

Chemische und Magnetische Äquivalenz

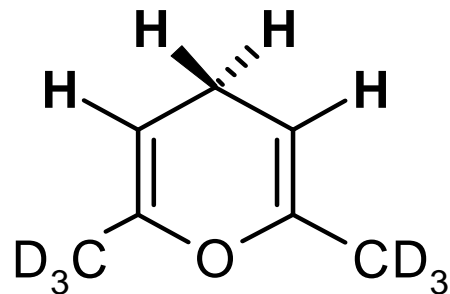
Das Aussehen von NMR-Signalen in Mehr-Spinsystemen wird ganz wesentlich davon beeinflusst, ob es äquivalente Kerne gibt oder nicht. Hierbei sind zwei wichtige Arten der Äquivalenz zu unterscheiden:

Chemische Äquivalenz:

Kerne sind chemisch äquivalent, wenn sie sich in **gleicher Umgebung** befinden. Die Umgebungen können auch **spiegelbildlich** sein. (Die NMR ist eine achirale Methode und kann Bild und Spiegelbild nicht unterscheiden.) Bei der Benennung von Spinsystemen vergibt man an chemisch äquivalente Kerne den gleichen Buchstaben (A, X etc.).

Magnetische Äquivalenz:

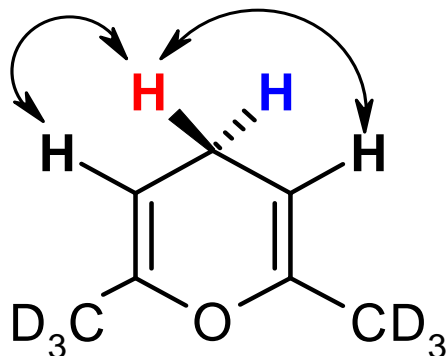
Sind Kerne chemisch äquivalent, können sie auch magnetisch äquivalent sein, müssen es aber nicht. Magnetische Äquivalenz bedeutet, dass chemisch äquivalente Kerne auch noch **gleiche Kopplungsverhältnisse** zu allen anderen Kernen innerhalb des Spinsystems haben.

Beispiel 1:


Das nebenstehende Molekül besitzt vier Protonen, die ein zusammenhängendes Spinsystem bilden. (Alle ^{13}C - und D-Kerne werden hierbei vernachlässigt.)

Die vier Protonen können in zwei chemisch äquivalente Paare aufgeteilt werden: zwei olefinische und zwei aliphatische.

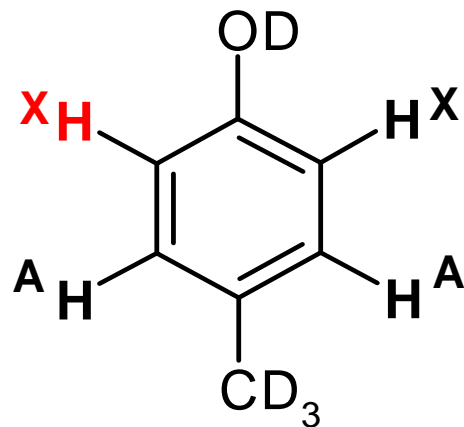
Frage: Sind innerhalb der Paare jeweils beide Protonen magnetisch äquivalent? Dazu müssen die jeweiligen Kopplungspartner identifiziert werden. Greifen wir die olefinischen (schwarz) heraus und schauen uns deren Kopplung zu einem aliphatischen (**H**) an: Man erkennt gleiche Kopplungen.



Das gleiche Ergebnis erhält man für **H**.

Der Test kann auch umgekehrt mit den aliphatischen Protonen gemacht werden; wieder gleiche Kopplungen.

Die Protonen sind also paarweise **magnetisch äquivalent**. Das Spinsystem ist **A_2X_2** (wenn $\Delta\nu/J > 10$).

Beispiel 2:


Das nebenstehende Molekül (ein *para*-disubstituiertes Benzol) besitzt vier Protonen, die ein zusammenhängendes Spinsystem bilden.

Wieder können die vier Protonen in zwei chemisch äquivalente Paare aufgeteilt werden: H^{A} und H^{X} .

Frage: Sind die beiden Kerne H^{A} magnetisch äquivalent?

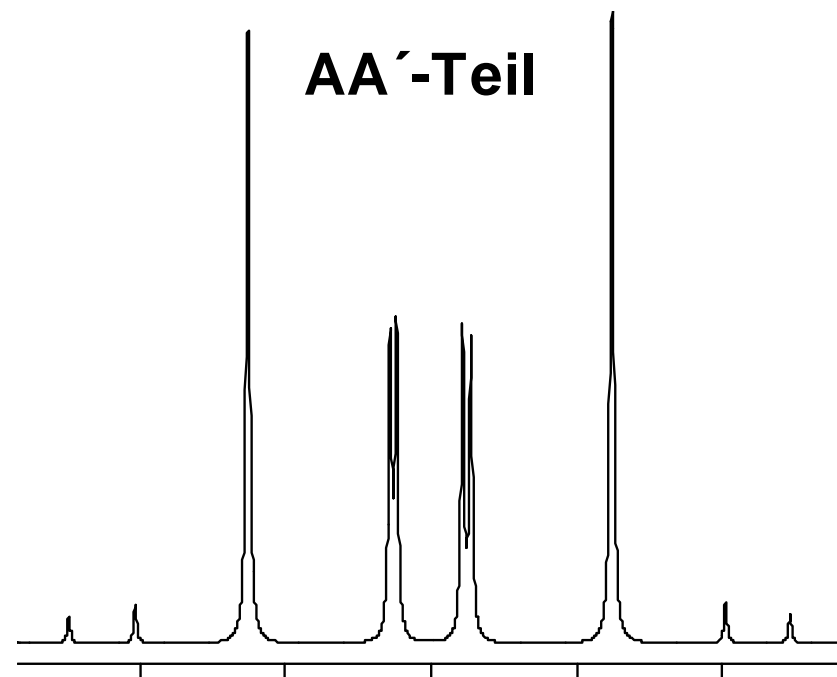
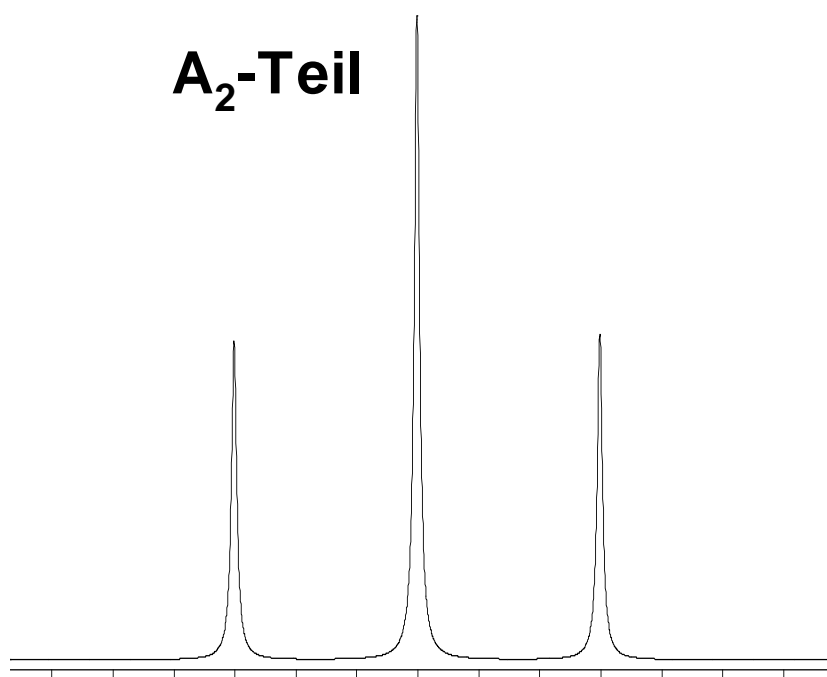
Greifen wir wieder einen Kopplungspartner (H^{X}) heraus. Ein H^{A} hat zu diesem eine *ortho*- und das andere eine *para*-Kopplung. Diese Feststellung reicht bereits aus, um eindeutig zu konstatieren, dass die beiden H^{A} -Kerne **nicht magnetisch äquivalent** sind. Entsprechendes gilt für die beiden H^{X} .

Bei der Benennung des Spinsystems vergibt man zwar wieder paarweise die gleichen Buchstaben (chemische Äquivalenz), aber die magnetische Nichtäquivalenz wird durch die Verwendung von Apostrophen gekennzeichnet. Hier ist das Spinsystem also $\text{AA}'\text{XX}'$ (wenn $\Delta\nu/J > 10$).

Wie wichtig dieser Unterschied ist, erkennt man am Aussehen der ^1H -Signale. Der deutlicheren Darstellung wegen sind hier nur die A_2 - bzw. AA' -Teile gezeigt; die X-Teile sind jeweils identisch, nur bei anderen chemischen Verschiebung.

(1) A_2X_2

(2) $AA'XX'$



AA'XX'-Spektren bestehen insgesamt aus 24 teilweise entarteten Einzellinien, d.h. zwei in sich symmetrischen 12-Linien-Gruppen. Aus keiner Liniendifferenz jedoch kann eine Kopplungskonstante direkt entnommen werden; dies geht nur durch Berechnung des Spinsystems und Spektrensimulation. Allerdings entsprechen die Zentren der 12-Signal-Gruppen genau den chemischen Verschiebungen der Kerne **A** und **X**.

Rücken die beiden Teilsignale zusammen ($\Delta\nu/J$ wird kleiner; \rightarrow AA'BB'), zeigen sich Dachschrägeffekte, und die Entartungen verschwinden:

