Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

17

Subject _____ Day _____ Date _____

* NMR for qualitative only.
* NMR analysis is intrested in the nucleus not the e⁻.
* Atomic mass for nucleus (P+N)

أما الـ e⁻ تهمل.

* If the atomic mass is an odd number, for ex: 5

فالتوزيع لل P,N رح يكون مش متساوي وبالتالي مارح يكون شكلها spherical (يولد مغناطيس ✓) (N, S)

* If the atomic mass is an even number

فالتوزيع لل P,N رح يكون متساوي ومنه شكلها spherical مارح تولد مغناطيس.

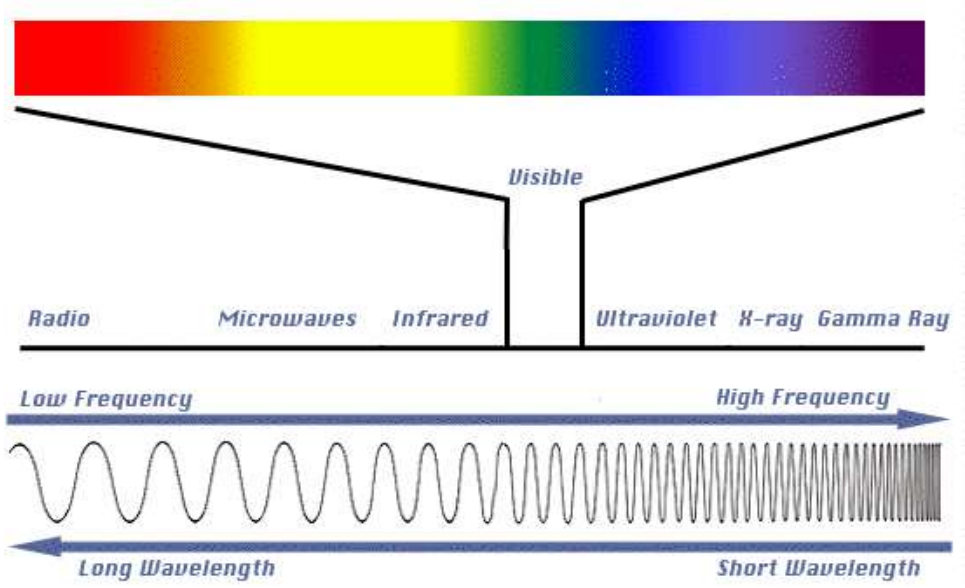
* NMR → (deformation) (تشوه) بحال ال odd

* بسلط ضوء (من نهاية Microwave كل + radio) بقلب النواة S ← N ، N ← S فقط في النواة التي تولد magnatic

NMR Spectroscopy

NMR spectroscopy is a form of ***absorption*** spectrometry.

مطيافية الرنين النووي المغناطيسي هي شكل من أشكال مطيافية الامتصاص.



معظم تقنيات الامتصاص (مثل الأشعة فوق البنفسجية والمرئية والأشعة تحت الحمراء) تتضمن الإلكترونات. في حالة الرنين النووي المغناطيسي، فإن نواة الذرة هي التي تحدد الاستجابة.

Most absorption techniques (*e.g.* – Ultraviolet-Visible and Infrared) involve the electrons… in the case of NMR, it is the ***nucleus*** of the atom which determines the response.

An applied (***magnetic***) field is necessary for the absorption to occur.

تطبيق المجال المغناطيسي ضروري لحدوث الامتصاص.

Subject _____ Day _____ Date _____

* فقط ^{1}H و ^{13}C يمكن تحليلهم بالجهاز

^{12}C	^{13}C	^{1}H
X P=6	P=6	P=1 → odd
N=6	N=7	N=0 (active)
even (inactive)	odd (active)	

لأنهم ضمن ال range ولكن باقي ال active لا يمكن تحليلهم لأنهم يحتاجوا طاقة أعلى مش موجودة بال range تبعنا.

ex% CO_2 يشغل حيز

^{12}C 98.9% ^{13}C 1.1%

بما أنه يحتوي على ^{13}C حتى ولو بنسبة قليلة فيمكن تحليله.

أما ^{1}H نسبته 99.9%

^{2}H فهو مصنع لذلك قليل الوجود

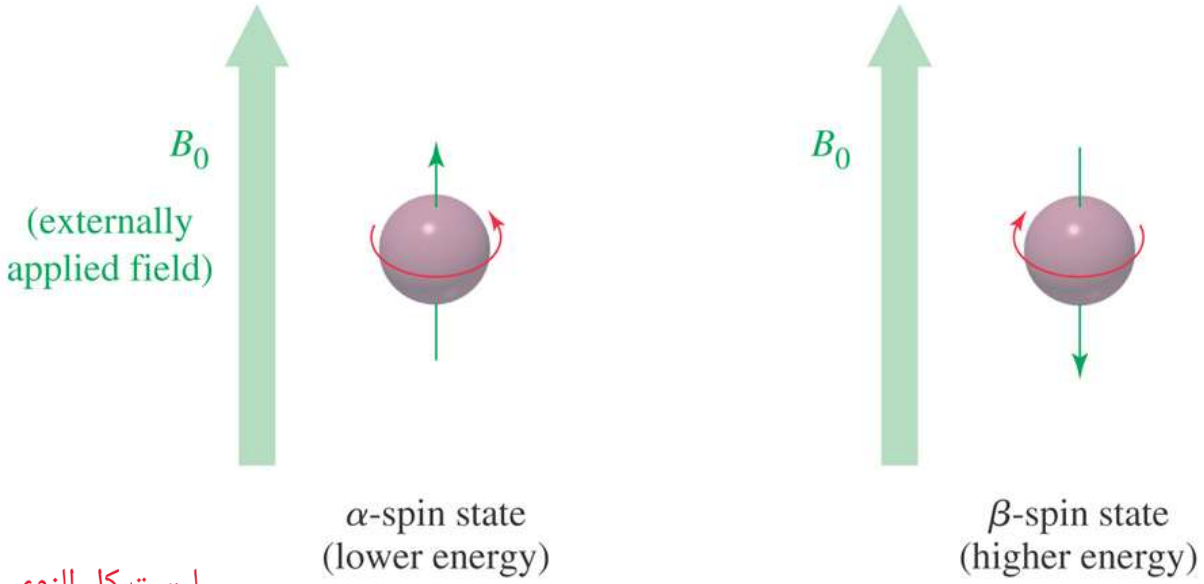
معلومه: النظائر تختلف في عدد النيوترونات فقط اما عدد البروتونات ثابت بينهم

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy

direct observation of the H's and C's of a molecules

Nuclei are positively charged and spin on an axis; they create a tiny magnetic field

النوى مشحونة بشحنة موجبة وتدور حول محورها، مما يُنشئ مجالًا مغناطيسيًا صغيرًا.



ليست كل النوى مناسبة للرنين المغناطيسي النووي.

Not all nuclei are suitable for NMR.

^{1}H and ^{13}C are the most important NMR active nuclei in organic chemistry

يُعدّ الهيدروجين1 والكربون-13 أهم النوى النشطة في الرنين المغناطيسي النووي في الكيمياء العضوية. الوفرة الطبيعية: 99.9%

Natural Abundance

^{1}H 99.9% ^{13}C 1.1%

^{12}C 98.9% (not NMR active)

Spectral Properties, Application and Interactions of Electromagnetic Radiation

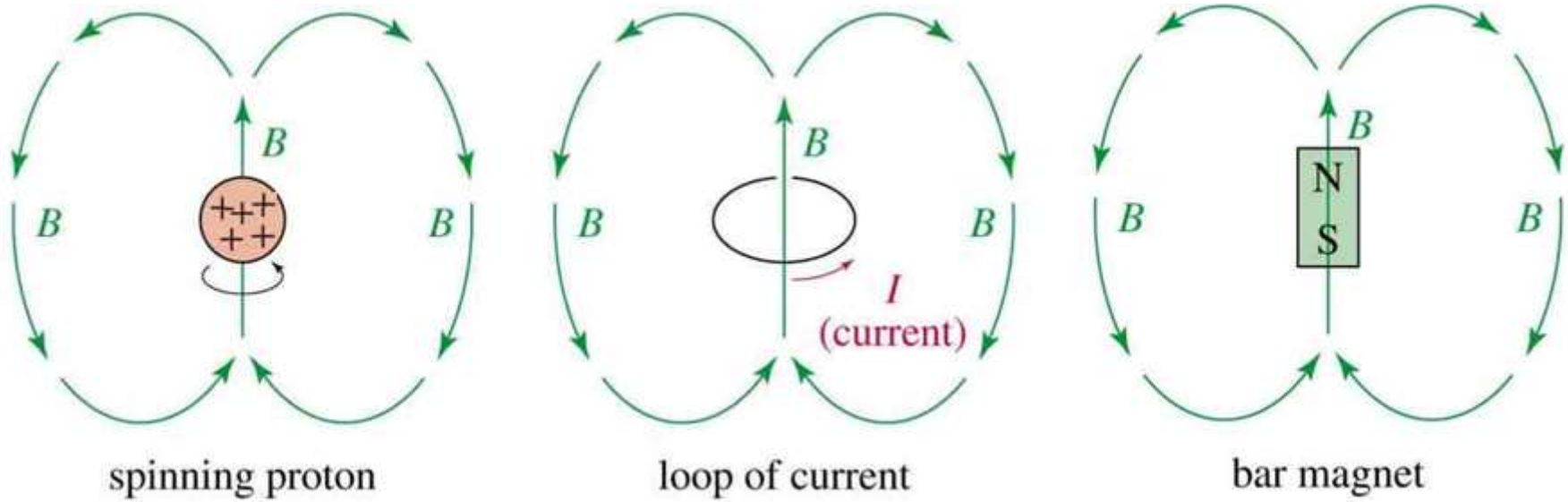
Energy		Wave Number V	Wavelength λ	Frequency υ	Type Radiation	Type spectroscopy	Type Quantum Transition
Kcal/mol	Electron volts, eV	cm^{-1}	cm	Hz			
9.4×10^{7}	4.9×10^{6}	3.3×10^{10}	3×10^{-11}	10^{21}	Gamma ray	Gamma ray emission	Nuclear
9.4×10^{3}	4.9×10^{2}	3.3×10^{6}	3×10^{-7}	10^{17}	X-ray	X-ray absorption, emission	Electronic (inner shell)
9.4×10^{1}	4.9×10^{0}	3.3×10^{4}	3×10^{-5}	10^{15}	Ultra violet	UV absorption	Electronic (outer shell)
					Visible		
9.4×10^{-1}	4.9×10^{-2}	3.3×10^{2}	3×10^{-3}	10^{13}	Infrared	IR absorption	Molecular vibration / Molecular rotation
9.4×10^{-3}	4.9×10^{-4}	3.3×10^{0}	3×10^{-1}	10^{11}	Micro-wave	Microwave absorption	Magnetically induced spin states
9.4×10^{-7}	4.9×10^{-8}	3.3×10^{-4}	3×10^{3}	10^{7}	Radio	Nuclear magnetic resonance	

Nuclear Spin

• النواة ذات العدد الذري الفردي أو العدد الكتلي الفردي لها عزم مغزلي نووي.

- A nucleus with an odd atomic number or an odd mass number has a nuclear spin.
- The spinning charged nucleus generates a magnetic field.

تولد النواة المشحونة الدوارة مجالًا مغناطيسيًا.



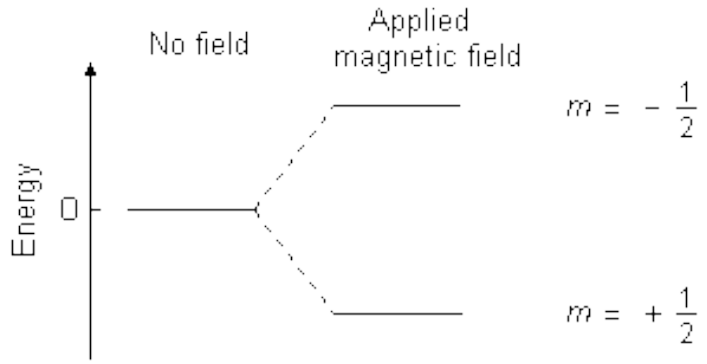
spinning proton loop of current bar magnet

Spin Quantum Numbers

عدد حالات الدوران هو 2I + 1،
حيث I هو عدد الكم الدوراني.

The number of spin states is 2I + 1, where I is the spin quantum number.

Energy levels for a nucleus with spin quantum number 1/2



• إذا كان عدد النيوترونات وعدد البروتونات زوجيًا، فإن النواة ليس لها NO اللف المغزلي.

- If the number of neutrons **and** the number of protons are both even, then the nucleus has **NO** spin.

• إذا كان مجموع عدد النيوترونات وعدد البروتونات فرديًا، فإن النواة لها لف مغزلي نصف صحيح (أي 1/2، 3/2، 5/2).

- If the number of neutrons **plus** the number of protons is odd, then the nucleus has a half-integer spin (i.e. 1/2, 3/2, 5/2)
- If the number of neutrons **and** the number of protons are both odd, then the nucleus has an integer spin (i.e. 1, 2, 3)

• إذا كان كل من عدد النيوترونات وعدد البروتونات فرديًا، فإن النواة لها لف مغزلي صحيح (أي 1، 2، 3).

SPIN QUANTUM NUMBERS OF SOME COMMON NUCLEI

The most abundant isotopes of C and O do not have spin.

Element	P=1, N=0 ^{1}H	P=1, N=1 ^{2}H	P=6, N=6 ^{12}C	P=6, N=7 ^{13}C	P=7, N=7 ^{14}N	P=8, N=8 ^{16}O	P=9, N=10 ^{19}F
Nuclear Spin Quantum No (I)	1/2	1	0	1/2	1	0	1/2
No. of Spin States	2	3	0	2	3	0	2

رح يجيب لك عناصر مع atomic mass ال ويسألك هل هو active or inactive؟

بدي اعرف عدد ال P,N شو بعمل ؟ بقسم على 2 كرقم صحيح والزياده بضيفها على N وبعدين بقرر اذا انه odd او even

Elements with either odd number of protons or neutrons (odd mass number or odd atomic number) have the property of nuclear “spin”.

العناصر التي تحتوي على عدد فردي من البروتونات أو النيوترونات (عدد كتلي فردي أو عدد ذري فردي) لها خاصية "الدوران" النووي.

The number of spin states is 2I + 1, where I is the spin quantum number.

عدد حالات الدوران هو 2I + 1، حيث I هو العدد الكمي للدوران.

Table. General rules for determination of nuclear spin quantum numbers

Mass Number		Number of Protons	Number of Neutrons	Spin (I)	Example
Even	inactive	Even	Even	0	^{16}O
	active	Odd	Odd	Integer (1,2,...)	^{2}H
Odd	active	Even	Odd	Half-Integer (1/2, 3/2,...)	^{13}C
	active	Odd	Even	Half-Integer (1/2, 3/2,...)	^{15}N

اذا كان عدد البروتونات odd او عدد النيوترونات odd او ال atomic هو mass odd فهو active يعني وين ما الاقي odd فهو active

Atoms active in NMR

عدد ال I هذا مش مهم

I = 1/2: ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P

I = 1: ^{2}H, ^{14}N

I = 3/2: ^{15}N

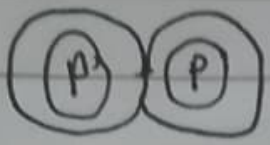
Atoms active in NMR

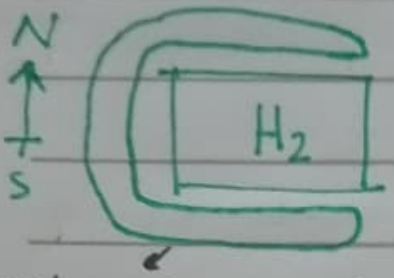
I= 0: ^{12}C, ^{16}O

Subject _____ Day _____ Date _____

الفكرة العامة :- $P=1$ $N=0$

ex : H_2 $H-H$



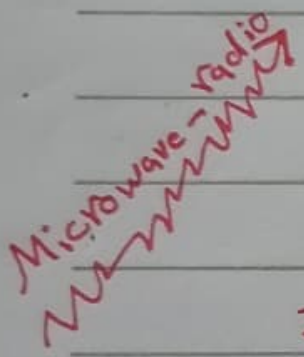


external or applied magnatic field B_0

* غاز ال H_2 بشغل حيز لنعتبر انه حطينا ه بمجال مغناطيسي، فالأنوية رح ترتب حالها كالتالي:

* اذا مع اتجاه المجال بسميه α .

* اذا عكس اتجاه المجال بسميه β .

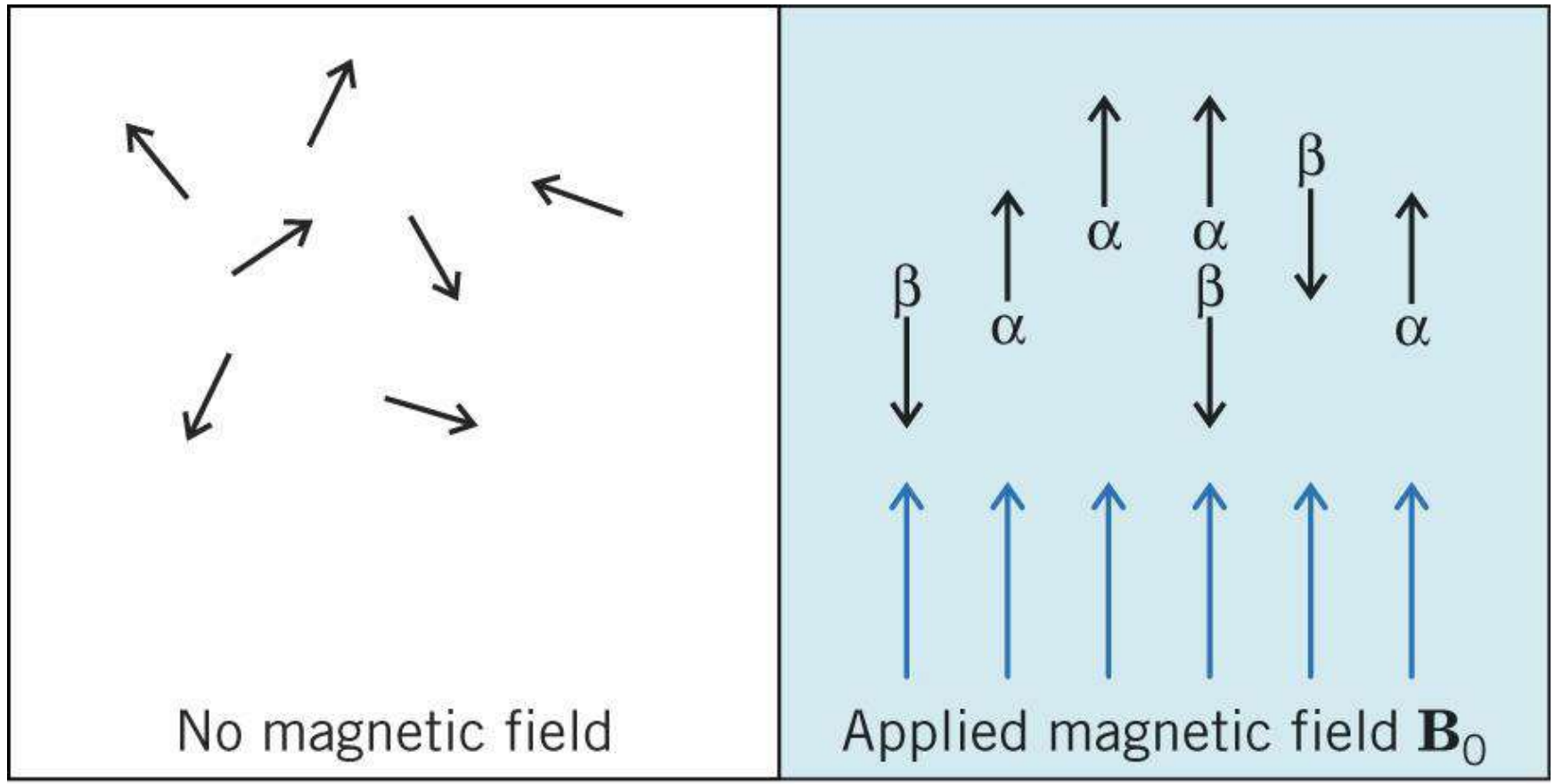


بعد ما نسقط عليه الضوء، اكتسبوا طاقة

رح يقلبوا ال $\alpha \leftarrow \beta$ و $\beta \leftarrow \alpha$

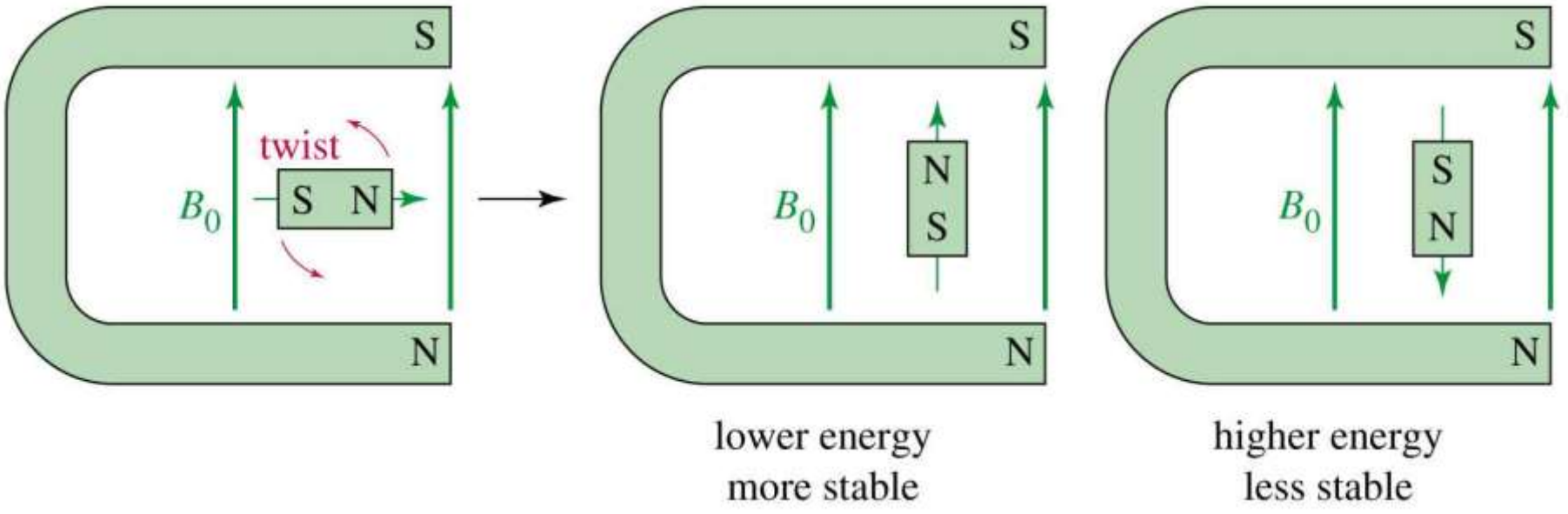
بعد ما اشيل الضوء بهم يرجعوا لحالة الاستقرار يعني لو صنعهم الطبيعي قبل ما يقلبوا ويحرروا الطاقة اللي اكتسبوها.

طبعا بما انه ال H_2 متشابهين رح تطلع لي peak وحده


No magnetic field
β
α
α
α
β
β
α
Applied magnetic field $\mathbf{B}_0$

(*a*) (*b*)

Behavior of spinning protons with external magnetic field



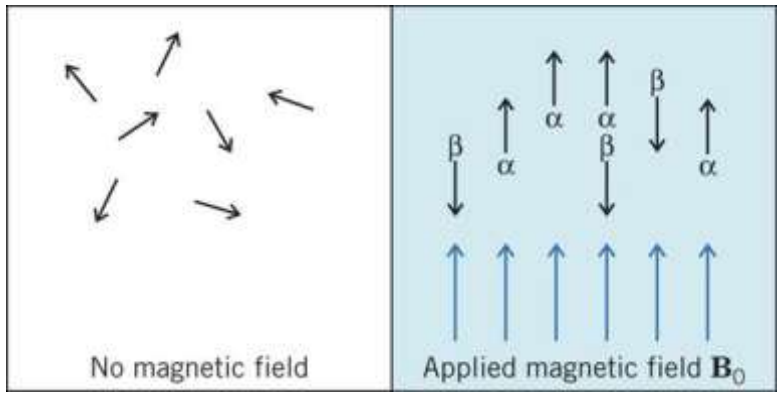
(α-spin state)

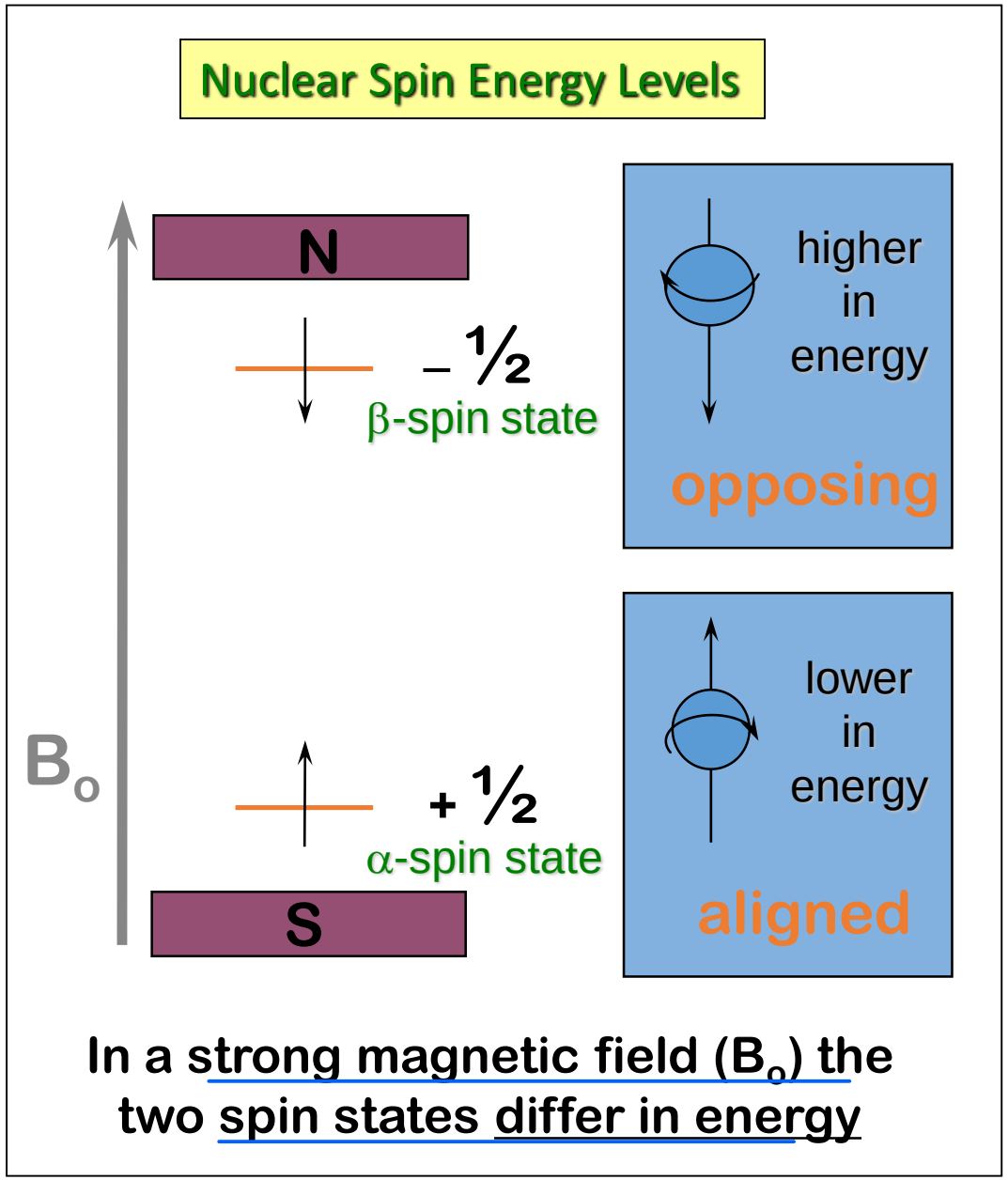
(β-spin state)

THE NUCLEUS IN A MAGNETIC FIELD

When nuclei are exposed to external magnetic field of strength B_0, their spins line up parallel to the applied field, either spin aligned (α-spin state) or spin opposed (β-spin state) to the external field.

عندما تتعرض النوى لمجال مغناطيسي خارجي قوة Bo، تصطف مغازلها موازية للمجال المطبق، إما متوازية (حالة المغزل a) أو معاكسة (حالة المغزل B) للمجال الخارجي.





In a strong magnetic field (B_o) the two spin states differ in energy

Subject _____ Day _____ Date _____

$$V = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

V: frequency ↓ — γ: gyromagnetic ratio ↑ — B_0: external magnatic field →

* قانون :

$$\Delta E = h\nu = \frac{h\gamma}{2\pi} B_0$$

ex: If the gyromagnetic ratio for ^1H = 26.752 s^{-1} gauss^{-1}, and for ^{13}C = 6.7 s^{-1} gauss^{-1}, with applied magnetic field of 14.092 gauss, calculate the frequency for each one :-

$$V = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 = \frac{26.752}{2(3.14)} (14.092) = 60 \text{ MHz}$$

$$V = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 = \frac{6.7}{2(3.14)} (14.092) = 15.03 \text{ MHz}$$

نلاحظ أنه الطاقة اللازمة لقلب ال ^1H أعلى بكثير بـ 4 أضعاف من ^{13}C مع أنه ^{13}C أثقل ليش ؟؟

لأنه نواة ال ^1H نواة صغيرة فالأقطاب تتجاذب مع بعض وبالتالي يحتاج طاقة أعلى

Energy of spinning nuclei

The energy of the nucleus in these two states (orientations) is given by:

تُعطى طاقة النواة في هاتين الحالتين (الاتجاهين) بالعلاقة التالية:

$$E = -\frac{\gamma m h}{2\pi} B_0$$

Energy of α-state (spin aligned)

$$E_{+\frac{1}{2}} = -\frac{\gamma(+\frac{1}{2})h}{2\pi} B_0$$

$$E_{+\frac{1}{2}} = -\frac{\gamma h}{4\pi} B_0$$

Energy of β-state (spin opposed)

$$E_{-\frac{1}{2}} = -\frac{\gamma(-\frac{1}{2})h}{2\pi} B_0$$

$$E_{-\frac{1}{2}} = \frac{\gamma h}{4\pi} B_0$$

Energy difference between the two state

$$\Delta E = \frac{\gamma h}{4\pi} B_0 - (-\frac{\gamma h}{4\pi} B_0) = \frac{\gamma h}{2\pi} B_0$$

Absorption of electromagnetic radiation of frequency ν that correspond to in energy to ΔE

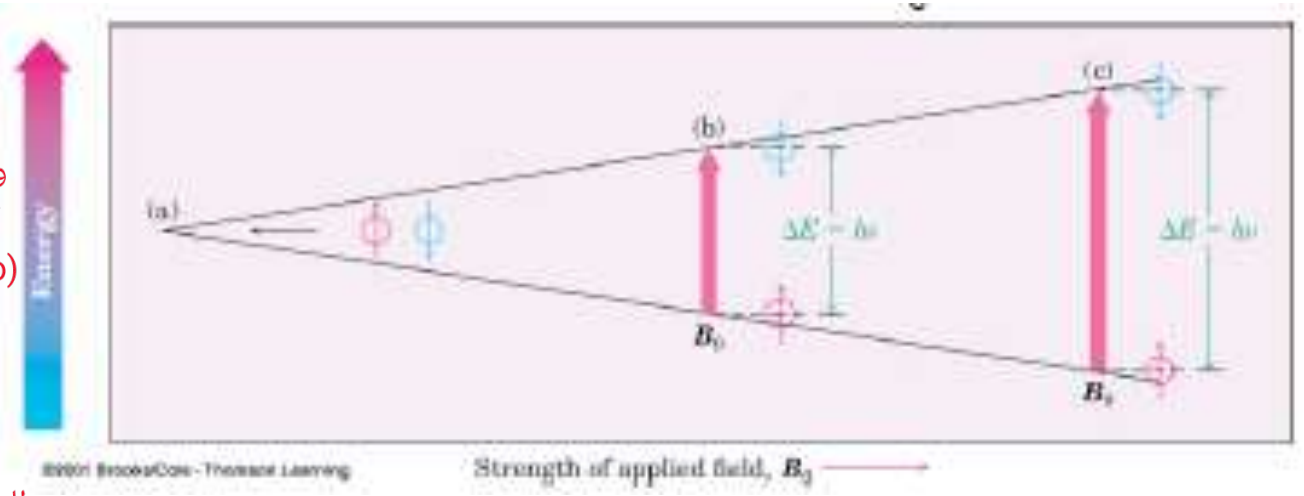
$$\Delta E = \cancel{h}\nu = \frac{\gamma \cancel{h}}{2\pi} B_0$$

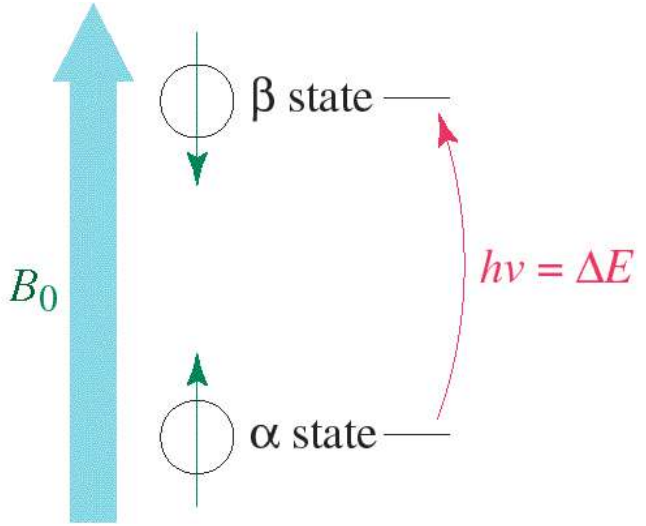
ΔE and Magnet Strength

The energy difference between aligned and opposed to the external magnetic field (Bo) is generally small and is dependent upon Bo

Applied EM radiation (radio waves) causes the spin to flip and the nuclei are said to be in ***resonance*** with Bo

يكون فرق الطاقة بين النوى المتوافقة والمتعاكسة مع المجال المغناطيسي الخارجي صغيرًا بشكل عام (Bo) ويعتمد على Bo. يتسبب الإشعاع الكهرومغناطيسي المطبق (موجات الراديو) في انقلاب اللف المغزلي، ويُقال إن النوى في حالة رنين مع Bo.





$$\Delta E = h\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

B_o = external magnetic field strength

γ = gyromagnetic ratio

^{1}H = 26,752 $s^{-1}gauss^{-1}$

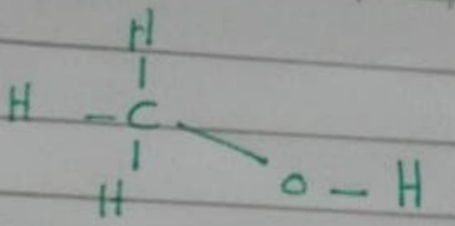
^{13}C = 6.7 $s^{-1}gauss^{-1}$

. In a 14,092 gauss field, a 60 MHz (60,000,000) photon is required to flip a proton.

. Low energy, radio frequency.

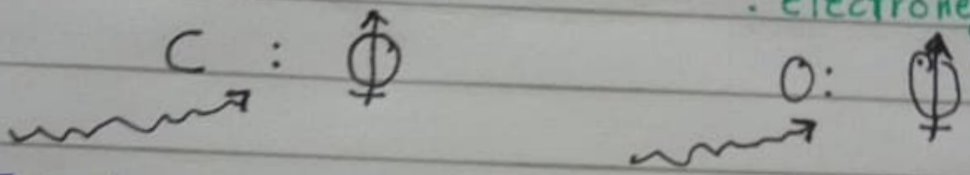
Subject _____ Day _____ Date _____

ex: CH_3-OH



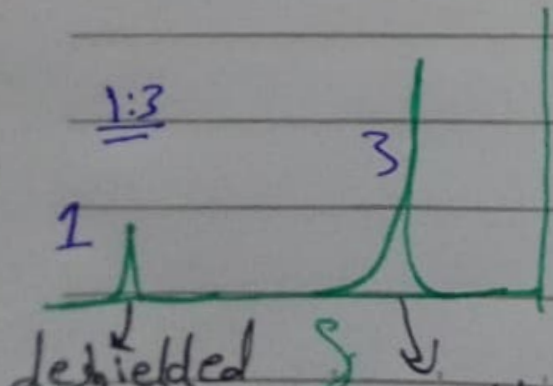
3. C-H , 1 O-H

* عندنا نوعين من الروابط
* ال H هو الطرف الثابت ولكن الطرف الآخر مختلفين بال electronegativity.



* في حالة C-H، الكربون قريبة جداً من ال H من ناحية الكهروسالبية وبالتالي الرابطة جاي تقريباً بالنص فبالتالي لما أسقط طاقة أو ضوء، جزء منها رح يصطدم بال electrons وبالتالي مش كل الطاقة راحت للأنوية.
* أما في حالة O-H، الأوكسجين ساحبة الـe لنحوها أكثر ولهيك الاصطدام بالالكترونات شبه معدوم وبالتالي الطاقة كاملة رايحة للأنوية.

* ونسمي C-H shielded وال O-H deshielded



Intensity طبعاً C-H لها intensity أعلى لأنها 3 روابط متكررة ومتشابهة مقارنة بـ 1 O-H

لأنها بحتاج

Magnetic Shielding

If all protons absorbed the same amount of energy in a given magnetic field, not much information could be obtained.

إذا امتصت جميع البروتونات نفس القدر من الطاقة في مجال مغناطيسي معين، فلن يكون بالإمكان الحصول على معلومات كثيرة.

But protons are surrounded by electrons that shield them from the external field.

لكن البروتونات محاطة بإلكترونات تحميها من المجال الخارجي.

Circulating electrons create an induced magnetic field that opposes the external magnetic field.

تُنشئ الإلكترونات الدائرة مجالًا مغناطيسيًا مستحثًا يُعاكس المجال المغناطيسي الخارجي.

Shielded Protons

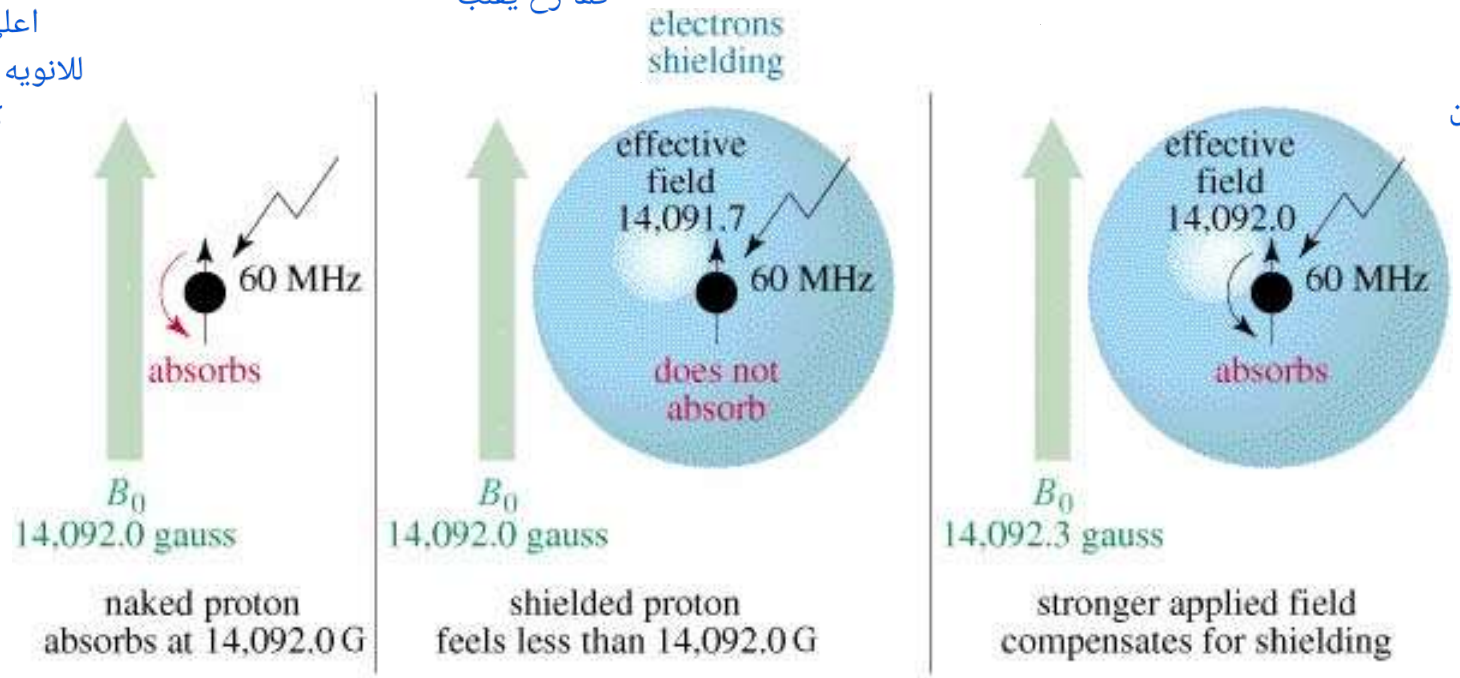
يجب زيادة شدة المجال المغناطيسي لكي
ينقلب البروتون المحمي عند نفس التردد.

Magnetic field strength must be increased for a shielded proton to flip at the same frequency.

زي ما قلنا ال shielded ال e تسحب جزء
من الطاقه وبالتالي انا لازم اعطي طاقه
اعلى من الطاقات اللازمه عشان توصل
للانويه الطاقه الكامله اللي بتقدر تقلبها فلو
كانت الطاقه اقل بشوي ما رح يقلب

في عندي 0.3 بوخذها الالكترون
فما رح يقلب

فبروح بزيد هاي ال 0.3 من
البداية الي بتسحبه الالكترونات

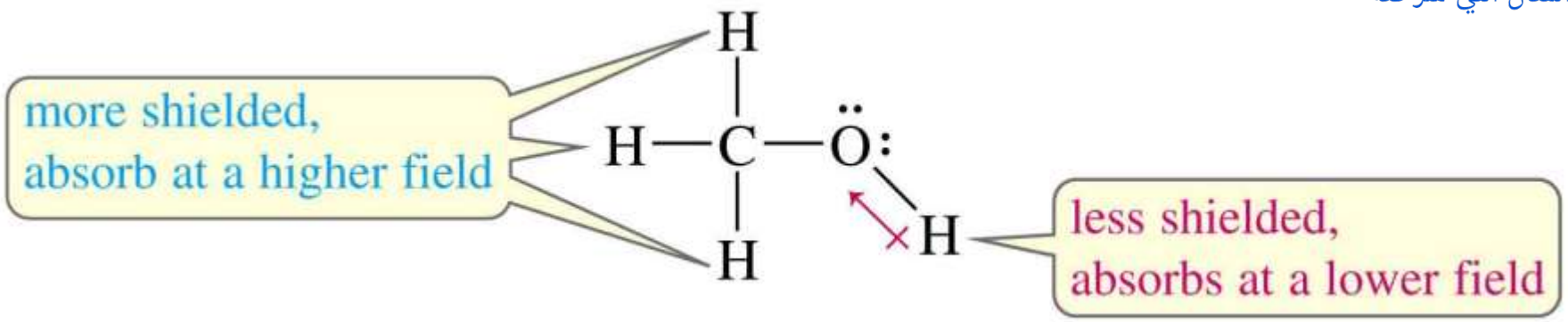


Protons in a Molecule

تختلف كمية الحماية التي تتعرض لها البروتونات في الجزيء باختلاف بيئتها الكيميائية.

Depending on their chemical environment, protons in a molecule are shielded by different amounts.

وهذا المثال اللي شرحته



NMR Signals

يعني كم نوع عندي فمثلا في المثال السابق كان عندي نوعين
واحد مرتبط مع الكربون والثاني مرتبط مع الاكسجين

- The ***number*** of signals shows how many different kinds of protons are present.

• عدد الإشارات يدل على عدد أنواع البروتونات المختلفة الموجودة.

- The ***location*** of the signals shows how shielded or deshielded the proton is.

الاقرب لمحور y هو ال shielded لانه
زي ما قلنا بحتاج طاقه اعلى

• موقع الإشارات يدل على مدى حماية أو عدم حماية البروتون.

- The ***intensity*** of the signal shows the number of protons of that type.

كل ما زادت فمعناها عندي عدد انواع متشابهه اكثر

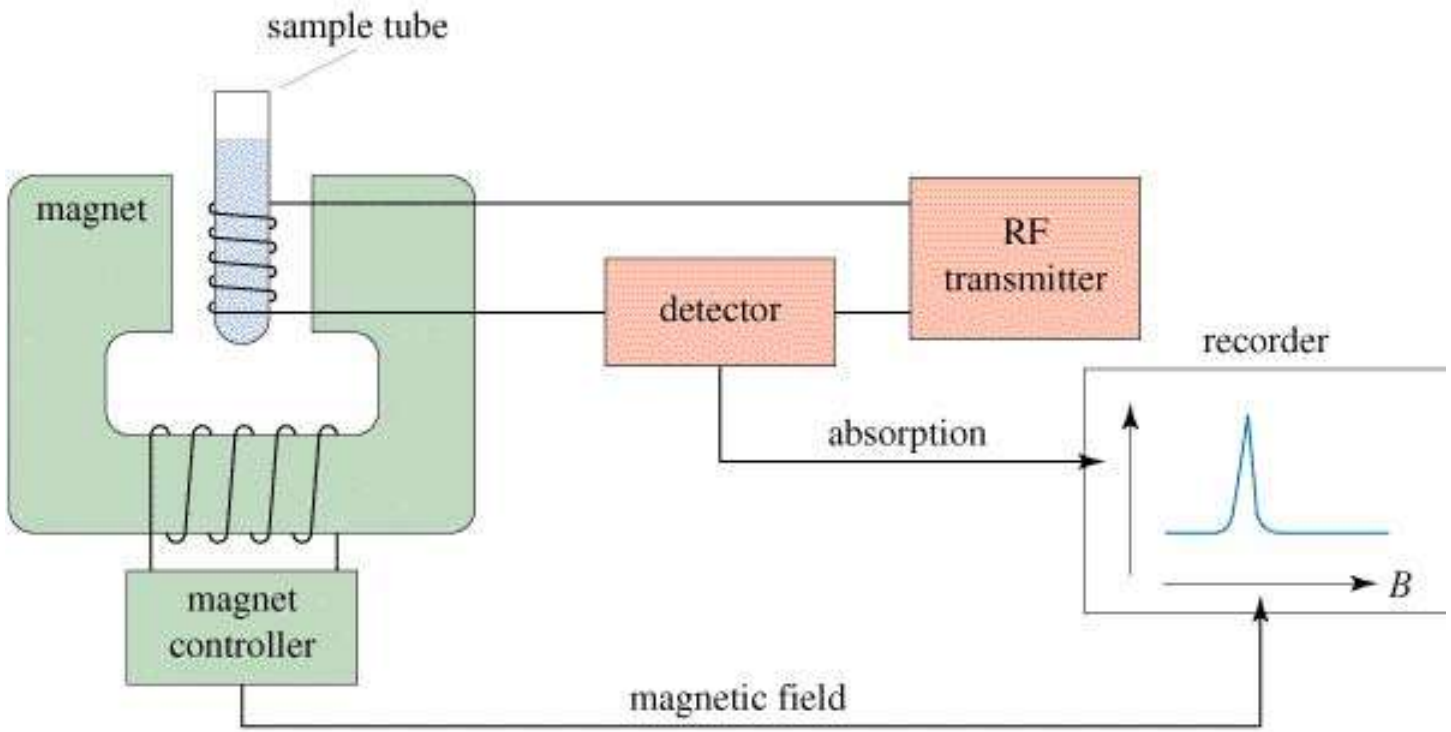
• شدة الإشارة تدل على عدد البروتونات من ذلك النوع.

- Signal ***splitting*** shows the number of protons on adjacent atoms.

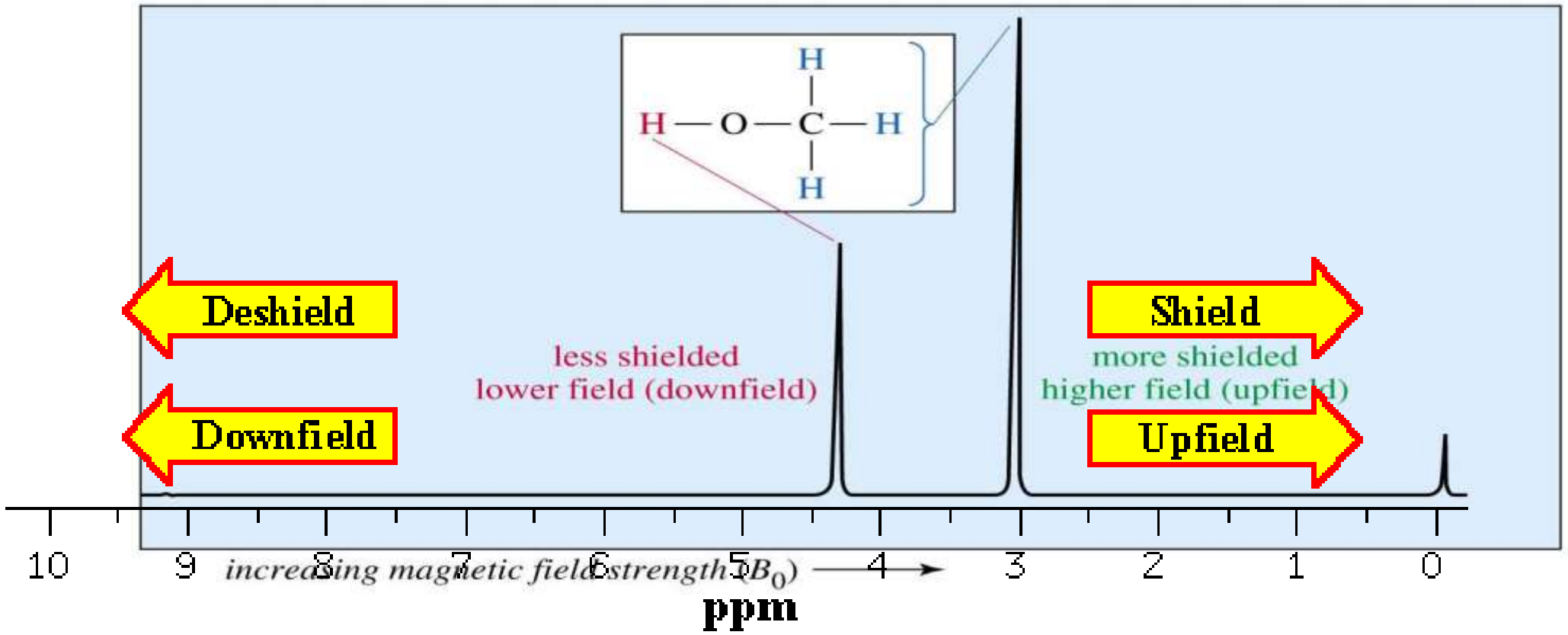
اذا ال H بينها وبين ال H الثانية على كربونة مجاورة ثلاث روابط رح يصير عندي
splitting يعني رح ياثروا على بعض اما اذا اكثر ما رح ياثروا على بعض

يُشير انقسام الإشارة إلى عدد البروتونات على الذرات المتجاورة.

The NMR Spectrometer

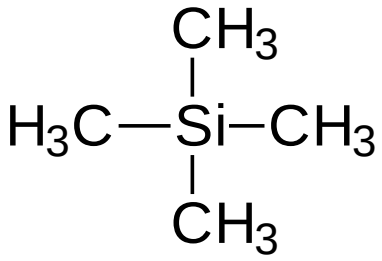


The NMR Graph



Tetramethylsilane

معلومة : ال H,Si ,c قريبين جدا بال electronegativity



عنده C-H 12
وبالتالي لديه اعلى قيمه shielded (وهو مصنع)
رح تطلع لي Peak صغيره لاله عند الصفر واحنا بنستخدمه عشان نصفر عنده

- TMS is added to the sample.
  • يُضاف TMS إلى العينة.
- Since silicon is less electronegative than carbon, TMS protons are highly shielded. Signal defined as zero.
  • نظرًا لأن السيليكون أقل كهرسلبية من الكربون، فإن بروتونات TMS محمية بشكل كبير. تُعرَّف الإشارة بأنها صفر.
- Organic protons absorb downfield (to the left) of the TMS signal.
  • تمتص البروتونات العضوية في اتجاه المجال المنخفض (إلى اليسار) لإشارة TMS.

Chemical Shift

- Measured in parts per million.
  • تُقاس بأجزاء في المليون.
- Ratio of shift downfield from TMS (Hz) to total spectrometer frequency (Hz).
  • نسبة الإزاحة نحو المجال الأقل من TMS (هرتز) إلى تردد المطياف الكلي (هرتز).
- Same value for 60, 100, or 300 MHz machine.
  • نفس القيمة لأجهزة 60 أو 100 أو 300 ميجاهرتز.
- Called the delta scale (δ).
  • تُسمى مقياس دلتا (δ).

الي هو ال محور x

Chemical Shift calculation

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

هال العشرة قوة 6 عشان نوحد الوحدات كلها بال Hz

δ= Chemical shift (ppm)

V_H= Frequency of proton

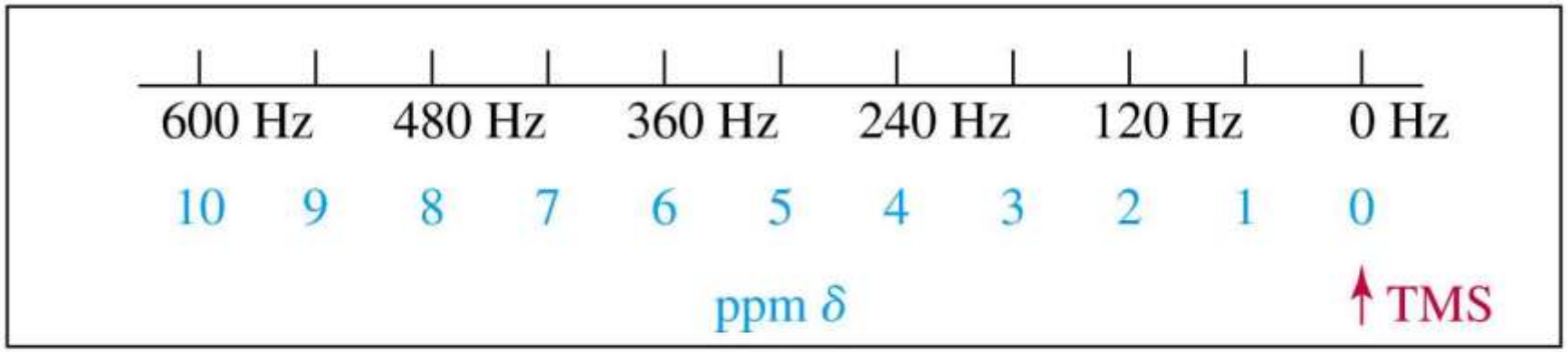
V_{TMS}= 0

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

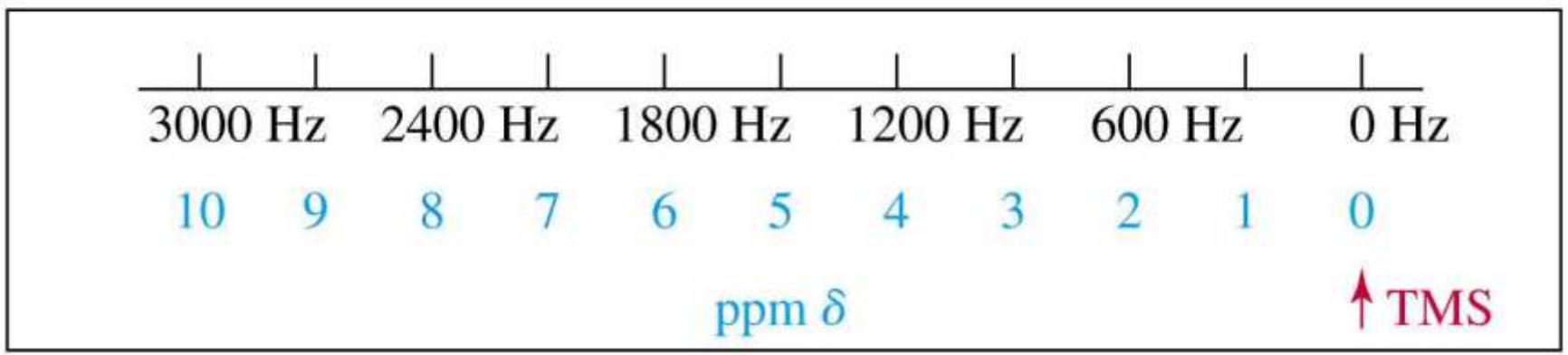
1MHz= 10^6 Hz

Delta Scale

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



60 MHz



300 MHz

TABLE 13-2 Chemical Shifts of the Chloromethanes

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

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. الذرات الأكثر كهرسلبية تُزيل الحماية بشكل أكبر وتُعطي قيم إزاحة أكبر.
- Effect decreases with distance. يقل التأثير مع المسافة.
- Additional electronegative atoms cause increase in chemical shift. تؤدي الذرات الكهرسلبية الإضافية إلى زيادة الإزاحة الكيميائية.

الفكره انه ال cl كل ما بتزيد كل ما زاد السحب على الالكترونات فبالتالي صار اكثر deshielded

طبعا باول واحد مافي عنا cl وكلهم روابط متشابهه والالكترونات موجوده في الوسط فبالتالي highly shielded

رح يجيب لك سؤال مثبت شغله مثلا CH مغير الثاني مثل ما نحن شايفين وبسالك رتبهم ممكن يسالك انك ترتبهم من ناحيه ال deshielded زي ما انا مرتبهم او ممكن يسالك انك ترتبهم من ناحيه ال shielded

CHF3 > CHCl3 > CHBr3 > CHI3

هون الدلتا لل C-H

صح ال F اعلى كهروسلبية من ال Cl بس بما انه في عندي ذرتين من الكلور بيكونوا اقوى deshielded من ذره فلورين

اعلى ما يمكن deshielded

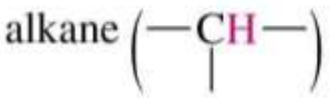
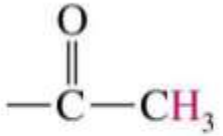
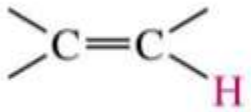
$CHCl_3$	CH_2Cl_2	CH_3F	CH_3OH	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	CH_4	$(CH_3)_4Si$
7.27	5.30	4.26	3.4	3.05	2.68	2.16	0.23	0

هون مجموعه الهيدروكسيل اقوى لانه في عندي نوعين من الروابط مع الهيدوجين واحده مع الكربون وواحده مع الاكسجين ف total عندي اربع روابط هيدروجين

Typical Values

رح يسأل رتبهم من اعلى دلتا او اقل دلتا او shielded او deshielded

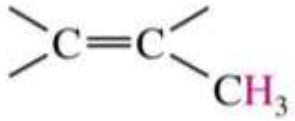
كل ما تزيد عدد الكربونات اللي شابكه على الكربون الحامله للهيدروجين كل ما زاد ال deshielded

Type of Proton	Approximate δ
alkane ($-CH_3$)	0.9
alkane ($-CH_2-$)	1.3
alkane ()	1.4
	2.1
$-C\equiv C-H$	2.5
$R-CH_2-X$ (X = halogen, O)	3–4
	5–6

لانه السحب او ال double bond مش جاي مباشره على كربونه الحاملة لل H عشان هيك في اضعف من ال triple من ناحية ال bond deshielded

هالوجين او O

ال double bond جاي دايركت عشان هيك اعلى

Type of Proton	Approximate δ
	1.7
$Ph-H$	7.2
$Ph-CH_3$	2.3
$R-CHO$	9–10
$R-COOH$	10–12
$R-OH$	variable, about 2–5
$Ar-OH$	variable, about 4–7
$R-NH_2$	variable, about 1.5–4

بعدت ال double bond فضعف السحب

بنزين اعلى

تولوين بتضعف

هون double bond و O دايركت فالسحب اعلى

هون double bond و 2O فالسحب اعلى بكثير وهو اعلى deshielded

كحول aliphatic

كحول aromatic

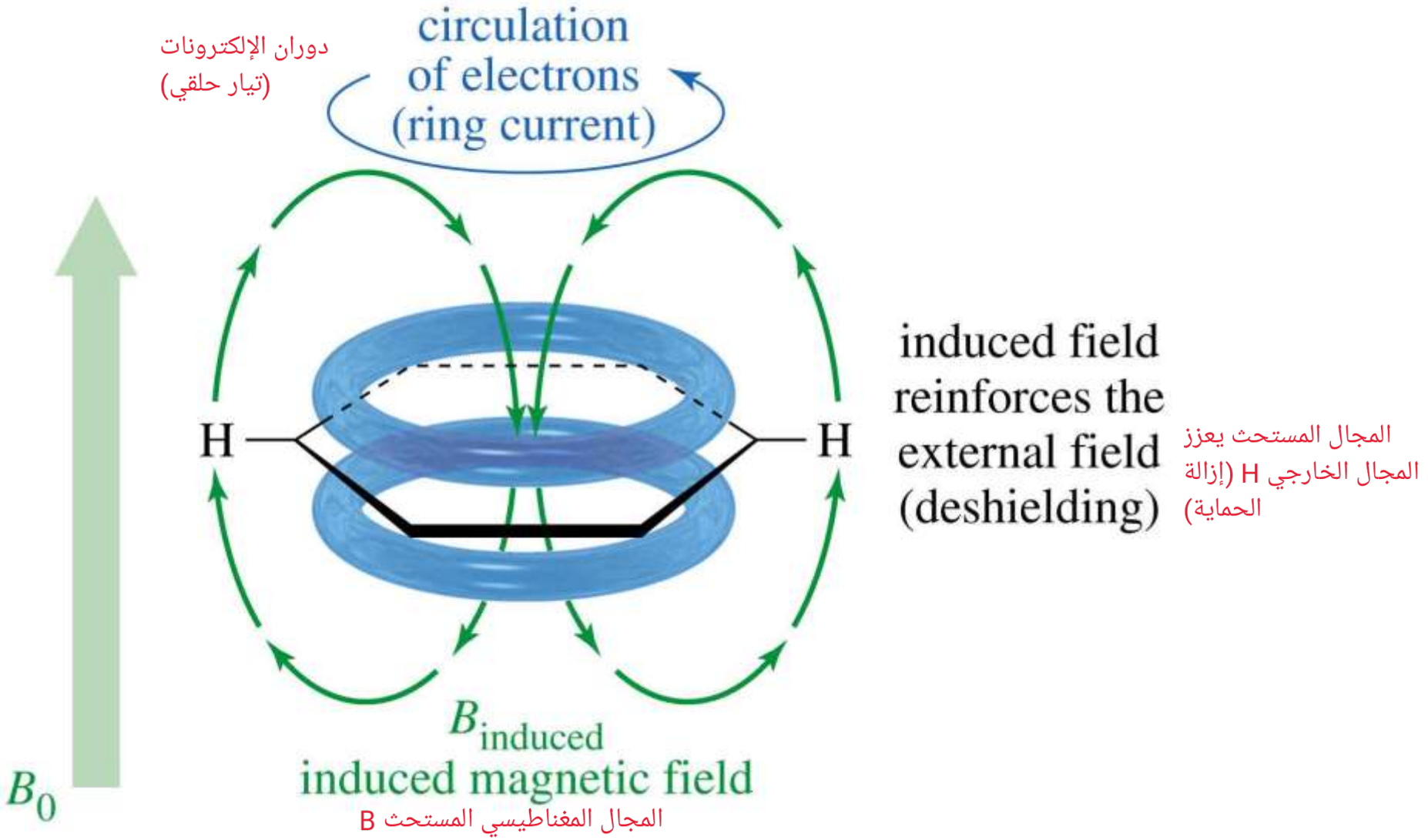
amine

الكحولات اعلى من الامينات لانه الاوكسجين اعلى كهرو سلبيه من النيتروجين

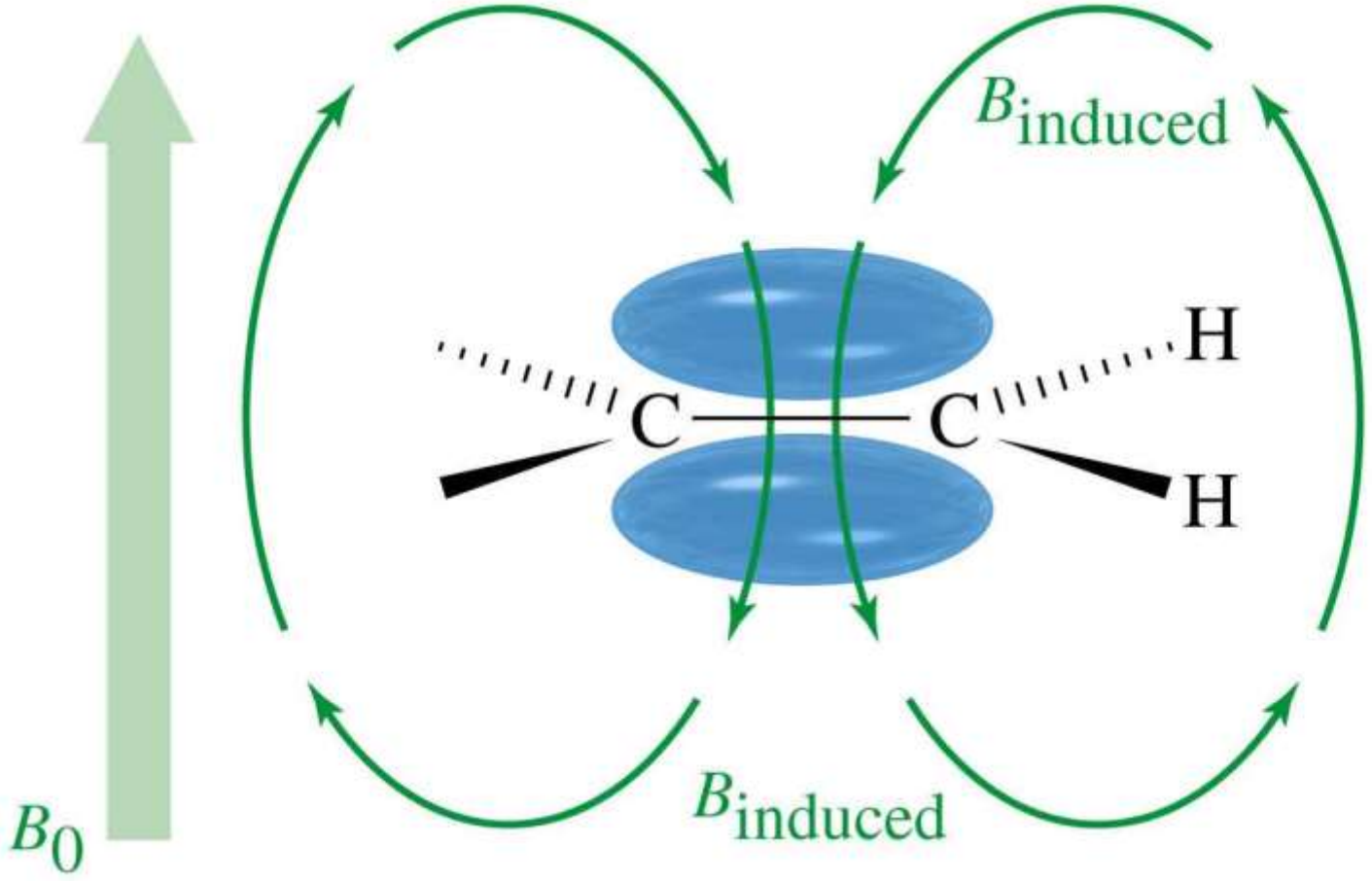
في الكحولات كل ما تزيد ال R بزيد الدفع وكل ما يزيد الدفع يزيد السحب من الاكسجين

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.

Aromatic Protons, δ7-δ8



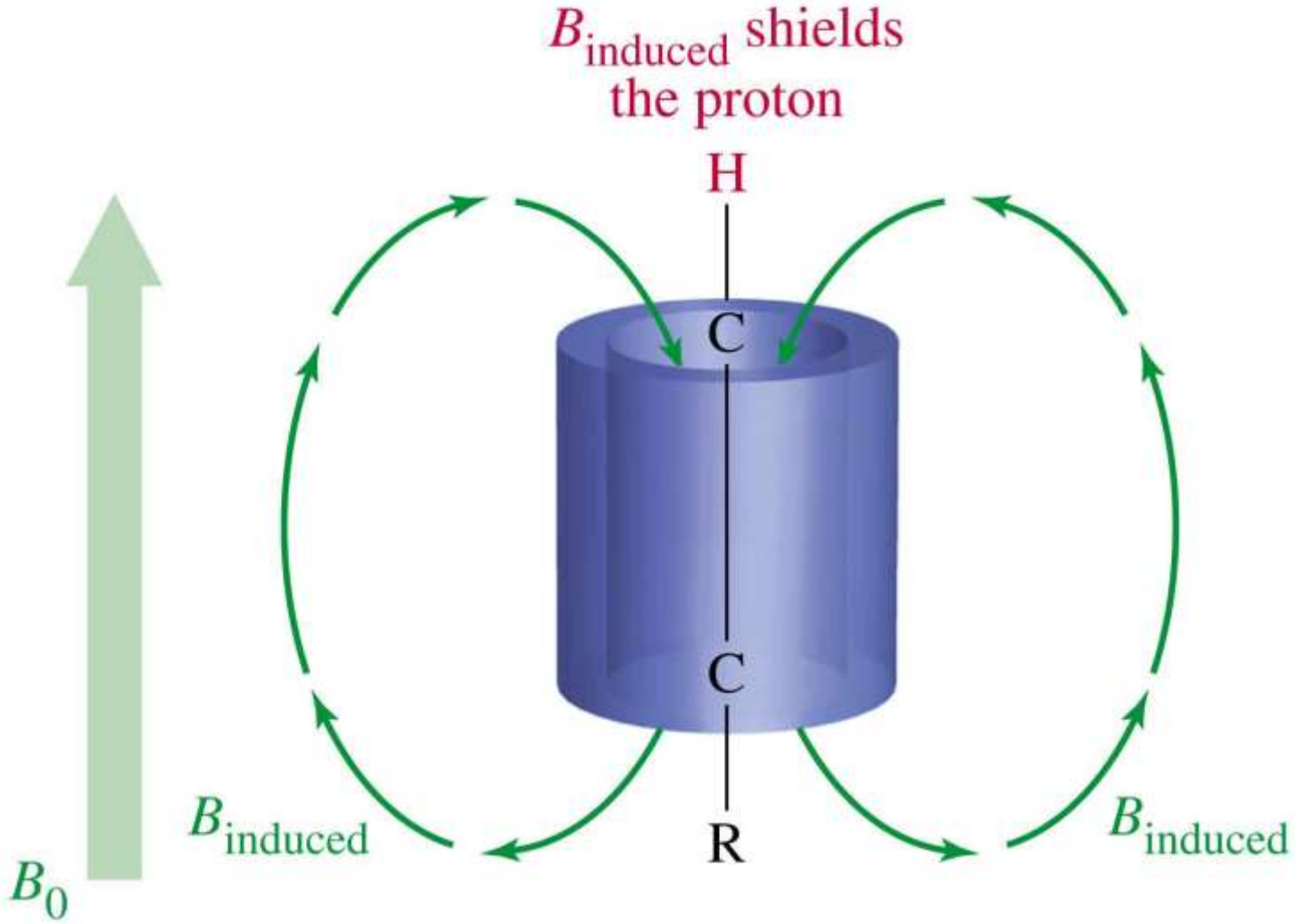
Vinyl Protons, δ5-δ6



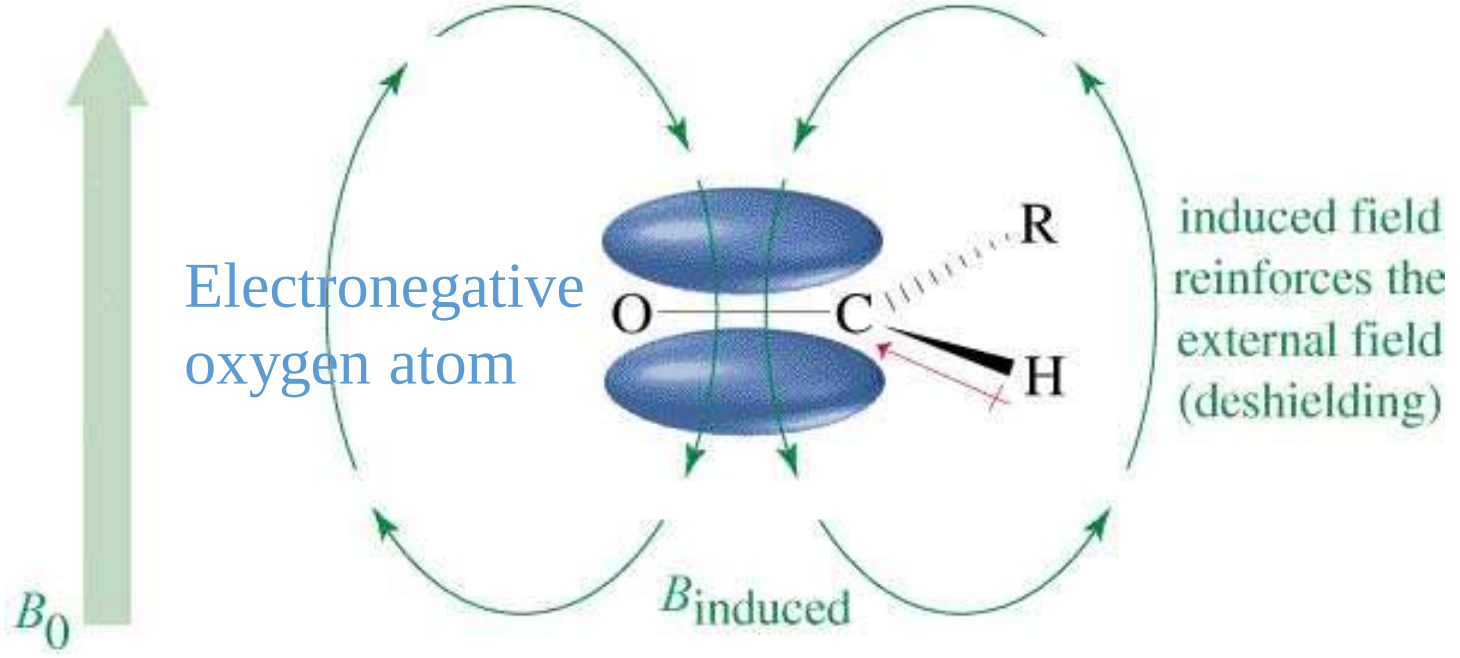
induced field reinforces the external field (deshielding)

المجال المُستحث يُعزز المجال الخارجي (إزالة الحماية)

Acetylenic Protons, δ2.5



Aldehyde Proton, δ9-δ10



المجال المستحث يعزز المجال الخارجي (إزالة الحماية)

O-H and N-H Signals

- Chemical shift depends on concentration.
  • يعتمد الانزياح الكيميائي على التركيز.
- Hydrogen bonding in concentrated solutions deshield the protons, so signal is around δ3.5 for N-H and δ4.5 for O-H.
  • تعمل الروابط الهيدروجينية في المحاليل المركزة على إزالة الحماية عن البروتونات، لذا تكون الإشارة حوالي 3.5 لـ N-H و ٤.٥ لـ O-H.
- Proton exchanges between the molecules broaden the peak.
  • يؤدي تبادل البروتونات بين الجزيئات إلى توسيع الذروة

Subject _____ Day _____ Date _____

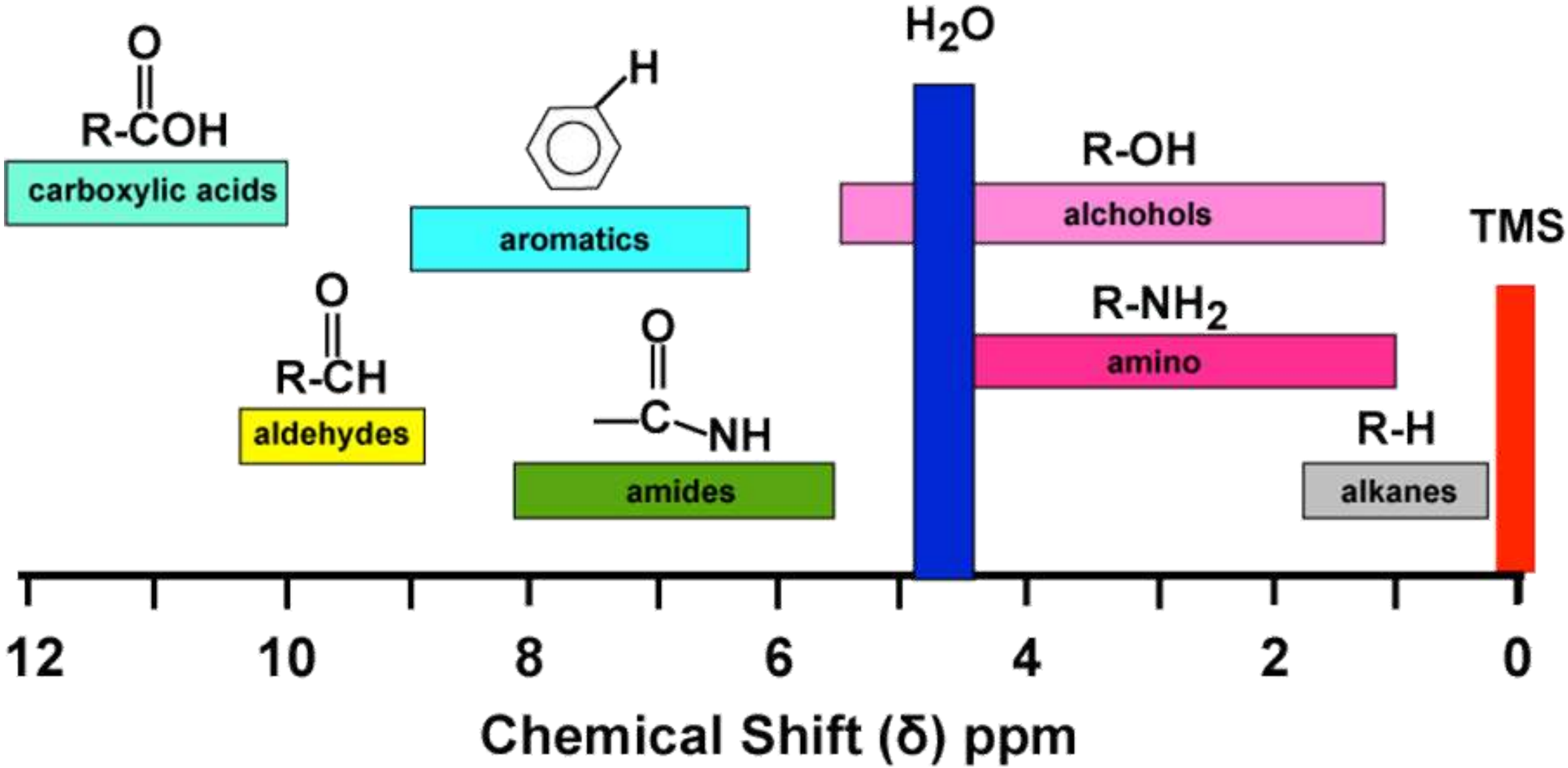
ex: CH_3OH ، $CH_3CH_2CH_2OH$ ، CH_3CH_2OH

رتبهم من ناحية ال deshielded ؟؟

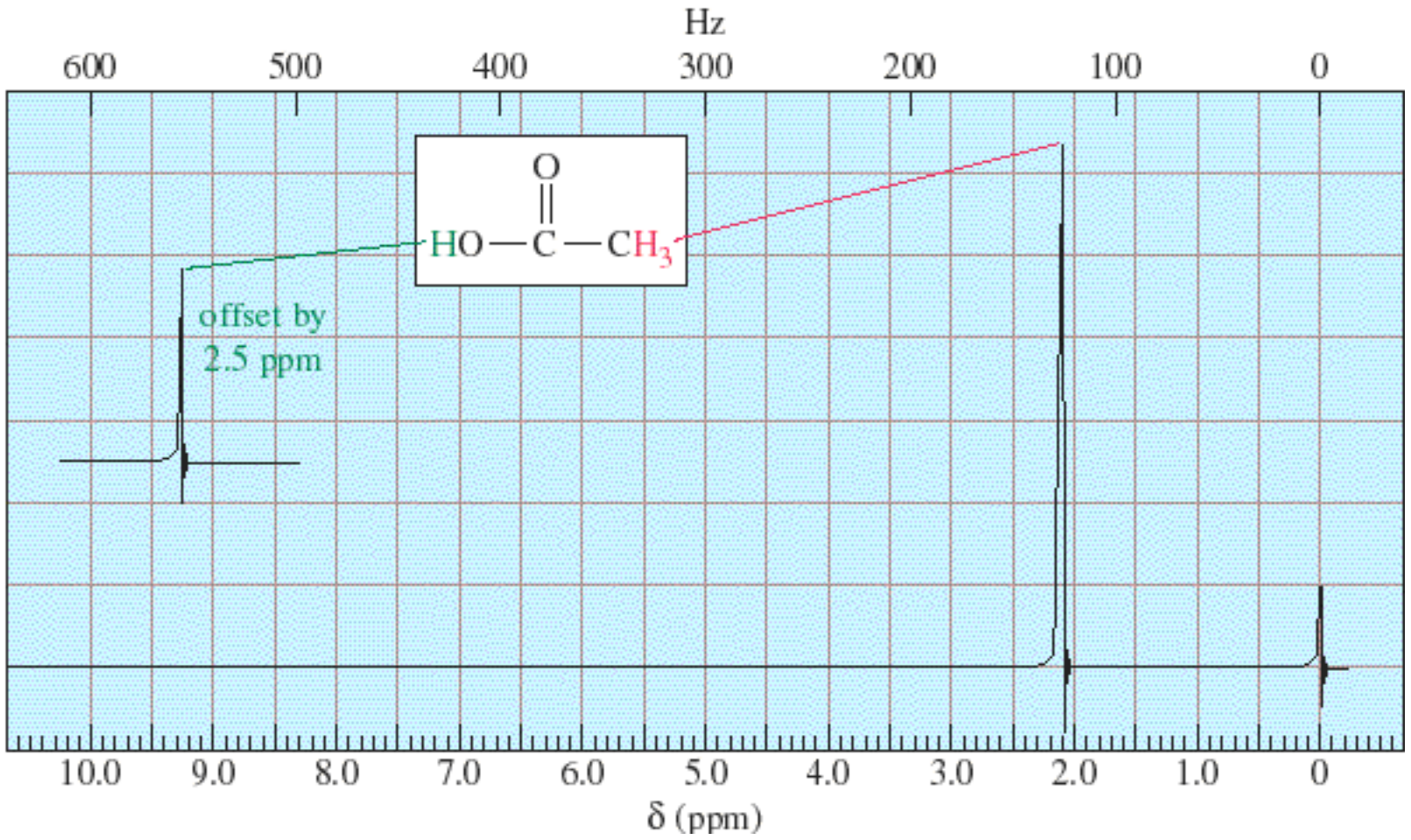
$CH_3CH_2CH_2OH > CH_3CH_2OH > CH_3OH$

[redacted]

معلومة :- كل ما زادت ال Hydrogen bonding زادت ال دلتا و زاد ال deshielded .


O
R-COH
carboxylic acids
H
aromatics
H_2O
R-OH
alchohols
TMS
O
R-CH
aldehydes
O
C
NH
amides
$R-NH_2$
amino
R-H
alkanes
12
10
8
6
4
2
0
Chemical Shift (δ) ppm

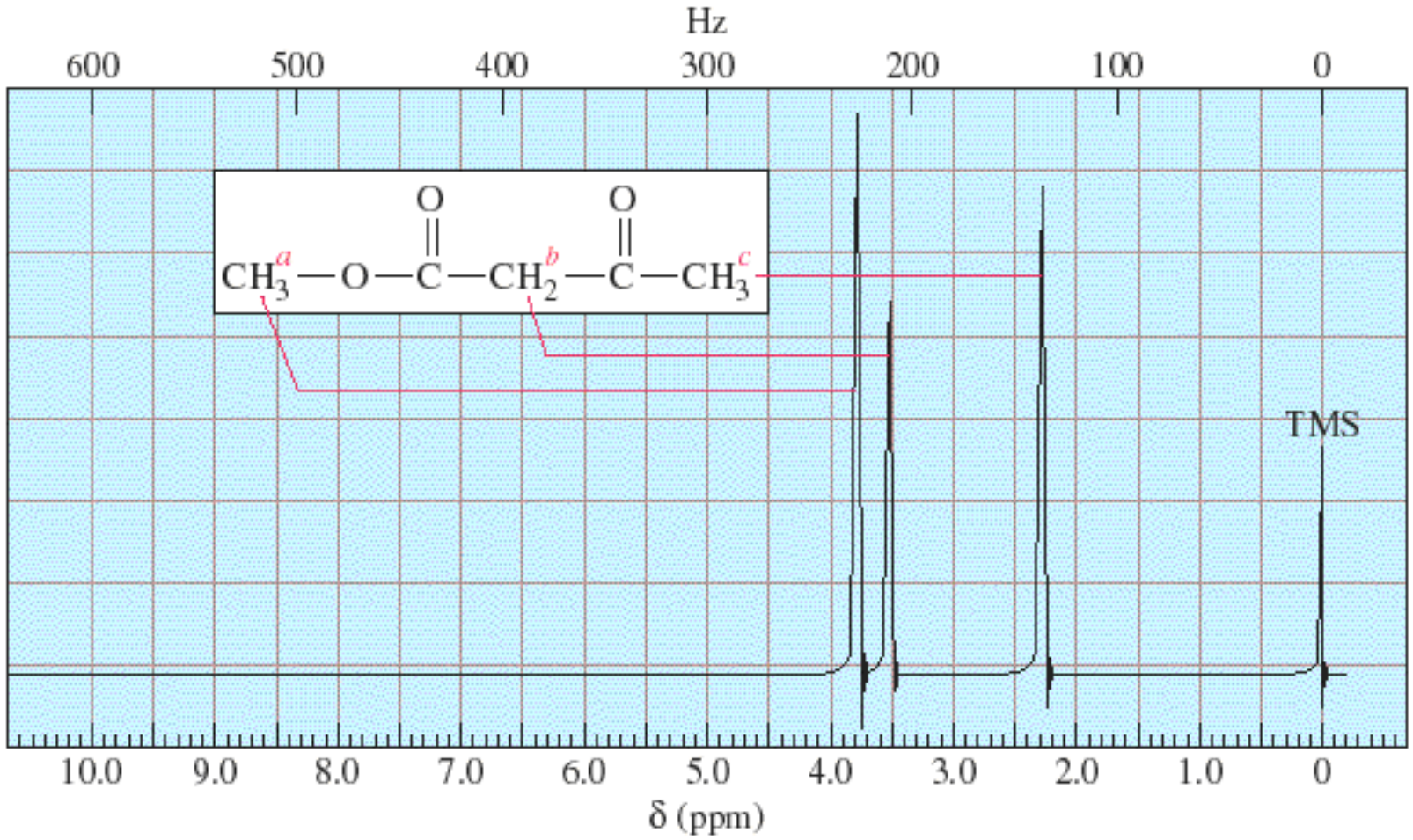
Carboxylic Acid Proton, δ10+



Number of Signals

Equivalent hydrogens have the same chemical shift.

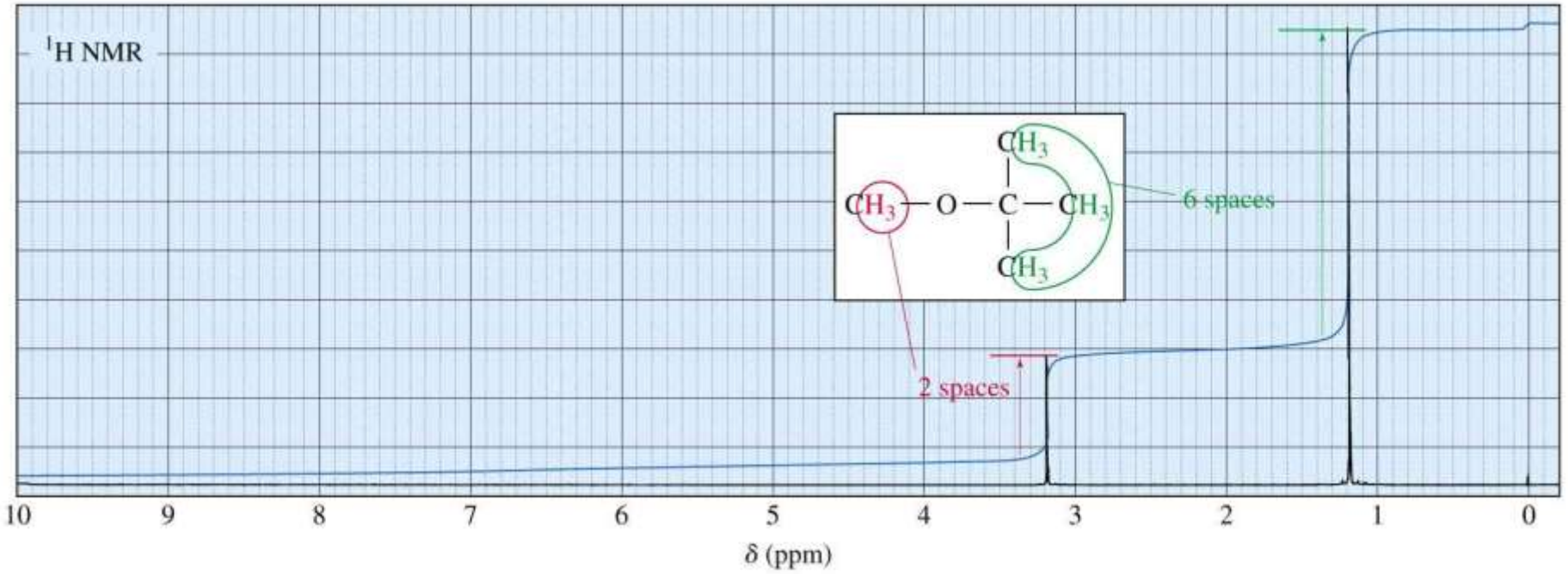
للهيدروجينات المتكافئة
نفس الإزاحة الكيميائية.



Intensity of Signals

- The area under each peak is proportional to the number of protons.
- Shown by integral trace.

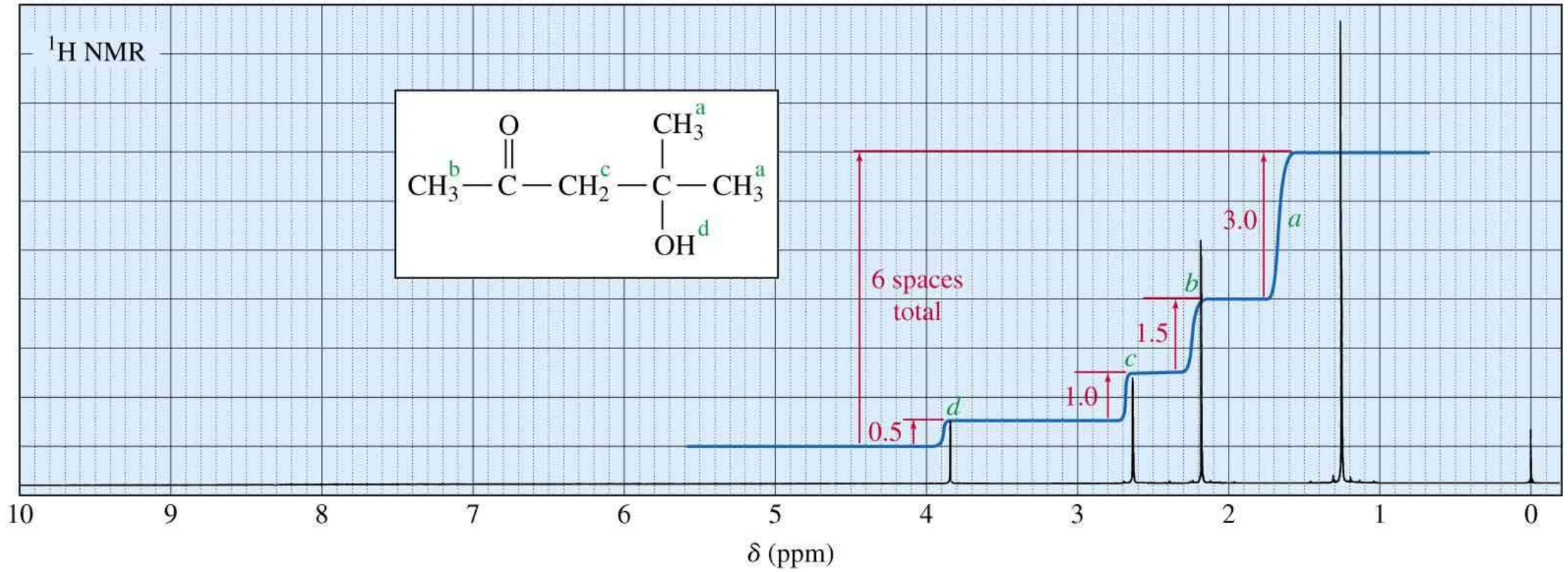
شدة الإشارات
• تتناسب المساحة تحت كل قمة مع عدد البروتونات. • موضحة بواسطة أثر التكامل.



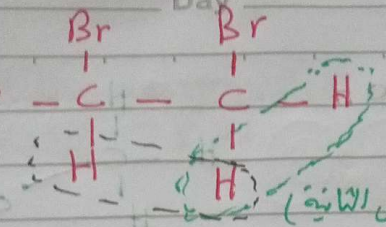
How Many Hydrogens?

When the molecular formula is known, each integral rise can be assigned to a particular number of hydrogens.

عند معرفة الصيغة الجزيئية، يمكن إسناد كل تسلسل صحيح إلى عدد معين من ذرات الهيدروجين.



Subject Day Date

ex: 

equivalent protons

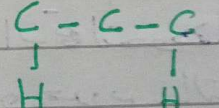
protons on adjacent carbons

(الي بصير على الأولى بصير على الثانية)
one peak

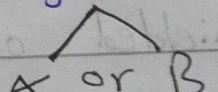
* وبالتالي ال adjacent carbons عليها بروتونات رح تأثر على بعضها و تعملي splitting

* هناك شرطين لل splitting :-

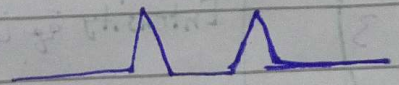
① شغل sigma : ② يجب انه يفصل بينهم 3 bonds (sigma)

مثلاً  ما في splitting X 4 bonds

* لما أحلل الي عليها 2 H واسقط الضوء رح تصطدم بال adjecent Proton (1) ورح تطلع ال peak (doublet).



بنفس الطول.

النسبة 1:1 

Subject Day Date

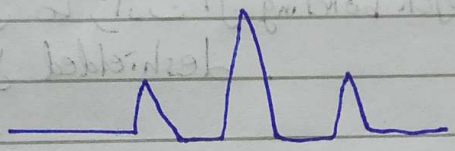
* أما لما أحلل الي عليها 1 H رح تصطدم بال 2 adjecent Protons

α , α → 1

α , β

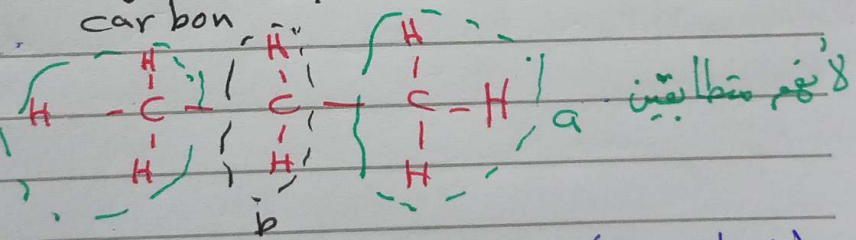
β , α } 2

β , β → 1

فرح تطلع (triplet) بنسبة 1:2:1 

فاعدة ال splitting ⇐ N+1

حيث N عدد ال H بال adjacent carbon.

ex: 

لأنهم متطابقين

a = N+1 = 2+1 = 3 (triplet)

b = N+1 = 6+1 = 7 (septet)

The *N* + 1 Rule

If a signal is split by *N* equivalent protons, it is split into *N* + 1 peaks.

إذا انقسمت الإشارة بواسطة N بروتونات متكافئة، فإنها تنقسم إلى N+ 1 قمة.

Relative Peak Intensities of Symmetric Multiplets		
Number of Equivalent Protons Causing Splitting	*Number of Peaks (multiplicity)*	*Area Ratios (Pascal's triangle)*
0	1 (singlet) حفظ كمسمى	1
1	2(doublet)	1 1
2	3 (triplet)	1 2 1
3	4 (quartet)	1 3 3 1
4	5 (quintet)	1 4 6 4 1
5	6 (sextet)	1 5 10 10 5 1
6	7 (septet)	1 6 15 20 15 6 1

Range of Magnetic Coupling

- Equivalent protons do not split each other.

• لا تنقسم البروتونات المتكافئة.

- Protons bonded to the same carbon will split each other only if they are not equivalent.

لا تنقسم البروتونات المرتبطة بنفس ذرة الكربون إلا إذا لم تكن متكافئة.

- Protons on adjacent carbons normally will couple.

• عادةً ما تقترن البروتونات على ذرات الكربون المتجاورة.

- Protons separated by four or more bonds will not couple.

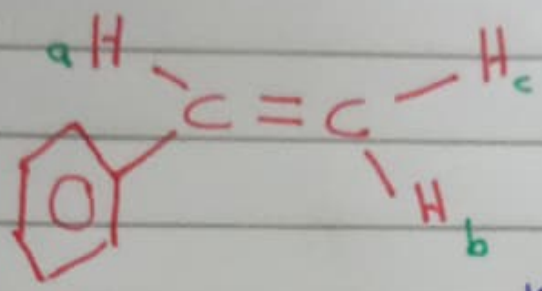
لا تقترن البروتونات التي تفصل بينها أربع روابط أو أكثر.

Subject _____ Day _____ Date _____

* coupling

في حالة وجود ← ring
= double bond
chiral

ex:



$H_c \neq H_b$ *
non equivalent

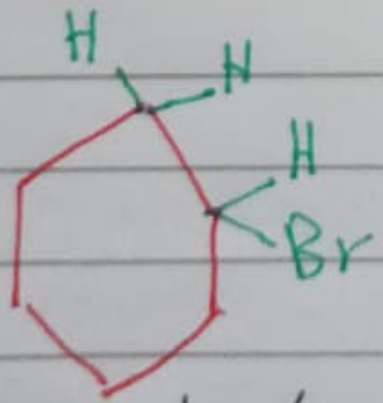
$Ha - H_c \neq H_c - H_b$ ← كمسافة *

* اذا متشابهين تمامًا ← equivalent ← n+1

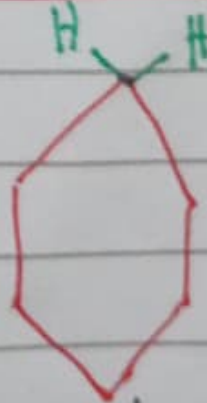
* اذا وحدة مختلفة رح يصير coupling
وقاعدة n+1 غير صالحة للاستعمال X

---

ex:

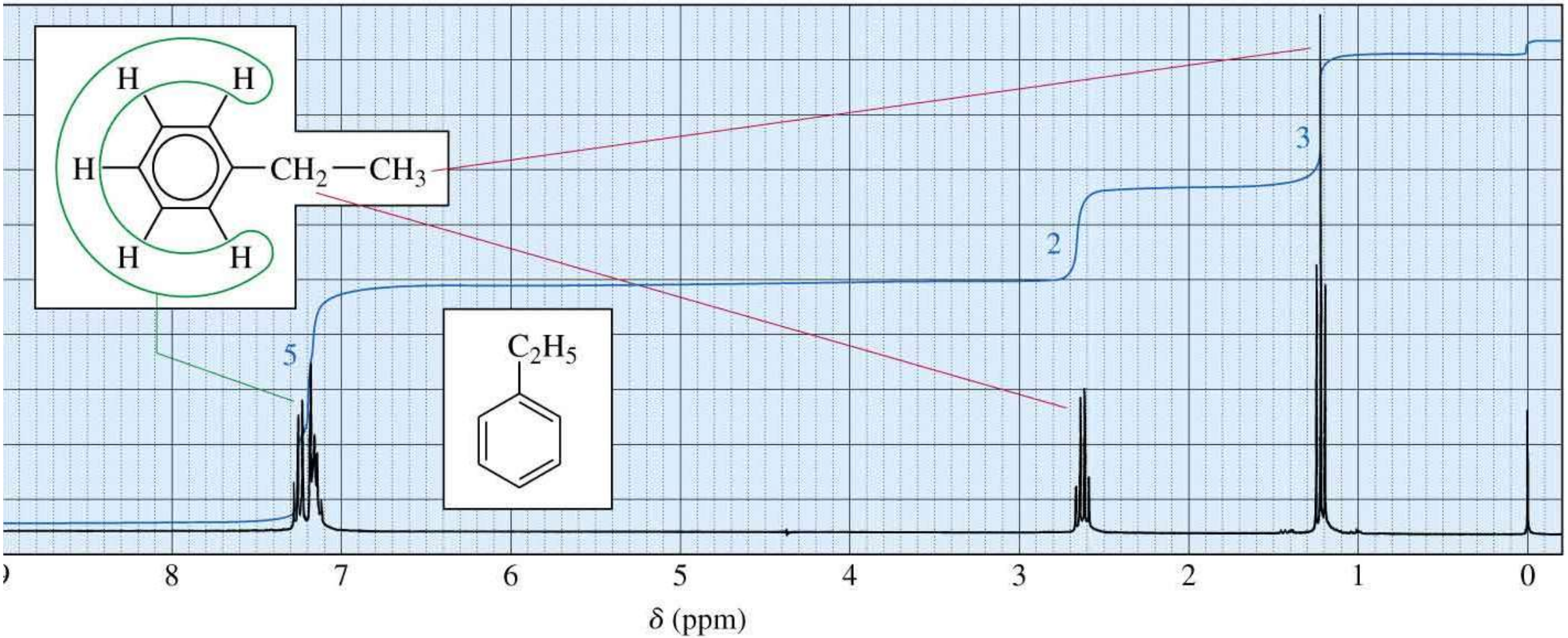


non-equivalent.



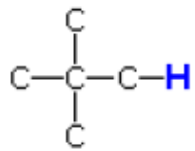
equivalent

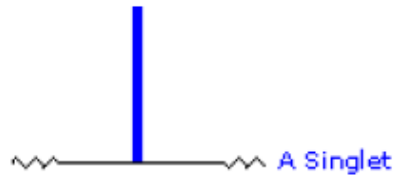
Splitting for Ethyl Groups



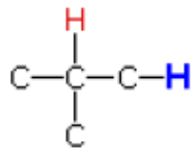
بنشوف التأثير انهم بفصلو عن بعض

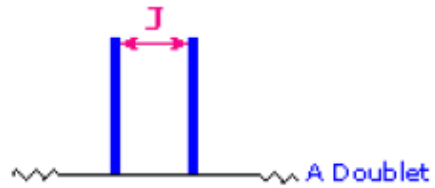
No Coupled Hydrogens



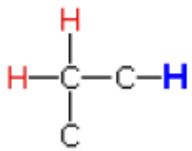


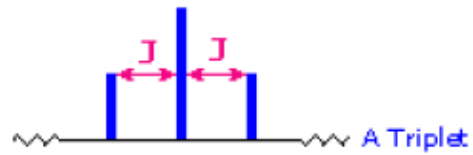
One Coupled Hydrogen



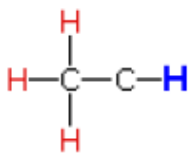


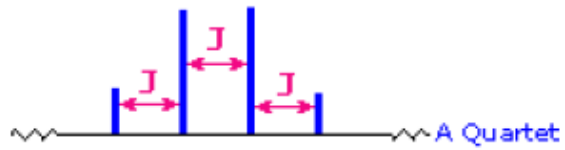
Two Coupled Hydrogens



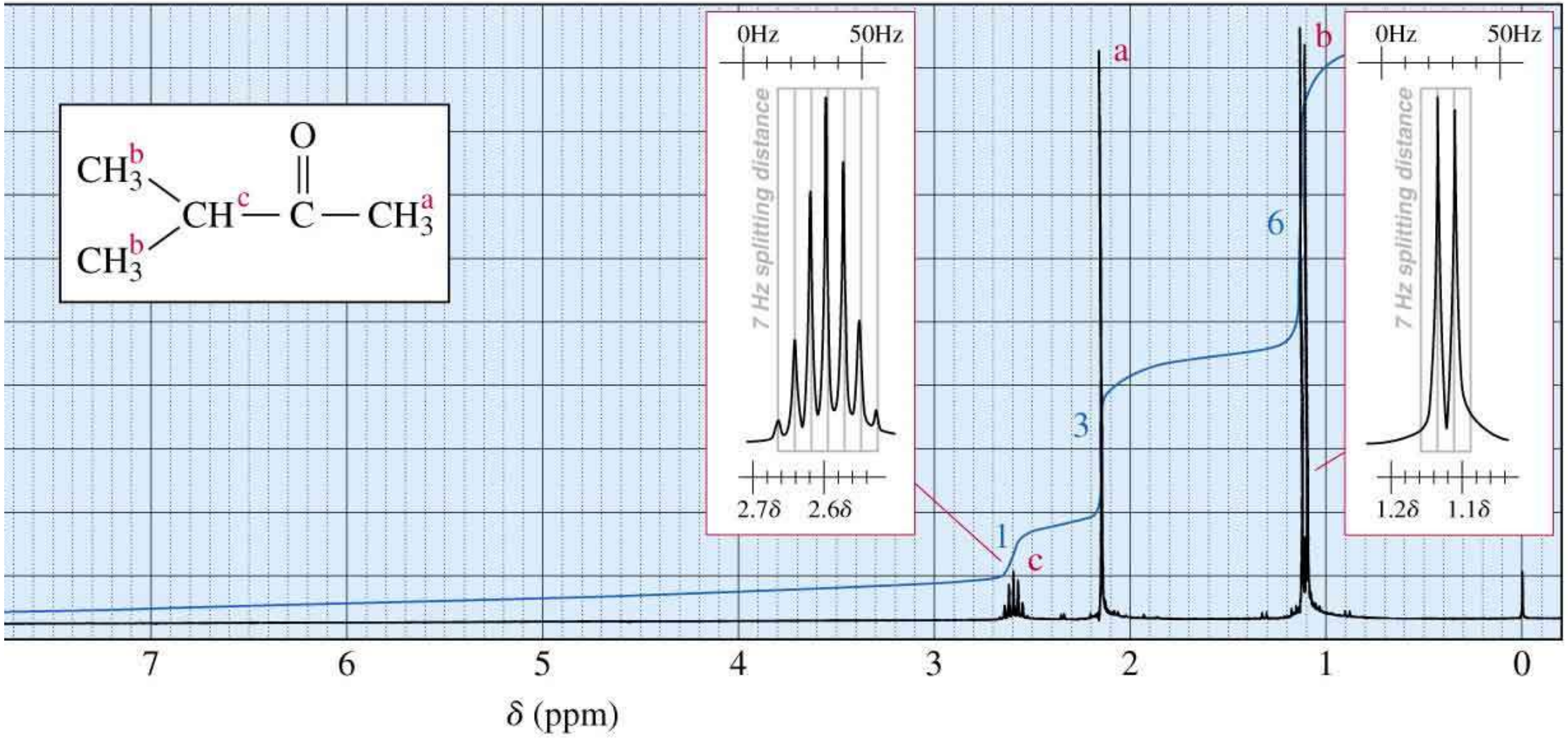


Three Coupled Hydrogens





Splitting for Isopropyl Groups



Spin-Spin Splitting

• للبروتونات غير المتكافئة على ذرات الكربون المتجاورة مجالات مغناطيسية قد تتوافق مع المجال الخارجي أو تعارضه.

- Nonequivalent protons on adjacent carbons have magnetic fields that may align with or oppose the external field.

- This magnetic coupling causes the proton to absorb slightly downfield when the external field is reinforced and slightly upfield when the external field is opposed.

• يتسبب هذا الاقتران المغناطيسي في امتصاص البروتون قليلاً نحو المجال الأقل قوة عندما يتعزز المجال الخارجي، وقليلاً نحو المجال الأعلى عندما يتعارض معه.

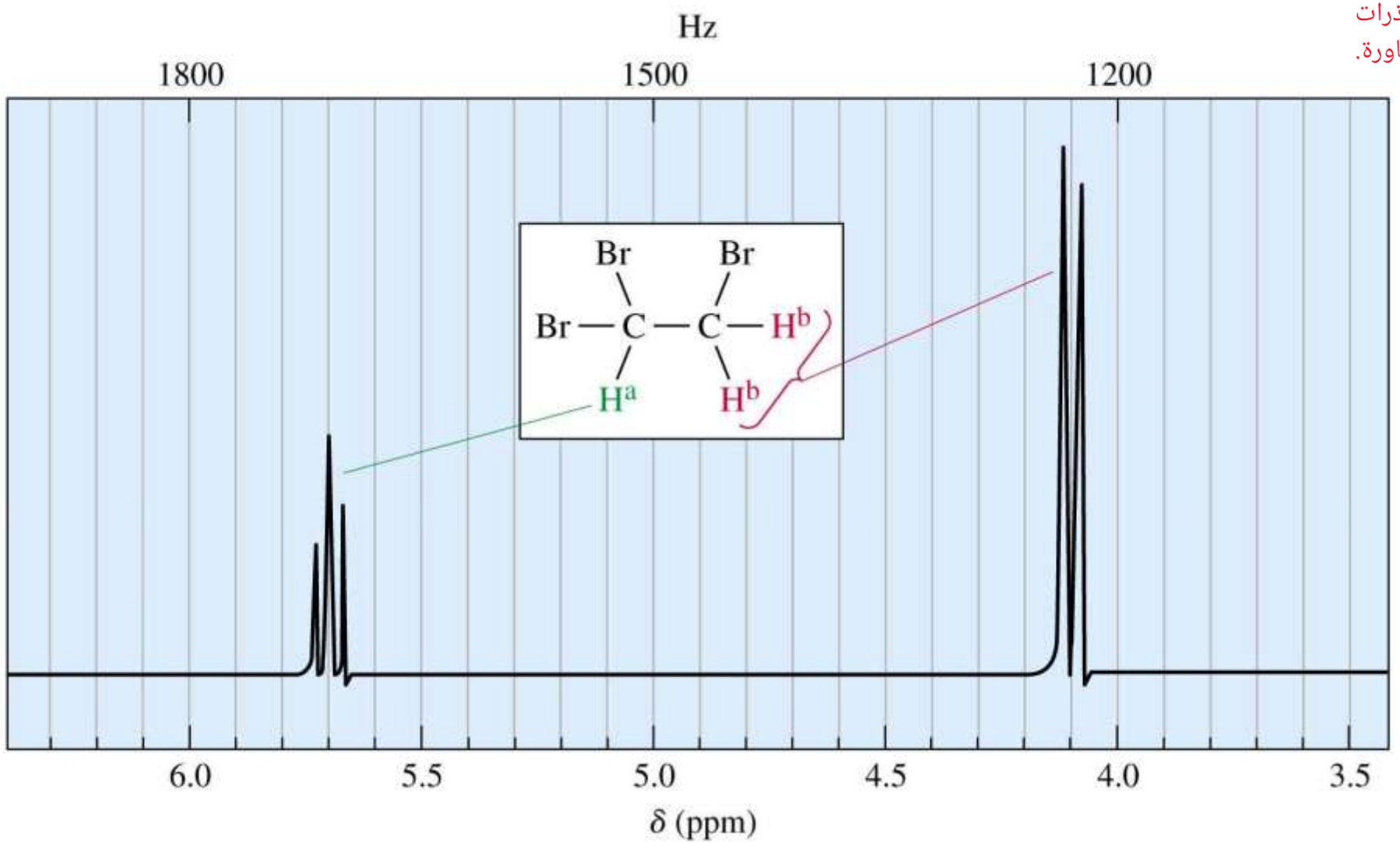
- All possibilities exist, so signal is split.

• جميع الاحتمالات واردة، لذا تنقسم الإشارة.

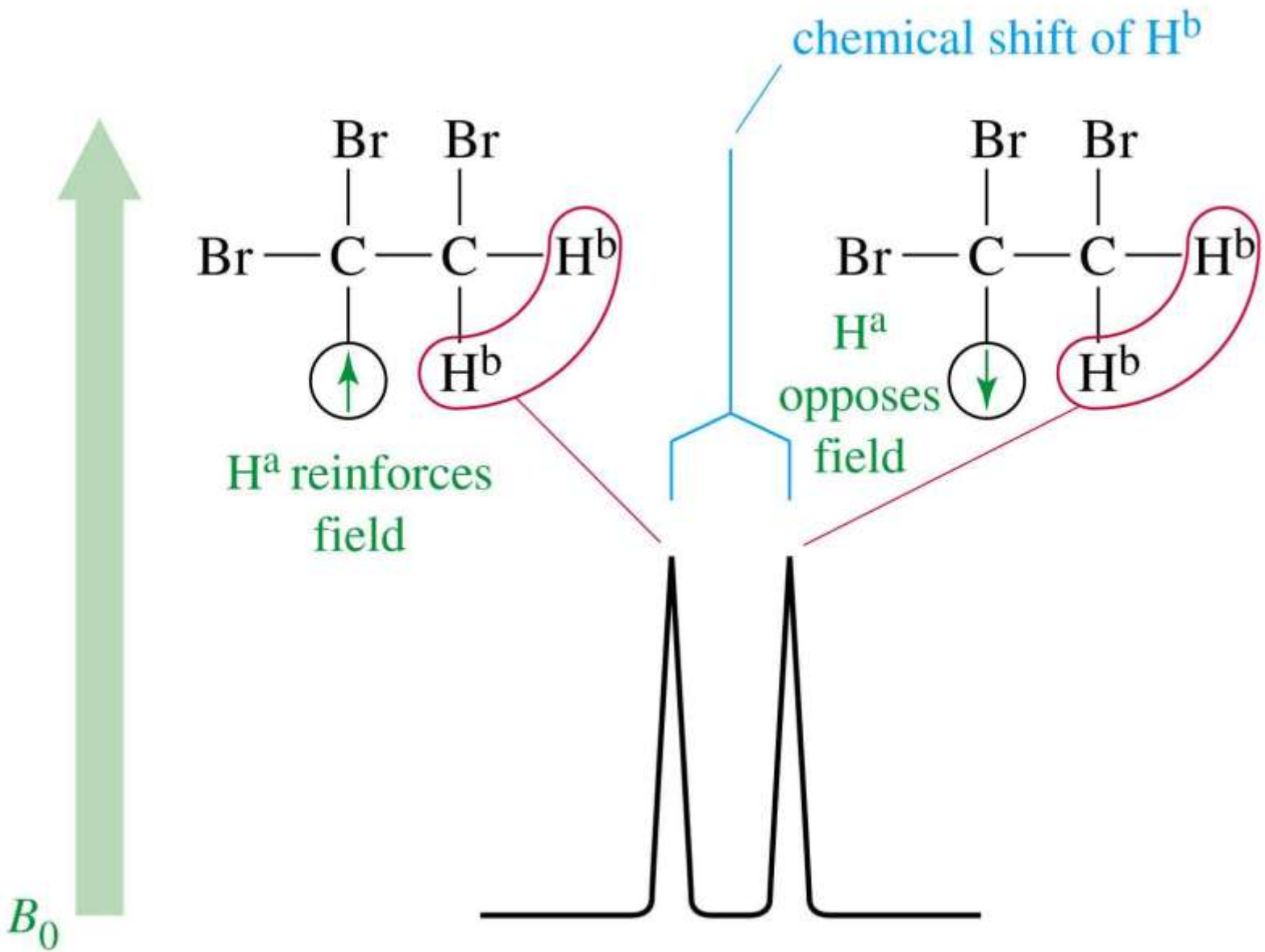
1,1,2-Tribromoethane

Nonequivalent protons on adjacent carbons.

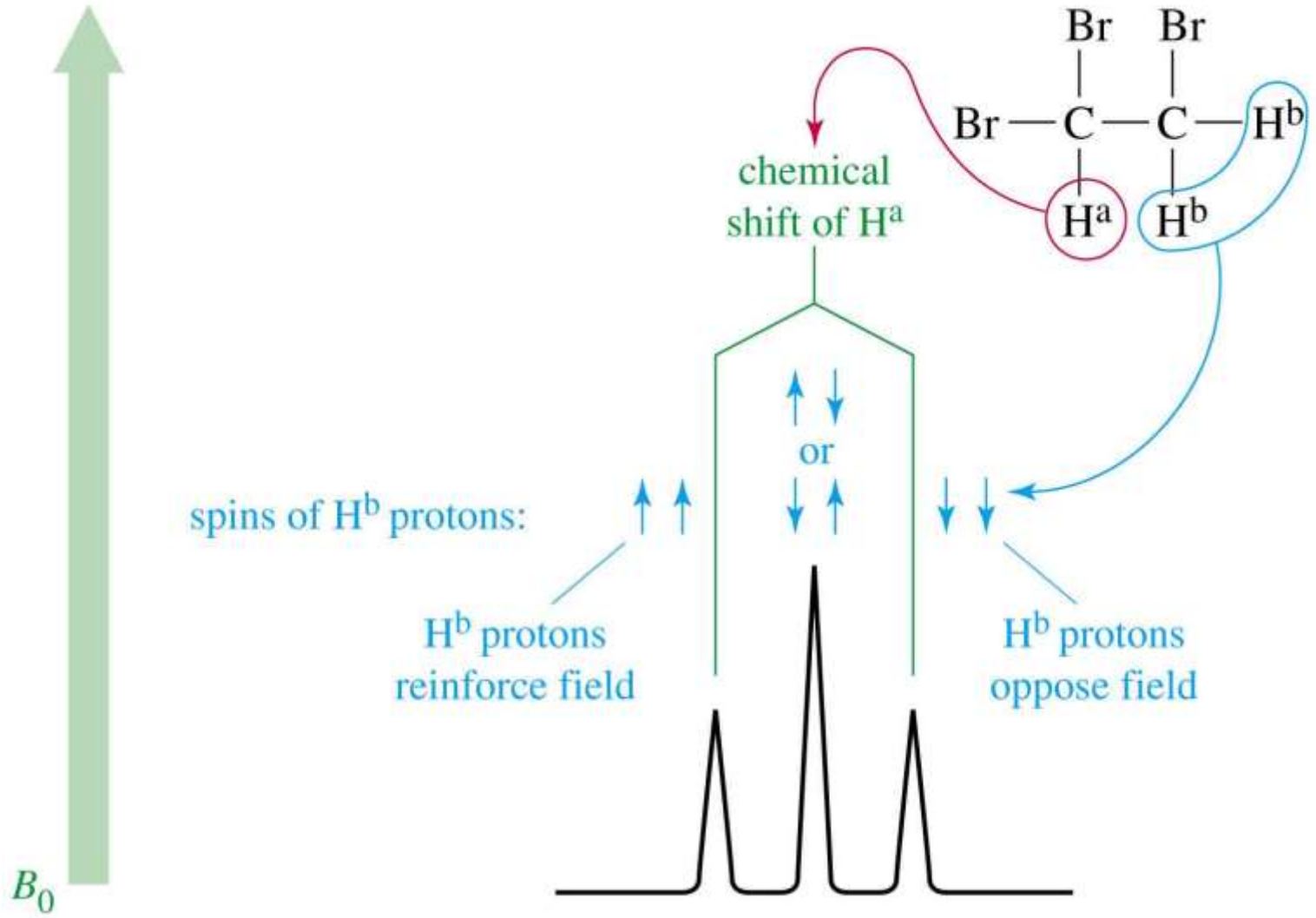
بروتونات غير متكافئة على ذرات كربون متجاورة.



Doublet: 1 Adjacent Proton



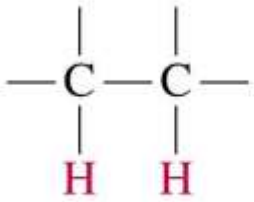
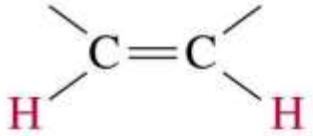
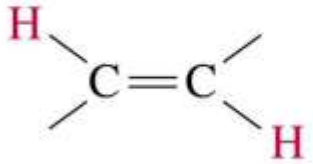
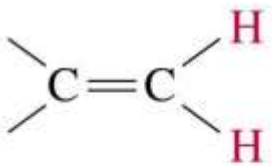
Triplet: 2 Adjacent Protons

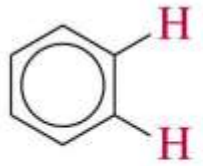
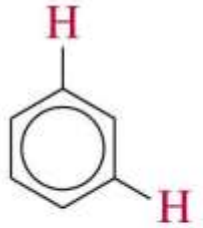
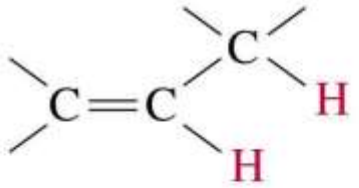


Coupling Constants

- Distance between the peaks of multiplet
  المسافة بين قمم المضاعفات
- Measured in Hz
  • يُقاس بالهرتز
- Not dependent on strength of the external field
  • لا تعتمد على شدة المجال الخارجي
- Multiplets with the same coupling constants may come from adjacent groups of protons that split each other.
  • قد تنشأ المضاعفات ذات ثوابت الاقتران نفسها من مجموعات متجاورة من البروتونات التي تنقسم فيما بينها.

Values for Coupling Constants

		Approx. J
	(free rotation)	7 Hz[a]
	(cis)	10 Hz
	(trans)	15 Hz
	(geminal)	2 Hz

		Approx. J
	(ortho)	8 Hz
	(meta)	2 Hz
	(allylic)	6 Hz

[a]The value of 7 Hz in an alkyl group is averaged for rapid rotation about the carbon–carbon bond. If rotation is hindered by a ring or bulky groups, other splitting constants may be observed.

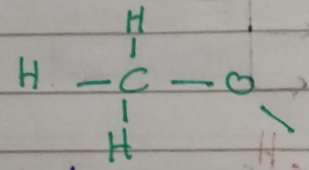
هون مافي coupling لانه الجهتين متطابقتين

أ- قيمة 7 هرتز في مجموعة الألكيل هي متوسط الدوران السريع حول الرابطة الكربونية. إذا كان الدوران معاقًا بواسطة حلقة أو مجموعات ضخمة، فقد تُلاحظ ثوابت انقسام أخرى.

Subject Day Date

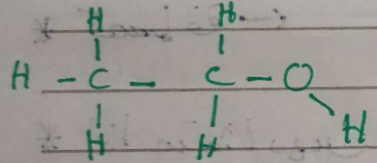
H-NMR ما هي :

① equivalent protonos :-



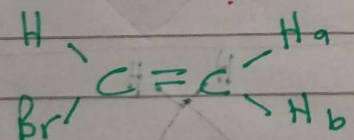
adjacent carbon وهاي carbon على نفس ال *

② coupling or splitting

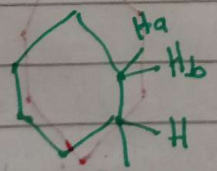


protons هيك adjacent carbon في عنا * باختصار على بعض .

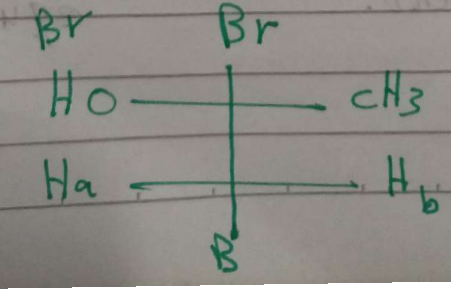
③ complex splitting



$H_a \neq H_b$ (double bond)



$H_a \neq H_b$ (ring)



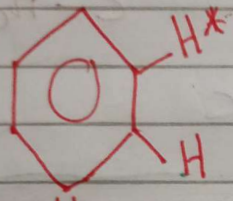
$H_a \neq H_b$ (chiral)

neon

Subject Day Date

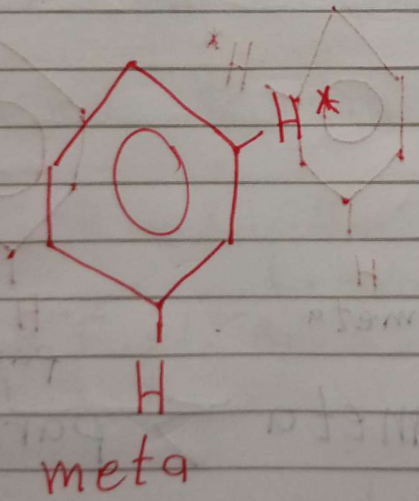
* عندي قاعدة بال coupling وهي ال H الأبعد بعطينا مسافة splitting (ليونة) (Hz) أعلى وكل ما قربت ال H قلت مسافة ال splitting .

Benzene : ولكن عندي حالة مختلفة



ortho

* المفروض حسب القاعدة أنه ال meta الها مسافة splitting أعلى ولكن الحقيقي هو العكس ليش ؟؟



meta

بسبب الشكل الفراغي لاختلاف البنزين على شكل chair فال meta أقرب من ال ortho ومنه كمية (ليونة) (Hz) ortho > meta

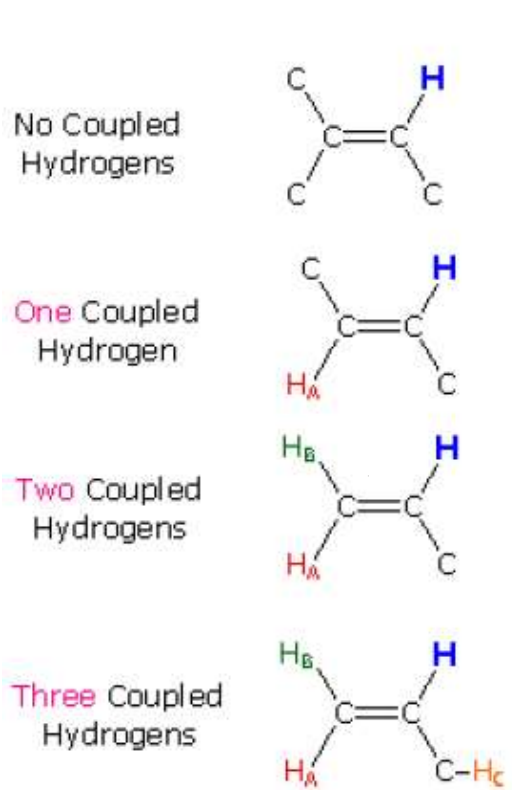
n+1 = 1+1 = 2 doublet

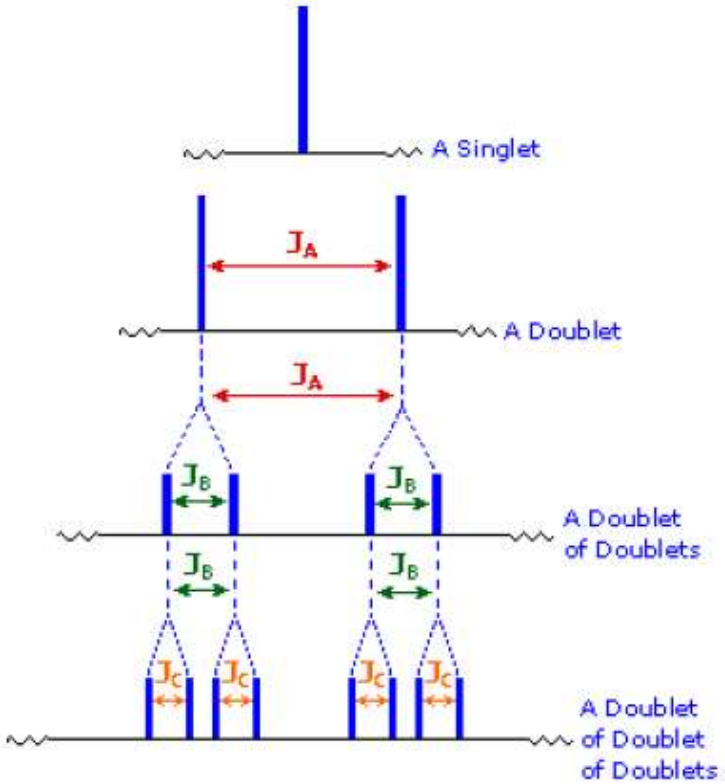
مع أنه ما بنطبق لأنه عندي π

neon

نفس الفكرة كل ما اضيف
هيدروجين بفصل كل وحده لاثنين

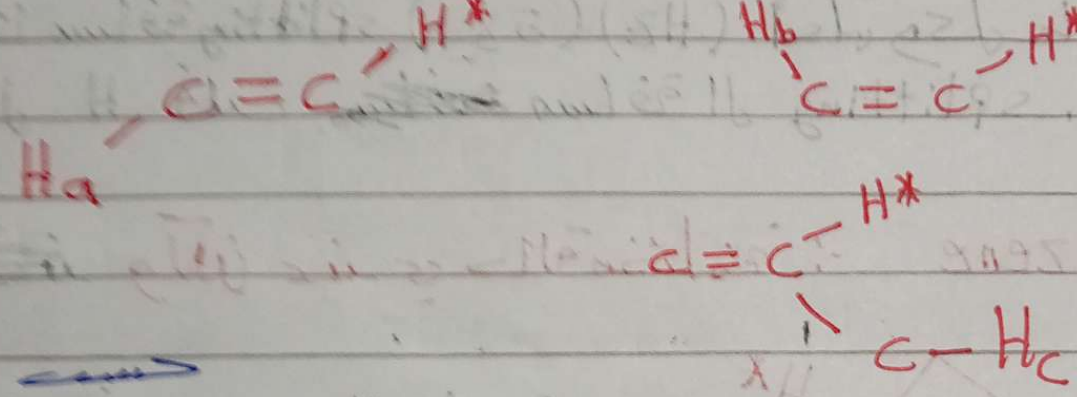
الاحمر ابعد ما يمكن بعدين
الاخضر بعدين البرتقالي





Subject _____ Day _____ Date _____

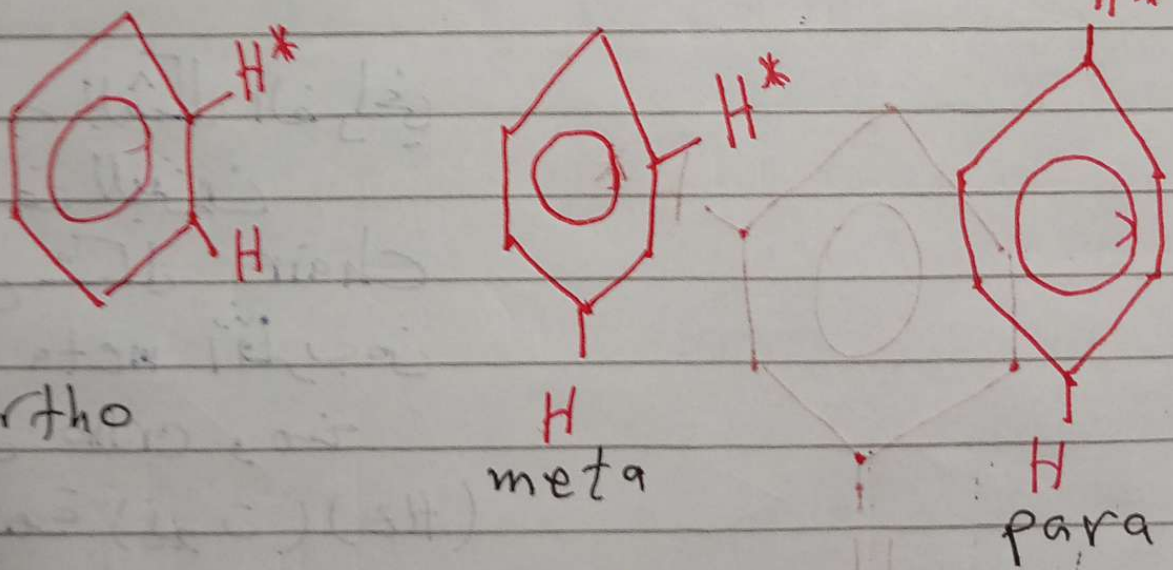
س: رتب كمية (يونT) (HZ) (splitting value):



الحل:

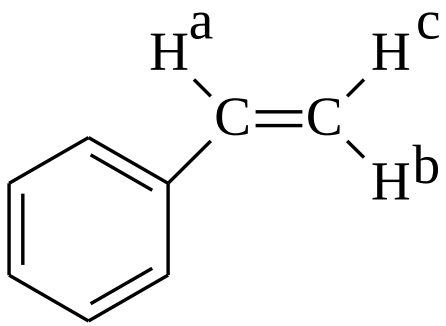
H* عن a > b > c

س: رتب كمية (يونT) (HZ) (splitting value):



ortho > meta > para

Complex Splitting

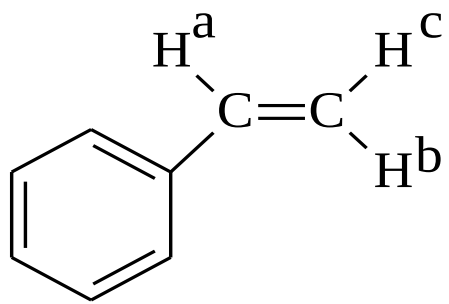


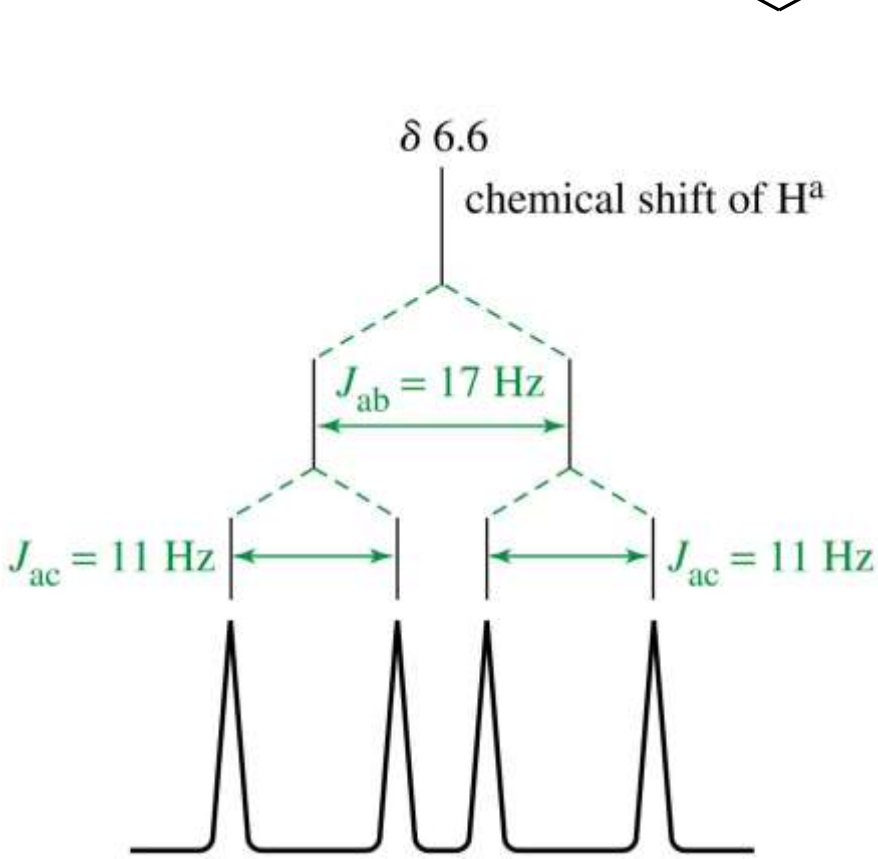
- Signals may be split by adjacent protons, different from each other, with different coupling constants.
  • قد تنقسم الإشارات بواسطة بروتونات متجاورة، مختلفة عن بعضها البعض، بثوابت اقتران مختلفة.

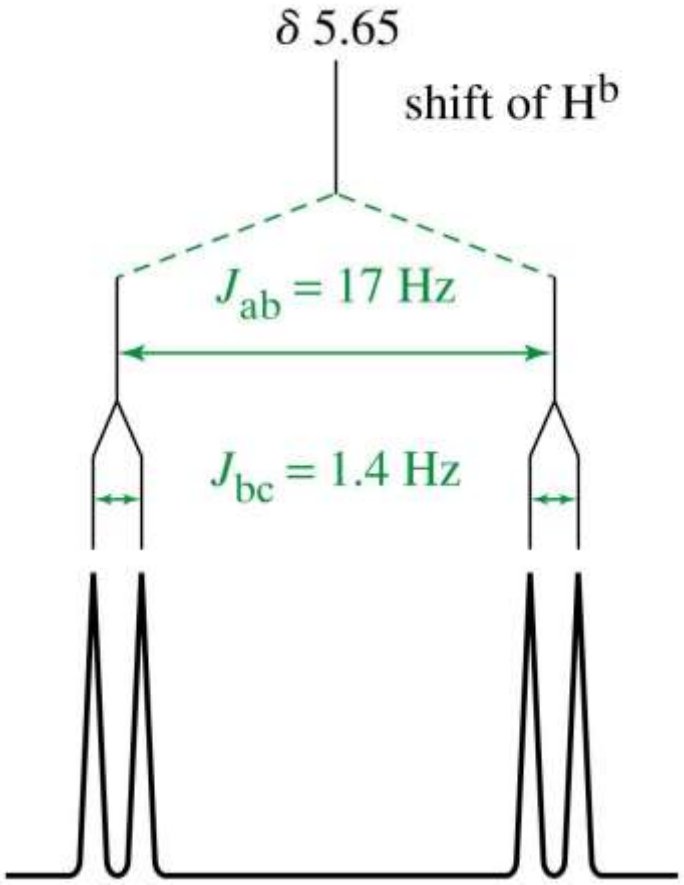
- Example: H^a of styrene which is split by an adjacent H *trans* to it (J = 17 Hz) and an adjacent H *cis* to it (J = 11 Hz).

• مثال: °H للستايرين الذي ينقسم بواسطة بروتون مجاور له في وضعية ترانس (J= ١٧ هرتز) وبروتون مجاور له في وضعية سيس (J = ١١ هرتز).

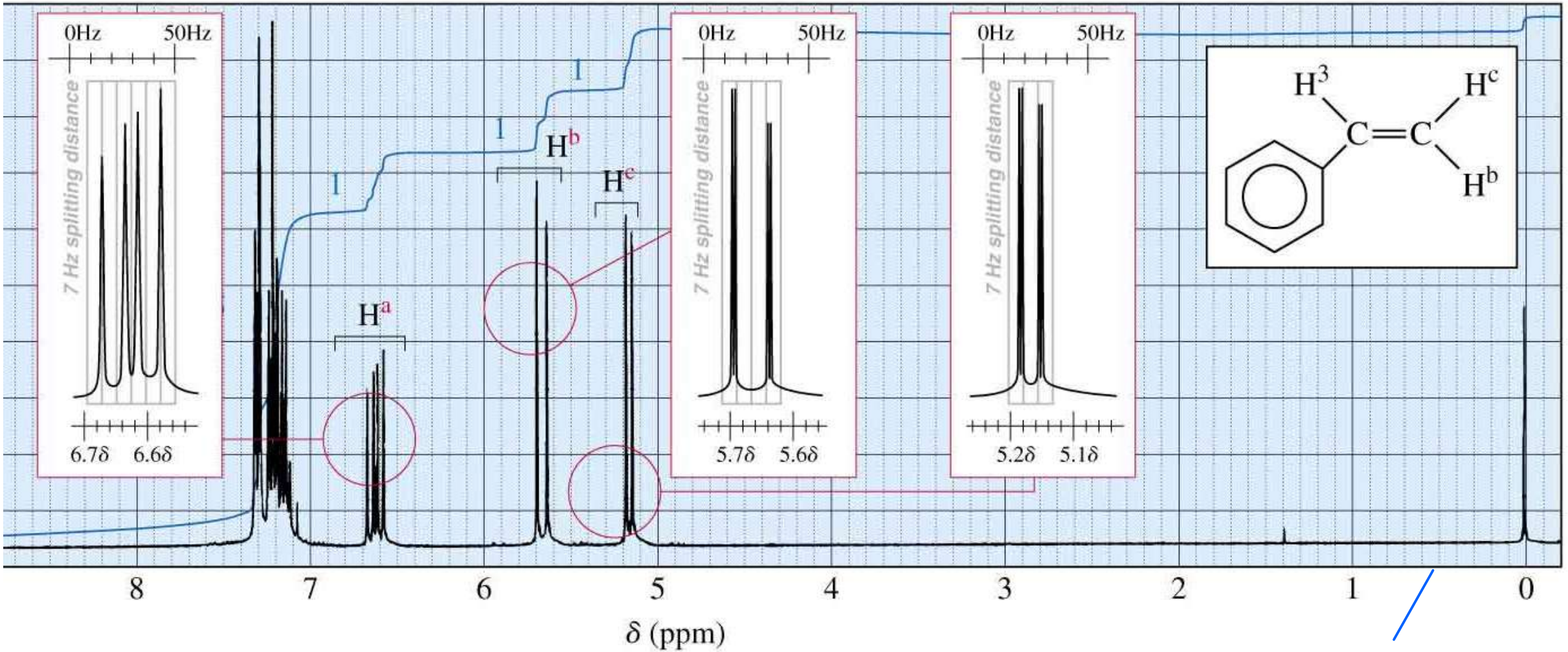
Splitting Tree







Spectrum for Styrene



Stereochemical Nonequivalence

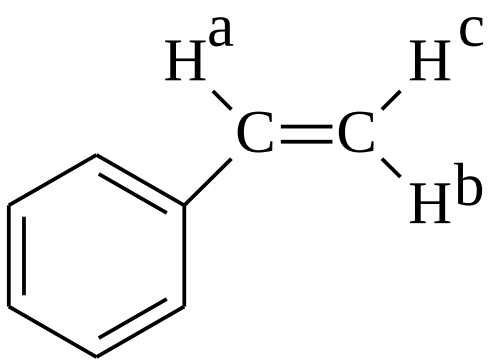
- Usually, two protons on the same C are equivalent and do not split each other.

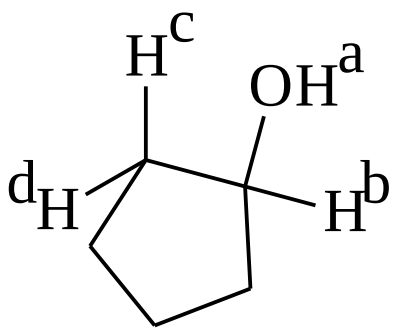
• عادةً، يكون بروتونان على نفس المجموعة متكافئين ولا ينقسمان.

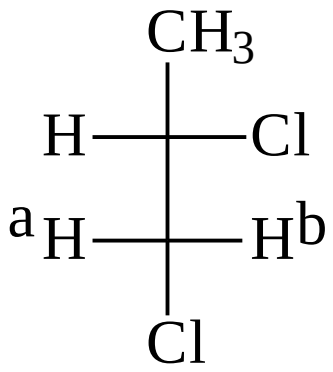
- If the replacement of each of the protons of a -CH_2 group with an imaginary “Z” gives stereoisomers, then the protons are non-equivalent and will split each other.

• إذا أدى استبدال كل بروتون من مجموعة CH3- برمز "Z" وهمي إلى تكوين متصاوغات فراغية، فإن البروتونين يكونان غير متكافئين وسينقسمان.

Some Nonequivalent Protons







Time Dependence

- Molecules are tumbling relative to the magnetic field, so NMR is an averaged spectrum of all the orientations.

• تدور الجزيئات بالنسبة للمجال المغناطيسي، لذا فإن طيف الرنين النووي المغناطيسي هو طيف متوسط لجميع الاتجاهات.

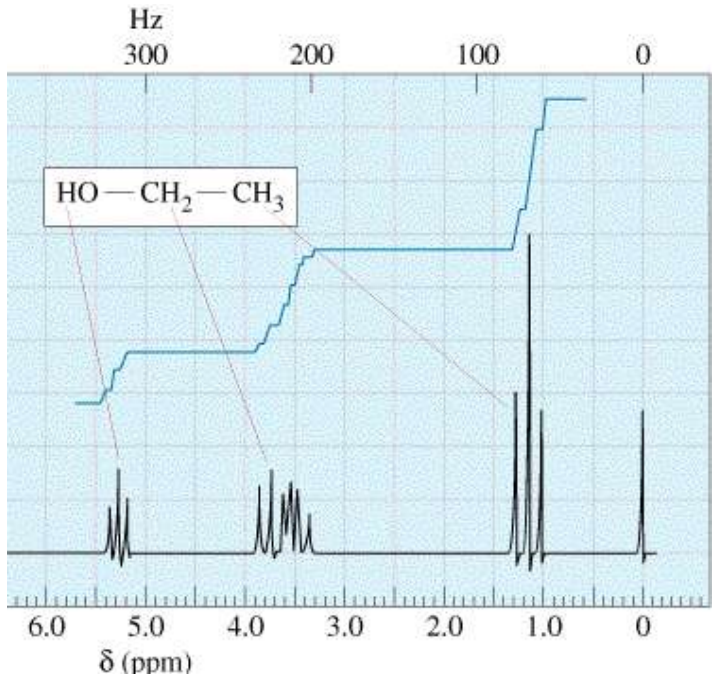
- Axial and equatorial protons on cyclohexane interconvert so rapidly that they give a single signal.

• تتحول البروتونات المحورية والاستوائية في سيكلوهكسان بسرعة كبيرة بحيث تعطي إشارة واحدة.

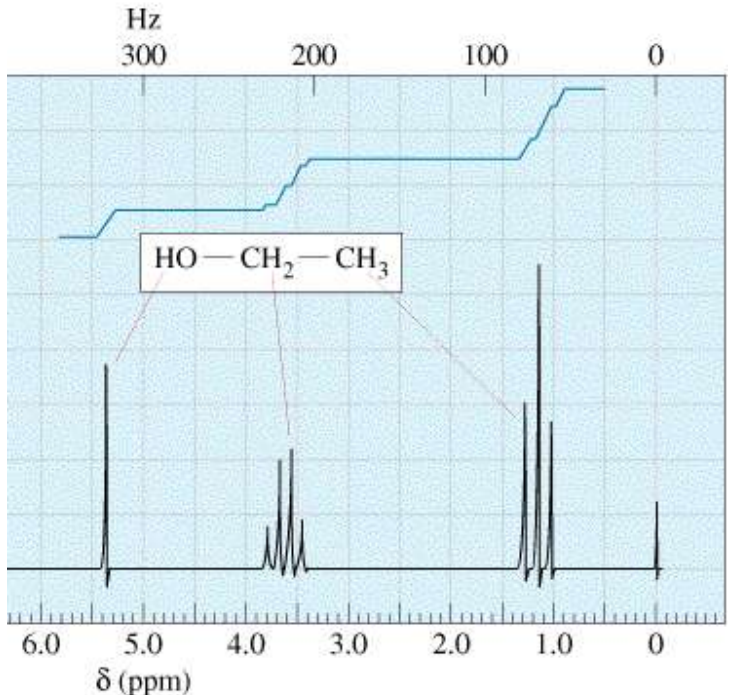
- Proton transfers for OH and NH may occur so quickly that the proton is not split by adjacent protons in the molecule.

• قد تحدث انتقالات البروتونات لمجموعتي OH وNH بسرعة كبيرة بحيث لا ينقسم البروتون بواسطة البروتونات المجاورة في الجزيء.

100% ethanol



90% ethanol



Hydroxyl Proton

- Ultrapure samples of ethanol show splitting.

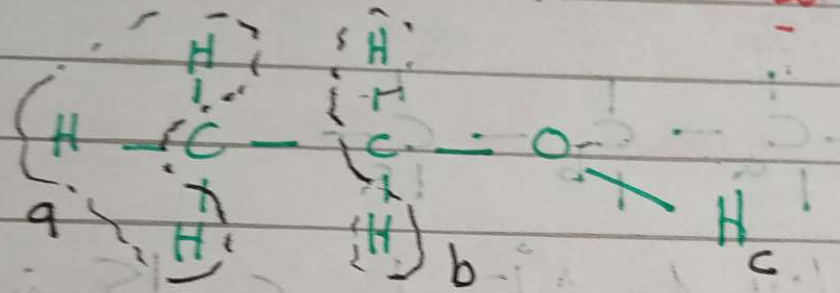
• تُظهر عينات الإيثانول فائقة النقاء انقسامًا.

- Ethanol with a small amount of acidic or basic impurities will not show splitting.

• لن يُظهر الإيثانول الذي يحتوي على كمية صغيرة من الشوائب الحمضية أو القاعدية انقسامًا.

Subject _____ Day _____ Date _____

* very pure ethanol 100% :- حالة استثنائية



* هون ال oxygen تعامل معامل ال carbon يعني ما بنعتبرها بتفصل بينهم فلو حسبنا :-

$H_a = n+1 = 2+1 = 3$ triplet

$H_b = n+1 = 4+1 = 5$ quintet

$H_c = n+1 = 2+1 = 3$ triplet

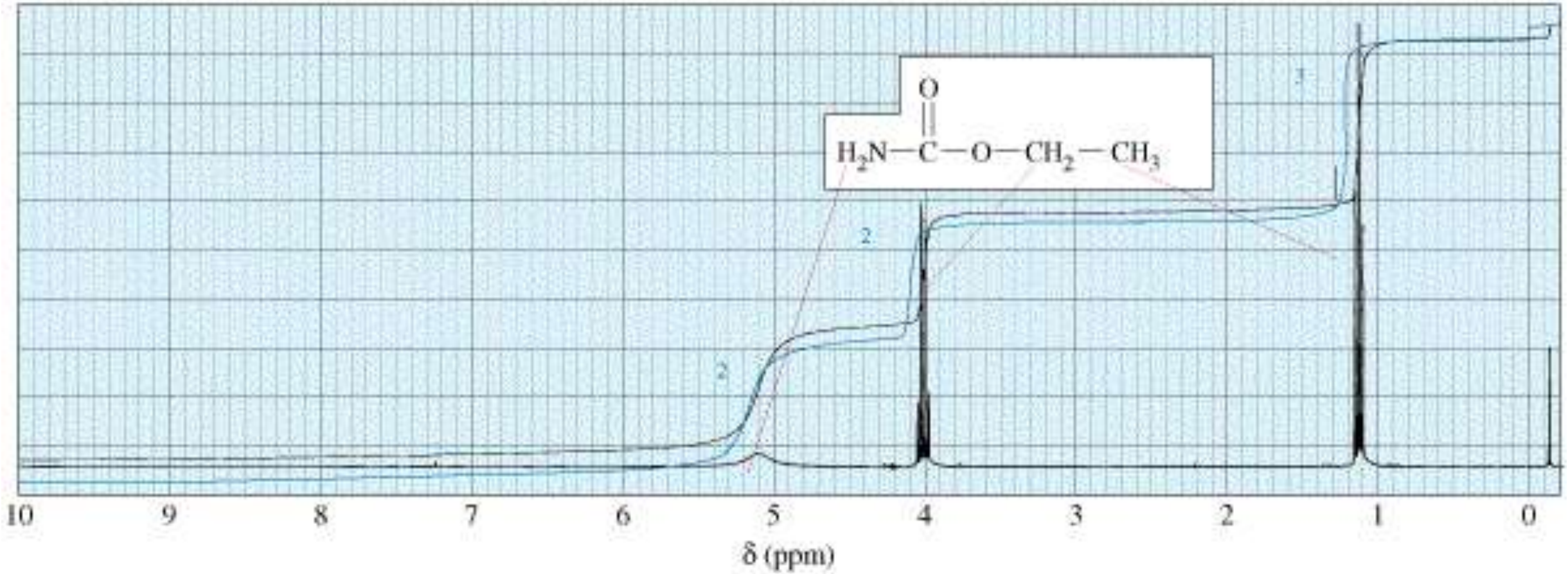
" "

ethanol 90 , 95% هون برجع كحولي طبيعي

" "

N-H Proton

- Moderate rate of exchange. • معدل تبادل متوسط.
- Peak may be broad. • قد تكون الذروة عريضة.



حالة ال Hydrogen bond :

$H - X \cdots H$

↳ Hydrogen bond

$X = F, Cl, Br, I, O, N$

بتطلع broad و صغيرة

* عشان أكشف عن وجود H-bond بضيف D_2O

اذا اختفت ال broad معناها في H-bond .

Identifying the O-H or N-H Peak

- Chemical shift will depend on concentration and solvent.

• يعتمد الانزياح الكيميائي على التركيز والمذيب.

- To verify that a particular peak is due to O-H or N-H, shake the sample with D_2O

• للتحقق من أن قمة معينة ناتجة عن O-H أو N-H، رج العينة مع D2O.

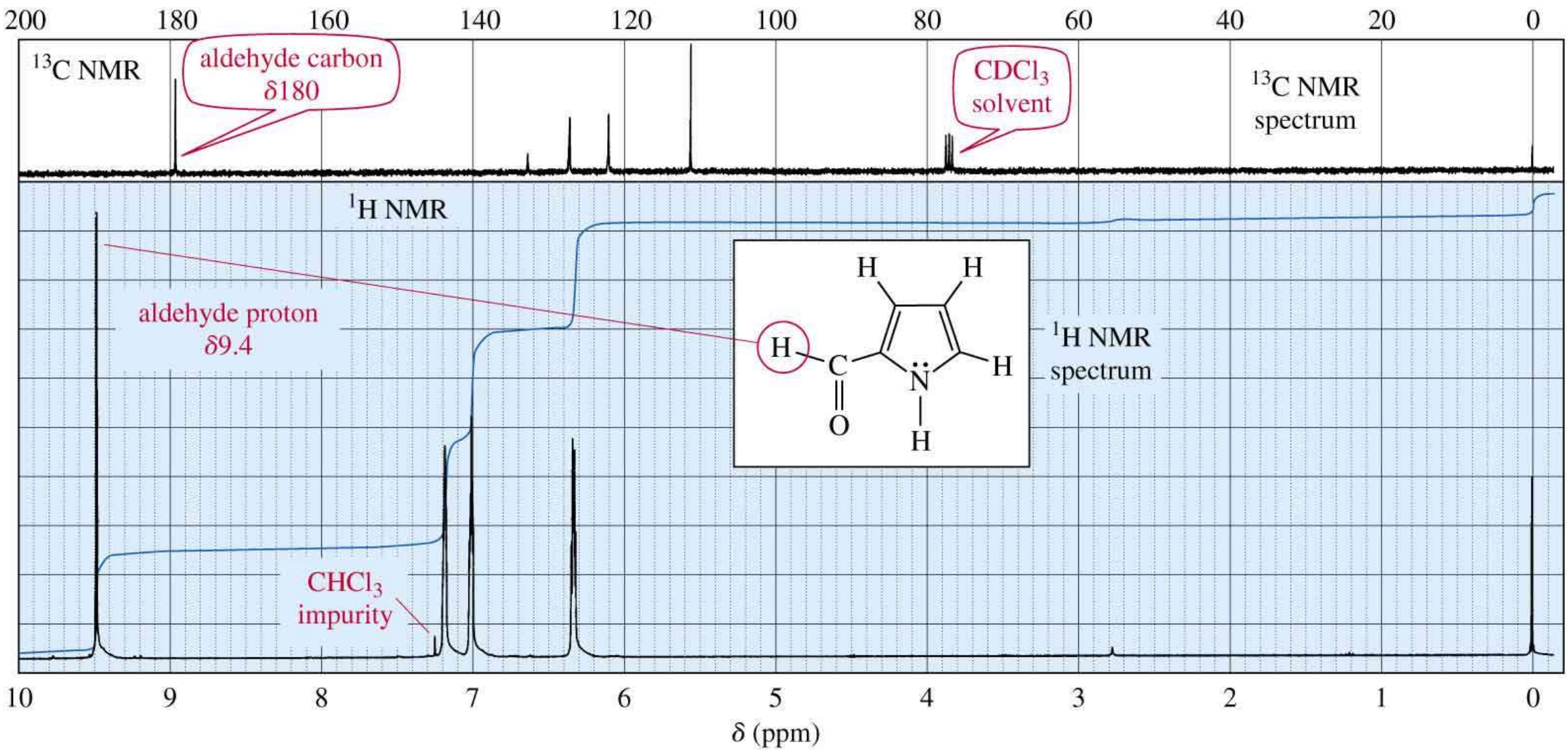
- Deuterium will exchange with the O-H or N-H protons.

• يتبادل الديوتيريوم مع بروتونات O-H أو N-H.

- On a second NMR spectrum the peak will be absent, or much less intense.

• في طيف الرنين النووي المغناطيسي الثاني، ستختفي القمة أو ستكون أقل شدة بكثير.

Combined ^{13}C and ^{1}H Spectra



بالنسبه ل carbon 13 بس الي شرحه الدكتور بالمحاضرة هو الي داخل منه بال second و ان شاء الله كتبتلكم ياه كله في صفحه هون وصفحه بنهاية الشابتر

Differences in ^{13}C Technique

- Resonance frequency is ~ one-fourth, 15.1 MHz instead of 60 MHz.
  - تردد الرنين حوالي ربع التردد الأصلي، ١٥.١ ميجاهرتز بدلًا من ٦٠ ميجاهرتز.
- Peak areas are not proportional to number of carbons.
  - مساحات الذروة لا تتناسب مع عدد ذرات الكربون.
- Carbon atoms with more hydrogens absorb more strongly.
  - ذرات الكربون التي تحتوي على عدد أكبر من ذرات الهيدروجين تمتص بقوة أكبر.

Subject _____ Day _____ Date _____

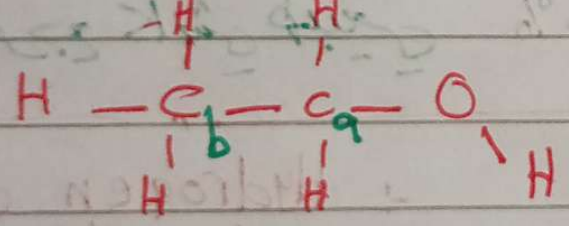
* Carbon 13 ⟹ 15.1 MHz

$$-\overset{1}{\underset{|}{C}}_{a}-\overset{1}{\underset{|}{C}}_{b}-\overset{1}{\underset{|}{C}}_{c}-$$

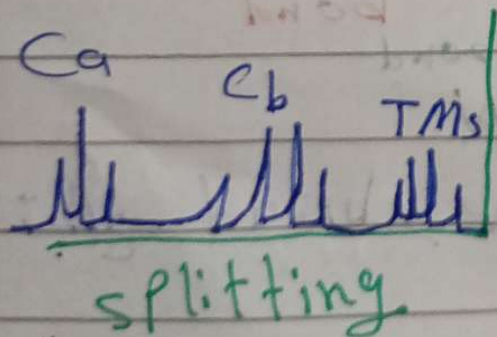
* هون كل c ما بتأثر على الثانية أبدا
فما في splitting هون

* ولكن ال H اللي على نفس ال carbon المراد تحليلها بتعمل splitting
وقاعدة n+1 هون بتختلف
حيث n هو عدد البروتونات على نفس c.

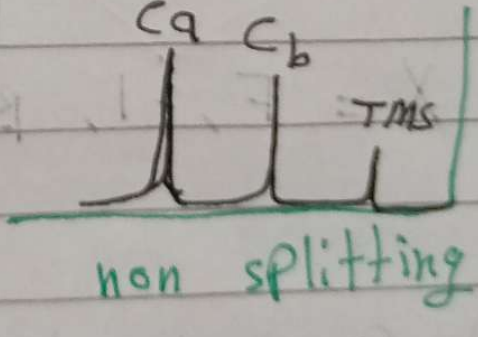
exo



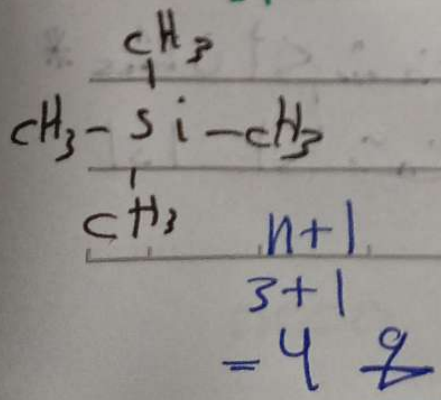
لماذا السحب على ٩ أعلى
هي deshielded



splitting



non splitting



n+1
3+1
= 4 ٩

$C_b = n+1 = 3+1 = 4$ ٩

$C_a = 2+1 = 3$ T

Spin-Spin Splitting

- It is unlikely that a ^{13}C would be adjacent to another ^{13}C, so splitting by carbon is negligible.

• من غير المرجح أن يكون الكربون ١٣ مجاورًا لكربون ١٣ آخر، لذا فإن الانقسام بواسطة الكربون ضئيل.

- ^{13}C will magnetically couple with attached protons and adjacent protons.

• سيرتبط الكربون ١٣ مغناطيسيًا مع البروتونات المرتبطة به والبروتونات المجاورة.

- These complex splitting patterns are difficult to interpret.

• يصعب تفسير أنماط الانقسام المعقدة هذه.

Proton Spin Decoupling

- To simplify the spectrum, protons are continuously irradiated with “noise,” so they are rapidly flipping.

• لتبسيط الطيف، يتم تشعيع البروتونات باستمرار بـ "ضوضاء"، لذا فهي تنقلب بسرعة.

- The carbon nuclei see an average of all the possible proton spin states.

• ترى نوى الكربون متوسط جميع حالات دوران البروتون الممكنة.

- Thus, each different kind of carbon gives a single, unsplit peak.

وبالتالي، يعطي كل نوع مختلف من الكربون قمة واحدة غير منقسمة.

Off-Resonance Decoupling

- ^{13}C nuclei are split only by the protons attached directly to them.

• تنقسم نوى الكربون-١٣ فقط بواسطة البروتونات المرتبطة بها مباشرةً.

- The *N* + 1 rule applies: a carbon with *N* number of protons gives a signal with *N* + 1 peaks.

• تنطبق قاعدة N + ١: ذرة كربون تحتوي على N من البروتونات تعطي إشارة تحتوي على N + ١ قمة.

Interpreting ^{13}C NMR

- The number of different signals indicates the number of different kinds of carbon.
  • يشير عدد الإشارات المختلفة إلى عدد أنواع الكربون المختلفة.
- The location (chemical shift) indicates the type of functional group.
  • يشير الموقع (الإزاحة الكيميائية) إلى نوع المجموعة الوظيفية.
- The peak area indicates the numbers of carbons (if integrated).
  • تشير مساحة الذروة إلى عدد ذرات الكربون (في حالة التكامل).
- The splitting pattern of off-resonance decoupled spectrum indicates the number of protons attached to the carbon.
  • يشير نمط انقسام الطيف غير المقترن خارج الرنين إلى عدد البروتونات المرتبطة بذرة الكربون.

^{13}C Chemical Shifts

are measured in ppm (δ) from the carbons of TMS

تقاس بوحدة جزء في المليون (ppm) من ذرات الكربون في رباعي ميثيل السيلان (TMS).

^{13}C Chemical shifts are most affected by:

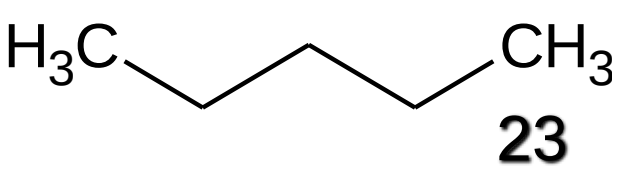
تتأثر الانزياحات الكيميائية للكربون-13 بشكل كبير بما يلي:

- hybridization state of carbon
- electronegativity of groups attached to carbon

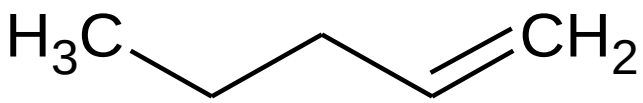
• حالة التهجين للكربون

• السالبية الكهربية للمجموعات المرتبطة بالكربون

Examples (chemical shifts in ppm from TMS)



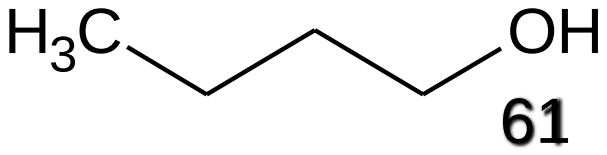
23



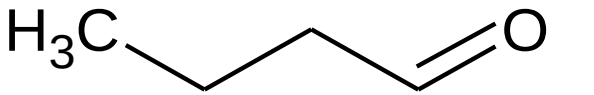
138

sp^3 hybridized carbon is more shielded than sp^2

الكربون المهجن sp أكثر حماية من sp2



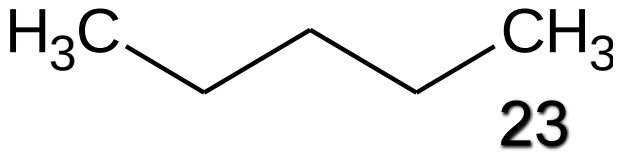
61



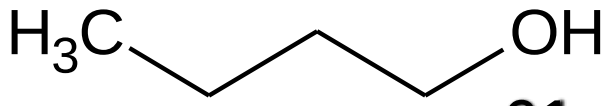
202

sp^3 hybridized carbon is more shielded than sp^2

الكربون المهجن sp° أكثر حماية من sp؟



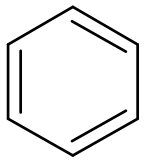
23



61

an electronegative atom deshields the carbon to which it is attached

الذرة الكهرسلبية تزيل الحماية عن ذرة الكربون المرتبطة بها

Type of carbon	Chemical shift (δ) ppm	Type of carbon	Chemical shift (δ) ppm
RCH_3	0-35	$RC{\equiv}CR$	65-90
R_2CH_2	15-40	$R_2C{=}CR_2$	100-150
R_3CH	25-50		110-175
R_4C	30-40		

Type of carbon	Chemical shift (δ) ppm	Type of carbon	Chemical shift (δ) ppm
RCH_2Br	20-40		160-185
RCH_2Cl	25-50		
RCH_2NH_2	35-50		190-220
RCH_2OH	50-65		
RCH_2OR	50-65		

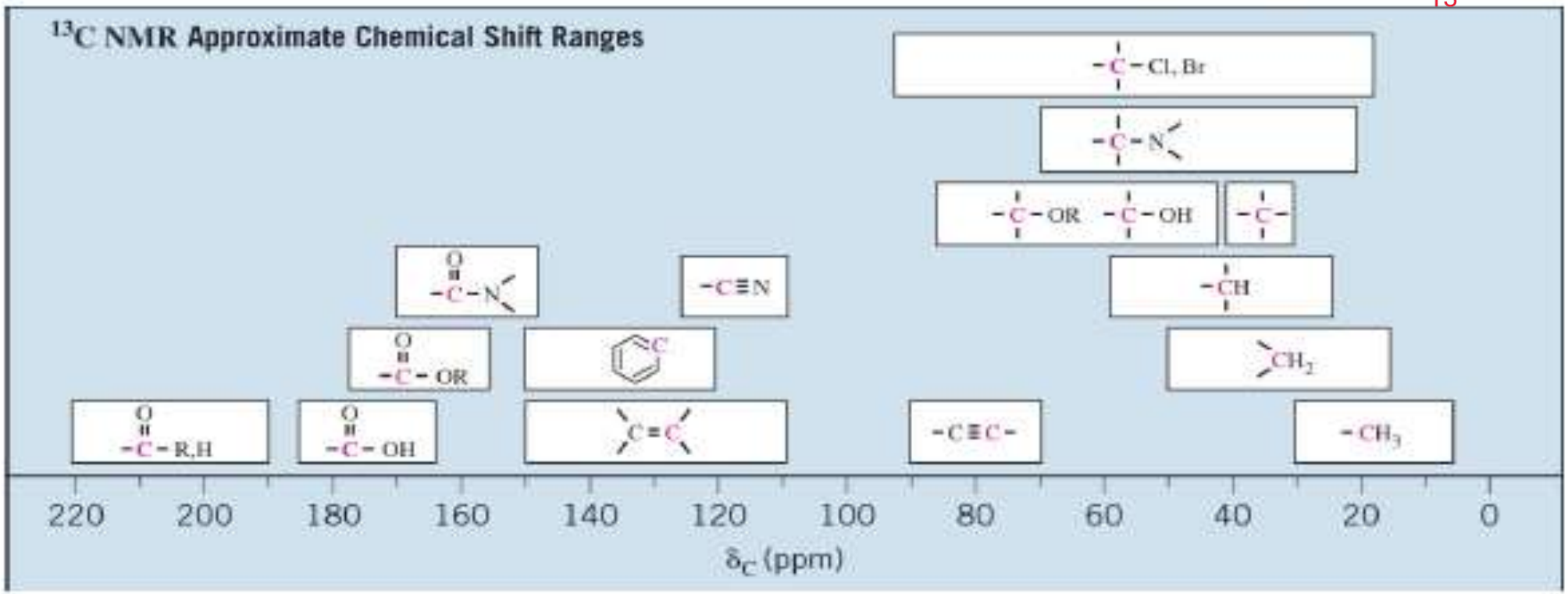
• ^{13}C Chemical Shifts

→ كما هو الحال في مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون، تعتمد الإزاحات الكيميائية في مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للكربون-13 على كثافة الإلكترونات حول نواة الكربون.

➔ Just as in ^{1}H NMR spectroscopy, chemical shifts in ^{13}C NMR depend on the electron density around the carbon nucleus

- Decreased electron density causes the signal to move downfield (*desheilding*)
- Increased electron density causes the signal to move upfield (*sheilding*)

انخفاض كثافة الإلكترونات يؤدي إلى تحرك الإشارة نحو المجال المغناطيسي الأقل (إزالة الحماية). P. زيادة كثافة الإلكترونات تؤدي إلى تحرك الإشارة نحو المجال المغناطيسي الأعلى (الحماية). P -13



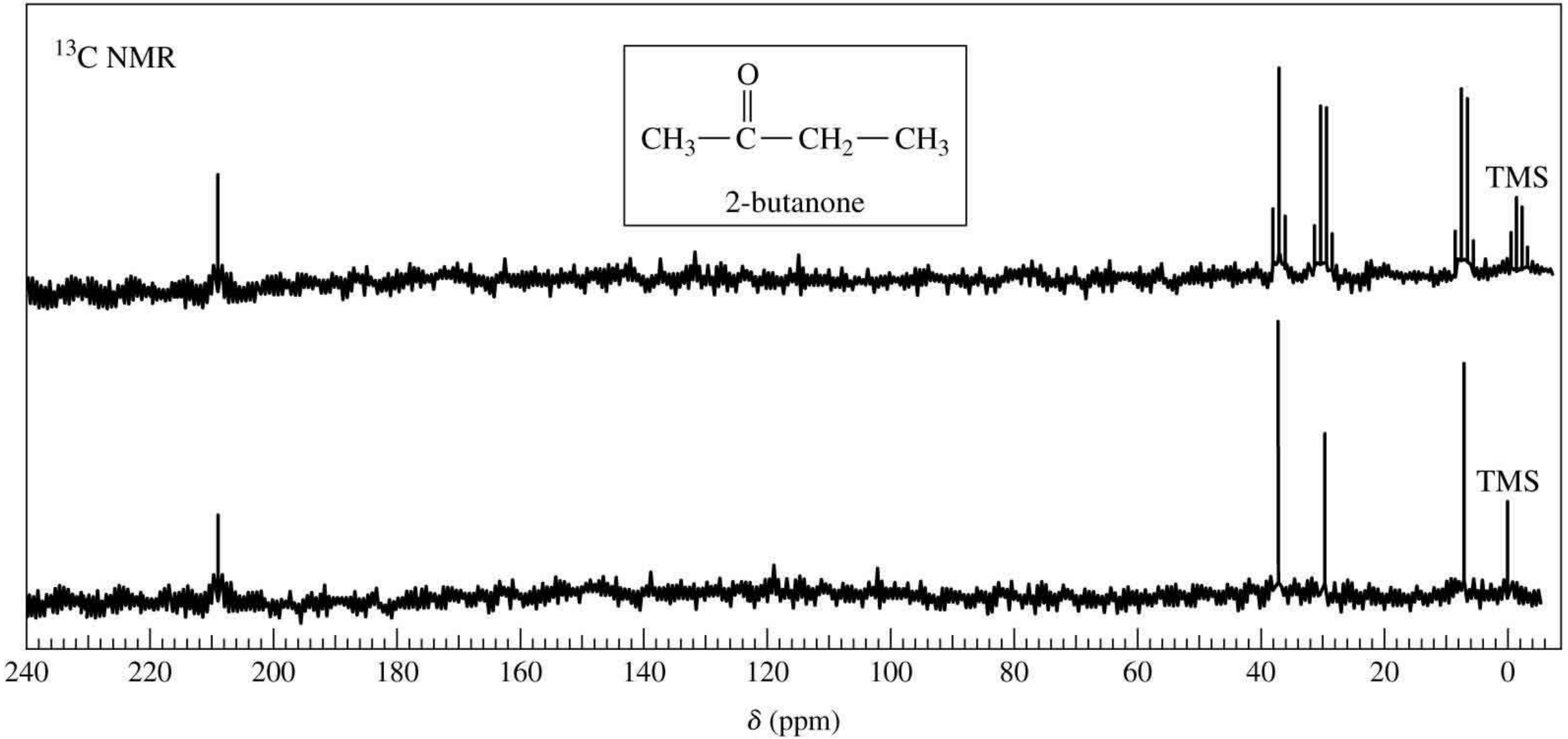
➔ Because of the wide range of chemical shifts, it is rare to have two ^{13}C peaks coincidentally overlap

➔ A group of 3 peaks at δ 77 comes from the common NMR solvent deuteriochloroform and can be ignored

→ بسبب النطاق الواسع للانزياحات الكيميائية، من النادر أن تتداخل قمتان لـ 13C بشكل عرضي.

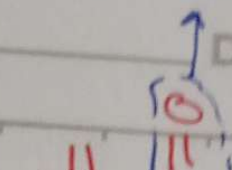
→ مجموعة من 3 قمم عند 77 تأتي من المذيب الشائع في الرنين المغناطيسي النووي، وهو الديوتيريوم الكلوروفورم، ويمكن تجاهلها 8

Two ^{13}C NMR Spectra



deshielded الأعلى حسب الأعلى

Subject Day Date

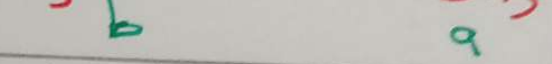


ي :

وحدهم ∴ shielded رتبهم ∴ على حسب

$$d > a > c > b$$

ex:



$a = b$

$n = 3$

$n+1 = 3+1 = 4$ ✓

Hydrogen and Carbon Chemical Shifts