

Introduktion til NMR

- en metode til strukturbestemmelse

Af cand. scient. Erik Karlsen

I GeologiskNyt nr. 4/02 bragte vi en kort introduktion til massespektroskopi, der især er blevet anvendt sammen med gaschromatografi. I denne artikel vil en anden bestemmelsesmetode, forkortet NMR, blive præsenteret.

NMR er en spektroskopisk metode til strukturbestemmelse af molekyler, og det er forkortelse for nuklear-magnetisk resonans. Hermed har man sådan set også sagt, hvad metodens grundlæggende princip er. Alligevel skal der her gives en lidt mere uddybende forklaring.

I første omgang er det dog måske mere relevant at svare på spørgsmålet om, hvil-

ken værdi metoden har for en geolog. Om metoden har nogen værdi, kommer lige som ved mange andre metoder an på, hvilke fagområder man som geolog beskæftiger sig med. Da det er en metode til strukturbestemmelse og dermed til identifikation af molekyler, er en af de mest nærliggende eksempler på anvendelser at bestemme forureningskomponenter og deres nedbrydningsprodukter i jordbunden og grundvandet. Dette vil vi komme ind på lidt senere. Men først noget om metoden.

Metoden

Mange atomkerner opfører sig, som om de roterer om deres egen akse. Denne rotation kaldes for spin. Da atomkerner er positivt ladede, opfører de sig samtidigt som små magneter, og det betyder, at de kan reagere med et eksternt magnetisk felt.

Vil man se nærmere på en kernes spin, kommer man ikke uden om kvantemekanik. Her behøver vi dog ikke gå i detaljer, blot nøjes med at slå fast, at spinnets rotation kaldes for spin. Da atomkerner er positivt ladede, opfører de sig samtidigt som små magneter, og det betyder, at de kan reagere med et eksternt magnetisk felt. Vil man se nærmere på en kernes spin, kommer man ikke uden om kvantemekanik. Her behøver vi dog ikke gå i detaljer, blot nøjes med at slå fast, at spinnets rotation kaldes for spin. Da atomkerner er positivt ladede, opfører de sig samtidigt som små magneter, og det betyder, at de kan reagere med et eksternt magnetisk felt.

Man kan nu sige, at der er to muligheder: Enten er kernen udsat for et magnetisk felt, eller også er den ikke. Er der ikke nogen påvirkning, vil spinnets rotation være orienteret på en tilfældig måde i rummet. Placeres kernen derimod mellem polerne på en magnet, vil kernen kunne orientere sig selv på 2·I+1 forskellige måder. Fx har brintatomet (¹H) et spin på ½ og vil derfor kunne orientere sig i 2 forskellige retninger, der begge er parallelle med retningen af det magnetiske felt: Enten i samme retning eller i modsat retning af feltet.

Den modsatte retning kaldes antiparallell og har lidt højere energi end den parallelle retning. Det har betydning for den videre fremfærd, for uden yderligere påvirkning vil der altid være lidt flere kerner i den lavere energitilstand end i den højere.

Hvis nu kernen udsættes for elektromagnetisk stråling med den rette frekvens,



NMR-apparatet på Kemisk Institut, Aarhus Universitet. (Foto udlånt af lektor Steen Uttrup Pedersen, Kemisk Institut, AU)

vil der ske en energioptagelse, der bruges til at svinge kernerne i den lave energitilstand om i tilstanden med den højere energi. Herved siger man, at kernen er i resonans med den elektromagnetiske stråling, og da kerne hedder nucleus på latin, har vi fremkaldt udtrykket nuklear-magnetisk resonans.

Hvilken frekvens, der er nødvendig, afhænger dels af det magnetiske felts styrke, dels af kernen og – heldigvis for metodens egnethed – kernens omgivelser. I et molekyle er kernen nemlig som bekendt omgivet af elektroner og af andre kerner. I NMR-terminologien siger man, at kernen er afskærmet. Effekten af denne afskærmning er godt nok ikke særligt stor; men den kan alligevel måles! Man måler på én atomkerne ad gangen, og i spektret ses denne afskærmning som lodrette streger, der er placeret forskellige steder i spektret, alt efter hvilke omgivelser kernen befinder sig i. Denne placering i spektret – set i forhold til et referencestof, der altid iblandes prøven – kaldes normalt for kemisk skift efter det engelske udtryk “chemical shift”,

BRONDBORINGSFIRMAET BRØKER I.S.

Kontor og værksted: Telefon 59 44 04 06
Spånnebæk 7, 4300 Holbæk.

Fax 59 44 69 00

Thomas Brøker, privat 59 44 08 71
Bil 21 42 38 71

Henrik Brøker, privat 59 43 09 94
Bil 23 34 77 01



VORT SPECIALE ER:

BRONDBORING, rotations- og tørboring.

