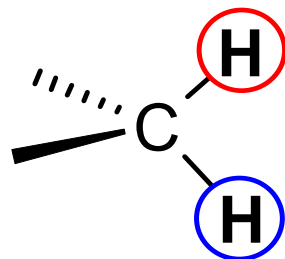


$^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten

Geminale Kopplungen



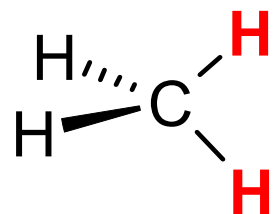
Wenn sich die beiden Kopplungspartner (wie Zwillinge; lat.: *gemi*ni) am gleichen Kohlenstoffatom befinden, also nur zwei Bindungen voneinander entfernt sind, nennt man dies eine *geminale* Kopplung, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H})$.

In sehr vielen Fällen sind die beiden Kerne chemisch äquivalent oder enantiotop (\rightarrow) und haben deshalb die gleiche chemische Verschiebung; sie sind isochron. Dann ist das Signal – bei Fehlen weiterer Kopplungspartner – ein Singulett, und die natürlich auch in solchen Fällen existierende *geminale* Kopplung ist aus keiner Signalaufspaltung abzulesen. (\rightarrow Spinsysteme AX/AB \rightarrow A_2)

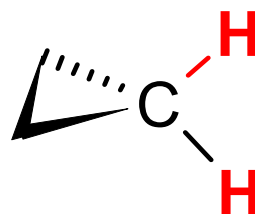
Sind die beiden Wasserstoffkerne dagegen diastereotop, sind sie anisochron, bilden ein AX- bzw. AB-Spinsystem bzw. -Teilsystem, und die Kopplung ist ermittelbar.

Beispiele für *geminale* Kopplungskonstanten:

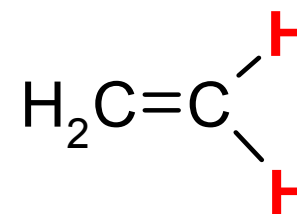
Einfluss des s-Charakters:



-12.4 Hz

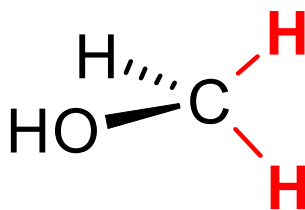


-4.5 Hz

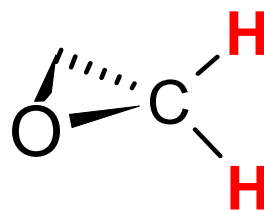


+2.5 Hz

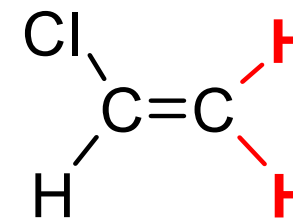
Einfluss der Substitution:



-10.8 Hz

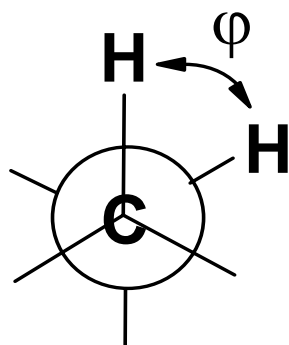
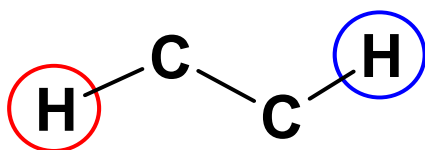


