

Identification of Organic

التشخيص العضوي

المرحلة الرابعة

1) Infrared Spectroscopy (IR)

2) Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)

3) Ultraviolet Spectroscopy (UV)

References

1) Identification of Organic
Silverstein and Bassler

2) Introduction to Spectroscopy
Donald L. Pavia

3) Structure Determination of Organic Compounds
Erno Pretsch

4) التشخيص العضوي والطبيعي
د. عبد الجبار عبد القادر وجماعته

Lecturer

Assist. Prof. Dr. Mushtaq J. Muftan

طيف الأشعة تحت الحمراء IR

مقدمة عامة

طيف الأشعة تحت الحمراء مهم جداً في اطياف فكرة عن تركيب المادة حيث تكون الخبيثة في حالة اهتزاز و الاواصر تمتد و تتقلص و تتسحب بالنسبة الى بعضها و كذلك ما تمتص الأشعة ما تحت الحمراء فان الاهتزاز يحدث تغييراً نسبياً لا متناهياً في الأشعة .

طيف الأشعة ما تحت الحمراء يساعد على معرفة نوع المباديع حيث كل مجموعة تمتص نوع من الأشعة ذات تردد معين فمثلاً OH في الكحول تمتص في $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ و مجموعة الكاربونيل C=O في الكيتونات تمتص في 1715 cm^{-1} . أن مخرج الأشعة هذه تشير من موقعها بوجود جميع سامة أو بوجود حد في الخبيثة و وجود الآصرة الهيدروكسيلية .

المنطقة ما تحت الحمراء مخصصة مابين 4000 cm^{-1} و 666 cm^{-1}

نظرية طيف الأشعة ما تحت الحمراء

عندما تمتص الخبيثات الحسوية الأشعة ما تحت الحمراء فانها تتأثر التامتوان طاقة الكتل مما هي عليه وان مقدار التغيير الكامن عن الطاقة يمتص و يطابق تردد الاهتزاز التمدد و الانحناء وان الطاقات الممتصة تزيد من حركة الخبيثات الاهتزازية و حركة الاواصر .
ليست كل الاواصر في الخبيثة تمتص الأشعة ولكن فقط الاواصر التي يكون لها مخرج متناهي القطب فمثلاً H_2 لا تمتص الأشعة .
لكل نوع من الاواصر تردد اهتزاز خاص به و الخبيثات المختلفة لها طيف IR مختلف ويمكن القول بان طيف IR اسية بطبيعة الاصبح عند البشر لها اذا تطابق طيف IR لما دلتين فالنظم مادة واحدة ومن الهمة هذا الطيف يعطي تركيب الخبيثة ويحدد المباديع الفعالة الموجودة في المركب

Infrared spectrum frequencies.

2

1) Alkanes

C-H	stretch	3000 - 2850 cm^{-1}	strong
-CH ₃	bend	1450 and 1375 cm^{-1}	(m)
-CH ₂ -	bend	1465 cm^{-1}	(m)

2) Alkenes

stretch	3100 - 3000	(m)
out of plane bend	1000 - 650	cm^{-1}
C=C	1680 - 1600	(m-w)
C=C of aromatic	1600 - 1475	(m-w)

3) Alkynes

	3300 cm^{-1}	(s)
C≡C	2250 - 2100	cm^{-1} (m-w)

4) Aldehyde

C-H	2900 - 2800	(w)
C=O	1740 - 1720	(s)

5) Ketone

C=O	1725 - 1705	cm^{-1} (s)
-----	-------------	----------------------

6) Carboxylic acid

C=O	1725 - 1700	cm^{-1} (s)
-O-H	3400 - 2400	cm^{-1} (m)
C-O	1300 - 1000	cm^{-1} (s)

7) Ester

C=O	1750 - 1730	(s)
Ester, ethers,	C-O	1300 - 1000 (s)

8) Nitriles

-C≡N	2260 - 2240	(m)
------	-------------	-----

9) Amide $C=O$ $1680-1630\text{ cm}^{-1}$ (s)
 $N-H$ stretch $3500-3100$ (m)
 $N-H$ bend $1640-1550$ (m-s)

10) Anhydrides $C-O$ $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ (s)
 $C=O$ 1810 and 1760 (s)

11) Alcohols and Phenols $O-H$ (free) $3650-3600$ (m)
 H -bonded $3400-3200$ (m)
 $C-O$ $1300-1000$ (s)

12) Amines $C-N$ $1350-1000\text{ cm}^{-1}$ (m-s)
 $N-H$ stretch $3500-3100$ (m)
 $N-H$ bend $1640-1550\text{ cm}^{-1}$ (m-s)

Primary amine has symmetrical and asymmetric absorptions, while the secondary amine has one absorptions.

intensity

Q1:- How do you distinguish between alcohols and phenol.
 By $C-O$ and $O-H$ absorptions.

$1^\circ < 2^\circ < 3^\circ < \text{phenol} \leftarrow (C-O)$
 $1050 \quad 1100 \quad 1150 \quad 1220$

$\text{phenol} < 3^\circ < 2^\circ < 1^\circ \leftarrow (O-H)$
 $3610 \quad 3620 \quad 3630 \quad 3640$

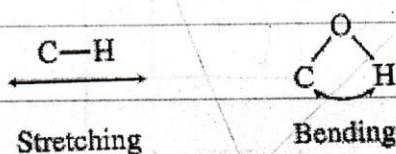
TABLE 2.3
A SIMPLIFIED CORRELATION CHART

Type of Vibration		Frequency (cm ⁻¹)	Intensity	Page Reference
C-H	Alkanes (stretch)	3000-2850	s	29
	-CH ₃ (bend)	1450 and 1375	m	
	-CH ₂ - (bend)	1465	m	
	Alkenes (stretch)	3100-3000	m	31
	(out-of-plane bend)	1000-650	s	
	Aromatics (stretch)	3150-3050	s	41
	(out-of-plane bend)	900-690	s	
	Alkyne (stretch)	ca. 3300	s	33
	Aldehyde	2900-2800	w	54
		2800-2700	w	
C-C	Alkane	Not interpretatively useful		
C=C	Alkene	1680-1600	m-w	31
	Aromatic	1600 and 1475	m-w	41
C≡C	Alkyne	2250-2100	m-w	33
C=O	Aldehyde	1740-1720	s	54
	Ketone	1725-1705	s	56
	Carboxylic acid	1725-1700	s	60
	Ester	1750-1730	s	62
	Amide	1680-1630	s	68
	Anhydride	1810 and 1760	s	71
	Acid chloride	1800	s	70
	C-O	Alcohols, ethers, esters, carboxylic acids, anhydrides	1300-1000	s
O-H	Alcohols, phenols			
	Free	3650-3600	m	47
	H-bonded	3400-3200	m	47
	Carboxylic acids	3400-2400	m	61
N-H	Primary and secondary amines and amides			
	(stretch)	3500-3100	m	72
	(bend)	1640-1550	m-s	72
C-N	Amines	1350-1000	m-s	72
C=N	Imines and oximes	1690-1640	w-s	75
C≡N	Nitriles	2260-2240	m	75
X=C=Y	Allenes, ketenes, isocyanates, isothiocyanates	2270-1940	m-s	75
N-O	Nitro (R-NO ₂)	1550 and 1350	s	77
S-H	Mercaptans	2550	w	79
S=O	Sulfoxides	1050	s	79
	Sulfones, sulfonyl chlorides, sulfates, sulfonamides	1375-1300 and 1350-1140	s	80
C-X	Fluoride	1400-1000	s	83
	Chloride	785-540	s	83
	Bromide, iodide	<667	s	83

The modes of stretching and bending

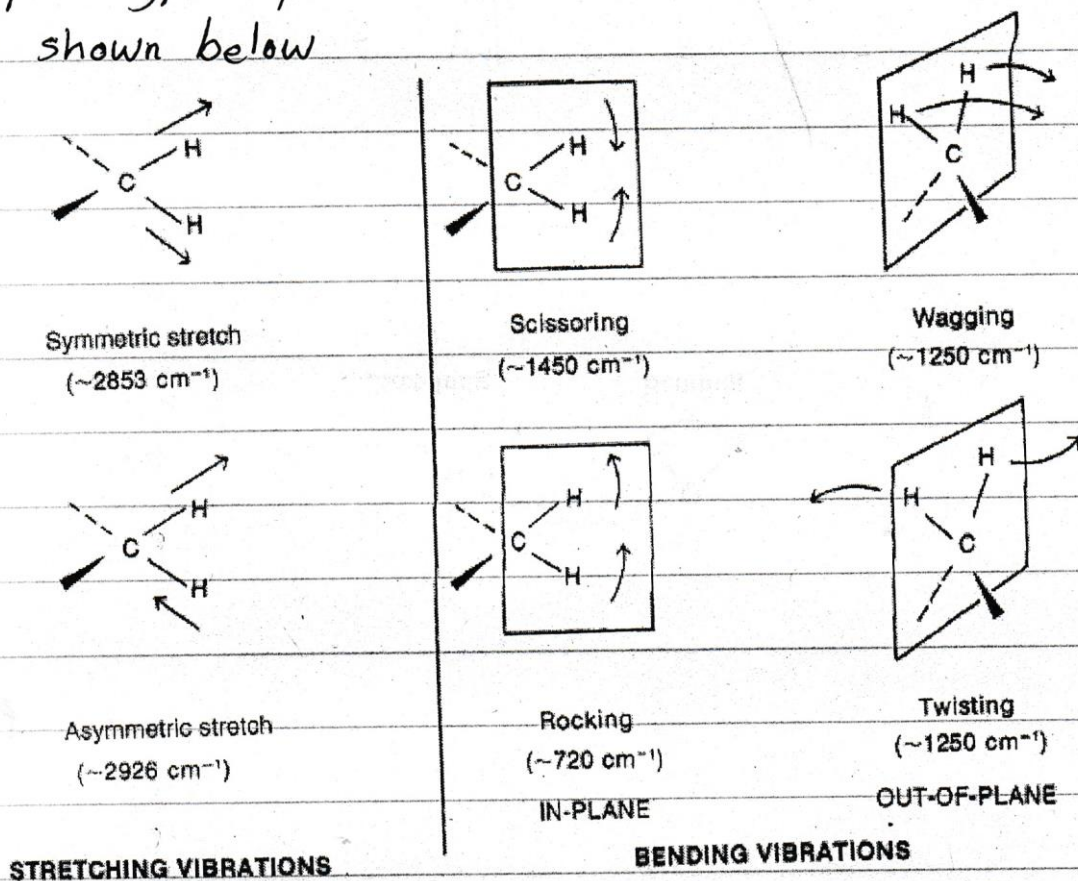
5

The simplest types, or modes, of vibrational motion in a molecule that are infrared active that is, which give rise to absorptions are the stretching and bending modes as shown below



In any group of three or more atoms, at least two of which are identical there are two modes of stretching: symmetric and asymmetric for examples CH_3 , NH_2 , and NO_2 .

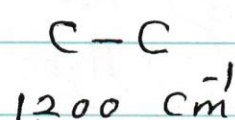
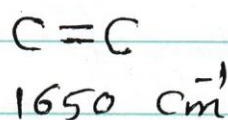
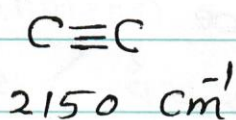
Simplest types of vibration in the IR spectrum are as shown below



Q:- What are the factors that affect on the bond position in the infrared spectrum.

1) Constant of bond force (K)

In general, triple bonds are stronger than double or single bonds between the same two atoms and have higher frequencies of vibration (higher wavenumbers)

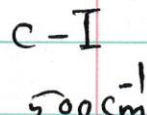
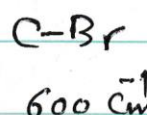
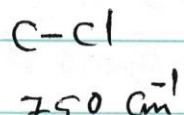
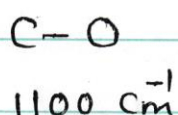
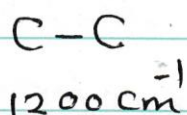
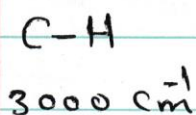


Increasing (K)

Where K is a constant that varies from one bond to another. The stronger bonds have a larger force constant and vibrate at higher frequencies than weaker bonds.

2) Mass of atoms

The C-H stretch occurs at about 3000 cm^{-1} . As the atom bonded to carbon increases in mass, the reduced mass (μ) increases, and the frequency of vibration decreases (wavenumbers get smaller), as shown below



Increasing (μ) and atom mass

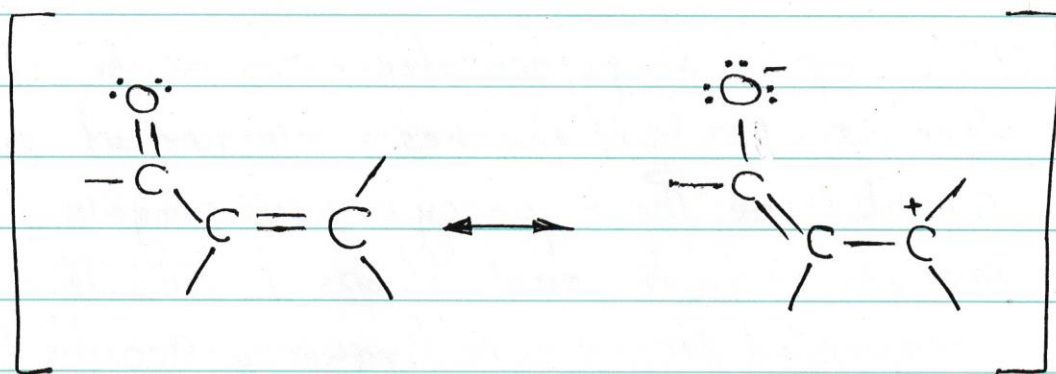
Bending motions occur at lower energy (lower frequency) than the typical stretching motions because of the lower value for the bending force constant (K). as shown below

C-H stretching ~ 3000 cm ⁻¹	C-H bending ~ 1340 cm ⁻¹
---	--

3) The hybridization
Hybridization affects the force constant (K). Bonds are stronger in the order $sp > sp^2 > sp^3$, and the observed frequencies of C-H vibration illustrate this nicely.

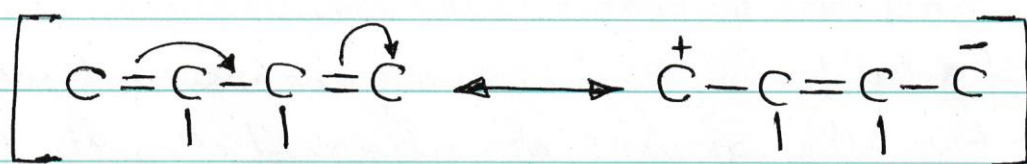
sp ≡C-H 3300 cm ⁻¹	sp ² =C-H 3100 cm ⁻¹	sp ³ -C-H 2900 cm ⁻¹
-------------------------------------	--	--

4) The resonance
Resonance also affects the strength and length of a bond and hence its force constant (K). Thus, whereas a normal ketone has its C=O stretching vibration at 1715 cm⁻¹, a ketone that is conjugated with a C=C double bond absorbs at a lower frequency, near 1675 to 1680 cm⁻¹. That is because resonance lengthens the C=O bond distance and gives it more single-bond character.
Resonance has the effect of reducing the force constant (K), and the absorption moves to a lower frequency.



5) Conjugation Effects.

Conjugation of a $C=C$ double bond with either a carbonyl group or another double bond provides the multiple bond with more single-bond character (through resonance, as the following example shows), a lower force constant (K), and thus a lower frequency of vibration. For example, the vinyl double bond in styrene gives an absorption at 1630 cm^{-1} , it is less than the real value which is between $1666-1640\text{ cm}^{-1}$.

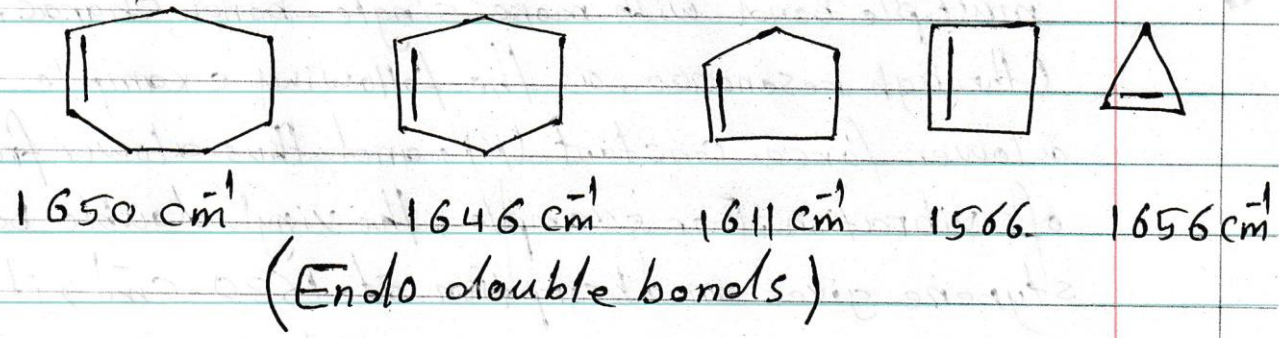


Also, the absorption of 1,3-butadiene at lower frequency it was notice, as described above.

