

# A MÁGNESES MAGREZONANCIA A KÉMIAI SZERKEZETKUTATÁSBAN

Sohár Pál

az MTA rendes tagja, emeritus professzor,  
ELTE TTK Kémiai Intézete  
sohar@chem.elte.hu

A mágneses magrezonancia (nuclear magnetic resonance – NMR) spektroszkópia napjainkra a kémiai szerkezetkutatás valószínűleg leghatékonyabb és ennek megfelelően legelterjedtebb eszköze (Sohár, 1976, 1983a; Hore 1995).

Még száz éve sincs, hogy Wolfgang Pauli azon feltételezése (1925), amely szerint az atommagokban mágneses tér hatására paramágneses momentum indukálódik, megalapozta e fiatal, ám roppant jelentőségűvé fejlődött új tudományágat. A paramágneses momentum vektora – a spin – úgy viselkedik, mint egy parányi iránytű, amelyet a mágneses tér a maga irányába kényszerít. A spin kvantált természetű, azaz csak meghatározott értékei, s ennek megfelelően az atommagoknak diszkrét mágneses energiaállapotai lehetségesek. A valamely térirányban mérhető  $m$  mágneses momentum  $\gamma h / (2\pi)$ -nek csak félegész vagy egész számú többszöröse,  $m\gamma h / (2\pi)$  lehet. Itt a  $\gamma$  konstans, az ún. giromágneses tényező, anyagi jellemző,  $h$  pedig a Planck-állandó. Az  $m$  futószám az  $I, I-1, I-2, \dots, -I$ , összesen  $2I+1$  értéket veheti fel, ahol  $I$  a spinkvantumszám. Minden atommagfajta – izotóp –, amelyre  $I$  nem zérus, „mágneses mag”: mágneses térben képes a rezonanciaabszorpcióra. ( $I = 0$  csak azokra az izotópok-

ra áll fenn, amelyekben a protonok és neutronok száma egyaránt páros.) Ha  $I = 1/2$ , akkor két állapot van:  $m = 1/2$  és  $m = -1/2$ , ha  $I = 1$ , akkor a kvantumállapotok száma 3 ( $m = 1, 0$  vagy  $-1$ ), és így tovább. A legegyszerűbb esetben tehát két állapot lehetséges: a kedvezőbb, amikor a spinvektor térirányú, de ezzel ellentétes, nagyobb energiájú beállásra is gerjeszthetjük erre alkalmas energiájú, rádiófrekvenciás (RF-) sugárzás elnyelésével. Az alap- és gerjesztett állapotok energiakülönbsége adott: a folytonos RF-sugárzásnak csak az ennek megfelelő frekvenciájú komponensét képesek – tehát rezonanciaszerűen és csak mágneses térben – abszorbeálni az atommagok: innen a jelenség elnevezése. A frekvencia függvényében ábrázolt energiaabszorpció jelek képezik az NMR-spektrumot. A rezonanciafrekvencia anyagi jellemző, minden izotópra más, de arányos a mágneses tér  $B_0$  erősségével. Az eddigiek értelmében minden mag, minden izotóp NMR-spektruma egyetlen elnyelési maximumot tartalmaz.

A múlt század húszas éveiben feltételezett rezonanciajelenség kísérleti bizonyítására két évtizedet kellett várni. A mágneses kvantumállapotok között csak addig lehet átmeneteket létrehozni (energiaelnyeléssel a kisebb energiájú állapotból a nagyobb energiájúba ger-

