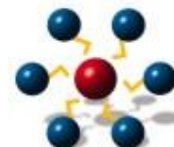
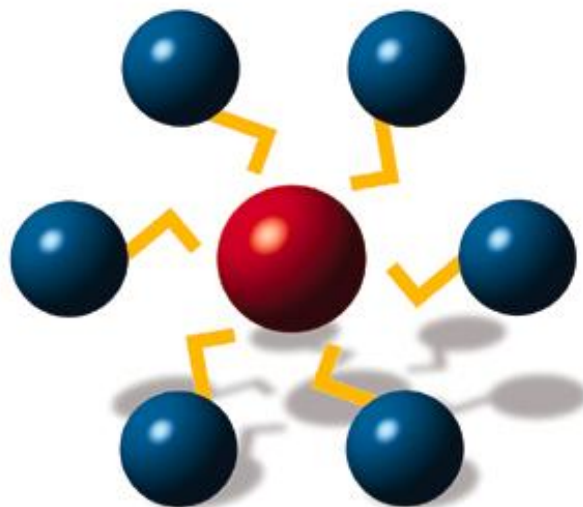


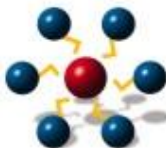
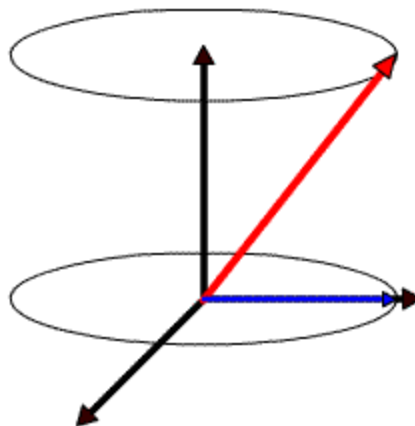
Nmr-spektrometri

Matti Hotokka
Fysikalisk kemi



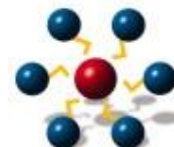
Impulsmoment

- ⇒ Storlek = impulsmomentvektorns längd, kvanttalet L
- ⇒ Riktning, kvanttalet m
- ⇒ Vektorn precesserar



Kärnans spinnimpulsmoment

- ⇒ Kvanttalet betecknas med I
- ⇒ Kan ha värden
 - $I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$
- ⇒ Samma ämne, olika isotoper => olika impulsmomenta
- ⇒ De viktigaste isotoperna
 - Proton, ^1H , $I = \frac{1}{2}$
 - Kol-13, ^{13}C , $I = \frac{1}{2}$

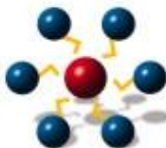


Impulsmomentets riktning

⇒ Anges som projektion mot z-axeln

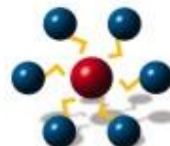
⇒ Kvantiserad; kvanttalet m

⇒ Storlek $I_z = \hbar m$



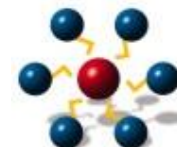
Tumregel

Atomnummer Z	Atommassa A	Spinnkvanttal I
Jämnt	Jämn	Noll
Jämnt eller udda	Udda	Halvataligt, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$, ...
Udda	Jämn	Heltaligt, 1, 2, 3, ...



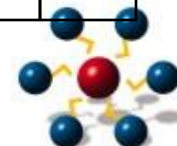
Väteatomen

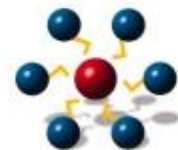
	^1H	^2H	^3H
Frekvens MHz	100	15.3	76.2
Spinn I	1/2	1	1/2
Abundans %	100	0.015	10^{-4}



