

Tuumamagnetresonants-spektroskoopia (NMR), Elektron paramagnetiline resonants (EPR, ESR)

NMR: Käesoleval ajal struktuuranalüüsi meetod No 1

Tuumamagnetresonants (NMR)

AATOMITUUM
NMR meetodis on olulised tuumas olevad prootonid, meetod on kasutatav ainult olukorras, kus prootoneid ja neutroneid kokku on paaritu arv.

MAGNETVÄLI
Mõõtmise põhimõtteks on prootonite mõjutamine magnetväljaga

RESONANTS
Väline perioodiline mõjutus, mille tulemusel süsteemi mingi omadus (antud juhul aatomituumade paigutus magnetväljas) muutub väga tugevalt

- Tugevas magnetväljas olevad aatomituumad võivad neelata raadiosageduslikku elektromagnetkiirgust.
- Neelatava kiirguse sagedus sõltub magnetvälja suunast ja tugevusest, neelavast aatomituumast ja selle ümbritsevatest aatomitest.

2

Tuuma spinn

- Meetod baseerub tuumade spinnidel
 - Lihtsustatult iseloomustab see tuuma asendit magnetväljas pöörlemisel ümber oma telje
 - Ka elektronidel on spinn
 - Samal orbitaalil asetsevad elektronid on vastupidiste spinnidega
- Tuuma võimalike spinnide arvu iseloomustab **spinnkvantarv I**
 - I sõltub tuumast, meid huvitavatel tuumadel I = 1/2

28.05.2018

3

Tuuma spinn

- Konkreetse tuuma spinni olekut iseloomustab **magnetkvantarv m_n** .
 $m_n = I, I-1, I-2, \dots, -I$
- Meie poolt vaadeldavatel aatomituumadel on I väärtuseks $\frac{1}{2}$ ja m_n väärtused seega $\frac{1}{2}$ ja $-\frac{1}{2}$.
- Vastav **nurgamoment p** on leitav seosest

$$p = m_n h / (2\pi)$$

28.05.2018

4

Isotoobi sisaldus

Isotoop	Isotoobi sisaldus %	I	Suhteline tundlikkus	γ , 10^8 rad/(T*s)	Neeldumissagedus, MHz (B=4.69 T)
^1H	99.99	1/2	1.00	2.675	200
^{13}C	1.07	1/2	0.016	0.673	50.30
^{15}N	0.37	1/2	0.00000385	-0.271	20.3
^{31}P	100	1/2	0.066	1.084	81.05
^{19}F	100	1/2	0.83	2.518	188.25

- Sellised, spinniga ja laenguga tuumad tekitavad magnetvälja, mille magnetmoment μ avaldub

$$\mu = \gamma p$$

γ on güromagneetiline suhe ja näitab kui tugevalt magneetiliste omadustega on antud tuum.

28.05.2018

5

Magnetmoment magnetväljas

- Välises magnetväljas sõltub osakese energia tema magnetmomentist.

$$E = -\mu B_0$$

- Seega

$$E = -B_0 \gamma m_n h / (2\pi)$$

- Näiteks prootoni korral.

$$E_{-1/2} = B_0 \gamma h / (4\pi)$$

$$E_{1/2} = -B_0 \gamma h / (4\pi)$$

28.05.2018

6

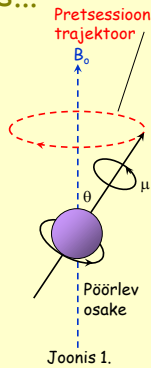
Tugevas magnetväljas...

- ...on aatomituumade potentsiaalne energia erinev vastavalt nende orientatsioonile välise magnetvälja suhtes.
- Magnetväljaga päri- ja vastassuunaliselt orienteeritud tuumade energiate vahe on

$$\Delta E = \frac{\gamma \hbar}{2\pi} B_0$$

h - Plancki konstant ja B_0 - magnetiline induktsioon (sisuliselt välise magnetvälja tugevus)

28.05.2018



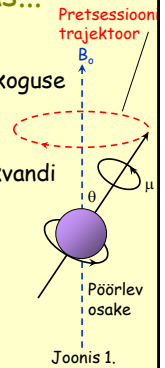
Tugevas magnetväljas...

