

Mágneses magrezonancia-spektroszkópia

Heteronukleáris NMR Spektroszkópia

Válogatott fejezetek fémorganikus kémiai alkalmazásokról

H	² H																	He
Li	Be										B	C	N	O	F			Ne
Na	Mg										Al	²⁹ S i	P	S	Cl			Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac																

Szalontai Gábor

Veszprémi Egyetem

NMR Laboratórium

Verziószám: 2.1

2002. január 3.

Heteronukleáris mágneses magrezonancia. Válogatott fejezetek a fémorganikus kémiai alkalmazásokból

Bevezetés: A jegyzet célja hiánypótlás, míg a szerves vegyészek által leginkább használt, viszonylag könnyen mérhető dipoláris magokra (^1H és ^{13}C) vonatkozóan már számos egyetemi jegyzet áll rendelkezésre addig az „egyéb magok” esetére ez nem igaz. Ennek elsősorban ezen magok viszonylagosan rosszabb mérhetősége, és a kevesebb közölt alkalmazás, gyakorlati spektroszkópiai ismeretek hiánya volt az oka.

Mára a helyzet azonban lényegesen megváltozott mindkét vonatkozásban, különböző érzékenységnövelő eljárások alkalmazásával csaknem minden mag mérhetővé vált, és az alkalmazások köre is nagymértékben kibővült, a szerves vegyészek mellett a szervetlen, a koordinációs, a fémorganikus, a polimer, az élelmiszer, stb. kémiával foglalkozók is a módszer gyakori felhasználóivá váltak.

Jelen jegyzet bevallottan elfogult a fémorganikus kémiai alkalmazásokkal szemben, egyszerűen azért, mert a Veszprémi Egyetem NMR laboratóriumában, beleértve a külföldi együttműködések is, az elmúlt egy évtized alatt ezen a területen gyűlt össze a legtöbb tapasztalat. A fentiek következtében az anyag nem homogén sem a tárgyalt magokat sem az egyes jelenségek értelmezésének mélységét tekintve. Éppen ezért azt gondolom, hogy elsősorban az egyetemen diplomázó, vagy az itteni PhD képzésben résztvevő hallgatók és témavezetőik forgathatják haszonnal, ugyanakkor remélhetően más egyetemek hasonló témákon dolgozó kutatói és hallgatói számára is segítséget jelenthet.

Korlátok: tekintettel az NMR alkalmazások ma már szinte áttekinthetetlenül nagy számára, jelentős önmérsékletre szükség volt annak érdekében, hogy a terjedelmet a kijelölt korlátok között lehessen tartani, ezért csak diamágneses molekulák főleg folyadékfázisú mérései képezik vizsgálódásunk tárgyát. Még az erősen korlátozott oldalszám mellett is rendkívül rövidre szabott az egyes jelenségek tárgyalása, a metodikák leírására pedig egyszerűen nem volt lehetőség, ezen esetenként további általános irodalmi hivatkozások megadásával igyekeztem segíteni.

Szükséges előzetes ismeretek: a mágneses alapjelenség, kémiai eltolódás, skaláris spin-spin csatolások, pulzusüzemű gerjesztés, relaxáció, az alapvető polarizáció-átviteli és bizonyos kétdimenziós eljárások elvei.

Tartalomjegyzék

1. ÁLTALÁNOS ELMÉLETI RÉSZ ÉS AZ ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK	4
1.1 KÖLCSÖNHATÁSOK AZ ANYAGOKBAN MÁGNESES MOMENTUMMAL RENDELKEZŐ MAGOK RÉSZVÉTELÉVEL	4
1.2 A KÉMIAI ELTOLÓDÁS (ELMÉLET, ÉSZLELT EFFEKTUSOK)	7
1.2.1 A heteromagok esetén jelentkező általános hatások	8
1.2.2 Speciális hatások.....	8
1.3 A SKALÁRIS SPIN-SPIN CSATOLÁS ELMÉLETI ALAPJAI ÉS ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEI FÉMORGANIKUS VEGYÜLETEK ÉS LIGANDUMAİK SZERKEZET-VIZSGÁLATÁBAN	10
1.4 RELAXÁCIÓS FOLYAMATOK (SPIN-RÁCS (T_1) ÉS SPIN-SPIN (T_2)), T_1 MÉRÉSE, RELAXÁCIÓS MECHANIZMUSOK	14
1.5 DINAMIKUS NMR (ELMÉLET ÉS AZ ALKALMAZÁSI PÉLDÁK). AZ NMR IDŐSKÁLÁN LASSÚ ÉS GYORS EGYENSÚLYOK DETEKTÁLÁSA KÜLÖNBÖZŐ MAGOK SEGÍTSÉGÉVEL.	22
1.5.1 CO cseremechanizmusok tanulmányozása három- illetve négymagvú kobalt és vas klaszterekben ³ (^{13}C és ^{17}O NMR).....	25
1.5.2 Az axiális kiralitás dinamikája, detektálhatósága az NMR spektrumban:	29
1.5.3 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ csere-spektroszkópia (EXSY):.....	32
2. DIPOLÁRIS MAGOK VIZSGÁLATA (ALKALMAZÁSI PÉLDÁK)	34
^1H , ^3H NMR:.....	34
2.2 ^{15}N , ^{19}F ÉS ^{29}Si NMR	40,42 ÉS 45
2.3 ^{31}P NMR	47
2.3.1 Skaláris spin-spin csatolások (elméleti számítások ⁶ , általános tapasztalati törvényszerűségek):.....	48
2.3.3 Az optikai tisztaság meghatározásának lehetőségei folyadékfázisban (^{31}P NMR)	71
2.3.4 A spin-rács relaxációs idő felhasználása a szerkezetazonosításban. ^{31}P $T_{1\rho}$ relaxációs vizsgálatok.....	73
2.4 ^{57}Fe , ^{77}Se , ^{103}Rh , ^{119}Sn , ^{195}Pt :.....	77, 78, 79, 82 ÉS 84
3. KVADRUPOLÁRIS MAGOK ($I > 1/2$) VIZSGÁLATA (ELMÉLET ÉS ALKALMAZÁSI PÉLDÁK)	89
3.1 ^2H , $^{6,7}\text{Li}$, ^{11}B , ^{14}N , ^{17}O , ^{27}Al , ^{25}Cl , ^{63}Cu , ^{95}Mo	90
3.2 KVADRUPÓLUS MAGOK HATÁSA AZ 1/2-ES SPINŰ MAGOK (^{31}P , ^{13}C , STB.) FOLYADÉKFÁZISÚ SPEKTRUMAIRA ¹ . FÉM-FOSZFOR, FÉM-SZÉN CSATOLÁSI ÁLLANDÓK MEGHATÁROZÁSÁNAK LEHETŐSÉGEI KVADRUPÓLUS FÉMMAG ESETÉBEN (^{59}Co - ^{31}P , ^{59}Co - ^{13}C CSATOLÁSOK).....	104
3.3 MÁSODRENDŰ KVADRUPÓL HATÁSOK 1/2-ES SPINŰ MAGOK (^{31}P) CP/MAS SZILÁRDFÁZISÚ SPEKTRUMAIBAN ¹ , A KVADRUPÓL FÉM ÉS AZ 1/2-ES SPINŰ MAGOK KÖZÖTTI SKALÁRIS CSATOLÁS MEGHATÁROZÁSÁNAK LEHETŐSÉGEI.	106
4. GYAKORLATI TANÁCSOK	119
A HASZNÁLT JELÖLÉSEK ÉS RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE	123

1. Általános elméleti rész és az alkalmazott vizsgálati módszerek

Az alábbiakban rendkívül röviden ismertetjük az alapvető kölcsönhatások azon vonatkozásait, amelyek a jegyzetben alkalmazott kísérleti eljárások elvi alapjainak megértéséhez illetve a tapasztalt effektusok megítéléséhez szükségesek. Ezek a kémiai eltolódás bizonyos vonatkozásai, a skaláris spin-spin csatolás értékét befolyásoló hatások és a relaxációs folyamatok (elsősorban ^{31}P és ^1H esetében).

1.1 Kölcsönhatások az anyagokban mágneses momentummal rendelkező magok részvételével

Az anyagok NMR spektrumaiban számos kölcsönhatás jelentkezik, amelyek relatív fontossága a vizsgált magtól és a fázis tulajdonságaitól függ. Folyadékfázisú spektrumokban általában egyszerűbb a kép mint szilárd fázisban, mert a kölcsönhatások egy része átlagolódik. A szilárd anyagok is osztályozhatók a bennük lévő rendezettség mértéke és a belső mozgások jellege alapján (úgy mint egykristályok és polikristályos anyagok, amorf porok, folyadékkristályok, üvegek), ezért az azonos jellegű anyagok spektrumai várhatóan bizonyos, jellegzetes sajátosságokat fognak mutatni.

A **Zeeman** kölcsönhatást (ez a legáltalánosabban ismert jelenség, amely a páratlan tömeg- és/vagy rendszámú magok spinjei és a külső sztatikus mágneses tér között jön létre) egy Hamilton operátor írja le,

$$H_Z = -\gamma \hbar H_0 I_z$$

ez $2I+1$ energiaszintet eredményez (ezen szintek közötti átmenetek gerjesztése eredményezi az NMR spektrumot), amelyek $\hbar\omega_0$ energiával különböznek egymástól, ω_0 a Larmor frekvenciát, H_0 a külső állandó tér erősségét, γ a magra jellemző giromágneses állandót, I_z pedig a mágneses spinvektor z irányú vetületét, ún. sajátértékét jelenti. A kölcsönhatás nagyságrendje 10^6 - 10^9 Hz.

A közvetlen **dipól-dipól** kölcsönhatás, **H_D** magspinek (pl. I és S) között:

$$\mathbf{H}_D = \mathbf{H}_{IS} = \gamma_I \gamma_S h^2 / r_{IS}^3 \mathbf{I} [\mathbf{D}(\text{tenzor})] \mathbf{S}$$

ahol γ_I és γ_S a két kölcsönható spin giromágneses állandói, r_{IS} a két dipól távolsága, \mathbf{D} pedig a dipoláris kölcsönhatást **térben** leíró dipoláris csatoló tenzor.

Kiemelendő, hogy **H_D** értéke legfeljebb néhány tized mT-eszt elérhet, ami lényegesen kisebb mint a Zeeman felhasadás, de jóval nagyobb a kémiai eltolódásnál vagy a skaláris csatolásnál. Értéke alapvetően a kérdéses magok mágneses momentumának nagyságától függ (ami a giromágneses tényezőben tükröződik) és így elsősorban a ¹H, ¹⁹F és a ³¹P magok esetében jelentős. Független az alkalmazott külső tértől és rohamosan csökken a két kölcsönható mag távolságának, r_{IS} növekedésével. Két izolált spin esetében egy dublett jelenik meg a spektrumban.

Oldatállapotú méréseknél azonban általában közvetlenül nem észlelhető, a kölcsönható dipólusok egymáshoz képesti gyors izotróp mozgása miatt. Ilyen körülmények között a tenzor "zérusnyomú" azaz nullára átlagolódik. Nagyságrendje: 0-10⁵ Hz. (De jelenléte közvetve mérhető, hiszen elsősorban ezek a dipoláris kölcsönhatások felelősek a magok **T₁** relaxációjáért.)

Szilárd állapotban a spektrum a kölcsönható dipólokhoz a külső térhez viszonyított véletlenszerű elhelyezkedésének megfelelő dublettek illetve multiplettek átlapolásából adódóan igen széles burkoló görbét mutat.

A magot körülvevő **elektronok mágneses árnyékoló** hatása az I magra, ami a közismert kémiai eltolódást (**CS**) okozza.

$$\mathbf{H}_{CS} = \gamma_I h \mathbf{I} [\boldsymbol{\sigma}(\text{tenzor})] \mathbf{H}_0,$$

ahol a $\boldsymbol{\sigma}$ tenzor az árnyékolást térben leíró kifejezés.

Ez utóbbi, mint látható arányos a külső térrel, így fontossága növekszik a térerővel. Miután értékét a magot körülvevő elektronfelhő határozza meg a vegyészek számára a "legdiagnosztikusabb" NMR paraméter. A fellépő

kémiai eltolódás a kérdéses mag tulajdonságaitól függően igen erősen változik (diamágneses anyagokra, pl. ^1H -ra, kb. 20 ppm, de már több mint 350 ppm ^{15}N esetén). Nagyságrendje : 00- 10⁵ Hz.

Nem "zérusnyomú", a három tériránynak megfelelő σ_{xx} , σ_{yy} és σ_{zz} tenzor komponensek átlagát, σ_{izo} -t észleljük folyadékállapotú méréseknél. Értéke függ a kérdéses mag momentuma és a külső mágneses tér iránya által bezárt szögtől. Szilárdfázisú felvételeknél az egyes térirányokban igen eltérő értéket mutathat, különösen nagyobb rendszámú magok (^{31}P , ^{13}C , ^{195}Pt , stb.) esetében. Ezt a jelenséget hívják **kémiai árnyékolási** vagy **eltolódási anizotrópiának, HCSA**.

Mikrokristályos porfelvételek esetén a nyert sztatikus spektrumban az összes lehetséges elhelyezkedésnek megfelelő eltérő kémiai eltolódásérték (önmagában éles sáv) együtt jelentkezik, ami természetesen egy nagyon széles (tipikusan 10-100 kHz), de jellegzetes görbét eredményez, amelyből az egyes tenzor komponensek kiszámíthatók.

A közvetett (skaláris) **spin-spin kölcsönhatás, H_{SC}** amely az elektronok közvetítésével jön létre. Értéke a külső tértől független és rendszerint kicsi a többi kölcsönhatáshoz képest. (00-10⁴ Hz). Hasonlóan a kémiai eltolódáshoz, folyadékfázisú méréseknél sem "nyomtalan", az átlagértékét érzékeljük. A kémiai eltolódás mellett a másik hasznos, diagnosztikai értékkel bíró adat, feltéve, ha detektálható. Szilárd fázisban, a széles sávú spektrumokban erre nem sok esély van, csak a nagyfelbontású felvételeken észlelhetők a nagyobb (> 50 -100 Hz) csatolások.

A **kvadrupól kölcsönhatás, H_Q** amely csak a $I > 1/2$ -es magok (ezekben a magon belüli töltéeloszlás egy négypólusú modellal írható le) esetén létezik, de hatása ezeknél domináns lesz. Értékét a mag kvadrupól momentumának és a mag körüli, térben nem szimmetrikus elektroneloszlás miatt fellépő, elektromos tér-gradiensnek a kölcsönhatása határozza meg. Nagyságrendje jóval nagyobb mint a Zeeman felhasadása, még a legkisebb momentumú kvadrupól mag, a ^2H esetében is. Tipikus értéke más magokra több MHz. (0-10⁹ Hz). Szerencsére izotróp folyadékállapotbeli mozgás esetén nullára átlagolódik. Értéke független a külső tértől.

$$H_Q = I [\sigma(\text{tenzor})] I$$

Egy **I** magra ható a teljes kölcsönhatást leíró Hamiltonian természetesen minden tagot magában foglal, azonban ezek közül rendszerint csak egy vagy két tag értéke lesz meghatározó a kérdéses esetben.

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_Z + \mathbf{H}_D + \mathbf{H}_{CS} + \mathbf{H}_{SC} + \mathbf{H}_Q$$

A felsorolt kölcsönhatások kritikus tulajdonsága, hogy **irányfüggők** (anizotrópok). Ennek megfelelően a fenti egyenletek legfontosabb sajátossága az, hogy vektormennyiségek közötti kölcsönhatásokat írnak le, ezért ezeket mindig 3*3-as mátrixok (tenzorok) határozzák meg, amelyek a kölcsönhatások háromdimenziós természetét jellemzik. Mindezen tenzorok azonban szerencsére "diagonalizálhatók" azaz a koordináta-rendszer megfelelő kiválasztásával elérhető, hogy csak az átlóban lévő tagok értéke legyen nullától különböző és így a kölcsönhatások ezekkel az alapvető tagokkal (principal tensor components) jellemezhetők lesznek.

Az alapvető különbség tehát a folyadék és szilárd állapotú minták között az, hogy míg az előzőben a molekulák „mindenirányú” egyenletes (izotróp) mozgása következtében a magoknak más magokhoz és a külső mágneses térhez való helyzete állandóan változik (ugyanaz igaz a magok körüli elektromos tér gradienseinek és a külső tér viszonyára), addig szilárd fázisban ez a mozgás nem vagy csak igen korlátozott mértékben és anizotróp módon megy végbe, aminek következtében a kölcsönhatások átlagolódása sem következik be.

1.2 A kémiai eltolódás (elmélet, észlelt effektusok)

A multinukleáris mágneses rezonancia térhódításával a kémiai eltolódás jelensége is némileg más megvilágításba került. Ennek egyik oka, hogy a kémiai eltolódás tartományok nagyságrendekkel is eltérhetnek az egyes magok esetében, a másik ok az, hogy a sok elektront hordozó magok esetében az oxidációs foktól, hibridizációs állapottól, stb., függően igen különböző hatások léphetnek fel, ami megnehezíti az észlelt eltolódások értelmezését. A ^{31}P NMR talán az egyik legjobb példa erre, és mivel az ismertető eredmények nagyobb része erre a magra vonatkozik, az átlagosnál nagyobb súlyt kaptak a foszforra vonatkozó megfontolások ebben a részben is.

1.2.1 A heteromagok esetén jelentkező általános hatások

Előjel és referencia pont: a korábbi egymásnak ellentmondó megegyezések helyett most már általánossá vált az a IUPAC ajánlás, amely szerint kémiai eltolódásnak (δ) a rezonanciafrekvenciára kell vonatkoznia és ppm-ben kell kifejezni. Ebben a rendszerben a növekvő frekvencia kap pozitív előjelet, az árnyékolás jelzésére viszont a σ szimbólum használatos. Ami az alkalmas referenciavegyületet illeti, itt már kevésbé egyértelmű a választás, sok mag esetében több lehetséges vegyületet is ajánlottak eltérő csoportok, elsősorban persze akkor, ha egyik sem elégíti ki az szokásos követelményeket. Elvileg egy ideális referencia vegyület a következő tulajdonságokkal bír (i) a várható skála egyik (jobb?) oldalán ad jelet (ii) nem reakcióképes (iii) csak egy, de erős és éles jelet ad már egy gerjesztés hatására is (iv) gyorsan relaxál (v) az elnyelés helye csak kevésbé függ a hőmérséklettől és a koncentrációtól, stb.

Mind gyakrabban alkalmazzák a közvetlen, a „csupasz” magra vonatkozó rezonanciafrekvencia megadását egy vegyületre (Ξ) és ebből számolják át a többi mag várható helyét, ami különösen olyan magoknál (pl. ^{195}Pt , ^{59}Co) hasznos, ahol túlságosan nagy a várható megjelenési tartomány és emiatt egy spektrális ablakkal nem fedhető le (általában nem is gerjeszthető).

A fenti okokból, valamint figyelembe véve az egyes magok eltolódásának jelentős függését a hőmérséklettől és az alkalmazott oldószertől is, óvatosan kell eljárni az eltérő forrásból származó értékek összehasonlításával és viszonylag kis különbségekből következtetések levonásával.

1.2.2 Speciális hatások

Oxidációs fok, hibridizáció: viszonylag gyakran előfordul, hogy az eltérő oxidációs fokú magok várható megjelenési tartományai is eltérnek, vagy legalábbis is egy meghatározott tartományra korlátozódnak.

A koordináció hatása: koordinatív kötésekben való részvétel, egyezésben a várakozással, igen jelentős mértékben befolyásolja a kémiai eltolódást, a hatás nagysága természetesen a magoktól is függ, de általában igen jellegzetes és a kialakuló kötésre nézve fontos információkkal szolgál. Iránya a legtöbb esetben (^{103}Rh - ^{31}P , ^{195}Pt - ^{31}P , stb. magpárok) dezárnyékoló,

azaz a jel a nagyobb frekvenciák felé tolódik el, de vannak kivételek is. Nagysága is jellemző az adott magpárra, gyakran eléri a 30-50 ppm-et.

Izotóptolódások: ezek sokkal kisebb nagyságú (rendszerint néhány tized ppm) effektusok, azonban igen gyakran jól mérhetőek. Ok: az anharmonikus molekularezgés, amely arányos az érintett mag tömegével és az izotópcseré okozta tömegváltozással is. A leginkább tanulmányozott mag ebből a szempontból a ^2H , illetve hatása a szén, foszfor, nitrogén stb. eltolódásokra, természetesen sok más mag esetében is kimutatták a hatást.

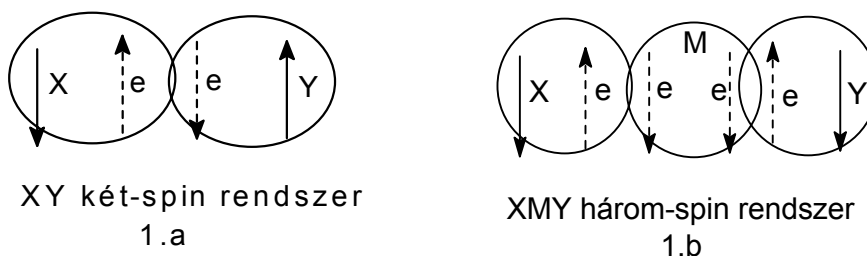
Irodalom:

1. **The Multinuclear Approach to NMR Spectroscopy**, (eds. B.Lambert, F.Riddell), D.Reidel Pub. Comp. Dordrecht (1982).
2. **Handbook of High Resolution Multinuclear NMR**, (eds. C.Brevard, P.Granger), Wiley-Interscience Pub. New York (1981).
3. **NMR and the Periodic Table**, (eds. R.Harris, B.Mann) Acad.Press. London (1978)
4. **Handbook of Nuclear Magnetic Resonance**, R.Freeman, Longman Scientific & Technical. New York (1987).
5. P.S.Pregosin, R.W.Kunz: **^{31}P and ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes**, **NMR Basic Principles and Progress, Vol. 16. Springer Verlag, Berlin, (1979)**
6. **Izotóptolódások, elmélet**: H.Batiz-Hernandez, R.A.Bernheim, **Progress in NMR Spec.** (eds. Emsley, Feeney, Sutcliffe) 3, 63 (1967) chp.2. Pergamon Press.
7. **^{31}P izotóptolódások**: P.E.Hansen, **Progress in NMR Spec.** (eds. Emsley, Feeney, Sutcliffe) 20, 207 (1988) chp.2. Pergamon Press.

1.3 A skaláris spin-spin csatolás elméleti alapjai és alkalmazási lehetőségei fémorganikus vegyületek és ligandumaik szerkezet-vizsgálatában

A csatolási tenzor: csatolás történhet közvetlenül a mágneses dipólok között (direkt) és közvetve (indirekt), ez utóbbi az elektronok közvetítésével jön létre. Míg az előbbi többek között a két csatoló spin távolságától (pontosabban a távolság mínusz hatodik hatványától) és a két magot összekötő vektor és a külső állandó mágneses tér által bezárt szögtől függ, ezért oldatfázisban általában nem észlelhető, hiszen ott a molekuláris mozgások nullára átlagolják ezt a hatást, addig az indirekt vagy skaláris csatolás mértéke a két mag minőségétől, helyzetétől, a köztük lévő kötések számától és jellegétől függ, de független a külső tértől, ezért oldatfázisú spektrumokban is észlelhető.

Az indirekt (skaláris) spin-spin csatolás mechanizmusa: a jelenség megértéséhez célszerű egy egyszerűsített fizikai modell segítségével végiggondolni két magspin kölcsönhatását^{1c}. Ha közvetlenül összekötött magokról van szó, akkor, mivel az elektron és magspinnek ellentétes beállása a kedvezményezett és mivel az azonos pályán lévő elektronspinnek a Pauli elv értelmében szintén ellentétes beállásúak lesznek, a két magspin állása is ellentétes lesz, ami pozitív előjelű csatolási állandót eredményez (1.a) ha ez a helyzet jelenti az alacsonyabb energiaszintet. Ennek alapján, ha a közös szint magasabb lesz, az negatív csatolási állandót eredményez.



Ez általában is azt jelenti, hogy a közvetlenül kötött magok közötti csatolás pozitív, de a valóságban nem mindig teljesülnek a szükséges feltételek, pl.

a Fermi-tag túlsúlya (lásd alább), így előfordulnak negatív egykötéses csatolási állandók is.

Más a helyzet, ha a két csatoló mag közé egy harmadikat teszünk. Ilyenkor olyan elektronok is közvetítik a hatást, amelyek nem azonos pályán vannak (1.b), ezek a Hund szabály értelmében azonos beállást vesznek fel, ami viszont azonos beállást fog eredményezni a csatoló magspinekre nézve.

Ennek következtében a kétkötéses csatolások elvben negatívak, a gyakorlatban azonban csak a modell korlátozott érvényességén belül, azaz csak s elektronok által közvetített hatások esetében.

A dolog folyományaként a háromkötéses csatolás ismét pozitív, és így tovább, de az átvitel gyorsan csökken, gyakorlatilag nem észlelhetők négykötésnél távolabbi magok közötti csatolások, ha csak a Fermi-tag van jelen.

Az elektronok közvetítésével létrejövő csatolás több mechanizmus szerint is végbemehet. Az eredő csatolási állandó tenzor a különböző hozzájárulások összegéből adódik. Ramsey nem-relativisztikus hiperfinom Hamiltonian feltételezésén alapuló közelítése szerint²:

$$J_{\text{teljes}} = J_{\text{dia}} + J_{\text{para}} + J_{\text{spin-dipolar}} + J_{\text{Fermi kontakt}} + J_{\text{kereszt}}$$

A mágneses momentum és a mozgó elektronok kölcsönhatásából adódik egy, esetenként lényeges nagyságú hozzájárulás a csatolási állandó értékéhez. Ez további két részre bontható, attól függően, hogy mely elektronokat vesszük figyelembe.

A **diamágneses** hozzájárulás, J_{dia} csak a molekula perturbálatlan alapállapotú elektronpályáitól függ, ez a külső mágneses térrel ellentétes teret indukál, így a jelentkező hatás a nagyobb terek irányába tolja el a jelet.

A **paramágneses** hozzájárulás, J_{para} a külső mágneses térrel azonos irányú tér eredménye, amelyet a magtól távolabbi pályákon mozgó elektronok hoznak létre.

A **spin-dipoláris** hozzájárulás, $J_{\text{spin-dipoláris}}$ a mag és az elektronspinek közötti dipoláris (közvetlen) hatást írja le.

A **Fermi kontakt** hozzájárulás a mag közelében lévő elektronsűrűség és a magspin kölcsönhatásából adódik, ez magában foglal egy Dirac δ

függvényt, $d(r_{eN})$ -t is, amelynek értéke egy, ha a mag és az elektron távolsága, $r_{eN} = 0$, egyébként nulla.

$$H_{\text{kontakt}} = \frac{2}{3} \mu_0 g_S \mu_B \gamma_N h \sum \delta(r_{eN}) I_N S_e$$

ahol μ_0 a permeabilitási állandó, g_S a szabad elektron Landé faktora, μ_B a Bohr magneton, I_N és S_e a mag- és elektronspin operátorok, az összegzés az összes elektronra vonatkozik.

Végezetül van egy ún. **kereszt hozzájárulás** is, J_{kereszt} amely a dipoláris és a Fermi kontakt tagokból adódik és a csatolási tenzor irányfüggéséhez (anizotrópiájához) járul hozzá, folyadékfázisbeli ún. izotróp átlagértéke nulla az izotróp molekuláris mozgás ("extreme narrowing") feltétel teljesülése esetén. Ezzel ellentétben a kontakt tag tisztán izotróp értékből áll, míg az összes többinek mind anizotróp, mind izotróp része van.

Létezik a kérdésnek egy ún. relativisztikus kezelése is. Ezek a relativisztikus hatások akkor lényegesek, ha az elektronok nagyon közel a magokhoz nagy sebességgel mozognak. Ebből az is következik, hogy hozzájárulásuk elsősorban nagy atomsúlyú magok esetében jelentős, ahol az **s** és **p** pályák közelebb vannak a maghoz. Létezésük egy, a kvantumszámtól és a mag töltésétől függő, korrekciós tényező segítségével vehető figyelembe.

A redukált csatolási állandó, ${}^1K(XY)$ fogalma, haszna: különböző magok közötti csatolások nagyságáról és előjeléről beszélve, célszerű az ún. redukált csatolási állandót, ${}^1K(XY)$ használni.

$$K(XY) = \frac{4\pi^2 J(XY)}{h\gamma_X \gamma_Y} \quad \text{nagyságrendje kb. } 1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ kg s}^{-2} \text{ A}^{-2}$$

Ez azzal az előnnyel jár, hogy olyan értékeket tudunk összehasonlítani, amelyek csak az elektronsűrűségek eltérését tükrözik és függetlenek a magra jellemző giromágneses hányadosoktól.

Az egyes tagok relatív hozzájárulása: az **s** elektronsűrűségeken alapuló Fermi tag hozzájárulása általában a meghatározó, a pálya tag (a nem **s**

elektronok hozzájárulása) és a spin-dipoláris tag értéke többnyire elhanyagolható.

Azonban a minket elsősorban érdeklő átmeneti fém komplexekben, ahol gyakran jelentős p-d viszont-koordináció van jelen, ez nem mindig igaz.

J nagyságát és előjelét meghatározó tényezők elméleti alapjai: általános tapasztalat, hogy egy XY magpár közötti csatolás az alábbi módon változik a két magot elválasztó kötések számával,

$$^1K(XY) \gg ^3K(XY) > ^2K(XY) > ^4K(XY)$$

valamint az, hogy a "távolható" ($n \geq 4$) csatolások nagysága egy-két nagyságrenddel kisebb, mint az egykötéses állandó értéke.

Amennyiben a két mag többféle úton is "elérheti" egymást, úgy az észlelt csatolási állandó az eltérő úton létrejött csatolások algebrai összege lesz. Ez különösen gyakran előfordul pl. fémkomplexekben kétfogú ligandumok esetében, amikor a fématomon keresztül egy újabb kétkötéses csatolási lehetőség nyílik meg a kelátgyűrű koordinálódó atomjai között.

Az egydimenziós spektrumok általában nem nyújtanak felvilágosítást a csatolási állandók előjelére, kivételt képeznek azonban a szorosán csatolt másodrendű rendszerek. Ezek esetében a feltételezett spinrendszer szimulációjával gyakran meghatározhatjuk a csatolások előjelét is. Fémorganikus kémiában az egyik leggyakoribb eset a kémiai azonos, de mágneses eltérő magpárok heteronukleáris csatolása egy harmadik maggal (AXX' rendszerek). Ezek szimulálása a két X mag közötti csatolás abszolút értékét eredményezi, aminek gyakran nagy jelentősége van a komplex térszerkezetét illetően (lásd 2.23 ábrát).

Szerencsére ma már számos kétdimenziós eljárás áll rendelkezésre, amellyel a csatolások relatív előjelét rutinszerűen meg lehet határozni, ez a legtöbb esetben elégséges.

Irodalom:

1. (a) C.J.Jameson: **in Phosphorus-31 NMR Spectroscopy** in Stereochemical Analysis (eds. J.G.Verkaide and L.D.Quin) VCH Publishers, Inc. Weinheim, (1987) Chapter 6.

(b) P.S.Pregosin, R.W.Kunz: **^{31}P and ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes**, Springer Verlag, Berlin (1979).

(c) R.K.Harris: **Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, A Physicochemical View**, Pitman Books Limited, London (1983).

2. Ramsey, N.F. **Phys.Rev.**, 91, 303 (1953)
3. **2D eljárások csatolások relatív előjelének meghatározására:** L.Carlton, **Bruker Report** 148/2000, p.28. (fémorganikus példákkal)

1.4 Relaxációs folyamatok (spin-rács (T_1) és spin-spin (T_2)), T_1 mérése, relaxációs mechanizmusok

A spektroszkópia legtöbb válfajában energiát közlünk a mintával, aminek egy részét az elnyeli, hogy azután mi történik az elnyelt energiával az kevésbé érdekes, egyszerűen azért, mert általában nem zavarja vagy befolyásolja a mérés menetét. (Pl. az optikai spektroszkópiában a gerjesztett elektronátmenetek néhány tized pikoszekundum alatt visszatérnek az alapállapotba.)

Az NMR spektroszkópiában azonban, mivel a szintek energiakülönbsége rendkívül kicsi, az egyensúlyi helyzetbe való visszatérés (**relaxációja**) percekig is eltarthat, ami komoly korlátokat jelenthet a mérés számára. Másrésztől azonban ez teszi lehetővé azokat a mikroszekundum skálán lejátszódó "spingimnasztikákat", amelyeken a legtöbb pulzus-szekvencia alapul, mert ez többnyire elhanyagolható időtartam a jel élettartamához képest.

A vegyészek számára több gyakorlati okból is érdekesek a relaxációs folyamatok és sebességük, a legkézenfekvőbb szempont, hogy a spektrumok hűen tükrözzék a mennyiségi viszonyokat. A relaxációs idők azonban összefüggenek a vizsgált molekula szerkezetével, oldatbeli és belső mozgásaival is. Egy további fontos indok, hogy a legtöbb több-pulzusos NMR kísérlet csak az érintett magok relaxációs ideinek ismeretében tervezhető, kivitelezhető optimális módon.

Ha egy diamágneses mintát statikus mágneses térbe helyezünk, az nem fog azonnal mágneseességet mutatni, csak egy adott idő eltelte után. Ennek az időnek a kiszámítása nem egyszerű és rendszerint csak bizonyos közelítésekkel lehetséges. Bloch elméletében feltételezte, hogy az egyensúlyi állapotot egy exponenciális függvény által leírhatóan éri el a rendszer, a számunkra érdekes paraméter ennek a függvénynek az időállandója. Mindez csupán egy feltételezés, de szerencsére általában jól közelíti a valóságot oldatbeli vizsgálatok esetén.

Tehát Bloch szerint:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$

Ha a kezdeti mágnesezettség nulla:

$$M_z = M_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right)$$

Ahol M_0 az egyensúlyi érték, amelyet T_1 időállandóval ér el a rendszer,
 M_z a z tengellyel párhuzamos aktuális érték.

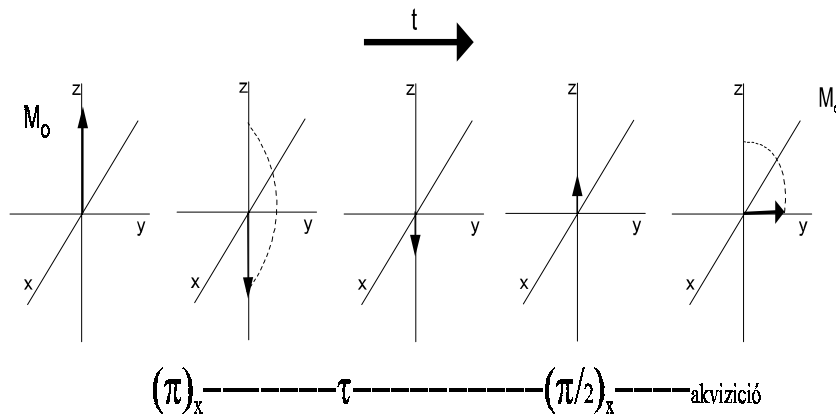
Ezt a T_1 időállandót hívják **spin - rács** vagy **longitudinális relaxációs időnek**, az elnevezés félrevezető, mert az egyenlet alapján látható, hogy ennek az időnek kb. az ötszörösét kell várni, hogy az egyensúlyi érték 95-96 %-át elérjük.

Az NMR spektroszkópiát I=1/2-es spinű magok esetén hosszú relaxációs idők és ennek megfelelően éles rezonanciavonalak (kis félértékszélességek) jellemzik. A különböző kémiai környezetű és ezáltal eltérő eltolódású magok eltérő sebességgel térhetnek vissza az egyensúlyi állapotba, ennek a ténynek több gyakorlati alkalmazása is van.

Fontos megismernünk a lassú relaxáció okát, mert ez számos jelenség (pl. a mag Overhauser hatás, NOE) jobb megértéséhez vezet. A problémát a felvett energia leadása okozza, mert a magok energetikailag meglehetősen jól izoláltak a környezetüktől, és kevés az olyan, a kérdéses mag Larmor frekvenciájához közel eső sebességgel fluktuáló mágneses tér, amely a szükséges *gerjesztett emissziót* elősegíti. Ha végignézzük, hogy mely kölcsönhatások eredményezhetnek ilyen mágneses teret, akkor azt látjuk, hogy oldatokban elsősorban a magok közötti dipól-dipól kölcsönhatás jöhet szóba a legnagyobb valószínűséggel. Ezt a kölcsönhatást viszont az

oldatbeli molekuláris mozgások (befolyásoló paraméterek az oldat viszkozitása, hőmérséklete, a vizsgált molekula mérete, alakja, stb.) modulálják. A relaxációs rezonanciafeltétel elérésének egyik módja tehát ezen "természetes" paraméterek változtatása a lehetőségek keretein belül. (Kis és közepes molekulák esetén a molekuláris mozgások által keltett mágneses terek frekvenciája általában nagy a Larmor frekvenciához képest, ezért pl. az oldószer viszkozitásának növelése (egy kloroform \rightarrow dmsó csere) gyakran látványos hatásokat eredményez.) A másik, némileg költségesebb módszer a "mesterséges" Larmor frekvencia változtatása. Egy ideális NMR laborban, ahol sorban állnak a különböző térerejű mágnesek a megoldás a mintának abba a mágnesbe helyezése, amelyikben a mag rezonancia frekvenciája legközelebb van a természetes folyamatok által meghatározott fluktuáló mágneses tér frekvenciájához.

T_1 mérése: minden olyan szekvencia megfelel erre a célra, amelyben a jel intenzitása a relaxációs időtől függően változik. A legáltalánosabban alkalmazott az ún. "inversion- recovery" eljárás, amelynek működését a következő ábrásor szemlélteti.



A szekvencia egy 180 fokos pulzussal indul, amely átfordítja az \mathbf{M}_0 vektort (felcseréli a szintek betöltöttségét). Ezt követi egy változó τ időtartam után egy "beolvasó" 90 fokos impulzus. τ függvény -ében változik \mathbf{M}_z értéke.

Relaxáció az x-y síkban (spin-spin relaxáció, T_2): a spektrumfelvétel szempontjából döntő fontosságú, ráadásul ez a folyamat határozza meg a mért jel félértékszélességét, $\Delta\nu_{1/2}$ -t is az alábbi összefüggés alapján:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2^*} \quad \text{ahol } T_2^* \text{ az összes hatás együttes eredményét jelenti!}$$

Bármilyen folyamat, kölcsönhatás, amely hozzájárul az **x-y** síkbeli mágnesezettség csökkenéséhez T_2 relaxációt (és ezzel jelszéledést) okoz. Ilyen kölcsönhatás hiányában $T_1 = T_2$!, ami oldatfázisban igen gyakori, különösen kis és közepes molekulák esetében.

A szóhajóható kölcsönhatások az alábbiak: **(a)** "természetes" **spin-spin relaxáció**, T_2 ami a spinek egymás közötti energiacseréjét jelenti (ez a meglévő fáziskoherencia elvesztéséhez vezet), **(b)** a **kémiai csere**, $T_{2cs.}$, és **(c)** a szomszédos kvadrupól magokkal, azok relaxációjával való csatolódás miatt fellépő **skaláris relaxáció**, T_{2SCA} amelyre elsősorban a fémorganikus kémiai alkalmazásokban találunk példákat. Végül, de nem utolsósorban megemlítendő az állandóan jelenlévő, a mágneses tér elkerülhetetlen inhomogenitásaiból adódó hozzájárulás, **$T_{2inhom.}$**

Relaxációs mechanizmusok: a már említett dipoláris kölcsönhatások mellett léteznek egyéb jelenségek is, amelyek szintén relaxációs csatornát jelenthetnek a gerjesztett magok számára. A mért relaxációs sebességet ($1/T_{1össz.}$) mindezen kölcsönhatások együttesen fogják meghatározni.

$$1/T_{1össz} = 1/T_{1D} + 1/T_{1SR} + 1/T_{1CSA} + 1/T_{1SCA} + 1/T_{1Q}$$

A dipoláris hozzájárulás mértékét intramolekulás esetben az alábbi kifejezéssel számolhatjuk ki az $\omega_0 \tau_c \ll 1$ (extreme narrowing) feltétel teljesülése esetén.

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_D = \left(\frac{1}{T_2}\right) = \frac{4\gamma^2 \gamma'^2 h^2 S(S+1)}{3r_{IS}^6} \tau_c$$

Ahol **I** a relaxáló mag, **S** pedig a relaxációt előidéző mag, τ_c a korrelációs idő, **S** az **S** mag spinkvantumszáma, r_{IS} pedig a két mag távolsága.

Abban az esetben, ha $S=1/2$ az egyenlet egyszerűbb formát ölt, pl. ^{13}C magok dipoláris relaxációja az alábbi módon függ a kérdéses szénhez kötött protonok számától, N -től.

$$1/T_{1,2}(^{13}C) = N \cdot K \cdot \tau_c \qquad K = 3,56 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-2}$$

Intermolekuláris esetben a magtávolságot a legrövidebb távolság és a diffúziós együttható szorzatával helyettesítjük.

A **spin-rotációs** hozzájárulás az következő:

$$1/T_{1SR} = \left(\frac{1}{T_{SR}} \right) = \frac{2I_i kT}{3h^2} C_{eff}^2 \tau_J$$

Ahol I_i a molekula inercia momentuma, C_{eff} a tényleges spin-rotációs csatolási állandó, τ_J szögmomentum korrelációs ideje, közte és τ_c között fennáll az alábbi összefüggés:
 $\tau_J \tau_c = I_i / 6kT$

Az ún. **kémiai eltolódás anizotrópia** hozzájárulás az alábbi:

$$1/T_{1CSA} = 2/5 \gamma^2 B_0^2 \Delta\sigma^2 \tau_C$$

Itt $\Delta\sigma = \sigma_{||} - \sigma_{\perp}$ a molekula kémiai eltolódás anizotrópiája, Az extreme narrowing feltétel teljesülése esetén igaz a $T_1/T_2 = 7/6$ összefüggés.

Kvadrupól magok esetében meghatározó a **kvadrupoláris kölcsönhatás** hozzájárulása, ami a kvadrupól momentum és a magot körülvevő elektromos tér gradiensek a kölcsönhatása során keltett mágneses terek eredménye:

$$1/T_{1Q} = \left(\frac{1}{T_2} \right)_Q = \frac{3}{10} \pi^2 \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} C_{QF}^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \tau_C$$

Ahol η az elektromos térgradiens aszimmetriája (eltérése a tengelyszimmetrikus helyzettől), Q a mag elektromos kvadrupól momentuma, $C_{QF} = e^2 q_{zz} Q / h$ az ún. kvadrupól csatolási állandó, q_{zz} pedig a térgradiens tenzor meghatározó komponense, másképpen elektromos térgradiensnek is hívják.

Végezetül bizonyos feltételek mellett jelentős lehet az ún. **skaláris csatolási mechanizmus**:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{SC} = \frac{8\pi^2 J^2 S(S+1)}{3} \left[\frac{\tau_{SC}}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_{SC}^2} \right]$$

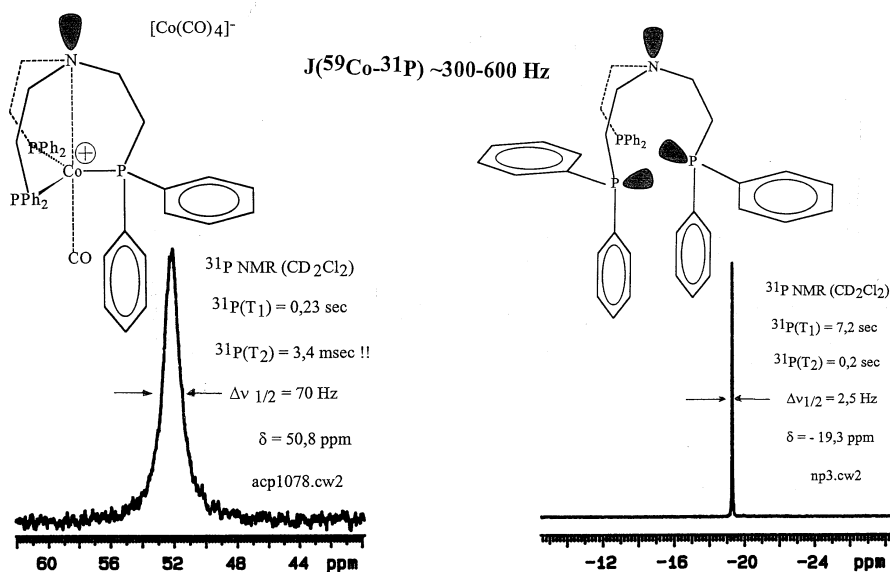
$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{SC} = \frac{4\pi^2 J^2 S(S+1)}{3} \left[\tau_{SC} + \frac{\tau_{SC}}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_{SC}^2} \right]$$

Skaláris csatolási hozzájárulás: ez a mechanizmus akkor lehet hatékony, ha az **I** és **S** magok egymással skalárisan csatolnak (**J** a csatolás nagysága) és a csatolás mértékét vagy **kémiai csere** (τ_{SC} = csereidő, τ_{CS} ha $\tau_{CS} \ll$ mint bármelyik spin T_1 értéke) vagy egyik **spin relaxációja** (τ_{SC} = az **S** spin T_1 relaxációjával, ha $T_1 \ll$ mint a csereidő vagy $1/2\pi J$ értéke) modulálja. Látható, hogy hosszú csereidő és/vagy lassú **S** mag relaxáció szükséges.

