

Spinsysteme höherer Ordnung

Die oben beschriebenen Zusammenhänge gelten allerdings nur unter einer ganz **wichtigen Voraussetzung**:

Für jedes Spinpaar in einem solchen Zwei- oder Mehr-Spinsystem muss die folgende Bedingung gelten:

$$\Delta\nu/J \geq 10 \quad \text{mit } \Delta\nu = \nu_A - \nu_X .$$

Der Abstand der chemischen Verschiebungen der beiden Spins, hier: **A** und **X**, in Hz (daher ν , nicht δ !) muss mindestens 10 mal so groß sein wie die Kopplungskonstante $J(A,X)$. Dann liegt ein sog. **Spinsystem 1. Ordnung** vor.

Ist die Bedingung nicht erfüllt, $\Delta\nu/J < 7$, (7 bis 10 ist ein noch als 1. Ordnung tolerierbarer Zwischenbereich), ist das **Spinsystem höherer Ordnung**, und die exakten chemischen Verschiebungen sowie die Kopplungskonstanten sind meist nicht mehr so einfach aus Signalzentren und -aufspaltungen zu ermitteln.

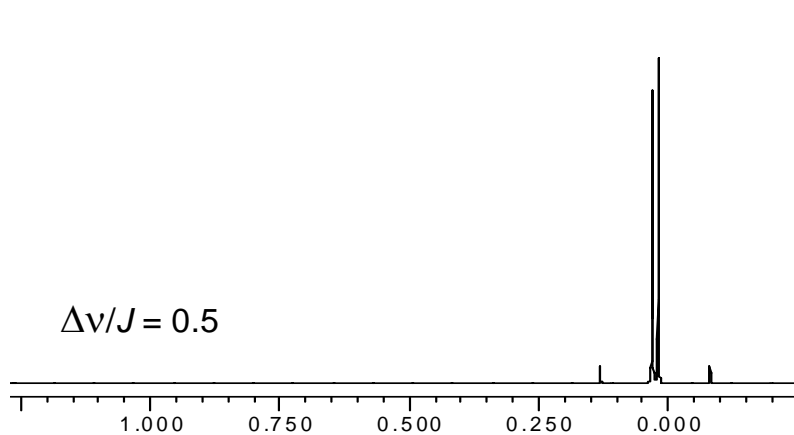
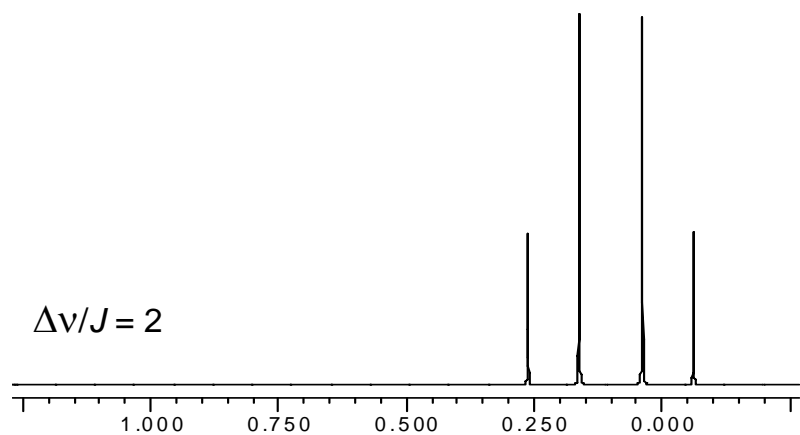
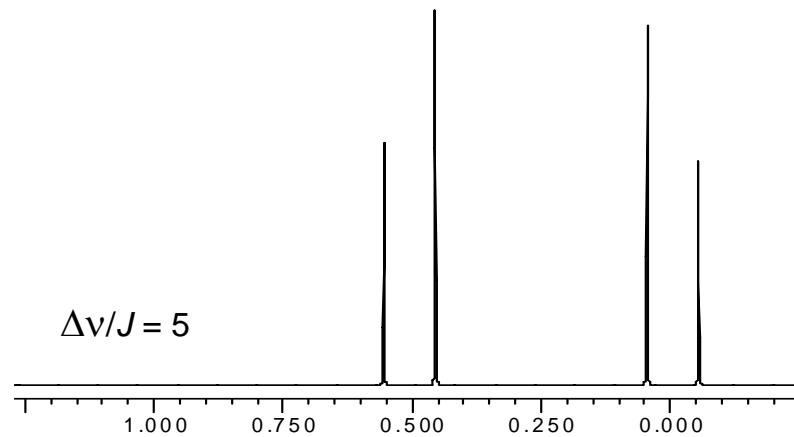
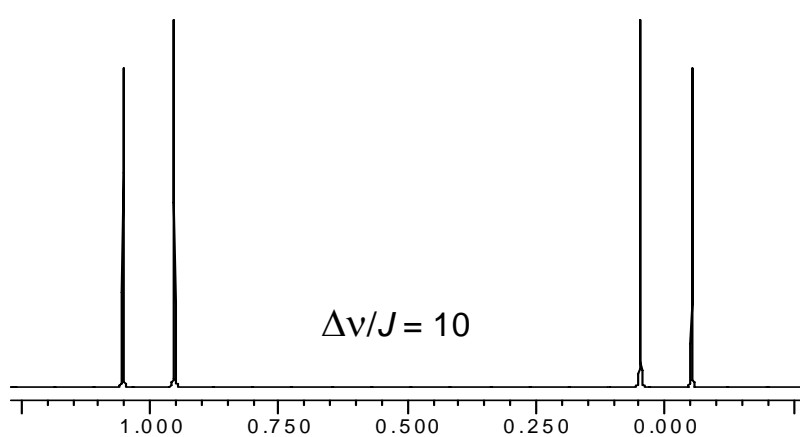
Zur **Benennung der Spinsysteme**: Für Systeme 1. Ordnung verwendet man Buchstaben, die im Alphabet nahe beieinander stehen (z. B. **A** und **X**), für höhere Ordnung solche, die weit weg voneinander sind (z. B. **A** und **B**).

