ELHUYAR KIMIKA-TALDEA

EKORTZE-BUKAERA

erresonantzia magnetiko nuklearra: oinarri teorikoa eta ariketak

inaki x. irazabalbeitia

udako euskal unibertsitatea

_____ min NUKLEOA _____ LAGINA _____ ERAGILEA *I.X. Irazabalbeitia*

_____ mz ZERO-ERRE. _____ *Erresonántzia Magnetiko Nuklearra: Oinarri teorikoa eta ariketak.* DATA *1983.eko Ekainak*

_____ mz LAGIN TENP. _____ °C DISOLBATZAILEA _____ ESPEKTRU-ZKA. _____

ELHUYAR Kimika-taldea *ALTZA BILDUMA 2*

700

Aurrezki Kutxa Munizipalak

Babestutako argitarapena

Edición patrocinada por la

Caja de Ahorros Municipal
de San Sebastian

ELHUYAR KIMIKA-TALDEA

ERRESONANTZIA MAGNETIKO NUKLEARRA: OINARRI TEORIKOA ETA ARIKETAK

INAKI X. IRAZABALBEITIA

(Donostiako Kimika-Fakultateko Kimika Organikoko Laborategia)

HIZKUNTZ ARDURADUNAK: MARIAJE BARANDIARAN eta INAKI X. IRAZABALBEITIA

MAKETA ETA MEKANOGRAFIA: Mª KARMEN URDANGARIN

A L T Z A B I L D U M A II

(C) Copyright : ELHUYAR Kultur Elkartea

ISBN : 84.86158-20-6

Lege Gordailua : SS-338/83

Inprimategia : Donosti Aurrezki Kutxa

AITZIN SOLASA

Liburu honen jatorria 1980.urtearen Irailean kokatzen da, orduan hartu bait nuen neregan IX Udako Euskal Unibertsitaterako, 1981.ean ospatu behar zen ekitaldirako hain zuzen, Kimika-sailean Erresonantzia Magnetiko Nuklearrari (**EMN**) buruzko ikastaro trinko bat emateko ardura. Ia hiru urte beranduago eskuartean daukazun liburu hau ikastaro hura emateko prestatu nituen apunteetan oinarritzen da. Denbora-epe honetan zehar, hasierako apunte haiek lantze- eta mamitze-prozesu bat jasan dute, bertan jaso direlarik ikastaro hartan hartutako experiertziak alde batetik, eta, eskuizkribua begiratu dutenen ohar eskergarriak bestetik.

Liburu helburua, kimikarien eskuetan **EMN**-a ulertzeko eta ikasteko, espektruen ebazpena praktikatuz era berean, bidea modu ulergarriz jartzea izan da. Asmo honekin, **EMN**-aren alderdi praktikoa azpimarratu nahi izan da, hori bai teknikaren ulermenerako funtsezko den oinarri teorikoa baztertu edo zokoratu gabe. Honexegatik, liburua oso erabilgarria gerta dakioke bai unibertsital ikasketak due la zenbait urte amaitu zituen kimikariari baita ere Kimika Organikoz ko edo Analisi-Metodozko ikastaro bat jarraitzen ari den ikasleari.

Liburuaren antolamenduari gagozkiolarik, bi zatitan banatzen da. Lehenengoan, sei kapitulutan barna, **EMN**-aren oinarri teorikoa era erraz eta labur batez azaltzen da. Hauetako kapitulu bakoitza bertan explikatu denari buruz galdera osagarriz hornituta dago zeintzuk textuaren ikasketarako beharrezkoak bait dira.Galderon erantzuna liburu bukaerako eranskin batean ematen da. Bigarren zatian, 80 espektroskopi problema proposatzen zaizkio irakurleari. Hauetako 10 lehenengoak urratsez-urrats ebatzita daude gorago aipatu eranskinean. Azkenik, liburua zenbait eranskinez osatuta dago, zeinetan lagina nola prestatu, infragorrizko absortzio-tontorrak, taulak, e.a. ematen bait dira.

Kasu askotan, textuan adierazten dena egokiro lagunduko luketen espektru originalik eskuratzerik ez zegoenez zenbaitzu liburu bukaeran aipatzen diren iturri bibliografikoetatik hartu izan di-

ra. Besteak, Donostiako Kimika-Fakultatean erregistratu dira: IG-zkoak PERKIN-ELMER IR598 eta 710B eta EMN-zkoak VARIAN EM 360A espektrometroetan.

Jasotako laguntza eskertzeko une honetan eta liburu hau posible egin dutenen zerrenda irekitzeko Euskal Herriko Unibertsitateko **Jazinto Iturbe** eta **Alberto González Guerrero** irakasleak aipatu behar ditut, eskuizkribua irakurri ondoren eman dizkidaten ohar eta aholkuengatik. Bigarrenez, mila modu desberdinez lagundu egin didazuen laborategiko lagunak dokizue besarkada!: **Ana Arrieta, Jesus Mª Aizpurua, Dolo Azpirotz, Iñaki Ganboa, Claudio Palomo, Paco Roldán** eta **Teresa Santos**. Espektru originalak erregistratu egin didaten **Begoña de Miguel, Juanjo Iturralde** eta **Conchi López Tubia**, Donostiako Kimika-Fakultateko laborategi-laguntzaileak, mila esker. Berezkoa duzun arretaz textua makinatu eta maketatu duzun **Mª Karmen Urdangarin** musu bero bat. Eta amaitzeko, Eusko Jaurlaritzako Hezkuntza Sailak, emandako diru laguntza ustelean izan denik pentsa ez dezan, espero dut.

Inaki X. Irazabalbeitia

Donostia, 1983.eko Ekainak 9

AURKIBIDEA

* AITZIN SOLASA III

* AURKIBIDEA V

I ZATIA: OINARRI TEORIKOA 1

1.- OINARRI TEORIKOA 3

1.1.Nukleoen ezaugarriak, 5 - 1.2.Erresonantzia magnetiko nuklearraren oinarri teorikoa, 7 - 1.3.Erresonantzia magnetiko nuklearreko espektrometroaren deskribapena, 11 - Galdera osagarriak, 14.

2.- LERRAKUNTZA KIMIKOA 15

2.1.Eragin babesleak, 17 - 2.2.Lerrakuntza kimikoa, 18 - 2.3.Eragin anisotropikoa, 20 - Galdera osagarriak, 23.

3.- AKOPLAMENDUA 27

3.1.Integrazioaren kontzeptua, 29 - 3.2.Seinalearen anizkoiztasuna, 30 - Galdera osagarriak, 35.

4.- SPIN-SISTEMAK 37

4.1.Zuhaitz-diagramak, 39 - Spin-sistemen izendapena, 40 - 4.3.Akoplamendu-sistema desberdinak bi protoik elkarrekiten dutenean, 41 - 4.4.Akoplamendu-sistema desberdinak hiru protoik elkarrekiten dutenean, 44 - 4.5.Akoplamendu-sistemak lau edo protoi gehiagok elkarrekiten dutenean, 50 - 4.6.Akoplamendu-konstanteen balioak, 54 - Galdera osagarriak, 56.

5.- TRANSFERENTZIA KIMIKOA 59

5.1.Transferentzia kimikoa, 61 - 5.2.Erresonantzia bikoitza, 64 - 5.3.Lerrakuntz erreaktiboak, 65 - Galdera osagarriak, 71.

6.- PROTOI-MOTA DESBERDINEN LERRAKUNTZA..... 73

6.1.Protoi alifatikoen lerrakuntzak, 75 - 6.2.Protoi asegabeen lerrakuntzak, 75 - 6.3.Protoi aromatikoak, 76 - 6.4. Protoi azidoak, 76 - 6.5.Zenbait taula interesgarri, 77 - Galdera osagarriak, 101.

II ZATIA: ARIKETAK 103

* ESPEKTROSKOPI ARIKETAK 105

* I ERANSKINA: LAGINAREN PRESTAKUNTZA 189

* II ERANSKINA: GALDERA OSAGARRI ETA ARIKETEN ERANTZUNAK..... 195

* III ERANSKINA: INFRAGORRIZKO ABSORTZIO-TONTORRAK 211

* IV ERANSKINA: AKOPLAMENDU-KONSTANTEEN BALIOAK 219

* V ERANSKINA: BIBLIOGRAFIA 229

I ZATIA

OINARRI TEORIKOA

1.- OINARRI TEORIKOA.

1.1.- NUKLEOEN EZAUGARRIAK

1.2.- ERRESONANTZIA MAGNETIKO NUKLEARRAREN OINARRI TEORIKOA

1.3.- ERRESONANTZIA MAGNETIKO NUKLEARRERAKO ESPEKTROMETROAREN DESKRIBAPENA

Kimikari organikoak eskuartean dituen analisirako teknika espektroskopikoen artean erresonantzia magnetiko nuklearrezko espektroskopia (EMN) da, dudarik gabe, erabilgarrienetako eta jorienetako bat. Nahiz eta erresonantzia magnetiko nuklearrak aurreko teknika espektroskopiko zaharrak, ultramorezko eta infragorrizko espektroskopiak alegia, gainditu eta hobetu, ez ditu haiek baztertzen, baizik eta konparaezinezko osagarria bihurtzen da, konposatu kimikoen izaerari buruzko informazio zehatzagoa ematen duenez.

EMN-aren fenomenoa ikasteko bi mutur-ikuspuntatik abia daiteke: Ikuspuntu teoriko huts batetatik, formula eta ekuazio matematiko korapilotsuren bidez molekularen espektrua kalkulatuz (ikus bibliografiaren 1 erreferentzia). Edo, posible da ere bai, analogiaren bidezko espektruen interpretapena, aurretik ezagututako espektru batzurekin gonbaratuz, gertatzen ari den fenomenoaren funtsa ulertu, mamitu eta irentsi gabe. Azken hau da, zoritxarrez, gure fakultateetan erabiltzen ohi den ikuspuntua.

Bi ikuspuntu hauek zuzenak eta egokiak iruditzen ez zaizkidanez, erdiko bidea saiatzea taxuzkoena iruditu zait. Xede honekin, lehendabizi, oinarrizko puntu teoriko batzuk ikusiko ditugu, ondoren espektruen interpretapenara pasatzeko.

1.1.- NUKLEOEN EZAUGARRIAK.

Erresonantzia magnetiko nuklearraren funtsa atomoen nukleoen zenbait propietate kuantikotan datza. Ezaugarri hauetako bat **spin**-a da. Ezaguna da atomoen elektroiek zeharkatzen dituen ardatz irudikari batekiko duten biratze-higidura spin izenaz adierazten dena. Baina spina ez da soilik elektroien propietate bat. Nukleoek spina izan dezakete baita ere, atomoen propietate subatomiko guztiak legez kauntifikatuta dagoena. I da, hain zuzen, spina kuantifikatzen duen zenbaki kuantikoa. I-k $0, \frac{1}{2}, 1, 3/2, \ldots$ balioak har ditzake, eta nukleo bakoitzak balio bat izango du masa/karga erlazioaren arabera.

Hala ere, erregela enpiriko erraz batzuk badaude, nukleo bati spina leporatzeko. Hauetxek dira:

1.- Masa-zenbaki bakoitia duten nukleoen spina zenbaki bakoiti bat zati bi izango da beti. Hau da, $I = n+\frac{1}{2}$.

2.- Karga bikoitia eta masa-zenbakia bikoitia duten nukleoen spina zero da.

3.- Karga bakoitia eta masa-zenbakia bikoitia duten nukleoek spina zenbaki oso positiboa dute.

1.1.TAULA: Zenbait nukleoren spinak

Nukleoa	spina	nukleoa	spina
^{1}H	½	^{2}H	1
^{7}Li	3/2	^{9}Be	3/2
^{10}B	3	^{11}B	3/2
^{13}C	½	^{14}N	1
^{17}O	5/2	^{19}F	½
^{23}Na	3/2	^{25}Mg	5/2
^{27}Al	5/2	^{29}Si	½
^{31}P	½	^{33}S	3/2
^{35}Cl	3/2	^{37}Cl	3/2
^{39}K	3/2	^{79}Br	3/2
^{81}Br	3/2	elektroi askea	½

Atomoen nukleoen funtsezko ezaugarrien artean duten karga elektriko positiboa aipagarria da. Jakin badakigu ere bai, teoria elektromagnetikoaren arabera, higitzen ari den edozein kargak **eremu magnetiko** bat sortzen duela; bedi μ hau. Sortutako μ eremu magnetiko honek norabide jakin bat izango du; eskuaren erregela aplikatuz μ eremu magnetikoak spinaren norabidea duela ikusten da.

Orduan, laburtuz, spina duen nukleoak eremu magnetiko bat sortzen duenez, dipolotzat edo, era arruntago batean, eman txikitzat jo dezakegu.

1.2.- ERRESONANTZIA MAGNETIKO NUKLEARRAREN OINARRI TEORIKOA.

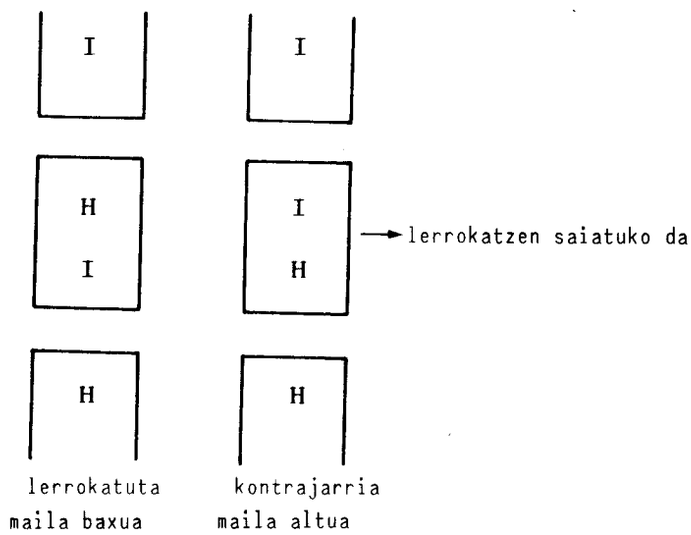
Spina duten nukleoek, esan dugun bezala, eremu magnetiko bat sortzen dute, orduan nukleoak, kanpo eremu konstante baten pean ipintzen badira, honen eragina sentituko dute eta orientatu egingo dira kanpoeremuaren eraginez. Nukleoak har dezakeen orientazioa ezin da edozein izan, baizik eta spina, eta era berean μ, kuantifikatuta dagoenez, I zenbaki kuantikoak permititzen dituenak izango dira.

I spina duen nukleo batentzat beheko formulak ematen digu orientazio posibleen kopurua.

$$\text{Orientazio-kopurua} = 2I + 1 \qquad (1.1)$$

non $I = 0, \frac{1}{2}, 1, 3/2, \ldots$ bait da.

Honela, adibidez, protoiaren kasuan I-ren balioa $\frac{1}{2}$ denez, protoiak bi orientazio posible izango ditu soilik. Protoiaren bi orientazio posibleak $+\frac{1}{2}$ eta $-\frac{1}{2}$ izendatzen dira. $+\frac{1}{2}$ spin-egoera energi maila baxuen duena da kanpoeremuarekin lerrokatuta dagoelako, bitartez, $-\frac{1}{2}$ egoerak energi maila altuena du kanpoeremuari kontrajartzen zaionez. Hau, intuitiboki errazki ikusten da protoiaz pentsatu beharrean iman txikiaz pentsatzen badugu, 1.1.irudia.



1.1.Irudia.- Imantxoen adibidea.

Beste nukleoen kasuan orientazioen balioak beheko seriezko garapenak mugatzen ditu.

$$m = I, I-1, I-2, \ldots, -I+1, -I \qquad (1.2)$$

1.2.TAULA: Zenbait nukleoren orientazio posibleak.

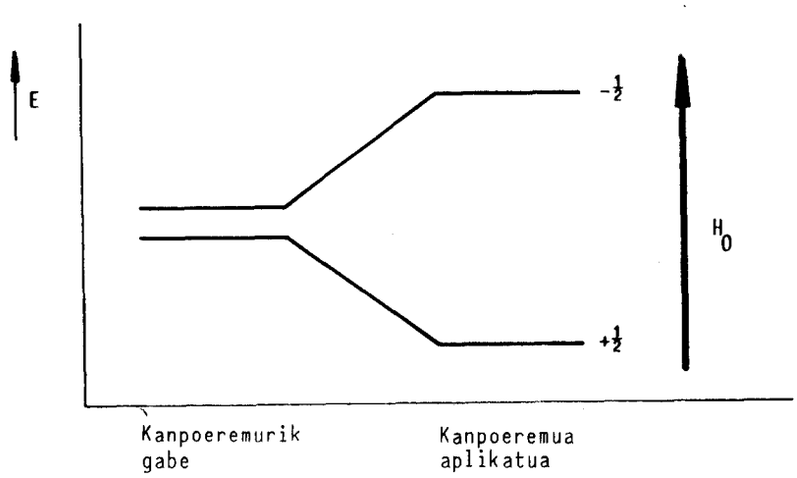
Nukleoa	spina	Orientazio-kopurua	Balioak
^{1}H	½	2	+½,-½
^{2}H	1	3	-1,0,1
^{11}B	3/2	4	-3/2,-½,½,3/2
^{17}O	5/2	6	-5/2,-3/2,-½,½,3/2,5/2

Kanpoeremuak eragiten duen hauetako orientazio bakoitzari energi maila jakin bat dagokio. Eremu magnetiko batetan higitzen ari den karga elektriko baten kasuan garenez, energi maila hauek kalkulatzeko teoria elektromagnetikoa aplikatu beharko dugu. Azken honen arabera,

$$E = \mu H_0 \cos \phi \qquad (1.3)$$

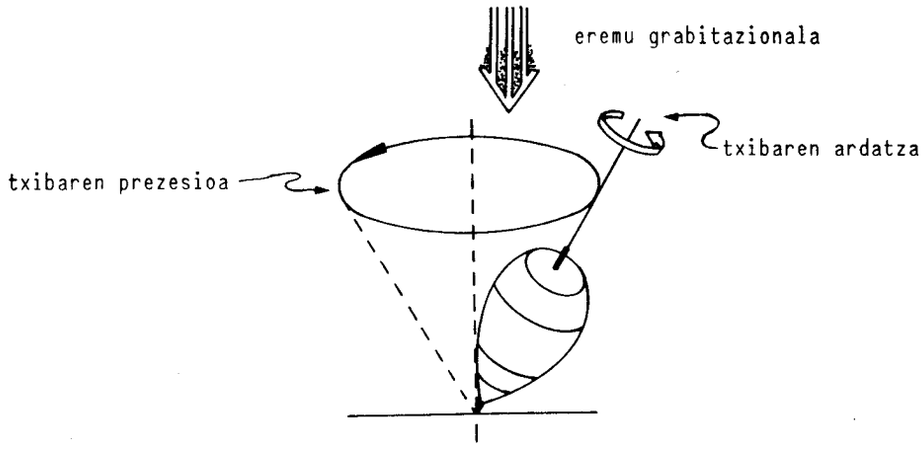
non μ nukleoaren momentu magnetikoa; H_0 ipintzen dugun kanpoeremua; eta ϕ biok osatzen duten angelua bait dira.

Protoiaren energi maila desberdinak 1.2.irudian irudikatzen dira.



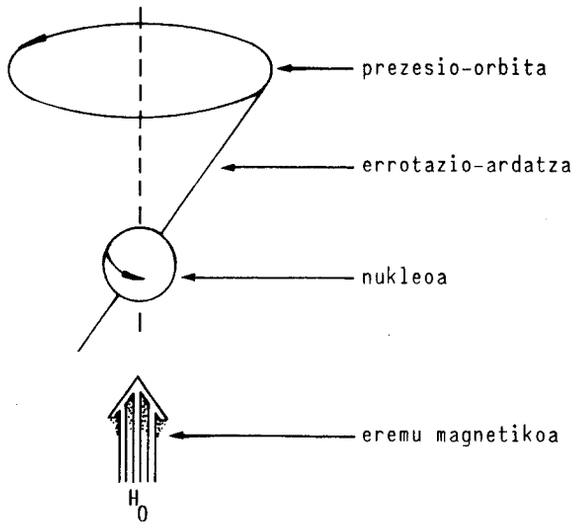
1.2.Irudia.- Protoiaren energi mailak.

Erresonantzia magnetiko nuklearraren funtsa ulertzeko aipatu behar den beste puntu bazterrezina prezesio-higiduraren fenomenoa da. Prezesio hitzarekin zer adierazi nahi den egokiro ikusteko ipin dezagun adibide bat. Denok, gure gazte denboretan, txiba dantzarazten saiatu gara noizbait. Irakurlea garai haietaz gogoratzen bada, bururatuko zaio berehala txibak, dantza egiterakoan, bi bira-higidurazko mota eramaten zituela: bata bere ardatzarekiko eta bestea grabitazio-eremuaren ardatzarekiko, eta biok batera ematen zirela. Higidura-mota honi prezesio-higidura deritzo. (Ikus 1.3.irudia).



1.3.Irudia.- Txibaren prezesioa.

Nukleoak eremu magnetikoaren pean jartzen direnean txibaren higidura berdintsua eramaten dute. (Ikus 1.4.irudia). Hau da nukleoek prezesioa aurkezten dute kanpoeremu magnetiko batetan ipintzen direnean. Fenomeno honen garrantzia aurrerago ikusiko dugu.



1.4.Irudia.- Nukleoaren prezesioa.

Puntu honetatik aurrera egingo ditugun garapen teoriko guztiak protoia hartuko dute bakarrik kontutan.

Gorago esan dugun bezala, protoiak bi orientazio posible ditu eremu magnetiko batetan, $+\frac{1}{2}$ eta $-\frac{1}{2}$ deitzen genituenak. Lehenengoak, nukleoak sortutako eremu magnetikoa kanpoeremuarekin lerrokatzen dela, hots paraleloki jartzen dela esan nahi du; bigarrenak, ordea, eremu magnetikoa kanpoeremuari kontrajartzen zaio hau da antiparaleloki jartzen dela esan nahi du. Beste hitz batzutan, lehenengo kasuan nukleoak sortutako eremu magnetikoak eta kanpoeremuak 0°-tako angelua eratzen dute, bigarrenean angeluak 180° balio du. Orduan (1.3) ekuazioaren arabera egoera bakoitzari dagokion energia μH_0 eta $-\mu H_0$ dira hurrenez hurren.

Orduan, bi energi mailen artean dagoen ΔE energi diferentzia hau da:

$$\Delta E = 2\mu H_0 \qquad (1.4)$$

nukleoari eman beharko zaiona spin-egoera batetatik beste batetara pasa dadin nahi bada.

Orduan, protoia energi egoera batetatik bestera pasa dadin nahi bada, ΔE energia eman beharko zaio. Ikus dezagun nola eman dakiokeen nukleoari jauzia emateko behar den energia.

Kanpoeremu magnetikoa martxan jartzen denean, nukleoak prezeditzen hasiko dira bere ardatzarekiko **w** frekuentzi angeluarrarekin. Protoiak prezeditzen duen frekuentzia aplikatzen den kanpoeremuaren menpekoa da. Zenbat eta kanpoeremua bortitzagoa hainbat eta handiagoa prezesio-abiadura. Protoiaren kasuan, adibidez, aplikatutako eremua 14000 **Gauss**-ekoa bada prezesio-frekuentzia 60 **MHz** da gutxi gora behera. Nukleoa kargatuta dagoenez prezesioak frekuentzi berdineko eremu magnetiko oszilatzailea sortzen du. Eta, esatebaterako, frekuentzia berdineko erradiofrekuentziazko uhinak ematen bazaizkio prezeditzen ari den nukleoari, energia absorbi dezake. Hau, nukleoan intziditzen ari den erradiazioaren eremu magnetiko oszilatzailearen osagaiaren frekuentziak prezeditzen ari den nukleoak sortzen

duen eremu magnetikoaren frekuentzia berdintzen duenean gertatzen da. Baldintza honi **erresonantzia** esaten zaio.

Energiaren expresioa kontutan harturik berehalakoa da erresonantzia eman dadin erradiazioaren frekuentziaren kalkulaketa.

$$\left.\begin{array}{l}\Delta E = h\nu \\ \Delta E = 2\mu H_0\end{array}\right\} \qquad \nu = \frac{2\mu H_0}{h} \qquad (1.5)$$

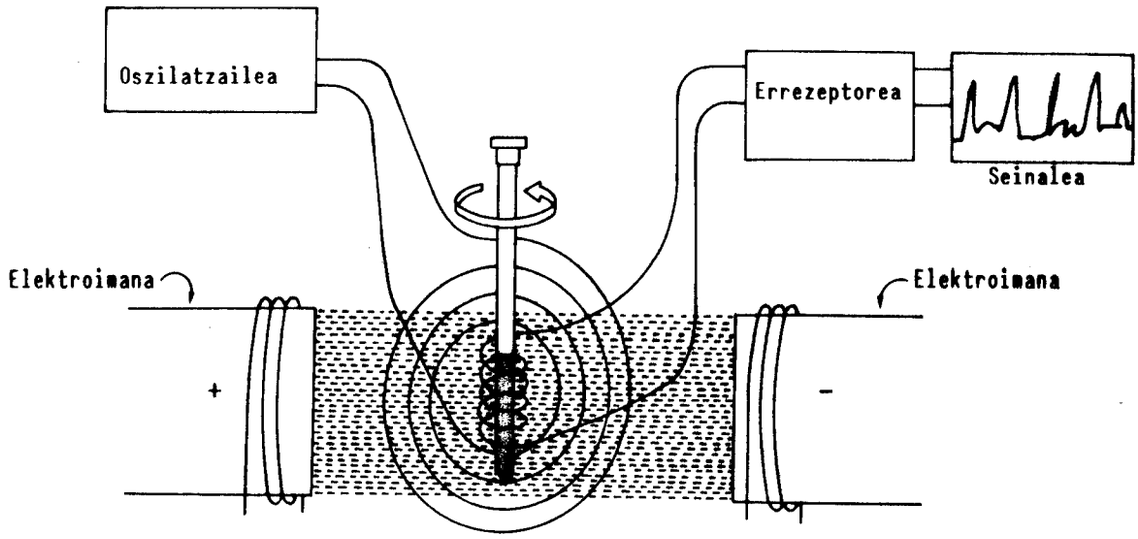
h Planck-en konstantea eta ν erradiazio elektromagnetikoaren maiztasuna izanik.

Badago beste datu garrantzitsua kontutan izatekoa. Teoriak dioenez, erradiofrekuentzien alderdian, energi maila altu batetatik beste energi maila apalago batetarako trantsizio espontaneoak arbuiagarriak dira.Honela,protoi-multzo baten bi spin-egoerak zehazki berdin beteta egongo balira gorantzazko eta beherantzazko jauziek posibilitate berdina izango lukete eta ez litzateke erresonantziarik emango gorantzazko jauziek behar duten energia beherantzazkoek emango bait lieke eta beraz kanpoenergi iturririk ez litzateke beharko. Zorionez, naturan, ez da honelakorik gertatzen zeren eta energi maila apalean dauden protoien demasia labur bat bait dago; %0,001 gehiago Boltzman-en distribuzioa aplikatuta.

Erresonantzia magnetiko nuklearrezko espektroskopiak benetan neurtzen duena orientazio jakina duten nukleo-demasia da.

1.3.- ERRESONANTZIA MAGNETIKO NUKLEARRERAKO ESPEKTROMETROAREN DESKRIBAPENA.

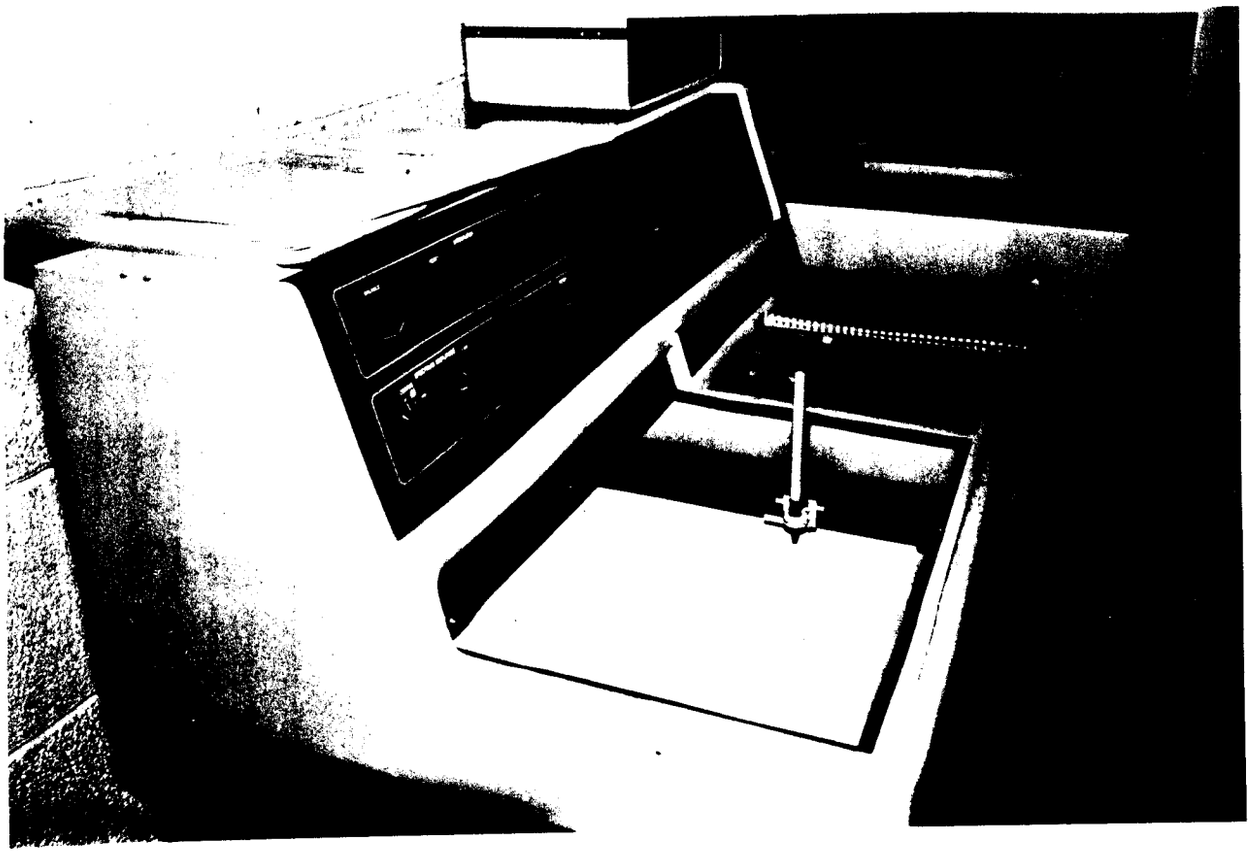
Sarrera teoriko labur honen ondoren, lot gakizkion espektrometroaren eskema soil bat emateari. Erresonantzia gerta dadin kanpoeremu magnetiko bat behar dugula esan dugu; eremuaren sortzailea elektroiman egoki bat izango da. Erresonantziak behar duen energia emateko erradiofrekuentziazko igorle bat izango dugu; hau eremu magnetikoarekiko zut dago. Eta azkenik transmititzen den energia neurtzeko errezeptore bat behar da, zeinek gertatzen diren fenomenoak seinale ulergarri batetan bihurtzen bait ditu. (Ikus 1.5.irudia).



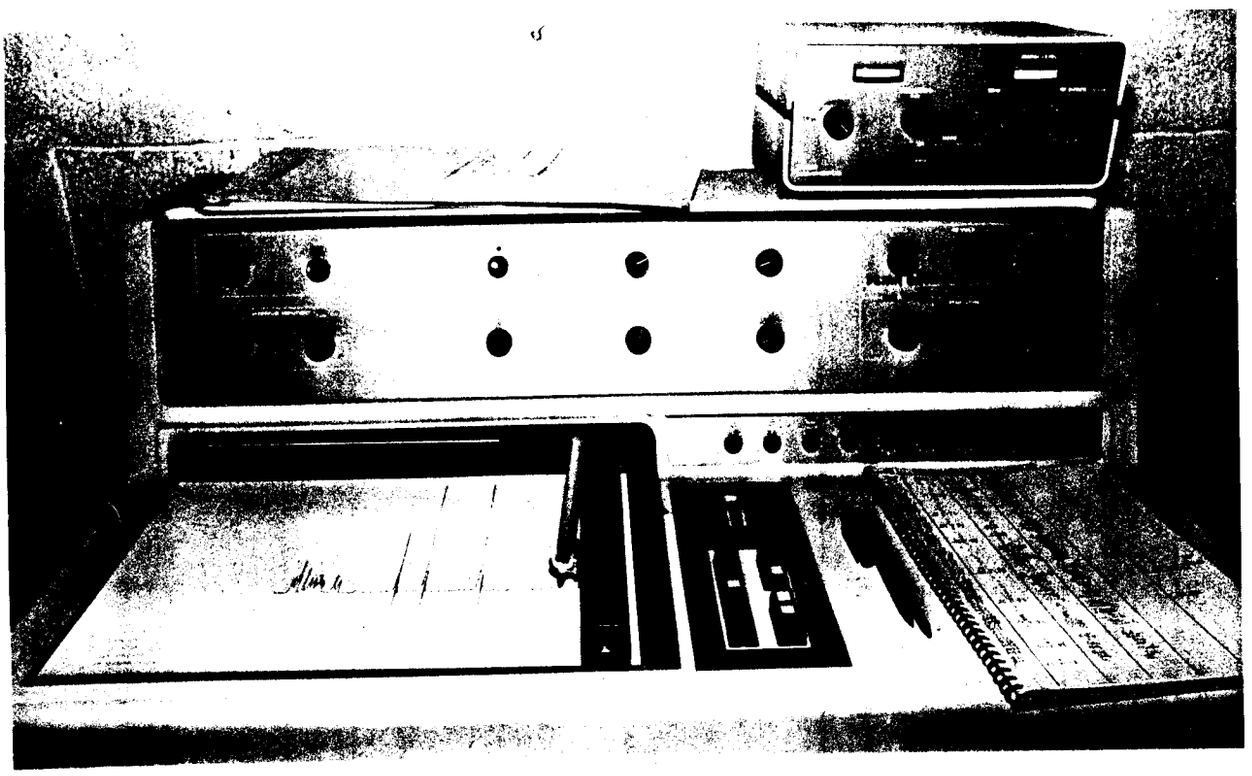
1.5.Irudia.- **EMN**-zko espektrometroaren eskema.

Espektrometroa erabiltzeko momentuan bi modu dira posible. Lehenengoan, lagina kanpoeremu magnetiko konstante baten pean jartzen da; orduan, frekuentzia aldatu egiten da erresonantzia jadetsi arte. Bigarrenean, aldiz, erradiazio elektromagnetikoaren frekuentzia konstante mantentzen da, eremu magnetikoa aldatuz erresonantzia lortu arte. Experimentalki, azken modu hau egokiena dela ikusi da. Honexegatik espektrometro gehienek oszilatze-frekuentzia konstante mantentzen dute eta eremu magnetikoa geldiro aldatzen dute erresonantzia erdietsi arte.

Adibidez, 60 Megahertz-etako oszilatzailea erabiltzen bada 14.000-ren bat Gauss-etako eremu magnetikoa behar da protoiak erresona dezan. Eremu magnetiko oso bortitzak erabiltzen dira energi mailen bananketa neurgarria lortze arren.



a)



b)

1.6.Irudia.- Donostiako Kimika-Fakultateko **EMN**-zko espektrometroa (Varian EM 360A). a) Ikusmira orokorra; aurrean kontrol-mahaia, atzean elektroimana, oszilatzailea eta espektrometroaren bihotza. Honek gainkaldean duen atetxotik lagina sartzen da. b) Kontrol-mahaia detailean.

GALDERA OSAGARRIAK.

1.1.- Nolakoa izango da beheko nukleoen spina?

$^{19}_{9}F$, $^{31}_{15}P$, $^{1}_{1}H$, $^{17}_{8}O$, $^{14}_{7}N$, $^{12}_{6}C$, $^{13}_{6}C$, $^{95}_{42}Ho$, $^{237}_{94}Nb$, $^{235}_{92}U$.

1.2.- Zenbat orientazio posible du zero spineko nukleo batek eremu magnetiko batetan? eta 3/2 duenak?

1.3.- $^{25}_{13}Mg$-k 5/2 spina du, zenbat orientazio izan ditzake eremu magnetiko batetan? Zeintzuk?

1.4.- Protoiak bi orientazio posible ditu eremu magnetikoan, marraz ezazu orientazio bakoitzari dagokion energi maila.

1.5.- H_0 eremu magnetikoaren intentsitatea handitzen denean energia gehiago ala gutxiago behar al da trantsizioa gerta dadin?

1.6.- $^{31}_{15}P$-ren spina hidrogenoarena da, hots $\frac{1}{2}$. Aldiz, fosforoaren momentu magnetikoa hidrogenoarena baino txikiagoa da. Trantsizioa eman dadin bi nukleook behar duten energia gonbaratu.

1.7.- Hidrogeno-nukleoak, momentu magnetikoa kanpoeremuaren alde orientatuta dagoenean, bi energi egoera posibleen artean baxuena izango du. Marraz ezazu sistema eta beronen energia eman.

1.8.- 6.galderan erabilitako datuak kontutan harturik, zein nukleok behar du erradiazio-frekuentzia altuena?

2.- LERRAKUNTZA KIMIKOA.

2.1.- ERAGIN BABESLEAK

2.2.- LERRAKUNTZA KIMIKOA

2.3.- ERAGIN ANISOTROPIKOA

2.1.- ERAGIN BABESLEAK.

Orain arte adierazi duguna kontutan hartzen badugu protoi guztien erresonantzi frekuentzia berdina litzateke eta honen ondorioz edozein konposaturentzat erresonantzia magnetiko nuklearrezko espektrogramak lerro bakar berdin bat emango luke. Kasu honetan, erresonantzia magnetiko nuklearrezko espektroskopiak ez luke aplikabiderik izango konposatuen analisian, protoien izakeraz eta kopuruaz informaziorik lortuko ez genukeelako. Zorionez, ez da errealitatean honela gertatzen. Konposatu baten protoi desberdinak ez daude ingurugiro elektromagnetiko berdinean, funtzio-talde eta atomo desberdinak dituztelako inguruan. Funtzio-talde eta atomo hauek elektroi-hodei bat sortzen dute protoiaren inguruan. Elektroi-hodei honek aplikatzen dugun eremu magnetikoa oztopatzen du, eremu magnetiko txiki bat sortuaz, eta honela protoiak ez du aplikatutako eremu magnetikoa osotasunean jasotzen. Elektroi-hodeiaren dentsitateak inguruko atomoen elektronegatibitateaz dependatzen du hein handienean eta beraz aldameneko atomoan izakeraz dependatuko du protoiak jasaten duen eremu magnetikoak. Efektu honi **eragin babesle** deritzo.

Molekula baten protoiak toki desberdinetan daudenez, elektroi-hodei desberdinak dituzte inguruan eta, eragin babesle desberdinak jasango dituztenez, jasoko duten eremu magnetikoa diferentea izango da. Eta azken finean erresonantzi frekuentzia desberdinak izango dituzte.

Eragin babesleak ez du bakarrik protoia inguratzen duten atomoen elektronegatibitateaz dependatzen, baizik eta aplikatzen den eremu magnetikoaz ere bai. Protoi baten inguruan dauden elektroiek σ babeste-konstantea sortzen badute, eta H_0 bada aplikatutako kanpoeremua hark benetan hartuko duen eremua.

$$H_f = H_0 - \sigma H_0 = H_0 \ (1-\sigma)$$

izango da, gorago aipatutakoaren arabera.

Honela protoiaren inguruan elektroi-hodeia dentsifikatzen duten taldeek hark jasaten duen eremu magnetikoa txikitzen dute. Eta, alderantziz, elektroi-hodeia arintzen dutenek nukleoak jasaten

duen eremu magnetikoa handitzen dute.

Aurreko kapituluan protoiaren erresonantzi frekuentzia eta aplikatutako eremuaren arteko erlazioa

$$\nu = \frac{2\mu}{h} H_0 \qquad (2.1)$$

zela ikusi dugu. Eragin babesleak kontutan hartzen baditugu erlazio honek itxura berria hartuko du:

$$\nu = \frac{2\mu}{h} H_0 \ (1-\sigma) \qquad (1.2)$$

Azken ekuazio honek protoi jakin baten benetako erresonantzi frekuentzia emango digu.

2.2.- LERRAKUNTZA KIMIKOA.

Konposatu kimikoen protoiek erresonatzen duten frekuentzi-eremua oso hertsia da. Klorometano eta fluorometanoaren protoien kasua, esatebaterako, 72 Hz-tako frekuentzi diferentzia dago protoien erresonantzia 14.100 Gauss-eko kanpoeremua aplikatzen denean. Spin/ /spin trantsizioak lortzeko erabiltzen den erradiazioa 60 MHz ingurukoa denez, klorometano eta fluorometanoaren arteko diferentzia milloe bateko zati bat besterik ez da. Guztiz latza da frekuentziak zehaztasun horrekin neurtzea, honexegatik protoi baten erresonantzi frekuentzia ezagutzeko inolako esfortzurik ez da egiten. Egiten dena zera da, protoien erresonantzi frekuentzia konposatu standard baten protoien erresonantzi frekuentziarekiko gonbaratu. Beste hitz batzutan, frekuentzi diferentzia neurtzen da. Bi frekuentzien kendurari **lerrakuntza kimiko** deritzo. Lerrakuntza kimikoa matematikoki honela adieraz daiteke.

$$\delta = \frac{H_0 - H_{0\,(\text{ERREFERENTZIA})}}{H_{0\,(\text{ERREFERENTZIA})}} \qquad (2.3)$$

Expresio hau frekuentzien funtzio legez jarri nahi badugu $H_0 = k\ \nu$ dela kontutan harturik, k proportzionaltasun-konstante bat izanik.

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{(erre.)}}{\nu_{(erre.)}} \qquad (2.4)$$

ν eta $\nu_{(erre.)}$ oso kantitate handiak dira eta ν_0-tik, oszilatzailearen frekuentzia konstantetik, ez dira oso desberdinak. Honen ondorioz lerrakuntza kimikoaren expresioa honela birmolda dezakegu.

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{(erre.)}}{\nu_0} \times 10^6 \qquad (2.5)$$

Lerrakuntza kimikoa dimentsiogabekoa da eta miloiko zatitan, mz-tan, emana dator.

Protoi baten lerrakuntza kimikoa emateko erreferentzia bat behar dela esan dugu. Erreferentzia bi mota erabiltzen ohi dira, barneerreferentzia eta kanpoerreferentzia. Barneerreferentzia laginean disolbaturik dagoen konposatu bat da. Kanpoerreferentzia, ordea, laginarekin batera dagoen kapilare itxi batetan egoten da.

Barneerreferentzia gisa gehien erabiltzen den konposatua tetrametilsilanoa, $((CH_3)_4\ Si$, TMS), da. Bi arrazoi funtsezko daude TMS-a erabiltzeko:

a) TMS-aren protoiek edozein konposatu organiko arrunten protoiak baino eremu altuagotan erresonatzen dute, seinale bakarra emanik

b) Oso hegaskorra da (IP = 27°C) eta errazki baztertzen da laginetik. Gainera disolbatzaile organiko arruntetan disolbagarria da.

Hitzarmenez TMS-aren lerrakuntza kimikoari 0δ-tako balioa ematen zaio. Eremu altuagotan agertzen diren sinaleek balore negatiboa dute eta alderantziz.

TMS-a uretan disolbaezina denez, ura disolbatzaile gisa erabiltzen denerako azido 2,2-dimetilpentan-2-sila-5-sulfonikoaren antzeko kanpoerreferentziak erabiltzen dira.

Maiz, δ unitateak erabili beharrean τ unitateak erabiltzen dira. Funtsean, unitateok berdinak dira, diferentzia zeroa leporatzeko momentuan dago τ unitateetan TMS-aren lerrakuntza 10τ bait da. Honela,

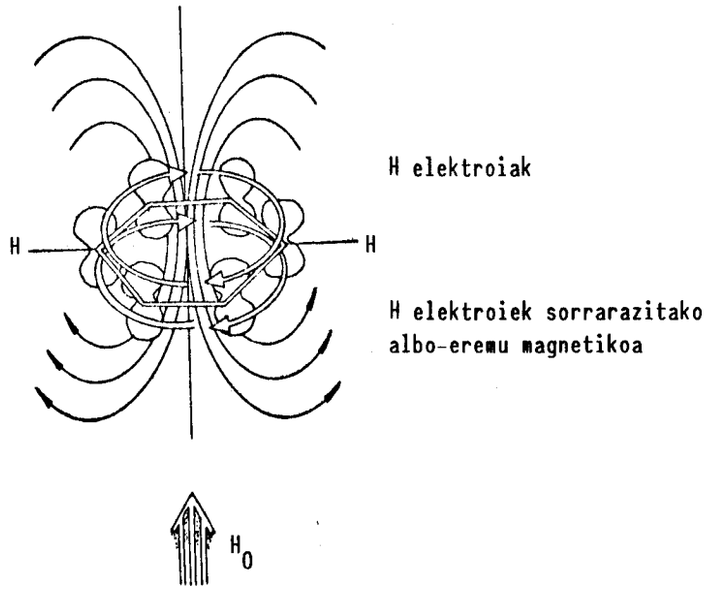
$$\tau = 10-\delta \qquad (2.6)$$

2.3.- ERAGIN ANISOTROPIKOA.

Gorago aipatu dugunez, δ lerrakuntza kimikoak protoia inguratzen duen elektroi-hodeiaz dependatzen du. Elektroi-hodeia protoiaren inguruan dauden funtzio-taldeen efektu induktiboz, elektronegatibitatez eta abarrez dentsoagoa edo arinagoa izango da. Indukzio-efektu hauek loturetan zehar transmititzen dira eta hiru edo gehienez lau loturetan zehar nabarigarria da hauen eragina. Indukzio-efektuetatik aparte, badago beste faktore bat lerrakuntzan eragin handia duena, eremu magnetiko lokalak hain zuzen. Lotura asegabeen π elektroiek sortzen dituzte eremuok, zeintzuk **anisotropikoak** bait dira, hau da loturarekiko **asimetrikoak**. Eremu magnetiko lokal hauek inguruko protoiak estaltzen dituzte kanpoeremuaren aldeko edo kontrako eraginarekin, protoiak desbabestuz ala babestuz alegia. Egite honi **eragin anisotropiko** deritzo. Kanpoeremu magnetikoaren aurka doan eragin anisotropikoak protoia babestuko du eta honen erresonantzia eremu altuagotan ematen da. Eragin anisotropikoa kanpoeremuaren alde badoa kontrako efektua gertatuko da.

Esan dugunez eragin anisotropikoaren azken kausa π elektroietan datza, beraz efektu hau π loturak dituzten molekuletan hala nola aromatikoetan, karboniloetan, lotura bikoitzetan eta lotura hirukoitzetan agertzen da.

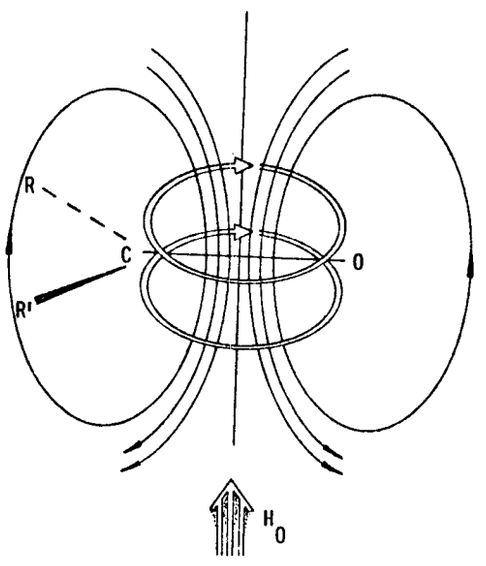
Adibide gisa eragin anisotropikoak bentzenoaren elektroi-hodeian duen eragina ikus dezakegu. Bentzenoa, eremu magnetiko batetan ipintzen denean, eraztun aromatikoaren π elektroiak eraztunaren inguruan zirkulatzeko induzituta izaten dira. (2.1.irudia). Zirkulazio honi **eraztun korronte** esaten zaio. Higitzen ari diren elektroiak eremu magnetiko bat sorrarazten dute, zein korronte elektriko bat espira batetan zehar zirkulatzen denaren antzekoa bait da. Sorrarazitako eremu magnetikoak bentzenoaren hidrogeno-atomoak eragiteko adina bolumen espaziala estaltzen du.



2.1.Irudia.- Eragin anisotripikoa bentzenoan.

Geziak adierazten dutenez bai eraztunaren gainetik bai azpitik eragin anisotropikoak kanpoeremu magnetikoaren aurka egiten du lan. Aldiz, eraztunaren perimetroan kanpoeremua handitu egiten da, eragin anisotropikoak eremuaren alde jokatzen bait du. Lehenengo zonan dauden protoiak babestuta izango dira eta bigarrenean daudenak desbabestuta.

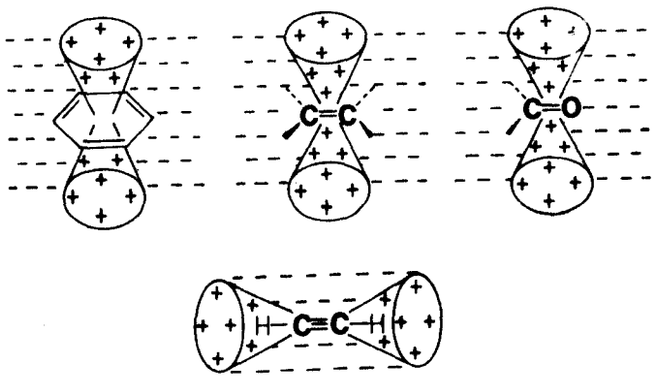
Karbonilo taldeak eragin anisotropikoa agertzen du baita ere. 2.2.irudia.



2.2.Irudia.-

Karboniloaren eragin anisotropikoa.

2.3.irudian lotura anizkoituzko zenbait sistema arruntetan eragin anisotropikoaren kausaz, sortzen diren babeste- eta desbabeste-zonak adierazten dira.

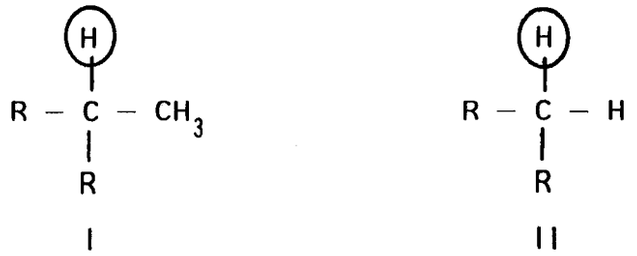


2.3.Irudia.- (+) babestuta; (-) desbabestuta.

GALDERA OSAGARRIAK.

2.1.- Zirkulu batez inguratutako beheko protoien artean zein da babeste-konstante altuena duena?

a)



I II

b)

I II

c)

I II

d)

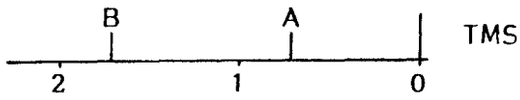
I II

2.2.- Goiko protoien artean zeintzuk erresonatzen dute eremu altuagotan?

2.3.- Eman ezazu lerrakuntza kimikoa babeste-konstantearen funtzio bezala.

2.4.- 60 MHz-etako aparatu bat erabiliaz protoi batek TMS-arekiko absortzio-frekuentziaren diferentzia 180 Hz dela ikusi da. Zein da lerrakuntza kimikoaren balioa mz-tan?.

2.5.- Beheko diagraman bi absortzio-tontor dauzkagu. Zeinek du babeste-konstante handiena?



2.6.- Beheko konposatuetan zein protoiak izango ditu eta δ baxuenak?

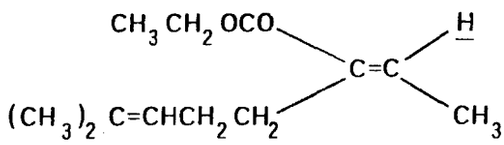
a) CH_3CH_2OH; b) CH_3CH_2Br; c) $BrCH_2CH_2Br$; d) $ClCH_2CH_2Br$;
e) $CH_3CH_2NH_2$; f) CH_3CHO; g) $CH_3CH_2CH_2I$; h) $CH_3CH_2COCH_3$.

2.7.- Goiko konposatuentzat lerrakuntza-diagramak egin itzazu.

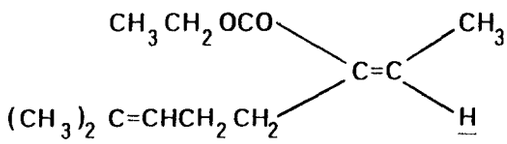
2.8.- Etano, eteno eta etino seriearen azidotasuna lerrakuntza kimikoarekin erlazionatzen bada, zera pentsa daiteke etinoaren protoiak, azidoena dena, eremu baxuenetan erresonatu beharko lukeela, baina honela ez da gertatzen. Ematen den ordena hau da Etano>Etino>Eteno. Zergatik?

2.9.- Eteno eta etinoarentzat babeste- eta desbabeste-zonak marraztu.

2.10.- Behean markatutako protoien lerrakuntza desberdinen zergatikoa adierazi.

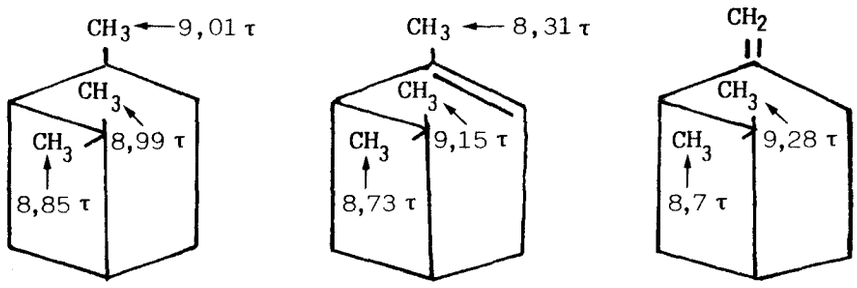
a) 

3,14 τ

b) 

4,02 τ

2.11.- Pinano, α-pineno eta β-pineno seriearen zenbait protoien lerrakuntzak behean ditugu. Ikusten diren diferentziak azaldu.



pinano α-pineno β-pineno

2.12.- Beheko metileno taldeen lerrakuntzak hauetxek dira:

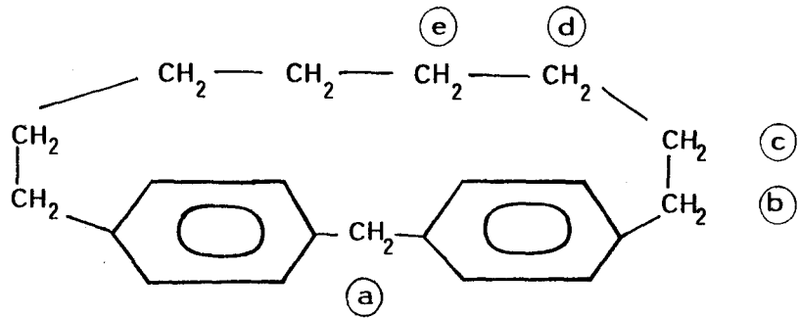
a = 6,19 τ. Adierazi.

b = 7,50 τ

c = 8,70 τ

d = 9,10 τ

e = 9,70 τ



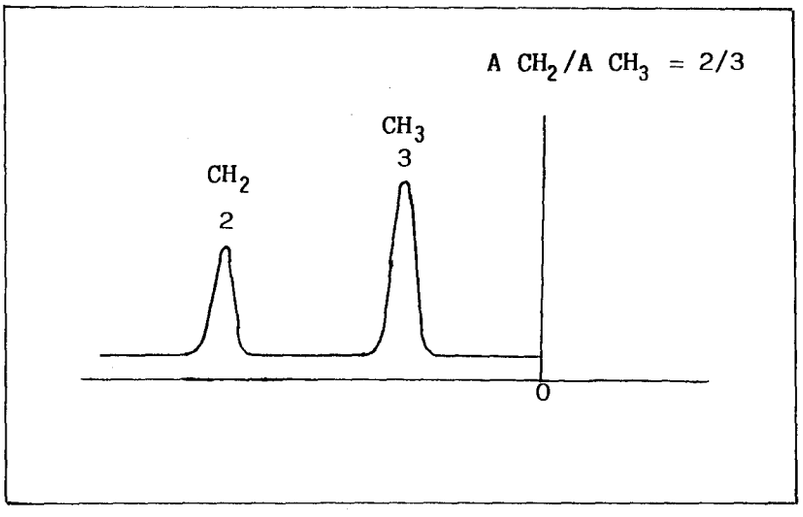
3.- AKOPLAMENDUA

3.1.- INTEGRAZIOAREN KONTZEPTUA

3.2.- SEINALEAREN ANIZKOIZTASUNA

3.1.- INTEGRAZIOAREN KONTZEPTUA.

Erresonantzia magnetiko nuklearrezko espektroskopiak ez digu, lerrakuntza kimiko desberdinen bidez, zein protoi-mota daukagun molekula organiko batetan soilik ematen, horietako zenbat protoi daukagun ematen digu ere bai. Absortzio-tontorraren azpiko area zuzenki erlazionatuta dago absortzio hori sortzen duen protoi baliokidezko kopuruarekin. Adibidez, zianoetanoaren erresoluzio baxuko espektruak honelako itxura du (3.1.irudia).



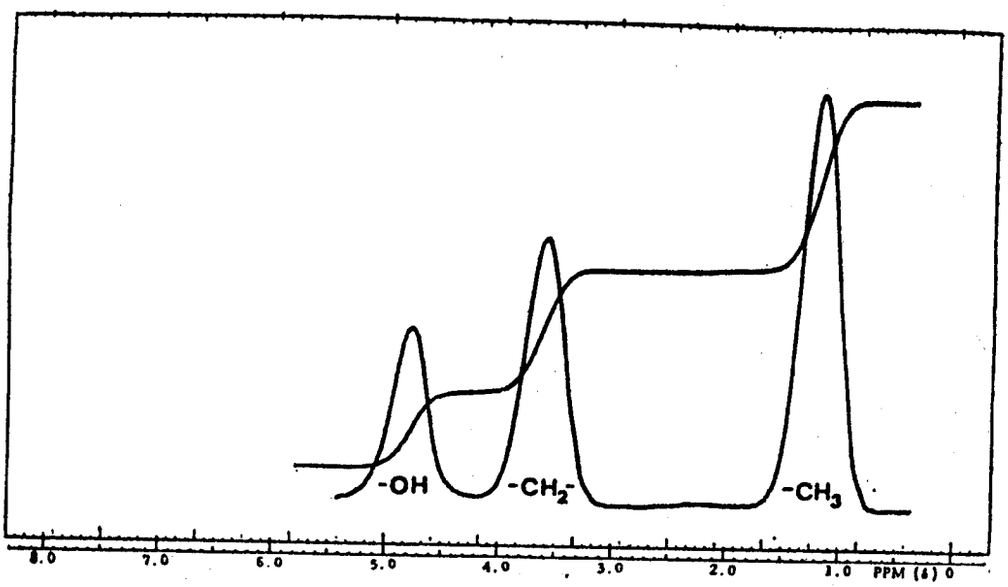
3.1.Irudia.

Absortzio-tontorraren azpiko area neurtuta, protoi-moten arteko erlazio erlatiboa jakin dezakegu bakarrik, eta ez erlazio absolutua. Hau da, honen bidez metilo/metileno protoien erlazioa 3/2 dela jakin dezakegu, baina ez 2, 4 edo 6 metileno-protoi dagoen. Adibidez, zianoetanoaren metilo/metileno erlazio berbera duten konposatu asko dago, hala nola, butanoa (6/4=3/2), etil haluroak, 1,2,2-trimetil-1-zianoziklopentanoa e.a.

Tontorren azpiko area espektrometro berak neurtzen du generalean eta prozesu honi **integrazio** deritzo. Hala ere, tontorren azpiko area espektruan neurtzerik badago, planimetroa bezalako tresna egokia erabiliaz.

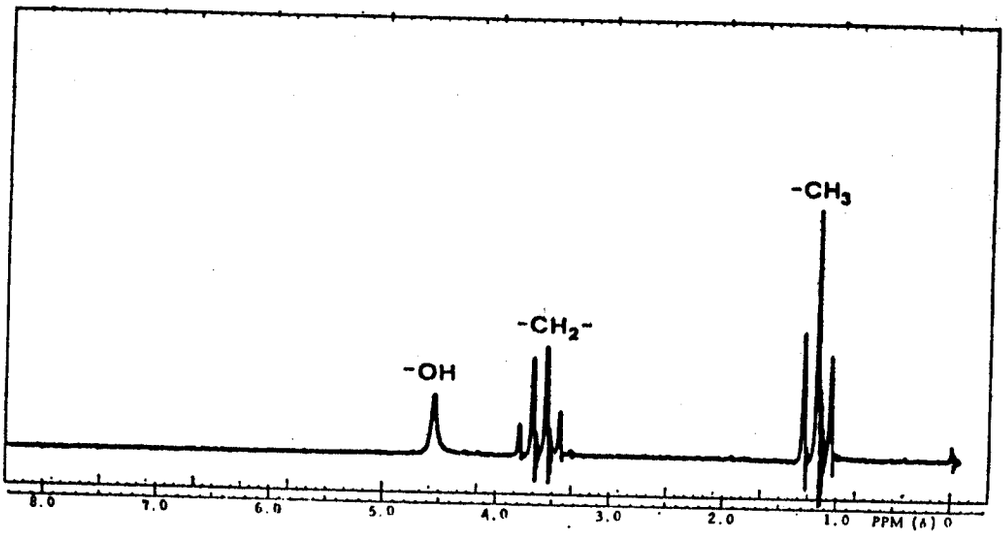
3.2.- SEINALEAREN ANIZKOIZTASUNA.

Etanolaren erresoluzio baxuko erresonantzia magnetiko nuklearra egin zenean, hiru seinale desberdin ikusi ziren, hots, hiru lerrakuntza desberdin. Seinale hauen area erlatiboa, eremu baxuenetik altueneraino, 1:2:3 zen. Beraz, lehengoa hidroxilo taldearen protoiari, bigarrena metileno taldearen protoiei eta hirugarrena metilo taldearen protoiei zegozkien. 3.2.irudia.



3.2.Irudia.- Erresoluzio baxuko etanolaren **EMN** espektrua.

Baina, ondoren, etanolaren espektrua erresoluzio altuko aparatu batetan egin zenean 2 intentsitateko seinaleak lau azpitontor ematen zituela eta 3 intentsitateko seinaleak hiru azpitontor ikusi zen. (3.3.irudia).



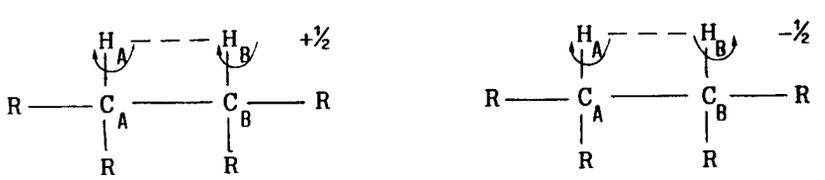
3.3.Irudia.- Erresoluzio altuko etanolaren espektrua.

Fenomeno honi eman zitzaion lehenengo interpretazioak protoiak kimikoki desberdinak zirela suposatzen zuen. Baina etanolaren espektrua, kanpoeremua aldakor denez, 14.000 G inguruko kanpoeremuak erabili beharrean beste intentsitatetarako, eta, beraz, beste frekuentziatarako, aparatuekin egin zenean, hirukotearen eta laukotearen arteko distantzia aldatu egiten zela ikusi zuten. Hala ere, laukotearen eta hirukotearen tontorren artekoak konstante jarraitzen zuen.

Saio guzti hauetatik bi ondorio garrantzitsu jadetsi ziren. Alde batetik, etanolaren metileno taldearen bi protoiak elkarren balio kideak dira espektrua egiterakoan eta metiloaren hirurak baita ere. Bestalde, seinaletan tontorren arteko distantzia eremu magnetikoaz ez du dependatzen, eta beraz protoi-mota baten eta beste baten arteko elkarrekintzaz dependatu beharko du.

Nukleo desberdinen arteko elkarrekintza honek izakera magnetikoa du eta **spin/spin elkarrekintzaz** ezaguna da. Seinale baten tontorren arteko distantziari **akoplamendu-konstante** (J) deritzo. Bi protoien artean spin/spin elkarrekintza sortzen denean **akoplatuta** daudela esaten da.

Spin/spin akoplamendua sortzen da, **A** karbono-atomoan dagoen hidrogeno-atomoan **B** karbonoan dagoen hidrogenoaren spina nabaritzen duelako ematen da, (3.4.irudia). Disoluzioan, zenbait molekulak **B** karbonoari lotuta dagoen hidrogenoa $+\frac{1}{2}$ spinarekin (**α** motako molekulak daukate, bitartez beste batzuk **B** karbonoari lotuta dagoen hidrogenoa $-\frac{1}{2}$ spinarekin (**β** motatakoak) izango dute.



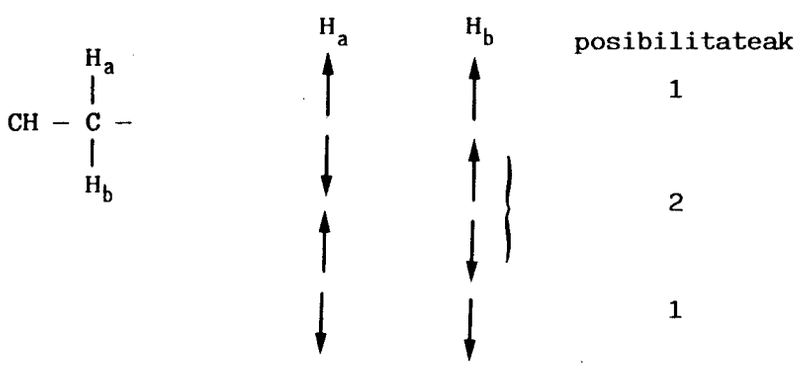
α motako molekulak β motako molekulak

3.4.Irudia.

A protoiaren lerrakuntza kimikoa B protoiaren pinaren norabideaz eraginduta egongo da. A protoia B protoiarekin akoplatuta izango da. Hots, A protoiaren ingurune magnetikoa B protoiak $+\frac{1}{2}$ ala $-\frac{1}{2}$ spina izateaz eraginda dago. Orduan, A protoiak lerrakuntza arinki desberdina izango da α ala β motetako molekuletan. Eta, α motako molekuletan A protoia arinki desbabestuta izango da B protoiak sortzen duen eremu magnetikoa kanpoeremuarekin lerrokatuta izango bait da. Aldiz, β motako molekuletan A protoia arinki babestuta izango da, akoplamendurik ez dagoeneko egoerarekin gonbaratuz.

Lagin batetan, edozein garaian, α eta β motetako molekula-kopuru berdina izango denez gutxi gora behera, A protoiak bi absortzio-tontor emango ditu. Hau da, B protoiak A protoiaren seinalea anizkoiztu egin du.

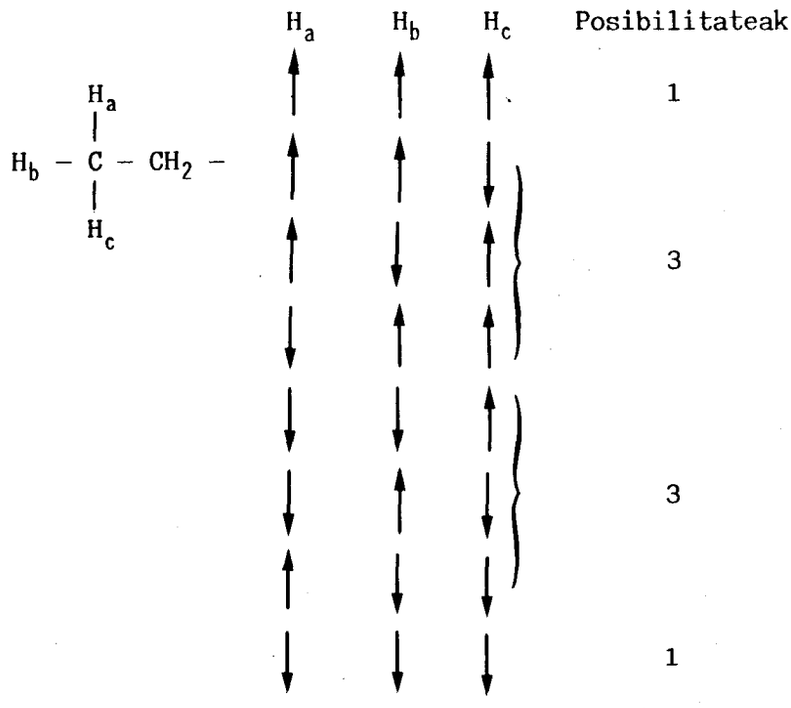
Etanolaren kasura itzultzen bagara, metilo taldearen protoien hirukotea metilenoaren protoi bakoitzaren elkarrekintzaz sortuta dago. Spin nuklearraren posibilitate guztiak 3.5.irudian daude.



3.5.Irudia.

Bi spinak eremuaren alde edo aurka egoteko posibilitatea bat da eta bat alde eta bestea kontra egoteko bi posibilitate dago. Honexegatik metilo taldearen seinalearen integrazioa 1:2:1 da.

Bestalde metileno taldeak lau seinale ematen ditu metilo taldearekin elkarrekitean. 3.6.irudia.



3.6.Irudia.

Laburtuz, seinale anizkoitz baten tontorraren intentsitate erlatiboak elkarrekiten dituen protoiak orientazio jakin batetan aurkitzeko posibilitateaz dependatzen du.

Seinale anizkoitz bati lerrakuntza leporatzeko seinalearen zentrua hartzen ohi da erreferentzia bezala.

Talde jakin baten protoientzat spinek nola elkarrekiten duten kalkulatzea nekeza denez, anizkoiztasuna errazki aurkitzeko zenbait arau orokor ematea komenigarri deritzagu.

1.- Nukleo baliokideek ez dute elkarrekiten eta beraz seinale bakuna ematen dute.

2.- Talde baliokideen anizkoiztasuna beheko formulaz emana dator, non I spina eta n nukleo baliokidezko kopurua bait dira. Adibi-

$$(2nI+1)$$

dez, metilo batek metileno batekin elkarrekiten duenean; $2\times2\times\frac{1}{2}+1=$ $=3$.

3.- Bi talde ez-baliokide baino gehiago badaude, hauetako baten anizkoiztasuna zera izango da, non n eta n'... elkarrekiten du-

$$(2nl+1) + (2n'l+1)...$$

ten spin baliokidezko nukleo-kopurua bait dira.

Protoiaren kasuan seinale anizkoitz baten tontorren intentsitate erlatiboa Pascal-en triangeluaz emana dator. 3.7.irudia.

Intentsitate erlatiboa	Seinalea
1	**Singletea**
1 1	**Bikotea**
1 2 1	**Hirukotea**
1 3 3 1	**Laukotea**
1 4 6 4 1	**Bostekotea**
.....	.....

3.7.Irudia.- Pascal-en triangelua eta anizkoiztasuna.

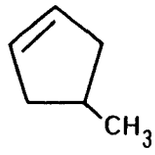
Sistema ase arruntetan banandutako protoien elkarrekintzak gehienez hiru lotura hartzen ditu. Sistema konjokatu askotan elkarrekintzak distantzia luzeago batetara nabaritzen dira.

GALDERA OSAGARRIAK.

3.1.- Zenbat protoi-mota desberdin dago beheko egituretan?

a) $CH_3CH_2CH_3$

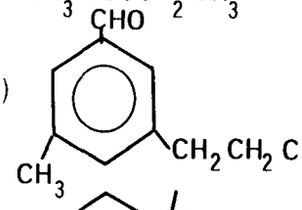
b)

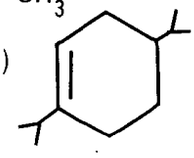
c) 

d) $CH_3COCH_2CH_2CH_3$

e) $NH_2CH_2CH_2CH_3$

f) $CH_3COOCH_2CH_3$

g) 

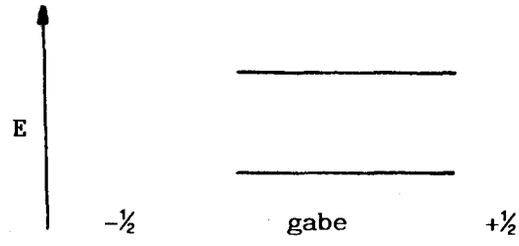
h) 

i) $NO_2CH(CH_3)_2$

3.2.- Zein izango da goiko konposatuen protoi desberdinen area-erlazioa?

3.3.- Fluoro-nukleoak $\pm\frac{1}{2}$ spinak ditu. Lehenengoa eremuaren alde eta bigarrena aurka. HF molekula baldin badugu, zer gertatuko da H-k jasango duen eremuarekin? Eta seinalearekin? Konposatu honen espektrua marraz ezazu.

3.4.- HF-an fluoro-nukleoaren elkarrekintzak energia protonikoaren maila $\pm J/4$ aldatzen du. Beheko diagraman protoiaren energi mailak marraz itzazu fluoroarekin elkarrekin ondoren.

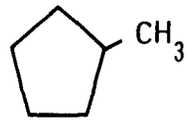


3.5.- Beheko zein konposatutan agertuko da anizkoiztasuna?

a) $ClCH_2CH_2Cl$

b) $CH_3CCl_2CH_2Cl$

c)

d) 

e) $CH_2ClCHCl_2$

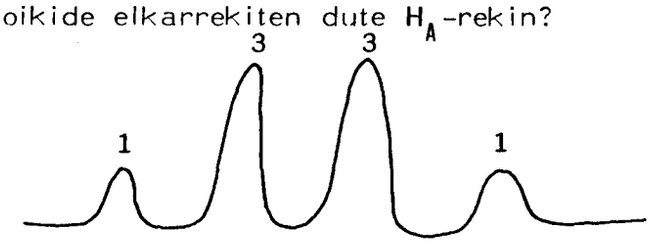
f) $CH_3CH_2COCH(CH_3)_2$

g) CH_3OH

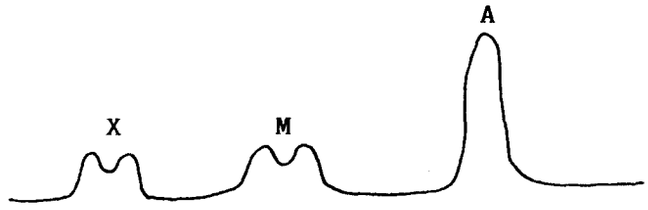
h) $(CH_3)_4C$

3.6.- Emazu goiko protoien anizkoiztasuna eta tontorren intentsitatea.

3.7.- H_A protoi batek beheko anizkoiztasuna agertzen du. Zenbat protoi bakoikide elkarrekiten dute H_A-rekin?



3.8.- Behean konposatu baten espektru partziala ematen da. $H_X:H_M:H_A=1:1:3$.



Beheko zein egiturek explikatzen dute hau egokiro?

a) $CH_3COCH_2CH=$; b) CH_3CH_2O- ; c) $CH_3O\overset{|}{C}HCH-$;
d) CH_3CHO ; e) $CH_3O\underset{|}{C}HCH_3$

4.- SPIN-SISTEMAK.

4.1.- ZUHAITZ-DIAGRAMAK

4.2.- SPIN-SISTEMEN IZENDAPENA

4.3.- AKOPLAMENDU-SISTEMA DESBERDINAK BI PROTOIK ELKARREKITEN DUTENEAN

4.4.- AKOPLAMENDU-SISTEMAK HIRU PROTOIK ELKARREKITEN DUTENEAN

4.5.- AKOPLAMENDU-SISTEMAK LAU EDO PROTOI GEHIAGOK ELKARREKITEN DUTENEAN

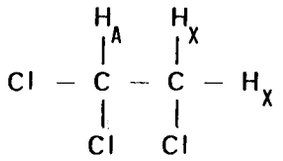
4.6.- AKOPLAMENDU-KONSTANTEEN BALIOAK

4.1.- ZUHAITZ-DIAGRAMAK.

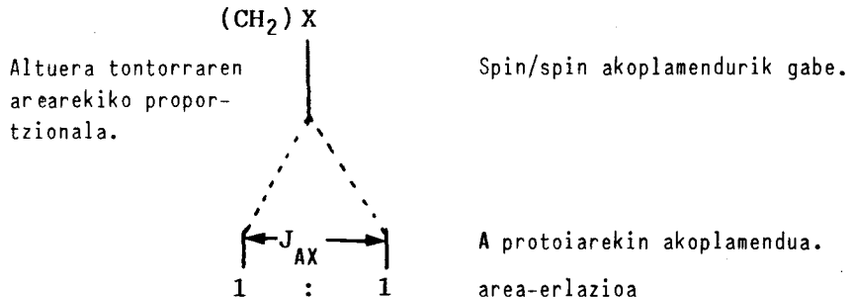
Konposatu organikoen erresonantzia magnetiko nuklearrezko espektruak analisatzen direnean, spin/spin akoplamenduak gutxitan izaten dira ikusi ditugunak bezain errazak. Gehienetan, edo maiz bederen, spin/spin akoplamenduek seinale korapilotsu eta nahasi bat sortzen dute non zaila gertatzen bait da protoi jakin bati seinale bat leporatzea.

Zorionez badago bide edo tresna egoki bat seinale guzti hauen azterketa errazteko, zuhaitz-diagramak alegia.

Ikus dezagun nola eraikitzen diren zuhaitz-diagrama hauek. Har dezagun 1,1,2-trikloroetanoa, A eta X bi protoi-mota desberdinak elkarrekiten dute eta J_{AX} akoplamendu-konstantea dute. X pro

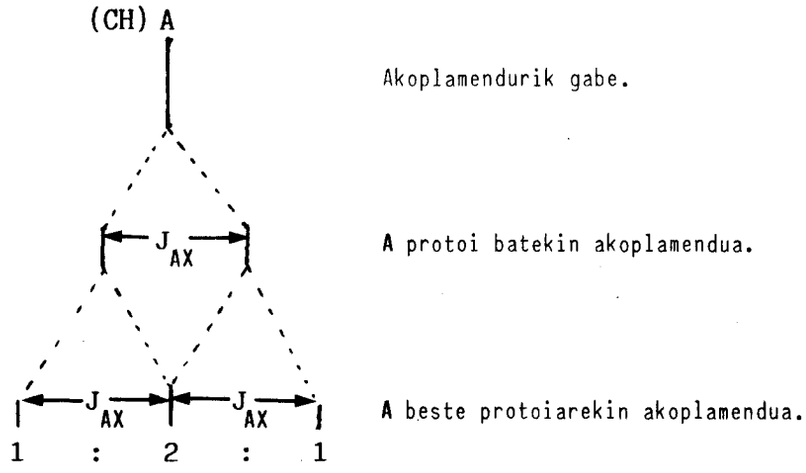


toiek bikote bat ematen dute A protoia dela kausa. Hau beheko diagraman adierazten da. 4.1.irudia.



4.1.Irudia.

X protoien eraginez A protoiaren banaketa honela adierazten da. 4.2.irudia.



4.2.Irudia.

Ikusten denez nahiko korapila daiteke zuhaitz hauen eraikiketa. Benetako problema baten aurrean gaudenean, aurrera eramaten den prozesua ez da oraintxe deskribatu duguna alderantzizkoa baizik. Hau da, konposatuaren egitura ezagutzen ez denez, espektrutik diagrama eraiki behar da konposatua identifikatzeko. Honelako kasutan egiten den prozesua hau da, neurtzen dira seinale desberdinen akoplamendu-konstanteak eta hauek kontutan harturik, diagrama eraikitzen da eta zuzena den ikusten da; ez bada beste bat planteatzen da.

4.2.- SPIN-SISTEMEN IZENDAPENA.

Akoplamendu-sistema desberdinak deskribatzeko badago nomenklatura onartu bat oraintxe adieraziko duguna. Nomenklatura honek bi, hiru eta abar nukleoren arteko akoplamendu-sistema guztiak hartzen ditu bere baitan. Akoplamendu sistema maizenak eta hauen adierazpen labur bat 4-1.taulan ditugu.

4-1.TAULA: Spin-sistemen nomenklatura.

Ikurra	Deskribapena
A	H_A bat
A_n	δ berdineko n H_A
AB	H_A eta H_B hidrogenoak δ_A eta δ_B lerrakuntza dutela. $J_{AB} \geqslant (\delta_A - \delta_B)$
AX	H_A eta H_X hidrogenoak, δ_A eta δ_X lerrakuntza dutela. $J_{AX} < (\delta_A - \delta_X)$
AMX	H_A, H_M eta H_X hidrogenoak, δ_A, δ_M, δ_X. $J_{AM} < (\delta_A - \delta_M)$ eta $J_{XM} < (\delta_M - \delta_X)$
ABX	H_A, H_B eta H_X hidrogenoak, δ_A, δ_B, δ_X. $J_{AB} \geqslant (\delta_A - \delta_B)$, $J_{AX} < (\delta_A - \delta_X)$ eta $J_{BX} < (\delta_B - \delta_X)$
ABC	H_A, H_B eta H_X hidrogenoak, δ_A, δ_B, δ_X. $\Delta\delta < J$

Taula honetan agertzen diren sistemak aurrerago eta zehatzago aztertuko ditugu banan bana.

Problema baten aurrean aurkitzen garenean, hauetako sistema bat identifikatzea oso baliagarria gerta dakiguke molekulari egitura bat edo beste leporatzeko 4-2.taulan, adibidez, ordezkatutako bentzenoetan eman daitezkeen sistemak ditugu.

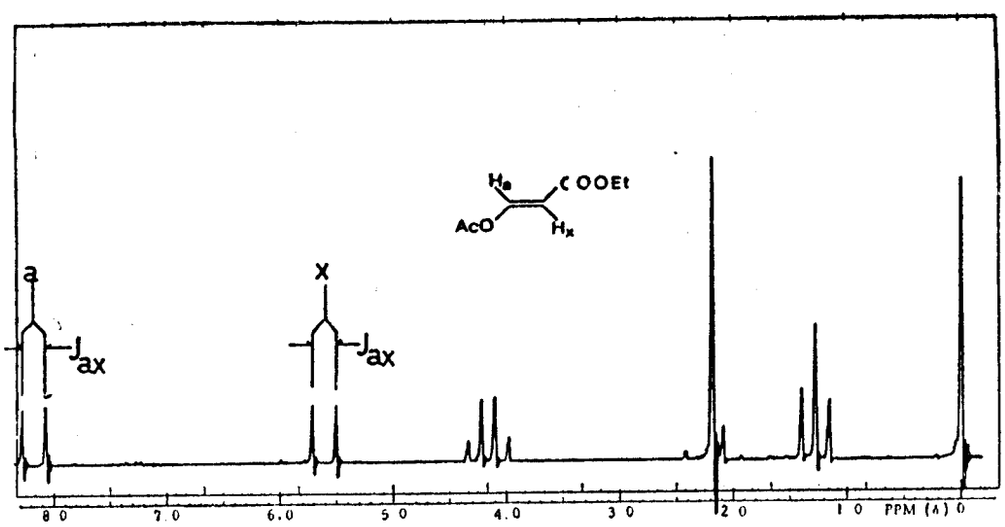
4.3.- AKOPLAMENDU-SISTEMA DESBERDINAK BI PROTOIK ELKARREKITEN DUTENEAN.

Bi protoi elkarrekiten dutenean hiru sistema dira posible A_2, AB eta AX hain zuzen. A_2 sistemari seinale sinple bat dagokio bi protoiak baliokide direnez.

AX sistemak bi bikote ematen ditu hauen intentsitatea 1:1 izanik. Bai J, akoplamendu-konstantea, bai $\Delta\delta$ espektruan zuzenean irakur daitezke. 4.3.irudian AX sistema tipiko bat daukagu.

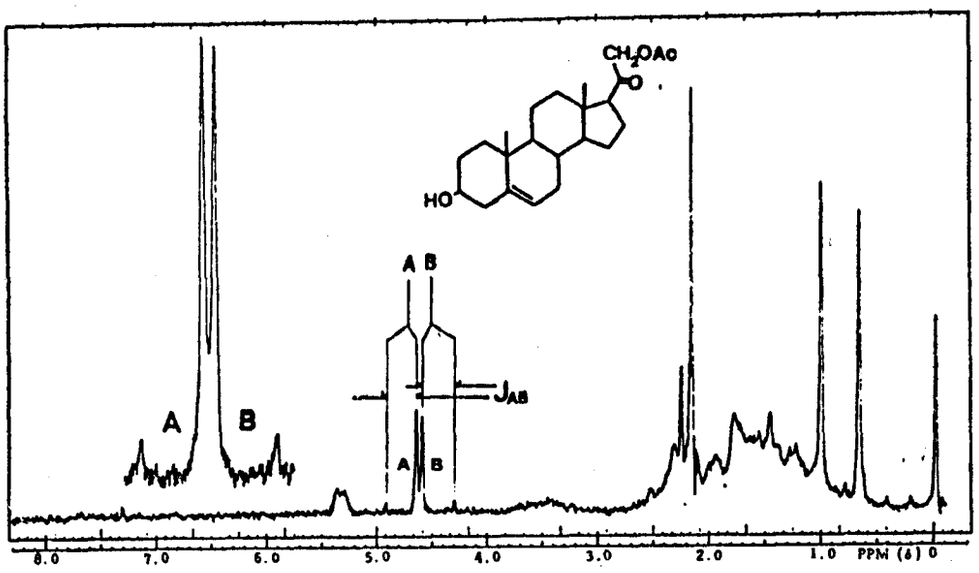
4-2.TAULA: Ordezkatutako bentzenoen spin-sistemak.

Ordezkapena		Protoiak	Simetrikoa	Asimetrikoa
Mono-	1	2,3,4,5,6	AB_2C_2	
			AB_2X_2	
Bi-	orto	3,4,5,6	A_2B_2	ABCD
			A_2X_2	ABXY e.a.
	meta	2,4,5,6	AB_2C	ABCX e.a.
			AB_2X	
	para	2,3,5,6	A_4	A_2B_2
				A_2X_2
Tri-	hauzokoak	4,5,6	AB_2	ABC
			AX_2	ABX
	asimetrikoa	3,5,6		ABC
				ABX
	simetrikoa	2,4,6	A_3	AB_2
				ABC
				ABX
Tetra-	1,2,3,4	orto	A_2	AB
				AX
	1,2,3,5	meta	A_2	AB
				AX
	1,2,4,5	para	A_2	AB
				AX
Penta-	1,2,3,4,5	6	A	A



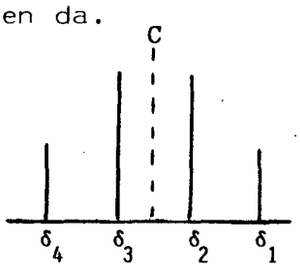
4.3.Irudia.- AX sistema tipikoa.

AB sistemak bi seinale bikoitz ematen ditu ere,4.4.irudia. Bi seinaleen arteko lerrakuntza-diferentzia txikitzen den heinean zen-



4.4.Irudia.

truko tontorrak handiagoak egiten dira kanpokoak txikiagotzen diren bitartean. AB sistematan akoplamendu-konstantea espektruan zuzenean irakurtzerik badago baina ez lerrakuntza, seinale bikoitz ez-simetriko baten grabitate-zentrua intentsitate handieneko seinaletarantz desplazaturik bait dago. Honelako kasuetan beheko formula aplikatzen da.



$$\Delta\delta_A - \Delta\delta_B = \sqrt{(\delta_4 - \delta_1)(\delta_3 - \delta_2)} \qquad (4.1)$$

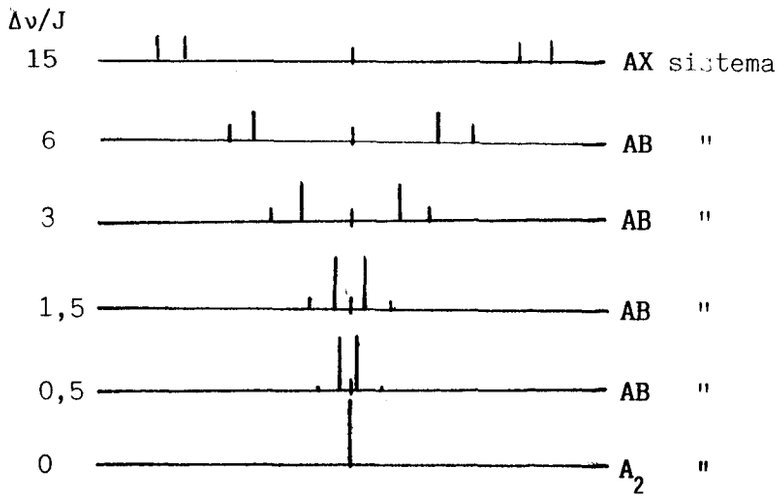
$$Q = \frac{\Delta\delta_A - \Delta\delta_B}{2} \qquad (4.2)$$

A-ren lerrakuntza = C+Q; B-ren lerrakuntza = C-Q

Eta tontorren intentsitatea (4.3) ekuazioak ematen du.

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{I_3}{I_4} = \frac{\delta_1 - \delta_4}{\delta_2 - \delta_3} \qquad (4.3)$$

A_2 eta AX sistemak mutur-sistemak direla esan dezakegu eta AB sistema tarteko kasu dela. 4.5.irudiak hau adierazten digu.



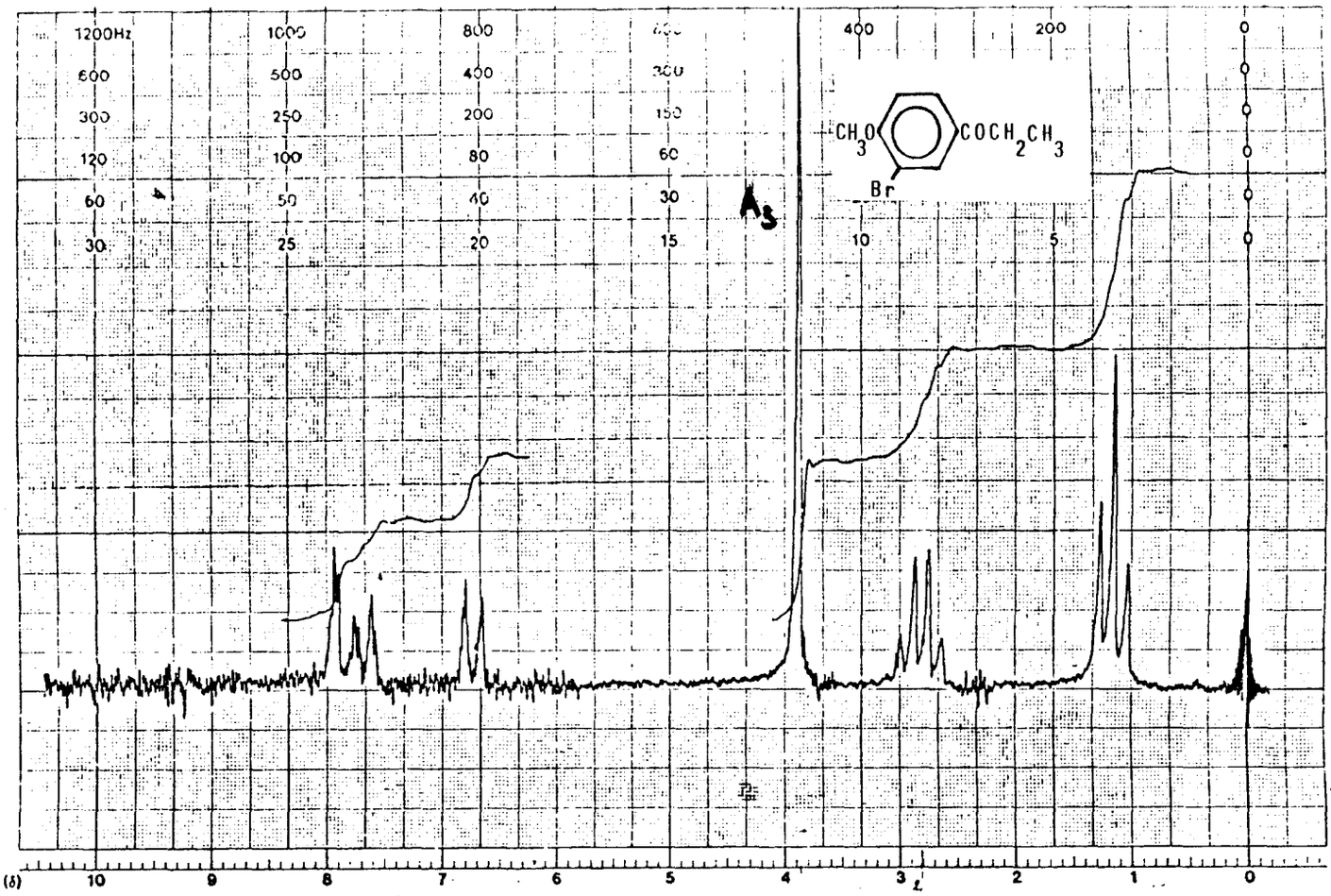
4.5.Irudia.- AX sistematik A_2-rako trantsizioa.

4.4.- AKOPLAMENDU-SISTEMAK HIRU PROTOIK ELKARREKITEN DUTENEAN.

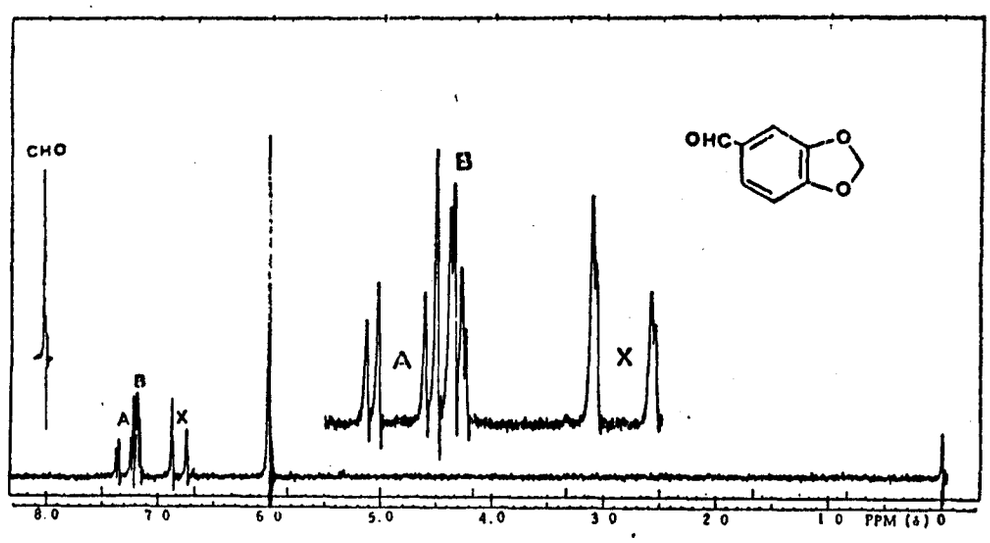
Hiru protoik elkarrekiten dutenean A_3 ,AB_2 ,AX_2 ,ABC,AMX eta ABX sistemak dira posible.

A_3 sistemak A_2 -ren antzera seinale bakarra ematen du. Sistema honen adibide hauzo-protoirik ez duten metiloak dira, 4.6.irudia.

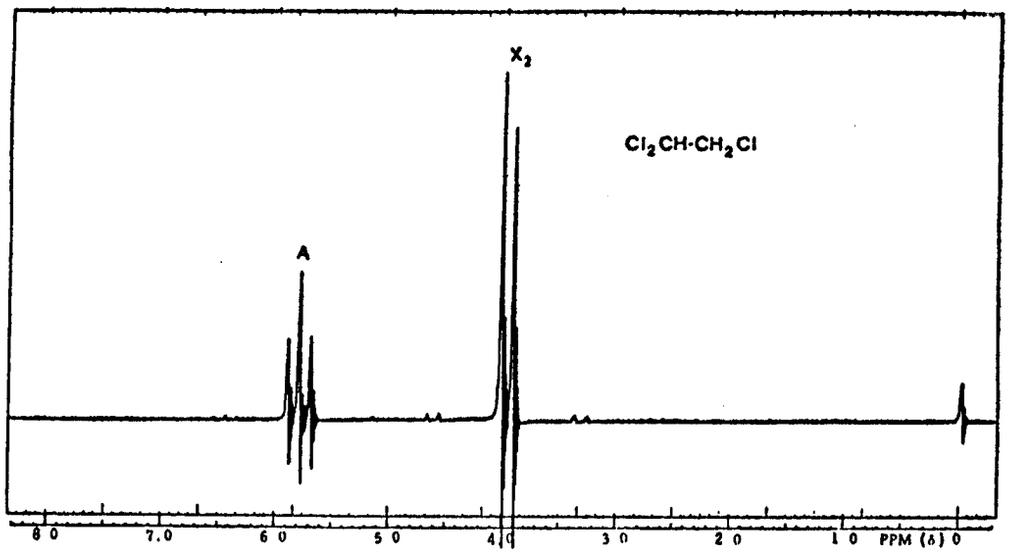
AX_2 sistemak bi absortzio sortzen ditu. 1:2:1 intentsitatea duen hirukote bat eta 1:1 intentsitateko bikote bat. Sistema honetan bai akoplamendu-konstantea bai lerrakuntza zuzenean espektruan neur daitezke. A protoiak hirukotea sortzen du eta X protoiek bikotea. 4.8.irudia.



4.6.Irudia.- 3-bromo-4-metoxifeniletil zetona, A_3 sistema.

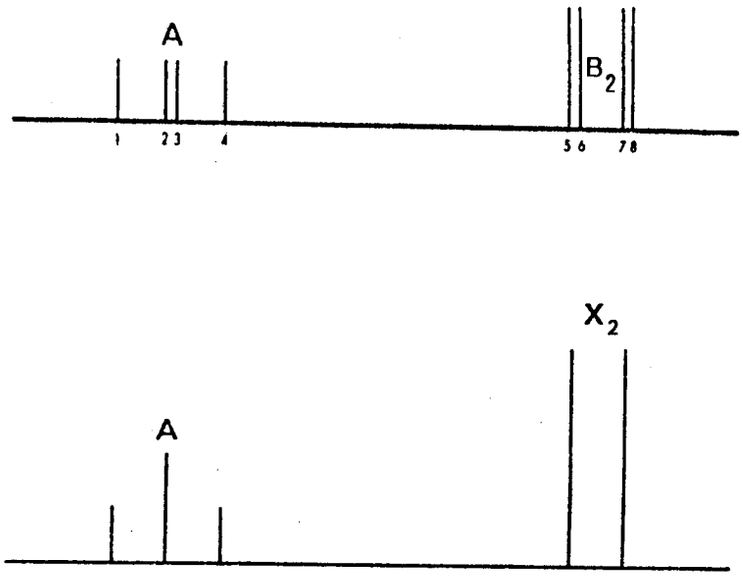


4.7.Irudia.- Piperonala, ABX sistema.



4.8.Irudia.- 1,1,2-trikloroetanoa.

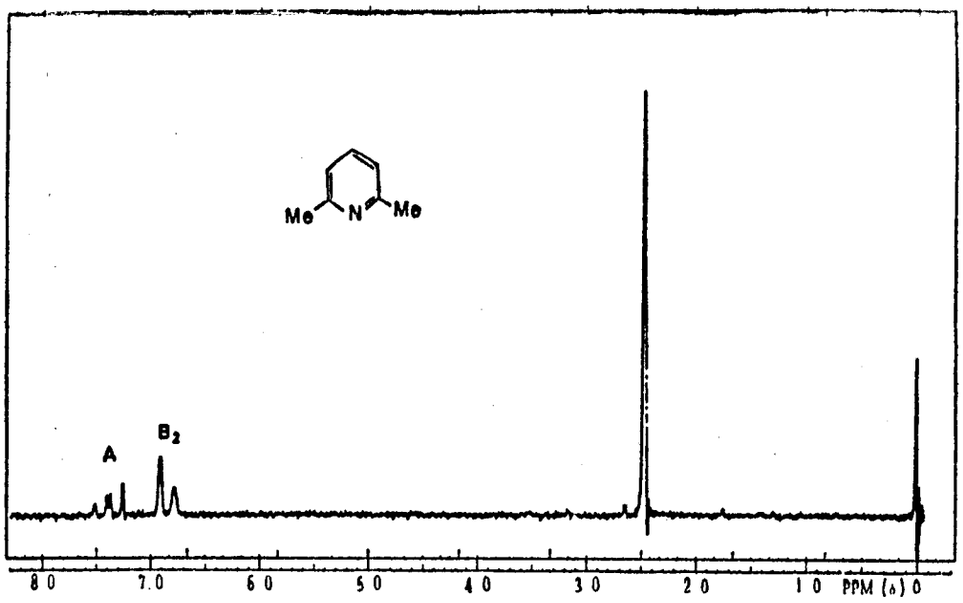
AB_2 espektruak 9 lerroz osatuta daude, hauetako lau A protoiari dagozkio, beste lau B protoiei eta bederatzigarrena konbinazio-lerroa da. A-ren lerrakuntza 3. lerroak ematen du eta B-rena 5.



4.9.Irudia.- AB_2 eta AX_2 sistemen gonbaraketa.

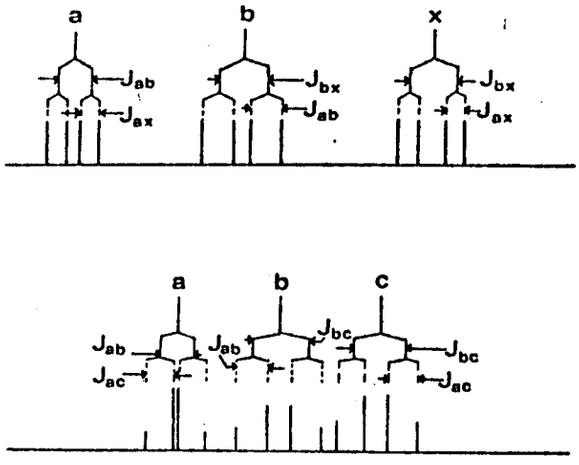
eta 7.lerroen arteko erdiko puntuak. Akoplamendu-konstantea kalkulatzeko beheko erlazioa aplikatu behar da.

$$J_{AB_2} = 1/3 \left[(\delta_4 + \delta_8) - (\delta_1 + \delta_6) \right]$$



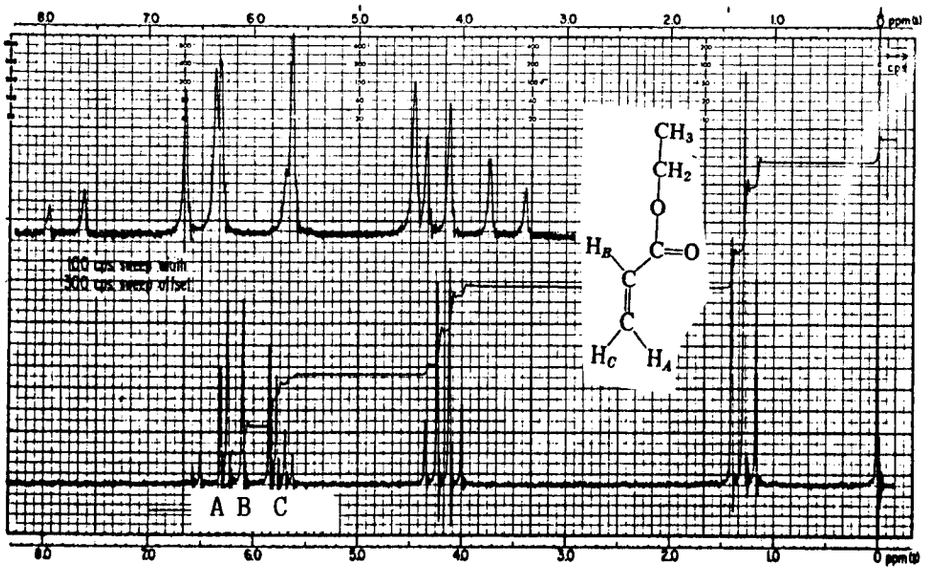
4.10.Irudia.- 2,6-lutidina, AB_2 sistema bat.

Hiru protoi ezbaliokideren akoplamenduak, **ABX** edo **ABC** sistemak, hirugarren protoiaren lerrakuntzaz dependatzen du. **AB** sistema batek beste hirugarren protoi-mota batekin elkarrekiten duenean 12 seinale aurkezten ditu. 4.11.irudia.

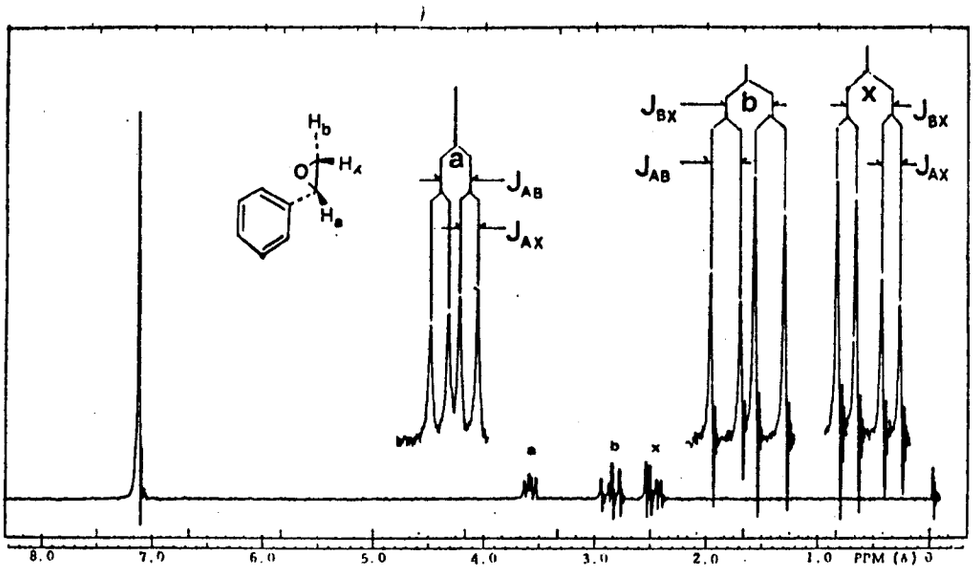


4.11.Irudia.- **ABC** eta **ABX** sistemen gonbaraketa.

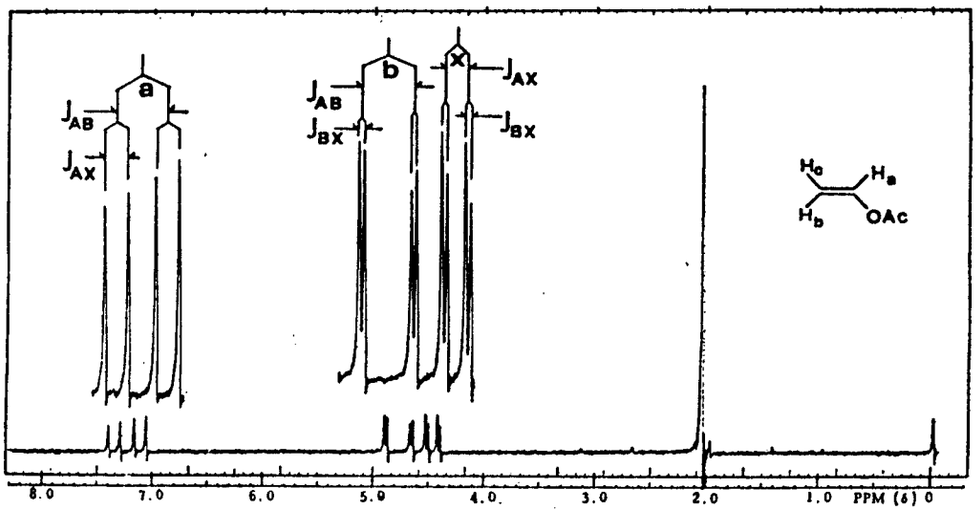
Akoplamendu-konstanteak espektruan irakurtzen dira zuzenean. **ABX** sistemarentzat lerrakuntzak **AX** sistemarentzat bezala lortzen dira. **ABC** sistemarentzat **AB** sistemarentzat erabili zen tratamendu matematikoaren antzekoa erabiltzen da. Sistema hauen adibideak 4.12., 4.13., 4.14. eta 4.15.irudietan ditugu.



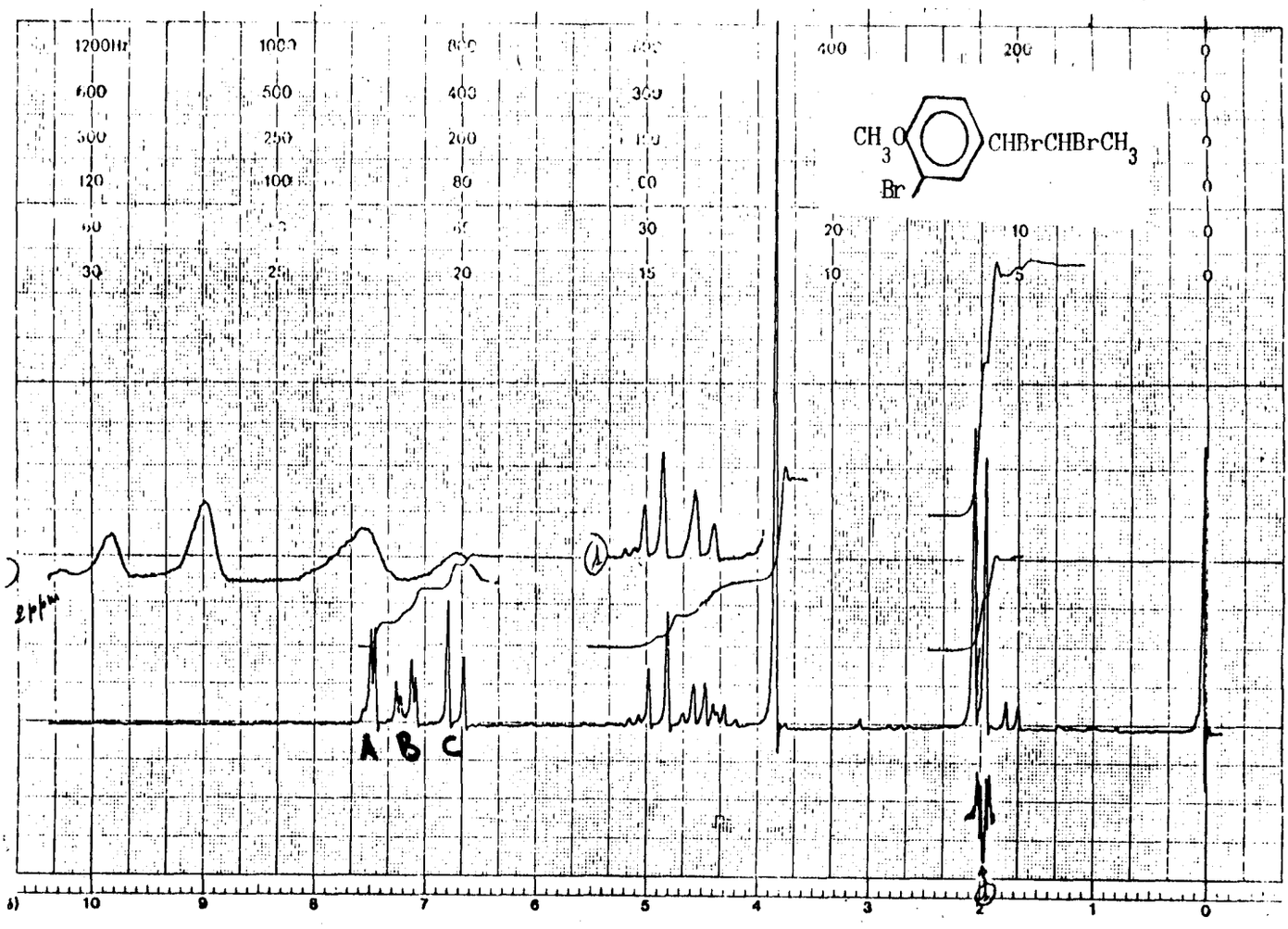
4.12.Irudia.- Etil akrilatoa, ABC sistema.



4.13.Irudia.- Estiren oxidoa, ABX sistema.

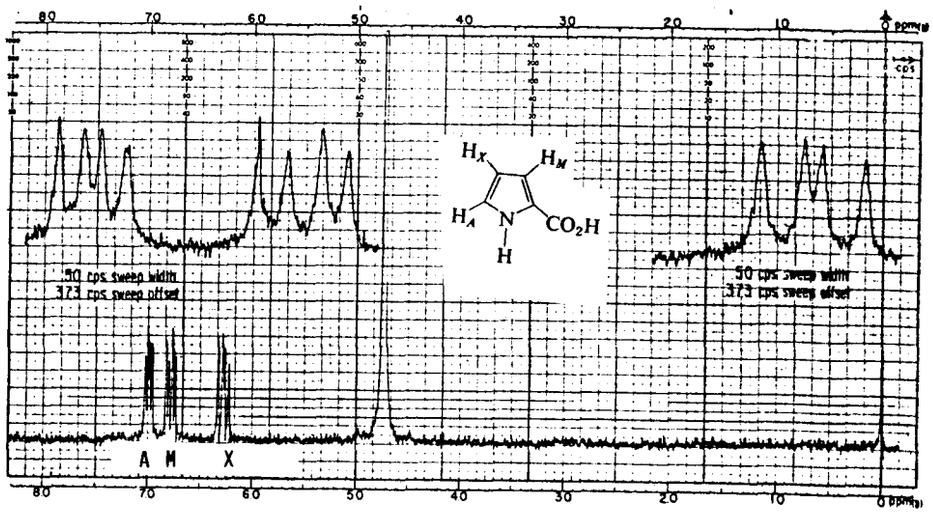


4.14.Irudia.- Binil azetatoa, ABX sistema bat.



4.15.Irudia.- Anetol tribomatua, **ABC** sistema.

AMX sistema aurreko bien tarteko kasutzat eman daiteke, 4.6.irudia.

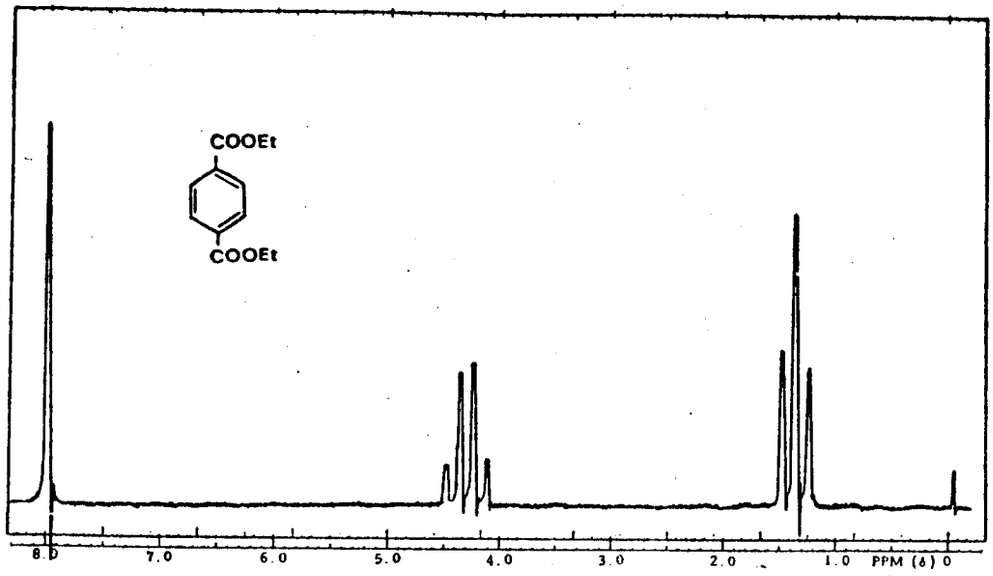


4.16.Irudia.- Azido pirrol-2-karboxilikoa, **AMX** sistema

4.5.- AKOPLAMENDU-SISTEMAK LAU EDO PROTOI GEHIAGOK ELKARREKITEN DUTENEAN.

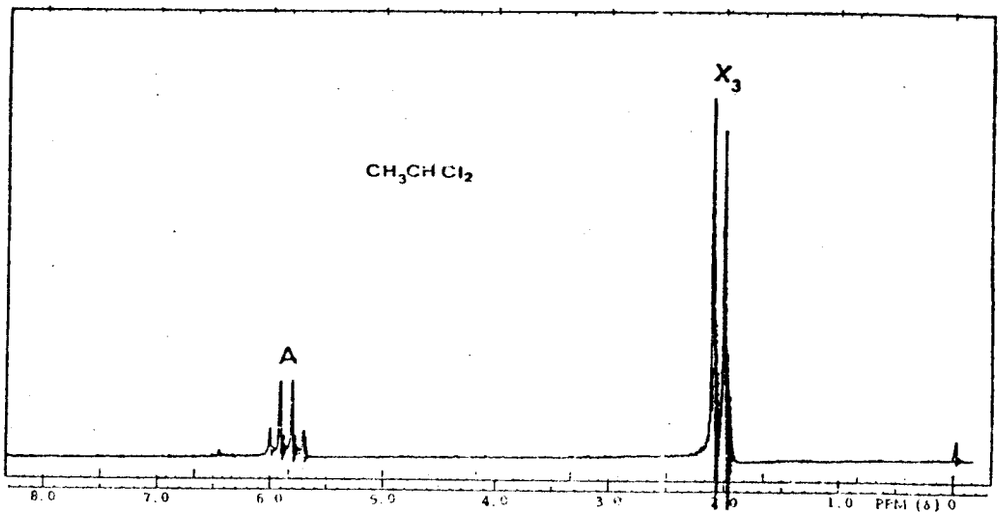
Honelako kasu batetan hamaika konbinazio desberdin eman daiteke eta honexegatik maiztasun handienez agertzen direnak ikusiko ditugu soilik.

4.17.irudian dietil tereftalatoa daukagu. Lau protoi aromatikoei dagokien seinalea sinplea da, A_4 sistema bat. Bestalde etilo taldeak A_2X_3 sistema bat osatzen du.



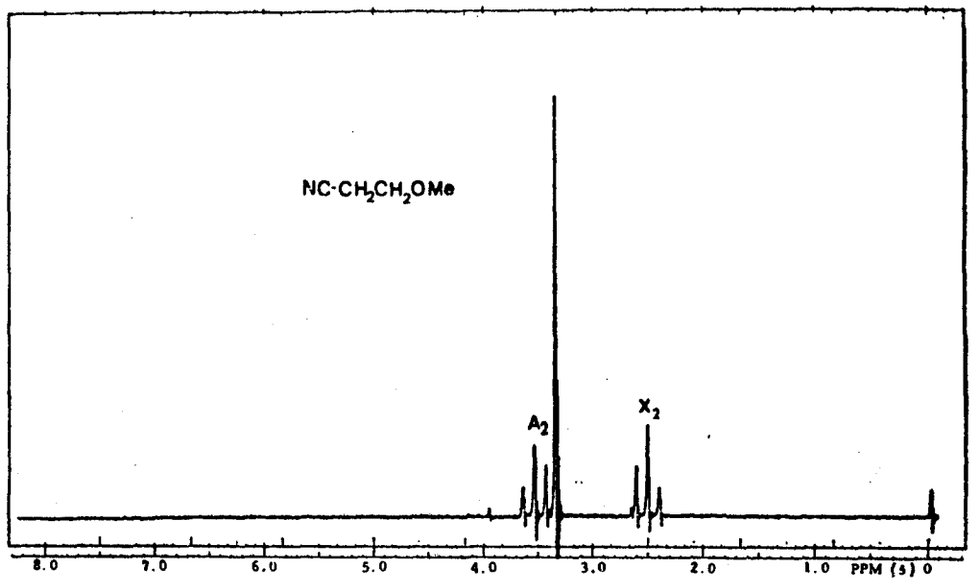
4.7.Irudia.- Dietil tereftalatoa.

4.18.irudian AX_3 sistema bat daukagu. A protoiak laukote bat ematen du eta X protoiek bikotea.



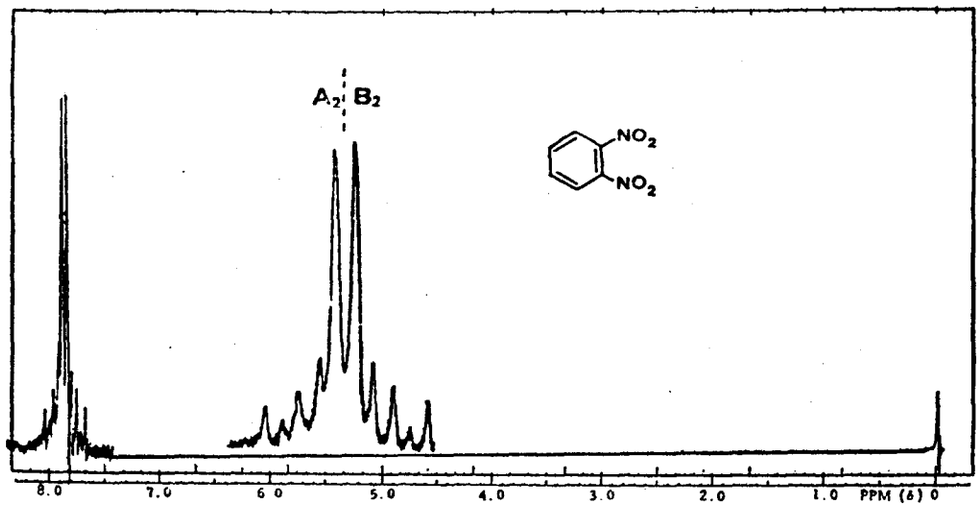
4.18.Irudia.- 1,1-dikloroetanoa.

A_2X_2 sistemak bi hirukote ematen ditu zeintzuk akoplamen du-konstante berdina bait daukate. 4.19.irudia.

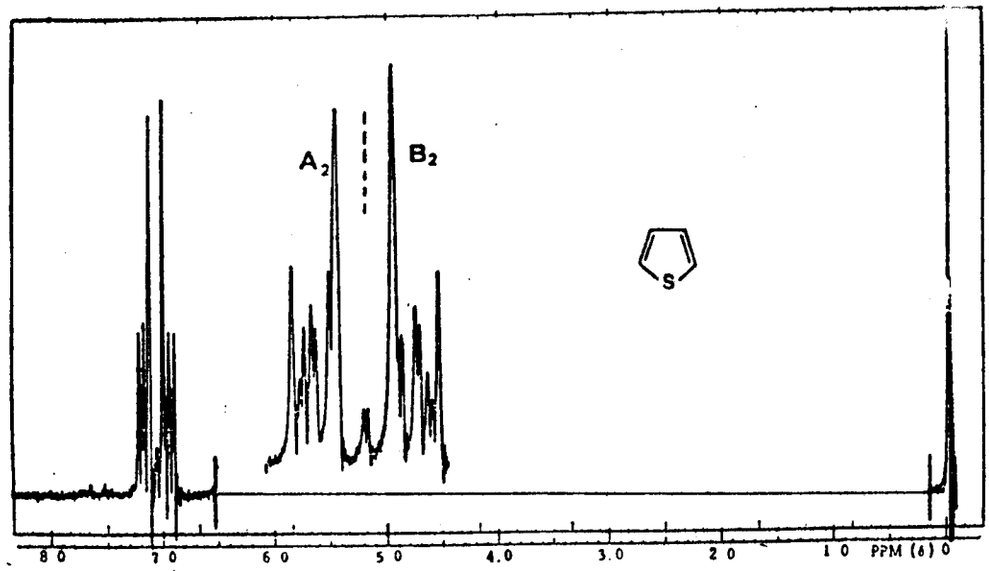


4.19.Irudia.- Tiofenoa.

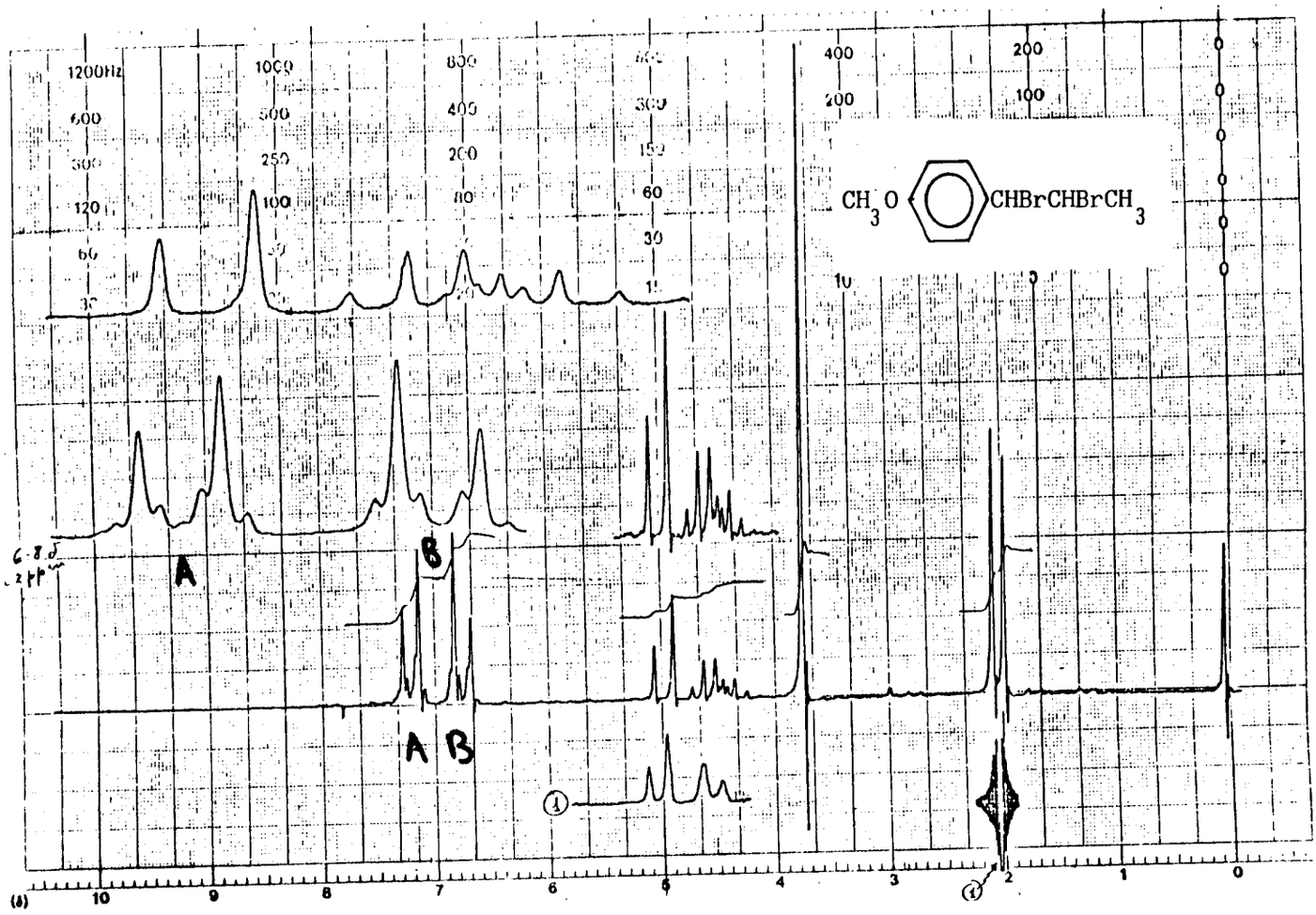
A_2B_2 sistemek, aldiz, oso seinale-kopuru aldakorra izan dezakete. Benetan korapilotsu direla sistema hauek! Zorionez A_2B_2 sistemak seinale simetrikoak ematen ditu eta nahiko erraz izaten dira sistema hauek identifikatzen. 4.20., 4.21. eta 4.22.irudiak.



4.20.Irudia.- o-dinitrobentzenoa

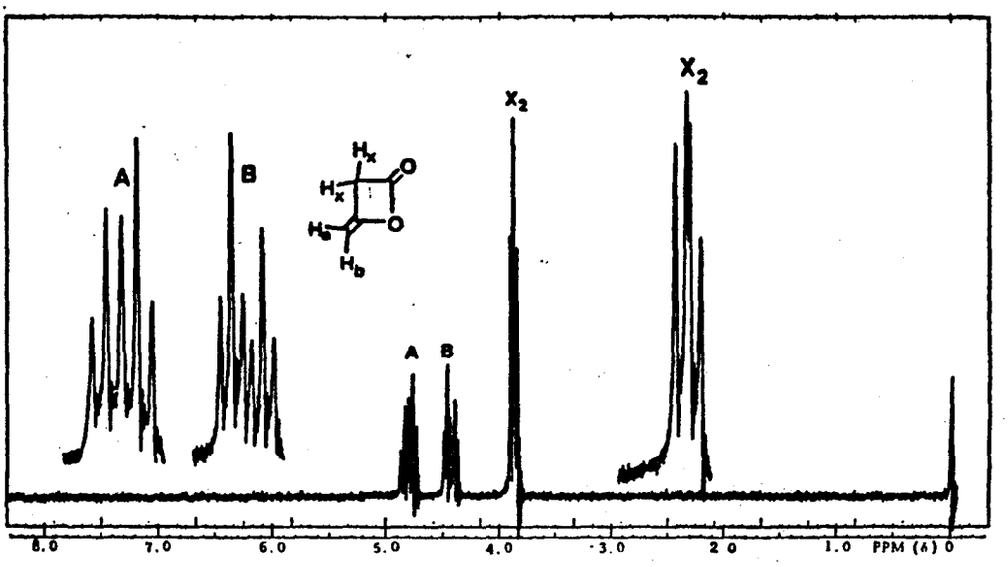


4.21.Irudia.- Tiofenoa.

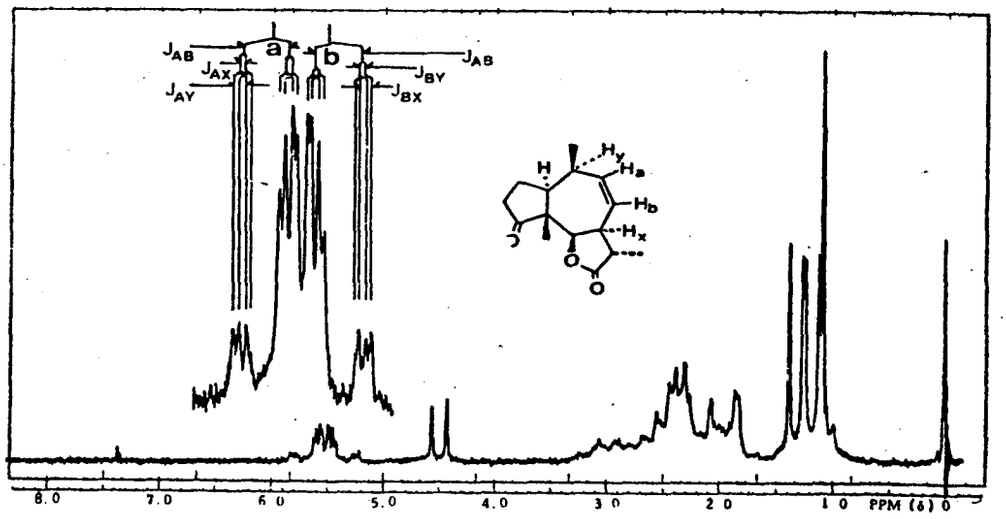


4.22.Irudia.- Anetol dibromatua

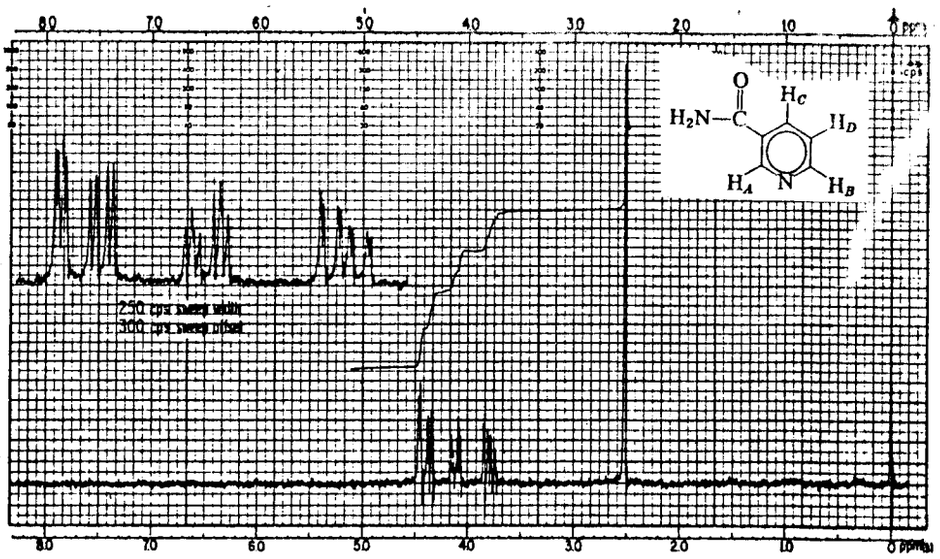
Badaude beste akoplamendu-sistema aipagarri batzuk, hala nola, ABX_2, ABXY, ABCD eta ABX_3. Hauek ez ditugu sakonki aztertuko oso zailtasun handia bait dute, hala ere zenbait adibide emango ditugu.



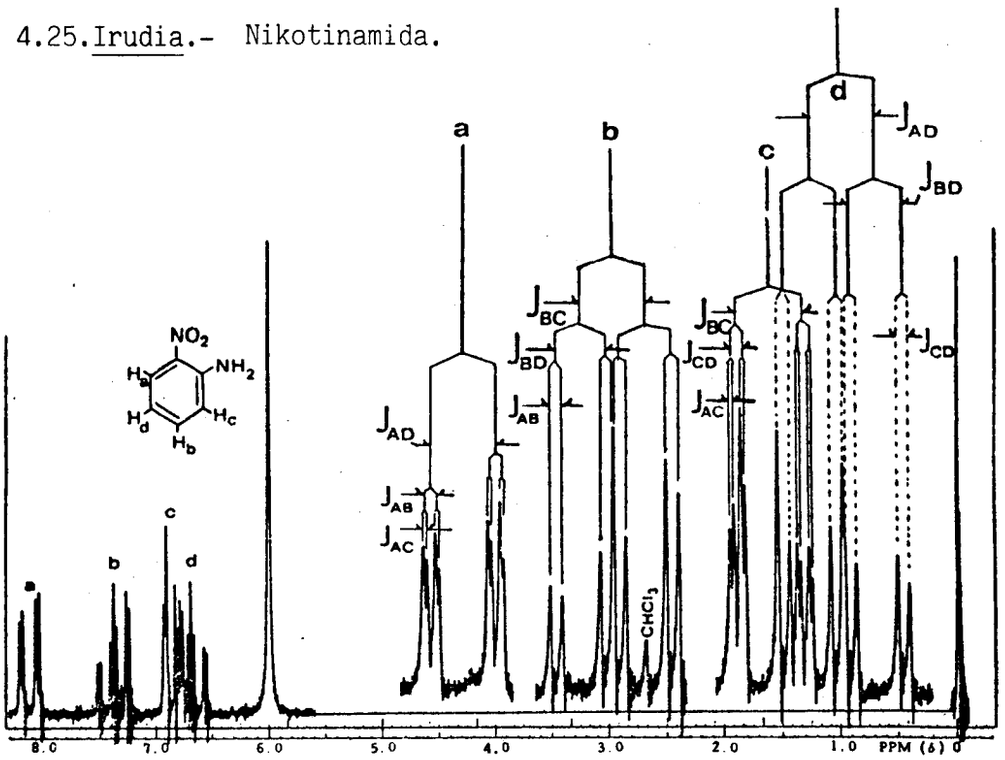
4.23.Irudia.- Dizetenoa, ABX_2 sistema.



4.24.Irudia.- Dehidroanhidrodesazetilkonfertiflorina, ABXY sistema.



4.25.Irudia.- Nikotinamida.



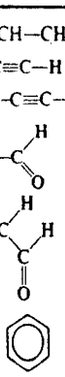
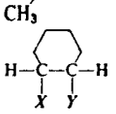
4.26.Irudia.- o-nitroanilina, ABCD sistema.

4.6.- AKOPLAMENDU-KONSTANTEEN BALIOAK.

Akoplamendu-konstantea ez da magnitude adimentsionala, dimentsionala baizik, eta Hertz-etan emana dator.

Protoi-mota bakoitzaren akoplamendu-konstanteak muga batzuren barne egoten dira eta honexegatik oso erabilgarriak izaten dira akoplamendu-konstanteen taulak. 4-3.taula hauetako bat dugu.

4-3.TAULA: Akoplamendu-konstanteen balioa.

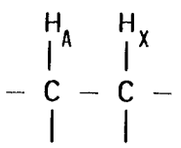
Mota	J,Hz	Mota	J,Hz
H_2†	280	>C=CH–CH=C<	9-13
CH_4†	12,4	H–C≡C–H†	9,1
>CH₂	12-15	>CH–C≡C–H	2-3
>CH–CH<	2-9	>CH–C(=O)–H	1-3
–C(H)–(–C(H)–)ₙ–C(H)–	~0	>C=C(H)–C(=O)–H	6-8
CH_3–CH_2–X	6,5-7,5		
$(CH_3)_2CH$–X	5,5-7,0		o- 6-9 m- 1-3 p- 0-1
	a,a 5-10 a,e 2-4 e,e 2-4		αβ 1,6-2,0 αβ′ 0,6-1,0 αα′ 1,3-1,8 ββ′ 3,2-3,8
>C=C(H)–H	0,5-3		
H–C=C–H	7-12		αβ 2,0-2,6 αβ′ 1,5-2,2 αα′ 1,8-2,3 ββ′ 2,8-4,0
H–C=C–H	13-18		
>C=C(H)–C–H	4-10		αβ 4,6-5,8 αβ′ 1,0-1,8 αα′ 2,1-3,3 ββ′ 3,0-4,2
>C=C(H)–C–H	0,5-2,5		
H–C=C–C–H	~0		αβ 4,9-5,7 αγ 1,6-2,6 αβ′ 0,7-1,1 αα′ 0,2-0,5 βγ 7,2-8,5 ββ′ 1,4-1,9

Liburuaren bukaerako IV.eranskinean akoplamendu-konstante gehiago ematen dira.

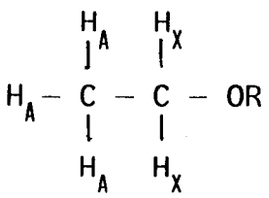
GALDERA OSAGARRIAK.

4.1.- Beheko bi protoien zuhaitz-diagramak marraztu.

J_{AX} = 10 Hz

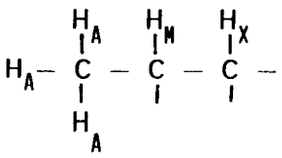


4.2.- Id.



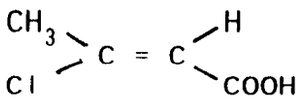
J_{AX} = 7 Hz

4.3.- Id.



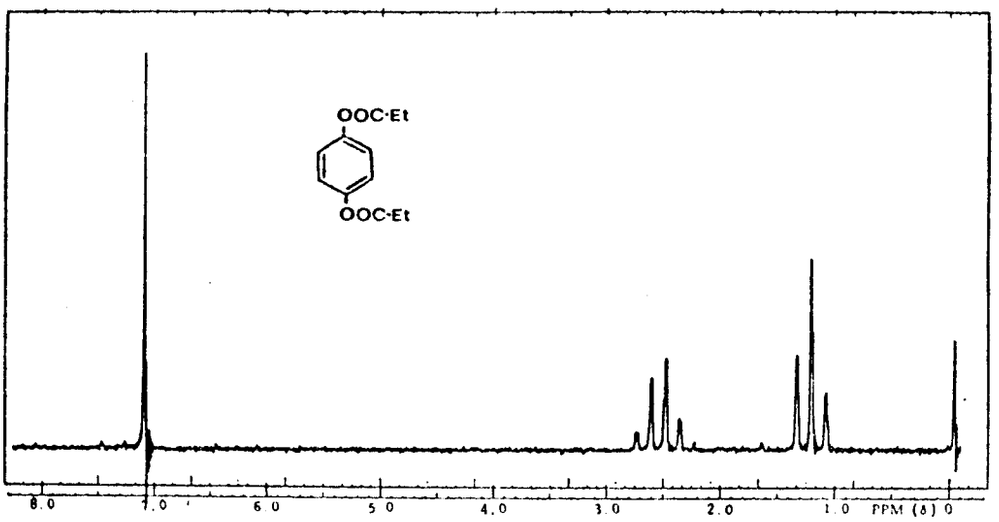
J_{AM} = 10 Hz; J_{MX} = 5 Hz

4.4.- Beheko konposatuaren zuhaitza egin:

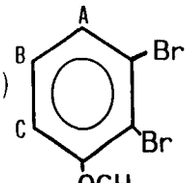


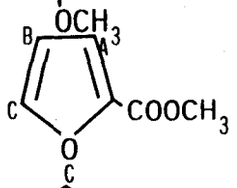
J_{AB} = 1,5 Hz

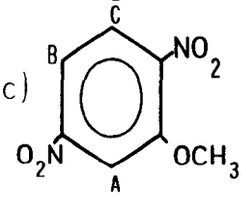
4.5.- Beheko konposatuaren zuhaitza egin eta akoplamendu-konstantea neurtu.

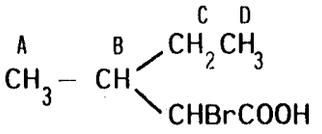


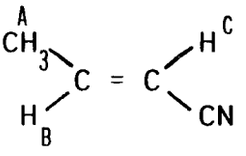
4.6.- Beheko konposatuetan zein akoplamendu-konstante agertzen diren eta berauen magnitudea adierazi.

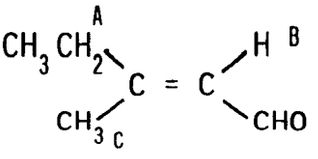
a) 

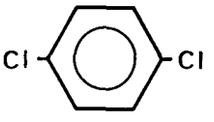
b) 

c) 

d) 

e) 

f) 

g) 

4.7.- Bi protoi desberdinen lerrakuntzaren balioa 369 Hz eta 120 Hz da hurrenez hurren. Bion arteko akoplamendu-konstanteak 50 Hz balio ditu. AX ala AB sistema osatzen dute?

4.8.- Bi protoiren lerrakuntza kimikoa 6,20τ eta 6,08τ da. J_{AX} =10,0 Hz. Zein sistema-mota dugu?

4.9.- A eta B bi protoion lerrakuntza-diferentzia 5 Hz da. J_{AX} = 10 Hz. Zuhaitza marraztu.

5.- TRANSFERENTZIA KIMIKOA.

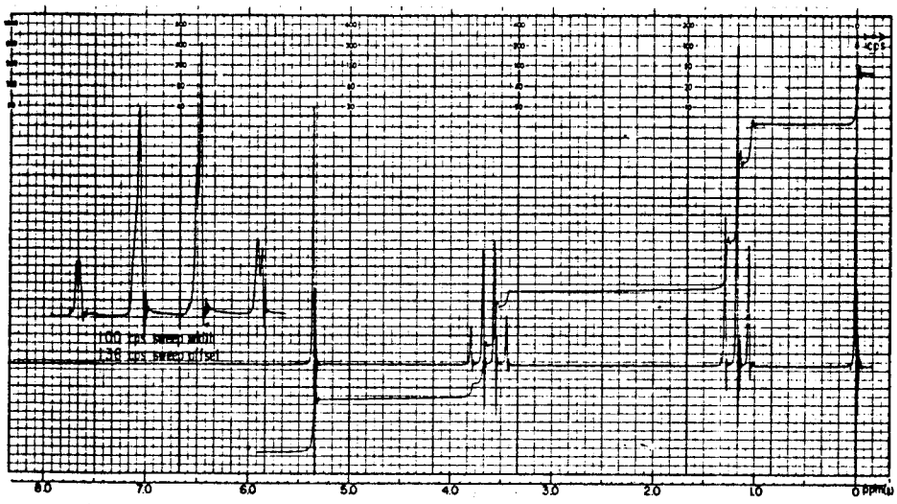
5.1.- TRANSFERENTZIA KIMIKOA

5.2.- ERRESONANTZIA BIKOITZA

5.3.- LERRAKUNTZ ERREAKTIBOAK

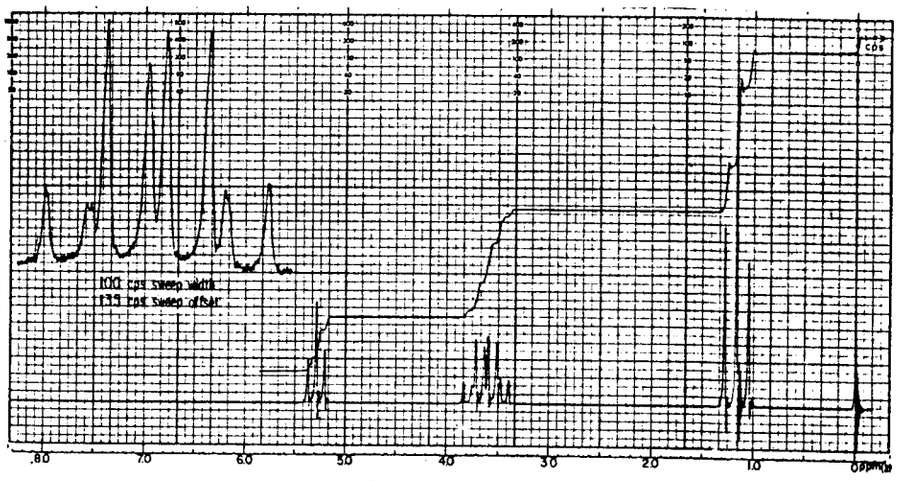
5.1.- TRANSFERENTZIA KIMIKOA.

