

## VI. NMR

Källor:

- J. W. Akitt, NMR and Chemistry, Chapman and Hall, London, 1983.
- A. Carrington, A.D. McLachlan, Introduction to Magnetic Resonance, Harper & Row, 1967.
- A. Abragam, Nuclear Magnetism, Clarendon 1961.
- E.R. Andrew, Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge Univ Press, 1955.
- P.W. Atkins, Molecular Quantum Mechanics, Oxford Univ. Press, 1983.
- E.F.H. Brittain, W.O. George och C.H.J. Wells, Introduction to Molecular Spectroscopy, Academic Press, 1970.
- N.M. Atherton, Electron Spin Resonance, Wiley, 1973.
- R.T. Morrison och R.N. Boyd, Organic Chemistry, Allyn and Bacon, 1973.
- Handbook of Chemistry and Physics, R. C. Weast, Ed., CRC Press, 1974.

## VI.1. Impulsmoment

Impulsmomentet är en viktig storhet såväl inom kvantmekaniken som i den klassiska mekaniken. Den förekommer i spektrometrin i många olika tillämpningar: rotationspektrometrin, elektroniska tillståndens multiplicitet, kärnmagnetisk resonans etc. De teoretiska aspekterna av impulsmomentet har behandlats i Kapitel I. Här ges bara en sammanfattning av de viktigaste egenskaperna.

### Impulsmomentet

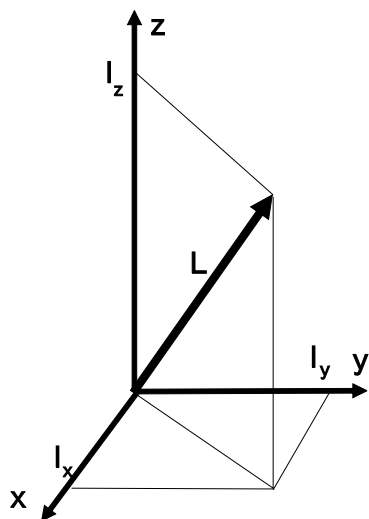
$\vec{L}$  är en vektorstorhet, som definieras som

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (\text{VI.1})$$

I kvantmekaniken definieras impulsmomentet genom relationer, som beskriver hur dess  $x$ ,  $y$  och  $z$  komponenter beter sig,

$$\begin{aligned} \hat{l}_x \hat{l}_y - \hat{l}_y \hat{l}_x &= i \hat{l}_z \\ \hat{l}_y \hat{l}_z - \hat{l}_z \hat{l}_y &= i \hat{l}_x \\ \hat{l}_z \hat{l}_x - \hat{l}_x \hat{l}_z &= i \hat{l}_y. \end{aligned} \quad (\text{VI.2})$$

Impulsmomentvektorn  $\vec{L}$  och dess komponenter  $l_x$ ,  $l_y$  och  $l_z$  visas schematiskt i Fig. VI.1.



Figur VI.1. Impulsmomentvektorn.

Impulsmomentvektorns längd är kvantiserad i ett kvantsystem. Vektorns storlek beskrivs av kvanttalet  $\ell$ . Vektorns längd är

$$|\vec{L}| = \hbar \sqrt{\ell(\ell + 1)}. \quad (\text{VI.3})$$

Impulsmomentvektorns orientation är också kvantiserad i ett kvantsystem. Vektorns orientation kan beskrivas med hjälp av dess  $z$ -komponent, som således måste vara kvantiserad. Kvanttalet  $m_\ell$  kan ha värden  $-\ell, \dots, \ell$ . Vektorns  $z$ -komponent har längden

$$L_z = \hbar m_\ell. \quad (\text{VI.4})$$

En impulsmomentvektor med längden  $\ell$  kan anta de  $2\ell + 1$  orientationerna.

Den kvantmekaniska impulsmomentvektorn **prekesserar**, vilket gör att endast  $z$  komponenten kan ha ett visst värde. Komponenterna  $x$  och  $y$  är ospecificerade.

## VI.2. Spinnimpulsmoment

En kärna har ett spinn precis som en elektron. Kärnans **spinnimpulsmoment**  $\vec{I}$  bestäms av kvanttalet  $I$ ,

$$\vec{I} = \hbar \sqrt{I(I+1)} \vec{e}. \quad (\text{VI.5})$$

Storheten  $\vec{e}$  är en enhetsvektor. Elektronens spinn är  $\vec{S}$ .

Kärnspinnets storlek beror på vilket grundämne och vilken isotop det är fråga om. De flesta grundämnena har åtminstone en isotop med **spinnkvanttalet**  $I > 0$ . Spinnkvanttal för några grundämnena anges i Tabell VI.1. Kärnspinnets orientation anges av kvanttalet  $m_I$ .

| Isotope<br>(* radio-<br>active) | Natural<br>abundance<br>(per cent) | Spin<br>$I$   | Gyromagnetic<br>ratio<br>$\gamma$ ( Hz/ T) | g-value<br>$g_N$ |
|---------------------------------|------------------------------------|---------------|--------------------------------------------|------------------|
| $^1n^*$                         | —                                  | $\frac{1}{2}$ | $-1.832 \cdot 10^8$                        | -3.8260          |
| $^1H$                           | 99.9844                            | $\frac{1}{2}$ | $2.675 \cdot 10^8$                         | 5.5857           |
| $^2H$                           | 0.0156                             | 1             | $4.107 \cdot 10^7$                         | 0.85745          |
| $^3H^*$                         | —                                  | $\frac{1}{2}$ | $-2.038 \cdot 10^8$                        | -4.2553          |
| $^{13}C$                        | 1.108                              | $\frac{1}{2}$ | $6.727 \cdot 10^7$                         | 1.4046           |
| $^{14}N$                        | 99.635                             | 1             | $1.933 \cdot 10^7$                         | 0.40356          |
| $^{17}O$                        | 0.037                              | $\frac{5}{2}$ | $-3.627 \cdot 10^7$                        | -0.75720         |
| $^{19}F$                        | 100                                | $\frac{1}{2}$ | $2.518 \cdot 10^8$                         | 5.2567           |
| $^{35}Cl$                       | 75.4                               | $\frac{3}{2}$ | $2.624 \cdot 10^7$                         | 0.5479           |
| $^{37}Cl$                       | 24.6                               | $\frac{3}{2}$ | $2.184 \cdot 10^7$                         | 0.4561           |

Tabell VI.1. Magnetiska egenskaper för vissa isotoper.

De vanligaste nmr-kärnorna,  $^1H$  och  $^{13}C$  har spinnimpulsmomentet  $I = \frac{1}{2}$ .

Spinnkvantalet för en väteatom är  $I = \frac{1}{2}$ . Väteatomerna har alltså antingen  **$\alpha$ -spinn** ( $m_I = +\frac{1}{2}$ ) eller  **$\beta$ -spinn** ( $m_I = -\frac{1}{2}$ ).

### VI.3. Magnetiskt moment. Zeemann-effekt

Ett spinnimpulsmoment  $\vec{I}$  ger alltid upphov till ett **magnetiskt moment**  $\vec{\mu}$

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} = \gamma \hbar \sqrt{I(I+1)} \vec{e}, \quad (\text{VI.6})$$

som ligger parallellt med impulsmomentet. Det magnetiska momentet beror på kärnans egenskaper, vilka återspeglas i den **gyromagnetiska faktorn**  $\gamma$ . Värden på  $\gamma$  för vissa grundämnen visas i Tabell VI.1.

Kärnor med samma spinn har inte samma magnetiska momenta. Protonens ( $^1H$ ) och kol-13 kärnans ( $^{13}C$ ) spinnkvantal är  $\frac{1}{2}$  och spinnvektorns längd således  $\hbar\sqrt{\frac{3}{4}}$  eller  $9.13 \cdot 10^{-35}$  Js. Däremot är protonens magnetiska moment  $2.44 \cdot 10^{-26}$  J/T och kol-13 kärnans  $6.14 \cdot 10^{-27}$  J/T.

Det magnetiska momentet anges ofta i enheter  $\beta$ . I fallet med elektroner används **Bohr-magneton**

$$\beta_e = \frac{eh}{4\pi m_e c} \quad (\text{VI.7})$$

och för kärnor **kärnmagneton**

$$\beta_N = \frac{eh}{4\pi m_p c}. \quad (\text{VI.8})$$

Då är elektronens magnetiska moment

$$\vec{\mu}_e = g\beta_e \vec{I}, \quad (\text{VI.9})$$

där **g-faktorn** är -2 (egentligen med en liten kvantelektrodynamisk korrektion, -2.0023). Kärnans magnetiska moment är

$$\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I}. \quad (\text{VI.10})$$

Kärnornas magnetiska egenskaper visas i Tabell VI.1.

#### Zeemann-effekt

Normalt har alla kärnor i provet samma energi oberoende av spinnet. Om provet placeras i ett mycket kraftigt **magnetfält**  $\vec{B}_0$ , växelverkar kärnans magnetiska moment med det yttre magnetfältet. Växelverkningsenergin är

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0. \quad (\text{VI.11})$$

Detta kallas **Zeemann-effekt**.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Pieter Zeemann (1865 - 1943). Holländsk fysiker, professor vid Amsterdam universitet från 1900. Han fick tillsammans med Hendrik A. Lorentz Nobel-priset för upptäckten av Zeemann-fenomenet år 1902.

Det yttre magnetfältet brukar vara homogent. Det ligger längs<sup>2</sup>  $z$ -riktning och har bara en  $z$ -komponent, m.a.o.

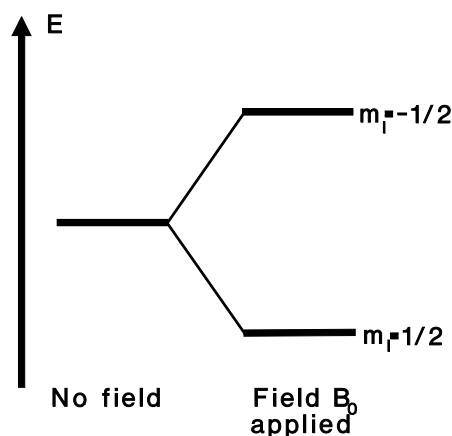
$$B_z = B_0 \quad \text{och} \quad B_x = B_y = 0. \quad (\text{VI.12})$$

Då extraherar skalarprodukten i ekv. (VI.11) endast  $z$ -komponenten ur det magnetiska momentet. Växelverkningsenergin beror då på kvanttalet  $m_I$ ,

$$E(m_I) = -\mu_z B_z = -\gamma \hbar B_0 m_I, \quad (\text{VI.13})$$

där  $B_0$  är magnetfältets magnitud. Dessa kallas **Zeemann-nivåer**.

För en kärna med  $I = \frac{1}{2}$ , t. ex. en proton, kommer kärnorna med  $\alpha$ -spinn ( $m_I = +\frac{1}{2}$ ) och  $\beta$ -spinn ( $m_I = -\frac{1}{2}$ ) att ha olika energier. Detta illustreras i Fig. VI.3.



Figur VI.3. Zeemann-effekten för en kärna med  $I = \frac{1}{2}$ .

För en väteatom,  $I = \frac{1}{2}$ , och ett yttre magnetfält på 1.4092 Tesla är

$$\begin{aligned} E(+\tfrac{1}{2}) &= (-2.675 \cdot 10^8 \text{ Hz T}^{-1}) \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J Hz}^{-1}}{2\pi} (1.4092 \text{ T}) \tfrac{1}{2} \\ &= -1.988 \cdot 10^{-26} \text{ J} \\ E(-\tfrac{1}{2}) &= +1.988 \cdot 10^{-26} \text{ J} \\ \Delta E &= E(-\tfrac{1}{2}) - E(+\tfrac{1}{2}) = 3.975 \cdot 10^{-26} \text{ J} \\ &= 60.00 \text{ MHz.} \end{aligned}$$

<sup>2</sup> Rättare: definierar en  $z$ -riktningen. Utan något yttre fält har man inte någon speciell riktning utan alla magnetiska momenta är slumpmässigt orienterade. Först då ett homogent fält läggs över provet uppstår en preferentiell riktning.