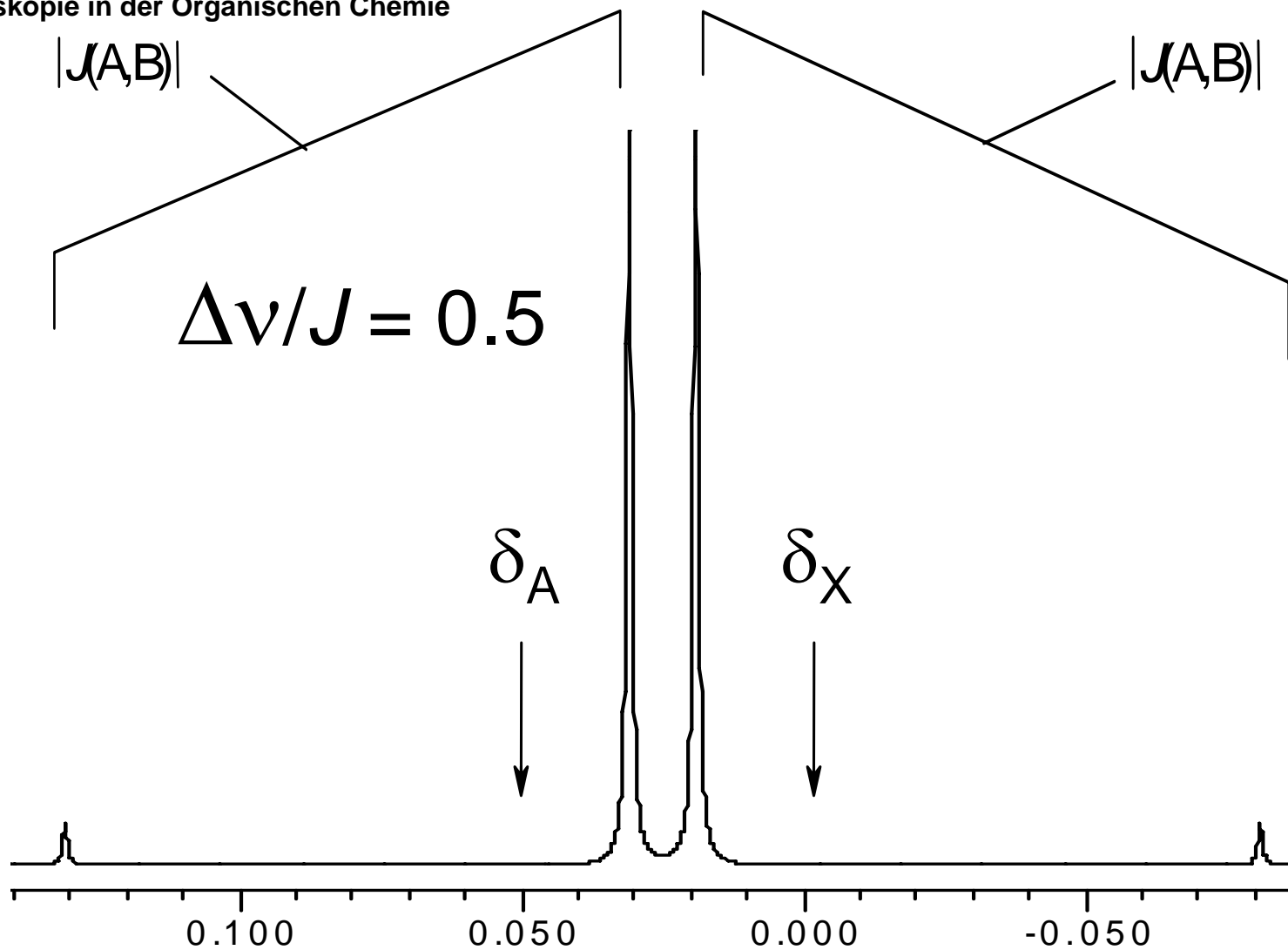
Die Wirkung der Verkleinerung des $\Delta\nu/J$ -Verhältnisses auf das Aussehen der ^1H -Signale sei auf den folgenden Seiten am einfachsten Beispiel, einem **Zwei-Spinsystem** dargestellt:

Es handelt sich um simulierte Spektren eines **AX/AB-Systems** mit $J = 10$ Hz, aufgenommen bei 100 MHz (nächste Seite).

links oben:	$\delta_A = 1.00$ und $\delta_X = 0.00$	$\rightarrow \Delta\nu/J = 10$	1. Ordnung
rechts oben:	$\delta_A = 0.50$ und $\delta_X = 0.00$	$\rightarrow \Delta\nu/J = 5$	höhere Ordnung
links unten:	$\delta_A = 0.20$ und $\delta_X = 0.00$	$\rightarrow \Delta\nu/J = 2$	höhere Ordnung
rechts unten:	$\delta_A = 0.05$ und $\delta_X = 0.00$	$\rightarrow \Delta\nu/J = 0.5$	höhere Ordnung

Man erkennt eine zunehmende **Dachschräge**. Außerdem wird deutlich, dass mit kleiner werdendem $\Delta\nu/J$ -Verhältnis die Signallagen exzentrisch werden, genauer: die chemischen Verschiebungen liegen im **gewichteten Mittel** der jeweiligen Signale.







Merke: Eigenschaften der **Zwei-Spinsysteme**

- (a) Je kleiner der Unterschied der chemischen Verschiebungen $\Delta\nu$ wird, umso **stärker ausgeprägt** ist die **Dachschräge**, wogegen der Abstand innerhalb der beiden Dubletts gleich bleibt und der Kopplungskonstanten entspricht.
- (b) Im Extremfall mit $\Delta\nu = 0$ haben die beiden Kerne die gleiche chemische Verschiebung; sie sind **isochron**. Das **Spinsystem entartet zum A_2 -System**.
- (c) Dann entarten die beiden mittleren Übergänge, d.h. die beiden **inneren Linien fallen zusammen**, während den anderen Übergängen die Übergangswahrscheinlichkeit 0 zukommt. Die **äußeren Linien** sind dann nicht mehr sichtbar (**Intensität 0**).
- (d) Jetzt ist die **Kopplung** zwischen den beiden Kernen nicht mehr ablesbar, obwohl sie natürlich **immer noch existiert!**