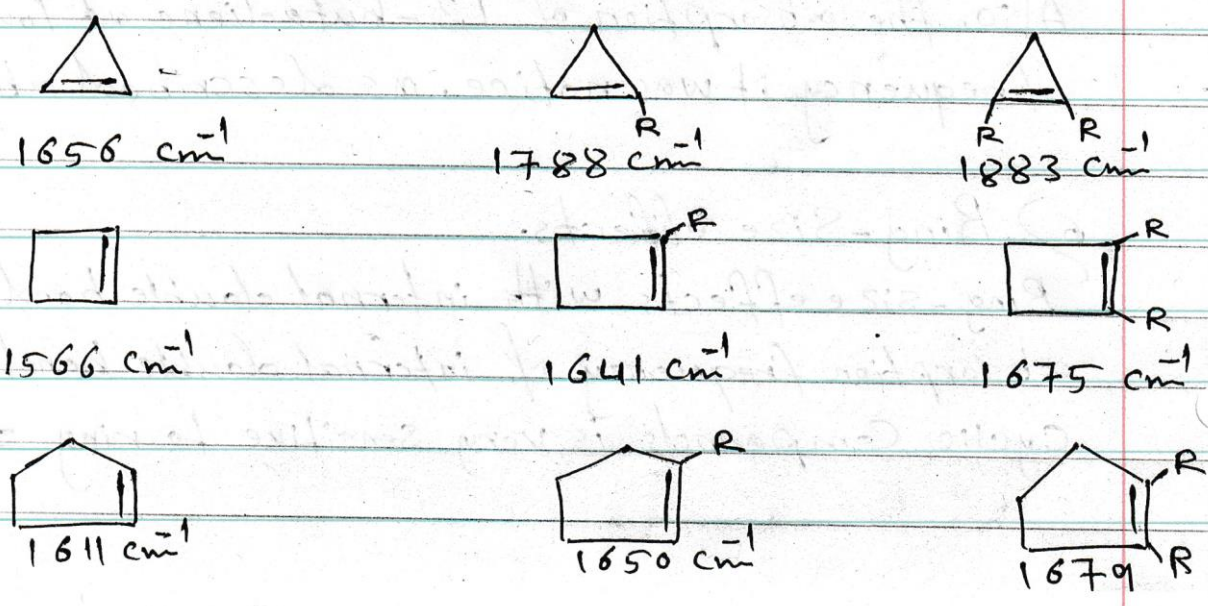
6) Ring-Size effects.

Ring-size effects with internal double bond. The absorption frequency of internal double bond in cyclic compounds is very sensitive to ring size.

The absorption frequency decreases as the internal angle decreases, until it reaches a minimum at 90° in cyclobutene. The frequency increases again for cyclopropene when the angle drops to 60°. This initially unexpected increase in frequency occurs because the C=C vibration in cyclopropene is strongly coupled to the attached C-C single-bond vibration, as shown below



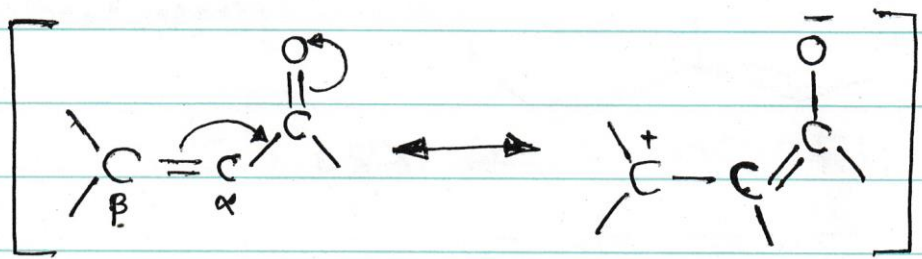
Significant increases in the frequency of the absorption of a double contained in a ring are observed when one or two alkyl groups, are attached directly to the double bond.



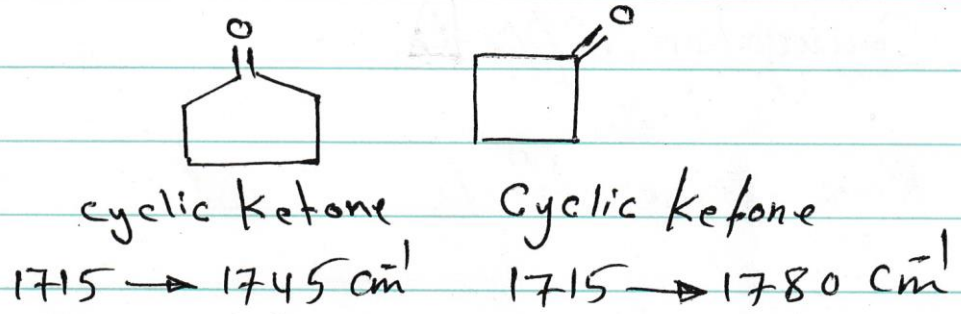
Factors that influence the C=O stretching vibration

1) Conjugation effects.

The Conjugation increases the single-bond character of the C=O and C=C bonds in the resonance hybrid and hence lower their force constants, resulting in a lowering of the frequencies of carbonyl and double bond absorption.

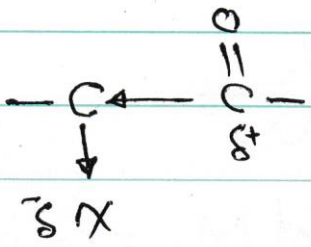


2) Ring-Size effects



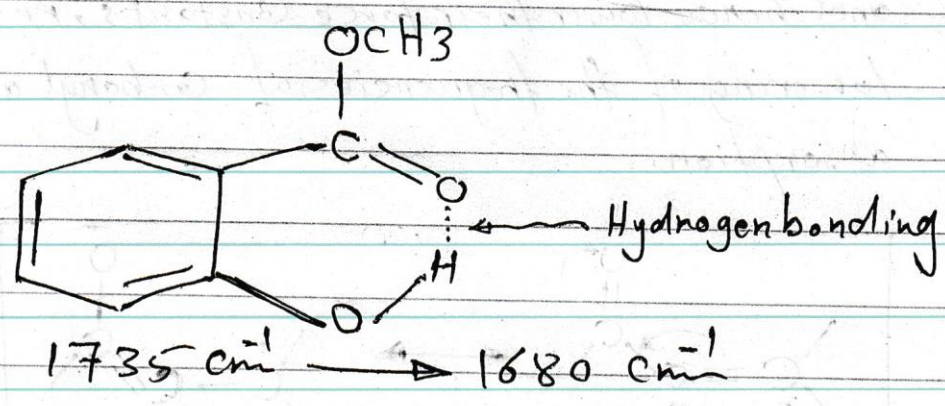
3) α Substitution effects.

When the carbon next to the carbonyl is substituted with a chlorine (or other halogen) atom, the carbonyl band shifts to a higher frequency. The electron-withdrawing effect removes electrons from the carbon of the C=O bond.



4) Hydrogen-Bonding Effects.

Hydrogen bonding to a carbonyl group lengthens the C=O bond and lowers the stretching force constant (K), resulting in a lowering of the absorption frequency.



Factors that influence the C=C stretching vibration

1) Conjugation Effects.

2) Ring - size effects.

Hook's Law

Hook's Law expression given earlier may be transformed into a very useful equation as follows

$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 4.12 \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

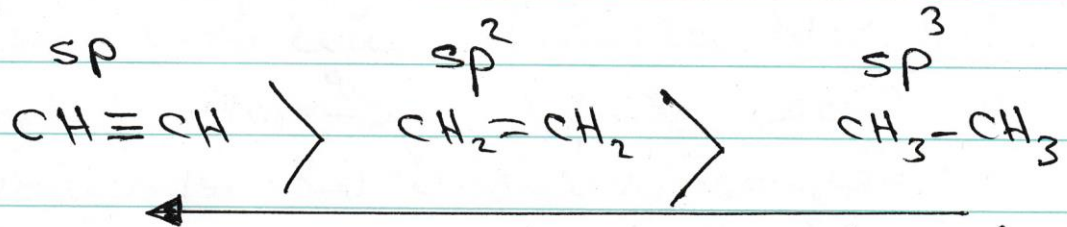
- K = force constant in dynes/cm
- K for single bond = 5×10^5
- for double bond = 10×10^5
- for triple bond = 15×10^5

where M₁ and M₂ are atomic weights

Question

12

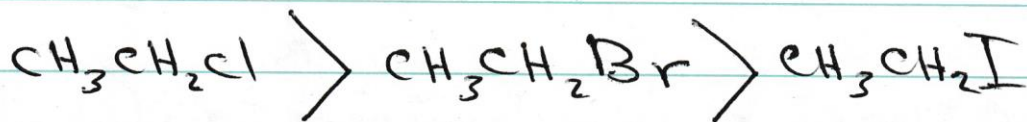
Order the compounds according to increasing each of the values of the constant of bond and frequency vibration. $\text{CH}\equiv\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, CH_3-CH_3



← Increasing the bond constant and frequency of vibration

Question.

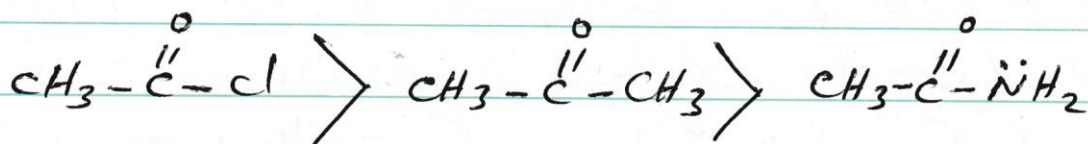
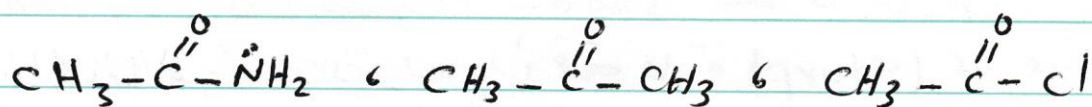
Order the compounds according to increasing the stretching frequency,




هنا الترددات تزداد من اليمين إلى اليسار $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$

Question

Order the compounds according to increasing the stretching frequency for carbonyl group ($\text{C}=\text{O}$)



ناهو البند ؟ واجب

ولا مضابَّ قعره لعرضه تتشخيص المركب
 إذا كان المركب يحتوي على ذرة أوكسجين واحدة فهو إما أن
 يكون ككحول $R-OH$ أو فينول  أو إيثر $R-O-R$
 أو الديهايد $R-C(=O)-H$ أو كيتون $R-C(=O)-R$

ج) إذا كان المركب يحتوي على ذرتين أوكسجين فهو إما أن يكون
 حامضاً كربوكسيلي $R-C(=O)-OH$ أو إيستر $R-C(=O)-OR$
 وهما يميزان الانتباه إلى الطيف إذا اختلفت قيمته عريضة في
 حدود (2400-3400 cm^{-1}) فهو حامض كربوكسيلي لأن
 هذه القيمة تعود إلى مجموعة (OH) في الحامض الكربوكسيلي
 وإذا لم يحتوي الطيف على هذه القيمة فهو إيثر

د) إذا كان طيف المركب يحتوي على قيمتين هادتين عند 3300 cm^{-1}
 فهو أمين أولي (RNH_2) وفي حالة امثولة على قيمة واحدة
 فهو أمين ثانوي $R-NH-R$

هـ) إذا كان طيف المركب يحتوي على قيمتين هادتين في 3100 cm^{-1} وقيمة
 واحدة في 1710 فهو أليده $R-C(=O)-NH_2$ من القيمة
 الأداة تعود إلى مجموعة $(C=O)$

و) إذا كان المركب يحتوي على ذرة اوكسجين واحدة فيجب الانتباه إلى
 القيم الموجودة في الطيف فإذا كان الطيف لا يحتوي على قيمة
 عريضة (broad) عند 3200-3600 فهو ليس كحول أو فينول
 أما إذا كان الطيف لا يحتوي على قيمة طادة (sharp) عند حدود
 (1700-1740 cm^{-1}) فهو ليس كيتون ولا الديهايد لأن
 هذه القيمة تعود إلى اهتزاز المطايل لصره $(C=O)$ ولكنه
 فالمركب الذي يحتوي على ذرة أوكسجين واحدة وهو ليس كحول ولا
 فينول ولا الديهايد ولا كيتون فهو إيثر إيثر

٦) إذا امتوت طيف المرئي على قمة عرصة كندورد (3200-3600) فهو إما كحول أو فينول

٧) إذا كانت طيف المرئي ناتج عن قمة مادة كندورد (1705-1780) فهو إما الأثيرية أو كيتون و للتمييز بينهما هو ان الأثيرية ناتج عن قمة $C-H$ بينما الكيتون ناتج عن قمة $C=O$

Question 11

A compound that its molecular formula is C_8H_8O
there peaks in IR spectrum are

- 1 - Small peak in 3040 cm^{-1}
- 2 - Small peak in 2950 cm^{-1}
- 3 - Sharp peak in 1690 cm^{-1}

From the above values conclude the structure formula

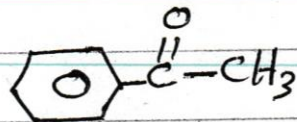
الجواب / المركب يحتوي على ذرة اوكسجين واحدة فهو إما
كحول او فينول او الديهايد او كيتون او اثير.

أ المركب يحتوي على قمة عريضة عند $3600 - 3200\text{ cm}^{-1}$
فهو ليس كحول او فينول.

ب المركب يحتوي على قمة عند $1300 - 1000$ والتي
تعود الى $C-O$ الاثيرية لذلك فهو ليس اثير

د المركب هو إما الديهايد او كيتون لأن يحتوي
موجة حادة عند 1690 cm^{-1} وخصاً عند تردد قليل
هذا يعني انهما حالة رنين مع البنزين.

ع المركب يحتوي على قمة عند $2900 - 2800$ والتي
تعود الى $C-H$ فالمركب ليس الديهايد
اذن المركب هو كيتون والهيكل التركيبية هي



حيث القمة عند 3040 cm^{-1} تعود الى $C-H$ اروماتية

والقمة الحادة عند 1690 cm^{-1} تعود الى موجة لا مستراد

للحموية الكاربونيل $C=O$ حيث هزتها عند تردد

قليل بسبب الرنين مع حلقة البنزين

والقمة المقيرة عند 2950 cm^{-1} تعود الى $C-H$

الليفاتية

Question (2)

A compound that its molecular formula is (C_7H_8O)

the main peaks in IR spectrum are

- 1 - Small peak in 3030 cm^{-1}
- 2 - Small peak in 2950 cm^{-1}
- 3 - middle peak in 1230 cm^{-1}
- 4 - middle peak in 1100 cm^{-1}

From the above values conclude the structure formula

الجواب /

المركب يحتوي ذرة اوكسجين وانه هو إما كحول أو فينول أو

الدهيدريد أو كيتون أو إيثر

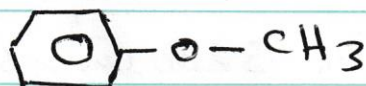
(A) المركب لا يحتوي قمة عريضة عند $3600-3200$ فهو ليس

كحول أو فينول

(B) المركب لا يحتوي قمة حادة عند 1750 فهو ليس الدهيدريد

أو كيتون

إذن المركب هو إيثر وصيغة التركيب هي



القمة العريضة عند (3030 cm^{-1}) تعود إلى C-H الأروماتية

القمة العريضة عند (2950 cm^{-1}) تعود إلى C-H الأليفاتية

القمة المتوسطة عند (1230 cm^{-1}) تعود إلى C-O للإيثر

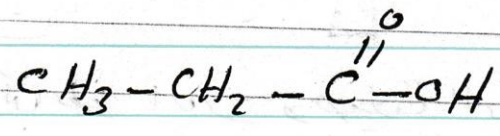
القمة المتوسطة عند (1100 cm^{-1}) تعود إلى C-O للإيثر

Question (3)

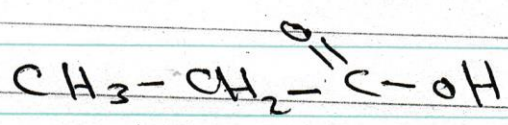
A compound that its molecular formula is $C_3H_6O_2$ the main peaks in IR spectrum are broad peak between $(3200-3600\text{ cm}^{-1})$, small peak in 2950 cm^{-1} , sharp peak in 1720 cm^{-1} and middle peak in 1240 cm^{-1} . From the above values Conclude the structure formula.

الجواب
المركب يحتوي ذرتين اوكسجين فهو إما هالفا
كاربوكسيلي $R-C(=O)-OH$ أو إستر $R-C(=O)-R$

المركب يحتوي قمة عريضة كند $(3600-3200)$ وهذه القمة تعود إلى مجموعت OH للمركب الكاربوكسيلي ليس للإستر، وكلية المركب هو هالفا كاربوكسيلي وبنيت التركيب هي



صبت
القمة العريضة كند $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ تعود إلى وسط الآمره OH و
القمة الكادة كند (1720 cm^{-1}) تعود إلى وسط الآمره $C=O$ و
القمة المتوسطة كند (1240 cm^{-1}) تعود إلى وسط الآمره $C-O$ و
القمة كند (2950 cm^{-1}) تعود إلى وسط الآمره $C-H$
اليفاتية



Question (4) Homework

A compound that its molecular formula is $(C_3H_6O_2)$ the main peaks in the IR spectrum are small peak in 2950 cm^{-1} , sharp peak in 1730 cm^{-1} , middle peak in 1235 cm^{-1} , and middle peak in 1100 cm^{-1} . From the above values conclude the structure formula.

