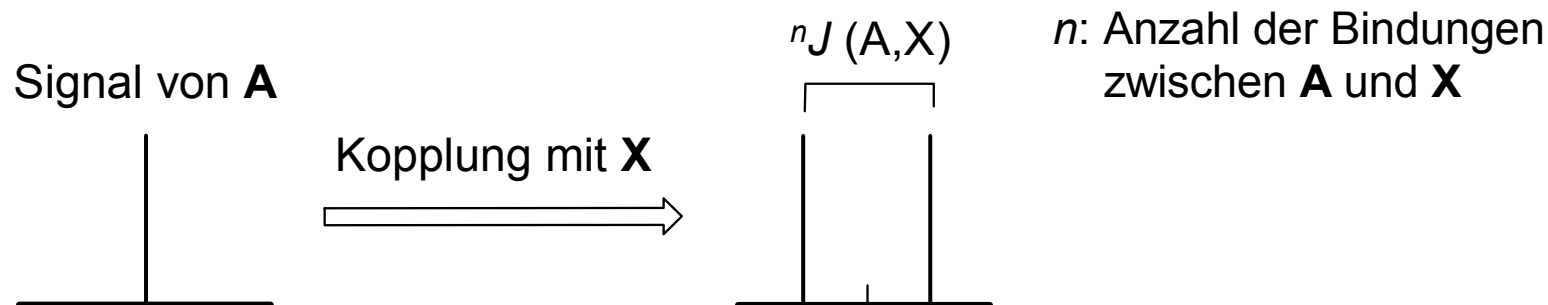


Spinsysteme und skalare Kopplung

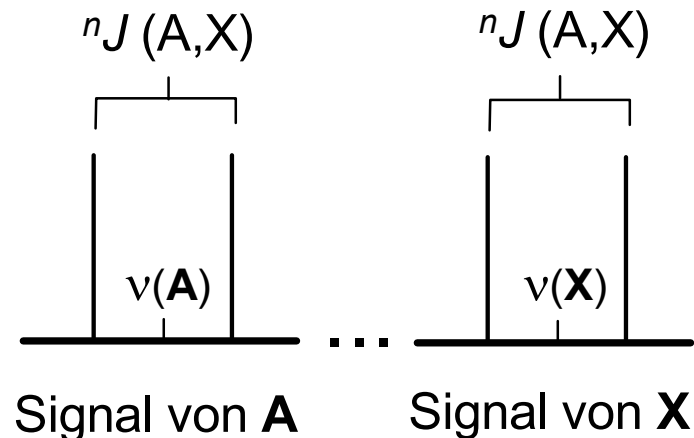
Ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Kern **X** (^1H oder ^{13}C) kann zwei Energieniveaus mit einem gegebenen Energieunterschied ΔE besetzen (Grundzustand $-\frac{1}{2}$ bzw. α und angeregter Zustand $+\frac{1}{2}$ bzw. β). Wegen des prinzipiell sehr kleinen Wertes von ΔE sind diese beiden Niveaus fast gleich populiert.

Einem zu **X** benachbarten Spin- $\frac{1}{2}$ -Kern **A** kann sich der jeweilige Spinzustand von **X** über die dazwischen liegenden Bindungselektronen (d.h. über deren Elektronenspins) mitteilen, was zu zwei neuen Energiezuständen führt. Dies bedeutet, dass das NMR-Signal von **A** in zwei Signale aufspaltet (Dublett), deren Teilsignale praktisch gleich intensiv sind:



Entsprechend spaltet auch das Signal von **X** zu einem identisch aussehenden Dublett auf (AX-Spinsystem).