Berechnung eines AB-Quartetts:

Ein AB-System kann noch leicht „von Hand“ berechnet werden. Aus der quantenmechanischen Beschreibung des Zwei-Spinsystems (vier Linien mit den Frequenzen ν_1 , ν_2 , ν_3 und ν_4) lassen sich folgende Beziehungen ableiten:

Kopplungskonstante: $J(A,B) = \nu_4 - \nu_3 = \nu_2 - \nu_1$

$$\nu_A - \nu_B = \sqrt{(\nu_4 - \nu_1)(\nu_3 - \nu_2)}$$

Dachschräge: $I_2/I_1 = I_3/I_4 = \frac{(\nu_4 - \nu_1)}{(\nu_3 - \nu_2)}$

Zentrum des AB-Systems: $\nu_0 = (\nu_4 + \nu_1)/2 = (\nu_3 + \nu_2)/2$



Beispiel: Es werden folgende vier Linien eines AX- bzw. AB-Systems gemessen (Messfrequenz: 400 MHz):

$$\nu_1 = 614.6 \text{ Hz}; \nu_2 = 626.8 \text{ Hz}; \nu_3 = 672.2 \text{ Hz} \text{ und } \nu_4 = 684.4 \text{ Hz}$$

Frage: Wo liegen die exakten chemischen Verschiebungen, wie groß ist die Kopplungskonstante $J(A,B)$ und wie groß ist die Dachschräge (relative Intensitäten I_2/I_1 bzw. I_3/I_4)?

$$J(A,B) = (684.4 - 672.2) \text{ Hz} = (626.8 - 614.6) \text{ Hz} = \mathbf{12.2 \text{ Hz}}$$

(typische *geminale* Kopplung an Alkan-CH₂)

$$\nu_A - \nu_B = 56.3 \text{ Hz} ; (\nu_A - \nu_B)/2 = \mathbf{28.2 \text{ Hz}}$$

Das Zentrum des Spinsystems liegt bei $\nu_0 = \mathbf{649.5 \text{ Hz}}$

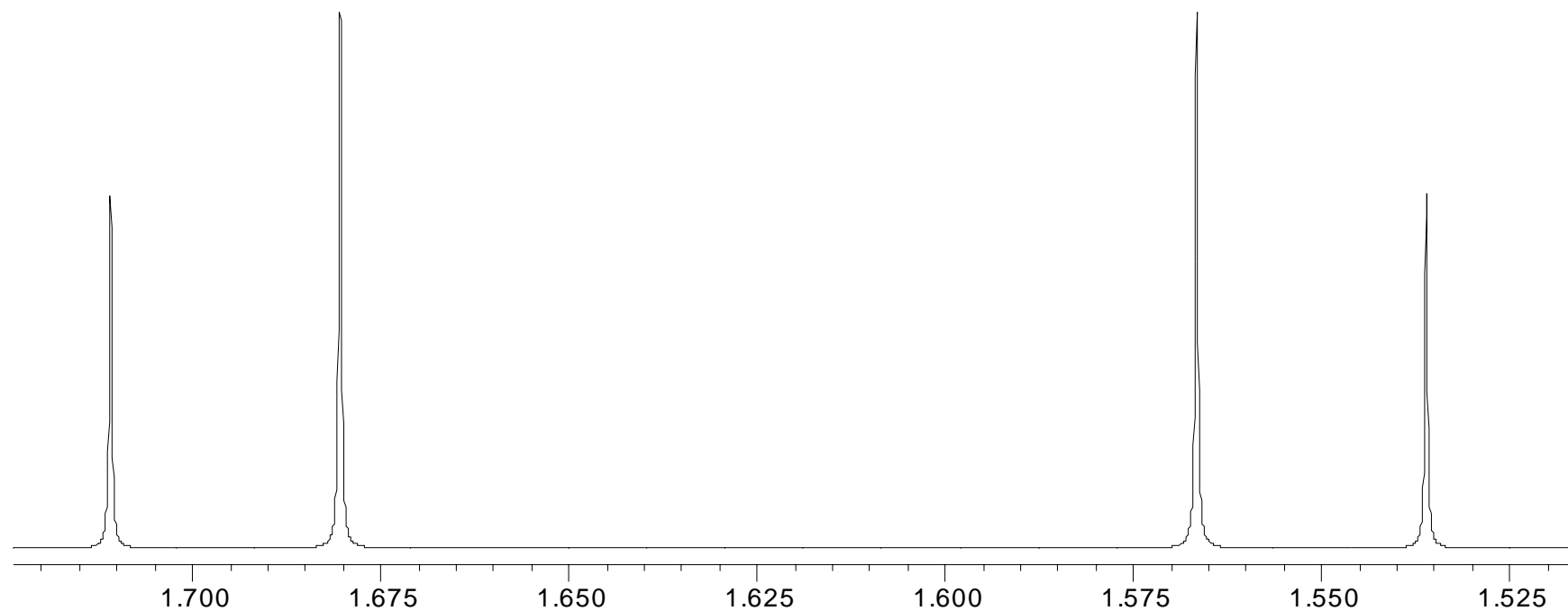
$$\nu_A = \nu_0 + (\nu_A - \nu_B)/2 \quad \text{und} \quad \nu_B = \nu_0 - (\nu_A - \nu_B)/2$$