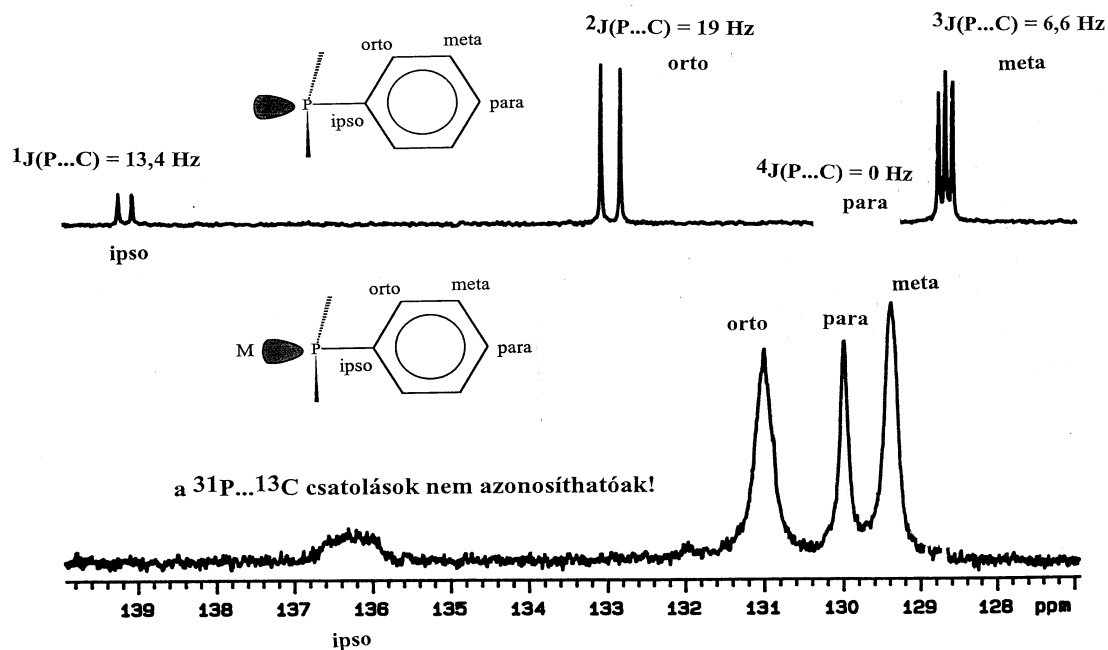
ω_I és ω_S a két csatoló mag Larmor frekvenciái azon a térrőn, ahol $T_{1,2}$ -t mérjük.

Az alábbi ábrákon a skaláris csatolási mechanizmus relaxációs eredetű válójára mutatunk be példákat.

Relaxációs eredetű skaláris csatolási hozzájárulás (I)



1.4.1 ábra Példa a kvadrupól mag (^{59}Co) gyors relaxációja miatt fellépő sávszélesedésre a vele skalárisan csatoló ^{31}P mag spektrumában. Míg a szabad ligandum jele igen keskeny (2,5 Hz), addig a koordináció jelentős jelszélesedést okoz (70 Hz).



1.4.2 ábra Példa a kvadrupól magként viselkedő ^{31}P mag gyors relaxációja miatt fellépő sávszélesedésre a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spektrumban. Ebben az esetben is a ^{31}P mag gyors relaxációját a kobalthoz való koordináció váltja ki a skaláris hozzájáruláson keresztül. Ez a példa az elsősorban kvadrupól magokra jellemző „önlecsatolás” dipoláris változataként fogható fel. Felső spektrum: szabad PPh_3 ligandum, alsó: kevés Co^{2+} -t adtunk az oldathoz!

Míg a szokásos méretű és összetételű szerves molekulák esetében a dipoláris mechanizmus a meghatározó* (legalábbis az 1/2-es spinű magok esetében), addig a fémorganikus kémiában, ahol gyakran nincs elegendő erős dipól (pl. ^1H mag) a vizsgált mag közelében és a molekulák mérete is nagy lehet, mindig számításba kell venni az egyéb mechanizmusokat is. A gyenge dipoláris hozzájárulás általában a relaxációs idők hosszabbodásához vezet, kivéve, ha valamelyik másik mechanizmus hatékonysága jelentősen megnő. Erre a legtöbb esélye a CSA mechanizmusnak van a térerő növekedésével.

Ami a számunkra egyik legfontosabb mag, a ^{31}P relaxációs viselkedését illeti, szabad ligandumokban általában a dipoláris és/vagy a spin-rotációs mechanizmus a meghatározó, és a többi mechanizmus csak protonszegény

* A dipoláris hozzájárulás mértéke kiszámítható a kísérletileg az adott magon mért NOE növekedésből, mivel ez csak a dipoláris kölcsönhatás eredménye.

molekulákban válik jelentőssé. Figyelemreméltóan nagy szerepet játszik az oldat hőmérséklete és viszkozitása is. Például a dinamikus viszkozitásukban nem túlságosan eltérő diklórmétán és kloroform között (0,43 és 0,57 mPas-s 22°C-on) is gyakran 50 százalék különbség tapasztalható a mért T_1 értékben az utóbbi javára (azaz ebben gyorsabb).

Egy átmeneti fémhez történő koordináció lényegesen változtathat ezen a helyzeten, általában a foszfor relaxációs idők csökkenését tapasztaljuk a szabad ligandumhoz képest. Ez részben a molekulaméret változásával, részben a CSA tag megnövekedett hatékonyságával van összefüggésben, ez utóbbi igazolható T_1 térerő függésének kimérésével illetve a CSA hozzájárulás mértéke is kiszámítható, ha valahonnan, pl. szilárdfázisú mérésekből, ismert $\Delta\sigma$ értéke.

Kvadrupólus magok ($I > 1/2$) esetében gyakran a másik véggel állunk szemben, a mag mérhetőségét gyakorlatilag egyedül $T_1\rho$ értéke határozza meg, ami rendszerint igen kicsi, ennek megfelelően a sávok nagyon szélesek (esetenként több száz kHz) lehetnek. Olyan magok esetében van esélyünk kielégítő felbontású spektrumot nyerni, ahol a mag kvadrupól csatolási állandója kicsi és a mag körüli töltéseloszlás egyenletes, vagy legalább jó közelítéssel tengelyszimmetriát mutat.

Ennek következtében a mérhetőség gyakran bizonyos szimmetriaállapotot feltételező oxidációs fokokra szorítkozik egy magon belül is. Például az ^{59}Co esetében a Co (II) állapot gyakorlatilag nem, de a Co (III), Co (0) vagy Co (I) állapot esetenként jól mérhető jelet ad.

Irodalom:

- (a) R.H.Harris: **NMR Spectroscopy, A Physicochemical View**, Pitman Publ. Inc. London, 1983.

(b) A.E.Derome, **Modern NMR Techniques for Chemistry Research**, Pergamon Press, Oxford (1987)
- J.Reisse, **The Multinuclear Approach to NMR Spectroscopy** (eds. J.Lambert, F.Riddell), D.Reidel Pub. Comp. Lancaster, 1982. Chp.4.
- Advanced **Applications of NMR to Organometallic Chemistry** (eds. Gielen,Willem,Wrackmeyer) John Wiley & Sons, Chichester, 1996.

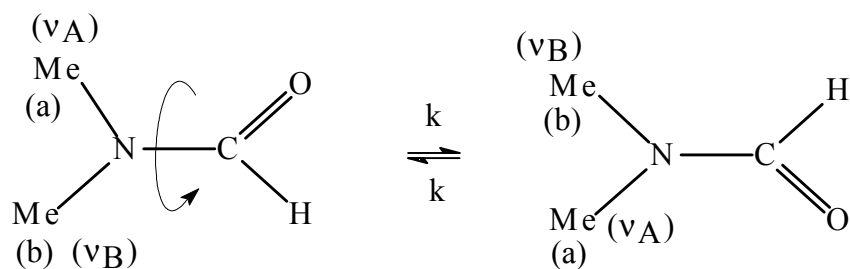
1.5 Dinamikus NMR (elmélet és az alkalmazási példák). Az NMR időskálán lassú és gyors egyensúlyok detektálása különböző magok segítségével.

A fémorganikus vegyületek egyik sajátja, hogy többnyire egyensúlyi rendszereket alkotnak, amelyek az NMR spektrumban időátlagolt jelet és/vagy a csatolási állandók elvesztését eredményezik. A hőmérséklet, az oldószer, esetleg a térerő változtatásával azonban gyakran eltolhatók ezek az egyensúlyok abba az időtartományba, amely az NMR időskálán már lassúnak számít (lásd alább). Ebből a szempontból igen lényeges kérdés az eltérő magok időskálája, ugyanis előfordul, hogy egy heteromag nagyobb eltolódási tartománya következtében lényegesen lassúbb időskálájú mint pl. a proton, ezért alkalmasabb kisebb energiájú cserék észlelésére.

A foszfor komplexek esetében meghatározó lehet, pl. a fém-foszfor csatolási állandók nagysága, hiszen ezzel fordítottan arányos az életidő, ami fölött már szétvált jeleket várhatunk a spektrumban. Például a nagy Pt-P csatolási állandók miatt (2000-5000 Hz) a platina komplexek időskálája lényegesen eltér a ródium-foszfor komplexekétől, amelyek esetében a csatolási állandók lényegesen kisebbek (80-220 Hz).

Elmélet: az alábbiakban a legegyszerűbb esetet (kétoldalú csere) tanulmányozva a klasszikus modellvegyület, a dimetilformamid segítségével mutatjuk be azokat a jelenségeket, amelyek a spektrumban felléphetnek.

A csere lehetséges hatásai az NMR spektrum vonalaira:



$$\text{élettartam } (\tau) = 1/\text{cseresebességi állandó } (k) \text{ [1/sec]}$$

(a) lassú csere: jelszélesedés, $\Delta\nu$ lép fel, feltétele, hogy a két hely közötti frekvenciakülönbség nagy legyen az egyes állapotok élettartamához viszonyítva,

$$\tau \gg 1/(\nu_A - \nu_B) \quad \Delta\nu = k/\pi = 1/\pi\tau$$

(b) közepes csere: sávösszeolvadás és sávfélérték növekedés következik be, ha

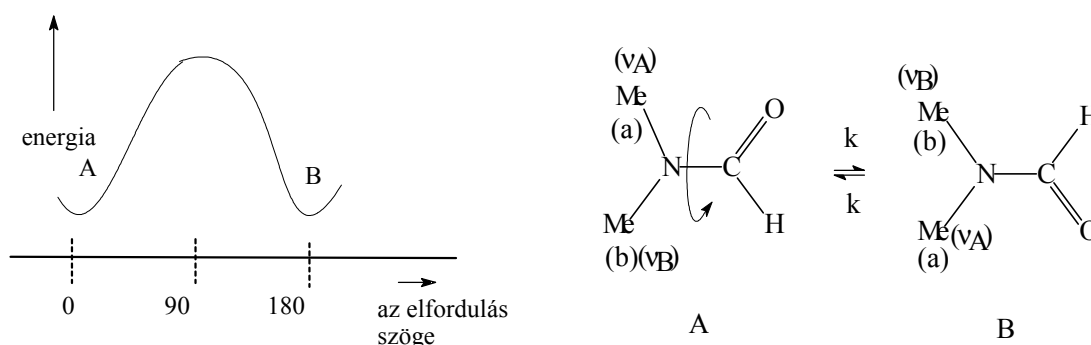
$$\tau \approx 1/(\nu_A - \nu_B) \quad k = \pi(\delta\nu)/\sqrt{2} \approx 2,2\delta\nu$$

(a teljes összeolvadás közelében)

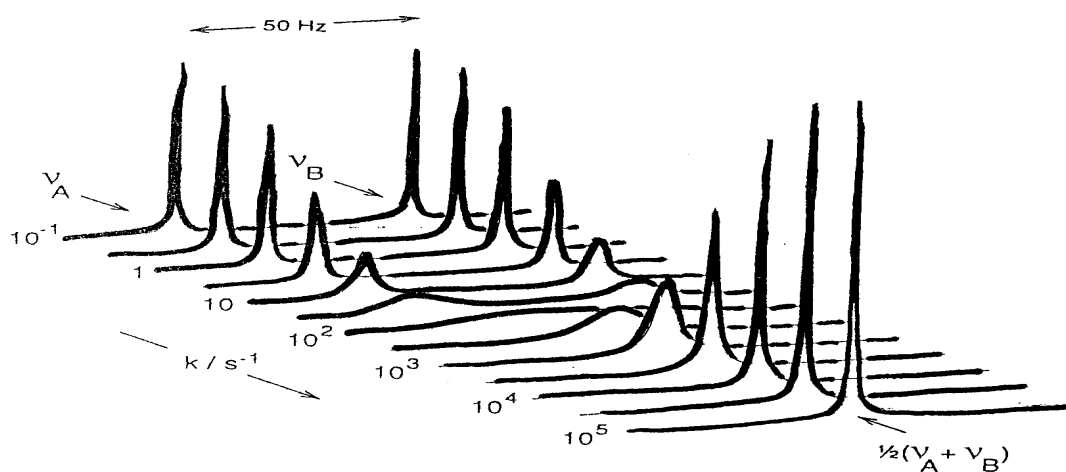
(c) gyors csere: sávösszeolvadás, de már félértéknövekedés nélkül, ha

$$\tau \ll 1/(\nu_A - \nu_B) \quad \Delta\nu = \pi(\delta\nu)^2/2k = \tau(\delta\nu)^2/2 \text{ ahol } \delta\nu = \nu_A - \nu_B$$

Csere két azonos energiájú hely, A és B között:



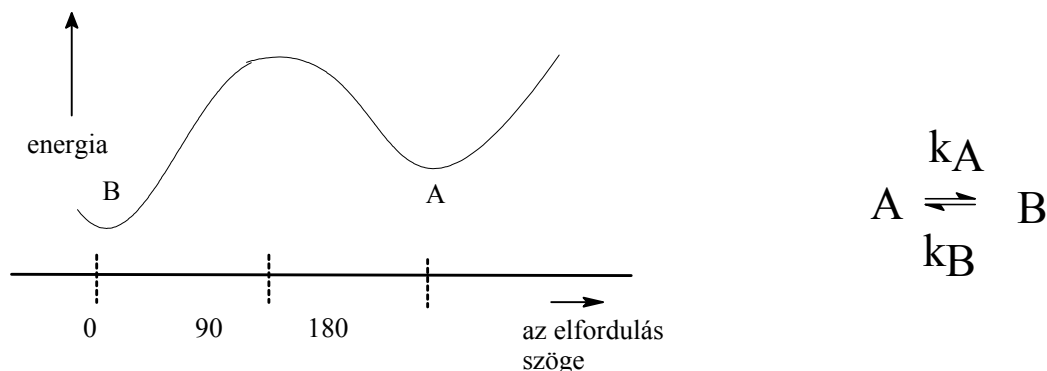
Az összeolvadt sávok helye az eredeti frekvenciák (ν_A és ν_B) számtani átlagánál lesz. A két jel félértékszélessége azonos mértékben változik.



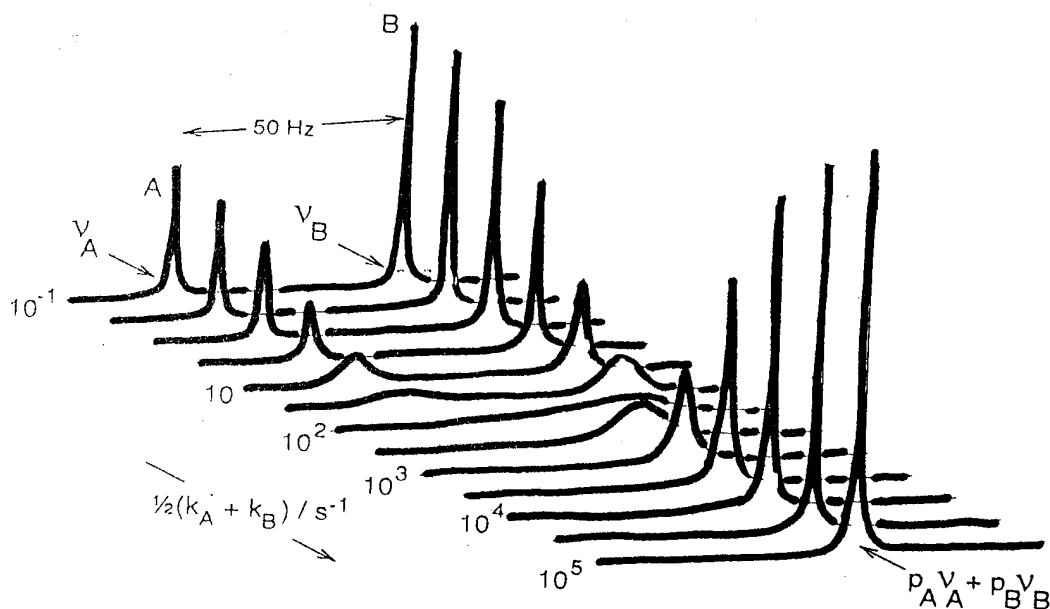
1.5.1 ábra Hőmérsékletfüggő jelek, két azonos energiájú hely közötti csere esetében.

A cseresebességi állandó, k [1/s] értéke hőmérsékletfüggő spektrumok felvételével meghatározható (sávalakanalízis).

Csere két eltérő energiájú hely, A és B között:



Az összeolvadt sávok helye az eredeti frekvenciáknak (ν_A és ν_B) a két hely betöltöttségével (p_A és p_B) súlyozott számtani átlagánál lesz. Figyelemreméltó, hogy a két jel szélessége nem azonos mértékben változik (lásd az alábbi spektrumokat), mivel A és B állapotban eltérő időt töltenek a magok!



1.5.2 ábra Az N,N-dimetilformamid ^1H spektrumának hőmérsékletfüggése. (Metil jelek, két eltérő energiájú hely közötti csere esetében, $k_A \neq k_B$)

A cseresebességi állandók, k_A és k_B értékei hőmérsékletfüggő spektrumok felvételével meghatározhatóak. Egyensúlyi állapotban $p_A k_A = p_B k_B$.

Gyakrabban használt eljárások a cseresebességi állandók és az átalakulási energiák meghatározására¹⁻³:

- hőmérsékletfüggő spektrumok, koaleszcencia pont meghatározás,
- sávalakanalízis (ha a koaleszcencia pont nem érhető el),
- egydimenziós technikák: T_1 mérések, szelektív inverzió, mágnesezettség-átviteli eljárások,
- kétdimenziós technikák: csere-spektroszkópia (NOESY vagy EXSY, accordion spektroszkópia).

Példák hőmérsékletfüggő folyamatokra: a bemutatott esetek eltérő magokra és eltérő energiájú folyamatokra vonatkoznak.

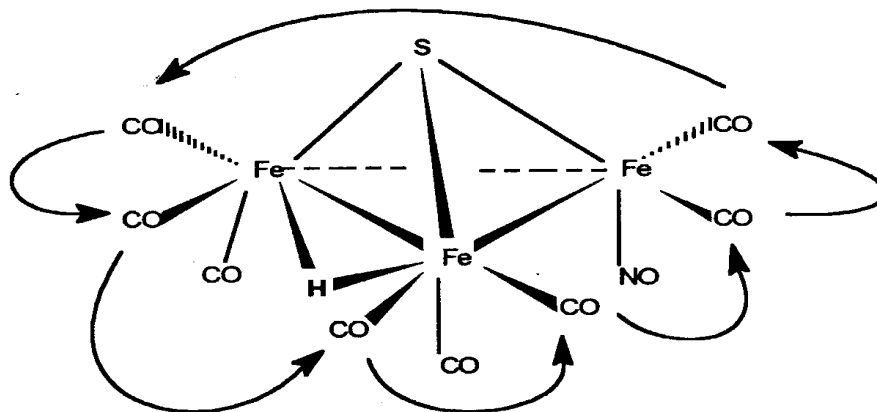
1.5.1 CO cseremechanizmusok tanulmányozása három- illetve négymagvú kobalt és vas klaszterekben³ (^{13}C és ^{17}O NMR).

Annak idején a változtatható hőmérsékletű ^{13}C NMR spektroszkópia lényeges áttörést jelentett a klaszterek folyadék fázisban tapasztalt cserefolyamatainak (itt elsősorban a CO csoportok cserefolyamataira gondolunk) vizsgálatában és még a mai napig is a ^{13}C a leggyakrabban használt mag. A lassú csere állapot azonban gyakran csak nagyon alacsony hőmérsékleten érhető el. Technikailag $-100\text{ }^\circ\text{C}$ alá menni nem nagyon lehetséges folyadékfázisú mérésekkel.

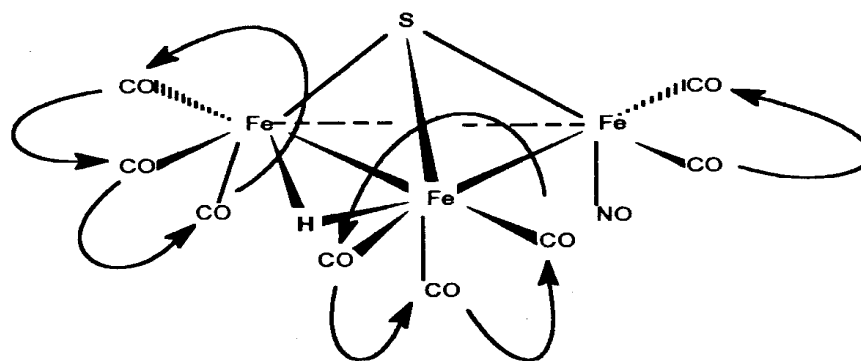
Nagynyomású eljárások léteznek speciális mérőcsövek és mérőfejek alkalmazásával, amelyekkel több száz atmoszféra is elérhető⁵.

Vizsgálataink során eltérő karbonil mozgékonytápot tapasztaltunk a szubsztituensek számától és jellegétől függően. A csere mechanizmusát illetően a karbonil csoportok teljes körforgását feltételező ún. "körhinta (merry-go-round)" és a korlátozott cserét jelentő ún. "forgóajtó (turnstile)" mechanizmus között kellett választani³.

„Körhinta”:

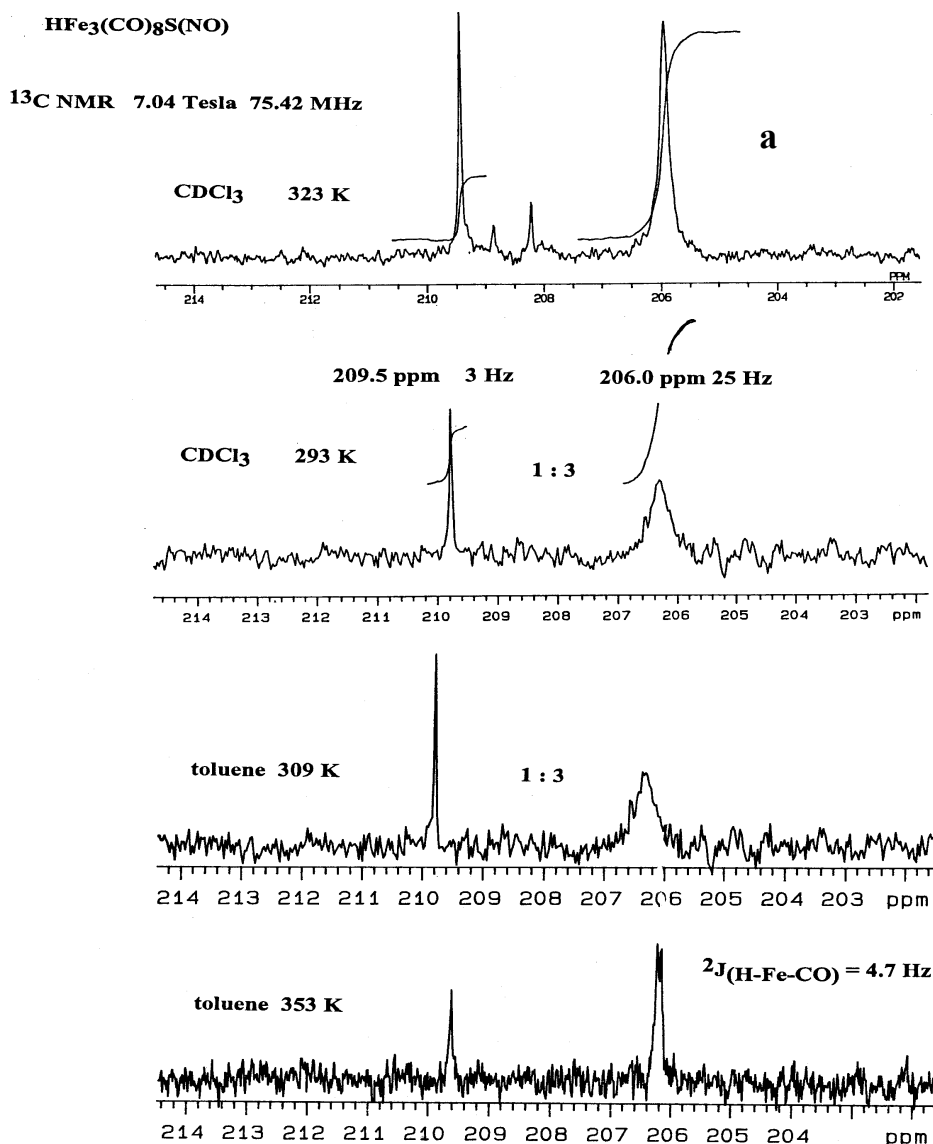


„turnstile” motion



1.5.3 ábra. Lehetséges CO csere-mechanizmusok hárommagvú klaszterek esetében. A „körhinta” mechanizmusban (fenn) csak az ekvatoriális CO csoportok vesznek részt, „forgóajtószerű” csere (lent) viszont csak egy-egy vasatom környezetére szorítkozik.

A $\text{HFe}_3(\text{CO})_8\text{S}(\text{NO})$ klaszter esetében a hőmérsékletfüggő $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumok (lásd a túloldali 1.5.4 ábrát) az utóbbi "forgóajtó" mechanizmust támasztották alá.



1.5.4 ábra

A
 $\text{HFe}_3(\text{CO})_8\text{S}(\text{NO})$
 klaszter
 karboniljelei-
 nek
 hőmérséklet-
 függése CDCl_3
 -ban és
 toluolban.

^{13}C NMR
 spektrumok

(a) CDCl_3
 323 K

(b) CDCl_3
 293 K

(c) toluol
 309 K

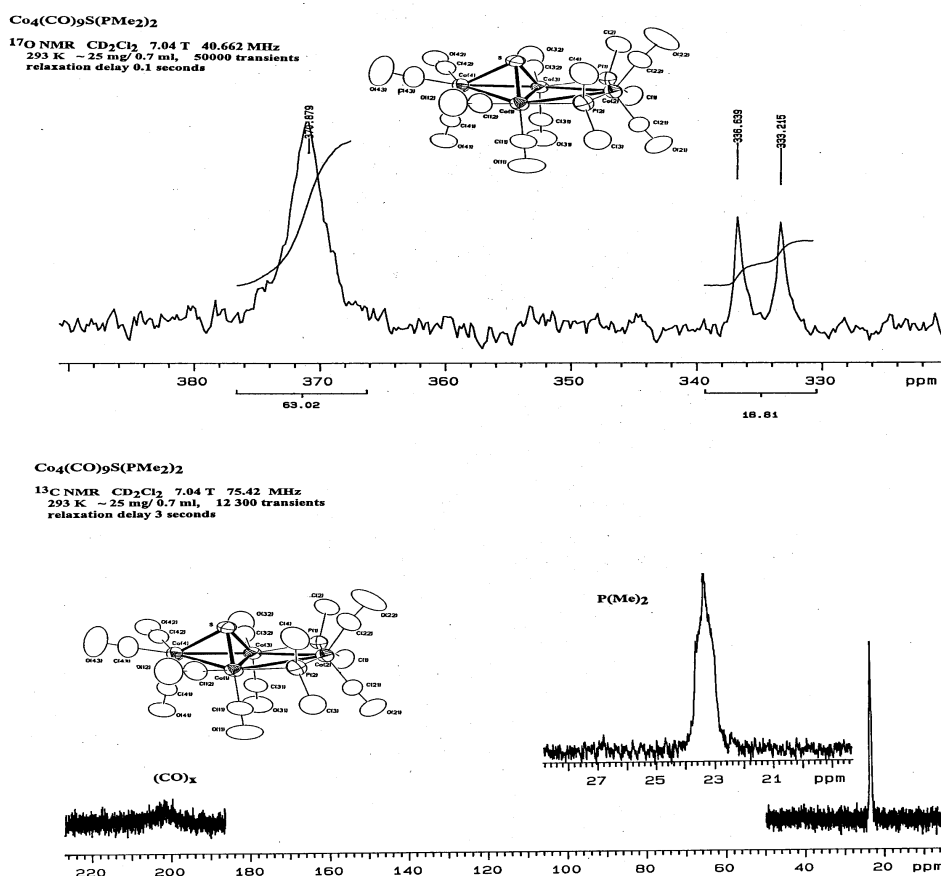
(d) toluol
 353 K

(proton-csatolt
 felvételek)

A spektrumban két jel (egy éles és egy szélesebb) jelentkezik szobahőmérsékleten, arányuk 1:3, ami megfelel a klaszterban okkal feltételezhető hat ekvatoriális és két axiális CO csoportnak. Ezek terminális jellegére utal a tapasztalt kémiai eltolódás (lásd később). A hőmérséklet emelkedésével a széles jel is élesebbé válik, ami önmagában még nem nyújt választási lehetőséget a két mechanizmus között, mert mindkét esetben hat CO csoport cseréjét feltételezhetjük. Azonban a megélesedett jel egy csatolást is mutat a proton-csatolt szénspektrumban, ami csak úgy értelmezhető, hogy a hidridtől két kötésre lévő karbonil csoportok (amelyek kötésfelhasadás nélkül változtatnak helyet) csatolnak vele, a három kötésre lévő ekvatoriális CO-k pedig nem.

A protonmentes anionban $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{S}(\text{NO})]^-$ szobahőmérsékleten mindössze egy megszélesedett jel jelent meg 218 ppm-nél, ami mindkét mechanizmus egyidejű jelenlétére utal.

^{17}O NMR: bár ez a mag a szerves vegyületekben tapasztaltak szerint igen érzékeny térszerkezeti változásokra, fémhez koordinált karbonilok esetében eddig mindig egyetlen jelet kaptak, sőt korábban az NO csoport jelét, feltehetően technikai okok miatt, nem is észlelték az $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ komplexben. A $\text{HFe}_3(\text{NO})\text{S}(\text{CO})_8$ klaszter spektrumában is csak két jel adódott, egy 409,5 ppm-nél ($\Delta\nu=35$ Hz) a nitrozil csoport oxigénjére és egy másik, kb. hatszoros intenzitású* 381,6 ppm-nél ($\Delta\nu=25$ Hz), amely a CO csoportokhoz rendelhető.



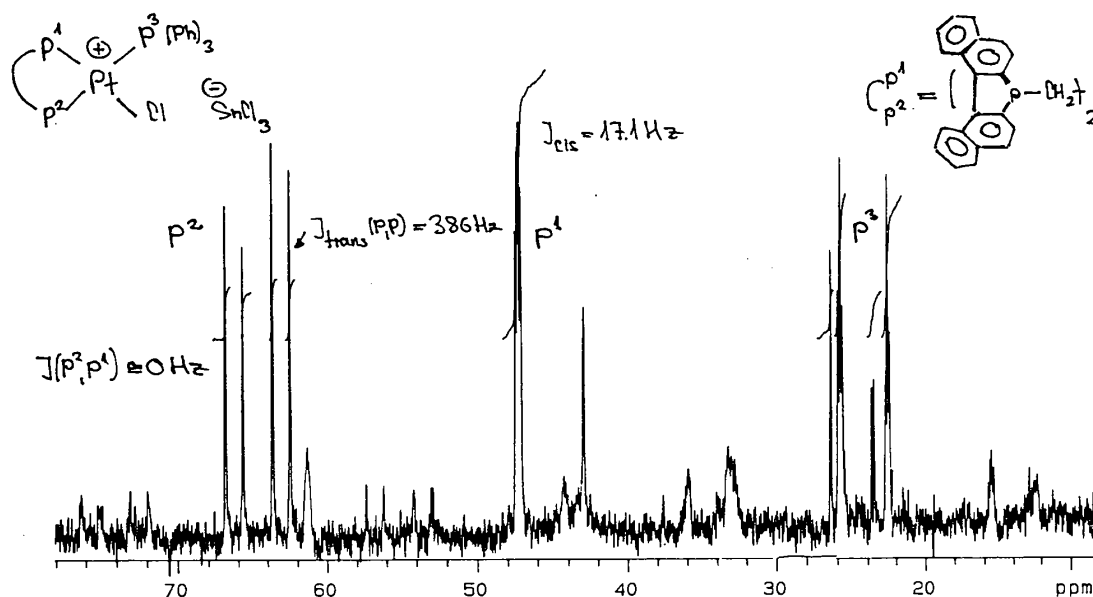
1.5.5 ábra A $[\text{Co}_4(\text{CO})_9\text{S}(\text{PMe}_2)_2]$ komplex felvételei: fenn oxigén-17 spektrum, alul szén-13 spektrum, mindkettő 293 K-en felvéve. Röntgenszerkezetek mutatják a kristályokat.

* Bár a kvadrupólus oxigén magok relaxációja általában gyors, az a tény, hogy nem a várt 1:8 arányú jeleket kaptuk, arra utal, hogy lényeges különbség lehet az NO és CO csoportokban lévő oxigének relaxációs sebessége között.

Ennek fényében némileg meglepő, hogy egy négymagvú foszfor szubsztituált kobalt klaszter ($[\text{Co}_4(\text{CO})_9\text{S}(\text{PMe}_2)_2]$, 1.5.5 felső ábra) esetében viszont három jól különvált jelet kaptunk, egyet közel az előbbi "csere" jelhez (370,9 ppm-nél) és két másikat ehhez képest kb. 45 ppm-mel a kisebb frekvenciák felé eltolva. A ^{13}C spektrumban viszont mindössze egy megszélesedett CO jel adódott kb. 202 ppm-nél (1.5.5 alsó ábra).

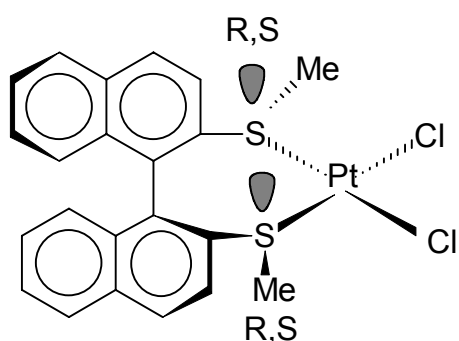
1.5.2 Az axiális kiralitás dinamikája, detektálhatósága az NMR spektrumban:

A már ismertett binaftofoszfol származék Pt komplexe szolgál példaként erre a célra. Ez a vegyület hőmérsékletfüggő spektrumokat mutat (240 K alatt a jelek megkettőződtek, 1.5.6 ábra), amit feltehetőleg az atropizomer naftilgyűrűk "átbillenő" mozgása okoz. A gyűrűk konfigurációváltásának lelassulása ugyanis detektálható diasztereomereket eredményez. A jelek koaleszcenciája kb. 263 K fokon következett be, ami a cserefolyamat aktiválási energiájára < 3 kcal/mol értéket ad.



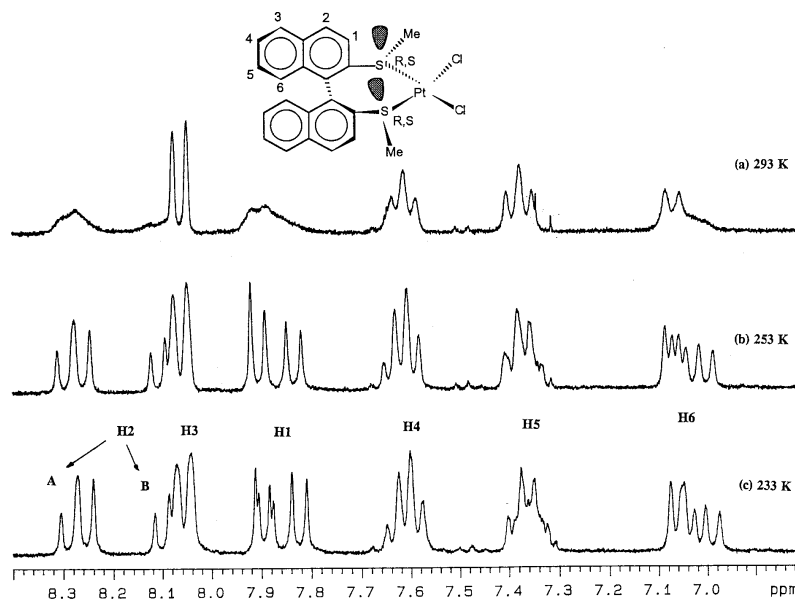
1.5.6 ábra A $[\text{Pt}(\text{II})\text{-dppe-dnp, PPh}_3, \text{Cl}]^+$ ^{31}P NMR spektruma 7,04 Teslán, 233 K-en deuterált dimetilformamidban felvéve.

Az NMR időskálán lassú cserére példa az alábbi binaftil származék. A



kénhez kötött metil csoportok mindegyike axiális vagy ekvatoriális pozíciót vehet fel, ílymódon legalább három diasztereomer (diaxiális, axiális-ekvatoriális és diekvatoriális formák) jelenlétével kell számolni. A spektrumban (1.5.7 és 1.5.8 ábrák) szoba-hőmérsékleten azonban csak

három, részben átfedő, közelítőleg 2:1:1 arányú metiljel van*, amelyek 253 K-ra lehűtve a mintát megélesednek. A Pt szatellitek azonban továbbra is szélesek maradnak**. Az aromás protonok hőmérsékletfüggése két egyidejű, de eltérő aktiválási energiájú folyamatot jelez. A kénhez kötött metilek cseréje az axiális és ekvatoriális helyzetek között már 293 K-en is lassú, 253 K-en pedig a hosszabb életidőknek megfelelően már élesek a jelek. Tovább hűtve a mintát (223 K) bizonyos sávok (pl. H1 proton) megkettőződését észleljük. Az NMR időskálán lassú cserék észlelésére

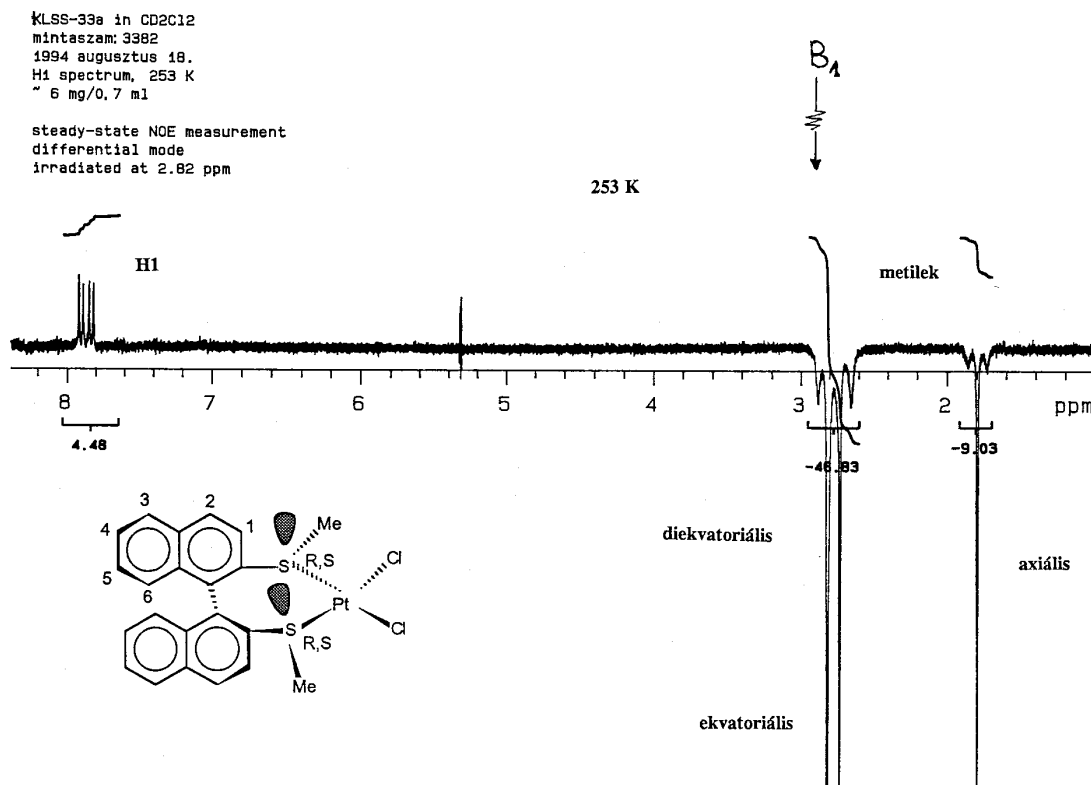


1.5.7 ábra A $[\text{Pt-binaft-S}_2(\text{Me})_2\text{-Cl}_2]$ komplex ^1H spektrumának hőmérsékletfüggése dimetilformamidban 7,04 Tesla térerő mellett felvéve (a) 293 K (b) 253 K (c) 223 K. (csak az aromás protonok)

*Ez mindössze két diasztereomer jelenlétére utal, egy C_2 szimmetriájú (diekvatoriális) és egy vegyes formára, a diaxiális species valami okból nem kedvezményezett.

** Ez vagy egy további alacsony energiájú cserefolyamatra utal, vagy ami valószínűbb, hogy a ^{195}Pt mag gyors relaxációjának hatása jelenik meg a skaláris mechanizmuson keresztül.

többféle lehetőségünk* is van, az alábbi ábrán a fenti komplex NOE differencia spektrumát mutatjuk be, amely a 2,82 ppm-nél lévő metil jel telítésével készült. A megfelelő eljárás kiválasztásánál a legfontosabb szempont a tanulmányozni kívánt jelenség sebességi állandója.



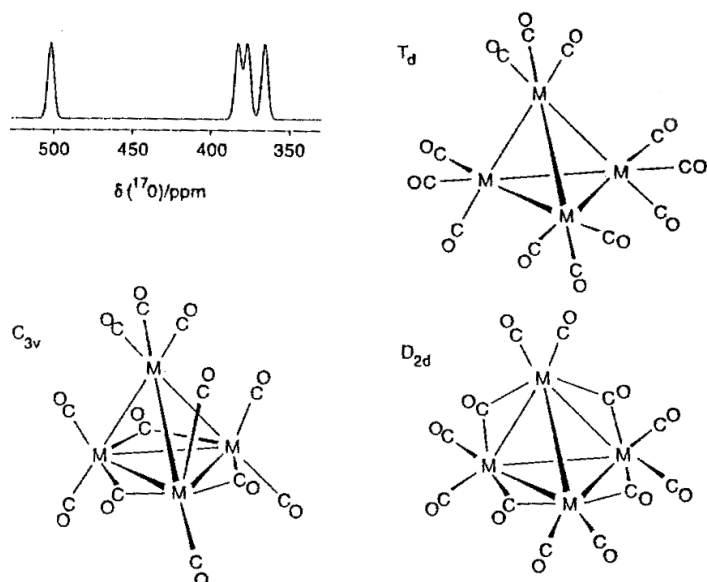
1.5.8 ábra

[Pt-binaft-S₂(Me)₂-Cl₂] ¹H NMR egyensúlyi NOE differencia spektrum diklórmetánban 253 K-en felvéve. 300 MHz, B₁ besugárzási idő 6 másodperc.

Mint látható a szelektíven telített metil jel mágnesezettsége megjelenik a másik két metil jelen is, ami a kénatomok lassú epimerizációjára utal. A besugárzási idő folyamatos változtatásával meghatározható a cseresebességi állandó értéke.

* Például az itt nem részletezett kétdimenziós cserespektrumok (exchange spectroscopy) felvétele vagy ezek egydimenziós változatai, amelyek a kiválasztott átmenet szelektív átfordítását igénylik.

