

Az NMR spektroszkópia alapjai

Dr. Rohonczy János

ELTE Szervetlen Kémiai Tanszék

A mágneses magrezonancia spektroszkópia (röviden *NMR* – angolul *Nuclear Magnetic Resonance*) egyike azon modern kémiai szerkezetvizsgáló módszereknek, melyek roncsolás nélkül, a vizsgált anyag fizikai tulajdonságai alapján képesek információt nyújtani azokról a kémiai szerkezetéről. Meglepő módon, az *atommagok* is felvilágosítást tudnak nyújtani az őket körülvevő elektronok sűrűségéről, ami viszont függ a szomszédos atomokhoz fűződő viszonytól, a kémiai kötéstől. Ez teszi lehetővé, hogy ezt a magspektroszkópiai módszert a kémiai kötésviszonyok tanulmányozására használjuk. A spektrumból megállapítható egyrészt, hogy hány féle és mennyire árnyékolt atom van a molekulában, másrészt, hogy egy atommag közelében hány darab és hányféle közeli szomszéd atom található. E kérdések megválaszolásához először tekintsük át az NMR mérés elvét!

1. Az NMR jelenség

1.1. A magspinnek egyensúlyi állapota mágneses térben

Az NMR névben szereplő mágnes szó arra utal, hogy a maga a fizikai jelenség csak erős mágneses térben lép fel, ezért a vizsgálandó oldatot vagy szilárd mintát a méréshez egy cseppfolyós héliummal hűtött szupravezető elektromágneses tekercs belsejébe juttatjuk.

NMR spektroszkópiával azok az atommagok vizsgálhatók, melyekben vagy a protonok, vagy a neutronok, vagy mindkettőjük száma páratlan. Ezek az NMR-aktív magok. Sajnos, ha mindkét nukleon száma páros, az adott izotóp nem vizsgálható. E szabálynak az az oka, hogy mind a proton, mind a neutron (az elektronhoz hasonlóan) feles spinű részecske, és ha páros számmal fordulnak elő a magban, akkor párokat képezve eredőjük nulla, míg ha páratlan a számuk, akkor ezek összege különbözik nullától. Az eredő spin lehet $I = 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \text{ stb.}$

Minden részecske, aminek spinje van, mágneses dipólusmomentummal is rendelkezik, vagyis úgy viselkedik, mint egy kicsi iránytű. Így már érthető, hogy miért kell mágneses térbe helyezni az anyagot. A külső mágneses tér

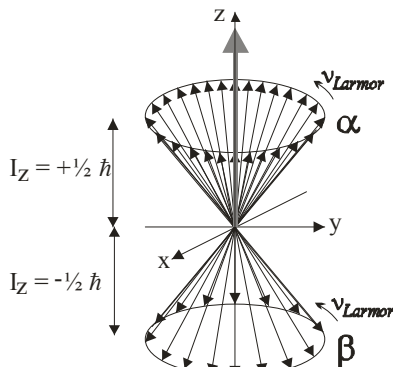
hatására az atommagok mágneses momentumai az iránytűhöz hasonlóan igyekeznek beállni az észak-dél irányba, de a mikrovilágban működő sajátos szabályok megtiltják, hogy az iránytűk pontosan beállhassanak az északi irányba. Ennek az okai a következők:

1. a spin (impulzusmomentum) vektoriális mennyiség, melynek hossza és iránya van. Az $I = \frac{1}{2}$ spinű részecskék hossza $|I| = \hbar\sqrt{I \cdot (I + 1)}$, míg bármely külső irányhoz képest (z -iránynak nevezzük) csak úgy helyezkedhet el, hogy az ebbe az irányba eső vetületük $I_z = \pm 1/2\hbar$ lehet. (ahol $\hbar = h/2\pi$, ahol h a Planck-féle állandó). Ez az iránykényszer a Heisenberg-féle bizonytalansági elv egyik fontos következménye. Az $I = 1$ spinű atommagok esetén a lehetséges irányok olyanok, hogy $I_z = +1, 0$, vagy $-1 \hbar$ lehet.
2. A spin és a mágneses momentum vektorok mindig párhuzamosak egymással. A hosszuk közötti viszony az $|m| = \gamma|I|$ egyenlettel írható le, ahol γ (giromágneses faktor) anyagi állandó. Értéke más és más elektronra, protonra, neutronra, és minden más atommagra (pl. az $I = 1/2$ spinű ^3H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P stb. magokra). Ezért a különböző izotóp atommagok különböző erősségű mágnesként viselkednek.
3. A mágneses momentum igyekszik befordulni az északi irányba, de magával kell fordítania a spin vektort is. Ez azonban az 1. pont szerint csak adott irányba állhat be. Így a mágneses momentum sem állhat be északi irányba!

A makrovilágtól eltérően tehát, a mikrovilágban létezik egy titokzatos "kvantum-pöcök", ami megakasztja az iránytűt és nem engedi azt továbbfordulni.

