

Az NMR spektroszkópia alapjai

Dr. Rohonczy János

ELTE, Szervetlen Kémiai Tanszék

2012.

A mágneses magrezonancia spektroszkópia (röviden NMR – az angol Nuclear Magnetic Resonance kifejezésből) egyike azon modern kémiai szerkezetvizsgáló módszereknek, melyek roncsolás nélkül, a vizsgált anyag fizikai tulajdonságai alapján képesek bepillantást engedni azok kémiai szerkezetébe. Az NMR készülékben az atommagok nyújtanak felvilágosítást az őket körülvevő elektronok sűrűségéről, ami viszont függ a szomszédos atomokhoz fűződő viszonyuktól, a kémiai kötéstől. Így az NMR spektrumokból a kémiai kötésviszonyokra következtethetünk. Megállapítható, hogy hányféle és mennyire árnyékolt atom van a molekulában, továbbá, hogy egy atommag közelében hány darab és hányféle szomszédos atom található.

1. Az NMR jelenség

1.1. A magspinek egyensúlyi állapota mágneses térben

A módszer nevében szereplő mágnes szó arra utal, hogy maga a fizikai jelenség csak erős mágneses térben lép fel, ezért a vizsgálandó oldatot vagy szilárd mintát egy cseppfolyós héliummal hűtött nagyon erős szupravezető elektromágnes belsejébe juttatjuk.

NMR spektroszkópiával azok az atommagok vizsgálhatók, melyekben vagy a protonok, vagy a neutronok, vagy mindkettőjük száma páratlan. Ezek az NMR-aktív magok. Ha mindkét nukleon száma páros, az adott izotóp nem vizsgálható. E szabály oka az, hogy mind a protonok, mind a neutronok (az elektronokhoz hasonlóan) feles spinű részecskék, és ha páros számmal fordulnak elő a magban, akkor ott párokat képezve, eredőjük nulla. Az eredő spin lehet $I = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2$, stb.

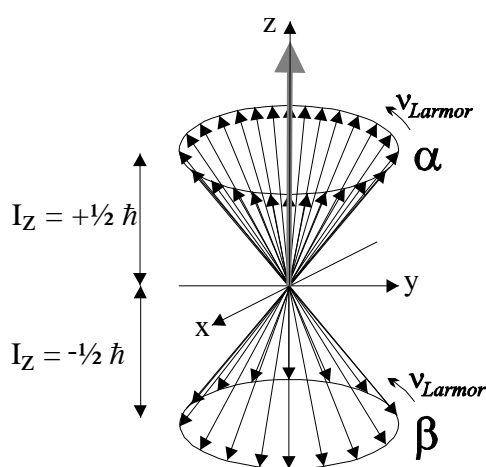
Minden részecske, aminek spinje van, mágneses dipólusmomentummal is rendelkezik, vagyis úgy viselkedik, mint egy kicsi iránytű. A külső mágneses tér hatására az atommagok mágneses momentumai az iránytűhöz hasonlóan igyekeznek észak-dél irányba állni. A mikrovilágban működő sajátos szabályok azonban megtiltják, hogy a dipólusok pontosan beállhassanak a tér irányába. Ennek az okai a következők:

1. A spin (impulzusmomentum) vektoriális mennyiség, melynek adott hossza és iránya van. Az $I = 1/2$ spinű részecskék hossza $|I| = \hbar \sqrt{I \cdot (I + 1)}$, míg bármely külső irányhoz képes (z -iránynak nevezzük) csak úgy helyezkedhetnek 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 az 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 ez magával fordítaná a spin vektort is. Ez azonban az 1. pont szerint csak adott irányba állhat be. Így a mágneses momentum sem állhat be északi irányba.

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 így erőhatás lép fel, aminek eredményeként a spinek egyenletes sebességgel körbejárnak a kúp palástja mentén. Ezt a mozgást *precesszió*nak nevezzük és sebességét egy ún. *Larmor*-frekvenciával jellemezzük ($v_{Larmor} = \frac{\gamma B}{2\pi}$) (1. ábra).

