

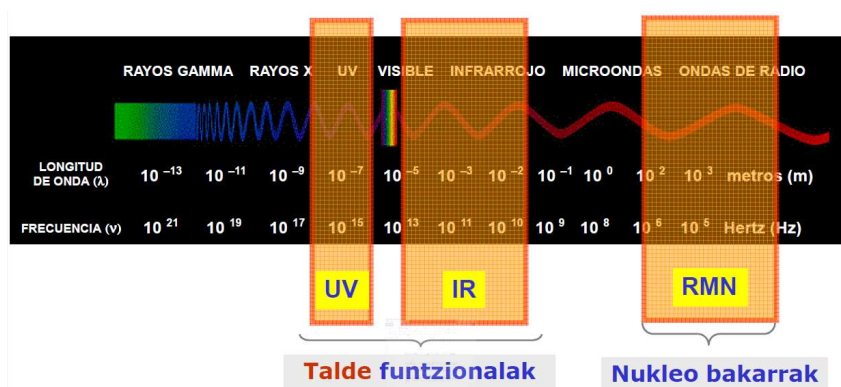
## 8. gaia:ERRESONANTZIA MAGNETIKO NUKLEARRA (NMR)

### 1. Sarrera:

Materia eta erradiazio elektromagnetikoaren artean elkarrekintzak ematerako orduan, erradiazioeko eremu magnetikoak hartzen du parte (orain arte eremu elektrikoak hartu izan du parte). Fenomeno hau Purcel eta Bloch-ek deskribatu zuten lehen aldiz, eta hori dela eta, 1952. urtean Fisikako Nobel Saria eskuratu zuten.

Horrez gain, naturan ez da NMR-rik ematen, hau da, ez da prozesu natural bat, modu artifizialean aurkitu zen.

Ultramorean eta infragorrian espektroaren beste zati bat erabiltzen da, baina NMR-an erabiltzen den erradiazioaren uhin-luzera tartea irratiz frekuentzietan kokatzen da, askoz ere uhin luzera handiagoan. Gainera, ultramorean zein infragorrian talde funtzionalak garrantzi handia dute, lotura peptidikoak esaterako, baina NMR-an nukleoak dituen eremu

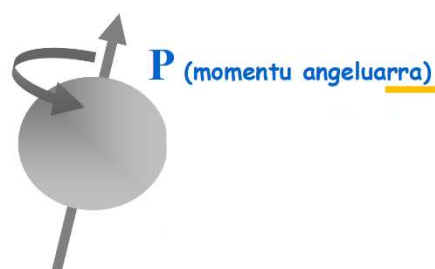


magnetikoarekin elkarrekintzak.

### 2. NMR oinarria:

#### Spin nuklearra:

Partikula guztiek momentu angeluar intrintsekoa dute, beraz protoi, elektroik zein neutroiek spina dute. Kasu honetan intereseko molekula hauek duten spinaren balioa  $\frac{1}{2}$  da. Nukleoan protoiak eta neutroiak kokatuta daude, hauen spinen batura partikula bakoitza bere aldetik hartuz, hau da, batetik protoiak eta bestetik neutroiak, egin behar da (kontuz! ezin ditugu protoien spinak, neutroienekin batu, protoiak protoiekin eta neutroiak neutroiekin).



Spin batura honek, zenbaki kuantiko nuklearra (I) adierazten digu. Spinaren balioak  $+\frac{1}{2}$  edo  $-\frac{1}{2}$  balioa izan daitezke, eskuinera edo ezkerretara biratzen dutenaren arabera.

Protoi kopuru parekoa edo neutroi kopuru parekoa izanez gero (parekatzen badira), spin batura 0 izango da. Hau da, spin nuklearraren balioa 0 izateko aukera bakarra protoi pareak eta neutroi pareak izatea da.

Kopuru inpareak badaude, desparekatutako protoiaren spina kontuan hartu eta desparekatutako (baldin badago) neutroiarenarekin batzen da. Adibidez, bien spina  $\frac{1}{2}$  bada, protoi eta neutroien spina batzean spin nuklearraren balioa 1 izango da.

Nukleoaren protoi eta/edo neutroi kopurua bakoitia denean, spin nuklearrak zero ez diren balioak hartzen ditu. Nukleo mota hauek magnetikoki aktiboak dira, hau da, ardatz batekiko errotatzen duten iman txiki bat balira bezala jokatzaren dute. Hortaz,  $^{12}\text{C}$  eta  $^{16}\text{O}$ -ren kasuan,  $I=0$  da, eta ondorioz, ezin dira NMR bidez aztertu.

Beheko taulan ikus daitekeen modura, nahiz ta masa zenbaki bikoitia eduki (protoi eta neutroien batura adierazten du masa zenbakiak), protoi eta neutroi kopuru bakoitia izan ditzakegu, eta horregatik, horrelakoetan ezin dugu spin nuklearra beti 0 denik esan. Masa zenbakia bakoitia den kasuetan bi aukera daude: alde batetik, protoi kopuru bikoitia eta neutroi kopuru bakoitia izatea eta bestetik, alderantziz, protoi kopuru bakoitia eta neutroi kopuru bikoitia izatea.

Masa zenb.	Protoi kopurua	Neutroi kopurua	Spin nuklearra (I)	Adibidez
Bikoiti	Bikoiti	Bikoiti	0	$^{16}\text{O}$
	Bakoiti	Bakoiti	Zenb. Osoa (1,2,...)	$^2\text{H}$
Bakoiti	Bikoiti	Bakoiti	Zenb. erdiak (1/2, 3/2,...)	$^{31}\text{P}$
	Bakoiti	Bikoiti	Zenb. Erdiak (1/2, 3/2,...)	$^{15}\text{N}$

#### Spin nuklearraren zenbaki kuantikoa (I)

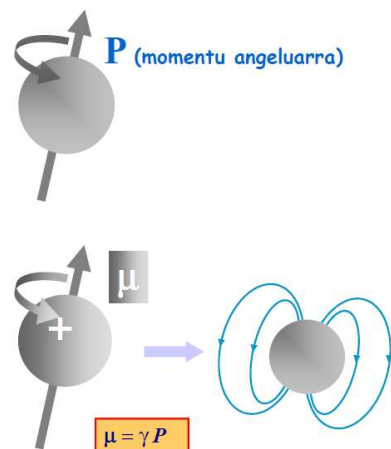
I	Nukleoa
0	$^{12}\text{C}$ , $^{16}\text{O}$ ,
$\frac{1}{2}$	$^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{15}\text{N}$ , $^{19}\text{F}$ , $^{31}\text{P}$
1	$^2\text{H}$ , $^{14}\text{N}$ ,
$\frac{3}{2}$	$^{11}\text{B}$ , $^{23}\text{Na}$ , $^{35}\text{Cl}$ , $^{37}\text{Cl}$
$\frac{5}{2}$	$^{17}\text{O}$ , $^{27}\text{Al}$ ,

#### ⚡ Momentu magnetikoa:

Zenbaki kuantiko nuklearrak gain (I), bada beste magnitude garrantzitsu bat, momentu magnetikoa. Partikula guztiek momentu angeluar intrintsekoa dute baina partikula horiek gainera kargaturik badaude, partikula hauen mugimenduak eremu magnetiko bat sortzen du (partikula protoia bada, protoien mugimenduak eremu magnetikoa sortuko du).

Momentu magnetikoa bektore bat da, norabide, norantza eta modulu bat izango dituen. Momentu magnetikoaren eta momentu angeluarraren norabidea eta norantzak berdinak izango dira. Gogoratu!: korrante elektriko batek eremu magnetiko bat sortzen du, eta alderantziz. Eremu horren norantza eskuineko eskuaren arauak emango digu.