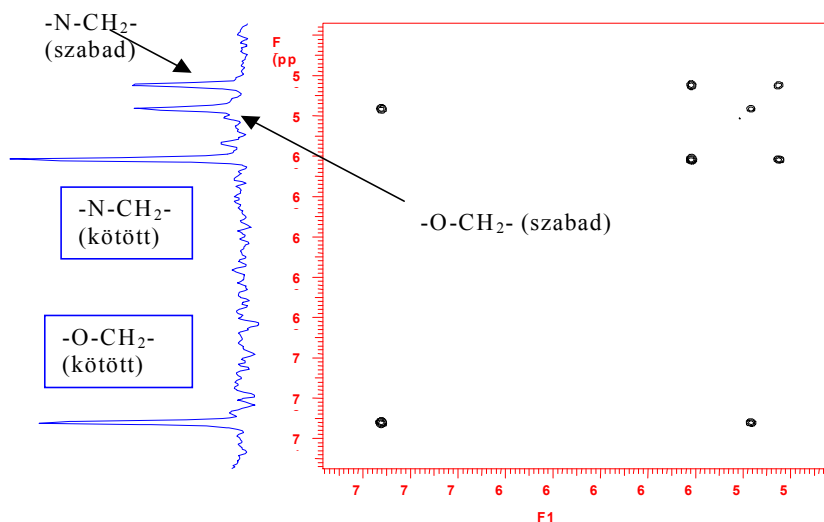
^{17}O NMR: egy másik igen szemléletes példa a ^{17}O NMR spektrum erős jeldiszperziójára és emiatt lassú időskálájára a $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ vegyület $-25\text{ }^\circ\text{C}$ -on felvett spektruma, amelyen négy eltérő oxigénjel látszik, ílymódon a C_{3v} szimmetriájú vegyület igazolható. A ^{13}C spektrumban ezen a hőmérsékleten és még jóval ez alatt is, csak egy időátlagolt jelet látunk.



1.5.9 ábra $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ $^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum $-25\text{ }^\circ\text{C}$ -on, 7,04 Tesla térerőn felvéve⁴.

1.5.3 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ csere-spektroszkópia (EXSY):

Molibdénhez koordinált etanol csoportok lassú cseréjére vonatkozik az utolsó példa (trietanol-amin és MoO_4^{2-} ionokból képződő komplex). DMSO-ban a három etanol karból kettő mindig koordinált állapotban van, egy pedig éppen szabadon. Ennek megfelelően a “szabad” jelek szélessége is nagyobb. A koordináció jelentősen megváltoztatja a kötődő oxigénhez képest β helyzetben lévő szénatom kémiai eltolódását is. A bemutatott kétdimenziós csere-spektrum keresztcsúcsai egyértelműen igazolják a szabad és kötött karok cseréjét (lásd 1.6 ábrát).



1.6 ábra $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ EXSY spektrum 25 °C-on, dmsó-ban, 7,04 Tesla térerőn felvéve. Keveredési idő 0,4 másodperc, 128 1D spektrum. Az intenzívebb jelek tartoznak a kötött N-CH₂-CH₂-O- csoportokhoz, a kisebb jelek félértékszélessége a rövidebb élettartam miatt kb. kétszeres.

Irodalom:

1. **Dynamic NMR Spectroscopy** (eds. Jackman and Cotton) Academic Press, London (1975).
2. **Dynamics of Solutions and Fluid Mixtures by NMR** (ed.J.J.Delpuech) Wiley, Chichester (1995)
3. **CO cseremechanizmusok:** L.J.Farrugia, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*,1763-1792 (1997)
4. **^{17}O NMR $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$:** P.J.Hore, *Nuclear Magnetic Resonance*, Oxford Science Pub., Oxford (1995).
5. **Nagynyomású NMR: Advanced Applications of NMR to Organometallic Chemistry** (Gielen, Willen,Wrackmeyer, eds.) Wiley & Sons, Chichester (1996). Frey, Helm, Merbach and Roulet, p.193-222.

2. Dipoláris magok vizsgálata (alkalmazási példák)

Az NMR aktív magok azon csoportját alkotják ezek a magok, amelyek többsége viszonylag jó érzékenységgel, könnyen mérhető. Emiatt már a korai NMR irodalom is bőven foglalkozott velük. Ez okból a bemutatott válogatás meglehetősen önkényes, mind a kiválasztott magokat mind a taglalás mélységét tekintve, elsősorban a saját gyakorlatunkban „keresettebb” magokat tartalmazza, ugyanakkor azonban csak igen speciális vonatkozásait említi azoknak magoknak, mint a hidrogén vagy a foszfor, amelyekkel általánosságban számos más kézikönyv is foglalkozik. Így kerülnek ide pl. a fémhidridek proton spektrumai, vagy fémorganikus vegyületek foszforspektrumainak sajátosságai.

Méréstechnikai szempontból két csoportba oszthatóak a tárgyalt magok, a magas vagy még elfogadhatóan magas természetes bőségűek (^1H , ^{19}F , ^{31}P , ^{77}Se , ^{119}Sn és a ^{195}Pt), ezek jól mérhetőek már közepes térerőn is, és vannak, amelyek igen gyenge természetes előfordulásúak, ez utóbbiak mérése gyakran nehézségbe ütközik, és speciális eljárásokat igényel. A leggyakrabban polarizáció-átvitellel, vagy az ún. inverz módszerrel mérjük őket, ennek azonban feltétele, hogy mérhető skaláris csatolás legyen a detektált mag (többnyire ^1H) és a nehezen mérhető mag között (^{15}N , ^{103}Rh , ^{57}Fe , stb.).

További hátrányt jelenthet a kis, esetleg negatív giromágneses állandójú magok lassú relaxációja, ezen azonban gyakran lehet segíteni relaxációs reagensek használatával ($\text{Cr}(\text{acac})_3$).

A lassú relaxációnak azonban előnyei is vannak, ugyanis ezeknél a magoknál nagyon jó felbontást lehet elérni, ami lehetővé teszi kis abszolút értékű csatolások észlelésén keresztül izotopomerek detektálását is. Az eljárás igen magas felbontású (ultra high resolution) NMR néven vált ismeretessé.

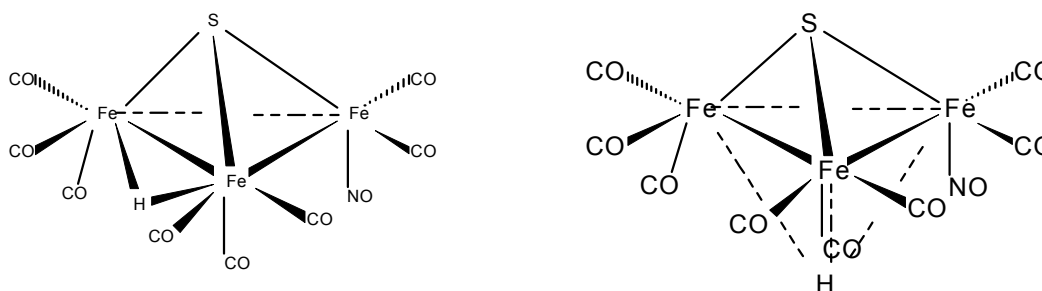
^1H , ^3H NMR:

Klasszikus" fémhidridek ^1H NMR vizsgálata. A hidrid jelen mért heteronukleáris csatolásokat, a jel kémiai eltolódását és relaxációs idejét befolyásoló tényezők.

A fenti "klasszikus" megjelölés a molekuláris η^2 komplexektől való megkülönböztetésre szolgál, amelyeket csak a közelmúltban fedeztek fel és

amelyek azonosításának egyik módja a hidrid jel relaxációjának meghatározása, ugyanis ezeket általában lényegesen rövidebb relaxációs idők jellemzik* mint a "klasszikus" hidrideket.

^1H kémiai eltolódás vs. terminális vagy híd térhelyzet: a hidridjeleket könnyű felismerni a spektrumban rendkívül nagy árnyékoltságuk miatt. Ennek magyarázata a fémek d pályáival való kölcsönhatás. Az árnyékoltság mértéke lehetőséget ad, legalábbis analóg vegyületekben, a hidrid terminális vagy híd jellegének meghatározására is. Karbonil klaszterekben általában magasabb térerőnél jelennek meg a hidban és lényegesen alacsonyabbnál a terminális hidridek, azonban pl. többszörösen foszfinszubsztituált hidrid klaszterek esetében éppen a fordított sorrendet tapasztalták. A három fémhez kötött hidridek nem mutatnak ilyen jellegzetes vonásokat. Az általunk részletesen vizsgált kén és nitrosil tartalmú vas klaszterben, $\text{HFe}_3(\text{CO})_8\text{S}(\text{NO})$ mért $-21,1$ ppm-es eltolódási érték ugyan híd helyzetre utal, de ez további megerősítést igényel. Ezen érték alapján ugyanis nem zárható ki a jobboldali szerkezet sem.



2.1 ábra $\text{HFe}_3(\text{CO})_8\text{S}(\text{NO})$ (a) hídhelyzetű proton (b) híd három fém között

A P-M-H csatolási állandók információtartalma: szabályos oktaéderes és síknégyszetes komplexek vizsgálatai alapján általánosan elfogadottá vált a $^2J(\text{PMH})_{\text{transz}} > ^2J(\text{PMH})_{\text{cisz}}$ összefüggés. A későbbiekben ismerté vált kivételek olyan vegyületekre vonatkoztak, ahol a vegyértékszögek eltértek az ideális oktaéderes esettől. Különböző mérések alapján azonban igazoltnak látszik, hogy míg a $^2J(\text{PMH})_{\text{cisz}}$ csatolás előjele negatív, addig a $^2J(\text{PMH})_{\text{transz}}$ csatolásé pozitív. Az alábbiakban bemutatandó spektrumok és csatolási adatok alapján, bár mindkettő *cisz*, láthatóan lényeges eltérés van az axiális és ekvatoriális helyzetben lévő foszfor és a

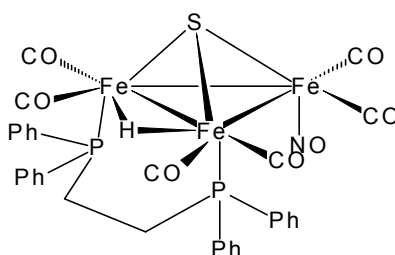
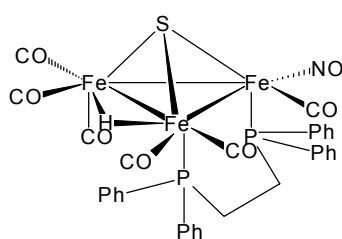
* Ennek oka, hogy a H_2 molekulában a két dipól közelsége miatt igen rövid relaxációs idők adódnak.

hidrid közötti csatolásokban. Ennek oka nyilvánvalóan az eltérő P-M-H szögekben keresendő. Ha energetikai és térszerkezeti megfontolások alapján elfogadjuk, hogy a monoszubsztituált PPh₃ származékban és az összes többi szimmetrikus izomerben a foszfor illetve foszforok axiális térhelyzetben vannak, akkor, legalábbis a vizsgált klaszterek esetében, felírható a ${}^2J(\text{P}_{\text{ax}}\text{MH}) > {}^2J(\text{P}_{\text{ekv}}\text{MH}) \cong {}^3J(\text{P}_{\text{ekv}}\text{MMH})$ összefüggés a csatolási állandók abszolút értékeire.

A hidridek spin-rács relaxációs idei függenek a környező dipólok (protonok, P atomok és fémek) minőségétől, számától és helyzetétől (HFe₃(CO)_nS(NO)P_x származékok). Korábbi irodalmi adatok alapján az alábbi általános összefüggéseket észlelték:

- minél nagyobb a komplex molekulatömege, annál alacsonyabb T₁ értékek adódtak,
- a hőmérséklet csökkenésével T₁ értéke is jelentősen csökken,
- T₁ értéke igen hosszúvá válik, ha nincs a közelben egy vagy több proton, ez különös figyelmet érdemel mennyiségi mérések esetében,
- a dipoláristól eltérő mechanizmusok hozzájárulása általában elhanyagolható.

A **HFe₃(CO)₈S(NO)** alapvegyületben és ennek mono- és olyan biszfoszfín származékaiban vizsgáltuk meg a hidrid proton relaxációs idejét, amelyekben a két foszforatomot összekötő lánc hossza egy és három között változott. Az alábbi ábrán bemutatott aszimmetrikus (baloldali) és szimmetrikus (jobboldali) vegyületek (difenil-foszfino-etán származékok) megkülönböztethetőek az észlelt spinrendszer és a P...H csatolások alapján is, de ez a megfelelő csatolási állandók észleléséhez kötött.



Miután ezekben a molekulákban csak a foszforhoz kapcsolt fenil gyűrűk protonjai és a viszonylag erős

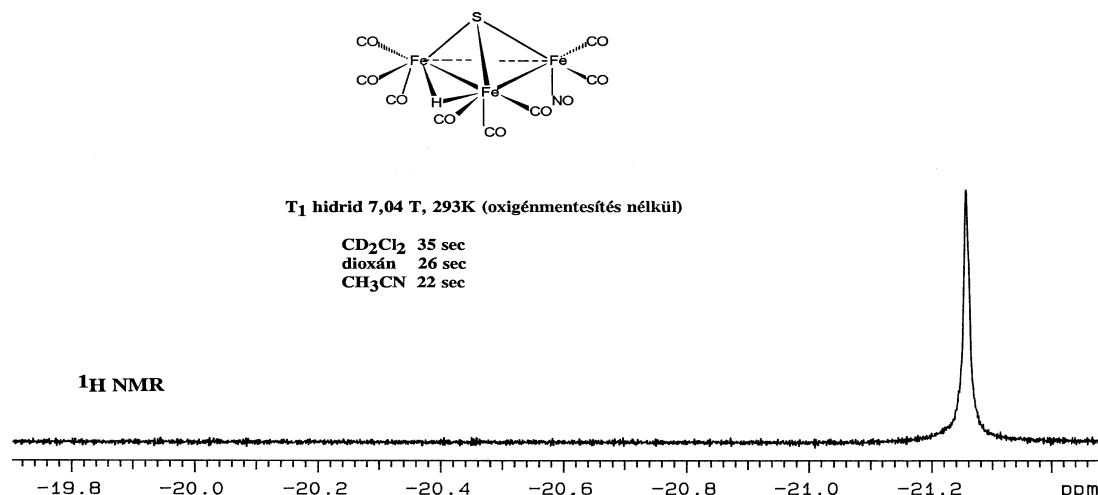
dipólusú foszforatomok jelentenek relaxációs lehetőséget a hidrid protonnak, a foszforok térhelyzete nyilvánvalóan determinálja a mért értékeket, így a proton relaxációs értékekből következtetni lehet a foszforok térhelyzetére is.

A homo és heteronukleáris dipoláris hozzájárulás mértékét intramolekuláris esetben az alábbi ismert kifejezéssel számolhatjuk ki a frekvenciafüggetlen tartományban.

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_D = \left(\frac{1}{T_2}\right) = \frac{4\gamma^2 \gamma'^2 h^2 S(S+1)}{3r_{IS}^6} \tau_C$$

ahol **I** a relaxáló mag, **S** pedig a relaxációt előidéző mag, τ_C a korrelációs idő, **S** az **S** mag spinkvantumszáma, r_{IS} pedig a két mag távolsága

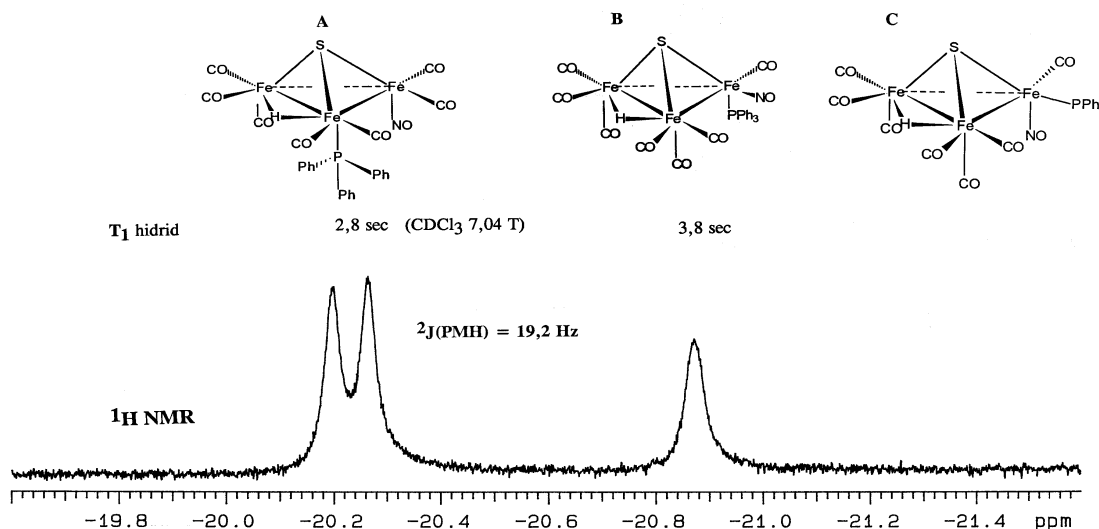
Pontos foszfor hidrid távolságok számításához azonban külön kéne tudnunk választani a protonok és a foszforok hozzájárulását a hidrid T_1 értékéhez és meg kellene határoznunk az adott molekula korrelációs idejét is. Ez utóbbi megkapható pl. a foszfin alkilánban lévő szénatomjainak relaxációs ideiből* és NOE faktoraiból. Elvileg a protonok hatása is leválasztható a foszforokéról, ha perdeuterált foszfit használnánk, mert egy deutérium hozzájárulása a dipól mechanizmushoz 1/25 része a protonénak, ilyen vegyületek hiányában azonban meg kell elégednünk az összehatásból becsült kvalitatív képpel. Az alap klaszterben (2.2 ábra) lévő proton relaxációs ideje az alkalmazott oldószertől függően 22 (CH_3CN) és 35 (CD_2Cl_2) másodperc között változott.



2.2 ábra $\text{HFe}_3\text{SNO}(\text{CO})_8$ ^1H NMR hidrid tartomány. Mint látható a T_1 időállandó oldószer függése igen jelentős.

* Azon az alapon, hogy a szén-proton távolság itt adott és a szén T_1 értékeket döntően a hozzákötött protonokkal történő dipoláris hozzájárulás határozza meg.

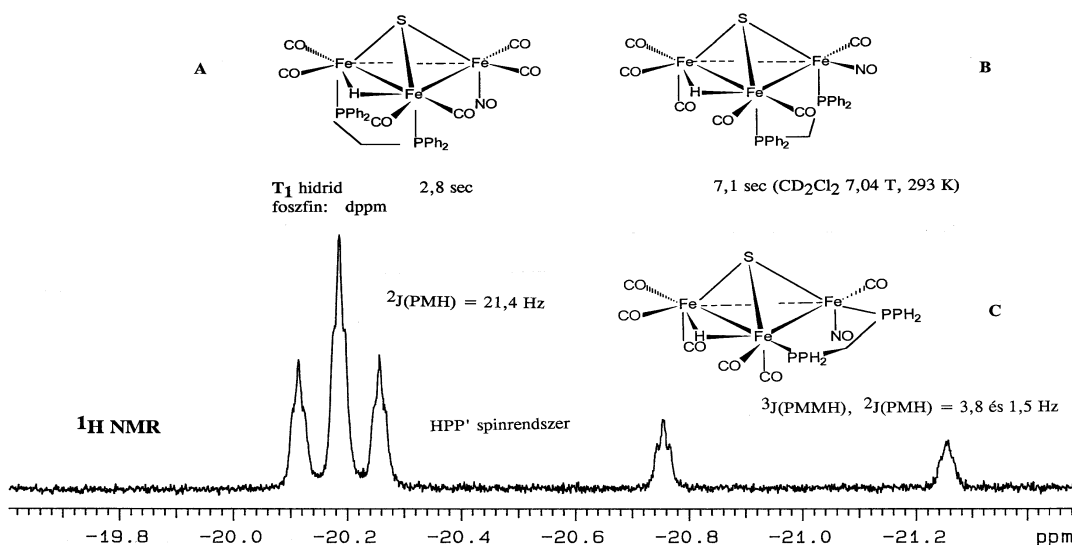
Az egyszerűen trifenil-foszfín szubsztituált klaszter spektrumában két hidridjel van (2.3 ábra).



2.3 ábra $\text{HFe}_3\text{SNO}(\text{CO})_7\text{PPh}_3$ $^1\text{H NMR}$ hidrid tartomány, T_1 idők, P...H csatolások

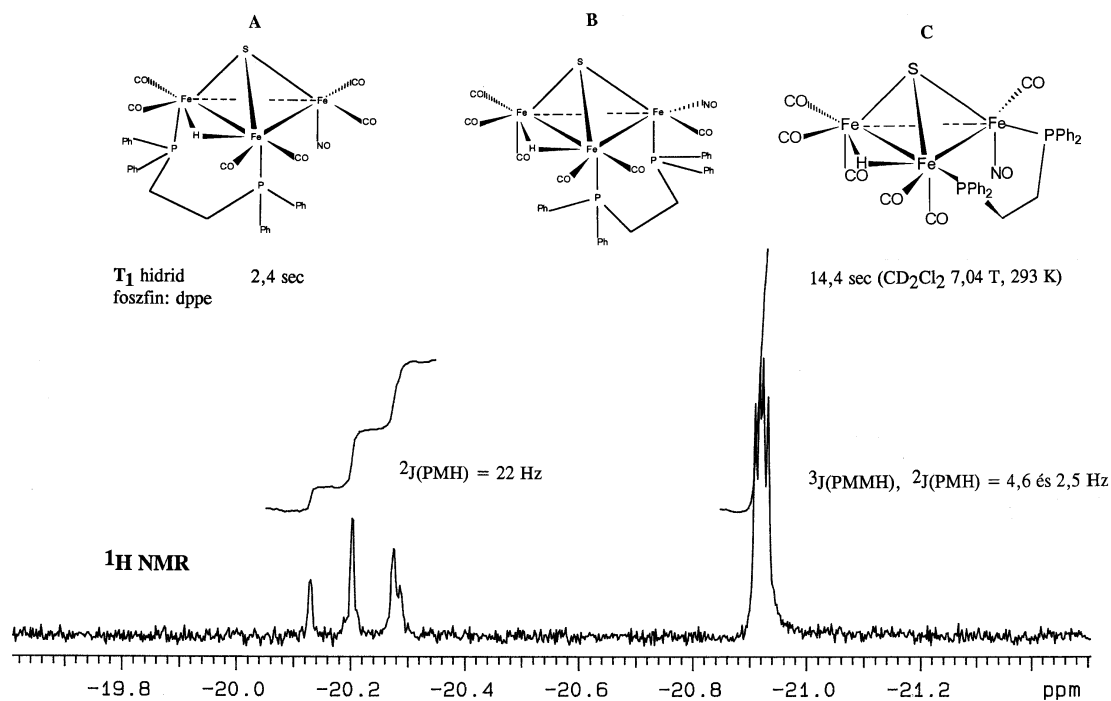
Ezzel szemben a kétfogú kelátképző **dppm** származék spektrumában (2.4 ábra) már három jel volt. A harmadik jel (-21,26 ppm) talán a diaxiális formának felel meg*, a T_1 időkben nem várható lényeges különbség a B és C szerkezetek között.

2.4 ábra $\text{HFe}_3(\text{CO})_6\text{S}(\text{NO})\text{dppm}$ $^1\text{H NMR}$, hidrid tartomány, AXX' rendszerek

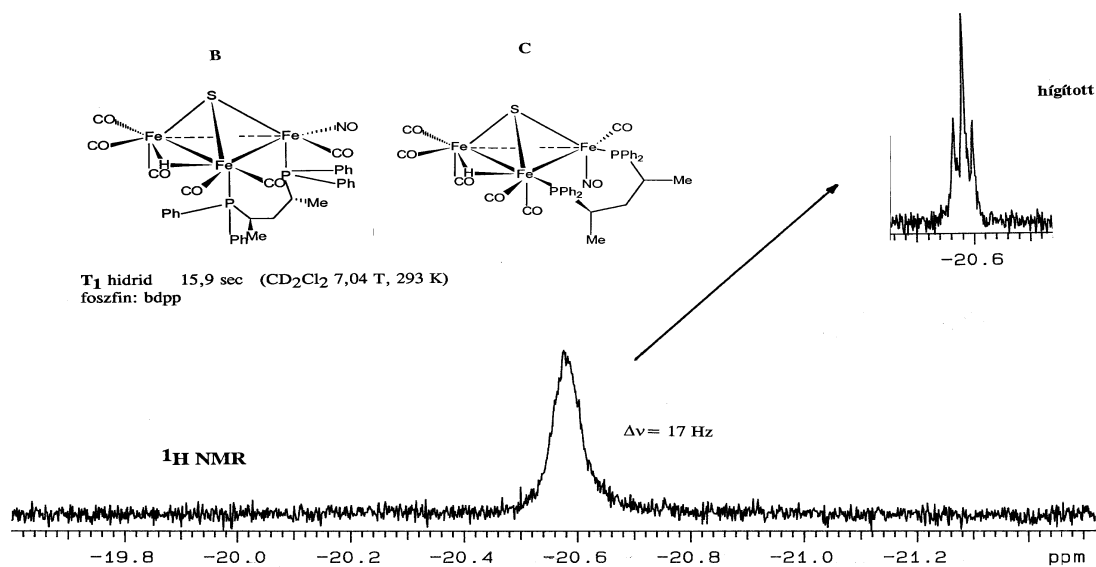


* Érdekes módon, néhány nap állás után a szimmetrikus forma nagyobb része ebbe az izomerbe alakult át.

A kelátgyűrű méretének növekedése, a várakozással ellentétben, az izomerek számának csökkentését eredményezte (lásd 2.5 és 2.6 ábrákat).

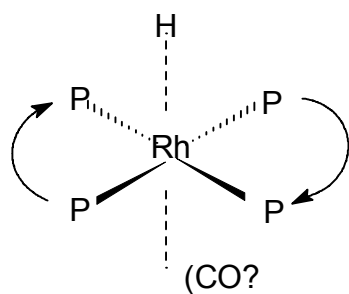


2.5 ábra $\text{HFe}_3(\text{CO})_6\text{S}(\text{NO})\text{dppe}$: ^1H NMR hidrid tartomány (az A szerkezet a minor forma)

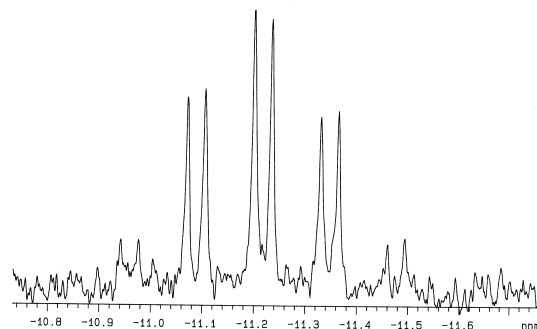


2.6 ábra $\text{HFe}_3(\text{CO})_6\text{S}(\text{NO})\text{bdpp}$ ^1H NMR hidrid tartomány, a jel finomszerkezete csak hígított mintában volt felismerhető.

Ugyan nem a vizsgált vegyületcsaládba tartozik, de tézisünk kvalitatív igazolását adja az alábbi egymagvú ródium komplexben mért alacsony hidrid T_1 érték (0.45 s), ami nyilvánvalóan, a csatolási kép által is igazolt, négy egy síkban lévő cisz foszforatomnak illetve az ezek környezetében lévő protonoknak tulajdonítható.



P P = 1,3,5-dioxafoszforinán szárm.



2.7 ábra $[\text{RhH}(\text{dioxafoszforinán szárm.})_2\text{X}]$ ^1H NMR hidrid tartomány, CDCl_3 , 293 K, 7,04 T, $\delta_{\text{H}} = -11,2$ ppm $T_1(\text{hidrid}) = 0,45$ sec, $^1J(\text{Rh},\text{H}) = 10$ Hz, $^2J(\text{PRhH}) = 40$ Hz

Irodalom:

1. D'Alfonso, **L'interazione metallo-idrogeno**, Workshop su Applicazioni della spettroscopia N.M.R. in Chimica Inorganica, S.Vittoria d'Alba, 1990.
2. Trícium NMR: E.A.Evans, J.A.Elvidge, D.C.Warrell, J.R.Jones: **Tritium NMR Spectroscopy and Applications**, Wiley, 1985, Chichester

2.2 ^{15}N , ^{19}F és ^{29}Si NMR

^{15}N , (^{14}N , $I=1$) NMR:

A mind szerves mind szervetlen kémiai szempontból igen fontos nitrogénnek két mágneses izotópja létezik, közülük sajnos a kvadrupólus magból (^{14}N) van nagy mennyiség (99,63 %) és a dipolárisból (^{15}N) csak nagyon kevés. Emiatt mindkét mag mérése időnként nehézségekbe ütközik, részleges együttes tárgyalásukat az indokolja, hogy nagyon kicsi az izotóp eltolódás közöttük, ezért a mért kémiai eltolódásaik a mérés hibáján belül azonosak.

Néhány példát a ^{14}N esetére azért majd a kvadrupól magok tárgyalásánál mutatunk (3.1 pont).

^{15}N : a mag általános tulajdonságai: spinkvantumszám = $1/2$, rezonanciafrekvencia 7,04 Tesla térerő esetén 30.39 MHz, természetes előfordulás = 0,36 %, $\gamma = -2,71/10^7 \text{ radT}^{-1} \text{ s}^{-1}$, tehát negatív!!, mindez kb. $2.19 \cdot 10^{-2}$ -szeres érzékenységet eredményez a ^{13}C -hez viszonyítva.

Mérési lehetőségek: ^{15}N : közvetlenül csak FT eljárással, igen koncentrált oldatokban, 10-15 mm-es csőátmérők mellett mérhető jól. ^{14}N : esetenként CW üzemmódban is, de csak szimmetrikus elektronkörnyezetben lévő magok esetében. Mérhető $^1\text{H} - ^{15}\text{N}$ csatolás esetén azonban az inverz detekció segítségével (indirekten) már rutinszerűen mérhető⁴. Ez egy kétdimenziós technika és a protonjel detektálásán keresztül kaphatjuk meg a ^{15}N eltolódásokat lényegesen hígabb oldatokból is. Mindkét magra jellemző a kémiai eltolódások oldószer- és koncentrációfüggése, alkalmas referenciavegyületük a nitrometán illetve poláros oldatokban a NO_3^- ion.

^{15}N : figyelemmel kell lenni arra, hogy az elérhető NOE növekedés (valójában egy darabig csökkenés) bizonyos mértékű (részleges) dipól-dipól hozzájárulás esetén a jel törlődéséhez is vezethet, emiatt célszerű vagy ún. kapuzott lecsatolással felvenni a spektrumokat, vagy valamilyen módon növelni az egyéb mechanizmusok hányadát a teljes relaxációban.

Jelentős érzékenységnövekedés érhető el az ún. direkt polarizáció-átviteli technikákkal^{2,5} is (pl. INEPT), aminek azonban szintén feltétele, hogy mérhető csatolás legyen valamely proton és a kérdéses nitrogén mag között.

Kémiai eltolódás: a teljes tartomány kb. 1000 ppm, a szerkezeti okokból eredő felbontás jelentős, ezért molekulaszervezet meghatározásokra kiválóan alkalmas. A következő hatásokkal kell elsősorban számolni: (i) szubsztituens elektronegativitás (ii) szterikus hatások (iii) a szilícium körüli tetraéderes szimmetria változása (iv) a koordinációs száma és a (v) a atom d pályáinak részvétele π kötésekben. Fémekhez koordinált nitrogéneken a koordinációs eltolódás általában nem jelentős, iránya sem meghatározható³.

Csatolások: ^{14}N : gyors relaxációja miatt rendszerint „önlecsatolja” magát más magoktól, de ez gyakran nem teljes, ezért sávszélesedést okozhat a tőle egy kötésre lévő $1/2$ -es spinű magok (pl. ^{13}C , ^{31}P) jelein.

^{15}N : igen jelentős számú csatolási értéket közöltek már (elsősorban ^{15}N -ben dúszított minták mérése alapján). Ismereteink szerint a $^{15}\text{N}-^1\text{H}$ csatolások mértékét alapvetően a hibridizáció (% s) és a szubsztituensek elektronegativitása határozza meg.

$$P1. \quad \% s = 0,43 * {}^1J({}^{15}\text{N}, {}^1\text{H}) - 6 \text{ [Hz]}$$

Spin-rács relaxáció: A két mag alapvetően eltérő módon viselkedik, a ${}^{14}\text{N}$ esetében a jellemző T_1 relaxációs időállandók 0,1 és 10 ms közé esnek, ami gyakran nem teszi lehetővé nagyfelbontású spektrumok készítését.

${}^{15}\text{N}$: itt többnyire a másik véglettel van dolgunk, a kis Larmor frekvencia miatt nagyon hosszú relaxációs idők (10-100 sec) adódnak, ami tovább csökkenti az elérhető jel/zaj viszonyt. A mért értékek viszont erősen függenek az oldószerrel és a koncentrációtól is.

Irodalom:

1. **NMR and the Periodic Table**, R.K.Harris, J.D.Kennedy, W.McFarlane Acad.Press., London (1978), Chp.10. p.309-342.
2. W.Philipsborn, R.Müller, **Angew.Chemie**, 98, 381 (1986)
3. T.Beringhelli, **NMR di ${}^{15}\text{N}$ and ${}^{31}\text{P}$ dei composti di coordinazione e organometallici**, Workshop su Applicazioni della spettroscopia N.M.R. in Chimica Inorganica, S.Vittoria d'Alba, 1990.
4. **Inverz detekciós és direkt polarizáció-átviteli eljárások:** S.Braun,O.Kalinowski, S.Berger, **100 and more Basic NMR Experiments**, VCH kiadó,1996, Weinheim. 10. fejezet: az HMQC kísérlet.
5. **Gyors és érzékeny T_1 mérési lehetőség:** J.Kowalewski, G.Morris, **J.Magn.Res.**, 47, 331 (1982)

${}^{19}\text{F}$ NMR:

A mag általános tulajdonságai: spinkvantumszám = 1/2, rezonanciafrekvencia 7,04 Tesla térerő esetén 282,231 MHz, természetes bőség = 100 %, $\gamma = 25,1665 \cdot 10^7 \text{ radT}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mindez 4730-szoros érzékenységet eredményez a ${}^{13}\text{C}$ -hez viszonyítva.

Mérési lehetőségek: A protonhoz hasonlóan a hagyományos (CW) eljárással közvetlenül is jól mérhető, szokásos referenciavegyülete a CFCl_3 . Ezen vegyület kémiai eltolódásának azonban jelentős a oldószer- és hőmérsékletfüggése.

Az FT eljárással felvéve a spektrumokat problémát jelent, hogy a teljes kémiai eltolódás tartomány igen széles (~800 ppm), ami már 7.04 T térerőn is 225000 Hz nagyságú spektrális ablak nyitását igényli, ez nem minden spektrométeren nem lehetséges, pl. az analóg-digitális átalakítók korlátozott sebessége miatt.

Nem feltétlenül egyszerű tehát a jelet megtalálni, emiatt fokozott figyelmet igényel az is, hogy az ún. „jel átfordulási” problémákat elkerüljük.

Miután frekvenciája nagyon közel van a protonéhoz, általában a proton csatorna áthangolásával mérjük (valójában áthangolás nélkül is kapunk jelet, csak érzékenység lesz rosszabb), aminek viszont az a következménye, hogy a legtöbb készüléken nem lehet proton-lecsatolt fluor spektrumokat felvenni.

Vannak azonban trükkök, amikkel ez is megoldható bizonyos esetekben, nem is beszélve a két azonos, hangolható csatornával rendelkező berendezésekről, ahol ez már nem gond.

Kémiai eltolódás: mint említettük a teljes tartomány kb. 800 ppm, az eltolódás nagyon érzékeny az ún. távolható hatásokra is. A szokásos trendet észleljük itt is, azaz a szubsztituensek elektronegativitásával és az oxidációs szám növekedésével a jel a nagyobb frekvenciák felé tolódik el.

Nagyon jelentősen függ a szubsztituens térhelyzetétől is, pl. a négyzetes piramisos térszerkezetű BrF_5 molekulában az axiális helyzetű F atom 142, az ekvatoriális azonban 272 ppm-nél ad jelet.

Elméleti számítások: ezek alapján is a fluór árnyékolás általában meglehetősen anizotróp, mindemellett számos empirikus korreláció ismeretes.

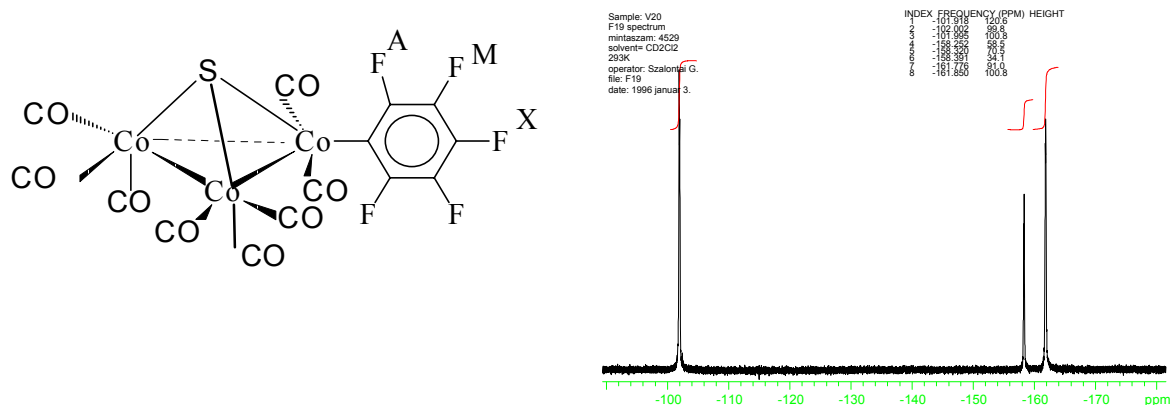
Csatolások²: miután nagy abszolút értékű csatolásokat ad, gyakran találkozunk jól mérhető távolható F-X csatolásokkal is, sőt a legtöbb eddig észlelt „térén át ható” csatolásnak is a fluór volt az egyik résztvevője.

Jelentős oldószer és hőmérséklet hatásokat is kimértek a F-H és F-F csatolásokon, valamint számos elméleti számítást is közöltek.

Spin-rács relaxáció³: jelentős általában a CSA relaxációs hozzájárulás, éppen az említett árnyékolási anizotrópia miatt, ennek következtében már közepes térerőknél is sávszélesedést tapasztalhatunk.

Speciális alkalmazások: gyakran kedvezően kihasználható az a jelentős kémiai eltolódáskülönbség, amit pl. diasztereomerek esetében észlelünk. Az egyik fontos alkalmazása ennek az effektusnak az optikai izomerek szétválasztása. Egy ilyen eljárás mindig diasztereomerek képzésén alapul amelyeken mért mennyiségi arányok felhasználhatóak enantiomerikus tisztaság meghatározás céljára⁴.

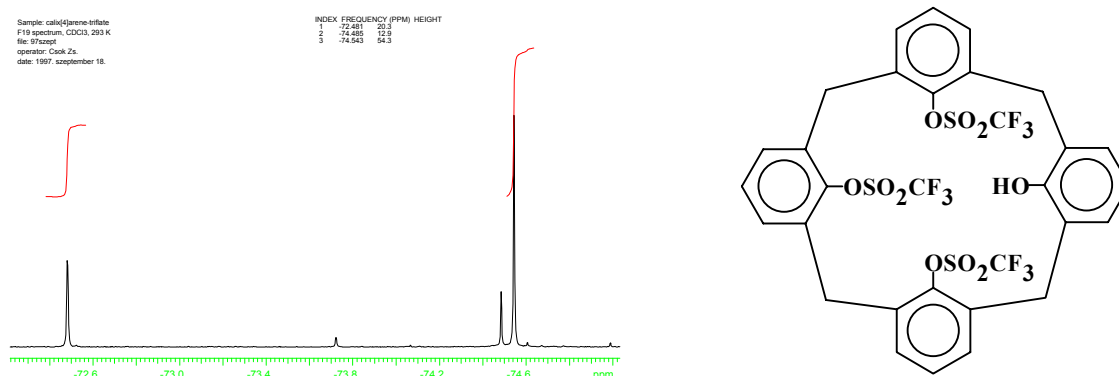
Fémorganikus kémiai példa⁵: hárommagvú kobalt klaszter.



2.8 ábra A fenti hárommagvú kobalt klaszter ^{19}F - ^1H NMR spektruma (jobbaldalt, 7.04T térerőn felvéve)

Mint látható a spektrumból az orto és meta helyzetben lévő fluór atomok kémiai eltolódáskülönbsége mintegy 60 ppm! A jelek azonban meglehetősen szélesek (20-30 Hz), emiatt nem nyerhetők ki a F-F csatolások (ezek is ebbe a tartományba esnek) sem megbízható pontossággal.

Kalix[4]arén származék:



2.9 ábra A jobbaldalon látható szerkezetű kalix[4]arén származék ^{19}F - ^1H NMR spektruma (baloldal, 7.04T)

A fenti makrociklusos vegyületben a fluóratomok ugyan kétféle kémiai környezetben vannak (2:1 arányban), de az észlelt különbség legfeljebb sztérikus okokra vezethető vissza. Ennek ellenére a kémiai eltolódás különbség jelentős (2,1 ppm), ami lehetővé teszi az egyértelmű azonosítást.

Irodalom:

1. **NMR and the Periodic Table**, R.K.Harris, J.D.Kennedy, W.McFarlane Acad.Press., London (1978), Chp.10. p.309-342.
2. **Progress in NMR Spectroscopy**, Vol.10. J.W.Emsley p.83-754. Pergamon Press, Oxford (1978)
3. **Multinuclear NMR**, (ed.J.Mason), Chp.16. C.Jameson p.437-446. Plenum Press, London (1987)
4. D.Parker, **Chem.Rev.** 91, 1441 (1991)
5. **Progress in NMR Spectroscopy**, Vol.7. J.W.Emsley and L.Phillips: **Fluorine Chemical Shifts** p.1-525. Pergamon Press, Oxford (1978)

²⁹Si NMR:

Általános tulajdonságai: spinkvantumszám=1/2, rezonanciafrekvencia 7,04 Tesla térerő esetén 59,595 MHz, term.bőség=4,7%, $\gamma = -5,31 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$, tehát negatív, mindez kb. 2,1 -szeres érzékenységet eredményez a ¹³C-hez viszonyítva.

Mérési lehetőségek: FT eljárással közvetlenül is jól mérhető, alkalmas referenciavegyülete a TMS (szilárdfázisban a tetrametil-szilil-szilán). Figyelemmel kell azonban lenni a következőkre: (i) jelentős a kémiai eltolódások oldószerfüggése (ii) a legnagyobb elérhető NOE növekedés mínusz 2.52, ami bizonyos mértékű dipól-dipól hozzájárulás esetén a jel törlődéséhez is vezethet, emiatt célszerű vagy ún. kapuzott lecsatolással felvenni a spektrumokat, vagy valamilyen módon növelni az egyéb mechanizmusok hányadát a teljes relaxációban. Ez elérhető, pl. relaxációs reagensek hozzáadásával vagy O₂ átbuborékolatásával az oldaton. (iii) a -80 és -130 ppm között jelentkező széles sáv az üveg mintacsőtől ered, elkerülhető teflon csövek alkalmazásával vagy bizonyos szoftvereljárásokkal is (differencia spektrumok készítése). Jelentős érzékenységnövekedést kapunk a már többször hivatkozott polarizáció-átviteli technikákkal, aminek azonban ismételt feltétele, hogy mérhető csatolás legyen valamely proton és a kérdéses szilícium atom között.

Kémiai eltolódás: a teljes tartomány kb. 400 ppm, a szerkezeti hatásokból eredő felbontás jelentős, ezért molekulaszervezet meghatározásokra kiválóan alkalmas. A következő hatásokkal kell elsősorban számolni: (i)

szubsztituens elektronegativitás (ii) szterikus hatások (iii) a szilícium körüli tetraéderes szimmetria változása (iv) a szilícium koordinációs száma és a (v) a szilícium atom d pályáinak részvétele π kötésekben.

Elméleti számítások: nem túl sok közölt adat van. Empirikus számítások: számos korreláció ismeretes, érvényességük azonban, mint általában, korlátozott.

Csatolások: minden eddigi adat azt támogatja, hogy a redukált Si-H vagy Si-C csatolások nem különböznek lényegesen a megfelelő C-H és C-C csatolásoktól, és minden bizonnyal értéküket alapvetően a Fermi kontakt tag határozza meg.

$${}^1J(\text{Si-C}) (\text{absz.érték}) = 5.554 + 10^{-2}\alpha_{\text{Si}}^2\alpha_{\text{C}}^2 + 18.2 \text{ Hz ahol } \alpha_{\text{Si,C}}=\text{s elektron \%}$$

Spin-rács relaxáció⁴: általánosságban elmondható, hogy lényegesen lassúbb, mint a hasonló szén vegyületeké, ennek okai a kisebb rezonancia frekvencia, a nagyobb atom rádiusz, és az a tény, hogy kevés Si atomhoz kötődik közvetlenül hidrogén, ami csökkenti a dipoláris mechanizmus hatékonyságát és növeli a kevésbé hatásos mechanizmusok, pl. a spin-rotációs, hozzájárulását a teljes relaxációs sebességhez. Emiatt viszont, mint azt már jeleztük, alkalmas jelölt az “igen magas felbontású” spektrumok készítésére.

Pl. ${}^{29}\text{Si}$ - ${}^{15}\text{N}$ kötések egyértelműen igazolhatóak az észlelt szatellitek alapján.