För en kol-13 kärna,  $I = \frac{1}{2}$ , och ett yttre magnetfält på 1.4092 Tesla är

$$E(+\frac{1}{2}) = (-6.727 \cdot 10^7 \text{ Hz T}^{-1}) \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J Hz}^{-1}}{2\pi} (1.4092 \text{ T}) \frac{1}{2}$$

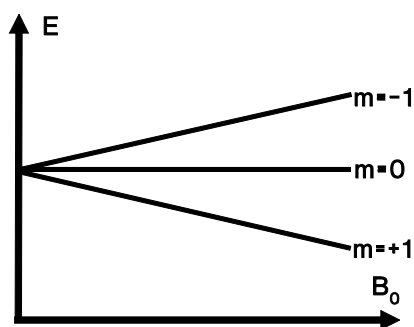
$$= -9.997 \cdot 10^{-27} \text{ J}$$

$$E(-\frac{1}{2}) = +9.997 \cdot 10^{-27} \text{ J}$$

$$\Delta E = E(-\frac{1}{2}) - E(+\frac{1}{2}) = 1.999 \cdot 10^{-26} \text{ J}$$

$$= 15.085 \text{ MHz.}$$

Zeemann-nivåerna för en kärna med  $I = 1$  illustreras i Fig. VI.4.



Figur VI.4. Zeemann-effekten för en kärna med  $I = 1$ .

## VI.4. Spektroskopiska övergångar

Det föregående kapitlet visar att ett yttre magnetfält skapar energinivåer eller separerar nivåerna i vilka kärnorna finns. Nu kan man orsaka spektroskopiska övergångar mellan dessa nivåer genom att bestråla provet med lämplig elektromagnetisk strålning precis som i de övriga spektrometriska metoderna. Avståndet mellan energinivåerna bestämmer övergångsenergin och vågfunktionernas symmetriegenskaper bestämmer vilka övergångar som kan observeras.

### Urvalsregeln

för övergångar i nmr är

$$\Delta m_I = \pm 1. \quad (\text{VI.14})$$

### Övergångsenergin

Avståndet mellan två energinivåer kan sonderas med elektromagnetisk strålning med frekvens  $\nu$ ,

$$h\nu = E(m_I) - E(m_I - 1). \quad (\text{VI.15})$$

Energin fås från (VI.13),

$$E(m_I) = -\gamma\hbar B_0 m_I = -m_I g_N \beta_N B_0. \quad (\text{VI.16})$$

Tabell VI.1. visar att  $\nu$  ligger i MHz-området. Under övergången byter en kärna sitt spinn.

Det elektromagnetiska fältet, som orsakar övergångarna mellan nivåerna, ligger vinkelrätt mot det starka magnetfältet, som orsakar Zeemann-effekten, dvs. separerar energinivåerna. Det totala yttre magnetfältet i ett nmr experiment är således

$$B = B_1 \cos(\nu t) \hat{\mathbf{i}} - B_1 \sin(\nu t) \hat{\mathbf{j}} + \underbrace{B_0 \hat{\mathbf{k}}}_{\text{stor}}. \quad (\text{VI.17})$$

För atomkärnor utan elektroner blir övergångsenergin

$$\Delta E = \gamma\hbar B_0. \quad (\text{VI.18})$$

Detta motsvarar **Larmor-frekvensen**  $\nu_L$ .<sup>3</sup> Elektronerna runt kärnan avskärmar kärnan, som upplever ett mindre magnetfält än  $B_0$ . På detta sätt återspeglas den kemiska omgivningen i nmr spektroskopi.

---

<sup>3</sup> Sir Joseph Larmor (1865 - 1942). Irländsk fysiker. Han räknade en accelererande elektrons strålningsfrekvens och förklarade spektrallinjernas sprittring i magnetisk spektrometri. Hans teorier baserade sig på tanken att elektronerna rör sig i eter.

För protoner bestäms övergångsenergin endast av det yttre magnetfältet  $B_0$ . Eftersom varje nmr-instrument har en permanent magnet med en fältstyrka som är karakteristisk för instrumentet kan man ange spektrometers kvaliteten eller typ genom att ge den Larmorfrekvens som instrumentets magnet ger. Därför pratar man om 60 MHz eller 100 MHz eller t.o.m. 400 MHz nmr-spektrometrar.

## VI.5. Kemisk förskjutning

En signal i nmr-spektrat karakteriseras av tre parametrar: position som anges som en kemisk förskjutning och identifierar den funktionella gruppen; kopplingsmönster som anger den funktionella gruppens läge i molekylen; och intensitet som anger antalet funktionella grupper av denna typ i molekylen. Mekanismerna som ger upphov till dessa parametrar diskuteras i de följande paragraferna.

I en molekyl är kärnorna inte nakna utan omringade av ett skärmande elektronhölje. Det lokala fältet vid kärnan,  $\vec{B}$ , är i allmänhet mindre än det yttre fältet  $\vec{B}_0$ ,

$$\vec{B} = \vec{B}_0(1 - \sigma), \quad (\text{VI.19})$$

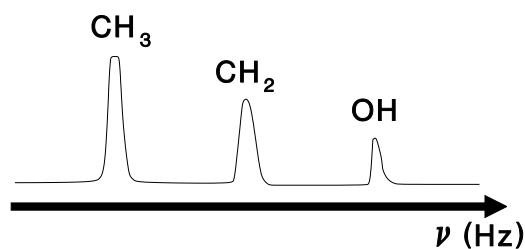
se Fig. VI.5. Topparnas lägen i spektret är förskjutna på motsvarande sätt,

$$\nu = \gamma \vec{B}_0(1 - \sigma)/2\pi. \quad (\text{VI.20})$$

### Kemisk förskjutning

Storheten  $\sigma$  i ekv. (VI.19) och (VI.20) är den **kemiska förskjutningen**. Förskjutningen är typiskt 1 del i  $10^5$  för protoner eller 6 delar i  $10^4$  för fluorkärnor. För metaller är de upp till 1 %. Den beskriver den kemiska omgivningen av kärnan, dvs. hur många elektroner det finns i närheten av kärnan.

Protonen i en *OH* grupp har få elektroner runt sig, eftersom syreatomen drar till sig en stor del av elektronerna. Protonen är dåligt skärmad och har därför liten kemisk förskjutning. Protonerna i en metylgrupp, *CH*<sub>3</sub>, har gott om elektroner runt sig och är således väl avskärmade. Den kemiska förskjutningen är stor.



Figur VI.6. Ett idealiserat nmr spektrum av *CH*<sub>3</sub>*CH*<sub>2</sub>*OH* utan beaktande av kemisk koppling.

NMR-spektrat av etylalkohol *CH*<sub>3</sub>*CH*<sub>2</sub>*OH* visas schematiskt i Fig. VI.6.

I fallet med isolerande material talar man om kemisk förskjutning (*chemical shift*), i fallet med metaller om **Knight-Shift**.<sup>4</sup>

Låt resonansenergin för kärnan utan elektroner vara

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (\text{VI.21})$$

och med avskärmningseffekter

$$\Delta E' = \gamma \hbar B = \gamma \hbar B_0 - \gamma \hbar \sigma B_0. \quad (\text{VI.22})$$

Förskjutningen är då

$$\Delta = \gamma \hbar \sigma B_0 \quad (\text{VI.23})$$

eller i form av frekvens

$$\Delta \nu = \gamma \sigma B_0 / 2\pi. \quad (\text{VI.24})$$

Då ser man, att

$$\sigma = \frac{\Delta \nu}{\nu_L}. \quad (\text{VI.25})$$

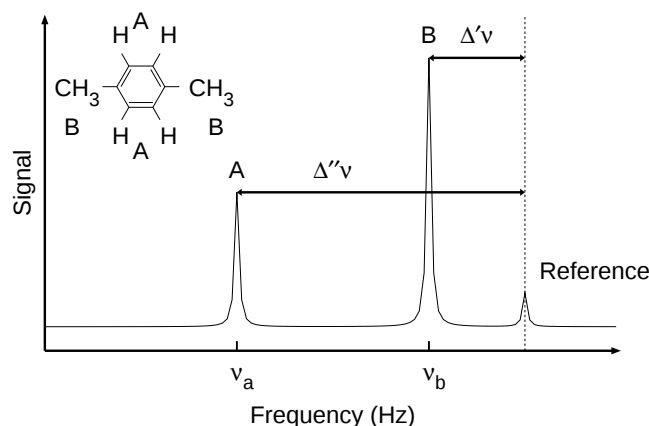
### Delta skala

Kemiska förskjutningen  $\sigma$  ges på en skala med Larmor-frekvensen  $\nu_L$  som referens. Eftersom Larmor-frekvensen är en teoretisk storhet (inga kärnor utan elektroner finns tillgängliga), måste man använda en relativ skala i stället. Definiera storheten

$$\delta = (\sigma_{ref} - \sigma_{obs}) \cdot 10^6. \quad (\text{VI.26})$$

Referensvärdet är normalt den kemiska förskjutningen för **tetrametylsilan**,  $Si(CH_3)_4$ , eller **TMS**. Således har TMS  $\delta$ -värdet 0.

NMR-spektret av p-xylen, mätt med en 60 MHz apparat, visas i Fig. VI.7. Topparna ligger vid  $\Delta \nu = 421$  Hz och  $\Delta \nu = 134$  Hz. Således är de kemiska förskjutningarna  $\delta = 7.77$  ppm och  $2.24$  ppm.



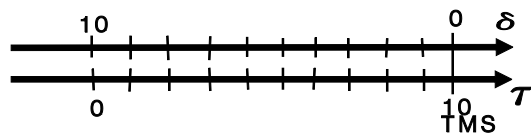
Figur VI.7. NMR-spektret av p-xylen.

<sup>4</sup> Gowin Knight (1713 - 1772). Engelsk vetenskapsman och uppfinnare. Han förbättrade väsentligt den magnetiska kompassens konstruktion.

En annan skala,  $\tau$ , förekommer också. Där är referensen alltid TMS (tetrametylsilan), med  $\tau = 10$ . För andra toppar är

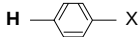
$$\tau = 10 - \delta. \quad (\text{VI.27})$$

Dessa skalor jämförs i Fig. VI.8.



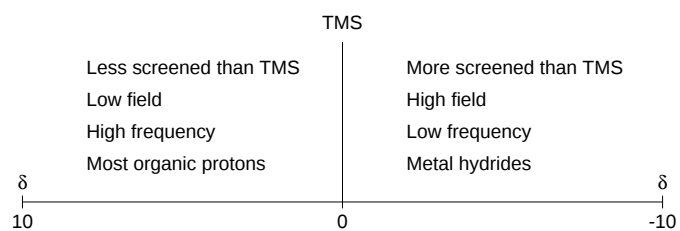
Figur VI.8. Jämförelse av skalorna  $\delta$  och  $\tau$ .

En tabell över kemiska förskjutningar för vissa funktionella grupper i organiska molekyler visas i Tabell VI.3.