$$\nu_A = \mathbf{677.7 \text{ Hz}} \quad \text{und} \quad \nu_B = \mathbf{621.3 \text{ Hz}}$$

$$\delta_A = \mathbf{1.694} \quad \text{und} \quad \delta_B = \mathbf{1.553}$$

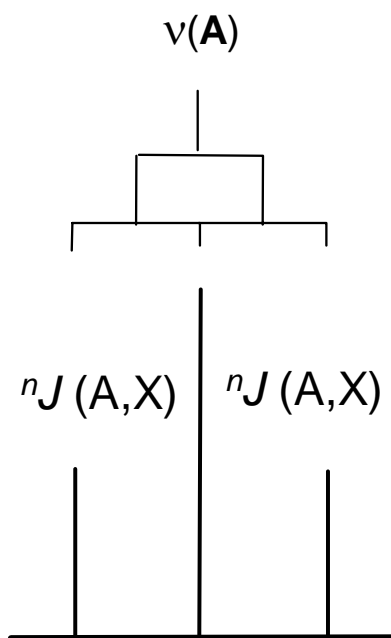
$I_2/I_1 = \mathbf{1.54}$; d.h. die Intensität der äußeren Linien ist ca. 3/2 der der inneren.

Das simulierte Spektrum mit den errechneten Werten bestätigt die Auswertung:



Drei-und Mehr-Spinsysteme 1. Ordnung

Hat der Spin- $\frac{1}{2}$ -Kern **A** zwei chemisch äquivalente Nachbarkerne **X** (mit gleicher chemischer Umgebung; AX_2 -Spinsystem), wird sein Signal zweimal mit der gleichen Kopplungskonstanten aufgespalten:



Es entsteht ein Triplet mit der Intensitätsverteilung 1:2:1. Die chemische Verschiebung von **A** liegt genau im Zentrum, also bei der mittleren Linie.