Question (5) Homework

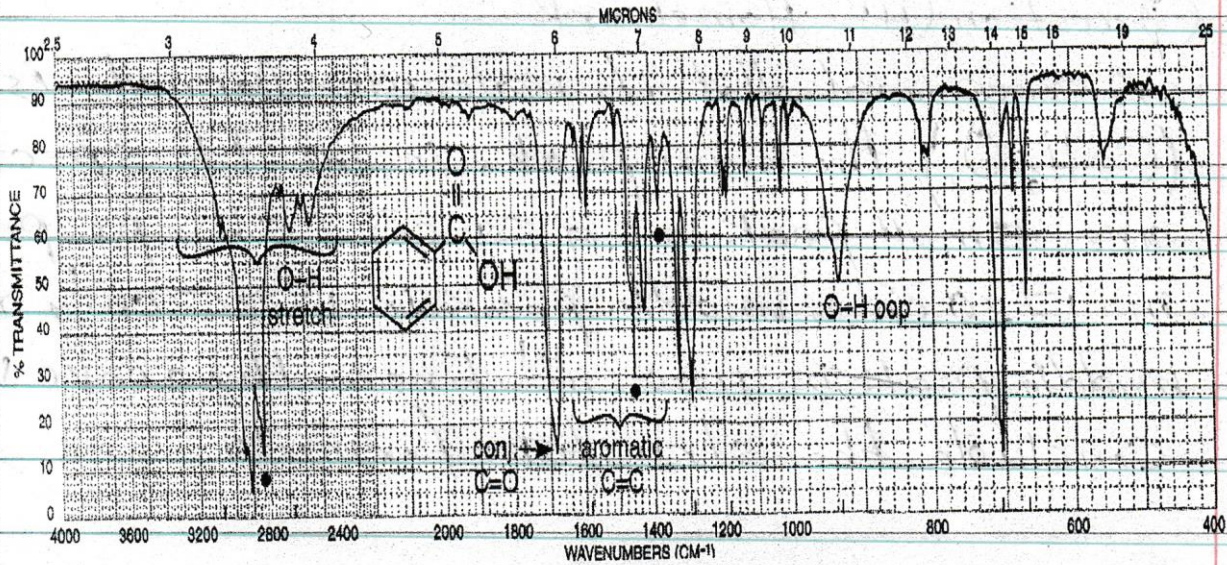
Which of the following will show an absorption band at the greatest wavenumber

- (a) $\equiv C-H$ (b) $=C-H$ (c) $C-H$ for methyl group

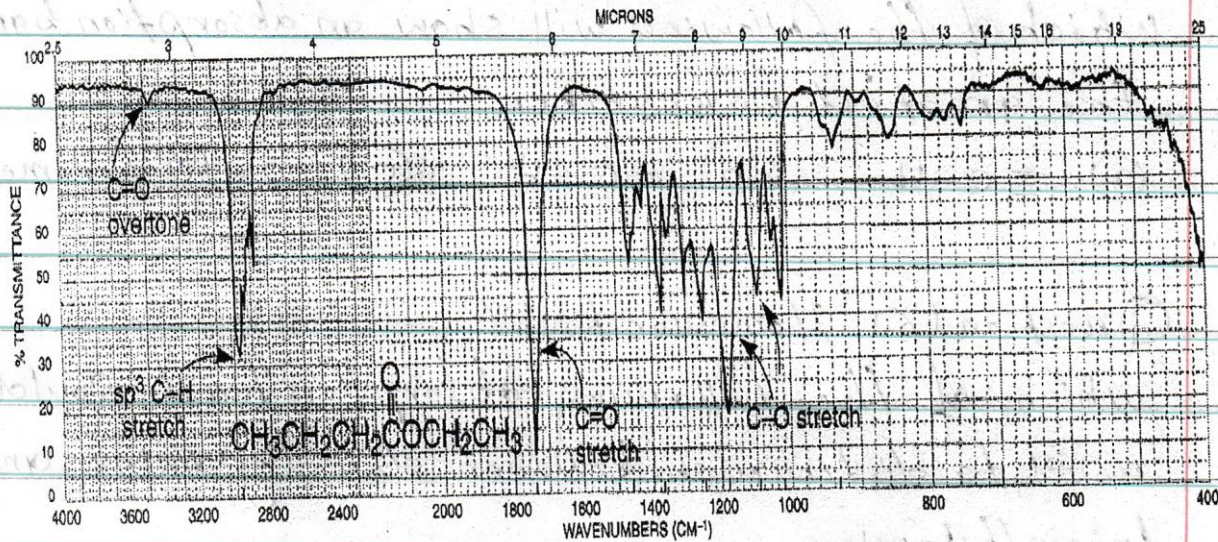
Question (6) Homework

Which of the following absorption bands could be used to distinguish between dimethylamine and trimethylamine

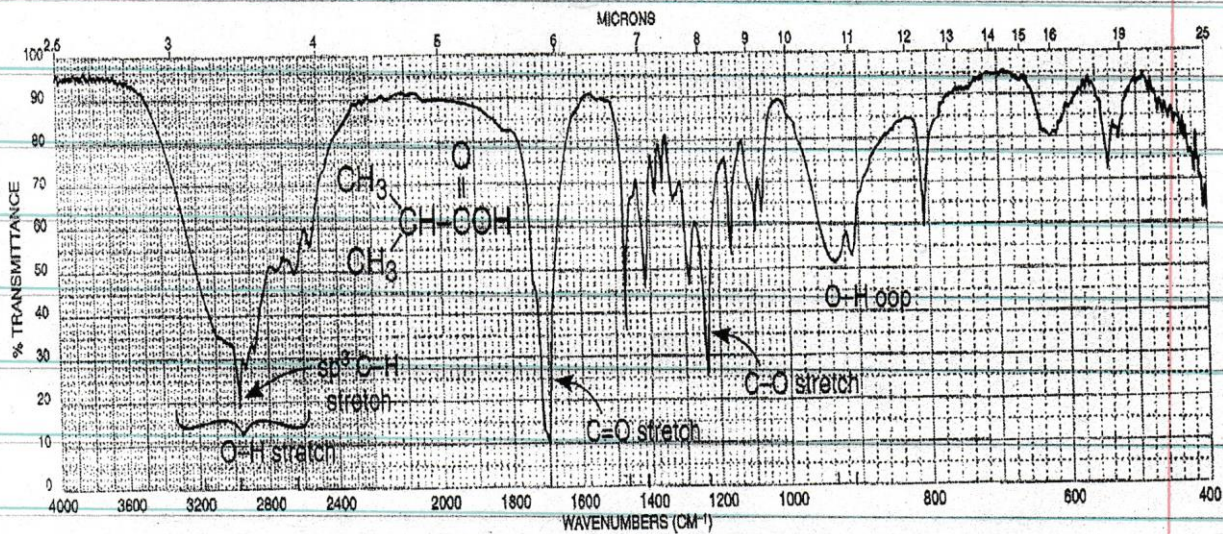
- (a) $3500-3300\text{ cm}^{-1}$ (b) 2100 cm^{-1} (c) $1380-1350\text{ cm}^{-1}$



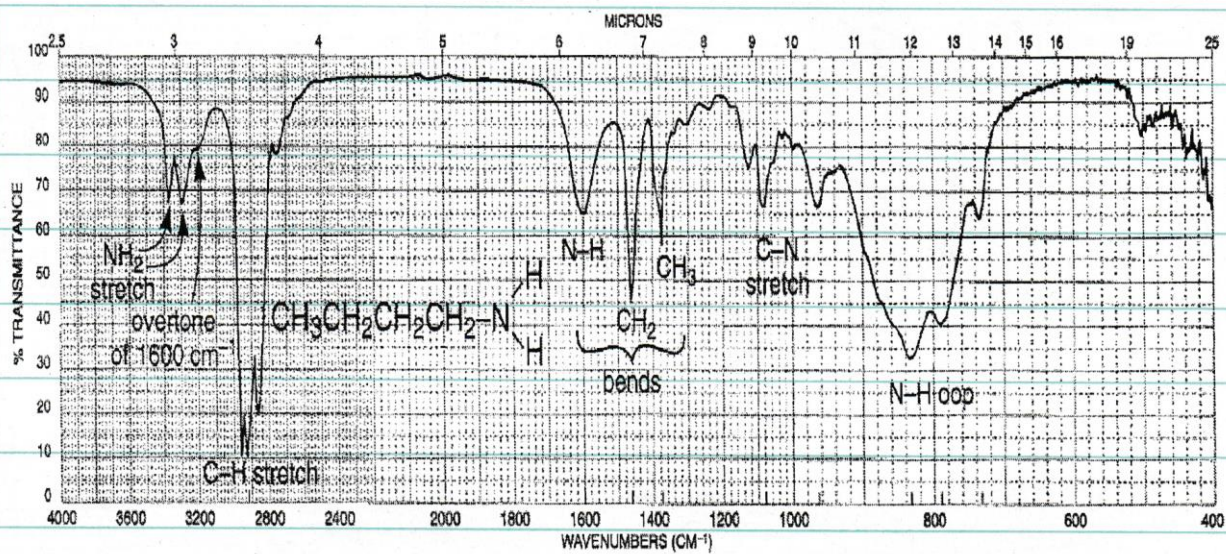
The infrared spectrum of benzoic acid



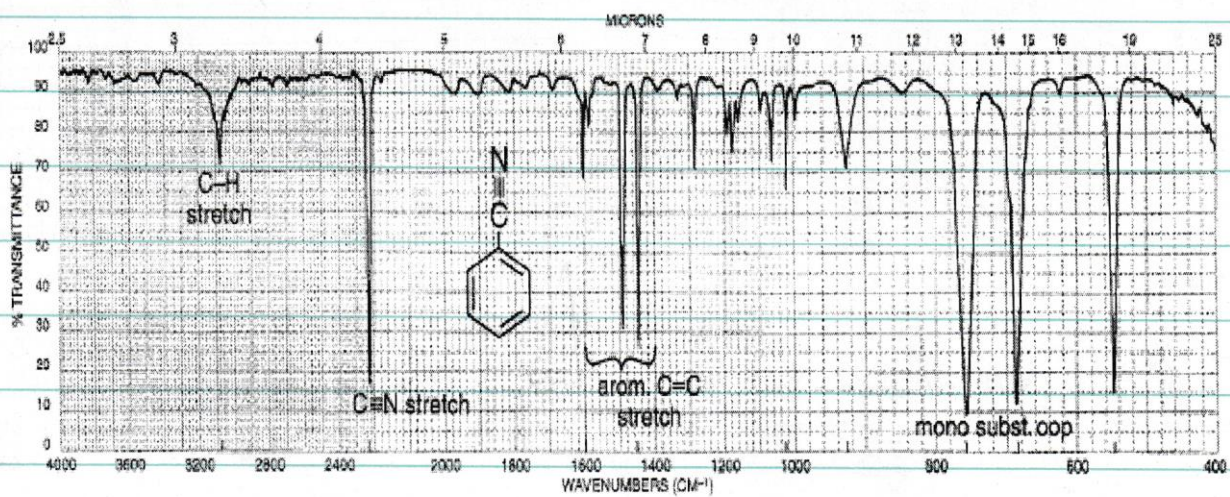
The infrared spectrum of ethyl butyrate



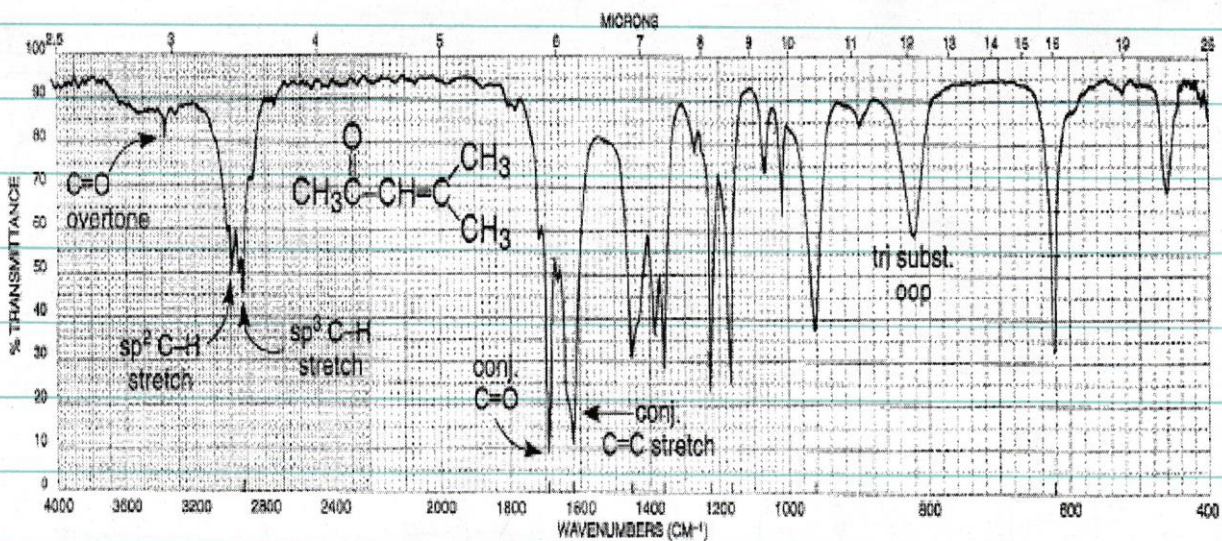
The infrared spectrum of isobutyric acid



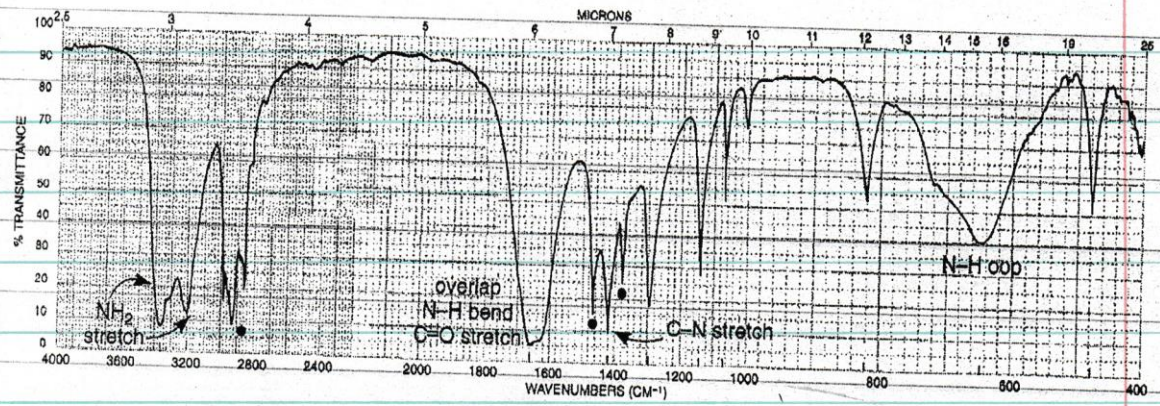
The infrared spectrum of butylamine



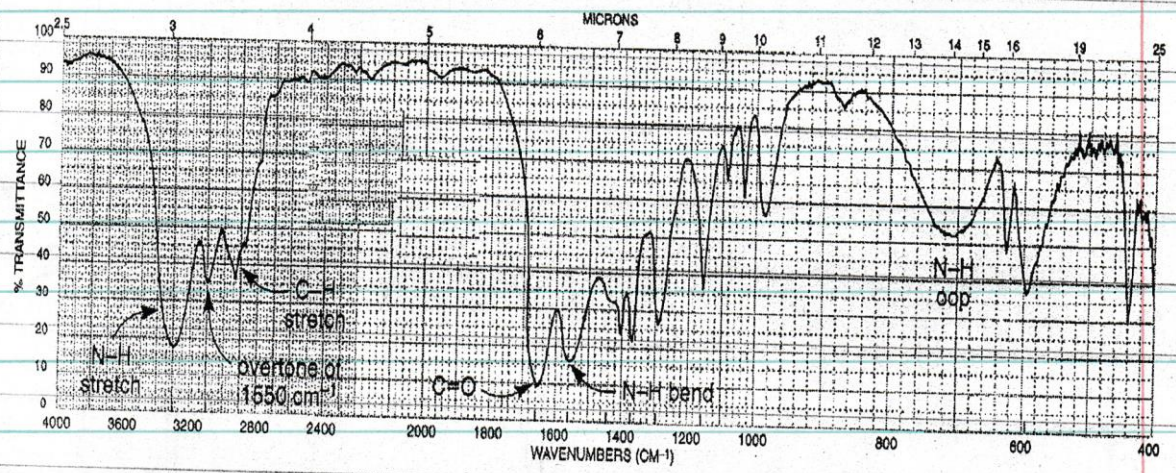
The infrared spectrum of benzonitrile



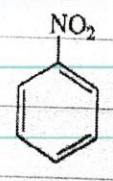
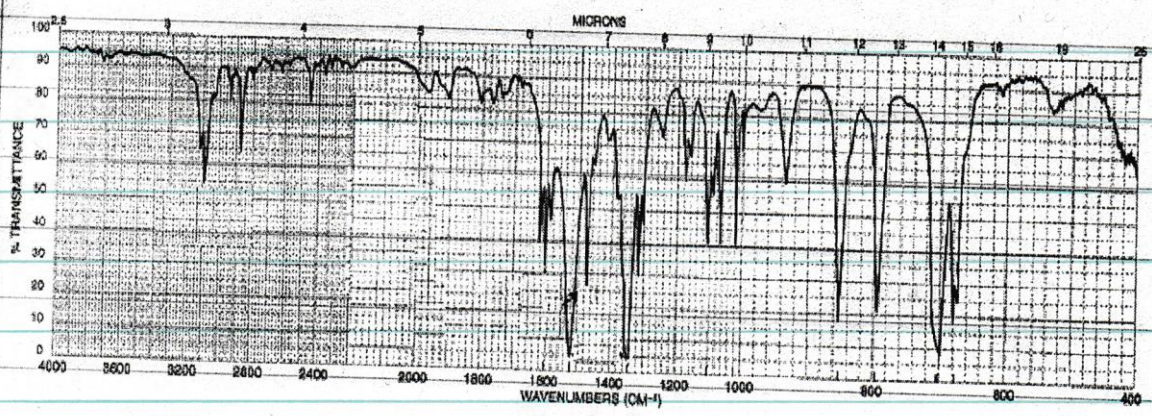
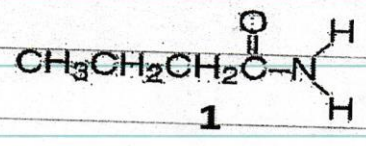
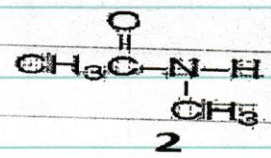
The infrared spectrum of mesityl oxide



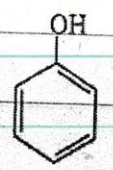
A



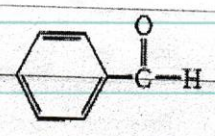
B



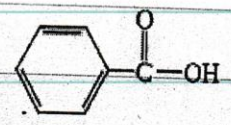
D



C



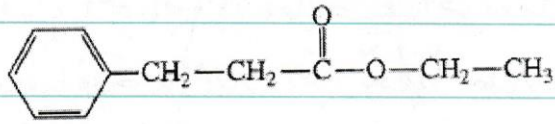
B



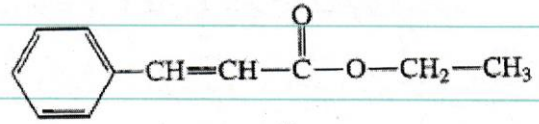
A

Question

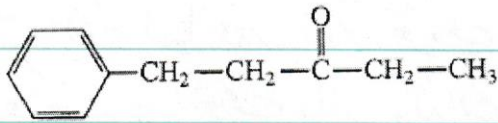
Choose the structure that best fits the infrared spectrum shown below.



