

Damascus University
Faculty of Pharmacy
Pharmaceutical Organic Chemistry I

14- تعيين البنية الكيميائية:

مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

**14. Structure Determination: Nuclear
Magnetic Resonance Spectroscopy
MC-Murry-Chapter-13**

By Prof.Dr. M.Ammar Al-Khayat

2016-2017

تعيين البنية الكيميائية: مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

- **Nuclear magnetic resonance (NMR)** spectroscopy is the method of structure determination that organic chemists turn to first (mapping a molecule's carbon–hydrogen framework).
مطيافية الرنين النووي المغناطيسي هي طريقة لتعيين البنية الكيميائية للمركبات العضوية (خريطة توزع ذرات الكربون وذرات الهيدروجين في الجزيء: معرفة البنية المفصلة)
- **Infrared spectroscopy (IR):** functional groups identification.
مطيافية تحت الحمراء: استعراف المجموعات الوظيفية
- **Mass spectrometry (MS):** mass determination
مقياس طيف الكتلة: تعيين الكتلة الجزيئية
- Taken together, mass spectrometry, IR, and NMR make it possible to determine the structures of even very complex molecules.

باستخدام المطيافيات الثلاث السابقة يمكن تحديد البنى الكيميائية للجزيئات حتى ولو كانت معقدة جدا

مطيافة الرنين النووي المغناطيسي

- Many kinds of nuclei behave as if they were spinning about an axis, much as the earth spins daily.

هناك العديد من النوى التي تتصرف كما لو أنها تدور حول محور لها مشابه لدوران الأرض حول محورها : يقال في هذه الحالة أن النواة تملك سبيناً.

- These spinning nuclei act like tiny magnets and interact with an external magnetic field, denoted B_0 .

تسلك هذه النوى سلوك المغنطيس الصغير جداً حيث يمكن أن تتأثر مع حقل مغنطيسي خارجي B_0

- Fortunately for organic chemists, both the proton (^1H) and the ^{13}C nucleus do have spins.

ولحسن الحظ يملك كل من البروتون (^1H) و ^{13}C سبيناً، أي أنهما نواتين ممغنطتان

مطيافة الرنين النووي المغناطيسي

- In the absence of an external magnetic field, the spins of magnetic nuclei are oriented randomly.

بغيا ب حقل مغنطيسي خارجي يتوجه السبين للنوى الممغنطة بشكل عشوائي وبحضوره تتوجه النوى إما بشكل موازي للحقل الخارجي أو بشكل معاكس له. المنحى الموازي ذو طاقة أقل بقليل من المنحى المعاكس بقيمة تتوقف على قوة الحقل المغنطيسي المطبق.

- When a sample containing these nuclei is placed between the poles of a strong magnet, however, the nuclei adopt specific orientations: A spinning ^1H or ^{13}C nucleus can orient so that its own tiny magnetic field is aligned either with (parallel to) or against (anti-parallel to) the external field.
- The parallel orientation is slightly lower in energy by an amount that depends on the strength of the external field.
- This parallel orientation is very slightly favored over the anti-parallel orientation (Figure 13.1).

مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

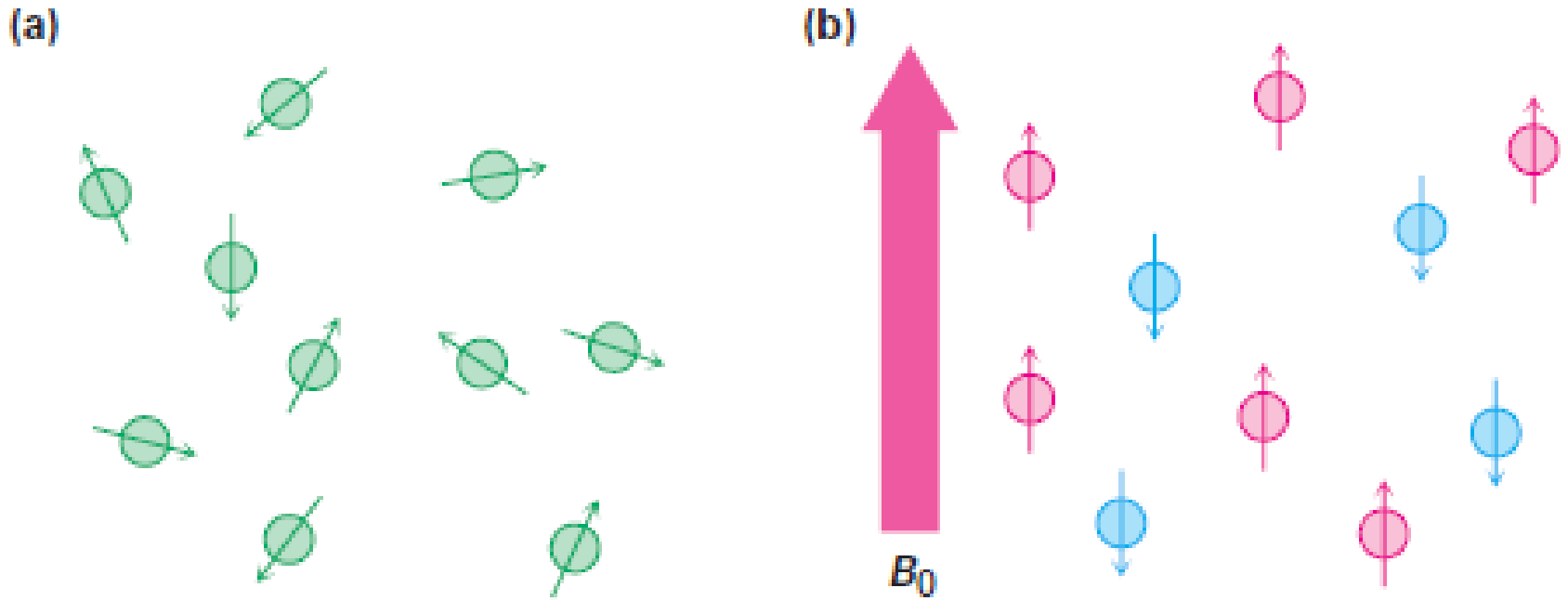


Figure 13.1 (a) Nuclear spins are oriented randomly in the absence of an external magnetic field but (b) have a specific orientation in the presence of an external field, B_0 . Some of the spins (red) are aligned parallel to the external field while others (blue) are antiparallel. The parallel spin state is slightly lower in energy and therefore favored.

مطابقة الرنين النووي المغناطيسي

- If the oriented nuclei are irradiated with electromagnetic radiation of the proper frequency, energy is absorbed and spin –flips from the lower-energy state to the higher-energy state occur. Here the magnetic nuclei are said to be in resonance — hence the name nuclear magnetic resonance NMR.

عند تشعيع هذه النوى بإشعاع كهرومغناطيسي بتواتر ملائم تمتص الطاقة وينقلب السبين من الطاقة الأدنى إلى الطاقة الأعلى ويقال في هذه الحالة أن النوى في حالة رنين

- The exact frequency necessary for resonance depends both on the strength of the external magnetic field and on the identity of the nuclei.

تتوقف قيمة التواتر (التردد) اللازم لحصول الرنين على كل من قوة الحقل المغناطيسي الخارجي وهوية النواة. فكلما ازدادت قوة الحقل الخارجي يتطلب حصول الرنين (انقلاب السبين) اشعاعا بتواتر راديوي أكبر.

- If a stronger magnetic field is applied, the spin-flips occur at higher-frequency radiation (rf: radiofrequency).
- If a weaker magnetic field is applied, spin –flips occur at lower- frequency radiation (Figure 13.2).

مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

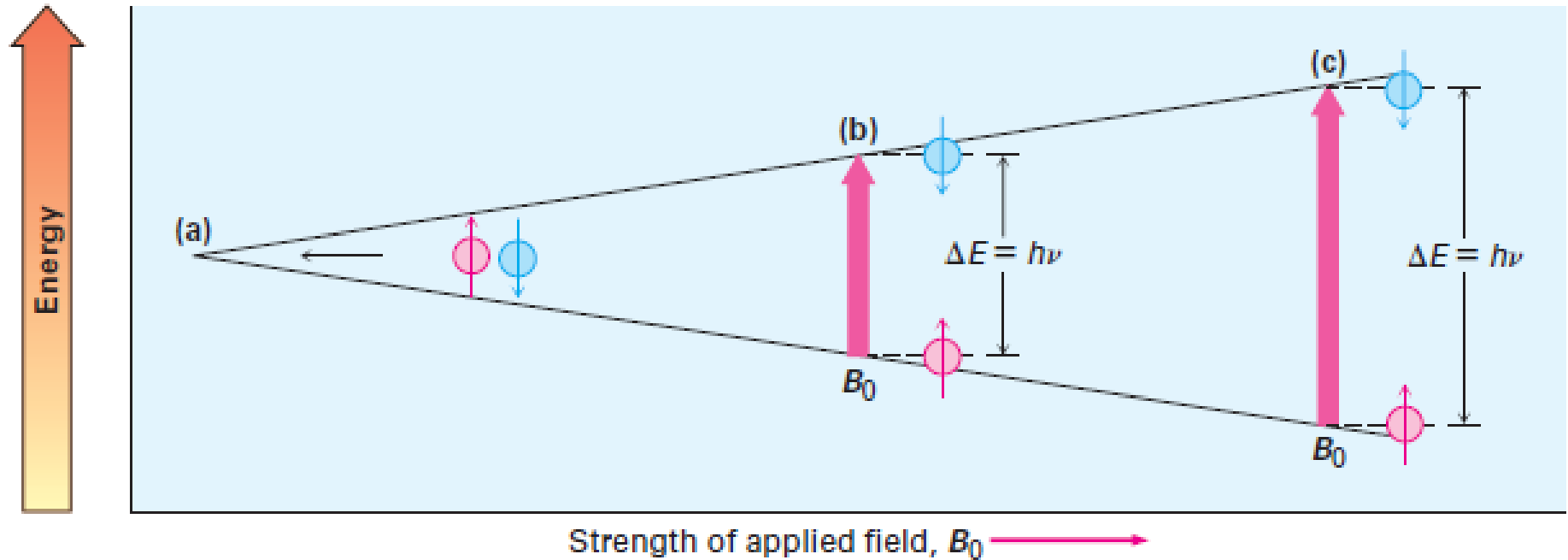


Figure 13.2 The energy difference ΔE between nuclear spin states depends on the strength of the applied magnetic field. Absorption of energy with frequency ν converts a nucleus from a lower spin state to a higher spin state. **(a)** Spin states have equal energies in the absence of an applied magnetic field but **(b)** have unequal energies in the presence of a magnetic field. At $\nu = 200$ MHz, $\Delta E = 8.0 \times 10^{-5}$ kJ/mol (1.9×10^{-5} kcal/mol). **(c)** The energy difference between spin states is greater at larger applied fields. At $\nu = 500$ MHz, $\Delta E = 2.0 \times 10^{-4}$ kJ/mol.

مطيافة الرنين النووي المغناطيسي

- Field strengths in the range of 4.7 to 7.0 T(tesla) are commonly used.
- At a magnetic field strength of 4.7 T, radiofrequency (rf) energy in the 200 MHz range ($1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ Hz}$) brings a ^1H nucleus into resonance, and rf energy of 50 MHz brings a ^{13}C nucleus into resonance.

باستخدام حقل مغناطيسي بقيمة 4,7 تيسلا يحصل رنين ^1H في مجال 200 ميغاهرتز من الترددات الراديوية ويحصل رنين ^{13}C في مجال 50 ميغاهرتز. وعند استخدام حقل بقيمة 21,2 تسلا يكون التردد في مجال 900 ميغاهرتز

- At the highest field strength currently available in commercial instruments (21.2 T), 900 MHz energy is required for ^1H spectroscopy.
- The energies needed for absorption in NMR are much smaller than those required for IR absorption ; 200 MHz rf energy corresponds to only $8.0 \times 10^{-5} \text{ kJ/mol}$ versus the 4.8 to 48 kJ/mol needed for IR spectroscopy.

مطافية الرنين النووي المغناطيسي

- ^1H and ^{13}C nuclei are not unique in their ability to exhibit the NMR phenomenon.
- All nuclei with an odd number of protons (^1H , ^2H , ^{14}N , ^{19}F , ^{31}P ,.....) and all nuclei with an odd number of neutrons (^{13}C , for example) show magnetic properties.

- النوى التي خواص ممغنطة هي التي عددا فرديا من البروتونات أو النيوترونات أما التي تملك أعدادا زوجية من كلا البروتونات والنيوترونات فلا تبدي ظاهرة المغنطة
- Only nuclei with even numbers of both protons and neutrons (^{12}C , ^{16}O , ^{32}S) do not give rise to magnetic phenomena (Table 13.1).

Table 13.1 The NMR Behavior of Some Common Nuclei

Magnetic nuclei	Nonmagnetic nuclei
^1H	^{12}C
^{13}C	^{16}O
^2H	^{32}S
^{14}N	
^{19}F	
^{31}P	

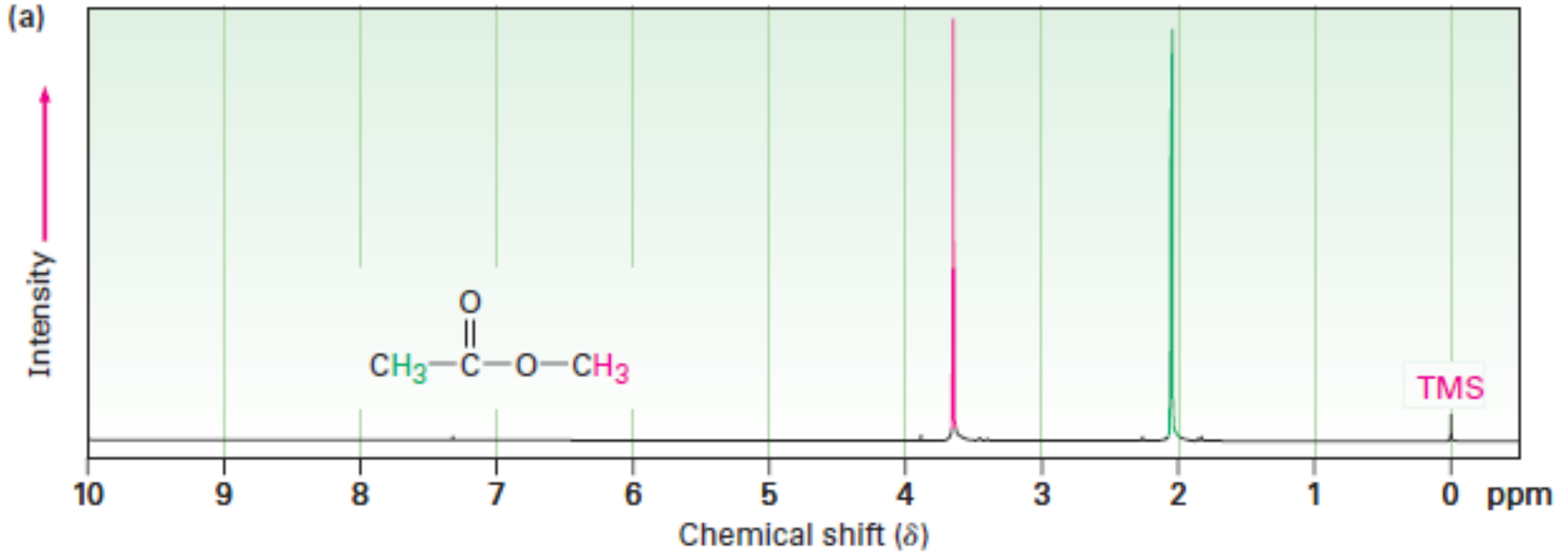
مطافية الرنين النووي المغناطيسي

- In fact, the absorption frequency is not the same for all ^1H or all ^{13}C nuclei.
- All nuclei in molecules are surrounded by electrons and produce tiny local magnetic fields of their own that oppose to the applied field. Hence the nuclei are said to be shielded from the full effect of the applied field:

$$B_{\text{effective}} = B_{\text{applied}} - B_{\text{local}}$$

- Thus considering a molecule having nuclei different in their electronic environment, these nuclei can be detected distinctly في الواقع جميع النوى في الجزيء سواء البروتونات أو ^{13}C لا تمتص التردد نفسه وإنما تختلف عن بعضها بشكل ضئيل في المجال من الهرتز وهذا عائد إلى أن كل نواة محاطة بالكاترونات تسبب حقلا مغنطيسيا محليا صغيرا معاكسا للحقل المطبق ويقال عن هذه النوى أنها مدرعة shielded، وهكذا فإن النوى المحاطة ببيئة الكترونية مختلفة ستعرض إلى حقول فعالة (فعلية) $B_{\text{effective}}$ مختلفة وبالتالي ستمتص بترددات مختلفة في مجال الهرتز يمكن تمييزها عن بعضها بعضا بشكل واضح.

مطيافية الرنين النووي المغناطيسي البروتوني لأستات الميثيل



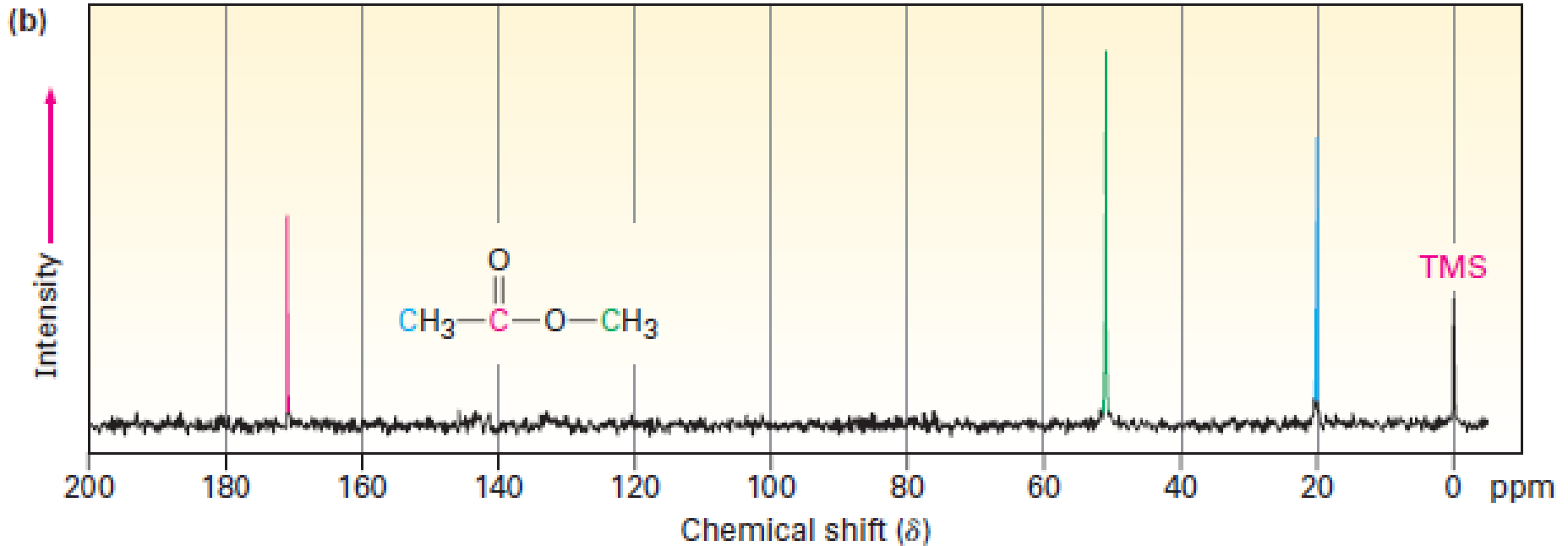
The ¹H NMR spectrum of methyl acetate, CH₃CO₂CH₃

The two methyl groups themselves are nonequivalent, so the two sets of hydrogens absorb at different positions.

مجموعتا الميثيل غير متكافئتين لذا فإن الهيدروجينات الثلاثة للمجموعة الأولى تمتص في موضع مختلف عن هيدروجينات المجموعة الثانية.

يستخدم تترا ميثيل سيلان TMS كمرجع داخلي لهيدروجيناته المتكافئة كيميائياً قمة واحدة دقيقة لها انزياح كيميائي مفترض قيمته صفر ب ب م (سلم دلتا)

مطيافية الرنين النووي المغناطيسي ^{13}C لأستات الميثيل



The ^{13}C NMR spectrum of methyl acetate, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$

Note: ^1H and ^{13}C spectra can't be observed simultaneously on the same spectrometer. The two spectra must be recorded separately.

ملاحظة: لا يمكن ملاحظة طيفي ^1H و ^{13}C بآن واحد على نفس الطيف وإنما يجب تسجيلهما بشكل منفصل

مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

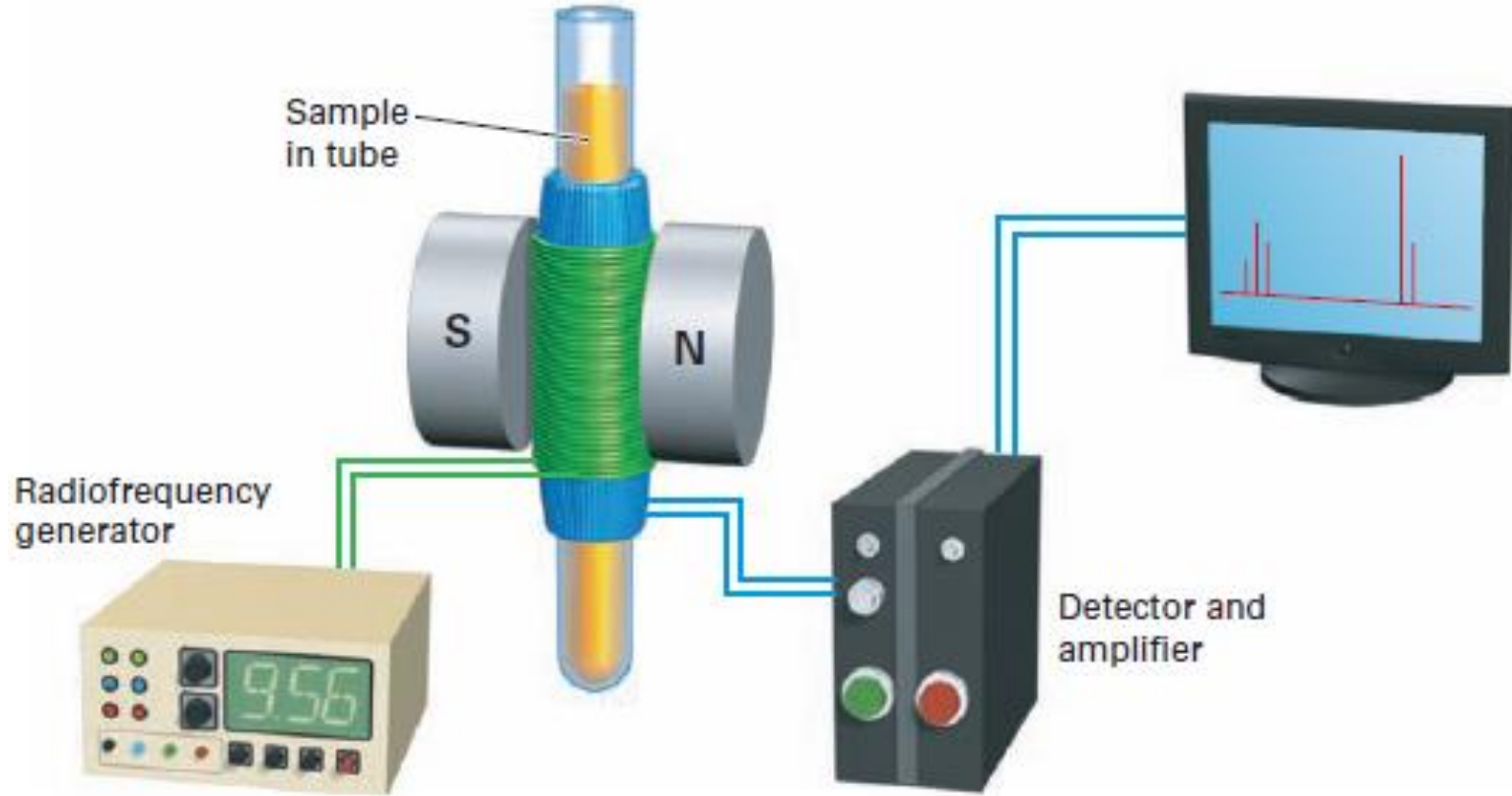


Figure 13.4 Schematic operation of a basic NMR spectrometer.

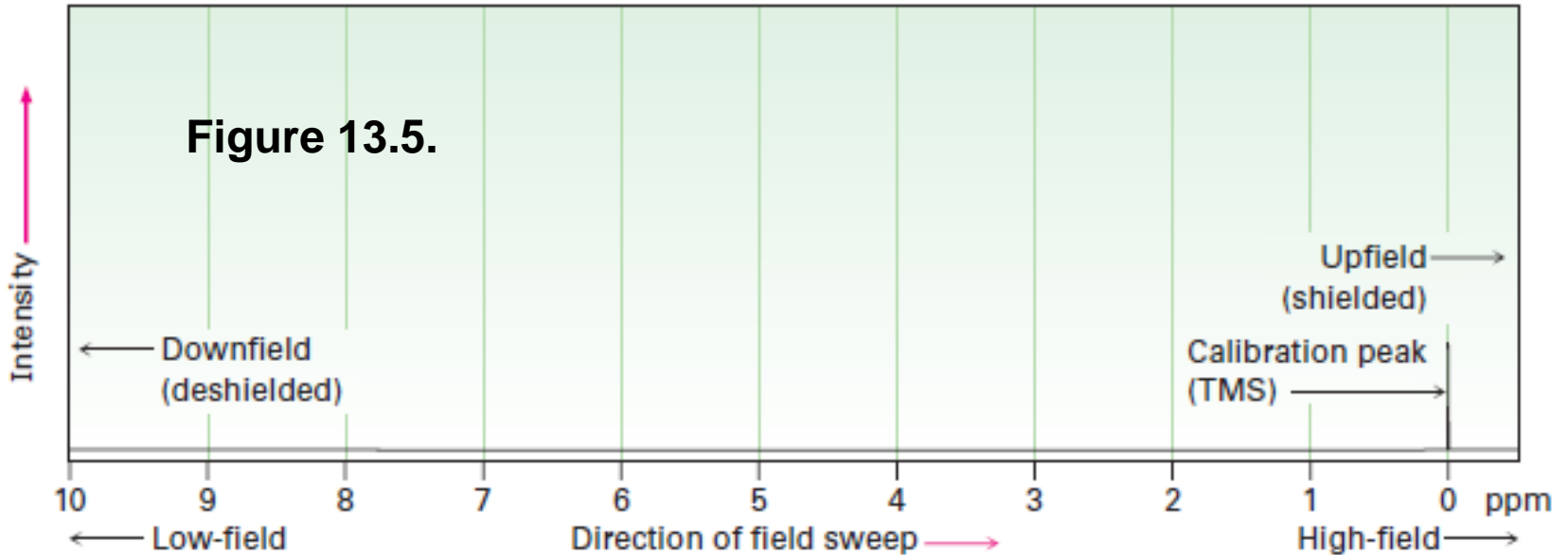
A thin glass tube containing the sample solution is placed between the poles of a strong magnet and irradiated with rf energy.

يتم وضع أنبوب من الزجاج الرقيق محتو على محلول العينة والمرجع الداخلي بين قطبي مغناطيس قوي ثم يتم تشعيه بطاقة تردد راديوي.

Chemical Shifts الإنزياحات الكيميائية

NMR spectra are displayed on charts that show the applied field strength increasing from left to right (Figure 13.5). Thus, the left part of the chart is the low-field, or downfield, side, and the right part is the high-field, or upfield, side. Nuclei that absorb on the downfield side of the chart require a lower field strength for resonance, implying that they have less shielding. Nuclei that absorb on the upfield side require a higher field strength for resonance, implying that they have more shielding.

الجانب الأيسر من مخطط الطيف ذو حقل منخفض تمتص فيه النوى الأقل تدريجاً بالالكترونات **less shielding** والجانب الأيمن ذو حقل مرتفع تمتص فيه النوى الأكثر تدريجاً **more shielding**. يدعى موضع امتصاص النواة بالانزياح الكيميائي.



يستخدم امتصاص تترا ميثيل سيلان (TMS) $(CH_3)_4Si$ كنقطة مرجعية انزياحه الكيميائي صفر

Chemical Shifts الإنزياحات الكيميائية

The position on the chart at which a nucleus absorbs is called its chemical shift. The chemical shift of TMS is set as the zero point, and other absorptions normally occur downfield, to the left on the chart.

NMR charts are calibrated using an arbitrary scale called the delta (δ) scale, where δ equals 1 part-per-million (1 ppm) of the spectrometer operating frequency. For example, if an instrument were operating at 200 MHz, 1 δ would be 200 Hz. If we were measuring the spectrum using a 500 MHz instrument, 1 δ = 500 Hz.

The chemical shift of an NMR absorption in δ units is constant, regardless of the operating frequency of the spectrometer. A ^1H nucleus that absorbs at 2.0 δ on a 200 MHz instrument also absorbs at 2.0 δ on a 500 MHz instrument.

يُضبط الانزياح الكيميائي لـ TMS على النقطة صفر بينما تظهر الامتصاصات الأخرى التي تليها عادة المركبات العضوية على يساره أي في الحقل المنخفض من الطيف .
يقدر الانزياح الكيميائي للامتصاص بسلم دلتا (δ) scale وليس بالهرتز لأن القيم بسلم دلتا تبقى ثابتة ولا تتغير مع تغير التردد الذي يعمل عليه الجهاز. كل دلتا واحدة تعادل جزء من مليون (1 ppm) من التردد الذي يعمل عليه الجهاز فإذا حدث امتصاص عند 200 هرتز في جهاز يعمل على 200 ميغا هرتز فإن هذا الامتصاص سيكون عند 1 دلتا (1 ppm) في سلم دلتا ، وسيظهر الامتصاص نفسه عند 500 هرتز إذا استخدم جهاز 500 ميغا هرتز لكنه سيظهر في سلم دلتا عند 1 دلتا أيضا.

^{13}C -NMR spectroscopy : Signal Averaging And FT-NMR

حساب وسطي الإشارة

- ^{12}C , the most abundant carbon isotope, has no nuclear spin and can't be seen by NMR.
- Carbon-13 is the only naturally occurring carbon isotope with a nuclear spin, but its natural abundance is only 1.1%. Thus, only about 1 of every 100 carbons in an organic sample is observable by NMR.

يملك الكربون 13- النظير سبينا نوويا إلا أن توافره الطبيعي هو 1,1% أي أن أن من أصل 100 ذرة كربون موجودة في العينة يمكن ملاحظة ذرة واحدة من كربون-13 بواسطة NMR . ويمكن التغلب على ذلك باستخدام طريقة حساب وسطي الإشارة لزيادة حساسية الجهاز واستخدام FT-NMR لزيادة سرعة الجهاز.

- The problem of low abundance has been overcome, by the use of *signal averaging and Fourier-transform NMR (FT-NMR)*.
 - *Signal averaging increases instrument sensitivity,*
 - *FT-NMR increases instrument speed..*

^{13}C -NMR spectroscopy : Signal Averaging And FT-NMR

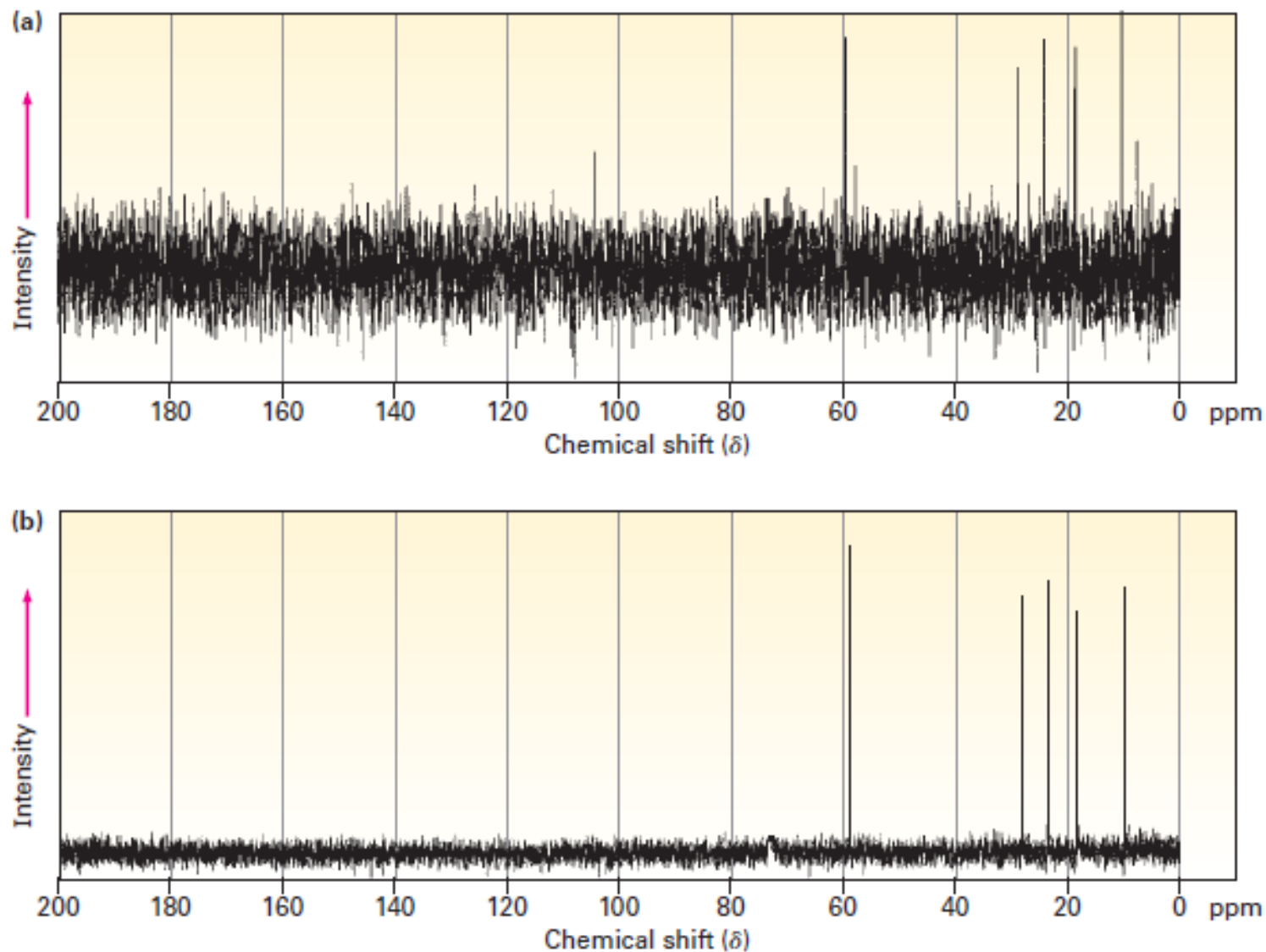


Figure 13.6 Carbon-13 NMR spectra of 1-pentanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Spectrum (a) is a single run, showing the large amount of background noise. Spectrum (b) is an average of 200 runs.

¹³C-NMR spectroscopy : Signal Averaging And FT-NMR

• **Signal averaging:** hundreds or thousands of individual runs are added together by a computer and then averaged, (Figure 13.6b). Background noise, because of its random nature, averages to zero, while the nonzero signals stand out clearly.

تتم إضافة مئات أو آلاف من أطياف المركب إلى بعضها باستخدام الحاسوب ثم يحسب وسطي الإشارات. في هذه الحالة يتم التخلص من الضجيج وتظهر الإشارات بشكل واضح

• **Fourier Transform NMR (FT-NMR):** This technique is used by modern spectrometers. All the signals are recorded simultaneously. A sample is placed in a magnetic field of constant strength and is irradiated with a short pulse of rf energy that covers the entire range of useful frequencies.

All ¹H or ¹³C nuclei in the sample resonate at once, giving a complex, composite signal that is mathematically manipulated using fourier transform and then displayed in the usual way.

This operation takes only a few seconds rather than a few minutes to record an entire spectrum..

تسمح هذه الطريقة (FT-NMR) بتسجيل الطيف الكامل بثوان قليلة بدلا من دقائق. يستخدم هذه الطريقة في الأجهزة الحديثة: يتم تسجيل جميع الإشارات بشكل متزامن. توضع العينة في حقل مغناطيسي ثابت ثم تشع بنبضة قصيرة من الترددات الراديوية التي تغطي المجال الكامل اللازم لرنين جميع البروتونات وهذا يؤدي إلى إعطاء إشارة معقدة مركبة يتم معالجتها رياضيا بطريقة (FT-NMR) ثم تعرض الإشارات البروتونية بشكلها الاعتيادي

Characteristics Of ^{13}C -NMR spectroscopy

مميزات مطيافية ^{13}C -NMR

- ^{13}C NMR makes it possible to count the number of different carbon atoms in a molecule (look at the spectra of methyl acetate and 1-pentanol): a single sharp resonance line is observed for each different carbon atom.

يمكن حساب عدد ذرات الكربون المختلفة في الجزيء حيث تظهر إشارة رنين وحيدة حادة لكل ذرة كربون مختلفة (راجع طيف أسيتات الميثيل).

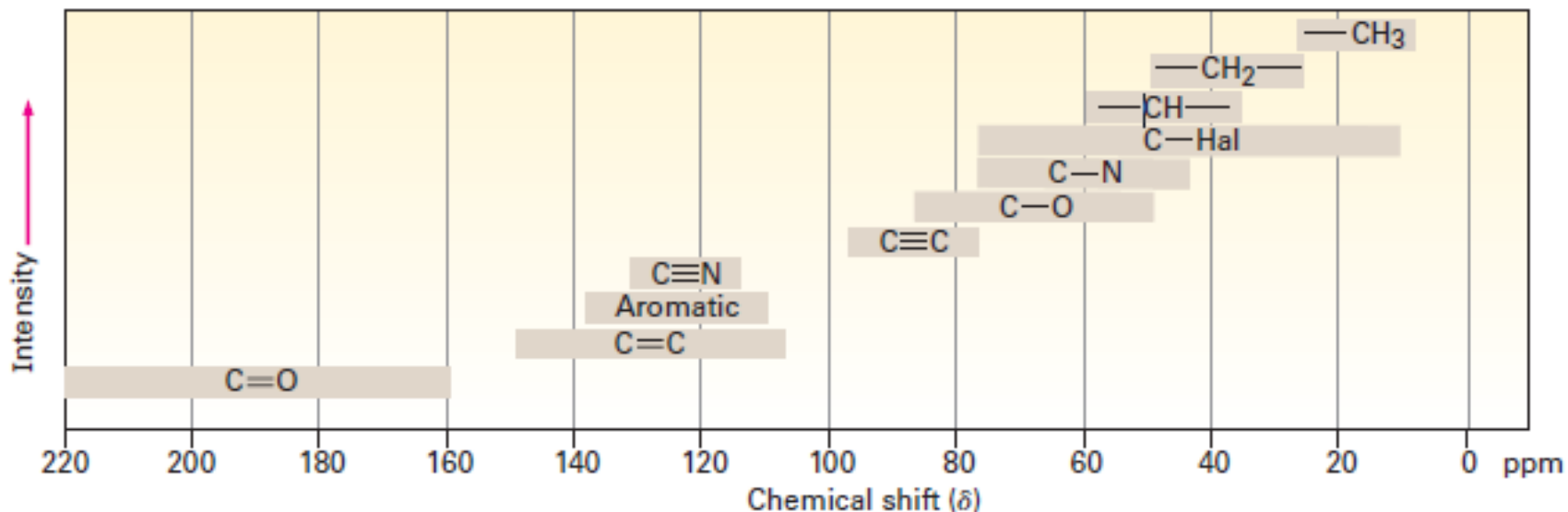


Figure 13.7 Chemical shift correlations for ^{13}C NMR.

Characteristics Of ^{13}C -NMR spectroscopy

مميزات مطيافية ^{13}C -NMR

- Carbon's chemical shift is affected by the electronegativity of nearby atoms: carbons bonded to oxygen, nitrogen, or halogen absorb downfield (deshielded) Figure:13.7

يتأثر الانزياح الكيميائي للكربون بكهرسلبية الذرات المجاورة حيث تمتص ذرات الكربون المرتبطة بأوكسجين أو نيتروجين أو هالوجين في الحقل المنخفض من الطيف لأنها تقلل أو تضعف الدرع الإلكتروني للكربون (deshielded) انظر الشكل 13.7

- sp^3 -hybridized carbons generally absorb from 0 to 90 δ , while sp^2 carbons absorb from 110 to 220 δ .
- Carbonyl carbons ($\text{C}=\text{O}$) are always found at the low-field end of the spectrum, from 160 to 220 δ . (see figure 13.8)
- The ^{13}C NMR spectrum of para-bromoacetophenone is interesting : only six carbon absorptions are observed: molecule has symmetry plane that makes carbons 4 and 4', and 5 and 5' equivalent.

يلاحظ في طيف بارا برومواستيتوفينون ستة امتصاصات بدلا من ثمانية وهذا عائد إلى

وجود مستوى تناظر في الجزيء مما يجعل الكربونين 4 and 4' والكربونين 5 and 5' متكافئين

Characteristics Of ^{13}C -NMR spectroscopy

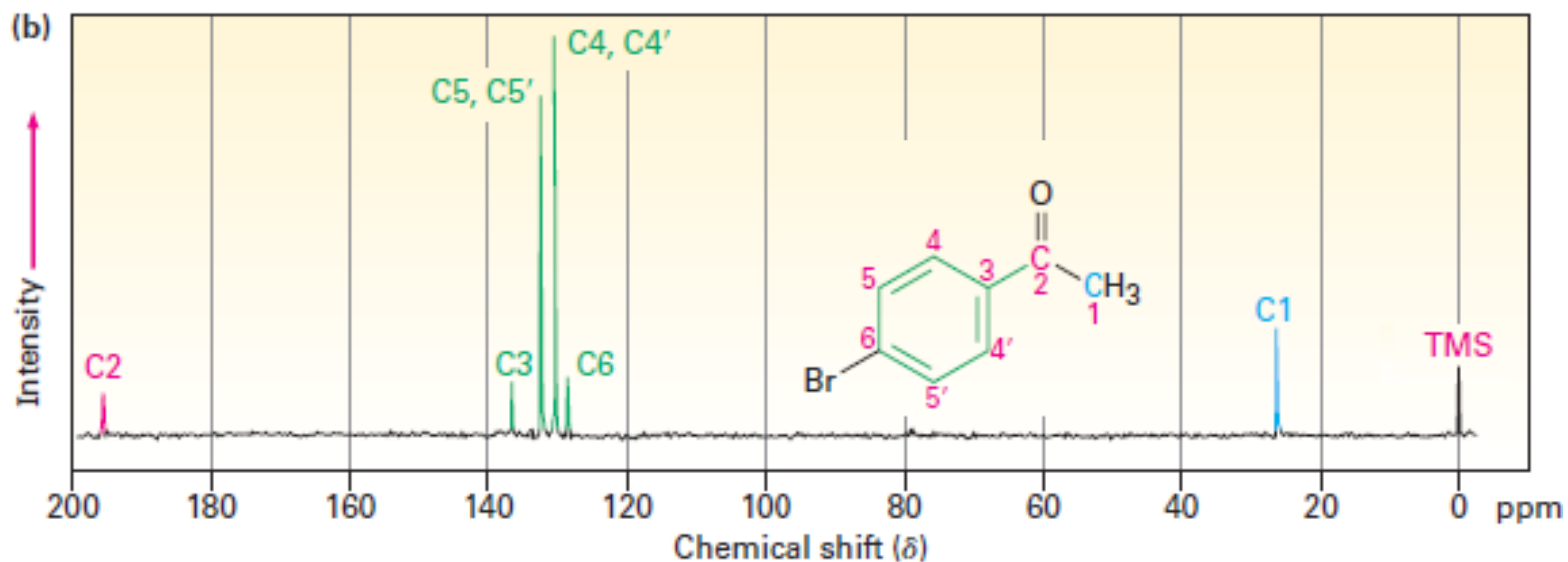
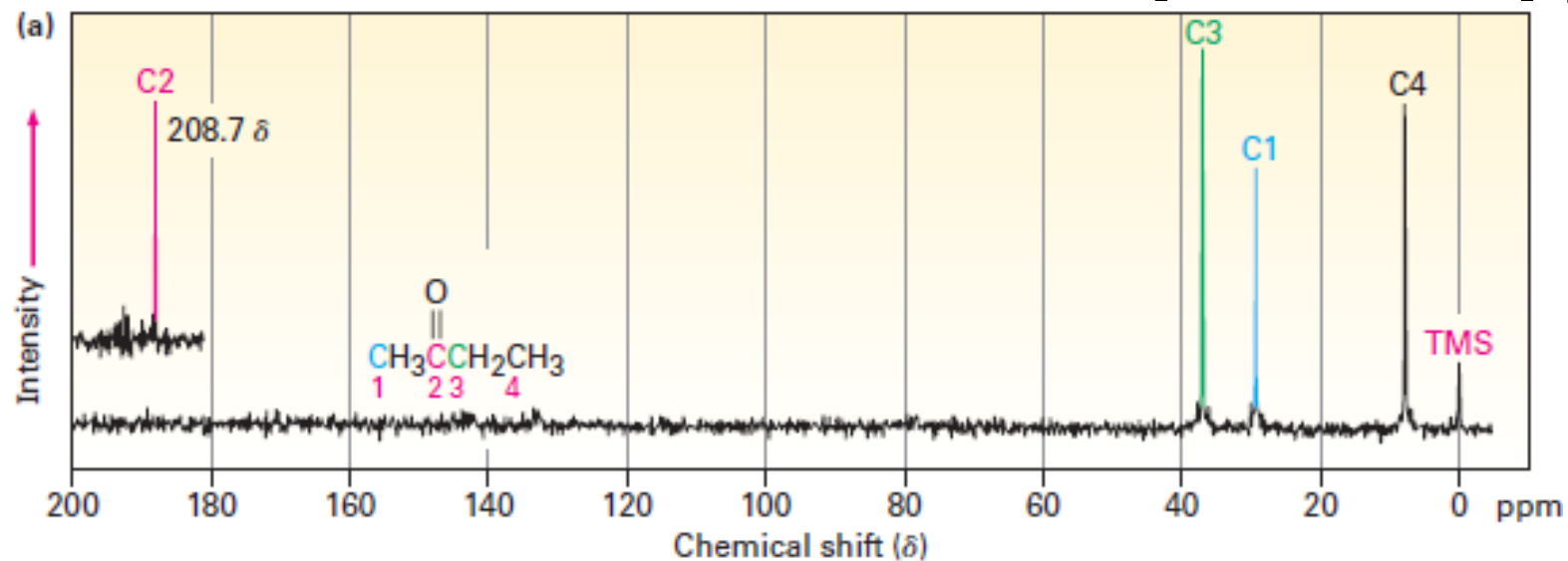


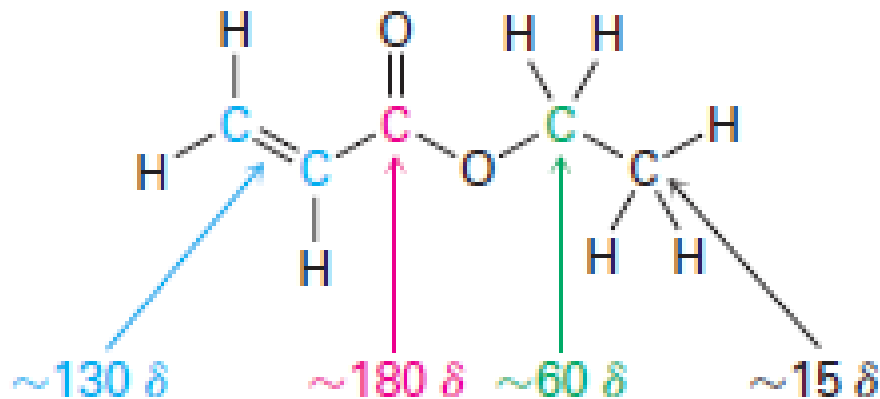
Figure 13.8 Carbon-13 NMR spectra of (a) 2-butanone and (b) *para*-bromoacetophenone

Characteristics Of ^{13}C -NMR spectroscopy

Worked Example 13.1

Predicting Chemical Shifts in ^{13}C NMR

تنبؤ الإنزياحات الكيميائية التقريبية بالرجوع إلى الشكل 13.7



القيم الفعلية للامتصاصات البروتونية:

The actual absorptions are at 14.1, 60.5, 128.5, 130.3, and 166.0 δ .

Characteristics Of ^{13}C -NMR spectroscopy

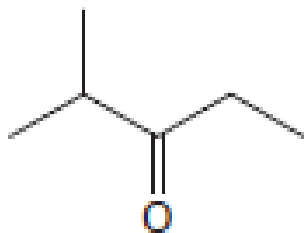
Problem 13.6

Predict the number of carbon resonance lines you would expect in the ^{13}C NMR spectra of the following compounds:

(a) Methylcyclopentane

(c) 1,2-Dimethylbenzene

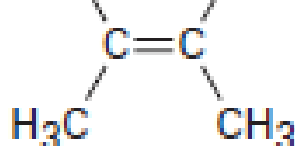
(e)



(b) 1-Methylcyclohexene

(d) 2-Methyl-2-butene

(f) H_3C CH_2CH_3



A:4

B:7

C:4

D: 5

E: 5

F: 7

Characteristics Of ^{13}C -NMR spectroscopy

Problem 13.8

Assign the resonances in the ^{13}C NMR spectrum of methyl propanoate, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ (Figure 13.9).

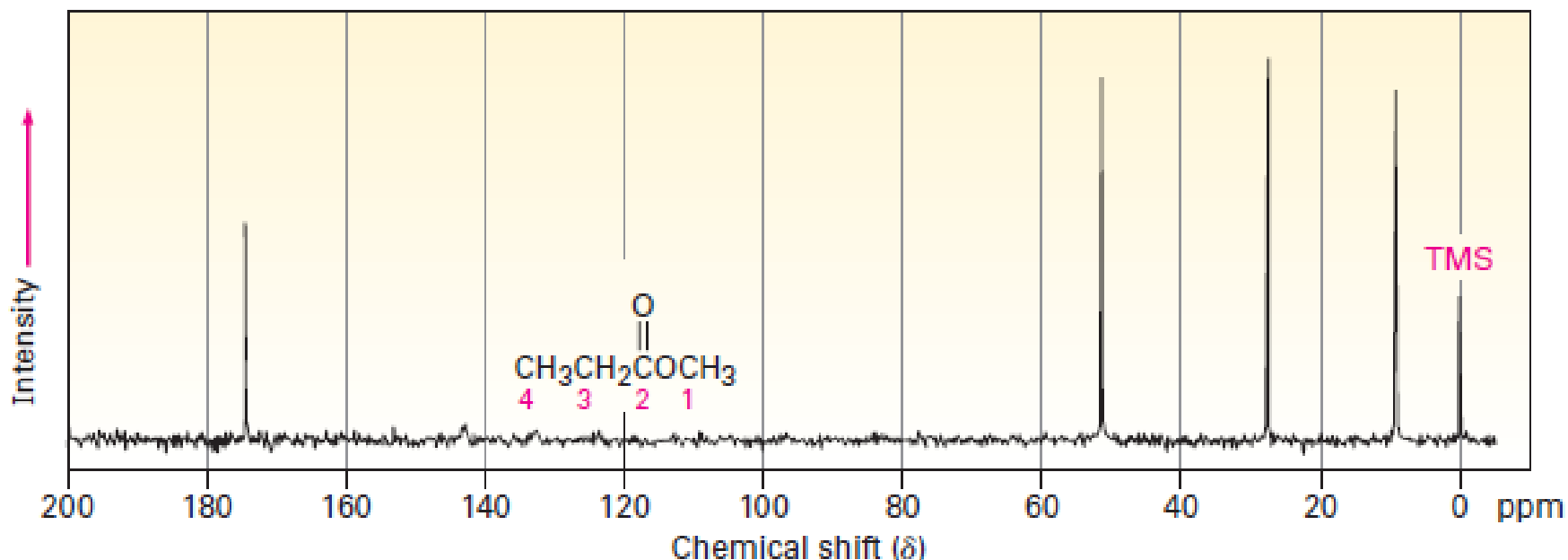


Figure 13.9 ^{13}C NMR spectrum of methyl propanoate, Problem 13.8.

Characteristics Of ^1H -NMR spectroscopy

Proton Equivalence

مميزات مطيافية ^1H -NMR
تكافؤ البروتونات

Problem 13.14

How many kinds of electronically nonequivalent protons are present in each of the following compounds, and thus how many NMR absorptions might you expect in each?

كم عدد الامتصاصات البروتونية التي يبديها كل مركب من المركبات التالية؟ يتم ذلك من خلال التعرف على البروتونات غير المتكافئة إلكترونياً.



A: 2

B: 4

C: 3

D: 4

E: 5

F: 3

Chemical Shifts in ^1H -NMR spectroscopy

الإنزيحات الكيميائية للبروتونات في مطيافية الرنين النووي المغناطيسي البروتوني

- Nuclei that are more strongly shielded by electrons require a higher applied field to bring them into resonance and therefore absorb on the right side of the NMR chart.

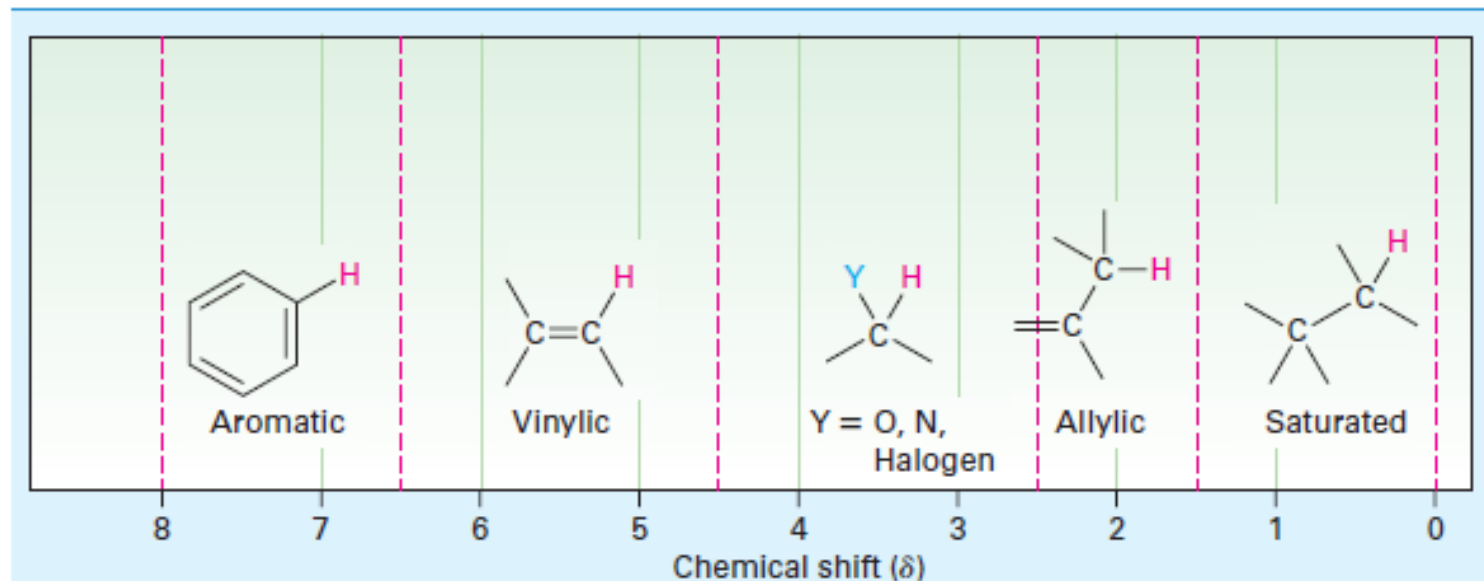
تحتاج النوى الأكثر تدريعا بالإلكترونات إلى حقل مطبق أشد حتى يحصل لها رنين وهي تمتص بالتالي في الجانب الأيمن من المخطط الطيفي. أما النوى المدرعة بشكل أقل فتحتاج إلى حقل أضعف كي يحصل لها رنين ، وهي بالتالي تمتص في الجانب الأيسر من الطيف.

- Nuclei that are less strongly shielded need a lower applied field for resonance and therefore absorb on the left of the NMR chart.
- Most ^1H chemical shifts fall within the range 0 to 10 δ , which can be divided into the five regions shown in Table 13.2. By remembering the positions of these regions, it's often possible to tell at a glance what kinds of protons a molecule contains.

تقع الانزيحات الكيميائية لمعظم بروتونات الجزيئات العضوية في المجال من 0-10 δ والذي يمكن تقسيمه إلى خمس مناطق (الجدول 13.2)

Chemical Shifts in ^1H -NMR spectroscopy

Table 13.2 Regions of the ^1H NMR Spectrum



- Protons bonded to saturated, sp^3 -hybridized carbons absorb at higher fields, whereas protons bonded to sp^2 -hybridized carbons absorb at lower fields.

تمتص البروتونات المرتبطة بكاربون مشبع sp^3 -hybridized في الحقول القوية بينما تمتص البروتونات المرتبطة بكاربون sp^2 -hybridized في الحقول المنخفضة. وكذلك تمتص البروتونات المحمولة على ذرات كربون مرتبطة بذرات كهرسلبية مثل الأوكسجين والنيتروجين في الحقول المنخفضة (figure 13.3).

- Protons on carbons that are bonded to electronegative atoms, such as N, O, or halogen, also absorb at lower fields (figure 13.3)

Chemical Shifts in ^1H -NMR spectroscopy

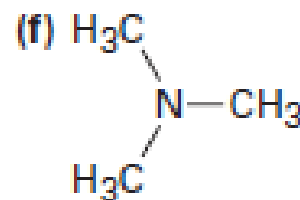
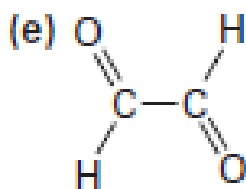
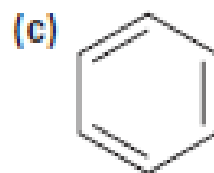
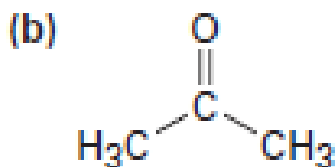
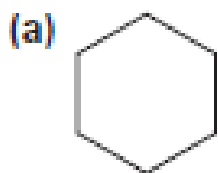
Table 13.3 Correlation of ^1H Chemical Shift with Environment

Type of hydrogen	Chemical shift (δ)	Type of hydrogen	Chemical shift (δ)
Reference	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 0	Alcohol	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \end{array}$ 2.5–5.0
Alkyl (primary)	$-\text{CH}_3$ 0.7–1.3	Alcohol, ether	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{O}- \\ \end{array}$ 3.3–4.5
Alkyl (secondary)	$-\text{CH}_2-$ 1.2–1.6	Vinylic	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$ 4.5–6.5
Alkyl (tertiary)	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}- \\ \end{array}$ 1.4–1.8	Aryl	$\text{Ar}-\text{H}$ 6.5–8.0
Allylic	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \end{array}$ 1.6–2.2	Aldehyde	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$ 9.7–10.0
Methyl ketone	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ 2.0–2.4	Carboxylic acid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$ 11.0–12.0
Aromatic methyl	$\text{Ar}-\text{CH}_3$ 2.4–2.7		
Alkynyl	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 2.5–3.0		
Alkyl halide	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{Hal} \\ \end{array}$ 2.5–4.0		

Problem 13.16

Each of the following compounds has a single ^1H NMR peak. Approximately where would you expect each compound to absorb?

أين تمتص كل من المركبات بشكل تقريبي؟



a: 1.43 δ

b: 2.17 δ

c: 7.37 δ

d: 5.30 δ

e: 9.70 δ

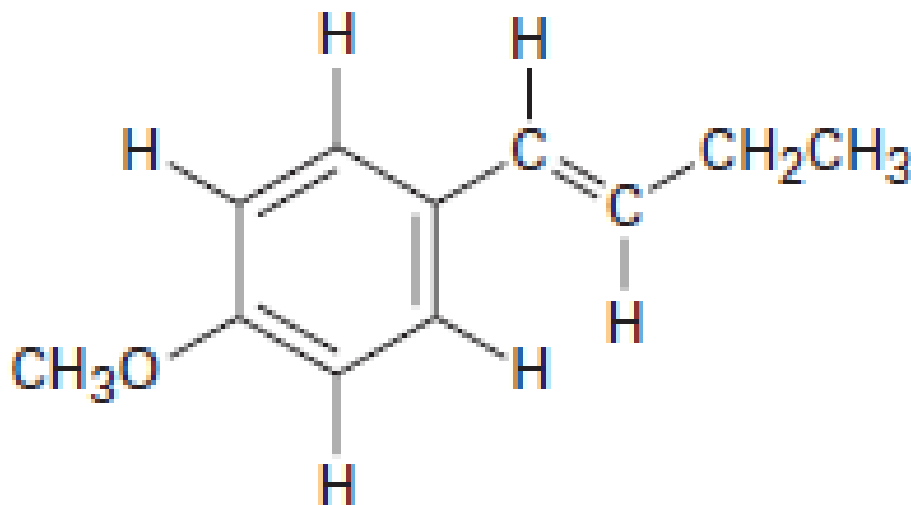
f: 2.12 δ

القيم الفعلية:

Problem 13.17

Identify the different kinds of nonequivalent protons in the following molecule, and tell where you would expect each to absorb:

كم عدد البروتونات غير المتكافئة في الجزيء التالي؟ 7 بروتونات مختلفة



Integration Of ^1H -NMR Absorptions: Proton counting

تكامل الامتصاصات في ^1H -NMR : حساب عدد البروتونات

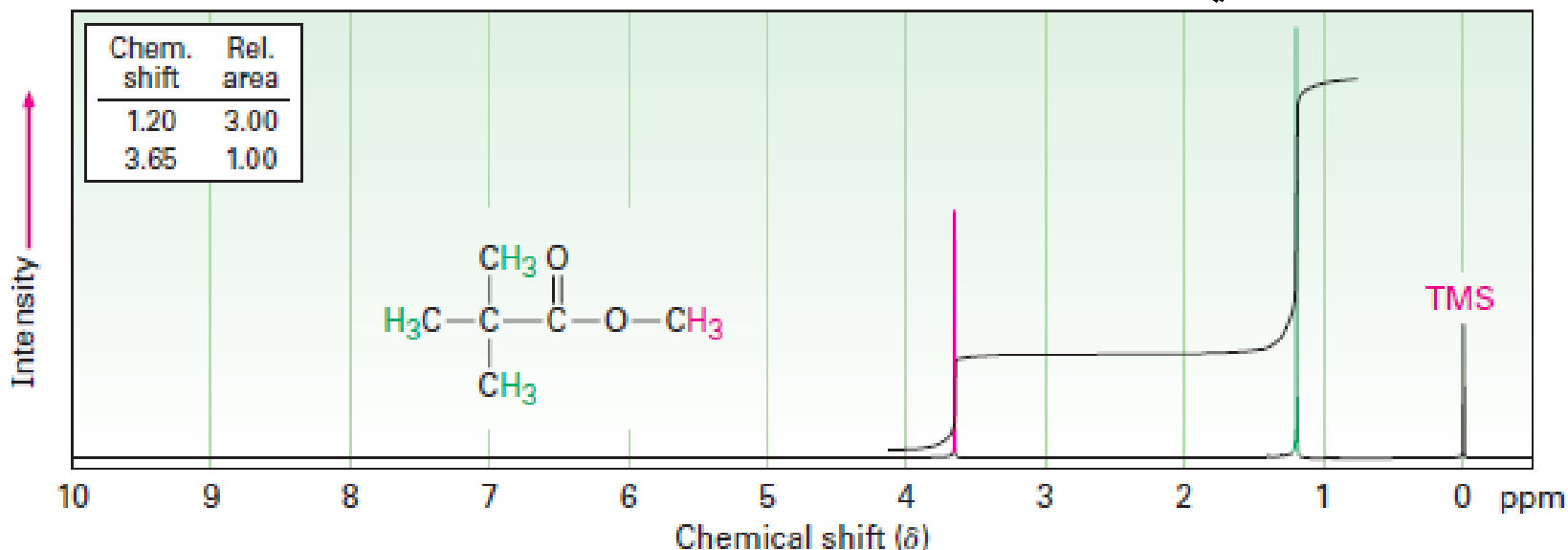


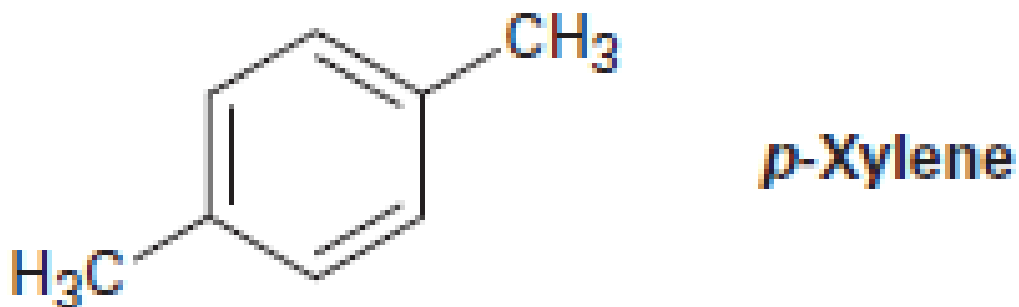
Figure 13.12 The ^1H NMR spectrum of methyl 2,2-dimethylpropanoate. Integrating the peaks in a stair-step manner shows that they have a 1:3 ratio, corresponding to the ratio of the numbers of protons (3;9) responsible for each peak. Modern instruments give a direct digital readout of relative peak areas.

تتم مكاملة القمم (أو الإشارات) على بشكل متدرج (متشبه درجات السلم). ويبدو في طيف 2،2-دي ميثيل بروبانوات الميثيل قمتان بنسبة 3 : 1 بما يوافق رقمين من البروتونات هما 9 : 3 مسؤولين عن القمتين المتين المعنيتين. تعطي الأجهزة الحديثة أرقاماً مباشرة للسطوح النسبية للقمم.

Problem 13.18

How many peaks would you expect in the ^1H NMR spectrum of 1,4-dimethylbenzene (paraxylene, or p-xylene)? What ratio of peak areas would you expect on integration of the spectrum?

ما هو عدد القمم في طيف بارا كسيلين؟ وما هي السطوح النسبية المتوقعة.



تظهر قمتان نسبة سطحيهما 3 : 2 توافقان عددا من البروتونات 6 : 4 على التوالي.

Spin-Spin Splitting in ^1H -NMR Spectra

^1H -NMR الانشطار سبين-سبين في أطيف

- It often happens that the absorption of a proton splits into multiple peaks, called a multiplet. For example, in the ^1H NMR spectrum of bromoethane shown in Figure 13.13, the $-\text{CH}_2\text{Br}$ protons appear as four peaks (a quartet) centered at 3.42δ and the $-\text{CH}_3$ protons appear as three peaks (a triplet) centered at 1.68δ .

كثيرا ما تنشطر القمة الموافقة لبروتون إلى عدة قمم يطلق عليها قمة متعددة multiplet . ففي طيف بروموايثان نجد أن القمة الموافقة لبروتوني $-\text{CH}_2\text{Br}$ تظهر على شكل قمة رباعية quartet متمركزة عند 3.42δ في حين أن القمة الموافقة لبروتونات $-\text{CH}_3$ تبدو على شكل قمة ثلاثية triplet متمركزة عند 1.68δ .

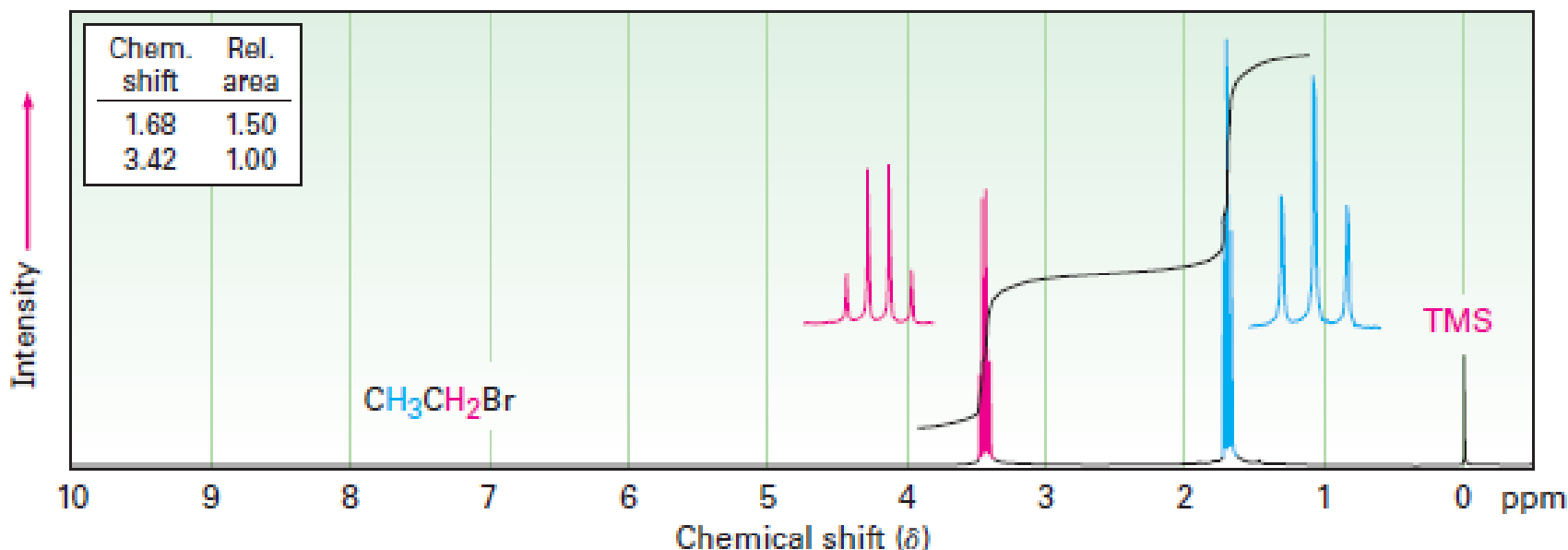


Figure 13.13 The ^1H NMR spectrum of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$.

Spin-Spin Splitting in ^1H -NMR Spectra

^1H -NMR الانشطار سبين-سبين في أطياف

- Multiple absorptions of a nucleus are caused by the interaction, or coupling, of the spins of nearby nuclei.
- In other words, the tiny magnetic field produced by one nucleus affects the magnetic field felt by a neighboring nucleus.
- Look at the $-\text{CH}_3$ protons in bromoethane, the equivalent $-\text{CH}_3$ protons are neighbored by two other magnetic nuclei of $-\text{CH}_2\text{Br}$ group.
- Each of the neighboring $-\text{CH}_2\text{Br}$ protons has its own nuclear spin, which can align either with or against the applied field, producing a tiny effect that is felt by the $-\text{CH}_3$ protons.
- There are three ways in which the spins of the two $-\text{CH}_2\text{Br}$ protons can align, as shown in Figure 13.14. If both proton spins align with the applied field, the total effective field felt by the neighboring $-\text{CH}_3$ protons is slightly larger than it would otherwise be. Consequently, the applied field necessary to cause resonance is slightly reduced. Alternatively, if one of the $-\text{CH}_2\text{Br}$ proton spins aligns with the field and one aligns against the field, there is no effect on the neighboring $-\text{CH}_3$ protons. (two ways of alignment)). Finally, if Both $-\text{CH}_2\text{Br}$ proton spins align against the applied field, the effective field felt by the $-\text{CH}_3$ protons is slightly smaller than it would otherwise be and the applied field needed for resonance is slightly increased.

Spin-Spin Splitting in $^1\text{H-NMR}$ Spectra

$^1\text{H-NMR}$ الانشطار سبين-سبين في أطيف

العامل المسبب لحصول الانشطار هو التأثير أو التزاوج (التقارن) coupling السبيني بين النوى القريبة من بعضها، أي أن الحقل المغنطيسي المحلي الصغير جدا المتولد من نواة معينة يؤثر على الحقل المغنطيسي الذي تتعرض له النواة المجاورة ويكون هذا التأثير إما بنفس اتجاه الحقل المغنطيسي المطبق أو بعكسه. فمثلا في طيف بروموإيثان نجد بجوار بروتونات الميثيل المتكافئة $-\text{CH}_3$ بروتونان متكافئان للمجموعة $-\text{CH}_2\text{Br}$ فيمكن لسبين كل من هذين البروتونين في هذه الحالة أن يصطف إما مع الحقل المطبق أو عكسه. هناك في الواقع ثلاثة احتمالات (الشكل 14.13):

1- أن يصطف السبينان مع الحقل المطبق وبالتالي يؤدي إلى أن يكون الحقل الفعال (الفعلي) الذي يصل إلى بروتونات الميثيل أكبر بقليل مما كان وبالتالي تكون قوة الحقل التي يتطلبها رنين هذه البروتونات أقل بقليل مما كان.

2 - أن يصطف أحد السبينين مع الحقل ويصطف الآخر عكسه (احتمالان ممكنان في هذه الحالة) وتكون النتيجة عدم حصول تغير في الحقل الفعلي الذي يصل إلى بروتونات الميثيل وبالتالي يبقى قوة الحقل اللازم لرنين بروتونات الميثيل على ما كانت عليه.

3- أن يصف السبينان عكس الحقل المغنطيسي مما يؤدي إلى أن يكون الحقل الفعلي الذي يصل بروتونات الميثيل أقل بقليل مما كان وبالتالي يتطلب رنين بروتونات الميثيل تطبيق حقل أكبر بقليل مما كان.

Spin-Spin Splitting in ^1H -NMR Spectra

^1H -NMR الانشطار سبين-سبين في أطيف

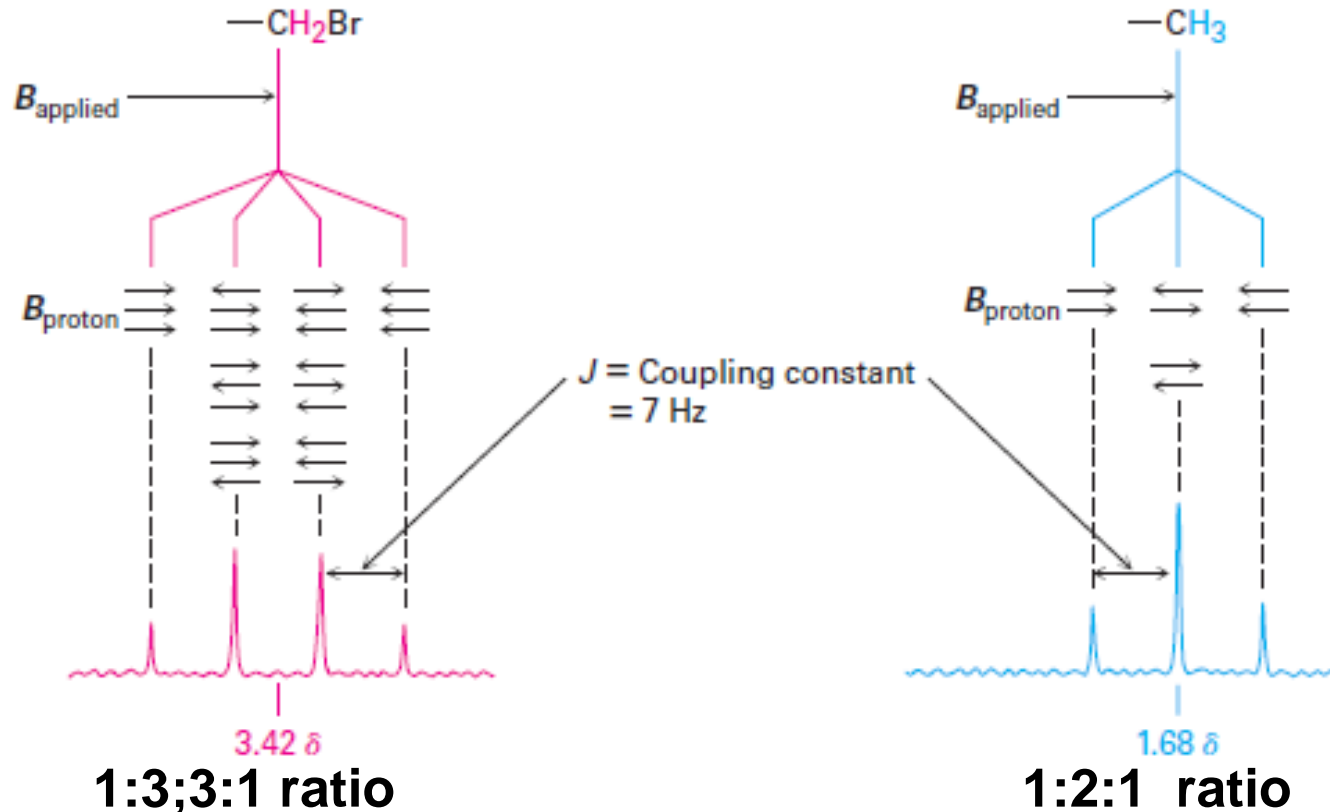


Figure 13.14 The origin of spin-spin splitting in bromoethane.

كيفية حصول الانشطار سبين - سبين في بروموإيثان: تتأثر قمة البروتون بسبين النواة المجاورة له مما يؤدي إلى انشطارها وظهورها على شكل قمة متعددة: قمة ثلاثية لبروتونات الميثيل وقمة رباعية لبروتونات الميثيلين

The nuclear spins of neighboring protons causing the splitting of absorptions into multiplets.

Spin-Spin Splitting in ^1H -NMR Spectra

^1H -NMR الانشطار سبين-سبين في أطياف

- As a general rule, called the $n + 1$ rule, protons that have n equivalent neighboring protons show $n + 1$ peaks in their NMR spectrum

كقاعدة عامة يطلق عليها قاعدة $n + 1$ يظهر البروتون الذي بجواره n من البروتونات المتكافئة على شكل قمة متعددة $n + 1$

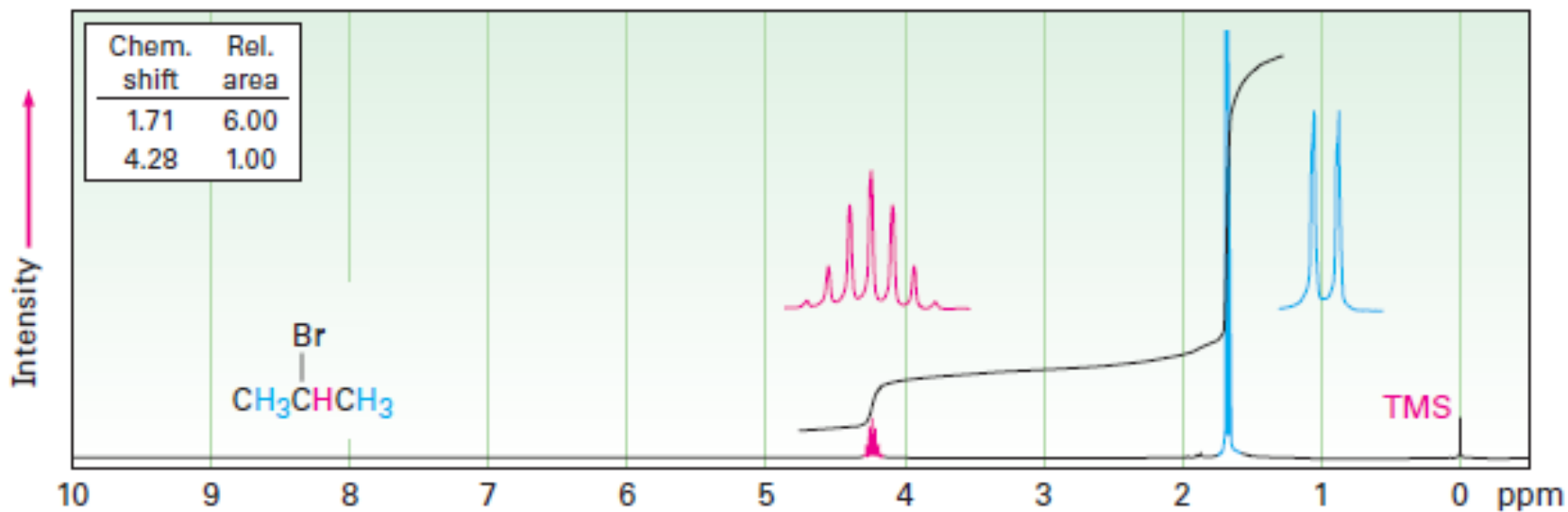


Figure 13.15 The ^1H NMR spectrum of 2-bromopropane

Spin-Spin Splitting in ^1H -NMR Spectra

^1H -NMR الانشطار سبين-سبين في أطياف

بعض المتعددات السبينية الشائعة

Table 13.4 Some Common Spin Multiplicities

Number of equivalent adjacent protons	Multiplet	Ratio of intensities
0	Singlet	1
1	Doublet	1:1
2	Triplet	1:2:1
3	Quartet	1:3:3:1
4	Quintet	1:4:6:4:1
6	Septet	1:6:15:20:15:6:1

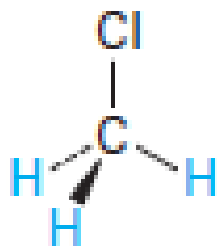
Rules in ^1H NMR Spin-Spin Splitting

قواعد الانشطار سبين - سبين في ^1H NMR

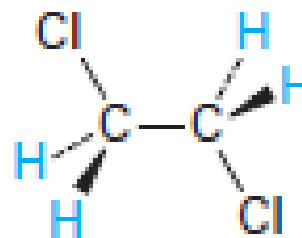
Rule 1

Chemically equivalent protons don't show spin-spin splitting. The equivalent protons may be on the same carbon or on different carbons, but their signals don't split.

لا تبدي البروتونات المتكافئة كيميائياً الانشطار (التزاوج) سبين-سبين سواء كانت هذه البروتونات على ذرة كربون واحدة أو على ذرات كربون مختلفة



Three C-H protons are chemically equivalent; no splitting occurs.



Four C-H protons are chemically equivalent; no splitting occurs.

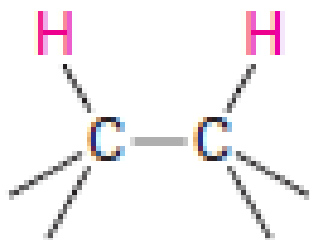
Rules in ^1H NMR Spin-Spin Splitting

قواعد الانشطار سبين - سبين في ^1H NMR

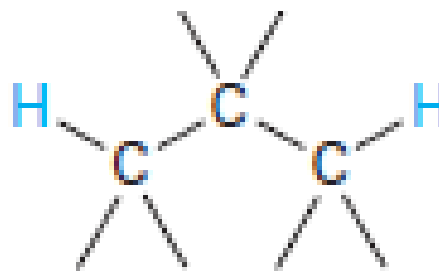
Rule 2

The signal of a proton with n equivalent neighboring protons is split into a multiplet of $n + 1$ peaks with coupling constant J . Protons that are farther than two carbon atoms apart don't usually couple, although they sometimes show small coupling when they are separated by a π bond.

تنشطر إشارة البروتون الذي بجواره n من البروتونات المتكافئة إلى متعددة مؤلفة من $1+n$ قمة وبثابتة تزاوج J . لا تبدي البروتونات المفصولة عن بعضها بأكثر من ذرتي كربون عادة أي تزاوج إلا في حالات خاصة.



Splitting observed



Splitting not usually observed

Rules in ^1H NMR Spin–Spin Splitting

^1H NMR قواعد الانشطار سبين – سبين في

Rule 3

Two groups of protons coupled to each other have the same coupling constant, J.

البروتونان المتزاوجان مع بعضهما لهما ثابتة التزاوج نفسها