

# Einführung in die Quantenmechanik und Multiplettaufspaltung in NMR-Spektren

## Einführung

Die Quantenmechanik ist eine zentrale Theorie innerhalb der Chemie, die das Verhalten von Molekülen, Atomen und anderen subatomaren Partikeln wirkungsvoll beschreibt. Die Komplexität der mathematischen Grundlagen, die für die Beschreibung der Quantenmechanik benötigt werden, und das abstrakte Wesen der beschriebenen Partikel führen jedoch dazu, dass sich dieses Thema nur sehr schwer vermitteln lässt.

Auch die Kernspinresonanzspektroskopie oder NMR-Spektroskopie (NMR, Nuclear Magnetic Resonance) ist ein für Studenten herausforderndes Thema, obwohl sie die wahrscheinlich wichtigste analytische Technik in der organischen Chemie darstellt. Die abstrakten Konzepte, komplexen mathematischen Grundlagen und die manchmal Schwindel erregenden Drehungen, die stattfinden, sind selbst für einige Mitglieder des Lehrkörpers nur schwer zu verstehen. Aus diesem Grund haben viele Chemiestudenten vor dem Vordiplom keinen Kontakt mit diesen beiden wichtigen Themenbereichen.

## Zielsetzung

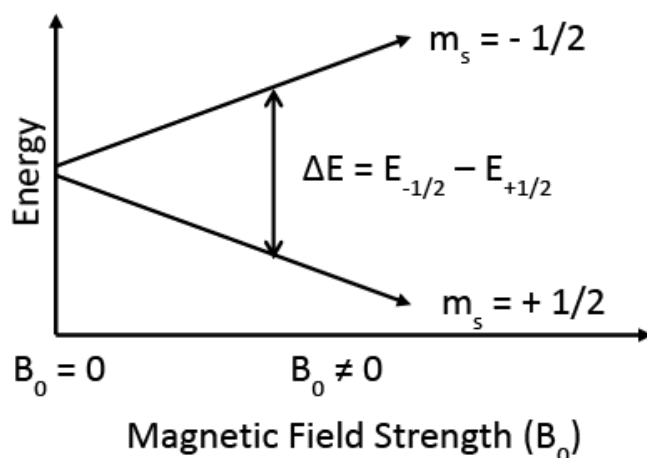
In dieser Erläuterung werden die Erklärungen sehr einfach gehalten, damit die abstrakten Konzepte für die Studenten greifbarer werden. Dazu sollen Quantenmechanik und NMR-Spektroskopie miteinander kombiniert werden. NMR-Spektren können zwar von unterschiedlichen Kernen gemessen werden, wir wollen uns hier jedoch auf die  $^1\text{H}$ - oder Protonen-NMR-Spektroskopie beschränken.

Kurze Zeit vor der Erfindung der Quantenmechanik wurde festgestellt, dass sich der Zeeman-Effekt und andere Spektrallinien der Feinstruktur durch Drehungen der Elektronen um ihre eigene Achse erklären lassen. Diese als Spindrehimpuls bezeichnete Eigenschaft wurde schließlich auch auf Protonen erweitert. Die Begründung und die mathematische Beschreibung dieses Spins würden den Rahmen dieser Vorführung sprengen, es sei jedoch so viel gesagt, dass er Gegenstand umfangreicher Untersuchungen war und jetzt die vierte Quantenzahl  $m_s$  darstellt (bei den ersten drei handelt es sich um die Hauptquantenzahl, Nebenquantenzahl und die magnetische Drehimpulsquantenzahl).

