

## 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

14.05.2019

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

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

14.05.2019

4

## Isotoobi sisaldus

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

- Sellised spinni ja laenguga tuumad tekitavad magnetvälja, mille magnetmoment  $\mu$  avaldub  
$$\mu = \gamma p$$
- $\gamma$  on güromagneetiline suhe ja näitab kui tugevalt magnetiliste omadustega on antud tuum.

14.05.2019

5

## Magnetmoment magnetväljas

- Välises magnetväljas sõltub osakese energia tema magnetmomendist.

$$E = -\mu B_0$$

- Seega

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

- Näiteks prootoni korral.

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

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

(pane tähele, et  $m_n = \frac{1}{2}$  või  $-\frac{1}{2}$ )

14.05.2019

6

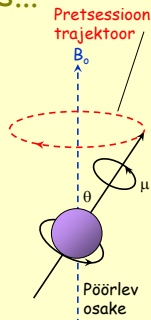
## Tugevas magnetväljas...

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

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

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

14.05.2019



Joonis 1.

7

## 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

Joonis 1.

8

## 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.

14.05.2019

9

## 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  $\mu\text{s}$ ), 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

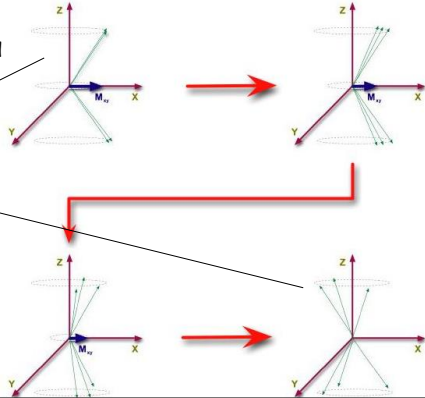
14.05.2019

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.

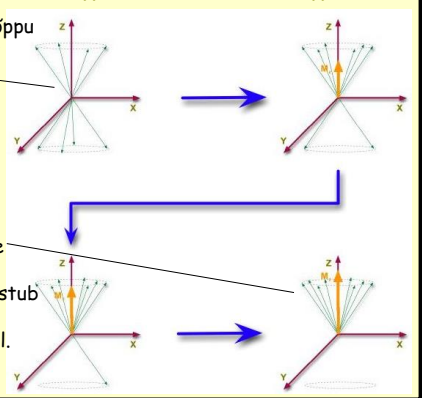


14.05.2019

## z-teljel toimuv relakseerumine

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

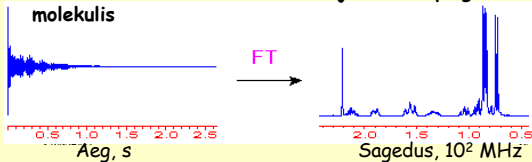
Aja jooksul nende esialgne orientatsioon taastub ümbritseva magnetvälja mõjul.



14.05.2019

## 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

14.05.2019

14

## Keemiline nihe

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

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

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

- Magnetvälja tugevusest  $\delta$  ei sõltu

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

14.05.2019

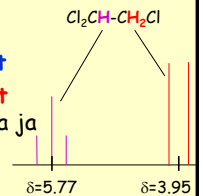
15

## Keemiline nihe

- Keemiline nihe  $\delta$  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.



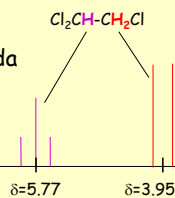
14.05.2019

16

## Keemiline nihe

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

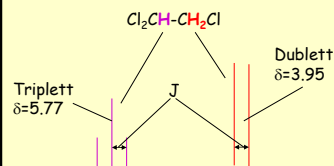
- Aatomi läheduses leiduvates **kaksiksidemetes** või **kolmiksidemetes** osalevad  $\pi$ -elektronid võivad tekitada välise magnetvälja mõjul ringvoolu, mis omakorda tekitab magnetvälja. Tekkiv magnetväli suurendab **keemilist nihet**.



17

## Aatomituuma signaal spektris (H)

- Ühe tuuma poolt tekitatav signaal asetseb sagedusskaalal vastavalt tema **keemilisele nihkele  $\delta$**



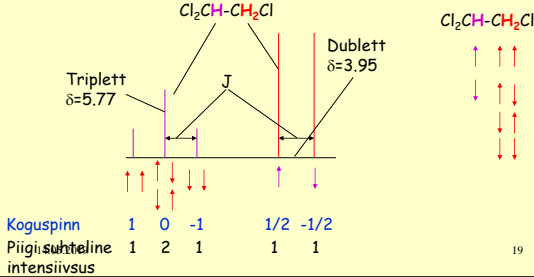
- Ühe tuuma signaal võib lõhestuda mitmeks osaks vastavalt **spin-spin multipletsusele J**

14.05.2019

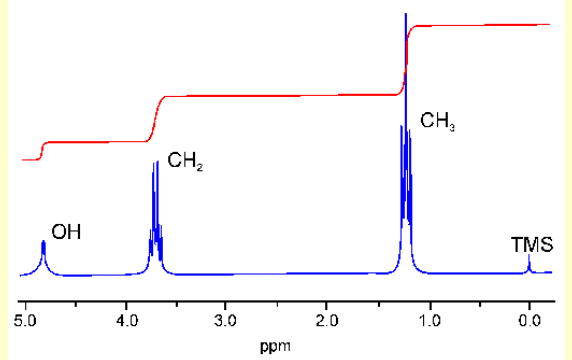
18

## Spin-spin multiplietsus

- 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  $^1\text{H}$  ja  $^{13}\text{C}$  spektritega on meetodid välja töötatud ka  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  ja  $^{15}\text{N}$  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 **multiplietsust**, võime määrata ka keeruliste molekulide keemilisi struktuure
- Kasutatakse ka andmebaase juba teadaolevate ainete spektritega

14.05.2019

21

## 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

14.05.2019

22

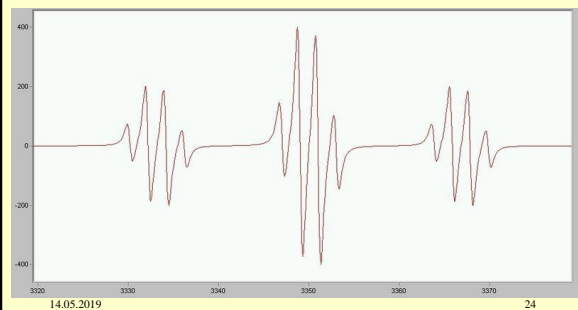
## Elektron paramagneetiline resonants

- 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

14.05.2019

23

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



14.05.2019

24

Spekter: Wikipedia