Etanol arruntaren erresoluzio aski altuko erresonantzia magnetiko nuklearrezko espektruak singlete bat (5.1.irudia) aurkezten du hidroxilo taldearen protoiarentzat. Oso lagin hutsaren espektrua begiratzen badugu itxaron genezakeen anizkoiztasuna daukagu



5.1.Irudia.- Etanol ez-puruaren espektrua.

hidroxiloaren protoiarentzat, hirukotea alegai. Aldi berean, metileno taldearen absortzioak anizkoiztasuna handitzen du. 5.2.irudia.



5.2.Irudia.- Etanol hutsaren espektrua.

Zergatik gertatzen da aldaketa hau? Hidroxiloaren protoiaren seinalearen itxurak, protoiak etil alkoholezko molekula jakin batetan irauten duen denboraz dependatzen du.

Hidroxiloaren protoia ez dago beti etanolezko molekula berari lotuta, baizik eta molekula desberdini lotuta dago. Molekula desberdinen artean dagoen protoi-elkartrukaketa honi **transferentzia kimiko** deritzo. Etanol hutsetan transferentzi abiadura oso baxua da, baina ez-purutasun basikorik edo azidorik dagoenean bortizki handitzen

da abiadura. Transferentzi abiadura oso baxua da, baina ez-purutasun basikorik edo azidorik dagoenean bortizki handitzen da abiadura. Transferentzi abiadura oso baxua bada hidroxilo protoiarentzat espero zitekeen anizkoiztasuna ikusten da. Abiadura oso azkarra denean seinale zorrotz bakar bat ikusten da. Tarteko abiadurek tontor kamuts bat emango dute.

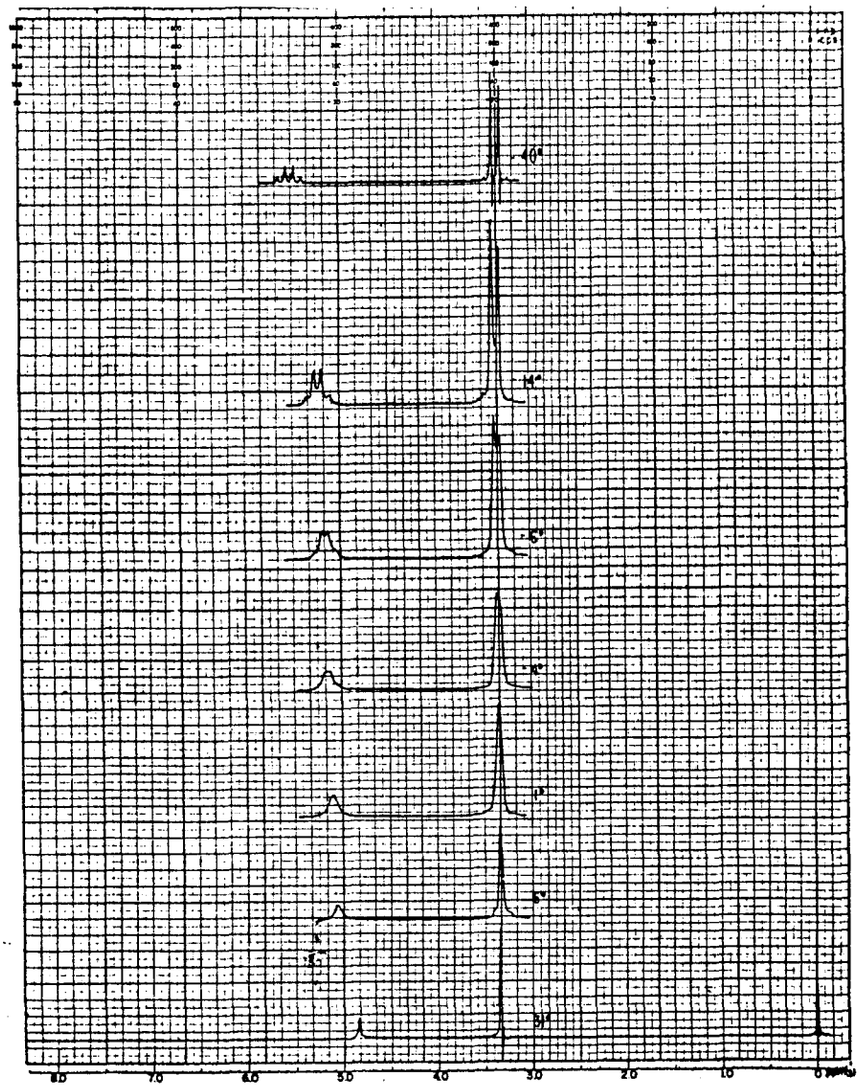
Alkohol-disoluzio batetan beheko erreakzioa ematen da.

$$R\text{-}OH_a + R'\text{-}OH_b \rightleftharpoons R\text{-}OH_b + R'OH_a$$

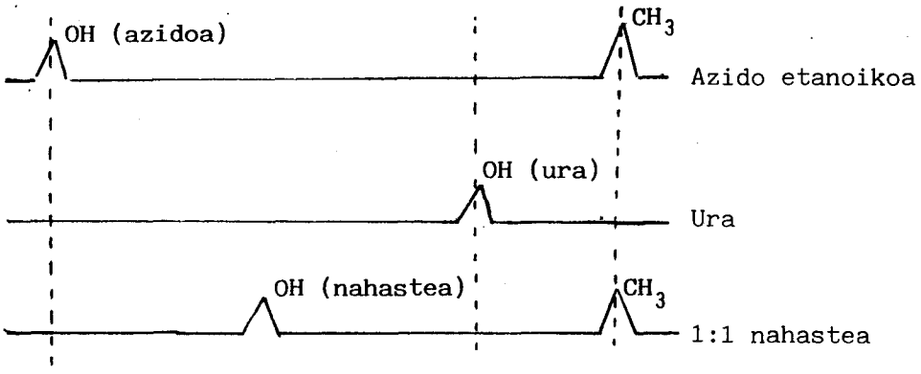
Erreakzio honen abiadura, transferentziaren abiadura alegia, **EMN** espektrometroaren erantzute-abiadura baino handiagoa da. Espektrometroak gutxienez 10^{-2} edo 10^{-3} segundu irauten duen egiteak behatzeko gai da, baina alkoholezko disoluzio batetan 10^{-5} protoi/segundu transferitzen dira, hots 10^{-5} segunduro protoi bat transferitzen da. Honek zailtasun zenbait dakarke. Erresonatzen hasi berri den protoi bat, esatebaterako, has daiteke bat batean transferitzen; edo, bi molekula artean dagoen protoi bat erresonatzen has daiteke ondoren molekula bati lotzeko. **EMN** espektrometroak egoera hauei erantzun azkarrik eman ez diezaiokeenez, berarentzat protoia gehiagotan dago askatuta molekula batetik, honi lotuta baino eta hidroxilo protoia eta beste edozein protoiren artean ez dago spin—elkarrekintza sortzerik. hau da, molekula **desakoplatuta** dago. Transferentzia kimiko azkarrak spin elkarrekintzak desakoplatzen ditu, eta **EMN** espektrometroak transferitzen ari den protoiaren batezbesteko ingurugiroa errejistratzeko gai da bakarrik.

Transferentzi abiadurak badu zer ikusirik tenperaturarekin, honela, tenperatura handitu ahala transferentzi abiadura handitzen da, 5.3.irudia.

Bi hidroxilo-mota baldin badaude, etanol/ura edo azido azetiko/ura disoluzioetan bezala adibidez, transferentzia kimiko azkarrak gertatzen dira ere bai. Bi erresonantzi lerro ikusi beharrean, bat hidroxilo-mota bakoitzarentzat, bat ikusten da batez besteko posizio batetan (5.4.irudia).



5.3.Irudia.- Metanol hutsaren espektrua zenbait tenperaturatan.



5.4.Irudia.- H_2O, CH_3COOH eta H_2O/CH_3COOH (1:1) sistemen espektruen gonbaraketa.

Beheko formulak tontor berriaren posizioa ematen digu.

$$\delta_{ikus} = N_a \delta_a + N_b \delta_b$$

non N_a eta N_b bi hidroxiloen frakzio molarrak bait dira.

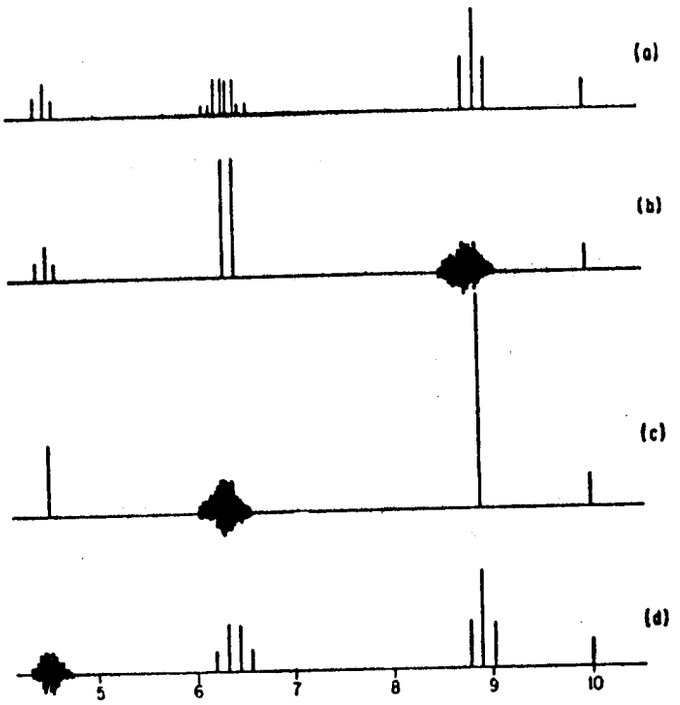
Transferentzia kimikoa ez da oxigenoari lotuta dauden protoietan ematen bakarrik, sufreari edo nitrogenoari lotuta daudenetan ematen da ere bai.

5.2.- ERRESONANTZIA BIKOITZA.

Erresonantzia bikoitzaren fenomenoa spin-desakoplamenduan dago. Etanol azidifikatuaren metileno-protoiek laukote itxura hartzen dute metilo taldearen protoien spinak direla kausa. (Metilenoaren protoiak ez daude protoi hidroxilikoarekin akoplaturik ingurune azidotan gaudelako). Metilo taldeko protoiek spin-trantsizio maizak jasaterik izan ahal balute, metileno taldeko protoiek metiloaren protoien spin-orientazioen batezbesteko balioa jasango lukete. Honen ondorioz, metileno-protoien absortzioa singlete bat izango litzateke.Hau, erradiofrekuentzia geldikorrezko eremu sekundario bortitz bat metilo taldeko protoien erresonantzi frekuentzian aplikaturik jadetsi daiteke. Honen bidez metilo taldearen protoiak **asetu** direla esaten da. Asetzearen esanahi fisikoa zera da, energi maila desberdinetan dagoen protoi-kopurua berdina dela eta orduan ez dago erresonantzia jazoterik. (Ikus 1.kapitulua).

Era honetan, metilo taldea irradiaturik, metilenoak singlete bat ematea lortzen da. Teknika honi **erresonantzia bikoitza**, **irradiazio bikoitza** edo **spin-desakoplamendua** deritzo.

5.4.irudian etanolaren protoi desberdinak irradiatzen dira. Etanola azidifikatu gabe dago orain. Metilo taldearen protoiak irradiatzen direnean, metilenoaren protoiek bikote bat ematen dute, hidroxiloaren protoiarekin akoplatzen direlako soilik. Metilenoa irradiatzen denean hidroxiloaren protoiak eta metiloaren protoiek singlete bat ematen dute.



5.4.Irudia.- Etanol hutsaren erresonantzia bikoitza. a) espektru normala; b) metilo taldea irradiatuta; c) metileno taldea irradiatuta; d) hidroxilo taldea irradiatuta.

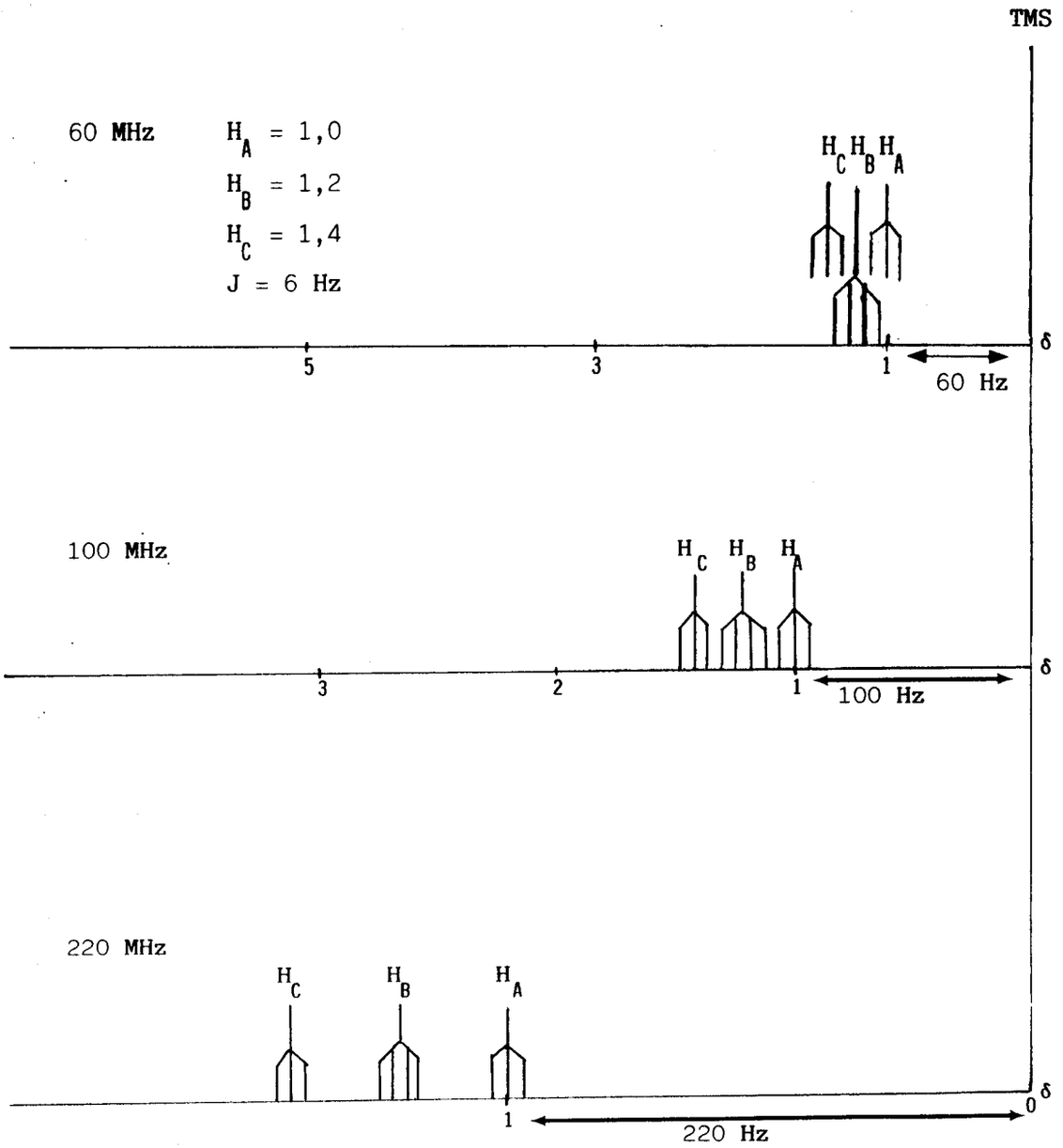
Teknika hau oso erabilgarria da espektruen anizkote korapilotsuak ebazteko. Honela, adibidez, ABX sistema bat, zeinetan akoplamendu-konstanteak kalkulatzea zaila bait da, X nukleoa irradiatzen badugu AB sistema bat izango dugu, ebazteko errazagoa izango dena.

5.3.- LERRAKUNTZ ERREAKTIBOAK.

Zenbait kasutan konposatu organiko baten 60 MHz-tako espektrua korapilotsua gertatzen da zati batetan edota bere osotasunean zenbait talderen protoien lerrakuntza kimikoa oso antzekoa delako. Kasu hauetan, protoien erresonantziak espektruaren alderdi berean jazoten dira, maiz tontorrak gainjartzen dira, horren hestu, zaila gertatzen dela tontor bakunak eta akoplamenduak ebaztea. Hau konpontzeko bide bat aurreko atalean ikusi dugun erresonantzia bikoitza da, beste bat 60 MHz baino frekuentzia altuagotan lan egiten duen espektrometro bat erabiltzen da. 100 eta 220 MHz-takoak izaten ohi dira arruntenak.

Dakigunez, akoplamendu-konstanteak ez dute ezarritako kanpoeremuaren frekuentziaz dependatzen baina **Hz-tan** ematen den lerrakuntza kimikoak bai. Egite hau espektrua errazteko asmoz erabili ahal da.

Demagun, adibidez, konposatu organiko batek hiru anizkote dituela: laukote bat eta bi bikote; eta hauen lerrakuntza kimikoa oso antzekoa dela. 60 **MHz**-tako espektrometroa erabiliz protoiok ematen dituzten tontorrak gainjartzen dira. (5.5.irudia).



4.5.Irudia.- Frekuentzia desberdinetan egindako espektruen gonbaraketa.

5.5.irudian konposatuaren espektrua frekuentzia desberdinetan daukagu. Kanpoeremuaren frekuentzia handitu hala espektrua erraztu egiten da eta honela 220 **MHz**-tako espektruan anizkote bakunak garbiki ikusi ahal da. Kontuz, lerrakuntza kimikoa **Hz**-tan ematen bada desberdina da, ez ordea δ-tan ematen bada (Ikus 1.kapitulua).

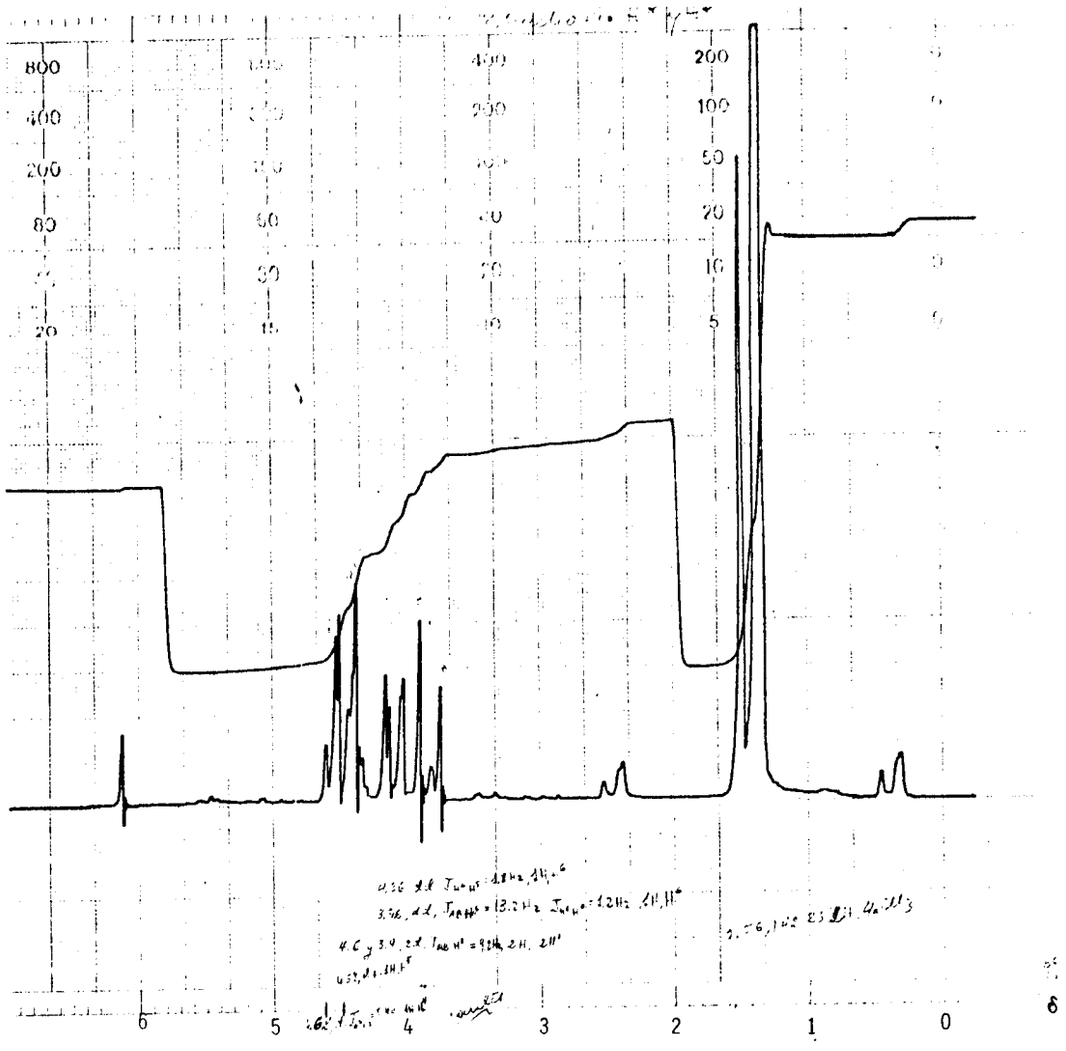
Ezaguna da **EMN**-zko espektroskopiaren hasiera beratik, disolbatzaile eta molekulen arteko elkarrekintzak (hidrogeno-zubiak esatebaterako) zenbait protoi-moten (hidroxilo, amino, e.a.) erresonantzi posizioa nabariki alda dezaketela. Ezaguna da baita ere, disolbatzaile-aldaketek erresonantzi frekuentzia aldatu dezaketela. CCl_4--a bentzenoz aldatzean azken honek sortzen dituen eremu magnetiko lokalak (eragin anisotropikoa) eragina izan dezake protoien lerrakuntzan. Baina, **lerrakuntza erreaktiboen** erabilpena nahiko berria da **EMN**-zko espektrometrian (1969). Hauetako erreaktibo gehienak lantanido-seriaren lur arraro paramagnetikoek zenbait konposatu organikorekin osatzen duten konplexuak dira.

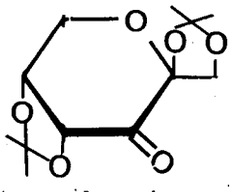
Metal konplexu hauek erresonantzia egiten ari zaion konposatuari erasten zaizkionean zenbait protoiren lerrakuntz posizioan labainketa handiak nabaritzen dira. Labainketaren norabidea (eremu handirantz, eremu baxurantz) erabiltzen den metalaren izaeraz dependatzen du. Europio, Erbio, Tulio eta Iterbiozko konplexuek erresonantzia eremu baxurantz labaintzen dute generalean; Zerio, Praseodimio, Neodimio, Samario, Terbio eta Holmiozko konplexuek, ordea, eremu alturantz labaintzen dute erresonantzia.

Konplexu hauen erabiltzearen abantaia 220 **MHz**-tako espektrometroa garestia erabiliz lortzen diren efektu berdinak, espektrometro merkeago bat erabiliz jadestea da. Hots, espektruaren ebazpena erraztea da lerrakuntz erreaktiboen helburua. (Ikus 5.7.irudia). Europio-gatzak dira gehien erabiltzen direnak.

5.6.Irudia.- Ziklohexanolaren espektrua 60 MHz-tako espektrometroan, CCl_4-tan. a) hutsik; b) $Eu[CF_3CF_2CF_2COCHCOC(CH_3)_2CH_3]_3(Eu(fod)_3)$ konplexuaren kloroformo-disoluzio baten tanta bat erantsi ondoren. Nabarigarria da hidroxiloaren hidrogenoaren lerrakuntz aldaketa.

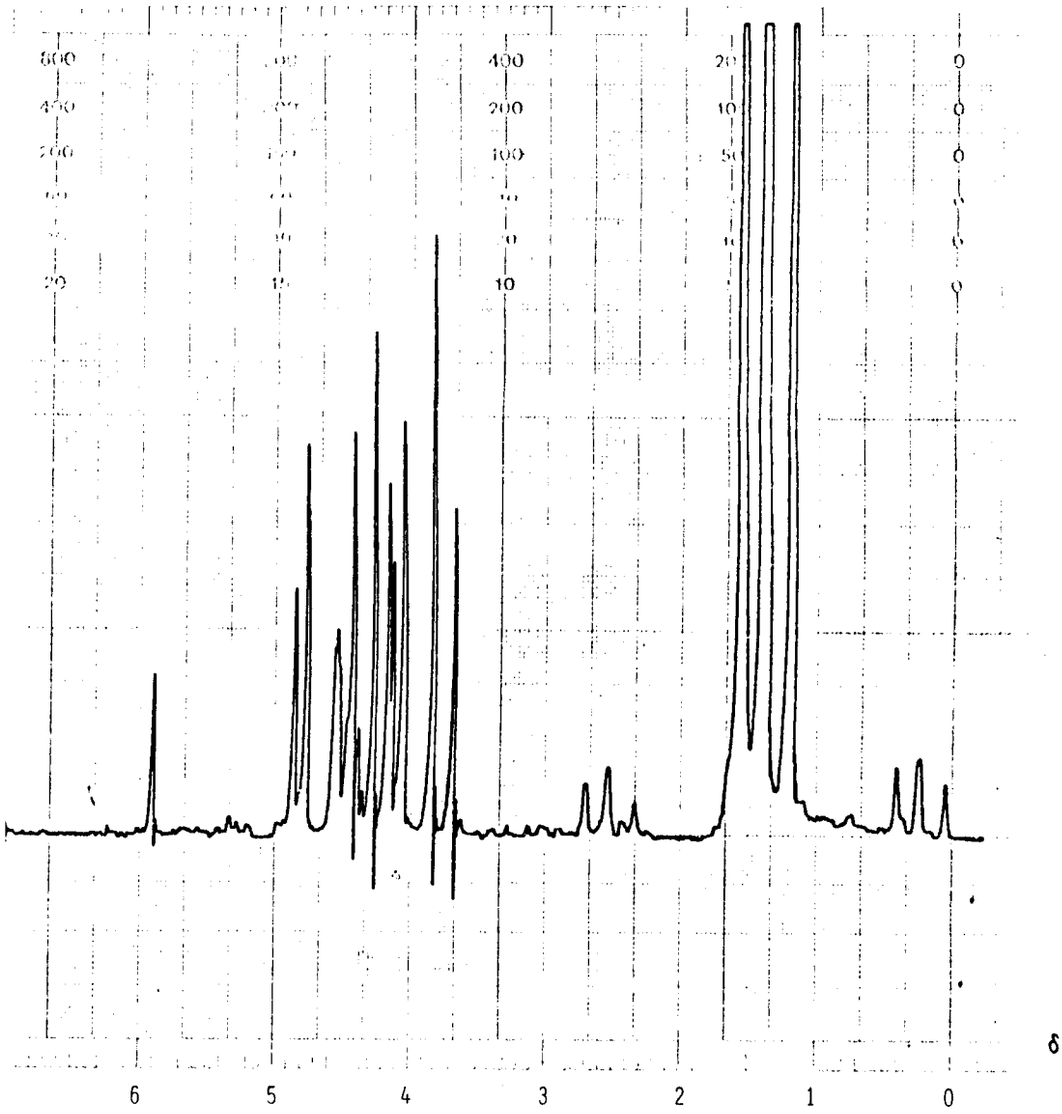
Lantanido-konplexuek metalarekin koordenatzeko elektroi--bikote basikoak dituzten konposatuekin (aldehidoak, alkoholak, tiolak, e.a.) erraztuko dute espektrua.



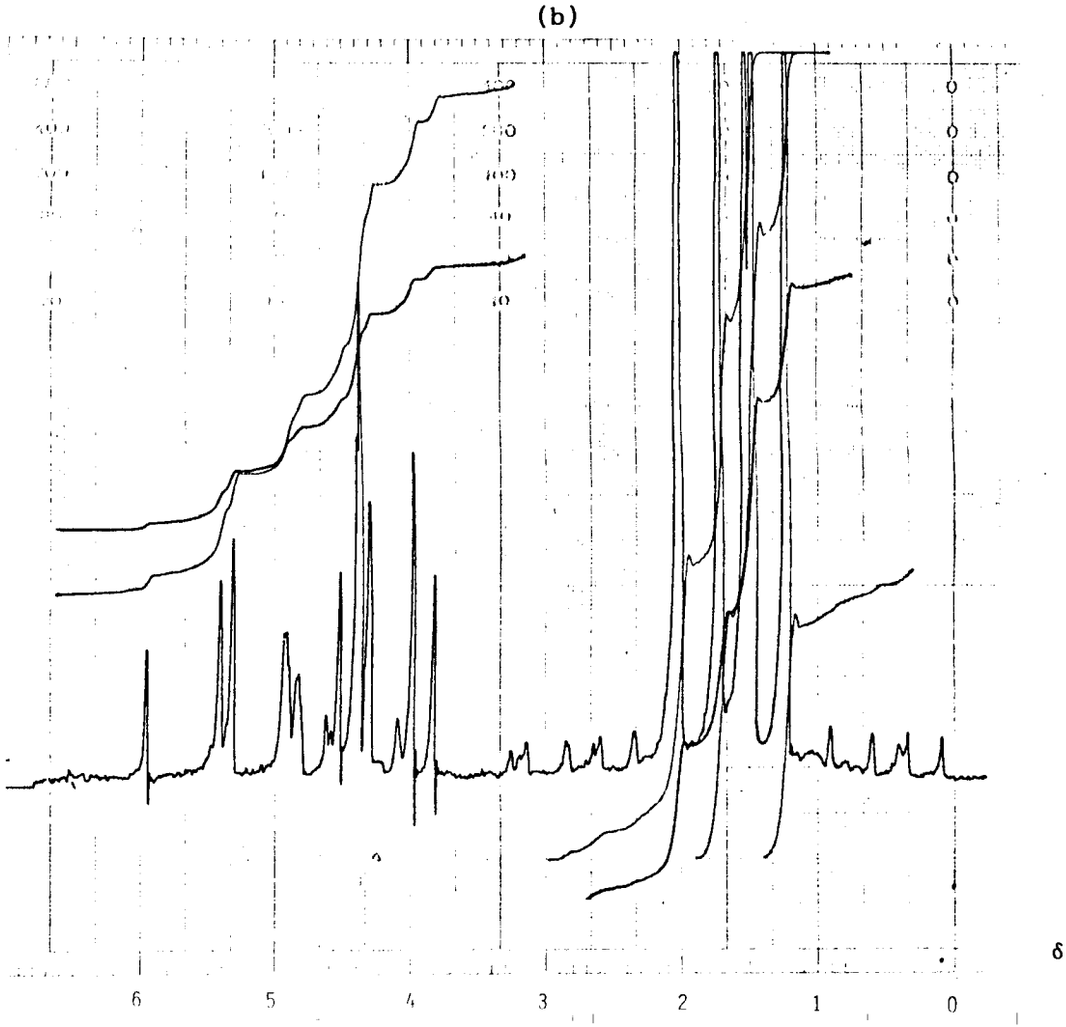


(a)

5.7.Irudia.- egitura duen konposatuaren espektrua 60 **MHz**-tako espektrometroan, **$CHCl_3$** -tan. a) hutsik; b) **$Eu(fod)_3$** -aren **$CHCl_3$** -tango disoluzioaren bi tanta erantsi ondoren; c) **$Eu(fod)_3$** lau tanta erantsi ondoren.



(b)



GALDERA OSAGARRIAK.

5.1.- Azido azetikoko uretako disoluzio batek hidroxilozko protoien transferentzia azkarra du. Zenbat tontor izango ditu espektru honek?

5.2.- Goian deskribatutako disoluzioak 40 **mol** azido azetiko eta 20 **mol** ur du. Zein da hidroxilo protoiaren lerrakuntza?

$$\delta_{H_2O} = 4,82\ \tau \quad ; \quad \delta_{AcOH} = -1,6\ \tau$$

5.3.- t-butil alkoholezko lagin azido baten espektruak zenbat seinale ditu eta zein anizkoiztasunean?

6.- PROTOI-MOTA DESBERDINEN LERRAKUNTZA.

6.1.- PROTOI ALIFATIKOEN LERRAKUNTZAK

6.2.- PROTOI ASEGABEEN LERRAKUNTZAK

6.3.- PROTOI AROMATIKOAK

6.4.- PROTOI AZIDOEN LERRAKUNTZA

6.5.- ZENBAIT TAULA INTERESGARRI

Kapitulu honen asmoa protoi-mota desberdinen lerrakuntzak ikustea da. Kapituluaren lehenengo zatian konposatu-moten protoien lerrakuntzak ikusiko dira. Bigarren zatian, protoien lerrakuntza teorikoa kalkulatzeko aplikatzen diren zenbait formula aurkeztuko dira. Eta azkenik, hirugarren zatian protoien lerrakuntzak adierazten dituzten taula egoki batzuk azalduko dira.

6.1.- PROTOI ALIFATIKOEN LERRAKUNTZAK.

Inguruan talde babeslerik ez duten protoi alifatikoek 8,2--10 τ tartean absorbatzen dute; 9,1 τ inguruan metiloek, 8,75 τ inguruan metilenoek eta 8,5 τ inguruan metinoek. Konposatu ziklikoek tarte honetan absorbatzen dute eta lerrakuntza eraztunaren tamainaz dependatzen du: 9,78 τ ziklopropanoa eta 8,47 τ zikloktanoa.

Talde desbabesleen aldamenean dauden protoi alifatikoek 5-8,5 τ tartean absorbatzen dute. Karbonilo taldeari lotutako metiloek 7,8-8,1 τ inguruan adibidez.

6.2.- PROTOI ASEGABEEN LERRAKUNTZAK.

Protoi olefinikoek 3,6-5,4 τ tartean absorbatzen dute. Lotura bikoitzaren konjokazioak talde asegabe batekin τ-ren beherapena ekartzen du.

Protoi azetilenikoek 7,0-8,2 τ tartean absorbatzen dute.

Protoi aldehidikoek 0,00-0,6 τ tartean absorbatzen dute. Beste inongo protoirik tarte honetan absorbatzen ez duenez erresonantzia magnetiko nuklearra oso teknika egokia da funtzio-talde hau identifikatzeko.

6.3.- PROTOI AROMATIKOAK.

Protoi hauek 0,5-4,0 τ tartean absorbatzen dute. Bentzenoak, adibidez, 2,73 τ-tan absorbatzen du. Bentzeno ordezkatuetan talde elektroiemaileek eremua igotzen dute; talde elektroihartzaileek, ordea, jaisten dute.

6.4.- PROTOI AZIDOEN LERRAKUNTZA.

Protoi azidoak oxigenoari, nitrogenoari eta sufreari lotuta daudenak dira.

Alkoholen protoi hidroxilikoek 4,5-9,5 τ tartean absorbatzen dute. Diluitzen diren heinean eremu altuagotara absorbatzen dute.

Fenolek, 2,3-6,0 τ tartean absorbatzen dute. Alkoholak bezala diluitzen direnean erresonantzi eremua handitzen da.

Enolek -6,0- -5,0 τ tartean absorbatzen dute molekularteko hidrogeno-zubi bortitzak direla kausa.

Azidoek, enolen arrazoi berdinarengatik, -2,0- -0,5 τ tartean absorbatzen dute.

Amina alifatikoek 7,8-9,7 τ tartean absorbatzen dute. Aromatikoek 5,0-7,4 τ tartean.

Amidek 1,5-5,0 τ tartean absorbatzen dute tontor kamutsak emanez.

Merkaptanoek 6,4-8,8 τ tartean absorbatzen dute.

6.5.- ZENBAIT TAULA INTERESGARRI.

6-1.taulan metilo, metileno eta metino protoien zenbait lerrakuntza ditugu. Taula honen bidez protoi baten lerrakuntzari gutxi gorabehera dagokion ingurugiroa antzeman daiteke. Adibidez, 8,0 τ inguru dagoen metilo bat badaukagu, aldamenean **-COOR** ala **-CONH** ala **-CN** taldea izan dezakeela suposa dezakegu.

6-1.TAULA: CH_3, CH_2, CH taldeen protoien τ-ren balioa zenbait molekula aziklikotan (R alkilo taldea da).

X	CH_3X	$R'CH_2X$	R'R'CHX	X	CH_3X	$R'CH_2X$	R'R'CHX
-Mg I	11.3	10.62	10.20	-SO-	7.5		
-Li		10.99		-SCN	7.39	7.02	6.62
$-CH_3$		8.75	8.50	-COPh	7.38		6.42
RCH=CHCO-	8.14			-Br	7.30	6.70	5.97
-COOEt	8.05			-NMeCHO	7.22		
-COOR	8.00	7.80			7.08		
$-CONH_2$	8.00	7.80		$-N(CH_3)Ph$	7.09		
-CN	8.00	7.52	7.3	-COBr	7.15		
$-COOCH_3$	7.95			-NHCOR	7.16	6.7	6.15
-CONHR				-Cl	7.00	6.56	5.98
$-SCH_3$	7.94						
-SH	7.92	7.60	6.90	$-NR_3$	6.67	6.60	6.50
-COOH	7.90	7.64	7.42	-NCS	6.63	6.36	6.05
-COR	7.9	7.6	7.42	-OMe	6.73	6.64	6.44
$-NH_2$	7.85	7.50	7.13	-OH	6.62	6.42	6.12
$-N(Me)_2$	7.84	7.58		-OR	6.70	6.60	6.47
-CHO	7.83	7.80	7.62	$-SO_3H$	6.38		
$-NMeCH_2Ph$	7.83			-OCOR	6.29	5.80	4.9
-I	7.83	6.88	5.76	-OPh	6.27	6.10	6.0
$-NR_2$	7.81	7.50	7.12	-OCOPh	6.00	5.68	4.8
$-NMeCH_2CH_2OH$	7.73			$-OCOCF_3$	5.90	5.56	
-Ph	7.66	7.38	7.13	-F	5.70	5.66	5.4
-COSH	7.68			$-NO_2$	5.67	5.60	5.5
-SR	7.65	7.4					

6-2.taulan zenbait ordezkatzailek duen eragina metilo, metileno eta metino taldeetan daukagu. Lerrakuntza kalkulatzeko beheko formulak erabiltzen dira.

$$\tau_{CH_3} = 9,10 - \text{lerrakuntza (mz)}$$
$$\tau_{CH_2} = 8,75 - \text{lerrakuntza (mz)}$$
$$\tau_{CH} = 8,5 - \text{lerrakuntza (mz)}$$

6-2.TAULA: Ordezkatzaileen eragina.

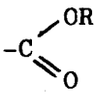
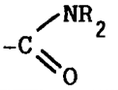
X	CH_3-C-X	CH_2-C-X	CH-C-X	CH_3-C-C-X
-F		0.17		
-Cl	0.62	0.58-0.32	0.02	0.14
-Br	0.81	0.63-0.30	0.24	0.14
-I	1.00	0.56-0.33	0.43	0.14
-OH,-OR	0.285	0.10		
-OCOR	0.37			
$-CH_2-O-CH_2$	0.40			
$-NH_2$,-NHR,$-NR_2$	0.10	0.05		
-SH,-SR	0.45	0.31		0.10
$-NO_2$	0.67			
-C=C	0.10	0.05		
-C=C		0.05		
-CHO,-COR	0.18			
$-CO_2H$,$-CO_2R$	0.25			
-C=N		0.42		
-Ph	0.35	0.35		

Lerrakuntza kimikoa kalkulatzeko erabilpen nahiko zabala duen formula teoriko bat Shoolery-ren araua da. Oso erabilgarria da Y-CH_2-X sistementzat baina ez $\begin{matrix} Y \\ X \end{matrix}\!>$CH-Z sistementzat. Beheko formula Shoolery-ren arauaren aplikazio praktikoa da eta metileno talde aziklikoentzat balio du soilik.

$$\tau_{alkil} = 9,767 - \sum_i \sigma_{ief}$$

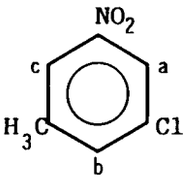
σ_{ief} babeste-konstante efektiboa da. Babeste efektiboaren balioak 6-3.taulan ditugu.

6-3.TAULA: Shoolery-ren arauetako σ_{ief}-ren balioa.

Taldea	σ_{ief}	Taldea	σ_{ief}
-Br	2.33	-C=C	1.32
-Cl	2.53	-C≡C	1.44
-I	1.82	-Ph	1.85
$-NR_2$	1.57	$-CF_3$	1.14
-OH	2.56	-C≡N	1.70
-OR	2.36	-HCOR	1.70
-OPh	3.23		1.55
-OCOR	3.13		
-SR	1.64		1.59
-OH	0.47		

6-4.taulan protoi-mota desberdinen absortzioen laburpena daukagu. Ikasgai honen hasieran esan duguna taula batetan jarrita alegia.

6-5.Taulan ordezkatzaileek bentzeno ordezkatuetan duten eragina daukagu. Taula hau erabiltzeko zera egiten da, zeintzu ordezkatzaile dituen eta zein posizioetan dauden kontutan harturik taulan agertzen diren balioen batura bentzenoaren lerrakuntzari batutzen zaio. Lortutako balorea protoi horien lerrakuntza izango da. Adibidez,

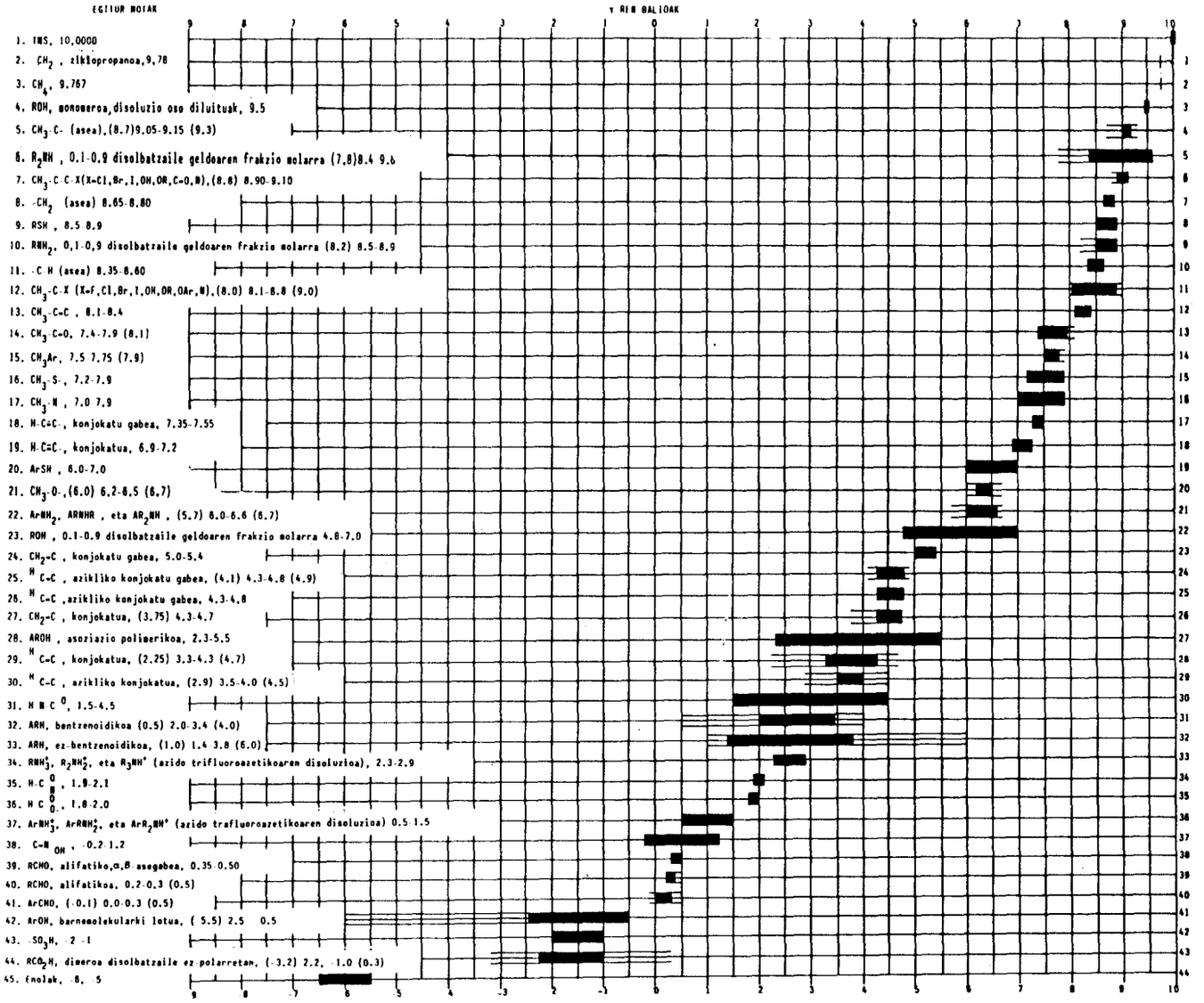


konposatua badugu.

$$\tau_a = 2,73\ \tau + (-0,3+0,0+0,1) = 2,53\ \tau$$

$$\tau_b = 2,73\ \tau + (-0,42+0,0+0,15) = 2,46\ \tau$$

$$\tau_c = 2,73\ \tau + (-0,3+0,0+0,15) = 2,58\ \tau$$



6-4.TAULA: Protoi desberdinen lerrakuntza.

6-5.TAULA: Ordezkatzaileen eragina bentzenoaren lerrakuntzan. (2,73 τ)

Ordezkatzailea	orto	meta	para
$-NO_2$	-0,97	-0,30	-0,42
$-COOCH_3$	-0,93	-0,20	-0,27
-COCl	-0,90	-0,23	-0,30
$-CCl_3$	-0,80	-0,17	-0,23
-CHO	-0,73	-0,23	-0,37
$-COCH_3$	-0,63	-0,27	-0,27
-COOH	-0,63	-0,10	-0,17
-C N	-0,30	-0,30	-0,30
$-CONH_2$	-0,50	-0,20	-0,20
$-NH_3^+$	-0,40	-0,20	-0,20
-NHCOR	-0,40	-0,20	-0,30
-I	-0,30	-0,17	-0,10
-C=C	-0,20	-0,20	-0,20
-OCOR	-0,20	0,1	0,2
$-CHCl_2$	-0,13	-0,13	-0,13
-SR	-0,1	0,1	0,2
$-CH_2Cl$	0,00	0,00	0,00
-Cl	0,00	0,00	0,00
-Br	0,00	0,00	0,00
$-CH_2NH_2$	0,03	0,03	0,03
$-CH_2CH_3$	0,07	0,07	0,07
$-CH_2OH$	0,07	0,07	0,07
$-CH_3$	0,15	0,1	0,1
$-OCH_3$	0,23	0,23	0,23
-OH	0,37	0,37	0,37
$-N(CH_3)_2$	0,50	0,20	0,50
$-NH_2$	0,77	0,13	0,40
$-NHCH_3$	0,80	0,30	0,57

6-6.TAULA: Protoi olefinikoen lerrakuntzen koefizienteak.

$$\delta_{C=CH} = 5,28 + \sum_i Z_i$$

Ordezkatzaileak	Z_{gem}	mZ Z_{cis}	Z_{trans}
-H	0	0	0
-Alkil	0.44	-0.26	-0.29
-Alkil-Eraztuna	0.71	-0.33	-0.30
$-CH_2O-$, $-CH_2I$	0.67	-0.02	-0.07
$-CH_2S-$	0.53	-0.15	-0.15
$-CH_2Cl$, $-CH_2Br$	0.72	0.12	0.07
$-CH_2N<$	0.66	-0.05	-0.23
-C≡C-	0.50	0.35	0.10
-C≡N	0.23	0.78	0.58
-C=C	0.98	-0.04	-0.21
-C=C konj.	1.26	0.08	-0.01
-C=O	1.10	1.13	0.81
-C=O konj.	1.06	1.01	0.95
-COOH	1.00	1.35	0.74
-COOH konj.	0.69	0.97	0.39
-COOR	0.84	1.15	0.56
-COOR konj.	0.68	1.02	0.33
$-C(H)=O$	1.03	0.97	1.21
$-C(N<)=O$	1.37	0.93	0.35
$-C(Cl)=O$	1.10	1.41	0.99
-OR,R: alif.	1.18	-1.06	-1.28
-OR,R: konj.	1.14	-0.65	-1.05
-OCOR	2.09	-0.40	-0.67
Aromatikoa	1.35	0.37	-0.10
-Br	1.04	0.40	0.55
-Cl	1.00	0.19	0.03
-F	1.03	-0.89	-1.19
$-N<^{R}_{R}$ R: alif.	0,69	-1.19	-1.31
$-N<^{R}_{R}$ R: konj.	2.30	-0.73	-0.81
-SR	1.00	-0,24	-0.04
$-SO_2-$	1.58	1.15	0,95

6-7.TAULA: Zenbait protoi aseren lerrakuntza (δ)

$C(CH_3)_4$ 0.94, 0.97

$(H_3C)_3-C-C(CH_3)_3$ 0.88

0.89
$(H_3C)_3CH$ 1.56

$H_3C-\underbrace{CH_2-(CH_2)_4-CH_2}_{1.27\pm0.03}-CH_3$ 0.88

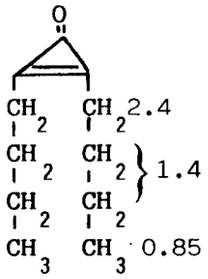
0.98
$(H_3C)_3C-CH_2-C(CH_3)_3$ 0.84

1.25
$H_3C-(CH_2)_{4-14}-CH_3$ 0.89

0.87 1.18 0.83
$(H_3C)_3-C-CH_2-CH_3$

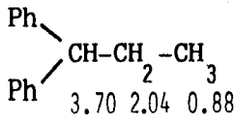
0.88 1123 0.90
$(H_3C)_3-C-(CH_2)_4-CH_3$

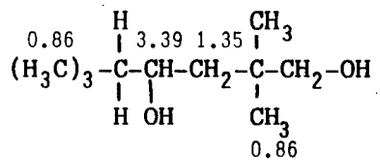
0.75 1,16 0.76
$H_3C-C(CH_2-CH_3)_3$

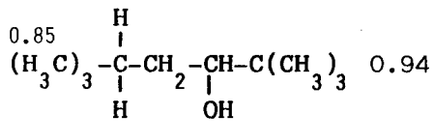


0.80 1.21
$(CH_3CH_2)_2C(CH_3)_2$

0.73 1.17
$(CH_3CH_2)_4C$



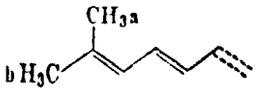
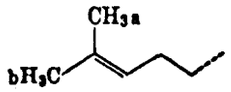
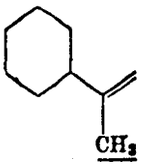
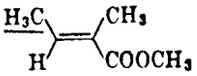
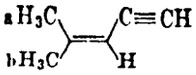
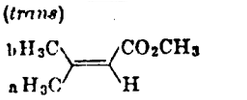
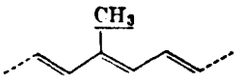
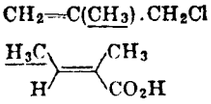
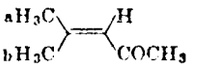


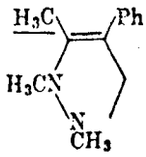
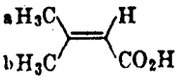
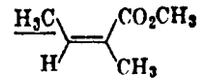
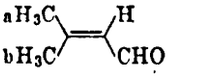
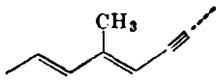
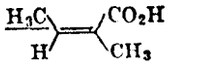
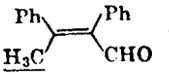
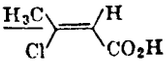
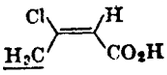


0.96-0.97
$H_3C-(CH_2)_3-X$

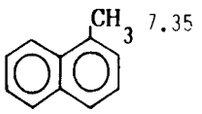
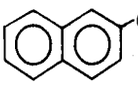
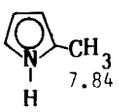
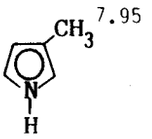
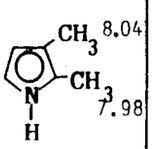
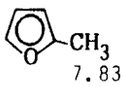
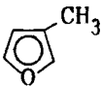
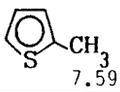
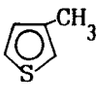
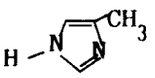
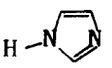
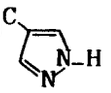
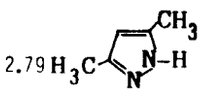
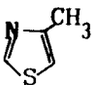
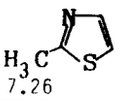
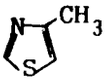
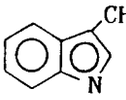
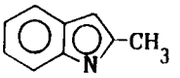
$(X=O-CO-CF_3, Cl, Br, I)$

6-8.TAULA: Zenbait metilo talderen lerrakuntza (τ)

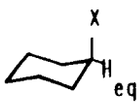
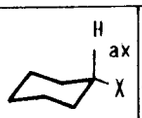
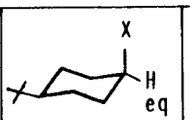
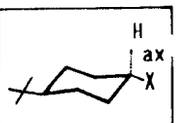
Konposatua	τ
	8·42a, 8·35b
$(CH_3)_2C{=}CHCH_3$	8·37
$(CH_3)_2C{=}CHOAc$	8·35
	8·34a, 8·28b
$CH_2{=}C(CH_3)_2$	8·30
$CH_3CH{=}CHCH_2OH$	8·30
	8·27
	8·25
$(CH_3)_2C{=}CHBr$	8·25
	8·24a, 8·14b
$(CH_3)_2C{=}CHCl$	8·23
$CH_2{=}C(CH_3).CH_2C(CH_3)_3$	8·23
$CH_3.CH{=}CH.CH(OR)Ph$	8·20
$CH_2{=}C(CH_3).CH{=}CH_2$ (*trans*)	8·16
	8·16a, 7·88b
	8·15–7·95
$CH_2{=}C(CH_3).CH_2Cl$	8·13
	8·13
$CH_2{=}C(CH_3).COCH_3$	8·13
$CH(CH_3){=}CH.CH{=}CHCO_2H$	8·13
	8·14a, 7·94b
$CH_2{=}C(CH_3).C{\equiv}CH$	8·11
$CH_2{=}C(CH_3).OCOCH_3$	8·10

Konposatua	τ
$CH_2{=}C(CH_3).CO_2Et$	8·10
	8·10
$CH_3CH{=}CHCO_2H$	8·07
	8·07a, 7·82b
	8·05
	8·04a, 7·89b
$CH_2{=}C(CH_3).CONH_2$	8·04
$CH_2{=}C(CH_3).CO_2H$	8·03
$CH_2{=}C(CH_3).CN$	8·00
$CH_3CH{=}CHCHO$	7·97
$CH_2{=}C(CH_3).COCl$	7·96
	7·95–7·87
	7·94
$CH_2{=}C(CH_3).CONHPh$	7·94
$CH_2{=}C(CH_3).CHO$	7·90
$CH_2{=}C(CH_3).Ph$	7·86
	7·85
$CH_2{=}C(CH_3)Br$	7·70
	7·70
	7·42

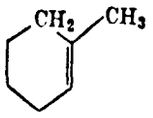
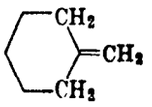
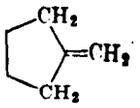
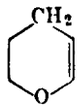
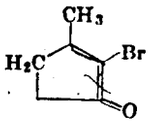
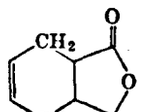
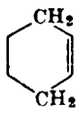
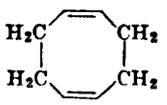
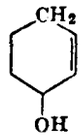
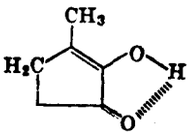
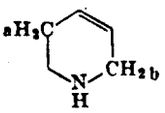
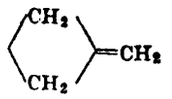
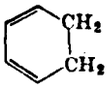
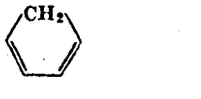
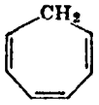
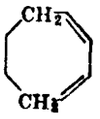
Zenbait metilo taldeen lerrakuntza (τ). (Jarraipena)

Konposatua
 7.35  7.54
 7.84  7.95  8.04 7.98
 7.83  8.06
 7.59  7.79
 7.73  7.58
2.05  7.53 2.79  8.21
  7.26  7.82
 7.70  6.80

6-9.TAULA: Ziklohexanoaren ardatz- eta ekuato-protoien lerrakuntza. (δ)

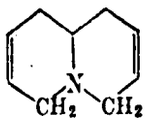
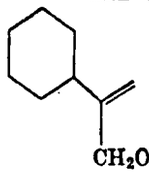
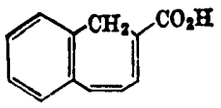
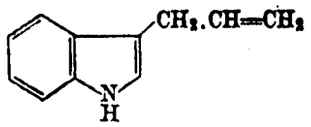
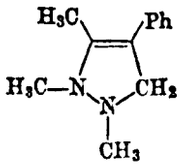
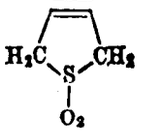
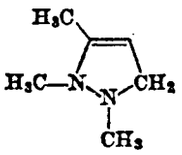
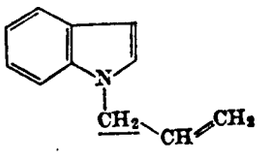
X				
-D	1.60	1.12		
-Cl	4.40	3.68	4.34	3.63
-Br	4.60	3.82	4.62	3.81
-I	4.72	3.98		
-OH	3.87	3.27	3.93	3.37
-OAc	4.80	4.49	4.98	4.46
$-NH_2$			3.15	2.52
$-NHCH_3$			2.70	2.08
-SH			3.43	2.57
-Ph			2.98	2.47
NO_2		4.23	4.43	4.23

6-10.TAULA: Lotura bikoitzekiko α posizioan dauden metileno taldeen lerrakuntza (τ)

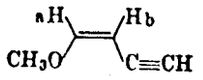
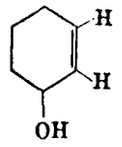
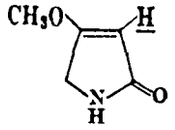
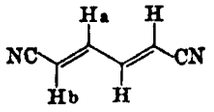
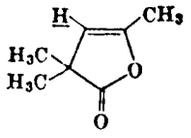
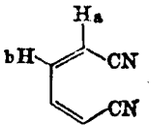
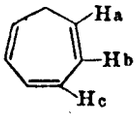
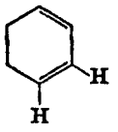
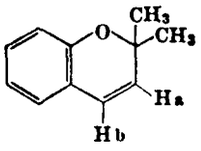
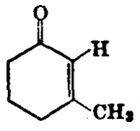
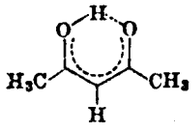
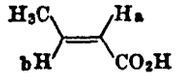
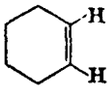
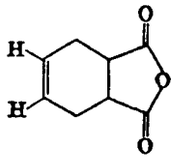
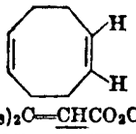
Konposatua	τ	Konposatua	τ
	8·14		7·80
$(CH_3)_2{-}CH\underline{CH_2}.CH_2CH_2CH_3$	8·11		7·78
	8·07		7·78
$CH_2{=}CH\underline{CH_2}R$	8·05		7·64
	8·04		7·62
	7·98		7·57
	7·93a, 6·67b		7·30
$R{-}\underline{H_2C}\quad CH_2{-}R$	7·90	$CH_2{=}CH\underline{CH_2}CH{=}CH_2$	7·20
$CH_2{=}CH\underline{CH_2CH_2}.CH{=}CH_2$	7·88	$CH_2{=}CH\underline{CH_2}SC(Ph)_3$	7·18
	7·84		7·10
	7·80	$CH_2{=}CH\underline{CH_2}S\underline{CH_2}CH{=}CH_2$	6·92
	7·80	$CH_2{=}CH\underline{CH_2}CN$	6·85

4

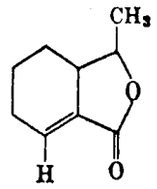
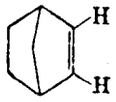
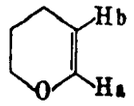
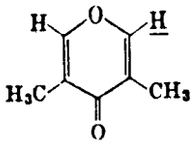
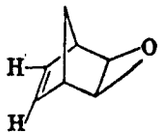
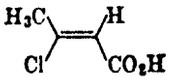
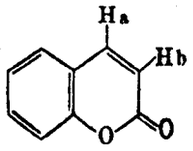
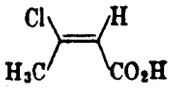
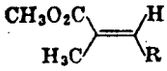
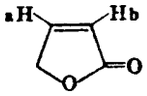
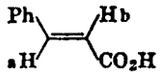
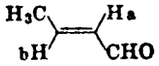
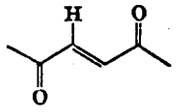
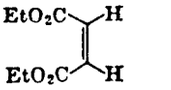
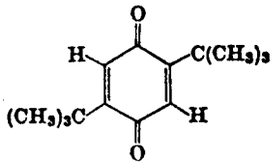
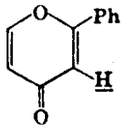
Lotura bikoitzekiko α posizioan dauden metileno taldeen lerrakuntza (τ). (Jarraipena)

Konposatua	τ	Konposatua	τ
$CH_2{=}CH.\underline{CH_2}Ph$	6·72	$CH_2{=}CH\underline{CH_2}I$	6·13
	6·70	$CH_2{=}CH\underline{CH_2}Br$	6·07
		$CH_2{=}CH\underline{CH_2}O\underline{CH_2}CH{=}CH_2$	6·03
$CH_2{=}CH\underline{CH_2}NH_2$	6·70		5·97
	6·62		
	6·55		5·97
$CH_3CH{=}CH\underline{CH_2}SCN$	6·45	$CH_3CH{=}CH\underline{CH_2}NCS$	5·96
$CH_2{=}CH\underline{CH_2}OH$	6·42	$Cl\underline{CH_2}CH{=}CH\underline{CH_2}Cl$	5·92
	6·26	$CH_3CH{=}CH\underline{CH_2}OH$	5·93
		$CH_2{=}C(Cl).\underline{CH_2}Cl$	5·85
		$CH_2{=}C(Br).\underline{CH_2}Br$	5·83
		$CH_2{=}CH.\underline{CH_2}NCS$	5·82
		$CH_2{=}CH\underline{CH_2}OCH{=}CH_2$	5·80
	6·18		5·50

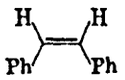
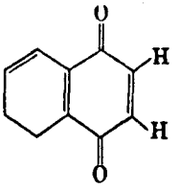
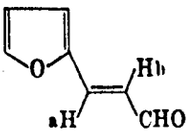
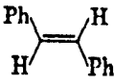
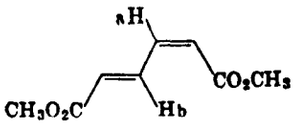
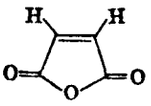
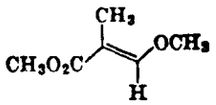
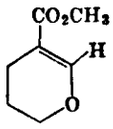
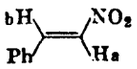
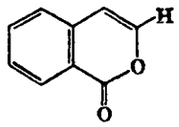
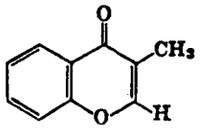
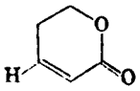
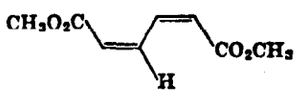
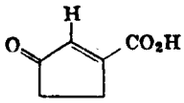
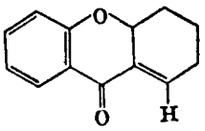
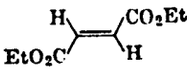
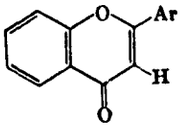
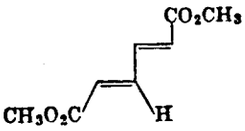
6-11.TAULA: Protoi olefinikoen lerrakuntza (τ)

Konposatua	τ	Konposatua	τ
$CH_3(NH_2)C{=}\underline{CH}CO_2CH_3$	5·47	$(CH_3)_2C{=}\underline{CH}Cl$	4·32
	5·46a, 3·66b		4·28
$RHC{=}C{=}\underline{C}H_2$	4·99		
	4·95	$(CH_3)_2C{=}\underline{CH}CO_2H$	4·28
		$CH_2{=}\underline{CH}CH_2SCH_2\underline{CH}{=}CH_2$	4·28
$(CH_3)_2C{=}\underline{CH}.CH_2CH_2R$	4·88		4·26a, 2·96b
	4.84		
			4·25b, 2·66a
$(CH_3)_2C{=}\underline{CHC}{\equiv}CH$	4·83		
$(CH_3)_2C{=}\underline{CH}CH_3$	4·79		
	4·72a, 3·88b 3·45c	$(CH_3)_2C{=}\underline{CH}Br$	4·22
			4·22
	4·61a, 3·37b J=10·2 c/s		
			4·18
	4·52		
			4·17a, 2·9b
		$(CH_3)_2C{=}\underline{CH}COR$	4·15
	4·43		
			4·14
	4·42		
$(CH_3)_2C{=}\underline{CH}CO_2CH_3$	4·38	$CH_2{=}\underline{CH}CH_2Ph$	4·12
$CH_2\underline{CH}{-}\underline{CH}CH_2OH$	4·32	$CH_2{=}\underline{CH}CH_2OCH_2\underline{CH}{-}CH_2$	4·12

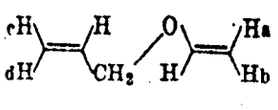
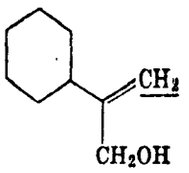
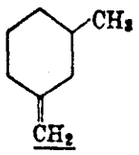
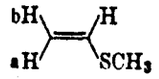
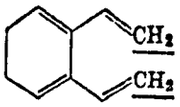
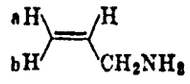
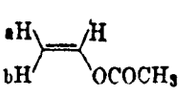
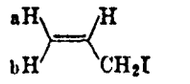
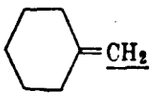
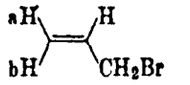
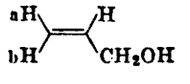
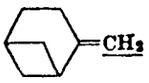
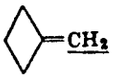
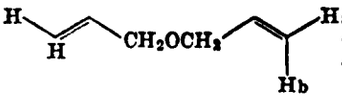
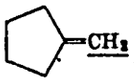
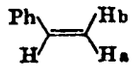
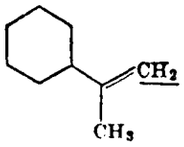
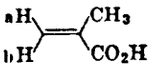
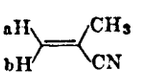
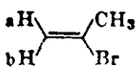
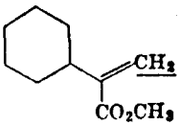
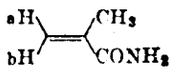
Protoi olefinikoen lerrakuntza (τ). (Jarraipena)

Konposatua	τ	Konposatua	τ
$CH_2{=}\underset{a}{\underline{CH}}CH_2O\underset{b}{\underline{CH}}{=}CH_2$	4·10a, 3·55b		3·73
$CH_2{=}\underline{CH}CH_2NH_2$	4·08		
$CH_2{=}\underline{CH}CH_2I$	4·07		
	4·06		3·63a, 5·45b
$(CH_3)_2C{=}\underline{CH}COCH_3$	4·03		
$CH_2{=}\underline{CH}CH_2OH$	4·0		
	3·97		3·61
$CH_2{=}\underline{CH}CH_2Br$	3·95	$CH_2{=}\underline{CH}SCH_3$	3·58
	3·93		3·58a, 2·28b
	3·90		
	3·88		3·58
		$Cl_2C{=}\underline{CH}Cl$	3·55
	3·85b, 2·36a		3·54b 2·17a
	3·87a, 3·13b		3·53
	3·84		3·53
$CH_2{=}\underline{CH}CO_2CH_3$	3·80		
	3·72	$CH_2{=}\underline{CH}MgBr$	3·52

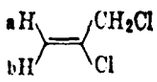
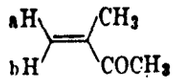
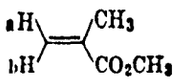
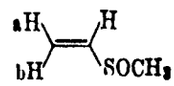
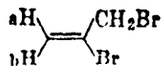
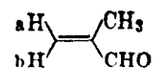
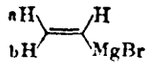
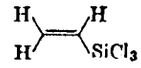
Protoi olefinikoen lerrakuntza (τ). (Jarraipena)

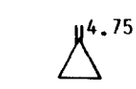
Konposatua	τ	Konposatua	τ
	3·51		3·03
	3·43b, 2·80a		2·99
	3·4a, 1·8b		2·90
PhCH=CHCHO	3·36	CH_2=CHOCOCH_3	2·75
	3·35		2·60
CH_2=CHSOCH_3	3·33		2·53
CH_2=CHPh	3·32		2·27a, 1·80b
CH_2=CH$SiCl_3$	3·25		2·23
PhCH=CHBr (b, a)	3·25a, 2·90b		2·22
	3·23		2·13
	3·23		2·42
$(CH_3)_2C$=CHOCOCH_3	3·21		
$(Ph)_2C$=CHCH=$C(Ph)_2$	3·20		
	3·17		
	3·05		
	2·66		

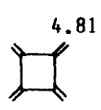
6-12.TAULA: Mutur-metilenoen lerrakuntza (τ)

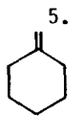
Konposatua	τ	Konposatua	τ
$RCH_2CH{=}\underline{CH_2}$	5·90		
	5·80a, 5·95b, 4·80c, 4·68d		5.10
	5·50		5·06a, 4·82b
		$\underline{CH_2}{=}CH(CH_3)C{=}\underline{CH_2}$	5·06
	5·6-3·4		4·97a, 4·87b
	5·45a, 5·15b		4·95a 4·85b
		$PhCH_2CH{=}\underline{CH_2}$	4·97
	5·45		4·88a, 4·68b
$\underline{CH_2}{=}C(CH_3)OCOCH_3$	5·38		
$(CH_3)_2C{=}\underline{CH_2}$	5·34		4·87a, 4·75b
	5·33		
	5·30		4.83a, 4·75b
		$HC{\equiv}C.C(CH_3){=}\underline{CH_2}$	4·74
	5·18		4·72a, 4·27b
	4·66		4·29a, 3·70b
			4·28a, 4·18b
	4·67a, 4·48b		4·25,
	4·62a, 4·23b		
$(Ph)_2C{=}\underline{CH_2}$	4·60		

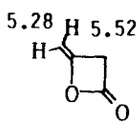
Mutur-metilenoen lerrakuntza (τ). (Jarraipena)

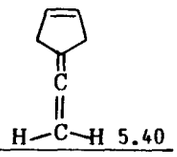
Konposatua	τ	Konposatua	τ
	4·58a, 4·41b		4·08a, 3·88b
	4·51a, 3·97b		4·05a, 3·87b
	4·38a, 3·98b		3·93a, 3·63b
	4·34b, 4·02a		3·75

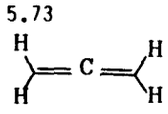


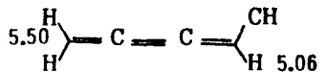




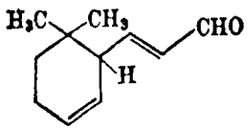
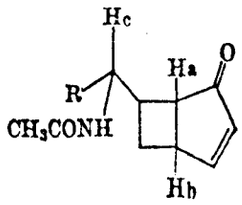
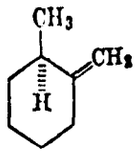
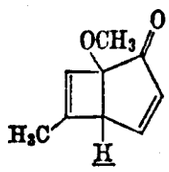
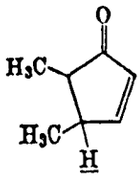
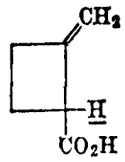
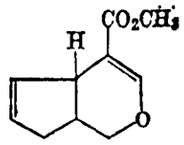
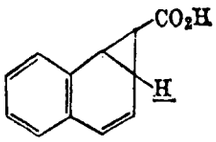
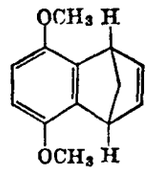
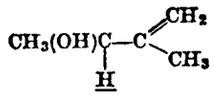
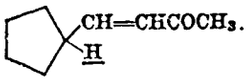




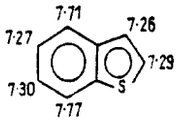
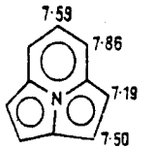
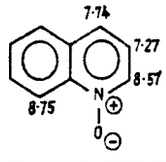
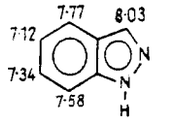
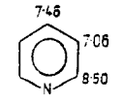
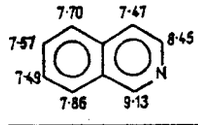
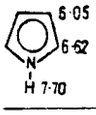
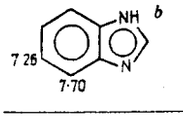
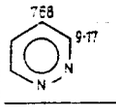
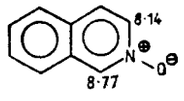
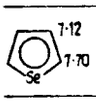
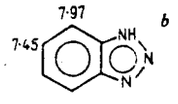
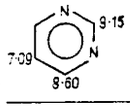
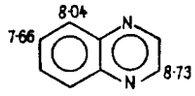
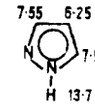
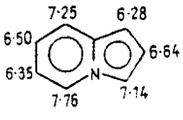
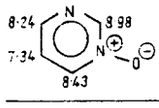
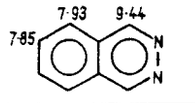
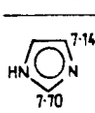
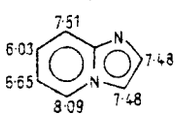
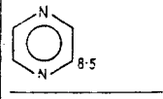
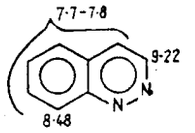
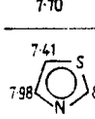
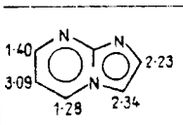
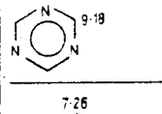
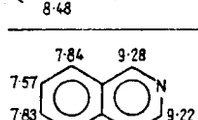
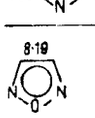
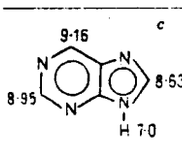
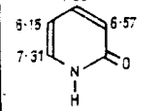
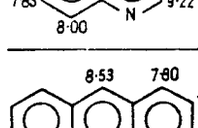
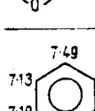
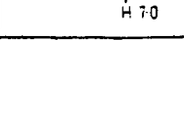
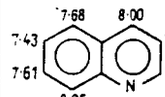
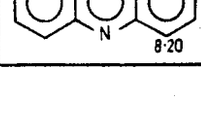
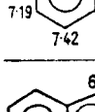
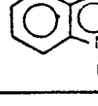




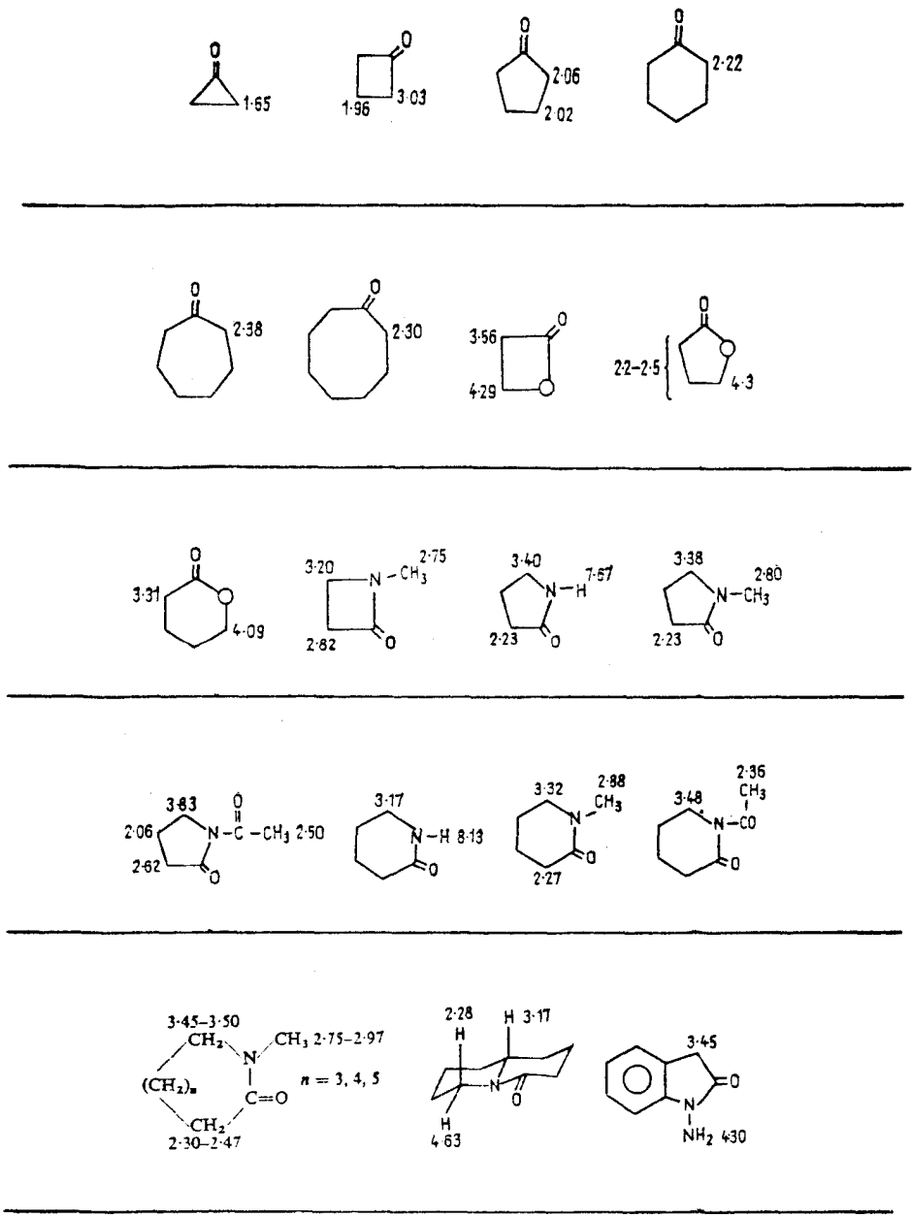
6-13.TAULA: Lotura bikoitzarekiko α posizioan dauden metinoen lerrakuntza (τ)

Konposatua	τ	Konposatua	τ
	7·70		6·37a, 5·88b 5·16c
	7·60		6·31
	7·40		6·20
$(CH_3)_2\underline{CH}CH{=}CHCH_3$	7·37		5·98
	7·28		5·83
	7·22		5·38
	6·42		5·20
	6·38		

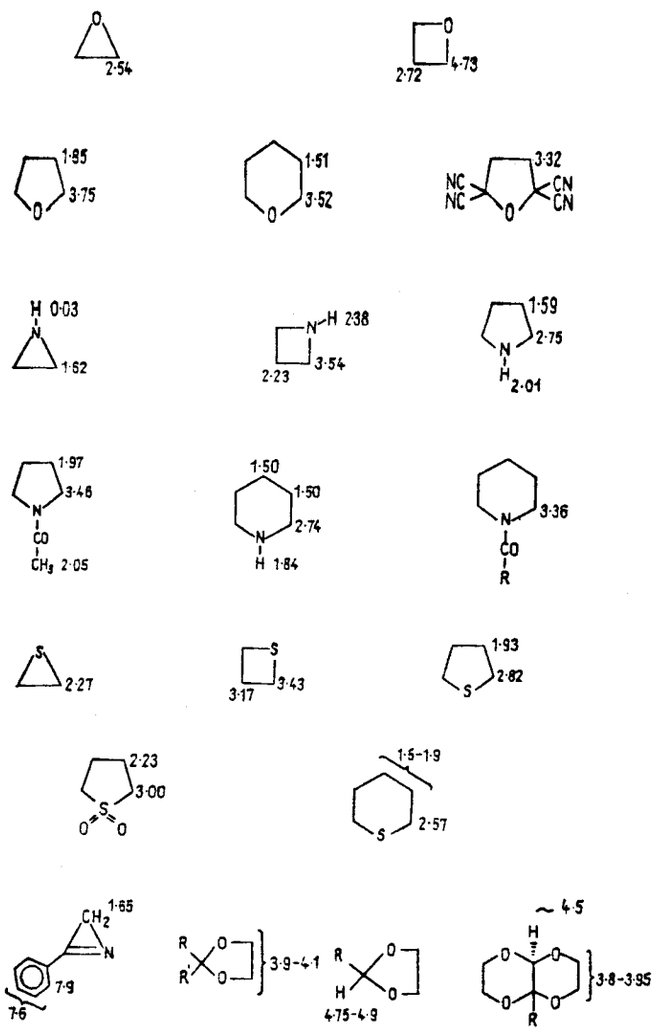
6-14.TAULA: Zenbait sistema heteroaromatikoren lerrakuntza (δ).

Konposatua	Konposatua	Konposatua	Konposatua
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			

6-15.TAULA: Zenbait zetona, laktona eta laktama zikliboren lerrakuntza (δ).



6-16.TAULA: Konposatu heterozikliko ak (δ).



6-17.TAULA: Formilo protoien lerrakuntza (δ).

Konposatua	Konposatua
R—C(=O)—H 9·26-10·11 (R = alkil edo alkenil)	Ar—C(=NOH)—H 7·2-8·6
Ar—C(=O)—H meta eta para ord.: 9·65-10·20 orto ord.: 10·20-10·50	R—C(=N—NH—Ar)—H 6·1-7·7
H—C(=O)—C(Br)—C(=O)—H 9·72 (Br)	R—C(=N—X—C(=NH$_2$))—H 6·5-7·5 X = O,S
Me$_2$C=C=C=C(H)—C(=O)—H 9·20 H; 5·60	MeO—C(=O)—H 8·03
Me$_2$N—CH=CH—C(=O)—H 8·96	Me$_2$N—C(=O)—H 7·84
C≡C—C(=O)—H 9·38	Ph—CO—NH—NH—C(=O)—H 8·03
O=C—H 10·38; 10·14 H; C=O; O=C—H 11·51	Ph(Me)N—C(=O)—H 8·33
10·71 H; O; H; O	Ph(H)N—C(=O)—H 8·17-8·68
R—C(=NOH)—H 6·8-7·9	1·2; 2·2; 6·9; Me; Me 0·9; 2·0; 2·4; 6·6; Me; Me 1·2; N; O
	8·35 H; C; CHMe$_2$; N

6-18.TAULA: Furano eta Tiofeno ordezkatuen lerrakuntza (δ). Taulan ematen diren balioak jatorrizko egituren protoien lerrakuntzarekiko desbiderazioak dira.
Furanoa: H_α=7,40 H_β=6,30 ;
Tiofenoa: H_α=7,19 H_β=7,04

2-ordezkatuak

Ordezkatzaileak	furanoa			tiofenoa		
	H-3	H-4	H-5	H-3	H-4	H-5
CN	−0·63	−0·13	−0·11	−0·47	0·00	−0·28
CHO	−0·80	−0·19	−0·22	−0·65	−0·10	−0·45
$COCH_3$	−0·73	−0·10	−0·06	−0·57	0·00	−0·28
$COOCH_3$	−0·76	−0·07	−0·07	−0·70	0·05	−0·20
SCN	−0·47	−0·13	−0·21	−0·30	0·05	−0·28
I	−0·19	0·06	−0·10	−0·13	0·33	−0·01
Br	0·08	0·01	0·03	0·05	0·27	0·11
SCH_3	0·04	−0·02	−0·02	0·03	0·18	0·05
CH_3	0·43	0·14	0·18	0·37	0·24	0·28
OCH_3	1·27	0·16	0·58	0·94	0·43	0·82

3-ordezkatuak

Ordezkatzaileak	furanoa			tiofenoa		
	H-2	H-4	H-5	H-2	H-4	H-5
CN	−0·55	−0·29	−0·09	−0·63	−0·20	−0·15
CHO	−0·59	−0·44	−0·03	−0·79	−0·45	−0·03
$COCH_3$	−0·56	−0·43	0·02	−0·68	−0·47	0·02
$COOCH_3$	−0·55	−0·40	0·03	−0·78	−0·47	0·05
SCN	−0·30	−0·26	−0·14	−0·25	−0·05	−0·05
I	0·02	−0·12	0·11	−0·06	0·00	0·19
SCH_3	0·08	−0·02	0·05	0·33	0·10	0·03
CH_3	0·24	0·17	0·14	0·45	0·22	0·14
OCH_3	0·36	0·21	0·27	1·10	0·38	0·20

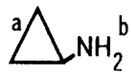
6-19.TAULA: 4-ordezkatutako piridinen lerrakuntza (δ). Taulan ematen diren balioak jatorrizkoekiko desbiderazioak dira, H_α= 8,5, H_β= 7,06.

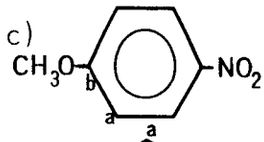
4-Ordezkatzailea	lerrakuntza	
	H-β	H-α
NH_2	0·808	0·510
OMe	0·427	0·207
Me	0·158	0·175
Cl	−0·137	0·051
Br	−0·280	0·135
CN	−0·428	−0·216
CHO	−0·468	−0·271
COMe	−0·493	−0·192
NO_2	−0·815	−0·332

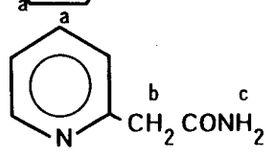
GALDERA OSAGARRIAK.

6.1.- Beheko konposatuen protoiek zein tartetan absorbatuko dute?

a) $\overset{a}{CH_3}\overset{b}{CH_2}Cl$

b) 

c) 

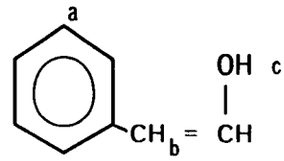
d) 

e) $\overset{a}{CH_3}\overset{b}{CH} = \overset{c}{CHCOCH_3}$

f) $\underset{a}{CH} \equiv \overset{b}{CCOCH_3}$

g) $\overset{a}{HCON}\begin{matrix}\diagup \overset{b}{CH_3} \\ \diagdown CH_3\end{matrix}$

h) $Cl_3\overset{a}{C}CH(\overset{b}{CH_3})_2$

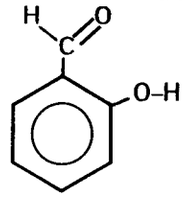
i) 

j) $\overset{a}{CH_3}\overset{b}{CH}\ NO_2$
$\quad\quad |$
$\quad\ _c CH_2Cl$

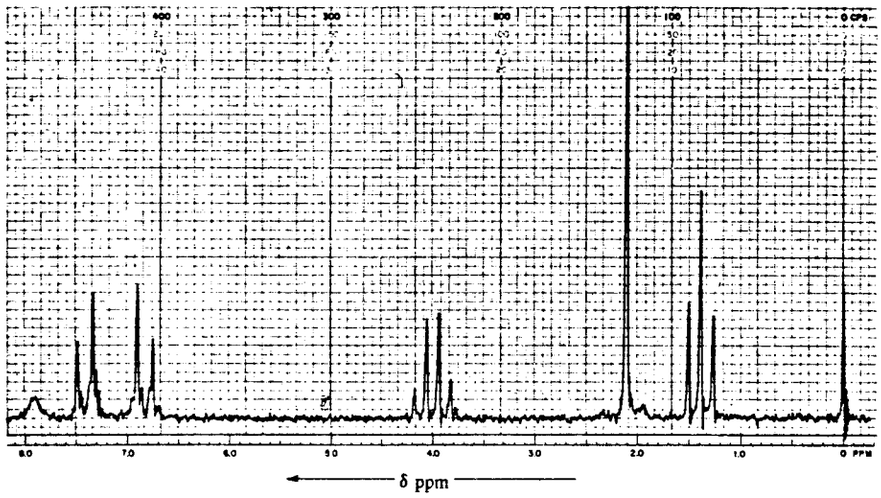
k) CH_4

l) $CH\ Br_3$

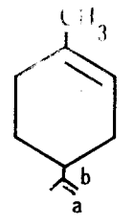
6.2.- Beheko konposatuan hidroxilo taldearen protoiak -1,0 τ-tan absorbatzen du. Dagokion zonan absorbatzen al du? Zergatik?

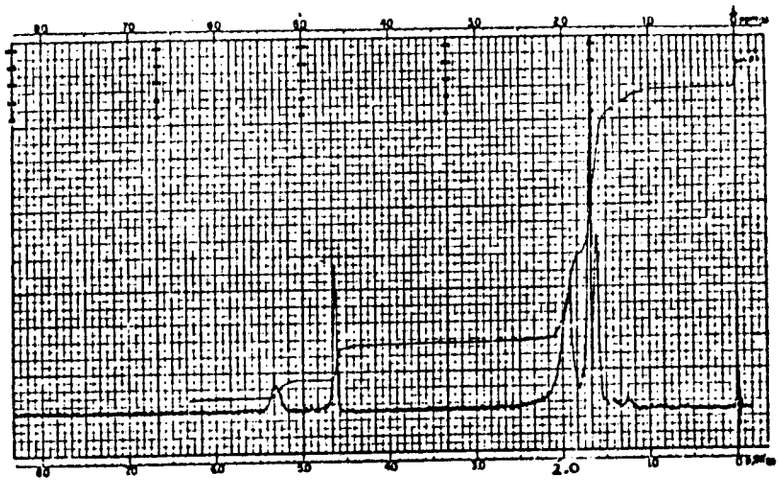


6.3.- Behean fenatezinaren espektrua daukagu; protoi bakoitzari lerrakuntza leporatu. $\underset{a}{CH_3}\underset{b}{CH_2}O$ $\underset{d}{NHCOCH_3}$ $_e$



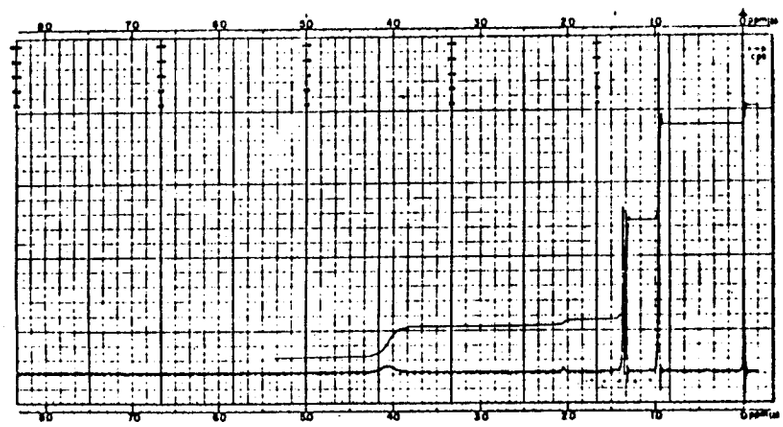
6.4.- Id. Limonenoaren kasuan.





6.5.- Id. N-metilazetamidaren kasuan $CH_3CONHCH_3$.

a b c



II. ZATIA

ARIKETAK

ESPEKTROSKOPI ARIKETAK.

Une honetan, erresonantzia magnetiko nuklearrezko espektroskopiaren erabilpen zabalena konposatu organikoen egituren ebazketa denez, bigarren zati honetan helburu hau nola lortzen den ikusiko dugu. Asmo honekin, alde batetik, zenbait problema aurkeztuko eta ebatziko dira eta bestetik irakurleari beste zenbait ariketa aurkeztuko zaizkio norberak ebaz ditzan. Problema hauen erantzunak liburuaren azken zatian agertuko dira.

Zenbait kasutan posible bada ere, oso zaila gertatzen da soilik EMNaren bidezko konposatuen egitura taxutzea eta beharrezkoa izaten da beste datu espektroskopiko hala nola masa, ultramorezko eta infragorrizko espektroskopiak erabiltzea. Problema hauen ebazpenan irakurleak infragorrizko eta ultramorezko espektroskopiak ezagutzen dituela suposatzen da. Ez da masa-espektroskopia kontutan hartu, honen laguntza estimagarria ezagututa ere, gure kimikariek ez Fakultate ez eta lantokietan zoritxarrez, masa-espektrometrorik ez dutelako eskuartean. Beraz, nahasbidea sortu besterik ez luketela masa-datuek sortuko iruditu zaigu.

Datu espektrokopikoen bidezko konposatu organikoen egituren ebazketa ez da hola edo hala, inongo prozedurarik gabe, egin daitekeen lan bat. Beharrezkoa da prozedura sistematiko bat, kasu askotan pertsonala izaten dena. Hala ere, prozedura orokor bat garatuko dugu lan honetan irakurleari baliogarria izango zaiona. Prozedura hurrengo bost urratsetan sintetisa daiteke.

a) Molekularen formula enpirikoa kalkulatu. Jeneralki konposatuaren pisu molekularra edo elementu-bakoitzaren pisu-portzentaia ematen da. Bigarren kasuan formula enpirikoa zuzena da. Lehenengoa pisu molekular bakoitzerako formula enpiriko posibleak ematen dituzten taulak badaude.

b) Formula enpirikotik asegabetasun-maila lortu. Honetarako badaude formula matematiko egokiak.

- C,H,O,S duten konposatuentzat

$$\text{asegabetasun-maila} = \psi = \frac{2n+2-\text{hidrogenozko atomo-kopurua}}{2}$$

n = karbonozko atomo-kopurua

- Nitrogenorik badu

$$\psi = \frac{2n + 2m - HA\text{-}k}{2}$$ m = nitrogenozko atomo-kopurua

- halogenorik badu

$$\psi = \frac{2n + 2 - x - HA\text{-}k}{2}$$ x = halogenozko atomo-kopurua

c) Infragorrizko eta ultramorezko espektruetan azalezko ikasketa bat egin. Honela lehenengoan funtzio-talde nabarienak, hala nola, **OH, CO, C=N, Ph**, aztertzen dira. Bigarrenean ultramorean alegia, asegabetasuna eta honen konjokazioa atzeman daiteke.

d) Erresonantzia magnetiko nuklearrezko espektrogramatik ager daitezkeen egitur-zatiak eta hauen ugaritasuna aztertu. Honela lortzen den informazioarekin, eta jadanik **IR**-k eta **UM**-k emandakoarekin konposatuaren egitura posibleak erakitzen dira.

e) Egitura posibleen artean datu espektroskopikoaz berraztertuz egokiena lortzen da eta ea egokitzen den datuekin ikusten da.

Prozedura hau, gorago esan dugun legez, ez da zuzenean, hitzez hitz jarraitu beharrezkoa, pertsona bakoitzak beretzat egokia den prozedura pertsonala garatu behar du.

Prozedura on baten jabe izatea ez da nahiko espektroskopi problema bat ebazteko maiz intuizioak inongo prozedurak baino gehiago balio izaten bait du problema ebazteko unean.

ARIKETAK.

1.- Zein da irudian agertzen diren hiru isomeroen egitura? **M** = 222; $C_{12}H_{14}O_4$ (1.irudia).

Ebazpena: Konposatuaren formula enpirikoak dugunez asegabetasun-maila zuzenean kalkulatzen da.

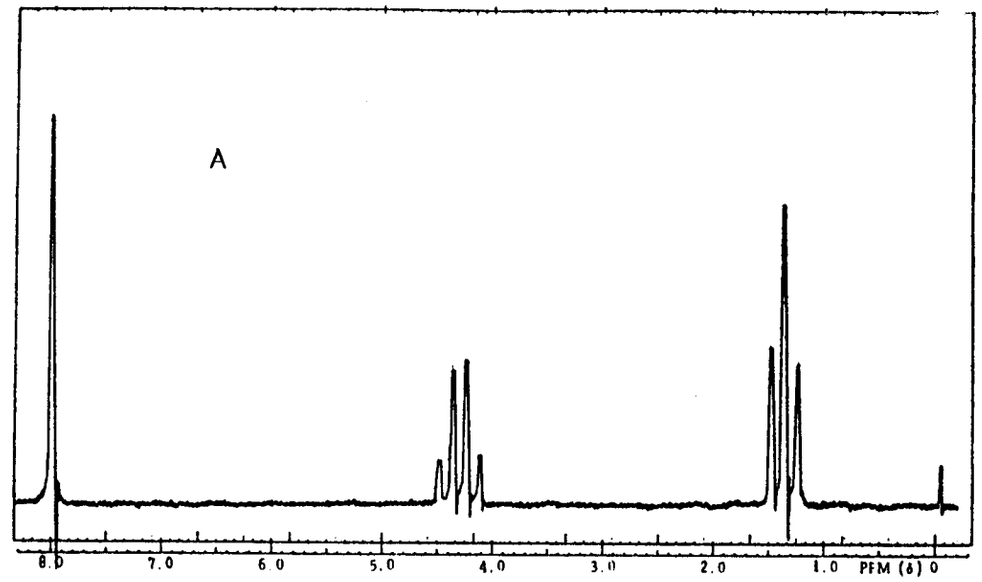
$$\chi = \frac{2 \times 12 + 2 - 14}{2} = 6$$

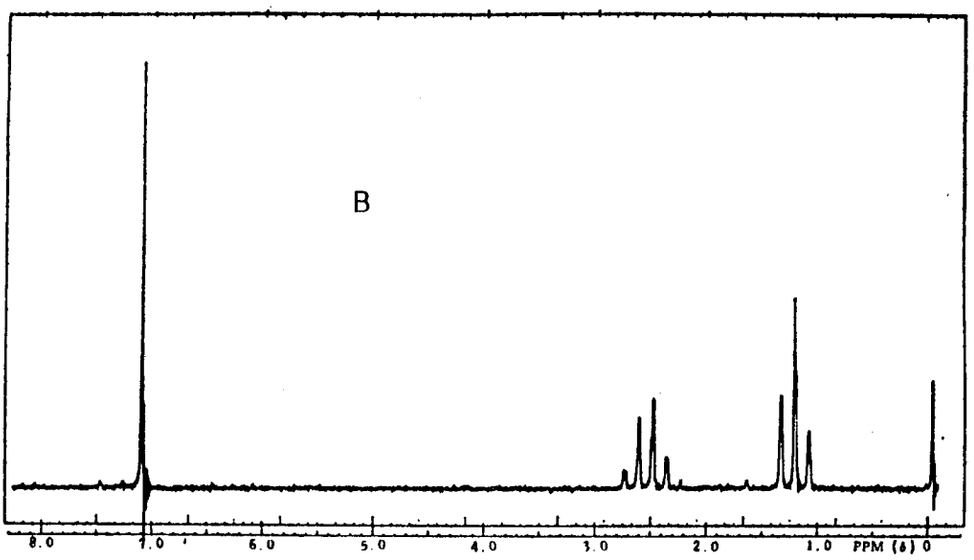
Honelako asegabetasun-maila handiak (6) eraztun bentzeniko baten presentzia adierazten du jeneralki. Eraztun bentzenikoa Erresonantzia Magnetiko Nuklearrezko espektruan, 7-8 δ inguruan agertzen diren seinaleek baieztatzen digute.

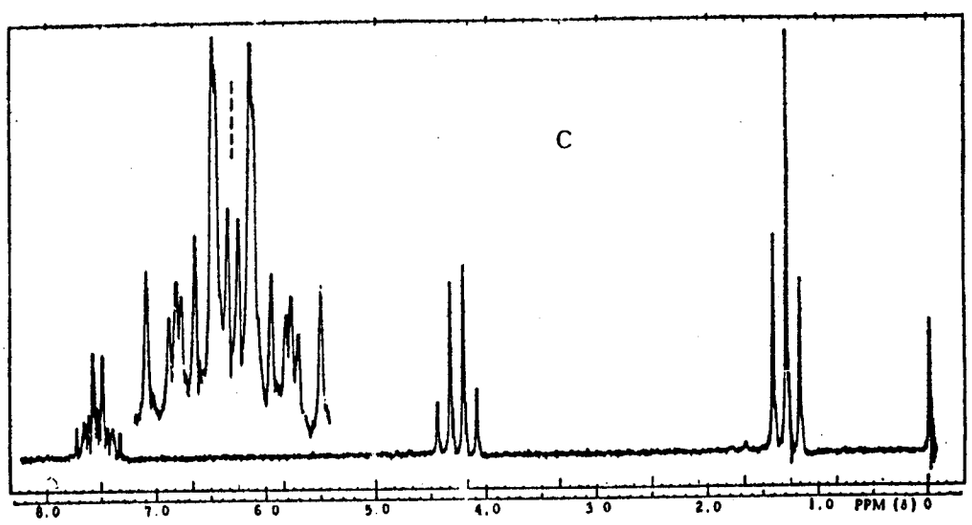
Utz dezagun, oraingoz, seinale hauen interpretapena eta pasa gaitezen agertzen diren beste bi seinaleak aztertzera. Bi seinaleok anizkoiztasuna agertzen dutenez eta hauetako bi espektrutan hirugarren seinaleak akoplamendurik agertzen ez duenez biok elkar akoplatuta daudela suposatzea gauza zuzena dateke. Eremu baxuagotan agertzen den seinaleak laukote bat aurkezten du, eremu altuagotan agertzen denak, aldiz, hirukote bat. Anizkoiztasunok, anizkoiztasunak hitz egiten genuenean etil alkoholaren etilo taldeak ematen zuen berdinak dira.

Honetaz, nahiz eta seinalearen integrazioa izan ez seinaleok etilo talde bati dagozkiola esan dezakegu. Laukotea metileno taldearen hidrogeno-atomoei dagokio eta hirukotea metiloaren hidrogeno-atomoei.

Hurrengo urratsa metilo eta metileno talde hauek zein ingurugiro izan dezaketen ikusten da. Protoi hauen lerrakuntza espektruetan begiratu ondoren tauletara joko dugu. 6-1 eta 6-2 tauletara bezik.


A
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
PPM (δ) 0


B
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
PPM (δ) 0


C
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
PPM (δ) 0

1.Irudia.

Protoien lerrakuntza

	CH_2 (δ)	CH_3 (δ)
A	4,3	1,3
B	2,5	1,2
C	4,3	1,3

Metilo taldeek hiru kasuetan ia lerrakuntza berdina dute. Metilenoek, ordea, **A** eta **C** kasuetan berdina baina **B** kasuan arras desberdina.

A eta **C** metilenoen kasuan ematen diren lerrakuntza oso baxuek eter-motatako oxigeno-atomo bati lotuta daudela adierazten dute (6-1.taula). **B** kasuan, -6-1.taularen araberaz- karbonilo baten ondoan dagoen metilenoari dagokio (azufre eta nitrogeno duten funtzio-talde posibleak baztertuta gelditzen dira formula enperikoaren araberaz)

Laburtuz, **A** eta **C** kasuetan $-OCH_2CH_3$ zati bat daukagu eta **B** kasuan $-COCH_2CH_3$ zatia.

Goazen, orain, 7-8 δ tartean agertzen diren seinaleak aztertzera. Tarte honetan ematen diren lerrakuntzak eraztun bentzenikoa adierazten ohi dute (6-4.taula). Asegabetasun-mailak hipotesi hau baieztatzen du.

A kasuan singletea agertzen da 8 δ inguruan; **B** kasuan beste singlete bat 7 δ inguruan; eta **C** kasuan seinale anizkoitz simetriko bat 7-8 δ tartean.

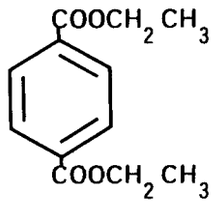
Eraztun bentzenikoen anizkoitasunaz mintzatu ginenean, singletea lau kasutan agertzen da; bentzeno ordezkatugabean, pentaordezkatuan eta simetrikoki di eta tetraordezkatuetan. Lau kasu hauetan lehenengoa ilogikoa izanik baztertzen da; bigarrenak 5 $-COCH_2CH_3$ ala $-OCH_2CH_3$ talde eta laugarrenak 4 talde izatea bultzatzen gaituzte, zeintzuk pisu molekular altuegitara bait garamatza (e.b. lau $-OCH_2CH_3$ M=252). Hirugarren kasua gelditzen da, hots bentzeno simetrikoki ordezkatua, zein formula enperikoarekin nahiko

ados bait dator.

C kasuan, nabaria da anizkoitearen simetria, eta beraz, eraztun bentzenikoen anizkoiztasunaz esandakoa gogoratuz, A_2B_2 sistema bat dukegu. Hau da, bi protoi beste bi protoi kimiko desberdinekin akoplatuak.

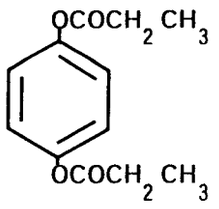
LABURTUZ:

A espektruan.- Eraztun bentzenikoa simetrikoki biordezkatua eta $-OCH_2CH_3$ bi talde. Bi etoxi taldeok bentzenoari zuzenean lotzen badizkiogu, formula enpirikoa osatzeko bi karbono-atomo eta bi oxigeno-atomo falta dira. Bestalde, honetako kasuan, bentzenoaren hidrogeno-atomoek erresonatzen dutena baino eremu altuagoan erresonatuko lukete, talde babesle bi (2 EtO) aldamenean izango bait lituzkete. Etoxi talde eta eraztunaren artean -CO talde desbabesle bi ipiniaz, goian aipatutako baldintza betetzen dira. Beraz:

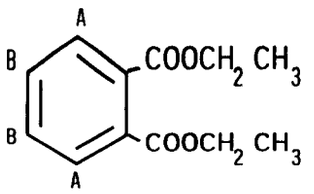


B espektruan.- Eraztun bentzenikoa simetrikoki biordezkatua eta $-COCH_2CH_3$ bi talde. Bi taldeok zuzenean eraztunari lotzen bazaizkio, bi oxigeno-atomo falta dira formula enpirikoa osatzeko. Gainera, eraztunaren hidrogeno-atomoek bentzenoarenak baino altugo erresonatzen dute beraz babestuago daude, -CO talderik ezin dute aldamenean izan.

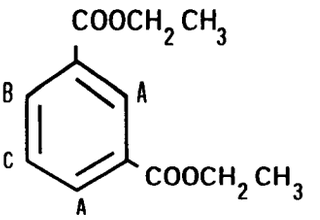
Goian aipatutakoaren araberaz



C espektrua.- Anizkote simetrikoa eta $-OCH_2CH_3$ bi talde. A kasuan aipatutako arrazoi berdinen kausaz $-COOCH_2CH_3$ bi talde dago. Kasu honetan ordezkatzaileen posizioa aldatzen da. Bi ordezkatzailerekin hiru dira posizio posibleak, orto, meta eta para. Azkeneko A kasua izanik baztertzen da. Marraz ditzagun orto eta meta kasuak.



orto



meta

Orto kasuan bi protoi-mota kimikoki desberdin dago, A eta B. Meta kasuan, ordea, hiru, A,B eta C. Lehenago esan dugunez espektruan agertzen den anizkoiztasuna A_2B_2 sistema baten tipikoa da. Beraz, meta sistema baztertzen da, inolaz ere ez hiru protoi-mota kimiko desberdin izanik A_2B_2 sistema ematerik ez duenez.

Jadetsi diren egiturak egiaztatzeko 6-5.taularen bidez protoi aromatikoen lerrakuntza teorikoa kalkula daiteke eta benetakoarekin gonbaratu. (Irakurlearen eskuetan uzten da gonbaraketa hau).

2.- 2.Irudian agertzen diren espektruak 29°C-tako urtze-puntua duen solido batenak dira, beronen analisiak proportzio hauek eman ditu, C %82,0; H %6,1; N %12,1 eta masa-espektrometriak 117-ko pisu molekularra duela adierazten du. Zein da konposatuaren egitura?

ERANTZUNA:

Pisu molekularra eta elementu bakoitzaren portzentaia dugunez berehalakoa da formula enpirikoa.

$$\text{C-kopurua} = \frac{0,82 \cdot 117}{12} \simeq 8$$

$$\text{H-kopurua} = \frac{0,061 \cdot 117}{1} \simeq 7$$

$$\text{N-kopurua} = \frac{0,121 \cdot 117}{14} \simeq 1$$

Beraz, C_8H_7N da formula enpirikoa.

Ikus dezagun zein den asegabetasun-maila

$$\chi = \frac{2.8 + 2.1 - 7}{2} = 5,5$$

Infragorrizko espektruari gainetiko begirada bat emanez zera ikusten da:

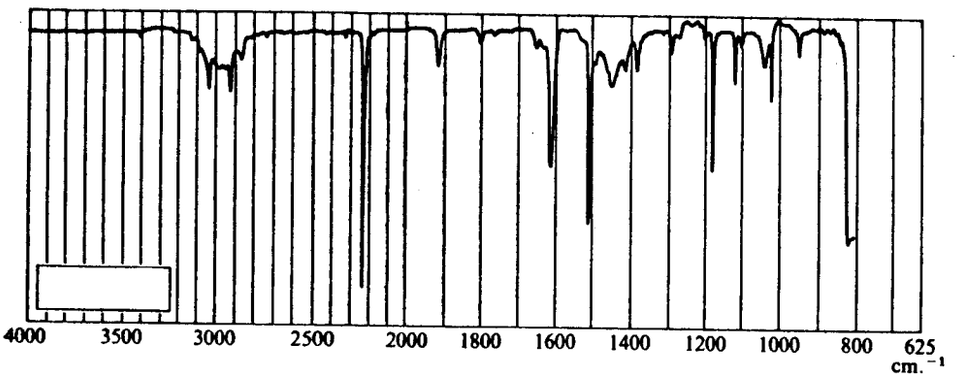
* 2250 cm^{-1}-tan absortzio bortitza.
* 1800-1600 cm^{-1} tartean absortzio-serie bat.

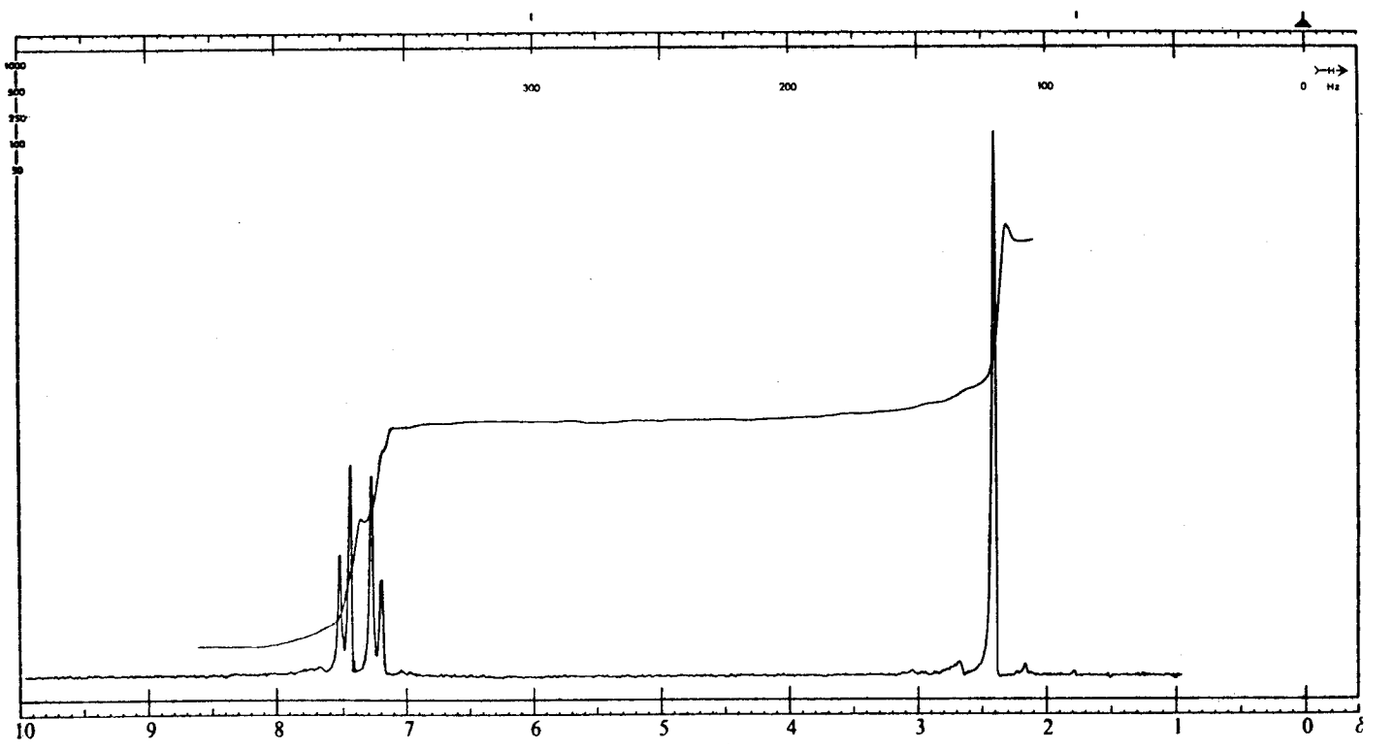
Tauletara joanda lehenengoa, 2250 cm^{-1}-takoa alegia, alkino, nitrilo edo isozianato bati egoki dakiokeen ikusten da.Isozianatoa, oxigenorik ez duenez, bazter daiteke.

Bigarren absortzioa **gailur aromatikoa** deritzona da, eta konposatu aromatikoen presentzia salatzen du.

EMN-zko espektrua begiratuaz bi seinale-multzo ikusten dira:

Ezaugarriak	Orratzetan kristaltzen duen solido horia
Pisu Molekularra	117
Formula enpirikoa	
Analisia	C %82,0; H %6,1; N %12,1
Besterik	EMN (CCl_4, TMS); IG (CCl_4)





2.Irudia.

* 7-8 δ tartean bi bikote simetriko

* 2,4 δ-tan singlete bat.

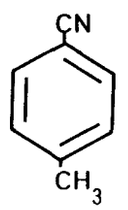
Integrazioak neurtzen baditugu 1/0,75 erlazioan daudela ikusten da, beraz, 4/3 izango da erlazio-oso txikiena, hau du 7 protoi osora ados dagoenea formula enpirikoarekin.

4 integrazioa duten protoien lerrakuntza, protoi aromatikoei dagokiena da. Bestalde, agertzen duten akoplamendua konposatu aromatiko para-biordezkatuen tipikoa da.

2,4 δ lerrakuntza duten 3 protoiek baliokideak dira eta beraz ez dago oker metilo talde bat osatzen dutela pentsatzea. Gainera, lerrakuntza eraztun aromatiko baten ondoan dagoen metilo taldearen lerrakuntzarekin ados dago (Ikus 6-1.taula).

Infragorria aztertzerakoan bi talde funtzionalen artean genuen aukeratzeko, alkinilo bat eta ziano bat. Alkinilo taldea ezinezkoa da izatea formula enpirikoa ez bait litzateke beteko. Honen ondorioz ziano taldea da bigarren ordezkatzailea, formula enpirikoarekin ados datorrena.

Beraz, konposatuaren egitura behekoa da:



3.- 3.Irudiko espektruak dituen konposatuaren egitura eman. Formula enpirikoa $C_6H_{10}O$.

Ikus dezagun zein den asegabetasun maila

$$\chi = \frac{2.6+2-10}{2} = 2$$

Infragorrizko espektruari gaingiroki begiratuta bi seinale-talde adierazgarri ikusten dira.

* 2800-3000 cm^{-1} tartean, hauek $-CH_3$ eta $-CH_2-$ taldeen C-H lotu-rei dagokie. 1450 cm^{-1} inguruan agertzen den seinale txikiak konfirmatzen duena.
* 1700 cm^{-1}-tan seinale hau karbonilo talde bati dagokio.

EMN-zko espektrua begiratuta:

Lerrakuntza	anizkoiztasuna	integrazioa	
* 9,5 δ	bikotea	1	
* 6,8 δ	anizkotea	1	Formula enpirikoaren hidrogeno-atomo guztiak lokalizatuta ditugu.
* 6 δ	laukotea	1	
* 2,3 δ	laukotea	2	
* 1,5 δ	anizkotea	2	
* 1 δ	hirukotea	3	

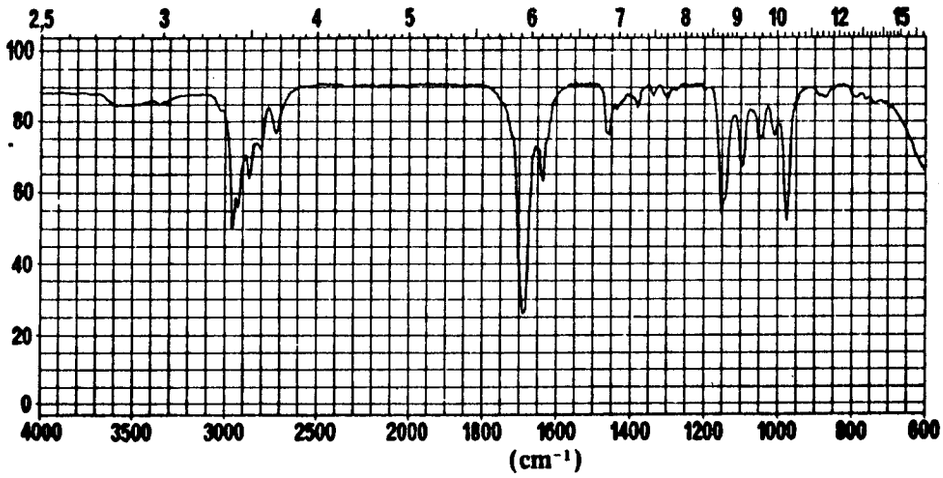
9,5 δ lerrakuntza eta 1 integrazioa duen bikotea aldehidoko hidrogeno bati dagokio.

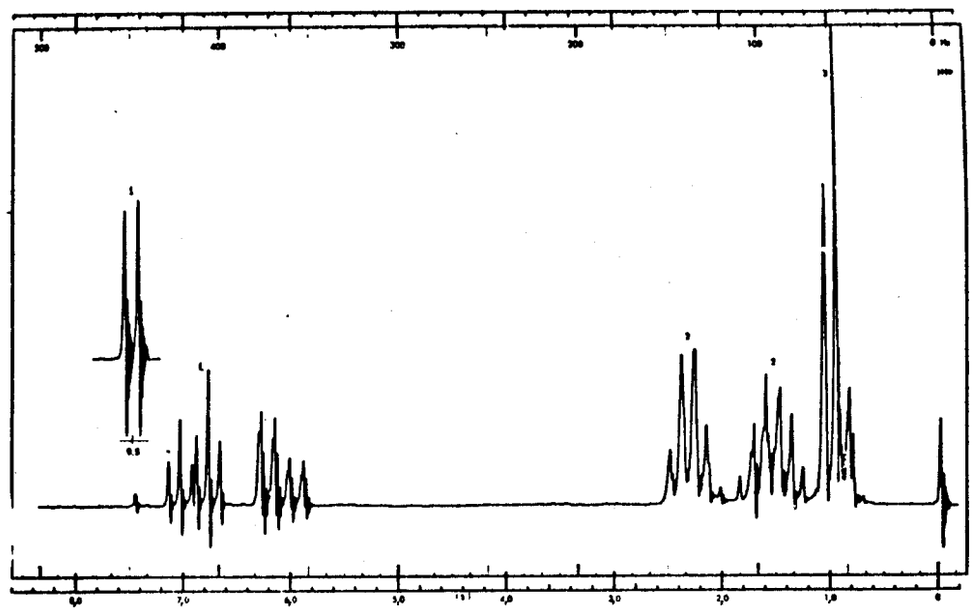
7-6 δ tartean agertzen diren bi anizkoteak lotura bikoitz konjokatuak agertzen diren zonan agertzen dira. Bi seinaleon integrazioak (2) hau euskarritzen du. Karboniloa eta lotura bikoitza konjokatuta daudela pentsa dezakegu orduan.

2,3 δ lerrakuntza eta 2 integrazioa duen laukotea metileno bati dagokiola pentsa daiteke.

1,5 δ lerrakuntza eta 2 integrazioa duen anizkotea metileno bati dagokiola pentsa daiteke.

Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_6H_{10}O$
Analisia	
Besterik	EMN (TMS)





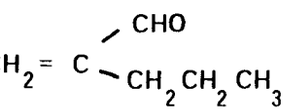
3.Irudia.

1 δ lerrakuntza eta 3 integrazioa duen anizkotea metileno batekin akoplatuta dagoen metilo talde bati dagokiola pentsa daiteke.

Laburtuz, badakigu jakin

$-CH_2-$; $-CH_2CH_3$ eta $>C=C<^{CHO}$ taldeak ditugula.

Bi modu dago talde hauek espektroarekin ados egon daitezkeen moduan.



(I)

$CH_3CH_2CH_2CH = CHCHO$

(II)

(I) egitura sakonki aztertzen badugu berehala ohartzen gara ez dagoela ados espektruekin. Bi funtsezko puntu daude:

1) IG-zko espektruan $CH_2=$ taldeen C-H loturak 3080 cm^{-1}-tan ematen dute absortzioa. Gure arazoaren espektruan zona hortan ez da absortziorik ematen.

2) EMN-zko espektrua $CH_2=$ taldean hidrogenoan eremu altuagotan erresonatzen dute 5-6 δ-tan.

Beraz, II da konposatu problemaren egitura. Cis- ala trans-isomeroa den tauletara joan beharko genuke akoplamendu-konstanteak begiratzea eta honen arabera erabakitzeko. Hala ere, IG-zko espektrua begiraturik badago erabakitzerik: lotura bikoitz cis-biordezkatuek 703-675 cm^{-1}-tan ematen dute absortzioa; trans-biordezkatuak aldiz 965 cm^{-1}-tan. Gure problemaren IG-zko espektruan 970 cm^{-1} inguru absortzioa ikusten da eta beraz trans-isomeroa dugula pentsa daiteke.

4.- 4.Irudiko espektruak dituen konposatua eman $C_8H_{10}O$.

Asegabetasun-maila zerau da.

$$\chi = \frac{2.8+2-10}{2} = 4$$

IG-zko espektrua gaingiroki begiratzen badugu, 3500-3000 cm^{-1}-tan ematen den absortzio zabala eta bortitza nabarmena da. Absortzio hau OH eta NH loturari dagokio, gure kasuan formula enpirikoan nitrogenorik ez dugunez bigarrena bazter dezakegu. IG-zko espektruan, 1900-1600 cm^{-1} tartean ematen den absortzio-seriea azpimarragarria da ere bai. Honek eraztun aromatikoaren presentzia salatzen du, ados dagoena asegabetasun-maila handiarekin.

EMN-zko espektrua begiratuta

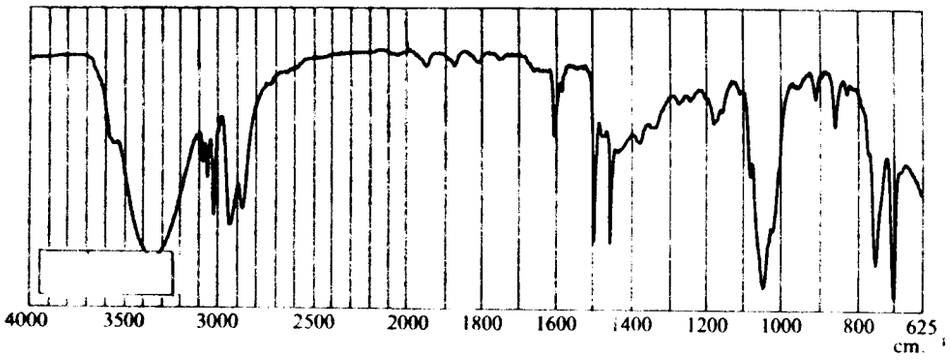
Lerrakuntza	anizkoiztasuna	integrazioa	
7,2 δ	anizkotea	5	Formula enpirikoaren hidrogeno-atomo guztiak lokalizatu ditugu.
3,7 δ	hirukotea	2	
2,7 δ	hirukotea	2	
2,4 δ	singletea	1	

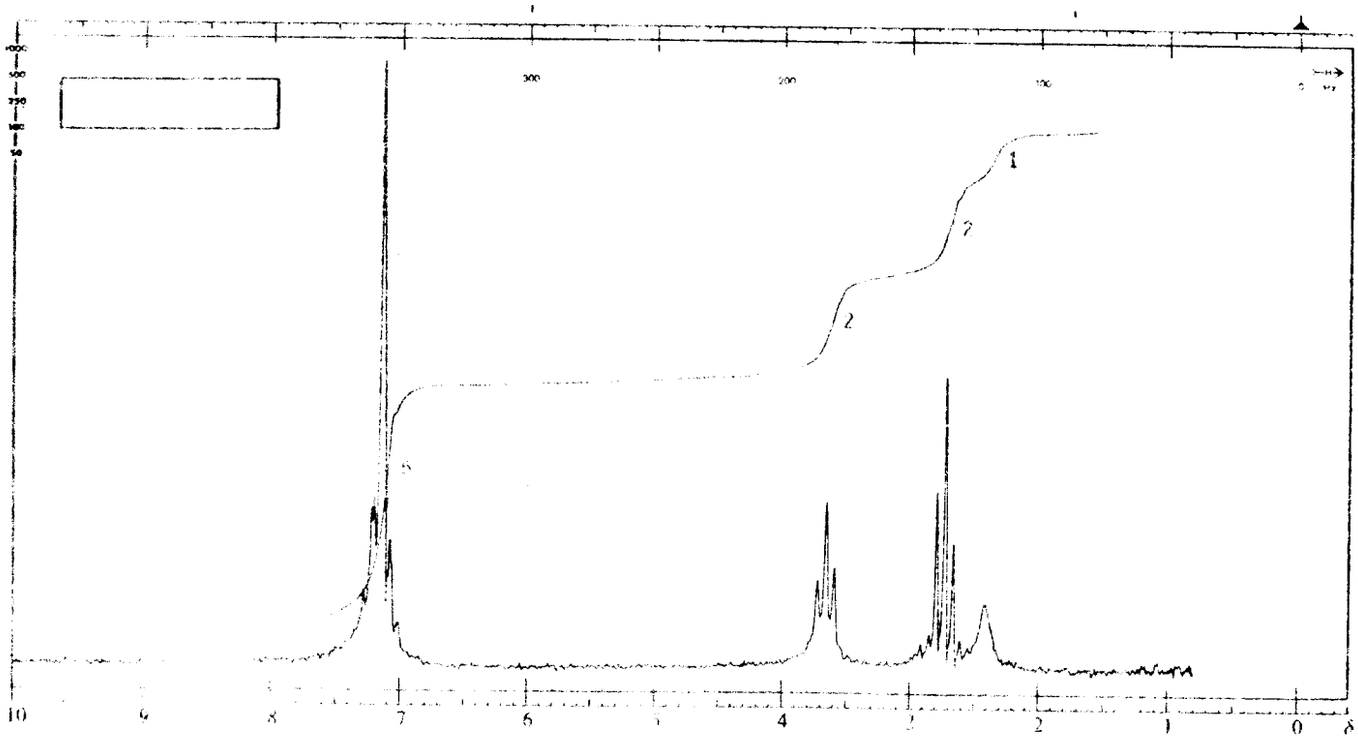
* 7,2 δ lerrakuntza eta 5 integrazioa duen anizkotea, eraztun aromatikoek erresonatzen duen zonan dagoenez, eta IG-zko espektrua kontutan harturik suposa daiteke zuzenki, eraztun aromatiko monoordezkatu bati dagokiola; monoordezkapena IG-an 700-750 cm^{-1}--tan agertzen diren bi absortzioek baiezten dute.

* 3,7 δ lerrakuntza eta 2 integrazioa duen hirukotea metileno bati dagokiola suposa daiteke eta gainera, anizkoiztasuna dela kausa, beste metileno bati dagoela akoplatuta ere bai. 6-1.taula begiratzen badugu lerrakuntza hau $-CH_2-O-$ motatako etilenoei dagokiola ikusiko dugu.

* 2,7 δ lerrakuntza eta 2 integrazioa duen hirukotea aurrekoan aipatutako arrazoi berdinarengatik metileno bati akoplatuta dagoen metileno bati dagokiola suposa daiteke. Metileno hau, aurrekoarekin akoplatuta dagoela suposatzen ez gara oso oker ibiliko. 6-1.taulan begiratzen badugu lerrakuntza hau fenilo bati lotuta-

Ezaugarriak	likidoa, T_i = 219°C
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_8H_{10}O$
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4; TMS); IG(film likidoa)

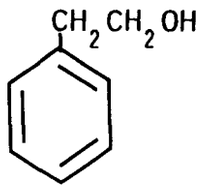




ko metilenoari dagokiola ikusiko dugu.

* 2,4 δ lerrakuntza eta 1 integrazica duen seinaleak hidroxiloen hidrogenoek ematen duten seinaleen itxura du, hau da tontor kamutsa eta zabalaska. Beraz, hidroxilo baten hidrogenoari dagokiola esan daiteke, ados dagoena IG-zko espektruarekin ados dagoena.

Azaldutakoaren arabera egitura posible bakarra dago:



5.- 5.Irudiko espektruak dituen konposatuaren egitura eman. **PM**=185 4, bromoa du, eta ez nitrogeno edo sufrerik.

Ez **IG**-zko espektruak ez eta **EMN**-zko espektruak ez digute informazio handirik ematen. Kasu hauetan tanteatuz aurkitzen ohi da konposatuaren egitura. Gure kasuan bi hatz oso garrantzitsu dauzkagu, **M**-a eta bromoa duela jakitea. Honela bada, konposatuaren egitura aurkitzeko bi faktore hauekin jokatu beharko dugu.

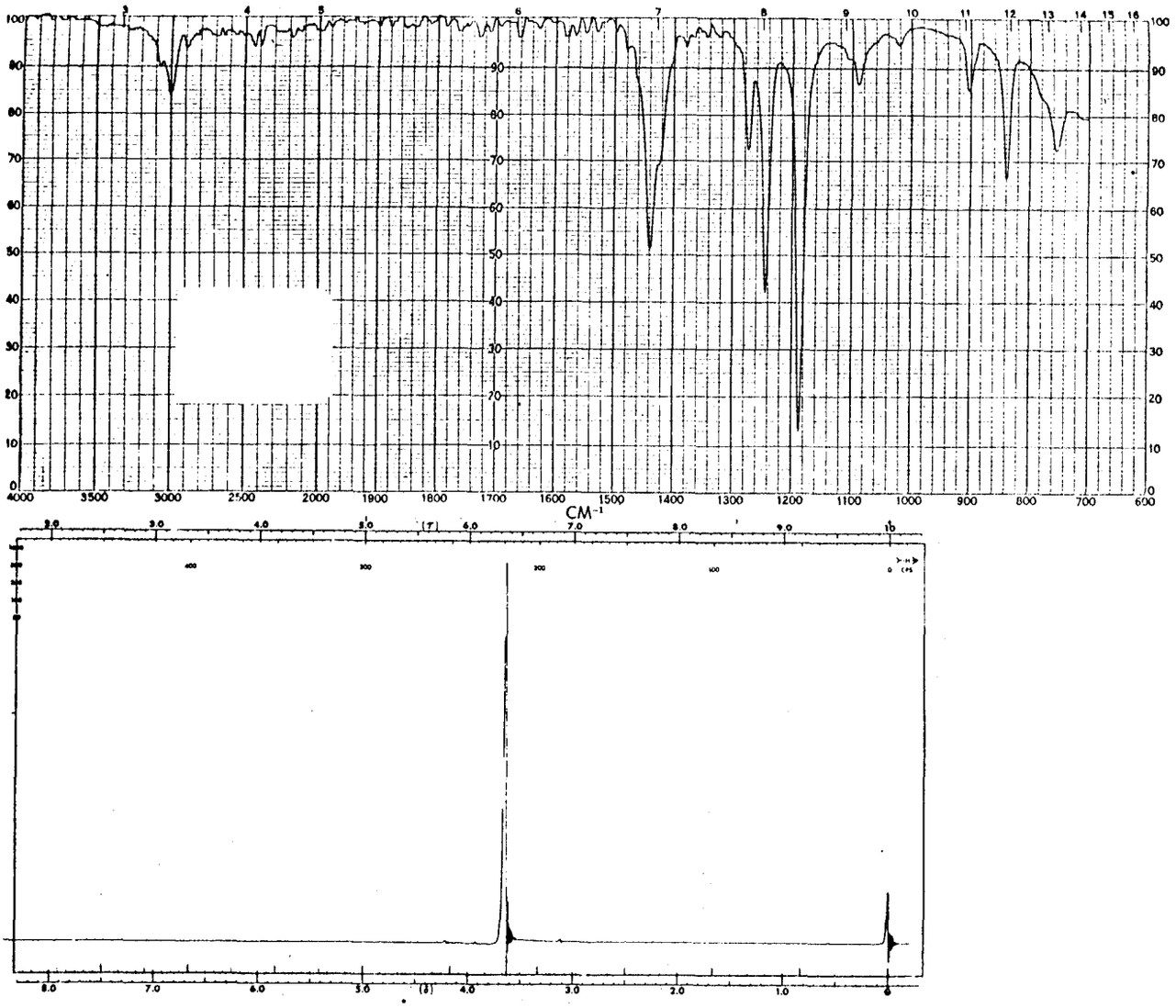
Egitura posiblea	**M-a**	**gutxi gora beherako lerrakuntza**
(1) CH_3Br	95	2,30 δ (1)
(2) CH_2Br_2	174	4,9 δ (2)
(3) $BrCH_2CH_2Br$	186	3,30 δ (1)

(1) 6-1.taula

(2) Shoolery-ren formula.

(3) egitura ados dago **M**-arekin eta baita ere **EMN**-zko espektruan dagoen lerrakuntzarekin.

Ezaugarriak	Ez du ez sufrerik ez ni[illegible]
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	185±4
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IR(CCl_4)



5.Irudia.

6.- 6.Irudikoespektrua duen konposatuaren egitura eman. Formula enpirikoa $C_7H_4NO_3Cl$.

Espektruak begiratzerakoan, badirudi, aurreko ariketan bezala, EMN-zkoak bederen, oso informazio gutxi ematen digutela. Baina kasu honetan ez da honela gertatzen, has gaitezen IG-zko espektruarekin.

* 1750 cm^{-1} ematen den absortzio bortitzak C=O talde baten presentzia salatzen du.

* 1600 cm^{-1} ematen den seinalean aromatikotasuna adierazten du, EMN-zko espektruak baieztatzen duena.

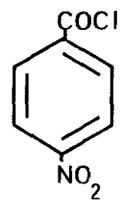
* 1550 cm^{-1} eta 1350 cm^{-1}-etan ematen diren absortzioak NO_2 taldearen absortzio tipikoak dira.

EMN-zko espektrua begiratzean, hasiera batean, protoi aromatikoen zonan singlete bat ikusten da, baina disolbatzailez aldatzen denean singletea laukote simetriko batean bihurtzen da. Honek eraztun bentzeniko para-biordezkatuaren seinale tipikoa da.

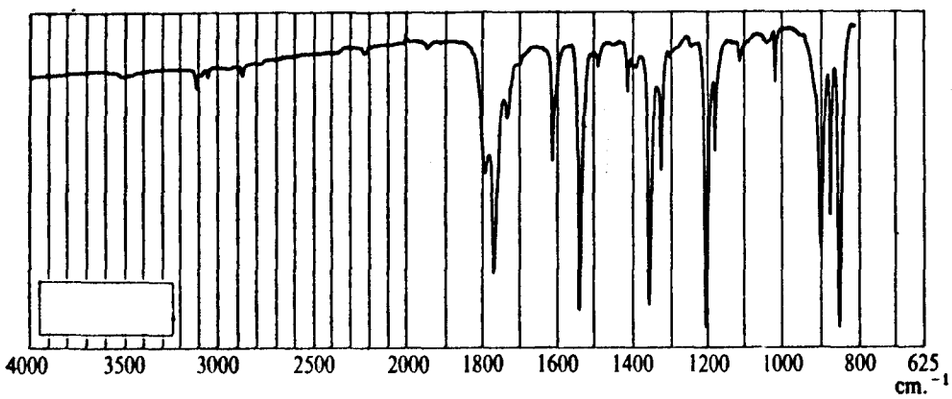
Ikusitakoaren arabera taldeok ditugu:

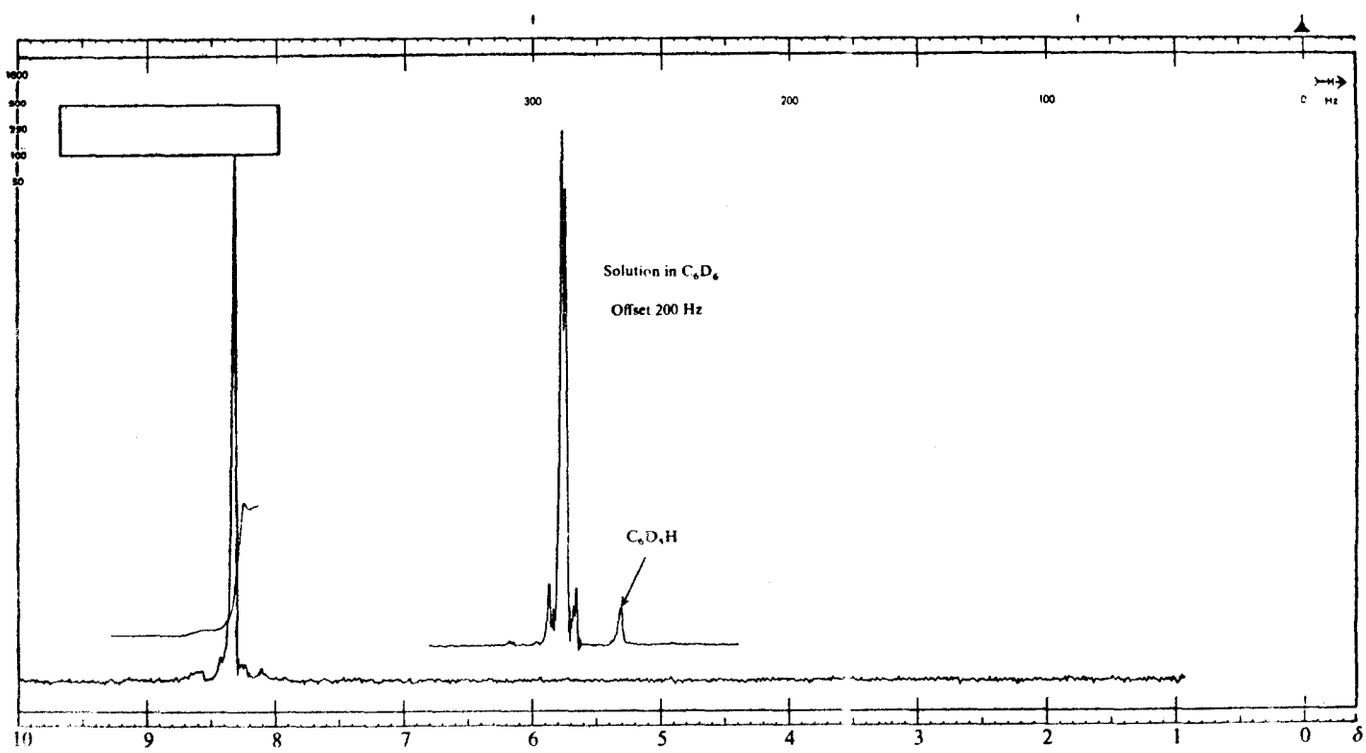
; $-NO_2$; $-C(=O)$ eta $-Cl$

hau espektruekin ados egoteko era bakar batean lotu daitezke



Ezaugarriak	Orratz horiak T_u= 75°C
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_7H_4NO_3Cl$
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4; C_6D_6, TMS); IG(CCl_4)





6.Irudia.

Bi ohar egin behar dira bukatu baino lehen.

1.- Azido-kloruroak IG-an 1800 cm^{-1}-tik gora absorbitzen ohi dute, eta beraz kasu atipiko baten aurrean gaude.

2.- CCl_4 -etan egiten denean EMN-zko espektrua singleten agertzea ez da oso harrigarria kontutan hartzen badugu $-NO_2$ eta -COCl taldeak antzeko eragina duten eraztun bentzenikoen protoien lerrakuntzan. (Ikus 6-5.taula).

7.- 7.Irudiko espektruak dituen konposatuaren egitura aurkitu. M 152 eta egindako analisiak emaitza hauek ematen ditu, C-%71,1, H-%7,9, S-%20,8.

Pisu molekularra eta elementuen portzentaia ematen digutenez berehalakoa da formula enpirikoaren kalkulua.

$$nC = \frac{152.0,711}{12} \simeq 9$$

$$nH = \frac{152.0,079}{1} \simeq 12 \qquad \text{Beraz, } C_9H_{12}S$$

$$nS = \frac{152.0,208}{32} \simeq 1$$

Honen ondorioz asegabetasun-maila zerau da:

$$\chi = \frac{2.9+2-12}{2} = 4$$

IG-zko espektrua begiratzen badugu bi absortzio dira aipagarri.

* 1900-1600 cm^{-1} tartean ematen den absortzio-tontor seriea, aromatikoen presentziaren ezaugarri dena. Hau ados dago asegabetasun-maila altuarekin.

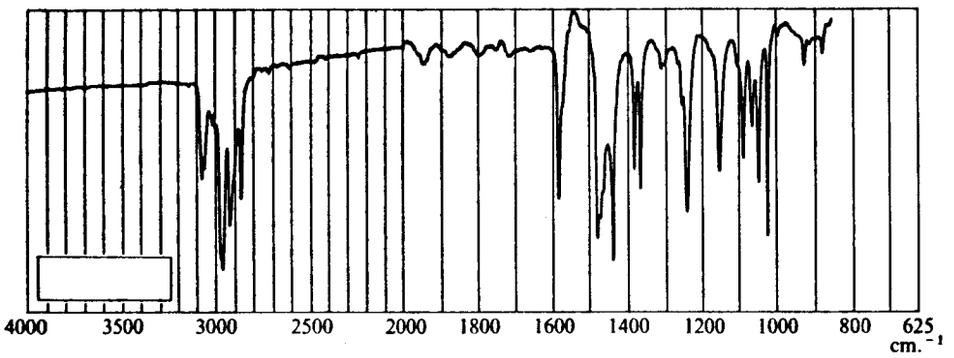
* 1350 cm^{-1}-etan ematen den absortzio-tontor bikoitza hau oso tipikoa da isopropilo taldearena.

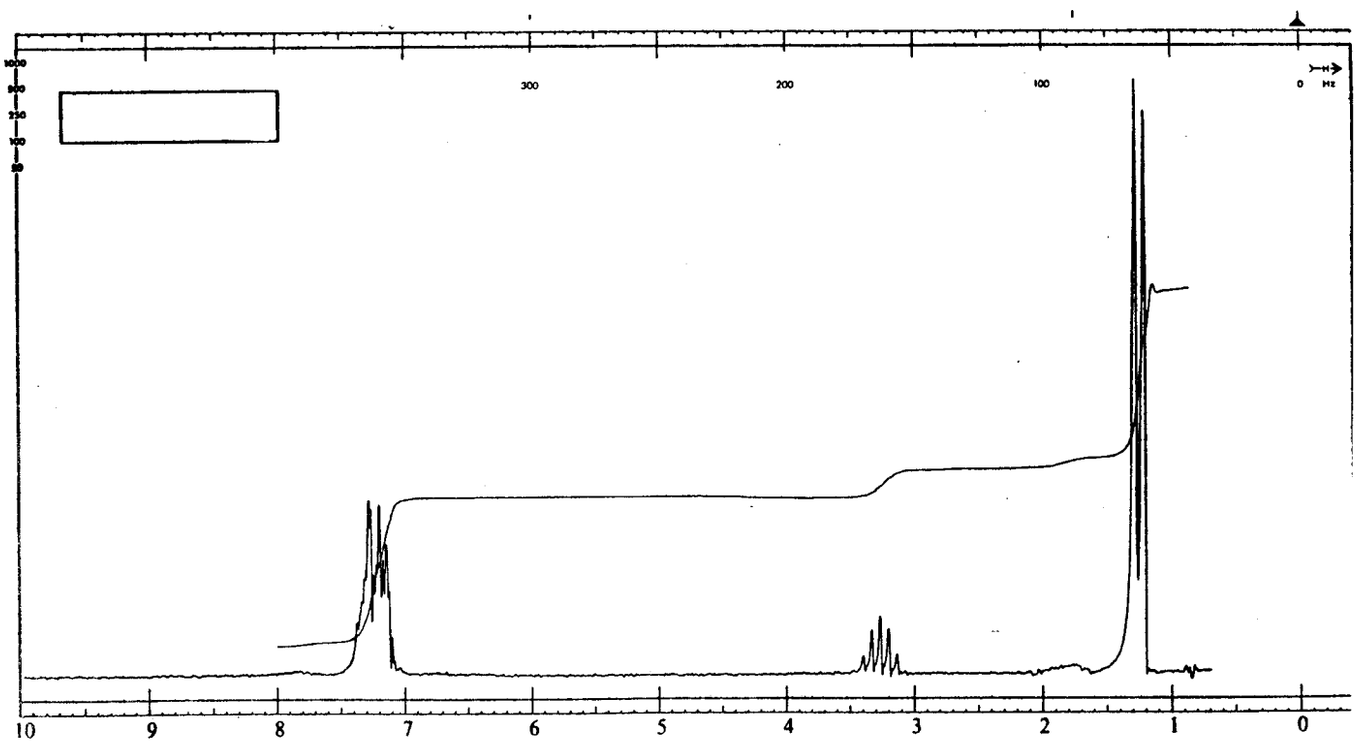
EMN-zko espektrua aztertzen badugu:

Lerrakuntza	anizkoiztasuna	integrazioa
7,3 δ	anizkotea	5
3,25 δ	bostekotea	1
1,2 δ	bikotea	6

3,25 δ-etan eta 1,2 δ-tan agertzen diren bi seinaleen anizkoitasuna aztertuaz AB_3 sistema tipiko bat osatzen dutela ikusten da. Sistema hau beste batzuren artean isopropilo taldeak sortzen du $(CH_3)_2CH-$, ados dagoena IG-zko espektruan ikusitakoarekin.