Das Signal von **X** bleibt ein Dublett, weil die beiden **X**-Kerne, die die gleiche chemische Verschiebung haben (isochron sind), mit nur einem **A**-Kern koppeln. Allerdings hat das **X**-Dublett die doppelte Intensität, verglichen mit der des **A**-Triplets:





Die Multiplizität m eines **A**-Signals bei Kopplung von **A** mit n Kopplungspartnern **X** lässt sich analog ableiten. Sie beträgt:

$$m = n + 1^*$$

Die Multiplizität sowie die relative Intensitätsverteilung innerhalb der Multipletts lassen sich durch ein PASCALSches Dreieck darstellen:

$n = 0$				1					Singulett				
$n = 1$				1		1			Dublett				
$n = 2$				1		2		1	Triplet				
$n = 3$				1		3		3	1	Quartett			
$n = 4$				1		4		6	4	1	Quintett		
$n = 5$				1		5		10	10	5	1	Sextett	
$n = 6$				1		6		15	20	15	6	1	Heptett

Jede Zahl ist immer die Summe der beiden links und rechts darüber stehenden Zahlen; keine Zahl (außerhalb des Dreiecks) bedeutet 0.

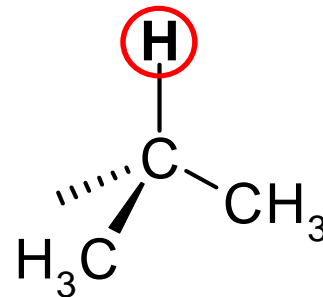
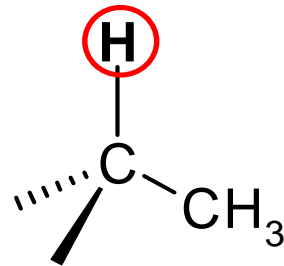
* Genauer: $m = 2 \cdot n \cdot I + 1$; hier mit Spinquantenzahl $I = \frac{1}{2} \rightarrow m = n + 1$.

Umgekehrt kann man aus der Multiplizität eines Signals auf die Anzahl der (chemisch äquivalenten) Kopplungspartner schließen:

Findet man ein Quartett, ist klar, dass es

$$n = m - 1$$

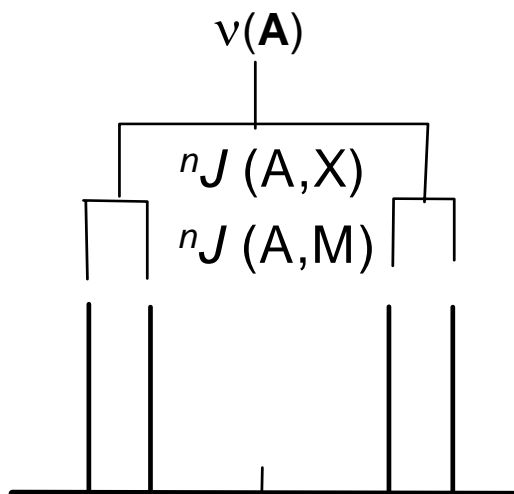
drei Nachbarprotonen gibt. Ein typisches Beispiel ist das Proton neben einer Methylgruppe (links):



Die Multiplizität des Methinprotones einer Isopropylgruppe mit homotopen (\rightarrow) ist ein Septett, weil es sechs äquivalente Nachbarn hat (rechts).

AMX-Spinsysteme

Koppelt ein Kern **A** mit zwei nichtäquivalenten Kernen **M** mit $\nu(\mathbf{M})$ und **X** mit $\nu(\mathbf{X})$ (AMX-Spinsystem; alle $\Delta\nu/J$ -Verhältnisse > 10), wird das Signal von **A** zweimal aufgespalten (**doppeltes Dublett**), da normalerweise die beiden Kopplungskonstanten ${}^nJ(\mathbf{A},\mathbf{M})$ und ${}^nJ(\mathbf{A},\mathbf{X})$ unterschiedlich sind. (Gleichheit wäre Zufall und würde wieder zu einem Triplet führen.) Mit ${}^nJ(\mathbf{A},\mathbf{X}) > {}^nJ(\mathbf{A},\mathbf{M})$ sieht das **A**-Signal wie folgt aus:



Die Signale von **M** mit ${}^nJ(\mathbf{A},\mathbf{M})$ und ${}^nJ(\mathbf{M},\mathbf{X})$ sowie von **X** mit ${}^nJ(\mathbf{A},\mathbf{X})$ und ${}^nJ(\mathbf{M},\mathbf{X})$ sind ebenfalls Dubletts bei $\nu(\mathbf{M})$ bzw. $\nu(\mathbf{X})$. Man findet also **jede der Kopplungsaufspaltungen zweimal**, jeweils an den Signalen der an der jeweiligen Kopplung beteiligten Kerne.