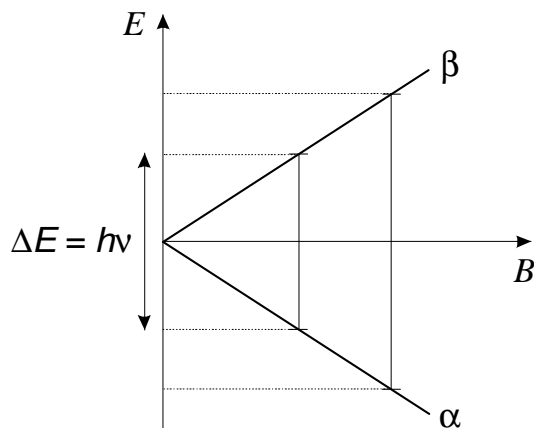


1. ábra. A feles spinű magok egyensúlyi állapota és z -irányú makroszkopikus mágneszettsége.

Ez a sebesség csak a mágneses momentumvektor és a külső mágneses tér (B) nagyságától függ. Minél erősebb a külső tér vagy a magmágnes (γ -val jellemeztük), a precesszió annál nagyobb sebességű. Modern készülékekben a hidrogén atommag precessziójának sebessége 300 - 1000 MHz között van. Ez a precesszió nagyon hasonlít a bűgőcsiga viselkedéséhez, ahol a gravitáció igyekszik lebillenteni a csigát; amíg az forog, addig nem dől el, hanem forgástengelye körbejáró – precesszáló – 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 *metastabil*nak nevezzük. Hasonló ez egy hegy tetején álló kőgolyóhoz, ami a völgyben levőhöz hasonlóan fent is könnyen egyensúlyban tartható. (Persze más a helyzet a hegyoldalon levő *instabil* golyóval.) A stabil irányba mutató spineket *alfa*-állapotúnak, míg a metastabil irányú spineket *béta*-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 átbillentsen *alfa*-állapotból *béta*-állapotba. Így makroszkopikus mintában rengeteg *alfa*- és *béta*-állapotú atommagot találunk. Természetesen a *béta*-spinű magok mágneses momentumai is egy kúp palástja mentén precesszálnak, mégpedig az *alfa*-állapotban levőkkel azonos frekvenciával.

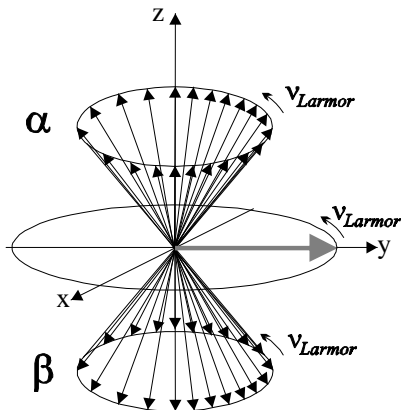
Különbség van azonban az *alfa*- és a vele ellentétes irányú *béta*-kúpon levő atomok számában. Ez a betöltöttségkülönbség jó közelítéssel arányos az energiaszintek távolságával. Az alacsonyabb energiájú *alfa*-állapotban kicsivel többen vannak, mint a fordított *béta*-kúpon. Bár a népszerűkülönbség 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 makroszkopikus 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 gömszimmetrikusan szóródnak szét, és eredőjük nulla lesz. Az anyag elveszti mágneses tulajdonságát.

1.2. Rádiófrekvenciás gerjesztés hatása

A vizsgálandó minta közelében helyezünk el egy kicsi dróttekeresztet, melynek tengelye a z -irányra merőleges és a tekercsbe vezessünk rövid ideig olyan szinuszosan változó áramot melynek frekvenciája megegyezik a precesszáló magok *Larmor*-frekvenciájával! E feltételek teljesülése esetén különös dolog történik. A spinek egy része a váltakozó áram hatására kialakuló B_1 -el jelölt oszcilláló térben *alfa*-*béta* állapotot váltanak, miközben összetorlódnak a kúppalástok mentén. A mikroállapotok összessége úgy változik, mintha a z -irányú mágnesezettség vektor az x -irányú B_1 -vektor tengelye körül lebillenne a z - y síkban. Tipikusan $10 \mu\text{s}$ elteltével a mágnesezettség vektor az y -tengely irányába mutat. Ehhez a makroállapothoz olyan mikroállapot tartozik, melyben a két kúp egyformán népesült

be (nincs eredő z -komponens) és a vektorok bizonyos mértékig összesöprődnek az y -tengely irányában. E folyamattal kapcsolatban két megjegyzést tehetünk.

