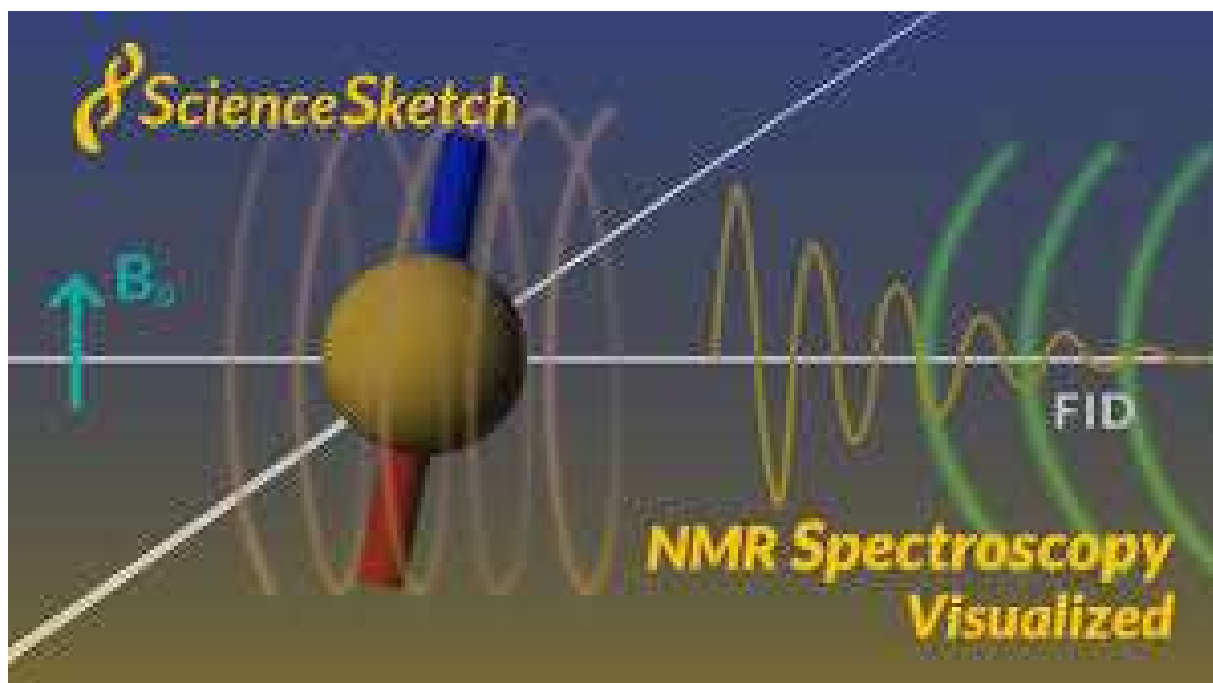
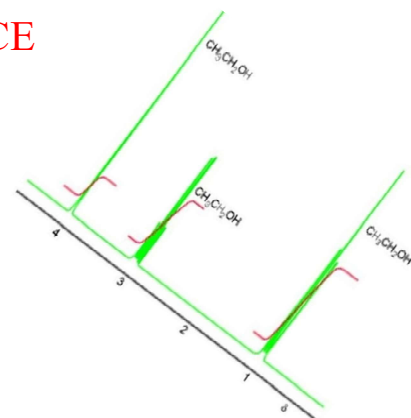
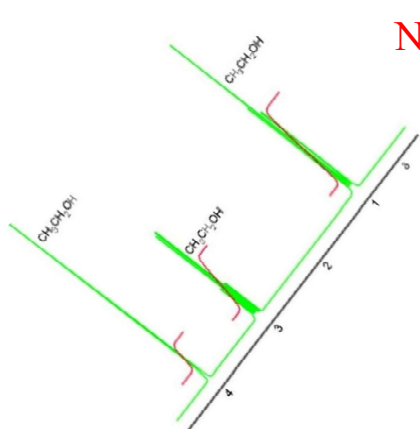


NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY(NMR)



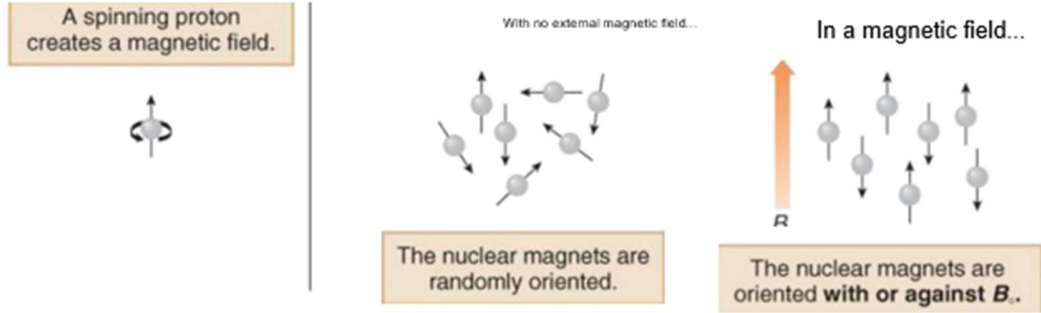
Dr. Amjad G

Dr.Fadal R

Introduction to NMR Spectroscopy

Nuclear magnetic resonance spectroscopy is a powerful analytical technique used to characterize organic molecules by identifying carbon-hydrogen bonds within molecules. Two common types of NMR spectroscopy are used to characterize organic structure: ^1H NMR is used to determine the type and number of H atoms in a molecule; ^{13}C NMR is used to determine the type of carbon atoms in the molecule. The source of energy in NMR is radio waves which have long wavelengths, and thus low energy and frequency. When low-energy radio waves interact with a molecule, they can change the nuclear spins of some elements, including ^1H and ^{13}C .

When a charged particle such as a proton spins on its axis, it creates a magnetic field. Thus, the nucleus can be considered to be a tiny bar magnet. Normally, these tiny bar magnets are randomly oriented in space. However, in the presence of a magnetic field B_0 , they are oriented with or against this applied field. More nuclei are oriented with the applied field because this arrangement is lower in energy. The energy difference between these two states is very small (<0.1 cal).



وتتعلق ظاهرة الرنين النووي بانتقالات البرم النووي بين المستويات، وتتناسب الطاقة اللازمة لإثارة الرنين تناسباً طردياً مع شدة المجال المغناطيسي الخارجي ومع النسبة المغناطيسية الدورانية للنواة الذرية. في حالة غياب المجال المغناطيسي الخارجي، فإن العزم المغناطيسي الأنوية يمكن أن يوجد في أي اتجاه وبشكل عشوائي، وتكون متساوية بالطاقة، وكما تكون متساوية بالعدد. وأما في وجود المجال المغناطيسي الخارجي، فإن طاقة البروتونات تنفصل إلى مستويين: أحدهما، عالي والآخر منخفض في الطاقة.

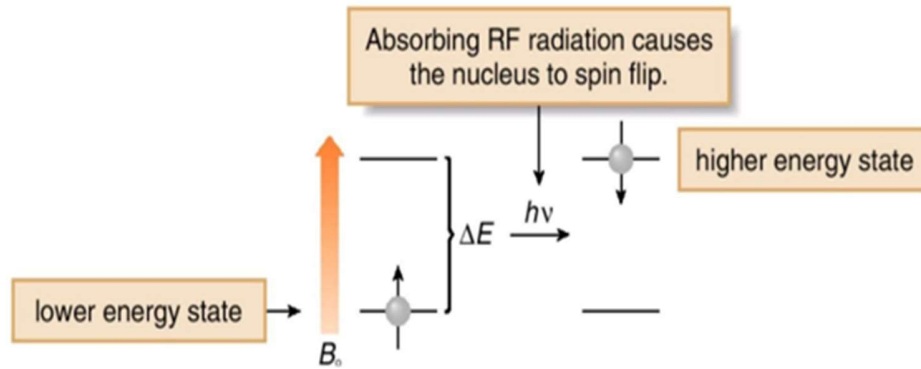
In a magnetic field, there are now two energy states for a proton: a lower energy state with the nucleus aligned in the same direction as B_0 , and a higher energy state in which the nucleus aligned against B_0 . When an external energy source (hz) that matches the energy difference (DE) between these two states is applied, energy is absorbed, causing the nucleus to “spin flip” from one orientation to another.

The energy difference between these two nuclear spin states corresponds to the low frequency region RF of the electromagnetic spectrum.

مستوى طاقى منخفض Low energy level وهنا يكون العزم المغناطيسي في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي.

مستوى طاقى مرتفع High energy level وهنا يكون العزم المغناطيسي في اتجاه مضاد للمجال المغناطيسي الخارجي.

Thus, two variables characterize NMR: an applied magnetic field B_0 , the strength of which is measured in tesla (T), and the frequency ν of radiation used for resonance, measured in hertz (Hz), or megahertz (MHz)-(1 MHz = 10^6 Hz).



A nucleus is in resonance when it absorbs RF radiation and "spin flips" to a higher energy state.

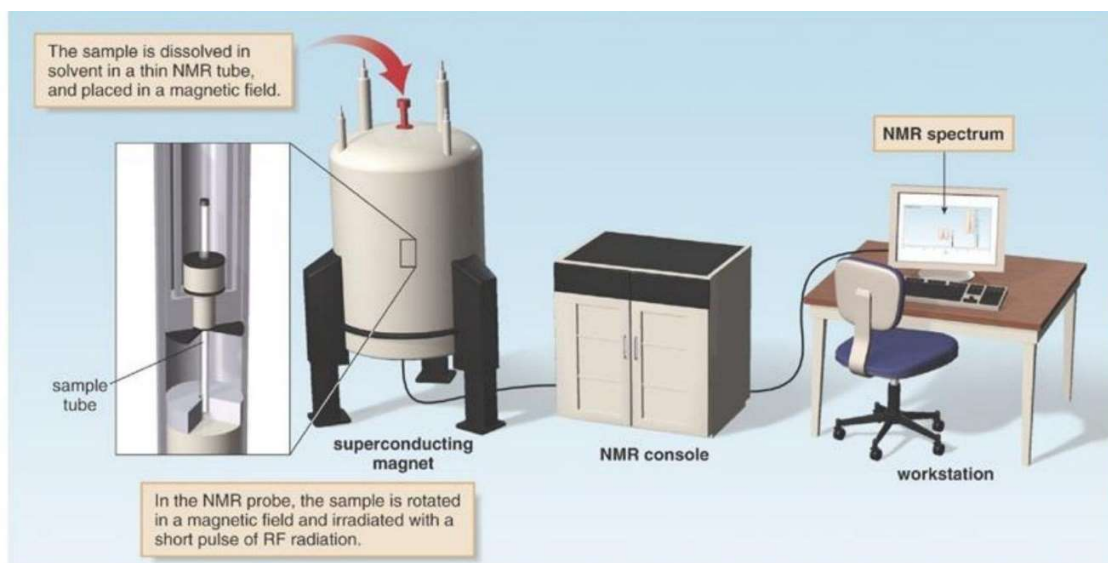
تلك الطاقة تمتصها النواة من الموجة الكهرومغناطيسية المسالطة عليها من الخارج ويظهر تردد الرنين في مطيافية الرنين النووي المغناطيسي في هيئة تردد لارمور ، وهو تردد في نطاق الموجات الراديوية. وتختلف ترددات لارمور لذرات ^1H أو ^{13}C لتكون الطريقة ناجحة في القياس ولو كانت لها نفس تردد لارمور بعينه لكانت الطريقة ليست صالحة لتعيين بنية المادة. ففي الحقيقة يعتمد تردد الرنين على كل ذرة بنفسها وعلى المجالات المغناطيسية للذرات المحيطة بها. تُستغل مطيافية الرنين النووي في تفسير بنيات الجزيئات المختلفة أي أن موقع الذرة في الطيف يعتمد على البيئة المغناطيسية لها وللذرات المجاور.

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

The frequency needed for resonance and the applied magnetic field strength are proportionally related:

$$\nu \propto B_0$$

The stronger the magnetic field, the larger the energy difference between the two nuclear spin states, and the higher the ν needed for resonance. NMR spectrometers are referred to as 300 MHz instruments, 500 MHz instruments, and so forth, depending on the frequency of the RF radiation used for resonance. These spectrometers use very powerful magnets to create a small but measurable energy difference between two possible spin states.



An NMR spectrometer. The sample is dissolved in a solvent, usually CDCl_3 (deuteriochloroform), and placed in a magnetic field. A radiofrequency

generator then irradiates the sample with a short pulse of radiation, causing resonance. When the nuclei fall back to their lower energy state, the detector measures the energy released, and a spectrum is recorded. The superconducting magnets in modern NMR spectrometers have coils that are cooled in liquid helium and conduct electricity with essentially no resistance.

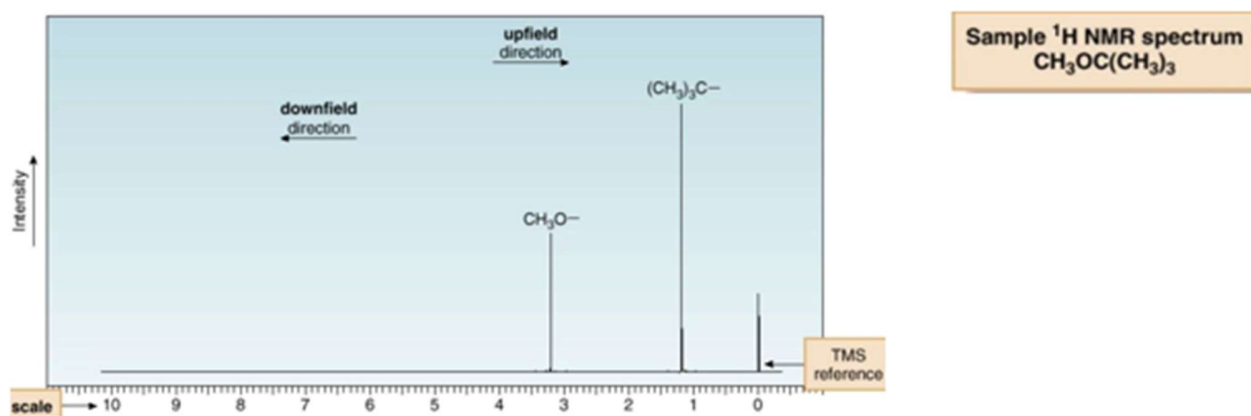
Protons in different environments absorb at slightly different frequencies, so they are distinguishable by NMR.

The frequency at which a particular proton absorbs is determined by its electronic environment. The size of the magnetic field generated by the electrons around a proton determines where it absorbs. Modern NMR spectrometers use a constant magnetic field strength B_0 , and then a narrow range of frequencies is applied to achieve the resonance of all protons.

Only nuclei that contain odd mass numbers (such as ^1H , ^{13}C , ^{19}F and ^{31}P) or odd atomic numbers (such as ^2H and ^{14}N) give rise to NMR signals.