- Seega antud madalama energiaga aatomituum võib üle minna kõrgemale energianivoole, kui ta neelab vastava koguse energiat
- Teades, et osakese ergastumiseks vajaliku kvandi energia peab võrduma energianivoode vahega, ja avaldades kvandi energia

$$\Delta E = h\nu, \text{ saame}$$

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

- See sagedus vastab raadiosagedusele - See on sama sagedus, mis pretsessiooni sagedus



Osakeste jaotus energianivoodel

- Et NMR oleks rakendatav peab aatomituumade jaotus energianivoodel olema ebavõrdne.
- Osakeste jaotus madalama ja kõrgema energianivoole vahel sõltub nende güromagneetilisest suhtest ja välise magnetvälja tugevusest:

$$\frac{N_k}{N_m} = e^{-k\gamma B_0} \approx 1 - k\gamma B_0$$

N_k ja N_m - osakeste arv kõrgemal ja madalamal energianivool, k - võrdetegur.

- Näiteks kui $B_0 = 4.69\text{T}$, siis vesiniku tuumade korral on 1000000 kõrgema nivoo osakese kohta 1000033 madalama nivoo osakest.
- Vahe on 33 ppm (osakest miljoni osakese kohta), seega on mõeldav signaal väga nõrk.

28.05.2018

FT NMR põhimõte

- Tänapäeval kasutatakse parema signaali saamiseks **Fourier' teisendega NMR meetodeid**.
- Meetodi põhimõtteks on tugevas magnetväljas (B_0) olevate aatomituumade perioodiline mõjutamine lühikeste raadiosageduslike impulssidega (1-10 μs), mis tekitavad esialgse magnetväljaga risti oleva lisamagnetvälja (B_1).
- B_1 toimel orienteeruvad tuumad magnetväljas ümber
- Peale impulsi lõppemist lähevad tuumad teatud aja jooksul tagasi algolekusse - relakseeruvad
- Relakseerumise tulemusel tuumade poolt tekitatav magnetväli muutub

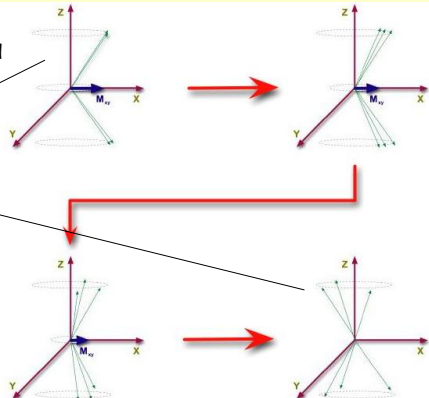
28.05.2018

10

x-y tasapinnal toimuv relakseerumine

Peale B_1 impulsi lõppu on tuumad esialgselt ühes suunas orienteeritud.

Aja jooksul nende orientatsioonid ruumis ühtlustuvad ümbritseva magnetvälja mõjul.

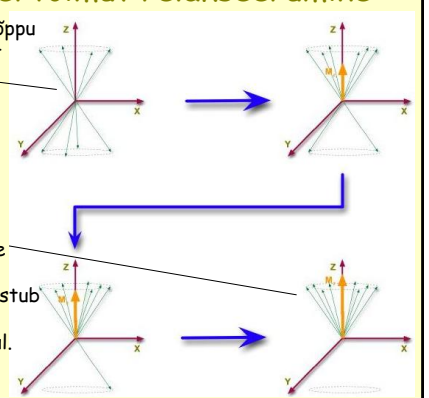


28.05.2018

z-teljel toimuv relakseerumine

Peale B_1 impulsi lõppu on osa tuumadest vahetanud orientatsiooni magnetvälja B_0 suhtes (mis on paralleelne z-teljega).