Det periodiska systemet

⁷ Li 38.8 3/2 93	⁹ Be 14.0 3/2 100											¹¹ B 32.1 3/2 8.4	¹³ C 25.1 1/2 1.11	¹⁴ N 7.2 1 99.6	¹⁷ O 13.6 5/2 0.037	¹⁹ F 94.1 1/2 100	²¹ Ne 7.8 3/2 0.26
²³ Na 26.5 3/2 100	²⁵ Mg 6.1 5/2 10.1											²⁷ Al 26.1 5/2 100	²⁹ Si 19.9 1/2 4.7	³¹ P 40.5 1/2 100	³³ S 7.7 3/2 0.8	³⁵ Cl 9.8 3/2 75.5	⁴⁰ Ar
³⁹ K 4.7 3/2 93	⁴³ Ca 6.7 7/2 0.14	⁴⁵ Sc 24.3 7/2 100	⁴⁷ Ti 5.6 5/2 7.3	⁵¹ V 26.3 7/2 99.8	⁵³ Cr 5.7 3/2 9.6	⁵⁵ Mn 24.7 5/2 100	⁵⁷ Fe 3.2 1/2 2.2	⁵⁹ Co 23.7 7/2 100	⁶¹ Ni 8.9 3/2 1.1	⁶³ Cu 26.5 3/2 69.1	⁶⁸ Zn 6.3 5/2 4.1	⁶⁹ Ga 24.0 3/2 60.4	⁷³ Ge 3.5 9/2 7.8	⁷⁵ As 17.1 3/2 100	⁷⁷ Se 19.1 1/2 7.6	⁷⁹ Br 25.1 3/2 50.5	⁸³ Kr 3.8 9/2 11.6
⁸⁵ Rb 9.7 5/2 72	⁸⁷ Sr 4.3 9/2 7.0	⁸⁹ Y 4.9 1/2 100	⁹¹ Zr 9.3 5/2 11.2	⁹³ Nb 24.5 9/2 100	⁹⁵ Mo 6.5 5/2 15.7	⁹⁸ Tc	¹⁰¹ Ru 5.2 5/2 17.1	¹⁰³ Rh 3.2 1/2 100	¹⁰⁵ Pd 4.6 5/2 22.2	¹⁰⁷ Ag 4.0 1/2 51.8	¹¹¹ Cd 21.2 1/2 12.8	¹¹⁵ In 21.9 9/2 95.7	¹¹⁹ Sn 37.3 1/2 8.6	¹²¹ Sb 23.9 5/2 57.2	¹²⁵ Te 31.6 1/2 7.0	¹²⁷ I 20.0 5/2 100	¹²⁹ Xe 27.7 1/2 26.4
¹³³ Cs 13.1 7/2 100	¹³⁷ Ba 11.1 3/2 11.3	¹³⁸ La 13.2 5/2 0.09	¹⁷⁷ Hf 4.0 7/2 18.5	¹⁸¹ Ta 12.0 7/2 99.9	¹⁸³ W 4.2 1/2 14.4	¹⁸⁵ Re 22.5 5/2 37.5	¹⁸⁹ Os 7.8 3/2 16.1	¹⁸⁹ Ir 1.9 3/2 62.6	¹⁹⁵ Pt 21.5 1/2 33.8	¹⁹⁷ Au 1.7 3/2 100	¹⁹⁹ Hg 19.9 1/2 16.8	²⁰⁵ Tl 57.8 1/2 70.5	²⁰⁷ Pb 20.9 1/2 22.6	²⁰⁹ Bi 16.1 9/2 100	²⁰⁹ Po	²¹⁰ At	²²² Rn





Det magnetiska momentet

⇒ Till varje spinnvektor kopplas ett magnetiskt moment

➤ Samma riktning som vektorn $\vec{I}$

➤ Storleken proportionell

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$$

➤ Konstant γ är gyromagnetiskt förhållande

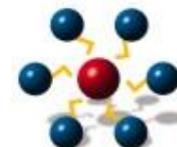
➤ γ är karakteristisk för varje isotop

➤ Alternativ formel

$$\vec{\mu} = g_N \beta_N \vec{I} / \hbar$$

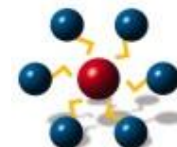
➤ Komponent längs z-axeln

$$\mu_z = \gamma m \hbar$$



NMR-kärnor

Isotope (* radio- active)	Natural abundance (per cent)	Spin I	Gyromagnetic ratio γ (Hz/ T)	g-value 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



Zeemanns effekt

⇒ Ett enskilt magnetiskt moment (en kärna)

➤ Utan yttre magnetfält

- Alla riktningar är lika sannolika
- Alla riktningar har samma energi

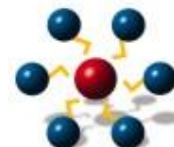
➤ Med ett yttre magnetfält B_0 längs z-axeln

- Magnetiska momentet mäts parallellt med fältet

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$$

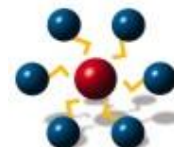
- Energin är kvantiserad ty z-komponenten är det