^1H NMR-The Spectrum

An NMR spectrum is a plot of the intensity of a peak against its chemical shift, measured in parts per million (ppm)



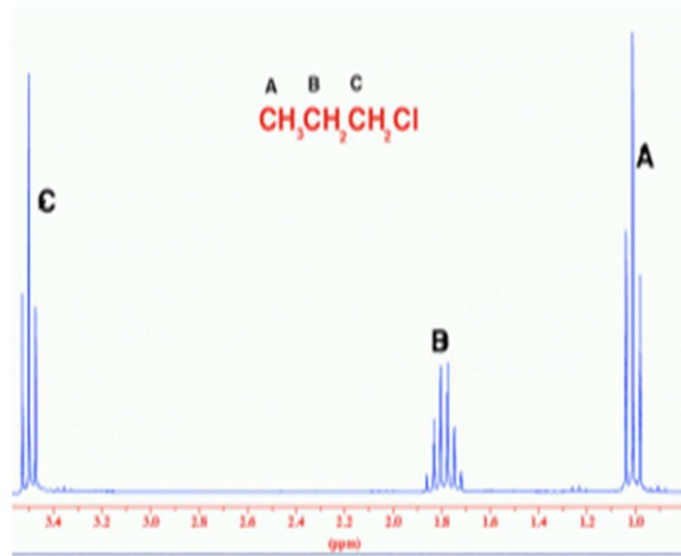
Increasing chemical shift is plotted from left to right. Most protons absorb between 0-10 ppm. The terms “up field” and “downfield” describe the relative location of peaks. Up field means to the right. Downfield means to the left. NMR absorptions are measured relative to the position of a reference peak at 0 ppm on the scale due to tetramethylsilane (TMS). TMS is a volatile inert compound that gives a single peak upfield from typical NMR absorptions.

من المتوقع ظهور قمة أو إشارة واحدة فقط على الرسم إذا كانت جميع أنوية ذرات الهيدروجين في العينة تتعرض لنفس المجال المغناطيسي الخارجي ولنفس طاقة الإثارة. ولكن لحسن الحظ فإن كل ذرة هيدروجين في المركب تشعر بالمجال المغناطيسي بشكل مختلف عن باقي الذرات. فإن (المجال المغناطيسي الفعال effective magnetic field) الذي تشعر به نواة الذرة لا يساوي بالضبط المجال المغناطيسي الخارجي ويختلف من ذرة إلى أخرى على حسب مقدار حجب الإلكترونات لها عن المجال المغناطيسي الخارجي (shielding). بمعنى أنه كلما كانت النواة مغلفة بسحابة إلكترونية كثيفة (more shielded) سيكون تأثيرها بالمجال المغناطيسي الخارجي ضعيف. والعكس صحيح فكلما كانت كثافة الإلكترونات حولها قليلة (less shielded) سيكون تأثيرها بالمجال الخارجي كبير.

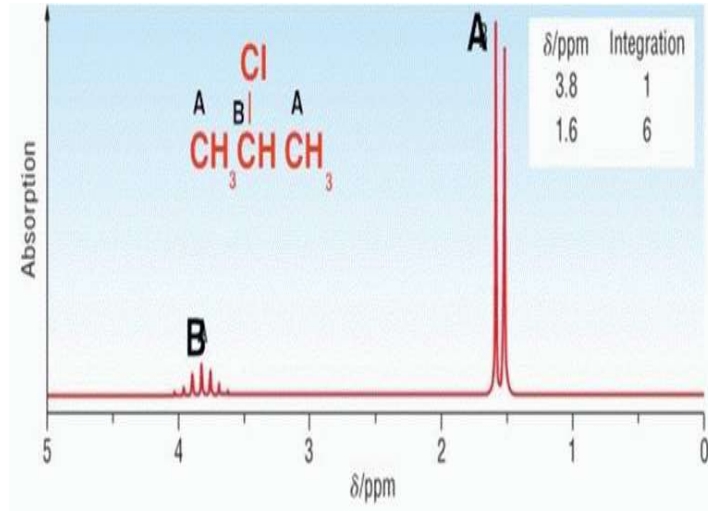
ويعتبر مركب رباعي مثيل سيليكون tetramethylsilane أو (TMS) هو نقطة في قياسات NMR حيث أن جميع ذرات الهيدروجين فيه تكون محاطة بكثافة عالية جدًا من الإلكترونات وأعلى من أي مركب عضوي آخر وتم الاتفاق على اعتبار أن درجة تأثيره بالمجال المغناطيسي الخارجي صفر؛ وبالتالي أي مركب عضوي آخر يتم تحليله تظهر ذرات الهيدروجين فيه متأثرة بالمجال الخارجي بدرجات متفاوتة كلها أكبر من الصفر ويتم قياس بعدها عن نقطة الصفر بما يسمى بالإزاحة الكيميائية (chemical shift) بوحدة الـ ppm. كلما كانت النواة محاطة بكثافة إلكترونية أعلى تظهر الإشارة على شكل قمة عند إزاحة كيميائية أقل والعكس صحيح. ثم من أماكن ظهور القمم و شكل

القمة نفسها يمكن التعرف على شكل المركب.

ولفهم كيفية فعل ذلك نأخذ مثال «NMR spectrum» لمركبين (1-chloropropan و 2-chloropropan).
وكيفية التفريق بينهم من خلال الـ NMR.

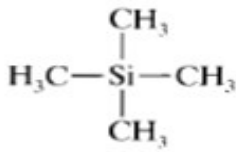


(1-chloropropan)



2-Chloropropane

وسبب استخدام (Tetramethylsilan TMS)



- 1- مادة سهلة الذوبان في المذيبات العضوية .
 - 2- درجة غليانه و اطنئة (27) سهلة التطاير والحصول على العينة مرة أخرى .
 - 3- لا تتفاعل مع المواد المراد قياسها لانها مادة خاملة
 - 4- تظهر بروتوناتها في اقصى مكان في المجال العالي
 - 5- تعطي إشارة ذو امتصاص منفرد لوجود 12 ذرة هيدروجين متماثلة
- وبما ان TMS يمتص عند المجال العالي لذلك يعتبر موقع هذا الامتصاص هو نقطة الصفر وبسبب المرجع بالنسبة لبقية المركبات كون السالبية الكهربائية له واطئة مقارنة ببقية الذرات المستخدمة في المركبات العضوية ولان الازاحة الكيميائية تعتمد

على الكثافة الالكترونية المحيطة بالبروتونات لذلك فان بروتونات جميع المركبات العضوية تمتص عند مجال اقل من المجال الذي يمتص عنده TMS

1 H NMR-The Spectrum

The chemical shift of the x axis gives the position of an NMR signal, measured in ppm, according to the following equation: By reporting the NMR absorption as a fraction of the NMR operating frequency, we get units, ppm, that are independent of the spectrometer.

Four different features of a ^1H NMR spectrum provide information about a compound's structure:

a. Number of signals عدد الإشارات

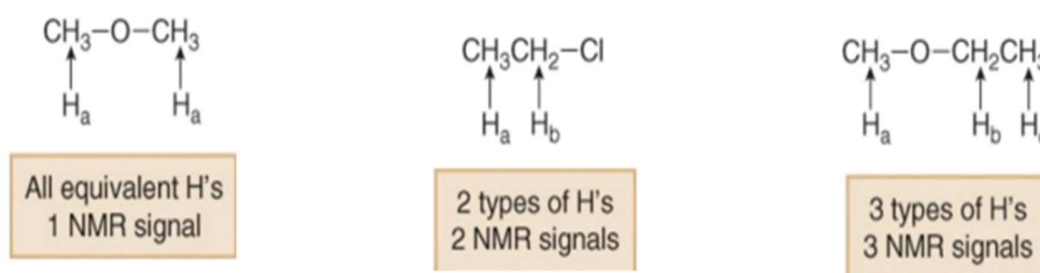
b. chemical shift or Position of signals موقع الإشارة (الإزاحة الكيميائية)

c. Intensity of signals. شدة الإشارة

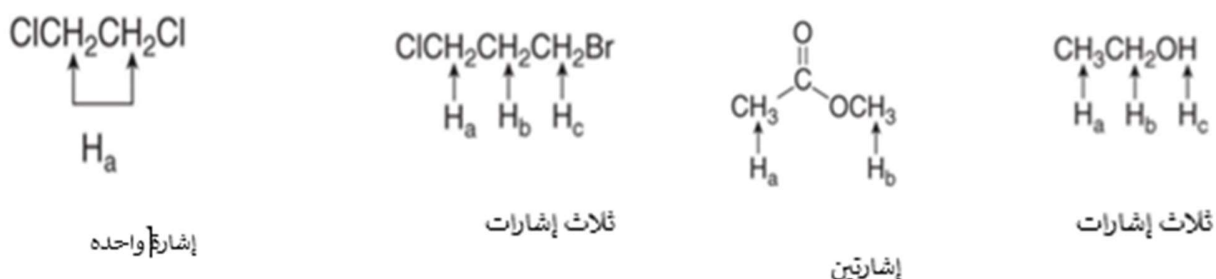
d. Spin-spin splitting pattern of نوع الإشارة (عدد القمم في كل إشارة)
signals

1H NMR-Number of Signals

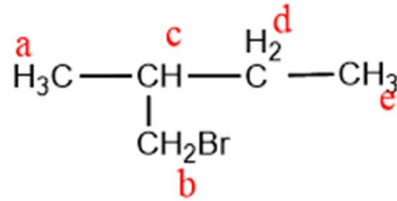
The number of NMR signals equals the number of different types of protons in a compound. Protons in different environments give different NMR signals. Equivalent protons give the same NMR signal.



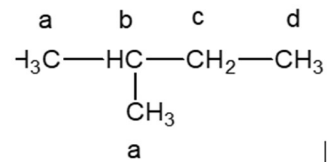
To determine equivalent protons in cycloalkanes and alkenes, always draw all bonds to hydroge



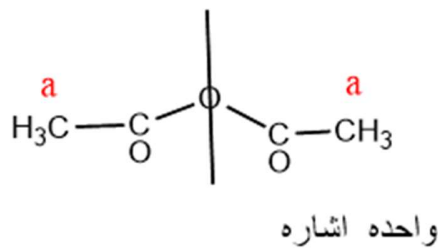
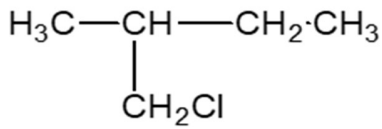
اشارات خمس



أربع إشارات

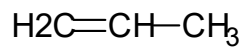


خمسة إشارات

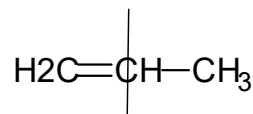


وجود اصرة مزدوجه ناخذ بنظر الاعتبار (Cis or Trans)

مركب (-1-propene)

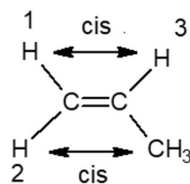


يبدو من النظر الى المركب ان ذرات الهيدروجين في ال CH_2 متماثلة

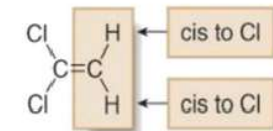


ولكن بسبب وجود الأصرة المزدوجة والمركب لا يعطي صور مرآتيه يجب ان نأخذ الحالة

الفراغية

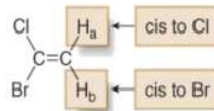


هنا نجد ان ذرة الهيدروجين رقم 1 في وضع سيز cis مع ذرة الهيدروجين رقم 3 وذرة الهيدروجين رقم 2 في وضع سيز cis مع مجموعة CH_3 لذلك تكون البيئة الإلكترونية لذرة الهيدروجين رقم 1 مختلفة عن رقم 2 لذلك تعطي إشارات مختلفة رغم كونها على نفس ذرة الكربون لذلك يعطي هذا المركب **اربعة إشارات**



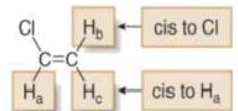
1,1-dichloroethylene

1 type of H
1 NMR signal



1-bromo-1-chloroethylene

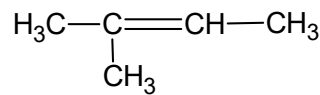
2 types of H's
2 NMR signals



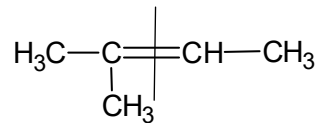
chloroethylene

3 types of H's
3 NMR signals

مركب 2-methyl-2-butene-

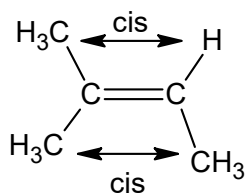


هنا عدد المجاميع الأفقية 4 لذلك يقسم المركب من آصرة الوسطية



ولكن بسبب وجود الأصرة المزدوجة المركب لا يعطي صور مرآتيه يجب ان نأخذ الحالة

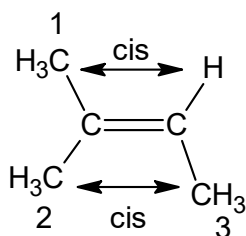
الفراغية



هنا نجد ان مجموعة CH_3 رقم 1 في وضع سيز cis مع ذرة الهيدروجين ومجموعة CH_3 رقم

2 في وضع سيز cis مع مجموعة CH_3 رقم 3 لذلك تكون البيئة الالكترونية مجموعة CH_3 رقم 1

مختلفة عن رقم 2 لذلك تعطي اشارات مختلفة رغم كونها على نفس ذرة الكربون



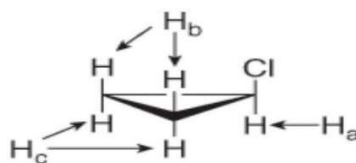
لذلك يعطي هذا المركب اربع إشارات

Proton equivalency in cycloalkanes can be determined similarly.



cyclopropane

All H's are equivalent.
1 NMR signal

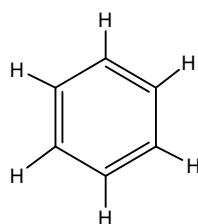


Chlorocyclopropane

3 types of H's
3 NMR signals

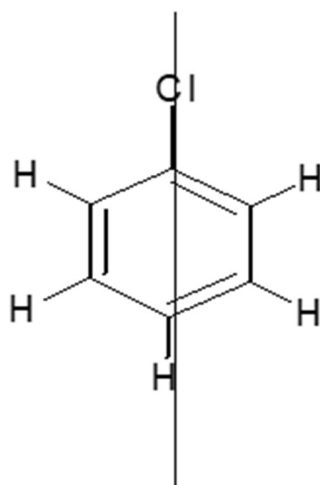
Number signals of Aromatic compounds

هنا تعتبر مركب البنزين benzene من الأمثلة المثالية للتفسير في المركبات الاروماتية



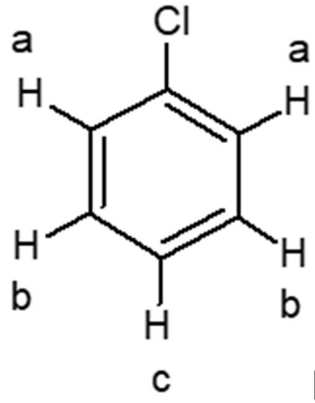
هنا تكون جميع البروتونات متماثلة لذلك إشارات متماثلة وبالتالي تعطي إشارة واحدة.

