

به نام خدا

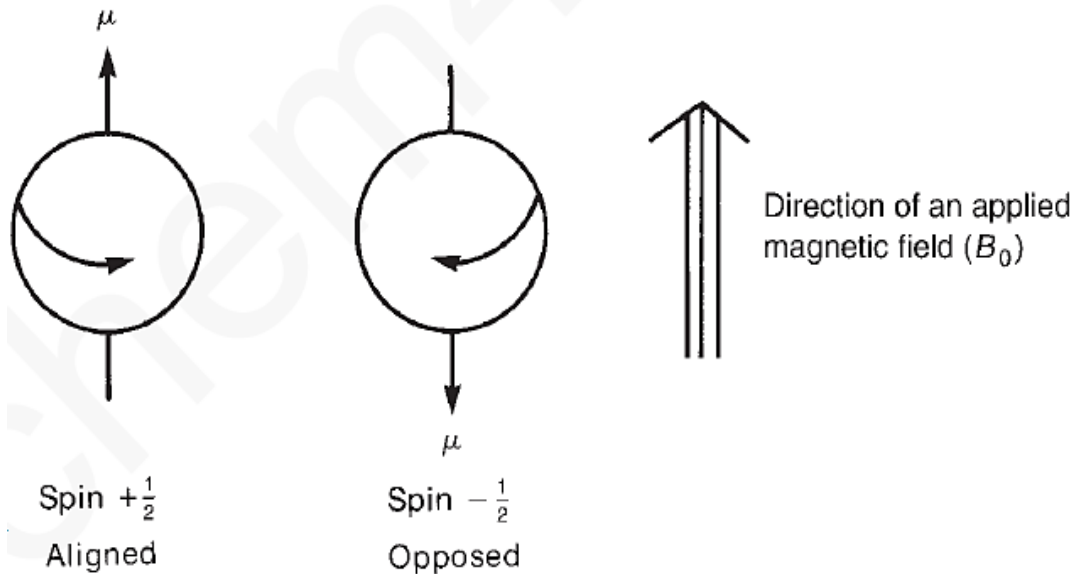
Basics of ¹H NMR

تهیه و تنظیم: امیرمهدی ایمان زاده
دکتر داروساز و رزیدنت فارماسیوتیکس
2025-2026

اصول کوانتومی رزونانس مغناطیسی

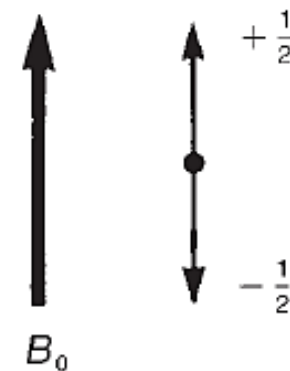
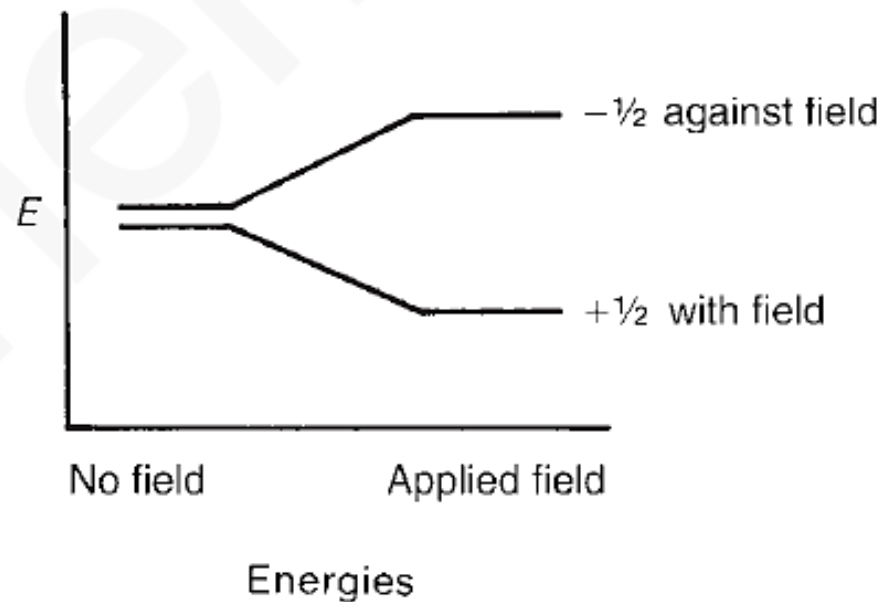
- میدانیم که پروتون اسپین منفی و مثبت یک دوم دارد. همانطور که در شکل میبینیم دو حالت داریم، یا پروتون در جهت میدان خارجی است که مثبت یک دوم میشود یا خلاف جهت میدان خارجی که منفی یک دوم میگردد.

- حالت منفی انرژی بالاتر است و حالت مثبت انرژی پایین تر.



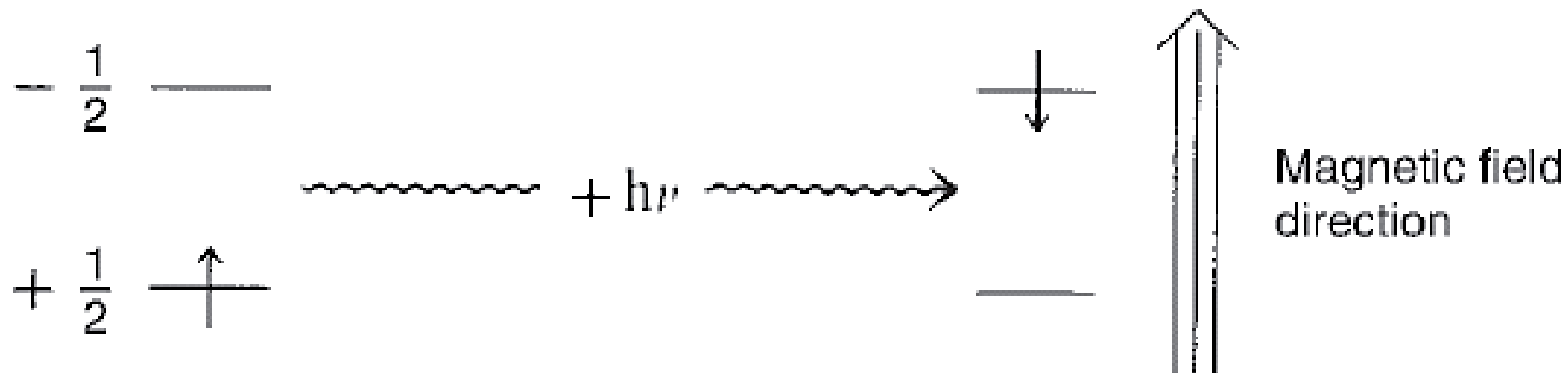
پدیده رزونانس مغناطیسی هسته ای

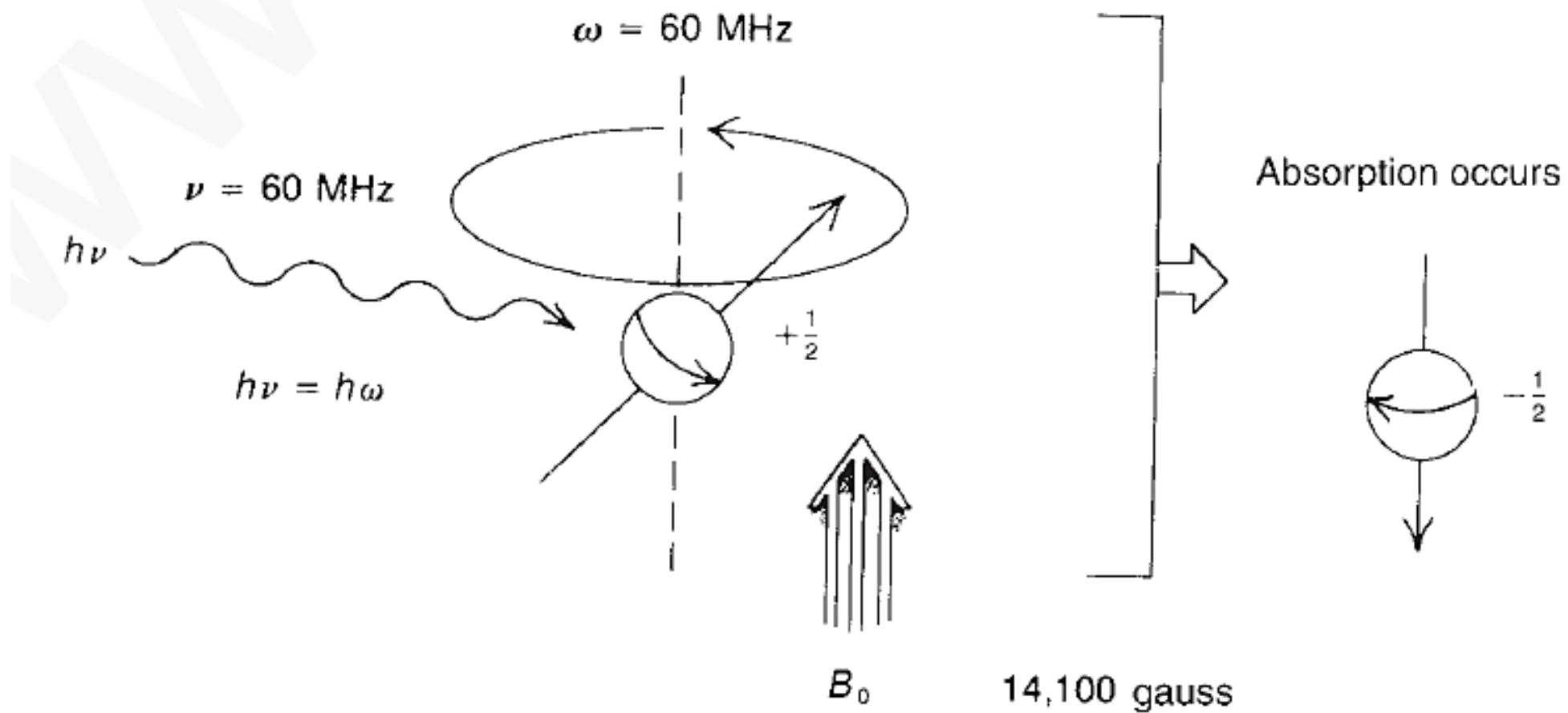
- این پدیده زمانی روی می دهد که پروتون تحت تاثیر میدان مغناطیسی خارجی، انرژی جذب کند و جهت اسپین خود را عوض کند.



Alignments

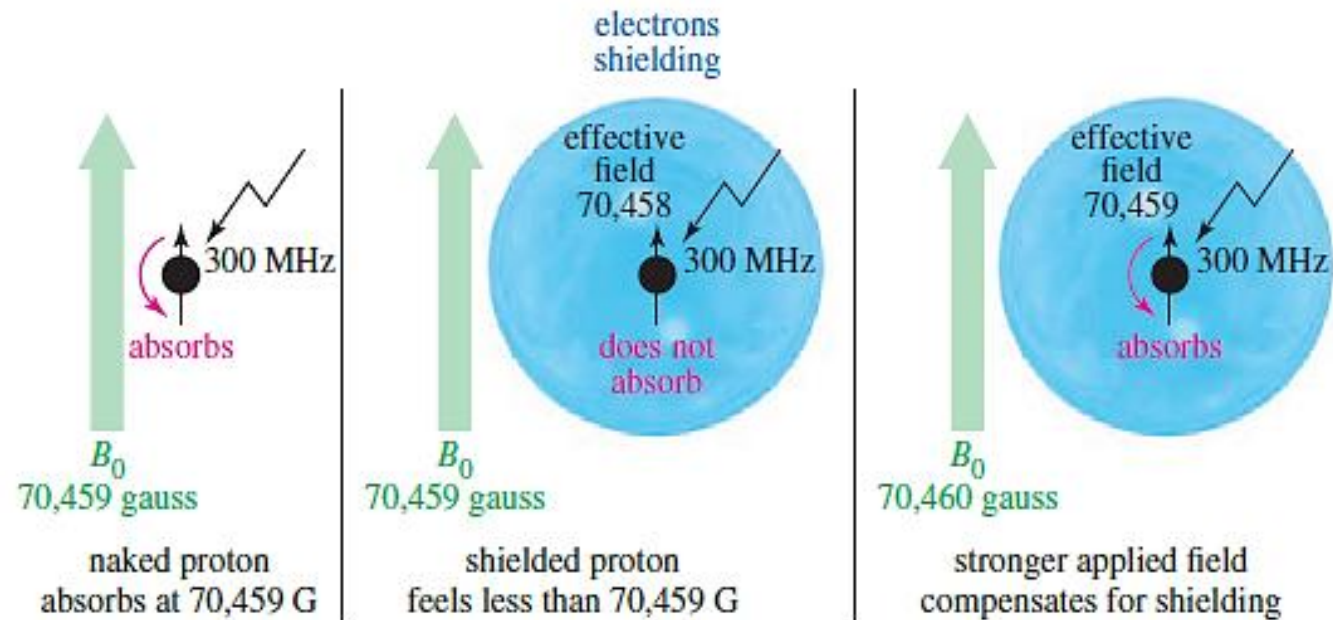
پدیده رزونانس مغناطیسی هسته ای چطور رخ میدهد؟





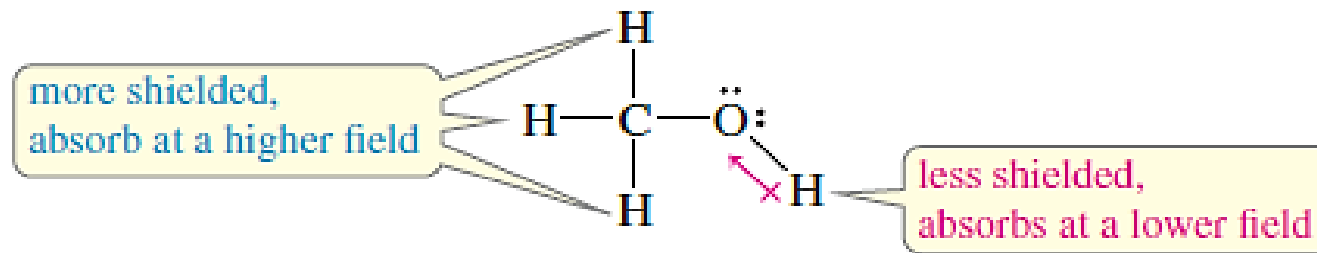
Magnetic shielding

- پروتون ها در ترکیبات مختلف، در همسایگی با ابر الکترونی اطرافشان قرار دارند، بنابراین ممکن است تحت تاثیر آن قرار بگیرند.



Deshielding

- پروتون متصل به اکسیژن، که پروتون هیدروکسی است، چون مستقیماً متصل به عامل الکترون‌گاتیو مثل اکسیژن است، اکسیژن ابر الکترونی (مانع یا سپر) اطراف پروتون هیدروکسی را مثل جاروبرقی می‌مکد. بنابراین پروتون سپرش افتاده یا deshield شده است!
- یعنی اینکه خیلی راحت تحت تاثیر میدان مغناطیسی خارجی قرار می‌گیرد و رزونانس خواهد کرد. نیاز به اعمال میدان مغناطیسی خیلی قوی نیست تا رزونانس کند. پس اصطلاحاً در lower field جذب یا رزونانس نشان خواهد داد.



Info from H NMR

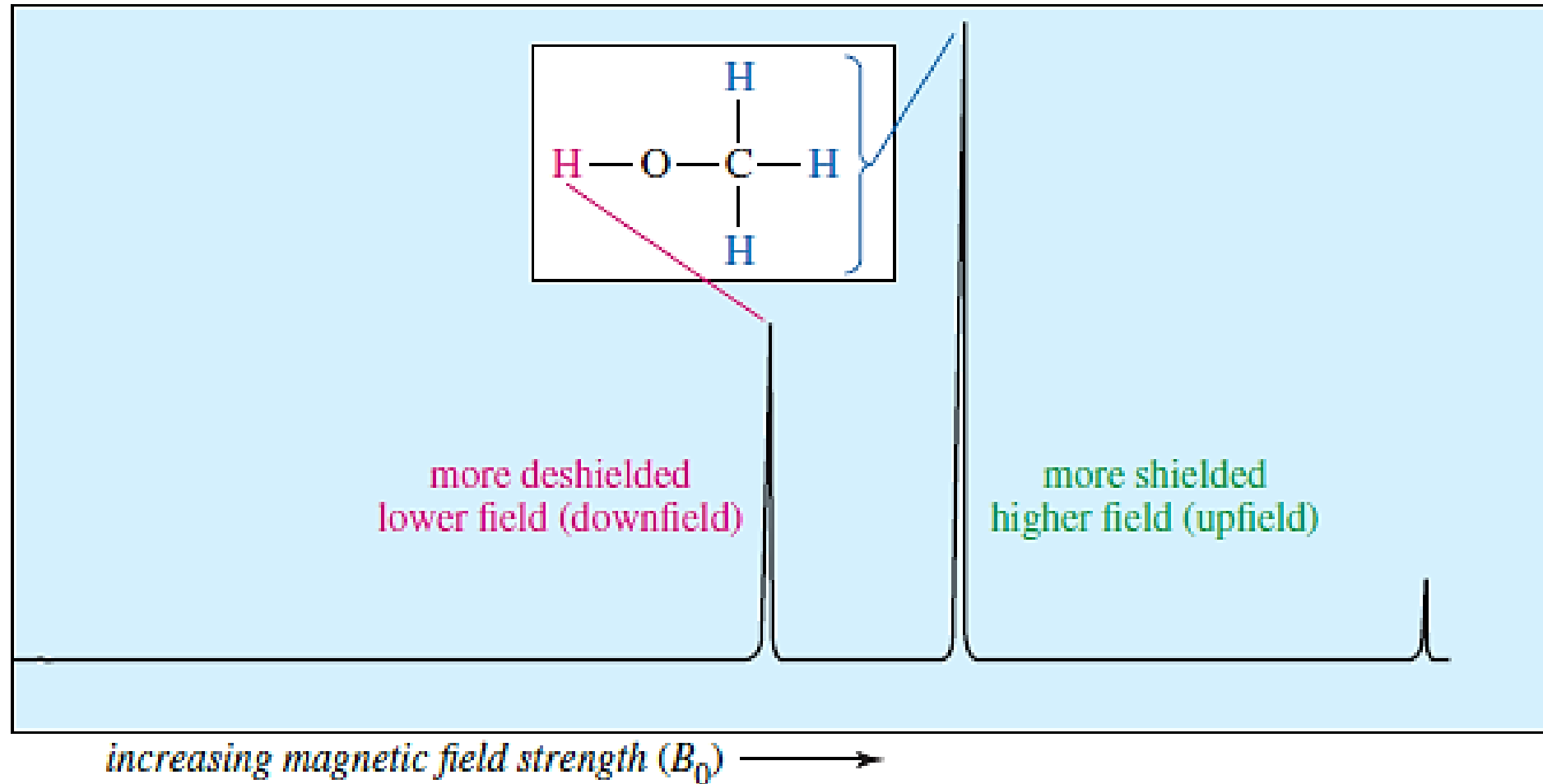
اول) تعداد جذب ها، سیگنال یا پیک ها بیانگر تعداد انواع پروتون های حاضر است
دوم) شیلد شدن یا نشدن پروتون، بیانگر ساختار کلی نزدیک به پروتون است
سوم) شدت سیگنال ها بیانگر این است که چه تعداد از هر پروتون وجود دارد
چهارم) چندشاخه شدن هر سیگنال بیانگر شرایط همسایگی پروتون می باشد

Shielded and deshielded

Downfield (low field) Deshielded (left on the x axis) Decreasing magnetic field

Upfield (High field) Shielded (right on the x axis) Increasing magnetic field

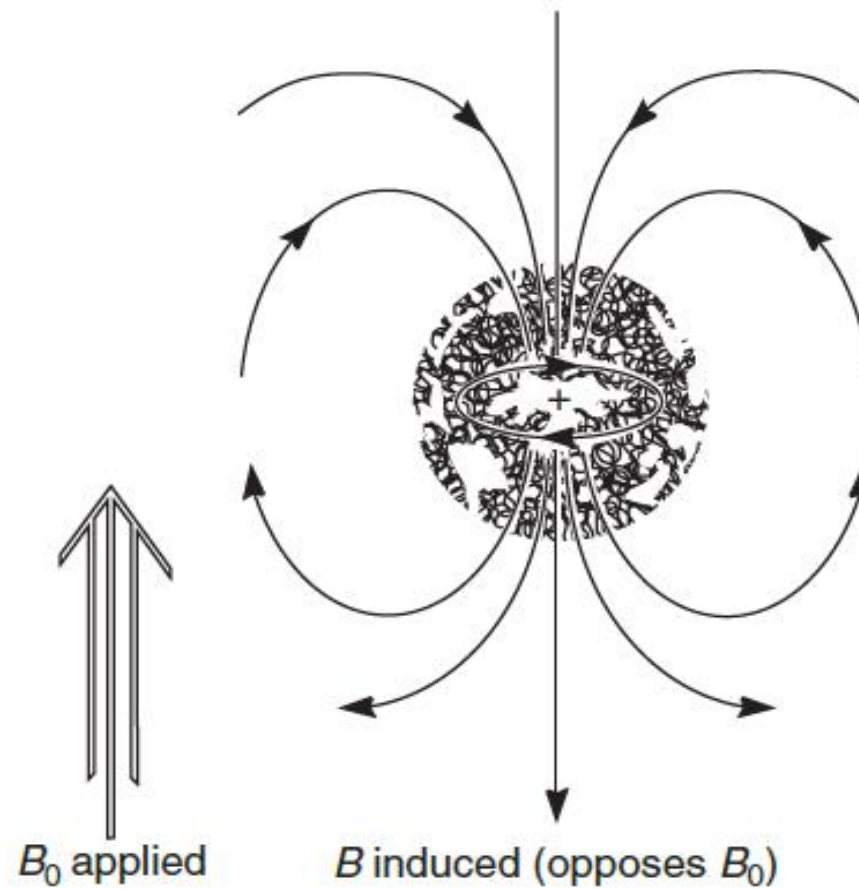
طیف مربوط به متانول



شیفت شیمیایی

- پس متوجه شدیم پروتون ها با الکترون هایی احاطه شده اند و محیط الکترونی هر پروتون با دیگری متفاوت می باشد.
- و یاد گرفتیم که پروتون ها به واسطه الکترون های اطرافشان shield میشوند.
- وقتی که از بیرون میدان مغناطیسی اعمال میشود، الکترون های اطراف پروتون شروع به چرخش میکنند و یک میدان مغناطیسی جدیدی که خلاف جهت میدان بیرونی است تولید میشود، که به این میدان شیلدینگ دیامغناطیسی یا آنیزوتروپی دیامغناطیسی میگوییم.
- نتیجه: هر پروتون توسط الکترون های اطراف خودش شیلد میشود، که این بستگی به وضعیت الکترونی اطراف آن پروتون دارد.

آیزوتروپی دیامغناطیسی



شیفت شیمیایی

- هر چقدر تراکم الکترونی اطراف یک پروتون بیشتر باشد، بیشتر شیلد میشود و بیشتر میدان مغناطیسی خارجی توسط میدان مغناطیسی ایجاد شده توسط جریان الکترونی خنثی میگردد. هرچه تراکم الکترون ها بیشتر باشد، میدان القایی مخالف شان قوی تر خواهد بود.
- بررسی تفاوت فرکانس ارتعاش بین دو ترکیب بسیار دشوار است، به جای آن تفاوت فرکانس ارتعاش ترکیب را به یک ترکیب مرجع (که شیلدترین ترکیب است به نام تترامتیل سیلان) می سنجم.
- اما باز هم مشکلی وجود دارد و ان اینکه محققین مختلف دستگاه هایی با قدرت های مختلف استفاده میکنند، پس برای یکسان بودن نتایج کاری انجام دادند و ان تعریف مفهوم جابجایی شیمیایی بود.

جابجایی شیمیایی

- جابجایی شیمیایی برای هر پروتون اینگونه تعریف میشود که اختلاف فرکانس ارتعاش پروتون از صفر (که همان فرکانس ارتعاش پروتون های تترا متیل سیلان است) تقسیم بر فرکانس دستگاهی که اندازه گیری میکند، بر حسب مگاهرتز
- پس جابجایی شیمیایی واحد ندارد و به شکل قسمت در میلیون بیان میشود

$$\delta = \frac{\text{(shift in Hz)}}{\text{(spectrometer frequency in MHz)}}$$

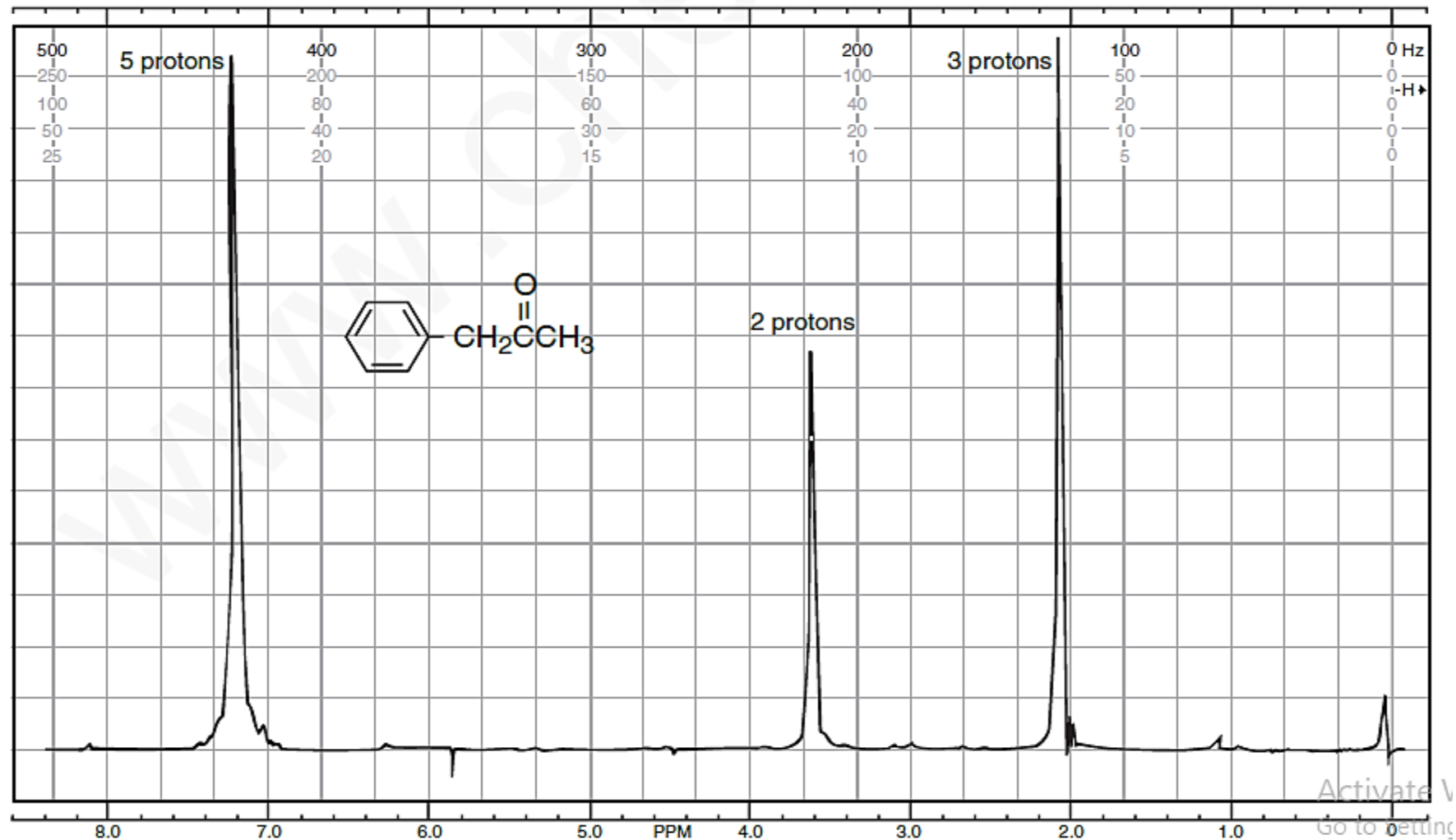
$$\delta = \frac{162 \text{ Hz}}{60 \text{ MHz}} = \frac{270 \text{ Hz}}{100 \text{ MHz}} = 2.70 \text{ ppm}$$

خط کش جابجایی شیمیایی

Direction of scan \Rightarrow



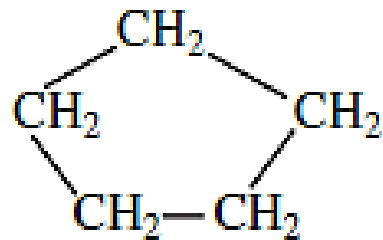
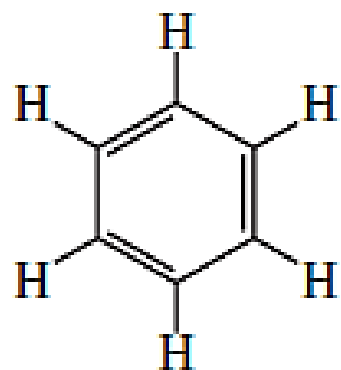
نمایی از یک طیف انمار



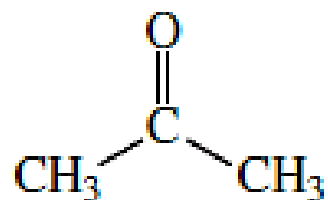
برابر شیمیایی

- پروتون هایی که در یک ترکیب وجود دارند و محیط الکترونی اطرافشان (از نظر شیلدینگ و دشلدینگ) یکسان باشد که در نتیجه آن در جابجایی شیمیایی یکسانی ظاهر میشوند، برابر شیمیایی میگوییم.
- تعداد پیک هایی که در طیف دیده میشوند، برابر هستند با تعداد گروه پروتون هایی که از نظر شیمیایی با هم برابر هستند.
- البته ممکن هست در موارد استثنایی (که در مباحث پیشرفته خواهیم دید)، از نظر شیمیایی پروتون ها برابر باشند، اما از نظر مغناطیسی و جابجایی شیمیایی برابر نباشند.

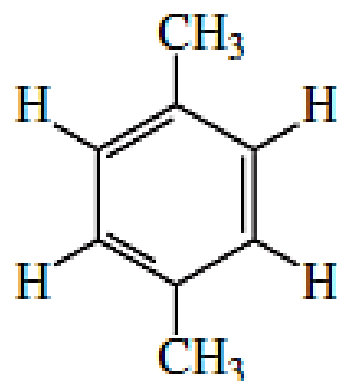
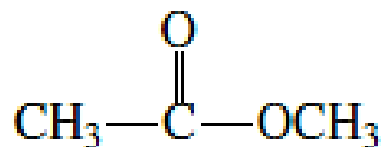
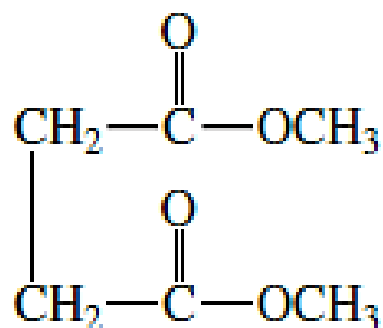
مثال تک پیک در طیف



Molecules giving rise to one NMR absorption peak—all protons chemically equivalent

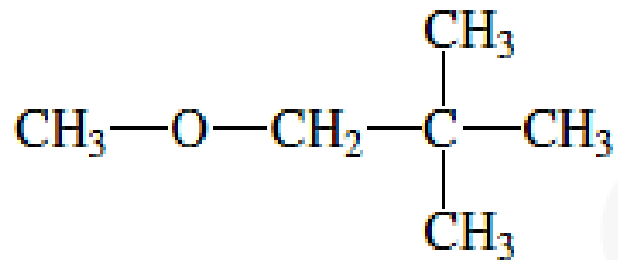


مثال دو پیک در طیف

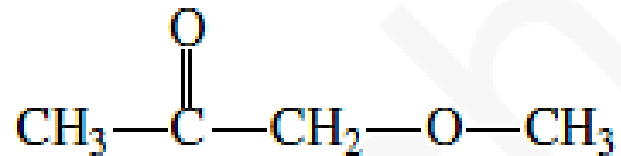


Molecules giving rise to two NMR absorption peaks—two different sets of chemically equivalent protons

مثال سه پیک در طیف



Molecules giving rise to three NMR absorption peaks—three different sets of chemically equivalent protons



انتگرال و انتگراسیون

- از طیف اعداد نه تنها انواع پروتون ها را مشخص میکند بلکه معین میکند که از هر نوع پروتون، چه تعداد پروتون وجود دارد.
- یا تعداد پروتون زیر هر پیک نوشته میشود، یا اینکه باید خودمان با نسبت گرفتن و کارهای ریاضی، تعداد را بدست بیاوریم.

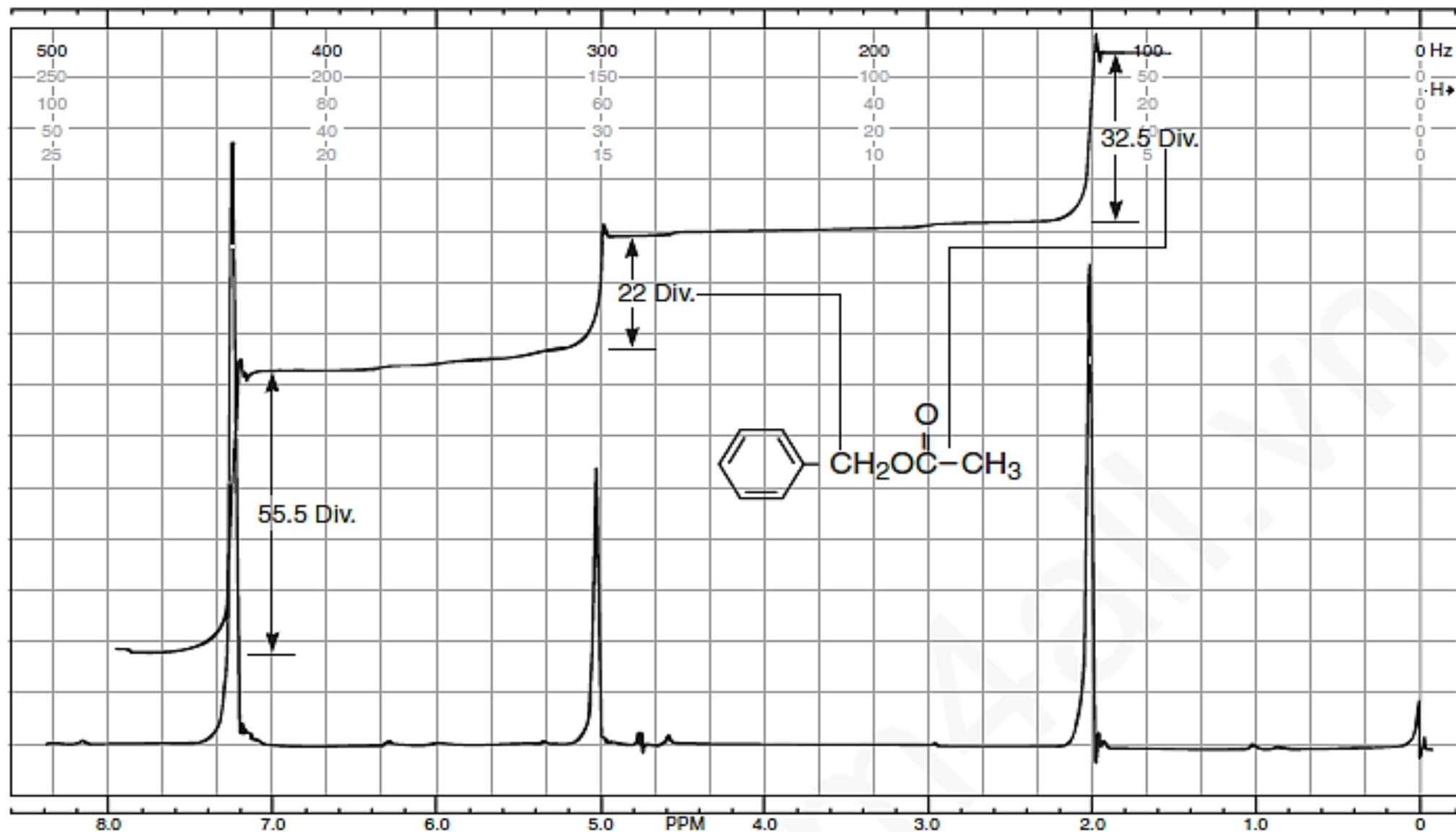


FIGURE 3.18 Determination of the integral ratios for benzyl acetate (60 MHz).

یافتن تعداد پروتون های طیف قبلی با تقسیم بر کوچکترین

$$\frac{55.5 \text{ div}}{22.0 \text{ div}} = 2.52$$

$$\frac{22.0 \text{ div}}{22.0 \text{ div}} = 1.00$$

$$\frac{32.5 \text{ div}}{22.0 \text{ div}} = 1.48$$

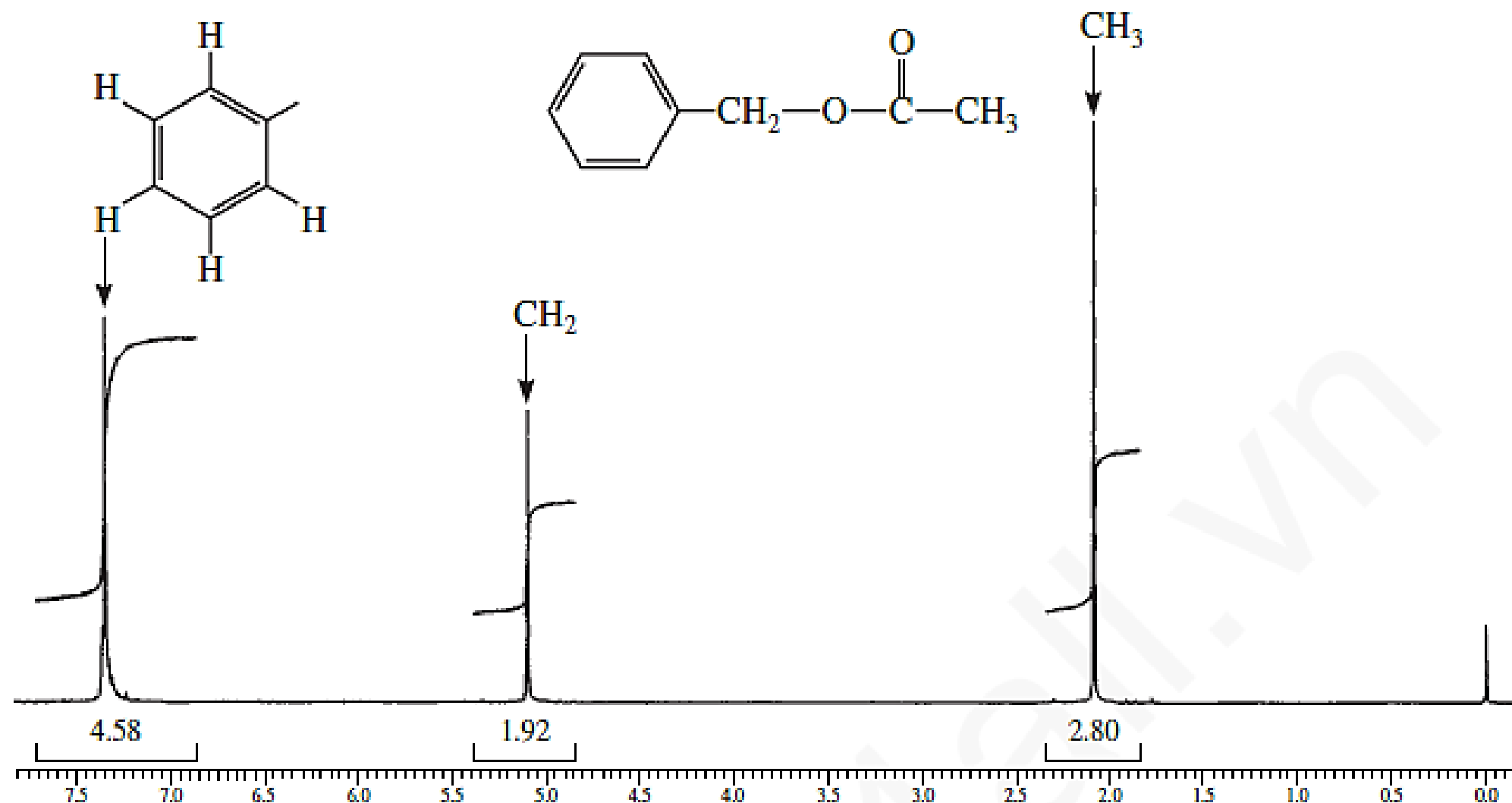


FIGURE 3.19 An integrated spectrum of benzyl acetate determined on a 300-MHz FT-NMR instrument.

خلاصه عملیات تعدادیابی با توجه به انتگرالسیون

Divide by the Smallest Integral Value	Multiply by 2	Round Off
$4.58/1.92 = 2.39$	$(2.39)(2) = 4.78$	5H
$1.92/1.92 = 1.0$	$(1.0)(2) = 2.0$	2H
$2.80/1.92 = 1.46$	$(1.46)(2) = 2.92$	3H
		<u>10H</u>

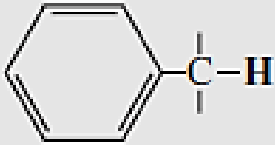
محیط شیمیایی و شیف‌ت شیمیایی

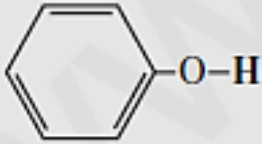
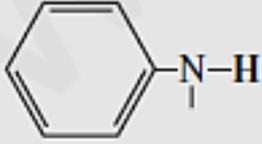
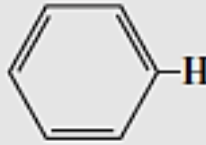
- در این تکنیک آنالیز، هر نوع پروتون یک محدوده جابجایی شیمیایی منحصر به فردی دارد که به محقق راجع به نوع پروتون‌ها سرخ می‌دهد.
- مشابه همین حالت در فروسرخ داشتیم، که گروه عاملی یا پیوند‌های مختلف در عدد موجی‌های مختلف ظاهر میشوند که با این اتفاق، یک تصور کلی از نوع پیوند‌ها و گروه‌های عاملی بدست می‌آوریم.
- شما می‌بایست با حل تمرین‌های مختلف و متعدد از این فصل، محدوده‌های جابجایی شیمیایی برای پروتون‌های مختلف را "حفظ" کنید. تا در امتحان هم بتوانید به خوبی سوالات را پاسخ دهید یا طیف‌هایتان را تفسیر کنید.

TABLE 13-3
Typical Values of Chemical Shifts

Type of Proton	Approximate δ	Type of Proton	Approximate δ
alkane (—CH_3) methyl	0.9	>C=C<CH_3 allylic	1.7
alkane ($\text{—CH}_2\text{—}$) methylene	1.3	Ph—H aromatic	7.2
alkane (—CH—) methine	1.4	Ph—CH_3 benzylic	2.3
—C(=O)—CH_3 methyl ketone	2.1	R—C(=O)—H aldehyde	9–10
$\text{—C}\equiv\text{C—H}$ acetylenic	2.5	R—C(=O)—OH acid	10–12
$\text{R—CH}_2\text{—X}$ (X = halogen, O)	3–4	R—OH alcohol	variable, about 2–5
>C=C<H vinyl	5–6	Ar—OH phenol	variable, about 4–7
		R—NH_2 amine	variable, about 1.5–4

Note: These values are approximate, as all chemical shifts are affected by neighboring substituents. The numbers given here assume that alkyl groups are the only other substituents present. A more complete table of chemical shifts appears in Appendix 1.