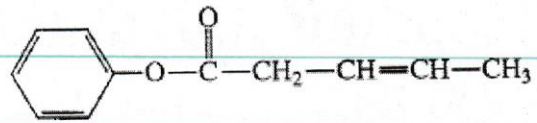
A



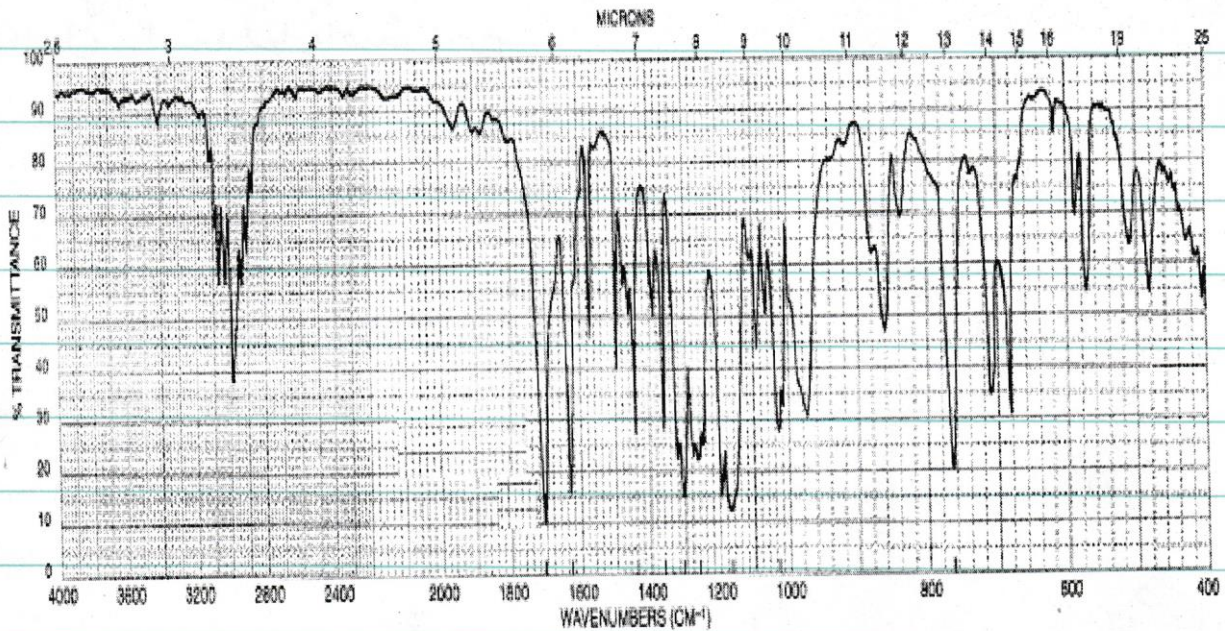
B



C



D



Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)

مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

كما ذكر سابقاً في مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) والتي أعطتنا معلومات حول نوع المجموعات الوظيفية في الجزيئة العضوية. أما في هذه المطيافية وهي مطيافية NMR فهي تعطينا معلومات حول النوع البديوني وتقسيمه الفرون المميطة بها.

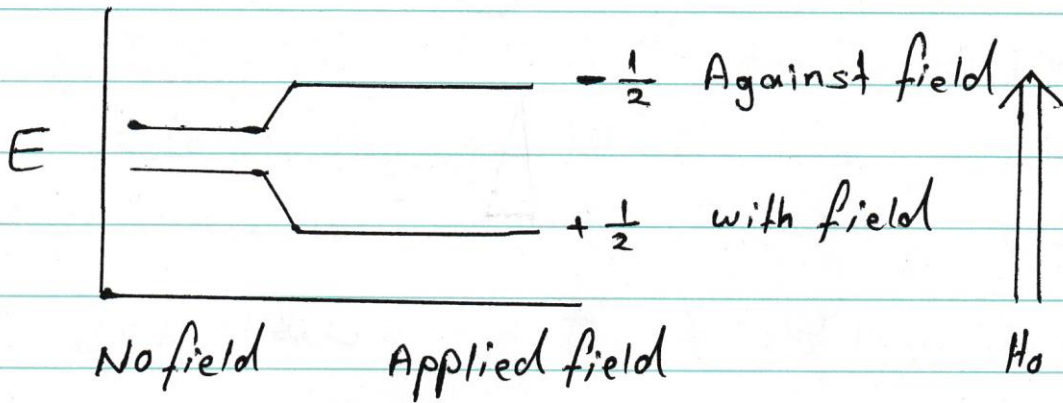
الذرات التي لها عدد ذري فردي أو عدد كتلي فردي (كلاهما يكونان عدداً فردياً) لها عزم زاوي مغناطيسي وفضلت تلك النويات هي ^1_1H ، ^2_1H ، $^{13}_6\text{C}$ ، $^{14}_7\text{N}$ بينما نوى الذرات التي ليس لها عزم مغناطيسي هي $^{12}_6\text{C}$ ، $^{16}_8\text{O}$.

حالات الريم تعتمد بعدد لم الريم لنوي (I) $2(I) + 1$

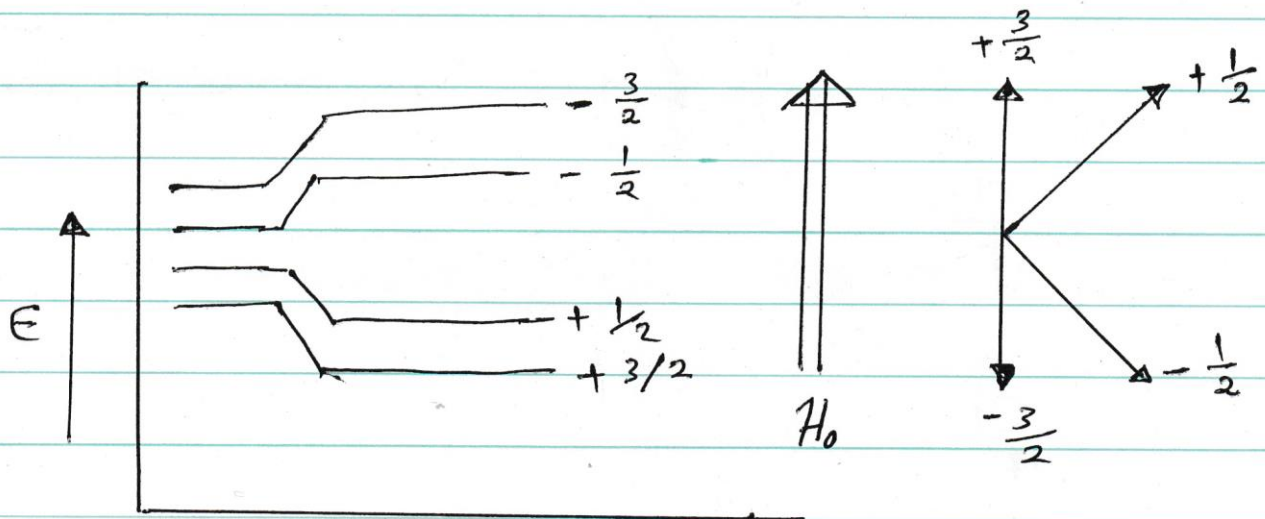
نوى الذرات	I	حالات الريم
^1_1H	$\frac{1}{2}$	2
^2_1H	1	3
$^{12}_6\text{C}$	0	0
$^{13}_6\text{C}$	$\frac{1}{2}$	2
$^{14}_7\text{N}$	1	3
$^{16}_8\text{O}$	0	0
$^{31}_{15}\text{P}$	$\frac{1}{2}$	2

إن النور عندما يتبرم فأنها تقوله عزم مغناطيسي وحبال مغناطيسي خاص لها. وكذا تسليط مجال مغناطيسي خارجي عليها فان طاقته تتبرم ليتم سيكون لها طاقات مختلفة. مثل نواة الهيدروجين لها دورات مع تقرب البنية $+\frac{1}{2}$ ونكس دورات مع قرب البنية $-\frac{1}{2}$ ويكون العزم المغناطيسي في الكاليتيت متعاكسا الاتجاه ويوجد المجال المغناطيسي الخارجي تكون هذه الاتجاهات أما مع الاتجاهات المجال الخارجي أو تلكه

إن حالة الدوران $+\frac{1}{2}$ لها طاقة وإلتهة عنها تكون مع المجال المسليط أما طالة $-\frac{1}{2}$ لها طانة عالية عنها تكس المجال المسليط. لذلك عند تسليط مجال مغناطيسي فان طالت الدوران تفصل البنية فتتبعين في طاقته



أما في حالة ذرة الكلور فان طالة الدوران تكون



حالات الدوران النووي Nuclear spin states

الانوية التي لها عدد ذري فردي أو عدد كتلي فردي تكون لها
عزم دوران زاوي مكمم $quantized\ spin\ angular\ momentum$.

ولها عزم مغناطيسي $magnetic\ moment$ ومن أمثلة النويات

التي تدور أو تترجم (Spin) 1_1H و 2_1H و $^{13}_6C$ و $^{14}_7N$ و $^{16}_8O$ و $^{17}_8O$ و $^{19}_9F$ بينما أنوية الذرات

التي ليس لها عزم دوران I (Nuclear spin quantum number) وان حالات
الدوران تساوي $(2I+1)$ وتكون بالشكل التالي

$$I, (I-1), \dots, (-I+1), -I \rightarrow -I \text{ to } +I$$

فمثلاً نواة ذرة الهيدروجين لها I يساوي $\frac{1}{2}$ إذن
لها حالتان للدوران $2(\frac{1}{2})+1=2$ وهما $-\frac{1}{2}$ و $+\frac{1}{2}$

أما نواة ذرة الكلور فان قيمة $I = \frac{3}{2}$ ولها اربعة حالات

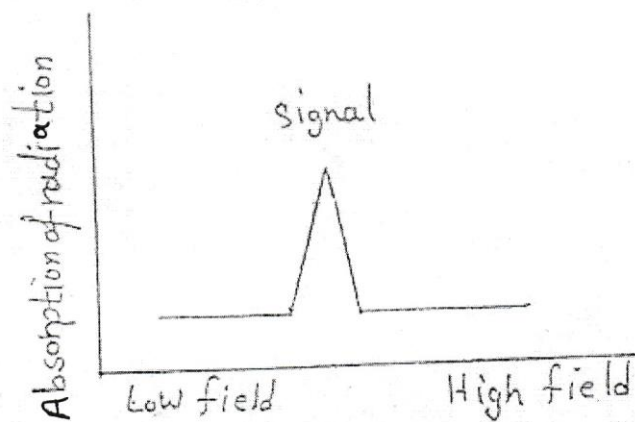
للدوران $2(\frac{3}{2})+1=4$ وهما $(+\frac{3}{2}), (+\frac{1}{2}), (-\frac{1}{2}), (-\frac{3}{2})$
 $I, I-1, -I+1, -I$

س/ ماهي حالات الدوران للانوية الآتية

$^{19}_9F$
 $^{35}_{17}Cl$
 $^{17}_8O$

طيفية الرنين النووي المغناطيسي NMR

للحصول على طيف NMR هناك طريقتان أما نشبت المجال المغناطيسي الخارجي المسلط على البروتون وتغير تردد الاشعة الراديوية بصوره تدريجية كما يحصل في طيف IR ونلاحظ التردد الذي عنده يحدث الامتصاص أو نثبت تردد الاشعاع الراديوي ونغير حده المجال المغناطيسي الى ان نصل الى حد معين من المجال بحيث يحدث انقلاب البروتون وعندها نحيد طاقة الاشعاع التي عندها يحدث الامتصاص او ظهور الطيف أو ظهور القمة ان هذا الطيف نطلق عليه طيف الرنين النووي المغناطيسي

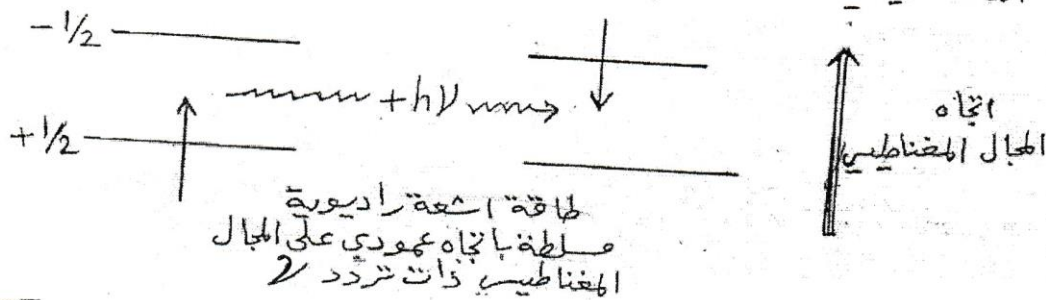


ان التردد الذي عنده يحدث الامتصاص يعتمد على المجال المغناطيسي الخاص بكل نواة وهو غير المجال المغناطيسي المسلط وان المجال المغناطيسي الخاص بالنواة يعتمد على الظروف المحيطة بالنواة مثل الكثافة الالكترونية المحيطة بها ونوع البروتونات المحيطة بالذرة ونوع البروتونات في كل مجموعة لذلك لا تشابه جميع البروتونات في كمية المجال المغناطيسي المسلط اللازم لحدوث الامتصاص وعلا هذا الاساس لا يظهر signal قمة واحدة بل عدد من القمم كل حسب نوع البروتون. لذلك نلاحظ عدد من القمم حسب نوع كل بروتون وما يحيطه من مجاميع اخرى.

- * اذن نستطيع من طيف NMR التعرف على ما يلي
- ٢- عدد القمم يزودنا بمعلومات عن الانواع المختلفة من البروتونات في الجزيئة
- ٣- موقع القمم يزودنا بمعلومات عن الظروف الالكترونية لكل بروتون
- ٤- شدة القمم وتوضع عدد البروتونات في كل مجموعة
- ٥- كما الانشطارات التي تحدث في كل قمة تُرودنا بالظروف المحيطة بالبروتون وتأثير البروتونات المجاورة.

Absorption of Energy أمتصاص الطاقة

ظاهرة الرنين النووي المغناطيسي تظهر عندما تمتص النواة الطاقة بحيث يتغير دورانها ويغير العزم المغناطيسي على المجال المغناطيسي المسلط

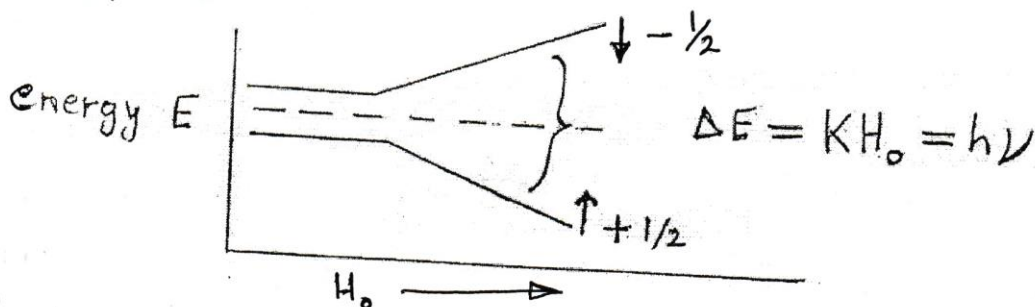


The NMR Absorption process for a proton

عقدار الطاقة الممتصة تساوي الفرق بين الحالتين

$$E = (E_{-1/2} - E_{+1/2}) = h\nu$$

↑
الطاقة الممتصة



من الشكل الالة نلاحظ ان الفرق في الطاقة يلا قوة المجال المغناطيسي المسلط فكلما زاد المجال زاد الفرق بين المثلثين $\Delta E = f(H_0) = h\nu$ وان مقدار الفرق في الطاقة يعتمد كذلك على نوع النواة مثل (Cl و H) كل واحدة لها لا ثابتة وهي الجايمر ومغناطيسي وهي النسبة بين العزم المغناطيسي (نتيجة دوران الشحنة) والعزم الزاوي (نتيجة دوران كتلة النواة). لكل ذرة كتلة وشحنة فاصلة بها وتختلف عن الاخرى ما ان النسبة لا magnetogyric ratio ثابتة للأنواع وهي تستخدم لحساب الطاقة بالاعتماد على المجال ولما كان العزم الزاوي له قيمة عكسية بالرجوع $\frac{h}{2\pi}$ تكون المعادلة اعلاه

$$\Delta E = \gamma \left(\frac{h}{2\pi} \right) H_0 = h\nu$$

فالمعادلة بالنسبة للتردد للطاقة الممتصة $\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$

واذا عرفت القيمة الحقيقية لـ γ للبروتون في المعادلة الاله نعرف

البروتون يجب ان يمتص اشعاع له تردد 60 MHz في مجال سدة 14000 Gauss

Factors that influence the chemical shift in NMR

It is important to understand trend of chemical shift in terms of NMR interpretation.