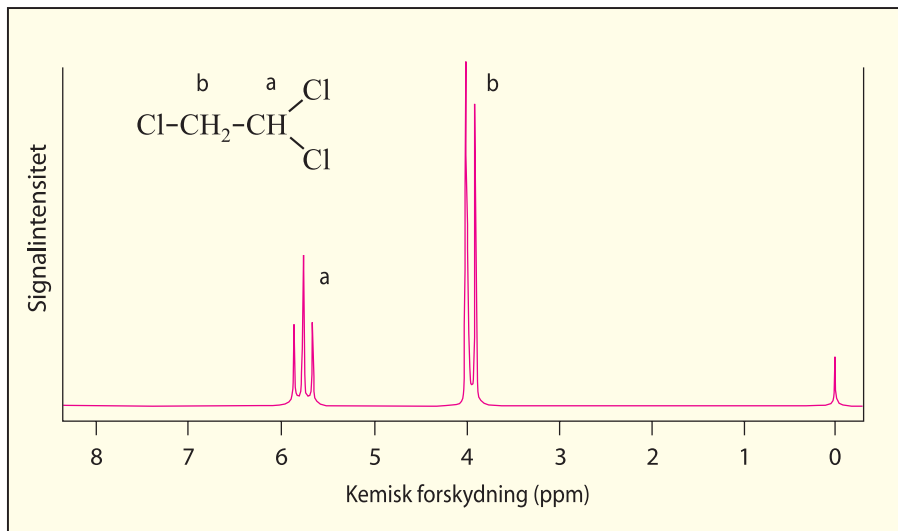
MILJØBORING, hulsneglsboring med kærneprøveudtagning.

REGENERERING af borer.

PRØVEPUMPNING af borer og kildepladsundersøgelser med avanceret elektronisk udstyr og EDB-behandling.

Vi forhandler GRUNDFOS pumper og vort veludstyrede værksted renoverer Grundfos' vandværkspumper.

Vi leverer og monterer underjordiske GLASFIBERPUMPEBRØNDE af eget fabrikat med udstyr i rustfrit stål tilpasset de aktuelle dimensioner.



Eksempel på ^1H -NMR-spektrum. Forklaring i teksten. (Grafik: Forfatteren)

selv om kemisk forskydning ville være et mere korrekt udtryk.

Hvordan det tager sig ud i den barske virkelighed, er heldigvis struktureret, så man ved hjælp af tabelopslag direkte kan sammenligne forskellige atomgruppers eller atomers betydning for den kemiske forskydning.

Kobling mellem nabokerner

En anden ting, der har betydning for spektrets udseende, er koblingen mellem ækvivalente naboatomkerner, fx 3 brintkerner. Alt efter antallet af nabokerner vil det medføre en opsplitning af signalet i såkaldte multipletter, startende med såkaldte dubletter, tripletter osv. For atomkerner med spin lig med $\frac{1}{2}$ (fx ^1H og ^{13}C), vil denne opsplitning indebære, at en ækvivalent nabokerner giver en dublet, altså 2 lige høje signaler, to nabokerner giver 3 signaler, hvor det midterste signal er dobbelt så højt som de to andre signaler.

Der findes en lang række regler inden for kobling, som der slet ikke er plads til at gøre rede for her; men som et udgangspunkt kan ovenstående give den første hjælp til fortolkning af et NMR-spektrum.

Det skal vi se et eksempel på lidt senere.

En stor del af de miljøgifte, vor jordbund og grundvand er blevet begavet med, består af organiske molekyler, og de stærkest repræsenterede grundstoffer heri er kulstof og brint. Derfor er det også nærliggende at måle på de to kerner.

Imidlertid har det mest almindelige kulstof, ^{12}C , et spinquantetal på 0, og det betyder altså, at ^{12}C ikke kan bruges i NMR-sammenhæng. Heldigvis består ca. 1,1 % af al kulstof af isotopen ^{13}C med et spinquantetal på $\frac{1}{2}$, og da NMR-spektroskopi er en meget følsom metode, kan man altså stadig måle på kulstof.

Et eksempel: trichlorethan

I figuren ovenfor ses ^1H -NMR-spekret for 1,1,2-trichlorethan, et chloreret opløsningsmiddel, der – ud over at være ozonlagsnedbrydende – allerede har optrådt i sager om jordforurening. For anskuelighedens skyld er de to steder, hvor der sidder brint, markeret med bogstaverne a og b. Yderst til højre i spektret ved 0 ses signalet for referencestoffet. Det ses, at brintatomerne enten er direkte nabo til to eller et chloratom. Det har betydning for, hvor meget brint-

atomerne afskærms, og dermed hvor stor den kemiske forskydning er. Man er heldigvis ikke overladt til sig selv med henblik på at finde ud af dette. Skulle det ske, at det aktuelle spektrum ikke er at finde i de eksisterende lister med flere hundrede tusinde spektre, er det tabellagt, hvilken betydning forskellige atomgrupper og deres placering har på den kemiske forskydning.

