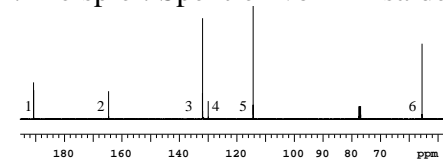


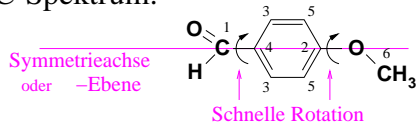
**Chemische Äquivalenz** ⇒ Anzahl der Signale

Kerne sind „chemisch äquivalent“, wenn sie durch eine auf das **ganze** Molekül anwendbare **Symmetrie-Operation** ineinander übergeführt werden können oder wenn sie durch eine **schnelle, innermolekulare** Bewegung im Zeitmittel gleich werden.

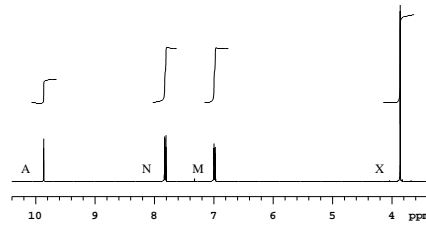
1. Beispiel: Spektren von Anisaldehyd



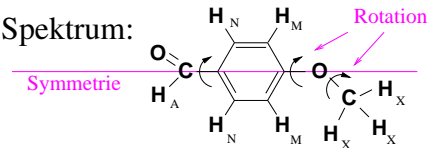
<sup>13</sup>C-Spektrum:



Die beiden Kohlenstoffe (3) sind gleich und auch die beiden Kohlenstoffe (5).

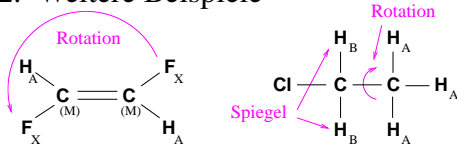


<sup>1</sup>H-Spektrum:

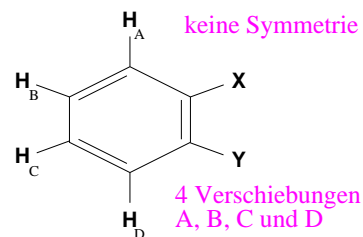
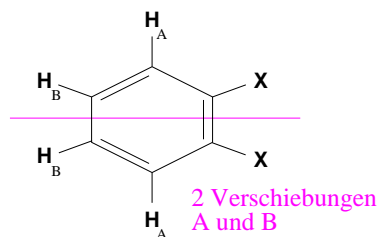


Die Methyl-Protonen (X) sind alle gleich, die beiden Protonen (M) sind gleich und auch die beiden Protonen (N).

2. Weitere Beispiele

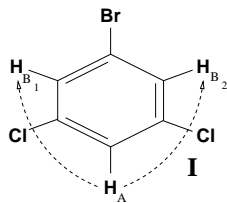


- Kerne können durch **Symmetrie** oder innermolekulare **Bewegung** „chemisch äquivalent“ werden.
- Solche Kerne haben die **gleiche chemische Verschiebung** (1 Signal).
- Diese Kerne werden mit dem **selben Buchstaben** gekennzeichnet.
- Symmetrische Verbindungen haben einfachere Spektren als unsymmetrische.

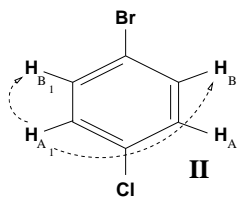


## Magnetische Äquivalenz $\Rightarrow$ Kopplungsmuster

1. Ein Kern ist eine empfindliche Sonde, wobei die Spin-Spin-Kopplung ihm die Möglichkeit gibt, seine Nachbar-Kerne magnetisch „abzutasten“.