$$E_m = -\mu_z B_0 = -\gamma m \hbar B_0$$

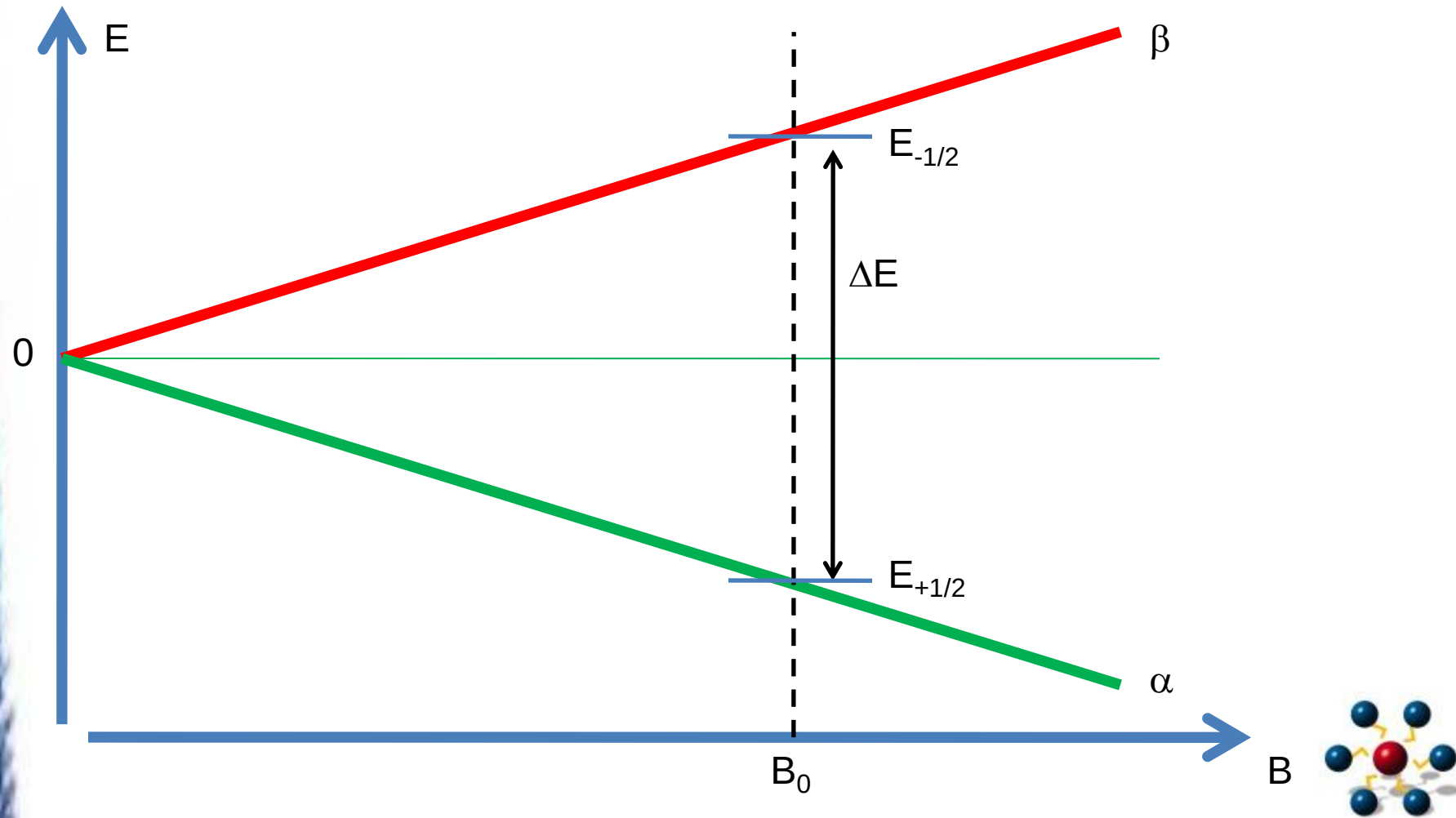


Spektrometriska övergångar

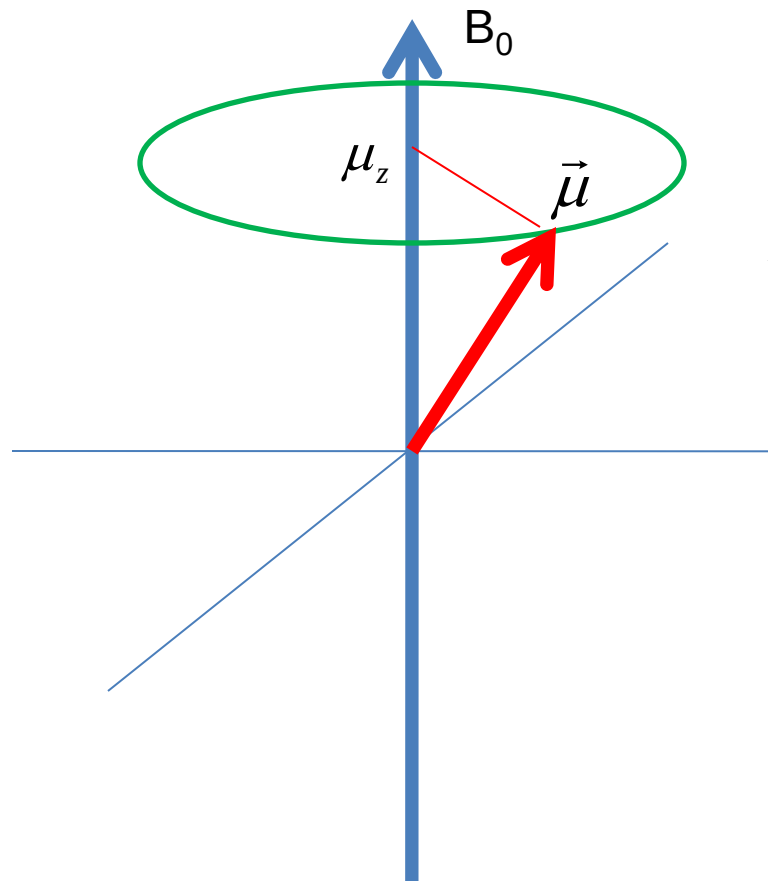
- ⇒ Det yttre fältet B_0 skapar energinivåerna
- ⇒ Urvalsregeln: $\Delta m = \pm 1$
- ⇒ Övergångsenergin $m-1 \leftarrow m$: $\Delta E = \gamma \hbar B_0$
- ⇒ Övergångsenergin faller i området för radiofrekvenser
- ⇒ Radiosignal används för att skapa övergångar (absorptionspektrometri)



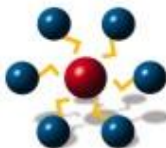
För en spinn-1/2 partikel



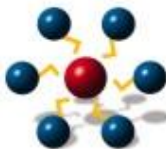
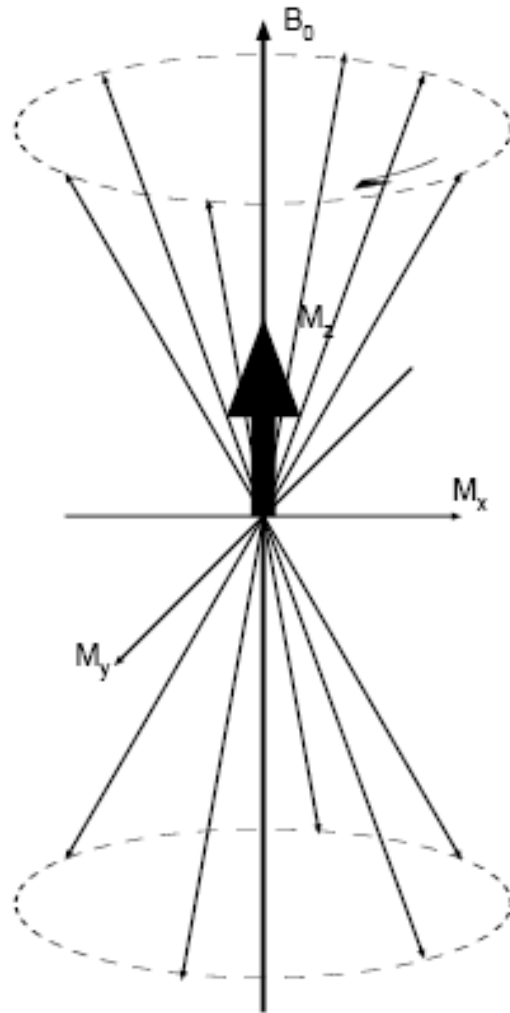
En kärna

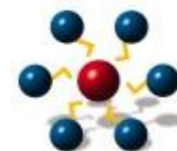


Det magnetiska momentets x- och y-komponenter suddas ut ty vektorn precesserar.



Många kärnor





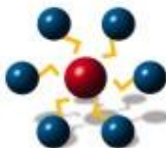
NMR-parametrar

⇒ Kemisk förskjutning

➤ Vilken funktionell grupp

⇒ Kopplingskonstant

➤ Vilka grupper finns i närheten



Larmorfrekvens

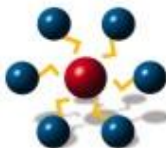
⇒ En kärna utan elektroner (fiktivt fall)

➤ Kärnan upplever fältet B_0

➤ Övergångsenergi $\Delta E_{Larmor} = \gamma \hbar B_0$

⇒ Elektronerna skärmar kärnan

➤ Kärnan upplever ett mindre fält B



Kemisk förskjutning σ

⇒ Elektronhöljet avskärmar kärnan

➤ Kärnan upplever ett lägre fält $\vec{B} = \vec{B}_0(1 - \sigma)$

➤ Ju mera elektroner desto bättre avskärming och högre kemisk förskjutning σ

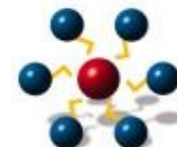
➤ Övergångsenergi $\Delta E_{Obs} = \gamma \hbar B = \gamma \hbar B_0 - \sigma \gamma \hbar B_0$

➤ Spektrallinjens förskjutning pga elektronerna

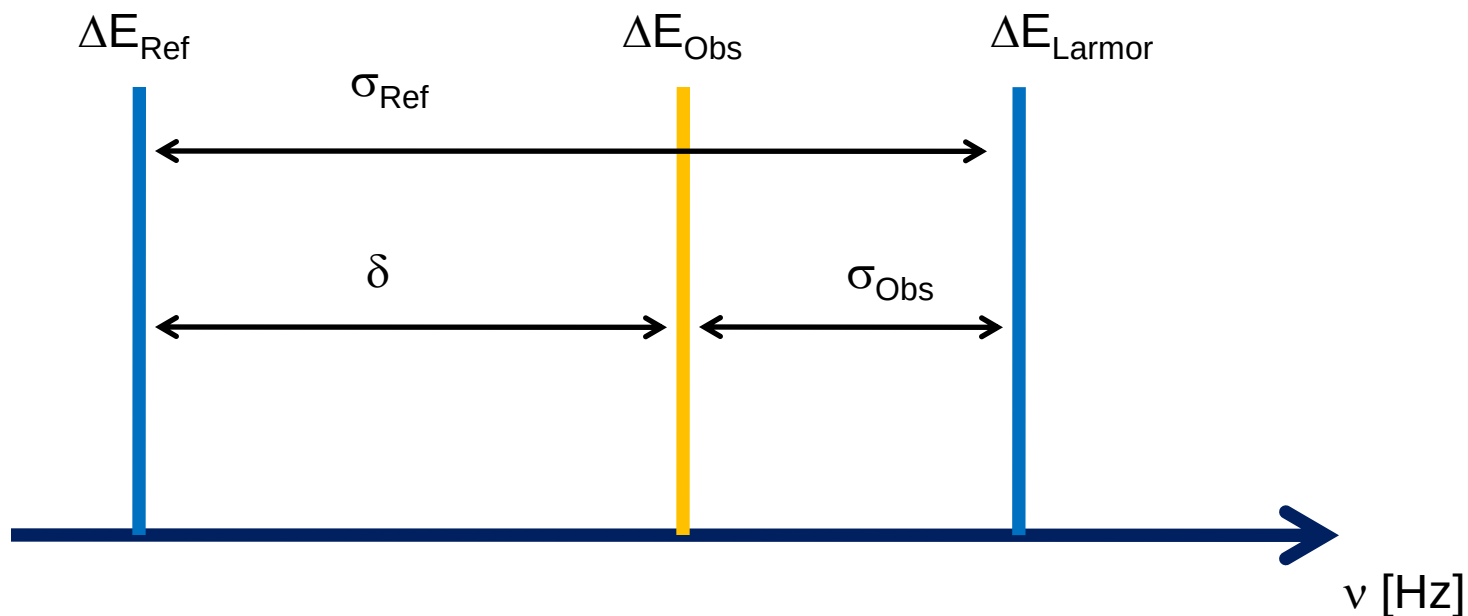
$$\Delta = \Delta E_{Larmor} - \Delta E_{Obs} = \sigma \gamma \hbar B_0$$

➤ Kemisk förskjutning

$$\sigma = \frac{\Delta}{\Delta E_{Larmor}}$$

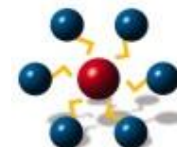


Praktisk skala



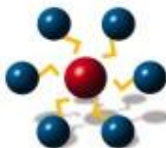
$$\delta = (\sigma_{\text{Ref}} - \sigma_{\text{Obs}}) \cdot 10^6$$

Ju mera elektroner desto bättre avskärming och lägre δ .