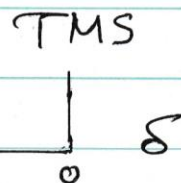
The proton NMR chemical shift is affected by nearness to electronegative atoms (O, N, halogen) and unsaturated groups ($C=C$), ($C=O$), aromatic.

Electronegative groups move to the down field (left) increase in ppm. Unsaturated groups shift to downfield (left) when affecting nucleus is in the plane of the unsaturation. The factors that influence the chemical shift in NMR are

1) Electron withdrawing groups, these groups led to deshielding (Electronegativity effects)

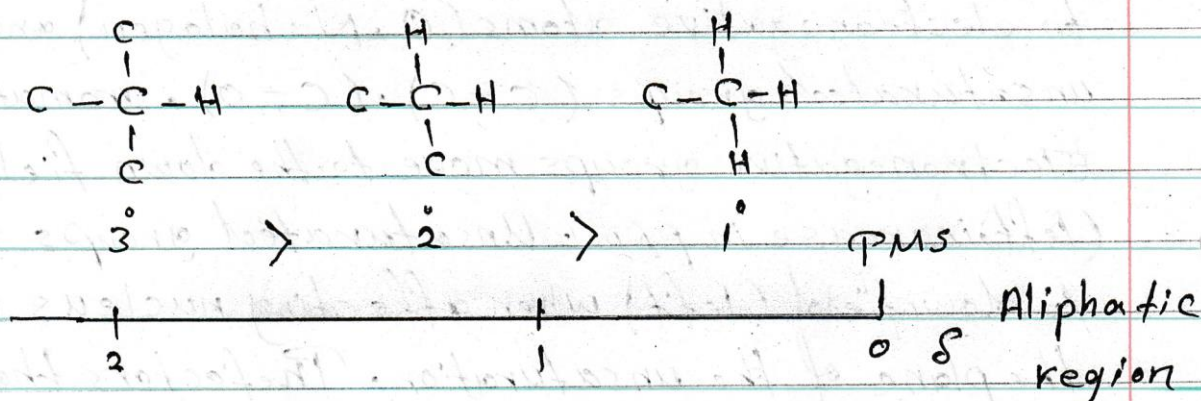
Compound $CH_3 X$	CH_3F	CH_3OH	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I
Element X	F	O	Cl	Br	I
Electronegativity of X	4	3.5	3.1	2.8	2.5
Chemical shift δ	4.26	3.40	3.05	2.68	2.16

Where these elements reduce the electrons density around the protons, hence the effect of the magnetic field was decreased. In other words reduces the process of blocking the protons.



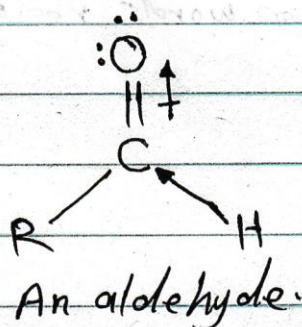
27 Hybridization effects.

sp^3 Hydrogens: - All hydrogens attached to purely sp^3 Carbon atoms have resonance in the limited range from 0 to 2 ppm



sp^2 Hydrogens

Hydrogens attached to sp^2 Carbon atoms have resonance in chemical shift more than sp^3 , where vinyl hydrogens ($-\text{C}=\text{C}-\text{H}$) have resonance in the range from 4.5 to 7 ppm. Also, aromatic hydrogens appear in a range farther downfield (7 to 8 ppm). Aldehyde protons also attached to sp^2 Carbon appear even farther downfield 9 to 10 ppm than aromatic protons, since the inductive effect of the electronegative oxygen atom further decreases the electron density on the attached proton. Aldehyde protons, like aromatic and alkene protons

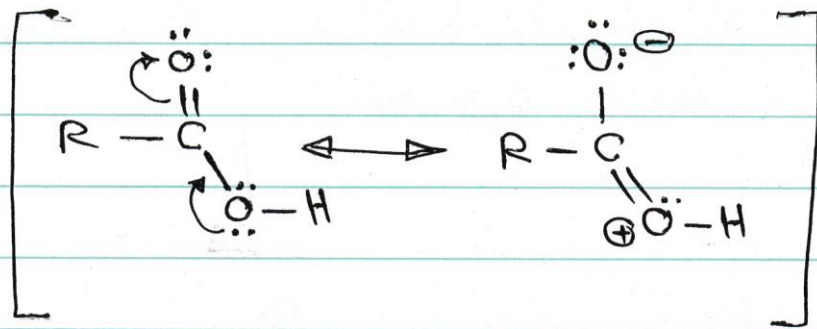


sp Hydrogens

sp hydrogens have resonance in chemical shift higher than sp^2 and sp^3 due to withdrawing. But acetylenic hydrogens ($-C\equiv C-H$) appear anomalously at 2 to 3 ppm owing to anisotropy. (Why? H.W)

3) Acidic and exchangeable protons; Hydrogen Bonding & Acidic hydrogens

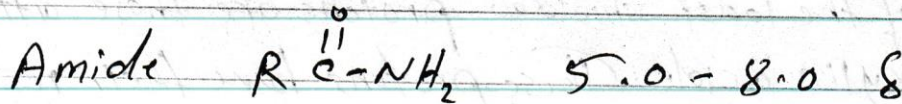
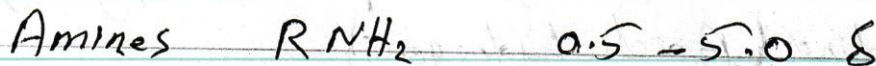
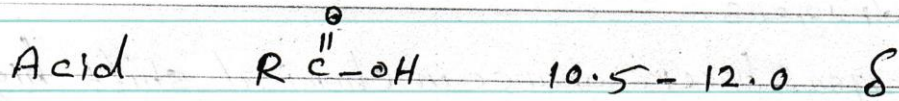
Some of the least shielded protons are those attached to carboxylic acids. These protons have their resonances at 10 to 12 ppm



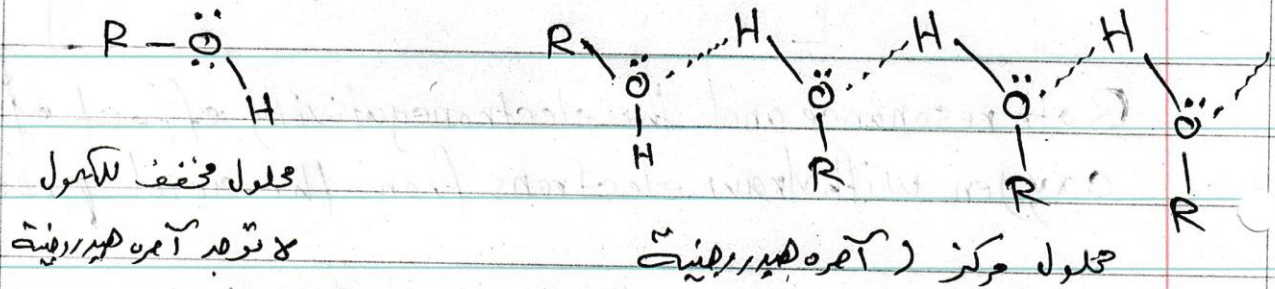
Both resonance and the electronegativity effect of oxygen withdraw electrons from the acid proton.

Hydrogen Bonding and Exchangeable Hydrogens.

Protons that can exhibit hydrogen bonding for example hydroxyl or amino protons, exhibit extremely variable absorption positions over a wide range. The more hydrogen bonding that takes place, the more deshielded a proton becomes.



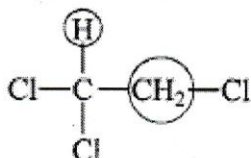
The hydrogen bonding reduces the electronegativity on the hydrogen atom



تعتمد آصرة الهيدروجينية على التركيز ففي المراكيز المنخفضة تقل تقل الرابطة
 ويزداد الجذب أي تقل التفرقة للبروتونات من قبل الإلكترونات فتكون
 الأزمات δ 0.5 - 1.0 أي مجال عالي اما المراكيز المرتفعة فتكون
 هناك رابطة هيدروجينية بكل واسع أي سوف يقل الجذب وتزداد
 التفرقة للبروتونات فتظهر أزمات كبيرة (δ 4 - 5)

SPIN-SPIN SPLITTING ($n + 1$) RULE

We have discussed the manner in which the chemical shift and the integral (peak area) can give information about the number and types of hydrogens contained in a molecule. A third type of information to be found in the NMR spectrum is that derived from the spin-spin splitting phenomenon. Even in simple molecules, one finds that each type of proton rarely gives a single resonance peak. For instance, in 1,1,2-trichloroethane there are two chemically distinct types of hydrogens:



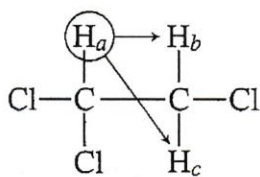
On the basis of the information given thus far, one would predict two resonance peaks in the NMR spectrum of 1,1,2-trichloroethane, with an area ratio (integral ratio) of 2:1. In reality, the high-resolution NMR spectrum of this compound has five peaks: a group of three peaks (called a **triplet**) at 5.77 ppm and a group of two peaks (called a **doublet**) at 3.95 ppm. Figure 3.25 shows this spectrum. The methine (CH) resonance (5.77 ppm) is said to be split into a triplet, and the methylene resonance (3.95 ppm) is split into a doublet. The area under the three triplet peaks is 1, relative to an area of 2 under the two doublet peaks.

This phenomenon, called **spin-spin splitting**, can be explained empirically by the so-called **$n + 1$ Rule**. Each type of proton "senses" the number of equivalent protons (n) on the carbon atom(s) next to the one to which it is bonded, and its resonance peak is split into ($n + 1$) components.

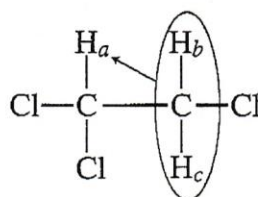
Examine the case at hand, 1,1,2-trichloroethane, utilizing the $n + 1$ Rule. First the lone methine hydrogen is situated next to a carbon bearing two methylene protons. According to the rule, it has

Spin-Spin Splitting ($n + 1$) Rule

two equivalent neighbors ($n = 2$) and is split into $n + 1 = 3$ peaks (a triplet). The methylene protons are situated next to a carbon bearing only one methine hydrogen. According to the rule, these protons have one neighbor ($n = 1$) and are split into $n + 1 = 2$ peaks (a doublet).



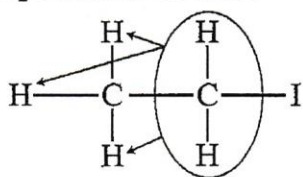
Two neighbors give a triplet
($n + 1 = 3$) (area = 1)



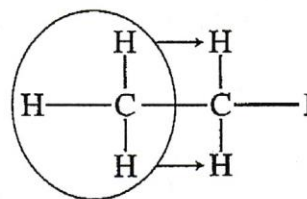
One neighbor gives a doublet
($n + 1 = 2$) (area = 2)

Equivalent protons
behave as a group

Before proceeding to explain the origin of this effect, let us examine two simpler cases predicted by the $n + 1$ Rule. Figure 3.26 is the spectrum of ethyl iodide ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$). Notice that the methylene protons are split into a quartet (four peaks) and the methyl group is split into a triplet (three peaks). This is explained as follows:



Three equivalent neighbors give a quartet
($n + 1 = 4$) (area = 2)

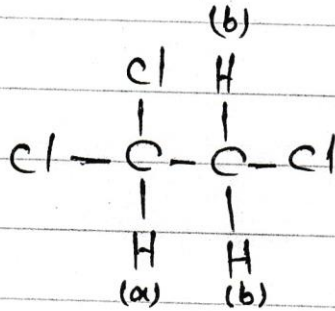


Two equivalent neighbors give a triplet
($n + 1 = 3$) (area = 3)

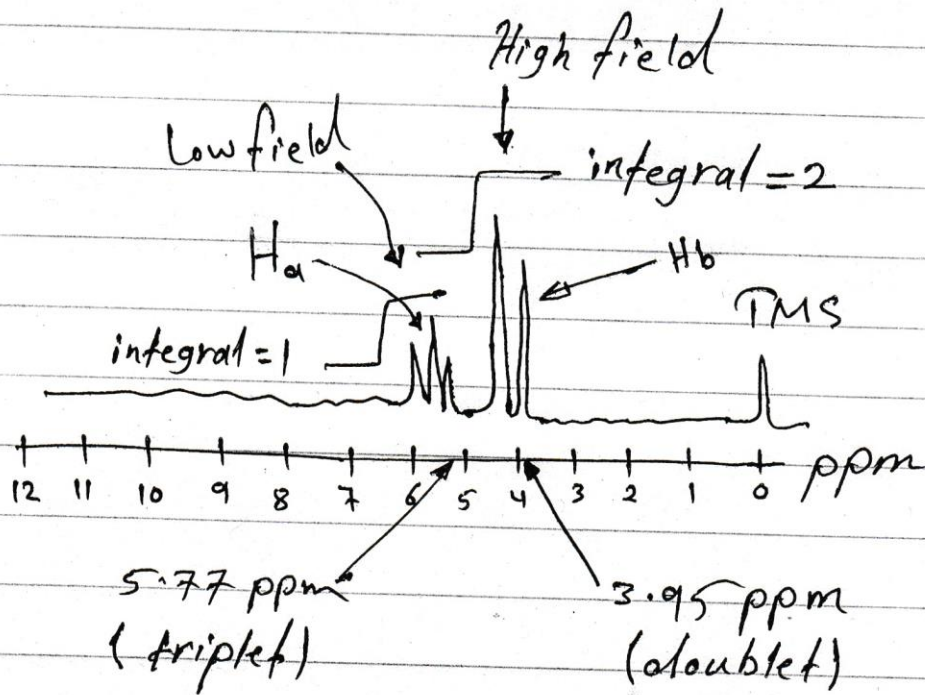
Spin-Spin Splitting

انتشار إشارات الرنين بسبب ذرات هيدروجين المتجاورة.

The spectrum of 1,1,2-trichloroethane



Two type of protons are (a) and (b)



The signal is represents $(n+1)$ where (n) is number of protons nearby.

