

2- Vicinal Coupling $^3J(H,H)$

عوامل مؤثر:

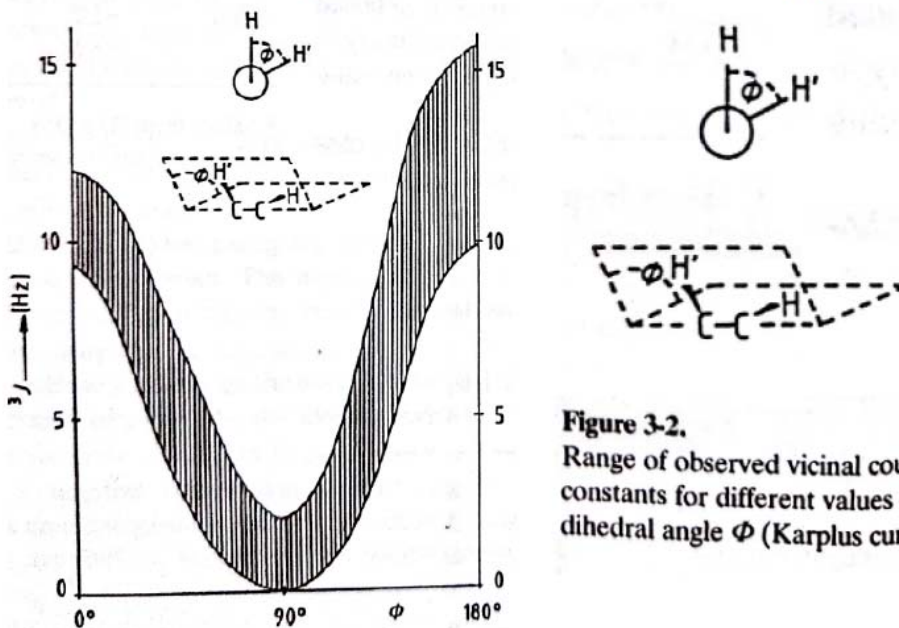
- زاویه پیچش یا دو وجهی (Torsional or Dihedral angle)
- استخلافها
- فاصله بین دو اتم کربن مربوط
- زاویه پیوند H-C-C

Table 3-5.
Ranges and typical values of vicinal H,H coupling constants.

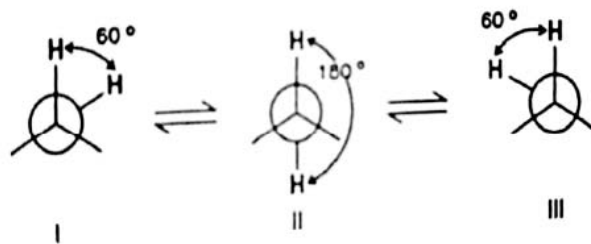
Compound		$^3J(H,H)$ [Hz]	
		Range ^{b)}	Typical value ^{b)}
Cyclopropane	<i>cis</i>	6-10	8
	<i>trans</i>	3- 6	5
Cyclobutane	<i>cis</i>	6-10	-
	<i>trans</i>	5- 9	-
Cyclohexane	<i>a, a</i>	6-14	9
	<i>a, e</i>	3- 5	3
	<i>e, e</i>	0- 5	3
Benzene	<i>ortho</i>	6-10	9
Pyridine	2,3	5- 6	5
	3,4	7- 9	8
H-C-C-H		0-12	7
=CH-CH=		9-13	10
-CH=CH ₂	<i>cis</i>	5-14	10
	<i>trans</i>	11-19	16
>CH-CHO		1- 3	3
=CH-CHO		5- 8	6
CH-NH ^{a)}		4- 8	5
CH-OH ^{a)}		4-10	5
CH-SH ^{a)}		6- 8	7

^{a)} Not exchanging. ^{b)} All values are positive.