Momentu angeluar hau  $\mu$  hizkiarekin definitzen da eta nukleo bakoitzaren berezko ezaugarri da.



$$\gamma = \text{Kte magnetogirikoa (edo giromagnetikoa)}$$

Jarraian momentu magnetikoa eta angeluarraren formulak agertzen dira.

$$\gamma = \mu / P$$

$$\mu = \gamma P$$

$\mu$ =momentu magnetikoa  
 $P$ =momentu angeluarra  
 $\gamma$ =Kte. Magnetogirikoa edo giromagnetikoa

### Kanpo eremu magnetikoa:

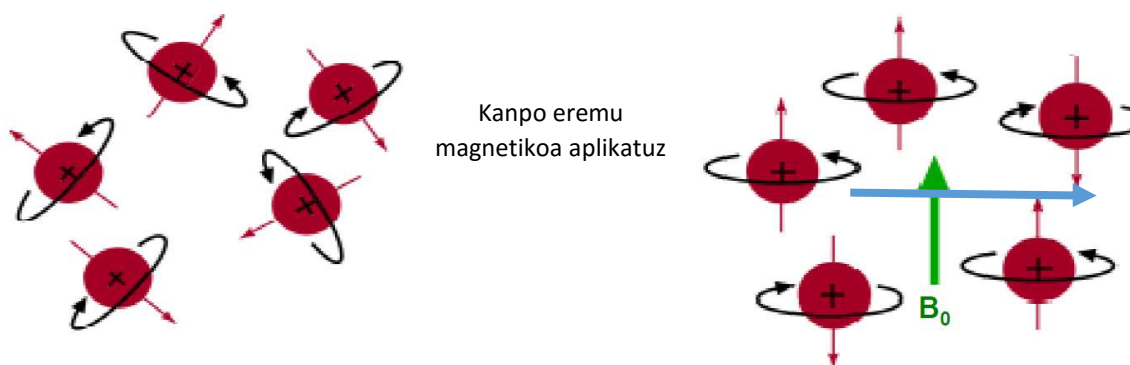
Kargadun partikulak mugitzean momentu magnetikoa sortzen da eta printzipioz momentu magnetiko horren norantza eta norabidea zorizkoak izango dira, bakoitzak mugimendu bat izango du eta horren arabera sortzen den momentu magnetikoak norabide zein norantza bat izango ditu. Beste ezer egin ezean, momentu magnetikoaren energia berdina izango da.

Partikula hauei kanpo eremu magnetiko bat ezartzen badiugu ( $B_0$ ), berez partikula horiek momentu magnetikoa badute, orientatu egingo dira, zoriz kokatuta zeudeneko momentu magnetikoaren eta kanpotik aplikatu diegunaren artean elkarrekintzak emango baitira.

Orientazio posible ezberdinak izango ditugu eta hauek zenbaki kuantiko magnetikoarekin ( $m$ ) erlazio zuena dute, hau da momentu magnetiko nuklearraren orientazio posibleak, zenbaki kuantiko magnetikoaren arabera dira.

$$m = -l, (-l+1), \dots, (+l-1), +l$$

Momentu angeluarraren ( $\mu$ ) orientazio kopurua  $= 2l + 1$ .



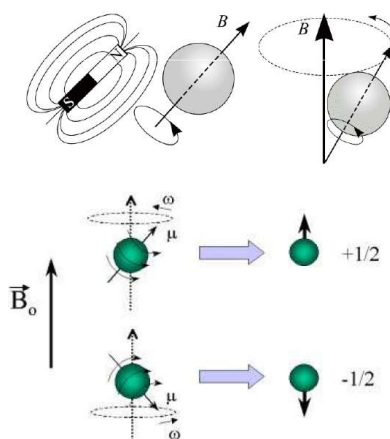
Jarraian 2 kasu aztertuko ditugu, alde batetik  $l = \frac{1}{2}$  denean eta bestetik  $l$ -k edozein balio ( $l = x$ ) duenean.

- *Kanpo eremu magnetikoa:*  $l = \frac{1}{2} \rightarrow \mu = 2l + 1 = 2$

Kanpo eremu magnetikoaren ( $B_0$ ) eraginez nukleoaren momentu magnetikoaren orientazioa aldatuko da.

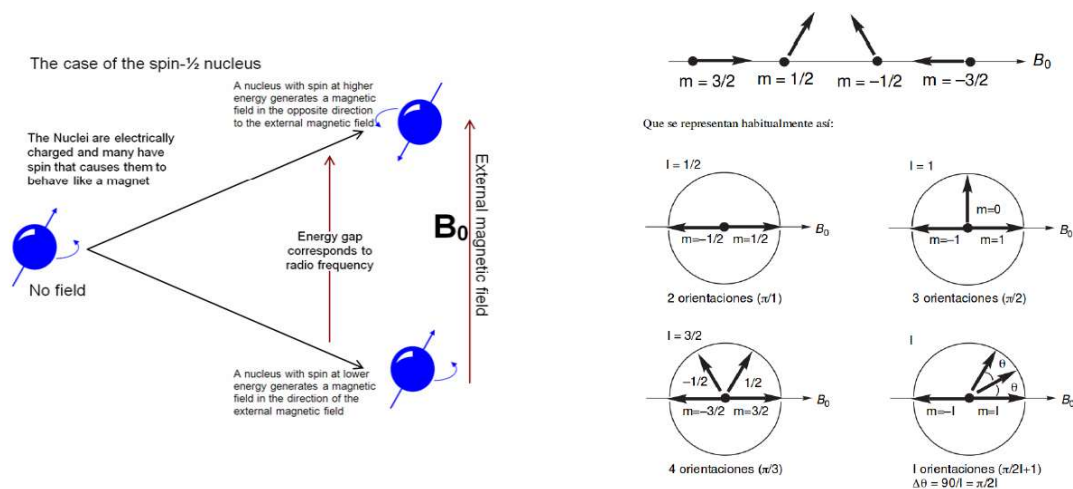
Partikulek orientatzeko 2 aukera posible dituzte, bat ezarritako eremu magnetikoarekiko paraleloa eta bestea honekiko antiparaleloa.

- *Kanpo eremu magnetikoa:*  $l = x$

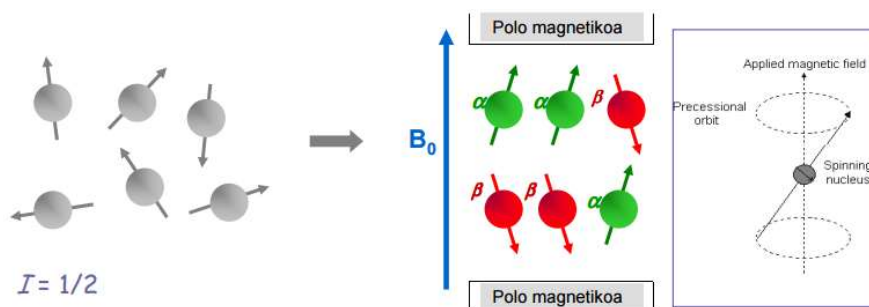


$l$ -ren edozein baliorako,  $2l + 1$  formula erabiltuta, kanpo eremu bat ezartzean, nukleoaren eremu magnetikoaren orientazio guztiak aurrean daitezke.

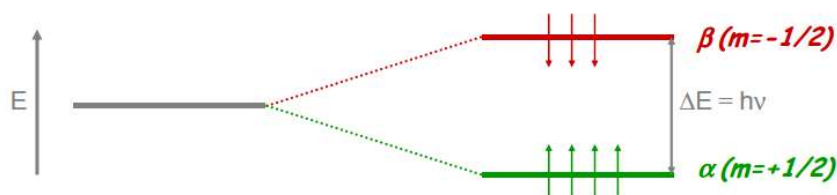
$l=0$  bada, orientazio kopuru posiblea bakarra da, hau da, partikulek eremu horretan orientazio bakarra hartuko dute.