In Verbindung **I** sieht Kern A die beiden Kerne B **gleich** ( $J_{AB_1} = J_{AB_2}$ , weil der **Kopplungsweg** zwischen A und B<sub>1</sub> **gleich** der zwischen A und B<sub>2</sub> ist). Man sagt, dass die B-Kerne „magnetisch äquivalent“ sind. Diese sind sowie- so chemisch äquivalent (Symmetrie), das Aufspaltungsmuster von A ist ein **Triplet** .  $\Rightarrow$  Spinsystem: **AB<sub>2</sub>**

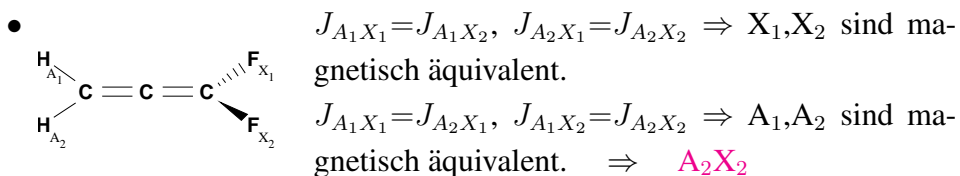
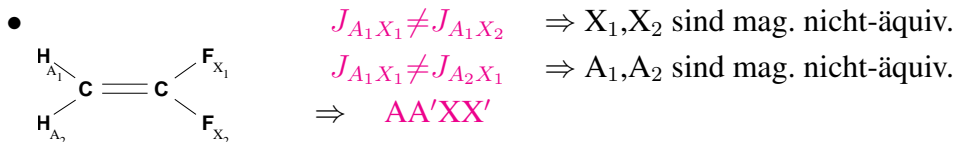


In Verbindung **II** sind die beiden chemisch äquivalenten Kerne B von **A<sub>1</sub>** aus gesehen **unterscheidbar** ( $J_{A_1B_1} \neq J_{A_1B_2}$ ). Das Aufspaltungsmuster von A<sub>1</sub> ist etwas komplizierter. Hier sind die beiden **B** Kerne „magnetisch **nicht-äquivalent** “.  $\Rightarrow$  Spinsystem: **AA'BB'**  
Hier sind nicht nur die B Kerne magnetisch nicht-äquivalent, sondern auch die A Kerne.

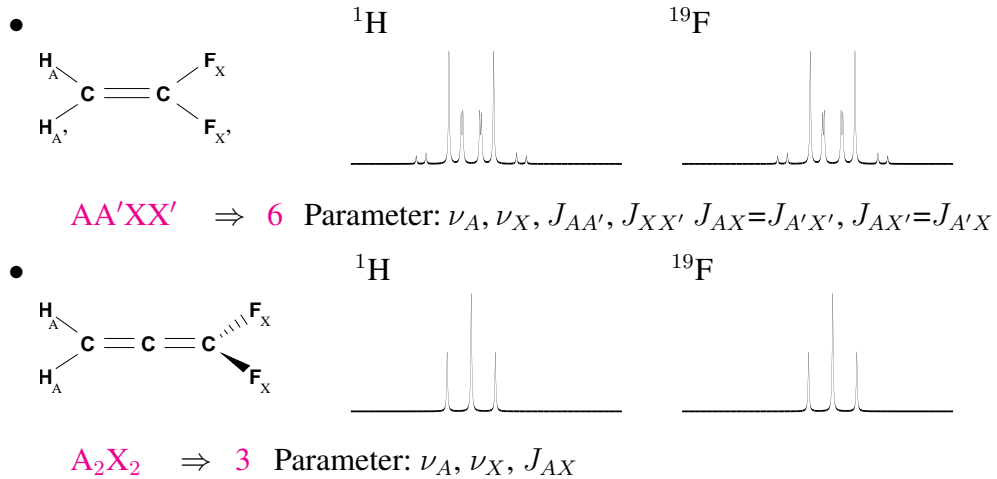
2. Wie bestimmt man, ob Kerne magnetisch äquivalent sind oder nicht?

Zunächst müssen die zu bestimmenden Kerne alle **chemisch** äquivalent sein. Dann schaut man, ob es mindestens einen Kern **ausserhalb** dieser Gruppe gibt, die **unterschiedliche** Kopplungen zu den einzelnen Mitgliedern der Gruppe hat. Wenn **ein** solcher Kern vorhanden ist, dann sind die Gruppenmitglieder magnetisch **nicht-äquivalent** . Wenn **kein** solcher Kern zu finden ist, sind die Gruppenmitglieder magnetisch **äquivalent** .