Vicinal Coupling $^3J(H,H)$ Dependence on the Dihedral Angle



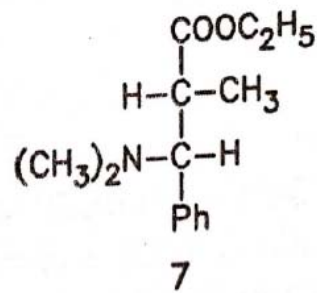
مثالهایی از کاربرد منحنی کارپلوس و مقادیر ثابت جفت شدن در استریوشیمی



Scheme I

اگر سه روتامر دارای انرژی یکسان باشند:

$$^3J = 1/3 (2 \ ^3J_g + \ ^3J_t) \sim 7 \text{ Hz}$$



مقدار بدست آمده برای ثابت جفت شدن ویسینال حدود ۱۱ هرتز است که از مقدار محاسبه شده از معاله زیر بیشتر است:

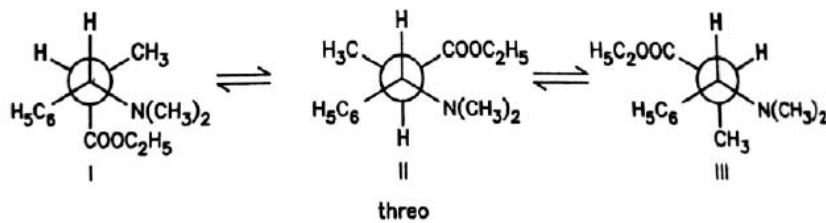
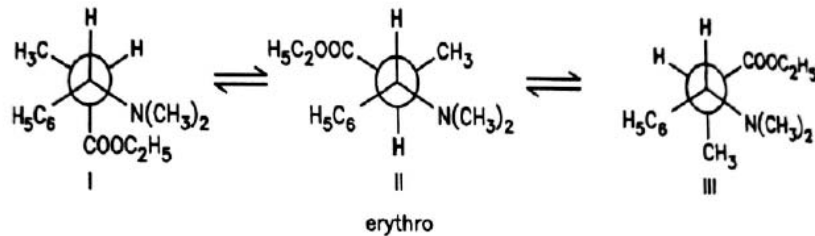
$${}^3J = 1/3 (2 {}^3J_g + {}^3J_t) \approx 7 \text{ Hz}$$

در صورت متفاوت بودن انرژی سه روتامر :

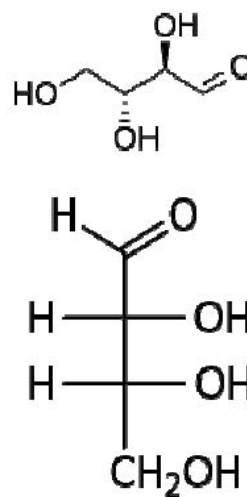
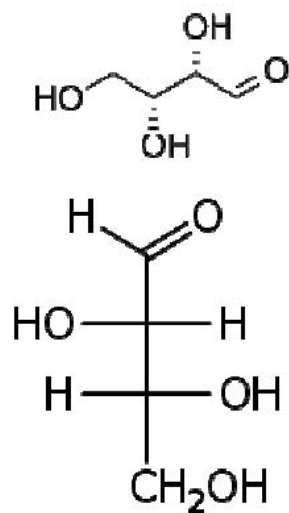
$${}^3J = x_I J_g + x_{II} J_t + x_{III} J_g$$

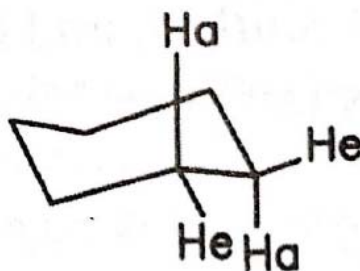
مقادیر x جزء مولی هر یک از روتامرها است

روتامر II (کنفورماسیون ترانس) ارجحیت دارد و تعادل به سمت این روتامر (در هر دو فرم اریترو و ترو) به پیش می رود