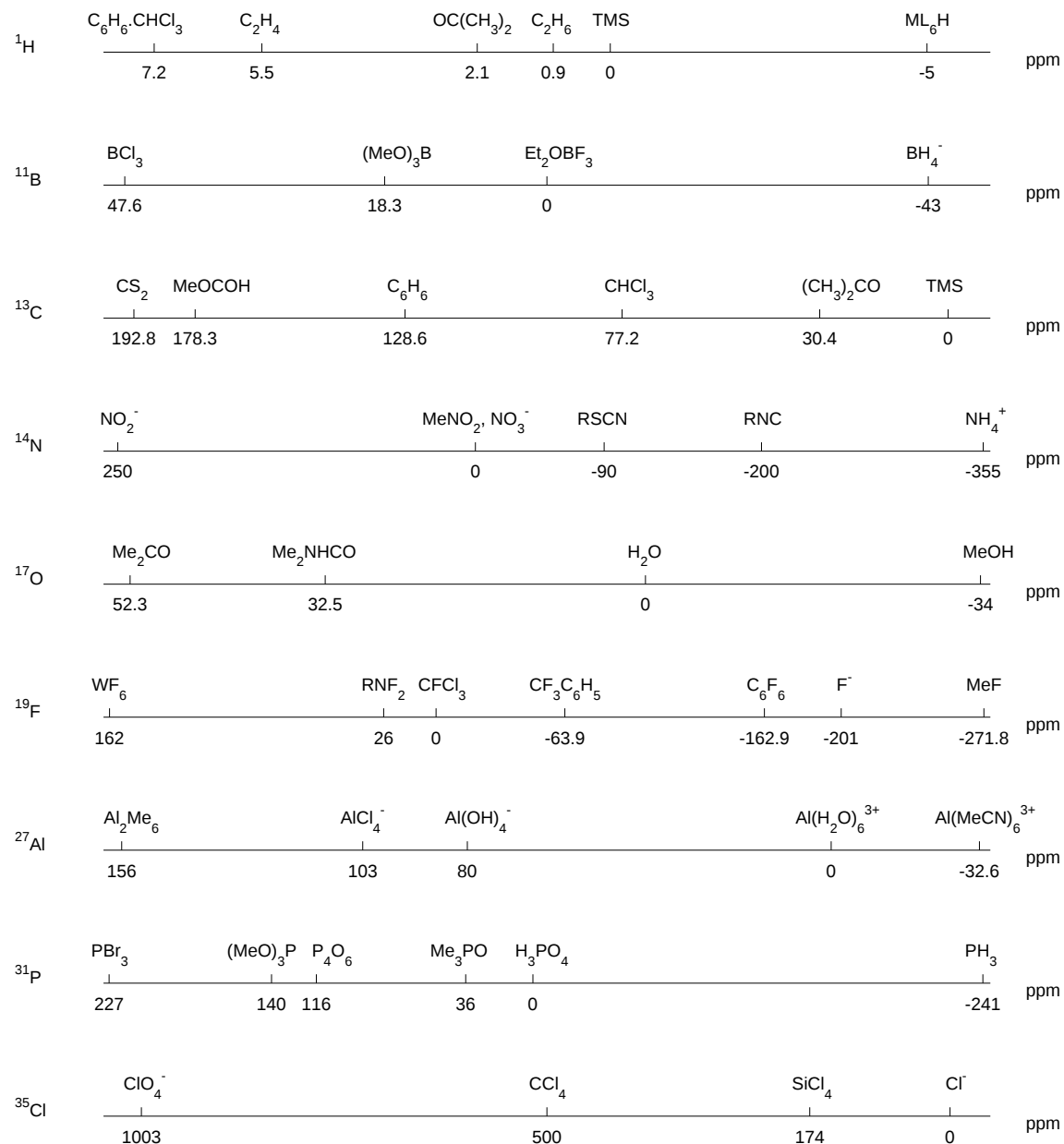
|                                                                                                                                                    | 0  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | $\tau$   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----------|
|                                                                                                                                                    | 10 | 9 | 8 | 7 | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0  | $\delta$ |
| $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$                                                                                                                         |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ , $(\text{CH}_3)_2\text{CH-}$ , $(\text{CH}_3)_3\text{C-}$ , $(\text{CH}_3)_4\text{C}$                           |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$                                                                                                                  |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| R-SH                                                                                                                                               |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{-CH}_2\text{-}$ in a ring                                                                                                                   |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$                                                                                                                         |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$                                                                                                              |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{CH}_3\text{CN}$                                                                                                                             |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-X}$ X = CHO, COCH <sub>3</sub> , COOCH <sub>3</sub> , OCOCH <sub>3</sub> C=CH, Ph                         |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $(\text{CH}_3)_2\text{C=CH-X}$ CN, Br, CH=CH <sub>2</sub>                                                                                          |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{CH}_3\text{-X}$ X = CHO, COR, COPh, COOH, COOR, CONH <sub>2</sub>                                                                           |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{-CH}_2\text{-X}$                                                                                                                            |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $>\text{CH-X}$                                                                                                                                     |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{-CH}_2\text{-}$ in ring ketones                                                                                                             |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$                                                                                                                 |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{CH}_3\text{Ph}$                                                                                                                             |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ph}$ , $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ , $(\text{CH}_3)_2\text{CHPh}$                                             |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{-CH}_2\text{NH}_2$                                                                                                                          |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{CH}_3\text{-X}$ X = N (acyclic), N (cyclic secondary), N (cyclic tertiary)                                                                  |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{-CH}_2\text{-X}$ NHCOCH <sub>3</sub> , NHSO <sub>2</sub> Ph, quartic salt                                                                   |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $>\text{CH-X}$                                                                                                                                     |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{HC}\equiv\text{C-}$                                                                                                                         |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| PhSH                                                                                                                                               |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{CH}_3\text{-X}$ X = OH, OR, OPh, OCOR, OCOPh, OCOF <sub>3</sub>                                                                             |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{-CH}_2\text{-X}$                                                                                                                            |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $>\text{CH-X}$                                                                                                                                     |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{CH}_3\text{-X}$ X = F, Cl, Br, I                                                                                                            |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{-CH}_2\text{-X}$                                                                                                                            |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $>\text{CH-X}$                                                                                                                                     |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , $\text{-CH}_2\text{NO}_2$ , $>\text{CHNO}_2$                                                                            |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| PhNH <sub>2</sub>                                                                                                                                  |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{CH}_2=\text{C-}$ terminal                                                                                                                   |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{-CH=CH-}$ conjugated                                                                                                                        |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{-CH=CH-}$ non-conjugated                                                                                                                    |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{CH}_2=\text{C=CH}_2$                                                                                                                        |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$                                                                                                              |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $(\text{CH}_3)_2\text{C=CHCH}_3$                                                                                                                   |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
|  cyclic                                                         |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-X}$ X = CHO, COCH <sub>3</sub> , COOCH <sub>3</sub> , OCOCH <sub>3</sub> , C≡C, Ph, CN                    |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
| $(\text{CH}_3)_2\text{C=CH-X}$                                                                                                                     |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
|                                                                 |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |
|  X = NO <sub>2</sub> , COR, Cl, Br, I, OH, NH <sub>2</sub> , OR |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |          |

Tabell VI.3. Karakteristiska kemiska förskjutningar. (Handbook)

Betydelsen av de positiva och negativa  $\delta$ -värdena visualiseras i Fig. VI.9.



Figur VI.9. Förklaring av de positiva och negativa förskjutningarna. (Akitt)



Figur VI.10. Jämförelse av kemiska förskjutningar i olika kärnor. (Akitt)

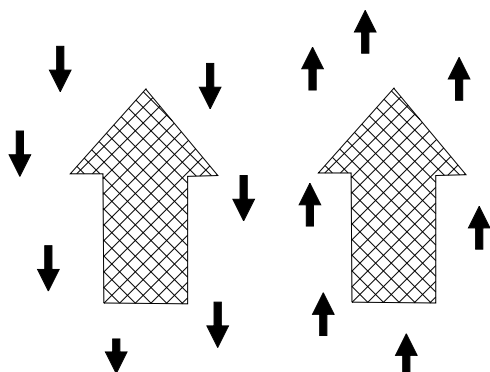
Kemiska förskjutningar för vissa kärnor jämförs i Fig. VI.10.

## VI.6. Kopplingskonstanter

Kärnans spinn påverkar elektronhöljet runt kärnan. Betrakta två väteatomer ( $I = \frac{1}{2}$ ),  $A$  och  $X$ , i en organisk molekyl.

- Om kärnan  $A$ 's spinn är  $\alpha$ , trivs  $\beta$ -elektronerna bättre än  $\alpha$ -elektronerna i närheten av kärnan. Detta leder till överskott av  $\alpha$ -elektroner i andra delar av molekylen, i synnerhet nära kärnan  $X$ .
- Om kärnan  $A$ 's spinn är  $\beta$ , trivs  $\alpha$ -elektronerna bättre än  $\beta$ -elektronerna i närheten av kärnan. Detta leder till överskott av  $\beta$ -elektroner i andra delar av molekylen, i synnerhet nära kärnan  $X$ .

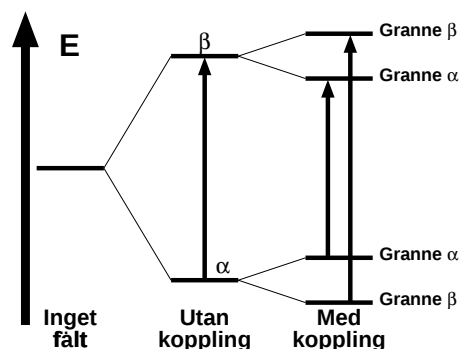
Om nu kärnan  $X$  råkar ha  $\alpha$ -spinn, är det första fallet energetiskt ofördelaktigt, eftersom  $\alpha$ -elektronerna vantrivs i närheten av  $X$ , och energin följaktligen ökar. Det andra fallet är energetiskt fördelaktigt, eftersom  $\alpha$ -elektronerna trivs bra nära  $X$ . Kärnans  $X$  energinivå för  $\alpha$ -spinn spjälks till två beroende på grannkärnans spinn. Kärnans  $X$  energinivå för  $\beta$ -spinn uppspjälks på motsvarande sätt. Fördelningen av elektroner runt kärnor med olika spinn visas schematiskt i Fig. VI.11.



Figur VI.11. Mekanismen för spinn-spinn-kopplingen.

Uppspjälkningen av energinivåerna visas i Fig. VI.12.

Låt kärnorna  $A$  och  $X$  ha olika kemiska förskjutningar,  $\delta_A$  och  $\delta_X$ . När man sonderar kärnan  $X$  med en radiosignal, kan den byta spinn. Övergången i fallet, där ingen koppling finns, visas i Fig. VI.12.b. Om kärnan  $X$  är kopplad till kärnan  $A$ , byter kärnan  $X$  fortfarande spinn i övergången, men kärnan  $A$  byter inte spinn. Därför har man två tillåtna övergångar, som visas i Fig. VI.12.c.



Figur VI.12. Uppspjälkning av energinivåerna p.g.a. spinn-spinn-koppling.

### Spinn-spinn-kopplingen

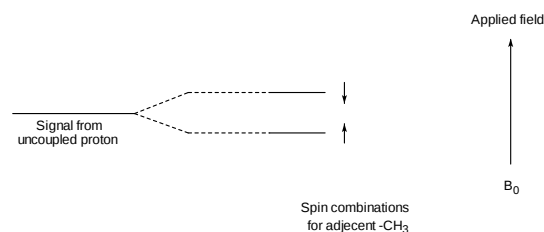
är den ovan beskrivna processen som spjälker de observerade spektrallinjerna till ett **kopplingsmönster**.

Spinn-spinn-kopplingen kan ske över två bindningar, som i fragmentet  $H_a - C - H_b$ , eller över tre bindningar, som i fragmentet  $H_a - C - C - H_b$ . I det första fallet är kopplingen **geminal** och i det andra fallet **vicinal**. Även mera komplicerade kopplingar förekommer.

Kopplingens styrka mäts av en kopplingskonstant  $J$ , som anges i  $\text{Hz}$ . **Kopplingskonstanten**  $J$  är oberoende av det yttre magnetfältet  $B_0$ . Observera att den kemiska förskjutningen i frekvensskala,  $\Delta\nu$ , beror på det yttre fältet. Först när man övergår till  $\delta$ -skalan blir den kemiska förskjutningens värde oberoende av Larmor-frekvensen men då ändras kopplingskonstanterna. Ju högre Larmor-frekvens man har desto smalare blir kopplingsmönstret och desto lättare kan man urskilja kärnor med nästan samma kemiska förskjutning.