Mérések anizotróp fázisban³: gélek, gumik, polimerek, üvegek és mikrokristályos porok mind jól vizsgálhatók, de többnyire csak az ún. CP vagy CP/MAS eljárásokkal, amelyek jó felbontást nyújtanak részben vagy teljesen szilárdfázisú minták esetében is, de a folyadékfázisú berendezéstől eltérő mérőfejet igényelnek.

Irodalom:

1. **NMR Basic Principles and Progress, Vol.17. ${}^{17}\text{O}$ and ${}^{29}\text{Si}$ NMR**, J.P.Kintzinger and H.Marsmann, Springer Verlag, Berlin (1981), p.64-235.
2. **NMR and the Periodic Table**, (eds. R.K.Harris and B.E.Mann) **Group IV - silicon, germanium, tin and lead**, Harris, Kennedy, McFarlane, Acad.Press., London (1978), Chp.10. p.309-342
3. G.Engelhardt, D.Michel (eds.) **High-Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites**, J.Wiley & Sons, Chichester, 1987.
4. **Gyors és érzékeny T_1 mérési lehetőség**: J.Kowalewski, G.Morris, **J.Magn.Res.**, 47, 331 (1982)

2.3 ^{31}P NMR

A proton és ^{13}C mellett a legtöbbet tanulmányozott mag, ami a könnyű mérhetőség mellett a foszforral kapcsolatos kémiai és biológiai kutatások rendkívüli fontosságának is tulajdonítható. Emiatt számos monográfia jelent már meg alkalmazásáról¹⁻⁴, ez okból mi csak a kevésbé tárgyalt, speciális, főleg fémorganikus kémiai alkalmazásokkal és várhatóan előforduló jelenségekkel foglalkozunk.

A mag általános tulajdonságai: spinkvantumszám=1/2, rezonancia frekvencia 7,04 Tesla térerő esetén 121,42 MHz, természetes bőség = 100 %, $\gamma = 10,829 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1}\text{s}^{-1}$, mindez kb. 380-szoros érzékenységet eredményez a ^{13}C -hoz viszonyítva.

Mérési lehetőségek: a fentiek következtében CW eljárással is jól mérhető, azonban ma már elsősorban FT üzemmódban mérik (így néhány mg minta elegendő egy közepes mólsúlyú molekula esetén, amely legalább egy foszforatomot tartalmaz), általánosan elfogadott referencia vegyülete a 85 %-os H_3PO_4 , amelyet vagy kapillárisban vagy, többnyire, „külső” referenciaként alkalmazunk, aminek következtében a mért kémiai eltolódásértékek némi (kb. +/- 1 ppm) szóródást mutatnak.

A lehetséges kémiai eltolódás tartomány szélessége miatt fellépő problémák itt az alacsonyabb gerjesztési frekvencia miatt lényegesen kisebbek mint ^{19}F esetében, mindazonáltal igen eltérő kémiai eltolódású jelek egyidejű mérése esetében célszerű figyelni a spektrális ablak szélein várható gyengébb hatékonyságú gerjesztésből adódó mennyiségi és a jelátfordulási problémákra, mert pl. az utóbbiakat könnyen lehet egy téves fázisállítással „valóssá” tenni.

Kémiai eltolódás: a teljes tartomány kb. 750 ppm, ami a választott referencia vegyülethez képest mind nagyobb mind kisebb frekvenciákat jelenthet, itt is érvényesül az a hetvenes évek elején elfogadott megállapodás, miszerint a kisebb terek (nagyobb frekvenciák) felé eső tartomány a pozitív előjelű. Emiatt pl. az 1967-ben kiadott, de még ma is széles körben használt Van Wazer könyv¹ előjelei megfordítandók!

Ami a mért kémiai eltolódásértékek „racionális” értelmezését illeti, gyakran csalódás ér minket, ha pl. az ^1H vagy ^{13}C NMR-ből átvett effektusok alapján akarunk eljárni, kissé leegyszerűsítve a kérdést azt mondhatjuk, hogy a foszfor kémiai eltolódások kevésbé tükrözik az egész molekulaszervezet változásait, inkább és elsősorban a foszfor atom körüli,

gyakran igen csekély változásokra reagálnak érzékenyen. Ennek oka a foszforatom lényegesen bonyolultabb elektronszerkezetében keresendő, emiatt a foszfor kémiai eltolódások igen érzékenyek pl. (i) a foszfor d_{π} pályák betöltöttségére a (ii) az eltérő szubsztituensek eltérő elektronegativitásából eredő σ kötésbeli aszimmetriákra a (iii) a magános pár jellegére és (iv) a geometriai aszimmetriáktól való eltérésekre. Ezek következtében jelentős a kémiai eltolódások függése a foszforhoz kapcsolódó szubsztituensek számától és a foszfor hibridizáció jellegétől:

Egyszeresen szubsztituált foszfor:	+230 - (-) 450 ppm
Kétszeresen szubsztituált foszfor:	+230 - (-) 450 ppm
Háromszorosan szubsztituált foszfor:	+230 - (-) 450 ppm
Négyszeresen szubsztituált foszfor:	+130 - (-) 115 ppm
Ötszörösen szubsztituált foszfor:	+30 (?) - (-) 100 ppm
Hatszorosán szubsztituált foszfor:	(-) 130 - (+) 300 ppm

A következő hatásokkal kell tehát elsősorban számolni: (i) szubsztituens elektronegativitás (ii) szterikus hatások (iii) a foszfor körüli szimmetria változása (iv) koordinációs szám és (v) a P atom d pályáinak részvétele π kötésekben.

Elméleti számítások: a téma érdekes volta miatt számos próbálkozást közöltek már, ezek pontossága az alkalmazott bázisfüggvények javulásával folyamatosan nő⁵. Nincs messze az idő, amikor sok kémiai eltolódáson alapuló érvelést lehetséges lesz elméleti számításokkal alátámasztani.

Empirikus számítások¹: számos igen hasznosan alkalmazható korreláció ismeretes, érvényességük is megfelelő, de csak az adott vegyületcsaládon belül.

2.3.1 Skaláris spin-spin csatolások (elméleti számítások⁶, általános tapasztalati törvényszerűségek):

Egykötéses csatolások

A kapcsolódó magok rendszámának hatása: az s elektronsűrűségek periódikus változása miatt periódikusan változnak a tapasztalt csatolási állandó értékek is.

A magános pár hatása: az egykötéses csatolás általában negatív, de koordinált magános pár esetén gyakran pozitív. Ez felhasználható a koordináció tényének igazolására.

Koordinációs szám, formális oxidációs fok és hibridizáció: a legáltalánosabb várható hatás a csatolás értékének csökkenése a koordinálódó ligandumok számának növekedésével.

Elektronegatív helyettesítők a P atomon: ezek növelik a csatolás értékét. A geometria megváltozása a P atom körül: az s pálya hozzájárulás és a vegyértékszögek változásán keresztül hat.

Foszfor-fém távolság: hasonlóan a kémiai eltolódáshoz igen érzékenyen tükröződik a csatolási állandó értékekben.

Transz hatás³ (fémhez koordinált foszfor): ez nem más mint „*a ligandum képessége, hogy a magával szemben lévő kötést meggyengítse ...*”, miután ez kötéshossz változással jár, változni fog az egykötéses csatolás is. A magyarázat szerint az erős *transz* hatású ligandumok a fém σ pályák hibridizációját változtatják meg, miáltal csökken a csatolásért felelős kötés s karaktere.

Két- háromkötéses P-M-X csatolások

P-M-X szög: ezen szögtől való függés teljesen általános jelenség, a dolog felfogható úgy is, mint az elhíresült *transz* hatás általánosabb tétele, elméleti számítások is alátámasztják. A ${}^2J(\text{P-M-X})_{\text{transz}} > {}^2J(\text{P-M-X})_{\text{cisz}}$ összefüggés abszolút értékben mindig fennáll, de időnként az előjeles értékekre is. Hasonló abszolút értékű csatolások esetén célszerű az előjelet is megmérni. Szélsőséges példaként álljon itt a kétkötéses ${}^{31}\text{P-M-}{}^{207}\text{Pb}$ csatolás (M=Pt), amely *transz* helyzetű magok között 3640 Hz, *cisz* helyzetűek között viszont csak 260 Hz. Hasonló nagy eltéréseket kapunk a ${}^{31}\text{P-M-}{}^{119}\text{Sn}$ csatolásokra is, pl. 4188 és 207 Hz egy $[\text{Pt}(\text{PR}_3)\text{Cl}, \text{SnCl}_3]$ származék esetén³.

Koordinációs szám, formális oxidációs fok és hibridizáció: hasonlóan az egykötéses csatoláshoz, a koordináció a csatolás értékének csökkenését vonja maga után.

Elektronegatív helyettesítők a P vagy az X atomon: ezek itt is növelik a csatolás értékét.

A fentiek igazak a háromkötéses csatolásokra is, kiemelendő még a magános pár, mp helyzete, a mp-P-M-X diéderes szögtől való függés, kis értékek nagy pozitív csatolás eredményeznek, de ahogy a szög közelíti a 180 fokot, a csatolás csökken és negatívvá is válhat.

Spin-rács relaxáció³: gyakran esünk abba a tévedésbe a foszforral kapcsolatban, hogy a kapott spektrum mennyiségi értékelésre is minden további nélkül is alkalmas. Ez azonban nem mindig van így, erősen

dipoláris környezetben lévő foszfor atomok (pl. PHR_2 , PH_2R származékok) valóban elég gyorsan relaxálnak, azonban a legtöbb közepes nagyságú molekula esetén a T_1 értékek 2-15 másodperc között változnak és a dipoláris mechanizmus mellett jelentőssé válik a spin-rotációs, és már közepes terek esetében is, a kémiai árnyékolás anizotrópiájából adódó hozzájárulás.

A koordináció növeli a foszforatom anizotrópiáját, emiatt pl. a szabad foszfinban mért értékhez képest jelentősen felgyorsul a relaxáció, ha a foszfor magános párja egy fém d pályáihoz kötődik datív kötéssel.

2.3.2 Alkalmazások, fémorganikus kémia:

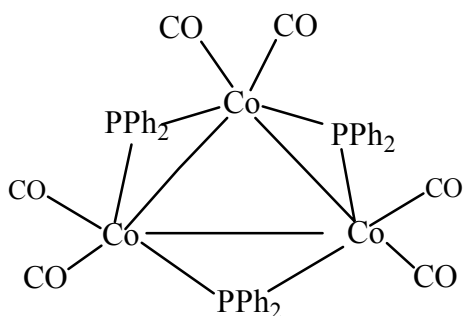
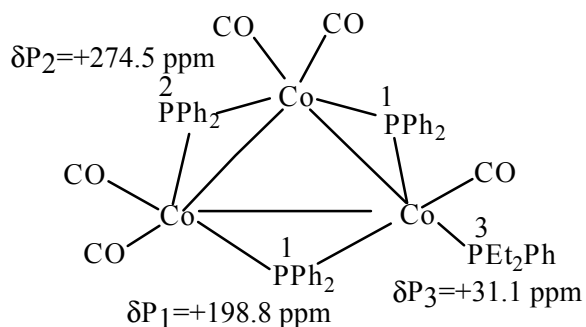
Klaszterek. A foszfor kémiai eltolódásának függése a fém-fém kötés hosszától, a foszfor térhelyzetétől.

A fémekhez kötött foszforatomok kémiai eltolódását, a fém jellegén és az egyéb ligandumok hatásán túlmenően, elsősorban a fém-fém és fém-foszfor kötések hossza valamint a R-P-R és M-P-M szögek határozzák meg.

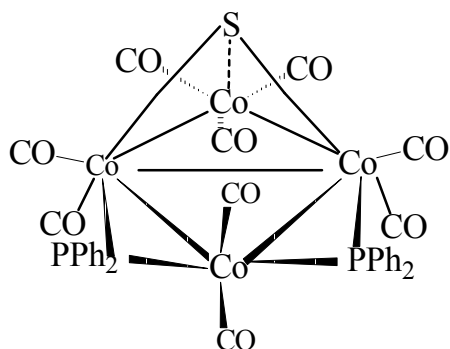
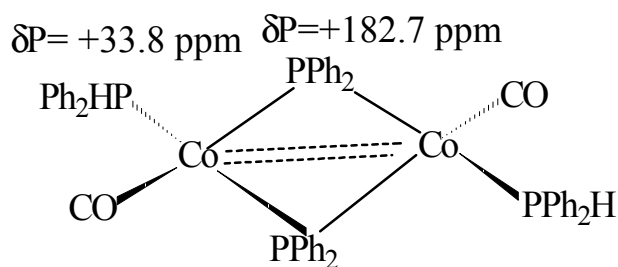
Foszfido csoportok terminális vs. híd térhelyzete, három- és négytagú kobalt klaszterek vizsgálata.

Korábbi irodalmi közlésekből ismert, hogy a klaszterben lévő fémmagok számának növekedése a HOMO LUMO elektronpályák közti energia csökkenése miatt a foszfor jelentős "downfield" eltolódását okozhatja, sőt a foszfor kémiai eltolódás alapján lehetséges a fém-fém kötésigazolása is a foszfido híddal összekötött fémek között.

Az alábbi klaszterek szemléletes példáját adják annak az összefüggésnek, amely a kobalt-kobalt kötéshossz és a hídban lévő $\mu\text{-PR}_2$ csoportok foszforatomjainak kémiai eltolódása között van, illetve a foszfido ligandumok híd és terminális jellegének.

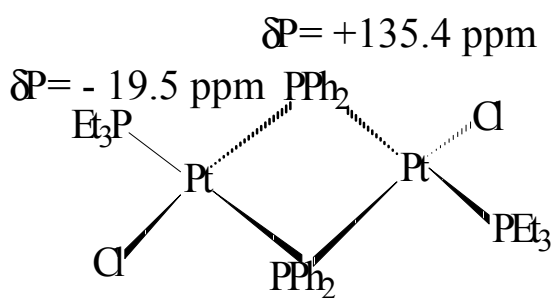
Co3a: $\delta P = +244$ ppm, Co ... Co = 2.61 Å

Co3b

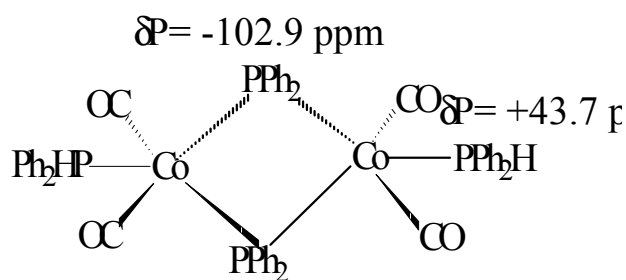
Co3c: $\delta P = +153.5$ ppm, Co ... Co = 2.90 Å

Co3d: Co ... Co ~ 2.35 Å

Jelzések a fém-fém kötés hiányára



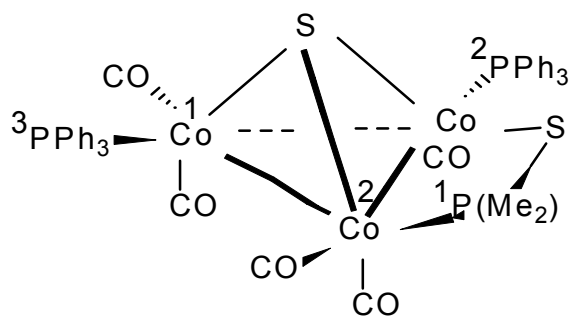
Co3f: Co ... Co = ... Å



Co3e: Co ... Co = 3.48 Å

Geoffroy et al. (1983, 1985) (Inorg.Chem.)

Eaborn et al. (JOM, 1979)



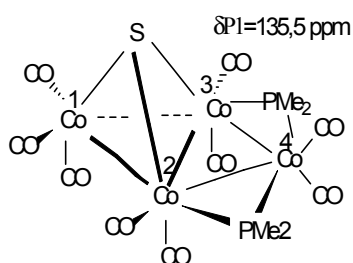
$$\delta P1 = 55.2 \text{ ppm}$$

$$\text{Co1-Co2} = 2,60 \text{ \AA}$$

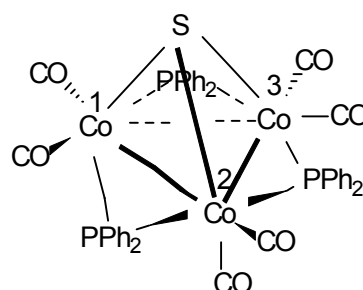
$$\delta P2 = 34,0 \text{ ppm}$$

$$\delta P3 = 30,1 \text{ ppm}$$

A baloldalon látható aszimmetrikus klaszter esetében mindhárom foszforjel viszonylag magas térerőnél jelentkezik terminális jellegüknek megfelelően. A fémkötések hossza az egykristály-felvételből nyert Co-Co távolság 2,6 angström, ami a szokásos érték ilyen vegyületek esetében. Az alábbi szimmetrikus klaszterben, ahol foszfido hidak kötik össze a négyes kobalt atomot a kettessel és a hármassal, az észlelt kémiai eltolódás sokkal nagyobb (135,5 ppm), de még mindig alacsony a C_3 szimmetriájú, három hídban lévő foszfort tartalmazó klaszterben észlelthez képest (244 ppm). Ennek oka a $\text{Co}_1\text{-Co}_4$ kötэшossz meghosszabbodása (2,9 angström) illetve az ezzel járó P-Co-P szög növekedés.



$$\text{Co1-Co2=Co1-Co3=2,57 \AA} \quad \text{Co4-Co3=Co4-Co2=2,90,}$$

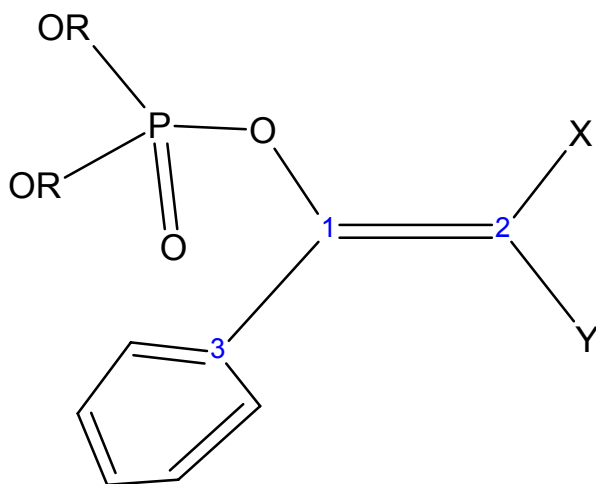


$$\delta P1 = 244,0 \text{ ppm} \quad \text{Co-Co} = 2,61 \text{ \AA}$$

Foszfor-szén csatolási állandók függése a szubsztituensek elektronegativitásától és térhelyzetétől, geometriai izomerek megkülönböztetésére vinilfoszfát származékokban.

Nagyszámú származékban vizsgáltuk meg a két- és háromkötéses, $^2\text{J}_{\text{POC}}$ illetve $^3\text{J}_{\text{POCC}}$ csatolási állandók abszolút értékének függését a kettős kötés szubsztituenseitől és geometriai izomériájától.

Általános szerkezeti képlet a vizsgált vinil származékokról.



Az X szubsztituensről függően jelentős eltérések vannak a mért POCC_3 és POCC_2 csatolási állandókban. $\text{X}=\text{X}'=\text{Cl}$ esetben POCC_3 gyakorlatilag nulla, POCC_2 pedig maximális (lásd a táblázatot). Amikor X nem elektronszívó tulajdonságú ($\text{X}=\text{X}'=\text{H}$) akkor majdnem fordított a helyzet, a vegyes származékokban ($\text{X}=\text{H}$, $\text{X}'=\text{Cl}$), ahol geometriai izomerek voltak jelen, köztes értékeket adódnak mindkét csatolási állandóra. Ráadásul a geometriai izomerek is egyértelműen megkülönböztethetőek, mert a POCC_3 csatolások mindig szignifikánsan nagyobbak, a POCC_2 -ak pedig mindig szignifikánsan kisebbek az **E** izomerekben.

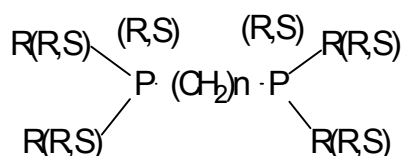
Vegyület	$^3\text{J}(\text{POC}_1\text{C}_3)$ [Hz]	$^3\text{J}(\text{POC}_1\text{C}_2)$ [Hz]
$\text{X}=\text{X}'=\text{Cl}$	0	10,5
$\text{X}=\text{Cl}$, $\text{X}'=\text{H}$ E izomer	4,0	5,4
$\text{X}'=\text{Cl}$, $\text{X}=\text{H}$ Z izomer	0	7,7
$\text{X}=\text{X}'=\text{H}$	6,6	3,0

A jelenség a delokalizált π elektronoknak az X szubsztituens elektronegativitásától függő hozzájárulását tükrözi a háromkötéses csatolási állandó értékekhez. Az $\text{X}=\text{Cl}$ esetben a $\text{C}_1=\text{C}_2$ kötés erősen polározott (a π elektronok jórészt C_2 felé vannak elhúzva), a fenil gyűrű π rendszere azonban C_1 felé mozdul el, hogy annak elektronhiányát kiegyensúlyozza, emiatt a C_1-C_3 kötés részleges kettős kötéssé válik, ami a Fermi kontakt tényező csökkenése miatt a POCC_3 csatolási állandó

csökkenésében nyilvánul meg. Az $X=H$ esetben éppen fordított az eset, a gyenge delokalizáció növeli a ${}^3J_{\text{POCC}_3}$ csatolási állandót, de csökkenti ${}^3J_{\text{POCC}_2}$ -t.

Több aszimmetriacentrumot tartalmazó ditercier-foszfinok vizsgálata, másodrendű szén- és protonspektrumok információtartalma, ${}^nJ(\text{P}\dots\text{P})$ meghatározása kémiaailag azonos magok között, csatolás téren át.

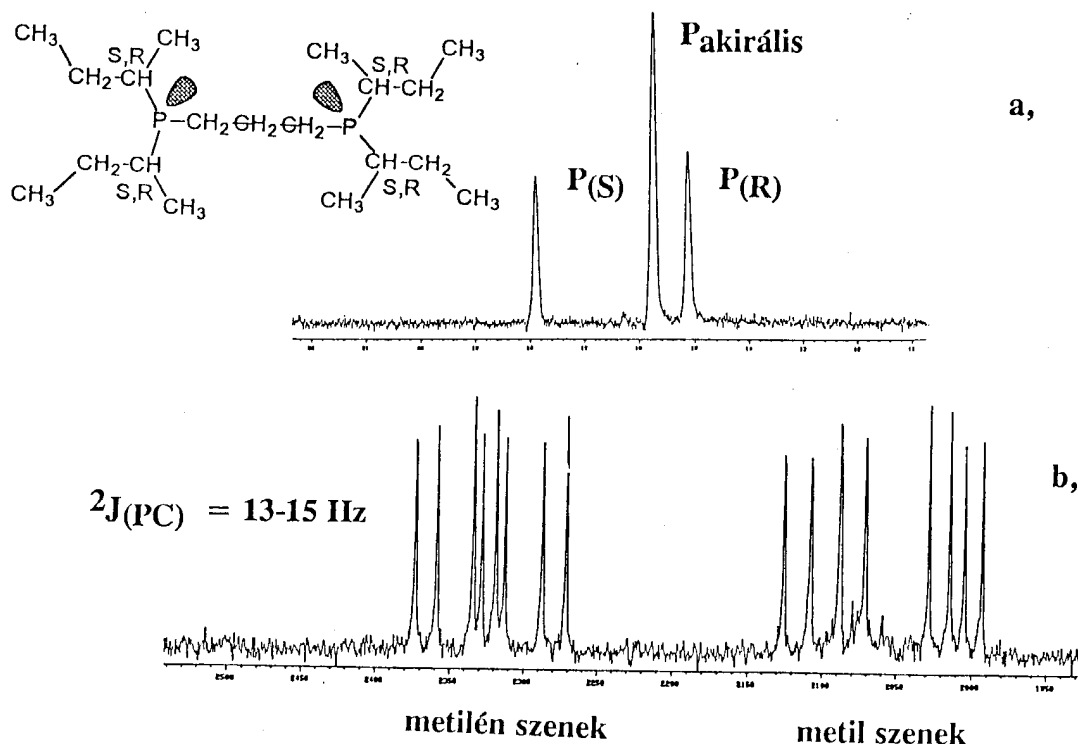
Ditercier-foszfinok spektrumaiban az aszimmetria centrumok számától és a molekula szimmetriától függően több diasztereomer egyidejű megjelenésével kell számolni. Az alábbi általános képletű molekula esetén tíz térszerkezeti izomer adódhat pusztán a négy aszimmetrikus szénatom miatt, de mivel minden aszimmetrikusan (R,S) szubsztituált foszfor is királissá válik, elvileg ennél is nagyobb számú szerkezet lehet jelen.



n nagyobb, mint 3 esetben nem várható mérhető skaláris csatolás a két foszformag között*. A vizsgált molekula (R =szekunder-butil, $n=3$) ${}^{31}\text{P}$ spektrumában (1.10a ábra) három, némileg megszélesedett 1: 2: 1 arányú jel van, a ${}^{13}\text{C}$ spektrumban viszont négy kb. azonos intenzitású vonalpár ($\text{P}\dots\text{C}$ csatolások) jelenik meg minden szénatomra (túloldal, 2.10b ábra).

Az anyag lényegében úgy viselkedik, mintha a tényleges molekulának csak a fele volna jelen (a két prokirális, illetve esetenként királis foszfor túlságosan messze van egymástól). A foszforspektrum három vonala közül a kétszeres intenzitású az akirális foszfort tartalmazó S,S és R,R alkilvariációknak felel meg, a másik két vonal pedig a királis foszfort tartalmazó két diasztereomerhez ($S,R,P(R)$ és $S,R,P(S)$) rendelhető. Ennek megfelel a szénspektrum is, ahol a négy vonalpár közül kettő az SS vagy RR változatok két diasztereotóp viszonyban lévő szekunder-butil csoportja miatt lép fel (nincs közöttük szimmetriasík), a másik kettő viszont a $P(R)$ és $P(S)$ diasztereomerekben lévő

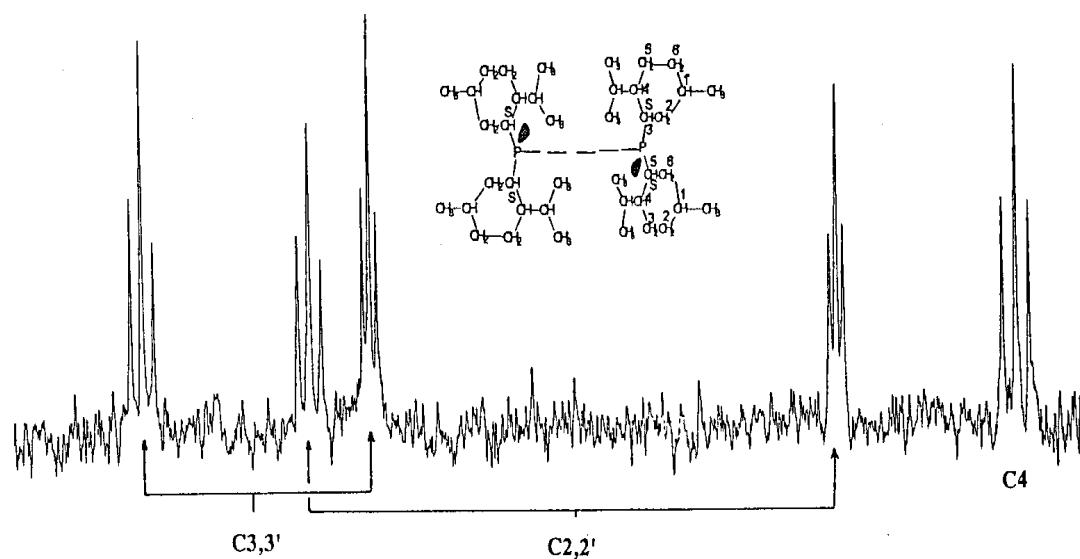
* Kivéve a téren át való csatolás speciális eseteit, lásd később.



2.10 ábra A (s.butil)₂P-(CH₂)₃-P(s.butil)₂ molekula (racemát) spektrumai (a) ³¹P spektrum (b) ¹³C NMR spektrum (a foszfortól kétkötésnyire lévő metilén és metil szénatomok jelei) oldószer: CDCl₃, térfelő: 7,04 Tesla

szekunder-butilokhoz rendelhető. A szénspektrum felhasadásai elsőrendűek, ami a ⁴J(PP) csatolás gyakorlatilag nulla értékét jelzi.

Más a helyzet egy olyan származékban, ahol a két foszfor ugyan kémiaiilag azonos, de a köztük lévő csatolás nem nulla. Erre jó példa a **P₂((+)-mentil)₄** vegyület vizsgálata. Miután itt minden mentil csoport azonos, csak egyetlen foszforjel megjelenését várjuk, feltéve, hogy a PP kötés körüli forgás nem gátolt. Valóban egyetlen vonal van a ³¹P spektrumban, de két diasztereotóp viszonyban lévő mentil csoport a ¹³C spektrumban (2.11 ábra). Azonban, eltérően a fenti esettől, itt azok a szénatomok, amelyek midkét foszforral csatolnak egy XX'A spinrendszer A multipliettjeiként jelennek meg. Ebből a spektrumból viszont a ¹J(PP) csatolás mértéke valamelyik XX'A spinrendszer szimulálásával meghatározható.



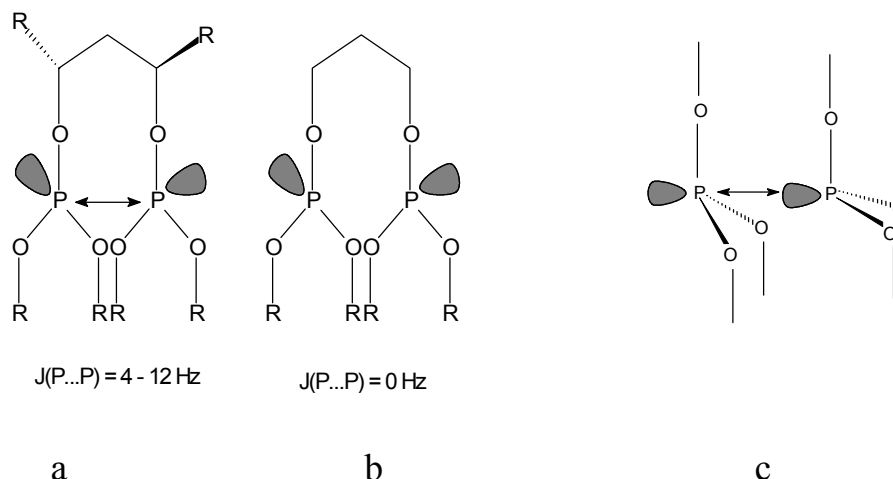
2.11 ábra A $P_2((+)\text{-mentil})_4$ vegyület $^{13}C\{^1H\}$ spektrumrészlete (csak a metin szénatomok jelei) $CDCl_3$, 293 K, 7,04 Tesla

$^nJ(P...P)$ (n=5-6) csatolás téren át (dioxafoszforinán származékok).

Elméleti számítások alapján közvetlen pályaátfedések negatív csatolásokat okozhatnak protonok között, ha a két csatoló mag távolsága kisebb, mint 2,2 angström. Hasonló módon közvetlen csatolásokhoz vezethet a C-H kötések esetében az elektronpályák, ún. “*rear lob*”-jainak átfedése, ha a két kötés közelítőleg egy egyenesbe esik.

Egy további lehetőséget jelent egy harmadik atom illetve annak magános párjának részvételével megvalósuló "térbeli" kapcsolat.

Saját vizsgálataink során jelentős mértékű csatolásokat (4,5-12,5 Hz-et) észleltünk foszforatomok között akkor is, ha azokat hat kötés választotta el egymástól. Feltételezésünk szerint ezekben az esetekben is a nem kötő elektronpályák illetve a foszfor magános párjainak átfedése okozza a szokatlan mértékű csatolást a két foszforatom között.



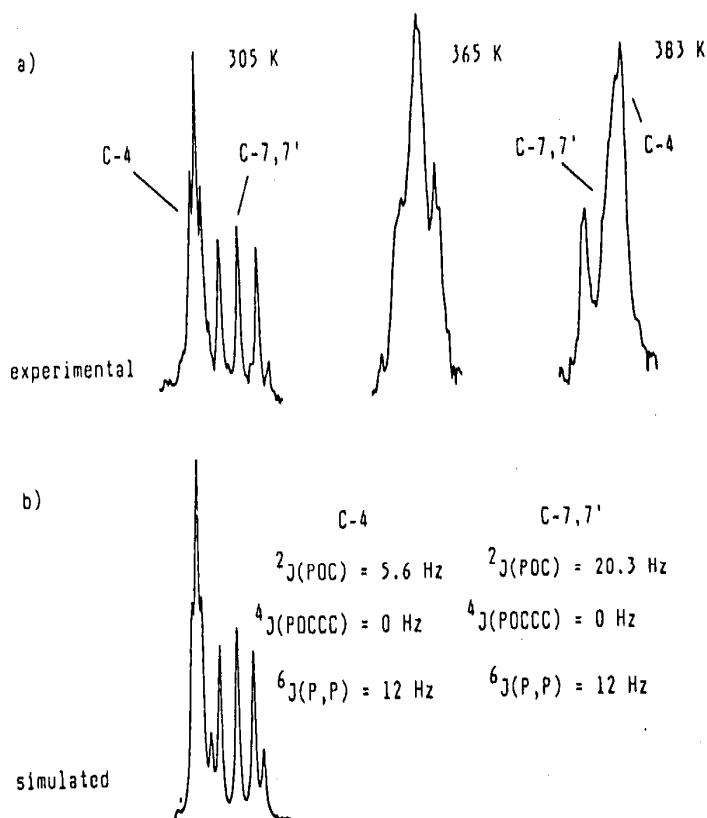
2.12 ábra $J(\text{P}\dots\text{P})$ csatolások téren át dioxafoszfordinán származékokban **(a)** királis ligandum $\text{R}=\text{metil}$ **(b)** akirális váz **(c)** feltételezett térállás

Mint látható a csatolás kialakulásának térszerkezeti feltételei is vannak, a két foszforatom fent (2.12c ábra) ábrázolt pozíciója ideális a pályaátfedések kialakulása szempontjából, minden, ami ezt megváltoztatja csökkenti a csatolás mértékét is. Ennek megfelelően a csatolás hőmérsékletfüggő (2.13 ábra)

Mivel a bemutatott esetben a foszforatomok itt is egyetlen jelet adtak folyadékfázisban, a $\text{P}\dots\text{P}$ csatolásokat a ^{13}C spektrumokban jelentkező AXX' spinrendszerek számításával határoztuk meg (lásd 2.13 ábrát). Figyelemreméltó és ugyancsak a kedvező térállás szükségességét bizonyítja az a tény, hogy a „téren-keresztüli” csatolás csak azokban a molekulákban jelentkezett, ahol a P atomokat összekötő gyűrű elágazásokat tartalmazott, ami térbeli okokból elősegítette a foszforok térközeli helyzetét (2.12a. ábra).

Egy további megfontolandó bizonyíték a foszfor magános pároknak és/vagy a kedvező térállásnak az átvitelben játszott szerepére, hogy a bemutatott molekula BH_3 adduktja nem mutatta a hatást.

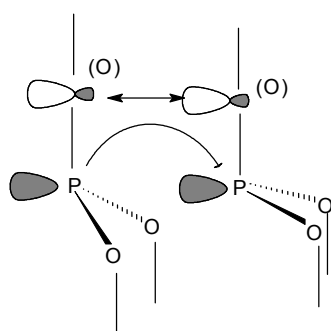
Mindezek ellenére nem lehet kizárni annak a lehetőségét sem, hogy az oxigénatomok magános párjai vesznek részt a csatolás kialakításában. Ugyanis a foszforhoz kapcsolt oxigének formálisan egy négytagú kelát gyűrűt hozhatnak létre, ha az egyik magános párja átfed a másik nem kötő pályáival. (2.14 ábra)

**2.13 ábra**

Az **AXX'** ($^{13}\text{C}, \text{P}_1, \text{P}_2$) spinrendszer hőmérsékletfüggése egy dioxafoszforinán származékban

(a) kísérletileg mért ^{13}C spektrum,
(csak a metín szénatomok)

(b) számolt spektrum

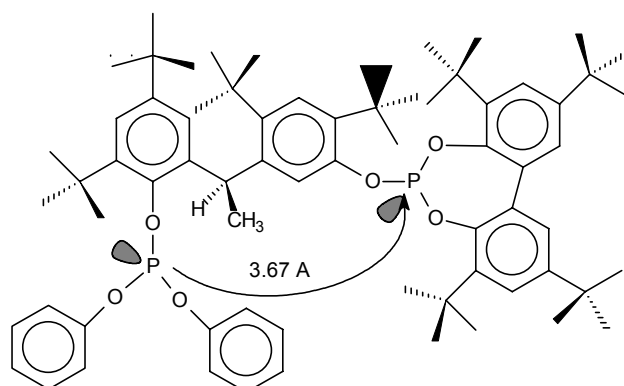
**2.14 ábra** A két oxigénatom magános párjainak lehetséges átfedése

A fenilcszámazék esetében rendelkezésünkre áll a röntgenszerkezet is, ez 3,6 angström távolságot mutat a két foszforatom között szilárd fázisban.

Az mindenesetre tény, hogy az oxigén atomok jelenléte szükséges a csatolás létrejöttéhez. Ahol két oxigént fenilcsoportra cseréltünk, ott megszűnt a ^{13}C spektrum másodrendű jellege, azaz a P...P csatolás értéke gyakorlatilag nullává vált.

Más esetekben is észleltek hasonlóan nagy P...P csatolásokat⁷, de mindig csak olyan molekulákban, ahol a foszforatomokhoz magános párral bíró atomok (O vagy N) kapcsolódott. Ezek közül kiemelkedően nagy csatolást, 72,8 Hz-et, tapasztaltak az alábbi szerkezet esetén. Ilyen mértékű nyolckötéses csatolás valóban példátlan az irodalomban, a molekula

röntgenszerkezete 3.67 angström távolságot mutatott a két foszforatom között.



Az egykötéses fém-foszfor, és a kétkötéses P-M-P csatolási állandókból nyerhető térszerkezeti adatok.

A csatolás mértéke alapvetően az abban résztvevő magok természetétől és bizonyos szerkezeti hatásoktól függ. A szerkezeti hatások közül az **oxidációs állapot**, a **koordinációs szám** és a **formális hibridizációs állapot** a meghatározóak.

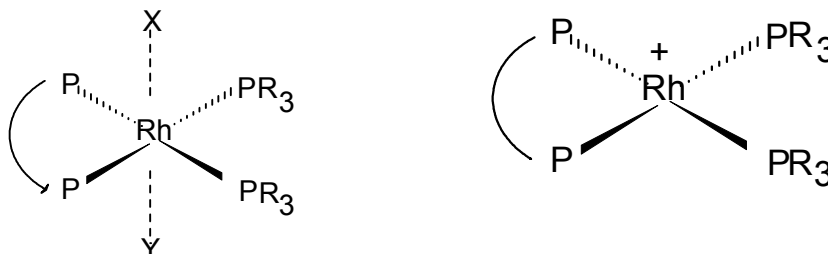
A koordinációs szám növelése általában az egykötéses állandó csökkenéséhez vezet. Tehát egy lineáris formából trigonálisba, vagy tetraédesbe, stb., való átmenet a csatolási állandó csökkenésével jár együtt, mindez elsősorban a kötésszám növekedésének tudható be, ami az s elektronok részvételi arányát csökkenti az egyes kötésekben.

Van azonban egy ellentétes hatás is, ha a kapcsolódó szubsztituensek elektronegativitása nagyobb, mint a központi atomé, ez a koordinációs szám növekedésével együtt $^1K(MP)$ növekedéséhez is vezethet.

A koordináció létrejötte, a szabad ligandumhoz képest, a csatolási állandó abszolút értékének csökkenését eredményezi, ha az egy magános páron keresztül jön létre. A kötésben résztvevő atomok oxidációs számának is jelentős hatása van a redukált csatolási állandó¹, $^1K(MP)$ értékére. Így például a ródium-foszfin komplexekben mért csatolási állandókban a fém

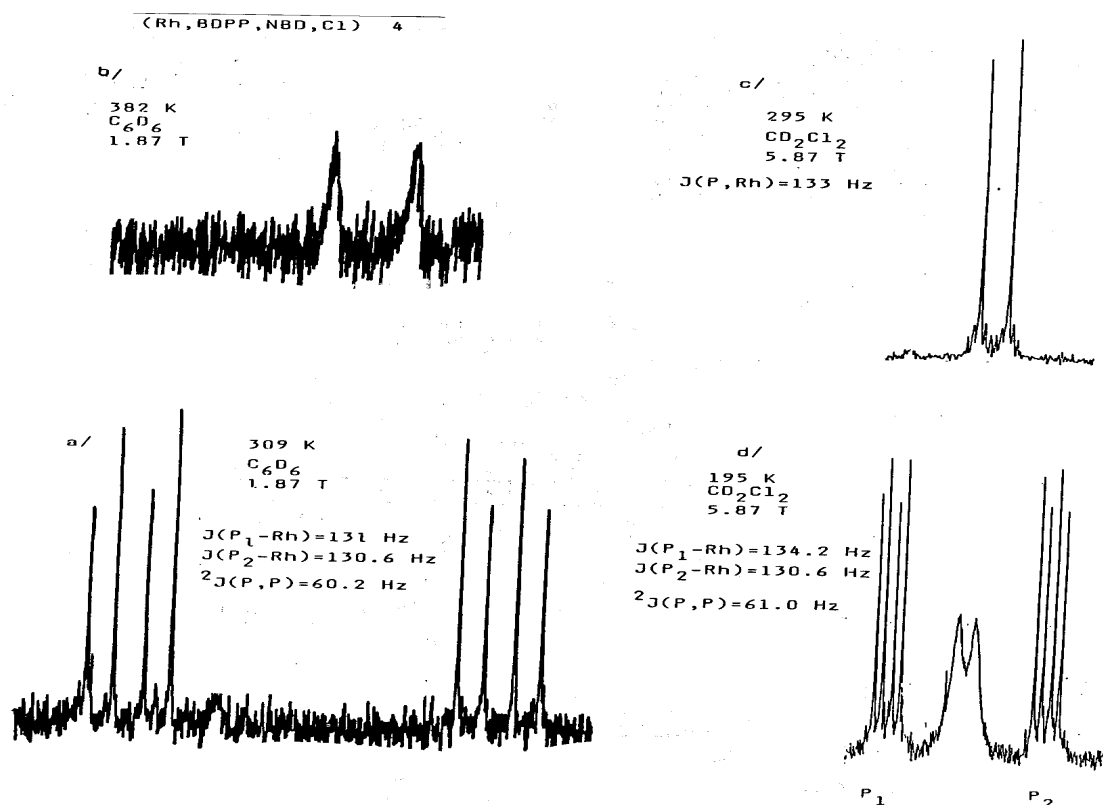
¹ Értékét a normál csatolási állandó értékének a két csatoló mag giromágneses állandóinak szorzatával való leosztással kapjuk meg. Ily módon független ezek hatásától!

oxidációs száma is tükröződik. Általában fennáll a ${}^1J(\text{Rh(III)P}) : {}^1J(\text{Rh(I)P}) = 0,5-0,73 : 1$ összefüggés.



2.15 ábra ${}^1J(\text{Rh,P}) = 85 - 120 \text{ Hz}$
az oktaéderezekben

${}^1J(\text{Rh,P}) = 140 - 180 \text{ Hz}$
a síknégyzetekben.



2.16 ábra. A semleges $[\text{Rh(I)-S,S-BDPP-NBD-Cl}]$ komplex ${}^{31}\text{P}$ spektrumának és a csatolási állandóinak a függése az oldószertől és a mérési hőmérséklettől.
(a) benzolban 1,87 Teslán 309 K-en (b) mint (a), de benzolban 382 K-en (c) CD_2Cl_2 -ben felvéve, 5,87 Teslán 295 K-en (d) mint (c), de lehűtve 195 K-re.

Ez az általunk vizsgált komplexek esetében is igaznak bizonyult, a kationos síknégyzetes komplexekben $[\text{Rh}(\text{I})\text{-S,S-BDPP-NBD}]^+$ $^1\text{J}(\text{Rh,P})$ értéke 149 ± 1 Hz -nek adódott függetlenül a használt diéntől.

Nem ennyire kézenfekvő azonban a semleges komplexben tapasztaltak értelmezése (2.16 ábra), a csatolási állandó csökkenése a klór koordinációjára utal, a csökkenés mértéke viszont, feltehetően a klór jelentős elektronegativitása miatt, kisebb a vártnál. Ugyanakkor a lehűtés vagy az oldószercseré hatására létrejövő kémiaailag eltérő foszforatomok csatolása a ródiummal gyakorlatilag azonos és változatlan, ami mindkét foszfor ekvatoriális helyzetét támasztja alá. Mindezek alapján az észlelt cserefolyamat feltehetőleg a BDPP kelát konformációs mozgása (a szék formában nem azonosak a foszforatomok), egy trigonális-bipiramis \leftrightarrow négyzetes-piramis csere kizárható. Ez utóbbit cáfolták a ^{13}C és ^1H csere spektrumok is.

