

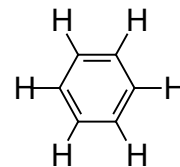
Spinsysteme

Eine Gruppe aus zwei oder mehreren Kernspins, die miteinander eine magnetische Wechselwirkung eingehen, bezeichnet man als ein **Spinsystem**.

Die Struktur eines hochaufgelösten NMR-Spektrums und damit verbunden die Konstitution des untersuchten Moleküls hängen stark davon ab, ob die magnetisch aktiven Kerne des Moleküls Gruppen äquivalenter Kerne (bzw. Spins) bilden oder nicht.

Zwei oder mehrere Kerne einer Sorte, deren Signal im NMR-Spektrum bei derselben Frequenz erscheint, bezeichnet man als **isochron**. Isochrone Kerne sind meistens (aber nicht immer!) auch **chemisch äquivalent**, d. h. sie besitzen die gleiche chemische Umgebung.

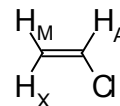
Beispiel: die sechs ^1H -Kerne im Benzol sind *isochron* und *chemisch äquivalent*.



A_6 -Spinsystem

Kerne, die im NMR-Spektrum unterschiedliche Signale ergeben, bezeichnet man als **anisochron**. Anisochrone Kerne sind immer auch **chemisch inäquivalent**, d. h. sie besitzen unterschiedliche chemische Umgebung.

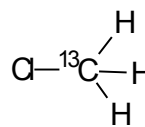
Beispiel: die drei Protonen im Chlorethylen sind *anisochron* und *chemisch inäquivalent*.



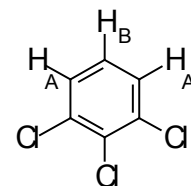
AMX-Spinsystem

Zwei oder mehrere isochrone Kerne, die zu einem weiteren chemisch nicht äquivalenten Kern derselben Sorte oder zu einem Kern einer anderen Sorte die gleiche Kopplung aufweisen, bezeichnet man als **magnetisch äquivalent** oder **isogam**. Isochrone Kerne sind oft, aber bei weitem nicht immer, auch isogam.

Beispiele: die drei Protonen im ^{13}C -Isotopomeren von Methylchlorid oder 4-H und 6-H im 1,2,3-Trichlorbenzol sind sowohl *isochron* als auch *isogam*.



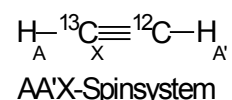
AX_3 -Spinsystem



A_2B -Spinsystem

Zwei oder mehrere isochrone Kerne, die zu einem weiteren chemisch nicht äquivalenten Kern derselben Sorte oder zu einem Kern einer anderen Sorte unterschiedliche Kopplungen aufweisen, bezeichnet man als **anisogam** oder als **magnetisch nicht äquivalent**.

Beispiel: im Isotopomeren von Acetylen mit einem ^{13}C -Kern sind die beiden Protonen (abgesehen vom Isotopieeffekt) *isochron*, aber aufgrund ihrer unterschiedlichen Kopplung zum ^{13}C -Kern *anisogam*.



$AA'X$ -Spinsystem

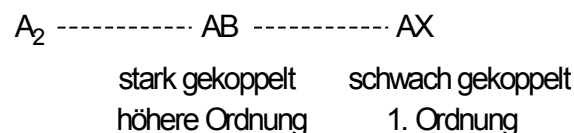
Die Kopplung eines Kerns zu n isogamen Kernen mit dem Kernspin I führt im Falle von Spektren 1. Ordnung zu einem Multiplett mit $2nI+1$ äquidistanten Linien. Der Frequenzabstand zwischen den Linien entspricht der Kopplungskonstante zwischen den betreffenden Kernen.

Man unterscheidet zwischen Spektren **1. Ordnung** und Spektren **höherer Ordnung**. Ob das NMR-Spektrum eines Spinsystems $A_xM_yP_z...$ von 1. Ordnung oder von höherer Ordnung ist entscheidet der **Quotient** aus der **Kopplungskonstante J** (J_{AM} , J_{AP} , usw.) und der **Verschiebungsdifferenz $\nu_0\Delta\delta$** ($\nu_0\Delta\delta_{AM}$, $\nu_0\Delta\delta_{AP}$, usw.) zwischen den betreffenden Kernen:

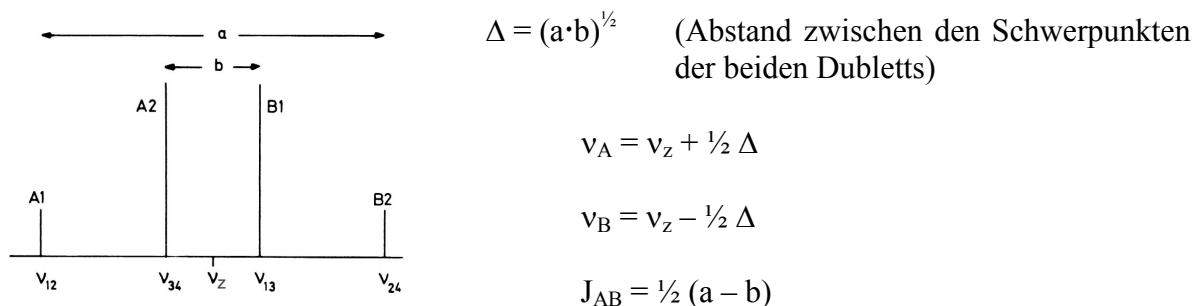
$J/\nu_0\Delta\delta$ klein: Verschiebungsdifferenz sehr groß im Vergleich zur Kopplungskonstante. In diesem Fall hat man ein **Spektrum 1. Ordnung** bezüglich der entsprechenden Kerne. Man spricht von **schwacher Kopplung**, von einem **schwach gekoppelten System**. Heteronukleare Spinsysteme vom Typ $A_xM_yP_z...$ sind schwach gekoppelte Systeme. Aus den Spektren 1. Ordnung lassen sich die Kopplungskonstanten als Frequenzdifferenzen benachbarter Linien eines Multipletts entnehmen; die Frequenzlage des Signals entspricht dem Mittelpunkt (= Schwerpunkt) des Multipletts.