Da Protonen und Elektronen auch eine Ladung besitzen, führt dieser Eigendrehimpuls dazu, dass sich das Partikel wie ein sehr kleiner Magnet verhält. (Eine umfassende Erörterung von Induktion und induzierten Magnetfeldern würde den Rahmen dieser Vorführung sprengen. Eine detaillierte Behandlung dieses Konzeptes finden Sie in einem Physik-Lehrbuch.) Diese partikelgroßen Magneten sind in den meisten Fällen beliebig orientiert, sie können aber gezwungen werden, eine von zwei möglichen Orientierungen einzunehmen, indem die Partikel in ein starkes Magnetfeld gebracht werden. Die Partikel orientieren sich in dieser Situation selbst entlang der Achse des angewendeten Magnetfelds  $B_0$ , wobei das Magnetfeld des Partikels  $B_p$  entweder in Richtung des angewendeten Felds oder in entgegengesetzter Richtung orientiert sein kann. Diese beiden Zustände, die als „paralleler“ und „antiparalleler“ Zustand bezeichnet werden, haben erwartungsgemäß zwei unterschiedliche Energieniveaus (siehe [Abbildung 1](#)). Da alle Stoffe stets ein möglichst niedriges Energieniveau anstreben, nehmen mehr Partikel den parallelen Zustand mit der niedrigeren Energie an, in dem das Magnetfeld des Partikels mit dem angelegten Magnetfeld  $B_0$  ausgerichtet ist, als den antiparallelen Zustand mit der höheren Energie. Ähnlich wie bei anderen optischen Spektroskopien (UV-Vis, Infrarot usw.) ist es schließlich dieser Populationsunterschied, auf dessen Grundlage ein NMR-Signal generiert wird.

### Abbildung 1

Effekt des äußeren Magnetfelds  $B_0$  auf die Spinorientierung des Kerns. Die beiden Energieniveaus werden gemäß der Boltzmann-Verteilung besetzt.



Der Umstand, dass sich chemisch unterschiedliche Protonen (im Fall von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie) in einer geringfügig unterschiedlichen magnetischen Umgebung befinden, bedingt, dass die für diese Kerne verfügbaren Energieniveaus sich ebenfalls geringfügig unterscheiden. Diese kleinen Energieunterschiede zwischen einem Proton und einem anderen machen es (bei einer ausreichenden Geräteauflösung) schließlich möglich, aus dem NMR-Signal ein NMR-Spektrum zu konstruieren, in dem jedes chemisch einzigartige Proton über eine ganz bestimmte Linie verfügt.

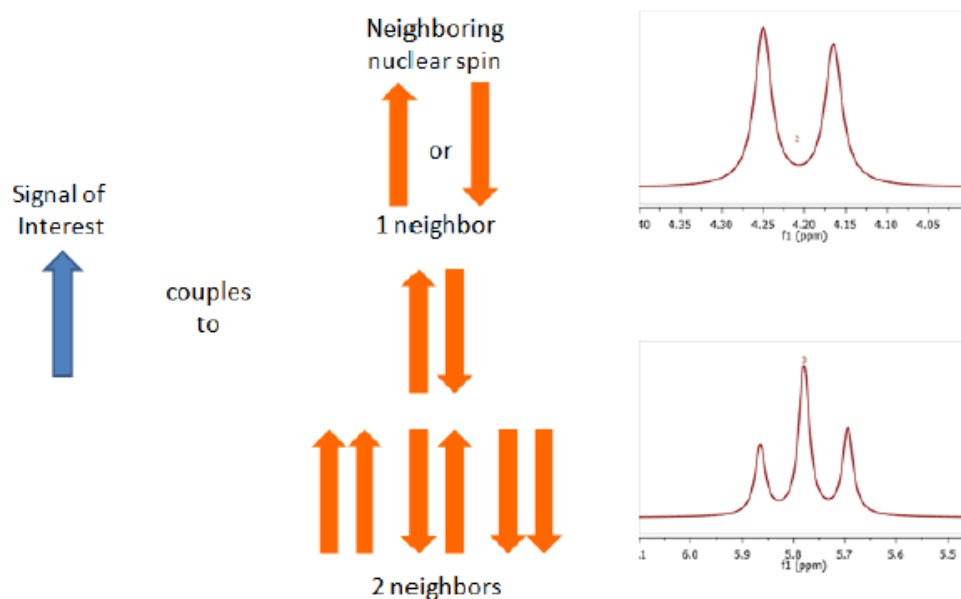
Die Verschiebung der NMR-Linien entlang der X-Achse wird als chemische Verschiebung bezeichnet. Sie liefert Informationen darüber, welche funktionelle Gruppen sich in der Nähe des für ein bestimmtes Signal verantwortlichen Protons befindet. Die relative Integration der Signale ermöglicht es zudem, in den NMR-Spektren die Anzahl der Protonen zu quantifizieren, die für die Generierung eines bestimmten Signals verantwortlich sind. Selbst die Quantifizierung der relativen Konzentration eines Probengemisches ist auf diese Weise möglich.