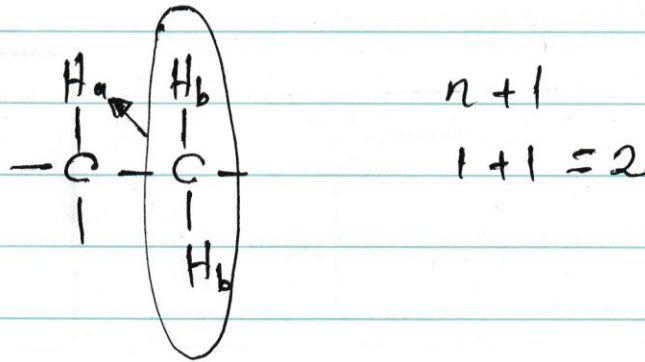
$n + 1$
 $2 + 1 = 3$
 لذلك إشارات تتكون ثلاثية

$n + 1$
 $2 + 1 = 3$
 لذلك إشارات تتكون ثلاثية

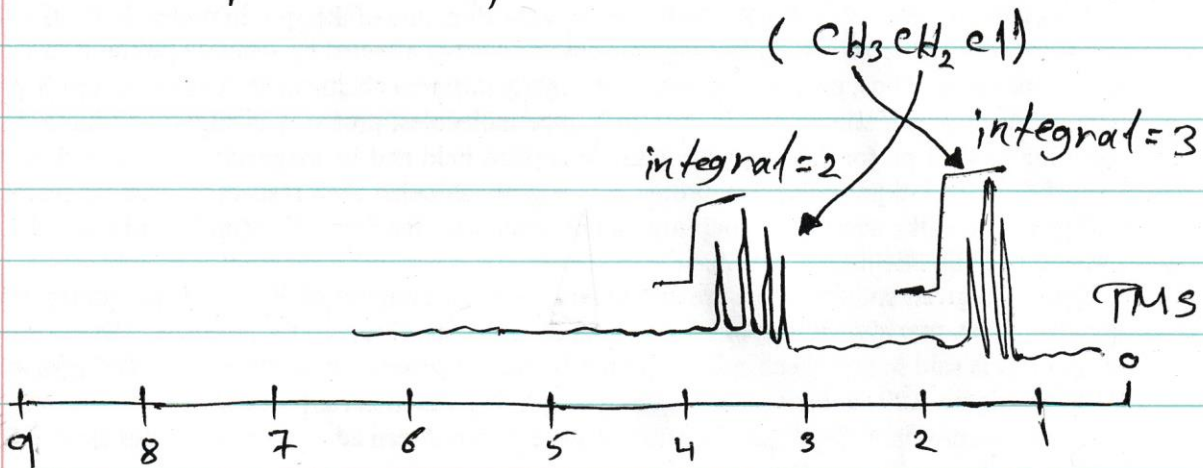
$$\begin{array}{c}
 \text{Ha} \\
 | \\
 -\text{C}-\text{C}- \\
 | \quad | \\
 \quad \text{Hb}
 \end{array}$$

عدد البروتونات المتجاورة للبروتون Ha هي اثنين لذلك إشارات تتكون ثلاثية

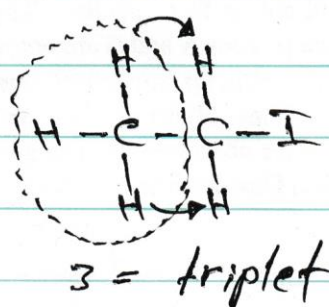
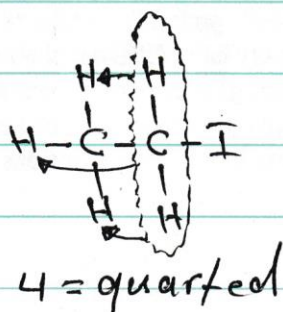
أما البروتونات H_b فهي متماثلة وتعتبر واحدة (بسيطة واحدة) ولا إشارة لها شاردة من البروتونات المجاورة زائد واحد $(n+1)$



The spectrum of CH_3CH_2Cl

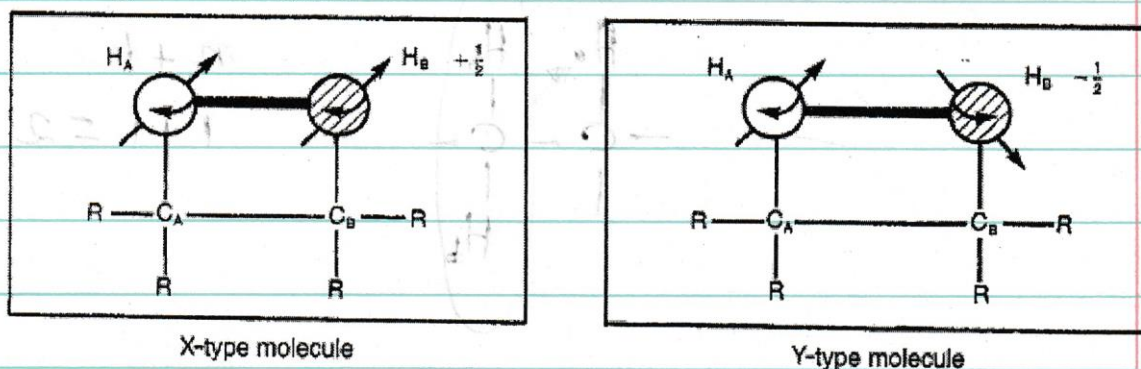


إن إشارة مجموعة الميثيلين تظهر في مجال مغناطيسي واطن بسبب ارتباطها بذرة الكلورين (ذرة الكلور) وهي واحدة للإلكترونات أما مجموعة الميثيل تظهر في مجال مغناطيسي عالي لأن الكثافة الإلكترونية عليها تكون أكثر لعدم ارتباطها بذرة هالوجين، فإشارة CH_2 هي بسيطة و إشارة CH_3 ثلاثية حسب القاعدة $(n+1)$



THE ORIGIN OF SPIN-SPIN SPLITTING

Spin-spin splitting arises because hydrogens on adjacent carbon atoms can "sense" one another. The hydrogen on carbon A can sense the spin direction of the hydrogen on carbon B. In some molecules of the solution, the hydrogen on carbon B has spin $+\frac{1}{2}$ (X-type molecules); in other molecules of the solution, the hydrogen on carbon B has spin $-\frac{1}{2}$ (Y-type molecules). Figure 3.28 illustrates these two types of molecules.

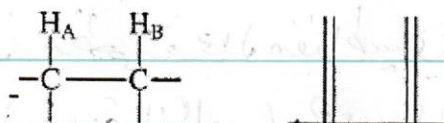


Two different molecules in a solution with differing spin relationships between protons H_A and H_B .

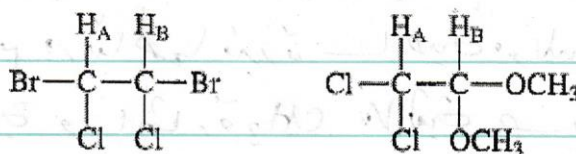
The chemical shift of proton A is influenced by the direction of the spin in proton B. Proton A is said to be **coupled** to proton B. Its magnetic environment is affected by whether proton B has a $+\frac{1}{2}$ or a $-\frac{1}{2}$ spin state. Thus, proton A absorbs at a slightly different chemical shift value in type X molecules than in type Y molecules. In fact, in X-type molecules, proton A is slightly deshielded because the field of proton B is aligned with the applied field and its magnetic moment adds to the applied field. In Y-type molecules, proton A is slightly shielded with respect to what its chemical shift would be in the absence of coupling. In this latter case, the field of proton B diminishes the effect of the applied field on proton A.

Since in a given solution there are approximately equal numbers of X- and Y-type molecules at any given time, two absorptions of nearly equal intensity are observed for proton A. The resonance of proton A is said to have been split by proton B, and the general phenomenon is called **spin-spin splitting**. Figure 3.29 summarizes the spin-spin splitting situation for proton A.

Of course, proton A also "splits" proton B, since proton A can adopt two spin states as well. The final spectrum for this situation consists of two doublets:



Two doublets will be observed in any situation of this type except one in which protons A and B are identical by symmetry, as in the case of the first of the following molecules.

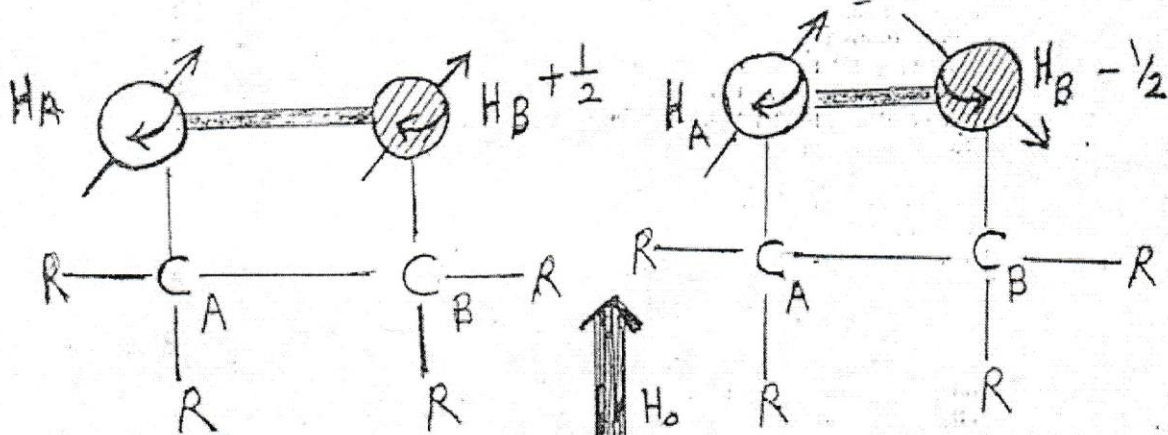


The first molecule would give only a single NMR peak, since protons A and B have the same chemical shift value and are, in fact, identical. The second molecule would probably exhibit the two-doublet spectrum, since protons A and B are not identical and would surely have different chemical shifts.

Note that except in unusual cases, coupling (spin-spin splitting) occurs only between hydrogens on adjacent carbons. Hydrogens on nonadjacent carbon atoms generally do not couple strongly enough to produce observable splitting, although there are some important exceptions to this generalization, which Chapter 5 will discuss.

سبب انشطارات الخزم Origin of Spin-Spin Splitting

يحدث الانشطار في قيمة اقتران NMR لان ذرات الهيدروجين المتجاورة تؤثر الواحدة على الاخرى، فمثلاً ذرة الهيدروجين A تتأثر بدوران ذرة الهيدروجين B المتجاورة وبالعكس. بعض الجزيئات في المحلول تكون فيها ذرات الهيدروجين B على ذرات الكربون ذات دوران مع اتجاه عقرب الساعة اي $+\frac{1}{2}$ كما في الشكل (أ) والبعض الآخر من الجزيئات في المحلول يكون الدوران مع اتجاه دوران عقرب الساعة اي $-\frac{1}{2}$ كما في الشكل (ب) اي عكس اتجاه المجال المغناطيسي.

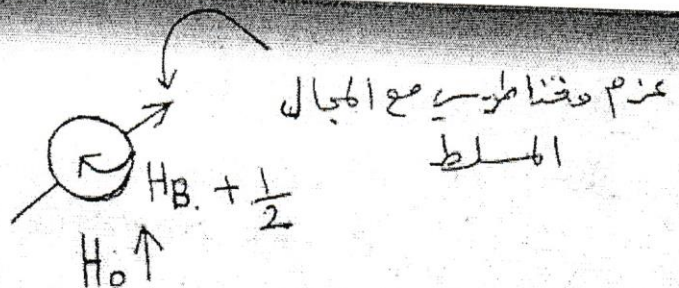


اتجاه دوران H_B مع اتجاه المجال المسلط طاقة عاظمة
 اتجاه دوران H_B عكس اتجاه المجال طاقة عالية

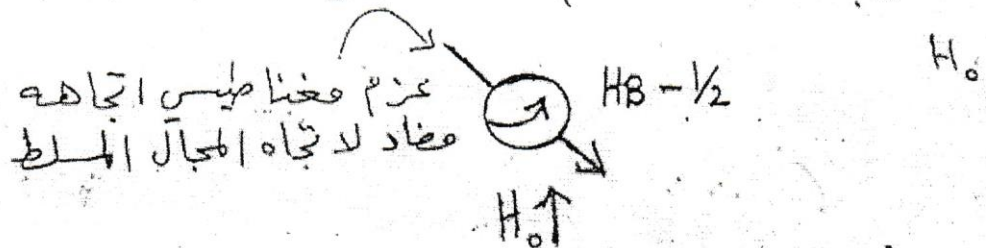
شكل - 1 -

شكل - 2 -

اذن الاذاعة الكيميائية δ لبروتون A تتأثر بفعل اتجاه دوران البروتون B. اي يمكن القول بان البروتون A يزجج مع البروتون B والمجيب المغناطيسي للبروتون A يتأثر بحالات دوران البروتون B. لذلك فان بروتون A تكون له اذاعة كيميائية في الشكل الاول تختلف عن الشكل الثاني، وفي الحالة الاولى البروتون A يكون غير محجوب لان مجال البروتون B مع المجال المسلط وتغزه المغناطيسي يضاف الى المجال المغناطيسي المسلط H_0 .



اما في الحالة الثانية فان بروتون A يكون بعض الشيء مقلقا او محجوبا اكثر مما لو كان لوحده ولا يجاوره بروتون آخر وفي هذه الحالة مجال بروتون B يقلل من تأثير المجال المغناطيسي الخارج على البروتون A لانه يولد من دورانه عزم مغناطيسي عكس اتجاه المجال المغناطيسي المثلط



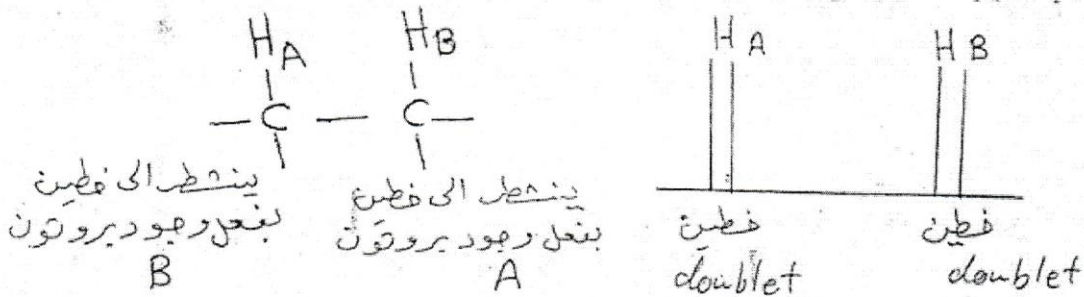
والملاحظة ان دوران البروتون B يولد عزم مغناطيسي اما يكون مع اتجاه المجال المثلط فتظهر قمة بروتون A الدول في اذاعة كيميائية δ كبيرة او يكون الدوران عكس المجال المثلط فتظهر قمة اعصابها بروتون A الثانية في اذاعة كيميائية δ قليلة اي في مجال مغناطيسي اقل اي في مهبة TMS

الاذاعة الكيميائية δ لبروتون A في الحالة الدول عندما يكون اتجاه دوران بروتون B مع اتجاه المجال المغناطيسي المحجب عن قبل بروتون B قليل

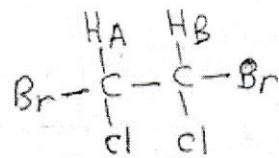
الاذاعة الكيميائية لبروتون A في الحالة الثانية عندما يكون اتجاه دوران بروتون B ضد المجال المغناطيسي الخارج المحجب عن قبل بروتون B اكثر

الاذاعة الكيميائية لبروتون A فيهما لو كان البروتون لوحده ولا يجاوره بروتون B δ ppm

اذن البروتون A يعطى فطين doublet بسبب تأثير البروتون B عليه ونفس الشيء يحدث لبروتون B كذلك يعطى فطين doublet بسبب تأثيره بالبروتون A

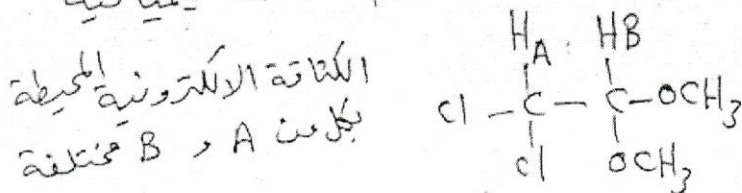


اذن دائماً يكون هناك صمتان وكل واحدة منطوية الى فطين بالما اذا كانت البروتونات B و A صتماثلتين في المحيط المغناطيسي المحيط بهما كما في المركب التالي حيث نلاحظ قيمة واحدة فقط تعود الى البروتونات B و A وذلك لان لهم اشارة كيميائية واحدة وفي الحقيقة صتماثلتان

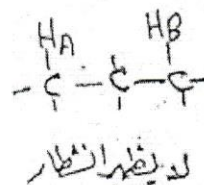
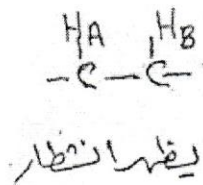


نفس الظروف تحيط بل من A ، B

اما في المركب التالي فان كل قيمة منطوية الى فطين وذلك لان بروتون A يختلف من بروتون B وان لهم اشارة كيميائية مختلفة

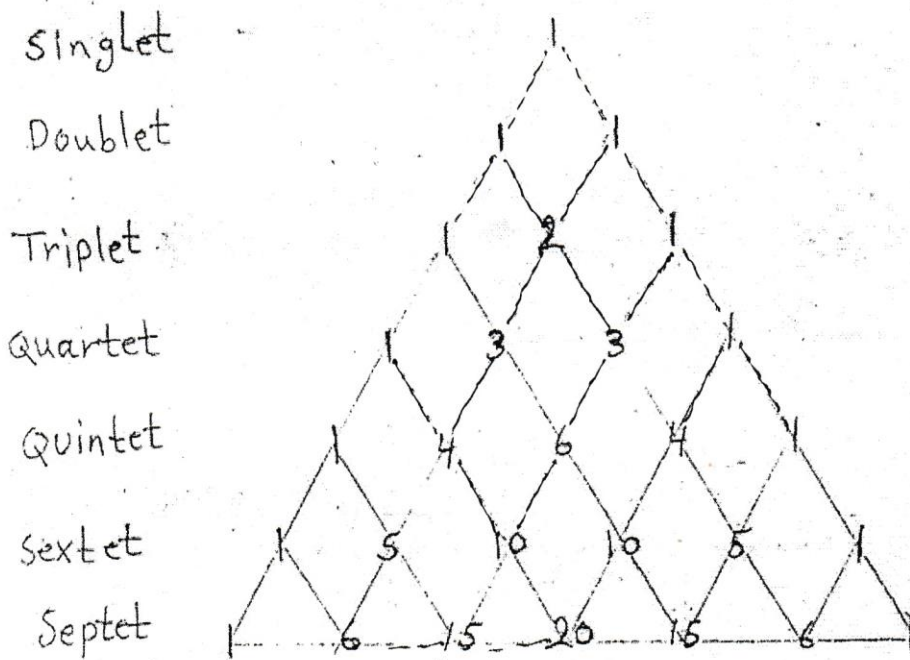


ان الازدواج بين البروتونات يحدث عندما تكون صتاورة اي الانظار يحدث فقط عندما تتجاور بروتونات B و A اما اذا كانت مفصولة فلا يحدث ازدواج ار انظار



