

4. AINEEN RAKENTEEN ANALYYSIMENETELMÄT

Sisällysluettelo

4. AINEEN RAKENTEEN ANALYYSIMENETELMÄT

Analyttiset menetelmät

Yleistä spektroskopisista menetelmistä

Spektroskopia ja spektrometria

Simulaatio: Molekyylit ja säteily

Spektrometrinen menetelmien luokittelu

Atomiabsortiospektrokopia (AAS)

Atomiabsorbaatiospektrometrin (AAS) toimintaperiaate

AAS:n rakenne

AAS:n spektrin tulkinta

AA-spektroskopia

UV-VIS-spektroskopia

UV-VIS-spektrometrin toimintaperiaate

UV-VIS-spektrometrin rakenne

UV-VIS-spektrin tulkinta

IR-spektroskopia

IR-spektrometrin toimintaperiaate

IR- ja FTIR

IR-spektrometrin rakenne

IR-spektrin tulkinta

Värähdysliikkeet

Animaatiot

NMR-spektroskopia

Johdanto

NMR-spektrometrin rakenne

NMR-spektrin tulkintaa

Massaspektrometria

Massaspektrometrin toimintaperiaate

Massaspektrometrin rakenne

Massaspektrin tulkinta

Aineen kemiallisen kaavan selvittäminen

Kromatografisista menetelmistä

Kromatografiset menetelmät

Aineiden erottuminen kromatografiassa

Paperikromatografia

Paperikromatografia

Ohutkerroskromatografia

Ohutkerroskromatografia

Pylväskromatografia

Pylväskromatografia

Ioninvaihtokromatografia

Ioninvaihtokromatografia

Kaasukromatografia

Kaasukromatografia

Kokeellisuutta: Kasvien väriaineiden eristäminen

Värien erottaminen kromatografialla

Liitteet:

Tutkimusprojektit

Tutkimusprojektit (opettajalle)

Tutkimusprojekti 1: Orbitaalit

Elektronit, energiatasot ja miehitys

Tuloksia

Tutkimusprojekti 2: Sidokset

Vahvat ja heikot sidokset

Tarkoitus

Ilmiö

Toimintaohje

Mallintaminen

TYÖPISTE 1: Nesteiden tutkiminen

Kokeellisuus

Mallinnus

Navigointi

TYÖPISTE 2: Metallit

Kokeellisuus

Mallinnus

Navigointi

TYÖPISTE 3: Sähkönjohtokyky

Kokeellisuus

Mallinnus

Navigointi

TYÖPISTE 4: Jauhetyö

Kokeellisuus

Mallinnus

Navigointi

TYÖPISTE 5: Liukeneminen

Kokeellisuus

Mallinnus

Navigointi

TYÖPISTE 6: Sulamis- ja kiehumisteet (oma työpöytä)

Kokeellisuus

Mallinnus

Navigointi

EXTRATYÖPISTE: Kuparisulfaatin vesiliuos

Kokeellisuus

Mallinnus

Navigointi

Tutkimusprojekti 3. Spektroskopiaa – IR, NMR ja MS

Miksi spektroskopiaa?

Spektrien lähde

Tuntemattoman molekyylin määrittäminen

Miksi määrittelemme empiirisen, molekyyli- ja rakennekaavoja?

Empiirisen kaavan määrittäminen

Molekyylikaavan määrittäminen

IR-spektrien vertailu

Molekyylien avarusrakenteen 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

Ratkaisut

Esimerkkiratkaisu

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

Salisylihapon ja aspiriinin 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

Esimerkkimolekyylit

Ratkaisu

C-NMR:n tulkinta

Molekyylikaavan määrittäminen

Hieman hankalampia – HNMR-tehtäviä

Vety-NMR eli HNMR

Pentaani

2-Pentanolit

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

Tehtäviä

Perustehtäviä

A) Testaa tietosi

5/A1. Yhdistä ominaisuudet ja menetelmä

B) Käsitetehtävät

5/B1. Yhdistä käsitteet kokonaisuudeksi

5/B2. Selitä käsitteet

5/B3. Paperi- ja ohutkerroskromatografia

C) Soveltavat tehtävät

5/C1. Paperikromatografiaa kotona

D) Haastavat tehtävät

5/D1. Ryhmätyö analyysimenetelmistä

E) Itsearviointi

5/E1. Peilaa oppimista kurssin tavoitteisiin

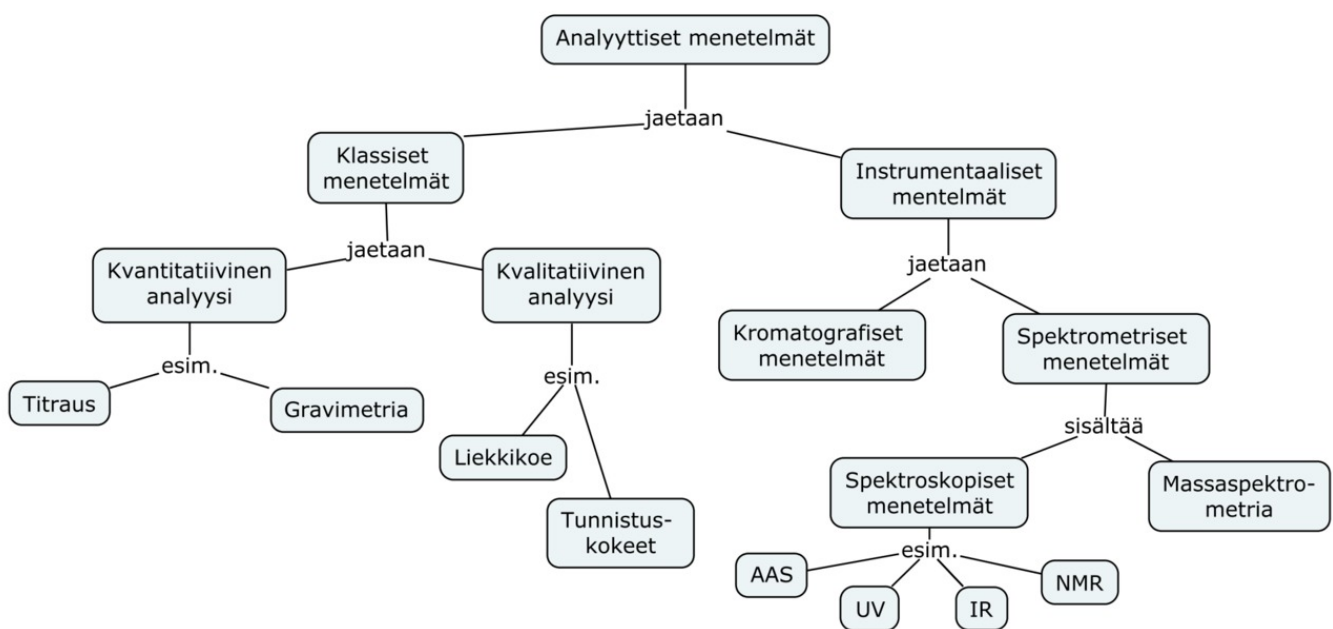
5/E2. Avoimeksi jääneitä kysymyksiä

Palautuskansiot

4. AINEEN RAKENTEEN ANALYYSIMENETELMÄT

Analyttiset menetelmät

Tässä luvussa tutustutaan erilaisiin aineen rakenteen analyysimenetelmiin, kuten esimerkiksi spektroskooppisiin ja kromatografisiin menetelmiin.



Yleistä spektroskopisista menetelmistä

Spektroskopia ja spektrometria

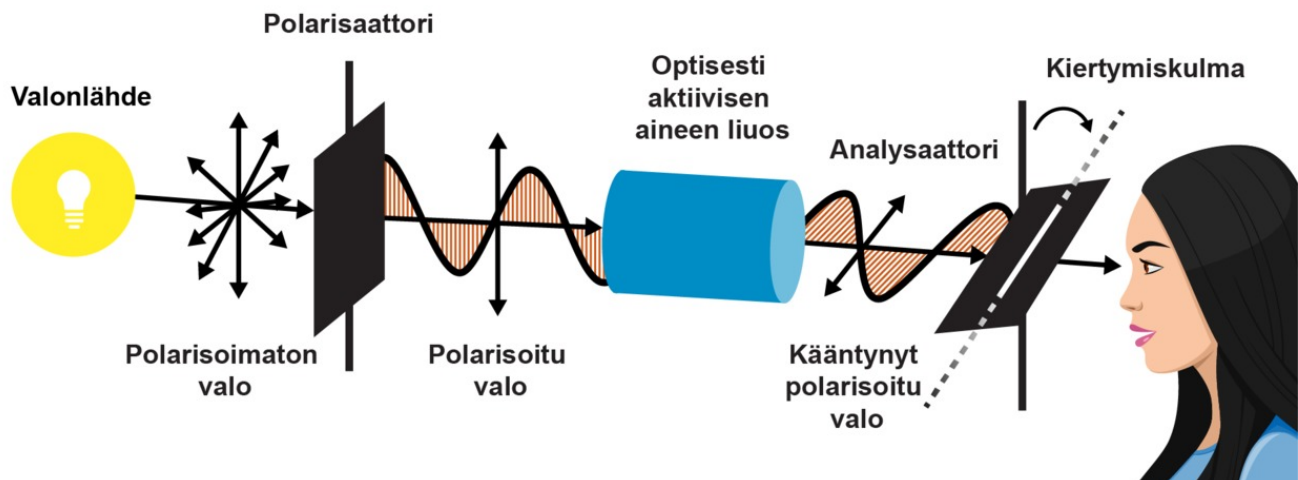
Noin puolet kemiallisen analyysin mittaustekniikoista perustuvat sähkömagneettisen säteilyn ja aineen väliseen vuorovaikutukseen. Sähkömagneettinen säteily voi absorboitua, emittoitua ja sirota aineesta. Eri aallonpituiset säteilyt vaikuttavat atomeihin, ioneihin ja molekyyliin eri tavoin:

- Lyhytaaltainen suurenerginen **gammasäteily** virittää atomin sisimpiä elektroneja korkeammille energiatasolle. Gammasäteily voi myös ionisoida hiukkasia ja katkaista atomien välisiä sidoksia.
- **Ultravioletti säteily** virittää valenssielektroneja.
- **Näkyvä valon** aallonpituuden ja infrapunasäteily aiheuttavat molekyylien värähtelyä sekä sidosten venymistä ja taipumista.
- **Mikroaaltosäteily** muuttaa molekyylien rotaatiota eli kiertymistä ja elektronin pyörimistä oman akselinsa ympäri eli spinniä.

- **Radioaalloilla** häiritään ytimen spinniä.

Varhaisimmat menetelmät perustuivat valon käyttäytymisen havainnointiin, mistä juontuu tutkimusalan vanhempi nimi **spektroskopia** (kreik. *skopeion*, katsoa). Uudempia tekniikoita nimitetään yleisemmin **spektrometrisiksi** menetelmiksi (kreik. *metron*, mitata). Niissä havaintojen tekeminen perustuu säteilyn voimakkuuden tai sen muiden ominaisuuksien mittaamiseen mittalaitteella. Toisinaan spektroskopiolla tarkoitetaan yleisesti joukkoa tutkimusmenetelmiä, joissa hyödynnetään sähkömagneettista säteilyä aineiden tutkimisessa, ja spektrometreiksi laitteita, joilla tätä tutkimusta tehdään.

Ludwig Wilhelmy (1812–1864) tutki sakkaroosin muuntumista glukoosiksi ja fruktoosiksi polarisoidun valon avulla. Aikaisemmissa tutkimuksissa oli havaittu, että sakkaroosi kääntää tasopolaroidun valon kulkusuuntaa. Polarisoidulla valolla tarkoitetaan valoa, joka värähtelee vain tiettyyn suuntaan, kun taas polarisoimaton valo värähtelee kaikkiin suuntiin. Kun tasopolarisoitu valo kohdistettiin näyteliuokseen, valon kulkusuunta muuttui sitä enemmän, mitä enemmän sakkaroosi oli muuntunut reaktiotuotteiksi. Tutkittavan aineen pitoisuus voitiin määrittää mittaamalla valon kiertymiskulman suuruus. Wilhelmy pystyi myös määrittämään nopeuden, jolla sakkaroosi muuttui reaktiotuotteiksi. Tekniikkaa nimitetään **polarimetriksi**.



Myös vedyn H_2 ja jodin I_2 reaktiota vetyjodidiksi HI voidaan seurata spektroskopisesti. Kaikki muut reaktioon osallistuvat aineet ovat värittömiä, mutta jodi on violetti. Reaktion edetessä jodin määrä vähenee ja liuoksen väri haalistuu, mikä voidaan mitata. Sähkömagneettista säteilyä käytetään yleisestikemiallisten reaktioiden etenemisen tutkimiseen. Valon suurta etenemisnopeutta hyödynnetään erilaisissa spektroskooppisissa menetelmissä siten, että valoa katkotaan hyvin lyhyiksi pulsseiksi. Pulssin ajallinen kesto voi olla femtosekunnin luokkaa (10^{-15}), jolloin peräkkäinen lähetettyjen valopulssien perusteella voidaan seurata molekyylin kääntymistä tai sen avaruusrakenteen muuttumista, molekyylien kohtaamista ja sidoksen katkeamista.

Kemiassa sovelletut spektrometriset menetelmät käsittävät myös **massaspektrometrian**. Se perustuu molekyylien pilkkomiseen ja ionisointiin sekä hiukkasen liikerataan magneettikentässä. Liikeradan kaarevuuden perusteella voidaan päätellä hiukkasen nopeus ja liikemäärä. Massaspektrometriaa voidaan käyttää mm. orgaanisten yhdisteiden identifointiin ja kvantifointiin sekä alkuaineiden isotooppijakaumien määrittämiseen.

Simulaatio: Molekyylit ja säteily

Tutki oheisen simulaation avulla erilaisten säteilyiden vaikutusta molekyyleihin.

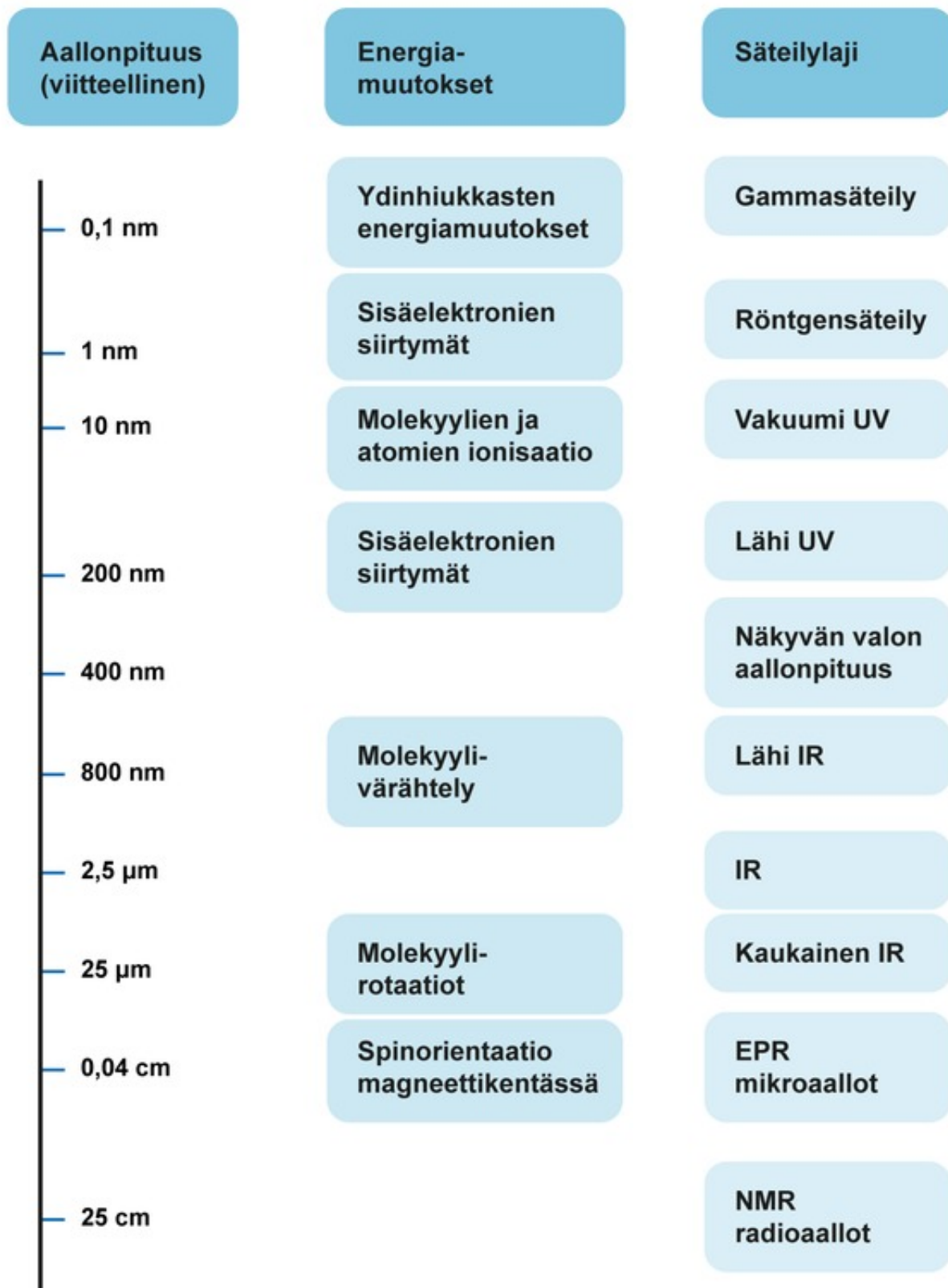
Spektrometrinen menetelmien luokittelu

Spektrometrisiä menetelmiä luokitellaan sen perusteella tarkastellaanko absorptiota tai emissiota, tutkittavaa ainetta, tutkimuksessa käytettävää aallonpituutta tai säteilyn ja aineen välisen vuorovaikutuksen luonnetta. Puhutaan esimerkiksi atomiabsorptiospektroskopiasta (säteilyn absorptio), atomi tai molekyylispektroskopiasta, näkyvän valon spektroskopiasta (Vis) tai ydinmagneettisen resonanssin spektroskopiasta (NMR).

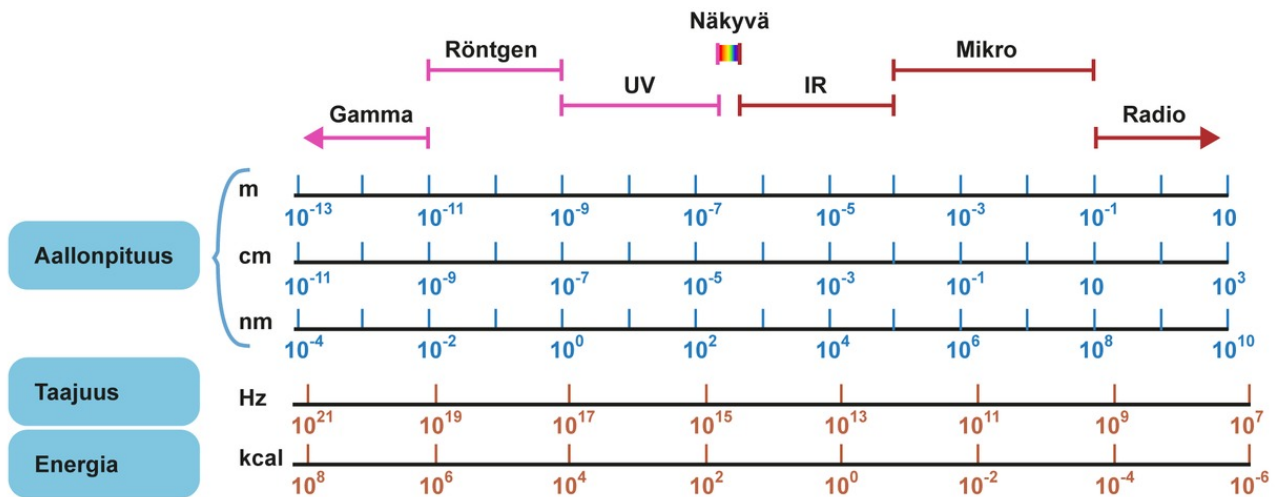
Luokitteluja on myös tarkennettu. Esimerkiksi emissiota tarkasteltaessa viritystila voi purkautua kahdella eri tavalla, jolloin puhutaan fluoresenssista ja fosforesenssista ja näihin liittyvistä spektroskopioida. Näistä jälkimmäisenä mainittu on pidempikestoinen ilmiö, joka on tuttu pimeässä hohtavista kivistä, kellotauluista ja leluista.

TEKNIKOIDEN VERTAILUA

Tekniikka	Periaate	Säteilyn vaikutus	Käyttötarkoitus
Atomiabsorptiospektroskopia (AAS)	Atomi absorboi säteilyä	Atomin sisä- ja ulkokuorella olevien elektronien siirtymiset	Metallien kvantitatiivinen määrittäminen
UV-VIS-spektroskopia	Atomi tai molekyyli absorboi säteilyä	Atomin sisä- ja ulkokuorella olevien elektronien ja molekyylien sidoselektronien siirtymiset	Alkuaineiden ja molekyylien kvantitatiivinen määrittäminen
IR-spektroskopia (myös Raman)	Molekyyli absorboi säteilyä	Molekyylien värähdykset ja pyörimiset	Orgaanisten molekyylien kvalitatiivinen ja kvantitatiivinen määrittäminen
NMR-spektroskopia	Atomiydin absorboi säteilyä	Atomiytimen pyöriminen magneettikentässä	Orgaanisten yhdisteiden rakenteiden määrittäminen



Eri aallonpituusalueille soveltuvat spektrometriset menetelmät



Aallonpituusalueet.

Atomiabsortiospektrokopia (AAS)

Atomiabsorbaatiospektrometrin (AAS) toimintaperiaate

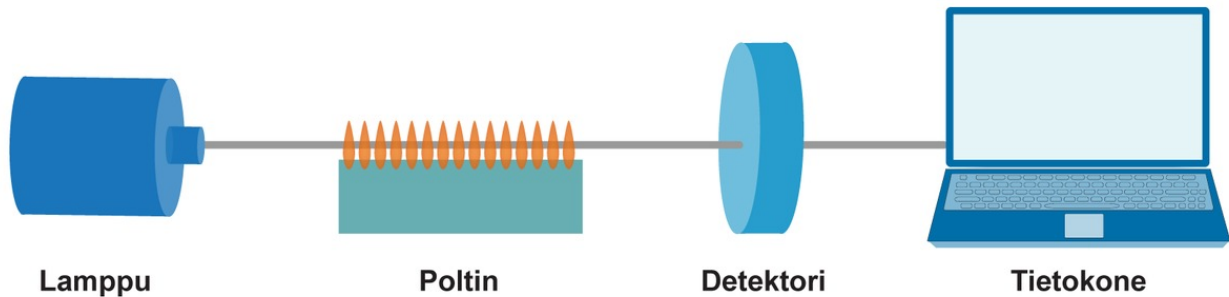
AAS- eli **atomiabsorptiospektrofotometrillä** mitataan, kuinka paljon tutkittavan alkuaineen atomit absorboivat tietyn väristä valoa. Tutkittavaa liuosta kuumennetaan liekissä 2000–3500 celsiusasteen lämpötilaan, jolloin yhdisteet hajoavat atomeiksi. Kaasufaasiin kohdistetaan säteilyä, joka saa atomit virittymään. Absorboituneen energian määrä riippuu liuoksessa olevan aineen pitoisuudesta. Tulos lasketaan vertailuliuosten avulla. Tulos ilmoitetaan tavallisesti joko yksiköissä mg/l tai ppm.

Atomiabsorptiospektrometrin yleisimmät menetelmät ovat liekkiteknikka (FAAS, *flame atomic absorption spectroscopy*), liekitön tekniikka (GFAAS, *graphite furnace atomic absorption*) ja kylmähöyrytekniikka. Liekkiteknikassa tutkittava aine atomisoidaan kuumalla liekillä ja mitataan absorboituneen säteilyn määrä. Liekittömässä tekniikassa tutkittava aine kuumennetaan pienessä grafiittiputkessa sähkövirran avulla. Säteilyn absorptio mitataan saman tyyppisesti kuin liekkiteknikassa. Kylmähöyrytekniikkaa sovelletaan etenkin elohopean määrittämiseen. Menetelmässä elohopeaionit pelkistetään elohopeaksi ja säilötään kultaloukkuun. Loukussa oleva elohopea kuumennetaan höyryksi ja johdetaan AAS:ään. Aineen pitoisuuden määrittäminen tapahtuu vastaavalla periaatteella kuin muissakin menetelmissä.

AAS-menetelmä soveltuu parhaiten metallien pitoisuuden määrittämiseen. Epämetallien analysoimiseen käytetään muita tekniikoita, koska niiden absorptiospektri sijoittuu ultravioletin aallonpituuden alueelle. AAS-tekniikkaa sovelletaan kaivos- ja metalliteollisuudessa metallien pitoisuuden ja metalliseosten puhtausasteen määrittämiseen, ympäristö- ja elintarviketekniikassa veden puhtauden (etenkin raskasmetallien), kaloissa olevan elohopean, ilmassa olevan lyijyn ja ruoka-aineissa olevan metallipitoisuuksien määrittämiseen.

AAS:n rakenne

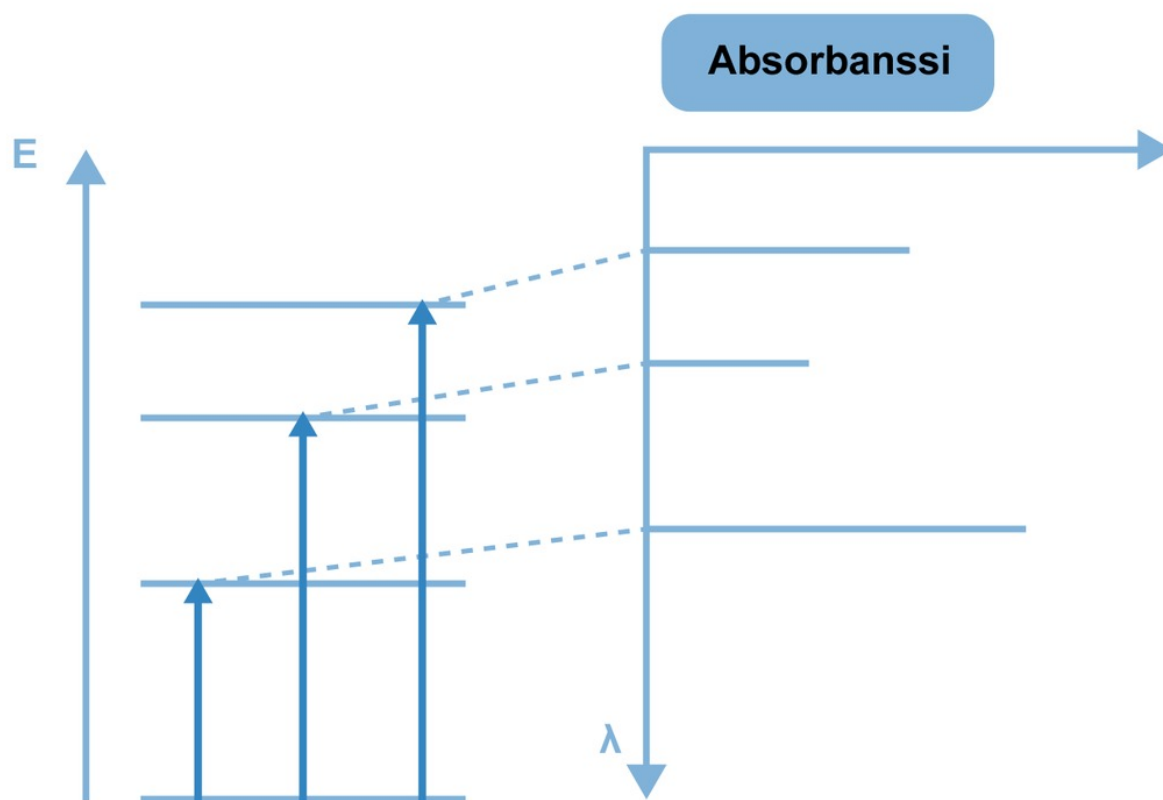
Atomiabsorptiospektrometrin pääosat ovat valonlähde, poltin, detektori ja tietokone. Lamppuna käytetään tavallisesti ontokatotodilamppua. Lamppu lähettää tietyin aallonpituuden säteilyä, jonka tiedetään vastaavan tutkittavan aineen absorbanssia. Kullekin alkuaineelle on oma lamppunsa, mutta myös monialkuainelamppuja on olemassa. Lampun lähettämä säteily virittää atomin korkeammalle energiatilalle. Detektori mittaa liekin läpäisseen säteilyn aallonpituuden ja voimakkuuden ja lähettää tiedon tietokoneelle. Mittaustuloksena saatu säteilyn voimakkuus on verrannollinen aineen pitoisuuteen liuoksessa. Pitoisuus voidaan laskea **Lambert-Beerin lain** avulla.



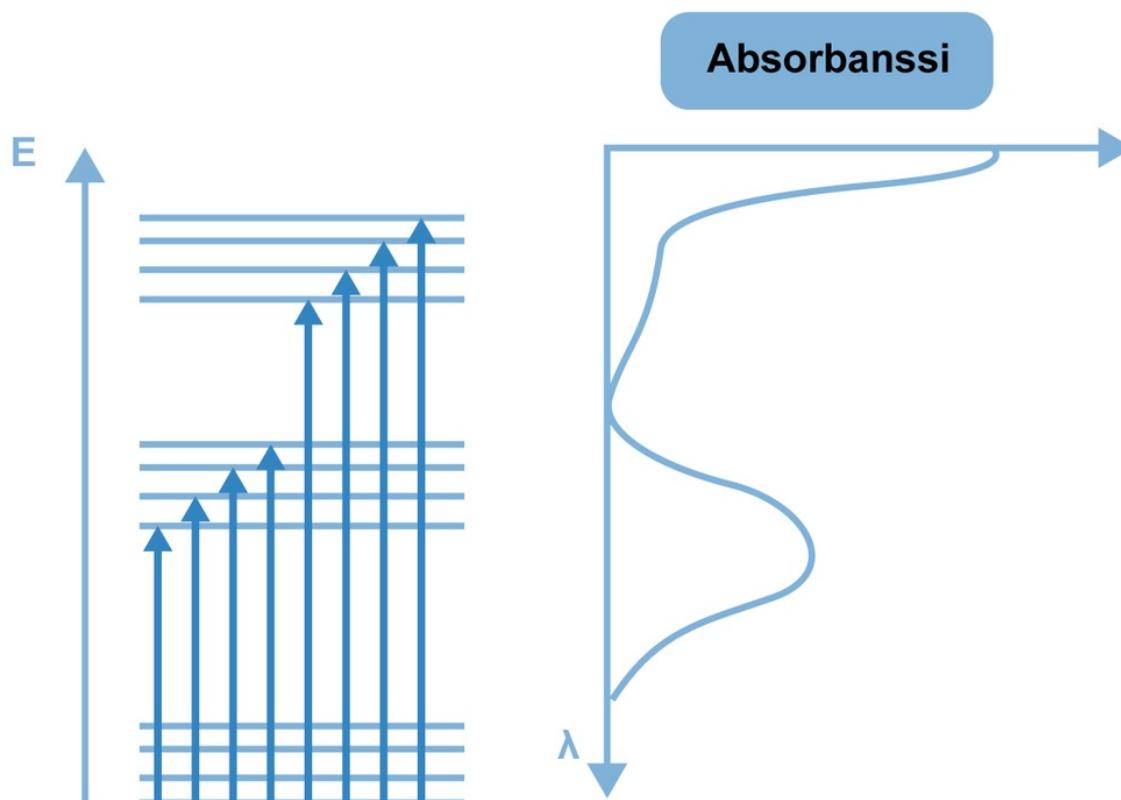
Lampulta lähtevää säteilyä ja liekin jälkeen detektorille saapuvaa säteilyä voidaan muokata erilaisilla linssi, rako-, prisma- ja katkojajärjestelmillä. Esimerkiksi katkojalla voidaan ohjata lampusta lähtevä säteily kahdelle eri reitille, joista toinen kulkee liekin läpi ja toinen ohittaa sen. Näytteen ohittava säteily toimii vertailusäteenä. Liekin läpäissyttä säteilyä voidaan käsitellä prismajärjestelmillä tai monokromaattoreilla, joiden tarkoituksena on suodattaa pois mittauksen kannalta epäolennaisia säteilyn aallonpituuksia. Detektori on laitetypin mukaan joko valomonistinputki tai fotonidiodirividetektori. Vahvistettu signaali muokataan tietokoneohjelmalla mittausdataksi, joka esitetään numeroina tai graafisena kuviona.

AAS:n spektrin tulkinta

Detektori muuntaa absorboituneen säteilyn määrän sähköisesti mitattavaksi signaaliksi, joka tulkitaan tietokoneohjelman avulla. Mittauksessa absorbanssi ilmoitetaan aallonpituuden funktiona.



Atomiabsorptiospektri.



Molekyyliabsorptiospektri

Mittaukseen tarkkuuteen liittyy kasvava epävarmuus, jos liuos on hyvin väkevä tai laimea. Jos liuos absorboi lähes kaiken säteilyn, näytteen läpi menee niin vähän säteilyä, että mittaus on epätarkka. Jos liuos ei absorboi säteilyä juuri ollenkaan, pienen muutoksen mittaaminen on vaikeaa. Mittauksen tarkkuuteen vaikuttaa virittyneen tilan elinikä, kaasun paine ja hiukkasten liikenopeus. Mitä kauemmin viritystila kestää, sitä tarkempi on tilan energia ja sitä kapeampi spektriviiva. Viritystilat voivat purkautua hiukkasten törmätessä toisiinsa, jolloin viritystilan elinikä on lyhyempi ja spektriviivat levenevät. Mitä kovempaa hiukkaset liikkuvat sitä epätarkempi mittaus on ja sitä enemmän spektriviiva levenee.

AA-spektroskopia

Atomiabsorptiospektroskopia soveltuu erityisesti **metallien määrittäisiin**. Metalleilla on kullekin ominainen aallonpituus, jolla atomin elektronit virittyvät.

Analyysissä nestemäinen näyte syötetään AAS-laitteeseen, jossa sen yhdisteet hajotetaan atomeiksi kuumentamalla. Tutkittavan alkuaineen atomit viritetään näkyvän tai UV-valon avulla viritystilaan, jolloin atomi absorboi valoa (tietyn suuruisina kvantteina) siirtyessään perustilalta viritystilalle. Säteilyä absorboituu sitä enemmän, mitä enemmän atomeja näytteessä on. Vertaamalla näytteeseen kohdistettua ja näytteen läpäissyttä säteilyä saadaan mittaus suoritettua kvantitatiivisesti.

UV-VIS-spektroskopia

UV-VIS-spektrometrin toimintaperiaate

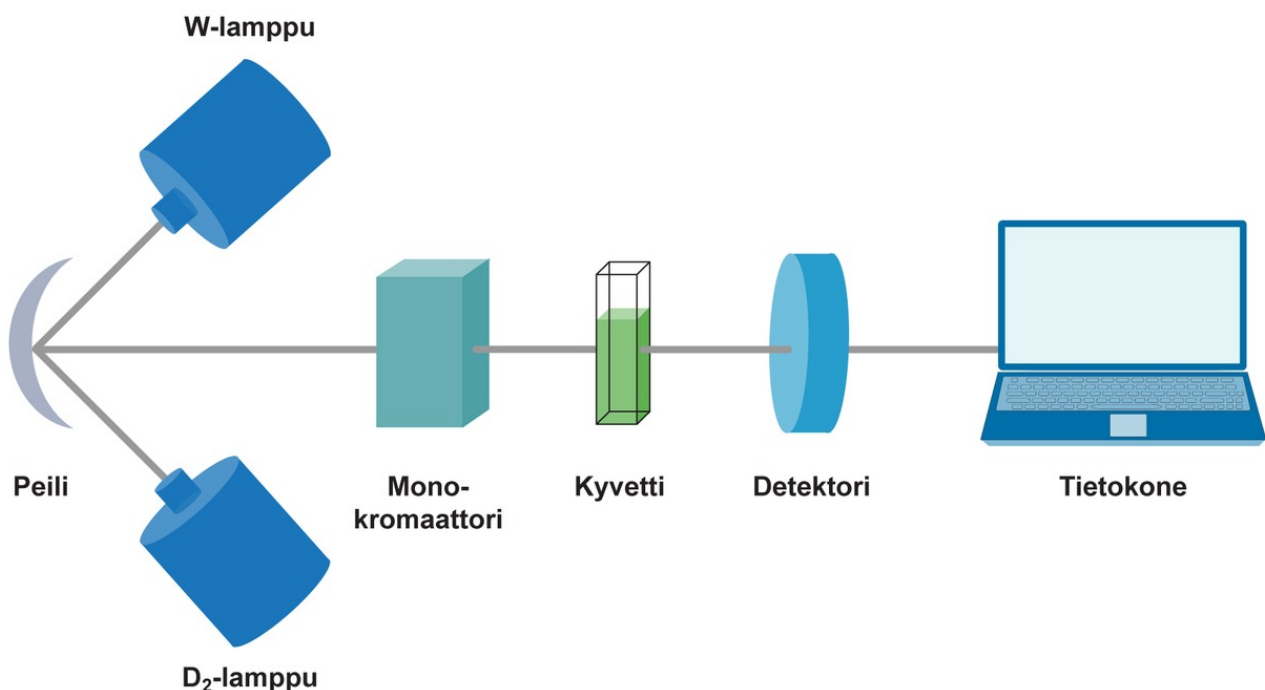
UV-VIS-spektrometriassa hyödynnetään sähkömagneettisen spektrin ultravioletin ja näkyvän valon aallonpituuksia. Tutkittavaan liuoksen kohdistetaan tietyn aallonpituuden omaavaa säteilyä, joka saa atomit tai molekyylit elektronit virittymään. Laite mittaa, kuinka paljon tutkittavaan aineeseen absorboituu säteilyä ja ilmoittaa tuloksen näytteeseen tulevan säteilyn ja sen läpäisseen säteilyn voimakkuuden suhteena, **transmittanssina**.

UV-VIS-spektrometrian yleisimmät tekniikat ovat yksi- ja kaksisädelaitteet. Yksisädelaitteessa mitataan ensin vertailuliuoksen transmittanssi kaikilla aallonpituuksilla, minkä jälkeen mitataan tutkittavan liuoksen transmittanssi. Kaksisädelaitteessa säde jaetaan kahteen osaan ja vertailuliuoksen ja tutkittavan liuoksen transmittanssi mitataan samaan aikaan. Yksisädelaitetekniikka on vanhempi, mutta silti edelleen laajasti käytössä oppi- ja tutkimuslaitoksissa. Tutkittavat aineet ovat yleensä liuosmuodossa, mutta transmittanssi voidaan määrittää myös kaasuille ja kiinteille näytteille.

UV-VIS-menetelmä sovelletaan metalli-ioneja sisältävien näytteiden, kaksoissidoksia sisältävien orgaanisten yhdisteiden ja biologisten makromolekyylin analysointiin. Molekyylin virittymisen edellytyksenä on, että yhdisteessä on pariton elektroni tai pii-sidoselektroneja. Riittävän pitkä konjugoitujen kaksoissidosten ketju aiheuttaa absorption näkyvän valon aallonpituusalueella. Porkkanalle tunnusomainen punertava väri johtuu siitä, että beetakaroteenimolekyylin ketjussa on konjugoituneita kaksoissidoksia, jotka aiheuttavat säteilyn absorption näkyvän valon aallonpituudella. Sopiva funktionaalinen ryhmä voi saada myös suoraketjuisen hiilivetymolekyylin absorboimaan säteilyä UV-alueella.

UV-VIS-spektrometrin rakenne

UV-VIS-spektrometrin pääosat ovat valonlähde, monokromaattori, näytekyveti, detektori ja tietokone. Lamppuja on kaksi: toinen ultraviolettin ja toinen näkyvän valon aallonpituusalueelle. UV-lamppu on tyypillisesti deuteriumlamppu ja näkyvän valon lamppu wolframilamppu. Lamppujen lähettämä säteily ohjataan monokromaattorin kautta kyvetiin. Monokromaattorin jälkeen säteilystä on jäljellä ainoastaan mittausten kannalta olennainen aallonpituus, ja muut on suodatettu pois. Säteily absorboituu atomeihin tai molekyyliin. Kyvetin läpäisemän säteilyn määrä rekisteröidään detektorilla ja tieto lähetetään tietokoneelle. Mittaustuloksena saatu säteilyn läpäisevyys on verrannollinen aineen pitoisuuteen liuoksessa. Pitoisuus voidaan laskea **Lambert-Beerin lain** avulla.

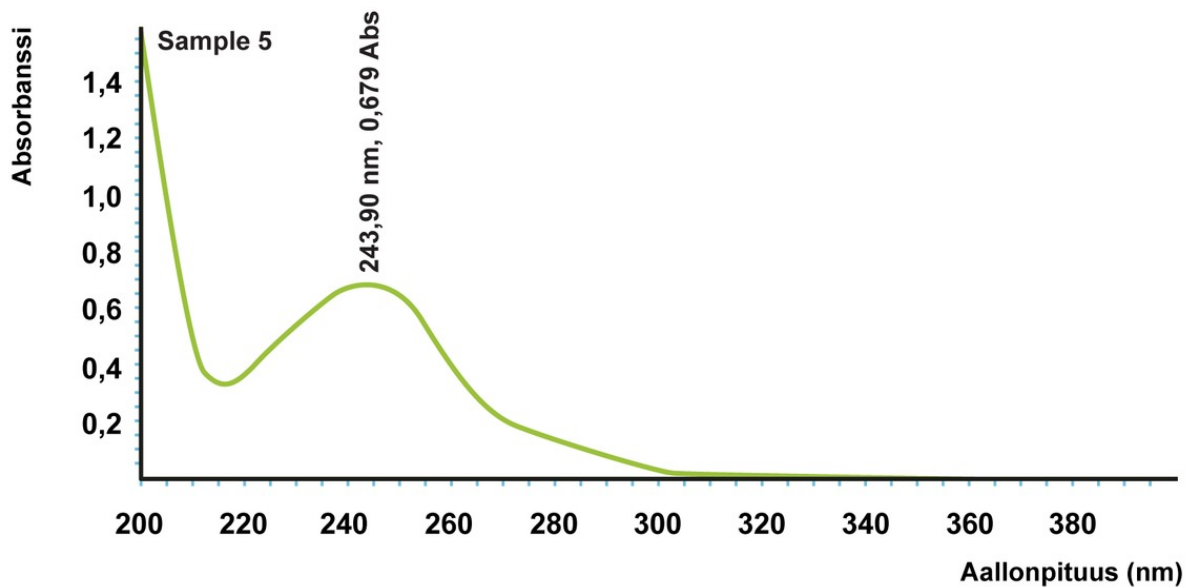


Lampuilta lähtevää säteilyä voidaan muokata erilaisilla linssi-, rako-, prisma- ja katkojasysteemeillä. Esimerkiksi kaksisädetekniikassa katkojalla ohjataan lampuista saapuva säteily kahdelle eri reitille, joista toinen kulkee kyvetin läpi ja toinen ohittaa sen. Kyvetin ohittava säteily toimii vertailusäteenä. Kyveti on tyypillisesti suorakulmion muotoinen, halkaisijaltaan noin 1 cm:n paksuinen lasista tai muovista valmistettu astia tai koeputki, johon tutkittava liuos on asetettu. Lasi- ja muovikyvetit läpäisevät vain näkyvän valon aallonpituuksia, joten UV-alueen mittauksissa kyvetinä pitää käyttää kvartsista valmistettua kyvetiä. Kyvetin läpäissyt säteily ohjataan detektorille, joka vahvistaa säteilyn voimakkuutta ja muuntaa valon sähkösignaaliksi. Detektorina on laitetypin mukaan joko valomonistinputki tai diodirividetektori. Vahvistettu signaali muokataan tietokoneohjelmalla mittausdataksi, joka esitetään numeroina tai graafisena kuviona.

UV-VIS-spektrin tulkinta

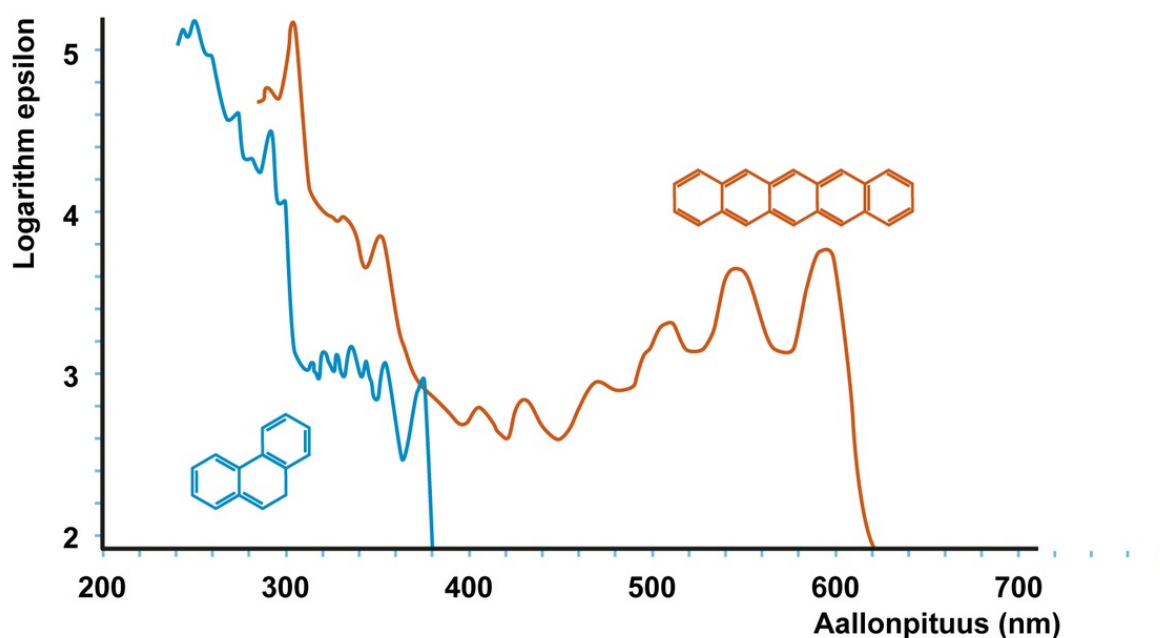
Detektorin mittaama transmittanssi tulkitaan tietokoneohjelman avulla. Transmittanssin ja absorbanssin välillä on logaritminen yhteys. Esimerkiksi kun 60 % valosta kulkee näytteen läpi, transmittanssi on 0,60 ja absorbanssi vastaavasti $-\log 0,60 = 0,222$. Mittausdata voidaan ilmoittaa transmittanssin sijaan

absorboituneen säteilyn määrän ja aallonpituuden tai konsentraation funktiona.



Esimerkiksi vedessä olevan raudan pitoisuus voidaan määrittää UV-VIS-spektrofotometrillä. Ennen tutkimusta rautaionien annetaan reagoida jonkin sopivan orgaanisen yhdisteen kanssa, kuten 1,10-fenantroliinihydrokloridin tai 5-sulfosalisyylihapon, jolloin muodostuu värillinen kompleksiyhdiste. Komplekseja vastaavat absorptiomaksimit ovat 424 nm:n ja 510 nm:n kohdalla.

UV-spektrin avulla voidaan saada selville, kuinka paljon yhdisteessä on kaksoissidoksia. Kaksoissidosten lukumäärä ja konjugoituneisuus aiheuttavat sekä absorptiovoimistumisen että sen siirtymisen pidemmille aallonpituuksille.



UV-VIS-spektrometriä voidaan soveltaa myös reaktion edistymisen seurantaan. Tämän edellytyksenä on, että lähtöaineiden ja tuotteiden spektrit poikkeavat toisistaan. Esimerkiksi joitakin entsyymikatalysoituja reaktioita tutkitaan tällä tekniikalla.

Eri yhdisteillä voi olla varsin saman tyyppiset UV-VIS-spektrit, joten niiden tunnistaminen ja erottaminen voi olla vaikeaa. Spektrin perusteella voidaan kuitenkin yleensä päätellä kohtuullisen luotettavasti yhdisteen puhtausaste ja eri yhdisteiden läsnä- tai poissaolo näytteessä. Kvantitatiivisessa analysissä käytetään jotain tiettyä aallonpituutta, jolla tutkittavalla yhdisteellä tiedetään olevan absorptiomaksimi.

IR-spektroskopia

IR-spektrometrin toimintaperiaate

IR-spektrometriä käytetään aineiden tunnistamiseen ja molekyylin rakenteen määrittämiseen. IR-spektrometri mittaa, kuinka paljon tutkittavan aineen molekyylit absorboivat infrapunasäteilyä (IR, *engl.* infra red). IR-aktiivinen molekyyli rakentuu kahdesta tai useammasta eri alkuaineen atomista. Vety- tai happimolekyyli rakentuvat kahdesta keskenään samanlaisesta atomista, eikä tällaisella molekyylillä ole IR-spektriä. IR-säteily absorboituu molekyylin värähdys- ja pyörähdysliikkeisiin. Värähdysliikkeissä atomien tai atomiryhmien väliset sidospituudet tai siduskulmat muuttuvat. Absorboituneen energian määrän ja taajuuteen vaikuttavat molekyylin rakenne, alkuainekoostumus, isomeria, aineen olomuoto ja sen lämpötila sekä muut ulkoiset tekijät.