E tilalom következtében, nagyszámú atommagot vizsgálva, azt látjuk, hogy mágneses momentumvektoraik a z -tengely körüli kúp palástján egyenletesen helyezkednek el. Az így álló mikromágnesek és a z -irányú külső tér között azonban erőhatás lép fel, aminek eredményeként a spinek ahelyett, hogy nyugalomban állnának, folyamatosan és egyenletes sebességgel körbejárnak a kúp palástja mentén. Ezt a mozgást

precessziónak nevezzük és sebességét egy ún. *Larmor*-frekvenciával jellemezzük ($\nu_{Larmor} = \frac{\gamma B}{2\pi}$) [1. ábra].

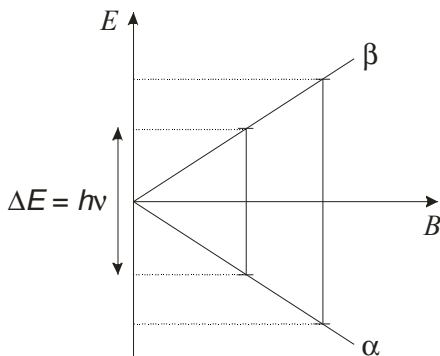


1. ábra. A feles spinű magok egyensúlyi állapota és z-irányú makroszkopikus mágneszettsége.

Minél erősebb a külső tér (B) vagy a magmágnes (γ -val jellemeztük), a precesszió annál nagyobb sebességű. A legmodernebb berendezésekben a proton precesszió sebessége elérheti a 950 MHz-et is. A többi mag frekvenciája általában kisebb, de ezek a frekvenciák is a rádióhullámok tartományába esnek. Maga a precesszió nagyon hasonlít a bűgőcsiga viselkedéséhez, ahol a gravitáció igyekszik lebillenteni a csigát, de amíg az forog, addig nem dőlhet el. Ehelyett a forgástengely körbejáró mozgást végez.

Figyelembe kell még vennünk egy, a makrovilágban szokatlan jelenséget. A mag mágneses momentuma nemcsak a *stabil* északi irányba állhat be magától, hanem déli irányba is! Furcsának tűnhet egy olyan iránytű, ami a többiekkel éppen ellentétesen áll be, pedig a megfordított iránytű is erőmentes állapotban van, csak éppen ezt az állapotot *metastabilnak* nevezzük. Hasonló ez egy hegy tetején álló kőgolyóhoz, amit a völgyben levőhöz hasonlóan fent is könnyen egyensúlyban lehet tartani. De persze más a helyzet a hegyoldalon levő instabil golyóval. A stabil irányba mutató spineket α -állapotúnak, míg a metastabil irányú spineket β -állapotúnak nevezzük. A két állapot között nagyon kicsi az

energiakülönbség, ami $I = 1/2$ magok esetén $\Delta E = \gamma \hbar B$. Fontos észrevennünk, hogy az energiakülönbség arányos a γ -val és a külső tér erősségével, B -vel is. Vagyis, az erősebben mágneses atommagok energiafelhasadása nagyobb ugyanabban a B erejű térben. Másrészt, az erősebb külső tér minden mag energiafelhasadását arányosan növeli. Ez az ún. Zeeman-felhasadás [2. ábra].



2. ábra. Feles spinű magok Zeeman-felhasadása gyengébb és erősebb B térben.

A kicsi energiakülönbség miatt a molekulák hőmozgása is elég energiát szolgáltat ahhoz, hogy számos atommagot átbillentessen α -állapotból β -állapotba. Így egy makroszkopikus mintában rengeteg α - és β -állapotú atommagot találunk. Természetesen a β -állapotban is működik a “kvantum-pöcök”, vagyis a β -spinű magok mágneses momentumai is egy kúp palástja mentén precesszálnak, mégpedig az α -állapotban levőkkel azonos frekvenciával.

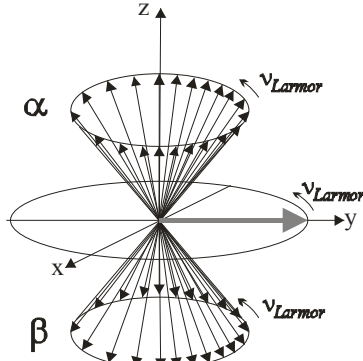
Különbség van azonban az α - és a vele ellentétes irányú β -kúpon levő atomok számában. Ez a betöltöttségkülönbség is jó közelítéssel arányos az energiaszintek távolságával. Az alacsonyabb energiájú α -állapotban kicsivel többen vannak, mint a fordított β -kúpon. Bár a népességkülönbség nagyon kicsi (a más magokhoz képest nagy különbséggel bíró ^1H atom esetében is kisebb, mint 0,01%) mégis mérhető. Az azonos kúpon lévő atomi mágnesek ereje összeadódik és egy pontosan z -irányú mágnesezettség jelenik meg. Így tehát minden anyag, amiben NMR aktív mag található, mágnesessé válik külső mágneses térben és az is marad, amíg a minta a mágnesben van. Kivéve a mágnesből a mintát, a külső tér

hiányában a spinek már elhagyhatják a kúppalástokat, helyette gömbszimmetrikusan szóródnak szét, és eredőjük nulla lesz. Az anyag elveszti mágneses tulajdonságát.