عند وجود تعويض واحد على الحلقة: هنا يقسم المركب من التعويض



1- هنا الذرات التي يمر بها المحور لا تتماثل مع بعضها ولا مع الذرات الأخرى
لذلك تحسب دائما

2- يعطي المركب بعد ان يقسم صور مرآتية على طرفي المحور

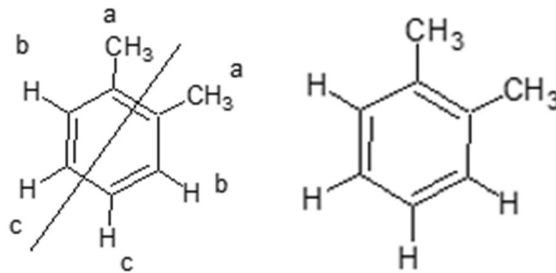


لذلك يعطي هذا المركب ثلاث إشارات a, c & b

في البنزين يوجد ثلاث أنواع من الوضعيات

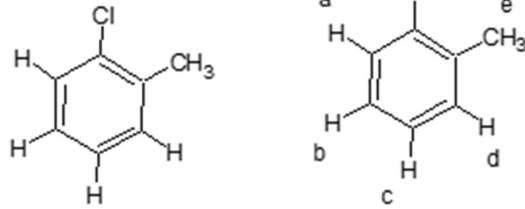
1- 1, 2- disubstituted benzene o- disubstituted benzene

1- عندما تكون التعويضات متماثلة مثل (1,2-dimethyl benzene (o-xylene)

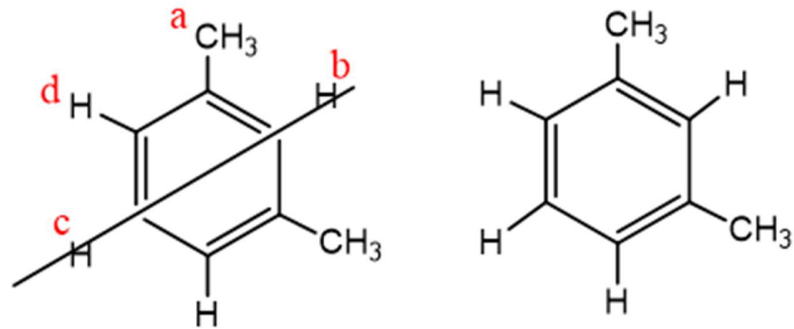


لذلك يعطي المركب ثلاث اشارات a، c & b

عندما تكون التعويضات مختلفة مثل 1- chloro-2-methyl benzene-

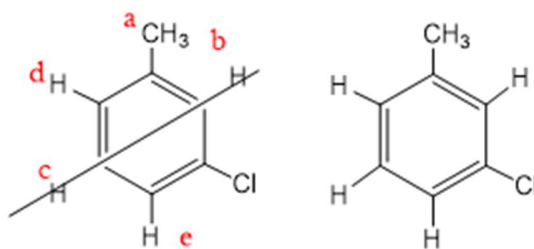


تظهر الإشارات e & d، c، b، لذلك يعطي المركب خمسة اشارات



لذلك يعطي المركب أربعة إشارات a، b، c، d &

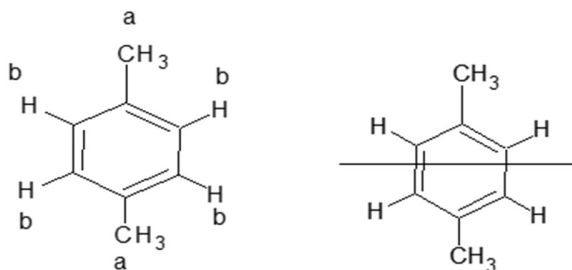
عندما تكون التعويضات مختلفة مثل 1- chloro-3-methyl benzene-



لذلك يعطي المركب خمسة اشارات a، b، c، e & d

3- 1,4- disubstituted benzene or p- disubstituted benzene

عندما يكون التعويضات متماثلة مثل -1,4- dimethyl benzene

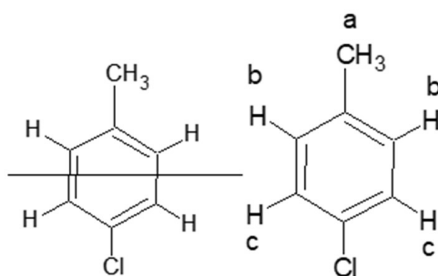


يعطي نصفين متماثلين لذلك يعطي المركب إشارتين a & b

عندما تكون التعويضات مختلفة مثل -4- chloro- toluene

بما ان الرقم الثاني من التعويض زوجي يقسم المركب من الاصرة بين التعويضين

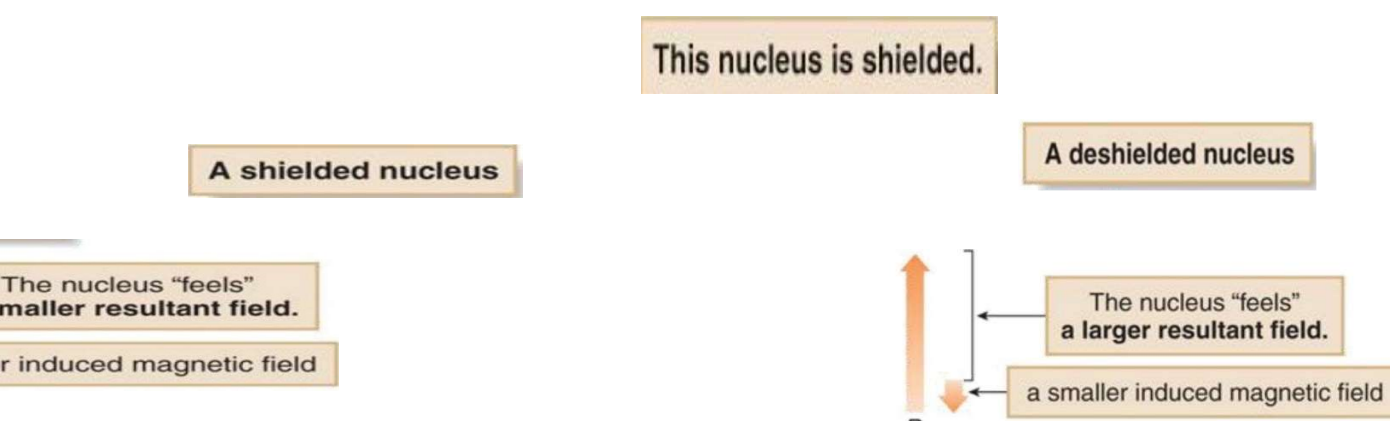
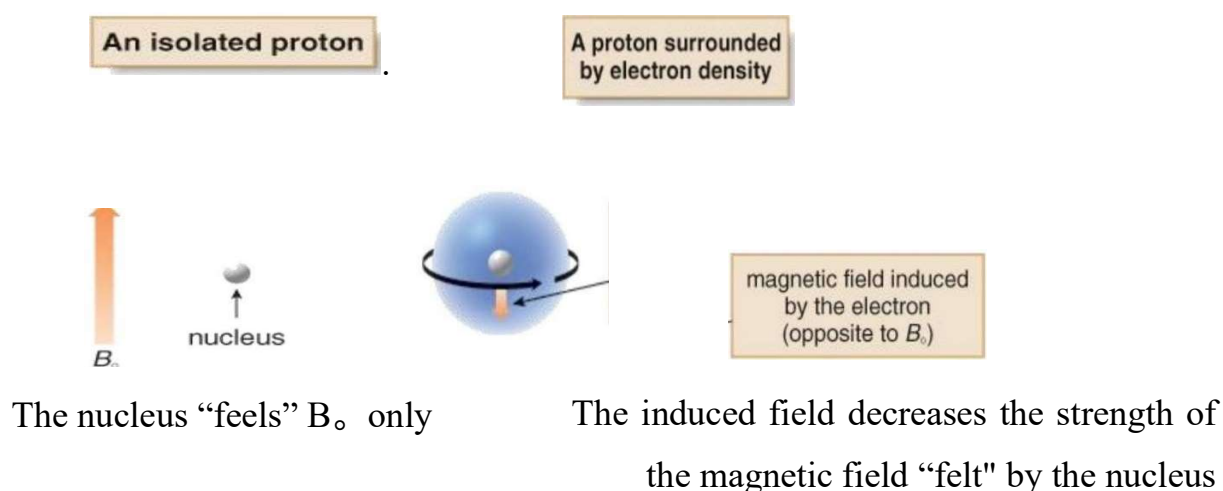
لذلك يعطي المركب ثلاث اشارات a، c، b



1 H NMR-Position of Signals

In the vicinity of the nucleus, the magnetic field generated by the circulating electron decreases the external magnetic field that the proton “feels”

Since the electron experiences a lower magnetic field strength, it needs a lower frequency to achieve resonance. Lower frequency is to the right in an NMR spectrum, toward a lower chemical shift, so shielding shifts the absorption up field



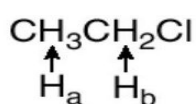
B1

As the electron density around the nucleus increases, the nucleus feels a smaller resultant magnetic field, so a lower frequency is needed to achieve resonance.

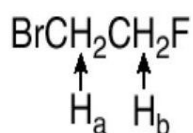
The absorption shifts up field

As the electron density around the nucleus decreases, the nucleus feels a larger resultant magnetic field, so a higher frequency is needed to achieve resonance.

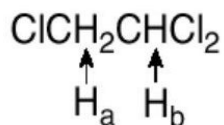
The absorption shifts downfield



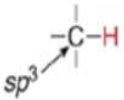
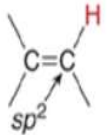
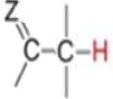
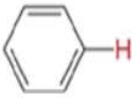
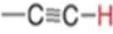
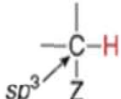
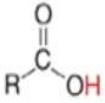
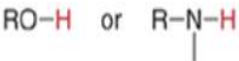
The H_b protons are deshielded because they are closer to the electronegative Cl atom, so they absorb downfield from H_a



Because F is more electronegative than Br, the H_b protons are more deshielded than the H_a protons and absorb farther downfield

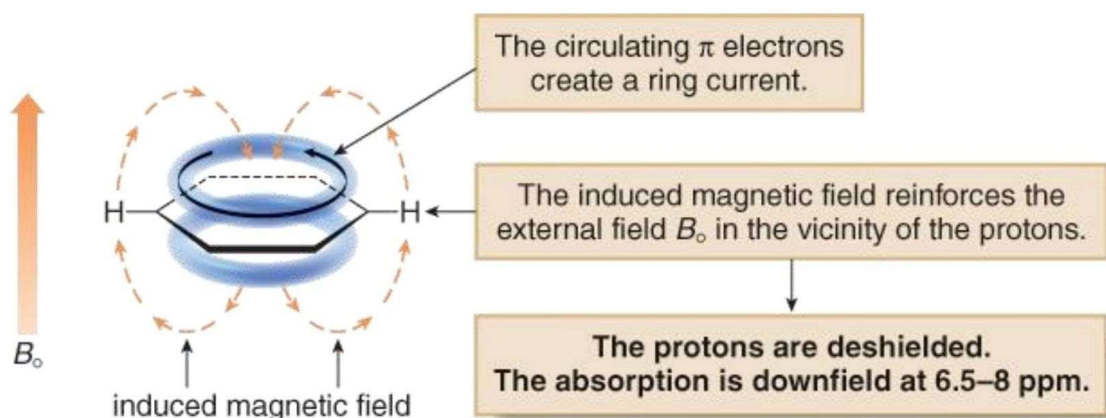


The larger number of electronegative Cl atoms (two versus one) deshields H_b more than H_a, so it absorbs downfield from H_a

Type of proton	Chemical shift (ppm)	Type of proton	Chemical shift (ppm)
 • RCH_3 • R_2CH_2 • R_3CH	0.9–2		4.5–6
 $\text{Z} = \text{C}, \text{O}, \text{N}$	1.5–2.5		6.5–8
	~2.5		9–10
 $\text{Z} = \text{N}, \text{O}, \text{X}$	2.5–4		10–12
			1–5

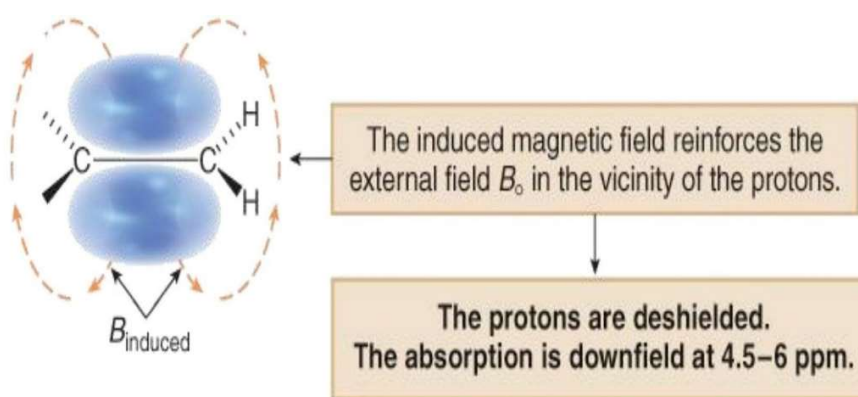
1 H NMR-Chemical Shift Values

In a magnetic field, the six π electrons in benzene circulate around the ring creating a ring current. The magnetic field induced by these moving electrons reinforces the applied magnetic field in the vicinity of the protons. The protons thus feel a stronger magnetic field and a higher frequency is needed for resonance. Thus they are deshielded and absorb downfield.



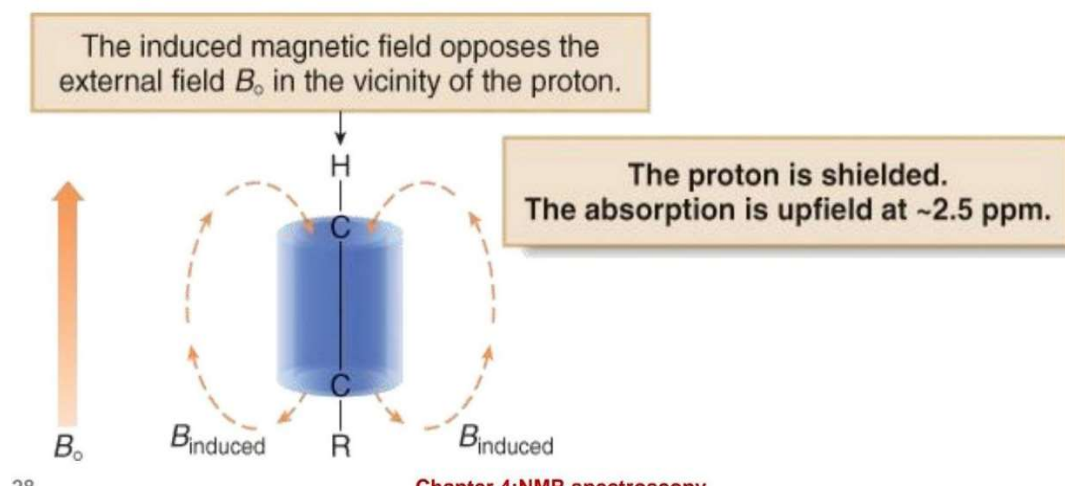
chemical shift values

In a magnetic field, the loosely held π electrons of the double bond create a magnetic field that reinforces the applied field in the vicinity of the protons. The protons now feel a stronger magnetic field, and require a higher frequency for resonance. Thus the protons are deshielded and the absorption is downfield.