jeszteni), amíg a magok száma a két állapotban azonosává válik (a magrendszer *telítődik*), a betöltöttségkülönbség kiegyenlítődik (a termodinamikai törvények értelmében a kisebb energiájú állapotban több mag tartózkodik, de csak a többletet lehet gerjeszteni). Mivel a betöltöttség- és az energiakülönbség az állapotok között roppant kicsiny, a kevés energia rövid ideig tartó elnyelését nagyon nehéz kimutatni. Például, ha szobahőmérsékleten, egyensúlyban a gerjesztett állapotú  $^1\text{H}$ -magok száma  $10^6$ , akkor alapállapotban mindössze 66 maggal van több. Csak 1945-ben sikerült két amerikai, *Felix Bloch* és *Edward Mills Purcell* vezette kutatócsoportoknak a rezonanciát kísérletileg igazolniuk. Mindkét csoport a hidrogénmag RF-elnyelését detektálta, amelynek „NMR-érzékenysége” az összes mágneses magok közül a legnagyobb. Az NMR-érzékenység nagyságrendekkel tér el a különböző magfajtákra, és elsősorban a természetes izotópgyakoriságtól, továbbá a mágneses momentum és  $I$  nagyságától függ. Az  $^1\text{H}$  izotóp például közel 100%-a a természetes izotópkeveréknek, míg például a  $^{13}\text{C}$  mag csak kb. 1%-ban fordul elő a mágnesesen inaktív  $^{12}\text{C}$  ( $I = 0$ ) izotópja mellett. Ezért, és a kisebb mágneses momentum miatt a  $^{13}\text{C}$  izotóp rezonanciájának kimutatása (az általa elnyelt energia nagysága miatt) mintegy három nagyságrenddel nagyobb érzékenységet követel. Azon atommagoknak, amelyek  $I$  spinkvantumszáma nem  $1/2$ , elektromos kvadrupólmomentumuk van, amely a rezonanciajelek nagymértékű kiszélesedését okozza, s ezzel igen nehezíti a detektálást. Ezért az  $1/2$  spinű izotópok, közöttük az  $^1\text{H}$  jelének detektálása a legkönnyebb.

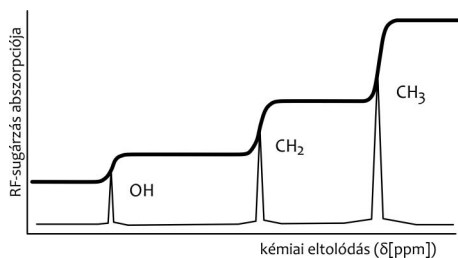
Mindaz, amiről eddig szó volt, a kvantumelmélet és a kísérleti fizika tárgykörébe tartozik, s az említett mérés technikai problémák

miatt az 1930–1940-es években sokan már „temették” az NMR-módszert, mondván, hogy csak elméleti jelentősége van, gyakorlati haszna alig, amivel nincsenek arányban a kísérleti nehézségek és költségek. A múlt század második felének kezdete táján azonban a kémia is felfedezte a maga számára az NMR-t, és hamarosan a kémiai szerkezetkutatás számára ma már nélkülözhetetlen módszerre fejlődött, szinte határtalan, napjainkig is hihetetlen tempóban bővülő alkalmazási lehetőségek birtokába juttatva a vegyész kutatókat és gyakorlati szakembereket.

A fordulat kulcsmomentuma a *kémiai eltolódás* jelenségének felismerése volt. A fentiek szerint adott „külső”,  $B_0$  nagyságú mágneses térben minden atommagra egyetlen rezonanciafrekvencia jellemző, amely csak a térerősségtől függ, és azzal minden izotópra azonos arányban változik. Kitűnt azonban, hogy a rezonanciafrekvencia, bár csak igen csekély mértékben, de a kémiai környezettől is függ, vagyis az adott izotópra jellemző értéke molekuláris kötélekben kissé megváltozik, s e változás mértéke a kémiai eltolódás ( $\delta$ ), amely tehát informál az illető mag molekuláris környezetéről, azaz a kémiai szerkezetéről. A változások igen kicsinyek ugyan – a  $B_0$  értékéhez képest négy–hat nagyságrenddel kisebbek (ezért praktikus okokból milliomodrészekben, ppm-egységekben mérjük) –, de pontos mérésük esetén szinte korlátlanul gazdag információforrást képviselnek a kémiai szerkezetre vonatkozóan. A fentiek azt jelentik, hogy az NMR-spektrum első közelítésben annyi jelből áll, ahány különböző környezetben fordul elő a mért mag a vizsgált molekulában. Az *1. ábrán* a vizsgált vegyület  $^1\text{H}$  NMR spektruma például három jelből áll a  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  és gyűrűs  $\text{CH}$  csoportokbeli hidrogéneknek megfelelően.