Und es gibt noch eine weitere, letzte Information, die uns ein NMR-Spektrum liefert: die Multiplizität, die im Folgenden intensiv diskutiert werden soll. Unter Multiplizität verstehen wir die Aufspaltung eines spektralen NMR-Signals in eine eng beieinander liegende Gruppe von Linien. Die Aufspaltung hängt dabei von der Anzahl der Protonen ab, die sich in einem bestimmten Abstand von dem für das Signal verantwortlichen Proton befinden (normalerweise drei Bindungen zwischen den interagierenden Kernen).

Wenn wir uns erneut rotierende Kerne vorstellen, führt das durch die Rotation verursachte Magnetfeld zu kleinen Änderungen in der Elektronenverteilung der zugehörigen Bindungen. Dies beeinflusst wiederum die Elektronenverteilung der benachbarten Bindungen, die einen Einfluss auf die benachbarten Kerne hat. Dieser Vorgang wird als Spin-Spin-Kopplung bezeichnet und lässt sich normalerweise über eine Distanz von drei Bindungen beobachten. Es gibt zwar auch Effekte mit einer größeren Reichweite, diese sollen im Rahmen dieser Übung jedoch nicht behandelt werden. Da sich beide benachbarten Protonen entweder im parallelen oder antiparallelen Zustand befinden können, hängen die Effekte, die sie auf die Elektronenwolke, aber auch gegenseitig ausüben, von der Gesamtheit aller möglichen Spin-Spin-Kombinationen ab. Im einfachsten Fall — d. h. bei nur zwei Protonen, die gegenseitig in Wechselwirkung stehen — gibt es insgesamt vier Kombinationen (parallel-parallel, parallel-antiparallel, antiparallel-parallel und antiparallel-antiparallel), aber nur zwei Kombinationen mit unterschiedlichen Energien (parallel-parallel und antiparallel-antiparallel sind energetisch identisch mit parallel-antiparallel und antiparallel-parallel). Das ursprüngliche NMR-Signal wird dadurch in zwei Signale aufgespalten, was wir als ein „Dublett“ bezeichnen. Bei einem Proton mit zwei benachbarten Protonen gibt es vier verschiedene Kombination, aber nur drei unterschiedliche Energien: parallel-parallel-parallel, parallel-parallel-antiparallel (parallel-antiparallel-parallel ist zwar auch eine Kombination, hat aber die gleiche Energie wie parallel-parallel-antiparallel) und parallel-antiparallel-antiparallel. Und da es für das Energieniveau von parallel-parallel-antiparallel doppelt so viele Kombinationen gibt, ist diese Linie ungefähr doppelt so hoch wie die beiden äußeren Linien (siehe [Abbildung 2](#)).

**Abbildung 2**

Spin-Spin-Kopplung, die zur Bildung von Multipletts führt. Ein Dublett wird gebildet wegen der beiden Kopplungskombinationen zwischen dem Kern des Signals (blau dargestellt) und dem einzigen Nachbarn (der sich im Zustand parallel oder antiparallel befinden kann). Ein Triplet wird gebildet, weil es zwischen dem Kern des Signals und den beiden benachbarten Kernen vier Kopplungskombinationen gibt. Es gibt zwar vier Kombinationen, zwei der Kombinationen haben jedoch die gleiche Energie, so dass nur drei Linien zu beobachten sind.



Wie bereits oben erwähnt, hängt die Verschiebung der NMR-Signale entlang der  $x$ -Achse eines NMR-Spektrums von der Magnetfeldstärke des Spektrometers ab, der Abstand zwischen den Linien, die ein Multiplett bilden, ist jedoch unabhängig von der Feldstärke. Dies stimmt auch mit der Beobachtung überein, dass das Multiplett ein Ergebnis der Spinorientierung des Kerns in der Elektronenwolke ist — eine Interaktion, die von der Feldstärke unabhängig ist.