1 H NMR-Chemical Shift Values

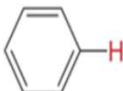
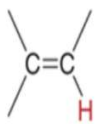
In a magnetic field, the π electrons of a carbon-carbon triple bond are induced to circulate, but in this case the induced magnetic field opposes the applied magnetic field (B_0). Thus, the proton feels a weaker magnetic field, so a lower

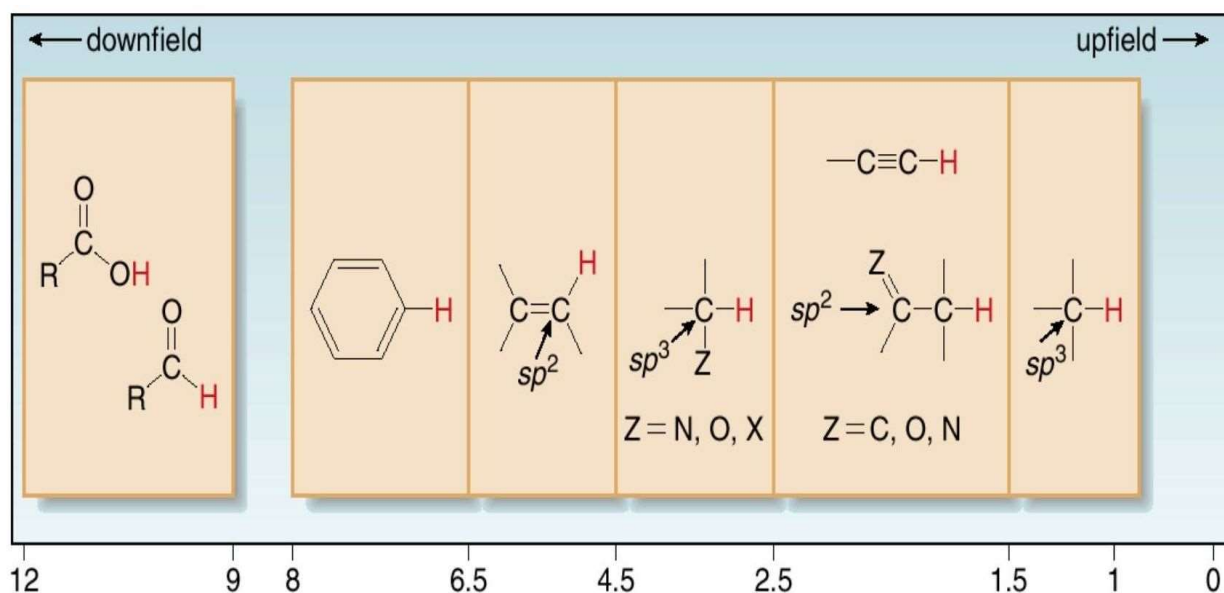


frequency is needed for resonance. The nucleus is shielded and the absorption is up field

التهجين Hypridization:

احد العوامل التي تؤثر على الازاحه الكيميائيه حيث تكون الاصره بين الهيدروجين والكاربون ناتجه من اندماج مدار (s) مع مدار (p), فاذا كانت نسبة s قليله كما في تهجين sp^3 فمن (المركبات الالفاتيه) المتوقع ان تكون الازاحه الكيميائيه واطئه, بينما نلاحظ العكس في حال كانت نسبة الاوربيتال s عاليه كما في تهجين sp كونه صاحب للالكترونات فمن المتوقع ان تكون الازاحه الكيميائيه عاليه. ولكن نلاحظ في الجدول ادناه ان بروتون الاصره الثلاثيه يظهر في ازاحه كيميائيه اقل من منطقه ظهور بروتونات الاصره المزدوجه؟ يعود ذلك الى مبدا عدم التجانس المغناطيسي (Magnetic anisotropy) نتيجه دوران الالكترونات باي π , وينطبق ذلك على بروتونات الحلقه الاروماتيه التي تتصل بذرة كاربون تهجينها sp^2 حيث يؤدي الى تعريه ذرات الهيدروجين وعدم حجبها بشكل كبير.

Proton type	Effect	Chemical shift (ppm)
	highly deshielded	6.5–8
	deshielded	4.5–6
$\text{—C}\equiv\text{C—H}$	shielded	~2.5



Increasing deshielding

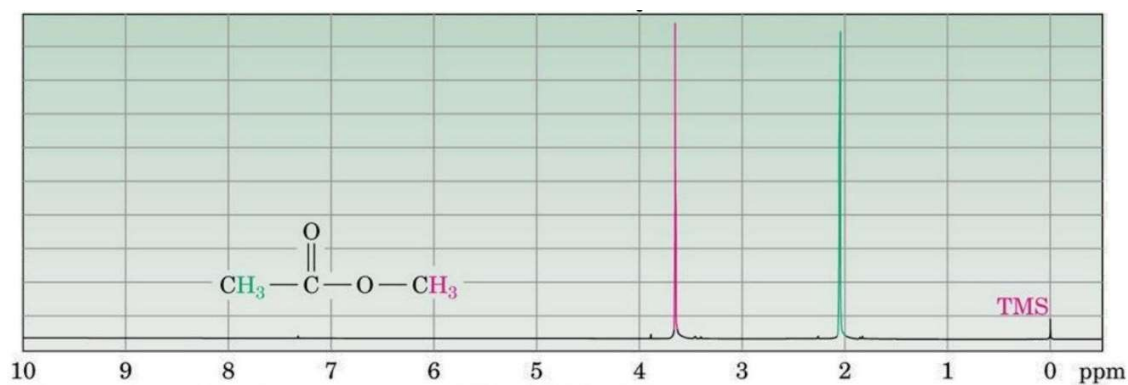
chemical shift(ppm)

Increasing shielding

Shielded protons absorb at lower chemical shift (to the right).

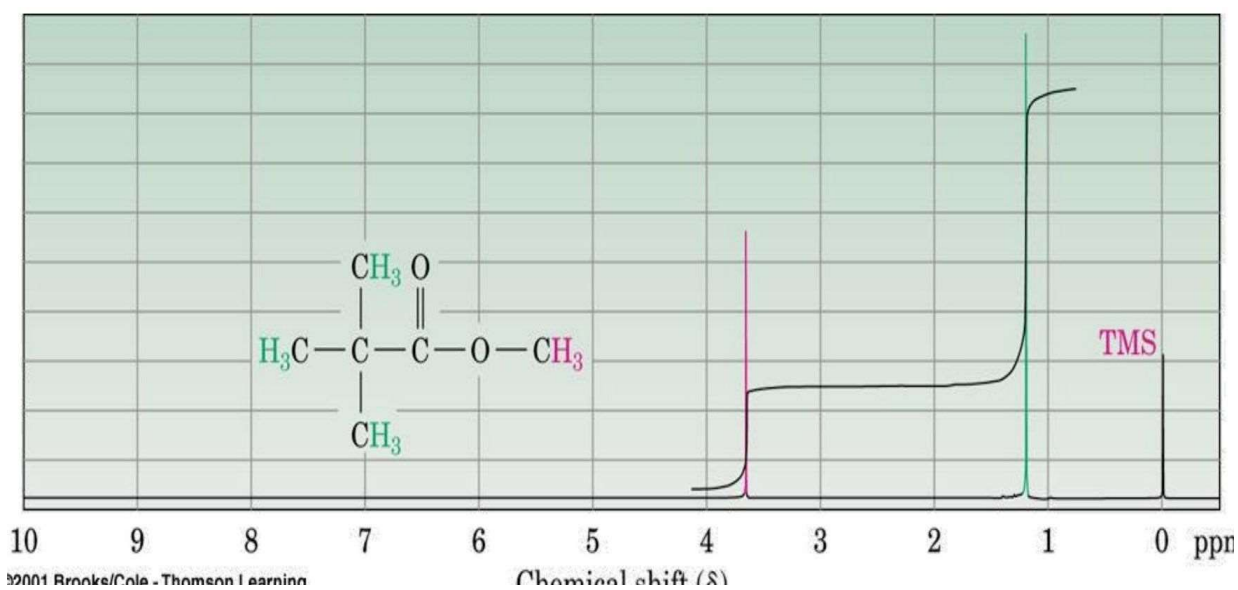
Deshielded protons absorb at higher chemical shift (to the left).

^1H NMR of Methyl Acetate

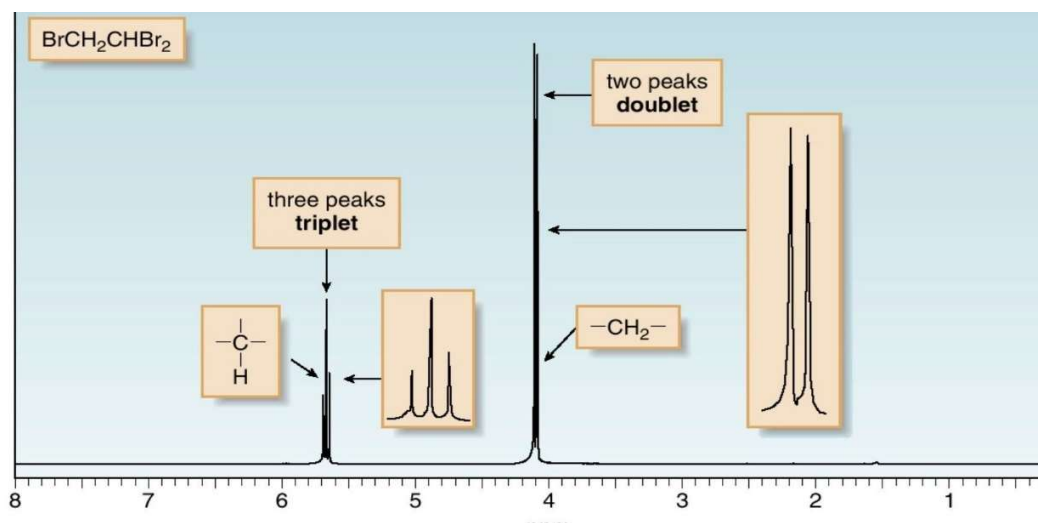


2,3-Dimethyl-2-Butene

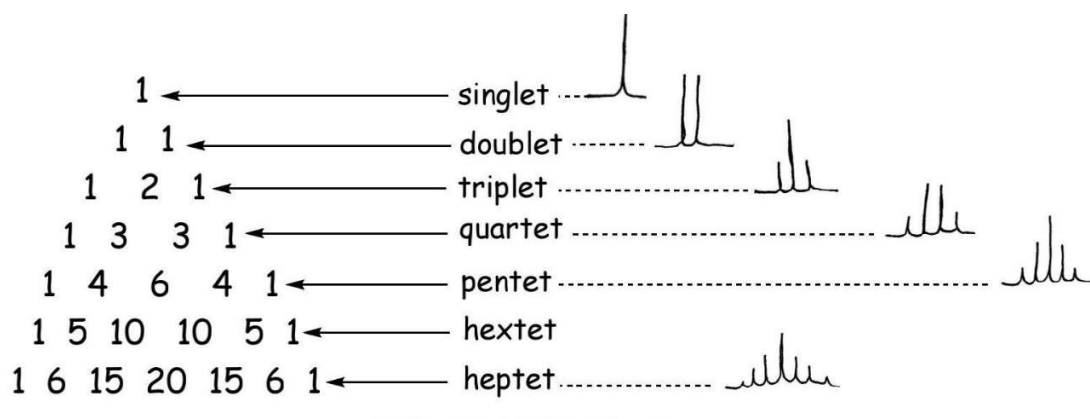
Methyl α,α -Dimethylpropionate



1HNMR -Spin Spin Splitting partten

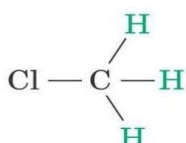


Peaks are often split into multiple peaks due to magnetic interactions between nonequivalent protons on adjacent carbons. The process is called spin-spin splitting. The splitting is into one more peak than the number of H's on the adjacent carbon(s). This is the “n+1 rule”. The relative intensities are in proportion of a binomial distribution given by Pascal's Triangle. The set of peaks is a multiplet (2 = doublet, 3 = triplet, 4 = quartet, 5 = pentet, 6 = hextet, 7 = heptet....)

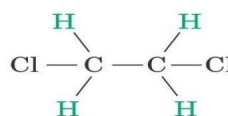


Rules for Spin-Spin Splitting

Equivalent protons do not split each other

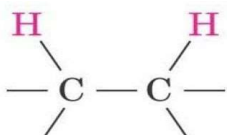


Three C-H protons are chemically equivalent; no splitting occurs.

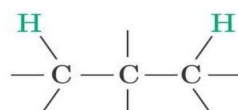


Four C-H protons are chemically equivalent; no splitting occurs.

Protons that are farther than two carbon atoms apart do not split each other



Splitting not usually observed



Spin-spin splitting occurs only between nonequivalent protons on the same carbon or adjacent carbons .

$\begin{array}{c} \text{H}_a \\ \\ =\text{C} \\ \\ \text{H}_b \end{array}$	$\begin{array}{cc} & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H}_a & \text{H}_b \end{array}$
H_a and H_b are on the same carbon.	H_a and H_b are on adjacent carbons.

Splitting is not generally observed between protons separated by more than three σ bonds.



H_a and H_b are separated by four σ bonds.