Fischer projection

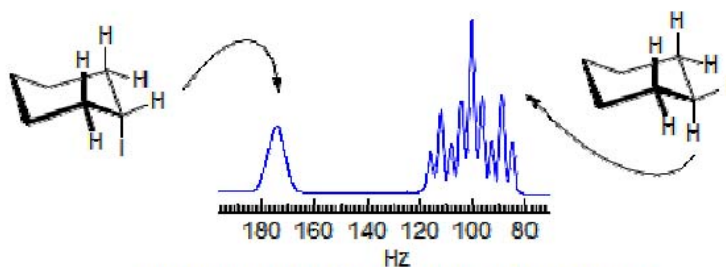




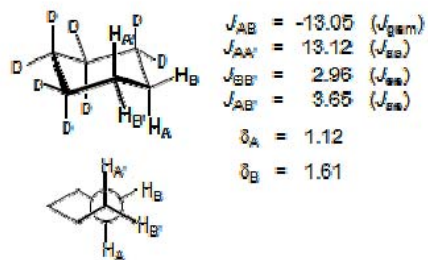
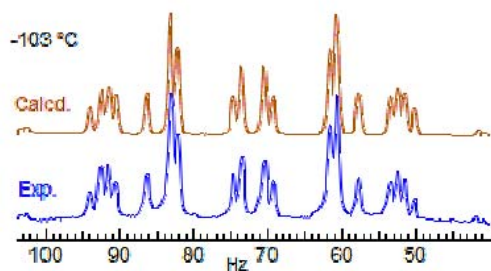
8

$${}^3J_{aa} \approx 7-9 \text{ Hz}$$

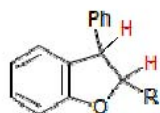
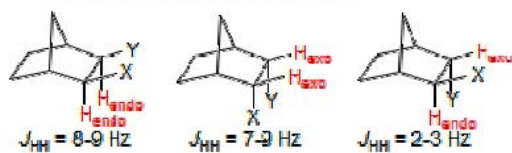
$${}^3J_{ae} \approx {}^3J_{ee} \approx 2-5 \text{ Hz}$$



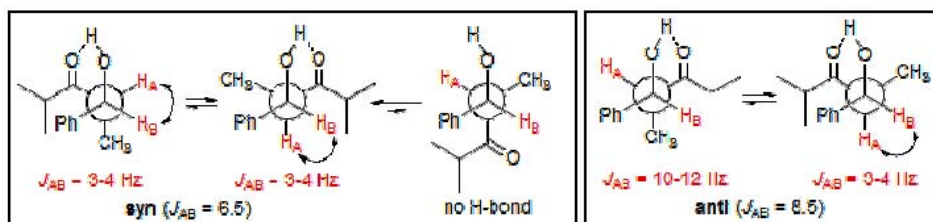
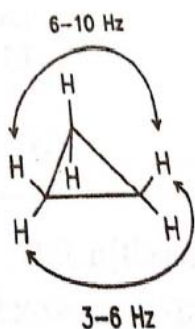
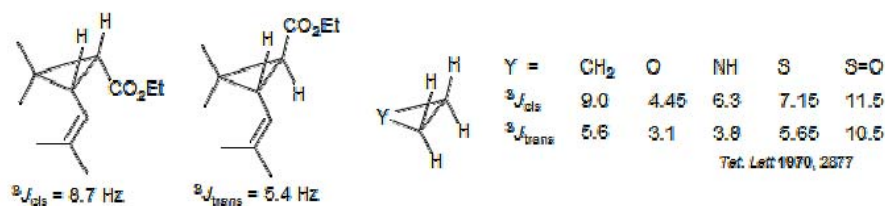
Iodocyclohexane at equilibrium, -80°C (60 MHz)



