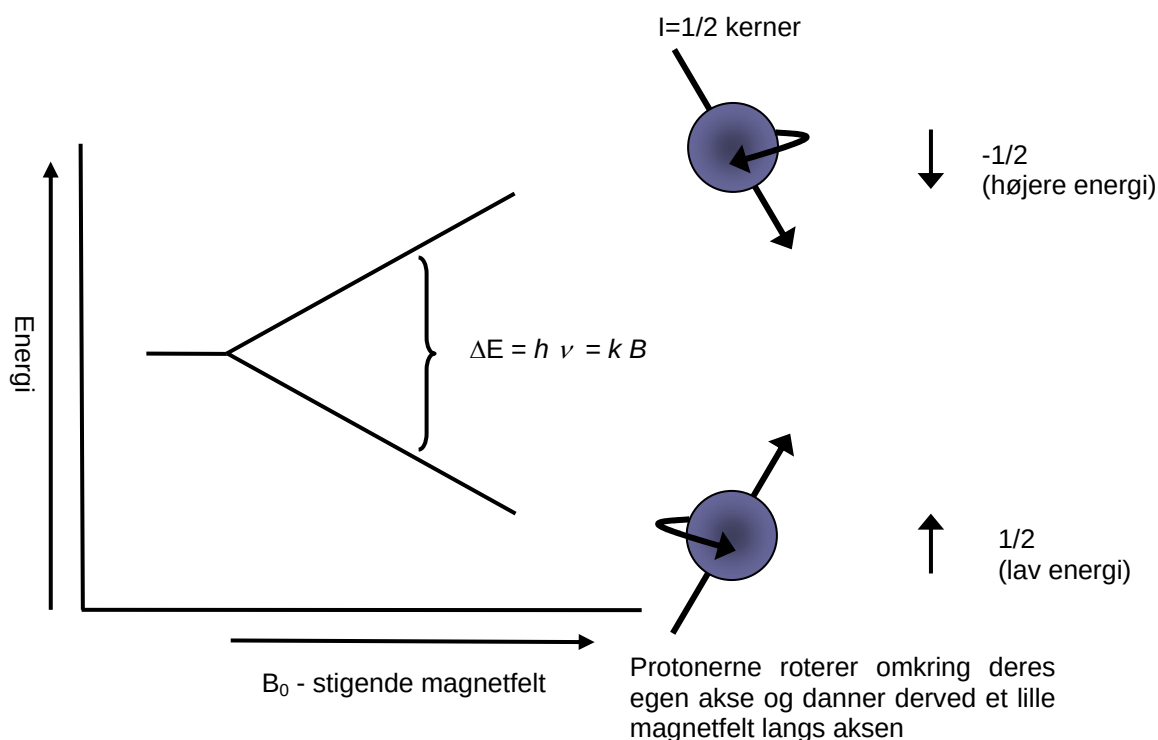


NMR-teknikken

NMR-teknikken baserer sig på en grundlæggende kvanteegenskab i mange atomkerner, nemlig det såkaldte *spin* som kun nogle kerner besidder. I eksemplerne her benyttes ^1H og ^{13}C , som begge har spin kvantetallet $I = \frac{1}{2}$ og er vigtige grundstoffer i den organiske kemi. Egentlig er det ^{12}C , som man normalt taler om, og som er den hyppigst forekommende isotop, men den er i modsætning til ^{13}C isotopen ikke en NMR-aktiv kerne. Man kan se på kvantetallet som en konstant parameter for en given kerne ligesom ladningen og massen. Brintkerner (^1H) eller ”protoner”, som de også benævnes, virker som små magneter (kompasnåle), og om dem vides, at såfremt de placeres i et magnetfelt, vil de rette sig ind efter feltet. Protonernes kernespin kan have to forskellige værdier, også kaldet tilladte spintilstande, som er $-\frac{1}{2}$ og $+\frac{1}{2}$, hvilket i grove træk kan forklares med, at de enten har en retning parallelt med det ydre felt eller modsatrettet det ydre felt.

Retningen på det magnetiske moment angives ofte som små kompasnåle, hvor $+\frac{1}{2}$ er ($\uparrow$), mens $-\frac{1}{2}$ er ($\downarrow$). Hvis atomkernerne er udsat for et påtrykt magnetfelt, er det en udbredt praksis at bruge $+\frac{1}{2}$ ($\uparrow$), som den laveste energitilstand, der er parallelt med det givne magnetfelt, mens $-\frac{1}{2}$ ($\downarrow$) angiver en højere energitilstand, der er rettet modsat det magnetiske felt, hvilket er skitseret på nedenstående figur. Uden dette påtrykte magnetfelt er der ingen forskel i energi mellem de to spintilstande, men når de placeres i et magnetfelt, fremtvinger det en energiforskel, som vokser proportionalt med størrelsen på magnetfeltet, som det er vist i figuren.



