

Μαγνητικός πυρηνικός συντονισμός και εφαρμογαι αυτού είς την 'Οργανικήν Χημείαν*

*Υπό ΣΤΕΦΑΝΟΥ Α. ΚΩΝΣΤΑ**

Ἡ πλήρης θεωρητικὴ ἐπεξεργασία καὶ ἐξήγησις τῆς ἀπὸ δεκαπενταετίας γνωστῆς μεθόδου, εἶναι ἀποκλειστικῶς ἔργον τοῦ Φυσικοῦ, ἐνῶ ἡ γνώσις τῆς ἀρχῆς τοῦ μαγνητικοῦ πυρηνικοῦ συντονισμοῦ εἶναι ἀπαραίτητος καὶ διὰ τὸν Χημικόν, ὁ ὁποῖος κάνει χρῆσιν αὐτοῦ. Μὲ τὴν βοήθειαν τοῦ nmr δύναται νὰ λυθοῦν προβλήματα συντάξεως, κατανομῆς ἠλεκτρονίων εἰς τὸ μόριον, χημικῆς κινητικῆς, ὡς καὶ πλήθος ἄλλων τῶν ὁποίων ὁ ἀριθμὸς συνεχῶς αὐξάνει ὅσον ἡ μέθοδος διαδίδεται. Σημαντικὸν ρόλον, δύναται νὰ παίξῃ ἡ μέθοδος καὶ εἰς τὴν χημικὴν βιομηχανίαν.

Τὸ σημερινὸν στάδιον ἐξελίξεως τῆς Χημείας, τὸσον τῆς καθαρῶς ἐρευνητικῆς ὅσον καὶ τῆς ἐφαρμοσμένης, χαρακτηρίζεται ἀπὸ μίαν ὁλονὲν εὐρυνομένην χρησιμοποίησιν φυσικῶν μεθόδων. Πρὸ ἀρκετῶν ἤδη δεκαετηρίδων εἶχε παρατηρηθῆ ὅτι τὸ φάσμα ἀπορροφῆσεως εἰς τὸ ὄρατον καὶ ὑπεριώδες εἶναι χαρακτηριστικὸν δι' ἐκάστην ἔνωσιν. Τὰ ἀργότερον μελετηθέντα φάσματα εἰς τὴν ὑπερυθρον περιοχὴν ἀπεδείχθησαν ἀκόμη πολυτιμότεροι βοηθοὶ διὰ τὴν διευκρίνησιν τῆς χημικῆς συντάξεως. Ἐκτεταμένης ἐπίσης ἐφαρμογῆς τυγχάνουν σήμερον καὶ τὰ ἠλεκτρονικὰ φάσματα κατὰ Raman.

Τὴν τελευταίαν, ἴσως δὲ καὶ σημαντικωτέραν ἐξέλιξιν εἰς τὴν χρησιμοποίησιν φυσικῶν μεθόδων διὰ τὴν διευκρίνησιν τῆς χημικῆς συντάξεως ἀποτελεῖ ὁ μαγνητικὸς πυρηνικὸς συντονισμὸς, διεθνῶς γνωστὸς διὰ τῆς συντήσεως nmr (nuclear magnetic resonance).

'Αρχὴ τῆς μεθόδου

Τὴν δυνατότητα ἐκμεταλλεύσεως τοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ τῶν πυρῆνων διὰ τὴν λύσιν προβλημάτων κατασκευῆς τῶν μορίων προεῖπεν τὸ 1936 ὁ Gorter (1). Μόνον ὅμως μετὰ 10 ἔτη δύο ἐπιστήμονες, οἱ Purcell (2) καὶ Bloch (3) ἀνεκάλυ-

ψαν ἕκαστος διαφορετικὴν μέθοδον ἐφαρμογῆς τῆς θεωρίας τοῦ Gorter καὶ ἐμοιράσθησαν τὸ βραβεῖον Nobel τοῦ 1952. Ἐκ τῶν δύο αὐτῶν μεθόδων εὐρυτέραν ἐφαρμογὴν σήμερον εὐρίσκει ἡ ὑπὸ τοῦ Bloch προταθεῖσα.

Πρὶν προχωρήσωμεν εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῆς μεθόδου τοῦ Bloch, καλὸν εἶναι νὰ ἐπαναλάβωμεν ἔν συντομίᾳ ὠρισμένας ἐκ τῶν βασικῶν ιδιοτήτων τοῦ πυρῆνος.

Ὡς γνωστὸν πολλοὶ πυρῆνες παρουσιάζουν μαγνητικὰς ιδιότητες, δύναται δηλαδὴ νὰ θεωρηθοῦν ὡς μαγνήται πολὺ μικρῶν διαστάσεων, ἀντιδρῶντες ἀναλόγως ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ἐξωτερικοῦ μαγνητικοῦ πεδίου. Τῆς ιδιότητος αὐτῆς γίνεται χρῆσις διὰ τὴν λήψιν τῶν nmr φασμάτων.

Κατὰ τοῦτα, ὅπως τὰ ἠλεκτρόνια, οὕτω καὶ οἱ πυρῆνες χαρακτηρίζονται ἀπὸ κβαντικούς ἀριθμοὺς στροφομῆς (σπίν) I καὶ ἀπὸ μαγνητικὴν ροπὴν μ (4). Βάσει τῶν σταθερῶν αὐτῶν δυνάμεθα νὰ κατατάξωμεν τοὺς πυρῆνας εἰς τρεῖς κατηγορίας.

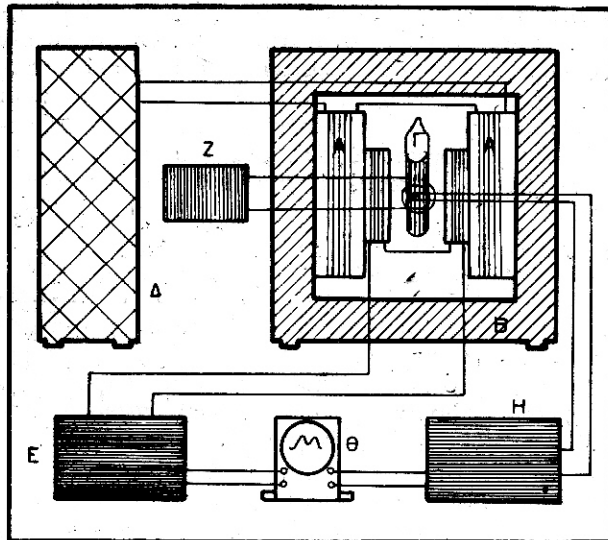
α) Πυρῆνες μὲ σπίν=0. Οὗτοι παρουσιάζουν μίαν σφαιρικῶς συμμετρικὴν κατανομήν τοῦ φορτίου καὶ δὲν περιστρέφονται, ἔχουν δὲ $I=0$ καὶ $\mu=0$. Εἰς αὐτὴν τὴν ὁμάδα ἀνήκουν τὰ 60% περίπου ἐκ τῶν 280 σταθερῶν πυρῆνων, ἦτοι ὅλοι οἱ πυρῆνες μὲ ἄρτιον ἀριθμὸν πρωτονίων καὶ ἄρτιον ἀριθμὸν νετρονίων (α,α-πυρῆνες) μὲ σημαντικωτέρους ἐκπροσώπους τοὺς πυρῆνας ^{12}C καὶ ^{16}O . Πυρῆνες μὲ $\mu=0$ δὲν μετέχουν εἰς τὰ φάσματα nmr .

* Ὁμιλία δοθεῖσα εἰς Σεμινάριον τοῦ Ἰνστιτούτου Ὁργανικῆς Χημείας τοῦ Πολυτεχνείου τοῦ Μονάχου.