Men for at vende tilbage til fortolkningen af spektret, så vil brintgruppen ved b afskærms mindre, og det er derfor den gruppe, man genser lidt under 4 ppm. Tilsvarende afskærms brintgruppen ved a mere på grund af de to nabochloratomer, og signalet fra dem ser vi ved lidt under 6 ppm.

Denne metode er ikke den eneste, man kan gøre brug af i spektret. Ved man ikke i forvejen, hvordan det søgte molekyle ser ud, er man logisk nok interesseret i at finde ud af, hvor mange atomer og atomgrupper det består af.

Der er to signalgrupper ud over referencesignalet. Det antyder, at der er to brintgrupper i molekylet. Det ene signal er en dublet, og det andet signal en triplet. I dublettilfældet er det en antydning af, at brintkerne ved b kobler til nabobrintkernen ved a. Signalet fortæller os altså, at atomgruppen ved a indeholder en enkelt brintkerne. Den anden vej har vi en triplet, som fortæller os, at der må være kobling til 2 nabobrintkerner. Da de to brintkerner i gruppen ved b i øvrigt er identiske, vil signalet – som det også ses i spektret – være dobbelt så stort som signalet fra den eneste brintkerne.

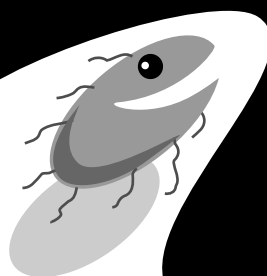
^{13}C -NMR

Eksemplet foroven brugte ^1H -NMR-spektroskopi; men en kombination med ^{13}C -NMR er meget relevant og oftest nødvendig, når man har med organiske molekyler at gøre. ^{13}C -NMR-spektroskopi kan bruges på samme måde som sin H-analog, altså til at tælle C-atomer og til at bestemme, hvilket atomgruppemiljø de befinder sig i.

Nedbrydningsprodukter fra organiske molekyler er ofte et lige så interessant

VI HAR JORD I HOVEDET ..!

- og plads til mere

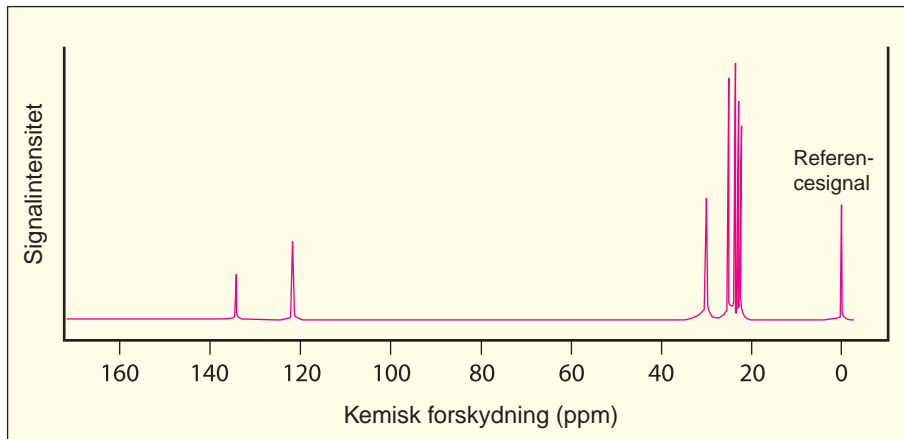


Bioteknisk Jordrens SOILREM er Danmarks landsdækkende jordrensere, når det gælder olie- og kemikaliefurening – med anlæg i Kalundborg, Esbjerg, Aalborg og på Ærø, Samsø og Bornholm.

Kontakt os på tlf. 59 50 46 68.