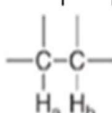
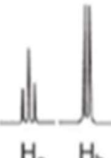
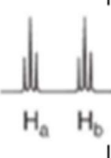
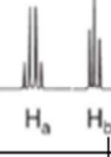
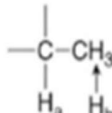
H_a and H_b are separated by four σ bonds.

no splitting between H_a and H_b

$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$

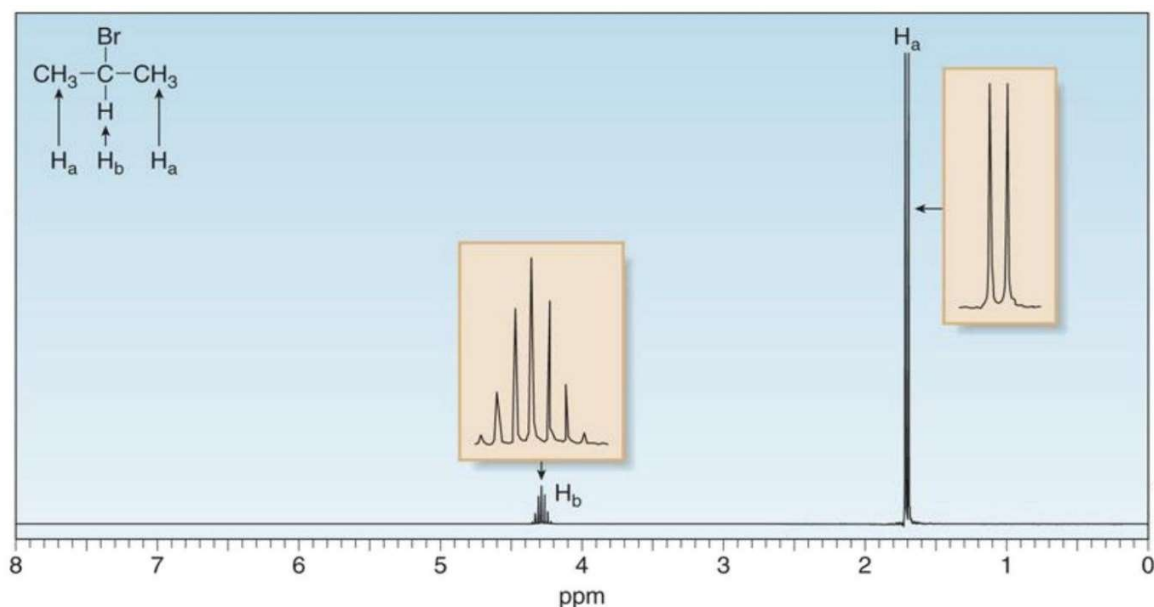
ethyl methyl ether

Common Splitting Patterns Observed in ^1H NMR

Pattern Analysis (H _a and H _b are not equivalent.)								Example
		H _a	H _b	H _a : one adjacent H _b proton	→	two peaks	→	a doublet
				H _b : one adjacent H _a proton	→	two peaks	→	a doublet
[2]		H _a	H _b	H _a : two adjacent H _b protons	→	three peaks	→	a triplet
				H _b : one adjacent H _a proton	→	two peaks	→	a doublet
[3]		H _a	H _b	H _a : two adjacent H _b protons	→	three peaks	→	a triplet
				H _b : two adjacent H _a protons	→	three peaks	→	a triplet
[4]		H _a	H _b	H _a : three adjacent H _b protons	→	four peaks	→	a quartet*
				H _b : two adjacent H _a protons	→	three peaks	→	a triplet
		H _a	H _b	H _a : three adjacent H _b protons	→	four peaks	→	a quartet*
				H _b : one adjacent H _a proton	→	two peaks	→	a doublet

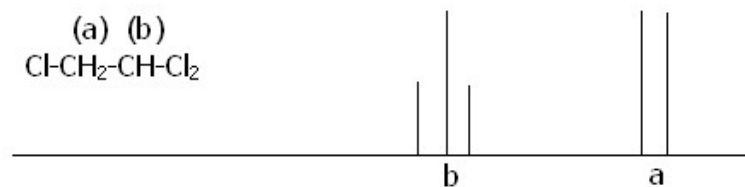
*The relative area under the peaks of a quartet is 1:3:3:1.

†The relative area under the peaks of a quartet is 1:3:3:1.



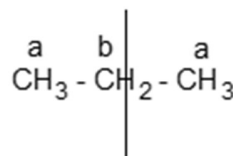
يعتمد نوع الإشارة على **تأثير البروتونات المتجاورة** وهذا التأثير المتبادل بين البروتونات المتجاورة يحدث عن طريق الإلكترونات الداخلة في تكوين الأواصر التي تربط بين البروتونات، ويؤدي هذا التأثير المتبادل إلى انشطار الامتصاصات الناتجة من كل نوع من البروتونات إلى مجموعة انشطارات ويعتمد عدد هذه الانشطارات على عدد ذرات الهيدروجين المتجاورة، فمثلا في مركب 1، 1، 2-trichloro ethane

حيث يعطي هذا المركب إشارتين، الأولى doublet أما الإشارة الثانية فتكون triplet ،
يمكن ان نفهم ذلك بالشكل الاتي



نوع الاشارة في المركبات الاليفاتية

ملاحظة: لايجاد نوع الاشارة يجب ان نجد اولا عدد الاشارات التي شرحناها سابقا



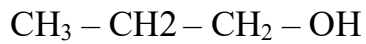
لذلك نحصل هنا على اشارتين هما a & b

$$\text{Splitting pattern} = n + 1$$

$$a = \text{Triplet } (n = 2)$$

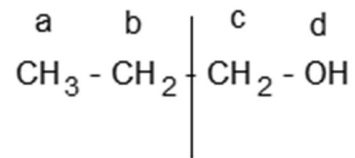
$$b = \text{septet } (n = 6)$$

مركب -1-butanol



هنا عدد المجاميع الأفقية 4 لذلك يقسم المركب من الاصرة الوسطية

وعليه لا توجد مجاميع متماثلة



لذلك نحصل هنا على اربع اشارات فقط

$$\text{Splitting pattern} = n + 1$$

$$a = \text{Triplet } (n = 2)$$

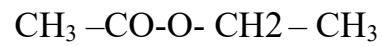
$$b = \text{Sextet } (n = 5)$$

$$c = \text{Triplet } (n = 2)$$

$$d = \text{singlet } (n = 0)$$

ملاحظة: مجاميع OH، NH، SH و NH₂ لا تؤثر على المجموعة المجاورة ولا تتأثر بها لذلك هي دائما منفردة singlet والسبب ان البروتون المرتبط بذرة غير ذرة الكربون مثل OH- يكون إرتباطه ضعيف بذرة الاوكسجين، وبسبب هذا الارتباط الضعيف يكون تعرضه للتأثير الناتج من المجال المغناطيسي للبروتونات المجاورة قليل جدا وكذلك تأثيره على البروتونات المجاورة قليل جدا، ولذلك يعطى إشارة منفردة

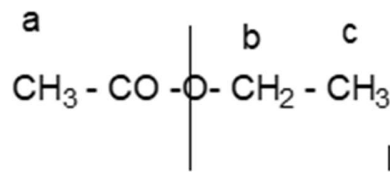
مركب Ethyl acetate



هنا عدد المجاميع الأفقية 5 لذلك يقسم المركب من الذرة الوسطية

وعليه لا توجد مجاميع متماثلة اي ان مجموعة CH₃ غير متماثلة لذلك تحسب

لذلك نحصل هنا على اربع اشارات فقط



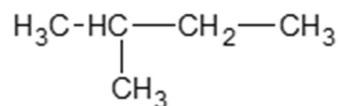
$$\text{Splitting pattern} = n + 1$$

$$\text{a} = \text{Singlet} (n = 0)$$

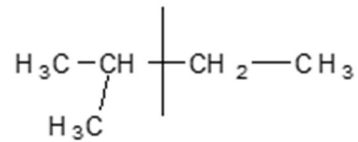
$$\text{b} = \text{Quartet} (n = 3)$$

$$\text{c} = \text{Triplet} (n = 2)$$

مركب 2- Methyl butane-

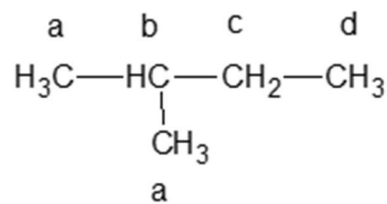


هنا عدد المجاميع الأفقية 4 لذلك يقسم المركب من الاصرة الوسطية



وعليه لا توجد مجاميع متماثلة لان طرفي المرأة غير متماثلة ولكن مجموعة المثل على الذرة

رقم 2 تكون متماثلة مع مجموعة المثل المجاورة لها



لذلك اعطى المركب اربع اشارات

Splitting pattern = n + 1

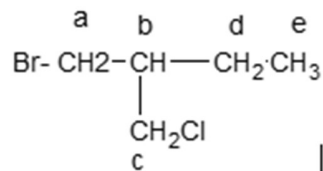
a = Doublet (n = 1)

b = Multiplet (n = 8)

c = Pentet (complex) (n = 4)

d = Triplet (n = 2)

مركب 1-bromo-2-chloromethylene butane-



يعطي المركب خمس اشارات

$$\text{Splitting pattern} = n + 1$$

$$a = \text{Doublet } (n = 1)$$

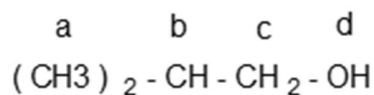
$$b = \text{Septet } (n = 6)$$

$$c = \text{Doublet } (n = 1)$$

$$d = \text{Pentet (complex)} \quad (n = 4)$$

$$e = \text{Triplet } (n = 2)$$

مركب -3,3- dimethyl-1-butanol-



يعطي هذا المركب اربع إشارات

$$\text{Splitting pattern} = n + 1$$

$$a = \text{Doublet } (n = 1)$$

$$b = \text{Multiplet } (n = 8)$$

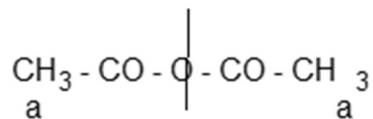
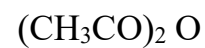
$$c = \text{Doublet } (n = 1)$$

$$d = \text{Singlet } (n = 0)$$

مركب O acetic anhydride (CH₃CO)₂

هنا مجموعة ال CH₃ تعطي نفس الإشارة لأنها داخل الاقواس اي لها نفس البيئة الالكترونية

لذلك يعطي هذا المركب إشارة واحدة

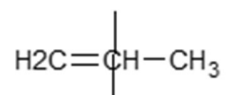
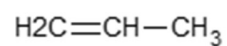


لذلك يعطي هذا المركب إشارة واحدة

$$\text{Splitting pattern} = n + 1$$

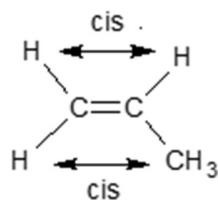
$$a = \text{Singlet } (n = 0)$$

مركب 1-propene-

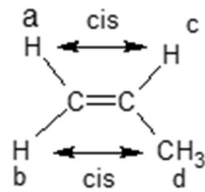


ولكن بسبب وجود الاصرة المزدوجة والمركب لايعطي صور مرآتية يجب ان نأخذ الحالة

الفراغية



لذلك يعطي هذا المركب اربع اشارات



Splitting pattern = $n + 1$

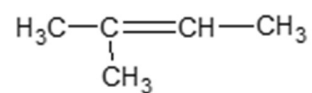
a = Doublet ($n = 1$)

b = Doublet ($n = 1$)

c = Sextet ($n = 5$)

d = Doublet ($n = 1$)

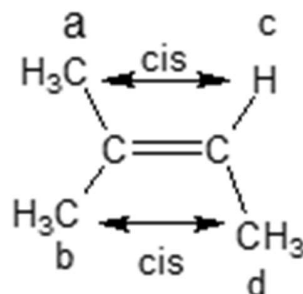
مركب 2-methyl-2-butene-



هنا عدد المجاميع الافقية 4 لذلك يقسم المركب من الصورة الوسطية

ولكن بسبب وجود الصورة المزدوجة المركب لايعطي صور مرآتية يجب ان نأخذ الحالة

الفراغية



لذلك يعطي هذا المركب اربع اشارات

$$\text{Splitting pattern} = n + 1$$

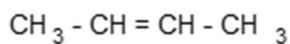
$$a = \text{singlet} (n = 0)$$

$$b = \text{singlet} (n = 0)$$

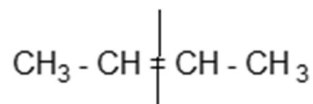
$$c = \text{quartet} (n = 3)$$

$$d = \text{Doublet} (n = 1)$$

مركب 2- butene

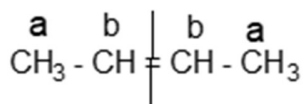


هنا عدد المجاميع الافقية 4 لذلك يقسم المركب من الصرة الوسطية



هنا المركب اعطى صور مرآتية لذلك لا نأخذ الحالة الفراغية وعليه تكون $\text{CH}_3 - \text{CH} =$

مماثلة لمجموعة $\text{CH} - \text{CH}_3$ لذلك تحسب مرة واحدة



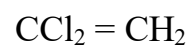
لذلك يعطي هذا المركب اشارتين

$$\text{Splitting pattern} = n + 1$$

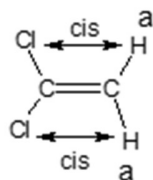
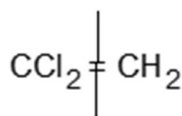
a = Doublet (n = 1)

b = pentet (n = 4)

1,1 dichloroethene - المركب



هنا لايعطي المركب صور مرآتية ولكن الحالات الفراغية تعطي تماثل



لذلك يعطي هذا المركب اشارة واحدة

Splitting pattern = n + 1

a = Singlet (n = 1)

Aromatic compounds

عند ما لا يحتوي المركب على تعويض

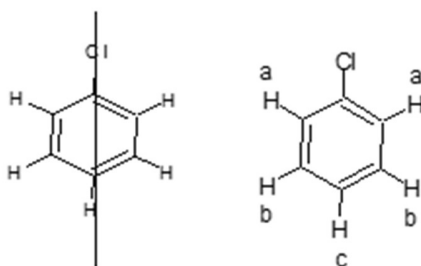
هنا تكون جميع البروتونات متماثلة لذلك اشارات متماثلة و بالتالي تعطي اشارة واحدة اثبتت

التجارب على انها ام منفردة او متعددة في الحلقة الاروماتية

$$\text{Splitting pattern} = n + 1$$

a = Singlet or Multiplet ($n = x$) in benzene ring

عند وجود تعويض واحد على الحلقة



$$\text{Splitting pattern} = n + 1$$

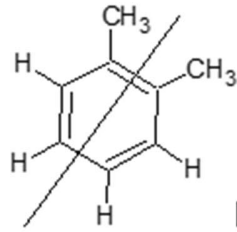
a = Doublet ($n = 1$)

b = Triplet ($n = 2$)

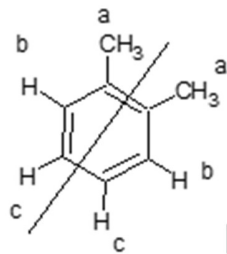
c = Triplet ($n = 2$)

لذلك يعطي هذا المركب ثلاث اشارات a, c & b

مركب (dimethyl benzene (o-xylene-1,2)