** Παρούσα διεύθυνσις: Organisch-Chemisches Institut, Technische Hochschule, München, Deutschland.

γειαν και εκτελει την μεταπτωσην υπό άλλην γωνίαν ή και «αντιπαράλληλως». Δεύτερον, μέρος των πυρήνων εκτελει μίαν τοιαύτην μεταπτωτικήν κίνησην ώστε ο άξων του κώνου δεν έχει πλέον την συμπίπτουσαν με την φοράν του πεδίου Η θέσιν ΟΓ, αλλά εκτελει και αυτός μεταπτωτικήν κίνησην διαγράφων κώνον με γενέτειραν την ΟΓ'. Συνεπεία τής νέας θέσεως ΟΓ' του άξονος παρουσιάζεται συνιστώσα αυτού επί του καθέτου επί το πεδίου Η επιπέδου, ή ΟΓ'', στροφόμενη περί το Ο, ήτοι εν στροφόμενον μαγνητικόν πεδίου επί του επιπέδου ΥΟΖ. Εάν επί του άξονος Ψ φέρομεν πηνίον (δέκτην), επί τούτου επάγεται ηλεκτρεγερτική δύναμις μόνον εκ του στρεφόμενου μαγνητικού πεδίου. Αύτη ή ΗΕΔ ενισχυομένη καταγράφεται δι' ειδικού όργανου ως συνάρτησις τής έντάσεως του πεδίου Η διά σταθεράν ν' του H_{ev} ή αντιστρόφως διά σταθεράν έντασιν του Η ως συνάρτησις τής μεταβαλλομένης συχνότητος ν' του H_{ev}. Αί περισσότεραι σήμερα εν χρήσει συσκευαί nmr λειτουργούν υπό σταθεράν συχνότητα του έναλλασσομένου μαγνητικού πεδίου.

Τήν εν γενικαίς γραμμαίς διάταξιν μιās τοιαύτης συσκευής άποτελεί το σχήμα 3. Εις την ει-κονιζομένην συσκευήν το σταθερόν μαγνητικόν πε-



Σχ. 3. Συσκευή λήψεως nmr-φάσματος κατά Bloch. Α: Πόλοι ηλεκτρομαγνήτου. Β: Όπλισμός ηλεκτρομαγνήτου. Γ: Έξεταζομένη ούσία. Δ: Γεννήτρια συνεχούς ρεύματος. Ε: Παροχή συνεχώς μεταβαλλόμενου ρεύματος. Ζ: Γεννήτρια έναλλασσομένου ρεύματος. Η: Δέκτης και ενισχυτής του σήματος συντονισμού. Θ: Όργανο καταστροφής.

δίου Η παράγεται από ηλεκτρομαγνήτην. Συχνά άντ' αυτού, δι' έντάσεις μέχρι 10.000 gauss, γίνεται χρήσις μόνιμου μαγνήτου.

Τό ύψος του κόστους μιās φαινομενικώς άπλής τοιαύτης συσκευής άνέρχεται σήμερα περίπου εις 1.200.000 δραχμάς, δύναται δε να δικαιολογηθί έάν ληφθί ύπ' όψιν ή άπαιτουμένη εξαιρετική άκρίβεια κατά την λειτουργίαν. Ούτω π.χ. ή έντασις

Η του μαγνητικού πεδίου, ή όποία είναι τής τάξεως 10⁴ gauss, πρέπει, τουλάχιστον εις τον χωρόν 1 cm³ όπου εύρίσκεται ή ούσία, να παρουσιάξη όμοιογένειαν τής τάξεως 10⁻⁴ gauss. Αντιστοιχώς θα πρέπει φυσικά ή συχνότης ν' του έναλλασσομένου μαγνητικού πεδίου να παρουσιάζη άκρίβειαν τής τάξεως $\frac{\nu}{10^{-8}}$ sec⁻¹.

Οί άπορροφήσαντες ένέργειαν πυρήνες και μεταπέσαντες εις κατάστασιν ύψηλοτέρας ένεργείας, συν τώ χρόνω επανέρχονται εις την προτέραν των κατάστασιν. Ούτω κατά την διάρκειαν του συντονισμού δημιουργείται μία δυναμική ίσορροπία μεταξύ πτωχών και πλουσιών εις ένέργειαν πυρήνων, ένώ μετά το πέρας του συντονισμού οί πυρήνες «ήρεμούν» άποκαθισταμένης τής πρό του συντονισμού σχέσεως μεταξύ αυτών. Οί πυρήνες μεταδίδουν την ένέργειαν την όποιαν προσέλαβον διά μηχανισμού τελείως διαφόρου, φυσικά, των ηλεκτρονίων, έφ' όσον αί συγκρούσεις μεταξύ των δεν είναι δυναταί. Η διερεύ-

Πίναξ 1: Δίδονται όρισμένα σταθερά, σχέσιν έχουσαι με τα nmr-φάσματα των σημαντικών δια την οργανικήν χημείαν πυρήνων.

Ίσότοπον	Συχνότης εις την φύσιν %	Σπιν	Μαγνητική ροπή μ εις μονάδας μ _K	Συχνότης συντονισμού έντός πεδίου έντάσεως H=10 ⁴ gauss εις 10 ⁶ sec ⁻¹
H	99,98	1/2	2,79277	42,57
D	1,56.10 ⁻²	1	0,85741	6,535
¹⁰ B	18,83	3	1,801	4,578
¹¹ B	81,17	3/2	2,689	13,67
¹² C	98,9	0	0	—
¹³ C	1,1	1/2	0,7023	10,71
¹⁴ N	99,62	1	0,4037	3,077
¹⁵ N	0,38	1/2	-0,2831	4,316
¹⁶ O	99,757	0	0	—
¹⁷ O	0,039	5/2	-1,893	5,772
¹⁸ O	0,204	0	0	—
¹⁹ F	100	1/2	2,628	40,07
²³ Na	100	3/2	2,217	11,267
²⁷ Al	100	5/2	3,641	11,10
²⁸ Si	92,28	0	0	—
²⁹ Si	4,67	1/2	-0,5549	8,460
³⁰ Si	3,05	0	0	—
³¹ P	100	1/2	1,131	17,24
³² S	95,06	0	0	—
³³ S	0,74	3/2	0,6429	3,267
³⁴ S	4,18	0	0	—
³⁵ Cl	75,4	3/2	0,8210	4,173
³⁷ Cl	24,6	3/2	0,6835	3,474
³⁹ K	93,3	3/2	0,3910	1,987
⁴⁰ K	0,011	4	-1,296	2,470
⁴¹ K	6,7	3/2	-0,2145	1,090
⁷⁹ Br	50,5	3/2	2,106	10,70
⁸¹ Br	49,5	3/2	2,269	11,53
¹²⁷ J	100	5/2	2,809	8,565

νησις του φαινομένου δεν θα μάς άπασχολήση. Πρέπει όμως να σημειωθί ότι όσον μεγαλύτερος ό χρόνος τής αναρρώσεως (relaxation) των πυρήνων, τόσοσν εύρύτεραι και άσαφέστεραι αί κορυφαί του φάσματος. Οί χρόνοι αναρρώσεως είναι μεγάλοι εις

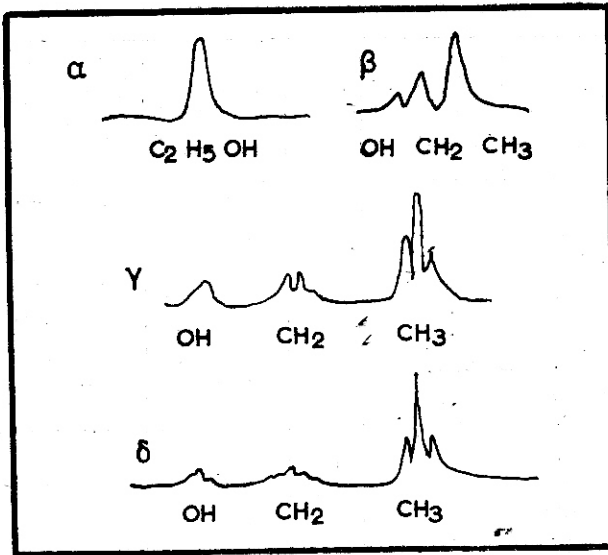
τά στερεά σώματα και τα παχύρρευστα υγρά και μικροί εις τα λεπτόρρευστα υγρά ή διαλύματα και τα αέρια. Ός εκ τούτου είναι προτιμότερον τα nmr - φάσματα τών στερεών ουσιών να λαμβάνωνται άφου αϋται διαλυθούν εις κατάλληλον διαλυτικόν μέσον.