Erősebben poláros oldószerekben pl. metanol/benzol keverékben a csatolási állandó folyamatosan nőtt az arány növekedtével egészen az ionos komplexekre jellemző értékig.

Egykötéses fém-foszfor csatolási állandó vs. Pt komplexek térszerkezete, *cisz* vs. *transz* szubsztituens hatás.

Ezekre csatolásokra általában fennáll a $^1\text{J}(\text{Pt}(\text{IV})\text{P}) < ^1\text{J}(\text{Pt}(\text{II})\text{P}) < ^1\text{J}(\text{Pt}(\text{0})\text{P})$ viszony. Az azonos térhelyzetű magok közötti $^1\text{J}(\text{MP})$ csatolások is jelentősen eltérnek egymástól, attól függően, hogy a kérdéses kötéssel szemben, azzal 180 fokot bezárva, milyen szubsztituens kapcsolódik a fémhez. A kísérletileg mért értékek alapján felállítható egy ligandum *transz* erősségi skála²:

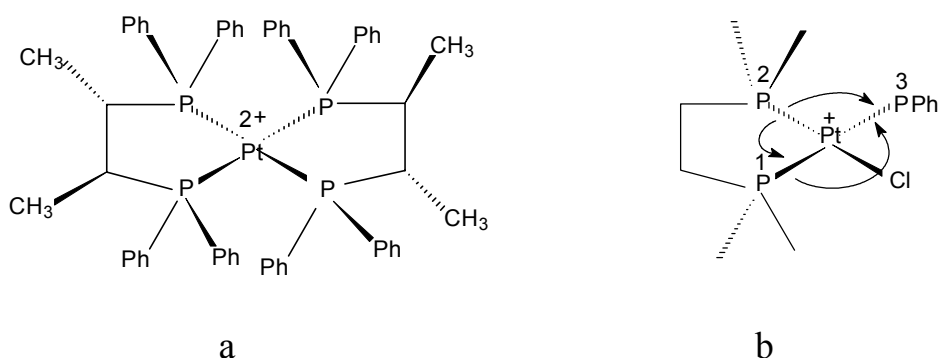
$\text{MePh}_2\text{Si} > \text{Ph} > \text{Me} \gg \text{R}_3\text{P}, \text{CN} > \text{Et}_3\text{As} > \text{NO}_2 > \text{amin} > \text{NCO}, \text{NCS} > \text{Cl}, \text{Br}, \text{I} > \text{ONO}_2 > \text{F}$

Mint említettük az erősség alatt itt a kérdéses ligandummal szemben lévő kötést gyengítő hatást kell érteni, ami értelemszerűen csökkenti a csatolás nagyságát. Ennek megfelelően a gyenge *transz*-hatású klórral szembeni fém-foszfor csatolások mindig nagyobbak a megfelelő, de *transz* ligandumként foszfint tartalmazó, $^1\text{J}(\text{MP})$ csatolásoknál. Például a vizsgált

Pt-foszfor csatolások esetében a növekedés, vagy ha úgy tetszik a csökkenés mértéke kb. 1,3-1,5-szörös.

Elméleti modellek a jelenséget a ligandumnak a vele szemben lévő fém s pályák rehidridizációjával magyarázzák, ami a fém pályák alacsonyabb s karaktere miatt kisebb csatolásokat eredményez.

Példák a kétfogú foszfin ligandumok *transz* hatására (2.17 ábra).



2.17 ábra A vizsgált Pt(II) komplexek típusai (a) tisztán *transz* foszfor konfiguráció, $^1J(\text{Pt,P})=2272,8$ Hz (b) *transz* foszfor és *transz* klór elrendeződés vegyesen $^1J(\text{Pt,P}_1)=2294,7$ Hz, $^1J(\text{Pt,P}_2)=3408$ Hz, $^1J(\text{Pt,P}_3)=2476$ Hz

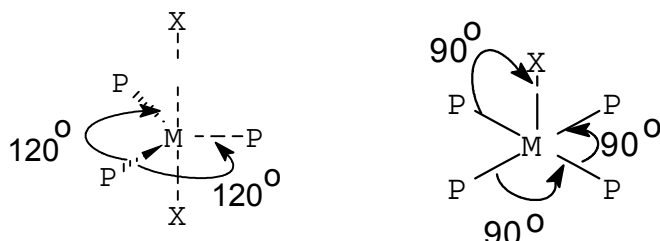
Ionos Pt(II) vegyületekben az egykötéses platina-foszfor csatolási állandó 2400 ± 80 , ha két foszforatom volt *transz* helyzetben, és 3500 ± 90 Hz volt, ha az egyik foszfort klóratomra cseréltük. A foszfinokhoz hasonló értékeket tapasztaltunk a foszfolszármazékokban is (pl. binaftofoszfol).

A két- és háromkötéses csatolások térszerkezetfüggősége.

A mért $^2J(\text{PMP})$ értékeket a már ismertetett tényezők mellett egy igen fontos új paraméter, a közvetítő magok által képzett X-M-Y szög, is befolyásolja. Az elméleti számításokkal egyezően a mért értékek azt mutatják, hogy a P-M-P szög növekedésével nő $^2J(\text{PMP})$ értéke is. Tekintettel azonban arra, hogy ezen szög változása gyakran összefügg az oxidációs szám, hibridizáció, stb., változással is, az összefüggés nem írható le egy egyszerű kifejezéssel.

Mindazonáltal a szabályszerűség oly mértékben általános, hogy az oktaéderes, síknégyzetes, trigonális-bipiramisos, stb., komplexek

térszerkezetének meghatározása gyakran ezen alapszik. Hiszen ezeknél jól definiált, jelentősen eltérő P-M-P szögértékek vannak (lásd ábra), a hozzájuk rendelhető csatolási állandókra gyakran nemcsak a

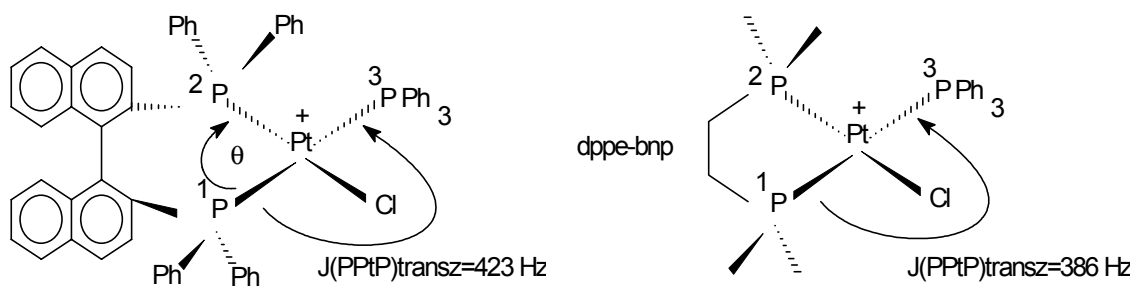


2.18 ábra

A kétkötéses P...P csatolási állandók függése a térszerkezettől

$$|{}^2J(\text{PMP})|_{\text{transz}} > |{}^2J(\text{PMP})|_{\text{cisz}}$$

összefüggés igaz, hanem ugyanez az előjeles értékekre is fennáll. Azaz ${}^2J(\text{PMP})_{\text{transz}}$ általában pozitív, ${}^2J(\text{PMP})_{\text{cisz}}$ pedig egy jóval kisebb pozitív, esetenként negatív érték. Ezt kvantummechanikai számítások is alátámasztják, melyek szerint *transz* esetben több s-pálya hozzájárulás van a két atom között. A legnagyobb adathalmaz a ${}^2J(\text{PMP})$ csatolásokra vonatkozóan áll rendelkezésünkre⁶. Saját vizsgálataink közül választottuk ki az alábbi két Pt komplexet, az észlelt nagyobb *transz* PP csatolási állandó alapján joggal

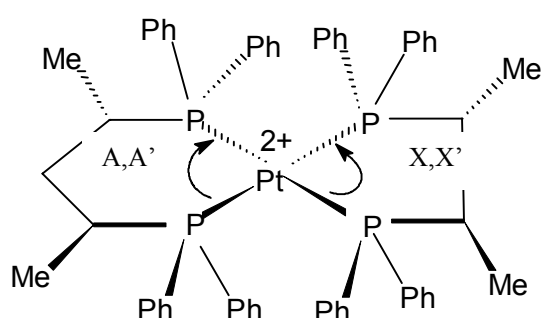


feltételezhető, hogy a BINAP származékban (baloldali szerkezet) a *transz* P-Pt-P szög közelebb van a 180 fokhoz, mint a dppe-bnp analógban.

Amennyiben a két mag többféle úton is "elérheti" egymást, úgy az észlelt csatolási állandó az eltérő úton létrejött csatolások algebrai összege lesz. Ez különösen gyakran előfordul pl. fémkomplexekben kétfogú ligandumok esetében, amikor a fématomon keresztül egy újabb kétkötéses csatolási lehetőség nyílik meg a kelátgyűrű koordinálódó atomjai között.

A kelátgyűrű méretének hatása a kémiai eltolódásra és a P..P csatolás mértékére (Pt-bdpp-chiraphos).

Például a P...P csatolások esetében a koordináció következtében fellépő változás a létrejövő kelátgyűrű méretétől is függ. Ugyanis 2J és 3J előjelei általában eltérnek, de 2J és 4J előjelei általában azonosak, ezért egy öttagú gyűrű esetén a $^2J + ^3J$ összeg általában kisebb, míg egy hatos kelát esetén a $^2J + ^4J$ összeg valamivel nagyobb lesz, mint a szabad ligandumban mért érték.



2.19 ábra [Pt(II)-S,S-BDPP-Chiraphos] $^{2+}$ komplex 4 ^{31}P NMR adatai:

$$\delta P_{AA'} = 44,8 \text{ ppm}$$

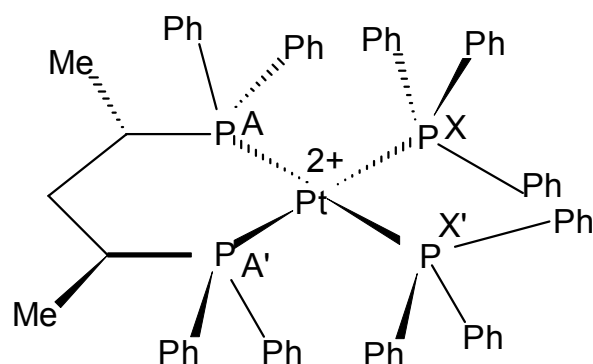
$$\delta P_{XX'} = 8,4 \text{ ppm}$$

$$J(P_A, P_{X'}) \text{ trans} = +295,3 \text{ Hz}$$

$$J(P_A, P_{A'}) \text{ cisz} = +36,2 \text{ Hz}$$

$$J(P_X, P_{X'}) \text{ cisz} = +25 \text{ Hz}$$

$$J(P_A, P_X) \text{ cisz} = -18,4 \text{ Hz}$$



2.20 ábra [Pt(II)-S,S-BDPP-(PPh $_3$) $_2$] $^{2+}$ komplex 4 ^{31}P NMR adatai:

$$\delta P_{AA'} = 12,3 \text{ ppm}$$

$$\delta P_{XX'} = -22,8 \text{ ppm}$$

$$J(P_A, P_{X'}) \text{ trans} = +306,0 \text{ Hz}$$

$$J(P_A, P_{A'}) \text{ cisz} = +33,2 \text{ Hz}$$

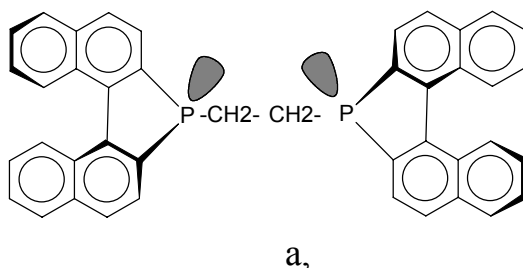
$$J(P_X, P_{X'}) \text{ cisz} = +29,7 \text{ Hz}$$

$$J(P_A, P_X) \text{ cisz} = -23,0 \text{ Hz}$$

Példaként egy planáris Pt komplexet mutatunk be (szerkezet 2.19 ábra), itt a két eltérő gyűrűben mért kétkötéses csatolási állandók látszólag megfelelnek a várakozásnak. Figyelemreméltó a $J(P_A, P_X)$ cisz csatolás negatív előjele.

A második molekulában (szerkezet 2.20 ábra) csak a fémen keresztüli, kétkötéses csatolási állandó kapcsolja össze X-et és X'-et, így annak "valós" értékét $+29,7$ Hz-et látjuk, ami azt is jelenthetné, hogy a háromkötéses csatolás X és X' között $-4,7$ Hz nagyságú az első esetben. Itt nem szabad figyelmen kívül hagyni azonban, hogy a **P-Pt-P** szög is eltér a két kelát gyűrűben (lásd később). Másrészt a szabad ligandum ^{13}C és ^1H spektrumai nem mutattak másodrendű felhasadásokat, ami a háromkötéses P...P csatolási állandó közel nulla értékét jelzi ebben a molekulában. A többi állandó némi módosulása is feltehetően a megfelelő **P-Pt-P** szögek változását jelzi.

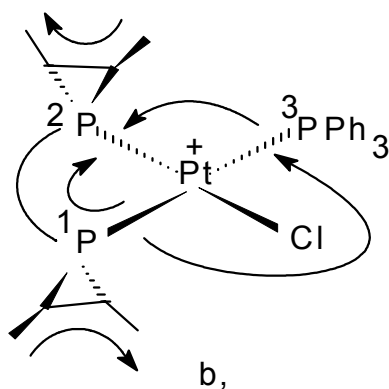
Sajátságos, bár nem egyedülálló, esetet képvisel az alábbi komplex (2.21 ábra), itt csak két csatolási állandót észlelünk, a gyűrűn belüli *cisz* kapcsolatnak megfelelő csatolás nem jelentkezik a spektrumban (2.22 ábra). Feltételezésünk szerint ebben az esetben egy abszolút érték $|^2J = ^3J|$ azonosságról van szó. A 2J komponens kis értéke a nagy térkitöltésű ligandumban fellépő kis P-Pt-P szögnek tulajdonítható.



2.21 ábra

(a) **dppe-dnp** szabad ligandum szerkezete, $^3J(\text{PCCP})$ értéke nem ismert

(b) A $[\text{Pt}(\text{II})\text{-dppe-dnp, PPh}_3\text{-Cl}]^+$ komplex szerkezete.



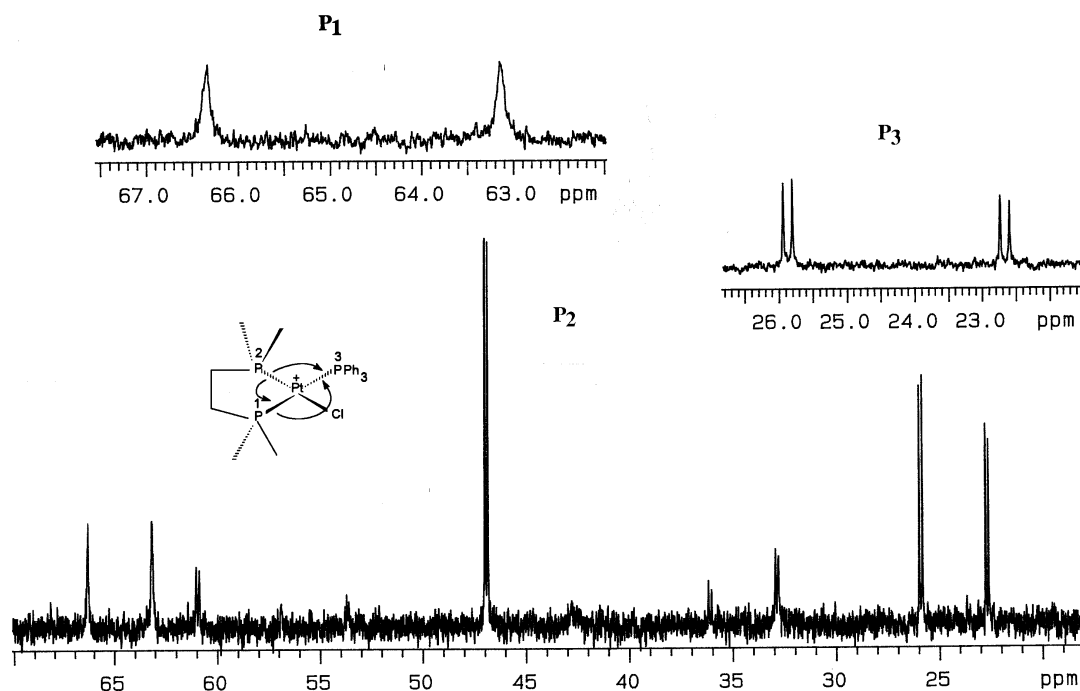
(P_1, P_2) *cisz* = 0 Hz

$J(\text{P}_1, \text{P}_3)$ *transz* = + 386 Hz

$J(\text{P}_2, \text{P}_3)$ *cisz* = - (?) 17,1 Hz

dppe-dnp = bisz-difeniletán-dinaftofoszfol

A korábbiak alapján ebben az esetben is feltételezhetjük, hogy a ${}^2J(\text{P}_2\text{PtP}_3)$ csatolás negatív előjelű. A vegyület a naftil gyűrűk eltérő térhelyzete alapján ún. királis tengellyel rendelkezik, ami alacsony hőmérsékleten két diasztereomer megjelenését eredményezi (lásd később), de a ${}^2J(\text{P}_1\text{PtP}_2)$ csatolás 233 K-en sem volt észlelhető mértékű.

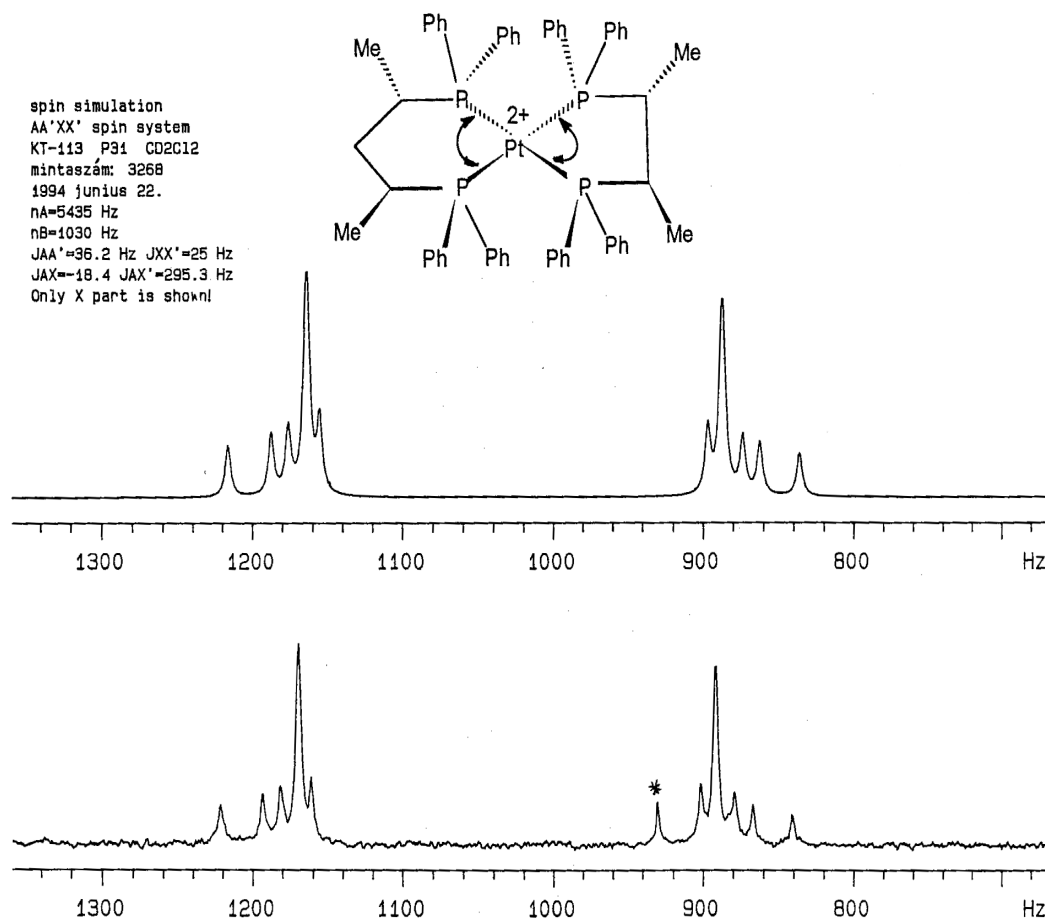


2.22 ábra $[\text{Pt}(\text{II})\text{-dppe-dnp, PPh}_3\text{-Cl}]^+$ ${}^{31}\text{P}$ NMR spektruma. Térerő 7.04 T, hőmérséklet 293 K, oldószer: CD_2Cl_2 (A csillaggal jelölt vonalak a ${}^{195}\text{Pt}$ szatellitiek.)

Magasabbrendű spinrendszerek három vagy négy foszforatomot tartalmazó komplexek esetében, a kétkötéses cisz P-Pt-P csatolások előjelváltása a P-Pt-P szögtől függően.

A térerőtől függően gyakran tapasztalunk másodrendű spinrendszereket a ${}^{31}\text{P}$ NMR spektrumokban. A fémorganikus kémiai alkalmazásokban különösen gyakori az eset, amikor kémiailag igen, de mágnesesen nem azonos foszfor atomok közötti csatolásról van szó.

Az AA'XX' és ABX spinrendszerek: az AA'XX' spinrendszer két kémiai eltolódással és négy csatolási állandóval jellemezhető. A már bemutatott Pt(II) komplex (2.19 ábra) kísérletileg mért és számított spektrumrészlete látható a 2.23 ábrán.



2.23 ábra AA'XX' spinrendszer: (alsó spektrum) kísérletileg mért spektrum (felső) szimulált spektrum az alábbi paraméterek mellett: $J_{AA'}= 36,2$ Hz, $J_{XX'}= 25$ Hz, $J_{AX'}=295,3$ Hz, $J_{AX}= -18,4$ Hz, $\nu_A = 5435$ Hz, $\nu_B= 1030$ Hz. * szennyező!

Az ábrán csak a spektrum XX' részét mutatjuk, az A és X' magok közötti *transz* csatolás 295.3 Hz, a megfelelő *cisz* (AX) csak -18.4 Hz. A *cisz* helyzetű AA' és XX' magok közötti csatolásra 35,2 és 25 Hz adódott.

Izotopomerek NMR spektrumai (példák: kétmagvú Pt - - Pt biszfoszfin-komplexek, igen nagyfelbontású ^{31}P NMR mérések)

Olyan magok esetében, amelyeknek több izotópja is van (pl. ^{195}Pt , $^{119/117}\text{Sn}$, ^{77}Se , $^{10/11}\text{B}$ stb.), az izotopomerek átfedő spektrumaival találkozunk. Bár a kapott spektrumok első pillantásra bonyolultnak tűnnek, megéri a jelenség okainak tisztázása, mert az viszonylag egyszerű szabályok alkalmazásával megtehető és nagyon hasznos szerkezeti információk nyerhetők ily módon.

Különösen érdekessé válik a helyzet, ha ilyen magok többmagvú komplexeket alkotnak, amelyekben természetesen az egyes pozíciók adott izotóppal való benépesültsége a kérdéses izotóp természetes bőségétől függ.

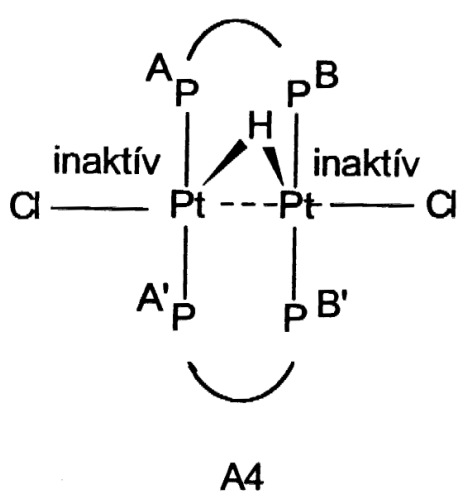
Tehát például a két aktív Pt-195 izotópot tartalmazó species valószínűsége (mennyisége) az adott magra vonatkozó természetes bőség négyzetével lesz arányos. A kapott mennyiségi arányok alapján a spinrendszerek általában egyértelműen azonosíthatóak.

Figyelemmel kell lenni arra is, hogy az izotópcseré elvileg mindig a korábbi mágneses és kémiai azonosság megszűnéséhez vezet (feltéve persze, ha volt ilyen), ami viszont gyakran másodrendű rendszereket eredményez. Ezek ugyan kis effektusok, de gyakran nagyon hasznos információkat szolgáltatnak.

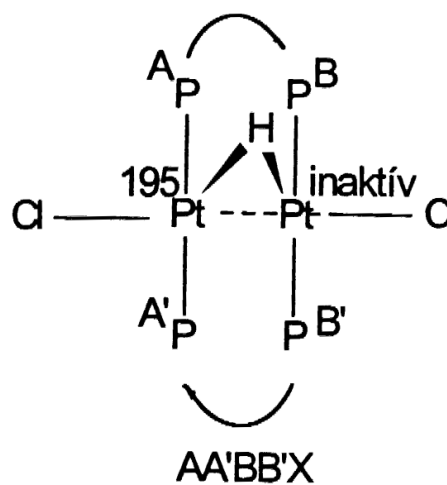
Az alábbi (2.24 és 2.25.1 ábrák) első példa kétmagvú Pt-biszfoszfin komplexek izotopomerjeinek foszfor spektrumaira vonatkozik, de elvileg hasonló képpel találkozhatunk más magok esetében is.

Megjegyzendő, hogy miután a másodrendű rendszerek egyes átmeneteinek betöltöttsége kicsi, elegendően nagy jel/zaj viszony szükséges észlelésükhöz.

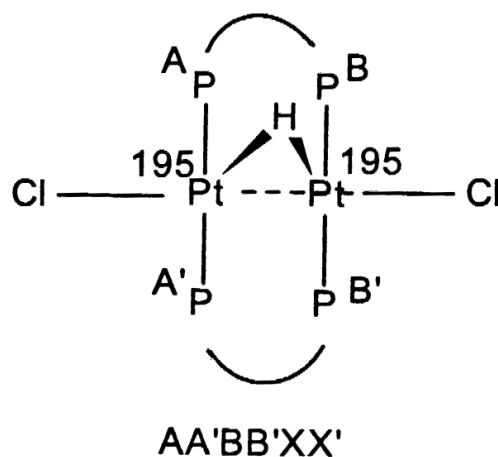
Izotopomerek eltérő spinrendszerei



M-H-M valószínűsége = $[(1-p)^2]$



M-H-M* valószínűsége = $[2p(1-p)]$

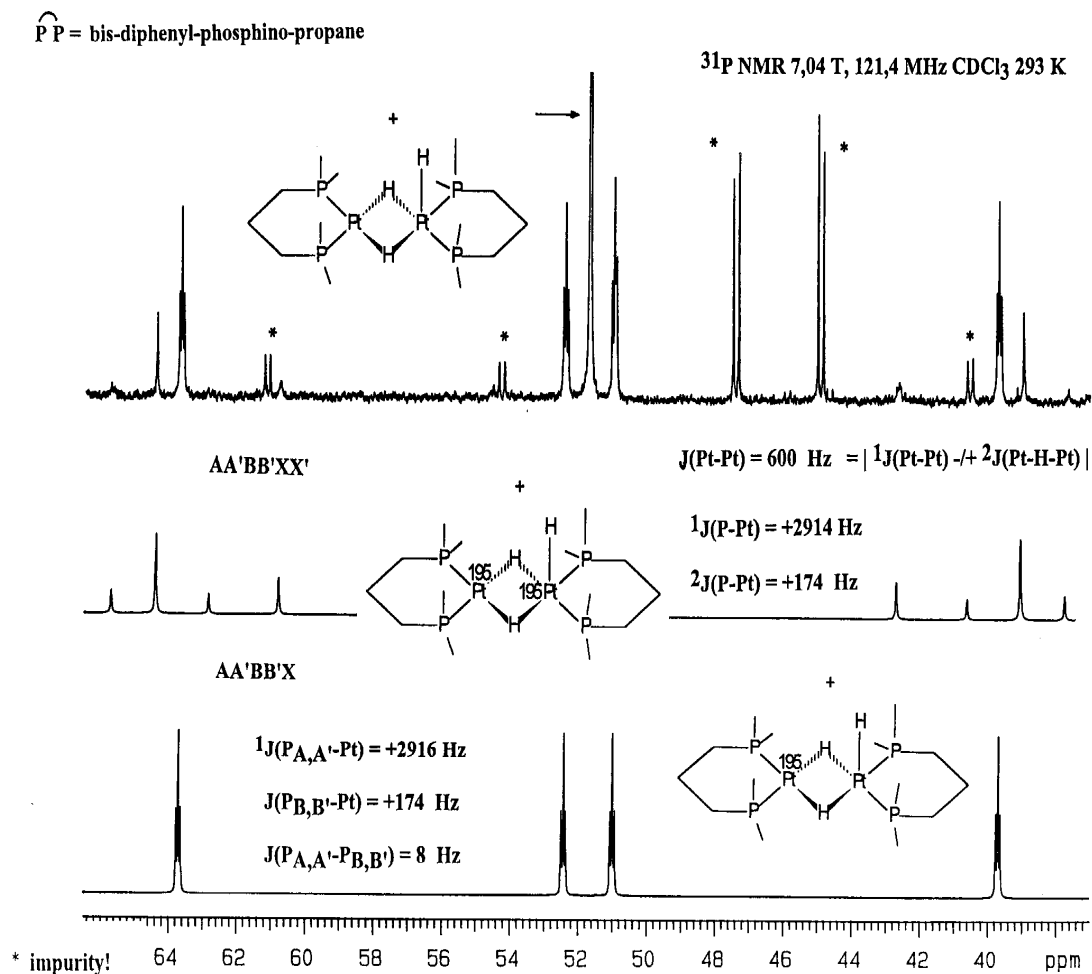


$\widehat{P-P}$ = bisz-difenil-foszfino-

M*-H-M* valószínűsége = $[(p)^2]$

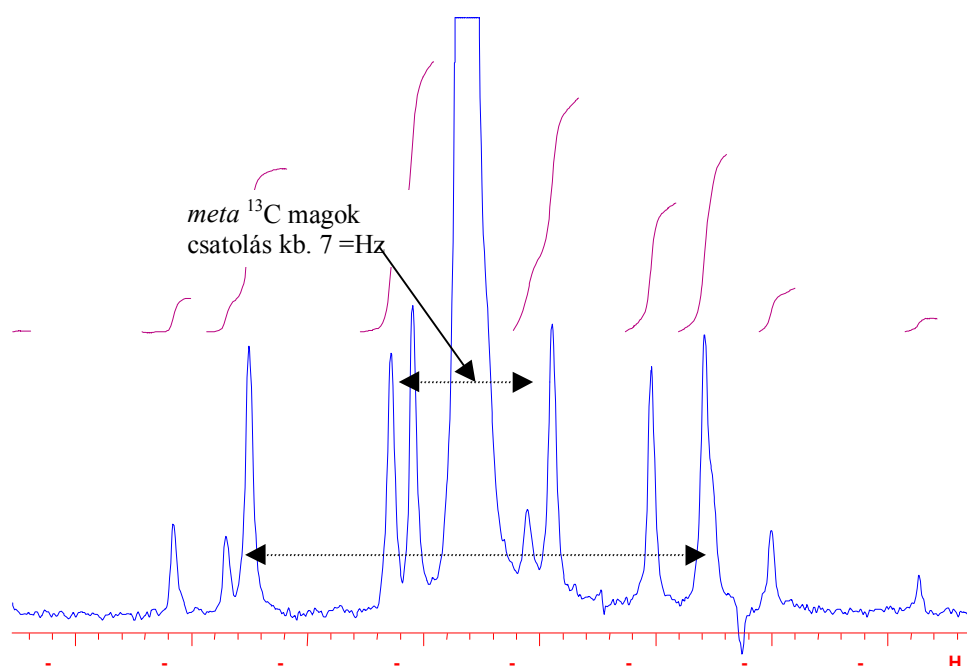
p = az **M** mag természetes bősége

2.24 ábra Pt izotopomerek esetén várható eltérő (másodrendű) spinrendszerek, az egyes speciesek valószínűsége a megadott képletek alapján számítható.



2.25.1 ábra Kétmagvú Pt biszfoszfin komplexek $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ spektrumai (a) kísérletileg mért (b) a két aktív Pt magot tartalmazó molekula számolt spektruma és (c) az egy aktív Pt magot tartalmazó molekula számolt spektruma

Ide kívánczik egy példa a már említett **igen magas felbontású** NMR (ultra high resolution) alkalmazásáról lassan relaxáló foszformag esetén, hiszen ebben az esetben is izotopomerek azonosítása segít bizonyos kötések igazolásában. Valójában elsősorban “türelemre” van szükség olyan felbontású és jel/zaj viszonyú spektrumok készítéséhez, amelyek tartalmazzák, pl. a ^{31}P - ^{13}C vagy ^{31}P - ^{15}N vagy ^{31}P - ^{29}Si csatolásoknak megfelelő szatellit vonalakat is. Ezt úgy kell érteni, hogy rendkívül gondosan beállított mágneses tér homogenitás mellett (ami esetenként sok időt igényelhet) nagyon hosszú (15-20 s) akvizíciós időket használunk.



2.25.2 ábra Egy trifenil-foszfín származék $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ spektruma, akvizíciós idő 10 s, a fővonal félértékszélessége kb. 0,3 Hz, a szatellit sávok a fenil gyűrűk *ipso*, *orto* és *meta* helyzetben ^{13}C izotópot tartalmazó izotopomerjeitől származnak. Példaként csak a *meta* helyzetben ^{13}C magot tartalmazó izotopomerek dublettjét jelöltük meg.

A szatellitek csatolási értékei (ezek elsősorban a P atom hibridizációjától és a csatoló ^{13}C pozíciójától függenek) és intenzitásai alapján meghatározható a foszfor maghoz kapcsolódó fenil gyűrűk száma is. Fontos alkalmazások továbbá az olyan magpárok, ahol az egyik mag csak nagyon nehezen mérhető, ilyenek, pl. a ^{29}Si - ^{15}N vagy a ^{31}P - ^{15}N . Ezekben az esetekben a megfelelő szatellitek megléte közvetlen bizonyítékot jelent a kérdéses kötés meglétére.

2.3.3 Az optikai tisztaság meghatározásának lehetőségei folyadékfázisban (^{31}P NMR) .

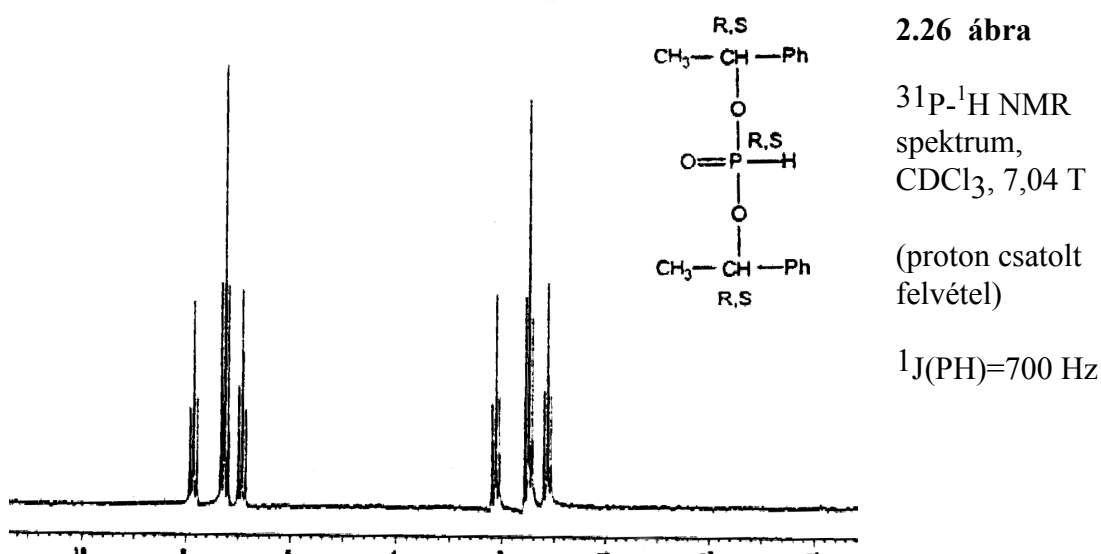
Enantioszelektív reakciók termékeinek elemzésénél alapvető fontosságú a termékek optikai tisztaságának meghatározása. A folyadékfázisú NMR spektroszkópiában, miután az eltérő enantiomerek azonos spektrumot szolgáltatnak, az eljárások hosszabb vagy rövidebb ideig élő diasztereomerek képzésén és detektálásán alapulnak. Ilyen lehetőséget

nyújtó eljárások a királis szolvatáló ágensek, a királis sift reagensek vagy a királis származékképzők használata^{9a}. Míg az első két esetben egyensúlyi rendszerekkel van dolgunk (és emiatt a tapasztalt felbontások mértéke nem túl nagy, hiszen a diaszterotóp viszony csak az egyensúly által meghatározott ideig áll fenn) addig a származékképzés esetében ez a korlát nem létezik.

Megemlítendő, hogy szilárdfázisú méréseknél akkor is van lehetőségünk az optikai tisztasági fok meghatározására, ha nincs előzetes származékképzés, de a *racemát*, *meso* és *tiszta* formák kristályai eltérőek, azaz ha a diasztereotóp viszony a kristályok között áll fenn^{9b}.

Említettük már, hogy a foszfor mag kémiai eltolódása érzékenyen reagál a mag közvetlen környezetében létrejövő igen kis változásokra is, emiatt alkalmas a létrejövő diasztereomerek megkülönböztetésére is.

Diasztereomerképzés királis származékképzés segítségével



A bemutatott példa PCl_3 és egy királis alkohol *racém* elegyének reakciójában képződött termékek ^{31}P spektrumát mutatja (2.26 ábra) annak illusztrálására, hogy a ^{31}P NMR spektroszkópia, a foszfor mag jelentős jel diszperziója miatt, kitűnő lehetőségeket nyújt ezen a területen is. Hasonlóan a 2.10a ábrán bemutatotthoz itt is három jelcsoportunk van (három triplétt), ami meg is van kétszerezve a 700 Hz-es foszfor-proton csatolás miatt. Miután két alkohol épül be (reagál a PCl_3 -mal) a

termékben három diasztereomer lesz, hiszen a P atom is királissá válik, ha a két szubsztituense eltérő konfigurációjú szénatomokat tartalmaz.

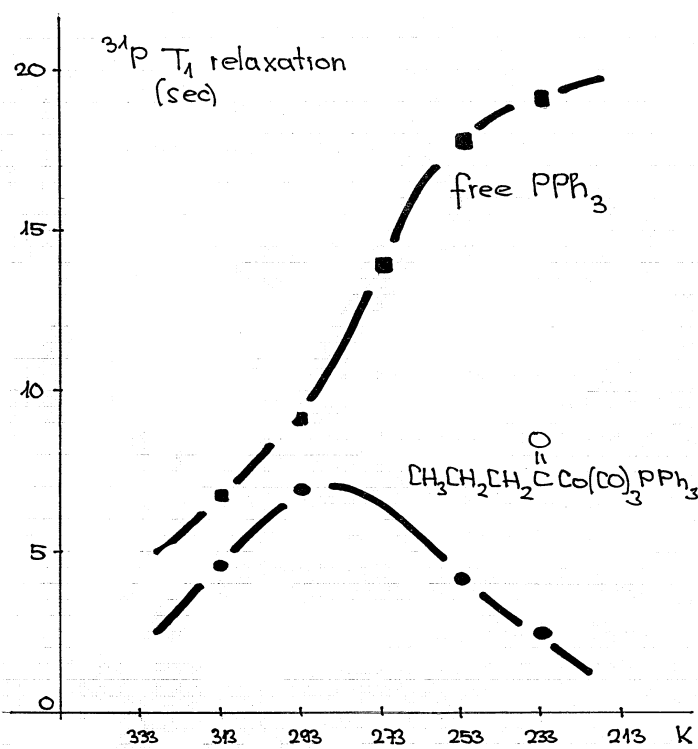
2.3.4 *A spin-rács relaxációs idő felhasználása a szerkezetazonosításban. ^{31}P $T_{1,2}$ relaxációs vizsgálatok.*

Közepes térerők esetében (7-9 T) a foszformagok relaxációját elsősorban a proton-foszfor dipoláris és a spin-rotációs hozzájárulások határozzák meg. A tapasztalt értékek, például a használt oldószer viszkozitásától függően is, igen széles határok között változnak. Ennek következtében minden olyan pulzus-szekvencia esetében, ahol T_1 vagy T_2 szerepet játszhat és különösen a mennyiségi meghatározásoknál célszerű értékeiket meghatározni. A fémekhez történő koordináció, különösen nagyobb térerők esetében, lényegesen megváltoztathatja az egyes hozzájárulások súlyát.

Szabad ligandum vs. koordinált foszfin T_1 ideje. Az eltérő mechanizmusok relatív súlya, a koordináció hatása ezekre.

Egyfogú ligandumok és komplexeik: az egyik leggyakrabban alkalmazott egyfogú foszfin ligandum, a trifenilfoszfin spin-rács relaxációs idejére igen eltérő értékeket közöltek az irodalomban*. Megvizsgáltuk a szabad trifenilfoszfin és egy koordinált species spin-rács relaxációs ideinek hőmérsékletfüggését. Míg a vizsgált tartományban szabad ligandumé folyamatosan emelkedett, ugyanakkor a koordinált foszfiné a hőmérséklet

* 2 és 32 másodperc közötti értékeket közöltek a térerőtől, az oldószertől és az oldat oxigénmentesítettségétől függően⁶.



2.27 ábra

A szabad trifenil foszfin és egy koordinált PPh₃ T₁ idejének függése a hőmérséklettől.

Oldószer: CDCl₃

Térerő: 7,04 T

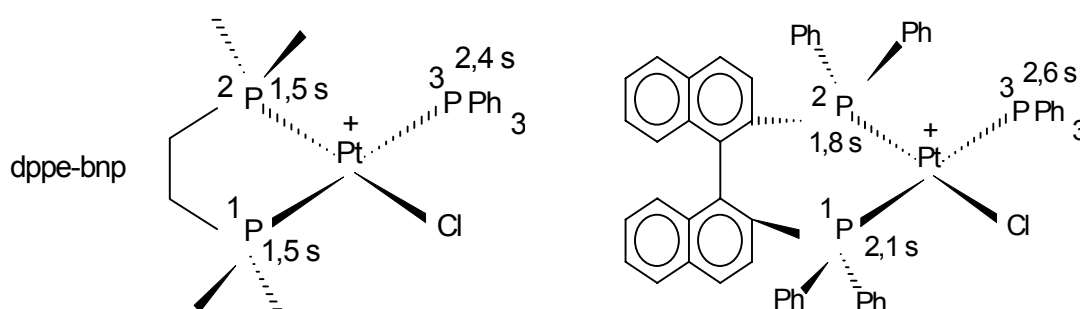
csökkenésével egy darabig nő, majd egy maximumon keresztül fokozatosan csökken (2.27 ábra). Mindez a spin-rotációs mechanizmus domináns voltát támasztja alá a szabad foszfinban.

Tanulmányoztuk **R-C=O-Co(CO)₃-PPh₃** és **R-Co(CO)₃-PPh₃** típusú kobalt komplexekben kötött PPh₃-ak T₁ ideit, ezek 6-8 másodperc körül változtak* mindkét csoportban. Az alkil származékok esetében minden esetben valamivel alacsonyabb értéket kaptunk, ami feltehetőleg a proton-foszfor dipoláris kölcsönhatás erősebb voltának tudható be, de a koordinált foszformagok relaxációját a fenti példában bemutatott módon már nem csak a dipoláros és spin-rotációs mechanizmusok határozzák meg, hanem a kémiai árnyékolás anizotrópiájából adódó tag is (lásd 1.4 pont). A szabad trifenilfoszfinra szilárdfázisú mérésekből származó kémiai eltolódás anizotrópia, $\Delta\sigma$ érték kb. 50 ppm, ezzel szemben a koordinált PPh₃ $\Delta\sigma$ értéke kb. 100-110 ppm. Ez a különböző térerőn felvett felvételek összehasonlításánál fontos szempont lehet, hasonlóan fontos lehet a relaxációs időállandó kimért hőmérsékletfüggése is, aminek

* A mérések minden esetben az inversion-recovery eljárással készültek, a paramágneses szennyezők eltávolításának bizonytalansága miatt az eltérő vegyületekre mért értékekből csak korlátozott érvényességű következtetések vonhatók le.

figyelembevételével növelhető a jel/zaj viszony alacsonyabb hőmérsékleten történő méréseknél.