 Tutki värähtelyjä

IR- ja FTIR

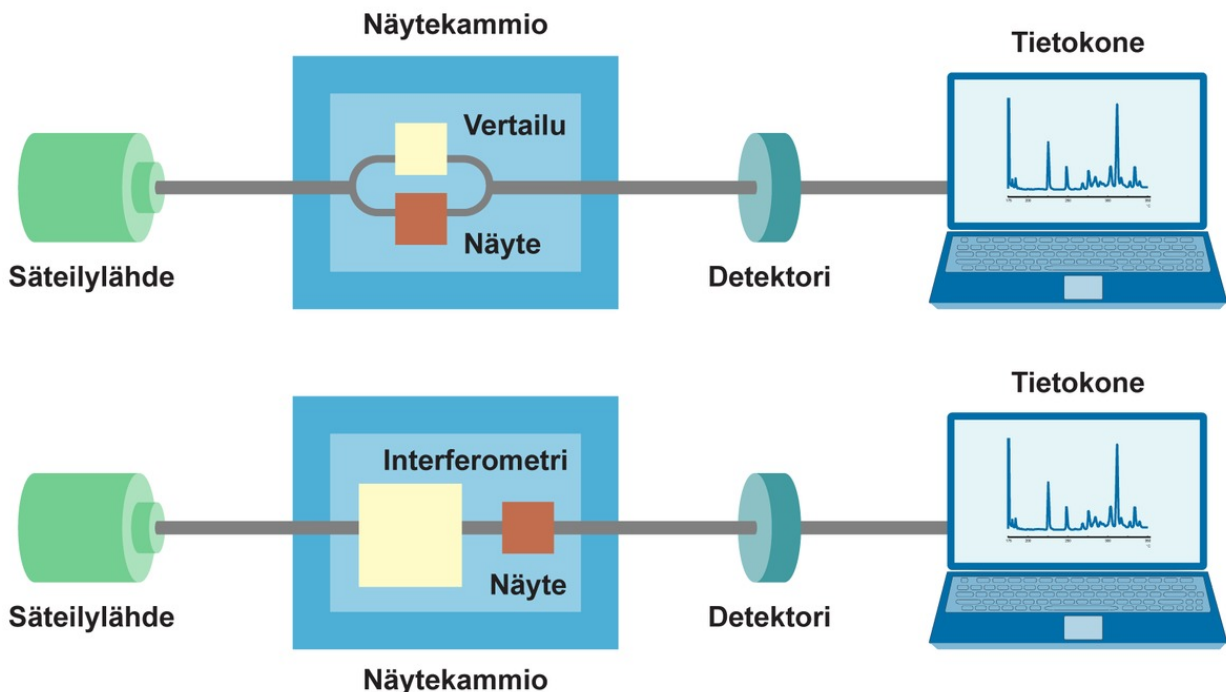
IR-tekniikan yleisimmät menetelmät ovat dispersio IR- ja FTIR -tekniikka (Fourier transformation infrared spectrometry). Molemmissa tekniikoissa tutkittavaan aineeseen kohdistetaan lämpösäteilyä ja mitataan absorboituneen säteilyn määrä. Dispersiivisissä IR-menetelmässä käytetään kahden säteen tekniikka, joissa yksi säde kohdistetaan näytteeseen ja toinen toimii vertailusäteenä. FTIR-tekniikassa mitataan valon interferenssikuvioita.

IR-menetelmät soveltuvat hyvin melkein minkä tahansa aineen tutkimiseen. Tutkittavan aineen olomuodolla ole mittauksen kannalta juurikaan merkitystä. Menetelmät ovat laajassa käytössä yliopistoissa ja teollisuudessa. Yliopistoissa tekniikkaa sovelletaan yhdisteiden kvalitatiiviseen ja kvantitatiiviseen analyysiin. Elintarviketeollisuudessa tekniikkaa sovelletaan proteiini-, kosteus-, tärkkelys- ja rasvapitoisuuden määrittämiseen. Menetelmä soveltuu hyvin myös palamisen, kaasuseosten ja prosessikaasujen analysointiin. Laitte on hyvin herkkä, ja sillä voidaan mitata luotettavasti alle ppm-pitoisuuksia.

IR-spektrometrin rakenne

IR-spektrometrin pääosat ovat säteilynlähde, näytekammio, detektori ja tietokone. Tekniikan mukaan näytekammiossa on kaksisädetekniikka (IR) tai interferometritekniikka (FTIR). Säteilylähteenä on 1200–2000 celsiusasteeseen lämmitetty kappale, joka voi koostua esimerkiksi zirkonium-, thorium- ja yttriumoksidin

seoksista. Tekniikan mukaan säteily ohjataan näytteeseen ja vertailunäytteeseen (IR-tekniikka) tai suoraan näytteeseen (FTIR-tekniikka). Säteily absorboituu molekyylien värähdys ja pyörähdystiloihin. Absorboituneen tai läpäisseen säteilyn määrä mitataan detektorilla ja tieto lähetetään tietokoneelle. Mittaustuloksena saadaan tekniikasta riippuen absorbanssi tai transmittanssi aallonpituuden funktiona (IR) tai interferogrammi (FTIR). Aineen molekyyli rakenne voidaan päätellä spektrin perusteella, koska jokaisella aineella on sille tunnusomainen, yksilöllinen spektri.



Näyte asetetaan kyvetiin, joka on valmistettu lämpösäteilyä läpäisevästä aineesta. Lasi tai kvartsi eivät läpäise lämpösäteilyä, joten materiaaleina käytetään muita ionirakenteisia aineita kuten KBr:ää, NaCl:ää tai CsI:ää. KBr on näistä yleisimmin käytetty. Interferometritekniikassa ainoa liikkuva osa on interferometrin sisällä oleva peili.

Menetelmän etuna on parempi tarkkuus ja laajempi mittausalue. Detektorina on laitetyypin mukaan joko termoelementti, termistori tai Golay-kenno (IR) tai pyrosähköinen elementti (FTIR). Pyrosähköilmiössä lämpötilan muutos aiheuttaa sähköisen jännitteen muodostumiseen vastaavasti kuin pietsosähköisessä ilmiössä sen aiheuttaa kiteen mekaaninen muutos. Vahvistettu signaali muokataan tietokoneohjelmalla mittausdataksi, joka esitetään graafisena kuviona.

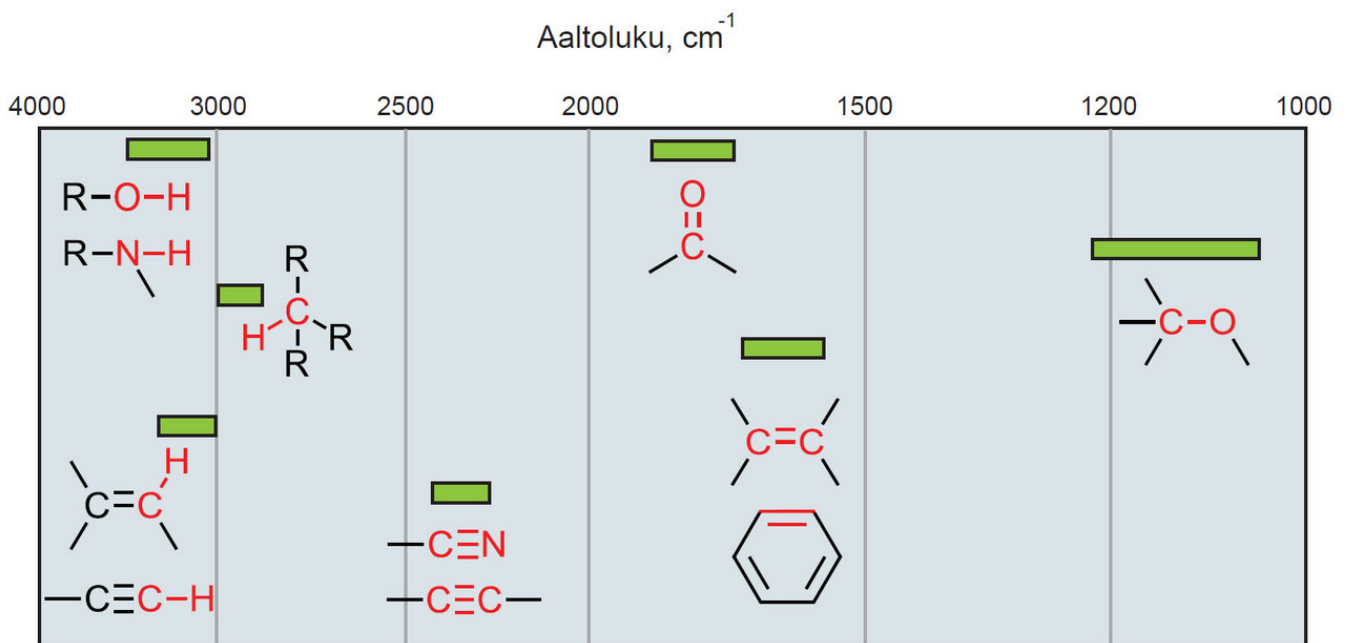
IR-spektrin tulkinta

Molekyylit absorboivat säteilyä tietyillä taajuuksilla. Jokaisella yhdisteellä sille tunnusomainen, yleensä paljon yksityiskohtia sisältävä IR-spektrinsä. Värähtelevän atomiryhmän atomien massat ja sidosten voimakkuudet määräävät sen, millä aallonpituudella absorptio tapahtuu. Spektrin perusteella voidaan päätellä, mitä atomeja ja atomiryhmiä näytteessä on ja millaisia sidoksia atomien välillä on.

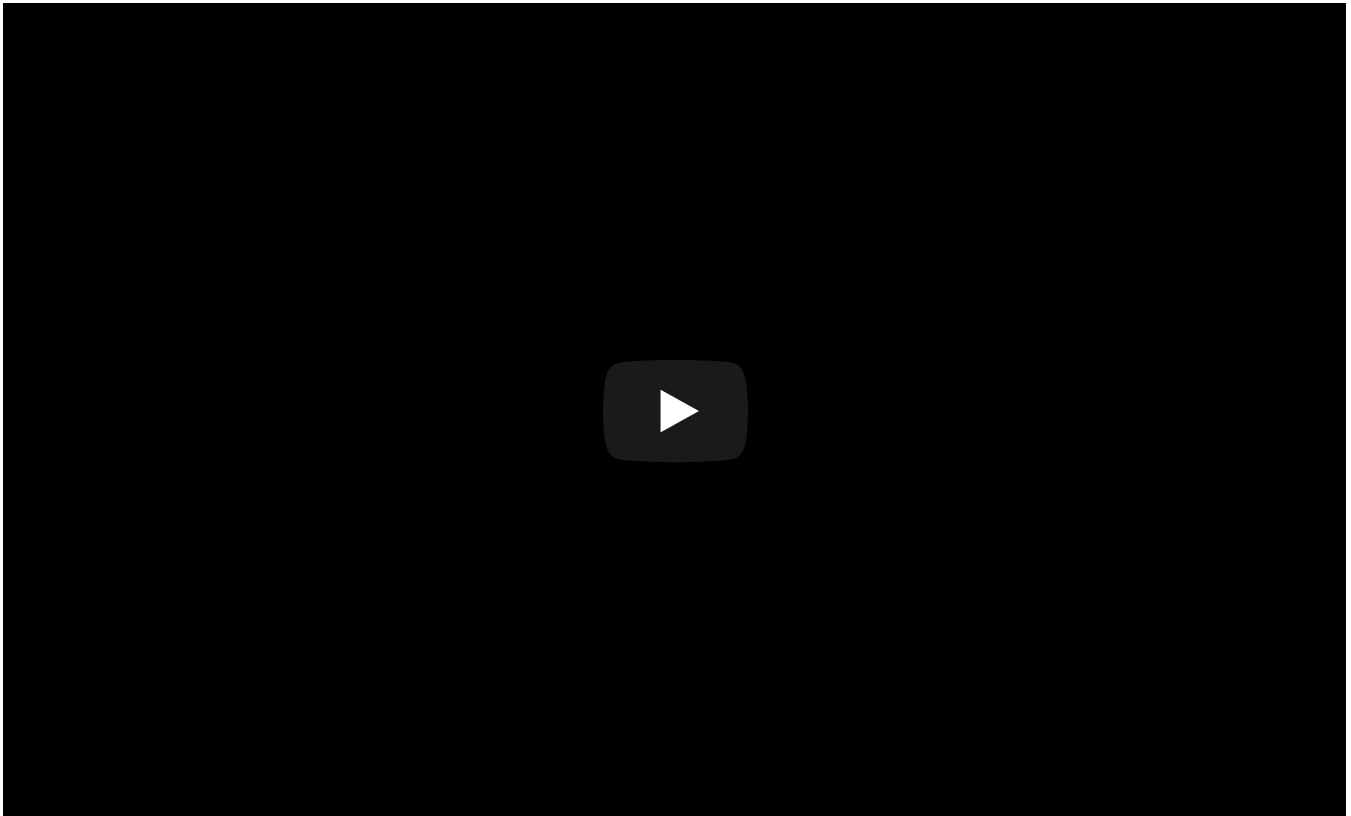
IR-spektrien tulkinta alkaa selvästi tulkittavien piikkien etsinnällä. Tulkinta jatkuu yksityiskohtien

analysoinnilla. Absorbanssi ilmoitetaan aaltoluvun funktiona. Aaltoluku on aallonpituuden käänteisarvo, ja sen yksikkö on $1/\text{cm}$ eli cm^{-1} . Orgaanisten yhdisteiden aaltolukualue on $5000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, epäorgaanisilla $5000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ja monien orgaanisten yhdisteiden funktionaalisten ryhmien $4000\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$.

Aineen tunnistamisen kannalta on tärkeä niin sanottu sormenjälki-alue 1500 cm^{-1} :tä pienemmillä aaltoluvuilla. Tästä johtuen aaltolukuakselin mittakaavaa saatetaan muuttaa, jotta tämän alueen piikit erottuisivat spektrissä paremmin. 1500 cm^{-1} :tä korkeammalla aaltolukuarvolla oleva absorptiopiikki johtuu jostakin funktionaalisesta ryhmästä molekyylissä. Sen alapuolella olevat värähtelyt puolestaan johtuvat koko molekyylin värähtelyistä ja soveltuvat molekyylin tunnistamiseen. Absorptiopiikin paikan lisäksi huomiota kiinnitetään niiden intensiteettiin ja muotoon.



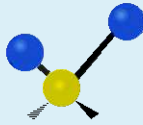

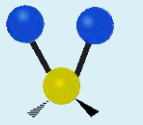
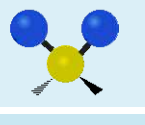
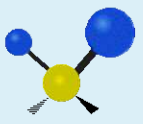
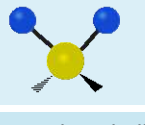
Nykyaikana on käytössä isoja spektrikirjastoja ja tietokoneet suorittavat vertailun. Viime kädessä vertailu tehdään spektrikohtaisesti.



Tästä videosta näet, millaisia värähtelyjä aspiriinimolekyyliltä löytyy.

Värähdysliikkeet

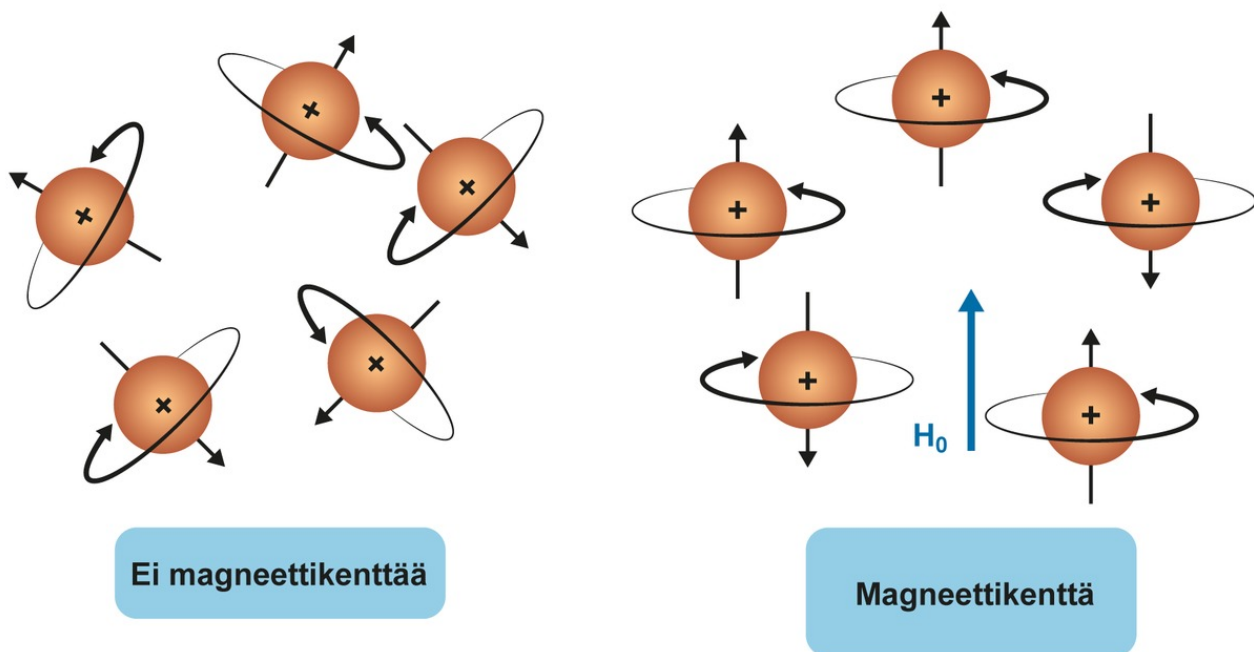
Animaatiot

	
Epäsymmetrinen venytys	Keinuva (rocking)
	
Sakset (scissoring)	Symmetrinen venytys
	
Epäsymmetrinen heiluri (twisting)	Symmetrinen heiluri (wagging)

NMR-spektroskopia

Johdanto

NMR-spektroskopiaa eli ydinmagneettista resonanssispektroskopiaa (*engl.* nuclear magnetic resonance) käytetään pääasiassa orgaanisten yhdisteiden rakennemäärittelyyn. Se perustuu atomien ytimien käyttäytymiseen magneettikentässä. Laitteen tuottama magneettikenttä jakaa ytimet eri energiatiloihin. Jotkin ytimet asettuvat ulkoisen kentän suuntaisesti, toiset sen vastaisesti. Ulkoinen magneettikenttä voi kääntää ytimien suuntaa, ja muutokseen liittyvien energiatilojen ero on verrannollinen absorboituneen säteilyn määrään. Säteily virittää ytimen korkeampaan energiatilaan, ja detektori mittaa viritystilan purkautuessa vapautuvan säteilyn määrän.

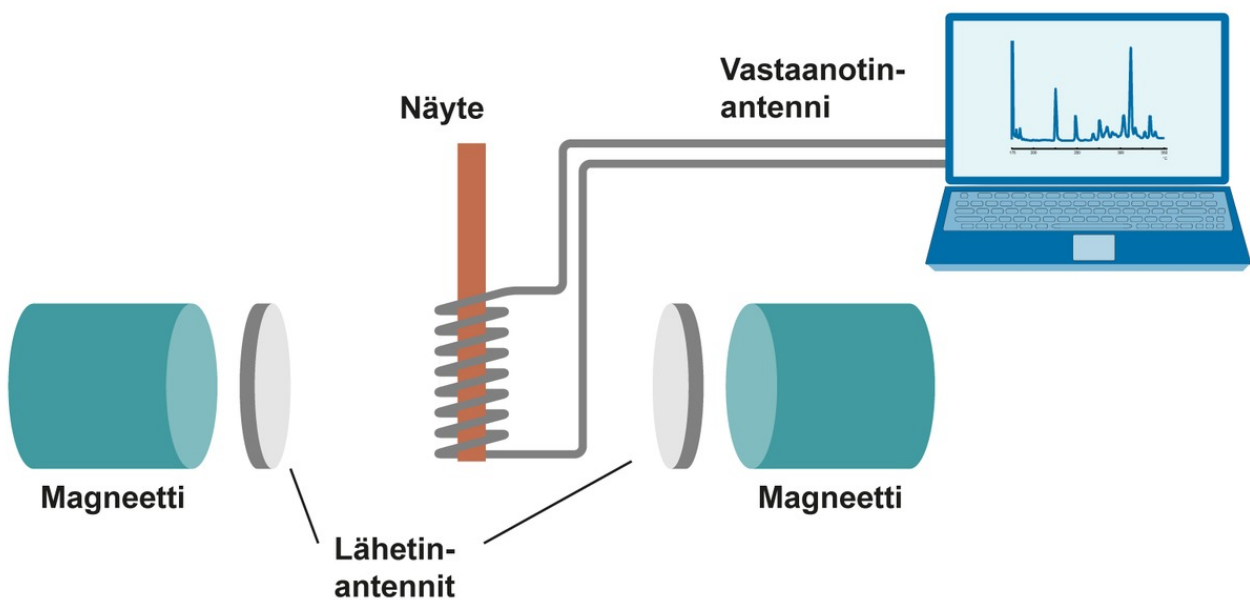


Näytteeseen kohdistetaan radiotaajuuden aallonpituusalueella oleva sähkömagneettista säteilyä. Lähetinantenni lähettää lyhyen RF-pulssin (*engl.* radio frequency) ja vastaanotinantenni mittaa resonanssitaajuuden. Ilmiön on jossain määrin analoginen sille, että pöytään kopautettu äänirauta alkaa värähdellä ja sen vieressä oleva äänirauta alkaa värähdellä samalla taajuudella. Ytimien energiatilojen erot ovat pienet, joten tutkittavaa näytettä tarvitaan paljon. Käytetyimmät NMR-tekniikat ovat ^1H -NMR ja ^{13}C -NMR-tekniikat, joista ensin mainittu perustuu vedyn ja jälkimmäinen hiili-13-isotoopin ytimen magneettisiin ominaisuuksiin. NMR-tekniikan toiminta edellyttää, että atomien ytimien ydinhiukkasten lukumäärä on pariton. Esimerkiksi hiili-12-isotoopilla ei ole NMR-spektriä, koska sen ytimessä on kuusi protonia ja kuusi neutronia.

NMR on ainoa menetelmä, jolla voidaan ratkaista molekyylin kolmiulotteinen avaruus rakenne. NMR-spektristä nähdään jokaisen atomien kemiallinen siirtymä. Se tarkoittaa tutkittavan näytteen atomien ytimien resonanssitaajuuden muutosta suhteessa vertailunäytteen siirtymään. Sen suuruuteen vaikuttaa atomien tyyppi ja se, millaisella sidoksella se on sitoutunut muihin atomeihin. Signaalin intensiteetti on verrannollinen samanlaisten ytimien lukumäärään. NMR-spektrille tyypillinen jakautuminen auttaa lähimpien atomien määrittelyssä. Ydintä kiertävä elektroni häiritsee mittausta ja heikentää ulkoisen kentän vaikutusta ytimeen. Atomiin sitoutunut elektronegatiivisempi atomi vetää sidoselektroneja voimakkaammin puoleensa, jolloin elektronien suojaus vähenee ja ytimen värähtelyn taajuus kasvaa.

NMR-spektrometrin rakenne

NMR-spektrometrin pääosat ovat magneetti, näyteputki, lähetinantenni ja vastaanottoantenni. Näytettä tarvitaan noin 2–50 mg, mikä on moniin muihin spektroskooppisiin menetelmiin verrattuna paljon. Tarvittava magneettikenttä luodaan suprajohtavilla magneeteilla, jotka jäädytetään nestemäisellä heliumilla 4 K lämpötilaan. Magneettikentän vahvuus voi olla 4–24 teslaa ja sen värähtelytaajuus 200 MHz – 1 GHz. Spektrimittauksessa radiotaajuuslähetin luo lyhyen pulssin, joka ohjataan vastaanotinantennin sisällä olevaan näyteputkeen. Näyteputki on tyypillisesti ohutseinäinen lasiputki, joka pyörii suurella nopeudella. Atomit absorboivat säteilyn ydinvärähtelytiloihinsa, ja ne alkavat resonoida lähetinsignaalin taajuudella. Resonointi aiheuttaa sähkövirran vastaanotinantennissa, mikä voidaan mitata. Signaali pienenee oskilloiden, kun ytimet palaavat tasapainoasemaan.

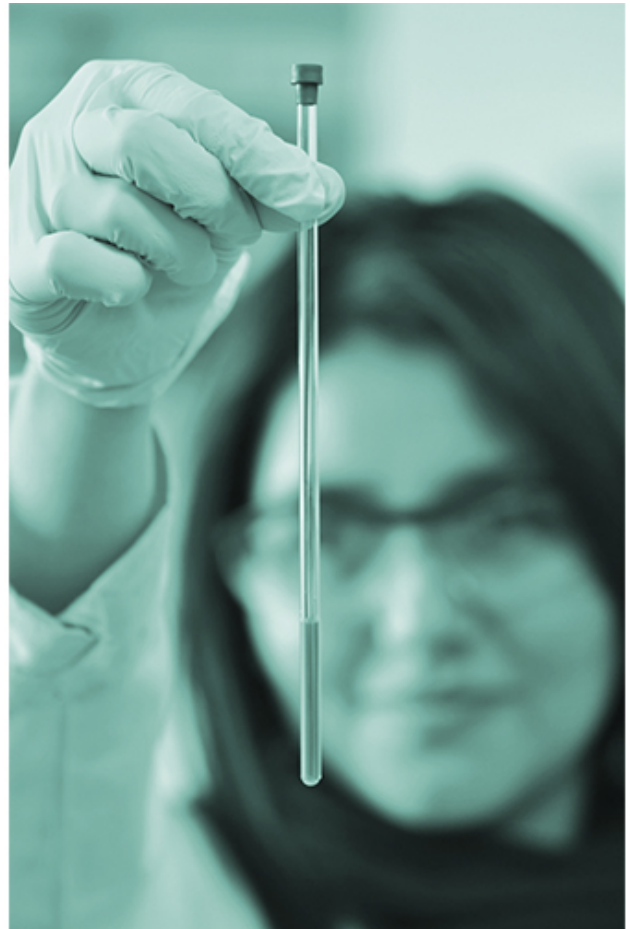


Spektrin mittauksessa muutetaan säteilyn taajuutta ja magneettikentän voimakkuutta. Esimerkiksi protoni resonoi 1,00 teslan kentässä 42,57 MHz:n ja 2,35 teslan kentässä 100 MHz:n taajuudella. Vastaavasti ^{13}C ydin resonoi 2,35 teslan kentässä 25,14 MHz:n taajuudella. Mitä voimakkaampi käytetty magneettikenttä on, sitä suurempi on värähdystiloihin liittyvien energioiden ero ja sitä suuremmalla taajuudella resonanssi tapahtuu.

NMR-laitteet ovat melko massiivisia laitteita, koska näyte täytyy saada voimakkaaseen magneettikenttään. Alla kuva NMR-laitteesta ja sinne asetettavasta näytteestä. NMR-tekniikan tärkein kaupallinen sovellus on magneettikuvaus.



NMR-laite ja NMR-näyte.





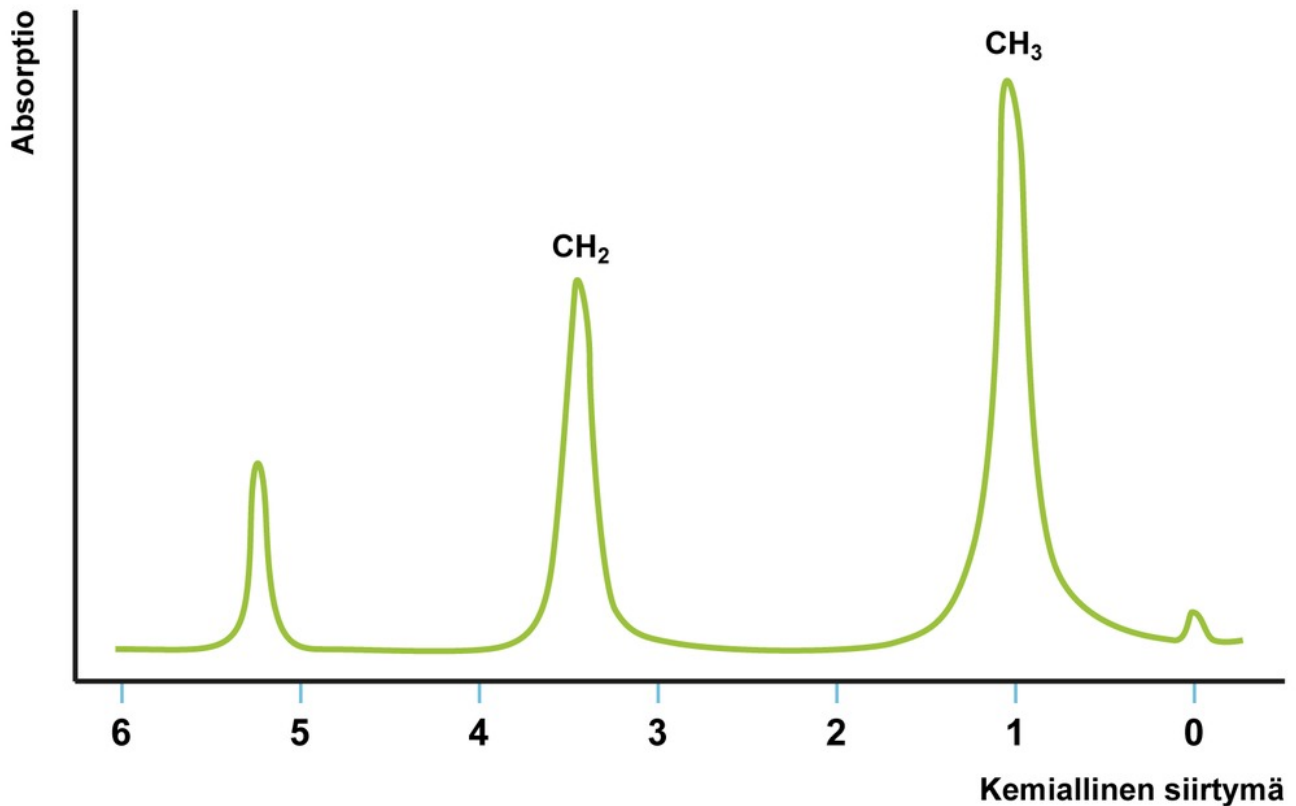
NMR-tekniikkaa hyödynnetään myös lääketieteellisessä magneettikuvauksessa.

ERILAISIA MAGNEETTIKENTTIÄ

Magneettikenttä	Voimakkuus
Maapallo	35 mikrotteslaa
Jääkaappimagneetti	0,01 T
Tietokoneen johdonmuuntaja	1–2 T
NMR-laitteet	2–24 T
Sähkömagneetti, joka saa sammakon levitoimaan	16 T
Voimakkain laboratoriossa tuotettu jatkuvatoiminen magneettikenttä	45 T
Neutronitähti	100 T

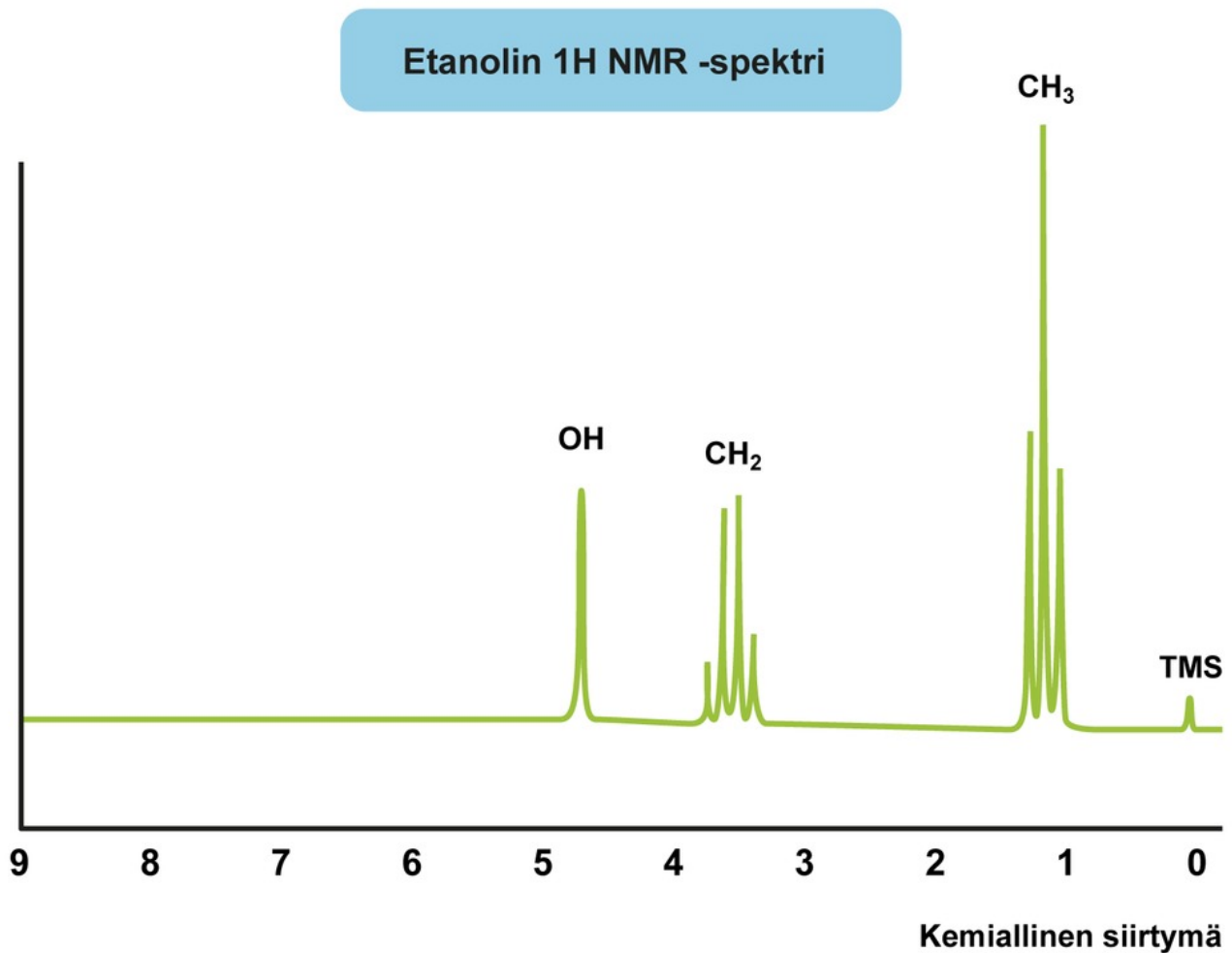
NMR-spektrin tulkintaa

^1H -NMR-spektri perustuu protonin resonointiin ulkoisessa magneettikentässä. Siihen vaikuttaa protonin lähiympäristössä olevat sidokset ja naapuriatomit. Protonin lähellä oleva ellektronegatiivinen atomi kasvattaa resonanssitaajuutta. NMR-signaali jakautuu muiden lähellä olevien protonien vaikutuksesta, joko vahvistaen tai heikentäen suuntauksesta riippuen.

Etanolin yksinkertaistettu spektri ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

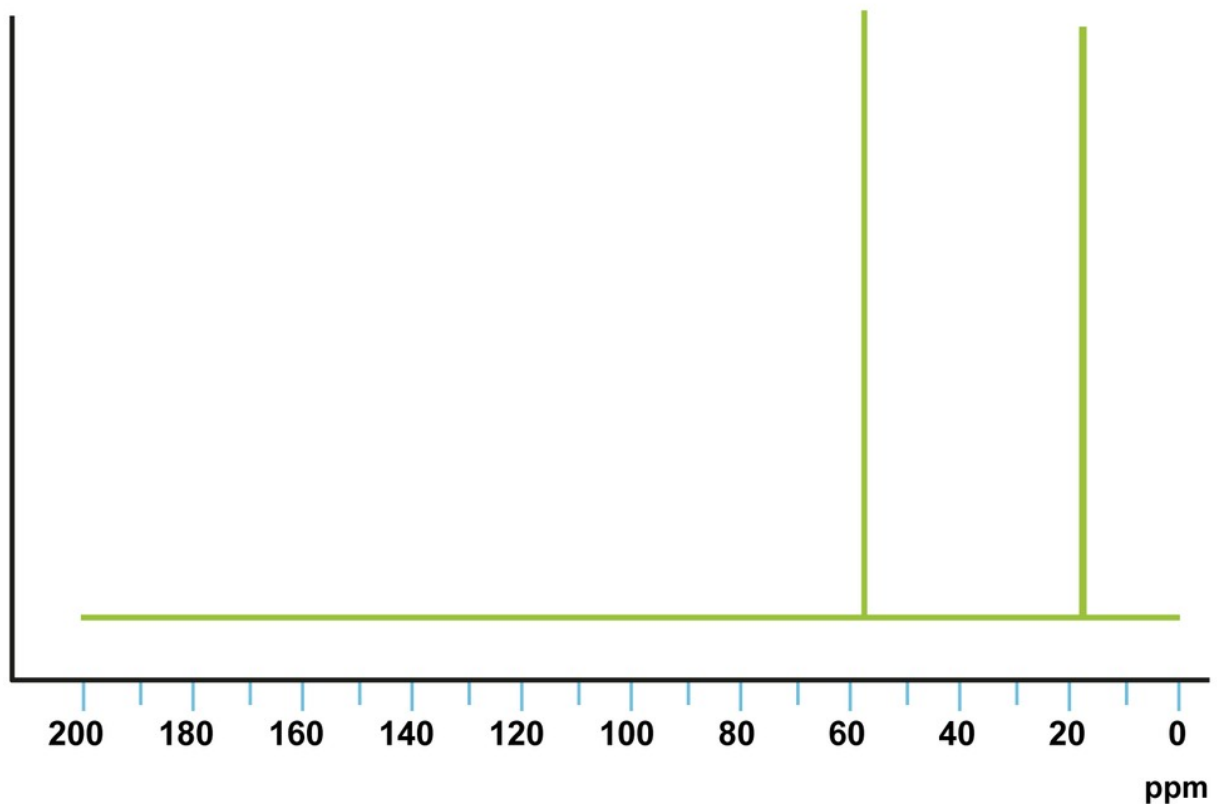
Esimerkiksi etanolin ^1H -NMR-spektrissä etyyliryhmä $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ sisältää kahdenlaisia protoneja. CH_2 -ryhmän protonit ovat keskenään samanlaisia ja vastaavasti CH_3 -ryhmä protonit keskenään samanlaisia. CH_2 -ryhmän protonien spin voi suuntautua neljällä eri tavalla: molemmat kentän suuntaisesti, molemmat kentän vastaan tai toinen kentän suuntaisesti ja toinen kentän vastaisesti. Viimeksi mainittuja vaihtoehtoja on kaksi riippuen siitä, kumpi protoneista on suuntautunut kentän suuntaisesti ja kumpi kenttää vastoin.

Keskenään samansuuntaiset spinit aiheuttavat magneettikenttään kokonaisvaikutuksen, jota kuvataan luvulla 1, kun taas keskenään erisuuntaisten spinien kokonaisvaikutusta kuvataan luvulla 0. Erisuuntaisesti orientoituneiden spinien vaihtoehtoja on kaksi, joten piikin intensiteetti on kaksinkertainen. CH_3 -ryhmän protoneihin kohdistuu siis kolme eri kenttävoimakkuutta, ja piikki on jakautunut kolmeen osaan, joista keskimmäisen intensiteetti on voimakkain. Tätä nimitetään triplettipiikiksi. Vastaavalla tavalla CH_3 -ryhmä kohdistaa CH_2 -ryhmään vaikutuksen, joka aiheuttaa piikin jakaantumisen neljään osaan, ja niiden intensiteettien suhde on 1:3:3:1. Tällaista piikkiä nimitetään kvartetiksi.



Spektrin tulkinnassa tarkastellaan kemiallista siirtymää, piikkiryhmien lukumäärää, ryhmän piikkien lukumäärä ja piikkien intensiteettiä. Piikkiryhmässä on yksi piikki enemmän kuin viereiseen atomiin on liittynyt vetyjä. Tätä nimitetään $n + 1$ -säännöksi. Kemiallisen siirtymän avulla voidaan päätellä, mikä tyyppisiä ryhmiä yhdisteessä on. Piikin intensiteetti on suoraan verrannollinen protonien lukumäärään.

¹³C-NMR-spektri perustuu hiili-13-isotoopin atomiydinten resonointiin ulkoisessa magneettikentässä. Tekniikkaa käytetään hiilirungon tunnistamiseen. Piikkien lukumäärä on verrannollinen yhdisteessä olevien hiiliatomien lukumäärään. Naapurihiihiatomit vaikuttavat harvoin piikkien muotoon, koska kahden vierekkäisen hiili-13-isotoopin liittyminen samaan hiilirunkoon on epätodennäköistä. Näin ollen piikkien jakautuminen ¹³C-NMR-spektrissä on vähäistä ja harvinaisempaa.

Etanolin ^{13}C -NMR-spektri**Massaspektrometria****Massaspektrometrin toimintaperiaate**

Massaspektroskopia perustuu sähköisesti varautuneiden hiukkasten liikkumiseen magneettikentässä. Tutkittava aine ionisoidaan kohdistamalla siihen säteilyä. Yleensä vain osa molekyyleistä ionisoituu ja hajoaa pienemmiksi fragmenteiksi. Varatut hiukkaset kiihdytetään sähkökentällä ja ohjataan magneettikenttään. Varatun hiukkasen liikerata kaareutuu magneettikentässä. Lentoradan säteeseen vaikuttaa magneettikentän voimakkuus, hiukkasen nopeus, massa ja varaus. Eri massaiset hiukkaset törmäävät detektorilla eri kohtiin, minkä perusteella ne voidaan tunnistaa. Jos hiukkasten nopeus ja magneettikentän voimakkuus pidetään vakiona, ja kaareutumiseen vaikuttaa vain hiukkasen massa-varaussuhde.

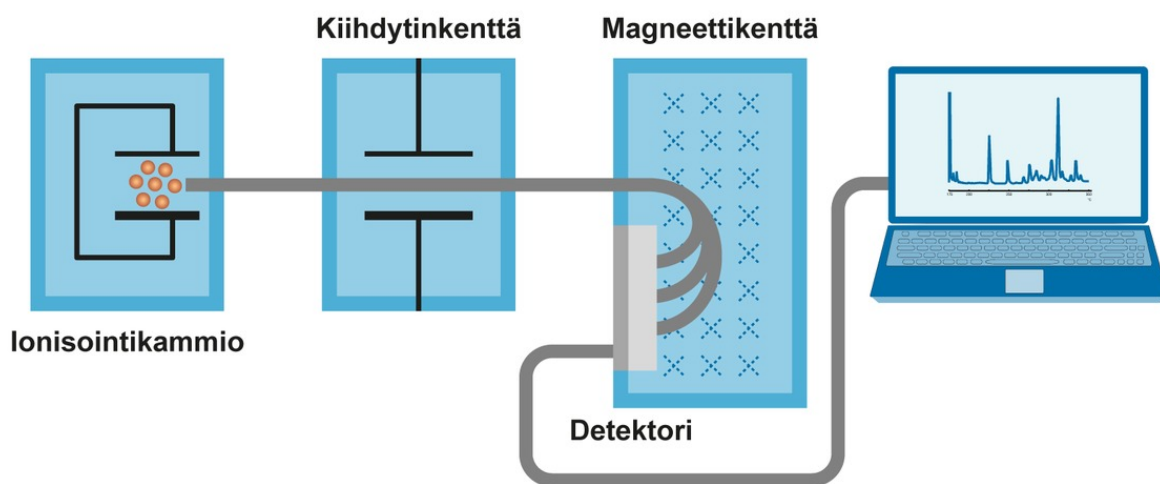
Massaspektrometrilaitteita on kehitelty eri tekniikoiksi sen mukaan, miten ionisointi ja massan erottelu tapahtuvat. Ionisointitavoista yleisimmät ovat EI-tekniikka eli elektronipommitus (EI, *engl.* electron impact) ja CI-tekniikka eli kemiallinen ionisointi (CI, *engl.* chemical ionization). Myös yhdistelmämenetelmiä on käytössä. Massaerottelun kolme yleisintä tekniikka ovat kvadrupoli, ioniloukku ja lentoaika-analysointi.

Korkean erotuskyvyn laitteiden tarkkuus on tuhannesosa atomimassayksikön luokkaa. Yksi atomimassayksikkö on $1,66 \cdot 10^{-27}$ kg. Näin tarkalla laitteella voidaan määrittää ionin alkuainekoostumus ja yhdisteen moolimassa. Yhdisteen kemiallinen kaava voidaan päätellä, jos alkuaineiden suhteelliset osuudet

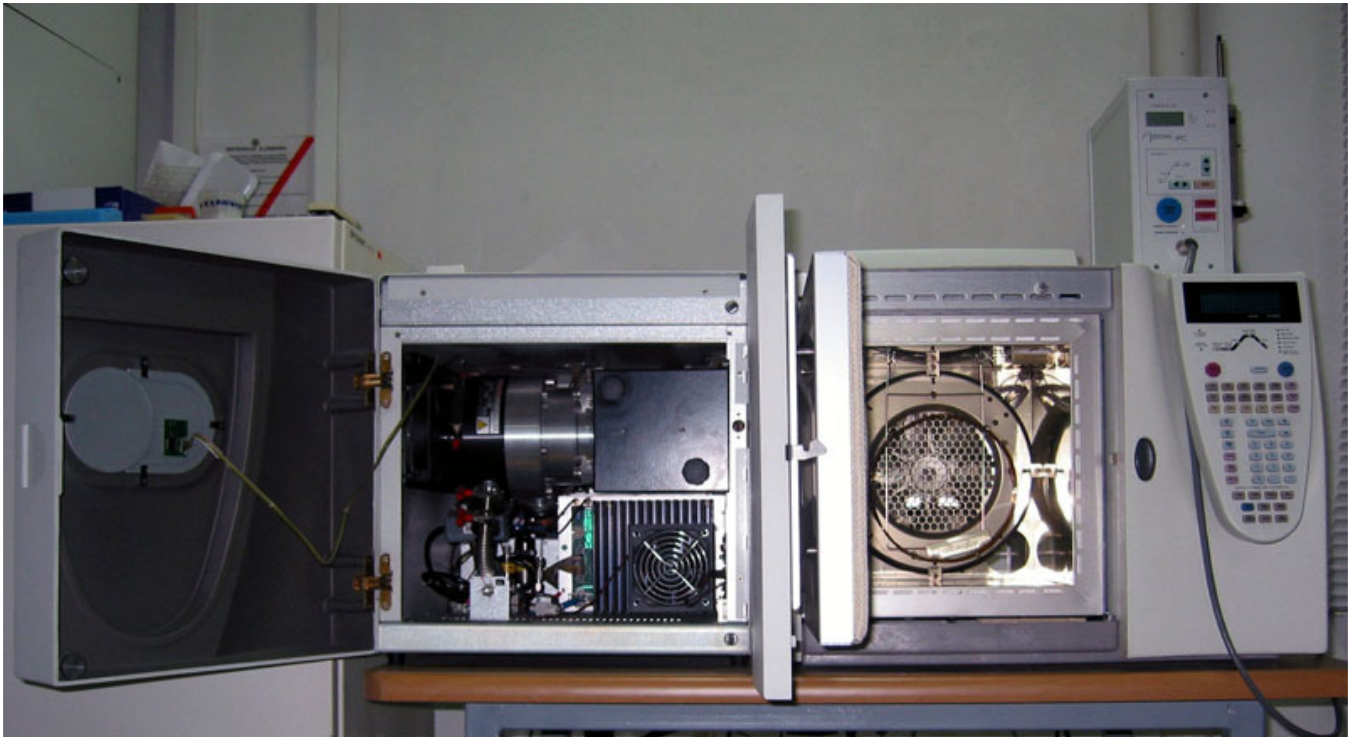
tiedetään. Massaspektrometrian avulla voidaan seurata, millaisia reaktiotuotteita reaktiossa muodostuu, identifioida ja kvantifioida orgaanisia yhdisteitä ja määrittää alkuaineiden isotooppijakauma.

Massaspektrometrin rakenne

Massaspektrometri koostuu ionisaatiokammioista, kiihdyttimestä, analysaattorista ja detektorista. Ionisaatiokammiossa tutkittavan aineen hiukkaset ionisoidaan, ja samalla voi tapahtua myös molekyylien krakkautumista pienemmiksi fraktioiksi. Varautuneet hiukkaset kiihdytetään sähkökentän avulla ja, suihku johdetaan analysaattorina toimivalle magneettikentälle. Varautuneet hiukkaset kulkevat massa-varaussuhteen mukaista ympyrärataa ja törmäävät detektoriin. Tietokoneohjelma tunnistaa hiukkasen massa-varaussuhteen perusteella. Yleensä ioneilla on yhden alkeisvarauksen suuruinen positiivinen varaus, jolloin erottelu perustuu hiukkasten massaan.