Εις τόν παρατιθέμενον πίνακα 1 δίδονται ώρισμένα σταθεραί διαφόρων πυρήνων, έχόντων σημασίαν κυρίως διά τα nmr - φάσματα οργανικών ενώσεων (7).

Έκ του πίνακος έμφαίνεται ότι αι συχνότητες συντονισμού τών πυρήνων κείνται, έντός πεδίου έντάσεως 10.000 gauss, μεταξύ 3 και 40 megahertz, εις συχνότητας δηλαδή αι όποισι εύκόλως έπιτυγχάνονται πειραματικώς.

Χημική μετατόπισις

Τό άπλούστερον nmr - φάσμα τής αιθανόλης παριστά τό σχήμα 4α, όπου όλοι οι πυρήνες ¹H δίδουν μίαν κορυφήν συντονισμού. Έάν αύξησωμεν τήν εύαισθησίαν τής συσκευής τό φάσμα λαμβάνει τήν μορφήν 4β. Περιλαμβάνει δηλαδή τρεις κορυ-



Σχ. 4. nmr - φάσματα τής αιθανόλης ληφθέντα υπό διαφόρους συνθήκας.

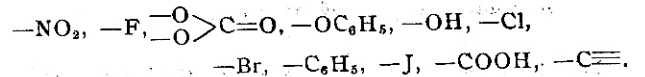
φάς με σχέσηιν έμβαδού 3 : 2 : 1, προερχομένας εκ τών 3 ύδρογόνων τής μεθυλικής, τών 2 τής μεθυλενικής και του ένός τής ύδροξυλικής ομάδος αντίστοιχως. Η ύπαρξις τριών κορυφών δεικνύει έξάρτησιν τής έντάσεως του πεδίου εις τήν όποιαν έπέρχεται ό συντονισμός εκ του περιβάλλοντος εις τό όποιον εύρίσκεται ό πυρήν. Τό φαινόμενον ονομάζεται χημική μετατόπισις (chemical shift, chemische Verschiebung), συμβολίζεται διά του δ και όρίζεται εκ του τύπου $\delta = \frac{H_B - H_A}{H_A} \cdot 10^6$ ένθα H_B ή έντασις του πεδίου όπου παρουσιάζει συντονισμόν ό πυρήν εις τήν υπό μελέτην ουσίαν και H_A ή έντασις όπου παρουσιάζει συντονισμόν ό αυτός πυρήν εις μίαν

ουσίαν άναφοράς. Τό πηλίκον, πολλαπλασιάζεται επί 10⁶ ώστε να εύρίσκωνται τιμαί τάξεως μονάδος.

Ός ουσίαι άναφοράς εκλέγονται εκείναι αι όποισι παρουσιάζουν μίαν μόνον κορυφήν συντονισμού. Ούτω π.χ. διά nmr - φάσματα πυρήνων ¹H χρησιμοποιούνται συνήθως αι ένώσεις H₂O, C₆H₆ και κυκλοεξάνιον, εις τας όποιας όλα τα άτομα ύδρογόνου εύρίσκονται εις τό αυτό περιβάλλον. Αι ουσίαι άναφοράς χρησιμοποιούνται ως διαλυτικά μέσα ή προστίθενται εις μικρά ποσά εις τήν υπό διερεύνησιν ουσίαν.

Κατά τόν άνωτέρω τύπον τό δ λαμβάνει τιμήν θετικήν όταν οι πυρήνες τής μελετωμένης ουσίας παρουσιάζουν συντονισμόν εις ισχυροτέραν έντασιν πεδίου άπó τούς πυρήνας τής ουσίας άναφοράς, δηλαδή όταν τό περιβάλλον τών πυρήνων τής έξεταζομένης ουσίας άσκει ρόλον μαγνητικής θωρακίσσεως. Αντιστρόφως όταν τό δ είναι άρνητικόν ή μαγνητική θωράκισις θα είναι μεγαλυτέρα διά τούς πυρήνας τής ουσίας άναφοράς

Τοιούτον ρόλον μαγνητικού θώρακος άσκούν κυρίως τα περιβάλλοντα τούς πυρήνας ήλεκτρόνια. Θα έπρεπε κατά συνέπειαν να άναμένεται μία έξάρτησις τής χημικής μετατόπισσεως εκ τής ήλεκτραρνητικότητας του έτέρου μετέχοντος εις τόν χημικόν δεσμόν άτόμου και έν γένει του άμέσου περιβάλλοντος. Τούτο όμως δεν είναι άπόλυτον. Ούτω, εις μόν τα ύδραλογόνα αύξανόμενου του ίοντικού χαρακτήρος κατά τήν σειράν HJ, HBr, HCl, HF, ήτοι έλαττουμένης τής πυκνότητας του περι τό ύδρογόνον ήλεκτρονικού νέφους, έλαττούται και ή τιμή του δ (6), αντίθετως δε εις τήν περίπτωσιν τών ενώσεων CH₄, NH₃ και H₂O παρά τας σημαντικας διαφοράς εις τήν πολικότητα του δεσμού αι τιμαί του δ διά τό ύδρογόνον έλαχίστας άπ' άλλήλων διαφοράς παρουσιάζουν (7), ένω εις τα ύδριδια τών μετάλλων τής δευτέρας ομάδος αύξανόμενης τής ήλεκτραρνητικότητας του μετάλλου μετατοπίζεται ό συντονισμός πρòς μεγαλυτέρας, αντί μικροτέρων, έντάσεις του μαγνητικού πεδίου. Αντιθέτως παρατηρήθη σαφής άλληλεξάρτησις ήλεκτραρνητικότητας και τιμής δ εις περιπτώσεις κατά τας όποιας τό υπό μελέτην άτομον εύρίσκεται πάντοτε συνδεδεμένον πρòς έν και τό αυτό άτομον ως π.χ. εις τας ένώσεις CH₃-X (8), εις τας όποιας, μειουμένης τής ήλεκτραρνητικότητας του υποκαταστάτου X, ήτοι αύξανόμενης τής συγκεντρώσεως ήλεκτρονίων εις τήν μεθυλικήν ομάδα αύξάνει και ή τιμή του δ τών πυρήνων ¹H, κατά τήν σειράν

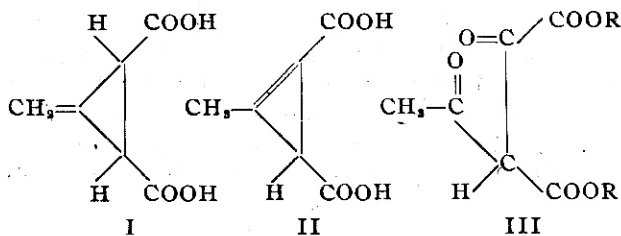


Ανάλογα άποτελέσματα εύρεν ό Gutowsky μετá τών συνεργατών του (9) κατά τόν προσδιορισμόν τής τιμής του δ ύδρογόνων ύδροξυλικών ομάδων, όπου αύξανόμενης τής πολικότητας του δεσμού O-H έλαττούται τό δ. Ούτω, με ένωσιν άναφοράς τό ύδωρ, εύρέθησαν αι έξής τιμαί του δ. α) ROH δ=-0,1 β) ArOH δ=-22,3 γ) RCOOH

$\delta = -26,1 \delta$ $C_6H_5SO_3H$ $\delta = -26,5$.¹⁰ Gutowsky (10) έμελέτησεν επίσης εις τὸ φθοροβενζόλιον μετὰ τὴν βοήθειαν τῶν nmr-φασμάτων, τὴν σχέσιν μεταξὺ μαγνητικῆς ἐντάσεως συντονισμοῦ τοῦ ^{19}F καὶ τοῦ εἶδους καὶ τῆς θέσεως τῶν ὑποκαταστατῶν τοῦ πυρῆνος. Οὕτω ἀνεῦρεν ὅτι ὑποκαταστάται ἀτάξεως οἱ ὅποιοι αὐξάνουν τὴν πυκνότητα ἠλεκτρονίων εἰς ὀρθο- καὶ παρα- θέσιν, ὅταν εὐρίσκωνται εἰς ὀρθο- ἢ παρα- θέσιν ὡς πρὸς τὸ ^{19}F αὐξάνουν τὴν τιμὴν τοῦ δ . Ὑποκαταστάται β' τάξεως εἰς ὀρθο- καὶ παρα- θέσιν ἐλαττώνουν τὴν τιμὴν τοῦ δ ἐνῶ ὑποκαταστάται ἀμφοτέρων τῶν τάξεων εἰς μετα- θέσιν ἐλαττῶν τὴν ἐπίδρασιν παρουσιάζουν.