Entsprechend lassen sich beliebige Mehr-Spinsysteme wie A_2MX , $\text{A}_2\text{M}_2\text{X}$, A_3MX_2 u.ä. vorhersagen (simulieren).



ABX-Spinsysteme

Ein sehr häufig vorkommender Fall sind ABX-Spinsysteme. Hier gilt für das Spinpaar **A** und **B**, dass $\Delta\nu/J < 7$. Das Spektrum besteht dann aus einem AB-Teil, der **zwei Pseudo-AB-Quartetts** aufweist, und einem in sich symmetrischen **X-Teil**, der **bis zu sechs Linien** aufweisen kann. **Unmittelbar ablesbar** sind aber **nur zwei Parameter**:

(1) Die **Kopplungskonstante $J(\mathbf{A},\mathbf{B})$** taucht in jedem der beiden Pseudo-AB-Quartetts zweimal als Absolutwert auf.

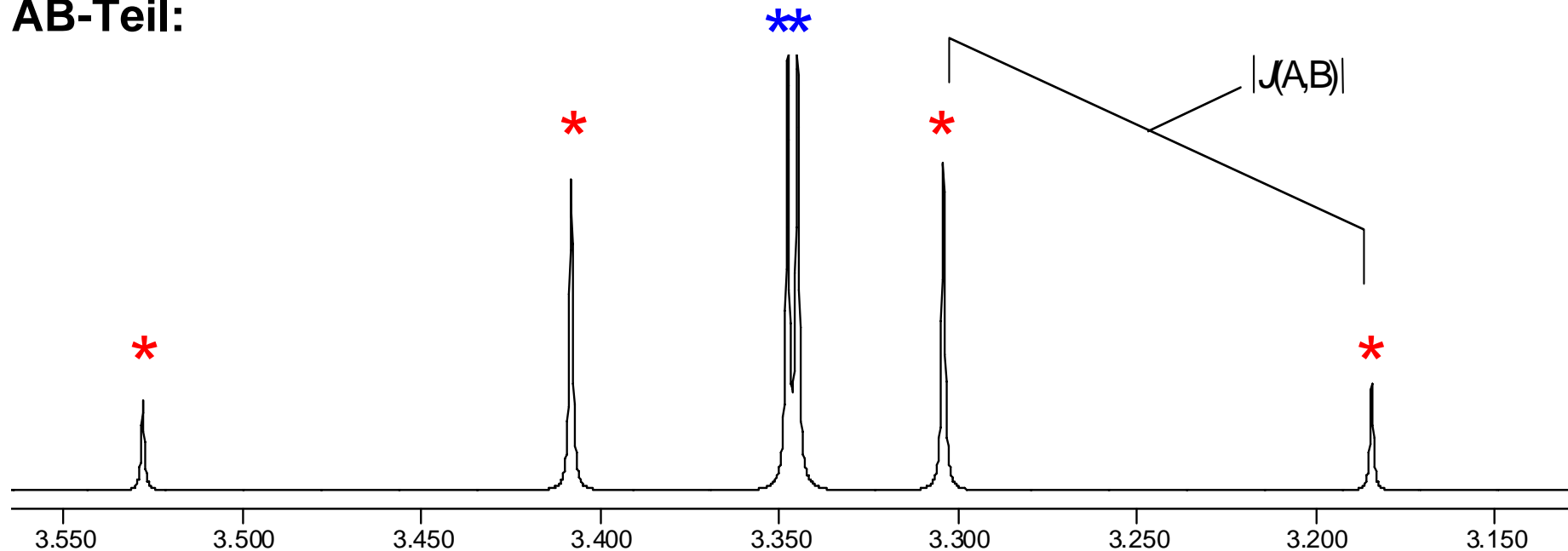
(2) Das Zentrum des X-Teils ist $\nu(\mathbf{X})$, die chemische Verschiebung von X.