A kémiai eltolódás oka a molekulák elektronjainak a mágneses térre gyakorolt hatása, ezért az elektronsűrűséget vagy -eloszlást befolyásoló minden tényező a kémiai eltolódás jellegzetes értékéhez, változásához vezet. Adott környezetben, funkciós csoportban vagy kémiai kötésben előforduló magokat karakterisztikus  $\delta$ -értéktartományok jellemzik, amelyek ún. korrelációs táblázatokba foglalhatók, vagy empirikus egyenletekkel írhatók le. Ezzel lehetővé válik egy adott mag, például hidrogén adott molekulabeli, kémiai szerkezetbeli vagy szerkezeti elembei kémiai eltolódásának jóslása, s a mért  $\delta$ -értékekből ezek jelenlétének igazolása. A multinukleáris NMR (ugyanazon mintában többféle, például  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  stb. mag spektrumának mérése) megsokszorozza a szerkezetről áruklódó információk számát.

Például az  $^1\text{H}$  NMR-spektrum lehetővé teszi a telített, telítetlen és aromás csoportokbeli hidrogének megkülönböztetését, sőt ezek számarányának meghatározását is egy adott mintában. A rezonanciajelek intenzitása ugyanis az  $^1\text{H}$  NMR-spektrumaiban igen jó közelítésben megadja a hozzájuk rendelhető hidrogénatomok relatív számát (*i. ábra*). Ugyanezért többkomponensű keverékek összetételét meg lehet határozni a komponensektől származó jelek relatív intenzitása alapján. Kinetikai mérések (valamely kémiai reakció időbeli lezajlásának követése) lehet-



*i. ábra*

ségesek a reagens vagy a termék jelintenzitásváltozásának (gyengülésének vagy erősödésének) időfüggő mérésével.

A  $^{13}\text{C}$  NMR-spektrum egyebek mellett a hidrogéneket nem tartalmazó szerkezeti elemek (például karbonil- vagy nitrilcsoport) az ún. téreffektus révén a térben egymás mozgását gátló, akadályozó („zsúfolt”) csoportok kimutatását, a rendűségükben eltérő ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  és kvaterner  $\text{C}$ ), vagy hibridállapotukat illetően különböző (telített,  $sp^3$ , olefin,  $sp^2$  és acetilén típusú  $sp$ ) szénatomok jelenlétének igazolását (Sohár, 1976, 1983b; Wehrli – Wirthlin, 1976; Breitmaier – Voelter, 1974). A háromtagú gyűrűs vegyületek (ciklopropánok, oxiránok, tiranok és aziridinek) a különleges, „hajlott” kötéseknek köszönhetően mind az  $^1\text{H}$  NMR, mind pedig a  $^{13}\text{C}$  NMR segítségével biztonsággal felismerhetők. A  $^{15}\text{N}$  NMR kémiai eltolódások például a nitro-, az amin- és amid  $\text{NH}$ -csoportok jelenlétének bizonyítására adnak lehetőséget.

A fentiekben tárgyalt fő információfajta, a kémiai eltolódás és a járulékos, jelintenzitásokból származó másik információforrás mellett továbbiakat is nyerhetünk az NMR-mérésekből. A kémiai eltolódással összemérhető fontosságú információ típus a *J* csatolási állandó. A molekulákban egymáshoz közeli atommagok spinjei – mágneses momentumai – megváltoztatják az egymás körüli lokális mágneses teret, s vele az illető mag kémiai eltolódását, mégpedig kvantumállapotuktól függően eltérő mértékben. Egy  $1/2$  spinű „A” mag ezen hatása, két kvantumállapotának megfelelően, a közeli „X” mag jelét két jellé – dubletté – „hasítja fel”), s ha  $I = 1/2$  az X spinre is, akkor ugyanez történik az A jellel is. Ez az ún. *spin-spin kölcsönhatás* tehát kölcsönös, s ezért a felhasadás is azonos mértékű. Mivel a jelenség molekulán belüli természetű, a

magpolarizációt okozó  $B_0$  külső mágneses tér s ennek frekvenciája nem befolyásolja, ezért nem függ tőle: frekvenciainvariáns.

