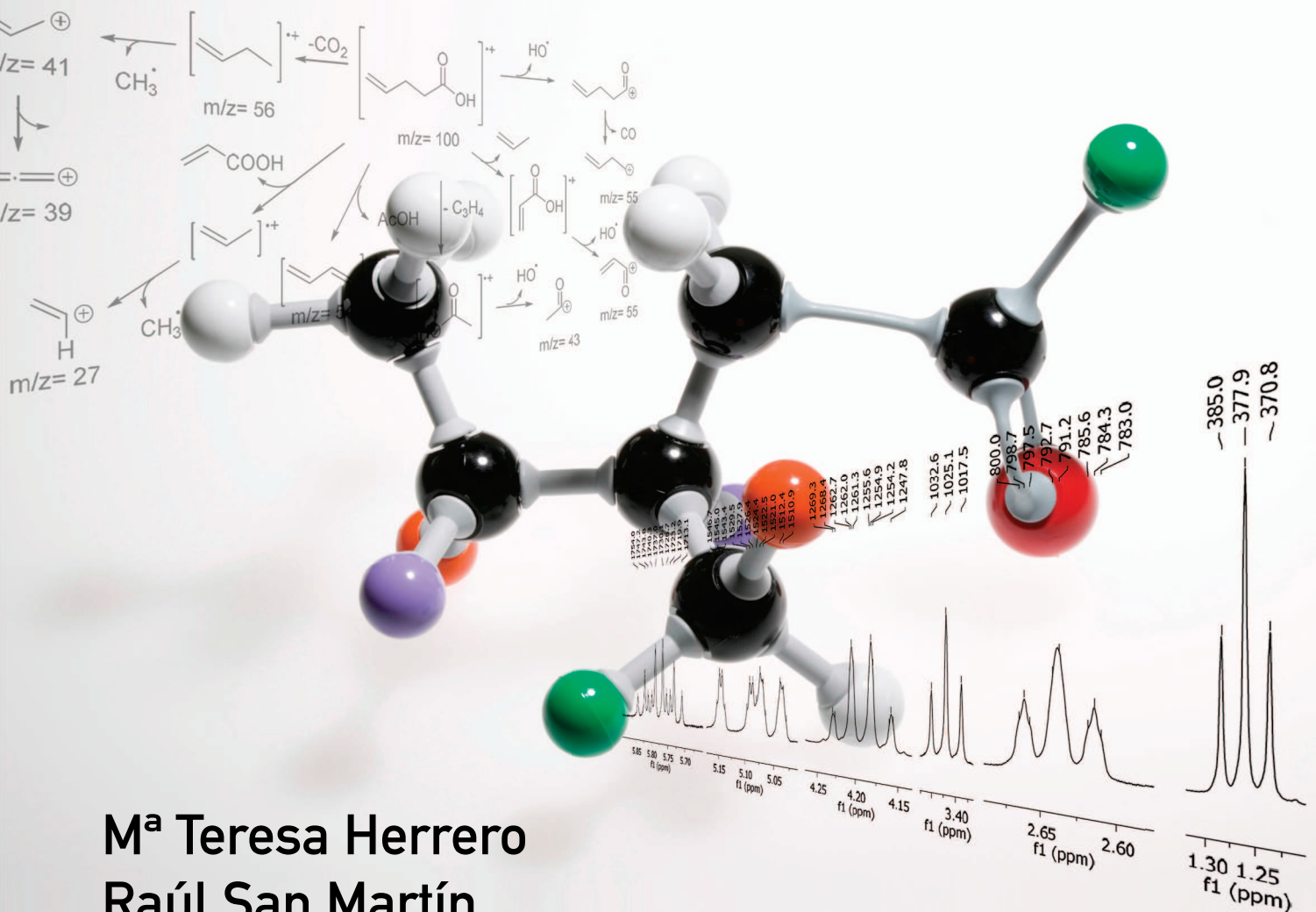


EGITURA- ZEHAZTAPENERAKO ARIKETA EBATZIAK



eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

CIP. Unibertsitateko Biblioteka

Herrero, María Teresa

Egitura-zehaztapenerako ariketa ebatziak [Recurso electrónico] / M^a Teresa Herrero, Raúl San Martín. – Datos. – Bilbao : Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Uni-bertsitatea, Argitalpen Zerbitzua = Servicio Editorial, 2017. – 1 recurso en línea : PDF (104 p.)

Modo de acceso: World Wide Web.

ISBN: 978-84-9082-693-5

1. Compuestos orgánicos – Espectro – Problemas y ejercicios. 2. Análisis espectral – Problemas y ejercicios. I. San Martín, Raúl, coaut.

(0.034)543.42(076.2)

UPV/EHUko Euskara Zerbitzuak sustatua eta zuzendua, Euskarazko ikasmaterialgintza sustatzeko deialdiaren bitartez.

© Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitateko Argitalpen Zerbitzua

ISBN: 978-84-9082-693-5

ARIKETAK

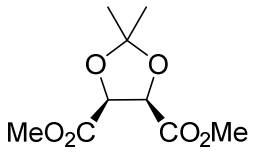
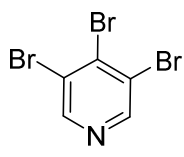
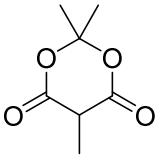
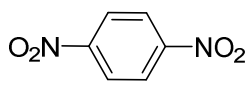
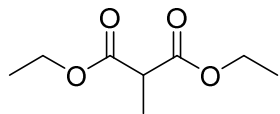
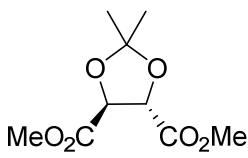
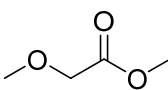
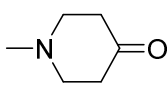
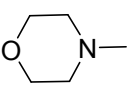

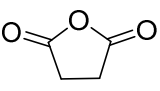
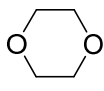
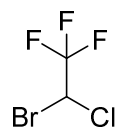
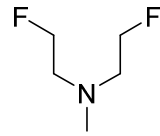
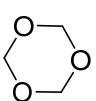
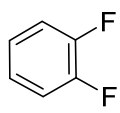
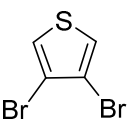

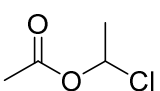
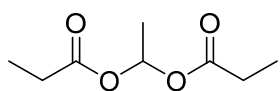
1. ariketa (Simetria dela eta konposatu organiko baten...)	1
2. ariketa (Konposatu ezezagun batetik, ondoan erakutsitako ^1H - eta...)	5
3. ariketa (Ikerlari batek konposatu ezezagun baten egitura zehazteko...)	7
4. ariketa (Igarri espektro sorta honi dagokion molekularen...)	9
5. ariketa (Ikerlari batek konposatu aromatiko baten...)	13
6. ariketa (Honako espektro sorta honetan oinarriturik,...)	17
7. ariketa (Hidrokarburo batetik honako EMN espektro...)	19
8. ariketa (Egitura ezezaguneko molekula batetik honako...)	21
9. ariketa (Egitura ezezaguneko molekula batetik...)	27
10. ariketa (Proposa ezazu zein molekula organikori...)	33
11. ariketa (Propietate antiinflamatorioak dituen konposatu...)	37
12. ariketa (Proposa ezazu zein molekula organikori dagozkion...)	41
13. ariketa (119 g/mol-eko pisu molekularra duen...)	45
14. ariketa (2-Aminometiltiofenoa eta azido...)	49

EBAZPENAK

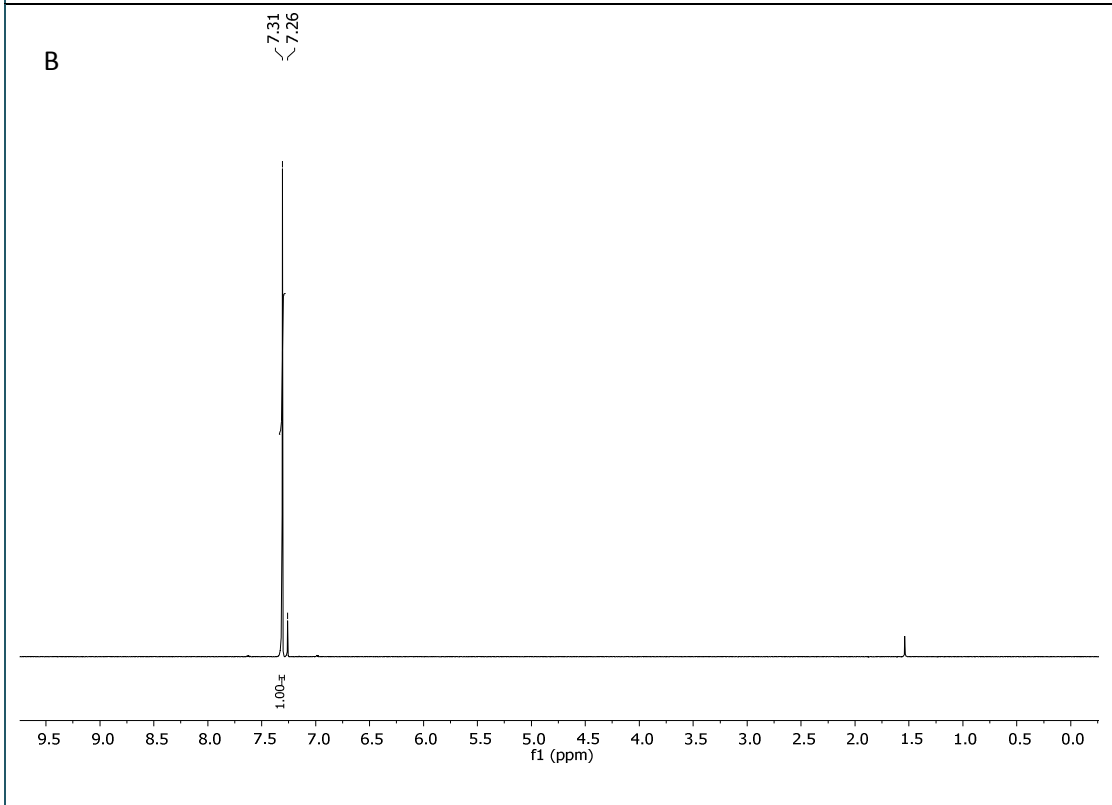
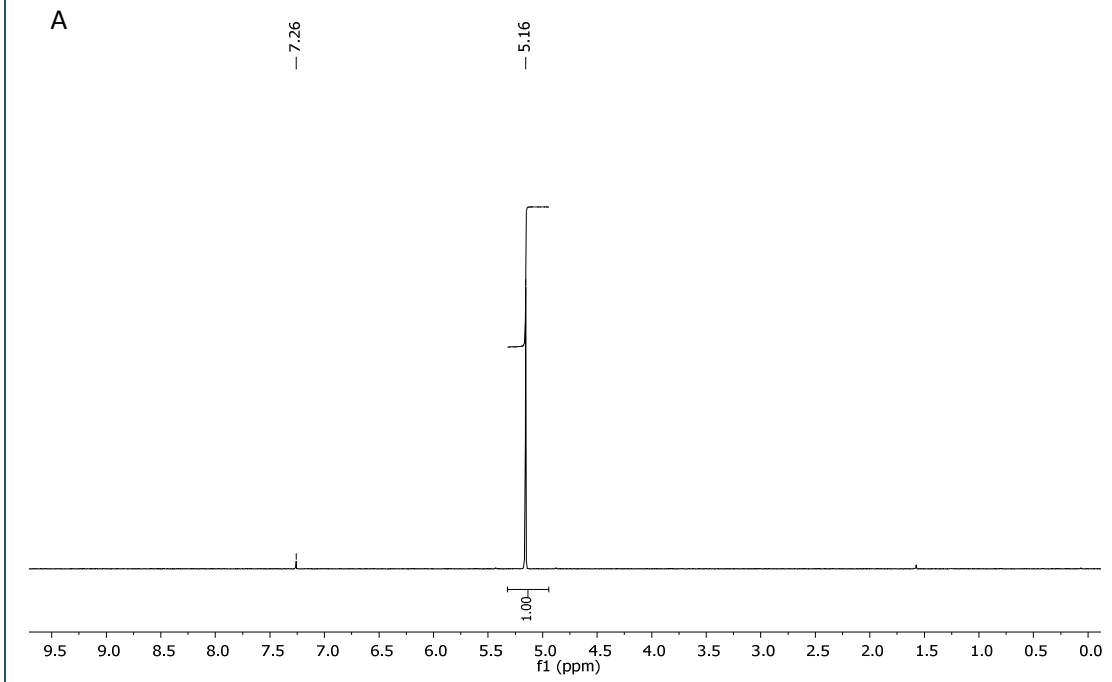
1. ariketaren ebazpena	59
2. ariketaren ebazpena	65
3. ariketaren ebazpena	69
4. ariketaren ebazpena	73
5. ariketaren ebazpena	77
6. ariketaren ebazpena	79
7. ariketaren ebazpena	81
8. ariketaren ebazpena	83
9. ariketaren ebazpena	87
10. ariketaren ebazpena	89
11. ariketaren ebazpena	91
12. ariketaren ebazpena	95
13. ariketaren ebazpena	99
14. ariketaren ebazpena	101

1. ARIKETA

Simetria dela eta, konposatu organiko baten ^1H EMN espektroa espero baino askoz sinpleagoa izan daiteke. Horixe da ondoren agertzen diren espektroen kasua. Lotu ezazu espektro bakoitza zerrenda honen dagokion konposatuarekin. Azaldu aukeraketa.

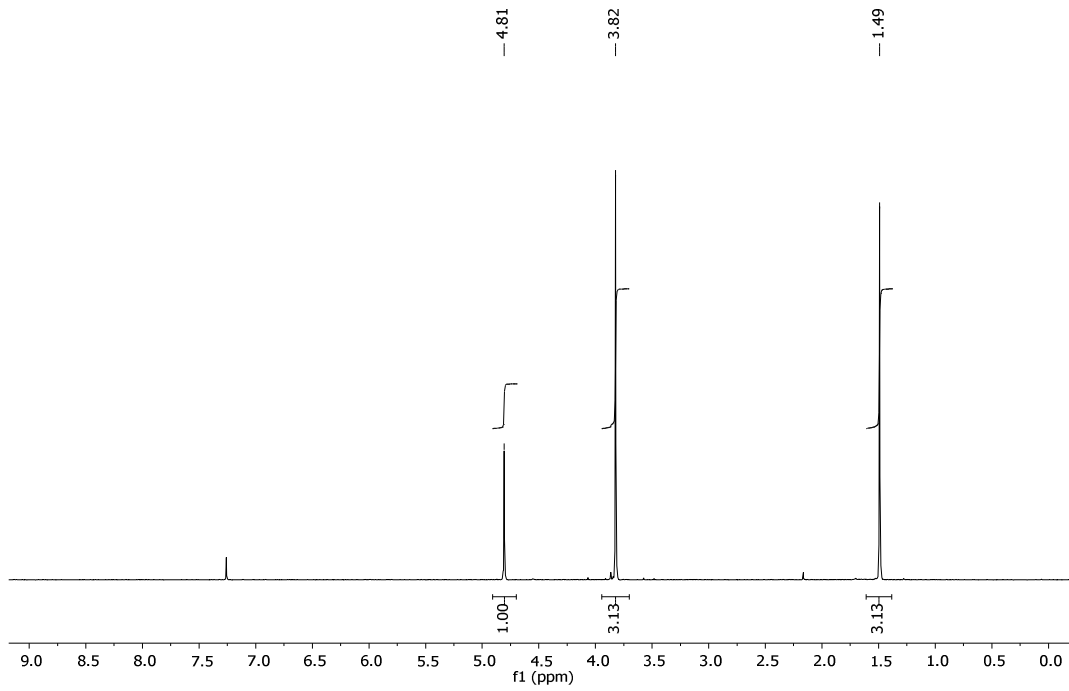
Zk.	Konposatua	Zk.	Konposatua
1		11	
2		12	
3		13	
4		14	
5		15	
6		16	
7		17	
8		18	
9		19	
10		20	

Espektroa

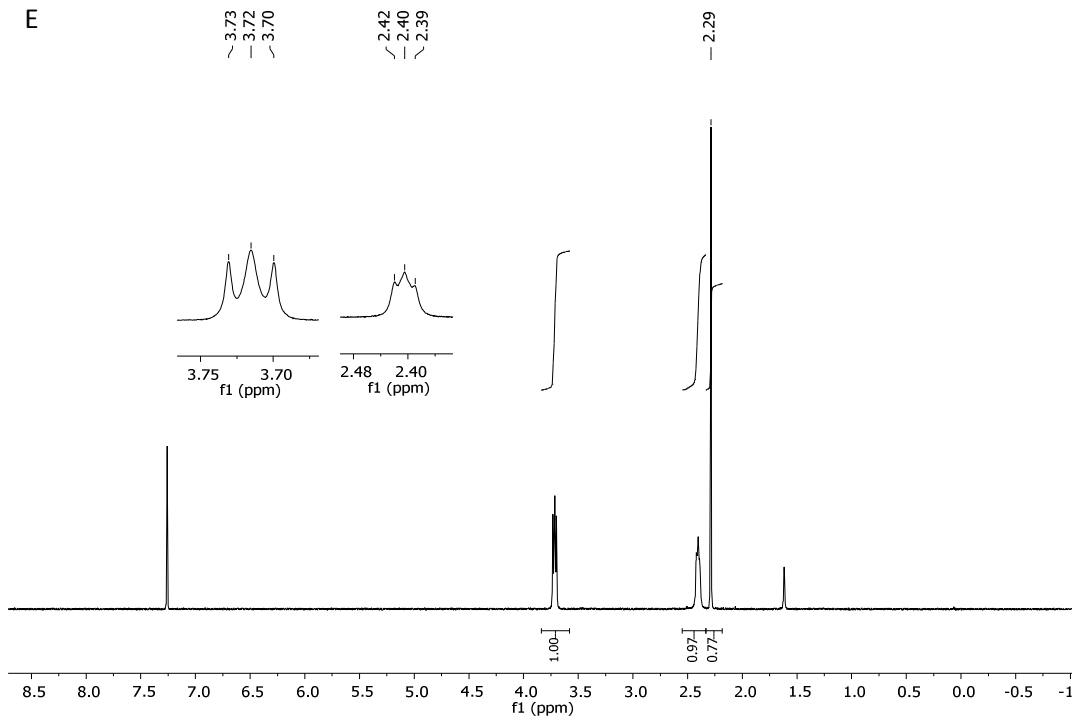


Espektroa

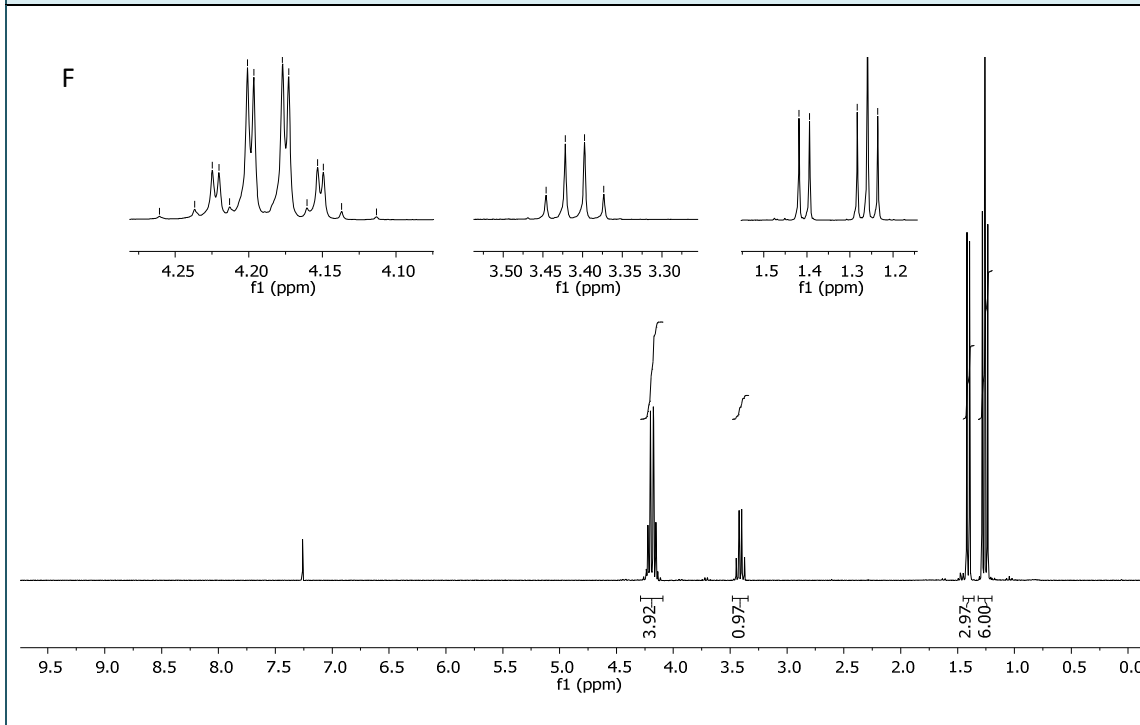
D



E



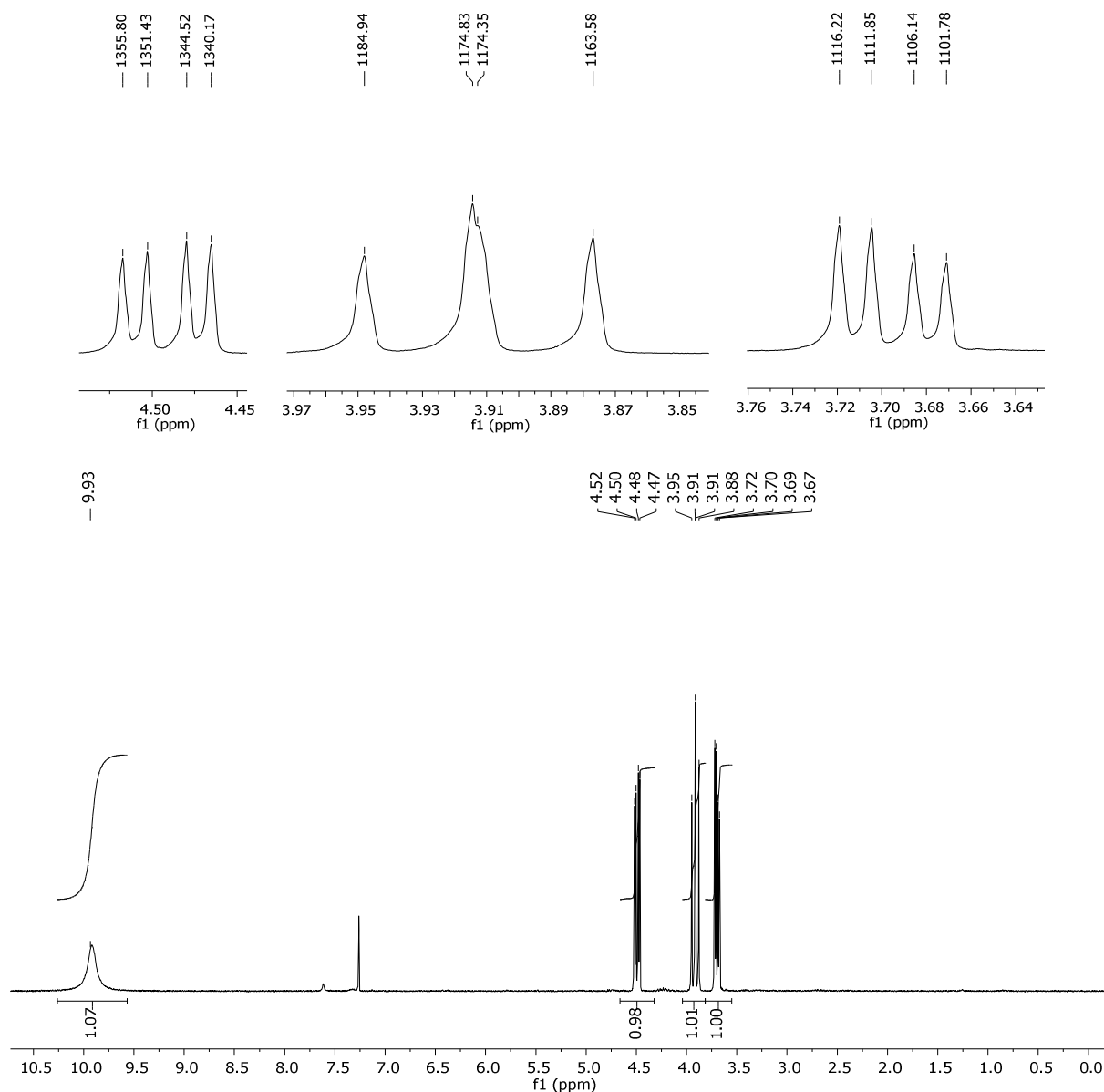
Espektroa



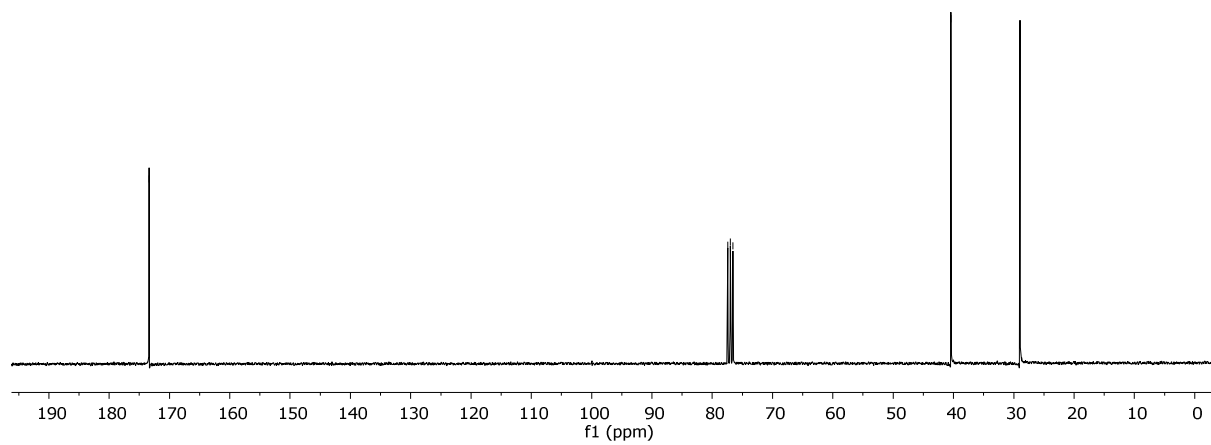
2. ARIKETA

Konposatu ezezagun batetik, ondoan erakutsitako ^1H - eta ^{13}C -EMN eta DEPT-135 espektroak lortu dira. Masa espektrometriaren bitartez lortutako masa molekularra 231.87 dela eta analisi elementalean emandako ehunekoak honako hauek direla jakinda ((%): C: 15.54, H: 1.74, Br: 68.9), adieraz ezazu zein den konposatuaren egitura, eta esleitu protoi eta karbono guztien seinaleak.

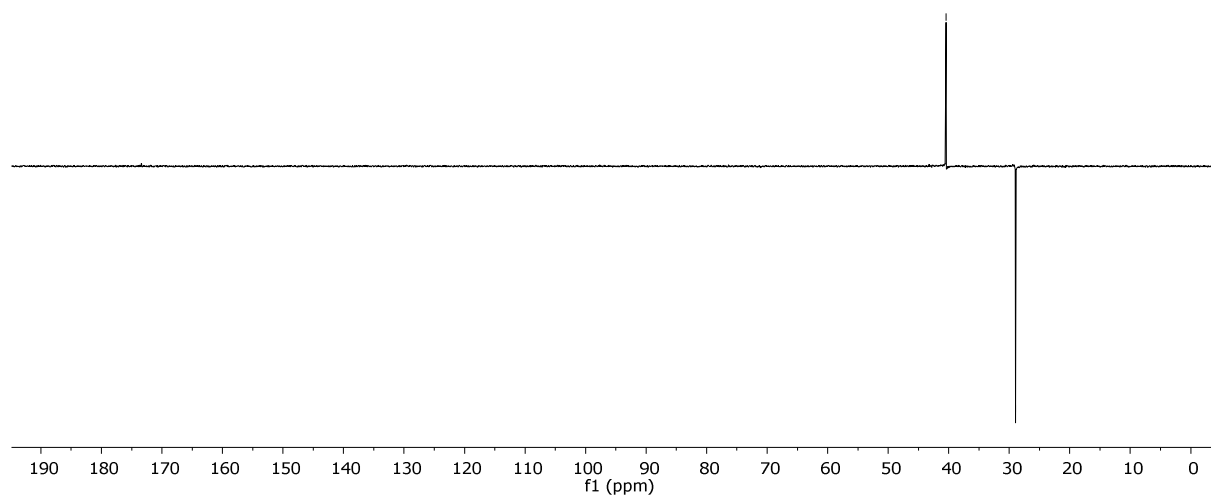
^1H EMN (300 MHz, CDCl_3)



¹³C EMN (75.5 MHz, CDCl₃)



DEPT 135 (75.5 MHz, CDCl₃)



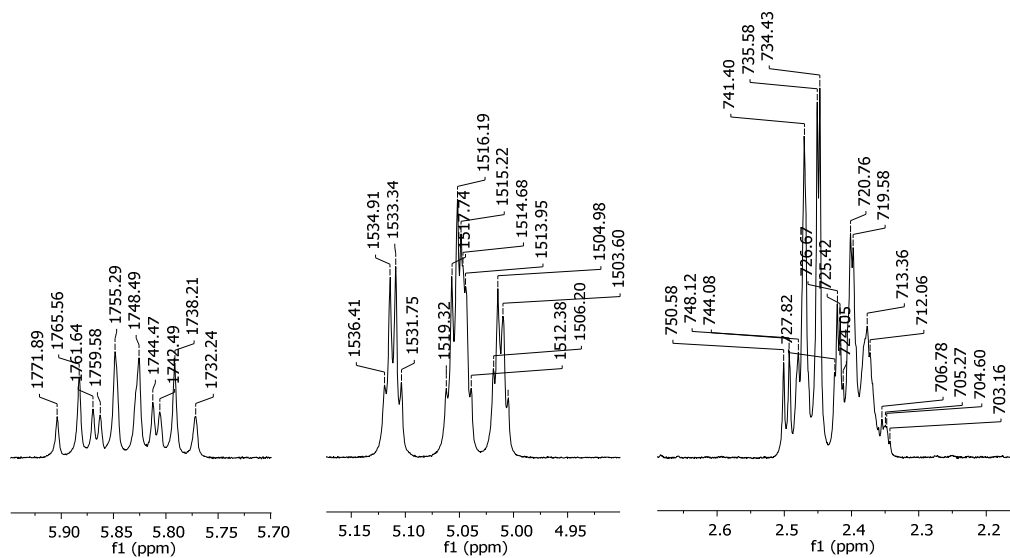
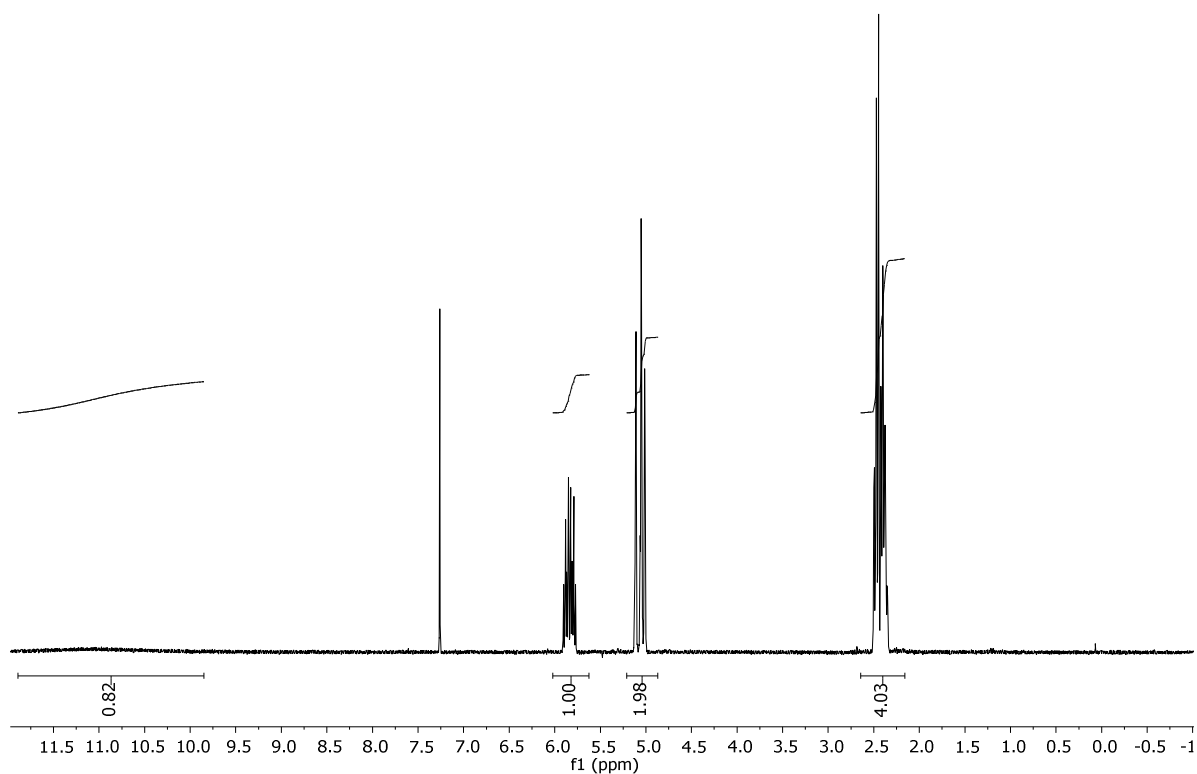
3. ARIKETA

Ikerlari batek, konposatu ezezagun baten egitura zehazteko, masa-espektroa, ^1H EMN, ^{13}C EMN eta DEPT 135 esperimentuak gauzatu ditu. Esperimentu horietan lortutako datuak erabiliz, igarri molekularen egitura eta esleitu espektroetako seinaleak dagozkien nukleo eta zatikiei.

ME

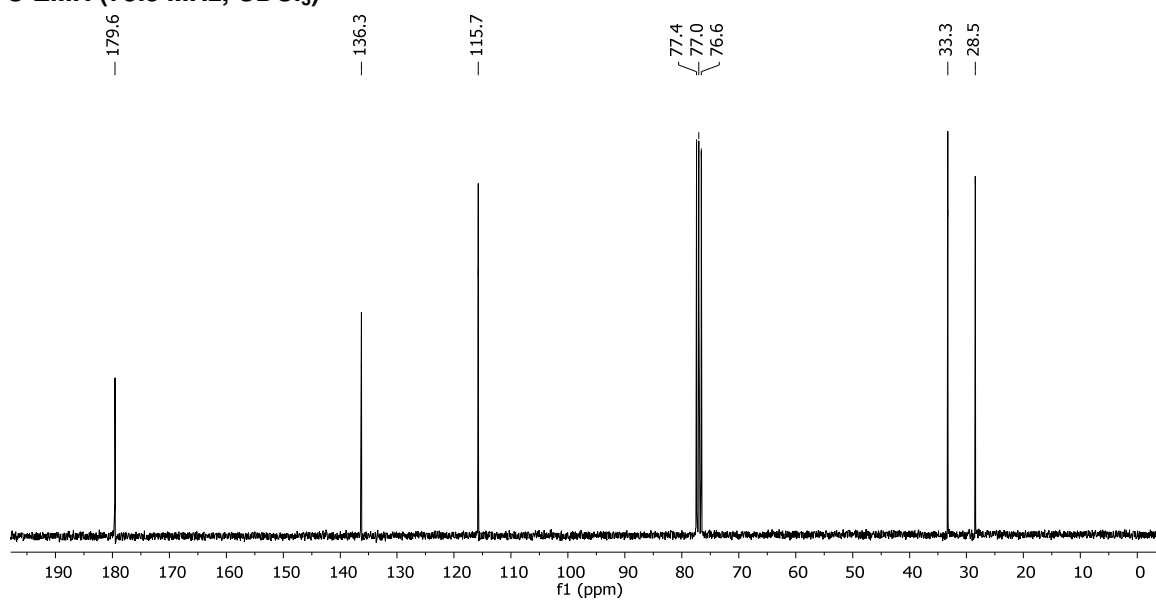
m/z (%): 100.0 (21.8, M^+), 58.0 (24.7), 56 (20.1), 55.0 (100.0), 54.0 (40.7), 43.0 (29.5), 41 (52.0), 39 (43.0), 27.0 (38.6)

^1H EMN (300 MHz, CDCl_3)

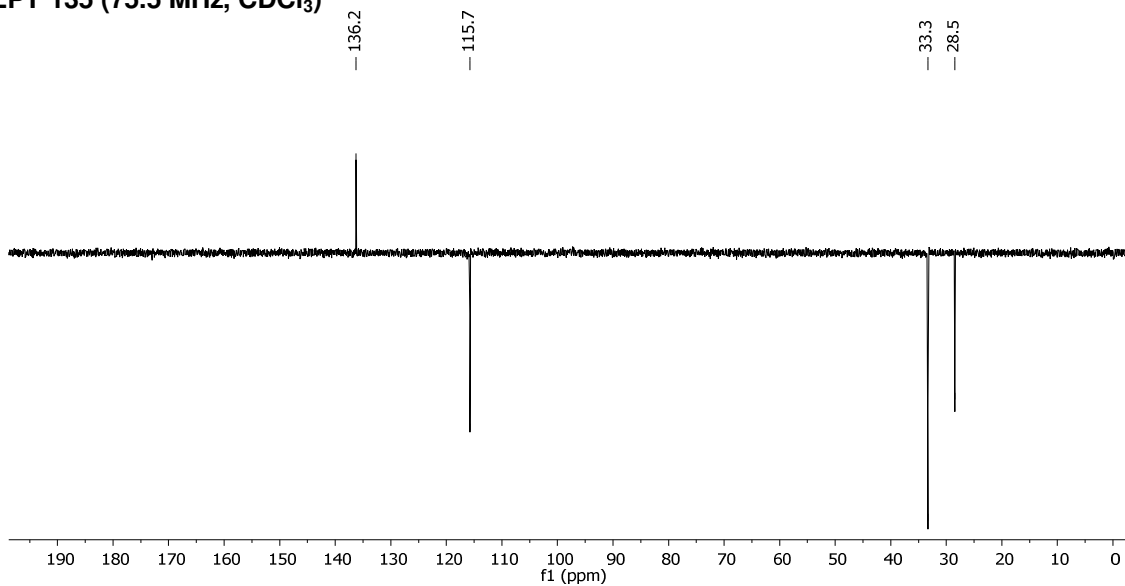


ppm	Hz	ppm	Hz	ppm	Hz
11.07	3322.0	5.06	1519.3	2.45	735.6
5.90	1771.9	5.06	1517.7	2.45	734.4
5.88	1765.6	5.05	1516.2	2.42	727.8
5.87	1761.6	5.05	1515.2	2.42	726.7
5.86	1759.6	5.05	1514.7	2.42	725.4
5.85	1755.3	5.04	1514.0	2.41	724.1
5.83	1748.5	5.04	1512.4	2.40	720.8
5.81	1744.5	5.02	1506.2	2.40	719.6
5.81	1742.5	5.01	1505.0	2.38	713.4
5.79	1738.2	5.01	1503.6	2.37	712.1
5.77	1732.2	5.00	1502.1	2.35	706.8
5.12	1536.4	2.50	750.6	2.35	705.3
5.11	1534.9	2.49	748.1	2.35	704.6
5.11	1533.3	2.48	744.1	2.34	703.2
5.10	1531.7	2.47	741.4		

¹³C EMN (75.5 MHz, CDCl₃)



DEPT 135 (75.5 MHz, CDCl₃)



4. ARIKETA

Igarri espektro sorta honi dagokion molekularen egitura, eta eslei itzazu seinaleak:

BEREIZMEN HANDIKO ME (m/z): M⁺ 200.1048

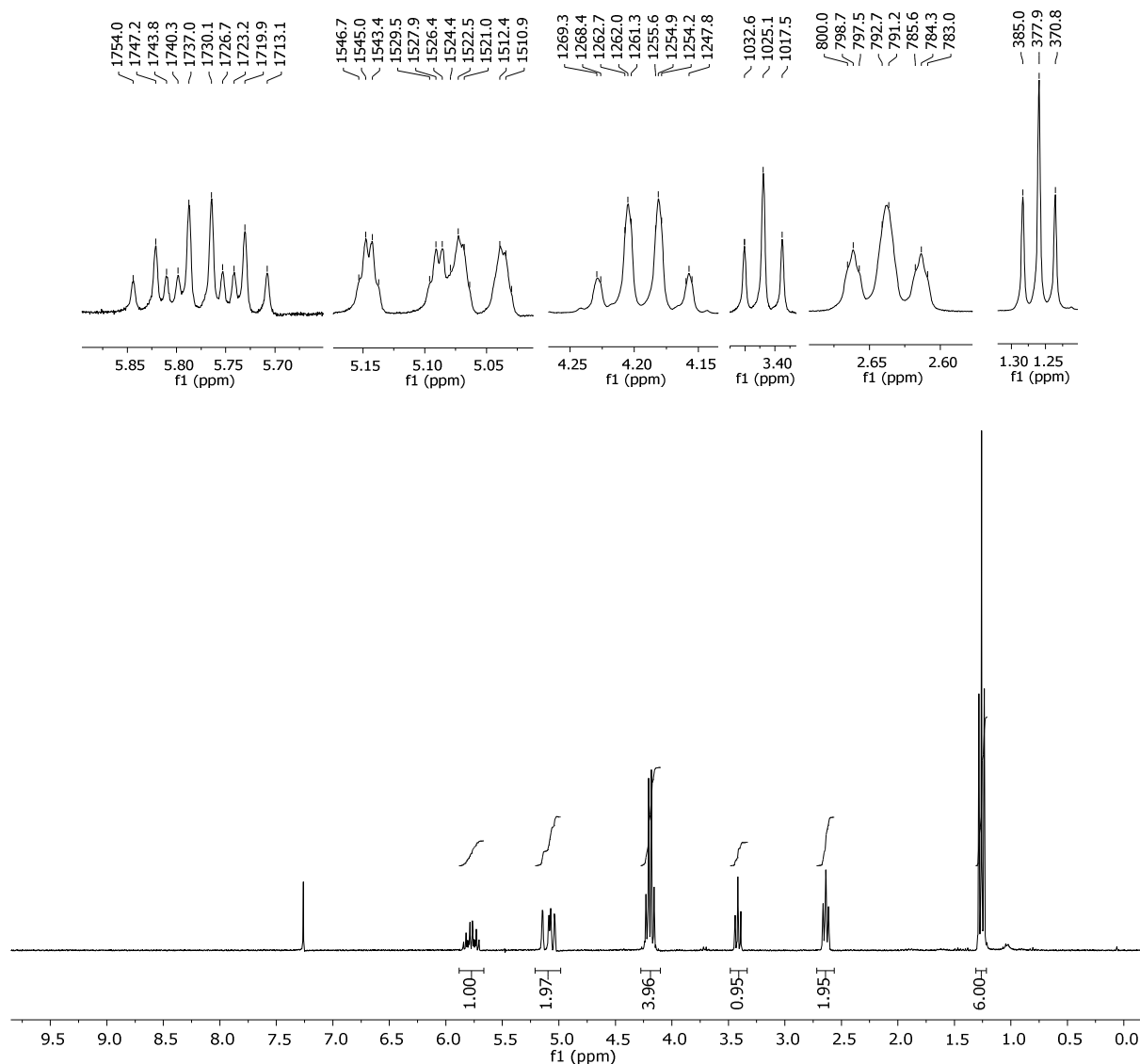
ME



m/z	Ugaritasun erlat. (%)	m/z	Ugaritasun erlat. (%)
200.00	1.0	99.10	28.0
155.10	13.0	83.10	10.0
154.10	10.0	82.10	32.0
128.10	15.0	81.10	66.0
127.10	100.0	70.10	14.0
126.10	46.0	69.00	10.0
109.0	100.0	67.10	12.0
108.0	43.0	55.10	30.0
100.10	13.0	54.10	18.0

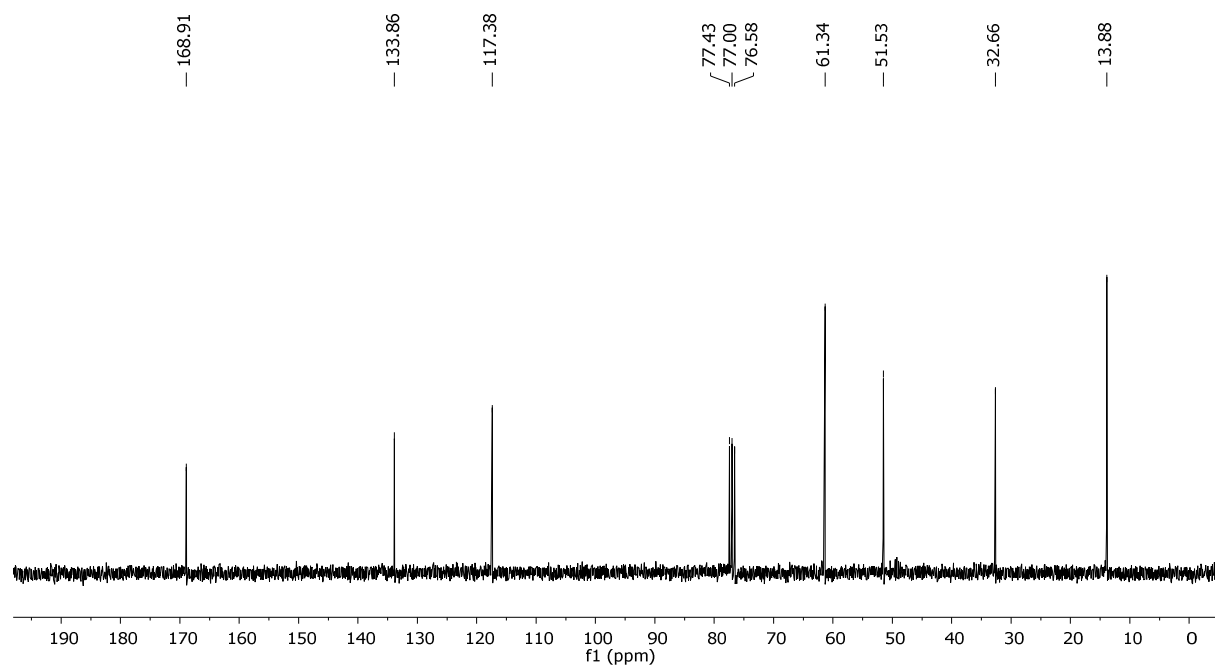
IG (cm⁻¹): 3088, 2984, 2945, 1753, 1650.