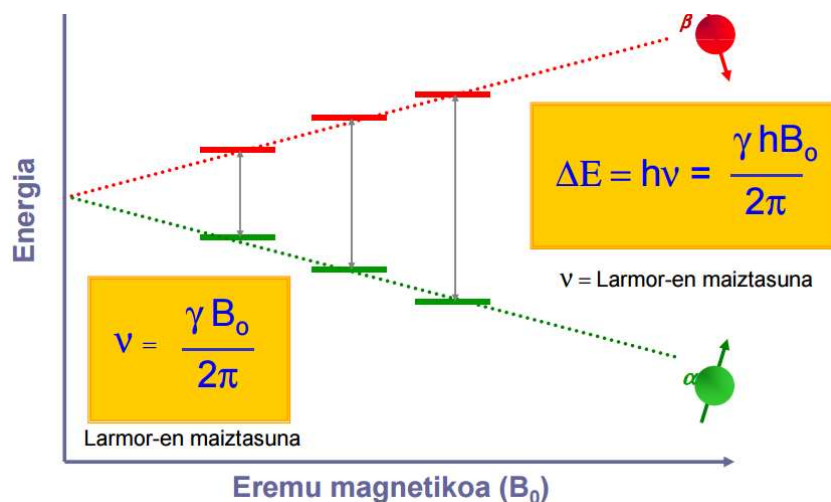
Demagun nukleoaren spinaren balioa  $\frac{1}{2}$  dela. Kanpo eremu magnetiko bat aplikatzean, partikulak bi orientazio posibleetako batean kokatzen dira ( $\beta$ ,  $m=-1/2$ ; eta  $\alpha$ ,  $m=1/2$ ), antiparalelo eta paralelo hurrenez hurren). Nukleoarentzat energetikoki erosoagoa izango da aplikatutako eremu magnetikoaren alde kokatzea, egonkorragoa baita, energia gutxiago behar da. Eremu magnetikoa aplikatzean, hasiera batean energia maila berdina zuten partikulak bi maila energetiko desberdinetan kokarazten ditugu,  $\alpha$  eta  $\beta$ , orientazio antiparaleloa hautatzen dutenek energia maila altuagoa izango dutelarik.



- Orientazio guztien maila energetikoa ez da berdina.



$\alpha$  egoeratik  $\beta$  egoerara (spin nuklearraren orientazioaren aldaketa bat) pasatzeko beharrezko maiztasunari **erresonantzia maiztasuna** ( $\nu$ ) deritzo eta  $B_0$  eta  $\gamma$ -rekiko proportzionala da. Hau da, bi egoera hauen arteko energia-mailaren diferentzia aplikatutako eremu magnetikoaren arabera da, besteak beste. Zenbat eta  $B_0$  handiago izan, energia desberdintasuna handiago izango da. Konstante magnetogirikoaren baitakoa ere bada.



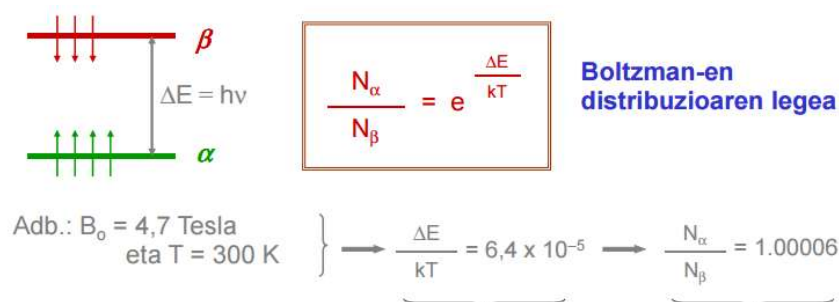
Nukleo bakoitzak bere erresonantzia maiztasun bereizgarria du, bere konstante magnetogiriko eta kanpo eremu magnetikoaren arabera.

Neurketak egitean, elementu horiek gure laginean dauden edo ez kontuan hartu behar da. Makromolekuletan atomo ugariak C, N, H eta O dira, eta NMR-a neurketetan normalean H eta C jarraitzen dira, konstante magnetogiriko altua dutenez (ondorioz, energia desberdintasuna handia izaten da), sentikortasun altua lortzen da.

$^{12}\text{C}$ -aren spina 0 da eta ondorioz, orientazio posible bakarra duenez, ezin da bi orientazio posibleen energia maila desberdintasuna kalkulatu.  $^{13}\text{C}$ -aren kasuan, bere ugartasun naturala ez da handi, %1,08, eta hau neurketetarako arazo bilakatu daiteke. Hau horrela, neurketa asko askotan protoien azterketan oinarritzen dira.

### 3. Boltzman-en distribuzioa:

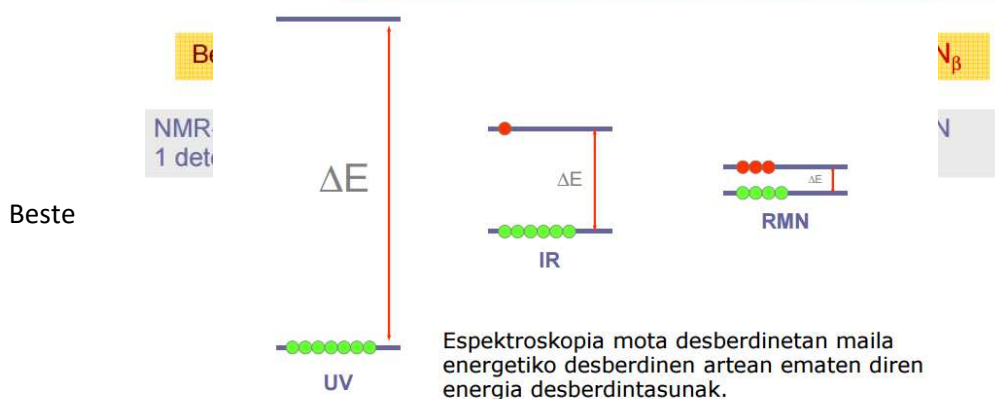
Orientazio paralelo eta antiparaleloa duten nukleon energia maila desberdintasuna oso handia ez denez, nukleoei ez zaie energetikoki asko inporta zein orientazio hartu. Hori dela eta, paraleloan eta antiparaleloan kokatu diren partikula proportzioen zatidura eginez gero, Boltzman-en distribuzioaren balioa 1 ingurukoa dela ikus dezakegu.



Adb.:  $B_0 = 4,7 \text{ Tesla}$  eta  $T = 300 \text{ K}$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\Delta E}{kT} = 6,4 \times 10^{-5} \end{array} \right\} \rightarrow \frac{N_\alpha}{N_\beta} = 1.00006$$

RMN-n  $\Delta E \ll kT \rightarrow N_\alpha \approx N_\beta$



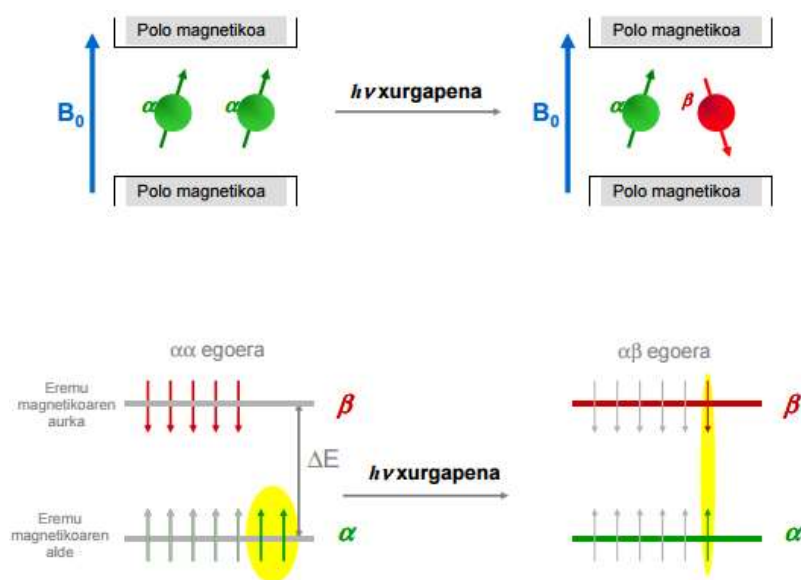
Espektroskopia mota desberdinetan maila energetiko desberdinen artean ematen diren energia desberdintasunak.

espektroskopia fenomenoetan ematen diren trantsizioetan energia desberdintasuna handiagoa denez, partikulen distribuzioa ez da hain antzekoa izaten.

#### 4. Erresonantzia:

Nola lortzen da spin nuklearraren orientazio aldaketa bat?