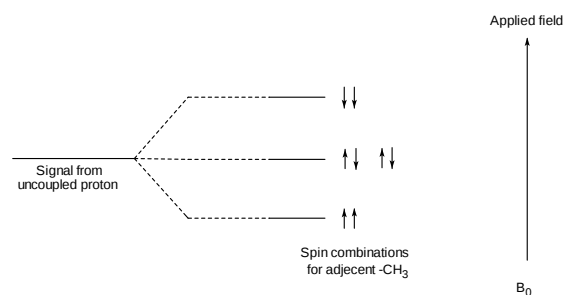
## VI.7. Kopplingsmönster

Om protonen är kopplad till en proton, splittras signalen till en **dublett**, se Fig. VI.13.



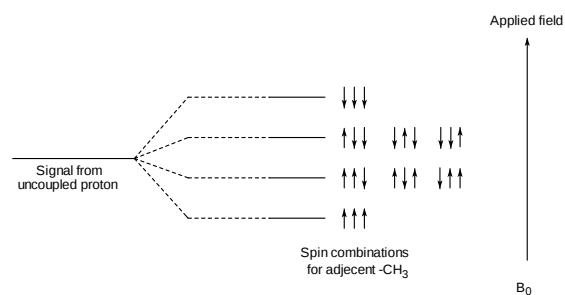
Figur VI.13. Två kopplade protoner.

Om protonen är kopplad till två protoner, får man en **triplett**, se Fig. VI.14.



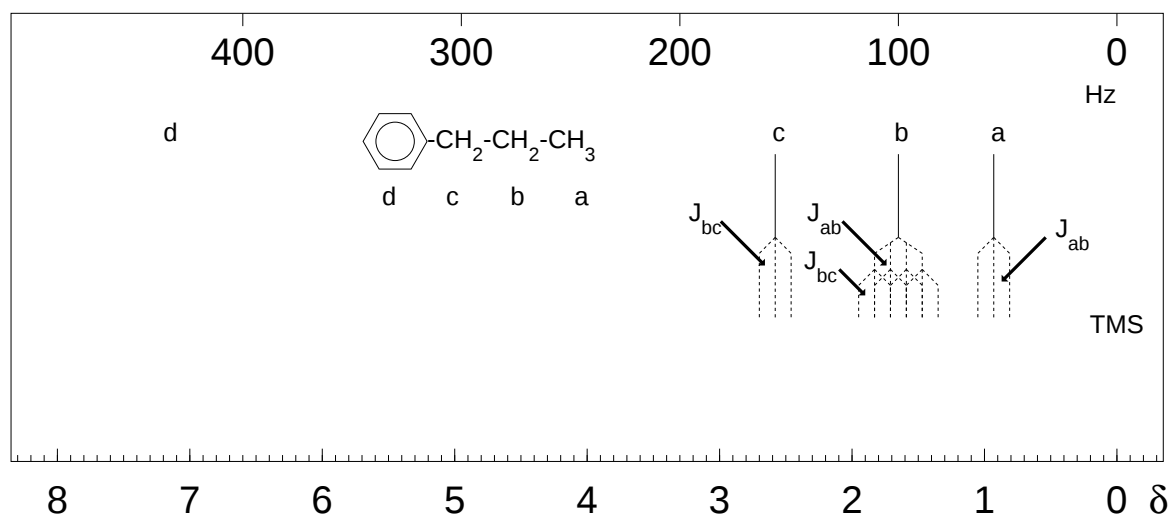
Figur VI.14. Proton, som är kopplad till två protoner.

Om protonen är kopplad till tre protoner, blir signalen en **kvertett**, se Fig. VI.15.



Figur VI.15. Proton, som är kopplad till tre protoner.

Några mera komplicerade strukturer visas i Fig. VI.16.



Figur VI.16. Spinn-spinn-kopplingsmönster i n-propylbensen. (Morrison, Boyd)

Några exempel på kopplingsmönster för kärnor med högre spinn ges i Fig. VI.16.

Two nuclei with  $I = 1$

| $\sum m$ | Possible spin combinations | Number of spin combinations |
|----------|----------------------------|-----------------------------|
| 2        | (+1 +1)                    | 1                           |
| 1        | (+1 0) (0 +1)              | 2                           |
| 0        | (+1 -1) (0 0) (-1 +1)      | 3                           |
| -1       | (-1 0) (0 -1)              | 2                           |
| -2       | (-1 -1)                    | 1                           |

Two nuclei with  $I = 3/2$

| $\sum m$ | Possible spin combinations                                                                                                                  | Number of spin combinations |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 3        | (+ $\frac{3}{2}$ + $\frac{3}{2}$ )                                                                                                          | 1                           |
| 2        | (+ $\frac{1}{2}$ + $\frac{3}{2}$ ) (+ $\frac{3}{2}$ + $\frac{1}{2}$ )                                                                       | 2                           |
| 1        | (+ $\frac{1}{2}$ + $\frac{1}{2}$ ) (+ $\frac{3}{2}$ - $\frac{1}{2}$ ) (- $\frac{1}{2}$ + $\frac{3}{2}$ )                                    | 3                           |
| 0        | (+ $\frac{3}{2}$ - $\frac{3}{2}$ ) (- $\frac{3}{2}$ + $\frac{3}{2}$ ) (+ $\frac{1}{2}$ - $\frac{1}{2}$ ) (- $\frac{1}{2}$ + $\frac{1}{2}$ ) | 4                           |
| -1       | (- $\frac{1}{2}$ - $\frac{1}{2}$ ) (- $\frac{3}{2}$ + $\frac{1}{2}$ ) (+ $\frac{1}{2}$ - $\frac{3}{2}$ )                                    | 3                           |
| -2       | (- $\frac{1}{2}$ - $\frac{3}{2}$ ) (- $\frac{3}{2}$ - $\frac{1}{2}$ )                                                                       | 2                           |
| -3       | (- $\frac{3}{2}$ - $\frac{3}{2}$ )                                                                                                          | 1                           |

Three nuclei with  $I = 1$ 

| $\sum m$ | Possible spin combinations            | Number of spin combinations |
|----------|---------------------------------------|-----------------------------|
| 3        | (+1 +1 +1)                            | 1                           |
| 2        | (+1 +1 0) (+1 0 +1) (0 +1 +1)         | 3                           |
| 1        | (+1 0 0) (0 +1 0) (0 0 +1)            |                             |
|          | (-1 +1 +1) (+1 -1 +1) (+1 +1 -1)      | 6                           |
| 0        | (0 0 0) (0 +1 -1) (+1 0 -1) (+1 0 -1) |                             |
|          | (0 -1 +1) (-1 0 +1) (-1 +1 0)         | 7                           |
| -1       | (-1 0 0) (0 -1 0) (0 0 -1)            |                             |
|          | (+1 -1 -1) (-1 +1 -1) (-1 -1 +1)      | 6                           |
| -2       | (-1 -1 0) (-1 0 -1) (0 -1 -1)         | 3                           |
| -3       | (-1 -1 -1)                            | 1                           |

Tabell VI.4. Spinn-spinn kopplingsmönster för kärnor med högre spinn.

## VI.8. Ekvivalenta kärnor

Spinn-spinn-koppling observeras inte, om kärnorna är **ekvivalenta**, dvs. om deras magnetiska omgivning är exakt likadan. Detta är fallet vid

- a) **Kemisk ekvivalens.** Kärnorna har samma kemiska förskjutning. Sådana kärnor finns i funktionella grupper som är i kemiskt exakt likadan position i molekylen.

T.ex. protonerna i  $CH_3$ -grupperna i n-butan.

- b) **Symmetriekvivalens.** Kärnorna är ekvivalenta om de byts mot varandra under en symmetrioperation.

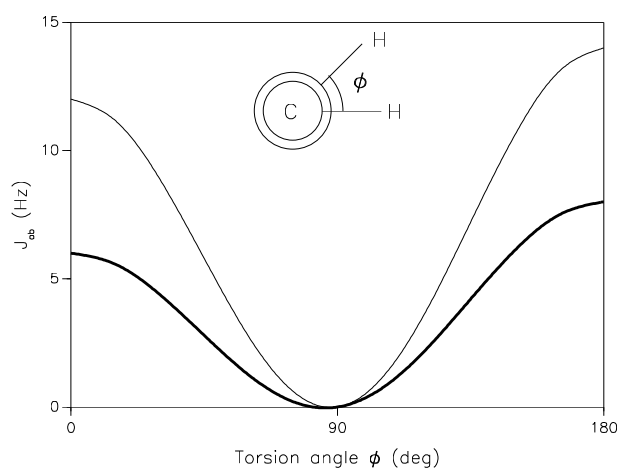
T.ex. protonerna i 1,2-dikloreten.

- c) **Magnetisk ekvivalens.** Kärnorna kopplar sig i exakt samma utsträckning till alla andra kärnor i molekylen. Detta kan vara fallet t. ex. för protoner i en funktionell grupp som har möjlighet till torsion. Om man skulle tvinga gruppen att stå stilla kunde protonerna uppleva olika kemiska miljöer men om den får rotera snabbt så byter protonerna plats i rask takt och varje proton upplever ett medelvärde av alla de möjliga lägena.

T.ex. de tre protonerna i  $CH_3$ -gruppen i klorethan  $CH_2Cl - CH_3$ .

## VI.9. Kemiska tillämpningar av kopplingen

Kopplingsmönstren i nmr-signalerna ger detaljerad strukturinformation om molekylen såsom framgår i diskussionen ovan. Kopplingskonstanterna  $J$  kan relateras till torsionsvinklarna i molekylen genom att använda olika typer av **Karplus diagram**.<sup>5</sup> Ett typiskt Karplus diagram visas i Fig. VI.17.



Figur VI.17. Karplus diagram.

---

<sup>5</sup> Karplus

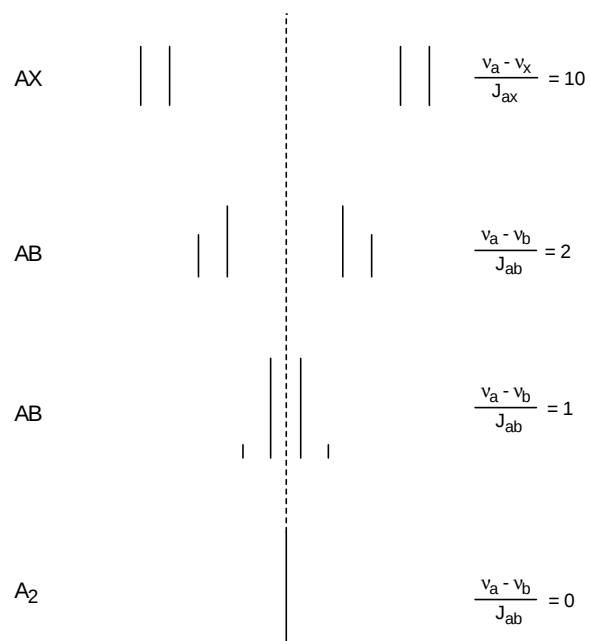
## VI.10. Klassificering av spektra

Det är brukligt att använda bokstavskoder för kärnorna i molekylen. Koderna anger hur nära varandra kärnornas kemiska förskjutningar och således signalerna i spektret ligger. Förhållandet  $\nu_L(\sigma_1 - \sigma_2)/J$  bestämmer i stor utsträckning spektrets utseende. Detta används för att klassificera spektra. Exempel på klassificering visas i tabell VI.5.

| Structure                                                                                                                                         | Classification |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| $\begin{array}{c} R \\ \searrow \\ CH - CH \\ \nearrow \\ R \end{array} \begin{array}{c} R' \\ \swarrow \\ CH - CH \\ \searrow \\ R' \end{array}$ | $AX$           |
| $\begin{array}{c} R \\ \searrow \\ CH_3 - CH \\ \nearrow \\ R' \end{array}$                                                                       | $A_3X$         |
| $\begin{array}{c} R \\   \\ CH_3 - CH - CH_3 \end{array}$                                                                                         | $AX_6$         |
| $CH_3 - CH_2 - R$                                                                                                                                 | $A_2X_3$       |
| $R - CH_2 - CH_2 - R'$                                                                                                                            | $A_2X_2$       |

Betrakta två protoner. Om de kemiska förskjutningarna är mycket olika och spinn-spinn-kopplingen liten, orsakar de två protonerna två toppar (med finstruktur) långt ifrån varandra i spektret. Ett sådant spektrum betecknas  $AX$ . Det intermediära fallet betecknas  $AM$ . Om de två kemiska förskjutningarna är nästan lika, är spektret  $AB$ . Om de två protonerna är ekvivalenta är systemet  $AA'$  ( $A_2$ ). Några exempel ges i Fig. VI.18.

