

# $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten

$^1J_{\text{H,H}}$ : H-H 276Hz

Voraussetzung für die Beobachtbarkeit von Kopplungen ist, dass die Kerne nicht isochron (gleiche Shifts) sind. Daher werden die  $^1J_{\text{H,H}}$ -Kopplungen aus  $^1\text{H}, ^3\text{H}$ -Kopplungen bestimmt und wie folgt berechnet:

$$^1J_{^1\text{H},^1\text{H}} = ^1J_{^1\text{H},^3\text{H}} \frac{\gamma(^1\text{H})}{\gamma(^3\text{H})}$$

## $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (geminal)

Geminale Kopplungskonstanten haben Werte zwischen -23 Hz und +43Hz.

Einflüsse auf die geminale Kopplungskonstante haben:

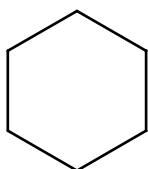
- **elektronegative Substituenten** führen zu einer Verkleinerung der Kopplungskonstanten.

$\text{CH}_4$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
-12.4	-10.8	-7.5

- **benachbarte Mehrfachbindungen** vergrößern die geminale Kopplungskonstante

$\text{CH}_3\text{-CN}$	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$
-14.9	-16.9

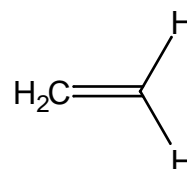
- Mit dem Übergang von einer  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Methylengruppe zu einer  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Methylengruppe beobachtet man eine positive Änderung der Kopplungskonstanten



ca. -14



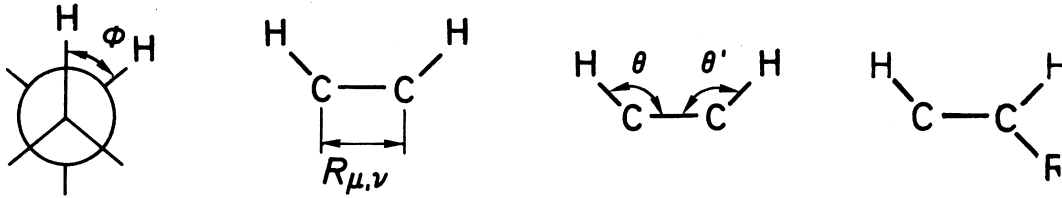
-4.3



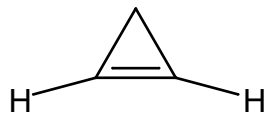
+2.5

## $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (vicinal)

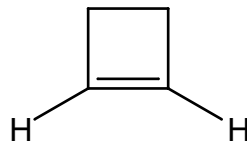
Die Grösse der vicinalen Kopplungskonstanten sind im wesentlichen von vier Faktoren abhängig, dem **Diederwinkel**, der **Bindungslänge**, dem **Valenzwinkel** und der **Elektronegativität** der **Substituenten** am CH-Fragment. Den grössten Einfluss auf die Kopplungskonstante hat der Diederwinkel. Die Werte der Kopplungskonstanten sind fast immer positiv.



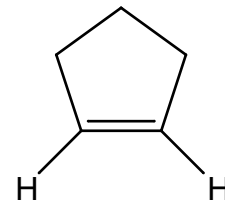
- **Valenzwinkel  $\theta$**



0.5-1.5Hz  
 $\theta \sim 146^\circ$



2.5-3.7Hz  
 $\theta \sim 133^\circ$



5-7Hz  
 $\theta \sim 125^\circ$

- der **Elektronegativität** der Substituenten R am HC-CH-Fragment

	${}^3J$		${}^3J_{\text{cis}}$	${}^3J_{\text{trans}}$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Li}$	8.9	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Li}$	19.8	23.9
- CN	7.6	- $\text{CH}_3$	10.0	16.8
- $\text{OCH}_3$	7.0	- Cl	7.3	14.4
- F	6.9	- F	4.7	12.8