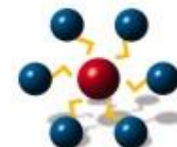
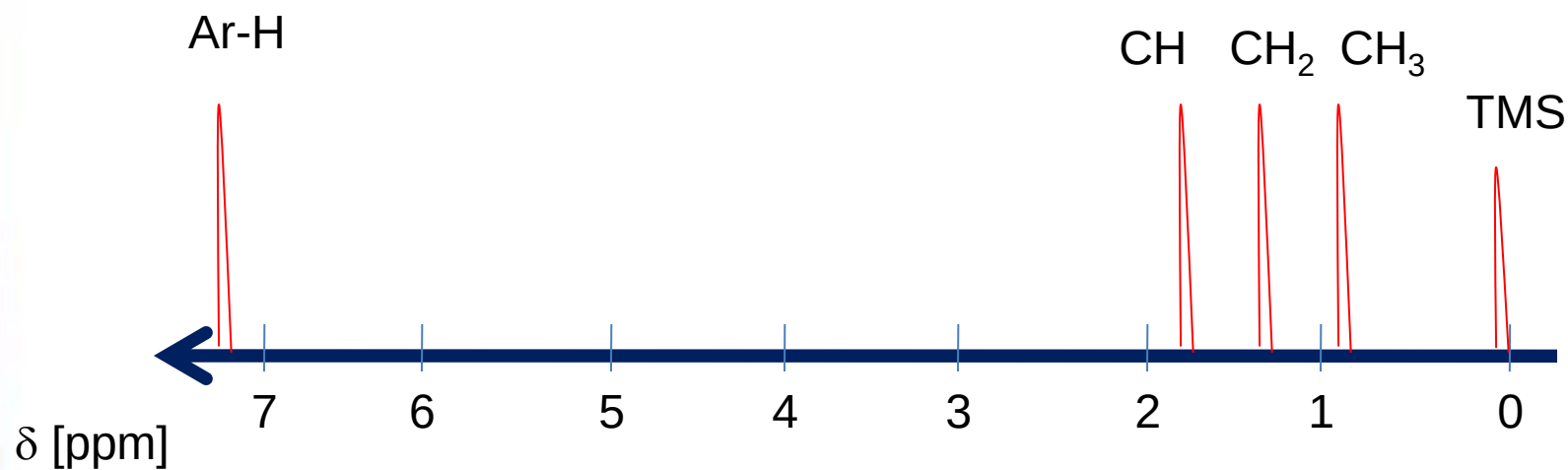
TMS

- ⇒ Som referensmolekyl (intern standard) i proton- och kol-13 nmr används TMS
- ⇒ TMS = TetraMetylSilan
 - Både protonerna och kolatomerna är exceptionellt väl avskärmade



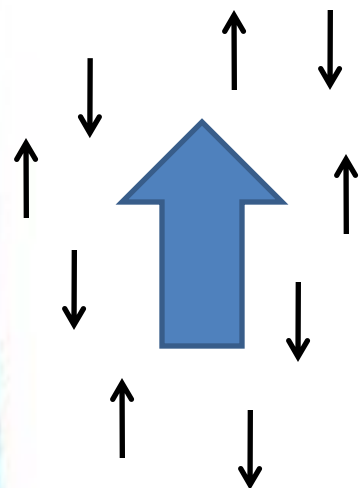
Praktisk skala

Obs: Fiktivt spektrum, ingen koppling



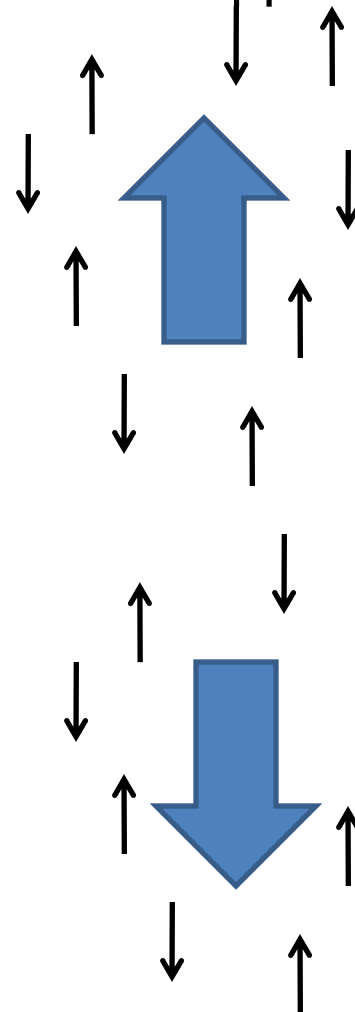
Koppling

Betrakta fältet som kärnan X upplever



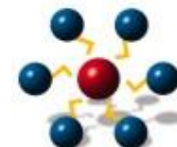
A

Extra β elektroner



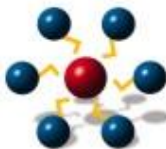
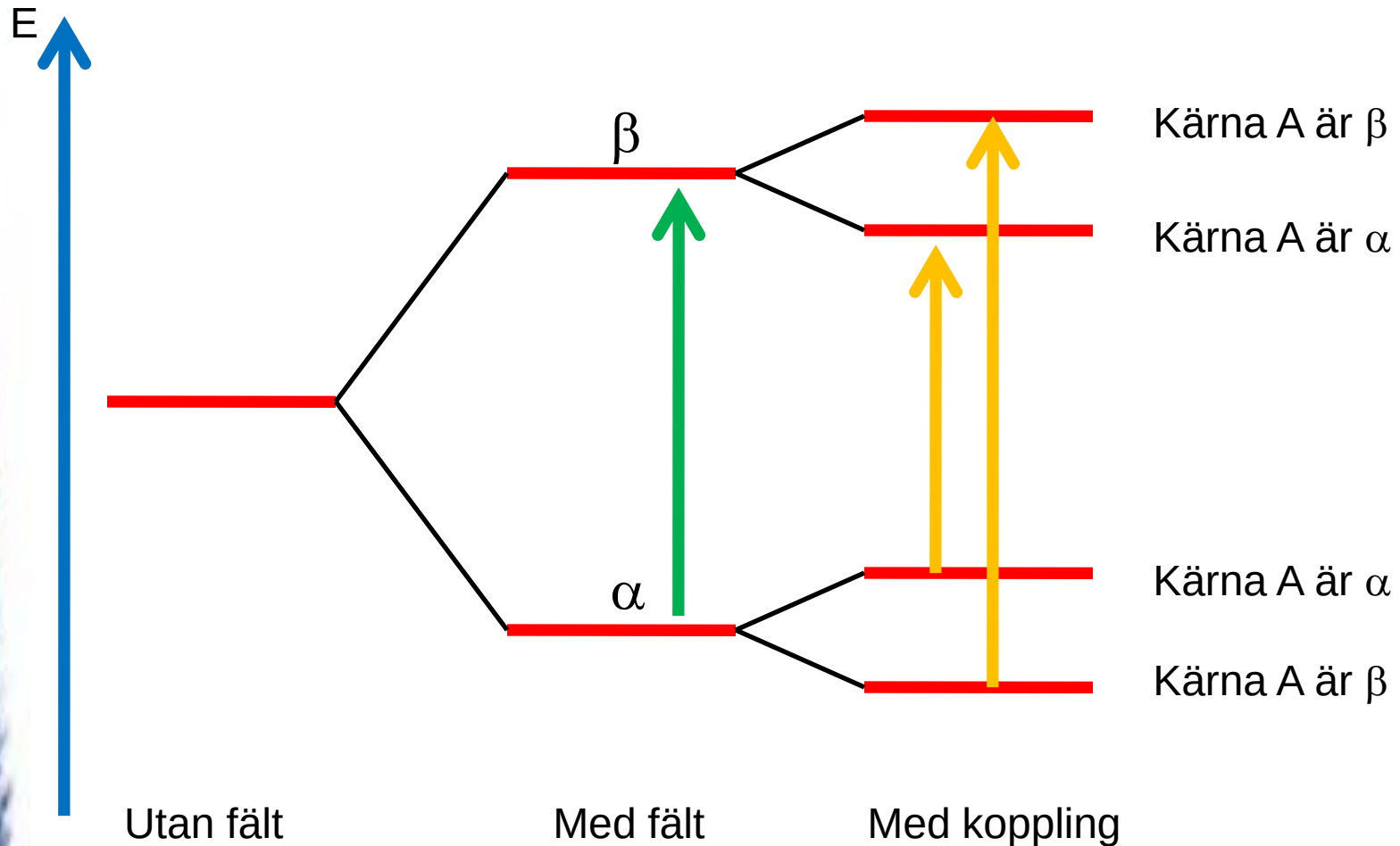
Extra α elektroner

X

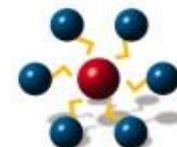
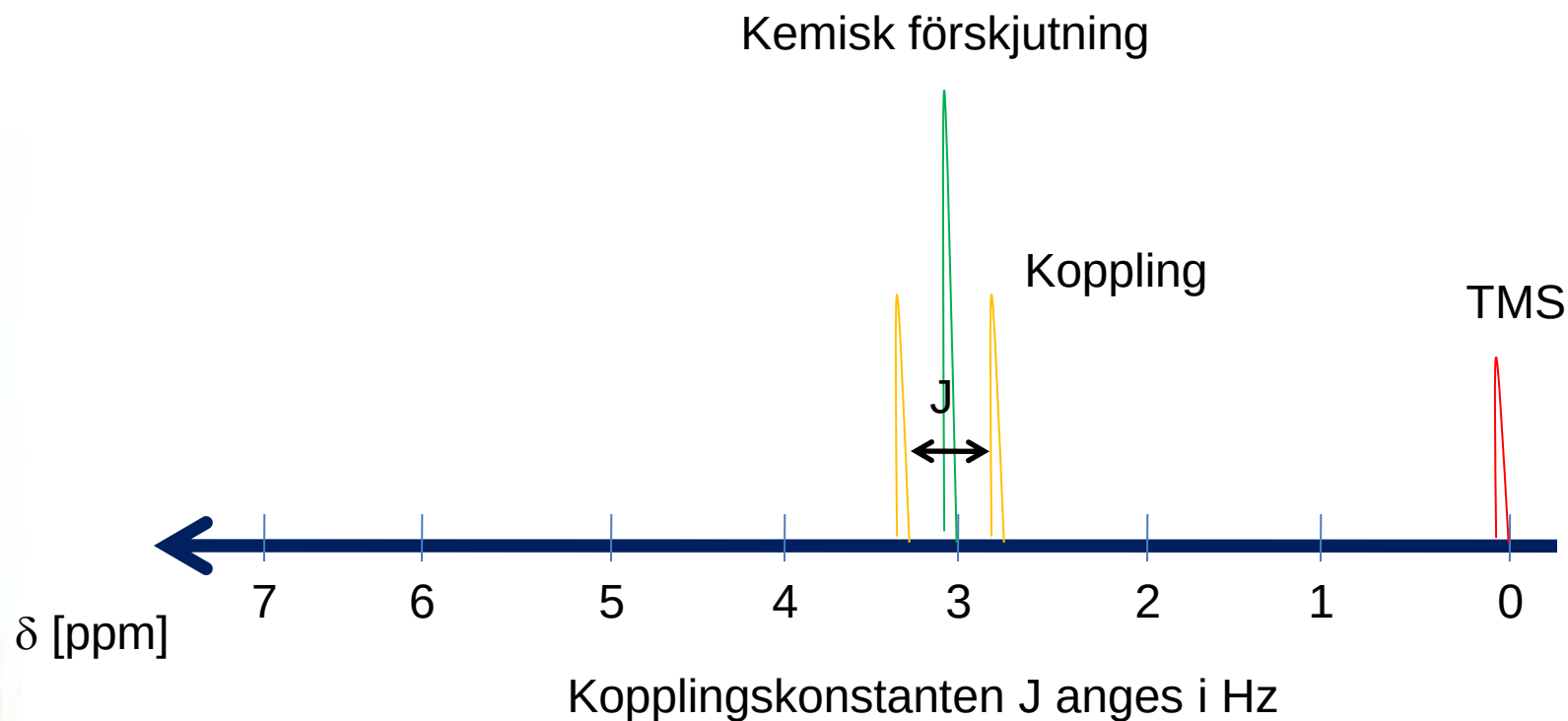


Koppling

Kärnans X energier

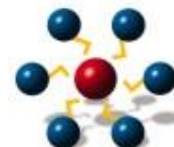


Kopplingsmönster i spektret

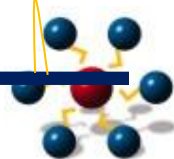
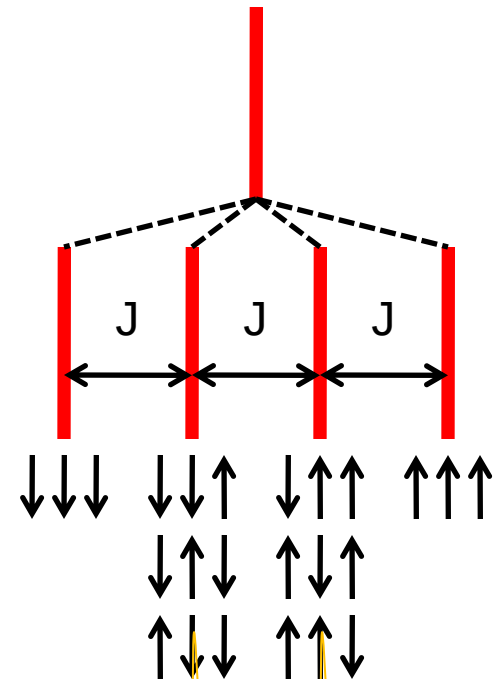
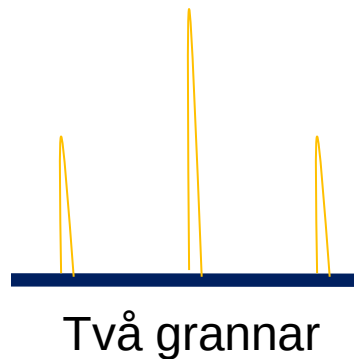
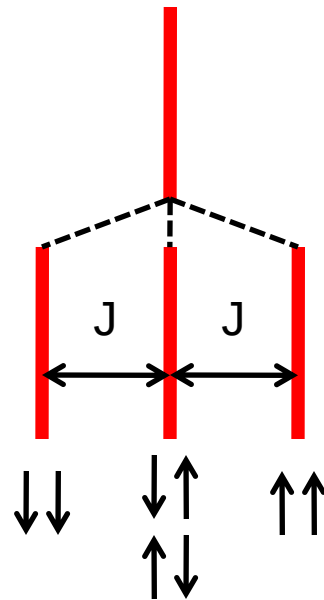
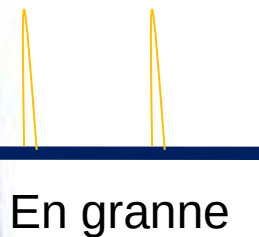
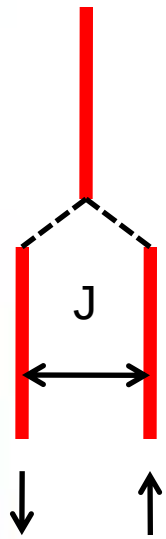


Kopplingsschema

- ⇒ Två protoner bundna till varandra: H-H
 - Mycket stark koppling, men observeras inte
- ⇒ Geminal koppling: två kemiska bindningar mellan protonerna, H-C-H
 - Stark koppling, observeras mycket sällan
- ⇒ Vicinal koppling: tre kemiska bindningar mellan protonerna, H-C-C-H
 - Svag; den allmänna varianten
- ⇒ Flera bindningar mellan protonerna
 - Observeras inte

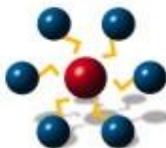
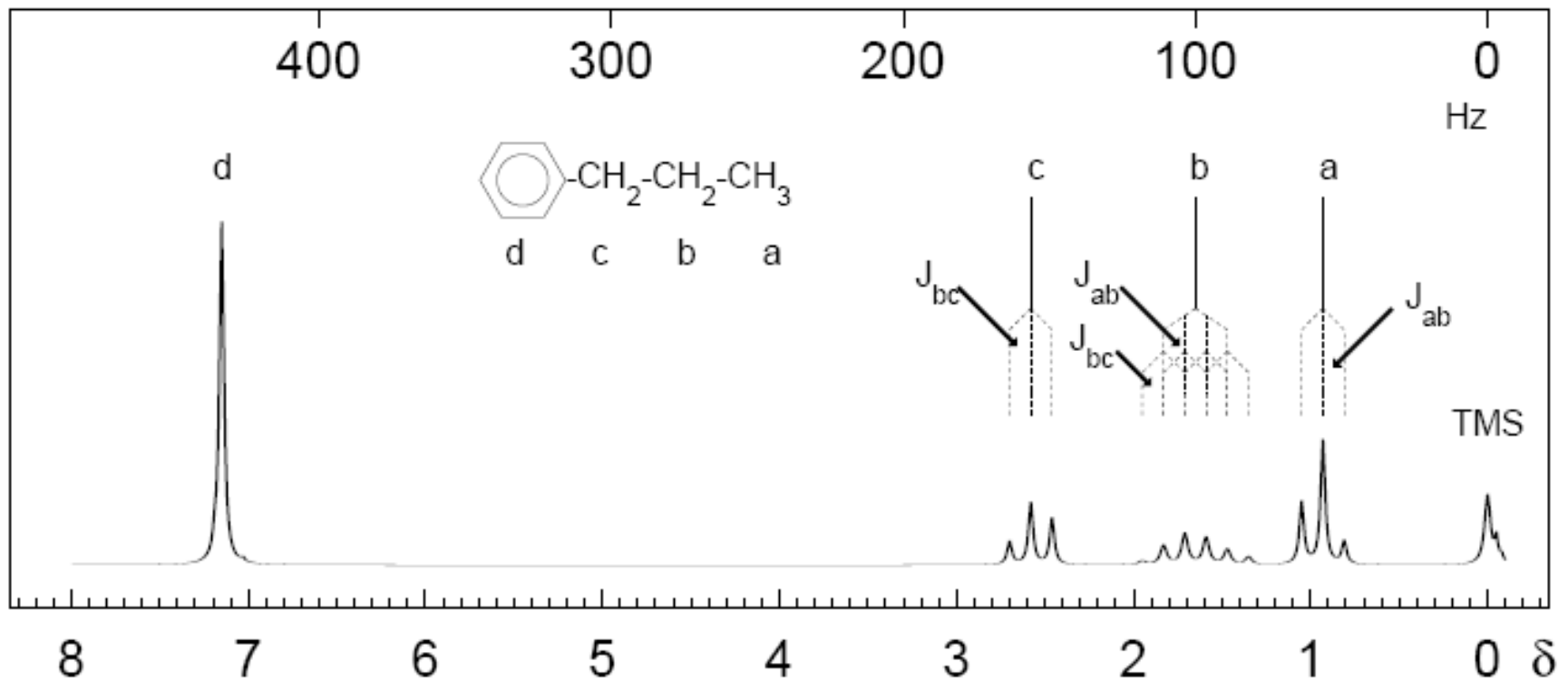


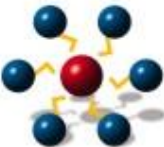
Kopplingsmönster i spektret



Spektrum

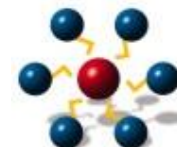
N-propylbensen





Spektral analys

1. Bestäm de kemiska förkjutningarna
 - Identifiera funktionella grupper. Jfr med IR
2. Bestäm kopplingsmönstret
 - Till hur många grannar är atomen kopplad
3. Bestäm intensitet i hela mönstret
 - Bestäm antalet lika atomer

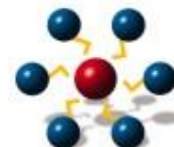


0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	τ
10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	δ



Kopplingsmönster

- ⇒ Endast kärnor av samma typ beaktas
 - Protoner i ^1H nmr, kol i ^{13}C nmr etc.
- ⇒ Endast atomer på två (geminal) eller tre (vicinal) bindningars avstånd beaktas
 - Tre bindningar är det vanliga fallet
- ⇒ Ekvivalenta kärnor orsakar ingen koppling på varandra
 - Kärnorna är ekvivalenta om de har exakt samma elektrontäthet runt sig



Ekvivalenta kärnor

⇒ Två kärnor är ekvivalenta om de har exakt samma kemisk förskjutning

➤ Symmetrisk ekvivalens

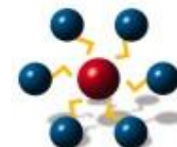
- En symmetrioperation kopplar ihop kärnorna

➤ Kemisk ekvivalens

- Kärnorna har exakt identisk kemisk omgivning

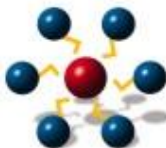
➤ Magnetisk ekvivalens

- Kärnorna har av slump samma kemisk förskjutning



Kopplingskonstant J

- ⇒ Kopplingskonstant J mäts endast i specialtillämpningar
 - Ger information om torsionsvinklar
 - Torsionsvinkeln avläses från ett Karplusdiagram



Karplusdiagram