3. Beispiele



## 4. Magnetische Äquivalenz—Ist das wichtig?

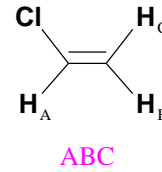
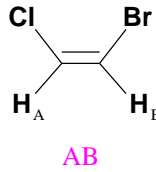
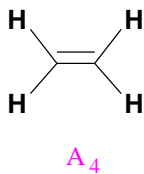
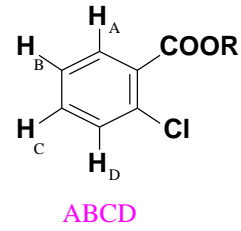
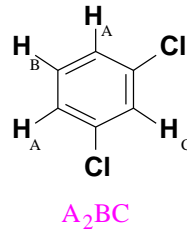
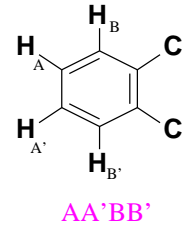
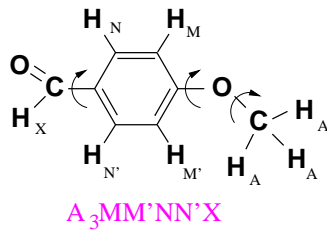


5. Die Kopplung zwischen **magnetisch** äquivalenten Kernen führt zu **keiner** Aufspaltung (für die Allen-Verbindung oben sieht man lediglich die AX-Kopplung, die AA- und XX-Kopplungen sind unsichtbar).

**Nomenklatur**

1. Man bezeichnet miteinander koppelnde Kerne als „ **Spinsystem** “.
2. Chem. nicht-äquivalente Kerne werden mit **verschiedenen** Buchstaben bezeichnet, chem. äquivalente Kerne bekommen den **selben** Buchstaben
3. Ist der Betrag der Verschiebungsdifferenzen  $\Delta\nu$  der koppelnden Kerne sehr viel größer als der Wert der Kopplungskonstante  $J$  (d.h.  $\Delta\nu \gg J$  (Sprich: die Signale sind **weit auseinander** )), dann wählt man Buchstaben, die auch im Alphabet **weit auseinander** liegen.
4. Liegen **mehrere chemisch** äquivalente Kerne vor, so erhalten **alle** den **gleichen** Buchstaben.
  - Wenn diese Kerne magnetisch **äquivalent** sind, wird die Zahl der äquivalenten Kerne als Index an den Buchstaben angehängt.
  - Wenn diese Kerne magnetisch **nicht-äquivalent** sind, so wird derselbe Buchstabe mehrmals verwendet, aber mit Strich-Indices versehen.
5. Spinsysteme ohne Striche und mit weit auseinander liegenden Buchstaben liefern Spektren „ **erster** Ordnung“, deren Multipletstruktur einfach zu berechnen ist. Alle andere Spinsysteme liefern Spektren „ **höherer** Ordnung“.

6. Beispiele



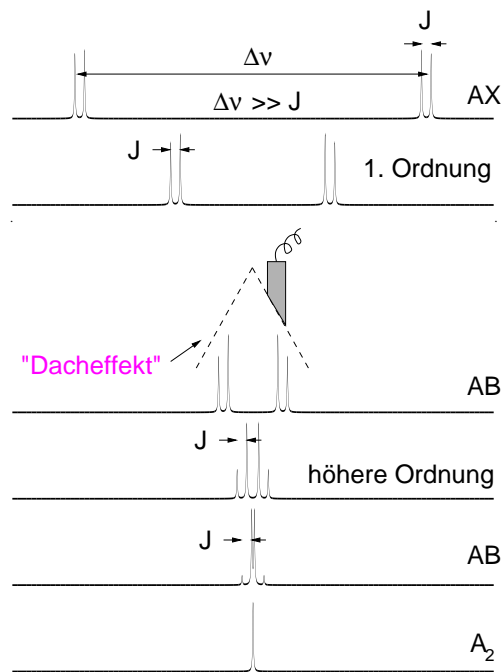
**Einfache Spinsysteme**

1.  $AX \Rightarrow AB \Rightarrow A_2$

AX: Die Signale sind **weit** voneinander getrennt. Die Intensitäten sind **1:1:1:1**. Das System ist „1. Ordnung“