- dem **Diederwinkel**  $\phi$  zwischen den betreffenden CH-Bindungen

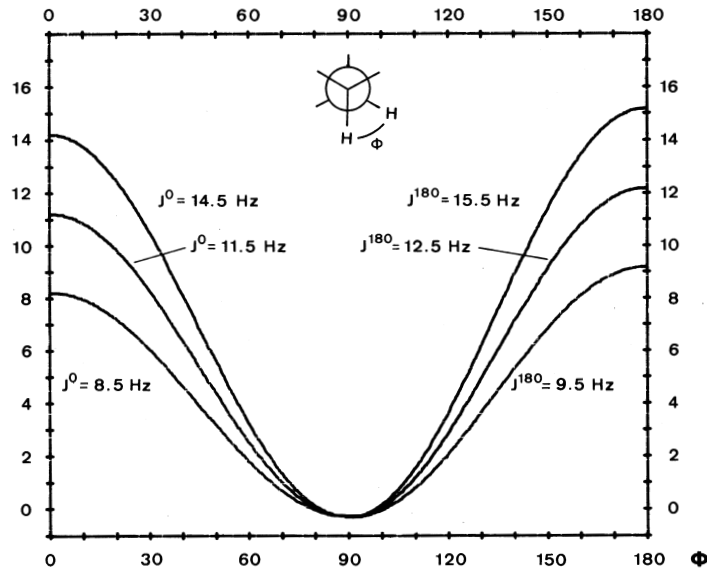


Abbildung aus *Strukturaufklärung organischer Moleküle*, Pretsch, Clerc, Seibl, Simon, 3. Aufl. Springer Verlag

Die Abhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstanten vom Diederwinkel ist durch folgende allgemeine Gleichung gegeben:

$${}^3J_{\text{H,H}} = A \cos^2(\phi) + B \cos(\phi) + C$$

Je nach Wahl der drei Konstanten A, B und C kann die Karplus-Beziehung auf einen bestimmten Strukturtyp z.B. Zucker, Peptide, etc. angepasst werden.  ${}^3J_{\text{H,H}_{180^\circ}}$ -Kopplungen sind stets grösser als die  ${}^3J_{\text{H,H}_{0^\circ}}$ -Kopplungen.

Parametrisierung der Karplus-Kurve am Beispiele eines Peptides:

${}^3J_{\text{H}^\alpha\text{H}^\beta}$	A = 9.5	B = -1	C = 1.4
${}^3J_{\text{H}^\text{N}\text{H}^\alpha}$	A = 6.5	B = -1.76	C = 1.6

### **${}^3J$ -Kopplungen von Hydroxylprotonen**

Oft sind die Kopplungen wegen dem schnellen Austausch der Hydroxylprotonen nicht sichtbar. Falls man an diesen Kopplungen interessiert ist, kann man die Substanz z.B. in DMSO oder in einem säure- und wasserfreien Lösungsmittel messen. Oft kann der Austausch durch Temperaturenniedrigung oder pH-Wert-Änderung soweit verlangsamt werden, dass die  ${}^3J_{\text{CH,OH}}$ -Kopplung sichtbar wird. Bei freier Drehbarkeit gilt:

$${}^3J_{\text{HOCH}} \approx 5 \text{ Hz}$$

### <sup>3</sup>J-Kopplungen von Aminprotonen

Die Kopplung H-N-C-H ist wegen des raschen Austausch der NH-Protonen normalerweise nicht beobachtbar. Liegt die Teilstruktur CH-NH-C= (Enamine, Amide etc.) vor, wird die Aufspaltung oft sichtbar. Bei freier Drehbarkeit gilt:

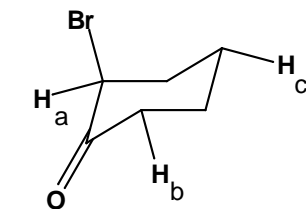
$${}^3J_{\text{HNCH}} = 5 - 6 \text{ Hz}$$