In rigid cyclopentanes, $J_{cis} \approx J_{trans}$



R =	Me	Et	Pr
$^R J_{cis}$	7.2	6.4	4.8
$^R J_{trans}$	6.8	7.1	8.4

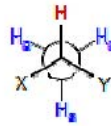


	J_{syn}	J_{anti}	δ_{syn}	δ_{anti}
	2.5	9.0	5.40	4.83
	6.0	6.5	3.51	4.00
	6.1	9.2	3.50	3.65

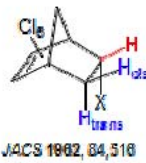
$J_{syn} < J_{anti}$

CH ₃ -CH ₂ -X			
X	³ J	E	Ref.
Li	8.9	-1.0	TL 1963, 787
SiEt ₃	8.0	1.9	
H	8.0		CJC 1963, 41,2114
I	7.45	2.5	
Br	7.33	2.8	
CH ₃	7.26	2.5	CJP 1960, 32, 67
Cl	7.23	3.1	
NEt ₂	7.13	3.0	JPC 1964, 68, 3430
OEt	6.97	3.5	JPC 1964, 68, 3430
OH	6.97	3.5	JCP 1968, 25, 362
F	6.9	4.0	JACS 1961, 83, 4473
⁺ OEt ₂	4.7		JACS 1958, 81, 3828

For a methyl group, the observed coupling is the average of the three couplings, since these will be fully averaged by methyl rotation:



$$^3J_{obs} = \frac{J_a + J_b + J_c}{3} = \frac{4 + 4 + 13}{3} = 7$$



JACS 1962, 84, 516

X	J _{trans}	J _{cis}	E ^a
H	9.81	9.73	
CN	4.6	9.3	2.49
CO ₂ H	4.4	8.5	2.60
C ₆ H ₅	4.2	8.9	2.75
Cl	3.2	8.0	3.25
OH	2.4	7.4	3.43
OAc	2.5	7.7	3.60

^a JCP 1961, 34, 1099

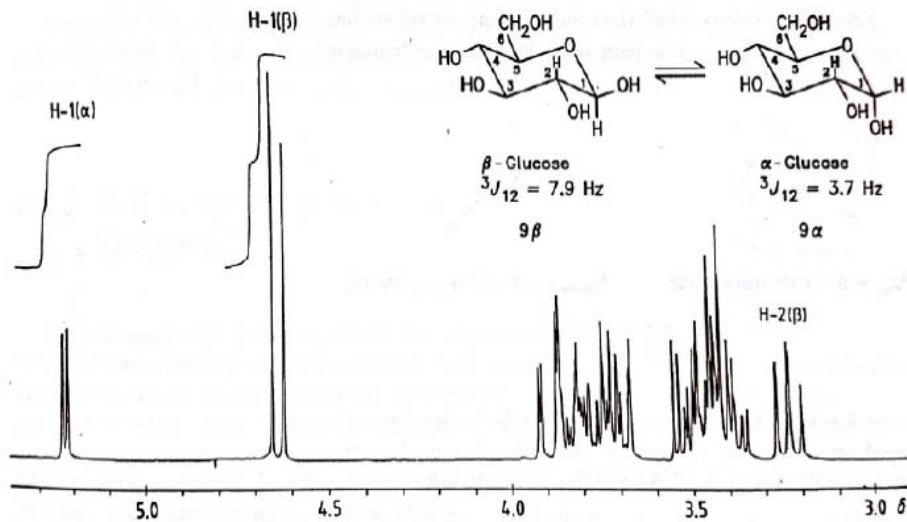


Figure 3-3. 250 MHz ¹H NMR spectrum of glucose (9) in D₂O. The residual HDO signal of the solvent was suppressed (see Section 7.2.4 and Ref. [32] of Chap. 11).

مقایسه انتگرال پیکها نشان می دهد که حدود ۴۰ درصد آلفا گلوکز و حدود ۶۰ درصد بتاگلوکز در مخلوط تعادلی حضور دارند