Bioteknisk Jordrens
SOILREM
- jordens bedste valg



Eksempel på ^{13}C -NMR-spektrum. Er det en cyclohexen eller en cyclohexan? (Grafik: Forfatteren)

tema, når vi snakker jordbunds- og grundvandsforurening, som det originale stof. I det næste eksempel (de to figurer ovenfor) har vi stoffet 1-chlor-1-methylcyclohexan, der i et stærkt basisk miljø nedbrydes til enten 1-methylcyclohexen eller methylen-cyclohexan. Men hvilket af dem? Vi kan ikke finde ud af det ved at måle molekylmassen, for der er præcis lige mange C-atomer og H-atomer i begge molekyler, så vi må derfor bruge en anden metode. Her kan et ^{13}C -NMR-spektrum måske hjælpe, og det er det, vi ser på næste figur, der viser ^{13}C -NMR-spekret af et af de søgte nedbrydningsprodukter. Bemærk, at spektrets skala rækker længere end for ^1H -NMR-spekret; men til gengæld er opløsningen ikke så høj, så det er andre typer informationer, vi kan få ud af det. Vil vi også tælle koblinger som i ^1H -NMR-spekret, må vi optage et spektrum med højere opløsning

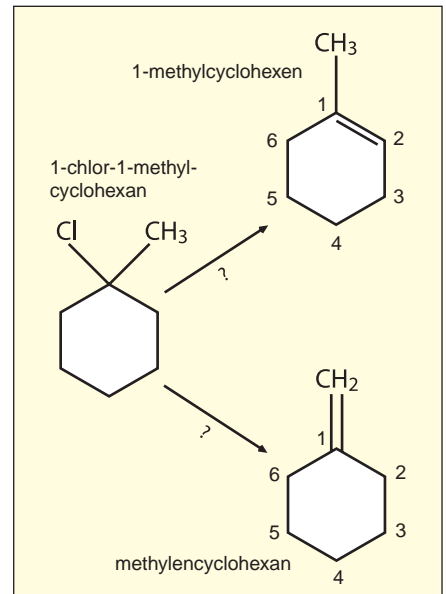
Vi starter med at tælle, hvor mange af de samme slags nabo-C-atomer, vi har. For at gøre det mere overskueligt er strukturformlerne på de mulige molekyler nummererede. I begge de mulige molekyler er der 5 C-atomer med enkeltbindinger; men i methylen-cyclohexanen er der en høj grad af symmetri (3 er symmetrisk med 5; 2 er symmetrisk med 6), der påvirker antallet

af de signaler, vi kan se. På baggrund af tabelopslag kan vi nu forvente signaler i området 20-50 ppm, men fra 1-methylcyclohexen kan vi forvente 5 toppe i dette område, mens vi kun kan forvente 3 af slagsen fra methylcyclohexan. Endvidere kan vi for begge molekylers vedkommende forvente 2 signaler i området 100-150 ppm.

På spektret genfinder vi de to signaler mellem 100 og 150 ppm, og desuden ser vi hele 5 signaler i området 20-50 ppm. Ifølge spektret er det altså 1-methylcyclohexen, der er det rigtige nedbrydningsprodukt.

NMR-scanning for syge geologer

For at optage et brugbart NMR-spektrum behøver man ofte blot nogle få milligram prøve. Men metoden har vundet indpas i et område, hvor der er langt større prøvemængder til rådighed, nemlig MR-scanning, som for de bange analysers skyld har fået fjernet det først bogstav fra navnet, da ordet nuklear ikke lyder godt i manges ører. MR-scanning bruges til at give et billede af de menneskelige organer som fx hjernen, og i realiteten sker der det samme som ved en normal optagelse af et spektrum, nemlig at den ønskede kropsdel, fx hovedet, placeres i et magnetfelt. Typisk er



To mulige omdannelsesprodukter fra 1-chlor-1-methylcyclohexan (Grafik: Forfatteren)

det brint, man måler på, men andre kerner, der kan supplere undersøgelsen, kan også bruges. Dataene kommer ikke ud som vist i de to figurer her, men bliver behandlet i en computer, som til sidst giver brugeren et tredimensionelt billede af den målte kropsdel.

Flere metoder giver bedre resultater

Selv om NMR-spektroskopi er en god metode til strukturopløsning, vil en enkelt metode i mange tilfælde ikke kunne bringe én frem til den fulde sandhed. Derfor vil en kombination af forskellige spektroskopiske metoder ofte være en stor fordel.

Er man interesseret i en grundigere indføring i den nukleare magnetiske resonans-verden, kan følgende lærebog anbefales:

Horst Friebolin: Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. VCH Verlagsgesellschaft, 1992. ISBN 3-527-28507-5. Bogen er også oversat til engelsk og hedder da Basic one and two dimensional NMR spectroscopy.

Vi borer over hele landet..!

- Kerneboringer
- Hulsneglsboringer
- Højslevboring
- Tørboring
- Luftslyleboring
- Skyleboring

- ring og hør nærmere...



POUL CHRISTIANSEN A/S
Brøndborer- &
Ingeniørfirma
7840 Højslev
Tlf. 97 53 52 22

- din sikkerhed for erfaring og kompetence...