Συχνότερον ὁμως διὰ τὴν λύσιν προβλημάτων μοριακῆς συγκροτήσεως μετὰ τὴν βοήθειαν τῆς χημικῆς μετατοπίσεως ἀντὶ τῆς κατανομῆς τῶν ἠλεκτρονίων μελετᾶται ἡ σχετικὴ κατανομὴ τῶν μελετωμένων πυρῆνων εἰς χημικῶς ἰσοτίμους θέσεις.

Ἐνδιαφέρον παράδειγμα διὰ τὴν περίπτωσιν ταύτην ἀποτελεῖ ἡ διεκρίνσις τῆς χημικῆς συντάξεως τοῦ ὀξέος τοῦ Feist. Τὸ ὄξύ αὐτὸ ἠδύνατο νὰ ἀντιστοιχῆ εἰς ἓνα ἐκ τῶν συντακτικῶν τύπων I καὶ II.

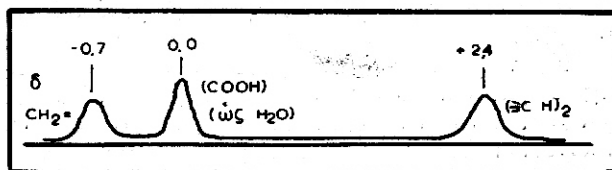


Ὁ Thorpe (11) ἔθεώρησε τὸν τύπον II ὡς ὀρθὸν διότι ἐκ τῶν προϊόντων ὀξειδώσεως τοῦ διεστέρος τοῦ ὀξέος μετὰ O_3 ἀπεμόνωσεν ὀξαλοακετοξικὸν διαιθυλεστέρα III ὃχι ὁμως φορμαλδεϋδην. Τὴν σύνταξιν διεκρίνησε πλήρως ὁ Ettliger μετὰ τῶν συνεργατῶν του (12), ὁ ὅποιος μετὰ τὴν βοήθειαν τῶν nmr-φασμάτων ἀνεῦρεν ὅτι ὁ σωστὸς τύπος ἦτο ὁ I μετὰ τὸν ὅποιον συμφωνεῖ καὶ τὸ φάσμα ἀκτίνων Röntgen, ἐνῶ ἐκ τοῦ φάσματος ὑπερύθρων ἀκτίνων οὐδὲν ἠδύνατο νὰ λεχθῆ μετὰ βεβαιότητος.

Πρὸς λήψιν τοῦ nmr-φάσματος διελύθη τὸ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν στερεὸν ὄξύ, εἰς διάλυμα δευτεροξειδίου τοῦ νατρίου (NaOD) εἰς βαρὺ ὕδωρ (D_2O). Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον δὲν παρεμβάλλεται εἰς τὸ φάσμα τὸ διαλυτικὸν μέσον διότι ἡ περιοχὴ συντονισμοῦ τοῦ δευτερίου ἀπέχει σημαντικὰ ἀπὸ τὴν τοῦ 1H (βλέπε Πίνακα 1), ἐνῶ ἐκ τῆς ἐξουδετερώσεως τοῦ ὀξέος παρήχθη μικρὰ ποσότης H_2O καὶ HDO , εἰς τρόπον ὥστε νὰ προκύψῃ κορυφὴ ἀπορροφῆσεως τοῦ ὕδατος ἀκριβῶς ἀντίστοιχος εἰς ἔμβασιν πρὸς τὰς καρβοξυλικὰς ομάδας. Τὸ nmr-φάσμα εἶχε τὴν κατωτέρω μορφήν (Σχ. 5).

Ἐκ τῶν κορυφῶν συντονισμοῦ, ὡς προκύπτει ἐκ τῶν τιμῶν δ , ἡ πρώτη προέρχεται ἀπὸ μεθυλενικὴν ομάδα, ἡ δευτέρα ἀντιστοιχεῖ εἰς ὕδωρ καὶ ἡ τρίτη εἰς τριτοταγῆ μεθινικὴν ομάδα. Ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι καὶ αἱ τρεῖς κορυφαὶ ἔχουν πρακτικῶς

ἴσα ἔμβασιν προκύπτει ὅτι ἕκαστη ἀντιστοιχεῖ εἰς 2 άτομα ὑδρογόνου, ἦτοι τὸ φάσμα ἀντιστοιχεῖ εἰς ἔνωσιν τοῦ τύπου I. Ἐὰν ἡ ἔνωσις εἶχε τὸν τύπον II τότε πλὴν τῆς ἀπορροφῆσεως τοῦ ὕδατος



Σχ. 5. nmr-φάσμα τοῦ ὀξέος τοῦ Feist.

θὰ ἔπρεπε ἐπίσης νὰ ἀναμένωνται δύο κορυφαί, ἀντιστοιχοῦσαι ὁμως εἰς τὰ 3 ὑδρογόνα τῆς μεθυλομάδος καὶ τὸ ἐν τριτοταγές, ἦτοι μετὰ σχέσιν ἔμβασου 3:1. Καθίσταται οὕτω σαφές ὅτι τὸ ὄξύ τοῦ Feist δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ἔχη τὸν τύπον II.

Ἀλληλεπίδρασις τῶν σπίν.

Ἐὰν χρησιμοποιηθοῦν συσκευαὶ ἠϋξημένης εὐαισθησίας τὰ nmr-φάσματα 4β καὶ 5 καθίστανται πολυπλοκώτερα διότι αἱ κορυφαὶ ἀναλύονται εἰς περισσότερας ὡς π.χ. εἰς τὸ 4δ, καὶ οὕτω λαμβάνονται τὰ γνωστὰ ὡς φάσματα ὑπερλεπτῆς ὑφῆς.

Τὸ σχῆμα 4δ παριστᾷ ἐν τοιοῦτον φάσμα τῆς αἰθανόλης. Συγκρίνοντες πρὸς τὸ σχῆμα 4β παρατηροῦμεν εἰς τὴν θέσιν ἕκαστης τῶν τριῶν κορυφῶν αὐτοῦ νὰ ἐμφανίζωνται περισσότεραι. Ἐὰν μεταβάλωμεν τὴν ἔντασιν τοῦ πεδίου H θὰ μεταβληθοῦν καὶ αἱ μεταξὺ τῶν κορυφῶν τοῦ σχήμ. 4β ἀποστάσεις ἐνῶ αἱ μεταξὺ τῶν ἐξ ὑπερλεπτῆς ὑφῆς κορυφῶν ἀποστάσεις τοῦ 4δ θὰ παραμείνουν σταθεραὶ (13). Ἐκ τοῦ γεγονότος αὐτοῦ ἀποδεικνύεται ὅτι τὸ αἴτιον τῆς διασπάσεως τῶν κορυφῶν πρέπει νὰ ἀναζητηθῆ εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῆς οὐσίας.