+5.5 Hz



-1.3 Hz

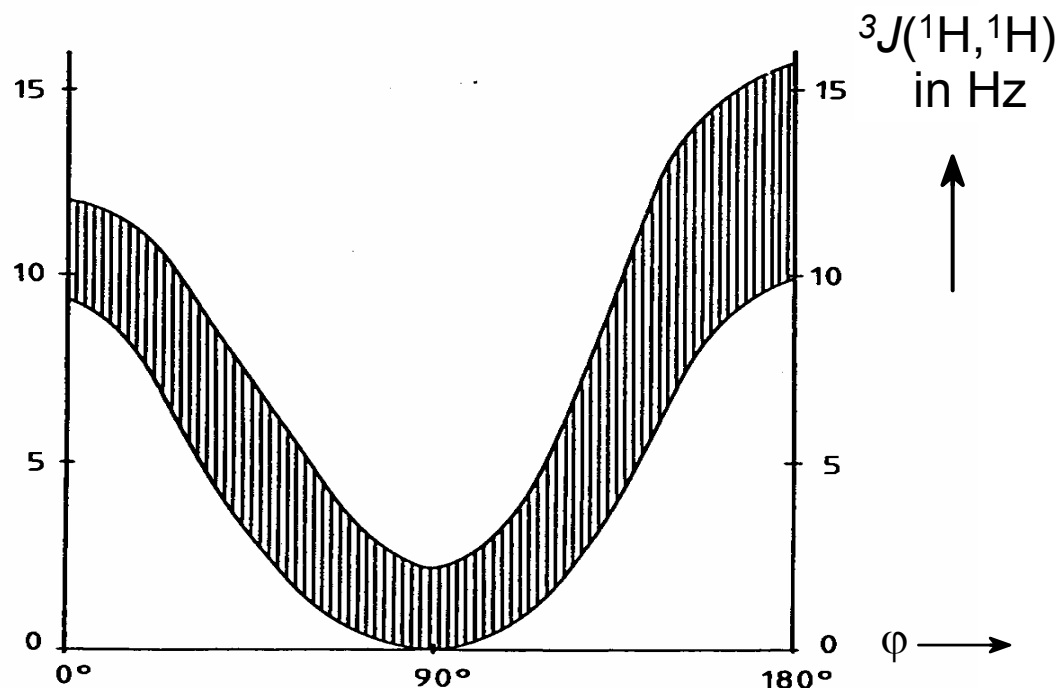
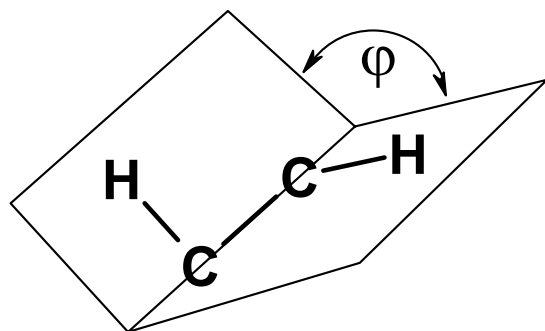
Vicinale Kopplungen



Wenn sich die beiden Kopplungspartner an benachbarten Kohlenstoffatomen (lat.: *vicinus*, der Nachbar) befinden, also drei Bindungen voneinander entfernt sind, nennt man dies eine *vicinale* Kopplung, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ -Werte sind immer positiv.

Die Besonderheit der *vicinalen* Kopplung ist, dass sie eine starke **Abhängigkeit vom Torsionswinkel φ** zwischen den beiden C-H-Bindungen besitzt. Diese wird durch die sog. **KARPLUS-Beziehung** beschrieben (nächste Seite). In der Abbildung unten ist der Torsionswinkel ca. 60° ; die beiden Wasserstoffatome stehen *gauche* zueinander.