وعليه يعطي المركب الاشارات الاتية



لذلك يعطي المركب ثلاث اشارات a، b & c

$$\text{Splitting pattern} = n + 1$$

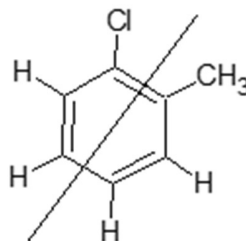
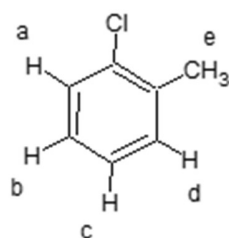
$$a = \text{Singlet } (n = 0)$$

$$b = \text{Doublet } (n = 1)$$

$$c = \text{Triplet } (n = 2)$$

مركب 1- chloro-2-methyl benzene-

بما ان الرقم الثاني من التعويض زوجي يقسم المركب من الاصرة بين التعويضين



وعليه يعطي هذا المركب الاشارات الاتية

لذلك يعطي المركب خمسة اشارات a، b، c، d & e

Splitting pattern = $n + 1$

a = Doublet ($n = 1$)

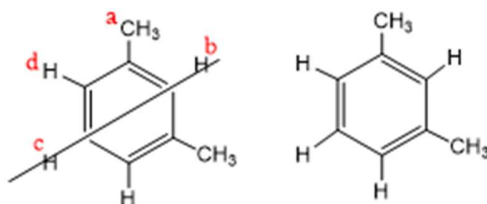
b = Triplet ($n = 2$)

c = Triplet ($n = 2$)

d = Doublet ($n = 1$)

e = Singlet ($n = 0$)

عندما تكون التعويضات متماثلة مثل (o-1,3- dimethly benzene)



Splitting pattern = $n + 1$

a = singlet ($n = 0$)

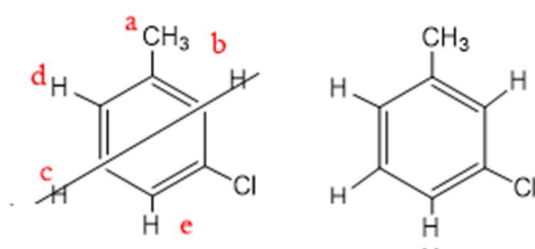
b = singlet ($n = 0$)

c = Triplet (n = 2)

d = Doublet (n = 1)

لذلك يعطي المركب اربعة اشارات a، b، c، & d

عندما تكون التعويضات مختلفة مثل - 1-chloro-3-methyl benzene



Splitting pattern = n + 1

a = Singlet (n = 0)

b = Singlet (n = 0)

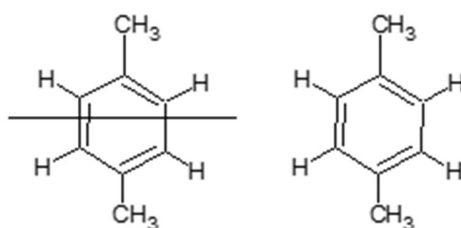
c = Triplet (n = 2)

d = Doublet (n = 1)

e = Doublet (n = 0)

لذلك يعطي المركب خمسة اشارات a، b، c، & e & d

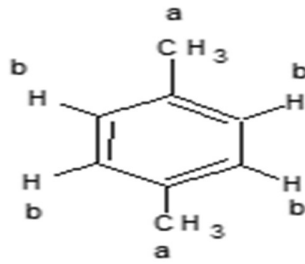
مركب 1,3- dimethyl benzene-



بما ان الرقم الثاني من التعويض زوجي يقسم المركب من الاصرة بين التعويضين

لذلك يعطي نصفين متماثلين

وعليه يعطي المركب الاشارات الاتية



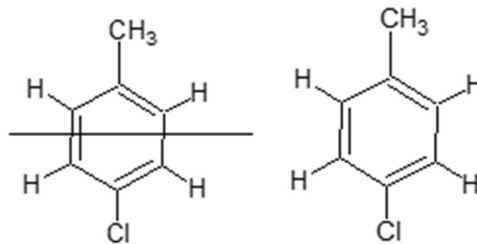
لذلك يعطي المركب اشارتين a & b

$$\text{Splitting pattern} = n + 1$$

$$a = \text{Singlet } (n = 0)$$

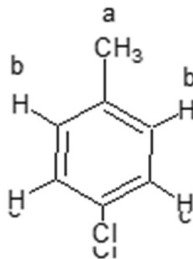
$$b = \text{Doublet } (n = 1)$$

مركب 4- chloro- toluene



بما ان الرقم الثاني من التعويض زوجي يقسم المركب من الاصرة بين التعويضين

وعليه يعطي هذا المركب الاشارات الاتية



لذلك يعطي المركب ثلاث اشارات a، b & c

a = Singlet (n = 0)

b = Doublet (n = 1)

c = Doublet (n = 1)

Q1\How many signals and splitting pattern for the following compounds

1 – Cl – CH₂ – CO – CHBr – CH₃

2- 2 – CH₃ – CH₂ – CO – CH₂ CH₃

Ph – COOH

P-HO – Ar – CHO

Bute-2-ene

2- Hexanol

Naphthalene

Succinic acid

Q2\Comparison between the pair compounds by using H NMR Spectroscopy?

- 1-Butane . 1-butanol
- 2- T-butyl alcohol , 2-methyl 2-butane
- 3- O-hydroxy benzoic acid ,P- hydroxy benzoic acid
- 4- Di methyl ether , 2-butanone
- 5- 2-chloro propanoic acid , 3-chloro propanoic acid
- 6- Phenol , benzene
- 7- Chloro benzene , toluene
- 8- Pentanal , 3-pentanone

موقع الإشارة داخل الطيف هو الاصطلاح الذي يطلق عليه الازاحة الكيميائية او المسافة بين موقع الامتصاص وامتصاص المرجع المستخدم والذي يعتمد على نوع الهيدروجين ونوع الذرة المرتبط بها والكثافة الالكترونية المحيطة به

ولكي نتجنب حصول اي خطأ او الحصول على قيم مختلفة للازاحة الكيميائية لمركب واحد باختلاف نوع أجهزة NMR التي تستخدم مجالات مغناطيسية مختلفة الشدة يتم استخدام مادة رابع ميثيل سيلان (TMS) Tetramethylsilan والتي هي مادة قياسية تحتوى على نوع واحد من ذرات الهيدروجين وأعتبر الامتصاص الناتج عنها نقطة الصفر، والتي على اساسها تحدد مواقع الامتصاصات الخاصة بالبروتونات في المادة المراد قياسها بالمقارنة مع المادة القياسية.

Chemical shift values

The chemical shift of a C-H bond increases with increasing alkyl substitution

RCH₂-H

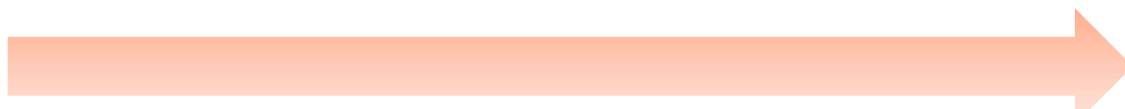
R₂CH-H

R₃C-H

~0.9 ppm

~1.3 ppm

~1.7 ppm



العوامل المؤثرة على الإزاحة الكيميائية

Factors effect on chemical shift

تأثير الحث *Inductive effect*

تؤثر المجاميع المرتبطة بالذرات الحاملة للبروتون من خلال تأثير الحث حيث يوجد نوعين من

تأثير الحث

الحث الساحب *with drawl inductive*

تكون جميع الذرات المرتبطة بذرة الكربون ذات تأثير حث ساحب عدا السيليكون يكون ذو حث

دافع

الحث الدافع *donating inductive*

يظهر السيليكون حث دافع عند ارتباطه مع الكربون ويظهر الكربون حث دافع عند ارتباطه

مع باقي الذرات المستخدمة في المركبات العضوية

لذلك فالذرات التي تزيد من الكثافة الالكترونية حول البروتون تقلل من الإزاحة الكيميائية

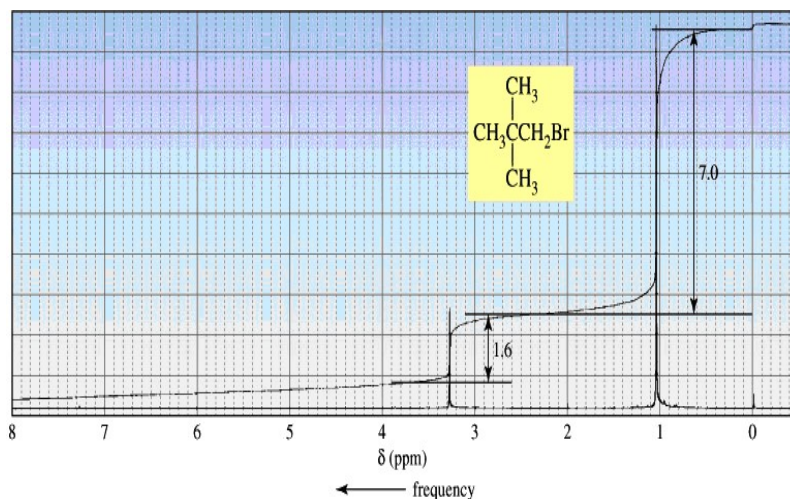
والمجاميع او الذرات التي تقلل من الكثافة الالكترونية حول البروتون تزيد من الإزاحة الكيميائية

Electronegativity of selected elements according to Pauling.

H (2.1)						
Li (1.0)	Be (1.5)	B (2.0)	C (2.5)	N (3.0)	O (3.5)	F (4.0)
Na (0.9)	Mg (1.2)	Al (1.5)	Si (1.8)	P (2.1)	S (2.5)	Cl (3.0)
						Br (2.8)
						I (2.5)

حيث كلما زادت السالبية الكهربائية للمجموعة المجاورة كلما قلت الكثافة الإلكترونية حول البروتون واصبح البروتون deshielding وعندها تزداد الازاحة الكيميائية.

فمثلا مركب 2,2-Dimethyl-bromopropane يظهر نوعين من الاشارات الاولى لمجاميع CH_3 المتماثلة والثانية لمجموعة CH المرتبطة بذرة البروم والتي تظهر عند ازاحة اعلى من مجاميع CH_3 بسبب كون البروم مجموعة ذو سالبية كهربائية عالية سوف يقلل من الكثافة الإلكترونية حول بروتون مجموعة CH لذلك يظهر في المجال الواطئ عند ازاحة اعلى من مجاميع CH_3 بينما تظهر مجاميع CH_3 ازاحة كيميائية اقل كما في الشكل :



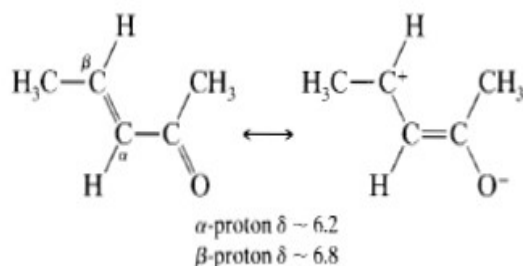
تأثير الرنين

يوجد نوعين من الرنين يؤثر على الازاحة الكيميائية زيادة او نقصان

1- الرنين ذو التأثير الساحب للالكترونات

ويطلق عليه resonance deshields β proton

حيث يظهر هذا النوع من الرنين عند وجود اصرة مزدوجة ثم مفردة ثم مزدوجة مرتبطة بذرة اوكسجين او نايتروجين او كبريت او عند وجود اصرة مزدوجة بالموقع α - β بالنسبة للاصرة المزدوجة المرتبطة بذرة اوكسجين او نايتروجين او كبريت حيث يقلل من الكثافة الالكترونية حول البروتون لذلك تزداد الازاحة الكيميائية



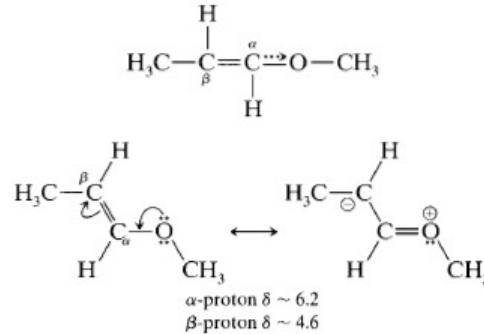
2-الرنين ذو التأثير الدافع للالكترونات

ويطلق عليه resonance shields β proton

حيث يظهر هذا النوع من الرنين عند وجود اصرة مزدوجة ثم مفردة مرتبطة بذرة اوكسجين او نايتروجين او كبريت او عند وجود اصرة مزدوجة بالموقع α - β بالنسبة لبذرة اوكسجين او نايتروجين او كبريت او يظهر في مركب vinyl ether حيث يزيد من الكثافة الالكترونية حول البروتون β لذلك

تقل الازاحة الكيميائية ولكن البروتون α سوف يتأثر بالحث الساحب لذرة الاوكسجين لذلك تزداد

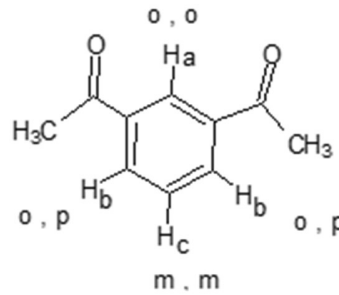
الازاحة الكيميائية للبروتون α



تأثير الرنين على البروتونات الاروماتية:

يظهر تأثير الرنين على البروتونات الاروماتية حسب نوع المجموعة المرتبطة بالحلقة ونوع التأثير

للمجموعة حيث توجد اربع حالات: عندما تكون كلا المجموعتين ذو تأثير resonance deshields



بما ان كلا المجموعتين ذو تأثير ساحب للالكترونات لذلك كلاهما تزيد من الازاحة الكيميائية

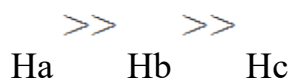
وعليه البروتون الذي سوف يتأثر اكثر يكون ذو ازاحة اكبر والمعروف ان البوتون الذي يقع بالموقع

اورثو ortho يكون هو الاكثر تاثرا ثم البروتون بالموقع بارا para والبروتون بالموقع ميتا لايتأثر.