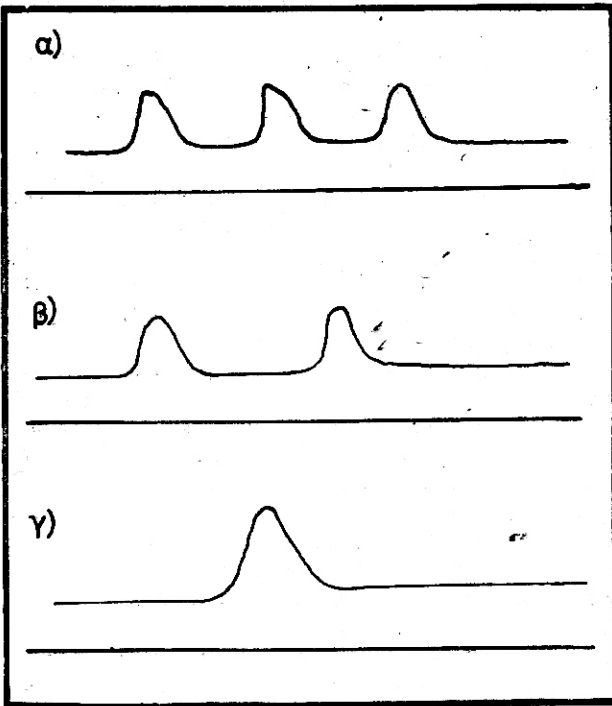
Τὸ φαινόμενον καλεῖται ἀλληλεπίδρασις τῶν σπίν (spin-spin splitting, Spin-Spin-Wechselwirkung). Ἡ διάσπασις τῶν κορυφῶν ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι ἕκαστος πυρῆν εὐρίσκεται ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ὃχι μόνον τοῦ ἐξωτερικοῦ μαγνητικοῦ πεδίου ἀλλὰ καὶ τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου ὅσων ἐκ τῶν γειτονικῶν πυρῆνων παρουσιάζουν μαγνητικὴν ροπήν. Ὁ μηχανισμὸς τῆς ἀλληλεπίδρασεως εἶναι διάφορος διὰ τὰ στερεὰ σώματα, ὅπου αἱ ἀποστάσεις μεταξὺ τῶν πυρῆνων παραμένουν σταθεραὶ παρὰ εἰς τὰ ὑγρά ὅπου, κατὰ τοὺς Ramsey καὶ Purcell (14), ἡ μαγνητικὴ σύζευξις λαμβάνει χώραν μόνον μεταξὺ πυρῆνων τοῦ αὐτοῦ μορίου τῆ παρεμβάσει τῶν ἠλεκτρονίων σθένους.

Ἐντὸς μαγνητικοῦ πεδίου H ἓνας πυρῆν A μετὰ σπίν I εὐρίσκεται ἐν σχέσει πρὸς πυρῆνα B, προσασανατολισμένους κατὰ $2I+1$ διαφόρους διευθύνσεις, εἰς τὰς ὁποίας ἀντιστοιχοῦν $2I+1$ πρόσθετα μαγνητικὰ πεδία διὰ τὸν B. Ταῦτα δύνανται νὰ εἶναι εἴτε παράλληλα πρὸς τὸ πεδίου H ὁπότε αὐξάνουν τὴν ἔντασιν τοῦ ἐπὶ τοῦ B ἐπιδρῶντος πεδίου, εἴτε ἀντιπαράλληλα ὁπότε ἐλαττώνουν ταύτην. Κατὰ συνέπειαν διασπᾶται ἡ κορυφὴ συντονισμοῦ τοῦ

Β εις $2I+1$ κορυφάς με μίαν στατιστικήν κατανομήν έμβραδών. Η έντασις τών προσθέτων αυτών μαγνητικών πεδίων είναι τής τάξεως $0,1-0,01$ gauss εις περιπτώσεις απ' ευθείας μεταξύ των ήνωμένων ατόμων και περίπου 10 φορές μικρότερα όταν παρεμβάλλεται τρίτον άτομον μεταξύ τών δύο.

Ως παράδειγμα αναφέρομεν τήν περίπτωσην τής ύγρας απόλυτως καθαρής άμμωνίας. Το ^{14}N έχει $I=1$ και κατά συνέπειαν τὸ nmr-φάσμα τών πρωτονίων τής $^{14}\text{N} \text{ } ^1\text{H}_3$ αντί μιᾶς κορυφῆς παρουσιάζει τρεῖς, ἴσης έντάσεως (15) (Σχ. 6α). Το ^{15}N έχει $I=\frac{1}{2}$ και ὡς ἐκ τούτου ἡ $^{15}\text{N} \text{ } ^1\text{H}_3$ δίδει nmr-φάσμα με δύο κορυφάς συντονισμοῦ (16). (Σχ. 6β).

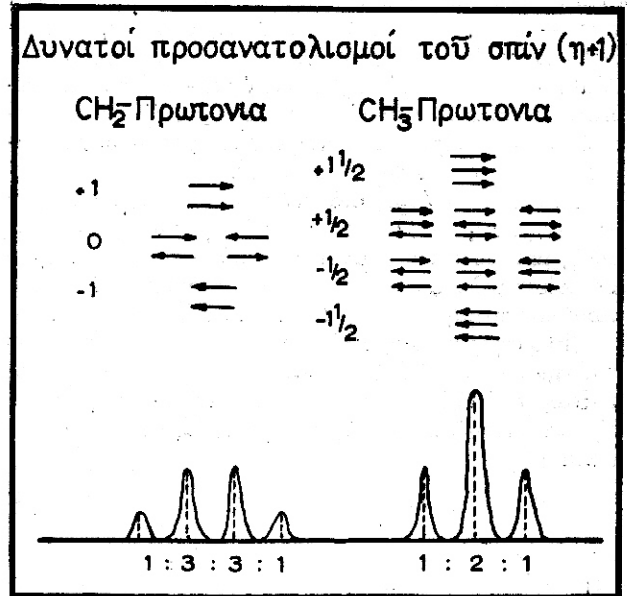
Ὡς ἤδη ἀνεφέρθη τὸ σχῆμα 4δ παριστᾶ τὸ φάσμα χημικῶς καθαρῆς αἰθανόλης (17). Η ἐξήγησις τοῦ φάσματος στηρίζεται ἐπὶ τοῦ ἐξῆς συλλογισμοῦ: α) Οἱ πυρῆνες ^{12}C καὶ ^{16}O ἔχουν $\mu=0$ καὶ δὲν ἐπηρεάζουν τὸ φάσμα. Η διάσπασις τών κορυφῶν προέρχεται λοιπὸν μόνον ἐκ τῆς ἀλληλεπίδρασεως τών πρωτονίων. β) Ἀλληλεπίδρασις τών σπίν μεταξύ ὁμοίων πυρῆνων εὑρισκομένων εις τὸ



Σχ. 6. nmr-φάσματα.
 α) χημικῶς καθαρῆς άμμωνίας $^{14}\text{N} \text{ } ^1\text{H}_3$
 β) » » » » $^{15}\text{N} \text{ } ^1\text{H}_3$
 γ) άμμωνίας περιεχομένης ἔντρος ὑγρασίας

μόριον εις απόλυτως ἰσοδυνάμους θέσεις δὲν λαμβάνει χώραν. (Τὸ γεγονός τοῦτο δὲν ἔχει μέχρι σήμερον ἐπαρκῶς ἐξηγηθῆ). γ) Η μαγνητικὴ σύζευξις πυρῆνων μεταξύ τών ὁμοίων παρεμβάλλονται πλέον τών 2 ατόμα είναι ἀμελητέα. Δὲν λαμβάνει δηλαδὴ χώραν πρακτικῶς ἀλληλεπίδρασις τών σπίν

μεταξύ τών πρωτονίων τῆς μεθυλικῆς καὶ τῆς ὑδροξυλικῆς ὁμάδος. Κατὰ συνέπειαν ἡ διάσπασις τών κορυφῶν ἐκάστης ὁμάδος δύναται νὰ ἀποδοθῆ μόνον εις τὴν ἐπίδρασιν τών πυρῆνων ^1H τών ἀμέσως γειτονικῶν πρὸς αὐτὴν ὁμάδων. Τὸ σχῆμα 7 παριστᾶ ἀναλυτικῶς τοὺς δυνατοὺς συνδυασμοὺς