Kanpo eremu magnetiko bat aplikatzen da,  $B_0$ , partikulak bi orientazio posibletan kokatzen dira (eremu horrekiko paralelo edo antiparalelo). Kasu honetan, irudian ikusten den moduan, partikula kopuru oso antzekoa kokatu da eremuarekiko paralelo eta antiparalelo, hain zuzen ere, eremu magnetikoaren alde bi nukleo gehiago soilik daude. Egoera honetan daudela irratifrekuentziako erradiazio elektromagnetikoarekin uhinekin kitzikatzen baditugu, nukleo horien orientazio aldaketa bat eragingo dugu, hau da, trantsizio bat emango da, hasierako eremu magnetikoari paralelo zeuden nukleoetako batzuk antiparalelo egotera pasako dira. Baina denbora pasa ahala, nukleoak bere hasierako egoerara itzuliko dira, erlaxazioa emango da.



#### 5. BOLTZMAN-EN DISTRIBUZIOA:

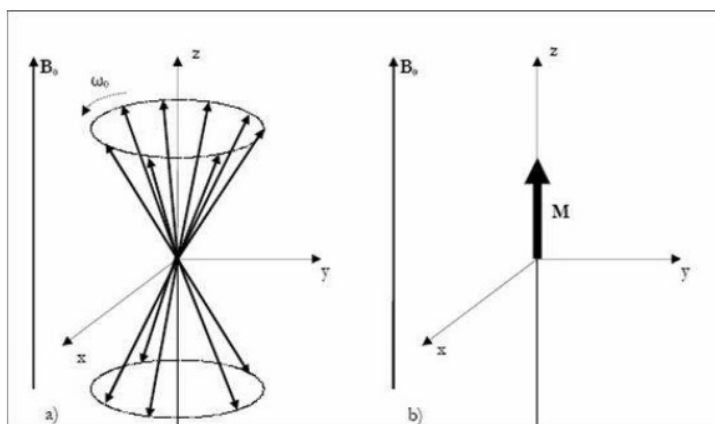
##### Magnetizazio totala:

Nukleo bakoitzak bere momentu magnetikoa du; eta partikula sistema bat daukagunean, sistemaren momentu magnetikoa nukleo bakoitzak duen eremu magnetikoen batura izango da. Batura bektoreari, sistemaren magnetizazio totala edo netoa deritza, eta  $M$  bektore bezala adierazten da. Bere moduluak nukleoaren distribuzioaren balio definitzen ditu.

Eremu magnetikoarekiko paralelo edo antiparalelo kokatu diren nukleo kopurua berdina denean ( $\alpha$  eta  $\beta$  kopuru berdina), momentu magnetikoak batzean anulatu egiten dira, magnetizazioaren moduluen balioa kasu horretan 0 izango delarik. Aldiz, orientazio antiparaleloa duten nukleo gehiago badaude, batura bektorea antiparaleloa izango da, eta ondorioz, magnetizazioa antiparaleloa.

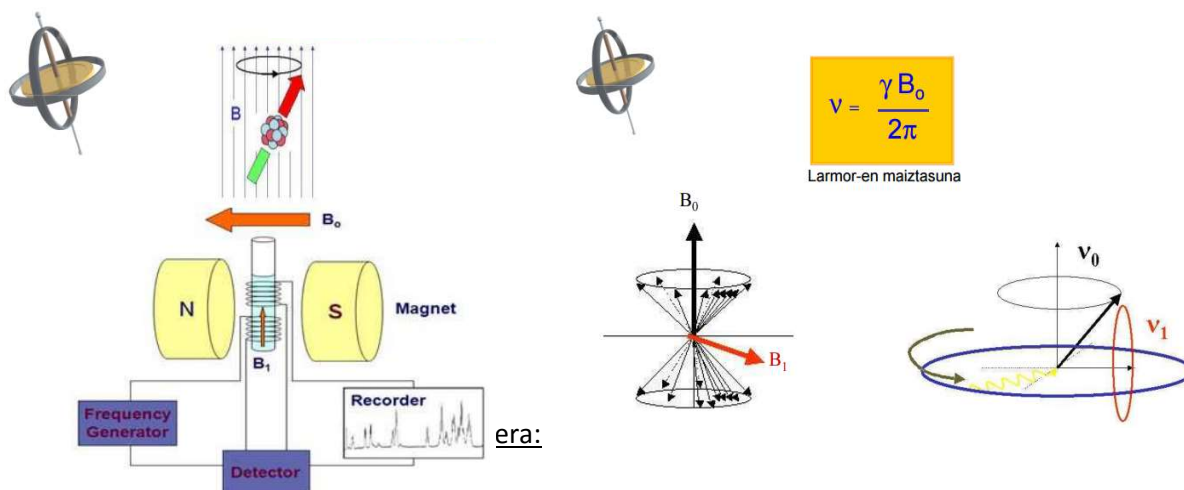
Hortaz, magnetizazio totalaren modulutik distribuzioa nolakoa den ondorioztatu dezakegu.





### 🔗 Nola lortzen da spin nuklearraren orientazio aldaketa bat?

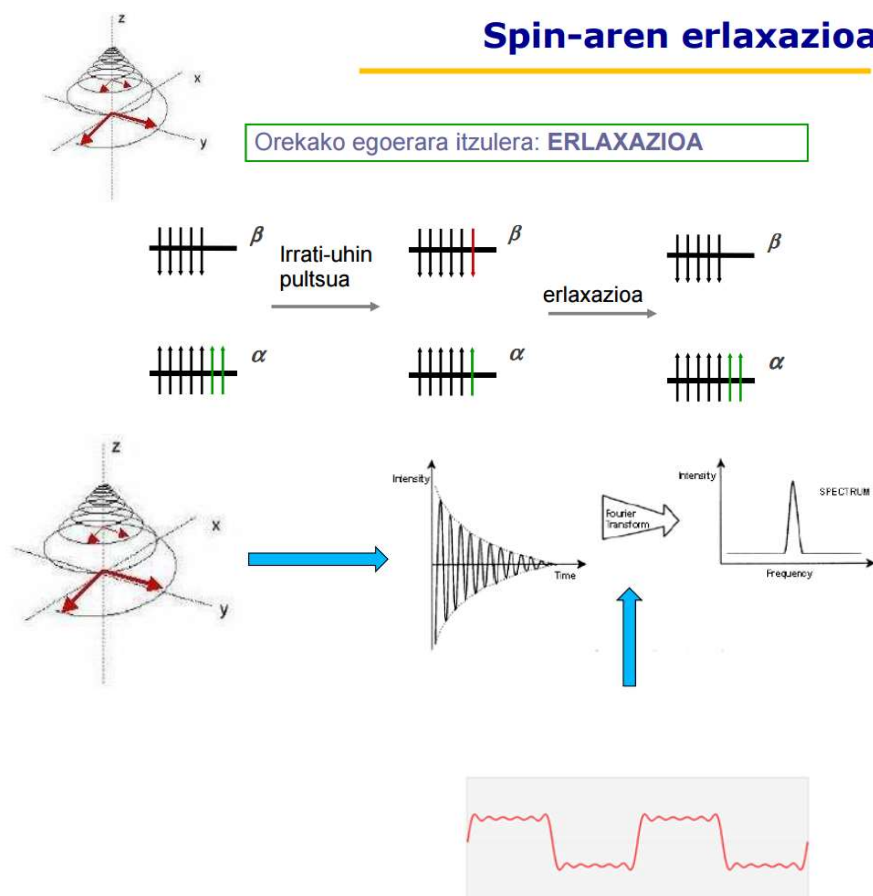
Hasieran, zoriz orientatutako nukleoak ditugu, eta homogenea den kanpo eremu magnetikoa aplikatzean, hauek eremu horrekiko norantza paralelo edo antiparalelo batean kokatzen dira. Magnetizazio totala eremu magnetikoaren norabide berdinekoa izango da. Orduan, erresonantzia eman dadin, irrati maiztasuneko erradiazio elektromagnetikoarekin kitzikatzen dira (uhin-luzera handia, energia txikia). Hain zuzen ere,  $B_0$ -rekiko perpendikularra den  $B_1$  erradiazio elektromagnetikoa (irrati uhinak) erabiltzen dira. Ondorioz, partikulen distribuzio aldaketa bat ematen da, eta magnetizazio totalaren bektoreak z ardatzarekiko izango duen orientazioa desberdina izango da (hasieran bektorea z ardatzean kokatuta zegoela onartu dugu, orain x eta y ardatzetako koordinatuak ere izango ditu), hau da, z ardatzarekiko angelu bat du orain bektoreak. Baina denbora pasa ahala, nukleoak beraien hasierako egoerara itzuliko dira, eta ondorioz, magnetizazioa aldatzen joango da, x eta y koordinatuak galtzen, azkenean berriro z ardatzen kokatuko delarik.



