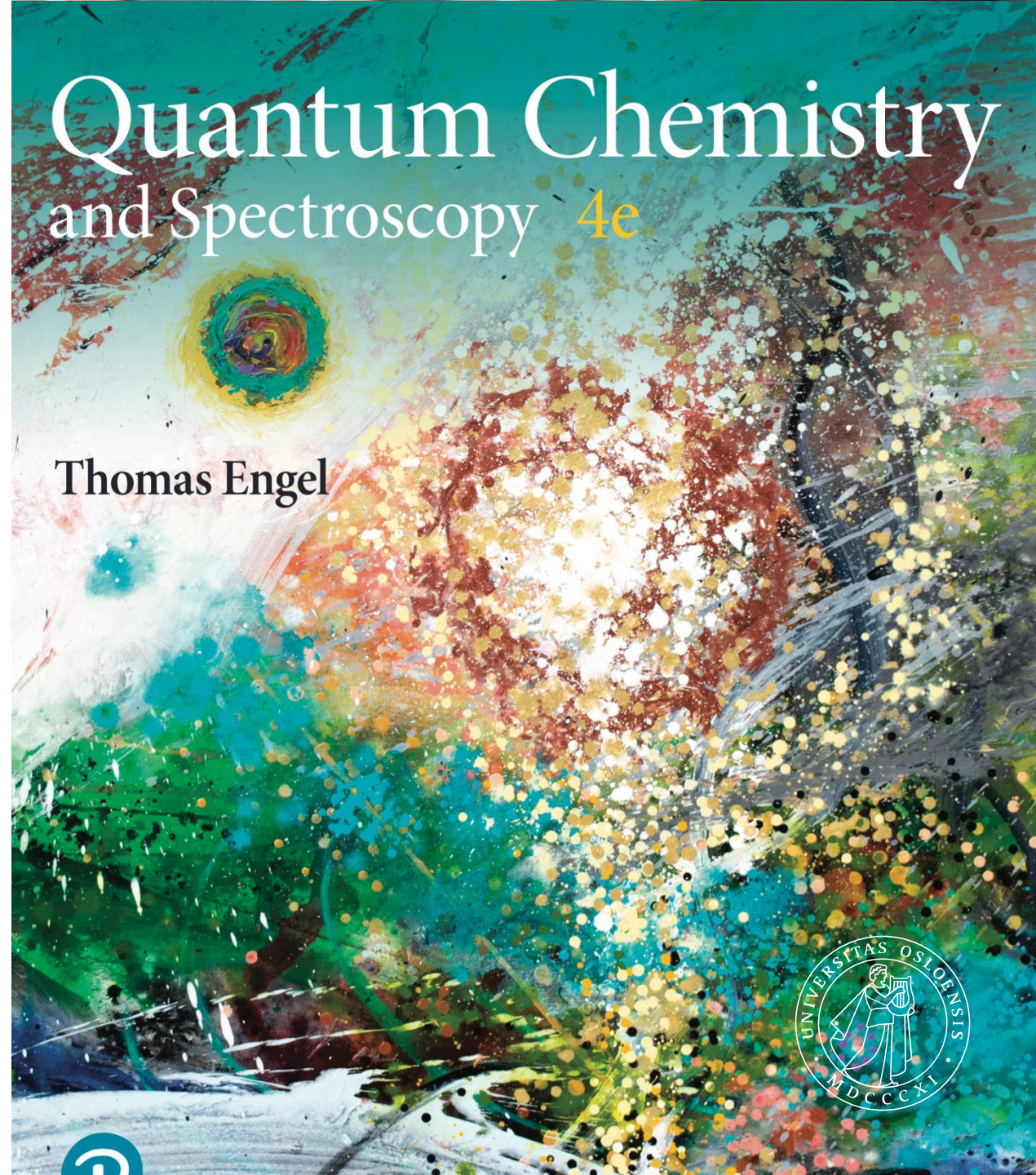


UNIVERSITETET I OSLO

KJM2601 – forelesning 20

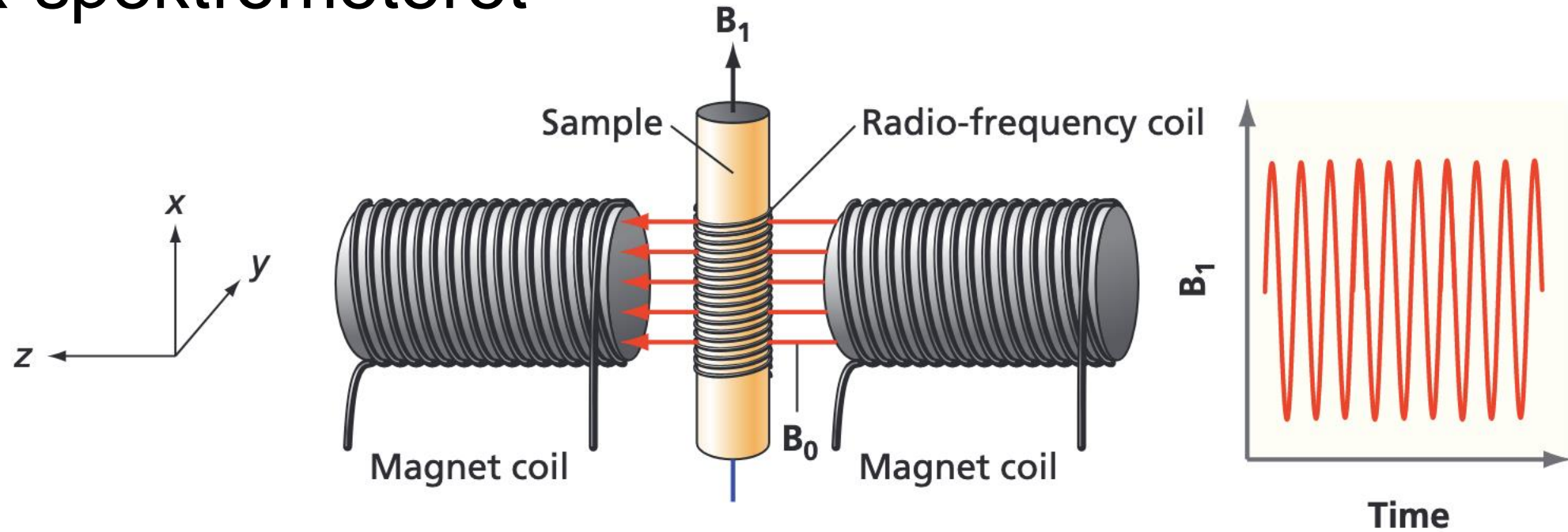
Simen Kvaal (simen.kvaal@kjemi.uio.no)
Førsteamanuensis
Hylleraassenteret

30/10/2024



Intro til NMR-spektroskopi

NMR-spektrometeret



- Skjematisk illustrasjon.
- Prøve plasseres i ytre magnetfelt B_0
- Et sekundært magnetfelt B_1 perpendikulert på B_0 gir energioverganger i kjernespin
- **NB:** energien til magnetfeltet fremdeles kvantisert, med fotonenergi $E=h\nu$

Kjernemagnetisk resonans-spektroskopi (NMR)

- Kanskje den viktigste spektroskopimetoden
 - Veldig høy romlig oppløsning, siden kjernespinnet sterkt lokalisert
 - Fungerer bra til å bestemme bindingslengder og –vinkler
 - Små energier gir liten forstyrrelse av prøven

Kjernespin

- Kvantemekanisk dreieimpuls assosiert med atomkjernen

$$\hat{\mathbf{I}} = (\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z) \quad [\hat{I}_x, \hat{I}_y] = i\hbar\hat{I}_z, \quad [\hat{I}_y, \hat{I}_z] = i\hbar\hat{I}_x, \quad [\hat{I}_z, \hat{I}_x] = i\hbar\hat{I}_y$$

- Kvantiseringsregler som for andre dreieimpulsoperatorer:

$$|\mathbf{I}| = \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad M_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I$$

TABLE 17.1 Dependence of Nuclear Spin Quantum Numbers on Nucleon Composition				
Mass Number	Proton Number	Neutron Number	Spin I	Examples
Even	Even	Even	0	$^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}$
	Odd	Odd	1, 2, ...	$^2\text{H}(1), ^{14}\text{N}(1)$
Odd	Even	Odd	1/2, 3/2, ...	$^{13}\text{C}(1/2), ^{17}\text{O}(5/2)$
	Odd	Even	1/2, 3/2, ...	$^1\text{H}(1/2), ^{15}\text{N}(1/2), ^{31}\text{P}(1/2)$

Kjernespinnet en unik egenskap for en gitt kerne. I varierer ikke!

Larmor-presesjon

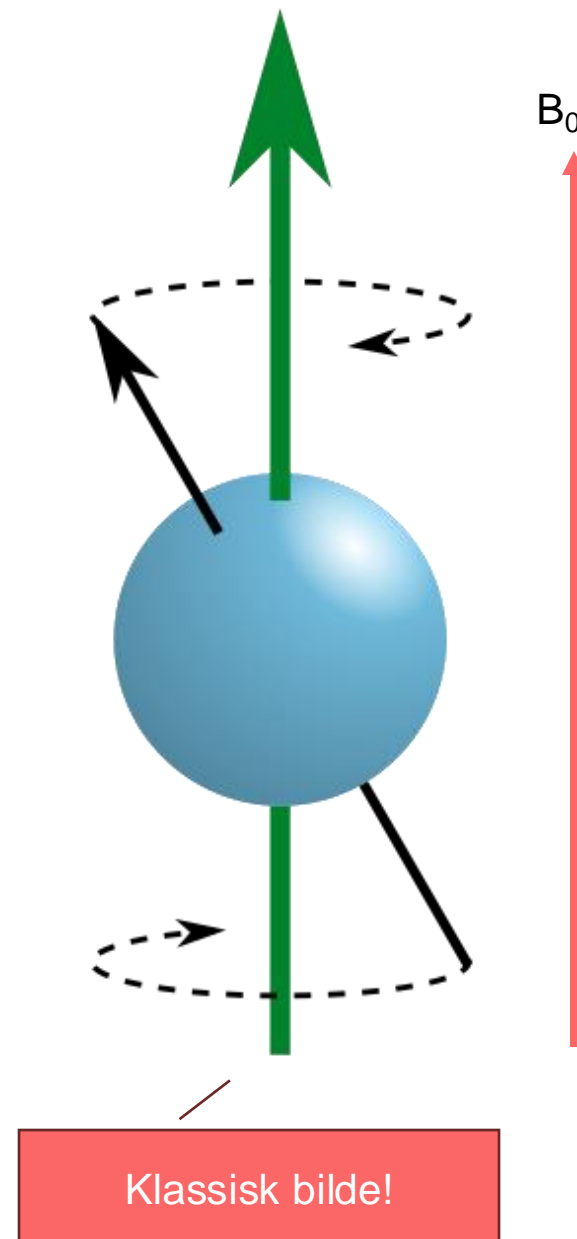
- I NMR-spek er prøven utsatt for sterkt magnetfelt
- Siden komponentene til \mathbf{I} ikke kommuterer, kan vi kun vite 1 om gangen – la oss si z
- Spinnet utsettes for kraftmoment

$$\mathbf{\Gamma} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0, \quad \boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{I}$$

Karakteristisk for hver
kjerne

- x og y-komponentene vil oscillere – spinnet preseserer
- Frekvensen er konstant og kalles Larmor-frekvens:

$$\nu_0 = \frac{|\gamma| B_0}{2\pi}$$



Gyromagnetisk faktor

- Det magnetiske moment varierer fra kjerne til kjerne

«Kjernemagneton»

$$\mu = \frac{g_N \beta_N}{\hbar} \mathbf{I} = \gamma \mathbf{I}$$

$$\beta_N = \frac{e\hbar}{2m_{\text{proton}}} = 5.0507866 \times 10^{-27} \text{ J/T}$$

Dimensjonsløs

Karakteristisk
for kjernen

TABLE 17.2 Parameters for NMR-Active Nuclei and the Free Electron

Species	Isotopic Abundance (%)	Spin Quantum Number	g-Factor, g_N (or g_e)	Gyromagnetic Ratio γ [$10^7 \text{ rad}/(\text{T} \cdot \text{s})$]
^1H	99.985	1/2	5.5854	26.75
^{13}C	1.108	1/2	1.4042	6.73
^{31}P	100	1/2	2.2610	10.84
^2H	0.015	1	0.8574	4.11
^{14}N	99.63	1	0.4036	1.93
free electron		1/2	-2.00231930436182	1.760859644×10^4