¹H EMN (300 MHz, CDCl₃)

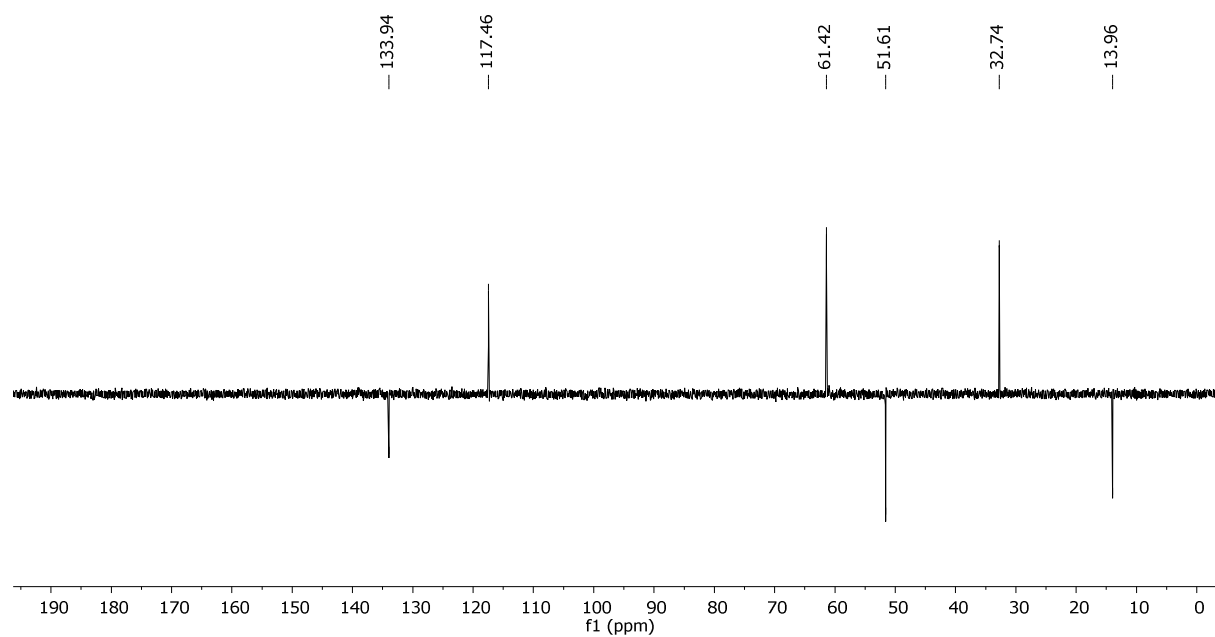


ppm	Hz	ppm	Hz	ppm	Hz	ppm	Hz
5.84	1754.0	5.14	1541.9	4.21	1262.7	2.66	798.7
5.82	1747.2	5.10	1529.5	4.20	1262.0	2.66	797.5
5.81	1743.8	5.09	1527.9	4.20	1261.3	2.64	792.7
5.80	1740.3	5.09	1526.4	4.18	1255.6	2.64	791.2
5.79	1737.0	5.08	1524.4	4.18	1254.9	2.62	785.6
5.76	1730.1	5.07	1522.5	4.18	1254.2	2.61	784.3
5.75	1726.7	5.07	1521.0	4.16	1248.4	2.61	783.0
5.74	1723.2	5.06	1519.7	4.16	1247.8	1.28	385.0
5.73	1719.9	5.04	1512.4	4.15	1247.0	1.26	337.9
5.71	1713.1	5.03	1510.9	3.44	1032.7	1.24	370.8
5.15	1546.7	5.03	1509.6	3.42	1025.1		
5.15	1545.0	4.23	1269.3	3.39	1017.5		
5.14	1543.4	4.23	1268.4	2.67	800.0		

^{13}C EMN (75.5 MHz, CDCl_3)



DEPT 135 (75.5 MHz, CDCl_3)



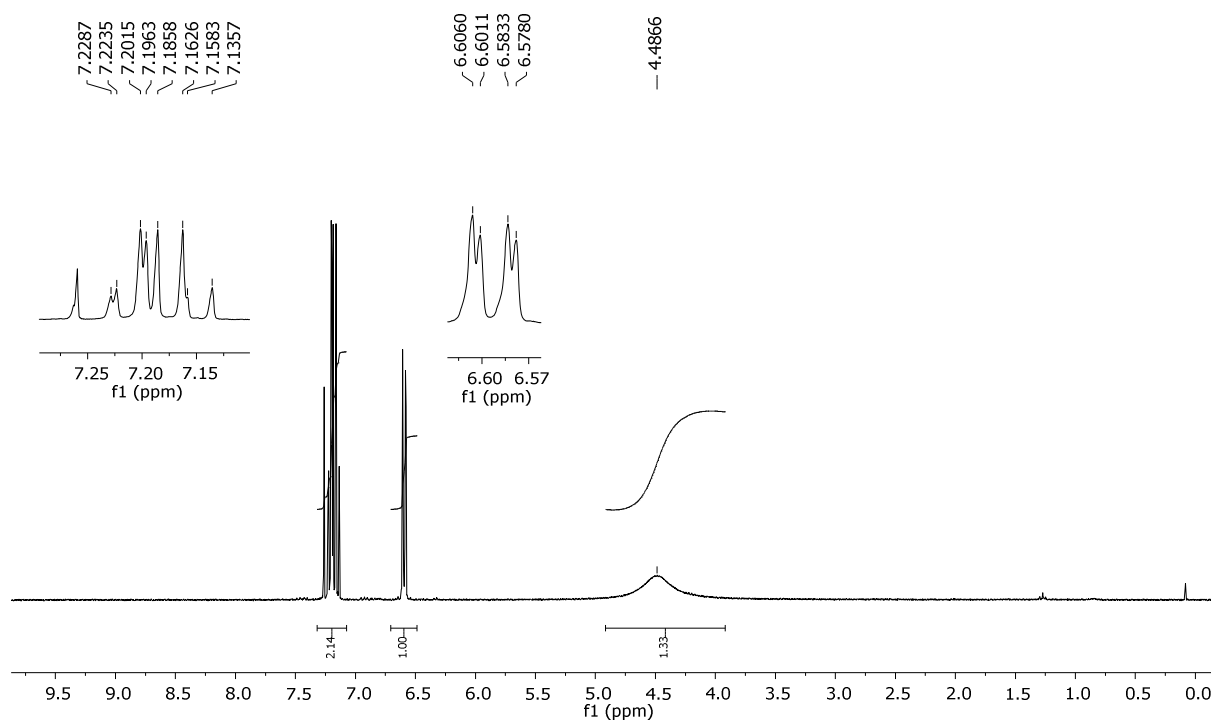
5. ARIKETA

Ikerlari batek konposatu aromatikoa baten egitura zehazteko masa-espektroa, infragorrien espektrofotometria eta hainbat erresonantzia magnetiko nuklearraren esperimendu egin ditu. Eskuratutako datuak kontuan hartuz, igarri konposatuaren egitura.

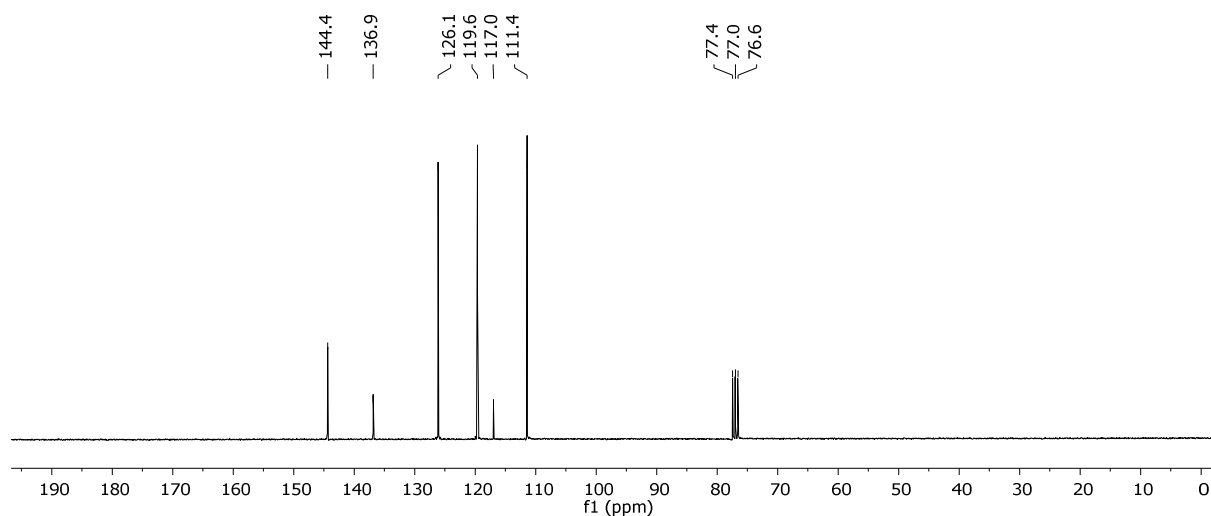
ME (m/z, %): 158.0 (100.0, M⁺), 120.0 (28.2)

IG v (cm⁻¹): 3389, 3306, 3047, 2968, 1582, 1460

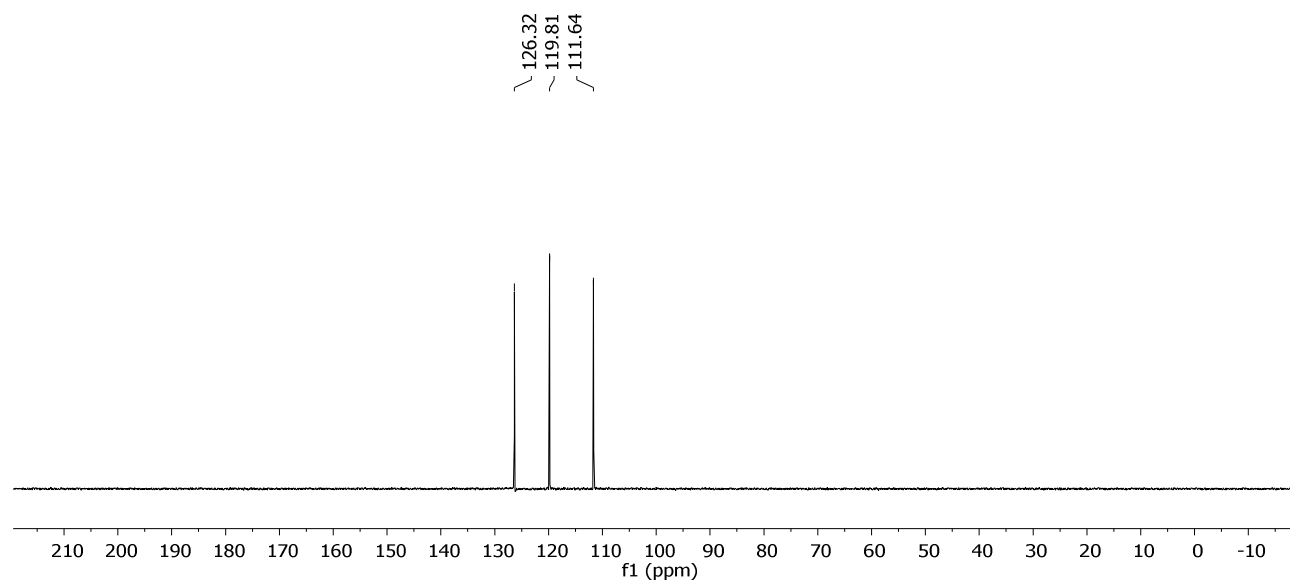
¹H EMN (300 MHz, CDCl₃)



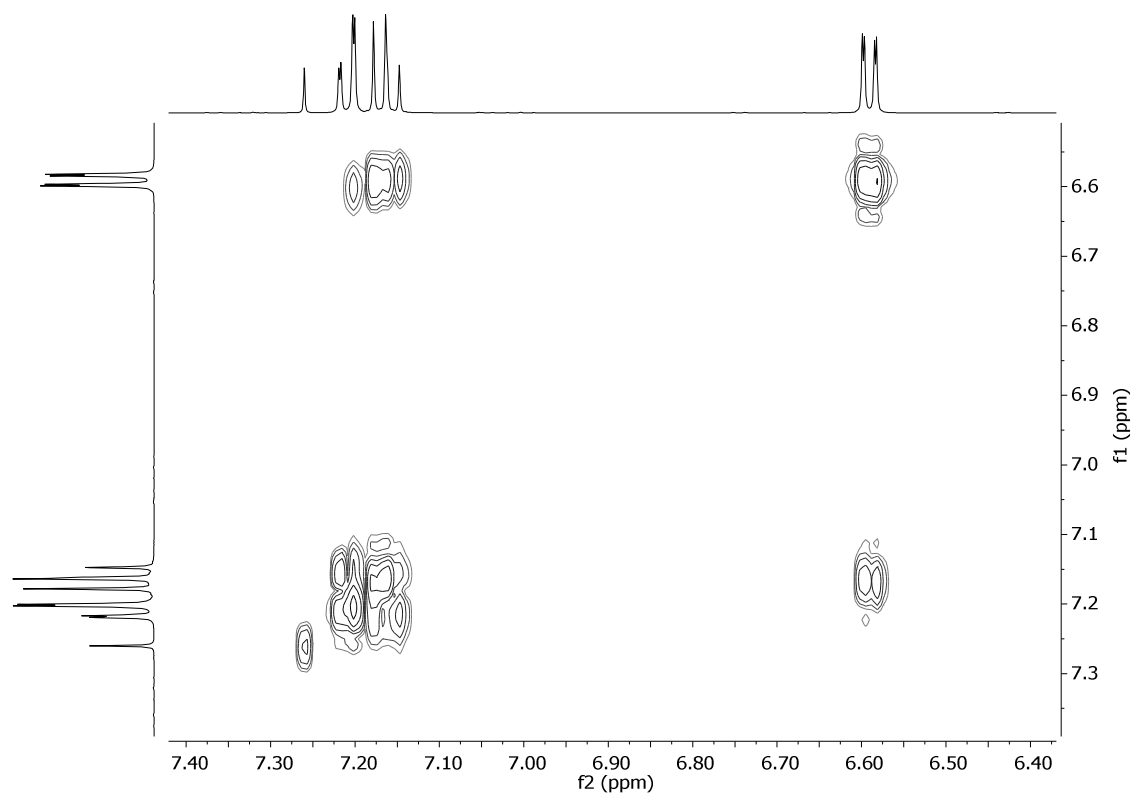
¹³C EMN (75.5 MHz, CDCl₃)



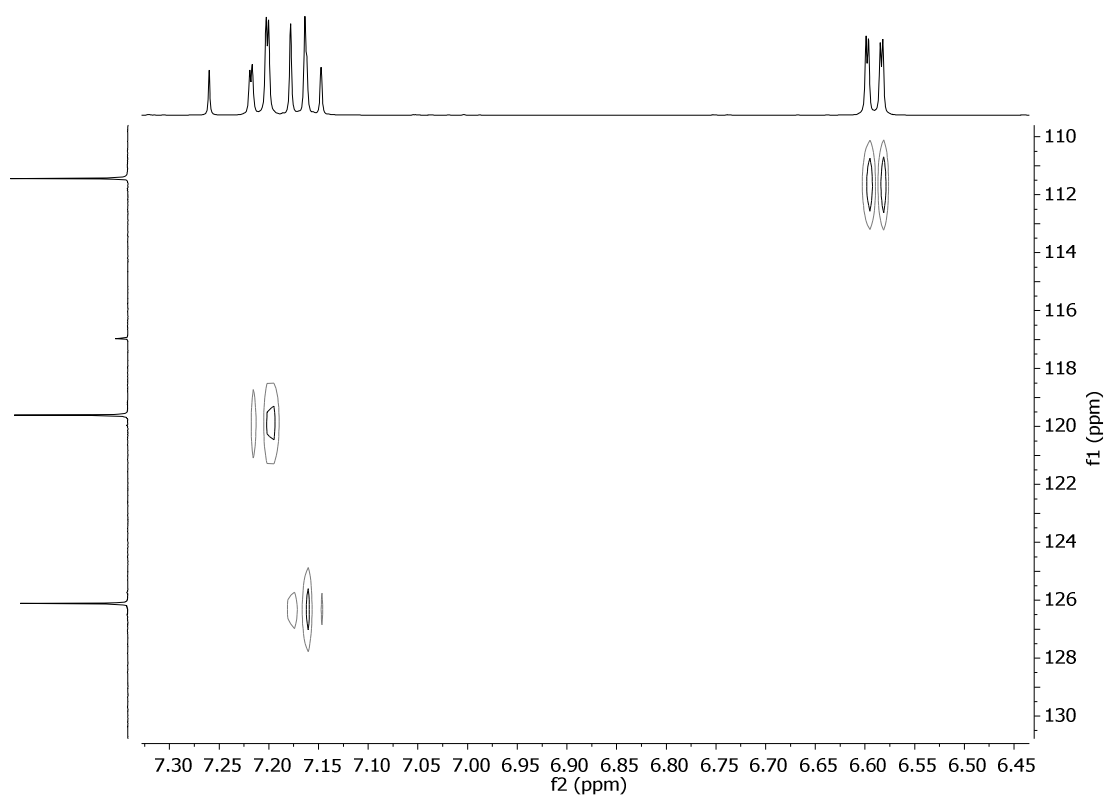
DEPT 135 (75.5 MHz, CDCl₃)



COSY



HSQC



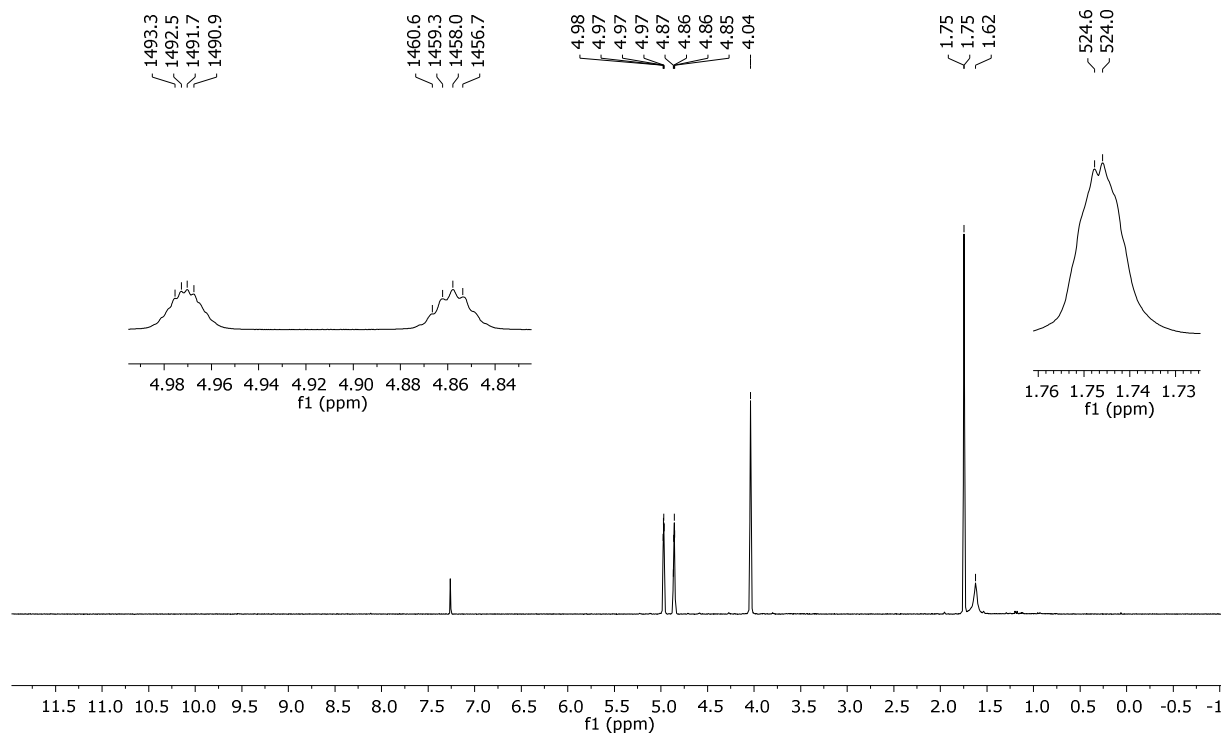
6. ARIKETA

Honako espektro sorta honetan oinarririk, igarri dagokion molekularen egitura, eta eslei itzazu espektroen seinaleak:

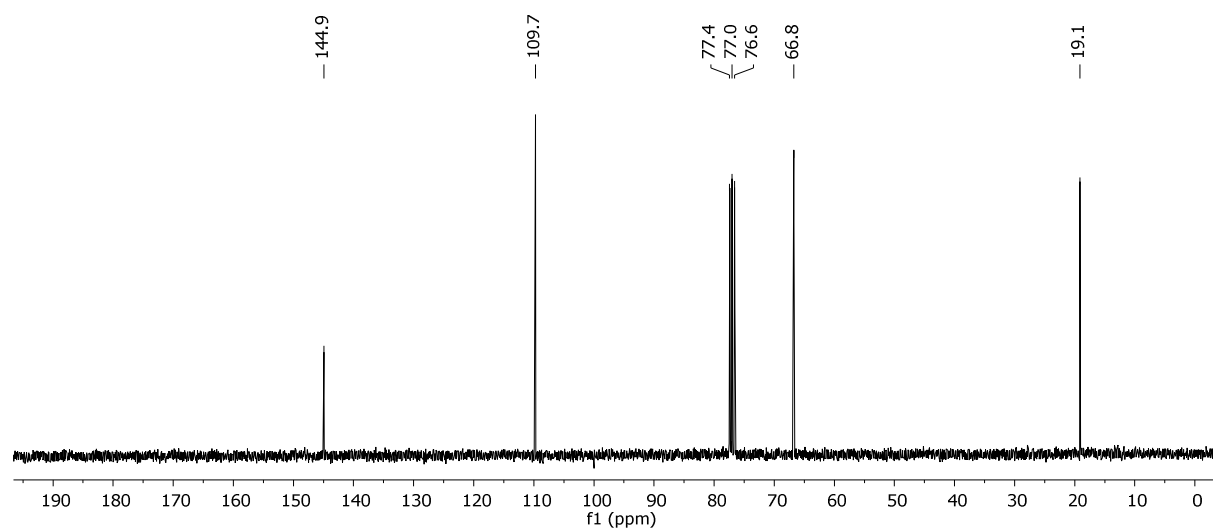
ME (m/z, %): 72.0 (31.2, M⁺), 57.0 (100), 43.0 (24.1), 41.9 (33.2), 39.0 (43.2), 31.0 (22.6)

IG ν (cm⁻¹): 3335 (banda zabala), 3093, 3078, 2975, 1662.

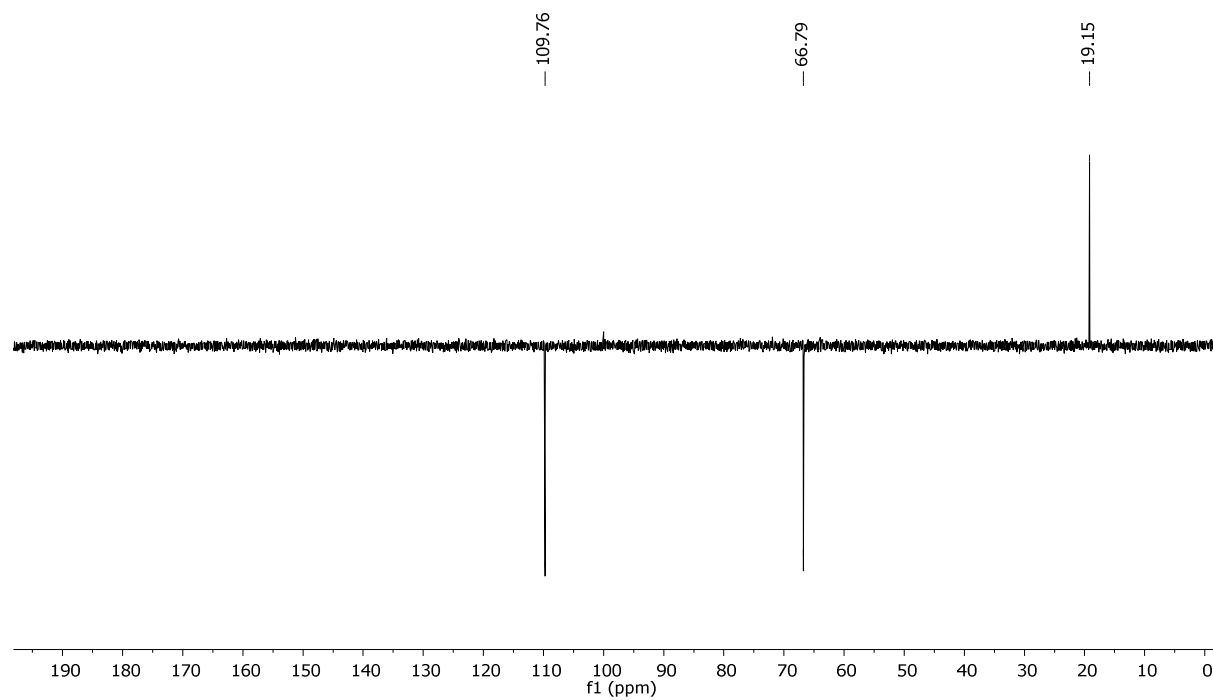
¹H EMN (300 MHz, CDCl₃)



^{13}C EMN (75.5 MHz, CDCl_3)



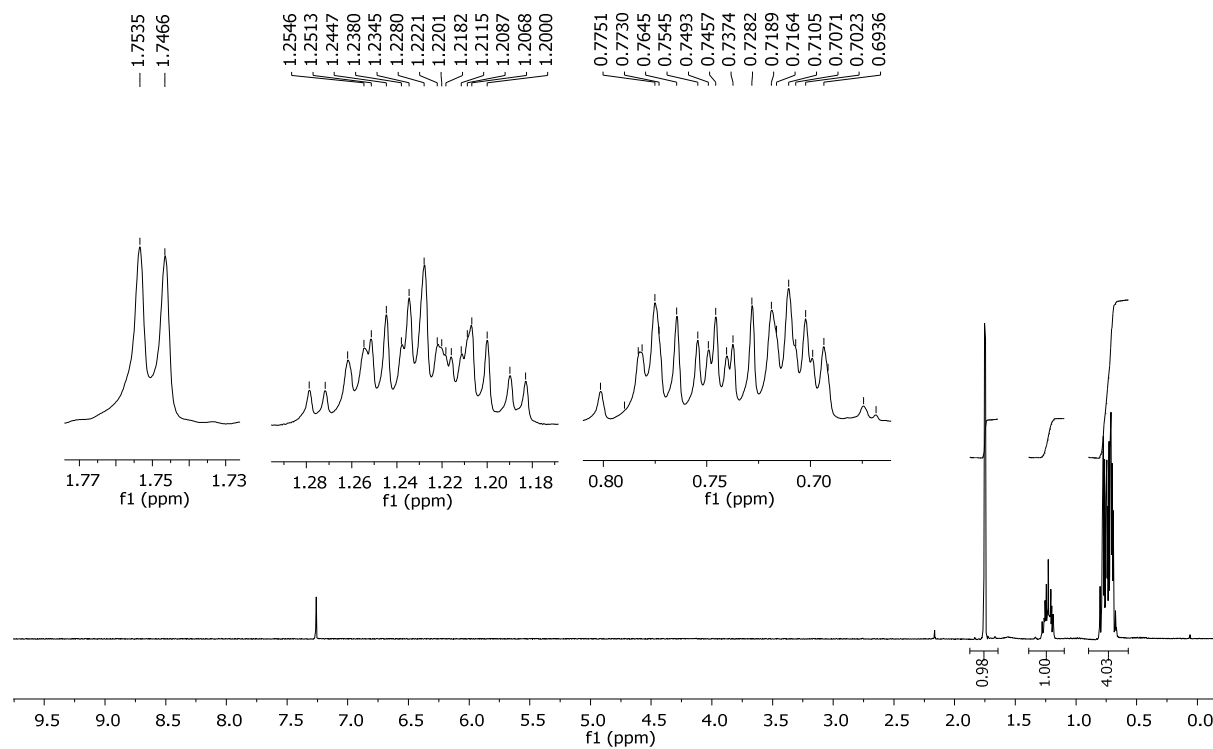
DEPT 135 (75.5 MHz, CDCl_3)



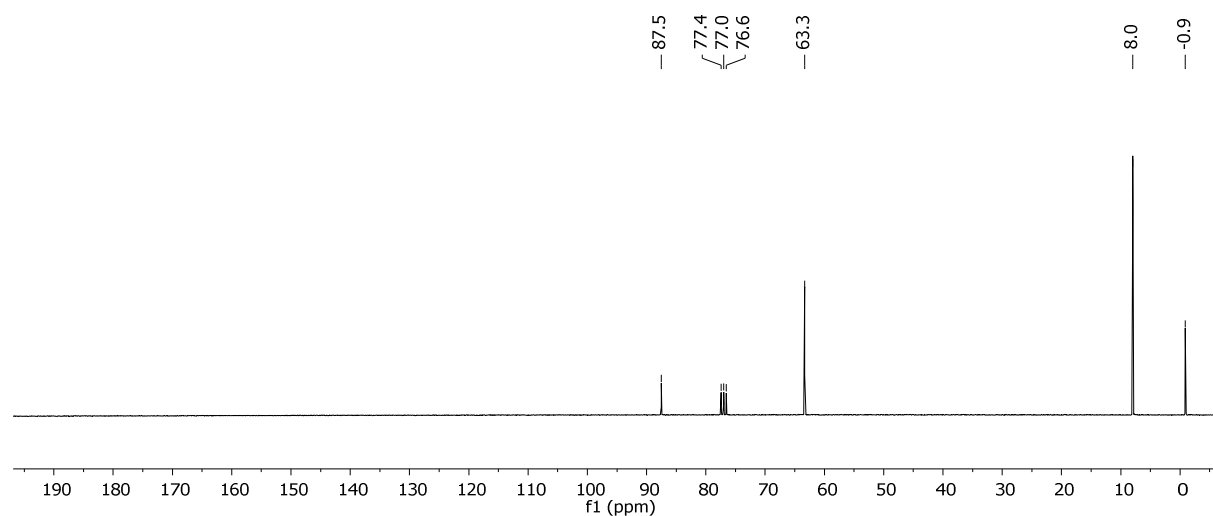
7. ARIKETA

Hidrokarburo batetik honako EMN espektro hauek eskuratu dira. Nabarmena da zenbait seinalaren ezohiko lerrakuntza kimikoa. Igarri hidrokarburoaren egitura.

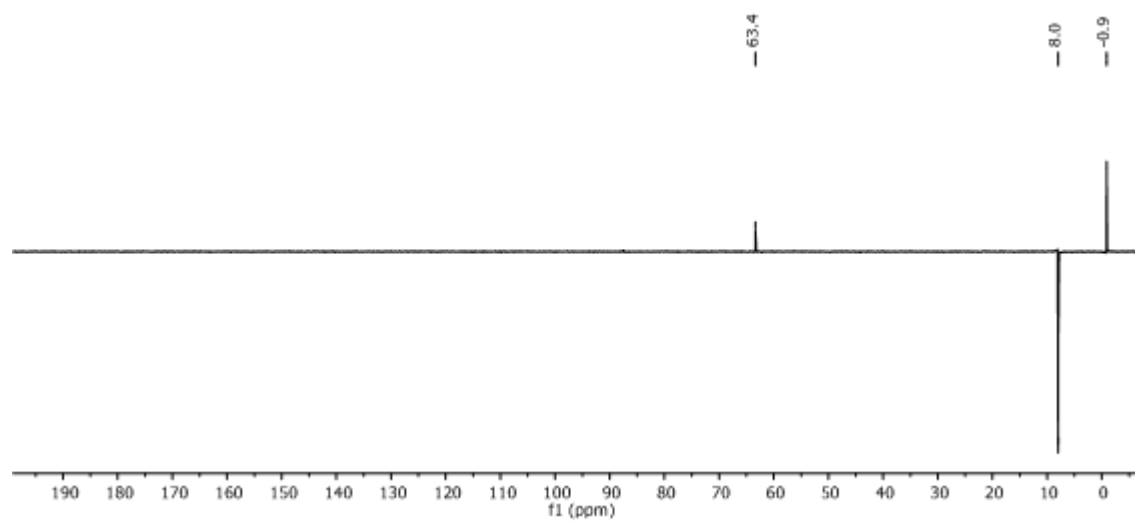
^1H EMN (75.5 MHz, CDCl_3)



^{13}C EMN (75.5 MHz, CDCl_3)



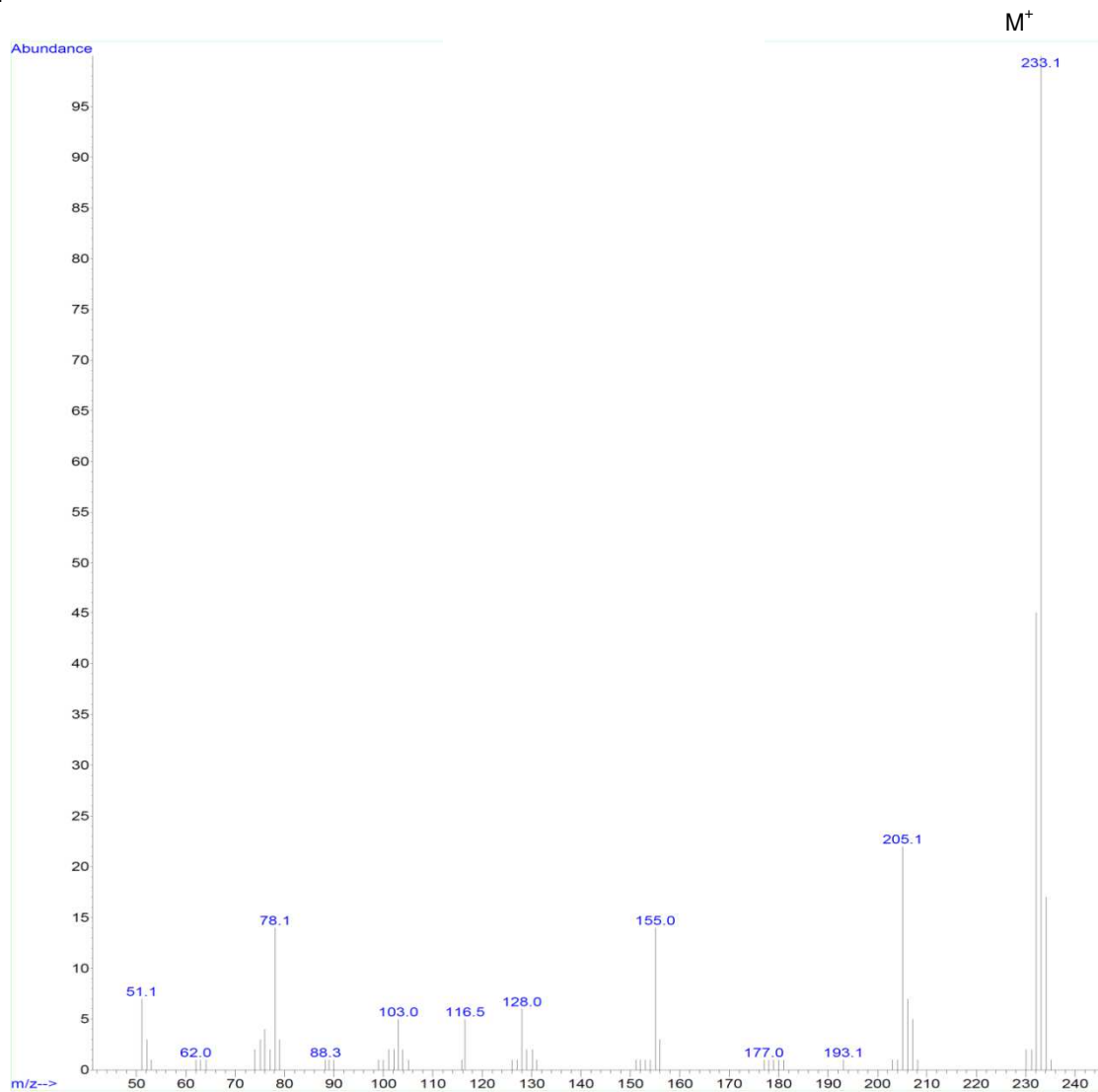
DEPT 135 (75.5 MHz, CDCl₃)



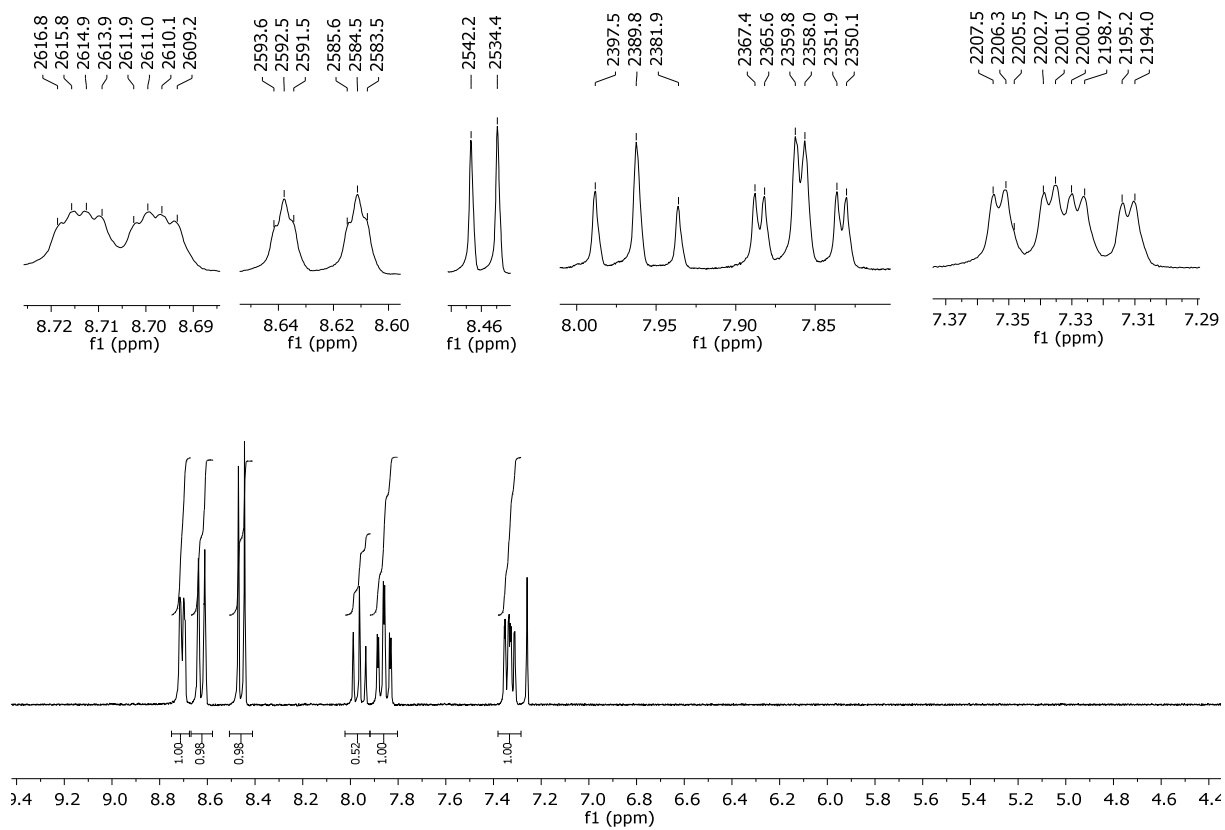
8. ARIKETA

Egitura ezezaguneko molekula batetik honako espektro hauek eskuratu dira. Igarri bere egitura, eta esleitu seinaleak dagozkien nukleo eta zatikiei:

ME

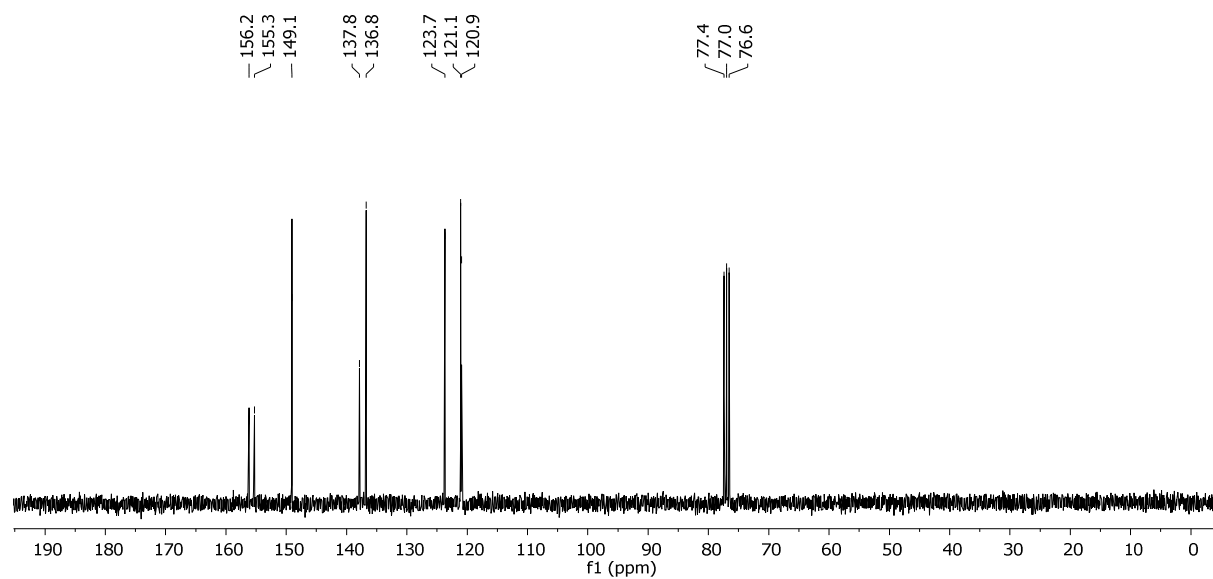


¹H EMN (300 MHz, CDCl₃)

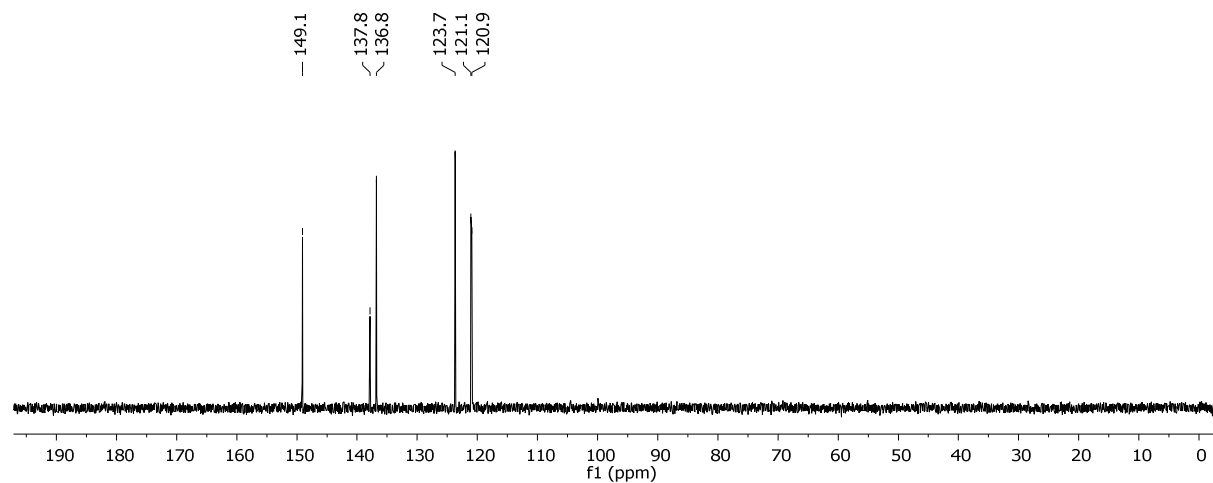


ppm	Hz	ppm	Hz
8.72	2616.7	7.96	2389.8
8.72	2615.8	7.94	2381.9
8.71	2614.9	7.89	2367.4
8.71	2613.9	7.88	2365.6
8.70	2611.9	7.86	2359.8
8.70	2611.0	7.86	2358.0
8.70	2610.1	7.84	2351.9
8.69	2609.2	7.83	2350.1
8.64	2593.6	7.35	2207.5
8.64	2592.5	7.35	2206.3
8.63	2591.5	7.35	2205.5
8.62	2585.6	7.34	2202.7
8.61	2584.5	7.34	2201.5
8.61	2583.5	7.33	2200.0
8.47	2542.2	7.33	2198.7
8.44	2534.4	7.31	2195.2
7.99	2397.5	7.31	2194.0

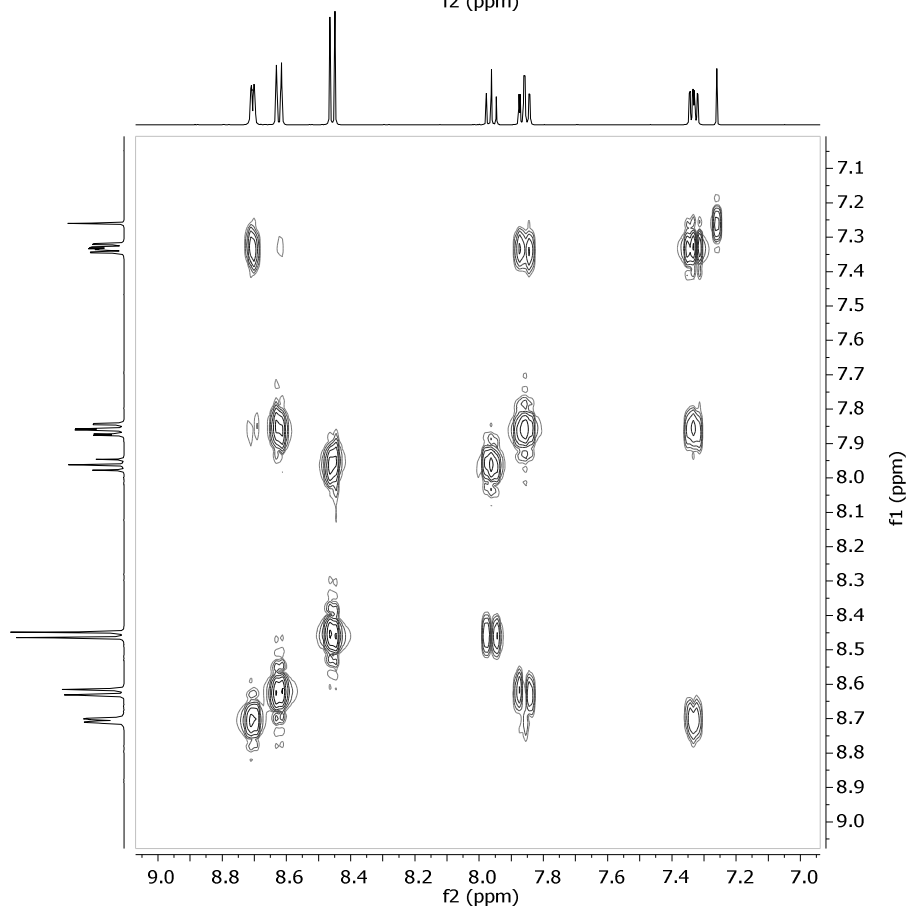
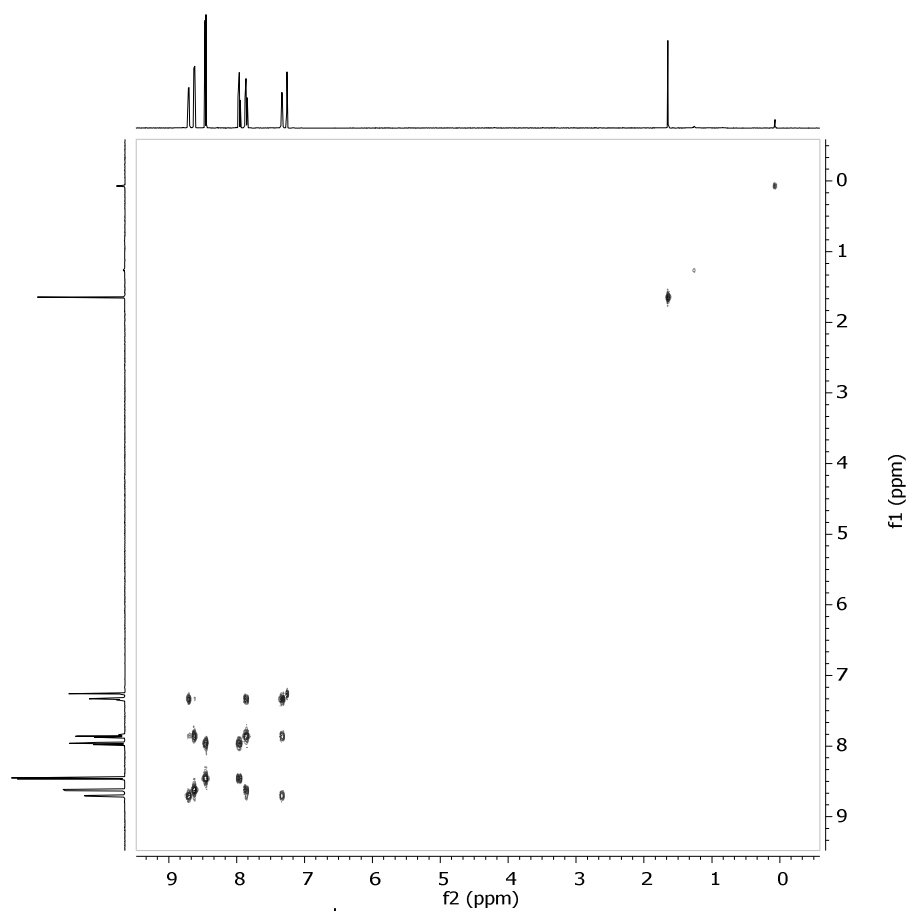
^{13}C EMN (75.5 MHz, CDCl_3)



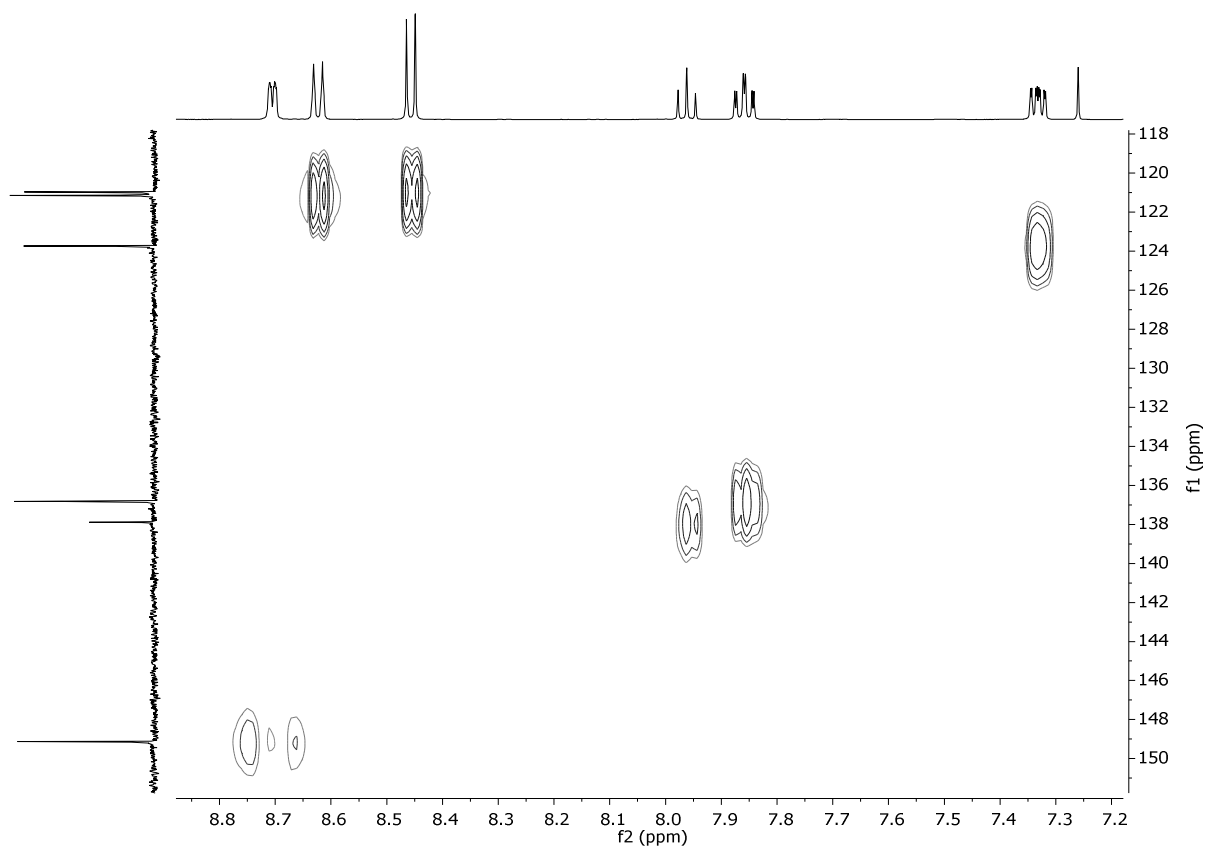
DEPT 135 (75.5 MHz, CDCl_3)