$J/\nu_0\Delta\delta$ groß: Verschiebungsdifferenz und Kopplungskonstante liegen in derselben Größenordnung. In diesem Fall ist das **Spektrum höherer Ordnung**. Man spricht von **starker Kopplung**, von einem **stark gekoppelten System**. Diese Situation findet man oft bei homonuklearen Spinsystemen vom Typ $A_xM_yP_z...$. In den Spektren höherer Ordnung entsprechen Frequenzdifferenzen nur in Ausnahmefällen Kopplungskonstanten; ebenso fallen Schwerpunkt und Mittelpunkt eines Multipletts nicht mehr zusammen.

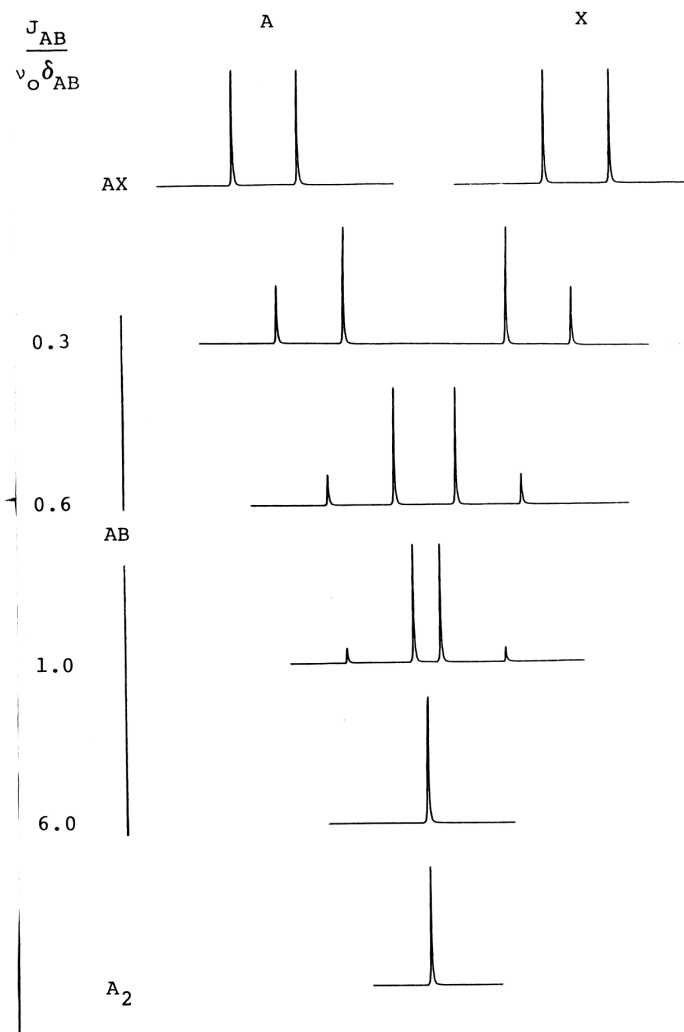
Zweispinsysteme



Das AB-Spinsystem



- Die chemischen Verschiebungen δ_A bzw. δ_B entsprechen den Schwerpunkten der einzelnen Dubletts.
- Die Kopplungskonstante J_{AB} ist durch den Frequenzabstand der beiden Linien eines Dubletts gegeben.

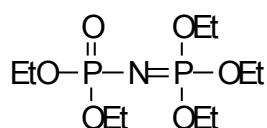


Links ist der Übergang von einem AX Spektrum (1. Ordnung) zu einem AB Spektrum (höherer Ordnung) und schließlich zu einem A₂ Spektrum anhand gerechneter Spektren dargestellt.

J_{AB} ist bei allen Spektren gleich. Nach unten hin wurde die Verschiebungsdifferenz immer kleiner gewählt.

Ein erstes Zeichen für die höhere Ordnung ist der Dacheffekt. Mit kleiner werdender Verschiebungsdifferenz nimmt die Intensität der äußeren Linien ab. Im A₂-Grenzfall verschwinden diese beiden Linien vollständig.

Der Übergang AB → A₂ → AB, gezeigt anhand der ³¹P{¹H}-NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen von:



Die Verbindung zeigt bei tiefer und hoher Temperatur ein AB-Spektrum, den beiden chemisch unterschiedlichen P-Atomen entsprechend. Bei einer mittleren Temperatur haben die beiden (nach wie vor chemisch unterschiedlichen) Phosphorkerne zufälligerweise dieselbe chemische Verschiebung, was zu einem A₂-Spektrum führt.

