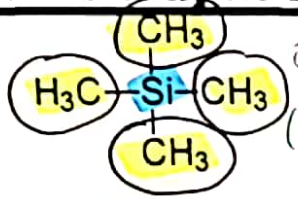
11

المحاضرة ٣ :- الجهاز عبارة عن glass tube معبأة بالمادة يلي بدي أحللها مذابة داخل solvent مضاف لها TMS ماهو TMS ← يلي Tetramethyl silane استنديه

ماهو سبب TMS يعطي shielded كان يعطي أعلى يعطي shielded بالمواد المكتشفة فترة خلال استخدام الجهاز فترة اختراع لكن هسا بوقتنا الحالي في أعلى shielded أكثر لكن احنا في الجهاز نستخدم TMS

Tetramethylsilane



من ماذا يتكون ؟-
★ silica مرتبطة مع ٤ كربونات
★ بشكل هرم رباعي (tetrahedral
وكل كربونة مرتبطة مع ثلاث هيدروجينات .

- TMS is added to the sample.

هو بنضاف للعينة المراد تحليلها.

- Since silicon is less electronegative than carbon, TMS protons are highly shielded. Signal defined as zero

لهذا سبب الجهاز يصفر على هذا المركب يعتبره صفر

[illegible]

- Organic protons absorb downfield (to the left) of the TMS signal.

△ هاي أنه لو نروح للجدول الدوري هي بتكون تحت الكربون يعني electrone-gativity أقل من electron-gativity تبعت الكربون الجدول الدوري كلما اتجاهنا في اليمين والأعلى الكهروسالبية بتزيد . وهي هاي الحالة (زوج الرابطة من الالكترونات) راح تكون تقريبا بمنتصف المسافة أكثر منه لما تكون مرتبطة مع الكربون لما أسقط عليها طاقة نسبة كبيرة يلي رايحة للبروتون راح تصطدم بالزوج الالكتروني. نسبة كبيرة من طاقة راح تروح للالكترونات أعلى ما يمكن ما يمكن من الطاقة تم امتصاصها بواسطة الالكترونات ← المركب يعطي shielded , كمية الطاقة الواصلة للنواة قليلة أقل ما يمكن من الطاقة الواصلة للنواة ، لأنه كم الأكبر تم امتصاصه بواسطة الالكترونات .

Chemical Shift

المركبات العضوية تجي بعده بيصير في هذه المركبات العضوية عندها Deshielding أعلى من TMS بينما shielding في TMS أعلى من المركبات العضوية .

- Measured in parts per million

بهاي الحالة (زوج

لما تكون مرتبطة مع الكربون لما أسقط عليها طاقة نسبة كبيرة يلي راحة للبروتون

راح تستخدم بالزوج الالكتروني. نسبة كبيرة منه طاقة راح تروح للالكترونات. أعلى ما يمكن

فهذا المركب يعطي أقل ما يمكن من الطاقة

ما يمكن من الطاقة ثم أعلى ما يمكن من shielded ، كمية الطاقة الواصلة للنواة قليلة ← امتصاصها بواسطة الالكترونات

الواصلة للنواة ، لأنه كم الأكبر تم امتصاصه بواسطة الالكترونات.

Chemical Shift

المركبات العضوية تجي بعده بمعظم هذه المركبات العضوية.
عندها Deshielding أعلى من TMS
بينما shielding في TMS أعلى من المركبات العضوية.
هاي المركبات تجي بعد الصفر.

- Measured in parts per million.
- Ratio of shift downfield from TMS (Hz) to total spectrometer frequency (Hz).
- Same value for 60, 100, or 300 MHz machine.
- Called the delta scale (δ). δ:-

delta δ: هي قيمة shift للبروتون عن صفر موجود عندي لمركب. المراد تحليله.

نتذكر المحاضرة يلي راحت حكينا حتى اقلب النواة تحتاج Hydrogen ← تتحول α إلى β أو β إلى α تحتاج
مقدار من الطاقة 60MHz بالنسبة للهيدروجين أما الكربون 15MHz
الأجهزة القديمة كان كبيرها 60 MHz لكن الأجهزة الحديثة تتطور ووسعت range الطاقة
عنا 60 , 100 , 90 , 300 وإلى أخره. أقل شي مسموح بالطاقة 60 فقط ما في
بالنسبة للهيدروجين أقل من 60 MHz لأنه أقل منه 60MHz ما راح للبروتونه الهيدروجين ما راح يقلب، إذا كان أقل من 60MHz

Chemical Shift calculation

$$\boxed{\delta = V_H - V_{TMS}/V_{NMR} \times 10^6\ \text{ppm}}$$

حتى أحوله الى جزء من مليون

δ= Chemical shift (ppm)

V_H= Frequency of proton ← طالعة من الجهاز

V_{TMS}= 0 frequency of TMS always equle= zero

دائماً هاي بتكون صفر

V_{NMR}= 60 MHz or 100MHZ or 300 MHz

حسب الجهاز المستخدم بيكون لازم مذكور في السؤال.

$$\boxed{1\text{MHz} = 10^6\ \text{Hz}}$$

وين ما رحت قيمة delta ثابتة كيف بالرغم من اختلاف الجهاز المستخدم مثلا استخدمنا في تحليل CH4 بالهاشمية جهاز 100MHZ باليرموك مثلا استخدمنا 300MHZ الأردنية 60MHZ زي قيمة delta يلي كانت تطلع من أي جهاز كانت ثابتة نفس القيمة يعني شو ؟؟ حتى نوحد قيمة التحليل يلي تطلع من كل الجهاز قيمة δ ثابتة لأنه مقسوم على قيمة الجهاز أو طاقة الجهاز المستخدم في التحليل.

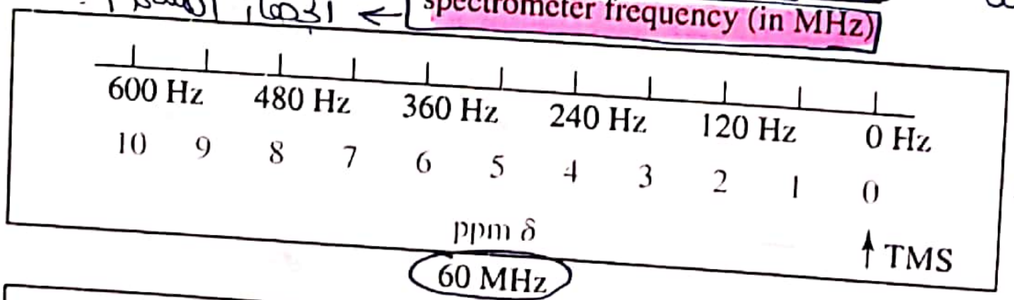
Delta Scale

باشتق δ Delta وين ما أروح هي نفسها، ~~شو~~ ليش لأنه قسمنا νNMR المستخدم.

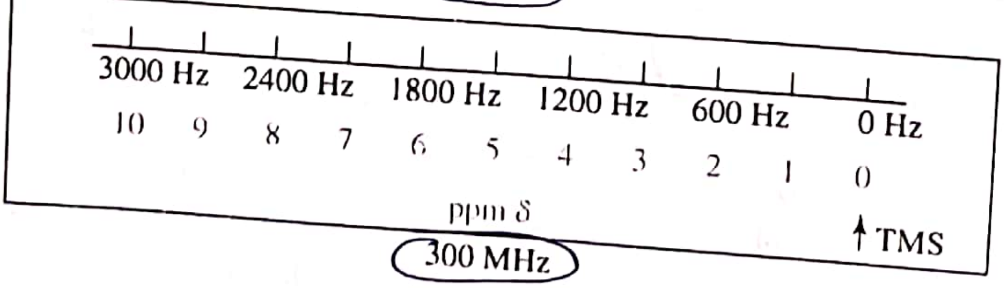
$$\text{chemical shift, ppm } \delta = \frac{\boxed{\text{shift downfield from TMS (in Hz)}}}{\boxed{\text{spectrometer frequency (in MHz)}}}$$

shift → بتكون قيمة shift تبعت المركب.

spectrometer frequency ← الجهاز المستخدم.


600 Hz
480 Hz
360 Hz
240 Hz
120 Hz
0 Hz
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm δ
TMS
60 MHz

δ ← نفسها يلي راح تطلع من 60MHz نفس قيمة δ يلي راح تطلع من 300MHz


3000 Hz
2400 Hz
1800 Hz
1200 Hz
600 Hz
0 Hz
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm δ
TMS
300 MHz

Subject ____________ Day ____________ Date ____________

Example 8-

لما نيجي نحل بدنا نركز على شغلتين

ع شو هو Frequency تبع الكربونه C^{13}

والجهاز على كم اشتغل .

بالمثال معي two peaks تبع عندي بـ NMR فتميز

والجهاز مشتغل على 90 MHZ على القانونه

$$\delta = \frac{300\,HZ - 0}{90\,MHZ} * 10^6$$

$$\delta = 3.3\ ppm$$

$$\delta = \frac{480\,HZ - 0}{90\,MHZ} * 10^6$$

$$\delta = 5.3\ ppm$$

NMR Proton هاي القيم بتكون عندي

For C NMR

C^{13} يشتغل على 15 MHZ فالمثال

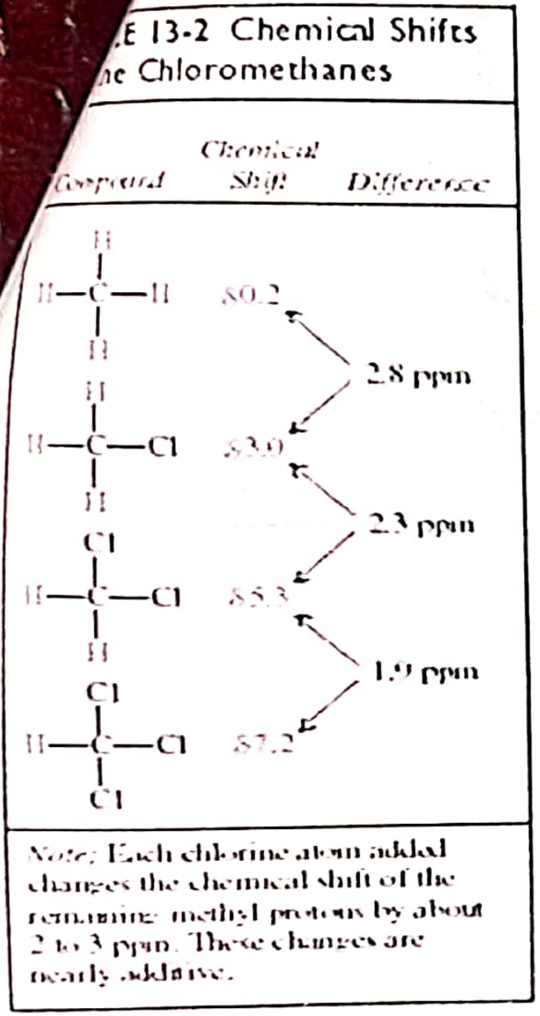
معطيني جهاز قيمته مشتغل على 22.6 MHZ
المهم الجهاز يكون أعلى من القيمة الطاقية للكربون
C^{13} أو يساويها.

$$\delta \text{ of } C^{13} = \frac{1290\ HZ - 0}{22.6\ MHZ} * 10^6$$

$$= 57.1\ ppm$$

$$\delta \text{ of } = \frac{1910\ HZ - 0}{22.6\ MHZ} * 10^6$$

$$= 84.5\ ppm$$



E 13-2 Chemical Shifts
ne Chloromethanes

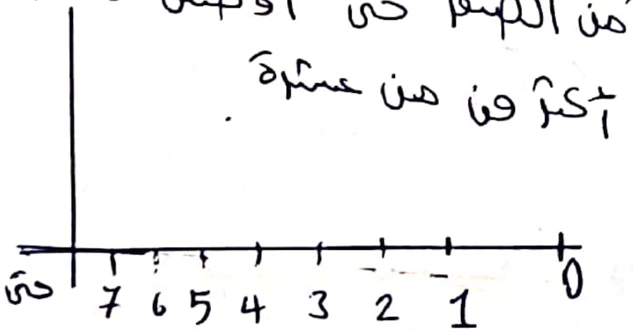
Compound	Chemical Shift	Difference
CH_4	δ0.2	
		2.8 ppm
CH_3Cl	δ3.0	
		2.3 ppm
CH_2Cl_2	δ5.3	
		1.9 ppm
$CHCl_3$	δ7.2	

Note: Each chlorine atom added changes the chemical shift of the remaining methyl protons by about 2 to 3 ppm. These changes are nearly additive.

Location of Signals

- More electronegative atoms deshield more and give larger shift values.
- Effect decreases with distance.
- Additional electronegative atoms cause increase in chemical shift.

في sepectrum of Proton NMR يبدأ من الصفر حتى أوصل للعشرة
في الأجهزة الحديثة أكثر من من عشرة.