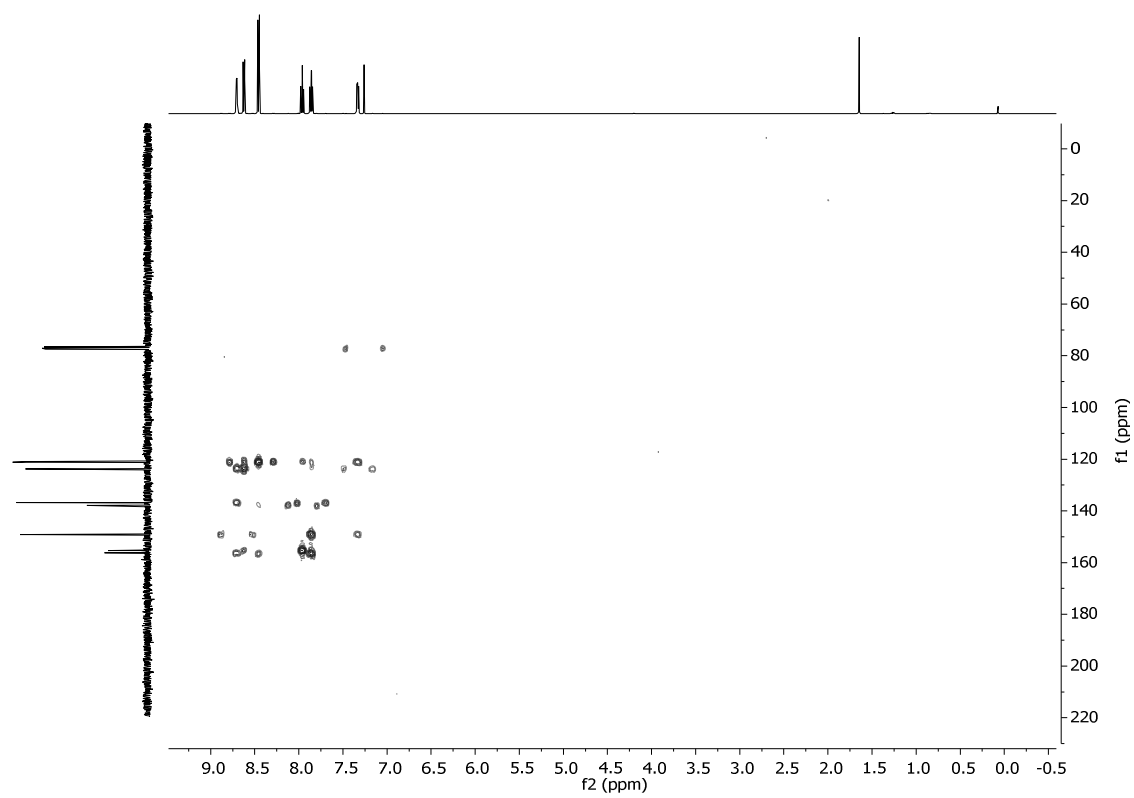
COSY

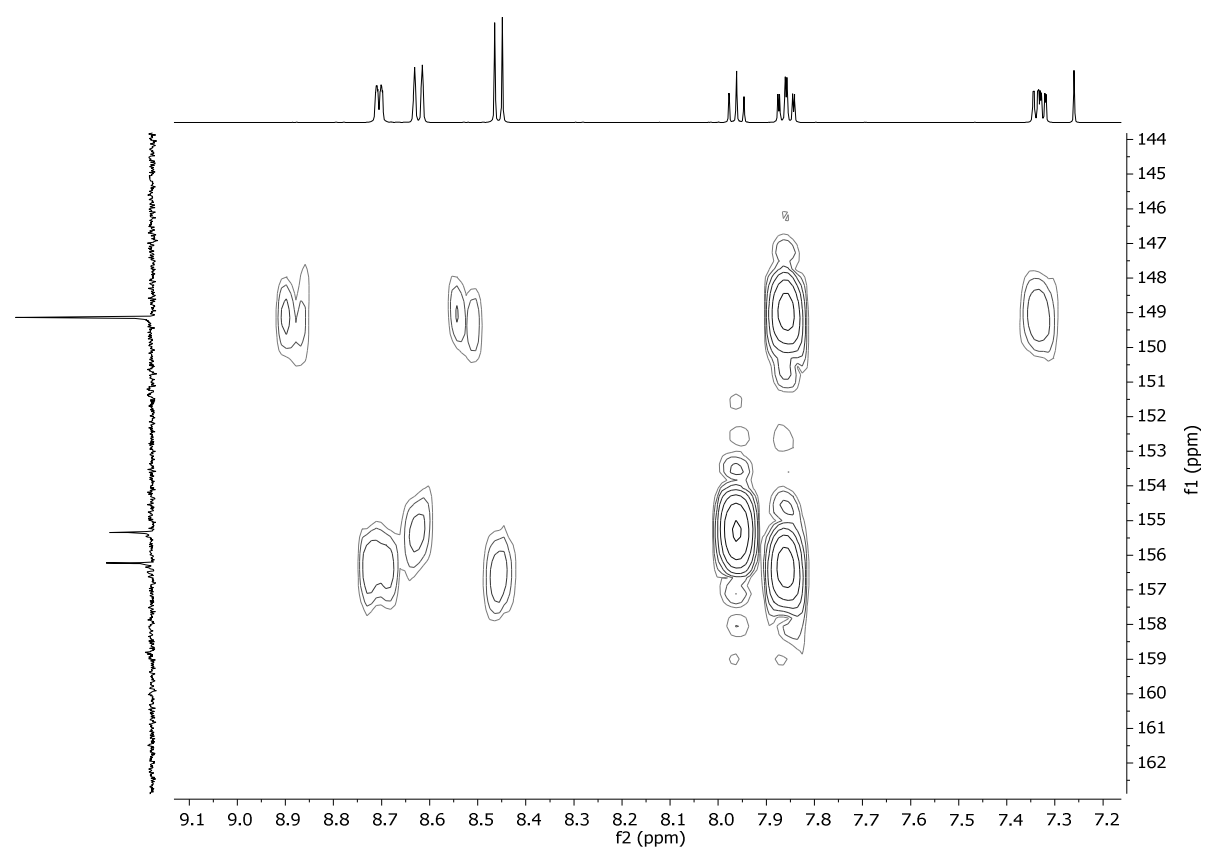
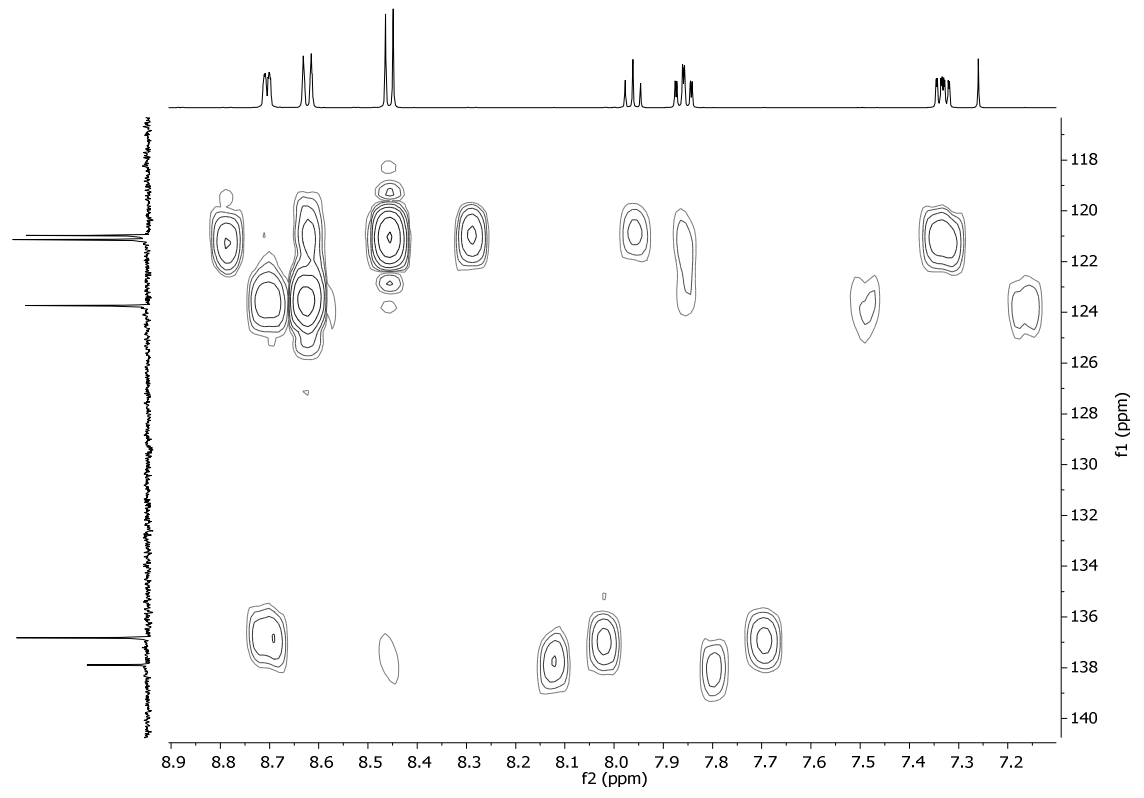


HSQC



HMBC





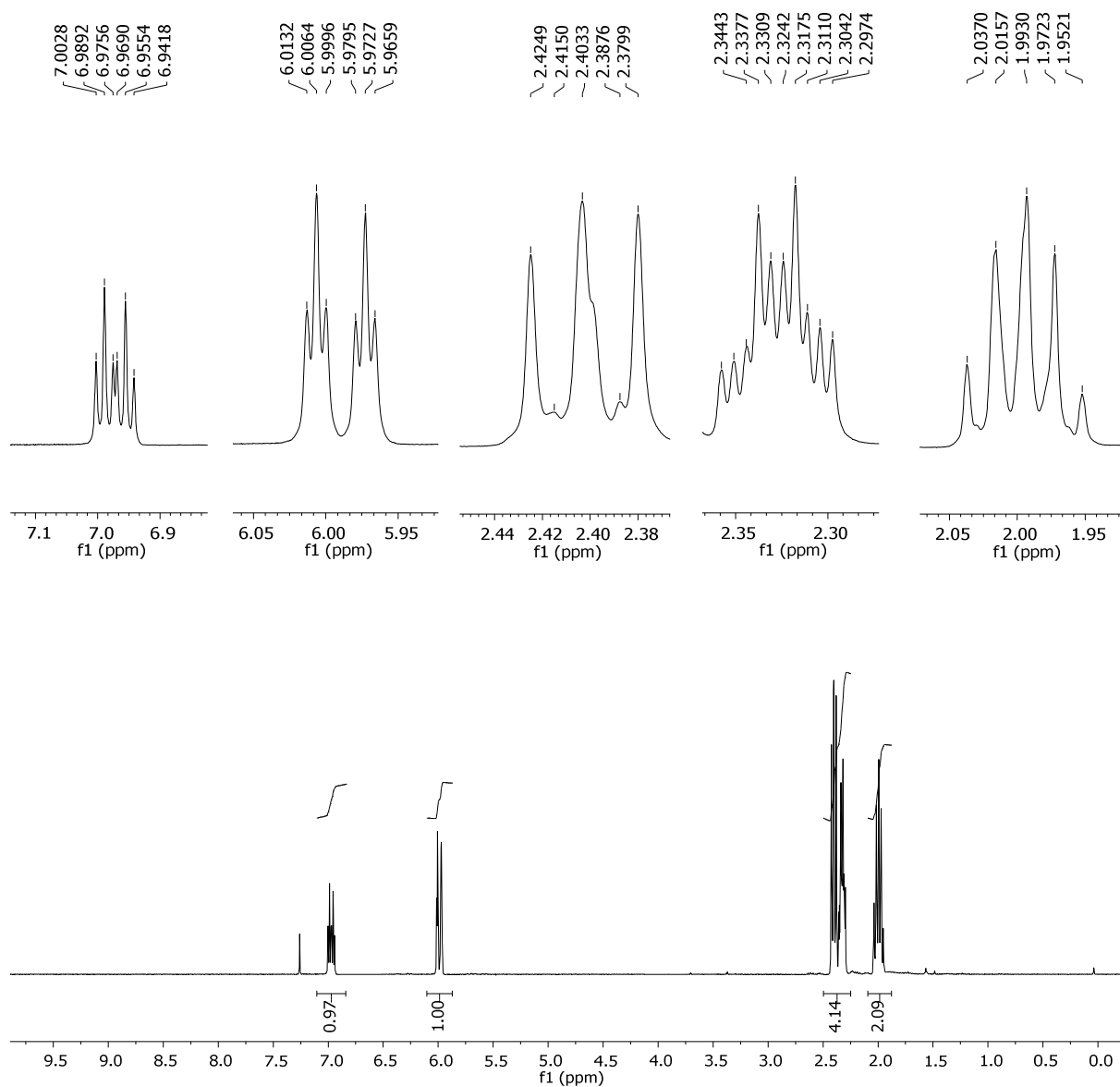
9. ARIKETA

Egitura ezezaguneko molekula batetik honako espektrou hauek eskuratu dira. Igarri bere egitura, eta esleitu seinaleak dagozkien nukleo, lotura eta zatikiei:

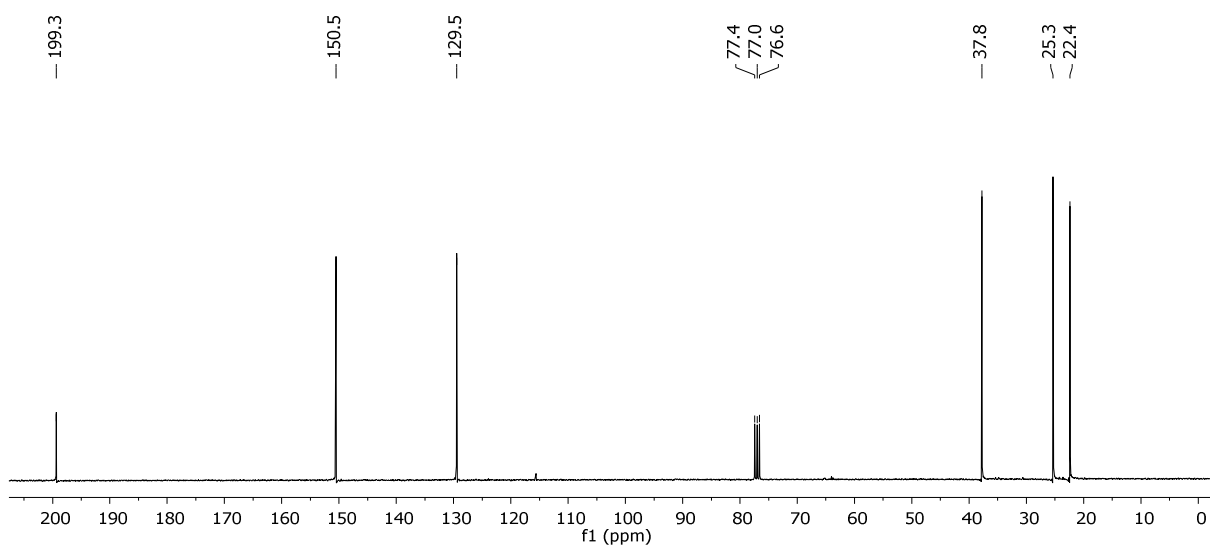
ME (m/z, %): 96.06 (100.0, M⁺), 97.06 (6.5, M⁺+1)

IG ν (cm⁻¹): 3034, 2951, 1685, 1617.

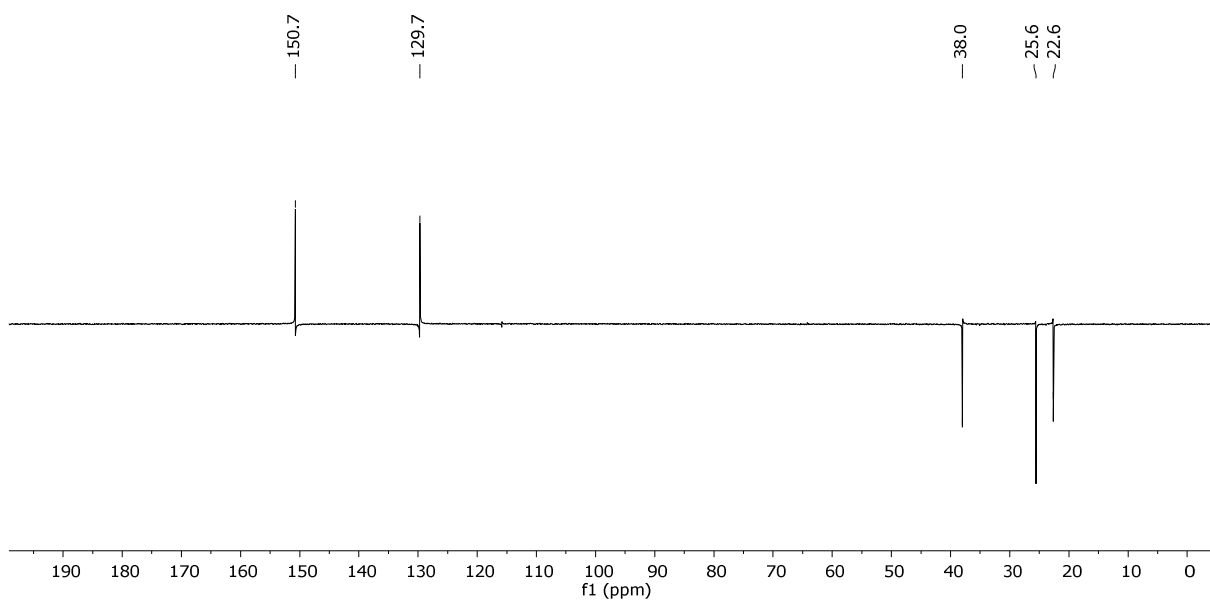
¹H EMN (300 MHz, CDCl₃)



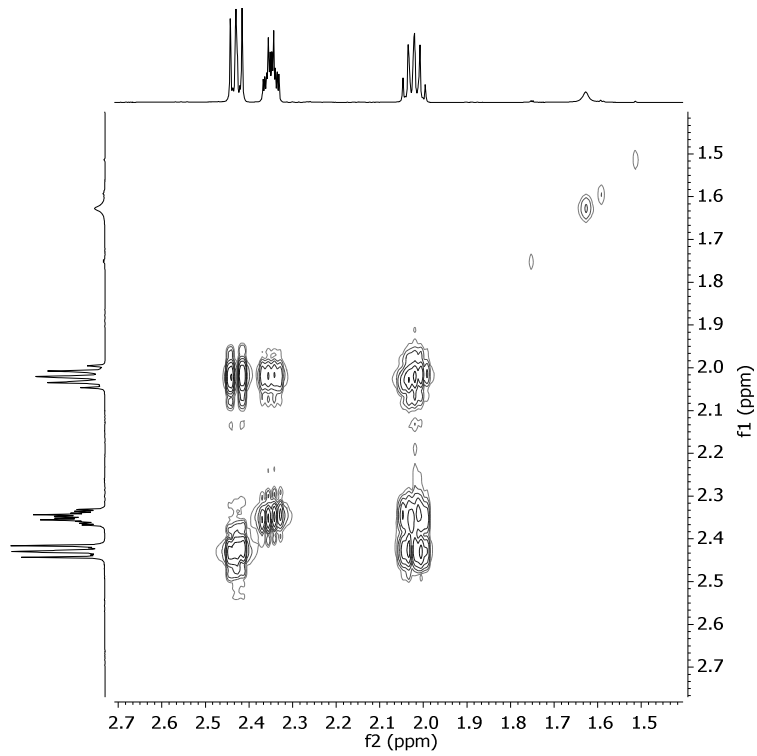
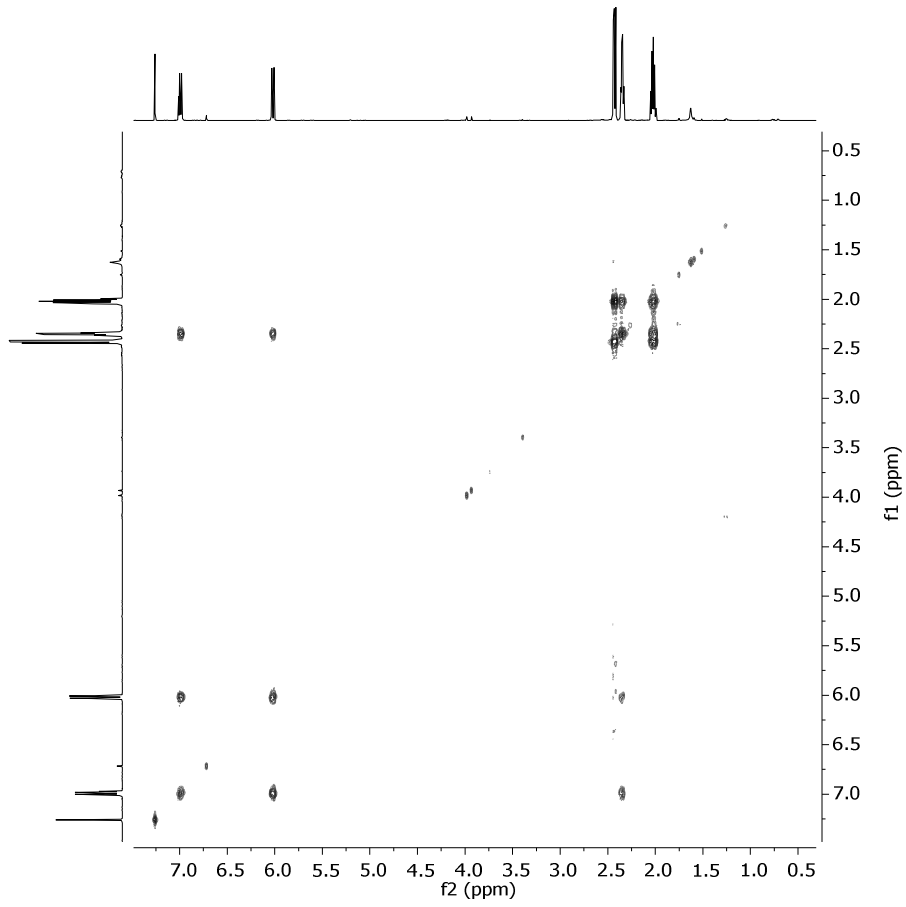
¹³C EMN (75.5 MHz, CDCl₃)



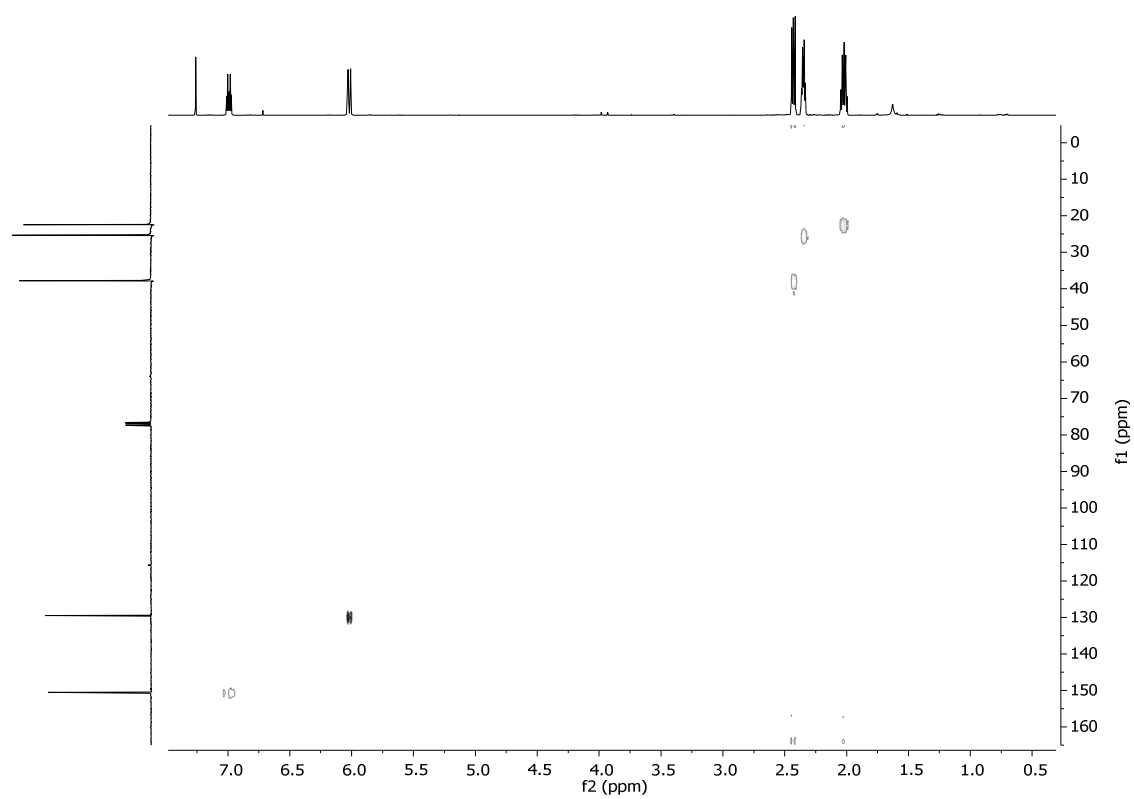
DEPT 135 (75.5 MHz, CDCl₃)



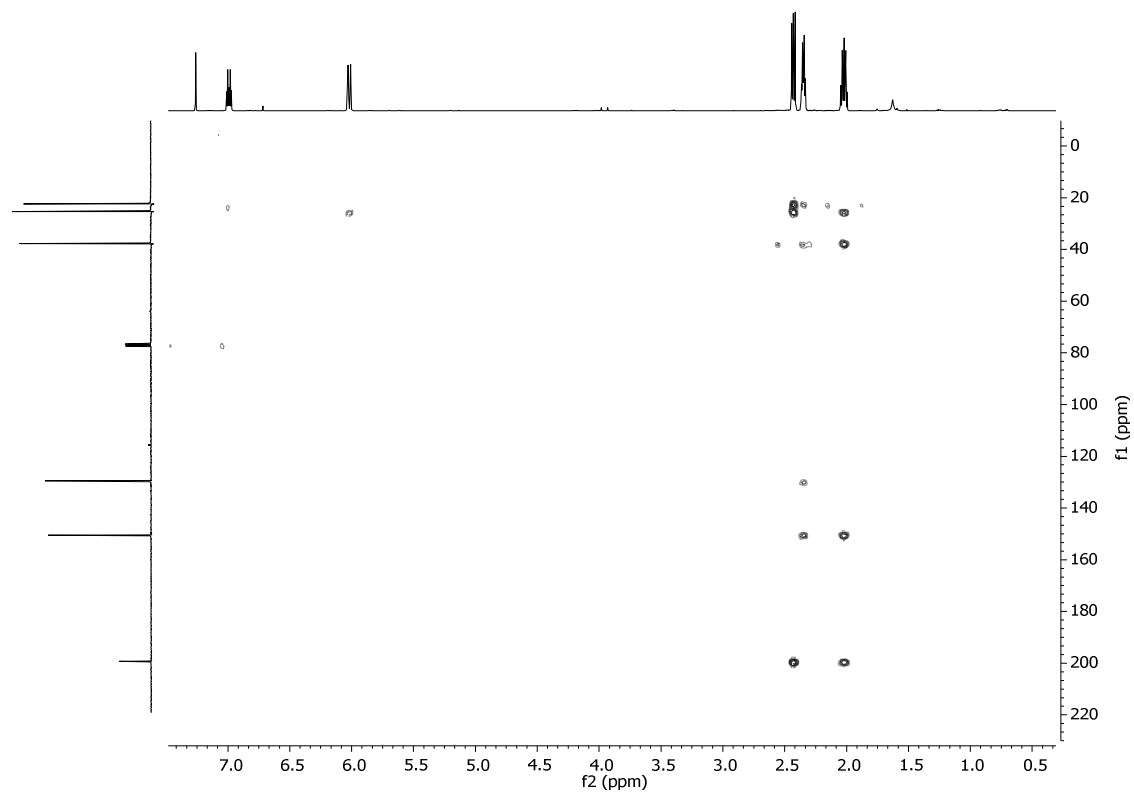
COSY



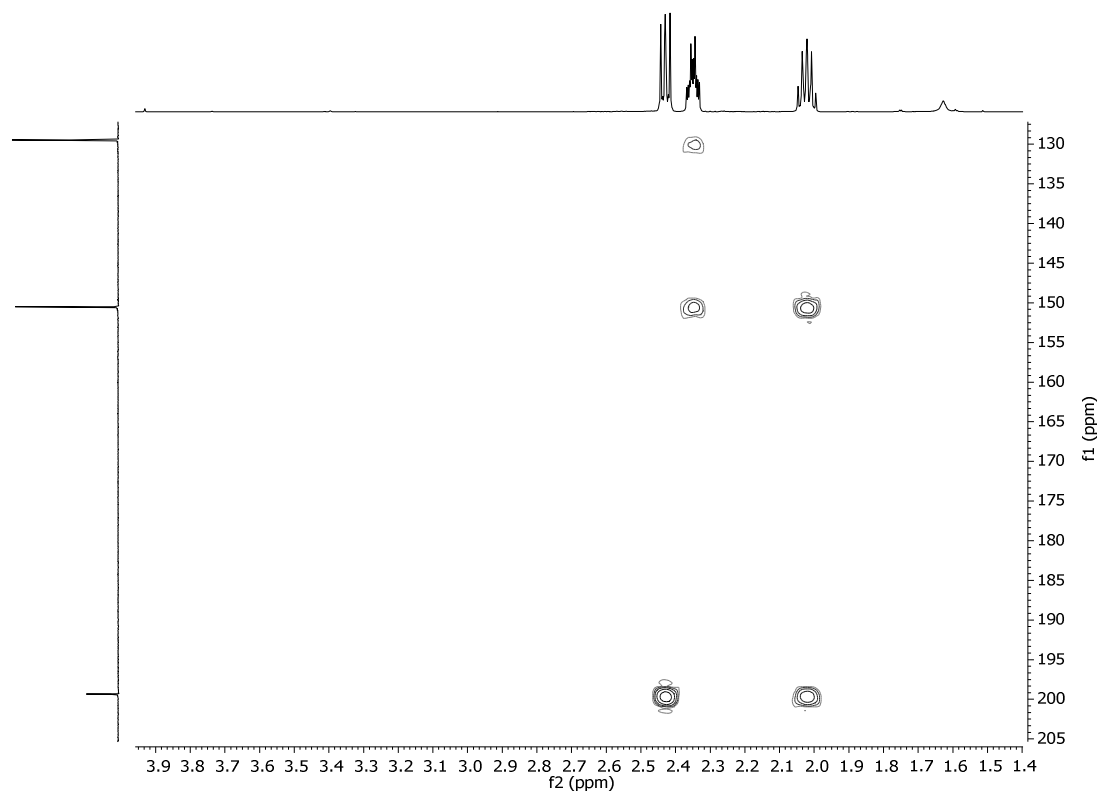
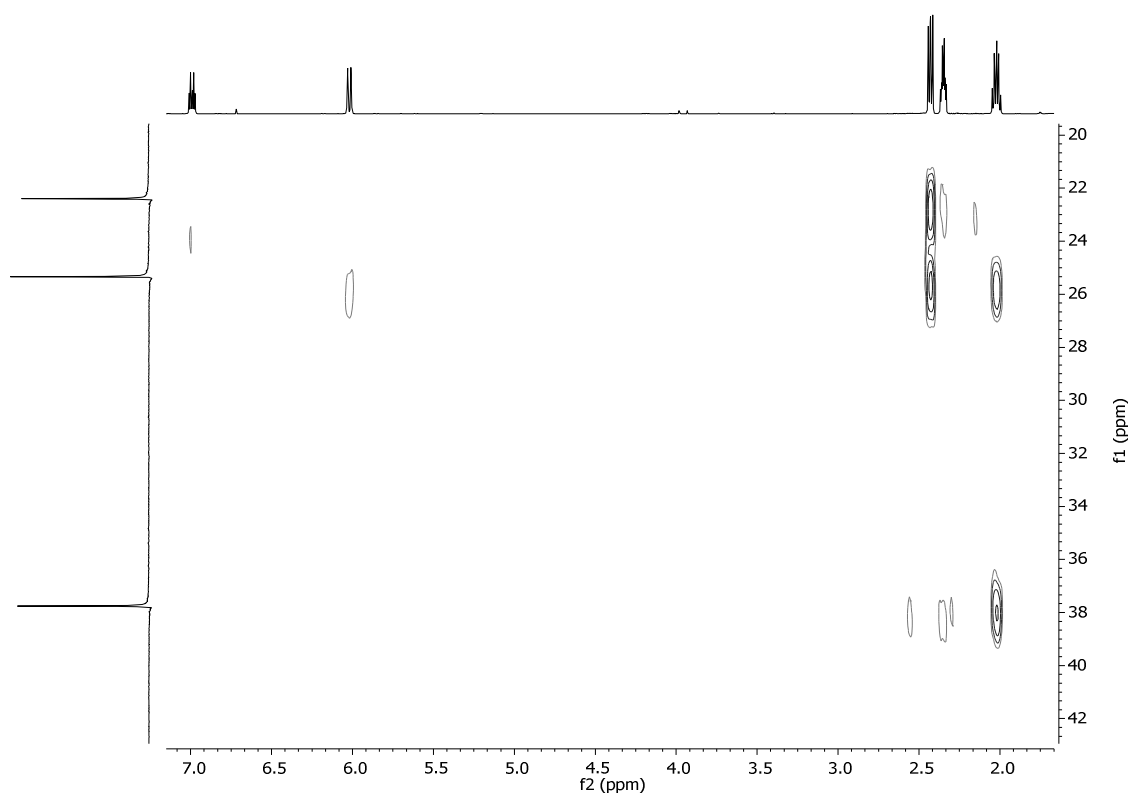
HSQC



HMBC



HMBC

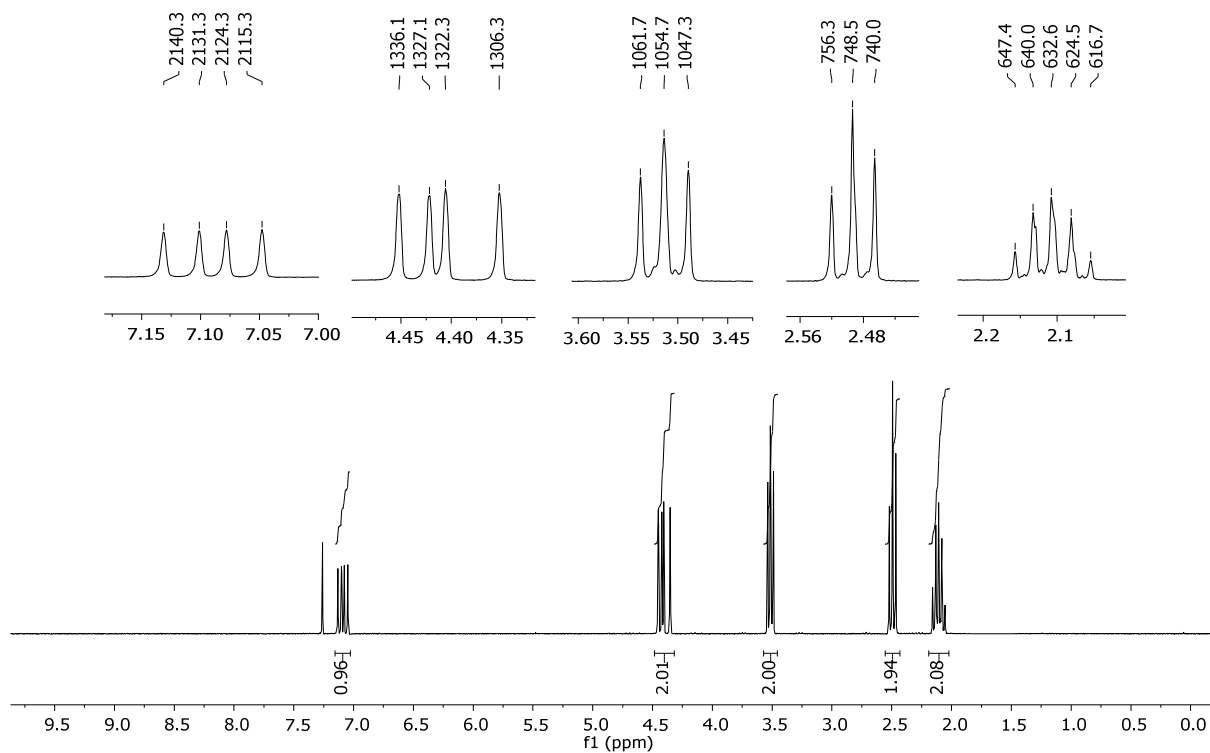


10. ARIKETA

Proposa ezazu zein molekula organikori dagozkion honako espektro hauek:

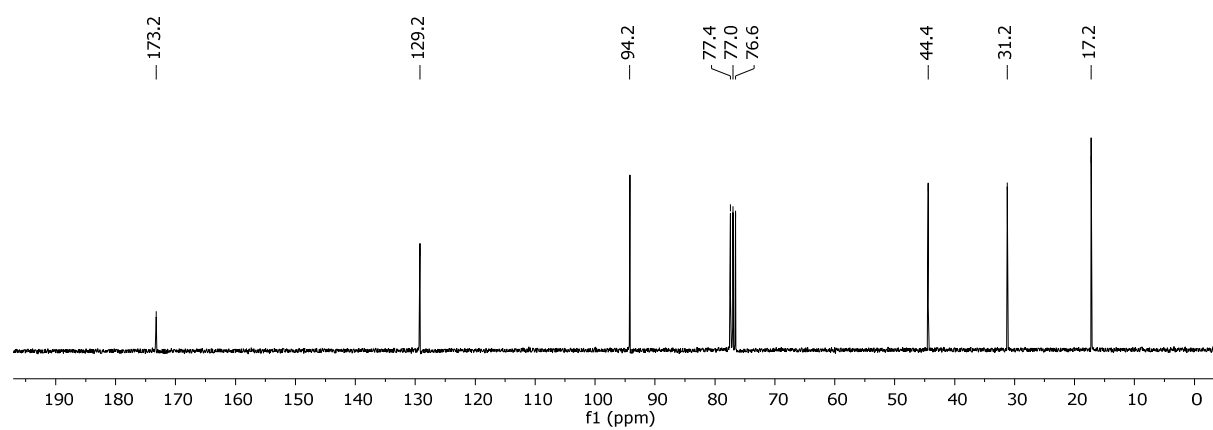
ME (m/z, %): 111.1 (49.6, M⁺), 56.1 (100), 54.1 (10.2), 41 (11.3), 28 (24.1), 27 (10.2)

¹H EMN (300 MHz, CDCl₃)

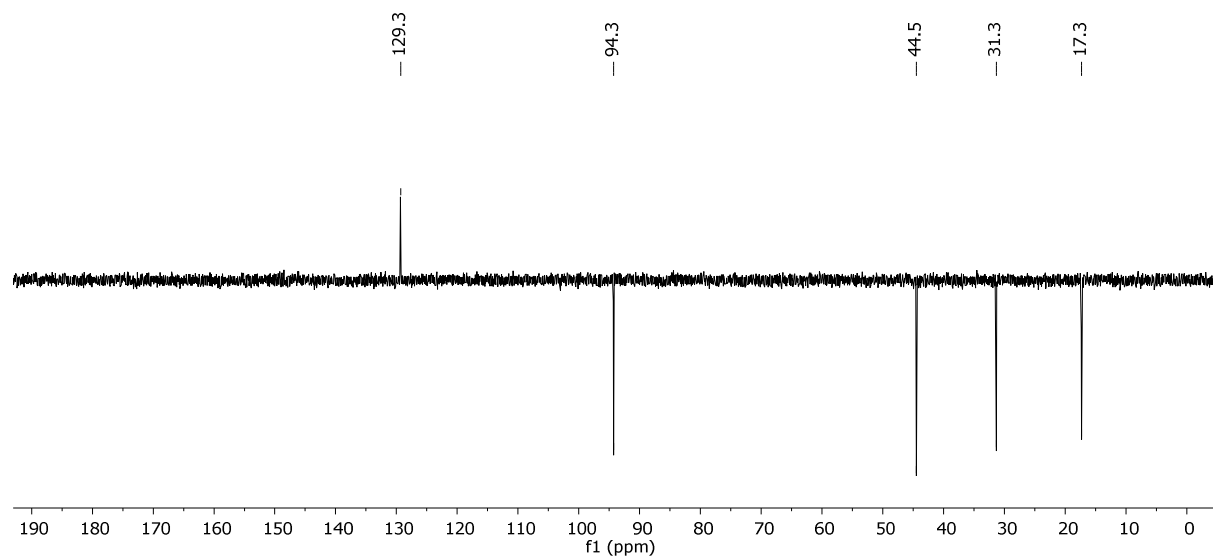


ppm	Hz	ppm	Hz
7.13	2140.3	3.49	1047.3
7.10	2131.3	2.52	756.3
7.08	2124.3	2.49	748.5
7.05	2115.3	2.47	740.0
4.45	1336.1	2.16	647.4
4.42	1327.1	2.13	640.0
4.41	1322.3	2.11	632.6
4.35	1306.3	2.08	624.5
3.54	1061.7	2.05	616.7
3.51	1054.7		

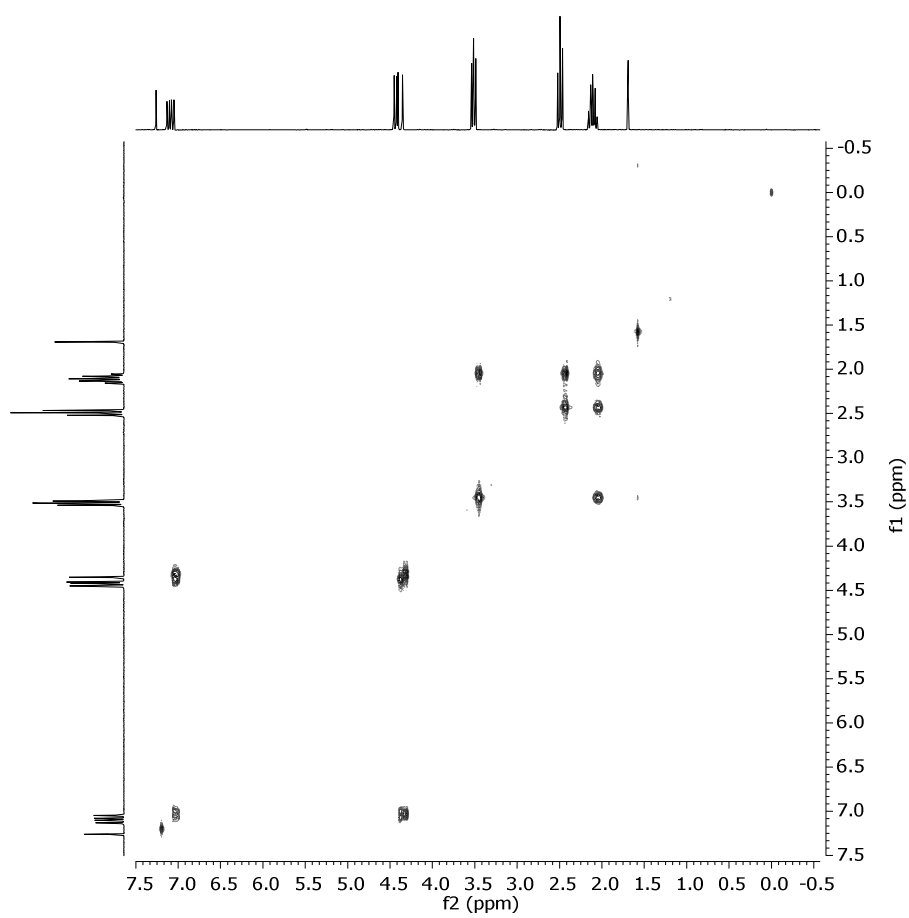
^{13}C EMN (75.5 MHz, CDCl_3)



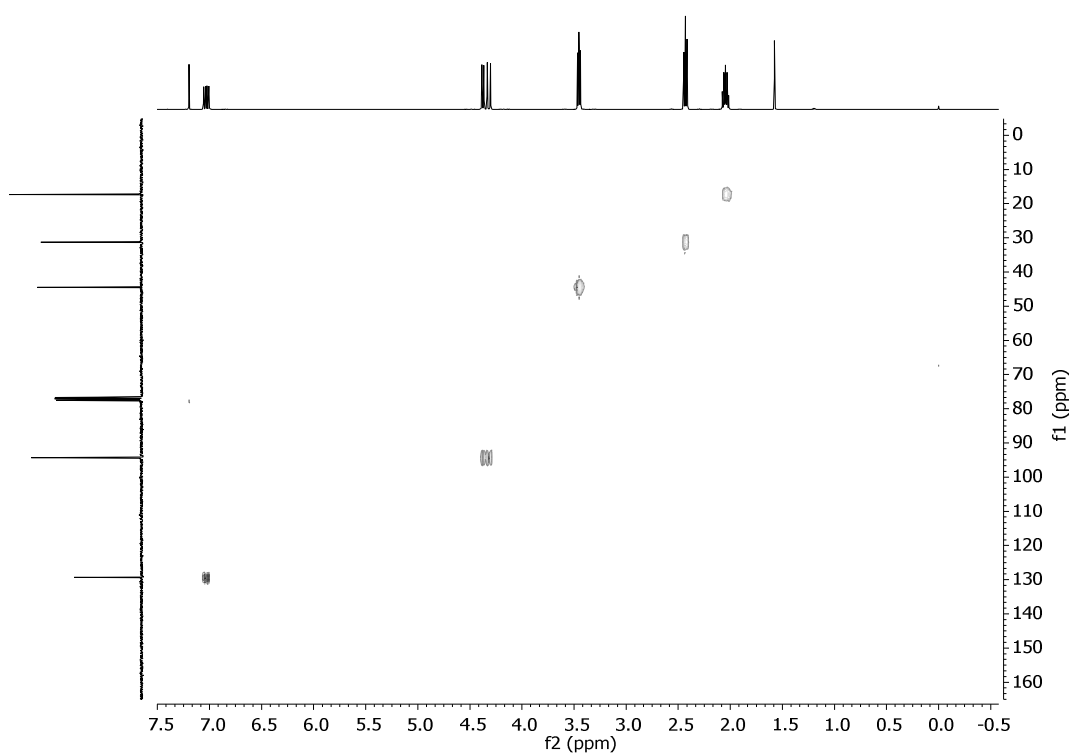
DEPT 135 (75.5 MHz, CDCl_3)



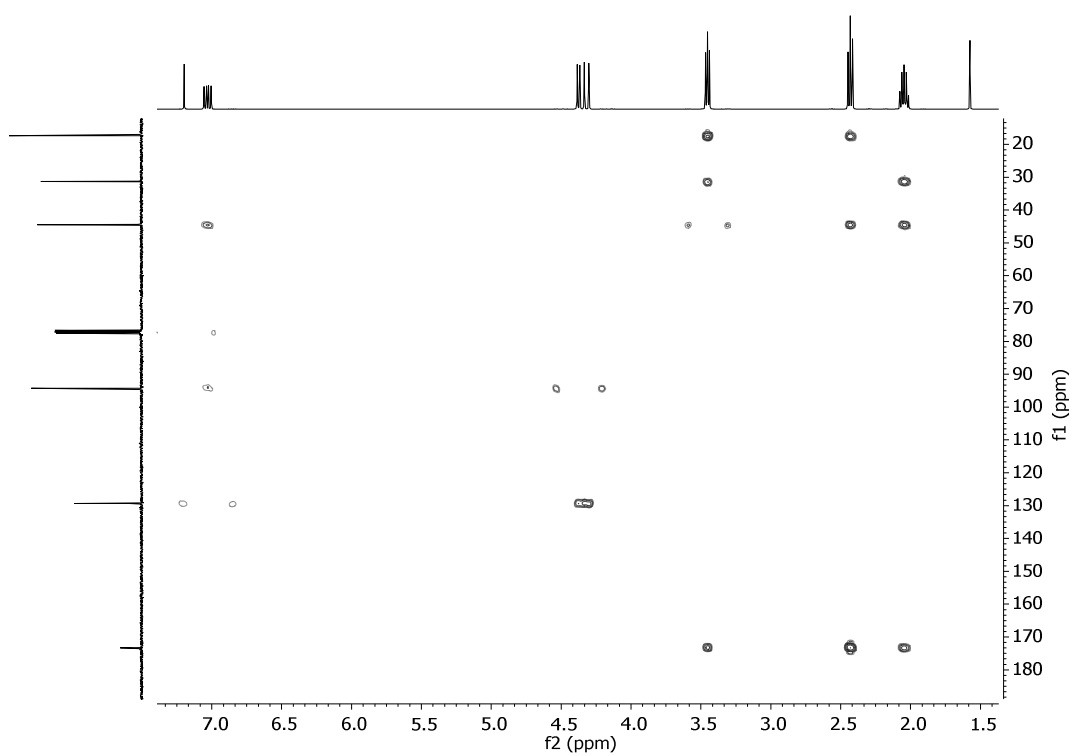
COSY



HSQC



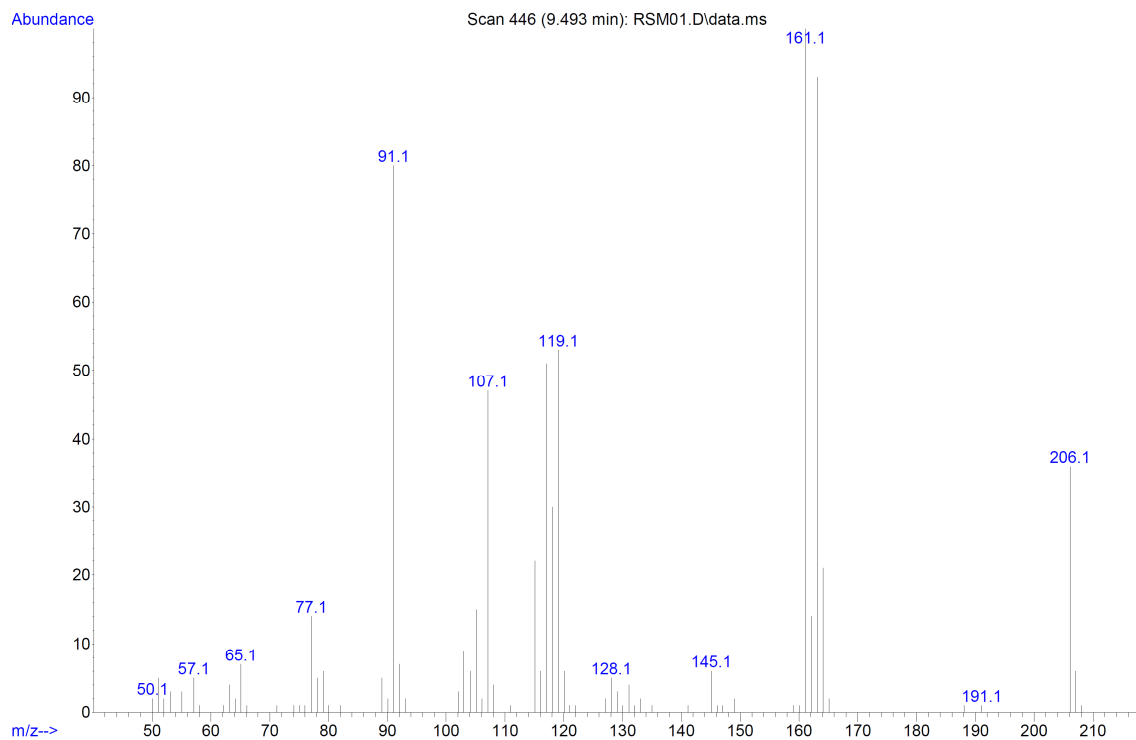
HMBC



11. ARIKETA

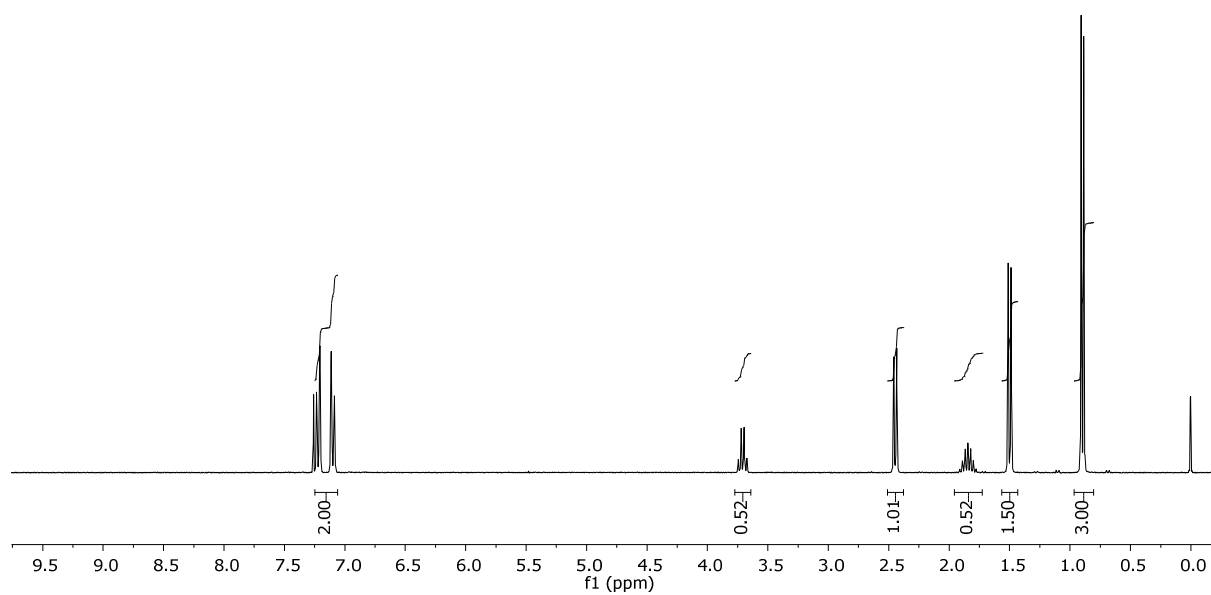
Zehaztu propietate antiinflamatorioak dituen konposatu organiko baten egitura, bere datu espektroskopikoak erabiliz.

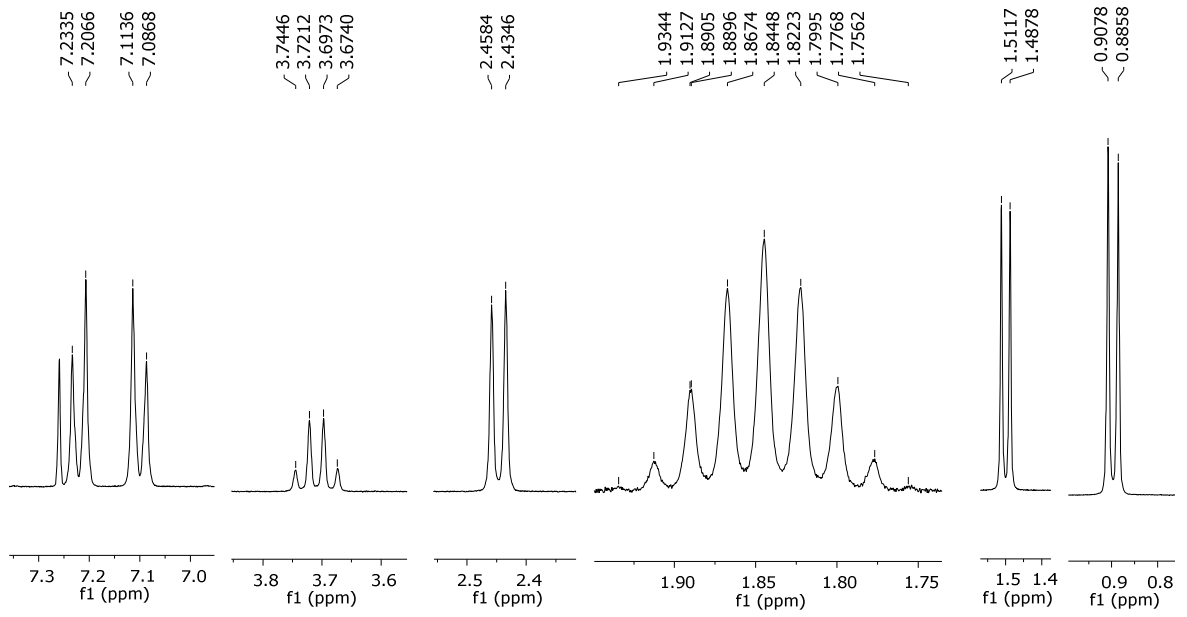
ME



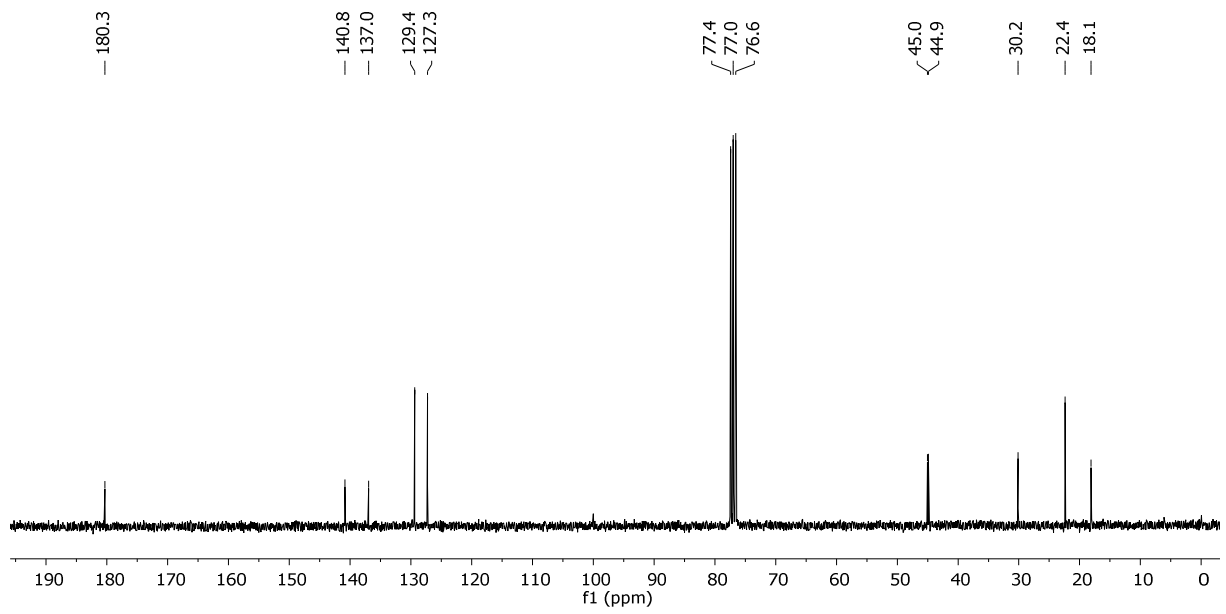
IG ν (cm^{-1}): 3085 (banda zabala), 2924, 1708.

^1H EMN (300 MHz, CDCl_3)

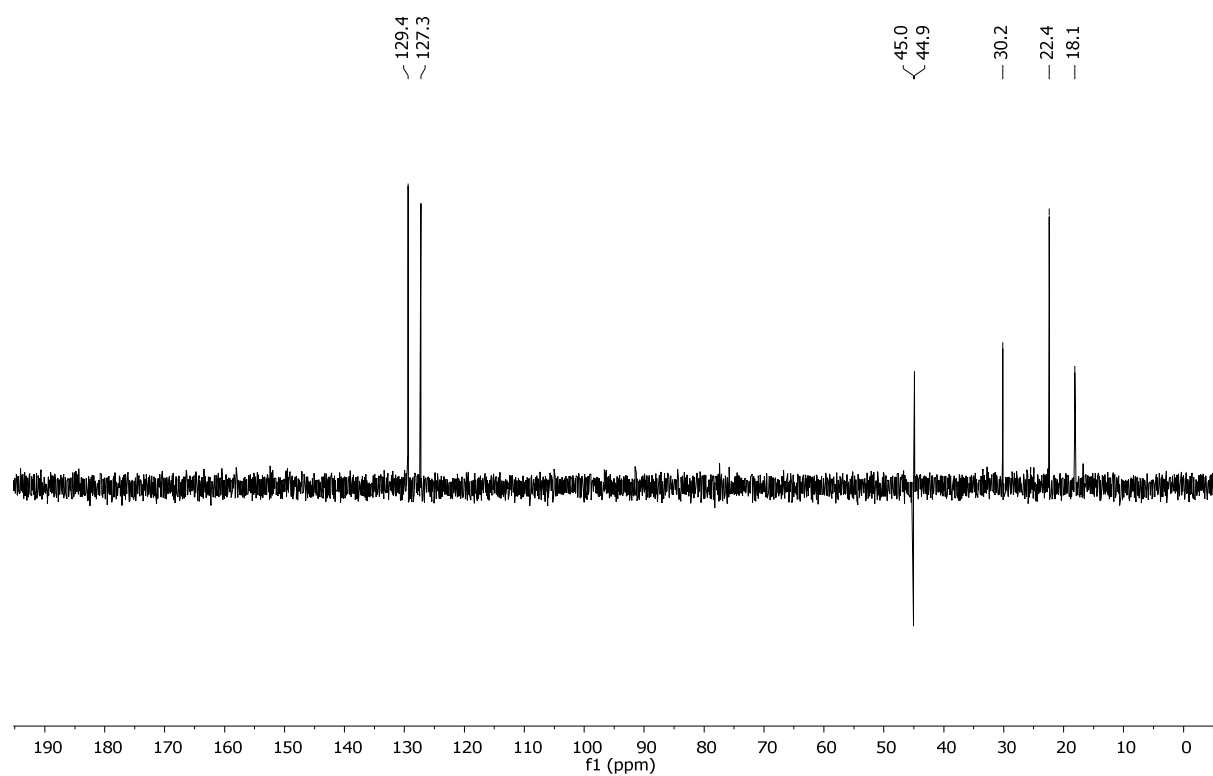




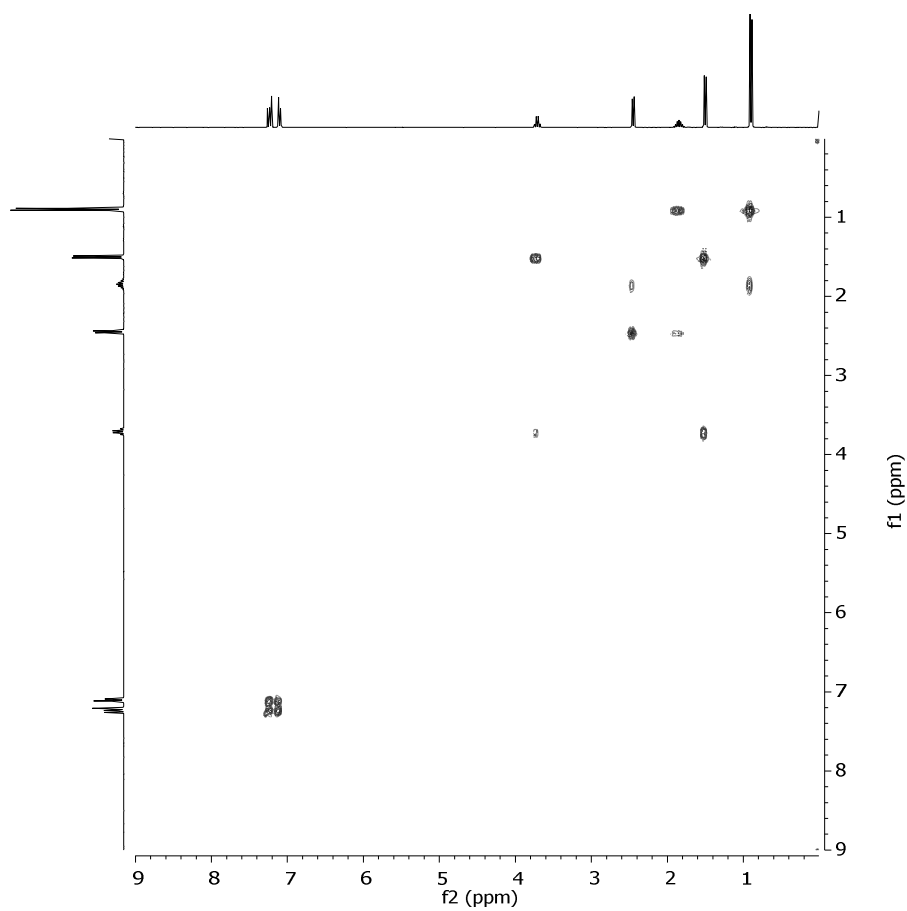
^{13}C EMN (75.5 MHz, CDCl_3)



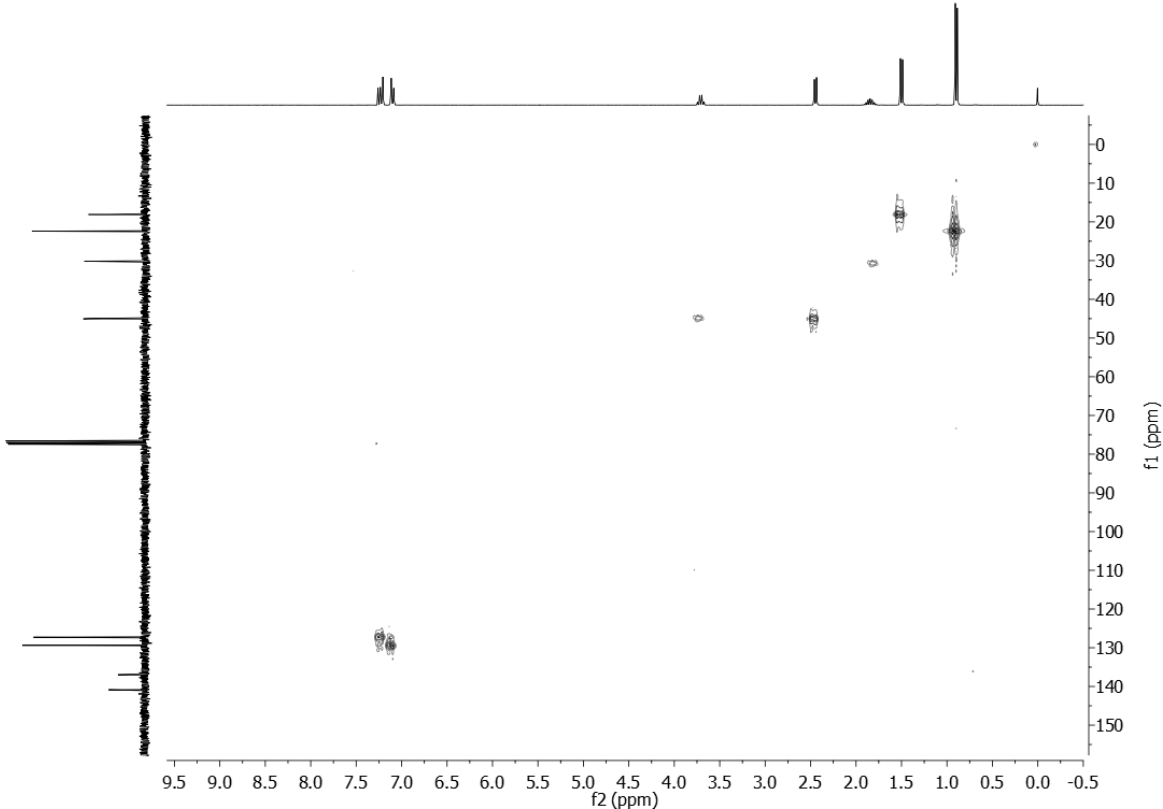
DEPT 135 (75.5 MHz, CDCl₃)



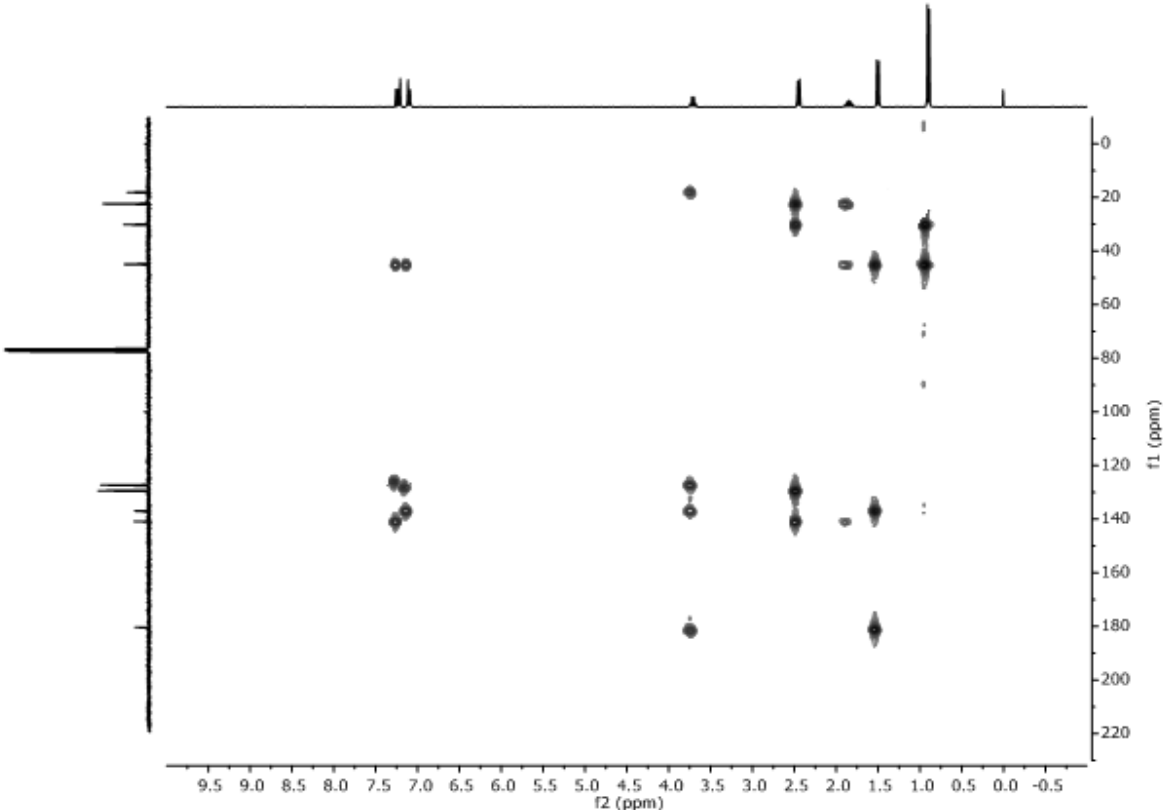
COSY



HSQC



HMBC

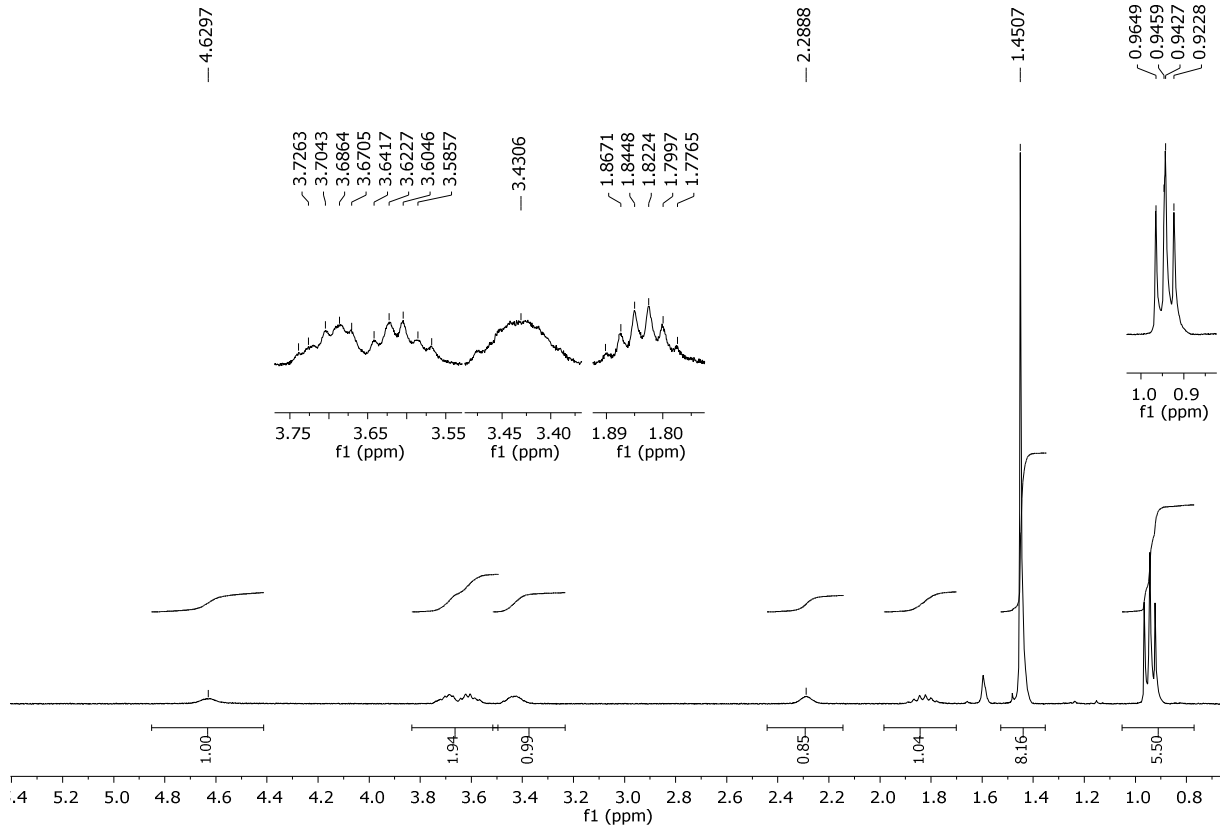


12. ARIKETA

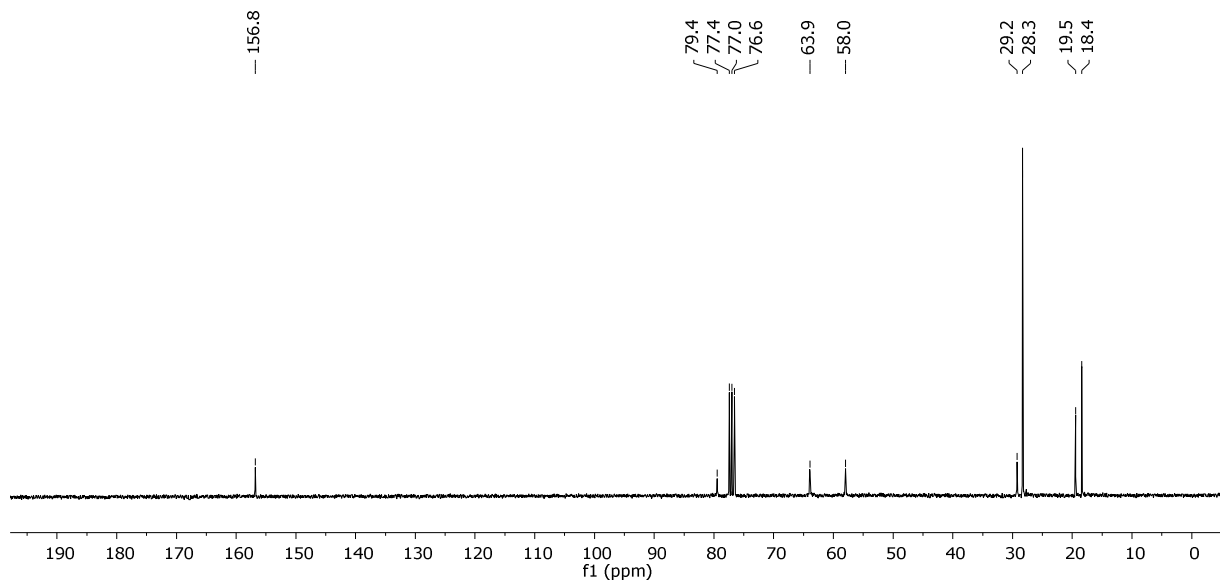
Proposa ezazu zein molekula organikori dagozkion honako espektro hauek, eta esleitu espektroen seinaleak:

ANALISI ELEMENTALA: C, 59.09; H, 10.41; N, 6.89

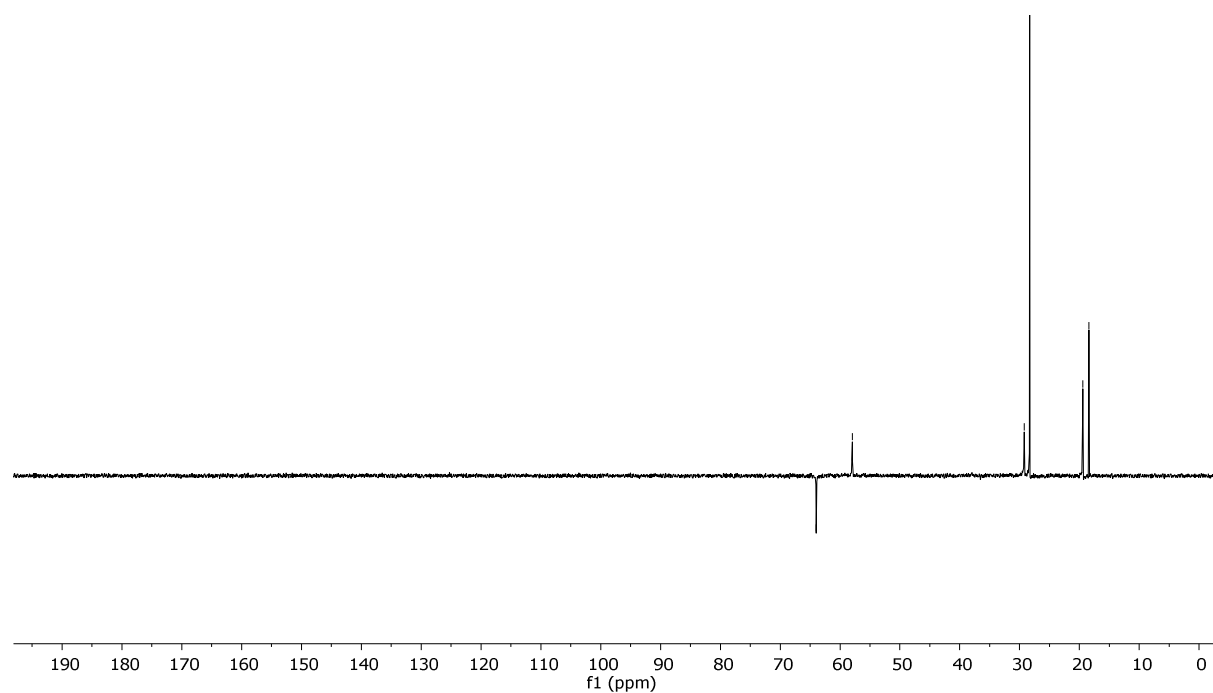
^1H EMN (300 MHz, CDCl_3)



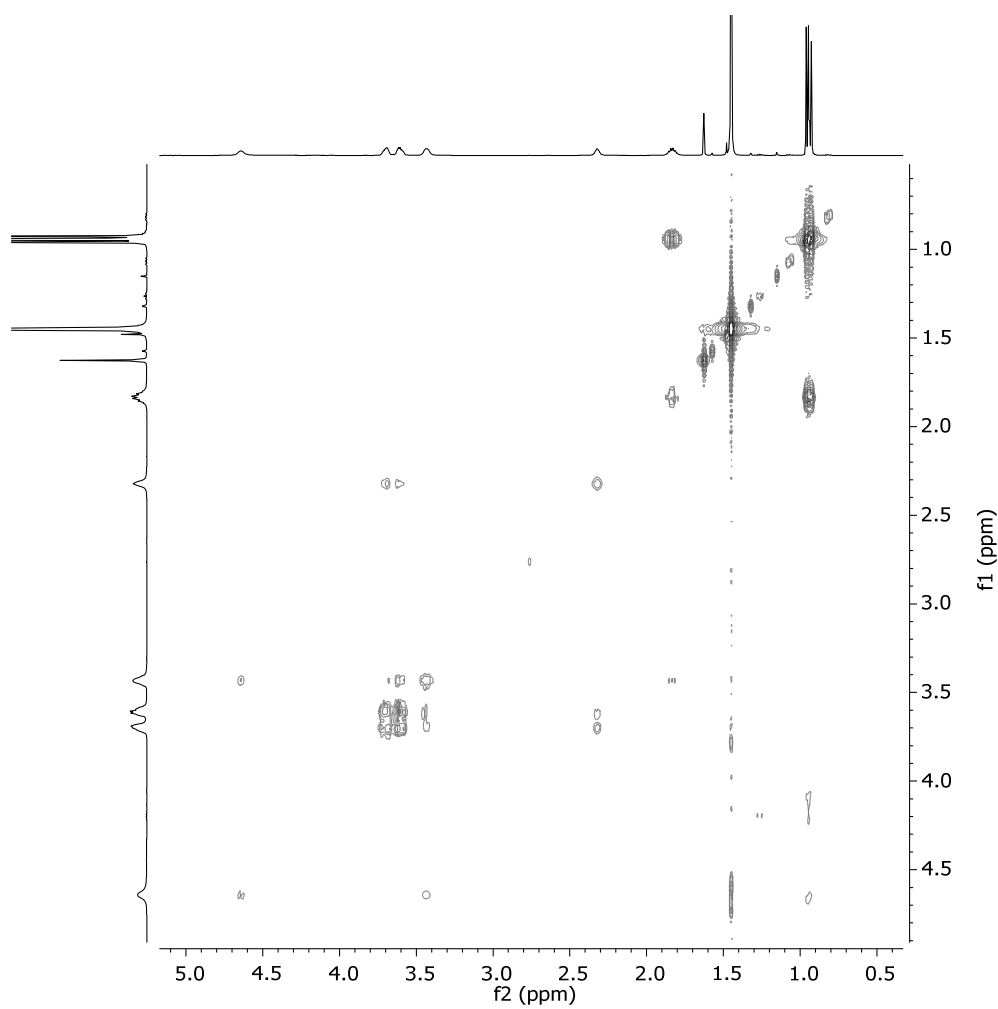
^{13}C EMN (75.5 MHz, CDCl_3)



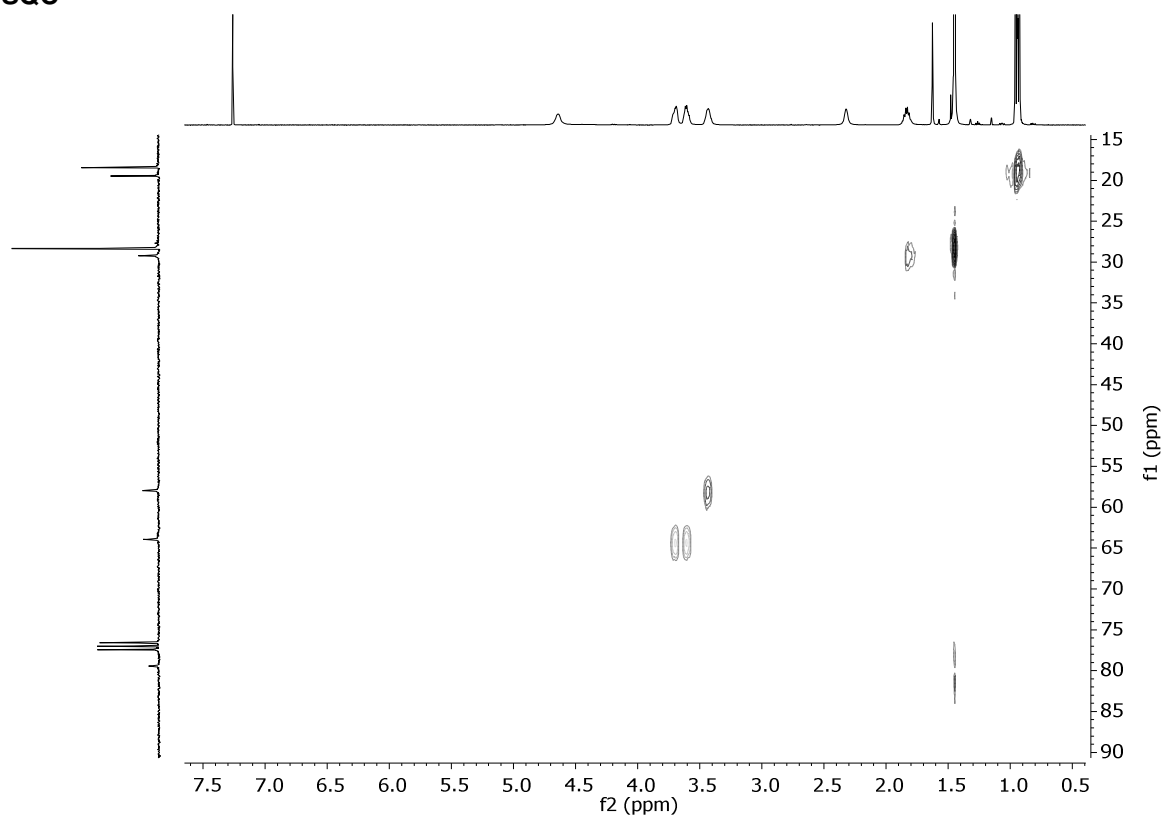
DEPT 135 (75.5 MHz, CDCl₃)



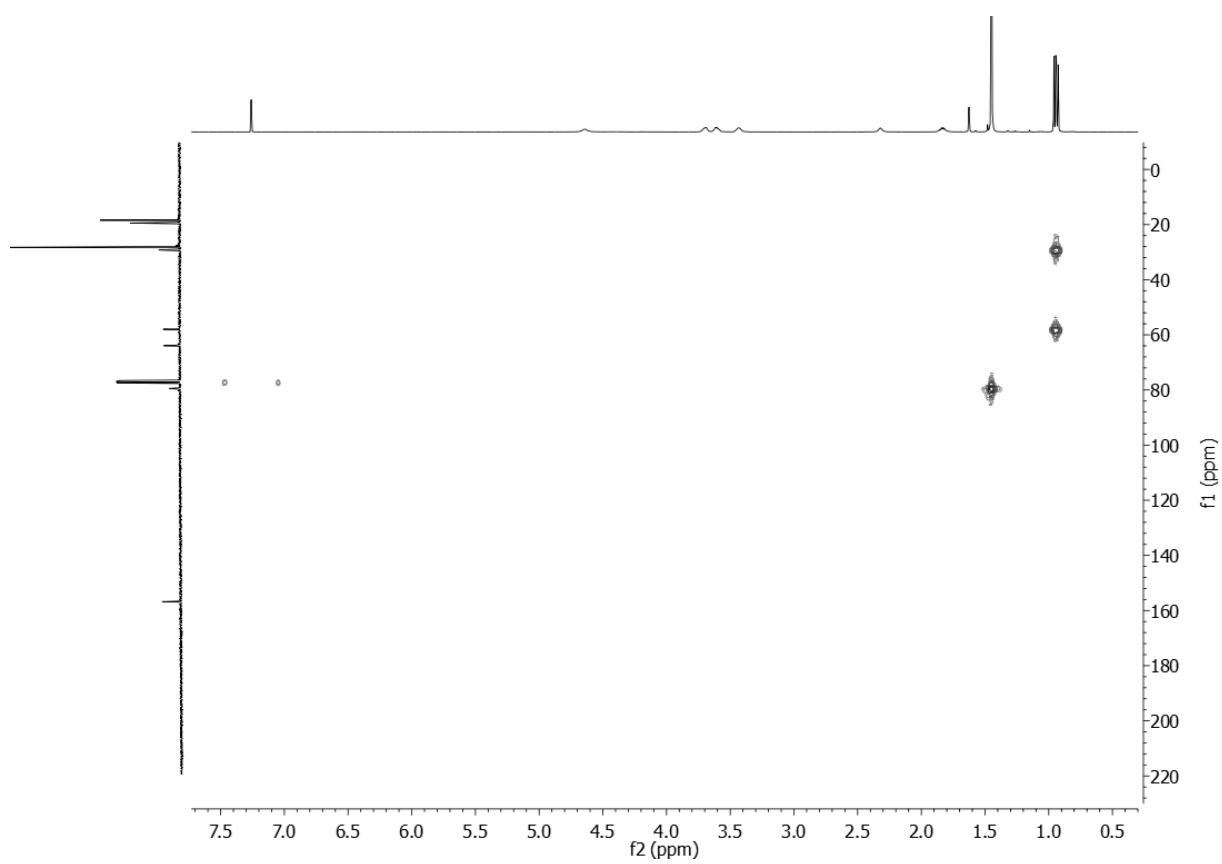
COSY



HSQC



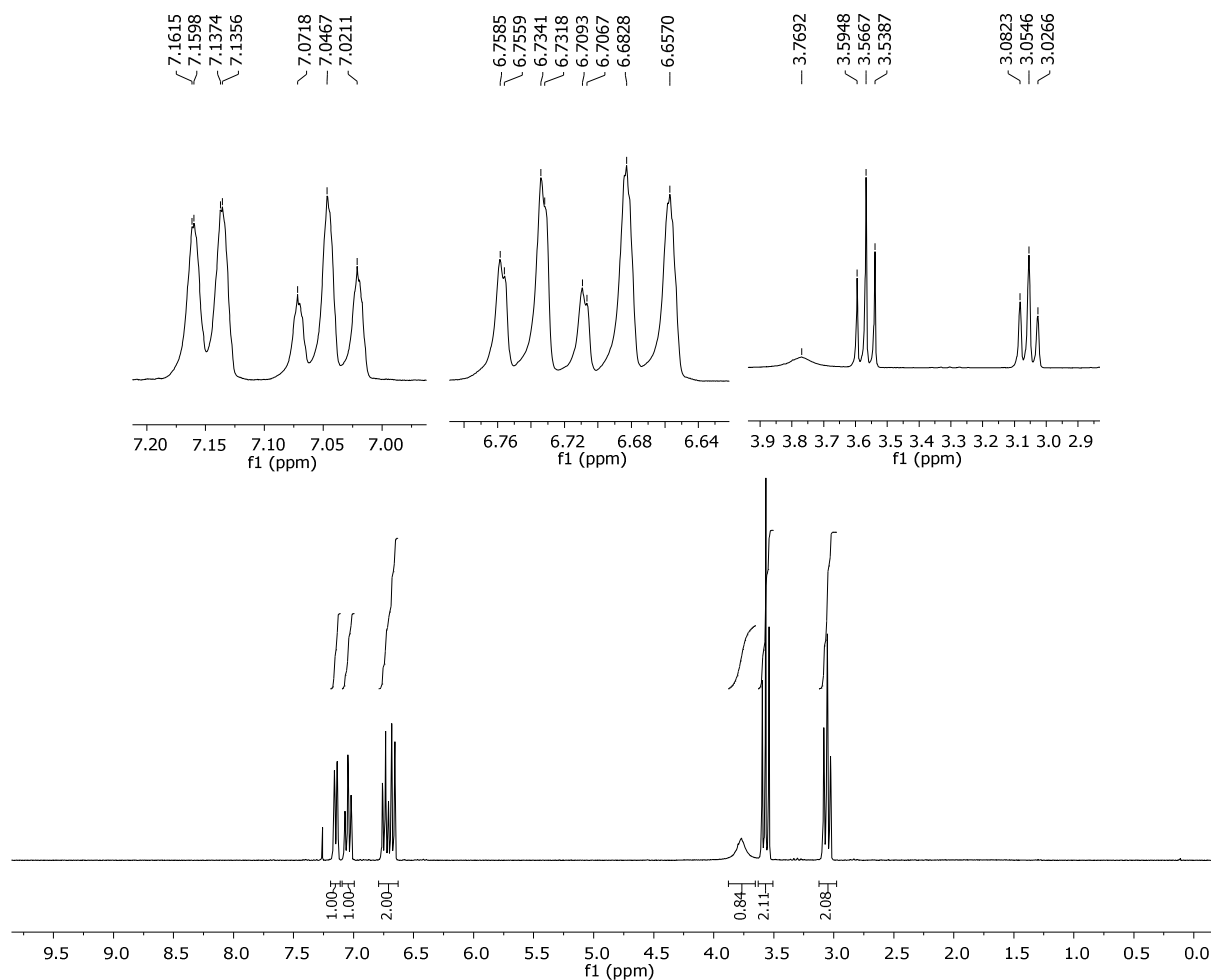
HMBC



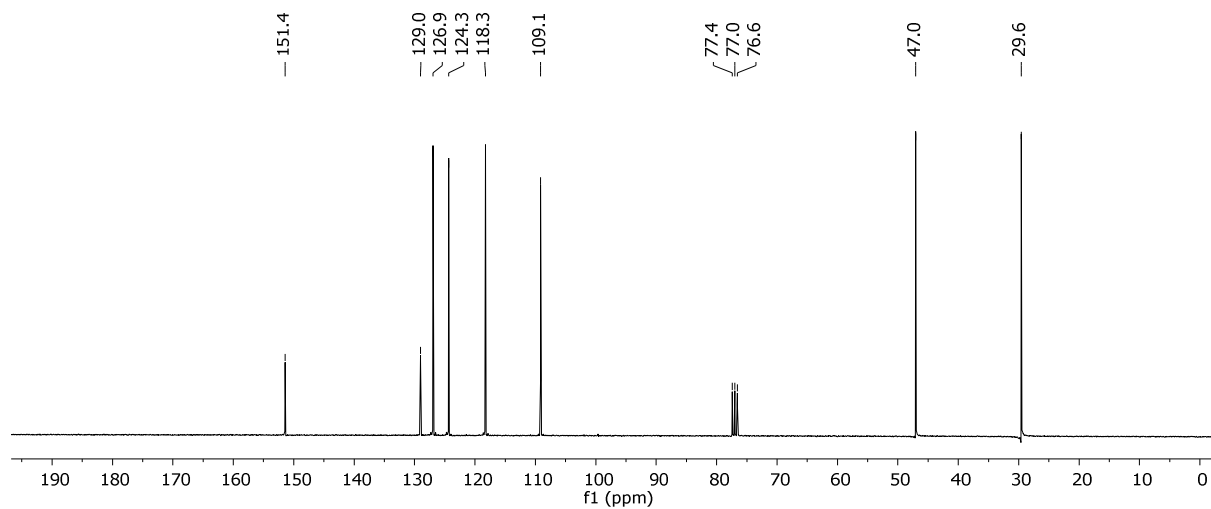
13. ARIKETA

119 g/mol-eko pisu molekularra duen konposatu batetik, honako espektro hauek eskuratu dira. Igarri konposatuaren egitura, eta esleitu espektroetako seinaleak.

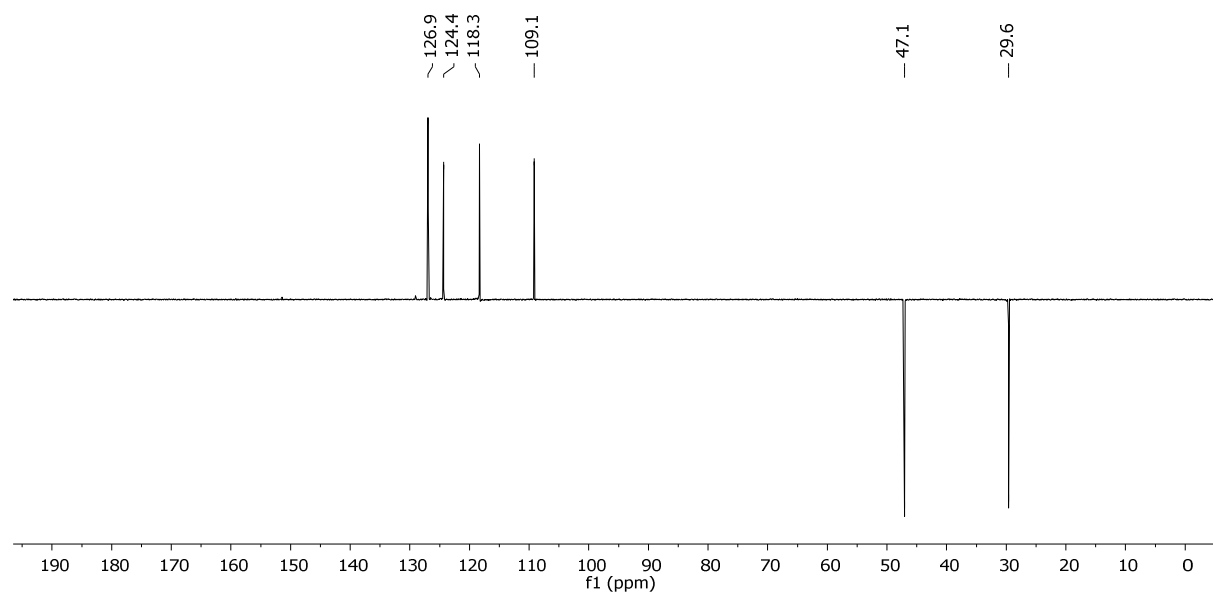
^1H EMN (300 MHz, CDCl_3)



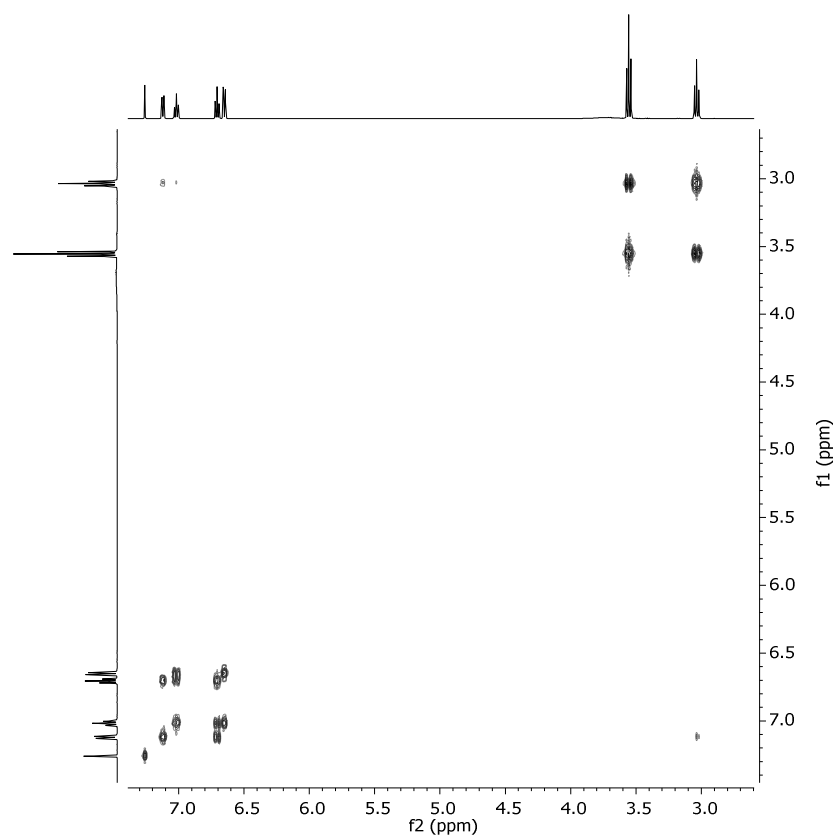
^{13}C EMN (75.5 MHz, CDCl_3)



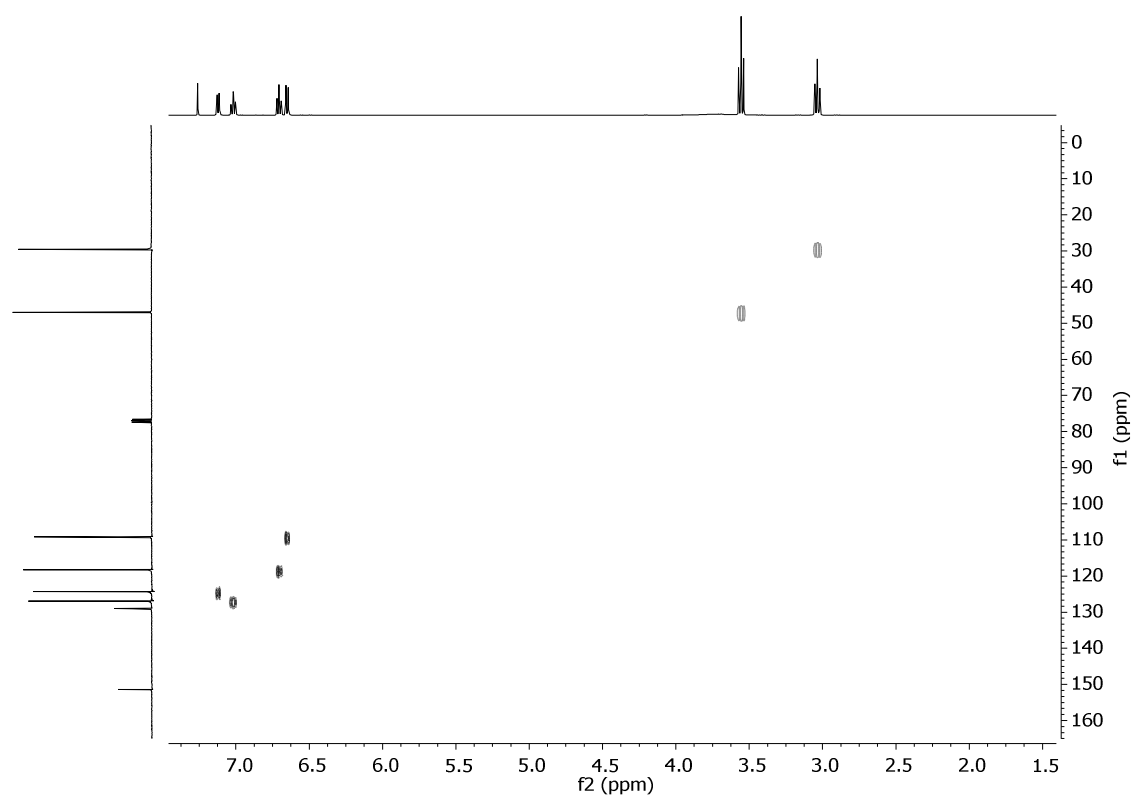
DEPT 135 (75.5 MHz, CDCl₃)



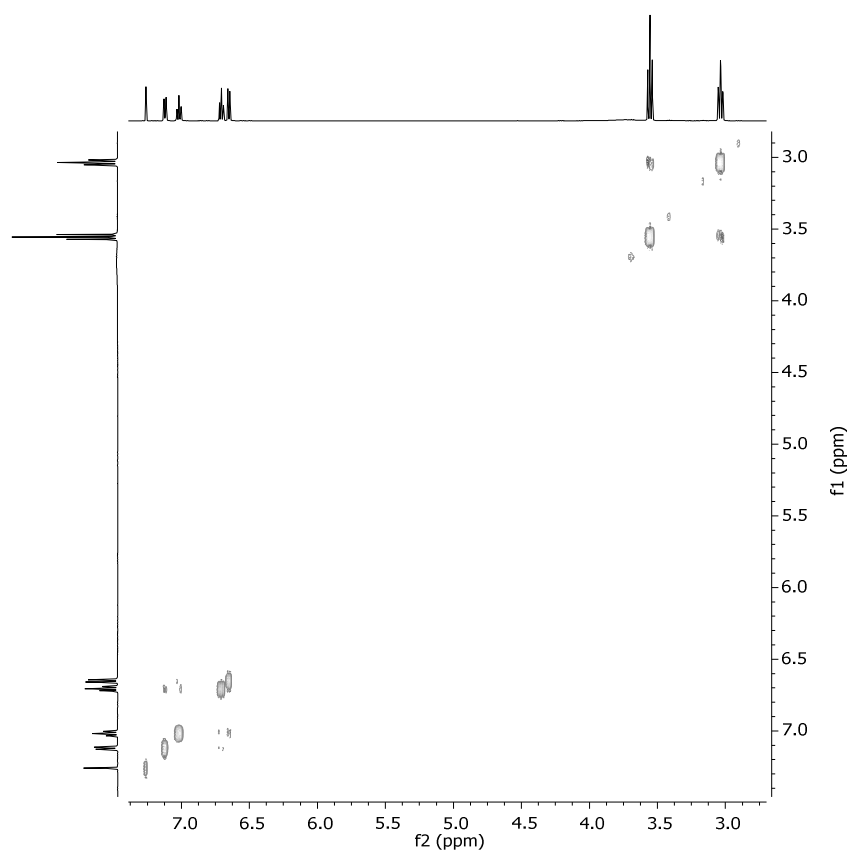
COSY

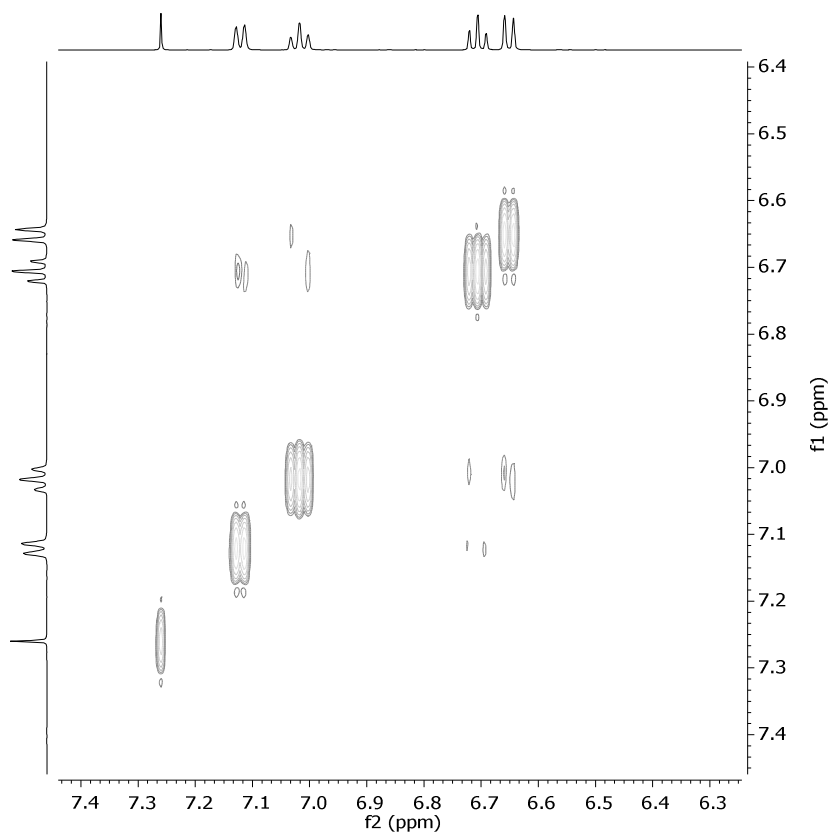


HSQC



NOESY



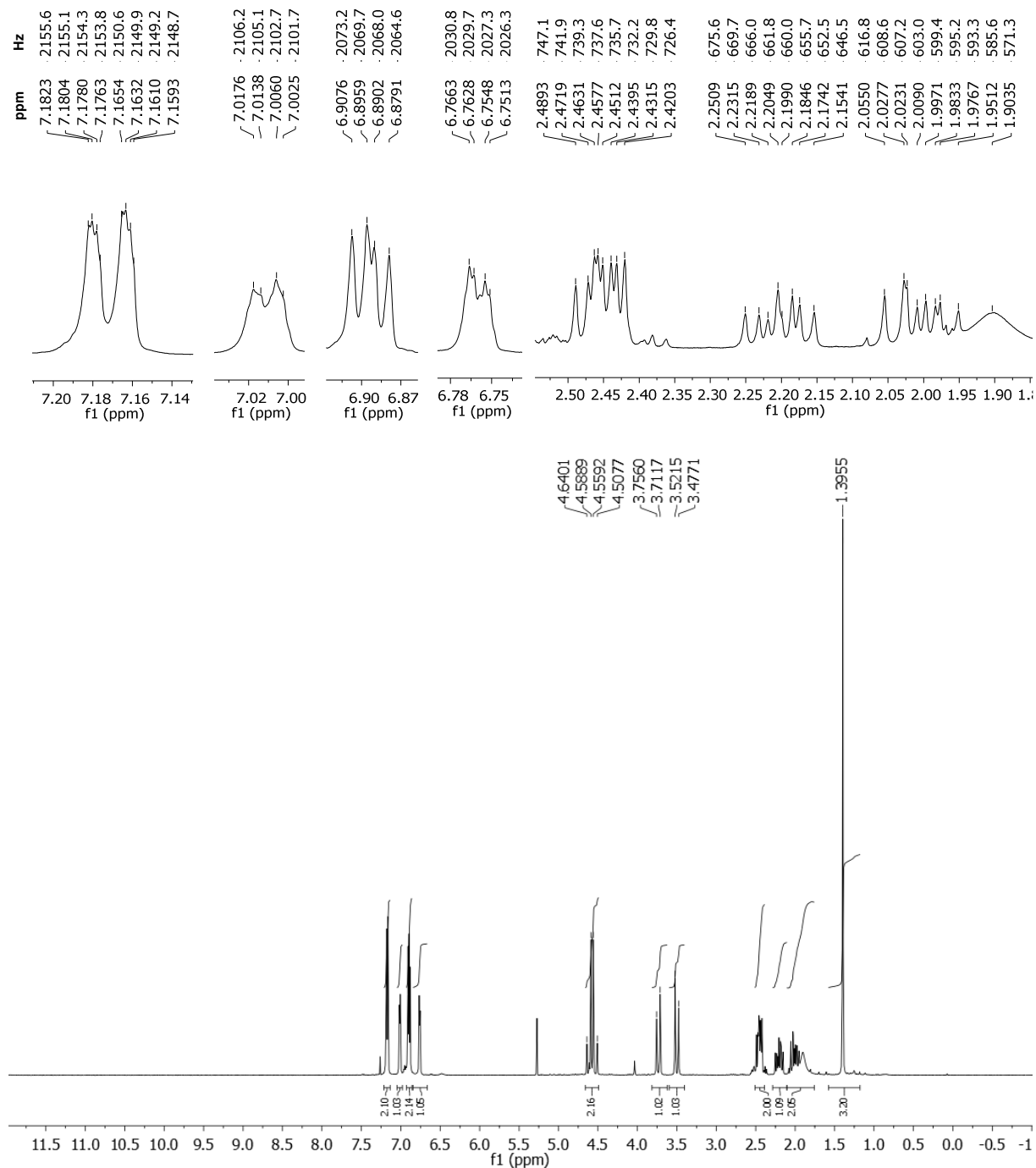


14. ARIKETA

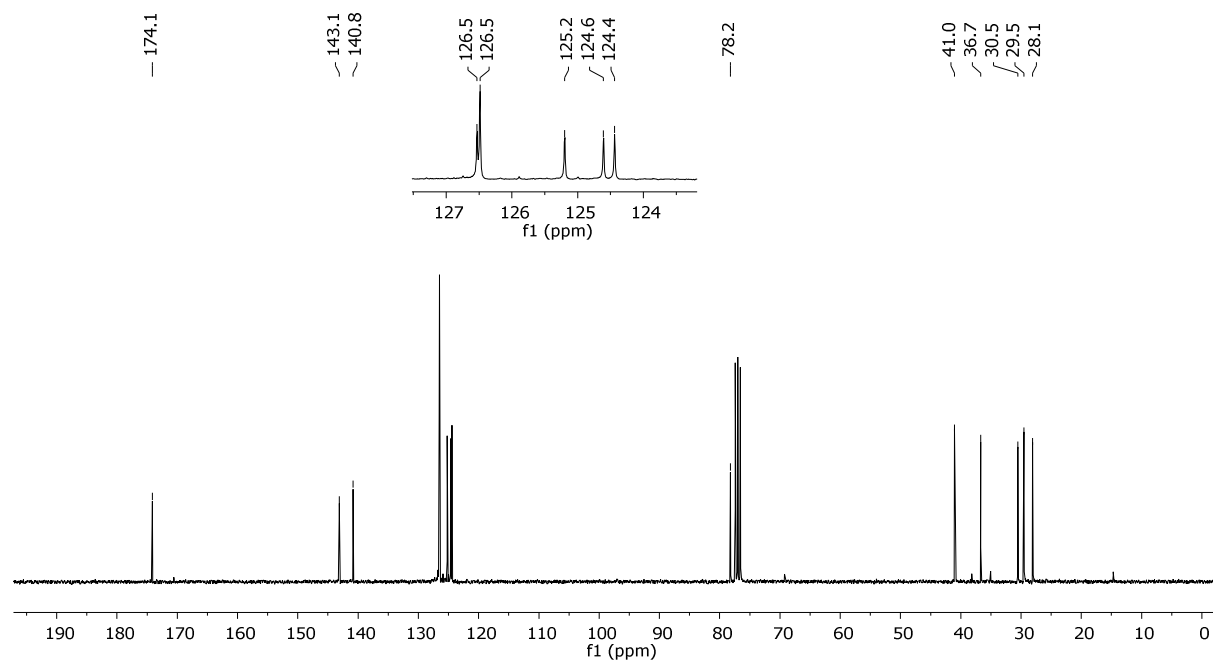
2-Aminometiltiofenoa eta azido 4-pentinoikoa erreakzionarazi diren erreakzio-nahastetik isolatutako produktu baten espeketroak eskuratu dira. Igarri konposatu ezezagun horren egitura, eta esleitu seinaleak ahal den neurrian.

BEREIZMEN HANDIKO EM (ESI): 307.0935 (MH⁺)

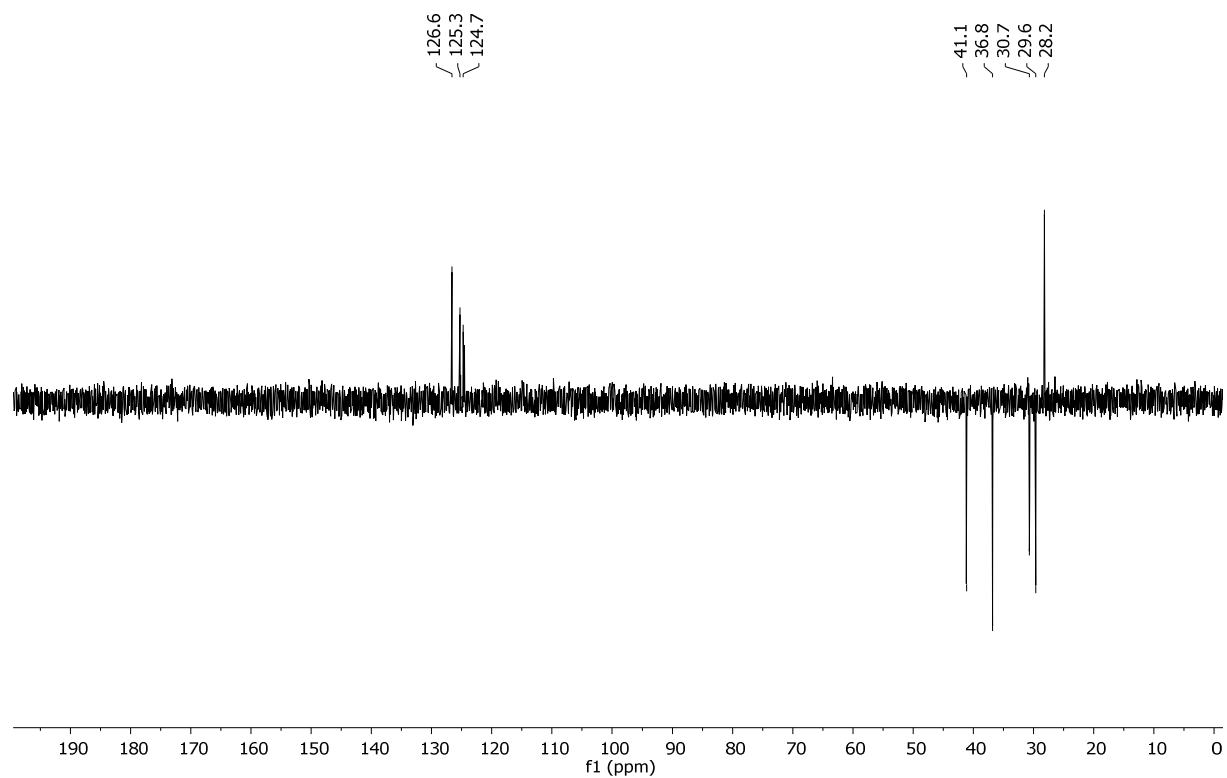
¹H EMN (300 MHz, CDCl₃)



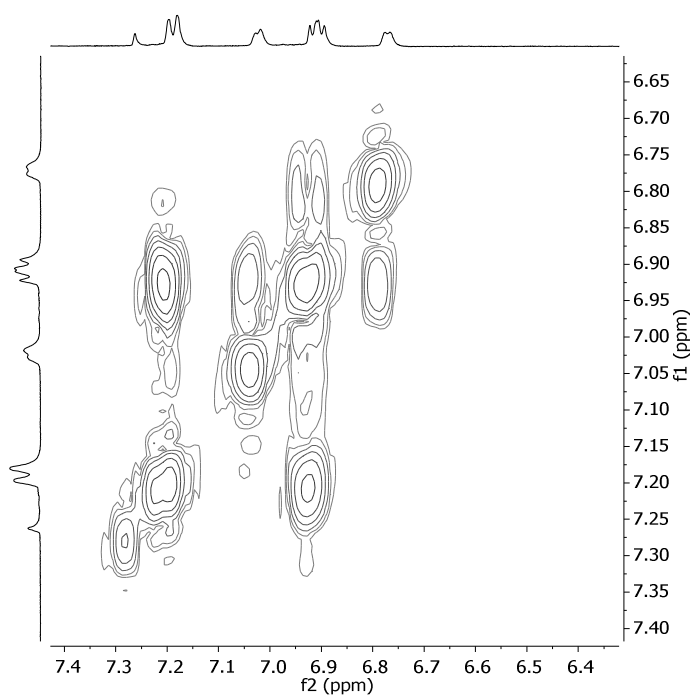
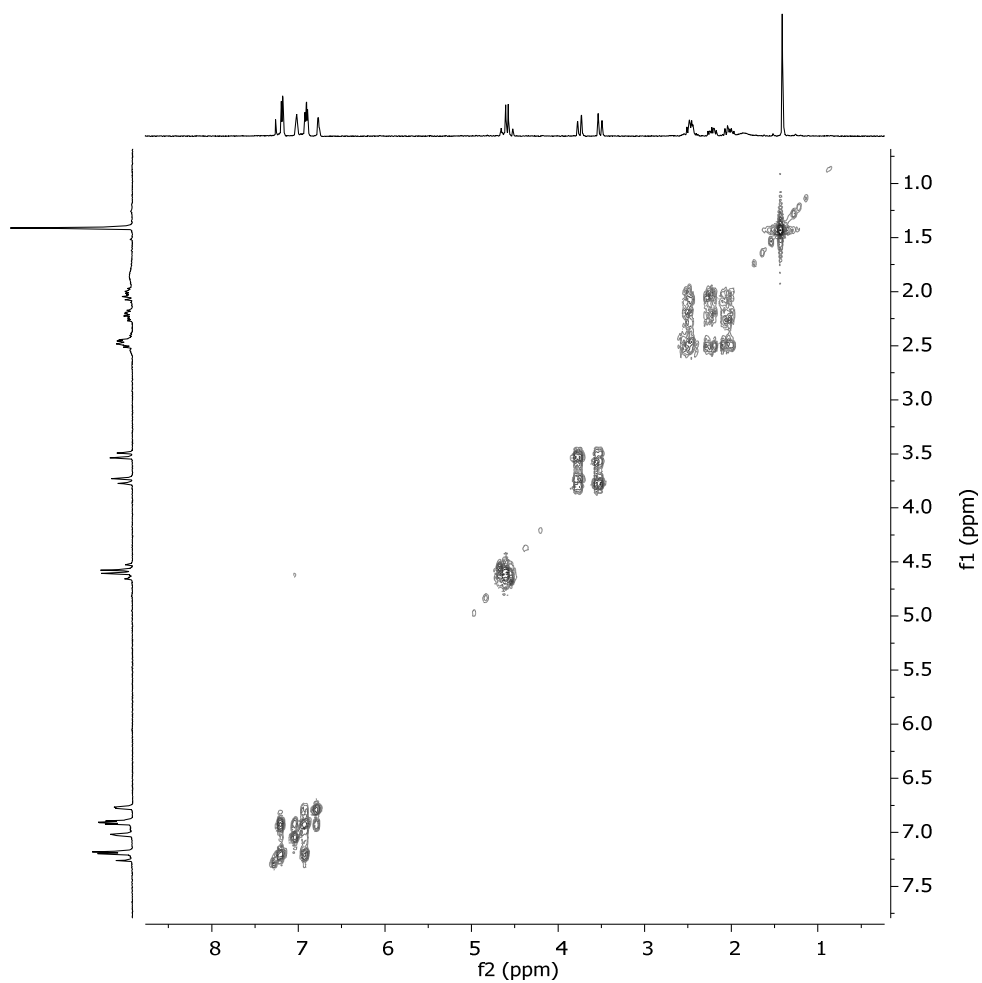
^{13}C EMN (75.5 MHz, CDCl_3)



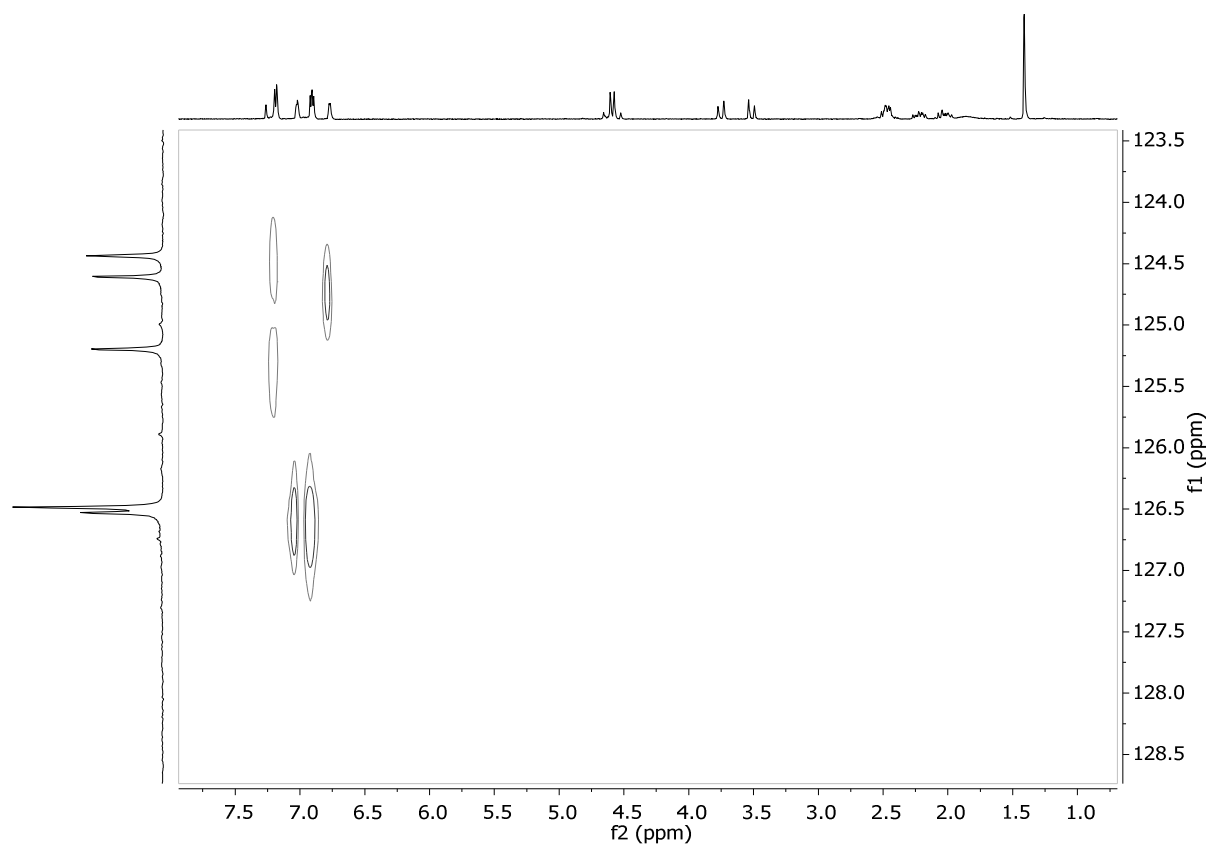
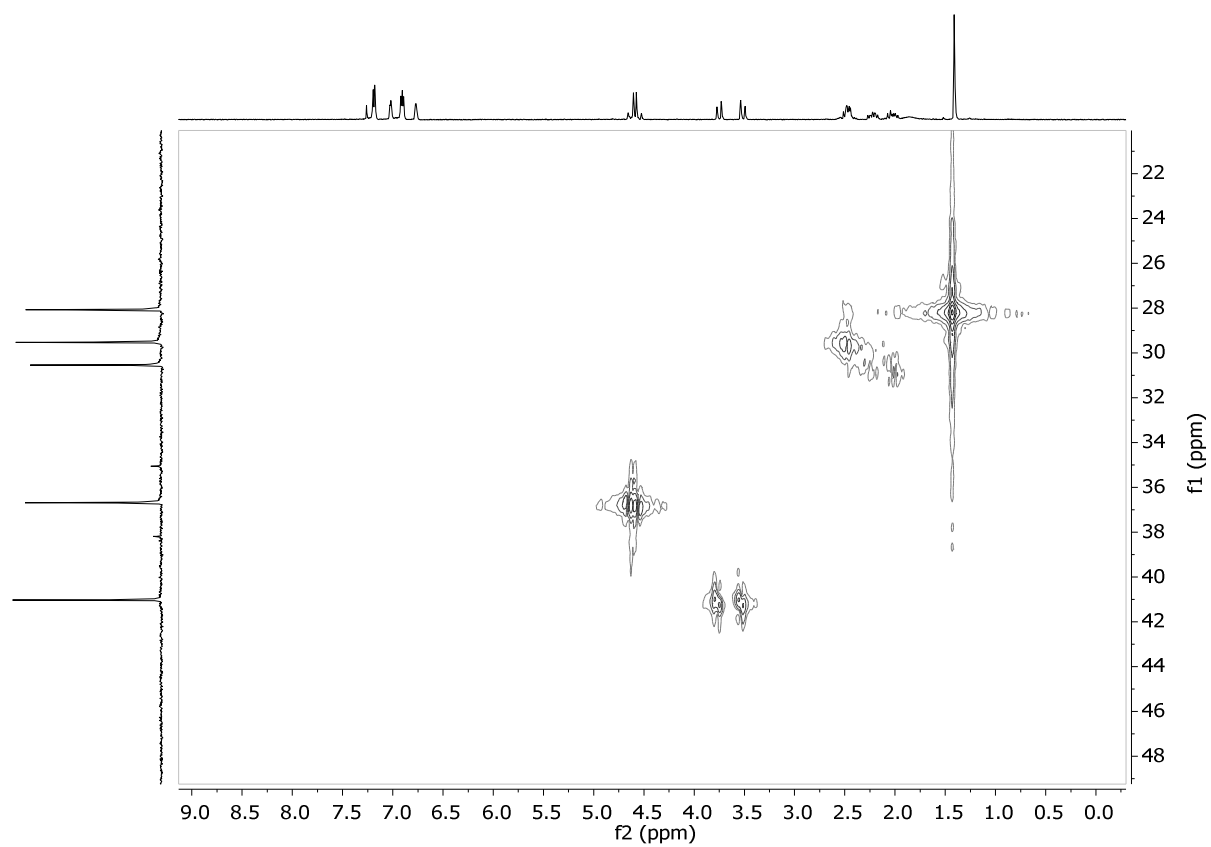
DEPT 135 (75.5 MHz, CDCl_3)



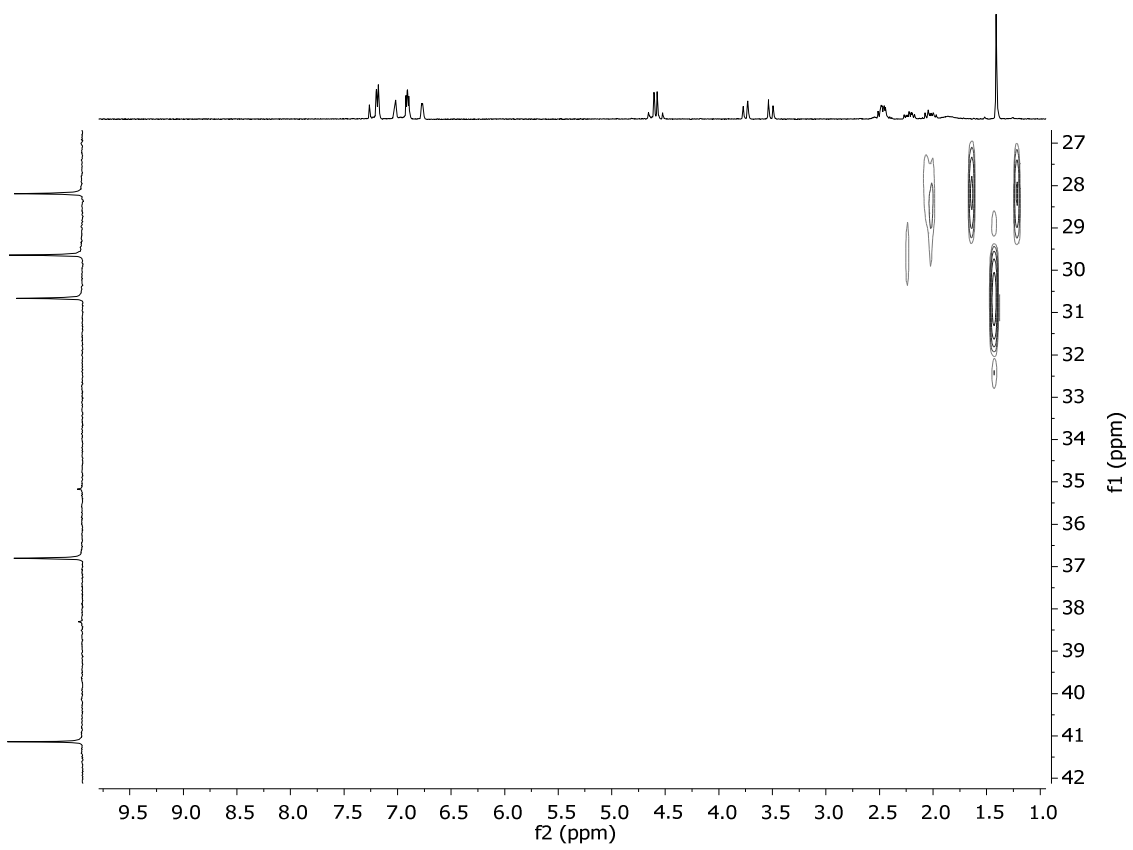
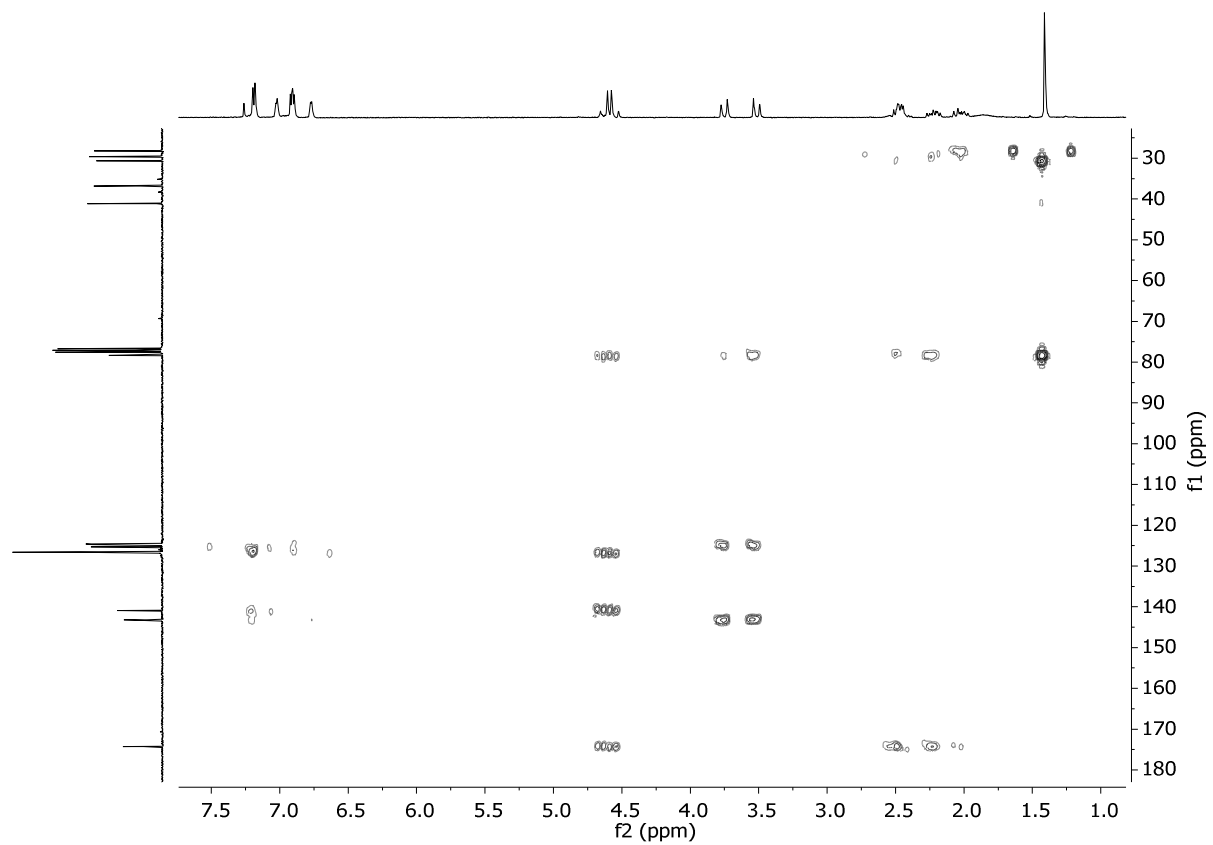
COSY

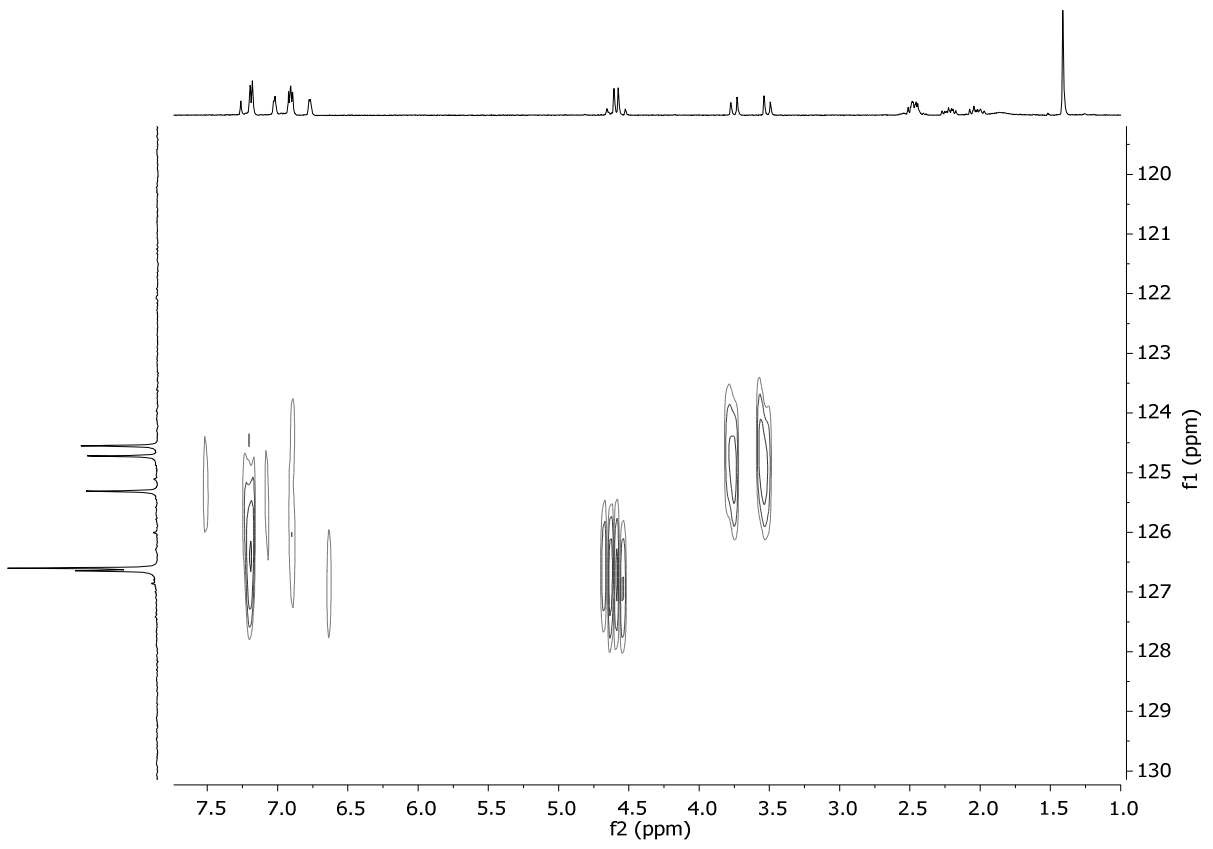
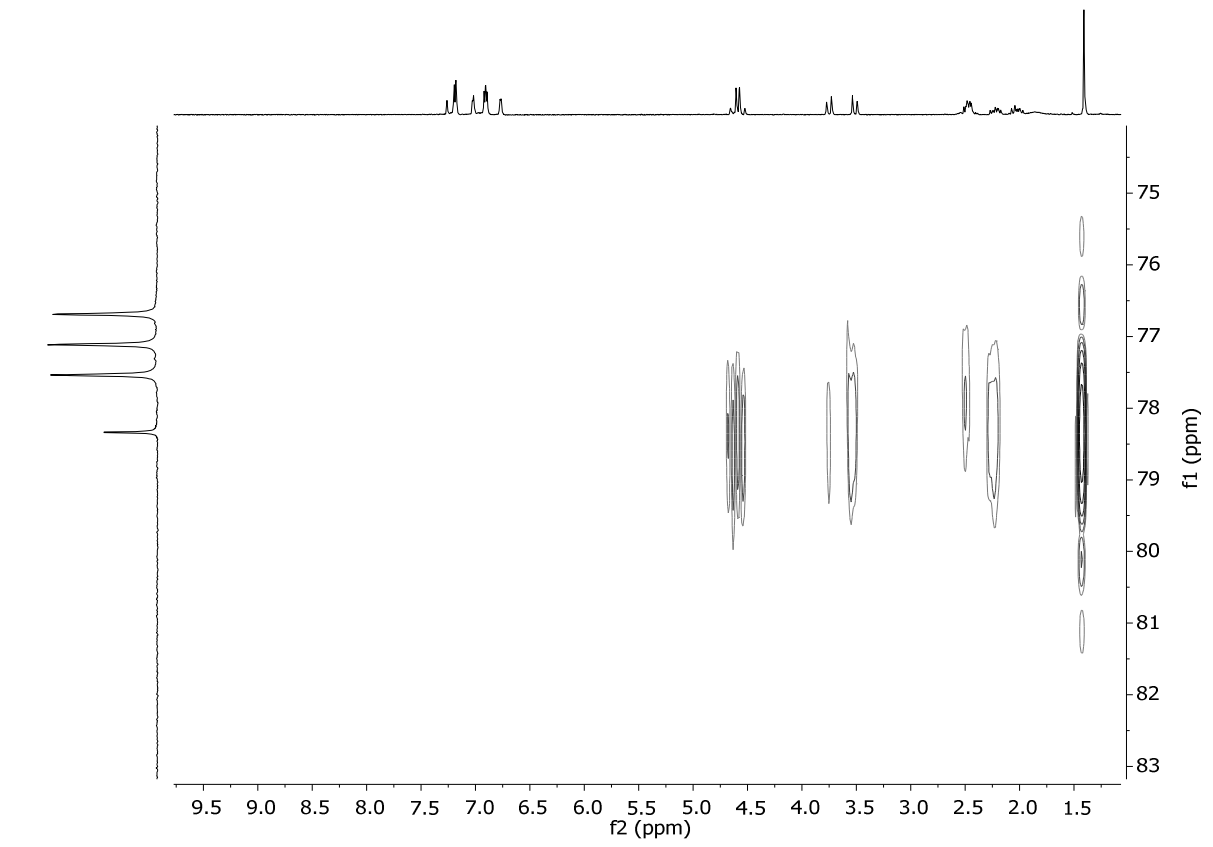


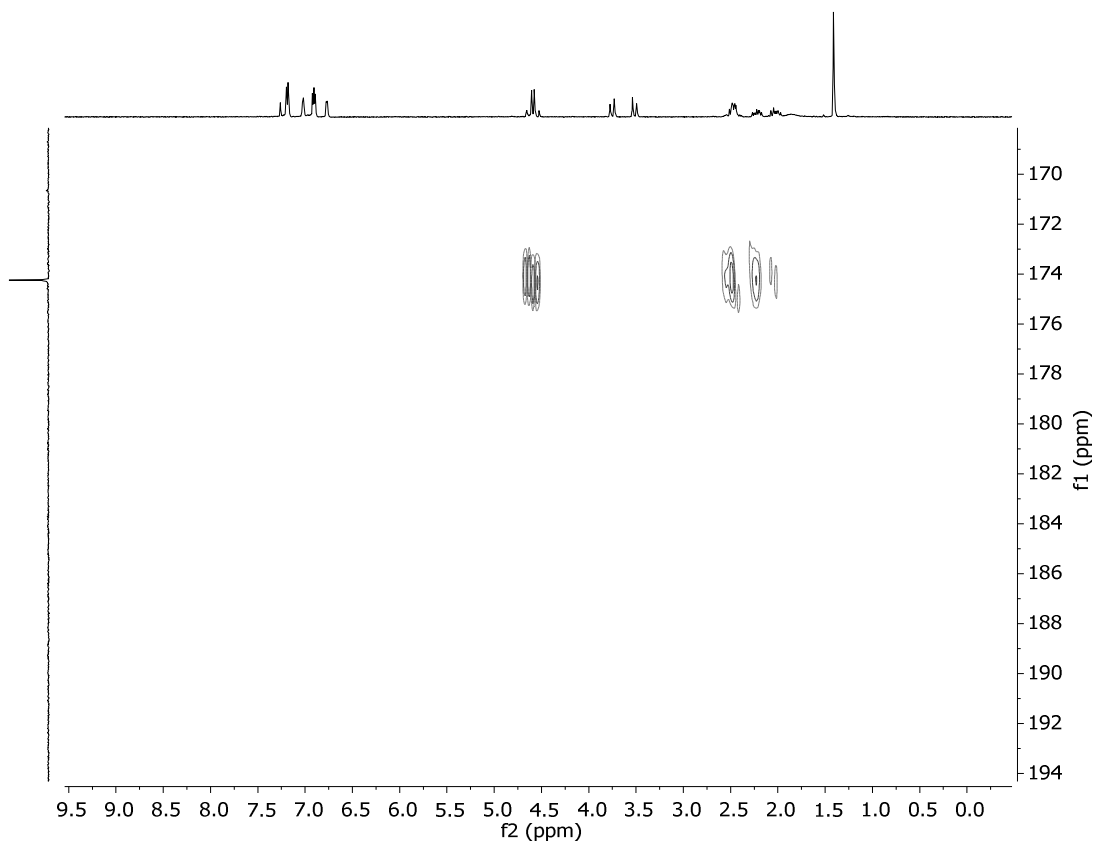
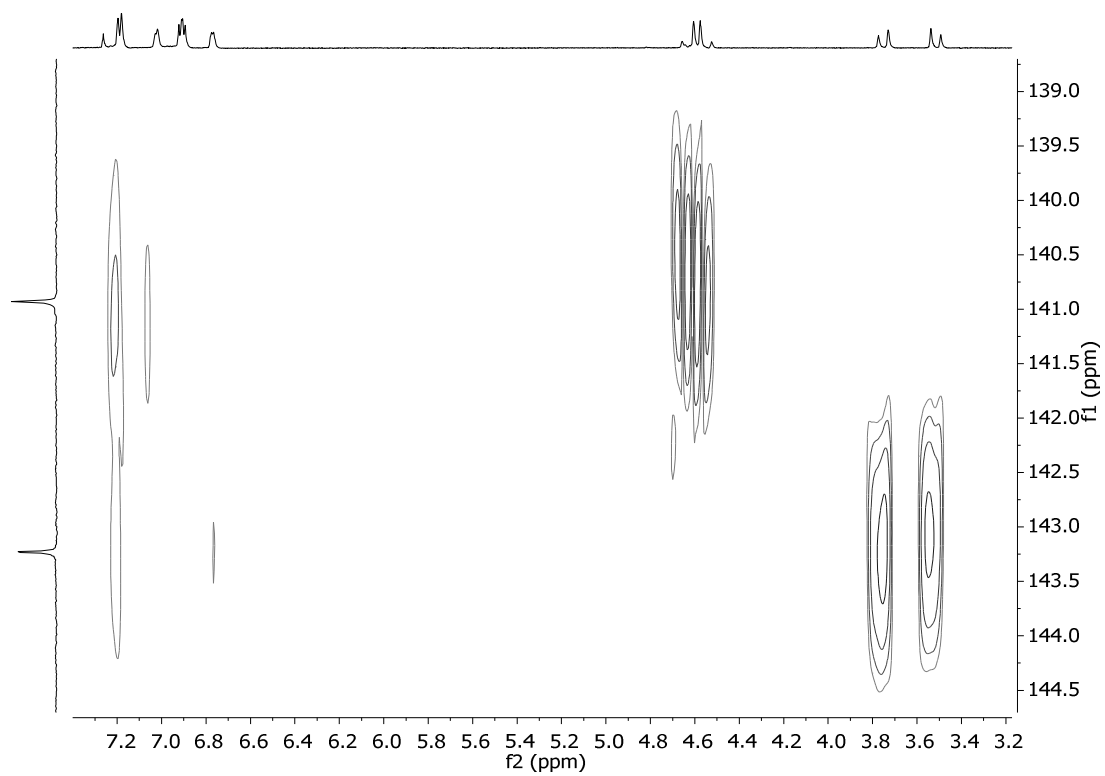
HSQC



HMBC





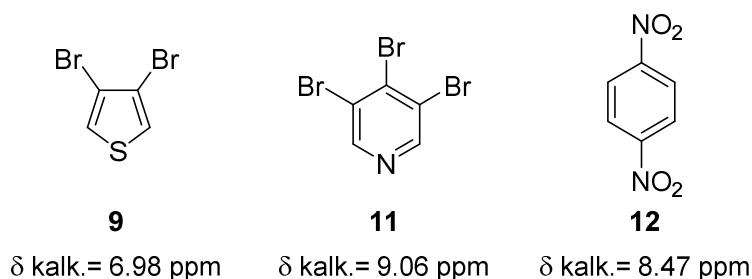


EBAZPENA

1. ARIKETAREN EBAZPENEA

A espektroan singlete bakar bat dago. Hortaz, molekula honetan, beste nukleo batekin akoplatzen ez den protoi mota bakar bat daukagu. Simetria dela eta, zerrendako hainbat konposatutan protoi mota bakar bat dago; **6, 7, 8, 9, 11, 12, 15** eta **16** konposatuetan, hain zuzen ere. Kasu guztietan, protoiak singlete moduan agertu behar dira. Konposatu fluoratuaren kasuan, ^1H -EMN espektroan laukote bat ikusiko genuke, protoia fluorarekin akoplatzen baita. Besteen artean hautatzeko, lerrakuntza kimikoa aztertu beharra dago.¹ Dimetil eterraren eta dihidrofuranodionaren kasuan, protoien lerrakuntza kimikoa ez da hain altua, 3-3.5 ppm inguru agertzen baitira protoi horiek. Apur bat desbabestuago egongo lirateke 1,4-dioxanoaren protoiak (3.7 ppm inguruan), baina ez lirateke agertuko hain eremu baxuan. Bestalde, **9, 11,** eta **12** eraztunen protoi aromatikoaren lerrakuntza kimikoa 5.2 ppm baino askoz altuagoa izan behar da. Beraz, aukerarik egokiena **1,3,5-trioxanoa (8)** da, aldameneko bi oxigenoek eragindako metilenoen protoiak 5 ppm inguru agertzen baitira.

B espektroan ere singlete bat dugu seinale bakarra. Seinalea protoi aromatikoaren eremuan agertzen da, 7.3 ppm-tan hain zuzen ere. Ditugun aukerak 3,4-dibromotiofenoa (**9**), 3,4,5-tribromopiridina (**11**) eta 1,4-dinitrobentzenoa (**12**) dira. Aldez aurretik, logikoa da pentsatzea lerrakuntza kimikoa altuagoa izango litzatekeela dinitroderibatuan, nitro taldeak eragin handia duelako hidrogeno aromatikoaren desbabespenean; baita piridinan ere, heteroziklo horren dentsitate elektronikoaren eskasiagatik. Dena den, erabakia hartzeko, hiru konposatuen protoien lerrakuntza kimiko teorikoak kalkula ditzakegu (2.1. irudia).¹ Kalkulatutako lerrakuntza kimikoak kontuan hartuz, proposa dezakegu F espektroa **3,4 dibromotiofenoari** dagokiola.

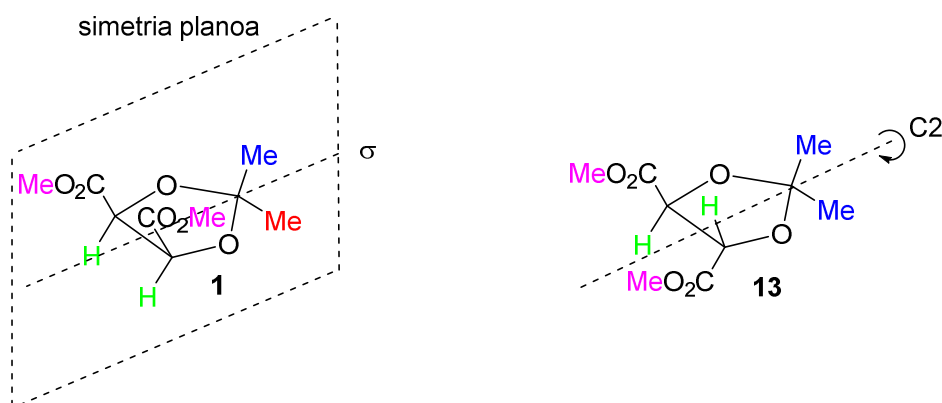


2.1. irudia. **9, 11** eta **12** molekulen kalkulatutako lerrakuntza kimikoak

D espektroan hiru seinale agertzen dira, beraz, hiru hidrogeno mota daude molekulan. Baldintza hori betetzen duten egiturak **4, 5, 10** eta **13** dira. Are gehiago, hiru seinaleak singleteak dira, beraz, ez dira akoplatzen haien artean. Spin-spin akoplamendu argia (^3J , akoplamendu bizinala) antzeman daiteke **10** kloroesterrean CHCH_3 unitatean, protoi bakarrerako seinale gisa laukote eta metil taldearen hiru protoiak bikote moduan agertu beharko liratekeelarik. Behin **10** kloroesterra arbuiatuta, **1** eta **13** azetonidoak isomeroak dira (formula molekular berekoak); diastereoisomeroak, hain zuzen. Alabaina, simetriaren ondorioz **13**-an hiru hidrogeno mota dago eta **1**-ean lau, metiloak kasu honetan diastereotopikoak baitira (2.2. irudia).²

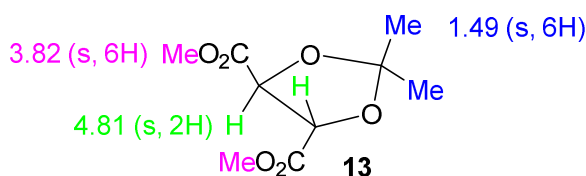
¹ Lerrakuntza kimikoaren (δ) gutxi gorabeherako tarteak begi bistakoak izaten diren arren, hainbat kasutan (eta batez ere, ezberdintasun bakarra δ -an datzanean) komeni da datu espektroskopikoaren bildumetara edo tauletara jotzea. Ikus: Badertscher, M.; Bühlmann, P.; Pretsch, E. *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data*; 4th Ed.; Springer-Verlag, Heidelberg 2009: 157-242. Bestelako datu espektroskopikoak eskuratzeko, ikus liburu beraren atal desberdinak.

² Protoi homotopiko, enantiotopiko, diastereotopiko eta heterotopikoaren arteko ezberdintasunak ulertzeko, ikus: Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; 7th Ed.; Wiley, Hoboken 2005: 157-159. Espektroskopiarekin erlaziozko beste datu-kontzeptuak argitzeko, ikus liburu beraren atal desberdinak.



2.2. irudia. 1 eta 13 molekulen simetria eta hidrogeno motak

Seinaleen integrazioa aztertuz, erraz baztertu ditzakegu metil metoxiazetatoa **4** eta *N*-metil morfolina **5**. Beraz, ziurtasun osoz esan dezakegu molekula **13** **diesterra** dela (2.3. irudia).



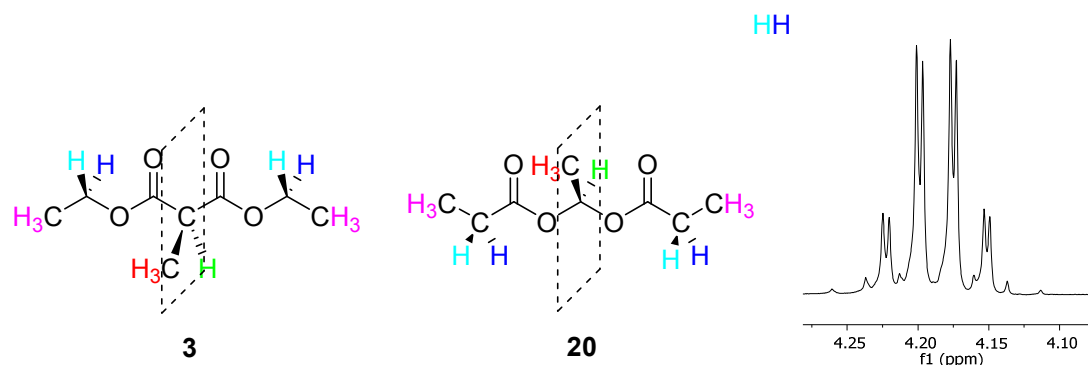
2.3. irudia. 13 molekularen ¹H-NMR seinaleen esleipena

E espektroan ere hiru seinale agertzen dira, integralak 4:4:3 izanik. Hortaz, **5**, **14** eta **17** dira ditugun aukerak. 2.3 ppm-tan singlete bat agertzen da. Hiru konposatuek, lerrakuntza kimiko horretan ager daitezkeen *N*-metil unitateko protoiak dituzte. Singleteaz gain, bi hirukote agertzen dira. Hori bakarrik kontuan hartuz bazter dezakegu **17** deribatu fluoratua. Kasu horretan, metilenoak ez lirakeke agertuko hirukote moduan, fluorrarekiko akoplamendua agertuko bailitzateke. Are gehiago, hirukoteen lerrakuntza kimikoak, 2.4 eta 3.7 ppm, ez dira fluor bati lotutako metilenoena bezain altuak (4.5 ppm ingurukoak). Balio horiek bat datoz ***N*-metil morfolinarekin (5)**, oxigenoari lotutako metilenoaren lerrakuntza kimikoa (3.72 ppm) nitrogenoari lotutako metilenoarena (2.40 ppm) baino altuagoa baita. Metilen taldeetako protoien lerrakuntza kimikoaren desberdintasuna ez da hain handia aminozetonaren (**14**) kasuan; izan ere, hiru seinaleak 2-3 ppm inguruko tartean agertzen dira.

Bukatzeko, **F espektroan** lau multiplete agertzen dira. Kasu honetan, ez da hain sinplea molekulan zenbat hidrogeno mota dagoen ondorioztatzea. Hasieran lau seinale direla pentsa dezakegu, eta, ondorioz, lau H mota dugula; baina seinaleak arretaz aztertzen baditugu, argi ikusiko dugu 4.2 ppm-tan azaltzen den seinalea besteak baino konplexuagoa dela. Bikote laukoitz baten antza du, baina konplexuagoa da. Seinalea multiplete bakar bat izateko, azaltzen diren J koplamendu konstanteak beste seinaleetan agertu beharko lirakeke, eta hori ez da gertatzen. Beraz, seguraski ez da seinale bakar bat, gainezarrita agertzen diren bi hidrogenoren seinaleak baizik.

Beste multipleteen azterketak argi erakusten du 3.5 ppm-tan laukoteari dagokion protoiak eta 1.4 ppm-tan bikoteari dagozkion hiru protoiek CH-CH₃ spin-sistema osatzen dutela. Bestalde, 1.2 ppm-tan hirukotearen erantzuleak diren sei protoiak, 4.2 ppm-tan seinaleko protoiekin akoplatuta egon behar dira, nahitaez. Hirukotea emateko argi dago hiru protoietarako seinaleak (metil taldekoak ziurrenik) bi protoiekin akoplatzen direla. Bi protoi horiek baliokideak ez badira, metil taldeko protoi bakoitzarekiko oso antzeko akoplamendu konstantea izan behar dute.

Esandakoa kontuan hartuta, aukerak **3** eta **20** izango lirateke (2.4. irudia). Bi molekula horietan metilen taldeetako bi hidrogenoak ez dira baliokideak. Ez dago protoi horiek erlazionatzen dituen simetria elementurik, eta, ondorioz, diastereotopikoak dira. Etil talde horien spin-sistema mota ABX_3 da. J_{AX} eta J_{BX} oso antzekoak izango direla kontuan hartzen badugu, metil taldeei dagokien hirukotea uler daiteke. Metilen taldeetako protoien seinaleari dagokionez, espero daiteke protoi mota bakoitzak laukote bikoitza ematea, baina hori ez da ikusten dugun patroia. Benetako molekuletan, ABX_3 sistemek analizatzeko zailak diren multipleteak sortu ohi dituzte. Askotan, J_{AB} bi aldiz J_{AX} da, eta tontor asko gainezartzen dira, zeinek multipletearen itxura igartzea zailtzen baitute. Protoi diastereotopikoen lerrakuntza kimikoa oso antzekoa denean, patroia bikoteen laukote batekin nahas daiteke, F espektroan gertatzen dena, hain zuzen ere.

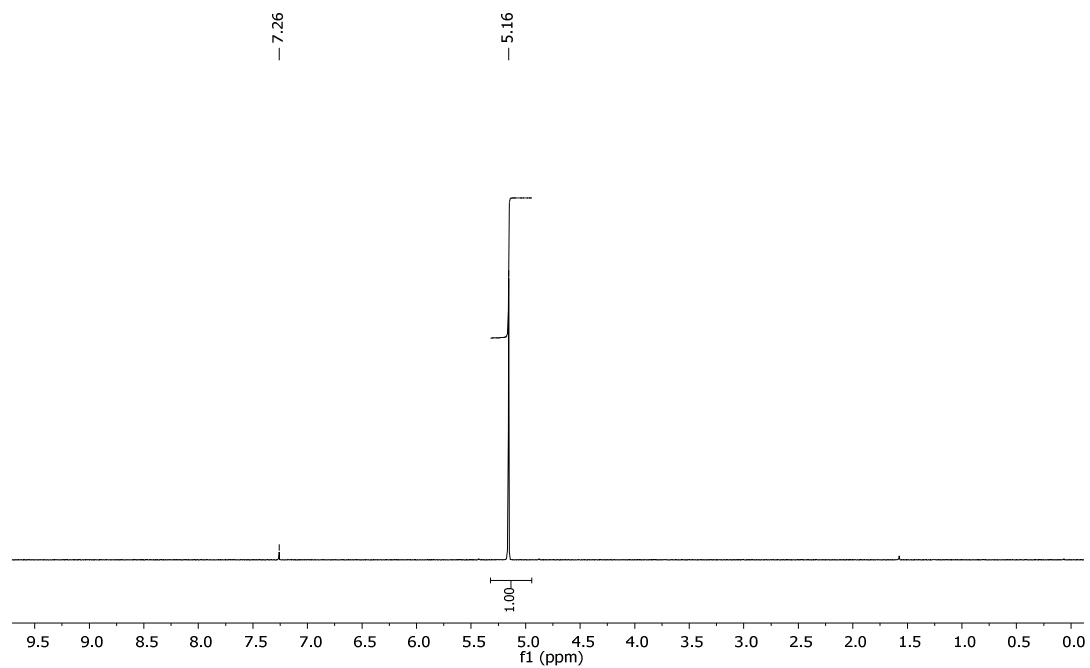


2.4. irudia. 3 eta 20 Diesterren hidrogeno mota eta metilen taldeetako hidrogenoen seinalea F espektroan.

3 eta **20** esterren artean hautatzeko, lerrakuntza kimikoari begiratu besterik ez dugu. Lehen aipatu dugun moduan, etil taldeko protoi metilenikoen seinalea 4 ppm inguruan agertzen da F espektroan. Lerrakuntza kimiko hori erraz azal daiteke COOEt unitatea agertzen bada molekulan. Aldiz, EtCOO unitatean protoi metilenikoen lerrakuntza kimikoa baxuagoa izango litzateke, metilen taldea karbonilo baten karbonoari lotuta dagoelako. Izan ere, kasu horretan seinalea 2 ppm inguruan agertuko litzateke.¹ Horrez gain, CH unitatearen lerrakuntza kimikoa nahiko altua da (3.5 ppm) F espektroan, eta balio hori ulergarria da bi esterren karbonil taldeen eragina kontuan hartzen badugu. **20**ren kasuan, CH unitatearen lerrakuntza kimikoa askoz altuagoa izango litzateke (~ 7.8 ppm) bi ester talderen oxigenoei lotuta legokeelako. Beraz, F espektroa **dietil 2-metilmalonatoari (3)** dagokio.

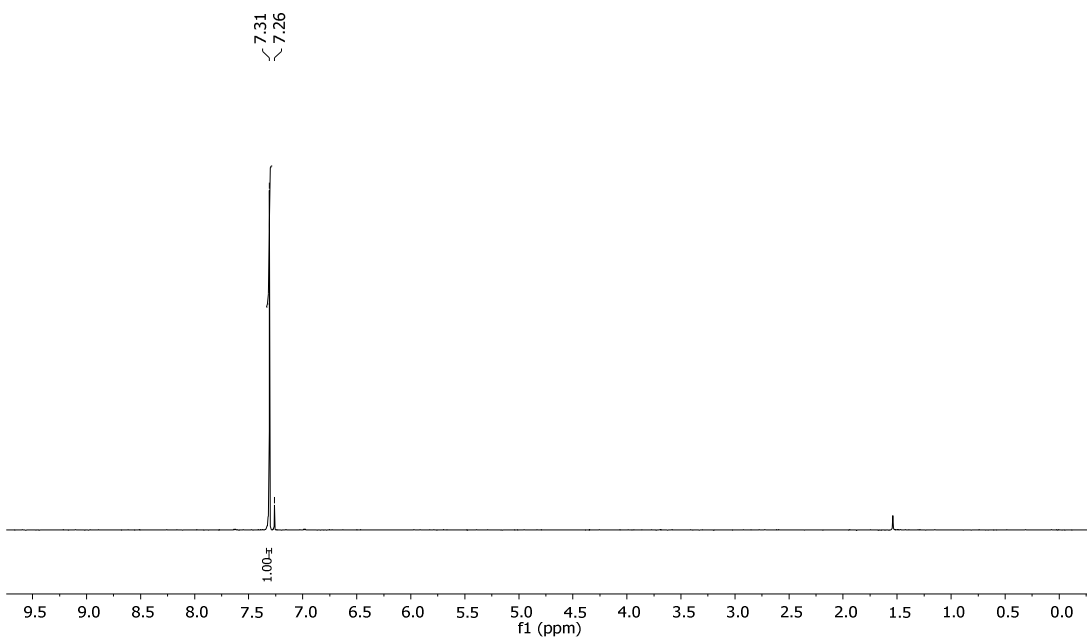
Espektroa

A: 1,3,5-trioxanoa (8)



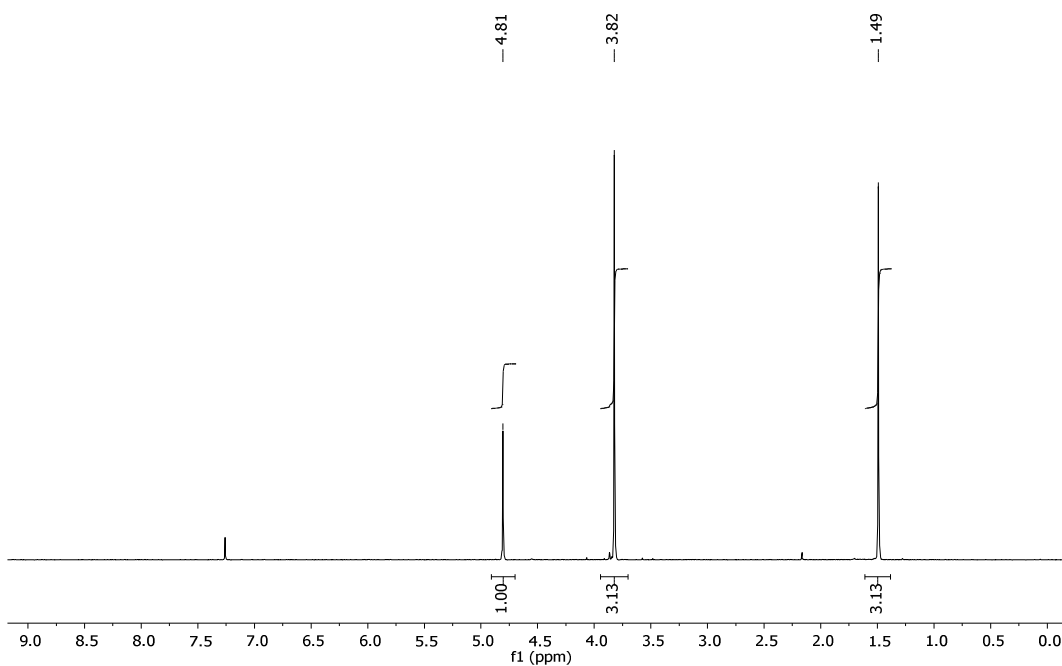
Espektroa

B: 3,4 dibromotiofenola (9)

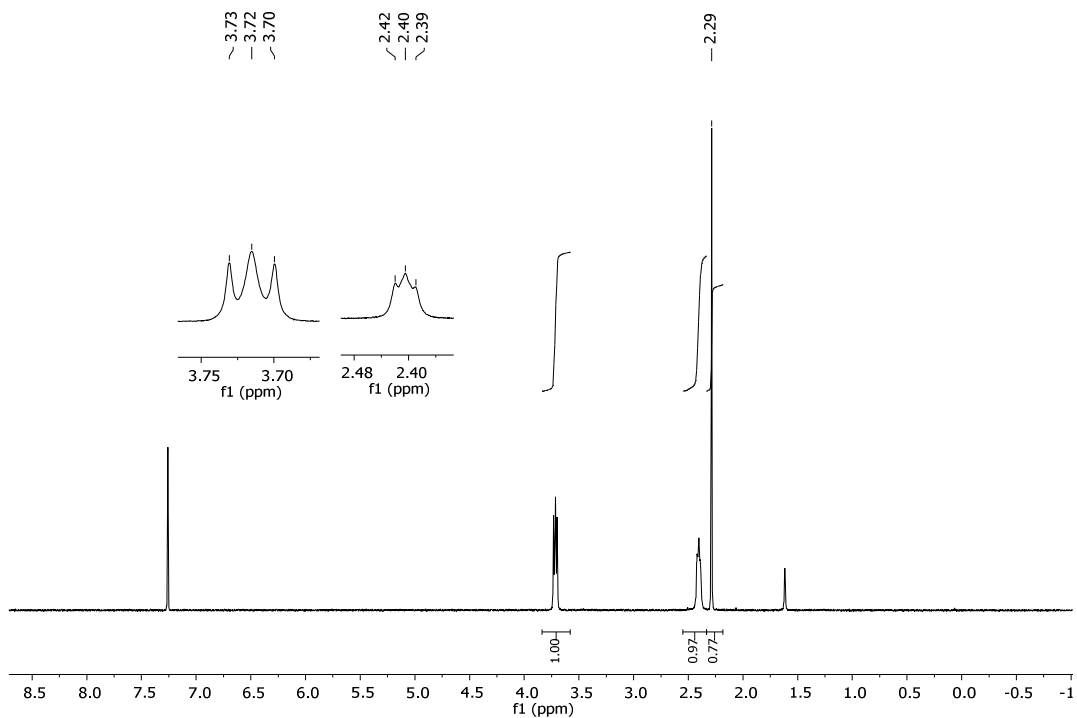


Espektra

D: Dimetil 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4,5-dikarboxilatoa (13)

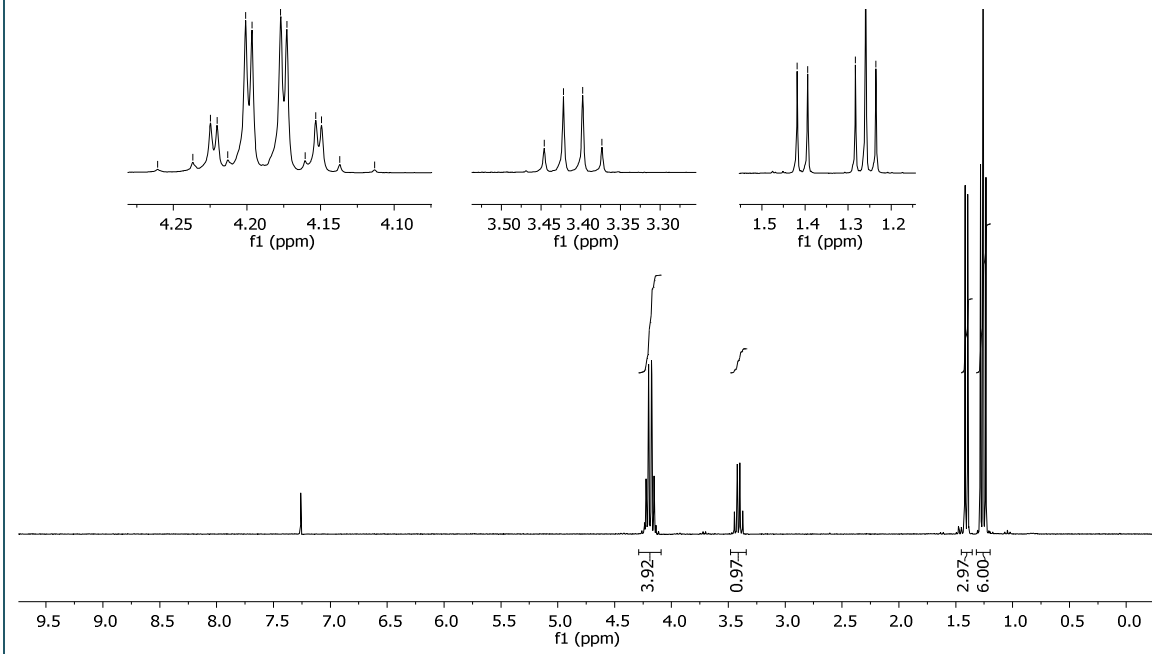


E: N-Metil morfolina (5)



Espektroa

F: Dietil 2-metilmalonatoa (3)



2. ARIKETAREN EBAZPENA

Konposatu baten analisi elementala eta masa molekularra ezagutzen ditugunean lehendabiziko pausoa **formula molekularra** kalkulatzeko izango da. Jarraitu behar ditugun urratsak honako hauek dira:

1. Ehunekoak dagozkien elementuen masa atomikoaz zatitu³ (ohartu %100-era heltzeko oxigenoa falta dela, analisi elementala errekuntz-analisia baita):

$$\text{C: } 15.54 : 12.01 = 1.29$$

$$\text{H: } 1.74 : 1.008 = 1.73$$

$$\text{Br: } 68.92 : 79.90 = 0.86$$

$$\text{O: } 13.80 : 16.00 = 0.86$$

2. Lortutako emaitzak zenbakirik txikienaz zatitu:

$$\text{C: } 1.29 : 0.86 = 1.5$$

$$\text{H: } 1.73 : 0.86 = 2.01$$

$$\text{Br: } 0.86 : 0.86 = 1.0$$

$$\text{O: } 0.86 : 0.86 = 1.0$$

3. Zenbaki osoak ez badira, faktore batez biderkatu zenbaki osoak lortzeko:

$$\text{C: } 1.5 \times 2 = 3$$

$$\text{H: } 2.01 \times 2 \approx 4$$

$$\text{Br: } 1.0 \times 2 = 2$$

$$\text{O: } 1.0 \times 2 = 2$$

4. Formula enpirikoa idazten dugu: $(\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_2)_n$. Konposatuaren masa molekularra formula enpirikoaren masa molekularraz zatituz, n faktorea zehaztuko dugu.

$$n = \frac{231,87}{(3 \times 12.01) + (4 \times 1.008) + (2 \times 79.90) + (2 \times 16.00)} = 1$$

5. n jakinda, formula molekularra idatz dezakegu: $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_2$

Ondoren, konposatuaren **asegabetasun-maila** kalkulatu dugu, egitura zehazteko orduan oso erabilgarria baita. Asegabetasun-mailak adierazten du molekula bati konposatu azikliko ase baten itxura hartzeko zenbat hidrogeno-atomo bikote falta zaizkion (edo hidrogeno molekula). Hau da, asegabetasunak lotura anizkoitzak edo eraztunak izan daitezke. Kalkulatzeko, konposatuaren formula molekularri dagokion baliokide hidrokarbonatu asearekin alderatuko dugu. Konposatua hidrokarburua (C_xH_y) ez bada ere, asegabetasun-maila kalkula daiteke kontuan hartuz heteroatomo arruntenak —halogeno atomoa, oxigeno atomoa, eta nitrogeno atomoa, alegia — hidrogenoaren, CH_2 -ren, eta CH -ren baliokideak direla hurrenez hurren. Konposatuan sufrea edo fosforoa agertzen badira, oxigenoaren ($\text{S} \sim \text{O}$) eta nitrogenoaren ($\text{P} \sim \text{N}$) baliokide bezala hartuko ditugu. Silizioa izatekotan, karbonoaren baliokide gisa hartuko dugu.

Kasu honetan, konposatuaren formula molekularra $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_2$ da. Aipatutakoa aintzakotzat hartuz baliokide hidrokarbonatuaren formula honako hau izango litzake: C_5H_{10} . Hidrokarburu asearen formula molekular orokorra $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ dela jakinda, ikus dezakegu konposatu ezezagunari 2H falta zaizkiola formula hori betetzeko; beraz, molekulan dagoen asegabetasun kopurua 1 da.

³ Kalkulua erraztearren, unitateak arbuiatu dira.

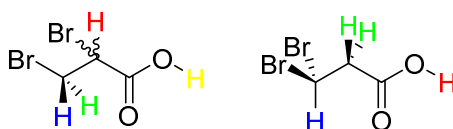
Konposatuaren formula molekularra eta asegabetasunen kopurua jakinda, espektrorak aztertuko ditugu.

¹³C EMN espektrorak hiru seinale agertzen dira, argi utziz molekulan dauden karbonoak ez direla baliokideak (2.1. taula). Hiru karbonoetatik bat kuaternarioa da (DEPT-135ean ez da ageri) eta 173.0 ppm-tan agertzen da. Beraz, molekula azido karboxilikoa edo azido deribatua izango da, eta konposatuaren formula molekularra, asegabetasun-maila (1) eta seinalearen lerrakuntza kimikoa bezalako datuak bat etorriko dira proposamen horrekin. Beste karbonoak karbono alifatikoen eremuan agertzen dira, CH bat 40.4 ppm-tan eta CH₂ bat 29.0 ppm-tan, hain zuzen ere. Lerrakuntza kimikoak nahiko altuak dira karbono alifatikoak izateko, batez ere CH-arena. Karbono honen lerrakuntza kimikoa bi talderen eraginaren ondorioa izango da. Karbono horretan egongo dira bi bromo atomoak edo bromo bat eta karboxilo taldea, hau da, molekula azido 2,3-dibromopropanoikoa edo 3,3-dibromopropanoikoa izango da.

2.1. taula. ¹³C EMN eta DEPT 135 espektroratik eskuratutako informazioa

δ (ppm)	C mota
29.0	CH ₂
40.4	CH
173.4	C

¹H EMN espektrorak 4 seinale agertzen dira; beraz, molekulan dauden lau protoiak ez dira baliokideak. ¹³C EMN-k emandako informazioarekin eta protoien baliokidetasun ezaren datuan oinarrituz, konposatu ezezaguna azido dibromopropanoikoa dela, eta, are gehiago, erregioisomeroa zein den esan dezakegu (2.5. irudia). Baliokideak ez diren 4 hidrogeno dituen isomeroa azido 2,3-dibromopropanoikoa da, metilenoaren bi hidrogenoak diastereotipoak baitira karbono estereogenikoaren ondorioz.



2.5. irudia. Azido dibromopropanoikoaren isomeroen hidrogeno motak

¹H EMN espektrora aztertzen badugu, erraz ikusten da datuak bat datozela proposatutako egiturarekin (2.2. taula). Alde batetik, azido karboxilikoaren protoiaren seinale zabala 9.93 ppm-tan agertzen da. Beste protoiak 3.7-4.5 ppm-tako tartean agertzen dira. Protoi horiek bromo atomoek eta karboxi unitateak desbabestuta daude, metilenoaren hidrogenoa eremu baxuagotan agertzen delarik.

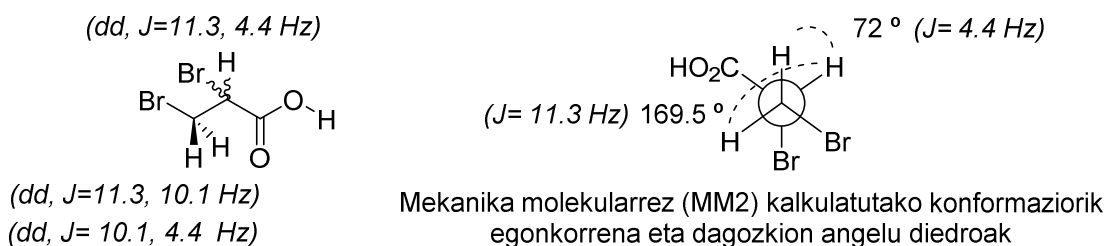
2.2 taula. ¹H EMN espektroraren seinaleen datuak

δ (ppm)	Anizkoiztasuna (J) ^[a]	Integrazioa
3.70	dd (J= 10.3, 4.4 Hz)	1H
3.92	dd (J= 10.1, 11.1 Hz)	1H
4.49	dd (J= 11.3, 4.4 Hz)	1H
9.93	sa	1H

^[a] dd= bikote bikoitza, sa: singlete zabala.

Akoplamentuei dagokienez, spin-sistema alifatikoaren protoi guztiak bikote bikoitza (dd) moduan azaldu dira. Metilenoaren protoiak haien artean akoplatzen dira (²J, J_{gem}) 10 Hz-ko akoplamentu konstante batekin, eta, gainera, metilenoaren protoiarekin (³J, J_{vic}). Honekiko

akoplamendu konstanteak oso desberdinak dira, konformazio bat besteak baino askoz egonkorragoa dela eta metinoaren eta metilenoaren arteko C-C lotura bakunaren inguruko biraketa azkarra ez dela ondorioztatuz (2.6. irudia) . Biraketa azkarra izatekotan, batez besteko akoplamendu bizinaleko konstantea, 7 Hz-koa ohi dena, ikusiko genuke, eta antzekoa izango litzateke bi hidrogeno diastereotopikoen kasuetan. Izan ere, ^1H EMN espektroan horrelakorik behatzen ez denez, pentsa dezakegu metilenoaren C-H bakoitzaren eta metinoaren C-H unitatearen arteko angelu diedroak nahiko desberdinak direla. Ordezkatzaileak txandakatuta daude MM2 motako kalkuluen bitartez kalkulaturako konformaziorik egonkorrean eta angelu diedroak 72° eta 169.5° -koak dira. Angelu horiek bat datoz espektroan behatutako akoplamendu konstanteekin ($J= 4.4$ Hz eta 11.1 Hz).⁴



2.6. irudia. Azido 2,3-dibromopropanoikoaren ^1H EMN espektroko seinaleen esleipena eta kalkulaturako tortsio-angeluak

⁴ Angelu diedro eta J_{vic} -aren erlazioa ulertzeko, erabili Karplus korrelazioa. Zehaztasun gehiagorako, ikus 2. erreferentzia.

3. ARIKETAREN EBAZPENA

Konposatuaren masa ezagutzen dugunean, formula molekularra kalkula daiteke, baldin eta molekulan dauden C, H, O edo N ez diren elementuak ezagutzen baditugu. Konposatuan ez badago horrelakorik (C/H/O/N ez direnak), edo heteroatomo horiek zein diren eta zenbat dauden badakigu, formula molekularra 13-ren erregela erabiliz kalkula dezakegu.

13-aren erregela erabili ahal izateko, lehen pausoa da masa molekularra zati hamahiru egitea. Eragiketa matematiko hori eginda, hidrokarburo bati dagokion lehendabiziko formula molekularra ondoriozta daiteke: $C_{\text{zatiidura}}H_{(\text{zatiidura}+\text{hondarra})}$. Adibidez, kasu honetan, masa-espektrotik masa molekularra 100 g/mol dela jakinda (M^+ -aren m/z: 100):

$$100/13=7 \quad \text{Hondarra: } 9 \quad \rightarrow C_7H_{16}$$

Pisu molekularra bikoitia bada, pentsa dezakegu ez dagoela nitrogenorik, edo nitrogeno atomoen kopurua bikoitia dela. Eskuratu dugun hidrokarburoaren formularen heteroatomoak sartzen hasiko gara, ea formula logikoak eskuratzen ditugun. Oxigeno bat sartzen badugu, formulatik CH_4 kendu beharko dugu. Nitrogeno bat jartzeko, aldiz, CH_2 bat kenduko dugu. Hori aplikatzen badugu, lehen lortutako formularen honako aukera hauek lortuko ditugu: $C_6H_{12}O$, $C_5H_8O_2$, $C_5H_{12}N_2$... Aztertu behar dugun molekularren formula zein den jakiteko, teknika espektroskopikoak erabili behar dira. ^{13}C EMN espektrotik eta 1H EMN espektrotik baliokideak ez diren 5 karbono eta 6 hidrogeno mota beha daitezke, hurrenez hurren. Beraz, konposatuaren formula $C_5H_8O_2$ dela eta konposatuak bi asegabetasun dituela (gogoratu aurreko ariketa) suposa dezakegu, eta susmo hori ^{13}C EMN espektroan behatutako karbono olefiniko (100-140 ppm-tako tartean) eta karboniliko/karboxilikoarekin (≈ 175 ppm-tan) indartzen da.

Aipatu dugunez, ^{13}C EMN espektroan bost karbono ez-baliokide agertzen dira (2.3. taula). DEPT 135 esperimentuari esker, badakigu 28.5, 33.3 eta 116 ppm-tan seinaleak karbono metilenikoei dagozkiela. 136.8 eta 179.6 ppm-tan karbonoak, aldiz, karbono tertziarioa eta karbono kuarternarioa dira, hurrenez hurren. Seinaleen lerrakuntza kimikoari erreparatuz, eremu alifatikoan agertzen diren karbonoak apur bat desbabestuta daude. Beraz, desbabesten duen funtzio talde bati lotuta egon behar dira, adibidez, eraztun aromatiko bati, $C=C$ lotura bikoitz bati edo karbonil talde ($C=O$) bati. Ideia horrek indarra hartzen du gainerako seinaleak aztertzean. Izan ere, bi karbono alkeniko agertzen dira (100-140 ppm tartean) eta ~ 175 ppm-tan karbono kuarternarioa; azido, ester, amida edo anhidrido baten karbono karboxilikoa izan daitekeena. Beraz, karboxiloa eta lotura bikoitza dira lehen auresandako molekularren asegabetasunak.

2.3. taula. ^{13}C EMN espektroaren seinaleen datuak

δ (ppm)	C mota
28.5	CH_2
33.3	CH_2
115.7	CH_2
136.3	$CH^{[a]}$
176.6	C

^[a] DEPT-135 esperimentuak ez digu argitzen CH ala CH_3 izan behar den, baina δ ikusita ezina CH_3 izatea.

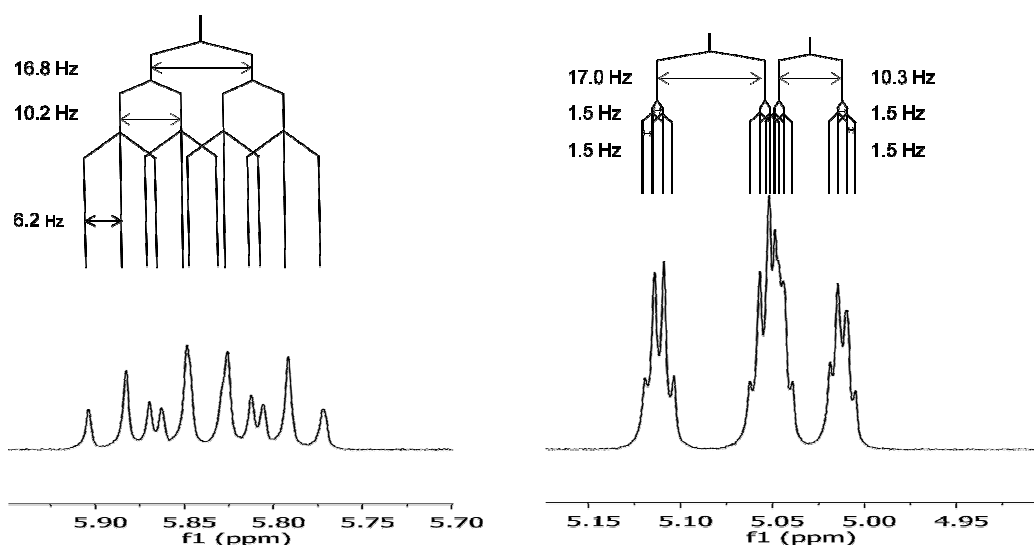
Bestalde, 1H EMN espektroan sei seinale beha daitezke (2.4. taula). Hasteko, bi multiplete konplexu ematen dituzten lau protoi agertzen dira 2.30-2.50 tartean. Lerrakuntza kimikoa eta EMN-tik lortutako informazioa kontuan hartuz, proposa dezakegu molekularren $C=C$ lotura bikoitzari eta $C=O$ karbonil taldeari lotuta dauden bi metileno alifatikoren protoiak direla. 5-6 ppm tartean protoi alkenikoen seinaleak agertzen dira (2.7. irudia). 5.87 ppm seinalean 16.8,

10.2 eta 6.3 Hz-ko J-k agertzen dira, beraz, ziurta daiteke alkenoaren CH-ren protoia dela. Protoi horrek beste protoi alkenikoekiko *trans* eta *zis* akoplamenduak erakusten ditu eta, gainera, CH₂ unitate batekiko $^3J_{vic} = 6.3$ Hz. Beste protoi alkenikoen seinaleak aztertzea konplexuagoa da gainezarrita agertzen direlako. Begibistaz, bi laukote bikoitza gainezarrita direla pentsa liteke, baina jakin badakigu ez dagoela inolako metilorik laukoteak sorrarazteko. Beraz, aipaturiko seinaleen anizkoitasuna uler daiteke akoplamendu konstante geminalak ($^2J_{gem}$) eta akoplamentu konstante alikikoak, 1-2 Hz-ko J-k izan ohi direnak, kontuan hartuz. Metilen unitate alkenikoaren (=CH₂) protoien arteko J-a eta ondoko metilen unitate alifatikoaren hidrogenoekiko J ($^4J_{all}$) antzekoak badira, zenbait tontor gainezarriko dira eta itxurazko laukoteak agertuko dira. Beste alde batetik, oso zabala den seinale bat 11 ppm-tan agertzen da, azido karboxiliko baten protoi azidoarekin bat datorrena.

2.4. taula. ¹H EMN espektroko seinaleen datuak

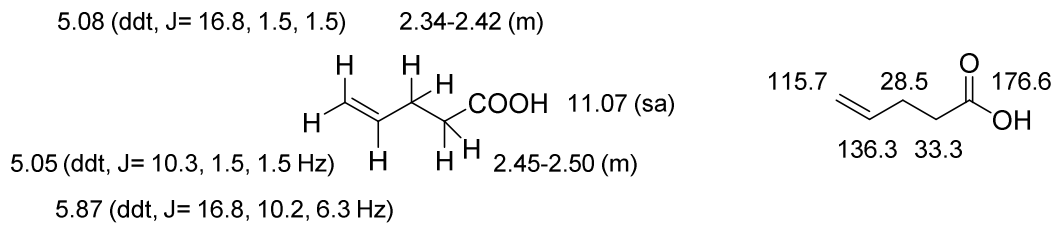
δ (ppm)	Anizkoiztasuna (J) ^[1]	Integrazioa
2.34-2.42	m	2H
2.45-2.50	m	2H
5.05	ddt (J= 10.3, 1.5, 1.5 Hz)	1H
5.08	ddt (J= 16.8, 1.5, 1.5 Hz)	1H
5.87	ddt (J= 16.8, 10.2, 6.3 Hz)	1H
11.07	sa	1H

^[1] ddt= hirukotearen bikote bikoitza, m= multipletea, sa: singlete zabala



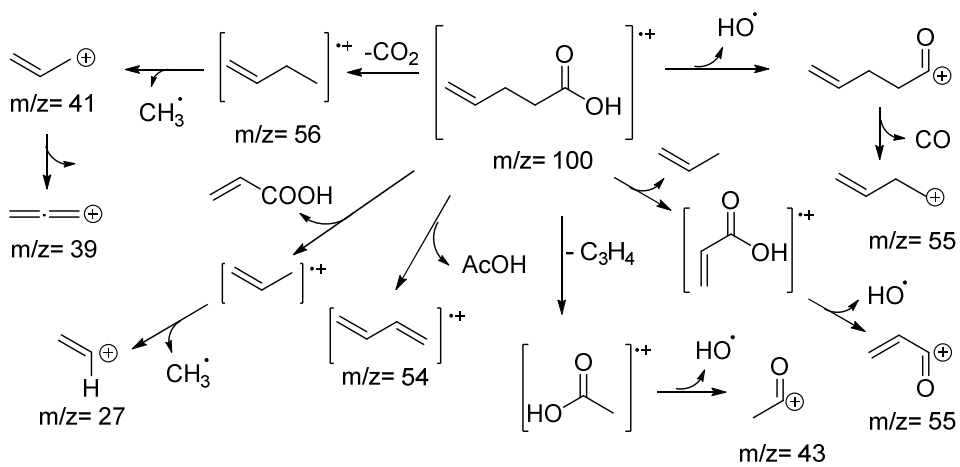
2.7. irudia. ¹H EMN-an agertzen diren hainbat multipleteren zuhaitz-diagramak

Datu guztiak kontuan hartuz, 3. ariketaren konposatua azido 4-pentenoikoa dela ziurta dezakegu (2.8. irudia). Esleipena egiteko orduan, kontuan hartu da karboxi (COOH) unitatearen alboan dagoen protoi metilenikoen lerrakuntza kimikoa C=C alboan dagoen protoi metilenoena baino apur bat altuagoa izango dela.¹



2.8. irudia. 3. ariketari dagokion egitura eta EMN seinaleen esleipena

Bukatzeko, masa-espektroan agertzen diren zatikien m/z-k eta ugaritasun erlatiboak egiaztatzen dute proposatutako egitura (2.9. irudia).



2.9. irudia. Azido 4-pentenoikoaren masa-espektroko tontorrei dagozkien zatiki batzuen egitura

4. ARIKETAREN EBAZPENA

Hasteko, formula molekularra kalkula dezakegu konposatuaren masa zehatza erabiliz.⁵ Masa horretara gehien hurbiltzen den formula $C_{10}H_{16}O_4$ da. Beraz, hiru asegabetasun dituen konposatu oxigenatua da.

Infragorrian banda bat 1753 cm^{-1} -ean eta beste bat 1650 cm^{-1} -ean agertzen dira, C=C lotura bikoitzaren eta ester baten C=O loturaren tentsioak izan daitezkeenak, hurrenez hurren. Honez gain, C-H loturen tentsioen eremuan ($2850\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$) C-hidrogeno alifatikoen tentsioak ($\nu_{C_{sp^3-H}}$, 2984 cm^{-1}) eta C-hidrogeno alkenikoenak ($\nu_{C_{sp^2-H}}$, 3088 cm^{-1}) agertzen dira.

^{13}C EMN espektroan zazpi karbono mota agertzen dira; beraz, molekula simetrikoa da hein batean behintzat. **DEPT 135 esperimentuari** esker badakigu karbono horietatik bat karbono kuartenarioa dela eta 3 karbono metilenikoa (2.5. taula). Karbono kuartenarioaren lerrakuntza kimikoa ikusita, azido deribatu baten karbono karboxilikoa dela pentsa dezakegu, infragorriak iradokitzen digun moduan. Bestalde, 113.9 ppm -tan agertzen den CH_2 unitatea muturreko alkeno batena da, eta 117.5 ppm -tan karbonoa da beste karbono alkenikoa. Gainerako karbonoak karbono alifatikoen eremuan kokatuta daude. Hala ere, karbono batzuen lerrakuntza kimiko altua ikusita (61.4 , 51.6 , 32.7 ppm), desbabesten duen talde edota atomo bati lotuta daudela ondoriozta daiteke. Esate baterako, molekulan dauden oxigenoa, karbonil taldea edo C=C lotura bikoitza.

2.5. taula. ^{13}C EMN eta DEPT-135 espektroetatik eskuratutako datuak

δ (ppm)	C mota
13.9	CH/CH ₃
32.7	CH ₂
51.6	CH/CH ₃
61.4	CH ₂
113.9	CH ₂
117.5	CH
168.9	C

1H EMN espektroak itxuraz sei seinale ditu, baina hobeto aztertzen baditugu, erraz konturatuko gara 5 ppm inguruan bi protoi alkenikoren seinaleak gainezarrira agertzen direla (2.5. taula). Bi spin-sistema daudela ematen du nonbait. Alde batetik, 1.3 ppm -tan agertzen diren bi metil talde baliokideak ($6H$, t) 4.1 ppm -tan agertzen diren lau protoiekin akoplatzen dira. Lerrakuntza kimikoak eta anizkoiztasunak kontuan harturik, bi $COOCH_2CH_3$ unitate daudela pentsa dezakegu. Gainera, azidoaren deribatu bat izan dezakegula ikusi dugu ^{13}C -EMN-an, eta EM espektroan M-45 (alfa-apurketa bati egokituko litzaiokeen M-OEt) argi ikus daiteke $m/z=155$ -ean. Are gehiago, ondorengo deskarbonilazioari (M-OEt-CO) dagokion $m/z=127$ oinarritzko tontorra da.

Hidrogeno metilenikoen seinalea 4.1 ppm -tan ez da laukote garbia. Baliteke, beraz, hidrogeno horien baliokidetasuna hausten duen elementuren bat molekulan izatea. 2.6 taulan

⁵ Dakigunez, erresoluzio altuko masa zehatz bati formula molekular bakar bat edo gutxi batzuk egokitu dakizkiok. Oro har, bereizmen handiko masa-espektroa egiten dugunean, tresnaren software-ak berak neurtutako masa zehatzean oinarritutako formula batzuk proposatuko dizkigu, baita formula bakoitzaren errorea ere. Dena den, hainbat programa aske (freeware) aurki daitezke Interneten, pisu molekular zehatzetik hasita formula molekularra kalkulatzeko. Adibidez: (a) http://www.chemcalc.org/mf_finder/mfFinder_em_new; (b) <http://www.mmass.org/features/lowmass.php>

adierazi diren anizkoiztasunak itxurazkoak dira zenbait kasutan (erraz antzematen da J koplamendu konstanteen balioa konparatzean), baina egitura igartzeko nahikoak.

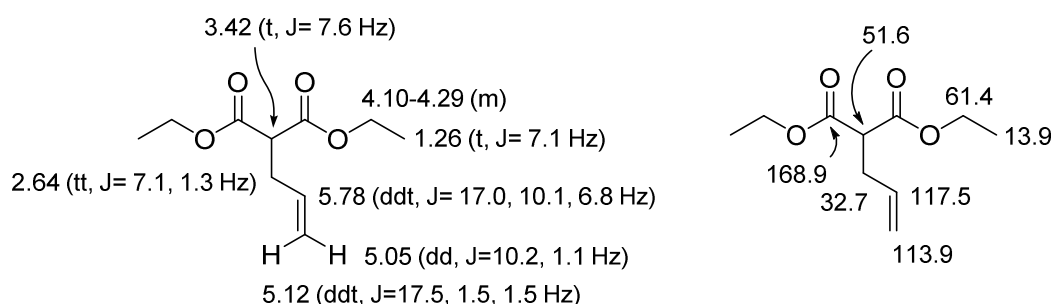
Bestalde, C=C lotura bikoitza agertzen den spin-sistema ondo zehaztu daiteke akoplamendu konstanteak aztertuz. Protoi alkenikoak haien artean akoplatzen dira J_{trans} 17.0 Hz, J_{cis} 10.2 Hz eta J_{gem} 1.5 Hz-koak direlarik. Are gehiago, =CH unitate alkenikoa baliokideak diren bi hidrogeno alifatikorekin ere akoplatzen da, akoplamendu konstantea biraketa askea duen kate alkiliko baten ohiko $^3J_{\text{vic}}$ izanik (7 Hz). Hidrogeno horiek 2.64 ppm-tan agertzen dira hirukote hirukoitzaren anizkoiztasunarekin ($J= 7.1, 1.3$ Hz). Multiplete honen itxura uler daiteke lehen aipaturiko H alkenikoarekin eta 3.5 ppm-tan hirukotea ematen duen hidrogenoarekin ia parekoak diren J_{vic} -en bitartez akoplatzen bada; eta horrez gain, baita =CH₂ unitateko protoi alkenikoekin antzekoak diren konstante alilikoen bitartez ere. Protoi alkeniko horietako bakar baten seinaleak dauka erresoluzio nahikoa agertzen diren hiru akoplamendu konstanteak kalkulatu ahal izateko; 5.12 ppm-tan seinaleak hain zuzen ere. Lerrakuntza kimikoari dagokionez, protoi alkeniko guztiak 5.0-5.8 ppm tartean agertzen dira. CH₂ unitate metilenikoaren lerrakuntza kimikoa (2.64 ppm) bat dator C=C lotura bikoitz bati lotutako talde alkiliko baten lerrakuntza kimikoarekin. Bukatzeko, bi ester taldeen arteko metinoaren (CH) protoia nahiko desbabestuta agertzen da, 3.42 ppm-tan, hain zuzen ere.

2.6. taula. ¹H EMN espektroaren seinaleen datuak

δ (ppm)	Anizkoiztasuna (J) ^[1]	Integrazioa
1.26	t (J= 7.1 Hz)	6H
2.64	tt (J= 7.1, 1.3 Hz)	2H
3.42	t (J= 7.6 Hz)	1H
4.10-4.29	m	4H
5.05	dd (J=10.2, 1.1 Hz)	1H
5.12	ddt (J=17.5, 1.5, 1.5 Hz)	1H
5.78	ddt (J= 17.0, 10.1, 6.8 Hz)	1H

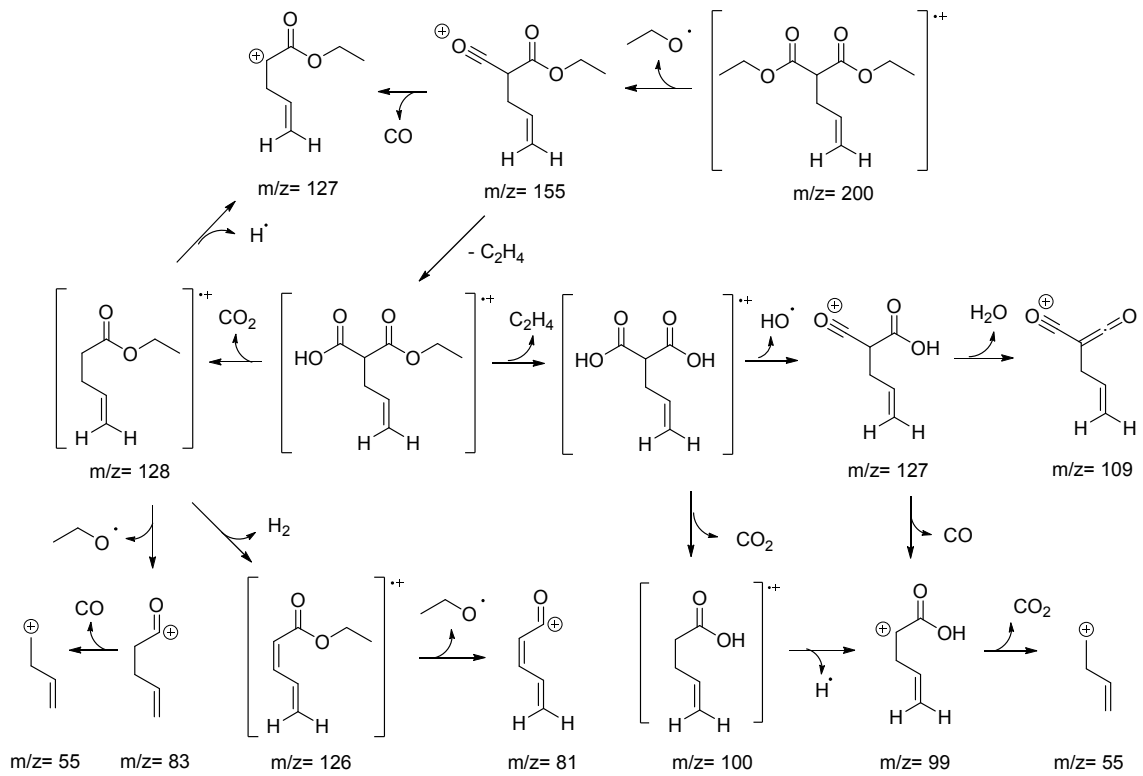
^[1] dd= bikote bikoitza, ddt: hirukotearen bikote bikoitza, dq= laukote bikoitza, m= multipletea, t= hirukotea, tt= hirukote hiirukoitza

Datu hauekin proposa daiteke konposatua dietil alilmalonatoa dela (2.10. irudia).



2.10. irudia. 4. ariketaren egitura eta EMN esperimentuen seinaleen esleipena

Bereizmen baxuko masa-espektroan beha daitezkeen tontor nagusiek egiaztatzen dute proposamena. McLafferty berrantolaketa (eteno molekula neutroaren galera), deskarboxilazio, deskarbonilazio, deshidratazio eta alfa-apurketen bitartez sortuak dira zatiki gehienak, 2.11. irudian azaltzen den moduan.



2.11. irudia. Dietil ailmalonatoaren masa espektroko tontorrei dagozkien zatiki batzuen egitura

5. ARIKETAREN EBAZPENA

Hasteko, konposatuaren masa jakinda, lagungarria izan daiteke 13-ko erregelaren bitartez izan litezkeen formula molekularrak kalkulatzeko. Pisua bikoitia denez, badakigu ez dagoela nitrogenorik edo nitrogenoen kopurua bikoitia dela. Beraz, aukera batzuk honako hauek izan daitezke: $C_{12}H_{14}$, $C_{11}H_{10}O$, $C_{10}H_6O_2$, $C_9H_2O_3$, $C_{10}H_{10}N_2$, $C_9H_6N_2O$, $C_8H_6N_4$... Dena den, molekulan C, H, O edo N ez diren elementuak daudenentz ez badakigu, formula horiek kontu handiz hartuko ditugu, formula molekular oker batek lana izugarri zaildu baitezake. Gainera, konposatuaren egitura esleitzeko, nahikoa izaten da espektroetatik eskuratutako informazioa sarritan.

Infragorrian 3300 cm^{-1} inguruan bi banda agertzen dira. Zonalde horretan, muturreko alkinoen $\equiv\text{C-H}$ loturen ($\nu_{\text{Csp-H}}$) eta X-H motako loturen tentsioak agertzen dira. Lotura hirukoitzaren tentsio-banda ez da behatzen; beraz, pentsa dezakegu amina primarioa dugula edo maiztasun desberdinekin bibratzen ari diren OH edota NH taldeak. Tontor horiez gain, C-H alifatikoen ($\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$) eta CH aromatikoaren edo alkenikoaren tentsioak ($\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) ematen dituzten bandak ditugu 2968 cm^{-1} -ean eta 3047 cm^{-1} -ean, hurrenez hurren. Bestalde, 1582 cm^{-1} -eko eta 1460 cm^{-1} -eko bandak konposatu aromatikoaren C=C loturen presentziaren seinale izan daitezke, hezurdura aromatikoaren tentsioak, hain zuzen.

^{13}C EMN espektroak argi erakusten digu molekularak sei karbono ez-baliokide dituela (2.7 taula). Karbono guztiak aromatikoak dira (oso zaila alkenikoak izatea, asegabetasun-maila eta ^1H -EMN espektroko seinaleen δ -k aztertzen baditugu), hiru kuartenarioak izanik (DEPT-135). Karbono kuartenario horien artean batek lerrakuntza kimiko bereziki altua du (144.6 ppm), ziur asko heteroatomo baten eraginpean desbabesturik. Kontuan izanda oxigenoari lotutako karbono aromatikoaren lerrakuntza kimikoa altuagoa izan ohi dela ($150\text{-}160\text{ ppm}$), seguruena karbono hori nitrogeno bati lotuta egongo da. Hori kontuan izanda, pentsa dezakegu molekularren formula molekularra $C_{10}H_{10}N_2$ izan daitekeela. Sei karbono ez-baliokide izateko, molekula simetrikoa izan behar da. ^1H EMN-a aztertuz, datu gehiago eskuratuko ditugu.

2.7. taula. ^{13}C -EMN eta DEPT-135 espektroetatik lortutako datuak

δ (ppm)	C mota
111.6	CH
117.2	C
119.8	CH
126.3	CH
137.1	C
144.6	C

^1H EMN espektroan hiru seinale agertzen dira (2.8. taula). Alde batetik, 4.5 ppm -tan bi protoirentzakoa den singlete zabala dago. Itxura eta lerrakuntza kimikoa kontuan hartuta, pentsa daiteke nahiko eremu baxuan agertzen diren amina baten NH-ren edo alkoholen OH-ren erresonantziak direla. Bestalde, aromatikoaren eremuan, guztira hiru protoien integrazioa duten hiru multiplete agertzen dira. Multipleteak aztertuz, hiru protoiak haien artean akoplatuta daudela ondoriozta daiteke (ABC edo AMX sistema osatuz), akoplamendu konstanteak 8.1 , 6.8 eta 1.6 izanik. COSY esperimenduak ere egiaztatzen du spin-sistema. 6.8 Hz -ko konstanteak baliozko informazioa ematen digu bentzenoan edo arenoetan horrelako akoplamendu konstanterik agertzen ez delako. 6.8 Hz -ko J-k sei katebegietako heteroziklo aromatiko batzuetan ager daitezke, hala nola piridinetan, pirimidinetan, piridazinetan... zenbait heteroziklo

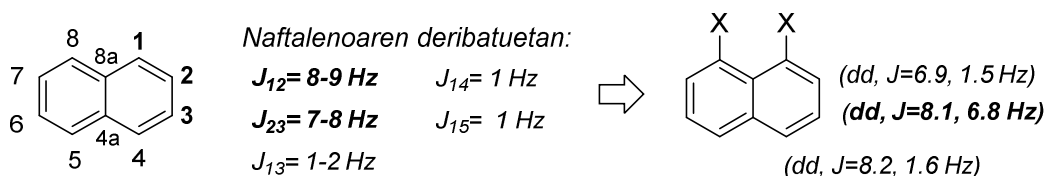
kondentsatutan eta naftalenoan. Hidrogeno aromatikoaren lerrakuntza kimikoa ez da bereziki altua; hortaz, lehen aipaturiko heterozikloaren aukerak ez dirudi oso logikoa.

2.8. taula. ¹H EMN espektroaren seinaleen datuak

δ (ppm)	Anizkoiztasuna (J) ^[1]	Integrazioa
4.49	sa	2H
6.60	dd (J=6.9, 1.5 Hz)	1H
7.17	dd (J=8.1, 6.8 Hz)	1H
7.21	dd (J=8.2, 1.6 Hz)	1H

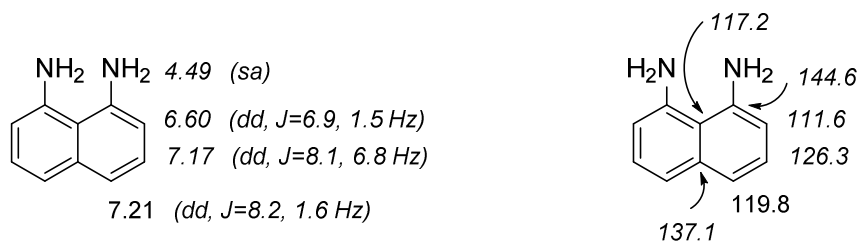
^[1] sa: singlete zabala, dd= bikote bikoitza.

Espektroetan agertutako informazioa eta balizko formula kontuan hartuz, pentsa dezakegu konposatua naftaleno diordezkatua dela, ordezkatzailak amino taldeak izanik. Diaminonaftaleno simetrikoak edukiko lituzke akoplatzen diren hiru hidrogeno aromatikoa eta sei karbono ez-baliokide. ~8 eta 7 Hz-ko akoplamendu konstanteak agertzeko, konposatua 1,8-diaminonaftalenoa izan behar da (2.12. irudia). ¹³C-EMN espektroan behatutako simetria erabakiorra da 1,5-diaminonaftalenoa baztertu ahal izateko. Izan ere, ¹H-EMN espektroko seinale kopurua, anizkoiztasuna eta lerrakuntza kimikoak ia parekoak diren arren, 1,5-diaminonaftalenoaren ¹³C-EMN espektroan 5 karbono mota baino ez genituzke aurkituko, 4a eta 8a karbono kuaternarioak baliokideak izango bailirateke.



2.12. irudia. Naftalenoaren akoplamendu konstanteak

HSQC esperimentuaren bitartez karbono tertziarioen seinaleak ziurtasun osoz esleitu ditzakegu. Karbono kuaternarioetan, nitrogenoari lotutakoak izango du lerrakuntza kimikoa altuena. Amino taldeak eragingo du berarekiko *orto*-posizioan dagoen karbonoaren lerrakuntza kimikoaren jaitsiera; beraz, karbono 2-ren eta 7-ren lerrakuntza kimikoa (δ) baxuena izango da (2.13. irudia). Azkenik, 4a eta 8a karbono kuaternarioen artean berezi eta esleitu ahal izateko, HMBC bezalako esperimenturik ezean, tauletara¹ jo beharko genuke.



2.13. irudia. 1,8-Diaminonaftalenoaren EMN espektroetako seinaleen esleipena

6. ARIKETAREN EBAZPENEA

Masa-espektroan agertzen den ioi molekularren masa jakinda, aurreko ariketetan egin dugun moduan, formula molekularra kalkulatu saia gaitzke. Dena den, lehenago aipatu dugunez, formula molekular zuzena aurkitzea zaila izan daiteke ez badakigu zein heteroatomo dagoen gure molekulan. Halaber, askotan ez daukagu masa zehatza, edo ez gaude ziur masa-espektroan ioi molekularra agertu den ala ez. Horrelako kasuetan, espektroak aztertuz soilik lortu behar dugu molekularren egitura. Hasieran lana ezinezkoa dela ematen duen arren, praktika apur batekin, espektroak ondo aztertuz molekularren egitura igarri ahal izango dugu. 6. ariketaren molekula, adibidez, oso sinplea da, eta erraz proposa daiteke konposatuaren formula izan barik.

Hasteko, **infragorrien espektroan** 3335 cm^{-1} -ean agertzen den banda zabalak iradokitzen digu molekulan OH talde bat dagoela ($\nu_{\text{O-H}}$). Bestalde, alkenoen CH loturaren eta lotura bikoitzaren tentsio-bibraioak ($\nu_{\text{C}_{\text{sp}^2\text{-H}}$ eta $\nu_{\text{C=C}}$, 3093 , 3078 eta 1662 cm^{-1} -ean, hurrenez hurren) ere argi ikusten direnez gero, printzipioz, molekulan C=C lotura bikoitz bat edo hondar olefinikoa dagoela ondoriozta dezakegu.

^{13}C EMN espektroak egiaztatzen du alkenoaren presentzia, 109.7 eta 144.9 ppm-tan bi karbono agertzen direlako (2.9. taula). DEPT-135 esperimenduak erakusten du alkenoa 1,1-diordezkatua dela, aipaturiko karbonoetatik bat metilenikoa eta bestea kuarternarioa baitira. Bestalde, zonalde alifatikoan bi karbonoren seinaleak daude. Horietako bat, karbono metileniko bati dagokiona, oso desbabestuta dago (66.8 ppm-tan). Lerrakuntza hori ulergarria izan daiteke karbono hori balizko OH taldeak eta alkenoak eraginda badago. 19.1 ppm-tan agertzen den seinalea, seguruenik, metil talde baten karbonoari egokitu behar zaio. Beraz, oraingoz ditugun zatiak honako hauek dira: $\text{CH}_2=\text{C}$, CH_2OH eta CH_3 . Masa-espektrotik $m/z = 72$ tontorra ioi molekularren baldin bada, formula molekularra osatzeko behar diren atomo guztiak izango genituzke ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$); eta hiru unitateak lotzen saiatuz gero, erraz antzemango genuke gure molekula 2-metil-2-propenola dela.

2.9. taula. Molekulan dauden karbono motei buruzko datuak

δ (ppm)	C mota
144.9	C
109.7	CH_2
66.8	CH_2
19.1	CH/CH_3

^1H EMN espektroak ordura arte lorturikoa egiaztatzen du. Espektroan bost seinale daude (2.10. taula). Alde batetik, 1.6 ppm-tan protoi baten singlete zabala agertzen da, alkoholaren protoiari egokituko litzaiokeena. 1.75 ppm-tan oso J txikiak dituen multiplete bat agertzen da, integrala hiru izanik. Seinalearen anizkoiztasuna eta integrazioa akoplamendu alilikoa erakusten duen metil talde baten ondorioak dira; ziur asko ^{13}C -EMN espektroan 19.1 ppm-tan erresonantzia agerian duen karbonoari dagokiona. Oraindik zonalde alifatikoan baino askoz desbabestuago, 4.0 ppm-tan hain zuzen, bi protoirentzakoa den singlete bat agertzen da. Honelako lerrakuntza kimikoetan agertu ohi dira esterren O-CH_2 taldeetako protoiak, eraztun aromatikoen O-CH_3 taldeetakoak edo alkohol bentzilikoaren metilen taldekoak (Ar-CH_2). Gure kasuan, desbabespina eragin dezaketan C=C eta OH taldeen eraginpean egon beharko da metilenoa.

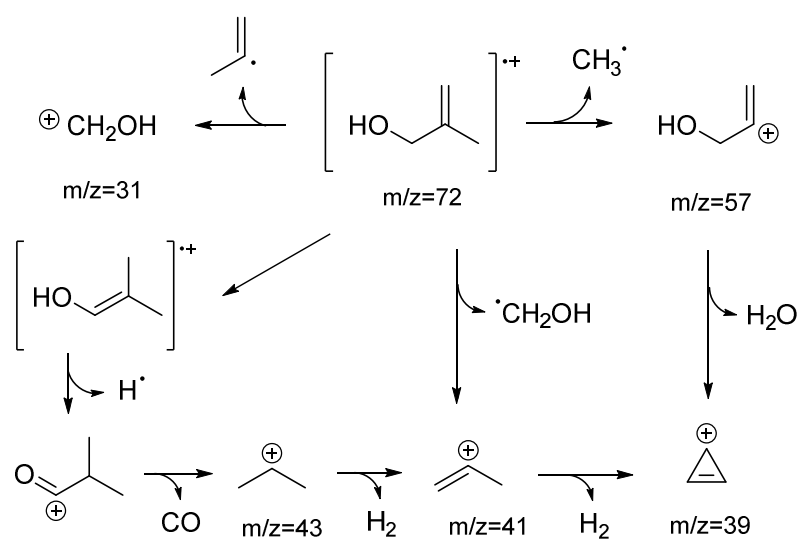
Bukatzeko, 4.5-5.0 ppm bitartean bi multiplete agertzen dira. Nahiz eta lerrakuntza kimikoa oso altua izan ez, argi dago horiek protoi alkenikoak direla (IG eta ^{13}C -EMN froga erabakiorrak izan dira). Multipleteen bereizmena ez da nahikoa agertzen diren J-k zehaztasunez neurtzeko. Dena den, espero litezkeen seinaleen itxura (integrazioa, anizkoiztasuna) logikoa dute. Batetik, agertu behar diren J geminala eta J alilikoak txikiak direlako, eta, bestetik, J alilikoaren bitartez protoi metilikoekin edota metilenikoekin akoplatuta baitira. Beraz, tontor anitzeko seinaleak espero dira.

2.10. taula. ^1H EMN espektroaren seinaleen datuak

δ (ppm)	Anizkoiztasuna (J) ^[1]	Integrazioa
1.62	sa	1H
1.73-1.77	m	3H
4.02	s	2H
4.85-4.87	m	1H
4.96-4.98	m	1H

^[1] sa: singlete zabala, s: singletea, m= multipletea

Masa-espektroan beha daitezke alkohol alifatikoen ohiko alfa-apurketa eta hidroximetil (CH_2OH) erradikalaren galera. Beste apurketa batzuen artean, deskarbonilazio, deshidratazio eta deshidrogenazioei dagozkien zatikiak ere hautematen dira (2.14. irudia).



2.14. irudia. 2-Metil-2-propen-1-ol-aren masa-espektroko tontorrei dagozkien zatiki batzuen egitura

7. ARIKETAREN EBAZPENEA

Hidrokarburo honen ^{13}C EMN-n lau seinale bakarrik agertzen dira (2.11. taula). 63.3 eta 87.5 ppm-tan agertzen diren karbono tertziarioen eta kuarternarioen seinaleak (DEPT 135) molekulan atal alkiniko monoordezkatua dagoenaren aldeko froga nabarmenak dira. Beste bi karbono ez-baliokideak bereziki babestuta agertzen dira, beren lerrakuntza kimikoa -0.9 eta 8.0 ppm izanik. Horrelako lerrakuntza kimikoak oso bereizgarriak dira, eta ziklopropanoen espektroetan aurki daitezke.⁶

2.11. taula. Konposatu ezezagunaren karbonoen datuak

δ (ppm)	C mota
-0.91	CH
8.0	CH ₂
63.3	CH
87.5	C

Espektroan karbono alkinikoez gain bi seinale baino agertzen ez direnez, ziklopropanoa simetrikoa izan behar dela ondoriozta daiteke. DEPT 135 esperimentuari esker, badakigu ziklopropanoaren karbono bietako batek ez duela ordezkatzailerik. Beraz, 1,2-dietinilziklopropanoa edo etinilziklopropanoa izan daiteke produktua.

^1H EMN espektroak aurreko teknikekin lorturikoa baieztatu eta bi aukeren artean hautatzeko gakoa emango digu. Espektroan hiru seinale agertzen dira (2.12. taula), bi multiplete konplexu 0.7-1.3 ppm-tako tartean, guztira bost protoietarako integrazioa dutenak, eta J txikiko (2.0 Hz) bikote bat 1.75 ppm-tan.

2.12. taula. ^1H EMN espektroaren seinaleen datuak

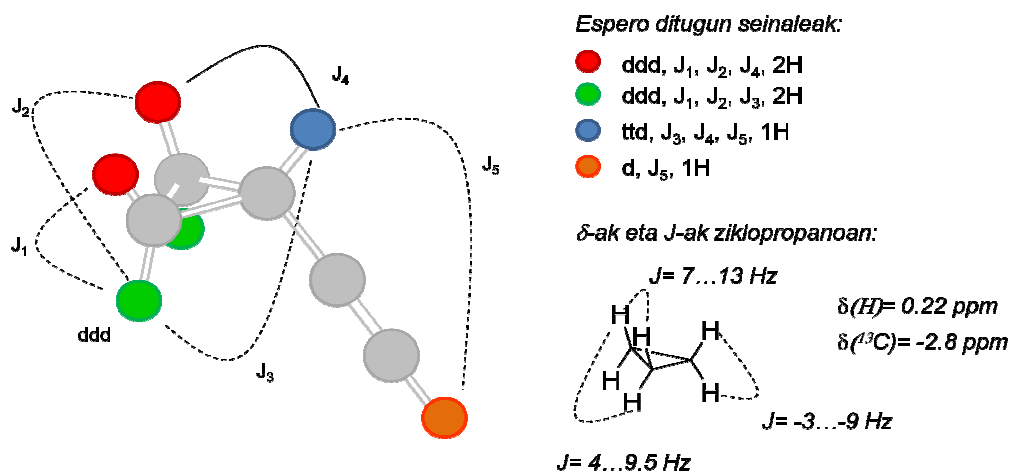
δ (ppm)	Anizkoiztasuna (J) ^[1]	Integrazioa
0.67-0.80	m	4H
1.23	ttd (J= 8.3, 5.1, 2.1 Hz)	1H
1.75	d (J= 2.0 Hz)	1H

^[1] m= multipletea, ttd= bikoteen hirukote hirukoitza, d=bikote.

1.75 ppm-tan bikotea protoi azetilenikoaren erresonantzia da ziurrenik, dagokion J txikia akoplamendu propargilikoarena izanik. Bestalde, multipleteen konplexotasuna uler daiteke protoien baliokidetasuna eta espero dugun anizkoiztasuna aztertzen baditugu (2.15. irudia). Gainera, kontuan hartu behar dugu metilen unitateetako protoien seinaleak guztiz gainezarrita

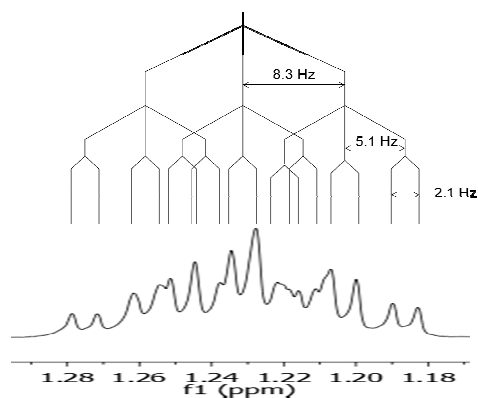
⁶ Ziklopropanoen lerrakuntza kimikoak azaltzeko, bi proposamen daude. Alde batetik, egile batzuek uste dute C-C loturen anisotropiak ziklopropanoaren protoiak eremu altuagorantz desplazatzen dituela. Bigarren azalpenak proposatzen du lerrakuntza kimiko baxuak alkano zikliko txikietan agertzen diren eraztun-korrontearen ondorioa direla. Ziklopropanoan, hiru *cis* C-H lotura bizinalak haien artean konjugatzeko gai izango lirakeke, p orbitalak konjugatzen diren moduan, eraztun-korrontea sortzeko. Bai karbonoak, bai hidrogenoak balizko eraztun-korronteak eragindako babespen-eremuaren zonaldean kokatuta daude, eta, ondorioz, espero baino zonalde babestuagoetan izango dute erresonantzia. Ikus: (a) Friebolin, H. *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*; Wiley-VCH, Weinheim, 2005. (b) Lambert, J. B.; Mazzola, E. P. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: An Introduction to Principles, Applications, and Experimental Methods*; Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, NJ, 2004.

agertzen direla eta, beraz, ez dutela osatzen lehen ordenako spin-sistema. Hori dela eta, seinaleen analisia izugarri korapilatu daiteke.



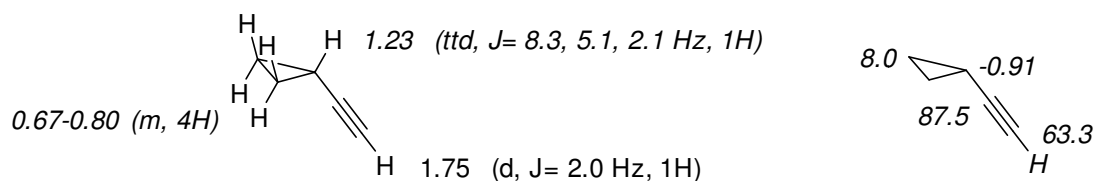
2. 15. irudia. Etiliziklopropanoaren seinale eta akoplamendu konstante teorikoak

Dena den, ziklopropanoaren metinoaren seinalea ez da hain konplexua, eta akoplamendu konstanteak kalkula daitezke. 2.33. irudian agertzen den moduan, seinalea formalki ttd izango litzateke, J -k 8.3, 5.1 eta 2.1 Hz-koak izanik. Lehen aipatu dugun moduan, 2.1 Hz-ko akoplamendu konstantea protoi azetilenikoaren seinalean agertzen den J propargiliko da. Orduan, 8.3 Hz-ko eta 5.1 Hz-ko akoplamendu konstanteak ziklopropanoaren metilenoen protoeikiko J_{cis} eta J_{trans} akoplamendu konstanteak izango dira. Aipatzekoa da, ziklopropanoetan, alkenoetan ez bezala, J_{cis} J_{trans} baino handiagoa dela; beraz, 8.3 Hz-ko akoplamendu konstantea J_{cis} izango da.



2. 16. irudia. Etiliziklopropanoaren metinoaren seinalearen zuhaitz-diagrama eta agertutako akoplamendu konstanteak

Aurreko datu guztiak kontuan hartuz, 2.17. irudian agertzen da etiliziklopropanoaren esleipena, metilen taldeetako protoien seinalearen esleipen zehatza izan ezik.



2. 17. irudia. Etiliziklopropanoaren seinaleen esleipena

8. ARIKETAREN EBAZPENEA

Hasteko, **masa-espektroan** ikusten den ioi molekularren m/z balioa bakoitia da; beraz, molekulak nitrogenu bat edo nitrogenoen kopuru bakoitia izango du.

¹³C EMN espektroan zortzi karbono mota agertzen dira 120-160 ppm tartean, beraz, aromatikoak dira. **DEPT 135 esperimentuari** esker jakin dezakegu karbono horietatik bi karbono kuarternarioak eta sei karbono tertziarioak direla (2.13. taula).

2.13. taula. ¹³C EMN espektroaren seinaleen datuak

δ (ppm)	C mota
120.9	C
121.1	C
123.7	CH
136.8	CH
137.8	CH
149.1	CH
152.3	CH
156.2	CH

Aipatzekoa da, kasu honetan, karbonoen seinaleen intentsitatea. Badakigu ¹³C-EMN arruntean (banda zabaleko desakoplamenduaz bideratutakoa) seinaleak integratzeak ez duela zentzurik.⁶ Oro har, karbono tertziarioen seinaleak karbono kuarternarioenak baino askoz intentsuagoak izaten dira, haien erlaxazio-denboraren eta n.O.e. efektuaren ondorioz. Desberdintasuna ez da hain nabaria izaten karbono aromatiko tertziarioen artean. Hala ere, espektro horretan karbono tertziarioen artean ere behatzen da, intentsitatearen aldea. Izan ere, 137.8 ppm-tan agertzen den karbonoaren seinalea besteak baino intentsitate txikiagokoa da. Kuantifikaziorik egitea ezina bada ere, ez da zentzugabea lerrakuntza kimiko horretan agertzen d(ir)en karbono(ar)en kopurua txikiagoa dela esatea. Hau da, zenbait karbono aromatiko tertziario baliokideak izanik, seinaleak bikoiztuta edo hirukoiztuta agertzen direla intentsitate aldetik, baina hori ez da gertatzen 137.8 ppm seinalearekin. Seguruenik, molekula simetrikoa da, baina karbono horrek (137.8 ppm-tan), inguruko beste karbono aromatiko tertziarioek ez bezala, ez dauka karbono baliokiderik.

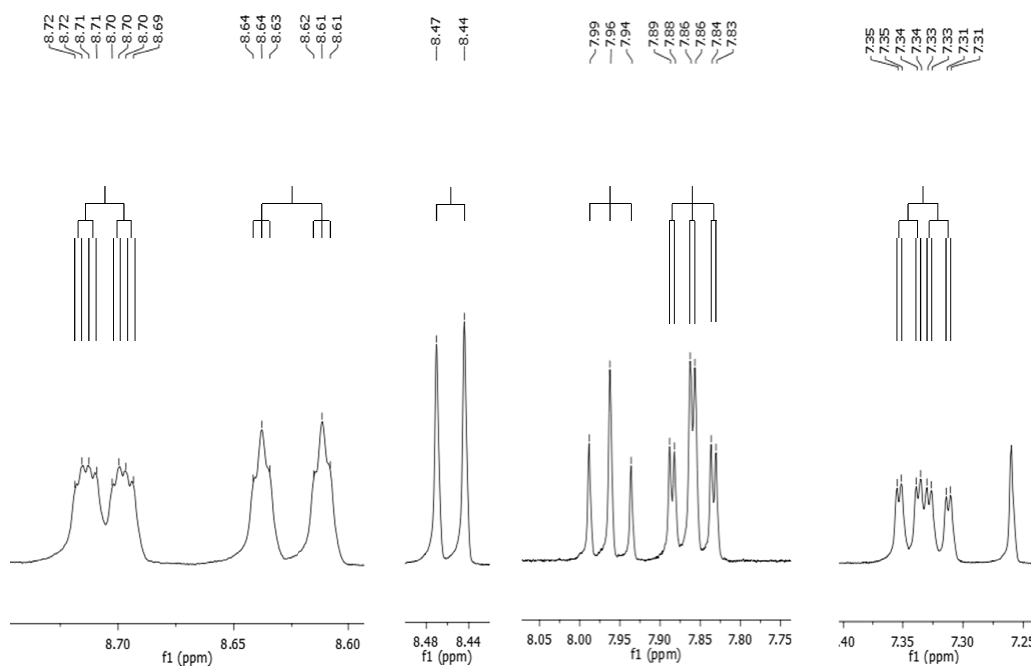
¹H EMN espektroan sei protoi mota daude agerian. Seinale guztiak multipleteak dira, eta, logikoki, protoi aromatikoaren eremuan agertzen dira. 2.14. taulan seinale guztien datuak erakutsi dira, eta 2.18. irudian seinale bakoitzari dagokion zuhaitz-diagrama agertzen da.

⁶ ¹³C-EMN arruntean erabiltzen den CPD (Composite pulse decoupling)-ak eragindako nOe efektu heteronuklearraren inguruan informazio gehiago izateko, ikus: Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*; 2 arg.; Thieme, Stuttgart, 2007.

2.14. taula. ¹H EMN espektroaren seinaleen datuak

δ (ppm)	Anizkoiztasuna (J) ^[1]	Integrazioa
7.33	ddd (J= 7.4, 4.8, 1.0 Hz)	2H
7.86	td (J= 7.7, 1.8 Hz)	2H
7.96	t (J=7.9 Hz)	1H
8.46	d (J=7.8 Hz)	2H
8.61	dt (J=8.0, 1.1 Hz)	2H
8.70	ddd (J= 4.8, 1.8, 0.9 Hz)	2H

^[1] ddd= bikotearen bikote bikoitza, td= bikote hirukoitza, t= hirukotea, d= bikotea, dt= hirukote bikoitza.



2.18. irudia. ¹H EMN-n agertzen diren multipleteen zuhaitz-diagramak

Pisu molekularra (EM) eta ¹H EMN espektroaren seinaleen kopurua eta integrazioa kontuan izanik, molekula simetria duela ondoriozta daiteke, jadanik esan dugun moduan. Izan ere, protoi bakar batentzako integrazioa duen 7.96 ppm-tan hirukotea aparte utzita, hidrogenoak bikotea baliokideak direla erakusten du espektroak. 7.96 ppm-tan protoi hori ziur asko 137.8 ppm-tan agertzen den karbonoari lotuta egongo da (erraz egiaztatuko dugu HSQC teknikaren bitartez).

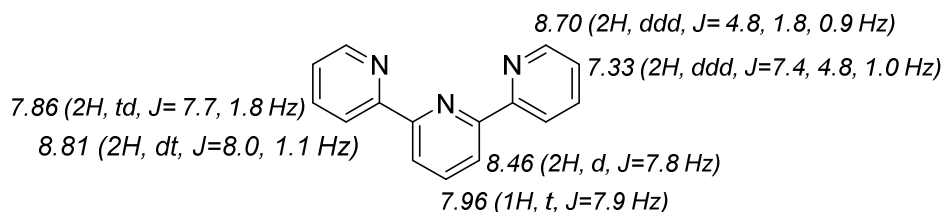
Akoplamendu konstanteei dagokienez, 4.8 Hz-ko akoplamendu konstantea azaltzen da. Horrelako akoplamendu konstanteak ez dira agertzen bentzenoan edo arenoetan. Are gehiago, 4-6 Hz-ko akoplamendu konstanteak ohikoak dira piridina eratorrietan, H2 eta H3 protoien artean. Horregatik, logikoa da ariketaren molekula piridina deribatua izan daitekeela pentsatzea, pisu molekularra bakoitia izateak konposatu nitrogenoduna izateko argudioa ere aldekoa izanik.

Dena den, spin sistemak eta karbono-hidrogeno korrelazioak argitzeko, 2D esperimentuak ditugu. **COSY esperimentuak** erakusten du 7.33, 7.86, 8.61 eta 8.70 ppm-tan agertzen diren zortzi protoiak spin-sistema bereberetan daudela. Beraz, simetriaz erlazionatuta dauden bi

piridina eraztunetan daude, bikoteka baliokideak izanik. Akoplamendu konstanteak eta lerrakuntza kimikoak aztertuz piridin-2-ordezkatuak direla proposa daiteke.

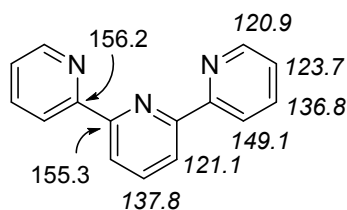
COSY esperimentuan argi behatzen da geratzen diren hiru protoiek, 7.96 ppm-tan hirukoteari eta 8.46 ppm-tan bikoteari dagozkienek, beste spin-sistema bat eratzen dutela. Bi seinale horietan agertzen den akoplamentu konstantea aztertuz, 2,6-diordezkatutako piridina eraztun batean kokatuta daudela ondoriozta dezakegu ziurtasun osoz.

COSY esperimentutik eta ^1H EMN espektrotik eskuratutako informazioarekin, 2.19. irudian agertzen den egitura proposa dezakegu.



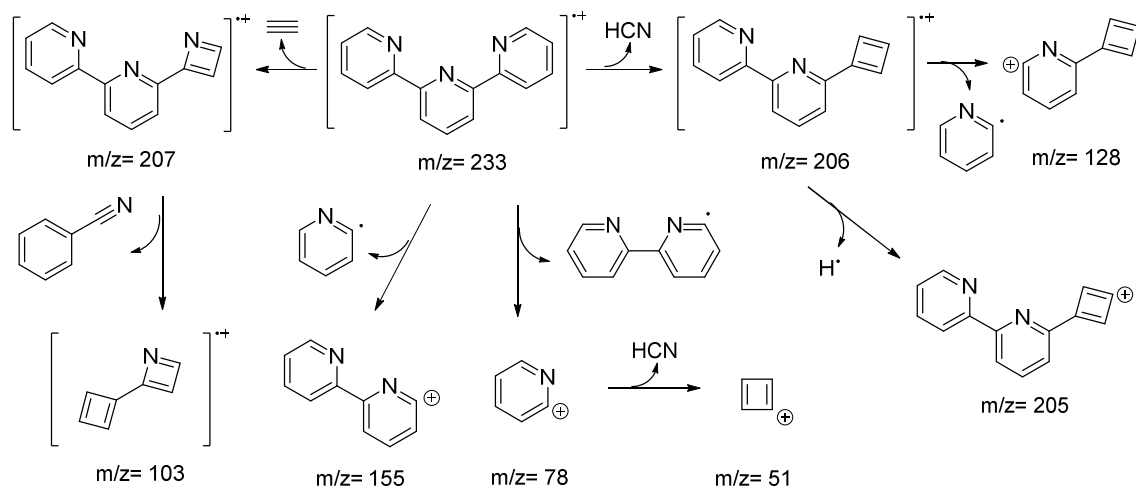
2.19. irudia. ^1H EMN espektroaren seinaleen esleipena

HSQC esperimentuari esker, karbono tertziarioen seinaleak erraz esleiri ditzakegu. Bestalde, karbono kuaternarioen seinaleak aztertzeko, ezinbestekoak dira karbono hauek dituzten bi-hiru loturretan zeharreko akoplamenduak; beraz, HMBC esperimentera jo behar dugu. Karbono guztien seinaleen esleipena 2.20. irudian erakutsi da.



2.20. irudia. ^{13}C EMN espektroaren seinaleen esleipena

Bukatzeko, masa-espektroari dagokionez, oinarritzko tontorra ioi molekularrari dagokio. Bestelako tontorrak HCN eta etino bezalako molekula neutroen galerak edota piridil/bispiridil erradikal askeen apurketa sasifenilikok eragindakoak dira (2.21. irudia).



2.21. irudia. 2,2':6',2''-Terpiridinaren masa espektroko tontorreko zatiki batzuen egitura

9. ARIKETAREN EBAZPENA

Masa-espeketroan M^+ bikoitia dela eta $M+1$ tontorraren ugaritasun erlatiboa ikusita (%6.5), pentsa dezakegu nitrogeno gabeko (edo nitrogeno kopuru bikoitiko) sei karbonotako molekula daukagula. Antzeko hausnarketara helduko ginateke 13-ren erregelara erabiliz.

Infragorrian bi banda agertzen dira 1600 cm^{-1} inguruan. 1617 cm^{-1} -ekoa, C=C lotura baten tentsio-bibrazioa izan litekeena, eta 1685 cm^{-1} -ekoa, karbonil talde baten C=O loturaren tentsioa. Azkenekoaren uhin-zenbakia ikusita, zetona konjugatua izan daiteke. Bestalde, C-H alifatikoen eta alkenikoen loturen bibrazioak agertzen dira 3034 eta 2951 cm^{-1} -ean.

^{13}C EMN espeketroan sei karbono mota beha daitezke (2.15. taula). Hiru metileno (DEPT-135) eremu alifatikoan azaltzen dira, baina hirurak 20 ppm-tik aurrera; beraz, metileno horien ingurunean desbabesten duten taldeak egongo dira. Infragorriaren espektrofotometriaren bitartez, talde desbabeste horien inguruko aztarrenak eskuratu ditugu eta ^{13}C EMN espeketroaz ziurtatuko ditugu. Bi seinale karbono alkenikoen eta aromatikoen zonaldean agertzen dira; hortaz, molekulak C=C lotura bikoitz bat izango du. Bukatzeko, karbono kuarternario bat azaltzen da 200 ppm-tan, zetona baten karbonilo batena izan behar dena.

2.15. taula. Molekulan dauden karbono motei buruzko datuak

δ (ppm)	C mota
22.4	CH ₂
25.3	CH ₂
37.8	CH ₂
129.5	CH
150.5	CH
199.3	CO

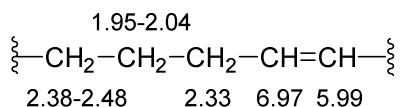
^1H EMN espeketroan guztira bost multiplete agertzen dira (2.16. taula). Batetik, bi protoirentzako integrazioa duten hiru seinale 2.0-2.4 ppm-tan. Metilen talde horietako protoiak C=O eta C=C taldeek desbabestuta daude. Bestetik, 5.99 eta 6.97 ppm-tan hidrogeno alkenikoei dagozkien hirukote bikoitzak agertzen dira. Haien arteko akoplamendu konstantea 10.4 Hz-koa da, beraz, seguruenik bi hidrogenoak *cis* posizio erlatiboan egongo dira. Gainera, biak akoplatuta daude metilen talde bateko protoiekin, 2.33 ppm-tan seinalekoekin hain zuzen, akoplamendu konstanteak 4.0 eta 2.0 Hz izanik.

2.16. taula. ^1H EMN espeketroaren seinaleen datuak

δ (ppm)	Anizkoiztasuna (J) ^[1]	Integrazioa
1.95-2.04	m	2H
2.33	tdd (J=2.0, 4.0, 6.0 Hz)	2H
2.38-2.42	m	2H
5.99	dt (J=10.4, 2.0 Hz)	1H
6.97	dt (J=10.4, 4.1 Hz)	1H

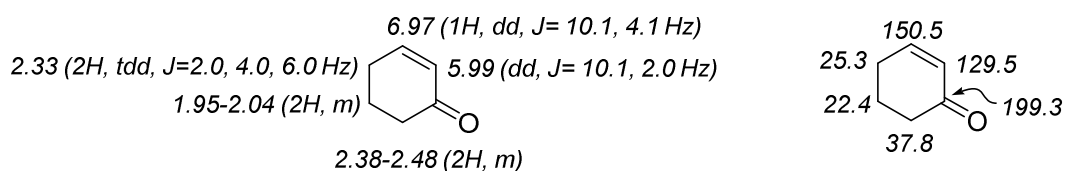
^[1] m= multipletea, tdd= bikote bikoitzen hirukotea, dt= hirukote bikoitza.

COSY esperimentuak egiaztatzen du bi hidrogeno alkenikoak 2.33 ppm-tan agertzen den metilenoarekin akoplatzen direla. 2.0 Hz-ko akoplamendu konstante txikiak J alilikoa ematen du. COSY esperimentutik ondorioztatutako spin-sistema 2.22. irudian adierazi da.



2.22. irudia. ^1H EMN eta COSY espektroetatik ondorioztatutako spin sistema

Bakarrik zetonaren karbonilo bat gehiago dagoela kontuan hartuta, argi dago molekula ziklohex-2-en-1-ona dela. Masa molekularra bat dator masa-espektroan agertutako ioi molekularren m/z balioarekin. Seinale guztien esleipena 2.23. irudian adierazi da. ^{13}C EMN-ko tontorren lerrakuntza kimikoak ikusita, erraz egin daiteke karbonoen seinaleen esleipena. Dena den, HSQC eta HMBC esperimentuei esker, esleipena ziurtasun osoz egin dezakegu.



2.23. irudia. 2- Ziklohexenonaren EMN seinaleen esleipena

10. ARIKETAREN EBAZPENA

Hasteko, ioi molekularren masa bakoitia da; hortaz, konposatu nitrogenatua dugu eta nitrogenoen kopurua bakoitia da.

^{13}C EMN espektroak sei karbono mota erakusten ditu (2.17. taula). Hiru metileno (DEPT-135) eremu alifatikoan agertzen dira, horietako biren lerrakuntza kimikoa nahiko altua izanik (31.2 eta 44.4 ppm). Horrek adierazten du karbono horiek desbabesten duten atomo edo talde bati lotuta daudela; adibidez, heteroatomo bati edo karbonil/karboxil talde bati. Bestalde, beste hiru karbonoak eremu baxuagoan agertzen dira. Karbono kuarternario bat azaltzen da 173.3 ppm-tan; beraz, baliteke amida, ester edo azido baten karbono karboxilikoa izatea. Azkenik, metileno bat agertzen da 94.2 ppm-tan eta karbono tertziario bat 129.2 ppm-tan. Azkeneko bi horiek alkeno monoordezkatu baten (binil talde baten, alegia) aztarren argiak dira. Are gehiago, $m/z=27$ -ko tontorra ME-an binil katioa izan ohi da.

2.17. taula. ^{13}C EMN eta DEPT 135 espektroetatik eskuratutako informazioa

δ (ppm)	C mota
17.2	CH_2
31.2	CH_2
44.4	CH_2
94.2	CH_2
129.2	CH
173.3	C

^1H EMN espektroan sei seinale agertzen dira (2.18. taula). Protoi birentzat diren hiru seinale 2.0-3.5 ppm artean daude, bi hirukote 2.49 eta 3.51 ppm-tan eta boskotea bezalakoa den multiplete bat 2.1 ppm-tan, hain zuzen ere. Akoplamendu konstanteak J_{vic} modukoak dira, eta nahiko antzekoak (8.1 eta 7.2 Hz-koak). Beraz, seguruenik, $\text{X-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-X}$ unitatea aurkituko dugu, zeren molekularren eta J-ren antzekotasuna dela-eta erdiko metilenoa itxurazko boskote moduan agertzen da. Muturretako metilenoen lerrakuntza kimikoa uler daiteke, molekulan dauden karboniloari eta nitrogenoari lotuta badaude. Ziurtzat ditugun unitateen masa elkartzen badugu ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 111 baliora helduko gara (gogoratu lehengo M^+ -aren m/z). Are gehiago, ^{13}C EMN-an 173.3 ppm-tan karbono kuarternario bat agertzen denez, eta bestelako atomorik gehitu ezin dugunez, laktama bat izango da molekula.

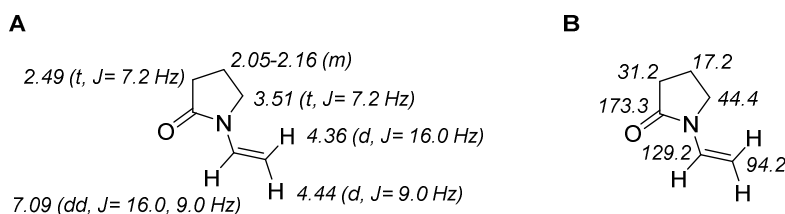
Bestalde, haien artean akoplatzen diren (ABX) hiru protoi lerrakuntza kimiko altuagotan azaltzen dira (4.36, 4.44 eta 7.09 ppm-tan). Akoplamendu konstanteei begira ziurta dezakegu ^{13}C EMN-tik eskuratutako informazioa, hau da, alkeno monoordezkatua daukagula molekulan, J_{cis} 9.0 Hz-koa eta J_{trans} 16 Hz-koa izanik. J_{gem} kasu honetan ez da behatzen (balio txikikoa izan ohi da). Lerrakuntza kimikoari dagokionez, protoi alkeniko baten lerrakuntza kimikoa besteena baino askoz altuagoa da; hortaz, nabarmena da alkenoan dagoen ordezkatzailaren efektu elektronikoa.

2.18. taula. ¹H EMN espektroaren seinaleen datuak

δ (ppm)	Anizkoiztasuna (J) ^[1]	Integrazioa
2.05-2.16	m	2H
2.49	t (J= 8.1 Hz)	2H
3.51	t (J= 7.2 Hz)	2H
4.36	d (J= 16 Hz)	1H
4.44	d (J= 9.0 Hz)	1H
7.09	dd (J=16, 9.0 Hz)	1H

^[1] m= multipletea, t= hirukotea, d= bikotea, dd= bikote bikoitza.

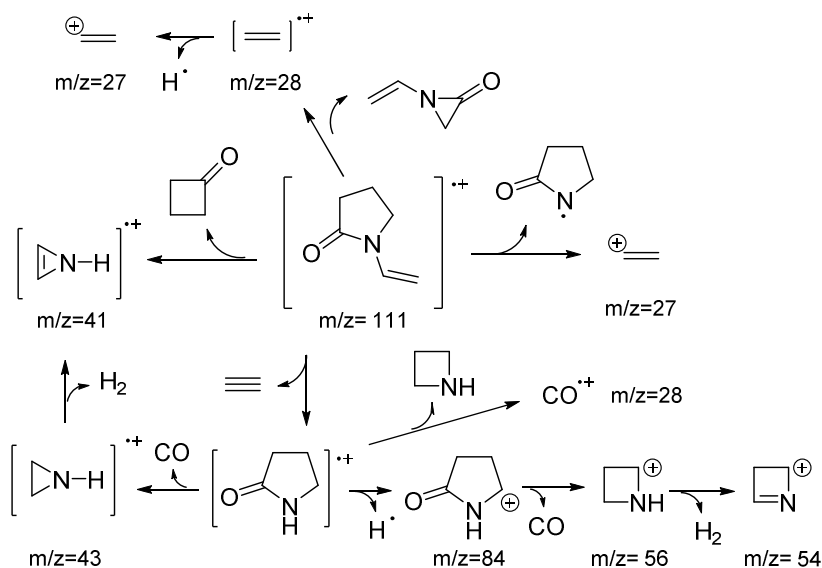
COSY esperimentuak baieztatzen du ¹H EMN-tik ateratako ondorioak; hau da, bi spin-sistema daudela molekulan. Alde batetik, C=C lotura bikoitzean kokatuta dauden hidrogenoena, eta, bestalde, sistema alifatikoa, pirrolidinona (bost katebegietako laktama) eraztun baten zatia dena (2.24. irudia A). Amida funtzioak protoi alkenikoen lerrakuntza kimikoen arteko aldea eragiten du (efektu inductiboa zuzenean loturikoan, eta mesomeroa ondokoan).



2.24. irudia. EMN espektroetako seinaleen esleipena

HSQC-ari esker, karbono guztien esleipena egin dezakegu (2.24. irudia B). Bestalde, HMBC-an agertzen diren erlazio heteronuklearrek (2.49 ppm-tan protoiaren eta 173.3 ppm-tan karbono karboxilikoaren arteko korrelazioa, esate baterako) egindako esleipena egiaztatzen dute.

Amaitzeko, 2.25. irudian adierazi den moduan, masa-espektroan ioi molekularrak molekula neutroen (etino, azetidina, ziklobutanona, binilaziridinona) galerak jasaten dituela beha daiteke, baita ondorengo deskarbonilazioak, deshidrogenazioak eta bestelako apurketak ere.



2.25. irudia. N-Binil-2-pirrolidinonaren masa espektroaren zatiketa nagusiak

11. ARIKETAREN EBAZPENA

Masa espektroa aztertuz konturatuko gara konposatu aromatikoa dela, ohiko zatiak agertzen baitira ($m/z= 77, 91, 107\dots$). loi molekularrari dagokionez m/z 206-ko tontorra dela pentsa dezakegu, m/z 207-ko M+1 izanik. Horrela bada, konposatua ez da nitrogenatua izango, edo nitrogenoen kopurua bikoitia izango da. Dena den, bestelako datuak aztertuko ditugu ondorio hori ziurtatzeko. M-15 ($m/z= 191$) tontorrek metil unitate batekiko lotura hauskor baten presentzia adierazten digu.

Infragorrian banda zabal bat 3085 cm^{-1} -ean behar daiteke, O-H loturaren baten bibrazioa izan daitekeena. 1708 cm^{-1} -ean beste banda bat agertzen dela ikusita, pentsa dezakegu azido karboxilikoa dela. Azkenik, 2924 cm^{-1} -eko bandak hondar alifatiko baten $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ tentsioa dirudi.

^{13}C EMN espektroak ez du azido karboxilikoaren hausnarketa ezeztatzen, 180.3 ppm -tan karbono baten seinalea agertzen delako. Horrez gain, baliokide ez diren lau karbono agertzen dira aromatikoaren zonaldean, eta bost karbono gehiago alifatikoan ($20\text{-}45\text{ ppm}$) (2.19. taula). **DEPT 135 esperimentuari** esker, badakigu karbono aromatikoetatik bi karbono kuarternarioak direla; beraz, ziur asko eraztun aromatikoa *para*-diordezkatua da. Bestalde, karbono alifatiko guztiak CH edo CH_3 -ak dira, desbabestuena izan ezik (2.19. taula).

2.19. taula. Konposatu ezezagunaren karbonoen datuak

δ (ppm)	C mota
18.1	CH/ CH_3
22.4	CH/ CH_3
30.2	CH/ CH_3
44.9	CH/ CH_3
45.0	CH_2
127.3	$\text{C}_{\text{arom-H}}$
129.4	$\text{C}_{\text{arom-H}}$
137.0	$\text{C}_{\text{arom-C}}$
140.8	$\text{C}_{\text{arom-C}}$
180.3	CO

^1H EMN espektroan zazpi seinale beha daitezke. Alde batetik, protoi aromatikoaren bi bikote 7.10 eta 7.22 ppm -tan. Bikote bakoitza 8 Hz -ko J akoplamendu konstante baten bitartez akoplatzen diren bi protoi aromatiko baliokideri dagokie.

Beste seinale guztiak 4 ppm baino lerrakuntza kimiko baxuagotan agertzen direnez, protoi alifatikoei dagozkie. 3.71 ppm -tan hidrogeno baterako integrazioa duen laukotea azaltzen da. Hain lerrakuntza kimiko altua izateko, desbabesten duten taldeez inguratuta egongo da. Pentsa dezakegu eraztun aromatiko bati eta oxigeno bati loturik dagoela, edo, bestela, ester baten O-CH-a dela, etab. Orain arte lortutako informazioa kontuan izanda proposa dezakegu δ altuko seinalea eraztun aromatikoaren eta azido karboxiloaren eraginaren ondorioa dela. Akoplamendu konstanteari dagokionez, seinaleak ohiko J bizinala erakusten du (7.2 Hz). J berbera agertzen da hiru protoientzakoa den 1.50 ppm -tan bikotean; beraz, hauxe dugu AX_3 spin-sistemaren metil taldeko hidrogenoen seinalea.

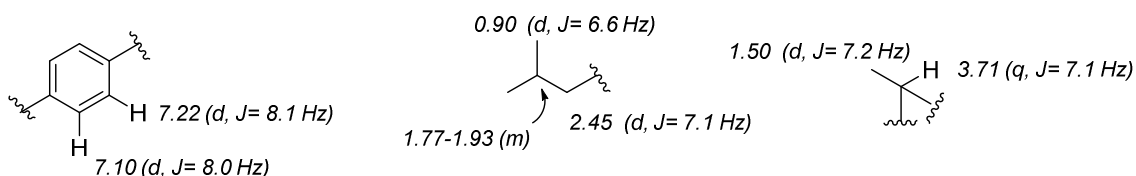
Geratzen diren hiru seinaleek osatzen dute molekularen hirugarren spin-sistema. 0.90 ppm-tan agertzen den sei protoietarako seinaleari dagozkion bi metilo baliokideak akoplatuta egongo dira multipletea ematen duen protoiarekin (1.77-1.93 ppm). Protoi hori, berriz, bikote bezala agertzen den 2.45 ppm-tan metilenoarekin akoplatuta egongo da, hiru seinaleen artean A_6MX_2 spin-sistema osatuz. Lerrakuntza kimikoari dagokionez, A_6MX_2 sistema honetako δ baxuagoak dira. Altuena 2.45 ppm-tan agertzen den metilenoarena da; beraz, pentsa dezakegu hori dela eraztun aromatikoaren ordezkatzailerik bat (gogoratu *p*-diordezkaturiko eraztun bentzenikoa behar genuela). Beste aukera bat karbonil edo karboxi taldearen alboan egotea izango litzateke, baina 3.75 ppm-tan CH-k bi ordezkatzailerik izan behar ditu metiloaz gain. Beraz, bai eraztun aromatikoa, baita karboniloa ere 3.75 ppm-tako CH unitateari loturik daudela pentsatzea logikoa da.

2.20. taula. 1H EMN espektroaren seinaleen datuak

δ (ppm)	Anizkoiztasuna (J) ^[1]	Integrazioa
0.90	d (J= 6.6 Hz)	6H
1.50	d (J= 7.2 Hz)	3H
1.77-1.93	m	1H
2.45	d (J=7.1 Hz)	2H
3.71	q (J=7.1 Hz)	1H
7.10	d (J= 8.0 Hz)	2H
7.22	d (J= 8.1 Hz)	2H

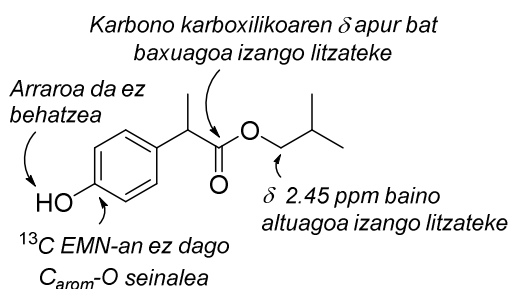
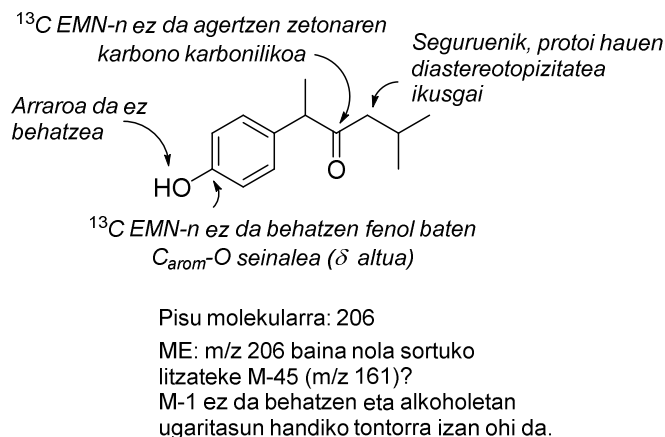
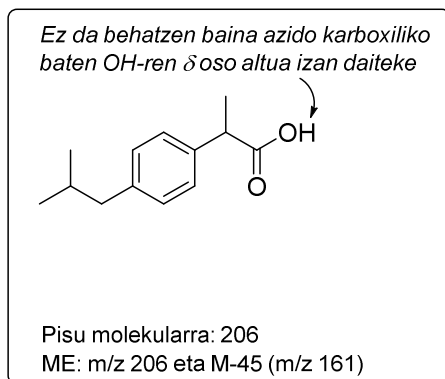
^[1] d= bikotea, q= laukotea, m= multipletea.

COSY esperimentuak egiaztatzen ditu 1H EMN espektrotik ondorioztatutako spin-sistemak (2.26. irudia).

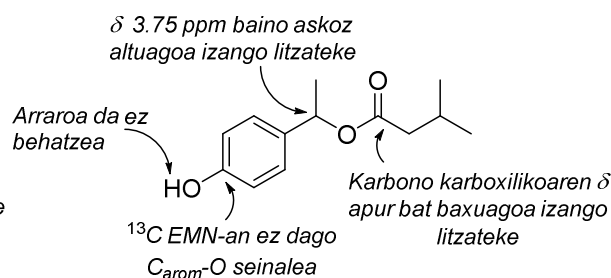


2. 26. irudia. Molekulan agerian gelditu diren spin sistemak

Aipatzekoa da 1H EMN espektroan ez dela behatzen azido karboxiliko baten COOH-ren seinalea, ez alkohol baten OH-rena ere. Hala ere, infragorrian OH-ren banda agertzen da, eta ^{13}C EMN espektroan azido edo azido deribatu baten karbono karboxilikoa agertzen da. Gainera, masa-espektroan M-45 ($m/z= 161$) oinarrizko tontorra dugu, karboxi (COOH) unitatearen galeratik etor litekeena (alfa-apurketa eta ondorengo deskarbonilazioa, edo alternatiboki deskarboxilazioa eta ondorengo hidrogeno atomoaren galera). Are gehiago, 1H EMN espektroetatik ondoriozta daitekeen spin-sistema hidrokarbonatuen masa 161 da; beraz, 45 uma falta dira 206-ra heltzeko. Azkenik, erresonantzia magnetiko nuklearraren espektroetatik erdietsitako informazioa ikusita, spin-sistemak lotzeko bururatu dakizkiguen erraz bazter daitezke aukeren artean azido karboxilikoaren unitatea ez dutenak (2.27. irudia).



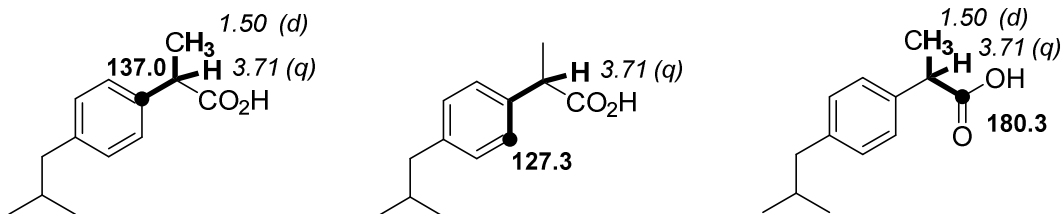
Pisu molekularra: 222
ME: m/z 222 ez da agertzen eta m/z 206 (M-16) ez da oso ulergarria. M-1 ez da behatzen eta alkoiletan ugaritasun handiko tontorra izan ohi da.



Pisu molekularra: 222
ME: m/z 222 ez da agertzen eta m/z 206 (M-16) ez da oso ulergarria. M-1 ez da behatzen eta alkoiletan ugaritasun handiko tontorra izan ohi da.

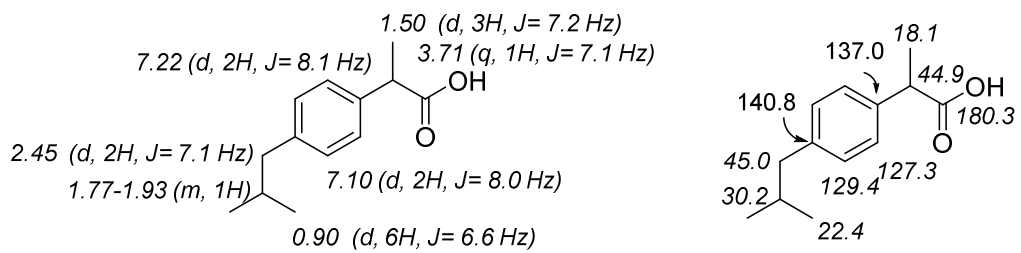
2.27. irudia. Molekularen egiturari buruzko eztabaida

HMBC esperimenterari esker egindako proposamena ziurta dezakegu (2.2. irudia). Argi geratzen da karbono karboxilikoak CHMe unitatearen alboan dagoela. Gainera, karbono aromatikoen eta protoi metinikoaren arteko korrelazioak ikusita, molekula ez da bentzoato esterra, azido fenilazetikoren deribatua baizik.



2.28. irudia. HMBC esperimenterian agertutako korrelazio heteronuklearrak

Ondorioz, azido 2-(4-isobutylfenil)propanoikoa da, ibuprofeno bezala ezagutzen dugun farmako antiinflamatorioa. ^1H EMN espektroan ikus daitekeenez, nahiz eta molekularen zentro estereogeniko bat egon, isobutyl unitatearen metilenoaren diastereotopizitatea ez da behatzen, zentro estereogenikoa aipaturiko metileno taldearen urren dagoelako. 2.29. irudian konposatuaren EMN espektroetako seinaleen esleipen osoa adierazi da.



2.29. irudia. Ibuprofenoaren EMN seinaleen esleipena.

12. ARIKETAREN EBAZPENA

Lehenengo eta behin, **analisi elementalaren bitartez** konposatuaren formula enpirikoa kalkulatu dugu. Honela kalkulatuak formula $C_{10}H_{21}NO_3$ dela jakinda, eta 1H EMN espektroan 21 protoietarako seinaleak agertzen direla behatuta, formula enpirikoa formula molekularra dela ondoriozta daiteke. Eta hortik, asegabetasun-maila, kasu honetan, 1 da.

Bestalde, ^{13}C EMN espektroan zortzi seinale agertzen dira (2.21. taula). Alde batetik, 156.8 ppm-tan oso intentsua ez den seinale bat azaltzen da, eta DEPT 135 esperimendutik karbono kuarternario bati dagokiola egiazta daiteke. Molekulan asegabetasun bat dagoela kontuan izanda ester edo amida baten karbono karboxilikoa dela pentsa dezakegu, baina lerrakuntza kimikoa apur bat baxua da. 55-80 ppm tartean hiru karbono agertzen dira, CH bat, metileno bat eta karbono kuarternario bat, hain zuzen ere. Karbono alifatikoek hain lerrakuntza altua izateko, desbabesten duten taldeak izan behar dituzte alboan, molekulan dauden nitrogenoa edo oxigenoren bat adibidez. Bukatzeko, 15-30 ppm artean lau karbono alifatiko azaltzen dira. DEPT esperimendua eta seinaleen intentsitatea ikusita, seguruenik, hiru CH_3 eta CH bat izango dira. Haien artean, bereziki intentsua da 28.3 ppm-tan agertzen den seinalea.

2. 21. taula. ^{13}C EMN espektroaren seinaleen datuak

δ (ppm)	C mota
18.4	CH_3
19.5	CH_3
28.3	CH_3
29.2	CH
58.0	CH
63.9	CH_2
79.4	C
156.8	C

1H EMN espektroan hamar seinale agertzen dira (2.22. taula). Hasteko, 1.0 ppm inguru sei protoietarako integrazioa duen multzo bat agertzen da, eta 1.5 ppm-tan bederatzi protoietarako integraziiodun singlete bat. 1.0 ppm-tan multzoa 7.0 eta 6.0 Hz-ko J-k dituen bikote bikoitza dela eta bi metil talde baliokideari dagokiola pentsa genezake, baina ^{13}C EMN-an hiru metil talde ez-baliokide agertzen dira. Beraz, hiru seinale izan beharko dira 1H EMN-koak. Alde batetik, bi metil unitateetako bikoteak 0.93 eta 0.96 ppm-tan, eta, bestetik, hiru metilo baliokideri dagokien singletea 1.5 ppm-tan, *tert*-butil talde batena, hain zuzen.

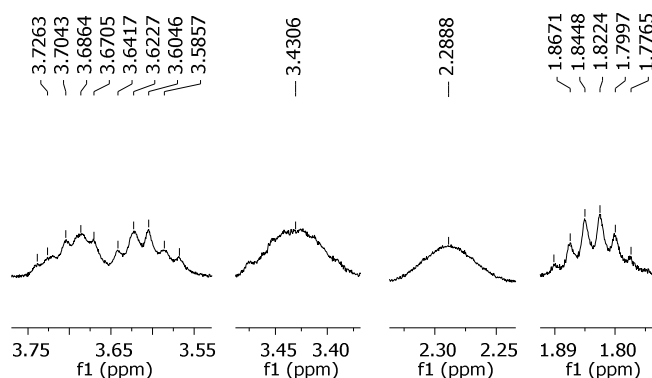
2.22. taula. ¹H EMN espektroaren seinaleen datuak

δ (ppm)	Anizkoiztasuna (J) ^[1]	Integrazioa
0.93	d (J= 6.0 Hz)	3H
0.96	d (J=5.7 Hz)	3H
1.45	s	9H
1.78-1.89	m	1H
2.29	sa	1H
3.43	“sa”	1H
3.57-3.64	m	1H
3.67-3.74	m	1H
4.63	sa	1H

^[1] d= bikotea, s= singletea, sa= singlete zabala, m= multipletea.

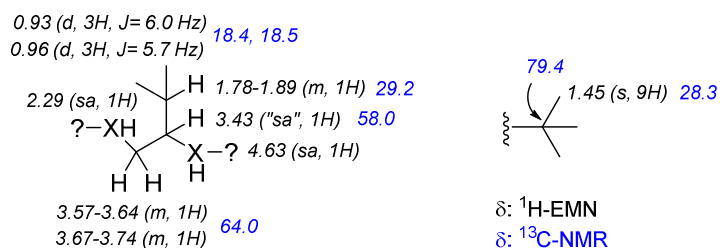
Bestalde, 1.6 ppm-tan singlete zabal bat daukagu. Uraren seinalea 1.5 ppm inguru agertu ohi da. Izan ere, laginak guztiz lehor ez daudenean, ohikoa da eremu horretan singlete zabal bat behatzea. Dena den, egituran alkohol edo amina taldeak egon badaitezke badaezpada, ez dugu seinalea baztertuko OH edo NH₂ taldeei dagokien ala ez egiaztatu barik. Kasu honetan, molekula berez 21 protoi dituela (hala kalkulatu da analisi elementaletik) eta zalantzazko seinale horrekin 22 protoi izango lirakekeela kontuan izanda, seguruenik uraren seinalea izango da 1.6 ppm-tan.

Eremu baxuagoan, 1.8-1.9 artean multiplete konplexua den hidrogeno baterako seinalea agertzen da. Alboan, 2.29 ppm-tan, beste singlete zabal bat dago hidroxi edo antzeko talde baten izan daitekeena. 3.3-3.8 ppm artean, hiru protoiren seinaleak agertzen dira. Horien artean lerrakuntza kimikorik baxuena duen seinaleak zalantzazko itxura erakusten du (2.30. irudia). Ez dago argi, singlete zabala edo oso multiplete konplexua den. Dena den, ¹³C EMN eta DEPT135 espektroetan, metiloez gain metileno bat (CH₂) eta bi metino (CH) daudela egiaztatu da. Beraz, karbonori lotutako hiru hidrogeno gehiago izan beharko genituzke. Bukatzeko, beste singlete zabal bat agertzen da 4.6 ppm inguruan. Ziur asko, heteroatomoren bati lotutako hidrogeno bati dagokion tontorra. Izan ere, heteroatomoen eragina nabarmena da azken bost seinaleetan, lerrakuntza kimikoak nahiko altuak baitira.



2.30. irudia. ¹H EMN espektroan agertutako multiplete handituak

COSY eta HSQC esperimentuak aztertuz spin-sistemen antolamendua eta heteroatomoari lotutako protoien inguruko informazioa eskura ditzakegu (2.31. irudia). Teknika horietatik ondorioztatutako sistemetan, konposatuaren hezurdura hidrokarbonatu guztia agertzen da, 156.8 ppm-tan karbono kuarternarioa izan ezik. Horrez gain, heteroatomo bat eta asegabetasun bat kokatu beharra daude, eta, beraz, C=O edo C=N- unitatea egongo da egituran.



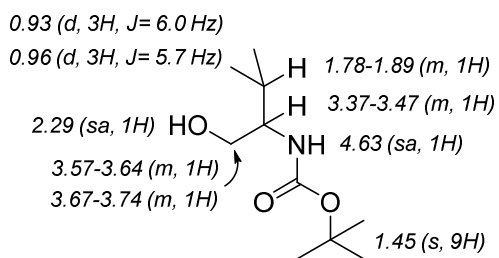
2.31. irudia. Molekularen egituraren igarpenean eskuratutako spin-sistemak eta dagozkien lerrakuntza kimikoak

157 ppm-tan lerrakuntza kimikoa (¹³C EMN) baxua da zetona edo imina tertziario baten karbonoarena izateko. Imina sekundarioen δ kasu batzuetan antzekoa izan daiteke, baina ¹H EMN espektoan ez da behatzen NH iminikoa. Bestalde, ester edo amiden karbono karboxilikoak eremu baxuagoan agertzen dira. Karbamatoen karbono karboxilikoaren erresonantzia, ordea, 155-160 ppm tartean gertatzen da. Proposamen hori sustatzeko, 4.63 ppm-tan agertzen den tontor zabala daukagu. Seinale hori nahiko desbabestuta dago amina edo alkohol arrunt baten protoia izateko, eta, aldiz, babestuegi amida baten protoiaren seinalea izateko. Are gehiago, tauletan ikus dezakegun moduan, karbamatoen NH-ak amidenak baino askoz babestuago daude, eta zonalde horretan ager daitezke. Adibidez, metil etil karbamatoaren NH-a 4.8 ppm-tan behatzen da. Balio hori bat dator konposatu ezezagunaren espektoan agertzen den lerrakuntza kimikoarekin. Beraz, bi spin-sistemak konektatzen dituen funtzio taldea karbamatoa dela (2.32. irudia) proposa dezakegu. Horrela ere azalduko litzateke *tert*-butil taldearen karbono kuarternarioaren lerrakuntza kimiko altua. Bestalde, 2.29 ppm-tan agertzen den singlete zabalak nahitaez izan behar du alkohol baten hidrogenoa, nitrogenoak karbamatoan parte hartzen badu.

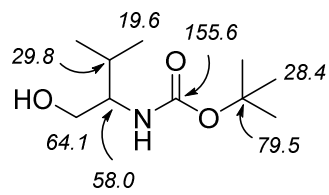
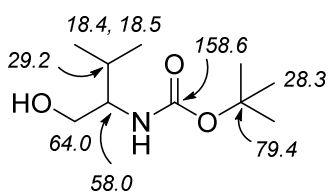
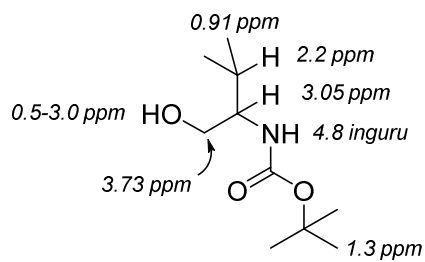
Zoritxarrez, HMBC ez da oso erabilgarria kasu honetan proposamena egiaztatzeko, 156.8 ppm-tan karbonoarekiko ez delako akoplamendu bat ere behatzen. Korrelazio tontorrei esker egiazta daitekeen gauza bakarra zera da: karbono kuarternario alifatikoa *tert*-butiloaren karbono kuarternarioa dela, bederatzi protoientzakoa den singletearekiko korrelazioa agertzen delako.

Hala ere, kalkulaturako lerrakuntza kimiko teorikoak eta esperimentalak alderatuz eta esperimentu guztietatik lortutako datuak kontuan hartuz, molekula *tert*-butil (1-hidroxi-3-metilbutan-2-il)karbamatoa (*N*-Boc-balinola) dela proposa dezakegu.

δ esperimentalak



δ teorikoak



2.32. irudia. 12. molekularen seinaleen esleipena eta kalkulaturako lerrakuntza kimikoak

13. ARIKETAREN EBAZPENEA

Konposatuak pisu molekular bakoitia du, beraz, nitrogenatua da. ¹³C EMN espektroan 8 karbono ez-baliokideren seinaleak beha daitezke, 6 karbono aromatikoak eta 2 alifatikoak izanik (2.23. taula). Karbono aromatikoak tertziarioak dira bi izan ezik, 151 ppm-tan eta 129 ppm-tan agertzen direnak, hain zuzen ere (DEPT135). Logikoa da pentsatzea 151 ppm-tan karbonoa nitrogenoari lotuta egongo dela. Bestalde, bi karbono alifatikoak metilenikoak dira, eta nahiko desbabetuta daude seguruenik, nitrogenoaren eta eraztun aromatikoaren eragin desbabeteslearen ondorioz.

2.23. taula. Konposatu ezezagunaren ¹³C EMN espektroko datuak

δ (ppm)	C mota
29.6	CH ₂
47.0	CH ₂
109.1	C _{arom} -H
118.3	C _{arom} -H
124.3	C _{arom} -H
126.9	C _{arom} -H
129.0	C _{arom} -C
151.4	C _{arom} -N

¹³C EMN eta DEPT135 espektroetan agertzen diren karbono kopurua eta mota kontutan harturik, ondorioztatzen den hezurdura hidrokarbonatuaren pisua 104 da, eta 15 unitate falta dira pisu molekularrera heltzeko. Hortaz, atal karbonatuaz gain, NH unitatea falta da soilik molekulan. Egituran eraztun aromatiko diordezkatua, bi metileno eta NH bat egoteko, molekula nahitaez biziklo fusionatua izan behar da. Dena den, honela kalkulaturako formula molekularretik erraz kalkula daiteke (C₈H₉N) molekulan dauden bost asegabetasunak. Datuak ikusita, hasierako lau asegabetasunak eraztun bentzenikoari egotzita, bosgarren asegabetasuna beste eraztun batetik etorri beharko da.

¹H EMN espektroak egiaztatzen du ¹³C EMN + DEPT135 espektroen azterketatik lortutako informazioa (2.24. taula). Alde batetik lau hidrogeno aromatikoaren multipleteak behatzen dira 6.5-7.25 ppm tartean. J_{meta} argi agertu ez arren, multipleteen itxura eraztun aromatiko orto diordezkatuarena da, J_{orto} duten bi itxurazko hirukote eta bi bikote agertzen baitira. Gainera, NH-ren seinale zabala agertzen da 3.8 ppm-tan, eta haien artean akoplatuta dauden protoi metilenikoen hirukoteak 3.6 eta 3.0 ppm-tan.

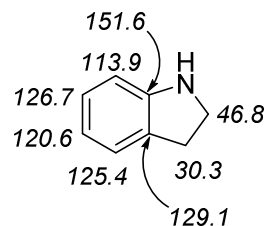
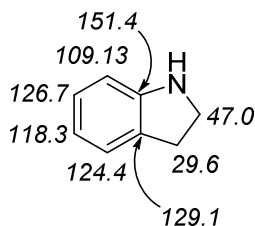
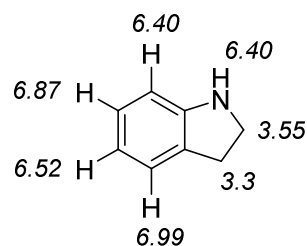
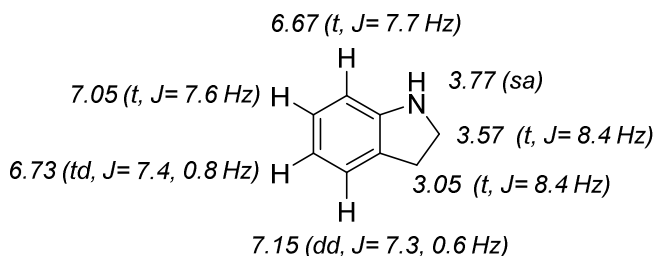
2.24. taula. ¹H EMN espektroaren seinaleen datuak

δ (ppm)	Anizkoiztasuna (J) ^[1]	Integrazioa
3.05	t (J= 8.4 Hz)	2H
3.57	t (J= 7.2 Hz)	2H
3.77	sa	1H
6.67	d (J=7.7 Hz)	1H
6.73	td (J=7.4, 0.8 Hz)	1H
7.05	t (J= 7.6 Hz)	1H
7.15	dd (J= 7.3, 0.6 Hz)	1H

^[1] t= hirukotea, sa: singlete zabala, d= bikotea, td= bikote hirukoitza, dd: bikote bikoitza.

Esperimentu monodimentsionalen bitartez lortutako informazioa ikusita, molekula indolina dela baieztatu daiteke ziurtasun osoz. Seinaleen esleipena egiteko esperimentu bidimentsionalak erabiliko ditugu. **COSY esperimentuari esker** spin-sistema aromatikotik informazio osagarria eskura daiteke, eta **HSQC**-n agertutako informazioak kuarternarioak ez diren karbonoen esleipena ahalbidetzen du. Tamalez, NOESY-n ez dira agertzen spin-sistema alifatikoa aromatikoekin erlazionatzeko espero litezkeen korrelazioak. Beraz, eta HMBC bezalako esperimentuen faltan, karbono kuarternarioen eta bestelako nukleoien esleipena egiteko kalkulaturako lerrakuntza kimiko teorikoak erabili beharko genituzke. Kalkulatutako balioak eta esleipena 2.33. irudian adierazi dira.

Tauleen bitartez kalkulaturako balioak:



2. 33. irudia. Indolinaren seinaleen esleipena

14. ARIKETAREN EBAZPENA

^{13}C EMN-n hamalau seinale agertzen dira, eta horietatik zazpi karbono aromatikoak dira (2.25. taula). Hori ikusita ondoriozta daiteke bi tiofenok erreakzionatu dutela molekula emateko eta egituran tiofenoak ez direla baliokideak. DEPT esperimentuari esker jakin dezakegu karbono aromatikoetatik bi kuaternarioak direla, beraz, monoordezkatuak dira tiofenoak. Bestalde, molekulan lau metilen talde daude, 2-aminometiltiofenoetik eta azido pentinoikotik datozenak izan daitezkeelarik. Gainera, lotura hirukoitzari dagozkion karbonoen seinaleak ez dira behatzen. Egia da oso desbabestuta dagoen 78.2 ppm-tan karbono kuaternarioa alkinikoa izan daitekeela, baina hondar alkinikoaren bigarren karbonoa ez da agertzen, eta, horren orde, 28.1 ppm-tan seinalea agertu da. Beraz, lotura hirukoitza eraldatu da erreakzioan. Lerrakuntza altua (78.2 ppm) izango da molekulan dauden heteroatomoen edota talde karboxilikoaren eraginaren ondorioa. Azkenik, karbono karboxiliko horren seinalea ere agertzen da ^{13}C EMN-an, 174.1 ppm-tan, hain zuzen ere.

Bestalde, ez dugu ahaztu behar **ME**-ren MH^+ balioa (m/z : 307.0935). M^+ bikoitia izanik, eta erreakzionatzailea konposatu nitrogenoduna bada, bi nitrogeno sartu behar izan dira produktuan ziurrenik. Datu hori bat dator lehen aipaturiko zazpi karbono aromatikoekin. Are gehiago, masa zehatz horri hobekien dagozkion formula molekularrak $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_6$ eta $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{OS}_2$ dira. MH^+ balioa dela haintzat harturik, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$ eta $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}_2$. Lehen aipaturiko zazpi karbono aromatikoaren presentzia tiofenoetatik etorri behar delako ildoari jarraituz, gure konposatuaren formula molekularra $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}_2$ izan behar da.

2.25. taula. Konposatuaren karbonoen datuak

δ (ppm)	C mota
28.1	CH_3/CH
29.5	CH_2
30.5	CH_2
36.7	CH_2
41.0	CH_2
78.2	C
124.4	CH_{arom}
124.6	CH_{arom}
125.2	CH_{arom}
126.5	CH_{arom}
126.5	CH_{arom}
140.8	C_{arom}
143.1	C_{arom}
174.1	CO

Protoiei dagokienez, ^1H EMN **espektroan** hamahiru seinale desberdintzen dira (2.26. taula). 0.90 ppm-tan hiru protoietarako integrazioa duen singlete bat agertzen da, ^{13}C EMN-ko 28.1 ppm-tan metiloaren hidrogenoak izan behar direlarik. 1.90 ppm-tan singlete zabala hidrogeno aminiko bat izan daiteke, bere lerrakuntza kimikoa eta itxura kontuan hartuta. Seinale horrekin, protoi bati dagokion multiplete konplexu bat agertzen da gainezarrita. Alboan bi multiplete gehiago agertzen dira, integralak guztira lau izanik. Seguruenik, akoplatuta dauden bi metilenoren protoiak izango dira.

Bestalde, erraz ondoriozta daiteke 3.50 eta 3.73 ppm-tan agertzen diren bikoteak metilen talde baten protoi diastereotopikoen bikoteak direla. Bietan neur daiteke 13.3 Hz-ko akoplamendu konstante geminala. Gauza bera gertatzen da 4.53 eta 4.61 ppm-tan bikoteekin. Kasu honetan akoplamendu geminala apur bat handiagoa da, 15.4 Hz-koa hain zuzen. Lerrakuntza kimikoari dagokionez, bi metileno horien protoiak nahiko desbabestuta agertzen dira. Beraz, logikoa da pentsatzea nitrogenu alboan dauden metilenoak direla. Hala ere, bataren lerrakuntza kimikoa bestea baino nabarmenki altuagoa da, nitrogenu horien (edo talde nitrogenodunen) ingurune kimikoa desberdina dela bistakoa izanik. Horrez gain, metileno bakoitzaren hidrogenoak, 2 aminometiltiofenoan ez bezala, ez dira baliokideak, beraz, molekulan zentro estereogeniko bat sortu da. 78 ppm-tan karbono kuarternarioak izan behar du molekularen simetria apurtzen duena.

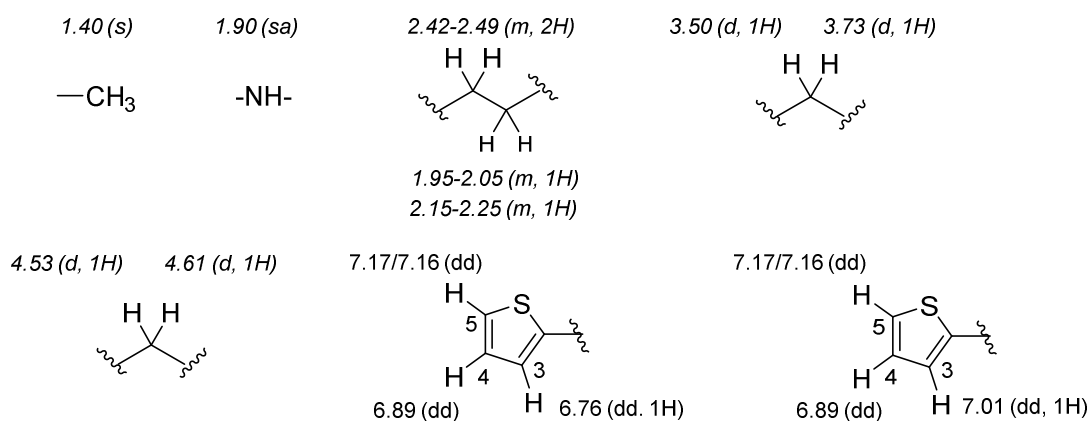
2.26. taula. ¹H EMN espektroaren seinaleen datuak

δ (ppm)	Anizkoiztasuna (J) ^[1]	Integrazioa
1.40	s	3H
1.90	sa	1H
1.95-2.05	m	1H
2.15-2.25	m	1H
2.42-2.49	m	2H
3.50	d (J= 13.3 Hz)	1H
3.73	d (J= 13.3 Hz)	1H
4.53	d (J= 15.4 Hz)	1H
4.61	d (J= 15.4 Hz)	1H
6.76	dd (J= 3.4, 1.0 Hz)	1H
6.90	dd (J=5.1, 3.4 Hz)	2H
7.01	dd (J= 3.4, 1.0 Hz)	1H
7.16	dd (J= 5.1, 0.5 Hz)	1H
7.17	dd (J= 5.1, 0.5 Hz)	1H

^[1] s= singletea, sa= singlete zabala, m= multipletea, d=bikotea dd= bikote bikoitza.

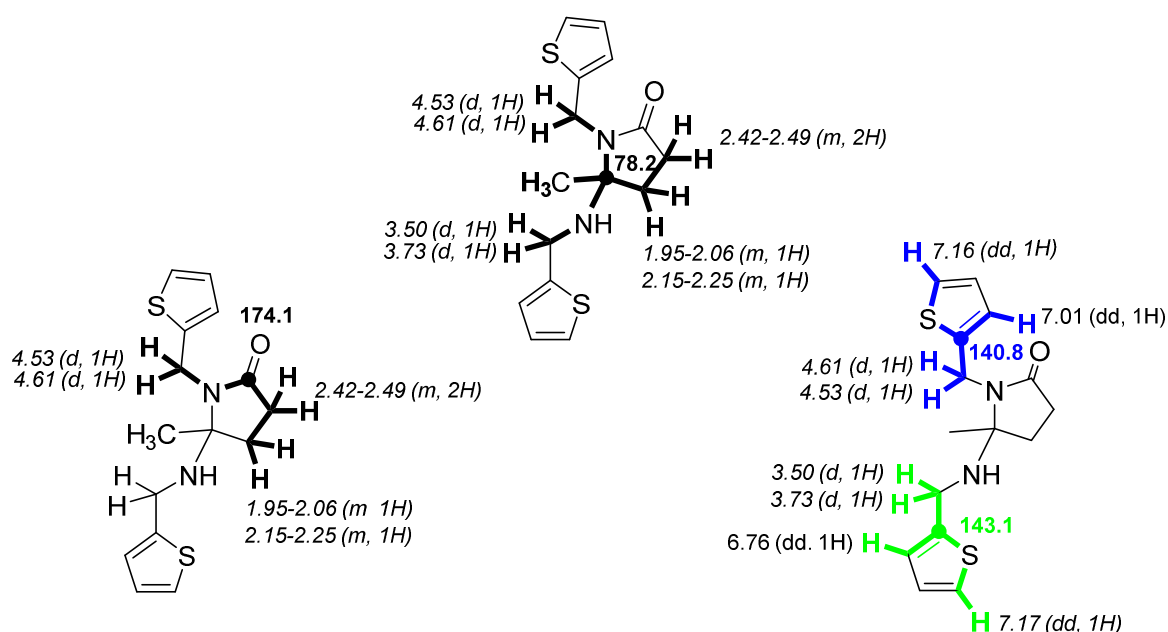
Hidrogeno aromatikoek dagokienez, begi bistan lau seinale agertzen dira. Badakigu bi tiofeno ez-baliokide monoordatzkatu daudela, eta, ondorioz, sei hidrogeno aromatiko ez-baliokideren seinaleak espero litezke. Hala ere, 7.16/7.17 ppm-tan eta 6.90 ppm-tan seinaleek bi protoietarako integrazioa dute. 7.16 ppm-tan lehenengo seinale horretan, tontorren maiztasuna aztertuz, 5.1 eta 0.5 Hz-ko J-k dituzten bi bikote bikoitz antzeman daitezke. 6.90 ppm-tan seinalea itxuraz 5.1 eta 3.4 Hz-tako akoplamendu konstanteak dituen bikoite bikoitz sinplea da, nahitaez bi protoi ez-baliokideren seinalea izan arren. Nolakoak diren tiofeno heterozikloaren akoplamendu konstanteak jakinda ($J_{34} \sim 4.8$, $J_{23} \sim 3.5$ eta $J_{35} \sim 1.0$ Hz) ondoriozta daiteke 7.16 eta 7.17 ppm-tan protoiak tiofenoen H_5 -ak direla, 6,76 eta 7.01 bikote bikoitzak H_3 -ei dagozkiela, eta, azkenik, 6.90 ppm-tako seinalean H_4 -ren seinaleak agertzen direla gainezarrita.

HSQC eta COSY esperimenduei esker egiazta daiteke protoia aztertzerakoan ateratako ondorioak (2.34. irudia). Argi agertzen dira bi metileno ez osatutako spin-sistema alifatikoa (1.95-2.50 ppm-tan multipleteak) eta nitrogenuen alboko metilenoen protoi diastereomerikoez osatutakoak. Zailagoa da protoi aromatikoaren sistemak aztertzea, H_4 -ak eta H_5 -ak gainezarrita azaltzen baitira.



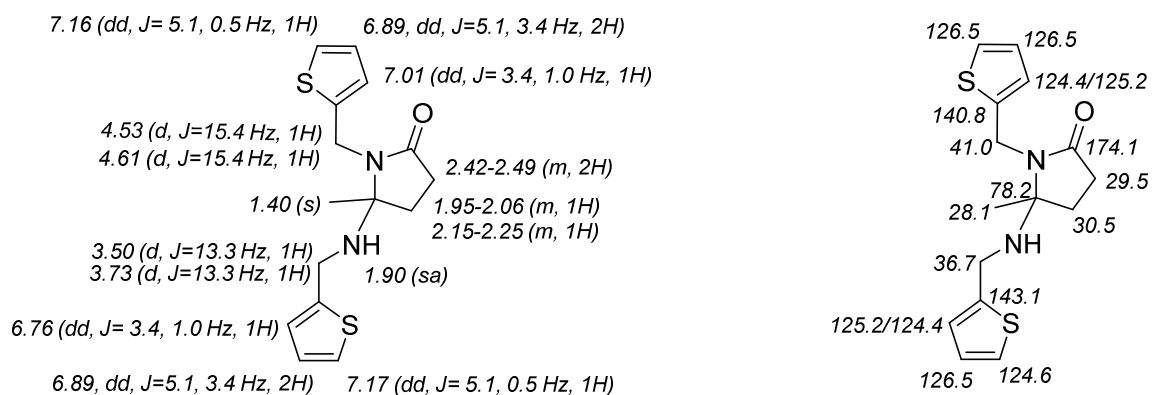
2.34. irudia. Molekularen ^1H EMN espektroan aurkitutako spin-sistemak (\square eta anizkoiztasuna)

2.34 irudian irudikatutako zatiez gain, ez ditugu ahaztu behar oso desbabestuta ($\delta \uparrow$) agertzen den karbono kuartenarioa eta azido deribatuaren karbono karboxilikoa. Puzlearen piezak lotzeko, ezinbestekoa da kasu honetan HMBC esperimendua aztertzea (2.35. irudia). Karbono kuartenarioaren korrelazio tontorrak egitura proposatzeko gakoa izango dira. Argi ikus daitezke karbono hori molekularen etilen unitatearen, beste bi metilenoen eta akoplatzen ez den metiloaren ingurunean dagoela. Korrelazioek (ikus 2.35. irudia) agerian uzten dute karbono kuartenario horren ordezkatzailleak metiloa, etileno unitatea eta *N*-metilenoak direla. Etileno unitatea zeri lotuta dagoen argi ikusten da karbono karboxilikoarekiko korrelazioa aztertuz. Izan ere, azido deribatuaren karbono karboxilikoa korrelazioan dago etilen unitatearen bi karbonoekin eta 4.5-4.6 ppm-tan agertzen den bikoteekin. Beraz, amida taldearen karboxiloa da. Bestalde, korrelazio horiek guztiak gertatzeko ezinbestekoa da molekularen pirrolidinona unitatea egotea. Nitrogenoen aldameneko metilenoen (tienilmetil unitatekoak) δ -en arteko desberdintasuna ^1H EMN espektroan erraz azaltzen da, aintzakotzat hartzen badugu tienilmetil bat amidaren nitrogenoaren ordezkatzaillea dela eta bestea, aldiz, amina sekundarioarena. Bukatzeko, karbono aromatikoen korrelazio tontorrek ahalbidetzen dute tiofenoen protoien esleipena (2.35. irudia).



2.35. irudia. HMBC esperimendua emandako korrelazio heteronuklearrak

Beraz, espektroetatik ateratako informazioa aztertuta, esan dezakegu konposatu ezezaguna 1,5,5-triordezkatutako pirrolidin-2-ona dela, ordezkatzailak metiloa eta bi tienilmetilamino izanik. 2.36. irudian ikus daiteke seinale guztien esleipena.



2.36. irudia. 5-Metil-1-(tiofen-2-ilmetil)-5-((tiofen-2-ilmetil)amino)pirrolidin-2-ona-ren seinaleen esleipena

UNIBERTSITATEKO ESKULIBURUAK
MANUALES UNIVERSITARIOS

INFORMAZIOA ETA ESKARIAK • INFORMACIÓN Y PEDIDOS

UPV/EHUko Argitalpen Zerbitzua • Servicio Editorial de la UPV/EHU
argialetxea@ehu.eus • editorial@ehu.eus
1397 Posta Kutxatila - 48080 Bilbo • Apartado 1397 - 48080 Bilbao
Tfn.: 94 601 2227 • www.ehu.eus/argitalpenak

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea