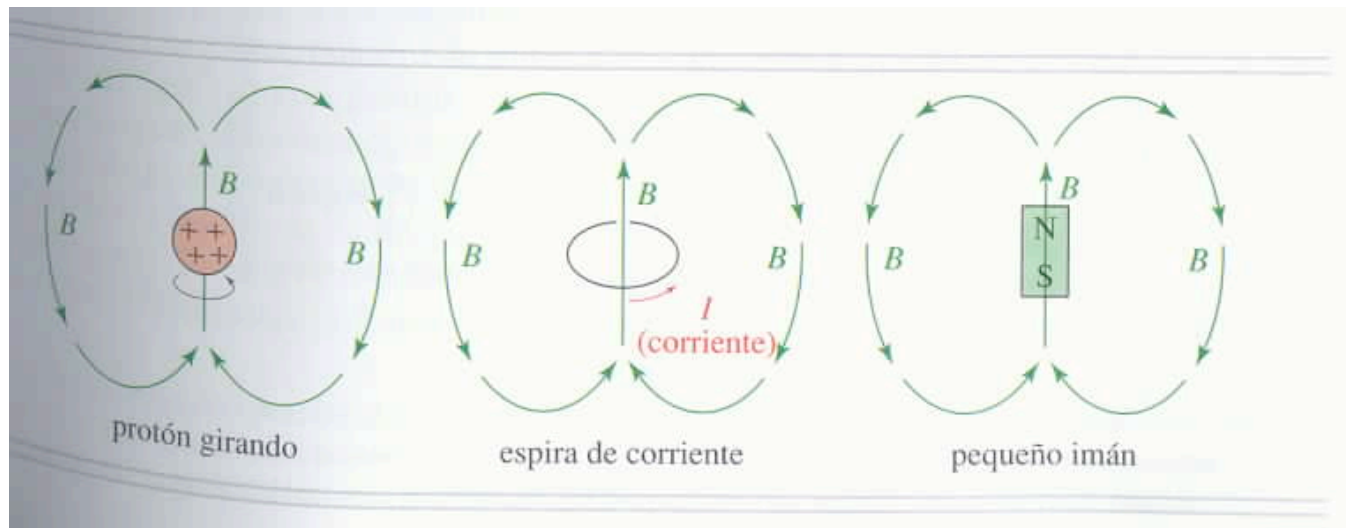


ERRESONANTZIA MAGNETIKO NUKLEARREZKO ESPEKTROSKOPIA

Erresonantzia magnetiko nuklearrezko espektroskopia (EMN) kimiko organikoek egiturak zehazteko duten tresna erabiliena da.

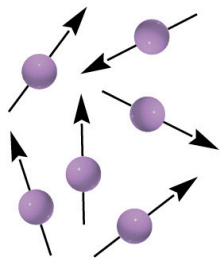
EMN -ren bitartez ondorengo nukleo guzti hauek aztertu daitezke ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F eta ^{31}P . Oganikoak gehien erabiltzen dituztenak (^1H) eta karbono-13 (^{13}C) dira, hauek bai dira konposatu organikoen osagai nagusiak.

Zenbaki atomiko edo masa atomiko ezparea duen edozein atomok **spin nuklearra** du eta erresonantzia bidez aztertu daiteke. Protoi bat karga positibo duen balatxo bat dela pensa genezake. Esferatxo hori biraka dabil bere ardatzaren inguruan eta eremu magnetiko (B) bat sortzen du inguruan. Mugitzen den kargak momentu magnetikoa dauka eta iman zati batekin konpara daiteke

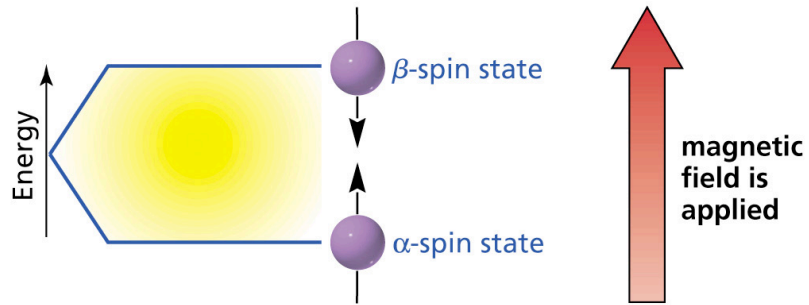


Kanpotik datorren eremu magnetiko (B_0) baten barruan jartzen badegu, iman horrek buelta hartzen du eta kanpoko eremuarekin lerrokatzen saiatzen da (egoera hori energi baxuenekoa bait da). Kanpoko eremu magnetiko baten jarri ezkeroko protoiak ere joera bera erakusten du, mekanika kuantikoak dioenez kanpoko eremuaren *norabide berean* jar daiteke edo *kontrako norabidean*. Norabide berean jarri ezkeroko **alfa spinaren** (α *spina*) egoeran dagoela esan dezakegu eta energi baxueneko egoera da. Kontrako egoeran berriz beta spin (β *spina*). egoeran dagoela esango degu eta energia haundiagoa du.

Kanpoko eremu magnetikorik ezean, protoien momentu magnetikozko bektoreak edozein norantzatan daude. Kanpoko eremua sartzen degunean protoiak α egoera edo β egoera bereganatzen dute . Nola α egoera nergi gutxiagikoa den, protoi gehiago dago spin horrekin, β egoeran baino.



no applied magnetic field



Kanpoko eremurik ezean α eta β egoeren arteko energi diferentziarik ez dago. Kanpoko eremua sartu ezker energi diferentzia agertzen da, haundiagoa zenbait eta kanpo eremua haundiagoa izan, hau da kanpo ko eremu magnetikoa eta energi diferentzia zuzenki proportzionalak dira.