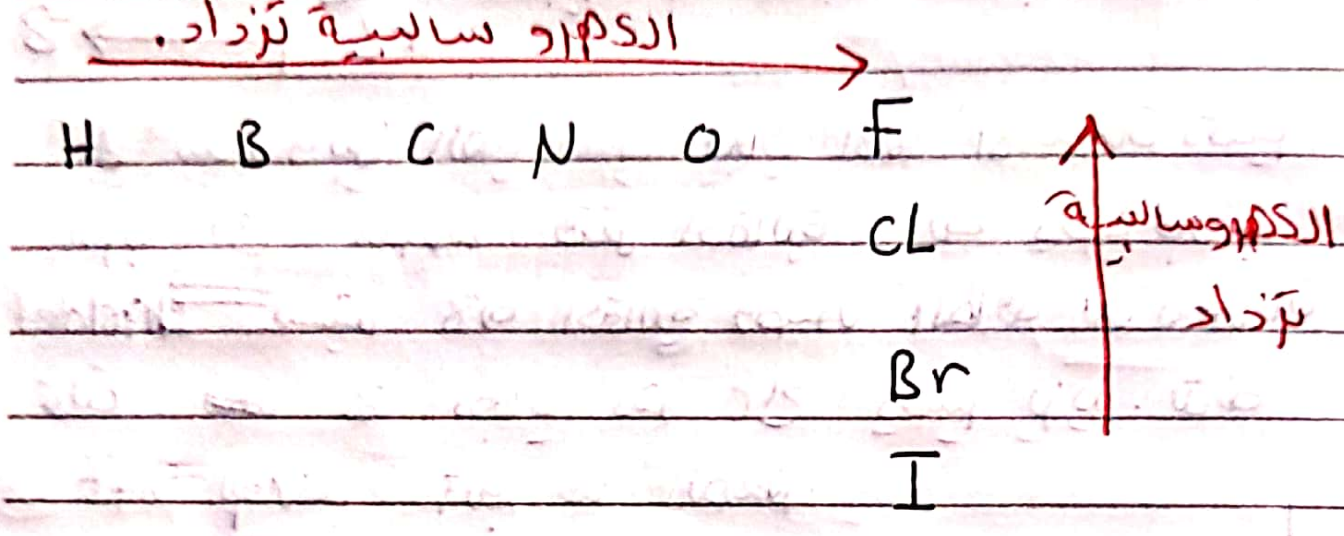


حتى أوصل العشرة.

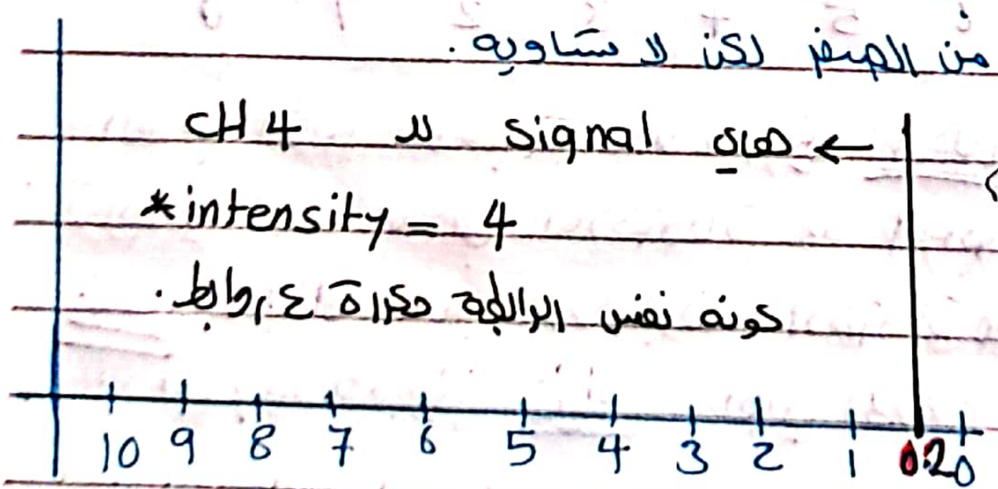
⊛ مركبات ذات كهروسالبية عالية راح يزيد عنه deshield و shift عنده عن الصفر.
راح أكبر * كلما زدت ذرات ذرات الكهروسالبية عالية راح يزيد عنده shift
+ Deshilded

موقع الأشارة.

حكينا إنه TMS ← هي عبارة عن صفر. شو هي هاي
صفر هي signal تبعت TMS = 0 تمام.
هسا مش حكينا زمانه - المحاضرة يلي راحت - عن الكهروسالبية.
من اليمين إلى اليسار تقل ومن من الأعلى الأسفل برضو
تقل.



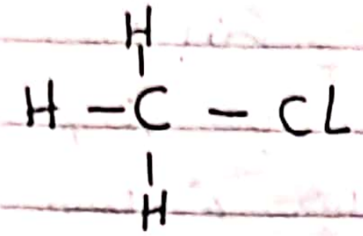
وحكينا المرة يلي راحت إنه عندي الكهروسالبية بين الكربون والهيدروجين
مش كثير كبيرة يعني الالكترونات زوج الرابطة قريب لذرة الهيدروجين
بهاي الحالة الالكترونات راح تمتص جزء من الطاقة وتكون shielded
يعني قريبة من الصفر لكن shielded مش أكثر TMS
يكونه موقع 2 تبع ، أو shift للمركب CH_4 بيكونه
0.2 قريبة من الصفر لكن لا تساويه.



هاي ← signal لل CH_4
*intensity = 4
كونه نفس الرابطة مكررة ٤ روابط.

one peak
one type
of proton
bond

هسا المركب الثاني بدل هيدروجين وحط مكانه CL كلور.

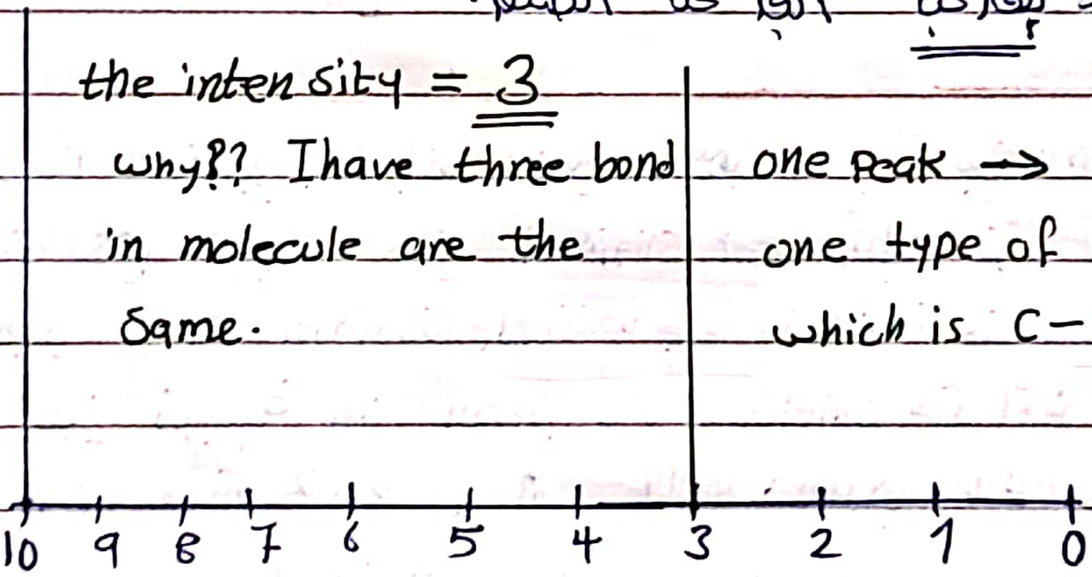


كون CL مع الكربون الكهروسالبية للكلور أعلى من الكربون بهاي الحالة زوج الالكترونات الرابطة راح يروح للكلور ويقترب منها. فتصير ذرة الكربون تسحب الالكترونات الرابطة

$C \text{ — } CL$

$+\delta \longrightarrow -\delta$

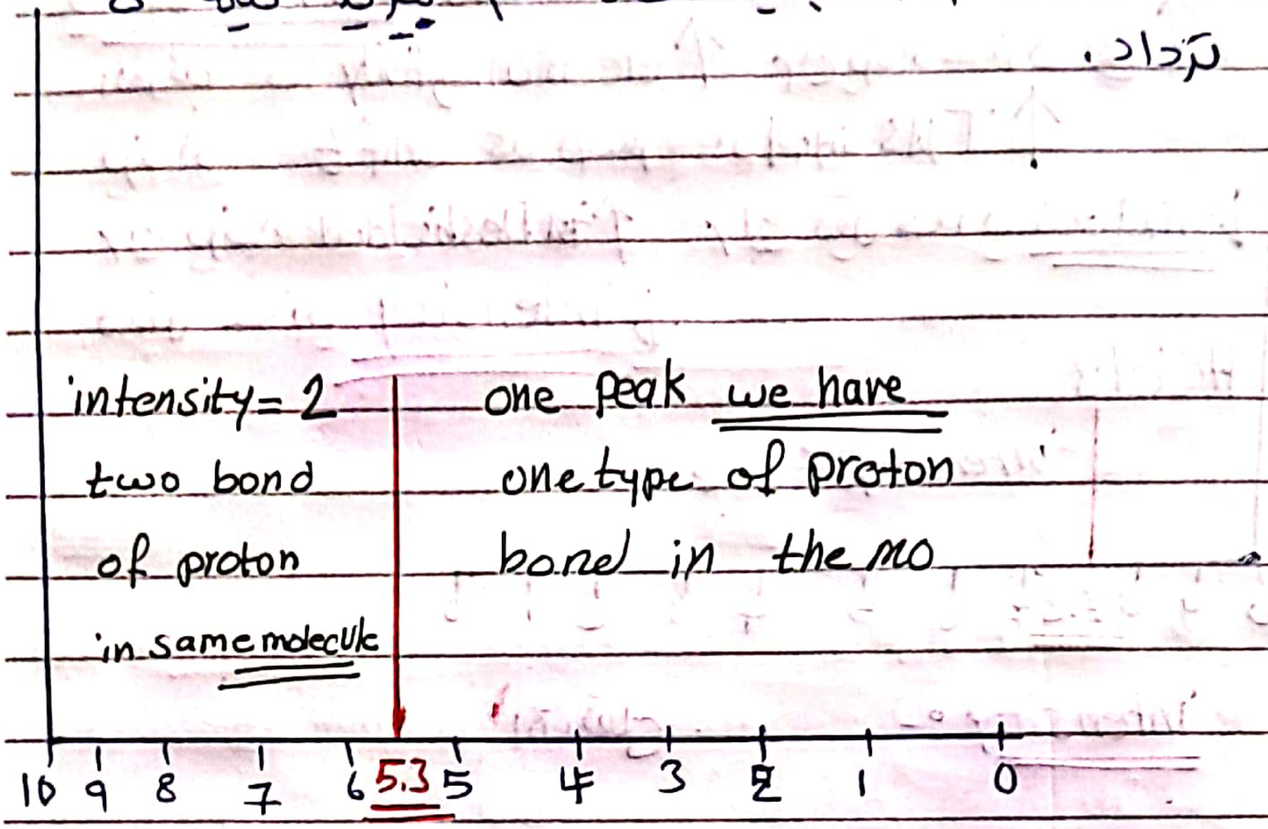
يلي بينها وبين الهيدروجين بهاي الحالة الالكترونات تصير أقرب إلى الكربون فتقل احتمالية إنه يصير المركب shielded كثير لأنه احتمالية وصول الطاقة للالكترونات قلت. δ بهاي الشيء راح يصير يزيد. لأنه shift المركب أبعد عن الصفر.



the intensity = 3
why?? I have three bond in molecule are the same.

one peak → one type of bond which is C—H

المركب الثالث هو عبارة عن ذرتين الكلور وذرتين هيدروجين بهاي الحالة سحب الالكترونات من الكربون بالقوة الكلور زاد إذن سحب الكربون الالكترونات زوج الرابطة للهيدروجين زاد بهاي الحالة shift عن zero shift عن الصفر بهاي الحالة عم بيزيد قيمة δ تزداد.


intensity = 2
two bond of proton in same molecule
one peak we have one type of proton bond in the mo
10 9 8 7 6 5.3 5 4 3 2 1 0

زاد Deshielded لأنه زادت كل ذرات الكلور الموجودة عندي في المركب وقل intensity يلي ارتفاع المركب قل عدد proton هيدروجينية

المركب الأخير يلي هو صار عندي ثلاث ذرات كلور وذرة هيدروجينية واحدة بهاي electronegtivity يلي هي الكهروسالبية بتزيد نتيجة زيادة عدد ذرات الكلور راح يزيد سحب الالكترونات من الكربون بهاي الحالة الكربونة راح تسحب الالكترونات من الهيدروجين نحوها أكثر ← Deshielded يزداد أكثر. intensity راح تقل لأنه عدد الهيدروجينات قل shifted عن الصفر راح يزيد ، قيمتها delta → تزداد.

كل [illegible] كل يزيد [illegible] shift

+Deshilded

هون electronegtivity للبروم أعلى من اليود بهاي الحالة.
راح يكون البروم δ أكبر من اليود.

أخطر مركب، عنصر ينفجر

TMS

$CHCl_3$	CH_2Cl_2	CH_3F	CH_3OH	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	CH_4	$(CH_3)_4Si$
one Peak	one Peak	one Peak	~~one~~ two peak	one Peak	one Peak	one peak	one Peak	
7.27	5.30	4.26	3.4	3.05	2.68	2.16	0.23	0

F → قوي جداً

high electro-negtivity ← low electronegtivity

high electro-negtivity		low electronegtivity
أقل intensity. قليل shielded عالي Deshielded. عالية delta δ.	هون الهيدروجينة مرتبطة في CH_3OH بشكل مباشر مع الأكسجين فتأثير السحب راح يكون عالي فا Deshiled و δ راح تكون أعلى من CH_3Cl بس لأنه في CH_3Cl في بين الكلور والهيدروجين في بينهم فتأثير راح يكون أقل	أعلى ما يمكن intensity عالي shielded قليل Deshielded. قليلة delta δ.

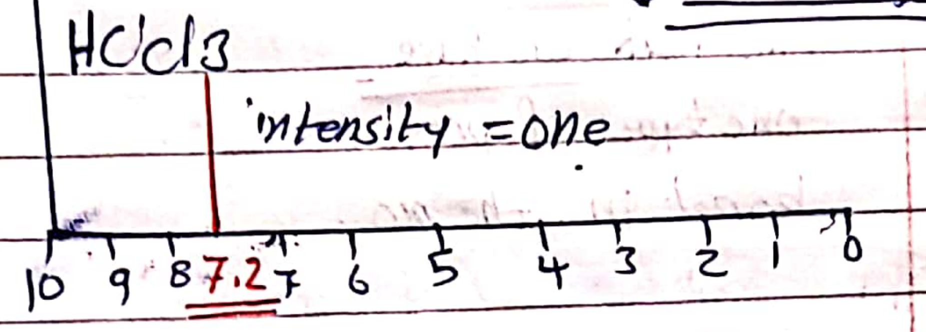
ملخص العلاقات :

المركب كان electroneglivity ↑ راح يزداد عندي δ ↑

يزداد shift عن صفر أو TMS signal ↑

راح يزداد Deshielded ↑ راح تقل عندي shielded ↓

وتقل عندي intensity ↓



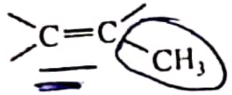
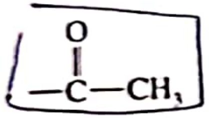
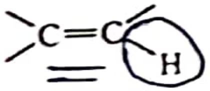
intensity :- الارتفاع .

⊛ كل مركب له Sepectrum خاصة فيه في one peak :
ارتفاعه . peak يلي هي intensity بيعتمد على عدد
روابط proton (الهيدروجين) كم كان عددها ،
موقعها يعوض Deshielded group ملي تشبكت مع الكربون

CH3F :-

الفلور أخطر عنصر مستخدم في المختبرات لأنه
ينفجر ~~[illegible]~~ حجمه صغير فالكهروسالبية عالية
((صغير لكن أفعاله كبيرة)) بيسحب أكثر من O — H مباشرة
يعني بيسحب أكثر من الهيدروجين هو مرتبط مباشرة
مع الC بسحبين

Typical Values

Type of Proton	Approximate δ	Type of Proton	Approximate δ
Primary carbon → alkane ($-CH_3$)	0.9		1.7
secondary → alkane ($-CH_2-$)	1.3	Ph—H	7.2
tertiary → alkane ($-\underset{\vert}{CH}-$)	1.4	Ph—CH_3 toluene	2.3
Ketone  $-\overset{\overset{O}{\Vert}}{C}-CH_3$	2.1	R—CHO	9–10
—C≡C—H	2.5	R—COOH	10–12
R—CH_2—X (X = halogen, O)	3–4	R—OH	variable, about 2–5
	5–6	Ar—OH	variable, about 4–7
		R—NH_2	variable, about 1.5–4

القراءة عالية لأنه هالوجين شاطر ع الإلكترونات فبشوه والشحن عالي .

هاي القيم مش للحفظ لكن للفهم

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.

أول ثلاث مركبات أنواع من هيدروجين (Proton) يلي هما Primary, secondar, tertiary

Primary Carbon :- bondend to أو الكربون → one carbon atom

secondary carbon :- bonded to two Carbon atom

tertiary Cabon :- bonded to three Carbon atom

#

matic Protons, δ7-δ8

هلا بيكون عندي molecule بتحتوي على كربونة مع هيدروجين الكربونة الكهروسالبية عندها أعلى من الهيدروجينة زي (هادكينا سابقا) فتسحب الالكترونات زوج الرابطة لعندها لكن بشكل بسيط.

* هلا حسب نوع Proton إذا كان عندي Primary هون بيكون السحب الالكترونات عند الزوج الرابطة زياد معدوم. هو موجود بس مش كثير.

* هلا لما ازيد عدد الكربون عندي بال alkane molecule هلا راح يزداد الكربونة السحب للالكترونات زوج الرابطة يزداد بهاي الحالة لما أسقط طاقة اشعاعية امتصاص الالكترونات لهاي الطاقة أقل من primary بيكون عندي نسبة Deshileded زادت. قلت shielded زادت shift بهاي الحالة delta راح تزداد secondary و tertiary نسبة سحب الالكترونات زوج الرابطة من الالكترونات أعلى لأنه عدد الكربونات فيهم أكثر من primary كلما زادت عدد الكربونات راح يزيد عدد سحب. الالكترونات يزيد Deshielded يزيد delta δ.

* هلا بالنسبة للجدول π bond لقراءة تبعتها أعلى من قراءة triple bond (≡) شو السبب؟. قراءة π ← 5-6
بينما Triple بتساوي ← 2.5

في pi bond بسبب بيكون للزوج الالكترونات عالي تمام

بس هلا كم عددهم هاي الأزواج من الالكترونات في bond π

٤ أزواج من الالكترونات ٢ الكترون = زوج من الالكترونات لم الرابطة

π ٢ الكترون = زوج من الالكترونات للرابطة σ simga

بيكونوا between ← two carbon فالسبب لزوج

الالكترونات الرابطة بين الهيدروجين والكربون بيكون عالي.

الكربون هاي بتكون مرتبطة مع كربونة برابطة ثلاثية،

لكن في triple bond الرابطة الثلاثية Deshidded أقل من

من - pi bond ليش ؟؟! صح بالرابطة الثلاثية

سببها أقل لأنه pi عدد الأزواج الالكترونات بين

الكربونات بالرابطة الثلاثية 3 pair of electron والمسافة كمان بين

الكربونتين قليلة أقل من ← π عدد الالكترونات

كبيرة فكمية الشحنة السالبة كبيرة لهيك قدرة سحبة

على زوج من الالكترونات السالبة قليلة ليش راح يصير تنافر

pi أطول من triple فالسبب أعلى عند pi أكثر

من triple مين عنده Desheilded أعلى ؟ π bond

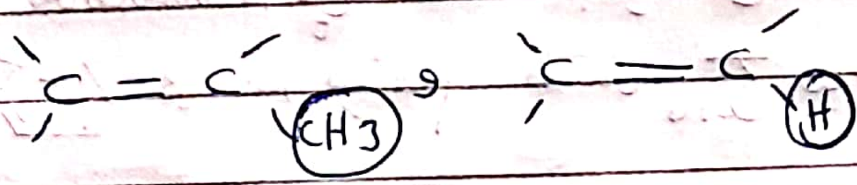
مين عنده Delta δ أعلى ؟ π bond

مين عنده shielded أعلى = Tripl bond

مين عنده shift أكبر = π bond

في هذا المركب $\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ كل من pi والأكسجين راح يسحب الالكترونات لكن قراءته أقل من قراءة H_3COH نشوف قراءة ح للميثانول أعلى من $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ السبب $O-H$ مرتبطة مباشرة الأكسجين مع هيدروجين proton بينما هون في هذا المركب CH_3 في حاجز بمقدار كربونتين بين الهيدروجين والأكسجين بالرغم من وجود π

هسا الفرق بين

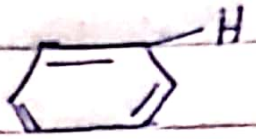


* مع تأثير π في كربونة زيادة كاملة، في حاجز بين الرابطة الثنائية وبين والهيدروجين فقل السحب. وصار قراءة ح delta أقل من قراءة $C=C-H$ لما كانت مرتبطة معها مباشرة.

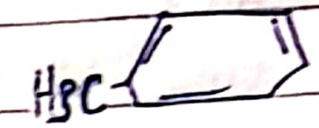
هسا بدنا نحكي هسا ph ، Ar الموجودة في الجدول ترمز إلى حلقة البنزين هسا مش حلقة البنزين فيها ٣ روابط π فقوة السحب عالية

benzene ring

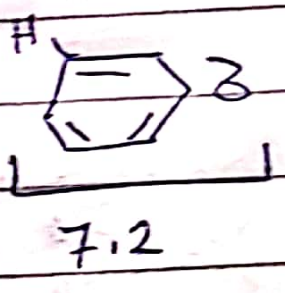
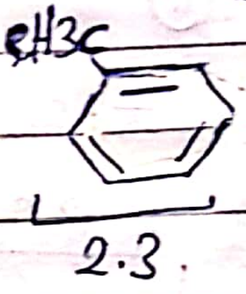
لكن تأثير بالسحب مش كل الثلاث روابط π يعني تسحب الالكترونات الرابطة ممكن واحد ونص هي يلي تسحب زوج الكترونات الرابطة، لأنه فيه conjected وكلهم ويقل كنا resonance. فالسحب بيكون أعلى من واحد π.



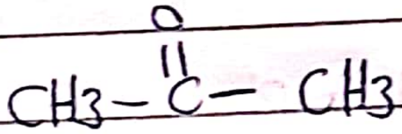
هون في هذا المركب H مرتبطة على حلقة بنزين مباشرة δ delta هون أعلى من لما يكون مرتبط مع حلقة البنزين CH3



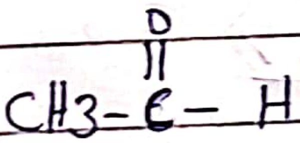
هون الكربونة عاملة أي فاصلة بين حلقة البنزين و الهيدروجين فا Deshielded تبعها راح يكون أقل من Deshielded تبع حلقة البنزين مع الهيدروجين ليش لأنو في في حاجز بينهم فتقل π bond مباشرة على الهيدروجين

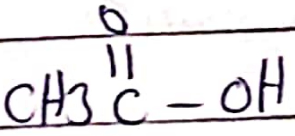
فهاي δ  أكبر من δ تبع 

Ketone


$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

acetone


$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ aldehyde


$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ Carboxylic acid

Carboxylicacid بيكون عندها Deshielded أعلى ما يمكن أكثر من الدهايد والكيتون بعدين يجي الدهايد بيكونه أكثر Deshielded من الكيتون بينما الكيتون هو الأقل بسبب وجود كربونة فاصلة بين الأكسجين و π bonds و Hydrogen.

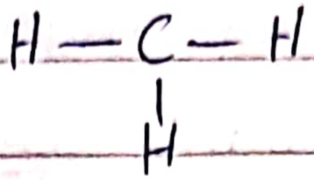
في Carboxylicacid هون الطاقة لما أسلطها عليها يصير لها امتصاص 100% delta δ أعلى توصيل 12 ← لسبب لأنه طاقة لما تسقط الطاقة فوق shielding فوق الالكترونات قريبة من نواة الهيدروجين ~~[illegible]~~

يعني تأثير two oxygen أعلى أو أكثر من one oxygen وتأثير one oxygen مرتبطة مع Hydrogen أعلى من تأثير الأكسجين لمرتبطة بغير مباشر.

الكحول. R−OH الأكسجين مرتبطة بشكل مباشر مع الهيدروجين فتسبب أكثر من الكيتونة يعني Deshielded بيكونه أكثر عند الكحول أكثر من الكيتون

Carboxylic Acid proton, δ 10+

عندي two peaks يعودون إلى النواة كم نوع Proton عندي موجوده في المركب؟ 2 C−H و O−H نوعين عندي

عندي  $H-\overset{}{\underset{H}{C}}-H$ وعندي $O-H$

هدول كلهم راح يطلعوا peak وحدة

intensity تبعها ٣ على عدد الروابط الموجودة في molecule

اما $O-H$ هاي Peak الها كم intensity بتساوي واحد لأنها لي الها وحدة.

هسا مين الأعلى shielding ← $C-H$ بعيدة عن السحب لأنها شاركة على الكربونة

مين الأعلى Deshielding ← $O-H$ صار لها سحب للإلكترونات لأنها شابكة ع أكسجين

مين الأقرب إلى الصفر الأعلى shielding ← $C-H$ أقرب إلى الصفر.

كن زيادة تركيز من Hydrogen نتيجة ارتباطها

XH ---- X و x= F O N

hydrogen bond

Hydrogen bond مشولهن في المركب CH_3OH هسا المركب

لما احطه في الجهاز يعطي قراءة peak ← sharp

لما ازيد concentration للمحلول أو أقلل الشوائب بدل ما تطلع sharp تطلع broaden

ليش لأنه بسبب Hydrogen bond بتكون ساحب من الطرفين نواة الهيدروجين تلفه لكن ببطئ

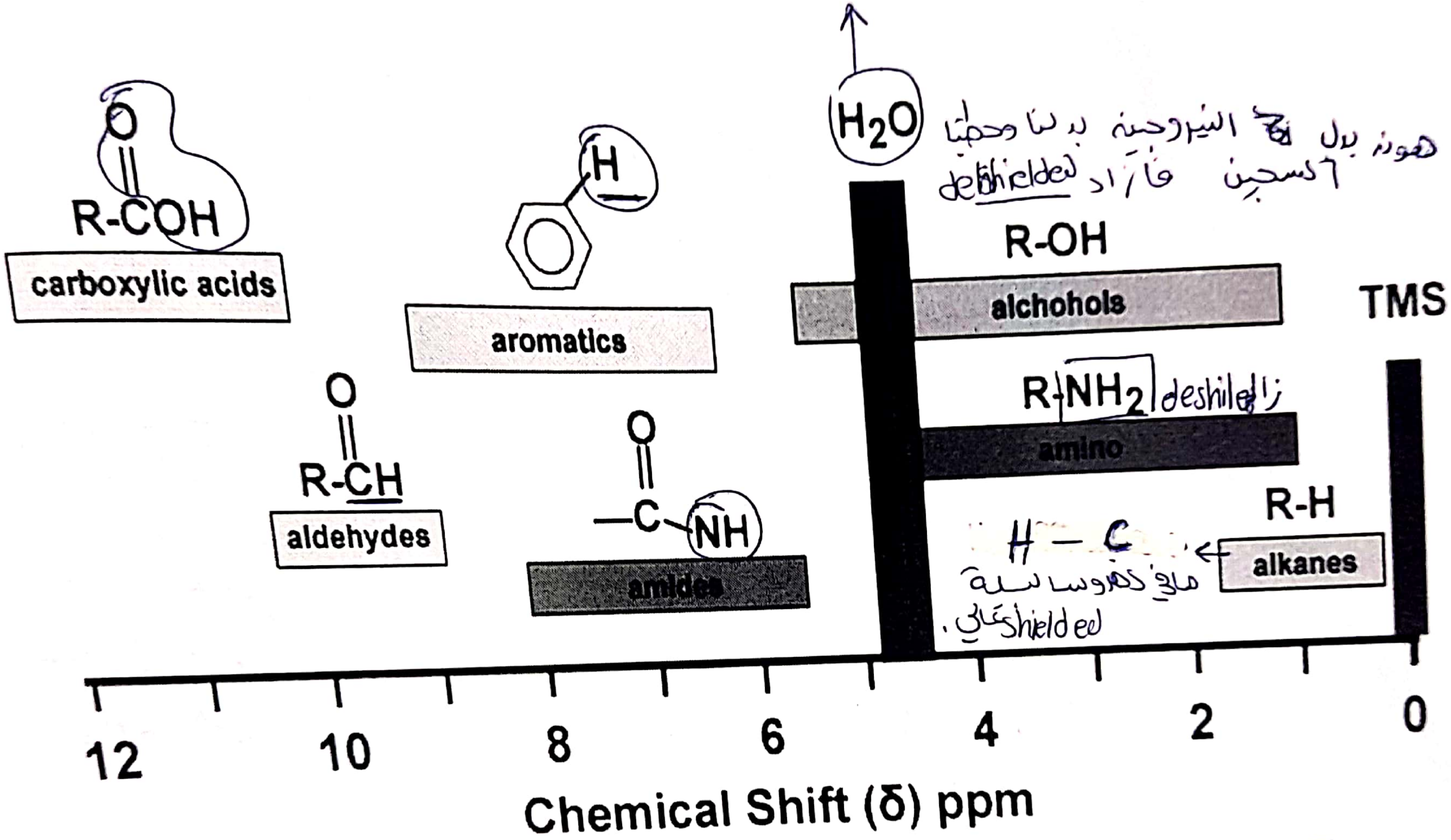
لما أسقط عليها طاقة تكسبها بشكل بطيء وتلفه بشكل بطيء لكن هي نفس القيمة الطاقة ثابتة لا تتغير لكن عملية صارت أبطئ فيطلع borden، بدل sharp

عملية التغير بطيئة في حالة O—H أو N—H

O-H and N-H Signals

- Chemical shift depends on concentration.
- Hydrogen bonding in concentrated solutions deshield the protons, so signal is around δ3.5 for N-H and δ4.5 for O-H.
- Proton exchanges between the molecules broaden the peak.

هون السحب كله جاي من الأكسجين



هون بدل ~~ال~~ النيتروجين بدلنا وحطينا أكسجين فازاد deshielded

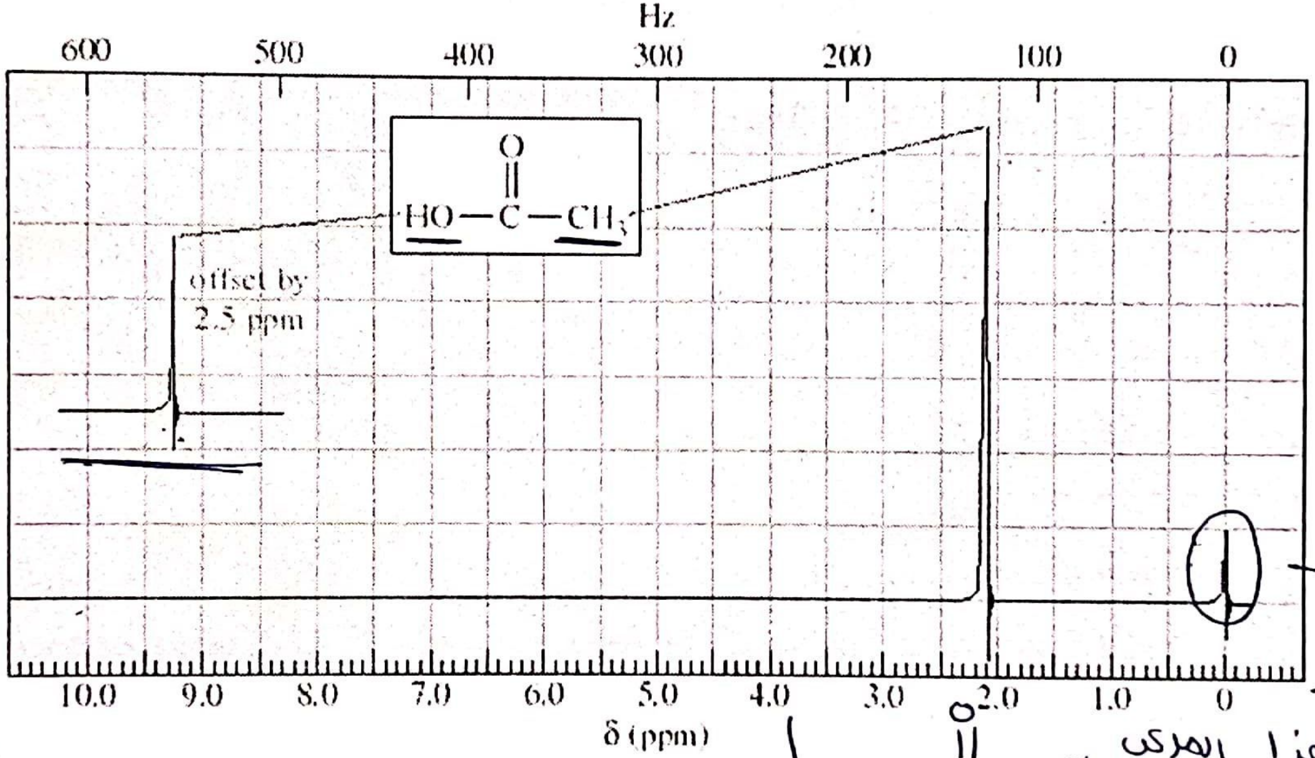
deshielded زاد

ما في كهروسالبة

shielded عالي.

$\boxed{R}-OH$ ⟵ أكبر بالحجم وأقل الكهروسالبية في الأكسجين صار عنده السحب أقل.

Carboxylic Acid Proton, δ10+



ليش هاي Peak
مرتفعة لفوق
ع الأجهزة القديمة
كانت لعشرة توصل
لكن قراءة هيك
كانت 12.5 فهاي
القراءة أكثر من قراءة
الجهاز فالجهاز شو عمل
راح رفعها بمقدار

$\frac{12.5}{\delta} = 10 + 2.5$

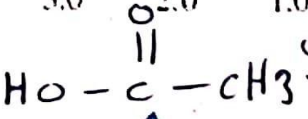
هون يعني إنه 2.5 على

maximum δ الخاصة في الجهاز يعني تكون ع العشرة.

الكربون يلي حدها
البروتون إذا كان
عندها كربونة ثانية
adjacent carbon
هل عليها بروتونة أو لا

هاي
TMS

هون شو هذا المركب



$HO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$

← هاي الكربونة
يلي عليها بروتونة

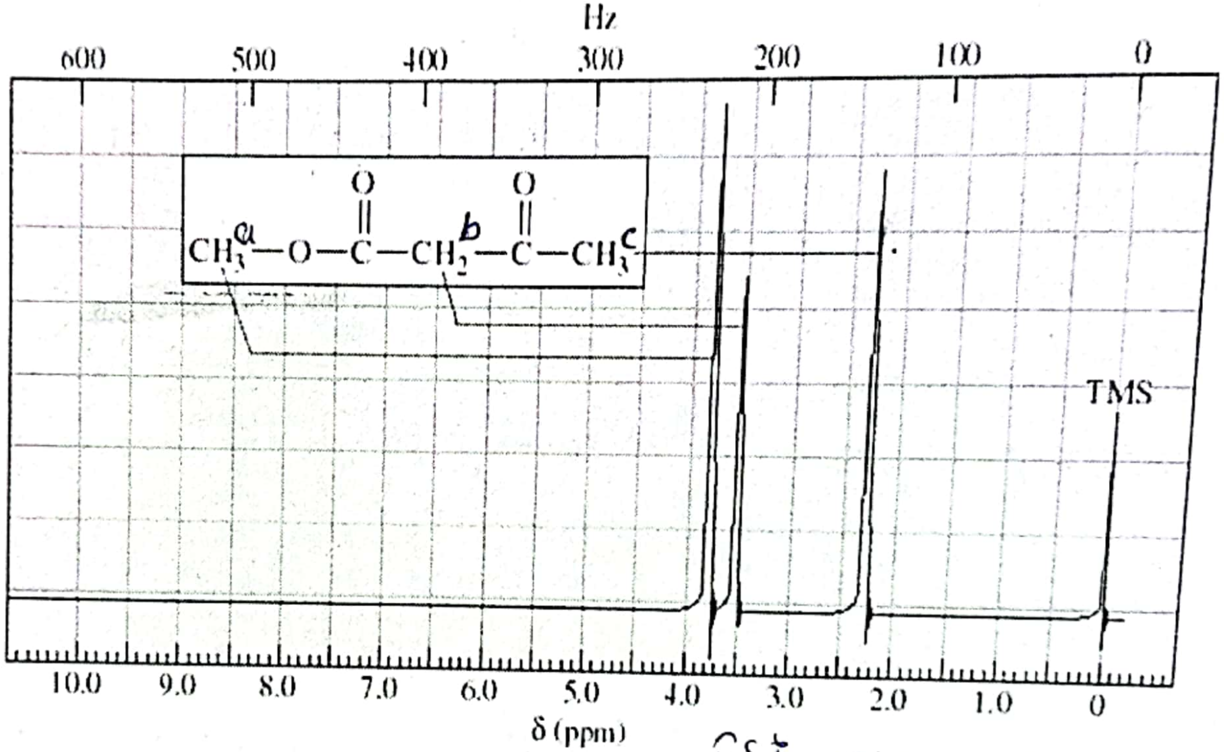
adjacent carbon

هل على adjacent carbon في Peak ؟؟!

بروتونة ← لا مافي بروتونة

Number of Signals

Equivalent hydrogens have the same chemical shift.



كم نوع الروابط الموجودة ؟

ثلاث روابط

① * C – H3 a

② * C – H2 b

③ * CH3 c

مين أعلى واحد منهم كانت أكثر Deshielding ← ① a لأنها قريبة عالأكسجين فالسحب أكثر

ترتيب

② b ← عنده ← مجموعتين تسحب Deshielding يزداد.

③ c ← عنده مجموعة تسحب واحدة