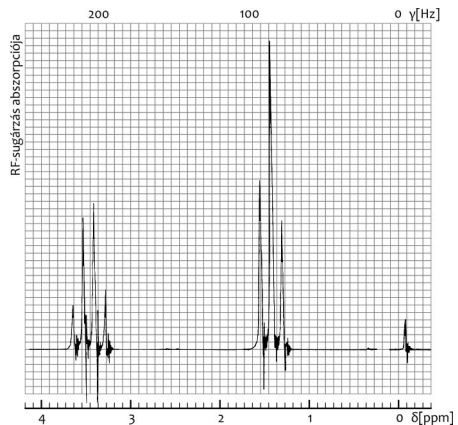
A spin–spin kölcsönhatás tehát jelfelhasadásokhoz, *multiplícitáshoz* vezet. Ha egy „A” mag több, kémiaiag ekvivalens (azonos kémiai környezetben lévő)  $\frac{1}{2}$  spinű „X” maggal van kölcsönhatásban, utóbbiak kvantumállapotainak többféle variációja lehetséges, s ezért az A jel több komponensre hasad. Ha az X magok száma  $n$ , akkor az A jel felhasadása  $(n + 1)$ -szeres (az X jel természetesen  $n$ -től függetlenül dublett, ha csak egy A mag vesz részt a kölcsönhatásban). A jelintenzitások a legegyszerűbb esetben a Pascal-háromszögből kaphatók (a binomiális együtthatóknak felelnek meg), és a multiplettek ekvidisztráns jelekből épülnek föl. Az etil-klorid ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ )  $^1\text{H}$  NMR spektrumában például a metilén-jel 1:3:3:1 kvartett, a metil-jel 1:2:1 tripllett (intenzitásarány 2:3), a metil H-k négyféle és a metilén hidrogének háromféle elrendeződésének megfelelően (2. ábra).

Ilyenkor a két fő paraméter könnyen megkapható a spektrumokból: a  $\delta$  a szimmetrikus multiplettek középpontjaként, a  $J$  a multiplettek bármely két szomszédos vonalának távolságaként. Az itt leírt igen egyszerű multiplett-szerkezetek azonban csak bizonyos feltételek fennállása esetén jelentkeznek, s gyakran ennél sokkal bonyolultabb, egyszerűen nem áttekinthető jelrendszerek lépnek fel, amikor a paraméterértékeket csak kvantumkémiai számításokkal kaphatjuk meg. Igaz ugyan, hogy bizonyos korlátokkal, a bonyolult spektrumokat a fent leírt egyszerűbb szerkezetűvé alakíthatjuk (legegyszerűbben nagyobb  $B_0$  mágneses térerősségen működő mérőberendezést alkalmazva).

A  $J$ -k képviselte információfajta jelentőségét az adja, hogy a csatolási állandók nagy-

sága a kölcsönható izotópoktól, az azokat összekötő kémiai kötések számától és természetétől, s ami a legfontosabb, a kölcsönható magok kölcsönös helyzetétől: a vizsgált molekula térszerkezetétől igen érzékenyen függ. Így az NMR a sztereokémiai problémák megoldásának rendkívül hatékony eszköze, miközben más műszeres módszerek csak ritkán, speciális esetekben alkalmasak térszerkezet-vizsgálatra. Kis túlzással az NMR nyitott utat a 3D-kémia számára, kísérleti adatokat szolgáltatva a kutatók számára a harmadik dimenzió felé. A molekulák addig síkban ábrázolt és képzelt szerkezete kitágult térbeli, háromdimenziós alakzattá.