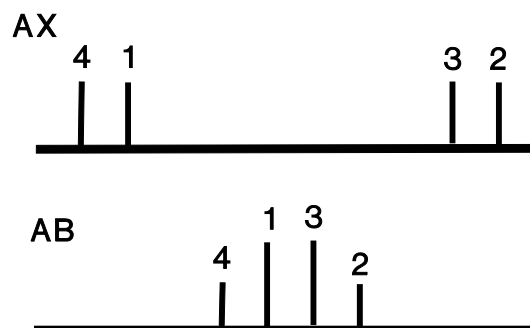
Spektroskopistens uppgift är att tillordna topparna och räkna ut kopplingskonstanterna och de kemiska förskjutningarna.



Figur VI.18. *AX* och *AB* spektra schematiskt.

## VI.11. AX och AB spektra

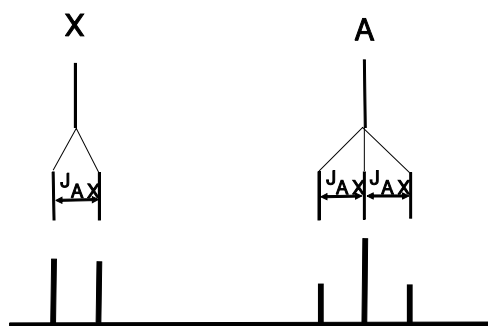
Ett  $AX$  och  $AB$  spektrum visas schematiskt i Fig. VI.19.



Figur VI.19.  $AX$  och  $AB$  spektra schematiskt.

## VI.12. $AX_2$ system

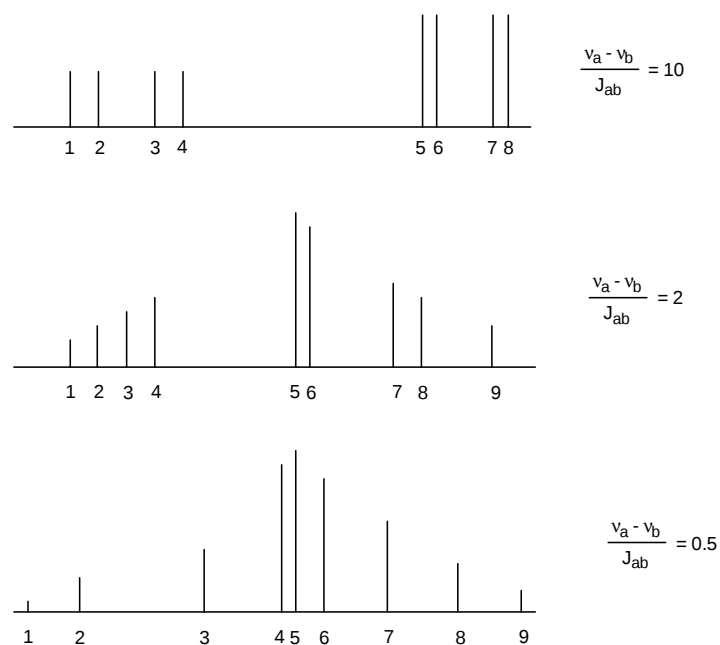
Ett nmr spektrum från ett  $AX_2$  spinnsystem visas schematiskt i Fig. VI.20.



Figur VI.20. Ett  $AX_2$  spektrum schematiskt.

## VI.13. AB<sub>2</sub> system

Ett nmr spektrum från ett AB<sub>2</sub> spinnsystem visas schematiskt i Fig. VI.21.



Figur VI.21. Ett AB<sub>2</sub> spektrum schematiskt.

En matematisk behandling av det motsvarande kvantsystemet ger vid handen att de kemiska förskjutningarna (utan koppling) skulle ge signaler vid  $\nu_A$  och  $\nu_B$ ,

$$\begin{cases} \nu_A = & \text{mittpunkten av linjerna 5 och 7} \\ \nu_B = & \text{linjens 3 läge .} \end{cases} \quad (\text{VI.28})$$

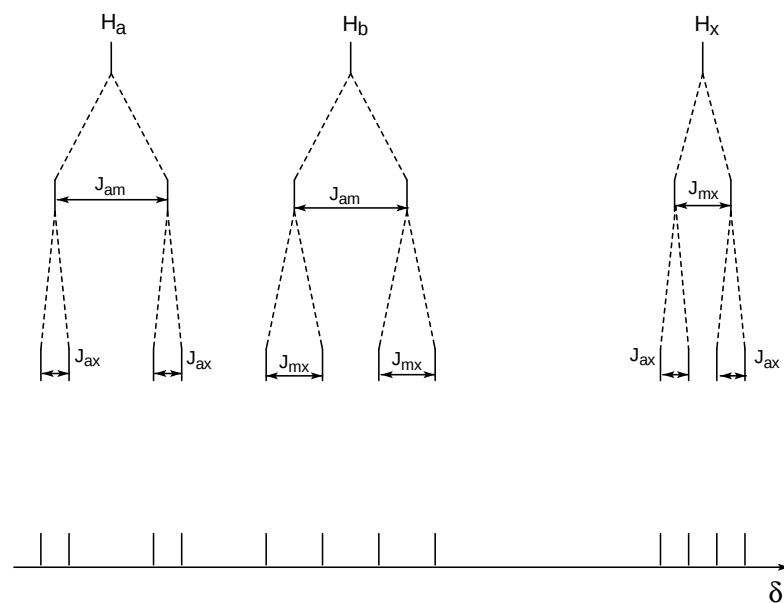
Kopplingskonstanten är

$$J_{AB} = \frac{1}{3}(\nu_1 + \nu_6 - \nu_4 - \nu_8). \quad (\text{VI.29})$$

Varning: Linjerna 5 och 6 kan i vissa fall smälta ihop.

## VI.14. AMX system

Ett nmr spektrum från ett *AMX* spinnsystem visas schematiskt i Fig. VI.22.

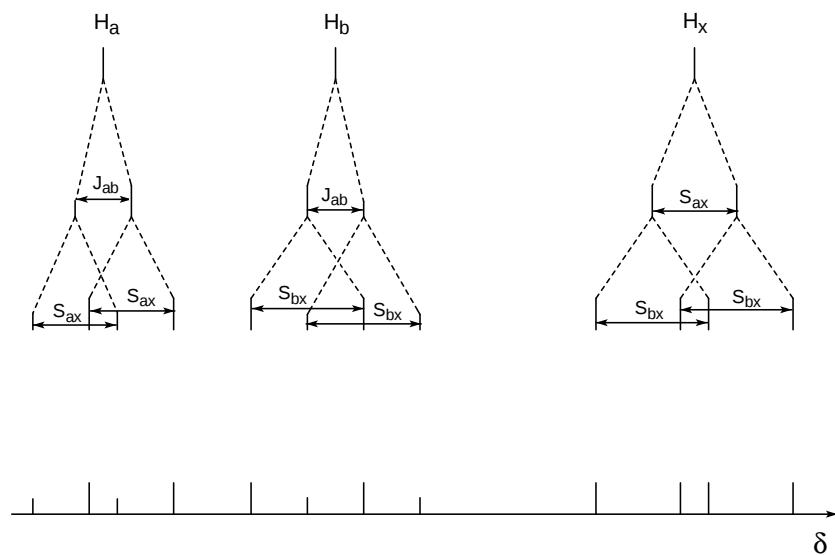


Figur VI.22. Ett *AMX* spektrum schematiskt.

Om två av kopplingarna är lika, består spektret av 11 linjer.

## VI.15. ABX system

Ett nmr spektrum från ett *ABX* spinnsystem visas schematiskt i Fig. VI.23.



Figur VI.23. Ett *ABX* spektrum schematiskt.

Detta är ett av flera möjliga linjemönster för ABX spektra. Komplicerade strukturer analyseras med tillhjälp av datorprogram.

## VI.16. Relaxation

Betrakta det **makroskopiska magnetiska momentet**

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^{\sim 10^{23}} \vec{\mu}_i \quad (\text{VI.30})$$

Ett nettomoment  $\vec{M}$  kan inte existera om antalet protoner med  $\alpha$ -spinn,  $N_\alpha$ , är lika med antalet protoner med  $\beta$ -spinn,  $N_\beta$ . Detta är fallet i frånvaro av ett yttre fält.

Under ett magnetfält orienteras alla kärnspinn längs  $z$ -axeln, dvs. prekessionsaxeln är  $z$ -axeln. För ett makroskopiskt prov tar  $x$  och  $y$  komponenterna av de enskilda kärnorna ut varandra, eftersom prekessionsfasen är slumpmässig. Det makroskopiska magnetiska momentet har endast en komponent längs fältet. Detta illustreras i Fig. VI.24.

Under ett statiskt magnetiskt fält  $\vec{B}_0$  ges förhållandet av  $N_\alpha$  och  $N_\beta$  genom **Boltzmanns formel**,

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{g_N \beta_N B_0 / kT} \quad (\text{VI.31})$$

Eftersom  $g_N \beta_N B_0 \ll kT$  kan detta serieutvecklas till

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = 1 + \frac{g_N \beta_N B_0}{kT} \quad (\text{VI.32})$$

Låt antalet kärnor vara

$$N = N_\alpha + N_\beta \sim N_A. \quad (\text{VI.33})$$

Då finns det i medeltal

$$N_\alpha = \frac{1}{2}N \left(1 + \frac{g_N \beta_N B_0}{kT}\right). \quad (\text{VI.34})$$

kärnor med  $\alpha$ -spinn och

$$N_\beta = \frac{1}{2}N \left(1 - \frac{g_N \beta_N B_0}{kT}\right). \quad (\text{VI.35})$$

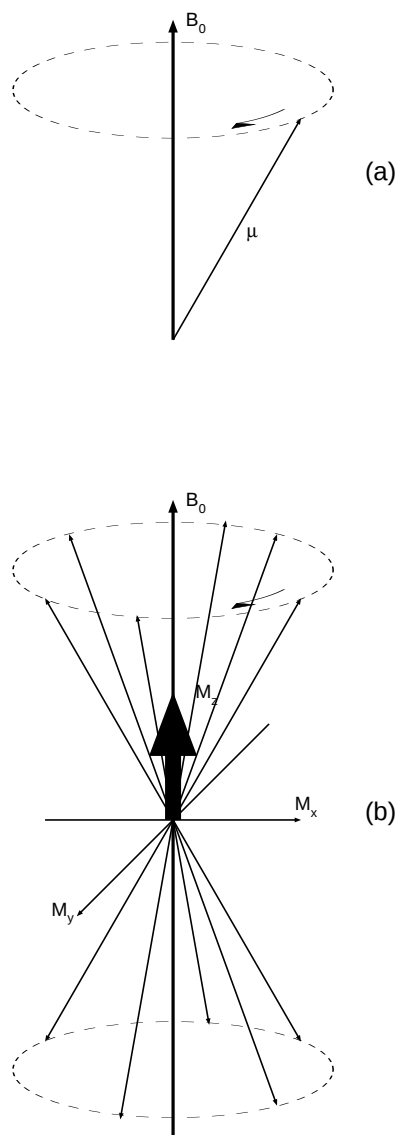
kärnor med  $\beta$ -spinn. Således är

$$n = N_\alpha - N_\beta = \frac{N g_N \beta_N B_0}{2kT}. \quad (\text{VI.36})$$

vid termisk jämvikt.