Laitesysteemi edellyttää puhdasta, kuivaa vakuumia. Vesi ja muut epäpuhtaudet häiritsevät mittauksia, ja liian suuri paine lyhentää laitteen käyttöikää. Ilman vakuumia näytehiukkaset törmäilisivät laitteen sisällä olevan kaasun hiukkasiin. Yleisin ionisointimenetelmä on elektronipommitus. Kiihdytyskenttä vaikuttaa ionin saaman liike-energian määrään. Spektrikirjastot on mitattu käyttäen 70 voltin jännitettä. Ionien lentorataa ohjataan rakosysteemeillä. Ylimääräiset neutraalit tai negatiivisesti varautuneet hiukkaset ohjataan detektorin ohi poikkeutuslevyillä. Yleisin detektorityyppi on elektronimonistin, jolla ionin energia muutetaan sähköimpulssiksi. Varhaisimmat detektorit olivat valokuvauslevyjä. Massaspektrometrimittauksia voidaan tehdä hyvinkin pienille näytteille. Näytteet voivat olla missä olomuodossa tahansa.



Massaspektrometri voidaan myös liittää kromatografiin (yleensä kaasukromatografi tai nestekromatografi), jolloin seoksen eri komponentit saadaan eroteltua ja tunnistettua erikseen.

Massaspektrin tulkinta

Massaspektrin perusteella voidaan päätellä molekyylin alkuainekoostumus ja sen rakenne. Alkuaineet voidaan tunnistaa niiden isotooppikoostumuksen perusteella. Rakenne voidaan määrittää hajoamistuotteiden perusteella. Käytännössä tunnistus tapahtuu vertaamalla mitattua spektriä tietokannassa olevaan spektrikirjastoon. Seulonta on automatisoitu tietokoneohjelmaperusteiseksi. Tarkimmilla mittalaitteilla voidaan tunnistaa määrittää tuntemattoman yhdisteen alkuainekoostumus.

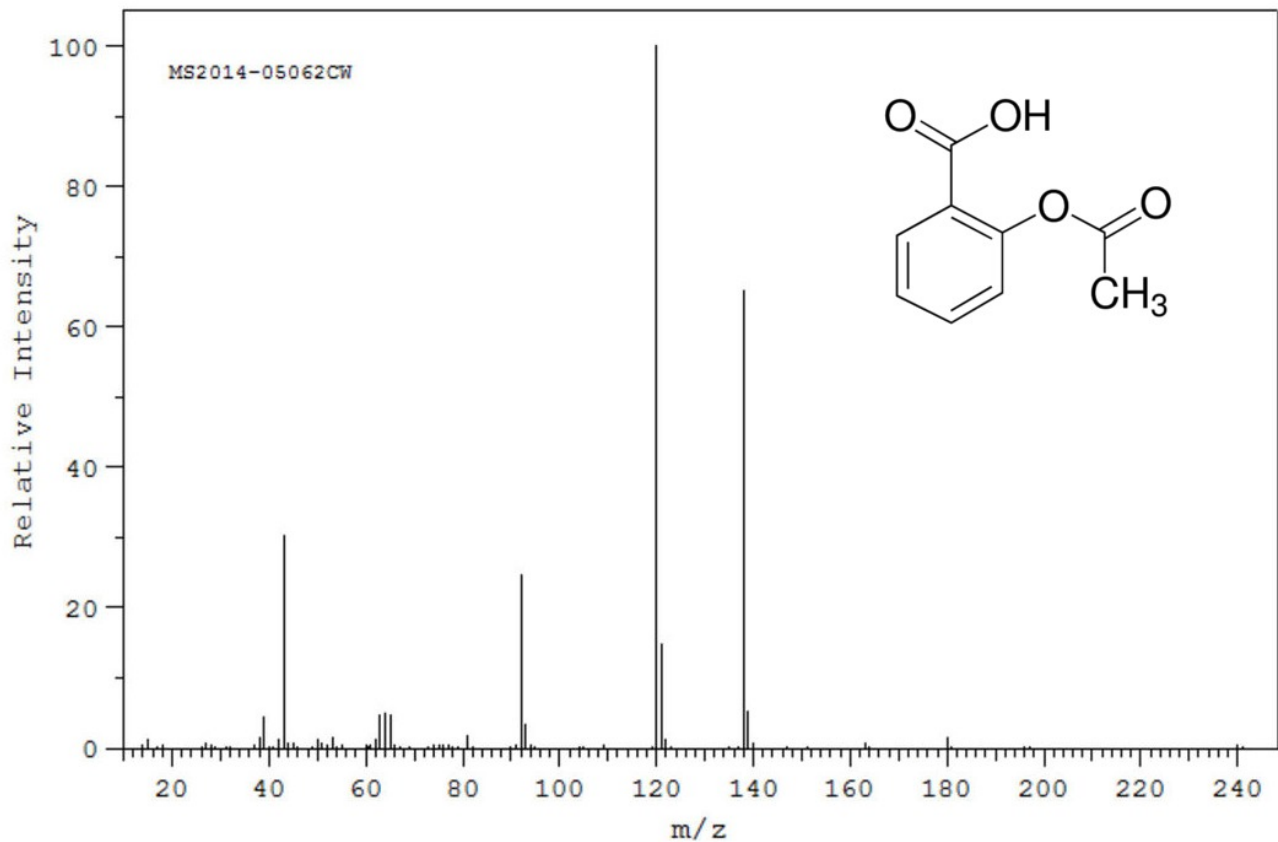
Massaspektrin tulkinta aloitetaan etsimällä niin sanottu molekyylipeikki, joka ilmoittaa yhdisteen moolimassan. Spektrin suurimmalle piikille annetaan vertailuarvoksi 100 %, johon kaikkia muita verrataan. Sitä nimitetään peruspiikiksi. Molekyyli-ioni voi olla myös hajonnut, jolloin sille ei saada mitta-arvoa. Tällöin etsitään jonkin tunnusomaisen molekyylin osan lohkeama ja päätellään sen perusteella peruspiikki. Tyypilliset lohkeavat osat on taulukoitu. Aromaatitset yhdisteet ovat usein hyvin pysyviä, ja niillä molekyyli-ionipeikki on yleensä sama kuin peruspiikki.

Esimerkkikuvassa on aspiriiniin eli asetyyliisalisyylihapon massaspekttri. Ensimmäinen piikki on kohdassa 180, mikä kertoo yhdisteen **molekyyli-massan**. Piikki kohdassa $m/z = 121$ on tunnusomainen hajoamistuote -O-CO-CH₃ -ryhmälle, ja piikki kohdassa $m/z = 43$ on tunnusomainen hajoamistuotteelle eli -COOH-ryhmälle.

$$m/z = 12 + 16 + 16 + 1 = 43$$

$$m/z = 16 + 12 + 16 + 12 + 3 = 59 \quad (180 - 121 = 59)$$

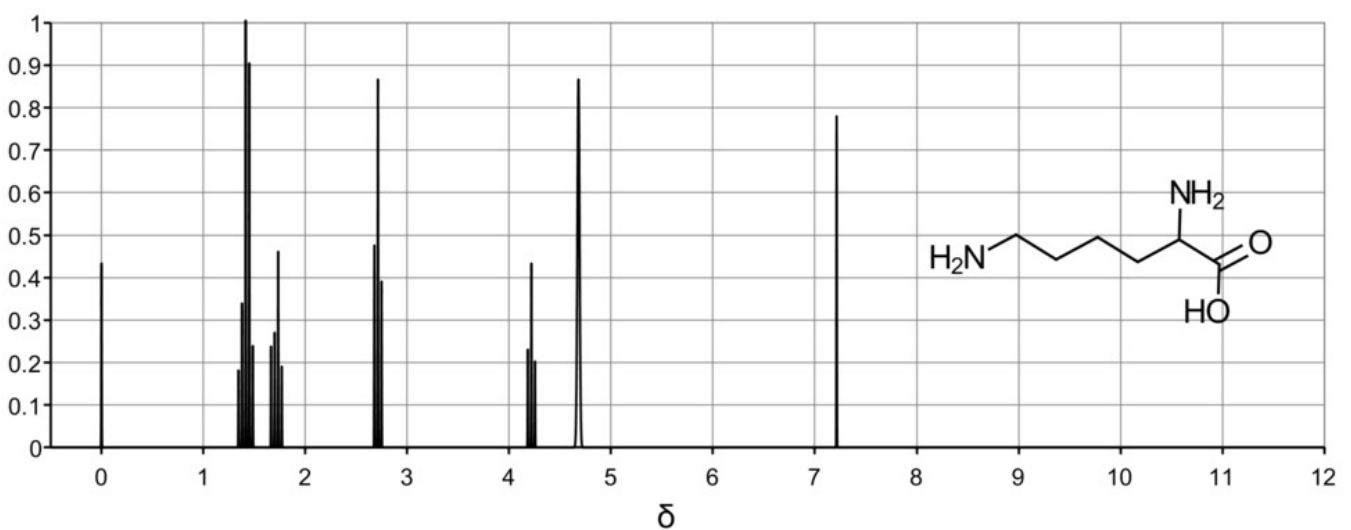
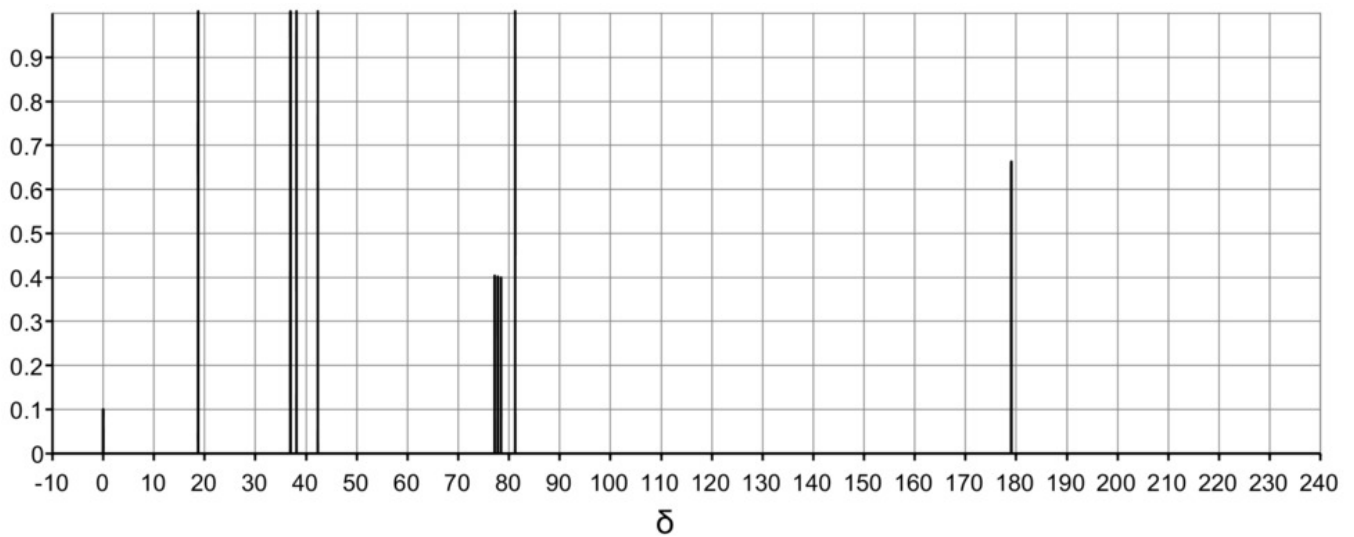
(Mass of molecular ion: 180)



Massaspektriin kirjautuu useita hajoamisreaktioiden tuotteita. Pienten orgaanisten molekyylien kohdalla voi hajoaminen tapahtua helposti, jolloin molekyyylimassaa osoittava piikki saattaa olla hyvinkin pieni. Tämä joskus hankaloittaa massaspektrien käyttöä. Hajoaminen voi tapahtua myös kahdessa vaiheessa, ja molekyylin sidoksissa voi tapahtua uudelleen järjestäytymistä. Vain varatut hiukkaset voidaan havaita massaspektrissä.

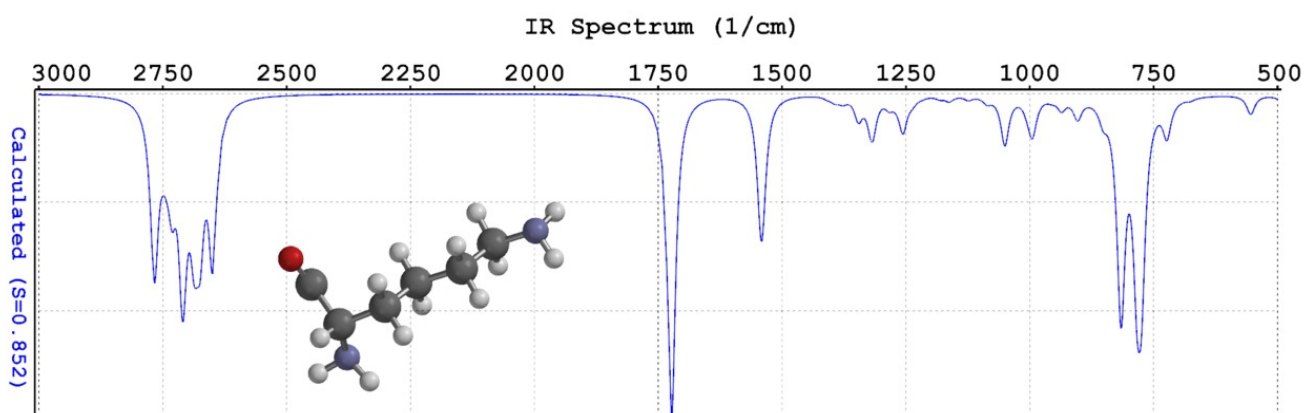
Aineen kemiallisen kaavan selvittäminen

Massaspektrometria on yhdisteen molekyylikaavan määrittämisessä käyttökelpoinen menetelmä. Ohessa on esimerkki massaspektristä, josta voidaan määrittää suoraan molekyylin moolimassa.



Lysiinin massaspektri.

Molekyylikaavan lisäksi tarvitaan tietoa aineen rakenteesta ja yhdisteessä olevista funktionaalisista ryhmistä. **Infrapunaspektroskopia** mahdollistaa erilaisten funktionaalisten ryhmien tunnistamisen molekyylistä. Sen lisäksi voidaan määrittää puhtaan aineen sulamispistettä tai kiehumispistettä muilla menetelmillä. Erilaiset analyysimenetelmät täydentävät toisiaan.

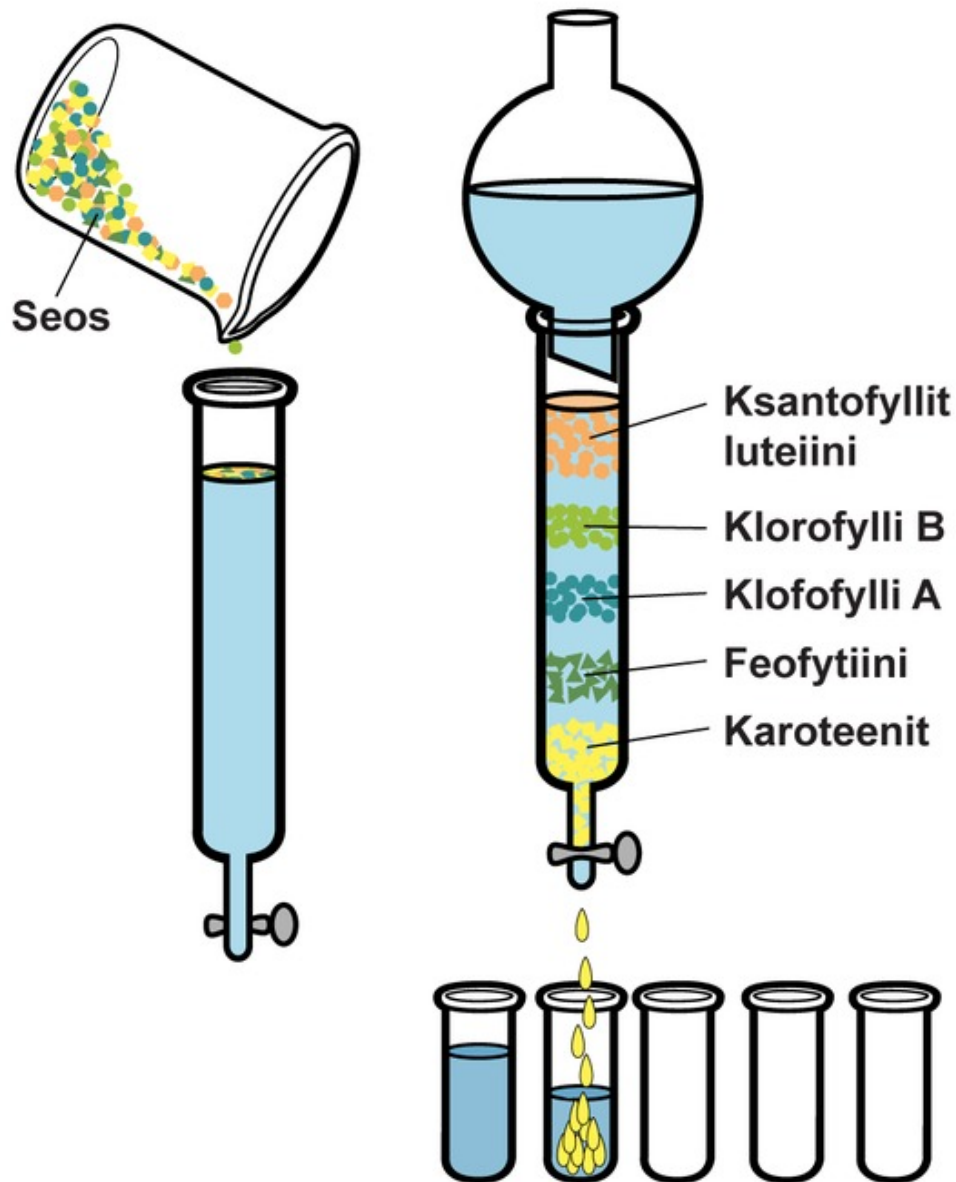


Kromatografisista menetelmistä

Kromatografiset menetelmät

Kromatografisissa menetelmissä aineiden erottelu perustuu eroihin atomien, molekyylien tai ionien fysikaalisissa ja kemiallisissa ominaisuuksissa. Tavallisimpia erottelevia tekijöitä ovat hiukkaskoko, liukoisuus ja sähkövaraus. Eroteltavat aineet jakautuvat kahden faasin välille. Faaseista toinen pysyy paikallaan ja toinen liikkuu määrättyyn suuntaan. Eroteltavat aineet kulkevat liikkuvan faasin mukana paikallaan pysyvän faasin läpi. Paikallaan pysyvä faasi on yleensä pakattu lasi- tai metalliputkeen, jota sanotaan kolonniksi.

Termi kromatografia (*kreik.* chroma, väri) viittaa värien erottumiseen. Tekniikan keksi venäläinen kasvitieteilijä Mihail Semenovitš Tsvet (1872–1919) vuonna 1901 tutkiessaan klorofylliä. Kasvin väriaineet liuotettiin sopivaan liuottimeen ja kaadettiin kalsiumkarbonaatilla täytetyn putken läpi. Tässä tapauksessa paikallaan pysyvä faasi on kalsiumkarbonaatti ja liikkuva faasi sen läpi virtaava neste. Nesteen liikuessa seoksen läpi sen sisältämät väriaineet erottuivat pylväässä erillisinä juovina. Aineet, jotka sitoutuvat kalsiumkarbonaattiin lujemmin, jäävät muista jälkeen ja aineet, jotka sitoutuvat heikommin, kulkevat pylvään läpi nopeasti. Aineet pystyttiin tunnistamaan, koska jokaisella aineella on sille tunnusomainen etenemisnopeutensa.

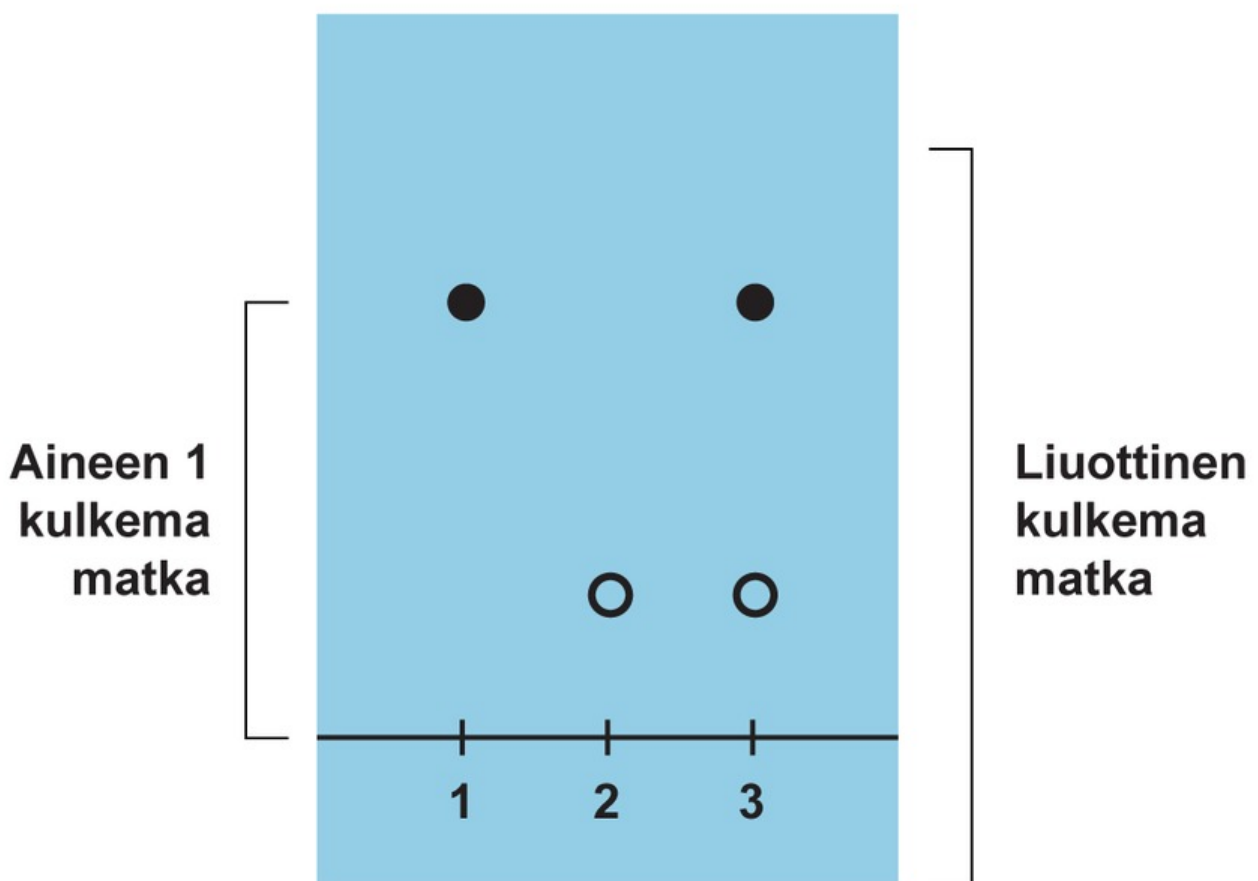


Kromatografiamenetelmät voidaan luokitella monin tavoin, kuten esimerkiksi liikkuvan faasin olomuodon, kiinteän faasin tai erotusmekanismien mukaan. Kun paikallaan pysyvä faasi on kiinteä aine, menetelmät voidaan jakaa esimerkiksi paperi-, ohutkerros-, pylväskromatografiaan ja geelisuodatukseen. Liikkuvan faasin fysikaalisen olomuodon perusteella menetelmät voidaan jakaa neste-, kaasu- tai ylikriittiseen kromatografiaan.

Kromatografiseen analyysiin riittää pieni määrä tutkittavaa ainetta. Se voidaan erottaa ja tunnistaa jo muutaman mikrolitran näytteestä. Lääketieteellisissä ja ympäristökemian tutkimuksissa näytteet ovat yleensä hyvin pieniä, joten kromatografisten menetelmien käyttö on niissä yleistä. Kromatografisia menetelmiä sovelletaan laajasti huumaus- tai dopingaineiden tunnistamiseen virtsasta, veren seerumin A- tai E-vitamiinitason määrittämiseen, lyijyn ym. raskasmetallien pitoisuuden analysoimiseen vesinäytteestä ja bentsopyreenin määrittämiseen hengitysilmasta.

Aineiden erottuminen kromatografiassa

Yhdiste kiinnittyy paikallaan pysyvään faasiin dipoli-dipolisidoksin tai dispersiovoimin. Tasolla tai kolonnissa virtaava ajoliuos uuttaa yhdisteen irti ja siirtää sitä eteenpäin. Mitä lujemmin aine kiinnittyy paikallaan pysyvään faasin pintaan, sitä hitaammin se kulkeutuu eteenpäin. Aineiden tunnistus perustuu siihen, että kukin yhdiste kulkee tietyssä ajassa sille luonteenomaisen matkan. Verrattaessa aineen kulkemaa matkaa liuottimen kulkemaan matkaan saadaan kullekin aineelle tyypillinen R_f -arvo. Se on tunnusomainen ohutkerros- ja pylväskromatografisille tekniikoille. Kolonnitekniikoissa R_f -arvon sijaan vertaillaan kapasiteettitekijöiden k arvoja. Kapasiteettitekijä on kääntäen verrannollinen R_f -arvoon.



1 = Pooliton aine

2 = Poolinen aine

3 = Poolisen ja poolittoman aineen seos

$$R_f = \frac{\text{aineen kulkema matka}}{\text{liuottimen kulkema matka}}$$

Ääritapauksia ovat aineen jääminen lähtöviivalle, jolloin $R_f = 0$. Aineen liuetessa täysin liikkuvaan faasiin, se ei kiinnity ollenkaan pysyvään faasiin, jolloin $R_f = 1$. Jos samoissa oloissa kahdella aineella on sama R_f -arvo, on todennäköisesti kyseessä sama yhdiste. Jos kahden aineen R_f -arvot ovat erisuuruiset, ne ovat mitä ilmeisimmin eri aineita.

Tutkittavat aineet näkyvät paperilla ja ohutkerroskromatografian levyllä selkeinä täplinä tai viivoina. Klonnitekniikkaa hyödyntävissä kaasu- ja nestekromatografeista mittaustuloksena saadaan piirturin tuottama kromatogrammi, jossa kukin yhdiste näkyy omana piikkinään. Piikin paikan perusteella yhdiste voidaan tunnistaa. Piikin suhteellinen koko ilmaisee aineen pitoisuuden seoksessa.

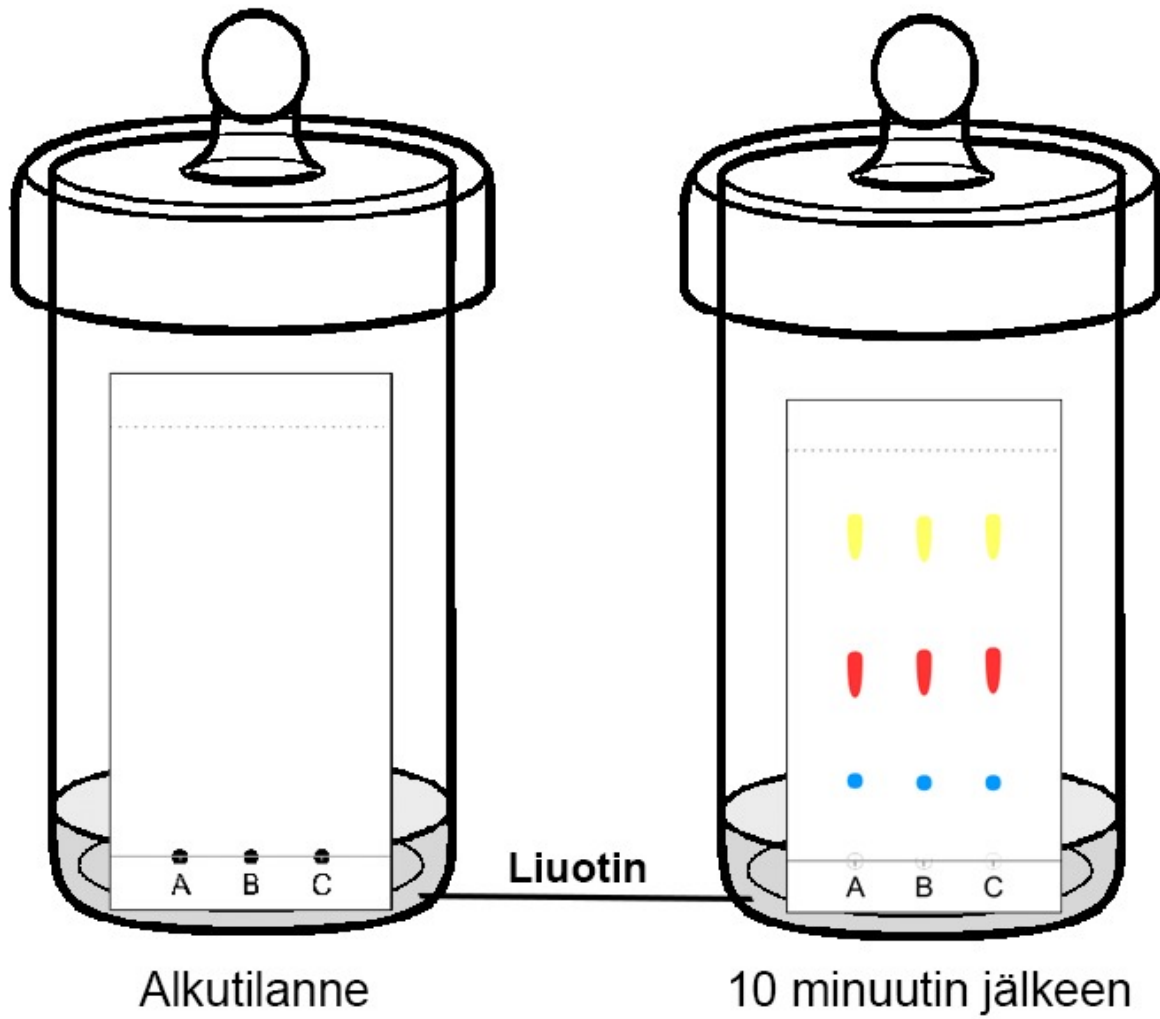
Eroteltavien aineiden liikkumisnopeuteen vaikuttaa eniten ajoliuoksen ominaisuudet. Yleinen periaate on, että poolittomien yhdisteiden erottelussa käytetään poolittomia ajoliuoksia ja vastaavasti poolisten aineiden erottamisessa poolisia. Usein käytetään kahden tai useamman liuottimen seosta. Ajoliuoksen valintaan vaikuttavat myös paikallaan pysyvän faasin ominaisuudet.

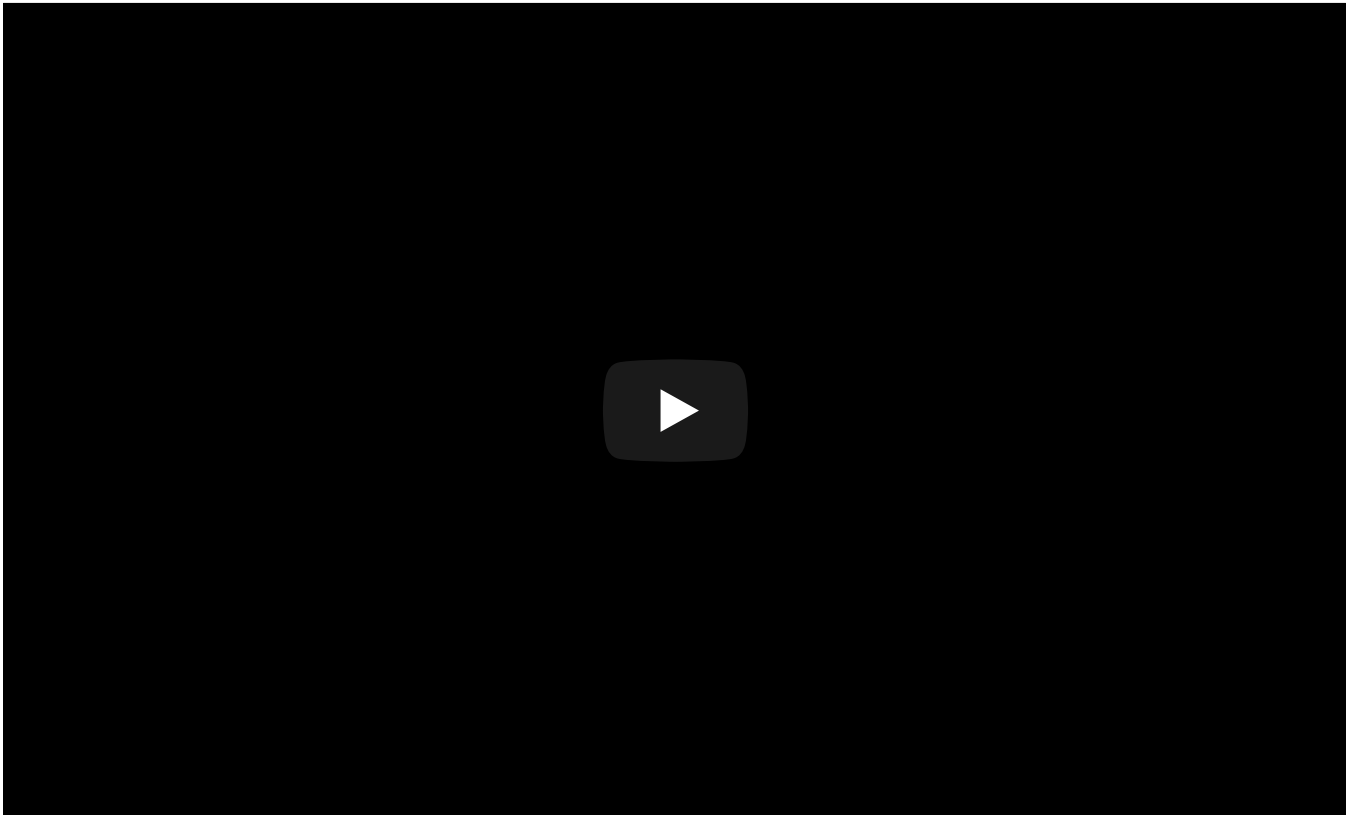
Paperikromatografia

Paperikromatografia

Paperikromatografiassa pieni näytetäplä siirretään ohuella kapillaarilla kromatografiapaperin alareunaan. Paperi on paikallaan pysyvä faasi, ja astian pohjalla oleva neste muodostaa liikkuvan faasin. Liikkuvaa faasia nimitetään ajoliuokseksi. Lähtötilanteessa näytetäplien tulee olla ajoliuoksen pinnan yläpuolella. Ajoliuos etenee pitkin paperin pintaa ja näyteaineet kulkeutuvat sen mukana niille tunnusomaisten fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien johdosta. Jos näyteaine on veteen liukenematon, se jää lähtöpisteeseensä. Jos taas näyteaine on täysin vesiliukoinen, se etenee saman matkan kuin vesirintama. Näytteet tunnistetaan paperille muodostuneista eri värisistä vyöhykkeistä, jotka voivat olla pyöreitä, soikioita tai viivamaisia. Vyöhykkeen rajat voivat olla selkeät tai jonkin verran epämääräiset.

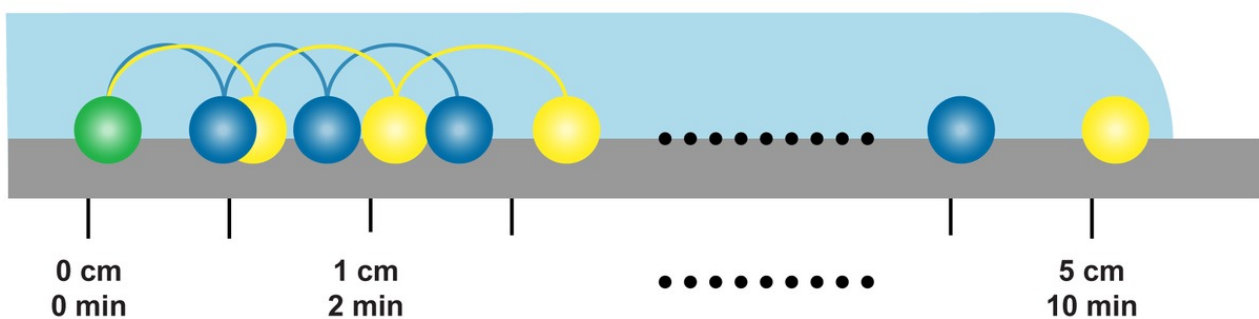
Yksinkertainen toteutus paperikromatografiasta on sellainen, jossa suodatinpaperille painetaan vesiliukoisilla tusseilla pienet pisteet. Vesi liikkuu pitkin paperin pintaa kapillaari-ilmiön vuoksi. Veteen liukenevat väriaineet ajautuvat veden pois lähtöpisteestä. Toisinaan väriaine kiinnittyy takaisin paperin pintaan, siinä oleviin poolisiin OH-ryhmiin. Väriaineiden erottuminen perustuu siihen, kuinka pitkään ne ovat veteen liuenneina ja kuinka usein kiinnittyneinä paperin pintaan. Mitä vesiliukoisempi väriaine on, sitä kauemmas se liikkuu lähtöpisteestä. Mitä useammin väriaine kiinnittyy paperin pintaan, sitä lyhemmän matkan se etenee veden mukana. Kun veden annetaan edetä paperin pinnalla riittävän kauan, väriaineet erottuvat vähitellen silmin havaittaviksi rintamiksi.





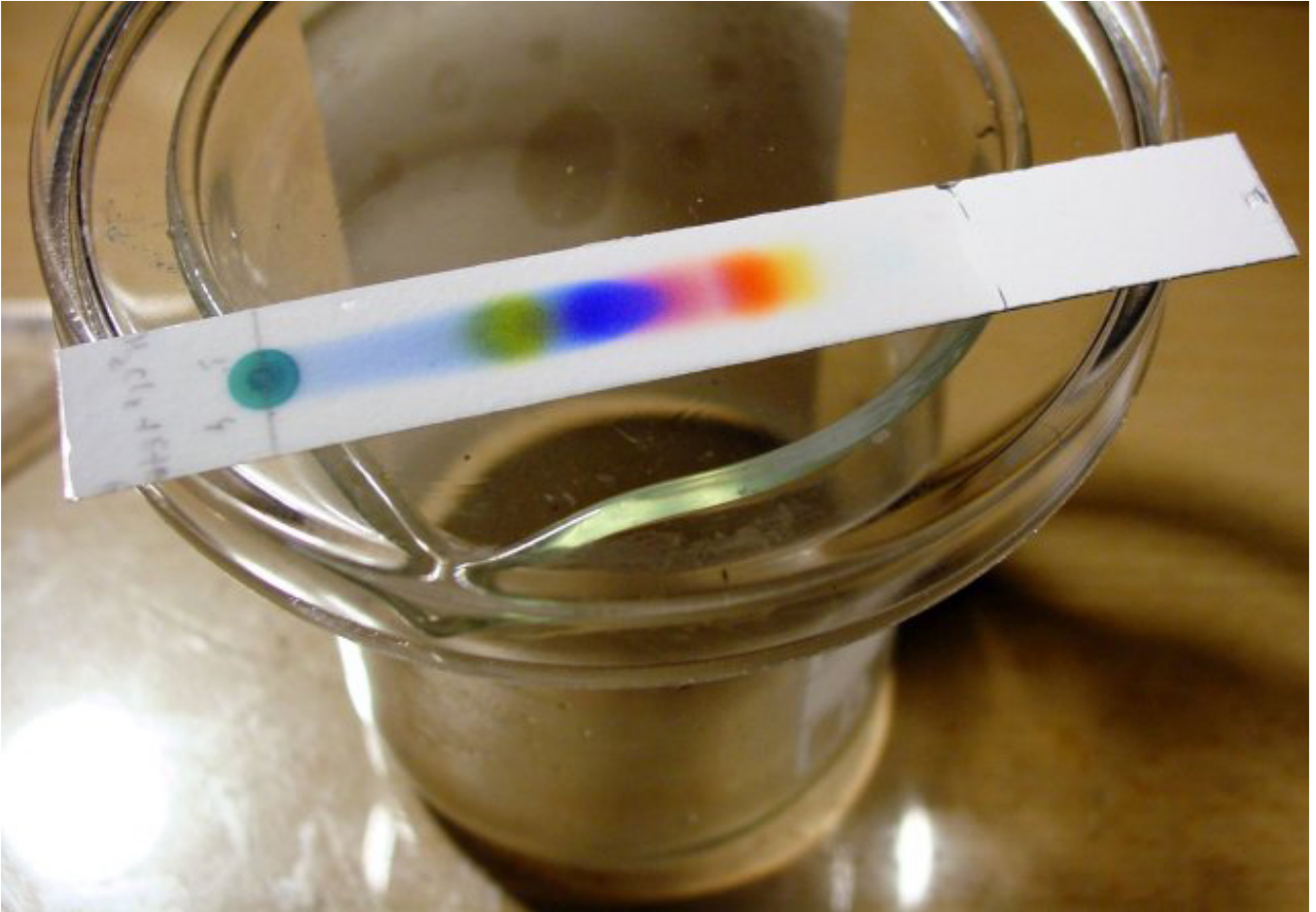
Esimerkiksi edellä esitetyssä videossa keskimmaisessä paperisuikaleeseen on värätetty vihreällä väriaineella neliö. Neliö näyttää vihreältä, koska se on valmistettu sinisen ja keltaisen seoksena. Väriaineet liukenevat veteen ja liikkuvat paperin pinnalla kohti sen yläreunaa. Sininen väriaine on veteen huonommin liukenevaa. Se kiinnittyy useammin paperin pintaan ja etenee siksi lyhyemmän matkan. Samassa ajassa veteen helppoliukoisempi keltainen väriaine ehtii liikkumaan pidemmän matkaa ja erottuu omaksi vyöhykkeekseen.

Vihreä väri on sekoitus sinistä ja keltaista. Kun vesi liikkuu kohti paperin ulkoreunaa, värit erottuvat vähitellen toisistaan.



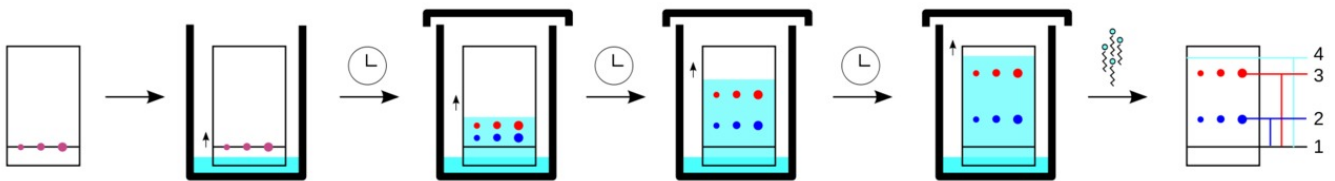
Ohutkerroskromatografia

Ohutkerroskromatografia

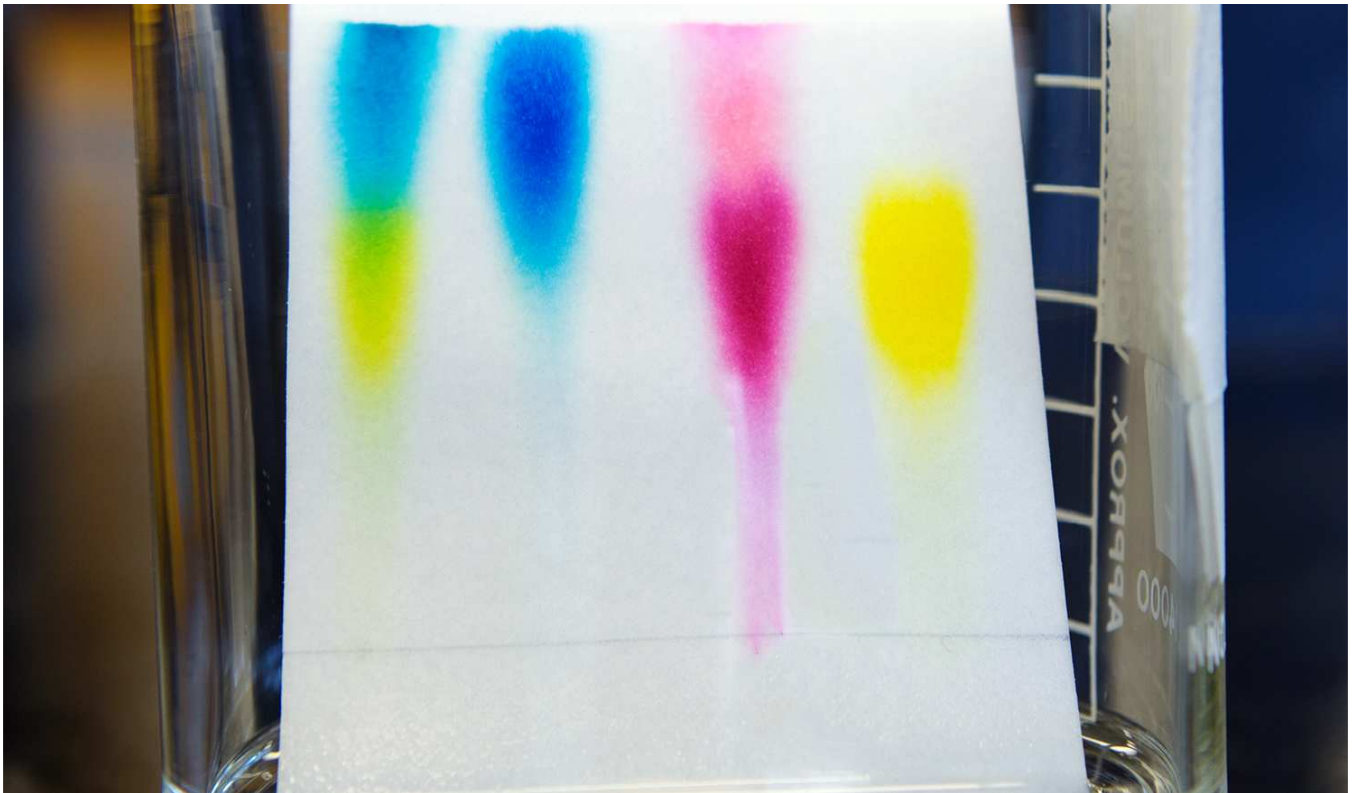


Ohutkerroskromatografian (lyh. TLC, *eng.* thin layer chromatography) periaate on samanlainen kuin paperikromatografiassa. Paperin sijasta käytetään lasi-, muovi- tai metallilevyä, joka on päällystetty ohuella kiinteän aineen kerroksella. Kiinteä aine muodostaa paikalla pysyvän faasin. Yleisimmät kiinteän faasin aineet ovat silikageeli, alumiinioksidi tai selluloosa. Liikkuvana faasina käytetään yleensä jotain orgaanista yhdistettä, kuten alkoholia, ketonia, eetteriä, hiilivetyä tai näiden johdannaisia. Ajoliuos valitaan sen perusteella, että onko tutkittava aine poolinen vai pooliton.

Tarvittava näytemäärä on hyvin pieni, vain muutamia mikrogrammoja. Tutkittava näyte asetetaan perusviivalle ohuella kapillaariputkella. Levy asetetaan astiaan, jonka pohjalla on ajoliuosta. Ajoliuos kohoaa pitkin levyn pintaa kapillaarivuorovaikutusten ansiosta. Aineiden erottumisen periaate on sama kuin paperikromatografiassa. Näyteaineet liukenevat ajoliuokseen ja kiinnittyvät niille tunnusomaisin väliajoin kiinteän faasin pintaan. Kiinnittyminen johtuu näytemolekyylin ja pintamateriaalin välisistä van der Waalsin vuorovaikutuksista, dipoli–dipoli-vuorovaikutuksista, vetysidoksista ja kemisorptiosta. Kemisorptiossa näytemolekyylit reagoi pintamateriaalin kanssa. Aineet voidaan tunnistaa värin perusteella. Värittömien yhdisteiden tunnistamiseen käytetään värjäysaineita, jotka tekevät ne havaittaviksi näkyvän valon aallonpituusalueella tai UV-valossa. Tunnistettava aine voidaan myös raaputtaa irti pinnasta ja analysoida muilla kromatografisilla tai spektroskooppisilla menetelmillä.



Paperikromatografiaan verrattuna ohutkerrosmenetelmä on nopeampi, sen erottelukyky on parempi ja pinnoitetta eli paikallaan pysyvää faasia voidaan vaihdella. Ohutkerrosmenetelmää käytetään pääasiassa orgaanisten ja epäorgaanisten yhdisteiden tunnistamiseen sekä näytteen puhtauden määrittämiseen.