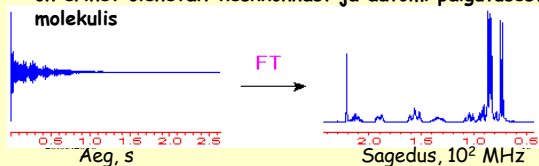
Aja jooksul nende esialgne orientatsioon taastub ümbritseva magnetvälja mõjul.



28.05.2018

FT NMR põhimõte

- Mõõdetakse B_1 -ga samas suunas relakseerumise tulemusel toimuvat magnetvälja muutust ajas
- Parema signaali saamiseks antud mõõtmist korratakse ja saadud tulemused liidetakse (paraneb signaal-müra suhe)
- Saadud summaarse aja-spektriga tehakse Fourier' teisendus, mille tulemusel saadakse sagedusspekter
- Iga aatomituuma poolt tekitatav sageduslik signaal sõltub teda ümbritsevast lokaalsest magnetväljast, mis on erinev olenevalt keskkonnast ja aatomi paigutusest molekulis



NMR ja molekuli struktuur

- Tuuma resonantssagedus sõltub
 - Tuumast
 - Magnetvälja tugevusest
 - Tuuma **keemilisest ümbusest** (elektronitihedusest tuuma ümber)
 - Sagedus (keemiline nihe)
 - Tuuma **naabruses olevatest spinniga tuumadest**
 - Multipletsus

28.05.2018

14

Keemiline nihe

- Erineva magnetvälja tugevusega masinatel on sagedused erinevad
- Et spektrid oleksid võrreldavad kasutatakse sageduse asemel nihet teatavast referentssagedusest - **keemilist nihet δ** :

$$\delta = 10^6 \cdot (v - v_s) / v_s$$

- väljendab uuritava tuuma signaali sageduse suhtelist erinevust miljondikes osades standardtuuma signaali sagedusest

- Magnetvälja tugevusest δ ei sõltu

- ^1H ja ^{13}C NMR juures on standardaineks enamasti tetrametüülsilaan $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (TMS)

28.05.2018

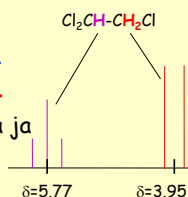
15

Keemiline nihe

- Keemiline nihe δ sõltub**
 - tuuma varjestatusest teda ümbritsevate elektronide poolt

- keemiliste sidemete iseloomust** antud tuuma, tema naabertuuma ja selle naabertuumade vahel

- VARJESTUS** toimub elektronide tiirlemise tulemusel, kuna suunatud laetud osakeste liikumine tekitab magnetvälja. Tekkiv magnetväli võib olla tuuma jaoks välist magnetvälja nõrgestava toimega.



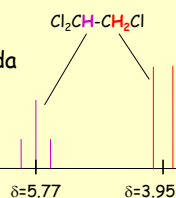
28.05.2018

16

Keemiline nihe

- Mida **elektronegatiivsem** on naaberaatom, seda tugevamini ta tõmbab elektrone enda poole ja seda **vähem** on elektronide poolt tekitatav **varjestatus** uuritavale aatomile ja seda **suurem keemiline nihe**.

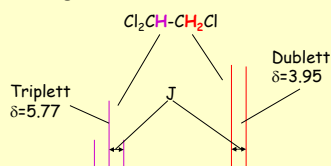
- Aatomi läheduses leiduvates **kaksiksidemetes** või **kolmiksidemetes** osalevad π -elektronid võivad tekitada välise magnetvälja mõjul ringvoolu, mis omakorda tekitab magnetvälja. Tekkiv magnetväli suurendab **keemilist nihet**.