Önkényesen csak egy-két példát kiragadva: A  $^3J(\text{H},\text{H})$  – vicinális – homonukleáris csatolási állandó lehetővé teszi a geometriai és gyűrű- (*cisz-* és *transz-*) izomerek (1,2-diszubsztituált olefinok, diszubsztituált telített gyűrűs vegyületek, például ciklohexán-, oxirán-származékok stb.) vagy az aromásgyűrűben különbözőképpen (*orto-*, *meta-*, *para-*) helyettesített származékok, cukor-anomerek, eltérő sztereovázis szteroidok stb. egyszerű és biztonságos megkülönböztetését.



2. ábra

A csatolások kínálta elképesztő információgazdagságot beláthatjuk a fenti  $-^3J(\text{H},\text{H})$  – konvencionális jelölésből, ahol a 3 a kölcsönható magokat elválasztó/összekötő kötések számát, a két H a kölcsönható izotópokat jelöli, ha meggondoljuk, hogy a kötések száma 1–5, extrém eseteket is figyelembe véve akár 1–9 is lehet, a két H bármelyike helyett pedig bármely két azonos vagy különböző mágneses mag szerepelhet (homo-, illetve heteronukleáris csatolások), s akkor még nem vettük figyelembe a kötések jellegét és térbeli elrendeződését!

A spin–spin csatolások egyrészt új, gazdag információforrást képviselnek, másrészt azonban bonyolítják, gyakran teljesen áttekinthetlenné teszik az NMR-spektrumokat. Ez a hátrány azonban megszüntethető az ún. kettős rezonancia (*DR – double resonance*) vizsgálatokkal. Ennek lényege, hogy a spin–spin kölcsönhatásban lévő atommagok vagy csoportok egyikét a jelének megfelelő RF-fel a mintát külön besugározva telítjük. Ekkor a megfelelő magok energialeadása, emissziója felgyorsul, és ennek következtében kvantumállapota olyan gyorsan változik, hogy azt a vele kölcsönhatásban lévő partner már nem tudja követni. Az eredmény, hogy az utóbbi magok, illetve csoportok jelmultipllicitása (felhasadása) megszűnik. Tehát a DR-méréssel leegyszerűsíthetők a spektrumok, s egyúttal újabb adatokhoz jutunk a szerkezetről. A kettős és többszörös rezonanciának igen sok fajtája van (a fent leírt legegyszerűbbet *lecsatolásnak* nevezzük), és ezek a legváltozatosabb adatokkal gazdagítják a kémiai szerkezetről szereshető ismereteinket. Nemcsak a kölcsönható magpárokat, csoportokat azonosíthatjuk, de másfajta adatok birtokába is juthatunk: így kvantumállapotok azonosítása, más multiplettetektől fedett jelek kémiai eltolódá-

sának pontos meghatározása stb. válik lehetővé. Mód van egy adott magfajta összes kölcsönhatásának megszüntetésére, a BB (*broad band*) lecsatolással, amikor egy adott mag, például a hidrogén kémiai eltolódásának teljes tartományát lefedő frekvencianyálabbal sugározzuk be a mintát, s ezzel megszüntetjük az összes H-mag okozta felhasadást. Ezt a módszert alkalmazzák a  $^{13}\text{C}$  NMR-spektrumok felvételéhez, amely így vonalas formában regisztrálható. (A C,H-kölcsönhatások okozta felhasadások nem jelentkeznek, a C,C-kölcsönhatások két  $^{13}\text{C}$  izotóp egymáshoz közeli előfordulásának rendkívül kicsiny valószínűsége miatt szintén nem okoznak észrevehetően felhasadt jeleket.) A vonalas spektrumban nemcsak nagyobbak a jelintenzitások (az eredeti multipllett jeleinek egybeesése és az alább említendő NOE miatt), de könnyebb digitalizálhatóságuk révén egyszerűbb a számítógépes adatfeldolgozásuk is.