Pultsu bat ezartzeari uzten zaionean, magnetizazio bektoreak erlaxazio prozesu baten bidez (xurgatutako energiaren igorpena) bere hasierako egoerara itzultzeko joera dauka, eta erlaxazio prozesu honek uhin sinusoidal bat igortzen du (FID, *free induction decay*).

Beste modu batera esanda, erlaxazioak magnetizazio totalaren bektorea pixkanaka aldatzen du eta magnetizazioak sortzen duen korrante elektrikoaren intentsitatearen aldaketak neurtzen dira denboran zehar.

## Spin-aren erlaxazioa



Fourier transformaziori esker, denboran seinalearen jaitsierari dagokion seinalea hartu, eta denboraren dimentsiotik frekuentziaren dimentsiora pasako gara, azken batean frekuentzia desberdineko seinaleak izango ditugularik.

## NMR espektrometroa

NMR espektro bat lortu ahal izateko beharrezkoak dira:

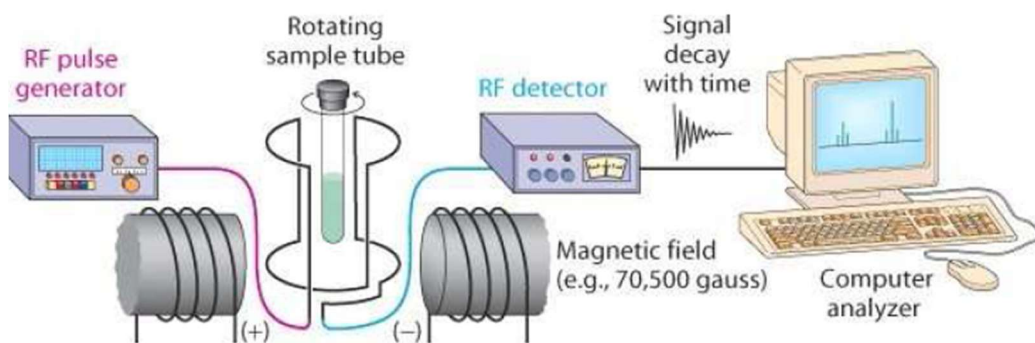
- Kanpo eremu magnetikoa ( $B_0$ ) sendo eta homogeneoa. Kanpo eremu magnetikoa artifizialki aplikatzen diogunez guk kanpotik, hau da, naturan berez gertatzen ez den zerbait denez, gure lagina aztertzea ahalbidetuko digu modu egokian. Garrantzitsua da eremu magnetikoa homogeneoa izatea.
- Lagineko nukleoak kitzikatzeko irrati-uhinen ( $B_1$ ) iturri bat.
- RMN seinale detektatzeko metodo bat. Hau da, erlaxazio prozesua jarraitzeko detektagailu bat beharrezkoa da.

Eremu magnetikoa sortzeko modu ezberdinak daude:

- Iman iraunkorrak
  - Elektroimanak
  - Bobina super-eroalea
- 60-90 MHz
- 100-850



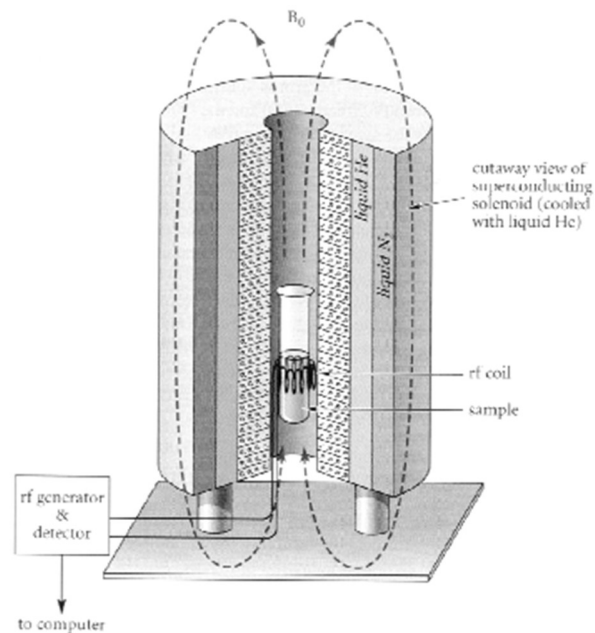
Hasiera batetan iman iraunkorrak eta elektroimanak erabiltzen ziren eremu magnetikoa sortarazteko, baina hauek sortzen zute eremu magnetikoa ez zen oso indartsua, hortaz, espezie ezberdinen arteko energia desberdintasuna ez zen oso handia, horrela oso bereizmen gutxiko espektruak lortzen zirelarik. Horiek hobetuz joan dira, eta gaur egun bobina supereroaleak erabiltzen dira eremu magnetiko oso handiak eratzeko gaitasuna daukatenak (900MHz-rarte gaur egun).



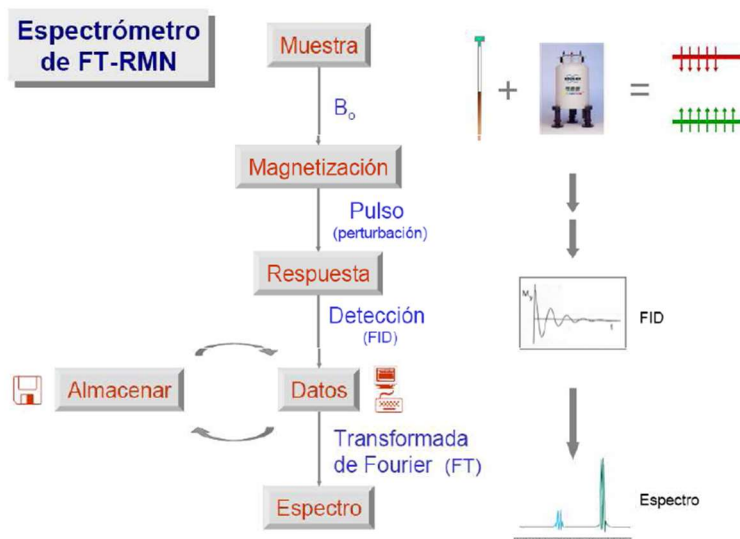
Erradio elektromagnetikoa aplikatzeari dagokionez:

- 1950-1970ean, erradiazio elektromagnetiko jarraia aplikatzen zen.
- Gaur egun aldiz, erradiazio elektromagnetikoa pultsuetan (FT) aplikatzen dira, izan ere, horrela aztertzen ari garen molekulen inguruko informazio gehiago lortzen dugu.

Esan bezala, gaur egun solenoideak erabiltzen dira eremu magnetiko homogeneoa sortzeko, hau da, tenperatura oso baxuetan erabiltzen dira supereroaleak. Zenbat eta tenperatura baxuagoan egon, orduan eta eremu magnetiko handiagoa sortzeko gai izango dira. Hau hotz mantentzeko He likidoa erabiltzen da, 4K-ko tenperaturan egongo dena, eta He hori ez lurruntzeko  $N_2$  likidoz inguratuta egoten da, 77K-tan egoten dena ( $-196^{\circ}\text{C}$ ).



