloed door 3 H-atomen van het naastgelegen C-atoom. Tot zover kunnen wij dus concluderen dat een gedeelte van de stof een  $\text{CH}_2$ - en een  $\text{CH}_3$ -groep moet bevatten. De formule van een gedeelte van de stof is dus  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ . Waarschijnlijk is ook bij dit spectrum een piek weggevallen door de grote piek die door water wordt veroorzaakt. Maar welke stof het is, kunnen we hier niet zeggen.

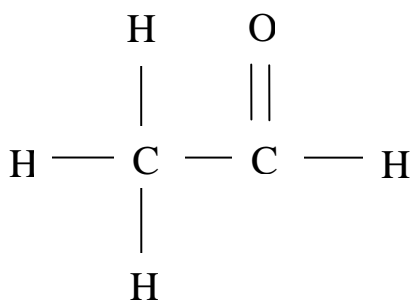
### Monster 6.

De kleine piek op 3,3 ppm in figuur 36 kan betekenen waarschijnlijk dat het hier gaat om protonen uit een  $\text{CH}_3$ -groep. Omdat deze piek maar uit 1 deel bestaat wordt hij niet beïnvloed door H-atomen van een ander C-atoom. We kunnen dus aannemen dat deze stof maar uit 1 C-atoom bestaat. De piek van de andere groep die nog aan het C-atoom is gebonden valt ook in dit geval weg door de grote piek van water. Wederom valt hier niet te zeggen welke stof het is.

## Verwerking (later verkregen spectra)

### Monster 3

In figuur 41 zie je in het protonspectrum twee enkelvoudige pieken. De linkse piek heeft een chemische verschuiving van 9,789 ppm en de rechtse piek heeft er een van 2,206 ppm. De linker piek wijst op de aanwezigheid van een H-C=O binding, de rechter piek wijst op de aanwezigheid van een CH<sub>3</sub>-groep. Dit wordt bevestigd in het carbonspectrum van figuur 42. Daarin zijn twee enkelvoudige pieken te zien. De ene piek heeft een chemische verschuiving van 199,93 ppm en een intensiteit van 566, de andere piek heeft een chemische verschuiving van 30,89 ppm en een intensiteit van 1000. De rechter piek wijst op een CH<sub>3</sub>-groep en de linker op een C=O binding. Er is geen sprake van spin-spin-coupling. De stof die dus in potje drie moet zitten, is ethanal (zie figuur 51 voor de structuurformule). Het is te verklaren dat geen spin-spin-coupling optreedt. Want, de C=O-binding zorgt ervoor (omdat deze door zijn dubbele binding niet geheel vrij kan bewegen) dat het H-atoom aan de rechterkant, de andere drie H-atomen aan de linkerkant niet kan beïnvloeden. Dus zijn twee enkelvoudige pieken te zien. Monster 3 is dus ethanal.



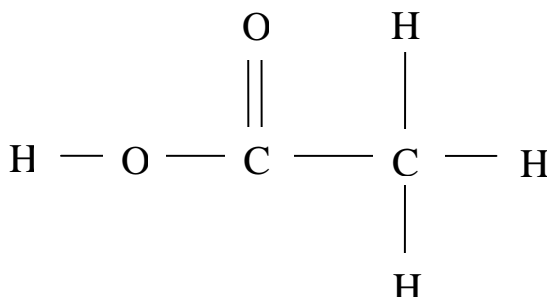
Figuur 51: "Structuurformule van ethanal, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O"

### Monster 4

In het protonspectrum van figuur 43 zijn twee enkelvoudige pieken te zien. De kleine piek heeft een chemische verschuiving van 11,42 ppm. De grote piek heeft een chemische verschuiving van 2,098 ppm. De piek van 2,098 ppm duidt op een CH<sub>3</sub>-groep, de andere piek duidt op de aanwezigheid van een COOH-groep. In het carbonspectrum van figuur 44 zien we twee enkelvoudige pieken. De linker piek heeft een chemische verschuiving van 178,12 ppm en een intensiteit van 1000. De rechter piek heeft een chemische verschuiving van 20,80 ppm en een intensiteit van 882. De aanwezigheid van een CH<sub>3</sub>-groep wordt hier bevestigd door de rechter piek, de linker piek wijst op een O-C=O binding (dus waarschijnlijk een COOH-groep). Er is verder geen sprake van spin-spin-coupling. De stof die we in potje 4 onderzochten, moet dan ethaanzuur (azijnzuur) zijn (zie figuur 52 voor de structuurformule van ethaanzuur). Wederom is te verklaren dat er geen spin-spin-coupling optreedt. De O-C=O-binding kan niet helemaal vrij bewegen, waardoor het H-atoom van de COOH-groep, niet in contact kan komen met de drie H-atomen rechts (dus geen spin-spin-coupling).