Miután a csatolási állandók érzékenysége a molekulák térszerkezetétől hármomodimenziósra „tágította” szerkezetüket, az a tapasztalat, hogy függenek a mérési körülményektől, az addig merevnek tekintett molekulák világát mozgásba is hozta. Azt ugyan már korábban is tudták, hogy vannak – még hozzá igen nagy számban – nem merev, flexibilis molekulák, de a molekuláris mozgásokat kísérletileg kimutatni, ezek változásait, sebességét kvantitatíve is követni elsőként a dinamikus NMR – DNMR – volt képes. A mozgékony molekulák NMR-spektrumai változnak a hőmérséklettel: a VT- (*variable temperature*-) NMR, a változó hőmérsékleteken végzett mérések betekintést engednek a különféle atomi és molekuláris mozgások világába, ezek lejátszódására vagy befagyására, gyorsulására vagy lassulására a csatolási állandók térbeli változásokkal szembeni érzékenysége, illetve a

folyamatok sebességétől függő mérhetősége révén. Az atomi és gyűrűinverziók, a különféle konformációs mozgások, a gátolt rotáció, a vegyérték-izomerizáció és a különböző ligandcsere-folyamatok előfordulásának igazolása, természetének tanulmányozása, termodinamikai (aktiválási) paramétereinek kiszámítása vált lehetővé a VT-NMR felhasználásával.

Az NMR-mérésekkel nyerhető információfajta közül rendkívül fontos az ún.  $T_1$  (spin-rács) relaxációs idő is. A  $T_1$  a gerjesztett magok energiaemissziójának (alapállapotba visszatérésének) sebességét méri, és a  $^{13}\text{C}$ -magokra jól mérhető nagysága az adott mag mozgási szabadságától függ: minél szabadabban, gyorsabban mozog az adott atom, annál nagyobb  $T_{1\text{C}}$ . A mért  $T_{1\text{C}}$  értékek például egy normál láncú zsíralkoholnál a hidroxilcsoporttól távolodva folyamatosan növekszenek. Az OH-csoportok között kialakuló hidrogénhidak ugyanis mintegy lehorgonyozzák, rögzítik a lánc OH-t tartalmazó végét, és ettől távolodva egyre szabadabban, gyorsabban mozognak (a szén-szén egyszeres kötések körül forognak) a metilén-csoportok szénatomjai. Ezt a jelenséget használják fel például az enzim-szubsztrát kölcsönhatások rögzítési helyének meghatározására (a szubsztrát kötőhelyének közelében lévő szénatomokra kisebb, a távolabbiaknál fokozatosan nagyobb  $T_{1\text{C}}$  értékek mérhetők). A patológias sejtekben a sejtfálhoz rendeződő szerkezetből kiszabaduló, mozgékonyabb vízmolekulák  $T_{1\text{H}}$  értékei megnövekednek az egészséges sejtekben mérhetőkhöz képest. A mért  $T_{1\text{H}}$  értékek 3D-ábrázolása így a beteg sejtek (például rosszindulatú daganat) fantomképét eredményezi. Ez az NMR orvosi diagnosztikai alkalmazásának, az MRI (MR imaging) módszerének alapelve.

A mag-Overhauser-effektus (NOE) (Noggle – Schirmer, 1971) az NMR-spektroszkópia azon adatforrása, amely atom-atom távolságoknak az egykristály-diffrakciós mérésekéhez hasonló pontosságú mérését, s ezzel óriásmolekulák, fehérjék, peptidok, polimerek térszerkezet-meghatározását teszi lehetővé oldatban; anélkül tehát, hogy röntgenmérésre alkalmas kristályokra lenne szükség. A NOE lényege: ha egy magot fölős energiával gerjesztünk (telítjük), akkor a vele valamilyen kapcsolatban lévő más mágneses magok megoszolása a kvantumállapotok között úgy változik (nő a betöltöttség-differencia), hogy az utóbbi mag több gerjesztő energiát képes elnyelni az RF-sugárzásból, következésképpen nő a jelintenzitása. (E jelenség a forrása a  $^{13}\text{C}$  NMR-spektrumok jelintenzitás-növekedésének a BB-lecsatolás következtében.) Itt a „kapcsolat” igen tágan értelmezendő: elegendő például két oldószer keverékének egyik komponensében a H-atomokat gerjeszteni ahhoz, hogy a másik oldószer jele a  $^1\text{H}$  NMR-spektrumban intenzívebbé váljék. Az intenzitásnövekedés a magok távolságának hatodik (!) hatványával fordítottan arányos, tehát a távolságmérés több nagyságrenddel pontosabb. Ha egy „normál” és a megfelelő gerjesztett (NOE intenzitásnövekményeket tartalmazó) spektrum különbségét képezzük (a modern mérőberendezések számítógépének segítségével ez rendkívül egyszerű), az így nyert DIFFNOE- vagy DNOE- (differenciál-NOE) spektrumban csak a növekmények, az intenzívebbé vált jelek láthatók, s ebből kiderül, hogy mely atomok vannak a gerjesztetthez térben közel, s mekkora közöttük a távolság. Ez a modern makromolekuláris NMR-kutatások, elsősorban a peptid- és fehérjemolekulák, biopolimerek 3D-szerkezetmeghatározásának alapelve.