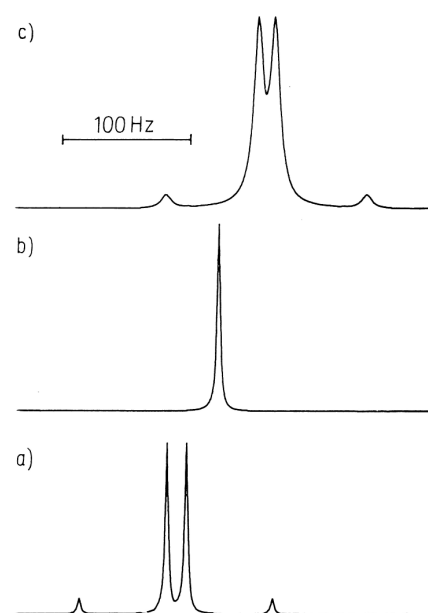
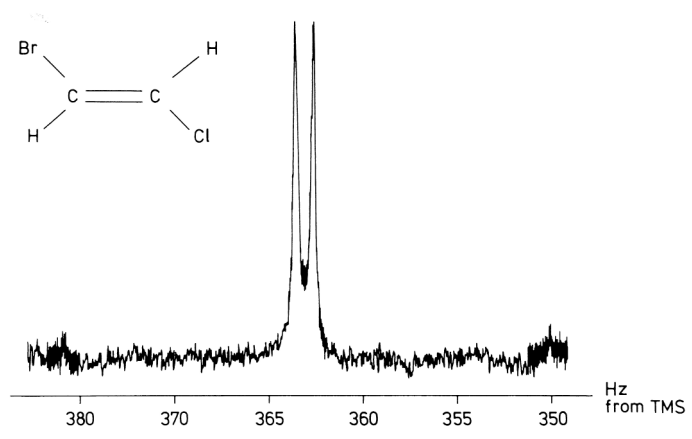
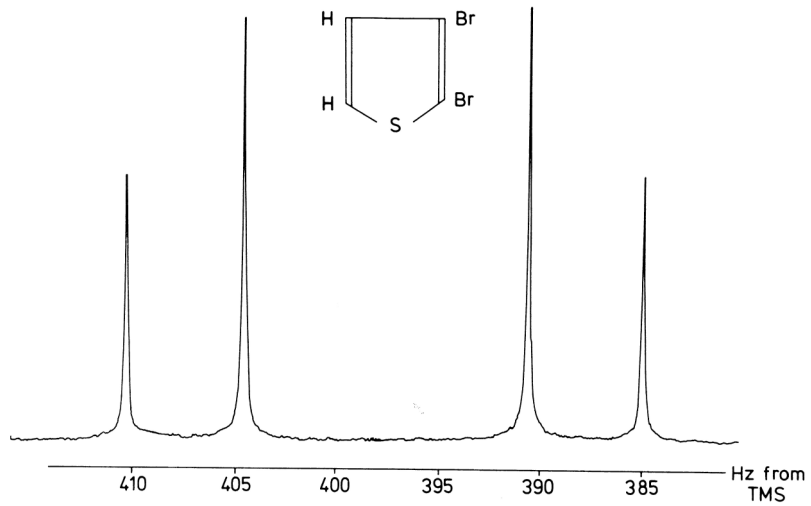
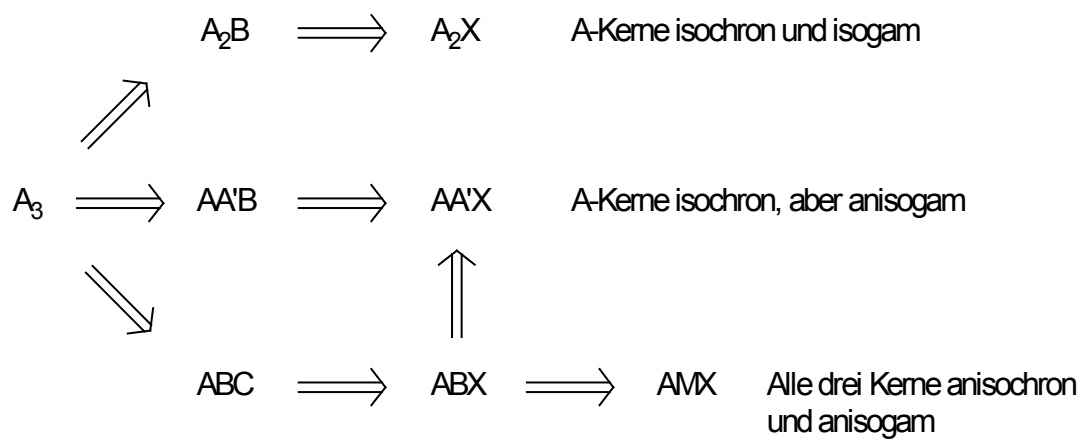


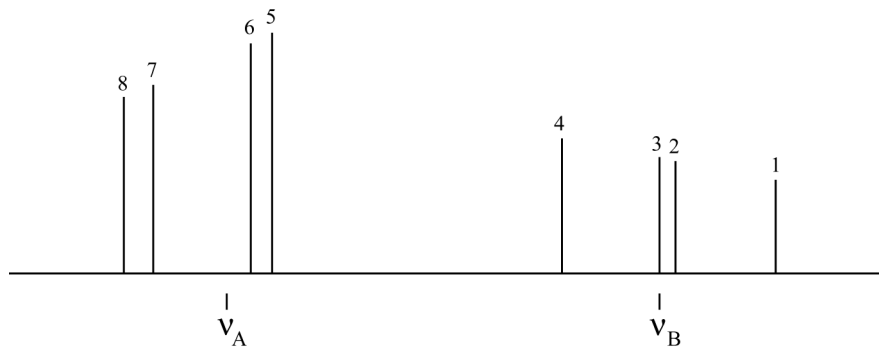
Bild 3 ³¹P-NMR-Spektren von Triethoxyphosphazen-N-phosphoryldiethylester bei;
a) 243 K, b) 343 K, c) 463 K