### Weitreichende Kopplungen (<sup>4</sup>J, <sup>5</sup>J, ...)

Kopplungen über mehr als drei Bindungen werden longrange-, Fernkopplungen oder einfach weitreichende Kopplungen genannt. Die Kopplungskonstanten sind in der Größenordnung von 0.1 Hz bis etwa 3.0 Hz (meist kleiner als 1 Hz, selten bis zu 7 Hz). Liegen die Kopplungskonstanten unter 1 Hz sind sie oft kleiner als die Linienbreite und daher in einem eindimensionalen Spektrum nicht aufgelöst.

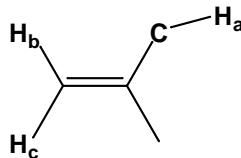
In gesättigten Systemen sind Fernkopplungen nur zu beobachten, wenn die koppelnden Kerne sterisch *fixiert* in einer W- oder M- Anordnung (häufig in Polycyclen) vorliegen.

Bei ungesättigten Verbindungen beobachtet man die allylische (<sup>4</sup>J) und die homoallylische (<sup>5</sup>J) Kopplung. Relativ grosse und weitreichende Fernkopplungen kann man bei den Alkinen und den Allenen beobachten.



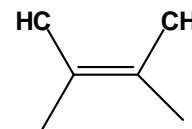
$${}^4J_{\text{ab}}, {}^4J_{\text{ac}}, {}^4J_{\text{bc}} = 1.1 \text{ Hz}$$

**W-Anordnung**



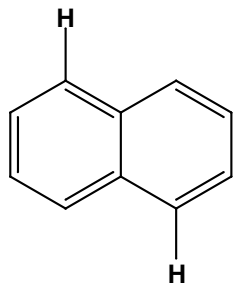
$${}^4J_{\text{ab}}, {}^4J_{\text{ac}} = 0-3 \text{ Hz}$$

**allylische Kopplung**

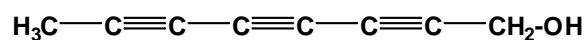


$${}^5J_{\text{H,H}} = 0-2.5 \text{ Hz}$$

**homoallylische Kopplung**



$${}^5J_{\text{H,H}} = 0.8 \text{ Hz}$$



$${}^9J_{\text{H,H}} = 0.4 \text{ Hz}$$

## Aliphaten

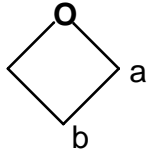
geminale Kopplungen -8 ... -18Hz  
 vicinale Kopplungen bei freier Drehbarkeit ca. 7Hz  
 vicinale Kopplungen bei fixierter Geometrie 0-18Hz  
 longrange Kopplungen meist < 0.5Hz  
 longrange Kopplungen bei W-Anordnung bis 2Hz



$${}^2J = 6 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{\text{cis}} = 4.5 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{\text{trans}} = 3 \text{ Hz}$$

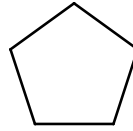


$$\text{a) } {}^2J = -5.8 \text{ Hz}$$

$$\text{b) } {}^2J = -11 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{\text{cis}} = 8.7 \text{ Hz}$$

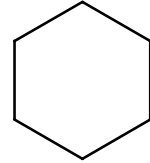
$${}^3J_{\text{trans}} = 6.6 \text{ Hz}$$



$${}^2J = -8 \dots -18$$

$${}^3J_{\text{cis}} = 5 - 10 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{\text{trans}} = 5 - 10 \text{ Hz}$$



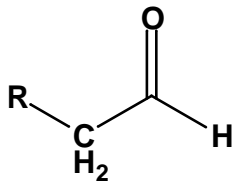
$${}^2J = -11 \dots -14 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{\text{ax,ax}} = 8 - 13 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{\text{eq,ax}} = 2 - 6 \text{ Hz}$$