Also:



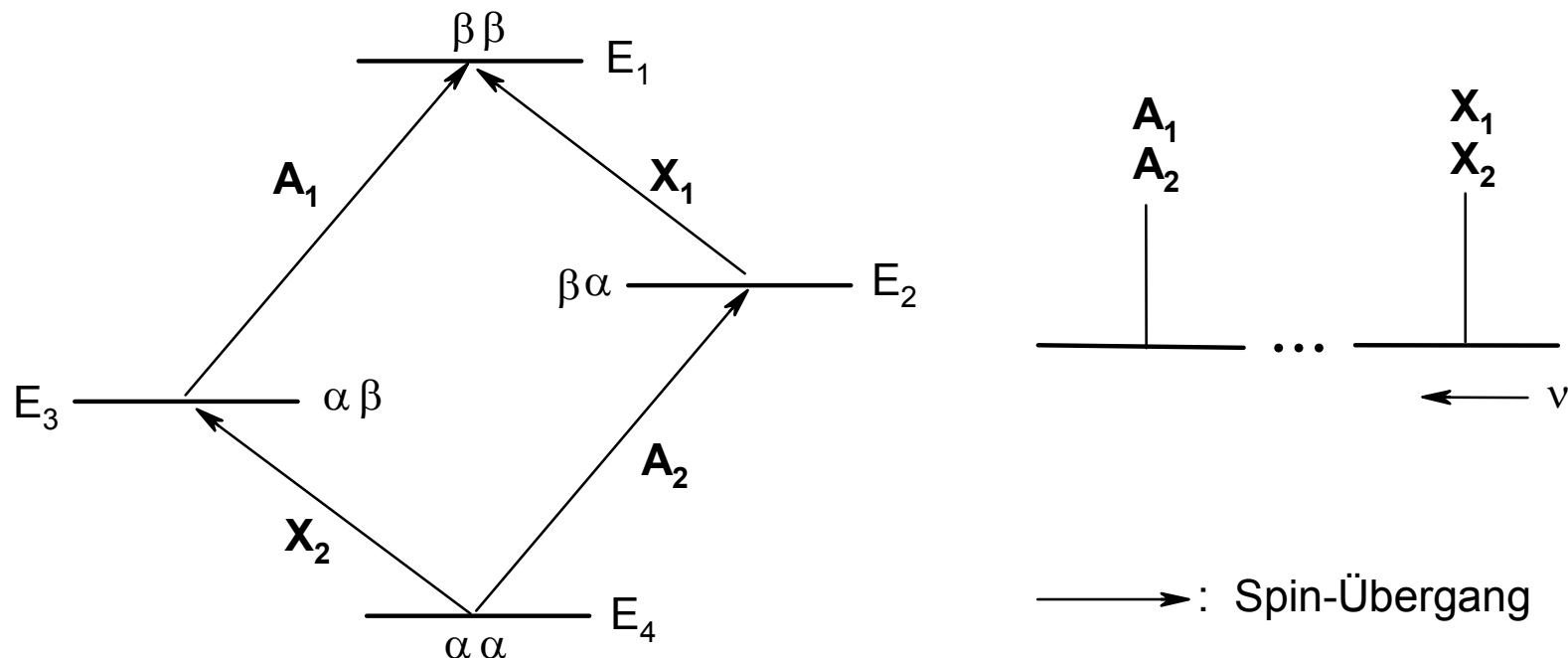
Der Abstand (**Kopplungskonstante**) ist für beide Signale (**A** und **X**) gleich; die chemische Verschiebung ν der Kerne **A** und **X** liegt genau im Zentrum der Dubletts.

Die **Kopplungskonstante** ist substanzspezifisch; sie ist Ausdruck der Wechselwirkungsenergie und daher **unabhängig** von der Stärke des externen Magnetfelds **B₀**.