Kétfogú foszfinok és komplexeik: már egyetlen fenilgyűrű alkilcsoportra való cseréje is jelentős mértékben csökkenti a T_1 időket a szabad ligandumokban is. Például a szabad difenil-foszfino-propánban, BDPP ban mért érték 3,6 másodperc (CDCl_3 , 7,04 T, 293 K), de koordinált formában minden esetben ennél alacsonyabb értéket mértünk. Vegyesen (egy és kétfogú ligandumok együtt) szubsztituált komplexekben is szignifikáns különbség marad a relaxációs időkből, ami a hozzárendelésben is segítséget jelent. Például a már bemutatott alábbi két komplex



esetében, a kémiai eltolódás mellett, a mért T_1 értékek is alátámasztották a hozzárendelést.

Irodalom:

1. M.Crutchfield, C.Dungan, J.Letcher, V.Mark and J. van Wazer: **P-31 Nuclear Magnetic Resonance**, Topics in Phosphorus Chemistry sorozat, 5. kötet, Interscience, London (1967)
2. **P-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis** (eds. Verkade and Quin) VCH Publisher, Inc. Weinheim (1987)
3. Pregosin and Kunz, **^{31}P and ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, NMR Basic Principles and Progress** (Diehl, Fluck and Kosfeld, eds.) Vol. 16. Springer Verlag, Berlin (1979)
4. **NMR and the Periodic Table**, R.K.Harris, J.D.Kennedy, W.McFarlane, Acad.Press., London (1978), Chp.10. p.309-342.

5. D.B.Chesnut in **P-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis** (eds. Verkade and Quin) VCH Publisher, Inc. Weinheim (1987) Chp.5. p.185.
6. C.J.Jameson in **P-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis** (eds. Verkade and Quin) VCH Publisher, Inc. Weinheim, 1987 Chp.6. p.205.
7. S.Pastor, J.Hyun, P.Odorasio, R.Rodebaugh, **J.Am.Chem.Soc.**, 110, 6547 (1988)
8. (a) A.Allerhand, R.Addleman and D.Osman, **J.Am.Chem.Soc.**, 107, 5809 (1985) (b) B.Wrackmeyer, E.Kupce, **Z.Naturforsch.** 53b, 411-415 (1998)
9. (a) D.Parker, **Chem.Rev.**, 91, 1441 (1991) (b) G.Szalontai, J.Bakos, S.Aime, R.Gobetto, **Solid State NMR**, 2, 245 (1993)

2.4 ^{57}Fe , ^{77}Se , ^{103}Rh , ^{119}Sn , ^{195}Pt :

^{57}Fe NMR: a mag általános tulajdonságai: spinkvantumszám=1/2, rezonanciafrekvencia 7,04 Tesla térerő esetén 9,693 MHz, természetes bőség= 2,2 %, $\gamma = 0.869 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mindez rendkívül gyenge, kb. $4,2 \cdot 10^{-3}$ szoros érzékenységet eredményez a ^{13}C -hez viszonyítva.

Mérési lehetőségek: A ^{57}Fe alkalmas arra is, hogy hacsak felületesen is, de áttekintsük az alacsony γ értékű és ezáltal alacsony frekvencián rezonáló magok általános problémáit. Ezeket a magokat még a szokatlanul lassú relaxáció is sújtja, ami elsősorban szintén alacsony Larmor frekvenciájuknak köszönhető. Az elmondottak tehát többé kevésbé érvényesek pl. a ródiumra is (lásd később).

Gyakorlatilag csak FT eljárással mérhetőek, közvetlen detektálásuk általában 10-12 mm-es mintacsőben, lehetőleg nagy térerőn történik. A korai 1D mérések nagyobb része az ún. steady-state eljárással történt, ami valójában egy nem-egyensúlyi állapot fenntartását jelenti a megkívántnál rövidebb relaxációs szünetek közbeiktatásával. A kapott érzékenységnövekedés az egyensúlyi méréshez képest T_2/T_2^* -vel arányos. Nagyobb és stabilabb mágneses terek esetében ez az előny gyakorlatilag eltűnik.

A két évtizeddel ezelőtt kifejlesztett polarizáció-átvitelen (pl. 1D INEPT) vagy az ún. indirekt detektáláson alapuló 2D eljárások segítségével azonban lényegesen megnőtt ezen magok kimutathatóságának alsó határa. Ez utóbbiak alkalmazásának feltétele azonban, mint már tudjuk, hogy mérhető csatolásuk létezen valamilyen jól mérhető maggal (pl. ^1H , ^{31}P). Szerencsére már viszonylag kis értékű csatolások is megfelelnek, ugyanakkor számolni kell a csatolás mértékével fordítottan arányos evolúciós idők alatt a mért magon bekövetkező jelvesztéssel is.

Referenciavegyülete a (0) oxidációs fokú magokra a $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{II})$ magokra pedig a ferrocén (ez utóbbi szinte az egyetlen könnyen mérhető vas(II) vegyület).

Kémiai eltolódás: a teljes tartomány kb. 10000 ppm, a szerkezeti hatásokból (oxidációfok) eredő felbontás jelentős, ezért molekulaszervezet-meghatározásokra elvileg kiválóan alkalmas. Ezen belül a következő hatásokkal kell elsősorban számolni: (i) szubsztituens elektronegativitás (ii) halogén hatás, az eddigi tapasztalatok az ún. normál halogénfüggést ($\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$) erősítették meg $\text{Fe}(\text{II})$ komplexekben, szterikus hatások (iii) és (iv) természetesen a koordináció okozta hatások

igen jelentősek. Jelenleg még nincs általánosan elfogadott elméleti leírás az eltolódásokra.

Csatolások: az eddig észlelt csatolások 0,5 és 150 Hz között vannak, a legnagyobbak a foszforral létrejövők, ezeket használhatjuk ki a polarizáció-átvitelen alapuló egy- és kétdimenziós eljárásokban.

Spin-rács relaxáció: mint említettük általában igen lassú (5-70 sec még 9 T térerő mellett is), emiatt célszerű a spektrumokat protikus (csak részlegesen deuterált) oldószerekben felvenni, ami növeli az intermolekuláris dipól-dipól hozzájárulás mértékét és ezáltal gyorsítja a mag relaxációját.

Irodalom:

1. R.Benn: Iron to Osmium in **Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance** (ed. P.S.Pregosin), Elsevier, Oxford (1991), p.102-138.
2. W.v.Philipsborn, **Pure & Applied Chem.**, 58, 513-528 (1986)

^{77}Se NMR: a mag általános tulajdonságai: spinkvantumszám = 1/2, rezonanciafrekvencia 7,04 Tesla térerő esetén 19,091 MHz, természetes bőség = 7,58 %, $\gamma=5,1, *10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mindez igen kellemes, kb. 2.98-szoros érzékenységet eredményez a ^{13}C -hez viszonyítva.

Mérési lehetőségek: FT eljárással közvetlenül is jól mérhető, több referenciavegyülete létezik, tehát egyik sem az „igazi”, pl. H_2SeO_3 , SeOCl_2 vagy a Me_2Se . Ez utóbbi 60 %-os oldatát szokták használni, bár mérgező és kellemetlen szagú, ráadásul 58 °C-on forr. Alkalmasabbnak tűnik a $(\text{C}_{14}\text{H}_{29})_2\text{Se}$, ennek eltolódása + 162,3 ppm a Me_2Se –hez képest.

Figyelemmel érdemes lenni a következőkre: (i) jelentős a kémiai eltolódások oldószer- és hőmérsékletfüggése, 0,4 ppm/ K értéket is tapasztaltak (ii) a legnagyobb elérhető NOE növekedés nem túl jelentős, 2,61.

Kémiai eltolódás: a teljes tartomány kb. 1500 ppm, a szerkezeti hatásokból eredő felbontás tehát itt is nagy, ezért molekulaszervezet meghatározásokra alkalmas, de ilyen célú használata eddig nem volt jelentős. A következő hatásokkal kell elsősorban számolni a paramágneses hozzájárulást leíró kifejezésen belül: (i) szubsztituens elektronegativitás (ii) szterikus hatások (iii) a mag szimmetria változásai (iv) az atom d pályáinak részvétele π kötésekben. Sok a hasonlóság a ^{31}P eltolódásokkal,

ami a főbb trendeket illeti, érzékenysége az elektromos töltések jelenlétére azonban sokkal nagyobb.

Empirikus számítások: korrelációk ismeretesek, érvényességük azonban, mint általában, egy adott vegyületcsaládra korlátozott.

Csatolások: sok adattal rendelkezünk elsősorban a protonnal, ^{13}C -vel és a ^{31}P -vel történő csatolásokra vonatkozóan, ezek szerencsére gyakran közvetlenül is leolvashatóak a megfelelő spektrum szatellit vonalaiból. Hasonlóan más magános párral rendelkező magokhoz jellemző, hogy a vicinális és geminális protonokkal a csatolás általában pozitív, a magános pár elvesztése pedig jelentősen növeli az egykötéses szén-szelén csatolás mértékét, amely azonban még így is negatív marad. A legnagyobb mennyiségű adat a szelén-foszfor csatolásokra vonatkozik, számos sztereokémiai alkalmazással.

Spin-rács relaxáció: a jelenlegi kevés adat is arra utal, hogy a dipoláris hozzájárulás jelentős, azt mondhatjuk, hogy nagyjából a ^{31}P -hez hasonló viselkedés várható el.

Irodalom:

1. **NMR and the Periodic Table**, R.K.Harris, J.D.Kennedy, W.McFarlane Acad.Press., London (1978), Chp.10. p.402-418.
2. H.Duddeck, **Prog.Nucl.Magn.Reson.Spectroscopy.**, 27, 1 (1995)
3. J.Mason (ed), **Multinuclear NMR**, McFarlane and McFarlane p.421 chp.15. Plenium Press, london, 1987.

^{103}Rh NMR: a mag általános tulajdonságai: spinkvantumszám = $1/2$, rezonanciafrekvencia 7,04 Tesla térerő esetén 9,442 MHz, természetes bőség = 100 %, , mindez nagyon jól hangzik, mégis a nagyon alacsony giromágneses állandója, $\gamma = -0,842 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mindössze 0,177 -szeres érzékenységet eredményez a ^{13}C -hez viszonyítva. Általában külön erre a célra kifejlesztett mérőfejet használnak mérésére.

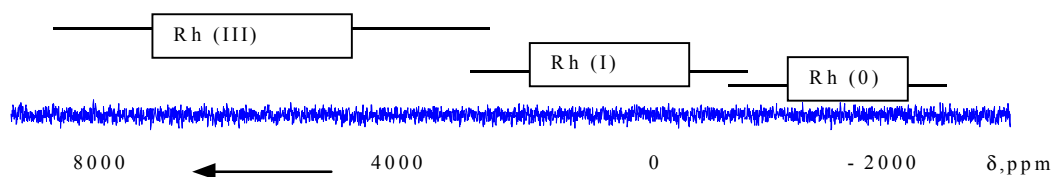
Mérési lehetőségek: eredetileg (először csak 1979-ben) az ún. INDOR technikával indirekt módon mérték hagyományos (CW) készülékeken. FT eljárással közvetlenül is mérhető, igazán alkalmas referenciavegyülete nincs, egyre gyakrabban használják a fém ródiomot, vagy a SiMe_4 -hez viszonyított indirekt referenciát, $\Xi = 3\,160\,000 \text{ Hz}$, ha a TMS rezonancia 100 MHz.

Figyelemmel kell azonban lenni a következőkre: (i) nagyon jelentős a kémiai eltolódások hőmérsékletfüggése, emiatt mindig szabályozott hőmérséklet mellett célszerű felvenni a spektrumokat (ii) a legnagyobb elérhető NOE növekedés a negatív γ miatt valójában csökkenés, ami bizonyos mértékű dipól-dipól hozzájárulás esetén a jel törlődéséhez is vezethet, emiatt célszerű vagy ún. kapuzott lecsatolással felvenni a spektrumokat, vagy valamilyen módon növelni az egyéb mechanizmusok hányadát a teljes relaxációban.

Jelentős érzékenységnövekedés érhető el az INDOR eljárás mellett az ún. polarizáció-átviteli technikákkal (INEPT, Quadriga, DEPT, inverz INEPT)^{1,2}, aminek azonban feltétele, hogy mérhető csatolás legyen valamely proton vagy foszfor és a kérdéses ródiom atom között. A polarizáció-átvitel hatékonysága elvileg jó, hiszen a két giromágneses hányados aránya proton esetében 31,5. A gyakorlatban problémát jelenthet, hogy mindkét magra szükséges ismernünk a 90° fokos pulzusok hosszát, ez általában nem jelent gondot a proton esetében, de gyakran csak nehezen lehet megmérni a ródiom pulzushosszat a rossz érzékenység és a jelek bizonytalan helyzete miatt. Az alacsony Larmor frekvencia miatt a ródiom pulzusok általában lényegesen hosszabbak, mint egy szén vagy foszfor pulzus, emiatt az adott, korlátozott rádiófrekvenciás adóteljesítmény mellett a teljes spektrumnak csak kis része gerjeszthető, ezért csak a hordozóhoz közel eső jelekre várható jó átvitel. Mindez csak akkor lehetséges, ha jó közelítéssel ismerjük a ródiom jel helyét.

A leghatékonyabb eljárás azonban kétségtelenül a kétdimenziós inverz INEPT metódus, amely proton vagy foszfor detektáláson alapul, így az érzékenységnövekedés például a proton detektált kísérlet esetében kb. 5600 -szoros.

Kémiai eltolódás: a teljes tartomány kb. 10-12000 ppm, a szerkezeti hatásokból eredő felbontás jelentős, molekulaszervezet meghatározásokra azonban inkább csak elvileg alkalmas, az eltérő oxidációfokú atomokra jellemző tartományok némileg átfednek. A következő hatásokkal kell elsősorban számolni: (i) szubsztituens elektronegativitás (ii) szterikus hatások (iii) a koordinációs száma és a (iv) a atom d pályáinak részvétele π kötésekben. Jelentős lehet esetéenként a ródiomhoz kapcsolódó ligandumok (pl. ^{35/37}Cl) által kiváltott izotópeltolódás is. A külső koordinációs szférában levő ligandumok hatása is számottevő lehet. A ligandumok elhelyezkedése is tükröződik a mért értékekben, pl. *cisz* → *transz* átmenet mindig (legalábbis eddigi ismertek alapján) nagyobb frekvenciák felé tolja el a jelet.



Empirikus korrelációk: számos ilyen ismeretes, többnyire a koordinációs szférába került ligandumok száma és jellege és a ródium eltolódások között találtak ilyeneket.

Csatolások: a legtöbb közölt adat itt is a foszforral, a fluórral, és a szénnel mind leggyakoribb ligandumokkal és részben a protonnal való csatolásokra vonatkozik. A negatív γ érték miatt az egykötéses csatolási állandó pozitív γ -jú magokkal (^1H , ^{13}C , ^{31}P ... stb.) negatív, negatív γ -júakkal (pl. ^{125}Te) viszont pozitív. Mint láttuk a foszforral foglalkozó részben, az egykötéses foszfor-ródium csatolás értékei igen érzékenyen tükrözik a ródium körüli koordináció jellegét (síknégyzetes, oktaéderes, trigonális-bipiramis, stb.). Ezen csatolási állandók meghatározása céljából azonban csak ritkán veszünk fel ródium spektrumot hiszen ezek sokkal gyorsabban hozzáférhetőek a ^{19}F , ^{31}P , ... stb. spektrumokból.

Spin-rács relaxáció: már említettük, hogy gyakran igen lassú (0,5 - 90 sec), ami komoly gátját jelenti a közvetlen méréseknek. Ennek oka, hogy ilyen alacsony frekvencián az általában hatékony dipoláris mechanizmus csak elhanyagolható szerepet játszik a teljes relaxációban. Az eddigi mérések szerint a domináns mechanizmus a kémiai árnyékolás anizotrópiájából adódó hozzájárulás, amely a térerő második hatványával arányos. Ami azt is jelenti, hogy nagyobb térerőn mérve lényegesen kisebb a probléma. 9.4 T körül ($\nu(\text{Rh})=12,6$ MHz) ez már 1-10 másodperc közé eső T_1 értékeket jelent közepes nagyságú molekulák esetében. Elvileg, különösen a lassabban relaxáló kvadrupól magokkal, a skaláris csatoláson keresztüli hozzájárulás is fontos szerepet játszhat, különösen ha csatolás mértéke jelentős, de eddig erre kevés a kísérleti bizonyíték.

Irodalom:

1. **NMR and the Periodic Table**, R.K.Harris and B.E.Mann
Acad.Press., London (1978), Chp.10. p.309-342.
2. W.v.Philipsborn, **Pure & Applied Chem.**, 58, 513-528 (1986)
3. B.E.Mann, **Rhodium-103 in Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance**
(ed. P.S.Pregosin), Elsevier, Oxford (1991), p.177-215.

$^{117,119}\text{Sn}$ NMR: az egyik legtöbbet tanulmányozott „hetero” mag, három mágneses izotópja is van, amelyet közül a 119-es rendelkezik a legkedvezőbb tulajdonságokkal, ezért a közölt eredmények döntő többsége is erre a magra vonatkozik. Velük csatoló magok spektrumaiban a nagyon hasonló 117-es ($\gamma = -9,53 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$) miatt két, némileg eltérő szatellit párral kell számolni.

^{119}Sn : A mag általános tulajdonságai: spinkvantumszám = 1/2, rezonanciafrekvencia 7,04 Tesla térerő esetén 111,817 MHz, természetes bőség = 8,58 %, $\gamma = -9,97 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mindez igen kellemes, kb. 25 - szörös érzékenységet eredményez a ^{13}C -hez viszonyítva.

Mérési lehetőségek: mind CW mind FT eljárással közvetlenül is jól mérhető.

Célszerű figyelemmel lenni a következőkre: (i) a legnagyobb elérhető NOE növekedés -1,34, ami bizonyos mértékű dipól-dipól hozzájárulás esetén a jel törlődéséhez is vezethet, emiatt mindig az ún. kapuzott lecsatolással érdemes felvenni a spektrumokat, mert az elérhető jelintenzitás növekedés elhanyagolható, viszont nagy a jel eltűnésének veszélye (ii) a több Sn magot tartalmazó vegyületek spektrumait gyakran komplikálják az ön-ön csatolások, míg azonban a ^{119}Sn - ^{117}Sn csatolások mértéke általában elsőrendű ön spektrumot eredményez, addig a ^{119}Sn - ^{119}Sn csatolások többnyire másodrendűt.

Kémiai eltolódás: a teljes tartomány mintegy 2000 ppm. Általánosan elfogadott referencia vegyülete a Me_4Sn 5 %-os oldata, annak ellenére, hogy eléggé a skála közepén van. Erre a vegyületre Ξ értéke 37 290 665 Hz. A következő hatásokkal kell elsősorban számolni: (i) szubsztituens elektronegativitás (ii) az ön körüli vegyértékszögek változása (iii) ΔE (szingulett - triplett elektron átmenet) változásai (iv) az elektromos tér hatásai (v) az atom $d\pi$ - $p\pi$ pályáinak átfedése (vi) a nagy tömegű atomok hatása és (vii) az ön koordinációs számának változása.

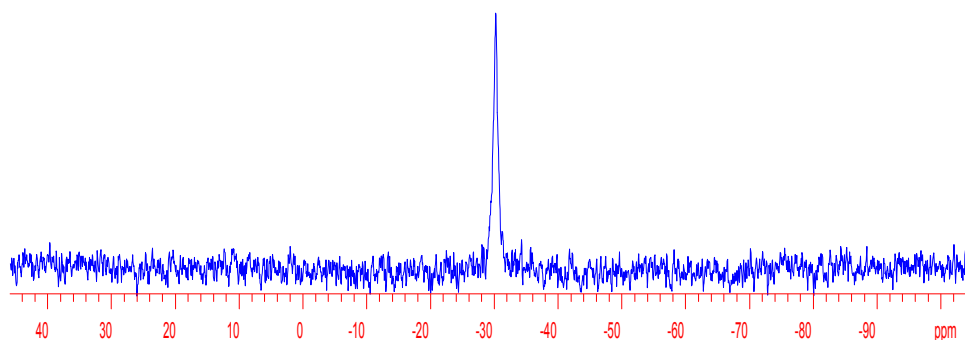
Empirikus számítások: számos korreláció ismeretes, érvényességük azonban, mint gyakran, korlátozott.

Csatolások²: elméleti megfontolások alapján az ön csatolások esetében a szénhez hasonló viselkedést lehet elvárni, azzal a nem elhanyagolható különbséggel, hogy a negatív γ miatt az összes előjel ellentétes lesz és abszolút értékek lényegesen nagyobbak lesznek, mert az ön esetében a s(o) tényező (Fermi kontakt tag) lényegesen nagyobb. A kísérletileg mért értékek valóban alátámasztják ezt.

Részletes tanulmányok kimutatták azt is, hogy a $^2\text{J}(\text{SnCH})$ csatolások értéke elég jól számolható az ön körüli szubsztituensekre vonatkozó additív tagokból.

Az egykötéses $^{119}\text{Sn}-^1\text{H}$ csatolások (-) 1700-3000 Hz, az $^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}$ csatolások (-) 200-700 Hz, az $^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}$ csatolások 300-1800 Hz, az $^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}$ csatolások (+) 50-2400 Hz, és az $^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}$ csatolások 20-5500 !! Hz tartományban vannak. Hasznos információt jelentenek a kétkötéses $^{119}\text{Sn}-\text{M}-^{31}\text{P}$ csatolások a két ligandum térhelyzetére vonatkozóan. Már említettük a 2.3 pontban, hogy például síknégyzetes Pt(II) komplexek esetén a *transz* csatolások értéke elérheti a 4200 Hz-et is, de *cisz* térhelyzet esetében csak 200 Hz körül van.

Példaként egy Pt-foszfin- SnCl_3 komplex spektrumát mutatjuk be, amelyet annak igazolására vettünk fel, hogy az eredetileg a platinához koordinált SnCl_3^- anion kilépett a koordinációs szférából és ellenionként szerepel.



2.28 ábra Egy $[\text{Pt}(\text{II})(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2]^{2+} 2\text{SnCl}_3^-$ komplex ^{119}Sn NMR spektruma. Referencia Me_4Sn , térerő 7,04 T, 293 K. Tranziensek száma 1000. $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ kétfogú foszfin ligandum. (Az SnCl_2 ónjele -236 ppm-nél van THF-ben.)

Mind a tapasztalt kémiai eltolódásérték, mind a Pt szatellitek hiánya nem koordinált SnCl_3^- ion jelenlétét igazolja. A jel szokatlanul nagy félértékszélessége (~ 90 Hz) a nagy egykötéses $^{119}\text{Sn}-^{35}\text{Cl}$ csatolás (~ 470 Hz) miatt hatékonyá váló skaláris csatolási mechanizmus következménye is lehet (lásd 1.4 pont), de lehet egy gyors egyensúly is az ok.

Spin-rács relaxáció: az ón atomok ligandumaitól függően igen eltérő mechanizmusok játszhatnak hatékony szerepet. Gyakori a spin-rotációs hozzájárulás, de a halogénszármazékokban jelentős, pl. a skaláris csatoláson keresztüli relaxáció is.

Irodalom:

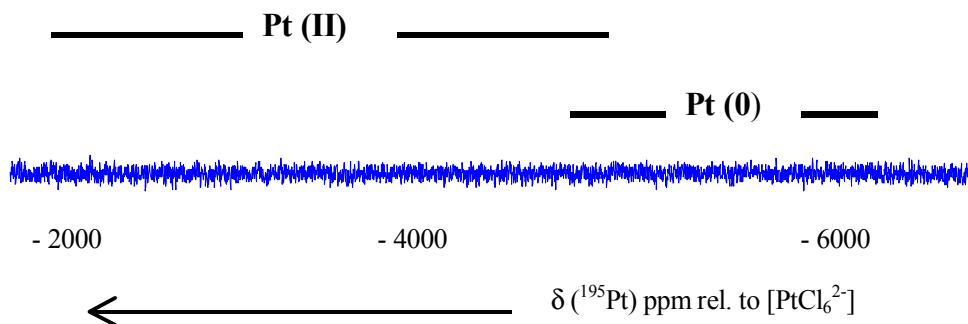
1. **NMR and the Periodic Table**, R.K.Harris, J.D.Kennedy, W.McFarlane Acad.Press., London (1978), Chp.10. p.309-342.
2. **Advanced Applications of NMR to Organometallic Chemistry** (eds. M.Gielen, R.Willem, B.Wrackmeyer) B. Wrackmeyer. chp.4 p.87, Wiley, Chichester (1996)

^{195}Pt NMR: A mag általános tulajdonságai: spinkvantumszám = $1/2$, rezonanciafrekvencia 7,04 Tesla térerő esetén 64,497 MHz, természetes bőség = 33,7 %, $\gamma = 5,75 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ami 19,1-szeres érzékenységet eredményez a ^{13}C -hez viszonyítva.

Mérési lehetőségek: FT eljárással könnyen mérhető, nincs igazán alkalmas referenciavegyülete, sokan^{2,3} a PtCl_6^{2-} aniont használják erre a célra (bár hosszabb állás során elbomolhat és nagy a hőmérsékletfüggése is!), $\Xi = 21\,496\,770 \text{ Hz}$. Mások¹ azonban alkalmasabbnak találtak egy kisebb abszolút frekvenciát $\Xi = 21.400 \text{ MHz}$ -et kinevezni nullának, mert ehhez képest a legtöbb eltolódás pozitív, így pl. a PtCl_6^{2-} 4521 ppm (7.04T, $\Xi = 64.490\,310 \text{ MHz}$) vagy a szintén használt PtCl_4^{2-} 2887 ppm (7.04T, $\Xi = 64.375\,000 \text{ MHz}$) ezen a skálán. Az előbbi megoldás egyelőre elterjedtebb az irodalomban. Gyakran gondot jelent a keresett jel megtalálása a rendkívül széles spektrumban. Ha nem tudjuk közelítőleg sem a jel helyét, akkor kénytelenek vagyunk az egész lehetséges tartományt letapogatni, ami a hordozó frekvencia léptetésével megoldható. Figyelemmel kell lenni azonban arra is, hogy az egyes lépéseknél ismételten hangoljuk a mérőfejet a magra, különben előfordulhat, hogy nem találjuk meg a jelet.

Kémiai eltolódás: a teljes tartomány kb. 16000 ppm, alapvetően itt is paramágneses tagnak köszönhetően. A következő hatásokkal kell elsősorban számolni: (i) síknégyzetes és oktaédres komplexekben a „keményebb” ligandumok, pl. Cl^- és donor oxigének nagyobb frekvenciák felé tolják el a jelet a „lágyabbakhoz”, pl. kén, arzén vagy foszfor, képest (ii) a csökkenő oxidációs fok következtében a jel alacsonyabb frekvenciák felé tolódik el (iii) geometriai vagy térszerkezeti hatások nagyságrendje 10-100 ppm.

Jelentős a kémiai eltolódások hőmérsékletfüggése (1,1 ppm/K), igen jól mérhető izotóp eltolódásokat észleltek a klór izotópok koordinálódása



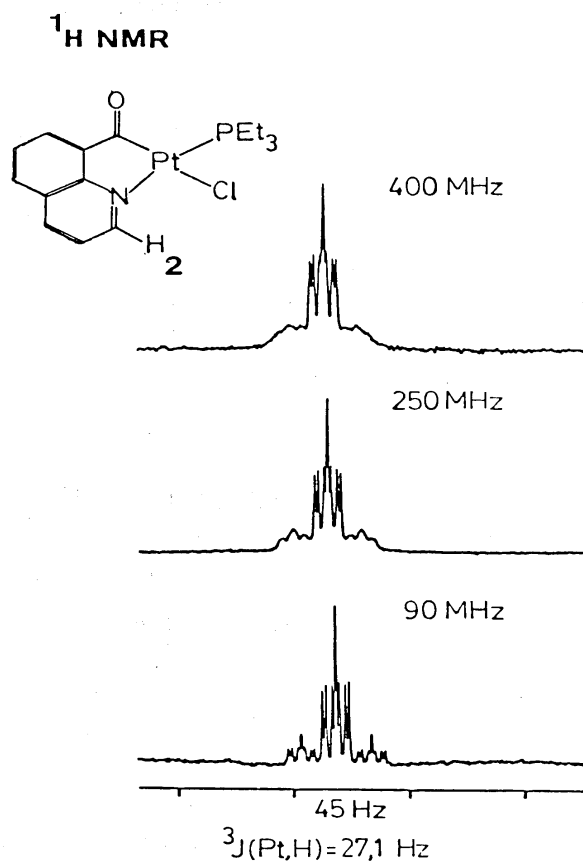
következtében, de még a kétkötéses deutérium izotóp eltolódások is 1 ppm/D atom nagyságúak.

Empirikus számítások: számos korreláció ismeretes, érvényességük azonban, mint általában, korlátozott.

Csatolások: értéküket alapvetően a Fermi kontakt-tag határozza meg. Az egykötéses redukált csatolások általában pozitív előjelűek. Óriási irodalma van a foszfor-platina csatolásoknak, a korábban leírt *transz* hatás igen jól kihasználható a fém körüli ligandumok helyzetének felderítésére. Nagyságuk általában 2000 és 6000 Hz között változik. Nehezebb magokkal azonban még ennél is nagyobb értékeket kaphatunk az egykötéses csatolásokra, pl. a ^{195}Pt - ^{119}Sn csatolások értéke 11000 – 16000 Hz között változhat.

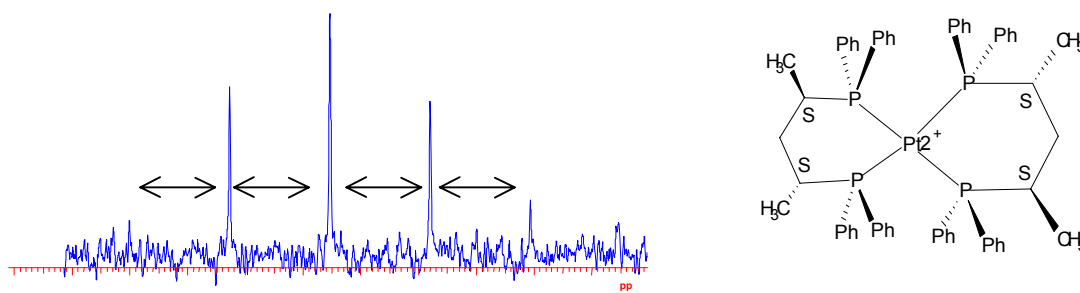
Spin-rács relaxáció: szilárdfázisú mérésekből ismertté vált árnyékolási anizotrópia értékek alapján világossá vált, hogy az árnyékolási anizotrópia hozzájárulás a platina relaxációs időkhöz már közepes térerőknél is jelentős lehet, különösen síknégyszetes koordináció esetén. Ez kedvezően csökkentheti a relaxációs szünetek értékét (T_1 hatás), ugyanakkor, ha túlzott mértékű, akkor jelentős jelszélesedésekhez vezethet (T_2 hatás). Ennek megfelelően az észlelt félértékszélességek néhány Hz-től néhány száz Hz-ig terjednek, igaz az utóbbiakért általában kvadrupól magok (ligandumok) a felelősek. Példaként a hatékony CSA mechanizmus igazolására háromkötéses Pt-H csatolások okozta szatellitek félértékszélességeinek térerőfüggését mutatjuk be ^1H spektrumokon (2.29 ábra).

Mint látható a szatellit jelek szélessége a térerővel együtt nő, ugyanakkor a középső vonalak (ezek nem csatolnak a jelentős kémiai árnyékolási anizotrópiával rendelkező platina-195 maggal) félértékszélessége nem változik.



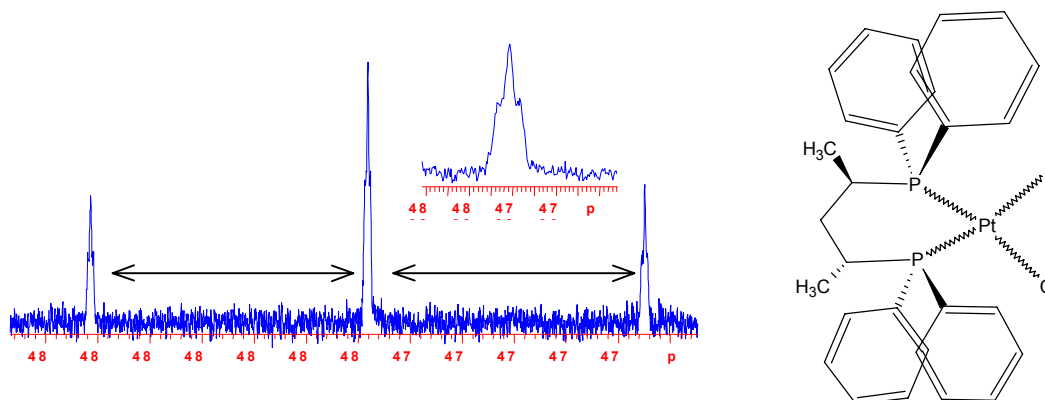
2.29 ábra ^1H NMR spektrumok. A kémiai árnyékolási anizotrópia indukálta relaxáció hatása a ^{195}Pt szatellitjek jelszélességére az alkalmazott térerő függvényében.

Példák: néhány Pt(II) komplex spektrumát mutatjuk be, az elsőben a spektrum információtartalma (négy azonos foszfor kötődik a platinához, emiatt papunk egy kvintett jelet) közvetlenül leolvasható (2.30 ábra).



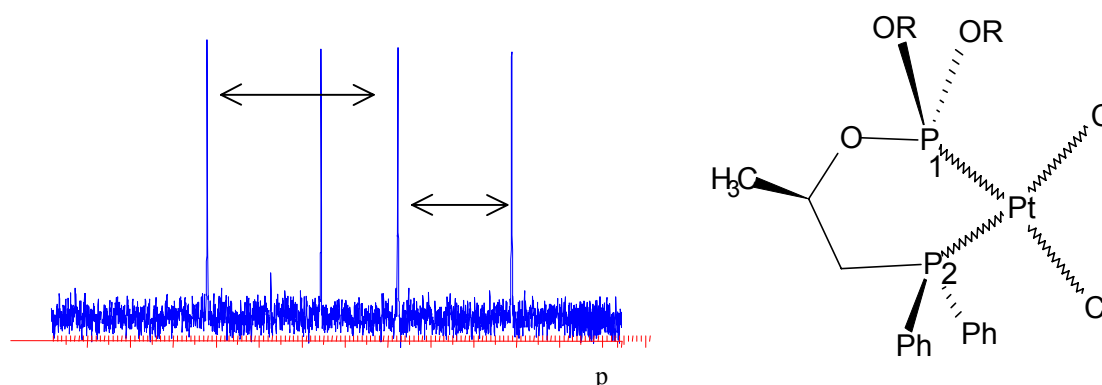
2.30 ábra $[\text{Pt}(\text{S},\text{S}\text{-BDPP})_2]^{2+}$ komplex $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ spektruma, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 2233 \text{ Hz}$, oldószer CD_2Cl_2 , 293 K, 4000 tranziens, felvételi idő 8 óra. Besugárzási frekvencia (hordozó) = 64.331 MHz .

A második példában a spektrum (2.31 ábra) a várt triplétt vonalainak további finomfelhasadását mutatja, ami (a foszfor spektrumban nem észleltük ezt a jelenséget, de a platina érzékenyebb az izotópeffektusokra) a 35 és 37-es klórizotópok okozta eltolódáskülönbségnek tulajdonítható.



2.31 ábra $[\text{Pt}(\text{S,S-BDPP})(\text{Cl})_2]$ komplex $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ spektruma) D_2O -ban 293 K-en felvéve, $^1J(\text{Pt,P})=3419$ Hz. Besugárzási frekvencia (hordozó) = 64.374280 Hz. ($\Xi = 21.4$ MHz (100 MHz TMS) referenciához képest).

A harmadik példa egy olyan vegyület spektruma, amelyben egy foszfit $\text{P}(\text{OR})_3$ és egy foszfin $\text{P}(\text{R})_3$ foszforatom koordinálódik a platínához két klóratommal szemben. Ennek megfelelően nagyok a $^1J(\text{Pt-P})$ csatolási állandók, a foszfit csoporté különösen, mert ott az elektronegatív oxigén atomok tovább növelik a *transz* hatást.



2.32 ábra $[\text{Pt}(\text{P}(\text{O})_3\text{P}(\text{R})_3)(\text{Cl})_2]$ komplex $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ spektruma) CD_2Cl_2 -ben 293 K-en felvéve, $^1J(\text{Pt,P}_1)=5761$ Hz. $^1J(\text{Pt,P}_2)=3487$ Hz Besugárzási frekvencia (hordozó) = 64.490310 Hz a $\Xi = 21.4$ MHz referenciához (100 MHz TMS) képest.

Így a nagyobb rendelhető a $P(OR_1)(OR_2)_2$ foszforhoz, a kisebb pedig a $P(R_1)(R_2)_2$ foszforhoz. A jel félértékszélességek is jelentősek a viszonylag gyors relaxáció miatt, ami rövidebb relaxációs szünetek beiktatását teszi lehetővé.

Irodalom:

1. **NMR and the Periodic Table**, R.K.Harris, J.D.Kennedy, W.McFarlane Acad.Press., London (1978), Chp.10. p.309-342.
2. P.S.Pregosin, **Coord.Chem.Rev.** 44, 247 (1982)
3. R.Benn and A.Rufinska, **Angew.Chem.** 98 851 (1986)
4. **Pt(0)-P vegyületek relaxációja**: R.Benn, H.Büch and R.D.Reinhardt **Magn.Res.Chem.** 23, 559 (1985)
5. P.S.Pregosin: **Nickel to Platinum in Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance** (ed. P.S.Pregosin), Elsevier, Oxford (1991), p.216-244.

3. Kvadrupoláris magok ($I > 1/2$) vizsgálata (elmélet és alkalmazási példák)

Ma már szinte minden készülék rendelkezik olyan szélessávú mérőfejjel, amely lehetővé teszi a legtöbb mag közvetlen mérését, más kérdés, hogy mely magok tulajdonságai engedik ezt meg és ismét más kérdés, hogy a viszonylag jól mérhető magok esetében is mikor érdemes a spektrumot felvenni, másként fogalmazva, mikor szolgáltat a spektrum olyan információt, amely a molekulában fellelhető egyéb $1/2$ -es spinű magok spektrumaiból nem derül ki. Mindenesetre gyakrabban, mint gondolnánk.

Kvadrupólus magok folyadékfázisú spektrumainak információtartalma: közismert, hogy ezeket a magokat rövid relaxációs idők és ennek megfelelően általában nagy jelszélességek jellemzik. A jelszélesedés alapvetően a mag kvadrupól momentumának nagyságától (az egyes magokra megadott értékek 10^{-28} m^2 -tel szorzandók, hogy a tényleges értéket megkapjuk) és a mag körüli elektronpálya szimmetriától függ (lásd a kvadrupoláris relaxációs mechanizmus leírását az 1. fejezetben). Néha olyan mértékű, hogy lehetetlenné teszi az alapvető NMR paraméterek, a kémiai eltolódás vagy még a nagyobb skaláris csatolások, meghatározását is. Szerencsére néhány fontos mag, mint pl. a ^2H , a ^7Li , a ^{11}B vagy a ^{17}O esetében a jelszélességek, különösen kisebb molekulák esetében, nem túl nagyok ($< 50 \text{ Hz}$).

Méréstechnikai problémák: a rövid ideig létező és emiatt széles jelek mérésénél gyakran előfordul, hogy a mért jel (FID) első néhány pontja torz értéket mutat. A Fourier transzformált spektrumban ez pontatlanságokat okoz a mennyiségi kiértékelésben és széles alapvonalhullámok is felléphetnek. Szerencsére több megoldási lehetőség is kínálkozik.

Lineáris predikció: ennél az utólagos adatkorrekciós eljárásnál az első néhány pont értékét töröljük a FID-ből és a későbbi pontok alapján számolt értékekkel helyettesítjük azokat.

Spin-visszhang (spin-echo) szekvencia: a visszhang jel mérése lehetővé teszi, hogy „időben” elnyújtsuk a számunkra érdekes jel létezését, míg a zavaró komponensek jó része eltűnik, vagy csökkentett intenzitással jelenik meg.

Az igen széles jelek esetében a pontos kémiai eltolódás meghatározása sem egyszerű feladat, erre a célra az ún. diszperziós jelalak gyakran nagyobb

pontosságot nyújt, mint az általában használatos abszorpciós. A két forma között tetszőleges átjárási lehetőséget nyújt, ha a képződő jel két, fázisában eltérő komponensét tároljuk a számítógépben (ma már ez teljesen általános).

Némi befolyást tudunk gyakorolni a magok relaxációs ideire is az oldószer viszkozitásának és hőmérsékletének változtatásával az oldatbeli rotációs korrelációs idők csökkentésén keresztül.

Ugyanakkor éppen a jelszélesség függése a mag közvetlen kémiai környezetétől illetve a molekula szimmetriájától értékes adatokat szolgáltatnak ezekre vonatkozóan.

3.1 ^2H , $^6,7\text{Li}$, ^{11}B , ^{14}N , ^{17}O , ^{27}Al , ^{25}Cl , ^{63}Cu , ^{95}Mo

^2H NMR: a deutérium az egyik legjobban mérhető kvadrupólus mag. A mag általános tulajdonságai: spinkvantumszáma = 1, rezonanciafrekvenciája 7,04 Tesla térerő esetén 46,051 MHz, természetes előfordulása rendkívül alacsony (0,015 %), $\gamma=4,10 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ugyan szerencsére kvadrupólus momentuma kicsi ($2,7 \cdot 10^{-3}$), mindezek azonban csak nagyon gyenge, kb. $8,1 \cdot 10^{-3}$ -szeres érzékenységet eredményeznek a ^{13}C -hez viszonyítva. (Ebbe nincsenek beleszámítva a jelszélességet növelő hatások). Valójában igen „kellemes”, csatolásoktól többnyire mentes, pl. a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -vel analóg spektrumokat szolgáltat, azaz minden eltérő környezettel rendelkező magnak egyetlen vonal felel meg. Sajnos a jelek szélessége általában a 2-30 Hz tartományba esnek, tehát a spektrumok felbontása lényegesen rosszabb, mint a megfelelő proton spektrumé.

Mérési lehetőségek: FT eljárással természetes bőségben tömény mintákból (0,5 g/ml), vastag csőben közvetlenül, dúsítás nélkül is mérhető, alkalmas referenciavegyülete a D_2O , de bármely szerves deuterált oldószer néhány mikroliterje megfelel erre a célra.

Figyelemmel kell azonban lenni a következőkre: a jelek igen erősen megszélesedhetnek nagyobb molekulák és viszkózus oldatok esetében, de jelentős javulás (30-50 %) érhető el a szobahőmérséklet feletti mérésekkel (60-80 °C) alacsony viszkozitású oldatokban.

Kémiai eltolódás: a teljes tartomány azonos a protonéval, az izotóp eltolódások elhanyagolhatóak. Ugyanazon a hatásokkal kell számolni mint a proton esetében.

Csatolások: a nagy jelszélesség miatt csak viszonylag nagy abszolút értékű csatolások (pl. ^1H , ^{31}P , ^{19}F) észlelhetőek, a protonokkal már éppen nem

mérhetőek a kétkötéses kapcsolatok, amelyeket egyébként még jól látunk a proton spektrumokban.

Spin-rács relaxáció: alapvetően a kvadrupoláris mechanizmus segítségével relaxál, ami általában 0,5 sec és az alatti $T_{1,2}$ időket eredményez, de kisebb molekulák esetében ez hosszabb is lehet, így ezekben élesebb vonalakat kapunk. Ennek következtében viszonylag csekély relaxációs szünet (< 1sec) is elegendő, ami növeli a mérés hatékonyságát. Miután a kvadrupól relaxáció arányos a molekula oldatbeli mozgásával, a mozgások izotróp vagy anizotróp jellege is tükröződik a mért $T_{1,2}$ időállandókban is, ezért ezek térszerkezeti kérdések tisztázására is használhatóak.

Az alkalmazások nagyobb része biológiai jellegű és nem izotróp fázisú, pl. fehérjemolekulák, membránok dinamikus sajátságainak tanulmányozása hőmérsékletfüggő kvadrupól sávok vagy relaxációs idő méréseken keresztül.

Igen érdekes és a gyakorlat számára különösen fontos alkalmazásokat jelentenek a királis folyadékkristályos fázisban felvett, szintén maradék kvadrupoláris felhasadást mutató spektrumok. Ezek segítségével megkülönböztethetőek, az egyébként azonos spektrumot adó, enantiomerek sőt prokirális magok vagy csoportok is. Az ilyen, részlegesen rendezett fázisbeli, spektrumokkal közvetlenül tanulmányozhatóak térszerkezeti és konformációs problémák is kis és közepes, szerves vagy szervetlen molekulák, komplexek esetében is.

Egyre növekszik az élelmiszeranalitikai alkalmazások száma is, pl. a természetes helyszelektív izotópeloszlás meghatározása lehetőséget nyújt borok, égetett alkoholok, üdítőitalok vagy más természetes anyagok eredetének és minőségének ellenőrzésére (SNIF-NMR).