$\text{R}-\text{CH}_3$	0.7 – 1.3	$\text{R}-\text{N}-\overset{\textstyle }{\underset{\textstyle }{\text{C}}}-\text{H}$	2.2 – 2.9
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$	1.2 – 1.4		
R_3CH	1.4 – 1.7	$\text{R}-\text{S}-\overset{\textstyle }{\underset{\textstyle }{\text{C}}}-\text{H}$	2.0 – 3.0
<hr/>			
$\text{R}-\overset{\textstyle }{\text{C}}=\overset{\textstyle }{\text{C}}-\overset{\textstyle }{\text{C}}-\text{H}$	1.6 – 2.6	$\text{I}-\overset{\textstyle }{\underset{\textstyle }{\text{C}}}-\text{H}$	2.0 – 4.0
$\text{R}-\overset{\textstyle \text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\textstyle }{\text{C}}-\text{H}, \text{H}-\overset{\textstyle \text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\textstyle }{\text{C}}-\text{H}$	2.1 – 2.4	$\text{Br}-\overset{\textstyle }{\underset{\textstyle }{\text{C}}}-\text{H}$	2.7 – 4.1
$\text{RO}-\overset{\textstyle \text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\textstyle }{\text{C}}-\text{H}, \text{HO}-\overset{\textstyle \text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\textstyle }{\text{C}}-\text{H}$	2.1 – 2.5	$\text{Cl}-\overset{\textstyle }{\underset{\textstyle }{\text{C}}}-\text{H}$	3.1 – 4.1
$\text{N}\equiv\text{C}-\overset{\textstyle }{\underset{\textstyle }{\text{C}}}-\text{H}$	2.1 – 3.0	$\text{R}-\overset{\textstyle \text{O}}{\parallel}{\text{S}}(\overset{\textstyle \text{O}}{\parallel})-\text{O}-\overset{\textstyle }{\underset{\textstyle }{\text{C}}}-\text{H}$	ca. 3.0
	2.3 – 2.7	$\text{RO}-\overset{\textstyle }{\underset{\textstyle }{\text{C}}}-\text{H}, \text{HO}-\overset{\textstyle }{\underset{\textstyle }{\text{C}}}-\text{H}$	3.2 – 3.8
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	1.7 – 2.7	$\text{R}-\overset{\textstyle \text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\textstyle }{\underset{\textstyle }{\text{C}}}-\text{H}$	3.5 – 4.8

$R-C\equiv C-H$		1.7 – 2.7		$O_2N-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	4.1 – 4.3
$R-S-H$	var	1.0 – 4.0 ^b		$F-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	4.2 – 4.8
$R-\underset{ }{N}-H$	var	0.5 – 4.0 ^b			
$R-O-H$	var	0.5 – 5.0 ^b			
	var	4.0 – 7.0 ^b		$R-\overset{ }{\underset{ }{C}}=\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	4.5 – 6.5
	var	3.0 – 5.0 ^b			6.5 – 8.0
$R-\overset{O}{\parallel}{C}-\underset{ }{N}-H$	var	5.0 – 9.0 ^b		$R-\overset{O}{\parallel}{C}-H$	9.0 – 10.0
				$R-\overset{O}{\parallel}{C}-OH$	11.0 – 12.0

^aFor those hydrogens shown as $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$, if that hydrogen is part of a methyl group (CH_3) the shift is generally at the low end of the range given, if the hydrogen is in a methylene group ($-CH_2-$) the shift is intermediate, and if the hydrogen is in a methine group ($-CH-$), the shift is typically at the high end of the range given.

^bThe chemical shift of these groups is variable, depending not only on the chemical environment in the molecule, but also on concentration, temperature, and solvent.

شیلدینگ دیامغناطیسی محلی

- هرچه تعداد اتم الکترونگاتیو مجاورت پروتون بیشتر باشد، آن را بیشتر دشیلد خواهد کرد
- هرچه فاصله اتم الکترونگاتیو با پروتون کمتر باشد، آن را بیشتر دشیلد خواهد کرد
- هرچه اتم الکترونگاتیو تر باشد، پروتون های مجاور را بیشتر دشیلد خواهد کرد
- چرا دشیلد میکند؟ زیرا همانند جاروبرقی، ابر الکترونی اطراف پروتون را می کشد و اثر ممانعتی الکترون را بر پروتون کاهش میدهد. بنابراین دشیلد میشود. جدول صفحه بعدی را ملاحظه کنید.

TABLE 3.5**DEPENDENCE OF THE CHEMICAL SHIFT OF CH_3X ON THE ELEMENT X**

Compound CH_3X	CH_3F	CH_3OH	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	CH_4	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
Element X	F	O	Cl	Br	I	H	Si
Electronegativity of X	4.0	3.5	3.1	2.8	2.5	2.1	1.8
Chemical shift δ	4.26	3.40	3.05	2.68	2.16	0.23	0

TABLE 3.6**SUBSTITUTION EFFECTS**

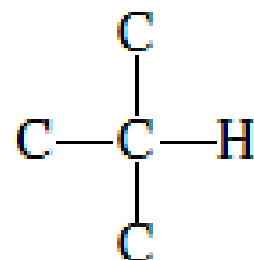
CHCl_3	CH_2Cl_2	CH_3Cl	$-\text{CH}_2\text{Br}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
7.27	5.30	3.05	3.30	1.69	1.25

اثرات هیبریداسیون

- sp^3

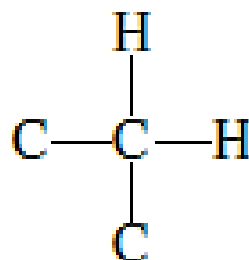


Aliphatic region



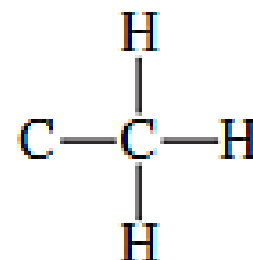
3°

>



2°

>



1°

>



Strained ring

2

1

0 δ

اثرات هیبریداسیون

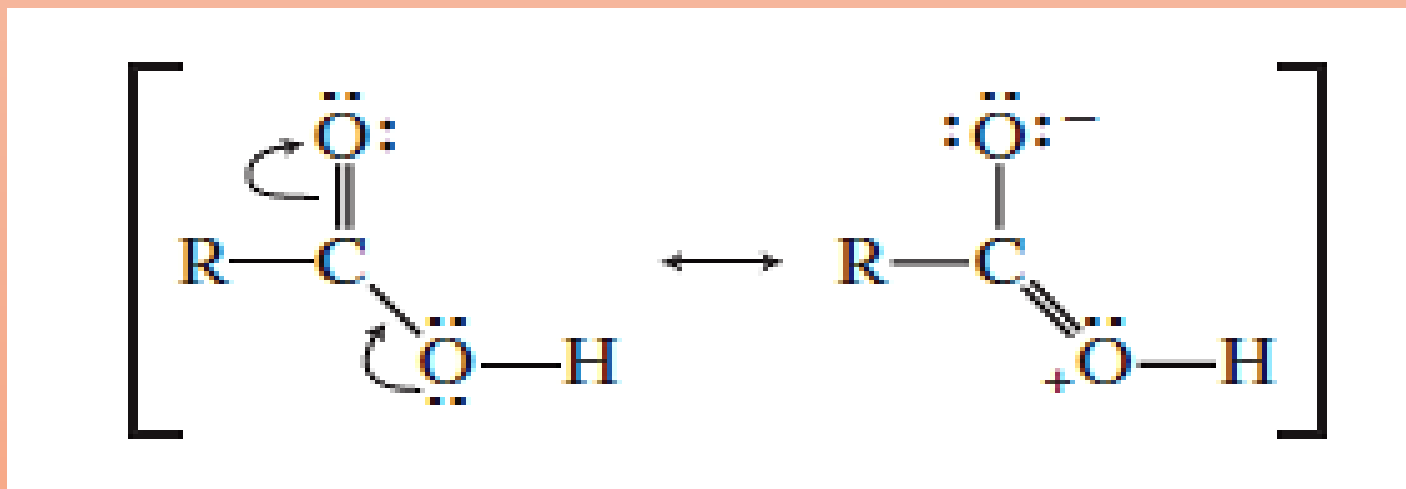
- در حالتی که sp^2 باشد، آن موقع چون s بیشتری نسبت به sp^3 وجود دارد، و اوربیتال s الکترون کشندگی بسیار بالایی دارد (الکترونگاتیوتر هست) و الکترون ها را نزدیک خود نگه میدارد. پس پروتون هایی که sp^2 هستند نسبت به sp^3 دشیلد تر می باشند.
- اوربیتال های s الکترون ها را نزدیکتر به هسته نگه می دارند نسبت به اوربیتال p ، به همین علت است که s الکترون کشنده تر هست.
- پس پروتون های sp^2 دشیلد تر هست نسبت به sp^3 .
- (مثال) پروتون های وینیل و پروتون های آروماتیک نسبت به انواع sp^3 دشیلدتر هستند، البته صرفاً به دلیل اثر هیبریداسیون نیست بلکه آنیزوتروپی اینجا اثر اصلی خود را میگذارد. پروتون های آلدهید هم همینطور، هم اثر هیبریداسیونی و بیشتر آنیزوتروپی فوق العاده دشیلدش کرده است.

اثرات هیبریداسیون

- اما در حالتی که هیبریداسیون از نوع sp باشد، آن موقع شاید بگوییم باید خیلی دشیلد شود، در حالیکه گفتیم باید بحث آنیزوتروپی را هم در نظر بگیریم.
- در هیبریداسیون از نوع sp اتفاقی که می افتد، خواهیم دید، به دلیل آنیزوتروپی، اتفاق شیلد میشود و قدرتش بر درصد بالای اوربیتال S می چربد.

اسید، پروتون قابل تعویض و پیوند هیدروژنی

- پروتون های اسیدی جزو دشیلدترین پروتون ها هستند که هم به دلیل الکترونگاتیوی بالای اکسیژن و هم به دلیل مزومری ایجاد شده توسط اکسیژن اتفاق می افتد



اسید، پروتون قابل تعویض و پیوند هیدروژنی

TABLE 3.7

TYPICAL RANGES FOR PROTONS WITH VARIABLE CHEMICAL SHIFT

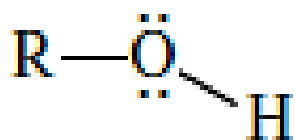
Acids	RCOOH	10.5–12.0 ppm
Phenols	ArOH	4.0–7.0
Alcohols	ROH	0.5–5.0
Amines	RNH_2	0.5–5.0
Amides	RCONH_2	5.0–8.0
Enols	CH=CH-OH	>15

- در صورتیکه پروتون های متصل به نیتروژن یا اکسیژن (مثل آمینی و یا هیدروکسیلی ها) در ترکیب داشته باشیم، به دلیل اینکه میتوانند پیوند هیدروژنی داشته باشند، دشیلدتر میشوند.

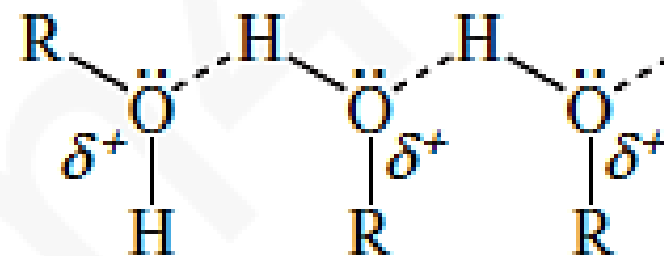
- یعنی هرچه غلظت ترکیب بیشتر باشد، تعداد پیوند های هیدروژنی قابل تشکیل بیشتر میشود و با تشکیل تعداد بیشتری پیوند هیدروژنی دشیلدتر میشود.

اسید، پروتون قابل تعویض و پیوند هیدروژنی

- همانطور که در زیر ملاحظه میکنید، هرچه رقیق تر باشد، تعداد پیوند هیدروژنی کمتر خواهد بود، و هیدروکسی در رقیق ترین حالت ممکن است در جابجایی شیمیایی نیم ظاهر شود که در جدول صفحه قبلی آن را دیدیم.

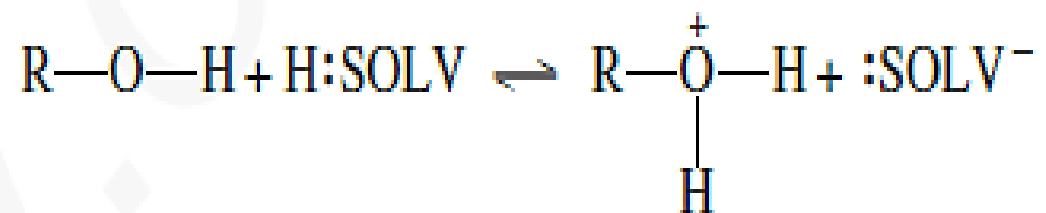


Free (dilute solution)



Hydrogen bonded (concentrated solution)

اسید، پروتون قابل تعویض و پیوند هیدروژنی

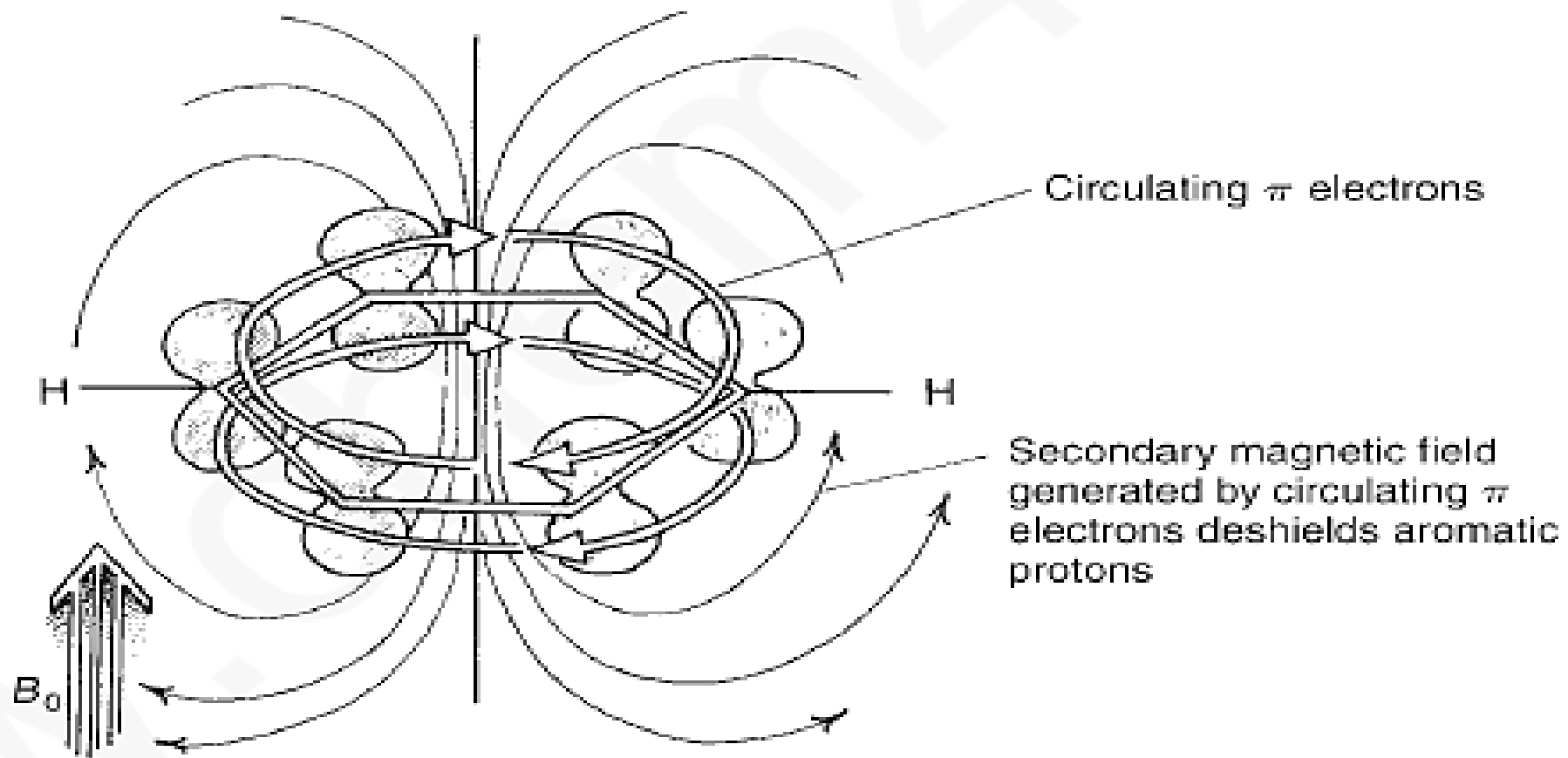


- همچنین خواهیم دید که با پدیده تعویض پروتونی در بعضی ترکیبات و حلال ها روبه رو خواهیم شد که خود این تعویض باعث تغییرات در محل ظاهر شدن پیک مربوط به پروتون می باشد.

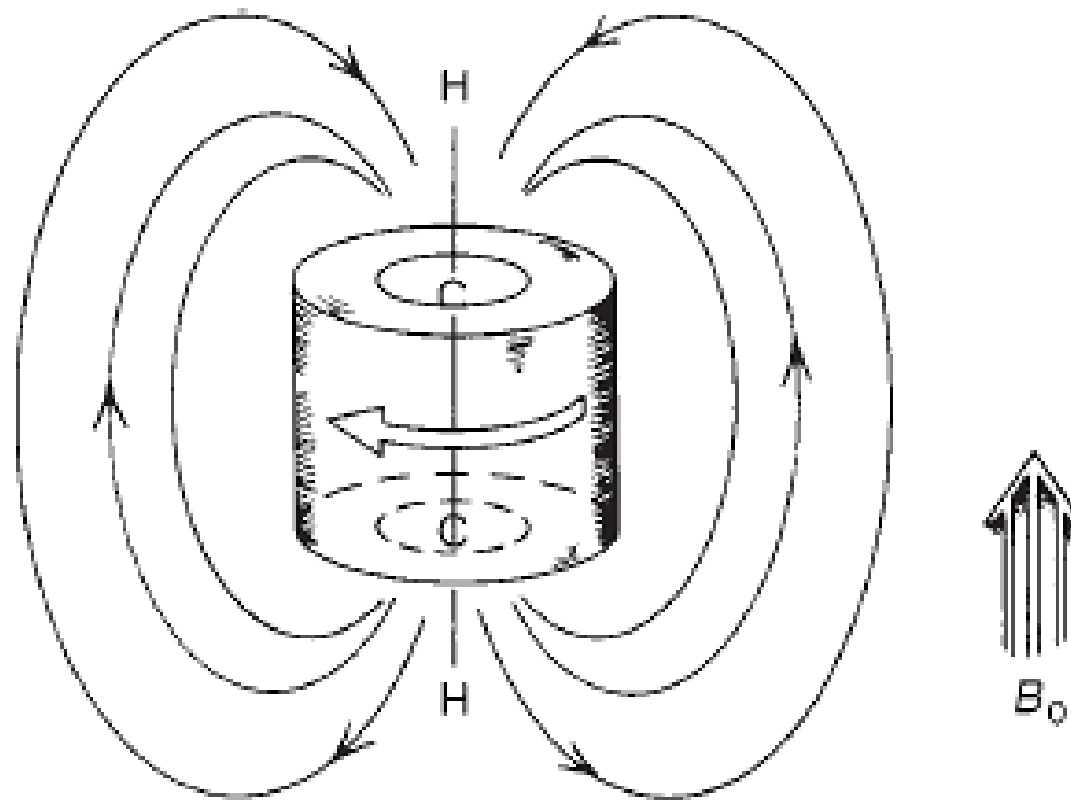
آنیزوتروپی مغناطیسی

- با توجه به آنچه تا به الان آموختیم، نمیتوانیم دلیل دشیلد شدن شدید پروتون های آروماتیک، وینیل و آلدهید را توضیح دهیم.
- چرا که نزدیکی به یک عامل الکترونگاتیو به ان اندازه توانایی دشیلد کردن پروتون را ندارد.
- عاملی که باعث میشود پروتون های مذکور به شدت دشیلد شوند، میدان مغناطیسی القاشده در جهت میدان مغناطیسی بیرونی توسط جریان الکترون های پای در آن ترکیبات می باشد که در شکل های اسلاید ها توضیح میدهم.
- آنیزوتروپی یعنی ایزوتروپ نیست، یعنی میدان مغناطیسی یکسان و یکنواخت در محیط پخش نشده است. چنانچه در ترکیبات اسلایدهای بعدی می بینیم.

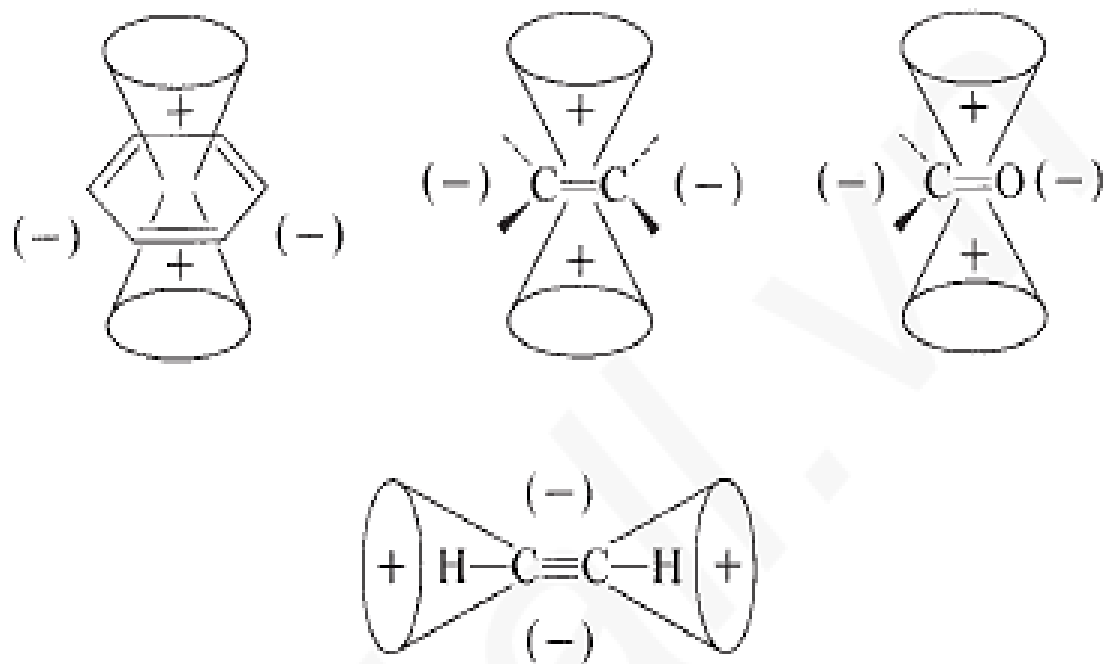
آنیزوتروپی دیامغناطیسی در بنزن



آیزوتروپی دیامغناطیسی در استیلن

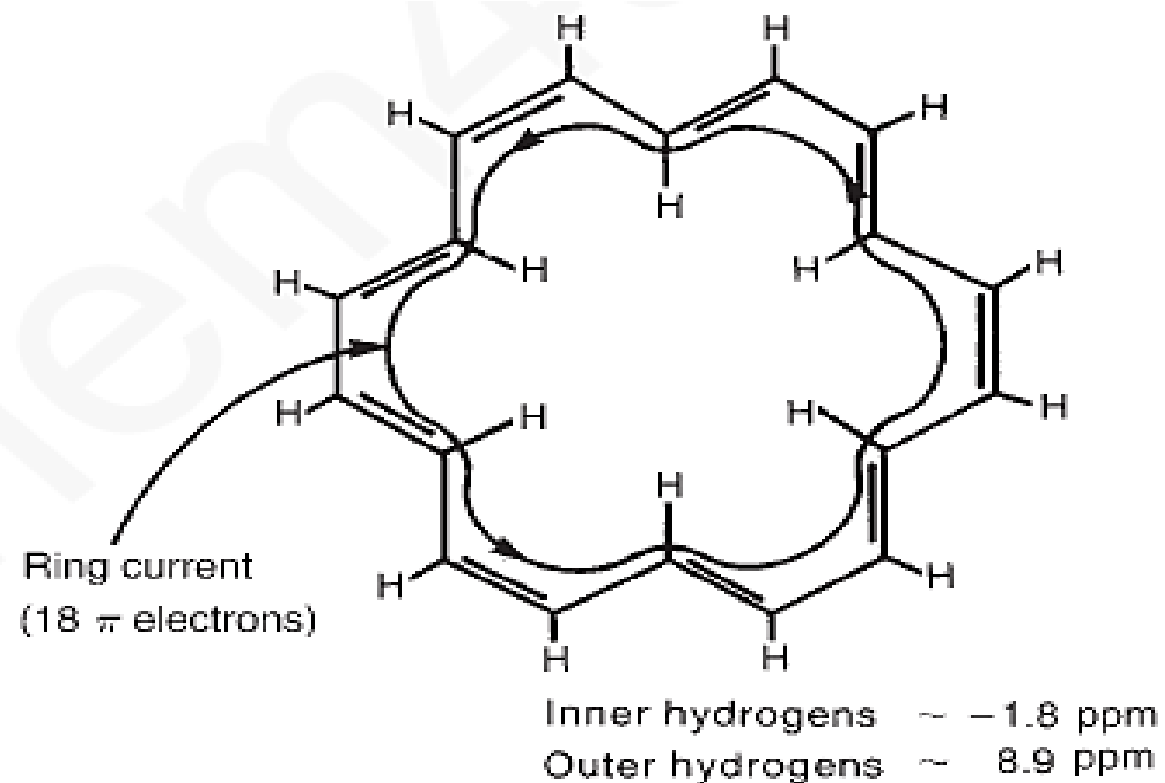
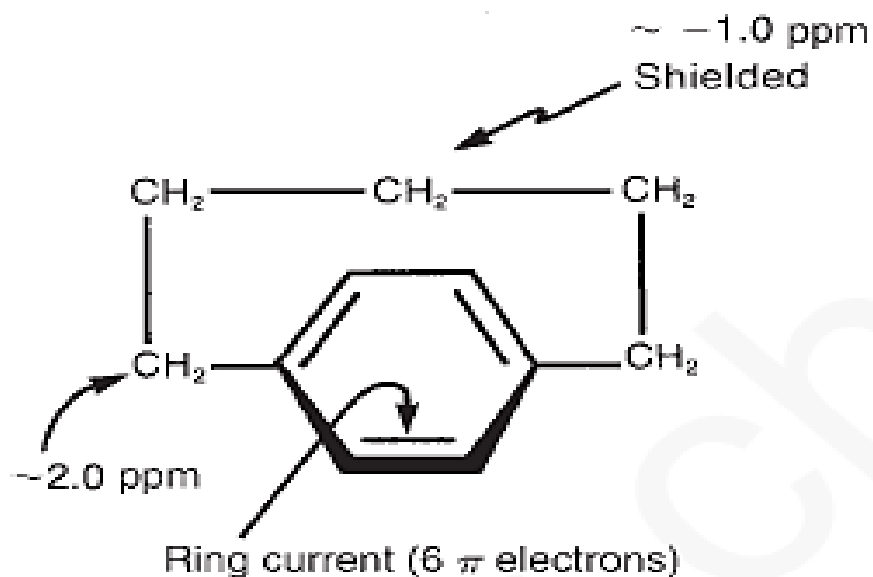


مثال های آنیزوتروپی

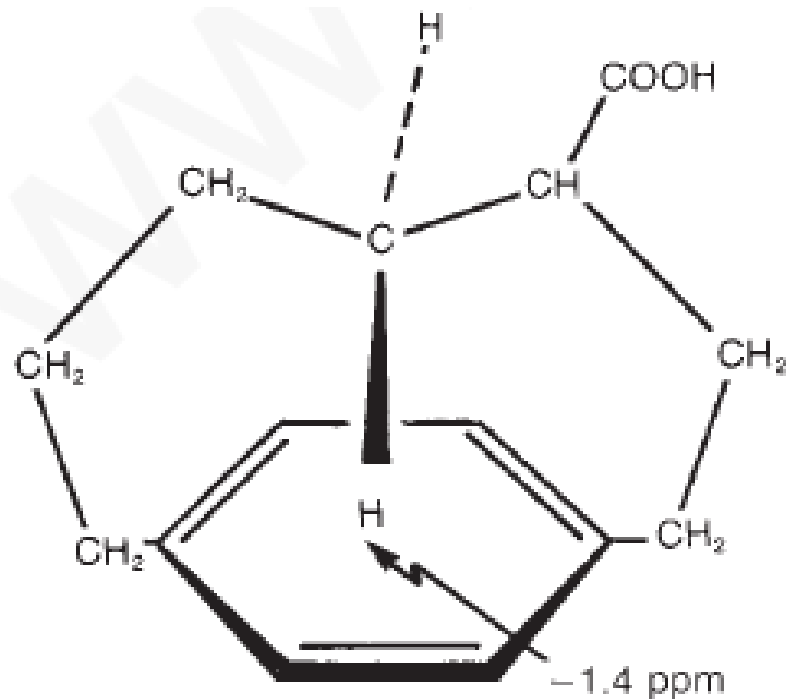


• همانطور که مشاهده میشود ترکیبات اروماتیک، کربونیل، اتیلن و استیلن همگی سهمی از پدیده آنیزوتروپی مغناطیسی دارند، بعضی شیلد و بعضی دیگر دشیلد هستند.

مثال های آنیزوتروپی

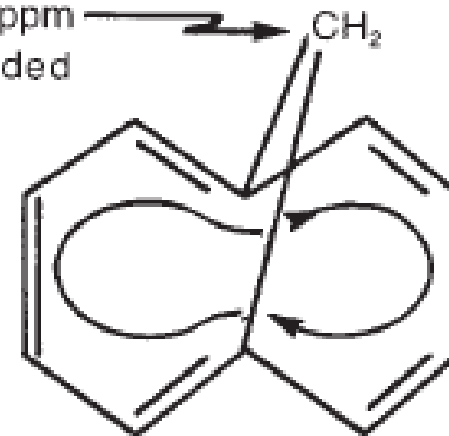


مثال های آنیزوتروپی



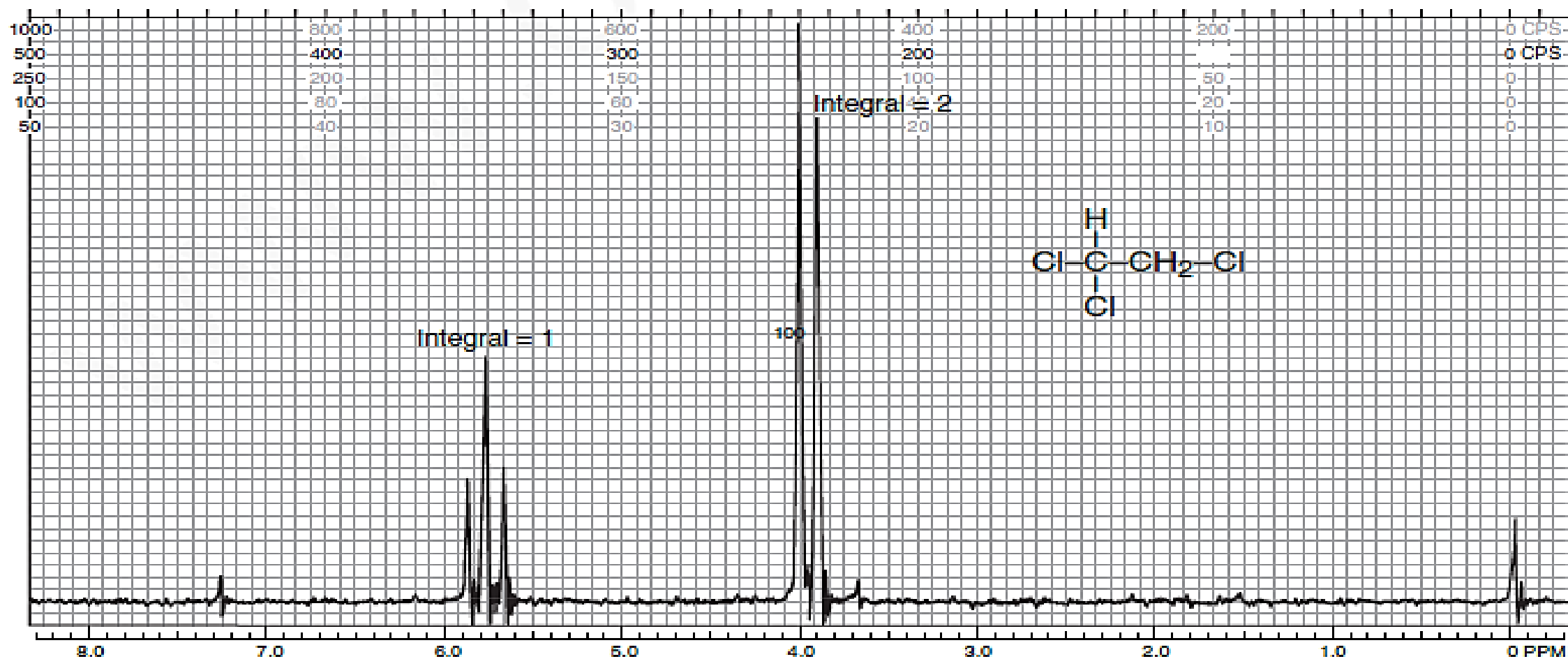
Ring current (6π electrons)

$\sim -0.5 \text{ ppm}$
Shielded



Ring current (10π electrons)

$(n+1)$ قاعدة چند شاخه شدن

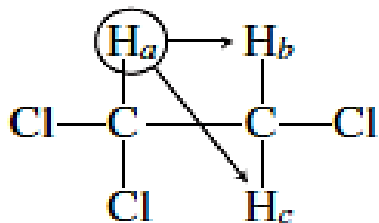


$(n+1)$ قاعده چند شاخه شدن

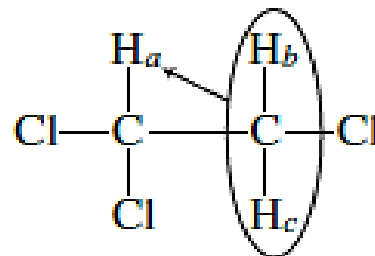
- این تکنیک علاوه بر نوع پروتون و تعداد پروتون های موجود، طبق قاعده چند شاخه شدن اطلاعات مهمی از تعداد همسایه های پروتون نیز میدهد.
- n بیانگر تعداد همسایه های پروتون می باشد و سیگنال پروتون مبدا به همان تعداد همسایه بعلاوه یک شاخه میشود.
- پروتون هایی که از نظر شیمیایی برابر هستند، یک گروه در نظر گرفته میشوند و کلشان بصورت گروهی با همسایه خود چند شاخه میشوند.

قواعد چند شاخه شدن با مثال

- اگر دقت کنید b و c بصورت یک گروه با a کوپلاژ میدهند، یعنی پروتون های b&c چون برابر شیمیایی هستند، در یک جابجایی شیمیایی ظاهر میشوند اما چون یک همسایه دارند به نام a پس دو شاخه خواهند شد.
- پروتون a هم چون دو همسایه دارد، پس سه شاخه خواهد شد.



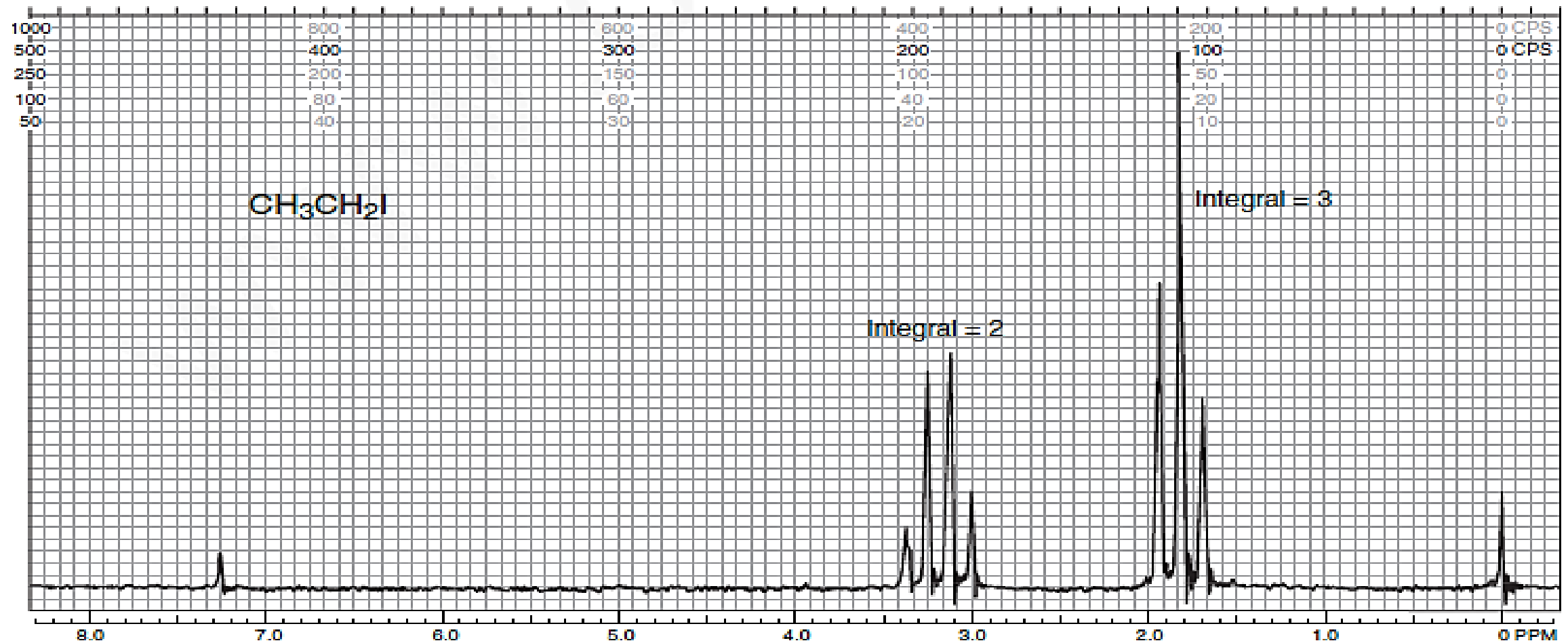
Two neighbors give a triplet
($n + 1 = 3$) (area = 1)



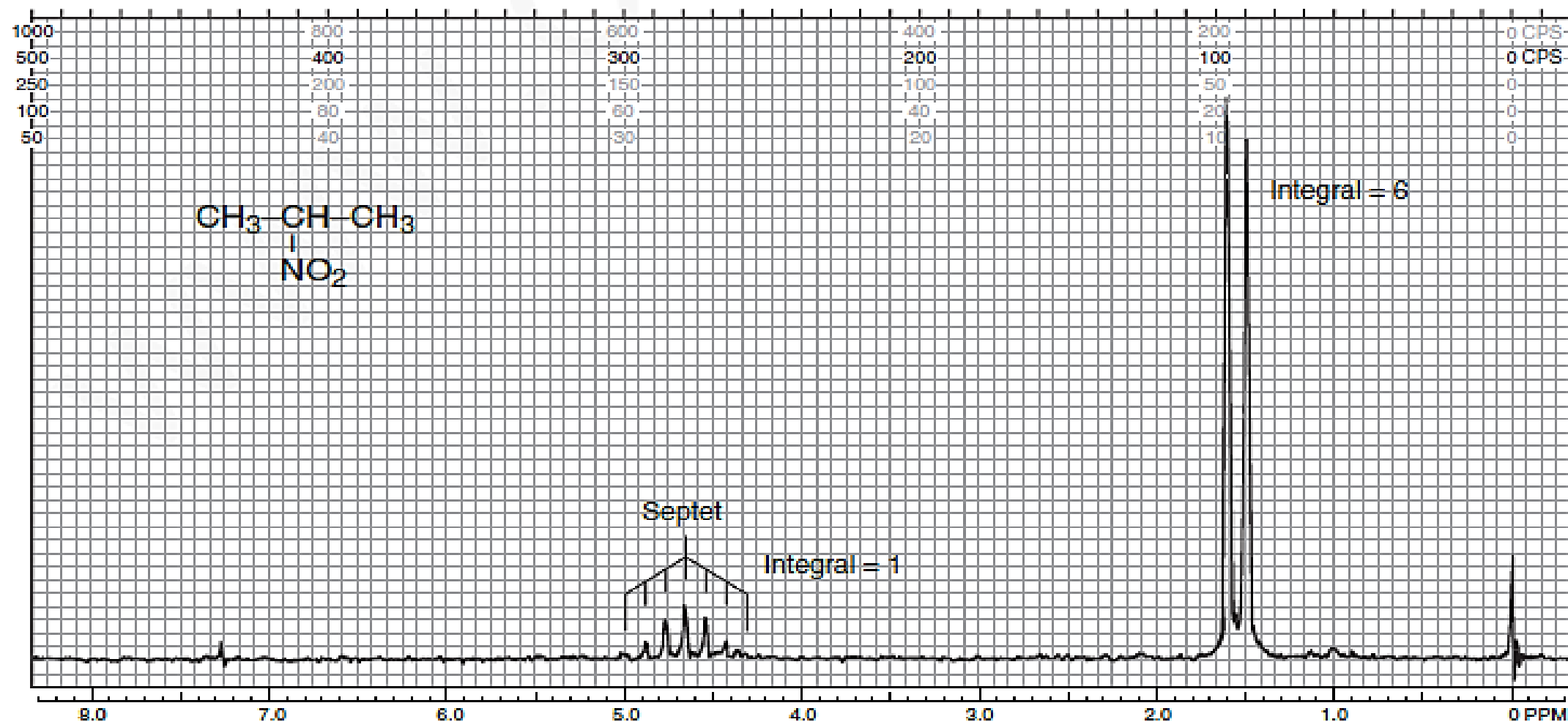
One neighbor gives a doublet
($n + 1 = 2$) (area = 2)