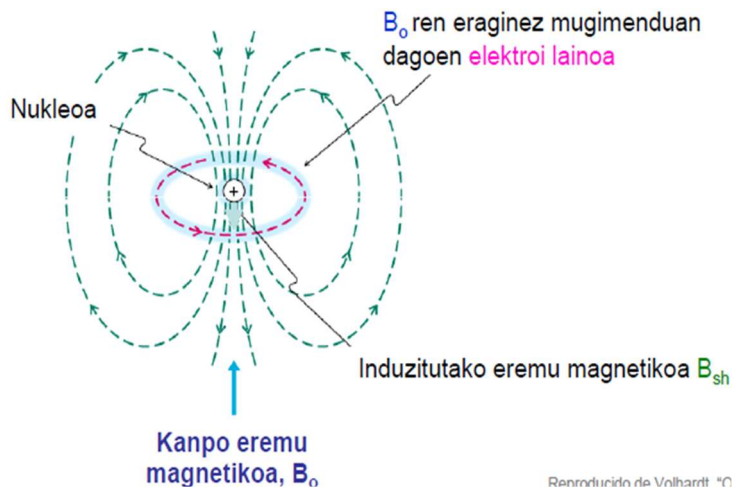
FT-NMR azterketa prozesu baten eskema ondokoa izango da:



## Espektruen ezaugarriak

### APANTAILATZE NUKLEARRA

Lagin bat daukagunea, guk soilik nukleo batzuk kitzikatu nahi ditugu, esaterako, protoiak ( $^1\text{H}$ ). Hala ere, atomoaren beste osagaiak ere kontutan izan behar ditugu, batez ere nukleoaren inguruan biraka dabilen elektroiei. Elektroiek ere, beraien spina eta momentu magnetikoa daukate partikula guztiek bezala, hortaz guk kanpoko eremu magnetikoa ( $B_0$ ) aplikatzerakoan, ez die soilik protoiei eragingo.



Newtonen energiaren kontserbazioaren legetik eratorritako Lenz-en legea kontutan izan beharko dugu kasu honetan. Izan ere, honen arabera, guk kanpoko eremu magnetiko bat aplikatzen dugunean, orduan honi kontra egiteko, induzitutako aurkako eremu magnetiko ( $B_{sh}$ ) bat sortuko dute nukleoaren inguruan biraka dauden elektroiek. Fenomeno honi **apantailatze nuklearra** deritzen.

Hortaz, nukleoek 2 eremu magnetiko jasango dituzte, bata guk eragindako kanpo eremu magnetikoa ( $B_0$ ) eta bestea horrek induzitutako eremu magnetikoa ( $B_{sh}$ ).

Hala ere, kontutan izan behar dugu, elektroiei hauek, haien orbitetan mugitzen direnean,  $B_0$ -ren alde edo kontra egon daitekeen eremu magnetikoa sortzen dutela. Hau da hartzen duten posizioaren arabera. Fijatzen bagara irudian, nukleotik zenbat eta hurbilago, orduan induzitutako eremu magnetikoaren noranzkoa, kanpoko eremu magnetikoaren aurkakoa izango da. Aldiz, nukleotik urrutiago, aldekkoa izango da. Beraz, hori kontuta izan behar da.

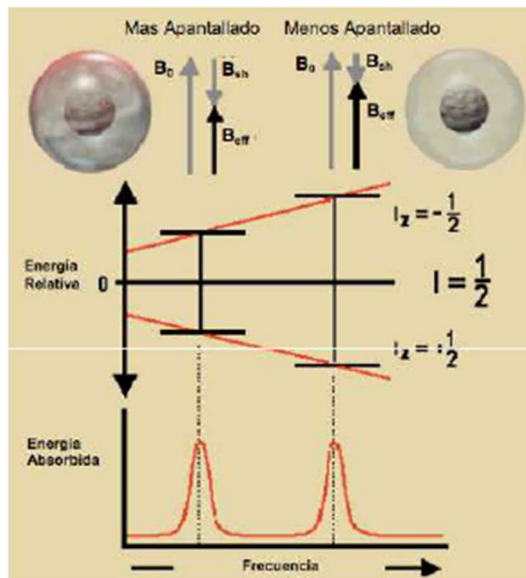
Beraz, azkenik nukleoak jasango duen eremu magnetiko efektiboa ( $B_{nukleoa}$ ), hau da, errealia, bi eremu magnetikoen moduluaren batura izango da.

$$B_{\text{nukleoa}} = B_0 + B'_{\text{elektroiak}}$$

Efektua	Nukleoa
$B_{\text{nukleoa}} < B_0$ 	Diamagnetikoa Apantailatua
$B_{\text{nukleoa}} > B_0$ 	Paramagnetikoa Desapantailatua

Eremu magnetiko efektiboa ( $B_{\text{nukleoa}}$ ), kanpo eremu magnetikoa ( $B_0$ ) baino txikiagoa bada, orduan nukleoa apantailatua dagoela eta diamagnetikoa dela esango dugu.

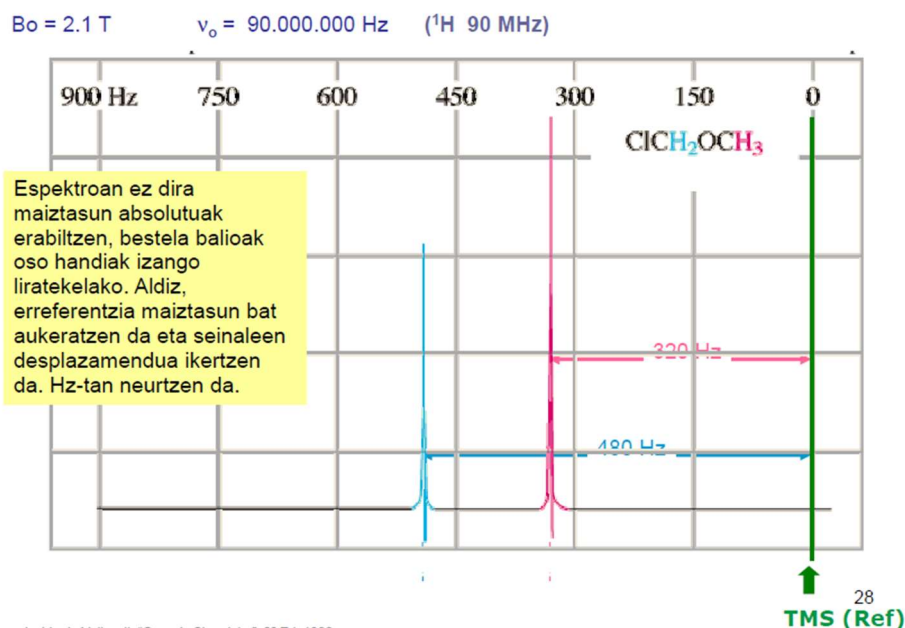
Eremu magnetiko efektiboa ( $B_{\text{nukleoa}}$ ), kanpo eremu magnetikoa ( $B_0$ ) baino handiagoa bada, orduan nukleoa desapantailatua dagoela eta paramagnetikoa dela esango dugu.



Azkenik nukleoak jasango duen eremu magnetiko efektiboaren moduluaren (mailaren) arabera,  $\alpha$  eta  $\beta$  egoera energetikoen arteko desberdintasuna ( $\Delta E$ ) handiagoa edo txikiagoa izango da. Zenbat eta eremu magnetiko efektibo handiagoa jasan, orduan, frekuentzia handiagoetan agertuko dira banda espektruan (ppm altuagoetan).

Zenbat eta apantailatze maila txikiagoa izan, orduan energia mailen arteko tarte handiagoa izango da. Hortaz, trantsizioa emateko aplikatu beharreko uhin elektromagnetikoaren frekuentzia handiagoa izango da.

Gainera, kontutan izan behar da, inguruan dauden nukleoek eta baita beraien hodei elektronikoak eragina izango dutela gu aztertzen ari garen nukleoaren gainean. Beraz, bere inguruneak eragina daukala esan dezakegu. Hortaz horren arabera, jasango duen eremu magnetiko efektiboa ezberdina izango da, energia desberdintasuna horren arabera izango da, eta salto energetikoa emateko beharrezko uhin elektromagnetikoaren frekuentzia ezberdina izango da.



Irudian adierazita dagoen bezala, ez ditugu maiztasun absolutuak jartzen, baizik eta barne estandar bat erabiliko dugu (TMS kasu honetan) eta horrekiko salto energetikoa emateko behar izan diren irradi uhinen frekuentzia adierazten da. Adibidiez, TMS-aren eta piko urdinaren ( $\text{CH}_2$ ) arteko energia desberdintasuna 480 Hz-takoa da. Hala ere, gaur egun Hz-tan adierazi beharrean ppm-tan adierazten da, behean jarrita dagoen formularen bidez kalkulatzeko delarik. Modu horretan adieraztean, hau da, ppm-tan, banda bakoitza zein frekuentzian dagoen esan beharrean, desplazamendu kimikoaz hitz egingo da.