Bij monster 2 zagen we dat een COOH-groep een zwak zuur is en H<sup>+</sup>-deeltjes gedeeltelijk afstaat aan water, en dat daarom geen piek van een COOH-groep in het protonspectrum verscheen. Je zou je kunnen afvragen waarom dat hier niet het geval is, immers, we hebben

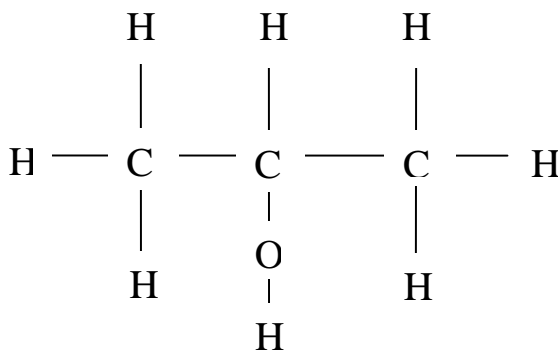
met een COOH-groep te maken. Azijnzuur is echter een nog zwakker zuur dan citroenzuur, wat betekent dat deze nauwelijks  $H^+$ -deeltjes afstaat. Daarom zitten deze gewoon in het azijnzuurmolecuul en zie je er een piek van in het protonspectrum!



Figuur 52: “Structuurformule van ethaanzuur,  $CH_3COOH$ ”

## Monster 5

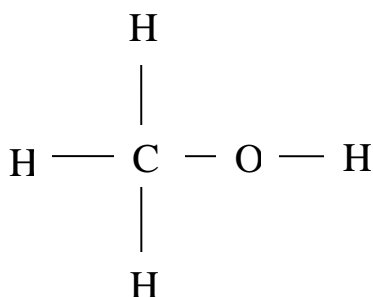
We zien in het protonspectrum van figuur 45, dat er allereerst een septet, een piek die uit zeven delen is opgebouwd, te zien is met een chemische verschuiving van 4,008 ppm. Tevens valt een enkelvoudige piek met een chemische verschuiving van 2,16 ppm te zien. Ten slotte is er een doublet, een piek die uit twee delen bestaat, met een chemische verschuiving van 1,200 ppm te zien. Het septet ontstaat, doordat deze piek beïnvloedt wordt door zes andere H-atomen. Dit zouden twee aangrenzende  $CH_3$ -groepen kunnen zijn. Het doublet ontstaat door de beïnvloeding van twee andere H-atomen, wat wijst op een  $CH_2$ -groep. Zelf wijst het doublet op de aanwezigheid van een of meerdere  $CH_3$ -groepen. De piek van 2,16 ppm duidt op een OH-groep, het septet van 4,008 maakt duidelijk dat er een CH-groep aanwezig is. Uit het carbonspectrum van figuur 46 onderscheiden we twee enkelvoudige pieken. De linker piek heeft een chemische verschuiving van 64,04 ppm en een intensiteit van 732. De rechter piek heeft een chemische verschuiving van 25,29 ppm en een intensiteit van 1000. De linkerpiek wijst op een C-O binding. De rechterpiek wijst op twee  $CH_3$ -groepen, vanwege de hoge intensiteit van de piek. Monster 5 zou dan 2-propanol kunnen zijn (zie figuur 53 voor de structuurformule van 2-propanol). Er treedt spin-spin-coupling op, doordat de twee  $CH_3$ -groepen de CH-binding in het midden beïnvloeden, en er treedt een doublet op, doordat de  $CH_3$ -groepen beïnvloedt worden door die CH-binding. Dat de OH-binding niet voor spin-spin-coupling zorgt, is uitgelegd in de theorie.