1. a rádiósugárzás egy részét elnyeli a minta és az alacsonyabb 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 összesöprés után is a spinek folytatják precessziójukat és eredőjük mint egy makroszkopikus mágnes, az x - y síkban *Larmor*-frekvenciával körbejár (3. ábra).

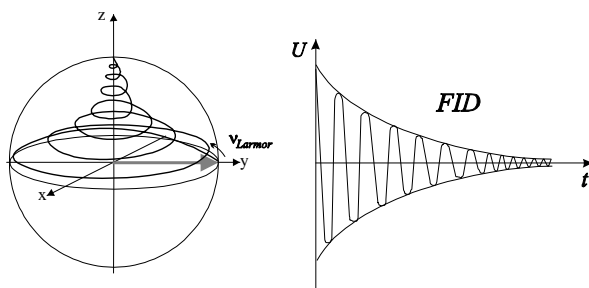


3. ábra. Az y -irányba kibillentett mágnesezettség és a hozzátartozó mikroállapotok.

A rádióadó kikapcsolása után a tekercset rákapcsoljuk egy érzékeny vevőre. A dróttekercs 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 magokra hagyott magok időben oszcilláló jelét a szakirodalom röviden FID-nek nevezi (Free

Induction Decay – szabad indukciós lecsengés) 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 *béta*-spinek visszazöködnek az energetikailag kedvezőbb *alfa*-állapotba. A folyamat végén a rendszer visszajut a kiindulási, egyensúlyi állapotba, ahonnan újabb rádiópulzussal ismét kibikkenthető lesz (4. ábra)].



4. ábra. Az egyensúlyi állapotot precesszával közelítő mágnesezettség 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 jószágát 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 mágnesezettség vektorai bebillennek az y -tengely irányába. Az adót kikapcsolva, az egyik izotópot tartalmazó molekulák eredő vektora egy másodperc alatt 28195000 kört, míg a másik izotópe 28203000 kört tesz meg. A két különböző sebességű vektor jele nem mérhető külön-külön. Ehelyett a két szinusz hullám matematikai összege (szuperpozíciója) detektálható, majd digitalizálva számítógépben tárolható.

Ez a szuperponált jel alkalmas matematikai művelettel komponenseire 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, a másik pedig egy 5,4 nagyságú vonal 28,203 MHz-nél.

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 elektronpaplanba 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 a kémiai árnyékolás is kétszer erősebb.

Ha megváltozik a mag körüli \mathbf{B} tér erőssége, akkor megváltozik az energiaszintek ΔE távolsága is és ezért megváltozik a $\Delta E = h\nu$ szerint a ν rezonancia- illetve *Larmor*-frekvencia is. Az árnyékolt mag frekvenciája eltolódik a 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 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 mágneserősség végül kiesik. A kapott mennyiség azonban kényelmetlenül kis szám lenne, ezért megszorozzuk 1 millióval. Az így kapott számérték most már az ún. *ppm* skálán található (*ppm* = parts per million – milliomod rész). Például ha egy árnyékoltatlan mag frekvenciája 500,000000 MHz, egy árnyékoté pedig 499,999500 MHz, akkor az eltolódás 500 Hz, ami *ppm* skálán

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

Tehát egy 500 MHz-es készülékben 1 *ppm* 500 Hz-nek felel meg, 2 *ppm*-nek pedig 1000 Hz. Ugyanennek az anyagnak a jelei egy 300 MHz-es készülékben 300 és 600 Hz-re lesznek az árnyékoltatlan magtól. Ezzel definiáltuk a *ppm* skála egységét, de hiányzik még a 0,0 *ppm* helyének megadása. A fentiek szerint ez az árnyékoltatlan mag eltolódása lenne, de ez kísérletileg mérhetetlen (nem tudunk csupasz atommagokat tenni a mintacsőbe). A gyakorlatban nem az árnyékoltatlan mag frekvenciájához, hanem egy egyezményesen megválasztott referencia-anyag jeléhez viszonyítunk. Ez az egyezményes anyag a ^1H , ^{13}C és ^{29}Si spektrumokban a TMS (tetrametil-szilán, SiMe_4). Ez a vegyület sok szempontból előnyös. Illékony folyadék, apoláris oldószerekben jól oldódik, más anyagokkal nem reagál, 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 számegyenes 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 szénhez kötve, ami mellett sp^3 szén található.