Erresonantzia maiztasuna  $B_0$ -ren arabera denez:  
Erreferentzia batekiko dauden desberdintasunekin egiten da lan.

$(\nu_{\text{señal}} - \nu_{\text{ref}})$

**BARNE ERREFERENTZIA:**

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 

Tetrametilsilano (TMS)

$\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$

$B_0 \text{ (T)}$	↑	↑
2.1	480 Hz	320 Hz
4.2	960 Hz	640 Hz

$B_0 = 2.1 \text{ T}$        $\nu_0 = 90.000.000 \text{ Hz}$

$480 / 90.000.000 = 5.33 \times 10^{-6}$

$B_0 = 4.2 \text{ T}$        $\nu_0 = 180.000.000 \text{ Hz}$

$960 / 180.000.000 = 5.33 \times 10^{-6}$

**Arazoa:**  $\nu$ ,  $B_0$ -ren menpekoa dela

**Konponbidea:**  $\nu_{\text{erref}}$ -rekin zatitu ( $\nu$ )

$$\frac{(\nu_{\text{señal}} - \nu_{\text{ref}})}{\nu_{\text{erref}}}$$

**Arazoa:** zenbaki oso txikiak

**Konponbidea:**  $\times 10^6$  (ppm)

$$\delta = \frac{(\nu_{\text{señal}} - \nu_{\text{ref}})}{\nu_0} \times 10^6$$

## DESPLAZAMENDU KIMIKOA

Lehen esan bezala beraz,  $\nu$  (frekuentzia) ingurune elektronikoaren menpekoa da, hau da, molekularen egituraren eta dagoen ingurunearen arabera. Hortaz, honek desplazamendu kimikoa ere eragina izango du.

$\nu$  ingurune elektronikoaren menpe



$\nu$  egituraren menpe

**Desplazamendu kimikoa ( $\delta$ ) :**

Espektroko seinale baten neurketa

Erreferentzia frekuentziaren (substantziaren) menpe definitzen da:

$$\delta = \frac{(\nu_{\text{seinal}} - \nu_{\text{erre}})}{\nu_{\text{erref}}} \times 10^6$$

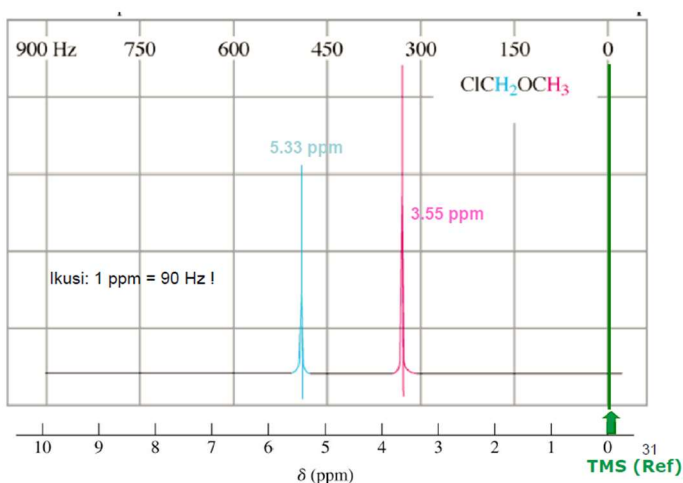
Parts per millor  
(ppm)

TETRAMETILSILANO (TMS) erabiltzen da erreferentzia gisa askotan

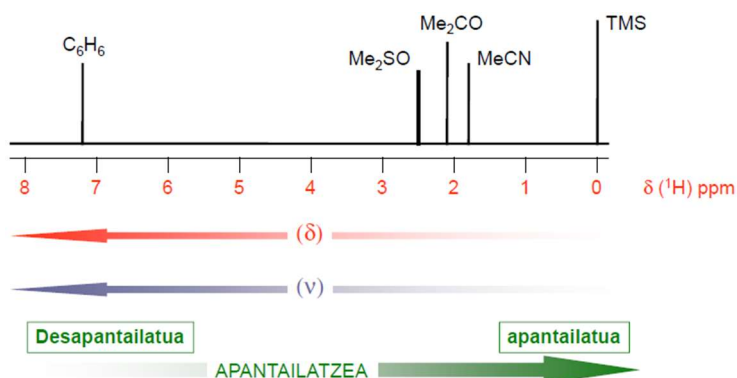
TMS :

- 1) Seinale bakarra
- 2) Likido hegazkorra
- 3) Seinaleak espektroaren hasieran  $\nu < \nu_{\text{seinala}}$  ( $\nu_{\text{TMS}} = 0$  ppm)
- 4) Ez du laginarekin elkarrekiten

Beraz, aurreko espektrua oraingoan desplazamendu kimikoari dagokionez ppm-tan adierazten badugu, honela geratzen da:



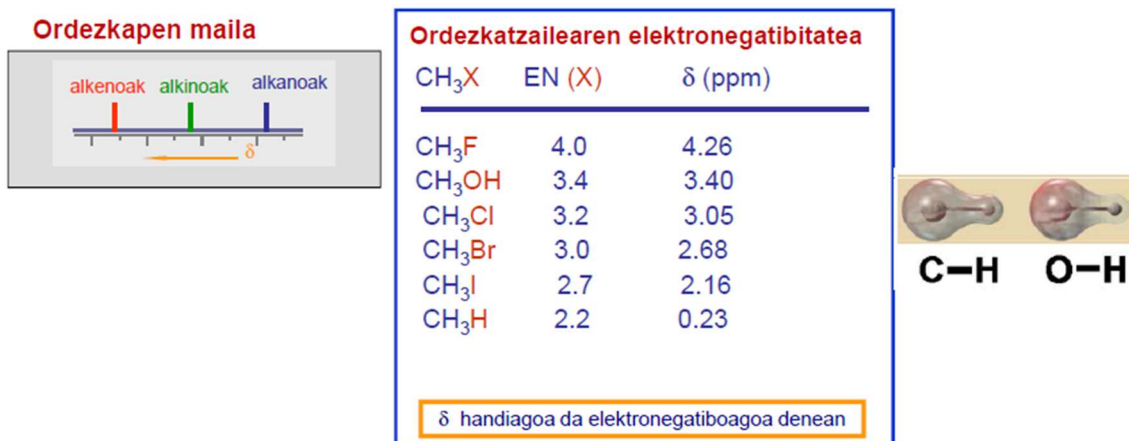
Zenbat eta desplazamendu kimikoa handiagoa izan, frekuentzia handiagoetan egongo da seinalea, hau da, nukleo horrek sentituko duen eremu magnetiko efektiboa handiagoa izango da, eta beraz, esan dezakegu kanpoko eremu magnetikoarekiko sentikorragoa izango dela, hau da, apantailatze gutxiago jasan izan duela.



Desplazamendu kimikoaren ( $\delta$ ) eragileak:

1. Ordezkapen maila: Inguruko atomoek nolako ordezkapen maila duten.
2. Ordezkatzailearen elektronegativitatea: Elektroi hodeiaren distribuzioa aldatu honek.
3. Ordezkatzailearekiko distantzia
4. Lotura bikoitzak eta hirukoitzak
5. Elkarrekintza intermolekularrak: hidrogeno zubiak, disolbatzailea, ...

Basikoki, esan dezakegu inguruko elektroien distribuzioak eragina dutela gure nukleoak jasan ahalko duten eremu magnetiko efektiboaren mailan, eta horren arabera espektrua aldatu daiteke.