Dreispinsysteme



Das A₂B-Spinsystem



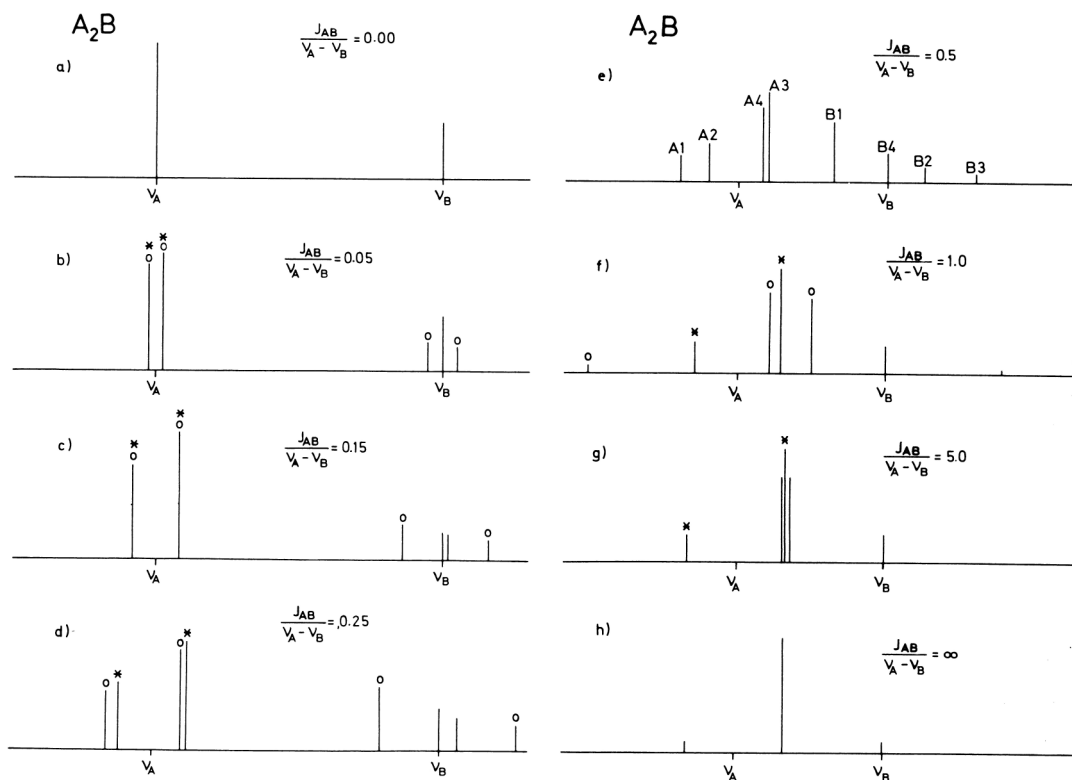
Das A₂B-Spektrum besteht aus 8 Linien: 4 für den A-Teil (Linien 5 – 8) und 4 für den B-Teil (Linien 1 – 4). Aus den 8 Linienfrequenzen $f_1 - f_8$ können die beiden chemischen Verschiebungen ν_A und ν_B sowie J_{AB} berechnet werden.

$$\nu_B = f_3$$

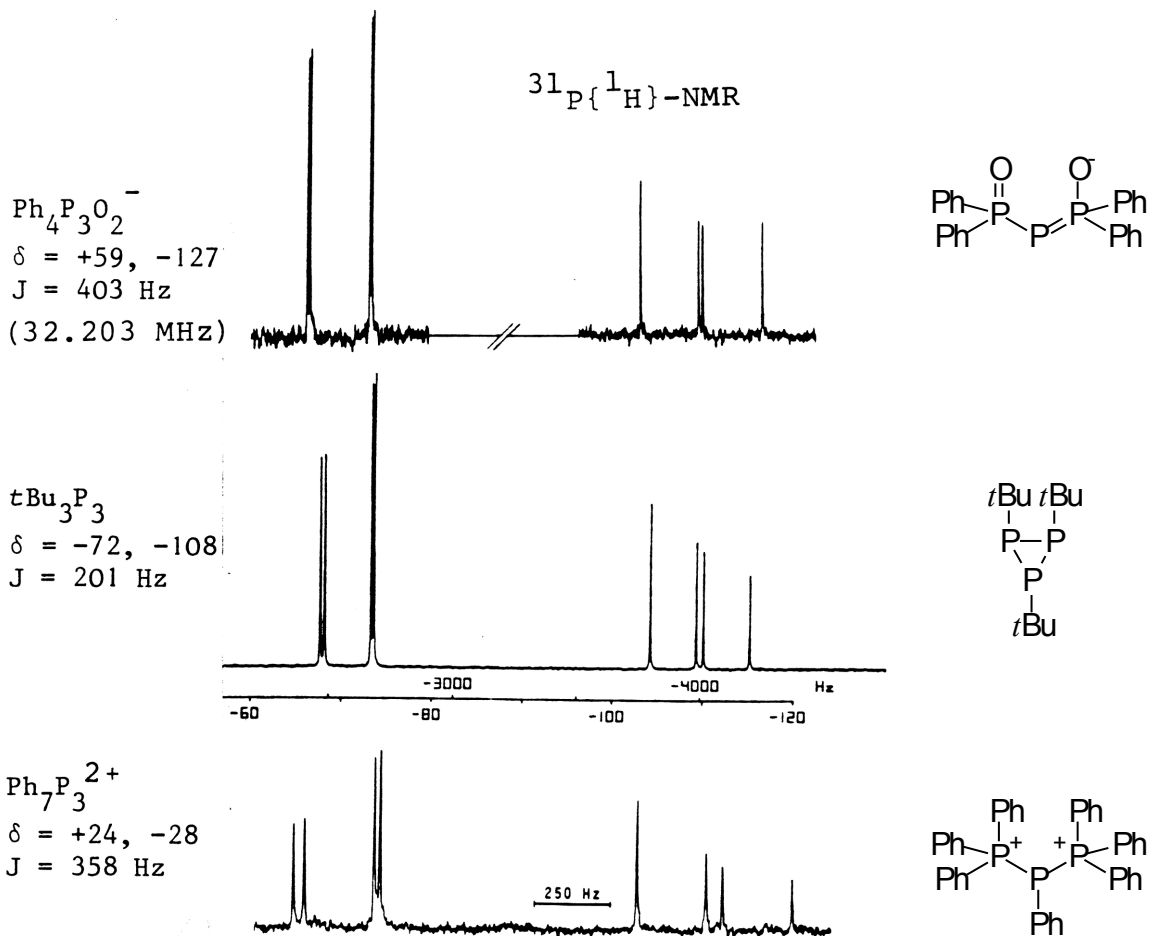
$$\nu_A = \frac{1}{2} (f_5 + f_7)$$

$$J_{AB} = (f_1 - f_4 + f_6 - f_8)/3$$

Verwandschaft von A₂B und A₂X-Spektrum: für das A₂X-Spektrum beobachtet man nach 1. Ordnung ein Dublett für die A-Kerne und ein Triplet für den X-Kern. Beim Übergang zum A₂B-Spektrum spalten die beiden Dublettlinien und die mittlere Linie vom Triplet als Folge der höheren Ordnung auf.