1,5-2,5 *ppm*-re: ^1H mag sp^3 szénhez kötve, ami mellett sp^2 szén található..

2,5-4,5 *ppm*-re: ^1H mag sp^3 szénhez kötve, ami mellett heteroatom található.

4,5-6,5 *ppm*-re: ^1H mag sp^2 szénhez kötve.

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

Az aromás gyűrűkhöz kapcsolódó hidrogének nemvárt 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.

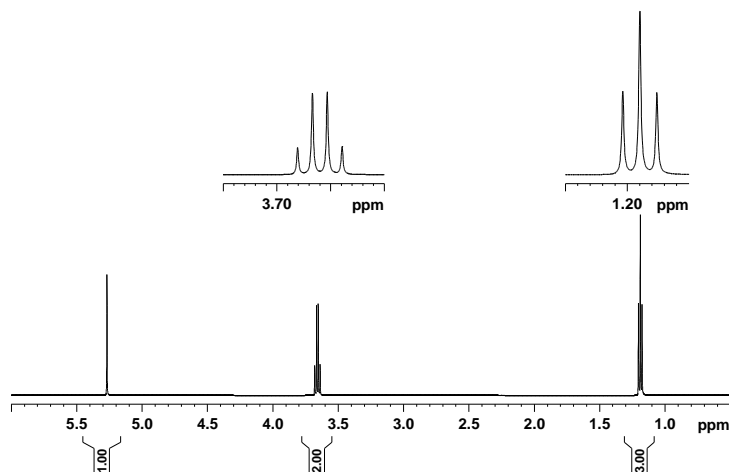
Nagyon fontos tényező a szomszédos atomok elektronegativitása. A növekvő számú és nagyságú nagy elektronegativitású szomszéd csökkenti a vizsgált mag körüli elektronsűrűséget és ezzel növeli a kémiai eltolódást.

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, CH_2 és CH_3 csoportoknak megfelelően (5. ábra).



5. ábra. Az etil-alkohol ^1H NMR spektruma. OH (5,27 ppm, szingulett) CH_2 (3,66 ppm kvartett), CH_3 (1,19 ppm, triplett)

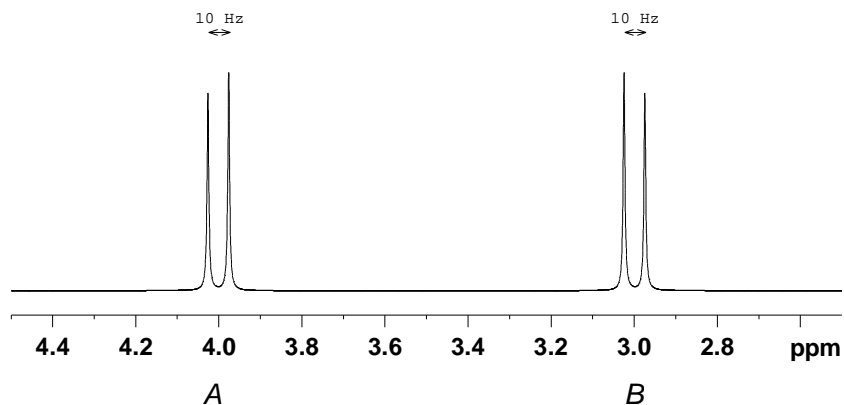
A kémia eltolódás nagy teljesítményű számítógépekkel már elég jól számítható, de a gyakorlatban a spektroszkópiai szerkezetmeghatározás ma is leginkább az ismert molekulák szerkezeti részleteinek és spektrumainak összehasonlításán, és az ebből levonható kvalitatív szabályokon alapul. Az összehasonlításokhoz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

2.3. Skaláris csatolás és multipliett felhasadás

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 mágneses 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 távolható tér az *A* mag jelének frekvenciáját növeli, másik részükben pedig csökkenti. Azt is mondhatjuk, hogy két *spin-izomer* jeleit mérjük. Így *B* hatására az *A* mag jele kettőre – 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 multipliett-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)].