**TABLE 13-3** Typical Values of Chemical Shifts

Type of Proton	Approximate $\delta$	Type of Proton	Approximate $\delta$
alkane ( $-\text{CH}_3$ )	0.9	$\text{>C=C<CH}_3$	1.7
alkane ( $-\text{CH}_2-$ )	1.3	Ph- $\text{H}$	7.2
alkane ( $-\text{CH}-$ )	1.4	Ph- $\text{CH}_3$	2.3
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	2.1	R- $\text{CHO}$	9-10
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.5	R- $\text{COOH}$	10-12
R- $\text{CH}_2-\text{X}$ (X = halogen, O)	3-4	R- $\text{OH}$	variable, about 2-5
$\text{>C=C<H}$	5-6	Ar- $\text{OH}$	variable, about 4-7
		R- $\text{NH}_2$	variable, about 1.5-4

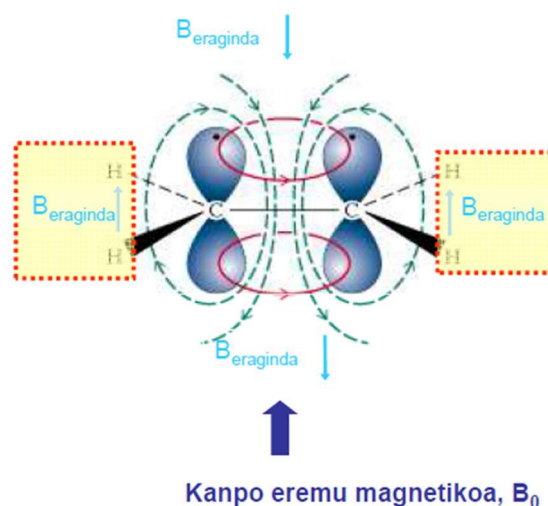
*Note:* These values are approximate, as all chemical shifts are affected by neighboring substituents. The numbers given here assume that alkyl groups are the only other substituents present. A more complete table of chemical shifts appears in Appendix 1.

Orain talde kimiko batzuen protoien ( $^1\text{H}$ ) desplazamendu kimikoaren zergatia azalduko da:



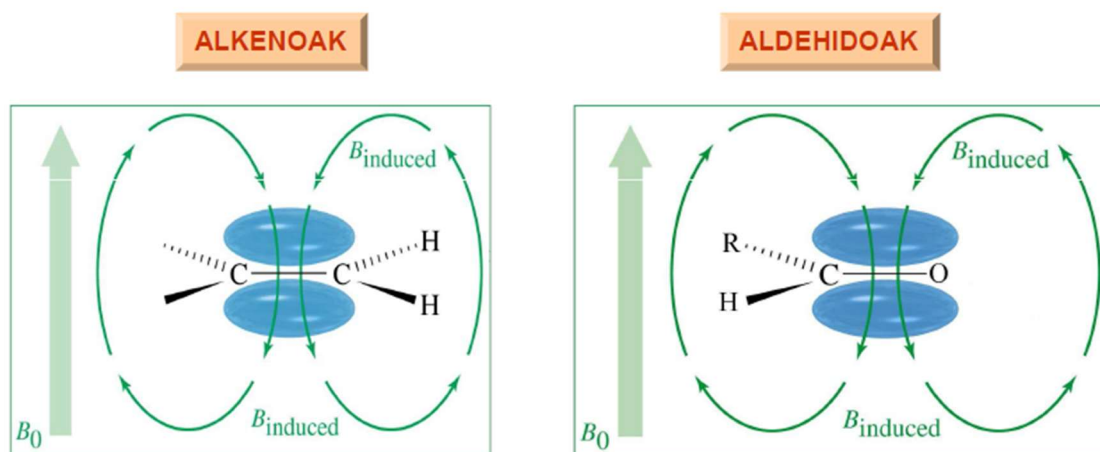
## ALKENOAK

$\pi$  loturetako elektroiek eremu magnetiko bat indusitzen dute hau kanpo eremu magnetikoari gehitzen zaio,  $B_0$ . Ikusten denez irudian,  $\pi$  lotura horiek nahiz eta alkeno loturaren barnealdean kanpoko eremu magnetikoaren aurkako eremu magnetikoa indusitu, kanpoaldean gure intereseko protoiak dauden lekuan, eremu magnetiko indusitua ( $B_{\text{eragina}}$ ) kanpokoaren noranzkoa berean dago. Horrenbestez bi eremu magnetikoen moduluak batuko dira, eremu magnetiko efektibo handiagoa sentituko dutelarik kanpoko protoi horiek. Hidrogeno hauei, olefinikoak deritze. Desplazamendu kimikoa 5-6 ppm artean egoten da.



## ALDEHIDOAK

Aldehidoen hidrogenoa konparatzen badugu alkenoenarekin, ikusten da nola aldehidoaren hidrogenoa desplazatuta dagoela lotura bikoitzaren elektroingatik eta oxigenoaren elektronegatibitatearengatik. Hau da, hemen bi faktore daude batez ere eragiten diotenak hidrogeno horren desplazamendu kimikoari. Batetik  $\pi$  orbitalek eragindako induzitutako eremu magnetikoa eta bestetik oxigenoaren elektronegatibitatea. Oxigenoaren elektronegatibitatea dela eta, hodei elektronikoa berarengana desplazatuko du, horrela hidrogenoa desapantailatuago utziz, horrela sentikorragoa izango delarik eremu magnetikora.



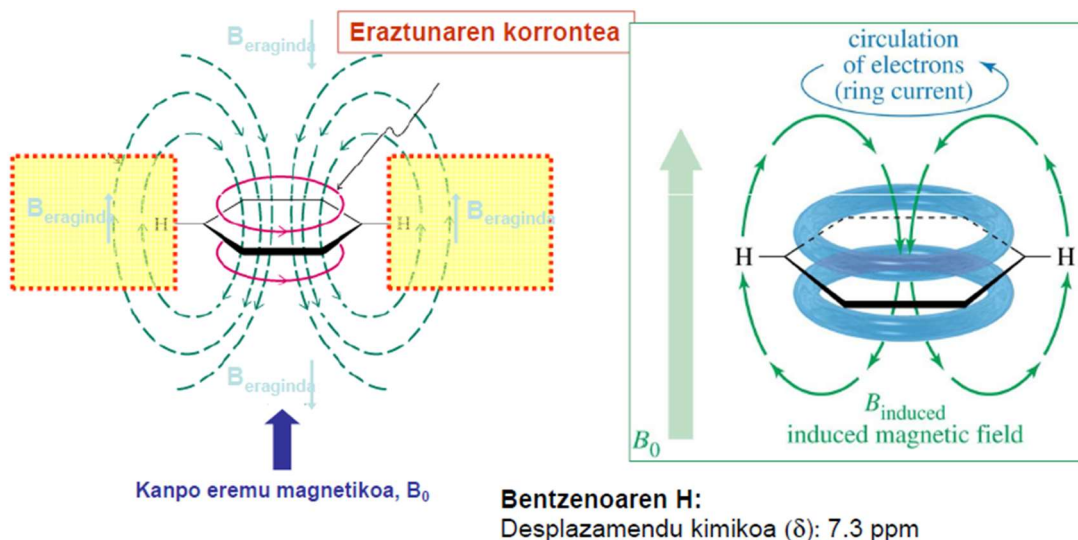
**Hidrogeno olefinikoak:**  
Desplazamendu kimikoa ( $\delta$ ): 5 - 6 ppm

**Aldehido hidrogenoak:**  
Desplazamendu kimikoa ( $\delta$ ): 9 - 10 ppm



## AROMATIKOAK

Eraztun aromatikoaren kasuan,  $\pi$  orbitalen inguruan eratzen den eremu magnetikoa,  $B_0$  eremuaren kontra dago. Hau da, eraztun aromatikoaren barnean elektroiek deslokalizatuak daudenez, korrante elektriko handi bat sortuko da horren inguruan, horrela kanpoko eremu magnetikoaren aurka sortuko den indusitutako eremu magnetikoa oso indartsua izango delarik. Hala ere, hidrogenoak eraztunaren kanpoan daude eta hauen eremua alde geratzen da eta desapantailatzen dira. Hortaz, kanpoko hidrogeno hauek jasango duten eremu magnetikoa handiagoa izango da. Aromatiko guztiek oso antzeko emaitza ematen dituzten.



## ALKINOAK

Kasu honetan otura hirukoitzak ere kontrako eremua sortzen du. Hala ere, oraingoan hidrogenoak kanpoko eremu magnetikoaren noranzkoaren alde eta indusitutako eremuaren aurka daude kokatuta. Hori dela eta, hidrogenoak apantailatuak geratzen dira, eta ppm baxuetan agertuko dira. Adibide honetan azetilenoa kanpo eremu magnetikoarekiko paralelo egon behar du.