1.2. Rádiófrekvenciás gerjesztés hatása

A vizsgálandó minta közelében helyezzünk el egy kicsi dróttekereszt, melynek tengelye a z -irányra merőleges! Vezessünk a tekercsbe rövid ideig olyan szinuszosan változó áramot melynek frekvenciája megegyezik a precesszáló magok Larmor-frekvenciájával! E feltételek teljesülése esetén különös dolog történik. A spinek megérezve a váltakozó áram hatására kialakuló B_1 -el jelölt oszcilláló teret, részben α - β állapotot váltanak, miközben összetorlódnak a kúppalástok mentén. A mikroállapotok összessége úgy változik, mintha a z -irányú mágneszettség vektor az x -irányú B_1 -vektor tengelye körül lebillenne a z - y síkban. Tipikusan $10 \mu\text{s}$ elteltével a mágneszettség vektor az y -tengely irányába mutat. Ehhez a makroállapothoz olyan mikroállapot tartozik, melyben a két kúp egyformán van benépesítve (nincs eredő z -komponens) és a vektorok bizonyos mértékig összesőprődnek az y -tengely irányában. E folyamattal kapcsolatban megjegyezzük:

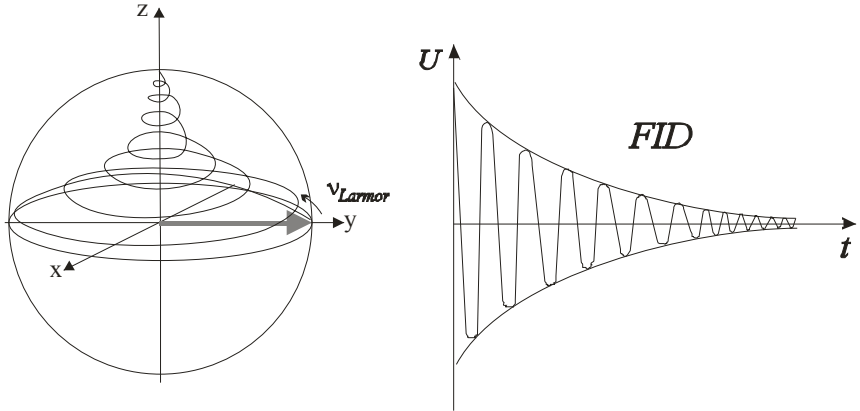
1. a rádiósugárzás egy részét elnyeli a minta és a mélyebb energiájú α -spinek átbillennek magasabb energiájú β -állapotba. Ez a rádiófoton rezonancia-abszorpciója. ($\Delta E = h\nu$, ahol ν éppen megegyezik a Larmor-frekvenciával.)
2. a koherens összesőprés után is a spinek folytatják precessziójukat, és eredőjük, mint egy makroszkopikus mágnes, az x - y síkban Larmor-frekvenciával körbejár [3. ábra].



3. ábra. Az y -irányba kibillentett mágneszettség és a hozzátartozó mikroállapotok.

A rádióadó kikapcsolása után a tekercset rákapcsoljuk egy érzékeny vevőre. A dróttekeres előtt forgó makroszkopikus mágnes hatására nagyon gyenge, Larmor-frekvenciával oszcilláló, váltakozó feszültségű jel indukálódik a tekercsben. Ezt felerősítjük, majd digitalizáljuk. Minden fordulat alatt egy szinuszhullám jele lesz detektálható. A mágneses magok tehát jelet adnak.

A magukra hagyott magok időben oszcilláló jelét a szakirodalom röviden *FID*-nek nevezi (*Free Induction Decay* – szabad indukciós lebomlás) mert a jel néhány másodperc elteltével exponenciális burkoló görbék közt eltűnik. A jel eltűnéséért két folyamat is felelős. Az egyikben az összesöpört spinek ismét szétszóródnak a kúppalást mentén, míg a másik folyamatban a β -spinek visszaszökösnek az energetikailag kedvezőbb α -állapotba. A folyamat végén a rendszer visszajut az egyensúlyi állapotba, ahonnan újabb rádiópulzussal ismét kibikkenthető lesz [4. ábra].



4. ábra. Az egyensúlyi állapotot precesszáva közelítő mágneszettség és az általa indukált feszültségjel (FID).