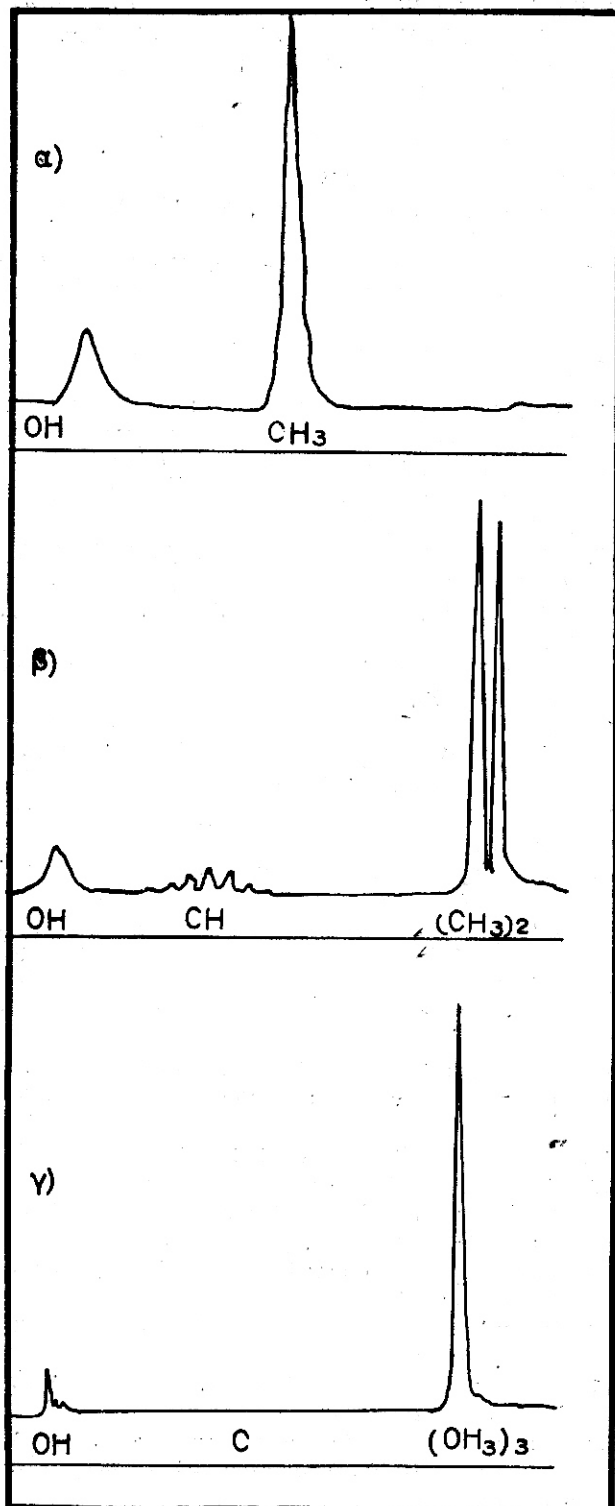


Σχ. 7. Ἐξήγησις τοῦ nmr-φάσματος τῆς χημικῶς καθαρῆς αἰθανόλης βάσει τοῦ προσανατολισμοῦ τών σπίν τών πρωτονίων.

τῶν σπίν τών πρωτονίων τῆς μεθυλικῆς καὶ μεθυλενικῆς ὁμάδος. Παρατηρεῖται ὅτι τὰ σπίν τών πρωτονίων τῆς μεθυλικῆς ὁμάδος δύναται νὰ συνδυασθοῦν κατὰ 4 τρόπους με ὄλικὸν σπίν $+\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ καὶ $-\frac{3}{2}$ εις στατιστικὴν ἀναλογίαν $1:3:3:1$ ἀντιστοιχῶς. Διὰ τὰ πρωτόνια τῆς μεθυλενικῆς ὁμάδος προσφέρονται 3 δυνατότητες συνδυασμοῦ με ὄλικὸν σπίν $+1, 0$ καὶ -1 καὶ σχέσιν $1:2:1$, ἐνῶ διὰ τὸ ὑδροξύλιον με ἓν μόνον ὑδρογόνον ὑφίστανται 2 δυνατότητες προσανατολισμοῦ με σπίν $+\frac{1}{2}$ καὶ $-\frac{1}{2}$ καὶ σχέσιν $1:1$. Ἐκ τούτου αἱ κορυφαὶ συντονισμοῦ τῶν ^1H τῆς μεθυλομάδος καὶ τοῦ ὑδροξυλίου, ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τῶν ^1H τῆς μεθυλενομάδος διασπῶνται εις τριάδα κορυφῶν με σχέσιν ἔμβραδου $1:2:1$. Η κορυφὴ συντονισμοῦ τῆς μεθυλενομάδος ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τῆς μεθυλομάδος διασπᾶται εις τετράδα κορυφῶν με σχέσιν $1:3:3:1$. Αὗται θὰ ἔπρεπε πάλιν ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὑδροξυλίου νὰ διασπῶνται ἐκ νέου εις δυάδας με σχέσιν $1:1$, λόγω ὁμως τῆς πολικότητος τοῦ παρεμβαλλομένου O ἡ διάσπασις αὕτη δύναται νὰ παρατηρηθῆ μόνον με ἐξαιρετικῶς εὐαίσθητους συσκευαί.

Τὰ ἤδη ἀναφερθέντα nmr-φάσματα $^{14}\text{N} \text{ } ^1\text{H}_3$ (Σχ. 6α), $^{15}\text{N} \text{ } ^1\text{H}_3$ (Σχ. 6β) καὶ αἰθανόλης (Σχ.

4δ) επιτυγχάνονται μόνον όταν αϊ ενώσεις είναι τελείως άπηλλαγμένα ύγρασίας. Ίχνη ύδατος καταλύουν μίαν ταχυστάτην έναλλαγήν των πρωτονίων



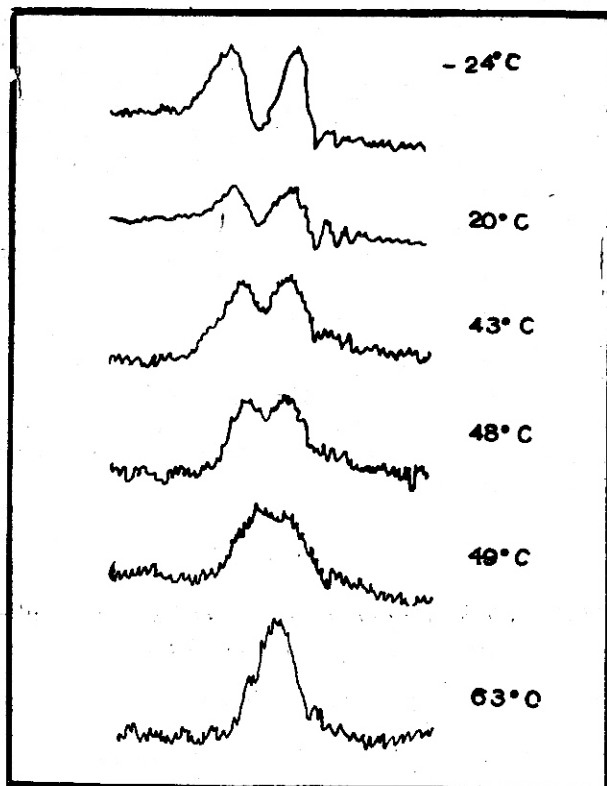
Σχ. 8. nmr - φάσματα.

α) μεθανόλης, β) ισοπροπανόλης, γ) τριτοταγούς βουτανόλης παρουσία ίχνων ύγρασίας.

της άμμωνίας ή της ύδροξυλικής ομάδος. Το γεγονός αυτό έχει ως συνέπειαν εις μίαν τήν άμμωνίαν να προκύπτει φάσμα με μίαν μόνον κορυφήν (Σχ. 6γ), εις δέ τήν αιθανόλην ή κορυφή του ύδροξυλίου να μη διασπάται εις τριάδα και να εξαφανίζεται πλήρως ή επίδρασις του ύδροξυλικού πρωτονίου επί της μεθυλενομάδος και το φάσμα λαμβάνει τήν μορφήν του σχήματος 4γ.

Το φαινόμενον τούτο δύναται να διατυπωθῆ γενικώτερον ως εξής (18). Μία, συνεπιεία ώρισμένης αιτίας, διευρυνθείσα ή διασπασθείσα εις περισσέρας κορυφή συντονισμού, λαμβάνει μορφήν λεπτής κορυφής όταν το αίτιον τής μεταβολής κατά το χρονικόν διάστημα του συντονισμού μεταβάλλει συχνά κατάστασιν.