Figuur 53: “Structuurformule van 2-propanol,  $C_3H_8O$ ”

## Monster 6

In het protonenspectrum van figuur 47 zien we twee enkelvoudige pieken. De kleine piek heeft een chemische verschuiving van 4,19 ppm, de grote piek heeft er een van 3,410 ppm. De piek van 4,19 ppm wijst op een OH-binding, de piek van 3,410 ppm wijst op een CH<sub>3</sub>-groep. Eigenlijk zou deze laatste piek meer naar rechts (dus tussen de 1 en 2 ppm) moeten zitten, maar wij denken toch dat deze piek een CH<sub>3</sub>-groep voorstelt. Het zou kunnen dat deze piek gewoon iets te ver naar links is geschoven, en als we aannemen dat het een CH<sub>3</sub>-groep is, kunnen we meteen zeggen welke stof het is. Want het carbonspectrum van figuur 48 laat een enkelvoudige piek zien, met een chemische verschuiving van 50,05 ppm en een intensiteit van 1000. Deze wijst op een CH<sub>3</sub>-groep. Er is geen spin-spin-coupling, want een OH-binding zorgt nooit voor spin-spin-coupling (zie ook monster 5). Dus is monster 6 methanol (zie figuur 54 voor de structuurformule van methanol).



Figuur 54: "Structuurformule van methanol, CH<sub>3</sub>OH"

## Vergelijking

- Potje 3: ethanal, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O.

Ook dit hadden we goed bij de tweede verwerking. Bij de verwerking van onze eigen spectra konden we helemaal niets zeggen over de aard van de stof, vanwege de grote waterpiek in het spectrum. Deze zorgde ervoor dat we geen CH<sub>3</sub>-groep of iets dergelijks konden onderscheiden. Omdat we ook geen carbonspectrum hadden (waarmee we hadden kunnen zien dat er een CH<sub>3</sub>-groep en een H-C=O-groep aanwezig waren), konden we helemaal niet bepalen welke stof er in potje 3 zat.

- Potje 4: ethaanzuur, CH<sub>3</sub>COOH.

Wederom hadden we het goed gezien bij de tweede verwerking: in potje 4 zat inderdaad ethaanzuur. Bij onze eigen verwerking hadden we beredeneerd dat er een CH<sub>3</sub>-groep aanwezig was, en dat was inderdaad het geval. Dat we geen piek zagen bij 11,42 ppm, kunnen we niet verklaren door de aanwezigheid van die enorme waterpiek, want die ligt rechts van 11 ppm. Misschien dat het nog niet echt goed afgesteld zijn van het apparaat ermee te maken had. Maar we zagen niet de piek, waarbij een COOH-groep hoort. Ook hiervan hadden we geen carbonspectrum.

- Potje 5: 2-propanol, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O.

En ook nu weer hadden we het goed gezien bij de tweede verwerking. Bij onze eigen verwerking hadden we het juist dat er een CH<sub>3</sub>-groep aanwezig was, met daaraan grenzend een CH<sub>2</sub>-groep. Wederom konden we, wegens gebrek aan een carbonspectrum, niet zien dat er twee CH<sub>3</sub>-groepen waren (kon je aan de hoge intensiteit zien). Ook de OH-binding konden we

niet zien. Dit kan komen doordat de OH-groepen waterstofbruggen met het water gaan vormen en dan niet zichtbaar zijn op het spectrum. Ook kan het door het niet goed afgesteld zijn van het apparaat komen.

➤ Potje 6: methanol, CH<sub>3</sub>OH.

De laatste stof hadden we bij de tweede vergelijking ook goed. We hadden het bij het juiste eind door te zeggen dat de kleine piek laat zien dat er een CH<sub>3</sub>-groep aanwezig is. De OH-binding konden we niet zien. Dit kan komen doordat de OH-groepen waterstofbruggen met het water gaan vormen en dan niet zichtbaar zijn op het spectrum. Ook kan het door het niet goed afgesteld zijn van het apparaat komen. Ook bij monster 6 hadden we geen carbonspectrum, waardoor we geen OH-groep konden vinden.