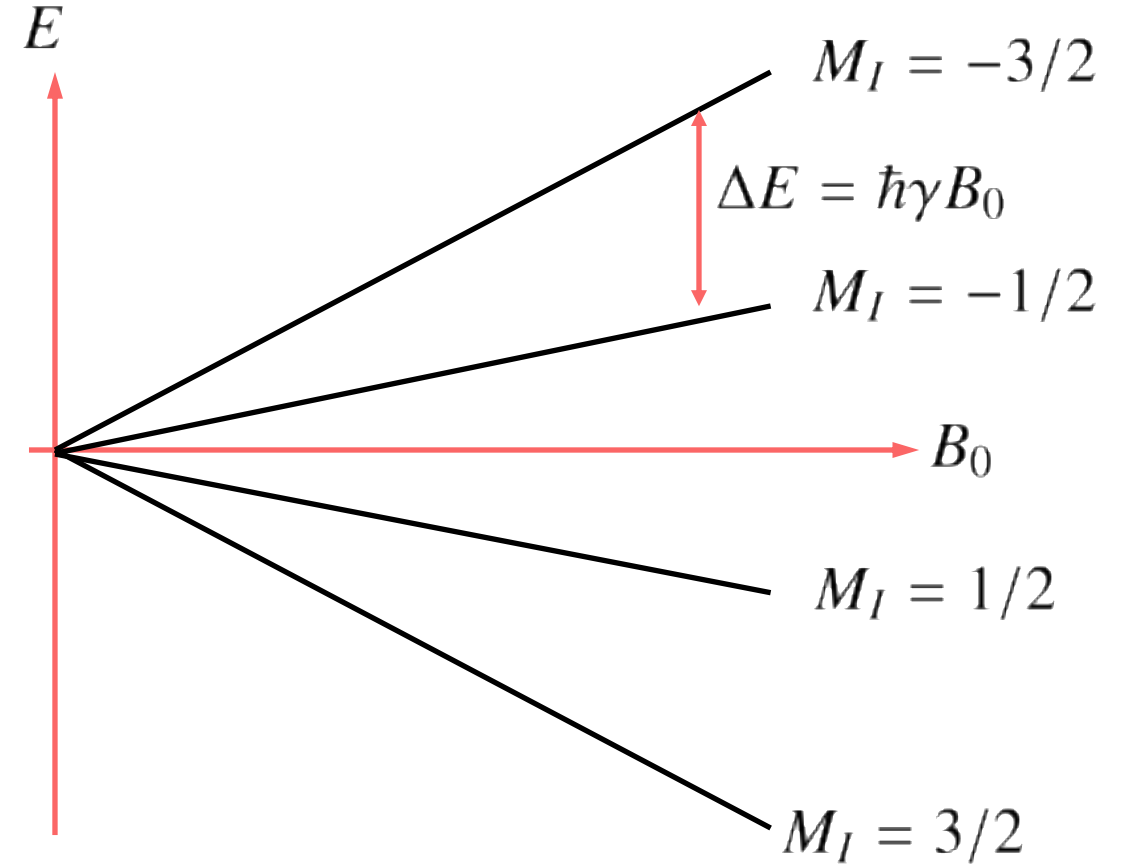
Zeemann-effekten

- Energien til et spinn i B-feltet

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\gamma M_I \hbar B_0$$

- Kvantisert, tar $2I + 1$ mulige verdier
- Alle energidifferanser er like

$$\Delta E = \hbar \gamma B_0$$



Energisplitting for en kjerne med spinn $3/2$, for eksempel ^{35}Cl

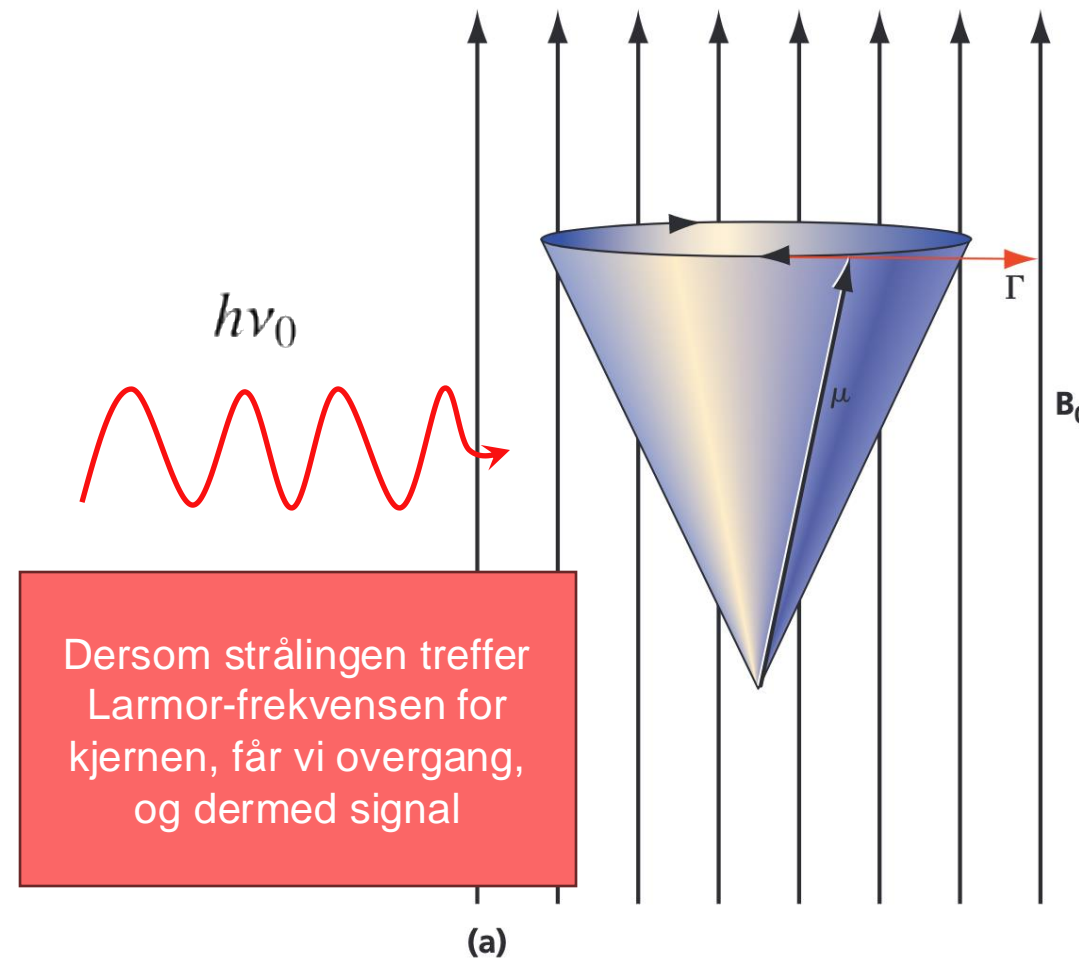
Resonansbetingelsen

- Vi tenker oss nå en prøve utsatt for elektromagnetisk stråling, som i et NMR-eksperiment
- Tillatte spinn-overganger er

$$\Delta M_I = \pm 1$$

- Energidifferansen er presis gitt ved Larmor-frekvensen:

$$\Delta E = h\nu_0, \quad \nu_0 = \frac{|\gamma|B_0}{2\pi}$$



NMR i utgangspunktet lite sensitivt

- Hvert kjernespin er i et energinivå
- Hvor mange kjerner i hvert nivå?
- Termisk likevekt => Boltzmann
- Men ...

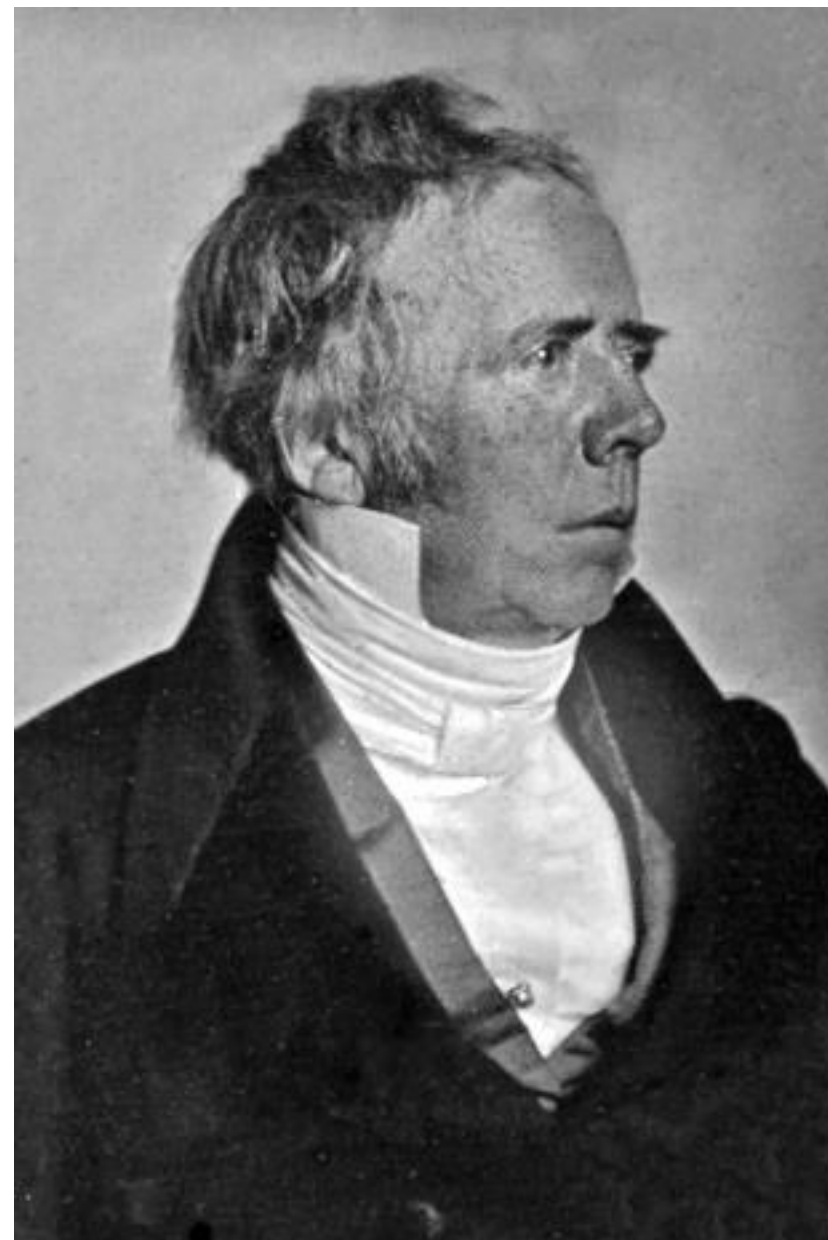
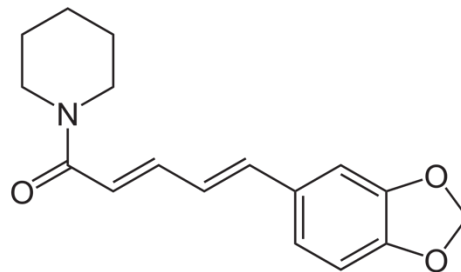
$$\Delta E \ll k_B T$$

- Så nesten like mange kjerner i hvert energinivå
- → Nesten like mange kjerner som absorberer stråling som sender ut stråling
- Totalt sett veldig lite NMR-signal
- ... ser dårlig ut for NMR ...

Kjemisk skift

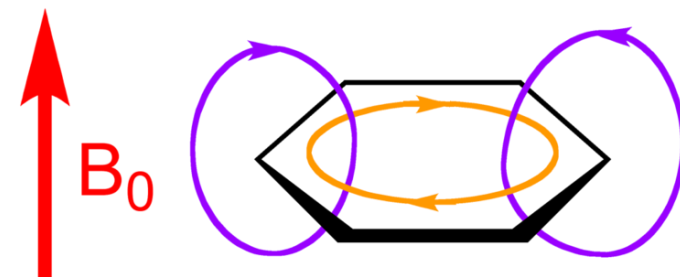
Hans-Christian Ørsted (177—1851)

- Dansk fysiker og kjemiker
- Oppdaget og ekstraherte *piperin*
- Oppdaget i 1820 at en kompassnål ble påvirket av en elektrisk strøm