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

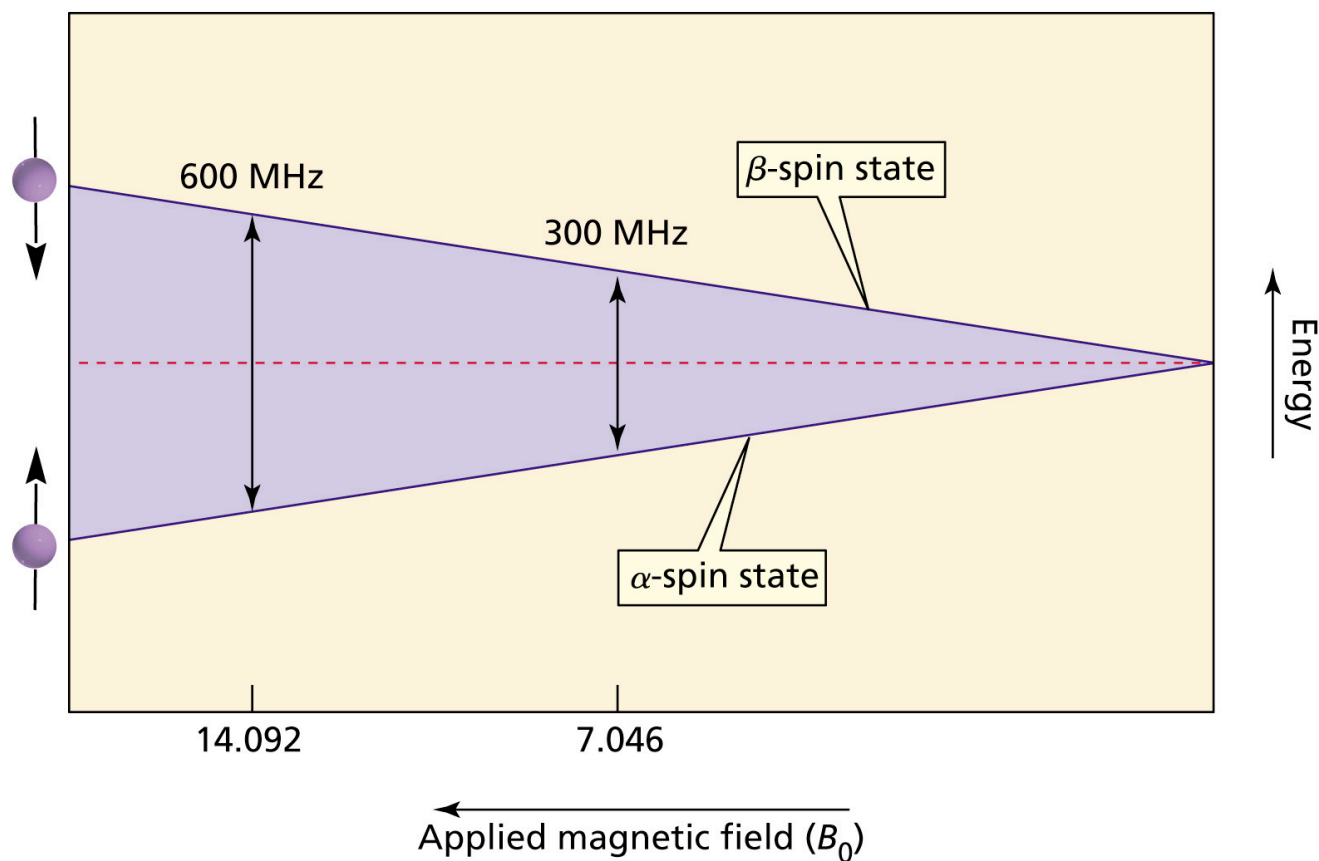
Non

ΔE = α eta β egoeren arteko energi diferentzia

h = Planck-en konstantea

B_0 = Kanpoko eremu magnetikoaren intentsitatea

γ = kte. giromagnetikoa. momentu magnetikoaren arabera



Behar duen energiako fotoiarekin talka egiten duenean, protoiak α egoeratik β -ra pasa liteke. Ereku magnetikoaren norabide bera duen spinak kontrakoa hartu lezake.

Behar dituen eremu magnetiko eta erradiazio elektromagnetiko inguruan dagoen nukleo bat **erresonantzia** dagoela estaen degu eta xurgatzen duen energia guztia spin aldaketan erabiltzen du. *Erresonantzia magnetiko nuklearraren* izena hortik datorkigu.

Hurrengo ekuazioak kontutan hartzen baditugu:

$$\Delta E = h\nu = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

ν bakandu ezkerreko zera ikusi dezakegu maiztasun erresonantzia kanpoko eremu magnetikoa (B_0) eta erlazio giromagnetikoa (γ) zuzenki proportzionalak direla:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \gamma B_0$$

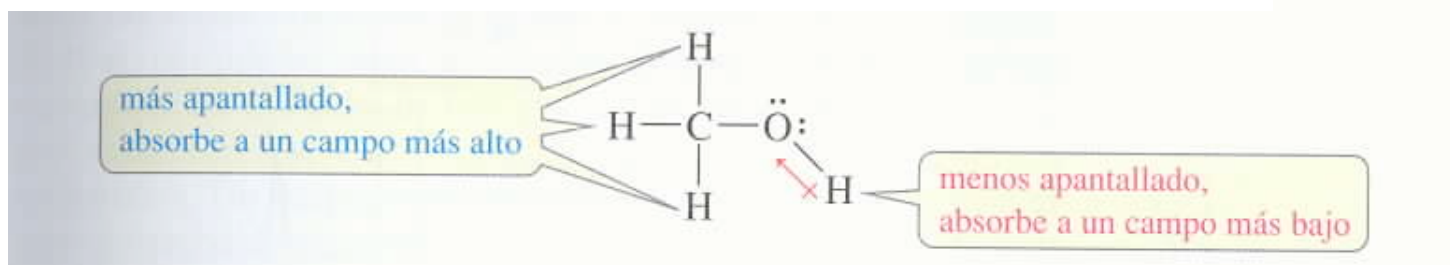
Eremu magnetikoaren pantailaketa elektroien eraginez

Oraindaino agertu ditugun erduetan eremu magnetikoan dauden protoi isolatuak bakarrik hartu ditugu aintzakotzat, baina molekula organikoetan protoiak ez daude isolaturik, elektroiz inguratuta baizik, eta elektro horiek pantaila efektu bat ematen digute kanpoko eremu magnetikoarekiko.. Elektroiak nukleoaren inguan biraka dabilta eta kanpoko eremuari kontra egiten dion eremu magnetiko txiki bat sortzen dute. Horren ondorioz nukleoak jasaten duen eremu hori auldu egiten da, gutxi bada ere, eta nukleoa **pantailatuta** dagoela esaten degu.

$$B_{\text{ondoriozkoa}} = B_{\text{kanpoko}} - B_{\text{pantallaketa}}$$

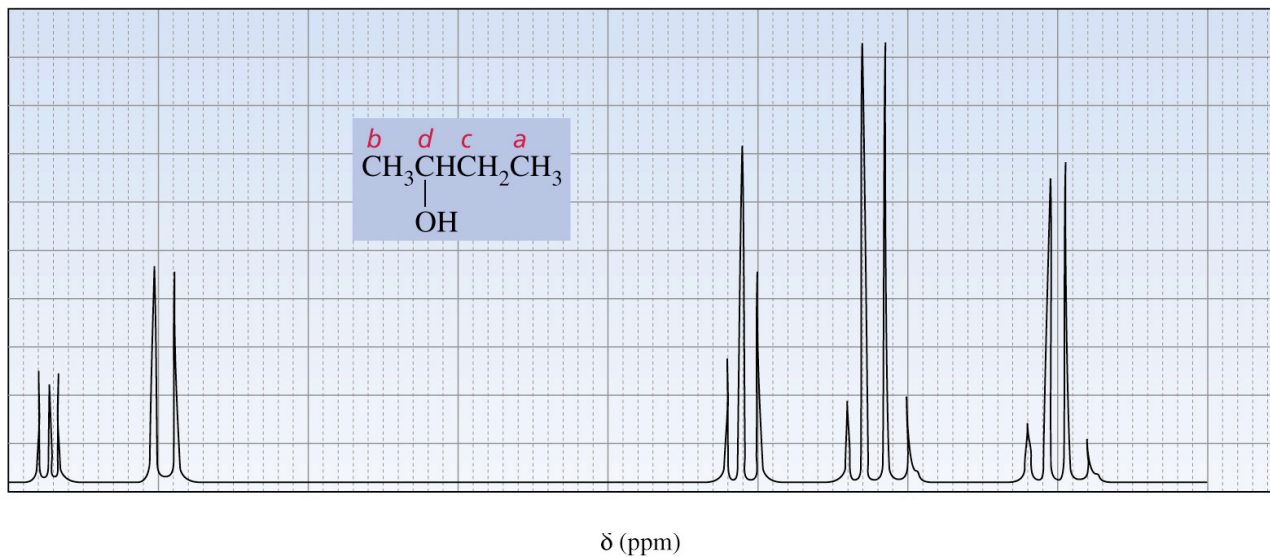
Molekula organikoek duten egitura konplexua ikusi eta pantaila efektu horren eragina oso ezberdina izango da molekularen leku ezberdinetan. Nukleo (protoi) ezberdinen erresonantzia eragiteko eremu intensitateak zehatz neurtu ezker, bi informazio garrantzitsuak lortu ditzakegu:

1. Zenbat absortzio ezberdin izan ditzakegun (seinale edo tontor), honen bitartez inguru elektroniko ezberdineko protoi kopurua ikus dezakegu.
2. Eta bakoitzaren pantailaketa maila, hau da protoi bakoitzaren ingurune elektronikoa zehaztu absortzio intensitatea kontutan hartuta.



Beste bi informazio ere lortu daitezke tontor bakoitzaren intensitatea eta multiplizitatea kontutan hartzen baditugu:

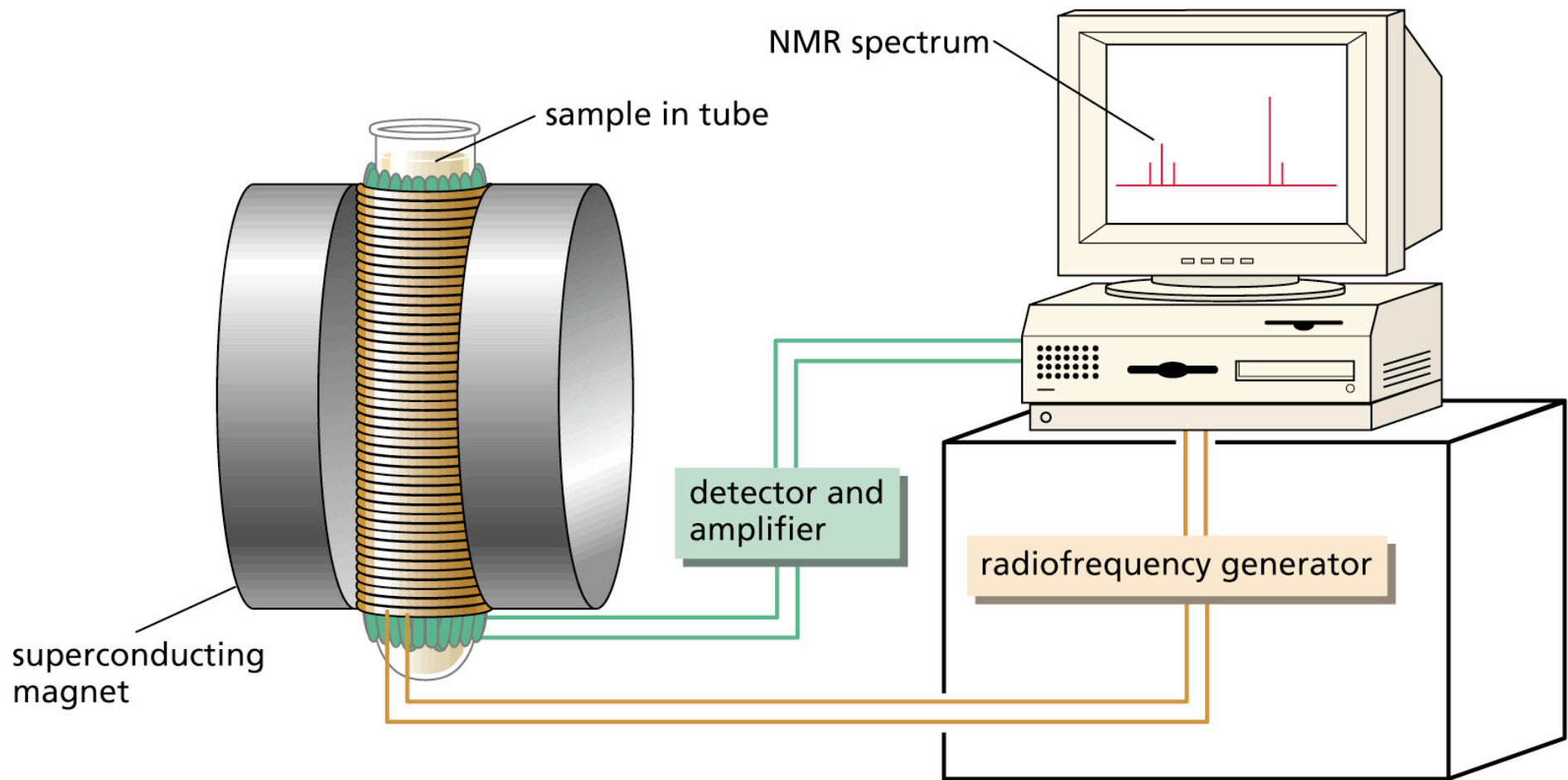
3. *Intensitatean* bidez mota bakoitzeko protoi kopurua jakin dezakegu.
4. Seinaleen multiplizitatea begiratuta inguruko protoiei buruzko informazioa lortzen degu.

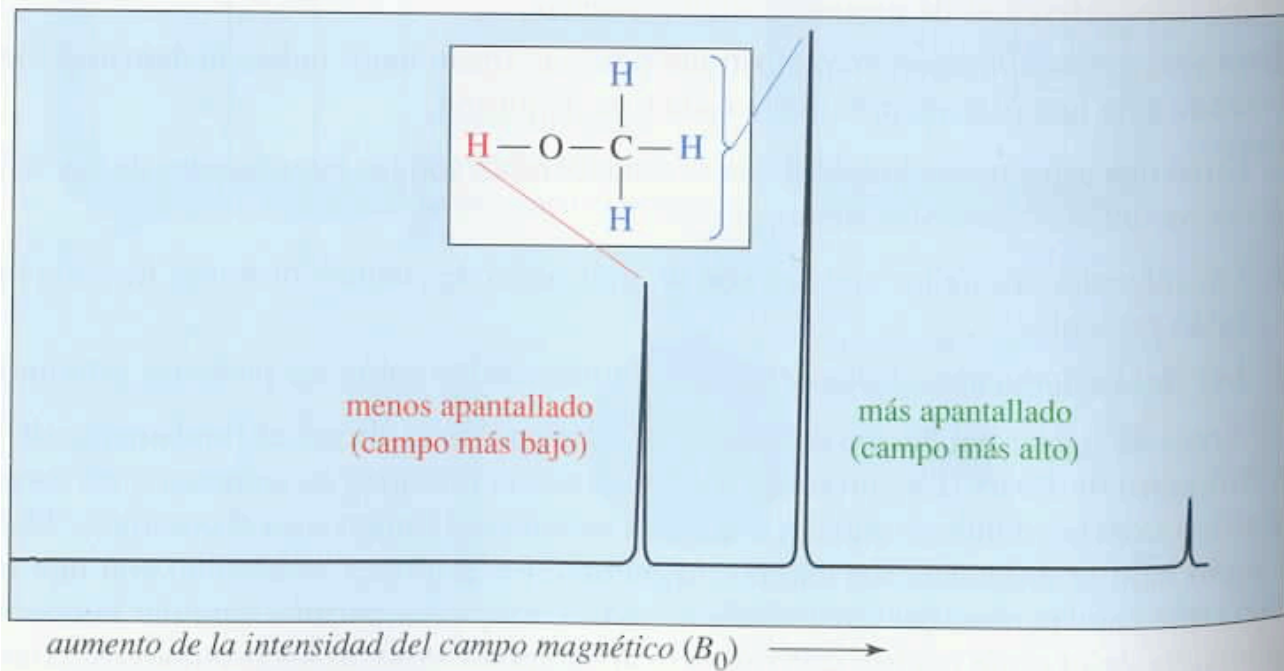
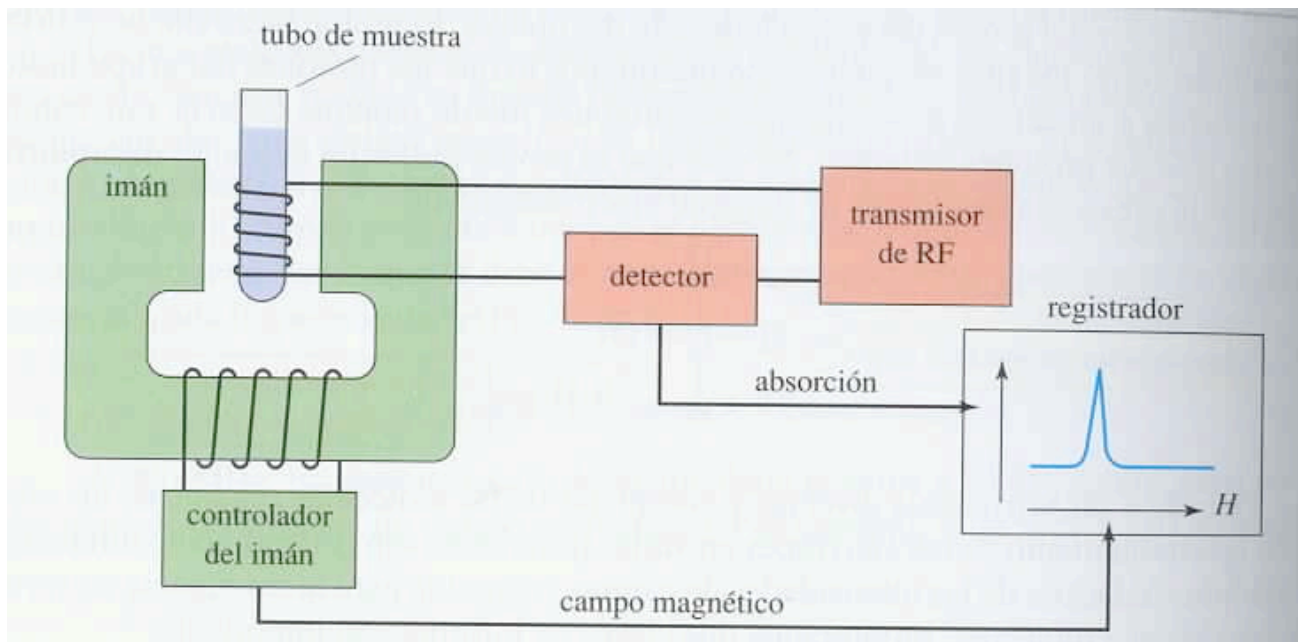


EMN-ko espektrometroa

EMN-zko espektrometro arruntenak 4 osagai izaten dituzte:

1. Eremu kontrolagailu oso zehatza duen iman finko bat, onela eremu magnetiko jakin eta zuzen bat lortuz.
2. Erradiofrekuentzia (EF) transmisore bat, maiztasun oso zehatzeko uhinak bidaltzeko gai dena.
3. Laginak xurgatzen duen energia neurtzeko detektagailu bat.
4. Erregistratzaile bat, detektoretik ateratako datuak marrazteko.



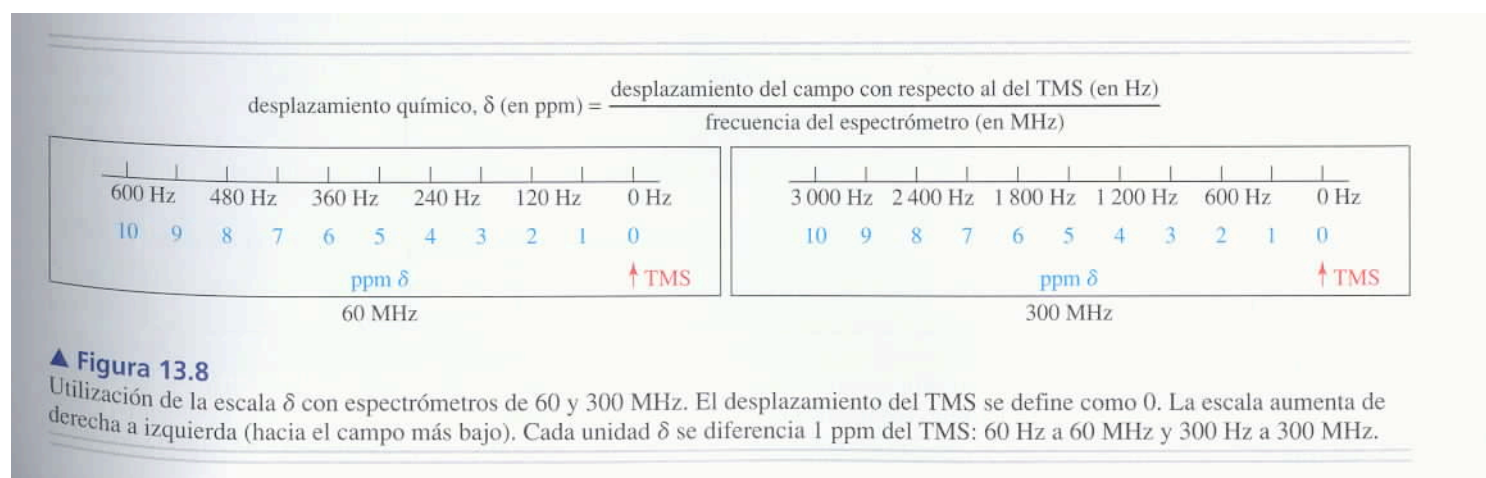


Desplazamendu kimikoaren neurketa

EMN-ko absortzioen leku aldaketak, elektroien pantaila efektuen ondorioz, **desplazamendu kimiko** bezela izendatzen dira.

Desplazamendu kimikoa begiratzeko ari geran protoiaren eta erreferentzizko tetrametilsilanoaren (TMS) arteko erresonantzia maiztasunaren diferentzia (milioizko zatitan edo partetan).

$$\text{desplazamiento químico } \delta(\text{ppm}) = \frac{(v_{\text{absorción del protón observado}} - v_{\text{absorción del TMS}})(\text{Hz})}{v_{\text{espectrómetro}}(\text{Hz})} \times 10^6 \text{ ppm}$$



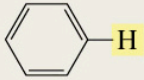
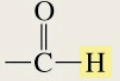
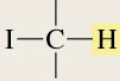
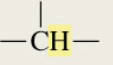
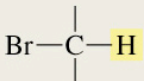
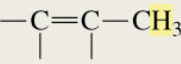
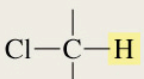
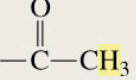
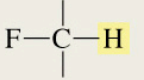
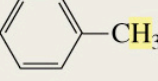
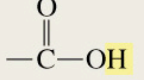
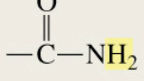
Desplazamendu kimiken batez-besteko baloreak

TABLA 13.3 Valores de algunos desplazamientos químicos

Tipo de protón	δ aproximado	Tipo de protón	δ aproximado
alcano ($-\text{CH}_3$)	0.9	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1.7
alcano ($-\text{CH}_2-$)	1.3	Ph—H	7.2
alcano ($-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-$)	1.4	Ph—CH ₃	2.3
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	2.1	R—CHO	9-10
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.5	R—COOH	10-12
R—CH ₂ —X (X = halógeno, O)	3-4	R—OH	variable, entre 2 y 5
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \text{H} \end{array}$	5-6	Ar—OH	variable, entre 4 y 7
		R—NH ₂	variable, entre 1.5 y 4

Nota: estos valores son aproximados, ya que todos los desplazamientos químicos están afectados por los sustituyentes del entorno. El valor que se da en esta tabla es para el caso supuesto de que los únicos sustituyentes sean grupos alquilo. En el Apéndice 1A aparece una tabla más completa de desplazamientos químicos.

Table 14.1 Approximate Values of Chemical Shifts for ^1H NMR^a

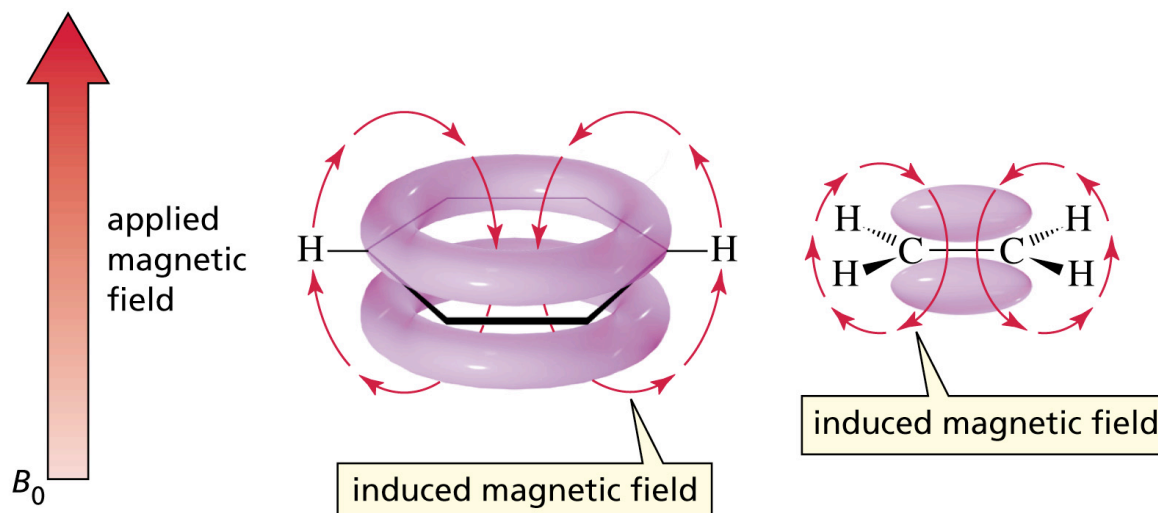
Type of proton	Approximate chemical shift (ppm)	Type of proton	Approximate chemical shift (ppm)
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0		6.5–8
$-\text{CH}_3$	0.9		9.0–10
$-\text{CH}_2-$	1.3		2.5–4
	1.4		2.5–4
	1.7		3–4
	2.1		4–4.5
	2.3	RNH_2	Variable, 1.5–4
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.4	ROH	Variable, 2–5
$\text{R}-\text{O}-\text{CH}_3$	3.3	ArOH	Variable, 4–7
$\text{R}-\text{C}=\text{CH}_2$ R	4.7		Variable, 10–12
$\text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ R R	5.3		Variable, 5–8

^aThe values are approximate because they are affected by neighboring substituents.

Desplazamendu kimikoen balore esanguratsuak

Binil protoiak eta aromatikoak

Lotura bikoitzak eta eraztun aromatikoek protoi binilikoek eta aromatikoek ezapantailatzea dakarte. Bentzeno eta bere deribatuetan π elektroiak eroale zirkular baten moduko portaera dute eta kanpoko eremu magnetikoak korrante bat eragiten du eraztunean. Eraztun barruan eremu hori kanpoaren kontrakoa da baina eraztuneko protoi inguruan kanpoko eremuarekin bat egiten dute. Orduan ezpantailaketa efektua sortzen da, benetan jasaten duten eremua kanpoan jarritakoa baina handiagoa da.



Azetilenoaren hidrogenoak

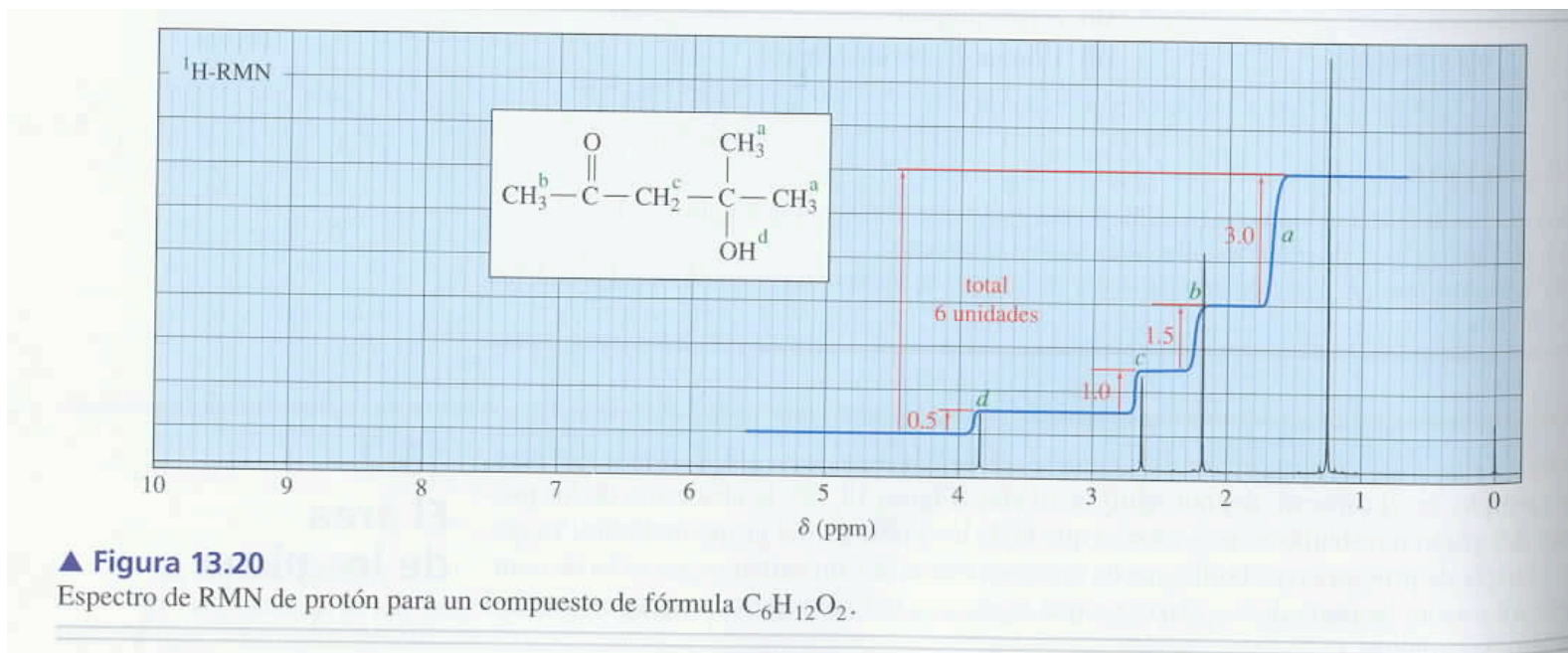
Lotura hirukoitzak zilindro moduko eremu elektronikoa sortzen du σ lotura inguruan. Azetilenoaren protoia ardatz gainean dago, eta inguru apantailatuan dago.

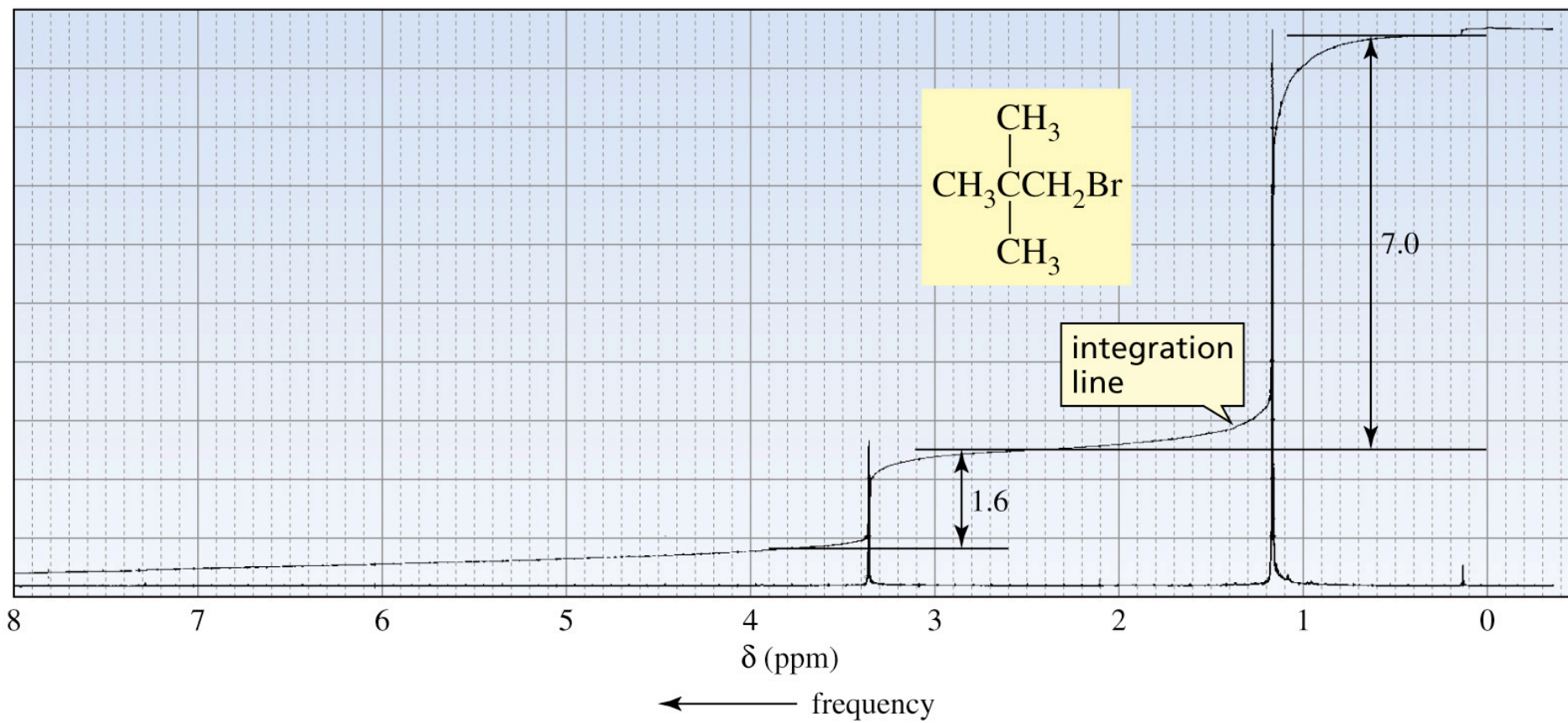
Hidrogeno loturetako protoiak

Alkoletako O-H protoi eta aminen N-H protoien desplazamenduak konzentrazioen arabera agertzen dira.

Tontorpeko azalera

Tontorpeko azalera, mota bateko hidrogeno kopuruekiko proportzionala da. EMN aparailuak integratzaile automatikoak dituzte azalera erlatiboaren kalkulua egiteko.

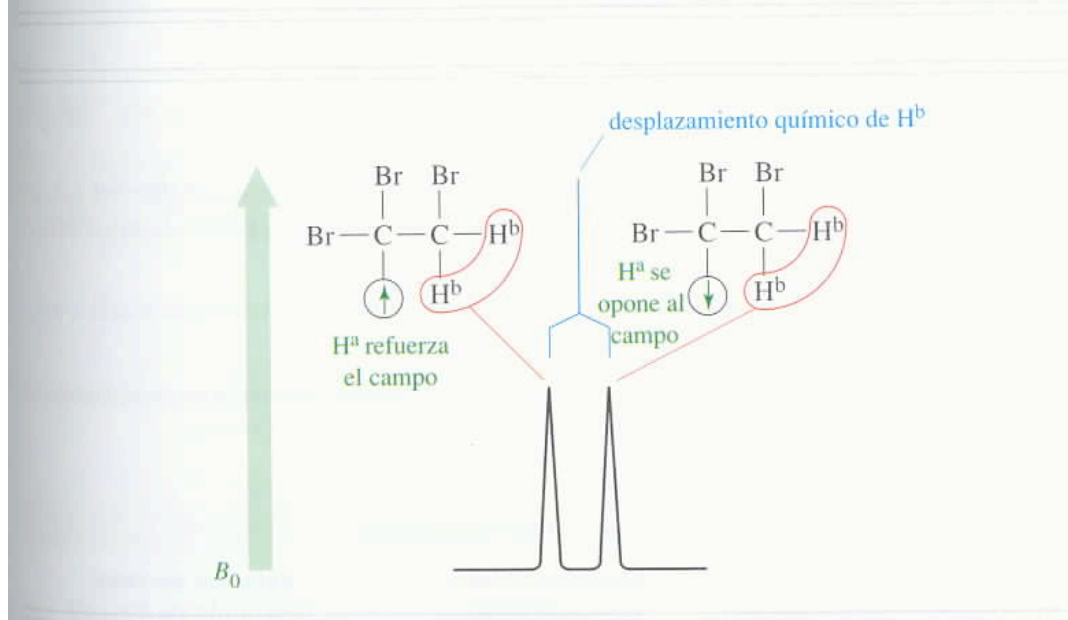
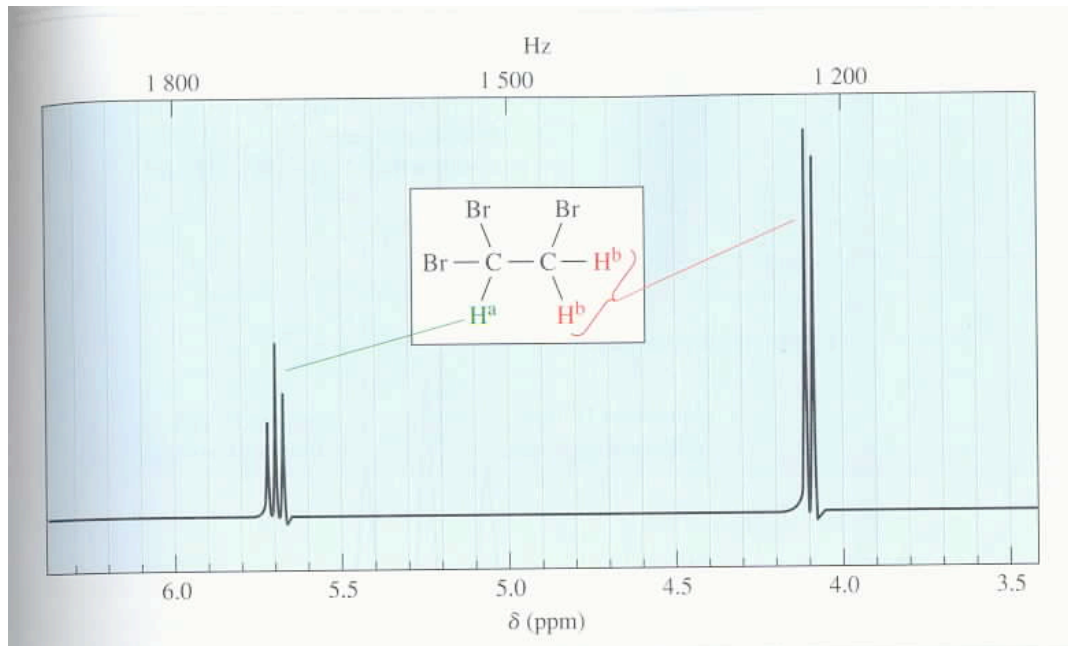




Spín-spín banaketa (splitting)

EMN aparailu batean protoi batek kanpoko eremu magnetikoa jasaten du eta baita ere elektroien pantaila efektua. Inguruko protoien eremu magnetikoek ere eragina izango dute erresonantzia maiztasunean. Inguruko hidrogenoek osatzen dituzten eremu magnetikoek ere ereagingo diote aztertzen ari geran protoiaren maiztasunari. Horren ondorioz tontorrak banatuta asaltzen dira.

Banaketa edo multiplizitate honi *spin-spin banaketa* deitzen zaio. Inguruko protoi ezberdinen eremu magnetikoaren eraginez gertatzen den efektua da. Hau gertatzen denean protoiak **magnetikoki akoplatuak**.

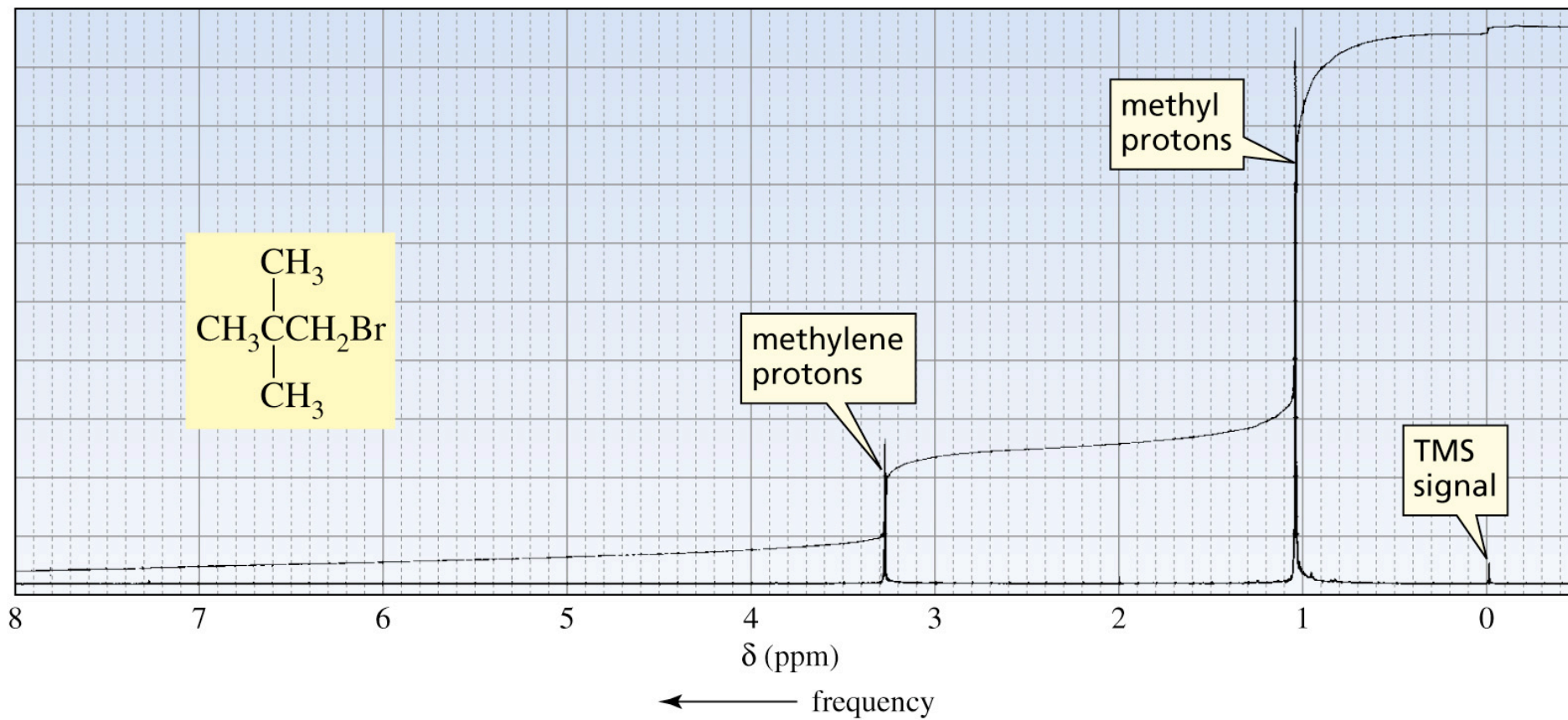


N+1-en Araua

N+1 Araua: protoi bat N protoi baliokideri lotzen badegu, bere seinaleak N+1 tontor emango dizkigu.

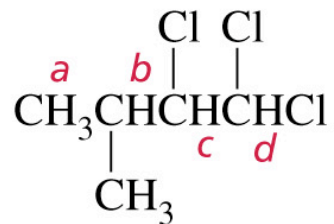
Table 14.2 Multiplicity of the Signal and Relative Intensities of the Peaks in the Signal

Number of equivalent protons causing splitting	Multiplicity of the signal	Relative peak intensities
0	singlet	1
1	doublet	1:1
2	triplet	1:2:1
3	quartet	1:3:3:1
4	quintet	1:4:6:4:1
5	sextet	1:5:10:10:5:1
6	septet	1:6:15:20:15:6:1



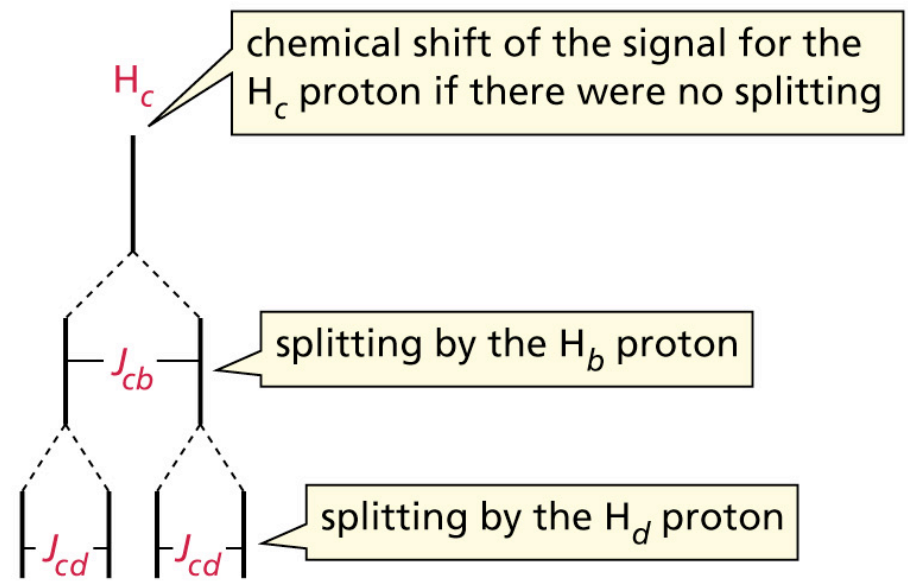
Akoplamendu konstanteak

Seinale multipleetan, hertziotan neurtutako tontorren arteko distantziari **akoplamendu konstantea** deitzen diogu. **J** batez adierazten da, eta H^a eta H^b protoien arteko konstantea J_{ab} -z adierazten degu.

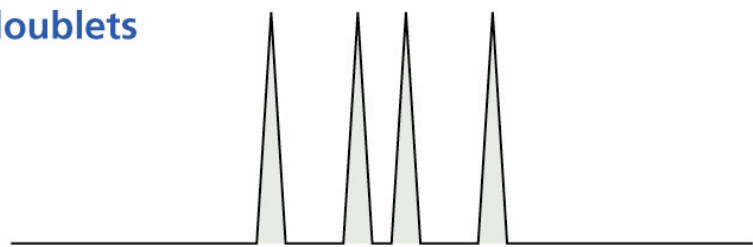


1,1,2-trichloro-3-methylbutane

a splitting diagram



a doublet of doublets



← frequency

Seinal baten multiplizitatea eta tontorren arteko erlazioa

Table 14.2 Multiplicity of the Signal and Relative Intensities of the Peaks in the Signal

Number of equivalent protons causing splitting	Multiplicity of the signal	Relative peak intensities
0	singlet	1
1	doublet	1:1
2	triplet	1:2:1
3	quartet	1:3:3:1
4	quintet	1:4:6:4:1
5	sextet	1:5:10:10:5:1
6	septet	1:6:15:20:15:6:1

EMN-ko KARBONO-13-ko ESPECTROSKOPIA

Karbono seinaleak askoz ere aulagoak direnez denbora gehiago behar izan dute nukleo honen EMN espektruak egin ahal izateko. Molekula batek dituen karbonoen %99 ^{12}C isotopoak dira. Isotopo horrek protoi eta neutroi kopuru pareatu eta EMN-n ez du zeinalerik agertzen. ^{13}C isotopoak berriz neutroi kopuru ez pareatu dauka eta spin magnetikoa eduki lezake, baina lagin baten %1 baino gutxiagok ditu isotopo hauek bere egituran eta horren ondorioz ^{13}C -EMN baten sensibilitatea 100-ko faktore batez gutxitzen zaigu.

Karbonozko EMN espektru bateko interpretazioa

^{13}C -EMN espektru baten interpretazioa egiteko ^1H -RMN espektru bat interpretatzeko erabiltzen ditugun arau beraz erabiliko ditugu, berez errazago egin dezakegu. ^{13}C -EMN-k honelako informazioa ematen digu:

1. Seinale ezberdinek karbono ezberdinen kopurua finkatzen digute
2. Desplazamendu kimikoak neurtuz inguru elektronikoari antzeman dezakiogu, hau da karbonoen inguruan osatzen diren talde funtzionalak igarri ditzakegu.
3. Kasu honetan integrazioak ez digu laguntzen, karbono mota bakoitzaren erlaxazio denbora oso ezberdina izan daiteke..

Molekula baten ezasetasun kopurua (Ω)

$$\Omega = \frac{2 + \left[\sum_{i=1}^n n_i (v_i - 2) \right]}{2}$$

Ω = ezasetasun kopurua

n_i = i motako molekula kopurua

v_i = i atomoaren balentzia