Det viser sig, at man i ligevægt har lidt flere kerner i den lave energitilstand, så nettomagnetiseringen er parallel med feltet, men den er ikke stor. I en 100 MHz (2.35T) magnet vil kun 16 per million kernespin udgøre nettomagnetiseringen. Dette er en af grundene til, at NMR ikke er en særlig følsom teknik og en af de spektroskopiske metoder, der kræver mest stof for at kunne lave en analyse.

Sammenhængen mellem det påtrykte magnetfelts styrke og energiforskellen mellem spintilstandene kan sammenfattes i ligningen:

$$\Delta E = h \nu = \hbar \gamma B_0 \quad (1)$$

Hvor B_0 er det ydre magnetfelt og $\hbar = h/2\pi$ (h er Plancks konstant). Ligesom de forskellige atomkerner har forskellige masse og ladning, har hver atomkerne en anden fysisk konstant, som karakteriserer dem, og den er kendt som det gyromagnetiske forhold (γ). Denne kan tilføjes i ligning (1) som vist ovenfor.

Hvis vi ser på energiforskellen (den absorberede energi) som funktion af frekvens fås:

$$\Delta E = h \nu = \hbar \gamma B_0 \quad (2)$$

$$\nu = (\gamma/2\pi) B_0 \quad (3)$$

Man kan sige, at γ er en værdi for, hvor stærk en magnet den givne kerne er. For de NMR-aktive kerner, som vi ser på her, gælder, at ^1H har en $\gamma = 267,53 \cdot 10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$, hvilket betyder, at den absorberer energi ved en frekvens på 100 MHz i et 2.35 Tesla påtrykt felt.

$$\nu = (267,53 \cdot 10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1} / 2\pi) \cdot 2.35 \text{ T} = 100.0 \text{ MHz}$$

^{13}C har et gyromagnetisk forhold på $67,28 \cdot 10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$, hvilket i samme 2.35 T felt betyder, at ^{13}C absorberer ved 25 MHz. Den faktor fire, der eksisterer imellem ^1H og ^{13}C gyromagnetiske forhold, betyder med andre ord, at protoner udviser en fire gange så stor separation mellem de to spintilstande i et givet magnetfelt, i forhold til ^{13}C . Det er denne forskel, som giver anledning til praktiske forskelle i anvendelsen af de to kerner i NMR-spektroskopen.

Det er især efter opdagelsen af superledende materialer, at man har kunnet fremstille magneter med et stort stationært magnetfelt, som giver en større separation opsplitning af energiniveauerne. De første kommercielle apparater i 1960'erne var på ca. 60 MHz og gav et ret dårligt signal til støjforhold. De "60 MHz" er en anden måde at fortælle, at apparatet indeholder en magnet på 1.41 T, idet det er en udbredt praksis at angive spektrometrenes styrke som frekvensen af de radiobølger, man bestråler ^1H med for at excitere dem (se Boks). I dag er 500 MHz (11,74 T) spektrometre

udbredte og i 2002 leverede Oxford Instruments det første 900 MHz spektrometer. For at få protoner til at resonere ved 900 MHz kræves et konstant felt på 21,14 T, hvilket er 400.000 gange stærkere end Jordens magnetfelt!

NMR-spektret har en relativ skala, kaldet ppm-skalaen. Det vil sige, at man angiver den målte frekvens ved at skalere den til en referencefrekvens, som er spektrometrets frekvens. Dette gør, at ppm skalaen bliver frekvens uafhængig, og at en given proton vil findes ved samme ppm-værdi uafhængigt af, om den er kørt på et 100 MHz-spektrometer eller et 800 MHz-spektrometer. For at skalaen giver mening, anvender man et referencestof, hvilket ofte er TMS – tetramethylsilan – og dens kemiske skift sættes til 0 ppm (se nedenfor).

Beskrivelsen af proportionaliteten mellem ΔE og frekvensen med magnetfeltet B_0 er en meget simplificeret beskrivelse. Hvis den var rigtig, ville NMR være meget simpelt, da man kun ville have én resonans ved en given magnetfeltstyrke. Dette er selvfølgelig ikke rigtig, og det er fordi, man har glemt elektronerne, der omgiver kernerne. Disse elektroner er jo også ladede og vil danne et lille magnetfelt, som skærmer kernerne, så deres individuelle magnetfelt er lidt forskelligt fra hinanden afhængigt af, hvilke magnetiske og dermed kemiske omgivelser de sidder i. Dette gør, at den ligning som bruges i NMR, kan skrives om som følger:

$$\nu = (\gamma/2\pi) B_0 (1-\sigma) \quad (4)$$

Hvor parameteren σ er et mål for skærmningen fra de forskellige kemiske omgivelser.

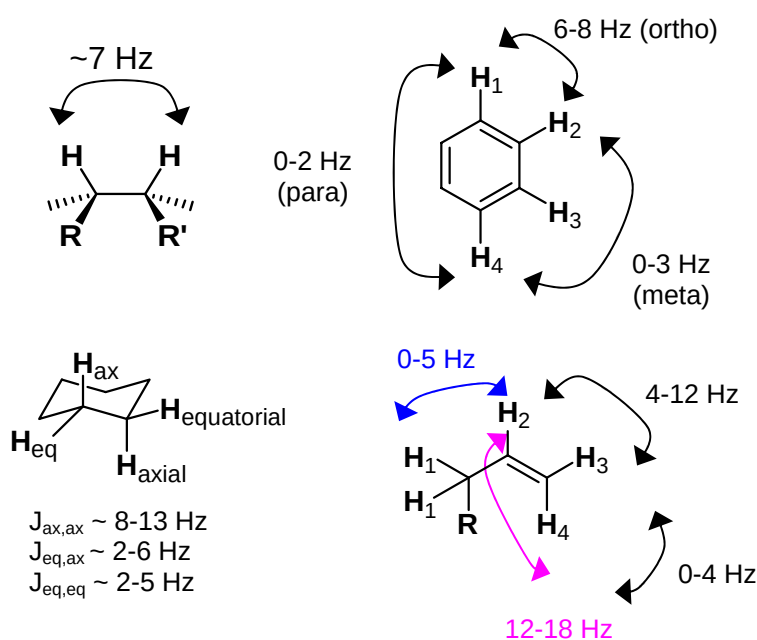
NMR-spektroskopiske data kan bruges på flere niveauer alt afhængig af, hvilke strukturproblemer der skal løses. Der findes flere bøger, både danske og engelske, der gennemgår noget af teorien bag NMR og de vigtige strukturelle parametre, som man kan få fra spektrene. Her vil vi give et par simple eksempler og generelle retningslinier for at tyde NMR-spektre og den information, man kan få fra éndimensionale (1D) ^1H - og ^{13}C -spektre. Normalt ser man i væskefase-NMR først på et ^1H -NMR-spektrum. Man kan normalt hente fire typer af information ud fra et almindeligt ^1H -NMR-spektrum.

Kemisk skift (δ): Det er toppens placering på kemisk skift akse. Dette skift fortæller noget om de kemiske omgivelser, som en given proton sidder i. Der findes mange tabeller, som kan give en idé om de magnetiske og dermed de kemiske omgivelser for en given proton eller carbonatom.

Integralet (arealet): Arealet under et signal fortæller noget om, hvor mange ækvivalente protoner, der resonerer ved denne frekvens. Integralet over en top ses ofte som en kurve over toppen eller som et tal under ppm-aksen.

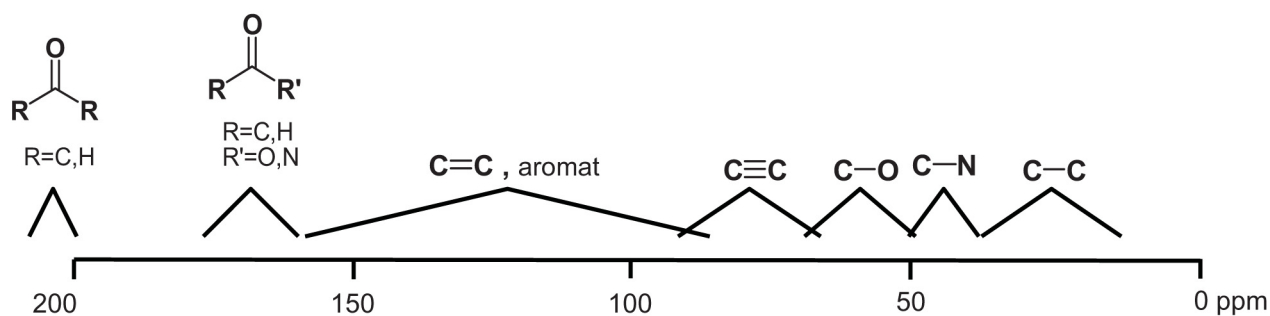
Multipliciteten: Fortæller noget om, hvor mange ækvivalente naboprotoner en given proton har. Det følger en regel, som siger, at antallet af ækvivalente naboprotoner er lig antal toppe i multiplet (n) minus 1 (n-1). Intensiteten af toppene i en multipel følger intensiteterne, som givet i Pascals trekant (kan ses i figuren herunder).

Koblingskonstanten (J): Disse kommer ved, at kernerne i mange tilfælde kan mærke hinandens spintilstand. Derfor kaldes disse også for spin-spin koblingskonstanter. Disse kan aflæses mellem de enkelte toppe inden for en given multiplet. Størrelsen af koblingskonstanten afhænger af vinklerne imellem de enkelte protoner, og hvordan de sidder i en given struktur. En oversigt over de mest almindelige koblingskonstanter størrelser i simple organiske forbindelser er givet i figuren herunder.



PASCALS TREKANT					
	1				singlet
	1	1			duplet
	1	2	1		triplet
1	3	3	1		kvartet
1	4	6	4	1	pentet

Typiske ^1H - ^1H koblingskonstanter (J) som angives i Hz. På spektret af ethanol ses, hvordan koblingskonstanterne aflæses i en multiplet. Størrelsen af koblingskonstanten i Hz er uafhængig af den magnetiske feltstyrke. Til højre i figuren er det illustreret, hvordan en dublet og en triplet fremkommer.



Figur ^{13}C kemisk skift oversigt.

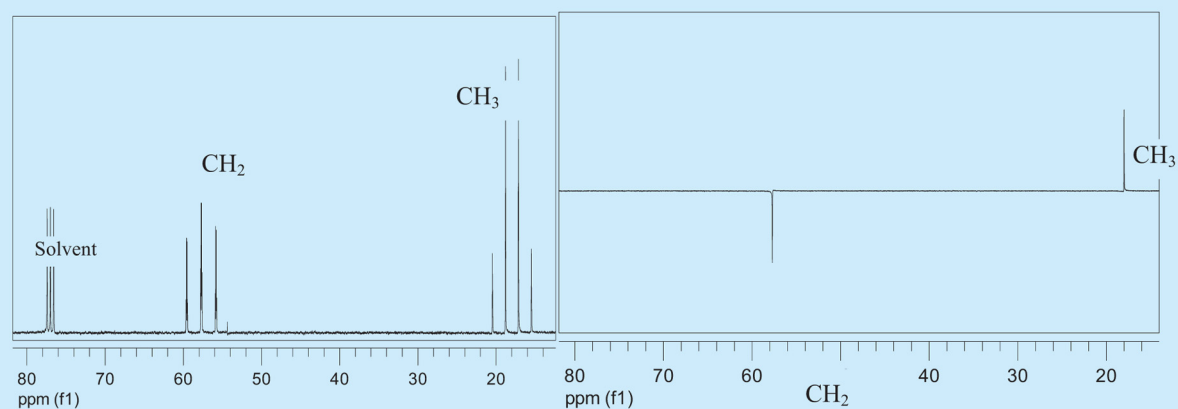
Man kan få en del mere information ud fra et ^{13}C -spektrum ved at ændre lidt på den måde, man optager et givet spektrum. I Boksen er der kort beskrevet, hvilke andre 1D ^{13}C -eksperimenter, som kunne bruges for at få yderligere information.

Andre 1D ^{13}C -NMR-spektre

Man kan finde ud af, hvor mange protoner, der sidder på et givet carbonstofatom ved at optage et u-dekoblet ^{13}C -eksperiment (dette giver et spektrum, hvor man ser opsplitting af de enkelte signaler ligesom i proton-spektrene, men her er de enkelte signaler adskilt med C-H koblingskonstanten). Det vil betyde, at hvert enkelt carbon vil splitte op i en kvartet, hvis det er en CH_3 -gruppe, en triplet hvis det er en CH_2 -gruppe, en dublet hvis det er en CH-gruppe og forblive en singlet, hvis det er et kvarternært carbonstofatom (uden H substituenten). Der er flere grunde til, at man ikke optager dette eksperiment som ren rutine; en lav sensitivitet gør, at der kræves mere stof, og en anden grund er overlap mellem de enkelte signaler, når der er flere carbonatomer i stoffet.

En anden måde at finde ud af, hvor mange protoner der er på et givet carbon, er ved at optage et DEPT-spektrum. I et sådan eksperiment kan man rette de data, man får, så f.eks. alle C i CH_3 - og CH-grupper giver positive signaler, hvorimod alle C- fra CH_2 -grupper giver negative signaler.

Figurene herunder giver et eksempel på et u-dekoblet og et DEPT-spektrum af ethanol.



^{13}C NMR-spektrum hvor man ser koblingen mellem ^{13}C - ^1H . DEPT-spektrum.