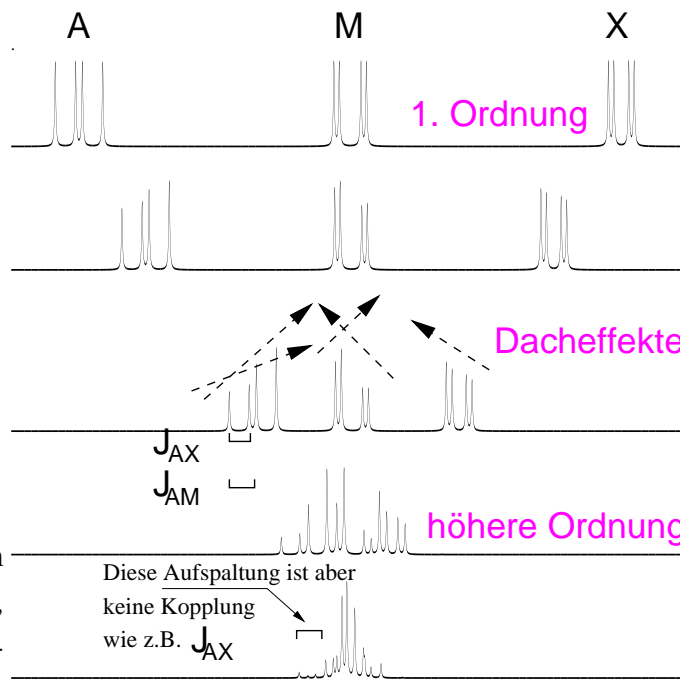
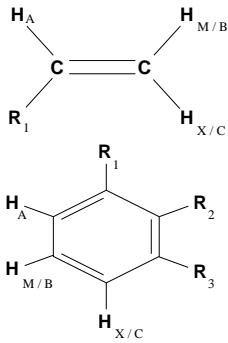
AB: Die Signale sind **nähe** beisammen. Die **innere** Linien **gewinnen** Intensität, die **äußeren** Linien **verlieren** Intensität. Ein „Dacheffekt“ ist sichtbar. Das System ist „höherer Ordnung“

$A_2$ : Die Verschiebungen sind **gleich**. Die innere Linien liegen aufeinander. Die äußeren Linien sind verschwunden. Es gibt keine Aufspaltung mehr.



2. AMX  $\Rightarrow$  ABC

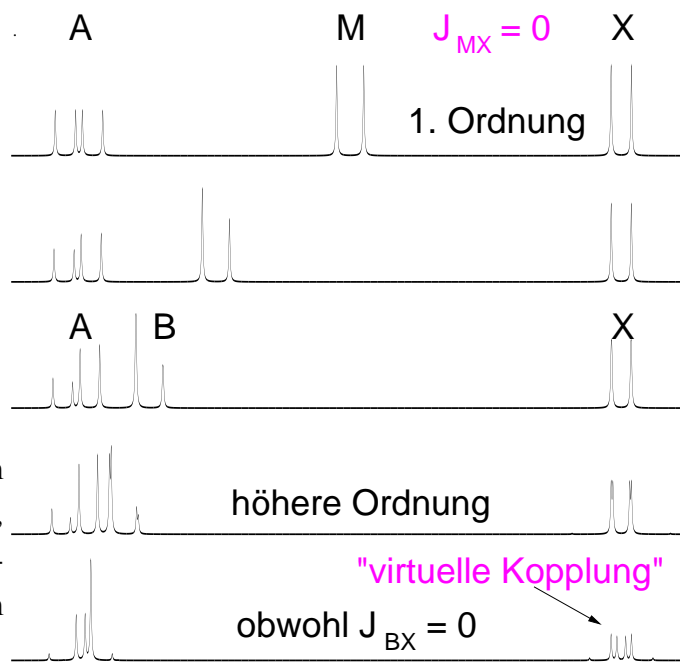
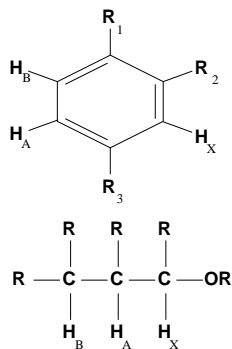
Beispiele:



Ob das Spinsystem AMX oder ABC ist, hängt von den Substituenten R und dem Magnetfeldstärke  $B_0$  ab.