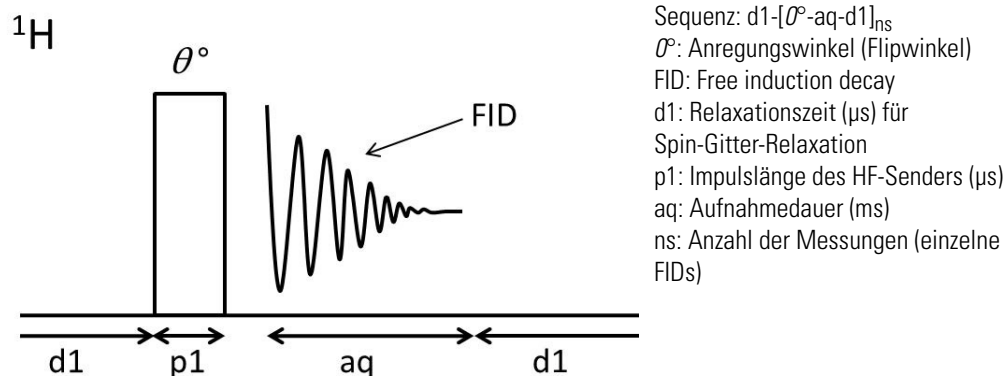
Durch die Messung des Abstands zwischen den Linien des Multipletts können wir direkt den Effekt nachweisen, die diese beiden gequantelten Kernspinzustände (parallel oder antiparallel) auf ihre Umgebung haben.

**Sicherheitshinweise**

**HINWEIS** Stellen Sie sicher, dass alle Personen, die dieses System bedienen sollen, vorher die Anleitung zu Standort und Sicherheit gelesen haben.

## Pulssequenz

In diesem Versuch verwenden wir einen einzelnen  $90^\circ$ -Standardpuls. Die Relaxationszeit ( $d1$ ) wird so angepasst, dass vor der Mittelung des nächsten FID-Signals eine maximale Signalintensität erhalten wird.



## Arbeitsabläufe und Analyse

### Geräte/Materialien

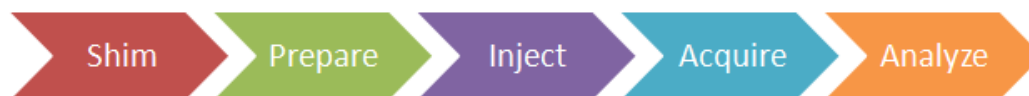
- picoSpin 45 oder picoSpin 80
- 1 ml Polypropylen-Spritze
- 22-G-Dispensiernadel mit stumpfer Spitze
- Spritzenport-Adapter und picoSpin-Ablaufeinheit
- 0,5 ml Ethylacetat

## Versuchsablauf

1. Stellen Sie das NMR-Spektrometer an einem sicheren Ort auf, an dem sich die Vorführung gut durchführen lässt.
2. Lassen Sie das Spektrometer warm laufen und stimmen Sie das Gerät mit Wasser.  
Weitere Informationen finden Sie im picoSpin *Installations- und Einrichtungshandbuch*, das dem Spektrometer beiliegt.
3. Befestigen Sie die Ablaufschlaucheinheit am Spektrometer.
4. Ziehen Sie mit der Spritze Ethylacetat auf und injizieren Sie dieses in das Spektrometer.  
Achten Sie darauf, dass die Spritze keine Blasen enthält.

## Instrumenteller Arbeitsablauf

Die Analyse von Proben läuft auf einem pioSpin NMR-Spektrometer im Allgemeinen wie folgt ab:



1. Gehen Sie auf dem Spektrometer zum Skript **Run > onePulse**.

### Pulsskript: onePulse

Parameter	Wert
tx frequency (tx)	Larmor-Frequenz für Proton (MHz)
scans (ns)	16
pulse length (pl)	Instrument specific 90° pulse length
acquisition time (aq)	750 ms
T1 recycle delay (d1)	10 s
bandwidth (bw)	4 kHz
post-filter atten. (pfa)	10 (11) <sup>a</sup>
phase correction (ph)	0 Grad (oder beliebiger Wert)
exp. filter (LB)	0 Hz
max plot points	400
max time to plot	250 ms
min freq. to plot	-200 Hz
max freq. to plot	+1000 Hz
zero filling (zf)	8192
align-avg. data	✓
live plot	✓
JCAMP avg.	✓
JCAMP ind.	nicht aktiviert

<sup>a</sup> Wählen Sie die **pfa**-Standardwerte des Spektrometers aus.

2. Nehmen Sie ein Spektrum auf, das aus 16 Messungen gemittelt wird.

Das dauert ungefähr 1 Minute und 45 Sekunden und ist eine gute Gelegenheit, die Leitfragen zu stellen.

## Spektrenbearbeitung

Laden Sie die JCAMP-Spektrendateien herunter und öffnen Sie diese durch Importieren nach Mnova™. Der FID wird einer automatischen Fourier-Transformation unterzogen und es wird ein Spektrum angezeigt.

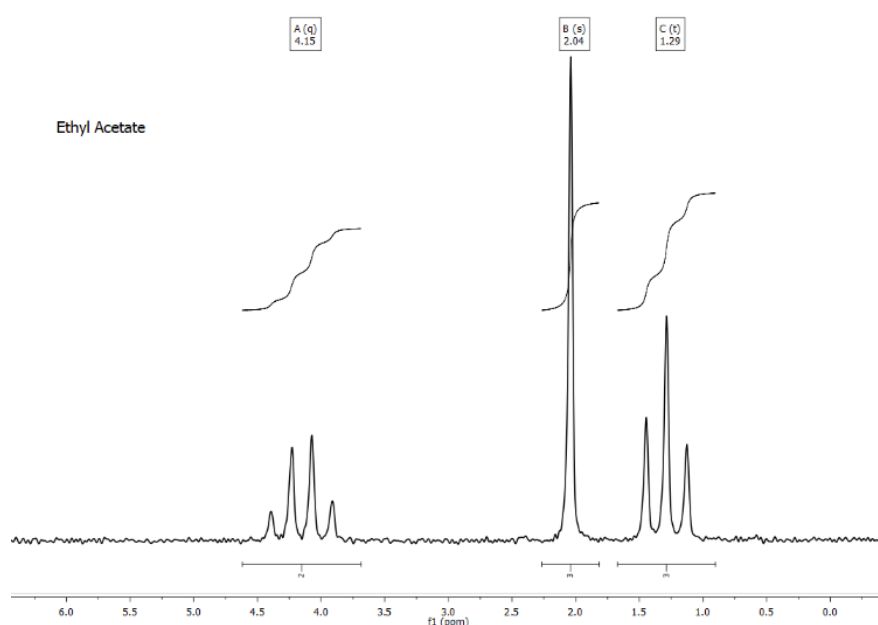
Verarbeiten Sie nun jedes Spektrum unter Verwendung der folgenden Einstellungen:

Funktion	Wert
Zero-filling (zf) & Linear Predict (LP)	16 k
Forward predict (FP)	von aq → 16 k
Backward predict (BP)	von -2 → 0
Phase Correction (PH)	PH0: manuelle Einstellung PH1: 0
Apodization	
Exponential (LB)	0,6 Hz
First Point	0,5
Shift reference (CS)	manuelle Referenzierung
Peak Picking (pp)	manuelle Auswahl der Linien
Integration (I)	automatische Auswahl
Multiplet Analysis (J)	-

1. Importieren Sie jede Datei in den gleichen Arbeitsbereich von Mnova.
2. Führen Sie für jedes Spektrum eine manuelle Ph0-Phasenkorrektur durch.
3. Führen Sie mit dem TMS-Tool von Mnova für jedes Spektrum eine manuelle Referenzierung der Verschiebungen durch.
4. Verwenden Sie dazu das TMS-Signal (0 ppm) oder CHCl<sub>3</sub>-Signal (7,24 ppm), je nachdem, welches Signal vorhanden ist.
5. Identifizieren Sie alle in den Spektren vorhandenen Signale und weisen Sie diese zu.
6. Speichern Sie das Mnova-Dokument, drucken Sie alle Spektren aus und kleben Sie diese in Ihr Laborjournal ein.

## Ergebnisse

1. Messen Sie den Linienabstand des Triplets.
2. Berechnen Sie den Energieunterschied der Wechselwirkung zwischen parallelen und antiparallelen Protonen unter Verwendung der Beziehung  $\Delta E = h\nu$ . Dabei ist  $\Delta E$  der gemessene Energieunterschied,  $h$  die Planck-Konstante und  $\nu$  die Linientrennung in Hz.
3. Wiederholen Sie die beiden oben beschriebenen Schritte für das Quartett.



### Vor dem Versuch zu stellende Leitfragen

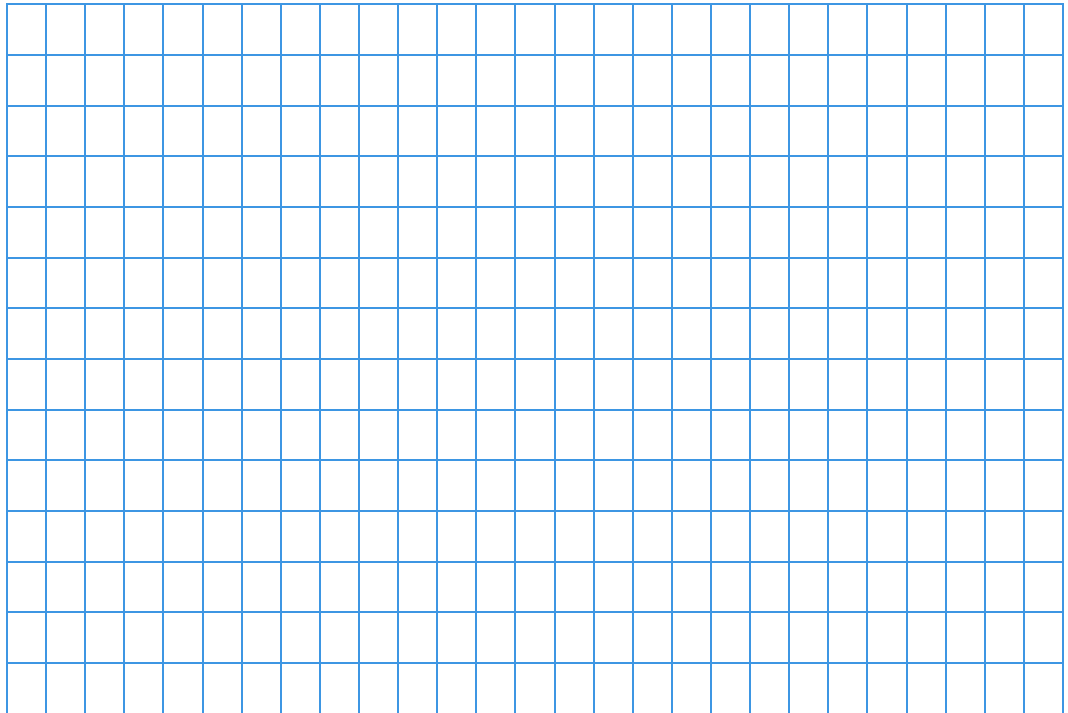
- Werden die einzelnen Linienabstände in einem Multiplett identisch sein? Warum oder warum nicht?
- Erwarten Sie, dass für das Triplet und das Quartett unterschiedliche  $\Delta E$ -Werte erhalten werden? Warum oder warum nicht?

### Nach dem Versuch zu stellende Leitfragen

- Weisen Sie alle Linien in Ihrem NMR-Spektrum zu und legen Sie das Spektrum Ihrem Laborjournal bei.
- Waren die einzelnen Linienabstände in einem Multiplett identisch? Warum oder warum nicht?
- Welche Werte haben Sie für  $\Delta E_{\text{Triplet}}$  und  $\Delta E_{\text{Quartett}}$  berechnet?
- Waren die Werte  $\Delta E_{\text{Triplet}}$  und  $\Delta E_{\text{Quadruplett}}$  identisch? Erklären Sie diese Beobachtung.



## Eigene Beobachtungen



## Bestellinformationen

Um diesen Lehrplan von der Lehrplansammlung *picoSpin NMR-Spektroskopie: Beispiellehrpläne* nachzubestellen, verwenden Sie bitte die Bestellnummer **LP52588\_E 05/14M** „picoSpin-Lehrplan Nr. 1, Quantenmechanik und Multiplettaufspaltung bei der NMR-Spektroskopie“.

Wenden Sie sich für technischen Support an die folgende Adresse:

Thermo Fisher Scientific  
Im Steingrund 4-6  
D-63303 Dreieich  
Telefon: +49 6103 408 1014  
E-mail: [analyze.de@thermo.com](mailto:analyze.de@thermo.com)

Wenden Sie sich für weltweiten Support an die folgende Adresse:

Thermo Fisher Scientific  
Telefon: +1 608 273 5017  
E-mail: [support.madison@thermofisher.com](mailto:support.madison@thermofisher.com)

**Hinweis** Bitte halten Sie die Seriennummer des Spektrometers bereit, wenn Sie sich an uns wenden.