Nach dieser phänomenologischen Betrachtung fragen wir nach der genaueren physikalischen Beschreibung:

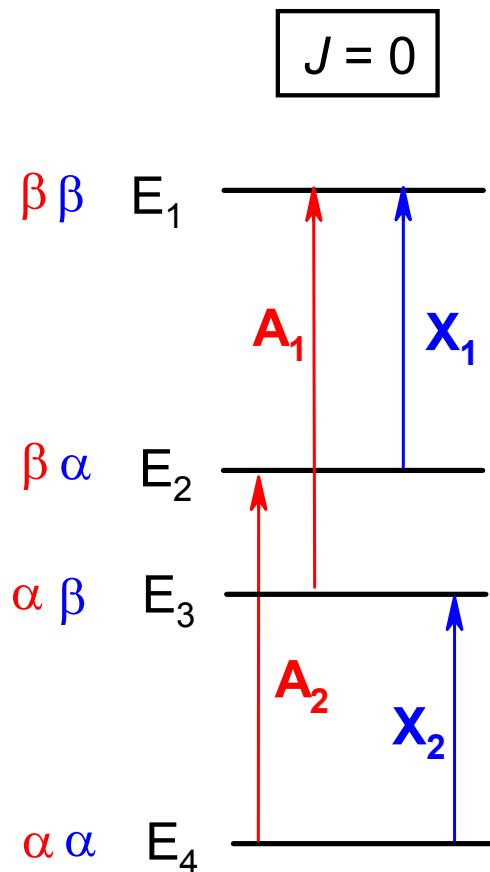
Wie hängen Energie und Kopplungsaufspaltung zusammen?

Beginnen wir mit einem Trivialfall, dem Zwei-Spinsystem 1. Ordnung (AX) ohne Kopplung ($J = 0$ Hz). Das Energieterm-Schema sieht dann wie folgt aus:



Die Einzellinien im Spektrum (rechts) entsprechen den Spin-Übergängen (gestrichelte Pfeile links). Für beide Kerne sind seine zwei Übergänge energiegleich.

Eine andere, für das Folgende rationellere Darstellung des gleichen Energieschemas:



Man erkennt, dass die beiden Pfeile für **A**, die ja Energiedifferenzen repräsentieren, gleich lang sind, dass also die NMR-Signale für diese beiden Übergänge **A₁** und **A₂** isochron sind (keine Kopplungsaufspaltung). Entsprechendes gilt für **X**.

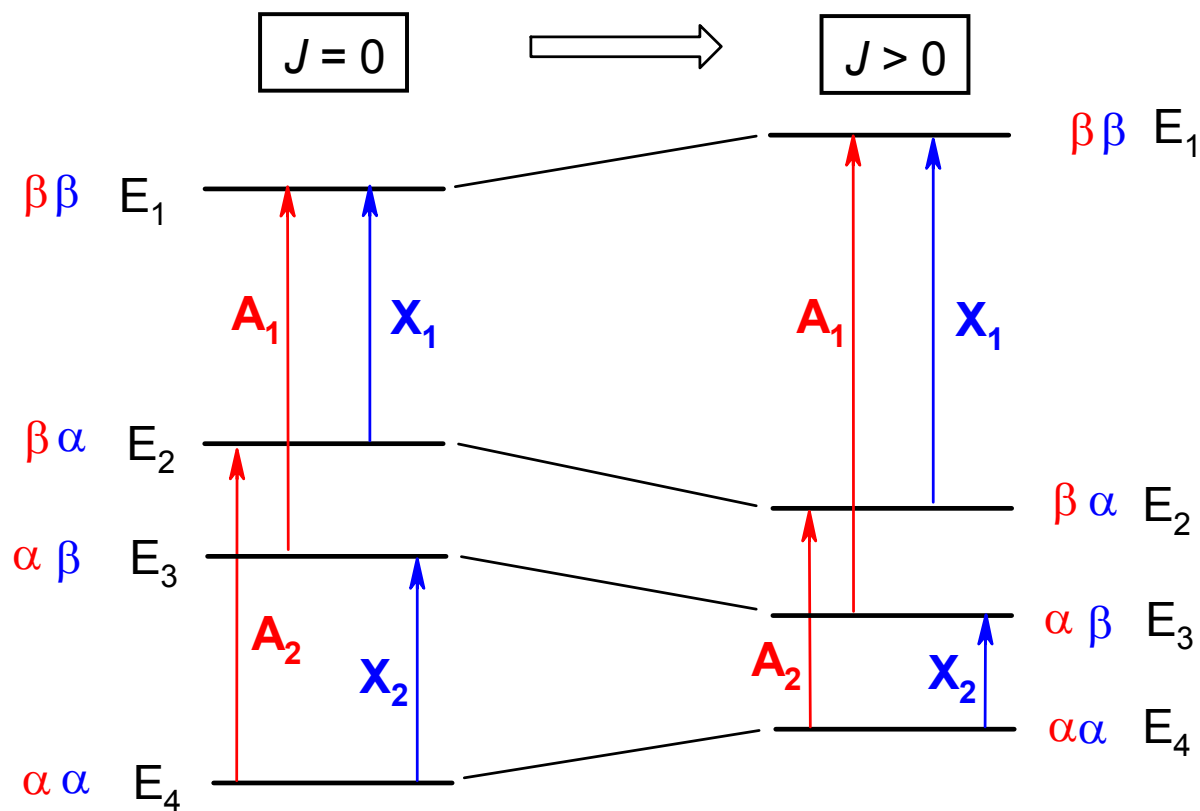
Da die Energiedifferenz für **A** größer ist als für **X**, liegt das **A**-Singulett links vom Singulett von **X** (höhere Frequenz).