KARPLUS-Beziehung

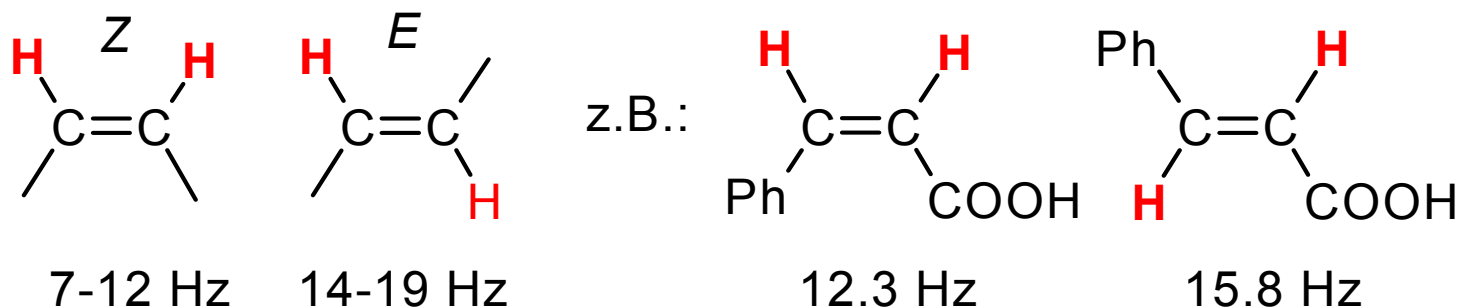


$$^3J(1H,1H) = 8.5 \cos^2 \varphi - 0.28 \quad \text{bei} \quad 0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$$

$$^3J(1H,1H) = 9.5 \cos^2 \varphi - 0.28 \quad \text{bei} \quad 90^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ$$

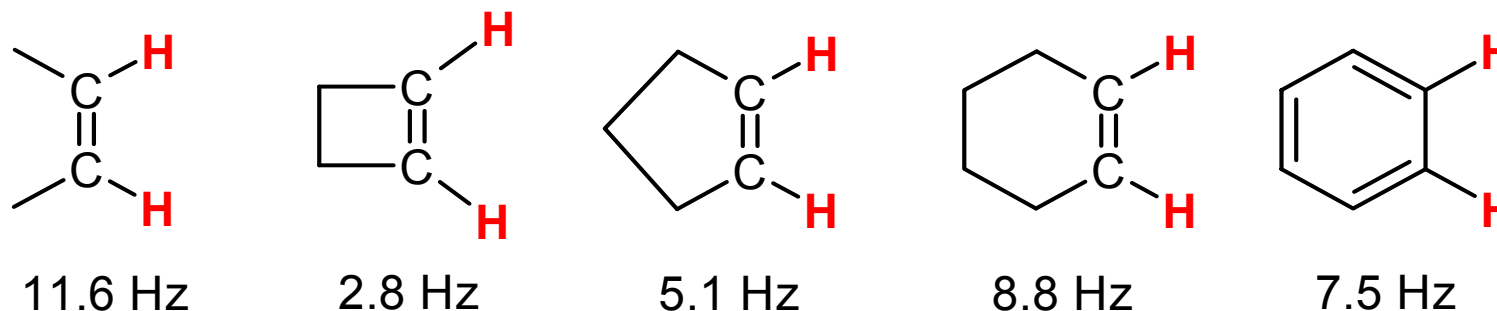
Merke: Die *KARPLUS*-Beziehung liefert für eine experimentell ermittelte Kopplung keinen exakten Torsionswinkel, sondern immer **nur Winkelbereiche!**