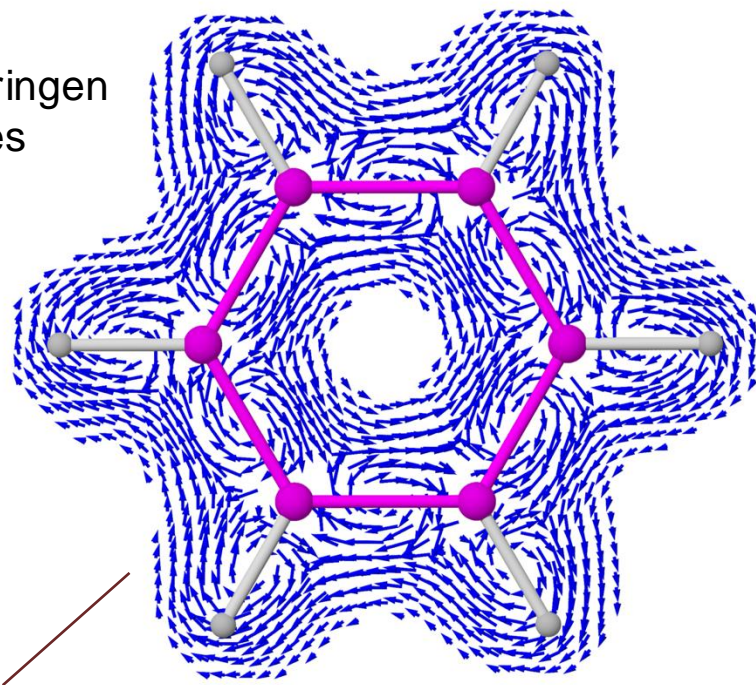


Ring-strømmer i aromatiske molekyl

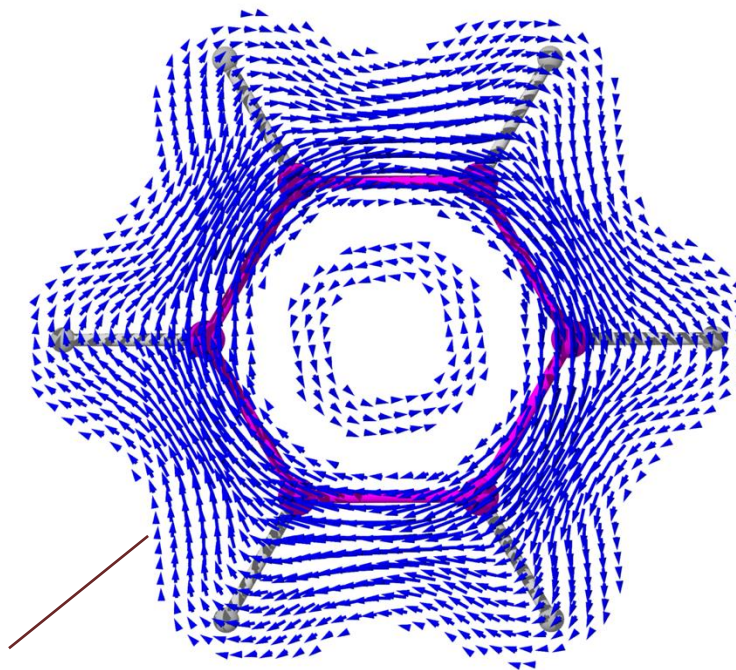
- Lorentz-kraften får elektroner til å bevege seg i et ytre B-felt
- Pi-elektroner i aromatiske molekyler er frie, og beveger seg derfor lett



(Denne visualiseringen
må ikke forveksles
med jernspon-
illustrasjonen!)



Elektrontetthetsstrøm i
molekylplanet



Elektrontetthetsstrøm 0,5 pm
fra molekylplanet

Andre induuerte strømmar

- Strømmar i lokaliserte elektronskyer
 - Elektronskyer responderer generelt på magnetfelt
 - Små strømmar indueres, som igjen induerer små B-felt i motsatt retning (dette er Lenz' lov)
 - Svakere enn ringstrømmar, men tilstede i nesten alle molekyl
 - Effekten er *diamagnetisk* – reduserer B-feltet lokalt
- Uparede elektroner
 - Har et magnetisk moment som kan rette seg etter B-feltet
 - Effekten kan være *paramagnetisk* – øker B-feltet lokalt

Skjermingskonstant

- Totalt B-felt på kjernespinns = ytre felt + perturbasjon fra kjemisk miljø

$$\mathbf{B}_{\text{lokalt}} = (1 - \sigma)\mathbf{B}_0$$

skjermingskonstant

$\sigma < 0$: paramagnetisk
 $\sigma > 0$: diamagnetisk

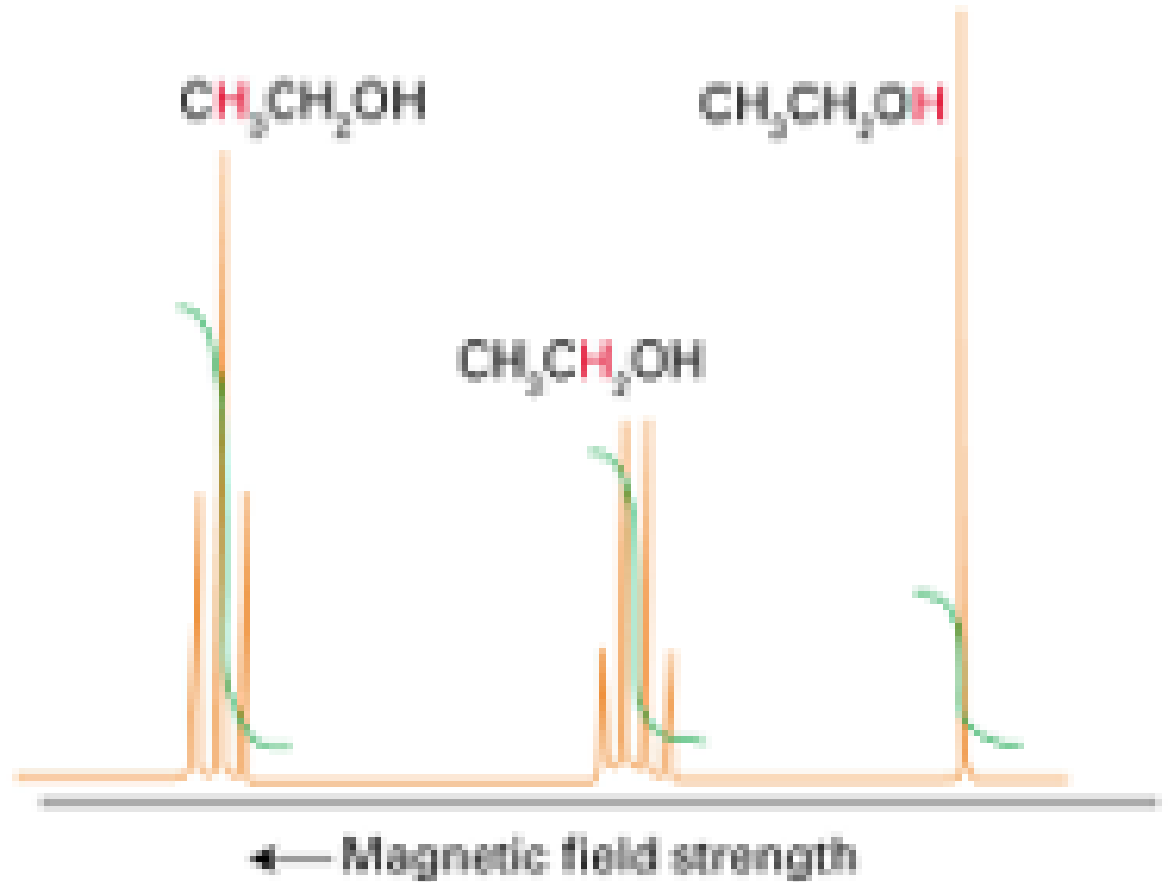
- Lokal Larmor-frekvens

$$\nu_{\text{lokal}} = (1 - \sigma)\nu_0$$

- Konklusjon: Det kjemiske miljøet påvirker resonansfrekvensen og spekteret
- Svært nyttig for strukturbestemmelse

Eksempel: Sterk avhengighet av kjemisk miljø

- Om EM-strålingens frekvens er *fiksert*, og vi varierer magnetfeltet, vil kjernene resonere på ulike frekvenser
- (Slik virket gamle spektrometre. Nå pulses EM-feltet, mens magnetfeltet er konstant.)
- Figuren viser spekter fra etanol, spinn-bærende kjerner er protoner - ^1H
- Samme kjernetype, men ulik Larmor-frekvens. Ser også en finstruktur som ser systematisk ut.



Kjemisk skift

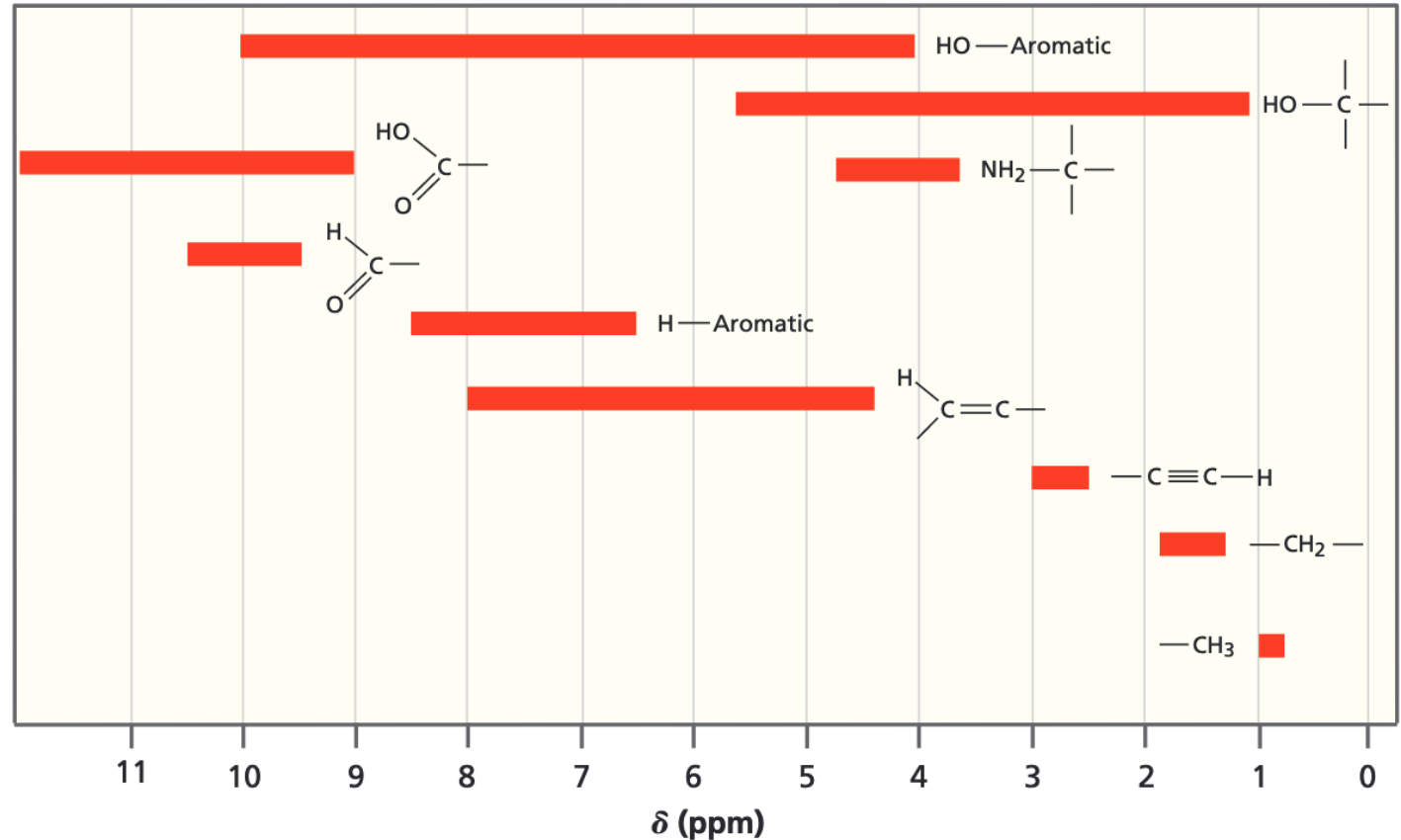
- Dimensjonsløst mål for kjemisk miljø for en kjerne:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

- Her er ν_{ref} Larmor-frekvens til samme kjerne i en referanseforbindelse
- Feks: ^1H -referanse er Larmor-frekvensen til H-kjernene i tetrametylsilan (TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), samme for ^{13}C
- Gir et «fingeravtrykk» for et molekyl, brukbart mellom ulike spektrometre
- Når σ øker (mer skjerming), minker δ
- Når σ minker (mindre skjerming, «deshielding»), øker δ

Kjemisk skift for protoner i ulike forbindelser

- ^1H i ulike molekyler
- Merk feks metyl-forbindelser vs. alkoholer
- Kjemisk skift kan simuleres nøyaktig med kvantekjemiske beregninger