Irodalom:

1. **NMR and the Periodic Table**, R.K.Harris, J.D.Kennedy, W.McFarlane, Acad.Press., London (1978), Chp.10. p.309-342.
2. **NMR Spectroscopy: New Methods and Applications** (ed.G.C.Levy) ACS Symp.Series. I.C.P.Smith and H.Mantsch: Deuterium NMR Spectroscopy, Am.Chem.Soc. Washington, D.C. p.97 (1982)
3. **SNIF-NMR**: H.O.Kalinowski, **Chemie in Unserer Zeit** 22, 162 (1988)
4. **Mérések folyadékkristályos fázisban:** (a) J.Courtieu et al. **J.Am.Chem.Soc.**, 121, 5249 (1999) (b) G.Szalontai, **Magn.Res.Chem.**, 38, 872 (2000) (c) G.Szalontai, **Eur.J.Org.Chem.**, 3511-18, 2001

^{6,7}Li NMR: két mágneses lítium izotóp van, közülük a ⁷Li természetes bősége 92,6 %, a ⁶Li-é viszont csak 3,6 %, emiatt az előbbi mérhetősége igen jó, legalábbis ami a Li⁺ iont illeti.

Más vonatkozásban viszont a ⁶Li előnyösebb tulajdonságokkal rendelkezik, hiszen majdnem két nagyságrenddel kisebb a kvadrupólus momentuma, ezért a választás közöttük az alkalmazástól függ, de mivel vegyületeiben kevés a kovalensen kötött lítium, az ionos forma pedig kis elektromos térgradienst produkál, a ⁷Li⁺ is 1 Hz körüli félértékszélességű jeleket ad.

Mint várható a kémiai eltolódás tartománya kicsi (~ 20 ppm), referenciaként a LiCl szokták használni vizes oldatokban, ennek jele azonban eléggé a skála közepén foglal helyet.

Irodalom:

1. R.K.Harris and B.E.Mann, **NMR and the Periodic Table**, Academic Press., New York, 1978.

¹¹B NMR: ugyan két mágneses bór izotóp van, közülük azonban a ¹¹B minden vonatkozásban előnyösebb tulajdonságokkal rendelkezik, ezért szinte kizárólag ezt mérik, velük csatolódó magok spektrumaiban azonban természetesen számolni kell a ¹⁰B szatellit sávjaival is.

A mag általános tulajdonságai: spinkvantumszáma = 3/2, rezonanciafrekvenciája 7,04 Tesla térerő esetén 96,251 MHz, természetes előfordulása kedvező (80,42 %), $\gamma = 8,5827 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Szerencsére kvadrupólus momentuma nem túl nagy ($3,55 \cdot 10^{-2}$), mindezek jó, kb. $7,5 \cdot 10^2$ -szeres érzékenységet eredményeznek a ¹³C-hez viszonyítva. (Ebbe nincsenek beleszámítva a jelszélességet növelő hatások).

Mérési lehetőségek: FT eljárással híg mintákból (<...mg/ml) is közvetlenül mérhető, alkalmas referenciavegyületei az Et₂O*BF₃ vagy vizes oldatokban a [BH₄]⁻ anion ($\Xi = 32\,082\,695 \text{ Hz}$).

Kémiai eltolódás: a teljes tartomány kb. ~200 ppm, a térszerkezeti okokból eredő felbontás jelentős, emellett a következő egyéb hatásokkal kell elsősorban számolni: (i) a ligandumok elektronegativitása és π -kötés karaktere (ii) a koordinált ligandumok száma.

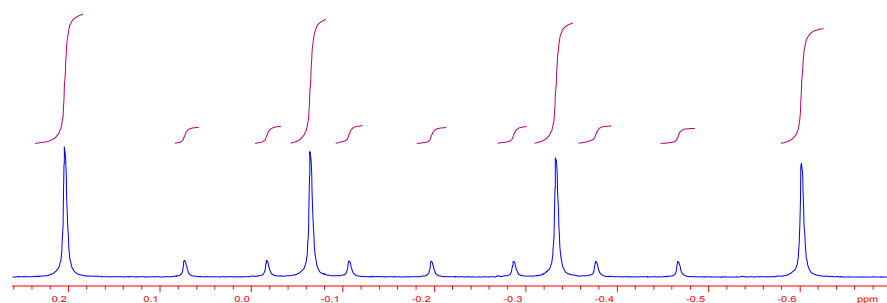
Tapasztalati korrelációk: Szoros korrelációt találtak a bór eltolódások és az izoelektromos vegyületek ^{13}C eltolódásai között vagy a számolt teljes vagy a π elektronsűrűség és a bór eltolódások között.

Csatolások: általában csak az egykötéses közvetlen csatolások látszanak a spektrumban a távolható csatolások értéke gyakran kicsi és eltűnik a viszonylag széles vonalakban. Jelentősek a bór-proton csatolások, értékük alapján általában megkülönböztethetők a terminális és a hídban lévő hidridek.

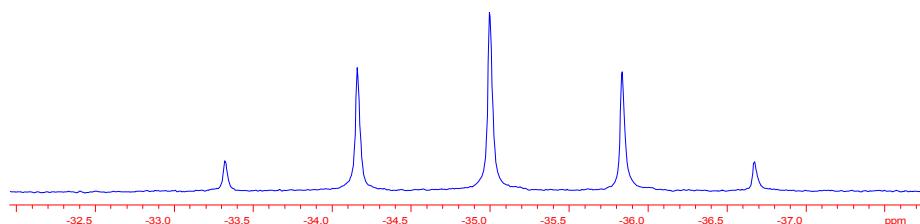
Spin-rács relaxáció: alapvetően a kvadrupoláris mechanizmus segítségével relaxál, ami általában 0,1 sec és jóval ez alatti $T_{1,2}$ időket eredményez. Tehát viszonylag csekély relaxációs szünet ($< 1\text{sec}$) is elegendő, ami növeli a mérés hatékonyságát. Még egy vegyületen belül is jelentős eltéréseket tapasztaltak azonban az egyes magok relaxációjában.

Az alábbi spektrumok, a $[\text{BH}_4]^-$ anion proton és ^{11}B - ^1H spektrumai, azt hivatottak szemléltetni, hogy milyen jellegű finomfelhasadásokkal kell számolni egy proton csatolt ^{11}B spektrumban (3.1a ábra) és bármely, a bór izotópokkal csatoló, 1/2-es spinű mag spektrumában (3.1b ábra).

(a)



(b)



3.1 ábra (a) a $[\text{BH}_4]^-$ anion ^1H NMR spektruma. Jól kivehetők a ^{11}B izotóp 3/2-es spinjével (80,4%) és a hígabb ^{10}B I=3-as spinjével (19,6%) való csatolás miatt fellépő 1:1:1:1 és 1:1:1:1:1:1:1:1:1:1 finomszerkezetek **(b)** a $[\text{BH}_4]^-$ anion ^{11}B - ^1H NMR spektruma

Irodalom:

1. **NMR and the Periodic Table**, R.K.Harris, J.D.Kennedy, W.McFarlane Acad.Press., London (1978), Chp.10. p.91-92.
2. S.Hermánek, **Chem.Rev.** 92, 325-362 (1992)

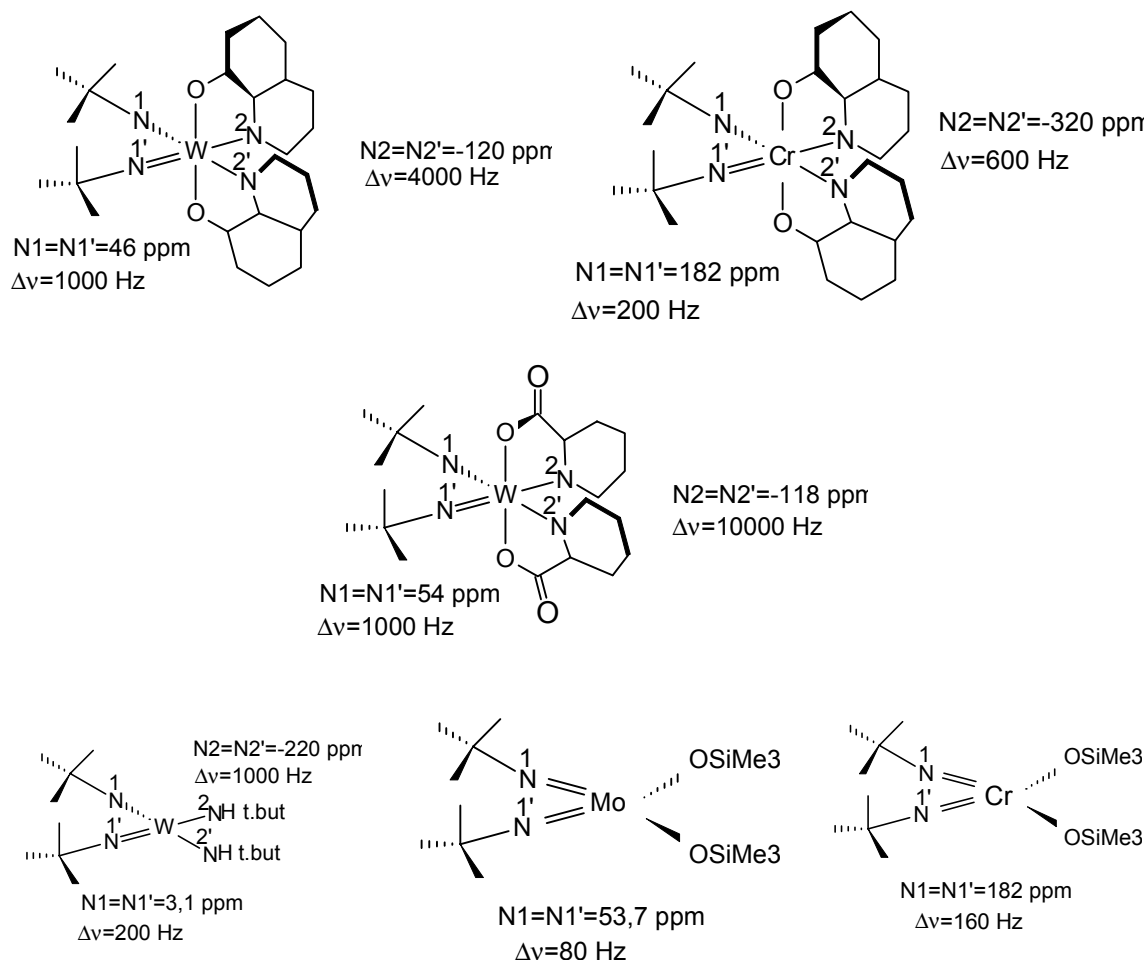
^{14}N NMR: a mag általános tulajdonságai: spinkvantumszám=1, rezonancia frekvencia 7,04 Tesla térerő esetén 21,67 MHz, természetes bőség= 99,6 %, $\gamma = 1.9324 \cdot 10^7 \text{ radT}^{-1} \text{ s}^{-1}$, tehát pozitív, ami kb. 5,69-szeres érzékenységet eredményezne a ^{13}C -hez viszonyítva, azonban ez csak bizonyos környezetű magokra igaz. A legtöbb ^{14}N mag igen széles jelet (1000-20000 Hz) ad a kvadrupólus momentum ($1,6 \cdot 10^{-2}$) és a magot körülvevő elektromos térgradiens kölcsönhatása folytán. Csak bizonyos, pl. oktaéderes vagy tetraéderes szimmetriájú környezetben lévő magokkal érdemes próbálkozni.

Nem térünk itt ki részletesen a mag mérési lehetőségeire, mert a kinyerhető információt általában a ^{15}N spektrumok szolgáltatják. Csupán néhány példát mutatunk be a ^{14}N ($I=1$) közvetlen alkalmazására.

Az alkilimido csoport ^{14}N NMR vizsgálata oktaéderes (d^0) és tetraéderes W, Cr és Mo komplexekben.

A vizsgált vegyületekben elméletileg csak az egyik imido csoport hathat négyelektromos donorként, a másik csak két elektront adhat a fémnek, emiatt hármas illetve kettős kötések kialakulása várható. A spektrumokban azonban csak egyetlen imido nitrogénhez rendelhető jel jelentkezett, ami a két kötés azonos jellegére utal.

Az összes imido csoport a referencia-vegyülethez (CH_3NO_2) képest nagyobb frekvenciáknál adott jelet, de a fém jellegétől és oxidációs fokától függően eltérő mértékben. A jelszélessége az oktaéderes komplexekben 200 és 1000 Hz között változott, a tetraéderesekben ez alatt volt. A gyűrűben lévő nitrogéneket ezeknél lényegesen nagyobb jelszélességek és az alacsonyabb frekvenciák felé való eltolódások jellemezték, így a kétféle nitrogén jele mindkét paraméter alapján megkülönböztethető volt.



A mért adatok alapján figyelemreméltó a króm lényegesen eltérő hatása a ^{14}N kémiai eltolódásokra és relaxációs időkre a másik két fémmaghoz képest, ami feltehetően rövidebb van der Waals sugarának és nagyobb elektronegativitása miatt eltérő π elektron eloszlásnak tulajdonítható.

Irodalom:

1. **NMR and the Periodic Table**, R.K.Harris, J.D.Kennedy, W.McFarlane, Acad.Press., London (1978), Chp.10. p.96-98.
2. **Nitrogen NMR**, E.W.Randall, D.G. Gillies, Progress in NMR Spectroscopy, Vol.6., Pergamon Press., London (1971), Chp.3. p.119-175.
3. W.Philipsborn and R.Müller, **Angew.Chem.**, 98, 381 (1986)

¹⁷O NMR: mint tudjuk az oxigén a legelterjedtebb elem a földön, ehhez képest az NMR korai korszakában viszonylag kevés közlemény jelent meg alkalmazásairól. Ennek oka nyilván gyenge mérhetőségében keresendő, szerencsére az utóbbi évtizedben, a mérhetőség nagymértékű javulásával arányosan, aztán rendkívül megnőtt a cikkek száma.

A mag általános tulajdonságai: az egyedüli mágneseszen mérhető oxigén izotóp, spinkvantumszáma = 5/2, rezonanciafrekvenciája 7,04 Tesla térerő esetén 40,670 MHz, ráadásul természetes előfordulása is rendkívül alacsony (0,037 %), $\gamma = -3,6266$. Ugyan szerencsére kvadrupólus momentuma nem túl nagy ($-2,6 \cdot 10^{-2}$), mindezek együtt azonban csak nagyon gyenge, kb. $6,1 \cdot 10^{-2}$ -szeres érzékenységet eredményeznek a ¹³C-hez viszonyítva. (Ebbe nincsenek beleszámítva a jelszélességet növelő hatások).

Mérési lehetőségek: FT eljárással tömény mintákból (g/ml), vastag csőben (10-12 mm) közvetlenül, dúsítás nélkül is mérhető, alkalmas referenciavegyülete a H₂O. Miután a ¹⁷O-ben dúsított víz viszonylag olcsó, egyre nagyobb számban használnak oxigénben dúsított anyagokat, különösen a biológiai alkalmazásokban.

Figyelemmel kell azonban lenni a következőkre: a vonalak igen erősen megszélesedhetnek nagyobb molekulák és viszkózus oldatok esetében, de jelentős javulás (30-50 %) érhető el a szobahőmérséklet feletti mérésekkel (60-80 °C) alacsony viszkozitású oldatokban.

Kémiai eltolódás: a teljes tartomány kb. ~700 ppm, a térszerkezeti hatásokból eredő felbontás jelentős, ezért ezen problémák megoldására kiválóan alkalmas.

Emellett a következő egyéb hatásokkal kell elsősorban számolni: (i) szubsztituens elektronegativitás vagy (ii) a fém koordinációs módja és a koordinált ligandumok száma. Kellemes tulajdonsága a magnak, hogy a koordinált és szabad ligandumok oxigén magjai gyakran jól elkülönült jeleket adnak.

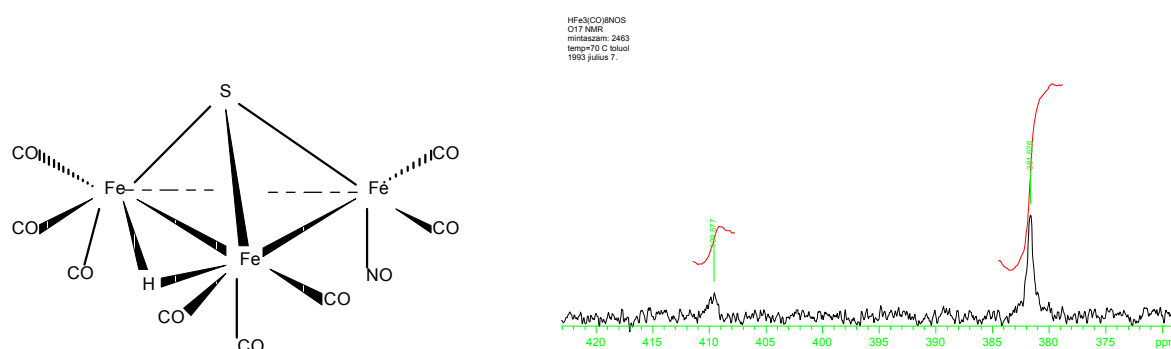
Elméleti számítások: mind *ab initio* mind szemiempirikus számításokat közöltek már.

Csatolások: a nagyobb jelszélesség miatt csak viszonylag nagy abszolút értékű csatolások (pl. ¹⁷O-¹H, ⁻³¹P, ⁻¹⁹F, ⁻³⁵Cl a ClO₄⁻ ionban) észlelhetőek (¹J_{OH}=80 Hz), ezek elsősorban egykötéses kapcsolatok. Kétkötéses csatolások csak ritkán láthatóak.

Spin-rács relaxáció: alapvetően a kvadrupoláris mechanizmus segítségével relaxál, ami általában 0,1 sec és jóval az alatti T_1 időket eredményez. Ennek következtében viszonylag csekély relaxációs szünet ($< 0,1-0,5$ sec) is elegendő, ami jelentősen növeli a mérés hatékonyságát.

Gyakori alkalmazások: vizes oldatok, ionos és nem ionos komplexek, koordinációs kémiai egyensúlyok vizsgálata, szervetlen és szerves kémiai.

Példák a fémorganikus kémiából: fém karbonil klaszterek³. (Egy példát már korábban bemutattunk az 1.5.5-ös ábrán.)



3.2 ábra. A baloldalon látható hárommagvú vas klaszter ^{17}O NMR spektruma. (jobboldali ábra), 410 ppm-nél az NO csoport, 282 ppm-nél pedig a CO csoportok oxigénjele látszik.

Míg korábban alacsonyabb térerőn nem sikerült az NO csoport oxigén jelét észlelni és ezért gyors NO és CO közötti oxigén-cserére cserére gyanakodtak, addig 7.04 Tesla térerő mellett CD_2Cl_2 -ben, szobahőmérsékleten kb. 8 óra alatt két jelet kaptunk. A félértékszélességek 25 Hz körül vannak.

A fémhez kötött karbonil csoportok oxigénjeinek kémiai eltolódása meglepően független a fém minőségétől (350 és 400 ppm között változik). Egy érdekes ellenpéldát jelent az 1.5.9-es ábrán már bemutatott kobalt klaszter spektruma, ahol az összes eltérő karbonil csoport oxigénje is külön jelet ad, igaz nem szobahőmérsékleten, hanem 248 K-en.

Irodalom:

1. **NMR and the Periodic Table**, R.K.Harris and B.E.Mann, Acad.Press., London (1978), Chp.10. p.383
2. **NMR Basic Principles and Progress**, Vol.17. (Diehl, Fluck and Kosfeld, eds.) ^{17}O and ^{29}Si NMR, J.P.Kintzinger, Springer Verlag, Berlin (1981), p.1-64.

^{27}Al NMR: ez a mag a „puhán ” kvadrupólus magok csoportjának képviselője. Kutatottsága és használtsága alapján a legfontosabb 10 mag között van, de ez elsősorban az utóbbi évtizedben közölt szilárdfázisú munkáknak köszönhető.

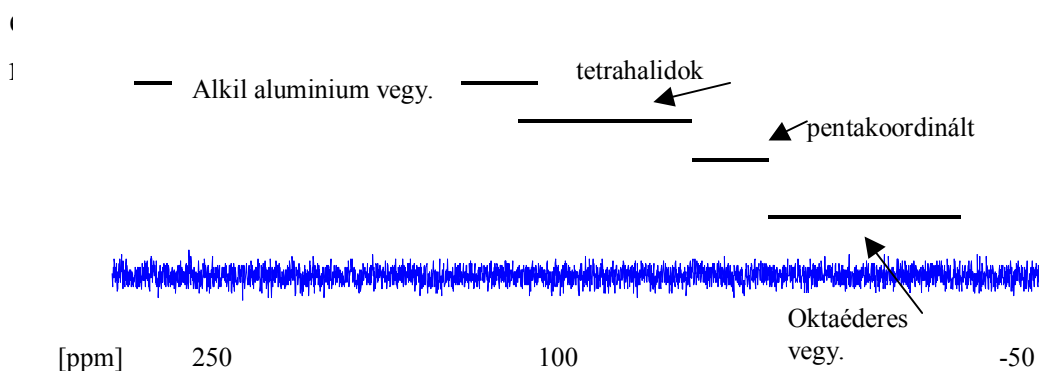
A mag általános tulajdonságai: spinkvantumszáma = $5/2$, rezonanciafrekvenciája 7,04 Tesla térerő esetén 78.172 MHz, természetes előfordulása kedvező (100 %), $\gamma = 6,9763 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Kvadrupólus momentuma közepes (0,147), mindezek jó, kb. $1,17 \cdot 10^3$ -szoros érzékenységet eredményeznek a ^{13}C -hez viszonyítva. (Ebbe itt sincsenek beleszámítva a jelszélességet növelő hatások).

A gyakorlatban mindenféle jelszélességek előfordulnak a néhány Hz-es-től a több ezer Hz-esig, ráadásul gyakran egy spektrumban. Eltérő élettartamú jelek detektálása gyakran okoz problémát, különösen, ha mennyiségi meghatározást akarunk végezni.

Relaxáció: alapvetően kvadrupoláris, kivéve azokat az eseteket, ahol a ligandumok szimmetriájából következően a mag körüli elektromos térgradiens értéke közel van a nullához. A görbék lefutása exponenciális marad mindaddig, amíg az $\omega\tau_c \gg 1$ feltétel fennáll, ha nem (amikor a molekuláris mozgások lelassulnak, és összemérhetővé válnak a Larmor frekvenciával), többé $T_1 \neq T_2$, és ún. multi-exponenciális relaxációt tapasztalunk.

Kémiai eltolódás: két vegyületet szoktak alkalmazni referenciaként, vizes só oldatokban az $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ kationt (0 ppm), illetve nagyon bázikus oldatokban az $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ aniont (80 ppm). Miután mindkét esetben az ion köbös szimmetriájú a jelszélességek elég kicsik.

A teljes tartomány diamágneses oldatokban mintegy 300 ppm. Az egyik legfontosabb sajátossága az értékeknek, hogy a koordinációs szám többé kevésbé egyértelműen kiderül belőlük.



Spin-spin csatolások ($^{27}\text{Al-X}$): mint tudjuk, csak akkor észlelhetünk csatolást két mag között, ha a T_1 értékek mindkét magra elegendően lassúak az alábbi feltétel teljesüléséhez.

$$2\pi J T_1 \gg 1$$

Miután az alumíniumra vonatkozó T_1 értékek általában kicsik, a legtöbb esetben nem tapasztalunk csatolást, kivételt képeznek azok az alumínium magok, amelyek körül az elektromos térgradiens kicsi. Ebben az esetben megjelennek a csatoló mag jelen az öt alumínium átmenetnek megfelelően a felhasadások, azaz hat vonal 1:1:1:1:1:1 intenzitás aránnyal. (Lásd 3.5 ábrát, amely bár egy $^{59}\text{Co-}^{13}\text{C}$ magpár esetére vonatkozik, de teljesen analóg helyzet).

Ha ellenben a csatoló mag (X) relaxációja lassú, akkor az alumínium jel fog X mag spin-állapotainak megfelelően felhasadni, de a vonalak szélességét az alumínium relaxációs szintje fogja meghatározni.

Cserefolyamatok követése: az alumínium maga nemigen vesz részt cserékben, a hozzá kötődő ligandumok azonban annál inkább. Ily módon aztán különböző környezetek jönnek létre, amelyek között a ligandumok cseréje hoz létre kapcsolatot.

Az észlelt jelenségekre általánosságban az 1.5 pontban elmondottak érvényesek, nyilvánvaló, hogy a lassú csere esetei adják a legtöbb információt számunkra. Ebben a tartományban a csere következtében fellépő jelszélesedés az alábbi módon fejezhető ki.

$$1/T_2 = 1/T_{2Q} + 1/\tau_e \text{ ahol } \tau_e \text{ a vizsgált jel élettartama.}$$

Ebből az is következik, hogy pontos eredmények akkor várhatóak, ha a természetes jelszélesség $1/T_{2Q}$ lényegesen kisebb, mint a cserehozzájárulás.

Irodalom:

1. **NMR and the Periodic Table**, R.K.Harris and B.E.Mann, Acad.Press., London (1978), Chp.10. p.383
2. J.W.Akitt, Progress in NMR Spectroscopy 21, **Multinuclear Studies of Aluminium compounds**, Pergamon Press, (1989), p.1-149.

^{35}Cl , ^{59}Co , ^{63}Cu és ^{95}Mo NMR

Ezek a magok a molibdén kivételével a „keményen” kvadrupólus magok csoportjának képviselői. Közös jellemzőjük, hogy eltekintve a nagyon szimmetrikus környezetben lévő atomoktól, általában igen széles (1000 - 30000 Hz) jeleket adnak erős kvadrupólus momentumuk miatt. A alábbi példák néhány speciális esetet mutatnak.

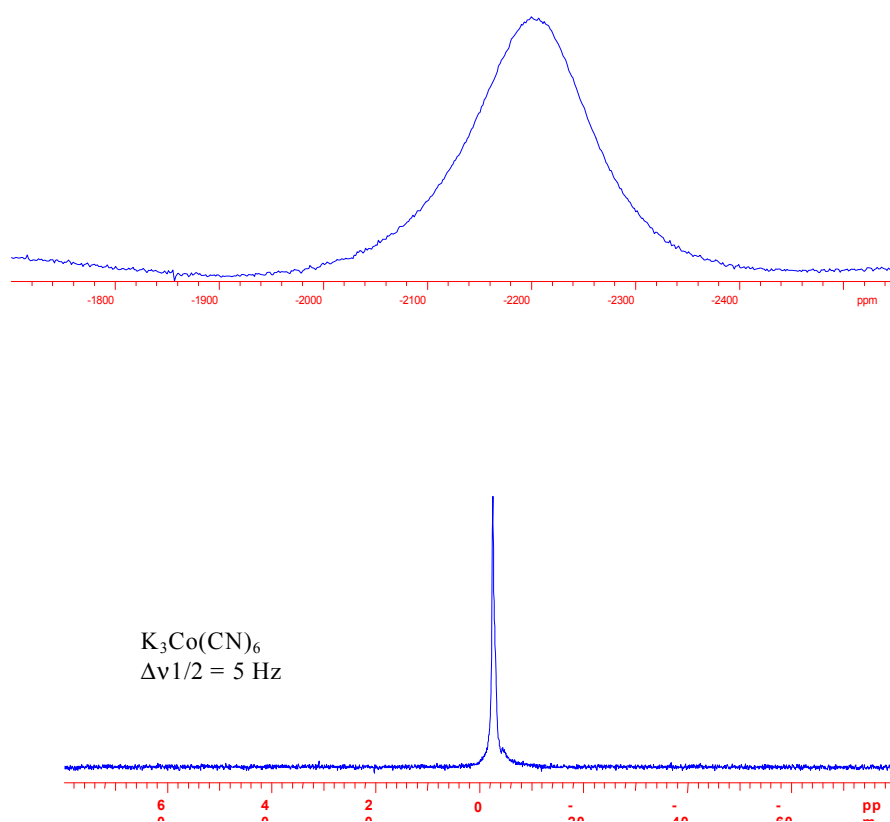
^{35}Cl NMR: koordinatíven telítetlen kationos komplexek (fémmagok ^{103}Rh , ^{195}Pt) esetében időnként felmerül a kérdés, hogy a klorid anion tisztán ellenion vagy koordinálódik egy kovalens kötéssel, legalább időlegesen, a fémhez. Tekintettel arra, hogy a koordináció a Cl^- teljesen szimmetrikus elektroneloszlásának elvesztésével jár, ami lényeges jelszélesség növekedést okoz a megnövekedett kvadrupól csatolási állandó miatt sokszorosára nőtt kvadrupól relaxációs hozzájárulás következtében, ezért a részleges vagy időleges kötődés is igazolható ily módon. (Kovalensen kötött klór esetében általában nagyon széles jeleket kapunk).

Pusztán kvalitatív jelleggel megvizsgáltunk néhány ionos Pt és Rh foszfin komplexet klorid vagy perklorát ellenionnal, de egyik esetben sem tapasztaltuk az ionos klórra illetve a perklorátra jellemző éles jeleket, még akkor sem, amikor a vezetőképességi adatok alapján a klórnak tisztán ellenionos szerepet tulajdonítottak.

Irodalom:

1. **NMR and the Periodic Table**, R.K.Harris and B.E.Mann. Acad.Press., London (1978), Chp.10. p.421.

^{59}Co NMR: $I=7/2$, nagy a kvadrupól momentuma (0.4), ennek megfelelően a sávszélességek elérik a 20-30 kilohertzet is. Megjegyzendő, hogy a Co(III), a Co(I) a Co(0) és a Co(-I) oxidációs állapotok eddig tapasztalt kémiai eltolódás tartományai nem fednek át. A teljes tartomány azonban túllépi a 18000 ppm-et is! Katalitikus aktivitása miatt azonban egyre növekvő igény mutatkozik iránta. Az alább bemutatott példa két eltérő szimmetriájú vegyület spektrumán keresztül a mag körüli elektromos térgradiensek szerepére hívja fel a figyelmet.



3.3 ábra. A $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ (lenn) és $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (fenn) ^{59}Co NMR spektrumai 7.04 Tesla térerőn felvéve. Az oktaéderes anionban az elektromos térgradiensek értéke gyakorlatilag nulla, emiatt a lassú relaxáció igen kis jelszélességet eredményez. Ezzel szemben a dikobalt-oktakarbonil spektrumában kb. 11600 Hz-es jelet tapasztalunk

Irodalom:

- Hochauflösende Metallkern-NMR-Spektroskopie von Organometallverbindungen**, R.Benn and A.Rufinska, Angew.Chem 98, 851 (1986)

2. **Transition metal NMR Spectroscopy**, W.Philipsborn, Pure & Appl.Chem 58, 513 (1986)
3. **Tetraéderes MCo₃ klaszterek**: P.Gragner et al. **Magn.Res.Chem.**, 34,689 (1996)
4. P.S.Pregosin: **Transition Metal NMR Spectroscopy**, (P.S.Pregosin, ed.) Elsevier, Amsterdam, Volume 13. (1991) p.144-176.

⁶³Cu NMR: csak néhány újabb irodalmi hivatkozást adunk meg, gyakorlatilag csak teljesen szimmetrikus környezetben lévő magok mérhetőek. A széles jelek miatt különösen figyelni kell a mérőfej rézhuzaljaiból származó 7-12 kHz széles jelre, amely az általánosan alkalmazott Cu(MeCN)₄⁺ referencia vegyülethez képest + 2000 ppm körül szokott jelentkezni.

Irodalom:

1. P.Granger: Copper to Mercury in **Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance** (ed. P.S.Pregosin), Elsevier, Oxford (1991), p.102-138.
2. **NMR and the Periodic Table**, R.K.Harris and B.E.Mann. Acad.Press., London (1978), Chp.10. p.258.
3. R.Benn and A.Rufinska, **Angew.Chem.**,98, 851 (1986)

^{95,97}Mo NMR: a 95-ös mag általános tulajdonságai:

spinkvantumszám = 5/2, rezonanciafrekvencia 7,04 Tesla térerő esetén 19,540 MHz, természetes bőség = 15,7 %, kvadrupólus momentuma 0,12, giromágneses állandója, $\gamma = 1,743 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mindez 2,88 - szoros érzékenységet eredményez a ¹³C-hez viszonyítva. Az alacsony mérési frekvencia miatt általában külön erre a célra kifejlesztett mérőfejet használnak mérésére. A másik természetes izotóp alacsonyabb természetes bősége, nagyobb kvadrupólus momentuma és negatív giromágneses állandója miatt nem igazán keresett mag.

Mérési lehetőségek: FT eljárással általában közvetlenül is jól mérhető, referenciavegyülete a MoO₄²⁻ anion, amely éles jelet ad vizes oldatokban.

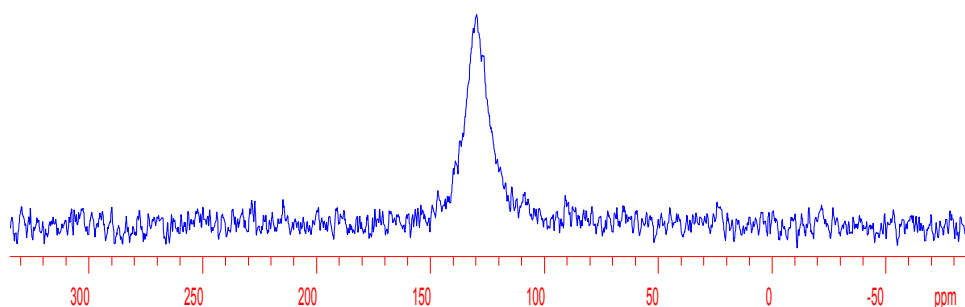
Kémiai eltolódás: a teljes tartomány mintegy 7000 ppm, a szerkezeti hatásokból eredő felbontás jelentős, molekulaszervezet meghatározásokra azonban inkább csak elvileg alkalmas, az eltérő oxidációfokú atomokra jellemző tartományok némileg átfednek. A következő hatásokkal kell elsősorban számolni: (i) szubsztituens elektronegativitás (ii) szterikus hatások (iii) a koordinációs száma és a (iv) a atom d pályáinak részvétele π kötésekben.

A külső koordinációs szférában levő ligandumok hatása is számottevő lehet.

Csatolások: a legtöbb közölt adat itt is a foszforral ($^1J(^{95}\text{Mo}-^{31}\text{P}) \sim 120\text{-}300\text{ Hz}$), és a szénnel, mint leggyakoribb ligandumokkal, való csatolásokra vonatkozik.

Spin-rács relaxáció: 0,2 és $6 \cdot 10^{-3}$ másodperc között van. A szokásos jelszélesség néhány száz Hz, de elérheti az ezret is.

Példaként a már említett MoO_4^{2-} ion és trietanol-amin reakciójában keletkező komplex spektrumát mutatjuk be. Feltehetően oktaéderes szerkezetű a molekula, a jel félértékszélessége mindenképpen ezt támasztja alá. Előfordulhat azonban az is, hogy egy jel egyáltalán nem jelentkezik a gyors relaxáció miatt.



2.28a ábra: ^{95}Mo NMR (19,540 MHz) in $\text{dms}\text{-d}_6$ 294 K, referencia MoO_4^{2-} . Jelszélesség 210 Hz, bemérés 40 mg, 320 gerjesztés. 10 mm-es mérőfej.

Irodalom:

1. **NMR and the Periodic Table**, R.K.Harris, B.E.Mann, Acad.Press., London (1978)
2. M.Minelli, J.Enemark, **Coord.Chem.Review**, 68, 169 (1985)
3. P.S.Pregosin: **Molybdenium-95 in Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance** (ed. P.S.Pregosin), Elsevier, Oxford (1991), p.67-81.

3.2 Kvadrupólus magok hatása az 1/2-es spinű magok (^{31}P , ^{13}C , stb.) folyadékfázisú spektrumaira¹. Fém-foszfor, fém-szén csatolási állandók meghatározásának lehetőségei kvadrupólus fémmag esetében (^{59}Co - ^{31}P , ^{59}Co - ^{13}C csatolások).

Elméleti alapok: Az 1/2-es mag sávalakja egy dimenziómentes mennyiséggel, η -val jellemezhető, amely alapvetően a kvadrupól mag T_1 relaxációs idejétől, $T_1(Q)$ és a két mag közötti csatolási állandó nagyságától, $J(S,Q)$ függ, $\eta = T_1(Q)J(S,Q)$. Jól felbontott multiplettek esetén ($2 < \eta = T_1(Q)J(S,Q)$) az eltérés az észlelt és a tényleges csatolási állandó között, ΔJ az alábbi egyenlettel számolható:

$$\Delta J = \frac{1}{10\pi^2 T_1^2 J_{\text{észlelt}}}$$

A fenti feltétel mellett ez az eltérés kisebb mint 0,2 %, ami elhanyagolható. Az 1/2-es mag (S) sávszélességét a kvadrupoláris és az összes nem-kvadrupoláris hatás összege határozza meg.

$$\Delta\nu_{1/2} = \Delta\nu_Q + \Delta\nu_{NQ}$$

Megjegyzésre érdemes, hogy a kvadrupoláris hozzájárulás nem azonos minden átmenetre, egy $I = 1$ -es mag esetében (pl. deutérium) a központi átmenet az alábbi arányban keskenyebb mint a két szélső vonal.

$$\Delta\nu_{Q,0} = \frac{2}{5\pi T_1(Q)} \quad \Delta\nu_{Q,+/-1} = \frac{3}{5\pi T_1(Q)}$$

Ez a tény felhasználható $T_1(Q)$ értékének becslésére is. A nem kvadrupoláris sávszélesedés több tagból adódik össze, például egy proton-lecsatolt ^{13}C mag esetén:

$$\Delta\nu_{NQ} = \frac{1}{\pi T_2^*} = \Delta\nu(T_2) + \Delta\nu(\text{in hom.}) + \Delta\nu(\text{lecsat.}) + \Delta\nu(\text{csere})$$

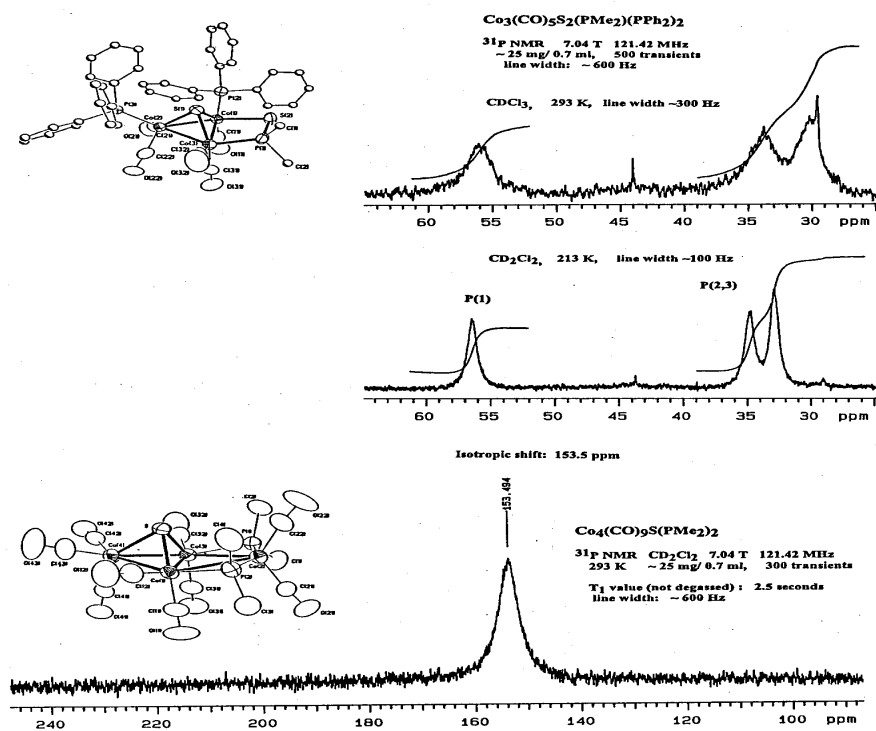
A gyengén felbontott multiplettek, ($0,2 < T_1(Q)J(S,Q) < 2$) esetén a csatolási állandó közvetlen leolvasása már igen jelentős hibához vezet, a három meghatározni kívánt paraméterből, $T_1(Q)$, $J(S,Q)$ és $\Delta\nu_{NQ}$ legalább az egyiket más független módszerrel kell meghatározni.

A számunkra érdekes kvadrupól magok (pl. ^{59}Co , ^{63}Cu , ^{105}Pd , stb.) esetében az 1/2-es magok vonalai általában megszélesedett szingulettként ($T_1(Q)J(S,Q) < 0,2$) jelentkeznek az igen rövid relaxációs időknél tulajdoníthatóan. Ilyenkor a kvadrupoláris sávszélesedést az alábbi egyenlet határozza meg:

$$\Delta\nu = 8/3 \pi^2 T_1(Q) J(SQ)^2$$

Itt már legalább két paramétert kell ismerni a harmadik kiszámításához, tehát pl. a csatolási állandó meghatározásához meg kell becsülnünk $T_1(Q)$ és $T_2^*(S)$ értékét is.

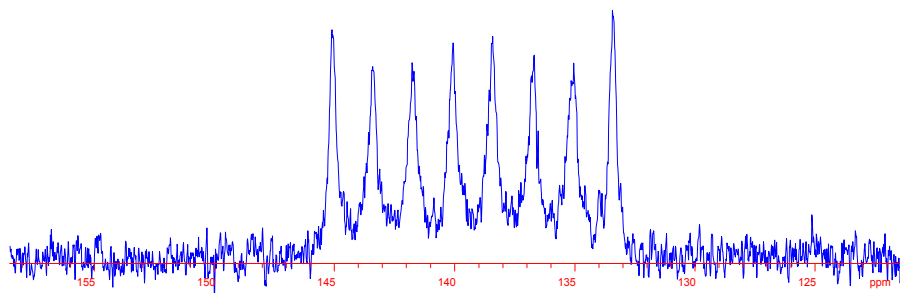
Első példaként a már ismertett kobalt klaszter (A) és egy másik hasonló vegyület (B) folyadékállapotban mért $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ spektrumait mutatjuk be (3.4 ábra), hol az A vegyület esetén kb. 640 Hz-es félértékszélességű a B esetében azonban lényegesen keskenyebb jeleket (100-300 Hz) kaptunk*. Ezekben a vegyületekben η értéke a kobalt spektrumokban tapasztalt jelszélességek alapján nyilvánvalóan kisebb mint 0,2, a vonalszélesedés a viszonylag nagy ^{59}Co - ^{31}P csatolás és a paramágneses Co^{2+} ionok együttes hatása miatt lép fel.



3.4 ábra $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumok, a kvadrupól kobalt maggal történő csatolás hatása a foszfor jelek félértékszélességére (A) $\text{Co}_4(\text{CO})_9\text{S}(\text{PMe}_2)_2$, CD_2Cl_2 , 293 K (B) $\text{Co}_3(\text{CO})_5\text{S}(\text{PMe}_2)(\text{PPh}_2)_2$, CDCl_3 , 293 K és CD_2Cl_2 , 213 K.

* Ezzel összhangban az A vegyületben nem adott értékelhető ^{59}Co spektrumot, a B vegyület viszont igen.

A második példa a hexaciano-kobalt anion $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spektruma (3.5 ábra). Mint már tudjuk az anionban a kobalt relaxáció igen lassú (lásd 3.3 ábrát), emiatt van esélyünk a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spektrumban a csatolások észlelésre. A kobalt 7/2-es spinjének megfelelően a spektrum nyolc vonalat mutat, a csatolás mértéke kb. 123 Hz.



3.5 ábra $[\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6]$ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spektrum D_2O -ban felvéve 7.04 T térerő mellett. A szélső jelek félértékszélessége kb. 25, a belsőké kb. 33 Hz.

Az egyes átmenetek relaxációs szintje eltér, emiatt némileg eltérnek az észlelt jelszélességek is.

Irodalom:

1. I.F.Leshcheva, V.N.Toroschnikov, N.M.Sergeyev, V.A.Chertkov, V.N.Khlopkov, **J.Mag.Res.**, 94, 1 (1991)

3.3 Másodrendű kvadrupól hatások 1/2-es spinű magok (^{31}P) CP/MAS szilárdfázisú spektrumaiban¹, a kvadrupól fém és az 1/2-es spinű magok közötti skaláris csatolás meghatározásának lehetőségei.

Ebben részben szilárdfázisú vizsgálatokról lesz szó, amelyek a folyadékfázisú méréseknél megszokottól eltérő berendezést igényelnek és számos új elméleti kérdés is felmerül a mérések értelmezésével kapcsolatban, azonban talán nem felesleges felhívni a figyelmet azokra a

lehetőségekre, amelyeket esetenként a szilárdfázisú NMR spektrumok nyújtanak.

A szilárdfázisú mintákból nagyfelbontású spektrumot előállító ún. MAS kísérlet ismert előnyei (nevezetesen a dipól-dipól kölcsönhatások és a kvadrupoláris csatolások nullára átlagolása, a kémiai anizotrópia izotróp értékére való átlagolása, stb.) nem minden esetben jelentkeznek. Ezek csak az ún. "magas térerejű közelítés" esetén, ahol az összes egyéb Hamiltonian elhanyagolható a Zeeman Hamiltonian-hoz képest, igazak.