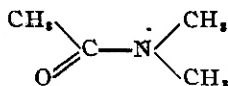
Το γεγονός αυτό καθιστά δυνατήν τήν διά τής nmr - φασματογραφίας μελέτην χημικών φαινομένων. Ούτω οι Jarret, Sadler και Shoorley (19) έμελέτησαν τήν ίσορροπίαν μεταξύ κετονικής και ένολικής μορφής των β-δικετονών. Μεγαλύτερον ένδιαφέρον παρουσιάζει ή υπό του Gutowsky (20) μελετηθείσα περίπτωση τού N-διμεθυλοακεταμιδίου. Εις το σχήμα 9 παρίστανται τὰ nmr-φάσματα τής ένώ-



Σχ. 9. nmr-φάσματα των άμιδικών -CH₂-πρωτονίων του διμεθυλοακεταμιδίου εις διαφόρους θερμοκρασίας.

σεως εις διαφόρους θερμοκρασίας. Παρατηρείται ότι ένω εις 63°C αϊ ήνωμένοι με το άζωτον μεθυλομάδες δίδουν μόνον μίαν κορυφήν συντονισμού, εις -24°C προκύπτουν 2 σαφώς διακρινόμενα κορυφαί.

Τούτο σημαίνει ότι ή ταχύτης περιστροφής περι τόν άμυδικόν δεσμόν



εις χαμηλήν θερμοκρασίαν είναι μικρά, σταθεροποιουμένης σχετικώς τής επιπέδου διατάξεως όποτε αι μεθυλομάδες παύουν πλέον νά είναι ισότιμοι, διακρινόμεναι εις cis και trans έν σχέσει προς τό μεθύλιον του άκετυλίου.

Τά άναφερθέντα παραδείγματα είναι άντιπροσωπευτικά τών εφαρμογών τās όποίας συναντά σήμερον ό μαγνητικός πυρηνικός συντονισμός. Εις τās ύπαρχούσας εργασίας προστίθενται με ταχύτατον ρυθμόν νέοι, έφ' όσον μάλιστα όλονέν περισσότερα έρευνητικά εργαστήρια έφοδιάζονται με ποιαύτας συσκευάς.

Άλλά ό εργαστηριακός χημικός δέν είναι ό μόνος που όφελείται από τόν nmr. Η μέθοδος ήρχισεν ήδη νά χρησιμοποιείται εις τήν τεχνικήν, ως χαρακτηριστικόν δέ παράδειγμα άναφέρεται ή εφαρμογή της εις τήν βιομηχανίαν τών πετρελαίων διά τήν μελέτην τής συστάσεως μιγμάτων, χαρακτηρισμόν πολυπλόκων ύδρογονανθράκων και τόν προσδιορισμόν τής εις ύδρογόνον περιεκτικότητος τών άποσταγμάτων (22). Ούτω, ό μαγνητικός πυρηνικός συντονισμός, προΐον καθαρώς θεωρητικών σκέψεων και μαθηματικών ύπολογισμών, άποδεικνύεται πολύτιμος βοηθός και έκτός του έρευνητικού εργαστηρίου.

Κυριώτερον έμπόδιον διά τήν εύρύτεραν διάδοσιν τής μεθόδου άποτελεί τό ύψηλόν κόστος τής συσκευής. Ούτω εις τήν Εύρώπην ύπάρχουν άκόμη έλάχισται συσκευαί άνήκουσαι ως επί τό πλείστον, εις βιομηχανίας. Παρά τό γεγονός αυτό, είναι βέβαιον ότι ό άριθμός τών συσκευών ταχέως θά αύξηθη διότι είναι άναμφισβήτητον ότι ή χρήσις του nmr θά δώση τήν λύσιν πολλών προβλημάτων, τόσον εις τό έρευνητικόν εργαστήριον όσον και εις τό έργοστάσιον.

S U M M A R Y

The nuclear magnetic resonance and its applications in Organic Chemistry

By STEFANOS KONSTAS

This paper gives a simple and nonmathematical outline of the theory of nmr.

After a short description of apparatus, follows a variety of applications to structural, analytical and kinetic research in organic chemistry.

ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- α. Roberts J. D.: *Nuclear Magnetic Resonance* McGraw Hill, New York (1959).
- β. Staab H. A.: *Einführung in die Theoretische Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim (1959).
- γ. Hausser K. H.: *Ang. Chemie* **68**, 729 (1956).
- δ. Labhart H.: *Experientia* **14**, 41 (1958).

ΕΙΔΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Gorter C.: *Physica* **3**, 995 (1936).
2. Purcell E. M., Torrey H. C., Pound R. V.: *Physic. Rev.* **69**, 37 (1946).
3. Bloch F., Hansen W. W., Packard M.: *Physic. Rev.* **69**, 127 (1946). *Ibid.* **70**, 460 (1946). *Ibid* **118**, 431 (1953).
4. Άλεξόπουλος Κ.: Άτομική και Πυρηνική Φυσική, Άθήναι, (1956).
5. Pake G. E.: εις *Solid State Physics* τών Seitz και Turnbull Τόμος 2, Academic Press, New York (1956).
6. Gutowsky H. S., Hoffman C. J.: *J. Chem. Phys.* **19**, 1259 (1951). Meyer L. H., Gutowsky H. S.: *J. Phys. Chem.* **57**, 481 (1953).
7. Schneider W. G., Pernstein H. J., Pople J. A.: *J. Chem. Phys.* **28**, 601 (1958).
8. Allred A. L., Rochow E. G.: *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5361 (1957).
9. Meyer L. H., Saska A., Gutowsky H. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4567 (1953).
10. Gutowsky H. S., McCall, D. W., McGarvey B. B. Meyer L. H.: *J. Chem. Phys.* **19**, 1328 (1951). *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4809 (1952).
11. Goss F. R., Ingold C. K., Thorpe J. F.: *J. Chem. Soc.* **123**, 327 (1925).
12. Ettlinger M. G., Kennedy F.: *Chemistry and Industry* **1956**, 166.
13. Gutowsky H. S., McCall D. W.: *Physic. Rev.* **82**, 748 (1951). Gutowsky H. S., McCall D. W., Slichter C. P.: *Ibid* **84**, 589 (1952).
14. Ramsey N. F., Purcell E. M.: *Physic. Rev.* **85**, 143 (1952).
15. Ogg R. A.: *J. Chem. Phys.* **22**, 560 (1954).
16. Ogg R. A., Ray J. D.: *J. Chem. Phys.* **26**, 1515 (1957).
17. Arnold I. T.: *Physic. Rev.* **102**, 136 (1956).
18. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V. *Physic. Rev.* **73**, 679 (1948). Gutowsky H. S., Saika H.: *J. Chem. Phys.* **21**, 1888 (1953).
19. Jarret H. S., Sadler M. S., Shoolery J. N.: *J. Chem. Phys.* **21**, 2092 (1953).
20. Gutowsky H. S., Holm C. H.: *J. Chem. Phys.* **25**, 1228 (1956).
21. Gutowsky H. S., McCall D. W., Slichter C. P.: *J. Chem Phys.* **21**, 279 (1953).
22. Williams R. W.: *Molecular Spectroscopy*, τών E. Thorton και H. W. Thompson σελ. 26-46 Pergamon Press, (1959).

(Εισήχθη τη 12η Ιουλίου 1960)

β) Πυρήνες με $σπιν=1/2$. Και οι πυρήνες τής ομάδος αυτής παρουσιάζουν σφαιρική κατανομή του φορτίου, με την διαφοράν ότι στρέφονται περί άξονα τής σφαίρας και έχουν $I=1/2$ και $μ \neq 0$. Ένταῦθα ἀνήκει μέρος τῶν πυρήνων με ἄρτιον ἀριθμὸν πρωτονίων και περιττῶν ἀριθμὸν νετρονίων ἢ ἀντιστρόφως (α,π-πυρήνες και π,α-πυρήνες) ὡς οἱ ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F και ^{31}P . Οἱ πυρήνες αὐτοὶ δίδουν τὰ σαφέστερα φάσματα nmr.