Ezaugarriak	Likidoa T_i= 207°C
Pisu Molekularra	152
Formula enpirikoa	
Analisia	C %71,1; H %7,9; S %10,8
Besterik	EMN(CCl_4, TMS); IG(CCl_4)

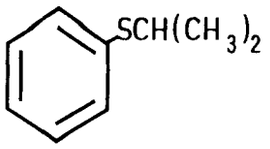




7.Irudia.

7,3 δ lerrakuntza eta 5 integrazioa duen anizkoteak protoi aromatikoen zonan erresonatzen du, beraz, bentzeno monoordezkatutzat jo dezakegu, IG-zko espektrua eta asegabetasun-maila kontutan harturik gainera.

Fenilo, isopropilo eta sufre bat dugunez hiru zatiok elkartzeko, eta emandako datuekin ados egoteko modu bakarra, behekoa da.



8.- 8.Irudiko espektruak dituen konposatuaren egitura eman **M**=72 analisia C=%66,7; H=%11,1

M-a eta analisiak emandako datuaz erraza da formula enpirikoa ezagutzea.

$$nC = \frac{72 \times 0,667}{12} \simeq 4$$

$$nCl = \frac{72 \times 0,111}{1} \simeq 8$$

$$nO = \frac{72 \times 0,222}{16} \simeq 1$$

Formula enpirikoa beraz C_4H_8O

Asegabetasun-maila

$$\chi = \frac{4.2+2-8}{2} = 1$$

IG-zko espektrua aztertuta absortzio aipagarri bakarra 1720 cm^{-1}-tan ematen dena da, hau zetonazko karboniloaren absortzio tipikoa da.

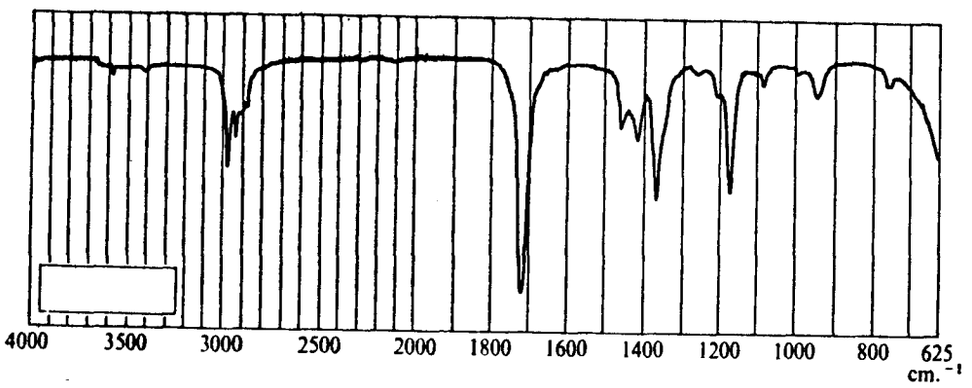
EMN-zko espektrua aztertuta:

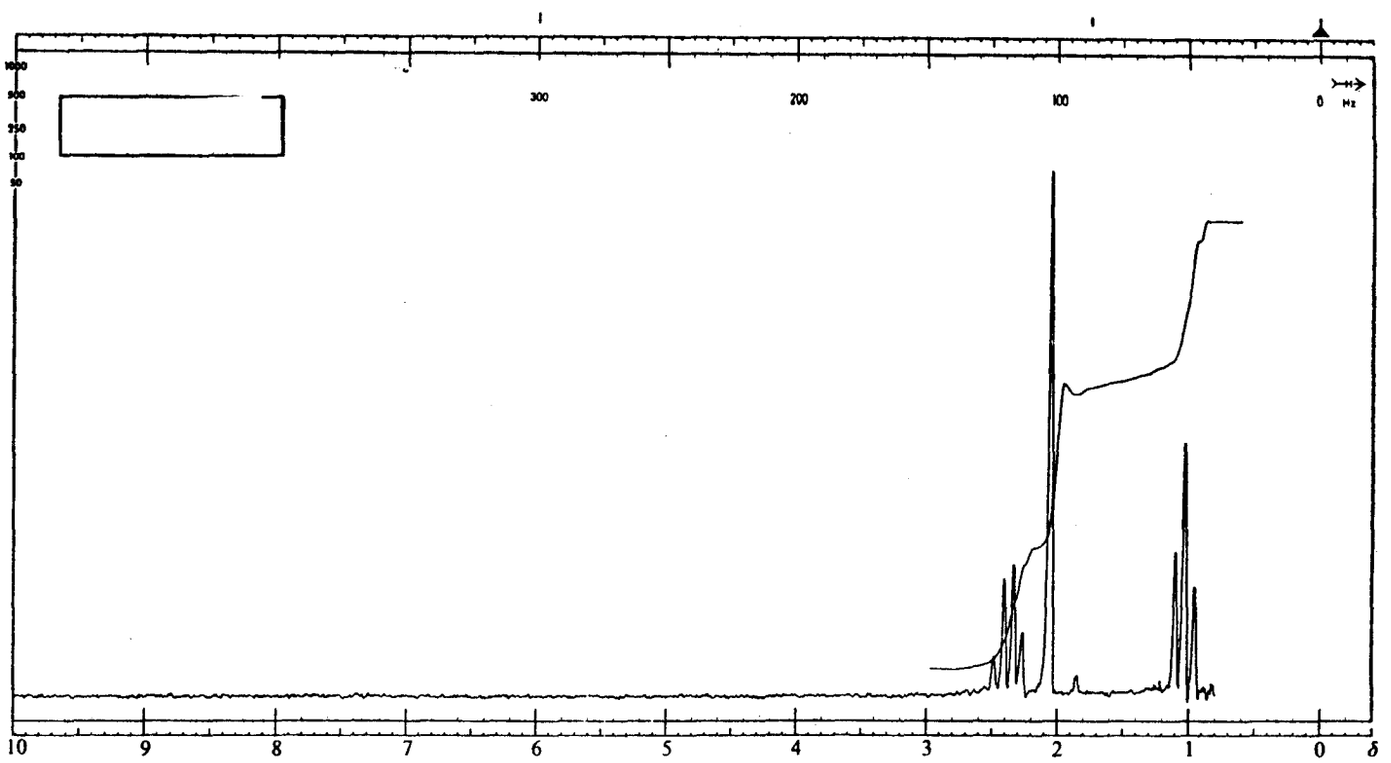
Lerrakuntza	anizkoiztasuna	integrazioa
2,35 δ	laukotea	2
2,1 δ	singletea	3
1,1 δ	hirukotea	3

2,35 δ eta 1,1 δ lerrakuntza duten seinaleak A_2X_3 sistema tipiko bat osatzen dute. Beste batzuren artean etilo taldeak ($-CH_2CH_3$) honelako sistema bat osatzen du. Bestalde, 2,35 δ lerrakuntza duen laukoteak, zetonazko karbonilo baten ondoan dagoen metileno talde bati dagokion lerrakuntza tabulatuekin ados dago (ikus 6-1.taula). Beraz, zetonazko karbonilo bati lotuta dagoen etilo talde bat dugula ez legoke oker suposatzea.

2,1 δ lerrakuntza eta 3 integrazioa duen singleten aldamenean protoirik ez duen metilo talde bati dagokiola zihurtu daiteke. Bestalde, 6-1. taula begiratzen badugu, zetonazko karbonilo bati lotuta dagoen metilo taldeari gutxigorabehera 2,1 δ lerrakuntza dagokiola ikusiko dugu.

Ezaugarriak	Likidoa T_i= 80°C
Pisu Molekularra	72
Formula enpirikoa	
Analisia	C %66,7; H %11,1
Besterik	EMN(CCl_4, TMS); IG(film likidoa)





8.Irudia.

Honen ondorioz, zetonazko karbonilo bati lotutako metiloa dela esatea zuzen dateke.

Laburtuz, problema konposatuaren egitura behekoa da:

$$CH_3CO\ CH_2CH_3$$

9.- 9.Irudiko espektruak dituen konposatuaren egitura eman. Konposatuak 135-ko M-a du eta bromoa du.

Konposatuaren pisu molekular baxua dela eta bromo-atomo bakarra izan dezake. Pisu molekularrari bromo-atomo baten pisua kentzen badiogu, beste elementuek osa dezaketen pisua izango dugu,

$$B-P = 135 - 80 = 55$$

55 pisua molekularra, dauden karbono-atomo, hidrogeno-atomo eta beste heteroatomo posibleen pisuen batura da. Bestalde, EMN-zko espektruan integrazioaren bidez hidrogeno-atomoak kontatzen baditugu, 7 ditugu gutxienez. Honela bada, karbono-atomo eta beste heteroatomo posible 48-ko pisua dagokie.

Lan-hipotesi bezala bromoa ezik beste heteroatomorik ez dagoela. Orduan formula enpiriko hurrengoa izango da:

$$C_4 H_7 Br$$

Asegabetasun-maila orduan:

$$x = \frac{2.4+2-1-7}{2} = 1$$

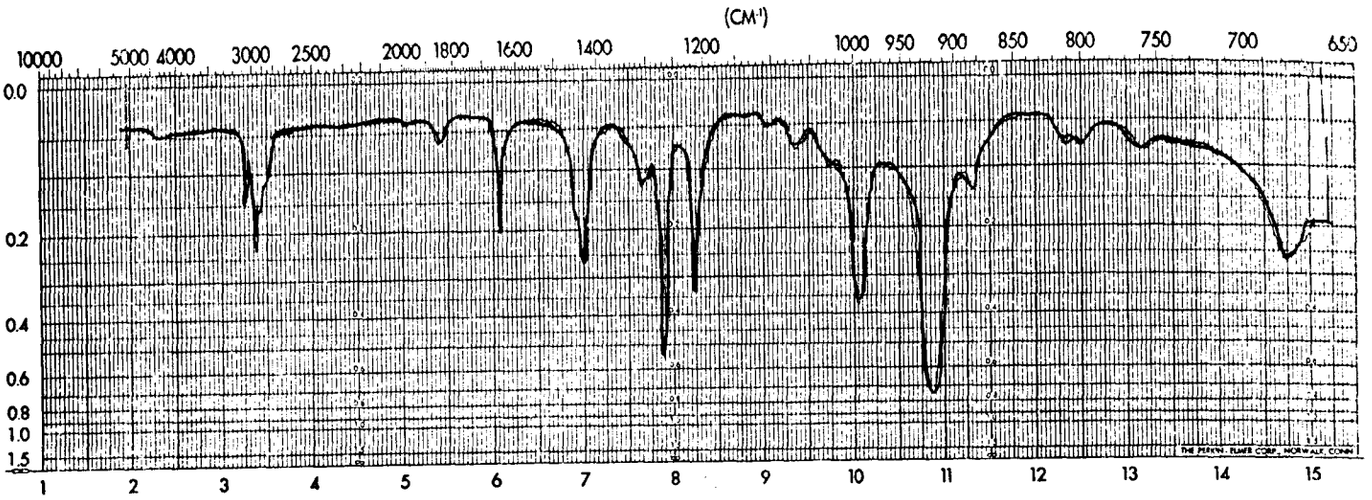
Asegabetasun-maila hau lotura bikoitz bati edo ziklo bati dagokio.

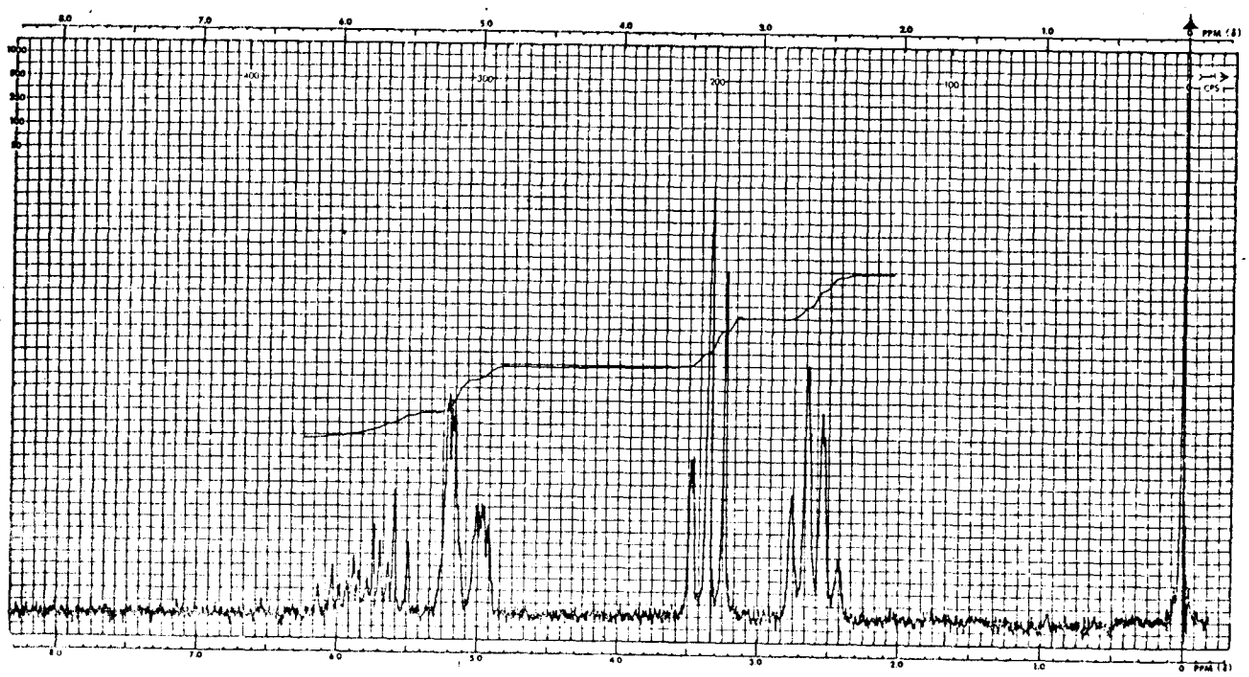
IG-zko espektrua aztertuta lehen begirada batean, 3000 cm^{-1}-tik gora ikusten den absortzioa da aipagarri, 3080 cm^{-1} ikusten dena,adibidez, CH_2= talde baten presentzia sala dezake.

EMN-zko espektrua aztertuta,

Lerrakuntza	anizkoiztasuna	integrazioa
5,75 δ	anizkotea	1
5,10 δ	anizkotea	2
3,35 δ	hirukotea	2
2,60 δ	laukotea	2

Ezaugarriak	Bromoa du
Pisu Molekularra	135
Formula enpirikoa	
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4, TMS); IG(CCl_4)





9.Irudia.

Seinale hauek aztertzen baditugu, metilorik ez dagoela molekulan ohartzen gara. Bestalde, 5,75 δ eta 5,10 δ-tan erresonatzen duten protoiek lotura bikoitzetako protoiek erresonatzen duten zona berean erresonatzen dute. Integrazioak, lotura bikoitz monoordezkatua izan daitekeela adierazten du. Bestalde, IG-az mintzatzerakoan aipatutakoa gogoratuz, eta metilo taldeen ezaz ohartuz CH_2=CH- taldea izan dezakegula zihurtzat jo daiteke.

3,25 δ lerrakuntza duten bi protoiak ikusiaz, anizkoiztasuna dela eta beste metileno talde desberdin bati lotuta dagoen metilenoa dela esan daiteke. Eta gainera, lerrakuntza dela eta bromo-atomoari lotuta dagoela baiezta daiteke (Ikus 6-1.taula).

2,60 δ lerrakuntza duten bi protoiak, orain arte aipatutakoaren arabera, metileno talde bati bakarrik lepora dakizkioke.

Honela, esandakoaren ondorioz egitura posible bakarra hauxe da:

$$CH_2 = CHCH_2CH_2Br$$

10.-

10.Irudiko espektruak dituen konposatuaren egitura eman $C_6H_{10}O_3$

Asegabetasun maila zera izango da:

$$\chi = \frac{2.6+2-10}{2} = 2$$

IG-zko espektrua aztertuta bi karbonilo talde desberdin ikusten dira eta ez da hidroxilorik ikusten.

EMN-zko espektrua aztertuta.

	Lerrakuntza	anizkoiztasuna	integrazioa
Protoi guztiak lokalizatuta ditugu	4,2 δ	laukotea	2
	3,5 δ	singletea	2
	2,15 δ	"	3
	2,25 δ	hirukotea	3

4,2 δ eta 1,25 δ lerrakuntza duten seinaleak elkarrakoplatuta daude eta osatzen duten A_2X_3 sistema dela eta $-CH_2CH_3$ taldea dela esan daiteke. Bestalde metileno taldearen erresonantzia baxuak oxigeno bati lotuta dagoela adieraz dezake. Beraz, $-OCH_2CH_3$ taldea dugu. Bi protoi-motaon akoplamendu-konstanteak neurtuaz berdinak direla ikusten da.

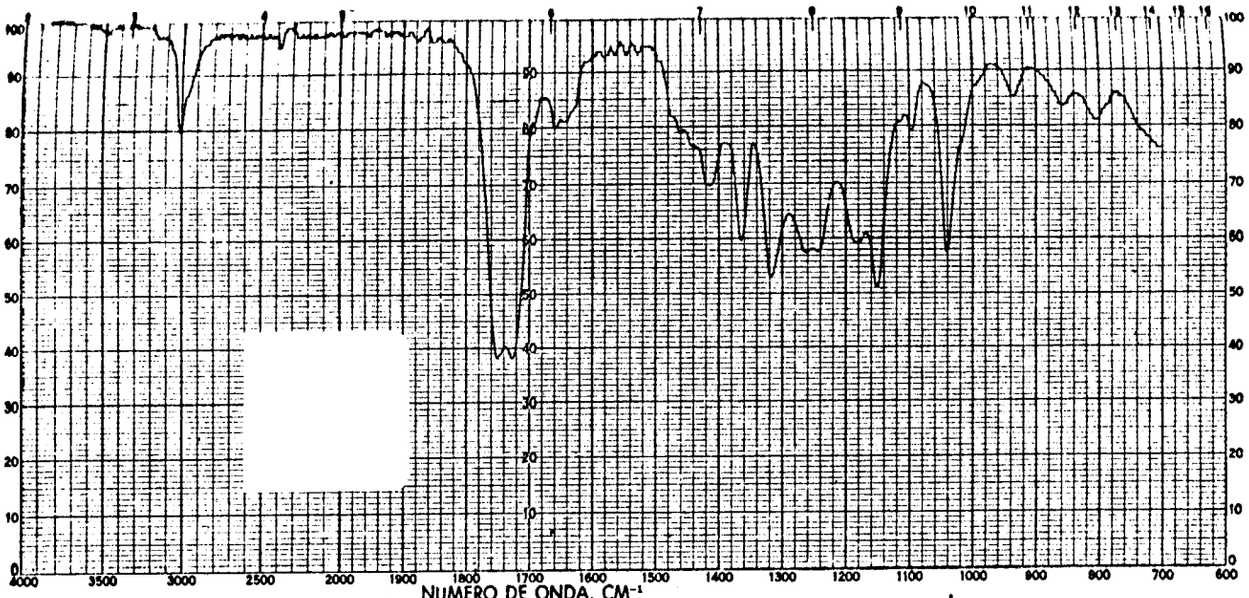
3,5 δ lerrakuntza eta 2 integrazioa duen singletea aldamenean protoirik ez duen metileno bati dagokioke.

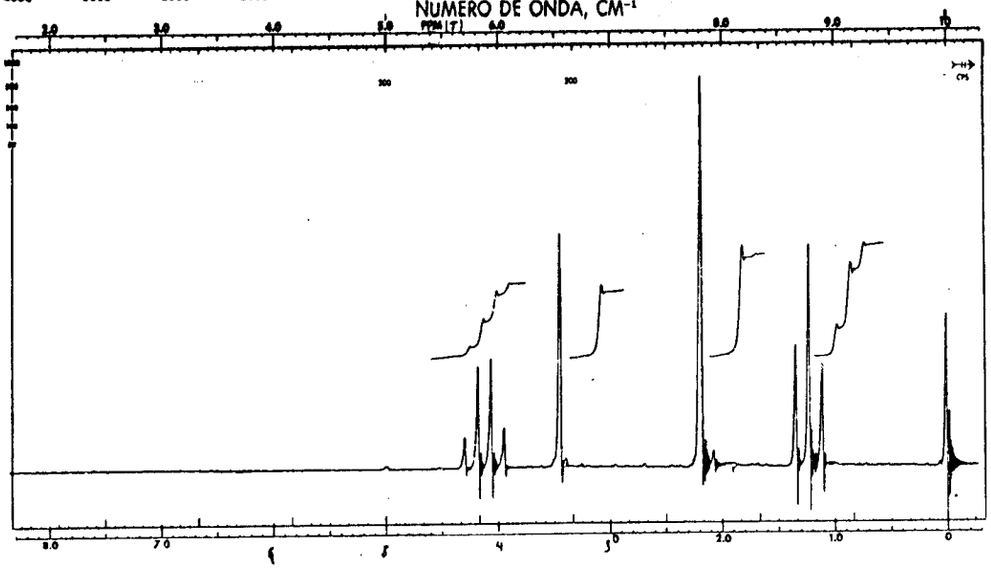
2,15 δ lerrakuntza eta 3 integrazioa duen singletea aldamenean protoirik ez duen metilo talde bati dagokizkioke.

Laburtuz, zatiok ditugu:

$$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}- \; ; \quad -\overset{O}{\overset{\|}{C}}- \; ; \quad -OCH_2CH_3 \; ; \quad -CH_2- \; ; \quad CH_3-$$

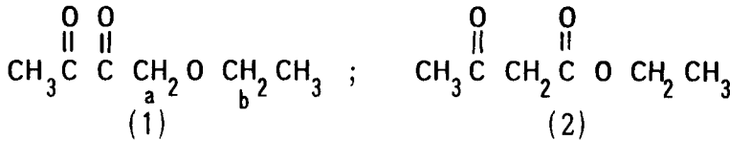
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_6H_{10}O_3$
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4, TMS); IG(film likidoa)





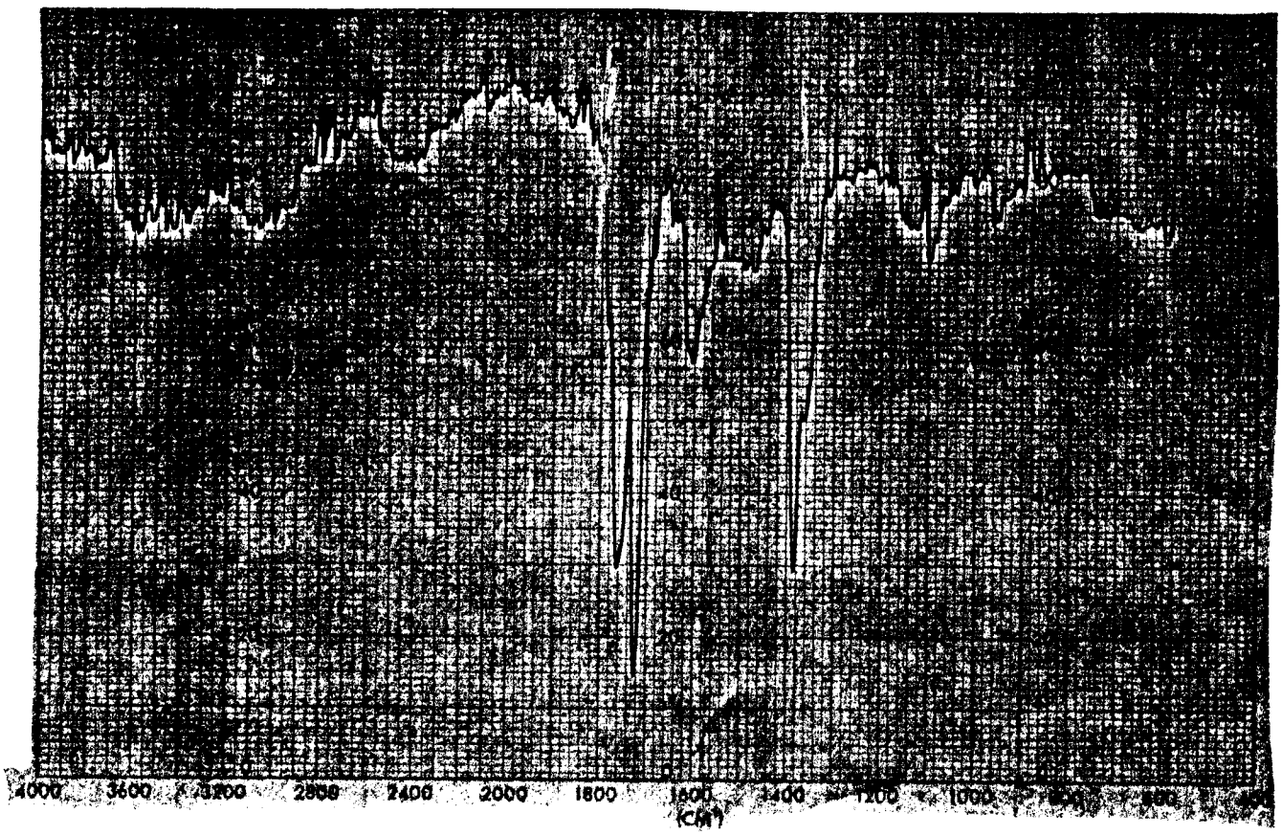
10.Irudia.

Hauekin egiturok osa daitezke:



(1) egiturak 3,8-4,5 δ zonan lau protoien lerrakuntza exijituko luke, (singlete bat a-rentzat eta laukote bat b-rentzat) baina zona horretan bi protoiri dagokion seinalea besterik ez da ikusten beraz (1) egitura bazter dezakegu. (2) egiturak, aldiz, baldintza guztiak betetzen ditu.

Ezaugarriak	Ftalimidaren deribatua da.
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_{27}H_{21}N_3O_3$
Analisia	
Besterik	EMN(a:$CDCl_3$,TMS; b:$CDCl_3$-DCl,TMS); IG($CHCl_3$)

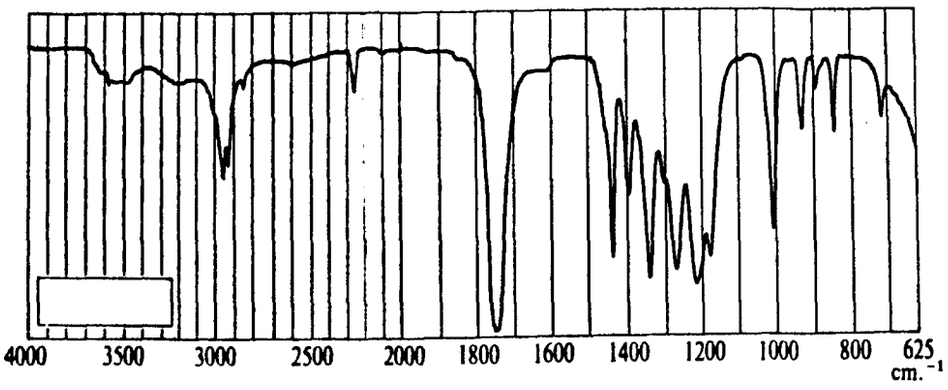


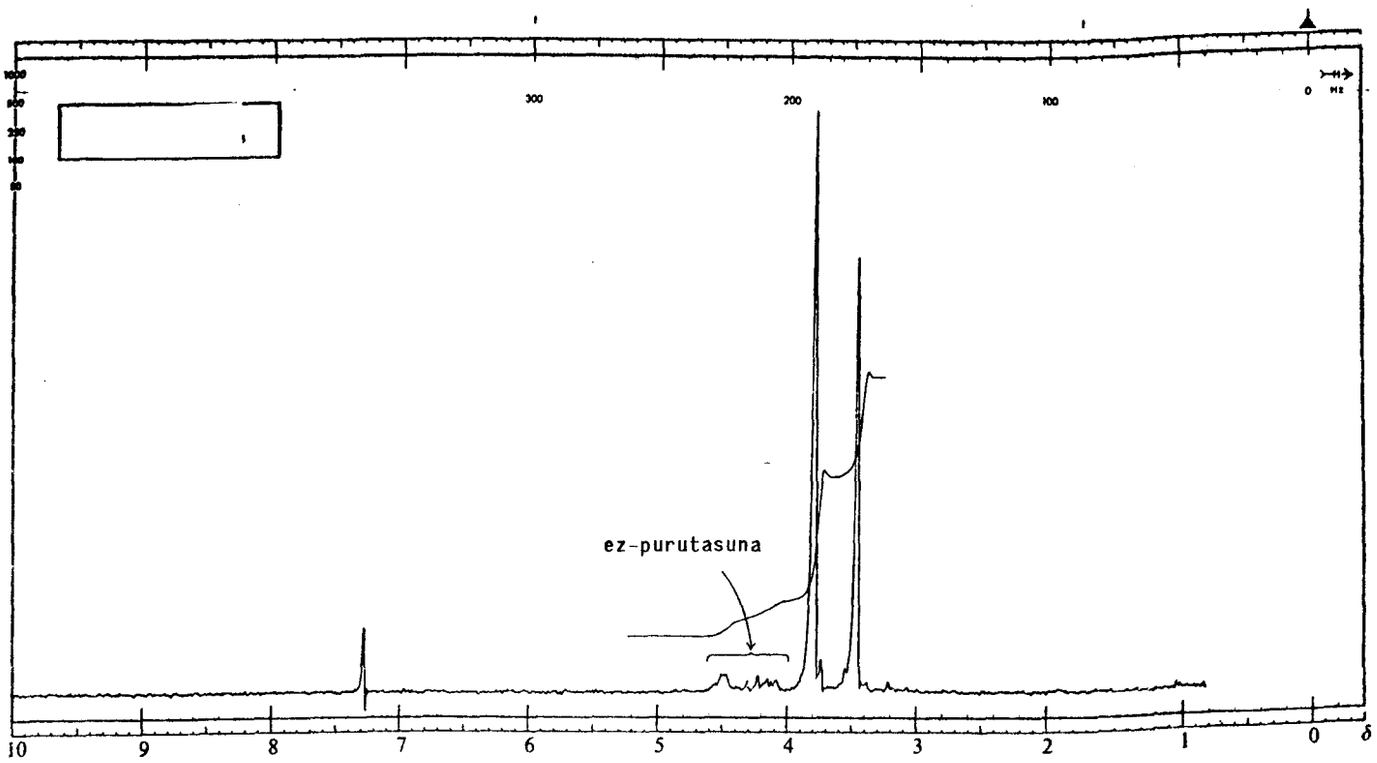
11.Irudia.

a
1200Hz
1000
800
400
200
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0

b
1200Hz
1000
800
400
200
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0

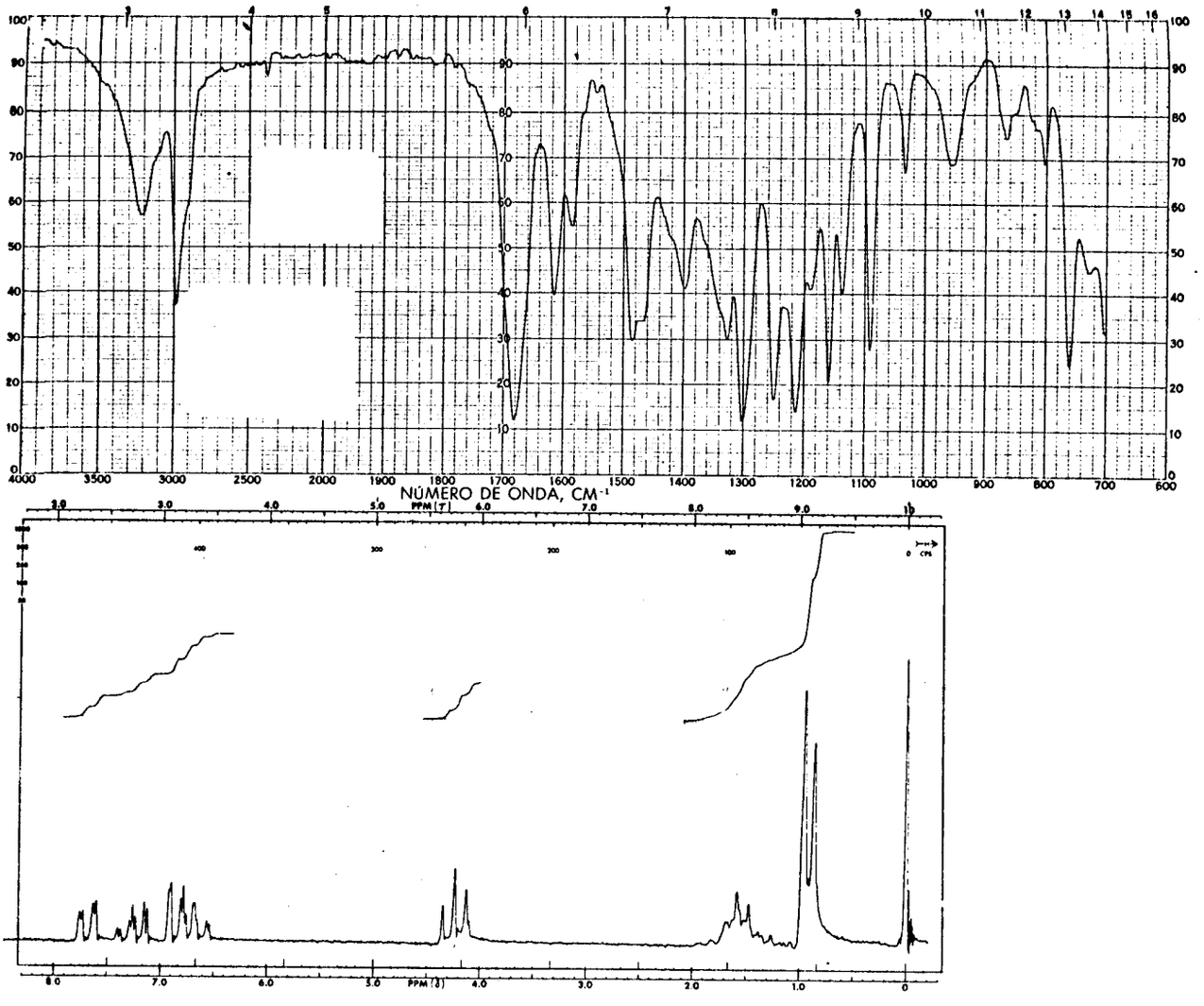
Ezaugarriak	Likidoa T_i = 200°C
Pisu Molekularra	99
Formula enpirikoa	
Analisia	C %48,5; H %5,1; N %14,8
Besterik	EMN($CDCl_3$,TMS); IG(film likidoa)





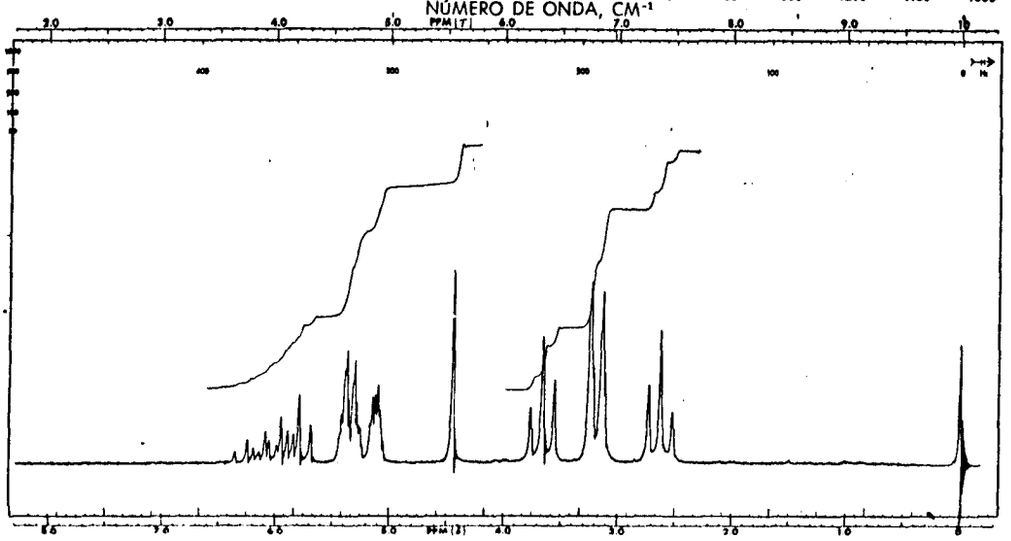
12.Irudia.

Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_{12}H_{16}O_3$
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(film likidoa)



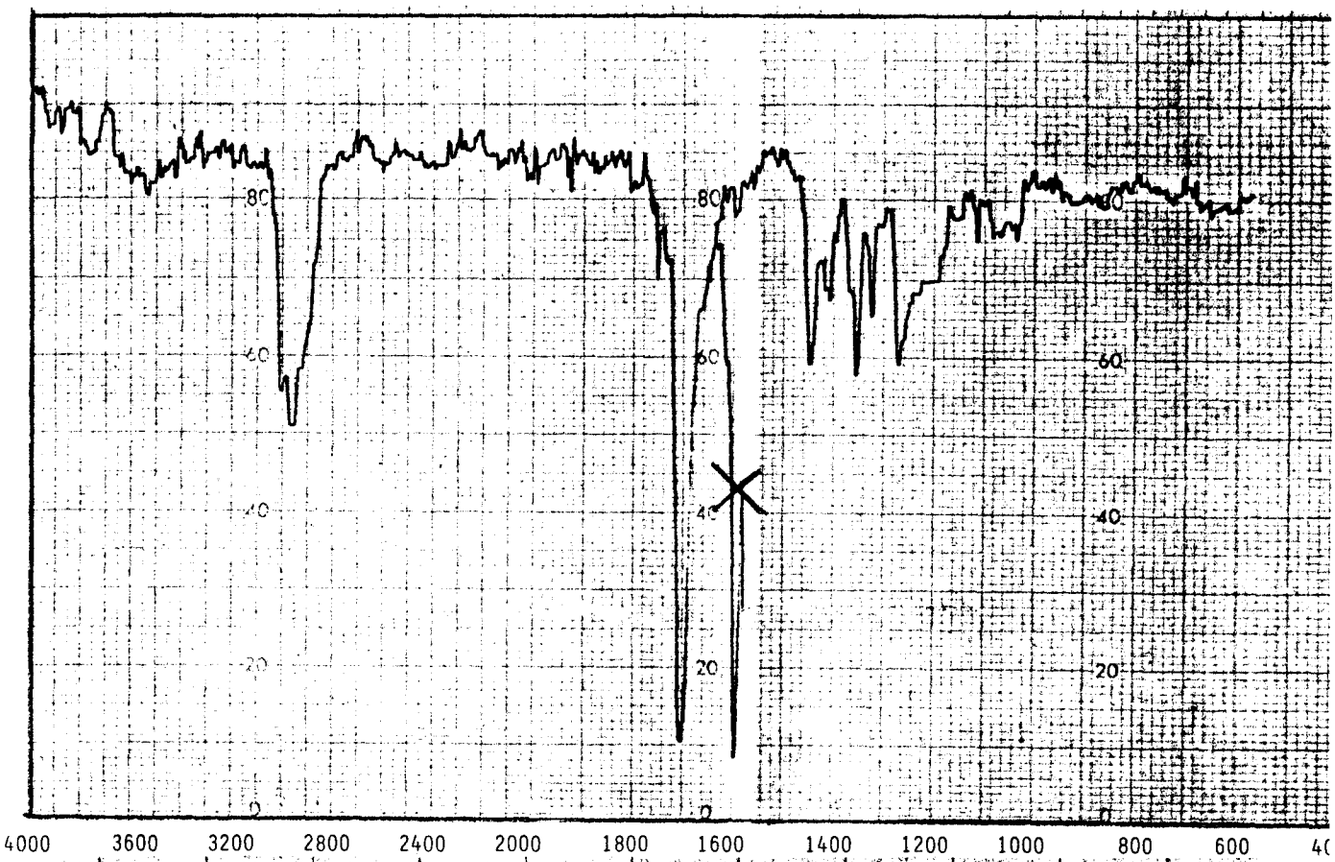
13.Irudia.

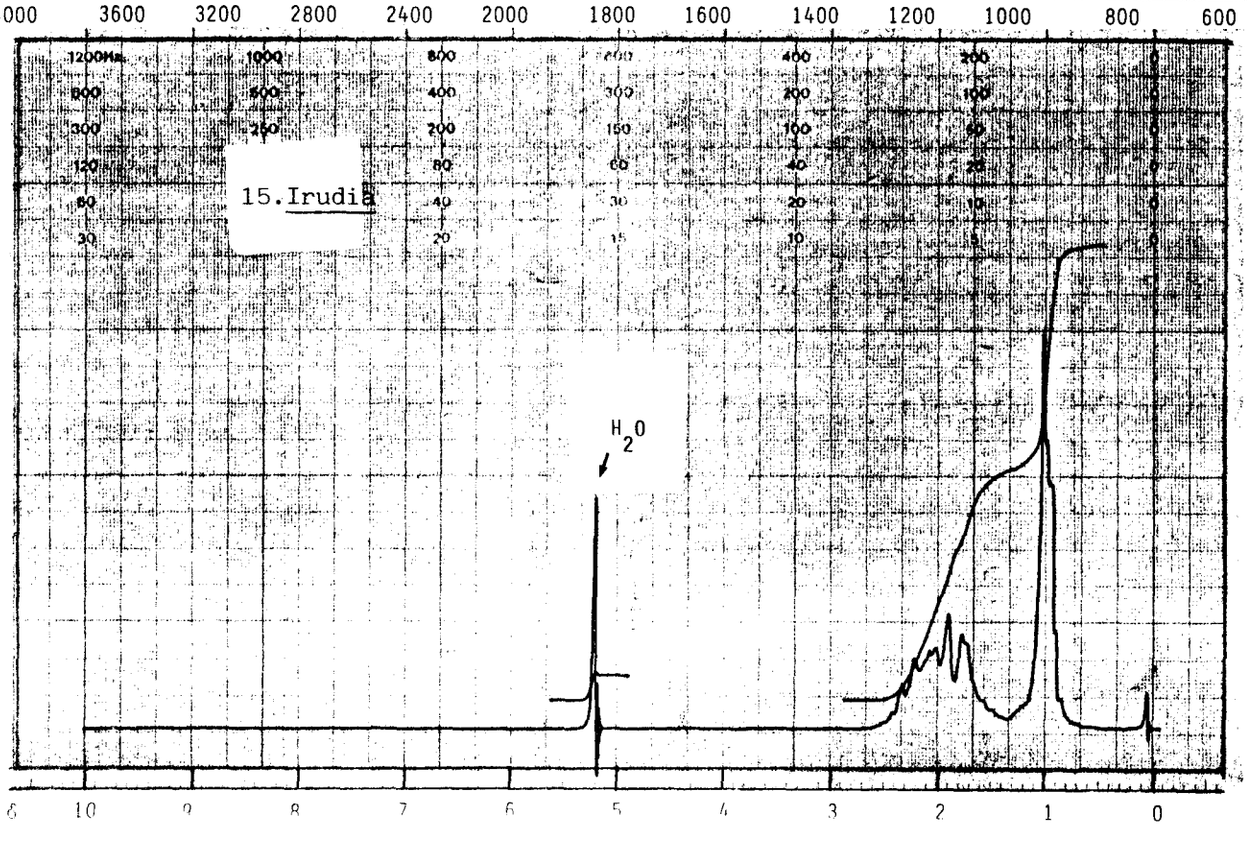
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_8H_{15}NO$
Analisia	
Besterik	EMN(garbia,TMS); IG(film likidoa)



14.Irudia.

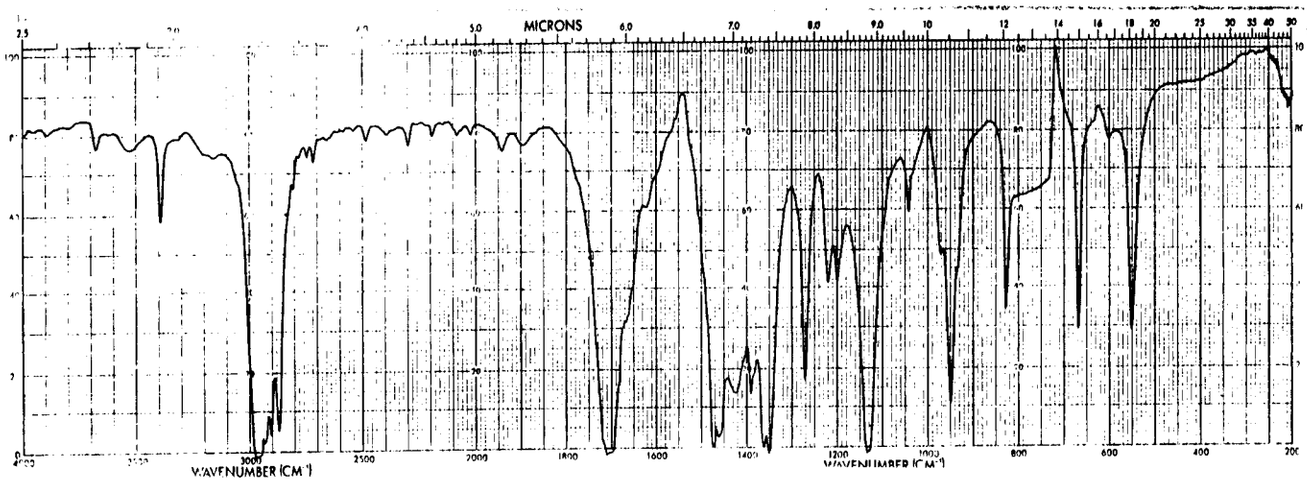
Ezaugarriak	Oxigenoa du
Pisu Molekularra	126
Formula enpirikoa	
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

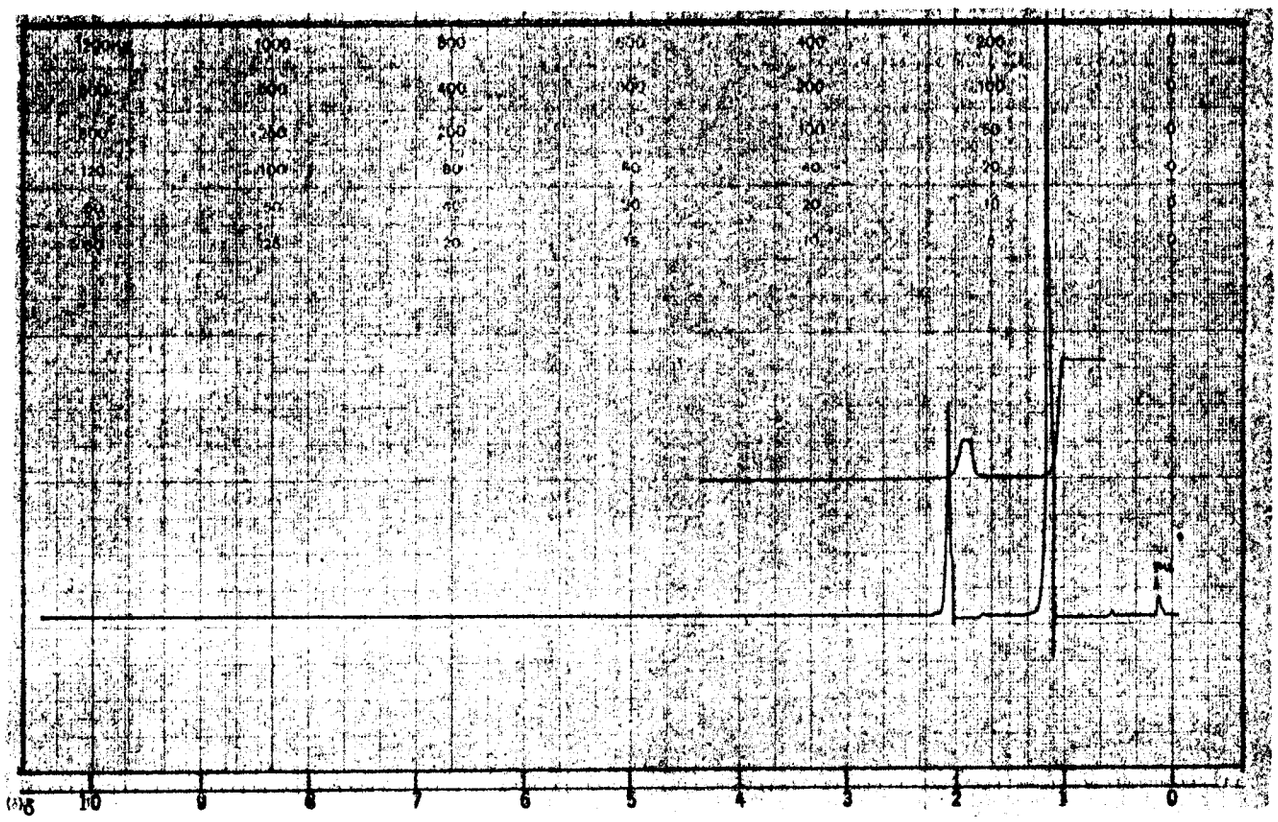




15.Irudia

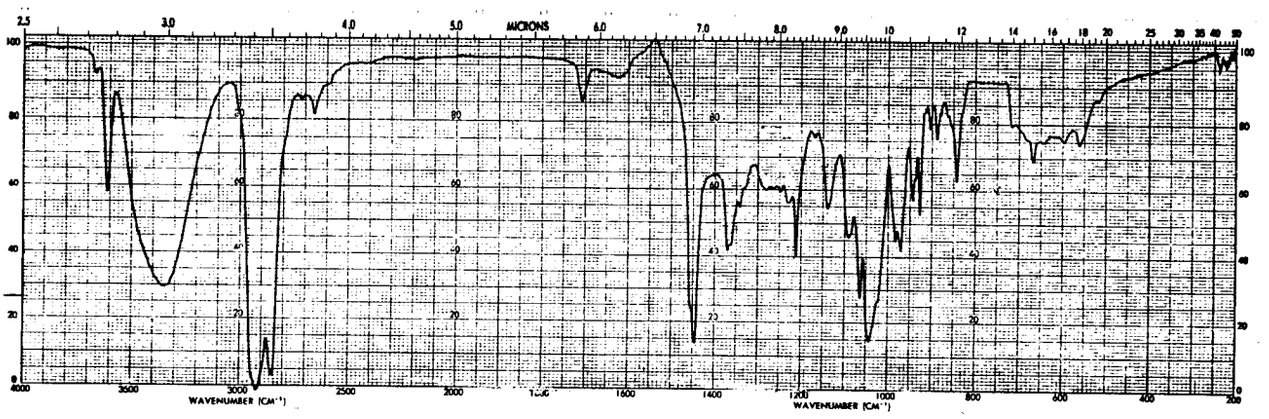
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_6H_{12}O$
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

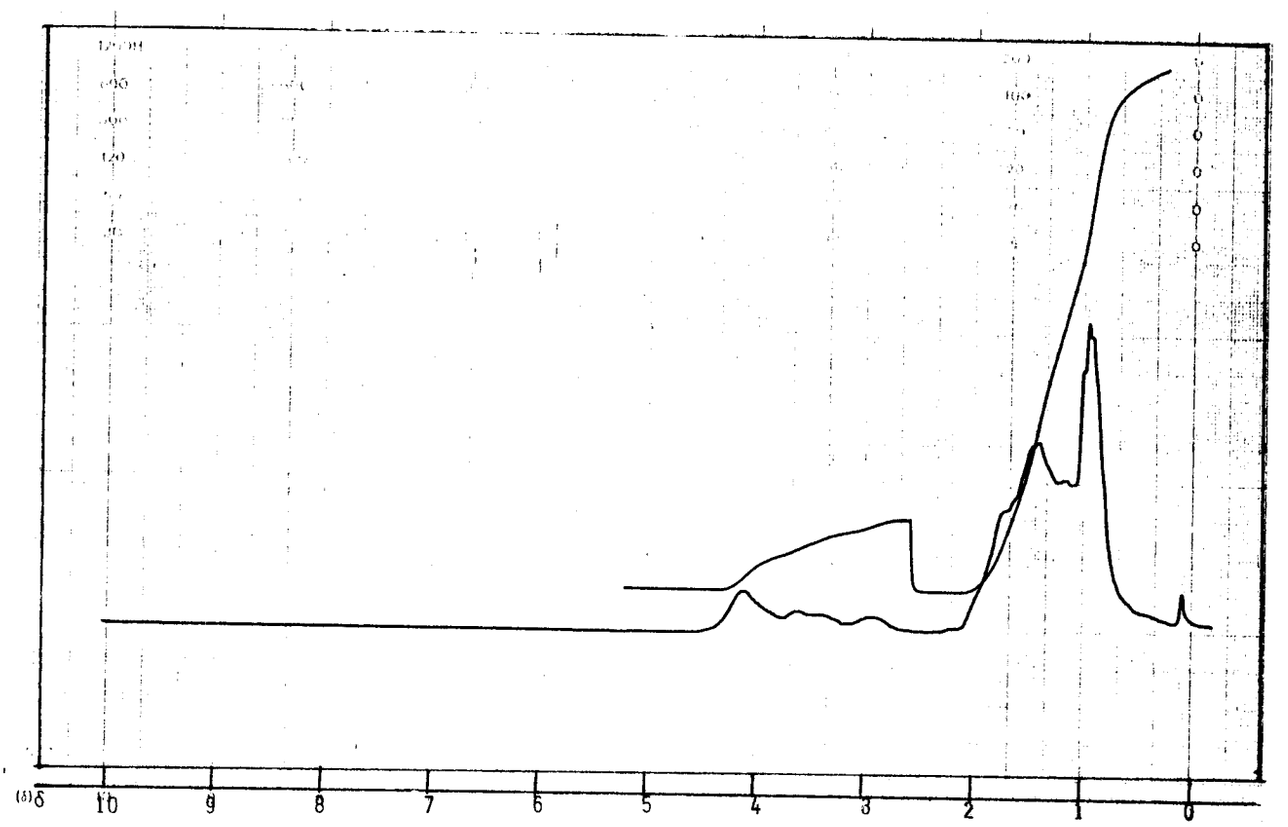




16.Irudia.

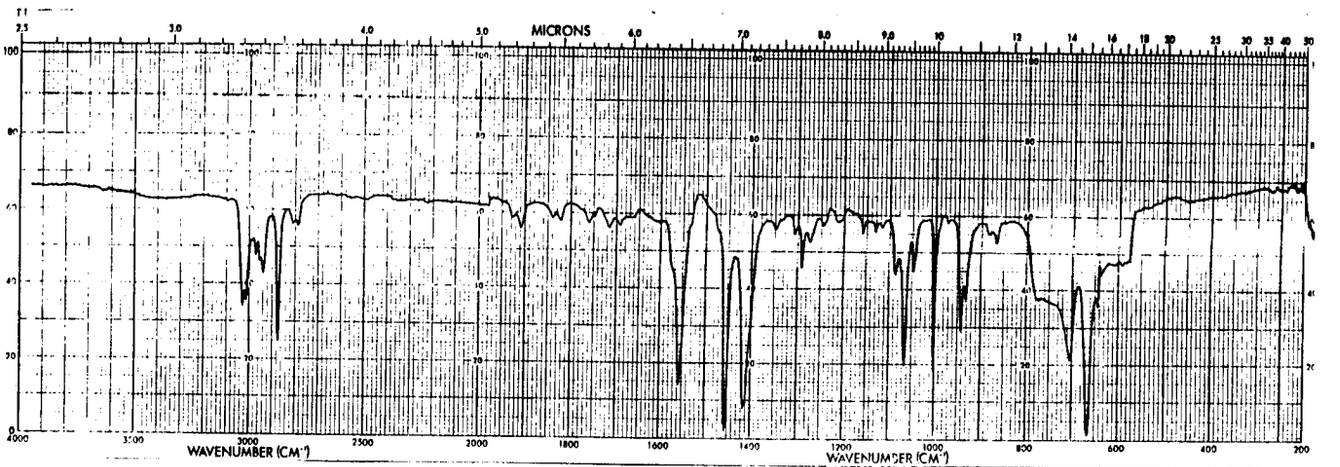
Ezaugarriak	Likidoa
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_7H_{14}O$
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

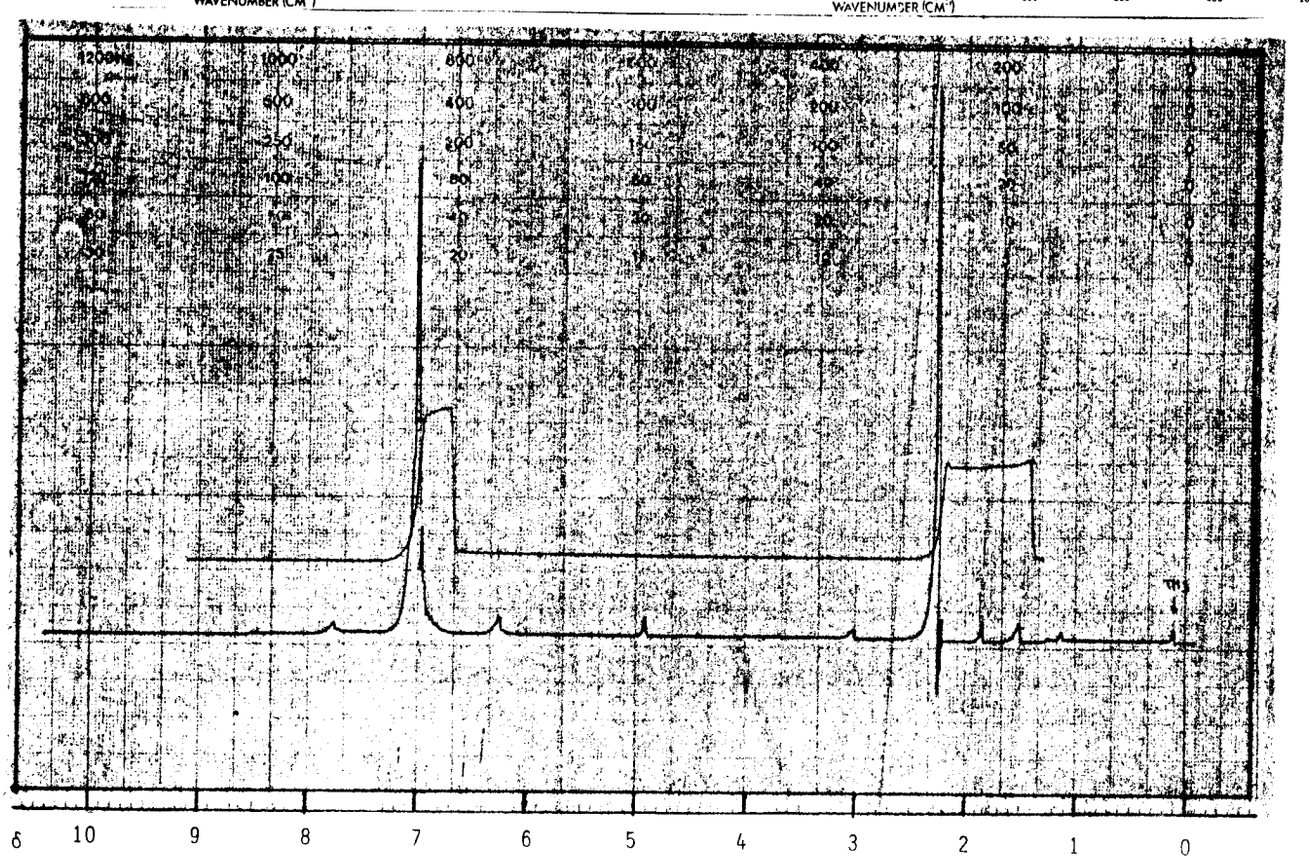




17.Irudia.

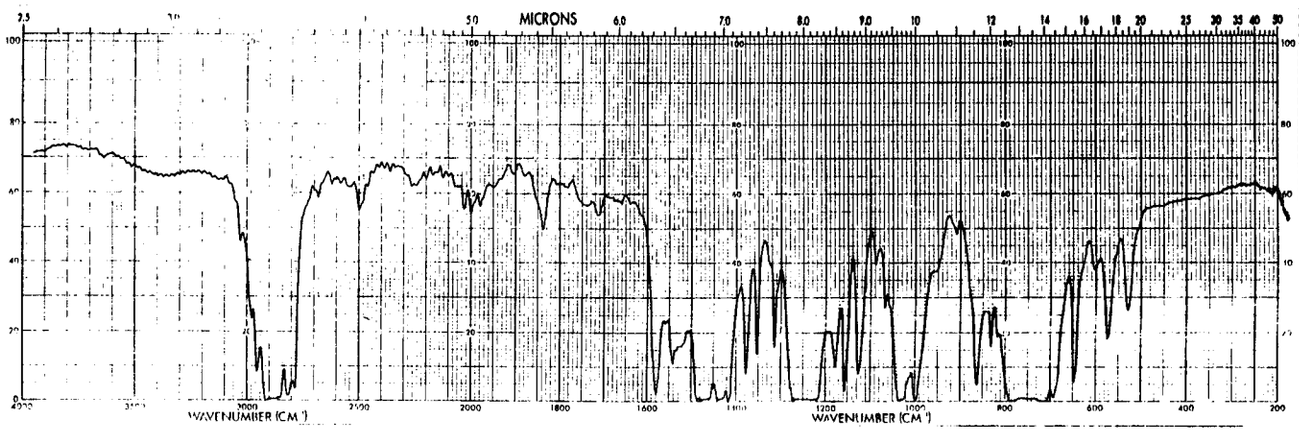
Ezaugarriak	Usain txarreko likidoa, sufrea du.
Pisu Molekularra	124
Formula enpirikoa	
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

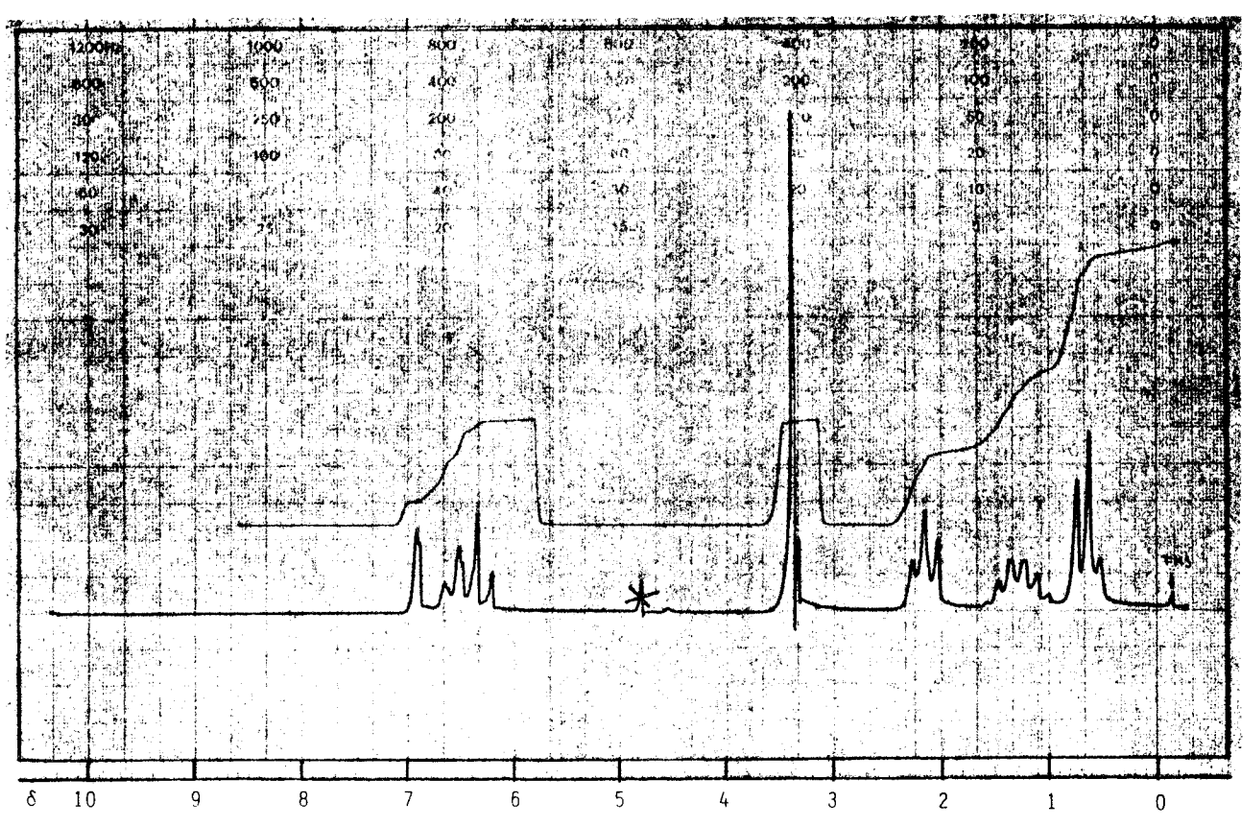




18.Irudia.

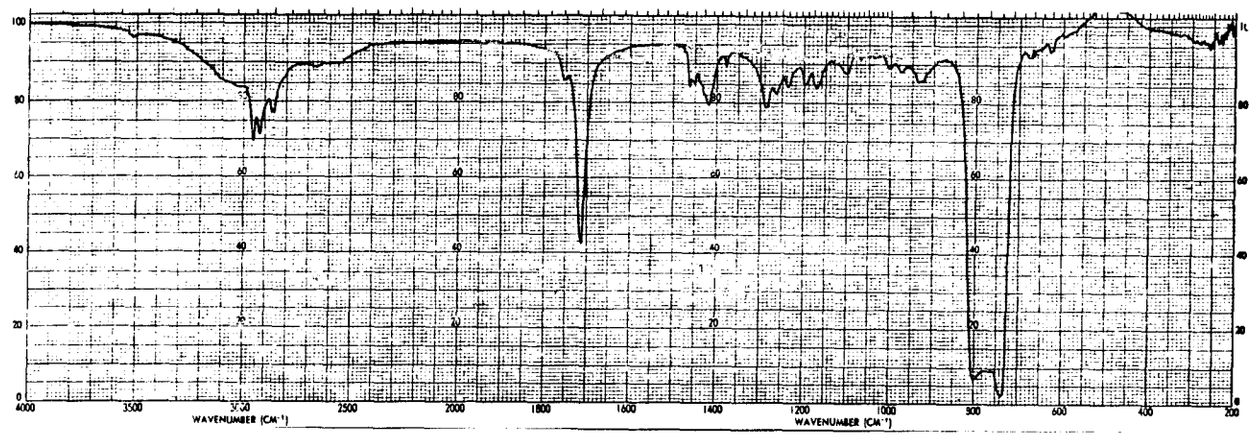
Ezaugarriak	Halogenoa du
Pisu Molekularra	229
Formula enpirikoa	
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

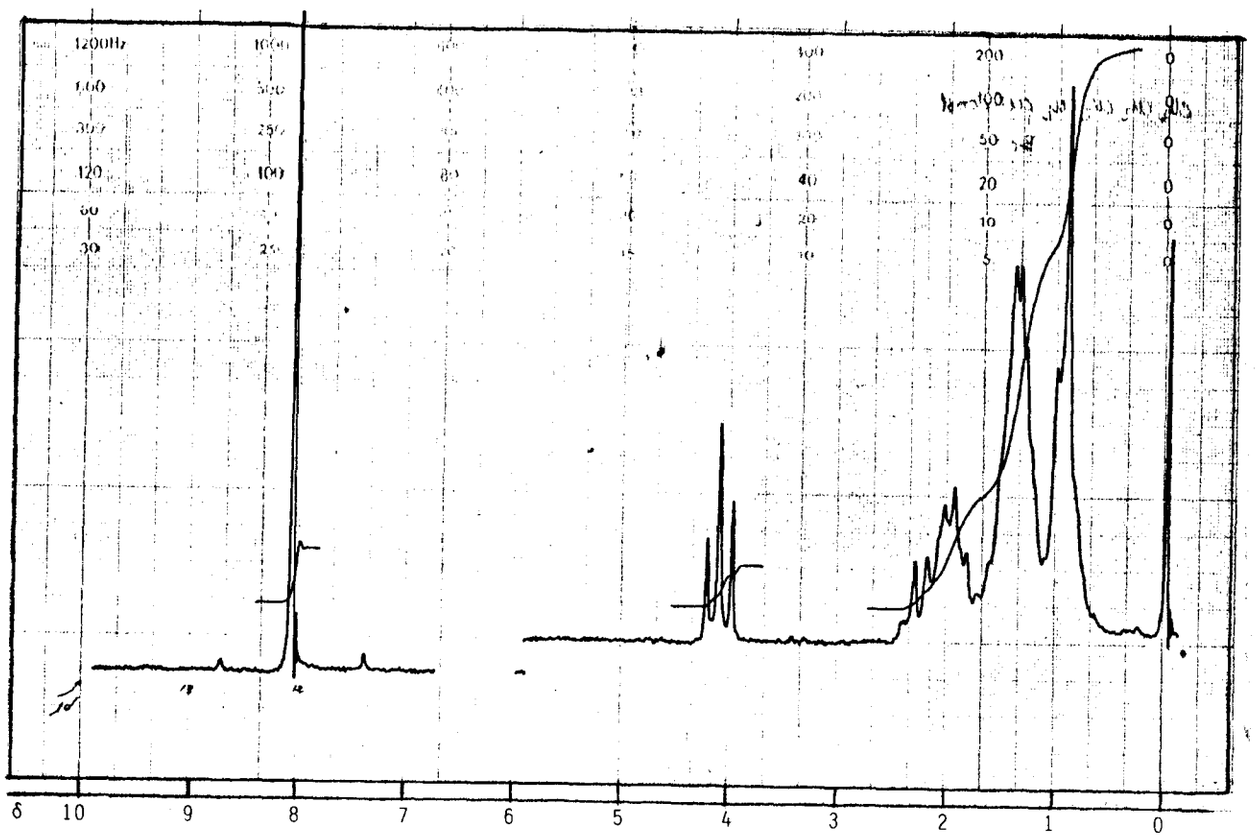




19.Irudia.

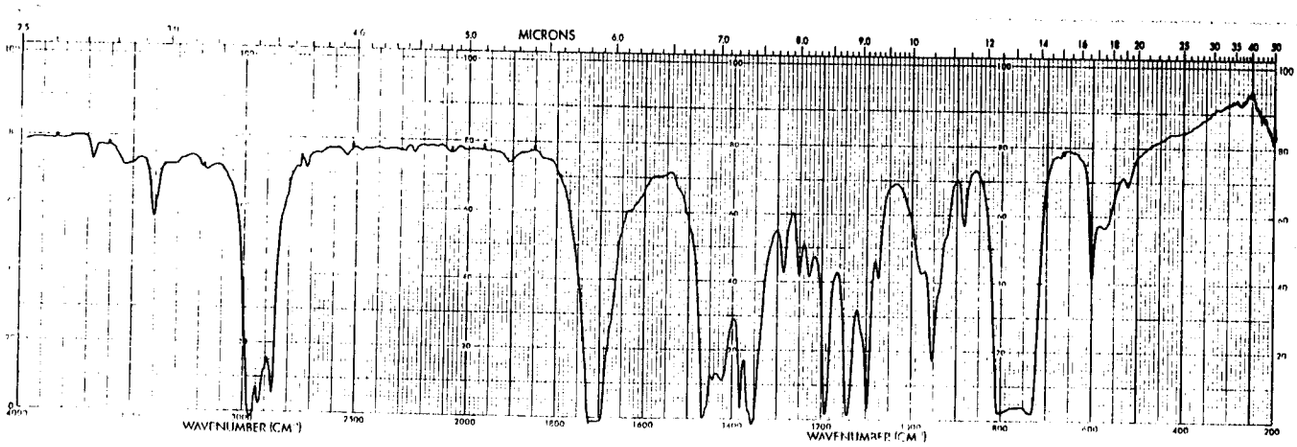
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_6H_{11}O_2Br$
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

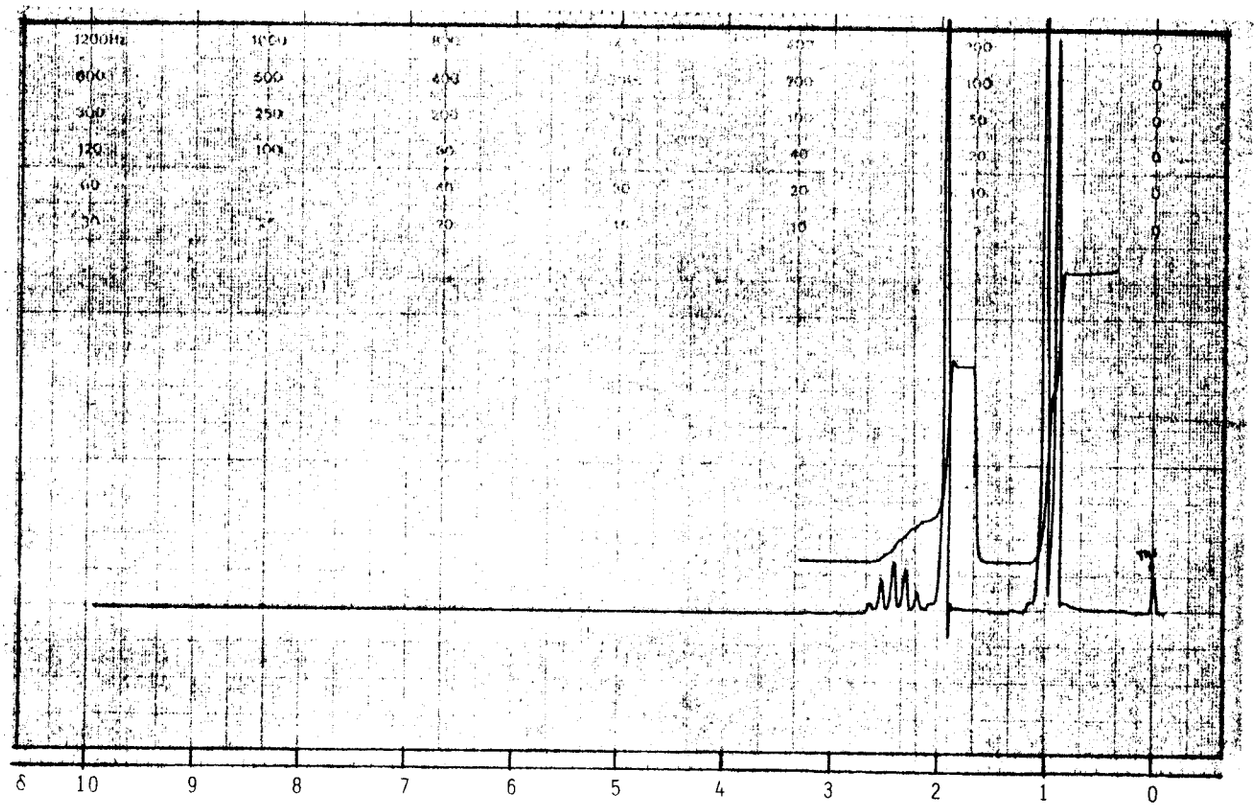




20.Irudia.

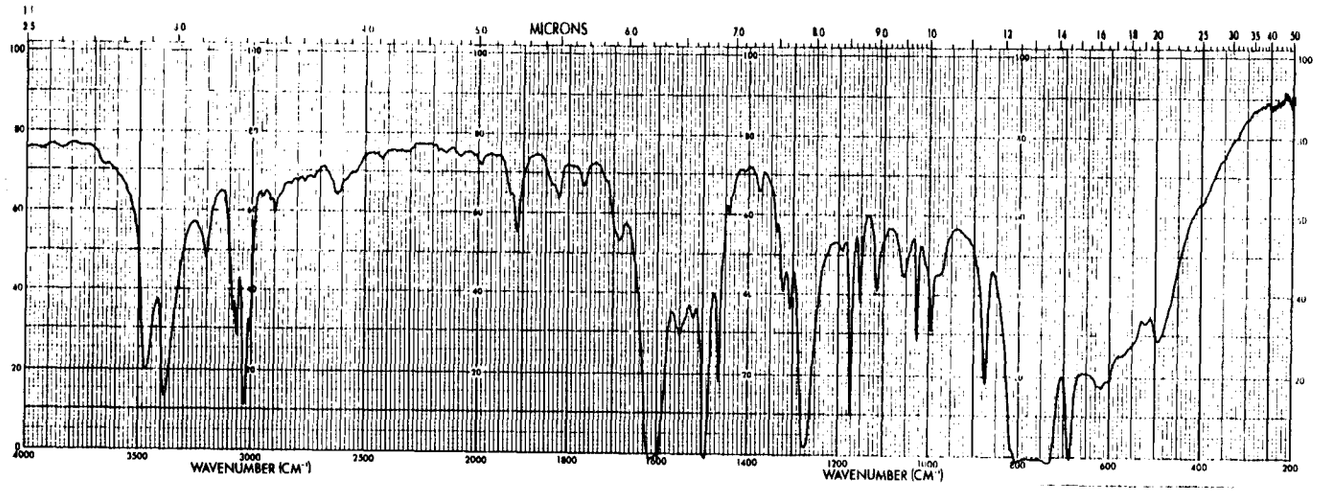
Ezaugarriak	likidoa
Pisu Molekularra	87
Formula enpirikoa	
Analisia	C %83,7; H %12,6
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

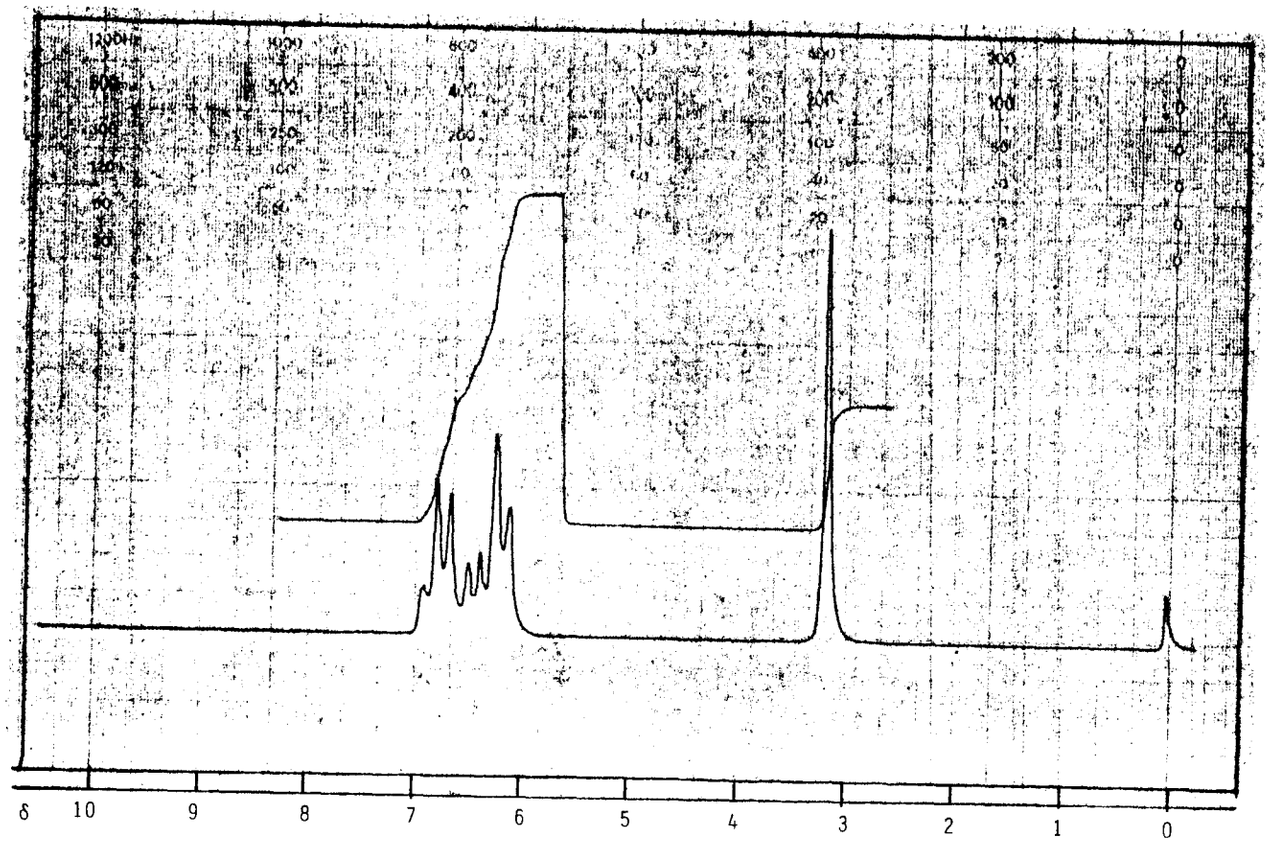




21.Irudia.

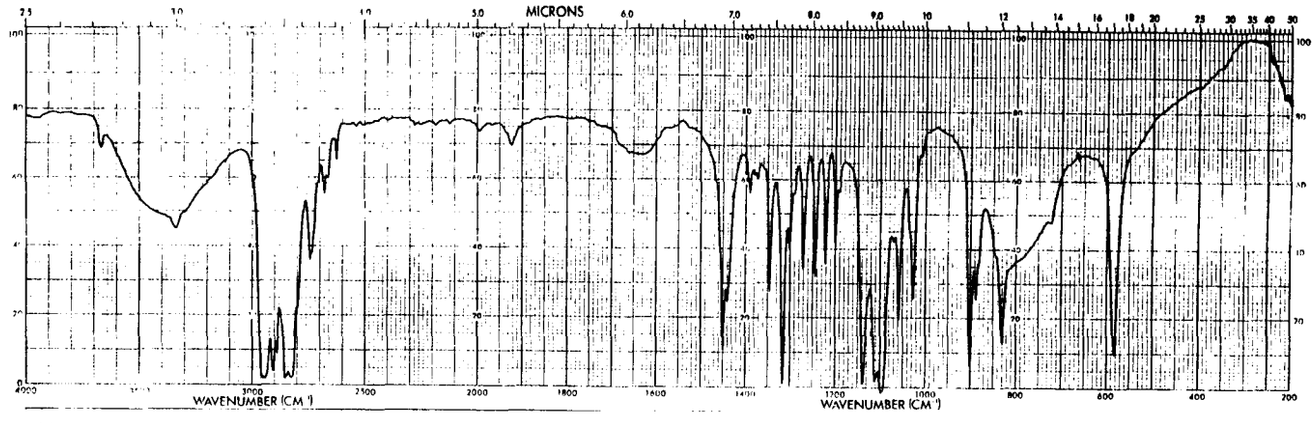
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	93
Formula enpirikoa	
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

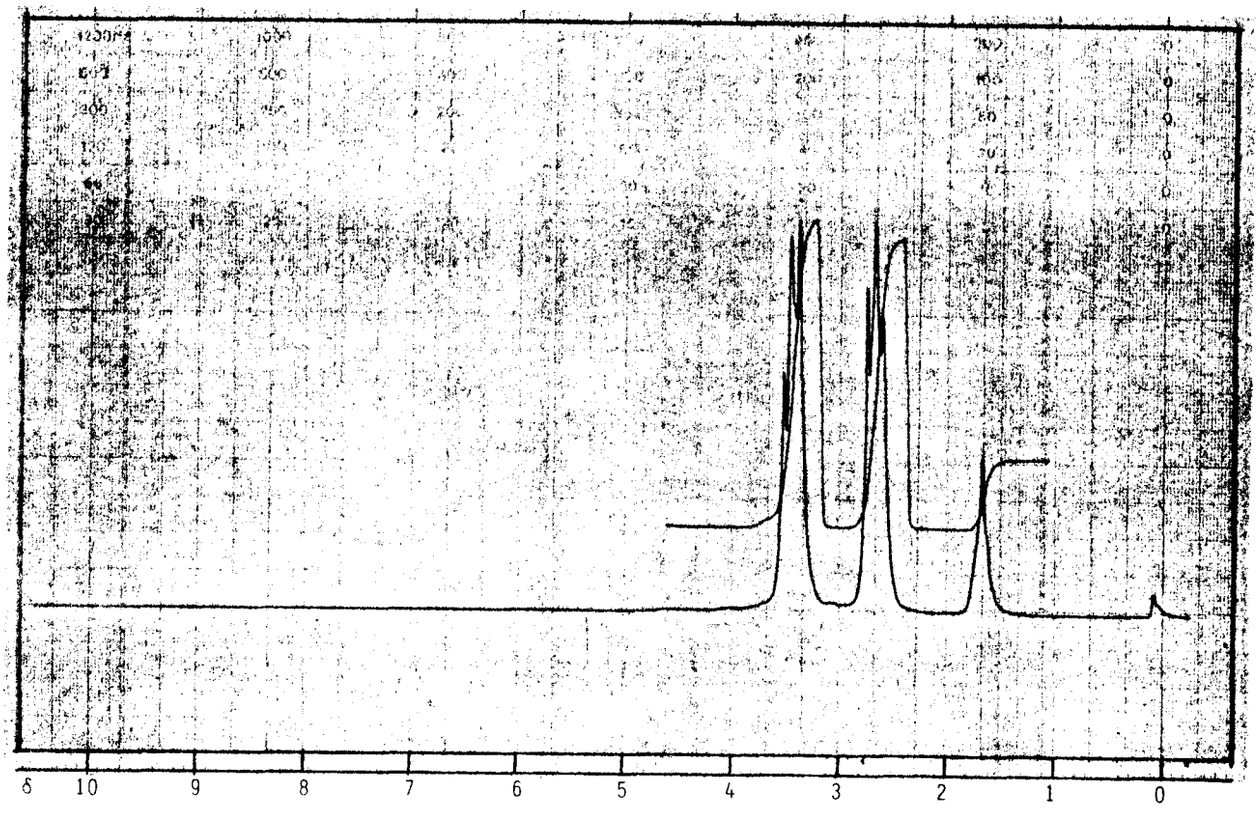




22.Irudia.

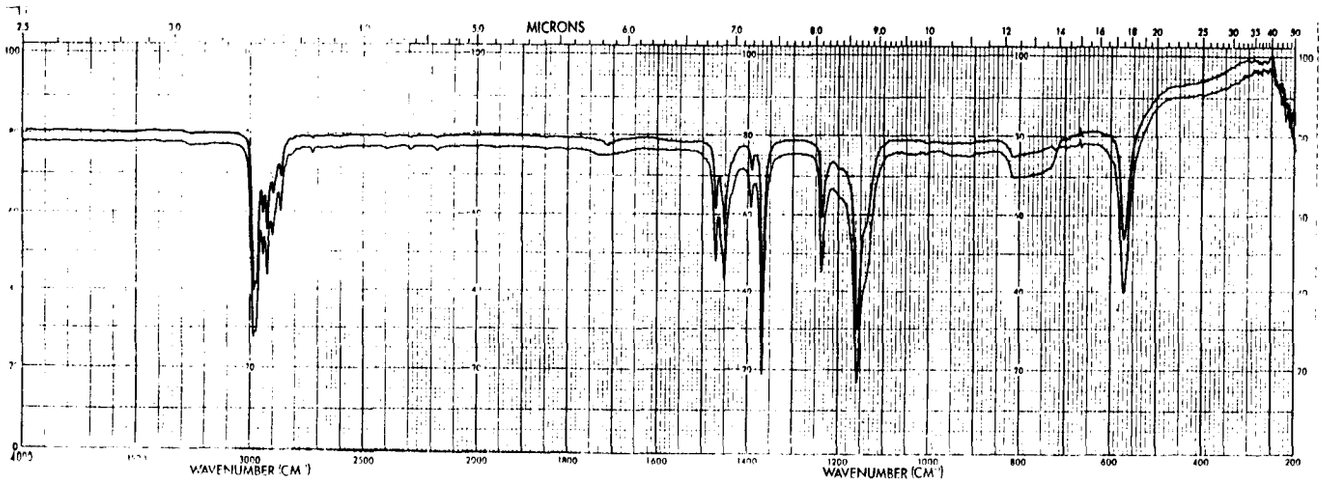
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	C_4H_9NO
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

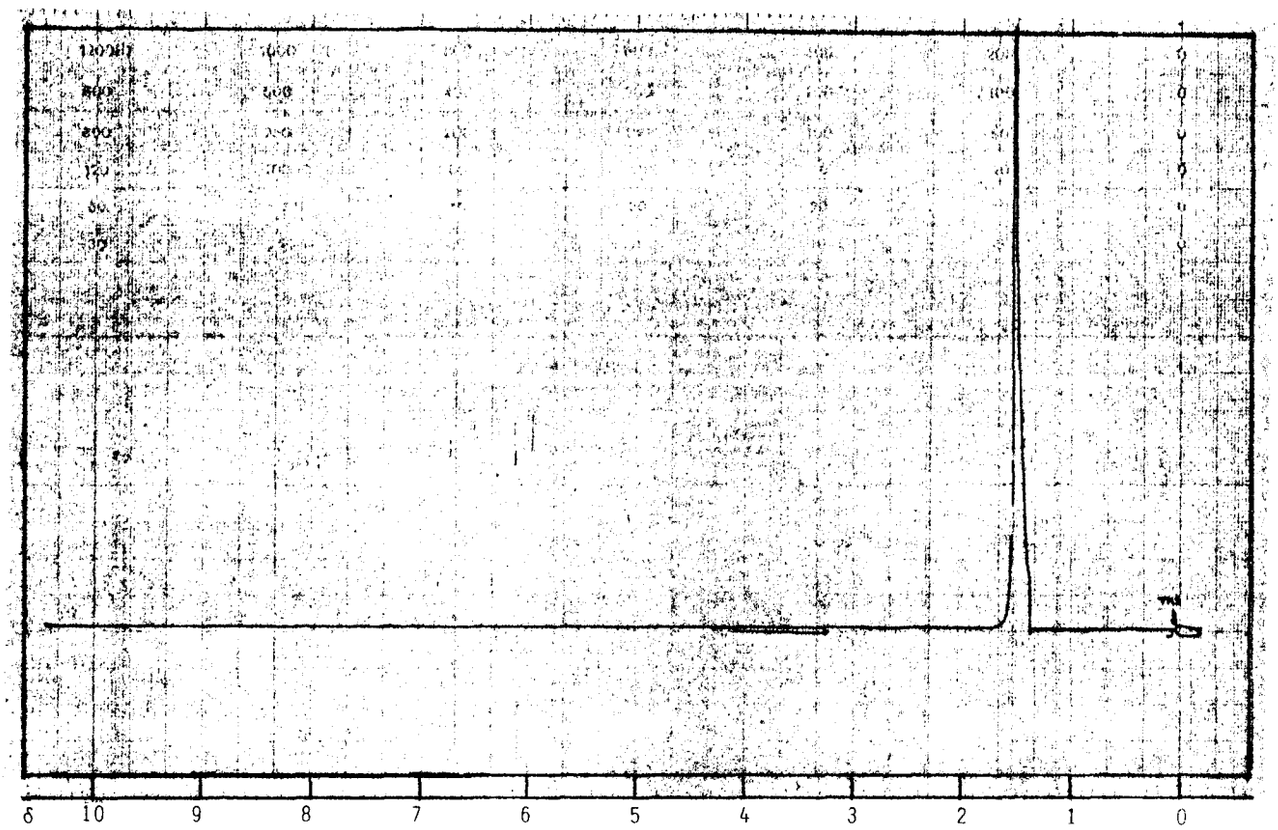




23.Irudia.

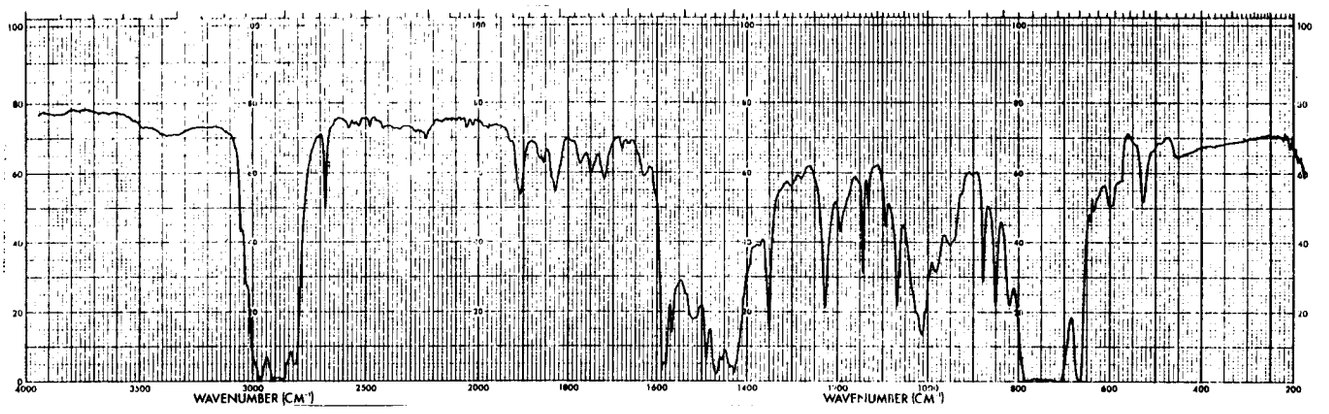
Ezaugarriak	Heteroatomo bat du
Pisu Molekularra	<100
Formula enpirikoa	
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

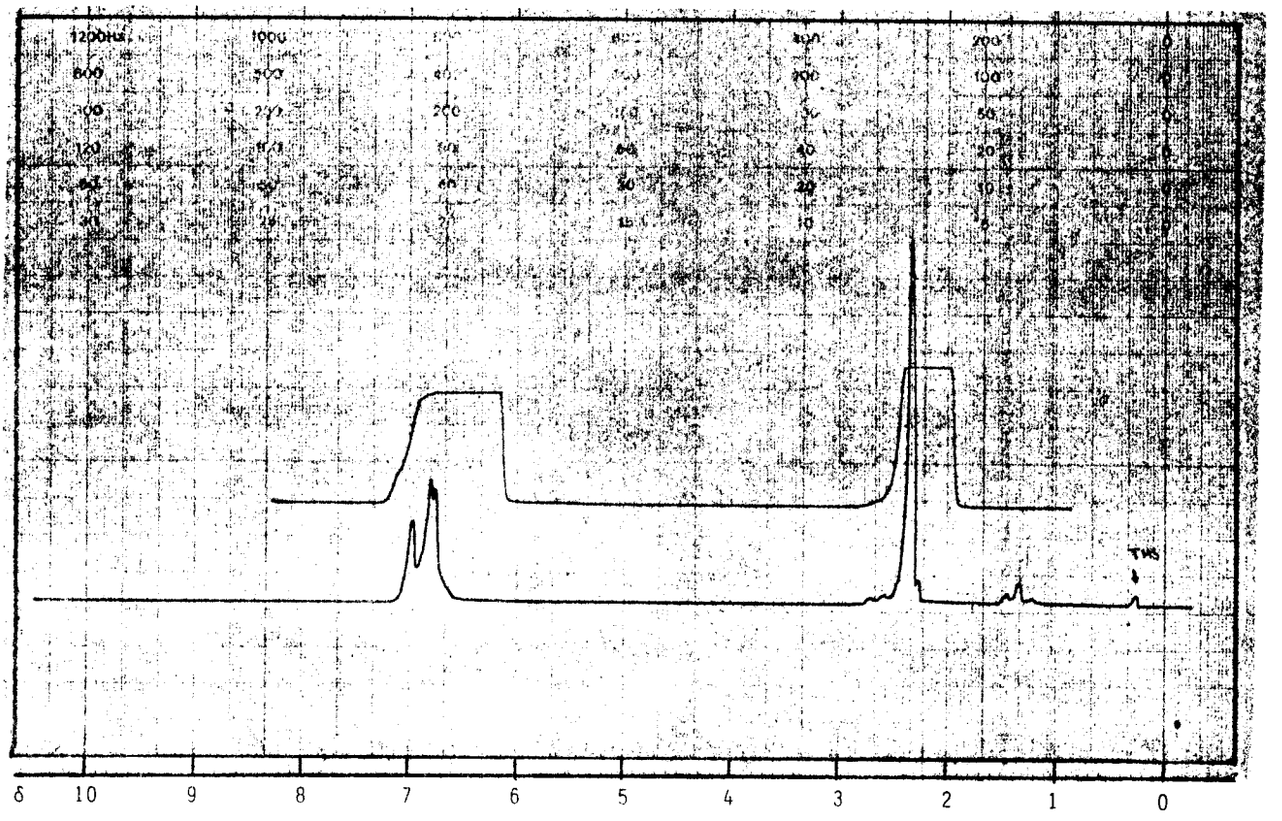




24.Irudia.

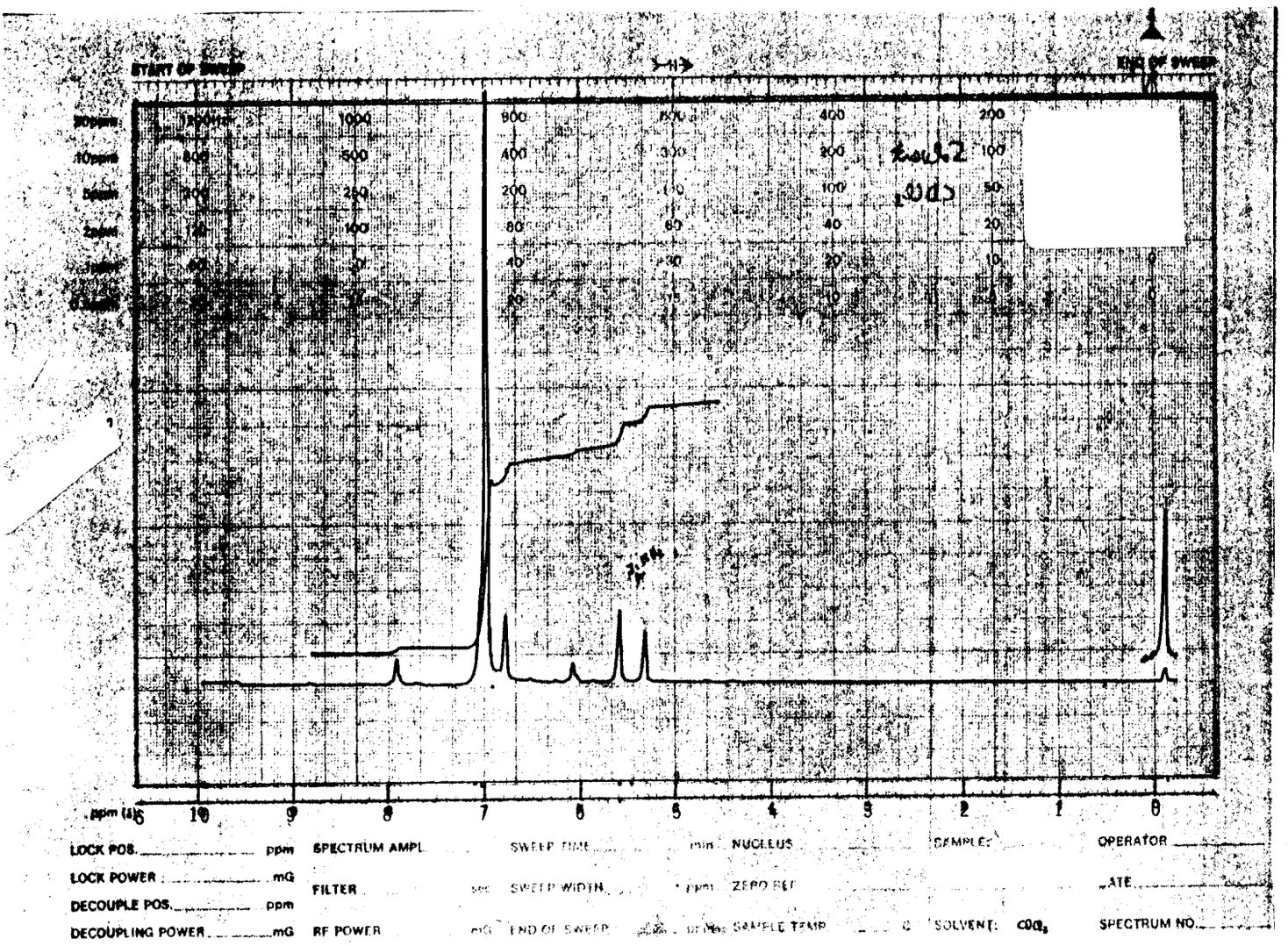
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	C_8H_{10}
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)





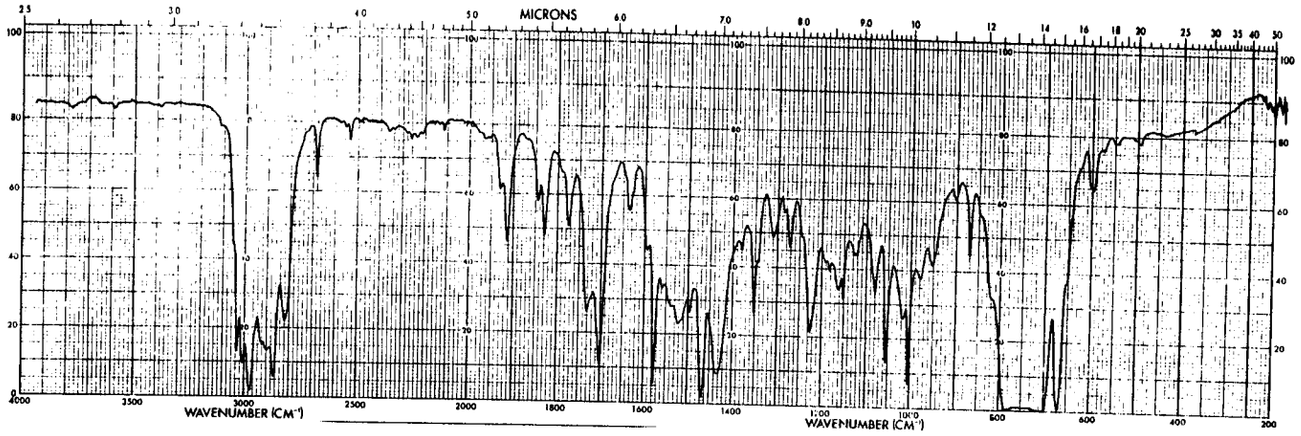
25.Irudia.

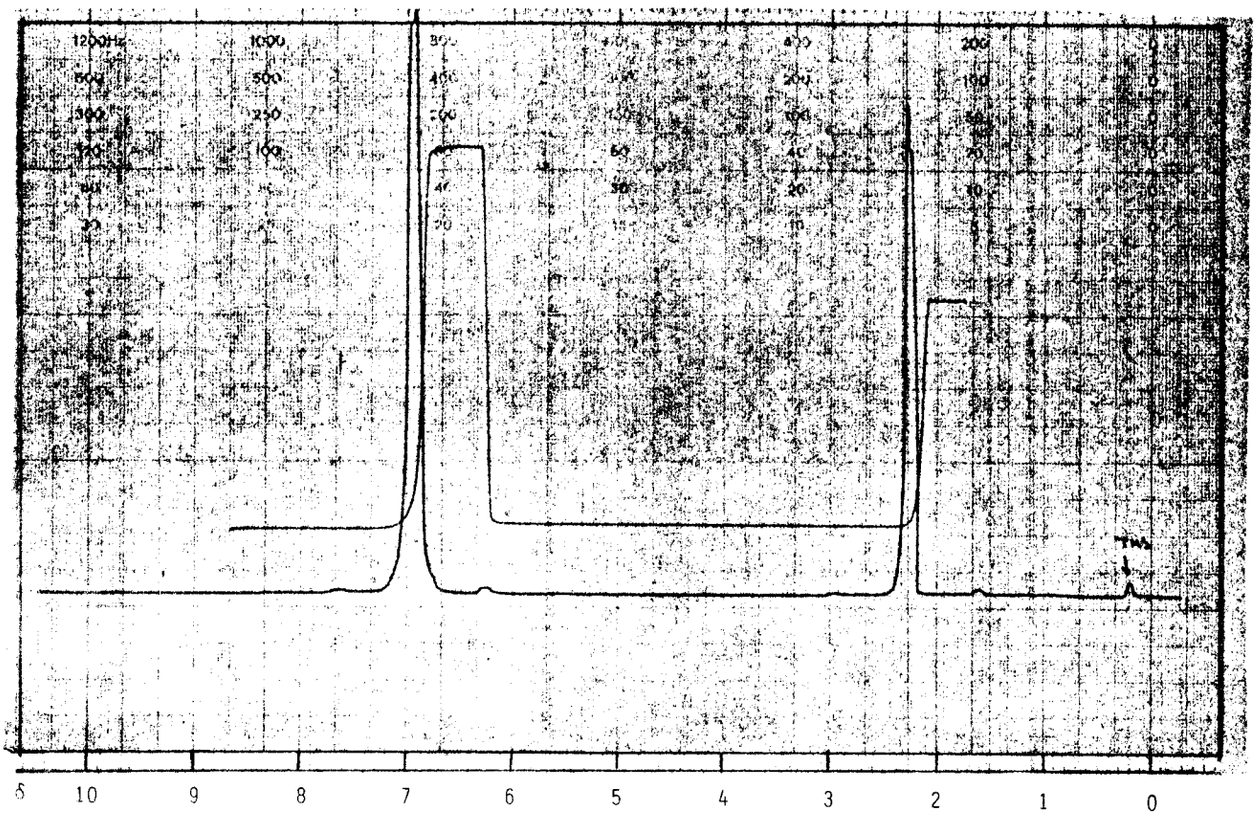
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	126
Formula enpirikoa	
Analisia	
Besterik	EMN($CDCl_3$,TMS); IG(2200 cm^{-1})



26.Irudia.

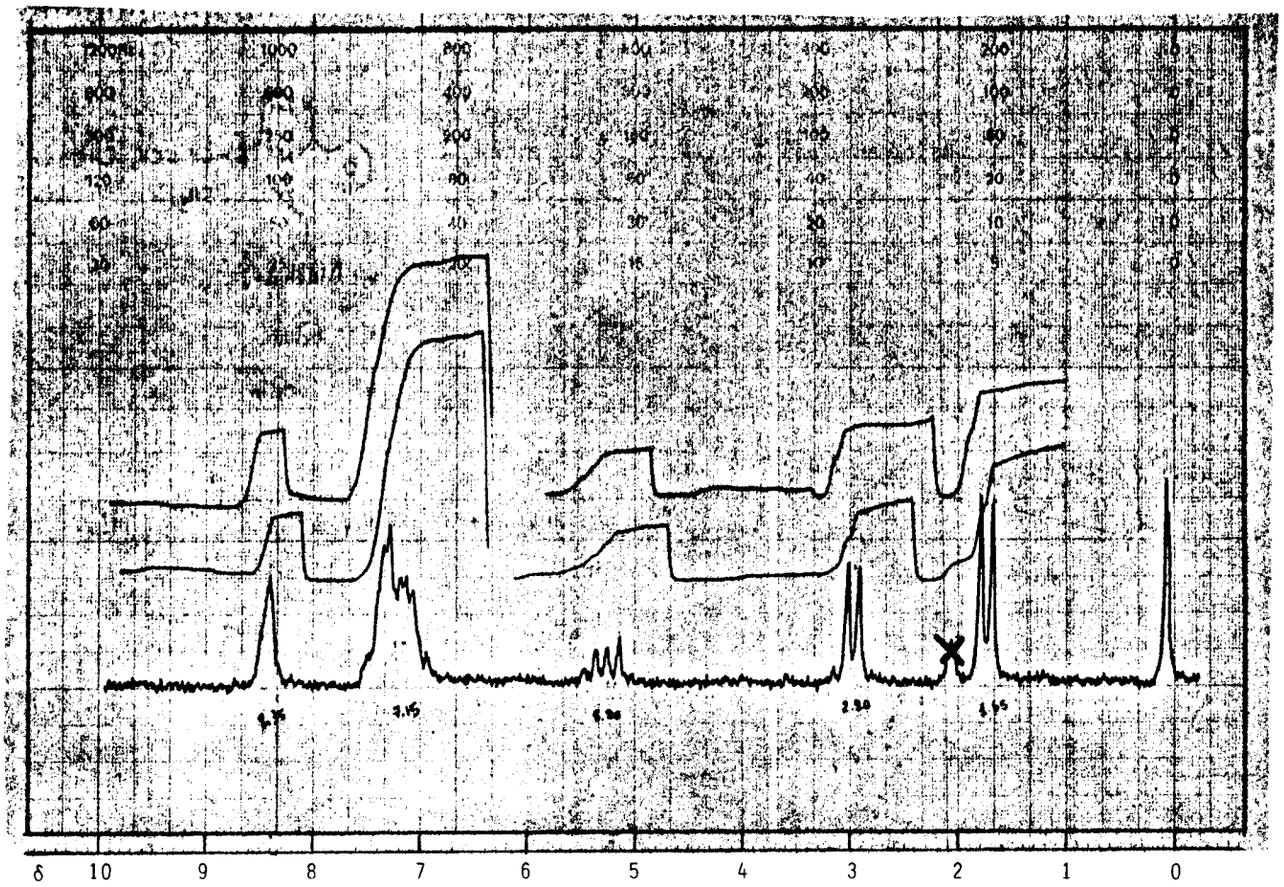
Ezaugarriak	likidoa
Pisu Molekularra	92
Formula enpirikoa	
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4 ,TMS); IG(CCl_4)





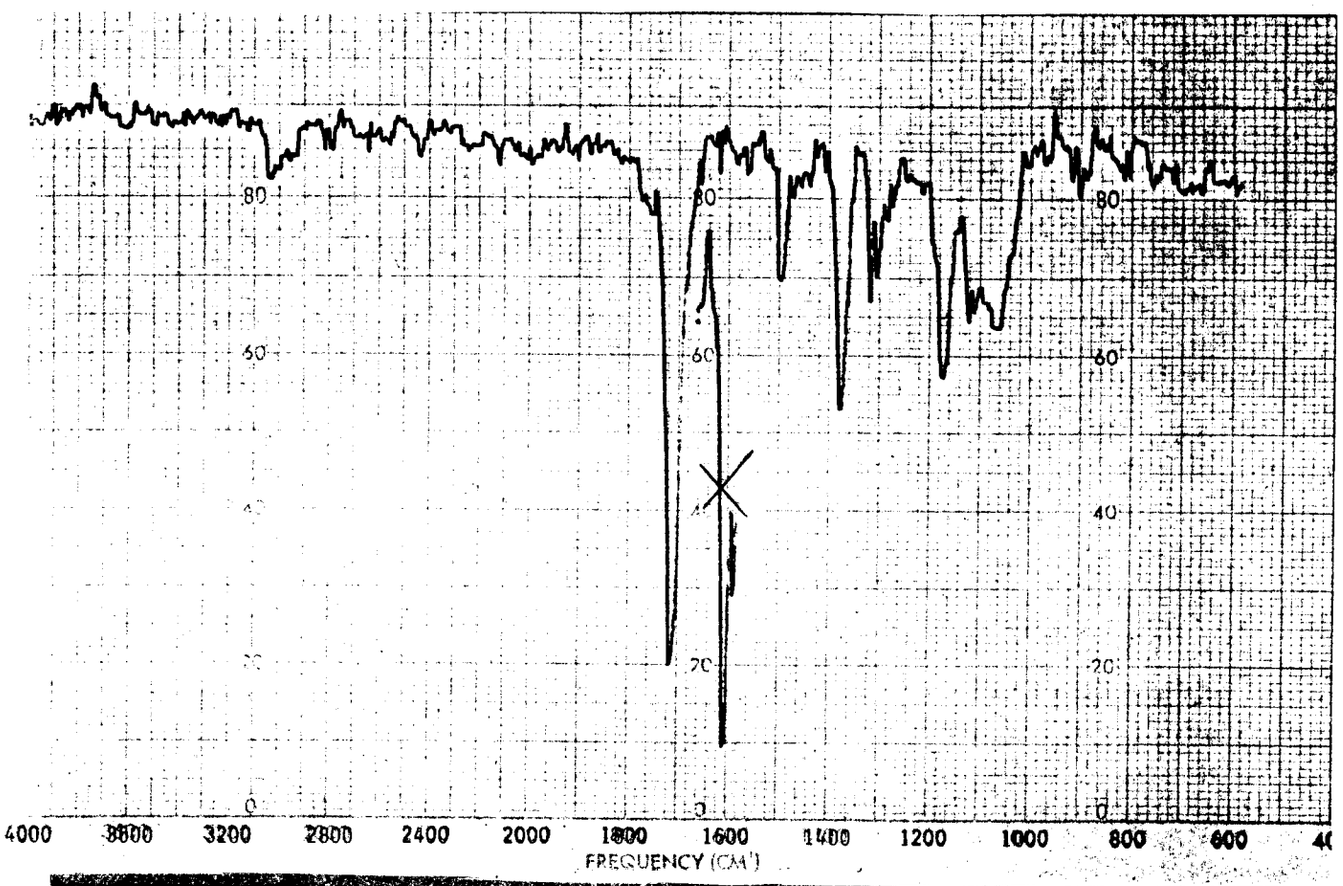
27.Irudia.

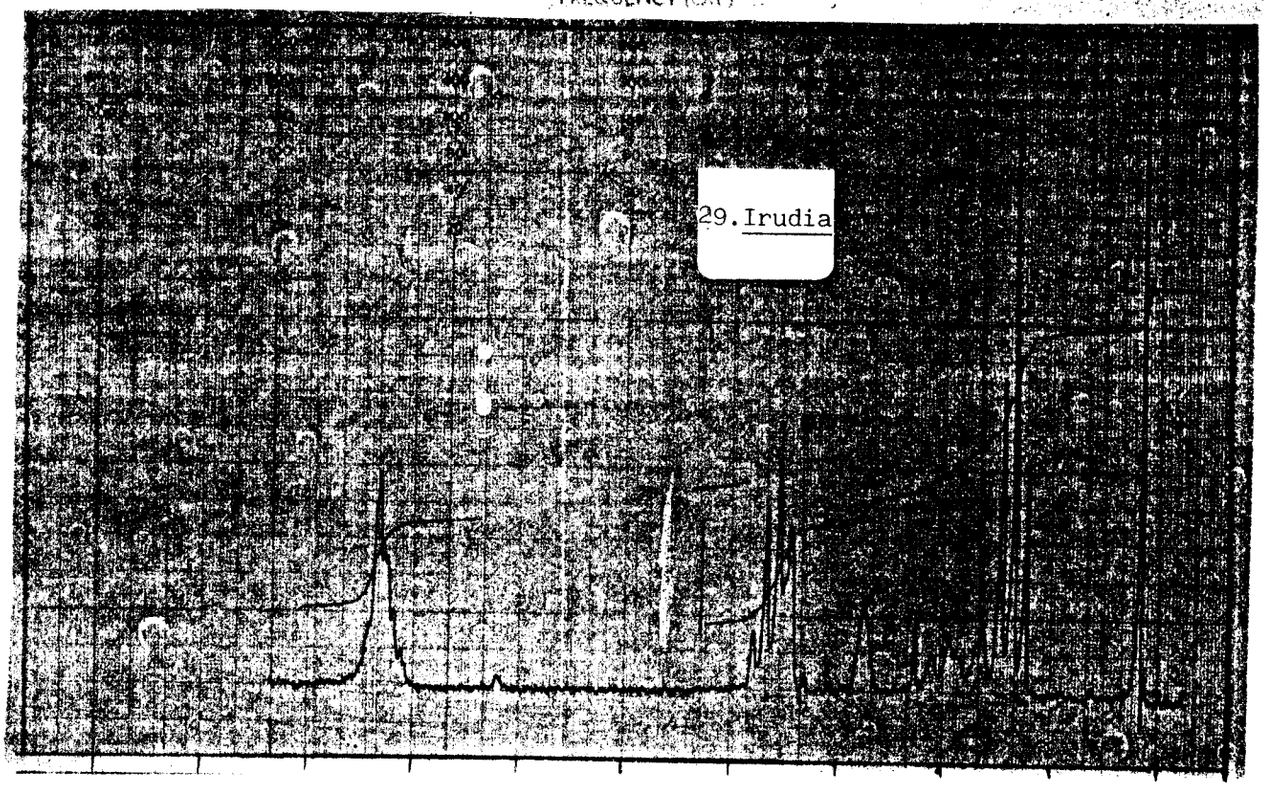
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_{15}H_{15}N_5S$
Analisia	
Besterik	EMN($CDCl_3$,TMS); IG(2200 cm^{-1}, 1600 cm^{-1})



28.Irudia.

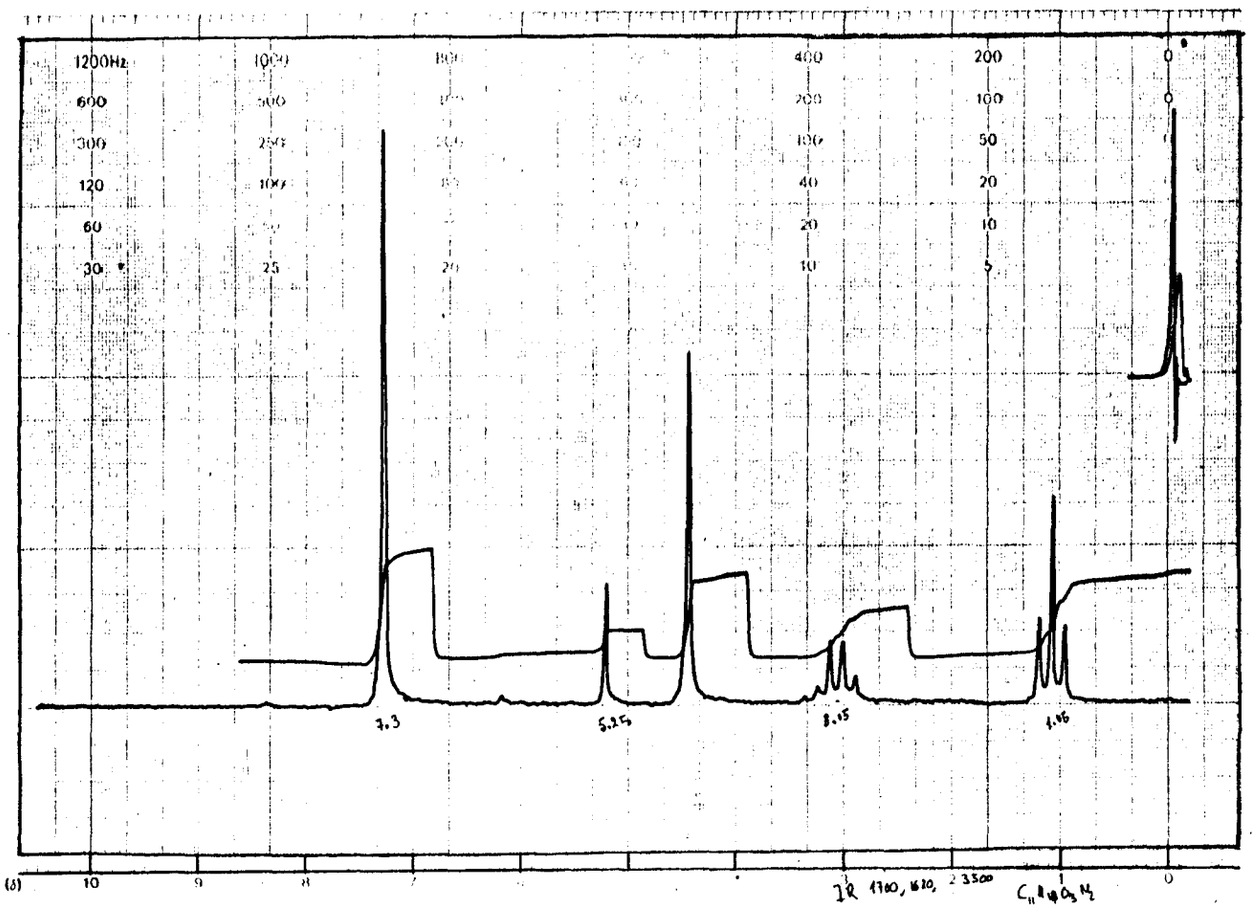
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_{19}H_{22}NO_4$
Analisia	
Besterik	EMN($CDCl_3$,TMS); IG($CHCl_3$)





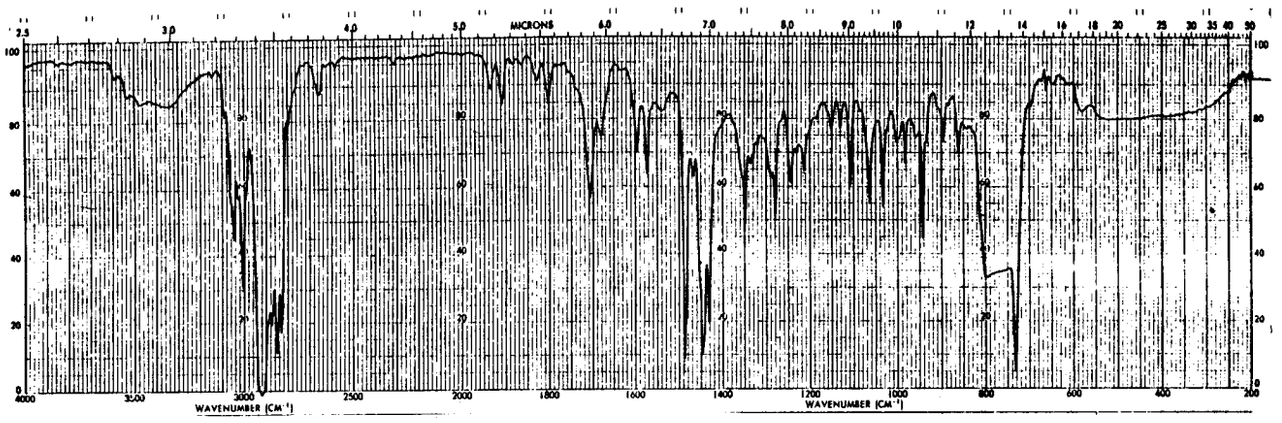
29.Irudia

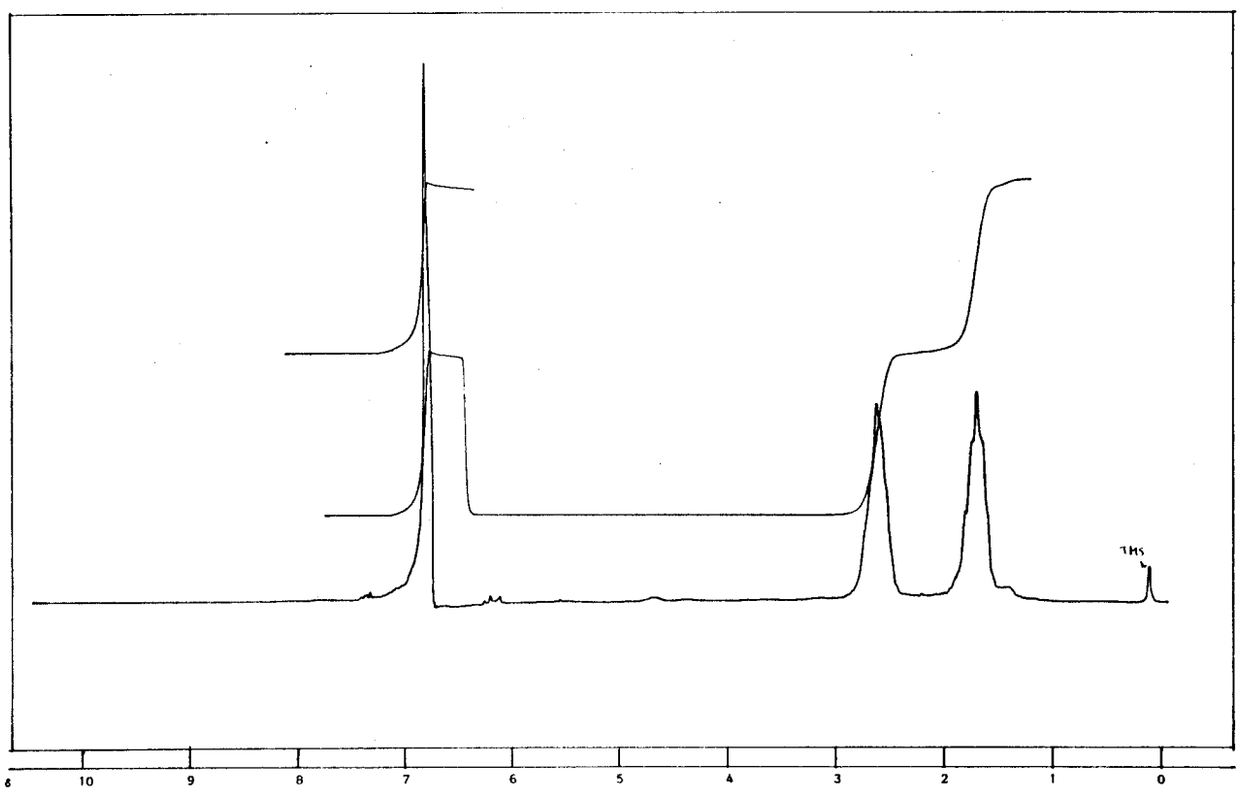
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_{11}H_{14}N_2O_3$
Analisia	
Besterik	EMN (DMSO-d_6/D_2O;TMS(kanpo); deuterioek 3H ordezkatu dituzte); IG(3500,1700,1620 cm^{-1})



30.Irudia.

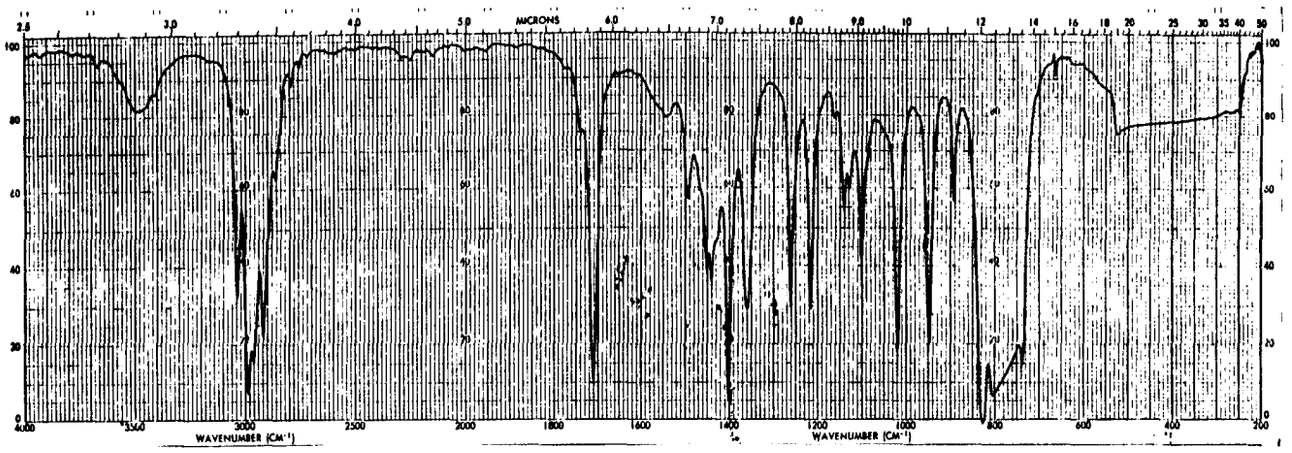
Ezaugarriak	Karbonoa eta hidrogenoa besterik ez du
Pisu Molekularra	132
Formula enpirikoa	
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

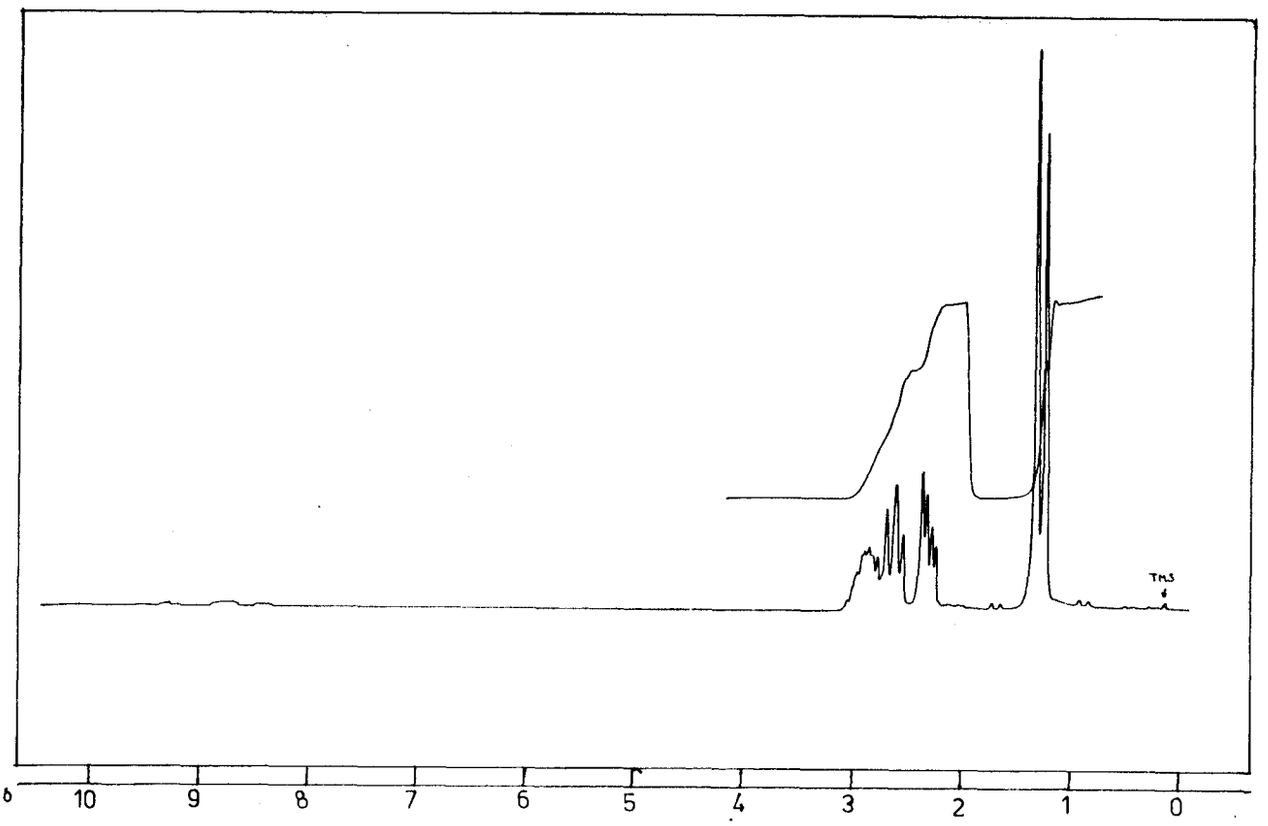




31.Irudia.

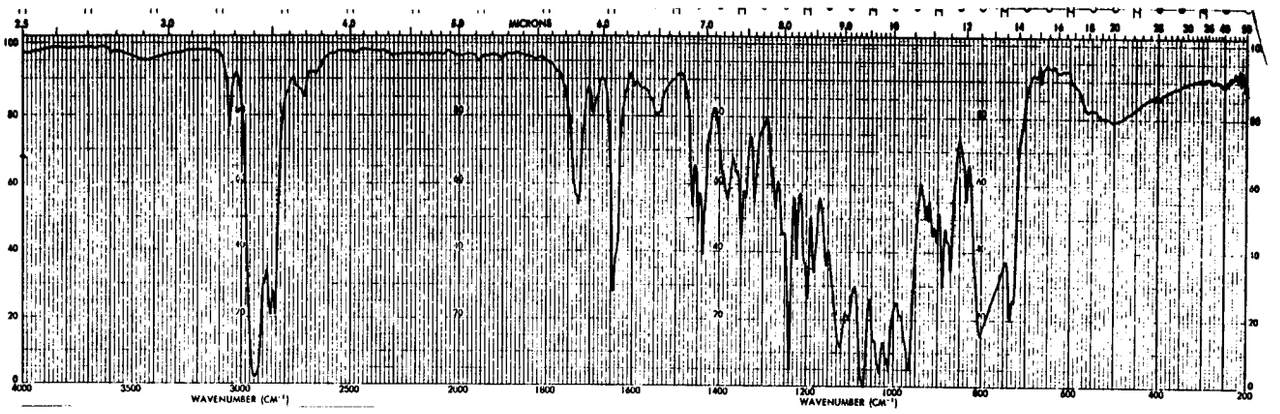
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	58
Formula enpirikoa	
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

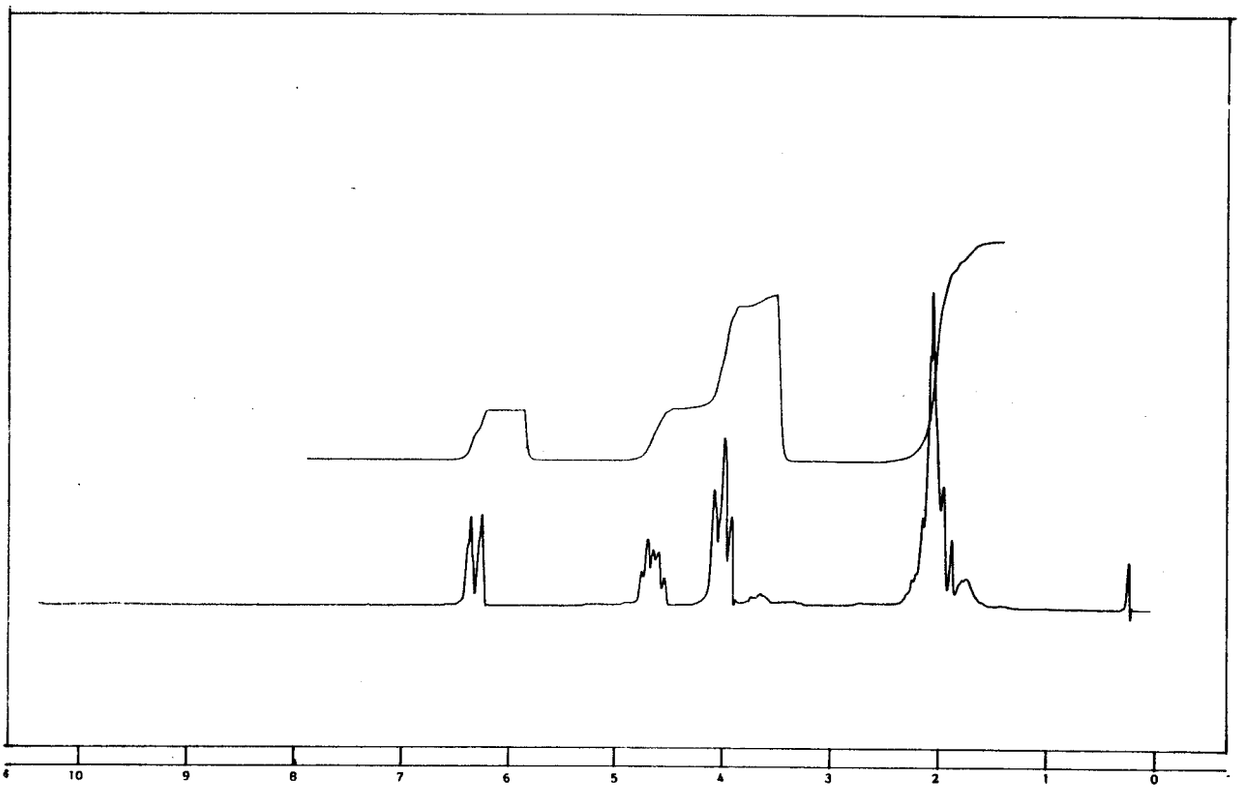




32.Irudia.

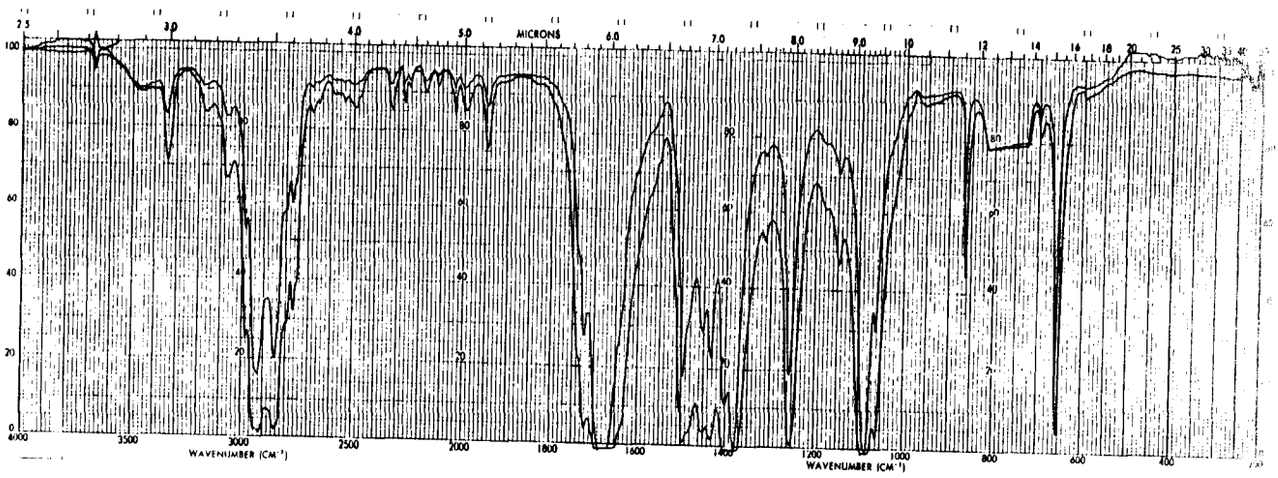
Ezaugarriak	likidoa
Pisu Molekularra	84
Formula enpirikoa	
Analisia	C %71,42; H %9,52
Besterik	EMN(CCl_4 ,TMS); IG(CCl_4)

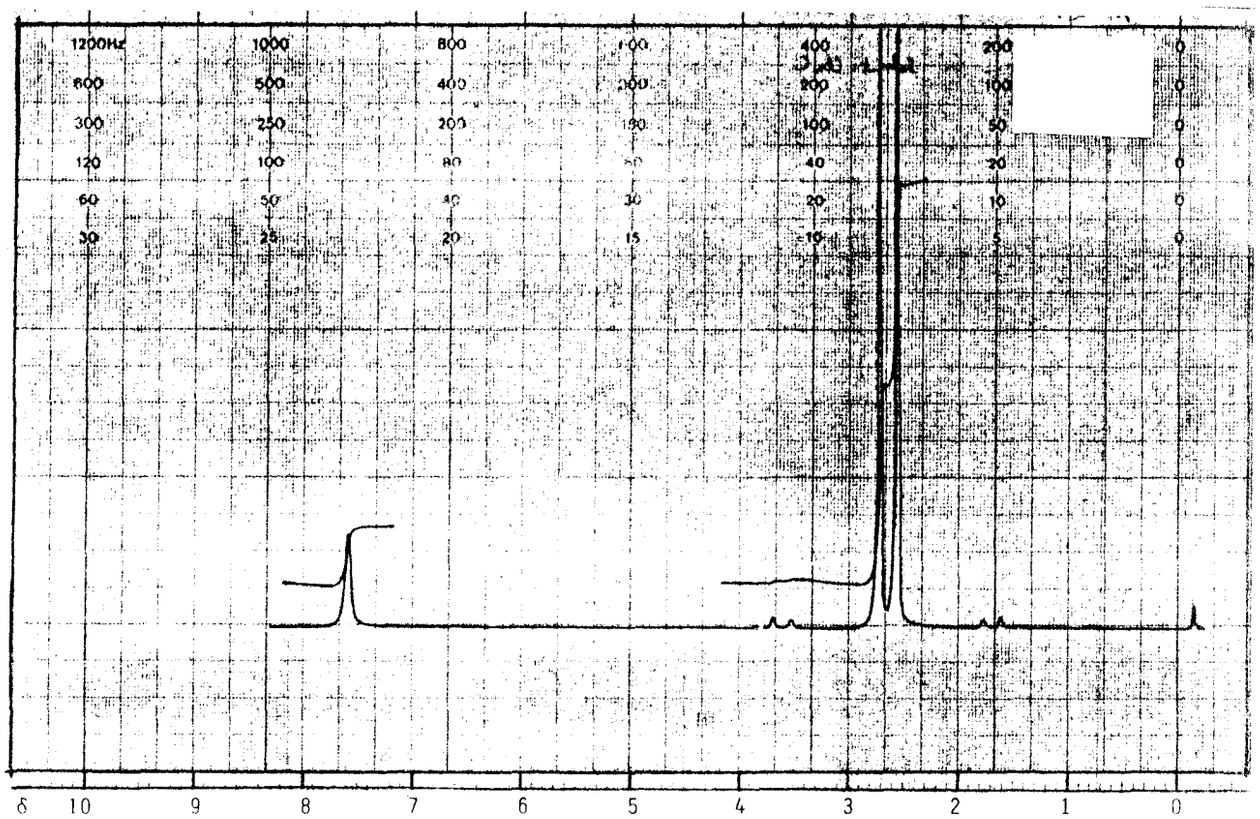




33.Irudia.

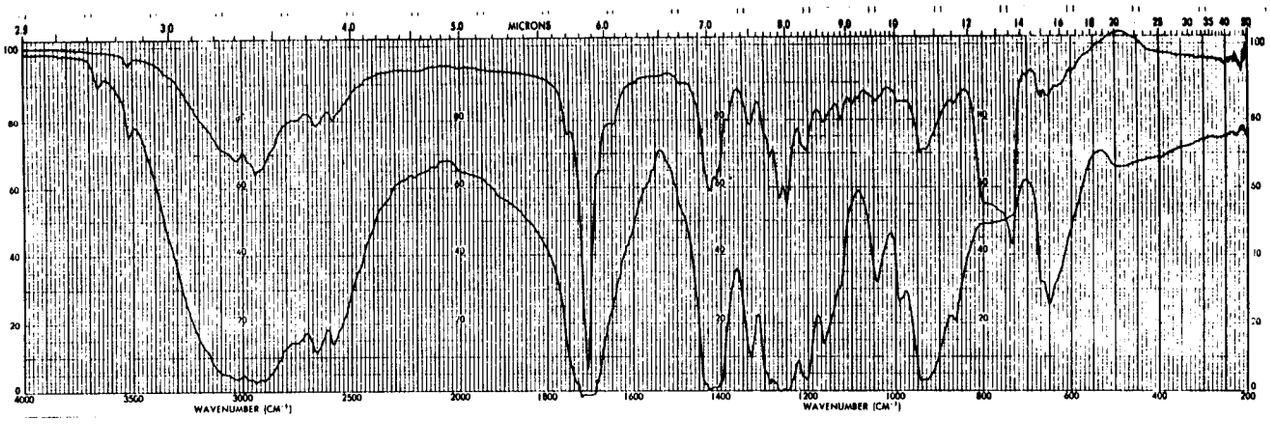
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	C_3H_7NO
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

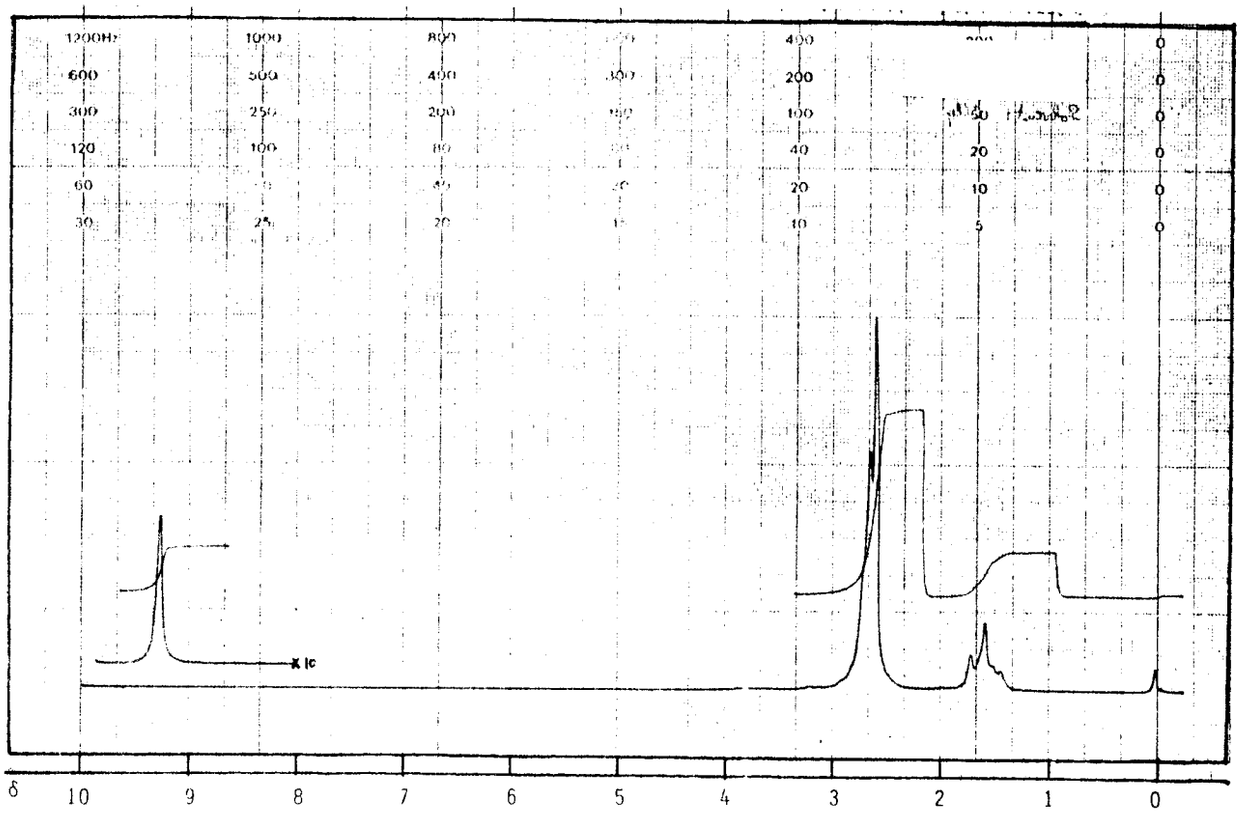




34.Irudia.