Wenn wir jetzt Kopplung zulassen, verändern sich die Energien der Spinzustände. **Definitionsgemäß** bedeutet eine positive Kopplungskonstante ($J > 0$), dass die antiparallele Kombination der Spins **A** und **X** ($\alpha\beta$ bzw. $\beta\alpha$) energetisch stabiler ist als die parallele ($\alpha\alpha$ bzw. $\beta\beta$).

Dies äußert sich im Energieschema wie folgt:

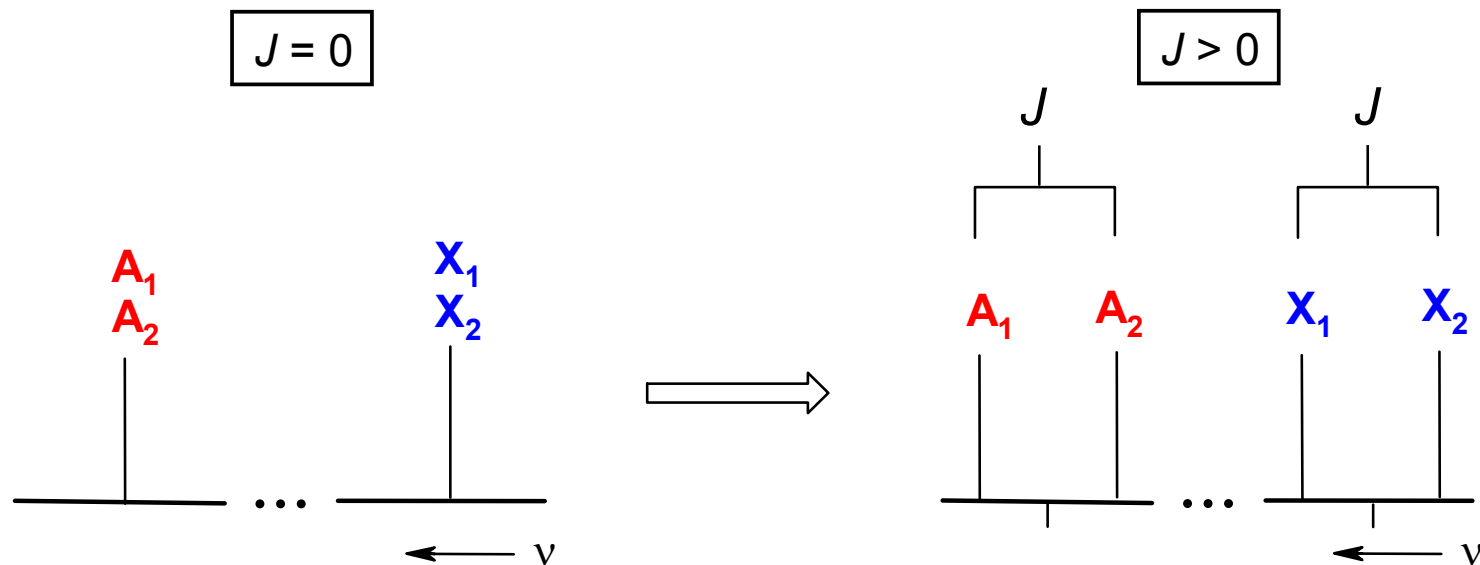