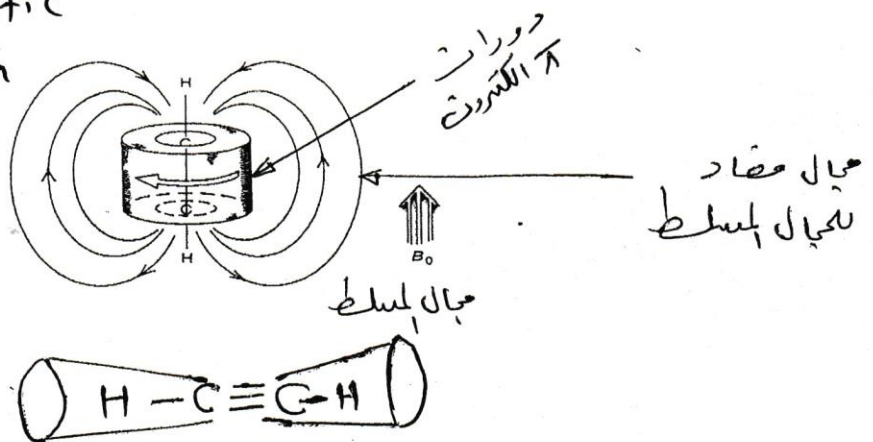
Pascal's Triangle قاعدة باكال

ان الشدات النسبية لقيم المتعددة تعتمد على n فان قيم
 الثنائية doublet ($n=1$) هي نسبة 1:1 وقيم الثلاثية
 triplet هي نسبة 1:2:1 اما الرباعية Quartets فهي
 نسبة 1:3:3:1 وهذه التعددية والشدات النسبية يمكن
 الحصول عليها من مثلث باكال

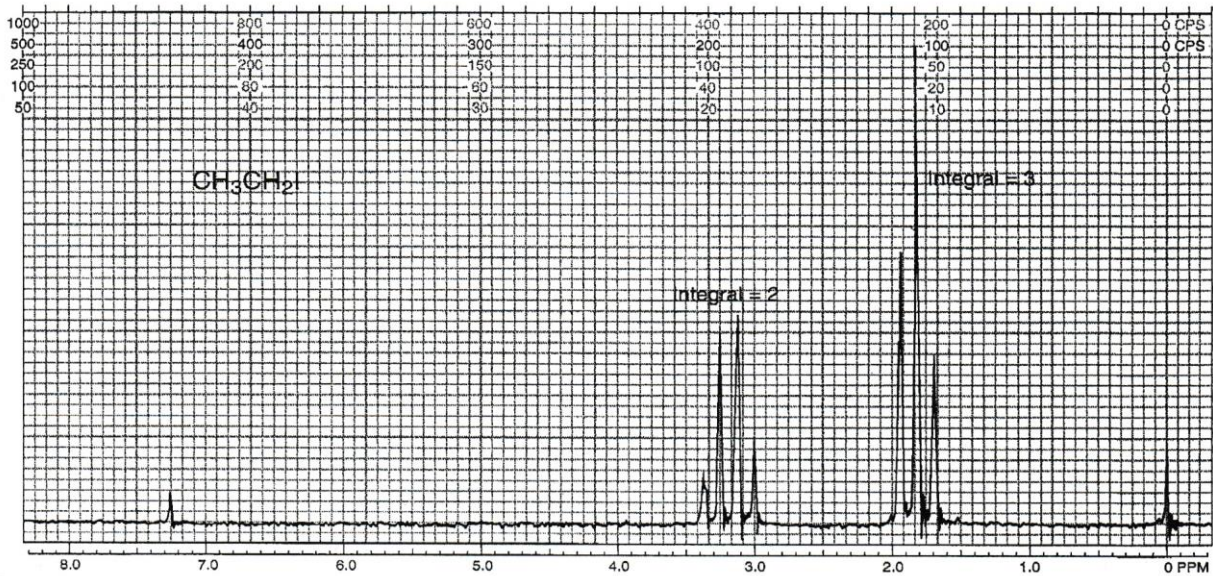
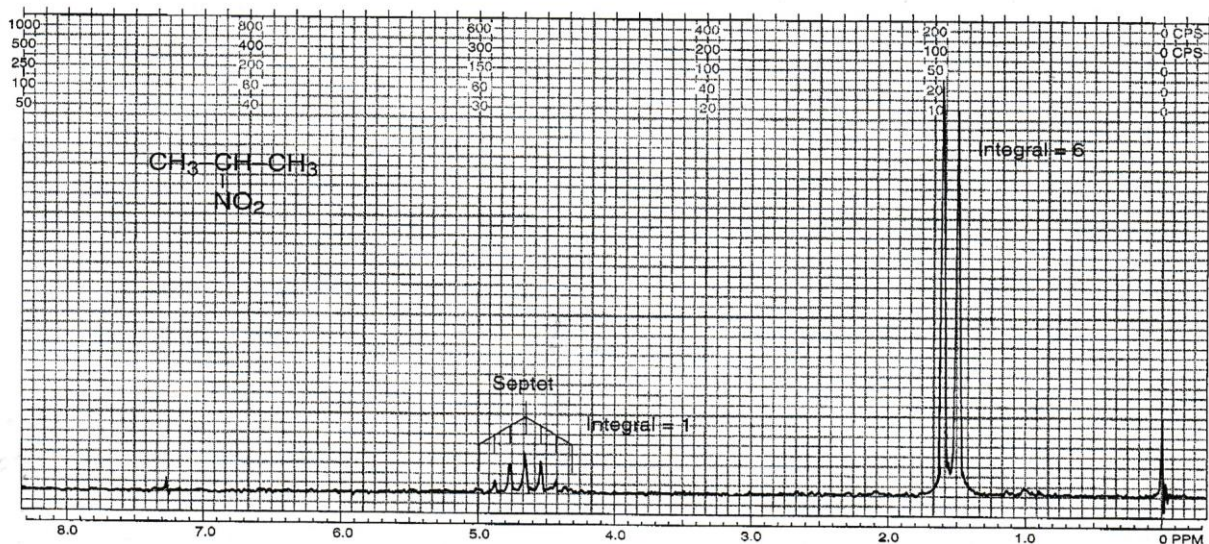
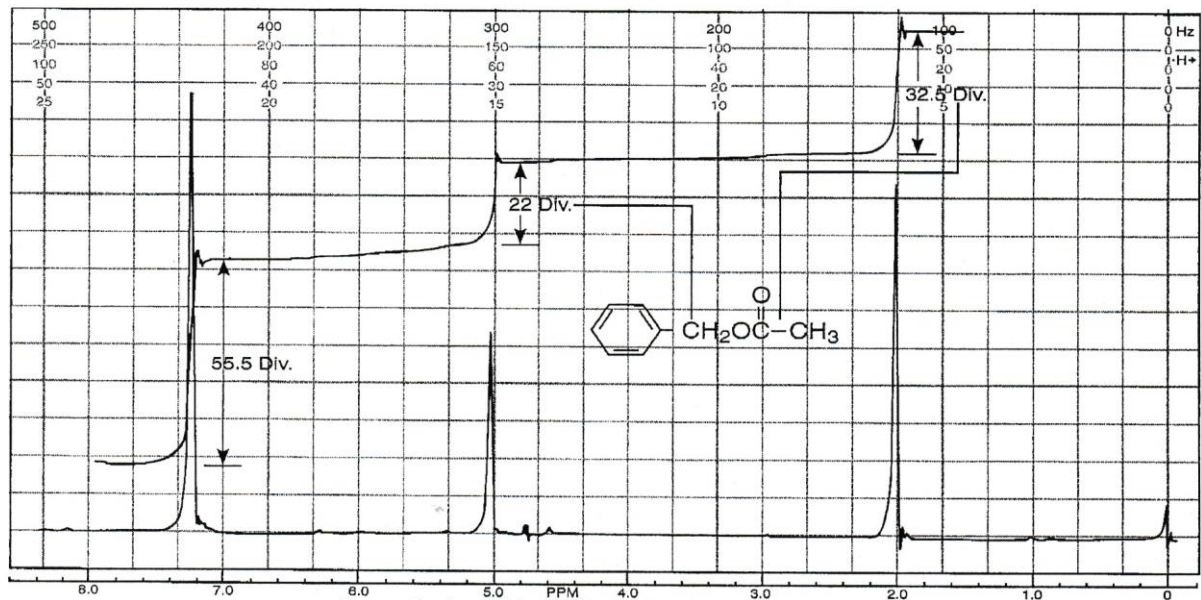


كما يردتومات الاستيلين تظهر في ازمات كيميائية قليلة كل ذلك
 وذلك لان المجال المغناطيسي المتولد نتيجة دورات الالكترونات π
 الكيميائية يردتومات الاستيلين
 التي تظورها بازمات كيميائية قليلة.
 Shielding هائولي

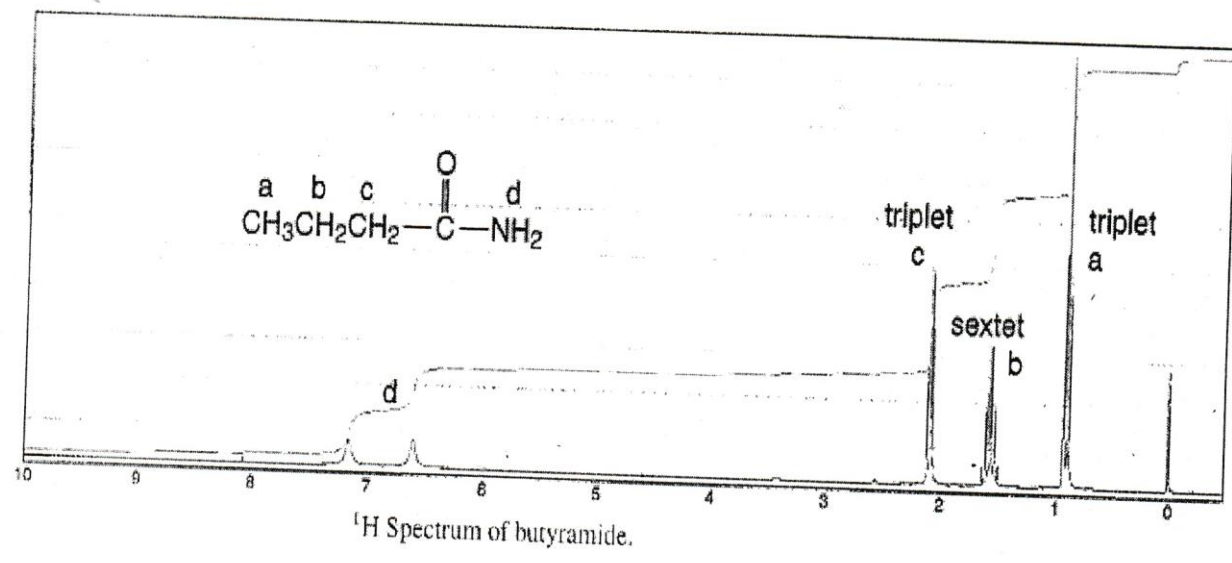
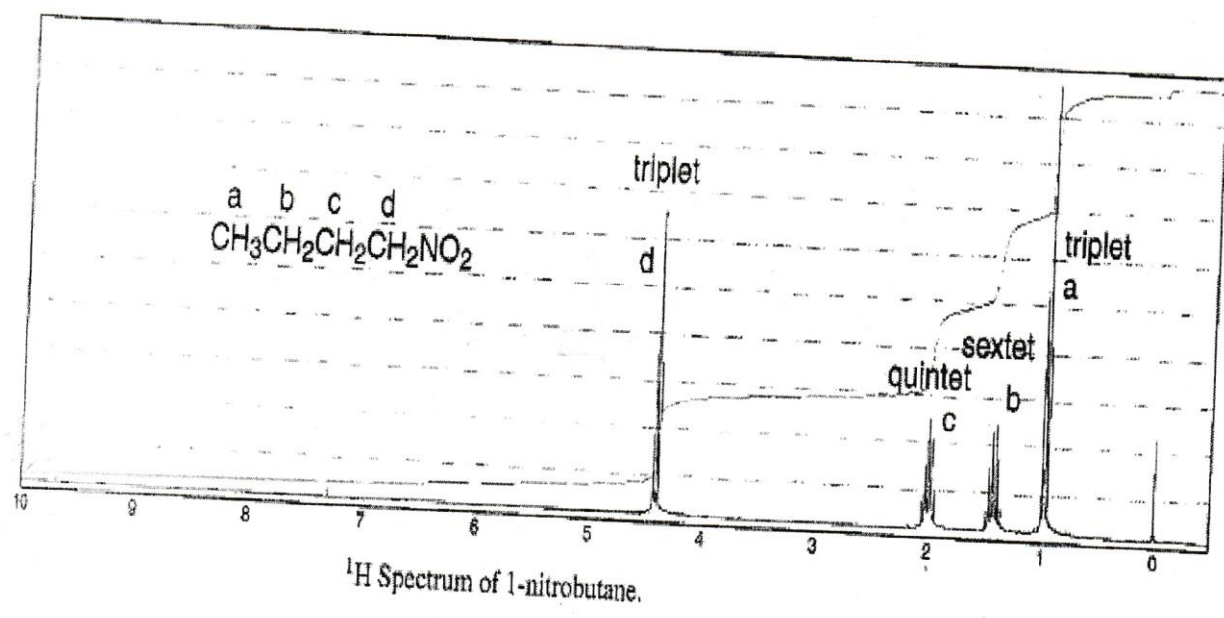
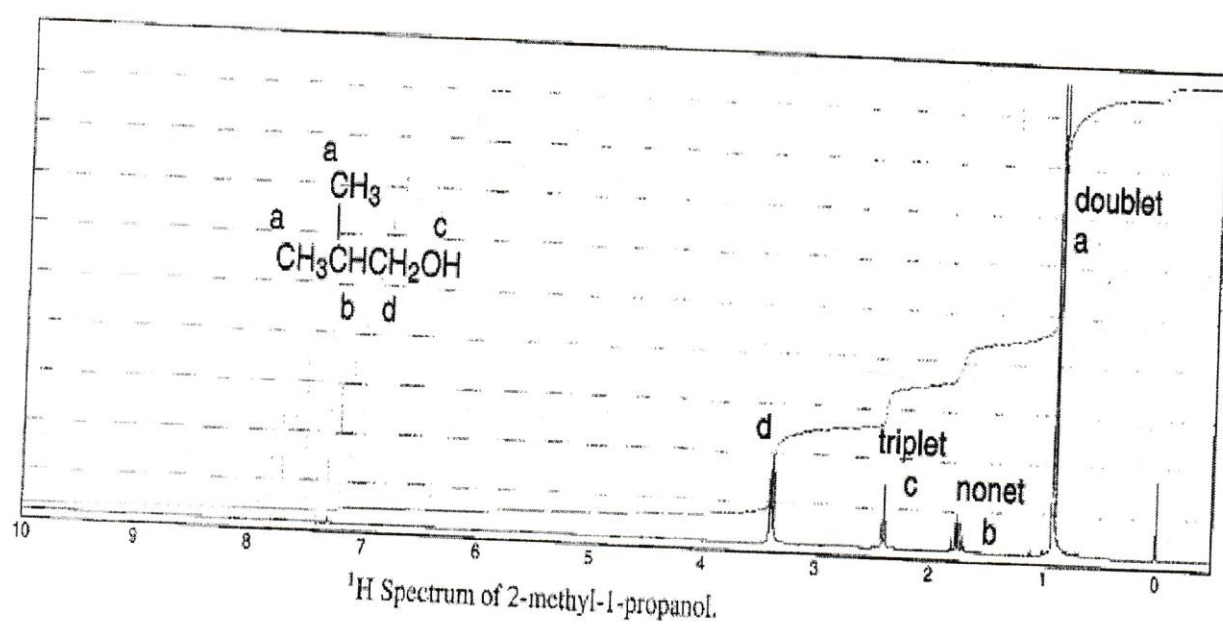
Q/ Explain the magnetic anisotropy effect in acetylene (H-w)



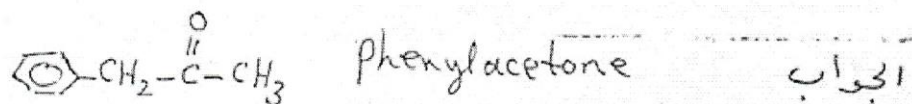
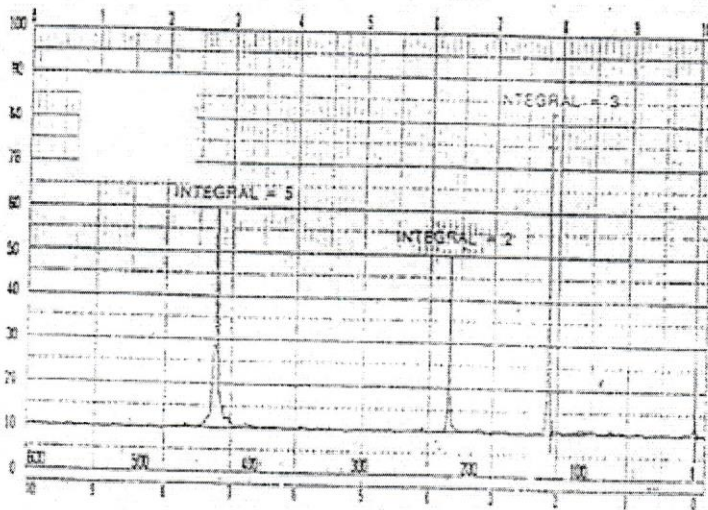
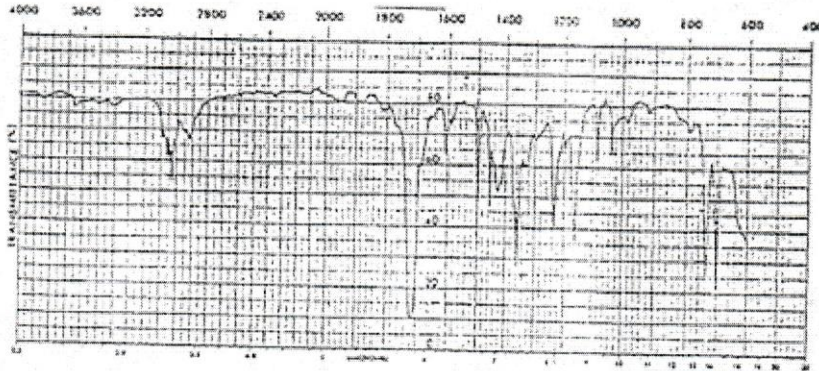
هجا البروتونات
 الاستيلينية

The ^1H NMR spectrum of ethyl iodide (60 MHz).The ^1H NMR spectrum of 2-nitropropane (60 MHz).