Equivalent protons
behave as a group

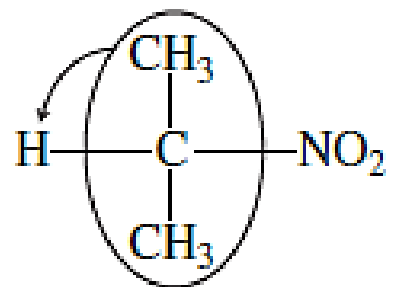
تفسیر طیف اتیل یداید



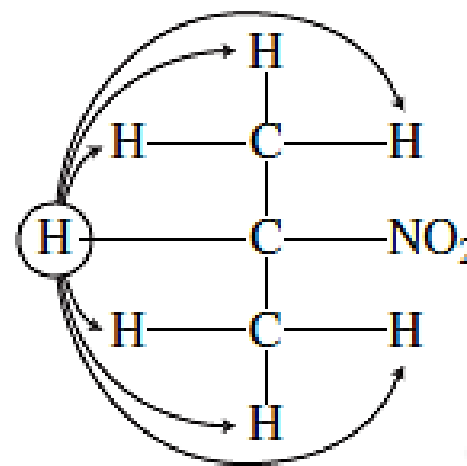
تفسیر طیف ۲-نیتروپروپان



نحوه چند شاخه شدن در ۲-نیتروپروپان

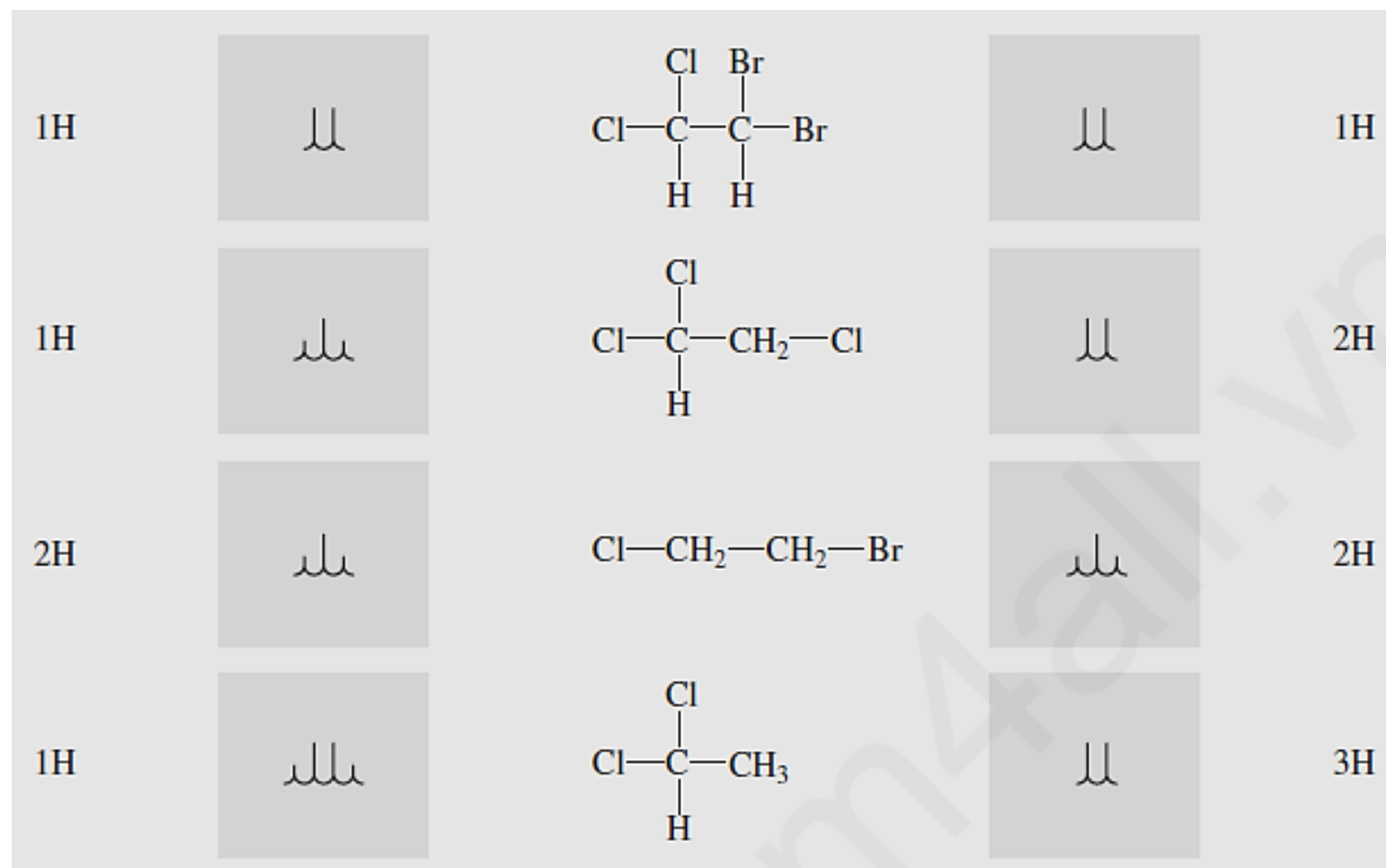


One neighbor gives a doublet
($n + 1 = 2$) (area = 6)

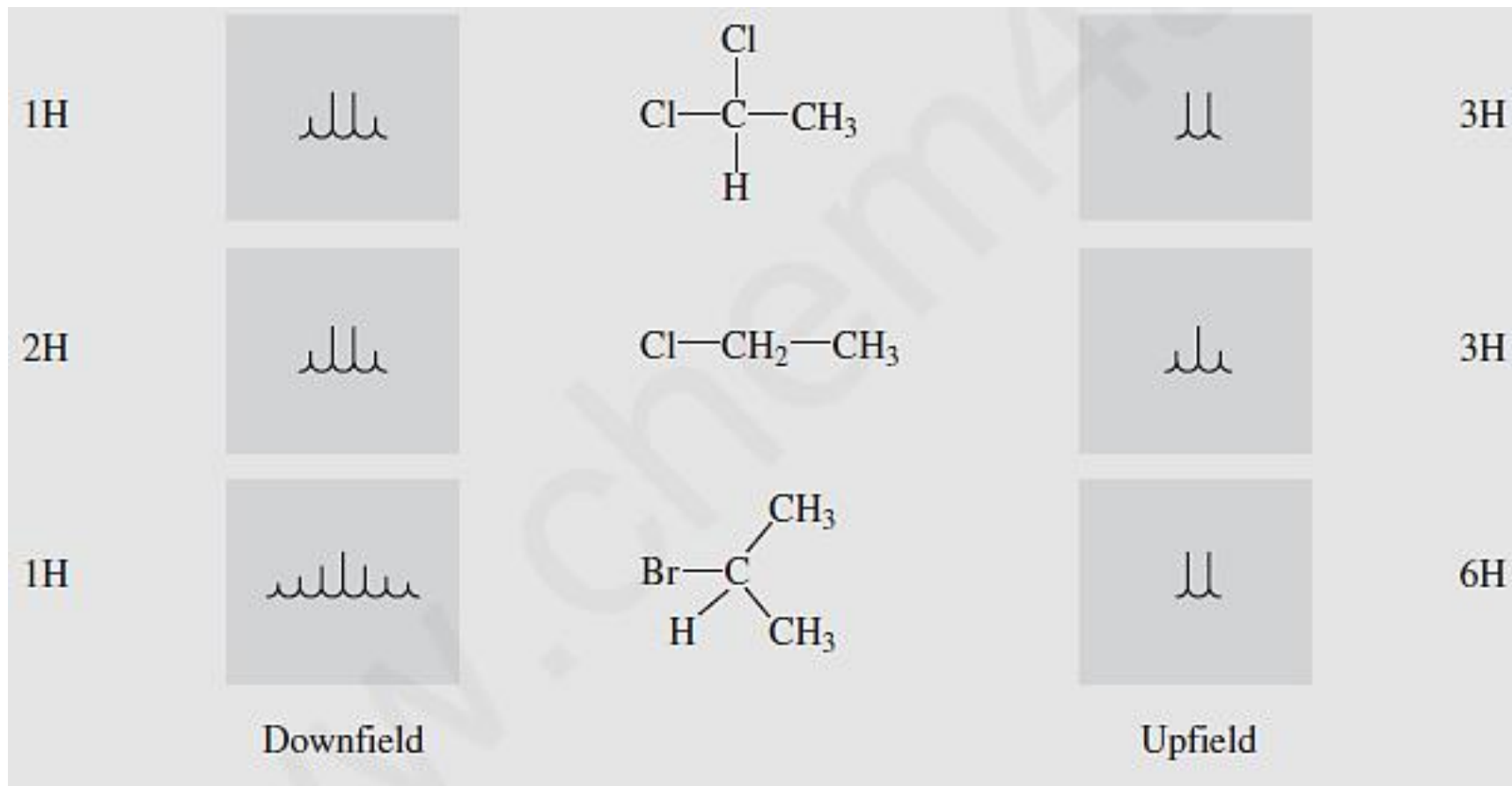


Six equivalent neighbors give a septet
($n + 1 = 7$) (area = 1)

مثالهایی از چندشاخه شدن



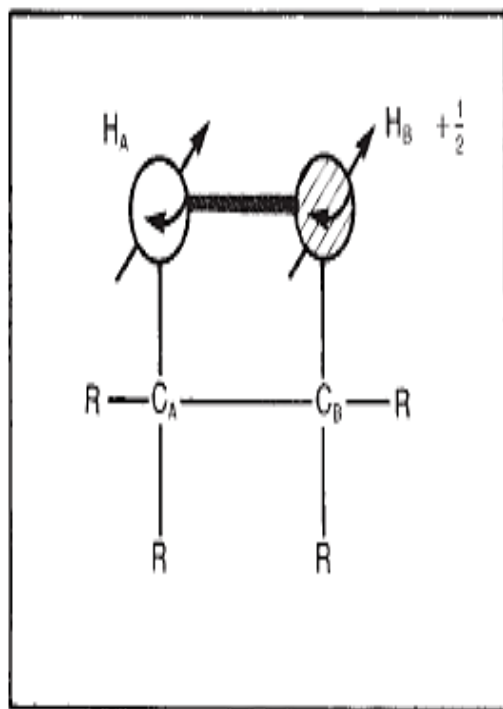
مثالهایی از چندشاخه شدن



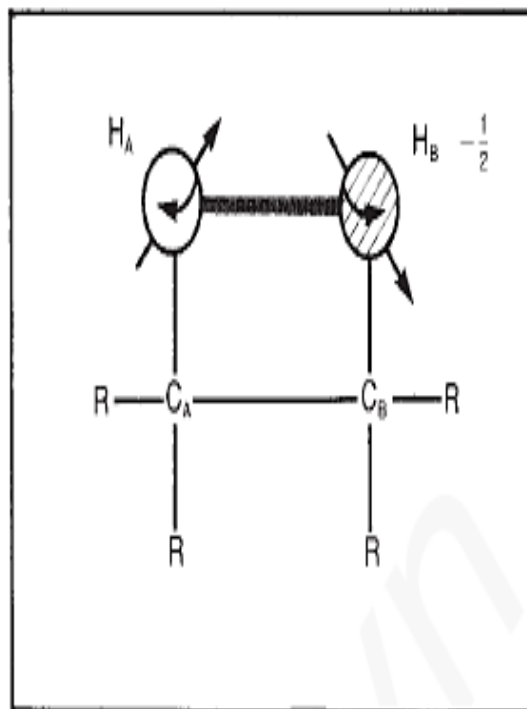
ریشه و تفسیر چند شاخه شدن

- پروتون ها وقتی در مجاورت همدیگر هستند (به فاصله سه پیوند یعنی ویسینال باشند)، آن موقع اسپین هر کدام از الکترون های همسایه میتواند روی پروتون مبدا اثر بگذارد.
- به این حالت میگوییم پروتون ها همدیگر را couple میکنند.
- کوپلینگ که بررسی میکنیم، اغلب سه پیوند فاصله می باشد (البته استثنائاتی هست، که بررسی خواهیم کرد)
- در شکل اسلاید بعدی، این کاپلینگ را بررسی میکنیم.

ریشه و تفسیر چند شاخه شدن



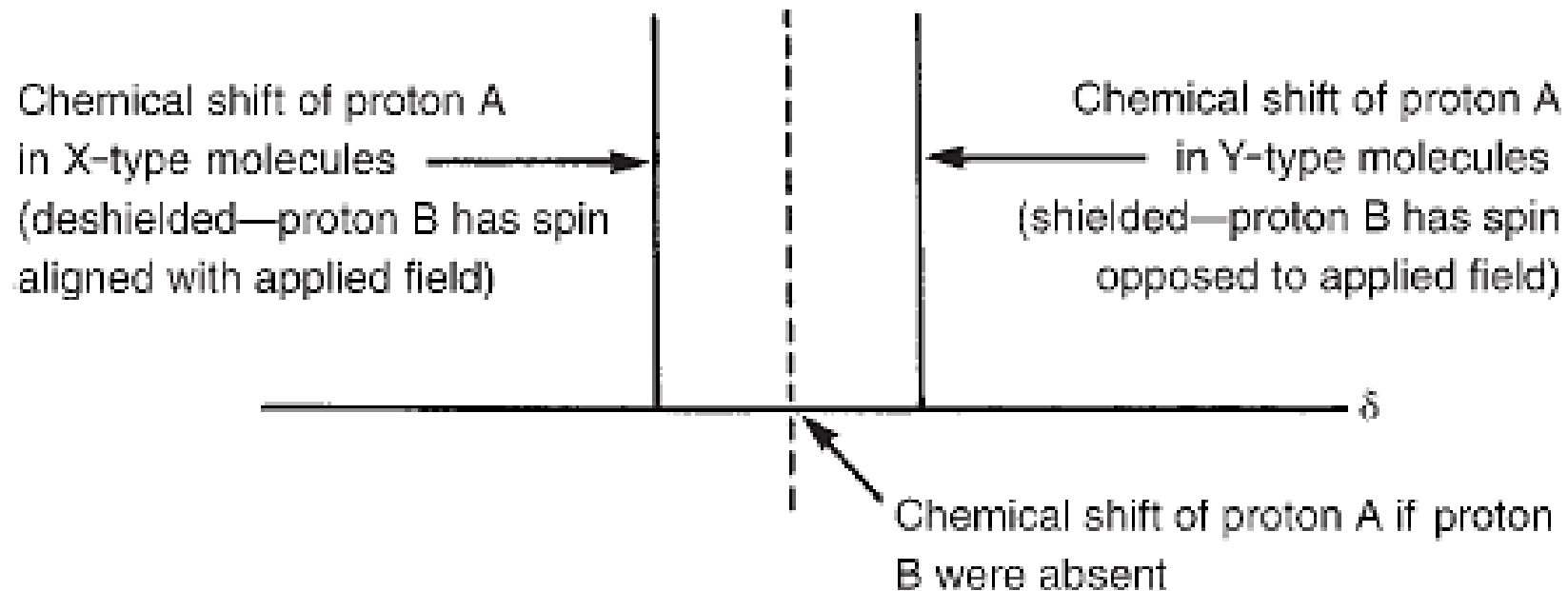
X-type molecule



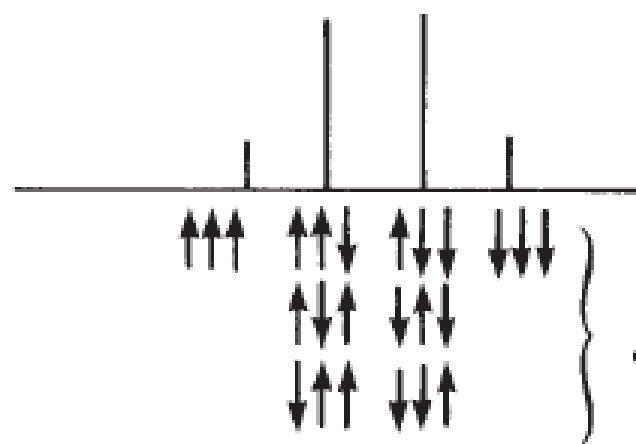
Y-type molecule

- در یک محلول که از این ترکیب روبه رو داریم، اسپین همسایه (B) ممکن است همجهت با A باشد یا خلاف جهت.
- بنابراین سیگنال پروتون A در حالت Y تضعیف میشود، شیلد میشود چراکه اسپین همسایه مخالف اسپین A هست. اما سیگنال A در حالت X تقویت میشود زیرا اسپین همسایه درجهت اسپین مبدا می باشد و دشیلد میشود.

ریشه و تفسیر چند شاخه شدن



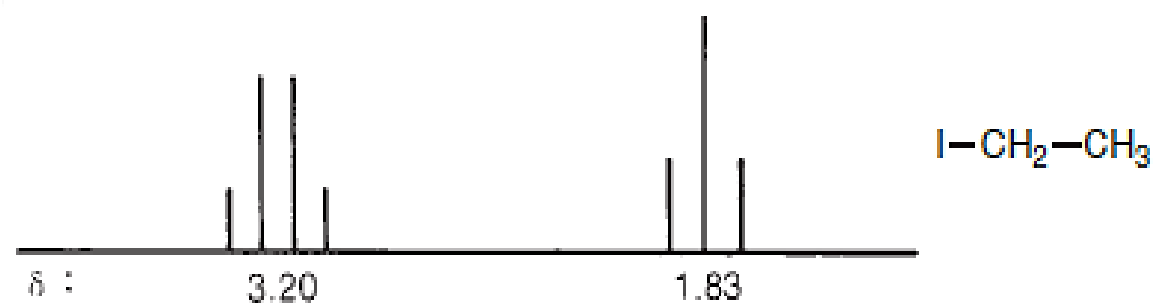
تفسیر چند شاخه شدن اتیل



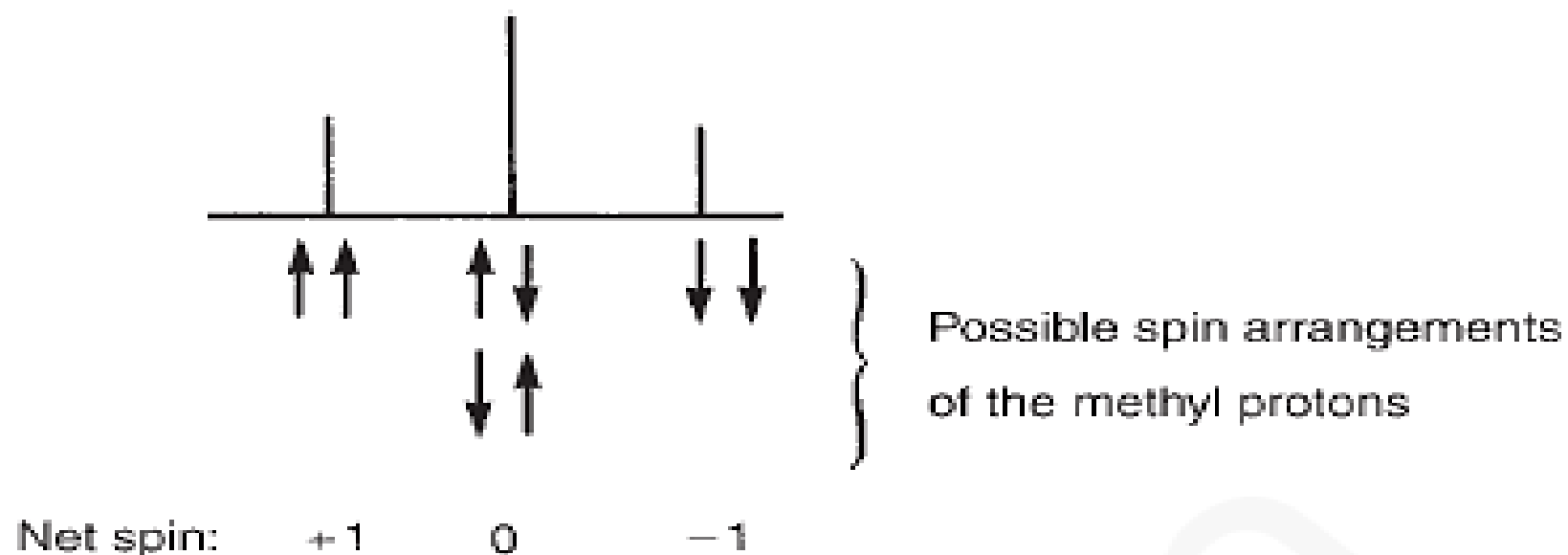
Net spin:

$$+\frac{3}{2} \quad +\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad -\frac{3}{2}$$

$$\begin{aligned} \uparrow &= \text{spin } +\frac{1}{2} \\ \downarrow &= \text{spin } -\frac{1}{2} \end{aligned}$$



تفسیر چند شاخه شدن اتیل

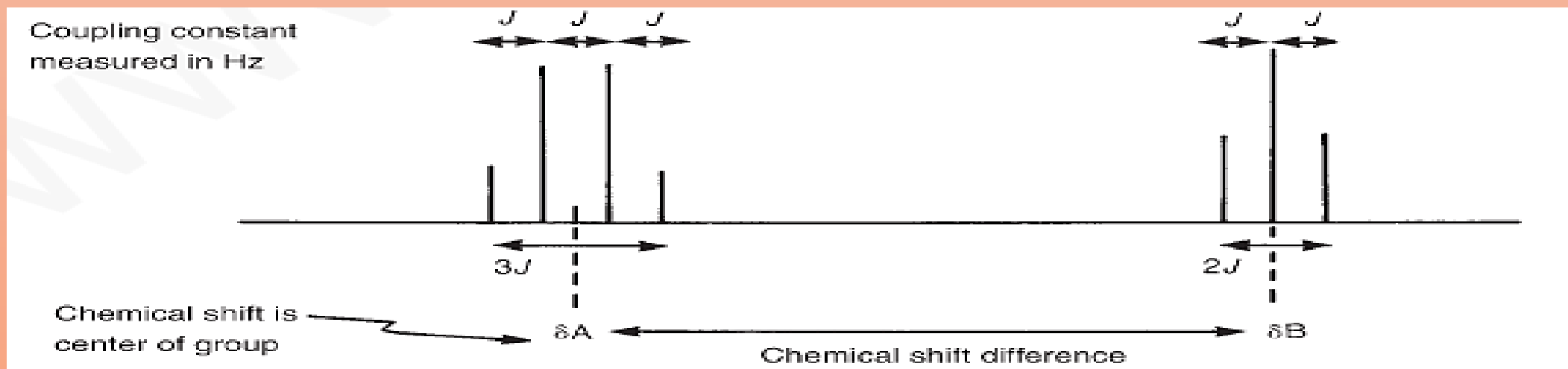


مثلث خیام-پاسکال

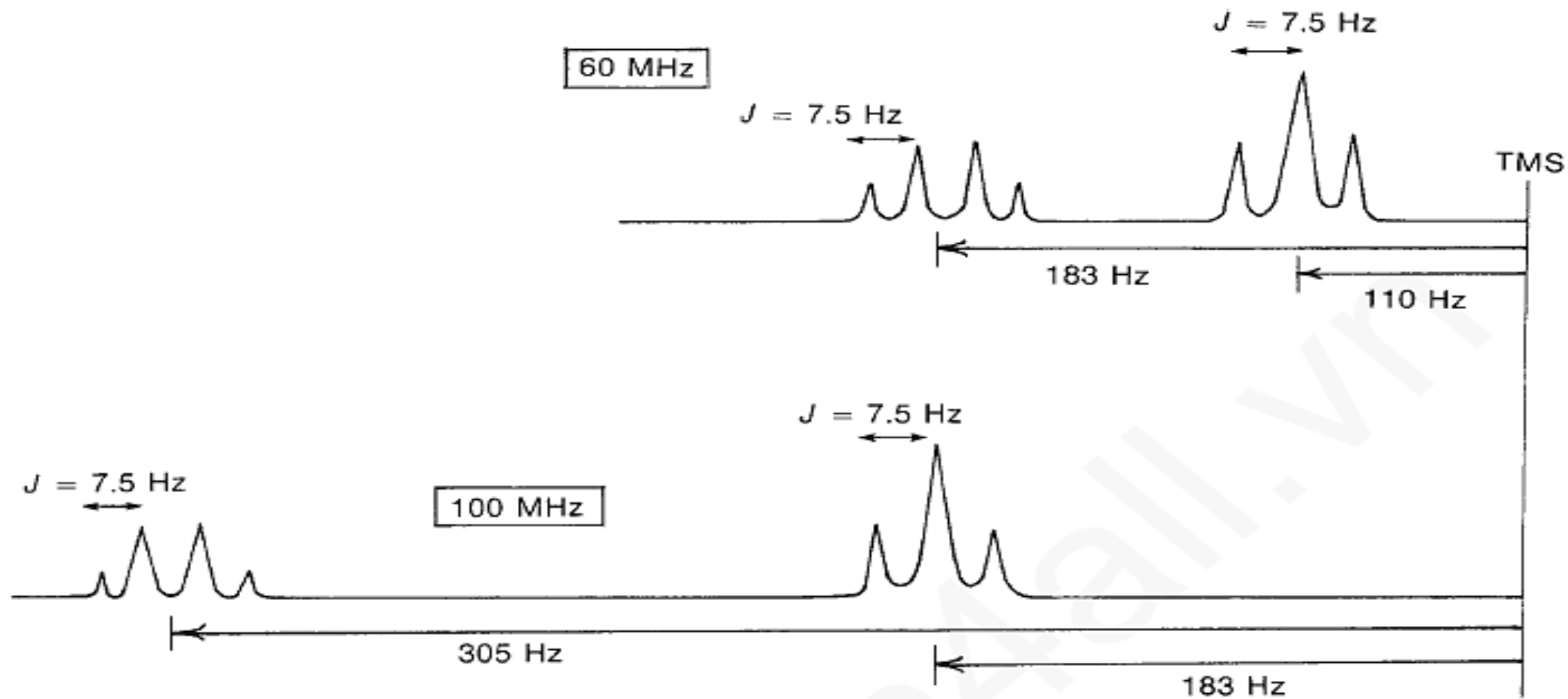
Singlet	1						
Doublet	1 1						
Triplet	1 2 1						
Quartet	1 3 3 1						
Quintet	1 4 6 4 1						
Sextet	1 5 10 10 5 1						
Septet	1 6 15 20 15 6 1						

(J) ثابت کوپلاژ

- فاصله بین پیک ها در یک چندشاخه، عدد ثابتی است و به آن ثابت کوپلاژ میگوییم.
- ثابت کوپلاژ این را نشان میدهد که یک هسته چقدر تحت تاثیر اسپین همسایه اش می باشد.
- واحد ثابت کوپلاژ هم هرتز می باشد.

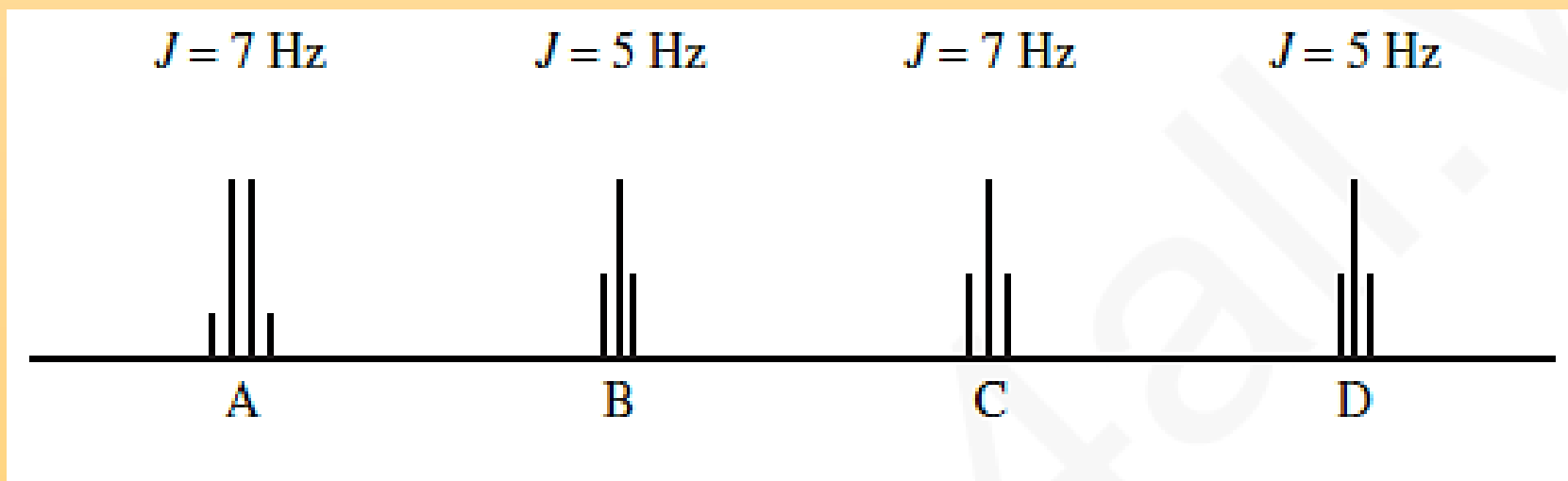


ارتباط بین شیفیت شیمیایی و ثابت کوپلاژ

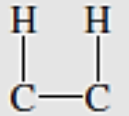
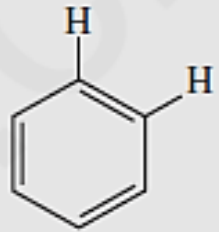
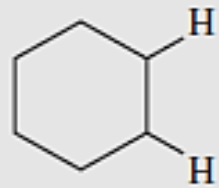
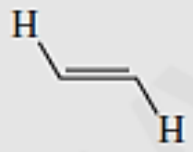
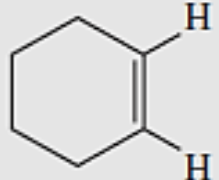
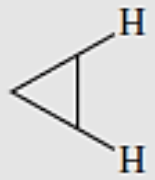

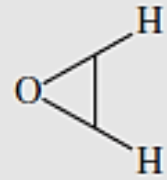
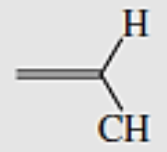
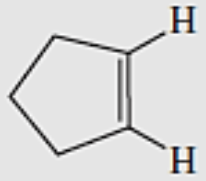


یک مثال از حالت چند همسایگی به کمک ثابت کوپلاژ

- آن دسته هایی که ثابت کوپلاژشان یکسان باشد، همان هایی هستند که همسایه همدیگر هستند.



جدول ثابت کوپلاژ های مهم

	6 to 8		<i>ortho</i> 6 to 10		a,a 8 to 14 a,e 0 to 7 e,e 0 to 5
	11 to 18		8 to 11		<i>cis</i> 6 to 12 <i>trans</i> 4 to 8
	6 to 15				<i>cis</i> 2 to 5 <i>trans</i> 1 to 3
	4 to 10				5 to 7

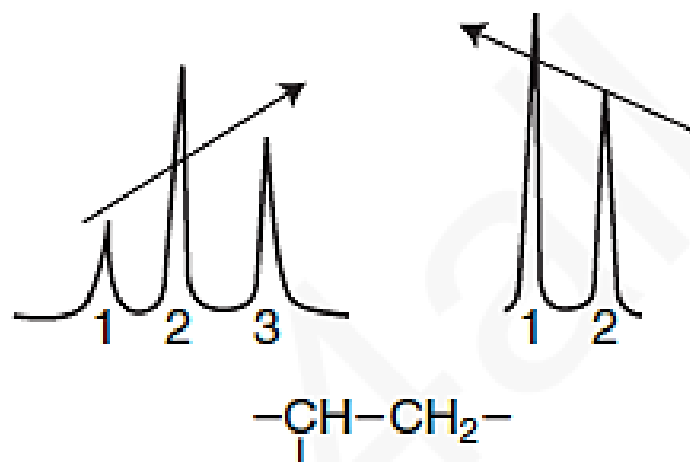
مقایسه طیف به دست آمده از دستگاه با فرکانس بالا و پایین

- دستگاه فرکانس بالا، طیف و چندشاخه های فشرده ای می دهد که اغلب نیاز است تا بالای طیف expand شده اش را قرار دهیم.
- دستگاه فرکانس بالا، در مواردی که کوپلاژ پیچیده ای داریم، میتوانند چندشاخه شدن های خاص را نشان بدهد که شاید در دستگاه فرکانس پایین دیده نشود.
- بنابراین برای ترکیباتی که الگوی کوپلاژ پیچیده و عجیب غریبی ندارند، بهتر است از فرکانس پایین استفاده کنیم.
- همچنین از تعاملات درجه دوم در دستگاه فرکانس بالا جلوگیری میشود که بعداً توضیح خواهم داد، شاخه ها تمیز تر جدا میشوند.
- شکل صفحه بعدی به خوبی گویای موارد ذکر شده می باشد.

Leaning or skewing

Multiplet skewing (“leaning”) is another effect that can sometimes be used to link interacting multiplets. There is a tendency for the outermost lines of a multiplet to have nonequivalent heights. For instance, in a triplet, line 3 may be slightly taller than line 1, causing the multiplet to “lean.” When this happens, the taller peak is usually in the direction of the proton or group of protons causing the splitting. This second group of protons leans toward the first one in the same fashion. If arrows are drawn on both multiplets in the directions of their respective skewing, these arrows will point at each other. See Figures 3.25 and 3.26 for examples.

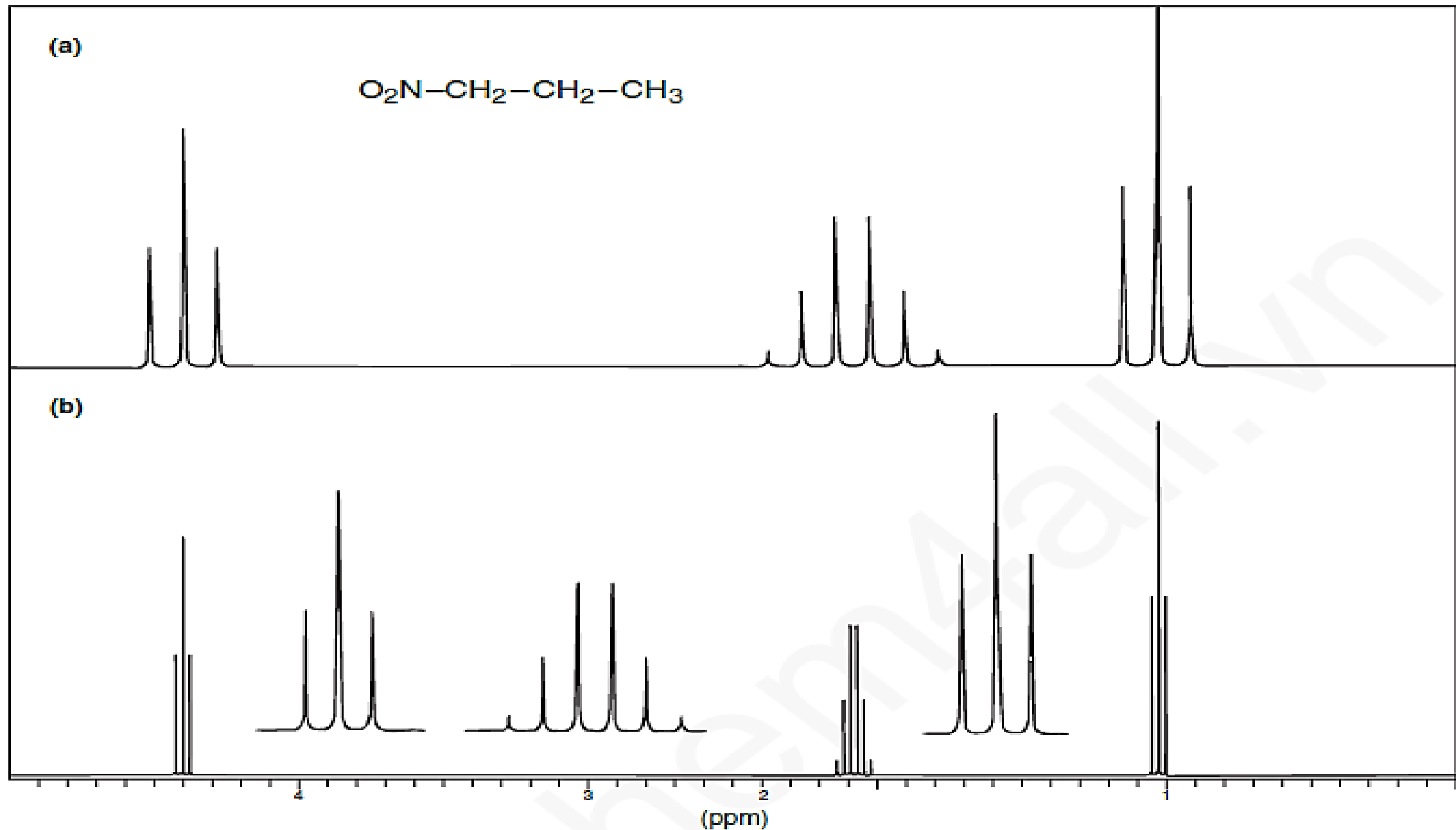
Multiplet
skewing



(a)



(b)



نکات تفسیر طیف بر حسب انواع ترکیبات

آلکان ها

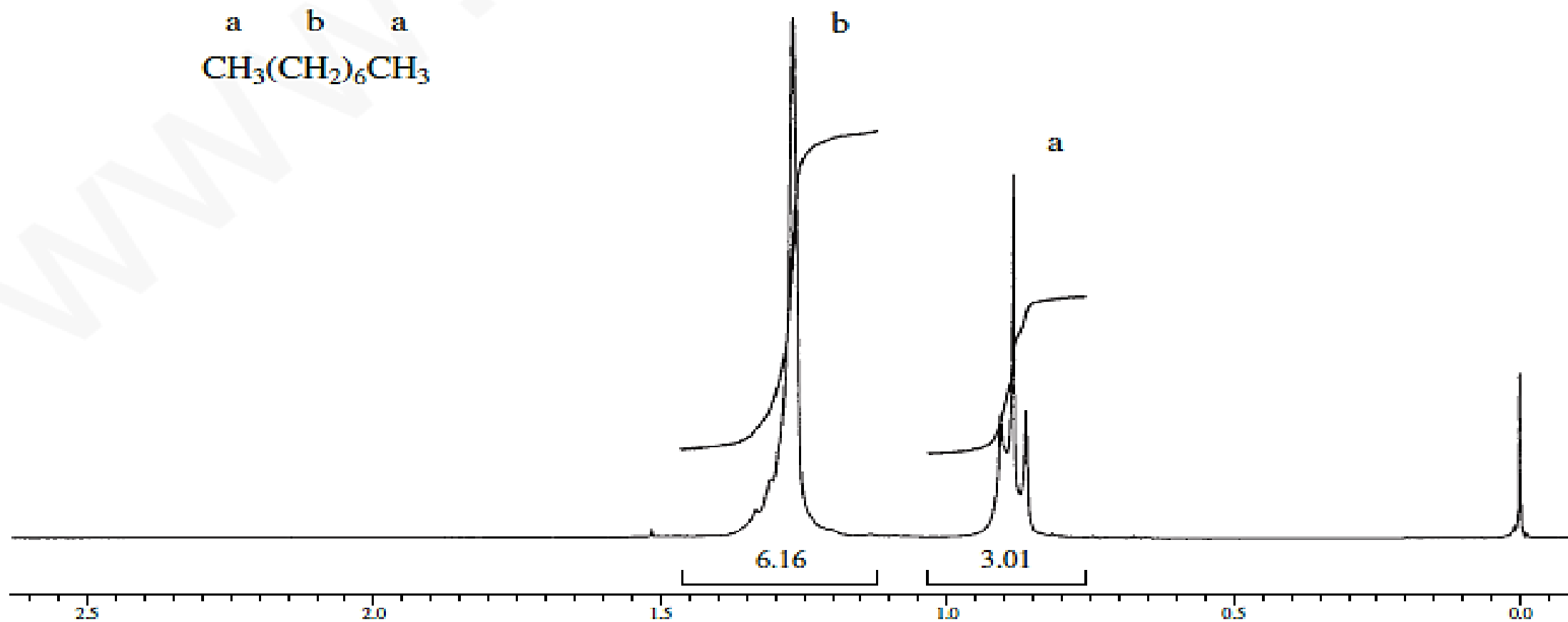
CHEMICAL SHIFTS

$R-CH_3$	0.7–1.3 ppm	Methyl groups are often recognizable as a tall singlet, doublet, or triplet even when overlapping other CH absorptions.
$R-CH_2-R$	1.2–1.4 ppm	In long chains, all of the methylene (CH_2) absorptions may be overlapped in an unresolvable group.
R_3CH	1.4–1.7 ppm	Note that methine hydrogens (CH) have a larger chemical shift than those in methylene or methyl groups.

COUPLING BEHAVIOR

$-CH-CH-$	$^3J \approx 7-8 \text{ Hz}$	In hydrocarbon chains, adjacent hydrogens will generally couple, with the spin-spin splitting following the $n+1$ Rule.
-----------	------------------------------	---

طیف اکتان نرمال را تفسیر کنید؟



آلكن ها

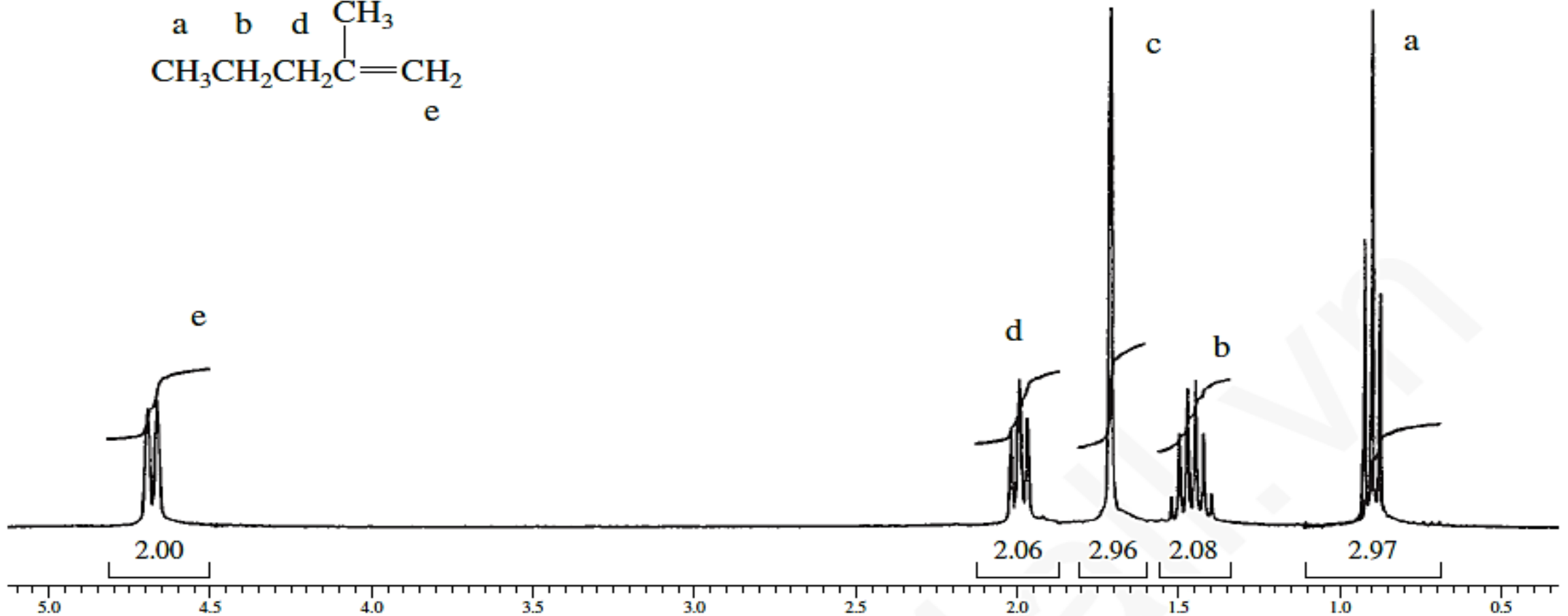
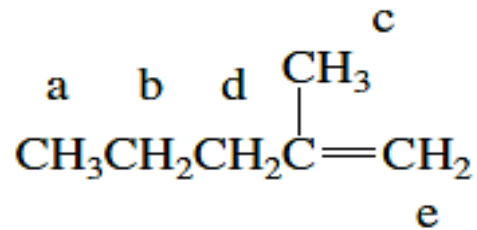
CHEMICAL SHIFTS

$C=C-H$	4.5–6.5 ppm	Hydrogens attached to a double bond (vinyl hydrogens) are deshielded by the anisotropy of the adjacent double bond.
$C=C-C-H$	1.6–2.6 ppm	Hydrogens attached to a carbon adjacent to a double bond (allylic hydrogens) are also deshielded by the anisotropy of the double bond, but because the double bond is more distant, the effect is smaller.

COUPLING BEHAVIOR

$H-C=C-H$	$^3J_{trans} \approx 11-18 \text{ Hz}$ $^3J_{cis} \approx 6-15 \text{ Hz}$	The splitting patterns of vinyl protons may be complicated by the fact that they may not be equivalent even when located on the same carbon of the double bond (Section 5.6).
$\begin{array}{c} -C=C-H \\ \\ H \end{array}$	$^2J \approx 0-3 \text{ Hz}$	
$\begin{array}{c} -C=C-C-H \\ \\ H \end{array}$	$^4J \approx 0-3 \text{ Hz}$	When allylic hydrogens are present in an alkene, they may show long-range allylic coupling (Section 5.7) to hydrogens on the far double-bond carbon as well as the usual splitting due to the hydrogen on the adjacent (nearest) carbon.

طیف ۲-متیل-۱-پنتن را تفسیر کنید؟

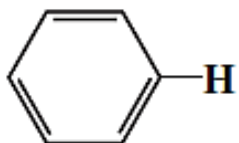


تفسیر

- اینجا کوپلاژ های پیچیده، ژمینال و ویسینال باهم داریم که برایتان بعدا توضیح خواهم داد و اینجا صرفا مرور خواهیم کرد.
- e: وینیل از همه دشیلدتر هست و بصورت ژمینال و آللی کوپلاژ میدهد.
- d: اول با همسایه ویسینال خود کوپلاژ میدهد سپس با وینیل، بنابراین بدلیل برابر نبودن ثوابت کوپلاژ هر کدام، کوپلاژ پیچیده خواهیم داشت. برای اتفاق افتادن کوپلاژ آللی نیازمند این هستیم که آلیل عمود بر پیوند باشد تا برهمکنش حداکثر باشد.
- c: بدلیل پدیده انیزوتروپی شیلد میشود، بدلیل اینکه عمود بر پیوند دوگانه قرار نگرفته، با وینیل کوپلاژ نمیتواند بدهد.
- d از c دشیلدتر هست زیرا عمود بر پیوند قرار گرفته و برهمکنش آللی میتواند رخ بدهد

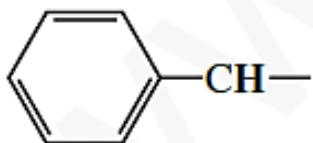
ترکیبات آروماتیک

CHEMICAL SHIFTS



6.5–8.0 ppm

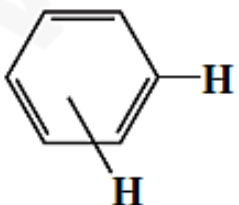
Hydrogens attached to an aromatic (benzenoid) ring have a large chemical shift, usually near 7.0 ppm. They are deshielded by the large anisotropic field generated by the electrons in the ring's π system.



2.3–2.7 ppm

Benzylic hydrogens are also deshielded by the anisotropic field of the ring, but they are more distant from the ring, and the effect is smaller.

COUPLING BEHAVIOR



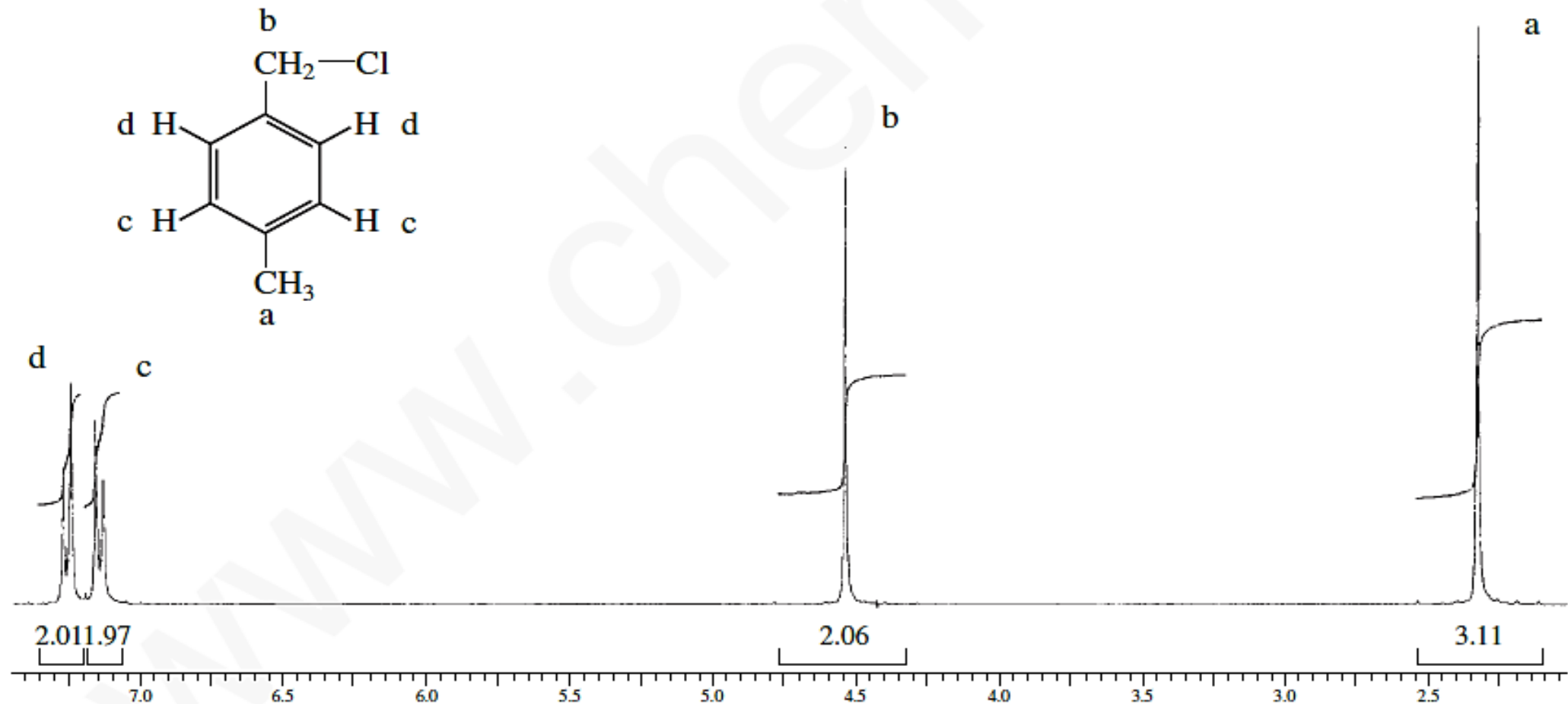
$^3J_{ortho} \approx 7\text{--}10\text{ Hz}$

$^4J_{meta} \approx 2\text{--}3\text{ Hz}$

$^5J_{para} \approx 0\text{--}1\text{ Hz}$

Splitting patterns for the protons on a benzene ring are discussed in Section 5.10. It is often possible to determine the positions of the substituents on the ring from these splitting patterns and the magnitudes of the coupling constants.

طیف آلفا-کلرو-پارا-زایلن را تفسیر نمایید؟



تفسیر

- a: یک متیل معمولی نیست، چرا که بنزیلی است و نزدیک حلقه تاحدی از اثرات انیزوتروپی بهره مند میشود و به میدان های ضعیف تر رفته است (حوالی ۳)
- b: دشیلدتر هم شده است، هم بنزیلی است و از آنیزوتروپی منتفع میگردد و به میدان های ضعیف تر کشیده میشود و هم اینکه وصل به عامل الکترون کشنده کلر میباشد که بیشتر به میدان های ضعیف برده.
- تقارن حاکم است و در هر دو طرف d&c داریم. d کمی دشیلدتر میشود زیرا به کلر نزدیک است و دو تا دوشاخه داریم در طیف. دو تا دوشاخه بیانگر حضور استخلاف های پارامی باشد.
- مدل شناسایی اورتو و متا را هم بحث خواهیم کرد.

آلکین ها

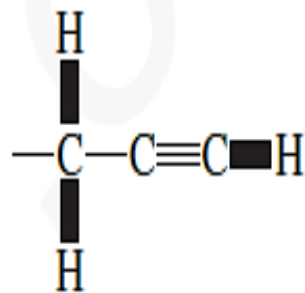
CHEMICAL SHIFTS

$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	1.7–2.7 ppm	The terminal or acetylenic hydrogen has a chemical shift near 1.9 ppm due to anisotropic shielding by the adjacent π bonds.
$\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}-$	1.6–2.6 ppm	Protons on a carbon next to the triple bond are also affected by the π system.

COUPLING BEHAVIOR

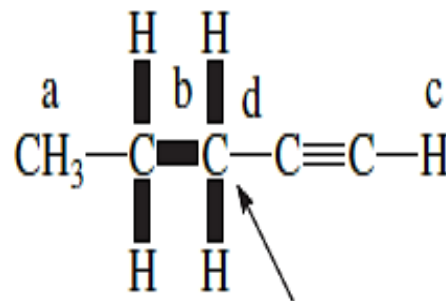
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{H}$	$^4J = 2-3 \text{ Hz}$	“Allylic coupling” is often observed in alkynes, but is relatively small.
---	------------------------	---

طیف ۱-پنتین را تفسیر کنید؟



$$^4J = 2.6 \text{ Hz}$$

There are two H atoms four bonds away, $n = 2 + 1 = \text{triplet}$



$$^3J = 7 \text{ Hz}$$

There are two H atoms three bonds away, $n = 2 + 1 = \text{triplet}$

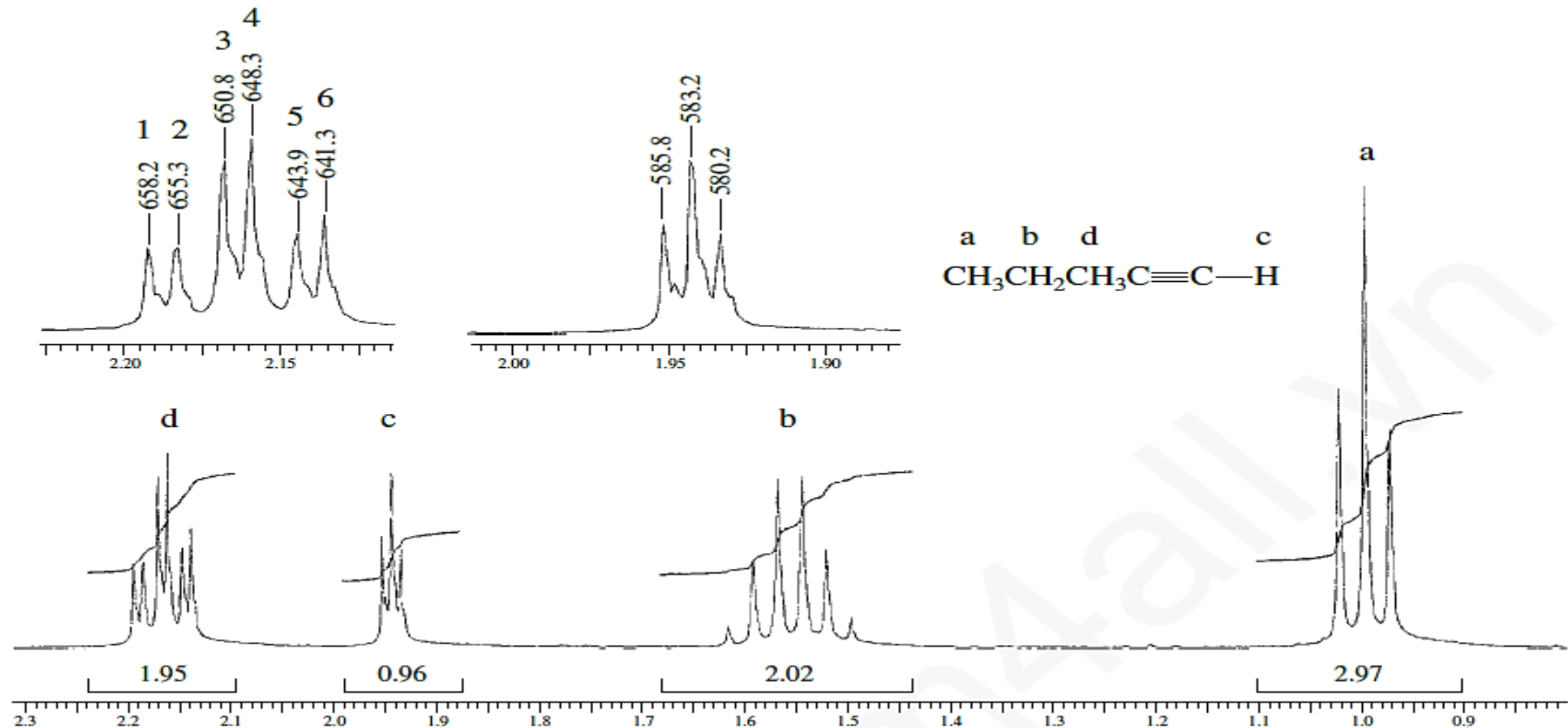
- کوپلاژ آللی در مورد آلکین ها هم مانند آلکن ها وجود دارد و در نظر گرفته میشود.

- c و d کوپلاژ آللی دارند بطور کامل

- کوپلاژ های ویسینال هم پابرجا هستند طبق روال

- d کوپلاژ پیچیده خواهد داد که در ادامه توضیح میدهم.

طیف ۱-پنتین را تفسیر کنید؟ (اشتباه ریز در عکس وجود دارد)



تفسیر

- d: طبق قاعده ابتدا با پروتون همسایه ی ویسینال خود کوپلاژ میدهد چرا که ثابت بزرگتری دارد، بعد با همسایه آللی کوپلاژ میدهد زیرا ثابت کوچک تری دارد و نمودار درختی خواهد بود.
Triplet of doublets ایجاد خواهد شد.
- c: فقط با d کوپلاژ اللی میدهد که چون دوتا هستند، میشود سه شاخه سیگنال C
- b: sextet ایجاد میگردد زیرا پنج همسایه وجود دارد، ویسینال هستند
- a: دو همسایه دارد پس سه شاخه خواهد شد، ویسینال هستند

آلکیل هالید ها

CHEMICAL SHIFTS

—CH—I 2.0– 4.0 ppm

—CH—Br 2.7– 4.1 ppm

—CH—Cl 3.1– 4.1 ppm

—CH—F 4.2– 4.8 ppm

The chemical shift of a hydrogen atom attached to the same carbon as a halide atom will increase (move further downfield).

This deshielding effect is due to the electronegativity of the attached halogen atom. The extent of the shift is increased as the electronegativity of the attached atom increases, with the largest shift found in compounds containing fluorine.

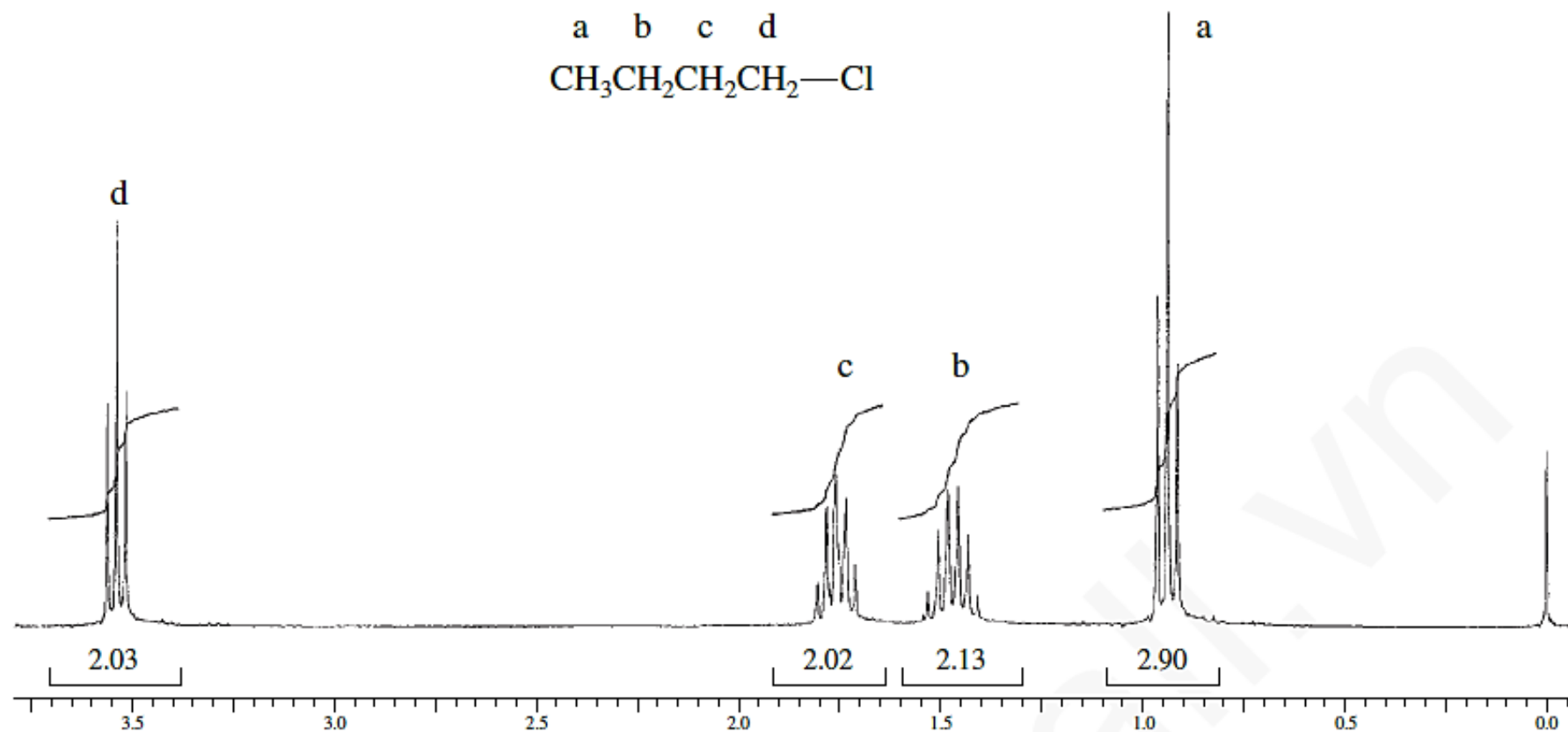
COUPLING BEHAVIOR

—CH—F $^2J \approx 50 \text{ Hz}$

—CH—CF— $^3J \approx 20 \text{ Hz}$

Compounds containing fluorine will show spin–spin splitting due to coupling between the fluorine and the hydrogens on either the same or the adjacent carbon atom. ^{19}F has a spin of $\frac{1}{2}$. The other halogens (I, Cl, Br) do not show any coupling.

طیف ۱- کلرو بوتان را تفسیر کنید؟



تفسیر

- d: دشیلدترین است زیرا نزدیکترین به عامل الکترونگاتیو می باشد و دو همسایه ویسینال دارد پس سه شاخه میشود.
- c: برحسب هر کربن که دورتر از عامل الکترونگاتیو میشویم، تاثیر دشیلدینگ عامل الکترونگاتیو هم کمتر میشود، اینجا هم که چهار همسایه ویسینال داریم پس پنج شاخه میشود.
- b: پنج همسایه ویسینال داریم پس شش شاخه میگردد.
- a: سه شاخه میگردد، زیرا دو همسایه ویسینال دارد.
- هرچه به عامل الکترونگاتیو نزدیکتر، به همان نسبت دشیلدتر، هرچه تعداد اتم الکترونگاتیو بیشتر به همان نسبت شدت دشیلد شدن بیشتر.

الكل ها

CHEMICAL SHIFTS

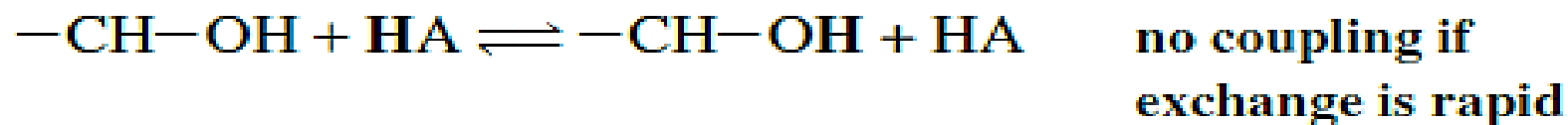
C—OH	0.5–5.0 ppm	The chemical shift of the —OH hydrogen is highly variable, its position depending on concentration, solvent, and temperature. The peak may be broadened at its base by the same set of factors.
CH—O—H	3.2–3.8 ppm	Protons on the α carbon are deshielded by the electronegative oxygen atom and are shifted downfield in the spectrum.

COUPLING BEHAVIOR

CH—OH	<i>No coupling (usually), or $^3J = 5$ Hz</i>	Because of the rapid chemical exchange of the —OH proton in many solutions, coupling is not usually observed between the —OH proton and those hydrogens attached to the α carbon.
-------	--	--

پدیده تعویض پروتون هیدروکسیلی

- به دلیل سرعت بالای تعویض پروتون هیدروکسیل با حلال های آبی یا پروتون دار دیگر، کوپلاژی بین پروتون و سیگنال به هیدروکسی با پروتون های هیدروکسی دیده نمیشود. پروتون هیدروکسی سر جای خودش نمی ایستد تا کوپلاژی بدهد.



- حضور دمای بالا، اسید و آب این تعویض پروتون را تسریع می کند.
- اگر نمونه حاوی الکل ما، بسیار بسیار خالص باشد، مثلاً دفعات زیادی تقطیر شده باشد، باعث میشود که کوپلاژی بین پروتون هیدروکسی و پروتون و سیگنال آن روی بدهد.

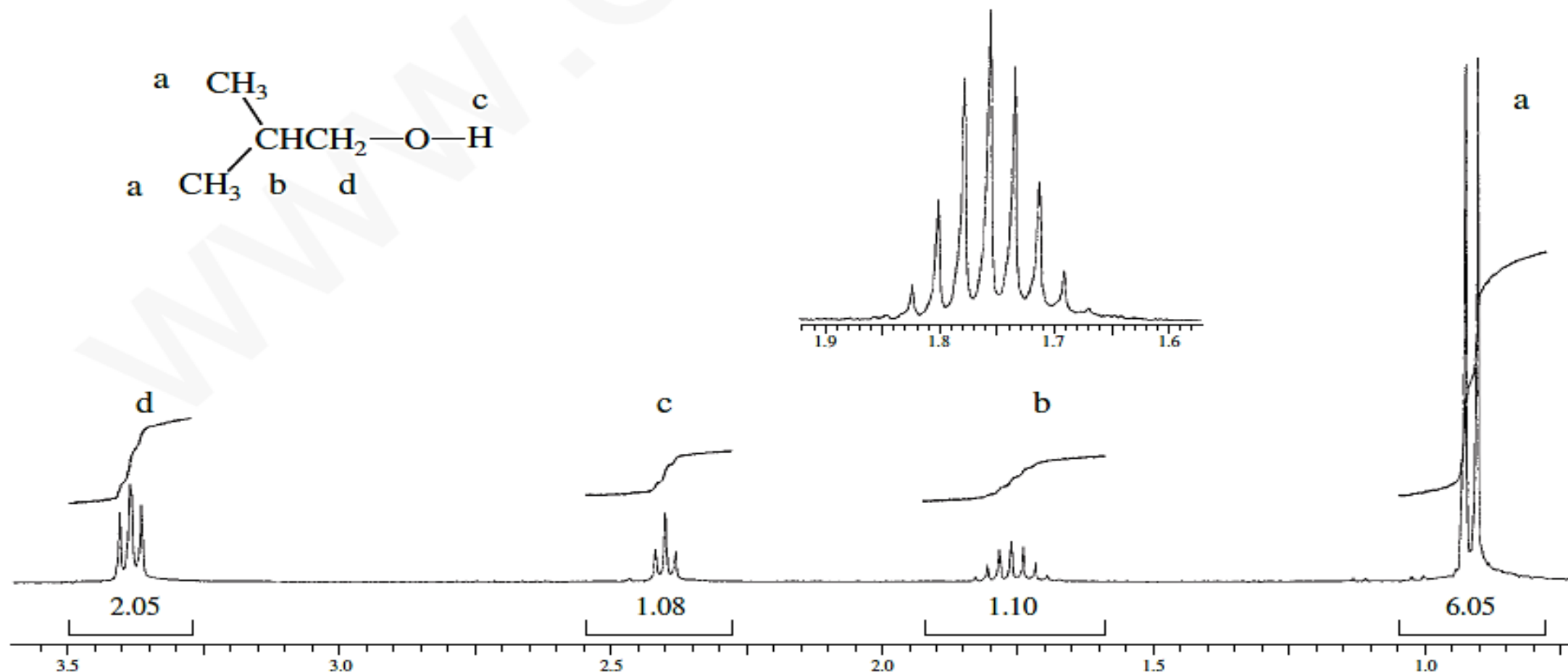
پدیده تعویض پروتون هیدروکسیلی

- میتوانیم با انجام تکنیکی، بفهمیم که آیا هیدروکسی داریم در ساختار یا نه. یکبار بصورت خالص طیف میگیریم، و یکبار هم با افزودن چند قطره آب سنگین یا آب دوتره، به نمونه طیف میگیریم. چون دوتریم به جای پروتون هیدروکسی قرار میگیرد، آن موقع طیف مربوط به هیدروکسی محو میشود.



- در واقع اگر تعویض پروتون رخ بدهد، انگار هیدروکسی کلاً وجود خارجی ندارد و هیدروکسی نیست. اما اگر با افزایش خلوص و کاهش دمای شدید و ... هیدروکسی به هر حال سرجای خود بماند، آن موقع در کوپلاژها هم دخیل خواهد بود.

طیف ۲-متیل-۱-پروپانول را تفسیر کنید؟



تفسیر

- d: به دلیل اینکه ثابت کوپلاژ با پروتون ویسینالش تقریباً برابر با ثابت کوپلاژ با پروتون هیدروکسی است، بخاطر همین دو تا دوشاخه به گونه ای میدهد که سه شاخه دیده شود. شاخ وسط درواقع دو شاخه است که افتاده اند روی هم. در این مثال شرایط به گونه ای است که پروتون هیدروکسی در کاپلینگ شرکت میکند، اما اگر شرکت نکند، صرفاً دو شاخه میشد به دلیل همسایه ویسینال متین که دارد.
- c: پروتون هیدروکسی حوالی ۲.۵ ظاهر شده که گفتیم محل ظاهر شدن آن را دقیقاً نمیتوان پیش بینی کرد و بستگی به غلظت دارد، هرچه غلظت الکلی بیشتر باشد از آنجا که پیوند هیدروژنی بیشتری برقرار میشود باعث خواهد شد که دشیلد تر شود.
- b: ۹ شاخه میشود یا nonet تشکیل میشود چون ۸ همسایه دارد.
- a: دو گروه متیل یکسان هستند و دو شاخه میشوند.

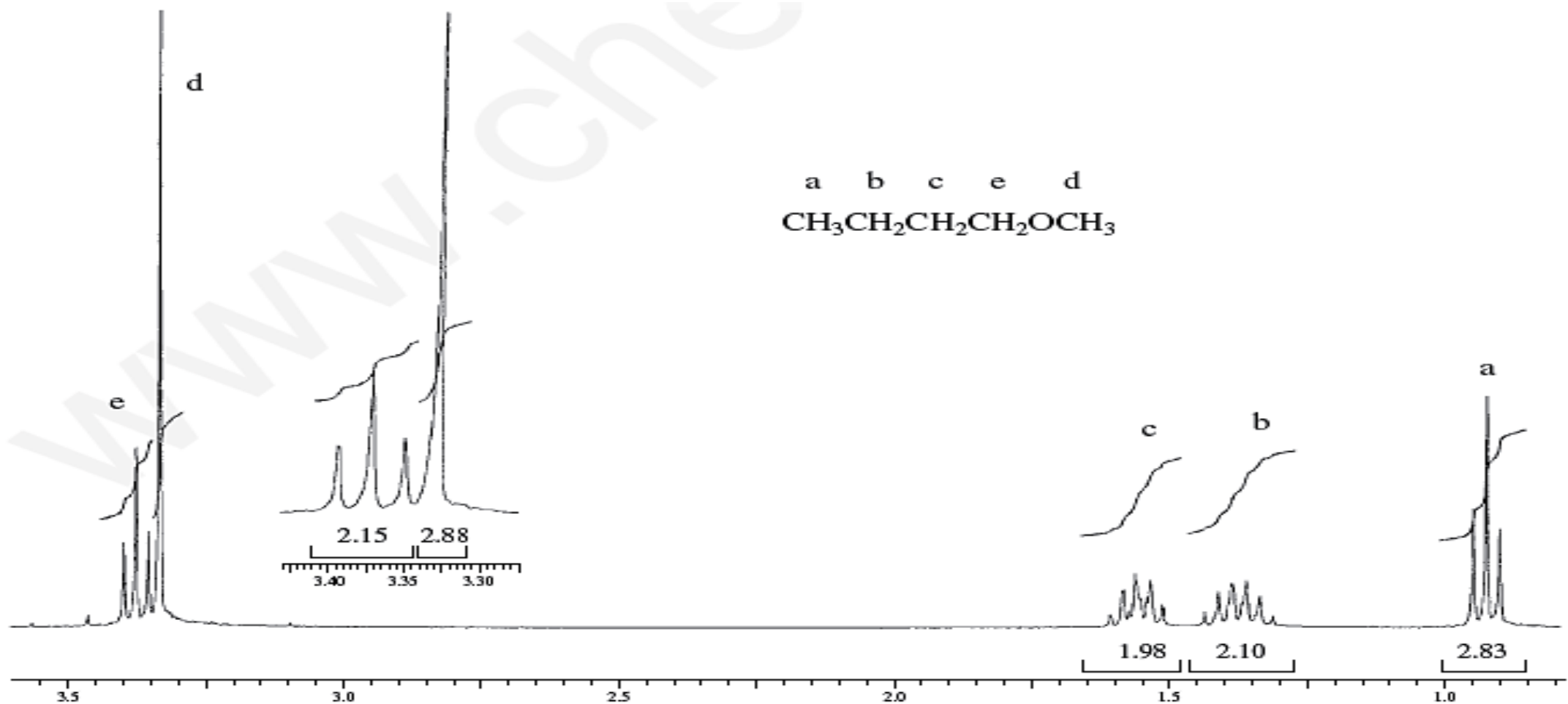
اترها

CHEMICAL SHIFTS

$R-O-CH-$ 3.2–3.8 ppm The hydrogens on the carbons attached to the oxygen are deshielded due to the electronegativity of the oxygen.

- متوکسی با یک سیگنال شارپ در این ناحیه ظاهر میشود.
- اتوکسی هم خیلی تیپیک در این ناحیه سیگنال میدهد، سه شاخه در آپ فیلد و چهارشاخه متمایز از آن.
- اپوکسی ها که اترهای حلقوی هستند، آنها مقداری شیلدتر می باشند و حوالی ۲.۵–۳.۵ دیده میشوند.

طیف بوتیل متیل اتر را تفسیر کنید؟




تفسیر

- e: همانطور که دیده میشود و قبلا هم صحبتش را کردیم، معمولا متیلن کمی نسبت به متیل دشیلدتر میشود، اینجا هم همین قاعده کاربرد دارد. و دوهمسایه ویسینال دارد که سه شاخه میگردد. دقت شود که همسایه معمولا ویسینال را در نظر میگیریم مگر اینکه در موارد خاص از همسایه های ژمینال، یا همسایه هایی که بیشتر از ۳ پیوند فاصله دارند (اگر قدرت کافی داشتند) یا همسایه هایی غیر از پروتون که بعدا بحث میکنیم.
- d: متیل است و نزدیک اکسیژن، واضحا تک شاخه است.
- c: چهار همسایه و پنج شاخه شده است، هر کربن دورتر از اکسیژن یعنی شیلدتر شدن.
- b: پنج همسایه دارد و شش شاخه شده است.
- a: دو همسایه دارد و شش شاخه شده است.

آمین ها

CHEMICAL SHIFTS

$R-N-H$	0.5–4.0 ppm	Hydrogens attached to a nitrogen have a variable chemical shift depending on the temperature, acidity, amount of hydrogen bonding, and solvent.
$-CH-N-$	2.2–2.9 ppm	The α hydrogen is slightly deshielded due to the electronegativity of the attached nitrogen.
 $-N-H$	3.0–5.0 ppm	This hydrogen is deshielded due to the anisotropy of the ring and the resonance that removes electron density from nitrogen and changes its hybridization.

COUPLING BEHAVIOR

$-N-H$	$^1J \approx 50 \text{ Hz}$	Direct coupling between a nitrogen and an attached hydrogen is not usually observed but is quite large when it occurs. More commonly, this coupling is obscured by quadrupole broadening by nitrogen or by proton exchange. See Sections 6.4 and 6.5.
$-N-CH$	$^2J \approx 0 \text{ Hz}$	This coupling is usually not observed.
$\begin{array}{c} C-N-H \\ \\ H \end{array}$	$^3J \approx 0 \text{ Hz}$	Due to chemical exchange, this coupling is usually not observed.

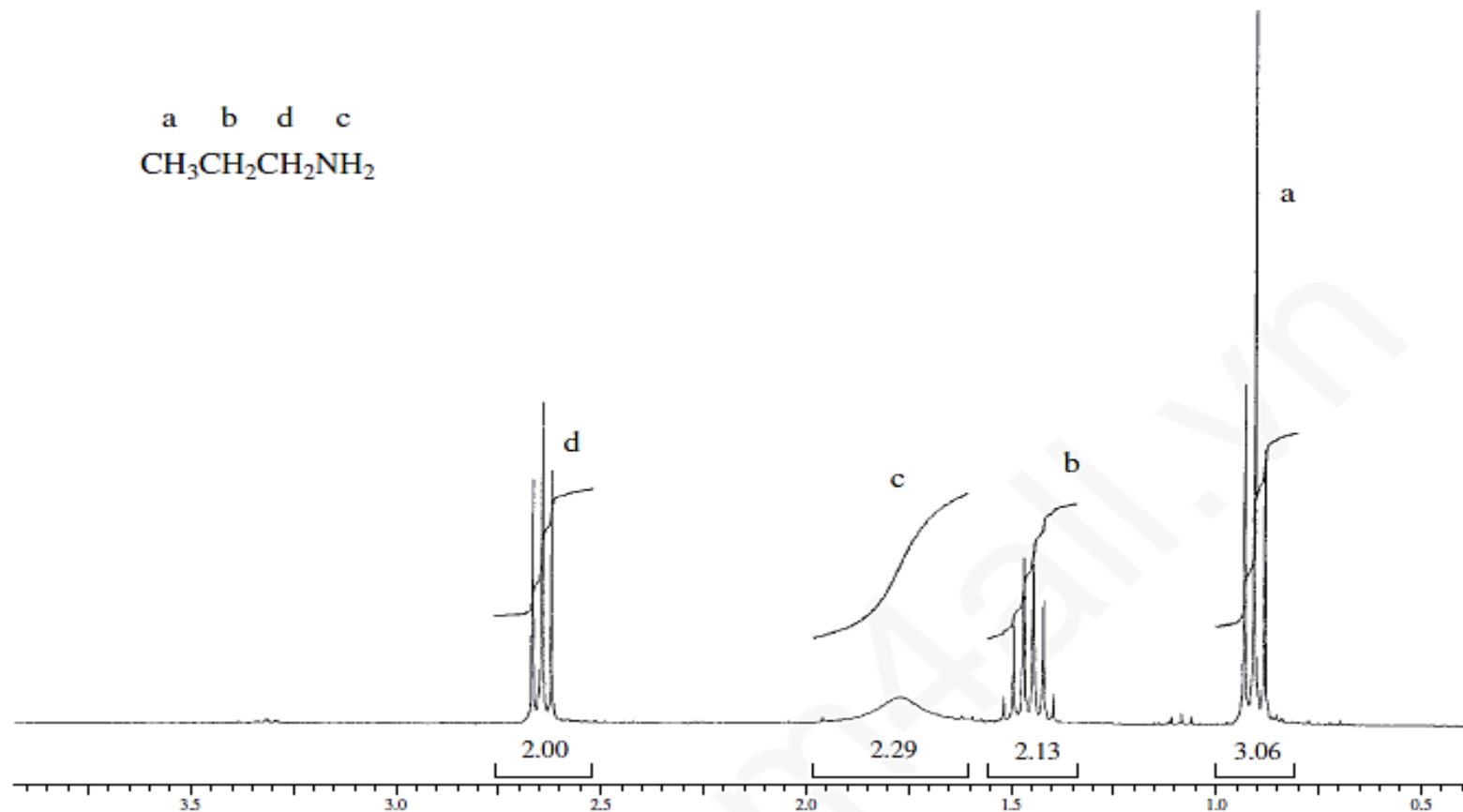
نکات تفسیری آمین ها

- محل پروتون متصل به آمین قابل تغییر است و نمیتواند برای شناسایی آمین ها بکار برود. به دلیل پدیده تعویض پروتون آمینی با انواع پروتون های موجود در محیط مثل آب، اسید، الکل و ...



- مشابه حالتی که برای پروتون های هیدروکسی داشتیم، اینجا هم همان شرایط حاکم است، میتوانیم با افزودن آب دوتره، کاری کنیم که پروتون مربوط به آمین دیده نشود. انگار نیست. هیچی به هیچی.

طیف پروپیل آمین را تفسیر کنید؟



تفسیر

- d: با متیلن و یسینال کوپلاژ میدهد، با پروتون امین کوپلاژی نمیدهد زیرا اینجا خود پروتون امین به دلیل پدیده تعویض پروتونی و عوامل محیطی دیگر نمیتواند سر جای خود بایستد که کوپلاژ بدهد.
- c: محل ظاهر شدنش قابل پیش بینی نیست، و به دما، غلظت و ... بستگی دارد.
- b: پنج همسایه و یسینال دارد بنابراین شش شاخه خواهد شد.
- a: دو همسایه دارد پس سه شاخه خواهد شد

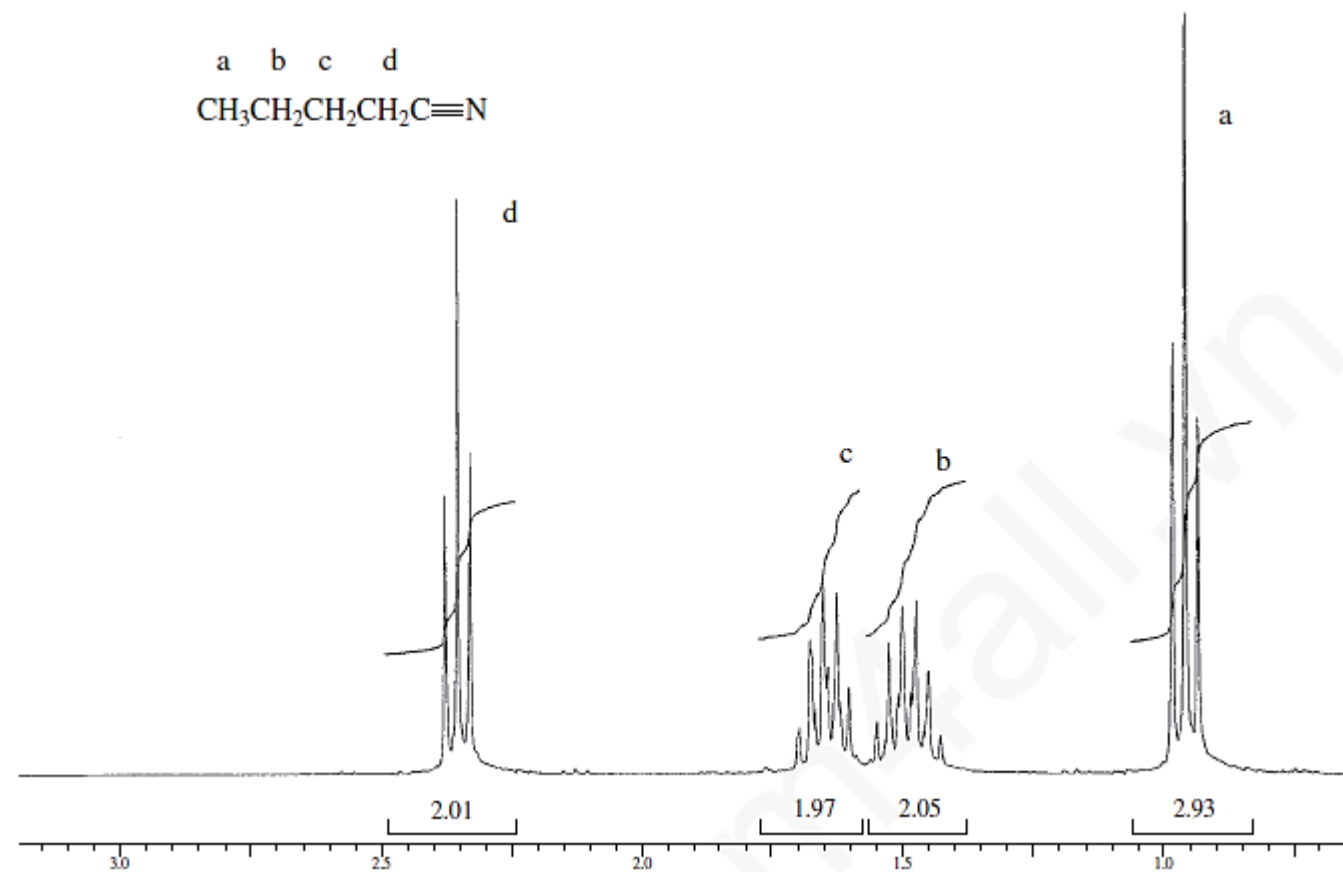
نیتریل ها

CHEMICAL SHIFTS

$-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ 2.1–3.0 ppm The α hydrogens are slightly deshielded by the cyano group.

- به دلیل پدیده انیزوتروپی پروتون الفا نسبت به استخلاف نیتریل دشیلدتر میشود.
- تفسیر بقیه پروتون ها نکته خاصی ندارد.

طیف مربوط به والرونیتریل را تفسیر کنید؟



تفسیر

- d: دشیلدتر از بقیه پروتون هاست به دلیل اینکه نزدیکتر به نیتریل است و دو همسایه دارد.
- c: به ازای هر کربن فاصله، یک قدم شیلدتر میشود. چهار همسایه دارد یعنی پنج شاخه.
- b: پنج همسایه دارد یعنی شش شاخه میشود.
- a: دو همسایه دارد و سه شاخه میگردد.

آلدهید

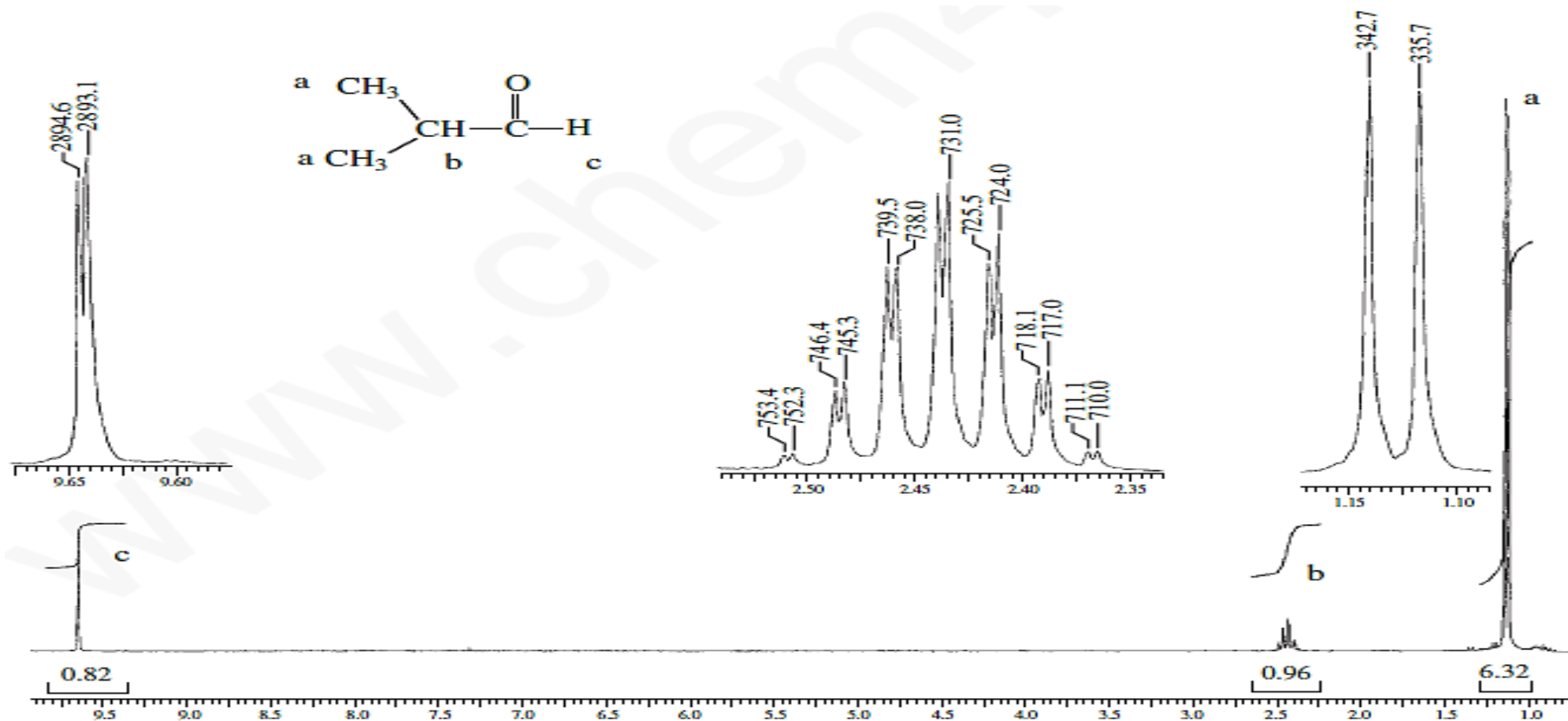
CHEMICAL SHIFTS

R-CHO	9.0–10.0 ppm	The aldehyde hydrogen is shifted far downfield due to the anisotropy of the carbonyl group (C=O).
R-CH-CH=O	2.1–2.4 ppm	Hydrogens on the carbon adjacent to the C=O group are also deshielded due to the carbonyl group, but they are more distant, and the effect is smaller.

COUPLING BEHAVIOR

-CH-CHO	$^3J \approx 1-3$ Hz	Coupling occurs between the aldehyde hydrogen and hydrogens on the adjacent carbon, but 3J is small.
---------	----------------------	---

طیف ۲-متیل-پروپانال را تفسیر کنید؟



تفسیر

- c: حوالی ۹ ظاهر شدن بسیار زیاد برای پروتون آلدهیدی اختصاصی است. با انمار خیلی اختصاصی تر از فروسرخ میتوان به تشخیص آلدهید پرداخت.
- b: دو گروه همسایه دارد، یکی پروتون آلدهیدی و دیگری پروتون های متیل که یک گروه هستند و معادل شیمیایی می باشند، به دلیل برابر نبودن ثوابت کوپلاژ بین این پروتون و پروتون های متیل، و این پروتون با پروتون آلدهیدی (که نسبت به آن الفا هست) پس کوپلاژ پیچیده و از نوع درختی خواهد بود. یعنی اول با گروه متیل که ثابت کوپلاژ بزرگتری دارد کوپلاژ میدهد که هفت شاخه میشود، بعد هر کدام از هفت شاخه به دلیل کوپلاژ با پروتون آلدهیدی دو شاخه میگردد. Septet of doublets ایجاد میشود.
- a: متیل ها یک همسایه دارند و ان هم متین است ولذا دوشاخه میشود.
- تفاوت هر شاخه کوچک در این تصویر ثابت های کوپلاژ را به ما خواهد داد.

کتون ها

CHEMICAL SHIFTS

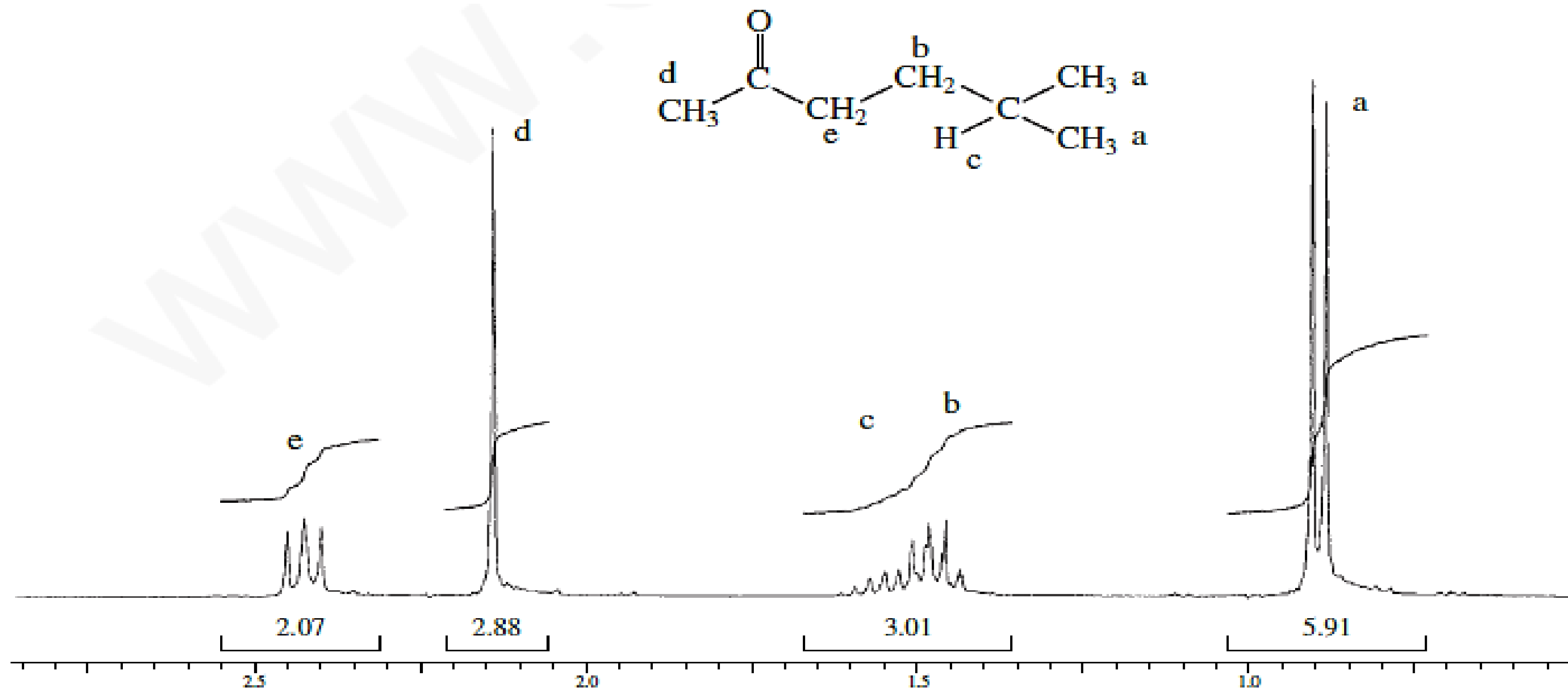


2.1–2.4 ppm

The α hydrogens in ketones are deshielded by the anisotropy of the adjacent C=O group.

- ناحیه خیلی مهمی است و پروتون های آلفا نسبت به کربونیل در این ناحیه معمولاً ظاهر میشوند.
- البته معمولاً از فرو سرخ هم کمک میگیریم. باید یقین حاصل کرد چرا ترکیب اسید، الکل، آمین، آلدهید، متوکسی نیست و در انتها به کتون برسیم.

طیف ۵-متیل-۲-هگزانون را تفسیر کنید؟

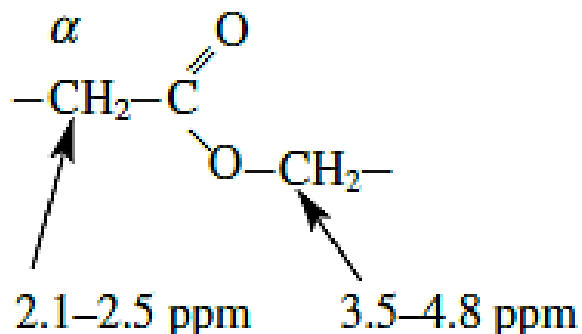


تفسیر

- e: متیلن معمولاً دشیلدتر است و چون دوهمسایه دارد پس سه شاخه میشود.
- d: محل ظهور متیل کتون معمولاً اینجاست. که تک شاخه است.
- c: با بغلیش سیگنالشون افتاده روی هم و خیلی قابل تشخیص نیست، اصولاً باید ۹ شاخه میشد.
- b: سه همسایه دارد و چهار شاخه میگردد.
- a: یک همسایه دارد و دو شاخه میگردد.

استر

CHEMICAL SHIFTS

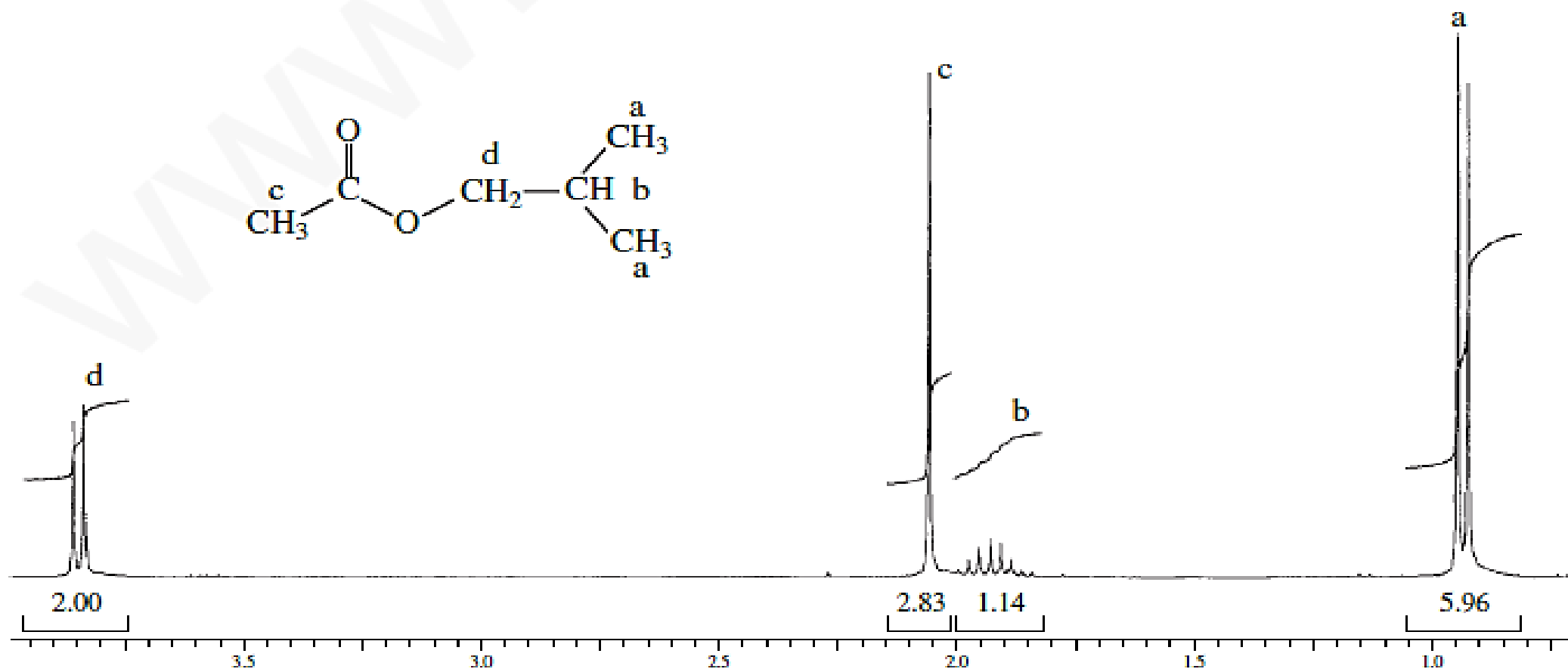


The α hydrogens in esters are deshielded by the anisotropy of the adjacent (C=O) group.

Hydrogens on the carbon attached to the single-bonded oxygen are deshielded due to the electronegativity of oxygen.

- مجدداً دقت کنیم که در تفسیر طیف ترکیباتی که مشکوک به حضور انواع کربونیلی داریم، باید آلدهید، اسید، کتون را هم در نظر بگیریم که از مجموع نکات انمار و فروسرخ و اسپکترومتری جرمی و کربن به نتیجه نهایی برسیم.
- همه این موارد را به مرور توضیح خواهیم داد.

طیف ایزوبوتیل استات را تفسیر کنید؟



تفسیر

- d: واضح است که دشیلدتر از بقیه خواهد بود، زیرا دقیقا متصل به اکسیژن است و به میدان های ضعیف تر خواهد رفت.
- c: صرفا تحت تاثیر انیزوتروپی کربونیل قرار دارد و مقداری الکترون کشندگی، اما نه به اندازه ی چسبیدن به اتم اکسیژن. بنابراین از بقیه دشیلد هست، ولی نه به اندازه d.
- b: ۸ عدد همسایه دارد و nonet تشکیل میگردد.
- a: همه متیل ها یه گروه هستند، و یه جا ظاهر میشوند، یک همسایه دارند و آن هم متین است، بنابراین دو شاخه میشود.

کربوکسیلیک اسید

CHEMICAL SHIFTS

R-COOH	11.0–12.0 ppm	This hydrogen is deshielded by the attached oxygen, and it is highly acidic. This (usually broad) signal is a very characteristic peak for carboxylic acids.
–CH–COOH	2.1–2.5 ppm	Hydrogens adjacent to the carbonyl group are slightly deshielded.

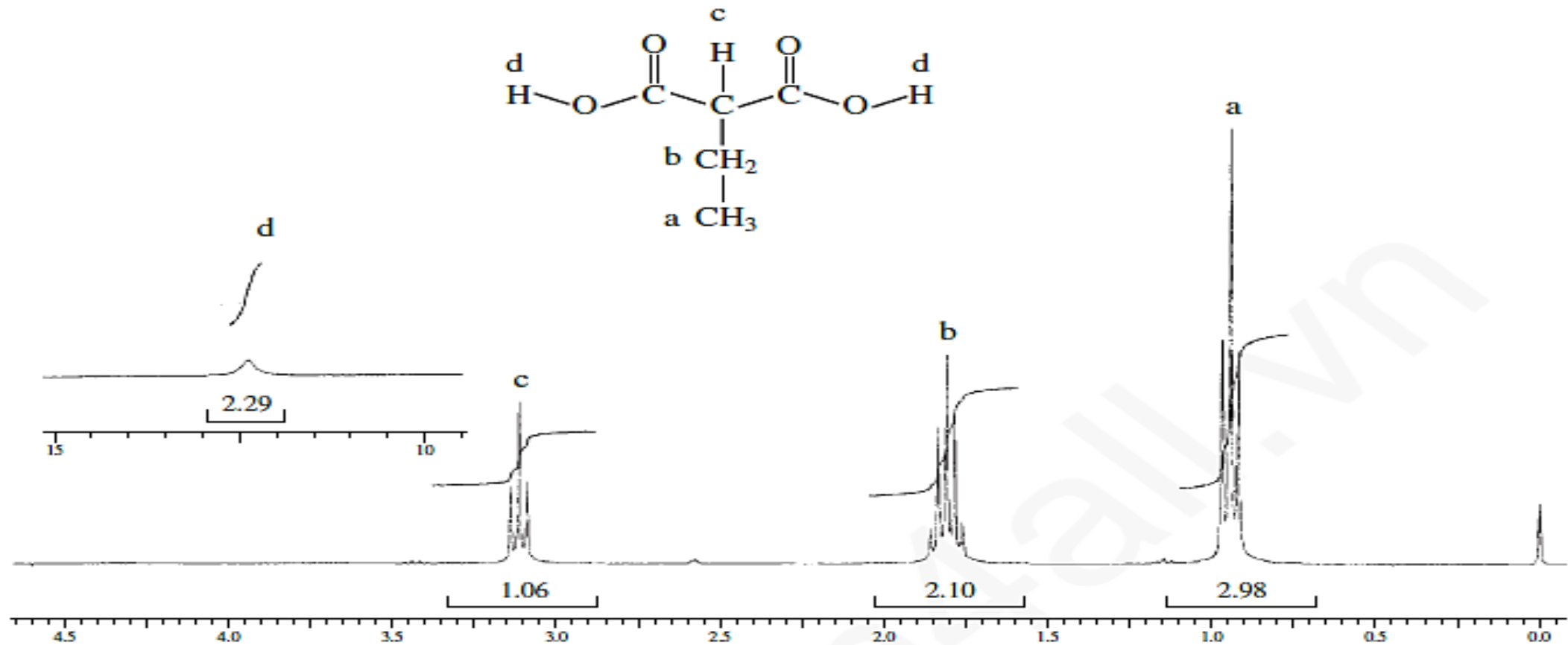
- پروتون های انولیک هم به دلیل حضور پیوند هیدروژنی درون مولکولی بسیار دشیلد هستند، و ممکن است حتی حوالی ۱۵ دیده شوند. (اسید و انول استثنایی دشیلد هستند)
- پیک پروتون اسیدی به دلیل تعویض پروتونی، به شکل broad در می آید و ممکن است حتی بیس لاین دیده بشود. در این شرایط فروسرخ خیلی کمک کننده است به تایید یا رد عامل کربوکسیلیک اسید.

کربوکسیلیک اسید



- میتوانیم در صورت نیاز از حلالی استفاده کنیم همانند آب دو تیره که سیگنال مربوط به کربوکسیلیک اسید کلاً محو شود.
- بنابراین طیف این دسته از ترکیبات بهتر است در حلال هایی نظیر CDCl_3 گرفته شود.

طیف اتیل مالونیک اسید را تفسیر کنید؟



تفسیر

- d: به دلیل تقارن حاکم بر ساختار، سمت چپ و راستی ها یک گروه قلمداد میشوند و پروتون کربوکسیلیکی همانطور که دیده میشود کاملاً دشیلد میشود.
- c: متین بین دو عامل الکترون کشنده قرار گرفته لذا دشیلدتر از بقیه خواهد بود و ۳ شاخه میشود.
- b: چهار همسایه دارد پس پنج شاخه ای میگردد.
- a: دو همسایه دارد پس سه شاخه میشود.

آمیدها

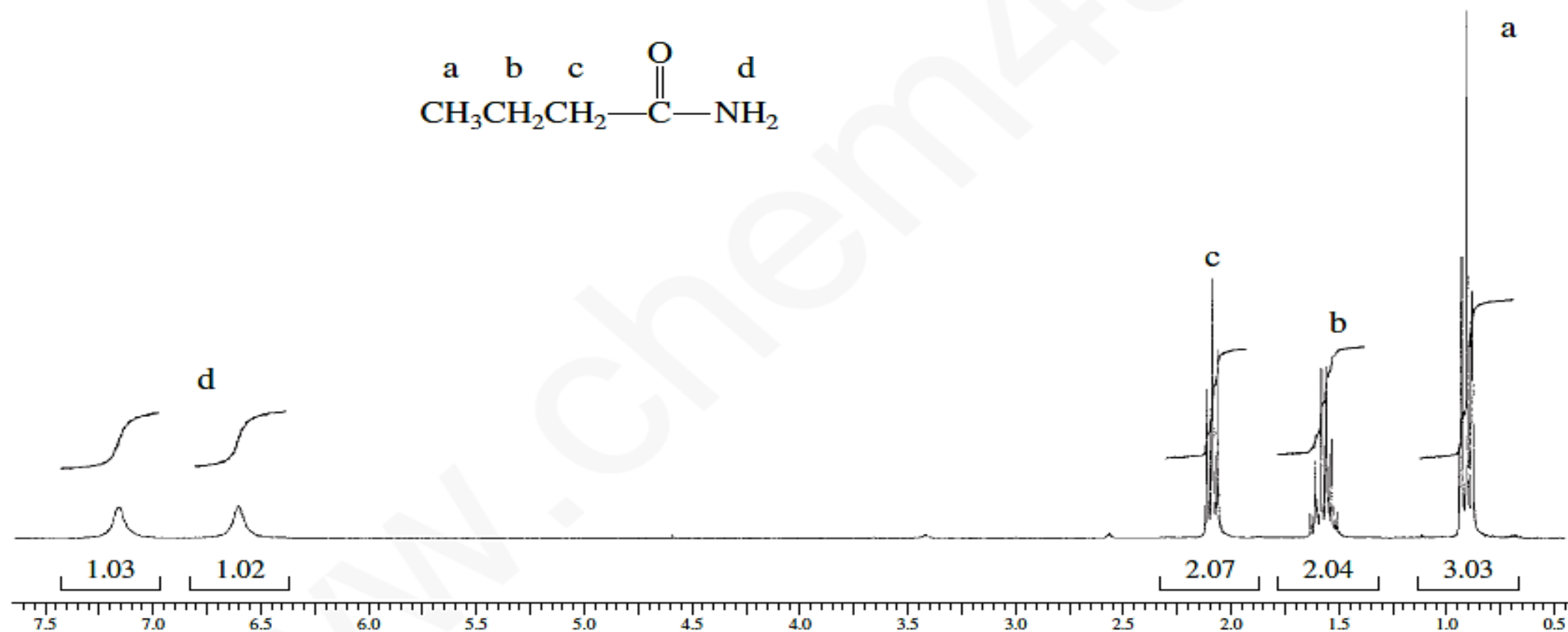
CHEMICAL SHIFTS

$R(CO)-N-H$	5.0–9.0 ppm	Hydrogens attached to an amide nitrogen are variable in chemical shift, the value being dependent on the temperature, concentration, and solvent.
$-CH-CONH-$	2.1–2.5 ppm	The α hydrogens in amides absorb in the same range as other acyl (next to $C=O$) hydrogens. They are slightly deshielded by the carbonyl group.
$R(CO)-N-CH$	2.2–2.9 ppm	Hydrogens on the carbon next to the nitrogen of an amide are slightly deshielded by the electronegativity of the attached nitrogen.

COUPLING BEHAVIOR

$-N-H$	$^1J \approx 50 \text{ Hz}$	In cases in which this coupling is seen (rare), it is quite large, typically 50 Hz or more. In most cases, either the quadrupole moment of the nitrogen atom or chemical exchange decouples this interaction.
$-N-CH-$	$^2J \approx 0 \text{ Hz}$	Usually not seen for the same reasons stated above.
$-N-CH-$ $ $ H	$^3J \approx 0-7 \text{ Hz}$	Exchange of the amide NH is slower than in amines, and splitting of the adjacent CH is observed even if the NH is broadened.

طیف بوتیرامید را تفسیر کنید؟



تفسیر

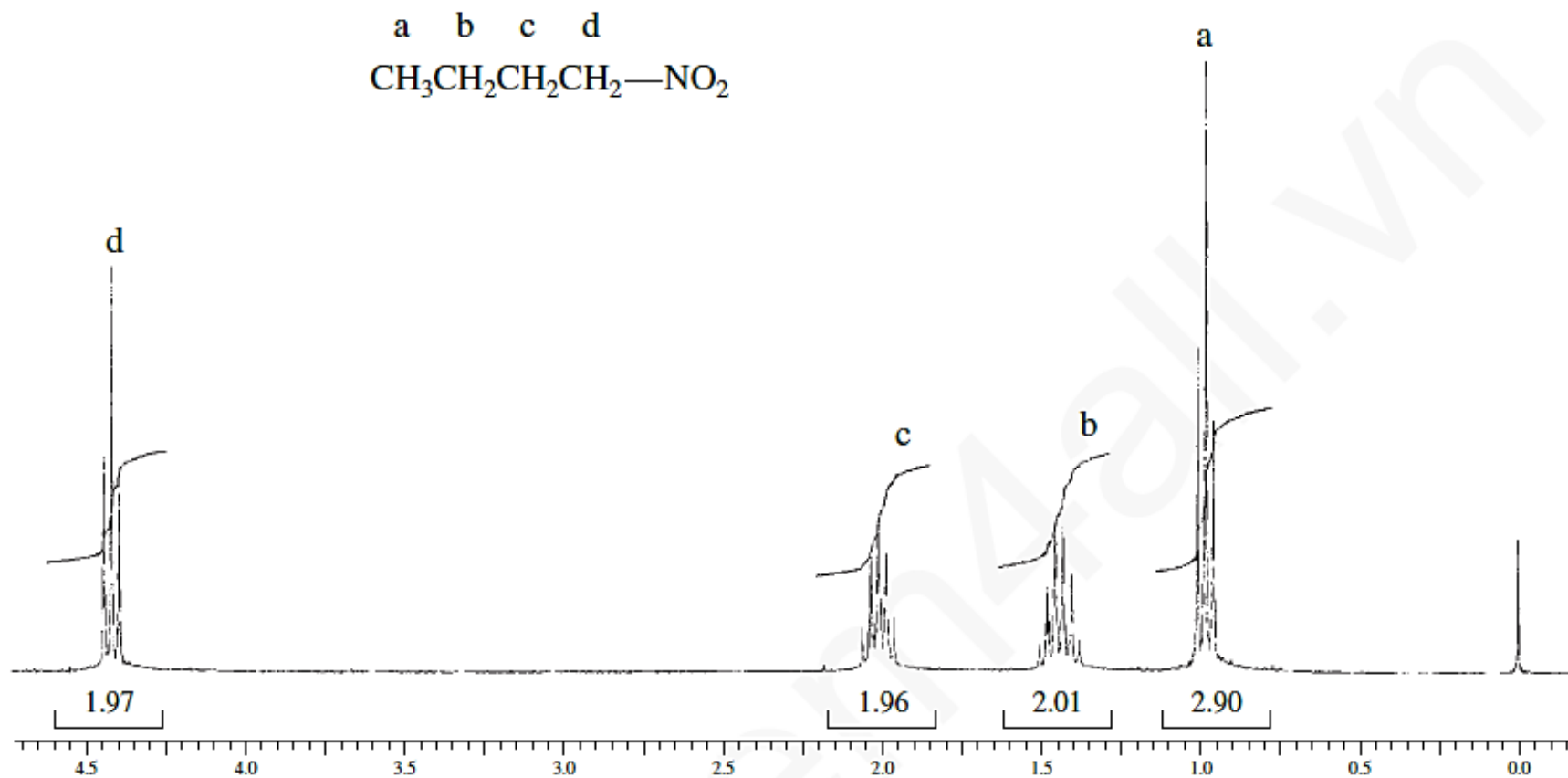
- d: دو پروتون متصل به نیتروژن به دلیل اینکه مزومری بین الکترون ناپیوندی و کربونیل اتفاق می افتد، برابر شیمیایی نیستند و دو پیک جداگانه برای هر کدام میبینیم. همچنین به دما، شرایط محیطی و نوع حلال محل ظاهر شدن پیک پروتون آمینی بستگی دارد. محدوده حضور وسیعی دارد.
- c: سه شاخه میشود.
- b: شش شاخه میگردد.
- a: سه شاخه میشود.

نیتروآلکان ها

$-\text{CH}-\text{NO}_2$ 4.1–4.4 ppm Deshielded by the nitro group.

- نیترو یک گروه الکترون کشنده قوی است و همچنین به دلیل آنیزوتروپی ای که ایجاد میکند (مشابه آلدهید، کربونیل) پروتون های مربوطه دشیلد میشوند.
- میدانیم که گروه نیترو، دارای نیتروژن بار مثبت می باشد که همین فوق العاده خاصیت الکترون گاتیوی آن را بالا میبرد.

طیف ۱-نیترو بوتان را تفسیر کنید؟



حل تمرينات بيشتري

نکات اساسی

- به انتگراسیون ها بی نهایت دقیق کنید. بعضی مواقع لازم است تبدیل و ضرب کنید و بعضی مواقع لازم نیست. صرفا با جمع زدن و مقایسه این مورد مشخص میشود.
- بعد به تعداد هر پروتون با توجه به انتگراسیون موجود یا محاسبه شده دقت کنید.
- سپس انواع پروتون هارا مشخص کنید.
- از جداول هم میتوانید استفاده کنید، جداول مربوط به جابجایی شیمیایی که براتون گذاشتم.
- ساختار های احتمالی را ترسیم کنید و با طیف موجود تمام نکات من جمله چندشاخه شدن یا نشدن بررسی کنید. این قسمت نتیجه گیری، گاهی اوقات خلاقیت محور است، باید آنقدر تمرینات مختلف حل کنید تا بتوانید به تسلط مناسب دراین مورد برسید.

- *1. What are the allowed nuclear spin states for the following atoms?
(a) ^{14}N (b) ^{13}C (c) ^{17}O (d) ^{19}F
- *2. Calculate the chemical shift in parts per million (δ) for a proton that has resonance 128 Hz downfield from TMS on a spectrometer that operates at 60 MHz.
- *3. A proton has resonance 90 Hz downfield from TMS when the field strength is 1.41 Tesla (14,100 Gauss) and the oscillator frequency is 60 MHz.
(a) What will be its shift in Hertz if the field strength is increased to 2.82 Tesla and the oscillator frequency to 120 MHz?
(b) What will be its chemical shift in parts per million (δ)?
- *4. Acetonitrile (CH_3CN) has resonance at 1.97 ppm, whereas methyl chloride (CH_3Cl) has resonance at 3.05 ppm, even though the dipole moment of acetonitrile is 3.92 D and that of methyl chloride is only 1.85 D. The larger dipole moment for the cyano group suggests that the electronegativity of this group is greater than that of the chlorine atom. Explain why the methyl hydrogens on acetonitrile are actually more shielded than those in methyl chloride, in contrast with the results expected on the basis of electronegativity. (*Hint: What kind of spatial pattern would you expect for the magnetic anisotropy of the cyano group, CN?*)

Question 1, 2, 3 - answers

1. (a) $-1, 0, +1$ (b) $-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$ (c) $-\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}, +\frac{5}{2}$ (d) $-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$
2. $128 \text{ Hz} / 60 \text{ MHz} = 2.13 \text{ ppm}$
3. (a) 180 Hz (b) 1.50 ppm

Question4-answer

- دقیقاً عین استیلن یا اتین است که آنیزوتروپی به گونه ای اتفاق می افتد که پروتون های متیل در استونیتریل شیلد میشوند. مبحث آنیزوتروپی و شکل های آن مرور شوند.

See Figures 3.22 and 3.23. The methyl protons are in a shielding region. Acetonitrile shows similar anisotropic behavior to acetylene.

تصویر برای درک بهتر پاسخ

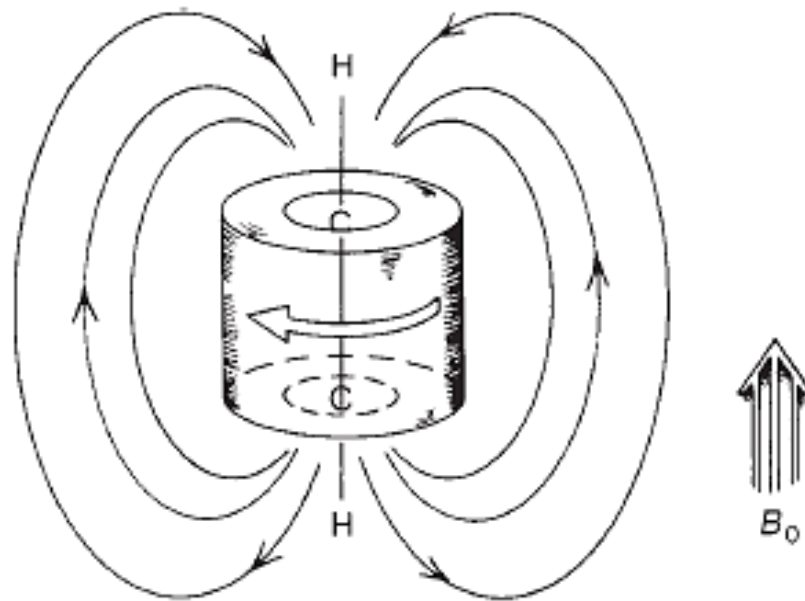
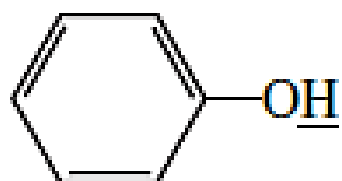


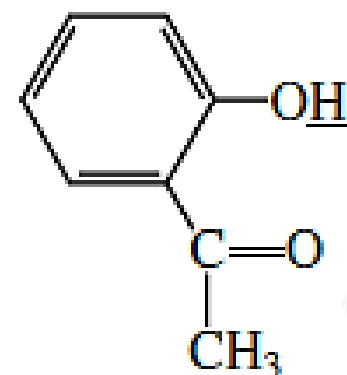
FIGURE 3.22 Diamagnetic anisotropy in acetylene.

*5. The position of the OH resonance of phenol varies with concentration in solution, as the following table shows. On the other hand, the hydroxyl proton of *ortho*-hydroxyacetophenone appears at 12.05 ppm and does not show any great shift upon dilution. Explain.



Phenol

Concentration w/v in CCl ₄	δ (ppm)
100%	7.45
20%	6.75
10%	6.45
5%	5.95
2%	4.88
1%	4.37

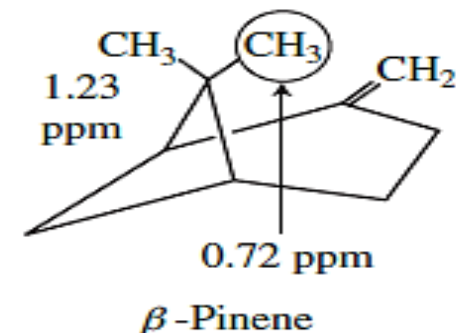
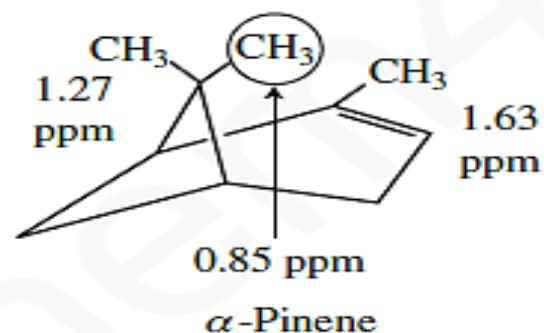
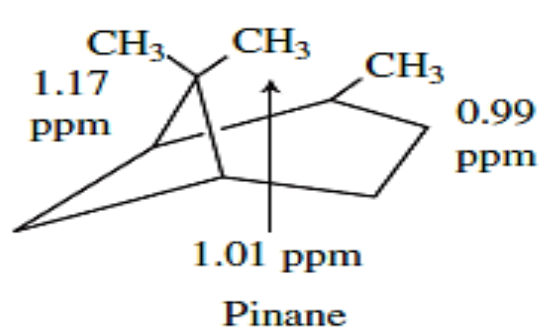


o-Hydroxyacetophenone

Question5-answer

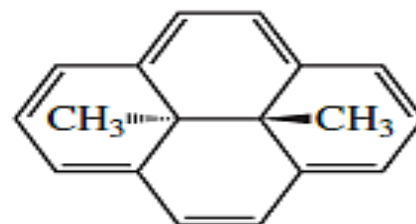
- زیرا در فنول گفتیم که هرچه غلظتش در محلول بیشتر باشد، به دلیل اینکه تعداد پیوند های هیدروژنی بیشتری میتواند برقرار کند دشیلد تر میشود، و هرچه رقیق تر گردد، چون تعداد پیوند های هیدروژنی بین مولکولی کمتری میتواند برقرار سازد، به این علت شیلد تر میگردد. و مکان ظهور سیگنال آن متغیر است.
- اما در مورد ترکیب هیدروکسی استوفنون، پیوند های هیدروژنی درون مولکولی تشکیل میشود که این نوع پیوند های هیدروژنی ربطی به غلظت ندارد و این خود میتواند منجر به ایجاد ایزومری از نوع توتومری کتو-انول گردد، که پروتون را فوق العاده دشیلد میکند حتی بیشتر از پروتون کربوکسیلیک اسید ها.

- *6. The chemical shifts of the methyl groups of three related molecules, pinane, α -pinene, and β -pinene, follow.



Build models of these three compounds and then explain why the two circled methyl groups have such small chemical shifts.

- *7. In benzaldehyde, two of the ring protons have resonance at 7.87 ppm, and the other three have resonance in the range from 7.5 to 7.6 ppm. Explain.
- *8. Make a three-dimensional drawing illustrating the magnetic anisotropy in 15,16-dihydro-15,16-dimethylpyrene, and explain why the methyl groups are observed at -4.2 ppm in the ^1H NMR spectrum.



15,16-Dihydro-15,16-dimethylpyrene

پاسخ سوالات ۶-۷-۸

- ۶- به دلیل اینکه پروتون های متیل در ناحیه ای از باند دو گانه قرار میگیرد که پروتون ها شیلد میشوند. رجوع کنید به توضیحات مبحث آنیزوتروپی.
- ۷- دلیل اینکه دو تا پروتون اورتو نسبت به گروه آلدهیدی، کمی دشیلدتر از پروتون های دیگر است، این می باشد که علاوه بر آنیزوتروپی حلقه، این دو پروتون از خاصیت مزومری یا آنیزوتروپی گروه کربونیل هم بهره مند میشوند. رجوع کنید به ویدیوی تفسیر طیف بنز آلدهید در کانال آپاراتم و همچنین توضیحات مبحث آنیزوتروپی.
- ۸- به دلیل اینکه فوق العاده شیلد میشوند و میدان مغناطیسی کاملاً مخالف میدان بیرونی برایشان اعمال میشود، و به قدری شیلد میشوند که اثر میدان مغناطیسی بیرونی خنثی میگردد و جابجایی شیمیایی منفی میشود. رجوع کنید به مبحث آنیزوتروپی. درواقع در ناحیه ای نسبت به باند دو گانه قرار میگیرند که شیلد میشوند.

تصاویر بیشتر برای درک بهتر پاسخ ها

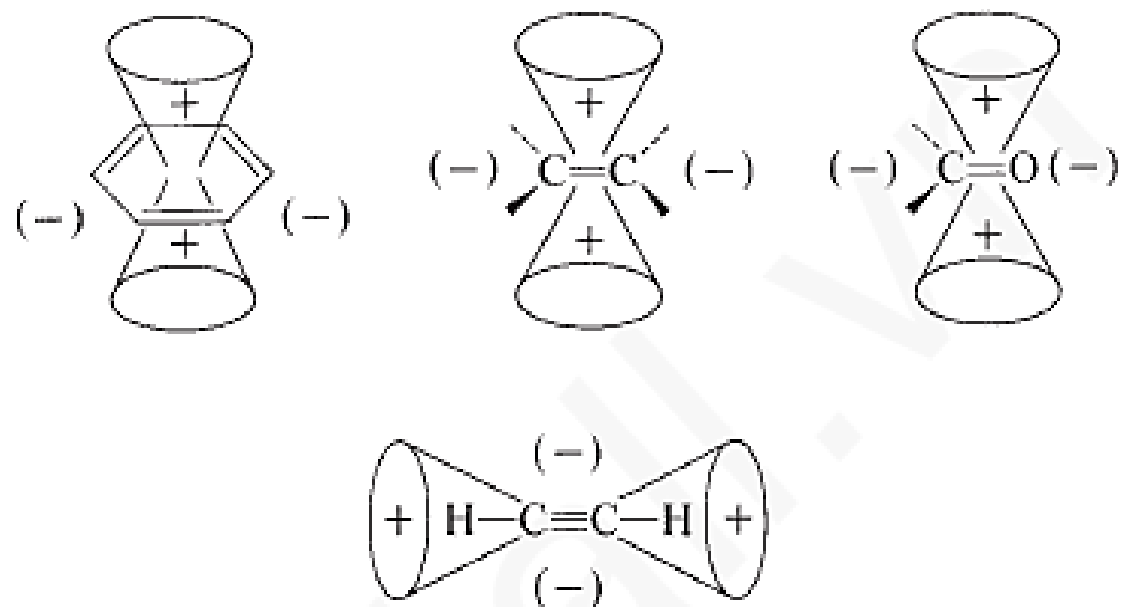


FIGURE 3.23 Anisotropy caused by the presence of π electrons in some common multiple-bond systems.

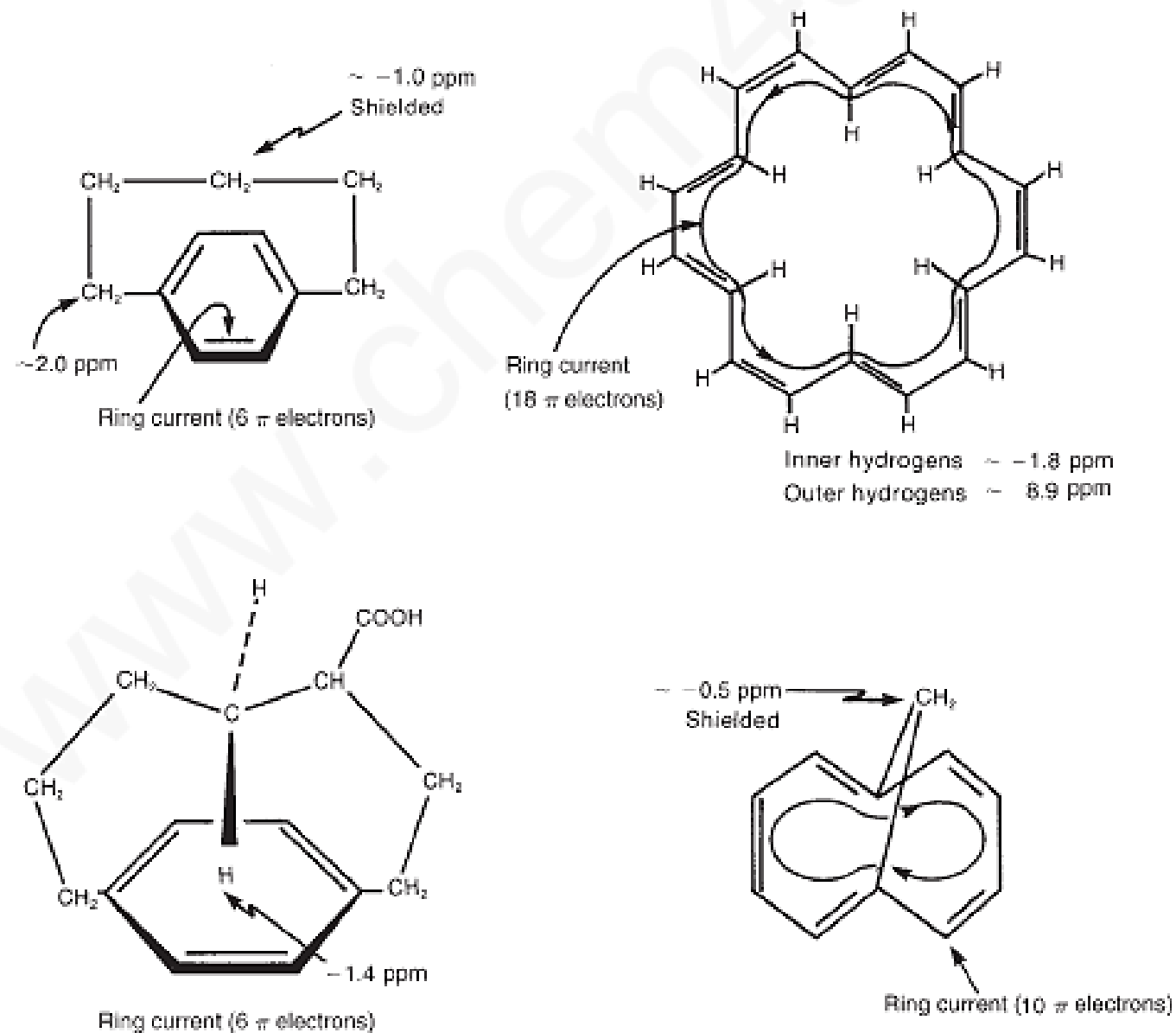
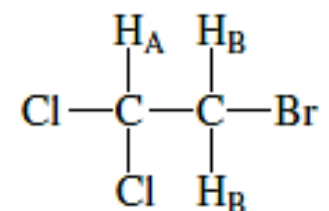
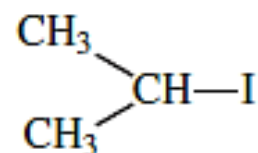


FIGURE 3.24 The effects of anisotropy in some actual molecules.

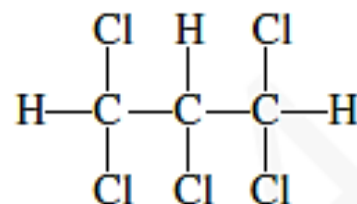
*9. Work out the spin arrangements and splitting patterns for the following spin system:



*10. Explain the patterns and intensities of the isopropyl group in isopropyl iodide.



*11. What spectrum would you expect for the following molecule?



*12. What arrangement of protons would give two triplets of equal area?

*13. Predict the appearance of the NMR spectrum of propyl bromide.

Question9-answer

Summary of the ^1H NMR Spectrum

Signal	Chemical Shift (δ ppm)	Multiplicity	Integration	Proton Type
1	3.3 – 4.0	Doublet	2H	CH_2 (next to Br)
2	5.0 – 6.0	Triplet	1H	CH (next to 2 Cl)

The spectrum will be similar to that in Figure 3.25, with some differences in chemical shifts. Spin arrangements: H_A will be identical to the pattern in Figure 3.32 (triplet); H_B will see one adjacent proton and will appear as a doublet ($+\frac{1}{2}$ and $-\frac{1}{2}$).

Question9-help

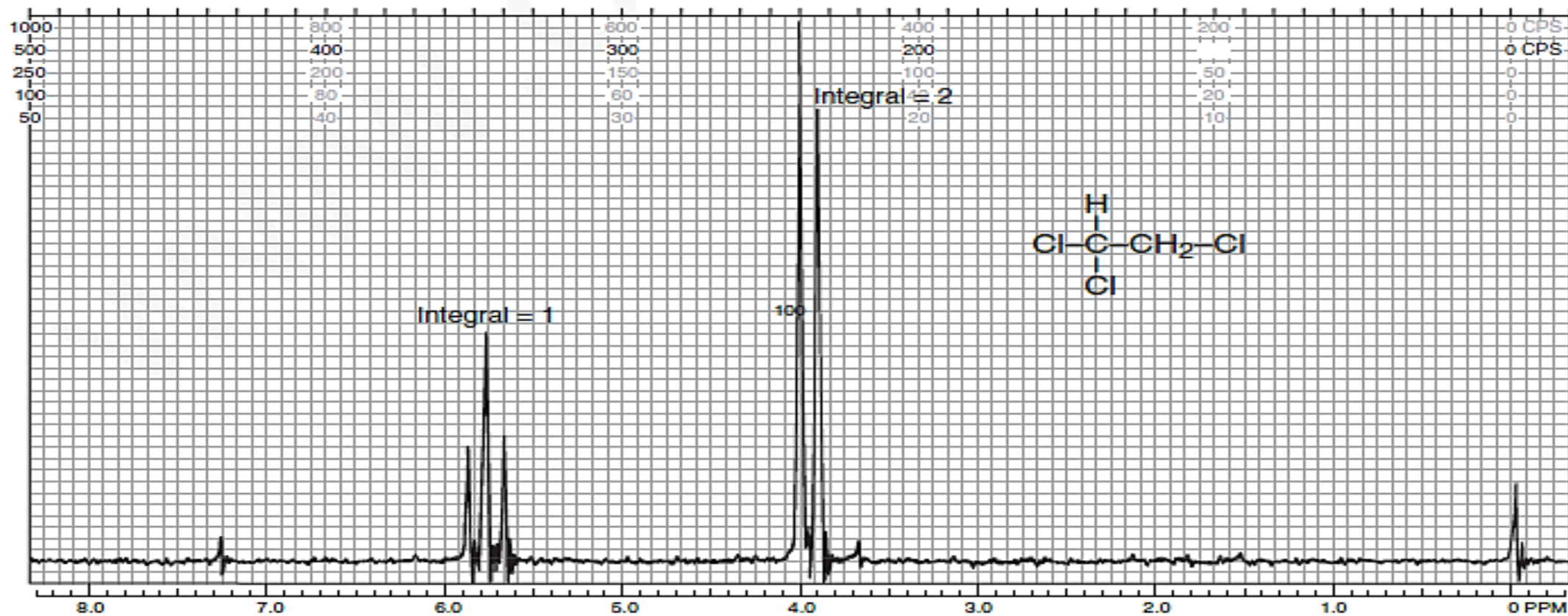
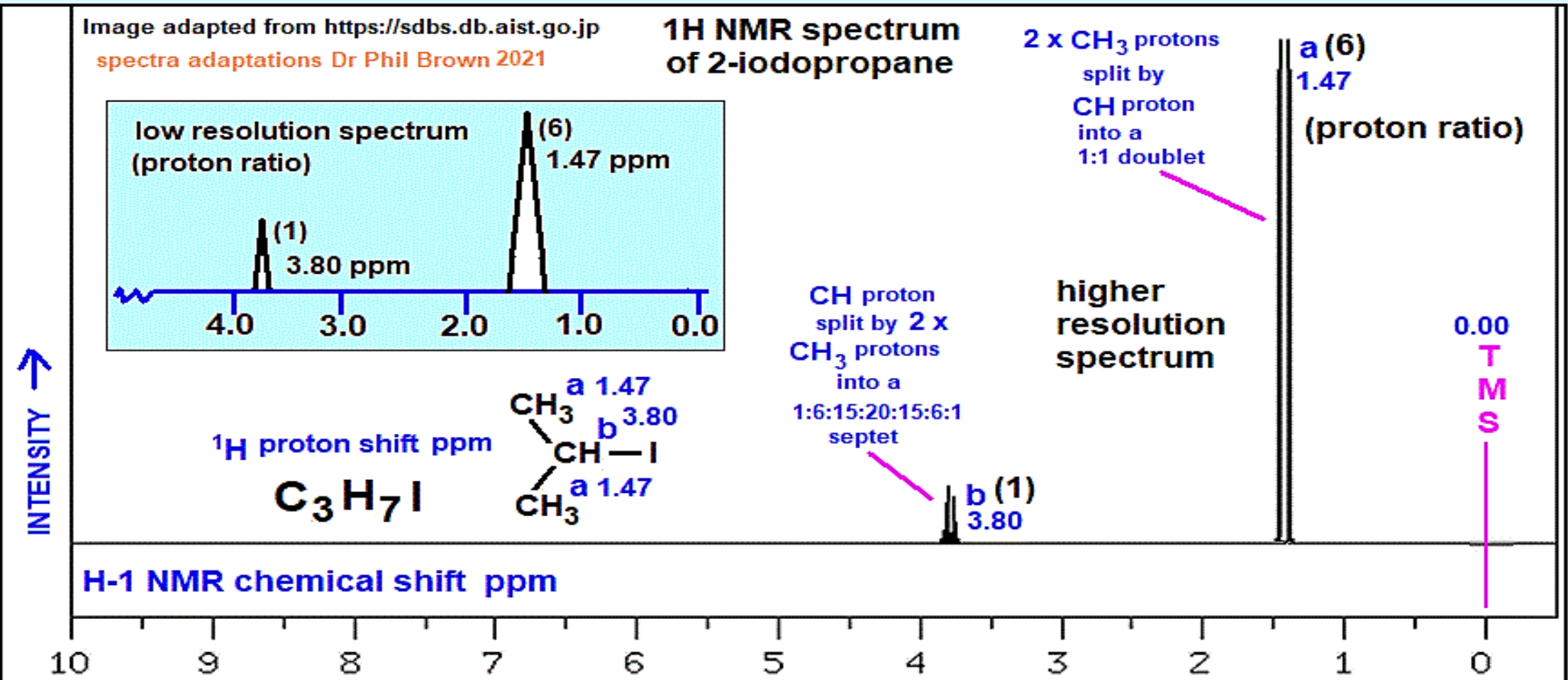


FIGURE 3.25 The ^1H NMR spectrum of 1,1,2-trichloroethane (60 MHz).

Question10-answer

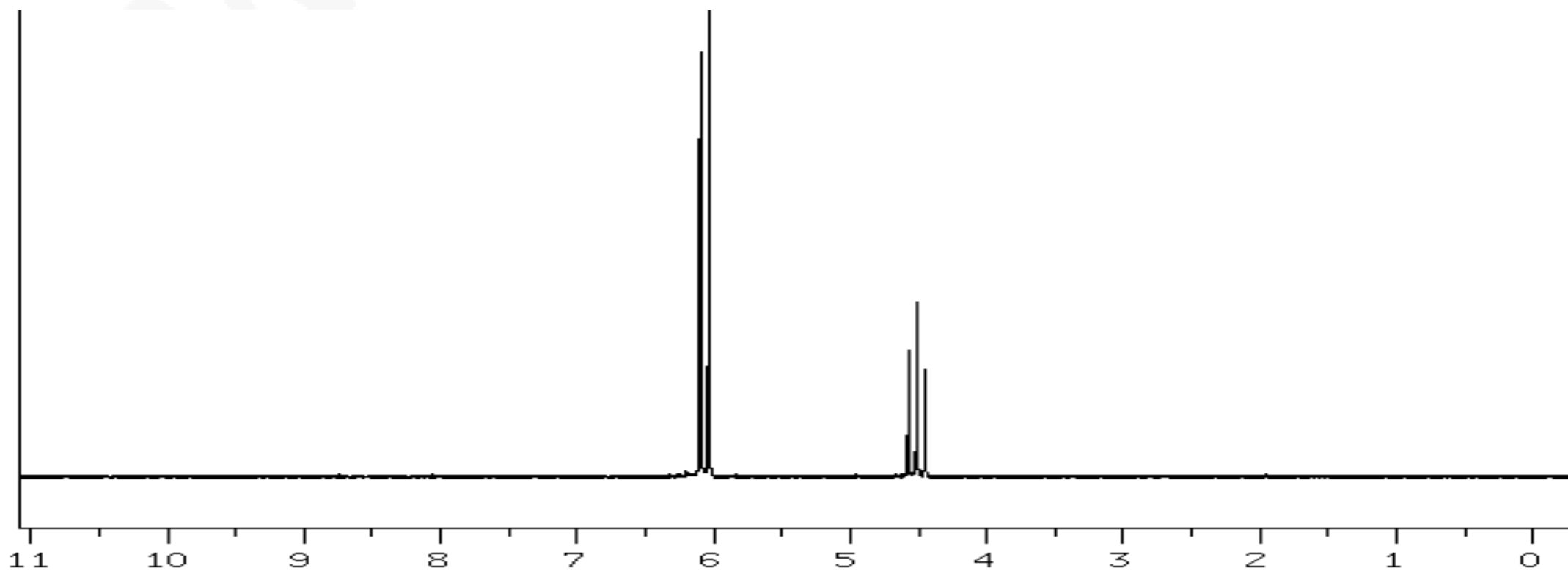


Question10-answer

The isopropyl group will appear as a septet for the α -H (methine). From Pascal's triangle, the intensities are 1:6:15:20:15:6:1. The CH_3 groups will be a doublet.

Question11-answer

Downfield doublet, area = 2, for the protons on carbon 1 and carbon 3; upfield triplet, area = 1, for the proton on carbon 2.



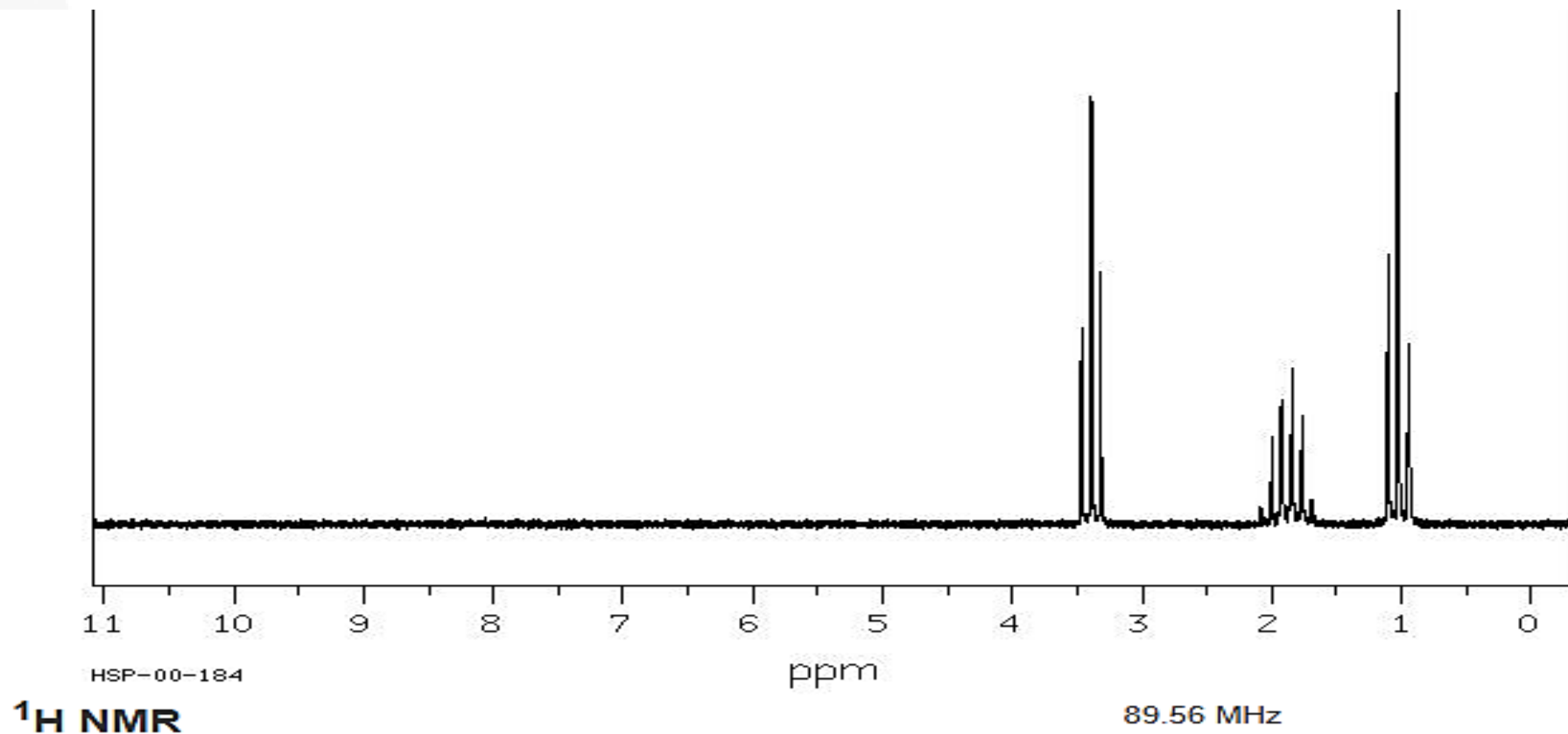
Question12-answer

- Two vicinal **non-equivalent** methylene groups will give **two triplets of equal area** in ^1H NMR due to **vicinal coupling** with **2 equivalent protons** on the neighboring carbon.

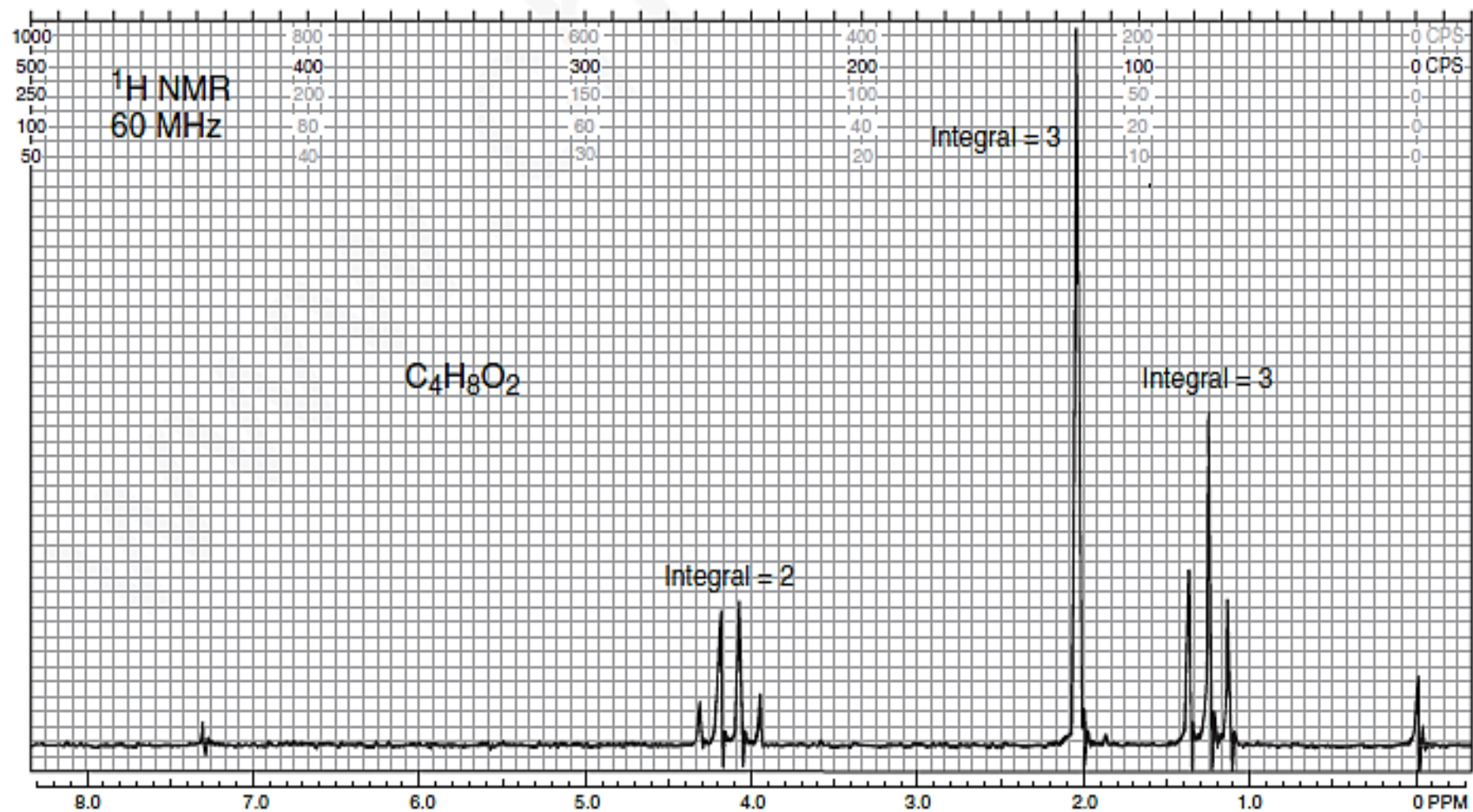


Question13-answer

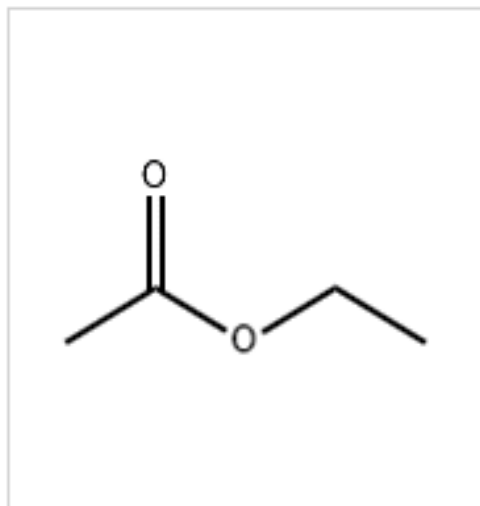
Upfield triplet for the C-3 protons, area = 3; intermediate sextet for the C-2 protons, area = 2; and downfield triplet for the C-1 protons, area = 2



*14. The following compound, with the formula $C_4H_8O_2$, is an ester. Give its structure and assign the chemical shift values.



Question 14 - answer



Ethyl acetate(141-78-6) ^1H NMR

Product Name Ethyl acetate

CAS 141-78-6

Molecular Formula $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

Molecular Weight 88.11

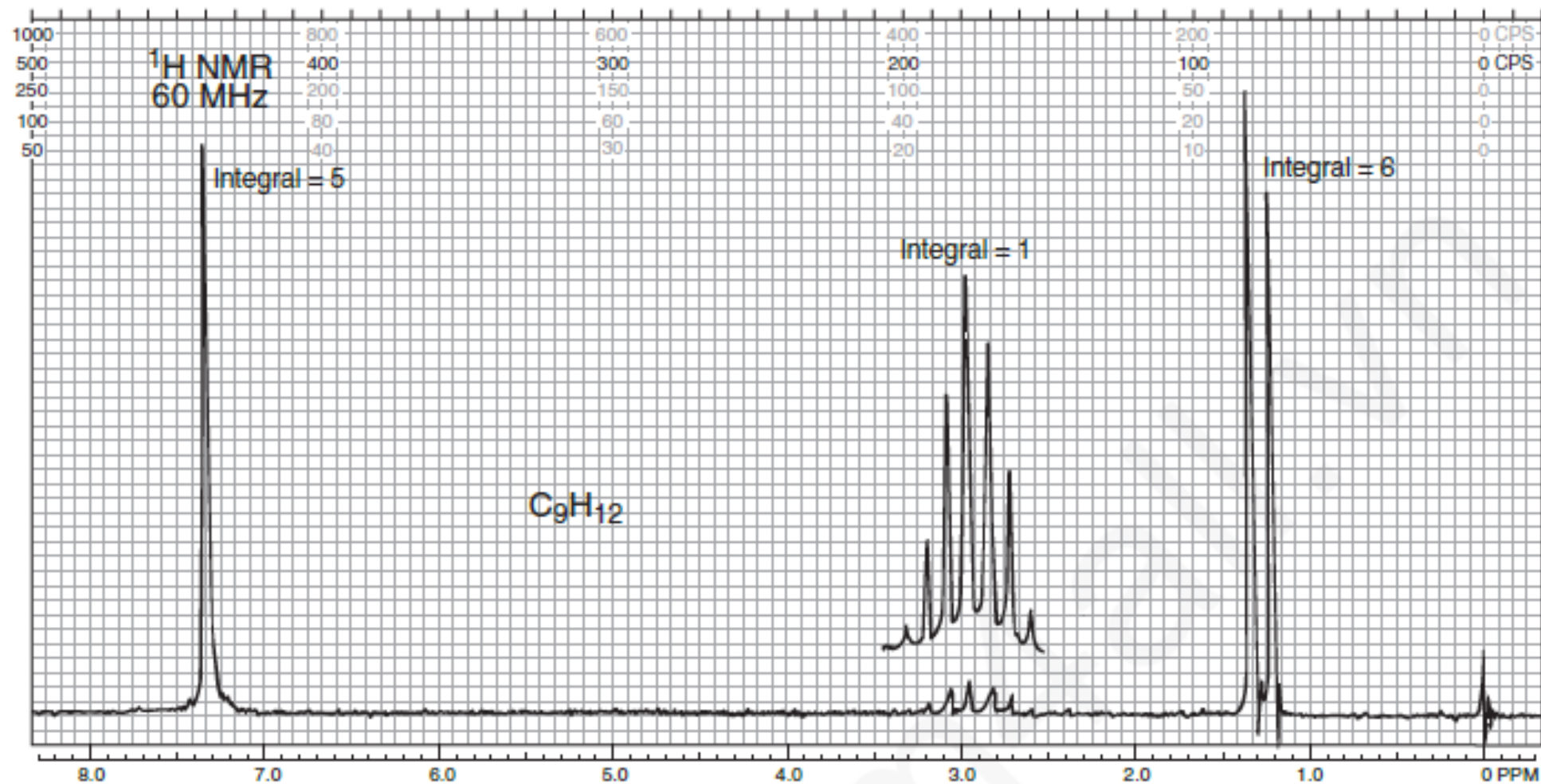
InChI InChI=1S/C4H8O2/c1-3-6-4(2)5/h3H2,1-2H3

InChIKey XEKOWRVHYACXOJ-UHFFFAOYSA-N

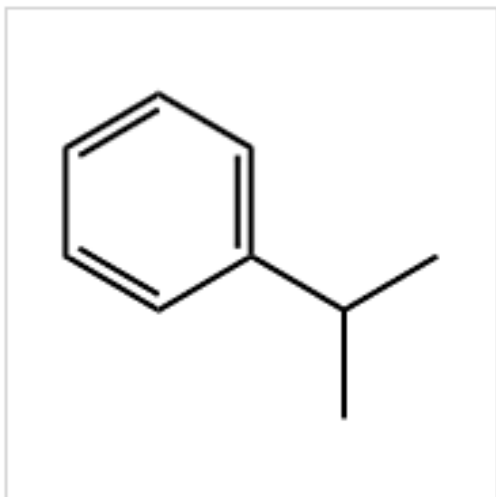
Smiles C(OCC)(=O)C

Request For Quotation

- *15. The following compound is a monosubstituted aromatic hydrocarbon with the formula C_9H_{12} .
Give its structure and assign the chemical shift values.



Question 15 - answer



Cumene(98-82-8) ^1H NMR

Product Name Cumene

CAS 98-82-8

Molecular Formula C_9H_{12}

Molecular Weight 120.19

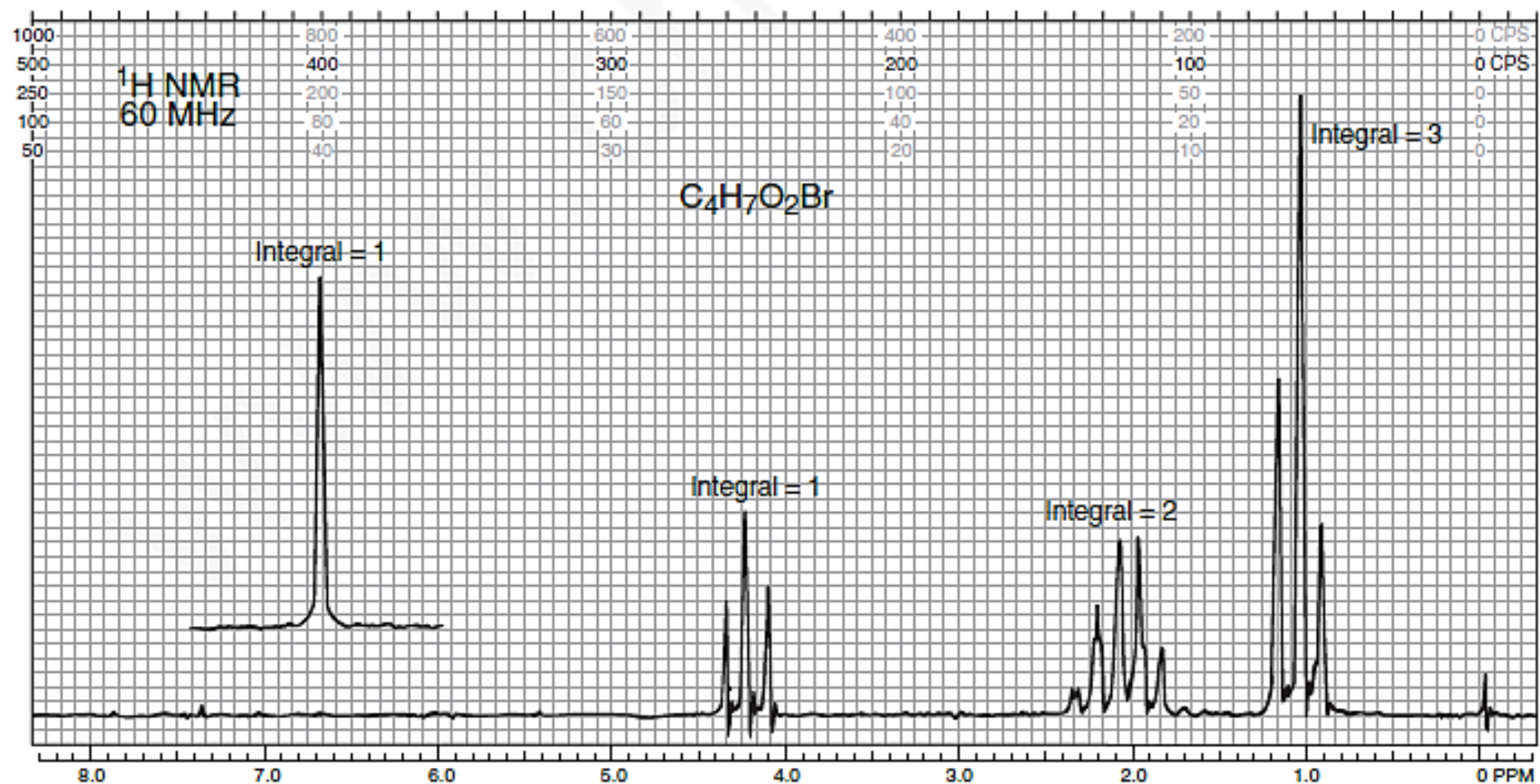
InChI InChI=1S/C₉H₁₂/c1-8(2)9-6-4-3-5-7-9/h3-8H,1-2H3

InChIKey RWGFKTVRMDUZSP-UHFFFAOYSA-N

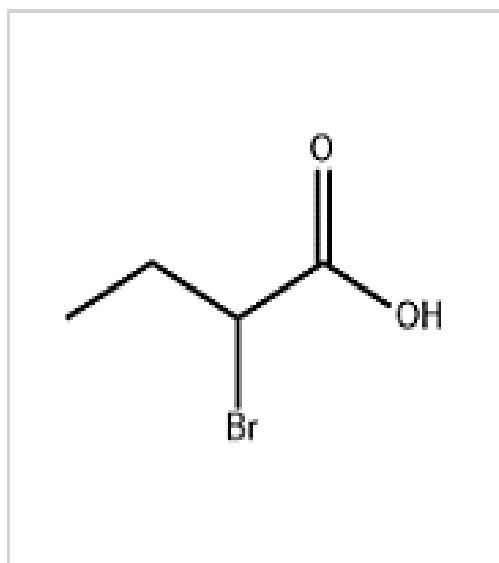
Smiles C1(C(C)C)=CC=CC=C1

[Request For Quotation](#)

- *16. The following compound is a carboxylic acid that contains a bromine atom: $C_4H_7O_2Br$. The peak at 10.97 ppm was moved onto the chart (which runs only from 0 to 8 ppm) for clarity. What is the structure of the compound?



Question16-answer



2-Bromobutyric acid(80-58-0) ^{13}C NMR

Product Name 2-Bromobutyric acid

CAS 80-58-0

Molecular Formula $\text{C}_4\text{H}_7\text{BrO}_2$

Molecular Weight 167

InChI InChI=1S/C4H7BrO2/c1-2-3(5)4(6)7/h3H,2H2,1H3,(H,6,7)

InChIKey YAQLSKVCTLCLIE-UHFFFAOYSA-N

Smiles C(O)(=O)C(Br)CC

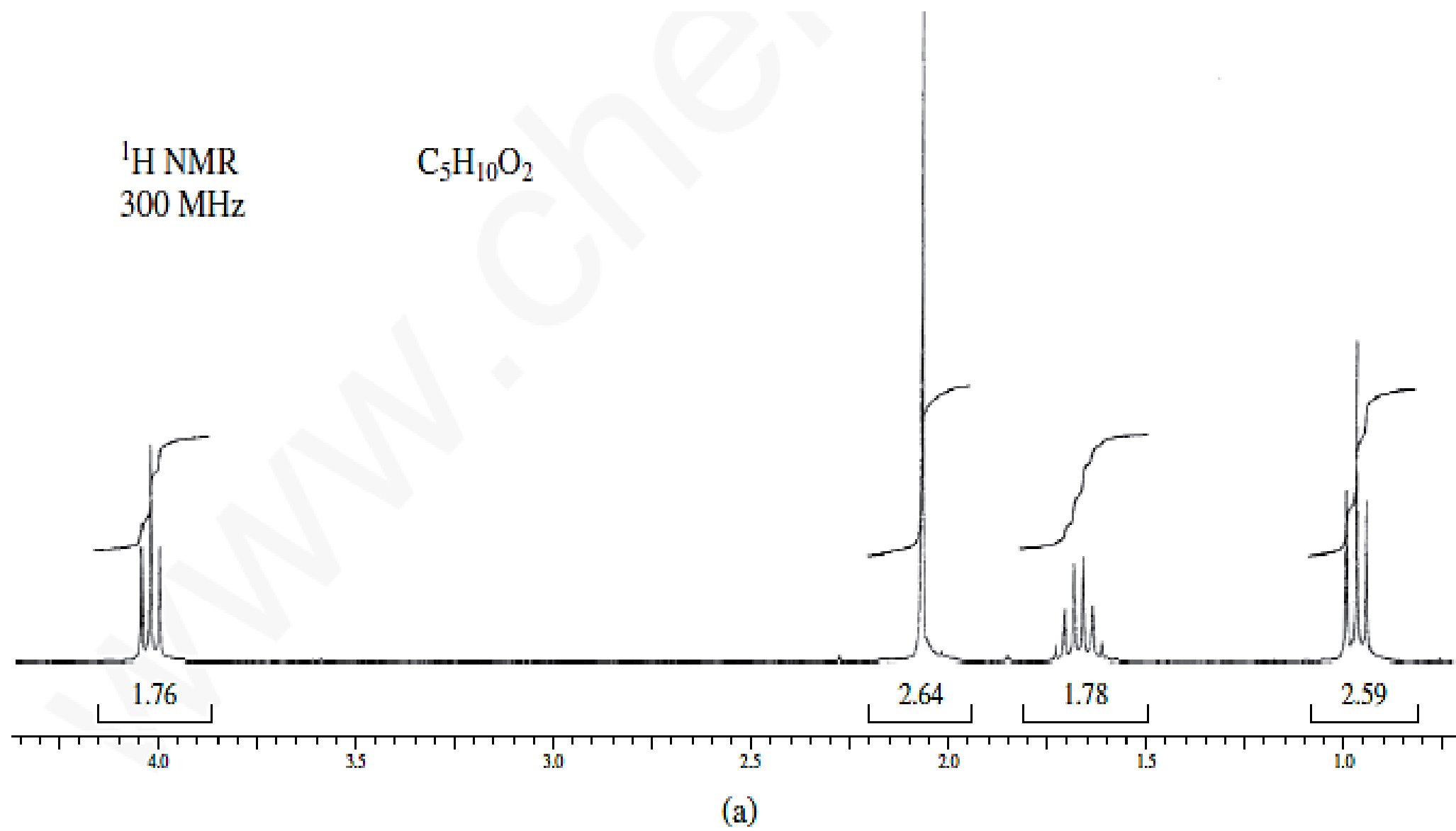
[Request For Quotation](#)

- *17. The following compounds are isomeric esters derived from acetic acid, each with formula $C_5H_{10}O_2$. Each of the spectra has been expanded so that you will be able to see the splitting patterns. With the first spectrum (17a) as an example, you can use the integral curve traced on the spectrum to calculate the number of hydrogen atoms represented in each multiplet (pp. 121–123). Alternatively, you can avoid the laborious task of counting squares or using a ruler to measure the height of each integral! It is far easier to determine the integral values by using the integral numbers listed just below the peaks. These numbers are the integrated values of the area under the peaks. They are proportional to the actual number of protons, within experimental error. The process: Divide each of the integral values by the smallest integral value to get the values shown in the second column ($1.76/1.76 = 1.0$; $2.64/1.76 = 1.5$; $1.77/1.76 = 1.01$; $2.59/1.76 = 1.47$). The values shown in the third column are obtained by multiplying by 2 and rounding off the resulting values. If everything works out, you should find that the total number of protons should equal the number of protons in the formula, in this case 10 protons.

1.76	1.0	2 H
2.64	1.5	3 H
1.77	1.01	2 H
2.59	1.47	3 H
10 protons		

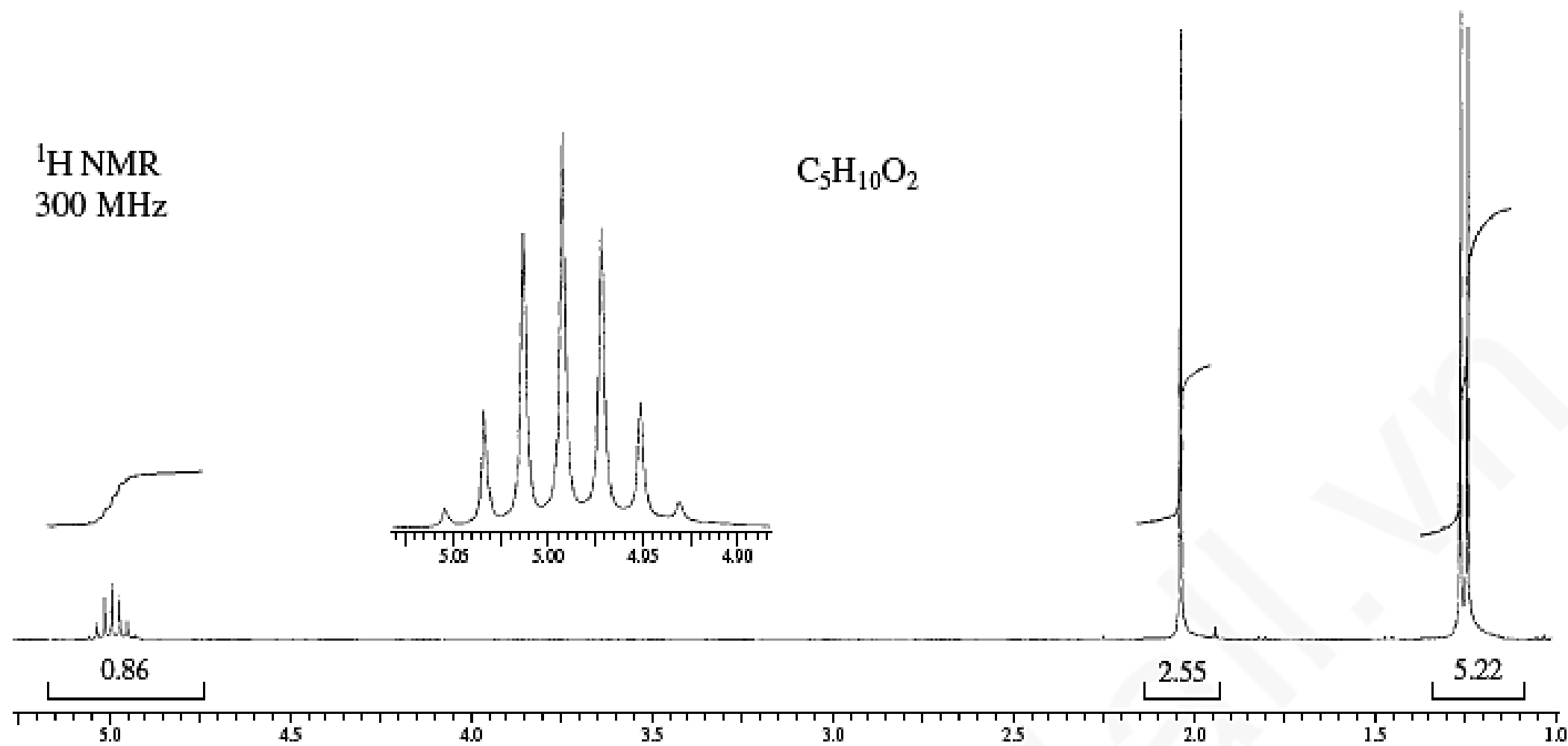
Often, one can inspect the spectrum and visually approximate the relative numbers of protons, thus avoiding the mathematical approach shown in the table. Using this eyeball approach, you can determine that the second spectrum (17b) yields a ratio of $1:3:6 = 10$ H.

What are the structures of the two esters?



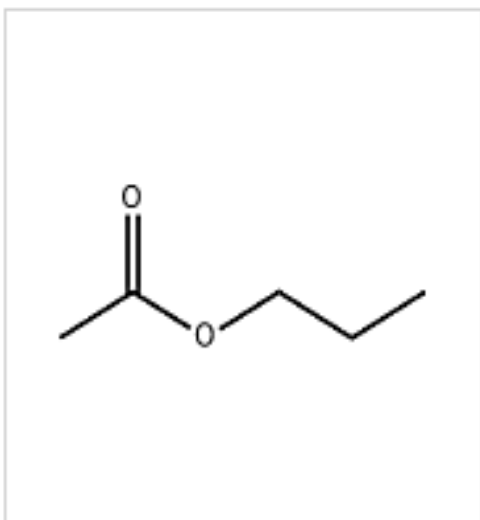
^1H NMR
300 MHz

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$



(b)

Question 17 – part - a



Propyl acetate(109-60-4) ¹H NMR

Product Name Propyl acetate

CAS 109-60-4

Molecular Formula C₅H₁₀O₂

Molecular Weight 102.13

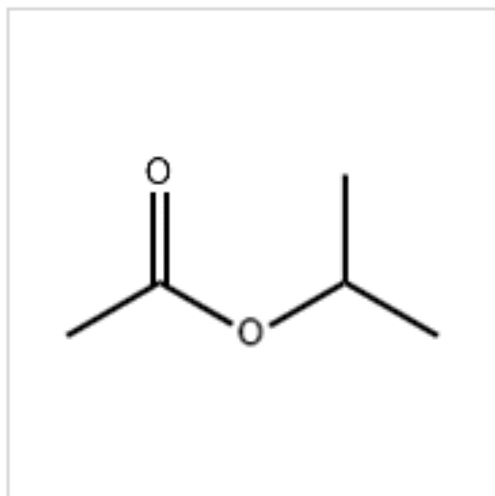
InChI InChI=1S/C₅H₁₀O₂/c1-3-4-7-5(2)6/h3-4H₂,1-2H₃

InChIKey YKYONYBAUNKHLG-UHFFFAOYSA-N

Smiles C(OCCC)(=O)C

[Request For Quotation](#)

Question 17 – part-b



Isopropyl acetate (108-21-4) ¹H NMR

Product Name Isopropyl acetate

CAS 108-21-4

Molecular Formula C₅H₁₀O₂

Molecular Weight 102.13

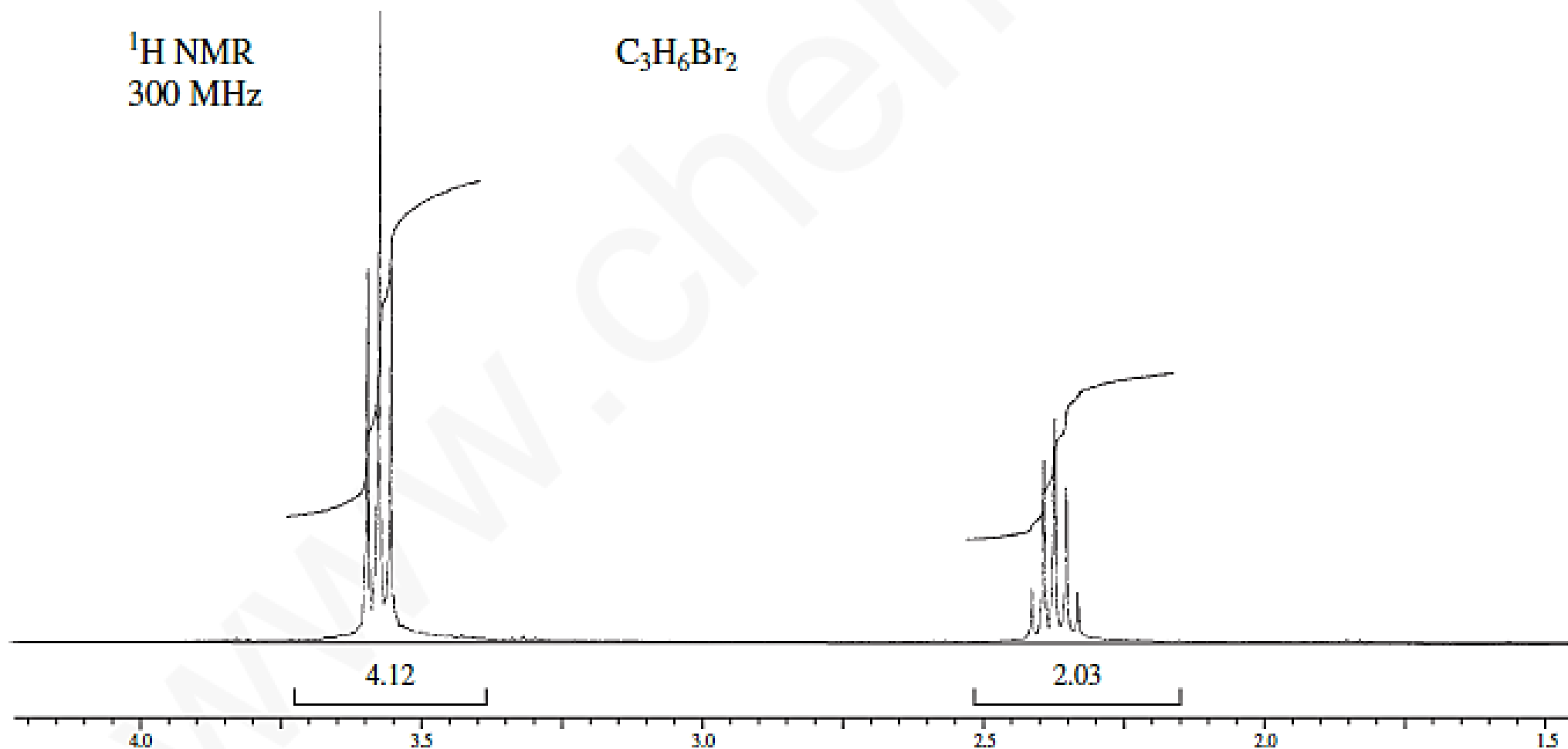
InChI InChI=1S/C₅H₁₀O₂/c1-4(2)7-5(3)6/h4H,1-3H3

InChIKey JMMWKPVZQRWMSS-UHFFFAOYSA-N

Smiles C(OC(C)C)(=O)C

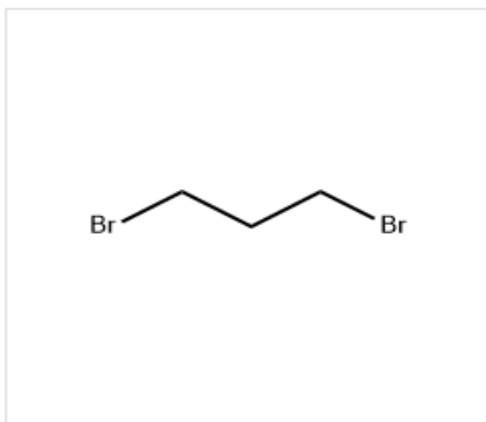
Request For Quotation

*18. The compound that gives the following NMR spectrum has the formula $C_3H_6Br_2$. Draw the structure.



Question18-answer

1,3-Dibromopropane

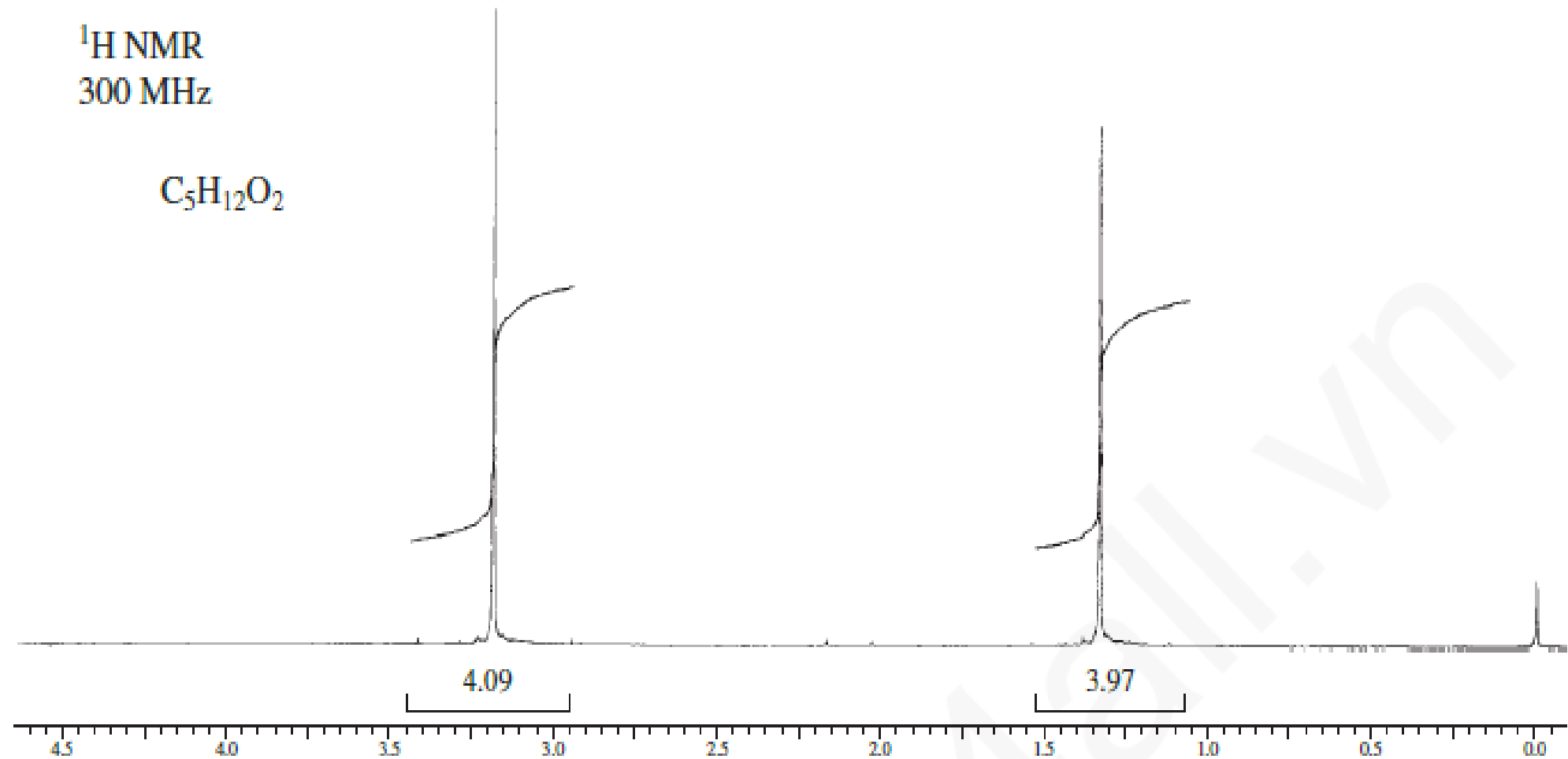


1,3-Dibromopropane structure

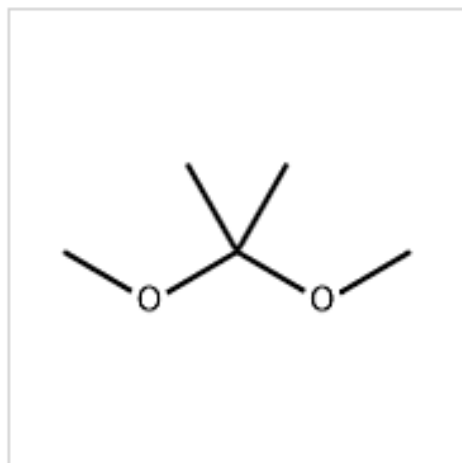
CAS No.	109-64-8
Chemical Name:	1,3-Dibromopropane
Synonyms	1,3-Dibromopropan; 1,3-dibromo-propan; 1,3-Propylenebromide; 1,3-propanedibromide; NSC 62663; TX85750000; CH ₂ BrCH ₂ CH ₂ Br; 1.3-DibroMopro; ,-,Dibromopropane; ,'-Dibromopropane
CBNumber:	CB6184427
Molecular Formula:	C ₃ H ₆ Br ₂ Lewis structure
Molecular Weight:	201.89
MDL Number:	MFCD00000255
MOL File:	109-64-8.mol
MSDS File:	SDS
Last updated:	2025-04-10 20:44:46

[Request For Quotation](#)

*19. Draw the structure of an ether with formula $C_5H_{12}O_2$ that fits the following NMR spectrum:



Question19-answer



2,2-Dimethoxypropane(77-76-9) ¹H NMR

Product Name 2,2-Dimethoxypropane

CAS 77-76-9

Molecular Formula C₅H₁₂O₂

Molecular Weight 104.15

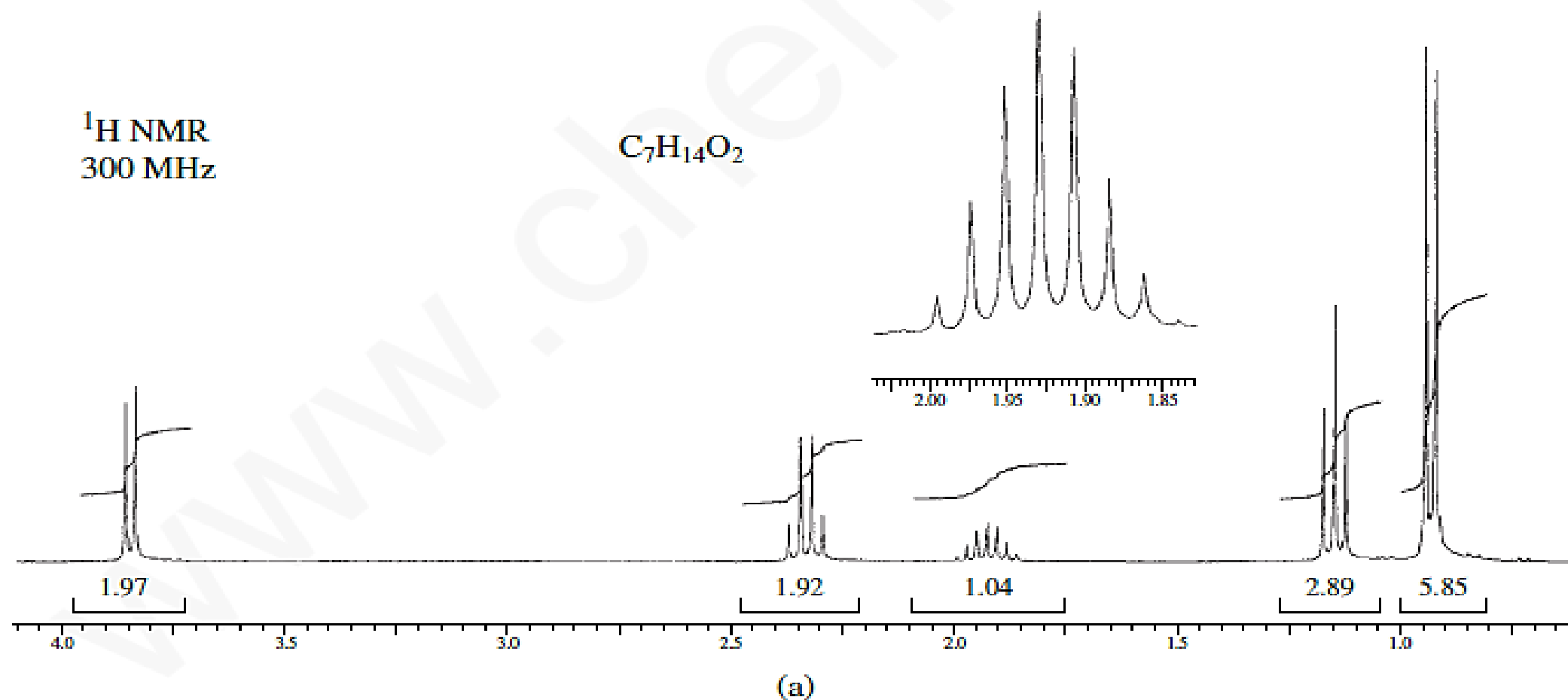
InChI InChI=1S/C₅H₁₂O₂/c1-5(2,6-3)7-4/h1-4H3

InChIKey HEWZVZIVELJPQZ-UHFFFAOYSA-N

Smiles CC(OC)(OC)C

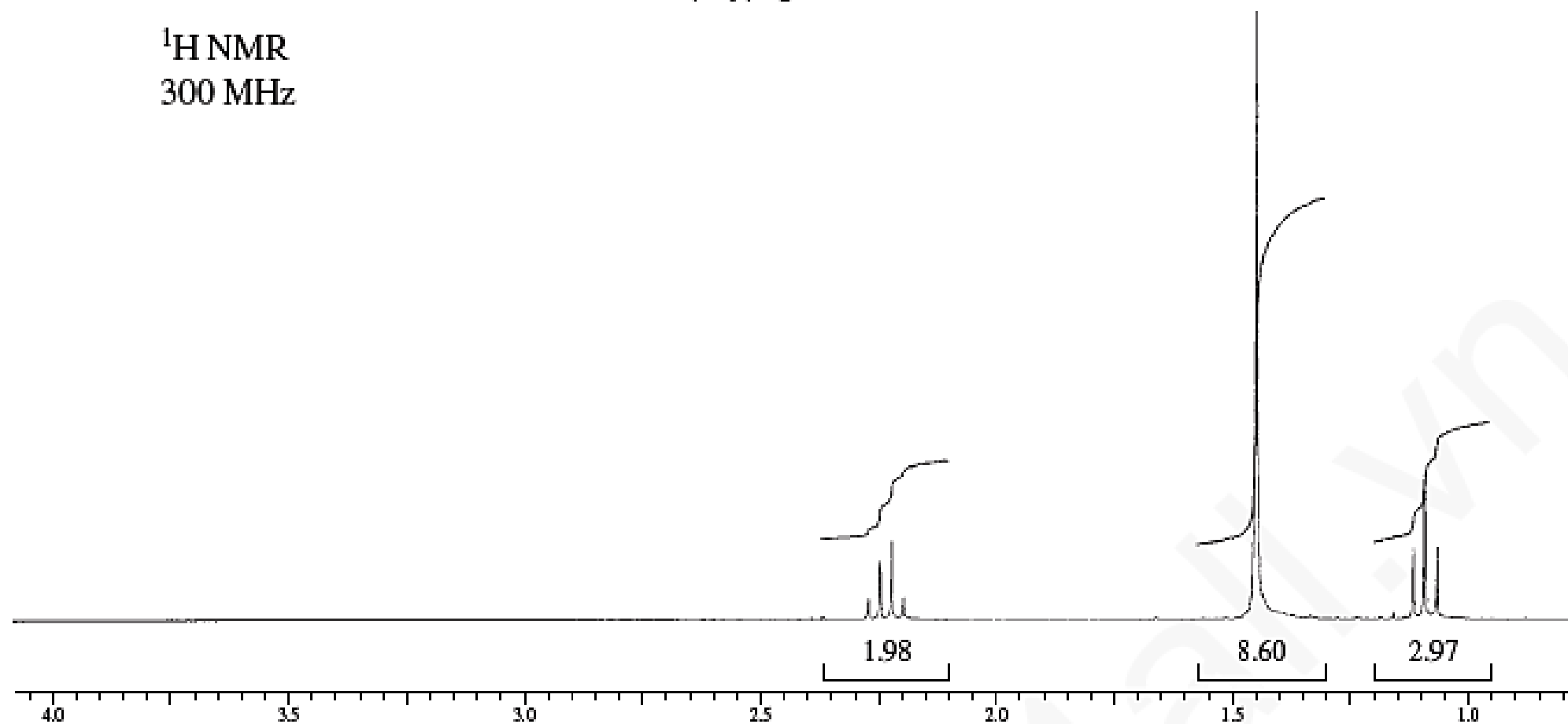
Request For Quotation

*20. Following are the NMR spectra of three isomeric esters with the formula $C_7H_{14}O_2$, all derived from propanoic acid. Provide a structure for each.





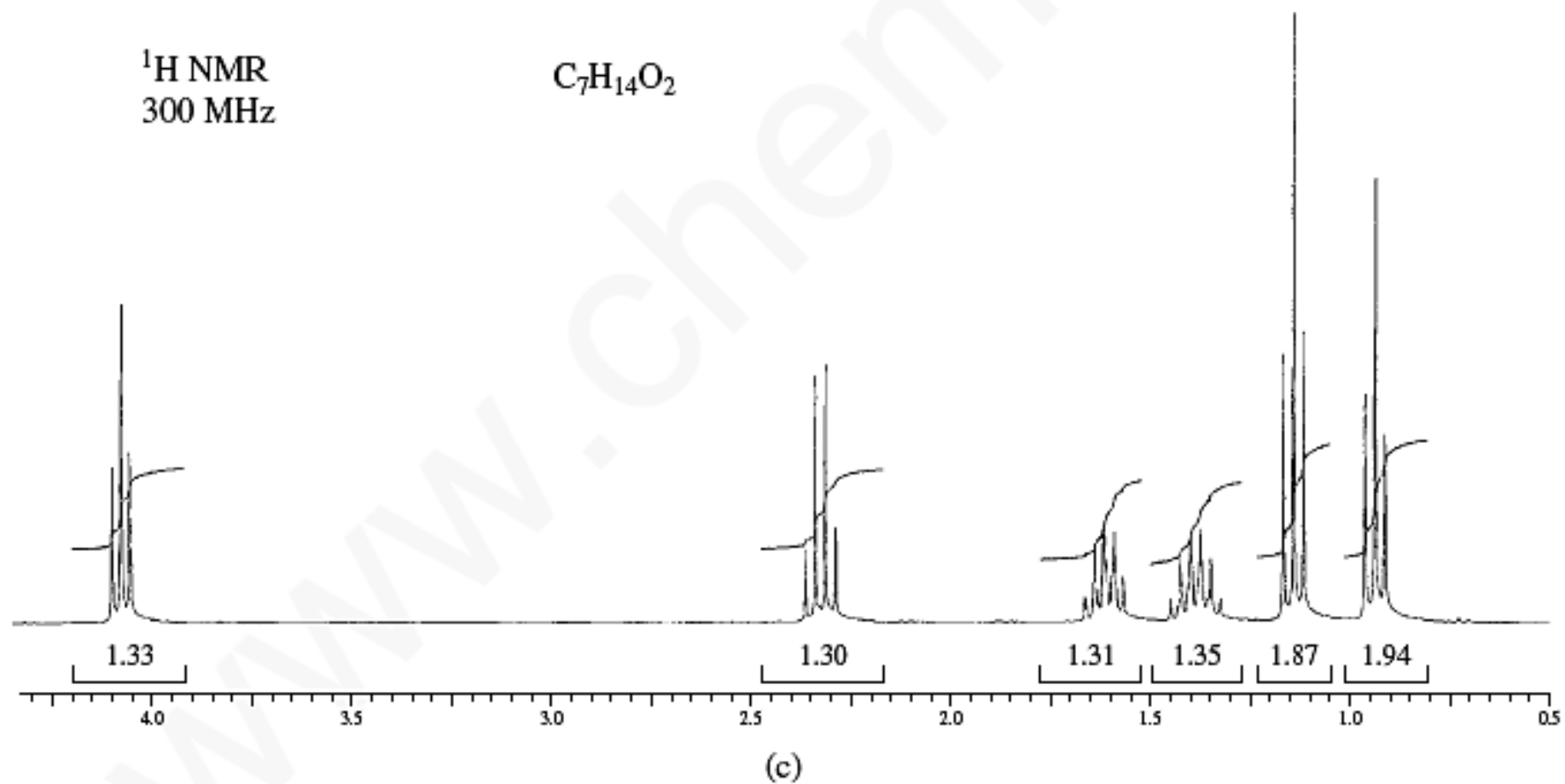
^1H NMR
300 MHz



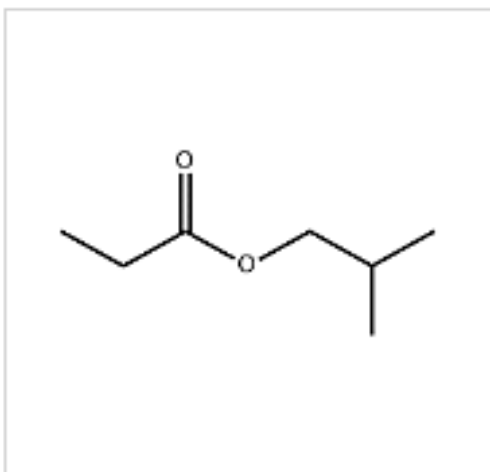
(b)

^1H NMR
300 MHz

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$



Question 20-part-a



Isobutyl propionate(540-42-1) ¹H NMR

Product Name Isobutyl propionate

CAS 540-42-1

Molecular Formula C₇H₁₄O₂

Molecular Weight 130.18

InChI InChI=1S/C₇H₁₄O₂/c1-4-7(8)9-5-6(2)3/h6H,4-5H₂,1-3H₃

InChIKey FZXRXKLUIMKDEL-UHFFFAOYSA-N

Smiles C(OCC(C)C)(=O)CC

[Request For Quotation](#)

Question20-part-b

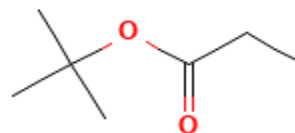
PubChem tert-Butyl propionate (Compound)

1.1 2D Structure



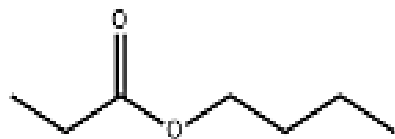
Structure Search Get Image Download Coordinates

Chemical Structure
Depiction



PubChem

Question20-part-c



Butyl propionate(590-01-2) ^1H NMR

Product Name Butyl propionate

CAS 590-01-2

Molecular Formula $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$

Molecular Weight 130.18

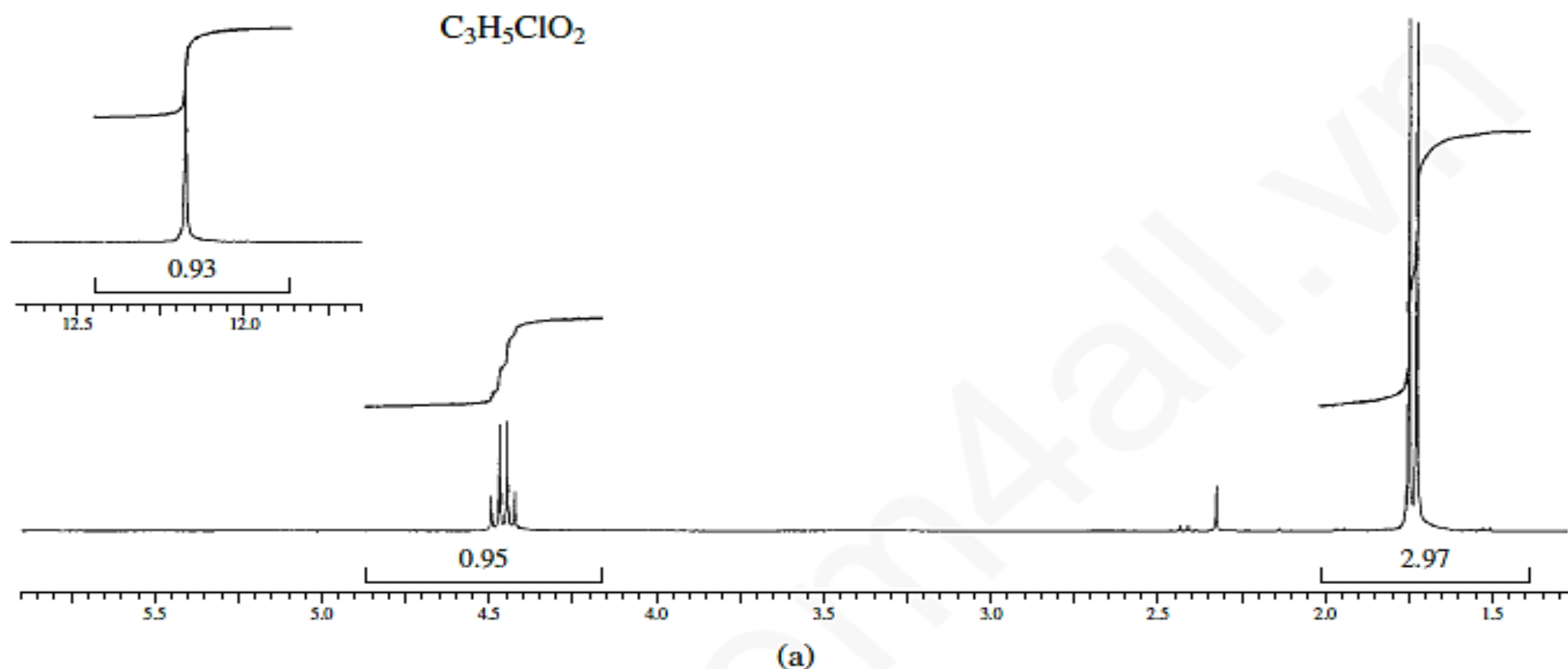
InChI InChI=1S/C7H14O2/c1-3-5-6-9-7(8)4-2/h3-6H2,1-2H3

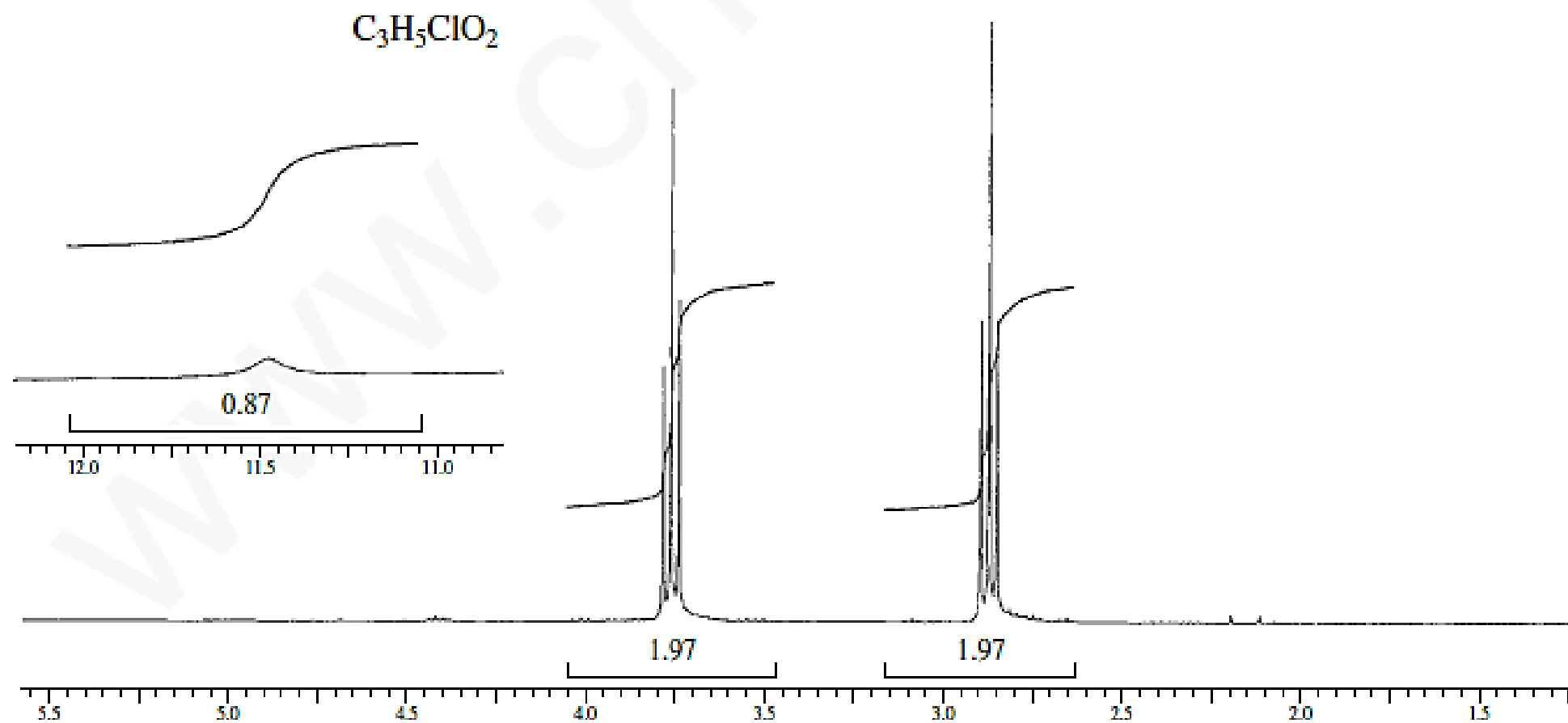
InChIKey BTMVHUNTONAYDX-UHFFFAOYSA-N

Smiles C(OCCCC)(=O)CC

Request For Quotation

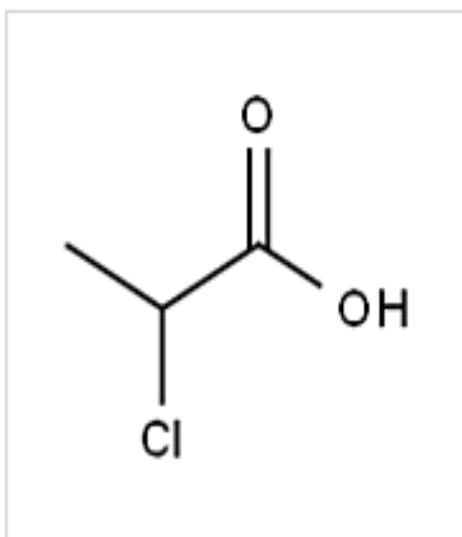
- *21. The two isomeric compounds with the formula $C_3H_5ClO_2$ have NMR spectra shown in Problem 21a and 21b. The downfield protons appearing in the NMR spectra at about 12.1 and 11.5 ppm, respectively, are shown as insets. Draw the structures of the isomers.





(b)

Question 21 part-a-answer



2-Chloropropionic acid(598-78-7) ^1H NMR

Product Name 2-Chloropropionic acid

CAS 598-78-7

Molecular Formula $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}_2$

Molecular Weight 108.52

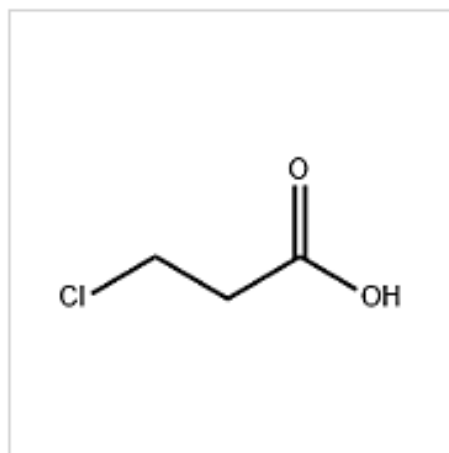
InChI InChI=1S/C3H5ClO2/c1-2(4)3(5)6/h2H,1H3,(H,5,6)

InChIKey GAWAYYRQQGQZKCR-UHFFFAOYSA-N

Smiles C(O)(=O)C(Cl)C

[Request For Quotation](#)

Question 21 part-b-answer



3-Chloropropionic acid(107-94-8) ^1H NMR

Product Name 3-Chloropropionic acid

CAS 107-94-8

Molecular Formula $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}_2$

Molecular Weight 108.52

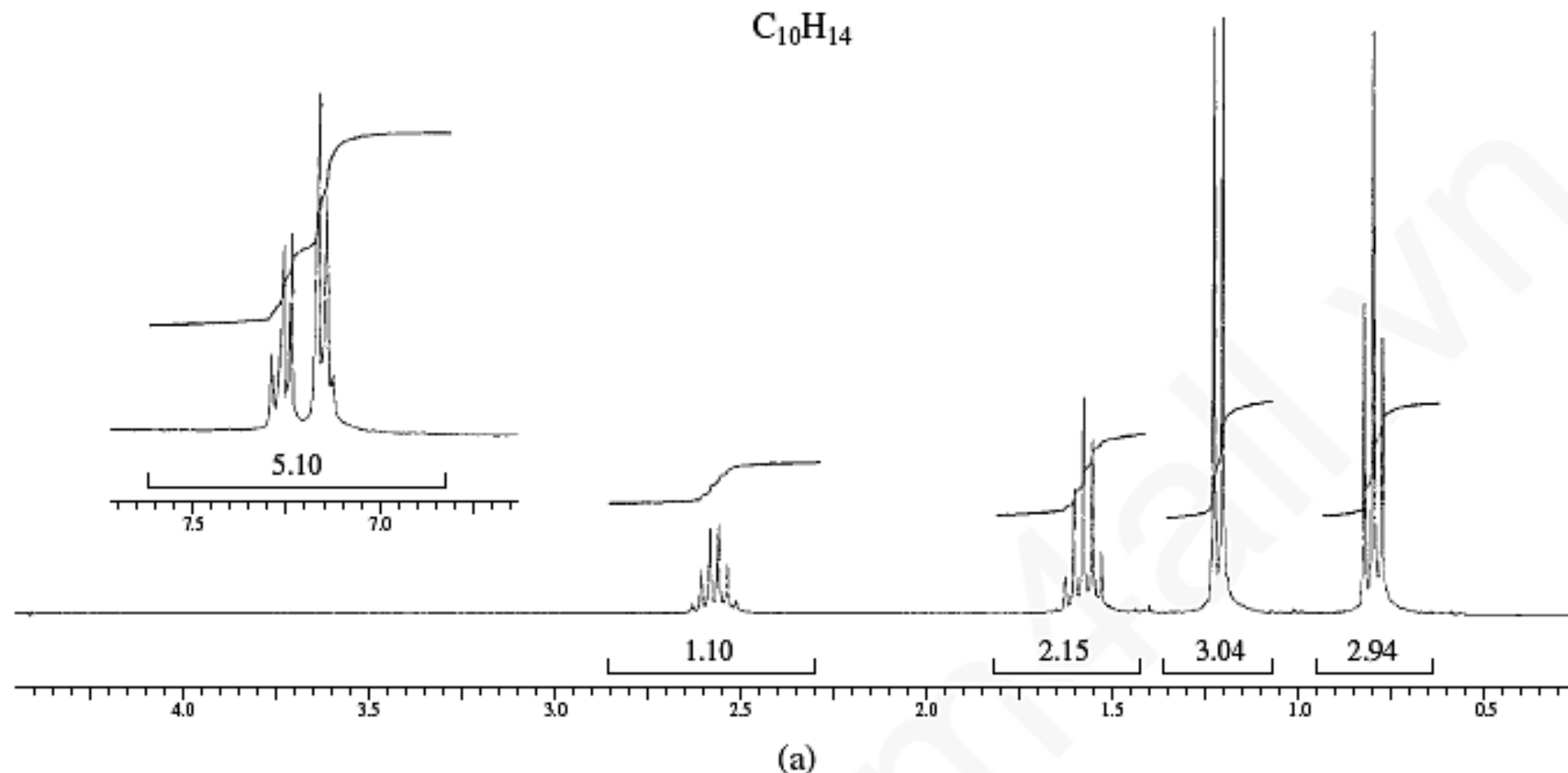
InChI InChI=1S/C3H5ClO2/c4-2-1-3(5)6/h1-2H2,(H,5,6)

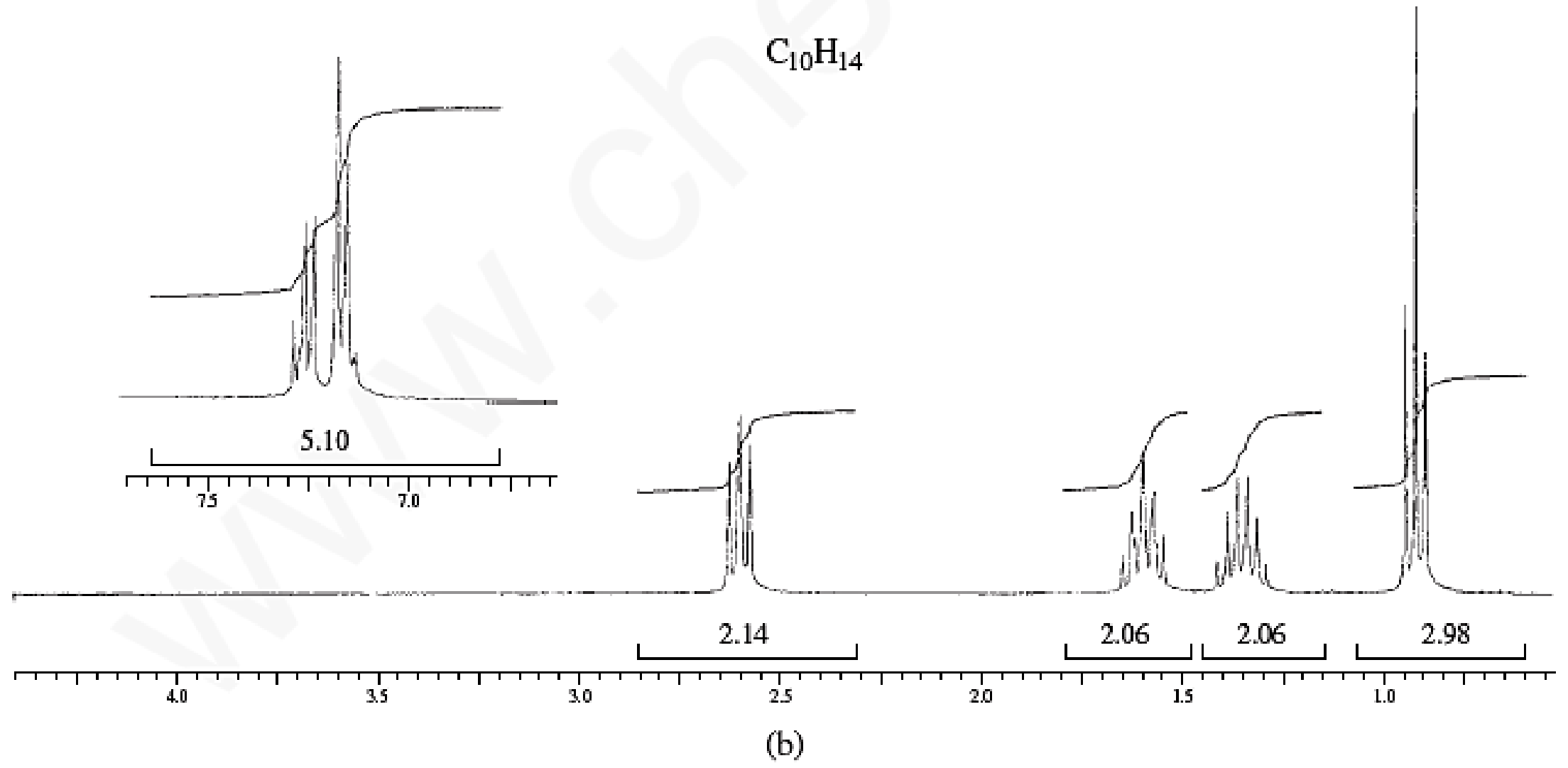
InChIKey QEYMMOKECZBKAC-UHFFFAOYSA-N

Smiles C(O)(=O)CCCl

[Request For Quotation](#)

- *22. The two isomeric compounds with the formula $C_{10}H_{14}$ have NMR spectra shown in Problem 22a and 22b. Make no attempt to interpret the aromatic proton area between 7.1 and 7.3 ppm except to determine the number of protons attached to the aromatic ring. Draw the structures of the isomers.





Q22 – part a

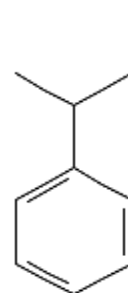
PubChem Sec-Butylbenzene (Compound)

1.1 2D Structure



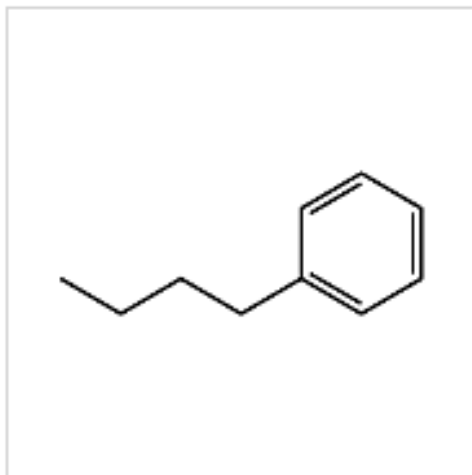
Structure Search Get Image Download Coordinates

Chemical Structure
Depiction



► PubChem

Q22 – part b



Butylbenzene(104-51-8) ^1H NMR

Product Name Butylbenzene

CAS 104-51-8

Molecular Formula $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$

Molecular Weight 134.22

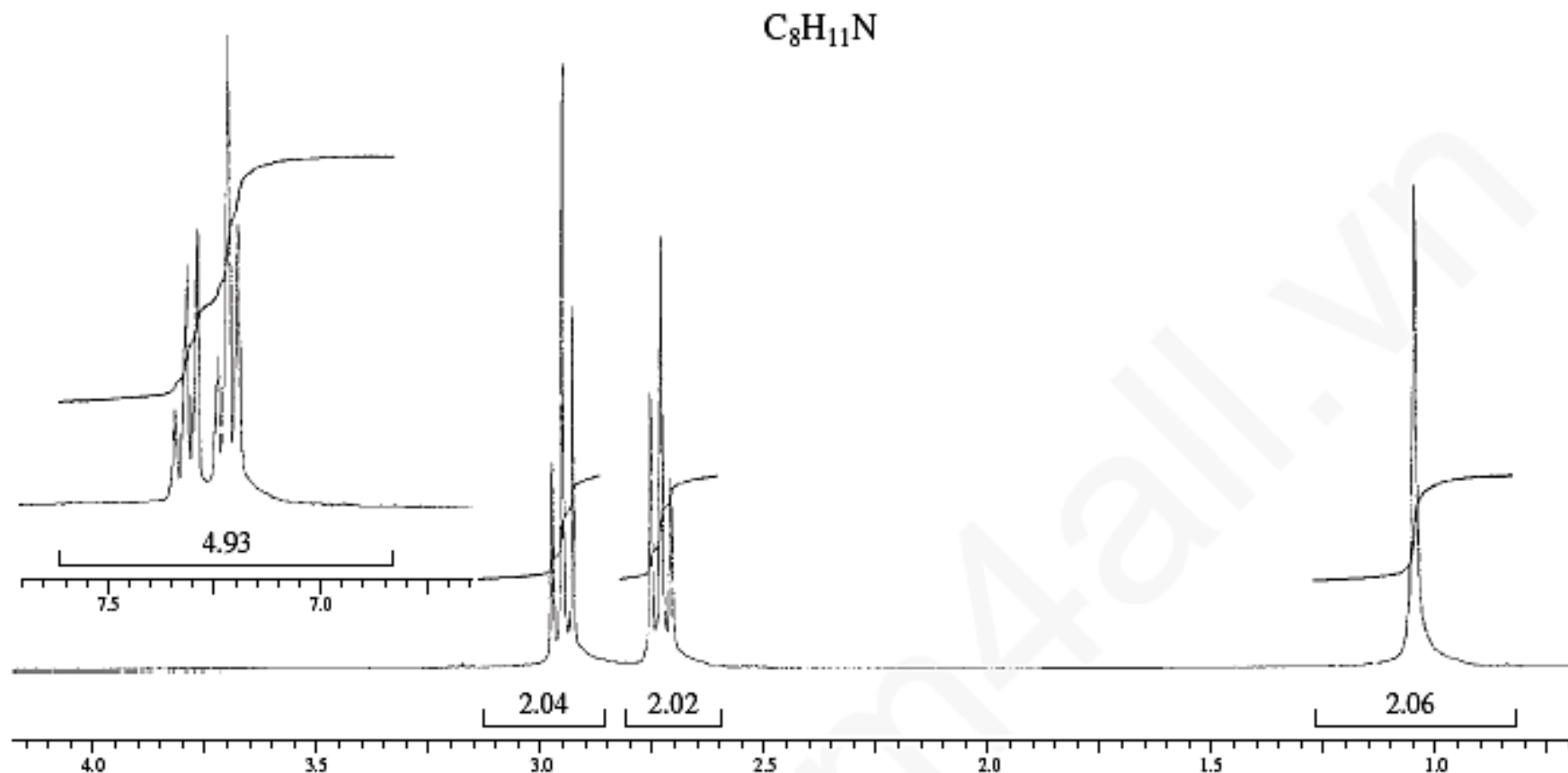
InChI InChI=1S/C₁₀H₁₄/c1-2-3-7-10-8-5-4-6-9-10/h4-6,8-9H,2-3,7H₂,1H₃

InChIKey OCKPCBLVKNKHBMX-UHFFFAOYSA-N

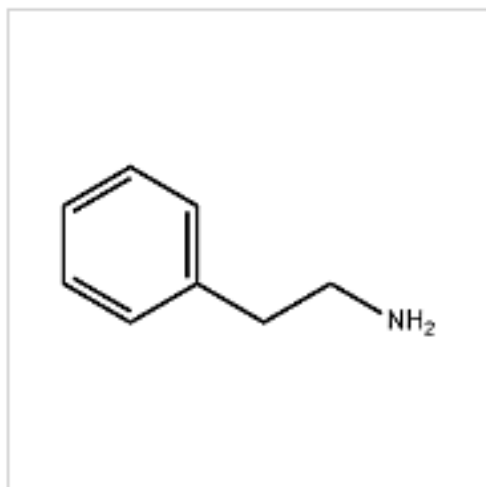
Smiles C1(CCCC)=CC=CC=C1

Request For Quotation

- *23. The compound with the formula $C_8H_{11}N$ has the NMR spectra shown. The infrared spectrum shows a doublet at about 3350 cm^{-1} . Make no attempt to interpret the aromatic proton area between 7.1 and 7.3 ppm except to determine the number of protons attached to the aromatic ring. Draw the structure of the compound.



Question 23



2-Phenylethylamine(64-04-0) ¹H NMR

Product Name 2-Phenylethylamine

CAS 64-04-0

Molecular Formula C₈H₁₁N

Molecular Weight 121.18

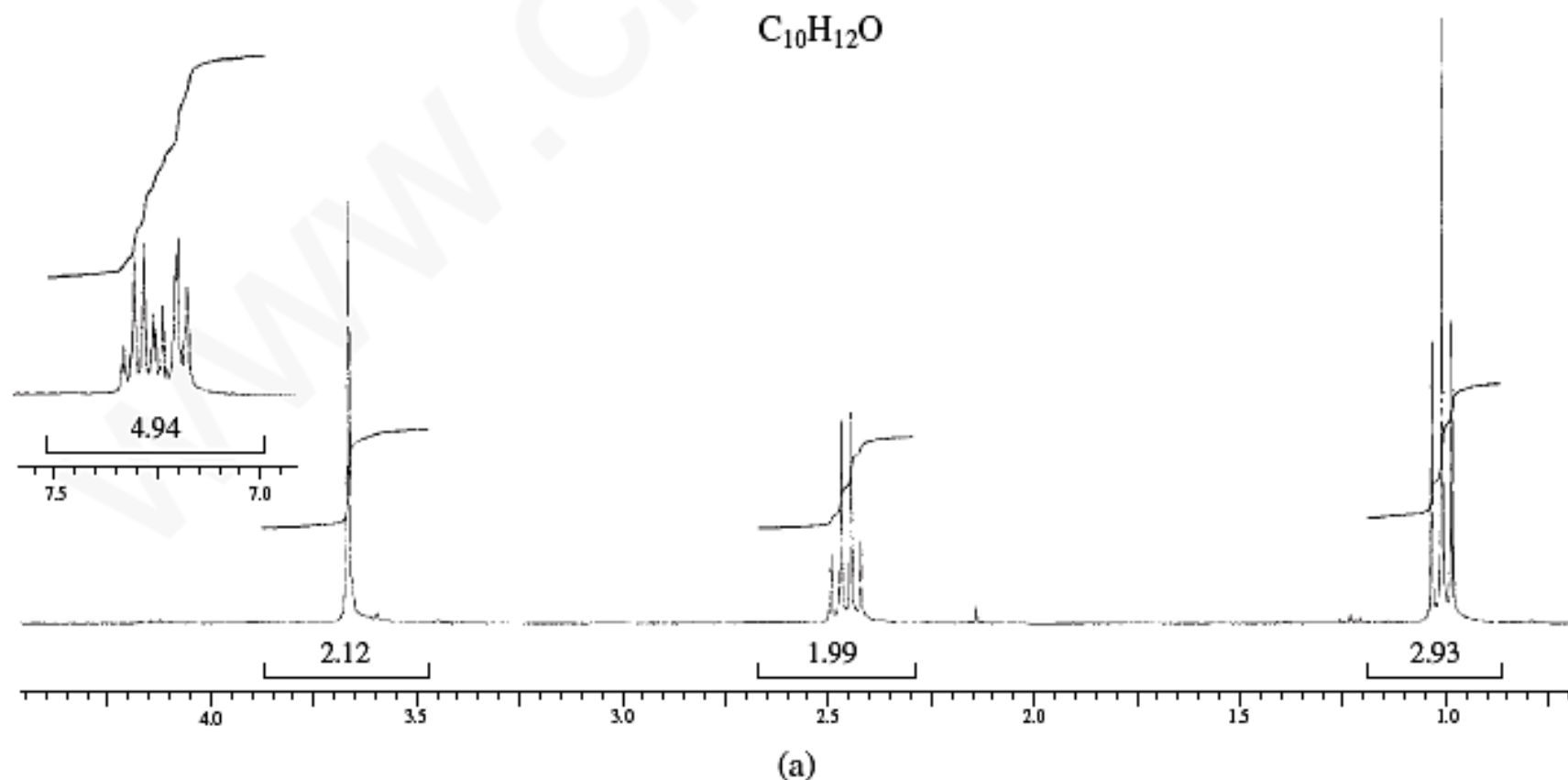
InChI InChI=1S/C₈H₁₁N/c9-7-6-8-4-2-1-3-5-8/h1-5H,6-7,9H2

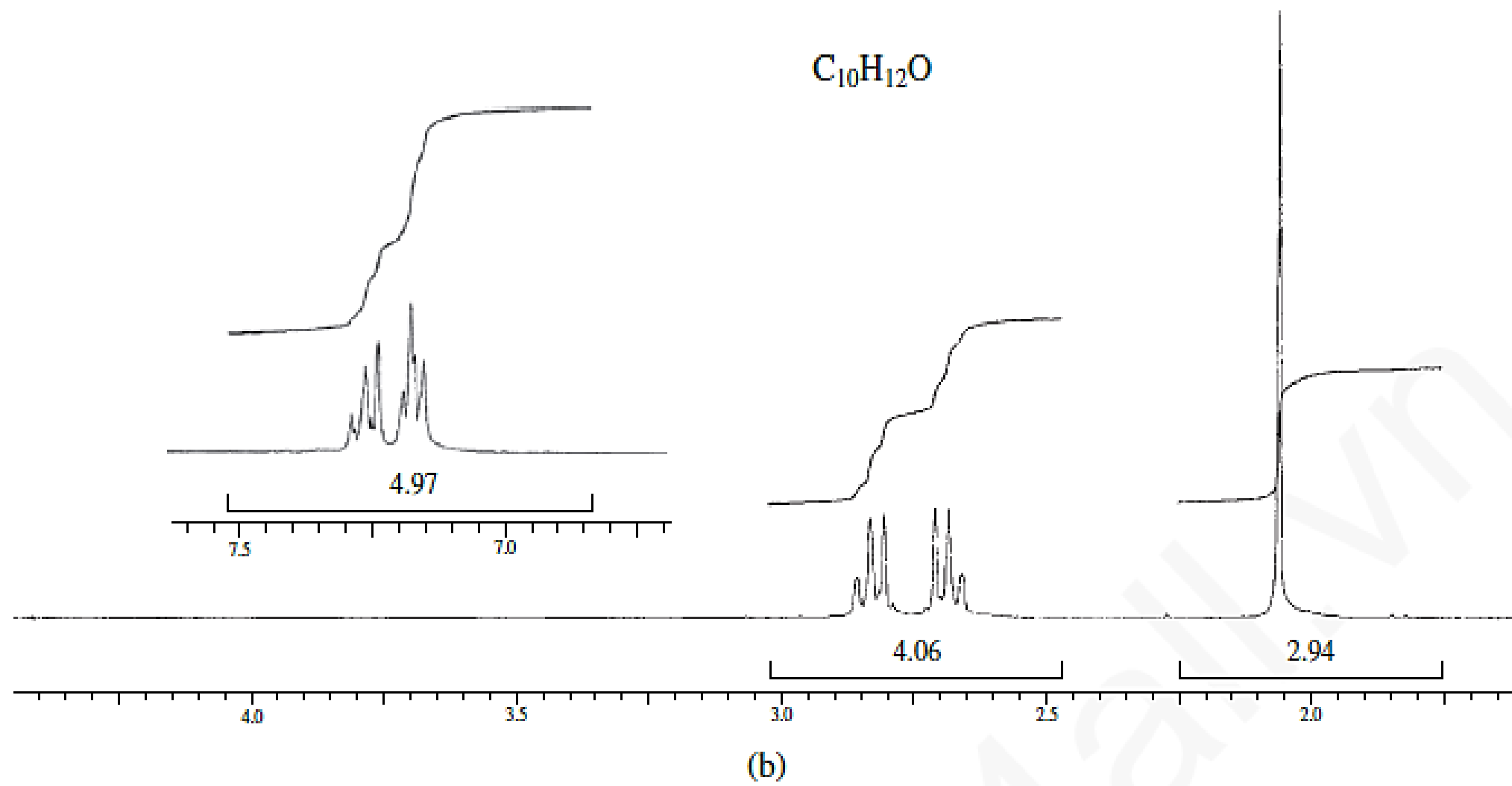
InChIKey BHHGXPLMPWCGHP-UHFFFAOYSA-N

Smiles C1(CCN)=CC=CC=C1

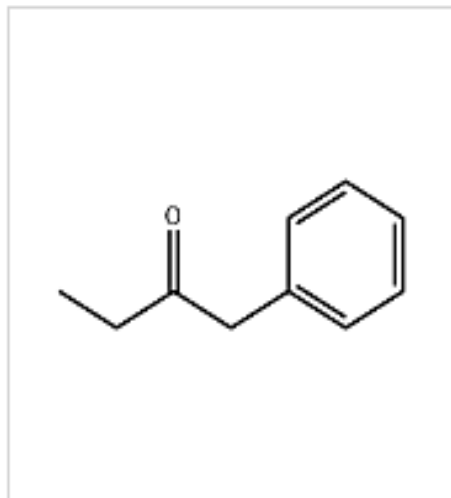
[Request For Quotation](#)

24. The NMR spectra are shown for two isomeric compounds with formula $C_{10}H_{12}O$. Their infrared spectra show strong bands near 1715 cm^{-1} . Make no attempt to interpret the aromatic proton area between 7.1 and 7.4 ppm except to determine the number of protons attached to the aromatic ring. Draw the structure of the compounds.





Question 24-part a



1-PHENYL-2-BUTANONE(1007-32-5) ¹H NMR

Product Name 1-PHENYL-2-BUTANONE

CAS 1007-32-5

Molecular Formula C₁₀H₁₂O

Molecular Weight 148.2

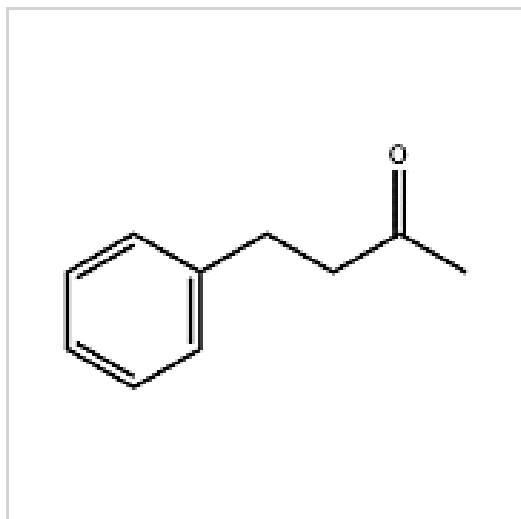
InChI InChI=1S/C10H12O/c1-2-10(11)8-9-6-4-3-5-7-9/h3-7H,2,8H2,1H3

InChIKey GKDLTXYXODKDEA-UHFFFAOYSA-N

Smiles C(C1=CC=CC=C1)C(=O)CC

[Request For Quotation](#)

Question 24-part b



Benzylacetone(2550-26-7) ^1H NMR

Product Name Benzylacetone

CAS 2550-26-7

Molecular Formula $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$

Molecular Weight 148.2

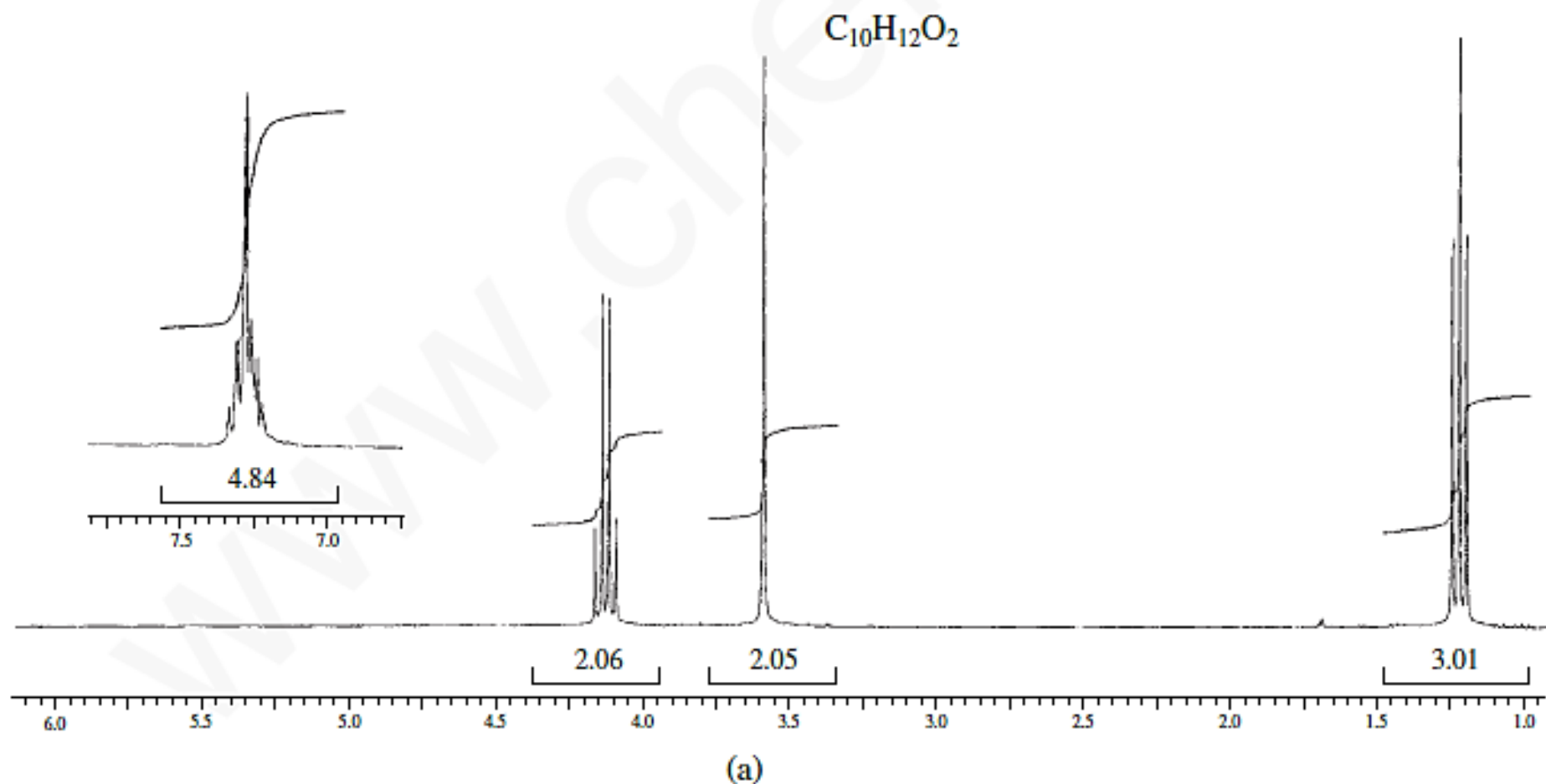
InChI InChI=1S/C10H12O/c1-9(11)7-8-10-5-3-2-4-6-10/h2-6H,7-8H2,1H3

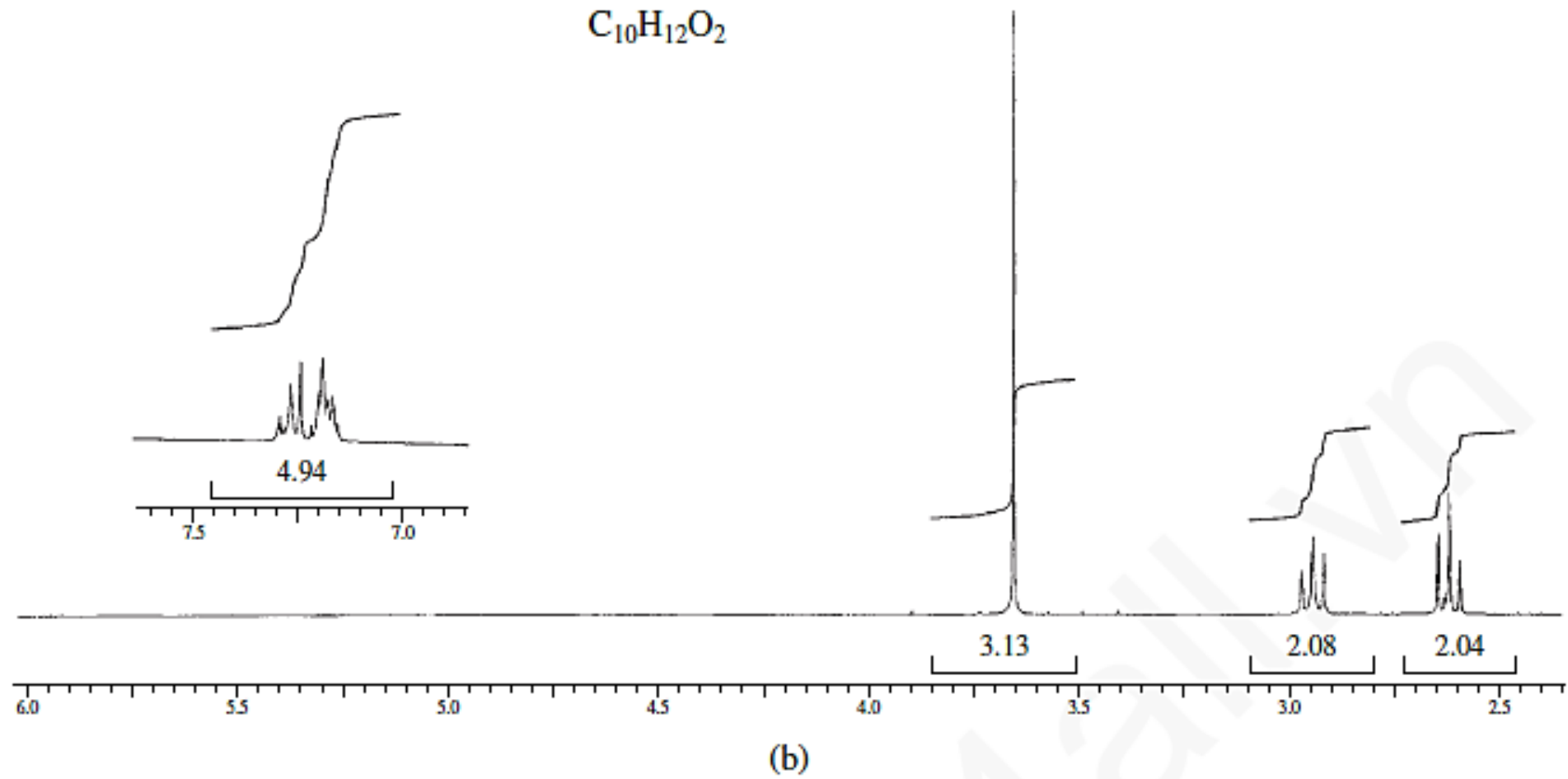
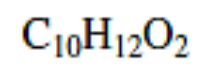
InChIKey AKGGYBADQZYZPD-UHFFFAOYSA-N

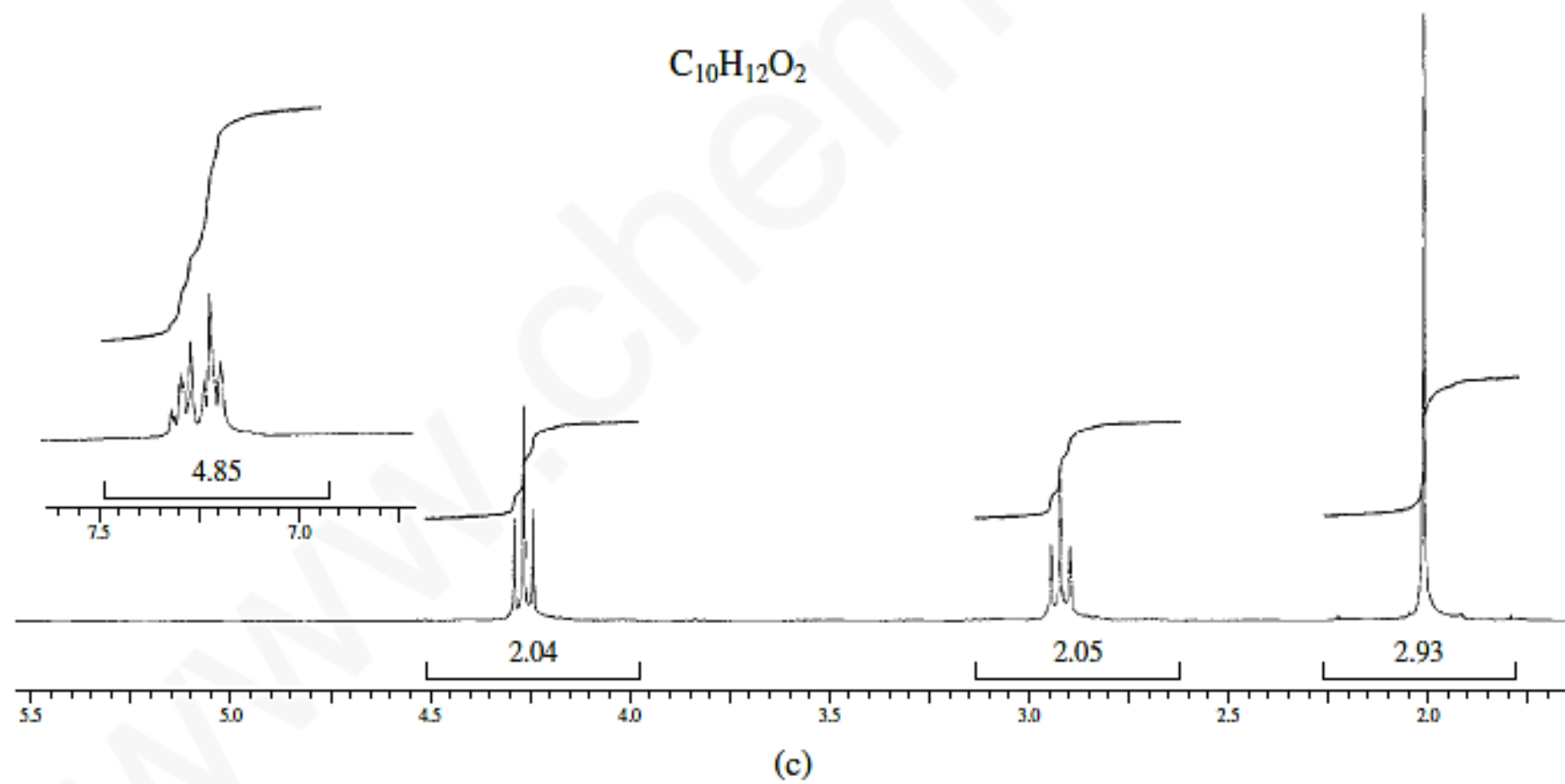
Smiles CC(=O)CCC1=CC=CC=C1

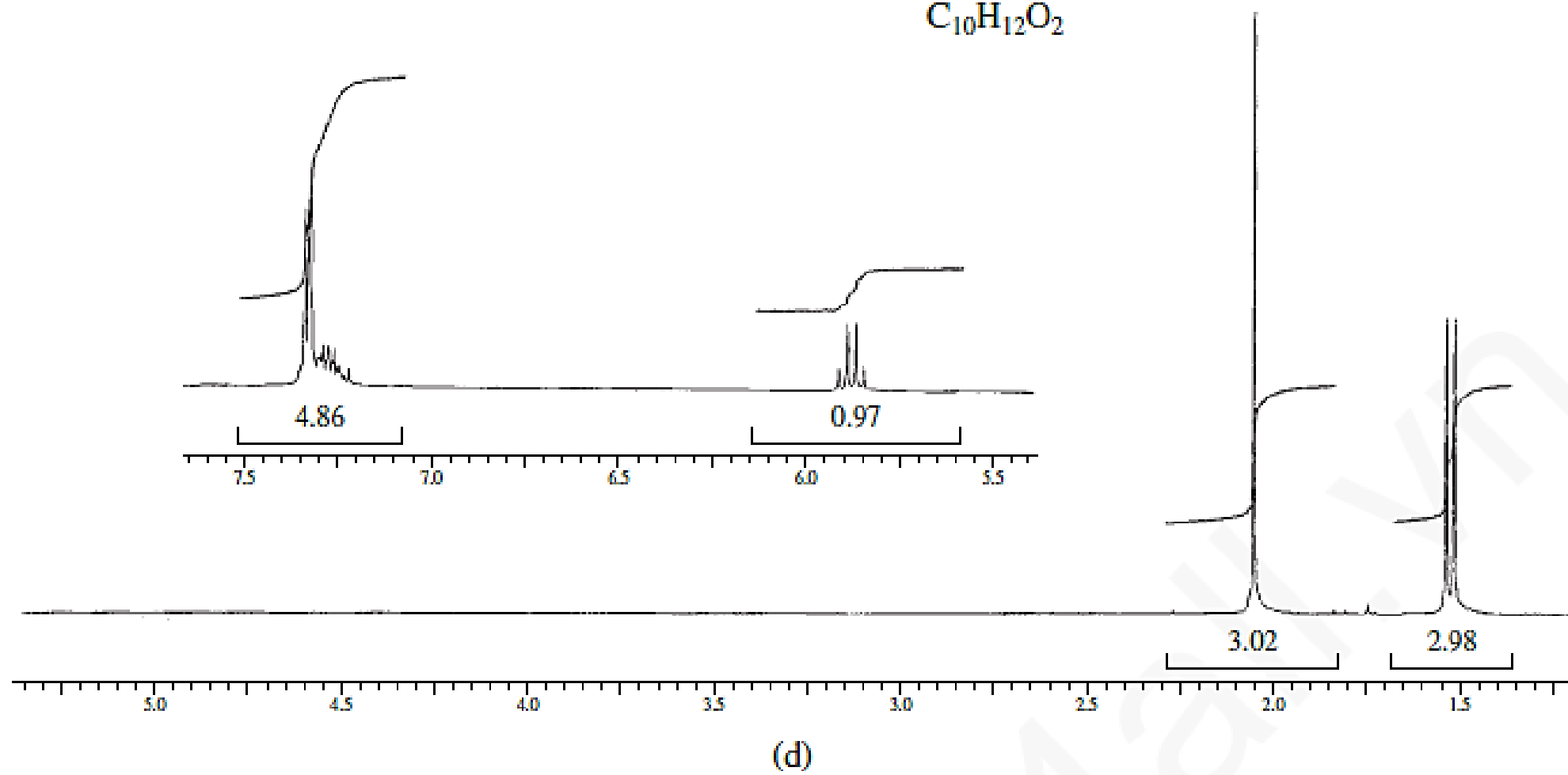
Request For Quotation

25. The NMR spectra are shown in parts a, b, c, and d for four isomeric compounds with formula $C_{10}H_{12}O_2$. Their infrared spectra show strong bands near 1735 cm^{-1} . Make no attempt to interpret the aromatic proton area between 7.0 and 7.5 ppm except to determine the number of protons attached to the aromatic ring. Draw the structures of the compounds.

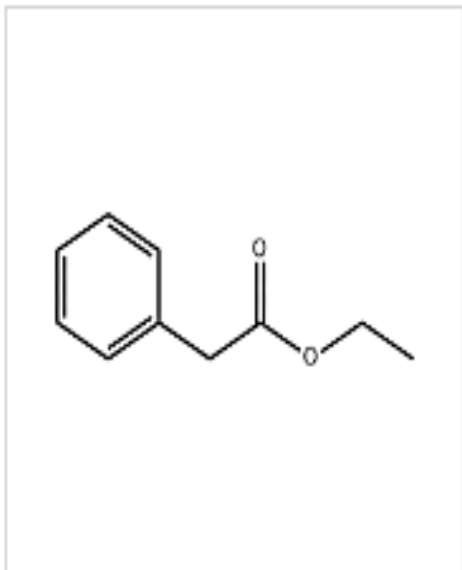








Question 25 – part a - answer



Ethyl phenylacetate(101-97-3) ^{13}C NMR

Product Name Ethyl phenylacetate

CAS 101-97-3

Molecular Formula $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$

Molecular Weight 164.2

InChI InChI=1S/C₁₀H₁₂O₂/c1-2-12-10(11)8-9-6-4-3-5-7-9/h3-7H,2,8H2,1H3




InChIKey DULCUDSUACXJJC-UHFFFAOYSA-N

Smiles C1(CC(OCC)=O)=CC=CC=C1

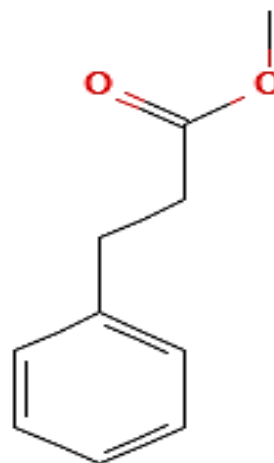
Request For Quotation

Question 25 – part b - answer

PubChem Methyl 3-phenylpropionate (Compound)

 Structure Search  Get Image  Download Coordinates

Chemical Structure
Depiction



Question 25 – part c - answer

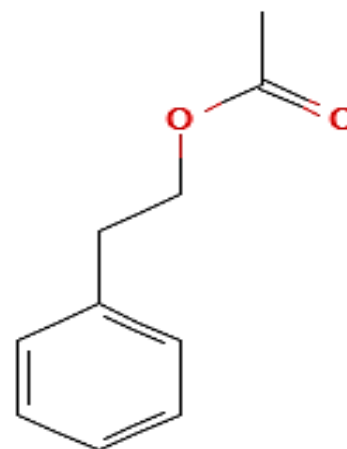
PubChem 2-Phenylethyl Acetate (Compound)

1.1 2D Structure



Structure Search Get Image Download Coordinates

Chemical Structure
Depiction



► PubChem

Question 25 – part d - answer

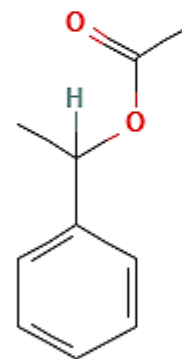
PubChem 1-Phenylethyl Acetate (Compound)

1.1 2D Structure



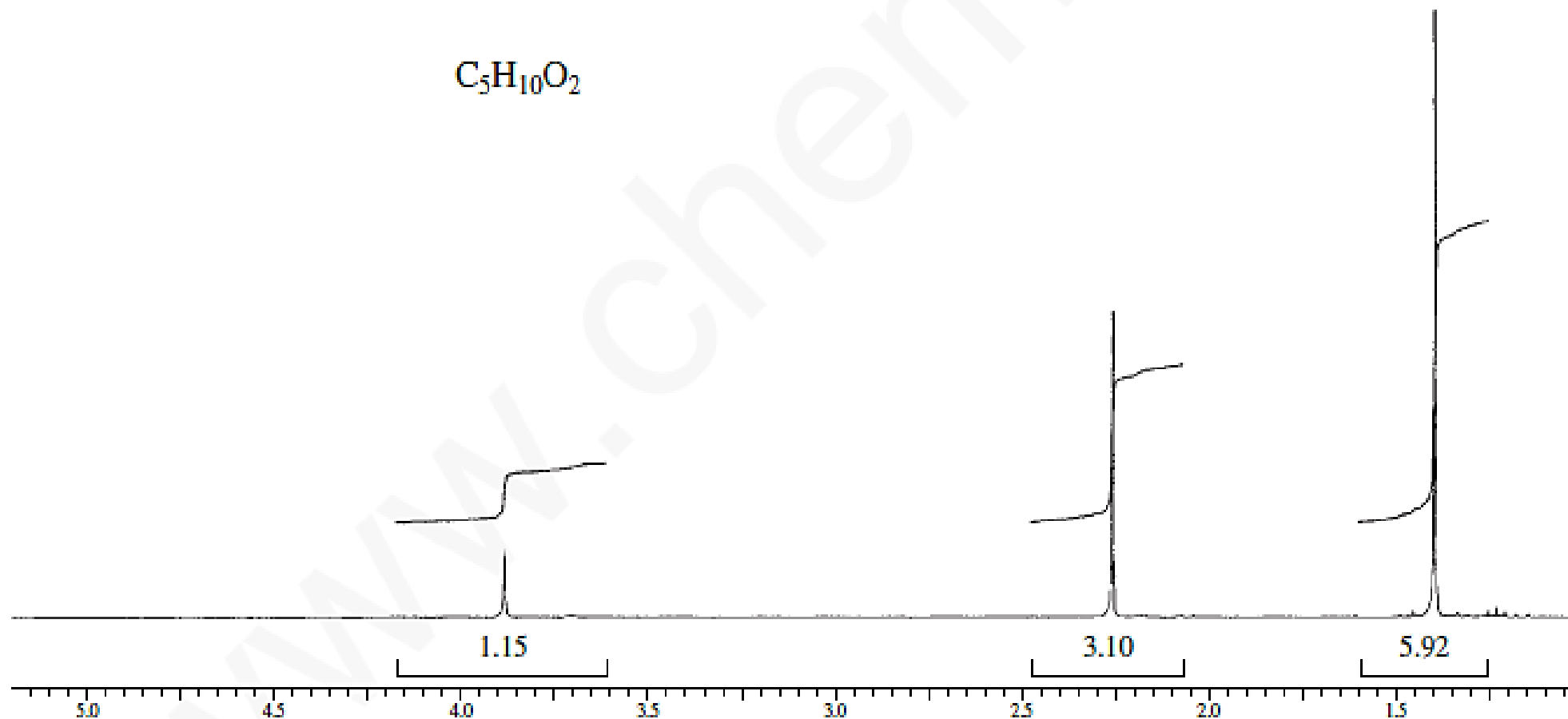
Structure Search Get Image Download Coordinates

Chemical Structure
Depiction

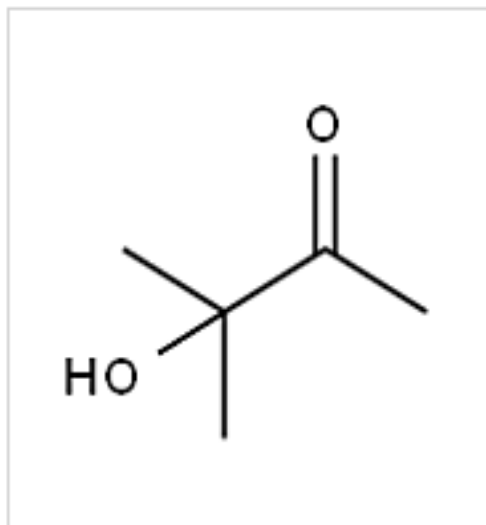


PubChem

26. Along with the following NMR spectrum, this compound, with formula $C_5H_{10}O_2$, shows bands at 3450 cm^{-1} (broad) and 1713 cm^{-1} (strong) in the infrared spectrum. Draw its structure.



Question 26



3-Hydroxy-3-methyl-2-butanone(115-22-0) ^1H NMR

Product Name 3-Hydroxy-3-methyl-2-butanone

CAS 115-22-0

Molecular Formula $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$

Molecular Weight 102.13

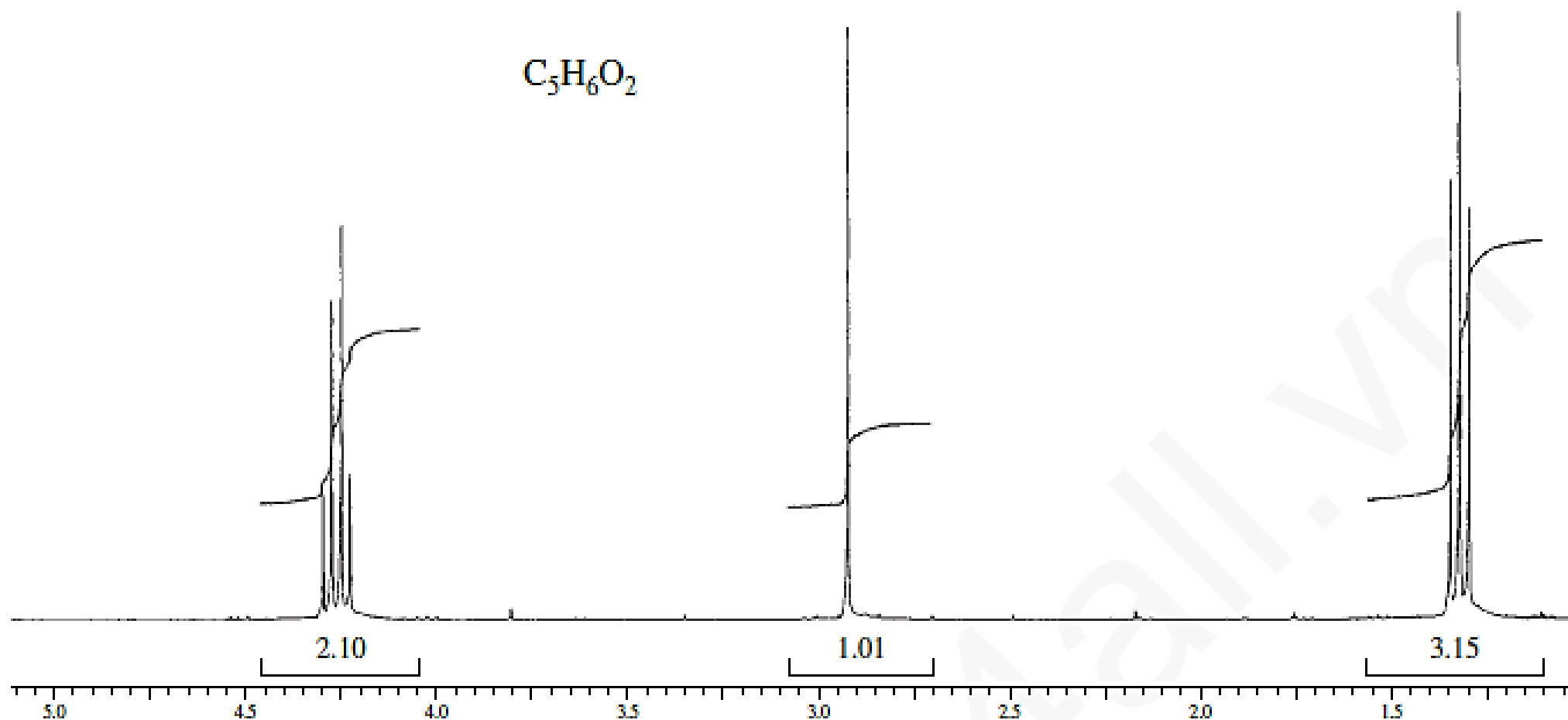
InChI InChI=1S/C5H10O2/c1-4(6)5(2,3)7/h7H,1-3H3

InChIKey BNDRWEVUODOUDW-UHFFFAOYSA-N

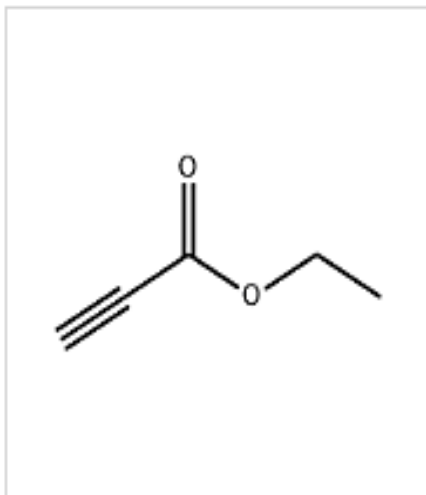
Smiles CC(=O)C(O)(C)C

[Request For Quotation](#)

27. The NMR spectrum for an ester with formula $C_5H_6O_2$ is shown below. The infrared spectrum shows medium-intensity bands at 3270 and 2118 cm^{-1} . Draw the structure of the compound.



Question 27



Ethyl propiolate(623-47-2) ¹H NMR

Product Name Ethyl propiolate

CAS 623-47-2

Molecular Formula C₅H₆O₂

Molecular Weight 98.1

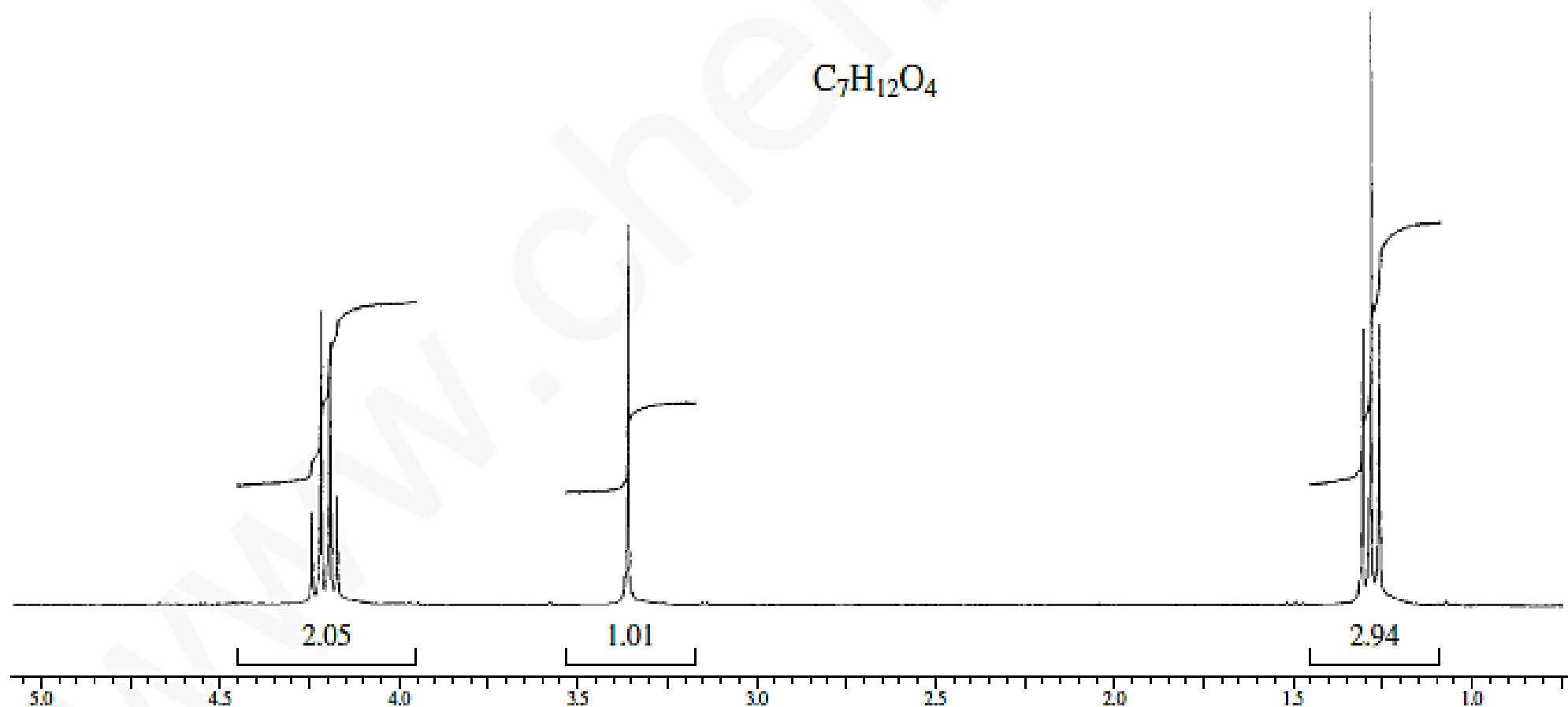
InChI InChI=1S/C₅H₆O₂/c1-3-5(6)7-4-2/h1H,4H₂,2H₃

InChIKey FMVJYQGSRWVMQV-UHFFFAOYSA-N

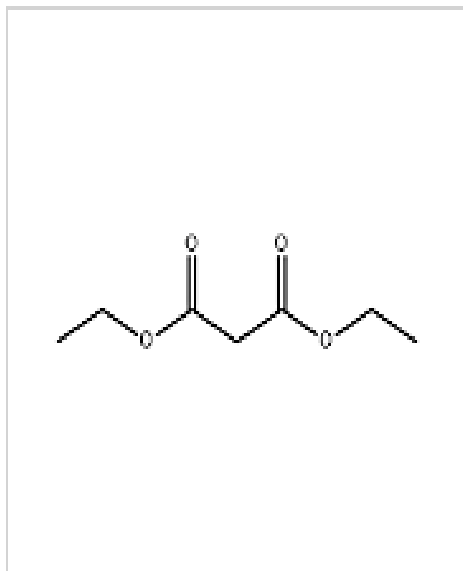
Smiles C(OCC)(=O)C#C

[Request For Quotation](#)

28. The NMR spectrum is shown for a compound with formula $C_7H_{12}O_4$. The infrared spectrum has strong absorption at 1740 cm^{-1} and has several strong bands in the range 1333 to 1035 cm^{-1} . Draw the structure of this compound.



Question 28



Diethyl malonate(105-53-3) ^1H NMR

Product Name Diethyl malonate

CAS 105-53-3

Molecular Formula $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$

Molecular Weight 160.17

InChI InChI=1S/C7H12O4/c1-3-10-6(8)5-7(9)11-4-2/h3-5H2,1-2H3

InChIKey IYXGSMUGOJNHAZ-UHFFFAOYSA-N

Smiles C(OCC)(=O)CC(OCC)=O

[Request For Quotation](#)

خسته نباشید