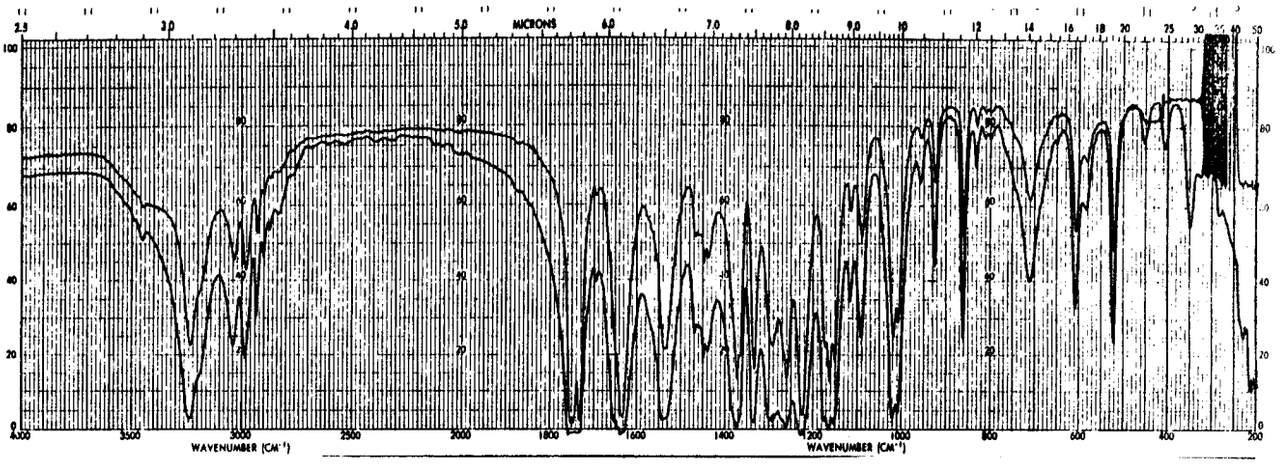
Ezaugarriak	likido pozointsua
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_3H_6SO_2$
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

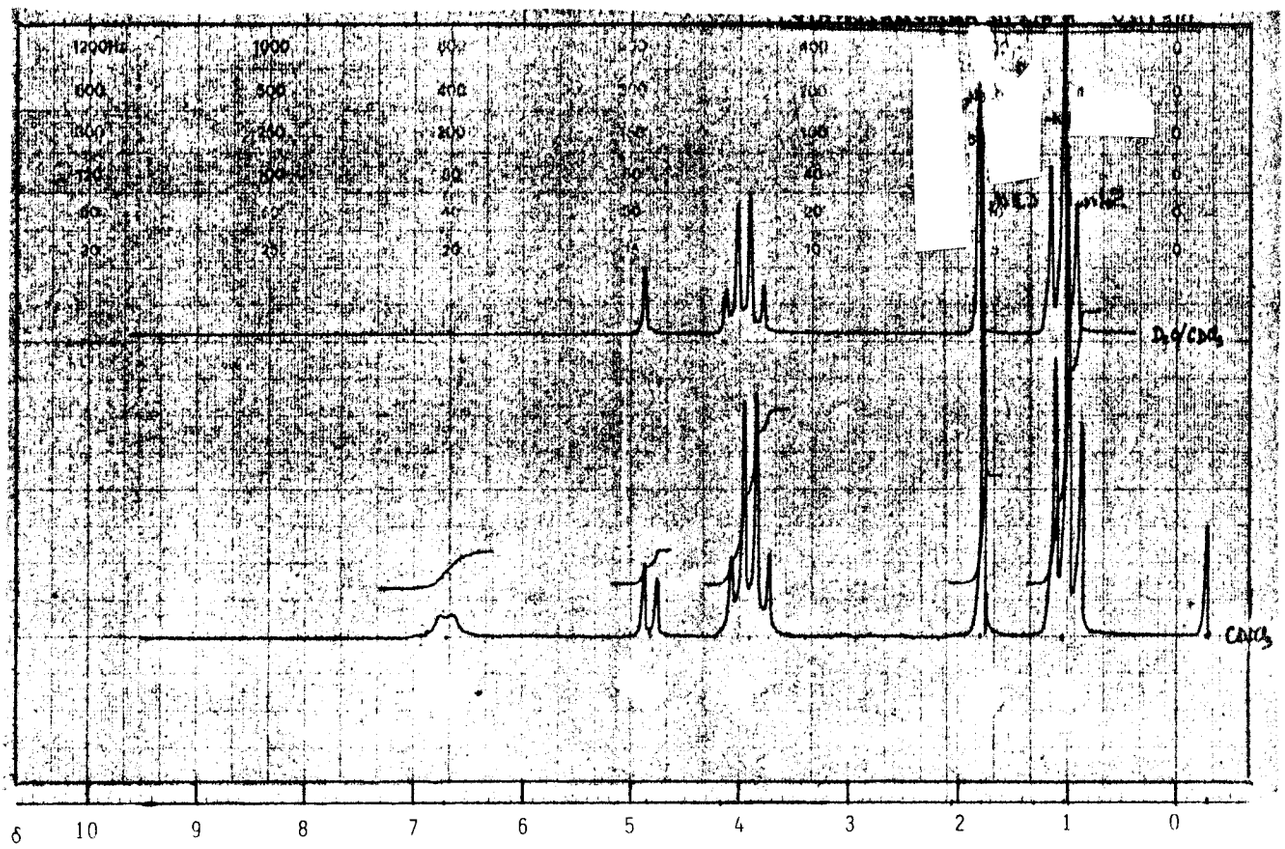




35.Irudia.

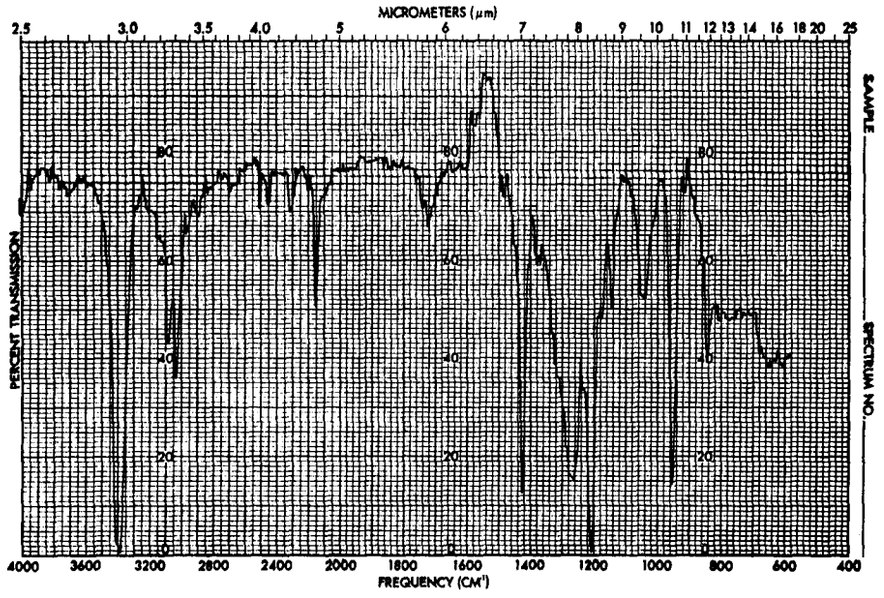
Ezaugarriak	Solidoa
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_9H_{15}NO_5$
Analisia	
Besterik	EMN($CDCl_3$,TMS); IG(KBr)

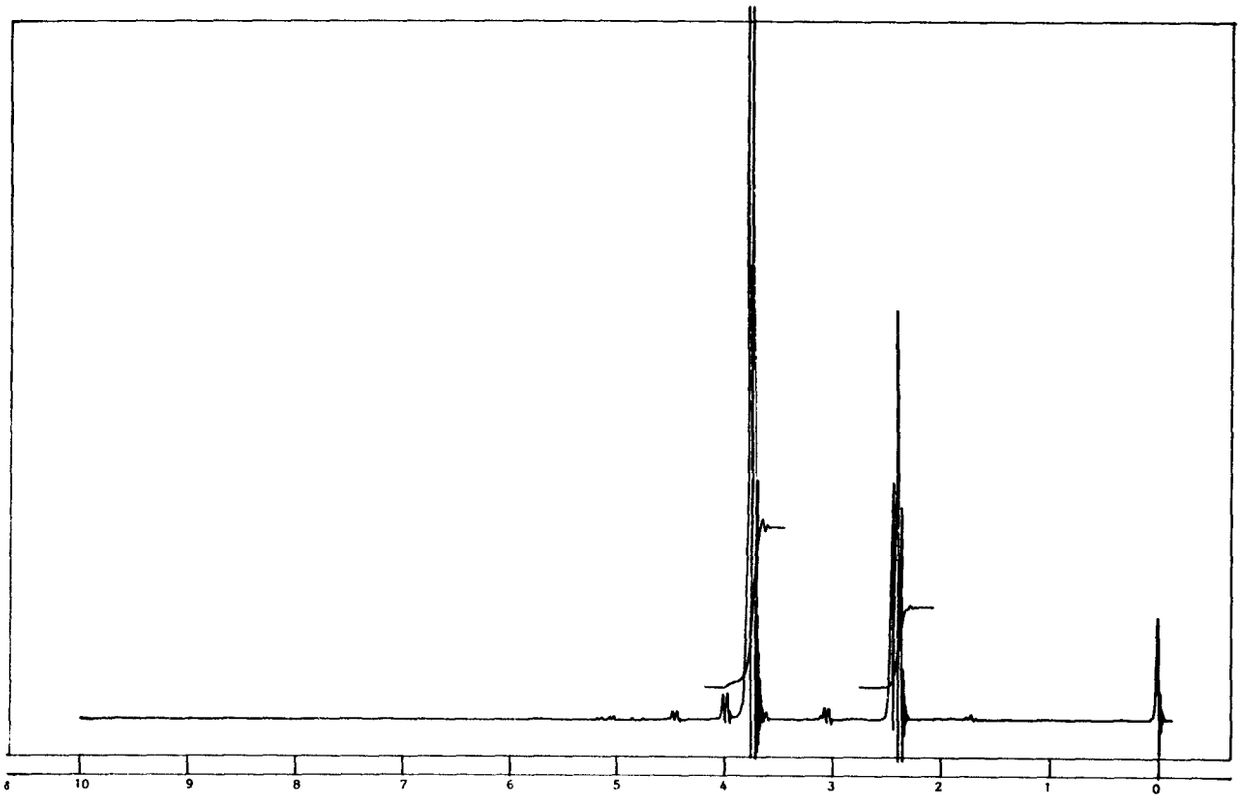




36.Irudia.

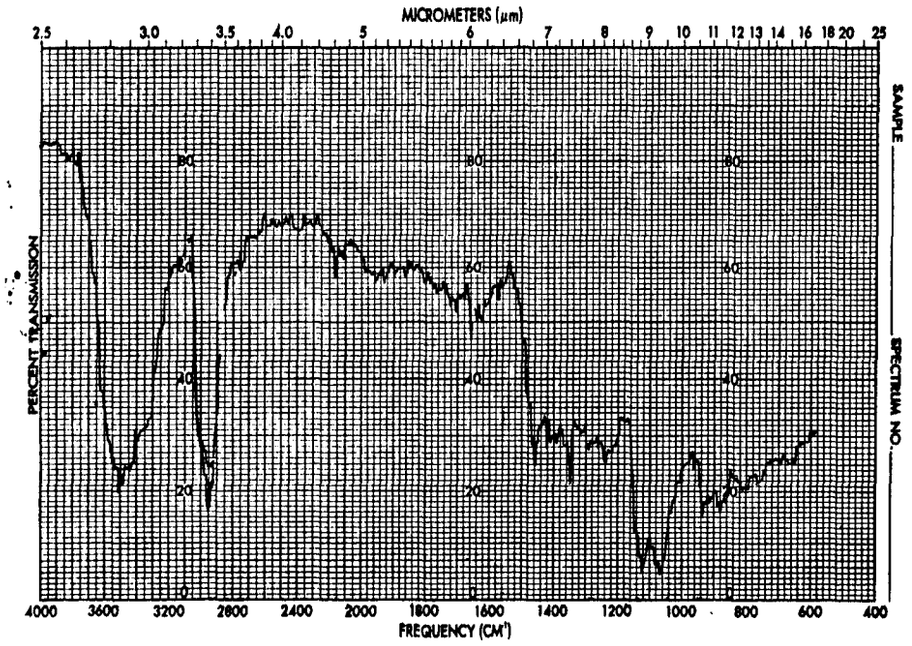
Ezaugarriak	Halogenoa du
Pisu Molekularra	119
Formula enpirikoa	
Analisia	C %30,25; H %2,52
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

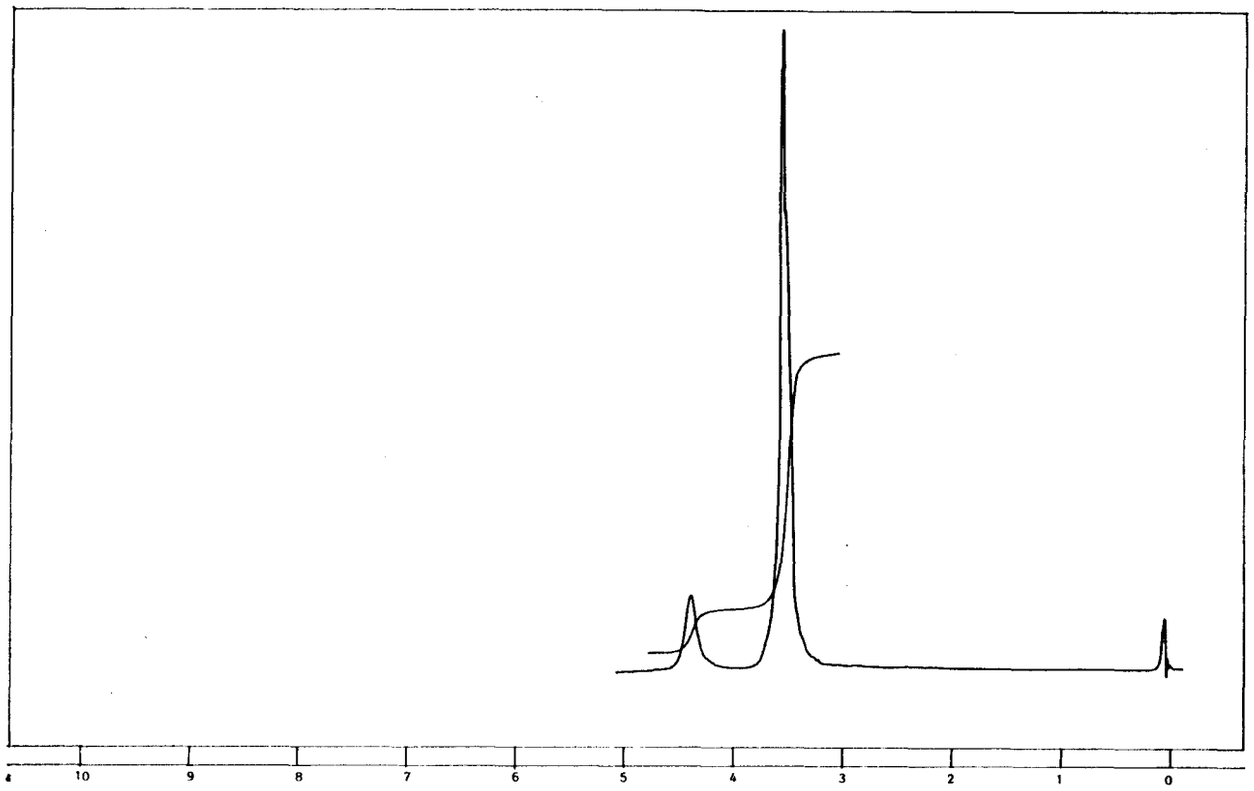




37.Irudia

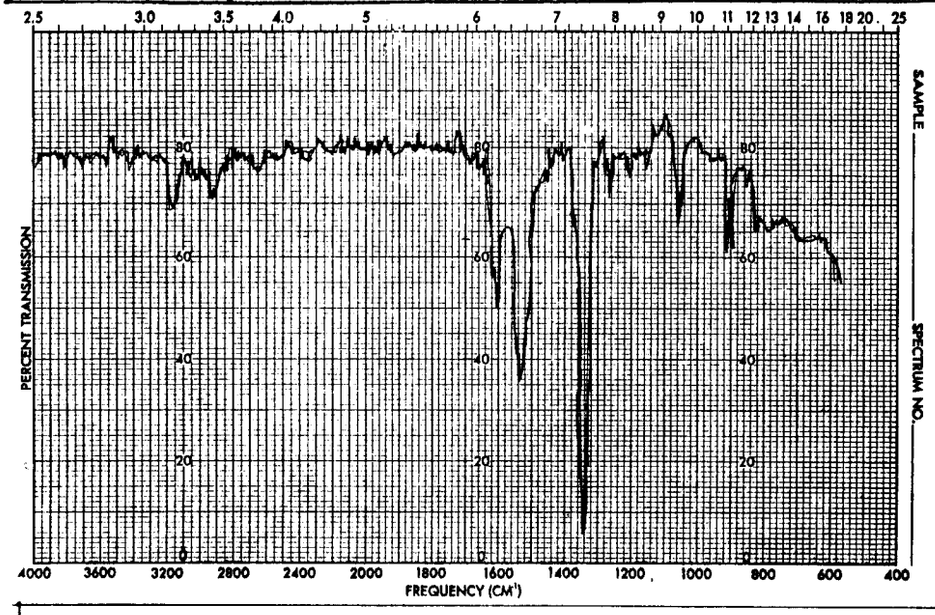
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_6H_{14}O_4$
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

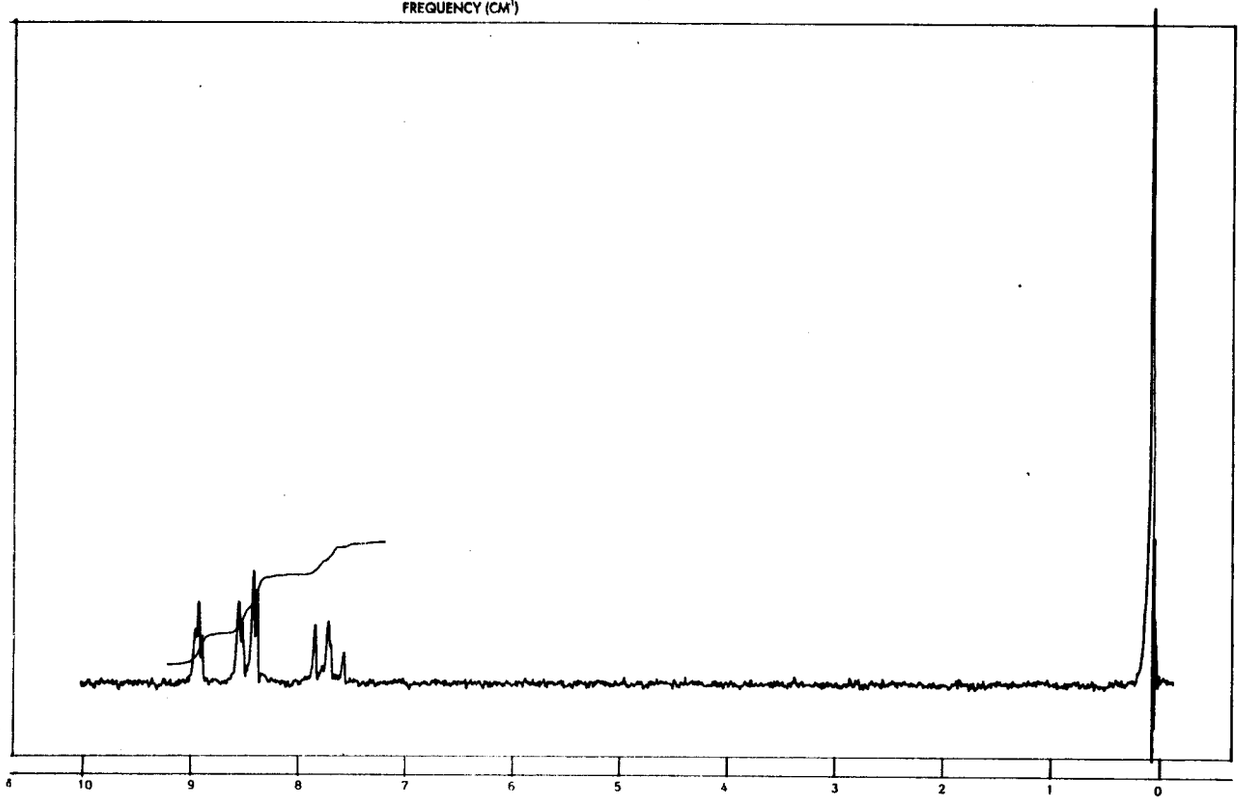




38.Irudia.

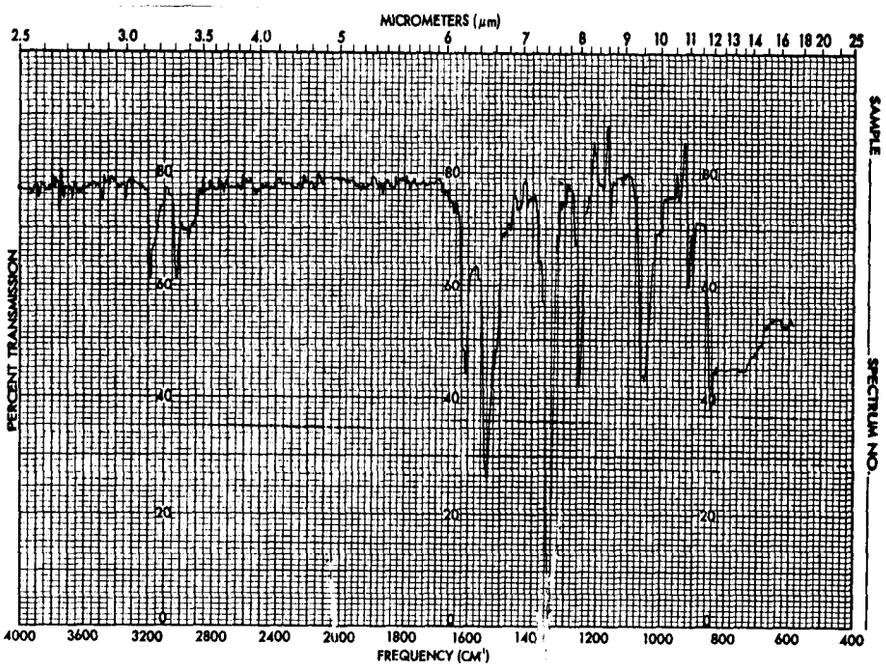
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	168
Formula enpirikoa	
Analisia	C %42,86; H %2,38; N %16,66
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

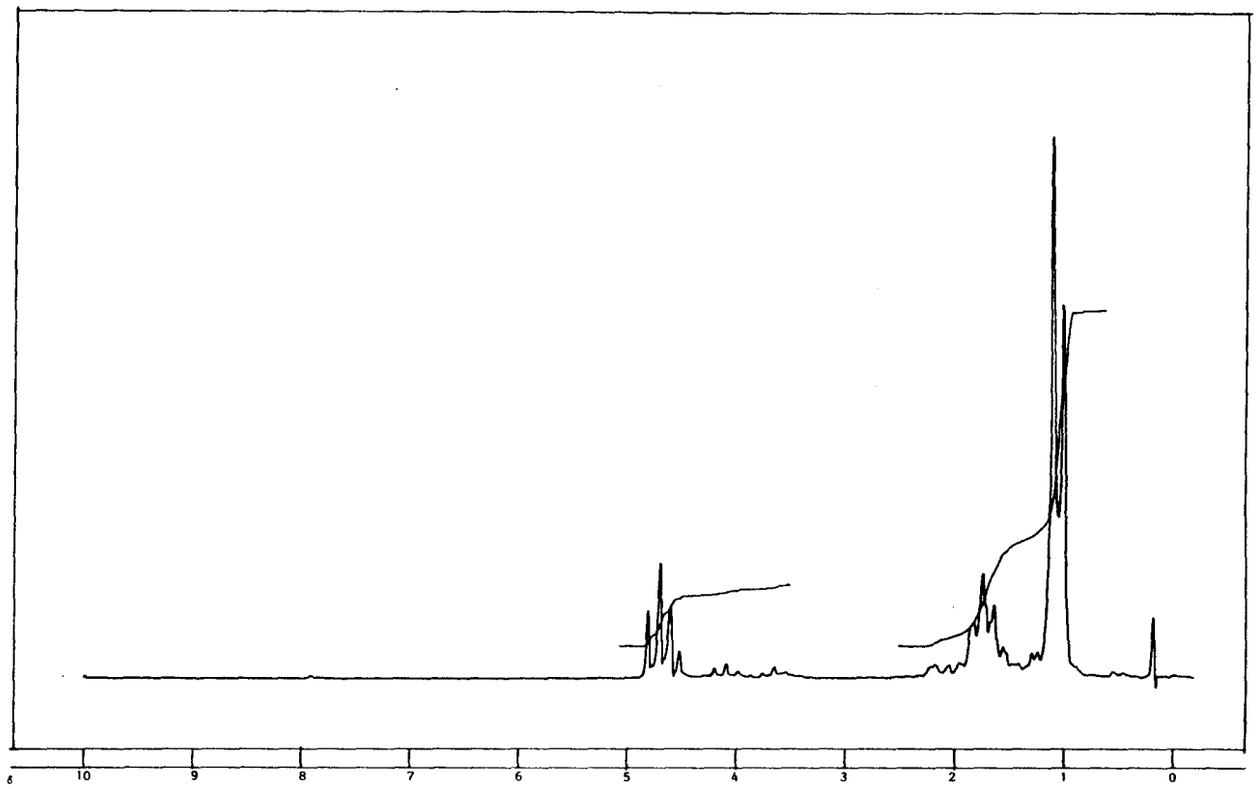




39.Irudia.

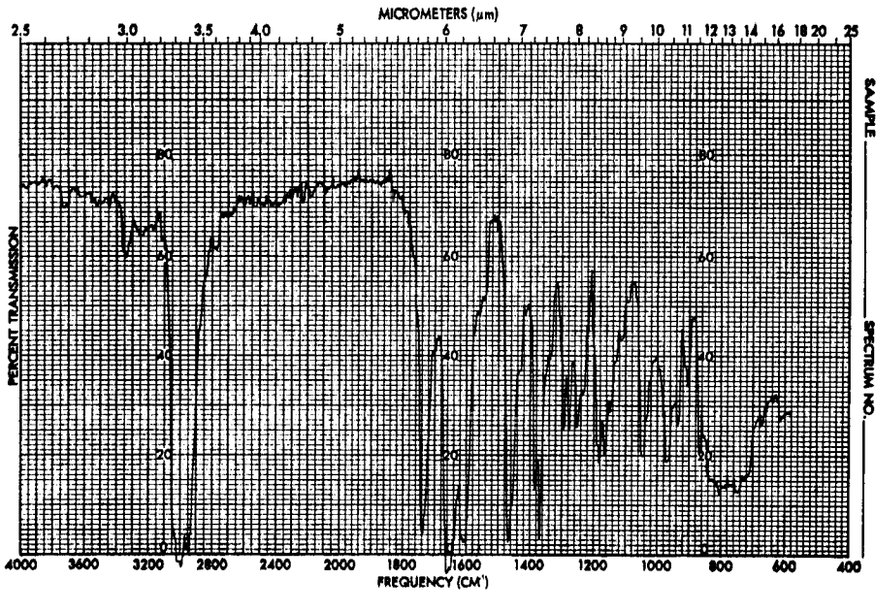
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_5H_{11}NO_2$
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

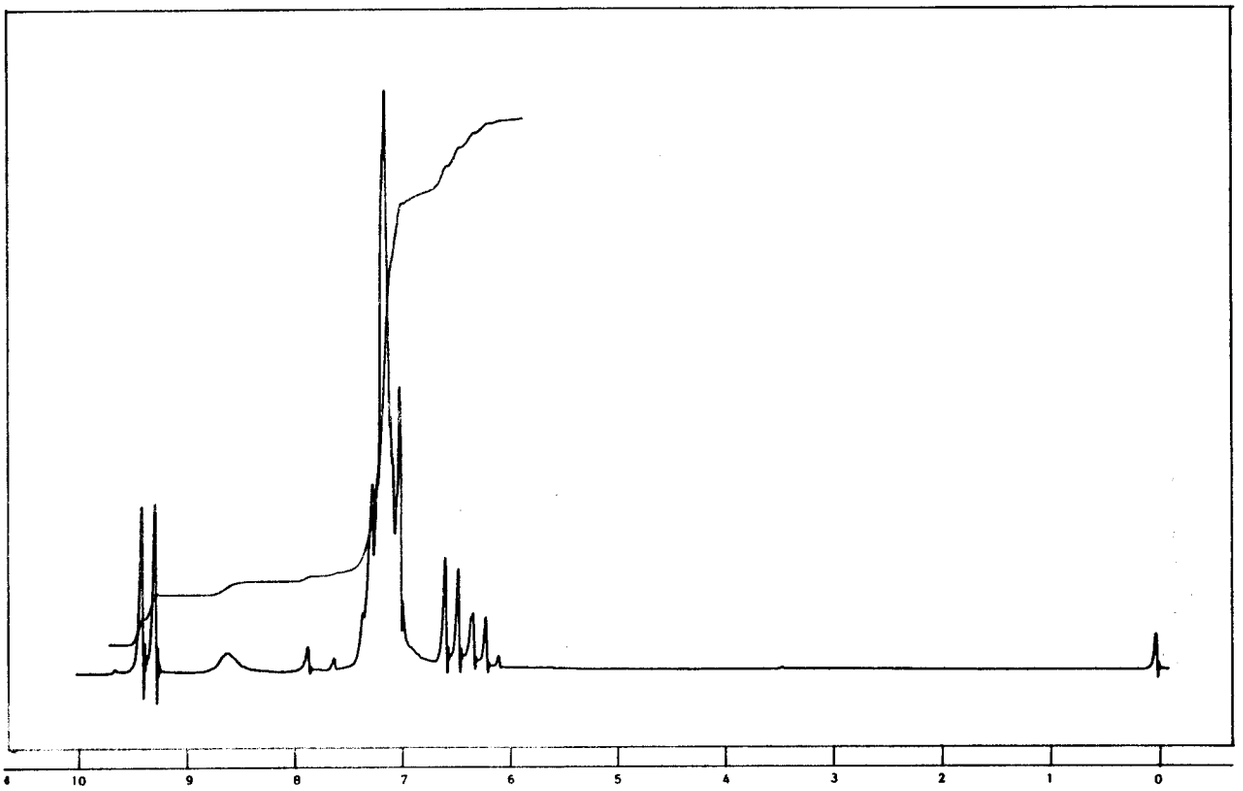




40.Irudia.

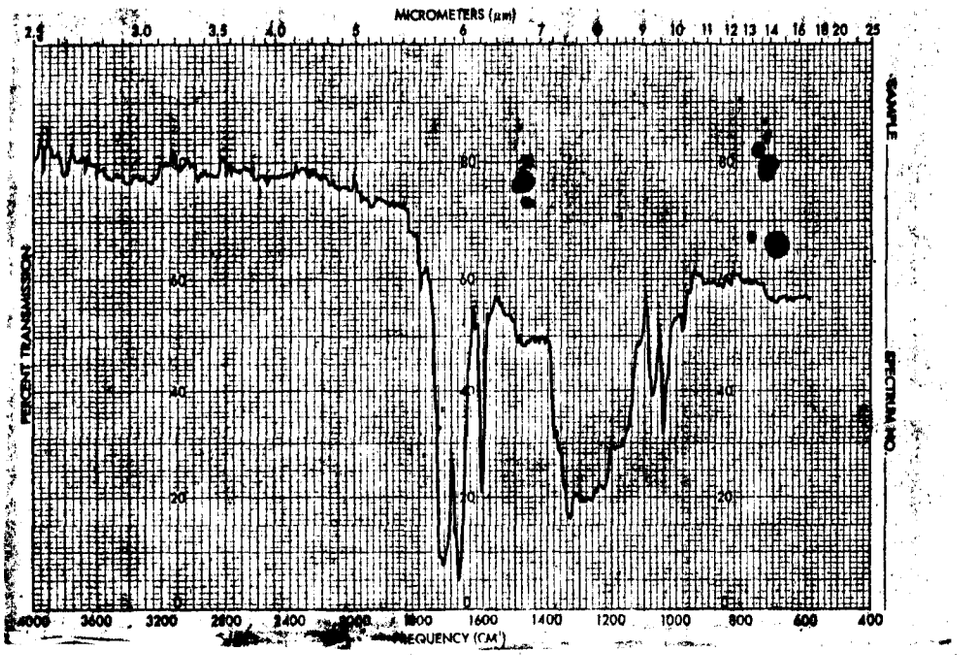
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	132
Formula enpirikoa	
Analisia	C %81,81; H %6,06
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

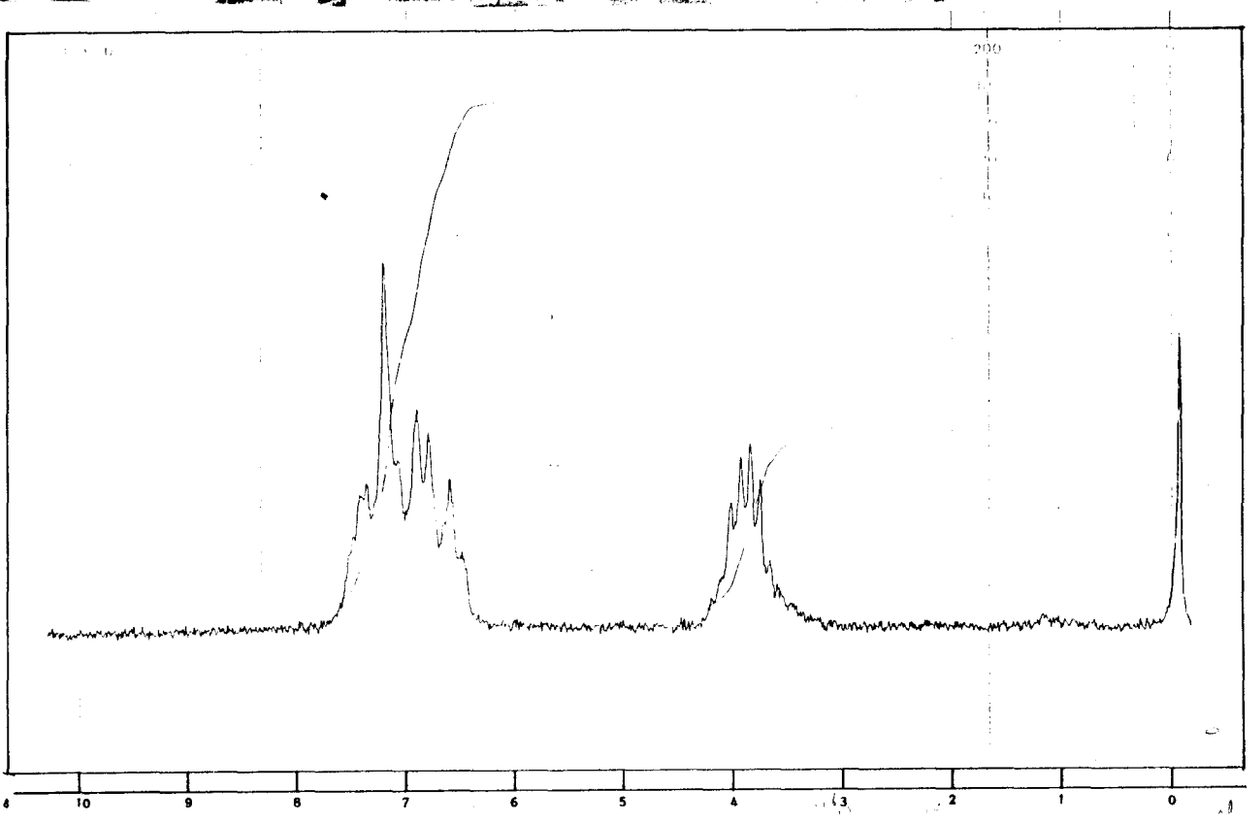




41.Irudia.

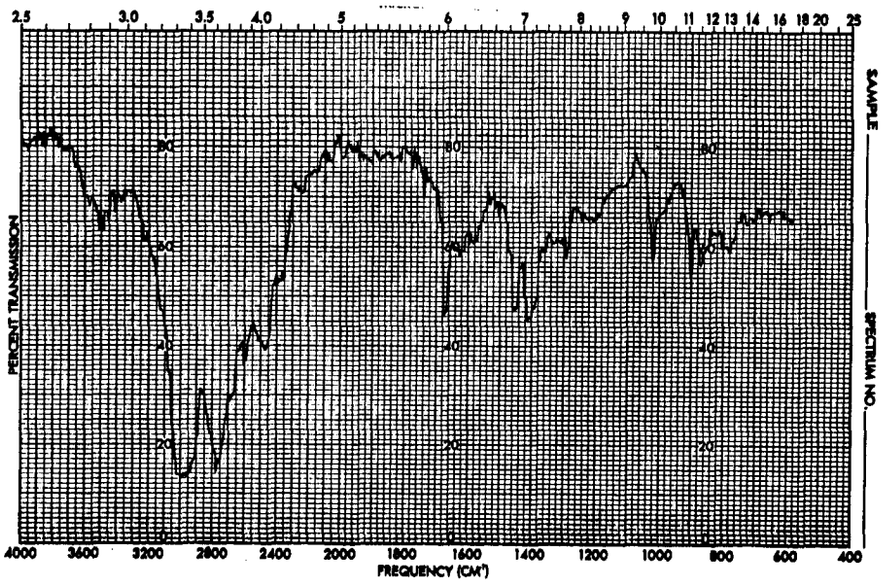
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_{16}H_{14}N_2O_2$
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CH_2Cl_2)

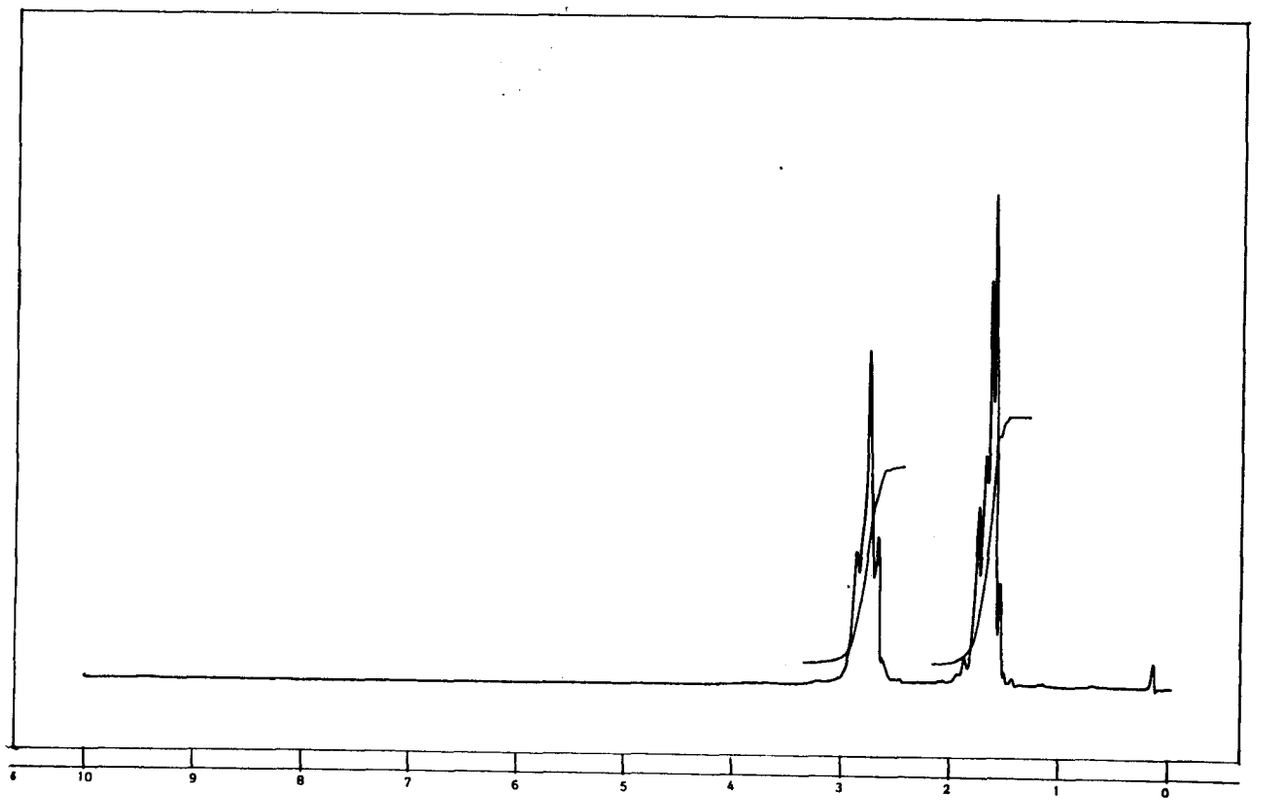




42.Irudia.

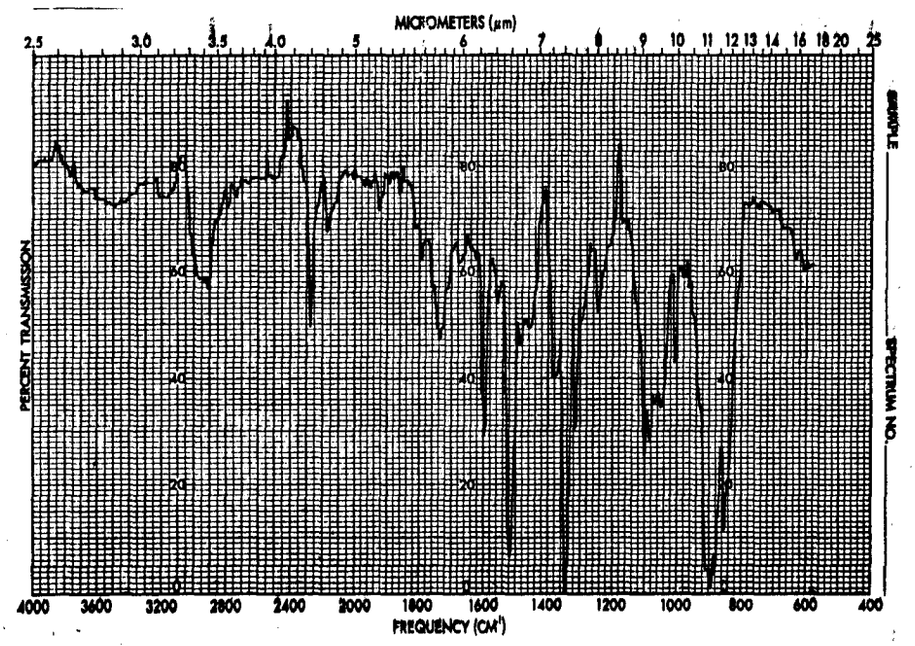
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	C_4H_9N
Analisia	
Besterik	EMN (CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

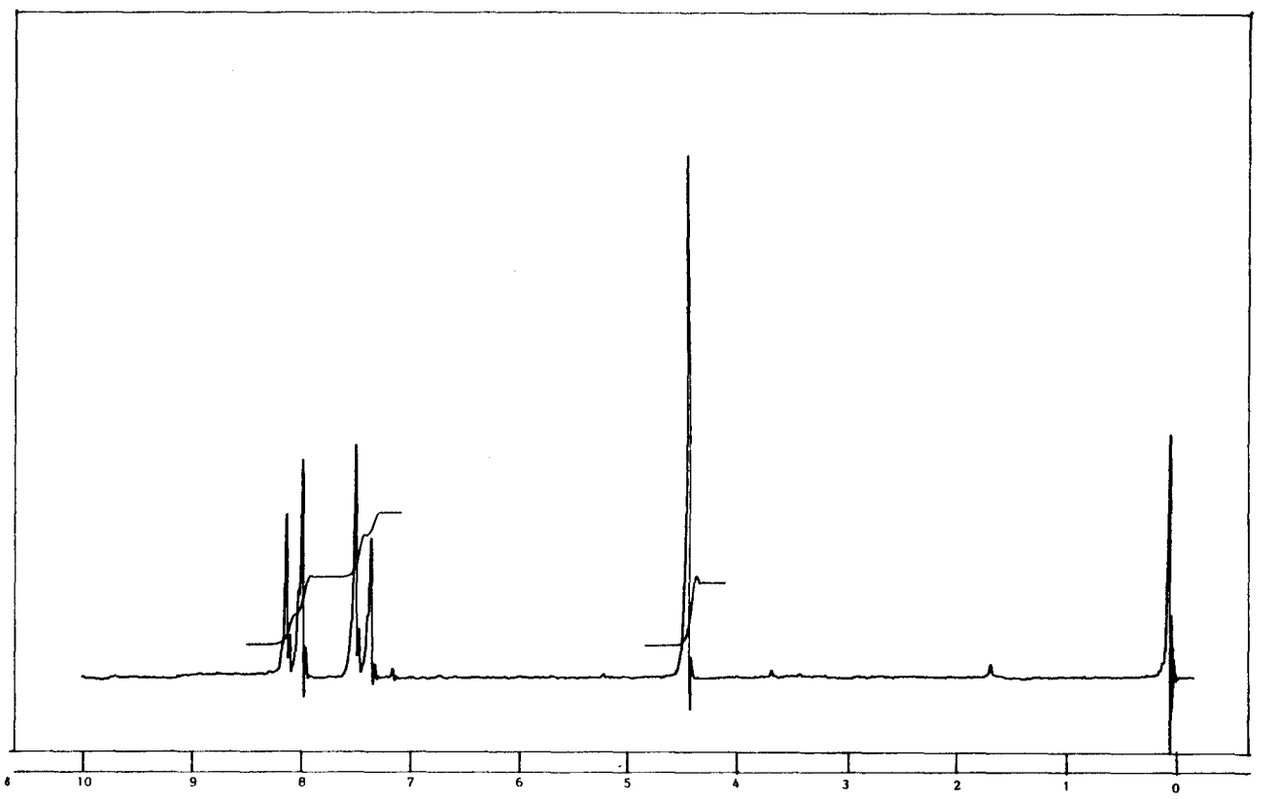




43.Irudia.

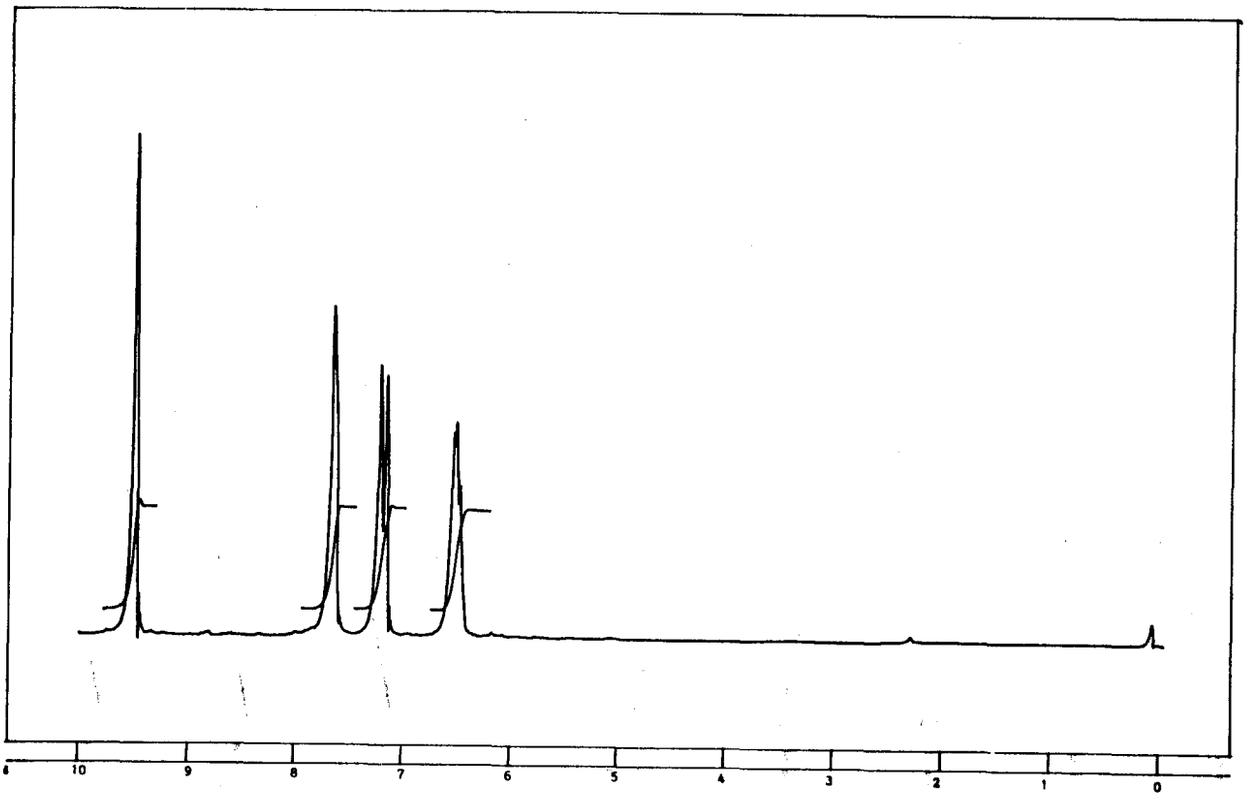
Ezaugarriak	Heteroatomo bat baino gehiago du
Pisu Molekularra	216
Formula enpirikoa	
Analisia	C %38,89; H %2,77; N %6,48
Besterik	EMN($DCCl_3$,TMS); IG($CHCl_3$)





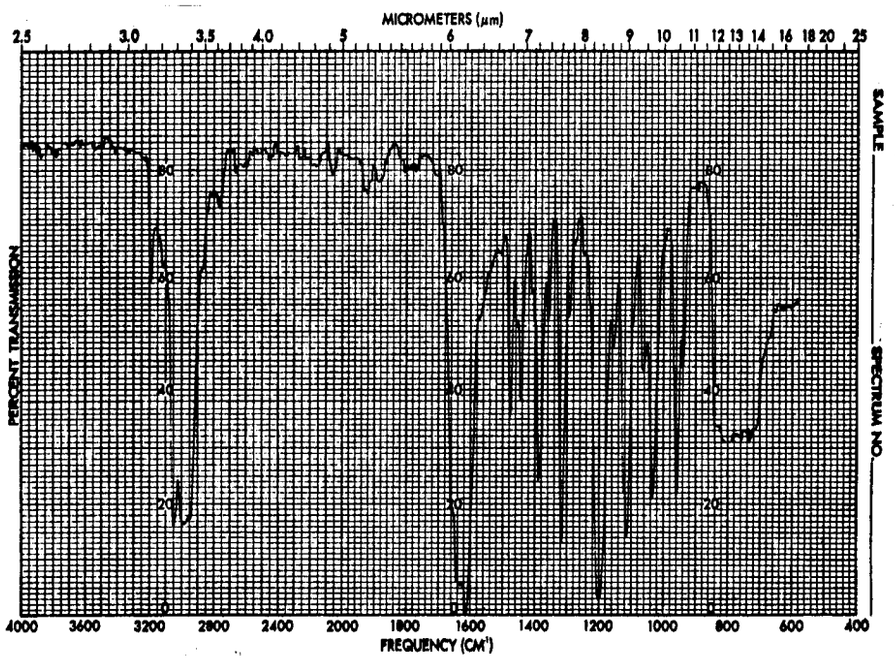
44.Irudia.

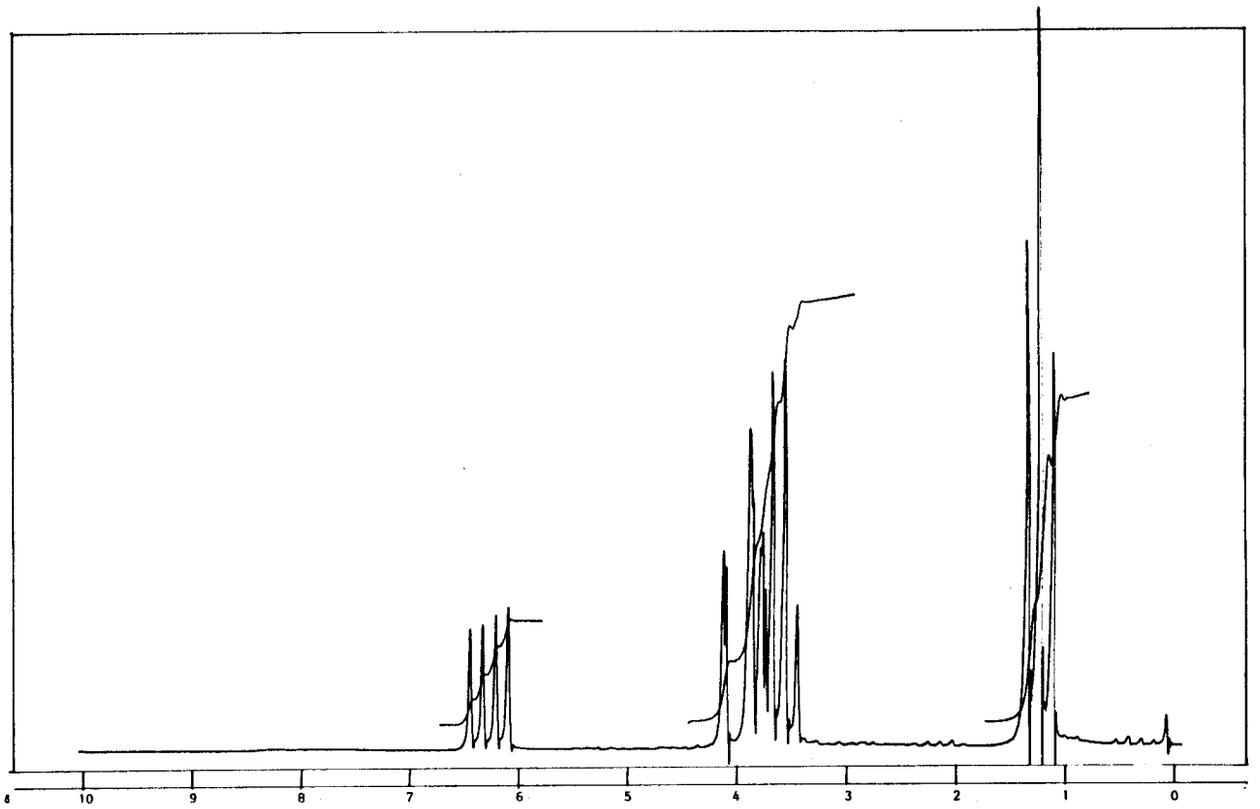
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_5H_4O_2$
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(1725 cm^{-1})



45.Irudia.

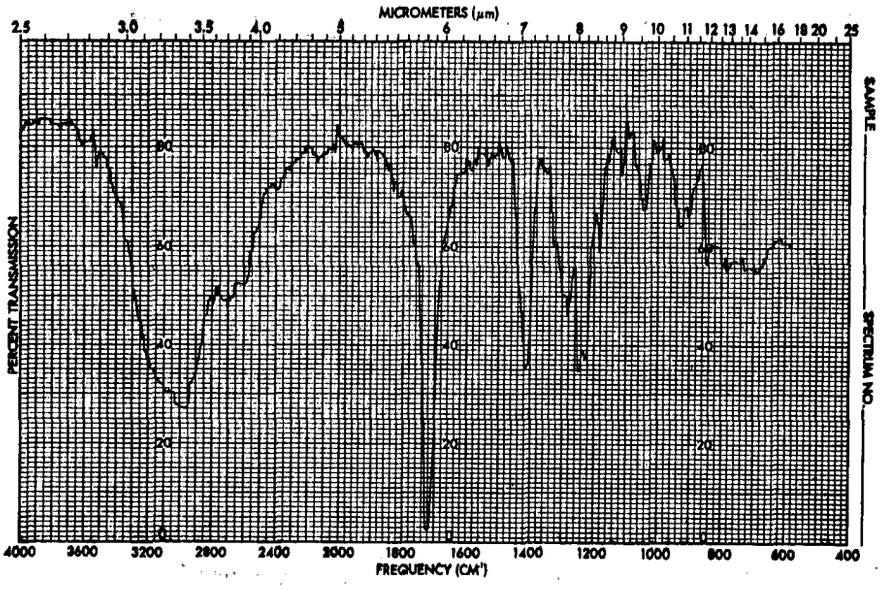
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	72
Formula enpirikoa	
Analisia	C %66,66; H %5,55
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

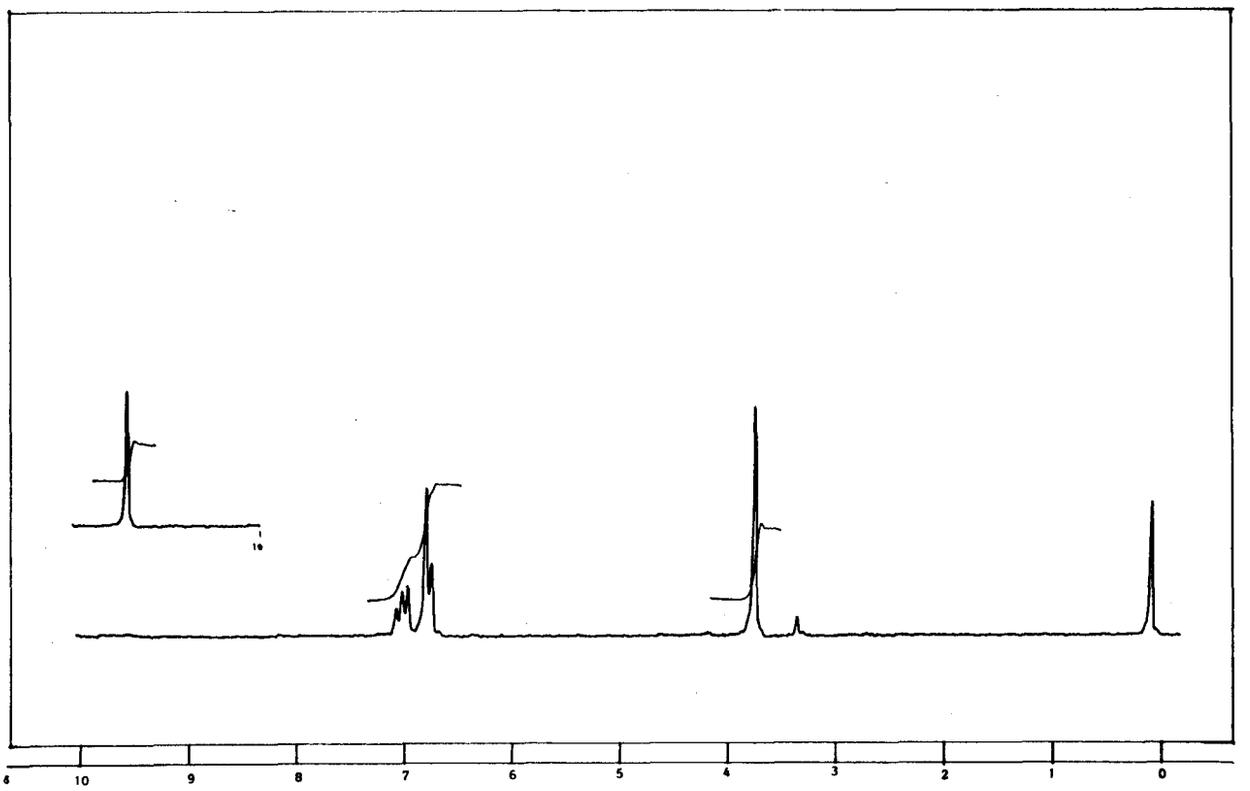




46.Irudia.

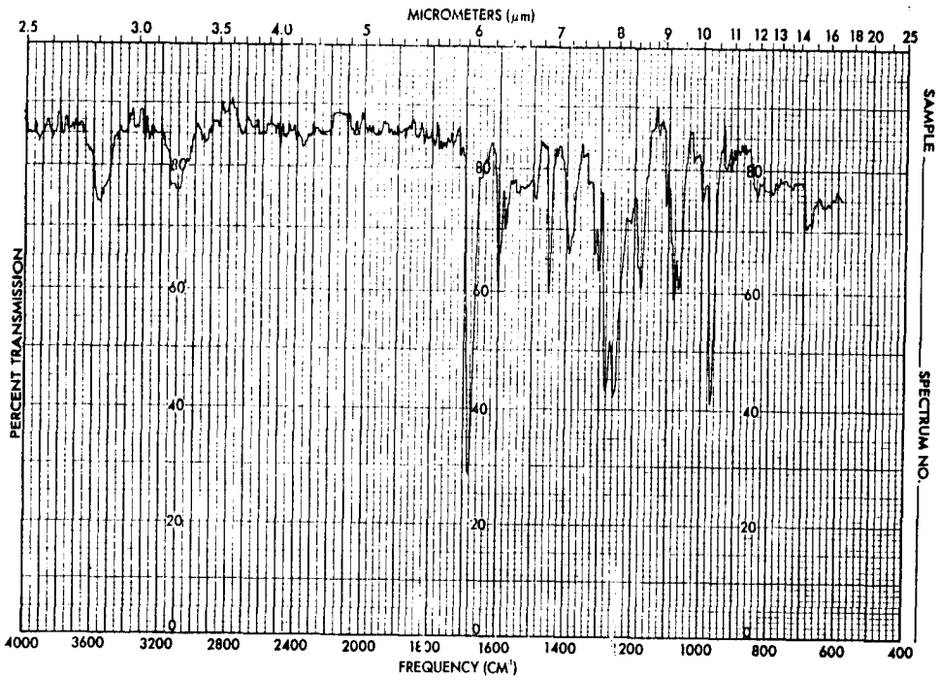
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_5H_4O_2S$
Analisia	
Besterik	

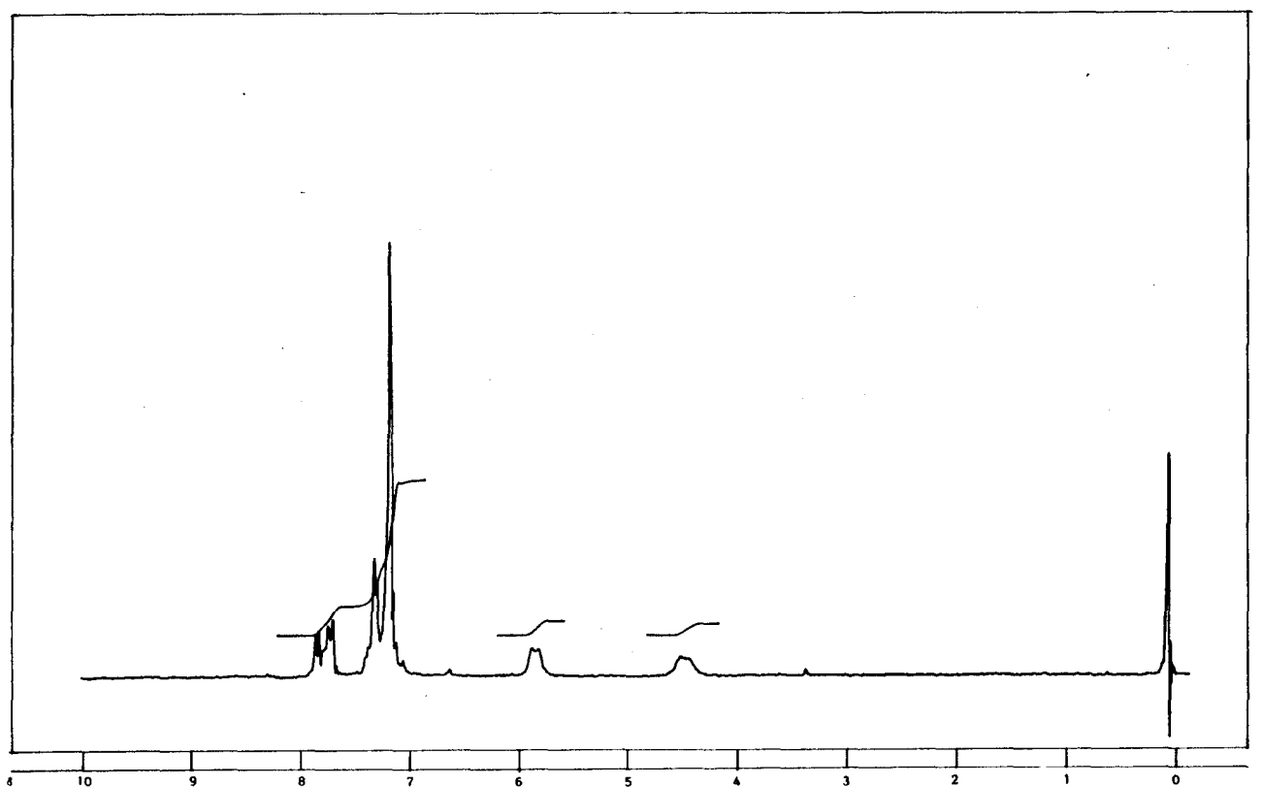




47.Irudia.

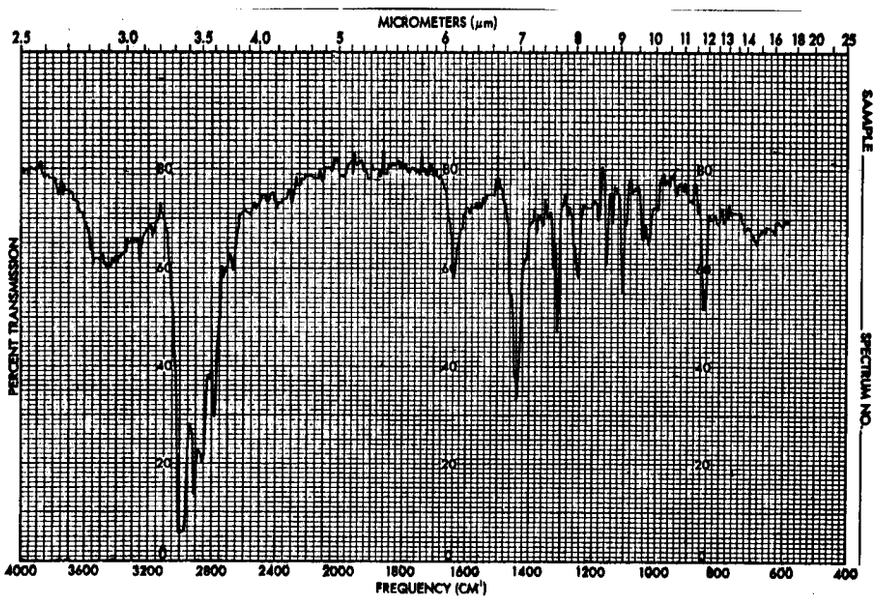
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_{14}H_{12}O_2$
Analisia	
Besterik	EMN($CDCl_3$,TMS); IG($CHCl_3$)

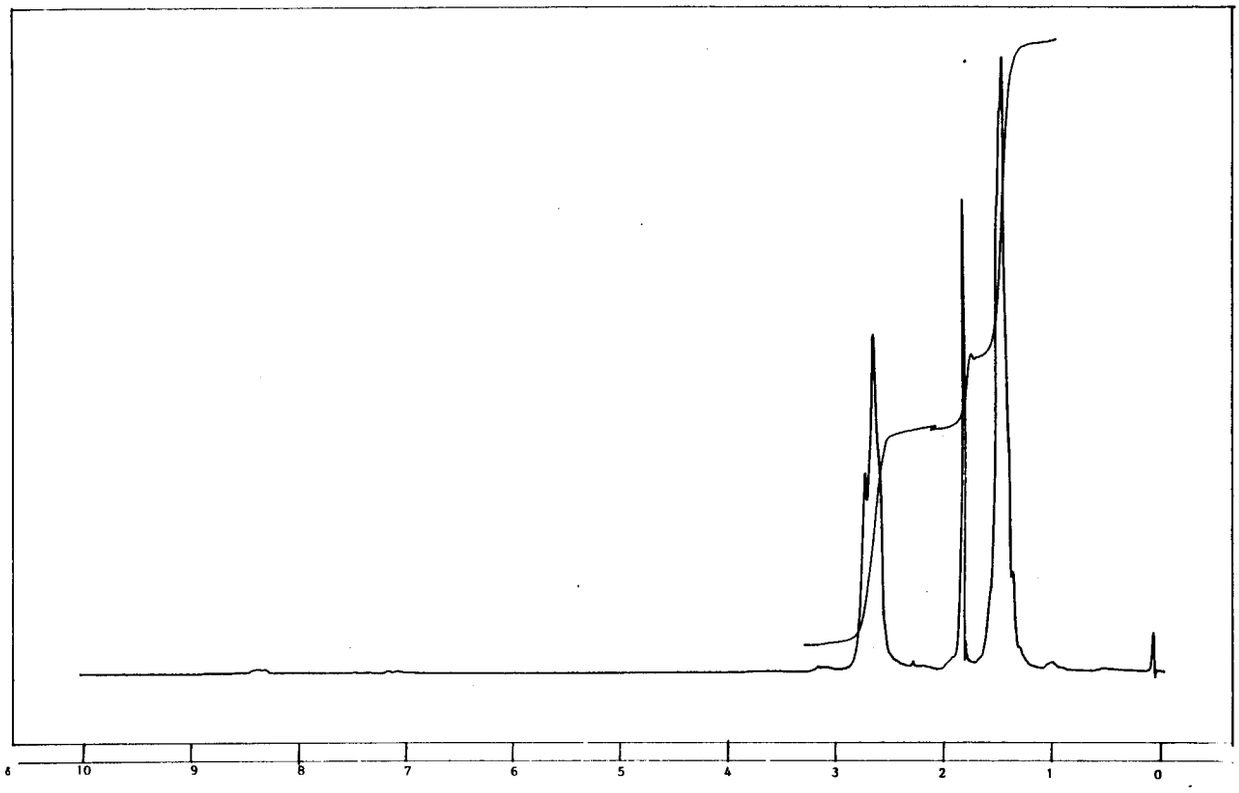




48.Irudia.

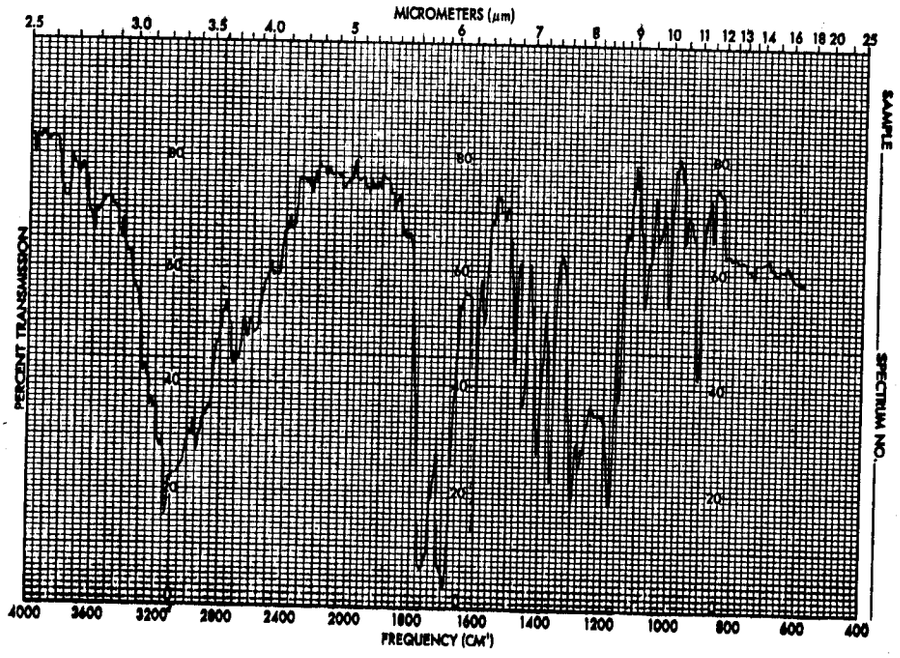
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	85
Formula enpirikoa	
Analisia	C %70,58; H %12,94; N %16,47
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

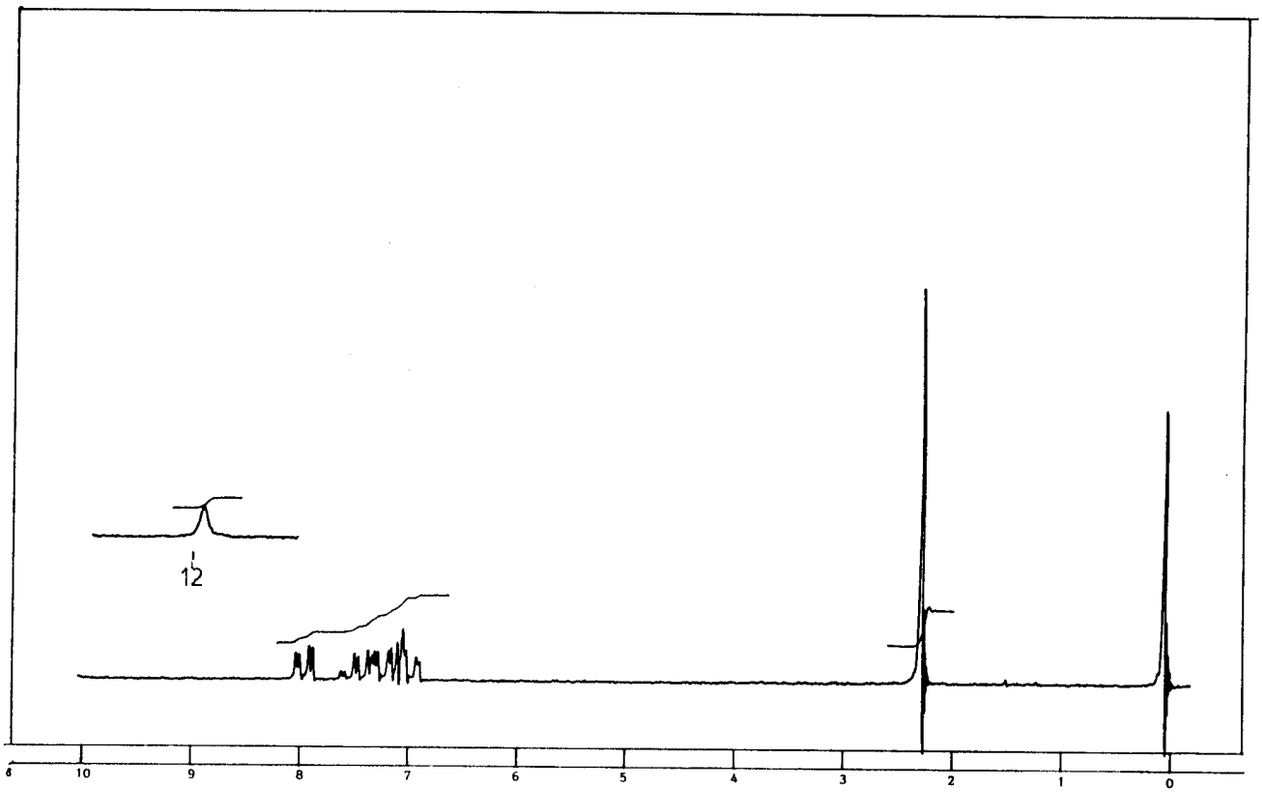




49.Irudia.