A jelintenzitások, a kémiai eltolódások és ezek különbsége is arányos a  $B_0$  térerővel, s mivel – mint említettük – ezek igen kicsinyek, a térerő növelése alapvető fontosságú az NMR-mérések sikeressége és minősége szempontjából. Azt is említettük, hogy erősebb mágneses térben egyszerűsödnek a gyengébb tér esetén bonyolultabb spektrumok. Ezért az NMR-módszer fejlődése, alkalmazhatósági lehetőségeinek bővülése nagymértékben az egyre erősebb tereknek köszönhető. A kezdetben (az 1950–1960-as évtizedekben) használatos vasmagos, permanens mágneseket 1970 táján elektromágnesek, majd az 1980-as évektől a szupravezető mágnesek váltották fel az NMR-spektrométerekben. Ez a H-magok rezonanciafrekvenciájának 30–60 MHz-ről 100 MHz-re, illetve 200 MHz-ről mára már 1 GHz-re növekedését jelentette. A mérés érzékenysége ezzel több mint egy nagyságrenddel javult, de az ún. *pulzusgerjesztés* és a mérési adatoknak a Fourier-transzformáció elvére épülő feldolgozása (PFT-NMR) további több nagyságrend érzékenységmentes javulást eredményezett (Ernst et al., 1987). A kezdetben csak a H-magok spektrumának felvételére használható műszerek így fokozatosan alkalmassá váltak előbb csak néhány további,  $1/2$  spinű, nagy természetes izotópgyakorúságú mag ( $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ), majd lassanként egyre érzéketlenebb izotópok mérésére is. A korszerű, számítógép-vezérelt, szupravezető mágnesel működő FT-spektrométerek lehetővé tették a legérzéketlenebb izotópok vizsgálatát is: beköszöntött a multinukleáris NMR-korszak.

A számítógépek teljesítőképességének növekedése és a PFT-módszer alkalmazása egyre nagyobb adatmennyiségek egyre gyorsabb feldolgozását tette lehetővé. Ennek köszönhetően terjedtek el a spinrendszerek gerjesztésére alkalmazott pulzusszekvenciák, amelyek-

kel ugyanazt a vizsgálati mintát besugározva más-más, igen sokféle információ birtokába lehet jutni (Sanders – Hunter, 1987; Derome, 1987). A spinrendszerek reagálását kezdetben egyetlen gerjesztőfrekvencia függvényében (lineárisan) ábrázoló spektrumokat az 1970-es évektől kiegészítették, illetve felváltották a többgerjesztő RF-besugárzásával nyerhető 2D-, illetve sokdimenziós regisztrátumok: beköszöntött a többdimenziós NMR-spektroszkópia korszaka. A pulzusszekvenciákkal (több és többféle gerjesztő teret váltakozva, kombinálva, ezeket közöttük változó tartamú szünetek beiktatásával alkalmazva) valósággal táncra perdíthetjük a spineket, általunk tervezett koreográfiát előírva számukra (Freeman, 1996): a  $B_0$  tér indukálta mágneses momentumokat a legkülönbözőbb irányú beállításokra, mozgásokra kényszerítve ugyanazon vizsgálati mintáról szinte korlátlan számú, s a legváltozatosabb információkat szolgáltatató regisztrátumokat készíthetünk. Az alapparaméterek ( $\delta$ -k,  $J$ -k,  $T_1$ -ek, jelintenzitások) képviselte adatokat, s az ezekből a vizsgált anyag szerkezetéről szerezhető információkat e mérésekkel igen sok továbbival gazdagíthatjuk. Csak egy-kettőt említve az ekként kapott információk közül: párosíthatjuk az egyes szénatomok  $^{13}\text{C}$  NMR-jelét a hozzájuk kapcsolódó hidrogének  $^1\text{H}$  jelével (s hasonlóan bármely X atom jelét a vele kémiai kötésben lévő Y atom jelével), megállapíthatjuk adott molekulában az atomok kapcsolódási sorrendjét (molekulatopológiát), meghatározhatunk atom–atom távolságokat, spin-spin kölcsönhatásban lévő csoportokat, molekulák diffúziós sebességét és irányát, intra- és intermolekuláris kölcsönhatásokat (például H-hidak, rétegződések kialakulását), és igazolhatunk különféle mozgásokat (atomi és gyűrűinverziók, ligandumcserek, vegyér-