Dieser Zusammenhang ist anhand von berechneten Spektren im oberen Bild nochmal veranschaulicht.



Das AA'X-Spinsystem

Die beiden *A-Kerne* sind *isochron*, aber *anisogam*; d. h. sie haben die gleiche chemische Verschiebung, koppeln aber unterschiedlich stark zum Kern X.

Ganz allgemein werden isochrone aber anisogame Kerne mit dem gleichen Buchstaben (gleiche chemische Verschiebung) symbolisiert, sind aber mit Strichen versehen (unterschiedliche Kopplung).

Spektren von diesem Typ findet man bei den Isotopomeren von symmetrischen Verbindungen, die einen magnetisch aktiven Kern von geringer natürlicher Häufigkeit unsymmetrisch zu zwei isochronen Kernen positioniert enthalten.

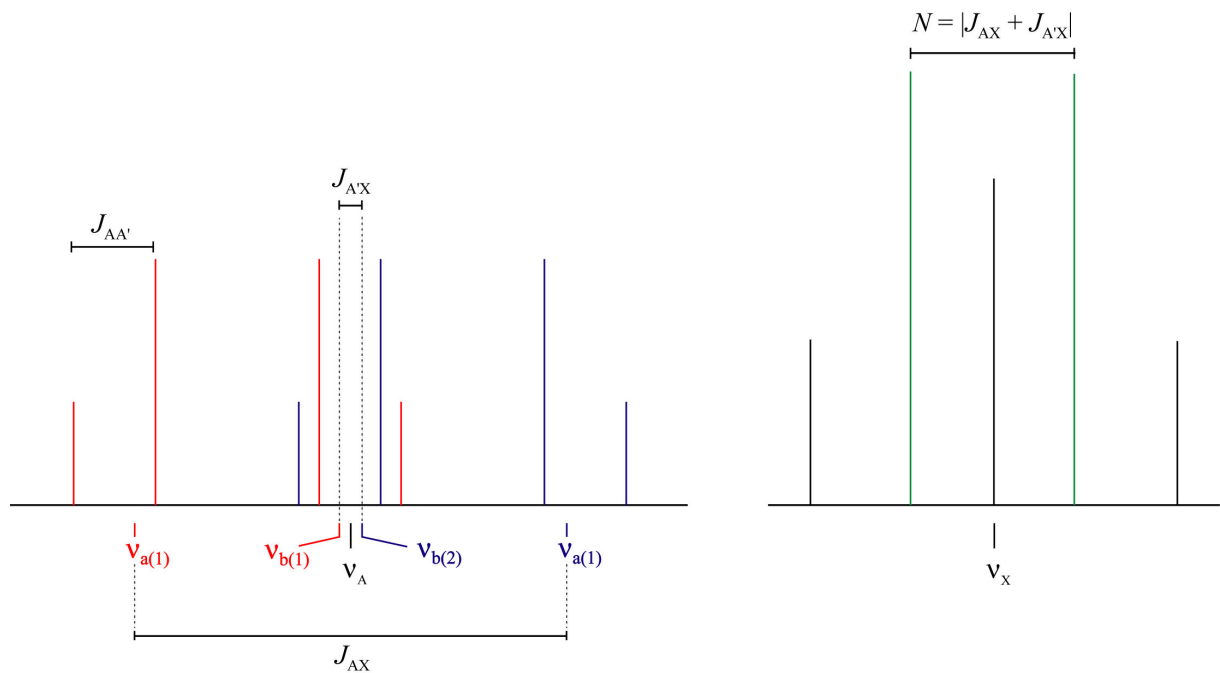
Solche Verbindungen besitzen entweder eine zweizählige Drehachse oder eine Spiegelebene. Die Spinsymmetrie (Symmetrie des Spinsystems) steht in direktem Zusammenhang mit der Symmetrie der Verbindung.

Aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit von X findet man den A-Teil von AA'X als **Satellitenspektrum**.

Beispiele:



Der Isotopieeffekt von X auf δ_A ist immer vorhanden, ist jedoch in der Regel vernachlässigbar klein.



Der A-Teil besteht aus 8, der X-Teil aus 5 Linien.

Das Spektrum kann mit Hilfe der Subspektralanalyse gelöst werden. Danach lassen sich die acht Linien des A-Teils in **zwei Subspektren vom AB-Typ** aufgliedern (rotes und blaues AB-Subspektrum). Die beiden AB-Subspektren sind spiegelbildlich symmetrisch zur Resonanzfrequenz ν_A angeordnet. Das eine davon entspricht Übergängen, bei denen der X-Kern den Spinzustand $+\frac{1}{2}$, das andere solchen bei denen der X-Kern den Spinzustand $-\frac{1}{2}$ aufweist.

Jedes der beiden AB-Subspektren kann nach den für AB-Spektren besprochenen Regeln gelöst werden und liefert zwei „chemische Verschiebungen“ und eine „Kopplungskonstante“:

$$(ab)_1 \Rightarrow \nu_{a(1)}, \nu_{b(1)}, J_{ab(1)}$$

$$(ab)_2 \Rightarrow \nu_{a(2)}, \nu_{b(2)}, J_{ab(2)}$$

Dabei ist $J_{ab(1)} = J_{ab(2)}$ und entspricht der „versteckten“ Kopplungskonstante zwischen den isochronen A-Kernen ($J_{AA'}$), die damit direkt aus dem A-Teil des Spektrums als Frequenzabstand entnommen werden kann.

Die AX-Kopplungen J_{AX} und $J_{A'X}$ ergeben sich zusammen mit den relativen Vorzeichen aus den Differenzen der a- und b-„Verschiebungen“ der beiden Subspektren:

$$J_{AX} = \nu_{a(2)} - \nu_{a(1)}$$

$$J_{A'X} = \nu_{b(2)} - \nu_{b(1)}$$

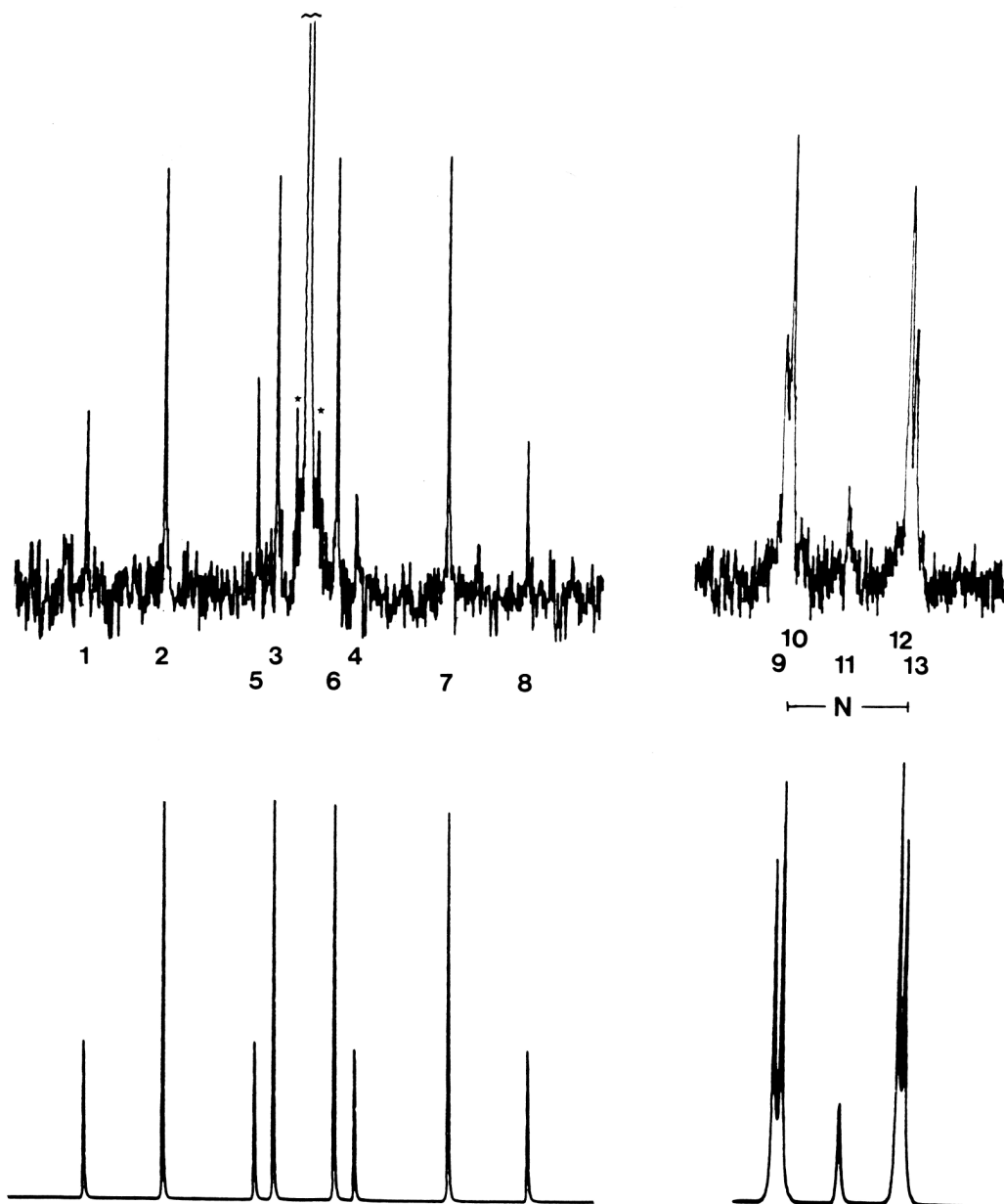
Somit lassen sich **alle** Kopplungskonstanten eines AA'X-Spinsystems bereits aus dem A-Teil des Spektrums bestimmen, vorausgesetzt es können alle acht Linien beobachtet werden.

Die fünf Linien des X-Teils des Spektrums sind symmetrisch um ν_X angeordnet. Die Position der mittleren Linie entspricht ν_X . Die Hälfte der Signalintensität entfällt auf die zwei (grünen) intensiven Linien 1. Ordnung; der Frequenzabstand zwischen ihnen beträgt:

$$N = |J_{AX} + J_{A'X}|$$

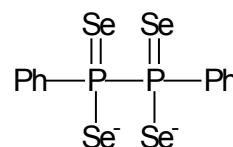
Die andere Hälfte der Intensität verteilt sich auf die übrigen drei Kombinationslinien.

Das AA'X-Spektrum bildet den Grenzfall eines ABX-Spektrums wenn sich ν_A und ν_B beliebig annähern.



Als Beispiel sind oben das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (*links*) und das $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (*rechts*) vom 1,2-Diphenyl-1,1,2,2-tetraselenohypodiphosphonat-Anion abgebildet. Die ^{77}Se -Satelliten im ^{31}P -NMR-Spektrum bilden den A-Teil, das ^{77}Se -Signal den X-Teil eines AA'X-Spektrums.

Alle Kopplungskonstanten lassen sich aus dem gut beobachtbaren 8-Linien Muster für den A-Teil bestimmen. Aus dem X-Teil, der aufgrund der niedrigeren natürlichen Häufigkeit von ^{77}Se schwieriger zu beobachten ist, lässt sich bei der gegebenen Spektrenqualität lediglich das $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{A'X}}|$ angeben. Bei genauer Kenntnis der relativen Intensitäten der 5 Linien im X-Teil würden sich auch aus diesem Teil des Spektrums alle Kopplungskonstanten (allerdings auf komplizierterem Wege) bestimmen lassen.

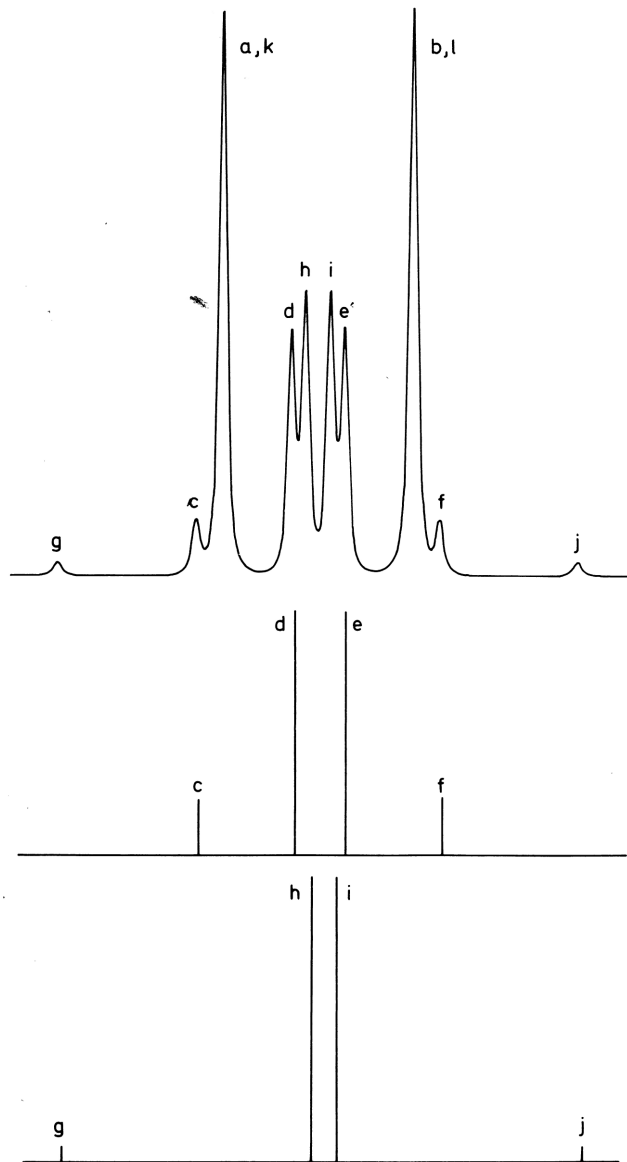


1,2-Diphenyl-1,1,2,2-tetraselenohypodiphosphonat-Anion

Vierspinsysteme

Das AA'XX'-Spinsystem

Die vier Kerne sind *paarweise isochron*, aber *anisogam*. Das Spinsystem ist charakterisiert durch *zwei chemische Verschiebungen* (ν_A, ν_X) sowie durch *vier Kopplungskonstanten*: J_{AX} ($= J_{A'X'}$), $J_{AX'}$ ($= J_{A'X}$), $J_{AA'}$ und $J_{XX'}$.



Der A-Teil und der X-Teil eines AA'XX'-Spektrums haben gleiches Aussehen und bestehen jeweils aus **10 Linien**, die um ν_A und ν_X symmetrisch angeordnet sind.

Von den 10 Linien eines Teils enthalten die beiden intensivsten Linien (*a,k* und *b,l*) die **Hälfte** der Signalintensität und bilden das *N-Dublett*:

$$N = J_{AX} + J_{AX'}$$

Die übrigen 8 Linien lassen sich in zwei Subspektren vom AB-Typ aufgliedern:

- **Äußeres ab-Subspektrum** (Linien *g, h, i* und *j*); \Rightarrow liefert die „chemischen Verschiebungen“ $\nu_{a(1)}$ und $\nu_{b(1)}$ sowie die „Kopplungskonstante“ $J_{ab(1)}$.

- **Inneres ab-Subspektrum** (Linien *c, d, e* und *f*); \Rightarrow liefert die „chemischen Verschiebungen“ $\nu_{a(2)}$ und $\nu_{b(2)}$ sowie die „Kopplungskonstante“ $J_{ab(2)}$.

Im Falle des AA'XX'-Spektrums fallen die Frequenzlagen von $\nu_{a(1)}$ und $\nu_{a(2)}$ sowie von $\nu_{b(1)}$ und $\nu_{b(2)}$ zusammen. Ihr Frequenzabstand entspricht der Differenz der Kopplungskonstanten J_{AX} und $J_{AX'}$:

$$\nu_{a(1)} = \nu_{a(2)} = \nu_a$$

$$\nu_{b(1)} = \nu_{b(2)} = \nu_b$$

$$\nu_a - \nu_b = J_{AX} - J_{AX'}$$

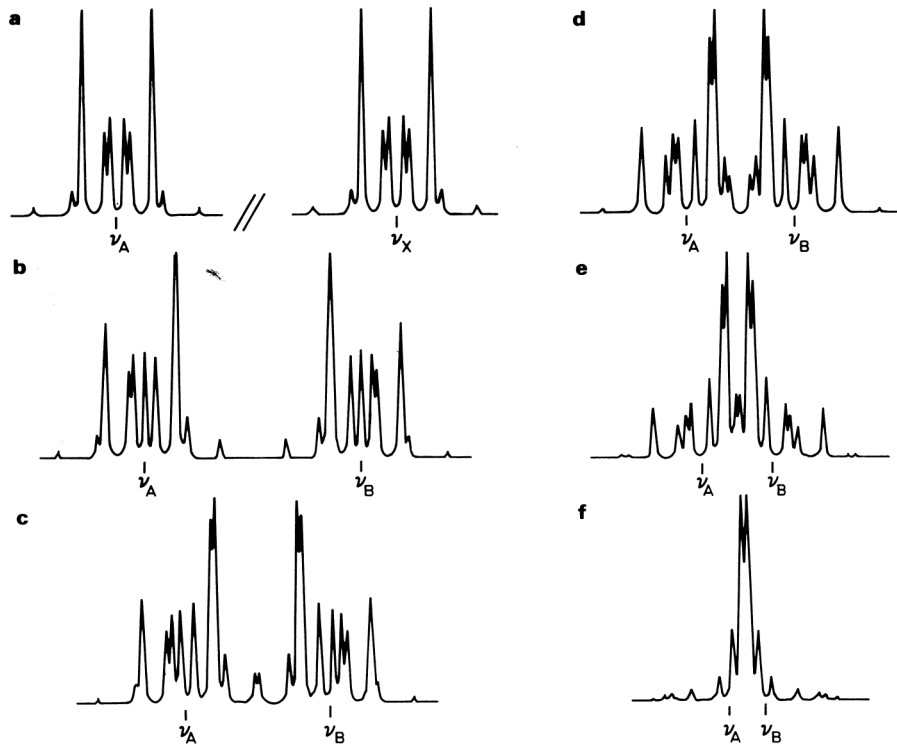
Im Gegensatz zum AA'X-Spektrum

sind hier die beiden „Kopplungskonstanten“ $J_{ab(1)}$ und $J_{ab(2)}$ nicht gleich; sie enthalten die Information über die Kopplungskonstanten $J_{AA'}$ und $J_{XX'}$ zwischen den isochronen Kernen des Spinsystems:

$$J_{ab(1)} = J_{AA'} + J_{XX'}$$

$$J_{ab(2)} = J_{AA'} - J_{XX'}$$

Aus dem obigen System aus vier Gleichungen mit vier Unbekannten lassen sich die vier Kopplungskonstanten (zusammen mit ihren relativen Vorzeichen) berechnen. Damit genügt die Analyse *nur eines Teils* des AA'XX'-Spektrums, um **alle vier Kopplungskonstanten** zu bestimmen.



Der Übergang von einem *AA'XX'*-Spektrum (mit *schwacher Kopplung* zwischen A und X, Spektrum *a*) zu einem *AA'BB'*-Spektrum (mit *starker Kopplung* zwischen A und B, Spektren *b-f*) äußert sich zunächst durch das Auftreten eines Dacheffekts (Spektrum *b*). Nimmt der Quotient $J_{AB}/\nu_0\delta$ weiter zu, so spalten die Linien des *N*-Dubletts auf und man erhält für das klassische *AA'BB'*-Spektrum für jeden Teil jeweils 12 Linien.

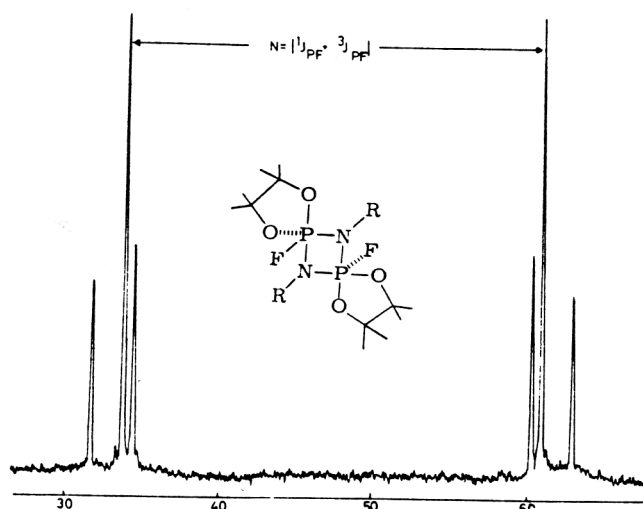
Grenzfälle

- **Die beiden ab-Subspektren fallen zusammen:** d. h. nicht nur $\nu_{a(1)} = \nu_{a(2)}$ und $\nu_{b(1)} = \nu_{b(2)}$, sondern auch $J_{ab(1)} = J_{ab(2)}$.

Dies ist nur möglich, wenn $J_{AA'}$ oder $J_{XX'}$, also eine der Kopplungskonstanten zwischen den isochronen Kernen, gleich Null ist.

In diesem Fall reduziert sich das Signalmuster von 10 auf 6 Linien.

Beobachtet man umgekehrt bei einem *AA'XX'*-Spektrum für jeden Teil nur sechs anstatt



zehn Linien, so kann man daraus sofort schließen, daß eine der „versteckten“ Kopplungskonstanten zwischen den isochronen Kernen A bzw. X gleich Null (oder sehr klein) ist. Für die Konstitution der betreffenden Verbindung bedeutet dies in der Regel, daß die entsprechenden Kerne im Molekül soweit voneinander entfernt sind, daß sie magnetisch nichts mehr voneinander verspüren. Ein Beispiel bietet das Spirophosphoran, dessen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum links angegeben ist.

- **Die Frequenzlagen ν_a und ν_b werden sehr ähnlich**, d. h. $\nu_a - \nu_b \rightarrow 0$ und liegt z. B. in der Größenordnung der Linienbreite der Signale.

Dies entspricht dem Übergang $AB \rightarrow A_2$; für die *ab*-Subspektren ergibt sich daraus, daß die äußeren Linien der Dubletts an Intensität abnehmen, während die inneren Linien an Intensität zunehmen und näher zusammenrücken. Wenn der Abstand zwischen den inneren Linien der *ab*-Dubletts die Größenordnung der Linienbreite erreicht hat, können diese nicht mehr getrennt wahrgenommen werden und das ursprünglich aus 10 Linien bestehende Multiplett entartet zu einem ***scheinbar einfachen (deceptively simple) 1:2:1 Triplett***.

Nachdem $J_{ab(1)}$, $J_{ab(2)}$ und $\nu_a - \nu_b$ nicht genau bestimmbar sind, lässt sich in einem solchen Fall nur $N = J_{AX} + J_{AX'}$ angeben.