Determination of the integral ratios for benzyl acetate.

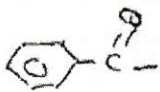


استنتاج الصيغة التركيبية للمركب $C_9H_{10}O$ من طيف
الاشعة تحت الحمراء IR وطيف الرنين النووي المغناطيسي
 1H NMR المرفق .



في الشكل الادول القيمة الى يمين 3000cm^{-1} تعود الى اهتزاز المط للأصيرة
C-H الأروماتية . والقيمة الى يمينها 2900cm^{-1} تعود الى اهتزاز
المط للأصيرة C-H الألفاتية . القيمة في 1720cm^{-1} تعود الى
اهتزاز المط للأصيرة $C=O$ وهذا الموقع هو للكيتون الاعتيادي
الذي تكون فيه مجموعة $C=O$ غير متصلة
مباشرة مع الحلقة . القيم في 1460cm^{-1} ، 1600cm^{-1} تعود الى اهتزاز
المط للأصيرة $C=C$ الأروماتية . القيم في 740cm^{-1} ، 700cm^{-1} تعود

الى اهتزاز الـ C-H خارج المستوى (oop) للأصيرة C-H
 الدورانية وهذا الموقع يخصص الحلقة الدورانية امدية التعويض.
 في الشكل الثاني طيف ¹H NMR نلاحظ قسم مفردة Singlets وكثرة المواضع

4.68 ppm و 2.1 ppm وهما تدوران الى الجايغ CH₂ و CH₃ على التوالي.
 نلاحظ ان هذه الجايغ متجاورة لما وصلنا الى قسم مفردة. اذن
 تكون بمجموعة =C=O بين الدئنين اي بهذه الشكل -CH₂-C(=O)-CH₃
 اي انه اذا كانت >C=O بالشكل التالي -C(=O)-CH₂-CH₃ كان عندنا
 قسم غير مفردة. والدليل الآخر ان >C=O غير متصلة
 مباشرة مع الحلقة فهو ظهور بدتونات الحلقة الدورانية
 بكل مفرد (singlet) 5H. نلاحظ ان >C=O متصلة مع
 الحلقة مباشرة كما ظهرت بدتونات الحلقة بشكل مفرد
 لانه اتصال >C=O بالحلقة مباشرة  تحول
 بدتونات الحلقة تعطي قمة متعددة (multiplet)

IR

الجواب بكل مختصر

- at 3000 cm⁻¹ is the aromatic (C-H) absorption (stretch)
- 2900 cm⁻¹ is the (C-H) aliphatic stretch.
- 1720 cm⁻¹ is the >C=O stretch.
- 1600 cm⁻¹ and 1460 cm⁻¹ is the C=C Aromatic stretch.

¹H NMR

- δ 2.1 (singlet) is for 3H of CH₃ group.
- δ 3.68 (singlet) is for 2H of CH₂ group
- δ 7.2 (singlet) is for 5H of the ring

نلاحظ ان المذيبات المستخدمة في طيف NMR يجب ان لا تعطي إشارة أو
 تعطي إشارة ضمن اذاعة كيميائية ثابتة ومن هذه المذيبات هي

DMSO, DMF, CDCl₃, CCl₄

الوحدات التي تعبر عن موقع هزم طيف الرنين النووي المغناطيسي

ليتم تعيين ترددات الاقتران للبروتونات نسبة الى مرجع مناسب وقت ثم يمكن التعبير عن الانزياح الكيميائي بمقدار الفرق بين تردد الرنين لبروتونات العينة ν_{sample} والتردد الرنيني لبروتونات المرجع $\nu_{standard}$ اي رابع ميثيل السيلكون TMS في المحلول الحاوي على المركب المراد فحصه اي مرجع داخلي ويفضل للأسباب التالية

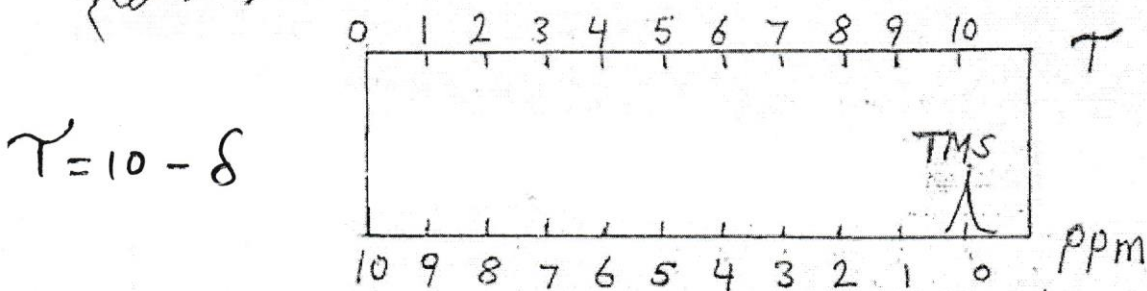
- 1- غير فعال كيميائياً ولا يتحد مع العينة
- 2- مركب متطاير يمكن استعادة العينة منه
- 3- يحصل له رنين في مجال مغناطيسي قوي جداً وكل المركبات العضوية تقريباً تظهر بعيداً عنه. نستطيع تحديد الاطراف وذلك يجعل قيمة TMS مساوية صفراً بالاذا كانت قد ظهرت اية هزمة في مجال اقوى من المجال الذي تظهر فيه هزم المرجع فعدد كذا

تكون الهزمة سالبة اي قيمتها اقل من الصفر وتعرف الانزياح الكيميائي التي يرمز لها بالرمز δ بانزياح

$$\delta (\text{in parts per million}) = \frac{(\nu_{sample} - \nu_{TMS}) \text{ in Hz}}{\text{Spectrometer frequency in MHz}}$$

$$\delta (\text{جزء بالمليون}) = \frac{\nu_{العينة} - \nu_{TMS} \text{ بالهرتز}}{\text{تردد الجهاز بالميكاهرتز}}$$

وهناك نظام آخر هو قياس التاو τ $\tau = 10 - \delta$ وتزداد مع زيادة المجال المغناطيسي. المثلج و TMS يأخذ القيمة 10 في هذا النظام



$$\tau = 10 - \delta$$

Question: ^1H NMR spectrum of methyl ethyl ketone (2-Butanone) was recorded on 60 MHz and the TMS as internal reference. A signal at 130 Hz was observed, Calculate the chemical shift in part per million.

$$\delta (\text{ppm}) = \frac{130 \text{ Hz}}{60 \text{ MHz}} = 2.17 \text{ ppm}$$

Question: Calculate the chemical shift in part per million for proton its frequency 128 Hz in the device its frequency 60 MHz

$$\delta (\text{ppm}) = \frac{128 \text{ Hz}}{60 \text{ MHz}} = 2.13 \delta$$

سما بررتوت يعطي زئيين 90 Hz بغير من TMS كذا يكون المجال ذات سدة 14.10 Gauss و تردد الجهاز 60 MHz ماهي الا زامة (8) ب ppm و ماهي الا زامة ب Hz اذا زاد المجال من 14.10 الى 28.20 و تردد الجهاز الى 120 MHz

$$\delta = \frac{90 \text{ Hz}}{60 \text{ MHz}} = 1.5 \text{ ppm}$$

$$\delta = \frac{\text{الزامة (Hz)}}{120 \text{ MHz}}$$

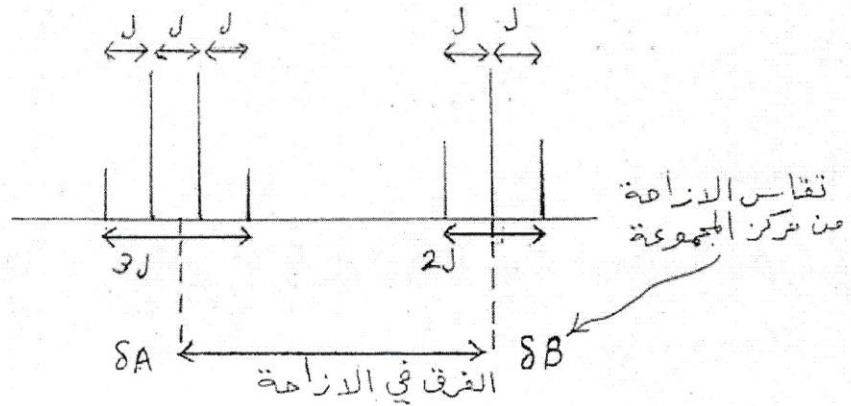
$$1.5 = \frac{\text{الزامة Hz}}{120}$$

في السؤال قد تصافى الى قد سدة المجال و تردد الجهاز اذن الا زامة الكيميائية تبعا برون تعبير

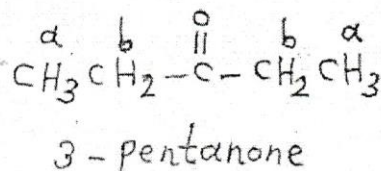
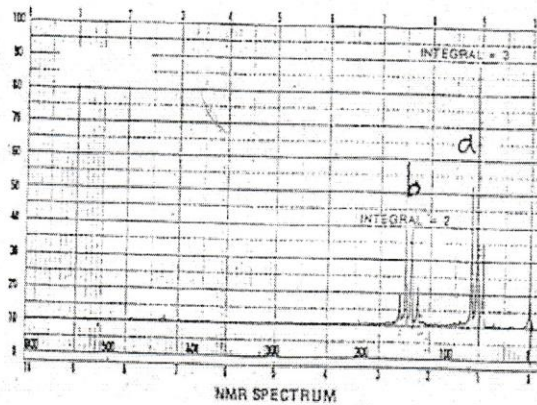
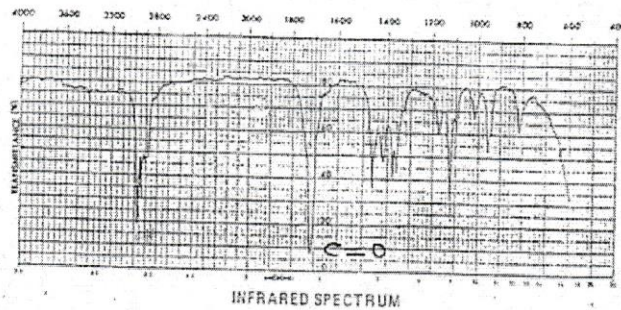
$$\text{الزامة (Hz)} = 1.5 \times 120 = 180 \text{ Hz}$$

ثابت الازدواج The coupling constant

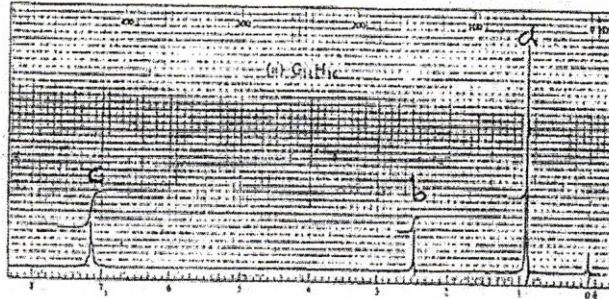
هو المسافة بين خطوط الانشطار في قمتهم NMR وتقاس بنفس وحدات الازاحة الكيميائية (δ) ويعبر عنها بالهرتز Hertz او عدد الذبذبات في الثانية (cps) cycles per second ويرمز له بالحرف J



استنتج الصيغة التركيبية للمركب $C_5H_{10}O$ من طيف IR وطيف H^1NMR في الشكلين المرفقين على التوالي



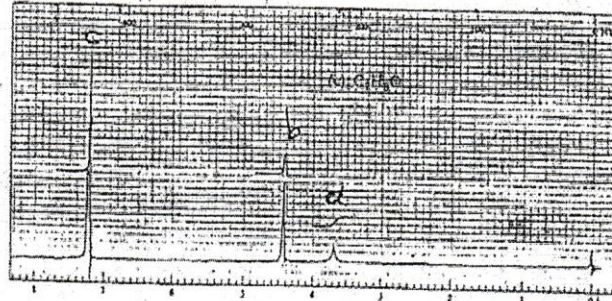
س/ أَسْتَنْجِ الصِّغَ التَّكْيِيبِيَةَ لِلرُّكِبَاتِ α , β , γ مِنْ أَطْيَافِ الرِّسْتِيَّةِ النُّوَوِيَّةِ
 المَغْنَامِيَّةِ ($^1H NMR$) الْمَرْفُوعَةِ.



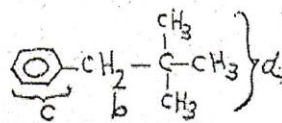
$C_{11}H_{16}$
 (a)



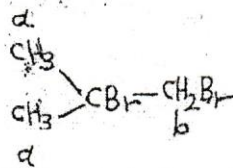
$C_4H_8Br_2$
 (b)



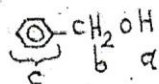
C_7H_8O
 (c)



(a) Neopentylbenzene



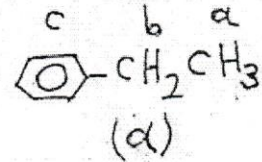
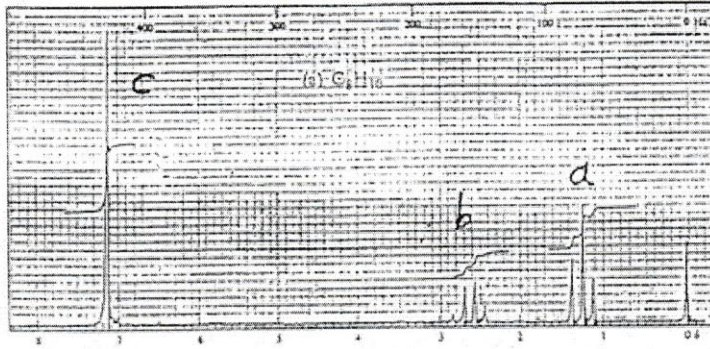
(b) Isobutylenebromide



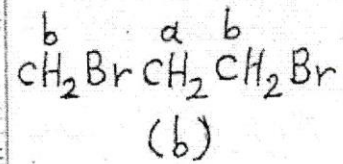
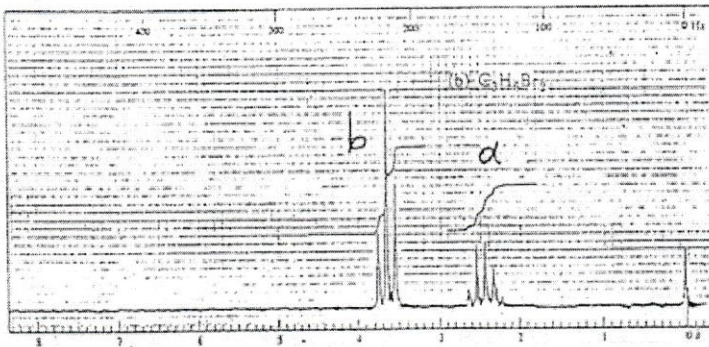
(c) Benzyl alcohol

5/ أَسْتَنْجِ الصِّغَةَ التَّكْوِينِيَّةَ لِلرُّكْبَاتِ a, b, c مِنْ أَطْيَافِ الرِّسْتِةِ النُّوَوِيَّةِ
 المَغْنَامِيَّةِ ($^1H NMR$) الْمَرْفُوعَةِ.

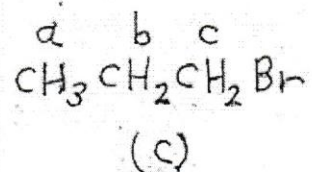
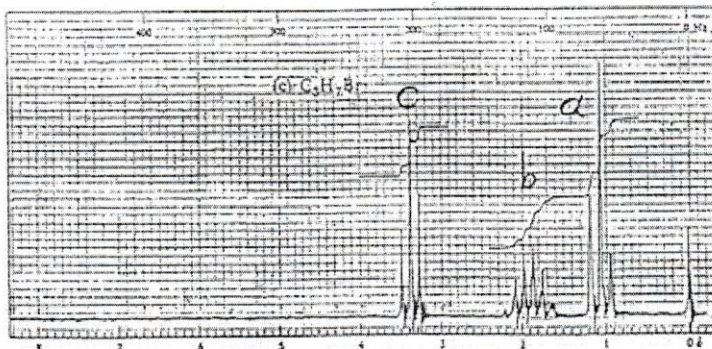
C_8H_{10}
 (a)



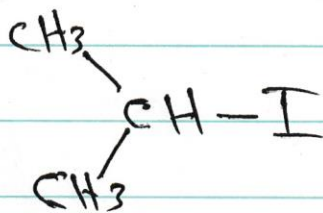
$C_3H_6Br_2$
 (b)



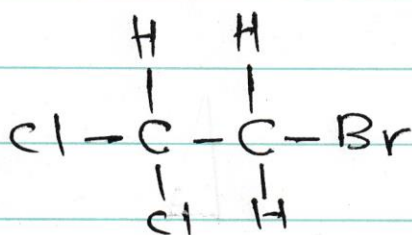
C_3H_7Br
 (c)



Question:- Draw the $^1\text{H NMR}$ for the compound



Question:- Draw the $^1\text{H NMR}$ for the compound



Question:- Draw the $^1\text{H NMR}$ for n-propyl bromide