Alle weiteren Parameter, $\nu(\mathbf{A})$, $\nu(\mathbf{B})$, $J(\mathbf{A},\mathbf{X})$ und $J(\mathbf{B},\mathbf{X})$, können nur durch Berechnung oder Simulation ermittelt werden.

Eine Auswertung nach 1. Ordnung kann zu gravierenden Fehlern führen und sollte grundsätzlich gemieden werden.

Beispiel: ABX-System mit $\nu(\mathbf{A}) = 3400 \text{ Hz}$ ($\delta = 3.4$), $\nu(\mathbf{B}) = 3300 \text{ Hz}$ ($\delta = 3.3$), $\nu(\mathbf{X}) = 1500 \text{ Hz}$ ($\delta = 1.5$), $J(\mathbf{A},\mathbf{B}) = -12 \text{ Hz}$, $J(\mathbf{A},\mathbf{X}) = +10 \text{ Hz}$ und $J(\mathbf{B},\mathbf{X}) = -8 \text{ Hz}$

AB-Teil:

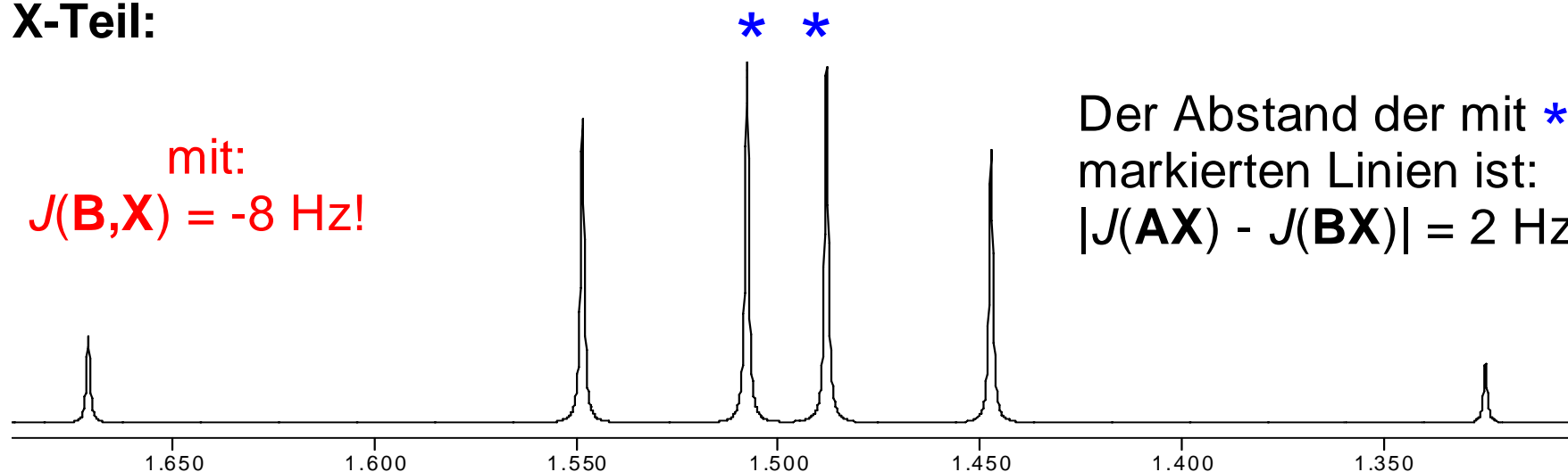


Die beiden Pseudo-AB-Quartetts sind durch verschieden farbige Sternchen markiert. Das blaue zeigt nur die inneren Linien. Die äußeren sind zu klein.

Frage: Wo sollten sie denn sein? Berechnen Sie ihre Position!

X-Teil:

mit:
 $J(\mathbf{B},\mathbf{X}) = -8 \text{ Hz!}$



Zum Vergleich:
 $J(\mathbf{B},\mathbf{X}) = +8 \text{ Hz!}$