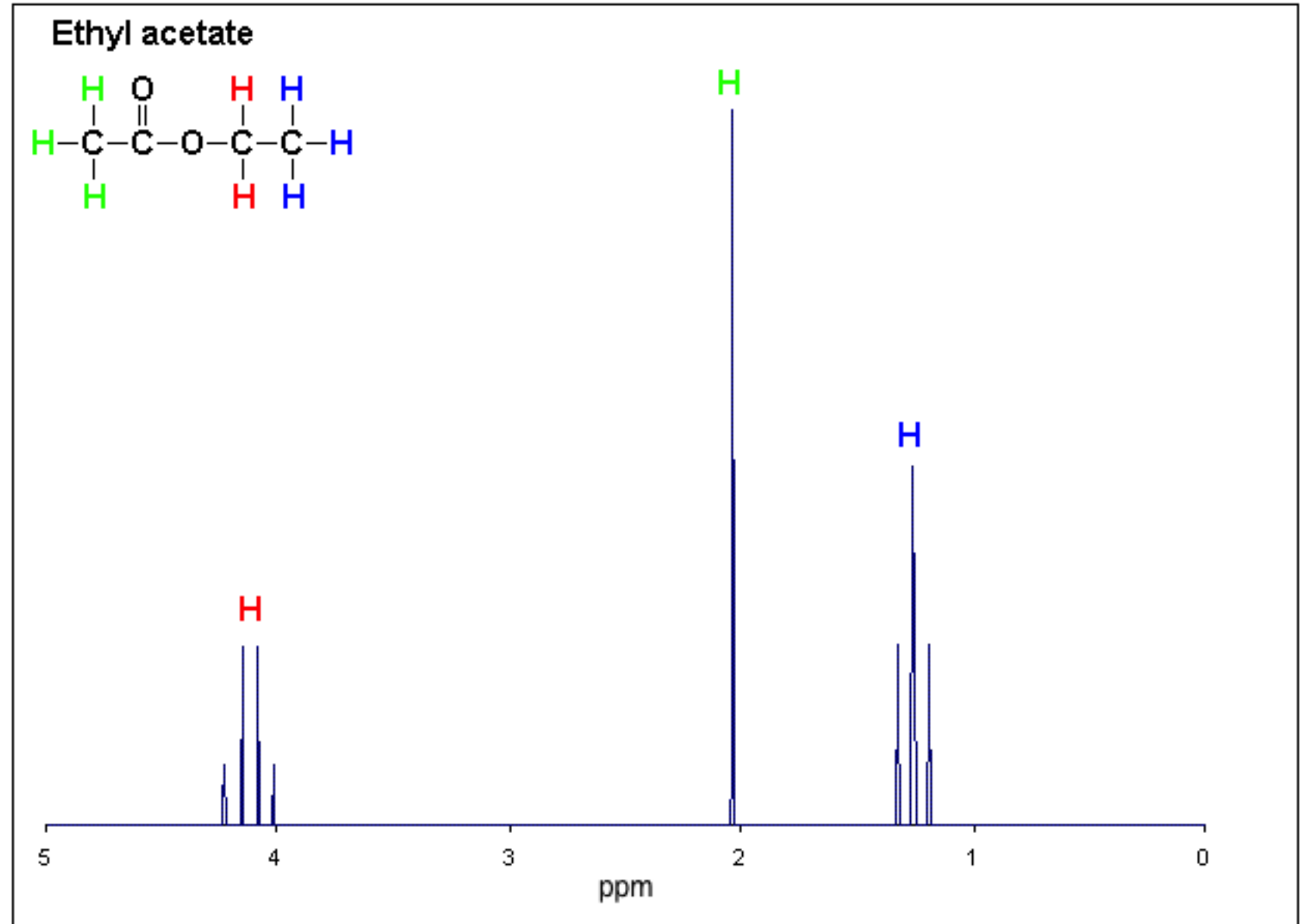


Eksempel: proton-NMR

Vi nevner også her
integralet av spekteret

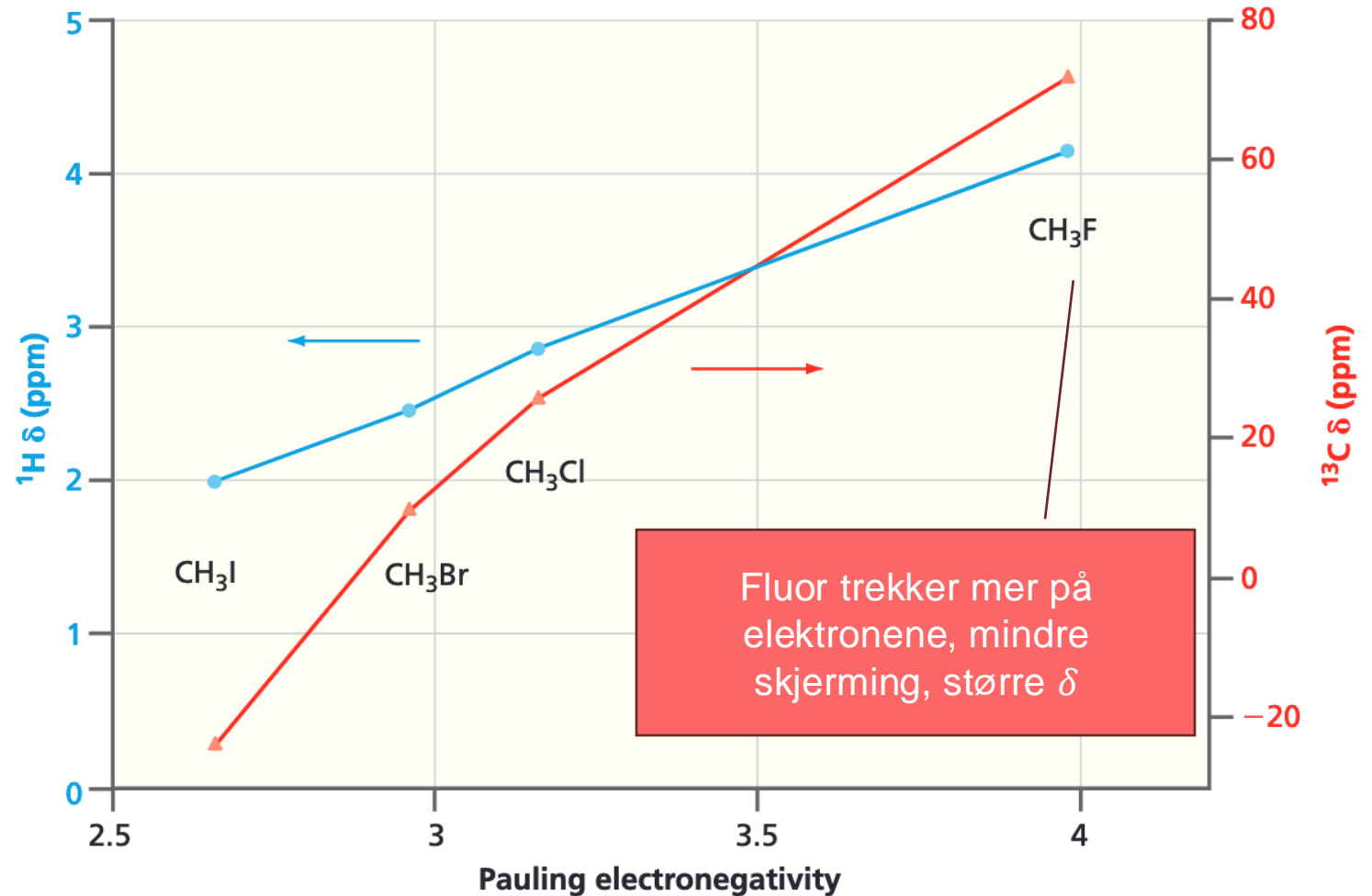
Hver topp er
proporsjonal med et
antall protoner

Vi kan avlese
proporsjonene mellom
antall protoner av
hver klasse



Elektronegativitet fra nabogruppe påvirker kjemisk skift

- Elektronegative nabogrupper endrer skjermingen
- Effekten lokalisert innenfor 3-4 bindinger
- En viktig faktor som påvirker kjemisk skift δ



Indusert magnetfelt fra nabogruppe påvirker kjemisk skift

- Figuren viser indusert B-felt fra ringstrøm

- Magnetisk dipolfelt

- $$B_z = \frac{\mu_0 |\boldsymbol{\mu}|}{4\pi |\mathbf{r}|^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

- Varierer i rom: anisotropi

- Skjerming eller avskjerming avhengig av hvor kjernen er

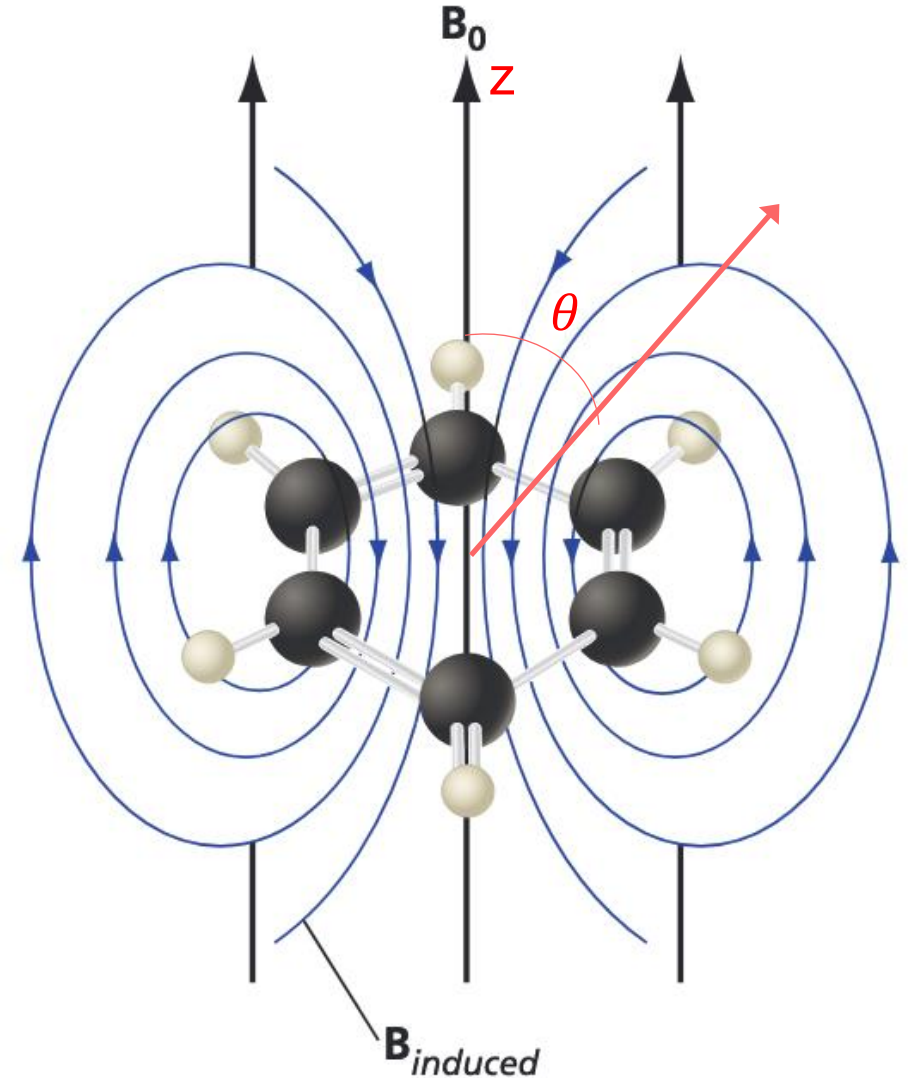
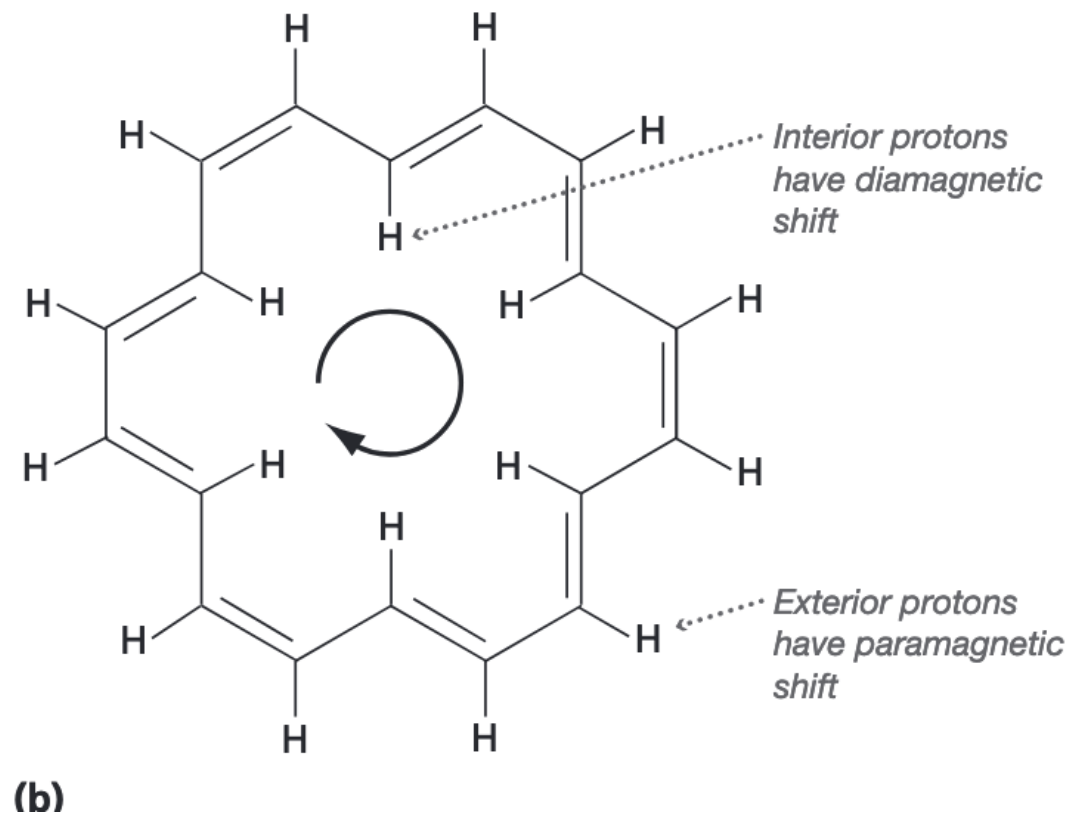


Figure 17.7

Ring currents in planar aromatic ring systems (a) The induced magnetic field generated by a ring current in benzene. Note that inside the ring the induced field is opposed to the external field, whereas outside the ring it is parallel to the external field. This leads to a paramagnetic shift for the ring protons. (b) 18-Annulene provides a confirmation of this model because δ has the opposite sign for interior and exterior ^1H and shows a diamagnetic shift for the protons inside the ring. δ for an exterior ^1H of 18-annulene is +9.3, and that for an interior ^1H is -3.0 ppm.