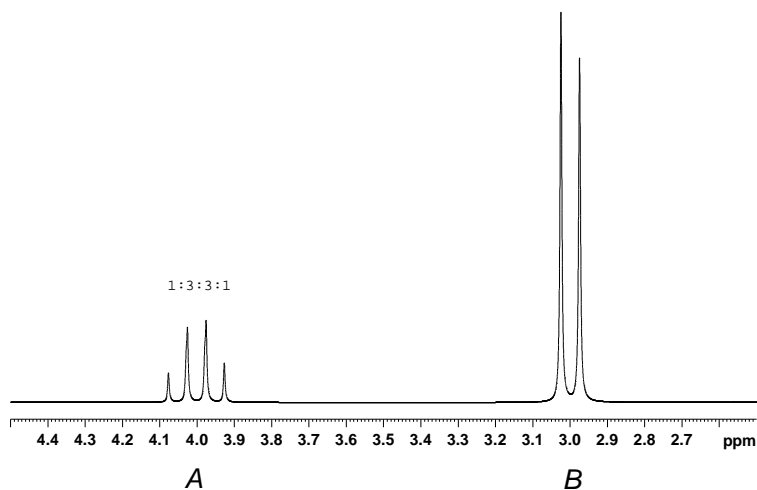


6. ábra. AB spinrendszer NMR spektruma $J = 10$ Hz-es csatolással.

Ha a molekulában két olyan *B* atom is van (CH-CH₂ 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

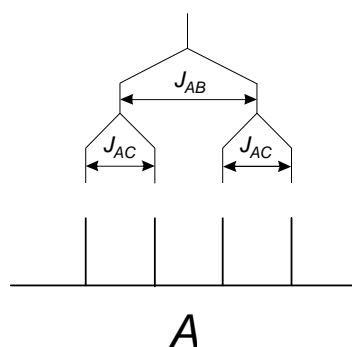
egyik B -atom α , a másik β -állapotban lesz, vagy éppen fordítva, az első B -atom lesz β - míg a másik α -állapotú. Ez utóbbi két esetben az α - és β -állapotok mágneses hatásai egymást kompenzálják és ekkor a spektrumvonal helye nem tolódik el. Végül három spektrumvonalat látunk 1:2:1 intenzitásarányal, 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 nyolc ($\alpha_1\alpha_2\alpha_3$, $\alpha_1\alpha_2\beta_3$, $\alpha_1\beta_2\alpha_3$, $\beta_1\alpha_2\alpha_3$, $\beta_1\beta_2\alpha_3$, $\beta_1\alpha_2\beta_3$, $\alpha_1\beta_2\beta_3$, $\beta_1\beta_2\beta_3$). 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. AX3 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 multiplétek intenzitásarányát.



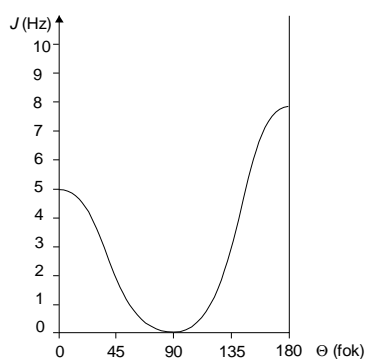
8. ábra. ABC spinrendszer dublett - dublett felhasadást mutató A része.

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

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 $k = 2N I + 1$ 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 nyújt. Sajnos az atomok közötti kötések számának növekedésével a csatolás gyengül, a felhasadás mértéke pedig csökken. Gyenge csatolás esetén pedig már nem tudhatjuk, hogy a vonalak szingulették vagy közeli dublettek-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 kettőskötéses vegyületekben) okoznak mérhető felhasadást.



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

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).

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 anyagtudományban. 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.