Det motsvarande magnetiska momentet bestämmer nmr-signalens styrka. Det är

$$M = \frac{N g_N^2 \beta_N^2 B_0}{4kT}. \quad (\text{VI.37})$$



Figur VI.24. Addition av magnetiska momenta till ett makroskopiskt magnetiskt momentum. (a) Ett precesserande magnetiskt moment; (b) Flera magnetiska momenta med  $\alpha$  och  $\beta$  spinn adderas till ett totalt magnetiskt moment längs  $z$  axeln,  $M_z$ .  $M_x = M_y = 0$ .

eftersom varje överflödiga  $\alpha$ -kärna bidrar med  $\frac{1}{2}g_N\beta_N$ . Detta gäller för ett makroskopiskt prov vid jämvikt.

Om den termiska jämvikten störs (t.ex. av en radiofrekvenspuls), återställs jämvikten i en process, som följer första ordningens kinetik,

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n - n_0}{\tau_1}, \quad (\text{VI.38})$$

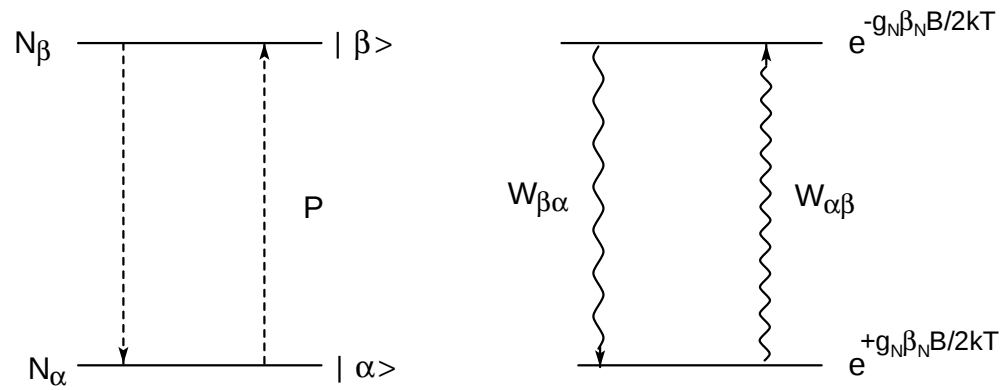
där  $\tau_1$  är **spinn-gitter-relaxationstiden**. På motsvarande sätt återställs det störda

magnetiska momentet

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{\tau_1}. \quad (\text{VI.39})$$

Relaxationstiden påverkar linjebredden i nmr experimentet.

Den termiska jämvikten samt de inducerade och spontana övergångarna visas i Fig. VI.25.



Figur VI.25. Den termiska jämvikten samt inducerade och spontana övergångar i ett spinnsystem.

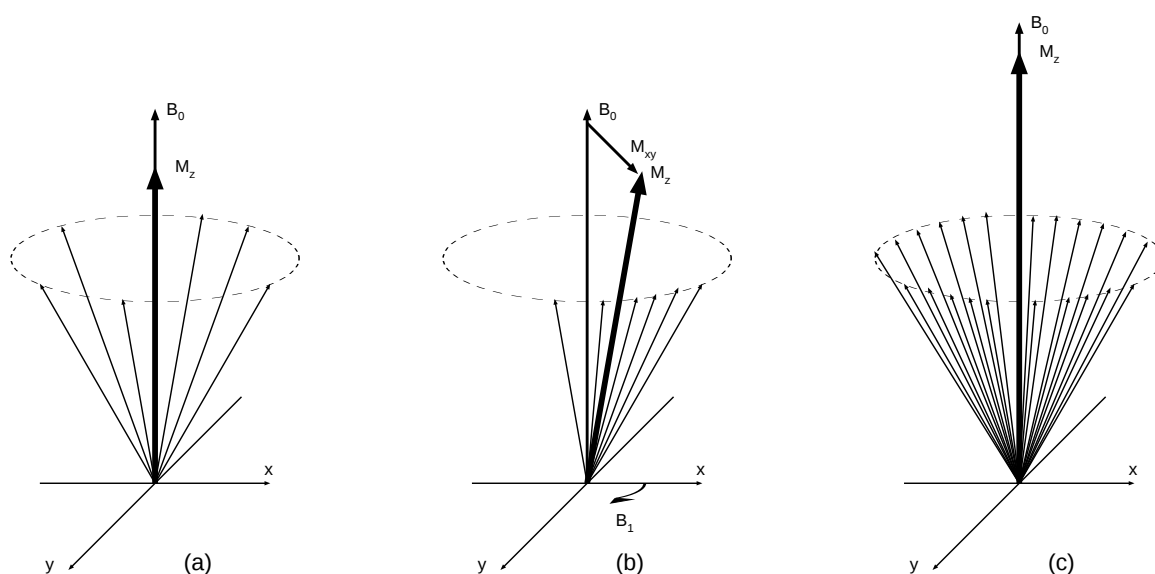
## VI.17. Relaxationsmekanismer

### Relaxationsmekanismerna

Störningarna och relaxationsprocesserna kan klassificeras i **longitudinella** effekter, där magnetiseringen längs magnetfältet  $B_0$ , alltså  $M_z$ , påverkas och i **transversala** effekter, där magnetiseringen i  $xy$  planet, alltså  $M_x$  och  $M_y$ , påverkas.

Komponenten  $M_z$  kan ändras genom att ändra det yttre fältet  $B_0$ . Komponenterna  $M_x$  och  $M_y$  kan ändras genom att använda en radiosignal  $B_1$ .

Störningarnas effekt på den totala magnetiseringen illustreras i Fig. VI.26.



Figur VI.26. Effekt av en störning på komponenterna  $M_z$  samt  $M_x$  och  $M_y$ . (a) Ostört fall; (b) efter en transversal störning; (c) efter en longitudinell störning. (Akitt)

Systemets energinivåer ändras i en longitudinell process. I en transversal process påverkas endast precessionsrörelsens **faskoherens**.

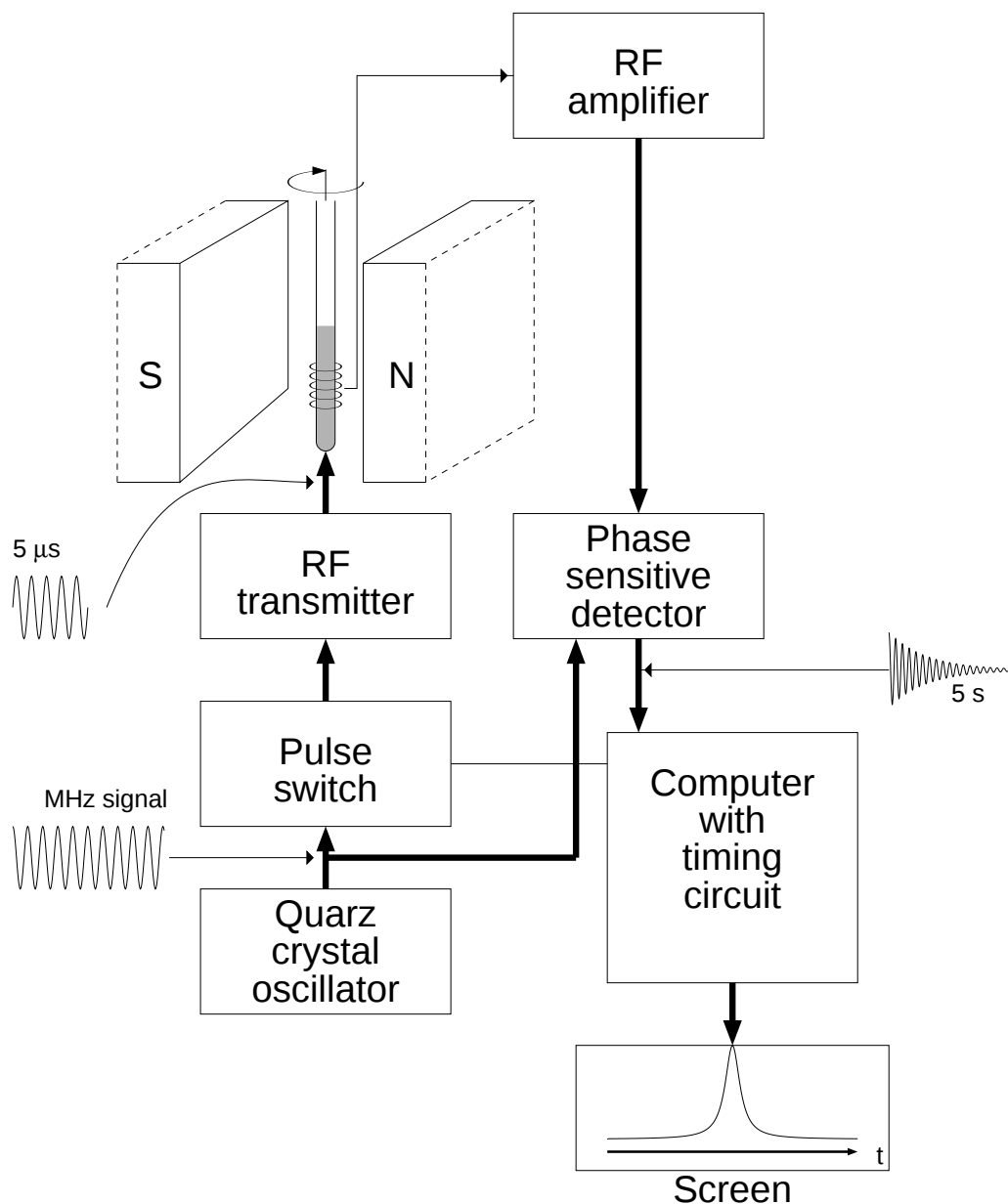
### Relaxationstiderna

**Relaxationstiden**  $\tau_1$  beskriver de longitudinella processerna och kallas ofta den **longitudinella relaxationstiden** eller **spinn-gitterrelaxationstiden**. De transversala processerna återgår också till jämviktstillstånd i en process, som följer första ordningens kinetik. Relaxationstiden  $\tau_2$  kallas **transversal relaxationstid** eller **faskoherensrelaxationstid**.

## VI.18. FT-NMR

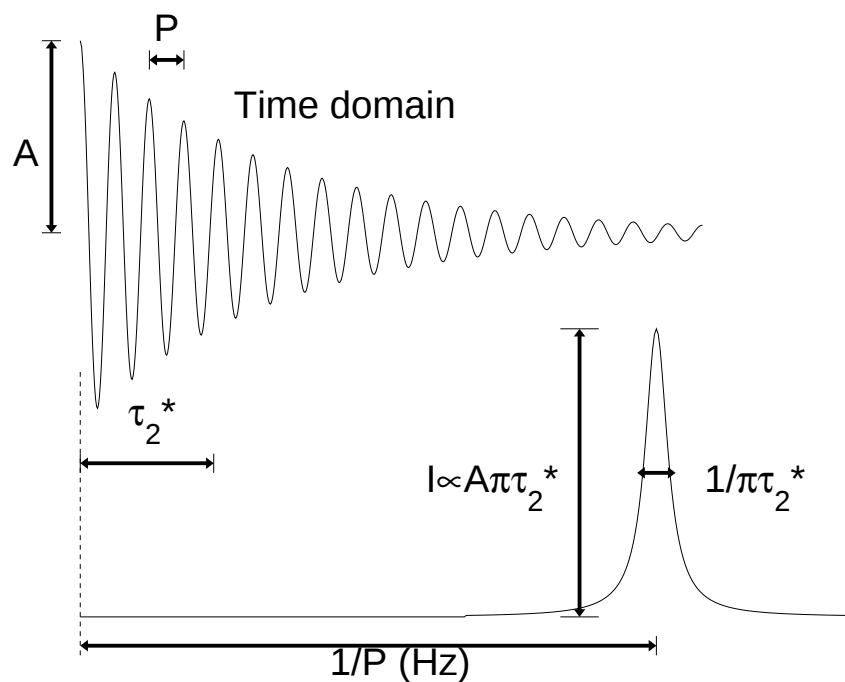
**FT-NMR** tekniken baserar sig på radiosignalpulser, som inför transversala störningar i systemet. Dessa rubbar faskoherensjämvikten. Under relaxationen sänder provet ut elektromagnetisk strålning på radiofrekvenser, en sk. **free induction decay (FID)** signal, som man observerar.