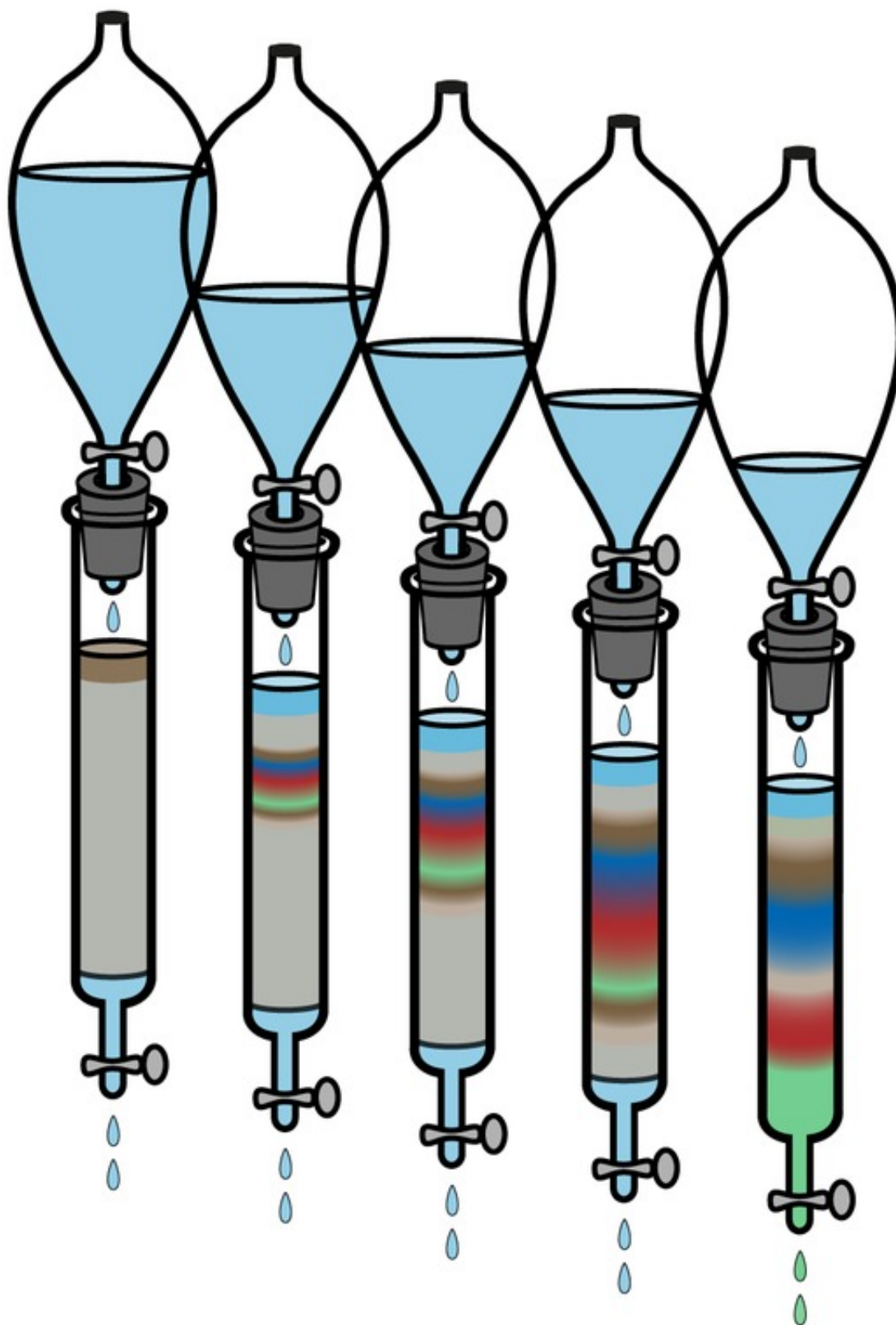
Pylväskromatografia

Pylväskromatografia

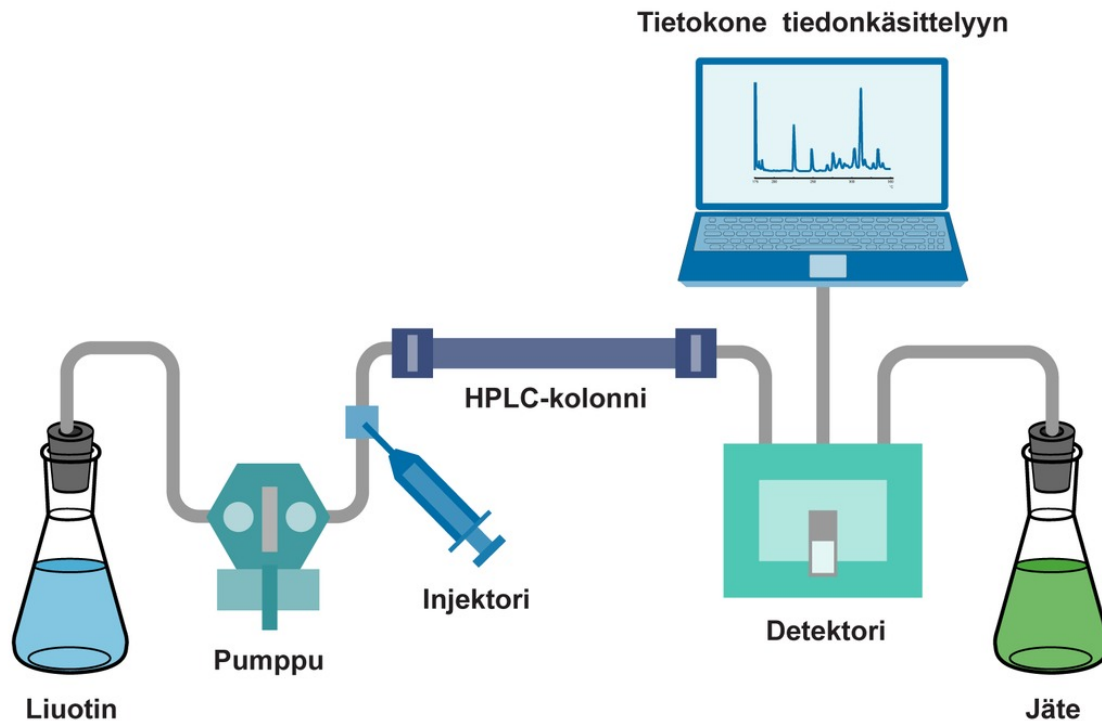
Pylväskromatografia perustuu näyteaineiden erilaiseen vuorovaikutukseen pysyvän faasin kanssa. Tutkittavan liuoksen aineet läpäisevät pylvään eri nopeuksilla. Aineet, jotka vuorovaikuttavat vähiten pysyvän faasin kanssa, liikkuvat pylvään läpi nopeimmin. Pylvästä poistuvia tuotteita nimitetään fraktioiksi. Fraktiot kerätään talteen käsin tai automaattisesti. Pääasialliset tekniikat ovat kuivamenetelmä ja märkämenetelmä.

Pylväskromatografiassa lasipylväs täytetään paikallaan pysyvällä faasilla. Kuivamenetelmässä putki täytetään ensin kuivalla faasilla, minkä jälkeen se kostutetaan ajoliuksella. Märkämenetelmässä putki täytetään paikallaan pysyvän ja ajoliuksen seoksella, jota nimitetään lietteeksi. Täytettävä pylväs on tavallisesti halkaisijaltaan 5–50 mm lasinen putki, jonka pituus vaihtelee viidestä senttimetrinä yhteen metriin. Analysoitava näyte pipetoidaan pylvään yläosaan, ja ajoliuosta lisätään sen päälle. Neste virtaa putken läpi yleensä omalla painollaan. Virtauksen nopeutta voidaan säädellä putken alaosassa olevan hanan avulla.

Näyteseoksen komponentit kulkeutuvat pylvään läpi eri nopeuksilla. Näytteet tunnistetaan visuaalisesti tai spektroskooppisesti. Ajoaineen koostumusta voidaan muuttaa ajon aikana, jolla voidaan vaikuttaa aineiden poistumisjärjestykseen ja nopeuteen pylväästä.



Pylväskromatografia on melko hidas menetelmä. Sitä käytetään seoksen komponenttien kvantitatiiviseen erottelemiseen. Menetelmän etuina ovat edullisuus ja paikallaan pysyvän faasin kierrättäminen ja hävittäminen. Mahdollisuus paikallaan pysyvän faasin vaihtamiseen parantaa menetelmän tarkkuutta ja vähentää näytteiden likaantumisen vaaraa. Korkean erotuskyvyn eli korkean paineen nestekromatografiassa (HPLC) nestemäinen ajoliuos kuljettaa näytteen pylvään läpi suurella paineella. Tällöin työ nopeutuu ja erottelukyky paranee. Menetelmää käytetään paljon biokemiassa ja analyttisessä kemiassa.



Ioninvaihtokromatografia

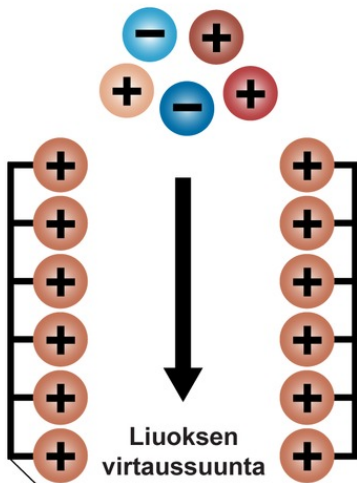
Ioninvaihtokromatografia

Ioninvaihtokromatografiassa erottuminen perustuu varautuneiden näytehiukkasten ja paikallaan pysyvän faasin molekyylien välisiin sähköstaattisiin vuorovaikutuksiin. Näytehiukkaset voivat olla ioneja, poolisia molekyyliä tai varautuneita molekyyliä, kuten proteiineja, nukleotidejä ja aminohappoja. Käytettävät tekniikat jaetaan kationin- ja anioninvaihtokromatografiaan. Kationinvaihdossa näyteliuksesta erotellaan pois positiivisesti varautuneet **kationit**. Anioninvaihdossa erotellaan vastaavasti negatiivisesti varautuneet **anionit**. Ioninvaihtokromatografiaa käytetään tavallisesti aineiden puhdistamiseen.

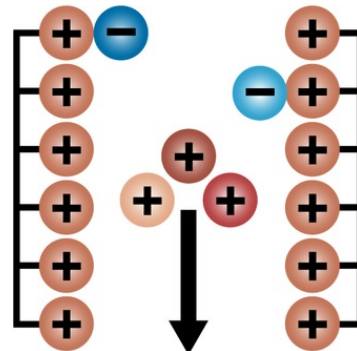
Tutkittava aine liuotetaan ajoliuokseen, ja se kaadetaan ioninvaihtoaineella täytettyyn putkeen. Paikallaan pysyvä faasi on tavallisesti ioninvaihtoharts, jonka hiukkasissa on positiivisesti tai negatiivisesti varautuneita kohtia. Näyteliuksen varautuneet hiukkaset kiinnittyvät paikallaan pysyvään hartsiin. Jos kiinnittyvä hiukkanen on positiivisesti varautunut, se kiinnittyy negatiivisesti varautuneeseen kohtaan. Negatiivisesti varautunut hiukkanen kiinnittyy vastaavasti positiivisesti varautuneeseen kohtaan. Koska näyteliuksesta poistuu varautuneita hiukkasia, niin sähkötasapainon ylläpitämiseksi ionihartsista vapautuu

vastakkaismerkkisesti varautuneita hiukkasia ajoliuokseen.

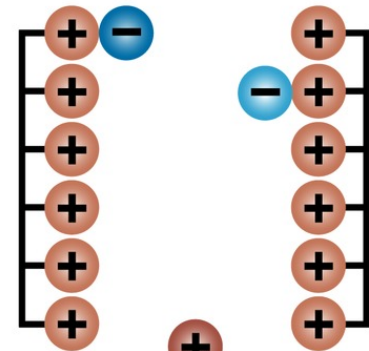
Positiivisesti ja negatiivisesti varautuneita aminohappoja



Paikallaan pysyvä ioninvaihtoharts

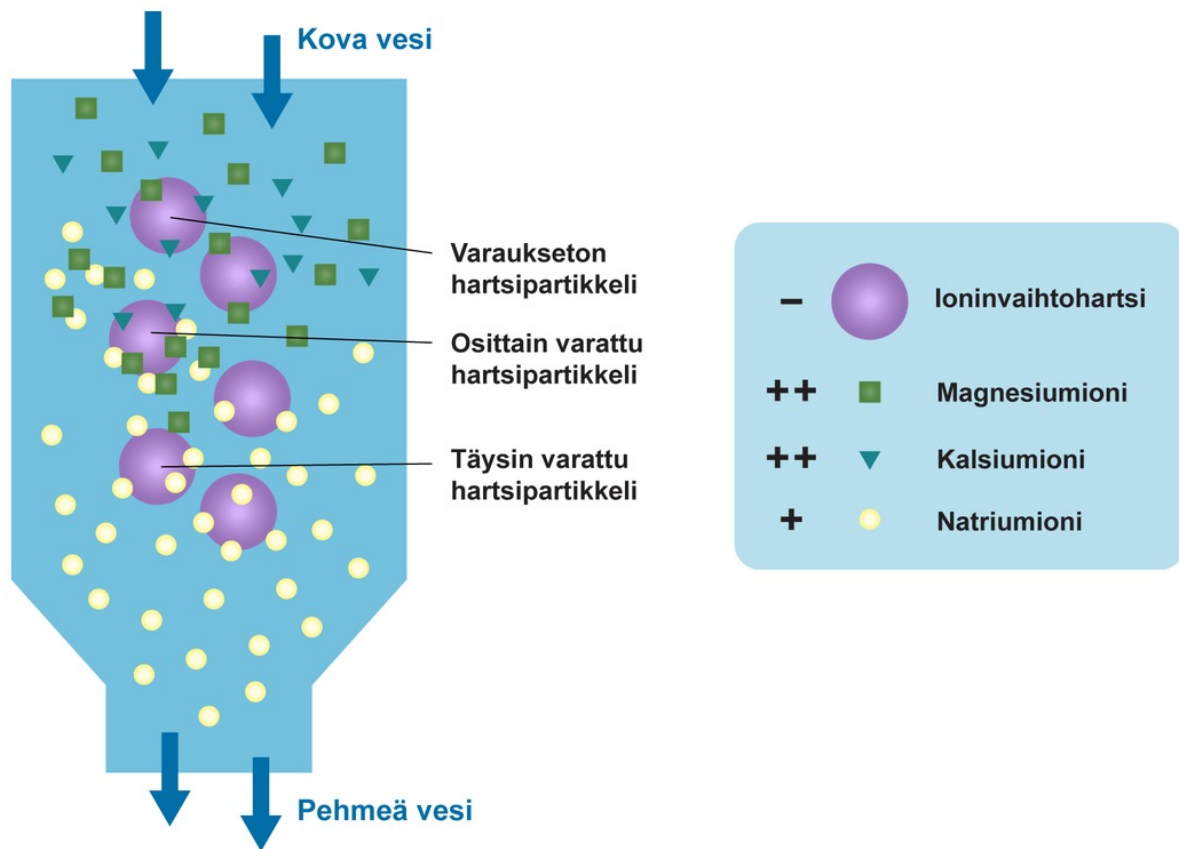


Negatiivisesti varautuneiden aminohappojen kiinnittyminen paikallaan pysyvään hartsiin



Negatiivisesti varautuneiden aminohappojen erottaminen

Laboratorioissa tarvitaan juomavettä puhtaampaa vettä. Tislaamalla voidaan erottaa vain osa veteen liuenneista aineista. Tislattua vettä voidaan puhdistaa ioninvaihtomenetelmällä. Vedessä olevat negatiiviset ionit sitoutuvat ioninvaihtohartsin pintaan, ja hartsista siirtyy näiden tilalle hydroksidi-ioneja. Veden positiiviset ionit puolestaan vaihtuvat vetyioneiksi. Hydroksidi- ja vetyionit reagoivat keskenään ja muodostavat vettä. Myös veden kovuutta voidaan vähentää ioninvaihtotekniikalla.

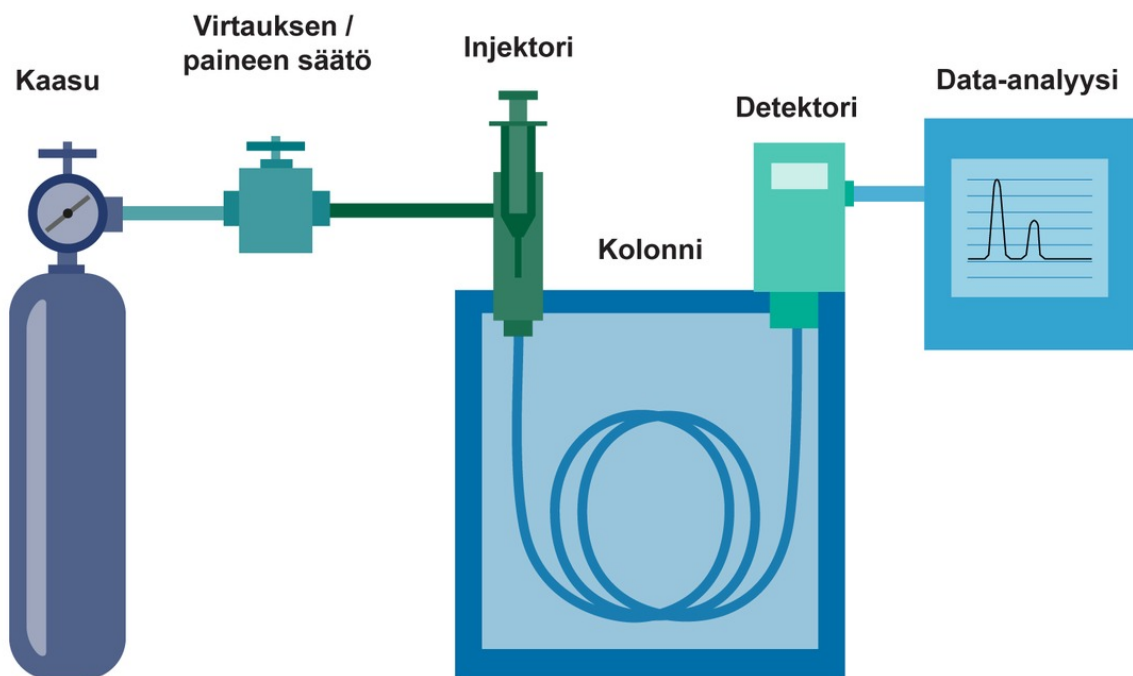


Kaasukromatografia

Kaasukromatografia

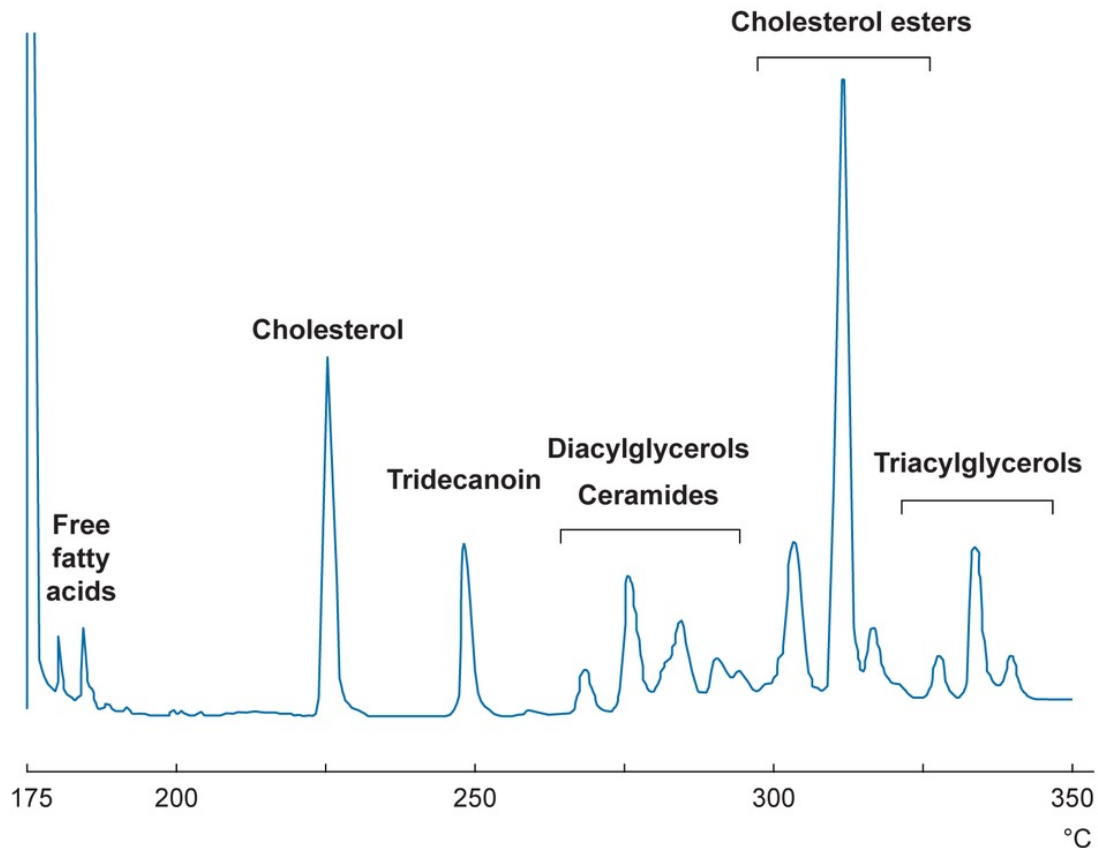
Kaasukromatografiassa aineiden erottuminen perustuu aineiden erilaiseen jakaantumiseen liikkuvan faasin ja paikallaan pysyvän faasin kesken. Erottumiseen vaikuttavat yhdisteen höyrynpaine ja liukoisuus. Yhdisteet erottuvat toisistaan kiehumispisteiden mukaisessa järjestyksessä. Mitä helpommin yhdiste höyrystyy, sitä nopeammin se kulkee laitteiston läpi.

Kaasukromatografiassa paikallaan pysyvä faasi on ohuena kerroksena kapillaariputken seinämällä. Paikallaan pysyvä faasi on kiinteää ainetta tai nestettä. Kapillaariputken halkaisija on tyypillisesti alle millimetrin ja sen pituus vaihtelee viiden ja sadan metrin välillä. Liikkuva faasi on jokin passiivinen kaasu, tyypillisesti heliumia, typpeä tai argonia. Sen tarkoitus on kuljettaa näyteaineet putken läpi. Tutkittavat aineet viedään järjestelmään ohuella ruiskulla injektoriin. Aine höyrystetään injektorissa, ja kaasuvirta ohjaa sen kolonnin läpi detektorille. Detektori lähettää mittaustiedon tietokoneelle. Mittaustiedot ilmoitetaan lukuina tai graafisesti.



Menetelmää käytetään laajalti kemiallisessa tutkimuksessa helposti haihtuvien orgaanisten aineiden eristämiseen ja tunnistamiseen. Tutkittavassa näytteessä voi olla jopa satoja eri orgaanisia yhdisteitä, jotka pystytään erottamaan kaasukromatogrammista. Menetelmä soveltuu näytteille, joissa on vähintään

nanogrammaluokkaa olevamäärä tutkittavaa yhdistettä. Nestekromatografia on periaatteeltaan kaasukromatografian kaltainen, mutta liikkuvana faasina on neste.



Kokeellisuutta: Kasvien väriaineiden eristäminen

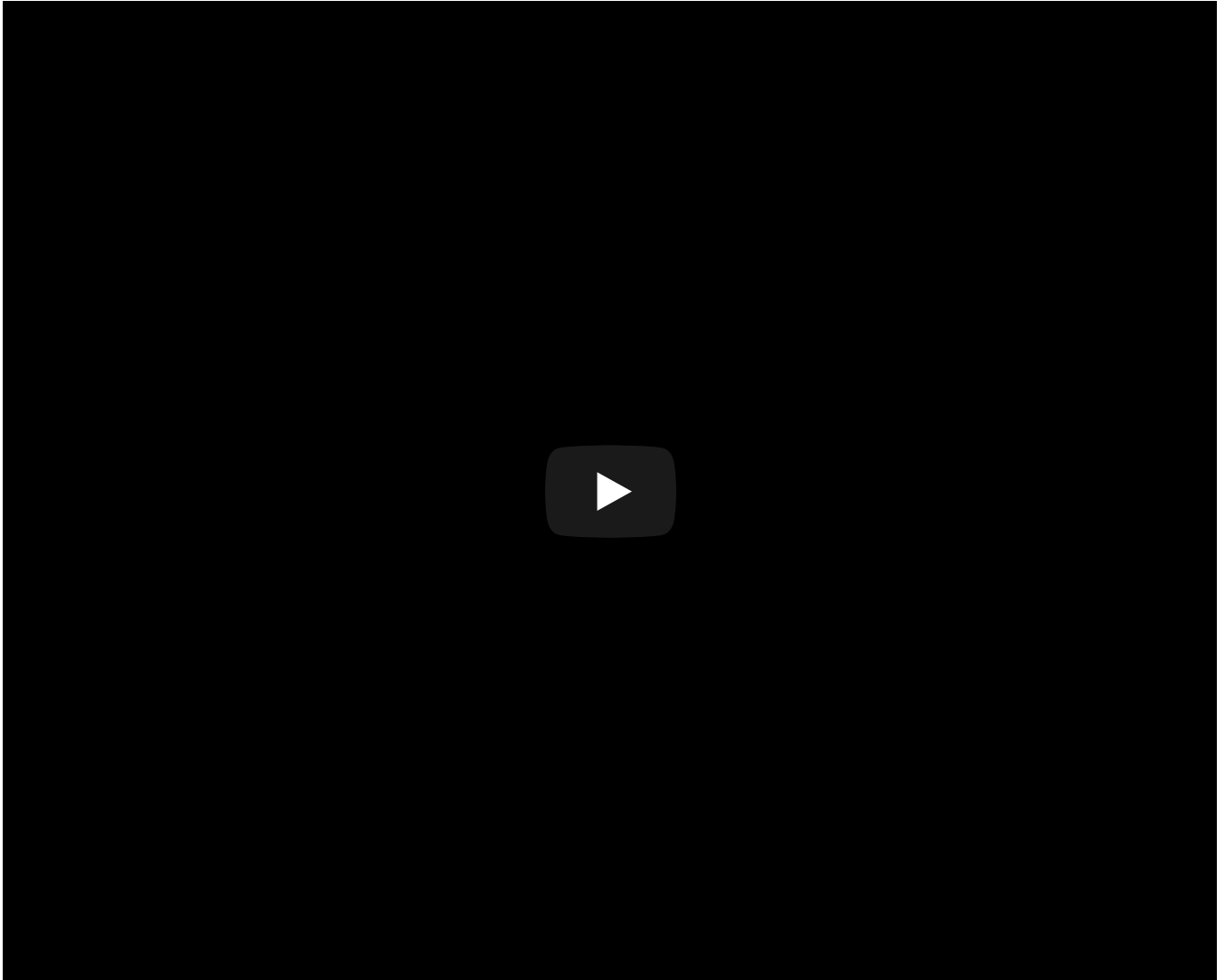
Värien erottaminen kromatografialla

Kromatografia on yksi merkittävistä erotusmenetelmistä kemian laboratorioissa. Kromatografiasta on useita sovelluksia riippuen siitä, millaisissa olosuhteissa ja koejärjestelyissä menetelmää sovelletaan. Tässä työssä tutkitaan kromatografian mahdollisuuksia erottamalla kasvien väriaineita.

Työohjeen löydät moduulin liitteistä. Toimi opettajan ohjeiden mukaan.

Ilmiön selitys

Värien eristys ohutkerroskromatografialla perustuu molekyylien polaarisuus eroon, jolloin ne liikkuvat ohutkerroslevyllä eri nopeuksilla. Ohutkerroskromatografialevyssä on polaarista piihappogeeliä, jolloin polaariset molekyylit liikkuvat levyä pitkin hitaammin kuin poolittomat. Esimerkiksi pigmentti nimeltä beta-karoteeni nousee levyllä korkeammalle kuin luteiini, koska luteiinin hydroksyyliiryhmät tekevät siitä beta-karoteenia polaarisemman.



Vinkki: Jos ohutkerroslevyjä ei ole, niin työ voidaan toteuttaa myös paperikromatografian avulla.

Palauta työ opettajan ohjeiden mukaisesti.

Liitteet:



[Työohje oppilaalle: Kasvien väriaineiden erotus](#)

Tutkimusprojektit

Tutkimusprojektit (opettajalle)

- Tutkimusprojektit ovat tutkimuksellisen lähestymistavan sovelluksia kemian opetukseen. Niissä hyödynnetään tieto- ja viestintäteknikkaa kemian kontekstissa ja ongelmalähtöistä oppimista (PBL).
- Huomaa, että tutkimusprojekti 2. Sidokset löytyy jo Orbitaali 1 -kirjasta, joten sen olet voinut jo opiskelijoiden kanssa tehdä.

Tutkimusprojekti 1: Orbitaalit

Elektronit, energiatasot ja miehitys

Eteenpäin vievä kysymys: Elektroneilla on eri energiat. Mitä periaatteita/säännönmukaisuuksia voin havaita ptable-sivustolla olevan atomiorbitaalitaulukon pohjalta? Miten elektronit asettuvat eri alkuaineilla?

Tarkoitus: Tutkimuksessa on tarkoitus löytää ptable.com-sivuston avulla elektronikonfiguraatioista ja elektronijakaumakaavioista jokin tietty säännönmukaisuus tai tietyt säännönmukaisuudet.

Ilmiö: Elektroneilla on erilaiset energiat. Bohrin malli ei selitä esim. natriumin spektriä. Miten voisimme selittää erilaisia spektriviivoja? Ionisaatioenergioiden erot, eri elektroneilla, eri alkuaineilla? Entä hapetusluvut – millaisia yhdisteitä alkuaineet muodostavat?

Toimintaohje: Hae ptable.com-sivuston orbitaalien miehittymistä kuvaava osio. Ryhdy käymään läpi alkuaine alkuaineelta elektronien miehittymistä energiatasolle ja eri orbitaaleille. Kaavioista pitäisi pystyä päättämään (ainakin kolme) erilaista periaatetta, miten elektronit miehittävät eri orbitaalit. Kirjaa löytämäsi asiat ylös (data).

Includes interactive visualizations, properties, orbitals, isotopes, and compound mixing.

Demo Lisätieto Yhteystiedot Poster Help Translate This Page! Image t f v Suomi Haku

Wikipedia Ominaisuudet Atomiorbitaali Isotooppi Compounds Hapetusluku Nimi Elektronit Leveä

Pinex

Helpotusta kipuun ja kuumeeseen. Koko perheelle. Tutustul

Common oxidation states are shown in bold beneath the element closeup.

Jaksollinen Järjestelmä Design & Interface Copyright © 1997 Michael Dayah Ptable.com Viimeksi päivitetty 20.9.2014

Tuloksia

Tavoitteena on löytää kolme periaatetta:

1. Minimiennergiaperiaate
2. Hundin sääntö
3. Paulin kielto sääntö

0 kommenttia

Tutkimusprojekti 2: Sidokset

Vahvat ja heikot sidokset

Tutkimuskysymys: Erilaisten aineiden sulamis- ja kiehumispisteissä on eroja. Erilaiset aineet liukenevat eri aineisiin. Mistä tämä kaikki voi johtua?

Tarkoitus

Tutkimuksessa on tarkoitus selvittää annettujen puhtaiden aineiden ja kemian työtapojen avulla vahvojen ja heikkojen sidoksien esiintyminen ja merkitys.

Ilmiö

Kemialliset sidokset määrittelevät merkittävässä määrin kemiallisia ominaisuuksia. Sidosteorioilla voidaan selittää esimerkiksi sulamis- ja kiehumispisteitä, liukenemiseen liittyviä seikkoja sekä liimojen toimintaan liittyviä ilmiöitä.

Toimintaohje

Tutki seuraavien puhtaiden aineiden kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia. Mieti, millaisia asioita (tutkimuskysymyksiä) pitää selvittää. Laadi suunnitelma toteutuksesta. Halutessasi voit suorittaa jonkinlaisen kemiallisen kokeen aineen ominaisuuksien tunnistamiseksi. Kysy asiaa opettajalta. Kirjaa tulokset (data) taulukkoon. Pohdi erilaisten sidosten olemassaoloa ja niiden merkitystä aineen erilaisten ominaisuuksien kannalta. Peilaa tuloksia myös muihin vastaavankaltaisiin aineisiin. Yritä löytää poikkeavuuksia ja selittää ne.

Mallintaminen

Kokeellisten töiden ja tulosten analysoinnin jälkeen jokaisen työpisteen ilmiöt vielä mallinnetaan. Mallin tarkoituksena on **kuvata itse ilmiötä**, ei niinkään aineita tai rakenneosia, vaikka toki nekin on hyvä näkyä itse mallissa. Tämän voi tehdä ensi vaiheessa piirtämällä kuva, jonka voi esitellä muille. Kuva piirretään mieluiten tietokoneella.

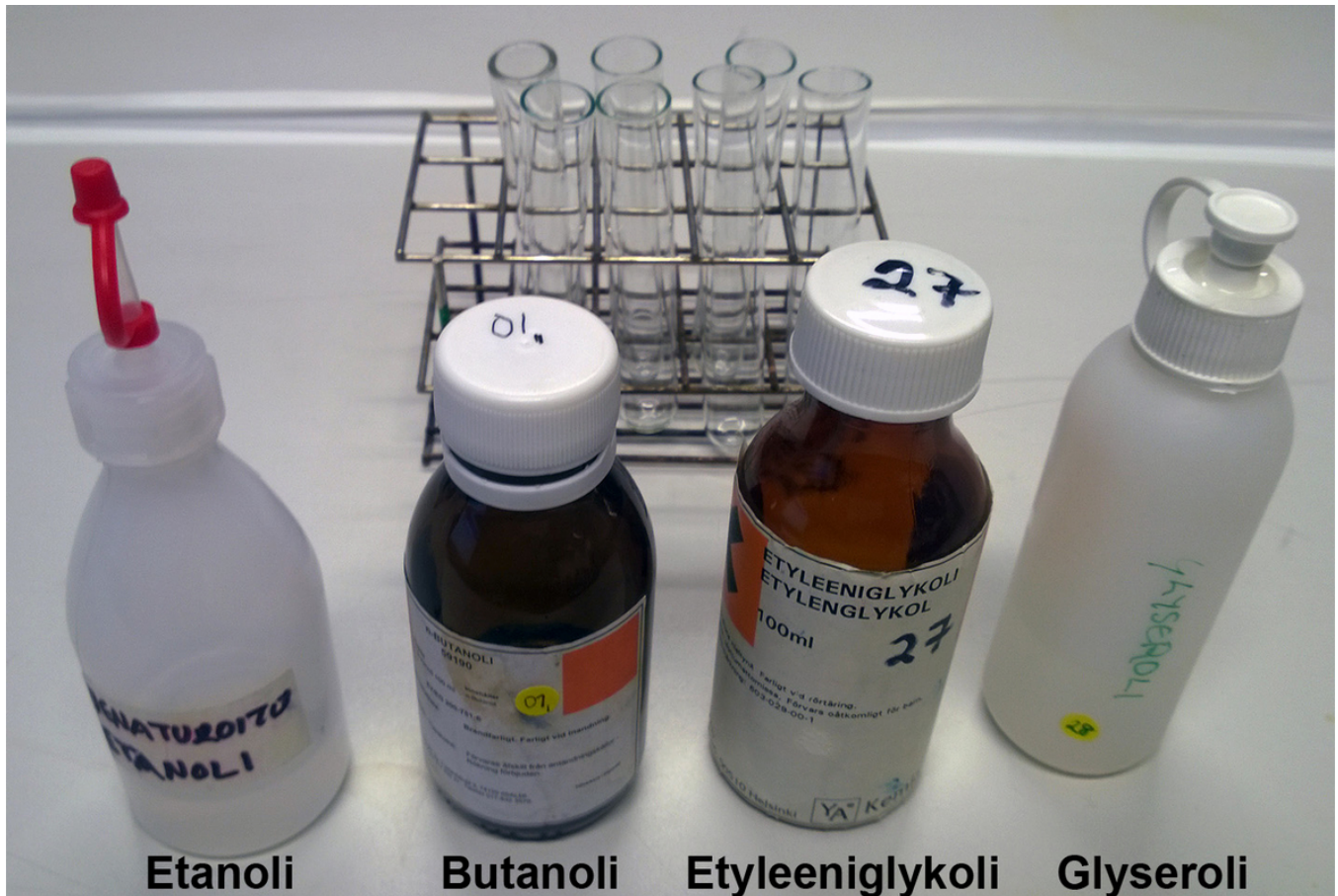
Kaikki työt ovat sellaisia, joista voi tehdä **animaation ChemSenseAnimator-ohjelmistolla**. Animaatio tuo malliin mukaan liikettä ja kuvaa siten paremmin kemian dynaamista luonnetta. Animaatiolla voidaan esittää mikrotason kuvaus ilmiön takana olevan reaktion tai prosessin etenemisestä.

TYÖPISTE 1: Nesteiden tutkiminen

Kokeellisuus

Tutki koeputkissa olevien tuntemattomien aineiden herkkä- ja jäykkäliikkeyttä.

- Päättelä, mikä neste on kussakin koeputkessa.
- Pohdi myös, miksi yksi koeputkista on varustettu korkilla?



Mallinnus

Liukset ovat erilaisia herkkäliikkeyden osalta? Miten kuvaisit tilannetta mikrotasolla? Laadi ilmiöstä malli.

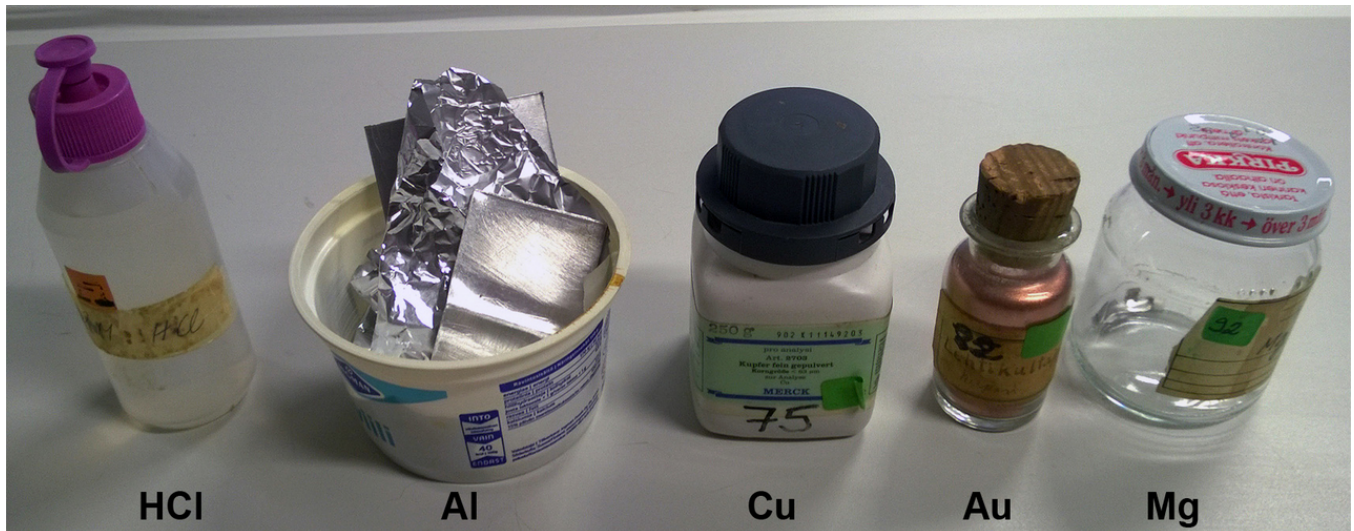
Navigointi

[☰ Sisällys](#)[☰ Luvun sisällys](#)[↑ Luvun alkuun](#)[A^BC Hakemisto](#)

TYÖPISTE 2: Metallit

Kokeellisuus

Työpöydällä on erilaisia metalleja. Tutki niiden kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia. Testaa kovuutta ja reaktiivisuutta suolahapon kanssa. Punnitse massa. Miten selittäisit eri metallien ominaisuudet?



Mallinnus

Rakenna mikromaailman malli, jolla voit selittää tutkimuksissasi löytämiäsi metallien ominaisuuksia.

Navigointi

[☰ Sisällys](#)[☰ Luvun sisällys](#)[↑ Luvun alkuun](#)[A^BC Hakemisto](#)

TYÖPISTE 3: Sähkönjohtokyky

Kokeellisuus

Työpiesteessä on työvälineet, joilla voidaan mitata aineiden sähkönjohtokykyä kiinteänä ja nesteinä. Mitkä johtavat sähköä, mitkä eivät?

Aineita

- sokeri
- ruokasuola
- kuparisulfaatti
- metalleja 2. työpisteestä

Mitkä aineet johtavat sähköä kiinteänä ja mitkä nesteinä?



Mallinnus

Työpisteessä tutkittiin eri aineiden sähkönjohtokykyä. Eräät aineet johtivat sähköä hyvin, osa kiinteinä, osa nesteinä (vesiliuoksina).

Rakenna mikromaailman malli, joka selittää aineen sähkönjohtokyvyn kummassakin tapauksessa.

Navigointi

[☰ Sisällys](#)[☰ Luvun sisällys](#)[↑ Luvun alkuun](#)[A^BC Hakemisto](#)

TYÖPISTE 4: Jauhetyö

Kokeellisuus

Ota työpisteessä olevia jauheita (kalsiumkarbonaatti, CaCO_3 , ammoniumkloridi, NH_4Cl) erikseen kahteen petrialjaan tai koeputkeen. Lisää astiaan vahvaa suolahappoa (2M HCl).

Mitä tapahtuu? Rakenna reaktioyhtälö.

Tarvittaessa kokeile (mittaa) pH-paperilla vapautuvan kaasun pH. Mitä tämä kertoo?



Mallinnus

Työpisteessä tutkittiin, mitä jauheille (kalsiumkarbonaatti, CaCO_3 , ammoniumkloridi, NH_4Cl) tapahtuu, kun lisätään samaan astiaan vahvaa suolahappoa (2M HCl). Rakenna reaktioyhtälössä reaktiota kuvaava mikrotason malli. Siinä voi kuvata rakenneosien muuttumista toisiksi tms.

Navigointi

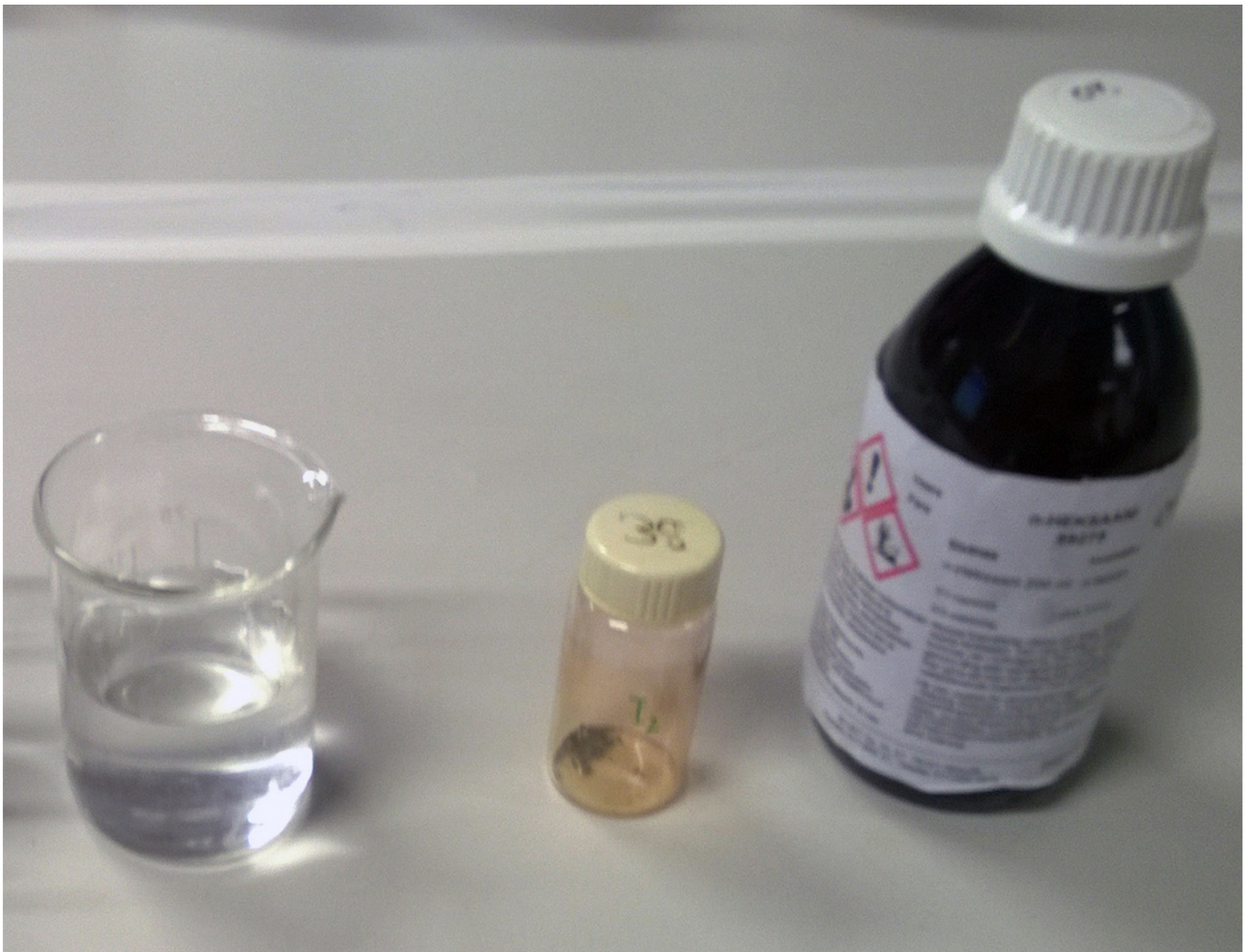
[☰ Sisällys](#)[☰ Luvun sisältö](#)[↑ Luvun alkuun](#)[A^BC Hakemisto](#)

TYÖPISTE 5: Liukeneminen

Kokeellisuus

Mitkä tutkittavat aineet (jodi, sokeri, tärkkelys) liukenevat annettuihin liuottimiin (nesteisiin)? Mikä liukenee mihinkin? Miksi?

- veteen
- heksaaniin (öljyyn)



Mallinnus

Tutkittavat aineet (jodi, sokeri, tärkkelys) liukenivat annettuihin liuottimiin hieman eri tavalla.

Miksi?

Rakenna mikromaailman malli, jolla voit selittää ilmiöt. Miksi esim. jodi ei liukene veteen, mutta liukenee heksaaniin (öljyyn)?

Navigointi

[☰ Sisällys](#)[☰ Luvun sisällys](#)[↑ Luvun alkuun](#)[A^BC Hakemisto](#)

TYÖPISTE 6: Sulamis- ja kiehumisteet (oma työpöytä)

Kokeellisuus

Tutki seuraavien aineiden sulamis- ja kiehumispisteitä taulukkotietojen avulla. Laadi taulukko tietojen pohjalta. Aineet ovat:

- hiilidioksidi
- vesi
- vetysulfidi
- metaani
- metanoli
- muurahaishappo
- natrium
- alumiini
- kloori
- bromi
- helium.

Millä mikromaailman ilmiöillä voit selittää näitä sulamis- ja kiehumispisteitä ja niiden eroja luettelossa mainittujen aineiden kesken?

Mallinnus

Mallintakaa taulukon pohjalta ilmiö, jolla voitte selittää joidenkin aineiden erilaiset sulamis- ja/tai kiehumispisteet.

Navigointi

[☰ Sisällys](#) [☰ Luvun sisällys](#) [↑ Luvun alkuun](#) [A^BC Hakemisto](#)

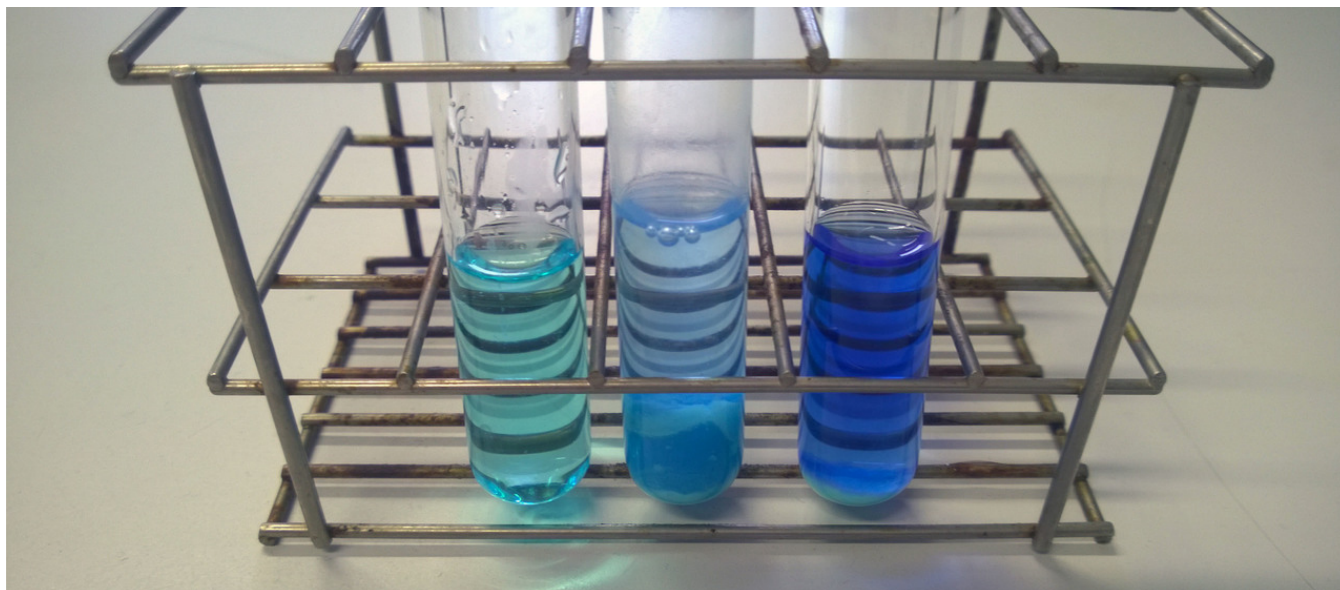
EXTRATYÖPISTE: Kuparisulfaatin vesiliuos

Kokeellisuus

Tutki kolmea koeputkea. Niissä on kaikissa eri tilanne. Lähtökohtana on se, että kaikissa on kuparisulfaatin vesiliuosta CuSO_4 (aq). Selvitä, mistä koeputkien kolme erilaista tilannetta johtuvat? Laadi tutkimussuunnitelma ja toteuta se.