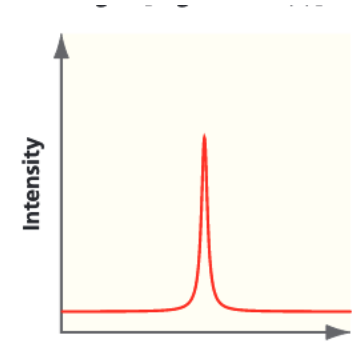


Finstruktur: spinn-spinn-kobling og multipletter

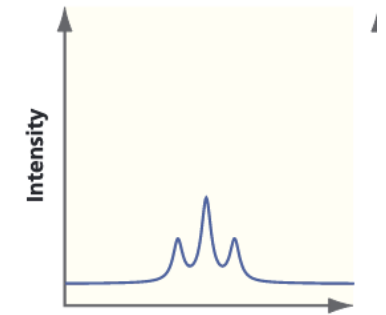
Finstruktur

- Kjernespinns vekselvirker
 - spinn-spinn-kobling
- Dette fører til splitting av NMR-linjer i multipler
- En sensitiv indikator på om det finnes kjernespinns X i nærheten av A
- (Bokstavene er valgt fordi de er langt fra hverandre i alfabetet ...)
- Vi skal kun se på *skalarkobling*, eller *J-kobling* og ikke dipolar kobling (Engel, 17.4)

A



A
X X



Konseptuell illustrasjon på
finstruktur

To spinn-1/2-kjerner, uten kobling

- To protoner A (1) og X (2), ulike steder i molekylet
- Fire ikke-koblede tilstander

NB! Dette er ikke elektroner!

$$\begin{aligned}\psi_1(1, 2) &= \alpha(1)\alpha(2), & \psi_2(1, 2) &= \beta(1)\alpha(2), \\ \psi_3(1, 2) &= \alpha(1)\beta(2), & \psi_4(1, 2) &= \beta(1)\beta(2)\end{aligned}$$

- Hamiltonoperator for Zeemann-splitting fra magnetisk felt:

$$\begin{aligned}\hat{\mu}_i &= \gamma_i \hat{\mathbf{I}}_i \\ \hat{H}_0 &= -\hat{\mu}_1 \cdot \mathbf{B} - \hat{\mu}_2 \cdot \mathbf{B} \\ &= -\gamma(1 - \sigma_1)B_0 \hat{I}_{z,1} - \gamma(1 - \sigma_2)B_0 \hat{I}_{z,2}\end{aligned}$$

- Energiene er lette å regne ut, og vi gjør det på tavla

$$E_1 = -\gamma B_0 \hbar \left(1 - \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)$$

$$E_2 = -\frac{\gamma B_0 \hbar}{2} (\sigma_1 - \sigma_2)$$

$$E_3 = \frac{\gamma B_0 \hbar}{2} (\sigma_1 - \sigma_2)$$

$$E_4 = \gamma B_0 \hbar \left(1 - \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)$$

Tillatte overganger, ikke-vekselvirkende spinn

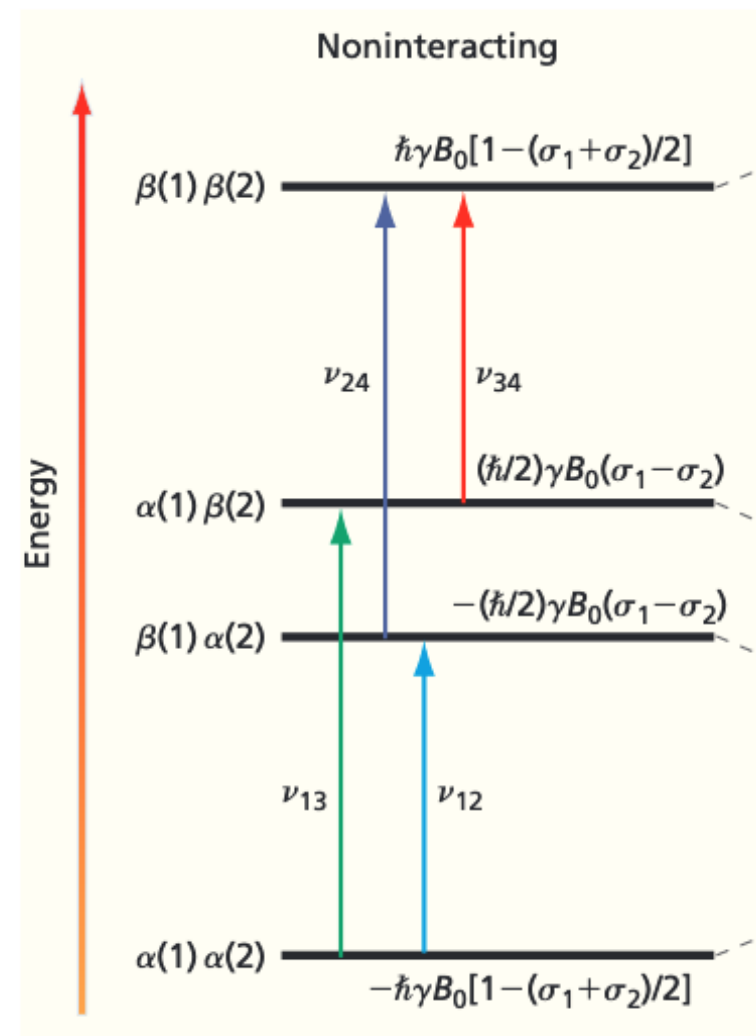
Seleksjonsregel:

$$\Delta M_{I,i} = \pm 1$$

Resonansfrekvenser blir:

$$\nu_{12} = \nu_{34} = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{E_4 - E_3}{h} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma_1)$$

$$\nu_{13} = \nu_{24} = \frac{E_3 - E_1}{h} = \frac{E_4 - E_2}{h} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma_2)$$



Vekselvirkende spinn

- Spinnene er som små stavmagneter
- Total Hamiltonoperator:

Perturbasjon

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_J$$

Koblingskonstant med
enhet 1/s,
knøttliten

$$\hat{H}_J = \frac{h}{\hbar^2} J_{12} \hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \hat{\mathbf{I}}_2$$

- Flytter på energiene (og bølgefunksjonene)
- Perturbasjonsteori:

$$\Delta E_k = \langle \psi_k | \hat{H}_J | \psi_k \rangle = h M_{I,1} M_{I,2} J_{12}$$

Korrigerte energier

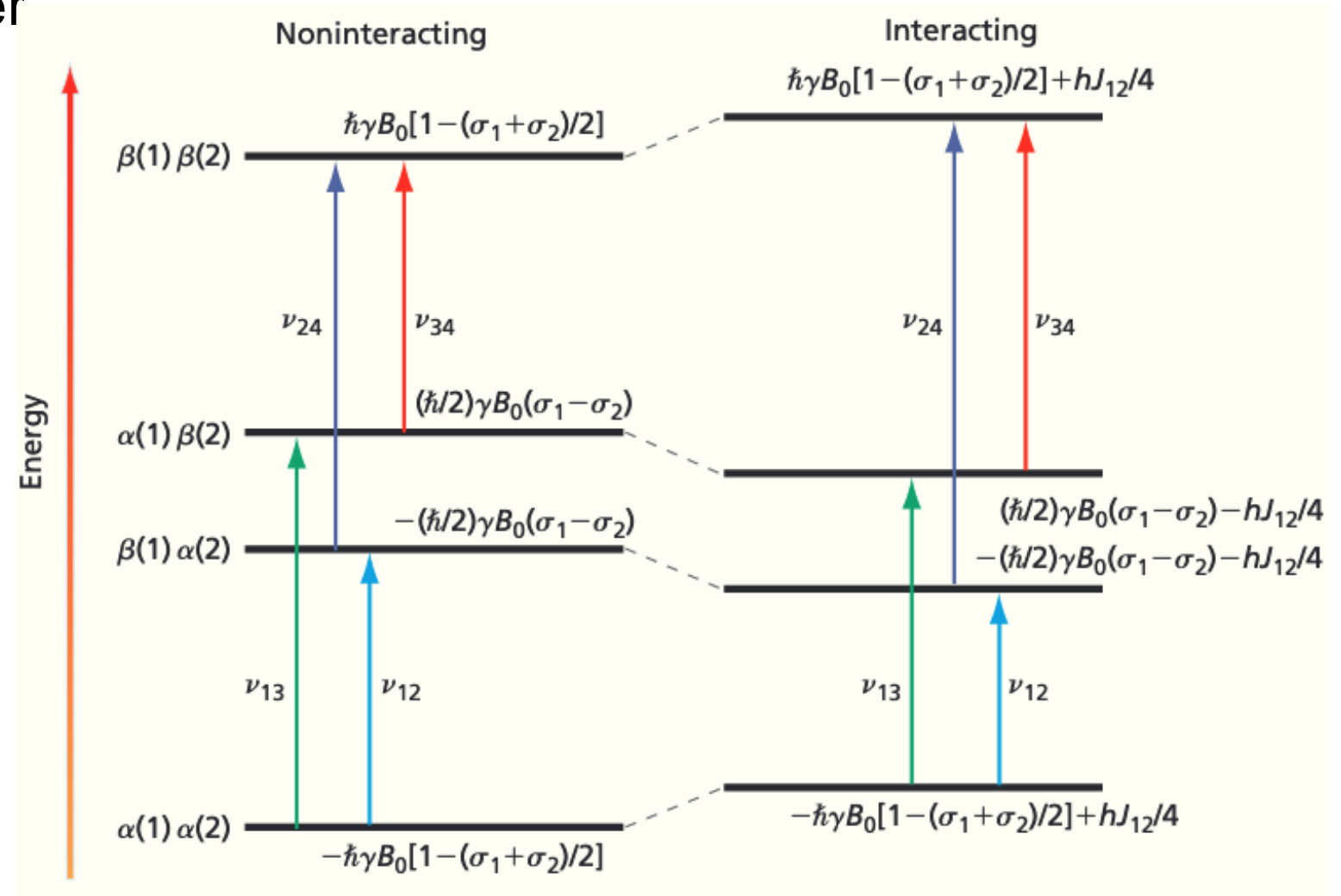
- Vi regner på tavla og finner

$$\nu_{12} = \frac{\gamma B_0}{2\pi}(1 - \sigma_1) - \frac{J_{12}}{2}$$

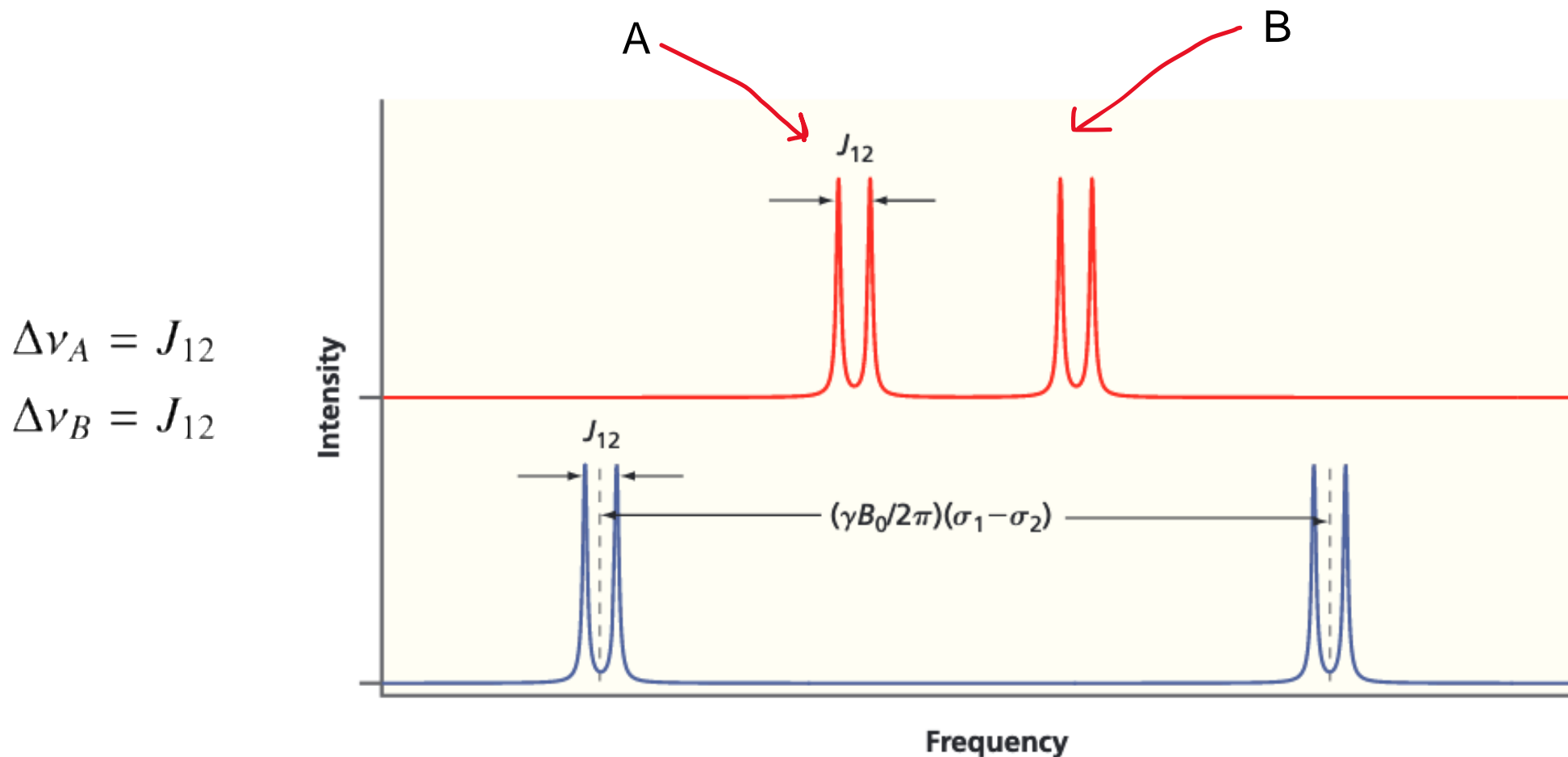
$$\nu_{34} = \frac{\gamma B_0}{2\pi}(1 - \sigma_1) + \frac{J_{12}}{2}$$

$$\nu_{13} = \frac{\gamma B_0}{2\pi}(1 - \sigma_2) - \frac{J_{12}}{2}$$

$$\nu_{24} = \frac{\gamma B_0}{2\pi}(1 - \sigma_2) + \frac{J_{12}}{2}$$



Spekter ved kobling av to kjerner



Spekter for to ulike B-feltstyrker. Merk at splittingen i hver gruppe er ikke avhengig av magnetfelt, men avstanden mellom dublettene er proporsjonal med magnetfeltets styrke.