Spektroskopie in der Organischen Chemie

Die Energiezustände E_1 und E_4 werden um einen bestimmten Betrag, den wir $J/4$ nennen wollen, angehoben (parallel \rightarrow ungünstig), die von E_2 und E_3 werden um das gleiche $J/4$ abgesenkt (antiparallel \rightarrow günstig).



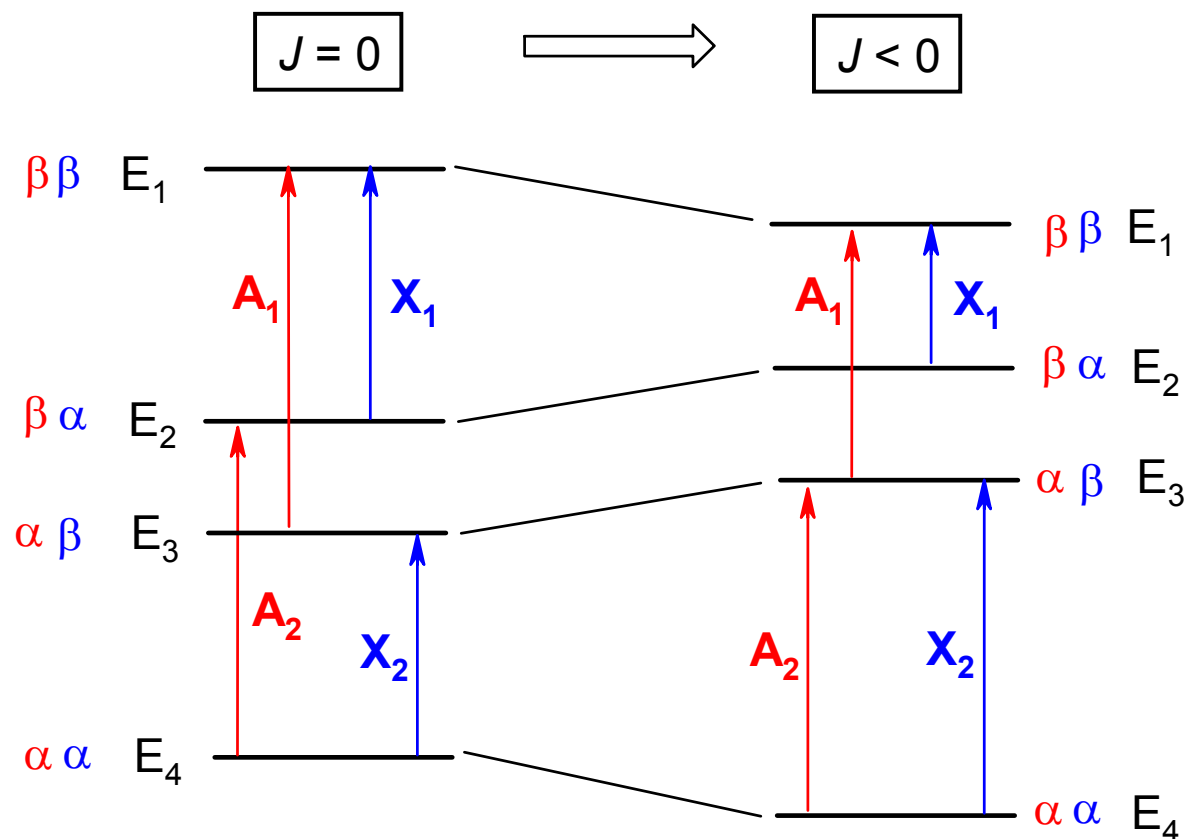
Damit wird A_1 um $J/2$ größer und A_2 um $J/2$ kleiner. Entsprechendes gilt für X .