3. AMX  $\Rightarrow$  ABX (Virtuelle Kopplung)

Beispiele:



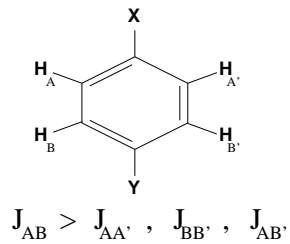
Ob das Spinsystem AMX oder ABX ist, hängt von den Substituenten R und dem Magnetfeldstärke  $B_0$  ab.

4. Beispiele für AA'BB' und AA'XX'

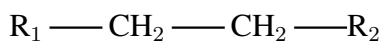
**Gestrichene** Spinsysteme sind immer **höhere** Ordnung d.h. die Spektren sind meistens **komplizierter** als man erwartet.

• *Para*-disubstituierte Benzole

Die **ortho**-Kopplung zwischen A und B (bzw. A' und B') ist deutlich **größer** als die anderen Kopplungen. Im Wesentlichen besteht das Spektrum aus zwei **Dubletts** mit **Dacheffekt** und mehreren kleinen Linien, die von den kleinen Kopplungen  $J_{AA'}$ ,  $J_{BB'}$  und  $J_{AB'} = J_{BA'}$  verursacht werden.

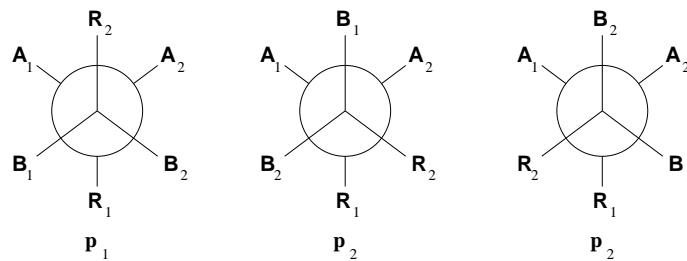


• Zwei Methylen-Gruppen nebeneinander



Spinsystem: **AA'BB'**

Die Kopplungskonstanten  $J_{AB}$  sind die **gewichteten Summen** der Kopplungskonstanten der **einzelnen stabilen Konformeren**.



$$J_{A_1B_1} = p_1 J_{60^\circ} + p_2 J_{60^\circ} + p_2 J_{180^\circ}$$

$$J_{A_1B_2} = p_1 J_{180^\circ} + p_2 J_{60^\circ} + p_2 J_{60^\circ} \quad \neq$$

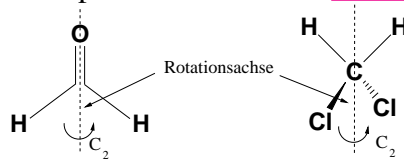


## Homo-, Enantio- und Diastereotopie

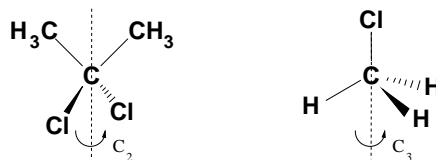
Während die drei Protonen einer Methylgruppe infolge der freien Rotation immer chemisch äquivalent sind, ist dies nicht immer der Fall für die zwei Protonen einer **Methylen** gruppe (auch wenn freie Rotation gewährleistet wird).

### 1. Homotopie (Stichwort „Rotation“)

Zwei Protonen sind „**homotop**“, wenn sie durch eine auf das Molekül anwendbare Symmetrieachse (Rotation) ineinander übergeführt werden können. Solche homotope Protonen sind **immer chemisch äquivalent**.