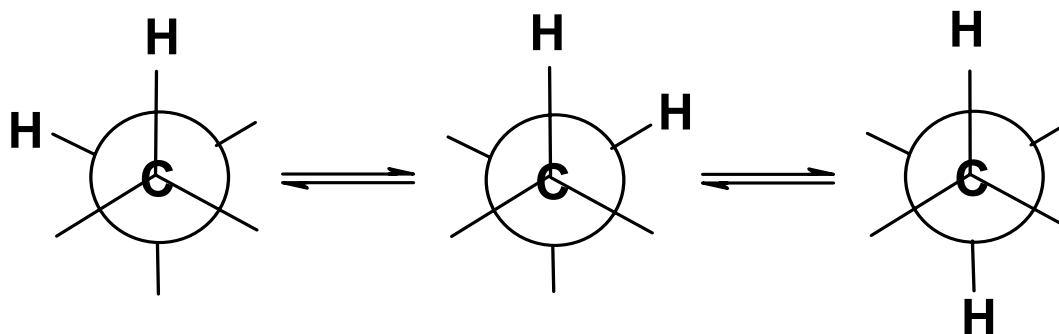
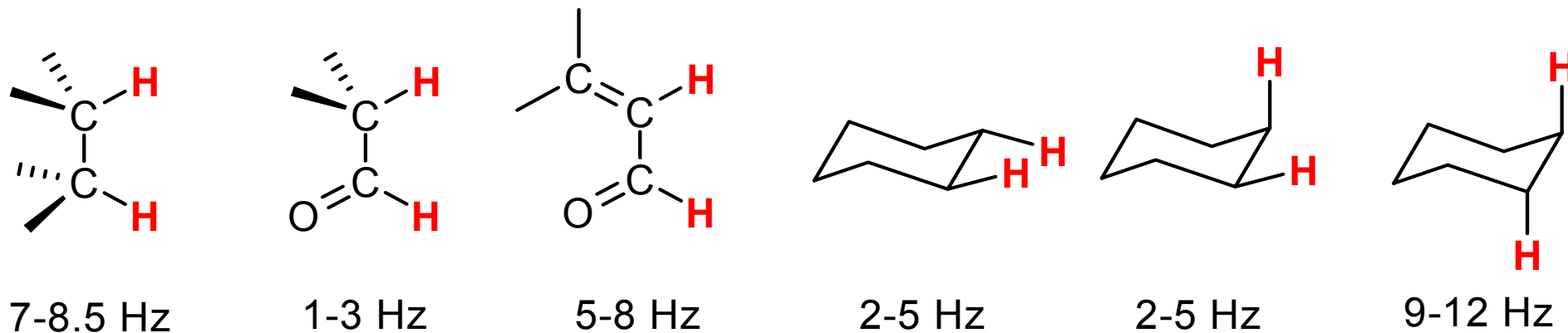
Die Die *KARPLUS*-Abhängigkeit gilt auch für olefinische Wasserstoffatome:



Merke: Die $^3J(^1H, ^1H)$ -Kopplungskonstante ist ein hervorragender Parameter zur Unterscheidung *cis*- bzw. *trans*-Olefinen (*Z* bzw. *E*).

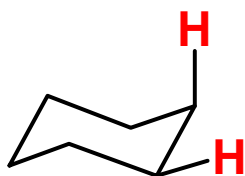
Es gibt aber auch hier Abhängigkeiten vom *s*-Charakter und von Substitution:



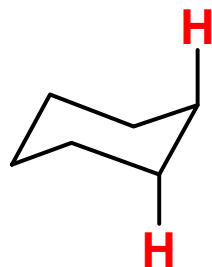


Bei frei drehbaren Teilstrukturen (Kohlenwasserstoff-Ketten) beobachtet man ${}^3J({}^1\text{H}, {}^1\text{H}) = 7$ bis 8 Hz als Durchschnittswert.

Es gibt aber auch eine Abhängigkeit von benachbarten elektronegativen Substituenten:



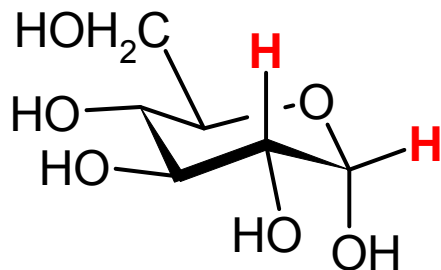
2 - 5 Hz



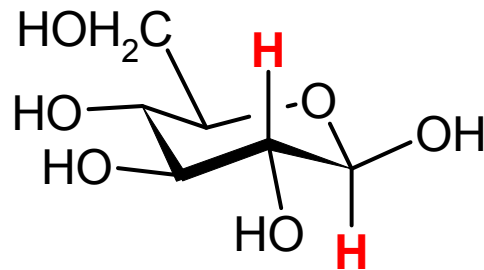
9 - 12 Hz

aber:

Bei den Zuckern sind die $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten wegen der Existenz der Sauerstoffatome am unteren Ende des Erwartungsbereiches.