γ) Πυρήνες με $σπιν > 1/2$. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ κατανομή τοῦ φορτίου παρουσιάζει τὸ σχῆμα ἐλλειψοειδοῦς ἐκ περιστροφῆς στρεφομένου περί τὸν κύριον ἀξονα αὐτοῦ. Οἱ πυρήνες αὐτοὶ ἔχουν $|I| > 1/2$ και $μ \neq 0$. Ένταῦθα ἀνήκουν οἱ ὑπόλοιποι α,π- και π,α-πυρήνες καθὼς και ἅπαντες οἱ π,π-πυρήνες ὡς οἱ ^2H , ^{14}N , ^{17}O , ^{33}S και ^{35}Cl . Τὰ nmr φάσματα τῶν πυρήνων τῆς γ' κατηγορίας παρουσιάζουν χαρακτηριστικὰς ἀνωμαλίας και τυγχάνουν γενικῶς μικρᾶς ἐφαρμογῆς.

Ἡ ἀρχὴ ἐπὶ τῆς ὁποίας στηρίζεται ἡ μέθοδος τοῦ Bloch εἶναι ἡ ἀκόλουθος:

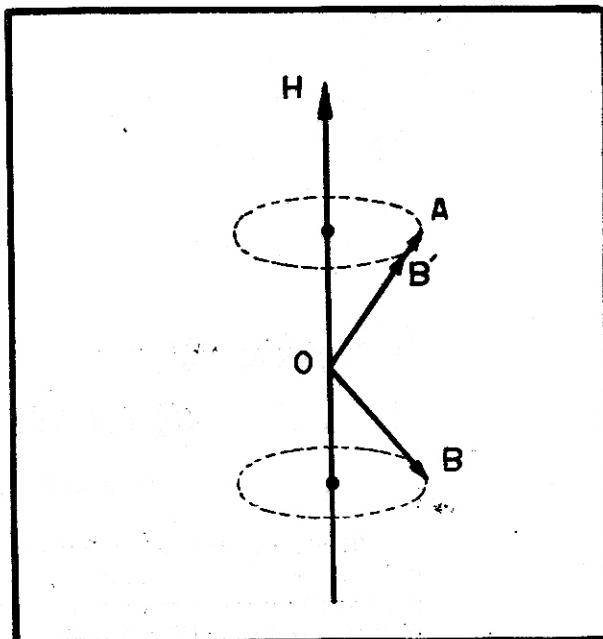
Εἰς μίαν οὐσίαν οἱ στοιχειώδεις πυρηνικοὶ μαγνήται εἶναι στατιστικῶς κατανεμημένοι πρὸς ὅλας τὰς διευθύνσεις. Ἐάν ὁμως φέρωμεν τὴν οὐσίαν ἐντὸς σταθεροῦ μαγνητικοῦ πεδίου H, ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τούτου λαμβάνουν οἱ παρουσιάζοντες μαγνητικὴν ροπήν $μ \neq 0$ πυρήνες ὠρισμένους προσανατολισμούς. Ἐάν δηλαδὴ τὸ σπιν αὐτῶν εἶναι I προσανατολίζονται πρὸς $2I + 1$ διευθύνσεις ἐν σχέσει πρὸς τὴν φοράν τοῦ πεδίου, ἐκτελοῦντες ὡς στρόβοι με περισφορμὴν I μετὰπτωσιν κατὰ Larmor (4) με γωνιακὴν ταχύτητα $\omega = \frac{\mu \cdot H}{I}$. Ἡ κατανομή ὁμως εἶναι τισαυτὴ ὥστε οἱ πυρήνες οἱ ἐκτελοῦντες «παραλλήλως» πρὸς τὴν φοράν τοῦ πεδίου μετὰπτωσιν, εἶναι κατὰ τι περισσότεροι τῶν «ἀντιπαραλλήλων» και ἡ οὐσία μακροσκοπικῶς παρουσιάζει μαγνητικὰς ιδιότητες.

Ὡς ἀποδεικνύεται ἐκ τῆς ἐξισώσεως τοῦ Boltzmann ἡ περίσσεια αὐτῆ τῶν «παραλλήλων» πυρήνων ἐναντι τῶν «ἀντιπαραλλήλων» εἶναι τὸσον μικρὰ ὥστε π.χ. εἰς πεδίου ἐντάσεως 10.000 gauss εἰς συνήθη θερμοκρασίαν, ἐπὶ 1.000.000 «ἀντιπαραλλήλων» πυρήνων ἀντιστοιχοῦν 1.000.001 «παραλλήλως» πρὸς τὸ πεδίου κινούμενοι.

Θεωρήσωμεν ὡς ἀπλοῦν παράδειγμα τοὺς πυρήνας ^1H , οἱ ὁποῖοι ἔχουν $I = \frac{1}{2}$ και ἐκτελοῦν, κατὰ τὰ ἀνωτέρω, μετὰπτωσιν ἐπὶ $2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$ διευθύνσεων (Σχ. 1). Ἐάν τὰ δύο ἀνύσματα OA και OB ἦσαν ἴσα θὰ ἀνηροῦντο ἀμοιβαίως τὰ λαμβάνοντα χώραν φαινόμενα. Ὡς ἐλέχθη ὁμως τὸ ἀνύσμα OA εἶναι μεγαλύτερον τοῦ OB κατὰ τὸ B'A. Ἡ διαφορὰ αὐτῆ τῶν ἀνυσμάτων B'A δίδει τὰ nmr φάσματα.

Θεωρήσωμεν τοὺς ἐν περισσείᾳ «παραλλήλους» πυρήνας, οἱ ὁποῖοι κινοῦνται μετὰπτωτικῶς ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας κώνου με ἀξονα συμπίπτοντα με τὴν φοράν τοῦ πεδίου H (Σχ. 2). Ἐάν καθέτως πρὸς τὸ

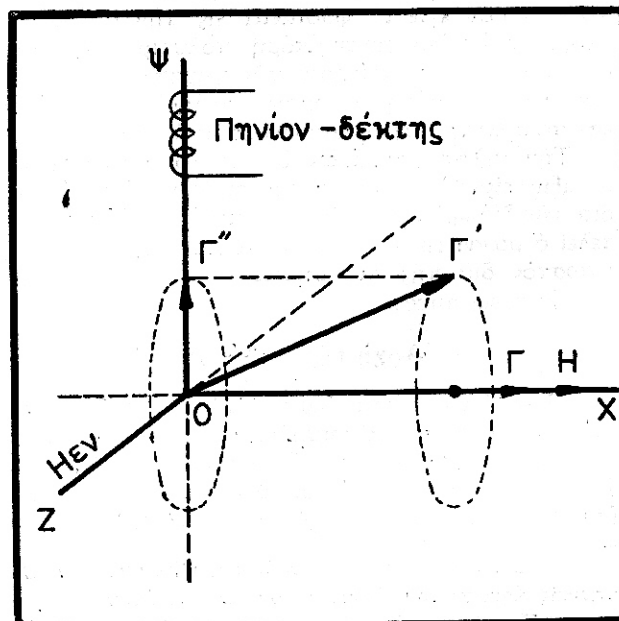
σταθερὸν πεδίου H ἐπίδραση ἐναλλασσόμενον μαγνητικὸν πεδίου $H_{\text{εν}}$ συχνότητος ν' θὰ παρατηρήσωμεν τὰ ἐξῆς: Τὸ πεδίου $H_{\text{εν}}$ ἐφ' ὅσον ἡ ν' εἶναι



Σχ. 1. Προσανατολισμός πυρήνων ἔχόντων σπιν $I = \frac{1}{2}$ ἐντὸς μαγνητικοῦ πεδίου ἐντάσεως H.

διάφορος τῆς συχνότητος μετὰπτώσεως τῶν πυρήνων ν , δὲν φέρει ἀποτέλεσμα. Ἐάν ὁμως μεταβάλωμεν τὴν συχνότητὰ ν' τοῦ $H_{\text{εν}}$ ἢ τὴν ἐνταση τοῦ σταθεροῦ πεδίου H και δι' αὐτῆς τὴν ν ὥστε νὰ συμπέσουν αἱ δύο συχνότητες, θὰ λάβουν χώραν τὰ ἐξῆς φαινόμενα:

Πρῶτον, μέρος τῶν πυρήνων ἀπορροφᾷ ἐνέρ-



Σχ. 2. Συμπεριφορὰ τῶν πυρήνων κατὰ τὸν συγτονισμόν.