

Spektroskopiaa – IR, NMR ja MS

Sisällysluettelo

Spektroskopiaa – IR, NMR ja MS

Miksi spektroskopiaa?

Atomiabsorptiospektrofotometria - AAS

Spektrien lähde

Tuntemattoman molekyylin määrittäminen

Miksi määrittelemme empiirisen, molekyyli- ja rakennekaavoja?

Empiirisen kaavan määrittäminen

Molekyylikaavan määrittäminen

IR-spektrien vertailu

Molekyylien avaruusrakenteen piirtäminen

Tehtävät – Infrapunaspektroskopia (IR)

Tehtävät

Tehtävä 1. Spektrikartta

Spektrikartan laadinta

Pentaani

Pentaanihappo

Pentanaali

Pentanoli

1-pentanoli

2-pentanoli

3-pentanoli

syklopentanoli

Pentanoni

2-pentanoni

3-pentanoni

Japanilainen spektrikirjasto

Spektriharjoituksia 1

Spektriharjoituksia 2

Spektriharjoituksia 3

Ratkaisut

Esimerkkiratkaisu

Spektriharjoituksien vastaukset

Tehtävä 2. Tuntematon aine

Tunnista aine ja esitä rakennekaava

Tehtävä 2 - Ratkaisu

Empiirisen kaavan määrittäminen

Molekyylikaava

Rakennekaava

Tehtävä 3. Lääkeainemolekyylin tunnistaminen

Virittäytyminen

Pohtikaa pienryhmissä

Aspiirin valmistus ja käyttö

Lisätietoa

Ratkaisu

Salisyylihapon ja aspiiriinin spektrivertailu

Spektrivertailu (pptx)

Spektritehtävät – NMR-spektroskopia

NMR:n spektroskopiasta

CNMR - eli hiili-NMR

Tehtävä 1. Spektrikartan laadinta

NMR-spektrikartta

Erilaiset alkuaineet liittyneenä hiileen - vaikutus CNMR-spektriin sijaintiin

Tehtävä 2. Hiilten lukumäärän määrittäminen

Erilaisten hiilten ja integraalin avulla molekyylin hiilien määrittäminen

Osa 1. Määritä C-NMR:n perusteella molekyylin hiiliatomien lukumäärä

Osa 2. Määritä aineen molekyylikaava

Tehtävä 2 osa 3

Esimerkkimolekyyli

Ratkaisu

C-NMR:n tulkinta

Molekyylikaavan määrittäminen

Hieman hankalampia – HNMR-tehtäviä

Vety-NMR eli HNMR

Pentaani

2-Pentanol

Spektritehtävät - Massaspektrometria

Massaspektrometriaa lukiossa

Tehtävä 1. Analysoi spektrit ja määritä moolimassa

Spektrit A–D

Spektri A Spektri B

Spektri C

Spektri D

Ratkaisu

Samat spektrit nimen ja moolimassan kera

Spektroskopiaa – IR, NMR ja MS

Miksi spektroskopiaa?

Spektroskopia on nykyaikainen laboratoriomenetelmä, jolla selvitetään tuntemattomien aineiden rakenteita, tunnistetaan alkuaineita, varmistetaan reaktioiden tuotteita ja mahdollisesti analysoidaan myös tiettyjen aineiden pitoisuuksia. Spektroskopia perustuu eri aallonpituuksilla olevan säteilyn (ultravioletti, näkyvä valo, infrapuna) vastaanottamiseen tai lähettämiseen. Molekyyli, atomi tai joku rakenneosaa vastaanottaa säteilyä, esimerkiksi näkyvää valoa, ja se voidaan mitata. Tai toisessa tilanteessa molekyyli tai atomi emittoi (lähettää) absorboitua (vastaanotetun) aallonpituuden. Tämä voidaan mitata.

Spektroskopiaa on useita eri lajeja, jotka esitellään yksityiskohtaisemmin Orbitaali 2 -kirjan luvussa "Aineen rakenteen analyysimenetelmät".

Atomiabsorptiospektrofotometria - AAS

Atomiabsorptiospektrofotometriasta on Orbitaali 2 -kirjassa lyhyt esittely. AAS-menetelmää käytetään alkuaineiden määrittämisessä, mm. pitoisuuksien määrittämiseksi. Ilmiö on tuttu liekkikokeiden yhteydestä.

Spektrien lähde

Spektrit on otettu [SDBS-tietokannasta](#).

Tuntemattoman molekyylin määrittäminen

Miksi määrittelemme empiirisen, molekyyli- ja rakennekaavoja?

Uuden molekyyli tai tunnistamattoman **molekyylin määrittäminen etenee vaiheittain**. Tässä vaiheessa ei puututa siihen, miten molekyyli eristetään seoksesta, jossa se mitä todennäköisimmin on.

Erotusmenetelmänä käytetään usein uuttamista, sillä erilaiset molekyylit liukenevat eri liuottimiin eri lailla, ja/tai kromatografiaa. Kromatografialla voidaan määrittää myös ko. aineen pitoisuuksia suhteessa seoksen muihin aineisiin.

Empiirisen kaavan määrittäminen

Esimerkiksi polttoanalyysillä määritetään empiirinen kaava – näin saadaan selville eri alkuaineiden väliset suhteet.

Esimerkiksi jos saadaan tulokseksi, että yhdisteen empiirinen kaava on CH_3 , aineen täytyy olla etaani, CH_3CH_3 . Jos taas tulos on, että empiirinen kaava on CH_2 , mahdollisuuksia onkin enemmän kuin yksi. Esim. eteeni $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, 1-buteeni $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, syklobutaani ... jne. Eli tässä tapauksessa empiirinen kaava ei enää määrittelekään yksiselitteisesti molekyyliä. Tarvitaan lisää tietoa.

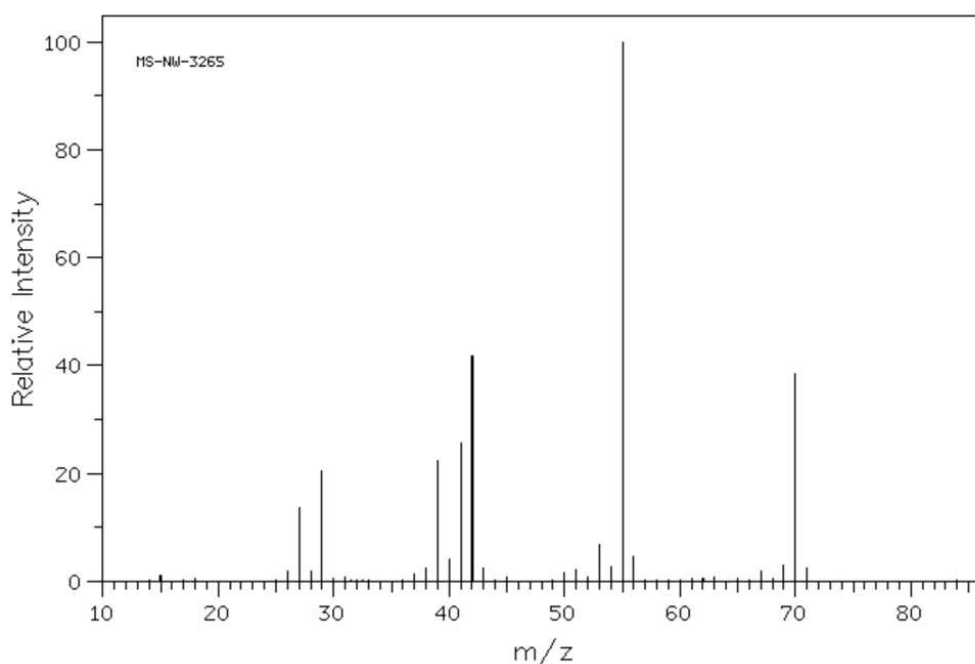
Molekyylikaavan määrittäminen

Kun empiirisen kaavan informaatio ei riitä, täytyy selvittää molekyylin molekyylikaava. Tähän tehtävään tarvitaan tieto yhdisteen moolimassasta. Moolimassan kertoo esim. massaspektri, joka antaa yleensä tutkittavan molekyylin moolimassan (molekyylimassan). Joissakin laskutehtävissä moolimassa voidaan määrittää kaasujen yleisen tilayhtälön avulla. Kyseistä yhtälöä voidaan käyttää, jos on tiedossa paine, tilavuus ja esim. massa (paineen, tilavuuden ja ainemäärän keskinäinen riippuvuus).

Nyt esimerkkinä CH_2 -yhdisteen (empiirinen kaava) molekyylin määrittäminen, jos tiedossa olisi tutkittavan molekyylin moolimassa. Viereisestä massaspektristä huomataan, että molekyylimassa ko. molekyylille on 70, eli siinä täytyy olla 5 kpl C-atomia ja 10 kpl H-atomia ($5 \times 12 + 10 \times 1 = 70 \text{ g/mol}$). Kyseessä voisi olla esim. kuvan penteeni.

SDBS-Mass

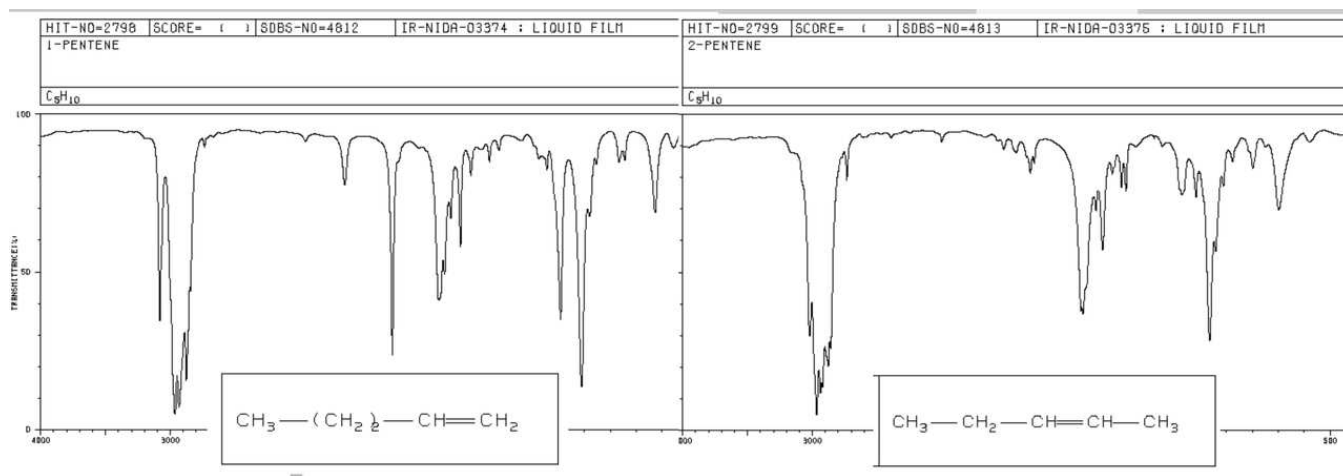
MS-NW-3265 SDBS NO. 4813
2-pentene
C5H10 (Mass of molecular ion: 70)



Massaspektrien tulkintaa erikoistunut pystyisi päättämään jo tästä, että kyse on 2-penteenistä. Käytännössä työn tekevät tietokoneet, mutta koska tämä saattaa olla mahdotonta, tarvitaan lisää informaatiota.

IR-spektrien vertailu

Jos molekyylikaava ei anna lopullista vastausta, tarvitaan rakenteeseen liittyvää informaatiota, kuten esim. IR-spektriä. Kokeilaan ensin tunnistusreaktioita, jotka kertoisivat mahdollisista funktionaalisista ryhmistä. Tässä tapauksessa kyse oli penteenistä, joten alkeenien tunnistusreaktioilla voitaisiin varmistaa, että kyse on alkeenista eikä esim. syklopentaanista. Sykloalkaanien molekyylikaava on myös yleistä muotoa $(\text{CH}_2)_n$. Tunnistusreaktio ei kuitenkaan kerro, että olisi kyseessä 1-penteeni, 2-penteeni tai 3-penteeni. Se selviää, kun tutkittavasti aineesta ajetaan IR-spektri. Analysoidaan seuraavaksi alla olevaa kuvaa, jossa 1-penteenin ja 2-penteenin IR-spektrit ovat vierekkäin.



Spektroskopian lajeja on siis useampia, joita käytetään tuntemattomien molekyylien tunnistamisessa rinnakkain siten, että ne tukevat toisiaan. kokonaisuuden hahmottamisessa.

Molekyylien avaruusrakenteen piirtäminen

Lopuksi mallinnetaan tunnistettu molekyyli 3D-ohjelmalla. Tässä vaiheessa voi ilmetä vielä yksi pulma, nimittäin mahdollinen stereoisomeria (muut isomeriat ovat työn eri vaiheissa tulleet jo vastaan). Isomerialla tarkoitetaan molekyyliä, joiden molekyylikaava on sama, mutta rakennekaava erilaisia.

Tehtävät – Infrapunaspektroskopia (IR)

Tehtävät

1. Tunnista yhdisteelle (yhdisteryhmille) tyypilliset spektriviivat (piikit) ja laadi niistä oma spektritulkintamalli. Tulkittavat aineistot löytyvät tehtävän omalta sivulta.
2. Tunnista aine ja esitä sen rakennekaava. Ratkaisussa voit hyödyntää eri spektrilajien tuottamaa tietoa.
3. Lääkemolekyylin valmistus ja analysointi.

Löydät tehtävät ja niiden aineistot alasivuilta.

Tehtävä 1. Spektrikartta

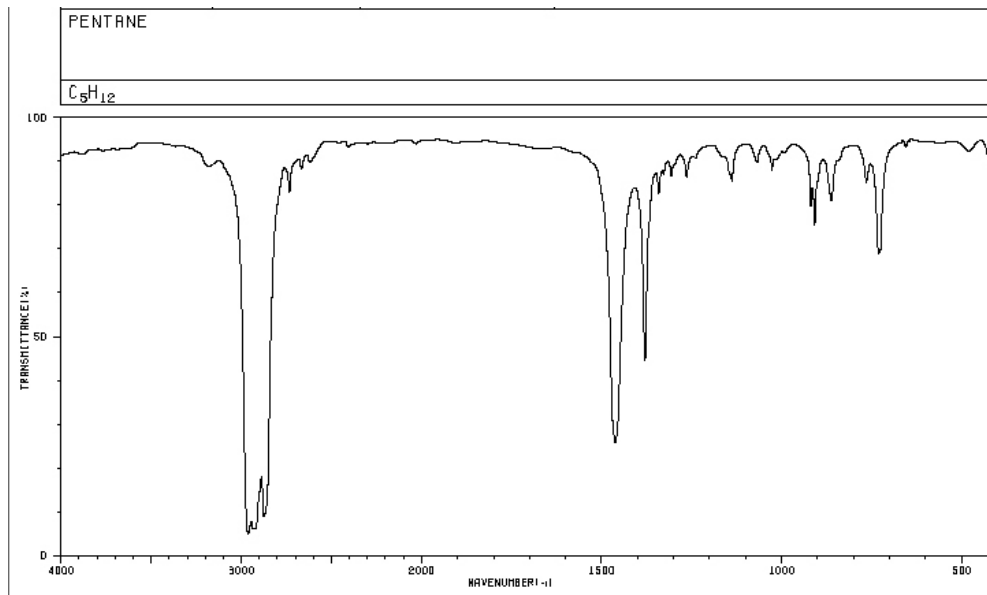
Spektrikartan laadinta

Tunnista yhdisteelle (yhdisteryhmille) tyypilliset spektriviivat (piikit). Tulkittava aineisto löytyy alta. Laadi oma spektritulkintamalli eli graafinen esitys spektripohjasta, johon on piirretty esim. funktionaalisten ryhmien tai molekyylien rakenneosien tyypilliset spektriipiikkien paikat.

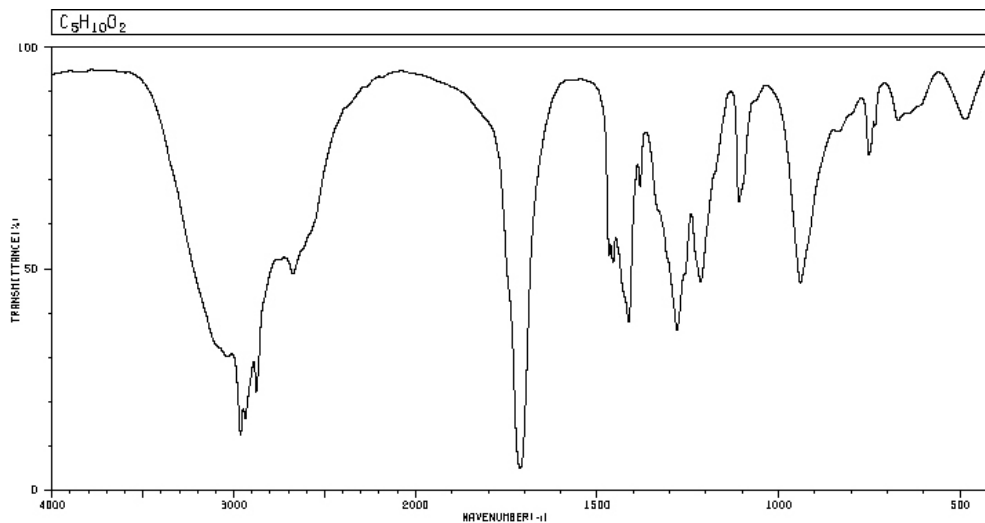
Tässä pohja:

[Spektrikartta.jpg](#)

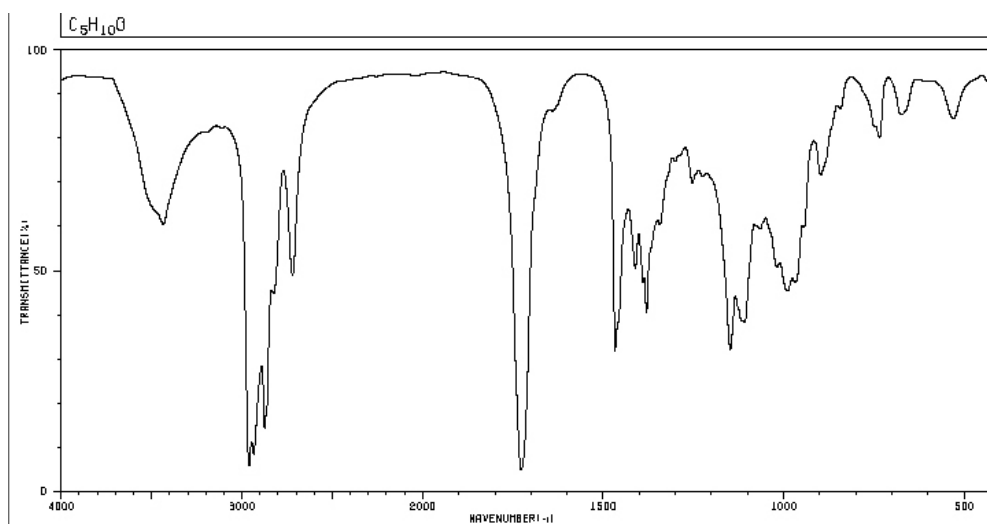
Pentaani



Pentaanihappo

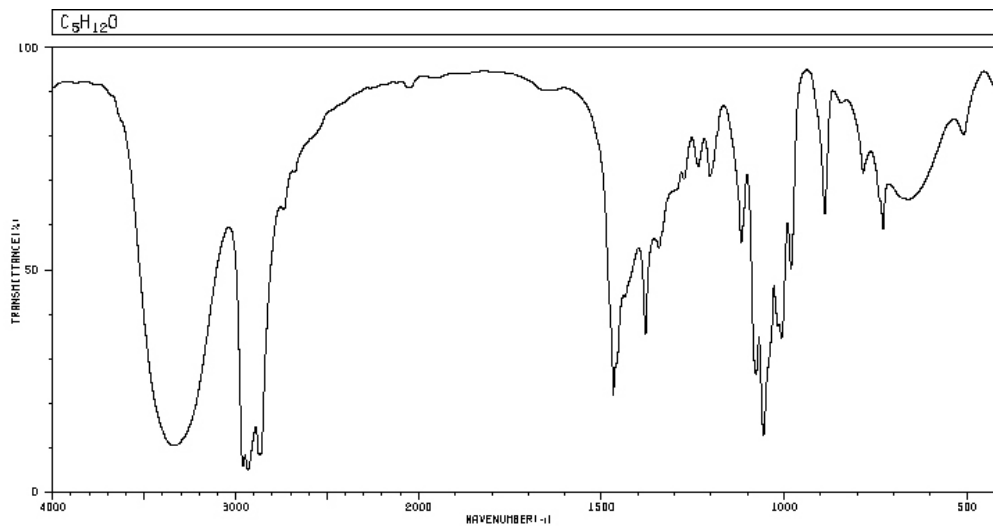


Pentanaali

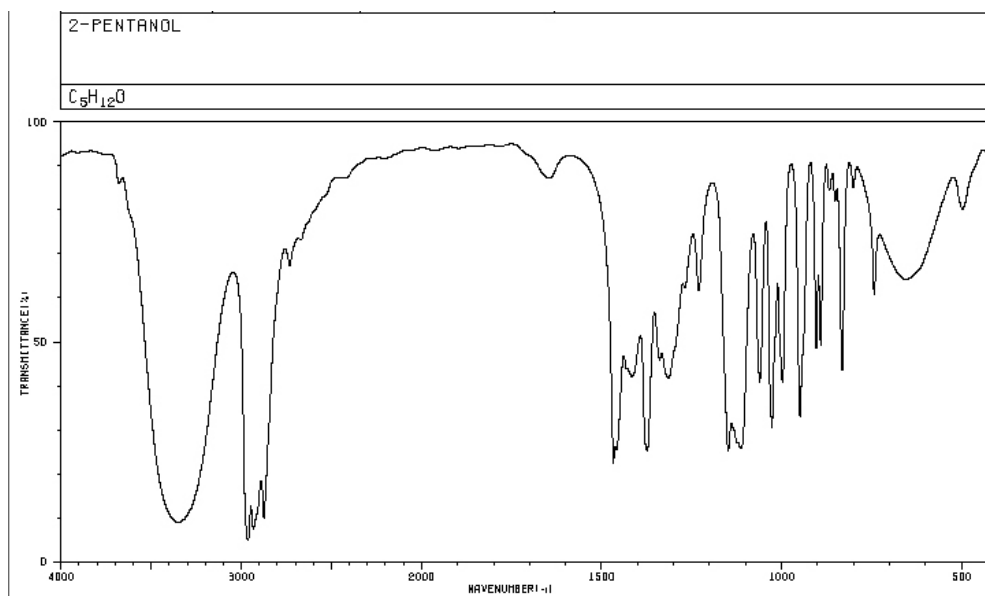


Pentanoli

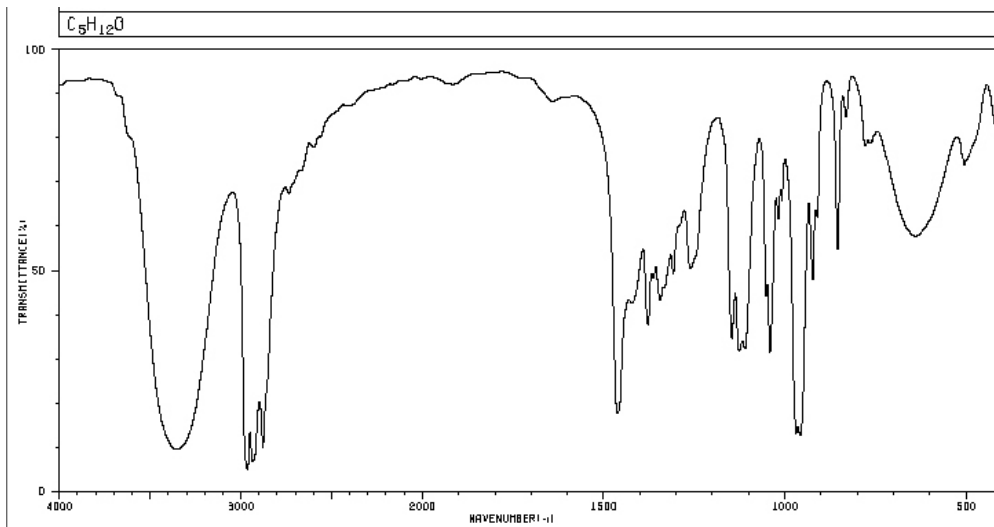
1-pentanoli



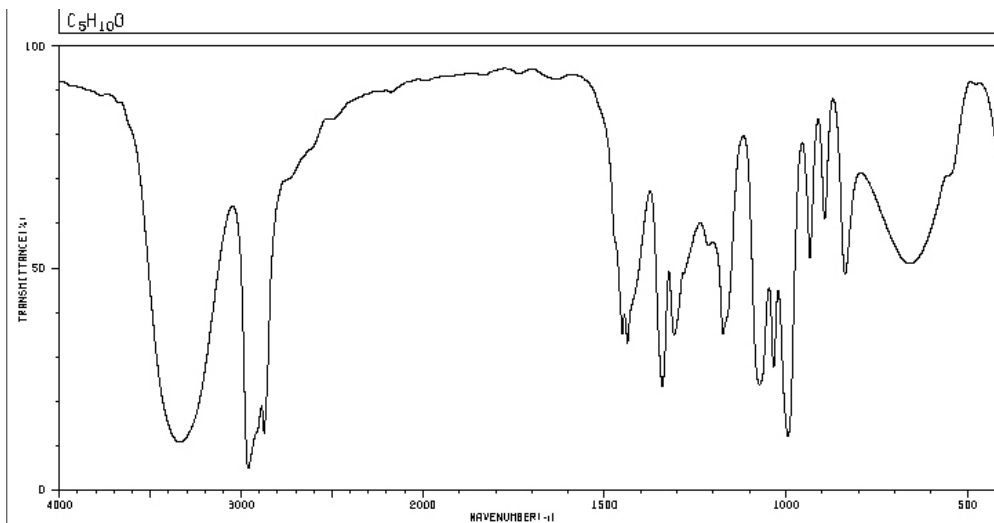
2-pentanoli



3-pentanoli

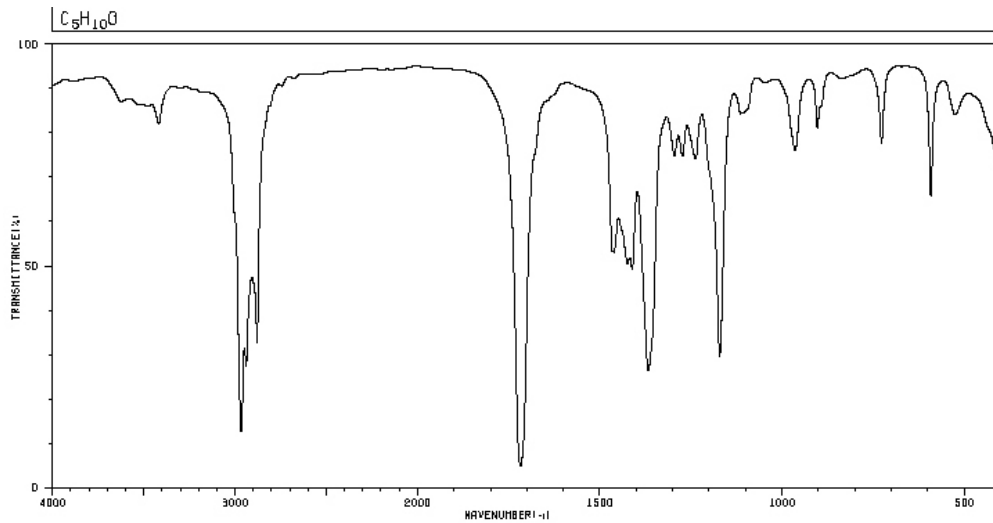


syklopentanol

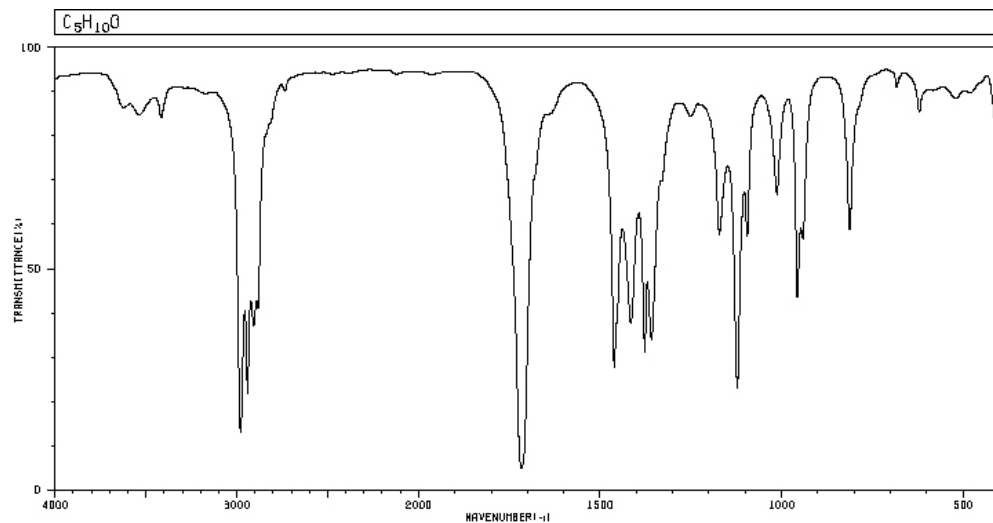


Pentanoni

2-pentanoni



3-pentanoni

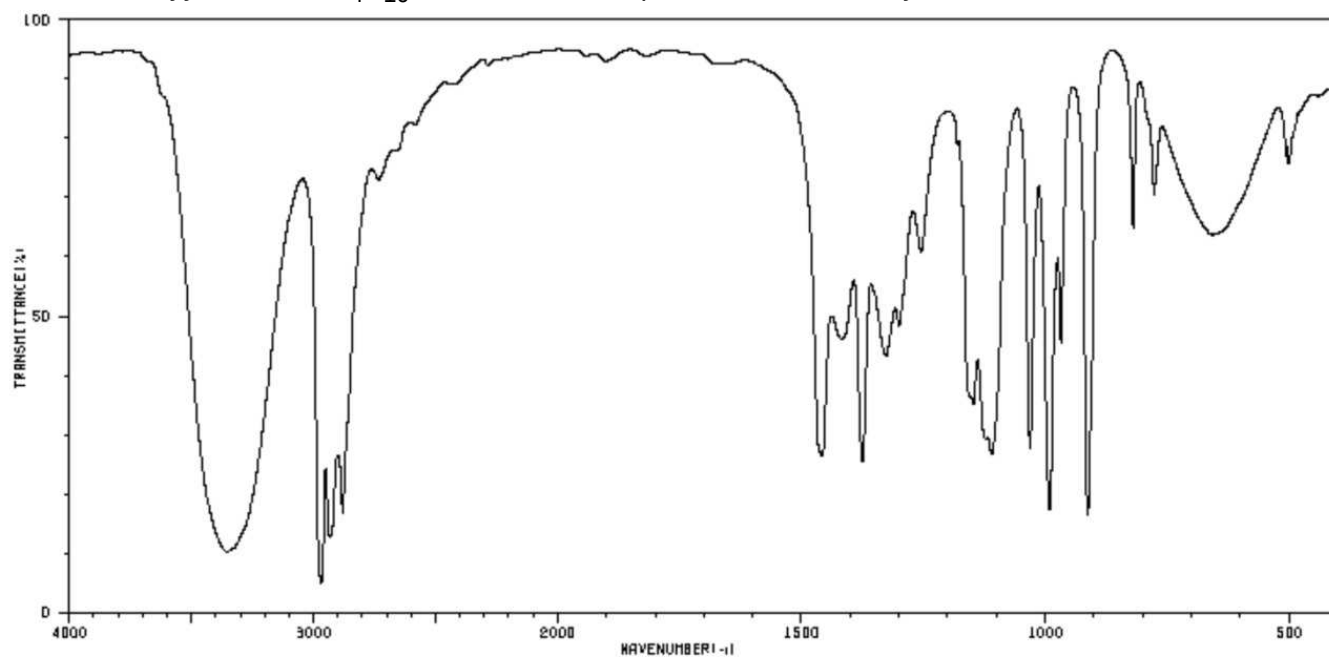


Japanilainen spektrikirjasto

<http://sdb.s.aist.go.jp/>

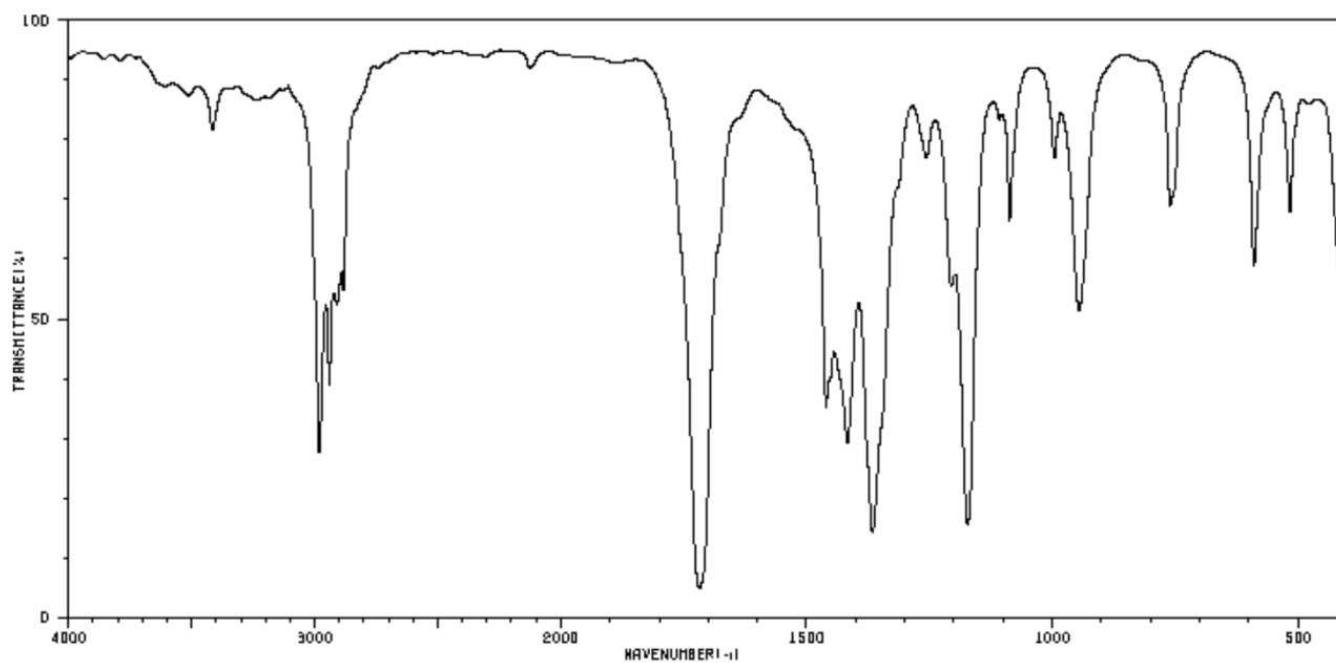
Spektriharjoituksia 1

Aineen molekyylikaava on $C_4H_{10}O$. Alla aineen IR-spektri. Mikä aine on kyseessä?



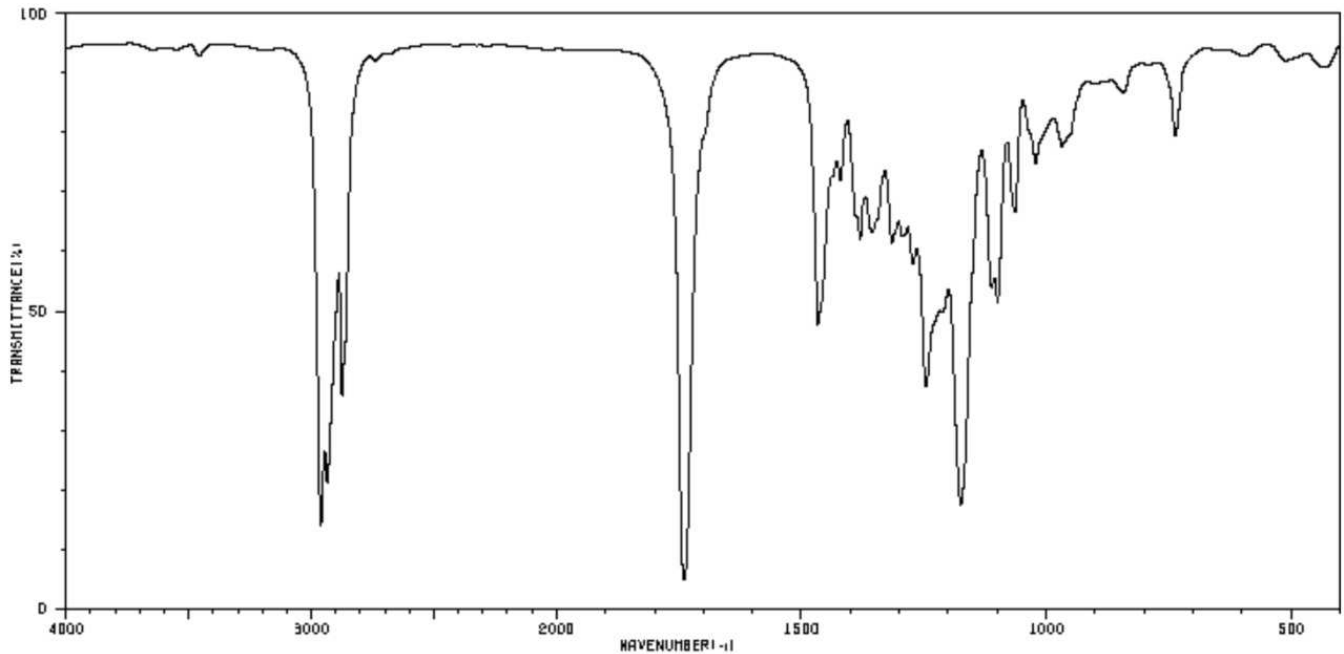
Spektriharjoituksia 2

Aineen molekyylikaava on C_4H_8O . Alla aineen IR-spektri. Mikä aine on kyseessä?



Spektriharjoituksia 3

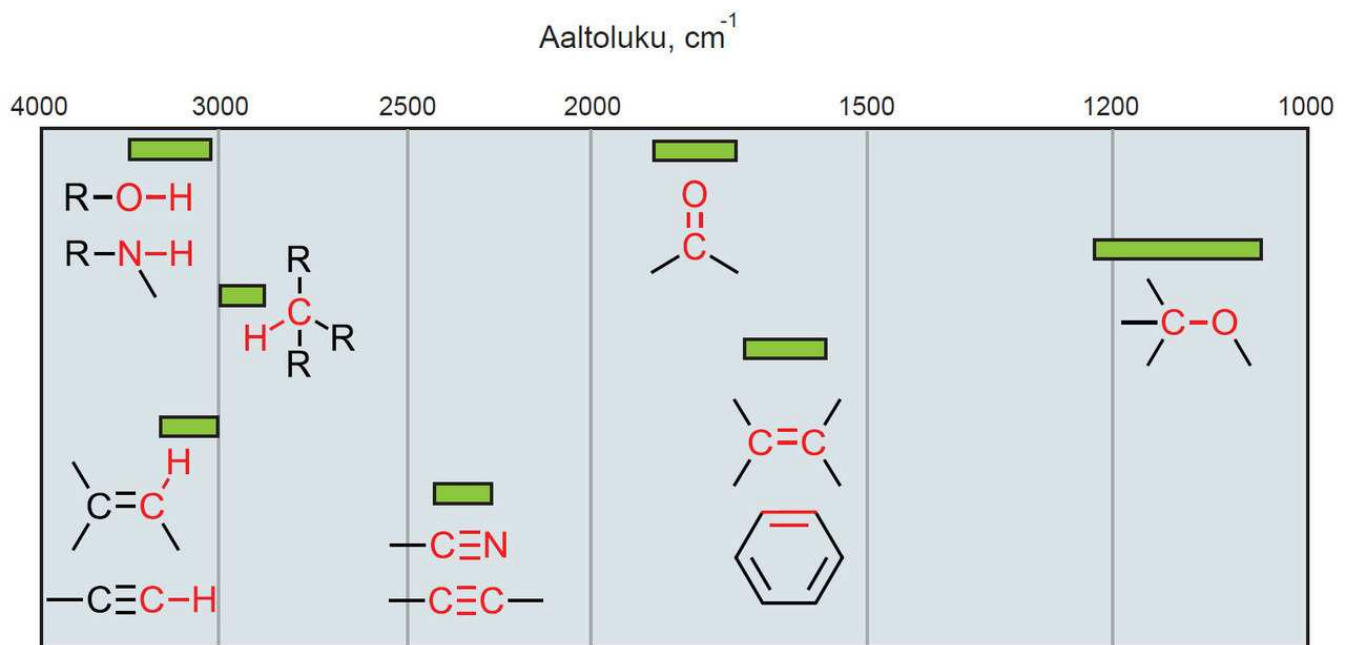
Aineen molekyylikaava on $C_{10}H_{20}O_2$. Alla aineen IR-spektri. Mikä aine on kyseessä?



Ratkaisut

Esimerkkiratkaisu

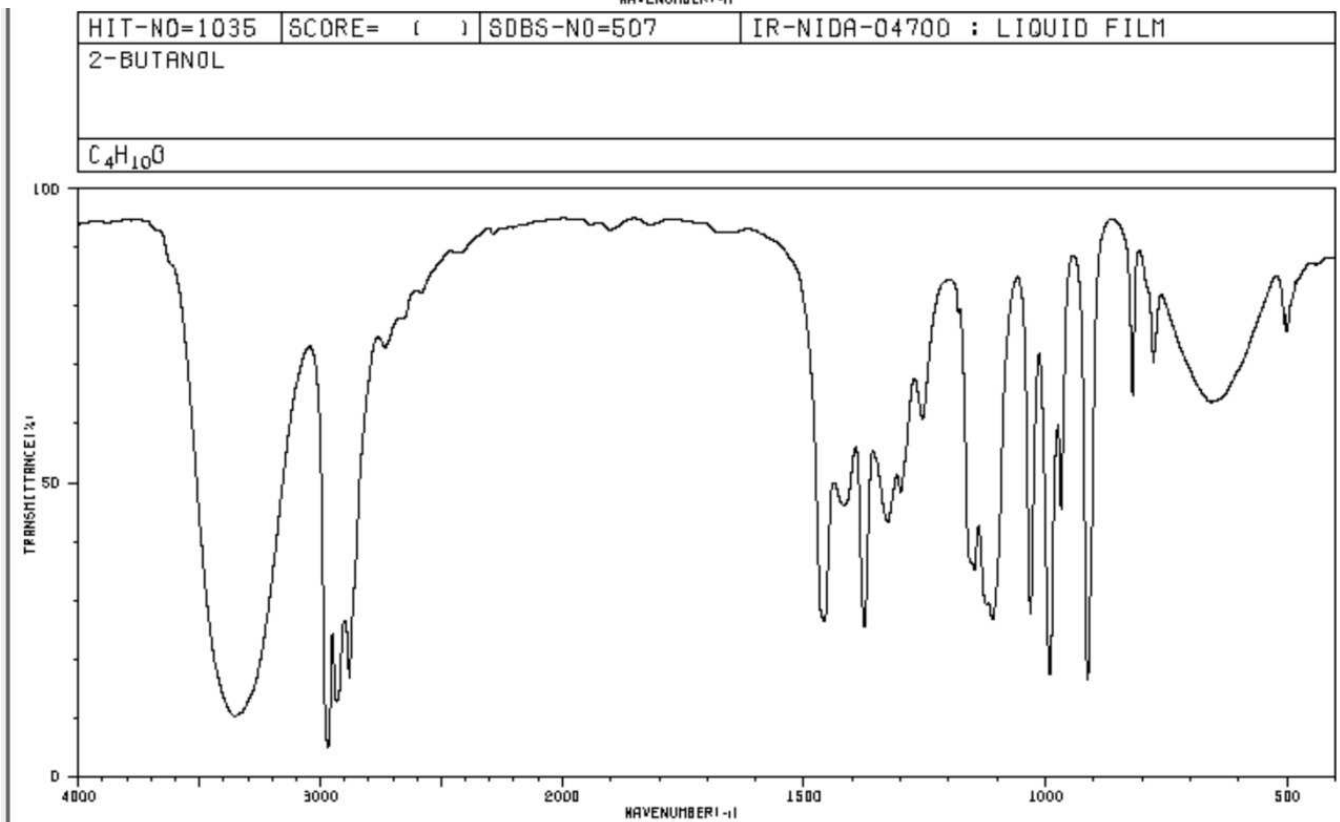
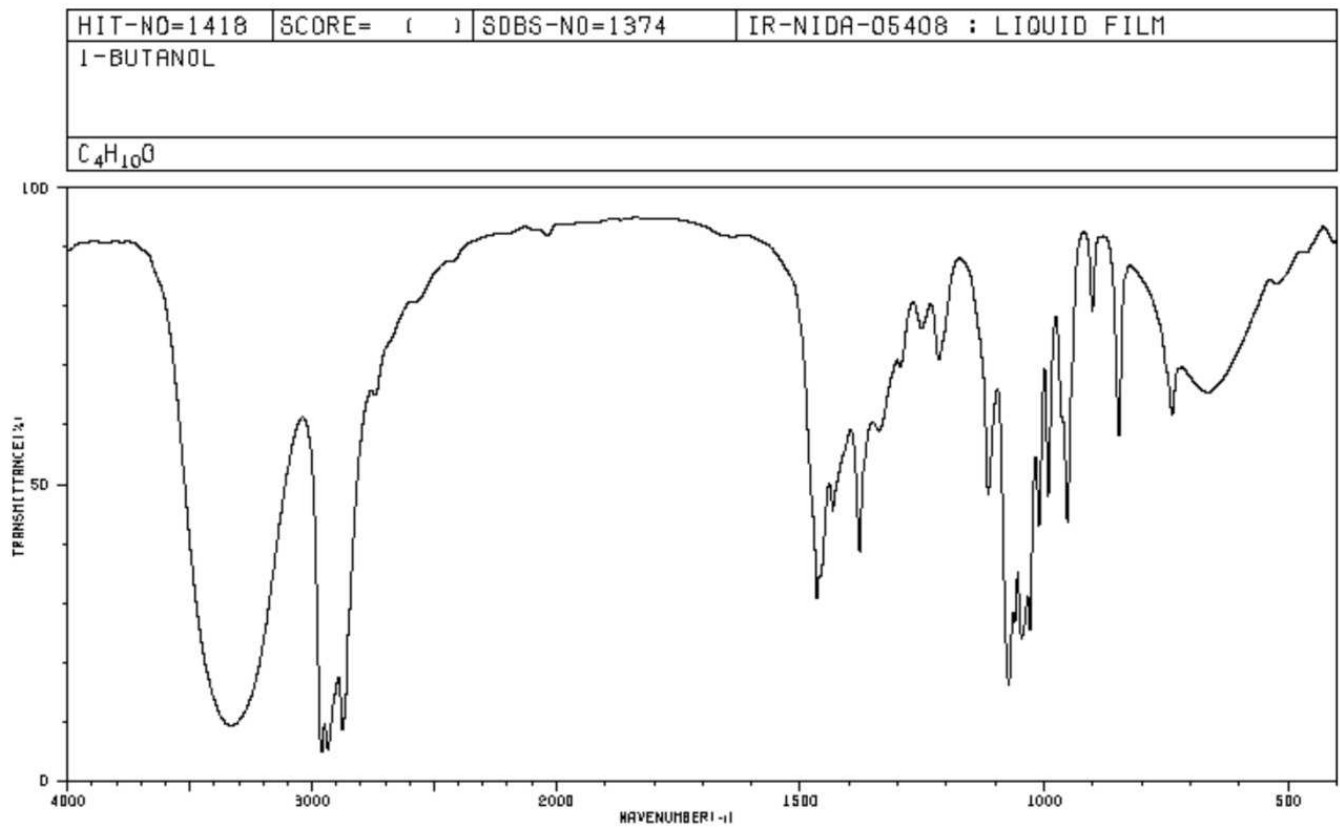
Esimerkki Orbitaali 2- teoksesta. Ratkaisu voi olla muunkinlainen.



Spektriharjoitusten vastaukset

1. harjoitus

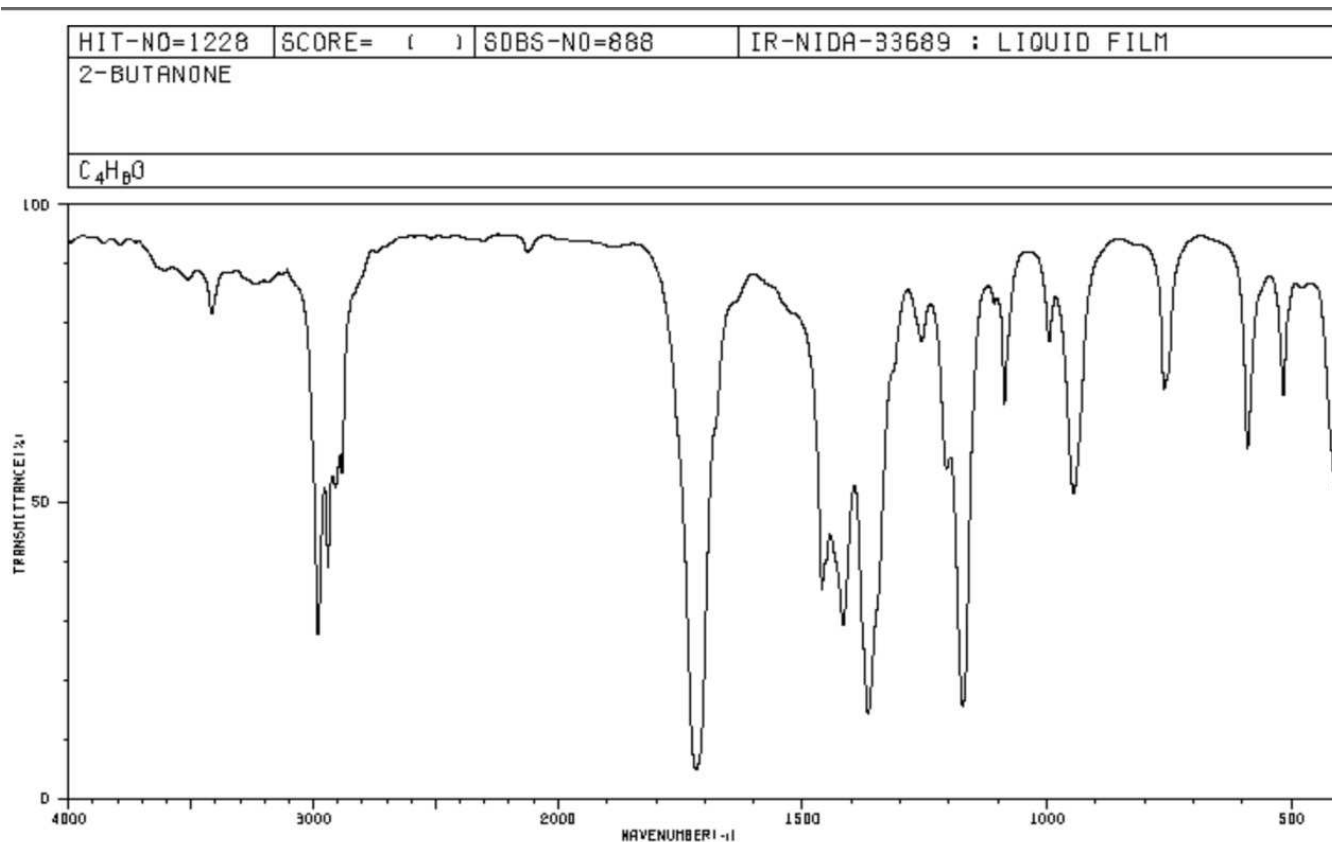
2-butanoli, huomioi OH-ryhmän piikki eli kyseessä alkoholi, vetyjen määrä viittaa siihen, ettei rungossa ole kaksoissidoksia tai rengasrakenteita. Vertaamalla 1-butanolin ja 2-butanolin spektrejä, huomataan, että kyse on 2-butanolista.



2. harjoitus

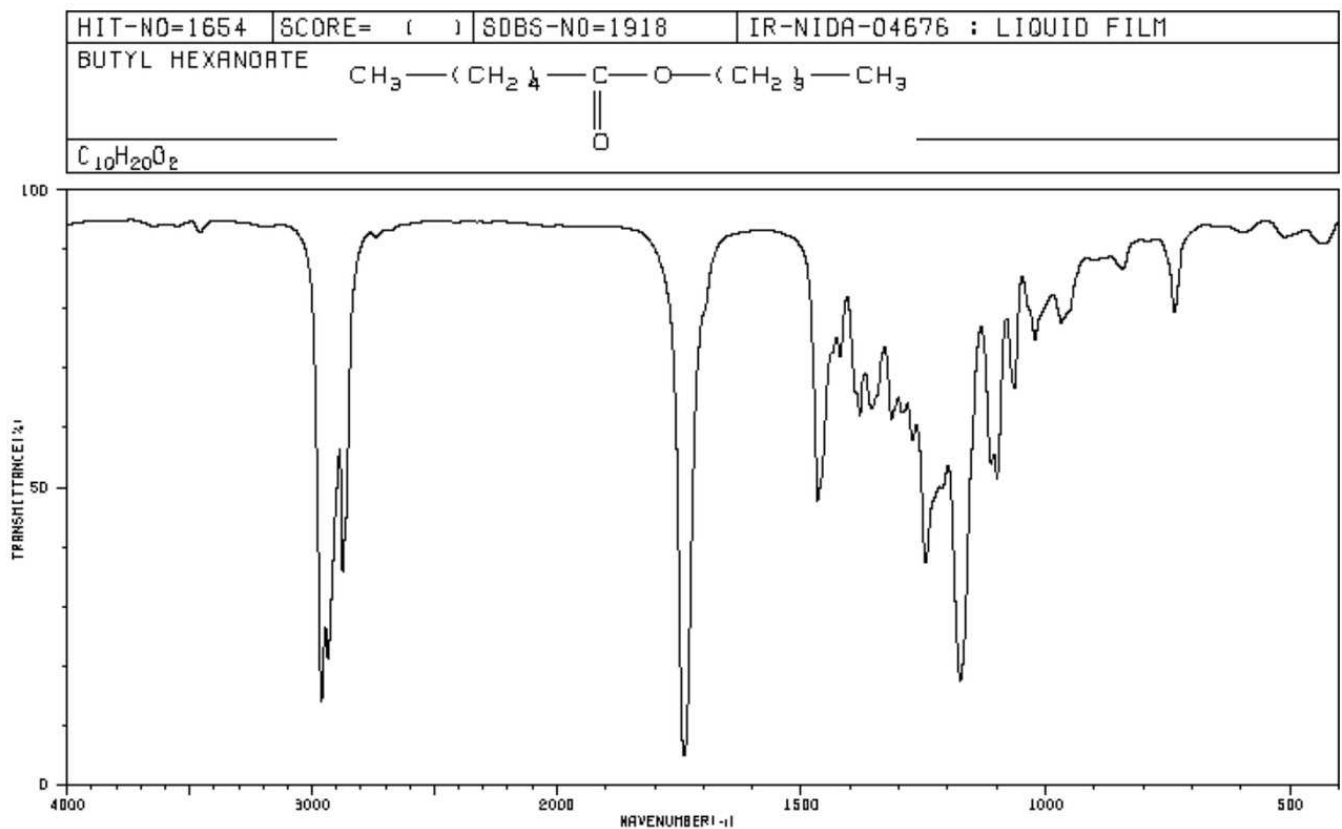
2-butanoni, ainoan hapen täytyy olla karbonyylihappi (C=O) eli kyse on joko ketonista tai aldehydistä.

Vertailemma taas mahdollisia spektrejä huomataan, että kyse on 2-butanonista. Toinen mahdollinen olisi voinut olla butanaali.



3. harjoitus

Butyyliheksanaatti. Spektristä voi päätellä on ainakin karbonyyliryhmä. Molekyylikaava toteaa, että on kaksi happea, joten oletus voisi olla, että kyseessä olisi silloin joko karboksyylihappo. Mutta spektrissä ei ole OH-ryhmän tyypillistä piikkiä, kyse ei ole karboksyylihaposta. Seuraava vaihtoehto on esteri. Spektristä huomataan, että siinä on C-O -sidokset, joten esteri voisi olla mielekäs vaihtoehto. Tämän jälkeen taas vertaillaan eri spektrejä.



Huomioi ...

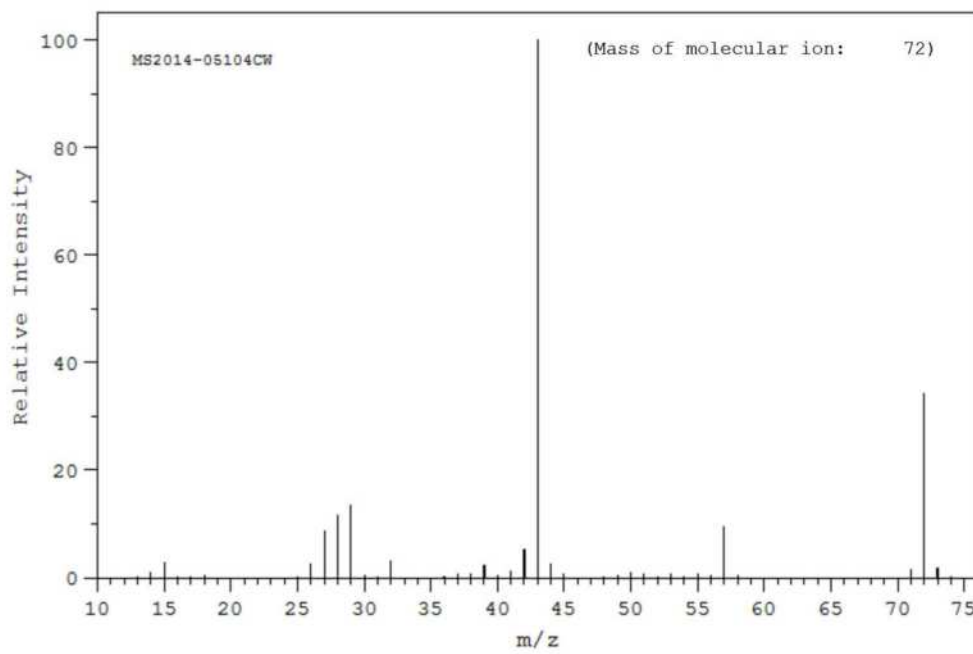
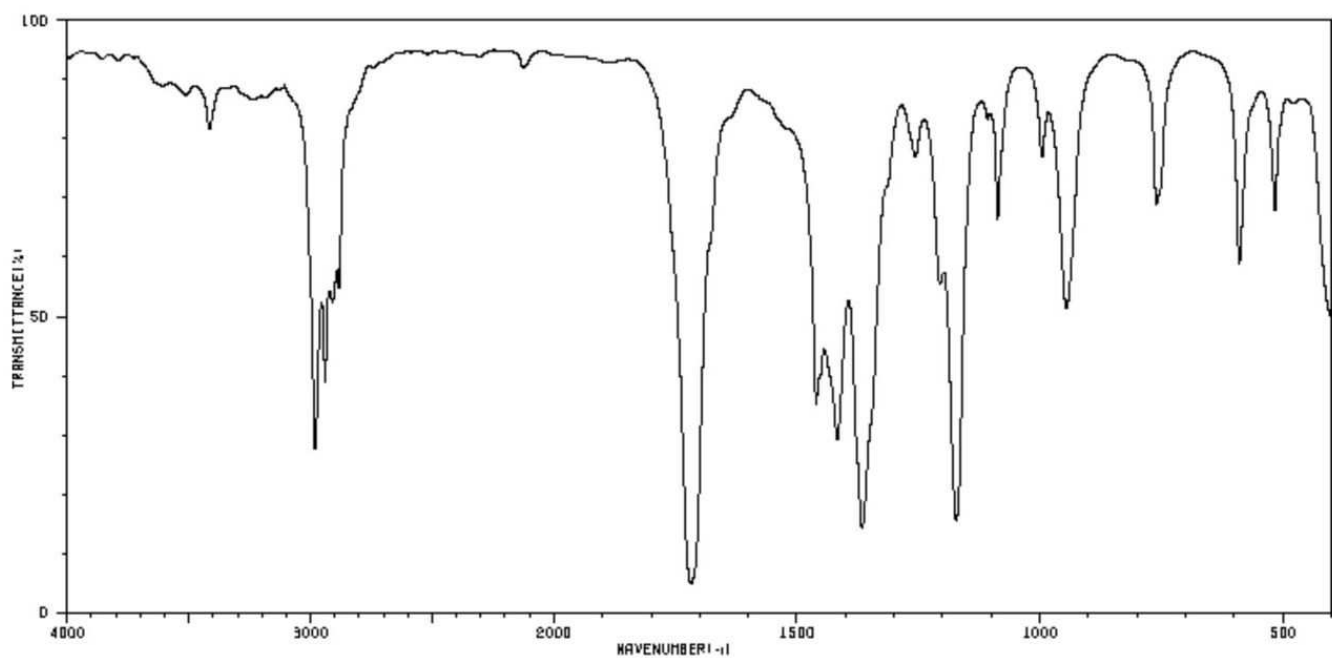
Tehtävä 2. Tuntematon aine

Tunnista aine ja esitä rakennekaava

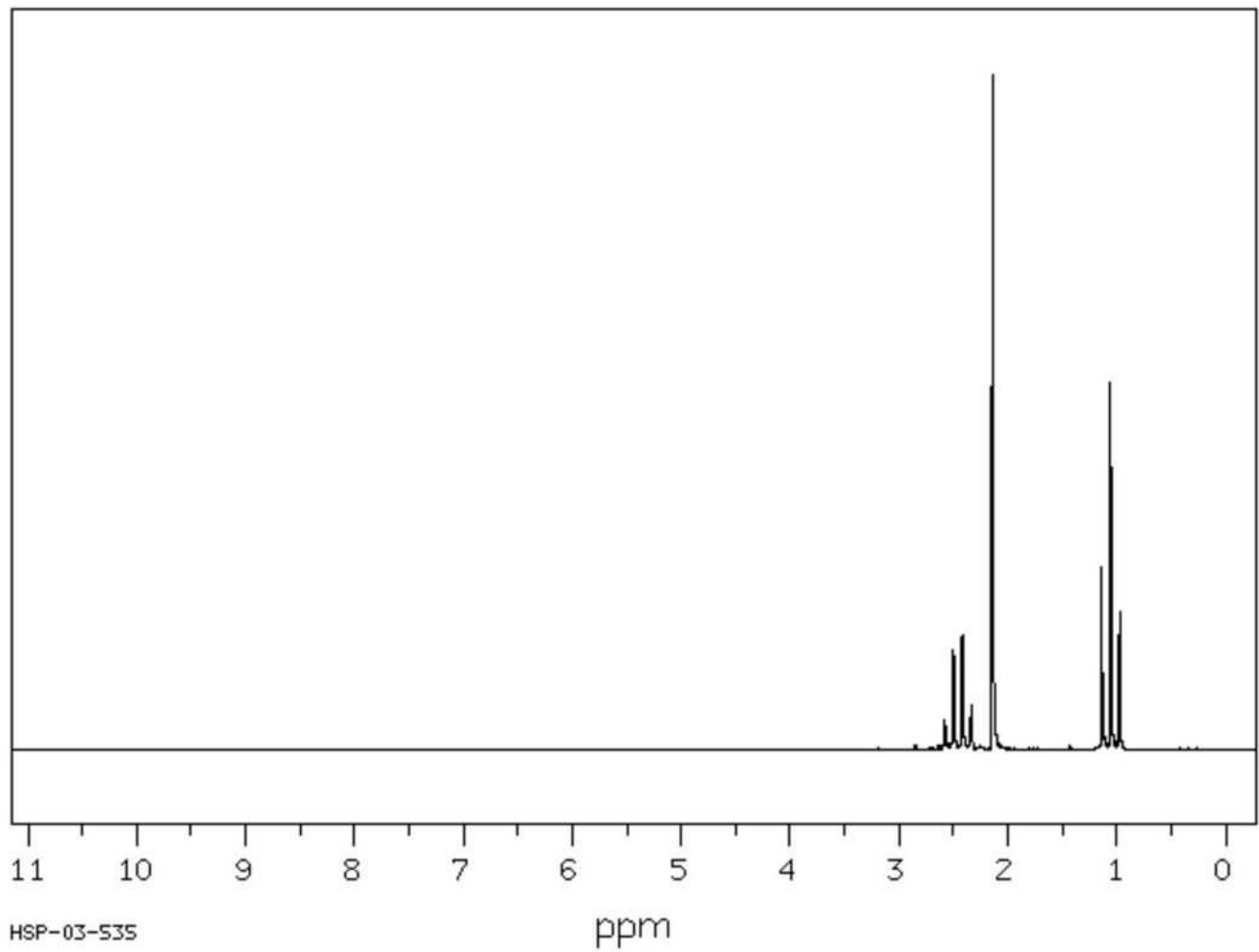
Tiedetään yhdisteen alkuaineiden osuudet molekyylissä. Alla lisäksi aineen massaspektri ja IR-spektri. Tunnista aine ja piirrä rakennekaava.

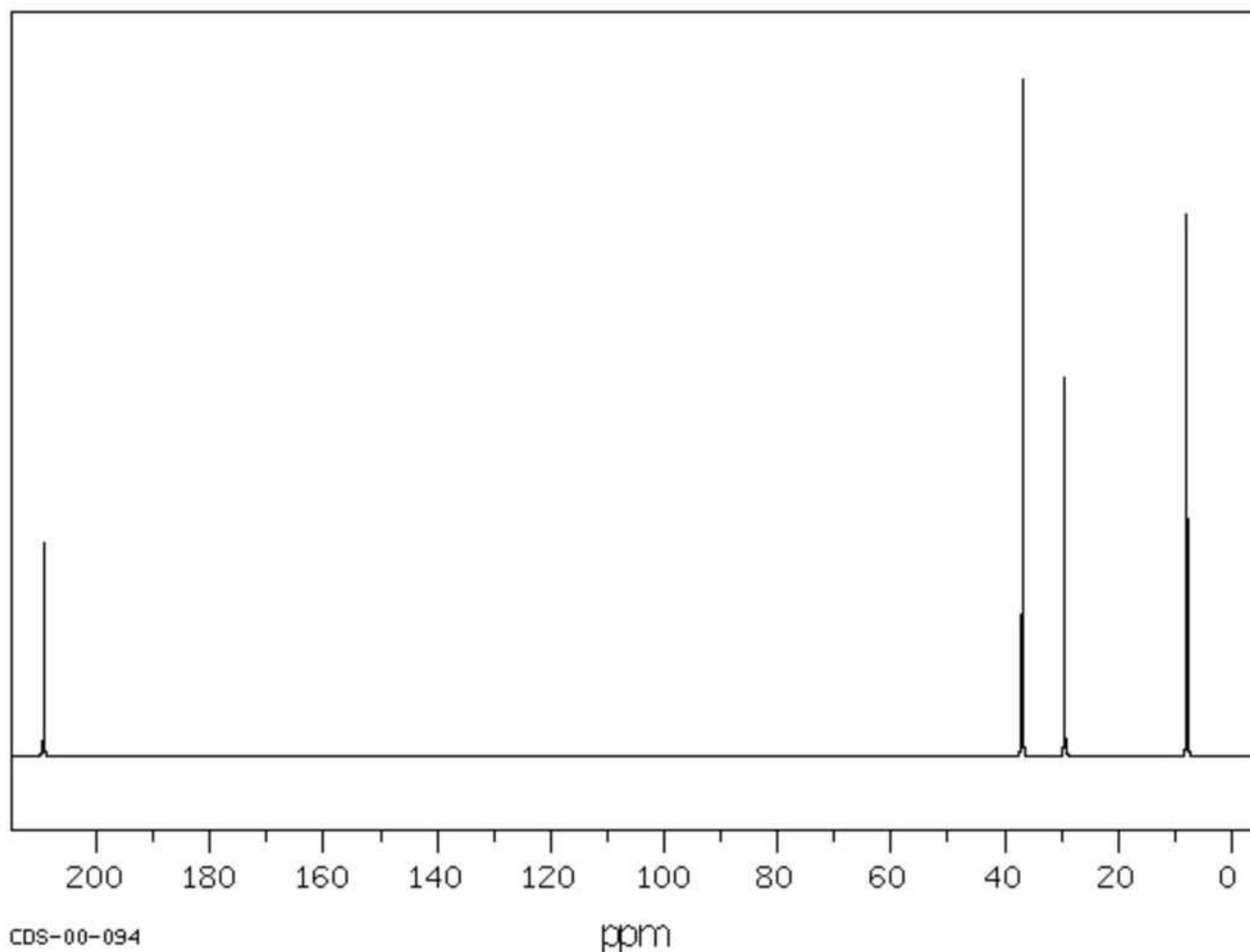
Alkuaineosuudet: hiili C 66,7%, vety H 11,1% ja happi O 22,2% (massaprosentteja).

Massaspektri:

**IR-spektri:**

Mielenkiinnon vuoksi myös **NMR-spektrit**:





Tehtävä 2 - Ratkaisu

Empiirisen kaavan määrittäminen

Alkuaineosuudet: hiili C 66,7%, vety H 11,1% ja happi O 22,2% (massaprosentteja).

Oletaan, että näytettä on 100 g, joten hiiltä on 66,7 g, vetyä 11,1 g ja happea 22,2 g.

$$n(\text{C}) = 66,7 \text{ g} / 12,01 \text{ g/mol} = 5,553 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}) = 11,1 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}) = 1,388 \text{ mol}$$

ainemäärien suhde 4:8:1

Empiirinen kaava on: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

Molekyylikaava

Empiirinen kääva on määriteltä $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Molekyylin moolimassa on massaspektrin perusteella 72 g/mol.

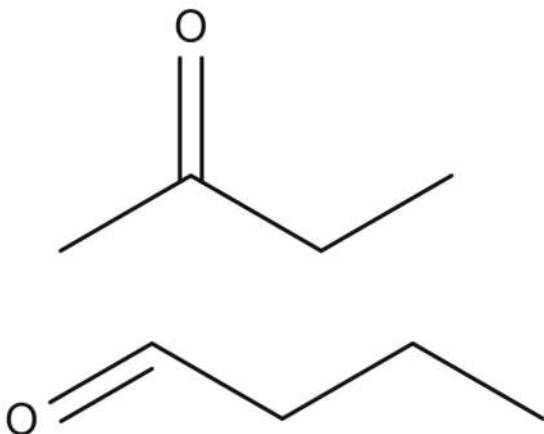
Empiirisen kaavan mukaisen molekyylin moolimassa on $4\text{kpl} \times 12,01 + 8\text{kpl} \times 1,008 + 1\text{kpl} \times 16,00 = 72$

Molekyylikaava on sama kuin empiirinen kaava. Molekyyli on $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

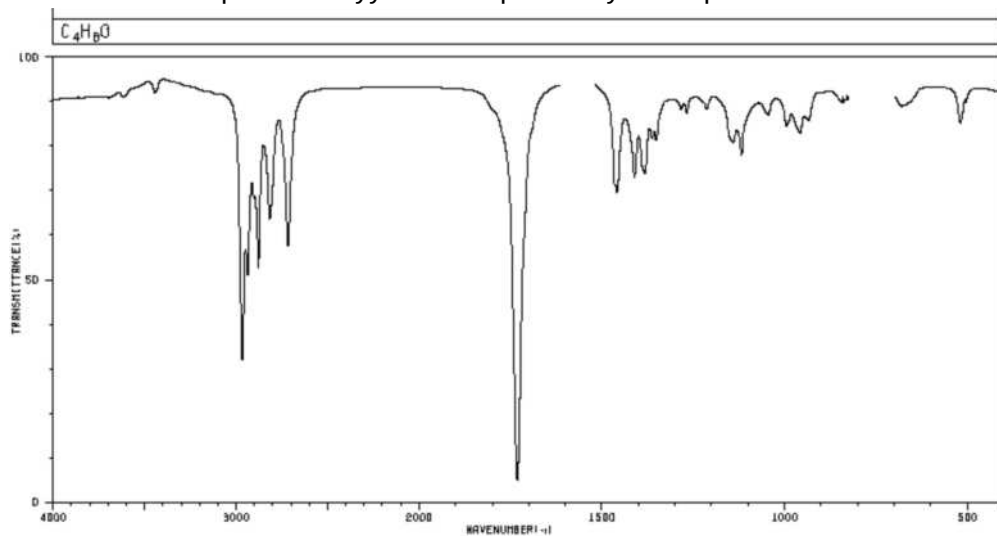
Rakennekaava

IR-spektristä päätellään, että yhdisteessä on karbonyyliryhmä C=O.

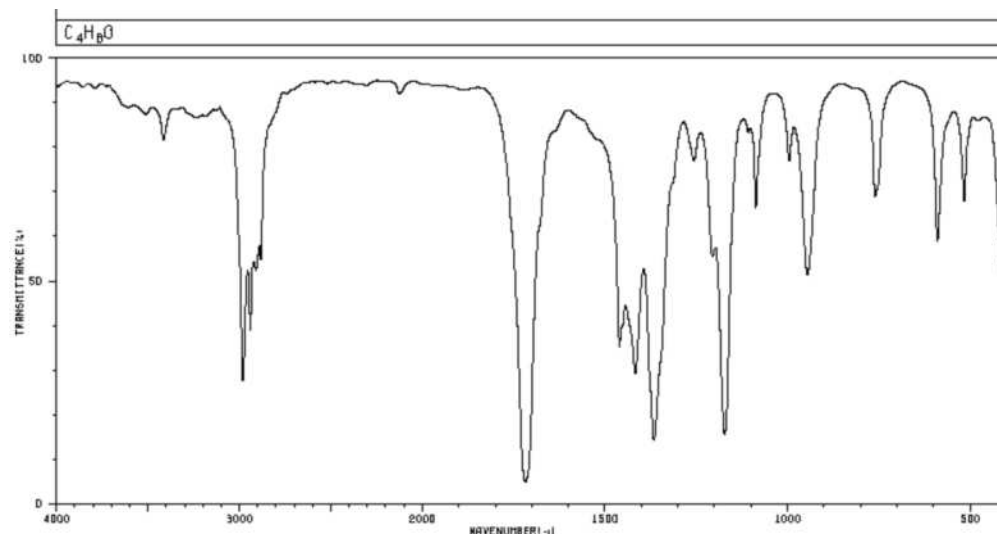
Tämän jälkeen jäljelle jää (kun piirretään molview mahdolliset rakennekaavat): butanaali ja butanoni.



Verrataan molempien moelkyylien IR-sepktriä näytteen spektriin. Tässä molemmat spektrit:



Butanaali



Butanoni.

Näistä voidaan päätellä, että näyte oli BUTANONI.

Tehtävä 3. Lääkeainemolekyylin tunnistaminen

Virittäytyminen

Eletään 1800-lukua ja käytössä fiktiivinen 2000-luvun laboratorio. Olemme suuren lääkemolekyylin jäljillä, jonka on havaittu auttavan kipuun.

Pohtikaa pienryhmissä

1. Laadi itsellesi suunnitelma, miten etenisit lääkemolekyylien rakennekaavan määrittämisessä. Lopuksi pohdi, miten tällaista molekyyliä voisi valmistaa.
2. Kipulääkettä käytetään laajasti kivun lievittämisessä edelleen. Kotoa löytyi paketti, jossa päivämäärä oli mennyt umpeen. Miten varmistat, että ko. tabletti olisi vielä syötävää ja vaikuttava aine toimii?

Aspiirin valmistus ja käyttö

Aspiiriinin synteesi (valmistusreaktio) on **esteröitymisreaktioksi**. Salisyylihappo reagoi asetaattianhydridin kanssa (etikkahappojohdannainen) muuttaen kemiallisessa reaktiossa salisyylihapon **hydroksyyli-ryhmän esteriryhmäksi** ($\text{R-OH} \rightarrow \text{R-OCOCH}_3$). Prosessi tuottaa sekä aspiiriinia ja etikkahappoa, joka on huomioitava **sivutuote** reaktiossa. Pientä määrää rikkihappoa (tai toisinaan fosforihappoa) käytetään katalyyttinä. Pohdi miksi?.

- [Aspiiriinin valmistamisen työohje.](#)

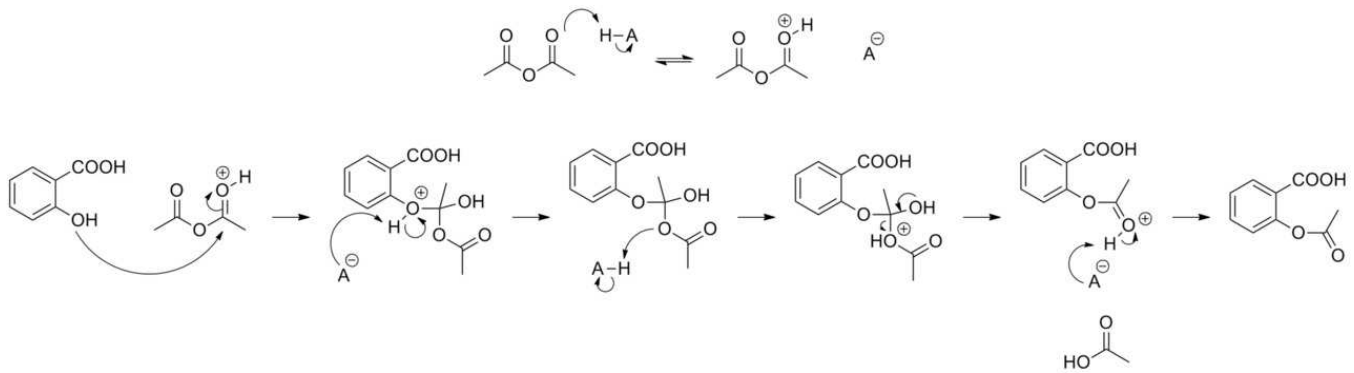
Kun aspiiriinia saadaan suurina pitoisuuksi, sillä on **taipumus hajota hydrolyysin** kautta runsaan veden läsnäollessa salisyyl- ja etikkahapoksi. **Lääkkeen vanheneminen** voi olla kytköksissä sen altistumiseen ilman kosteuden kanssa.

Miten voit varmistaa spektroskopian avulla, että sinulla on alkuperäistä aspiiriinia eikä lähtöainetta salisyylihappoa?

Kirjoita tämän hydrolyysireaktion reaktioyhtälö.

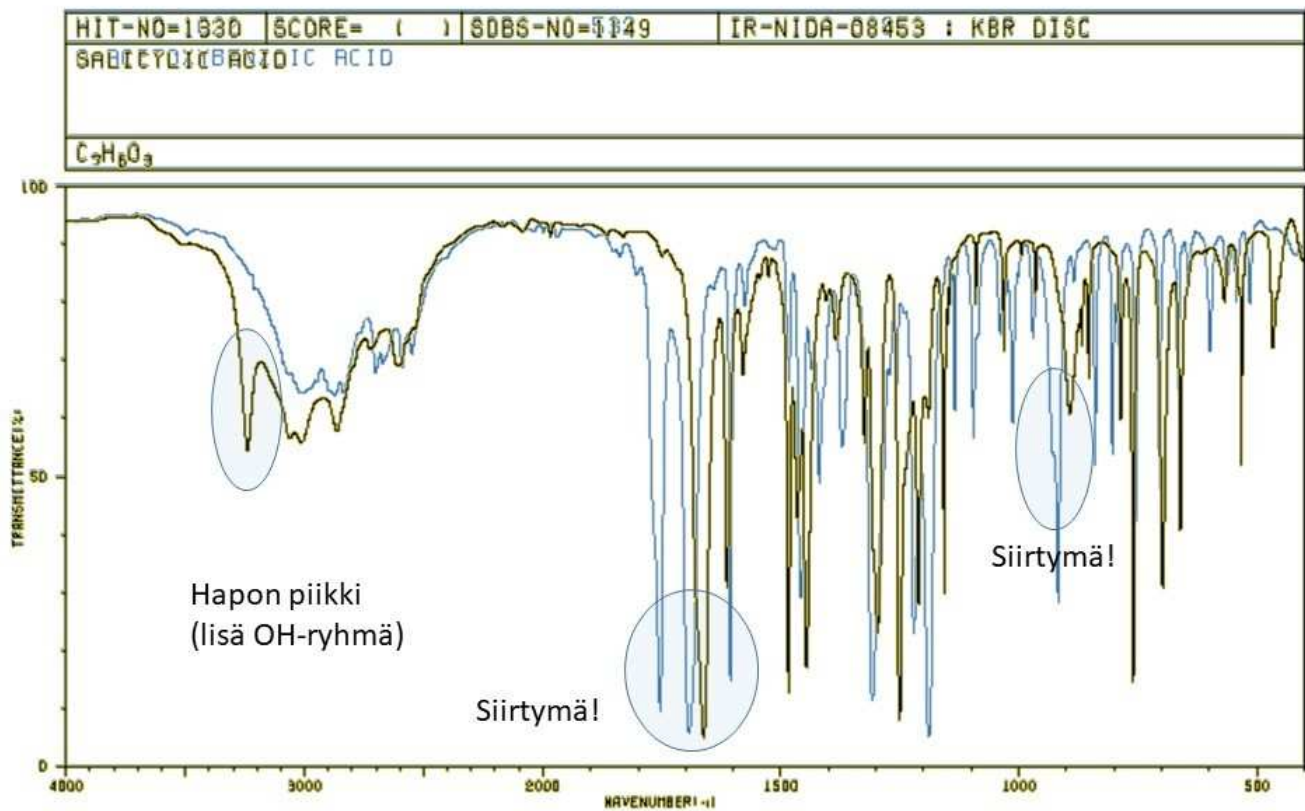
Lisätietoa

Kiinnostuneille kuvattuna synteesireaktion reaktiomekanismi:



Ratkaisu

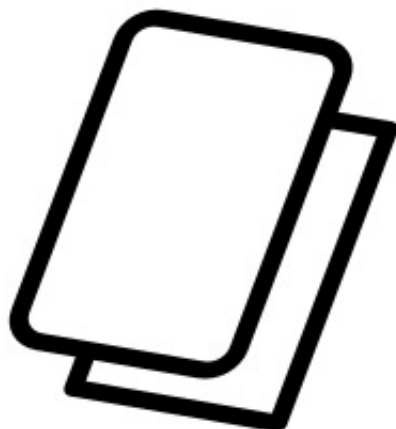
Salisyylihapon ja aspiriinin spektrivertailu



[aspirin_salisyylihappo_vertailu.jpg](#) 102 kt

Spektrit on asetettu päällekkäin. Toinen läpinäkyvä.

Spektrivertailu (pptx)



[aspirin_salisyylihappo_vertailu.pptx 112 kt](#)

Spektritehtävät – NMR-spektroskopia

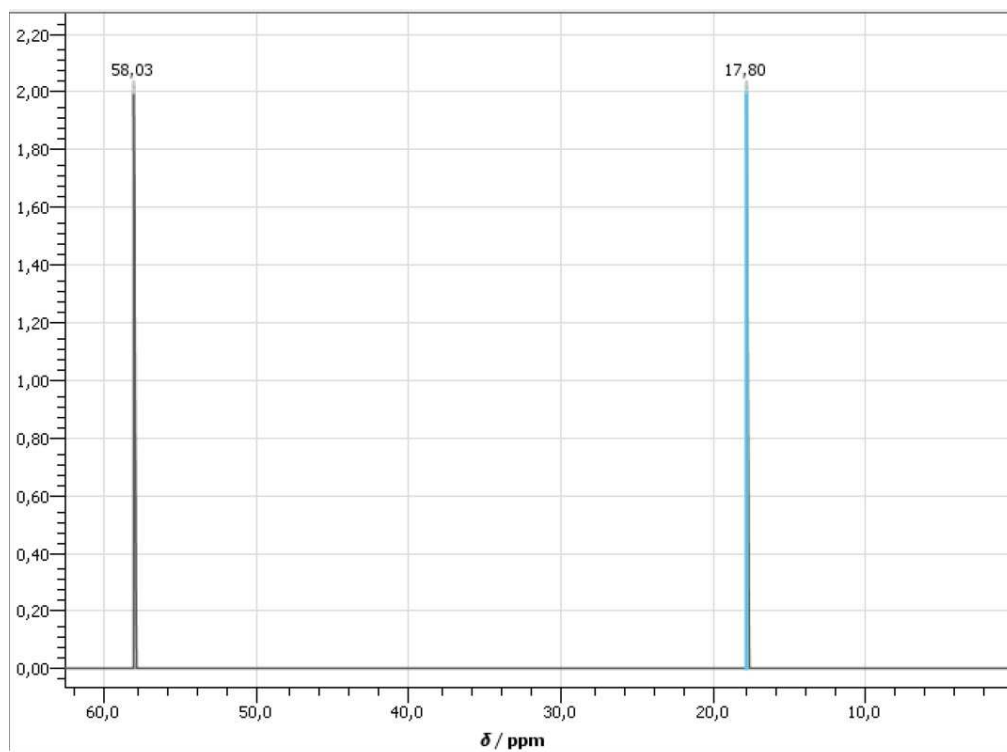
NMR:n spektroskopiasta

NMR-spektrin käyttö analytiikassa edellyttää syvällisempää spektritulkintaa. Tässä näytetään muutama hyödyllinen toimintamalli ja MarvinSketch-ohjelmiston käyttöä tukemaan NMR:n spektroskopian opiskelua ja ymmärtämistä.

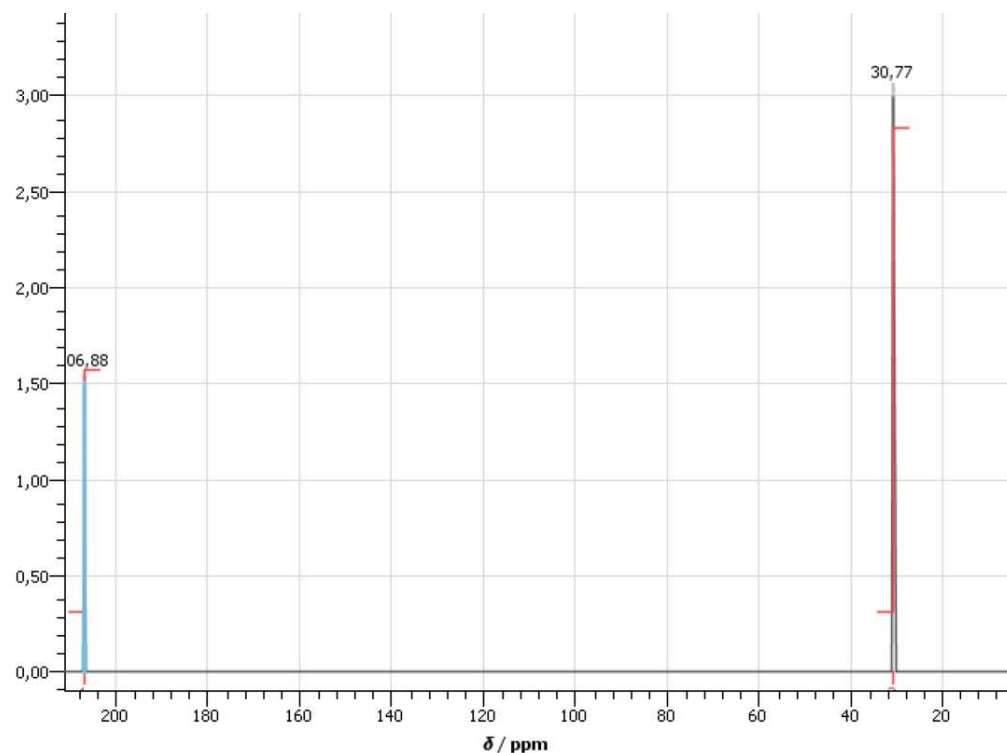
CNMR - eli hiili-NMR

CNMR:n käyttö lukiossa voisi olla "erilaisten" hiilien tunnistamista ja lukumäärän määrittämistä. Lukumäärä auttaa molekyylikaavan määrittämisessä, jos empiirinen kaava jo tiedetään tai on laskettu.

CNMR-spektrit mahdollistavat hiilien määrän määrittämisen vaikka ne olisivat "samankaltaisia". Spektreihin saadaan kirjattu integraalit, mikä kertoo piikkien pinta-alan, joka suoraan verrannollinen hiiliatomien lukumäärään. Seuraavissa kuvissa etanolin ja propanonin CNMR-spektrit.



Etanolin hiili, johon on kiinnittynyt **OH-ryhmä** (happi yksinkertaisella sidoksella), poikkeaa selkeästi vasemmalle asteikolla. Alla olevan propanonin hiili, johon on kiinnittynyt karboksyyli-ryhmän happi ($\text{C}=\text{O}$ -sidoks), on vielä enemmän vasemmalla asteikolla. Kuvaan on lisätty integraali, joka kertoo hiilien määrän. CH_3 -ryhmän hiiliä on siis kaksi kappaletta.

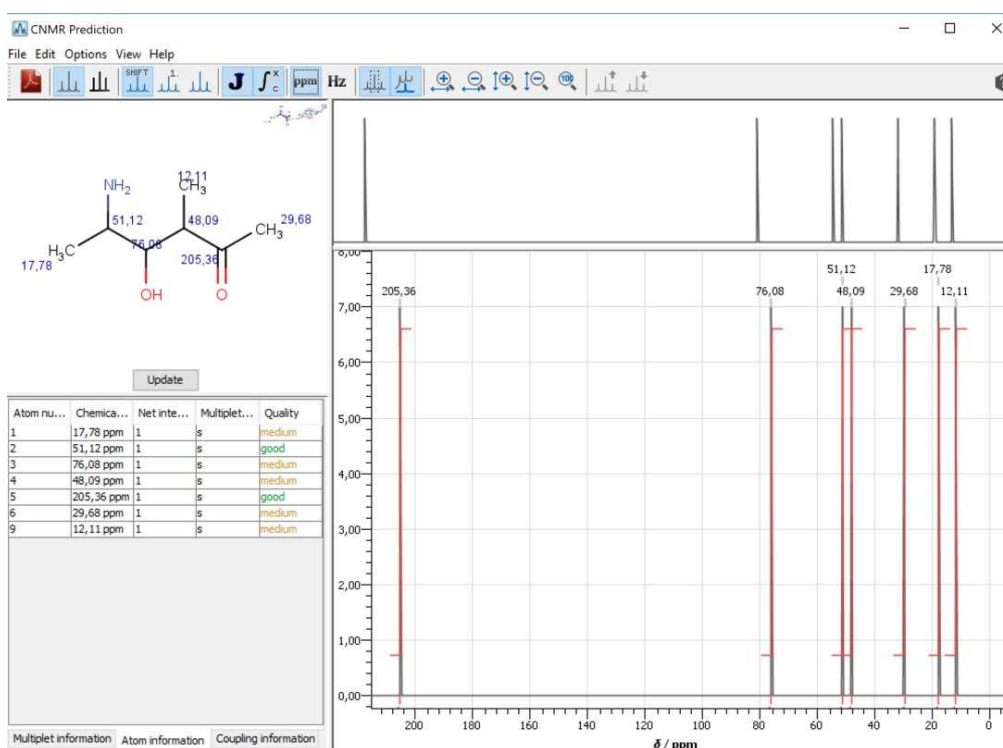


Tehtävä 1. Spektrikartan laadinta

NMR-spektrikartta

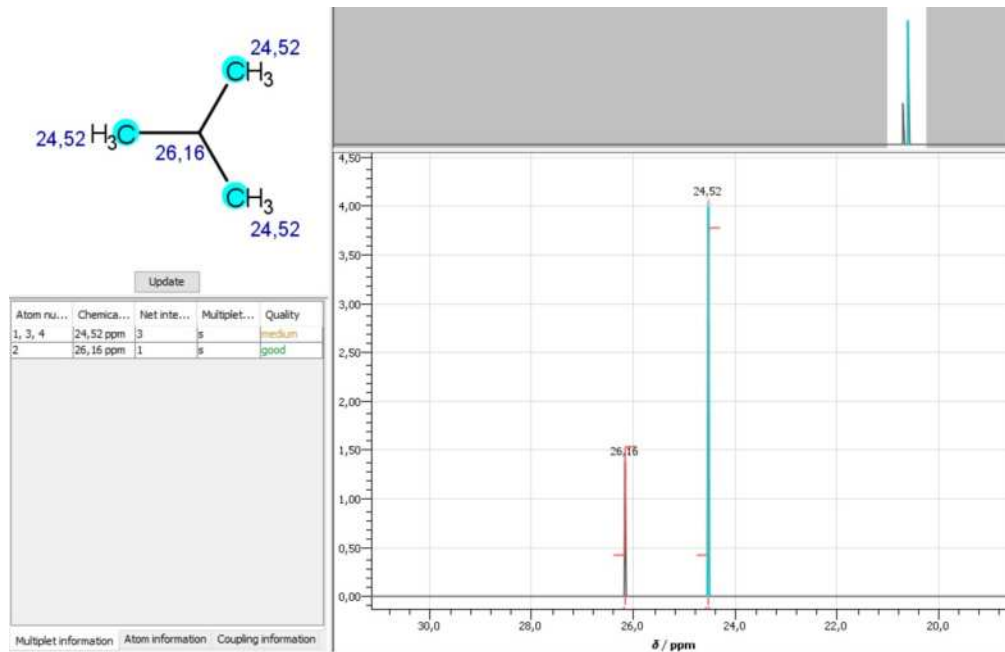
Tunnista erilaisille vedyille (hiilen naapuriatomista riippuvainen) tyypilliset spektriviivojen paikat asteikolla (ppm tai joku muu). Aineisto alla. **Laadi oma spektritulkintamalli** – graafinen esitys spektripohjasta, johon on piirretty tiettyjen kaltaisten vetyjen tyypilliset spektriipiikkien paikat.

Tässä esimerkki erilaisesta heksaani-molekyylistä, jossa on erilaisia funktionaalisia ryhmiä ja yksi sivuketju heksaanirungossa.

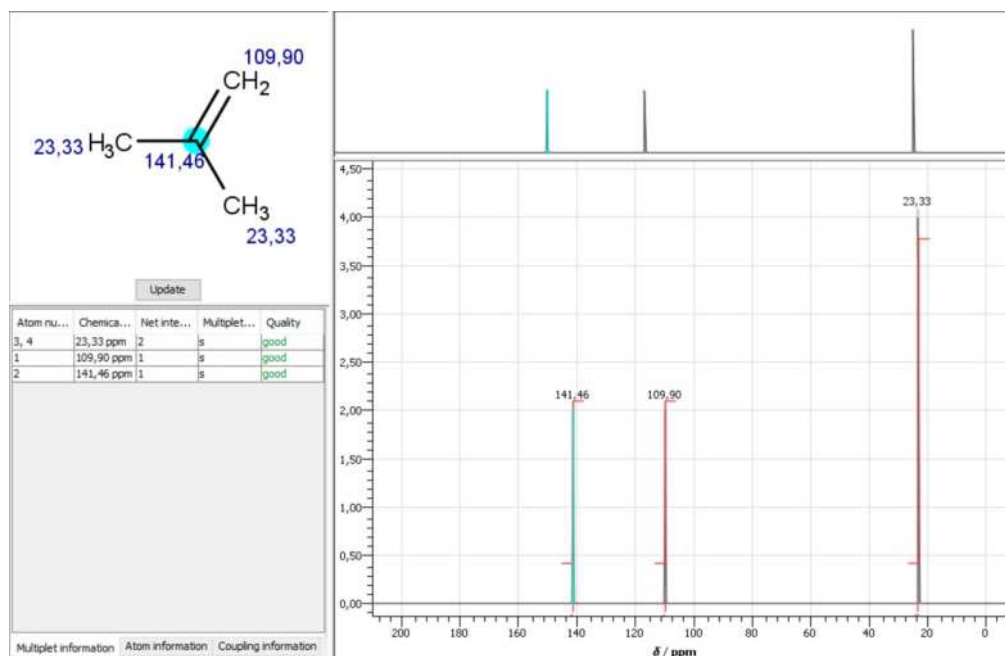


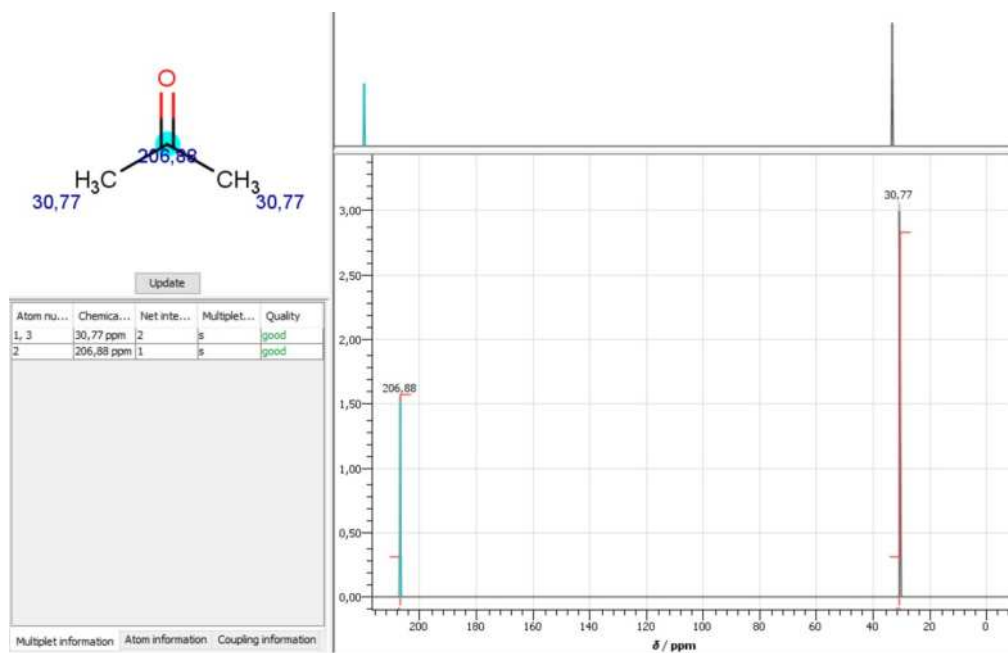
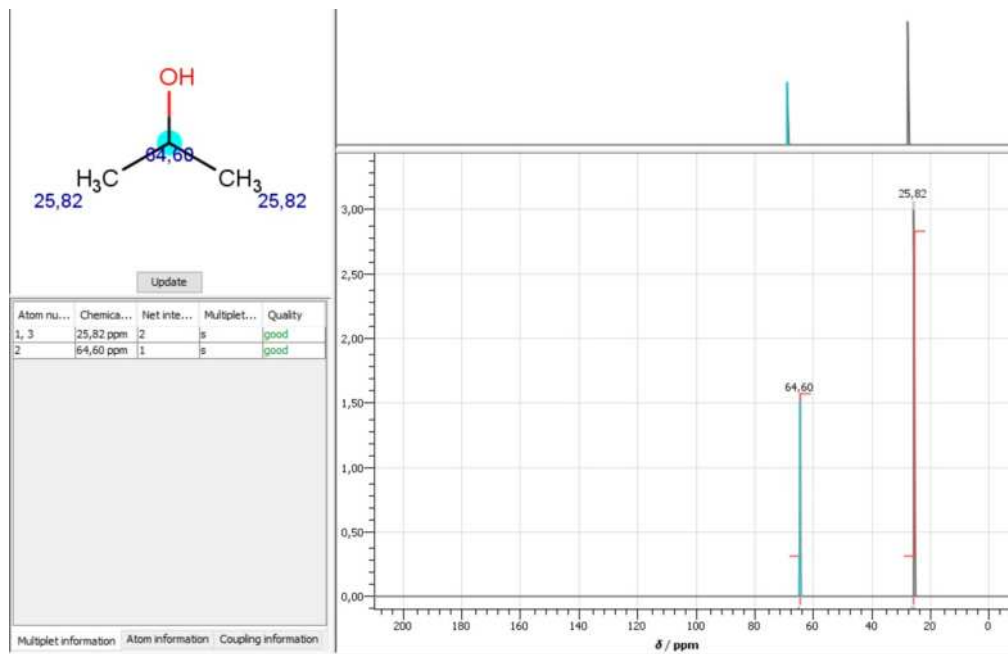
Erilaiset alkuaineet liittyneenä hiileen - vaikutus CNMR-spektriipiikin sijaintiin

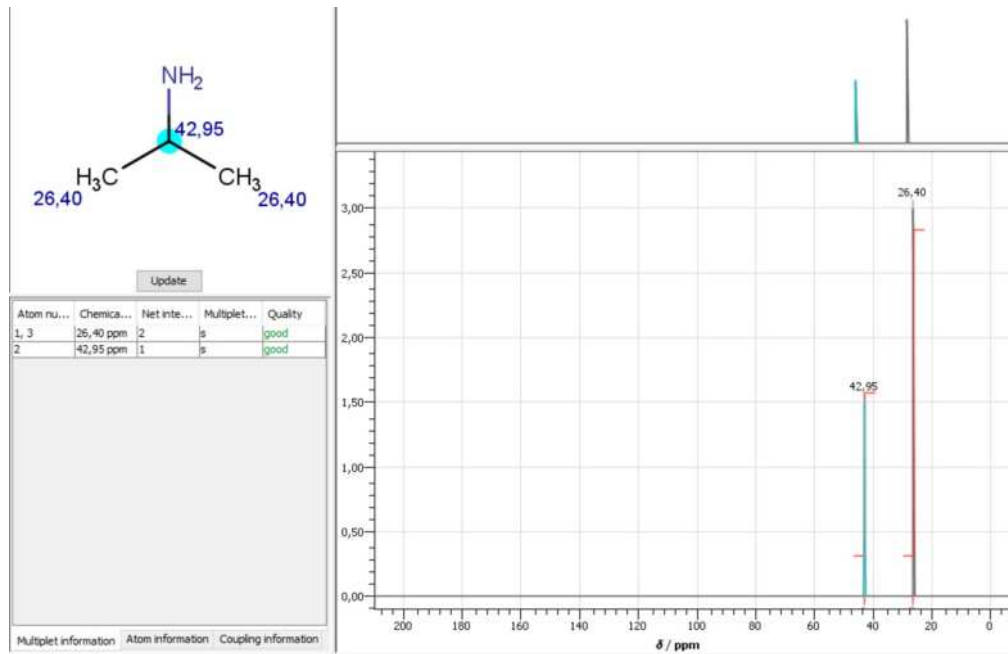
Tähän moduuliin on koottu erilaisia spektrejä sen mukaan, että erään hiilen suhteen esiintyy poikkeamat. Tee vastaavat spektrit MarvinSketch-ohjelmalla muuttamalla hieman hiilirunkoa (yksi tai hiiltä enemmän). Määritä erilaisten hiilien sijainnit vaaka-akselilla.



Huomaa, että kolme hiiltä on samanlaisia, joten integraalikin on kolminkertainen kaiken keskellä olevan hiilen integraaliin verrattuna.



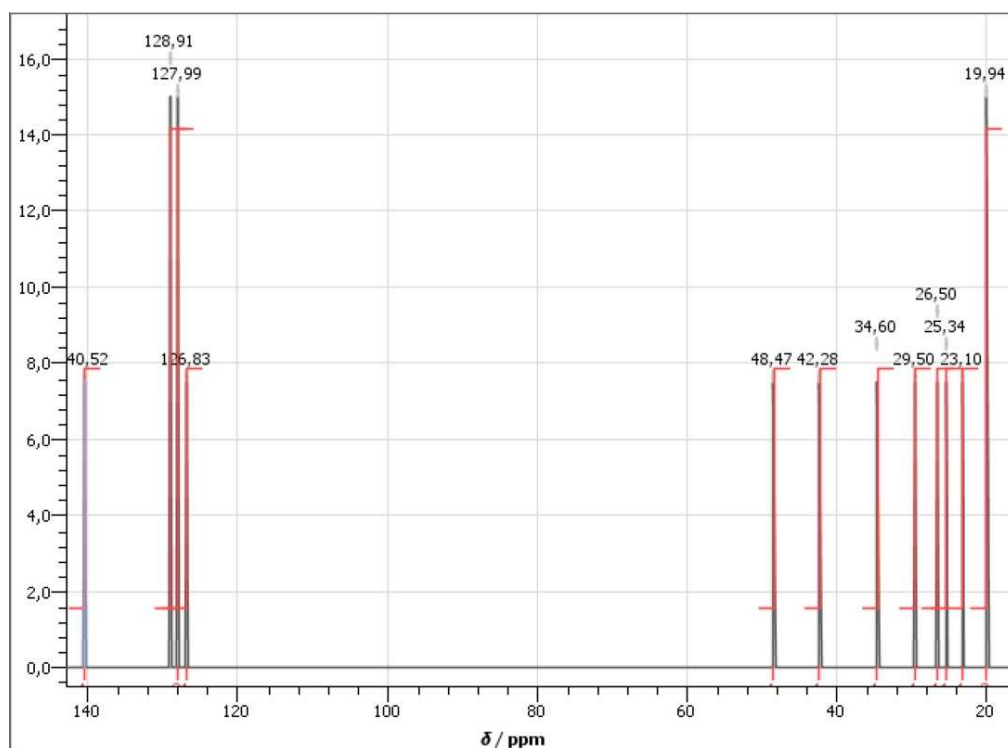




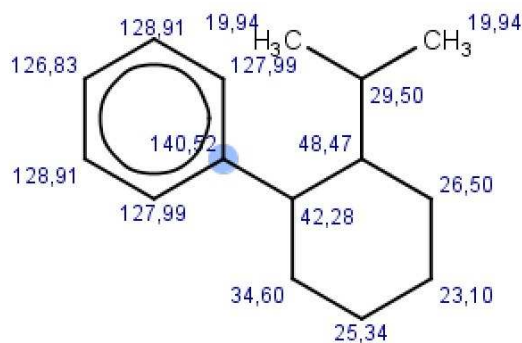
Tehtävä 2. Hiilten lukumäärän määrittäminen

Erilaisten hiilten ja integraalin avulla molekyylin hiilien määrittäminen

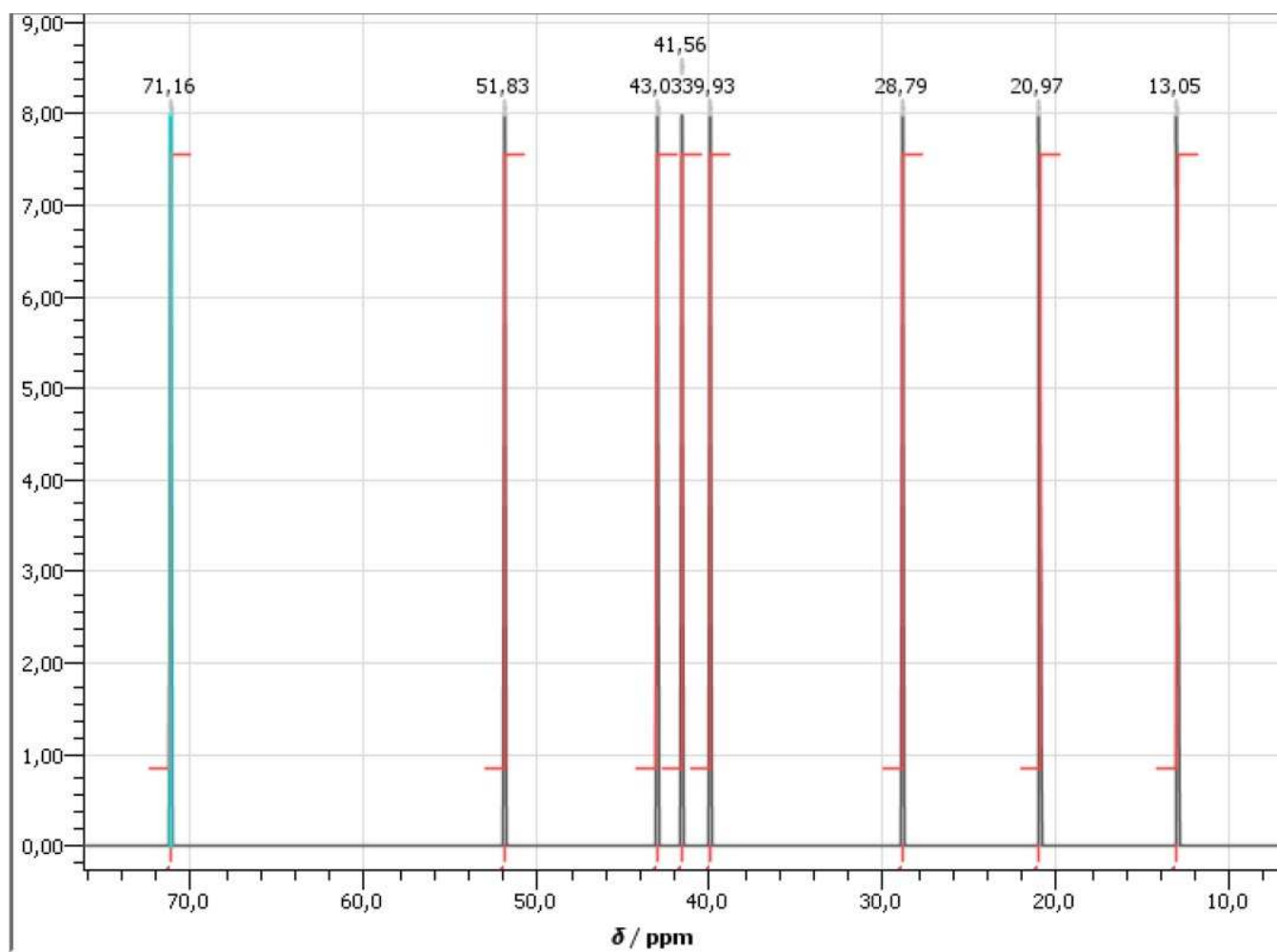
Viereisessä kuvassa on mallimolekyyli, jonka C-NMR-spektristä voi päätellä erilaiset hiiliatomit.



Molekyyliin on merkitty, mitä hiiltä kukin spektriviiva tarkoittaa. Huomioi myös integraali.



Osa 1. Määritä C-NMR:n perusteella molekyylin hiiliatomien lukumäärä



Osa 2. Määritä aineen molekyylikaava

Polttoanalyysien jälkeen on todettu, että hiiltä C on 67,1%, vetyä H on 12,0%, typpeä N on 9,8% ja happea O on 11,2%. Määritä molekyylikaava.

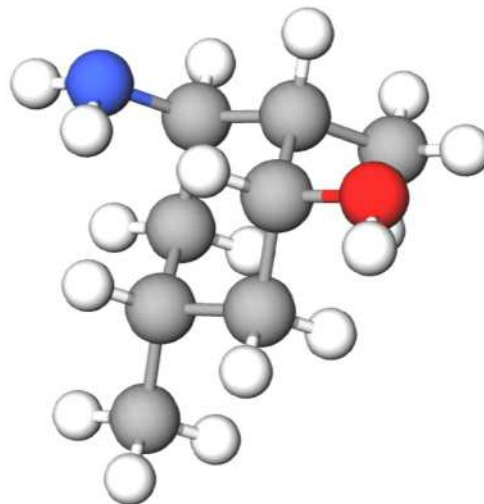
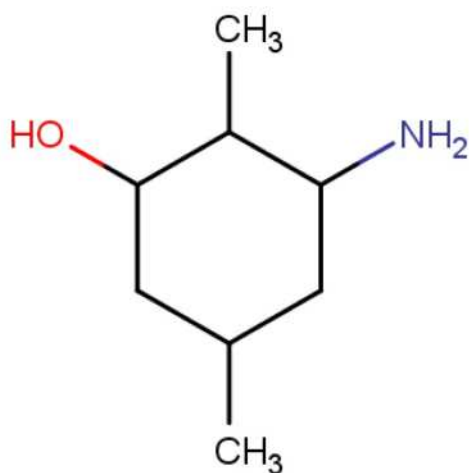
Tehtävä 2 osa 3

Molekyylin **rakennekaavan** määrittäminen tässä tapauksessa on hankalaa, jos ei ole olemassa lisätietoja, esim. isomeriaan liittyvää tietoa. Laboratorio-olosuhteissa todennäköisesti ajettaisiin spektrit ja tehtäisiin vertailut spektrikirjastoihin.

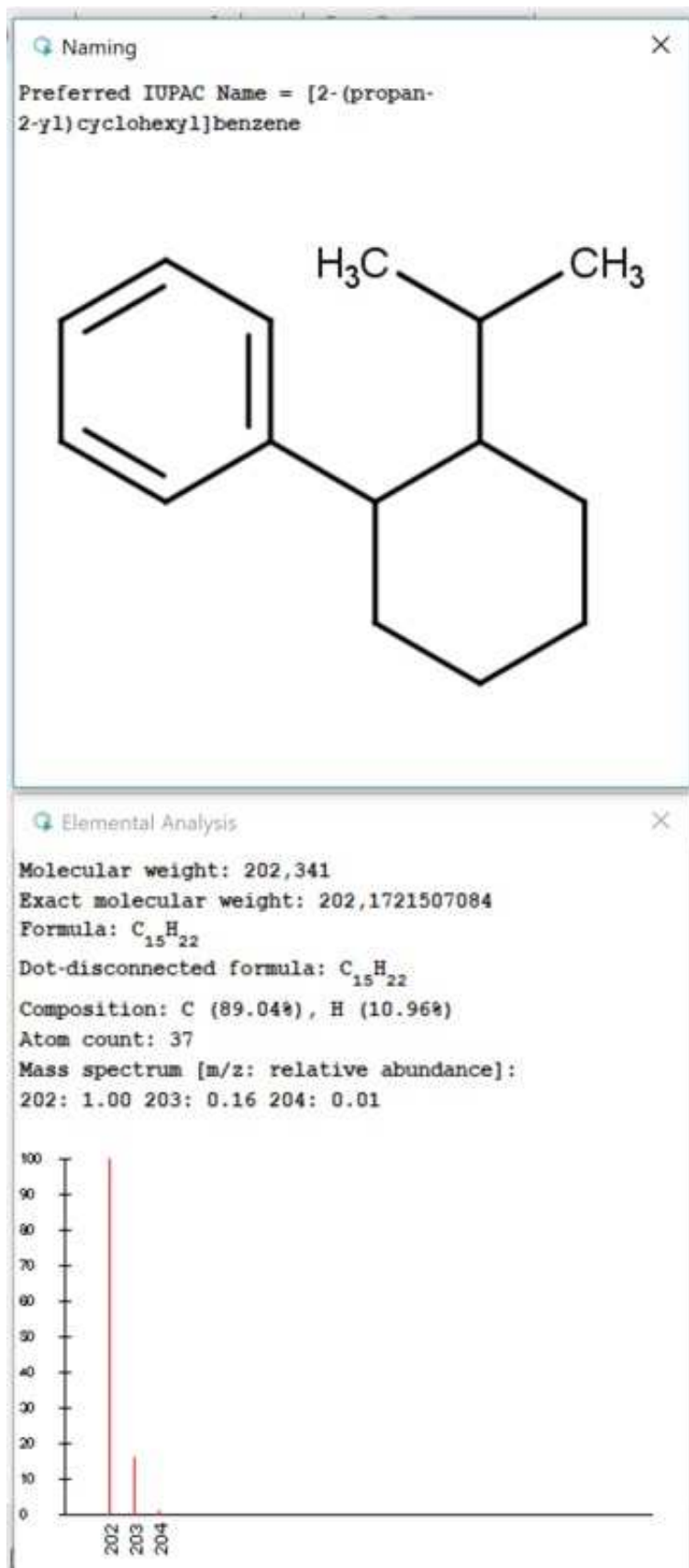
Hiili-NMR:n vinkkaama kaksi CH_3 -ryhmää viittaisi siis kahteen erilliseen metyyliryhmään, jolloin hiilirungon (rengasrakenteen) muodostaa sykloheksaani. Molekyylissä on neljä asymmetristä hiiltä. Tämän jälkeen voisi koota mahdolliset isomeerit.

Seuraavissa kuvissa viivakaava ja 3D-mallinnus molekyylistä:

Preferred IUPAC Name = 3-amino-2,5-dimethylcyclohexan-1-ol

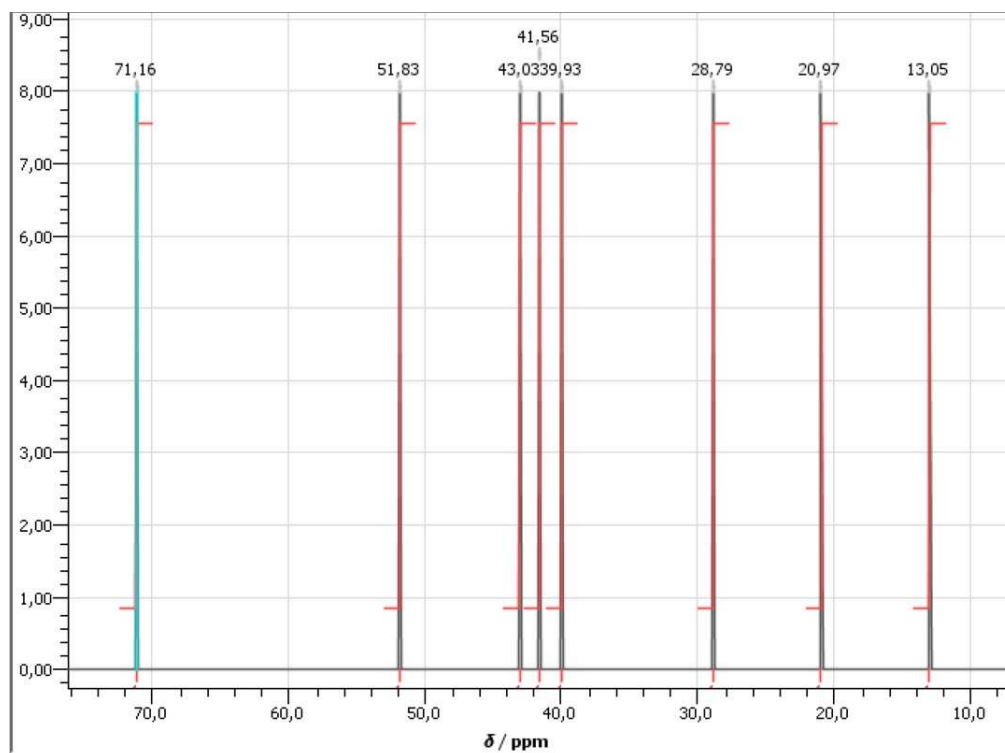


Esimerkkimolekyyli



Ratkaisu

C-NMR:n tulkinta



Spektrin perusteella molekyylissä on kahdeksan hiiltä. Spektriipiikkien sijainnin perusteella yhteen hiileen on kiinnittynyt happi (–OH-ryhmä, 71 ppm), toiseen typpi (–NH₂-ryhmä, 52 ppm), loput kuuluvat hiilirunkoon, jossa on joko CH-, CH₂- tai CH₃-ryhmiä.

Näiden tietojen perusteella ei voida vielä määrittää molekyylikaavaa. Miksi?

Molekyylikaavan määrittäminen

Otetaan 100 g ainetta ja lasketaan ainemäärät

C 67,1%, --> 5,59 mol --- 8 kpl

H 12,0%, --> 11,90 mol --- 17 kpl

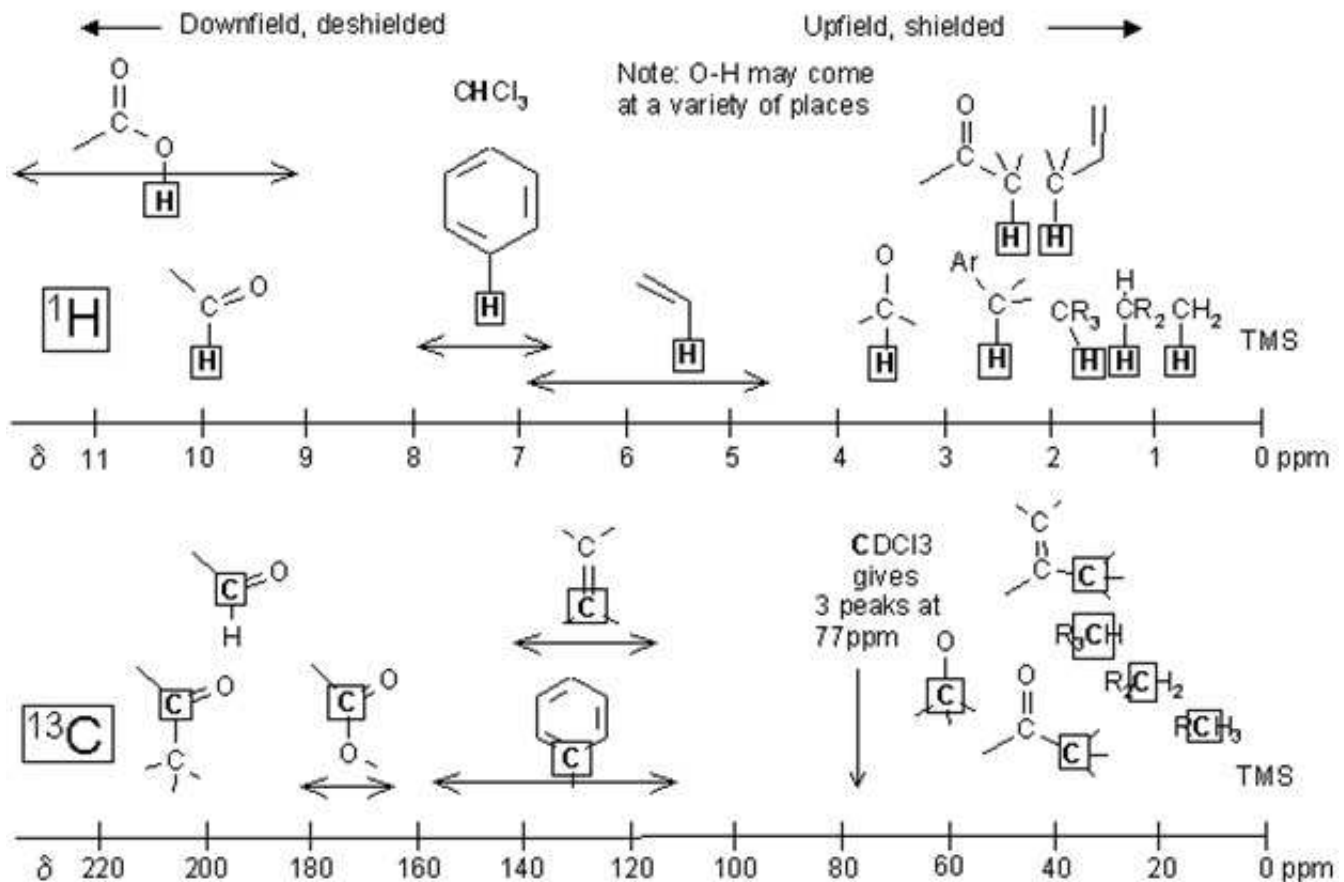
N 9,8% --> 0,70 mol --- 1 kpl

O 11,2% --> 0,70 mol --- 1 kpl

Eli C₈H₁₇NO

Hiili-NMR-spektristä voisi tuhlata, että tämä on oikea rakennekaava (hiilien lukumäärä täsmää). Spektristä voidaan tulkita, että yhdessä hiilessä on –OH-ryhmä ja yhdessä –NH₂-ryhmä. Käytännössä kaikki hiilet ovat erilaisia, joten siitä voidaan tulkita tiettyjä asioita. Hiilirunkoon jää ainoastaan yhdeksän vetyä, joten nopeasti päädytään siihen, että hiilirunkon täytyy olla rengasrakenteinen (ei kaksoissidoksia, koska se taas näkyisi spektriviivoissa. C=C-sidoksen spektriviiva olisi vahvasti enemmän vasemmalla kuin mikään muu spektriipiikki).

Fig. 3: CHEMICAL SHIFT SCALES

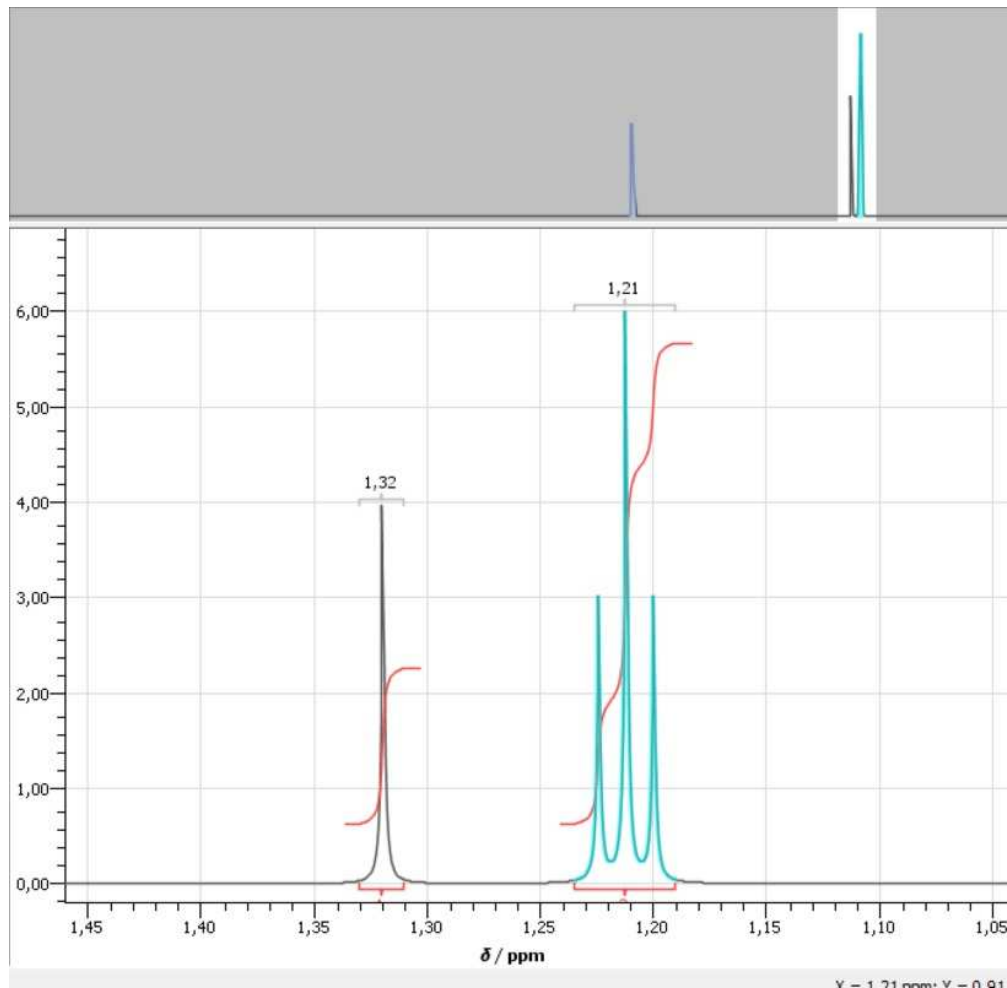


Hieman hankalampia – HNMR-tehtäviä

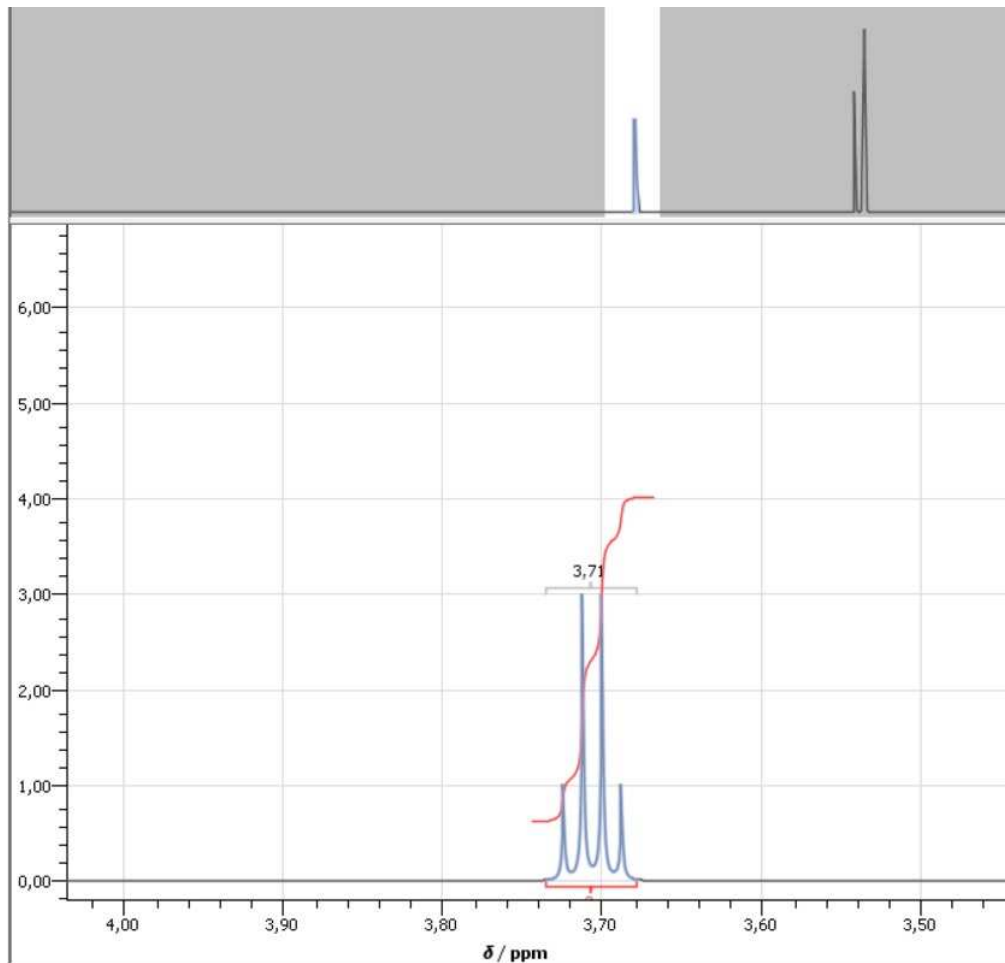
Vety-NMR eli HNMR

HNMR:n hyödyntäminen vaatii hieman syvällisempää osaamista. Spektrit kuvaavat tarkemmin lähiympäristöä kuin esim. CNMR tekee. Esimerkiksi etanolin HNMR-spektri, vaikka itse molekyyli on melko yksinkertainen, on se jo monimutkaisempi, jos ei tiedä hienorakenteen syntymisen syitä.

Spektri kertoo, että vetyjä on kolmenlaisia, kolme CH_3 -ryhmässä, kaksi CH_2 -ryhmässä ja yksi OH -ryhmässä.



Tässä yksittäinen piikki kuvaa OH-ryhmän vetyä. Tripletti (kolmen piikin ryhmä) kuvaa CH_3 -ryhmää. Tripletti syntyy siitä, että naapurihiilessä on kaksi vetyä.

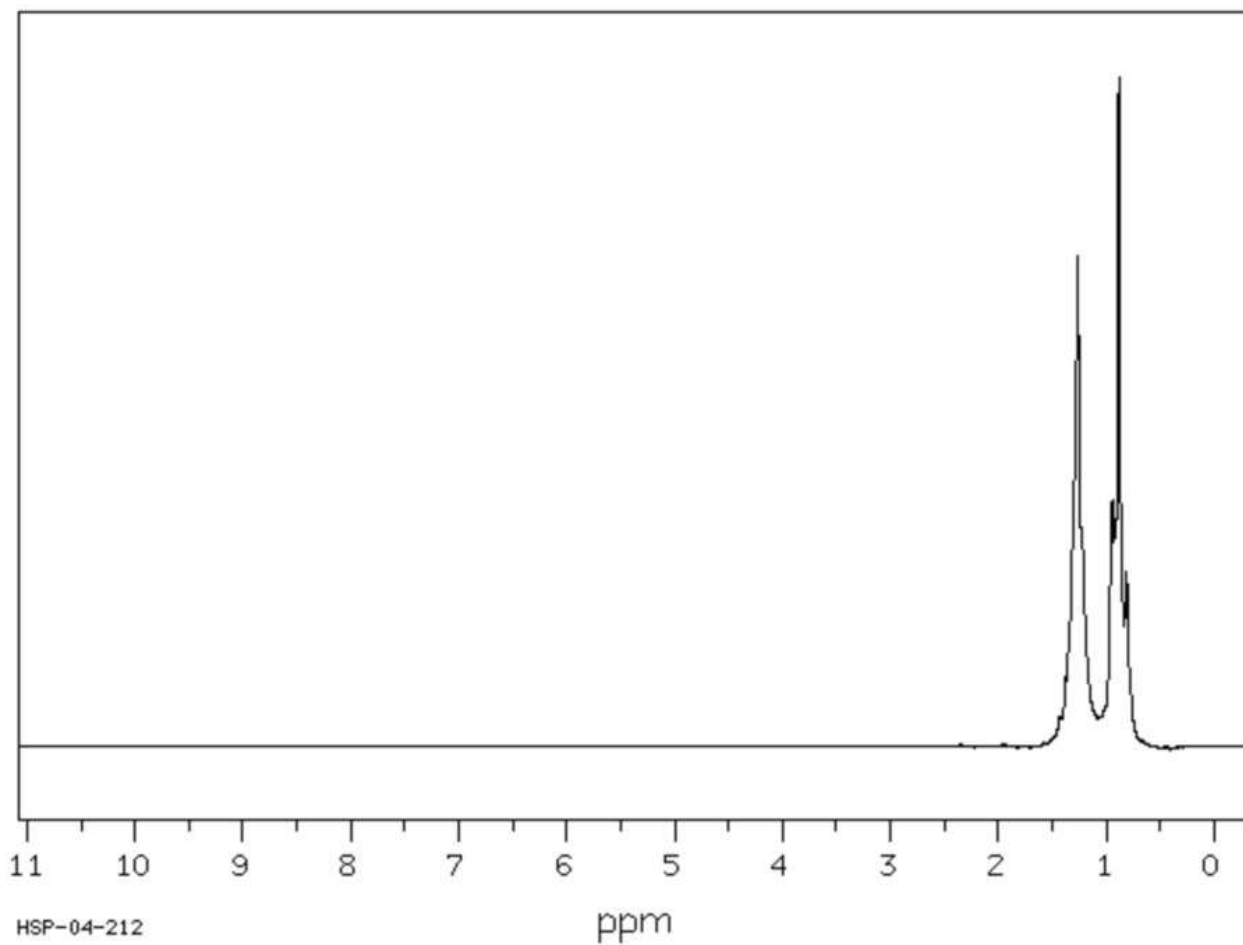


CH_2 -ryhmän spektriipikit ovat enemmän vasemmalla, koska naapurissa (samassa hiilessä) on OH-ryhmä. Kvartetti syntyy siitä, että naapurihielessä CH_3 -ryhmässä on kolme vetyä.

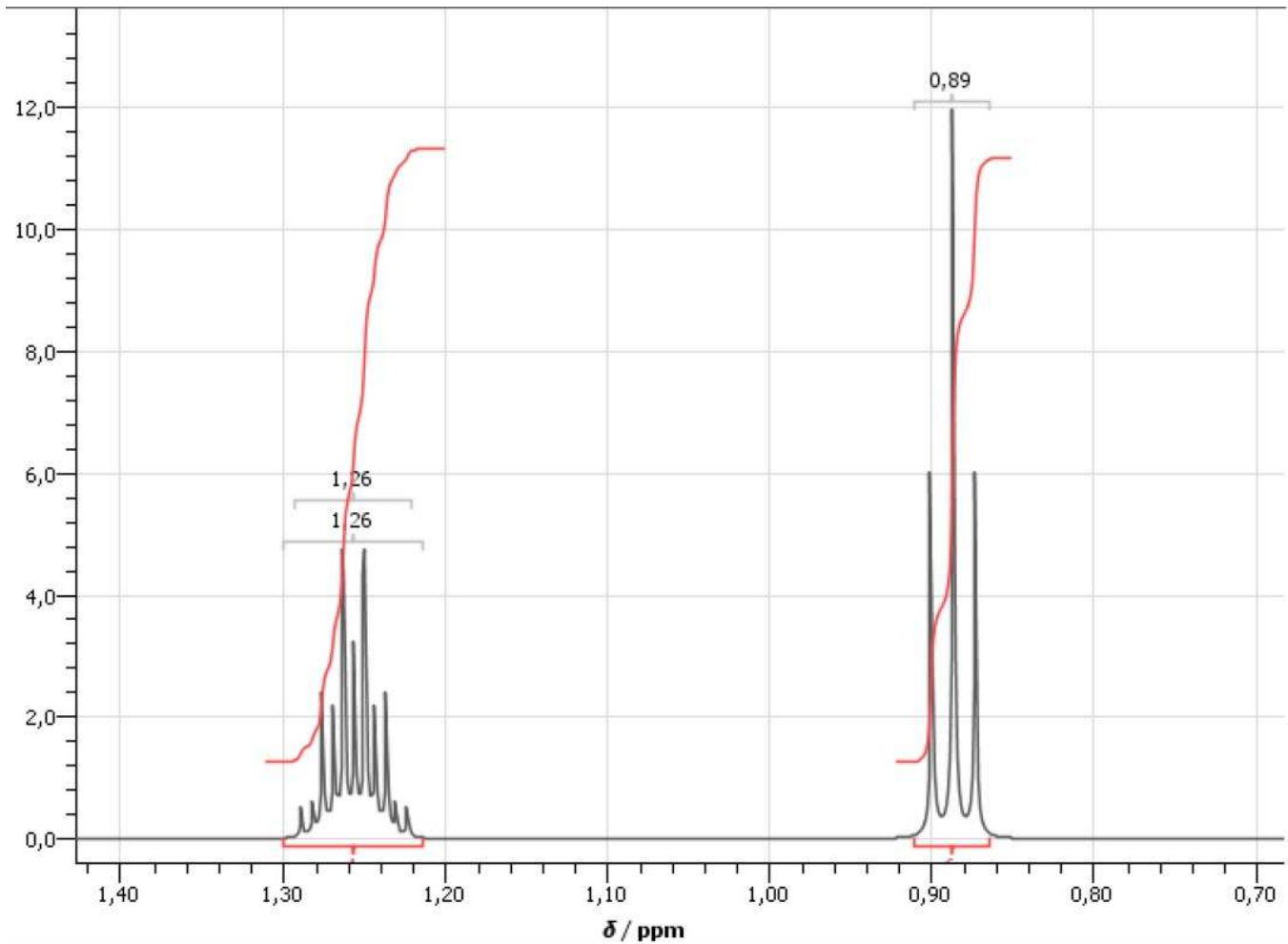
Pentaani

Pentaanin rakenteessa on kolmenlaisia vetyjä. CH_3 -ryhmän vedyt (A), CH_2 -ryhmän vedyt (kiinni CH_3 -ryhmän hiilessä) ja keskimäisen CH_2 -ryhmän vedyt.

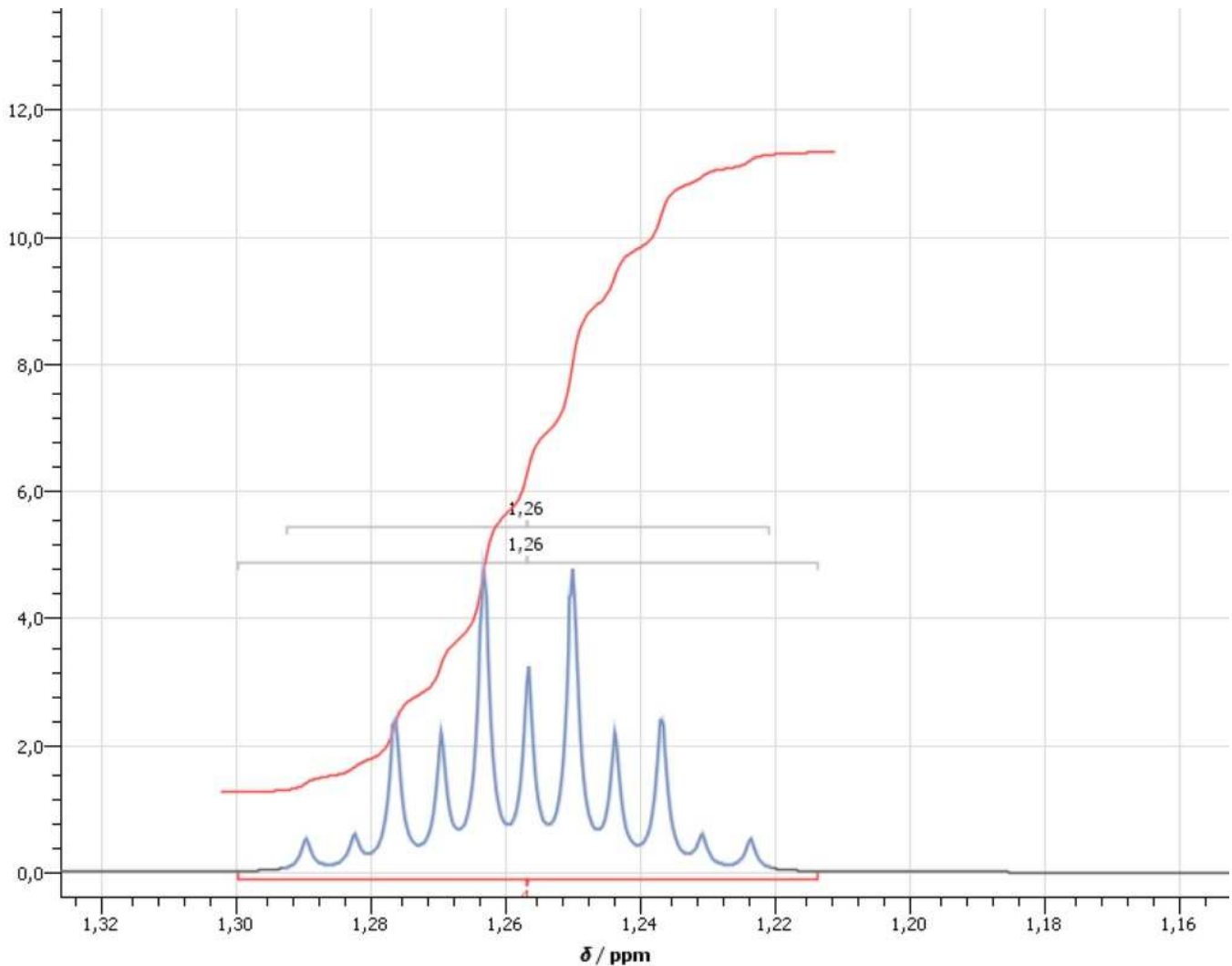
Ensin SDBS-tietokannan antama spektri:

C_5H_{12} **pentane**

Toiseksi MarvinSketch-ohjelmassa laadittu spektri:



Tässä jälkimmäisessä spektrissä on tarkennettu piikkiryhmiä. Kuten niistä huomaa, ne ovat jakautuneet. ppm 0,89-piikkiryhmä koostuu CH_3 -ryhmän vedyistä. CH_3 -ryhmän naapurihiilessä on kaksi vetyä, mikä jakaa piikin kauniiseen triplettiin. Ppm 1,26-piikkiryhmässä on (valitettavasti) kaksi CH_2 -tyypin vetyä päällekkäin. CH_3 -ryhmän viereisen CH_2 -ryhmän vetyjen piikkiryhmän ovat kvartetin triplettejä (vieressä sekä 3 vedyn että 2 vedyn omaava hiili). Sen CH_2 -ryhmän, jonka vieressä on kaksi CH_2 -ryhmää, piikkiryhmän täytyy olla tripletin tripletti. Seuraavana hieman tarkennettu em. ppm 1,26-piikkiryhmää:

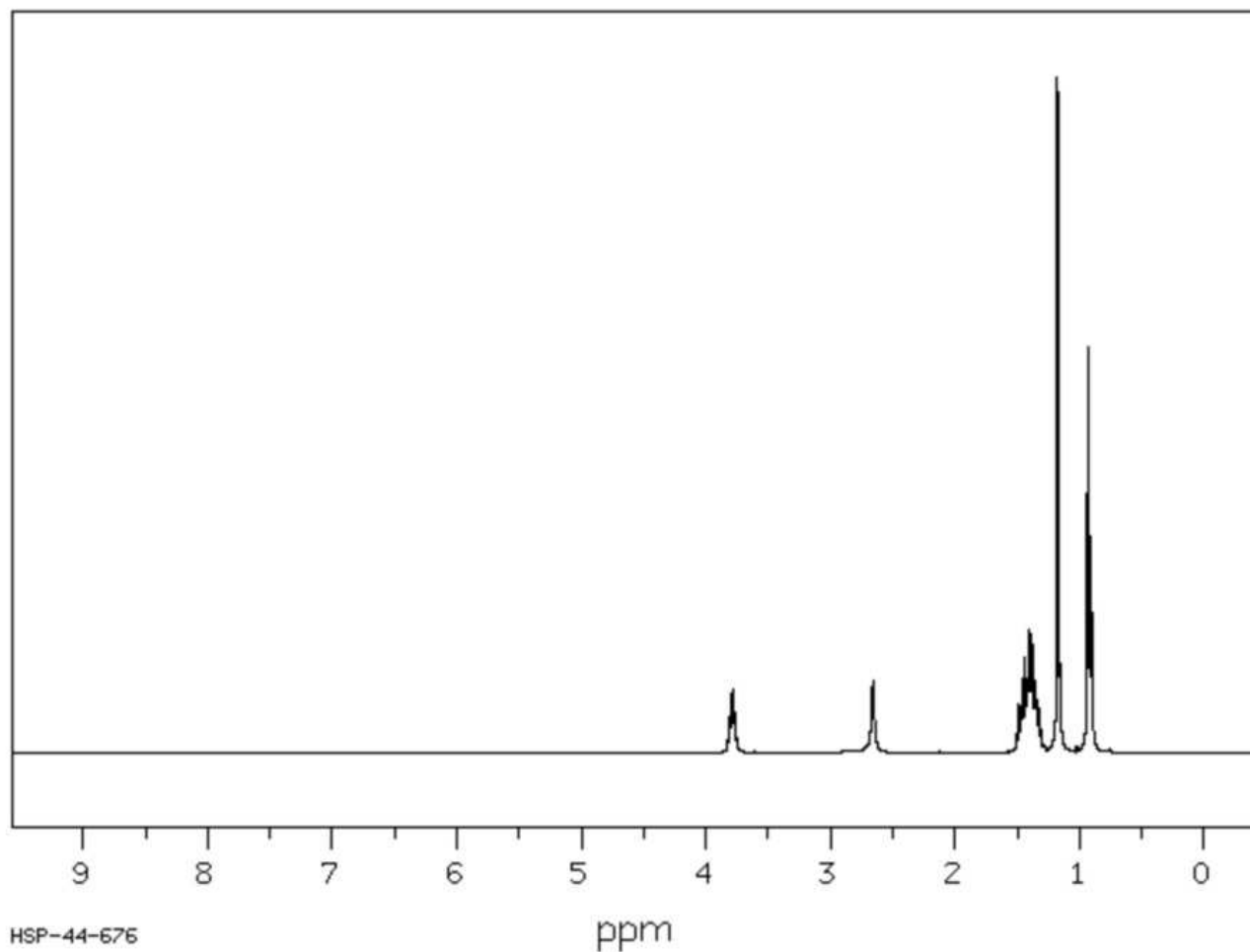


Tämän tulkinta ei ole yksinkertainen, mutta se ei ole välttämätöntä, koska spektrejä verrataan keskenään.

2-Pentanol

2-Pentanolin $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ -rakenteessa on viidenlaisia vetyjä. CH_3 -ryhmien vedyt (molemmat erilaisia, koska naapurihiili täysin erilainen - toisessa OH-ryhmä kiinnittyneenä), CH_2 -ryhmien vedyt (kiinni CH_3 -ryhmän hiilessä ja toinen CHOH -ryhmän vieressä) ja OH-ryhmän vety.

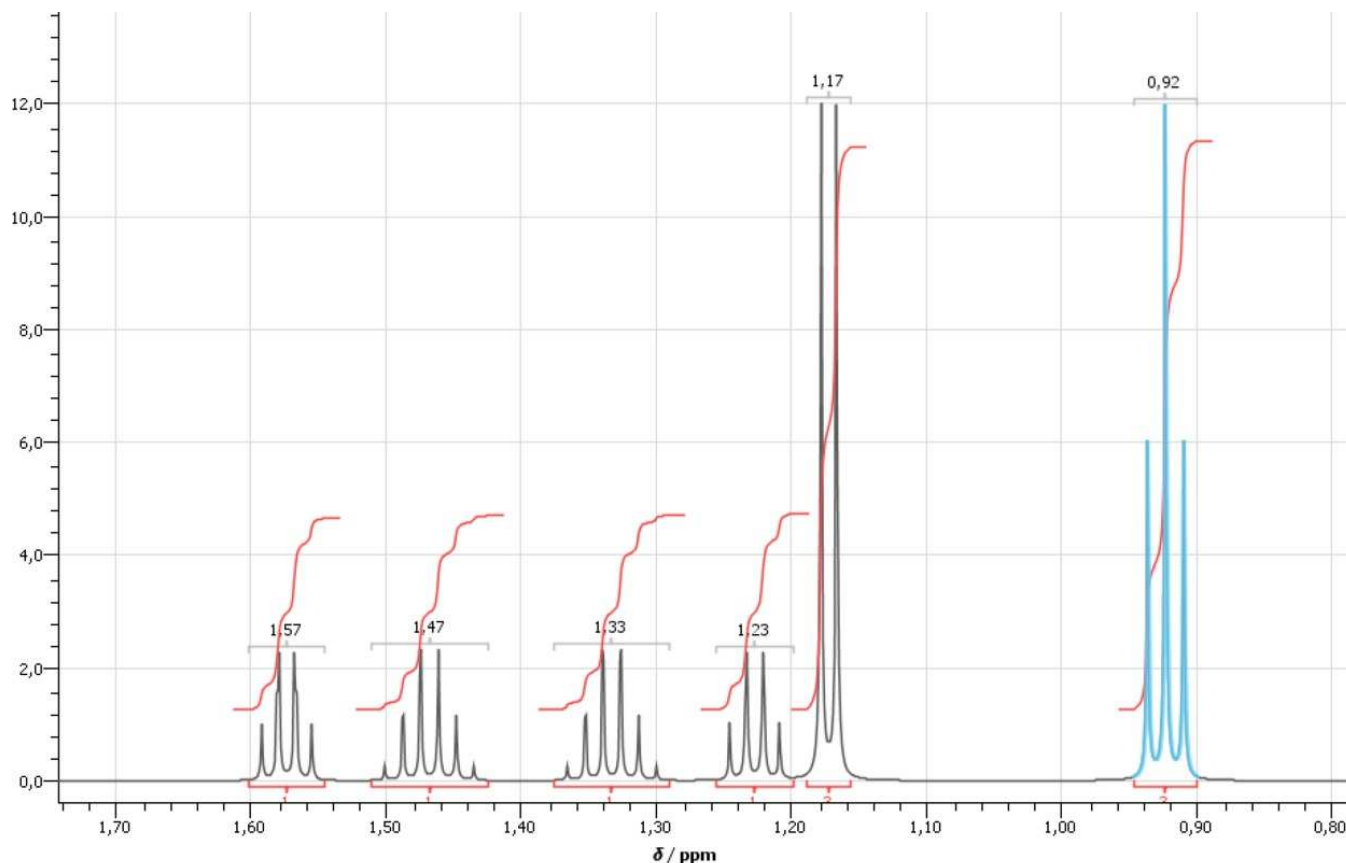
Ensin SDBS-tietokannan antama spektri:

$C_5H_{12}O$ **2-pentanol**

Tässä ppm 3,8 on CH-ryhmän vety, ppm 2,7 on OH-ryhmän vety, loput löytyvät 0,9 ja 1,4 väliltä. Mitä pidemmän hiiliketjun päässä sitä lähempänä 0 ppm:ää.

MarvinSketch-ohjelman spektrissä voidaan tutkia hieman eri piikkiryhmien jakautumista.

Kun otetaan välillä 0,9 ja 1,4 olevat piikkiryhmät, voidaan päätellä, mitä vetyä kukin edustaa:



Eli 1,17 piikkiryhmän vetyjen täytyy olla sellaisia, joiden hiilen seuraavassa hiilessä on vain yksi vety (siksi dupletti). Integraali ja piikin korkeus kertoo, että vetyjä on kolme. Eli kyse on hiiliketjun alkupäästä (CH₃-ryhmä). Ppm 0,92 piikkiryhmä kuvaa selvästi hiiliketjun toisessa päässä olevaa CH₃-ryhmää, jolla on naapurihielessä kaksi vetyä (→ tripletti). ppm 1,23–1,57 piikkiryhmät ovat sitten määriteltävissä siten, että tulkitaan kvartetit ja tripletit oikein (kts. line spectrum MarvinSketch-ohjelmistolla)

Spektritehtävät - Massaspektrometria

Massaspektrometriaa lukiossa

Massaspektrometrisessä määityksessä näyte höyrystetään kaasuksi ja sitä pommitetaan elektroneilla. Osa näytteen molekyyleistä menettää elektroneja ja varautuu (syntyy ioni) tai hajoaa pienemmiksi osiksi. Varatut hiukkaset ohjataan sähkö- ja magneettikenttään ja sieltä edelleen detektorille, ilmaisimelle. Massaspektrit kertovat pääsääntöisesti molekyylien moolimassan. Massaspektrometriaa käytetään yleensäkin erimassaisten alkuaineiden, isotooppien ja molekyylien määrittämiseen.

Käytössä olevat spektrikirjastot antavat hieman eri tavalla informaatiota. Massaspektrin rakenne riippuu olosuhteista – kuinka paljon molekyyli pilkkoutuu.

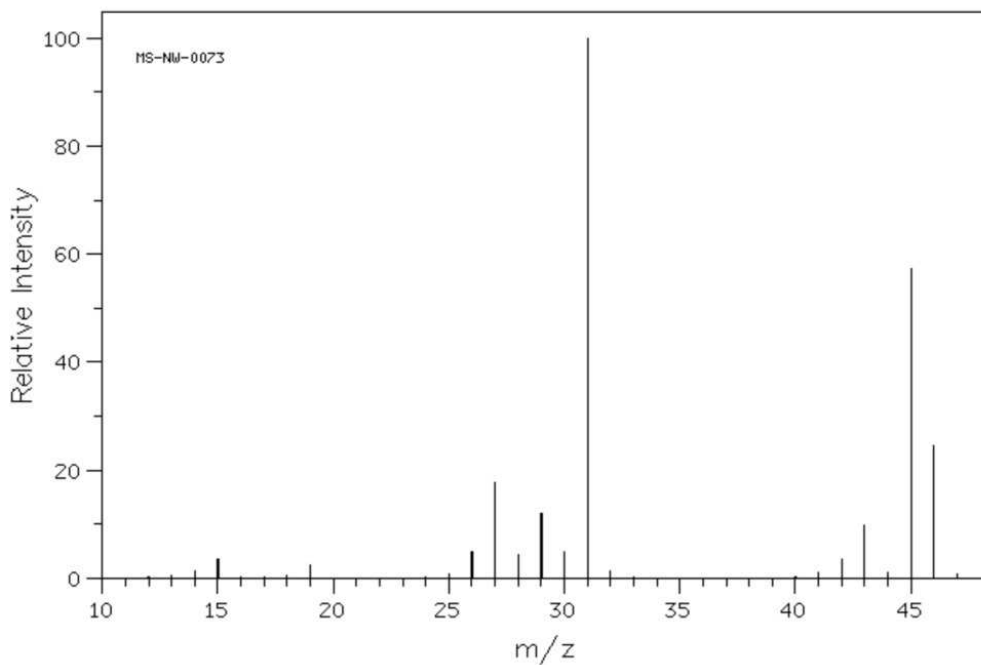
Seuraavissa kuvissa etanolin ja 1-propanolin massaspektrit (kuvat SDBS-tietokannasta, spektreissä mainittu suoraan molekyyli-ionin moolimassa).

SDBS-Mass

MS-NW-0073
ethyl alcohol
C₂H₆O

SDBS NO. 1300

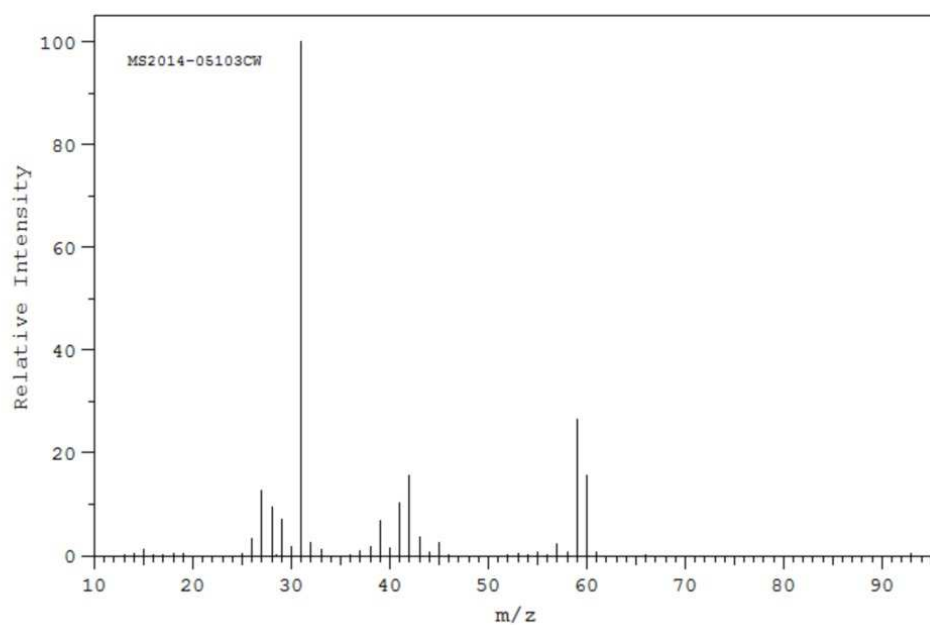
(Mass of molecular ion: 46)

**SDBS-Mass**

MS2014-05103CW
1-propanol
C₃H₈O

SDBS NO. 1212

(Mass of molecular ion: 60)

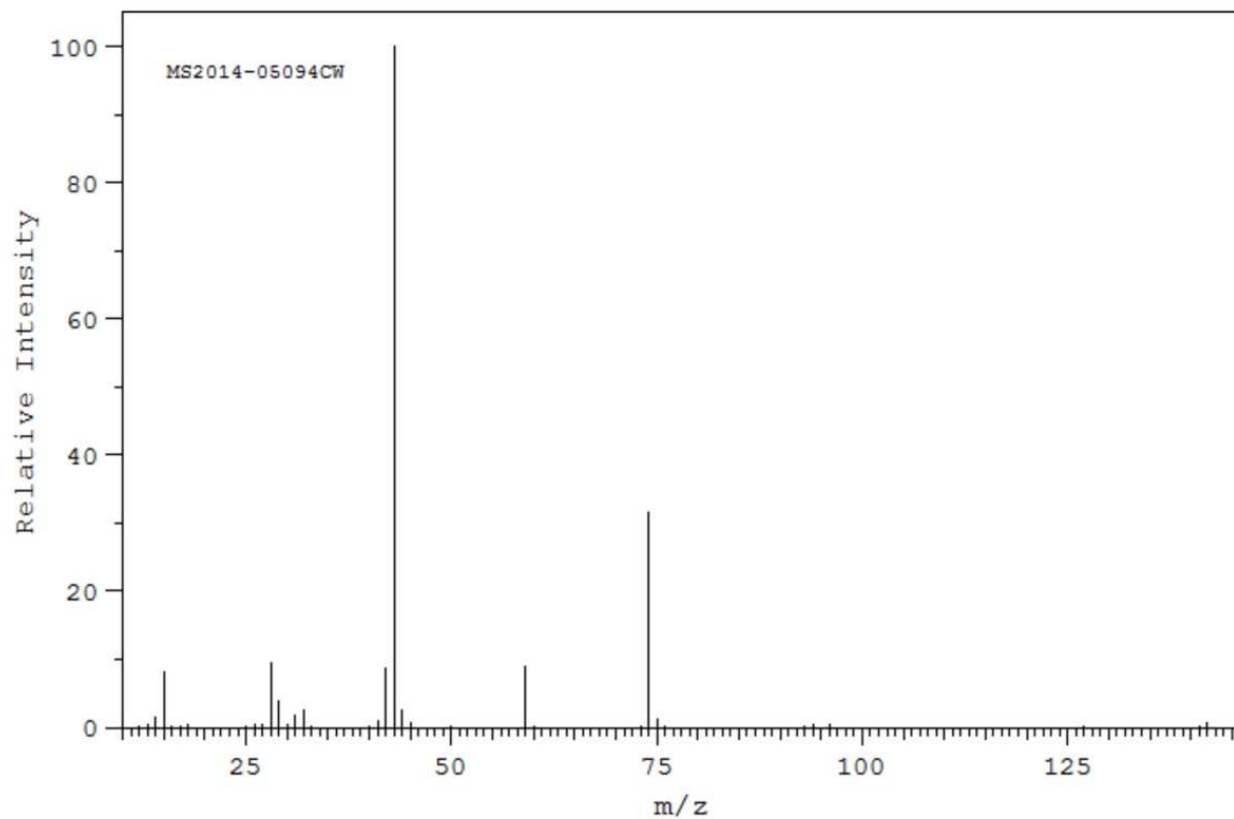


Massaspektri ei aina anna kunnon spektriipikkiä molekyyli-ionista, koska se saattaa hajota pienemmiksi isoksi lähes täysin. Em. spektrikirjasta tuo moolimassatieto kuitenkin ilmoitetaan, vaikka spektristä ei sitä suoraan voisi päätellä.

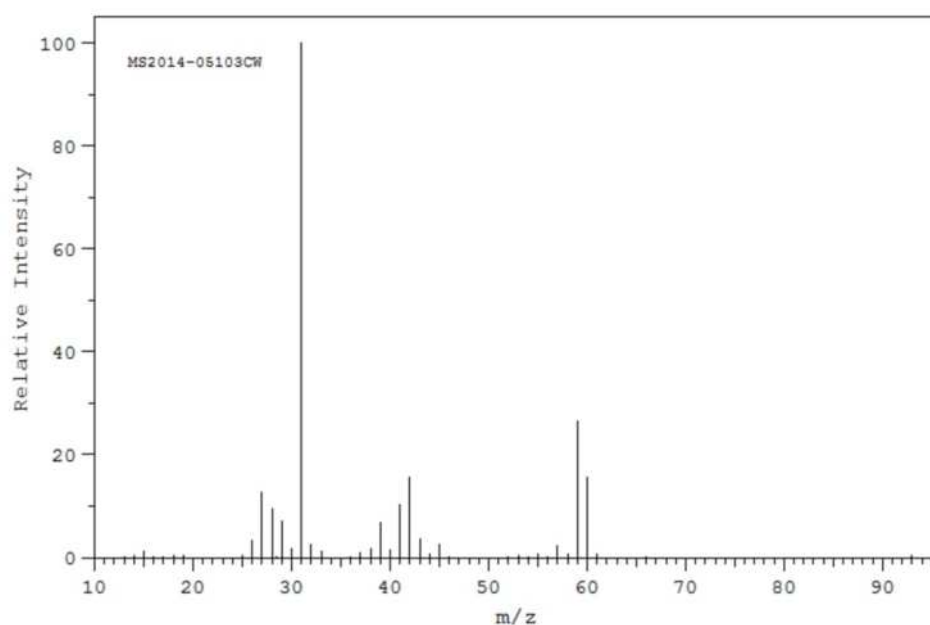
Tehtävä 1. Analysoi spektrit ja määritä moolimassa

Spektrit A–D

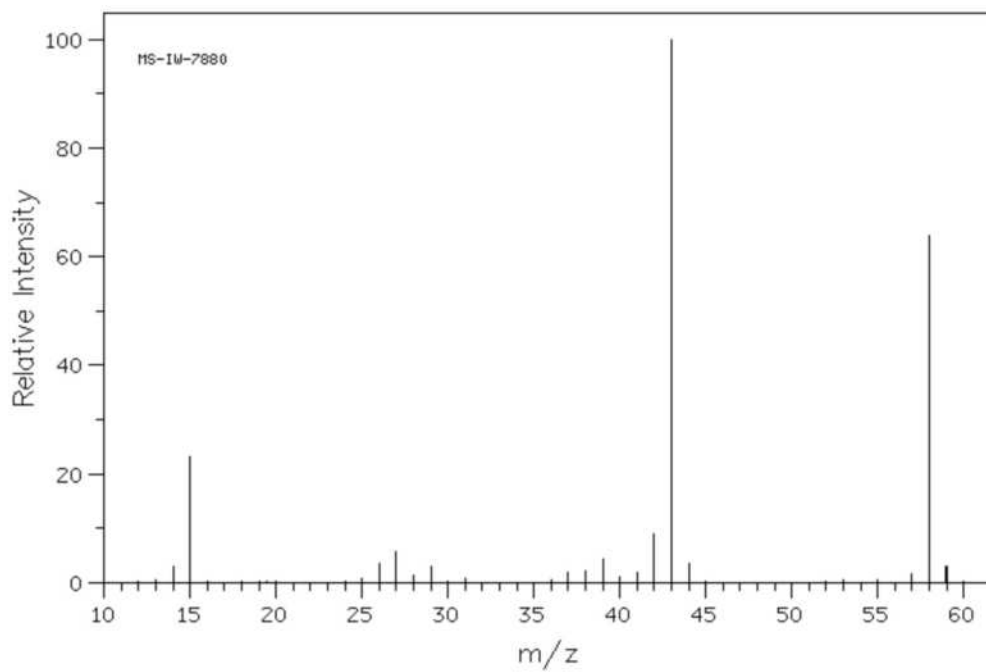
Spektri A



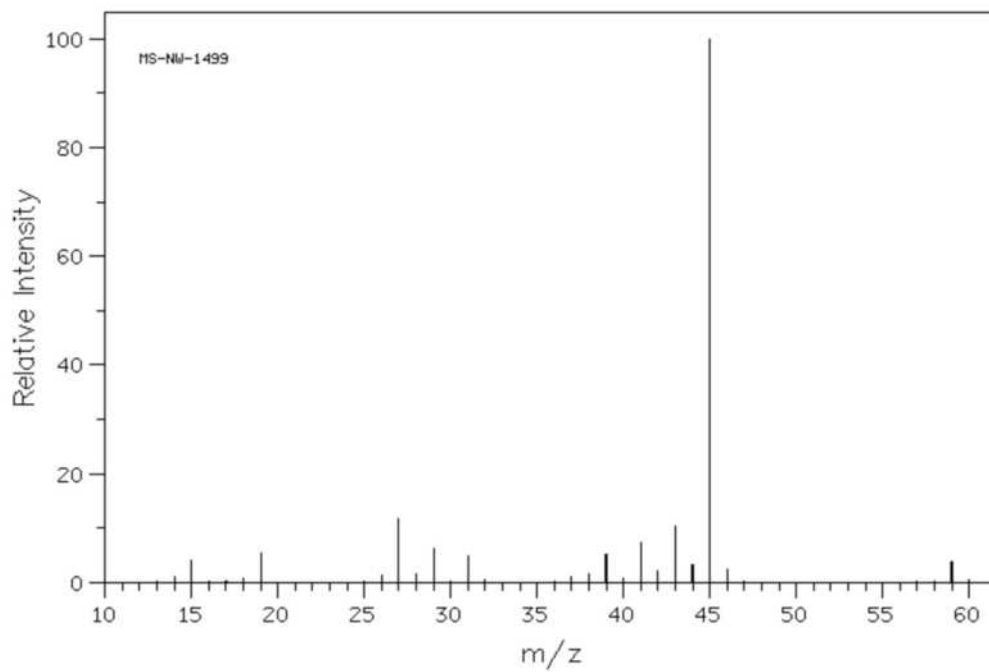
Spektri B



Spektri C



Spektri D



Ratkaisu

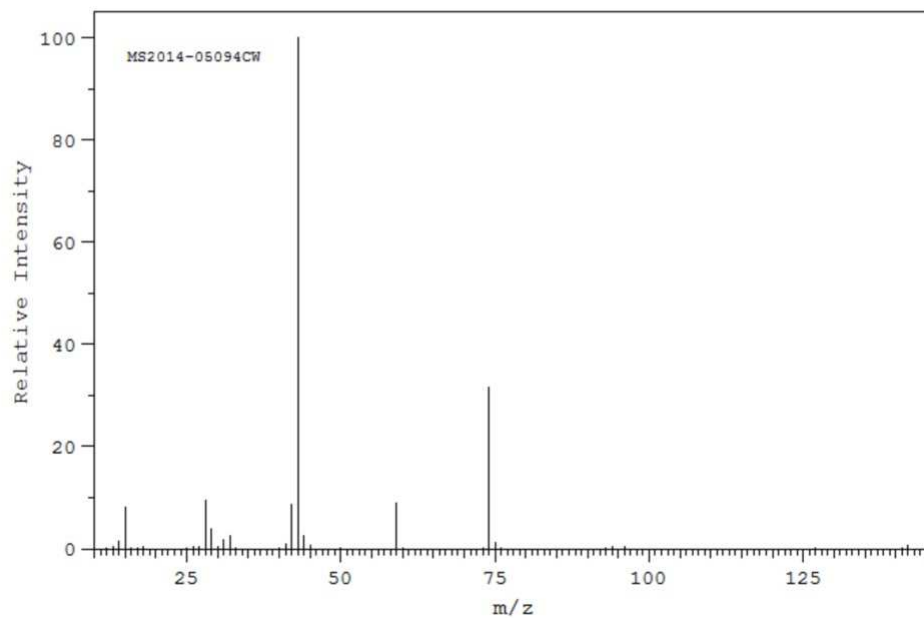
Samat spektrit nimen ja moolimassan kera

Spektri A

SDBS-MassMS2014-05094CW
methyl acetate
C₃H₆O₂

SDBS NO. 2778

(Mass of molecular ion: 74)

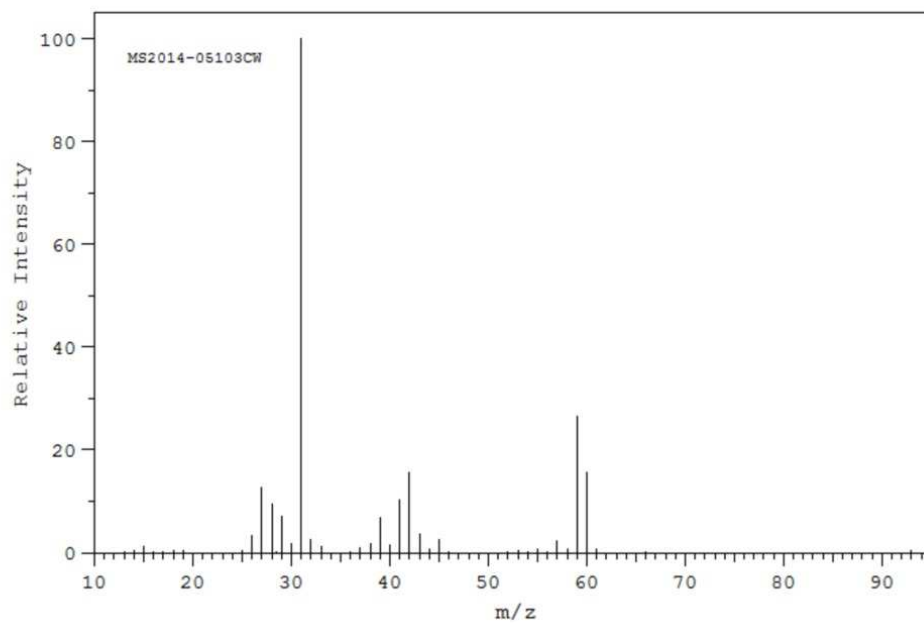


Spektri B

SDBS-MassMS2014-05103CW
1-propanol
C₃H₈O

SDBS NO. 1212

(Mass of molecular ion: 60)

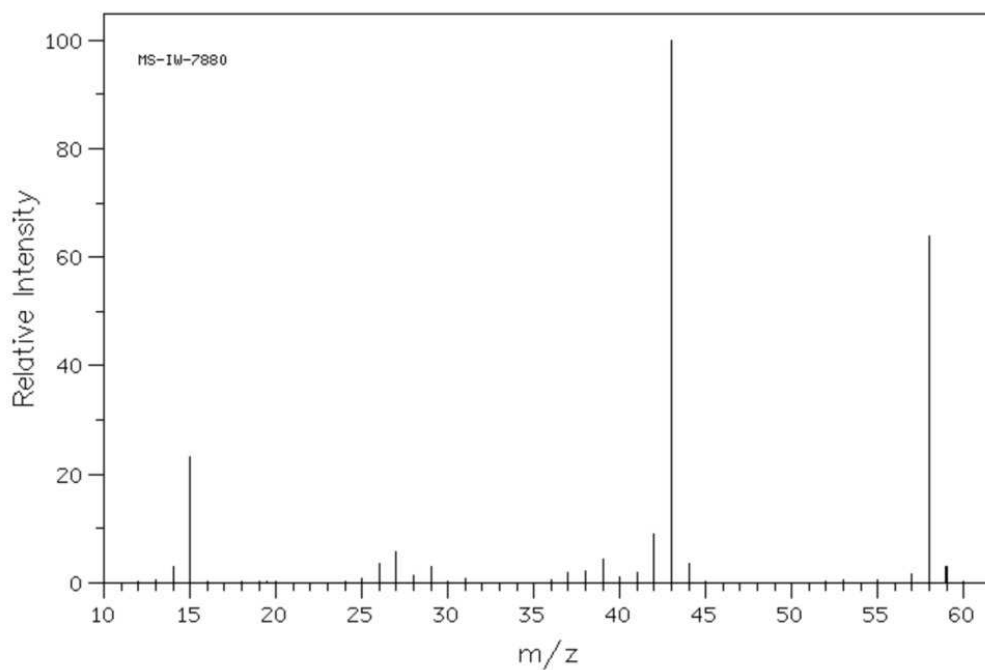


Spektri C

SDBS-MassMS-IW-7880
acetone
C₃H₆O

SDBS NO. 319

(Mass of molecular ion: 58)

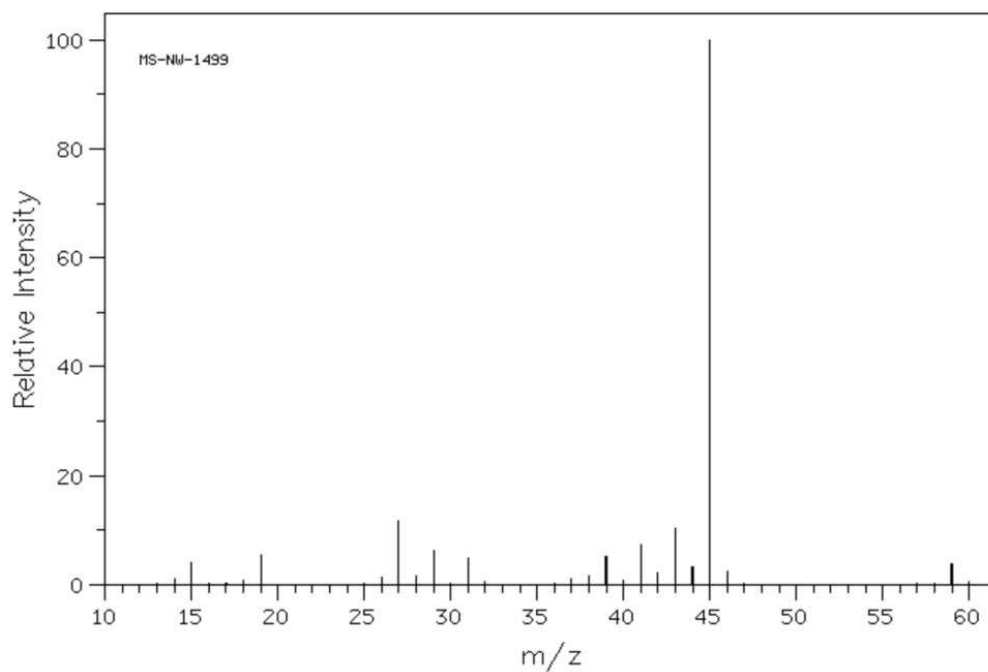


Tässä "ylipiikki" tulee C-14-isotoopin vuoksi.

Spektri D**SDBS-Mass**MS-NW-1499
2-propanol
C₃H₈O

SDBS NO. 2149

(Mass of molecular ion: 60)



2-propanolin yksi vety irtoaa helposti. Myös CH₃-ryhmä (15 m/z) irtoaa helposti ja se voi irrotta molekyylin molemmista päistä (keskimmäisessä hiilessä on OH-ryhmä).