Ett FT-NMR mätinstrument visas schematiskt i Fig. VI.27.



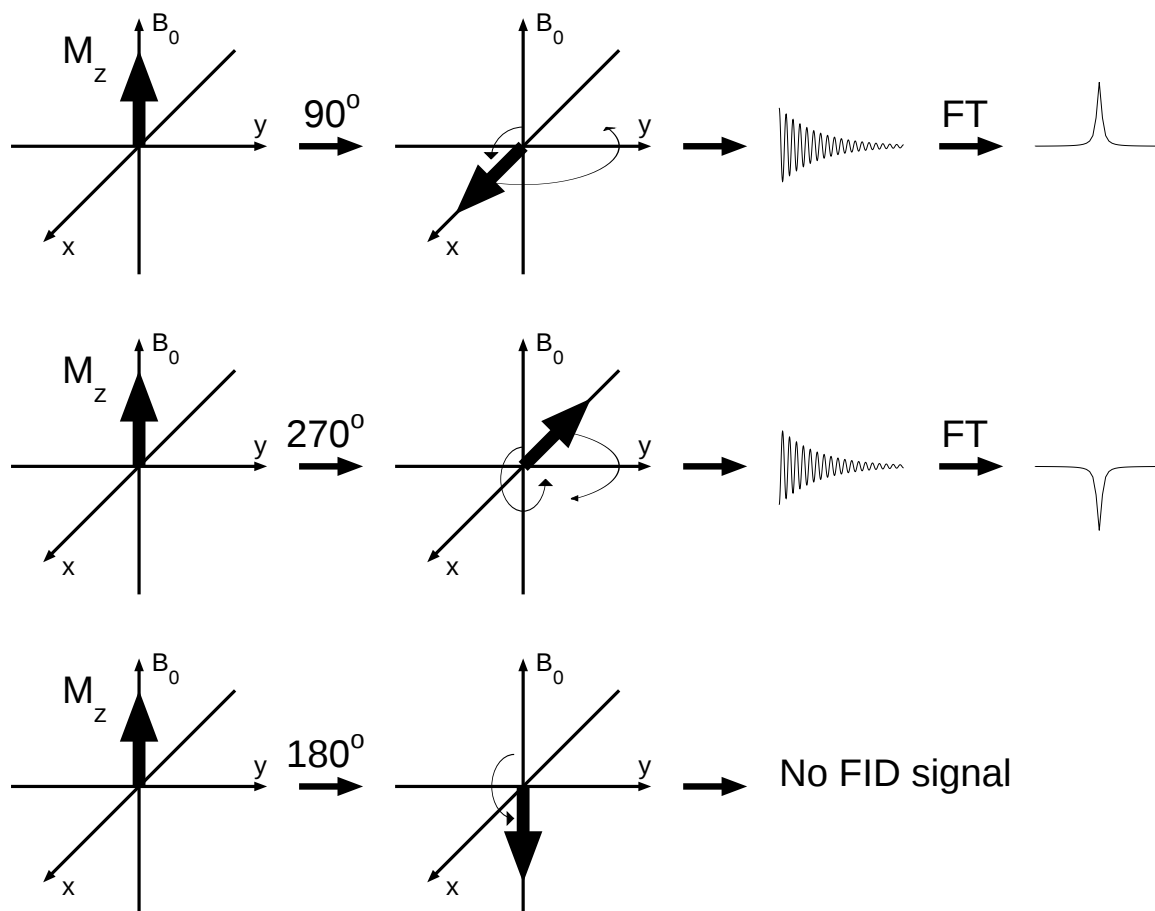
Figur VI.27. Ett FT-NMR instrument. (Akitt)

En FID signal **Fourier transformerar** för att få det vanliga nmr spektret. Relationen mellan karakteristika av FID signalen och spektrallinjen visas schematiskt i Fig. VI.28.



Figur VI.28. Fourier transformationen i nmr spektrometri. (Akitt)

**Radiopulsens** intensitet och längd bestämmer dess effekt på spinnsystemet. En lämplig radiopuls förmår vända systemets totala magnetiseringsvektor i förhållande till det homogena magnetfältet  $B_0$ . Radiopulserna brukar inställas så att de vrider magnetiseringsvektorn  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  eller  $270^\circ$ . Effekten av dylika pulser på magnetiseringvektorn och på den resulterande FID signalen beskrivs i Fig. VI.29.



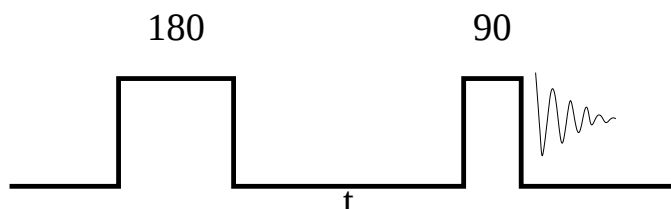
Figur VI.29. Radiopulserna i FT-NMR. (Akitt)

## VI.19. 2-D NMR

I FT-NMR tekniken använder man korta pulser i radiofrekvensområdet för att stöta systemet från jämvikt och följer hur systemet återhämtar sig. Man kan använda olika långa pulser för att vrida systemets totala makroskopiska magnetisering  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  eller  $270^\circ$ . I **2-D NMR** kombineras sådana pulser till en **pulssekvens**. Många olika pulssekvenser har utvecklats. I ett 2-D NMR experiment modifieras pulssekvensen systematiskt genom att ändra tiden mellan pulserna. Det resulterande tvådimensionella spektret består av ett antal vanliga nmr spektra (den ena dimensionen är alltså den vanliga  $\delta$ -skalan) ordnade enligt tiden.

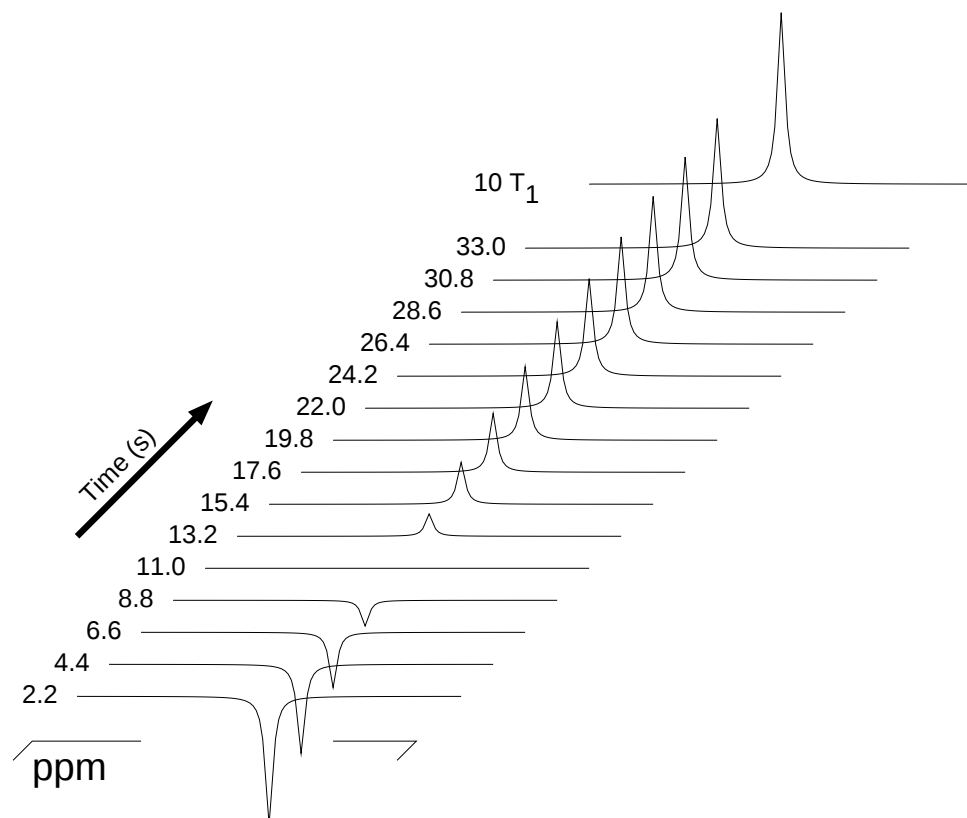
Man måste ha en känsla för hur provets magnetisering beter sig under och efter pulserna för att kunna förstå hur 2D NMR fungerar.

En pulssekvens kan bestå av en  $180^\circ$  puls, en väntetid  $t$  och en  $90^\circ$  puls vilket visas i Fig. VI.30. Den första pulsen svänger magnetiseringen  $180^\circ$ . Eftersom denna störning rubbar förhållandet av  $\alpha$  till  $\beta$  kärnor men inte precessionsfasen resulterar den inte i en FID signal. Under väntetiden  $t$  relaxeras systemet mot den termiska jämvikten. Den negativa magnetiseringen minskar och blir ev. positiv under tiden. Då  $90^\circ$  pulsen skickas vrids den kvarstående magnetiseringen på ett sådant sätt att precessionsrörelsen rubbas och en FID signal följer. Signalens styrka (och förtecken) bestäms av provets dåvarande magnetisering. Efter pulssekvensen väntar man så länge att provet har nått jämvikten. Sedan upprepar man sekvensen med en modifierad väntetid. Man kan följa ändringar i signalstyrkan som en funktion av väntetiden. Då ser man hur snabbt en störning av spinnjämvikten relaxeras och kan bestämma relaxationstiden  $\tau_1$ .



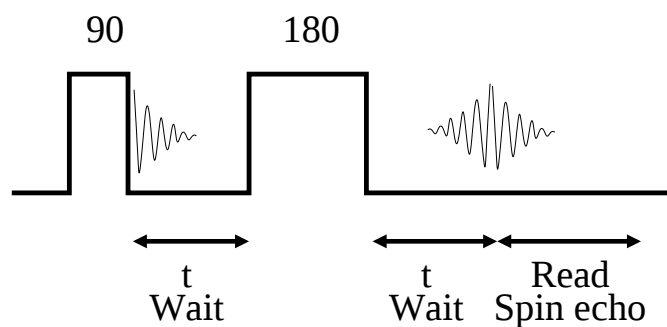
Figur VI.30. Pulssekvens för bestämning av relaxationstiden  $\tau_1$ . (Akitt)

(**Spinn-eko experiment**) En pulssekvens som består av en  $90^\circ$  puls, väntetid  $t$  och en  $180^\circ$  puls separerar den kemiska förskjutningen och kopplingen. Den första pulsen tvingar alla spinn i provet att prekessera **koherent**, dvs alla spinn pekar åt samma håll. Under väntetiden återgår provet mot en jämn fördelning av spinnriktningar och förlorar därmed koherensen. Samtidigt avges en FID signal som dock försummas. De snabbt prekesserande kärnorna hinner före och de långsamma släpar efter majoriteten. Den andra pulsen vänder hela systemet inklusive precessionsriktningen  $180^\circ$ . Därvid blir de snabba kärnorna plötsligt efter majoriteten men eftersom de är snabba börjar de nå upp majoriteten. De



Figur VI.31. 2-D NMR spektrum för bestämning av relaxationstiden  $\tau_1$ .

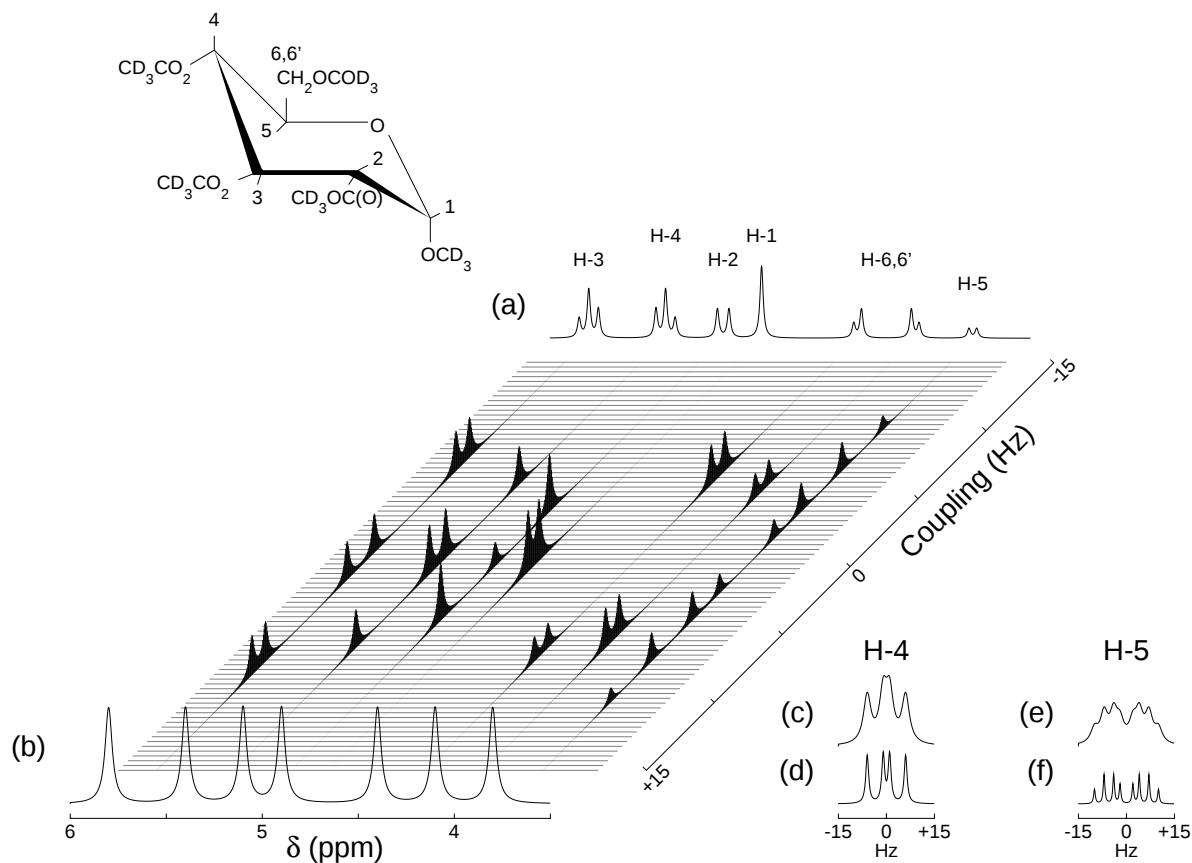
långsamma kärnorna å andra sidan uppnås av majoriteten. Resultatet är att alla spinnen samlas ihop igen, spinnkoherensen återuppstår och en växande FID signal kan observeras. Efter denna punkt fortsätter den vanliga relaxationen igen och en normal avtagande FID signal följer. Denna ekosignal registreras.



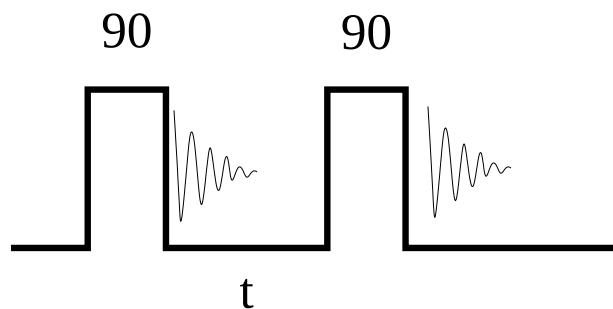
Figur VI.32. Pulssekvensen i ett spinn-eko experiment.

Kopplingar mellan kärnor kan studeras med en pulssekvens som består av två  $90^\circ$  pulser med en tid  $t$  mellan dem. Sekvensen visas i Fig. VI.34. och

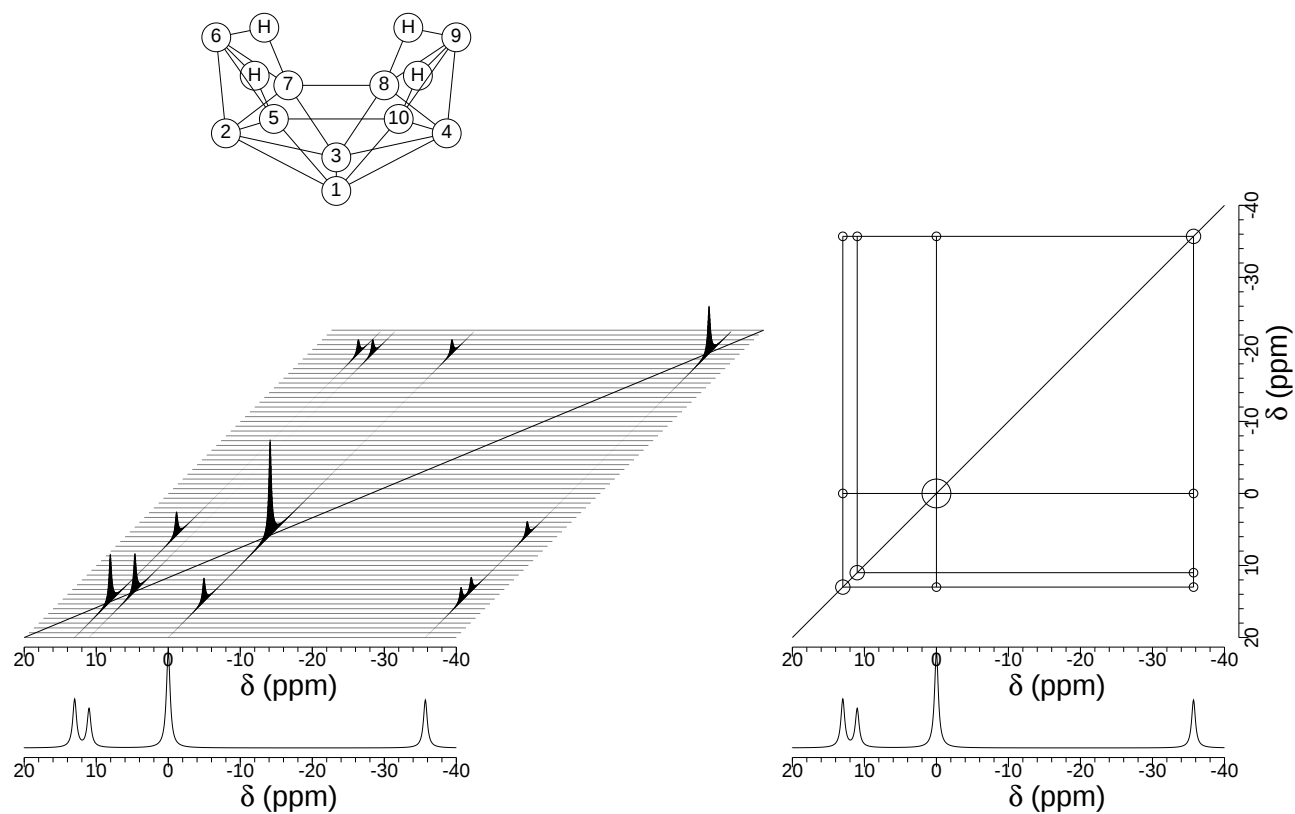
det resulterande spektret i Fig. VI.35.



Figur VI.33. Ett  $J$  separerat 2-D NMR spektrum från ett spinn-eko experiment. (a) Normalt spektrum; (b) projektion i kemiska förskjutningar, alla kopplingar är avlägsnade; (c) - (f) jämförelse mellan den vanliga multipletten (överst) och den motsvarande 2D multipletten (nederst). (Akitt)



Figur VI.34. Pulssekvensen i ett spinn-spinn experiment.



Figur VI.35. Spinn-spinn kopplingar i 2-D NMR spektrometri. Staplat spektrum till vänster, konturspektrum till höger.

## VI.20. Dubbelresonanstekniker

**Mättning** är oftast i NMR experimentet ett problem, som man försöker undvika. Ibland kan man dra nytta av mättning genom att utsätta provet för en stark radiosignal med en sådan frekvens, att den sammanfaller med resonansfrekvensen av en viss kärna. Då mättas den kärnan (antalet inducerade excitationer är kontinuerligt samma som antalet spontana emissioner) och kärnan i fråga kan inte uppleva en nettoexcitation under NMR experimentet, alltså försvinner den. En mättad kärna ger inte heller upphov till kopplingsfenomen ty kopplingen är ett resultat av ett *ensemble* medelvärde.

### Dekoppling

Om en kärna mättas är den **dekopplad**.

Spektrrets struktur förenklas vid dekoppling. Genom att flytta dekopplingen från en kärna till nästa kan man undersöka vilka kärnor är kopplade till varandra.

### INDOR

spektrometri (*internuclear double resonance*) innebär att man använder en sekundär radiosignal för att ändra intensitetsförhållanden i spinnsystemet.

I INDOR spektrometri använder man den vanliga radiosignalen  $B_1$  med frekvens  $\nu_1$  till att undersöka spektret. Denna frekvens sveper över spektralområdet och ger det vanliga spektret. Frekvens  $\nu_1 = \nu_B$  påverkar kärnorna B och lyfter spinnstillståndet från nivå  $(-++)$  till nivå  $(-- +)$ . När  $\nu_1 = \nu_C$  övergår systemet från nivå  $(-- +)$  till  $(---)$ . Om man använder en annan frekvens  $\nu_2$  som är satt till  $\nu_A$ , lyfter denna signal molekyler från  $(+ - +)$  till  $(- - +)$ , rubbar populationsjämvikten och därmed intensiteterna.

Denna metod kallas ibland **generaliserad Overhauser effekt**.

### NOE

eller *Nuclear Overhauser effect* innebär att det finns två kärnor A och B i provet, vilka påverkar varandras relaxation. Om man rubbar populationen av A med en radiosignal, påverkas populationen och således intensiteten av kärnans B signal i spektret.

## VI.21. Kvadrupolväxelverkan

En kärna med  $I = 0$  eller  $\frac{1}{2}$  är sfärisk medan en kärna med  $I \geq 1$  inte är det. Då har kärnan ett **kvadrupolmoment**  $Q$ . Detta kvadrupolmoment växelverkar med den yttre elektriska laddningen, som elektronerna och de andra kärnorna orsakar. Denna växelverkan ger upphov till

- förändringar i Zeemann-nivåerna och således finstrukturen i spektret och
- relaxationsprocesser, som påverkar storheterna  $\tau_1$  och  $\tau_2$  och därmed linjebredden.

Dessa fenomen påverkar det vanliga nmr-spektrrets utseende. **Kärnkquadrupolresonansspektrometri (NQR)** kan dessutom användas för att undersöka detaljer i det elektronmoln, i vilket kärnan i ett kristallint prov ligger. Om kristallens symmetri är lägre än kubisk kan kärnorna i olika positioner i enhetscellen uppvisa olika förskjutningar i nqr-spektret. Från dem kan man extrahera information om kristallens rymdstruktur.

## VI.22. Elektronspinnresonansspektrometri (ESR)

Elektronerna har spinnet  $\frac{1}{2}$ . De rör sig dock så snabbt, att endast tidsmedelvärdet kan mätas. Således får man ingen signal, om molekylens inte har nettoöverskott av  $\alpha$ -spinn. Detta är fallet om spinn-multipliciteten är högre än singlett. Ett typiskt exempel är organiska radikaler.

Den varianten av magnetisk resonans spektrometri, som används för att mäta elektronspinn, kallas **elektron spinn resonans** (ESR) eller ibland **elektronernas paramagnetiska resonans** (EPR) spektrometri.

Fysiken bakom nmr och esr spektrometrierna är mycket likartad. Således är den viktigaste parametern även i esr spektrometri kopplingskonstanten och kopplingsmönstret.

Mätning av elektronernas och kärnornas spinn samtidigt ger detaljerad information om molekylens elektronfördelning och struktur. Sådan spektrometri kallas *Electron Nuclear Double Resonance* spektrometri (**ENDOR**).