17

Aatomituuma signaal spektris (H)

- Ühe tuuma poolt tekitatav signaal asetseb sagedusskaalal vastavalt tema **keemilisele nihkele δ**



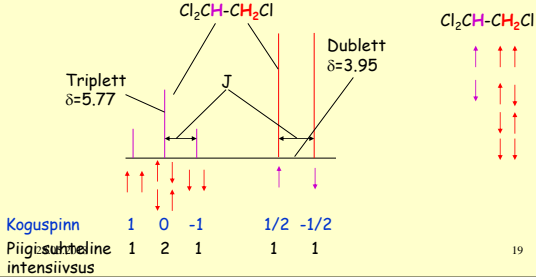
- Ühe tuuma signaal võib lõhestuda mitmeks osaks vastavalt **spin-spin multipletsusele J**

28.05.2018

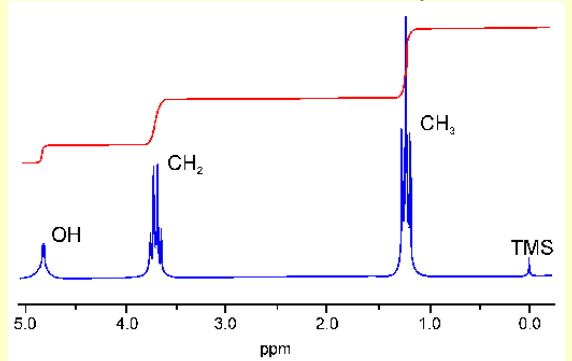
18

Spin-spin multiplitsus

- Iga aatomituumade poolt tekitatavate piikide arv sõltub naaberaatomitega seotud vesinike arvust
- Vesinikud naaberaatomis võivad olla magnetväljas samasuunaliselt või vastasuunaliselt orienteeritud
- Vastav jaotus on statistiline ja tekitabki signaali lõhenemise



Näide: Etanooli NMR spekter



Struktuuri määramine NMR-ga

- Struktuuri määramine on peamine NMR rakendusvaldkond
 - Lisaks ^1H ja ^{13}C spektritele on meetodid välja töötatud ka ^{19}F , ^{31}P ja ^{15}N spektrite tõlgendamiseks
 - Eelduseks molekulide struktuuri tuvastamisel on üldjuhul **brutovalemi** tundmine
 - Teades erinevatele aatomitele ja nende naabrusastmele vastavaid **keemilisi nihked** ning naaberaatomite küljes olevatest vesinikest tulenevat **multiplitsust**, võime määrata ka keeruliste molekulide keemilisi struktuure
 - Kasutatakse ka andmebaase juba teadaolevate ainete spektritega

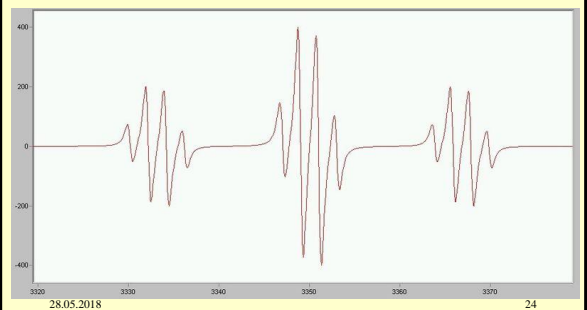
Elektron paramagneetiline resonants

- EPR (ESR) on NMR-iga analoogne meetod.
- Ka elektronidel on magnetväljas kaks võimaliku spinnolekut (spinnkvantarvu nurgamomendi väärtused on vastavalt $\frac{1}{2}$ ja $-\frac{1}{2}$).
- Mõõdetakse **paardumata elektronide** poolt tekitatavat ajas kustuvat signaali, mis tuleneb elektroni üleminekust ühest spinnolekust teise
- Objektid:
 - Vabad radikaalid
 - Siirdemetallide ühendid
 - Dopeeritud materjalid, defektidega kristallid
- Rakendusala väga spetsiifiline

Elektron paramagneetiline resonants

- Molekulis toimib paardumata elektroni spinn-spinn vastasmõju nii teiste paardumata elektronidega (kui neid on) kui ka aatomituumade spinnidega ja see põhjustab tema signaali lõhenemist sarnaselt lõhenemisega TMR spektrites
- Spektrid esitatakse enamasti tuletis-spektritena

Näide: $\text{H}_2\text{C}^*\text{-OCH}_3$ radikaal



Spekter: Wikipedia