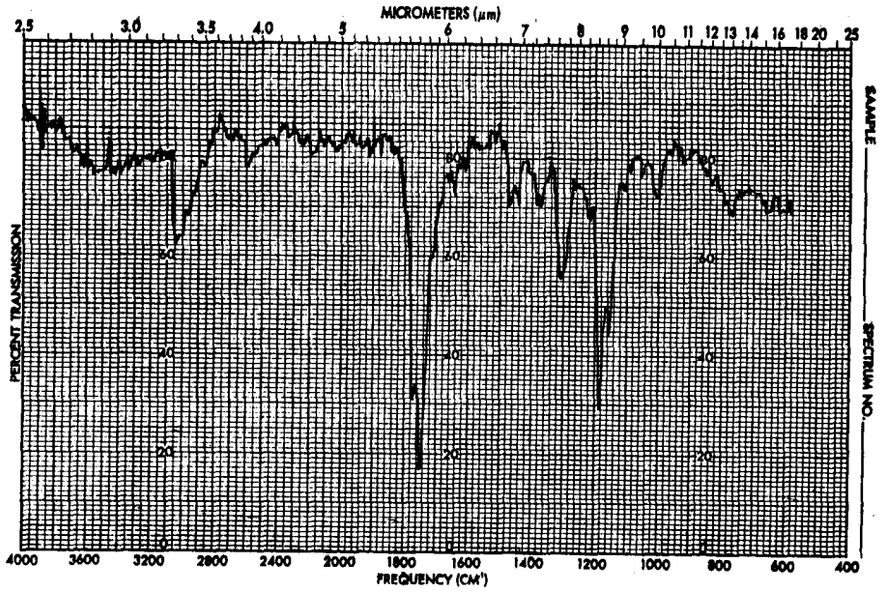
Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	
Formula enpirikoa	$C_9H_8O_4$
Analisia	
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)

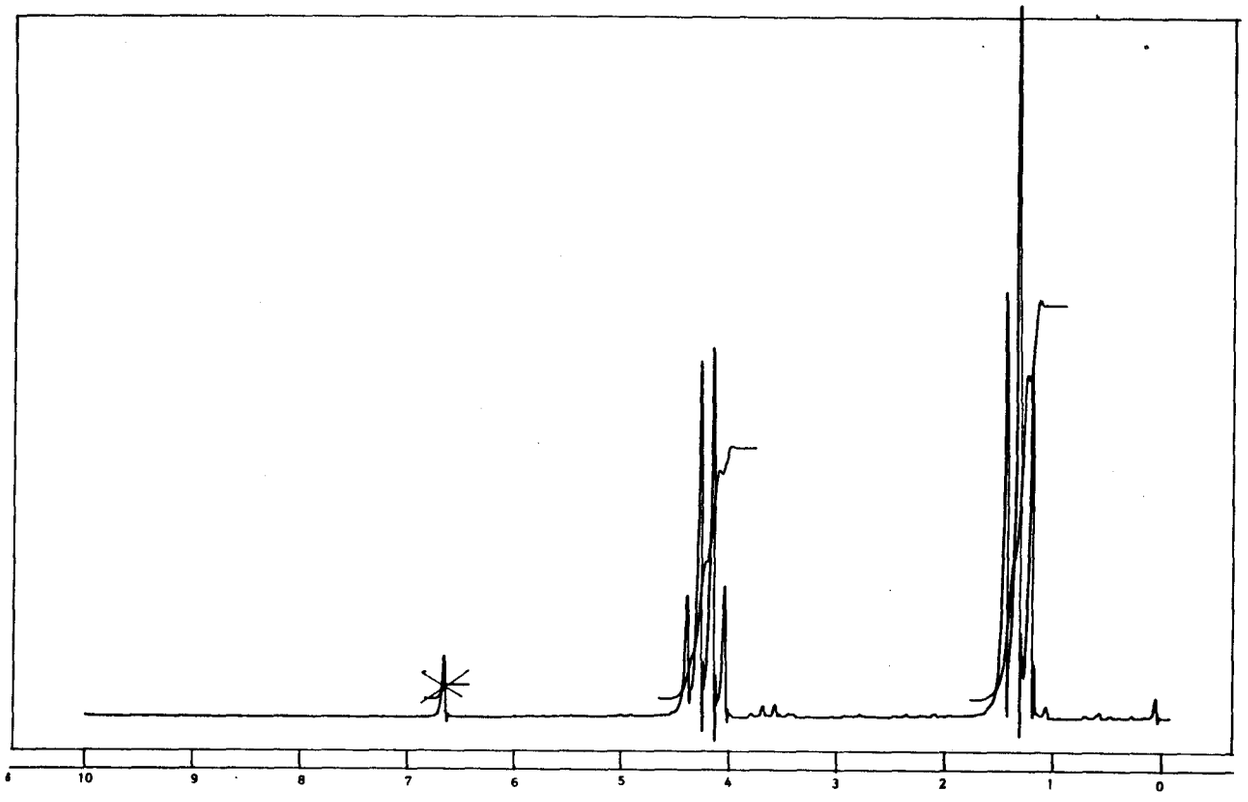




50.Irudia.

Ezaugarriak	
Pisu Molekularra	146
Formula enpirikoa	
Analisia	C %68,49; H %6,84
Besterik	EMN(CCl_4,TMS); IG(CCl_4)





51.Irudia.

52	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	1,6 (s,9H) 8,9 (s,3H)	1725	$C_{11}H_{12}O_7N_2$

53	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	2,13 (s,3H) 4,61 (s,2H) 7,35 (d,4H)	1780 1770 1730	$C_9H_9N_3O_3S_2$

54	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	7,40 (d,2H) 7,80 (d,2H) 7,9 (m,4H)	1800 1750 1600	M = 257,5 C%65,24; H%3,1 N%5,43

55	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	1,8 (s.3H) 2,1 (s,2H) 6,1 (s,1H)	1780	C_5H_7OBr

56	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	0,1 (s,9H) 2,23 (s,1H) 4,06 (s,2H)		M = 128 C %56,25; H %9,37

57	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	1,19 (t,9H) 1,47 (d,3H) 3,57 (q,1H) 3,59 (q,6H)	2990 1438 1310 1220 1110 760	$C_{10}H_{19}O_3SF_3$

58	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	2,2 (m,4H) 2,6 (m,4H)	2300 1500	$C_6H_8N_2O_2$

59	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	1,17 (d,3H) 1,37 (d,3H) 1,92 (s,3H) 3,45 (dq,1H) 3,8-4,5 (m,1H) 5,9-6,4 (m,1H) 7,1-7,4 (m,3H) 7,4-7,7 (m,2H)	3290 1631	Selenioa du M = 270 C %53,33; H %6,30; N %5,18

60	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	$CDCl_3$-piridina d_6 2,40-3,30 (m,3H) 3,87 (s,3H) 7,03 (s,1H) 3,97 (s,3H) 8,92 (brs,1H) 4,40 (d,1H) 5,00 (m,1H) 5,30 (d,1H) 6,2 (m,2H) 6,77 (s,1H)	KBr 3600-2400 1715 1620 1580	$C_{21}H_{19}NO_7$

61	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	$CDCl_3$ 1,89 (s,3H) 2,15 (m,2H) 2,61 (t,2H) 2,94 (s,3H) 3,01 (t,2H) 8,01 (s,1H)	$CHCl_3$ 1665	$C_8H_{13}NSO$

62	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	Garbia 2,0-2,72 (m,8H) 4,8-5,22 (m,2H) 5,83 (dd,1H) 5,47-6,15 (m,1H)	Garbia 3070 1435 2955 981 1715 910 1672 1643 1617	M = 136 C %79,41 H %8,82

63	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	0,89 (s,3H) 0,90 (t,3H) 1,31 (s,2H) 1,38 (m,2H) 5,2 (d,1H) 7,40 (s,5H)	3380 3310	$C_{11}H_{16}NF$

64	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	1,28 (d,12H) 2,88 (m,2H) 2,9 (s,4H) 7,24 (s,8H)	3115-2980 2860 1570 1620	$C_{20}H_{26}$

65	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	piridina-d_5 1,5 (s,9H) 1,5 (d,3H) 3,3 (d,3H) 13,5 (s,3H)	KBr 3600 1710 1400 900	$C_{12}H_{18}O_6$

66	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	$CDCl_3$ 0,7-2,6 (m,18H) 3,57 (brs,1H) 4,29-4,79 (d,2H) 7,80 (brt,1H) 8,30 (s,1H)	Nujol 3390 1680 1540 1280 1120	$C_{12}H_{23}NSO_3$

67	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	CCl_4 1,05 (d,3H) 1,2-2,71 (m,6H) 4,29 (s,1H)	Garbia 3450	$C_5H_{11}O$

68	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	$CDCl_3$ 0,75 (t,3H) 2,93 (q,2H) 3,67 (s,3H) 7,27 (brs,10H)	$CHCl_3$ 1725	$C_{17}H_{18}O_2$

69	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	CCl_4 1,3 (t,3H) 4,22 (q,2H) 5,5 (d,1H) 6,20 (d,1H) 7,06 (d,1H) 7,99 (d,1H)	CCl_4 1720 1695 1645 1630	$C_8H_9NSO_3$

70	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	CCl_4 1,1-1,4 (m,6H) 2,8 (s,1)+D_2O desagertzen da 3,0 (s,6H) 3,4-4,0 (m,2H)	Garbia 3400 2950 1640 1100 920	$C_7H_{15}NSO_2$

71	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	1 (d,3H) 1,3 (t,3H) 2,6 (m,2H) 4,1 (d,1H) 4,2 (q,2H) 5,0 (m,2H) 5,7 (m,1H)	3475 2950 1730 1640	$C_8H_{14}O_3$

72	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	$CDCl_3$ 2,10-2,70 (m,4H) 4,6 (m,2H) 6,12 (m,1H) 9,70 (s,1H)	film 1995 1716	C_6H_8O

73	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	$CDCl_3$ 1,20 (brs,1H) 1,70 (s,3H) 1,81 (quin,2H) 2,35 (t,4H) 4,19 (s,2H)	$CDCl_3$ 3620 1600 1365 1075	$C_7H_{12}O$

74	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	$CDCl_3$ 4,0 (s)	KBr 1860 1790 1720	$C_6H_6O_7$

75	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	$CDCl_3$ 2,1 (s,3H) 7,1-7,7 (m,6H) 9,65 (s,1H) 8,00 (d,1H)	Nujol 1688	$C_{14}H_{11}OCl$

76	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	$CDCl_3$ 2,3 (s,6H) 2,5-2,9 (m,4H) 3,8 (dd,1H)	KBr 2900 2825 2250	$C_8H_{11}N_3$

77	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	CCl_4 0,75-2,3 (m,14H) 2,08 (s,3H) 4,95 (t,1H)	Garbia 2960 2940 2880 1760 1215	$C_{10}H_{18}O_2$

78	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	$CDCl_3$ 1,26 (s,6H) 1,72 (t,2H) 2,16 (s,1H) 2,30 (brs,1H) 3,85 (st,2H)	$CHCl_3$ 3635 630 3430 (zabala) 2980 2880 2120 1260 1065 1045	$C_7H_{12}O$

79	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	$CDCl_3$ 1,6-2,5 (m,4H) 3,1 (m,2H) 5,83 (m,4H)	1737	$C_8H_{10}O$

80	EMN, δ	IG, cm^{-1}	Ezaugarriak
	$CDCl_3$ 1,6 (s,9H) 2,9 (s,2H) 7,0-7,80 (m,15H)		$C_{24}H_{26}$

I ERANSKINA:

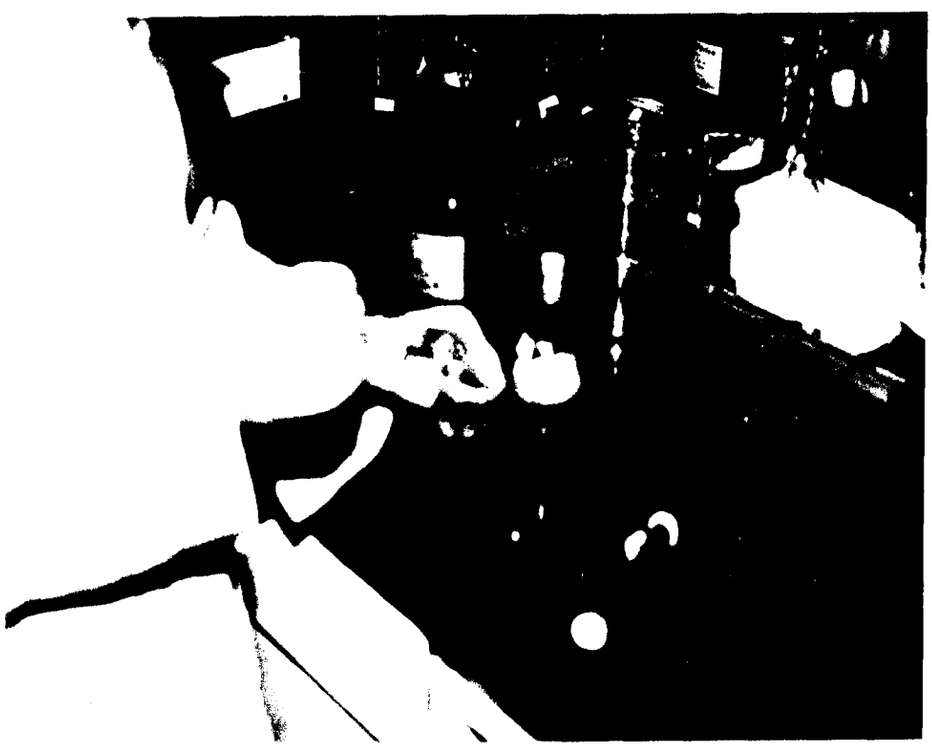
LAGINAREN PRESTAKUNTZA

Substantzia baten erresonantzia magnetiko nuklearrezko espektrua egiteko unean garrantzi handiko urratsa laginaren prestakuntza da. Maiz askotan, nahiz eta espektrometroa eta espektruaren birrebazpenean eragin izan dezaketen espektrometroaren baldintzak guztiz optimizatuta izan, birrebazpen baxuko espektruak lortzen dira. Birrebazpen txar honen erantzule laginaren prestakuntzan egin diren errakuntzak izaten dira. Laginaren prestakuntza, beraz, arreta handiz egin behar da.

LAGINA.- Hau ahalik eta puruen egotea lortu behar da. Ez-purutasun magnetikoak ekidin behar dira batez ere. Hauen artean disolbatutako oxigenoa eta esegitutako solido ferromagnetikoak daude. Hauen eragina espektruaren banda eta tontorrak zabaltzea da. Oxigenoa ekiditeko modurik errazena lagina nitrogenoz burbuilatzea da. Ez-purutasun ferromagnetikoak iragaziz kentzen dira, eta berean, esegita egon zitezkeen beste ez-purutasunak kentzen dira.

DISOLBATZAILEA.- Disolbatzailea ere, noski, guztiz purua egon behar du eta bestalde laginak absorbatzen duen zona berdinean ez du absorbatu behar. Azken eragozpen hau ekiditeko disolbatzaile guztiz halogenatuak edo deuteratuak erabiltzen dira. Disolbatzaile halogenatuak nahiago izaten da erabiltzea deuteratuak baino askoz merkeago eta eskuragarriagoak direlako. Disolbatzaile halogenatuen artean karbono(IV) kloruroa (CCl_4) da erabiliena zenbait kasutan tetrakloroetenoa ($Cl_2C{=}CCl_2$) erabiltzen bada ere. Disolbatzaile deuteratuen artean kloroformo-d_1-a ($CDCl_3$) metanol-d_4-a (CD_3OD), bentzeno-d_6-a (C_6D_6), ur astuna (D_2O), azido deuteroklorhidrikoa (DCl) eta sodio hidroxido-d_1-a (NaOD) dira erabilienak. Disolbatzaileak hainbat eta deuterio-atomo gehiago izan orduan eta garestigoa da. Halaz ere, merkatuan disolbatzaile deuteratuen eskeintzen zabala dago. Disolbatzaile guzti hauek, barne-erreferentzia (TMS-a jeneralean) bere baitan dutela gordetzen dira, honela prest daudela berehala erabilita izateko. TMS-aren lurrin-puntu baxua dela eta disolbatzaileok hozkailuan gordetzeko ohitura dago.

LAGINAREN PRESTAKUNTZA.- Espektrua egiteko, lagina hodi berezi batean disolbaturik ipintzen da. (Ikus irudia). Zenbait kasutan lagina likido ez-liskatsua bada garbia, hau da, disolbatzailerik gabe ipintzen bada ere, eskuharki, %10-25 pisuan disolbatzaile egokian disolbaturik ipintzen da. Hodia, lagina ipini ondoren, estalki batez estaltzen da. Hodiaren paretaren lodiera txikia izan behar du eta lodierak uniformea mantendu behar du hodiaren pareten lodiera--aldaketak sor ditzakeen eremu magnetikoaren distortsioak ekiditeko.

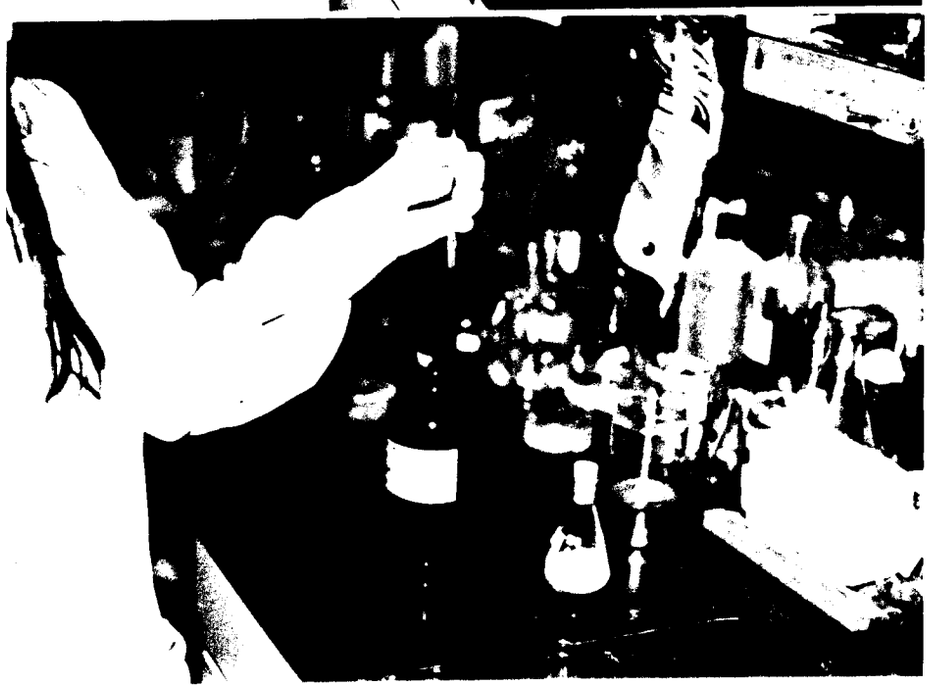


Lagina,solidoa kasu honetan, erlenmeyer batetan espatulaz ipintzen da;

tanta-kontailu batez, disolbatzaile-kantitate egokia eransten zaio erlenmeyerrari.Lagina disolbatu egiten da;

disolbatutako lagina hartu egiten da;

erresonantzi hodian sartzen da;



eta azkenik, hodia estalirik prest dago lagina espektrua egiteko.

II ERANSKINA:

GALDERA OSAGARRI ETA ARIKETEN ERANTZUNAK

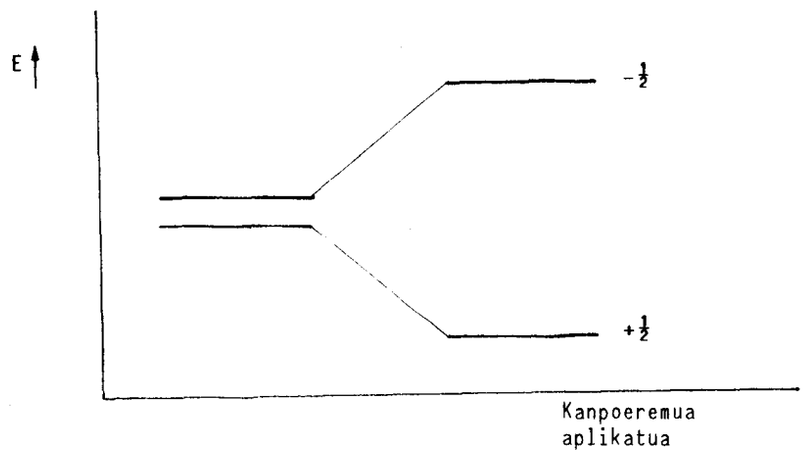
1.KAPITULUA.

1.1.- $n+\frac{1}{2}$; $n+\frac{1}{2}$; $n+\frac{1}{2}$; n; 0; $n+\frac{1}{2}$; $n+\frac{1}{2}$; $n+\frac{1}{2}$

1.2.- bat; lau

1.3.- sei; -5/2; -3/2; $-\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; 3/2; 5/2

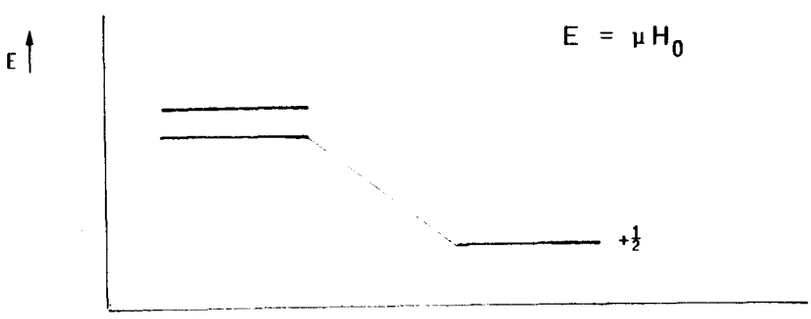
1.4.-



1.5.- Bai, energia aplikatzen den eremu magnetikoarekiko zuzenki proportzionala denez.

1.6.- $\frac{\Delta E_{H_2}}{\Delta E_{H_2}} = \frac{\mu_{H_2}}{\mu_p}$ edo $\Delta E_p < \Delta E_{H_2}$

1.7.-



1.8.- Hidrogenoak

2.KAPITULUA.

2.1.- a) I ; b) II ; c) II ; d) I

2.2.- a) I ; b) II ; c) II ; d) I

2.3.- $\delta = \sigma - \sigma_{erre}$

2.4.- 3 mz

2.5.- A

2.6.- a) Metilenozkoak; b) metilenozkoak; c) berdina; d) kloroa duen karbonokoak; e) metilenozkoak; f) aldehido taldekoa; g) lodoa duen karbonokoak; h) metilenozkoak.

2.8.- Eragin anisotropikoarengatik, etinoaren protoiak babeste-zona batetan erortzen dira, aldiz, etenenoarenak desbabeste-zona batetan. Ikus 2.3.irudia.

2.10.- a) kasuan protoia karboniloaren desbabeste-zona batetan dago, b) kasuan, ordea, ez.

2.11.- α-pineno eta β-pinenoan, zubiaren metiloak lotura bikoitzaren babeste-zonan kokatzen dira. β-pinenoaren kasuan, metiloa lotura bikoitzaren ardatzatik gertuago dago α-pinenoa baino eta babestuago dago. Hau ederki ikusten da eredu molekularrak erabiltzen badira.

2.12.- a) protoiak eraztun bentzenikoen babeste-zonan erortzen dira, era berean fenilo taldeen eragin polarra jasaten dute. b) protoia ez dago babestuta eta c), d), e) protoiak eraztun bentzenikoaren gainetik daudenez babeste-zonan kokatzen dira.

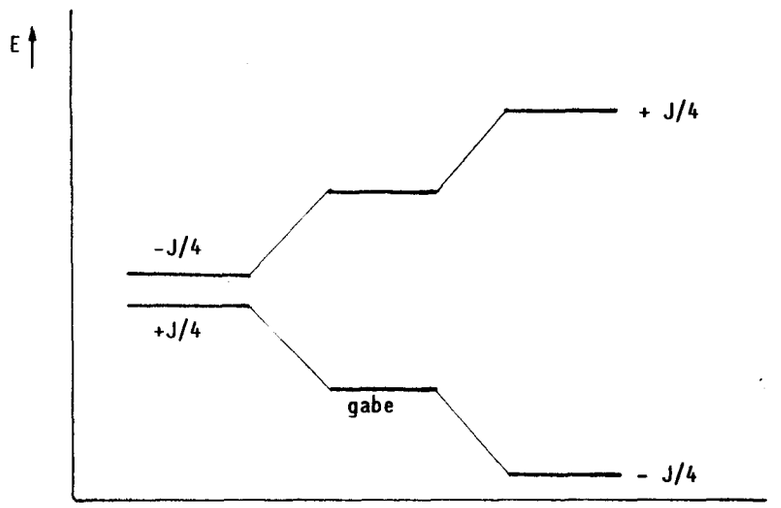
3.KAPITULUA.

3.1.- a) bi; b) bat; c) hiru; d) lau; e) lau; f) hiru; g) zazpi; h) bederatzi; i) bi.

3.2.- a) 3:1; b) -; c) 3:4:2; d) 3:2:2:3; e) 3:2:2:2; f) 3:2:3; g) 3:2:2:1:1:1:1; h) 6:1:1:2:2:1:6:1:2; i) 6:1

3.3.- Hidrogeno-atomoak bi spinen eragina jasango du eta seinale bikoitza emango du. HF-aren espektruan bi bikote agertuko dira bat H-ri dagokiona eta bestea F-ri.

3.4.-



3.5.- a) ez; b) ez; c) ez; d) bai; e) bai; f) bai; g) bai; h) ez.

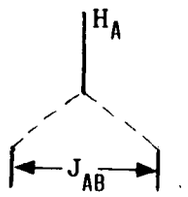
3.6.- a) singletea; b) bi singlete, 3:2, c) singletea; d) bikote bat (metiloa), anizkote bat (metinoa) eta singlete bat (metilenoak) (3:1:8); e) hirukote bat (metinoa) eta bikote bat (metilenoa) (2:1); f) hirukote bat eta laukote bat (etilo taldea), bikote bat eta laukote bat (isopropilideno taldea), (3:2:1:6); g) bikote bat (metiloa, eta laukote bat (hidroxiloa) (3:1); h) singletea.

3.7.- Hiru.

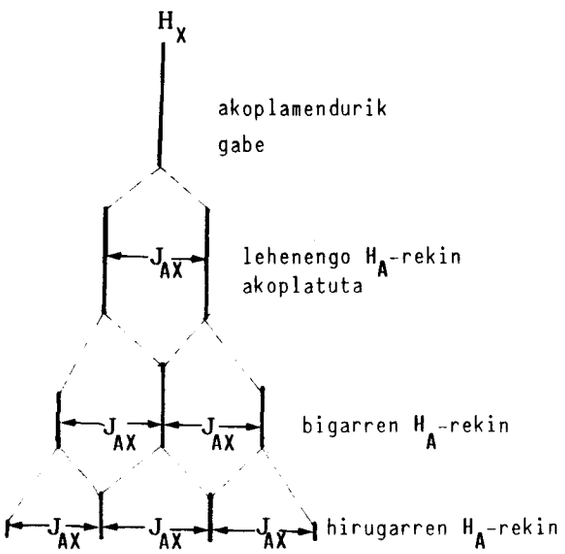
3.8.- c)

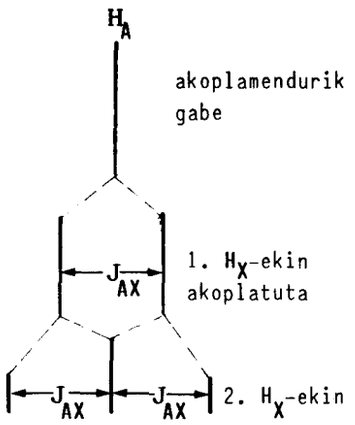
4.KAPITULUA.

4.1.- bi protoietan berdin.

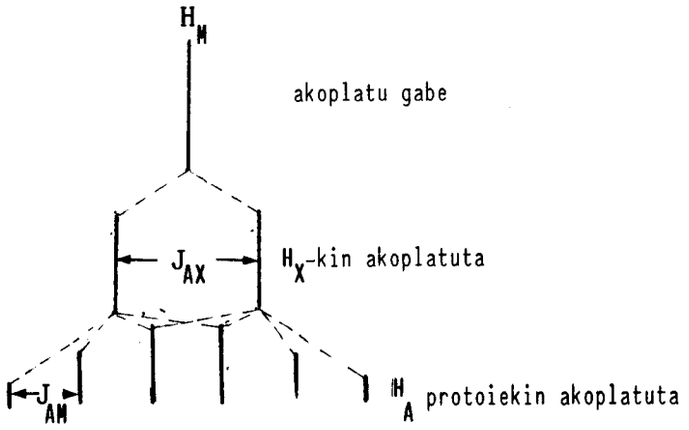


4.2.-



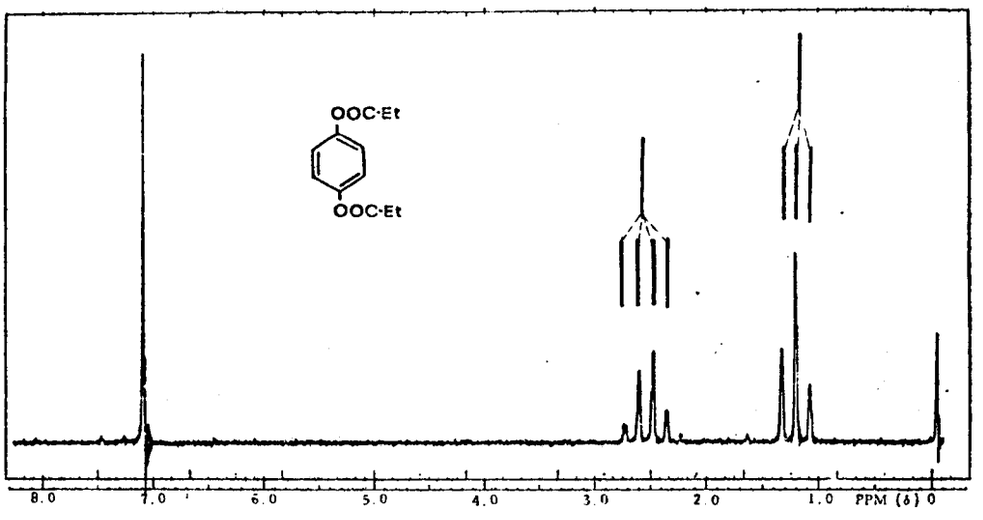


4.3.-



4.4.-

4.5.-



J_{AB} = 8 Hz. Espektrutik zuzenean neurtzen da.

4.6.- a) J_{AC} , J_{AB} , J_{BC} ; J_{AB} eta J_{BC} 6-9 Hz; J_{AC} 1-3 Hz
b) J_{AC} , J_{AB} , J_{BC} ; J_{AC} 0,6-1 Hz; J_{AB} 3,2-3,8 Hz; J_{BC} 1,6-2 Hz
c) J_{AB} , J_{AC} , J_{BC} ; J_{AB} 1-3 Hz; J_{AC} 0-1 Hz; J_{BC} 6-9 Hz
d) J_{AB} , J_{BC} , J_{BE} , J_{CD} ; denak 2-9 Hz
e) J_{AB} , J_{BC} , J_{AC} , J_{AB} 4-10 Hz; J_{BC} 13-18 Hz; J_{AC} 0 Hz
f) J_{AB} , J_{BC} ; J_{AB} 0 Hz; J_{BC} 0,5-2,5 Hz
g) ez dago akoplamendurik

4.7.- AB

4.8.- AB

5.KAPITULUA.

5.1.- Bi; azido azetikoaren metilo taldeari dagokiona eta uraren eta azetikoaren hidroxiloek emango duten batezbesteko tontorra.

5.2.- 2,58 τ

5.3.- Bi singlete.

6.KAPITULUA.

6.1.- a) $a \simeq 8,7$ τ; $b \simeq 6,3$ τ
b) $a \simeq 9$ τ ; $b \simeq 7,8-9,5$ τ
c) $a \simeq$ 2-3 τ; $b \simeq 6,7$ τ
d) $a \simeq 0,5-4,0$ τ; $b \simeq 7,5-8,5$ τ ; $c \simeq 7,5-9,5$ τ
e) $a \simeq 8$ τ; $b \simeq 3,6-5,4$ τ; $c \simeq 8$ τ
f) $a \simeq 7,0-8,2$ τ; $b \simeq 8$ τ
g) $a \simeq 1,9-2,1$ τ; $b \simeq 8,5$ τ
h) $a \simeq 7,5$ τ; $b \simeq 9,1$ τ
i) $a \simeq 0,5-4,0$ τ; $b \simeq 3,6-5,4$ τ ; c ez dago aurresaterik
j) $a \simeq 8,5-9$ τ; $b \simeq 5,5$ τ; $c \simeq 6,5$ τ
k) 8,767 τ
l) 6,82 τ

6.2.- -1,0 δ-tan absorbitzea ez da normala hidroxilo taldeentzat. Kasu honetan hidroxilo taldearen hidrogeno-atomoa α posizioan duen aldehido taldearen desbabeste zona batetan kokatzen da eta honexegatik horren eremu baxuan erresonatzen du.

6.3.-

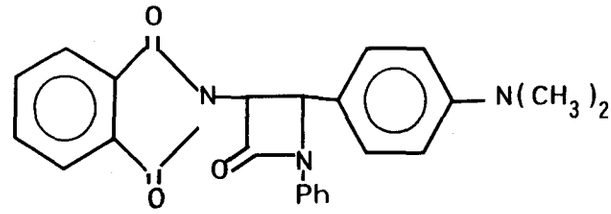
a	1,3 δ
b	4 δ
c	7,2 δ
d	7,9 δ
e	2,1 δ

6.4.-

a	4,5 δ
b	5,3 δ
beste guztiak	1,8-2,3 δ

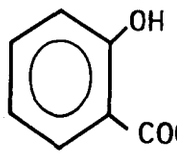
6.5.-

a	1,4 δ
b	4,1 δ
c	1 δ

11.- 

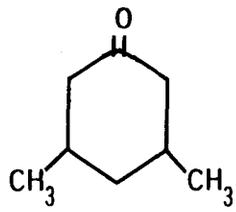
4-p-(N,N-dimetilamino)fenil-1-fenil-3-ftalimido-2--azetidinona

12.- CH_3OCOCH_2CN; metil 2-zianoetanoatoa

13.- 

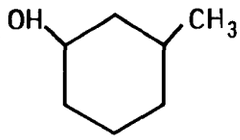
$COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$; isopentil salizilatoa

14.- $(CH_2{=}CHCH_2)_2NCH_2CH_2OH$; N,N-dialiletanolamina

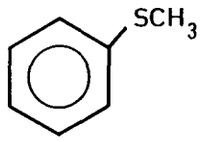
15.- 

; 3,5-dimetilziklohexanona

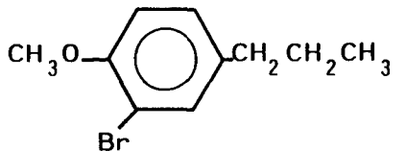
16.- $(CH_3)_3CCOCH_3$; t-butilmetil zetona

17.- 

; 3-metilziklohexanola

18.- 

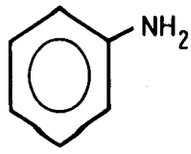
; tioanisola

19.- 

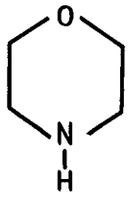
; 2-bromo-4-propilanisola

20.- $CH_3CH_2CH_2CH_2CHBrCOOH$; azido 2-bromohexanoikoa

21.- $(CH_3)_2CHCOCH_3$; isopropilmetil zetona

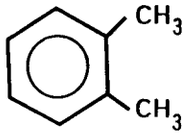
22.- 

; anilina

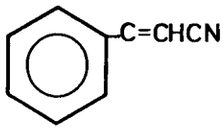
23.- 

; morfolina

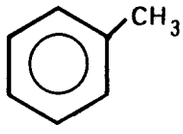
24.- $(CH_3)_3CCl$; t-butil kloruroa

25.- 

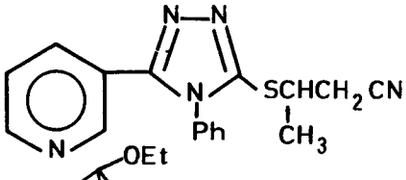
; o-xilenoa

26.- 

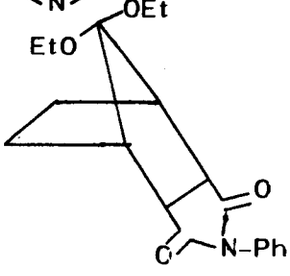
; 2-fenil-1-zianoetenoa

27.- 

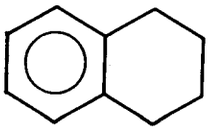
; toluenoa

28.- 

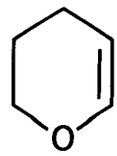
3-[4-fenil-5-(3-piridil)-1,2,4-triazol-3-iltio]-butanonitriloa

29.- 

30.- $CH_3CH_2NHCONHCH(Ph)COOH$; N-etil-N'-(1-fenil-1-karboxi)metil urea

31.- 
; tetralina

32.- $CH_3CH\ CH_2$ (O) ; propilen oxidoa

33.-  ; 2,3-dehidropiranoa

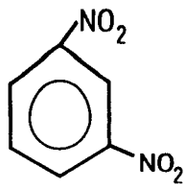
34.- $HCON(CH_3)_2$; N,N-dimetilformamida

35.- $HSCH_2CH_2COOH$; azido 3-merkaptopropanoikoa

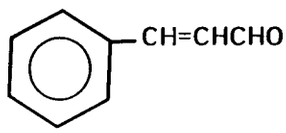
36.- $CH_3CONHCH(COOEt)_2$; dietil N-azetoaminomalonatoa

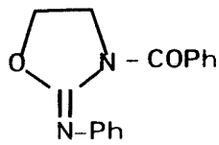
37.- $CH{\equiv}CCH_2Br$; propargil bromuroa

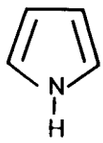
38.- $HO{-}(CH_2CH_2O)_3{-}H$; trietilen glikola

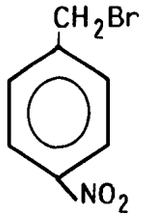
39.-  ; m-dinitrobentzenoa

40.- $(CH_3)_2CHCH_2CH_2ONO$; isopentil nitritoa

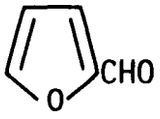
41.-  ; aldehido zinamikoa

42.-  ; 1-fenilimino-2-bentzoil-1,3,4-tetrahidrooxazola

43.-  ; pirrolidina

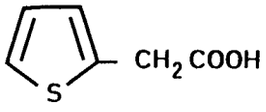
44.- 

; p-nitrobentzil bromuroa

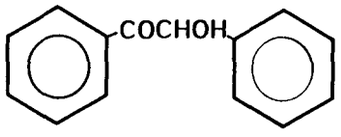
45.- 

; furfurala

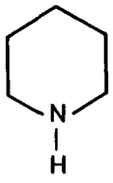
46.- $CH_3CH_2OCH{=}CH_2$; etilbinil eterra

47.- 

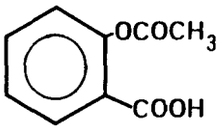
; azido 2-trieniletanoikoa

48.- 

; bentzoina

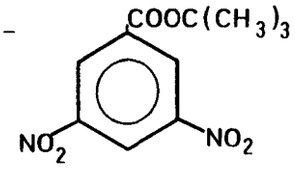
49.- 

; piperidina

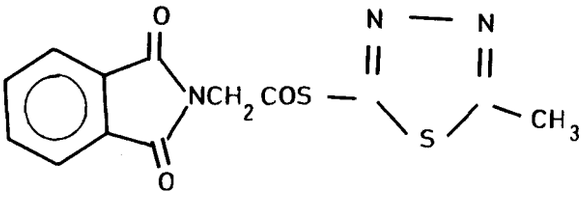
50.- 

; azido azetilsalizilikoa

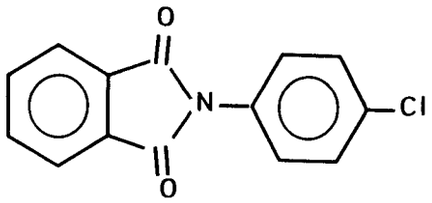
51.- $CH_3CH_2OCOCOOCH_2CH_3$; dietil oxalatoa

52.- 

; t-butil 3,5-dinitrobentzoatoa

53.- 

ftalimidoazetil-(5-metil--1,3,4-tiadiazol-2-il)tiol esterra

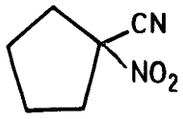
54.- 

; N-(p-kloro)fenilftalimida

55.- $(CH_3)_2C{=}CHCOBr$; 2-metilbut-2-enoil bromuroa

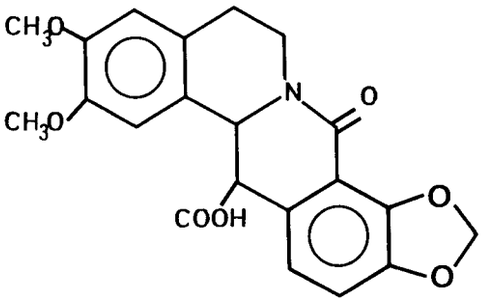
56.- $(CH_3)_3SiOCHC{\equiv}CH$; trimetilsililpropargil eterra

57.- $(CH_3CH_2O)_3CCH(SCF_3)CH_3$; 1,1,1-trietoxi-2-trifluorotometoxipropanoa

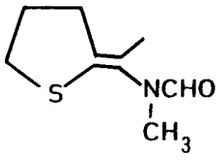
58.- 

; 1-ziano-1-nitrociklopentenoa

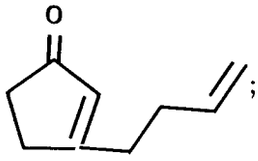
59.- $CH_3CH(NHCOCH_3)CH(SePh)CH_3$; treo-1-(1-metil-2-azetoamido)propilfenil seleniuroa

60.- 

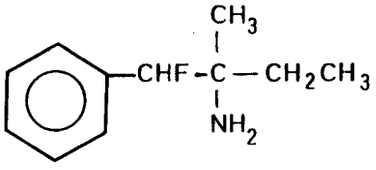
(±) cis-2,3-dimetoxi-8-oxo-,9,10-(metilendioxo)-13-karboxitetrahidroprotoberbina

61.- 

; N- (z)-1-(dihidro-2-(3H)-tienil)etil-N-metil-formamida

62.- 

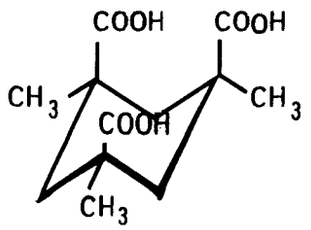
; 3-(3-butenil)ciklopent-2-enona

63.- 

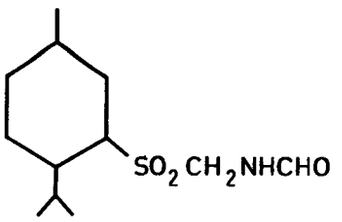
; treo-1-fluoro-1-fenil-2-amino-2-metil-butanoa

64.- $(CH_3)_2CH$ -⟨◯⟩-CH_2CH_2-⟨◯⟩-$CH(CH_3)_2$;

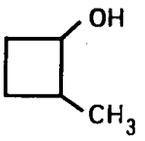
1,2-bis(p-isopropifenil)etanoa

65.- 

; azido cis,cis-1,3,5-trimetilziklohexan-1,3,5--trikarboxilikoa

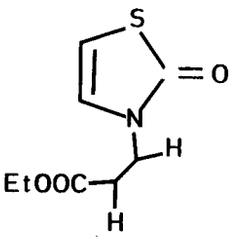
66.- 

; N- [(neomentilsulfonil)metil] formamida

67.- 

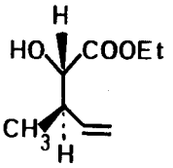
; 2-metilziklobutanola

68.- $CH_3CH_2C(Ph)_2$ $COOCH_3$; metil 2,2-difenilbutanatoa

69.- 

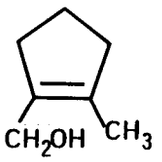
; etil 3-(2-oxo-N-tiazolil)propenoatoa

70.- CH_3
|
CHOH
|
$(CH_3)_2$ NCOS-$CHCH_3$; 3-hidroxi-2-butil N,N-dimetiltiokarbamatoa

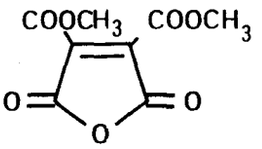
71.- 

; etil 2-hidroxi-3-metil-4-pentenoatoa

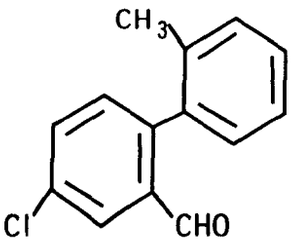
72.- CH_2=C=CH-CH_2CH_2 CHO; Hexa-4,5-dienala

73.- 

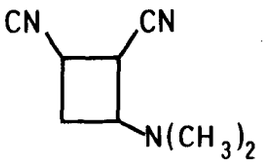
; 1-(hidroximetil)-2-metilziklopentenoa

74.- 

; anhidrido bis(karbometoxi)maleikoa

75.- 

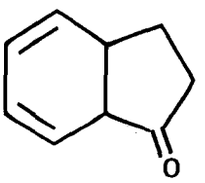
; 2-o-tolil-5-klorobentzaldehidoa

76.- 

; 1-(dimetilamino)-2,3-dizianoziklobutanoa

77.- $CH_3CH_2CH_2C = \underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{C}HCH_2CH_2CH_3$; 4-azetoxiokt-4-enoa

78.- $CH_2OHCH_2C(CH_3)_2C \equiv CH$; 3,3-dimetilpent-4-inola

79.- 

; 2,3,8,9-tetrahidroinden-1-ona

80.- $(Ph)_3C\text{-}CH_2C(CH_3)_2CH_3$; 1,1,1-trifenil-2,2-dimetilbutanoa

III ERANSKINA:

INFRAGORRIZKO ABSORTZIO-TONTORRAK

I-TAULA: Karbono/hidrogeno lotura desberdinen absortzio-tontorrak.

Funtzio-taldea	Frekuentzia cm^{-1}	Uhin-luzeera
Alkiloa		
$-CH_3$	2960	3,38
	2870	3,48
	1460	6,85
	1380	7,25
$-CH_2-$	2925	3,42
	2850	3,51
	1470	6,83
	1250	8,00
-C-H	2890	3,46
	1340	7,45
$-OCOCH_3$	1380-1365	7,25-7,33
$-COCH_3$	1360	7,35
$-COOCH_3$	1440	6,95
	1360	7,35
Biniloa		
$=CH_2$	3080	3,24
	2975	3,36
	1420	7,0-7,1
	900	11
$C=C_{\diagdown H}$	3020	3,31
monordezkatua	990	10,1
	900	11,0
cis-biordezkatua	703-675	13,7-14,7
trans-biordezkatua	965	10,4
triordezkatua	840-800	11,9-12,4
Aromatikoak		
C-H	3070	3,30
5 H aldamenean	770-730	13,0-13,7
	710-690	14,1-14,5
4 H aldamenean	770-735	13,0-13,6
3 H aldamenean	810-750	12,3-13,3
2 H aldamenean	860-800	11,6-12,5
1 H aldamenean	900-860	11,1-11,6
1,2-, 1,4- eta	1275-1175	7,85-8,5
	1175-1125	8,5-8,9
1,2,4- ordezkatuak	1070-1000	9,35-10,0
1-, 1,3-, 1,2,3- eta	1175-1125	8,5-8,9
1,3,5- ordezkatuak	1100-1070	9,1-9,35
	1070-1000	9,35-10,0
1,2,- 1,2,3- eta	1000-960	10,0-10,4
1,2,4- ordezkatuak		

Karbono/hidrogeno lotura desberdinen absortzio-tontorrak.(Jarraipena)

Funtzio-taldea	Frekuentzia cm^{-1}	Uhin-luzeera
Azetilenoa		
≡C-H	3300	3,0
Aldehidoa	2820	3,55
$-C\begin{smallmatrix}=O\\-H\end{smallmatrix}$	2720	3,7

II.TAULA: X/hidrogeno lotura desberdinen absortzio-tontorrak.

Funtzio-taldea	Frekuentzia cm^{-1}	Uhin-luzeera
Alkoholak		
(asoziatu gabeak)	3640	2,72
primarioak		
sekundarioak	2630	2,73
tertziarioak	3620	2,74
Fenolak	3610	2,75
molekularteko hidroge-	3600-3500	2,78-2,86
no-zubiak	3400-3200	2,94-3,1
hidrogeno-zubi barne-	3600-3500	2,78-2,86
molekularrak		
Aminak		
RNH_2	3500	2,86
	3400	2,94
	1640-1560	6,1-6,4
R_2NH	3500-3450	2,86-2,90
ArNHR	3450	2,90
Pirrol eta indolak	3490	2,86
amonio-gatzak		
NH_4^+	3300-3030	3,0-3,3
	1430-1390	7,0-7,2
$-N^+H_3$	3000	3,0
	1600-1390	6,25-6,35
	1490	6,7
N^+H_2	2700-2250	3,7-4,4
N^+H	1600-1575	6,25-6,35
	2700-2250	3,7-4,4
Merkaptano edo tiolak		
-SH	2600-2550	3,85-3,92

III-TAULA: Karbono/karbono eta karbono/nitrogeno lotura desberdinen absortzio-tontorrak.

Funtzio-taldea	Frekuentzia cm^{-1}	Uhin-luzeera
Aziklikoa C=C($\nu_{c=c}$)		
monoordezkatua	1645	6,08
1,1-biordezkatua	1655	6,04
cis-1,2-biordezkatua	1660	6,02
trans-1,2-biordezkatua	1675	5,97
triordezkatua	1670	5,99
tetraordezkatua	1670	5,99
Konjokatua C=C($\nu_{c=c}$)		
dienoa	1650-1600	6,06-6,25
aromatikoekin	1625	6,16
id karbonilo-taldearekin	1600	6,25
Ziklikoak C=C($\nu_{c=c}$)		
6 edo gehiagoko katenmailako eraztuna	1660-1650	6,03-6,06
monoordezkatua	1680-1665	5,95-6,06
5 katenmaila ordezkatu gabeak	1615	6,19
monoordezkatuak	1660	6,02
biordezkatuak	1690	5,92
4 katenmaila ordezkatu gabeak	1660	6,02
3 katenmaila ordezkatu gabeak	1640	6,10
monoordezkatuak	1770	5,65
biordezkatuak	1880	5,32
Aromatikoa C=C	1600	6,24
(bentzenorentzat soilik)	1580	6,34
	1500	6,67
	1450	6,9
C-N		
amina alifatikoan	1220-1020	8,2-9,8
amina aromatikoak	1370-1250	7,3-8,0
C=N	1700-1615	5,9-6,2

V-TAULA: Y=Z eta X=Y=Z motako taldeen absortzio-tontorrak.

Funtzio-taldea	Frekuentzia cm^{-1}	Uhin-luzeera
Azetilenoak		
mutur-	2140-2100	4,67-4,76
biordezkatuak	2260-2190	4,42-4,57
Nitriloak		
alkil	2260-2240	4,42-4,47
aril	2240-2220	4,46-4,51
aril ez-aseak	2235-2215	4,47-4,52
Alenoak	1950	5,11
Zetenak	2150	4,65
Zetenoimidak	2000	5,00
Zianatoak	2275-2250	4,39-4,45
Karbodiimidak	2145-2130	4,66-4,69
Azidak	2160-2120	4,63-4,72

VI-TAULA: Nitrogeno/oxigeno loturaren absortzio-tontorrak.

Funtzio-taldea	Frekuentzia cm^{-1}	Uhin-luzeera
Nitro ($R-NO_2$)	1570-1500 1370-1300	6,37-6,67 7,30-7,69
Nitratoak ($R-O-NO_2$)	1650-1600 1300-1250	6,06-6,25 7,69-8,00
Nitroaminak ($N-NO_2$)	1630-1550 1300-1250	6,13-6,45 7,69-8,00
Nitroso (R-N=O)	1600-1500	6,25-6,66
Nitrito (R-ONO)	1680-1610	5,95-6,21
Aminoxidoak ($\geq \overset{+}{N}-\overset{-}{O}$)		
alifatikoak	970-950	10,3-10,5
aromatikoak	1300-1200	7,7-8,3
Azoxi ($>N=\overset{+}{N}<_{O}$)	1310-1250	7,63-8,00

VII-TAULA: Sufre/oxigeno loturaren absortzio-tontorrak.

Funtzio-taldea	Frekuentzia cm^{-1}	Uhin-luzeera
-S-O	900-700	11,1-14,2
Sulfoxidoak (>S=O)	1090-1020	9,43-9,62
Sulfonak [>S(=O)(=O)]	1350-1310	7,42-7,63
	1160-1120	8,62-8,93
Azido sulfonikoak	1260-1150	7,93-8,70
($-SO_2OH$)	1080-1010	9,26-9,90
	700-600	14,2-16,6
Sulfonatoak	1420-1330	7,04-7,52
($-SO_2OR$)	1200-1145	8,33-8,73
Sulfonamida	1370-1330	7,30-7,52
($-SO_2NR_2$)	1180-1160	8,47-8,62

IV ERANSKINA:

AKOPLAMENDU-KONSTANTEEN BALIOAK

I-TAULA: Akoplamendu-konstanteak eteno biordezkatuetan

X-CH=CH-Y

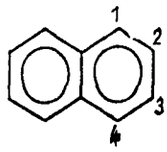
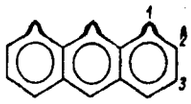
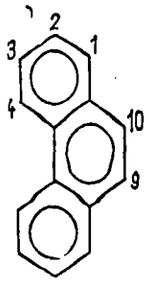
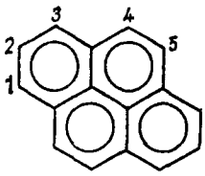
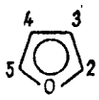
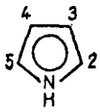
X	Y	J_{cis} (Hz)	J_{trans} (Hz)
F	F	−2·0	9·5
F	Br	3·5	11·0
Cl	OEt	6·0	—
Cl	Cl	5·3	12·1
F	Me	4·5	11·1
OCOMe	C_5H_{11}	7·0	12·5
Br	Br	4·7	11·8
OR	R	6·2–6·7	12·0–12·6
OMe	C≡CH	6·8	—
Ph	SPh	11·0	14·4
Cl	CH_2Cl	7·2	13·1
Ph	SCH_2Ph	11·6	15·5
Ph	COOH	12·3	15·8
Ph	CN	—	17·1
COOEt	COOEt	11·9	15·5
COOMe	Me	11·4	15·5
Me	CN	11·0	16·0
H	H	11·7	19·0

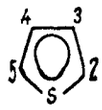
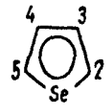
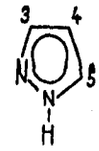
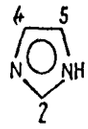
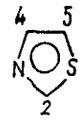
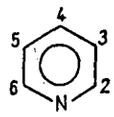
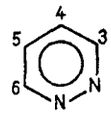
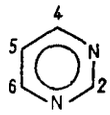
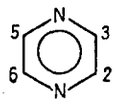
II-TAULA: Akoplamendu-konstanteak konposatu binilikotan,

CH_2=CHX

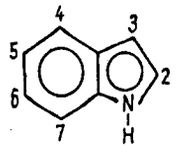
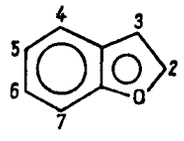
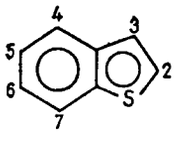
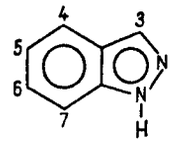
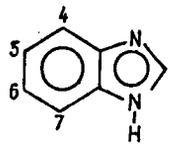
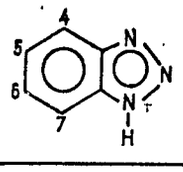
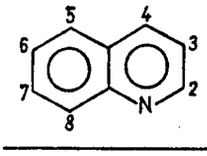
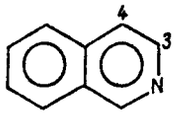
X	$J_{geminal}$	J_{cis}	J_{trans}
—F	−3·2	4·65	12·75
—Cl	−1·4	7·3	14·6
Br	−1·8	7·1	15·2
—OR	−1·9	6·7	14·2
—OAr	−1·5	6·5	13·7
—OCOR	−1·4	6·3	13·9
—Fosfatoa	−2·3	5·8	13·2
—NO_2	−2·0	7·6	15·0
—NR_2	0	9·4	16·1
—COOR	1·7	10·2	17·2
—CN	1·3	11·3	18·2
—COR	1·8	11·0	18·0
—R	1·6	10·3	17·3
—Ar	1·3	11·0	18·0
—Py	1·1	10·8	17·5
—Sulfona	−0·6	9·9	16·6
—Sn	2·8	14·1	20·3
—As	1·7	11·6	19·1
—Sb	2·0	12·6	19·5
—Pb	2·0	12·1	19·6
—Hg	3·5	13·1	21·0
—Al	6·3	15·3	21·4
—Li	7·1	19·3	23·9

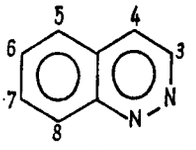
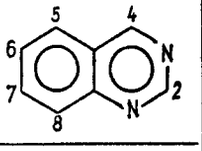
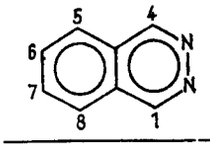
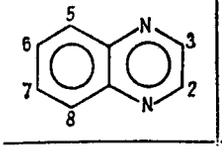
III-TAULA: Akoplamendu-konstanteak sistema aromatikotan.

Sistema	J_{orto} (Hz)	J_{meta} (Hz)	J_{para} (Hz)
	6·0–9·4	1·2–3·1	0·2–1·5
	1, 2: 8·3–9·1 2, 3: 6·1–6·9	1, 3: 1·2–1·6	1, 4: 1
	1, 2: 8·3 2, 3: 6·5		
	1, 2: 8·0–9·0 2, 3: 6·9–7·3 3, 4: 8·0–8·5	1, 3: 0·9–1·6 2, 4: 1·2–1·8	1, 4: 0·3–0·7
	1, 2: 8–8·4 4, 5: 9·2–9·5		
	2, 3: 1·8 3, 4: 3·5	2, 4: 0·8 2, 5: 1·6	
	2, 3: 2·6 3, 4: 3·4	2, 4: 1·1 2, 5: 2·2	

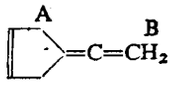
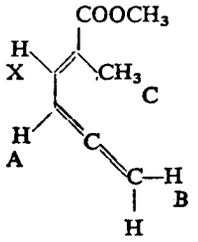
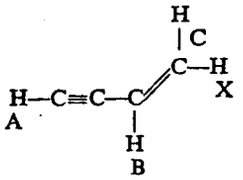
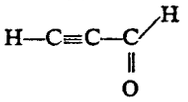
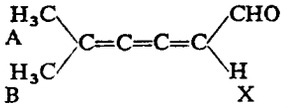
Sistema	J_{orto} (Hz)	J_{meta} (Hz)	J_{para} (Hz)
	2, 3: 4·7 3, 4: 3·4	2, 4: 1·0 2, 5: 2·9	
	2, 3: 5·4 3, 4: 3·6	2, 4: 1·1 2, 5: 2·5	
	3, 4: 1·6 4, 5: 2·9	3, 5: 0·6–0·7	
	4, 5: 1·6	2, 4 ~ 2, 5: 0·8–1·5	
	4, 5: 3·1–3·6	0–2·2	
	2, 3: 4·0–5·7 3, 4: 6·8–9·1	2, 4: 0–2·5 3, 5: 0·5–1·8 2, 6: 0–0·6	2, 5: 0–2·3
	3, 4: 5·1 4, 5: 8·0–9·6	3, 5: 1·8	3, 6: 3·5
	4, 5: 5	4, 6: 2·5 2, 4: 0·6	2, 5: 1·5
	2, 3: 1·8–2	2, 6: 0·5	2, 5: 1·8

Akoplamendu-konstanteak sistema aromatikotan. (Jarraipena)

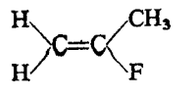
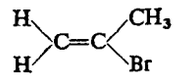
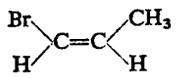
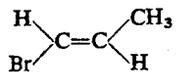
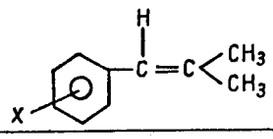
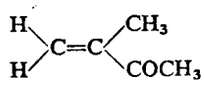
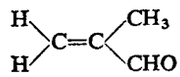
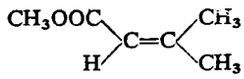
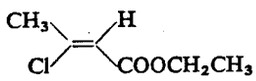
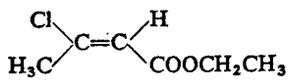
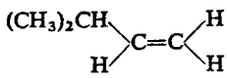
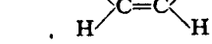
Sistema	J_{orto} (Hz)	J_{meta} (Hz)	J_{para} (Hz)
	2, 3: 3·1 4, 5: 7·8 5, 6: 7·1 6, 7: 8·1	4, 6: 1·2 5, 7: 1·3	4, 7: 0·9
	2, 3: 2–3·3 4, 5: 8·0 5, 6: 7·3 6, 7: 8·0	4, 6: 1·1 5, 7: 1·2	4, 7: 0·7
	2, 3: 5·5–6·0 4, 5: 8·9 6, 7: 8·8–9·2	4, 6: 2·0–2·6 5, 7: 2·5	4, 7: 0·7
	4, 5: 8·2 5, 6: 6·9 6, 7: 8·4	4, 6: 1·0 5, 7: 0·8	4, 7: 1·0
	4, 5: 8·2 5, 6: 7·1	4, 6: 1·4	4, 7: 0·7
	4, 5: 8·6 5, 6: 7·2	4, 6: 0·8	4, 7: 1·0
	2, 3: 4·3 3, 4: 8·3 5, 6: 8·2 6, 7: 6·8 7, 8: 8·2	2, 4: 1·8 6, 8: 1·1 5, 7: 1·6	5, 8: 0·3
	3, 4: 5·6		

Sistema	J_{orto} (Hz)	J_{meta} (Hz)	J_{para} (Hz)
	3, 4: 5·8 5, 6: 7·9 6, 7: 6·9 7, 8: 8·6	5, 7: 1·6 6, 8: 1·3	5, 8: 0·9
	5, 6: 8·0 6, 7: 7·0 7, 8: 8·6	2, 4: 0 5, 7: 1·4 6, 8: 0·9	5, 8: 0·6
	5, 6: 8·2 6, 7: 6·8 7, 8: 8·2	5, 7: 1·2 6, 8: 1·2	5, 8: 0·6
	2, 3: 1·8 5, 6: 8·4 6, 7: 6·9 7, 8: 8·4	5, 7: 1·6 6, 8: 1·6	5, 8: 0·6

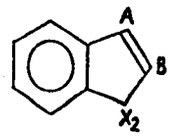
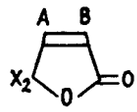
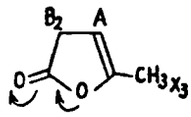
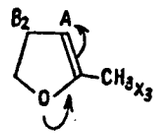
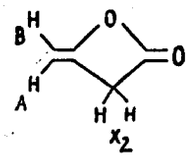
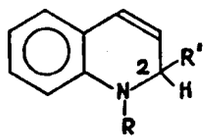
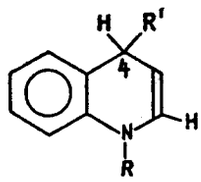
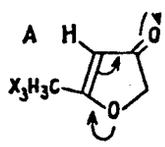
IV-TAULA: Distantzia luzeko akoplamendu-konstanteak.

1	$H_3C—C≡C—H$	2·93
2	$X—CH_2—C≡C—H$, X=Cl, Br, I	2·6–2·8
3	$H_3C—C≡C—CH_3$	2·7
4	$H—C≡C—C≡C—H$	2·2
5	$H_3C—C≡C—C≡C—H$	1·27
6	$EtO—CH_2—C≡C—C≡C—H$	1·1
7	$(EtO)_2CH—C≡C—C≡C—H$	0·7
8	$H_3C—C≡C—C≡C—CH_3$	1·3
9	$H_3C—C≡C—C≡C—C≡C—H$	0·65
10	$H_3C—C≡C—C≡C—C≡C—CH_2—OH$	0·4
11	$R—CH=C=CH—R'$	~6
12	$H_2C=C=CHX$, X=Cl, Br, I	6·1–6·3
13	$\overset{X}{H_3C}—\overset{A}{CH}=C=\overset{B}{CHCl}$	$J_{BX} = 2·4$, $J_{AB} = -5·8$
14	$(CH_3)_2C=C=CH_2$	3·03
15		$J_{AB} = 4·58$
16		$J_{AB} = 6·5$ $J_{BX} = 1·1$ $J_{BC} = 1·3$
17		$J_{AB} = -2·17$ $J_{AC} = 0·70$ $J_{AX} = 0·92$
18		0·58
19		$J_{AX} \neq J_{BX} \sim 1·2$

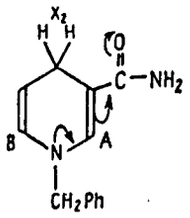
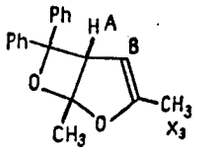
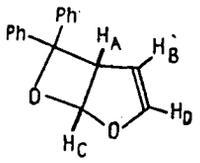
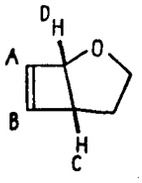
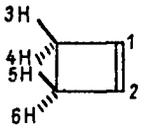
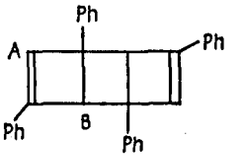
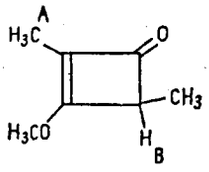
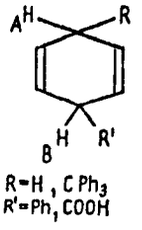
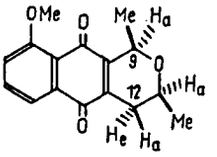
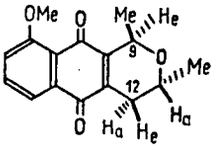
V-TAULA: Akoplamendu-konstante alilikoak.

	−1·0	−0·4
	−1·4	−0·8
	—	−1·8
	−1·7	—
	1·29–1·41	1·20–1·35
	1·3	0·7
	1·45	1·05
	1·3	1·3
	1·16	—
	—	1·20
	−1·7	−1·2
	−1·9	−1·3

Akoplamendu-konstante alilikoak (Jarraipena).

1		$J_{AB} = +5{\cdot}58$ $J_{AX} = -1{\cdot}98$ $J_{BX} = +2{\cdot}02$
2		$J_{AB} = +5{\cdot}8$ $J_{AX} = +1{\cdot}7$ $J_{BX} = -2{\cdot}1$
3		$J_{AB} = +2{\cdot}5$ $J_{AX} = -1{\cdot}6$ $J_{BX} = +2{\cdot}7$
4		$J_{AX} = 1{\cdot}1$ $J_{BX} = 2{\cdot}0$
5		$J_{AB} = -3{\cdot}87$ $J_{AX} = -1{\cdot}36$ $J_{BX} = -1{\cdot}94$
6		R = CN, CH_3 R′ = OR, Ph, CN $J_{2,4} = -0{\cdot}6 - +0{\cdot}5$
7		R = CN, CH_3 R′ = OR, Ph, CN $J_{2,4} = +0{\cdot}9$ to $-0{\cdot}1$
8		$J_{A,X} = 0{\cdot}8$

Akoplamendu-konstante alilikoak (Jarraipena).

25		$J_{AX} \sim 0$ $J_{BX} \sim 1{\cdot}5$
26		$J_{AX} = 1{\cdot}4$ $J_{BX} = 1{\cdot}4$
27		$J_{AB} = +3{\cdot}1$ $J_{AC} = +4{\cdot}5$ $J_{AD} = -1{\cdot}3$ $J_{CD} = +0{\cdot}8$ $J_{BD} = +2{\cdot}9$
28		$J_{AB} = 2{\cdot}8$ $J_{BD} \sim J_{BC} \lesssim 0{\cdot}5$ $J_{BD} = 2{\cdot}8$ $J_{CD} = 2{\cdot}8$ $J_{AC} = 1{\cdot}5$
29		$J_{12} = +2{\cdot}70$ $J_{34} = -12{\cdot}00$ $J_{13} = -0{\cdot}80$ $J_{35} = +1{\cdot}65$ $J_{15} = +1{\cdot}55$ $J_{36} = +4{\cdot}35$
30		$J_{AB} = 2{\cdot}5$
31		$J_{AB} = 2{\cdot}5$
33	 R=H, CPh$_3$ R'=Ph, COOH	$J_{AB} = 7{\cdot}5 - 11$
34		$J_{H_{9a}, H_{12a}} = 3{\cdot}5$ $J_{H_{9a}, H_{12e}} = 2{\cdot}9$
35		$J_{H_{9e}, H_{12a}} = 2{\cdot}0$ $J_{H_{9e}, H_{12e}} < 1$

1.- Barriol,J. & Rivail,J.L.: "Espectroscopia de la molécula". Ed.Bellaterra,S.A. Barcelona 1973.

2.- Creswell,Clifford J.,Runquist,Olaf & Campbell Malcolm M.: "Análisis elemental de compuestos orgánicos". Ed.Diana. Mexico 1972.

3.- Joseph-Nathan,J. & Diaz,E.: "Introducción a la resonancia magnetica nuclear". Ed.Limusa-Wiley S.A. Mexico 1970.

4.- Dyer,John R. "Aplicaciones de espectroscopía de absorción en compuestos orgánicos". Ed.Prentice/Hall internacional. Madrid 1973.

5.- Pasto,Daniel J. & Johnson,Carl R.: "Determinación de estructuras orgánicas". Ed.Reverté S.A. Barcelona 1977.

6.- Jackman,L.M. & Sternhell,S.: "Nuclear magnetic resonance in organic chemistry". Pergamon Press. London 1970.

7.- Pavia,Donald L., Lampman,Gary M. & Kriz,George S.: "Introduction to spectroscopy, a guide for students of organic chemistry". Saunders College Publishing. Philadelphia 1979.

8.- Williams,Dudley H. & Fleming,Ian: "Spectroscopic problems in organic chemistry". McGraw-Hill. London 1967.

9.- Pretsch,E., Clerc,T., Seibl,J. & Simon,W.: "Tablas para elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos". Alhambra,S.A. Madrid 1980.