Hva påvirker koblingskonstanten i J -kobling?

- J_{12} (eller bare J) er en liten konstant, avhenger av vekselvirkende kjerner
- Påvirkes av molekylstruktur og kjemisk miljø
 - Medieres av bindinger mellom atomer
 - Avtar raskt med avstanden mellom spinnene
 - Jo flere bindinger mellom kjernene, dess svakere kobling
 - $^nJ_{AB}$ – kobling mellom A og B som er n bindinger fra hverandre

Kobling av 3 kjerner

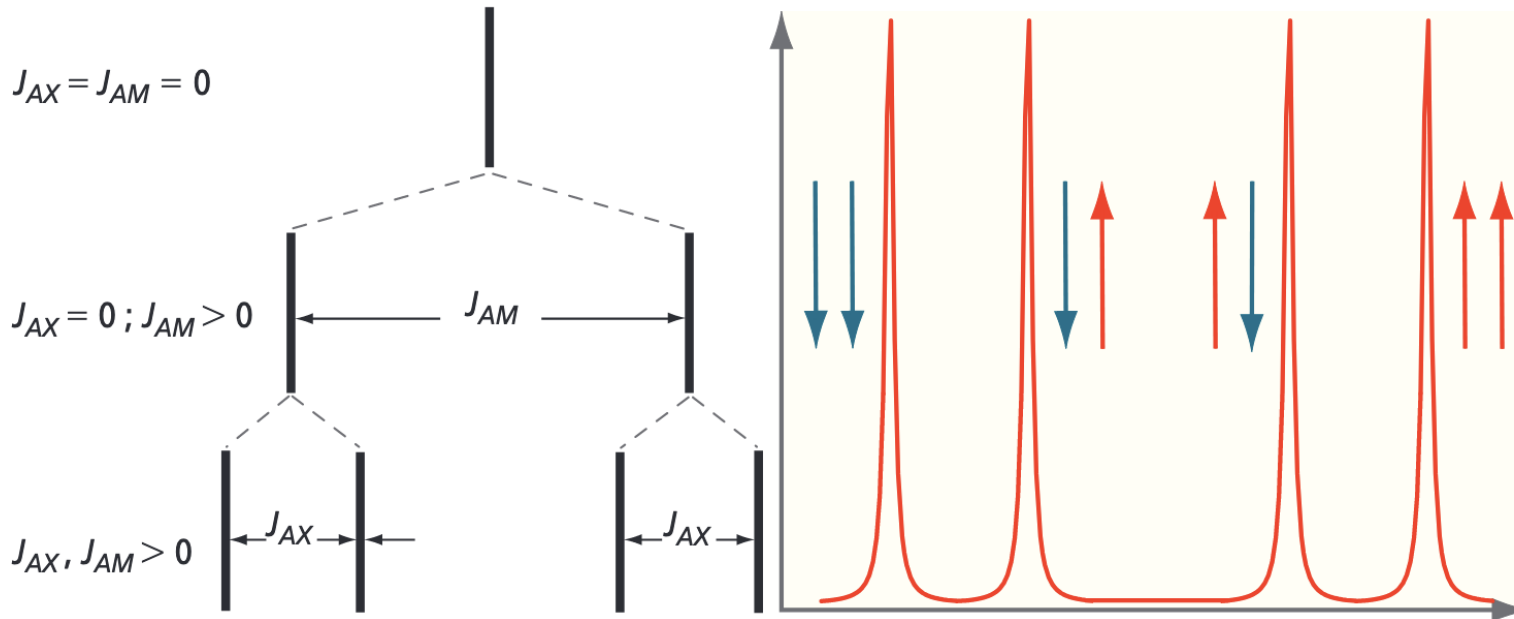
- Vi ser nå på kobling av 3 kjerner, A , M og X : $J_{AM} \geq J_{AX} \geq 0$
- Perturbasjonsteori i 2 steg gir følgende resonansfrekvens på A

$$\nu_A = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma_A) - \sum_{K=M,X} J_{AK} m_A m_K$$

Ingen kobling –
1 linje

Kobling med M –
dublett

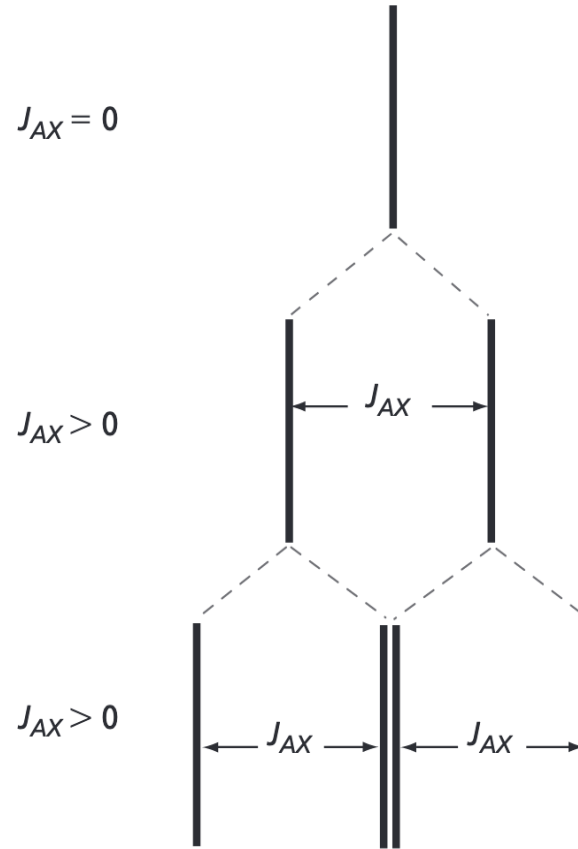
Kobling med M
og X – to
dubletter dublett



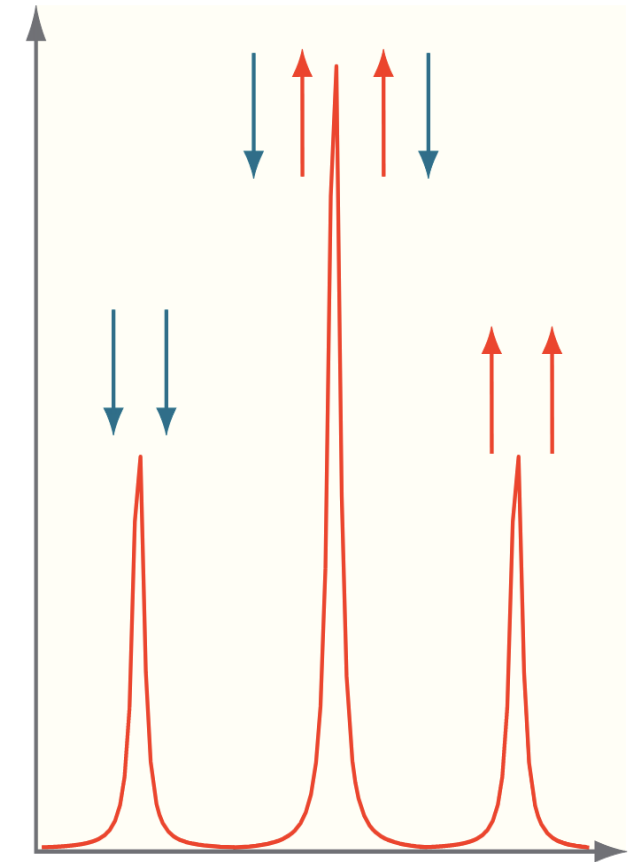
Den ene linjen ved A
er splittet i 4

Kobling av 3 kjerner, forts.

- AX₂-kobling: A og to magnetisk identiske X
- Triplett
 - 1:2:1-forhold







(a) Coupling scheme



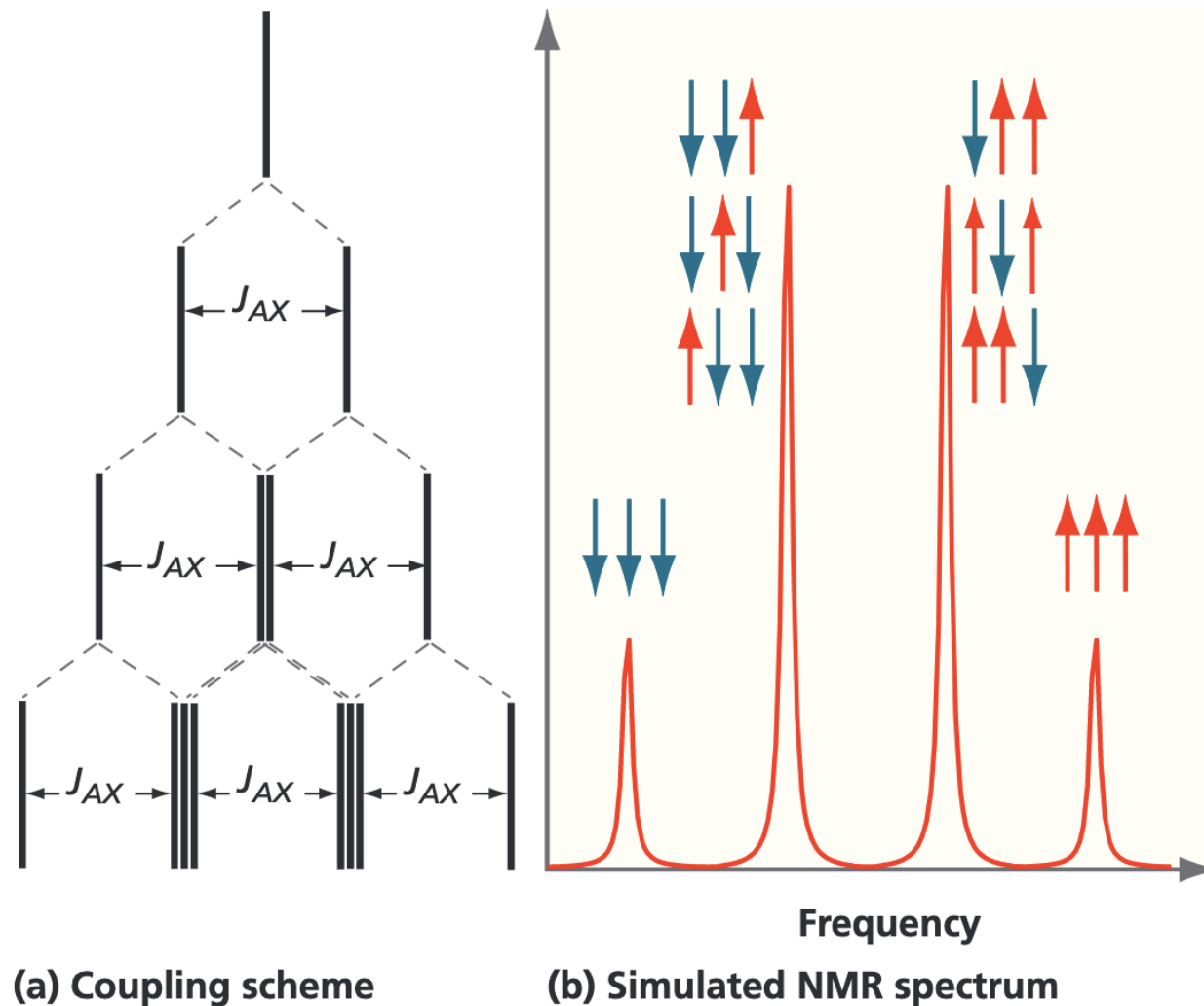
(b) Simulated NMR spectrum

$n+1$ -regelen og Pascal's triangel

- AX_n -kobling
- Splittes i $n+1$ linjer
- Styrkeforhold gitt ved Pascal's triangel:

$n = 1$		1	1	1		
$n = 2$		1	2	1		
$n = 3$		1	3	3	1	
$n = 4$		1	4	6	4	1

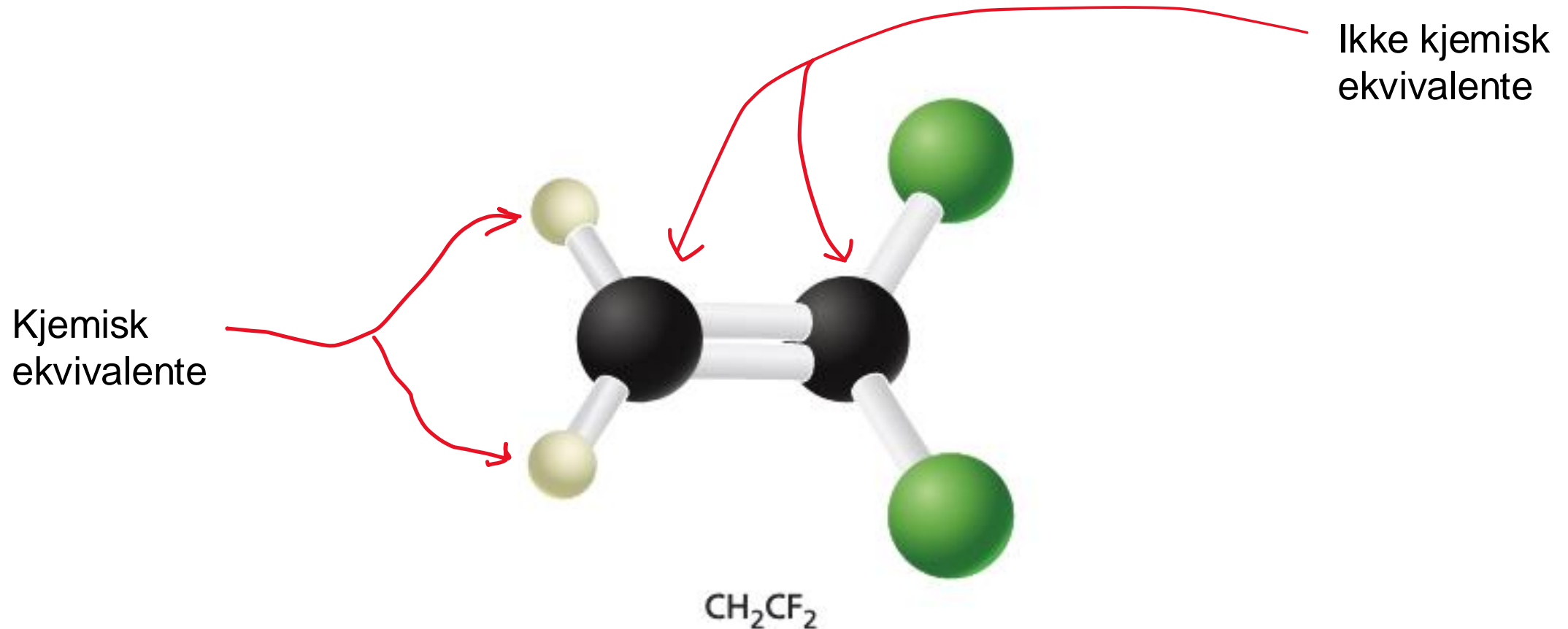
$n = 3$, 1:3:3:1-forhold på toppene



Kjemisk og magnetisk ekvivalens

Kjemisk ekvivalente kjerner

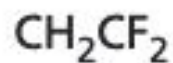
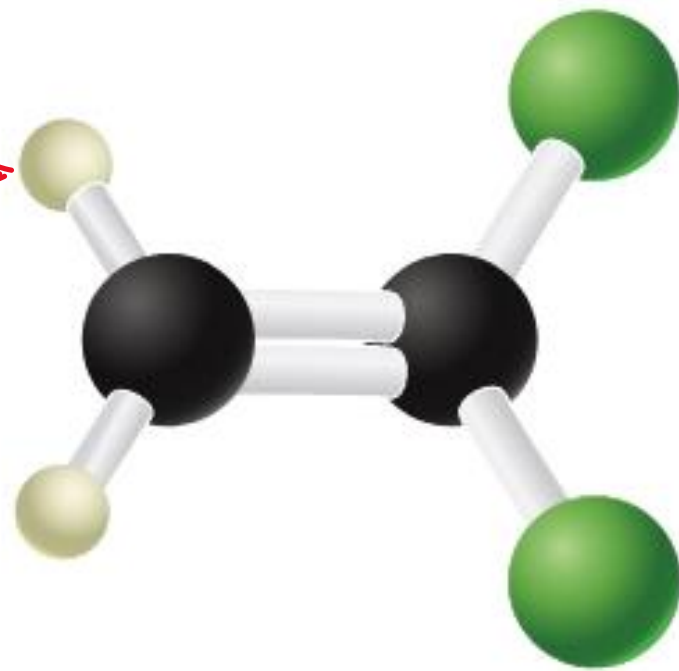
- Kjerner som har identiske kjemiske miljø
- Samme kjemisk skift δ



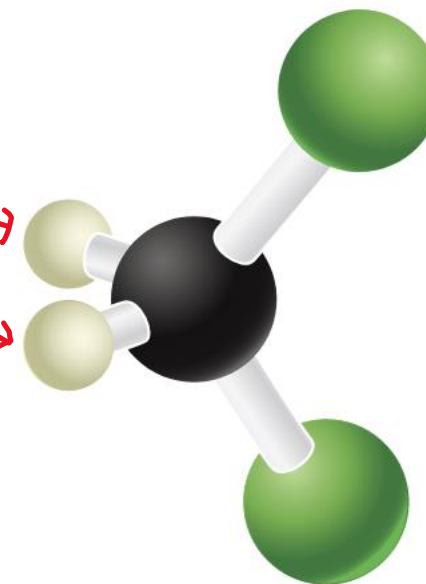
Magnetisk ekvivalente kjerner

- Kjemisk ekvivalente kjerner er magnetisk ekvivalente dersom de har samme koblingskonstant til de *samme* kjernene
- Vil ikke koble og dermed ingen finstruktur

IKKE magnetisk
ekvivalente –
avstandene til F-
kjernene er ulike

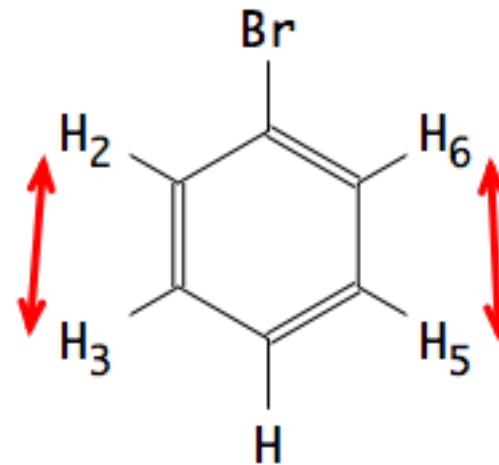
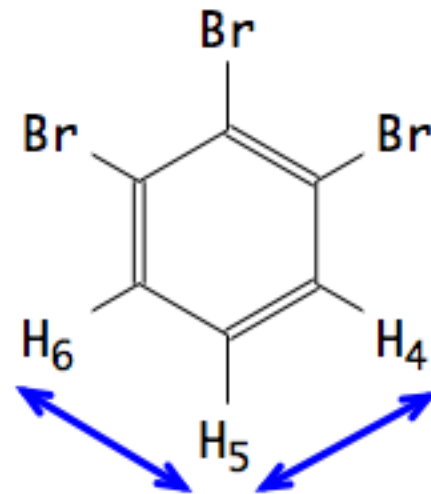


magnetisk
ekvivalente

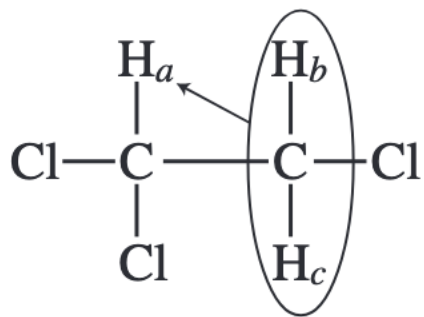


Magnetisk ekvivalens, eksempel 2

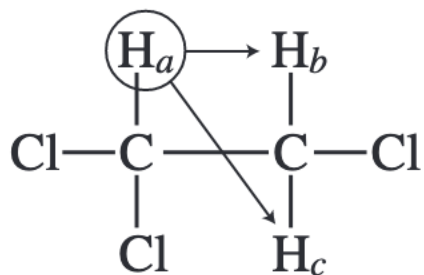
- Venstre: H4 og H6 er kjemisk ekvivalente. De kobler likt til H5, og er derfor magnetisk ekvivalente
- Høyre: H2 og H6 er kjemisk ekvivalente, men de kobler ulikt til H3 og H5



Eksempel: 1,1,2-trikloretan



One neighbor gives a doublet
($n + 1 = 2$) (area = 2)



Two neighbors give a triplet
($n + 1 = 3$) (area = 1)

Magnetisk
ekvivalente

Vi kan se bort fra
klorkjernerne

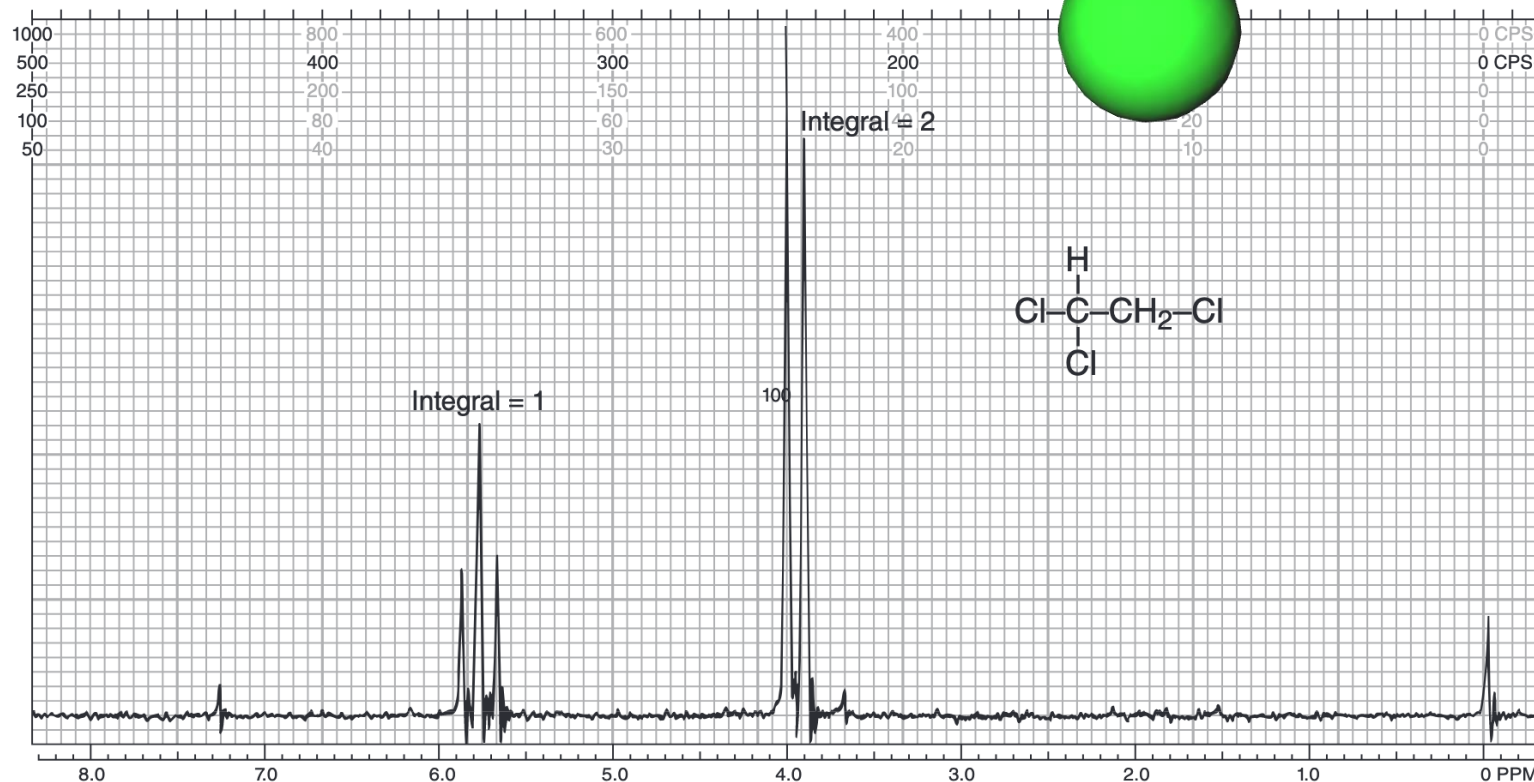
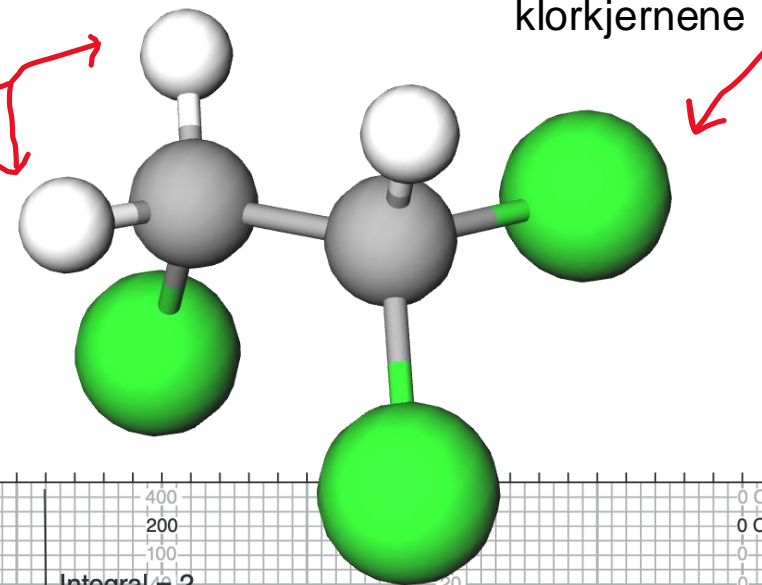


FIGURE 5.25 The ^1H NMR spectrum of 1,1,2-trichloroethane (60 MHz).

