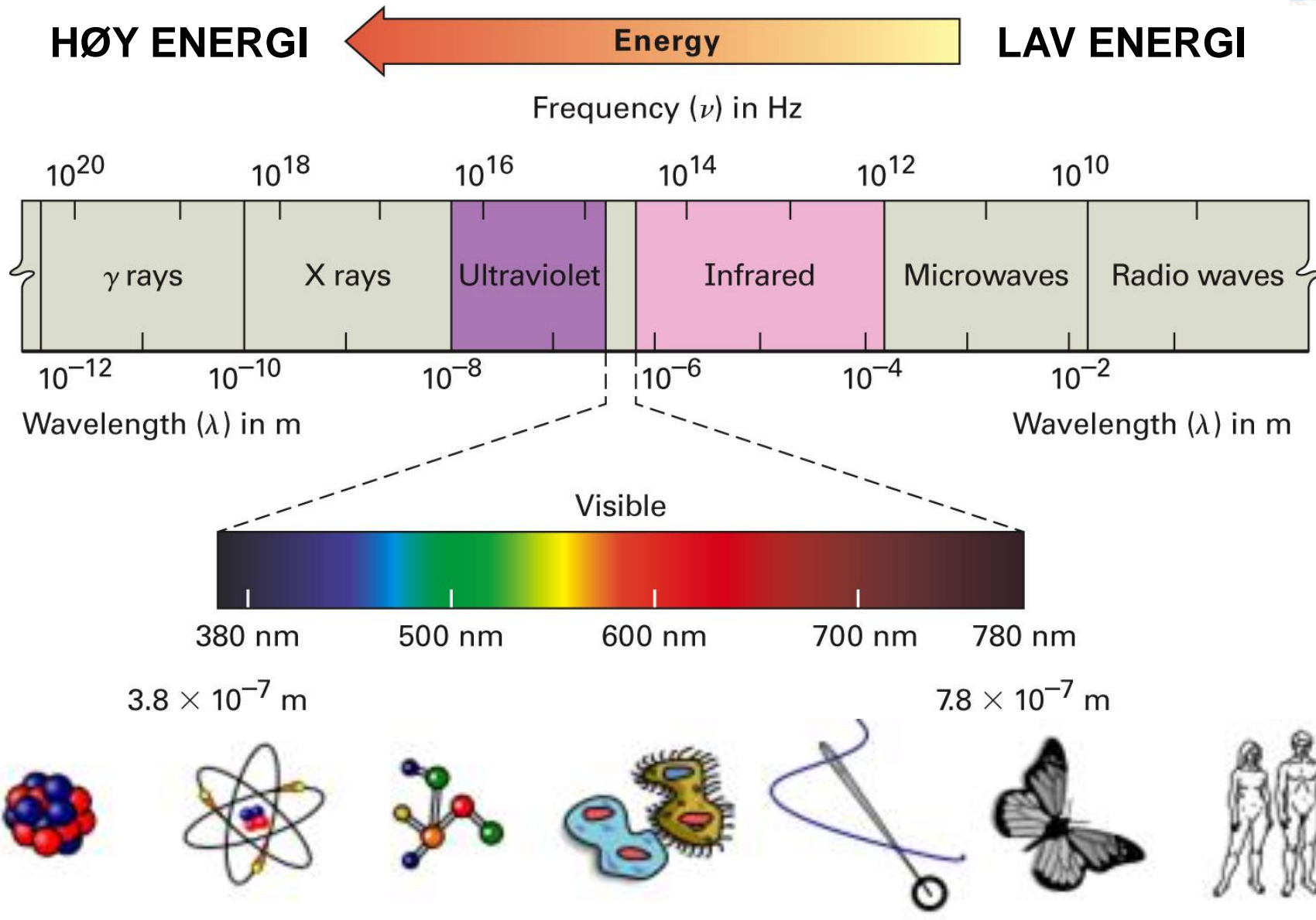




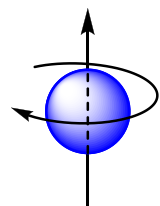
Kapittel 13

Strukturbestemmelse:
Kjernemagnetisk resonans (NMR)

Det elektromagnetiske spektrum

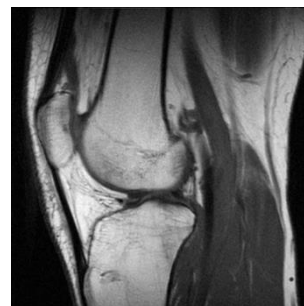
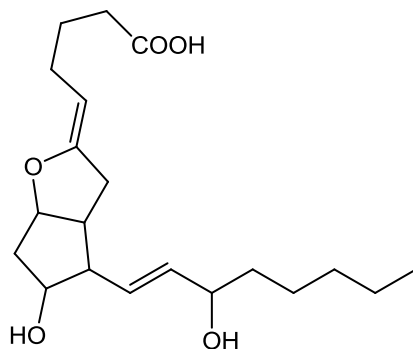


NMR – kjernemagnetisk resonans



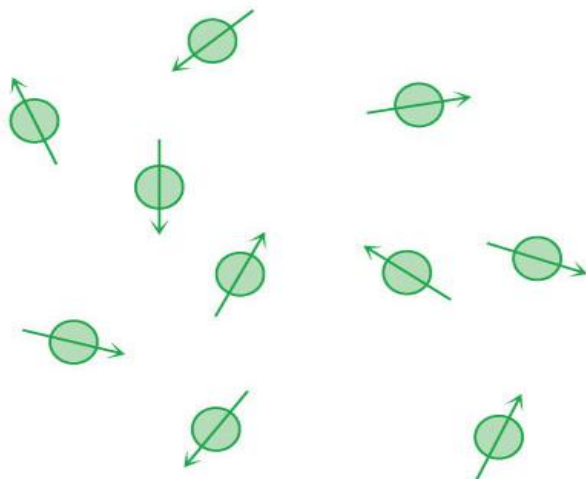
Kjernespin er grunnlaget for

- Medisinske anvendelser (MR-analyser, imaging)
- Kjemiske anvendelser (NMR spektroskopi) – strukturoppklaring av alt fra små molekyler til makromolekyler

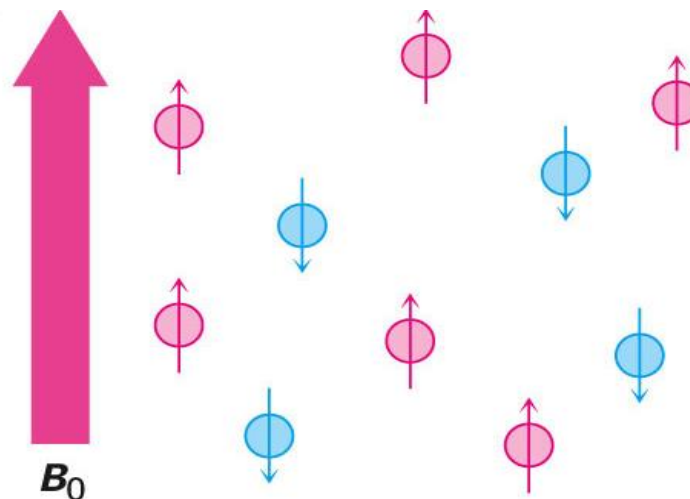


Kjernespin

- Mange (men ikke alle) atomkjerener oppfører seg som om de spinner rundt sin egen akse
 - ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F ...
- Siden de er elektrisk ladde, vil de oppføre seg som magneter og kan vekselvirke med et påtrykt magnetfelt \mathbf{B}_0



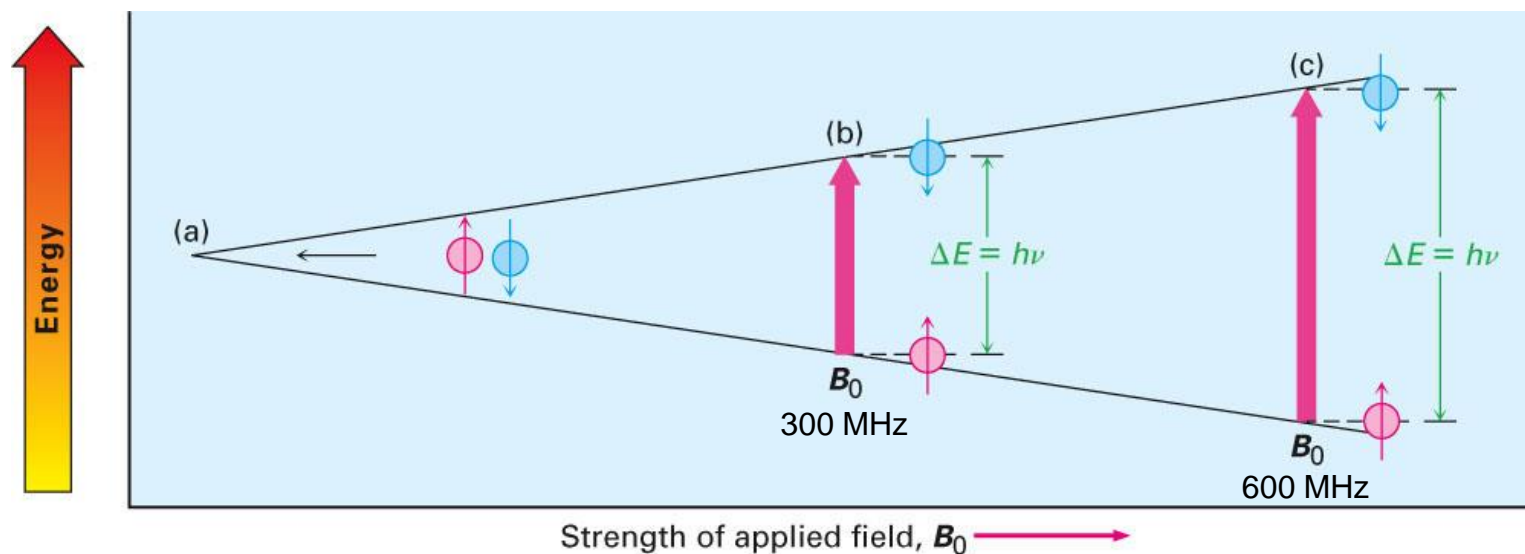
I fravær av et påtrykt magnetfelt er spinnaksene tilfeldig orientert



I nærvær av et påtrykt magnetfelt \mathbf{B}_0 kan spinnaksene være orientert parallelt (mest stabilt) eller antiparallelt (minst stabilt) i forhold til \mathbf{B}_0

Spinn-flipp

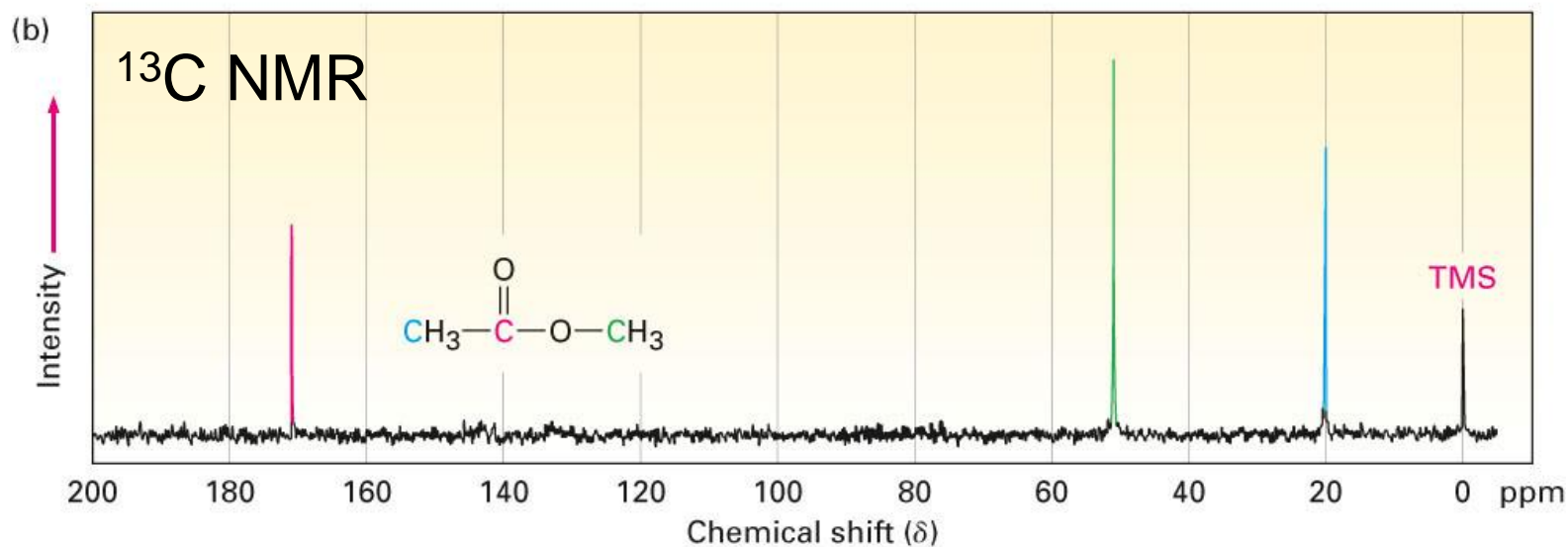
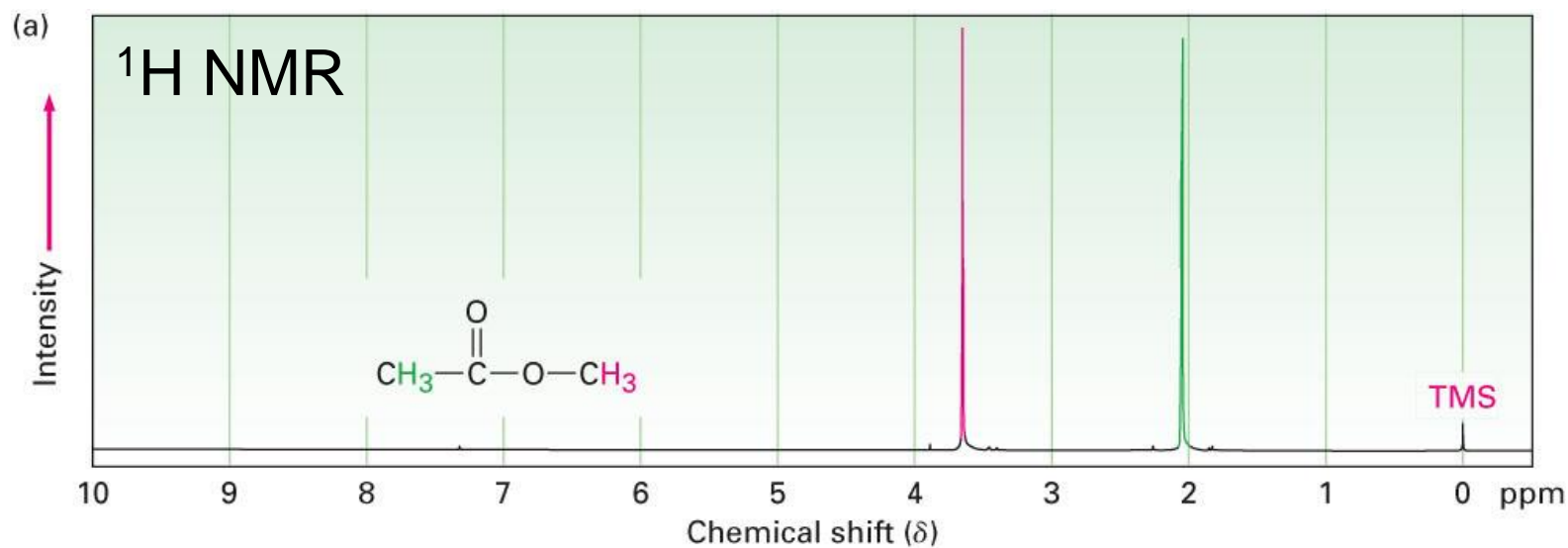
- Kjernespinnet kan flippes fra parallell til antiparallell orientering ved elektromagnetisk bestråling
- Flipping skjer ved *resonansfrekvensen* ν , som samsvarer med energiforskjellen ΔE mellom parallell og antiparallell tilstand gjennom relasjonen $\Delta E = h\nu$ (h = Plancks konstant)
- Resonansfrekvensen er proporsjonal med styrken av det påtrykte magnetfeltet B_0
- Resonansfrekvensen kan måles med høy presisjon (frekvensen avhenger av instrumentet; oftest 200-800 MHz på moderne instrumenter, tilsvarende ca. 10^{-4} kJ/mol)



NMR-absorbsjoner

- NMR har fått kolossal nytteverdi, bl.a. fordi
 - Forskjellige typer ^1H kjerner absorberer (er i resonans) ved forskjellige frekvenser
 - Forskjellige typer ^{13}C kjerner absorberer ved forskjellige frekvenser
- Kjemisk forskjellige kjerner gir forskjellige signaler, og NMR-spekteret kan fortelle oss om
 - Antall kjemisk forskjellige hydrogenatomer i forbindelsen (^1H NMR)
 - Antall kjemisk forskjellige karbonatomer i forbindelsen (^{13}C NMR)
- Elektronskyen rundt atomkjernen “skjermer” kjernen mot det påtrykte ytre magnetfeltet
 - Forskjellig skjerming i forskjellige kjemiske omgivelser gir forskjeller i resonansfrekvenser
 - Mindre effektiv skjerming (elektronfattige omgivelser) fører til resonans ved høyere frekvens
 - Mer effektiv skjerming (elektronrike omgivelser) fører til resonans ved lavere frekvens

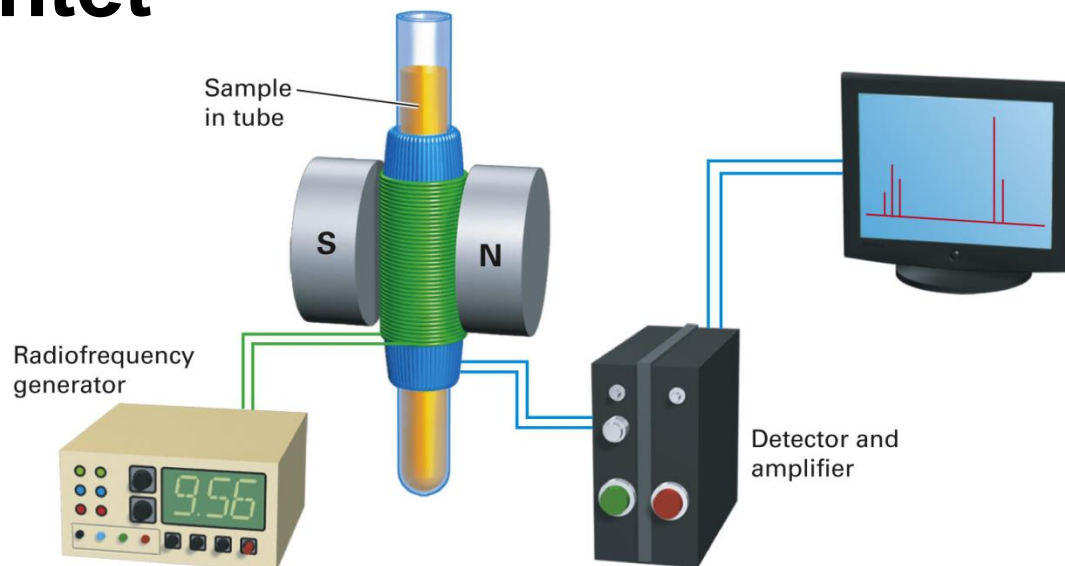
NMR-absorbsjoner



NMR-instrumentet



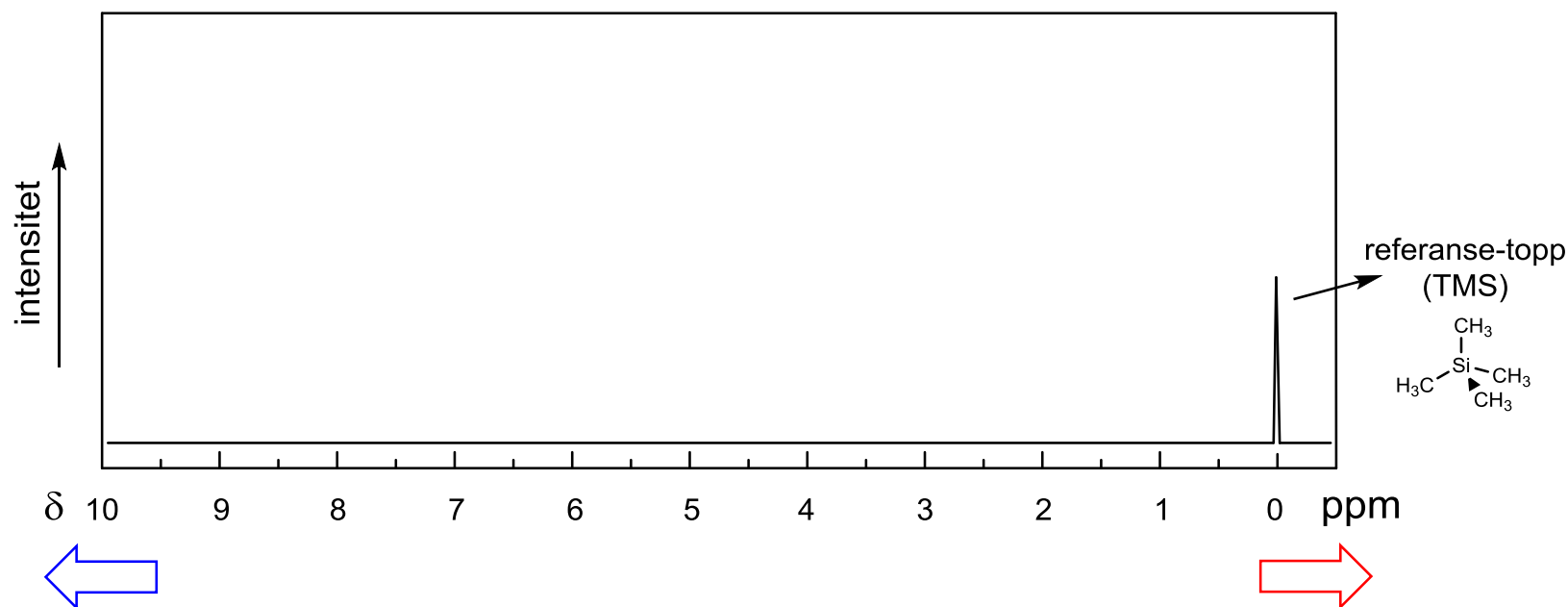
UNIVERSITETET
I OSLO



Kjemiske skift

Absorpsjonsfrekvensen (resonansfrekvensen) uttrykkes helst i form av “kjemisk skift”, δ

^1H NMR: δ 0-10 ppm vs. TMS for de fleste organiske forbindelser



Høyere kjemisk skift

Høyere frekvens

Mindre skjermet

Lavere kjemisk skift

Lavere frekvens

Mer skjermet

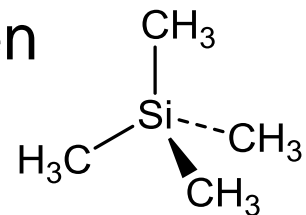
^{13}C NMR: δ 0-220 ppm vs. TMS for de fleste organiske forbindelser

Kjemisk skift

- NMR-instrumenter finnes med forskjellig styrke på magnetfeltet og opererer derfor ved forskjellige frekvenser
- For at resonansene til en gitt forbindelse skal kunne gis uavhengig av instrumentet, rapporteres resonansene *relativt til instrumentets egenfrekvens*
- Skalaen for kjemiske skift defineres ved

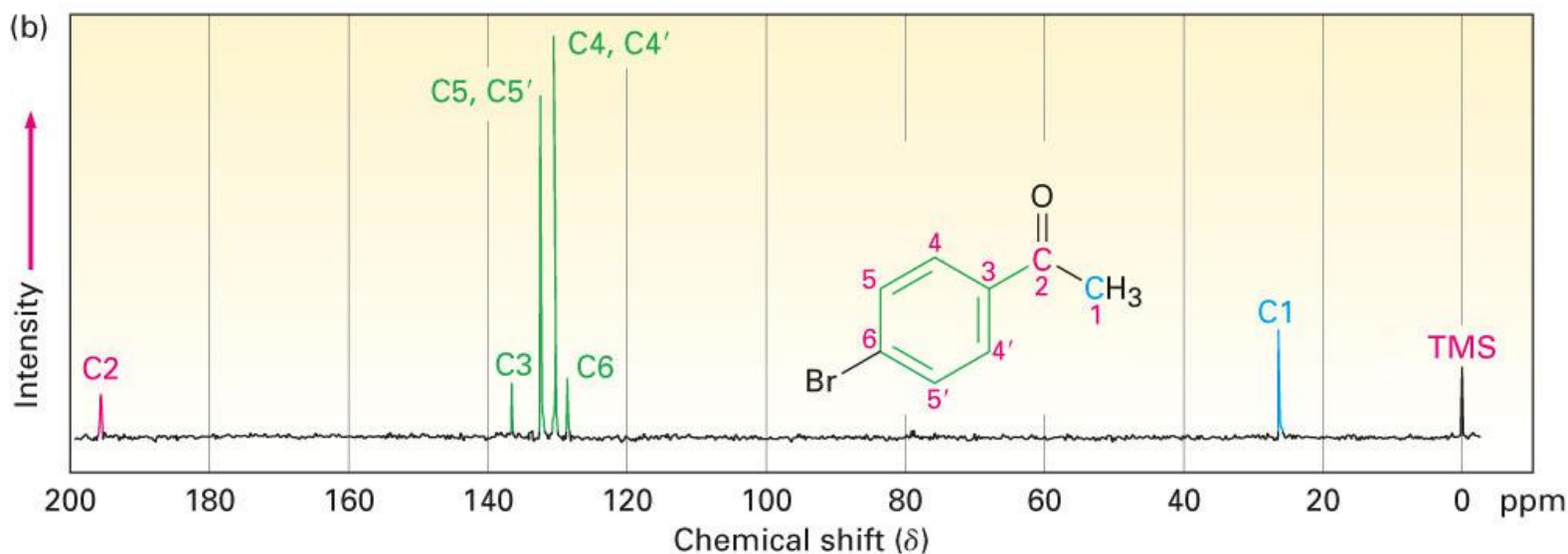
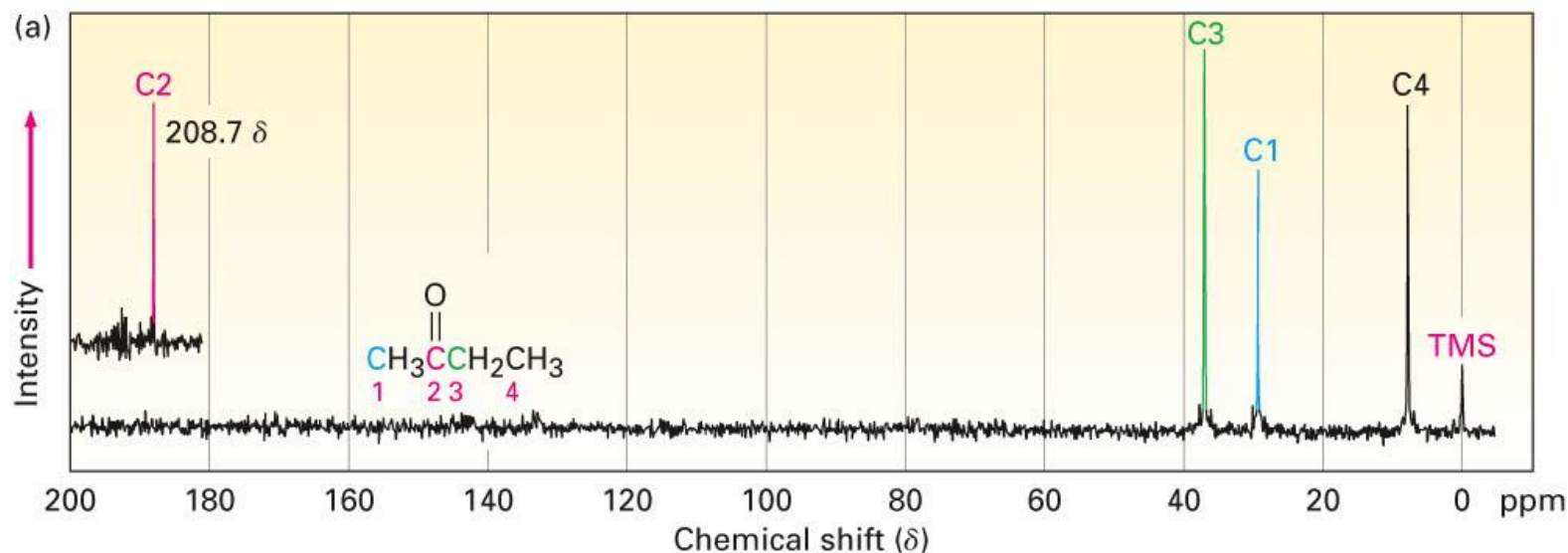
$$\delta = \frac{\nu_{\text{prøve}} - \nu_{\text{intern standard}} \text{ (Hz)}}{\nu_{\text{instrument}} \text{ (MHz)}} \quad (\text{med enhet ppm, parts per million})$$

- For ^1H og ^{13}C NMR er den interne standarden tetrametylsilan, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS)

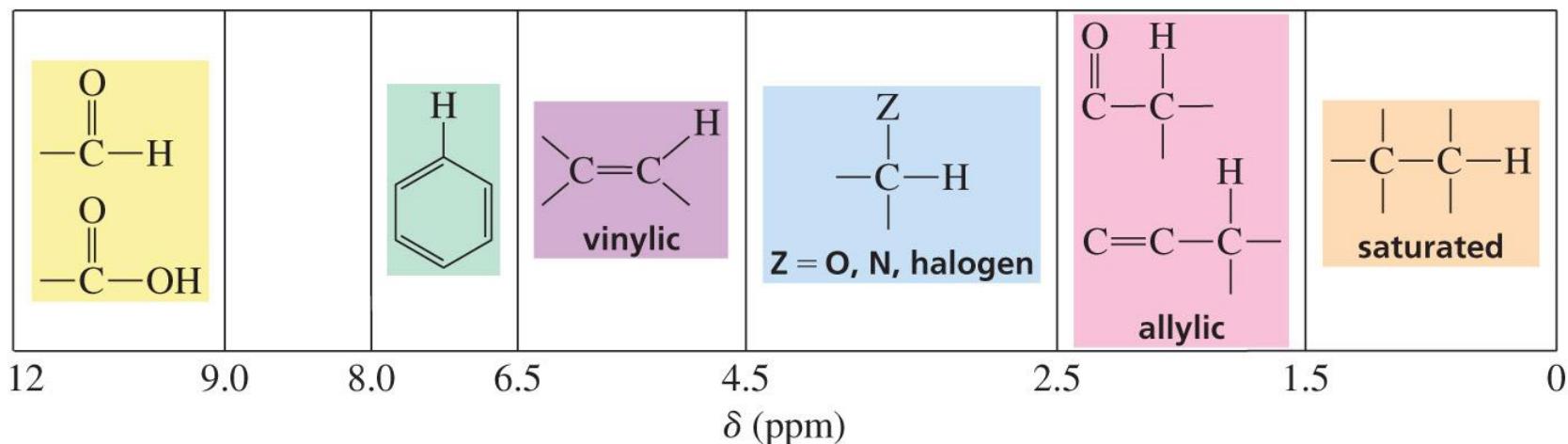


TMS

Eksempler – ^{13}C NMR



Kjemisk skift-skalaen i ^1H NMR



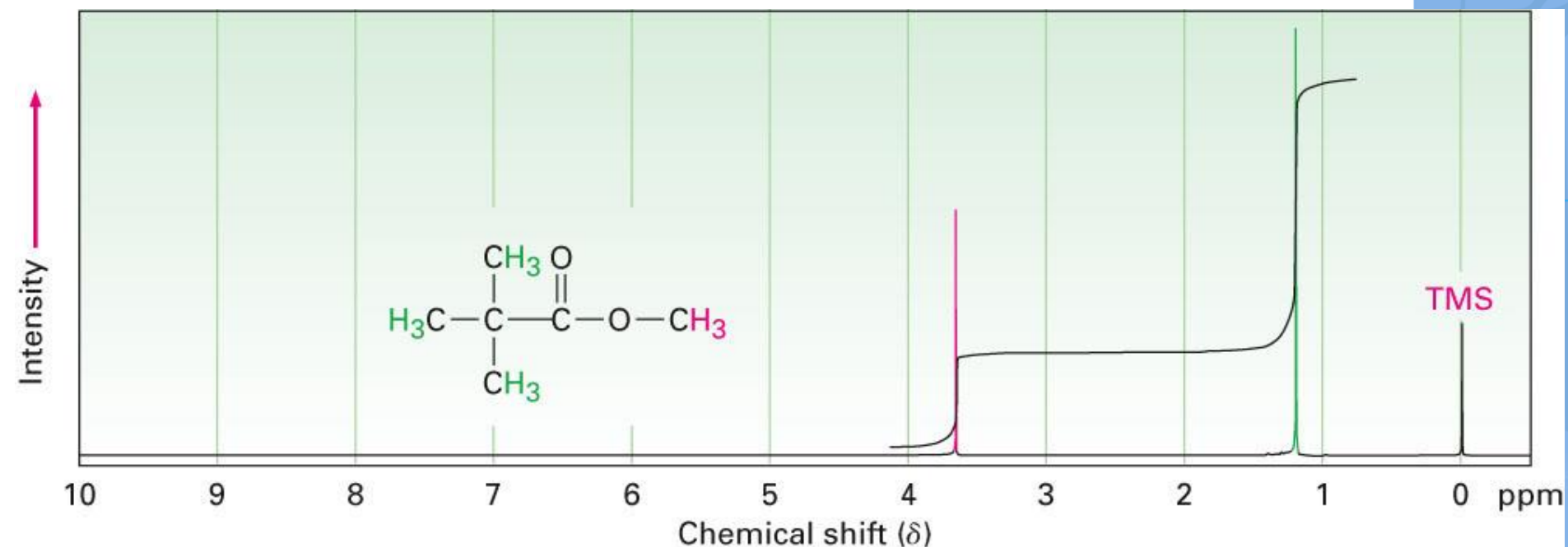
Viktig:

Det vi “ser” i ^1H NMR er *selve ^1H kjernene (protonene)*, ikke bindingene!

Integralet (arealet) av signalet: “Protontelling”

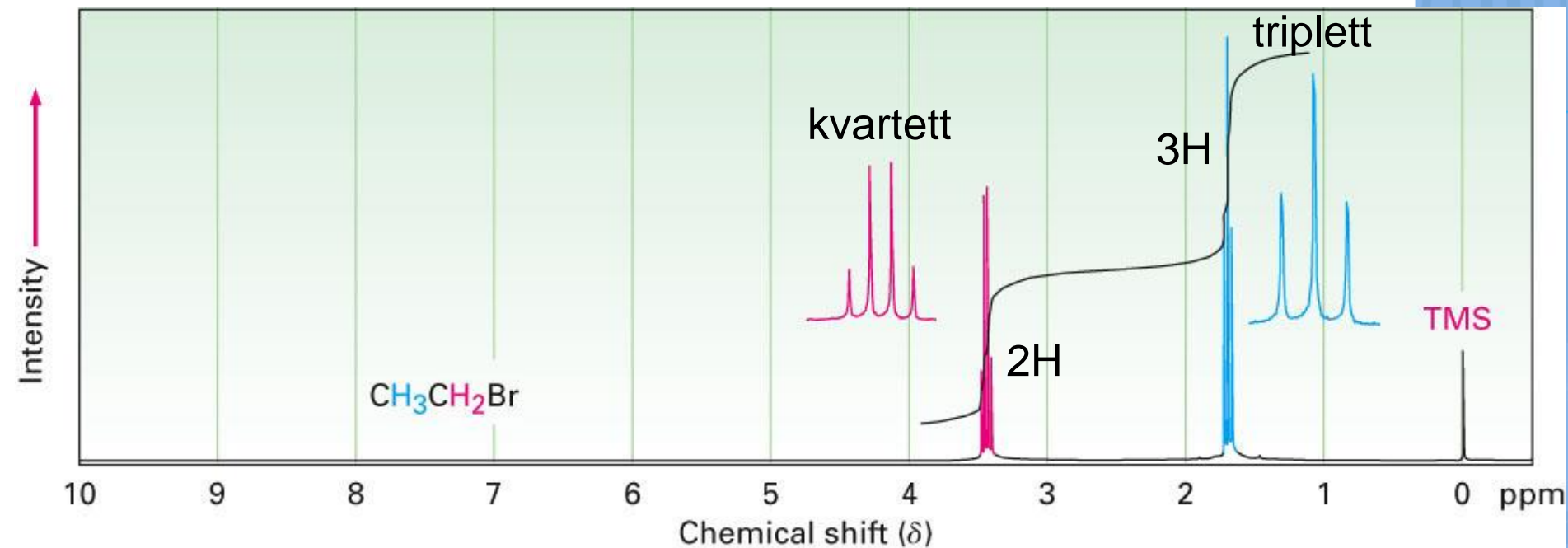


- I ^1H NMR spektra er arealet under et signal proporsjonalt med antall protoner som gir opphav til signalet
- NB - i ^{13}C NMR gjelder som oftest *ikke* denne relasjonen!

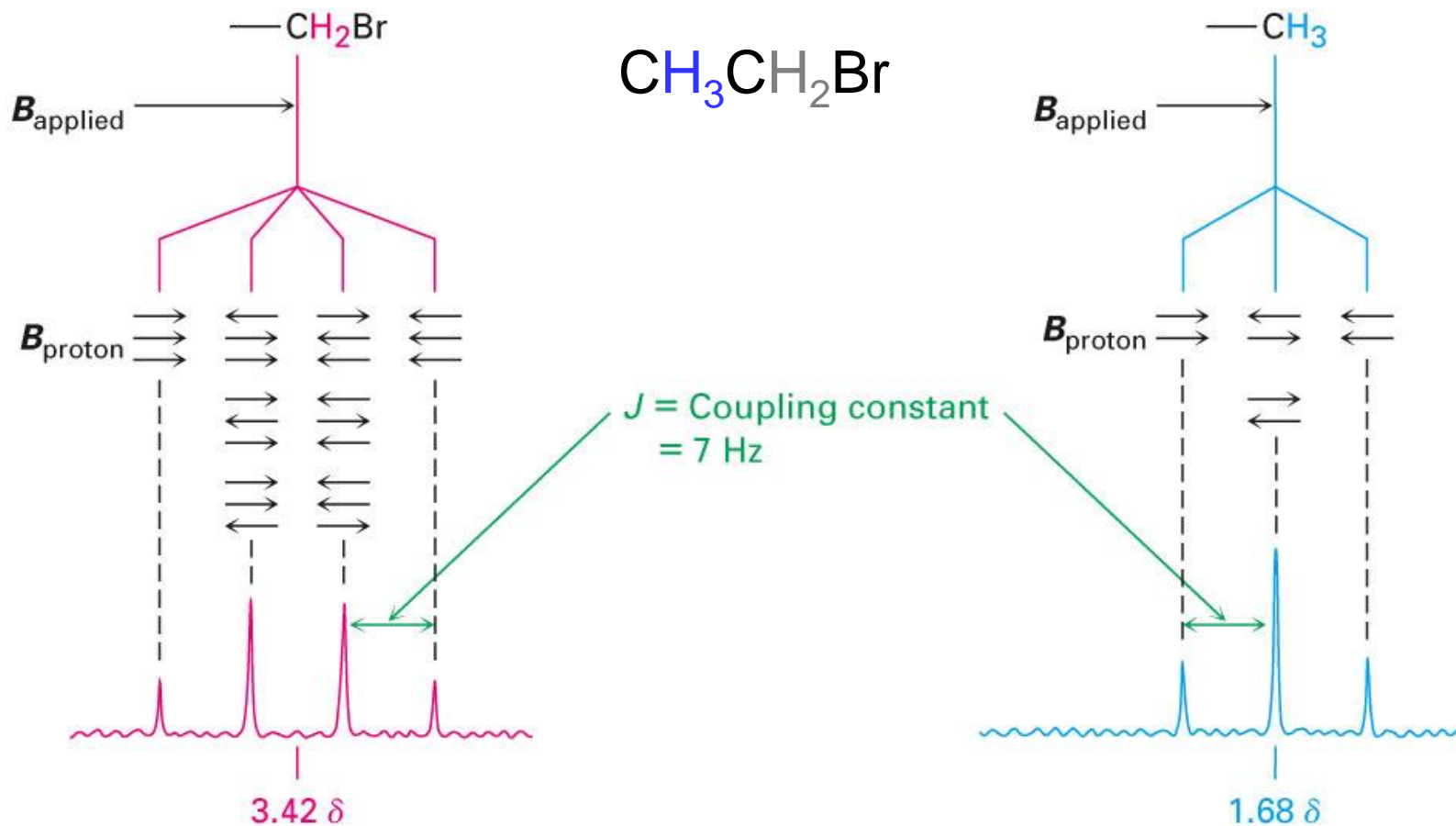


Splitting: Spinn-spinn kobling

- Ekstra oppsplitting av signalene observeres ofte i ^1H NMR
- Oppsplittingen ses dersom nabo-C til det observerte H-atomet også bærer på H-atomer
- Denne spinn-spinn koblingen gir informasjon om antall nabo-H'er gjennom "n+1-regelen" der n = antall H på nabo-C
 - singlett – dublett – tripplett – kvartett... - multipllett



Opphav til spinn-spinn kobling



Quartet due to coupling with —CH_3

Triplet due to coupling with $\text{—CH}_2\text{Br}$

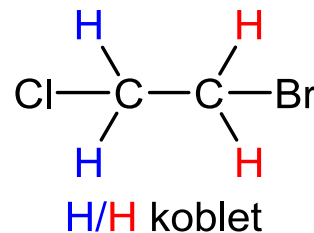
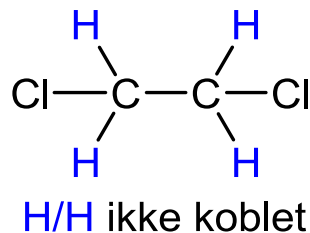
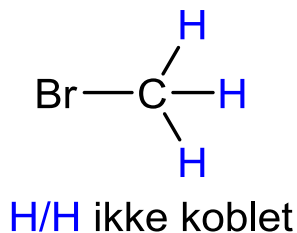
Intensiteter i multipllettene

Antall nabo-H	Multipllett	Intensitetsforhold
0	Singlett	1
1	Dublett	1 : 1
2	Tripllett	1 : 2 : 1
3	Kvartett	1 : 3 : 3 : 1
4	Kvintett	1 : 4 : 6 : 4 : 1
5	Sekstett	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1
6	Septett	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1

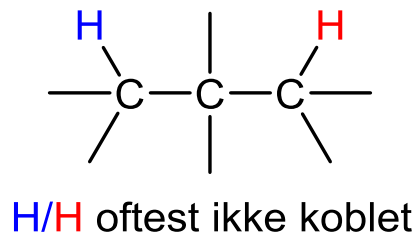
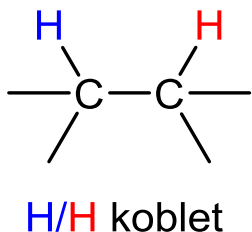
Pascals trekant

Regler for spinn-spinn kobling

1. Kjemisk ekvivalente protoner *splitter ikke hverandre* !



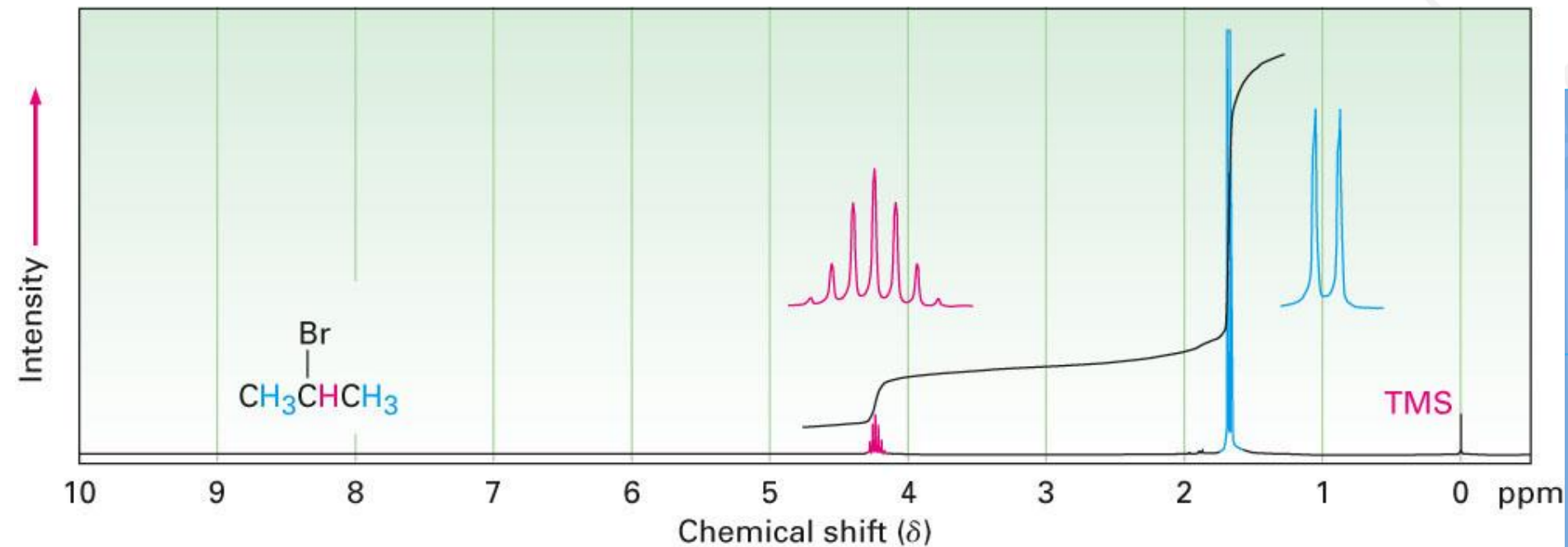
2. Signalet til et proton med n ekvivalente naboprotoner kobles til en multiplett med $n+1$ topper, skilt fra hverandre med en koblingskonstant på J Hz (" $n+1$ -regelen").



Protoner som er lengre fra hverandre enn på nabo-C-atomer kobler som regel ikke med hverandre.

3. To grupper av protoner som er koblet til hverandre har like stor koblingskonstanten J .

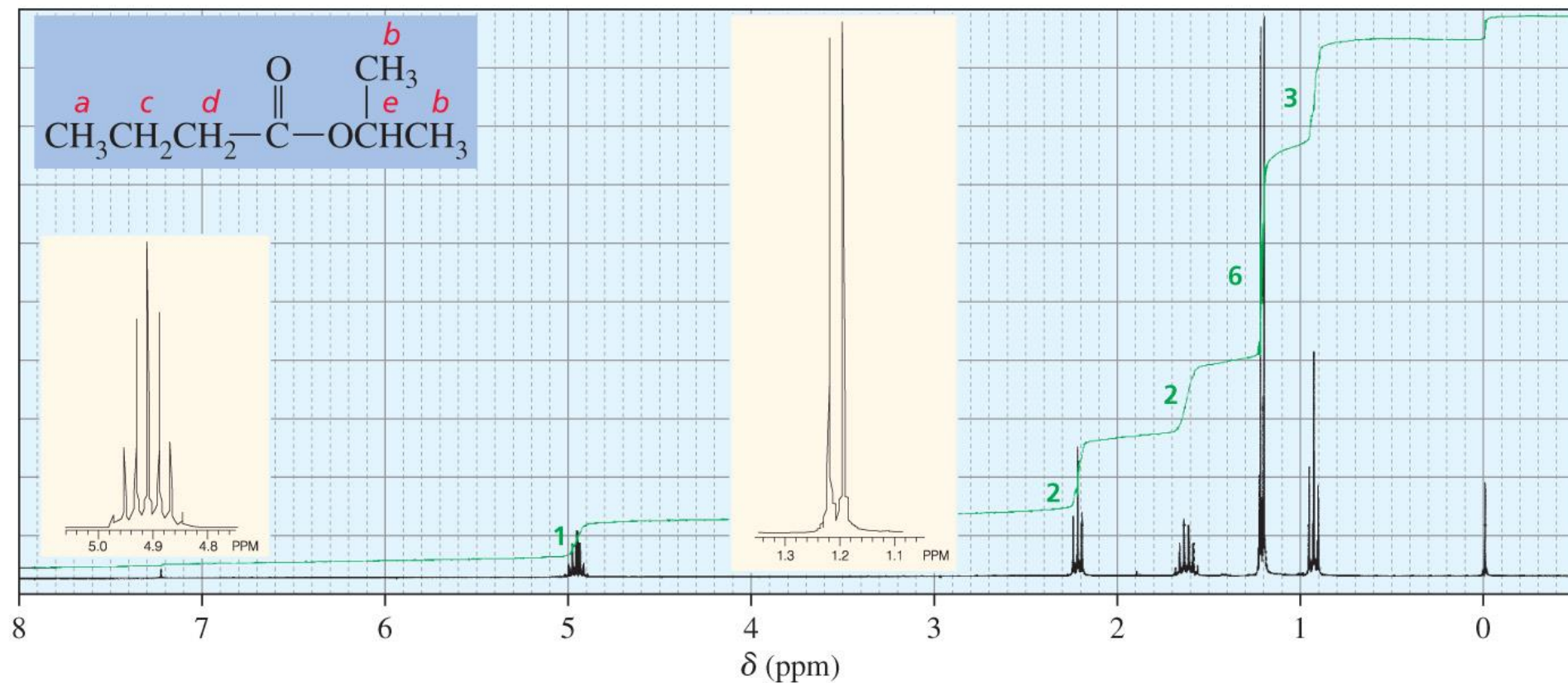
Eksempel med spinn-spinn kobling



Oppsummering av NMR

- ^1H NMR
 - *Antall signaler* gir antall kjemisk forskjellige H'er
 - *Kjemiske skift* gir info om plassering av H'ene / funksjonelle grupper i nabolaget til H'ene
 - *Arealet under signalene* gir info om antall H'er av hvert slag
 - *Koblinger* gir info om antall H'er på nabo-C
- ^{13}C NMR
 - *Antall signaler* gir antall kjemisk forskjellige C'er
 - *Kjemiske skift* gir info om funksjonelle grupper på C-atomet eller i dets nærmeste nabolag

Et fint eksempel



Eksempel: En aromatisk forbindelse