Sajnos a kicsi betöltöttségkülönbség miatt az eredő makroszkopikus mágnes rendkívül gyenge jelet szolgáltat. A legjobb erősítés mellett is a detektált jelhez erős sustorgó zaj is járul. A detektált jel jóságát annak jel/zaj viszonya írja le (jel nagysága a detektálás elején, osztva jel nagysága a detektálás végén, ahol már csak sustorgás mérhető). A fent vázolt mérési módszer nagy előnye, hogy a besugárzás-detektálás ciklust N -szer megismételve és a detektált jeleket összeadva, a jel nagysága N -szeresére, míg a sustorgás csak \sqrt{n} -szeresére nő. Így a jel/zaj viszony \sqrt{n} -szeresére nő. Például 16-szor megismételve ugyanazt a mérést a jel/zaj viszony 4-szeresére nő az egy mérésben elérhető arányhoz képest. E technika alkalmazásával számos érzéketlen, vagy kis koncentrációjú atommagnak mérhetővé válik a jele.

A módszerben azonban további előny is rejlik. Nézzük meg például a TiCl_4 oldat NMR felvételét. A titánnak a ^{47}Ti izotópja (7,4% gyakoriság) és a ^{49}Ti izotópja (5,4% gyakoriság) is NMR aktív. 11,7 T (Tesla) erős mágneses térben az előbbi mag 28,195 MHz-el, míg az utóbbi mag 28,203 MHz-el precesszál. Ha a mintát 10 μs -ig 28,200 MHz-es rádióhullámmal sugározzuk be, akkor a frekvenciaközelség miatt mindkét izotóp mágneszettség vektorai bebillennek az y -tengely irányába. Az adót kikapcsolva, az egyik izotópot tartalmazó molekulák eredő vektora egy

másodperc alatt 28195000 kört, míg a másik izotópé 28203000 kört tesz meg. A két különböző sebességű vektor jele nem mérhető külön-külön. Ehelyett a két szinusz hullám matematikai összegét (szuperpozícióját) detektálhatjuk és digitalizálva számítógépben tárolhatjuk.

Ez az összegjel alkalmas matematikai művelettel összetevőire bontható. A módszer neve *Fourier*-transzformáció, melynek matematikai alapjait *Fourier* 1822-ben vetette meg. A transzformáció eredménye a spektrum (színkép), mely e példánkban két vonalat tartalmaz. Az egyik egy 7,4 egység nagyságú vonal 28,195 MHz-nél (-177 ppm), a másik pedig egy 5,4 nagyságú vonal 28,203 MHz-nél (106 ppm).

Módszerünkkel tehát nagyon rövid idő alatt egyszerre gerjeszthetjük az összes közel azonos frekvenciájú magfajtát, majd egyszerre detektáljuk őket. Kellő számú ismétlés után pedig egyetlen Fourier transzformációval spektrummá alakítjuk az időjelet.

2. NMR spektroszkópiai szerkezeti paraméterek

2.1. A kémia árnyékolás és kémiai eltolódás

Eddigi tárgyalásunkban eltekintettünk attól, hogy az atommagokat mindig körbeveszik az elektronok. Márpedig az elektronok a külső mágneses tér hatására örvénylésbe kezdenek az atommagok körül, és ennek az elektronáramlásnak mágneses tere lesz. A *Lenz*-törvény szerint az indukált áram és mágneses tere olyan irányú, hogy az gyengíteni igyekszik az őt létrehozó külső mágneses teret. Ennek következtében az elektronpáplanba csomagolt atommagok mindig gyengébb teret érzékelnek a csupasz atommagoknál. Ez a jelenség a *kémiai árnyékolás*. Az árnyékolás mértéke szigorúan arányos a külső mágneses tér mértékével és annak általában milliomod részével fejezhető ki. Kétszer erősebb mágnesben tehát a kémiai árnyékolás is kétszer erősebb.

Azt már megállapítottuk, hogy a mag körüli B tér megváltozásával megváltozik az energiaszintek ΔE távolsága is és ezért a $\Delta E = h\nu$ szerint megváltozik a ν rezonancia-, illetve Larmor-frekvencia is. Az árnyékolt mag frekvenciája eltolódik az NMR spektrumban az árnyékolatlanhoz képest. Ez a *kémiai eltolódás* és a rezonanciafrekvencia milliomod részének nagyságrendjébe esik. Dupla erős mágnesben a kémiai eltolódás is megduplázódik. Mivel a kémiai eltolódás abszolút Hz egységben mérve függ az alkalmazott készülék mágnesének erősségétől, ezért ez a

számérték nem vihető át egyik készülékről egy másikra. Ezért a gyakorlatban az eltolódás mértékét elosztjuk a vizsgált mag abszolút rezonanciafrekvenciájával. Mivel mindkét mennyiség arányos a mágnes erősségével így a mágnese erősség végül kiesik. A kapott mennyiség azonban kényelmetlenül kis szám lesz, ezért végül megszorozzuk 1 millióval. Az így kapott számérték most már az ún. *ppm* skálán található (*ppm* = parts per million, magyarul milliomod rész). Például ha egy árnyékolatlan mag frekvenciája 500,000000 MHz, egy árnyékolté pedig 499,999500 MHz, akkor az eltolódás 500 Hz. Ppm skálán

$$\frac{500 \text{ Hz}}{500000000 \text{ Hz}} \cdot 1000000 = 1 \text{ (ppm)} \text{ az eltolódás.}$$