البروتون H_a من شكل المركب يقع بالموقع اورثو لكلا المجموعتين (o, o) لذلك هو الاعلى ازاحة

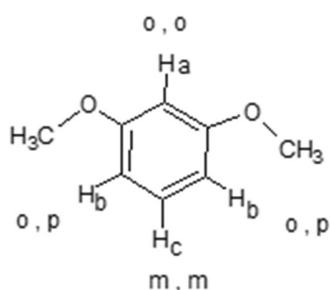
كيميائية. البروتون H_b من شكل المركب يقع بالموقع اورثو للمجموعة الاولى وبارا للمجموعة الثانية

((p ، o) لذلك هو اقل من Ha ذو التأثيرين اورثو واعلى ازاحة كيميائية من Hc الذي يقع الموقع ميتا للمجموعة الاولى وميتا للمجموعة الثانية (m ، m)

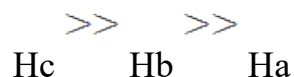


oo , op , mm

— عندما تكون كلا المجموعتين ذو تأثير resonance shields



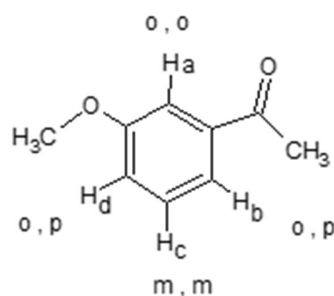
بما ان كلا المجموعتين ذو تأثير دافع لالالكترونات لذلك كلاهما تقلل من الازاحة الكيميائية وعليه البروتون الذي سوف يتأثر اكثر يكون ذو ازاحة اقل والمعروف ان البروتون الذي يقع بالموقع اورثو ortho يكون هو الاكثر تاثرا ثم البروتون بالموقع بارا para والبروتون بالموقع ميتا لايتأثر. البروتون Ha من شكل المركب يقع بالموقع اورثو لكلا المجموعتين (o ، o) لذلك هو الاقل ازاحة كيميائية البروتون Hb من شكل المركب يقع بالموقع اورثو للمجموعة الاولى وبارا للمجموعة الثانية ((p ، o) لذلك هو اكثر من Ha ذو التأثيرين اورثو واقل ازاحة كيميائية من Hc الذي يقع الموقع ميتا للمجموعة الاولى وميتا للمجموعة الثانية (m ، m)



mm , op , oo

— عندما تكون احدى المجموعتين ذو تأثير resonance deshields والمجموعة الأخرى ذو

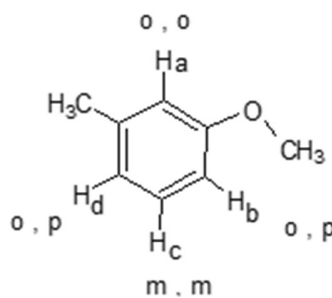
تأثير resonance shields



بما ان احدى المجموعتين ذو تأثير دافع للالكترونات والأخرى ذو تأثير ساحب للالكترونات لذلك فان احدهما تلغي تأثير الأخرى ويختفي تأثير الرنين ويبقى تأثير الحث لكليهما ذو التأثير الساحب للالكترونات . هنا يجب الانتباه الى كون ذرة الاوكسجين اكثر سالبيه كهربائية من الكربونيل لذلك فانها تزيد الازاحة اكثر من الكربونيل وبما ان التأثير هنا هو الحث لذلك فالذرة الاقرب للاوكسجين هي الاعلى ازاحة كيميائية .

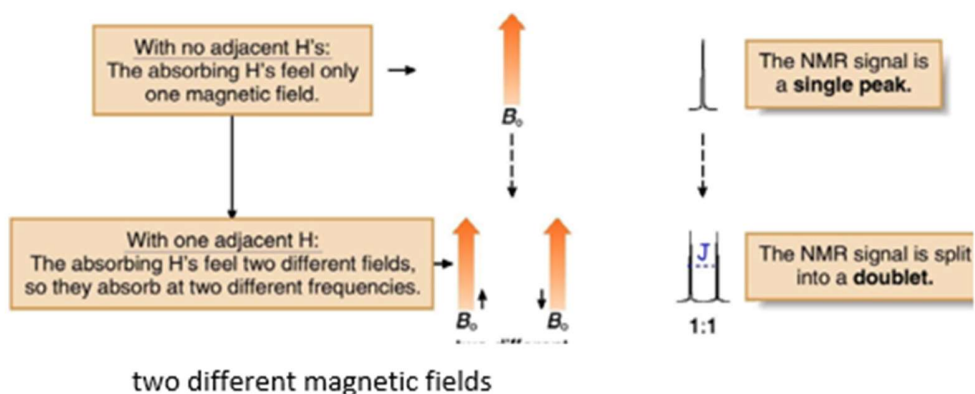
البروتون Ha من شكل المركب يقع بالموقع اورثو لكلا المجموعتين (o ، o)) اي الاقرب لكلاهما لذلك هو الاعلى ازاحة كيميائية . البروتون Hd من شكل المركب يقع بالموقع بارا للمجموعة الاولى (الكربونيل) واورثو للمجموعة الثانية (ذرة الاوكسجين) (o ، p)) لذلك هو اقل من Ha ذو التأثيرين

اورثو والاقرب للمجموعتين. والبروتون Hd اكثر اراحة كيميائية من Hb الذي يقع الموقع اورثو للمجموعة الاولى (الكاربونيل) وبارا للمجموعة الثانية (ذرة الاوكسجين) والبروتون Hb اكثر اراحة كيميائية من Hc الذي يقع الموقع اورثو للمجموعة الاولى (الكاربونيل) وبارا للمجموعة الثانية (ذرة الاوكسجين) بينما البروتون Hc بالموقع ميتا لكلا المجموعتين (m, m)

$$o1o2, o2p1, o1p2, m1m2$$


بما ان احدى المجموعتين ذو تأثير دافع للالكترونات الاولى بالرنين والاخرى بالحث لذلك فان كلاهما تقلل من الازاحة الكيميائية. هنا يجب الانتباه الى كون ذرة الاوكسجين ذو تأثير الرنين اكثر تأثيرا من مجموعة الالكيل ذو تأثير الحث فانها (ذرة الاوكسجين) تقلل من الازاحة اكثر من الالكيل

How a doublet arises

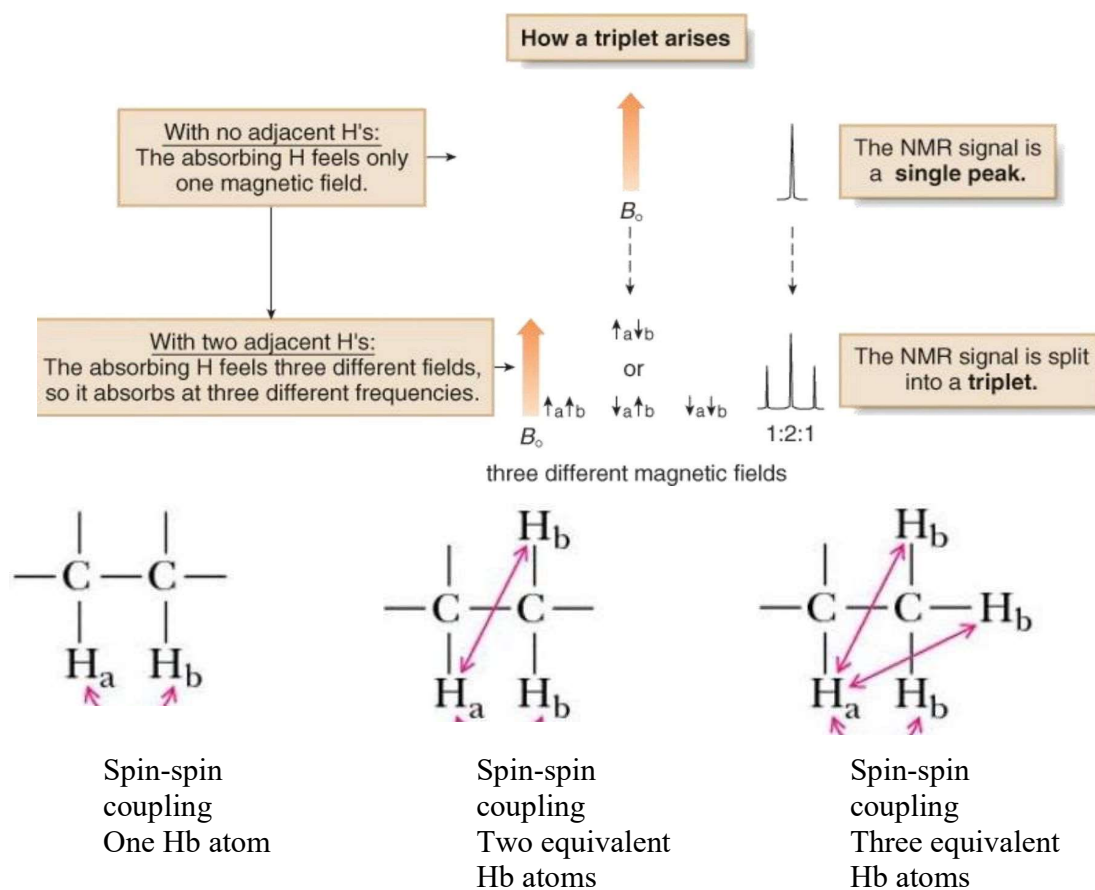


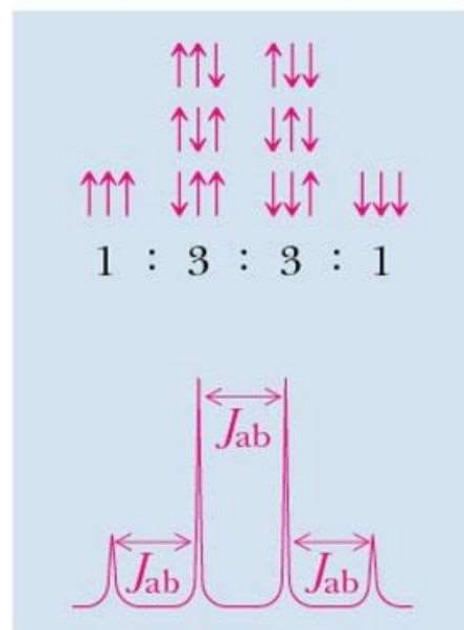
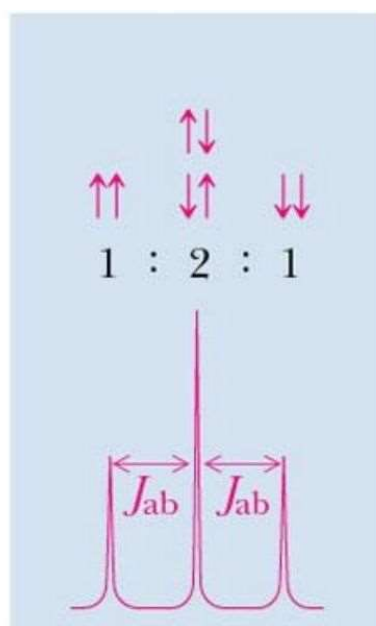
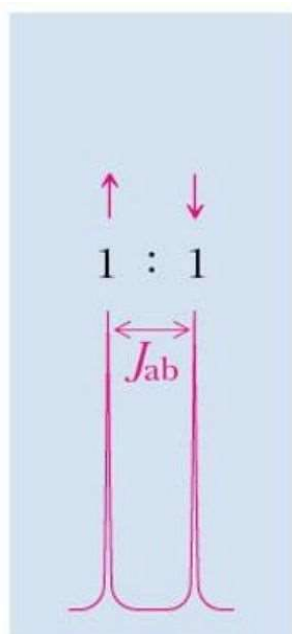
thus, the absorbing proton feels three slightly different magnetic fields-

Let us now consider how a triplet arise

fields, it absorbs at three different frequencies in the NMR spectrum, thus splitting a single absorption into a triplet. Because there are two different ways to align one proton with B_0 , and one proton against B_0 -that is, $\uparrow$ and $\downarrow$. -the middle peak of the triplet is twice as intense as the two outer peaks, making the ratio of the areas under the three peaks 1:2:1. Two adjacent protons split an NMR signal into a triplet. When two protons split each other, they are

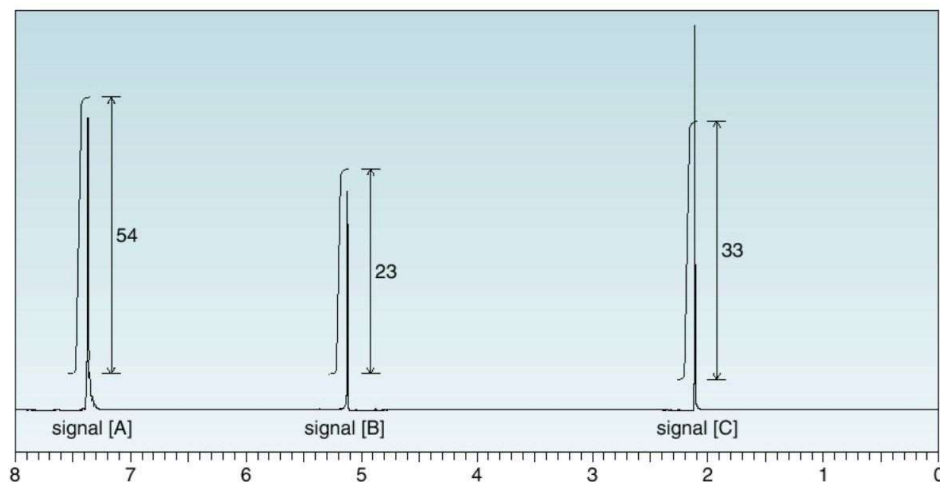
said to be coupled. The spacing between peaks in a split NMR signal, measured by the J value, is equal for coupled protons.





How To

Example A compound of molecular formula $C_9H_{10}O_2$ gives the following integrated 1H NMR spectrum. How many protons give rise to each signal?



Step[1] Determine the number of integration units per proton by dividing the total number of integration units by the total number of protons

.Total number of integration units: $54 + 23 + 33 = 110$ units

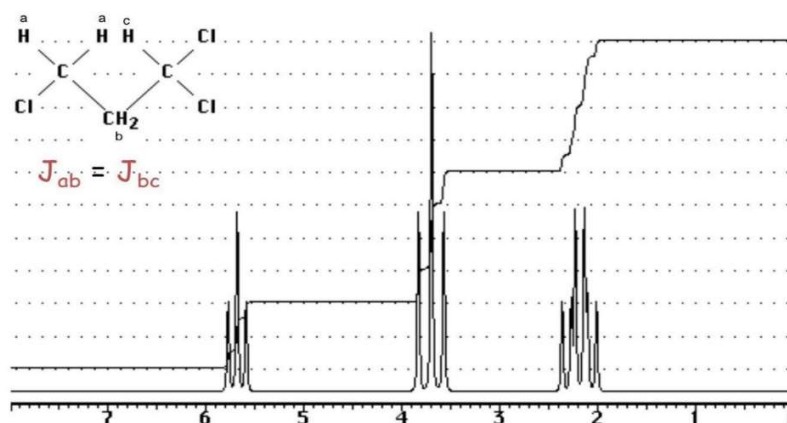
·Total number of protons=10

Step[2] Determine the number of protons giving rise to each signal.

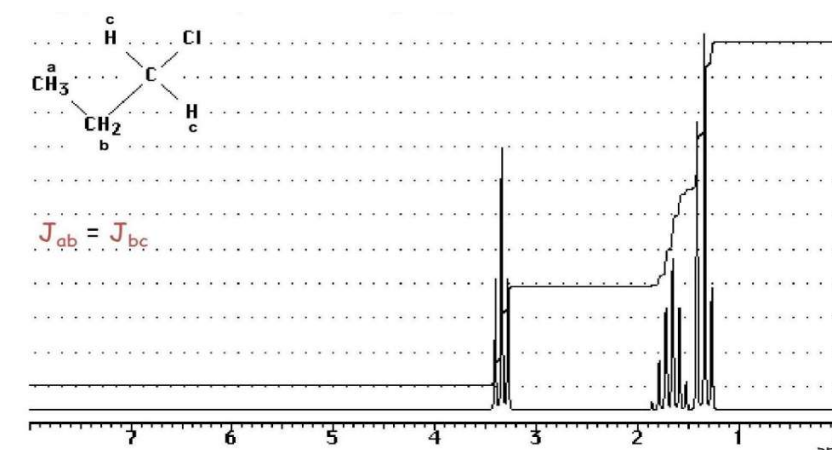
To determine the number of H atoms giving rise to each signal, divide each integration value by the answer of Step [1] and round to the nearest whole number.