Egy szokásos térerejű NMR kísérletben azonban ez a feltétel nem teljesül a kvadrupoláris kölcsönhatásokra, amelyek többszáz MHz nagyságúak is lehetnek a kérdéses magtól és annak környezetétől függően. Ez azzal következménnyel jár, hogy olyan kifejezéseket is figyelembe kell venni, amelyek szögfüggése nem $(3\cos^2\theta-1)$, ezért ezek nem teljesen törlődnek, csak "skálázódnak" a mágikus szöggel történő gyors forgatás következtében.

Ráadásul ezek a hatások megjelennek a kvadrupól maghoz közvetlenül kötött 1/2-es spinű magok (^{13}C , ^{31}P , ^{119}Sn , stb.) spektrumaiban is, és ezen magok jeleinek szabályos felhasadását eltorzítják, ezáltal megnehezítik vagy lehetetlenné teszik a skaláris csatolási állandó meghatározását a spektrumból, ami szilárdfázisú felvétel egyik igen hasznos sajátossága, hiszen oldatfázisú spektrumokból csak kivételesen kaphatjuk meg egy kvadrupól mag és a hozzá kötött 1/2-es mag közötti csatolási állandó értékét.

A magyarázat a kvadrupól és 1/2-es spinű mag közötti dipól-dipól kölcsönhatás, amely szilárd állapotban nem átlagolódik nullára, hanem közvetíti ezeket a másodrendű hatásokat a 1/2-es spinű mag jelére is. Ráadásul, az indirekt (skaláris) csatolás anizotrópiája is felléphet, amely teljesen hasonlóan viselkedik mint a dipoláris csatolás. A helyzet tovább bonyolódik, ha a dipoláris kölcsönhatást leíró tenzor és a skaláris csatolási tenzor főtengelei nem azonosak.

A jelenség számos paramétertől függ, ezek közül egyesek (a dipoláris és kvadrupól csatolási állandó nagysága) kémiai információval bírnak, mások (csak megkönnyítik a jelenség felismerését), ilyen pl. az átvitt hatás mértékének csökkenése \mathbf{B}_0 növelésével.

A kvadrupól mag kicserélése egy másik, nem-kvadrupól izotópra (pl. $^{15}\text{N} \rightarrow ^{14}\text{N}$), vagy a közvetítő mechanizmus hiánya (pl. a kvadrupól mag gyors

relaxációja miatt) teljesen megszüntetheti a másodrendű kvadrupól felhasadásokat. Egy kvadrupól mag relaxációját az alábbi egyenlet írja le:

$$T_{1Q}^{-1} = T_{2Q}^{-1} = \frac{3}{10} \pi^2 \left(\frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \right) \chi^2 \tau_c$$

ahol τ_c a molekula izotróp mozgását leíró korrelációs idő (ha az "extreme narrowing" feltétel ($w_0^2 \tau_c^2 \ll 1$) nem teljesül akkor τ_c helyére $\tau_c/(1+w_0^2 \tau_c^2)$ írandó), χ pedig az ún. kvadrupól csatolási állandó (lásd később), értéke τ_c ismeretében elvileg meghatározható az észlelt sáv szélességből.

A skaláris és a maradék dipoláris csatolás miatt, bizonyos egyszerűsítő feltételek megléte esetén (lásd alább), a következő másodrendű frekvenciaeltolódás, Δv_m észlelhető az **I** spin m-dik átmenetén:

$$\Delta v_m = -mJ + \left(\frac{3D\kappa}{2\nu_S} \right) \left(\frac{S(S+1) - 3m^2}{S(2S-1)} \right) \left(3\cos^2 \beta^D - 1 + \eta \sin^2 \beta^D \cos 2\alpha^D \right)$$

ahol **m** = mágneses kvantumszám, amely az adott I-hez rendelhető energiaszintek számát adja meg, **J** = skaláris csatolás **I** és **S** között, amelynek effektív értéke $D = \Delta J/3$, ΔJ = a skaláris csatolás anizotrópiája és **D** = az **I** és **S** közötti dipoláris csatolás.

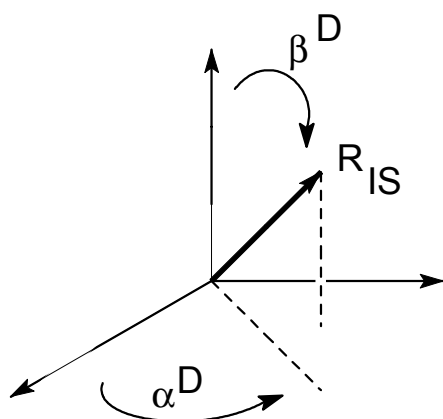
$$D = \left(\frac{\mu_o}{4\pi} \right) \frac{\gamma_I \gamma_S h}{4\pi 2r_{IS}^3}$$

r_{IS} = a két dipólt összekötő vektor

μ_o = a mágneses permeabilitás

χ = kvadrupól csatolási állandó = $e^2 Q q_{ZZ} / h$, eq_{ZZ} = az elektromos térgradiens legnagyobb összetevője, **Q** a mag kvadrupól momentuma (anyagi állandó $/10^{-28} m^2$, pl. a ^{59}Co esetén értéke 0.38). ν_S = az **S** mag Larmor frekvenciája.

A β^D és α^D szögeket a következő vázlat segítségével mutatjuk be.



A kvadrupól tenzor elektromos gradiens terében, EFG elhelyezkedő IS dipól vektor helyének jellemzése a β^D és α^D szögekkel

A fenti, Δv_m -t leíró egyenlet az alábbi feltételek mellett érvényes :

- igaz az elsőrendű perturbáció, azaz a Zeeman felhasadás lényegesen erősebb a kvadrupoláris kölcsönhatásnál, amit pl. az alábbi hányados segítségével lehet kifejezni:

$$\chi/4S(2S-1)v_S < 0.3$$

- a skaláris csatolásokat térben leíró **J** tenzor axiálisan szimmetrikus, ezen **J** tenzor fő tengelye egybeesik a két magot összekötő **r_{IS}** vektorral.

További egyszerűsítések is tehetők, ha az elektromos térgradienst leíró kvadrupoláris tenzor tengelyszimmetrikus, azaz az aszimmetria tényező, $\eta = 0$, és ha ezen **q** tenzor iránya egybeesik **r_{IS}**-sel. Ekkor a kvadrupól mag által kiváltott, másodrendű kémiai eltolódás, Δ az alábbi formában írható fel:

$$\Delta = \frac{3}{10} \frac{\chi^D}{v_S} \quad \eta = \frac{\eta_{xx} - \eta_{yy}}{\eta_{zz}}$$

ez egy az adott magpárra vonatkozó állandó, amelynek felhasználásával az **I** spin multiplett további vonalainak helyei is kiszámolhatók a következő egyenlettel,

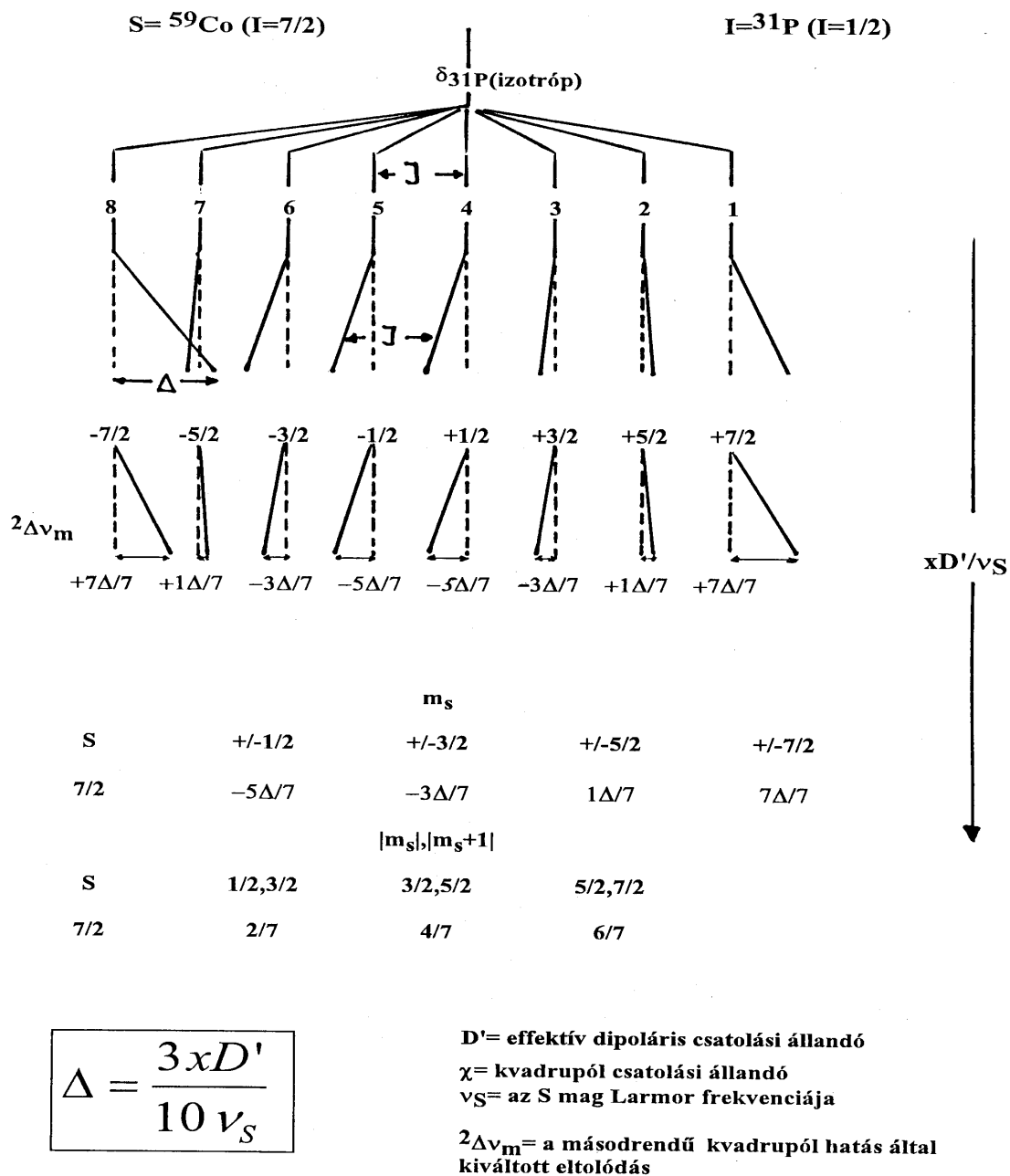
$$\Delta\nu_m + mJ = -\left[\frac{S(S+1) - 3m^2}{S(2S-1)}\right]\Delta$$

A spektrum külső vonalaira (az $m=\pm S$ esetek) az elmozdulás azonos és független S -től (a fenti kapcsos zárójeles kifejezés értéke -1). Ezzel szemben az eredeti multiplett legbelső vonalai mindig a külsőkkel ellentétes irányban mozdulnak el, mégpedig az alábbi képlet segítségével számolható módon,

$$\Delta\nu_{+/-1/2} = -\left(\frac{S + \frac{3}{2}}{2S}\right)\Delta$$

de az eredeti spektrum súlypontja változatlan marad, ezért a kémiai eltolódás jó közelítéssel kiszámítható a spektrumból, ha a két belső vonal (4. és 5., ha $S=7/2$) azonosítható. Mivel ezeket is azonos mértékben tolja el másodrendű kvadrupól hatás, ezért különbségük megadja az izotróp skaláris csatolási állandó abszolút értékét, J_{ISO} . A ténylegesen mért vonalak helyzetéből Δ kiszámítható, és J valamint Δ ismeretében az izotróp eltolódás értéke, δ_{ISO} meghatározható.

Továbbá, feltéve, hogy a vonalak egyike sem "lépett át" a másikon, az egymástól való átlagos távolságuk is megadja a kvadrupól mag és az 1-2 - es spin közötti skaláris csatolási állandót (lásd a túloldali 3.6 -os ábrát).



3.6 ábra Az ^{59}Co - ^{31}P (S,I) magpár várható megjelenési képe a ^{31}P spektrumban a térerő és a maradék skaláris csatolással korrigált dipoláris csatolási állandó, D' arányának függvényében

Az "átlépés" (két vonal kereszteződése) valószínűsége csökken a térerő növekedtével, mert azzal arányosan fog ν_S is nőni.

Amennyiben a fent említett elsőrendű közelítés nem érvényes (a $\chi/4S(2S-1)v_S < 0.3$ feltétel nem teljesül), akkor az I vonalak megjelenési helyének kiszámítása csak numerikus módszerekkel lehetséges.

A spektrumok információ tartalma: mint láttuk, az I mag vonalainak a másodrendű kvadrupoláris csatolás által kiváltott eltolódása nemcsak az effektív dipoláris csatolás, D' és kvadrupól csatolási állandó, χ szorzatától függ, hanem az r_{IS} vektort az elektromos térgradiens, EFG tenzorában leíró polárszögektől, β^D és az EFG tenzor aszimmetriájától is. (Még mindig feltételezve, hogy a J tenzor szimmetrikus és főtengelye egybeesik r_{IS} -sel.)

Ha pl. röntgenmérésekből alapján feltételezhetjük, hogy q axiálisan szimmetrikus ($\eta=0$) és a főtengelye egybeesik r_{IS} -sel, akkor az egyenlet szögfüggő része nulla ($\beta^D=1$ esetben $3\cos^2\beta^D-1=0$), tehát legalább az $\chi D'$ szorzat meghatározható. Amennyiben χ valahonnan (például NQR mérésekből) ismert, úgy D' kiszámítható, és ha továbbmenve, feltételezhető, hogy a skaláris csatolás anizotrópiájának abszolút értéke, ΔJ sokkal kisebb a dipoláris csatolási állandó, D abszolút értékének háromszorosánál, akkor D értéke is megkapható, amiből viszont az fentebb megadott egyenlet segítségével a két mag távolsága, r_{IS} is kiszámítható.

Ami a fenti mennyiségek előjelét illeti, a dolog nem mindig egyértelmű. Természetesen mind D , mind v_S előjele függ a giromágneses hányadosok előjelétől, azonban kimutatták, hogy ha γ_I negatív, akkor az egyenlet jobb oldala is előjelet vált, ami azt jelenti, hogy a fellépő másodrendű eltolódás jellege nem változik, hasonlóan γ_S előjelváltása sem befolyásolja a spektrumot feltéve, hogy D és D' előjelei azonosak (azaz ha a skaláris csatolás anizotrópiájának harmada nem nagyobb D -nél). Sajnos ezek nem ismertek *a priori*. Az általános szabály ezekre nézve az alábbi, ha D pozitív (ez megállapítható közvetlenül a spektrumból, mert ilyenkor a vonalak "összebogózdódása" az izotóp eltolódáshoz képest alacsonyabb frekvenciákon következik be) akkor vagy χ előjele negatív és D , D' azonos előjelűek, vagy χ pozitív és D , D' ellentétes előjelűek. Amennyiben χ előjele ismert, úgy ΔJ egyértelműen meghatározható előjelével együtt.

Amennyiben azonban, csak χ abszolút értéke és r_{IS} ismert, úgy ΔJ -re két érték adódik, amelyek közül a valódi nem választható ki.

Az „önlecsatolás” esélye: a fenti egyenlet Δv_m meghatározására csak addig alkalmas, amíg a kvadrupól mag relaxációja elég lassú, mihelyt gyorsá válik, mind az elsőrendű eltolódás, $^1\Delta v_m$ mind a bennünket érdeklő

másodrendű, ${}^2\Delta\nu_m$ nullává válik és a I mag egyetlen jelként az izotróp eltolódásnál fog megjelenni.

Oldat állapotban ez az általános eset (csak nagyritkán észleljük egy ${}^{13}\text{C}$ jel triplétt felhasadását, ha ${}^{14}\text{N}$ van mellette, a legismertebb kivétel az izonitril, ahol a kis elektromos térerő gradiens, η_{zz} miatt χ értéke is nagyon kicsi lesz, ami a kvadrupól relaxációt lassúvá teszi).

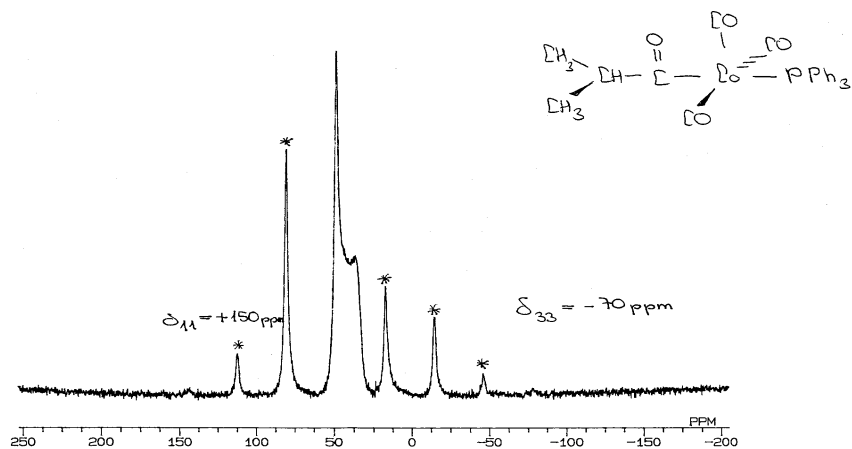
A másik elvi lehetőség a "közvetítő" dipoláris kölcsönhatás nullára átlagolódása valamely szilárd állapotú belső mozgás következtében. Ez utóbbi a D tenzor és $\Delta J = D - J_{\text{ISO}}$ nullára átlagolódását eredményezi. Mivel szilárd anyagokban a mozgások rendkívül anizotrópok gyakorlatilag az S mag gyors T_1 relaxációja is lehet az oka a ${}^2\Delta\nu_m$ eltolódás megszűnésének.

A ${}^{31}\text{P}/{}^{59}\text{Co}$ magpár viselkedése: PPh_3 szubsztituált alkil- és acilkobalt karbonil komplexek és kobalt klaszterek ${}^{13}\text{P}$ CP/MAS vizsgálata

Mint alapegyenletünkéből látható a spektrum képét alapvetően a dipoláris csatolás és kvadrupól csatolási állandó értékei határozzák meg. Az alábbi példákban eltérő mértékű torzításokat mutatunk be.

$(\text{CH}_3)_2\text{CH-C(O)-Co(CO)}_3\text{PPh}_3$: ${}^{31}\text{P}$ CP/MAS (3.7 ábra) Az oldatfázisú foszforeltolódás 49.9 ppm volt, a szilárdfázisú is közel van ehhez. A kobalttal való csatolás illetve annak a másodrendű kvadrupól kölcsönhatás miatt eltorzított változata alig jelentkezik itt, csak az izotróp vonal sávformája jelzi jelenlétét, a spinrendszer egy burkológörbét ad. J nem becsülhető. A kémiai eltolódás anizotrópiája kb. -175 ppm.

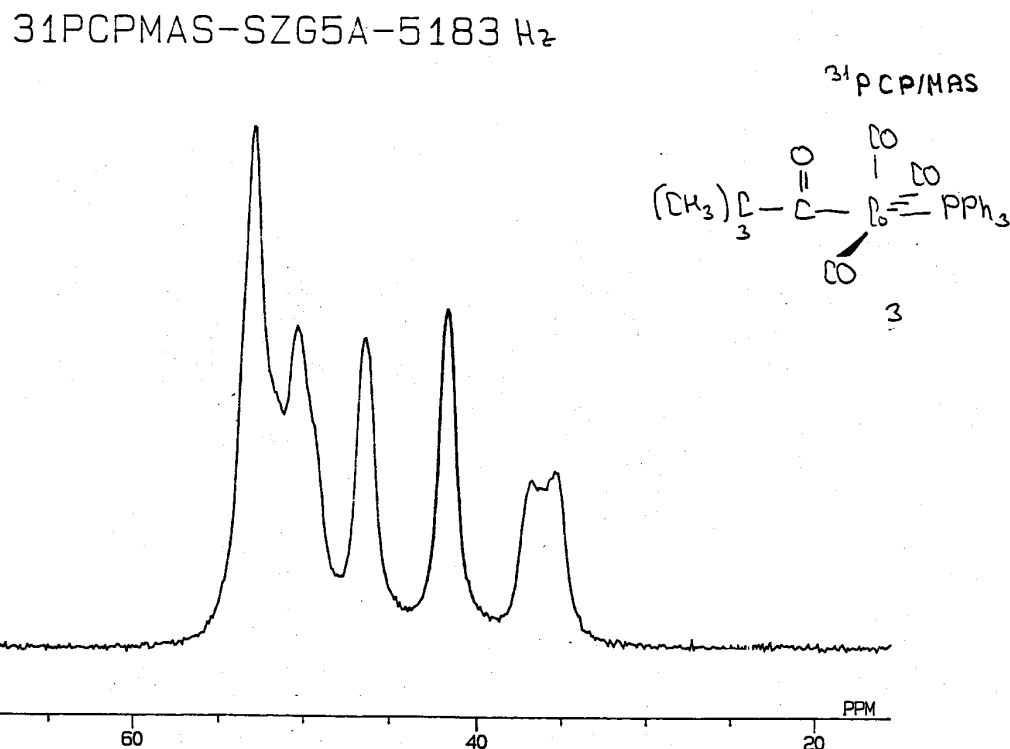
MAS spektrum:



3.7 ábra $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C(O)-Co(CO)}_3\text{PPh}_3$: ^{31}P CP/MAS spektrum, térerő 6,1 T, forgatási sebesség 3450 Hz, a * -val jelölt jelek a forgási oldalsávok.

$(\text{CH}_3)_3\text{C-C(O)-Co(CO)}_3\text{PPh}_3$: ^{31}P CP/MAS (3.8 ábra): az oldatfázisú foszforeltolódás 50.8 ppm volt, a szilárdfázisú is hasonló. A kobalttal való csatolás illetve annak a másodrendű kvadrupól kölcsönhatás miatt eltorzított változata talán ennél a vegyületnél jelentkezik a legnagyobb mértékben, a fővonal aszimmetrikusan felbomlik, a forgási oldalsávok is követik ezt, bár azoknál, feltehetőleg az egyes sávok eltérő kémiai eltolódás tenzorai miatt, lényegesen kisebb az alacsonyabb frekvenciájú jelek intenzitása.

Feltehetően nem igaz az elektromos kvadrupól tenzor tengelyszimmetriájára vonatkozó egyszerűsítő állítás ($\eta \neq 0$). A spektrum dekonvolúciója alapján 242 Hz adódott az izotróp skaláris csatolási állandó abszolút értékére és kb. 342 Hz Δ értékére. A kémiai eltolódás anizotrópiája kb. -170 ppm.



3.8 ábra $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$: ^{31}P CP/MAS spektrum, forgatási sebesség 5183 Hz, térerő 6,1 Tesla (csak az izotróp jelek)

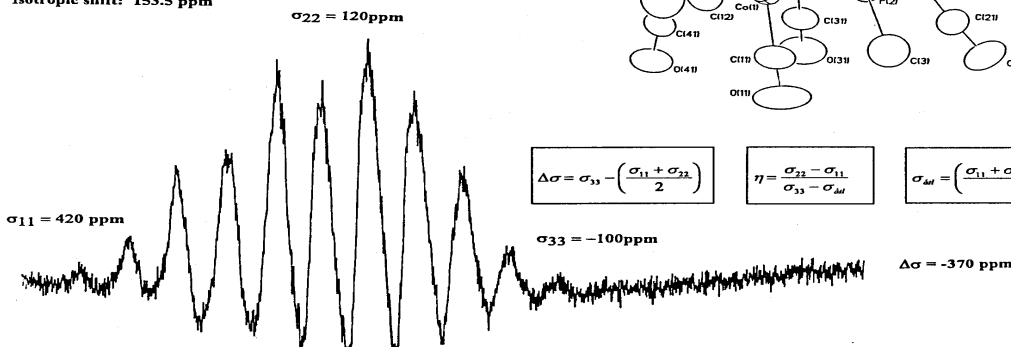
$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}(\text{P}(\text{Me})_2)_2$: a ^{31}P CP/MAS spektrumot a rendkívül széles árnyékolási anizotrópia jellemzi, kb. -300 ppm, és a két eltérő Co mag miatt várható kétszer nyolc jel esetleges átfedése, amelyet csak tovább bonyolítanak a másodrendű kvadrupól felhasadás miatt fellépő további jelek, illetve szélesedések. Mindezek miatt csak egy szabdalt burkológörbe jelentkezik (3.9a ábra).

$\text{Co}_3(\text{CO})_5\text{S}_2(\text{P}(\text{Me})_2)(\text{P}(\text{Ph})_2)_2$ ^{31}P CP/MAS: a spektrumból kivehető mindhárom foszforjel vonala, amelyek mindegyike egy kobalttal csatol, ezért nyolc vonalat ad, de ezeken is egyrészt némi másodrendű átrendeződések vannak, másrészt át is fednek, ezért a foszfor - kobalt csatolási állandók nem mindegyike határozható meg a spektrumból. (3.9b ábra) Azonban jelrendszer dekonvolúciója segítségével (lásd 3.10 ábrát) megállapítható volt, hogy a P_1 foszfor esetében (56 ppm) a $^{31}\text{P}-^{59}\text{Co}$

csatolási állandó értéke 487 +/- 20 Hz, míg a P₂ esetében (34 ppm) a ³¹P-⁵⁹Co csatolási állandó értéke 537 +/- 20 Hz.

Co₄(CO)₉S(PMe₂)₂
³¹P CP/MAS NMR in solid state 109.38 MHz
 293 K ~ 65 mg zirconia rotor (7 mm)
 spinning speed : 4.8 kHz
 32000 transients ~12 hours

Isotropic shift: 153.5 ppm



$$\Delta\sigma = \sigma_{33} - \left(\frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2}\right)$$

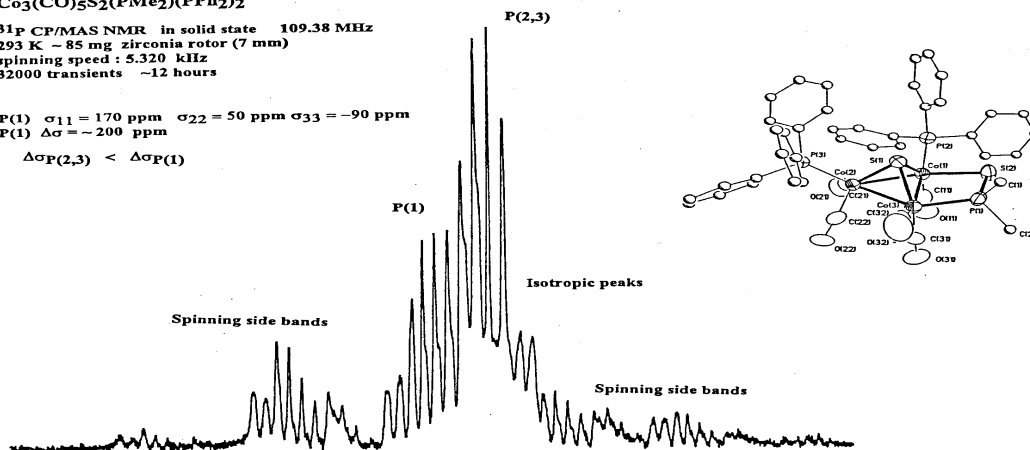
$$\eta = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{\sigma_{33} - \sigma_{is}}$$

$$\sigma_{is} = \left(\frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3}\right)$$

Co₃(CO)₅S₂(PMe₂)(PPh₂)₂

³¹P CP/MAS NMR in solid state 109.38 MHz
 293 K ~ 85 mg zirconia rotor (7 mm)
 spinning speed : 5.320 kHz
 32000 transients ~12 hours

P(1) $\sigma_{11} = 170$ ppm $\sigma_{22} = 50$ ppm $\sigma_{33} = -90$ ppm
 P(1) $\Delta\sigma = \sim 200$ ppm
 $\Delta\sigma_{P(2,3)} < \Delta\sigma_{P(1)}$

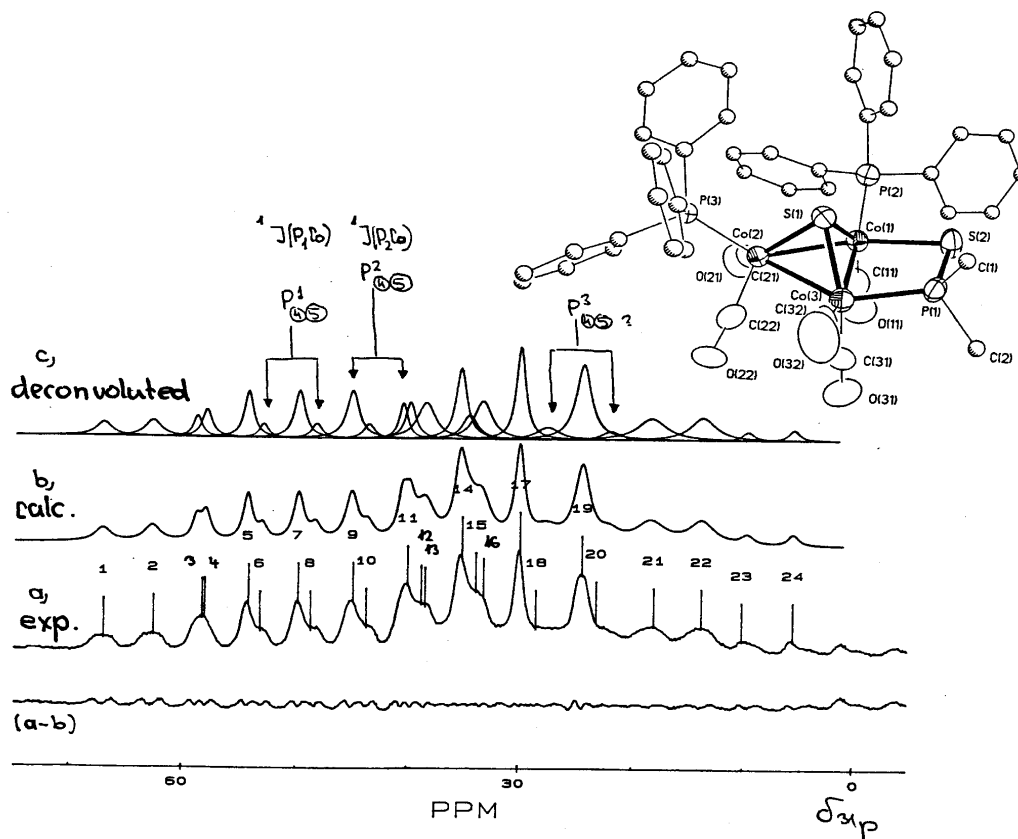


3.9 ábra ³¹P CP/MAS spektrumok, térerő 6,1 Tesla (fenn) Co₃(CO)₉S(PMe)₂)₂ forgatási sebesség 4800 Hz, (lenn) Co₃(CO)₅S₂(P(Me)₂)(P(Ph)₂)₂ forgatási sebesség 5320 Hz.

Ugyanakkor a P₃ foszfor esetében, mivel az átfedések miatt a jelhozzárendelés bizonytalan, nem volt lehetséges az érték meghatározása. A csatolások feltehetően függenek a foszforatomok térhelyzetétől, de nem áll rendelkezésünkre elég adat ennek igazolására.

Co₃(CO)₅S₂(PMe₂)(PPh₂)₂

³¹P CP/MAS NMR in solid state 109.38 MHz
293 K ~ 85 mg zirconia rotor (7 mm)
spinning speed : 5.320 kHz
32000 transients ~12 hours



$^1J(P_1Co) \sim 487 \text{ Hz}$ $^1J(P_2Co) \sim 537 \text{ Hz}$ $^1J(P_3Co)$ not available!

In solution: $\delta_{P1} = + 56.0 \text{ ppm}$
 $\delta_{P2} = + 34.0 \text{ ppm}$
 $\delta_{P3} = + 30.5 \text{ ppm}$

3.10 ábra Co₃(CO)₅S₂(P(Me)₂)(P(Ph)₂)₂ ³¹P CP/MAS spektrum dekonvolúció (a) mért spektrum (b) számított spektrum (c) a dekonvolúció eredménye (csak az izotróp jelek)

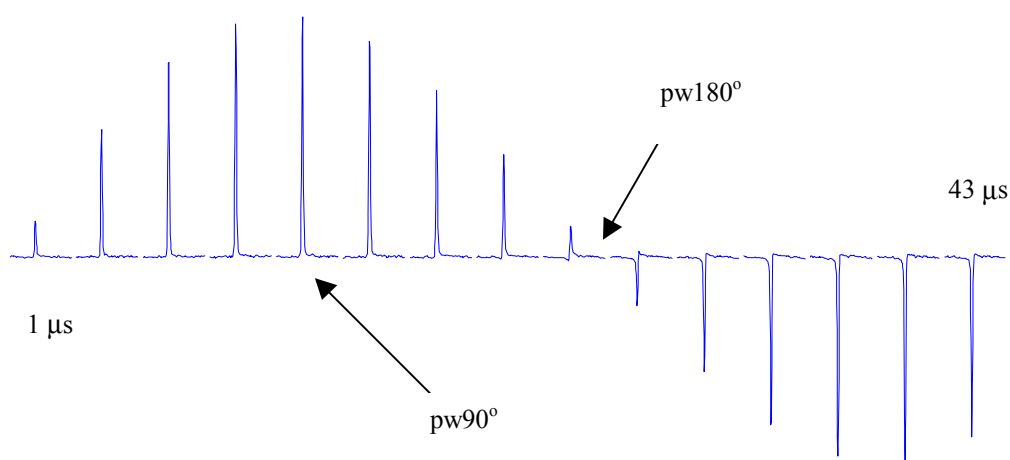
Irodalom:

1. Másodrendű kvadrupól hatások: R.K.Harris and A.C.Olivieri, **Progress in NMR Spectroscopy**, Vol.24., p.435-456, Pergamon Press, (1992)
2. CP/MAS technika: E.O.Stejkal and J.D.Memory, **High Resolution NMR in the Solid State. Fundamentals of CP/MAS**, Oxford Univ. Press, Oxford (1994).
3. Szilárfázisú NMR: K.Schmidt-Rohr, H.W.Spiess: **Multidimensional Solid-State NMR and Polymers**, Academic Press, London, 1994

4. Gyakorlati tanácsok

Az alábbiakban néhány olyan mérés technikai kérdésre és paraméterre szeretnénk felhívni a figyelmet, amelyek a spektrum minőségét döntően befolyásolhatják, ezért még akkor is célszerű bizonyos ismeretekkel rendelkezni róluk, ha nem magunk végezzük a méréseket.

4.1 Pulzusfajták, pulzus kalibrációk, B_1 térerő: a pulzusok pontos kalibrálása a mérések alapfeltétele. Ez igaz az egy-pulzusos mérésekre is, ahol azonban többnyire csak rossz hatékonyságot eredményez, ha nem megfelelő pulzus-hosszt használunk, de fokozottan igaz olyan pulzus-szekvenciákra, ahol pontatlan pulzus-hosszak használata vagy nagyon zavaró mellékhatásokkal jár, vagy egyáltalában nem játszódik le a kívánt esemény. Maga a kalibráció egy méréssorozat, amely a rádiófrekvenciás tér (B_1) adott értéke mellett változó pulzus-hossz paraméterek mellett készül. Példaként egy ^2H pulzus kalibrációját mutatjuk be következő ábrán.



4.1 ábra ^2H pulzus kalibráció, 46 MHz, adóteljesítmény 60 dB, erősítő végteljesítmény 63 dB, 300 watt, léptetés 3 [μs], számolt $\text{pw}90^\circ$ érték 12,5 [μs], gerjesztett tartomány kb. 20 000 Hz. Mérőfej: Varian 5 mm, szélessávú.

Ha a görbe lefutása nem ilyen szabályos szinuszos változást mutat, akkor feltételezhető, hogy az erősítő által leadott teljesítményt a tekercs már nem képes közvetíteni a magoknak, azt mondjuk a tekercs “áthúz”. Ilyenkor

csökkentett adóteljesítmény mellett meg kell ismételni a kalibrációt mindaddig, amíg a kívánt lefutású görbét nem kapjuk.

Fontos a rendszeres ellenőrzés, miután a pulzus-hosszak mérőfej függőek, minden fejen célszerű néhány kiválasztott mag pulzus-hosszát rendszeresen ellenőrizni, hiszen ezek változása jelzi a mérőfej állapotát. Figyelembe kell azonban venni, hogy eltérő mágneses szuszceptibilitású minták igen jelentős eltéréseket mutathatnak, ebből az is következik, hogy eltérő oldószerekhez eltérő pulzus-hossz értékek tartoznak. Mindezek természetesen az operátor feladatkörét képezik, a felhasználó azonban jól teszi, ha felhívja a figyelmet, ha erősen eltérő, pl. savas vagy sós oldatokat használ, hogy ezzel számolni lehessen.

4.2 A gerjesztett tartomány, $\Delta\nu$ szélessége: a kilencven fokos pulzus hosszának, $\text{pw}90^\circ$ ismeretében ez könnyen számítható az alábbi módon.

$$\Delta\nu = \gamma B_1 = 1/4 * \text{pw}90^\circ$$

Ebből az is következik, hogy rövid pulzusokra van szükségünk, ha nagyobb tartományt akarunk gerjeszteni, ennek azonban határt szabnak a fej illetve az erősítő fent említett korlátai.

4.3 Referencia anyagok, beállítás: a legtöbb heteromag mérése esetében külső referenciát használunk, azaz általában nem teszünk a mintába közvetlenül referenst esetleg jobb esetben egy külön kapillárisban. Emiatt óhatatlanul pontatlanság lép fel, aminek mértéke azonban általában nem túl nagy. Miután a méréseket rendszerint tér/frekvencia stabilizálás mellett vesszük fel, ügyelni kell arra, hogy a használt referencia spektrum is azonos oldószemben (azonos "lock" frekvencián) legyen felvéve, ellenkező esetben korrigáljuk az eltolódásokat az oldószerek deutérium frekvencia eltéréséből származó értékkel. Egyre gyakoribb az abszolút frekvencia érték, Ξ megadása, amely a TMS 100 MHz-en mért frekvenciájához viszonyított érték.

4.4 A spektrális ablak legnagyobb szélessége, mozgatása: a használt spektrométer AD átalakítójától függően ez 100 000, 200 000 Hz vagy ennél is több lehet, értékét az AD átalakító mintavételezési sebessége határozza meg. A gerjeszthető tartomány azonban, mint láttuk, ennél általában lényegesen kisebb, ezért a nagy jel diszperziójú magok (pl. ^{195}Pt ,

^{59}Co , stb.) teljes spektrumai, csak a hordozó frekvencia megfelelő átállításával és csak részletekben gerjeszthetők.

4.5 Mérőfej: a mágnes mellett a készülék legfontosabb része. Ha magunk mérünk soha ne feledkezzünk meg a helyes hangolásról, mégpedig az alacsonyabb frekvenciáktól a magasabbak felé haladva és a minta már a mágnesben legyen! A fej teljesítőképessége nem szükségképpen azonos az erősítőjével, tehát ezt is ellenőrizni kell a pulzus kalibráció során.

4.6 Mágnes homogenitás: helyes beállítása valójában a készüléket működtető operátor feladata, a felhasználónak viszont hasznos, ha képes felismerni, hogyha ilyen okból torzultak a vonalak. A legegyszerűbb ellenőrzés a jelek szemrevételezése, ha az összes vonal azonos jellegű torzulást mutat, akkor feltételezhető, hogy valamelyik vagy akár több térgradiens beállítása rossz.

4.7 A szükséges mintamennyiség, minta előkészítés: ez természetesen nagyon "magfüggő", így általános tanács nem adható. Ma már a legtöbb magot 5 mm-es csőben mérjük. Híg minták természetesen jobb felbontású spektrumot adnak, de ilyenkor fokozott mértékben figyelni kell a használt oldószer tisztaságára. Fontos a megfelelő magasságú oldattérfogat beállítása is, ennek mértéke némileg függ a készülék gyártójától. Ezzel a magunk részéről elkerülhetjük a gyengébb homogenitás egyik kiváltó okát. Törekednünk kell arra, hogy a minták mentesek legyenek lebegő szilárd szennyeződésektől, ugyanakkor néha meglepően jó spektrumokat lehet kapni "koszos" mintákból is. Paramágneses szennyezők jelenléte jelentősen ronthatja a felbontást, a hígítás, ahol ez lehetséges, sokat segít a helyzeten.

4.8 Mérések alacsony és magas hőmérsékleten: alapvető az oldószer helyes megválasztása, alacsony hőmérsékletű méréseknél gondolni kell arra, hogy az oldhatóságok igen erősen lecsökkenhetnek. Magas hőmérsékletű méréseknél tanácsos legalább tíz fokkal az oldószer forráspontja alatt dolgozni. A hőmérséklet pontos szabályozásához idő kell, kb. 10-15 perc.

A minta kiemeléséhez és pörgetéséhez használt gáz nulla fok alatti méréseknél feltétlen "teljesen" száraz legyen, 50 Celsius fok felett pedig nem tanácsos sokáig levegőt használni a tekercsek lassú oxidációjának elkerülésére. Legjobb az a száraz nitrogén, amit pl. egy folyékony N_2 tartály légtéréből nyerünk, ha ez lehetséges.

Ha levegőt használunk erre a célra, akkor azt persze szűrni kell, de célszerű valamilyen módon szárítani is, különösen a nyári hónapokban, mert még a mérőtekerceken is kicsapódhat víz.

Irodalom:

1. S.Braun, H.Kalinowski, S.Berger, **100 and more Basic NMR Experiments**
VCH, Weinheim, 1996
2. **Szelektív pulzusok:** R.Freeman, **Chem.Res.**, 91, 1397 (1991)
3. **Homogenitás-állítás:** G.N.Chmurny, D.Hoult, **Concepts in MR**, 2, 131 (1990)

A használt jelölések és rövidítések jegyzéke

χ	mágneses szuszceptibilitás
B_1	a gerjesztéshez használt rádiófrekvenciás mágneses tér
B_0	a spektrométer állandó mágneses tere
CP	Cross Polarization (polarizációátvitel)
CRAMPS	Combined Rotation and Multiple Pulse Spectroscopy
CS	kémiai eltolódás [ppm]
CSA	kémiai árnyékolási anizotrópia
D, D'	dipoláris csatolás, tér stb.
$\Delta\chi$	a mágneses szuszceptibilitás anizotrópiája
$\Delta\sigma$	az anizotrópia nagysága
FID	Free Induction Decay (szabadon lecsengő jel)
gN	Lande tényező
γ_X	az X mag giromágneses állandója
H	Hamilton operátor, energia egységekben
h,h	Planck állandó, $6.626 \cdot 10^{-34}$ Js, $/2\pi$
I, I_z	a magpolarizáció és annak Z irányú (B_0) vetülete
MAS	Magic Angle Spinning (forgatás a mágikus szöggel)
M_0	a minta egyensúlyi összmágnesezettsége
μ_0 és μ	mágneses dipól momentum, a vákum permeabilitása
MP	Multiple Pulse többpulzusos kísérlet a homonukleáris dipoláris kölcsönhatások elnyomására
nJ	skaláris csatolási állandó [Hz]
q	elektromos térgradiens a mag körül
Q	mag kvadrupól momentum [$*10^{-28}$ m ²]
r_{IS}	I és S mag távolsága
σ	árnyékolási tényező
$\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$	az árnyékolási tenzor komponensei
τ_C (tau)	molekuláris rotációs korrelációs idő
T_1, T_2	spin-rács, spin-spin relaxációs idők
$T_{1\rho}$	spin rács relaxációs idő a spin lock tér ideje alatt
T_c	Koaleszcencia hőmérséklet
Tesla	mágneses indukció egysége, 10^4 gauss
T_L	a rács spinhőmérséklete
WAHUHA	a legáltalánosabb MP pulzus-szekvencia
ω_0	Larmor frekvencia rad s ⁻¹ egységben

Köszönetnyilvánítás:

Köszönetemet fejezem ki mindenekelőtt a **Renovanda Cultura Hungarie Alapítványnak** a jegyzetíráshoz nyújtott ösztöndíjért.

Köszönettel tartozom azoknak a vegyész kollégáknak, akik érdekes vegyületeikkel, szakmai érdeklődésükkel hozzám fordultak, név szerint **Bakos Józsefnek, Hegedűs Csabának, Kégl Tamásnak, Kovács Istvánnak, Kollár Lászlónak, Markó Lászlónak, Ungváry Ferencnek, Takács Jánosnak, Vastag Sándornak és Viziné Orosz Annának**. A tőlük kapott vegyületek adják a közölt mintapéldák többségét.

Külön köszönet illeti meg **S.Aime** és **R.Gobetto** professzorokat (Torinói Egyetem), akik lehetővé tették számomra sok szilárdfázisú NMR spektrum elkészítését.

Szalontai Gábor

Veszprém, 2001. április 24.

Megjegyzések, javítások, hibajegyzék: