

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy



١٧

Subject _____ Day _____ Date _____

- * NMR for qualitative only.
- * NMR analysis is interested in the nucleus not the e^- .
- * Atomic mass for nucleus ($P+N$)

أما الـ e^- فهو

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

فالتوزيع لـ P, N زوج يكون متساوي، وبالتالي
مارح يكون شكلها spherical (بول مغناطيس) (N, S)

* If the atomic mass is an even number

فالتوزيع لـ P, N زوج يكون متساوي ومنه شكلها spherical
مارح بول مغناطيس.

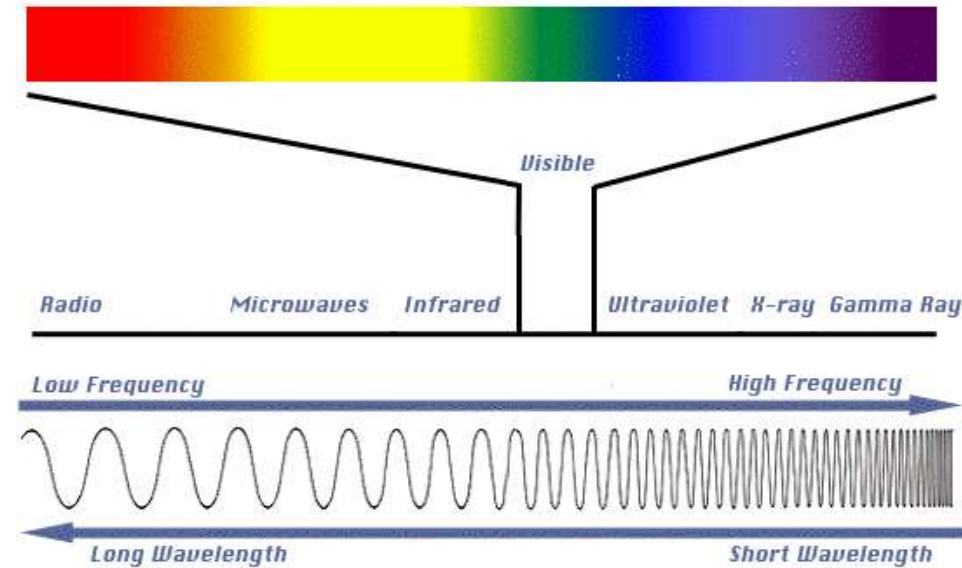
* NMR $\rightarrow$ (deformation) (فيها تشوه)

* بسلط ضوء (منها في Microwave + كل radio)
بقلب النواة $S \leftarrow N$, $N \leftarrow S$ فقط
في النواة التي بول magnetic

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.

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

^{12}C	^{13}C	^1H
$P=6$	$P=6$	$P=1 \rightarrow \text{odd}$
$N=6$	$N=7$	$N=0 \rightarrow \text{(active)}$
even (inactive)	odd (active)	

لأنهم ضمن ~~ال~~ Range

ولكن باقي ال active لا يمكن تحليلهم لأنهم يحتاجوا طاقة أعلى من موحدة بال Range تبعنا .

مثال CO_2 يشغل حيز

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

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

أما ^1H بنسبة 99.9% ✓

^2H فهو مصنع لذلك قليل الوجود

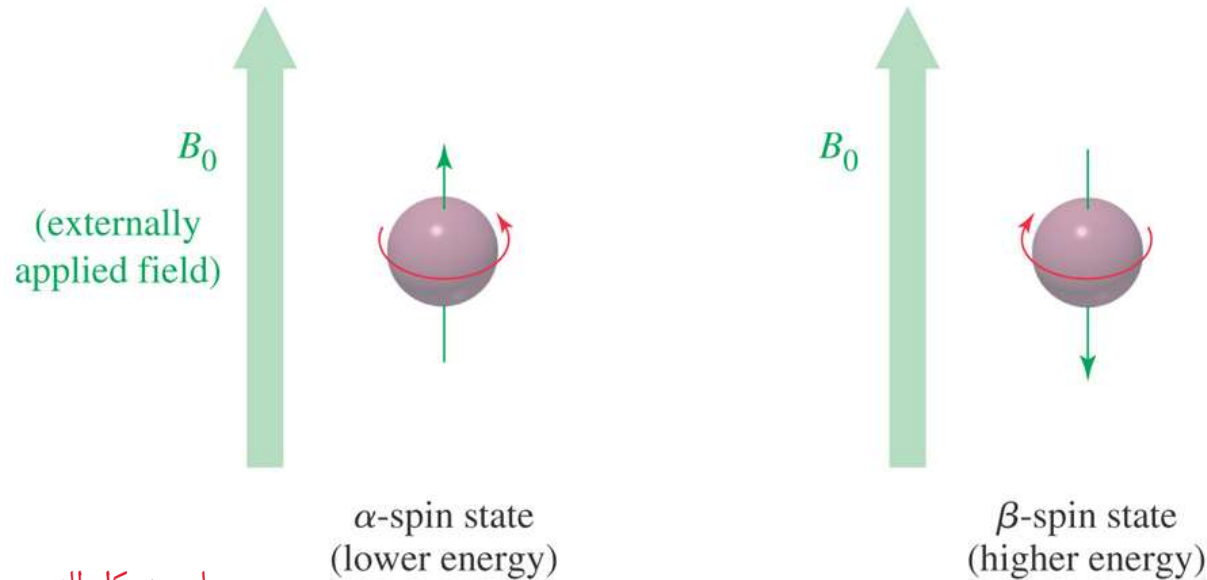
معلومه: النظائر تختلف في عدد النيوترونات فقط اما عدد البروتونات ثابت بينهم

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 مجالاً مغناطيسيًا صغيرًا.



ليست كل النوى مناسبة للرنين المغناطيسي النووي.

Not all nuclei are suitable for NMR.

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

Natural Abundance

^1H 99.9%

^{13}C 1.1%

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

يُعدّ الهيدروجين-1 والكربون-13 أهم النوى النشطة في الرنين المغناطيسي النووي في الكيمياء العضوية. الوفرة الطبيعية: 99.9%

Spectral Properties, Application and Interactions of Electromagnetic Radiation

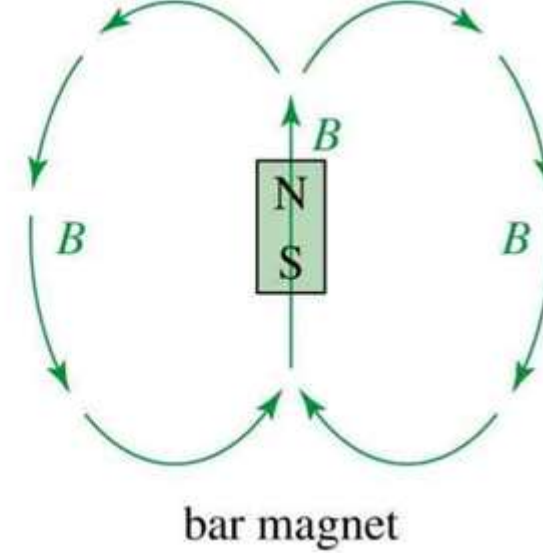
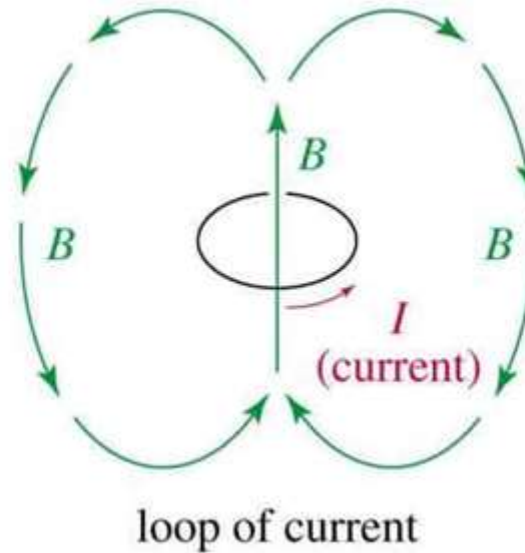
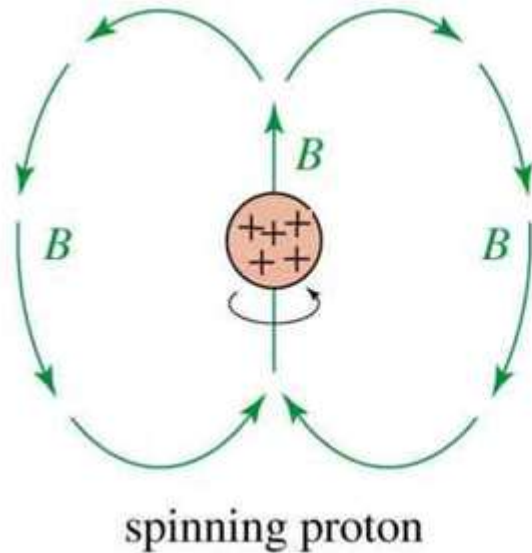
Energy		Wave Number ν	Wavelength λ	Frequency ν			
Kcal/mol	Electron volts, eV	cm^{-1}	cm	Hz	Type Radiation	Type spectroscopy	Type Quantum Transition
9.4×10^7	4.9×10^6	3.3×10^{10}	3×10^{-11}	10^{21}	Gamma ray	Gamma ray emission	Nuclear
9.4×10^3	4.9×10^2	3.3×10^6	3×10^{-7}	10^{17}	X-ray	X-ray absorption,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

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 مجالاً مغناطيسياً.

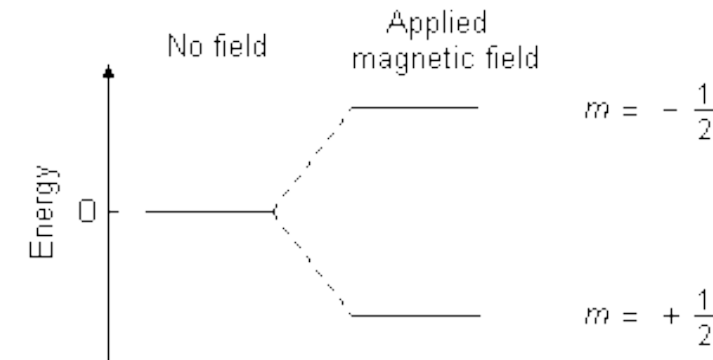


Spin Quantum Numbers

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

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.



• 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	¹ H P=1, N=0	² H P=1, N=1	¹² C P=6, N=6	¹³ C P=6, N=7	¹⁴ N P=7, N=7	¹⁶ O P=8, N=8	¹⁹ F P=9, N=10
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

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

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.

رج 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 والزيادة
بضعفها على N وبعدين
بقرر اذا انه odd او
even

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

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,...)	^2H
Odd	active	Even	Odd	Half-Integer (1/2, 3/2,...)	^{13}C
	active	Odd	Even	Half-Integer (1/2, 3/2,...)	^{15}N

إذا كان عدد البروتونات odd أو عدد النيوترونات odd أو ال atomic mass هو odd فهو active يعني وين ما الاقي odd فهو active

Atoms active in NMR

عدد ال | هذا مش مهم

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

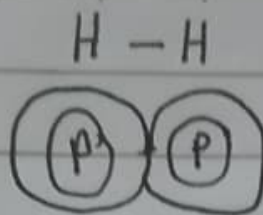
$$I = 1: {}^2\text{H}, {}^{14}\text{N}$$

$$I = 3/2: {}^{15}\text{N}$$

Atoms active in NMR

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

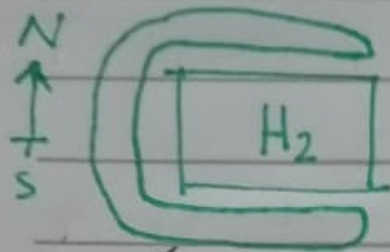
ex: H_2



$$P=1$$

$$N=0$$

الفكرة العامة:



external or applied
magnetic field B_0

* غاز ال H_2 يشغل حين لنعتبر انه
حطينا به مجال مغناطيسي، فالأنوية
رح ترتب حالها ~~بوجه متساوي~~ كالنأي:

* اذا مع اتجاه المجال بسميه α

* اذا عكس اتجاه المجال بسميه B

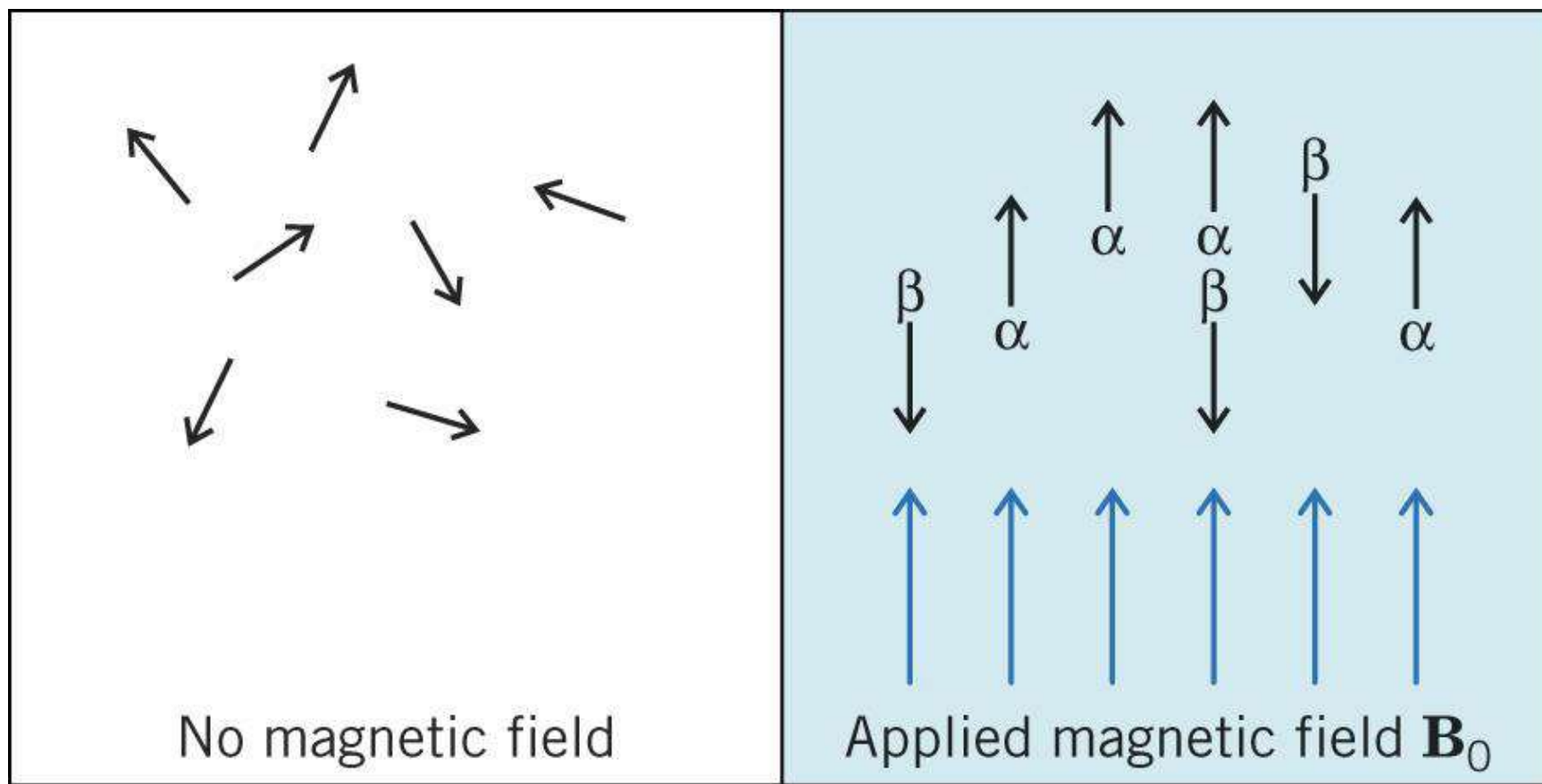
Microwave-radio
energy

بعد ما نسلط عليه الضوء، اكتسبوا طاقة

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

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

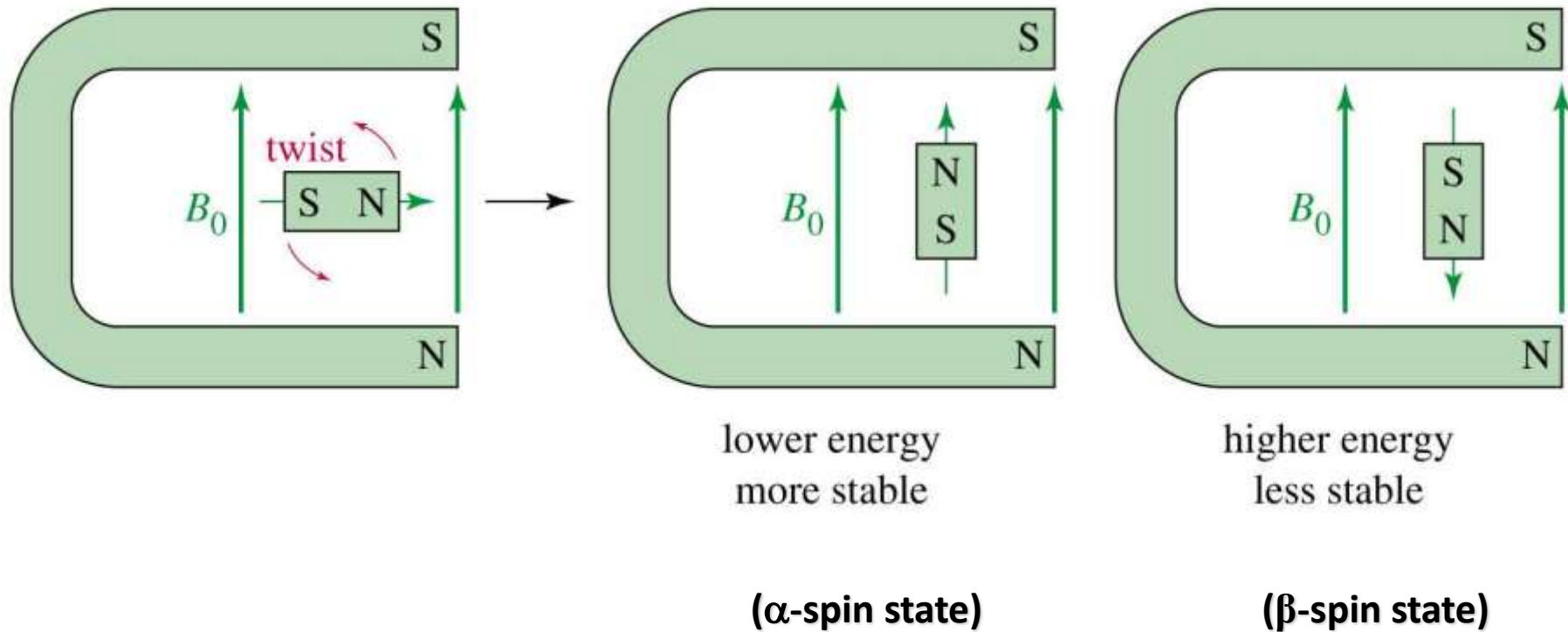
طبعا بما انه ال H_2 متشابهين رح
تطلع لي peak وحده



(a)

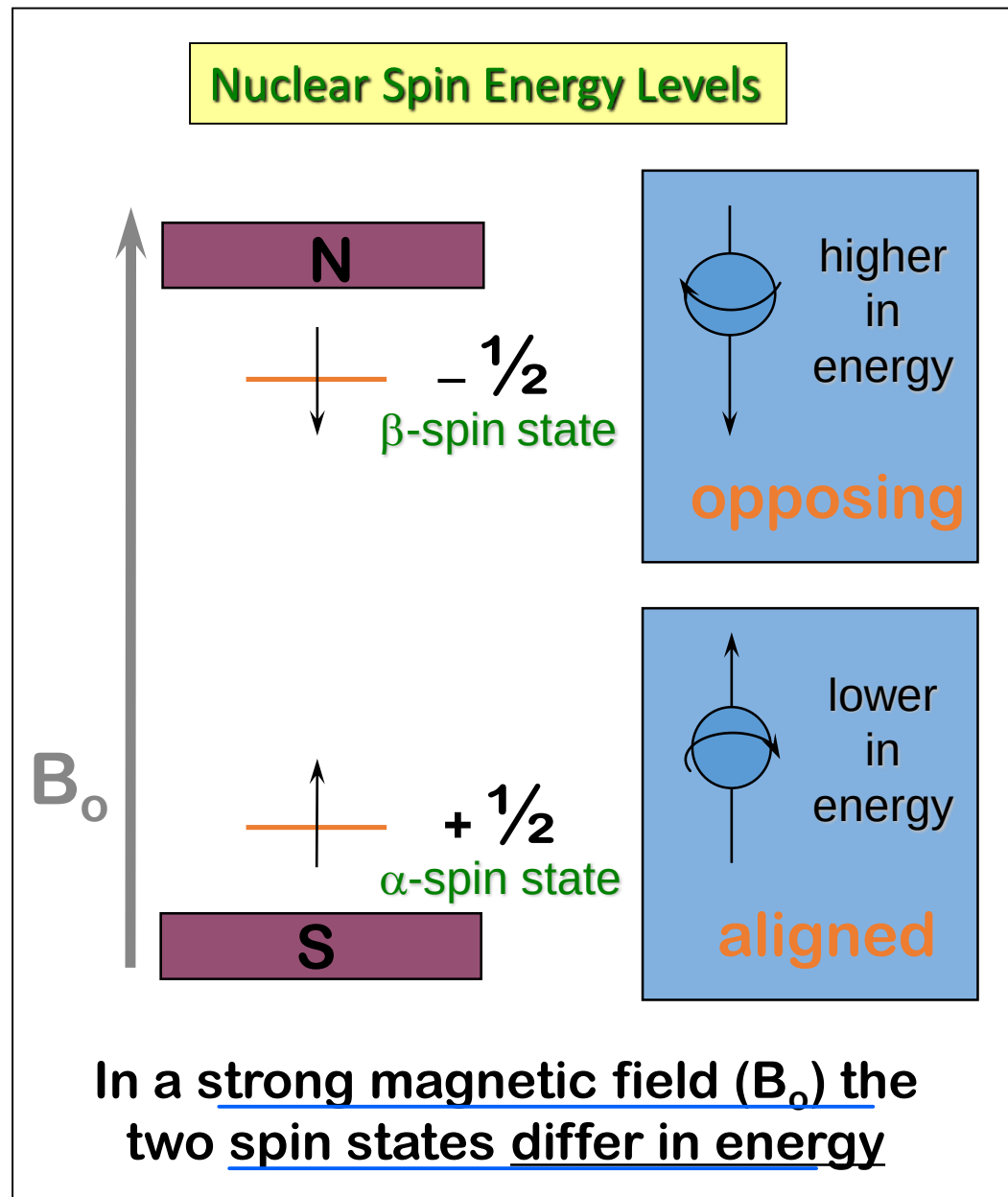
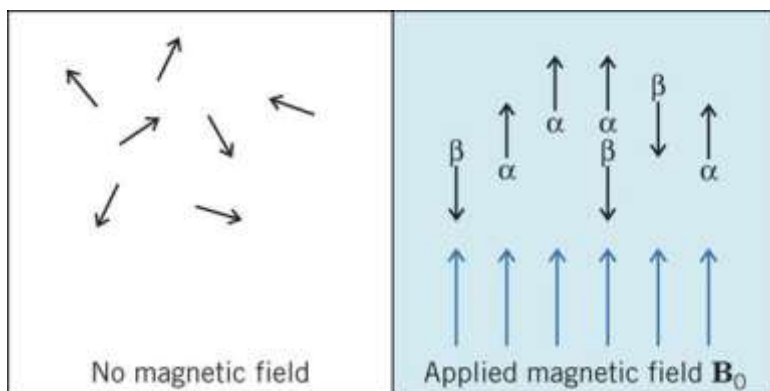
(b)

Behavior of spinning protons with external magnetic field



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 B_0 ، تصطف مغازلها
موازية للمجال المطبق، إما
متوازية (حالة المغزل α)
أو معاكسة (حالة المغزل
 β) للمجال الخارجي.

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

frequency

external magnetic field

* قانون

$$\Delta E = h\nu$$

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

ex: IF the gyromagnetic ratio for ^1H = 26.752, 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 من ^{13}C مع أنه ^{13}C أثقل ليس كذلك؟

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

~~60 MHz~~

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)**

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

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

**Energy of β -state
(spin opposed)**

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

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

**Energy difference
between the two
state**

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

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

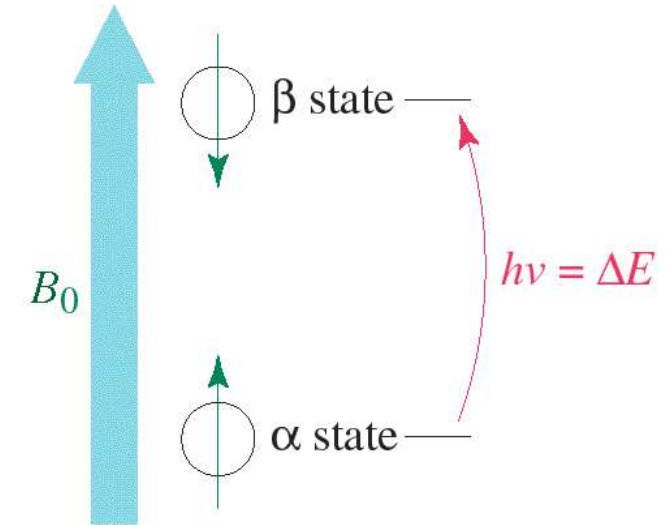
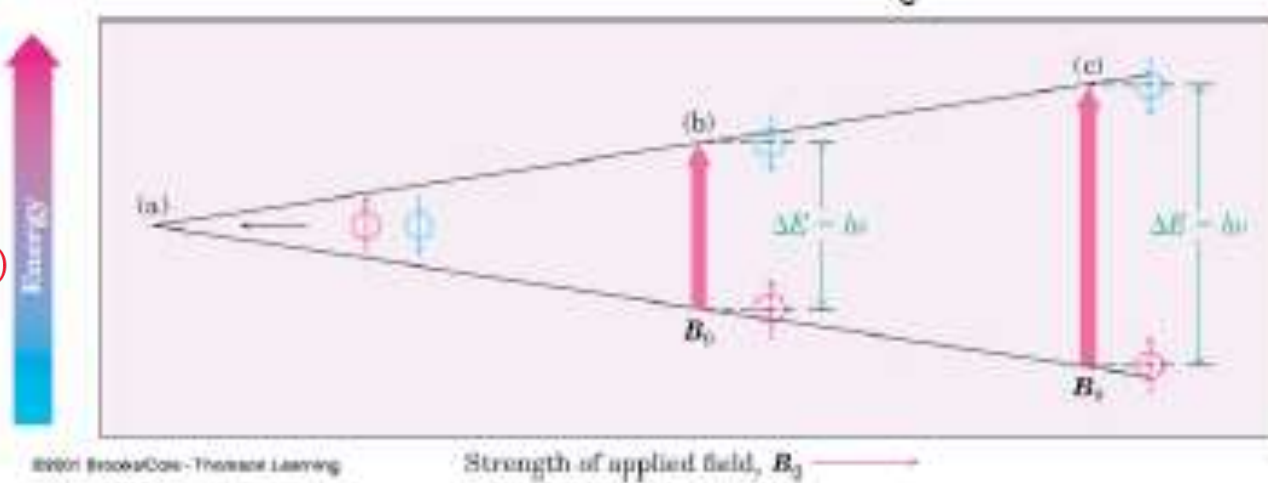
$$\Delta E = \cancel{h}\nu = \frac{\gamma h}{2\pi} B_0$$

ΔE and Magnet Strength

The energy difference between aligned and opposed to the external magnetic field (B_0) is generally small and is dependent upon B_0

Applied EM radiation (radio waves) causes the spin to flip and the nuclei are said to be in **resonance** with B_0

يكون فرق الطاقة بين
النوى المتوافقة
والمتعاكسة مع المجال
المغناطيسي الخارجي
(B_0) صغيرًا بشكل عام
ويعتمد على B_0 .
يتسبب الإشعاع
الكهرومغناطيسي
المطبق (موجات
الراديو) في انقلاب اللف
المغزلي، ويُقال إن
النوى في حالة رنين مع
 B_0 .



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

B_0 = external magnetic field strength

γ = gyromagnetic ratio

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

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

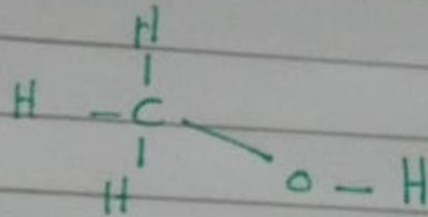
. In a 14,092 gauss field, a 60 MHz (60,000,000) photon is required to flip a proton.

. Low energy, radio frequency.

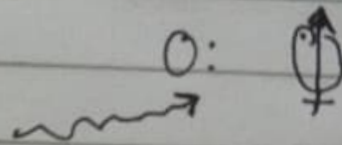
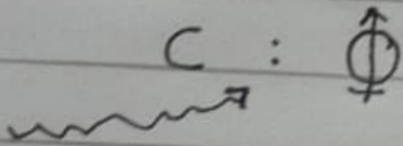
Subject _____

Day _____

Date _____

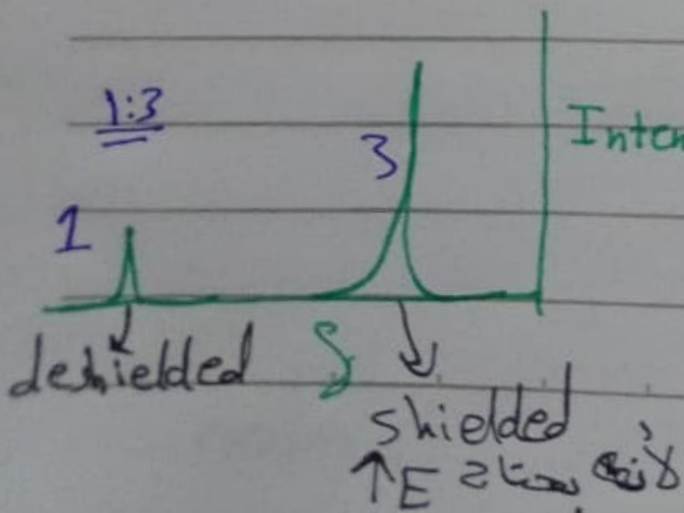
ex% $\text{CH}_3 - \text{OH}$ 

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



* في حالة C-H ، الكربون قريبة جداً من ال H من ناحية الكهروسلبية وبالتالي الرابطة جاي تقريبا بالنصف فبالتالي لما أسقط طاقة أوضوء ، جزء منها رح يصطدم بال electrons وبالتالي مش كل الطاقة راحت للأتوية.
 * أما في حالة O-H ، الأوكسجين ساحة ال e^- لنحوها أكثر ولهايك الاصطدام بالالكترونات شبه معدوم وبالتالي الطاقة كاملة رايحة للأتوية.

* فيسمى C-H shielded وال O-H deshielded



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

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 بالإلكترونات تحميها من المجال الخارجي.

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

تنشئ الإلكترونات الدائرة مجالاً مغناطيسياً مستحثاً يُعاكس المجال المغناطيسي الخارجي.

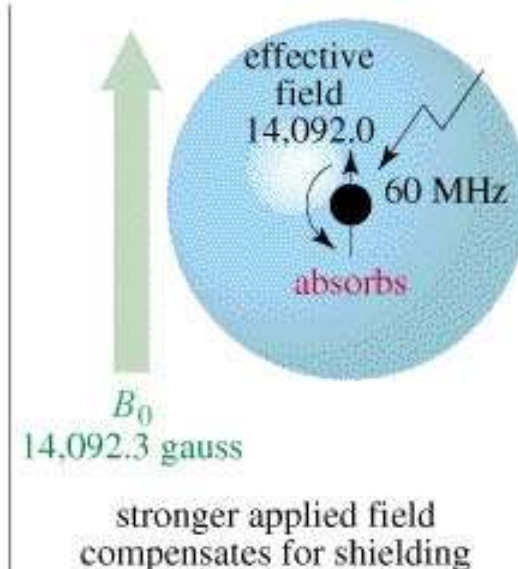
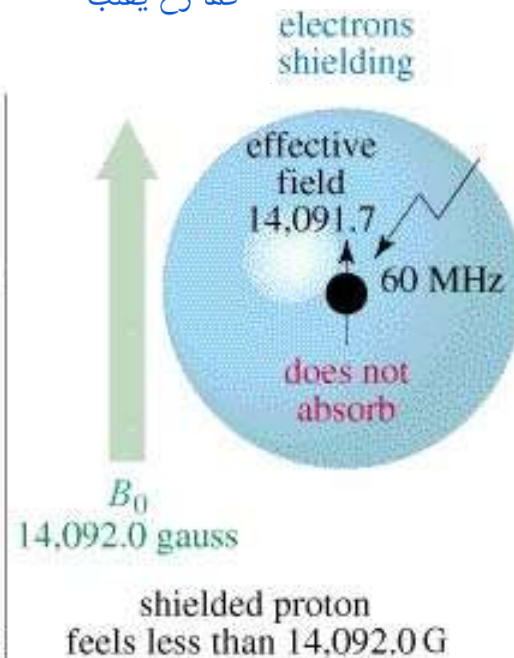
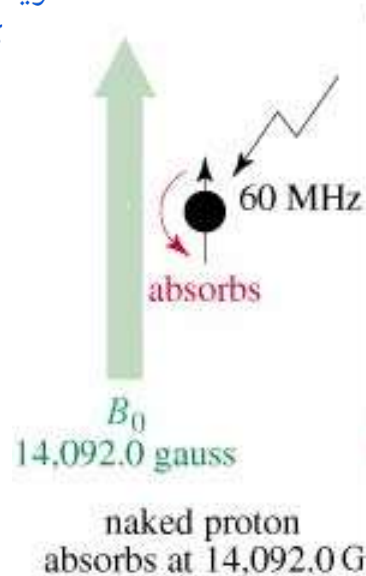
Shielded Protons

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 الطاقة وبالتالي انا لازم اعطي طاقة
اعلى من الطاقات اللازمة عشان توصل
للانوية الطاقة الكامله اللي بتقدر تقلبها فلو
كانت الطاقة اقل بشوي ما رح يقلب

في عندي 0.3 بوخذها الالكترون
فما رح يقلب



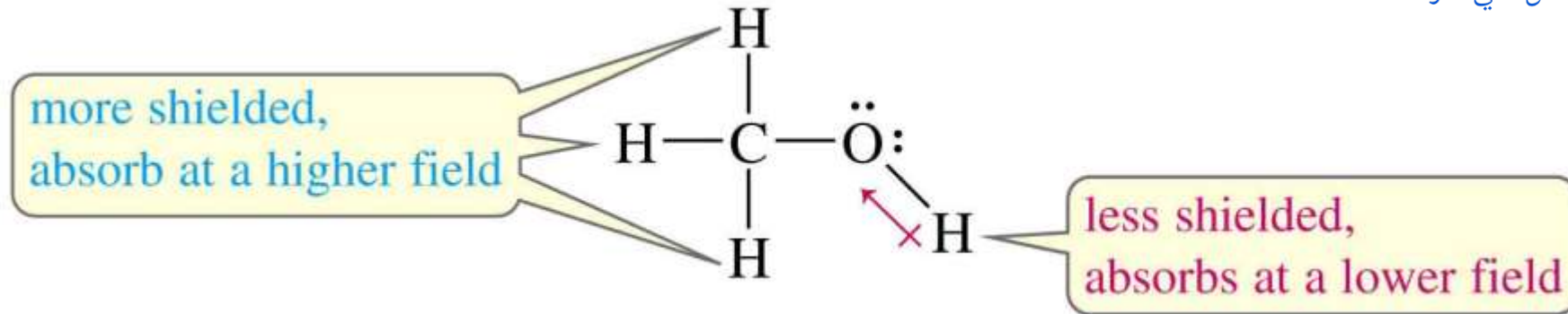
فبروح بزبد هاي ال 0.3 من
البداية الي بتسحبه الالكترونات

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

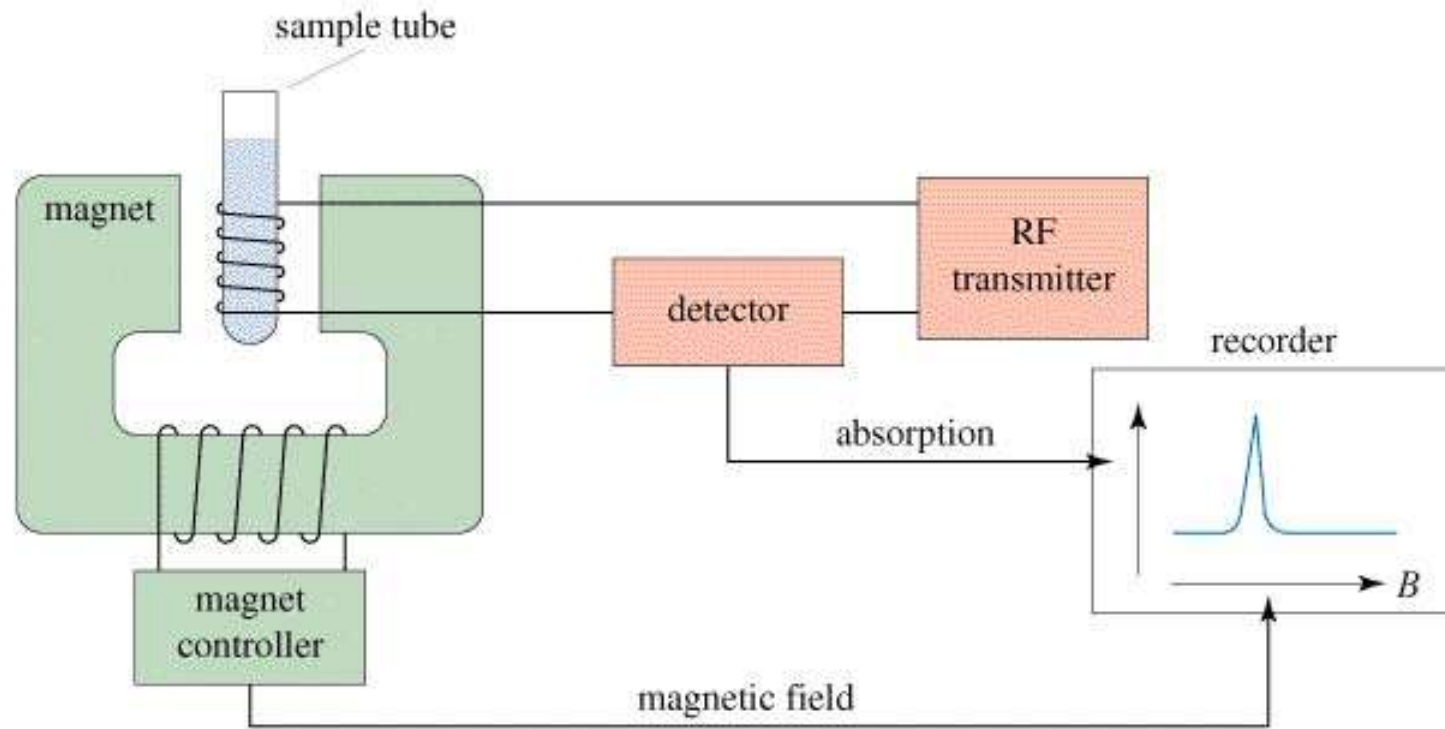
• شدة الإشارة تدل على عدد البروتونات من ذلك النوع.