1H NMR-Spin-Spin Splitting

When ever two (or three) different sets of adjacent protons are not equivalent to each other, use the $n + 1$ rule to determine the splitting pattern only if the coupling constants (J) are identical: Free rotation around C-C bonds averages coupling constant to $J=7\text{Hz}$

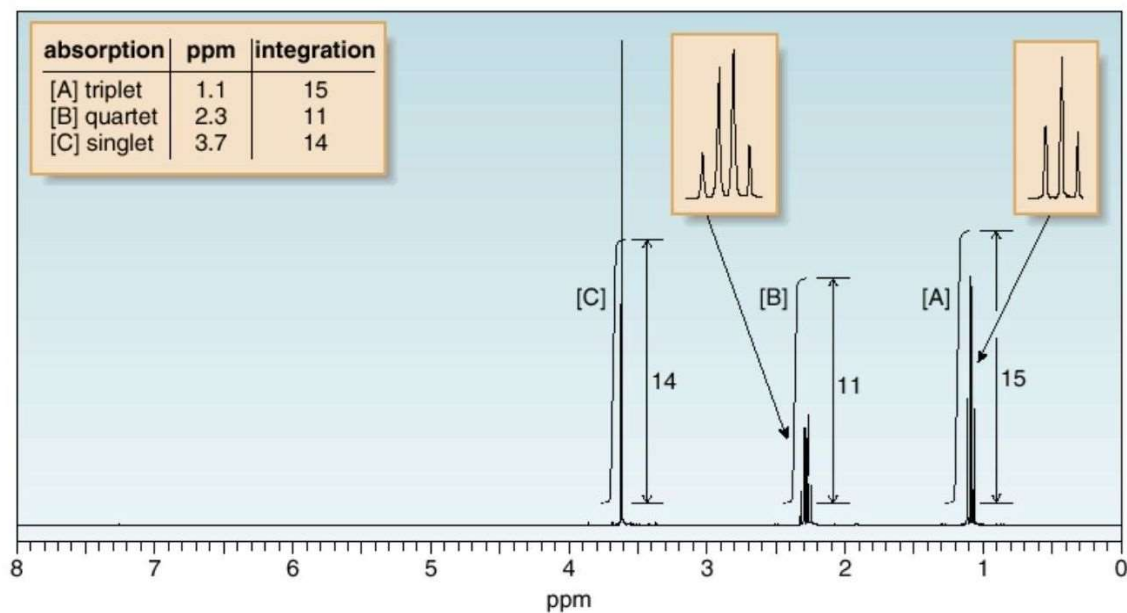


When ever two (or three) different sets of adjacent protons are not equivalent to each other, use the $n + 1$ rule to determine the splitting pattern only if the coupling constants (J) are identical:



1H NMR-Spin-Spin Splitting

When ever two (or three) different sets of adjacent protons are not equivalent to each other, use the $n + 1$ rule to determine the splitting pattern only if the coupling constants (J) are identical:



1H NMR-Structure Determination

How To

Use ¹H NMR Data to Determine a Structure Example Using its ¹H NMR spectrum, determine the structure of an unknown compound X that has molecular formula C₄H₈O₂ and contains a C=O absorption in its IR spectrum.

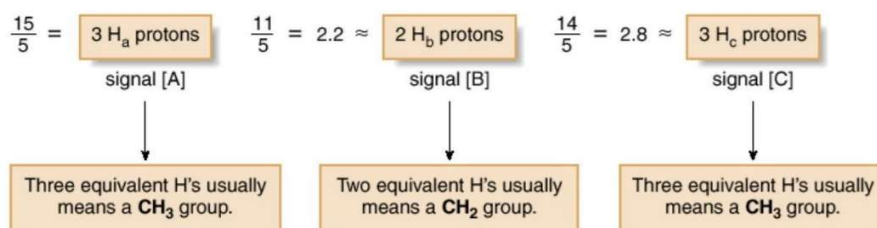
Step[1] Determine the number of different kinds of protons. The number of NMR signals equals the number of different types of protons. This molecule has three NMR signals ([A],[B], and [C]) and therefore three types of protons (H_a, H_b, and H_c).

How To, continued . . .

Step[2] Use the integration data to determine the number of H atoms giving rise to each signal (Section 14.5).

- Total number of integration units: $14 + 11 + 15 = 40$ units
- Total number of protons = 8
- Divide: $40 \text{ units} / 8 \text{ protons} = 5 \text{ units per proton}$

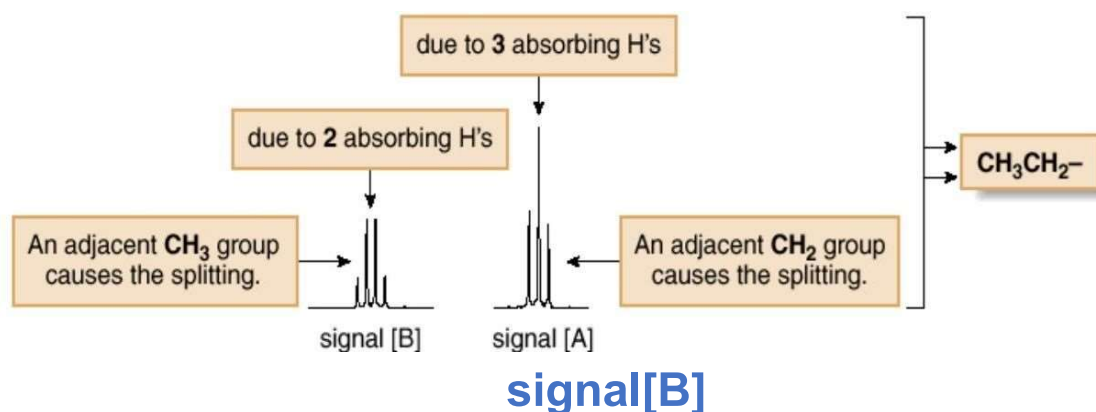
Then, divide each integration value by this answer (5 units per proton) and round to the nearest whole number.



How To, continued . . .

Step[3] Use individual splitting patterns to determine what carbon atoms are bonded to each other. Start with the singlets. Signal [C] is due to a CH₃ group with no adjacent nonequivalent H atoms. Possible structures include: or

Because signal [A] is a triplet, there must be 2 H's (CH₂ group) on the adjacent carbon. Because signal [B] is a quartet, there must be 3 H's (CH₃ group) on the adjacent carbon. This information suggests that X has an ethyl group ---
 → CH₃CH₂-.

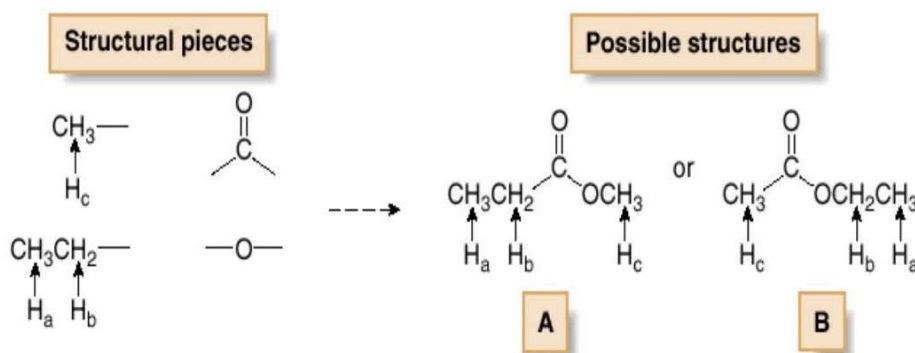


To summarize, X contains CH₃-, CH₃CH₂-, and C=O (from the IR). Comparing these atoms with the molecular formula shows that one O

atom is missing. Because O atoms do not absorb in a ^1H NMR spectrum, their presence can only be inferred by examining the chemical shift of protons near them. O atoms are more electronegative

How To, continued . . .

Step[4] Use chemical shift data to complete the structure. Put the structure together in a manner that preserves the splitting data and is consistent with the reported chemical shifts. In this example, two isomeric structures (A and B) are possible for X considering the splitting data only:



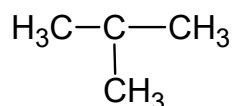
Chemical shift information distinguishes the two possibilities. The electronegative O atom deshields adjacent H's, shifting them downfield between 3 and 4 ppm. If A is the correct structure, the singlet due to the CH_3 group (H_d) should occur downfield, whereas if B is the correct structure, the quartet due to the CH_2 group (H_b) should occur downfield.

Because the NMR of X has a singlet (not a quartet) at 3.7, A is the correct structure.

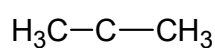
طريقة ايجاد تركيب المركب باستخدام معلومات $^1\text{H} - \text{NMR}$:

لايجاد تركيب المركب من معلومات $^1\text{H} - \text{NMR}$ يجب الاخذ بنظر الاعتبار الملاحظات

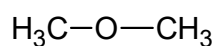
1- عندما يعطي اشارة منفردة تعادل 9H هذا يعني وجود



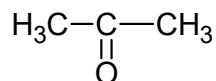
2- عندما يعطي اشارة منفردة تعادل 6H هذا يعني وجود



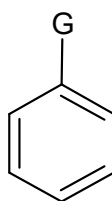
or



or



3- عندما يعطي اشارة منفردة او متعددة تعادل 5H هذا يعني وجود حلقة بنزين احادية التعويض



4- عندما يعطي اشارة منفردة عريضة (broad singlet) هذا يعني وجود مجموعة OH

5- عندما يعطي اشارات بدون بروتونات مثلا

a- اشارة منفردة Singlet هذا يعني وجود

Singlet = due to CH_3 - Z or OH or NH_2

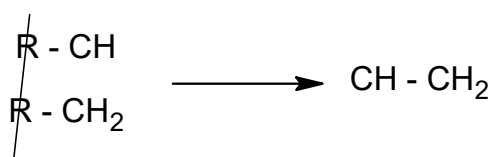
Z = مجموعة لا تحتوي بروتونات

-b إشارة ثنائية **Doulet** وثلاثية **Triplet** هذا يعني

Doublet = due to R - CH

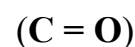
Triplet = due to R - CH_2

ثم يحذف **R** من المجموعتين لنحصل على مجموعة جديدة



6- بعد عملية التفسير والمقارنة مع الصيغة الجزيئية المعطاة بالسؤال نكتشف وجود ذرة كربون

واحدة زيادة ويوجد ذرة اوكسجين بالصيغة الجزيئية المعطاة هذا يعني وجود مجموعة كربونيل



مثال: مركب A الصيغة الجزيئية له $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ اعطى الاشارات الاتية

Singlet, Triplet and Quartet

الحل :

Singlet = due to CH_3 - Z

Triplet = due to R - CH_2

Quartet = due to R - CH_3

تحذف مجاميع **R** من المجموعتين ال2 & 3 نحصل على



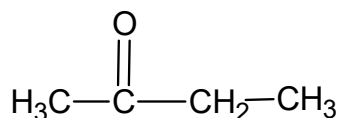
بالمقارنة مع الصيغة المعطاة بالسؤال نجد ان لدينا ثلاث ذرات كاربون والصيغة تحتوي على اربع ذرات كاربون يعني الفرق ذرة واحدة ويوجد اوكسجين بالصيغة لذلك يعني وجود مجموعة كاربونيل وعليه



ويصبح لدينا



وعليه الصيغة التركيبية المركب A هي



7- عند المقارنة بين عدد ذرات الكاربون والهيدروجين المكتشف مع عدد ذرات الكاربون الهيدروجين بالصيغة المعطاة والكن الفرق هو نصف العدد يجب مضاعفة عدد ذرات الكاربون والهيدروجين المكتشف

مثال: مركب A الصيغة الحزنية له $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ اعطى الاشارات الاتية

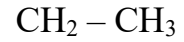
Triplet and Quartet

الحل:

Triplet = due to R – CH₂

Quartet = due to R – CH₃

تحذف مجاميع R من المجموعتين ال 2 & 3 نحصل على



بالمقارنة مع الصيغة المعطاة بالسؤال نجد ان لدينا ذرتين كاربون وخمس ذرات هيدروجين والصيغة الجزيئية تحتوي على اربع ذرات كاربون وعشرة ذرات هيدروجين وهذا يعني الفرق هو النصف لذلك يجب مضاعفة عدد ذرات الكاربون والهيدروجين ويصبح لدينا



وعليه الصيغة التركيبية المركب A هي



ملاحظة: اذا اعطى بالسؤال معلومات كاملة (اشارات و ازاحات كيميائية وعدد البروتونات)

نتبع الطريقة الاتية

مثال: مركب A الصيغة الجزيئية له $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ طيف H-NMR اعطى الاشارات الاتية:

7.32 ppm (doublet), 6.91 ppm (doublet), 3.82 ppm (Quartet), 2.90 ppm

(singlet), 1.23 ppm (Triplet) the integration for this peaks as follow 20: 20: 20:

30: 30 respectively ؟

1- نجمع ارقام **Integration** ونقسم على عدد الهيدروجين في الصيغة المعطاة

$$\frac{120}{12} = 10$$

2- نقسم ارقام **Integration** الناتج فنحصل على العدد الحقيقي للبروتونات

2: 2: 2: 3: 3

3- تفسير المواقع الاشارات

7. 32 due to aromatic protons

6. 91 due to aromatic protons

3. 82 due to hetero atom (inductive)

2.90 due to hetero atom (inductive)

1.23 due to saturated hydrocarbon

4- تفسير الاشارات لايجاد قيمة n

Doublet $n = 1$

Doublet $n = 1$

Singlet $n = 0$

Triplet $n = 2$

Quartet $n = 3$

7. 32 (doublet, 2H) due to aromatic protons

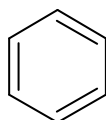
6. 91 (doublet, 2H) due to aromatic protons

3. 82 (quartet, 2H) due to $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$

2.90 (singlet, 3H) due to $\text{CH}_3 - \text{Z}$

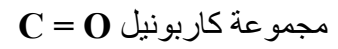
1.23 (triplet, 3H) due to $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$

1- بما ان النقطة رقم (5 & 3) متماثلة نأخذ واحدة عند المقارنة والتفسير وعليه نحصل على



And $\text{CH}_3 - \text{Z}$ And $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$

عند المقارنة بين عدد ذرات الكربون نجد الفرق واحد ويوجد اوكسجين بالصيغة لذلك لدينا



وتتحول مجموعة $\text{CH}_3 - \text{Z}$ الى $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{O}$

وعند مقارنة عدد ذرات الهيدروجين نجد ان الفرق هو 2 لذلك فان الحلقة تكون ذو تعويضين

بارا وعليه فالمركب هو