Mallinnus

Kuvassa on kuparisulfaatin vesiliuoksia, joihin on lisätty ensin hieman ammoniakkia ja toisessa vaiheessa hieman lisää.



Mallinna mikromaailman ilmiöt omien tutkimuksiesi perusteella.

Navigointi

[☰ Sisällys](#)[☰ Luvun sisällys](#)[↑ Luvun alkuun](#)[A^BC Hakemisto](#)

Tutkimusprojekti 3. 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. Jos molekyyli, atomi tai jokin rakenneosa vastaanottaa säteilyä, kuten esimerkiksi näkyvää valoa, niin ja se voidaan mitata. Toisessa tilanteessa molekyyli tai atomi emittoi (lähettää) absorboidun (vastaanotetun) aallonpituuden, ja myös tämä voidaan mitata.

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

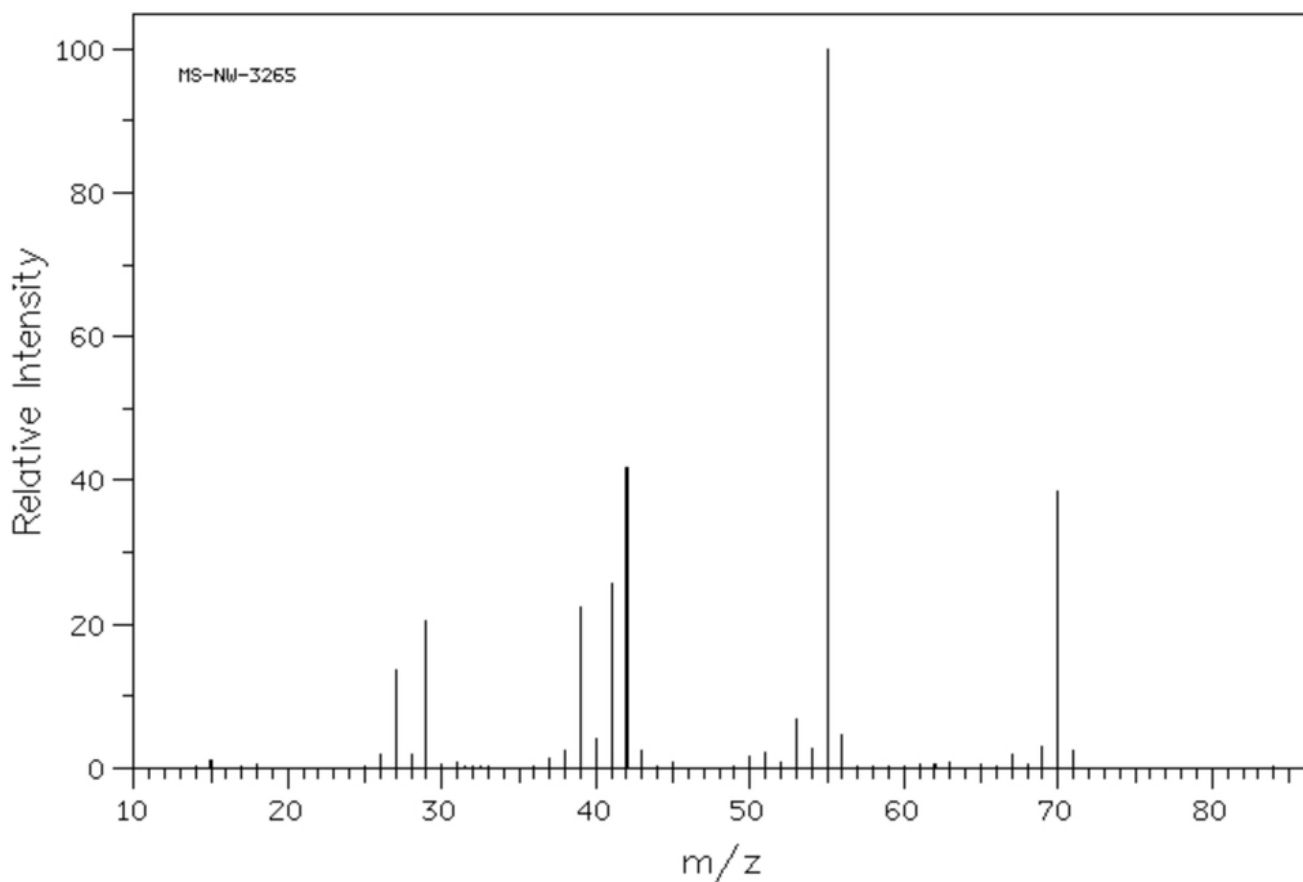
Esimerkiksi polttoanalyysillä määritetään empiirinen kaava – näin saadaan selville eri alkuaineiden väliset suhteet.

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. massapektri, 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).

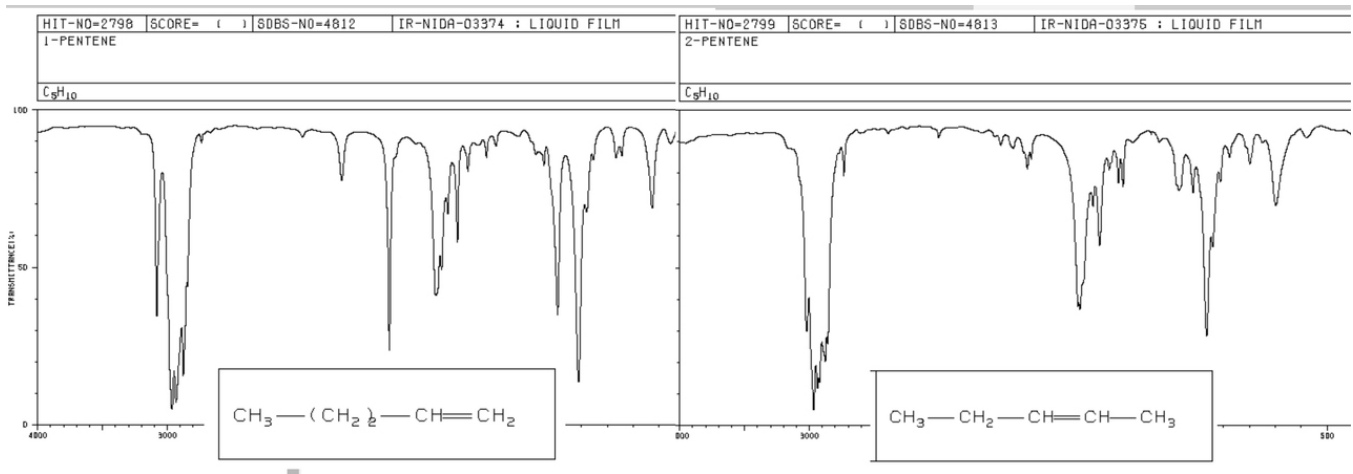
Nyt esimerkkinä CH_2 -yhdisteen (empiirinen kaava) molekyylin määrittäminen, jos tiedossa olisi tutkittavan molekyylin moolimassa. Viereisestä massaspektristä huomataan, että molekyylimassa ko. molekyylille on 70, eli siinä täytyy olla 5 kpl C-atomia ja 10 kpl H-atomia ($5 \times 12 + 10 \times 1 = 70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

SDBS-MassMS-NW-3265
2-pentene
C5H10SDBS NO. 4813
(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 alkeeni- ja syklolopenteenin tunnistusreaktioilla voitaisiin varmistaa, että kyse on alkeenista eikä esim. syklopentaanista. Sykloalkaanien molekyylikaava on myös yleistä muotoa $(CH_2)_n$. 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.

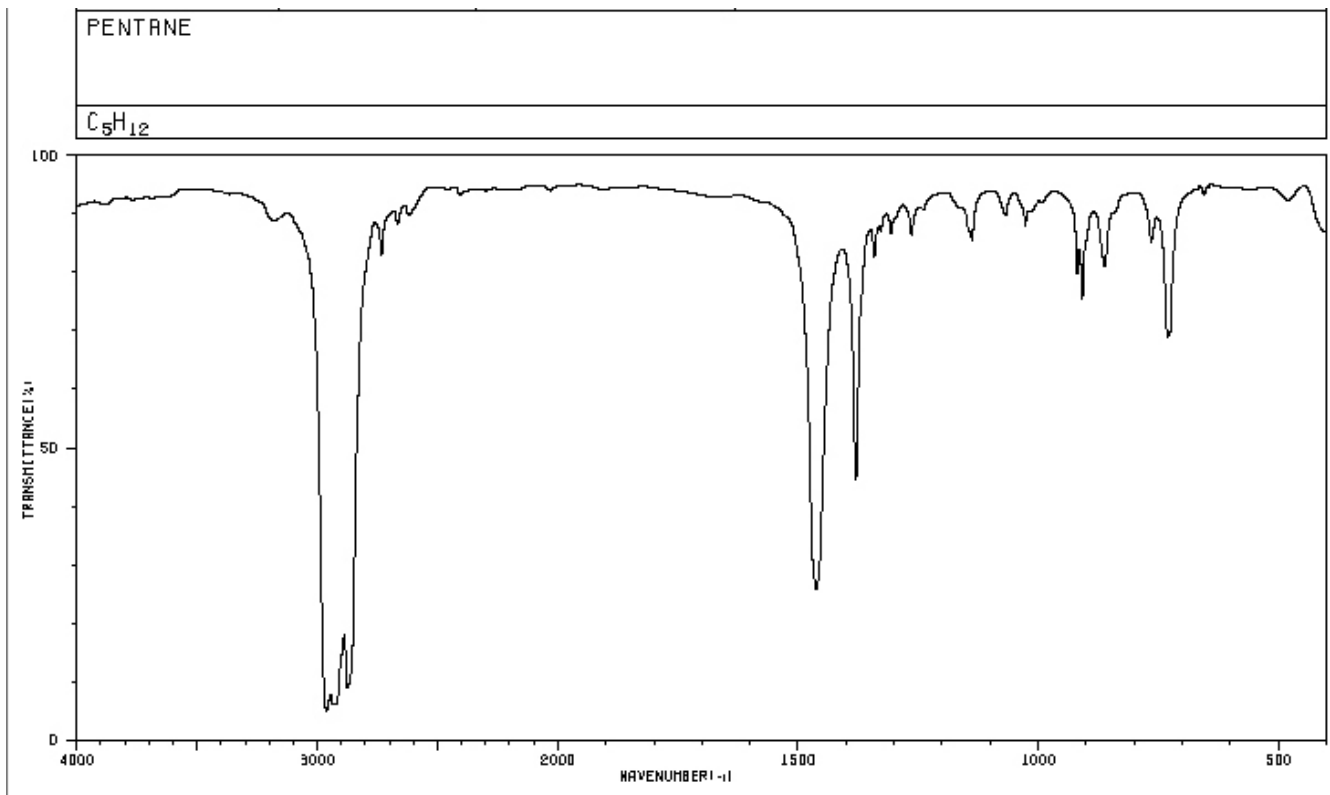
Löydät tehtävät ja niiden aineistot alasivuilta.

Tehtävä 1. Spektrikartta

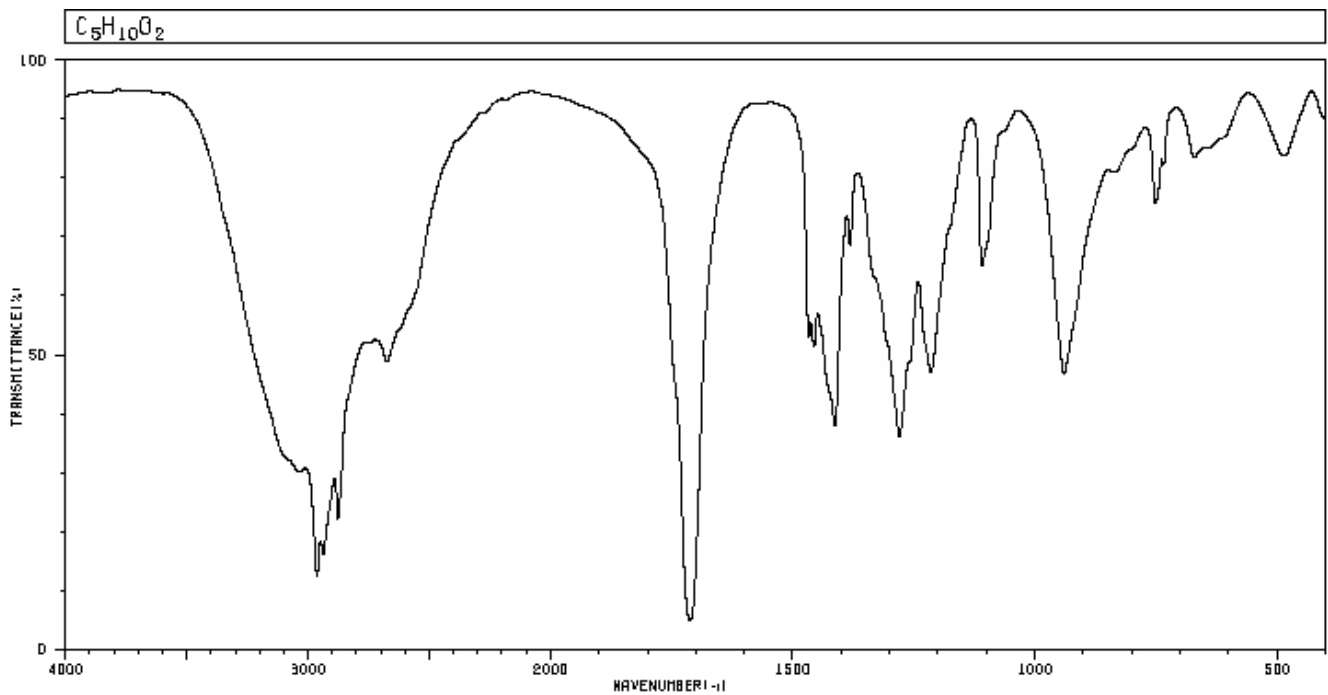
Spektrikartan laadinta

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.

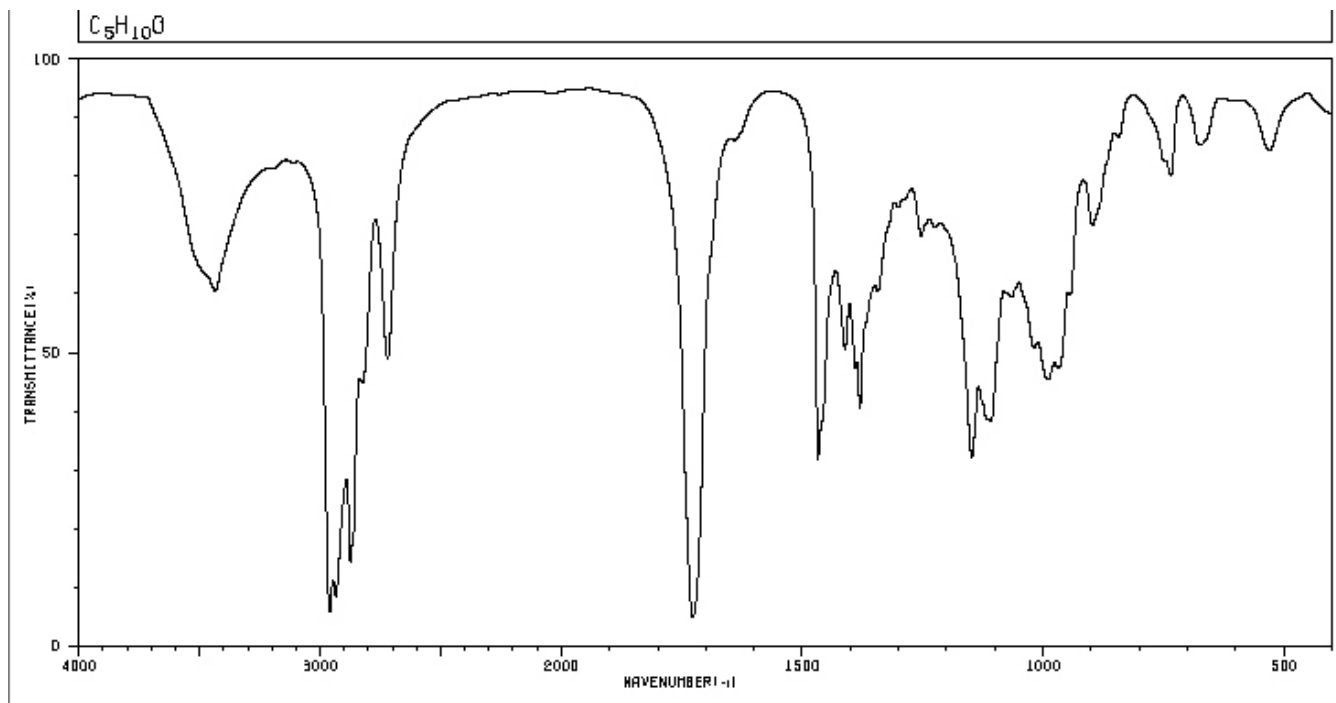
Pentaani



Pentaanihappo

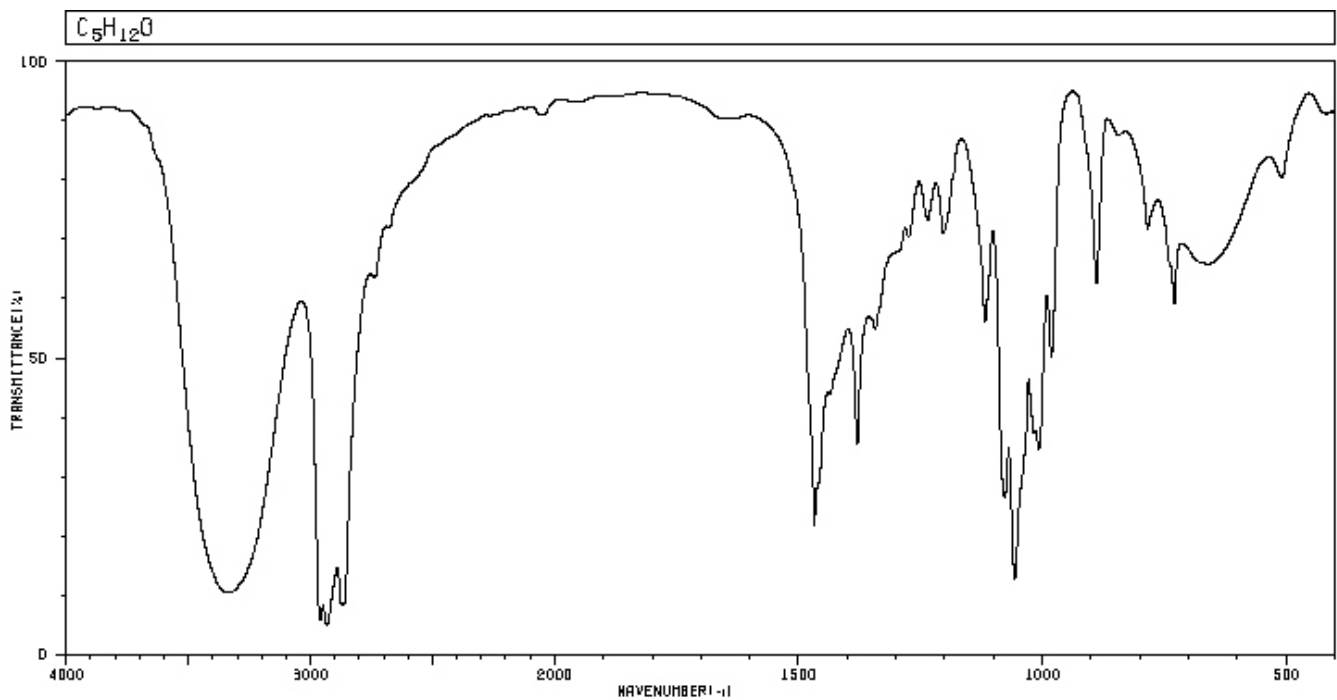


Pentanaali

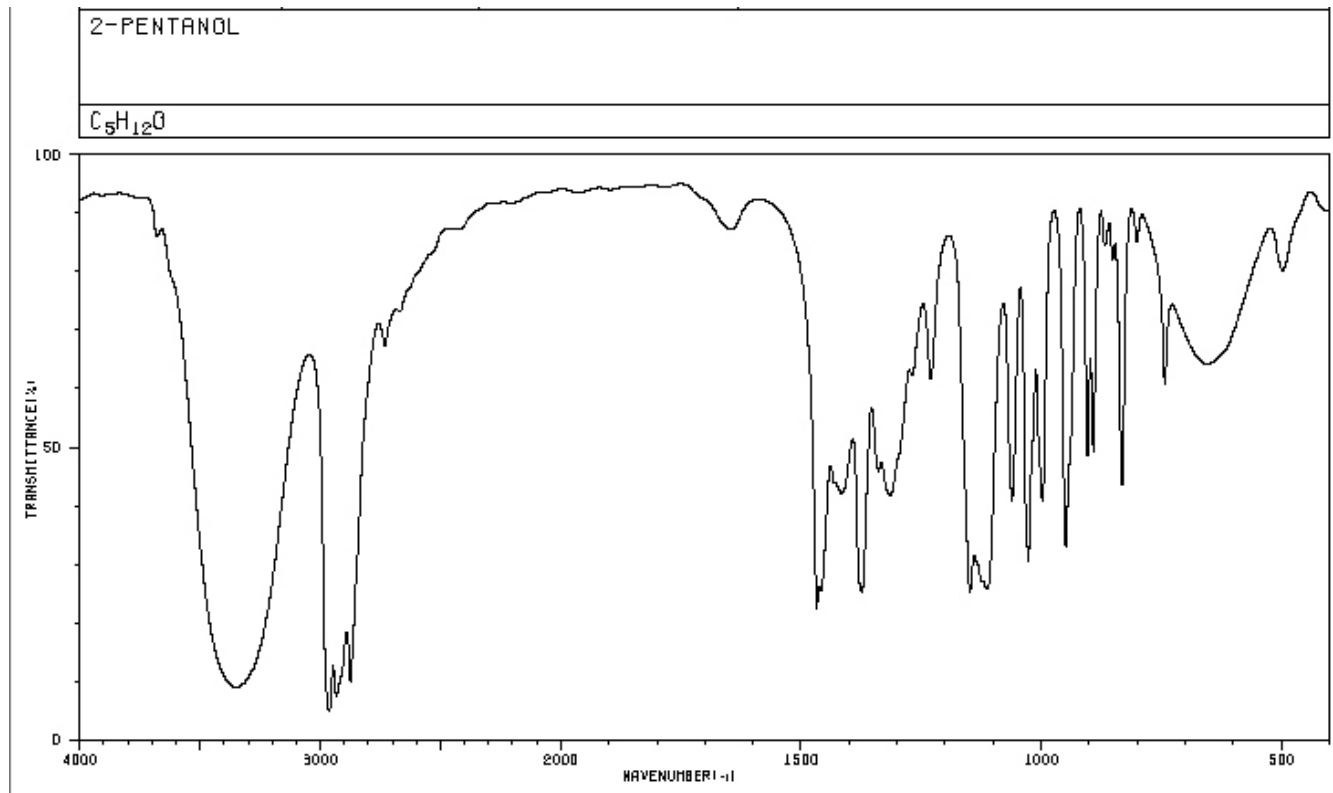


Pentanoli

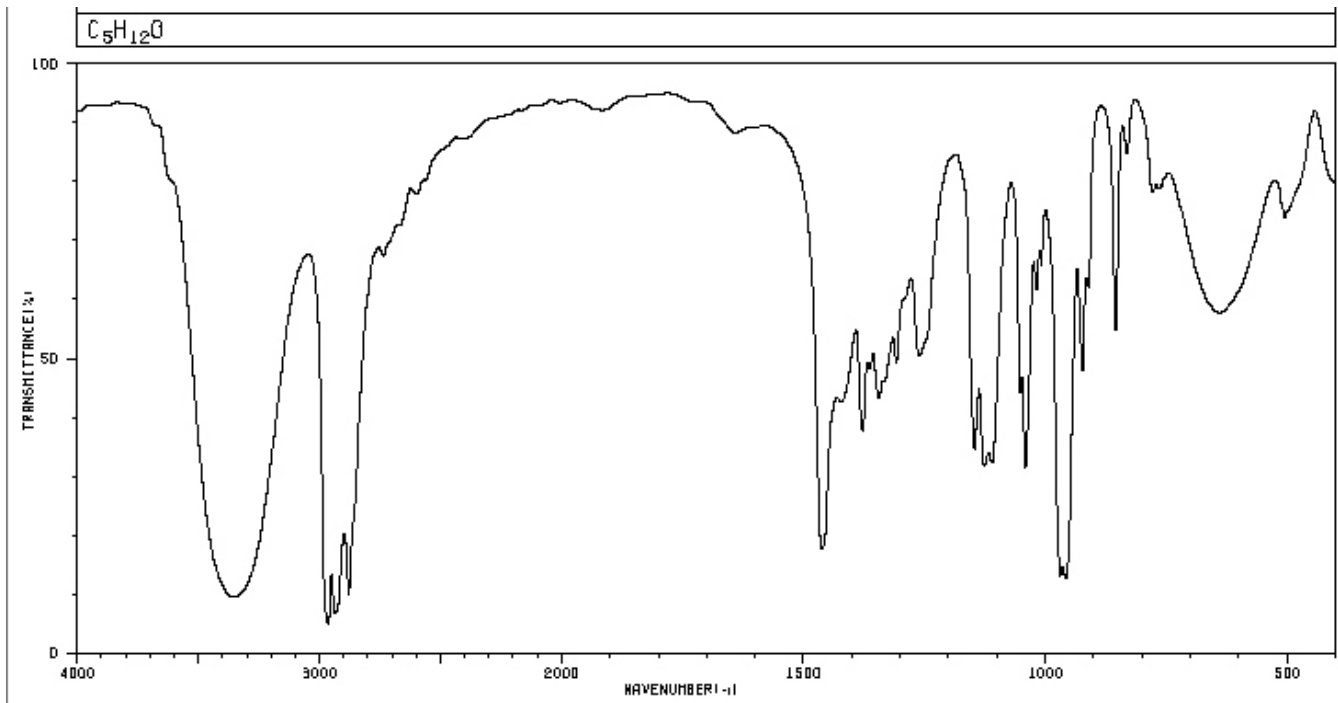
1-pentanoli



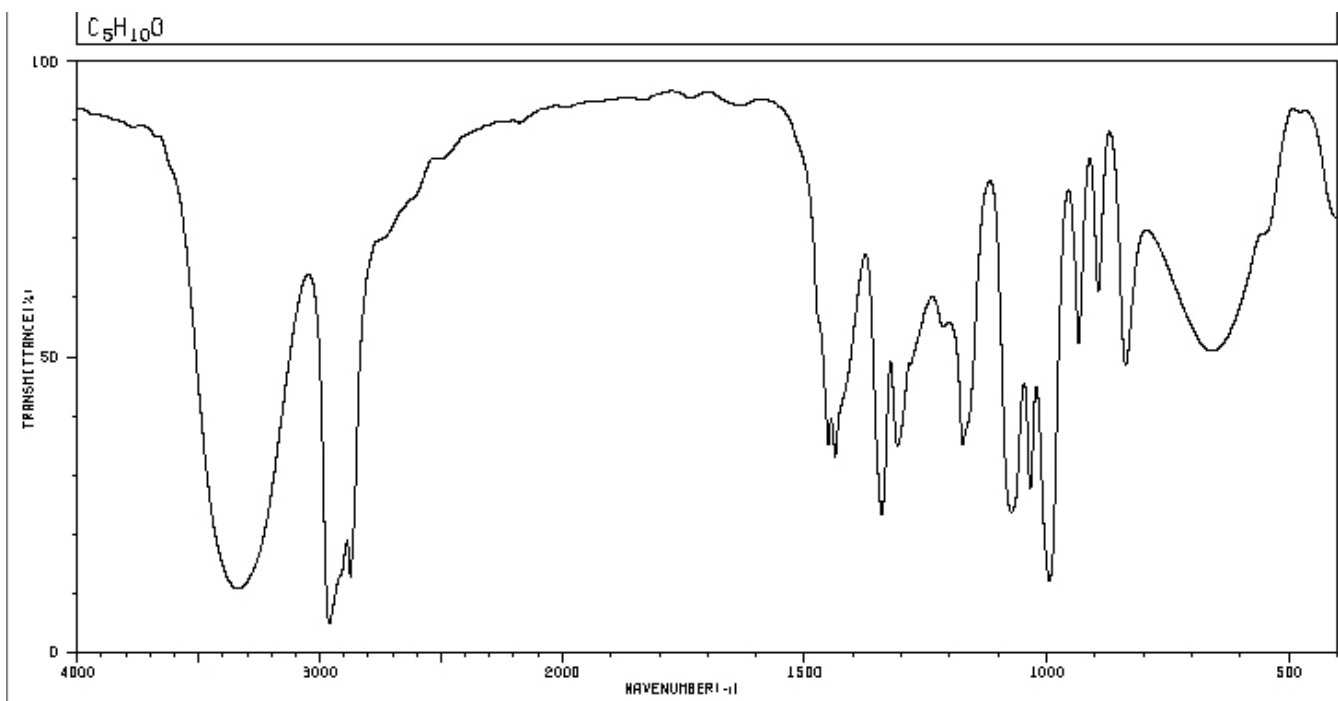
2-pentanoli



3-pentanoli

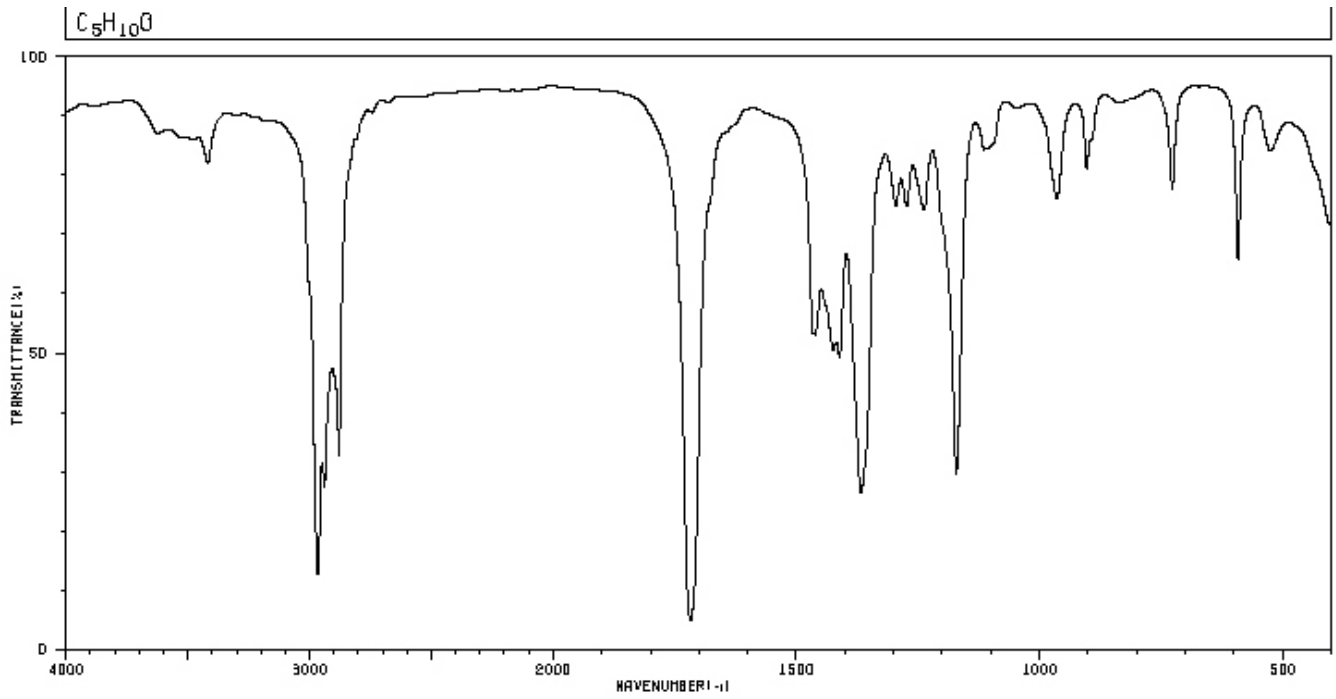


syklopentanol

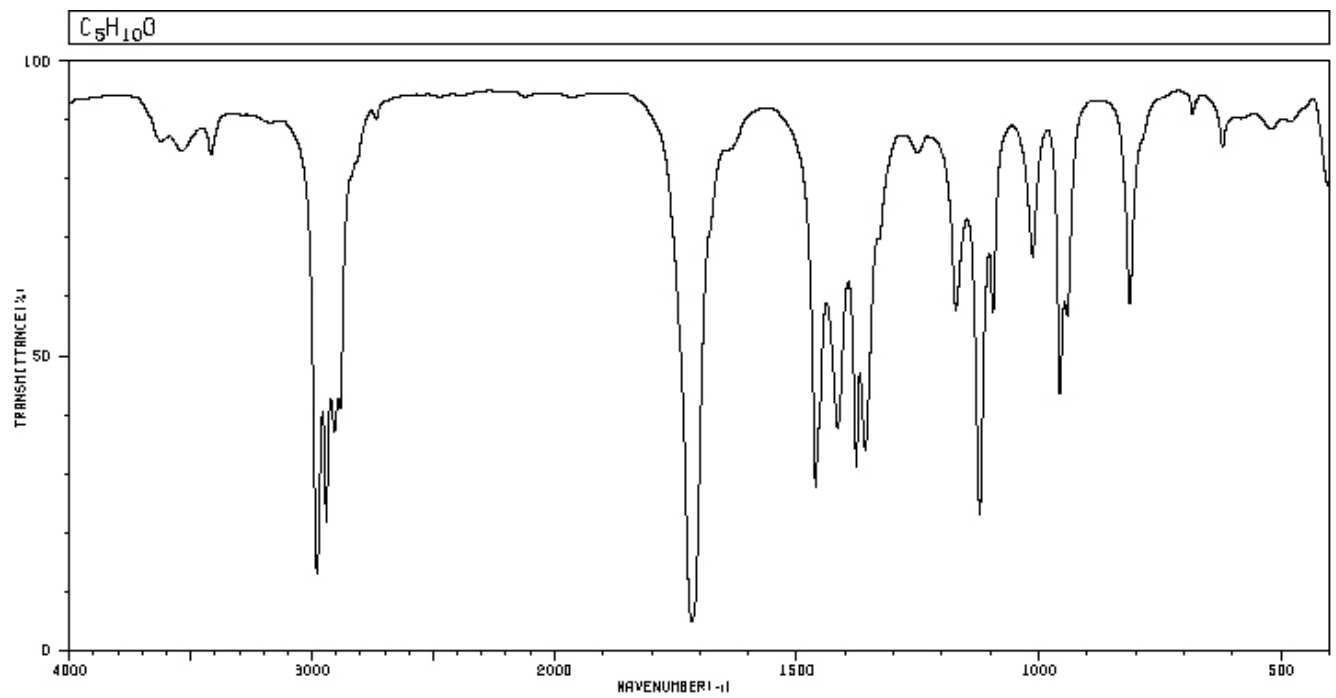


Pentanoni

2-pentanoni



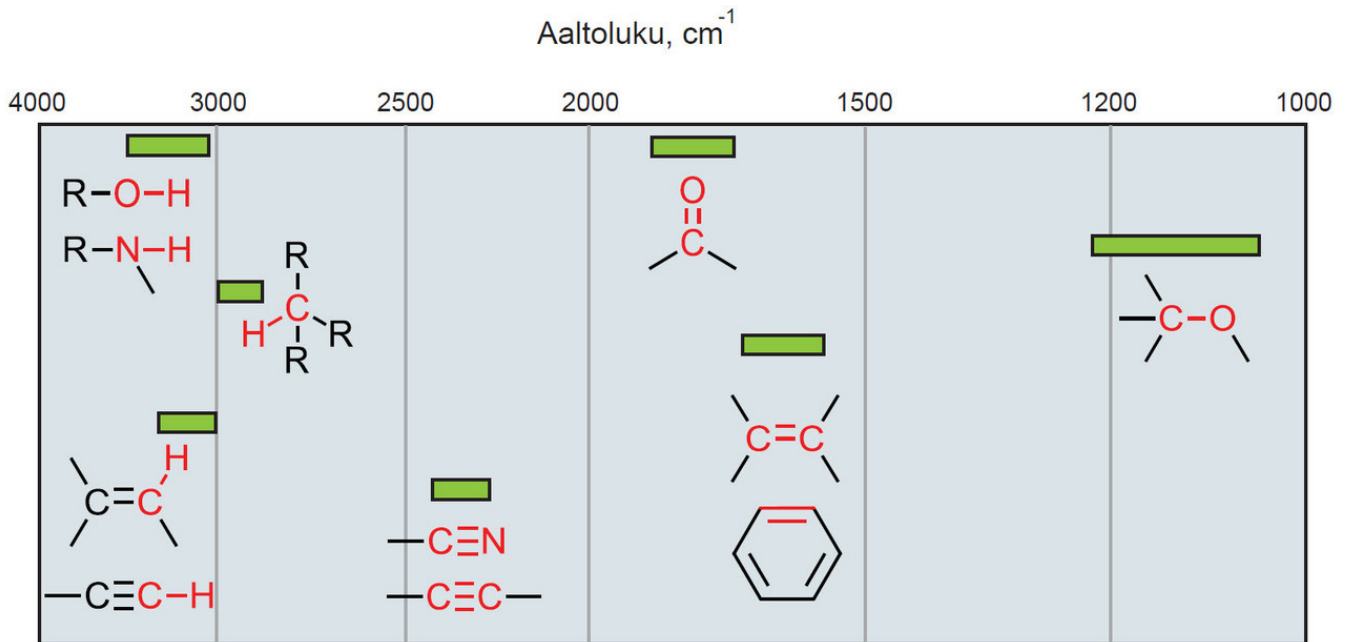
3-pentanoni



Ratkaisut

Esimerkkiratkaisu

Esimerkki Orbitaali 2- teoksesta. Ratkaisu voi olla muunkinlainen.



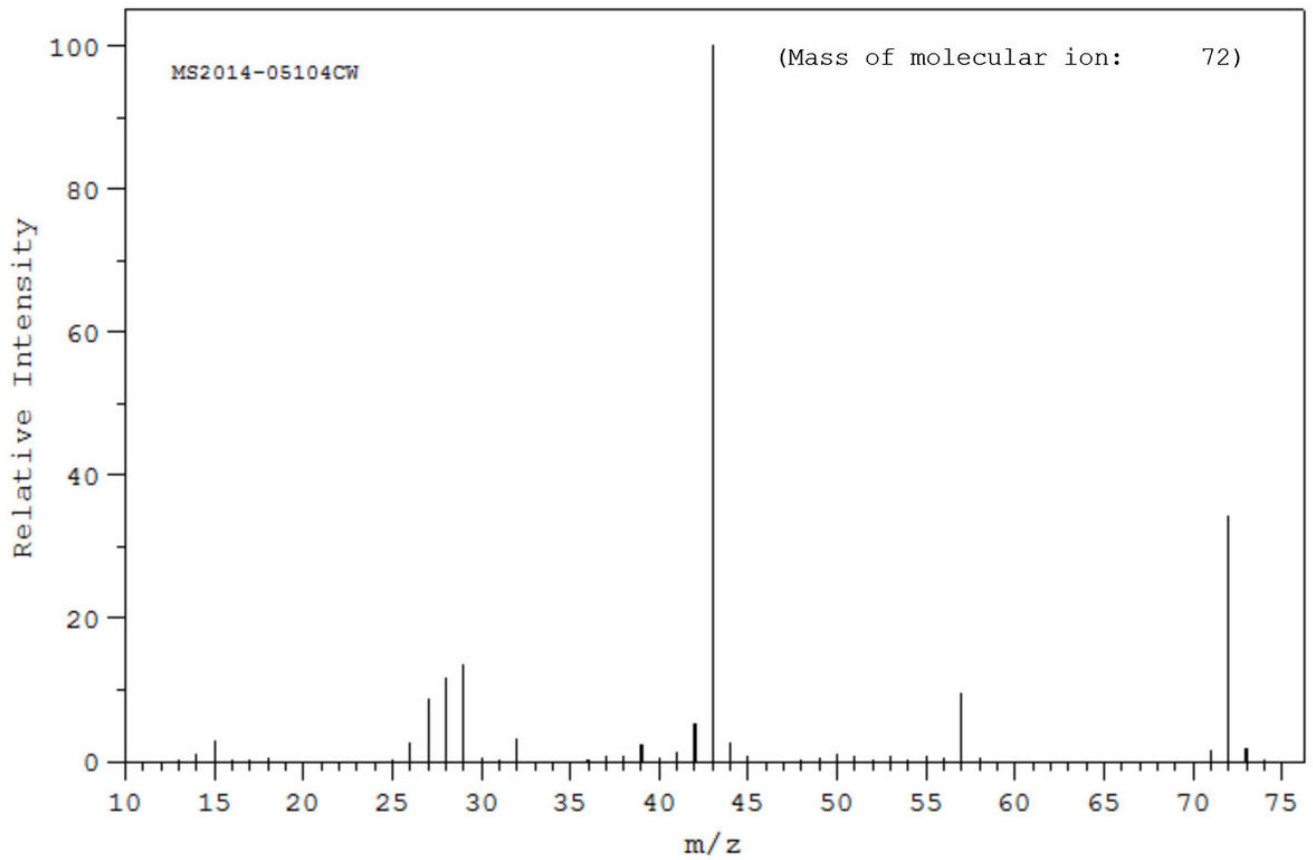
Tehtävä 2. Tuntematon aine

Tunnista aine ja esitä rakennekaava

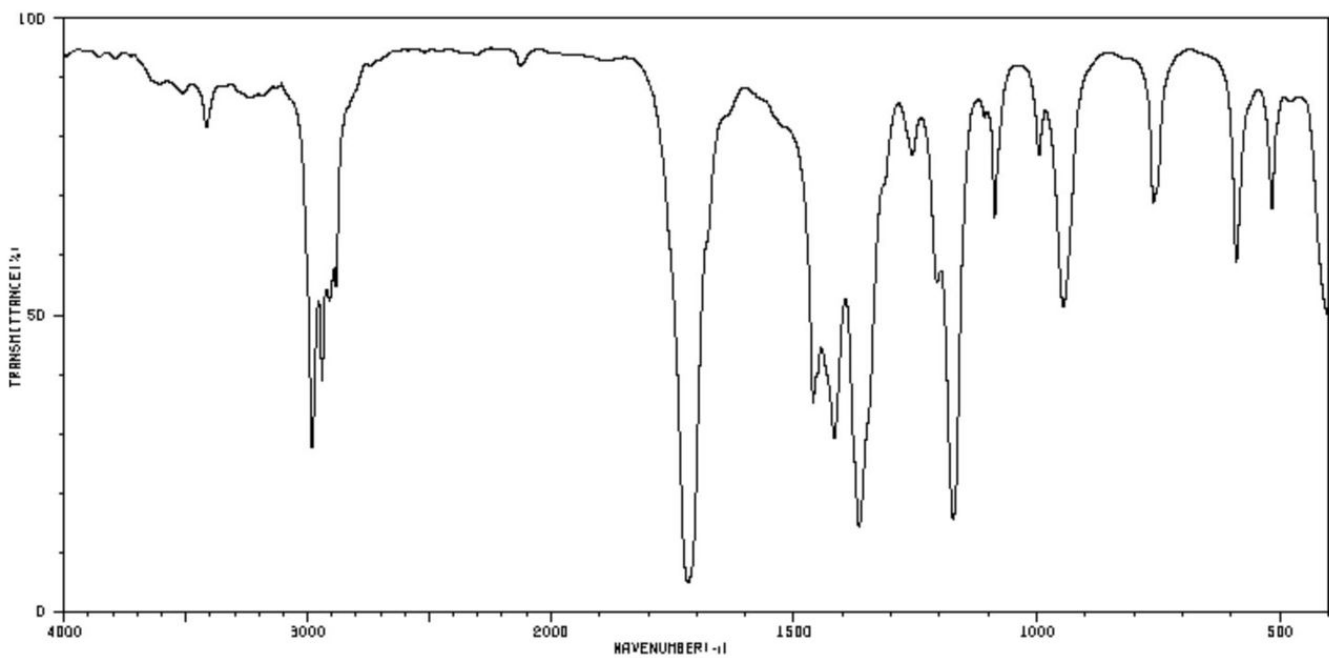
Tiedetään yhdisteen alkuaineiden osuudet molekyylissä. Alla lisäksi aineen massaspektri ja IR-spektri. Tunnista aine ja piirrä rakennekaava.

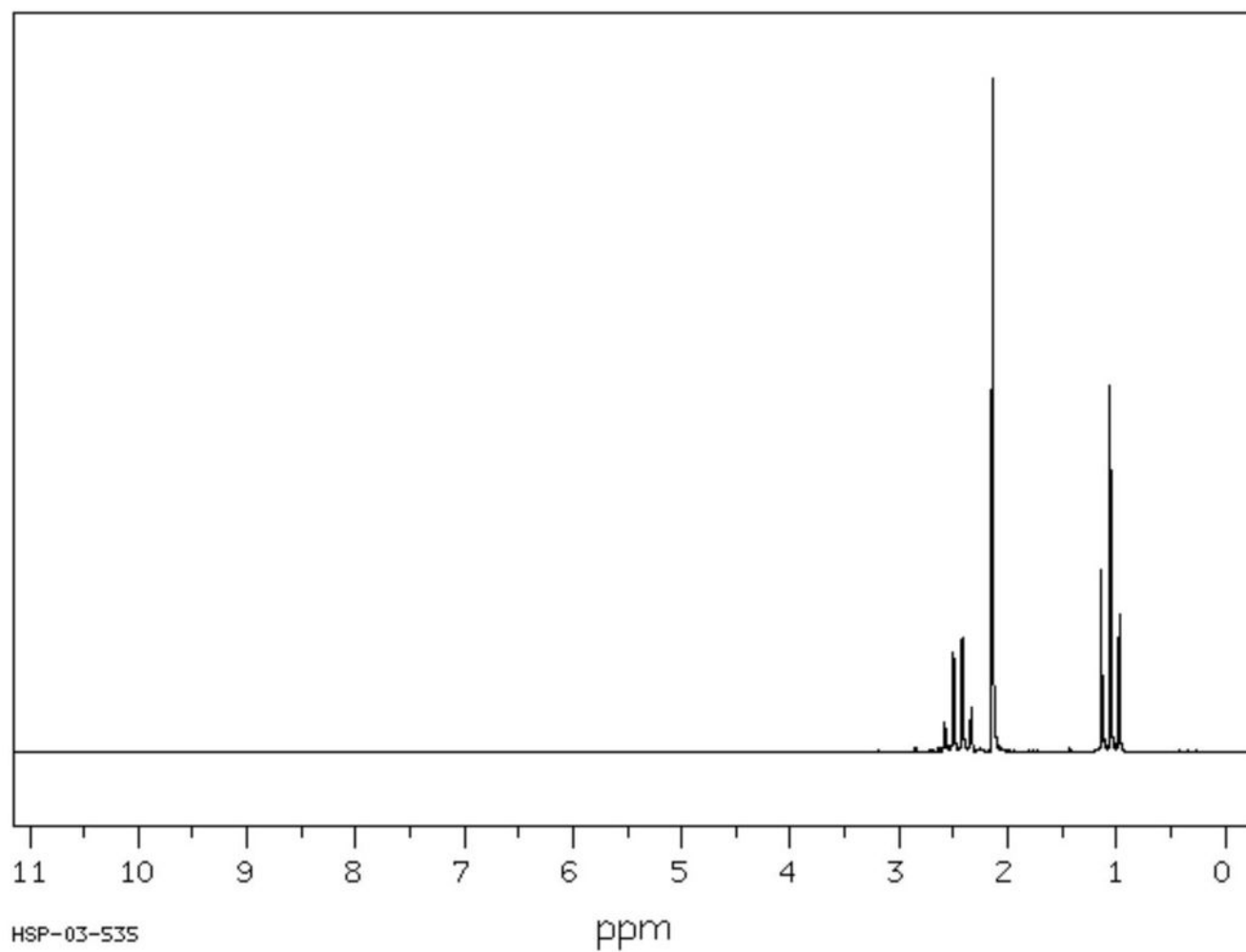
Alkuaineosuudet: hiili C 66,7%, vety H 11,1% ja happi O 22,2% (massaprosentteja).