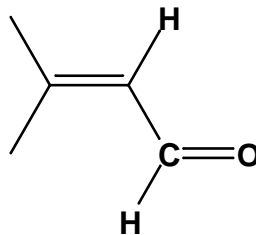
$${}^3J_{\text{eq,eq}} = 2 - 5 \text{ Hz}$$

## Aldehyde

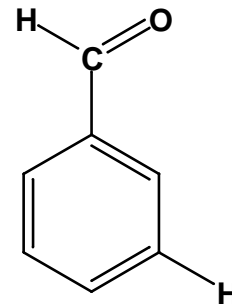


$$3 \text{ Hz}$$

konformationsabhängig 0-3 Hz

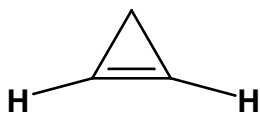


$$8 \text{ Hz}$$

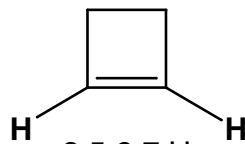


$$0.5 - 1 \text{ Hz}$$

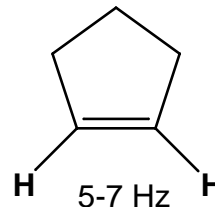
## Doppelbindungen (Alkene)



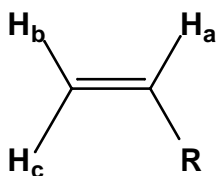
$$0.5 - 1.5 \text{ Hz}$$



$$2.5 - 3.7 \text{ Hz}$$



$$5 - 7 \text{ Hz}$$

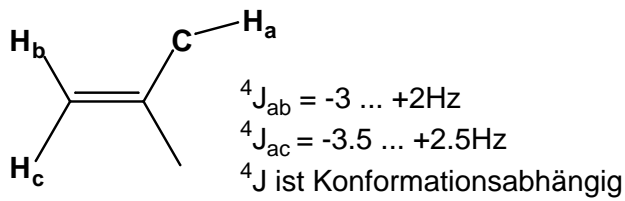


$${}^3J_{\text{Ha}^{\cdot}\text{Hb}} = 7 - 11 \text{ Hz (ohne F, Li)}$$

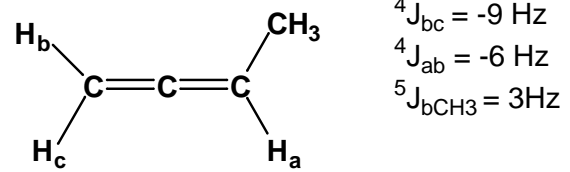
$${}^3J_{\text{Ha}^{\cdot}\text{Hc}} = 13 - 19 \text{ Hz (ohne F, Li)}$$

$${}^2J_{\text{Hb}^{\cdot}\text{Hc}} = -2 \text{ bis } +2 \text{ Hz (ohne F, Li)}$$

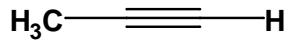
## allylische Kopplungen



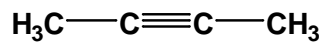
## Allene



## Alkine

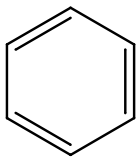


$${}^4J_{HH} = -2.9\text{Hz}$$

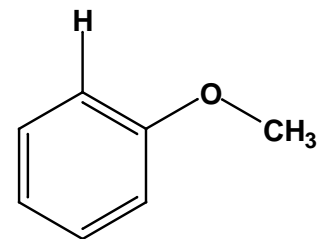
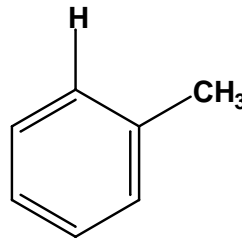


$${}^5J_{HH} = +2.7\text{ Hz}$$

## Aromaten



in Derivaten  
 $J_o = 6-9\text{ Hz}$   
 $J_m = 1-3\text{ Hz}$   
 $J_p = 0-1.0\text{ Hz}$



Kopplungskonstanten < 1 Hz