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

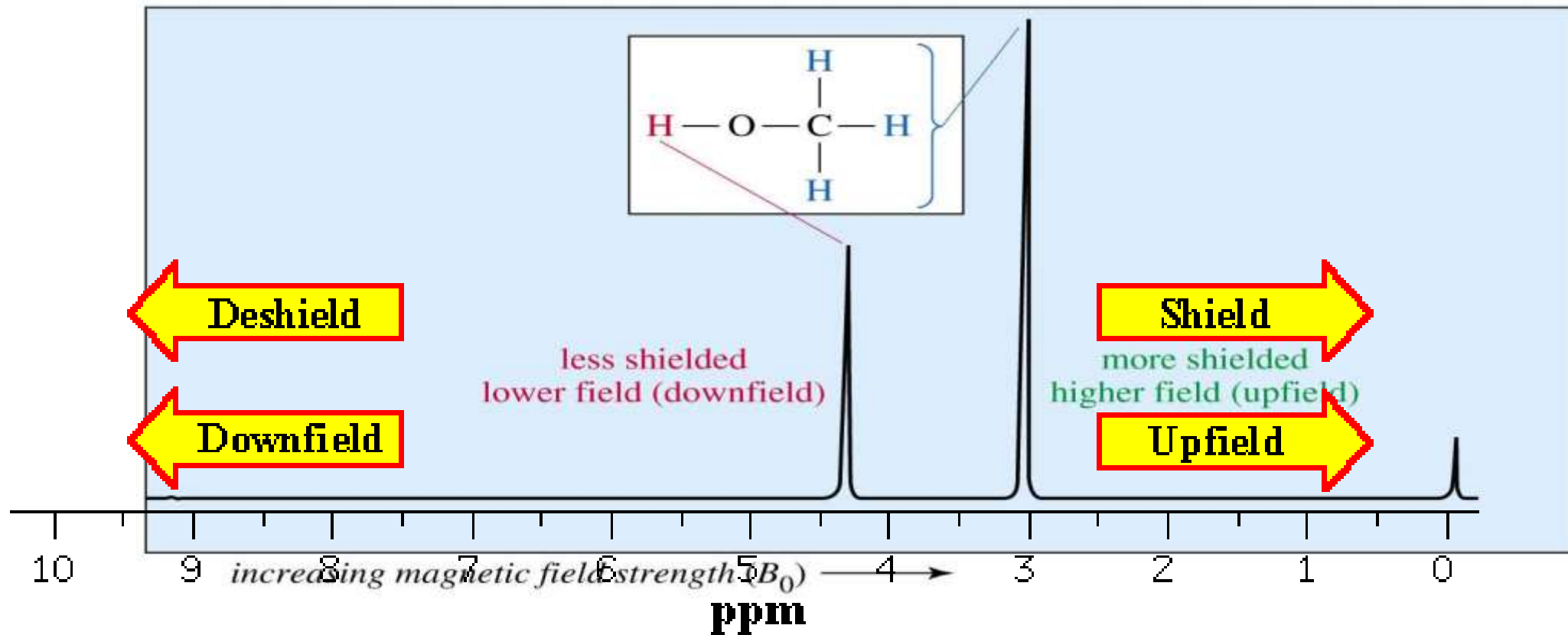
إذا ال H بينها وبين ال H الثانية على كربونة مجاورة ثلاث روابط رح يصير عندي splitting يعني رح ياثروا على بعض اما اذا اكثر ما رح ياثروا على بعض

يُشير انقسام الإشارة إلى عدد البروتونات على الذرات المتجاورة.

The NMR Spectrometer

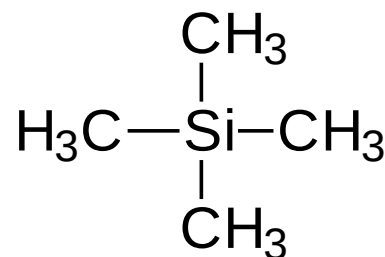


The NMR Graph



Tetramethylsilane

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



عنده 12 C-H

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 كهروسلبية من الكربون، فإن بروتونات TMS محمية بشكل كبير. تُعرّف 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 ميغاهرتز.
- 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 نوحدها
كلها بال Hz

δ = Chemical shift (ppm)

V_H = Frequency of proton

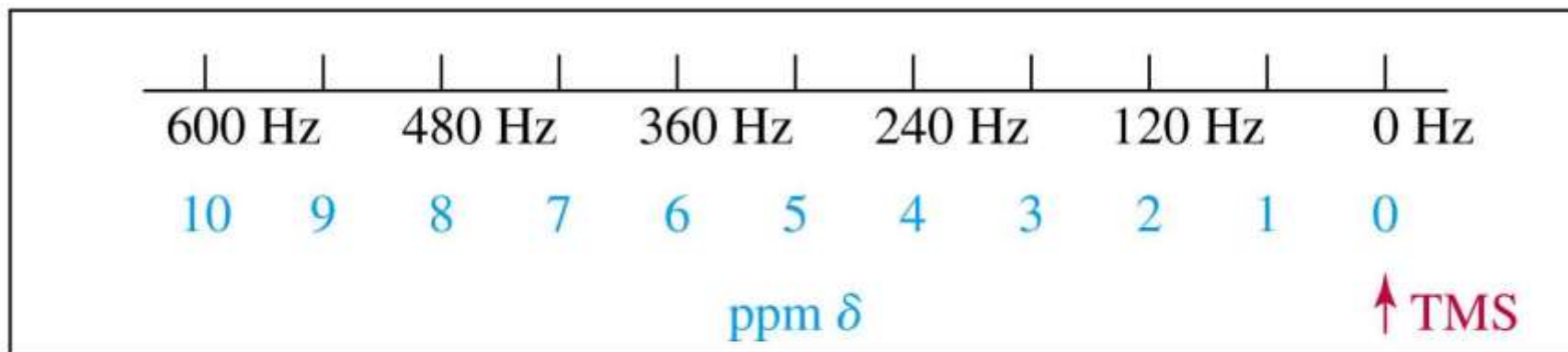
$V_{TMS} = 0$

$V_{NMR} = 60 \text{ MHz or } 100 \text{ MHz or } 300 \text{ MHz}$

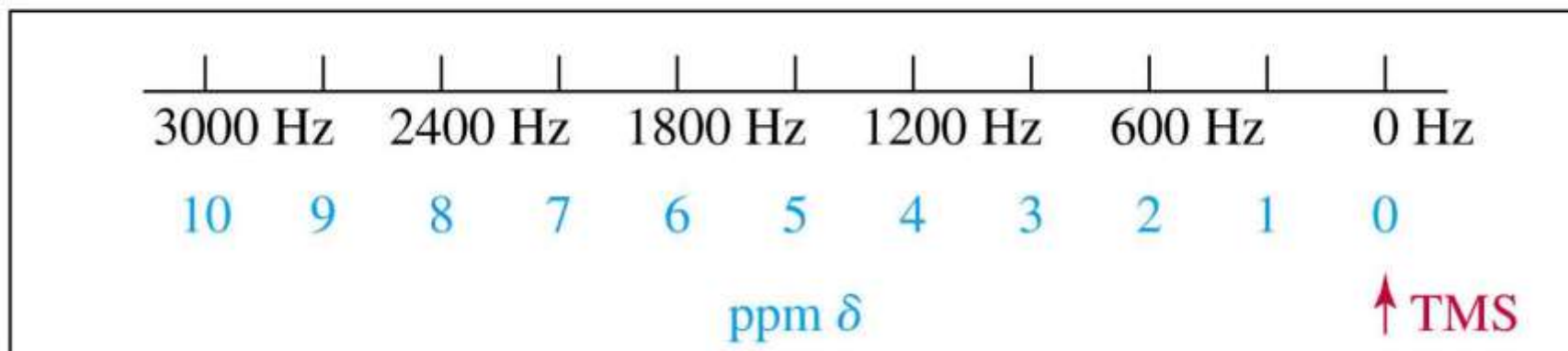
$1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ Hz}$

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
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	80.2	highly shielded
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$	83.0	2.8 ppm deshielded
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	85.3	2.3 ppm more deshielded
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	87.2	1.9 ppm 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



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 ₂ Cl ₂	CH ₃ F	CH ₃ OH	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I	CH ₄	(CH ₃) ₄ Si
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
واحد مع الكربون وواحد
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
deshielded زاد ال

Type of Proton	Approximate δ	Type of Proton	Approximate δ
alkane ($-\text{CH}_3$)	0.9	>C=C<CH_3	1.7
alkane ($-\text{CH}_2-$)	1.3	Ph—H	7.2
alkane ($-\text{CH}-$)	1.4	Ph—CH ₃	2.3
$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—CH}_3$	2.1	R—CHO	9–10
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.5	R—COOH	10–12
R—CH ₂ —X (X = halogen, O)	3–4	R—OH	variable, about 2–5
>C=C<H	5–6	Ar—OH	variable, about 4–7
		R—NH ₂	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.

بعدت ال double bond فضعف السحب

بنزين اعلى

تولوين بتضعف

هون double bond و O

دايركت فالسحب اعلى

هون double bond و 20 فالسحب

اعلى بكثير وهو اعلى deshielded

كحول aliphatic

كحول aromatic

amine

في الكحولات كل ما تزيد ال R
بزيد الدفع

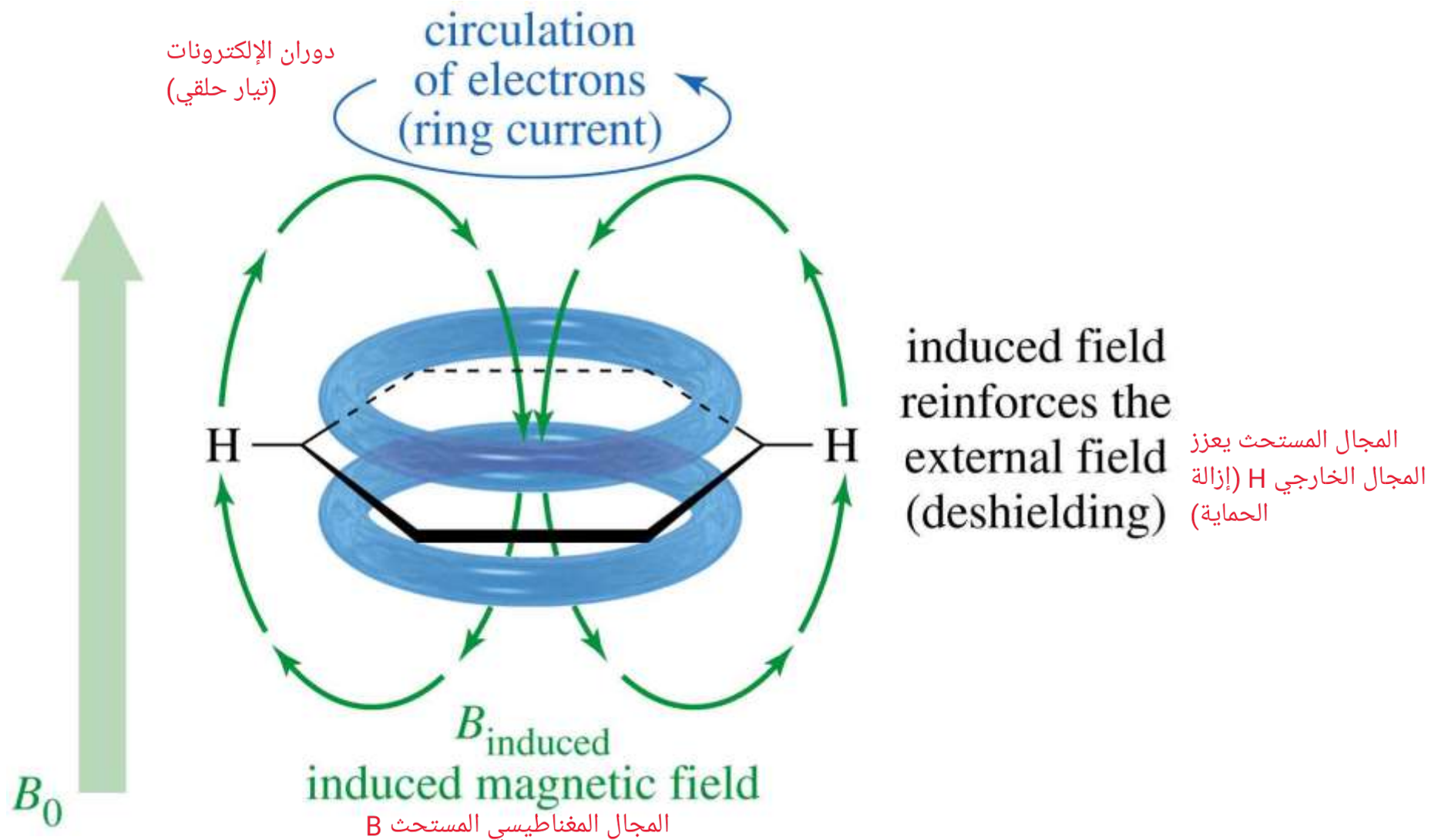
وكل ما يزيد الدفع يزيد السحب
من الاكسجين

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

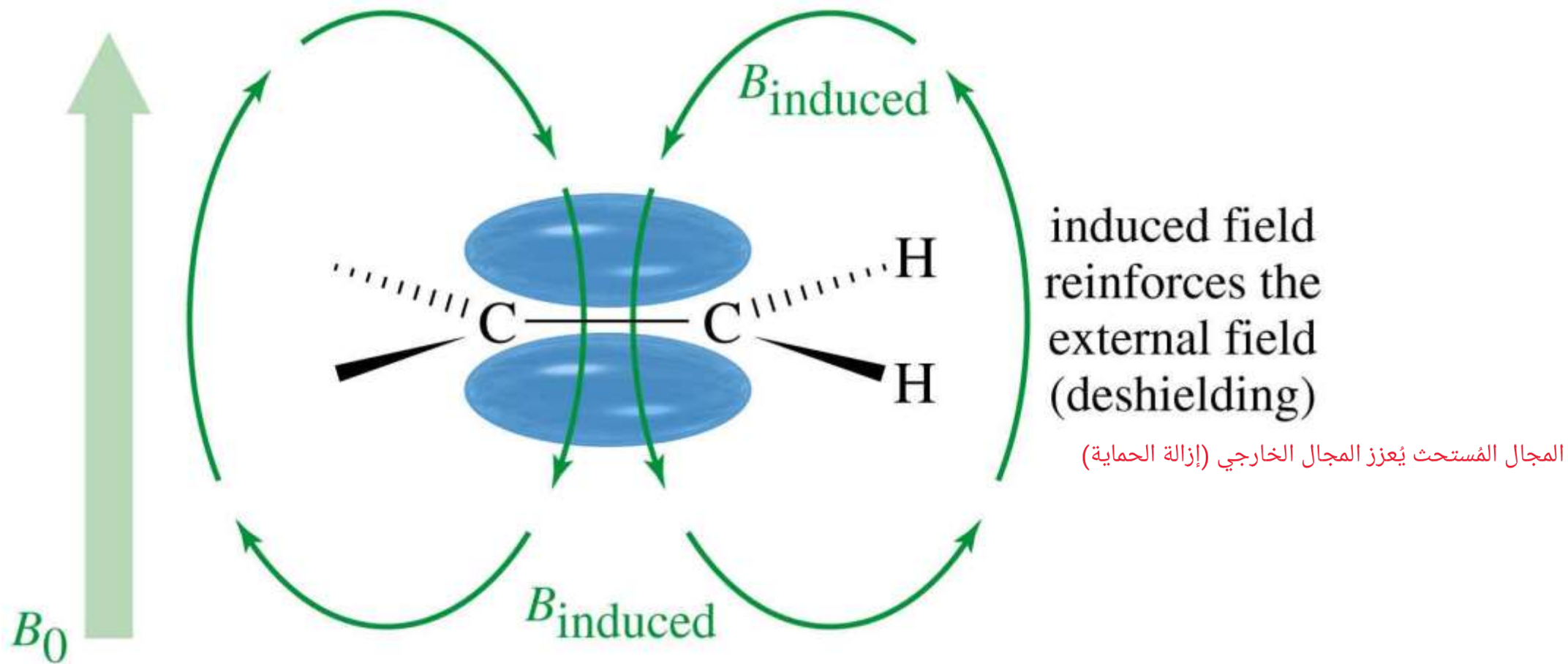
هالوجين او O

ال double bond جاي
دايركت عشان هيك اعلى

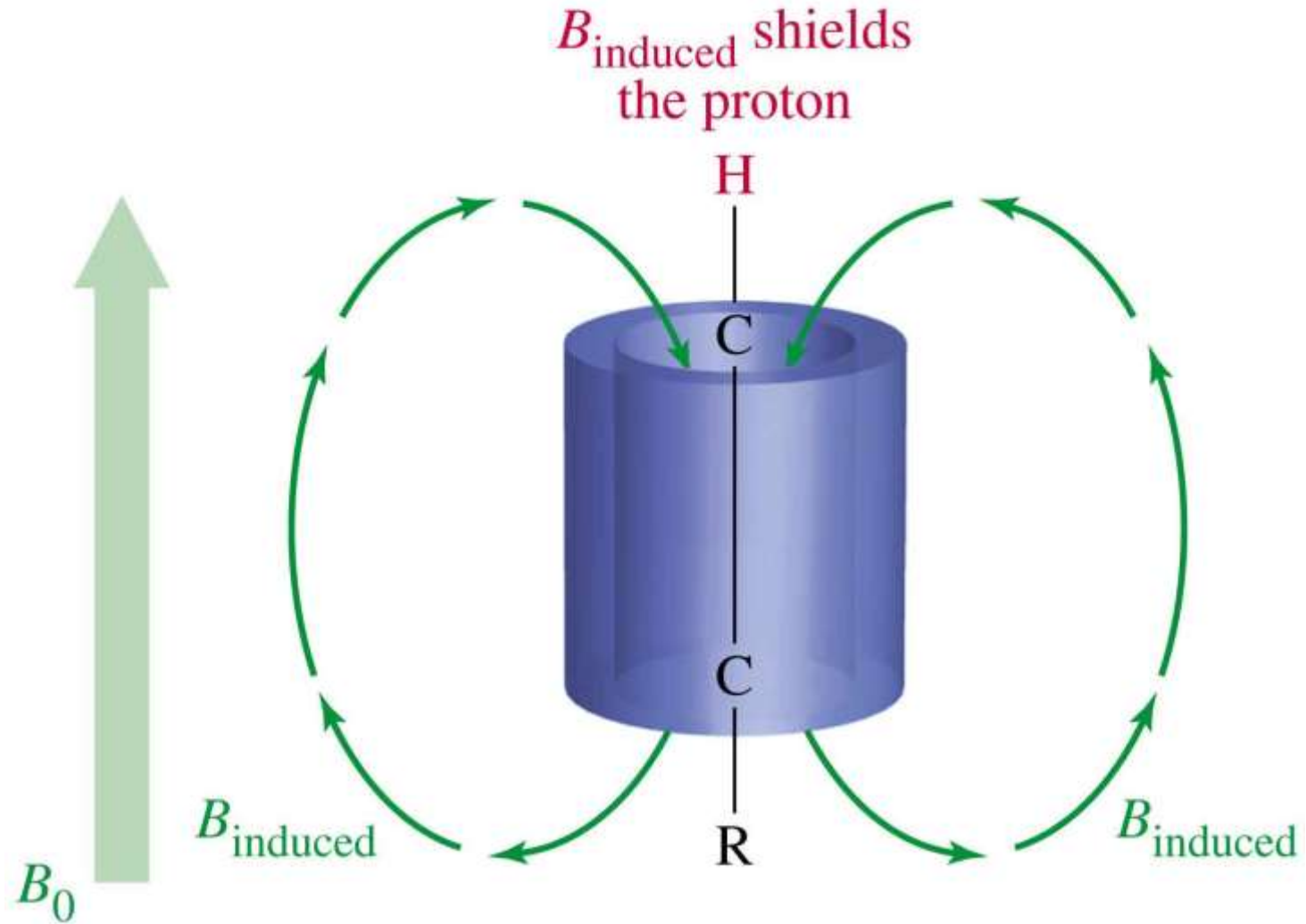
Aromatic Protons, $\delta 7\text{--}8$



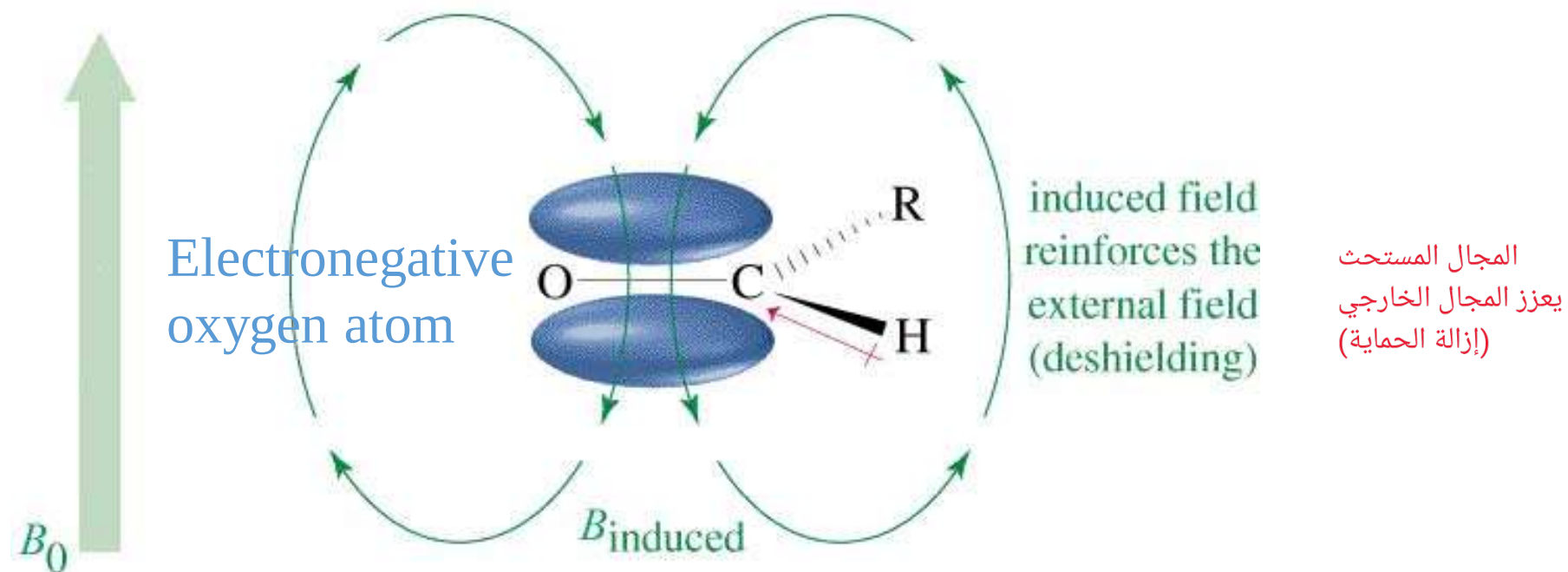
Vinyl Protons, $\delta 5\text{-}\delta 6$



Acetylenic Protons, $\delta 2.5$



Aldehyde Proton, $\delta 9\text{-}\delta 10$



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 $\delta 3.5$ for N-H and $\delta 4.5$ for O-H. • تعمل الروابط الهيدروجينية في المحاليل المركزة على إزالة الحماية عن البروتونات، لذا تكون الإشارة حوالي 3.5 لـ N-H و 4.5 لـ O-H.
- Proton exchanges between the molecules broaden the peak. • يؤدي تبادل البروتونات بين الجزيئات إلى توسيع الذروة

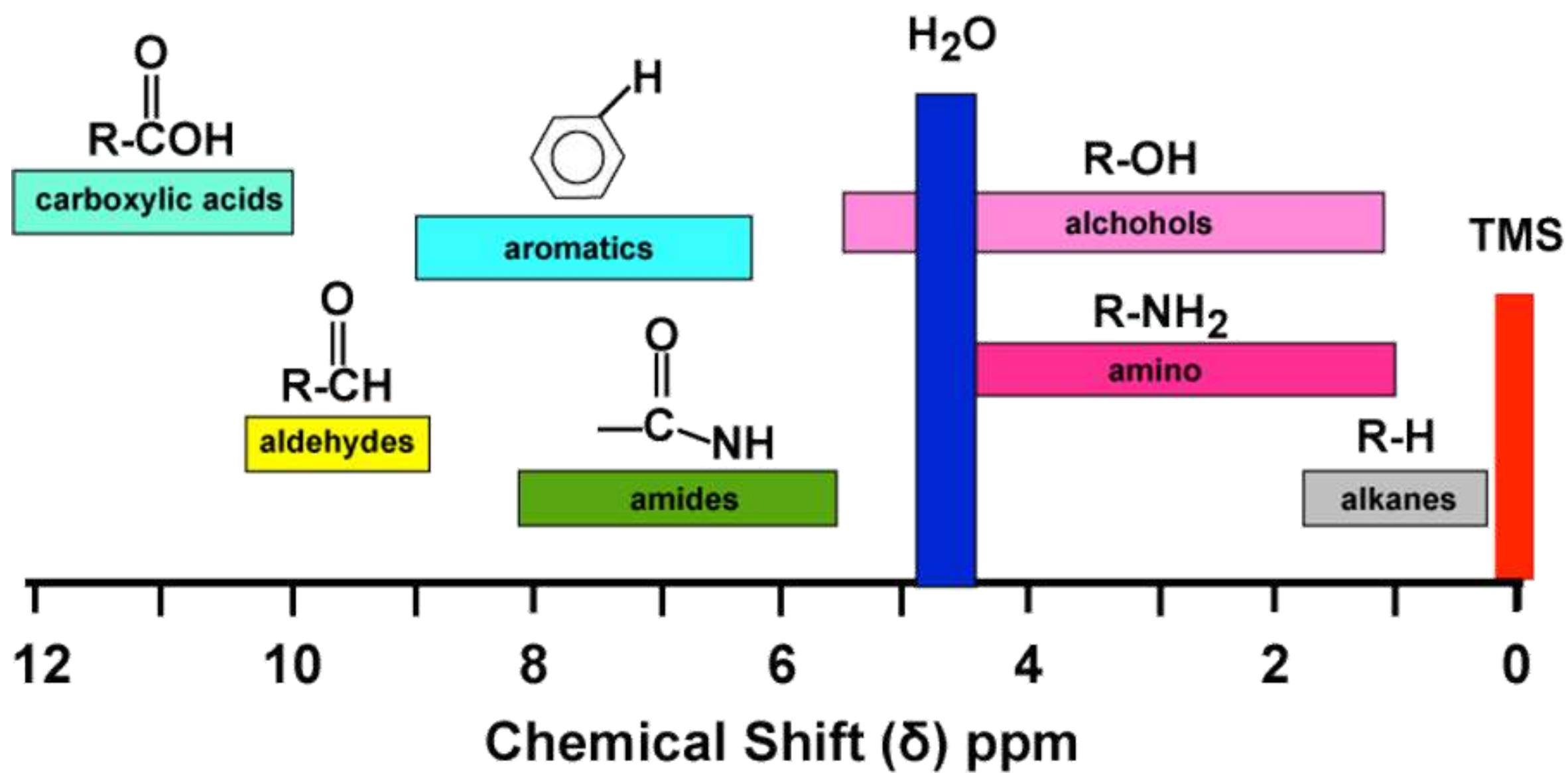
Subject _____ Day _____ Date _____

ex: CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
تبعهم من ناحية deshielded ؟

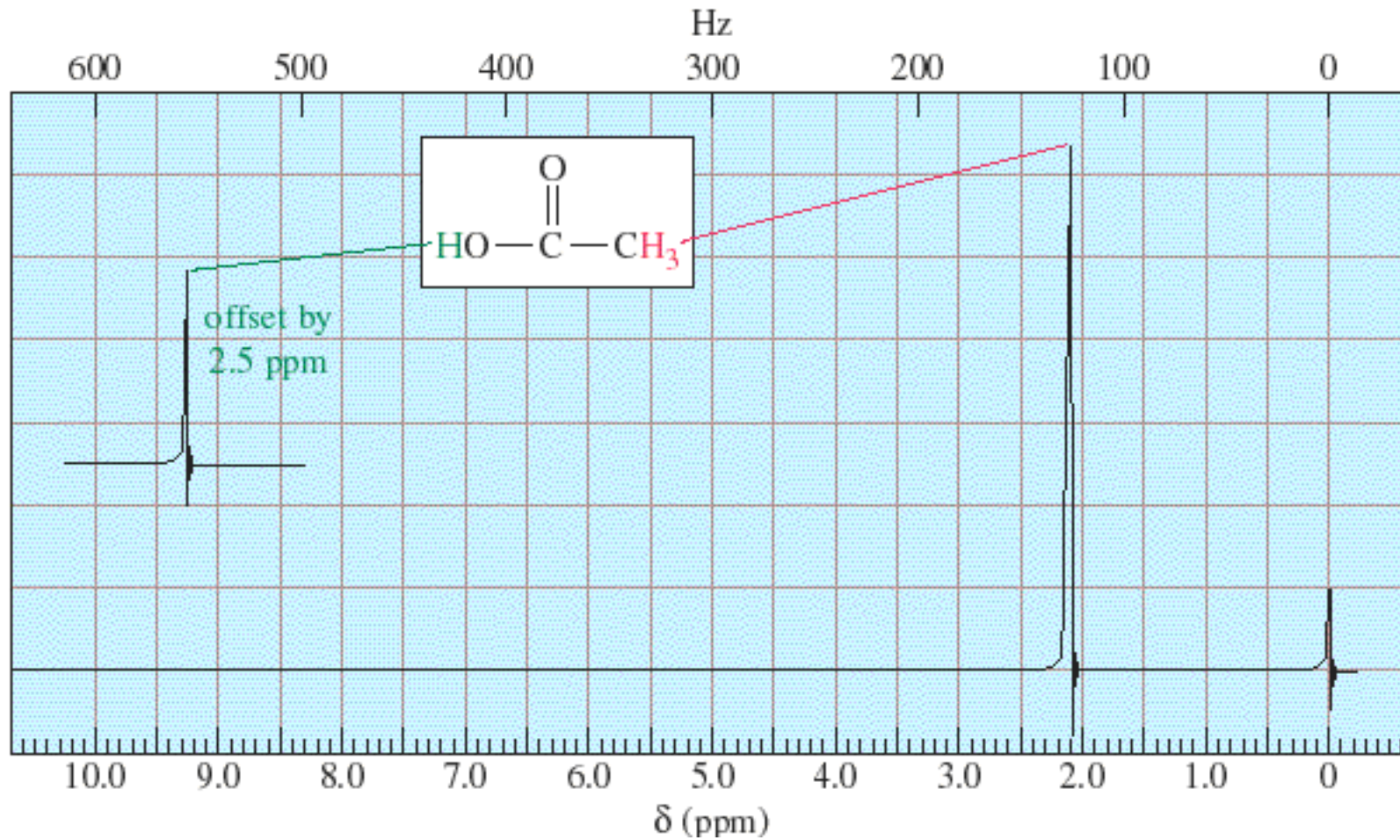
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_3\text{OH}$

~~معلومات~~ :- ~~كل ما زادت~~

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



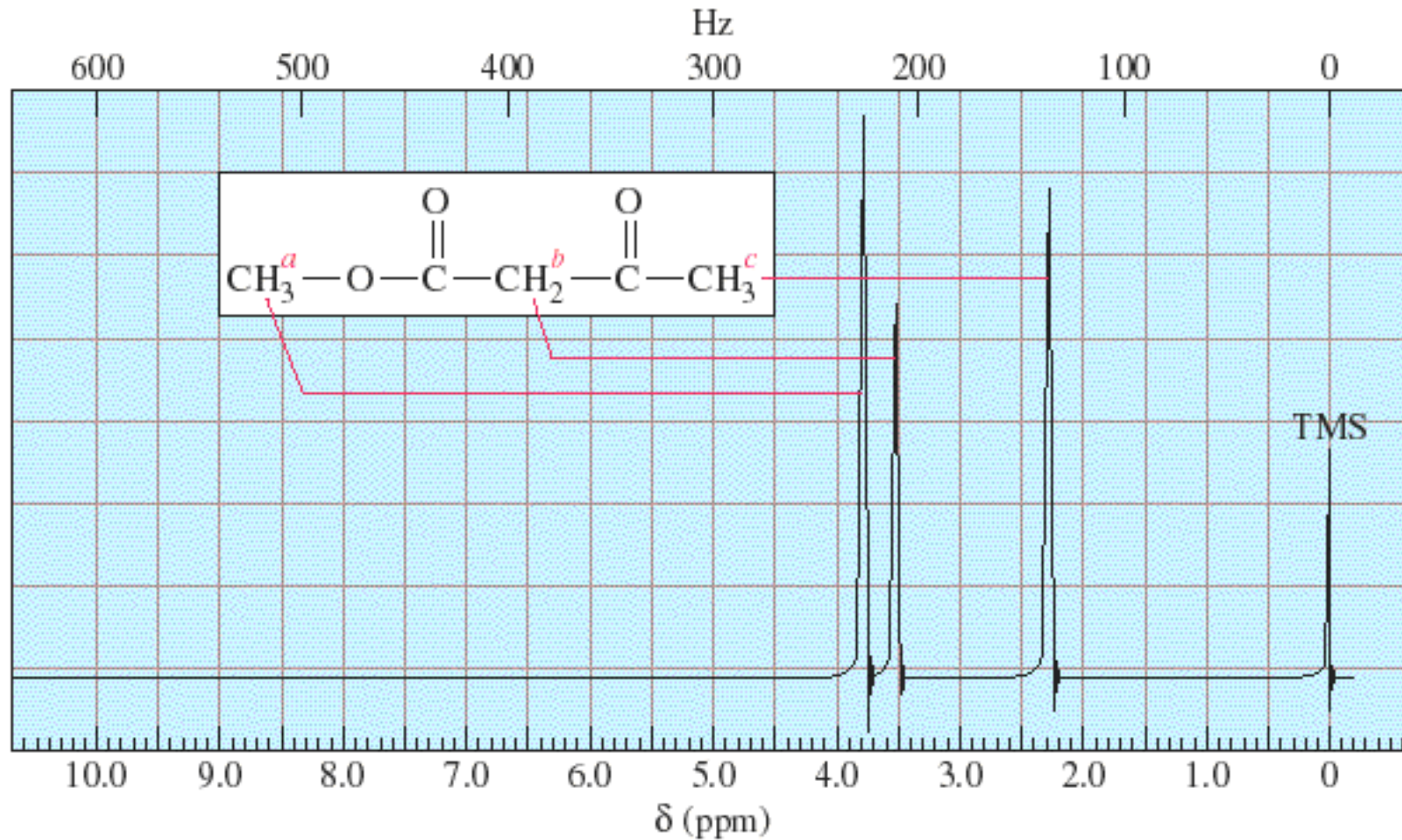
Carboxylic Acid Proton, $\delta 10+$



Number of Signals

Equivalent hydrogens have the same chemical shift.

للهدروجينات المتكافئة
نفس الإزاحة الكيميائية.

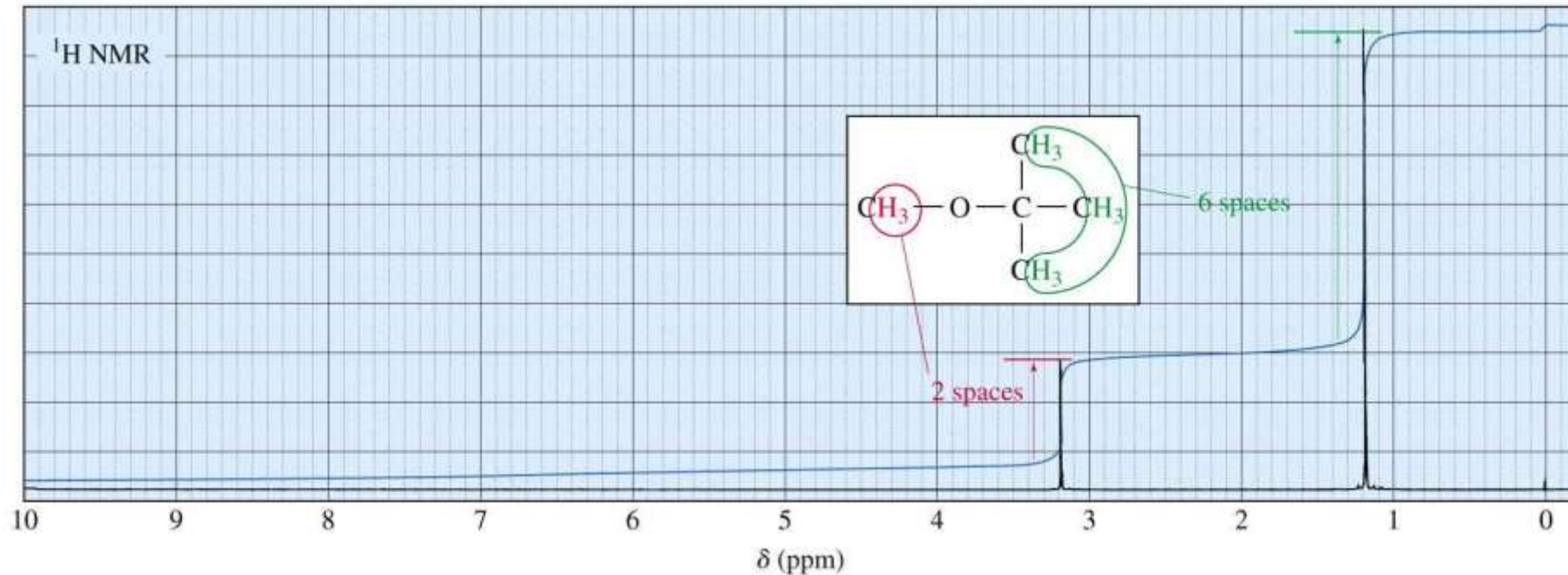


Intensity of Signals

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

شدة الإشارات

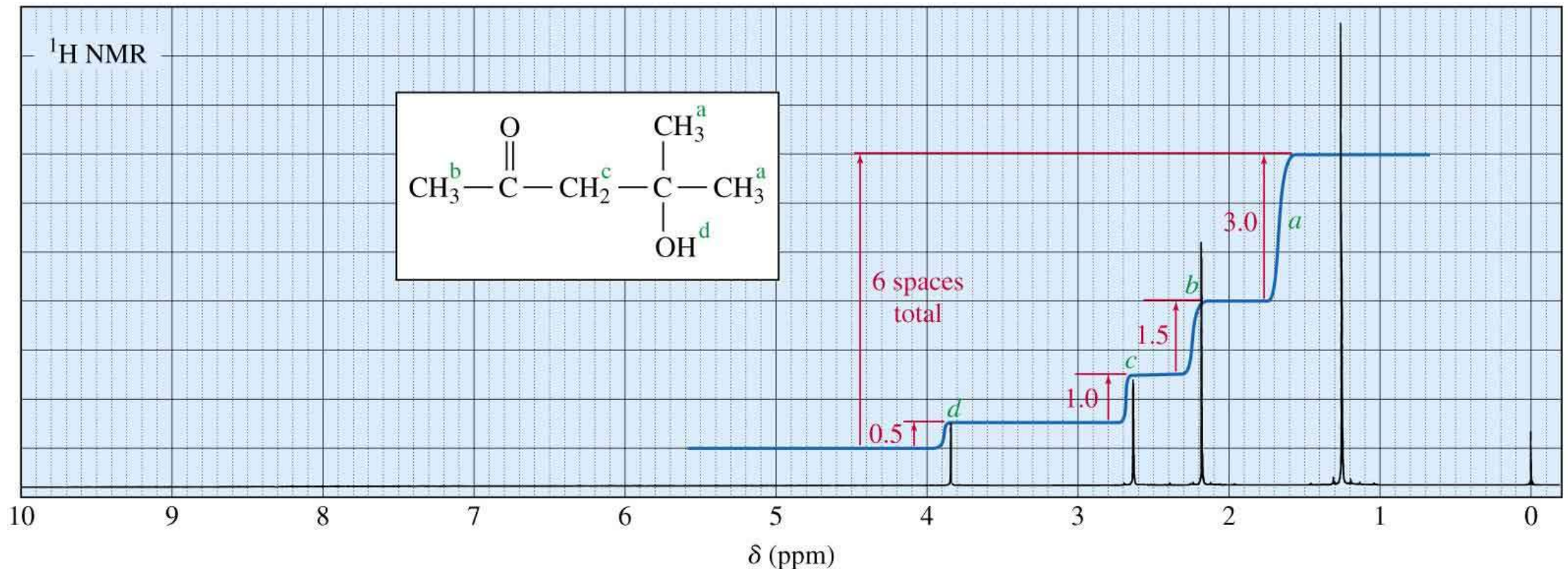
• تتناسب المساحة تحت كل قمة مع عدد البروتونات. • موضحة بواسطة أثر التكامل.

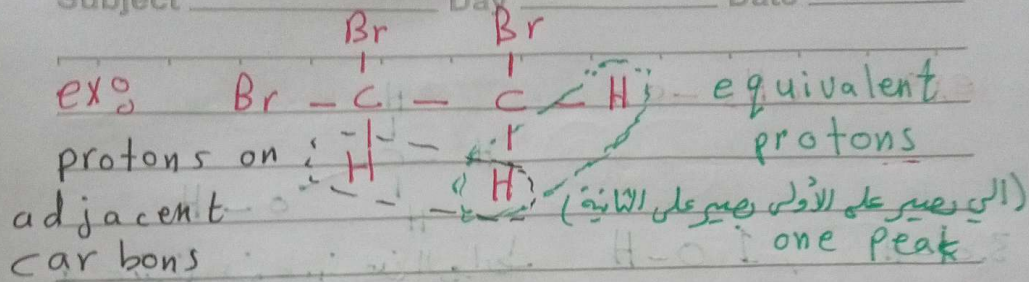


How Many Hydrogens?

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

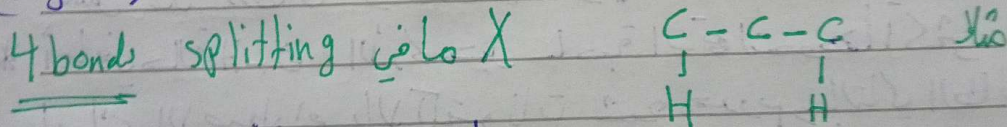
عند معرفة الصيغة الجزيئية، يمكن إسناد كل تسلسل صحيح إلى عدد معين من ذرات الهيدروجين.



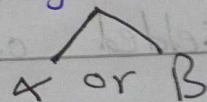


* وبالتالي ال adjacent carbons عليها بروtons رجع تأثير على بعضها و تعمل splitting
* هناك شرطين لل splitting -

① خط sigma : ② يجب أن ينفصل بينهم 3 bonds (sigma)

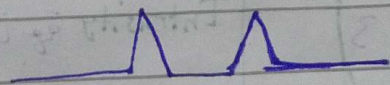


* لما أحل ال عليها 2 H واسقط الضوء رجع تصطدم بال adjacent proton (1) ورجح تطلع ال peak (doublet)



بنفس الطول

النسبة 1:1



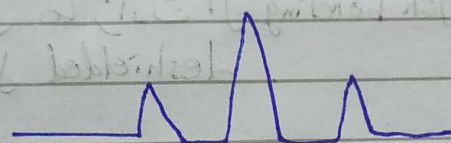
* أما لما أحل ال عليها 1 H رجع تصطدم بال 2 adjacent protons

$\alpha, \alpha \rightarrow 1$

$\alpha, \beta \rightarrow 2$

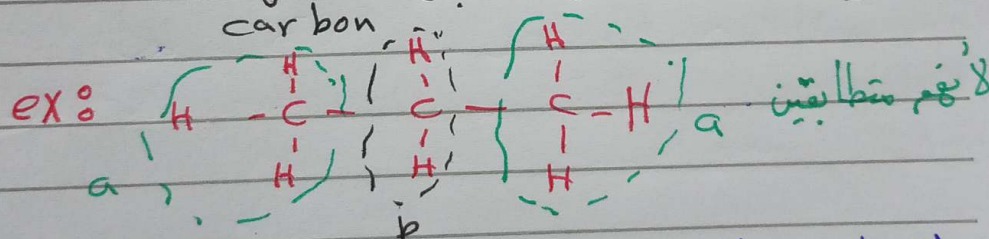
$\beta, \alpha \rightarrow 1$

فرج تطلع (triplet) بنسبة 1:2:1



قاعدة ال splitting $N + 1$

حيث N عدد ال H بال adjacent carbon



$a = N + 1 = 2 + 1 = 3$ (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		
<i>Number of Equivalent Protons Causing Splitting</i>	<i>Number of Peaks (multiplicity)</i>	<i>Area Ratios (Pascal's triangle)</i>
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

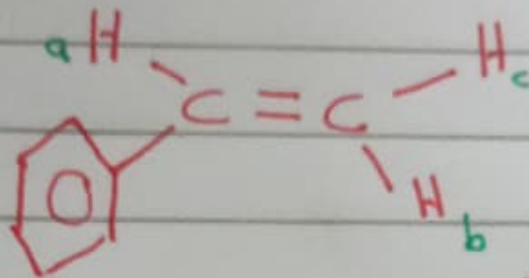
Range of Magnetic Coupling

- 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.

* coupling

في حالة وجود
 ring
 = double bond
 chiral

ex:



$H_c \neq H_d$

non equivalent

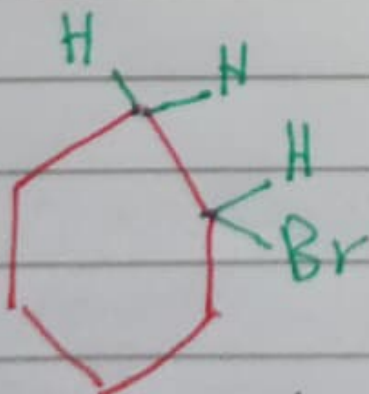
$H_a - H_c \neq H_c - H_d$ ← كاسية *

* إذا متشابهين تمامًا ← equivalent

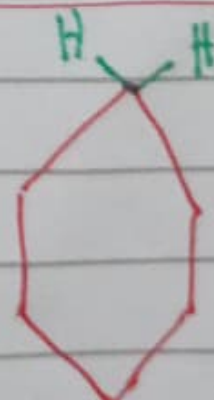
* إذا وحدة مختلفة، حيز coupling

وقاعدة n+1 غير مطبقة لا تزال X

ex:

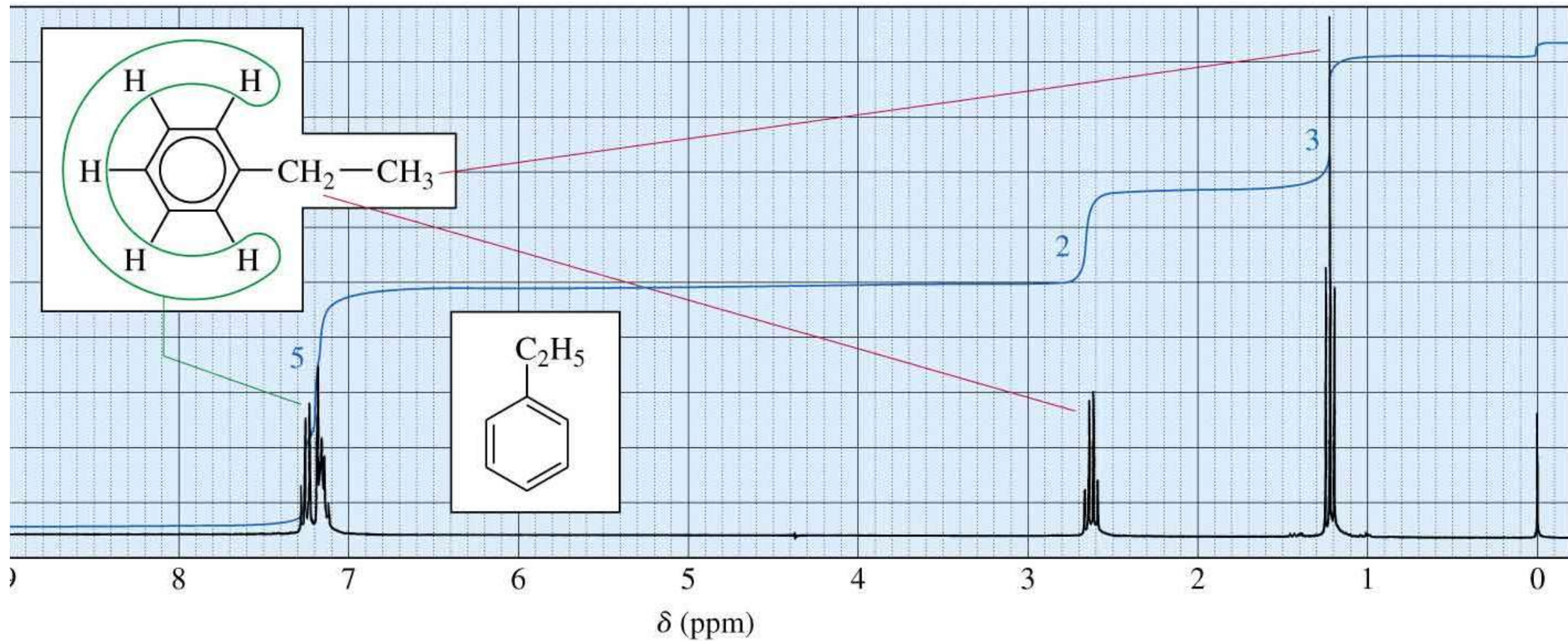


non-equivalent.



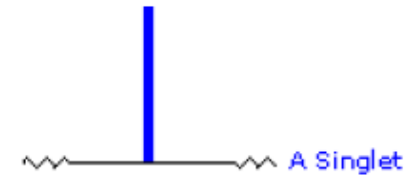
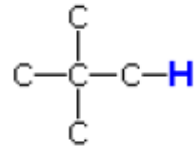
equivalent

Splitting for Ethyl Groups

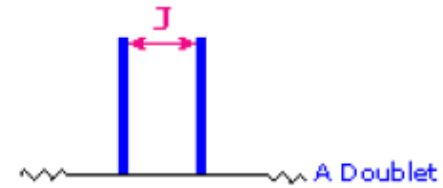
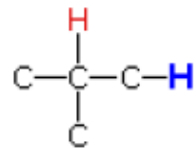


بنشوف التأثير انهم بفصلو عن بعض

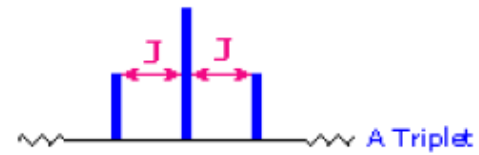
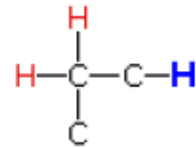
No Coupled
Hydrogens



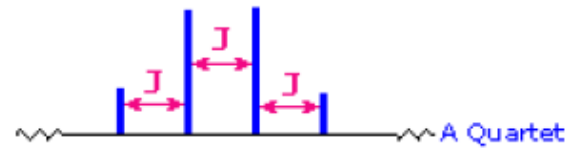
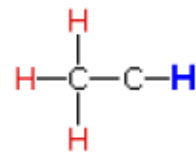
One Coupled
Hydrogen



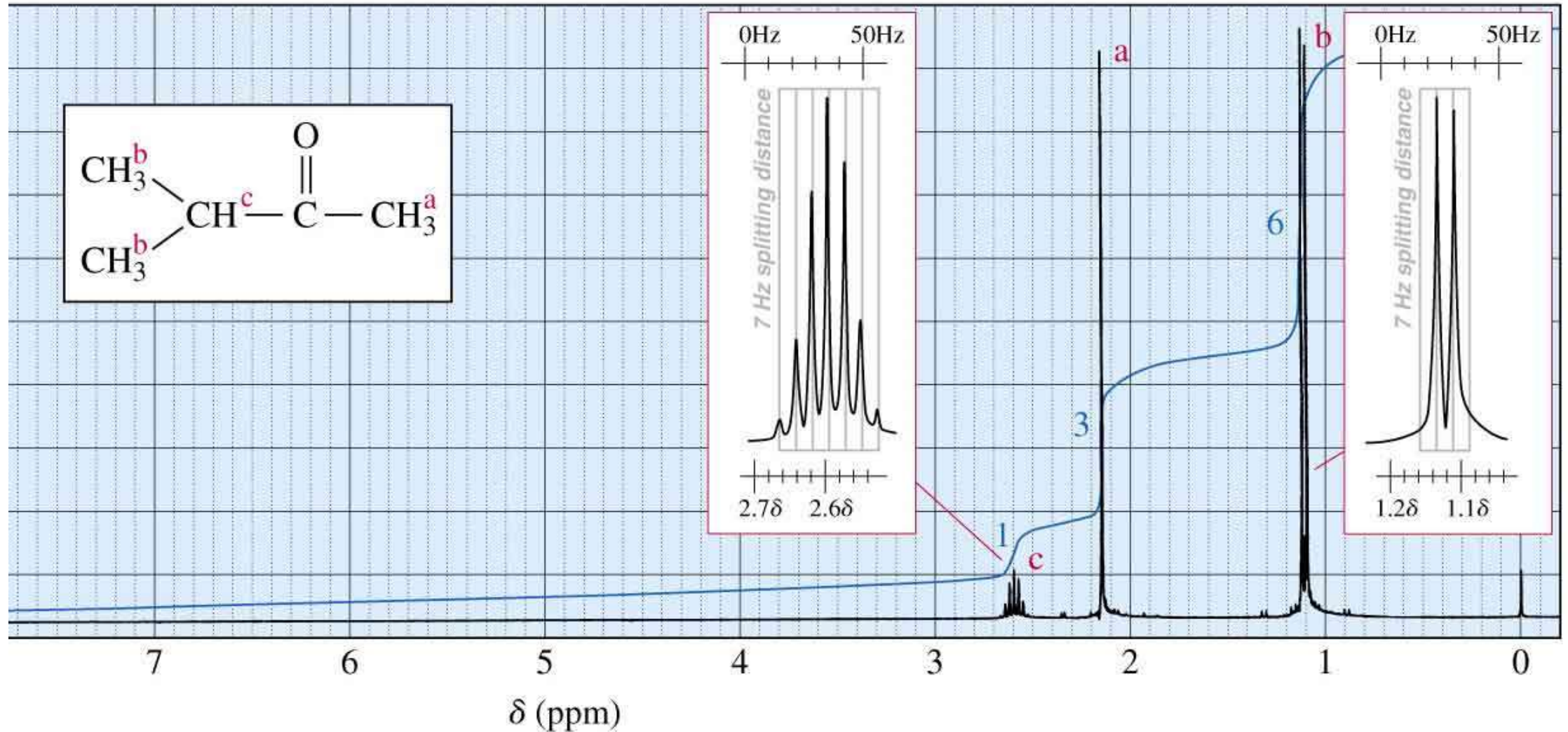
Two Coupled
Hydrogens



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.

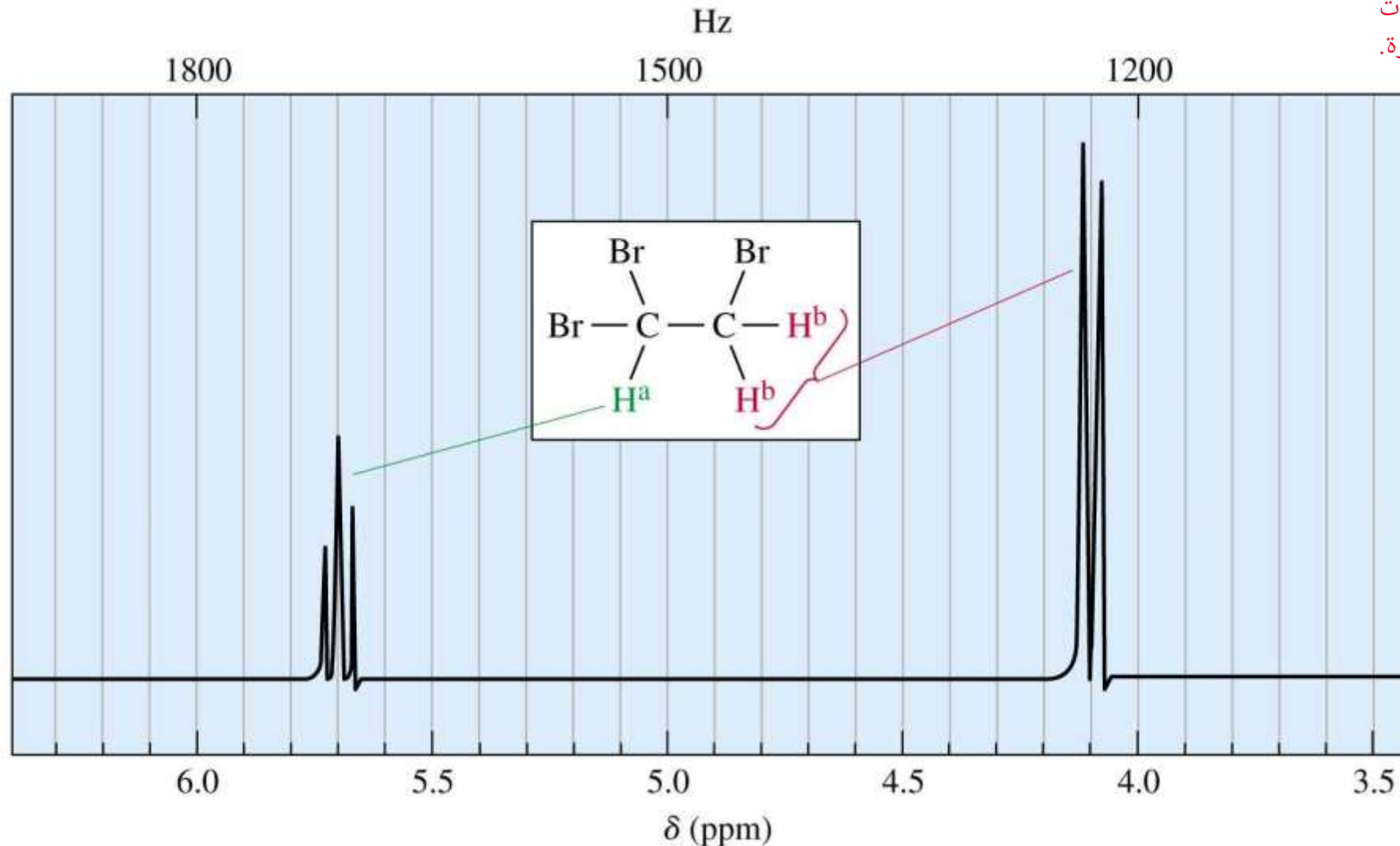
- Nonequivalent protons on **adjacent carbons** have magnetic fields that may align with or oppose the external field.
- This magnetic coupling causes the proton to absorb slightly downfield when the external field is reinforced and slightly upfield when the external field is opposed.
- All possibilities exist, so signal is split.

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

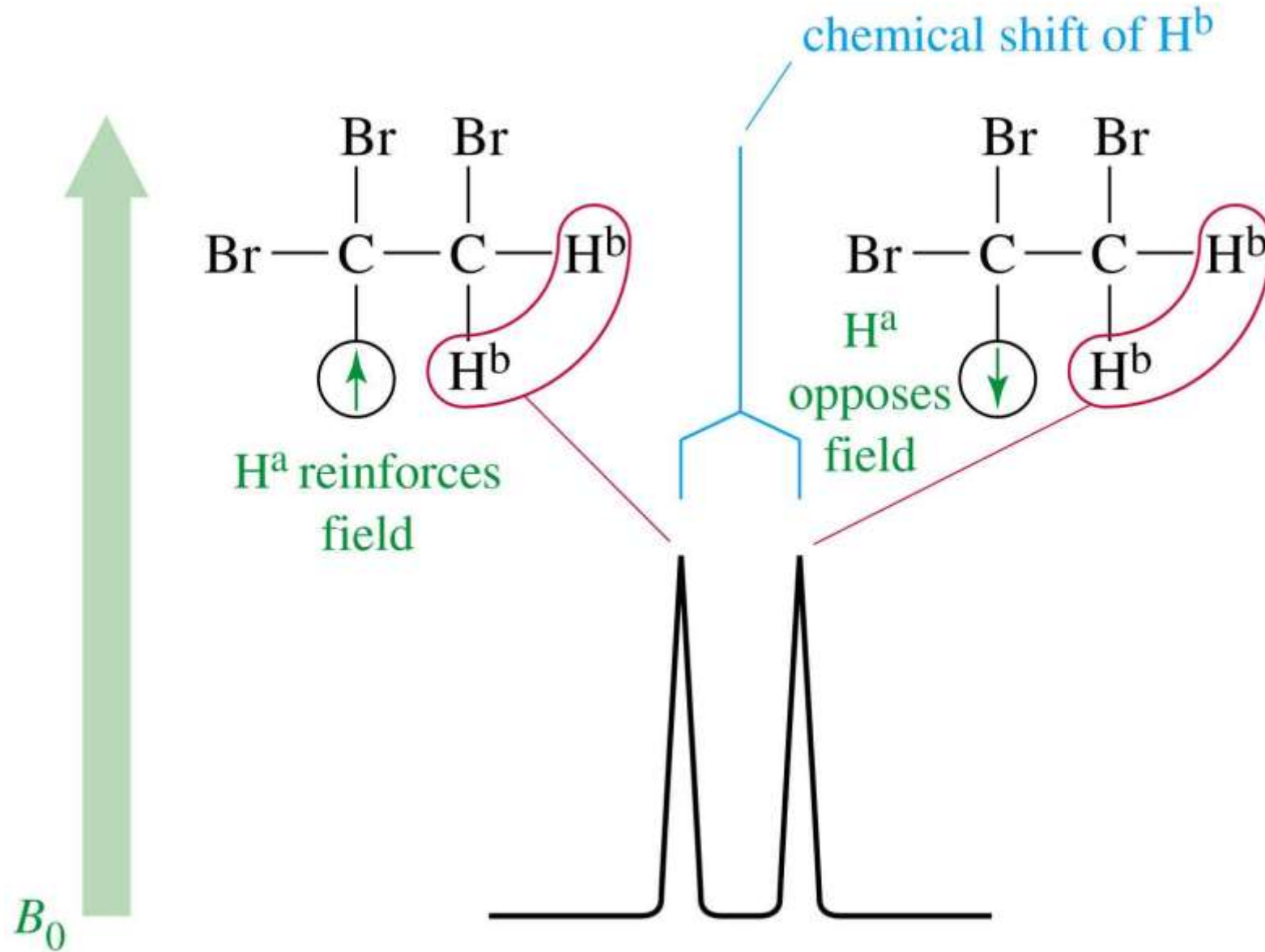
• جميع الاحتمالات واردة، لذا تنقسم الإشارة.

1,1,2-Tribromoethane

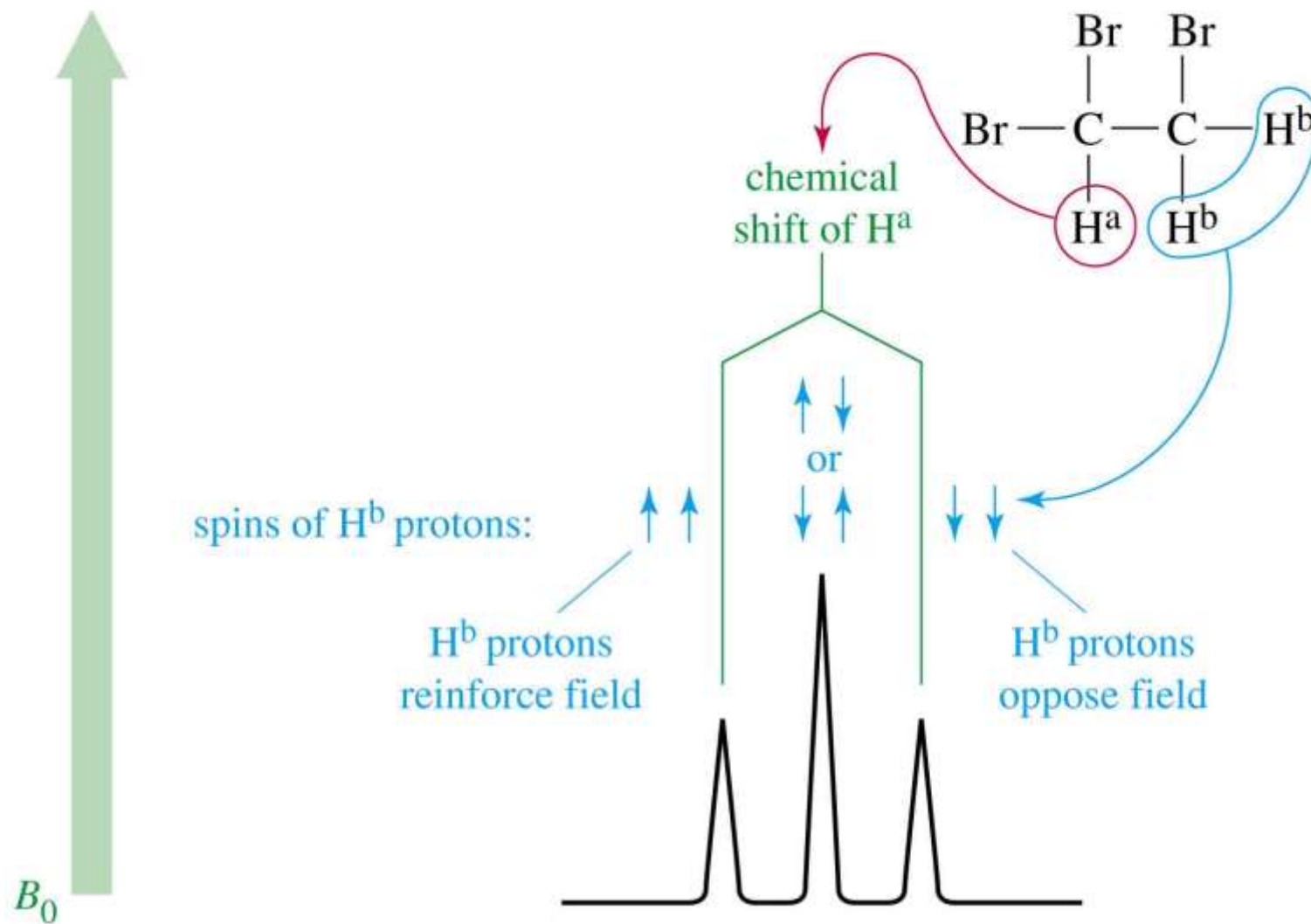
Nonequivalent protons on adjacent carbons.



Doublet: 1 Adjacent Proton



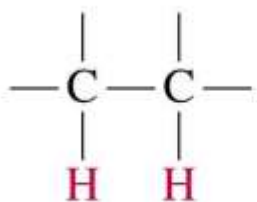
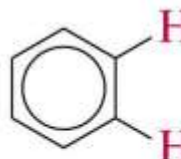
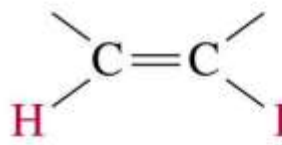
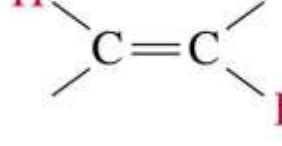
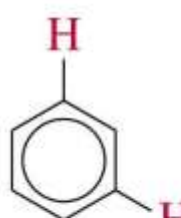
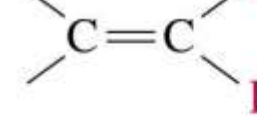
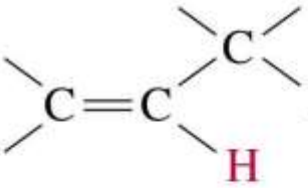
Triplet: 2 Adjacent Protons



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

		(free rotation)	<u>Approx. J</u> 7 Hz ^a			<u>Approx. J</u> 8 Hz
					(ortho)	
		(cis)	10 Hz			
		(trans)	15 Hz			2 Hz
					(meta)	
		(geminal)	2 Hz			6 Hz
					(allylic)	

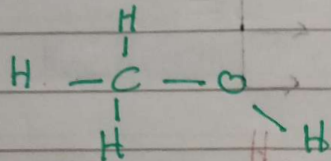
هون مافي coupling لانه
الجهتين متطابقتين

^aThe 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.

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

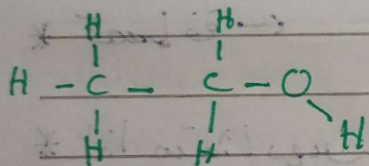
H-NMR

① equivalent protons:-



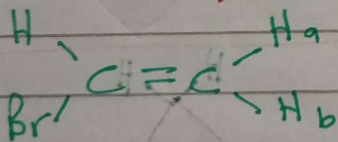
* على نفس ال carbon وما في adjacent carbon

② coupling or splitting

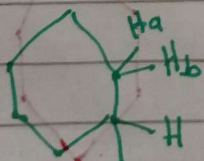


* في ال adjacent carbon
protons بالتوا على جفن

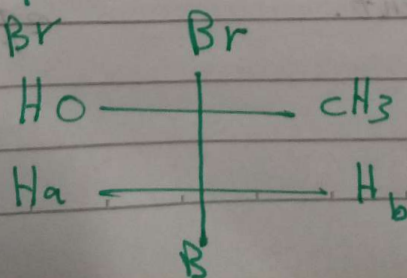
③ complex splitting



$$H_a \neq H_b \text{ (double bond)}$$



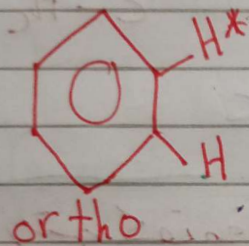
$$H_a \neq H_b \text{ (ring)}$$



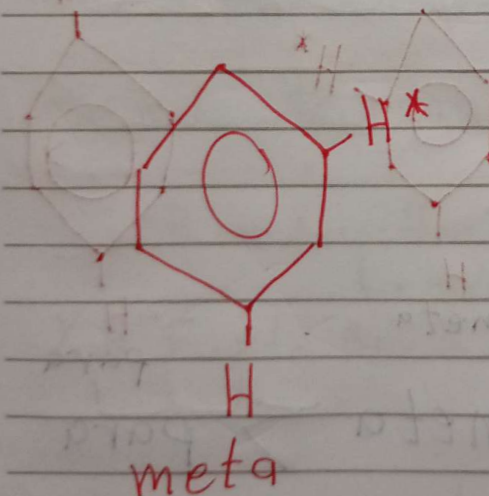
$$H_a \neq H_b \text{ (chiral)}$$

* عندي قاعدة بال coupling وهي ال H ال بعد بعطينا مسافة splitting (بيوت) (Hz) اعلى وكل ما قربت ال H قلت مسافة ال splitting

Benzene ولكن عندي حالة مختلفة:-



* المزوج حسب القاعدة انه ال meta لها مسافة splitting اعلى ولكن الحقيقي هو العكس ليس في



سبب الشكل الفراغي المختلف للبروتين على شكل chair فال meta اقرب من ال ortho ومنه كقيمة (بيوت) (Hz) ortho > meta

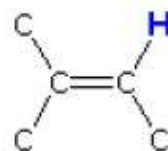
$$n+1 = 1+1 = 2 \text{ doublet}$$

مع انه بتطبق ال n عندي

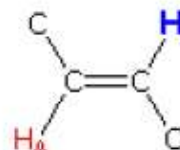
neon

نفس الفكرة كل ما اضيف
هيدروجين بفصل كل وحده لاثنين

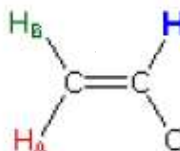
No Coupled
Hydrogens



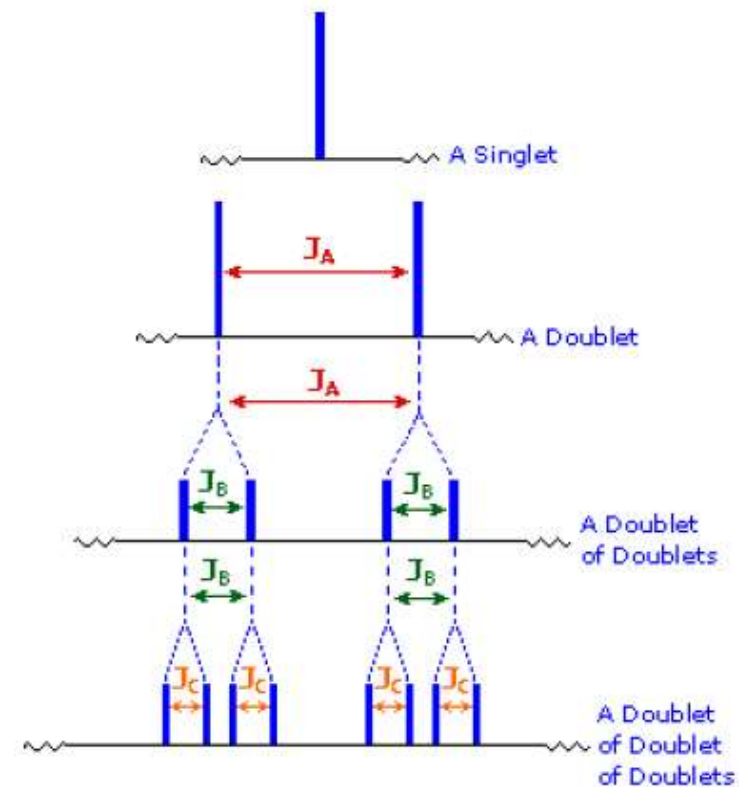
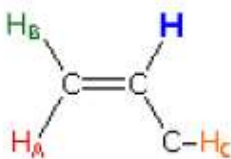
One Coupled
Hydrogen



Two Coupled
Hydrogens

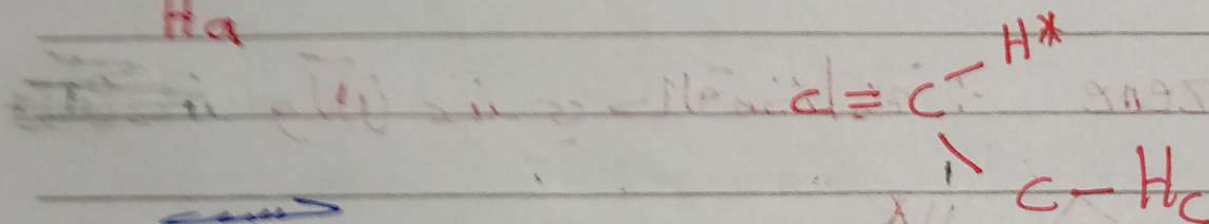
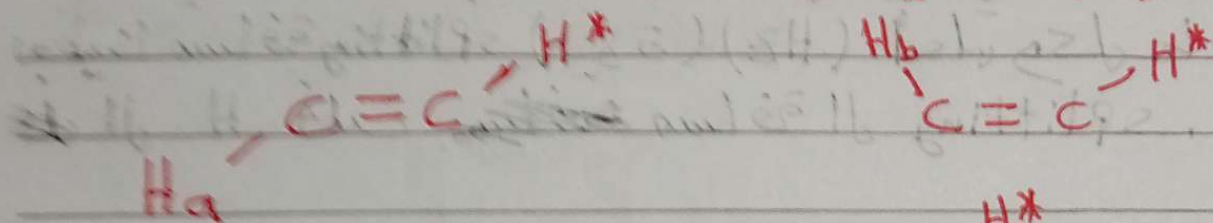


Three Coupled
Hydrogens



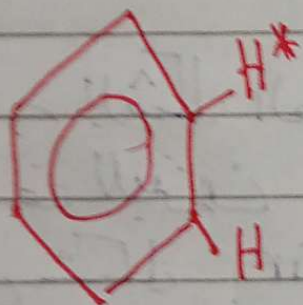
الاحمر ابعد ما يمكن بعدين
الاخضر بعدين البرتقالي

س: رتب كيميائية (يونان) (H_Z) (مساواة splitting)

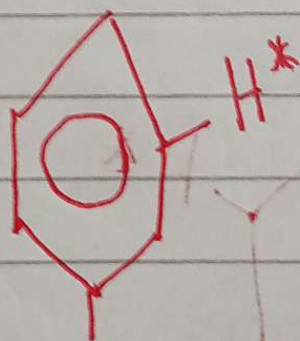


$a > b > c$

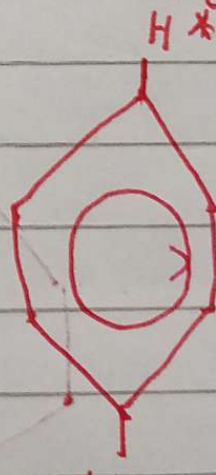
س: رتب كيميائية (يونان) (H_Z) (مساواة splitting)



ortho



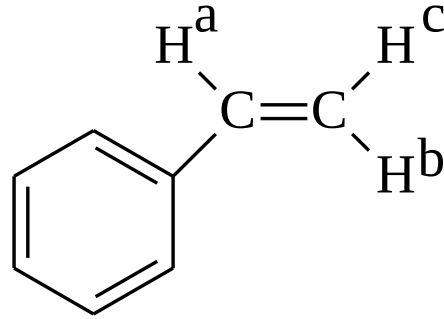
meta



para

ortho > meta > para

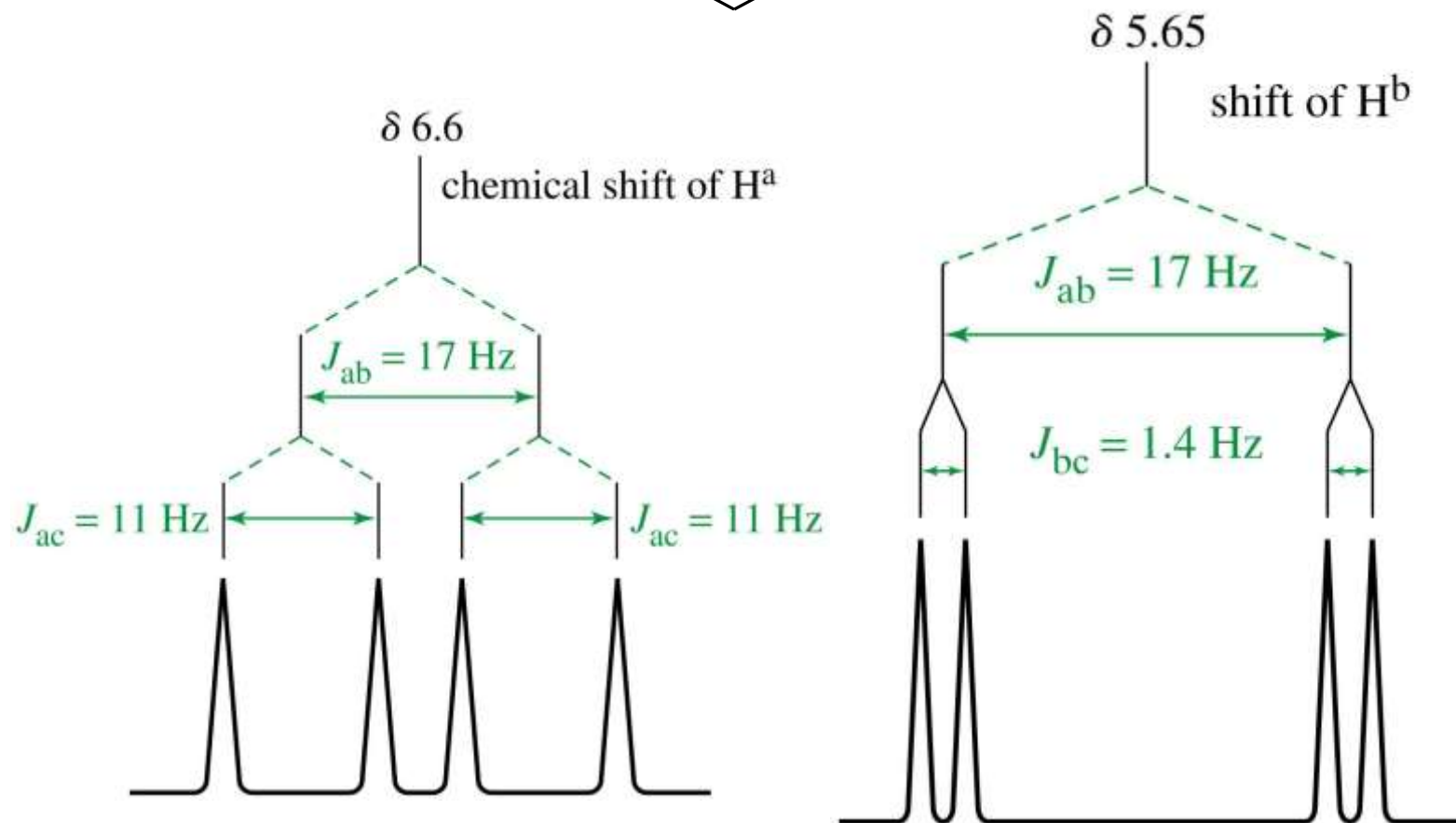
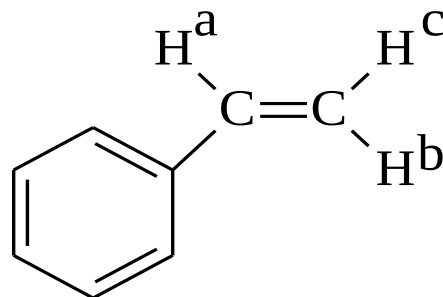
Complex Splitting



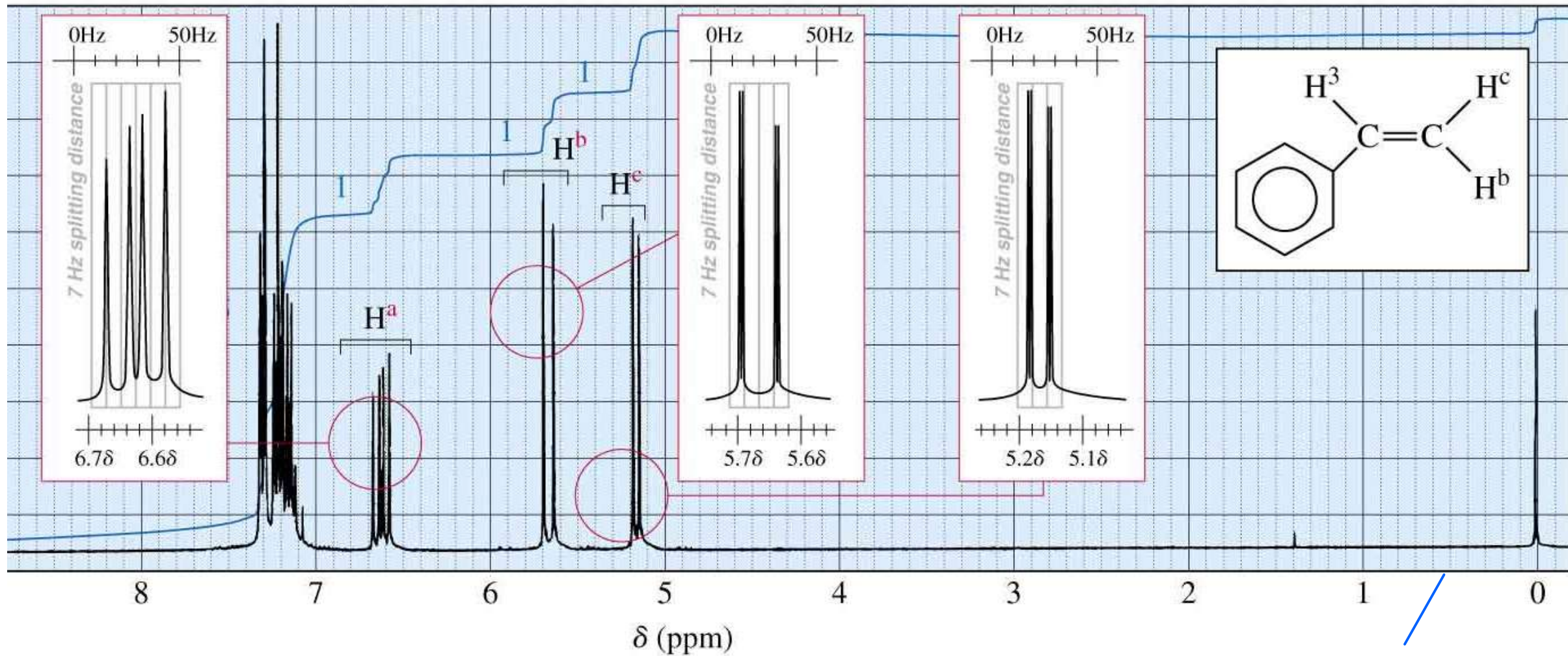
- Signals may be split by adjacent protons, different from each other, with different coupling constants. • قد تنقسم الإشارات بواسطة بروتونات متجاورة، مختلفة عن بعضها البعض، بثوابت اقتران مختلفة.
- Example: H^a of styrene which is split by an adjacent H *trans* to it ($J = 17$ Hz) and an adjacent H *cis* to it ($J = 11$ Hz).

• مثال: H^a للستايرين الذي ينقسم بواسطة بروتون مجاور له في وضعية ترانس ($J = 17$ هرتز) وبروتون مجاور له في وضعية سيس ($J = 11$ هرتز).

Splitting Tree



Spectrum for Styrene



Stereochemical Nonequivalence

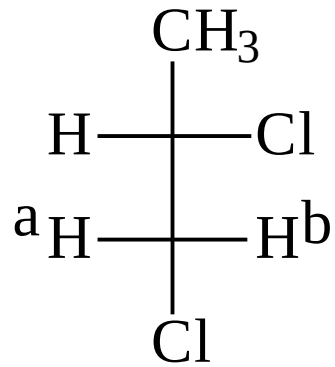
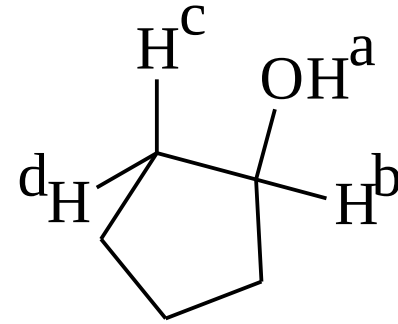
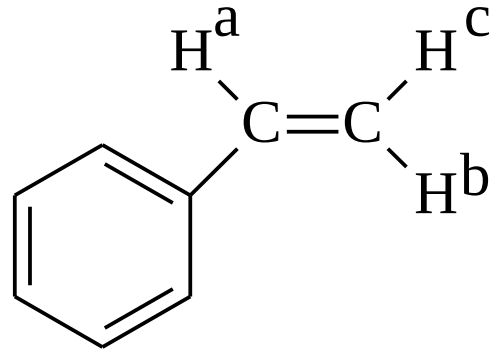
- Usually, two protons on the same C are equivalent and do not split each other.

• 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 CH_2 برمز "Z" وهمي إلى تكوين متصاوغات فراغية، فإن البروتونين يكونان غير متكافئين وسينقسمان.

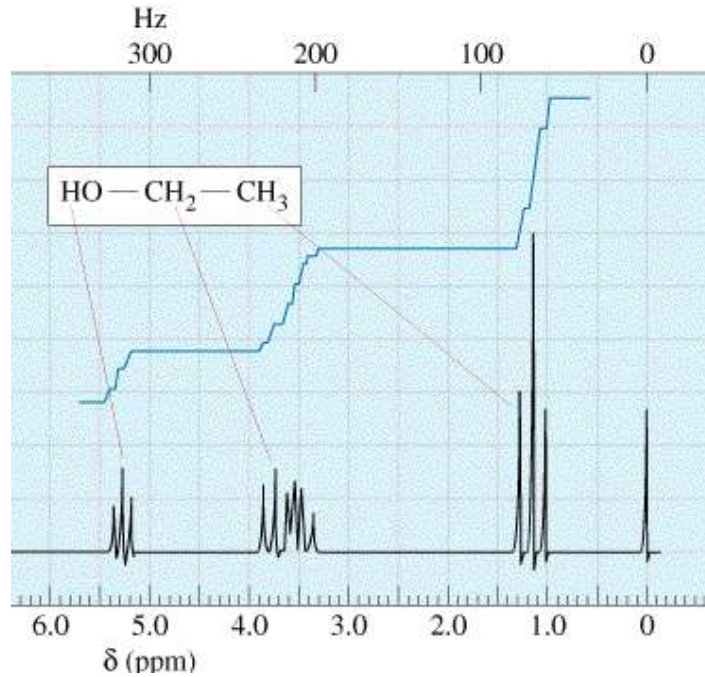
Some Nonequivalent Protons



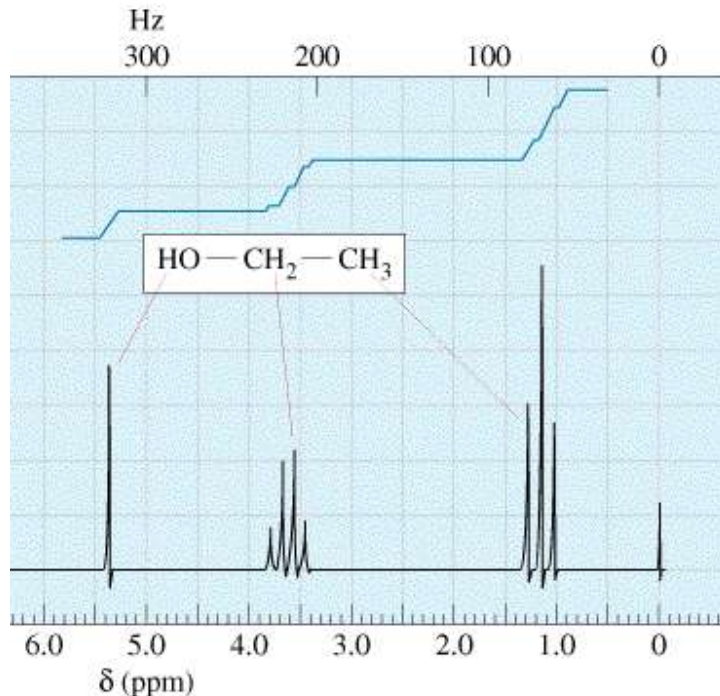
Time Dependence

- 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

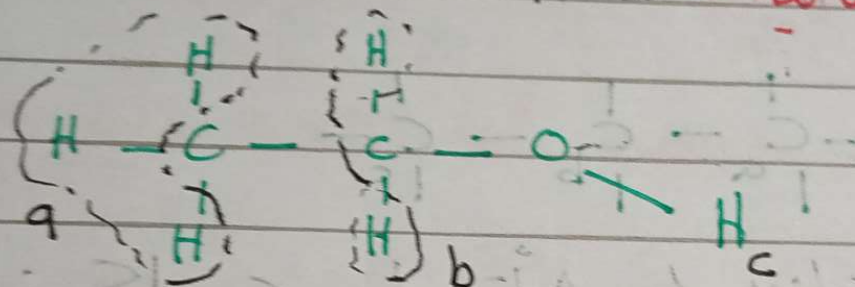
- Ultrapure samples of ethanol show splitting.
- Ethanol with a small amount of acidic or basic impurities will not show splitting.

• تُظهر عينات الإيثانول فائقة النقاء انقسامًا.

• 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 مع ال carbon يعني
ما يعتبرها بتفضل بينهم فلو حسبنا :-

$$\text{H}_a = n+1 = 2+1 = 3 \quad \text{triplet}$$

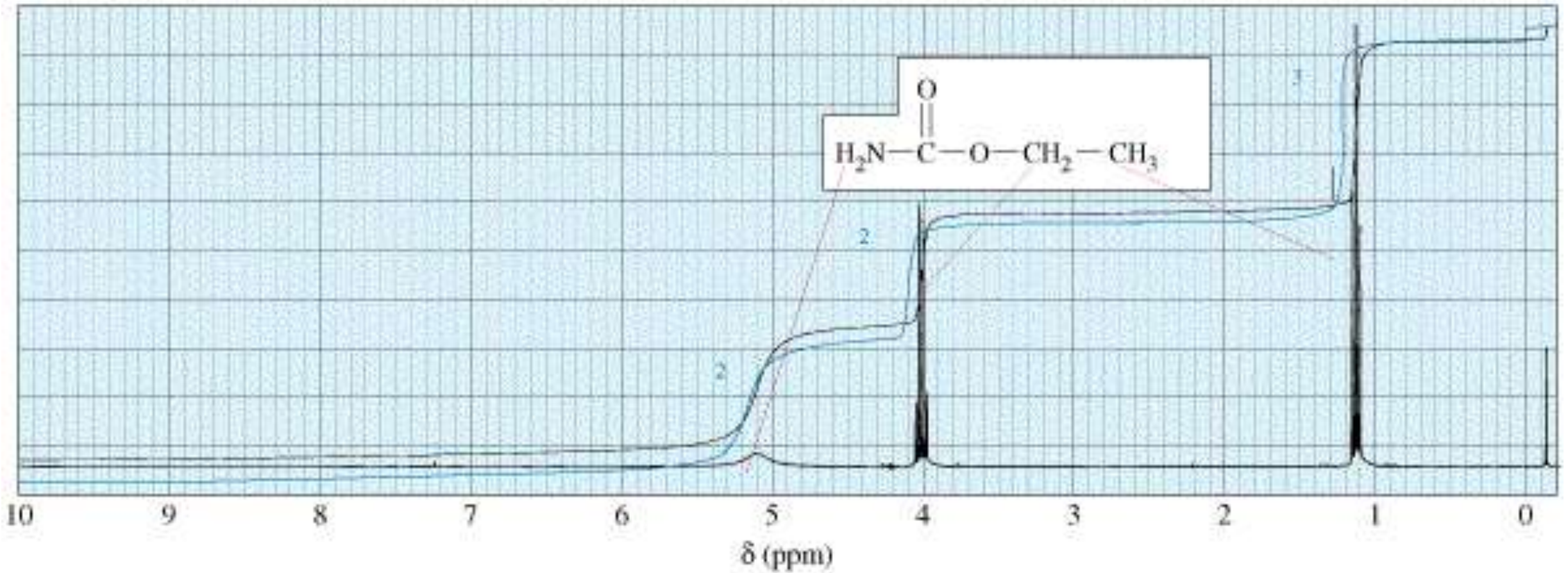
$$\text{H}_b = n+1 = 4+1 = 5 \quad \text{quintet}$$

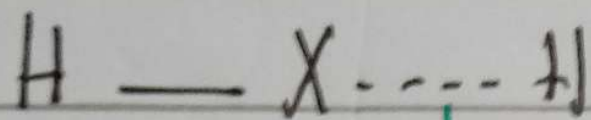
$$\text{H}_c = n+1 = 2+1 = 3 \quad \text{triplet}$$

هون يرجع كلشي طبيعي ethanol 90, 95%

N-H Proton

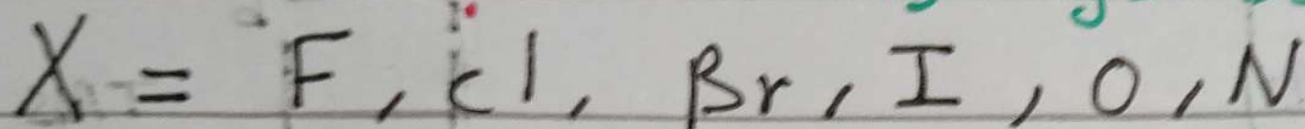
- Moderate rate of exchange. • معدل تبادل متوسط.
- Peak may be broad. • قد تكون الذروة عريضة.





حالة ال Hydrogen bond

Hydrogen bond



بسطح broad و صغيرة

* عشان أكشف عن وجود H-bond رصيف D_2O
 إذا انتفت ال broad معناها في H-bond

neon

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 D_2O .

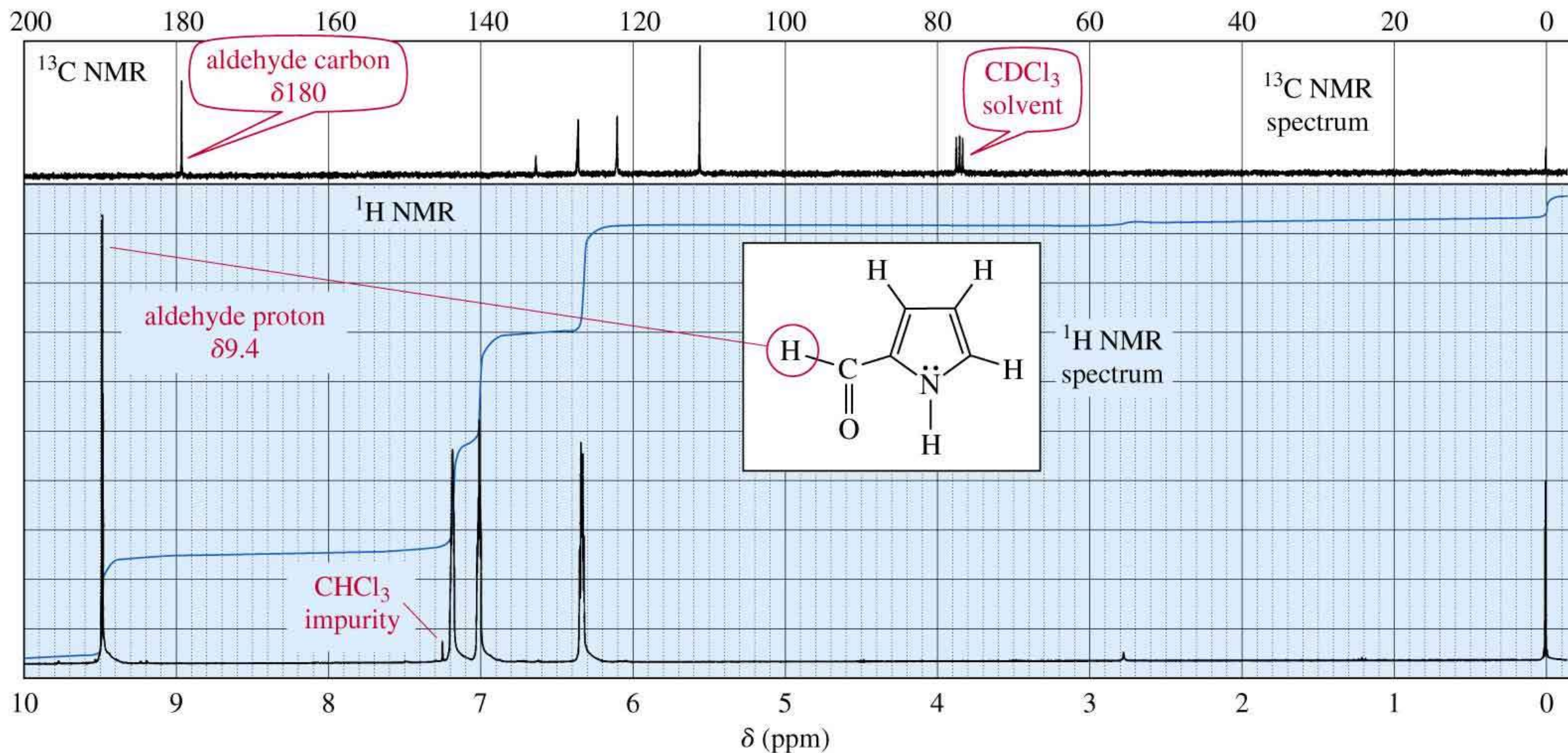
- Deuterium will exchange with the O-H or N-H protons.

• 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 ^1H Spectra



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

Differences in ^{13}C Technique

- Resonance frequency is $\sim$ one-fourth, 15.1 MHz instead of 60 MHz.

• تردد الرنين حوالي ربع التردد الأصلي، ١٥.١ ميغاهرتز بدلاً من ٦٠ ميغاهرتز.

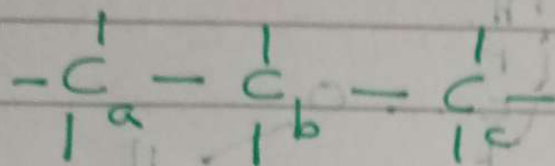
- Peak areas are not proportional to number of carbons.

• 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.

* Carbon 13 $\Rightarrow$ 15.1 MHz



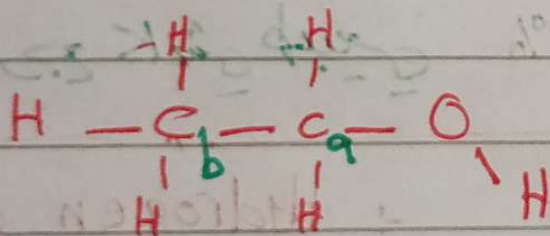
* هون كل C ما بتأثر على اثنائية أبدا
فما في splitting هون

* ولكن ال H اللي على نفس ال carbon المراد تحليله بتعمل splitting

فقاعدة $n+1$ هون بتختلف

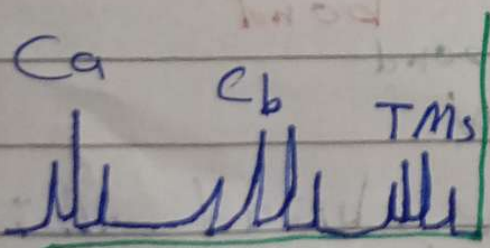
حيث N هو عدد البروتونات على نفس C.

EXO

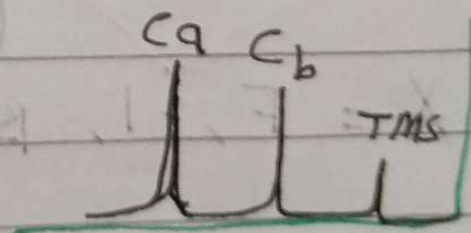


بما أنه السحب على أعلى

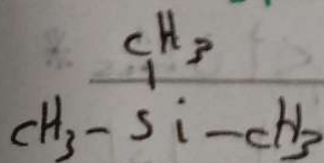
deshielded قوي



splitting



non splitting



$$C_b = n+1 = 3+1 = 4 \text{ q}$$

$$C_a = 2+1 = 3 \text{ T}$$

neon

$$\begin{array}{l} n+1 \\ 3+1 \\ = 4 \text{ q} \end{array}$$

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 ^{13}C مجاورًا لكربون ^{13}C آخر، لذا فإن الانقسام بواسطة الكربون ضئيل.

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

• سيرتبط الكربون ^{13}C 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- 13 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 $N + 1$: ذرة كربون تحتوي على N من البروتونات تعطي إشارة تحتوي على $N + 1$ 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

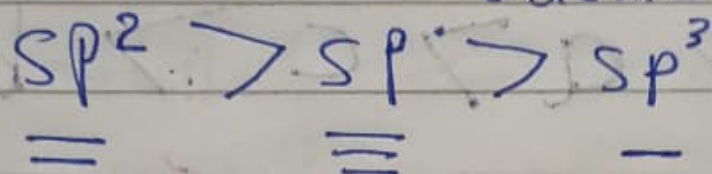
• السالبية الكهربائية للمجموعات المرتبطة بالكربون

Subject _____ Day _____ Date _____

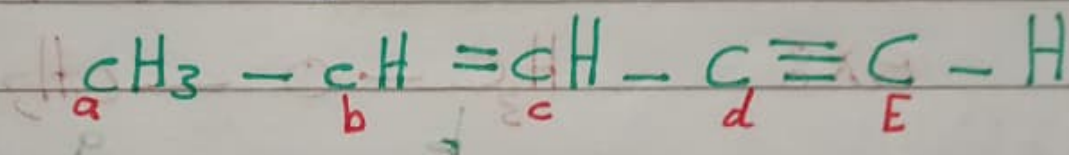
* الحوامل المؤثرة على ^{13}C peaks

① Hybridization

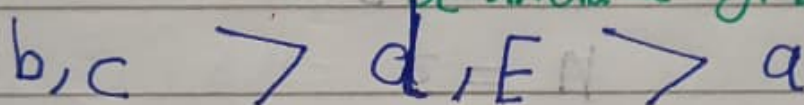
من حيث ال deshielded



ex:



رتب من حيث ال deshielded



② electronegativity

* كلما زادت ال electronegativity ; زاد ال deshielded



V

V

S

Cl

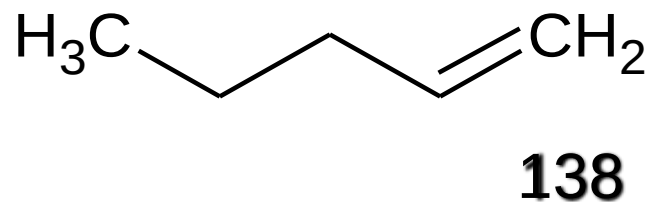
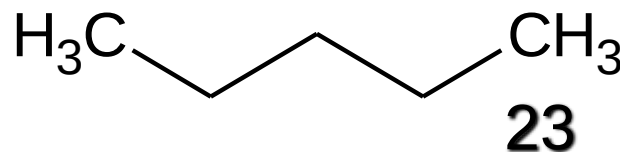
V

Br

V

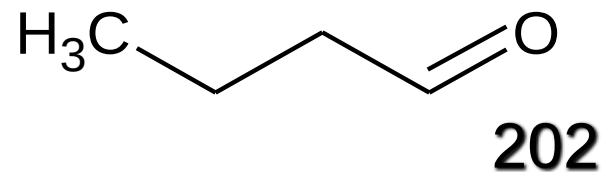
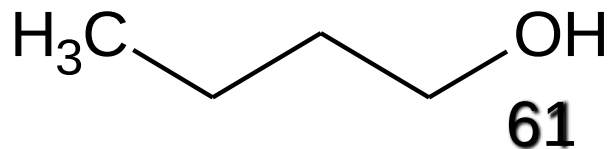
I

Examples (chemical shifts in ppm from TMS)



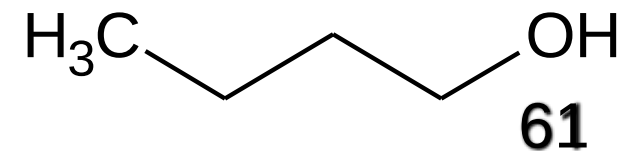
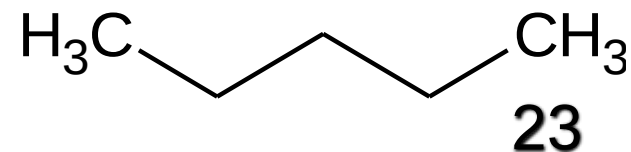
sp^3 hybridized carbon is more shielded than sp^2

الكربون المجهن sp أكثر حماية من sp^2



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

الكربون المجهن sp ° أكثر حماية من sp ؟

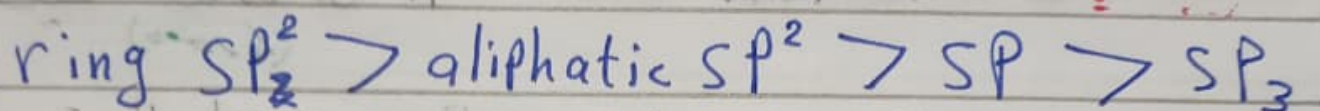


an electronegative atom deshields the carbon to which it is attached

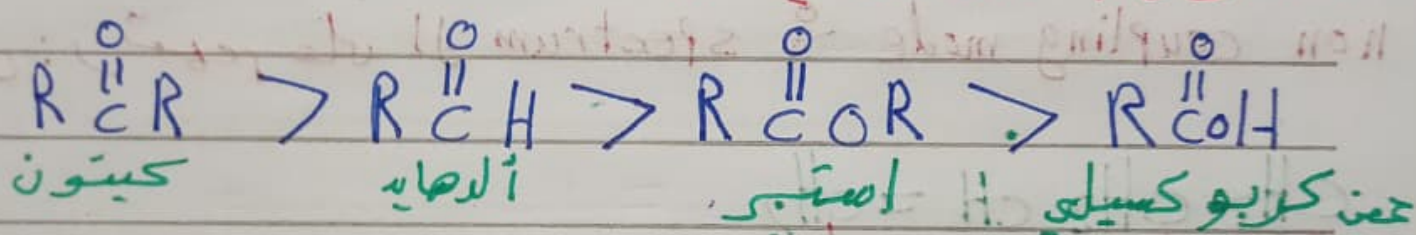
الذرة الكهربية تسبب إزالة الحماية عن ذرة الكربون المرتبطة بها

Subject _____ Day _____ Date _____

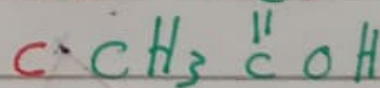
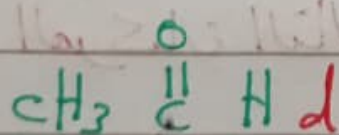
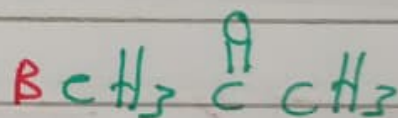
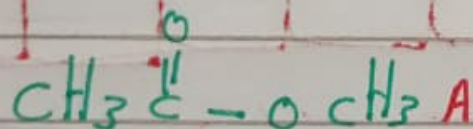
* كلما بتزايد المجموعة الدافئة R بتزايد ال deshielded



* الترتيب من ناحية ال deshielded

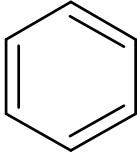


س: رتب من ناحية ال deshielded ومن ناحية ال shielded



من ناحية shielded :- $C > A > d > B$

من ناحية deshielded :- $B > d > A > C$

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		

حجم ال N صغير
مقارنه بال Cl

Type of carbon	Chemical shift (δ) ppm	Type of carbon	Chemical shift (δ) ppm
RCH_2Br	20-40	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RCOR} \end{array}$	160-185
RCH_2Cl	25-50	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RCR} \end{array}$	190-220
RCH_2NH_2	35-50		
RCH_2OH	50-65		
RCH_2OR	50-65		

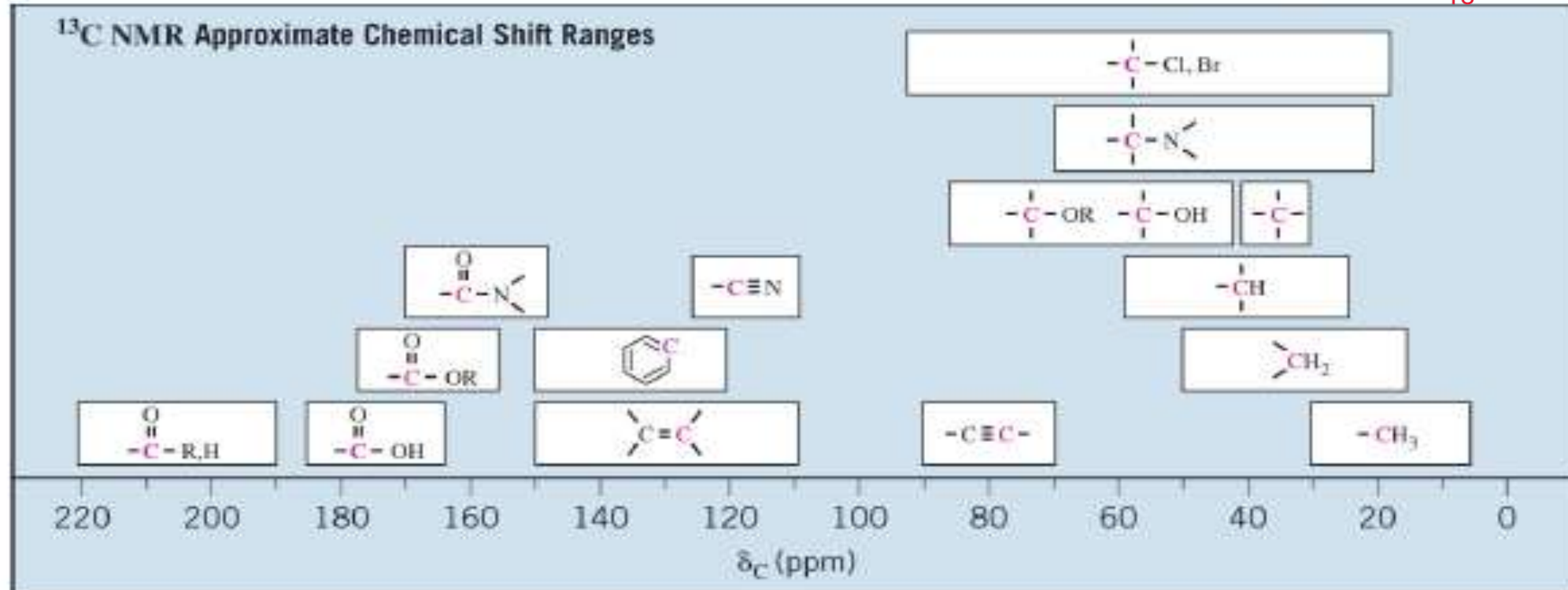
● ¹³C Chemical Shifts

→ 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 ¹H NMR spectroscopy, chemical shifts in ¹³C 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 P تحرك الإشارة نحو المجال المغناطيسي زيادة كثافة P. الأقل (إزالة الحماية) الإلكترونات تؤدي إلى تحرك الإشارة نحو المجال المغناطيسي الأعلى (الحماية). -13



→ Because of the wide range of chemical shifts, it is rare to have two ¹³C 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.

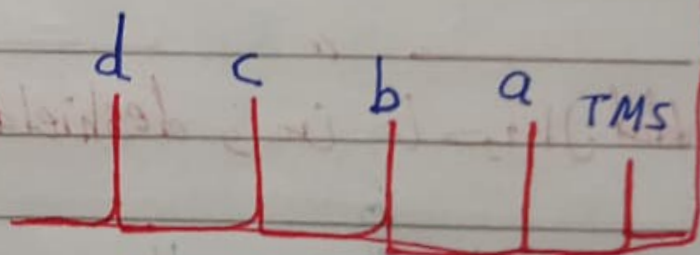
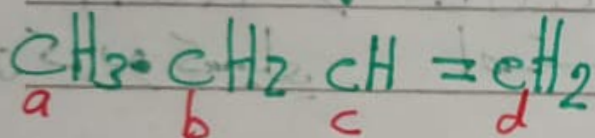
→ مجموعة من 3 قمم عند 77 تأتي من المذيب الشائع في الرنين المغناطيسي النووي، وهو الديوتيريوم الكلوروفورم، ويمكن تجاهلها

* عرض أنابيب ال spectrum ال ^1H أو ^{13}C *

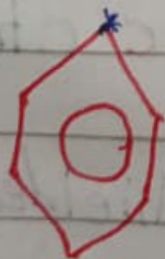
قيمة الدلتا ال ^1H $\leftrightarrow$ 0-12 Ppm (محور X)

قيمة الدلتا ال ^{13}C $\leftrightarrow$ 0-240 Ppm (محور X)

س: رتبهم على ال spectrum ال non coupling mode



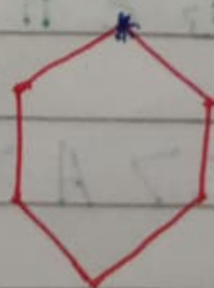
س: في المركبات التالية ~~موجو~~ احسب n+1



$$n=1$$

$$1+1=2$$

doublet

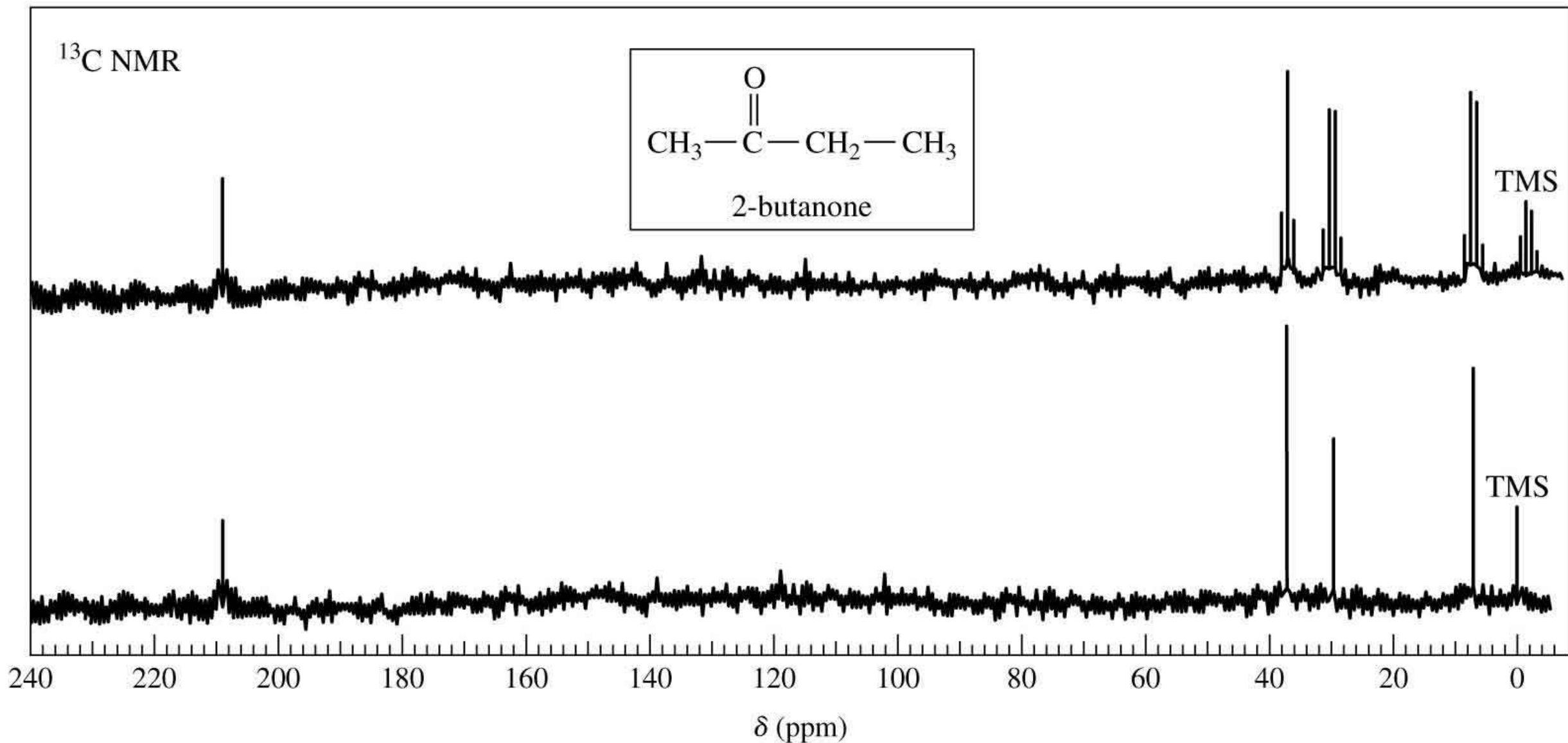


$$n=2$$

$$2+1=3$$

Triplet

Two ^{13}C NMR Spectra

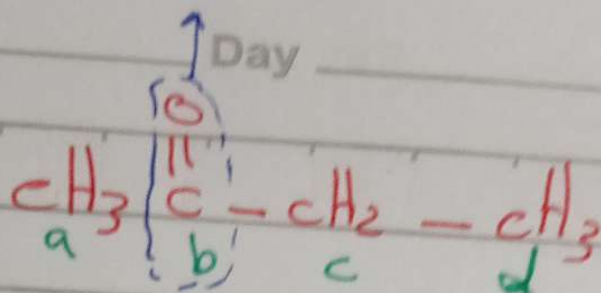


deshielded الأعلى حياً الأعلى

Subject _____

Day _____

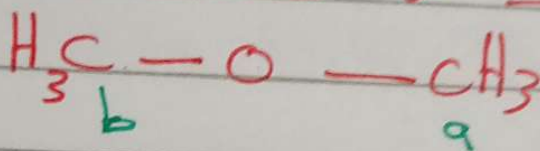
Date _____



رتبة أعلى > سبب shielded ∴ وحدهم

$$d > a > c > b$$

ex:



$$a = b$$

$$n = 3$$

$$n + 1 = 3 + 1 = 4 \rightarrow$$

Hydrogen and Carbon Chemical Shifts