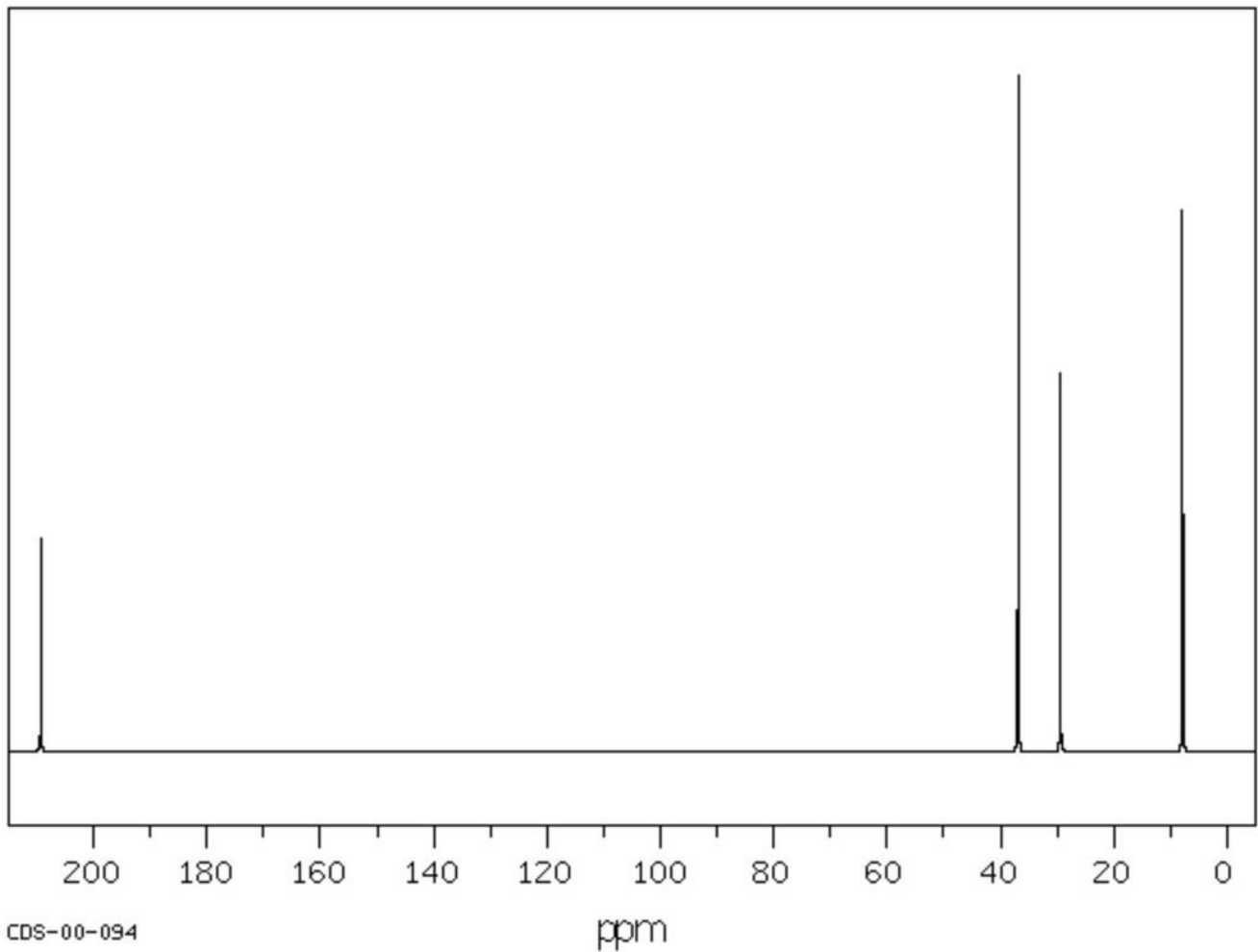
Massaspektri:



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 määritelty C_4H_8O . Molekyylin moolimassa on massaspektrin perusteella 72 g/mol.

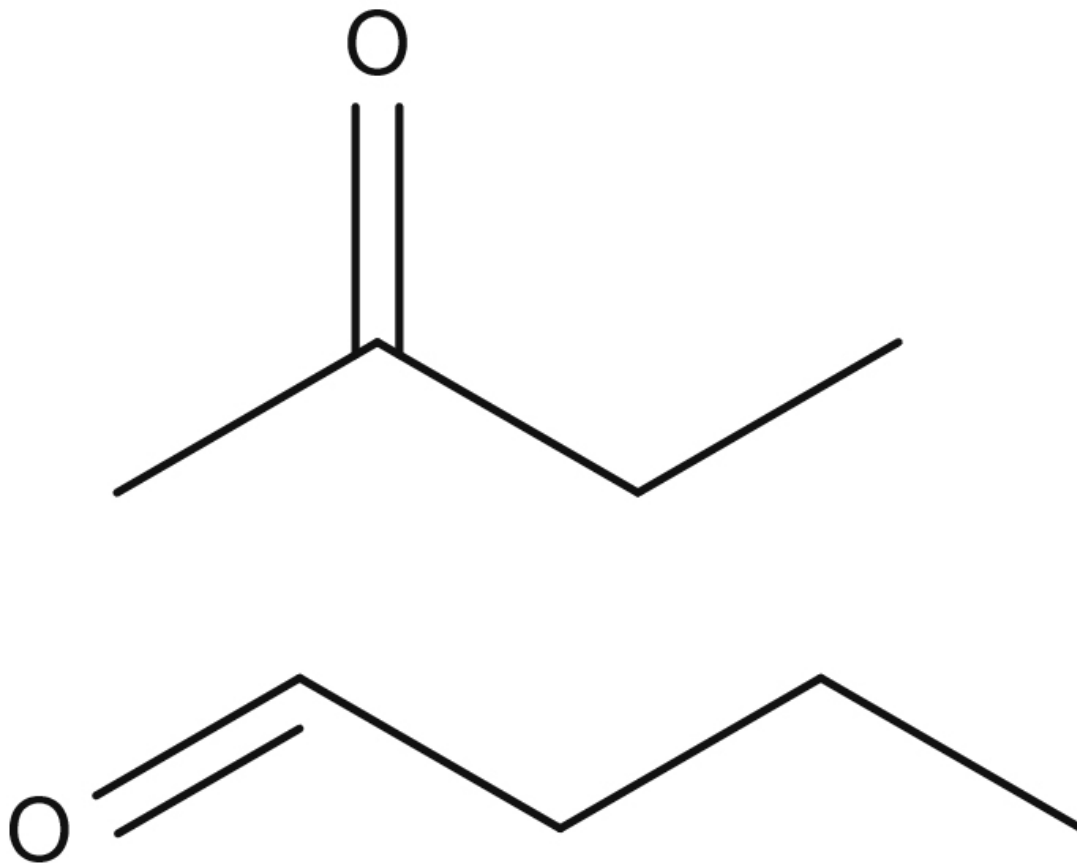
Empiirisen kaavan mukaisen molekyylin moolimassa on $4\text{kpl} \times 12,01 + 8\text{kpl} \times 1,008 + 1\text{kpl} \times 16,00 = 72$

Molekyylikaava on sama kuin empiirinen kaava. Molekyyli on C_4H_8O .

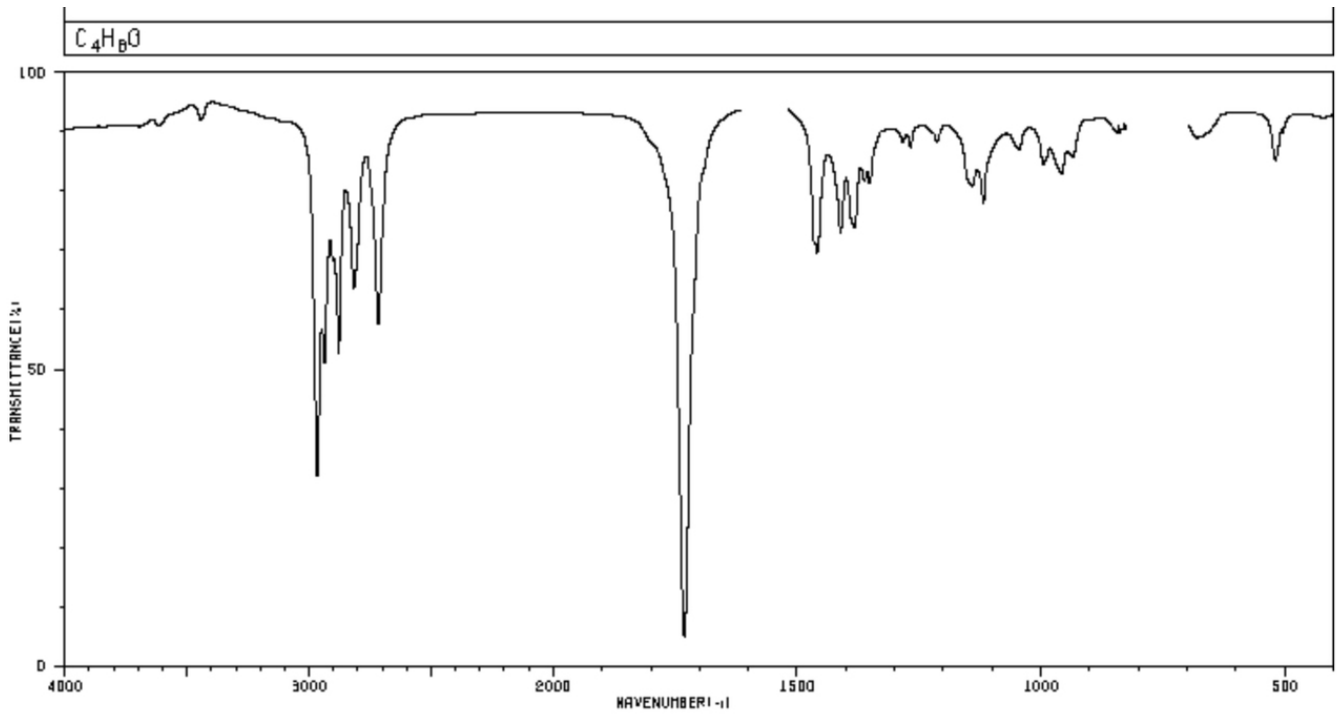
Rakennekaava

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

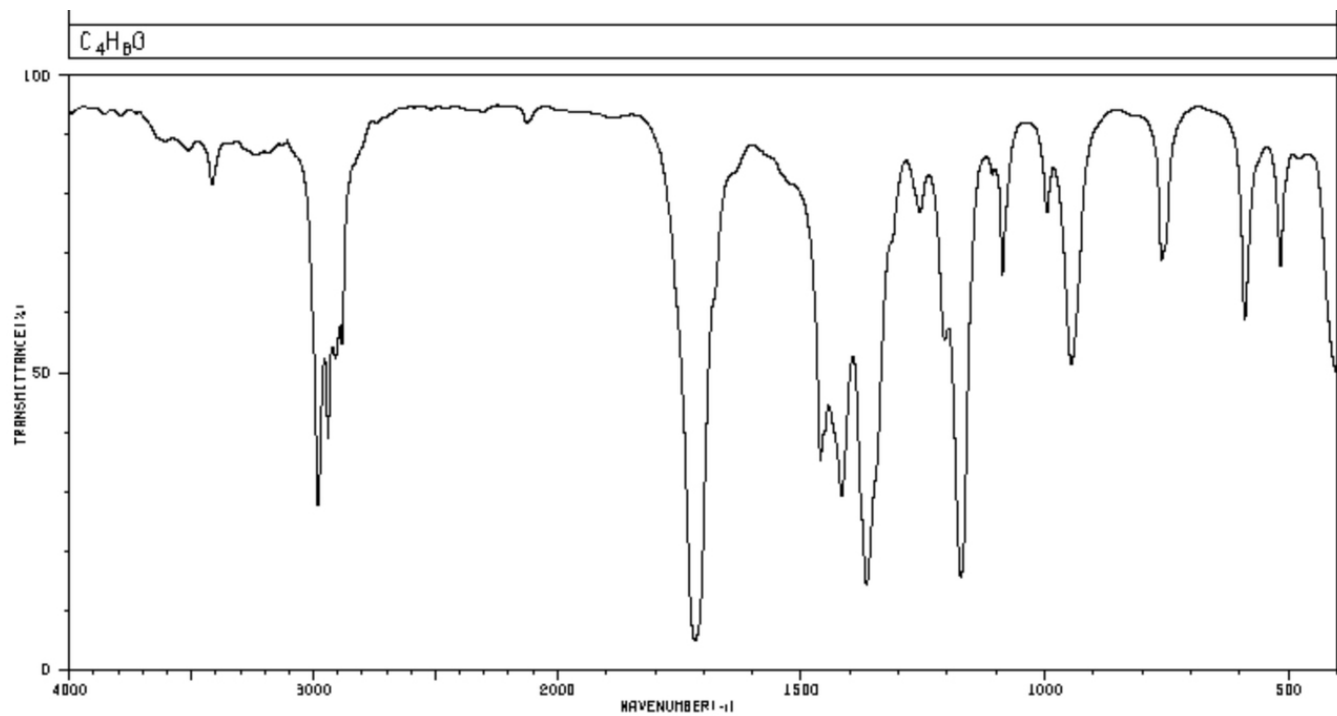
Tämän jälkeen jäljelle jää (kun piirretään molview mahdolliset rakennekaavat): butanaali ja butanoni.



Verrataan molempien molekyylin IR-spektriä 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** ($R-OH \rightarrow R-OCOCH_3$). Prosessi tuottaa sekä aspiiriinia ja etikkahappoa, joka on huomioitava **sivutuote** reaktiossa. Pientä määrää rikkihappoa (tai toisinaan fosforihappoa) käytetään katalyyttinä. Pohdi miksi?.

- [Aspiiriinin valmistamisen työohje.](#)

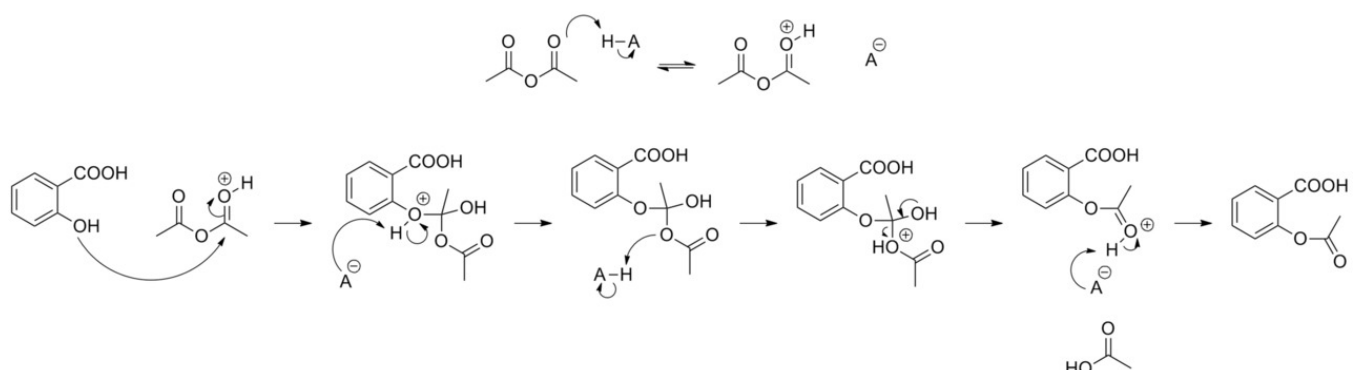
Kun aspiiriinia saadaan suurina pitoisuuksi, sillä on **taipumus hajota hydrolyysin** kautta runsaan veden läsnäollessa salisyyli- ja etikkahapoksi. **Lääkkeen vanheneminen** voi olla kytköksissä sen altistumiseen ilman kosteuden kanssa.

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

Kirjoita tämän hydrolyysireaktion reaktioyhtälö.

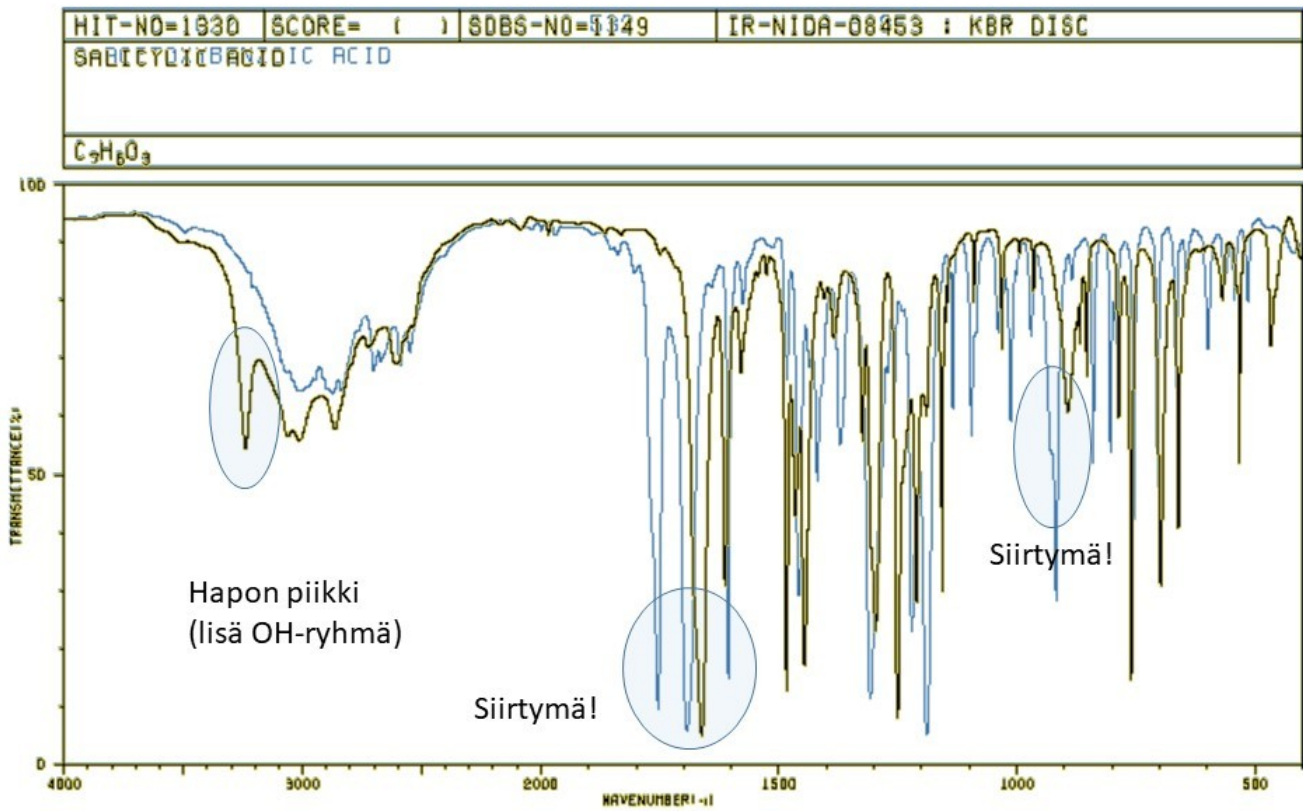
Lisätietoa

Kiinnostuneille kuvattuna synteesireaktion reaktiomekanismi:



Ratkaisu

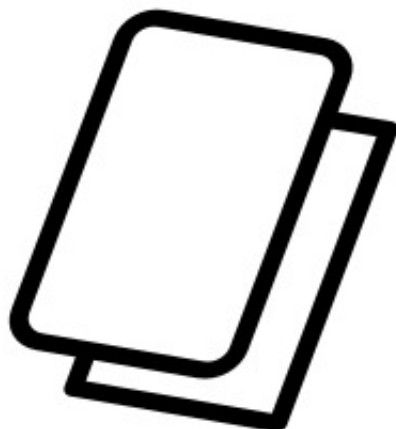
Salisyylihapon ja aspiriinin spektrivertailu



Spektrit on asetettu päällekkäin. Toinen läpinäkyvä.

Spektrivertailu (pptx)

Tekijä: Ari Myllyviita



Spektritehtävät - NMR-spektroskopia

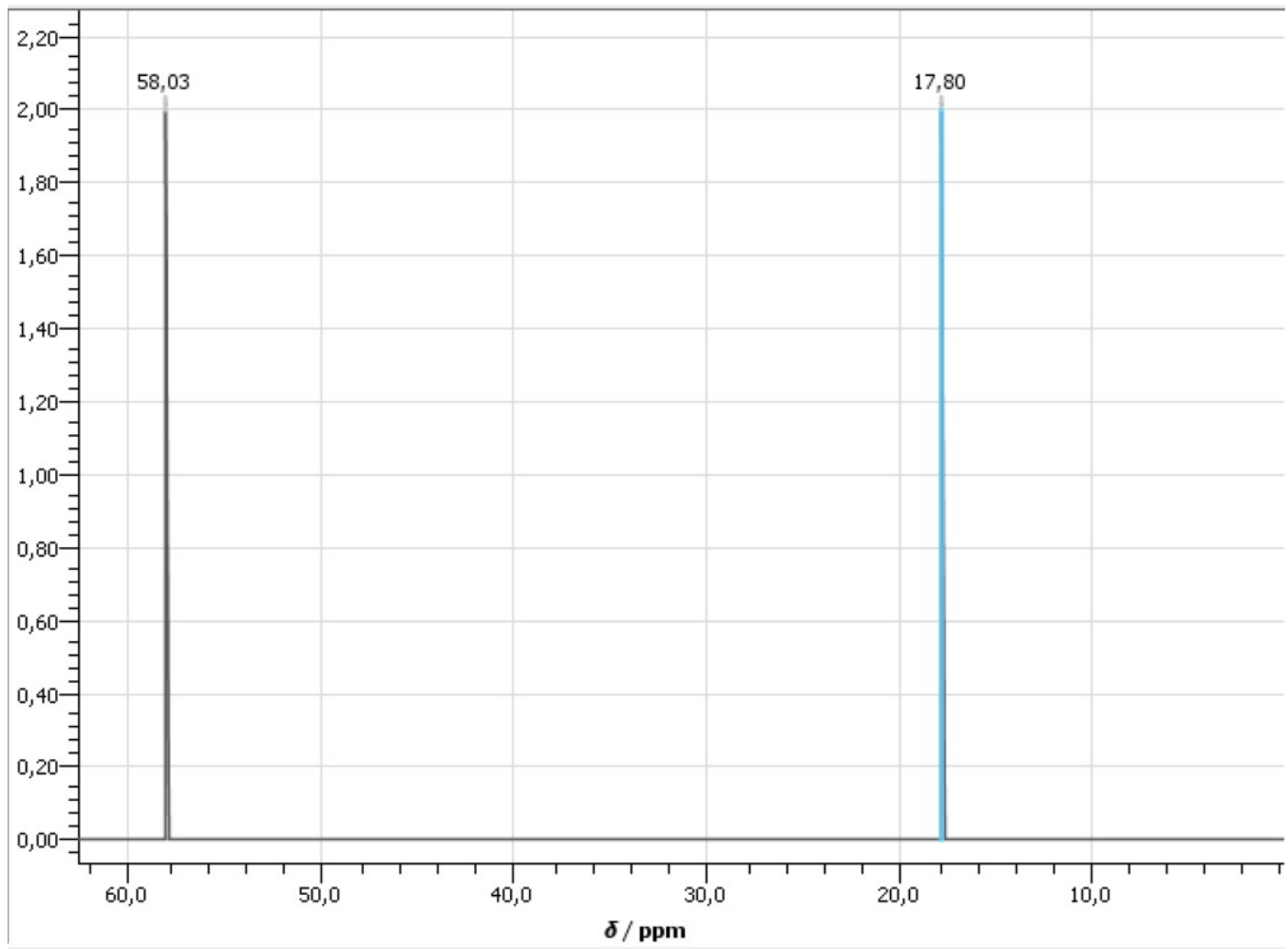
NMR:n spektroskopiasta

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

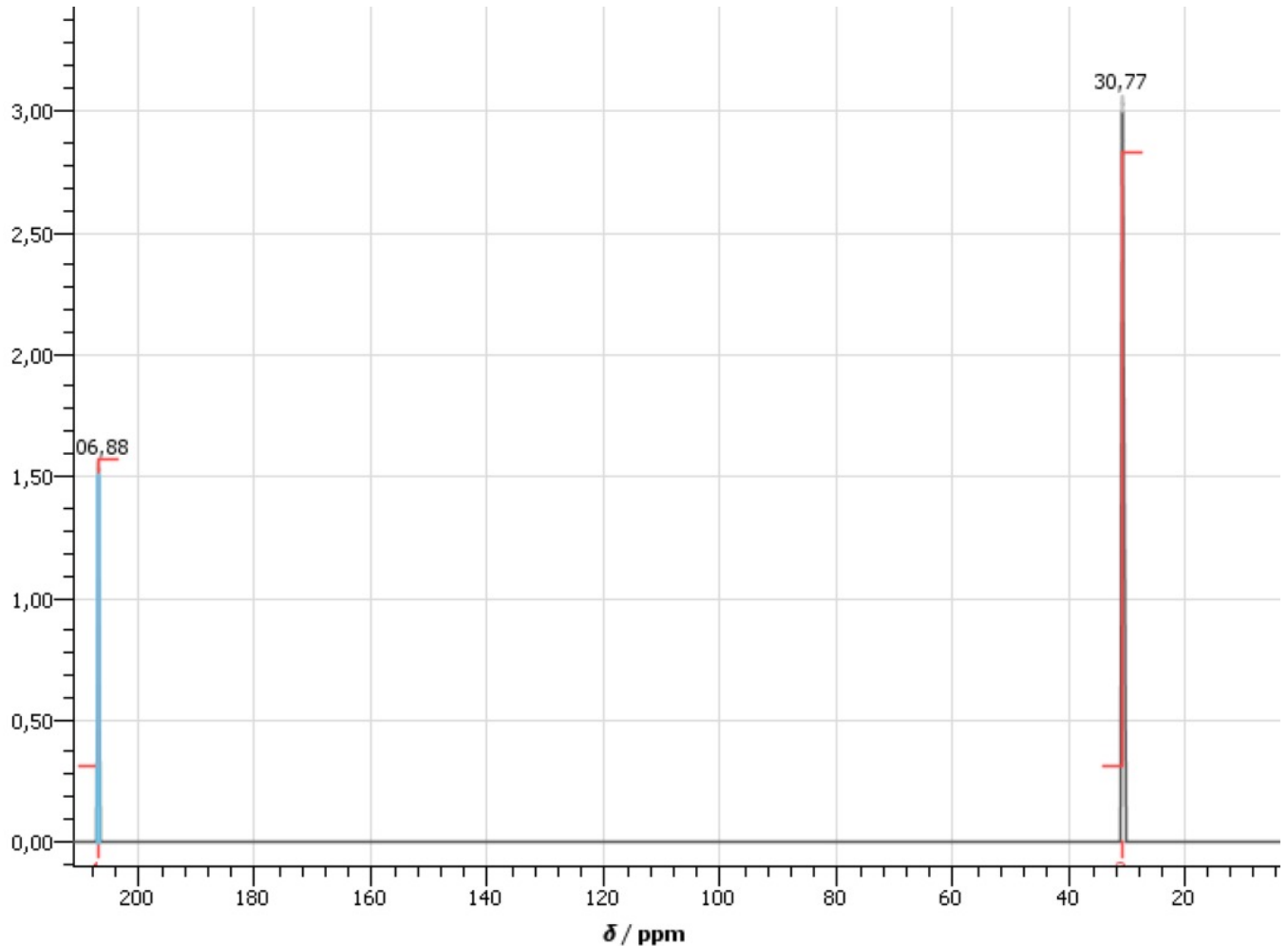
CNMR - eli hiili-NMR

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 karboksyyliyhmän happi (C=O-sidos), on vielä enemmän vasemmalla asteikolla. Kuvaan on lisätty integraali, joka kertoo hiilien määrän. CH₃-ryhmän hiiliä on siis kaksi kappaletta.

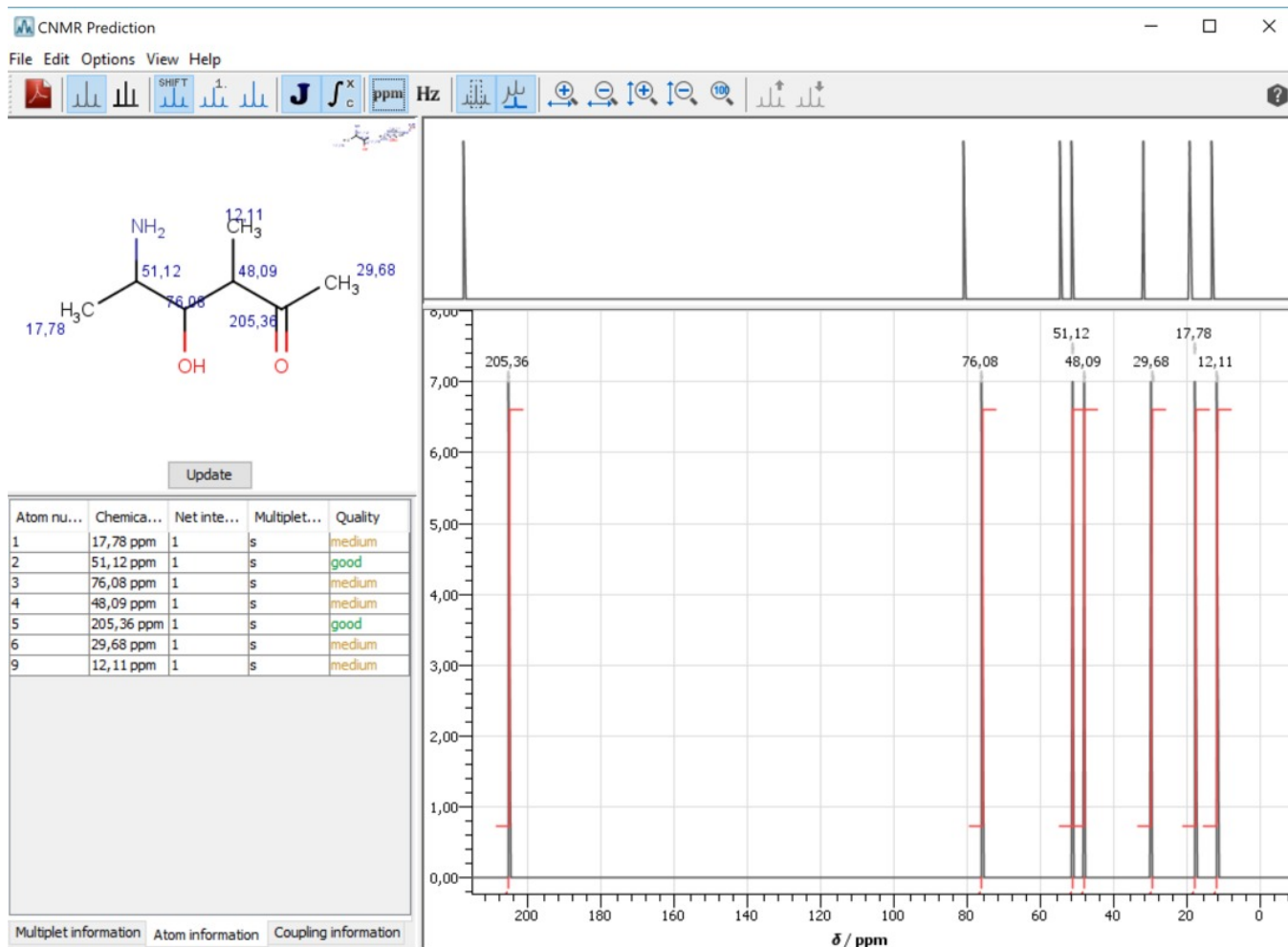


Tehtävä 1. Spektrikartan laadinta

NMR-spektrikartta

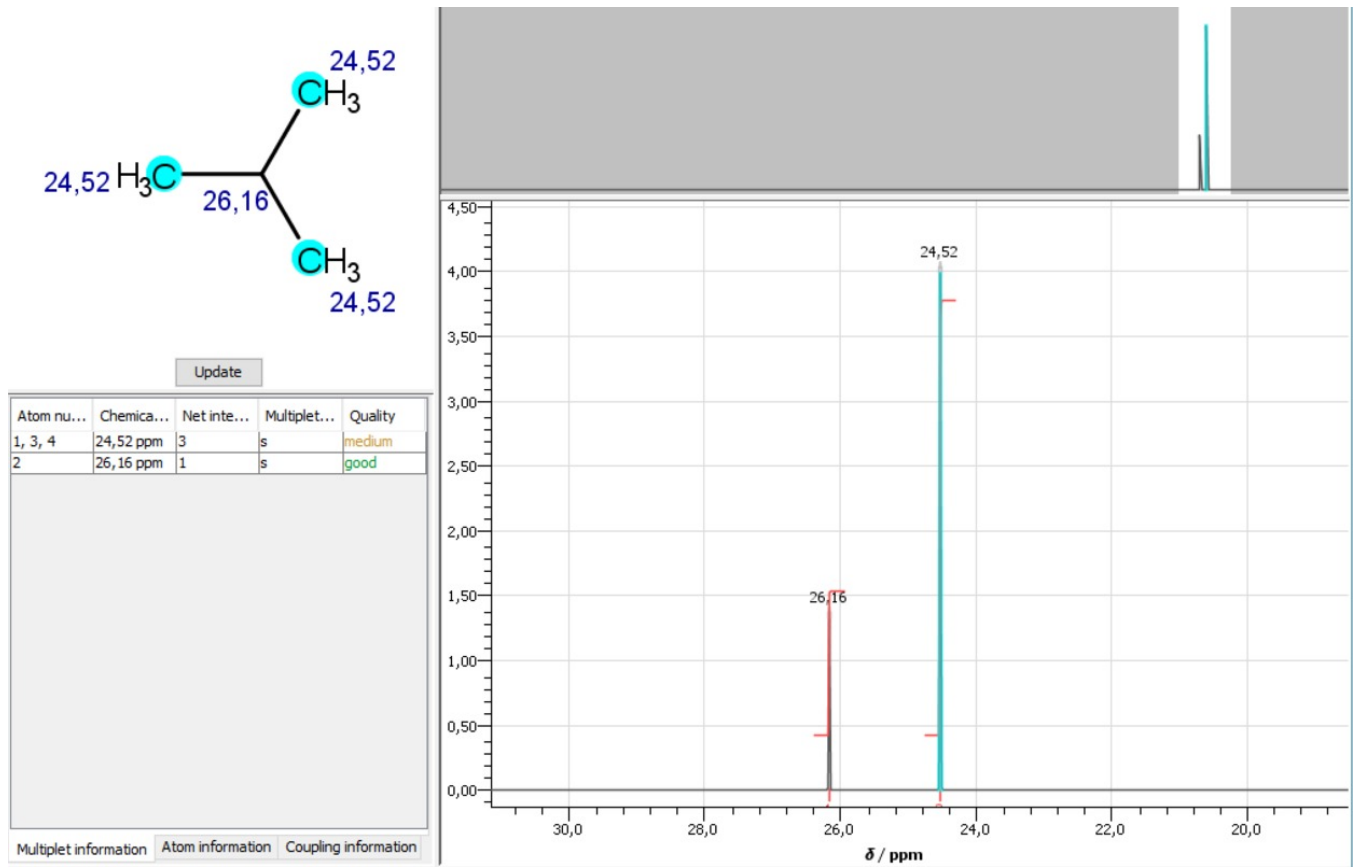
Tunnista erilaisille vedyille (hiilen naapuriatomista riippuvainen) tyypilliset spektriviivojen paikat asteikolla (ppm tai joku muu). Aineisto alla. **Laadi oma spektritulkintamalli** – graafinen esitys spektripohjasta, johon on piirretty tiettyjen kaltaisten vetyjen tyypilliset spektriikkien paikat.

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

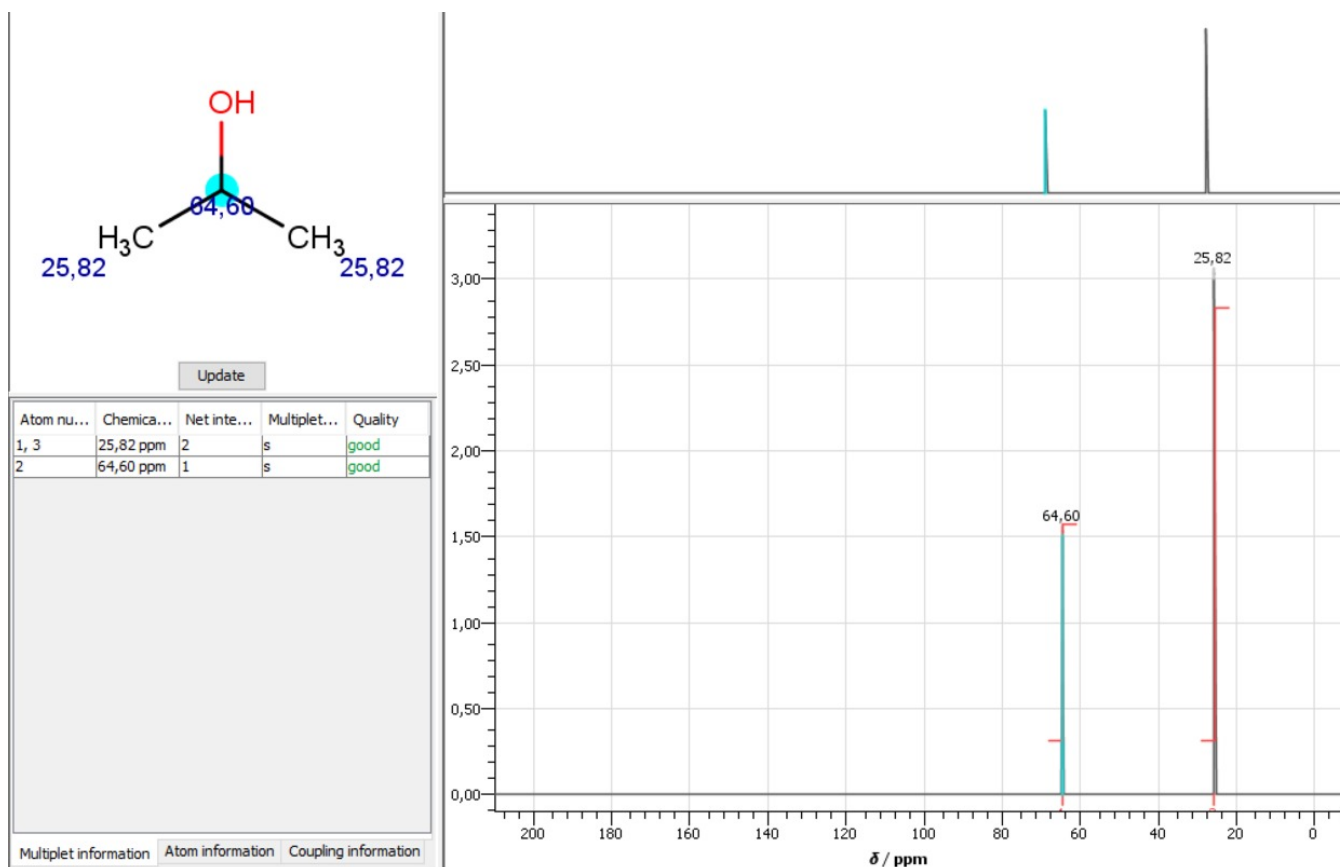
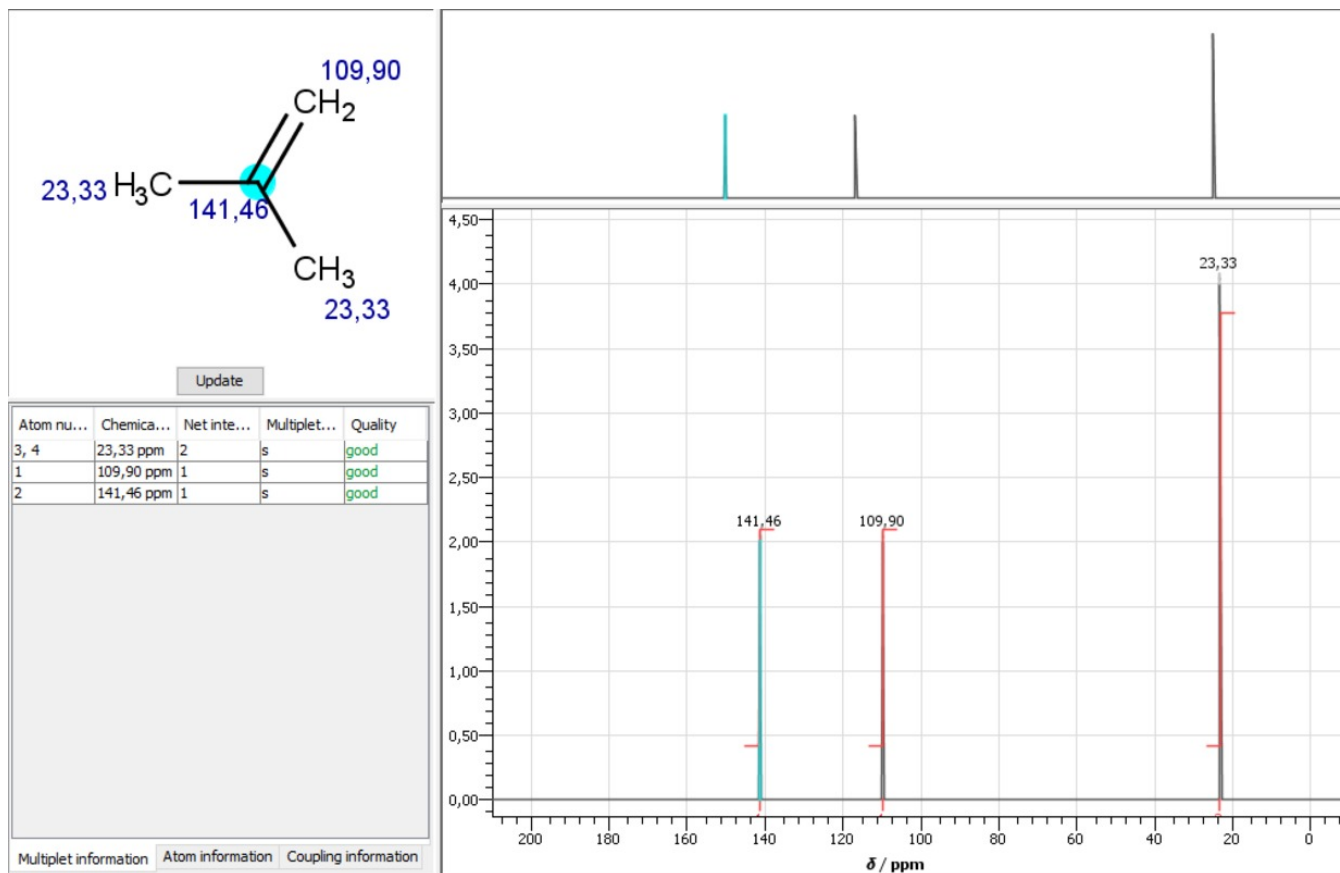


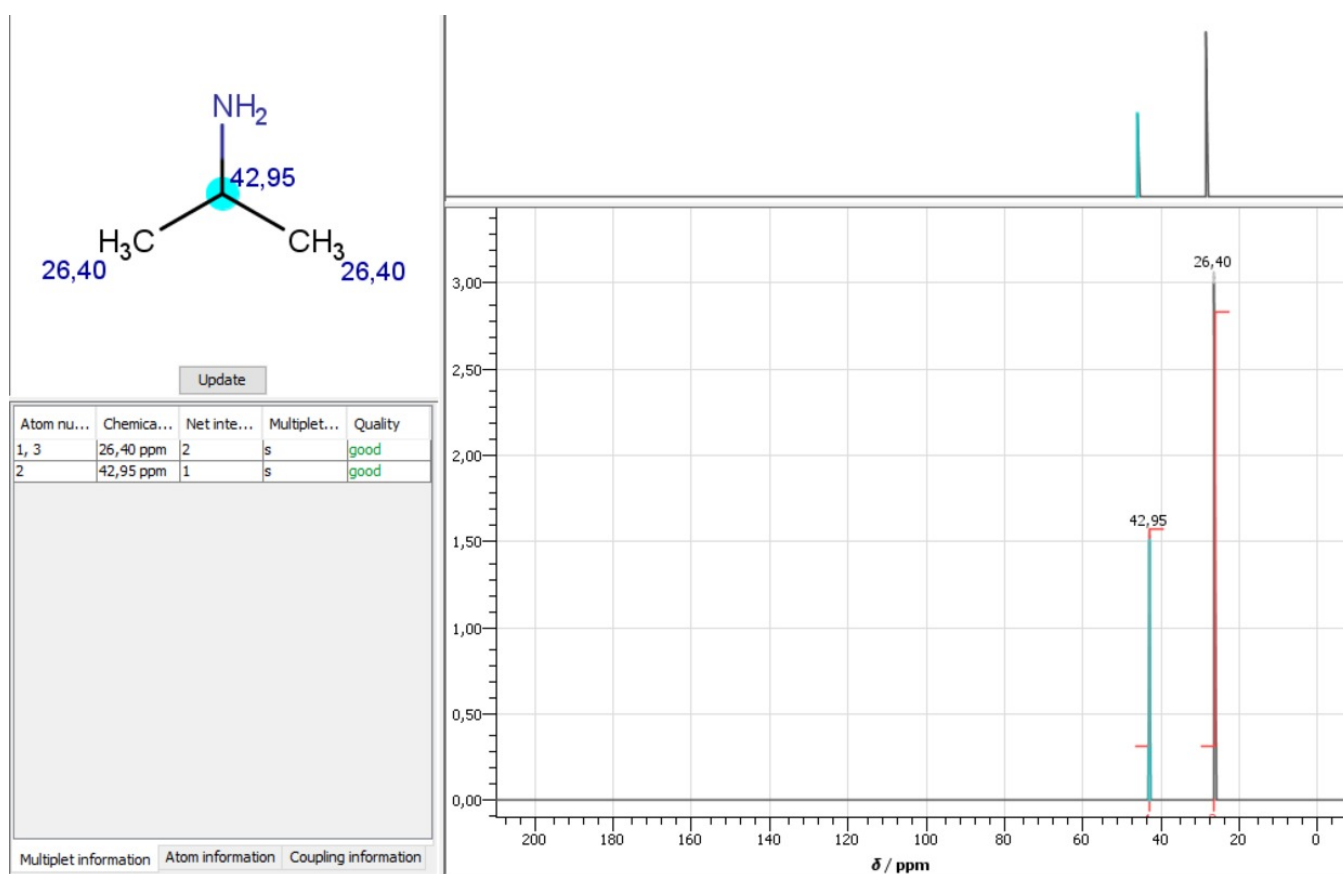
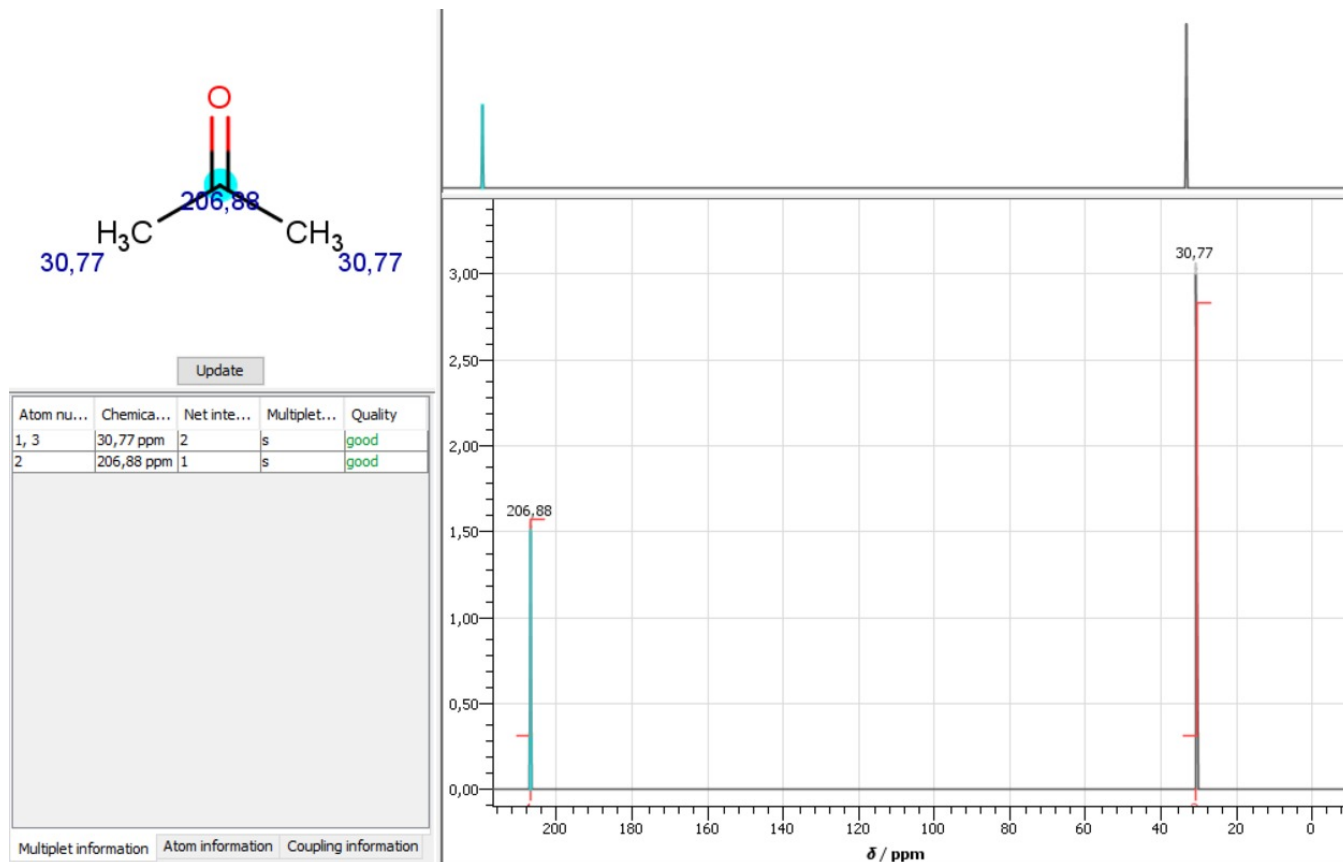
Erilaiset alkuaineet liittyneenä hiileen - vaikutus CNMR-spektriin sijaintiin

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 hiileen integraaliin verrattuna.

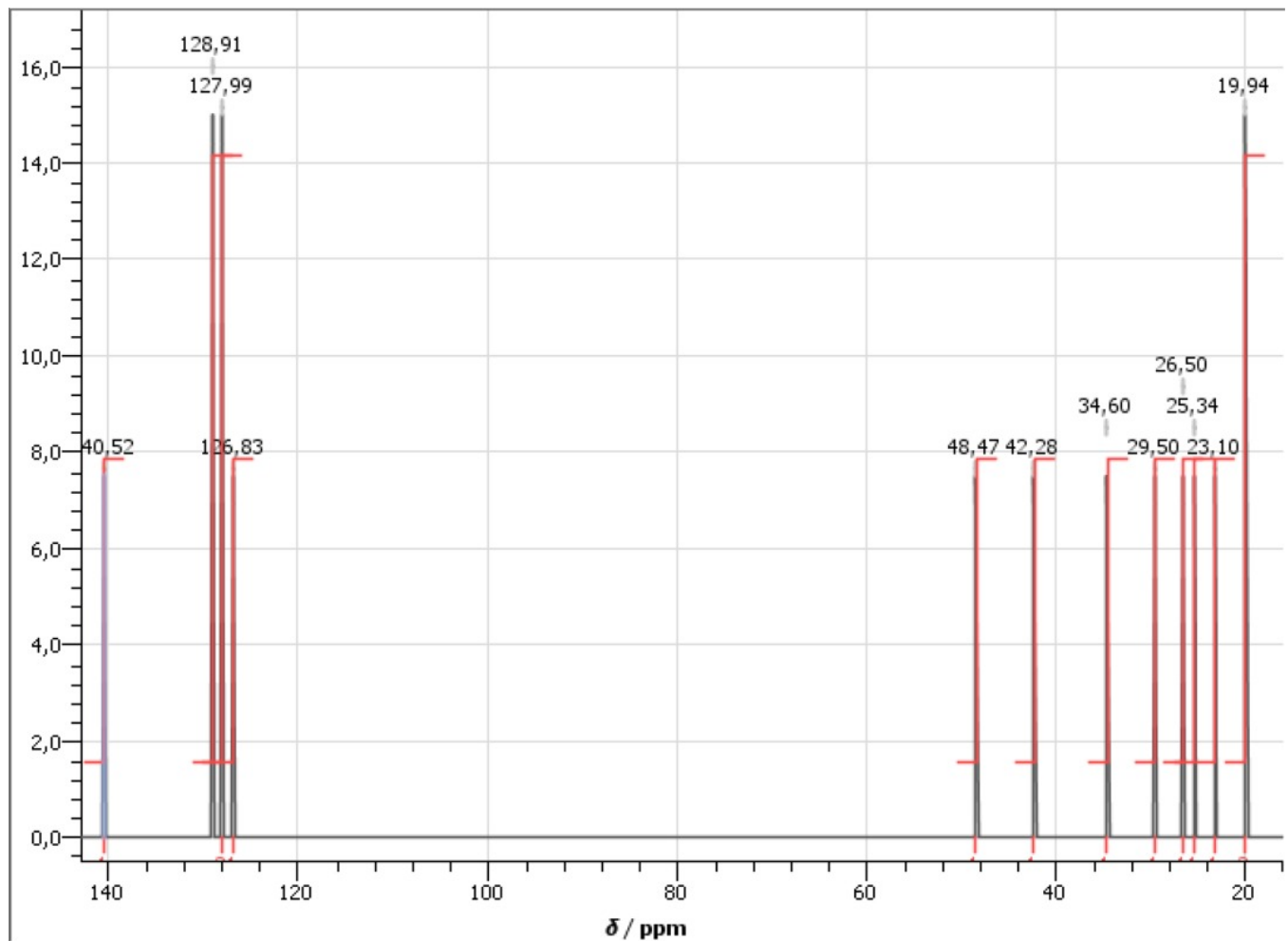




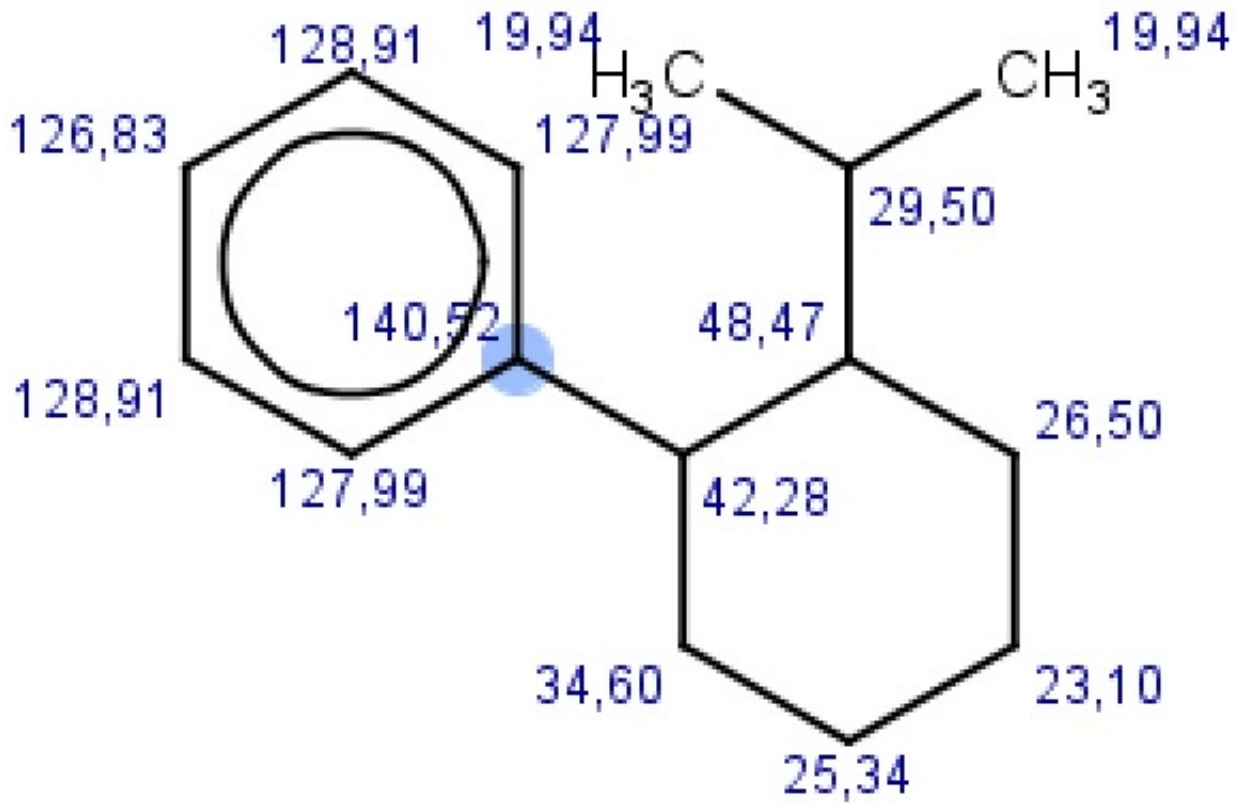
Tehtävä 2. Hiilien lukumäärän määrittäminen

Erilaisten hiilien ja integraalin avulla molekyylin hiilien määrittäminen

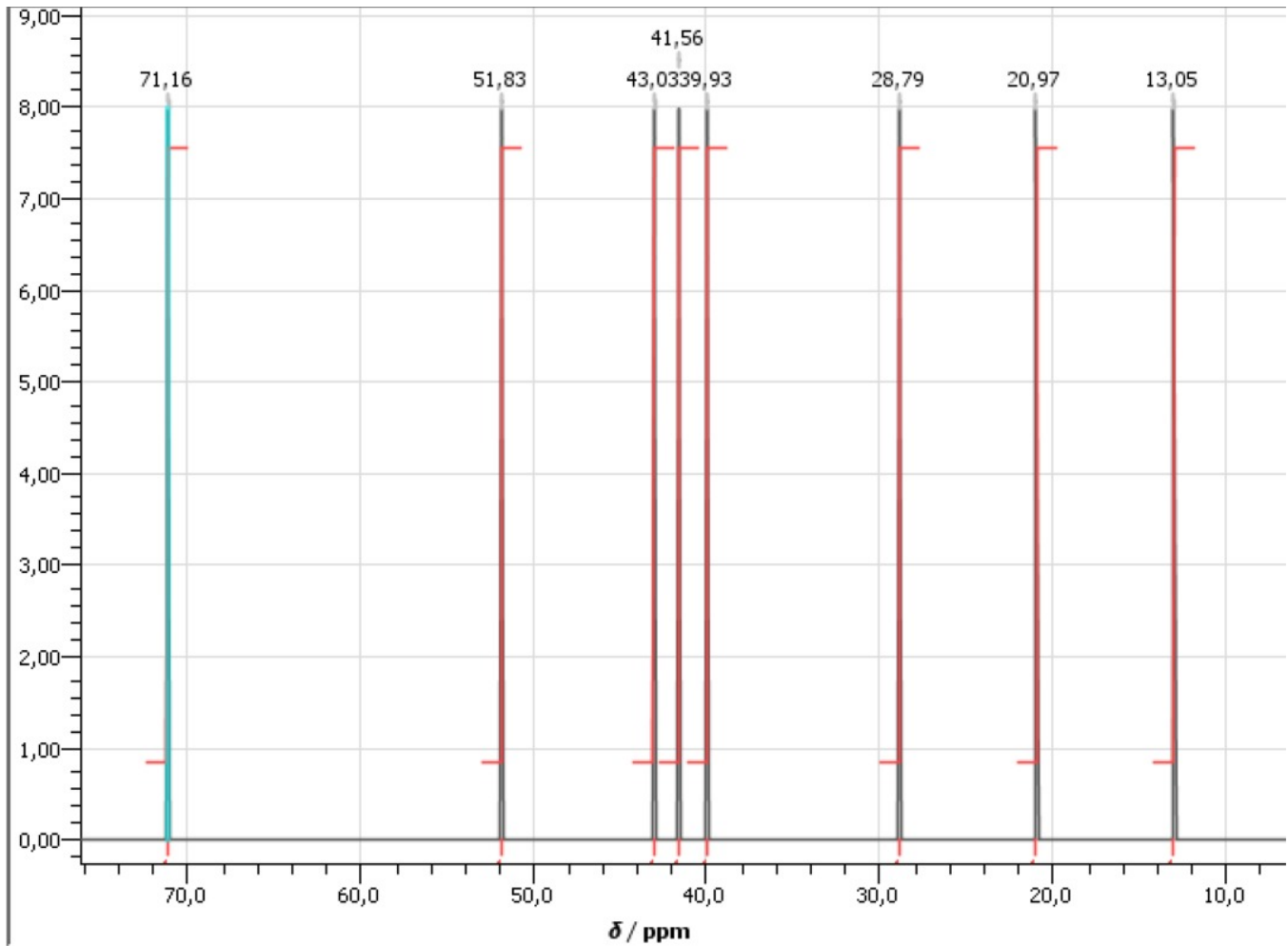
Viereisessä kuvassa on mallimolekyyli, jonka C-NMR-spektristä voi päätellä erilaiset hiiliatomit.



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.

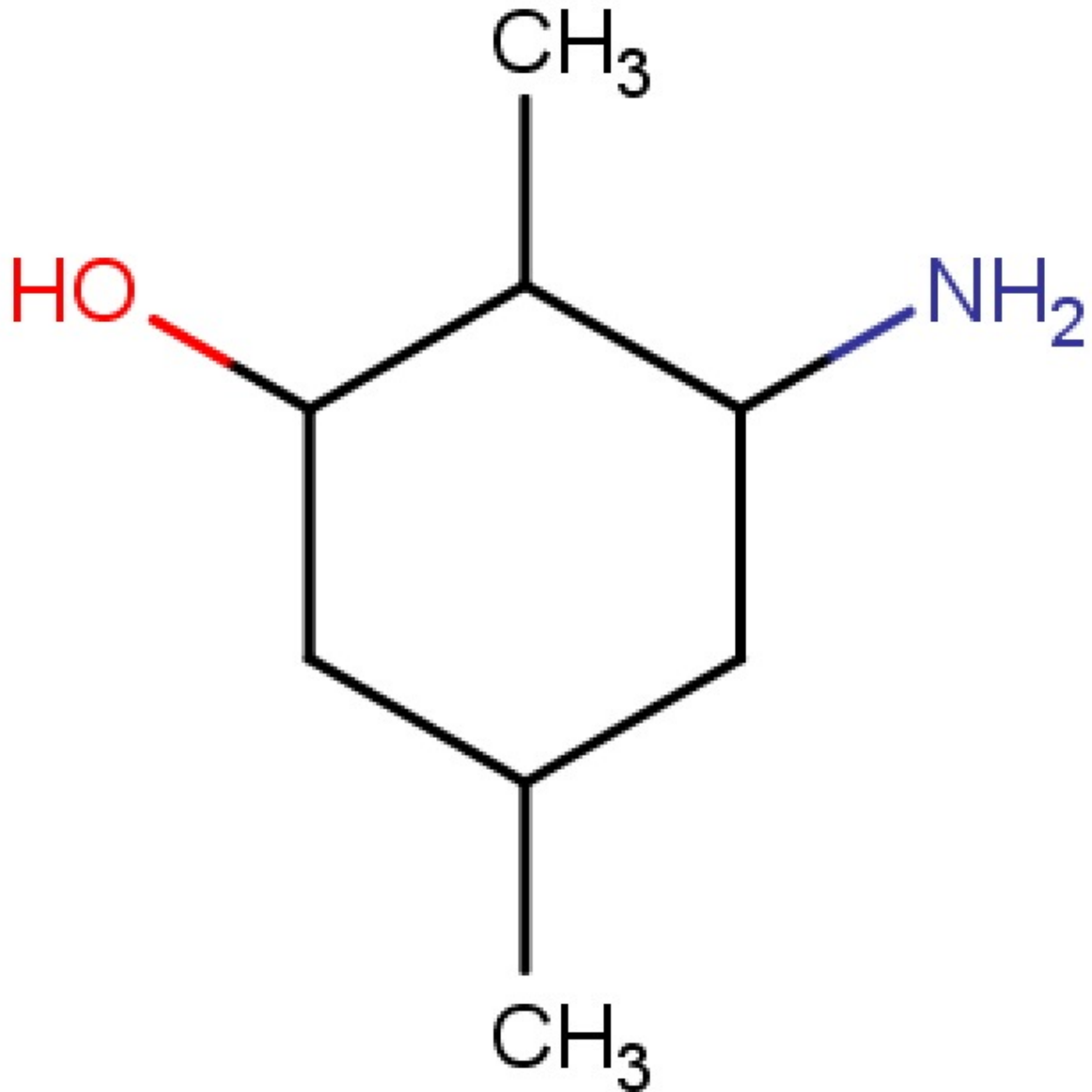
Tehtävä 2 osa 3

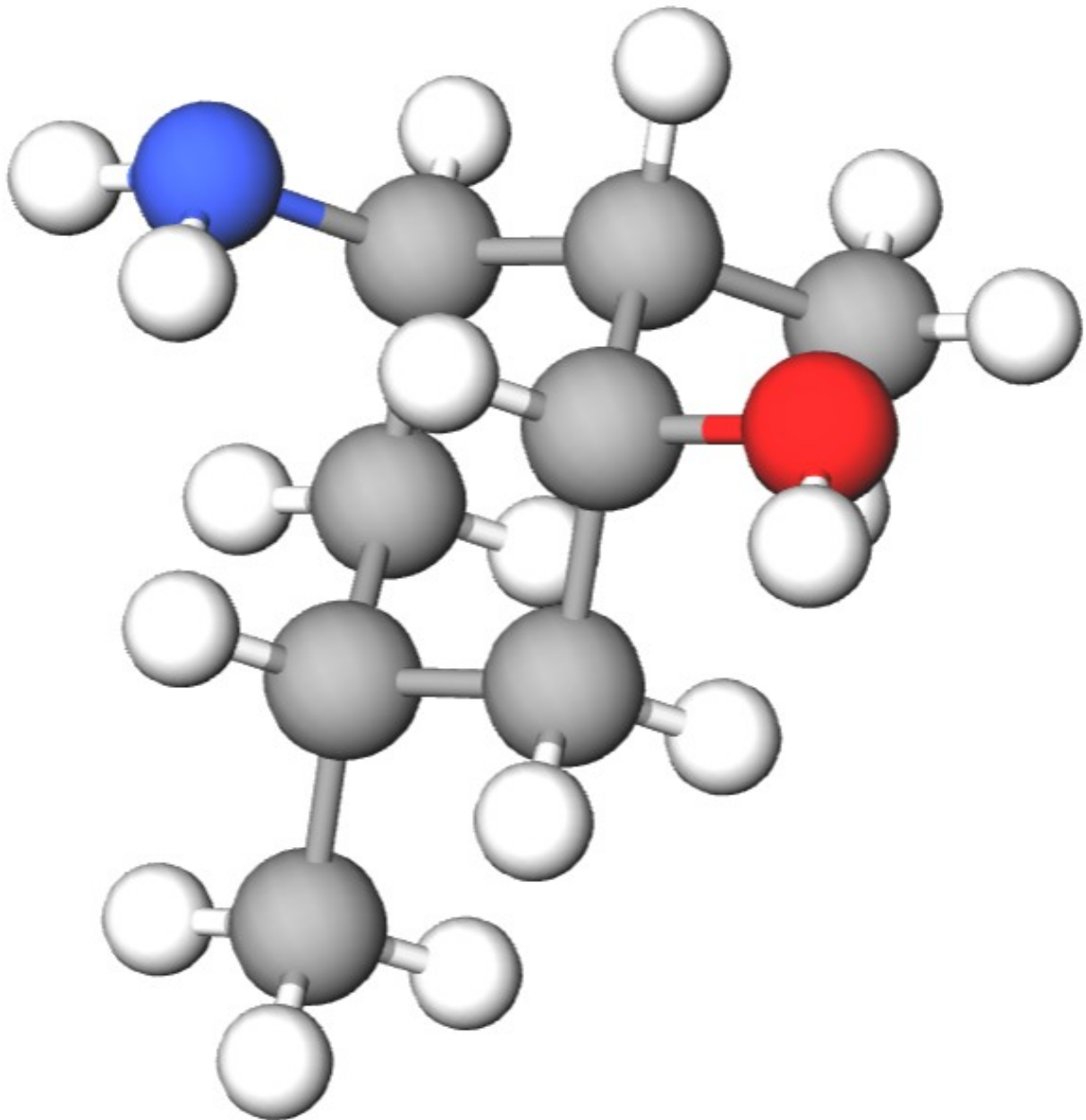
Molekyylin **rakennekaavan** määrittäminen tässä tapauksessa on hankalaa, jos ei ole olemassa lisätietoja, esim. isomeriaan liittyvää tietoa. Laboratorio-olosuhteissa todennäköisesti ajettaisiin spektrit ja tehtäisiin vertailut spektrikirjastoihin.

Hiili-NMR:n vinkkaama kaksi CH₃-ryhmää viittaisi siis kahteen erilliseen metyyliryhmään, jolloin hiilirungon (rengasrakenteen) muodostaa sykloheksaani. Molekyylissä on neljä asymmetristä hiiltä. Tämän jälkeen voisi koota mahdolliset isomeerit.

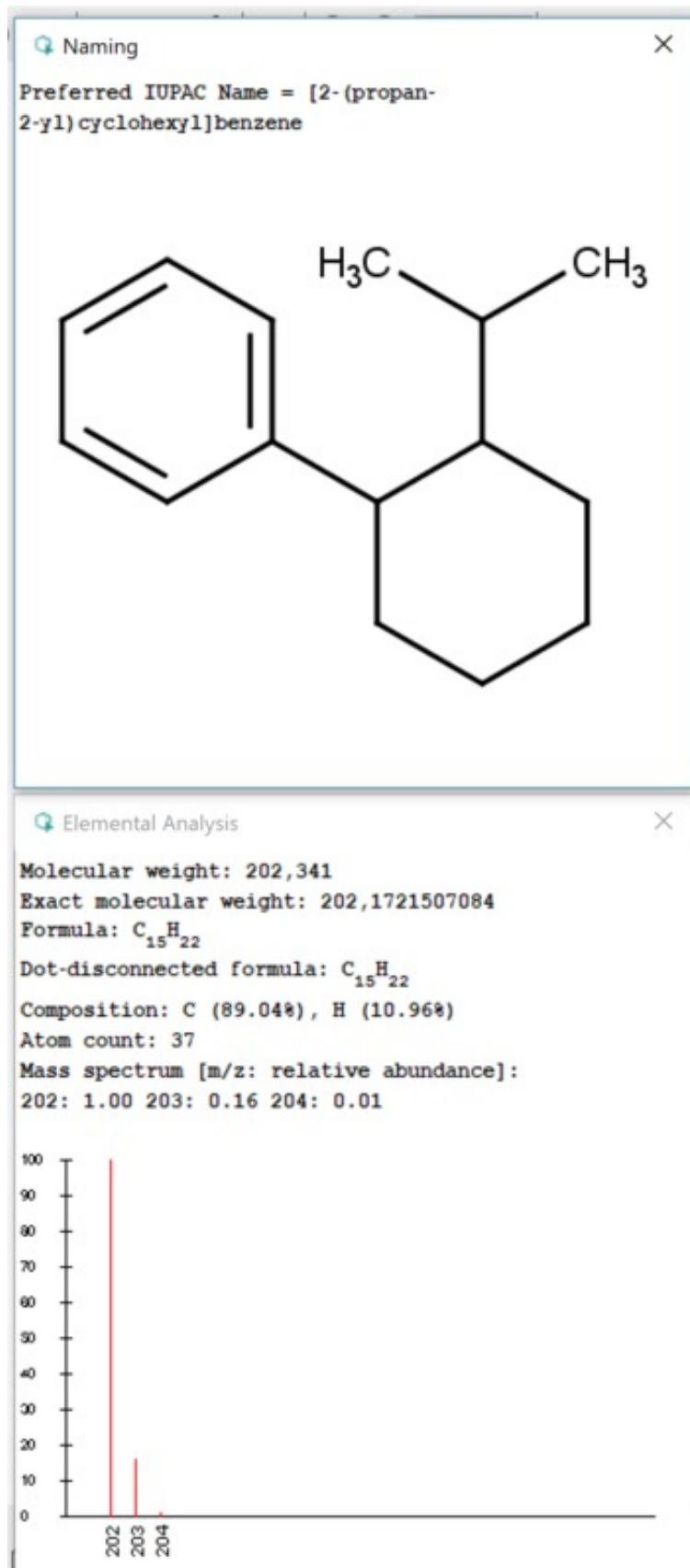
Seuraavissa kuvissa viivakaava ja 3D-mallinnus molekyylistä:

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



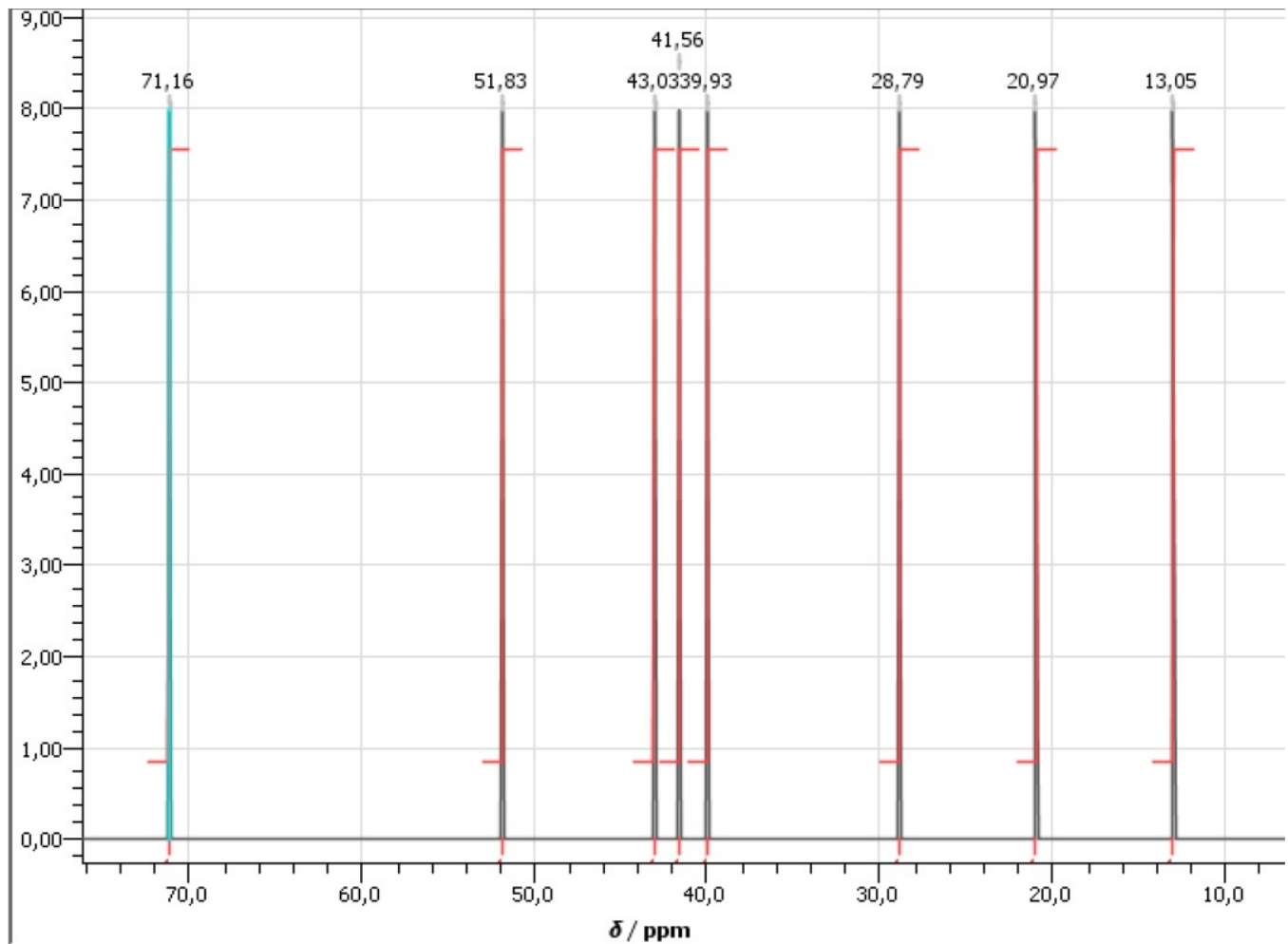


Esimerkkimolekyyli



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

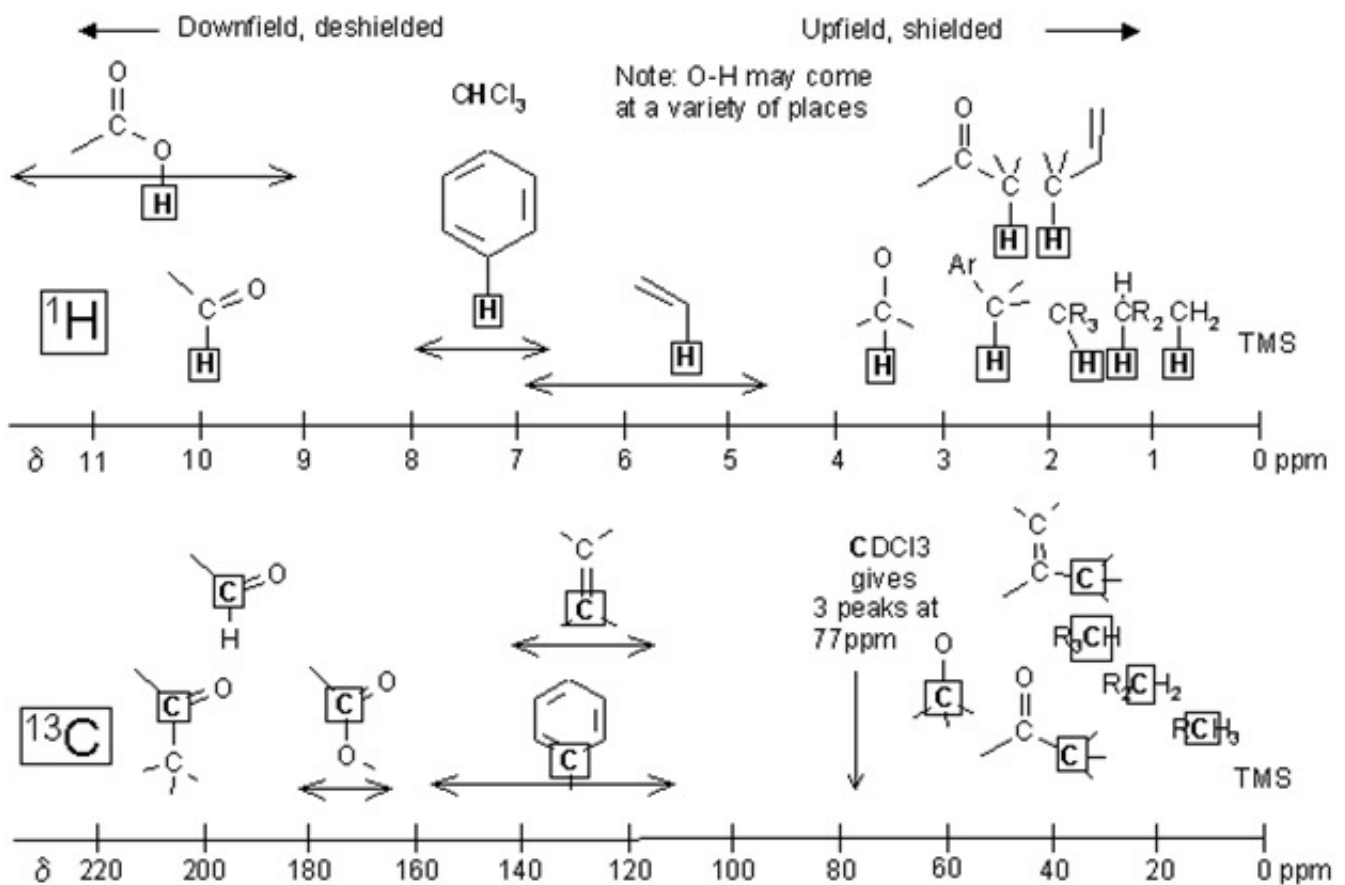
N 9,8% --> 0,70 mol --- 1 kpl

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

Eli C₈H₁₇NO

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

Fig. 3: CHEMICAL SHIFT SCALES

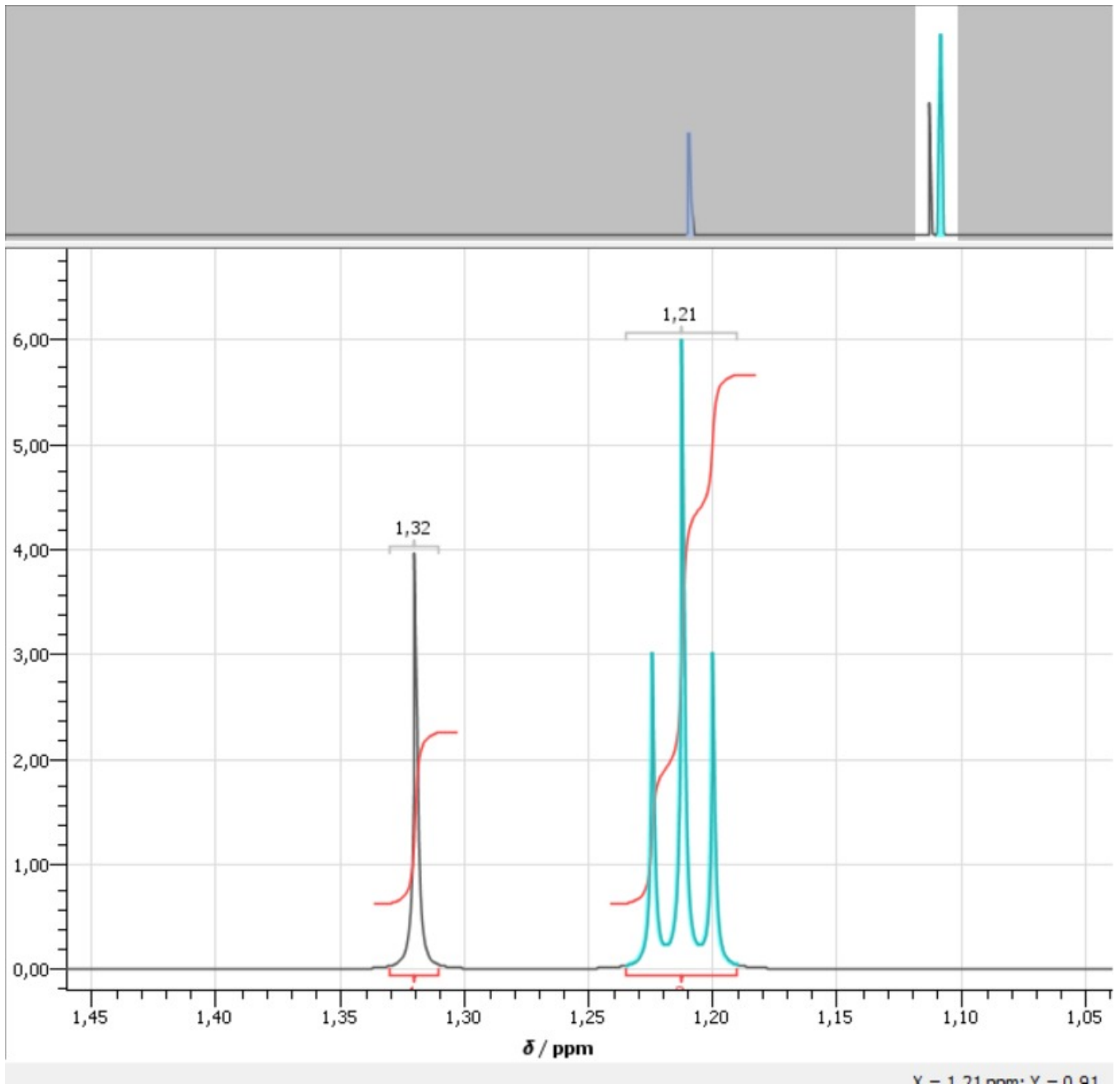


Hieman hankalampia - HNMR-tehtäviä

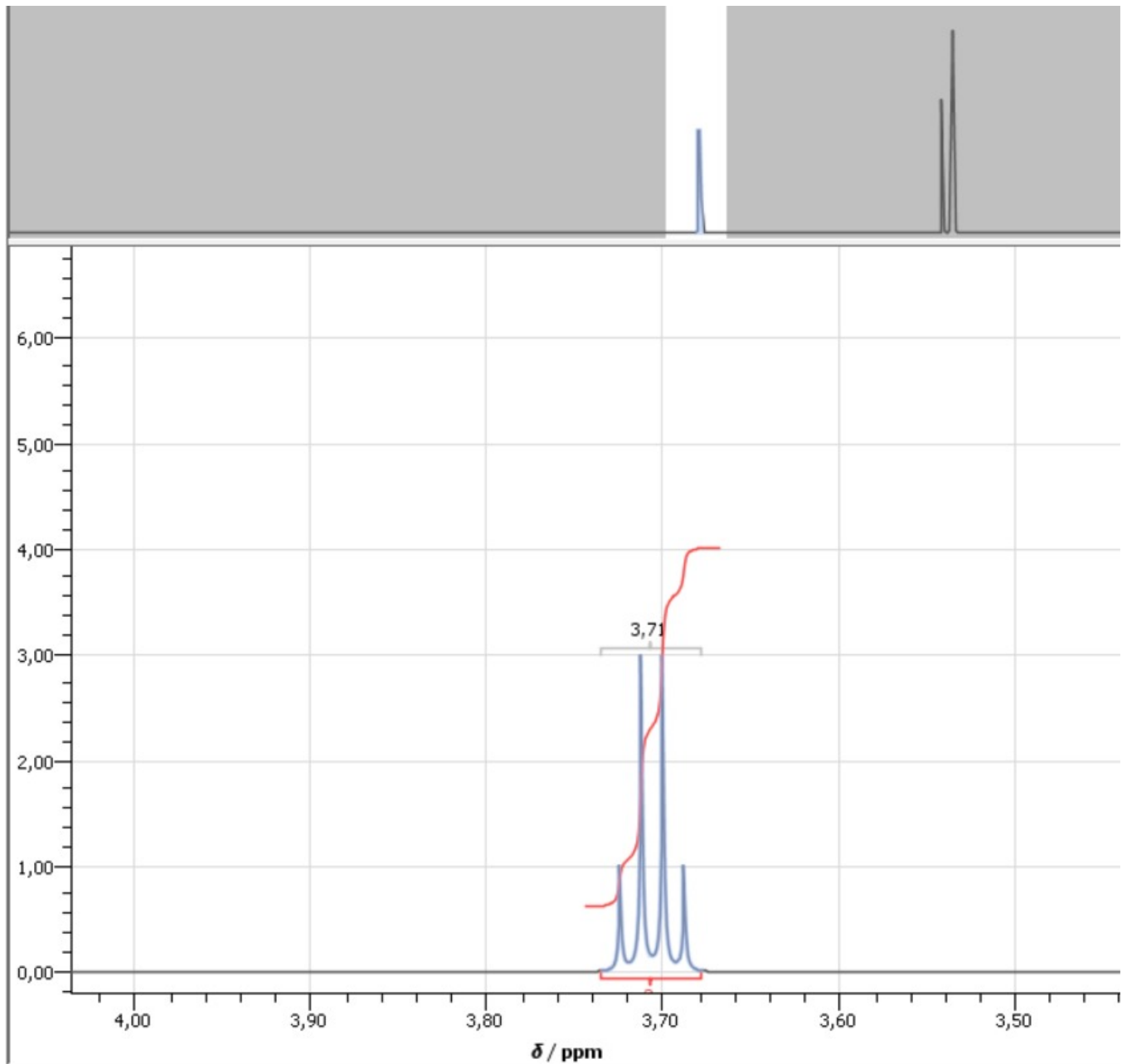
Vety-NMR eli HNMR

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 syntyminen syitä.

Spektri kertoo, että vetyjä on kolmenlaisia, kolme CH₃-ryhmässä, kaksi CH₂-ryhmässä ja yksi OH-ryhmässä.



Tässä yksittäinen piikki kuvaa OH-ryhmän vetyä. Tripletti (kolmen piikin ryhmä) kuvaa CH₃-ryhmää. Tripletti syntyy siitä, että naapurihiilessä on kaksi vetyä.



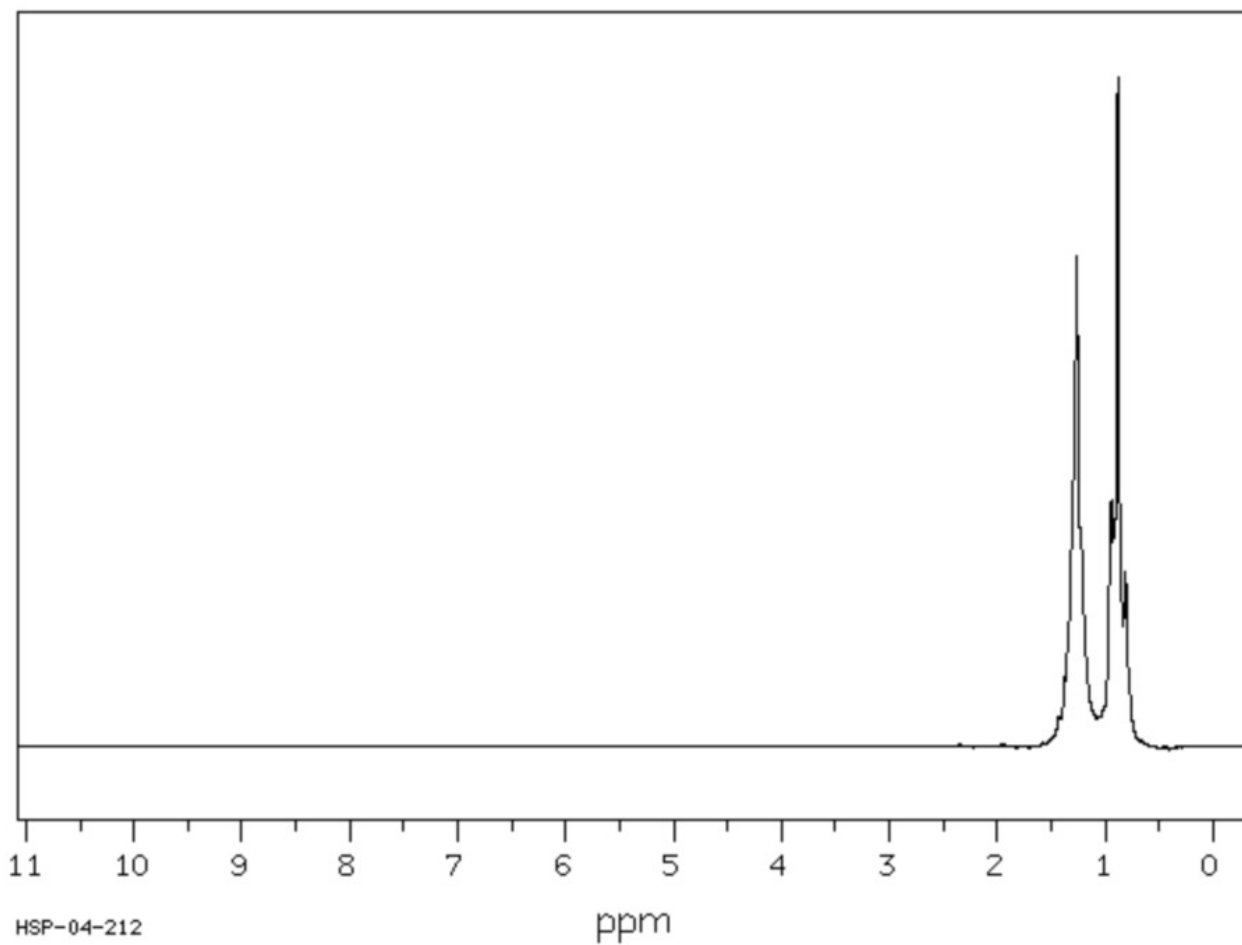
CH₂-ryhmän spektriikit ovat enemmän vasemmalla, koska naapurissa (samassa hiilessä) on OH-ryhmä. Kvartetti syntyy siitä, että naapurihielessä CH₃-ryhmässä on kolme vetyä.

Pentaani

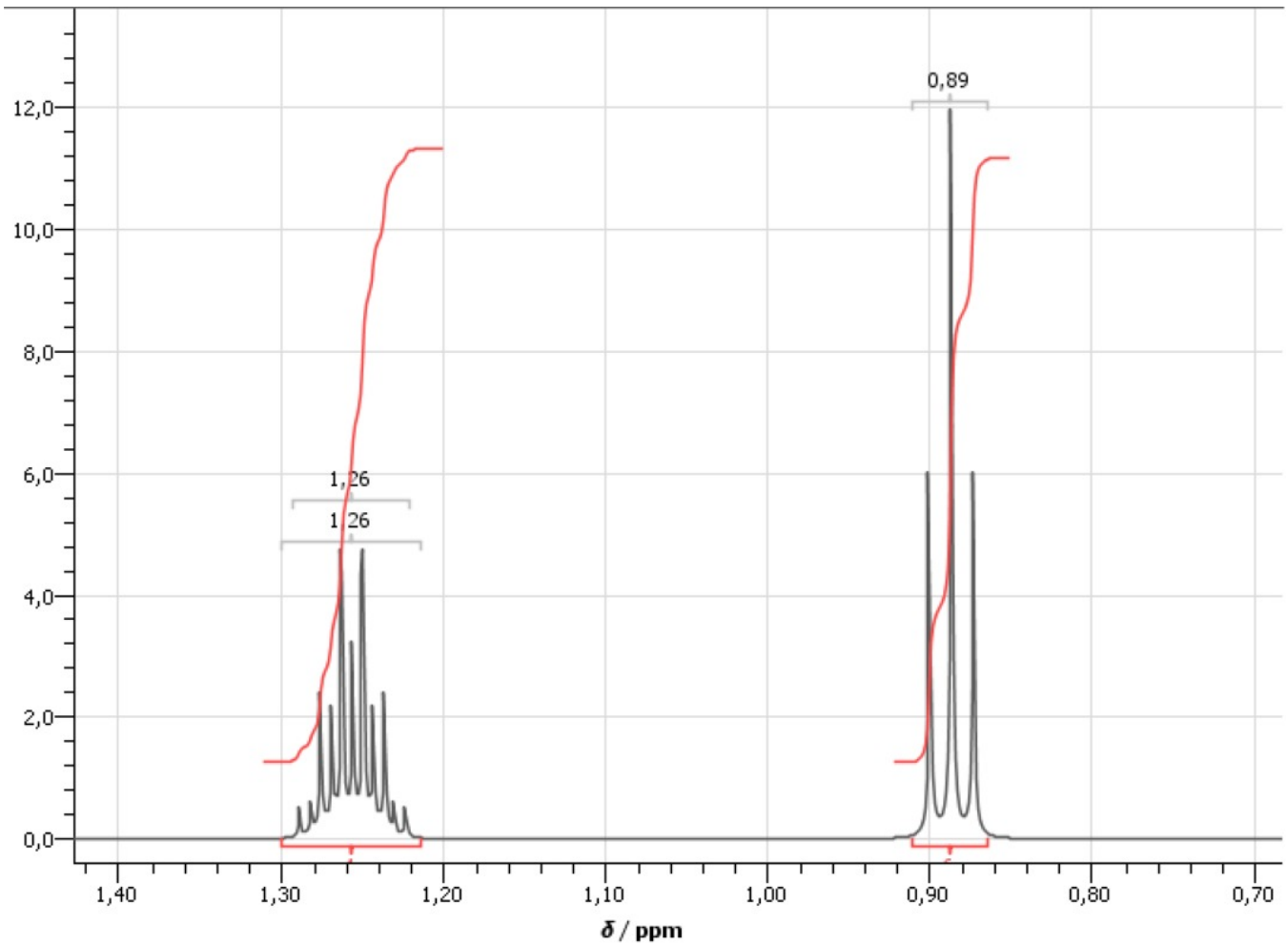
Pentaanin rakenteessa on kolmenlaisia vetyjä. CH₃-ryhmän vedyt (A), CH₂-ryhmän vedyt (kiinni CH₃-ryhmän hiilessä) ja keskimäisen CH₂-ryhmän vedyt.