Tehát, egy 500 MHz-es készülékben 1 ppm 500 Hz, 2 ppm 1000 Hz. Ugyanennek az anyag a jelei egy 300 MHz-es készülékben 300 és 600 Hz-re lesznek az árnyékolatlan magtól. Ezzel definiáltuk a ppm skála egységét, de gondban vagyunk a 0,0 ppm helyével. A fentiek szerint ez az árnyékolatlan mag eltolódása lenne, de ez kísérletileg mérhetetlen (nem tudunk csupasz atommagokat tenni a mintacsőbe). Ezért a gyakorlatban nem az árnyékolatlan mag frekvenciájához, hanem egy egyezményesen megválasztott referencia-anyag jeléhez viszonyítunk. Ez az egyezményes anyag az ^1H , ^{13}C és ^{29}Si spektrumokban a TMS (tetra-metil-szilán, SiMe_4). Ez az illékony folyadék sok szempontból előnyös. Nem reagál, apoláris oldószerekben jól oldódik, egyetlen jelet ad, ami a szilíciumtartalom miatt jól elkülönül más szerves anyagok ^1H és ^{13}C jeleitől, s így könnyű megtalálni a spektrumban. A hagyományokat követve a TMS-nél kevésbé árnyékolt (nagyobb rezonanciafrekvenciájú magok) eltolódását pozitív, míg a jobban árnyékolt, és ezért kisebb frekvenciájú magokét negatív számokkal jellemezzük. Ez az ún. δ -skála, aminek a 0 pontja a számegegyenes jobb szélén van és a pozitív delta értékek tőle balra találhatóak.

2.2. A kémiai eltolódás szerkezetfüggése.

A kémiai eltolódás mértéke erősen függ a magot körülvevő elektronok hibridállapotától, a szomszédos magok elektronvonzó képességétől (elektronegativitásától) és más, az elektronsűrűséget befolyásoló finomabb hatásoktól. Általában a szomszédok csak 2-3 kémiai kötésen keresztül

hatnak a detektált mag kémiai eltolódására. Elsőként nézzük a szén hibridállapotának hatását az ^1H spektrumra. A TMS-jelétől

0,0-1,5 ppm-re: ^1H mag sp^3 C-en, ami mellett sp^3 C.

1,5-2,5 ppm-re: ^1H mag sp^3 C-en, ami mellett sp^2 C.

2,5-4,5 ppm-re: ^1H mag sp^3 C-en, ami mellett heteroatom.

4,5-6,5 ppm-re: ^1H mag sp^2 C-en.

6,5-8,0 ppm-re: ^1H mag aromás gyűrűn.

Az aromás gyűrűkhöz kapcsolódó hidrogének nem várt nagy kémiai eltolódásáért az aromás gyűrűben indukálódó köráramok a felelősek, melyek mágneses tere a gyűrűn kívül hozzáadódik a külső térhez.

Nagyon eltérő elektronrendszerek esetén igen nagy lehet a kémiai eltolódásokban a különbség. Míg a hidrogén spektrum maximum 20 ppm széles, addig a ^{13}C spektrum 250 ppm-es tartomány, a még változatosabb kötésviszonyokat mutató ^{15}N spektruma több, mint 600 ppm-es.

Nagyon fontos tényező a szomszédos atomok elektronegativitása. A növekvő számú és nagyságú nagy elektronegativitású szomszéd csökkenti a vizsgált mag körüli elektronsűrűséget és ezzel növeli a kémiai eltolódást.

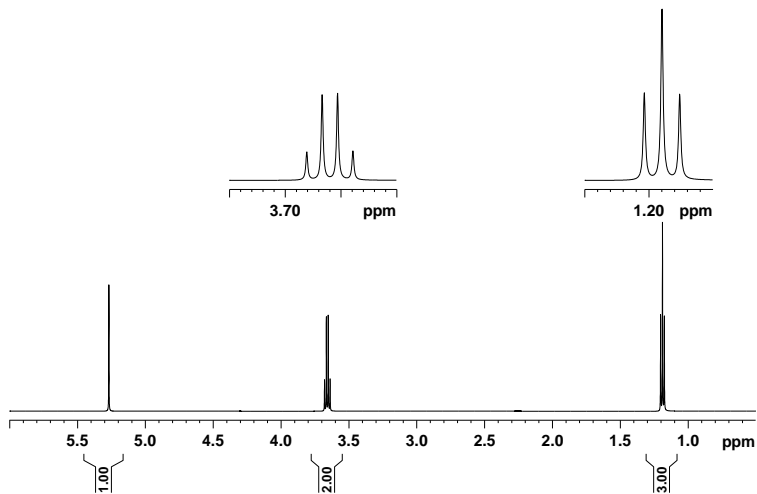
Pl. az ^1H NMR eltolódás a növekvő számú elektronvonzó klóratommal egyre nő: CH_4 (0,23 ppm), CH_3Cl (3,05 ppm), CH_2Cl_2 (5,30 ppm), CHCl_3 (7,26 ppm).

Ezzel szemben, a kis elektronegativitású fémek +I effektusukkal különösen nagy árnyékolást okozhatnak (Ld. TMS 0,0 ppm, Me-Li (-1,74 ppm)).

Gyakorlati szempontból fontos, hogy a kémiai eltolódást befolyásoló szerkezeti paraméterek a hidrogén és szénspektrumokban hasonló irányban hatnak, de a szén spektrumban nagyobb mértékűek. Pl. ^{13}C NMR eltolódások: CH_2Cl_2 (53,48 ppm), CHCl_3 (77,22 ppm), CCl_4 (96,09 ppm).

A spektrumfejtésben nagy szerepe van a molekulák szimmetriájának, hiszen ha két vagy több atommag körül szimmetria okok miatt azonos az elektronsűrűség, akkor azonos eltolódású jeleket adnak. Ilyenkor a spektrum különösen egyszerű. Például a TMS négy metil szene, illetve 12 hidrogénje ekvivalens egymással és csak egy-egy jelet adnak. Az etanol

hidrogén spektrumában három jelcsoport található 1:2:3 intenzitásarányal az OH, CH₂ és CH₃ csoportoknak megfelelően [5. ábra].



5. ábra Az etil-alkohol ¹H NMR spektruma.

OH (5,27 ppm, szingulett) CH₂ (3,66 ppm kvartett), CH₃ (1,19 ppm, triplett)

A kémia eltolódás nagy teljesítményű számítógépekkel már elég jól számítható, de a gyakorlatban ma is leginkább az ismert molekulák szerkezeti részleteinek és spektrumainak összehasonlításán, és az ebből levonható kvalitatív szabályokon alapul a spektroszkópiai szerkezetmeghatározás. Az összehasonlításokhoz nyomtatott és online spektrumkönyvtárak is rendelkezésre állnak.

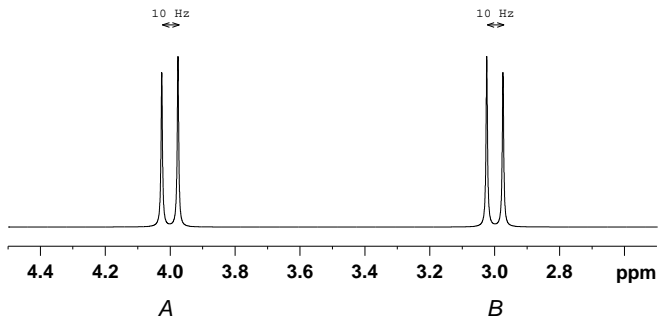
2.3. Multipliett felhasadás és skaláris csatolás

Már a nagyon egyszerű szerves anyagok proton NMR spektrumában is megfigyelhető, hogy a spektrumvonalak száma sokkal nagyobb a molekulában előforduló hidrogének számánál. Ugyanakkor, a vonalak jellegzetes intenzitásarányú jelcsoportokat alkotnak, melyekben a vonalak távolsága nem függ a mérésben alkalmazott külső mágneses tér erősségétől. Ez a multipliett felhasadás jelensége, melynek oka a molekulában levő atommagok skaláris csatolása.

A skaláris csatolás a következőképpen magyarázható. Egy atommag NMR átmenetének frekvenciája a mag által érzett mágneses tér erősségével

arányos. Ez a tér azonban nem egyezik meg a külső mágnes térrel, hiszen azt az atommagot körülvevő elektronok gyengítik (ld. kémiai árnyékolás). Ugyanakkor, ha a jelet adó A atom közelében egy másik B , $I = 1/2$ spinű atommag is található, akkor az is a külső térrel megegyező (α), vagy ellentétes (β) irányban orientálódik és lokális teret kelt, mely tér a kémiai kötésben résztvevő elektronokon keresztül a molekulában lévő távolabbi atommagokra is hat. Így a példánkban szereplő molekulák egy részében ez a tovaható tér az A mag jelének frekvenciáját növeli, másik részükben pedig csökkenti. Azt is mondhatjuk, hogy két *spin-izomert* mérhetünk. Így B hatására az A mag jele kettővé – dubletté – hasad. A két vonal eltávolodását jellemző fizikai mennyiséget csatolási állandónak nevezzük, J -vel jelöljük és Hz-ben mérjük. Az alábbi egyszerű esetekben J leolvasható a szomszédos multipllett-vonalak távolságából. Bonyolultabb molekulákban az ilyen fajta grafikus leolvasás már nem mindig lehetséges.

Az A és B magmágnesek kölcsönhatása szimmetrikus, azaz amennyivel hasítja fel B mag az A jelét, A is annyi Hz-el hasítja fel B jelét. B is dublettet ad [6. ábra].



6. ábra. AB spinrendszer NMR spektruma $J = 10$ Hz-es csatolással.

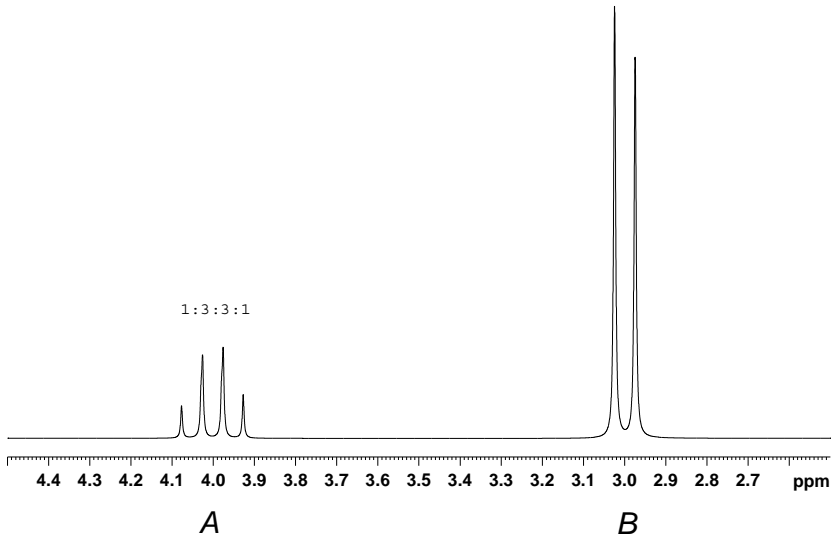
Ha a molekulában két olyan B atom is van (CH-CH_2 fragmens), melyek A maggal tökéletesen megegyező elektronszerkezettel kapcsolódnak, azaz B -k szimmetrikusak, akkor A mag felhasadása még összetettebb lesz. A molekulák egy részében mindkét B mag α -irányú és éppen kétszer erősebben változtatják meg a lokális teret A helyén, mintha csak egy B atom lenne. Ebben a molekulában a vonal kétszer jobban távolodik el. A molekulák másik részében két β -állapotú B atom lesz, ami ellenkező

irányú, és ismét kétszeres vonaleltolódást okoz. Végezetül lesznek olyan molekulák, melyekben az egyik B -atom α -, a másik β -állapotban lesz, vagy éppen fordítva, az első B -atom lesz β míg a másik α -állapotú. Ez utóbbi két esetben az α és β -állapotok mágneses hatásai egymást kompenzálják és ekkor a spektrumvonal helye nem tolódik el. Végül három spektrumvonalat látunk 1:2:1 intenzitásarányal, ami triplettnak felel meg. A két B mag árnyékolása egyforma, így a spektrumban ugyanott jelennek meg. Ugyanakkor mindkettőjük jelét az A mag dublettre hasítja fel.

Három szimmetrikus B mag esetén (CH-CH_3) a spin-izomer molekulák száma már kilenc

($\alpha_1\alpha_2\alpha_3$, $\alpha_1\alpha_2\beta_3$, $\alpha_1\beta_2\alpha_3$, $\beta_1\alpha_2\alpha_3$, $\beta_1\beta_2\alpha_3$, $\beta_1\alpha_2\beta_3$, $\alpha_1\beta_2\beta_3$, $\beta_1\beta_2\beta_3$).

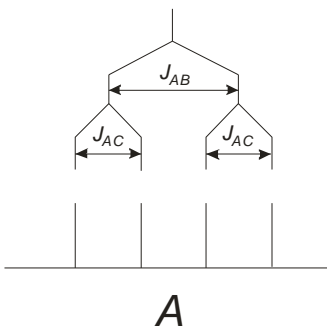
Ezen izomerek közül a másodikban, harmadikban és negyedikben a B -k eredő hatása egyforma, ezért egyetlen háromszoros intenzitású vonalat adnak. Hasonlóan az ötödiktől a hetedikig terjedő spin-izomerek is egyetlen háromszoros intenzitású jelet adnak. Összességében A mag jele egy 1:3:3:1 arányú kvartettre hasad. A B magok jele még mindig dublett, hiszen a szomszédos A csak α - vagy β -állapotú lehet. Fontos szabály, hogy az azonos kémiai eltolódású magok soha nem hasítják fel egymást multiplétté [7. ábra].



7. ábra. AX_3 spinrendszer kvartett és dublett jelei.

Az eddig tárgyalt 1, 1:1, 1:2:1 és 1:3:3:1 intenzitásarányok már sejtetik, hogy a matematikából ismert *Pascal*-háromszög írja le a feles spinű multiplettek intenzitásarányát.

Ha *A* maghoz két különböző árnyékoltságú *B* és *C* magok csatolódnak ($\text{CCl}_2\text{H}^{\text{B}}\text{-CClH}^{\text{A}}\text{-CH}^{\text{C}}\text{Br}_2$), akkor azok eltérő J_{AB} , és J_{AC} csatolási állandókkal jellemezhetők. Ilyenkor *A* jele egyszer J_{AB} távolságú dublettre hasad, melynek minikét vonala további J_{AC} távolságú dublettre hasad. Összesen négy, 1:1:1:1 intenzitásarányú jelet kapunk. Ez a "multiplettek multiplettje" elv bonyolultabb csatolások esetén is ugyanígy használható [8. ábra].



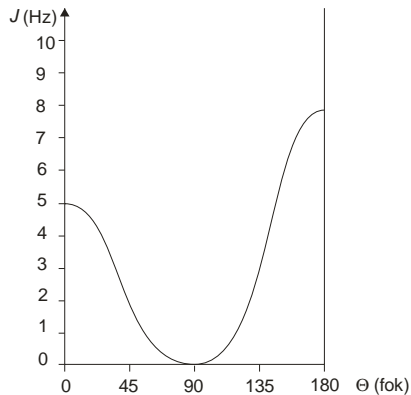
8. ábra. *ABC* spinrendszer *A* része dublett - dublett felhasadást mutat.

Nemcsak az 1/2 spinű magok csatolódnak. Például, az $I = 1$ spinű deutérium (lehetséges állapotai α , β és γ) a szomszédos mag jelét három, 1:1:1 arányú vonalra hasítja. Ilyen triplétt látható a deutero-kloroform (CDCl_3) ^{13}C NMR spektrumában. Ezt az anyagot gyakran használjuk apoláros NMR oldószerként, mert így az oldószer nem tud jelet adni a proton-spektrumban, ahol az oldott anyag gyenge jeleit kell detektálnunk. Poláris oldószerként a nehézvíz (D_2O) is használatos. N darab szimmetrikus, I spinű mag $k = 2N + 1$ vonalra hasítja fel a csatoló partner jelét. Az így kapott multiplett vonalainak intenzitásaránya azonban csak az $I=1/2$ esetén jellemezhető a *Pascal*-háromszöggel!

Láthatjuk, hogy a skalár csatolás nagyon fontos az NMR-ben, mert az atomi szomszédságokról és kötésviszonyokról is információt tud nyújtani. Sajnos az atomok közötti kötések számának növekedésével a csatolás gyengül, a felhasadás mértéke pedig csökken. Gyenge csatolás esetén

pedig már nem tudhatjuk, hogy a vonal szingulett vagy közeli dublett-e. Gyakorlatban az egy-kötéses csatolás erős (100-200 Hz-es), a két-három kötéses csatolások 2-15 Hz közöttiek és mérhetőek. A négy- és több-kötéses csatolások már csak bizonyos (tipikusan konjugált kettőkötéses vegyületekben) okoznak mérhető felhasadást.

A csatolási állandó nemcsak a kötések számától, de a kötésben résztvevő elektronok térbeli elrendeződésétől is erősen függ. A háromkötéses csatolásokban akkor a legnagyobb a csatolási állandó, ha a három kötés egy síkban és *transz*-pozícióban található. Kisebb a csatolás a síkbeli *cisz*-pozíció esetén. Végezetül erősen lecsökken a csatolás, ha a négy atom nincs egy síkban (*gauche*-pozíció). Ennek a tapasztalatnak az általánosítása az ún. *Karplus*-összefüggés, mely lehetőséget nyújt a sztereoizomerek NMR-el történő megkülönböztetésére [9. ábra].



9. ábra. A csatolási állandó (J) torziós szögtől (Θ) való függése Karplus szerint.

3. Kitekintés

A módszer fent vázolt pulzus-Fourier elve utat nyitott a több pulzusos, és több mag gerjesztésén alapuló mérési módszerek *százainak* kidolgozásának, melyekkel más és más információt kaphatunk a molekulák szerkezetéről. Így az NMR napjainkban nélkülözhetetlen szerkezetvizsgálati módszer a kémiában, biokémiában és anyagtudományokban. Továbbfejlesztve pedig MRI (magnetic resonance imaging) néven bevonult az orvosdiagnosztikába is.

4. Irodalom

1. P.J. Hore: Mágneses magrezonancia,
Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2004.
2. Sohár Pál: Mágneses magrezonancia-spektroszkópia,
Akadémiai Kiadó, Budapest, 1976.