Das Spektrum verändert sich dann wie folgt (zur Erinnerung: jedes Signal repräsentiert einen Übergang!):

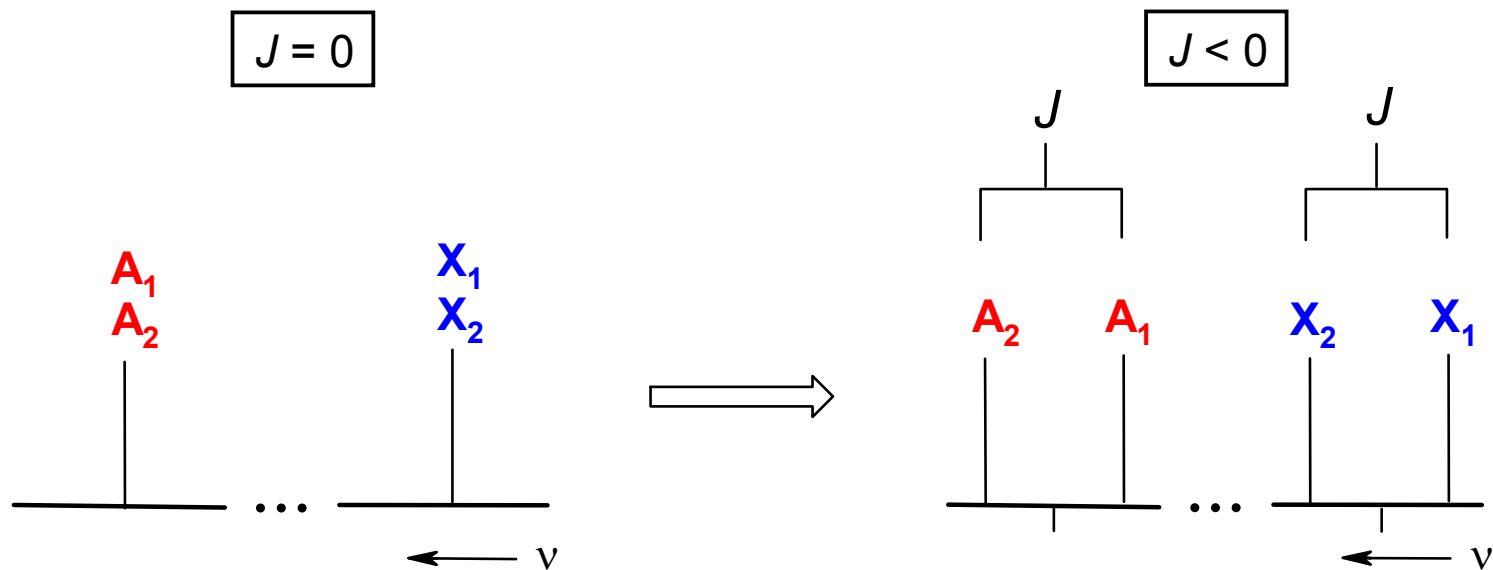


Der Abstand der Linien A_1 und A_2 (bzw. X_1 und X_2) beträgt jetzt also $2 \cdot J/2 = J$, die Kopplungskonstante.

Wie sieht das Spinsystem bei negativer Kopplungskonstante ($J < 0$) aus?



Alles vorher Gesagte ist **gerade umgekehrt**; antiparallel ist ungünstig und parallel günstig. Im Spektrum äußert sich dies wie folgt:



Das Spektrum sieht genauso aus, nur sind die jeweiligen Übergänge vertauscht, was dem Spektrum selbst aber nicht anzusehen ist.

Mit anderen Worten: Wir können einem AX-Spinsystem nicht ansehen, welches Vorzeichen die Kopplungskonstante $J(A,X)$ trägt.

Deshalb werden **Kopplungskonstanten** auch meist ohne Vorzeichen, d.h. als **Absolutbeträge**, angegeben.