ték-izomerizáció, tautomer egyensúlyok és változásai stb.). A méréseket végző szakember fantáziája, felkészültsége, tapasztalata függvényében az anyagokról gyűjthető információk fajtája és száma úgyszólván határtalan, a kiegészítő adatok gyűjtésére szolgáló mérés technikák tárháza szinte kimeríthetetlen!

Ma már elképzelhetetlen kémiai kutatás NMR nélkül. De a mérések automatizálása lehetővé teszi sok minta felügyelet nélküli folyamatos minőségellenőrzését, kémiai reakciók lejátszódásának követését, s ekként a kutatás mellett a vegyipar számára is nélkülözhetetlen az NMR-spektroszkópia módszer. NMR-spektrométerek tucatjai működnek nemcsak a nagy kutatócentrumokban, de az

ipartelepeken is. Valóságos NMR-városrészek létesültek, például Japánban több száz műszerrel és azokat kiszolgáló több ezres mérőszemélyzettel. A fejlődés ma sem állt meg, egyedül a mérések anyagigénye terén is lenyűgöző az előrelépés. Túlzás nélkül állítható: a kémiai tudomány történetének NMR-korszakát éljük!

Kulcsszavak: *mágneses mágmomentum, rezonanciaabszorpció, kémiai eltolódás, spin-spin csatolás, kettős rezonancia, mérés változó hőmérsékleten, spin-rács relaxáció, mag-Overhauser-effektus, Fourier-transzformációs NMR, pulzusgerjesztés, szupravezető mágnesek, két- és többdimenziós NMR, ipari alkalmazás*

#### IRODALOM

Breitmaier, Eberhard – Voelter, Wolfgang (1974): *<sup>13</sup>C NMR Spectroscopy*. Verlag Chemie, Weinheim  
 Derome, Andrew E. (1987): *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*. Pergamon Press, Oxford  
 Ernst, Richard R. – Bodenhausen, G. – Wokaun, A. (1987): *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Clarendon Press, Oxford  
 Freeman, Ray (1996): *Spin Choreography*. Spectrum Academic Publishers, Oxford  
 Hore, Peter J. (1995): *Mágneses magrezonancia*. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest  
 Noggle, Joseph H. – Schirmer, Roger E. (1971): *The*

*Nuclear Overhauser Effect*. Academic Press, New York  
 Sanders, Jeremy Keith Morris – Hunter, Brian Keith (1987): *Modern NMR Spectroscopy. A Guide for Chemists*. University Press, Oxford  
 Sohár Pál (1976): *Mágneses magrezonancia spektroszkópia I–II*. Akadémiai, Budapest  
 Sohár Pál (1983a): *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. I–III. CRC Press, Boca Raton, Florida  
 Sohár Pál (1983b): *Szénrezonancia-spektroszkópia. (A kémia új eredményei 59)* (szerk. Csákvári Béla), Akadémiai, Budapest  
 Wehrli, Felix W. - Wirthlin, Toni (1976): *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra*. Heyden, London