Elektron-paramagnetisk resonans

EPR / Elektron-spinn-resonans (ESR)

- Relatert til NMR, men fokuserer på elektroner
- Elektronspinn resonnerer med \mathbf{B}_1 , ytre felt
- Krever uparede elektroner, så begrenset nytte
 - Likevel viktig i biologi: Detekterer frie radikaler, overgangsmetallioner i enzymer
 - Spin—merking av biomolekyler
 - mm.

Magnetisk moment og Zeemann-splitting

- Et elektron har magnetisk moment

Bohr-magneton

$$\hat{\mu} = -g_e \frac{\beta_e}{\hbar} \hat{\mathbf{S}}, \quad \beta_e = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

$$g_e \approx 2.0023$$

TABLE 17.2 Parameters for NMR-Active Nuclei and the Free Electron

Species	Isotopic Abundance (%)	Spin Quantum Number	g-Factor, g_N (or g_e)	Gyromagnetic Ratio $\gamma [10^7 \text{ rad}/(\text{T} \cdot \text{s})]$
^1H	99.985	1/2	5.5854	26.75
^{13}C	1.108	1/2	1.4042	6.73
^{31}P	100	1/2	2.2610	10.84
^2H	0.015	1	0.8574	4.11
^{14}N	99.63	1	0.4036	1.93
free electron		1/2	-2.00231930436182	1.760859644×10^4

$$\frac{\beta_e}{\beta_N} = \frac{m_p}{m_e} \approx 1836$$

Elektronets magnetiske moment er mye større enn for kjernespin

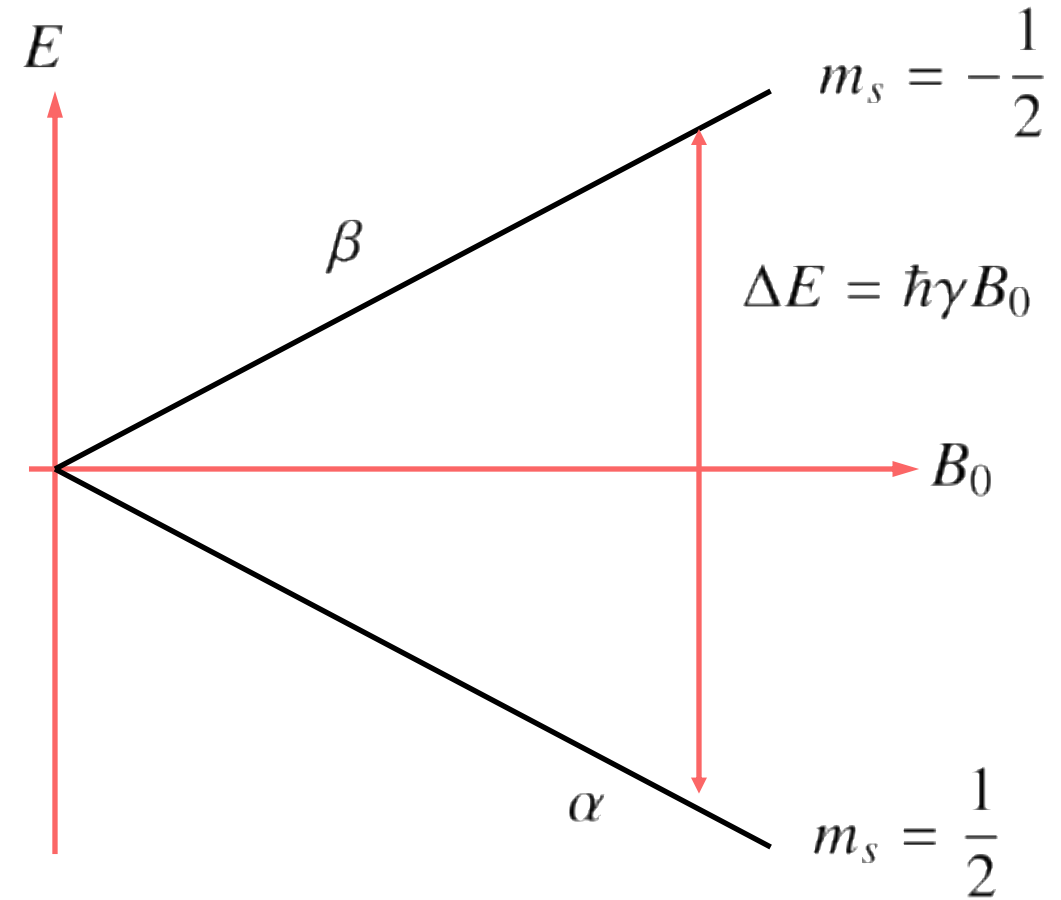
Zeemann-effekten for elektronspinn

- Energien til et elektronspinn i B-feltet

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\gamma m_s \hbar B_0$$

- Kvantisert, tar 2 mulige verdier

$$\Delta E = \hbar \gamma B_0$$



Energisplitting for en kjerne med spinn 3/2, for eksempel ^{35}Cl

Larmorfrekvens og sensitivitet

- I NMR har vi $\mathbf{B}_0 \sim 10 \text{ T}$
- I EPR har vi $\mathbf{B}_0 \sim 0.3 \text{ T}$

Mye lettere å få til

- Larmorfrekvens 3 GHz , $\lambda \sim 3 \text{ cm}$

- Populasjon av spinn opp og ned ved romtemperatur:

$$\frac{n_\beta - n_\alpha}{n_\beta + n_\alpha} \sim 20 \%$$

Signifikant forskjell i antall overganger i hver retning

For kjernespinn omtrent null

Elektroner viser mye sterkere resonanssignal

Effekt av kjemisk miljø

- Som for NMR, vil det kjemiske miljøet påvirke resonansfrekvens, dvs. vi får en effektiv gyromagnetisk faktor

$$\gamma \approx \begin{cases} 1.9 - 2.1 & \text{urorganiske radikaler} \\ 0 - 6 & \text{overgangsmetallkompleks} \end{cases}$$

EPR-spektre

- Innen EPR-spektroskopi, varieres \mathbf{B}_0 , mens \mathbf{B}_1 holdes konstant i styrke
- Den derivate av absorpsjonen blir målt, så spektrene ser litt annerledes ut

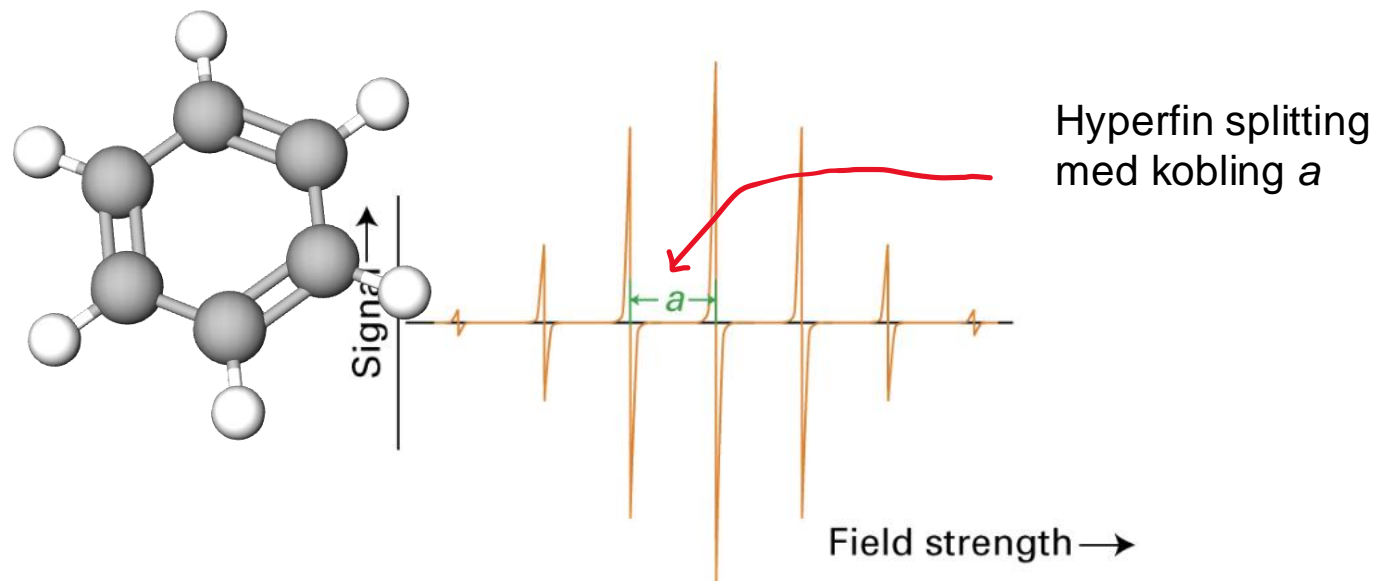
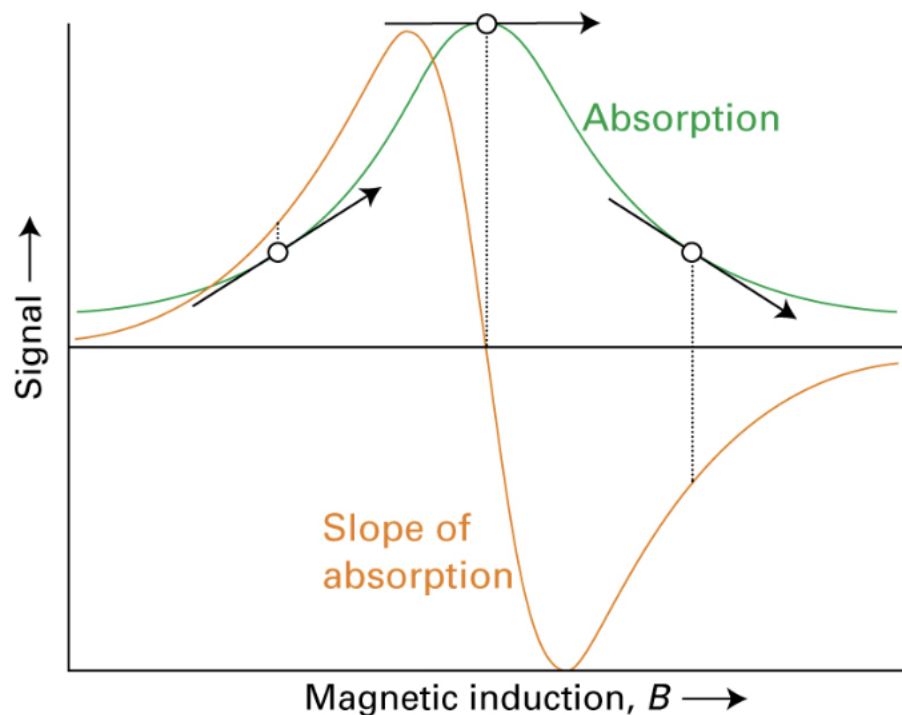


Figure 13.18: EPR spectrum of the benzene anion in solution.

Hyperfin-struktur i benzen-anion

- Karbonkjernene er så og si alle $^{12}\text{C} - I = 0$
- Protonene har magnetisk moment
- Setter opp et magnetfelt, slik at vi får lokalt felt

$$B_{\text{loc}} = B_0 + aM_I, \quad M_I = \pm \frac{1}{2}$$

- Ca. like mange alfa som beta-protoner, slik at vi observerer splitting:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} (B_0 \pm \frac{1}{2}a) \implies B = \frac{2\pi\nu_0}{\gamma} \pm \frac{1}{2}a$$

- Siden det er 6 protoner, får vi 7 linjer etter n+1-regelen
 - Forhold: 1:6:15:20:15:6:1 (Pascal)