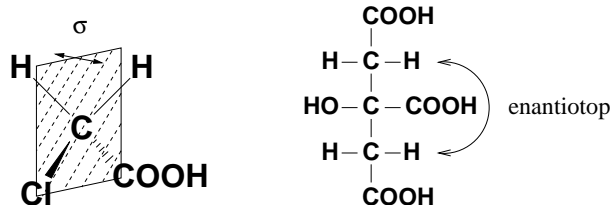
Homotopie beschränkt sich nicht nur auf CH<sub>2</sub>-Gruppen und C<sub>2</sub>-Achsen:



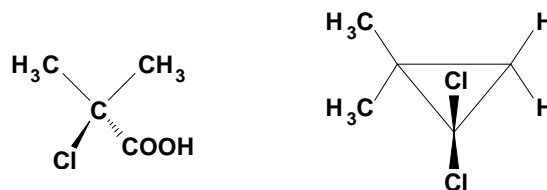
### 2. Enantiotopie (Stichwort „Spiegelung“)

Zwei Protonen, die **nur** durch eine **Spiegelung** ( $\sigma$ ) und **nicht** durch eine **Rotation** (C<sub>2</sub>) ineinander übergeführt werden können, bezeichnet man als „**enantiotop**“.

Solche Protonen sind im achiralen oder racemischen Medium **chemisch äquivalent** (bei uns immer der Fall; CDCl<sub>3</sub>, DMSO usw.). In chiralen Medium aber nicht (z.B. in Gegenwart chiraler Zusatzstoffe).

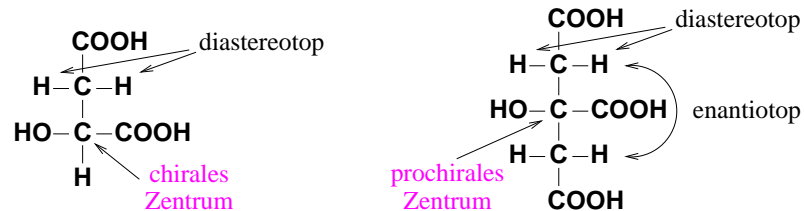


Der Begriff „**Enantiotopie**“ bezieht sich auch auf Gruppen:

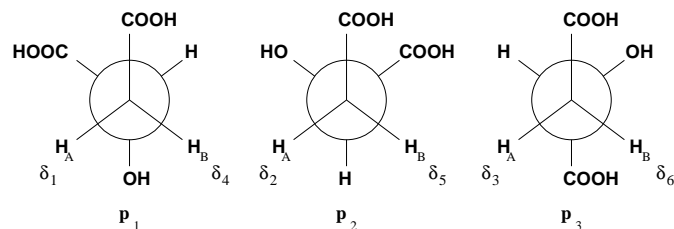


### 3. Diastereotopie

Protonen (oder Gruppen), die durch **keine** Symmetrie-Operation ineinander übergeführt werden können, bezeichnet man als „**diastereotop**“ . Solche Protonen sind **chemisch nicht-äquivalent** .



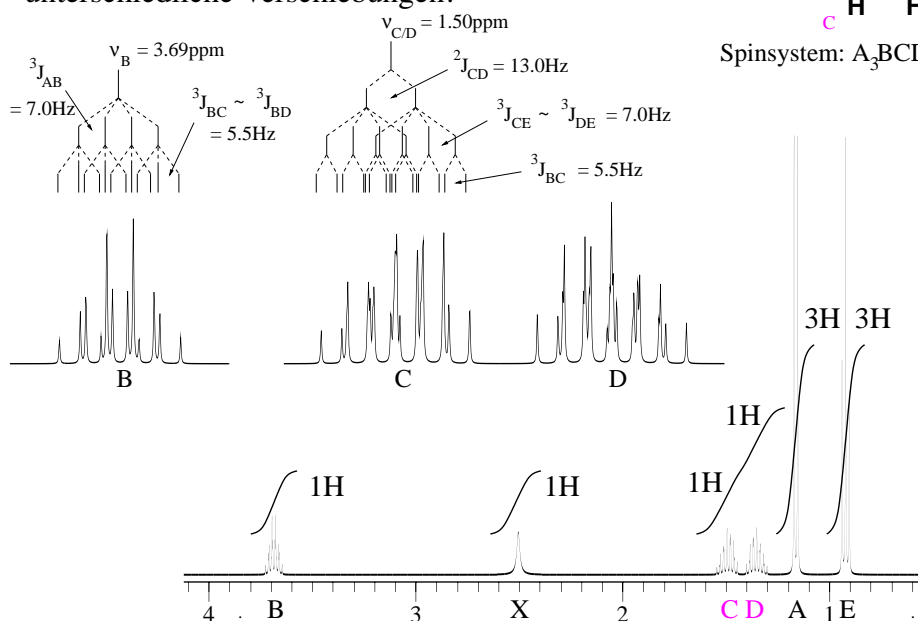
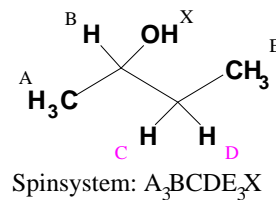
Ein chirales oder prochirales Zentrum kann die chemische Äquivalenz der zwei Protonen einer CH<sub>2</sub>-Gruppe aufheben:



$$(\delta_A = p_1\delta_1 + p_2\delta_2 + p_3\delta_3) \neq (\delta_B = p_1\delta_4 + p_2\delta_5 + p_3\delta_6)$$

### 4. Beispiel: Diastereotopie

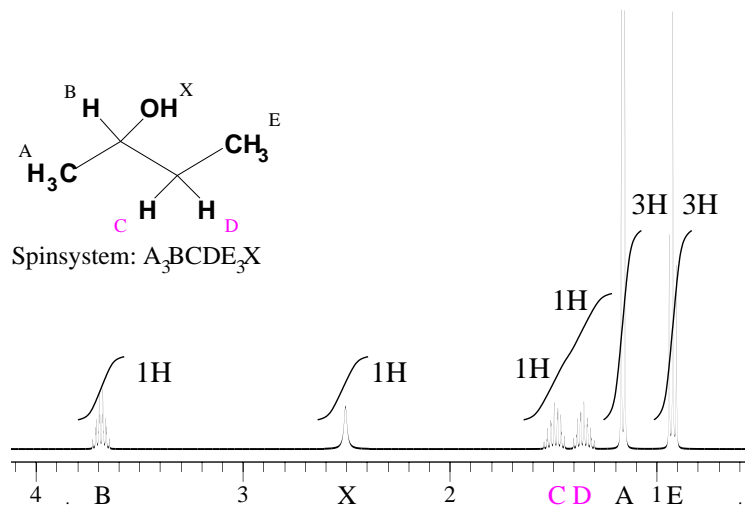
Diastereotopische Protonen (C,D) haben unterschiedliche Verschiebungen!





„Offizielle“ Form für die schriftliche Wiedergabe dieses Spektrums:

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 0.93(\text{t}, J=7.0\text{Hz}, 3\text{H}, \text{CH}_2\text{CH}_3)$ ,  $1.17(\text{d}, J=7.0\text{Hz}, 3\text{H}, \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)$ ,  $1.36(\text{dq}, J=13.0\text{Hz}, J=7.0\text{Hz}, J=5.5\text{Hz}, 1\text{H}, \text{CH}_2\text{CH}_3)$ ,  $1.50(\text{dq}, J=13.0\text{Hz}, J=7.0\text{Hz}, J=5.5\text{Hz}, 1\text{H}, \text{CH}_2\text{CH}_3)$ ,  $2.51(\text{s}, 1\text{H}, \text{OH})$ ,  $3.69(\text{qt}, J=7.0\text{Hz}, J=5.5\text{Hz}, 1\text{H}, \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)$ .



### Fragen zu Spinsysteme

- Was ist ein Spinsystem?
- Erklären Sie die Begriffe
  - Chemische Äquivalenz
  - Magnetische Äquivalenz
- Warum ist es wichtig in der NMR zu wissen, ob Protonen chemisch oder magnetisch Äquivalent sind? Welche Auswirkungen haben diese Eigenschaften auf das Spektrum?
- Erklären Sie die Begriffe
  - Dacheffekt
  - System erster / höherer Ordnung
  - Homotop / enantiotop / diastereotop
  - Chirales / prochirales Zentrum