α : 3.5 Hz



β : 7.7 Hz

D-Glucose

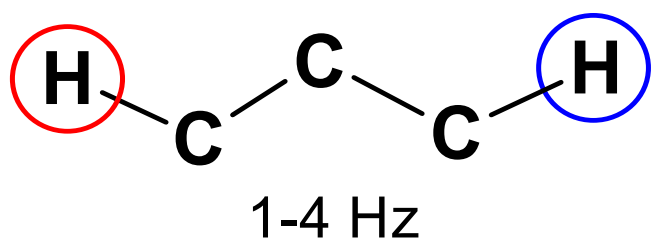
Fernkopplungen (Long-Range-Kopplungen)

Sind die beiden Kopplungspartner mehr als drei Bindungen voneinander entfernt, spricht man von Fernkopplungen (*long-range-Kopplungen*).

$${}^n J(^1\text{H}, ^1\text{H}) \text{ mit } n > 3$$

Meist sind diese Kopplungen sehr klein (< 0.5 Hz), unter bestimmten Umständen können sie jedoch Werte annehmen, die im Spektrum erkennbare Signalaufspaltungen verursachen.

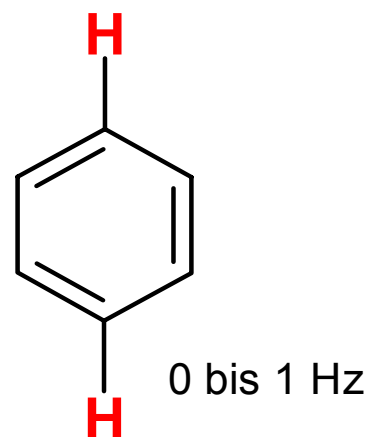
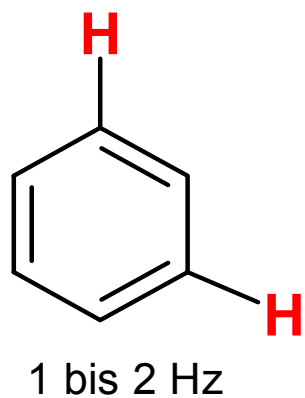
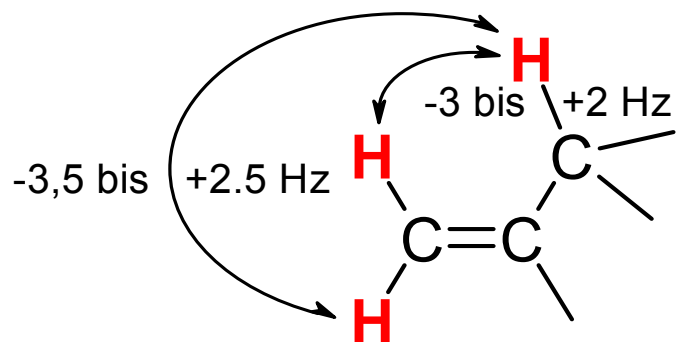
Unter folgenden strukturellen Voraussetzungen können *long-range-Kopplungen* beobachtet werden:



(a) W-Kopplung (4J): Die Wasserstoff- und die dazwischen liegenden Kohlenstoffatome bilden eine Anordnung wie der Buchstabe **W**.

Achtung: Das ganze Strukturelement muss weitgehend koplanar sein. Geringe Abweichungen werden aber toleriert.

(b) Allyl-Kopplung (4J):



(c) Homoallyl-Kopplung (5J):