Ensin SDBS-tietokannan antama spektri:

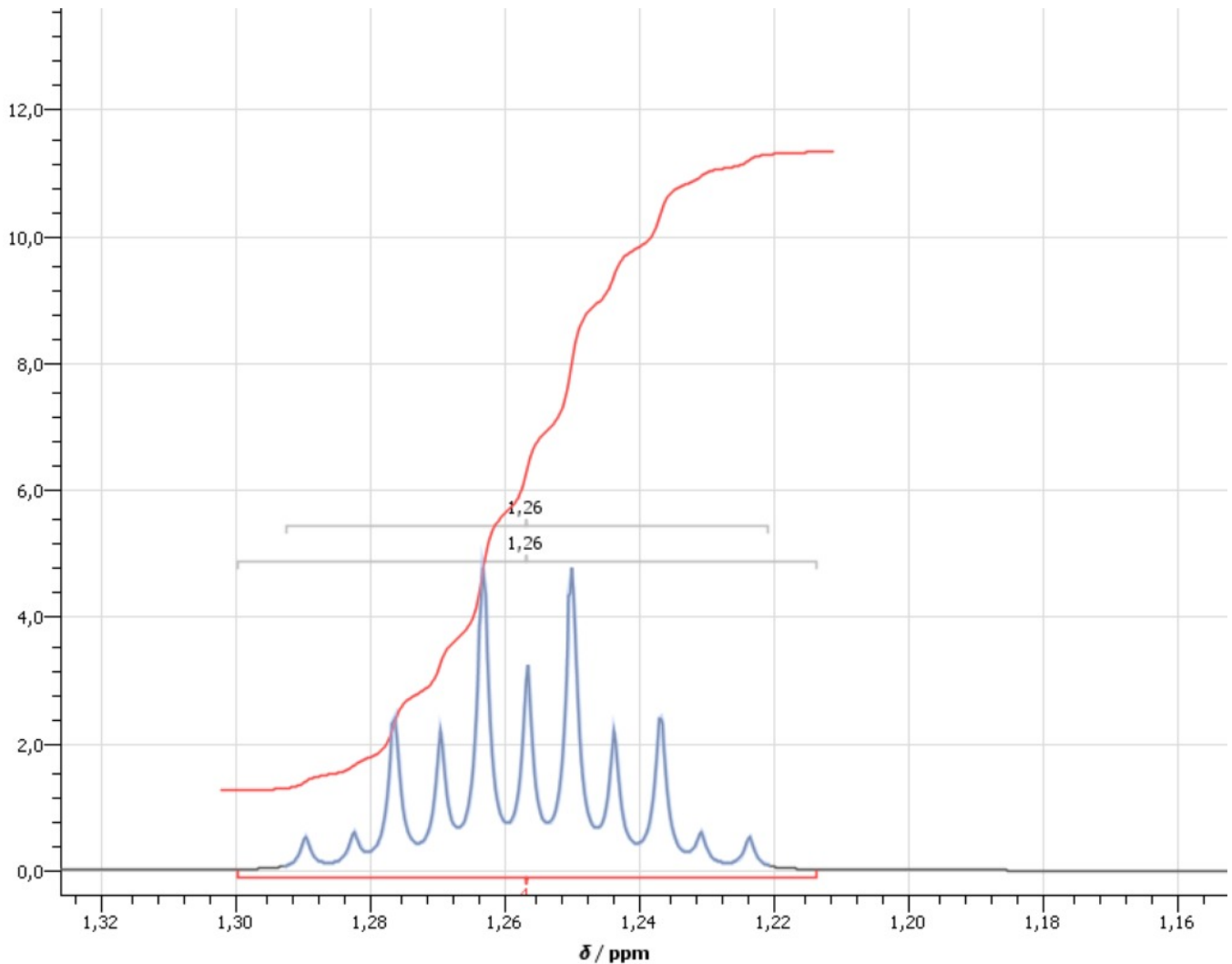
C_5H_{12}
pentane



Toiseksi MarvinSketch-ohjelmassa laadittu spektri:



Tässä jälkimmäisessä spektrissä on tarkennettu piikkiryhmiä. Kuten niistä huomaa, ne ovat jakautuneet. ppm 0,89-piikkiryhmä koostuu CH₃-ryhmän vedyistä. CH₃-ryhmän naapurihiilessä on kaksi vetyä, mikä jakaa piikin kauniiseen triplettiin. Ppm 1,26-piikkiryhmässä on (valitettavasti) kaksi CH₂-tyypin vetyä päällekkäin. CH₃-ryhmän viereisen CH₂-ryhmän vetyjen piikkiryhmän ovat kvartetin triplettejä (vieressä sekä 3 vedyn että 2 vedyn omaava hiili). Sen CH₂-ryhmän, jonka vieressä on kaksi CH₂-ryhmää, piikkiryhmän täytyy olla tripletin tripletti. Seuraavana hieman tarkennettu em. ppm 1,26-piikkiryhmää:

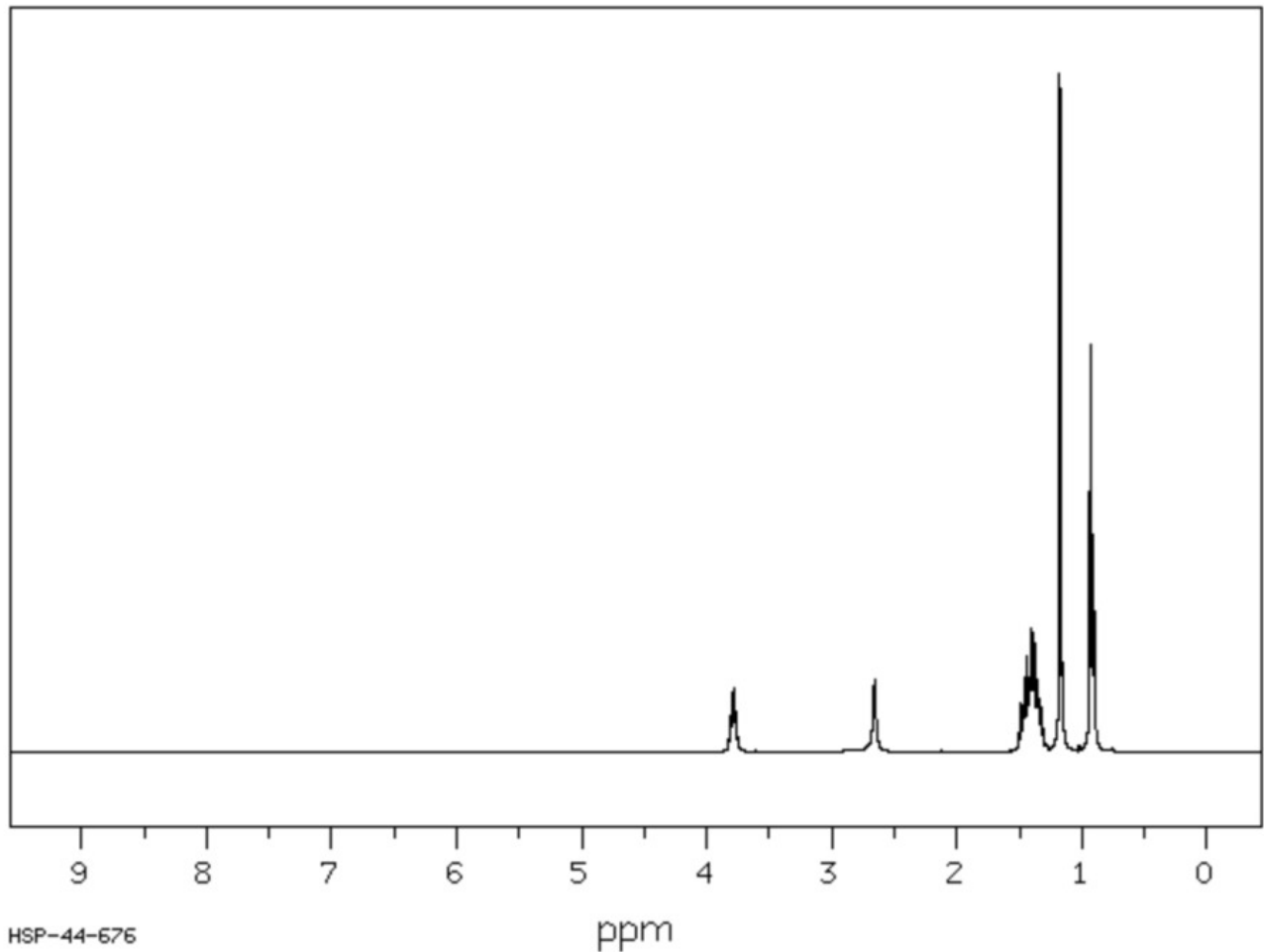


Tämän tulkinta ei ole yksinkertainen, mutta se ei ole välttämätöntä, koska spektrejä verrataan keskenään.

2-Pentanoli

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.

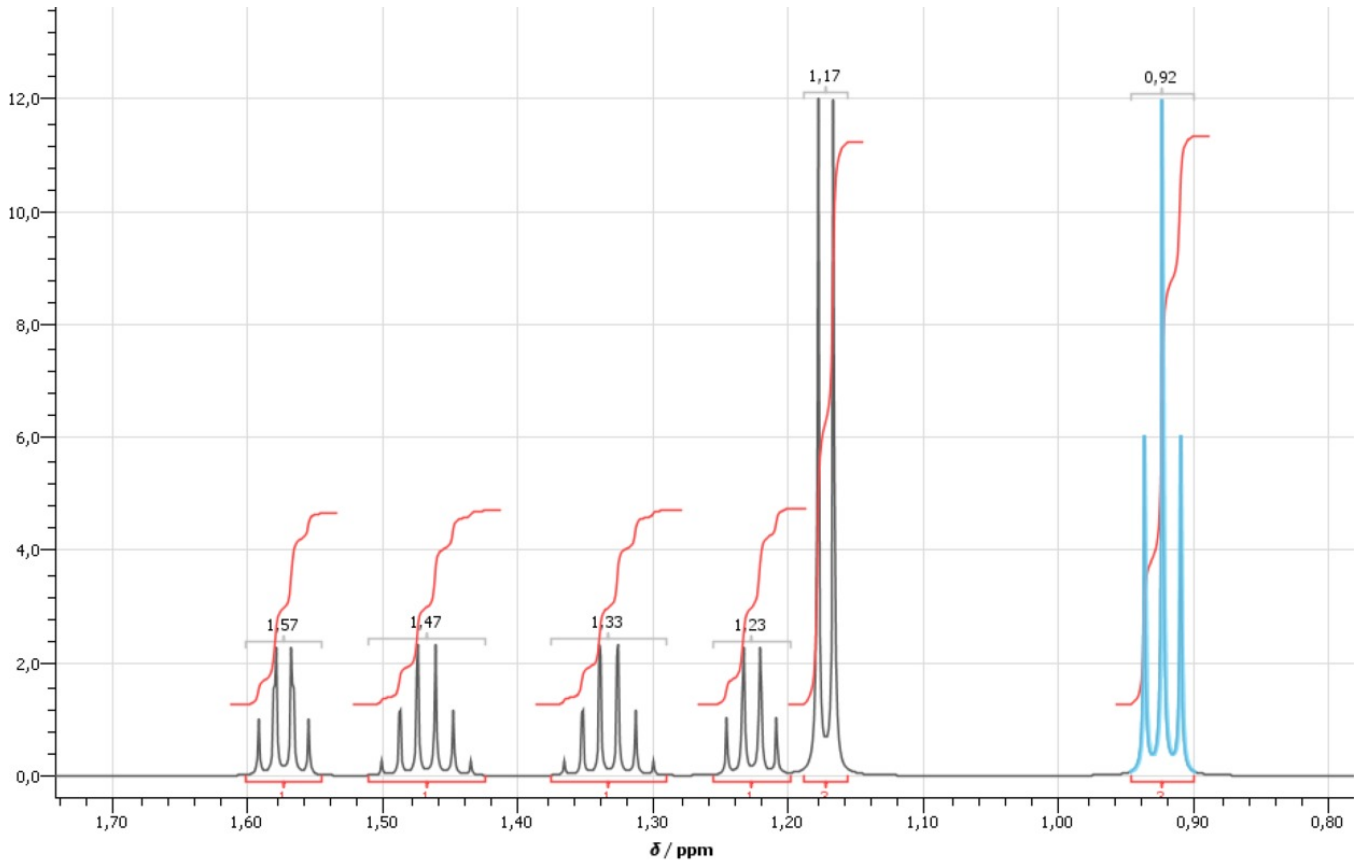
Ensin SDBS-tietokannan antama spektri:

$C_5H_{12}O$ **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 määrittelyssä 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.

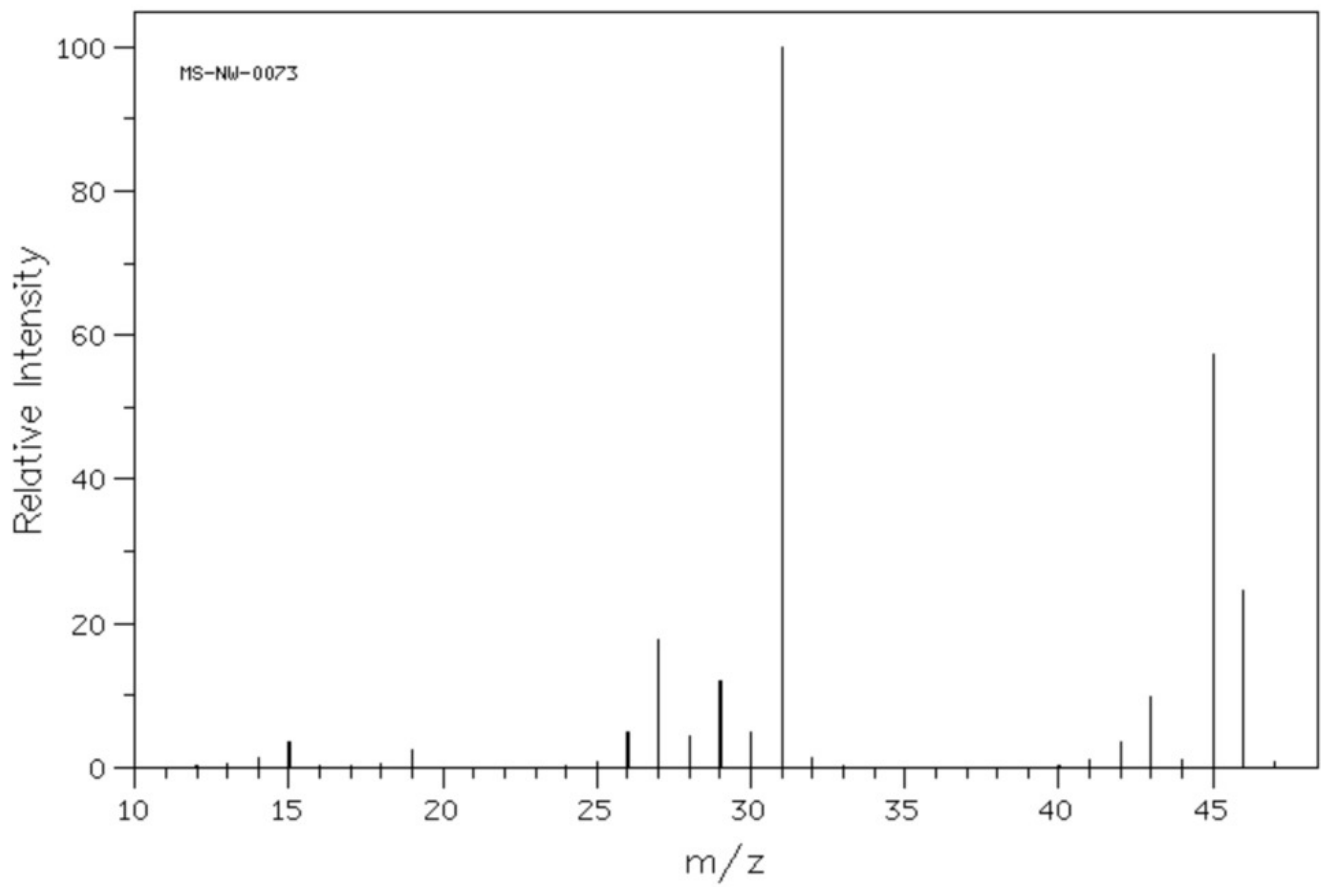
Käytössä olevat spektrikirjastot antavat hieman eri tavalla informaatiota. Massaspekttrin rakenne riippuu olosuhteista – kuinka paljon molekyyli pilkkoutuu.

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

SDBS-Mass

MS-NW-0073
ethyl alcohol
C₂H₆O

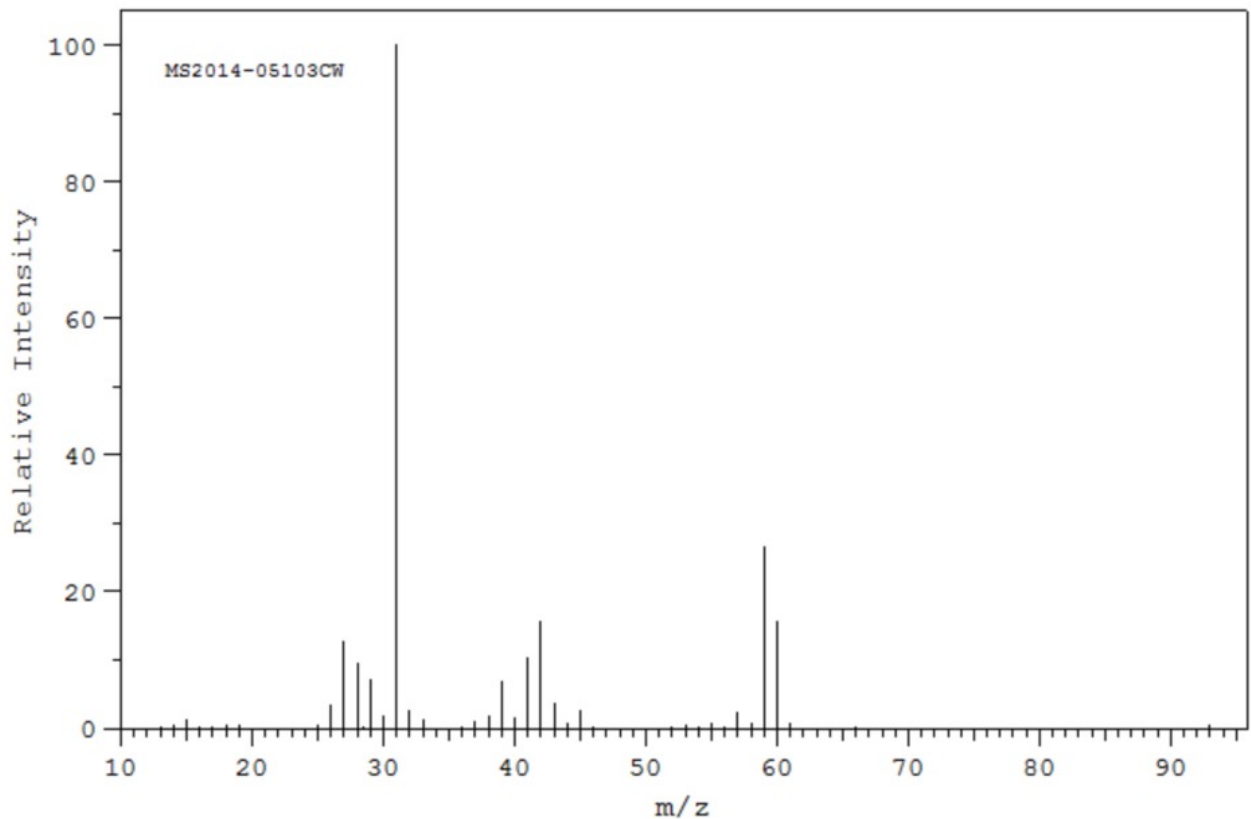
SDBS NO. 1300
(Mass of molecular ion: 46)



SDBS-MassMS2014-05103CW
1-propanol
C₃H₈O

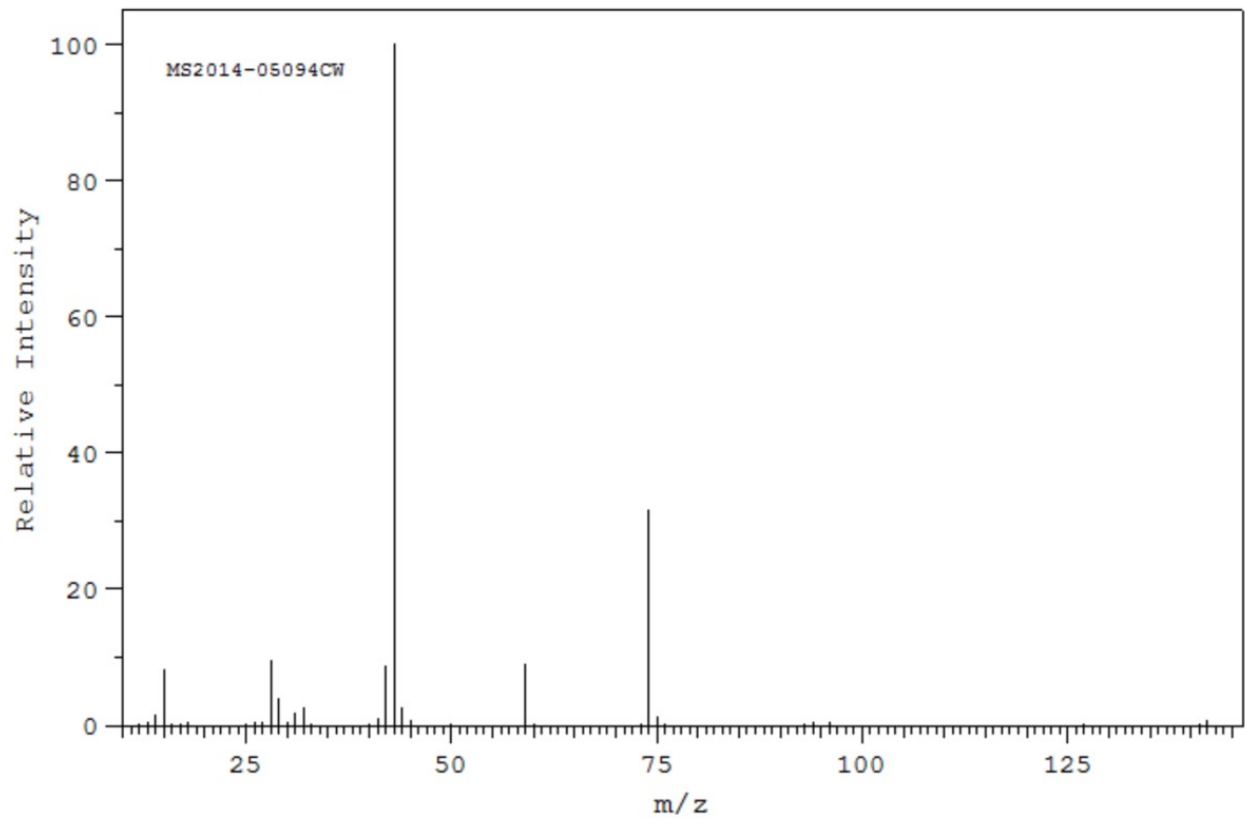
SDBS NO. 1212

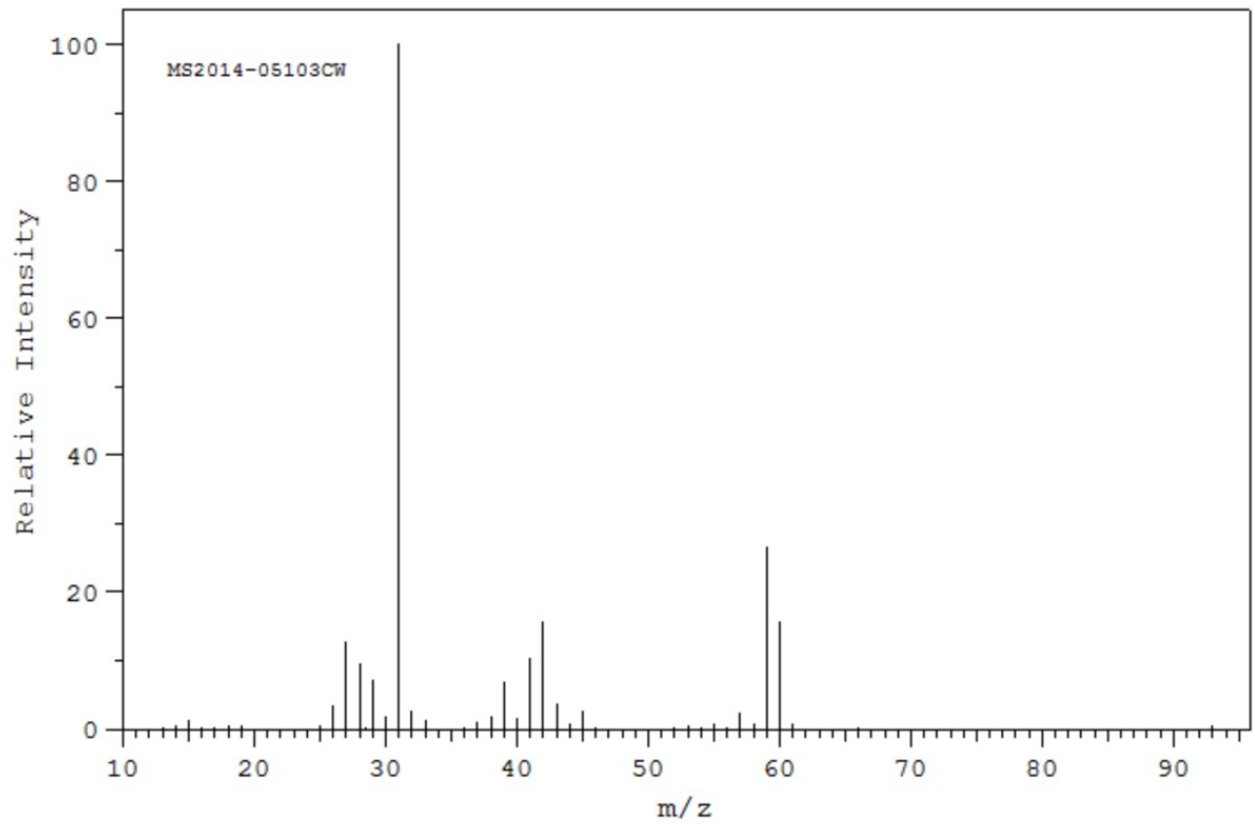
(Mass of molecular ion: 60)



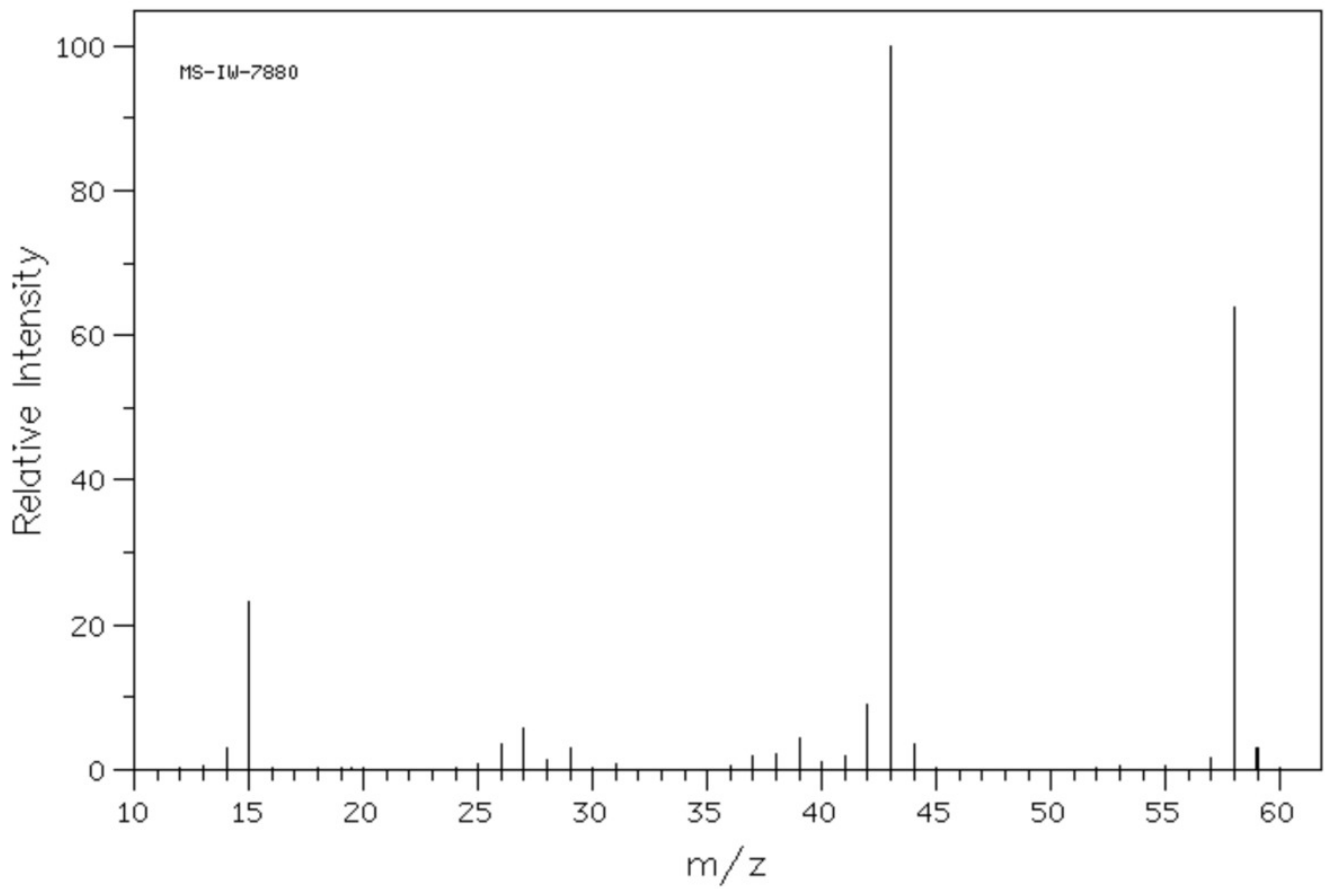
Massaspektri ei aina anna kunnon spektriipikkiä molekyyli-ionista, koska se saattaa hajota pienemmiksi osiksi lähes täysin. Em. spektrikirjasta tuo moolimassatieto kuitenkin ilmoitetaan, vaikka spektristä ei sitä suoraan voisi päätellä.

Tehtävä 1. Analysoi spektrit ja määritä moolimassa**Spektrit A–D**

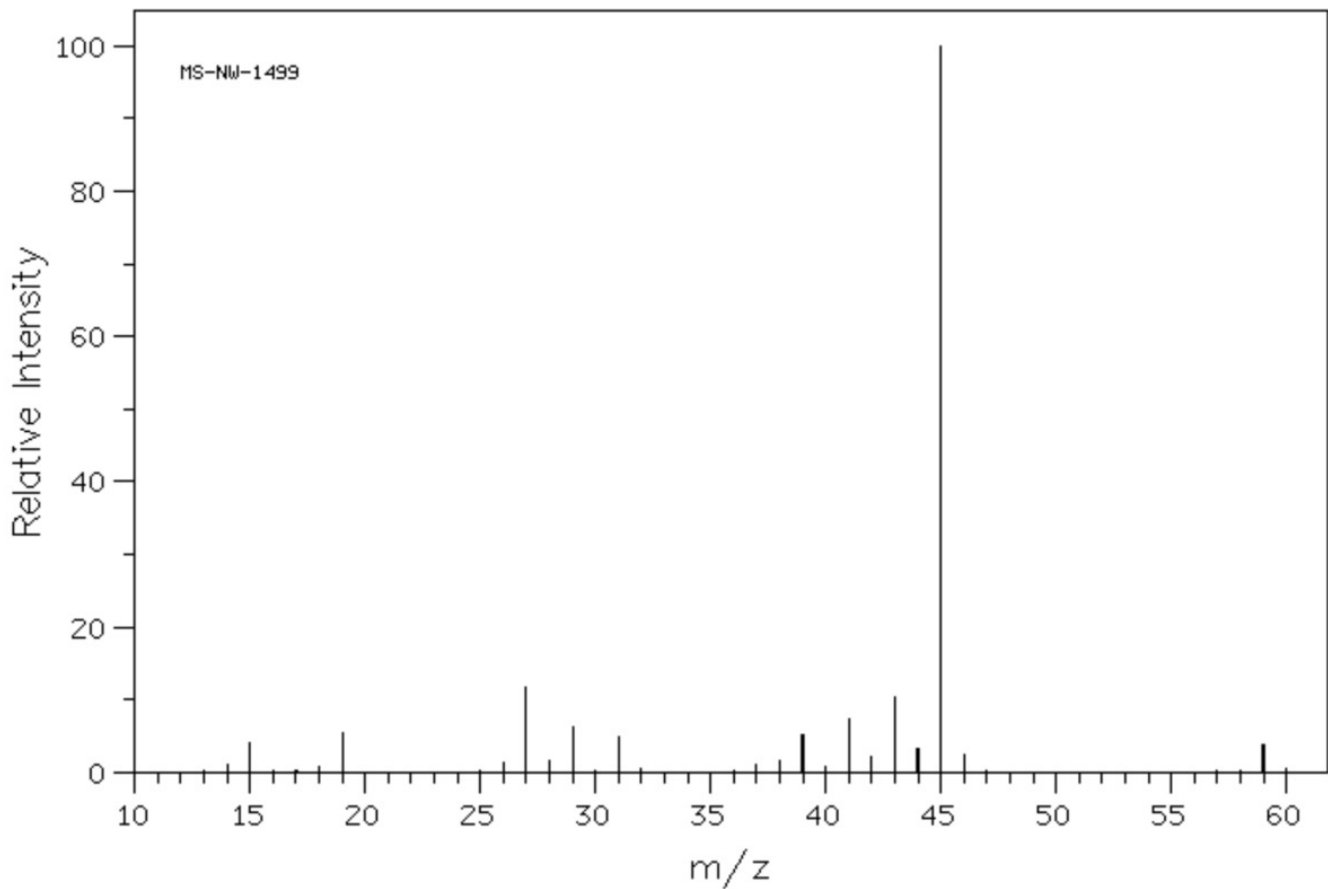
Spektri A**Spektri B**



Spektri C



Spektri D



Ratkaisu

Samat spektrit nimen ja moolimassan kera

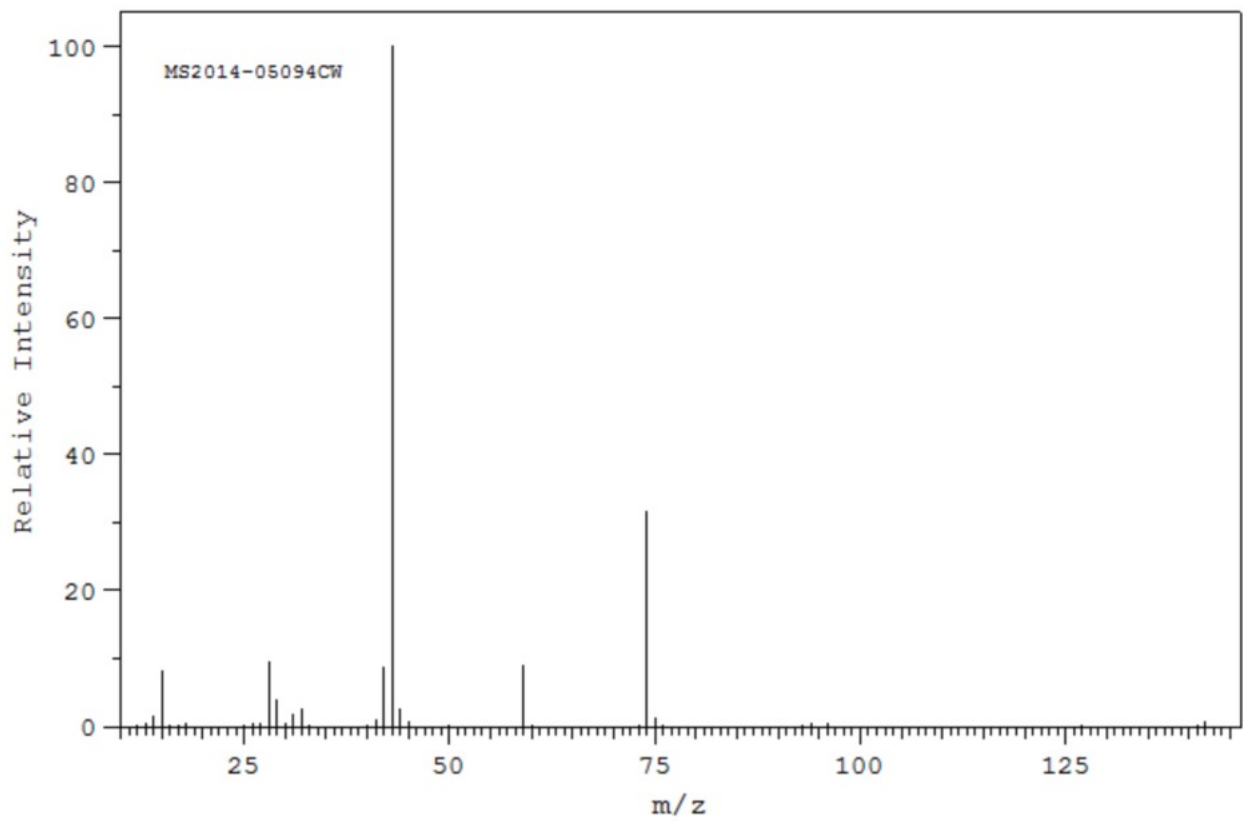
Spektri A

SDBS-Mass

MS2014-05094CW
methyl acetate
C3H6O2

SDBS NO. 2778

(Mass of molecular ion: 74)



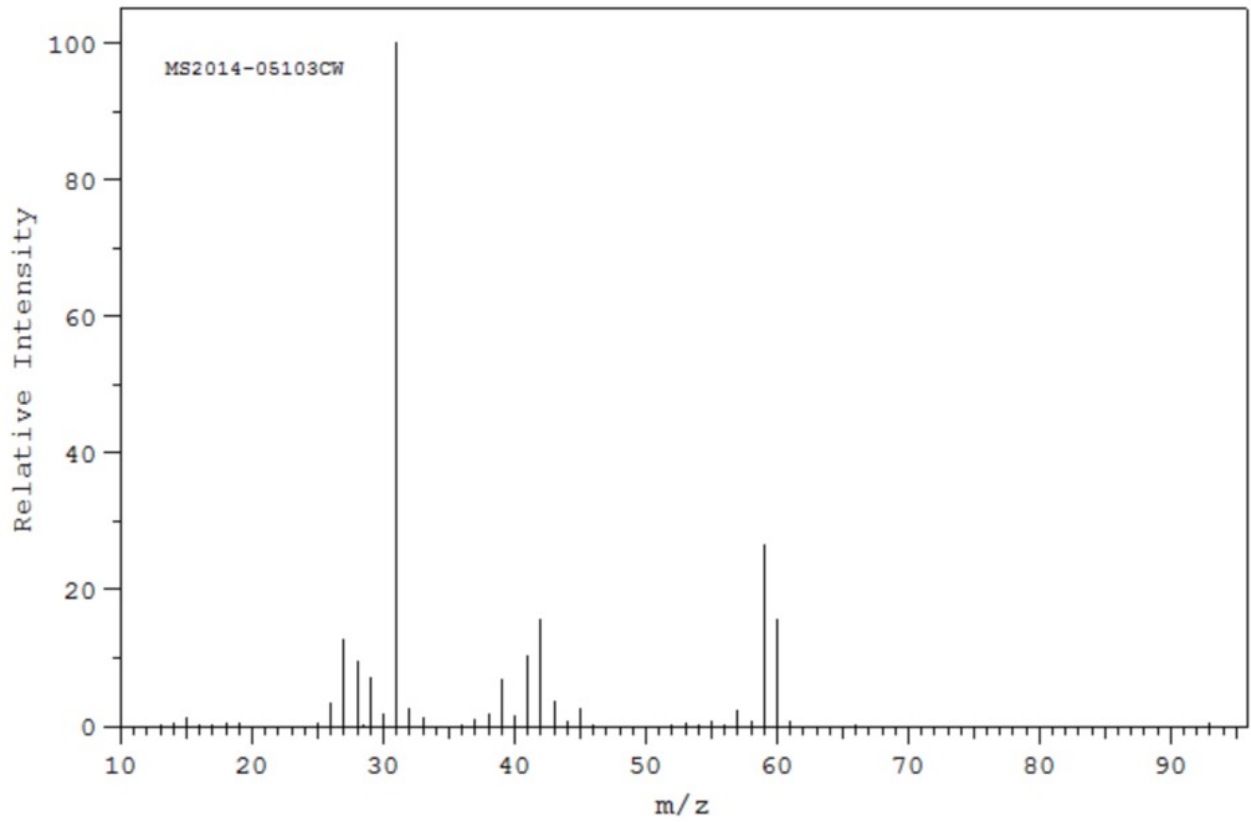
Spektri B

SDBS-Mass

MS2014-05103CW
1-propanol
C₃H₈O

SDBS NO. 1212

(Mass of molecular ion: 60)

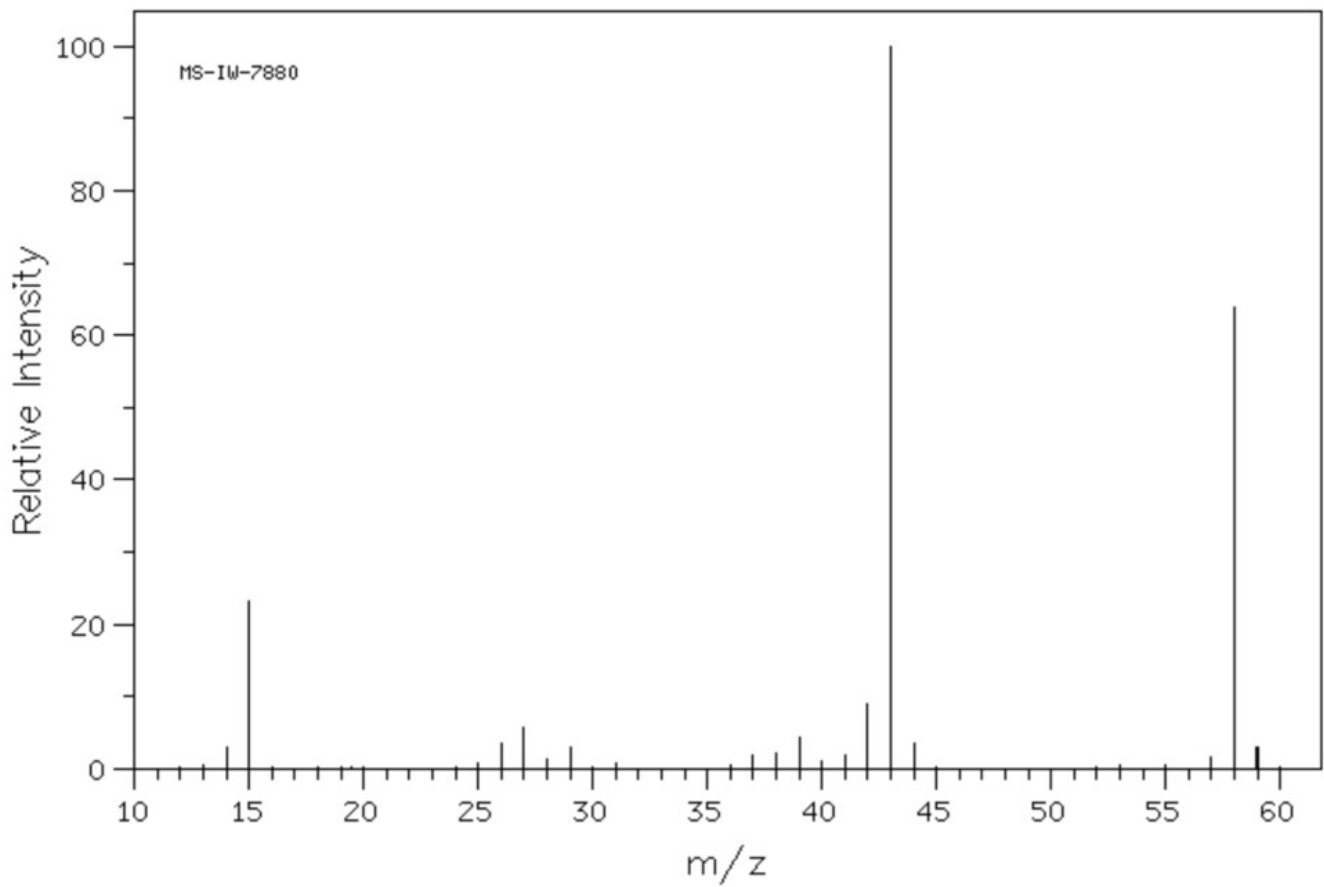


Spektri C

SDBS-Mass

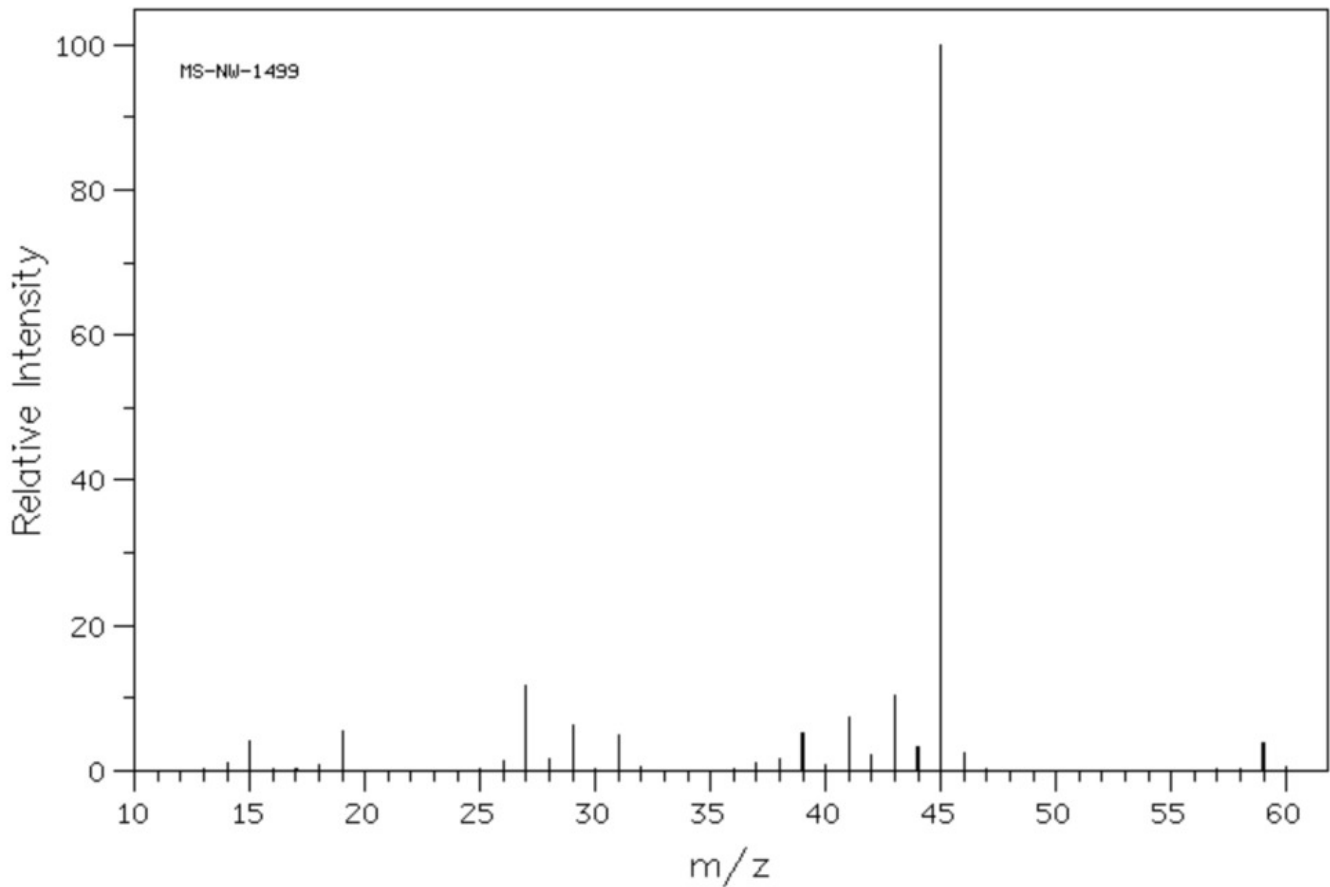
MS-IW-7880
acetone
C3H6O

SDBS NO. 319
(Mass of molecular ion: 58)



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

Spektri D

SDBS-MassMS-NW-1499
2-propanol
C₃H₈OSDBS NO. 2149
(Mass of molecular ion: 60)

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

Tehtäviä**Perustehtäviä**

Spektritehtävä (atomiabsorptiospektroskopiaa, AAS). Vertaile eri metallien AAS-spektrejä ja liekkikokeita. Tee vertailutaulukko ja tutki näitä keskenään - mitä johtopäätöksiä voisit tehdä?

A) Testaa tietosi

5/A1. Yhdistä ominaisuudet ja menetelmä

B) Käsitetehtävät

5/B1. Yhdistä käsitteet kokonaisuudeksi

5/B2. Selitä käsitteet

5/B3. Paperi- ja ohutkerroskromatografia**C) Soveltavat tehtävät**

5/C1. Paperikromatografiaa kotona**D) Haastavat tehtävät**

5/D1. Ryhmätyö analyysimenetelmistä**E) Itsearviointi**

5/E1. Peilaa oppimista kurssin tavoitteisiin

5/E2. Avoimeksi jääneitä kysymyksiä**Palautuskansiot**

Opettaja. Lisää tähän moduuliin tarvitsemasi palautuskansiot.
