

Indirect Spin-Spin Coupling

- ارتباط جفت شدن با ساختار شیمیایی
- چگونگی تأثیر استخلافها بر ثابتهای جفت شدن
- اهمیت علامتهای ثابتهای جفت شدن
- امکان محاسبه ثابتهای جفت شدن به صورت تئوری
- مکانیسم جفت شدن

$J(H,H)$ ثابت جفت شدن پروتون و پروتون

$J(C,C)$ ثابت جفت شدن کربن و کربن

$J(H,D)$ ثابت جفت شدن پروتون و دوتریوم

$J(C,H)$ ثابت جفت شدن کربن و پروتون

1J جفت شدن هسته اتمهای متصل به هم

2J جفت شدن Geminal

3J جفت شدن Vicinal

^{3+n}J جفت شدن Long range

Table 3-1.

General summary of the orders of magnitude and signs of H,H, C,H and C,C coupling constants.

	$J(\text{H,H})$ [Hz]	Sign	$J(\text{C,H})$ [Hz]	Sign	$J(\text{C,C})$ [Hz]	Sign ^{b)}
1J	276 ^{a)}	positive	125–250	positive	30–80	positive
2J	0–30	usually neg.	–10 to +20	pos./neg.	< 20	pos./neg.
3J	0–18	positive	1–10	positive	0–5	positive
^{3+n}J	0– 7	pos./neg.	< 1	pos./neg.	< 1	pos-neg.

^{a)} For H₂. ^{b)} Determined in only a few cases.

محدوده مقادیر ثابتهای جفت شدن بسیار وسیع است

پس نبایستی تنها فواصل بین هسته ای در نظر گرفته شوند

ساختار مولکولی اهمیت بسیاری در مقدار ثابت جفت شدن دارد

ثابتهای جفت شدن برای شیمییدانها پارامترهای طیفی بسیار مهمی هستند

H,H Coupling Constants and Chemical Structure

1- Geminal Coupling ${}^2J(H,H)$

در صورتی که دو پروتون CH_2 معادل نباشند جفت شدن ژمینال دو پروتون مشاهده می شود

مثل وقتی که گروه CH_2 بخشی از یک مولکول صلب را تشکیل دهد یا دو پروتون دیاستریوتوپیک باشند

مقدار ثابت جفت شدن ژمینال به عوامل زیر بستگی دارد:

- زاویه پیوند H-C-H
- هیبریداسیون اتم کربن
- استخلافها

ثابتهای جفت شدن ژمینال معمولاً منفی هستند
 ${}^2J(H,H) < 0$

وابستگی ثابتهای جفت شدن ژمینال به زاویه پیوند

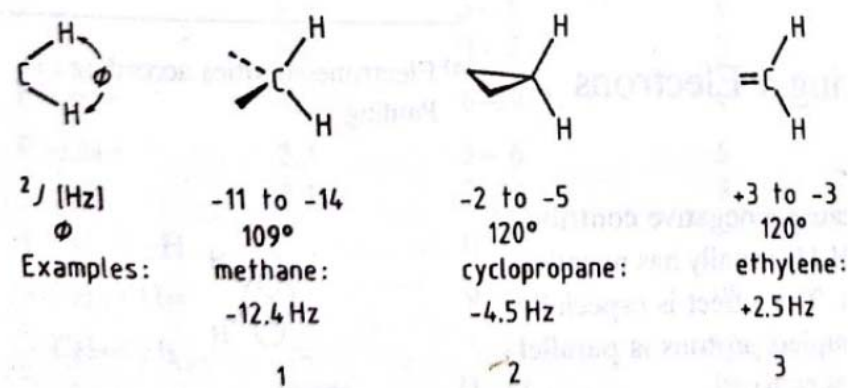
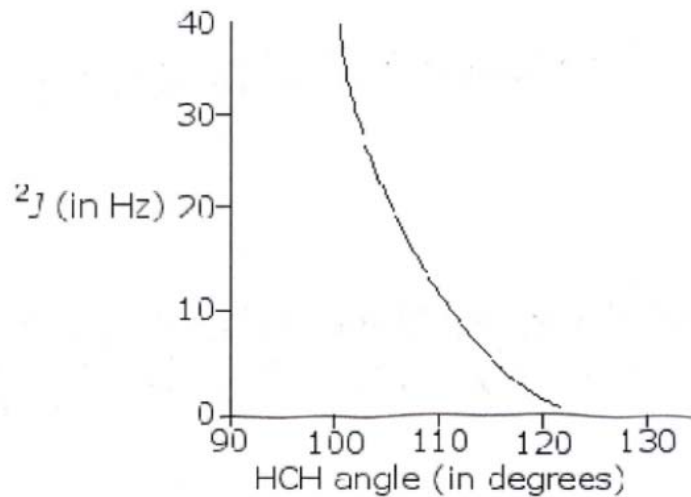


Figure 3-1.
Dependence of geminal coupling constants on the bond angle ϕ .

Dependence of the magnitude of the geminal coupling constant on the HCH angle.

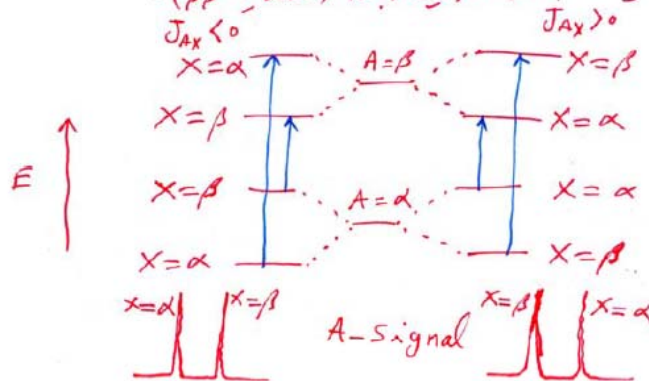


* ثابت های جفت شدن همزمانی با هم برابرند :

ثابت های جفت شدن مثبت هستند اگر انرژی A و X در آن اسپین مخالف است (Opposite spin)

مابین آنها باشد یا اسپین برابر است ($\alpha\beta$ or $\beta\alpha$) و منفی هستند اگر انرژی A و X در آن که X

دارای اسپین یکسان با آن باشد یا اسپین برابر است ($\alpha\alpha$ یا $\beta\beta$)



اثرات استخلافها بر جفت شدن ژمینال

Table 3-2.

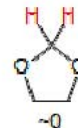
Geminal H,H coupling constants in substituted methanes.

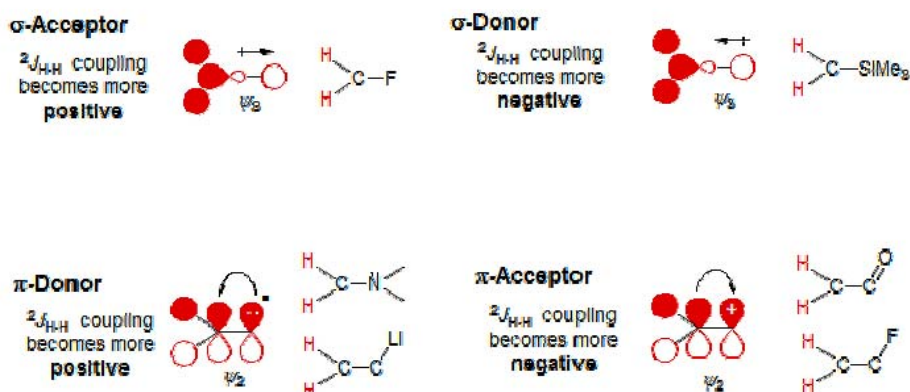
Compound	2J [Hz]
CH ₄	-12.4
CH ₃ OH	-10.8
CH ₃ Cl	-10.8
CH ₃ F	-9.6
CH ₂ Cl ₂	-7.5
CH ₂ O	+41.0

در ترکیبات اشباع یک
استخلاف الکترونگاتیو
در موقعیت α سهم مثبتی
در جفت شدن ژمینال دارد

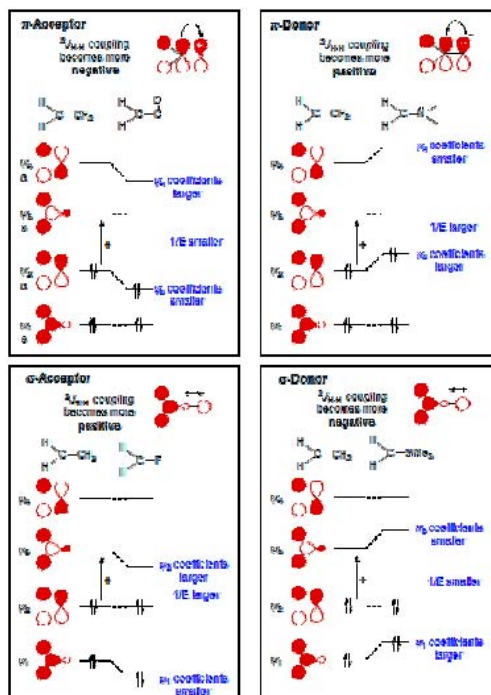
برای چند استخلاف ،
اثرات قابل جمع شدن
با هم هستند

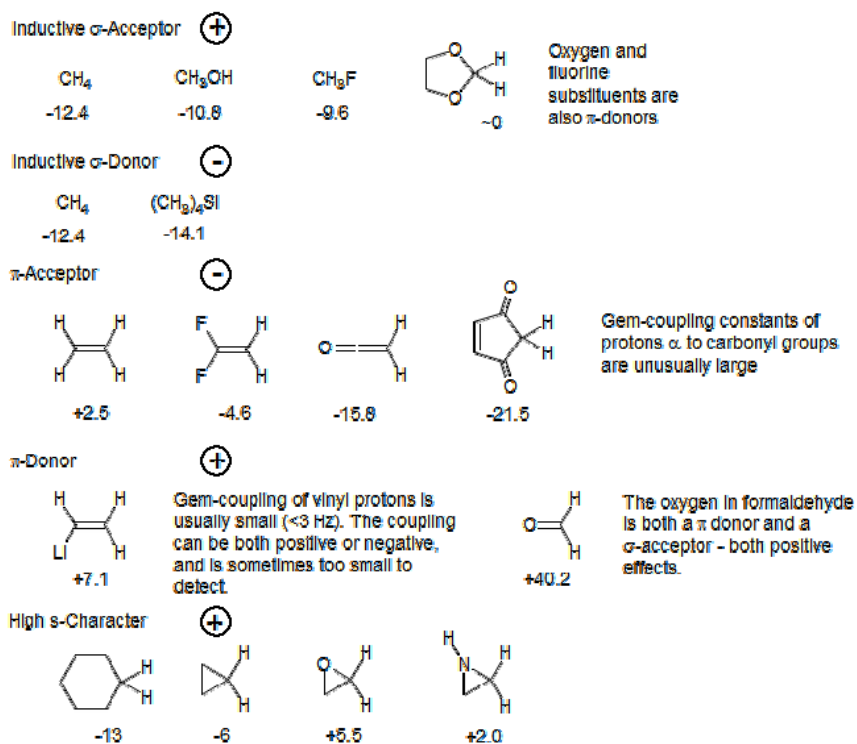
CH ₃ SIMe ₃	CH ₄	CH ₃ OH	CH ₃ F	CH ₂ Cl ₂
2J : -14.1	-12.4	-10.8	-9.6	-7.5



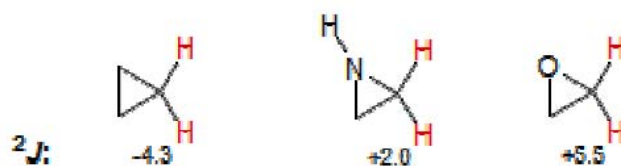


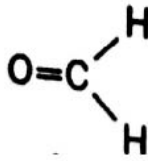
Gammet Coupling - Electronic Effects





در حلقه های سه عضوی هم با افزایش الکترونگاتیویته
استخلاف مقادیر ثابت جفت شدن ژمینال مثبت تر می شود





$${}^2J(\text{H,H}) = +41$$

بزرگترین مقدار شناخته شده برای ثابت جفت شدن ژمینال پروتون-پروتون

عوامل مؤثر:

هیبریداسیون

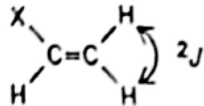
الکترونگاتیویته استخلاف

نزدیک بودن به پیوند π

زوج الکترونیهای غیر پیوندی روی اتم اکسیژن

Table 3-4.

Geminal H,H coupling constants in monosubstituted ethylenes.



X	${}^2J(\text{H,H})^{\text{a}}$ [Hz]	E_{X}^{b}
Li	+7.1	1.0
H	+2.5	2.2
Cl	-1.4	3.0
OCH ₃	-2.0	3.5
F	-3.2	4.0

^a) Values from [1] p. 384.

^b) Electronegativities according to Pauling.