

Mooli

KE3

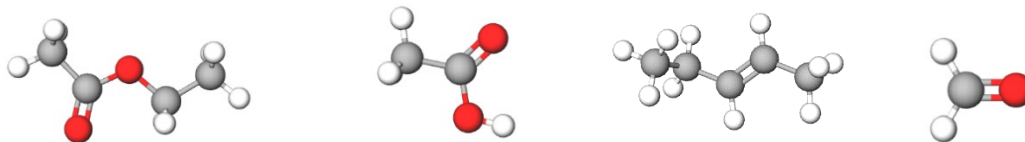
Jakso 7

Harjoittele-tehtävien
malliratkaisut



7.1 IR-spektrin aaltoluvut

Tarkastele oheisia molekyylimalleja ja selvitä, millä aaltoluvuilla näiden yhdisteiden funktionaalisten ryhmien venytysvärähtelyt näkyisivät IR-spektrissä.



Ratkaisu:

A: 1 050–1 410 cm^{-1} ja 1 700–1 750 cm^{-1} (esteri)

B: 1 700–1 750 cm^{-1} ja 2 500–3 300 cm^{-1} (karboksyylihappo)

C: 1 610–1 680 cm^{-1} (alkeeni)

D: 1 700–1 750 cm^{-1} (aldehydi)

7.2 Funktionaalisten ryhmien sijainti IR-spektrissä

Mikä funktionaalinen ryhmä yhdisteessä on, kun sen IR-spektrissä on absorptio seuraavilla aaltoluvuilla?

a) 1 710 cm^{-1}

b) 2 100–2 260 cm^{-1}

c) 3 300–3 500 cm^{-1} (kaksi piikkiä)

d) 1 450–1 600 cm^{-1}

Ratkaisu:

a) karbonyyliryhmä

b) hiiliatomien välinen kolmoissidos

c) primäärinen amiini

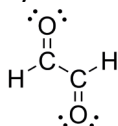
d) aromaattinen rengas

7.3 ^1H -NMR-spektrin piikin paikan arviointi.

Seuraavilla yhdisteillä on ^1H -NMR-spektrissä vain yksi piikki. Arvioi, mille alueelle kunkin yhdisteen piikki tulee.

a) bentseeni

b) sykloheksaani



Ratkaisu:

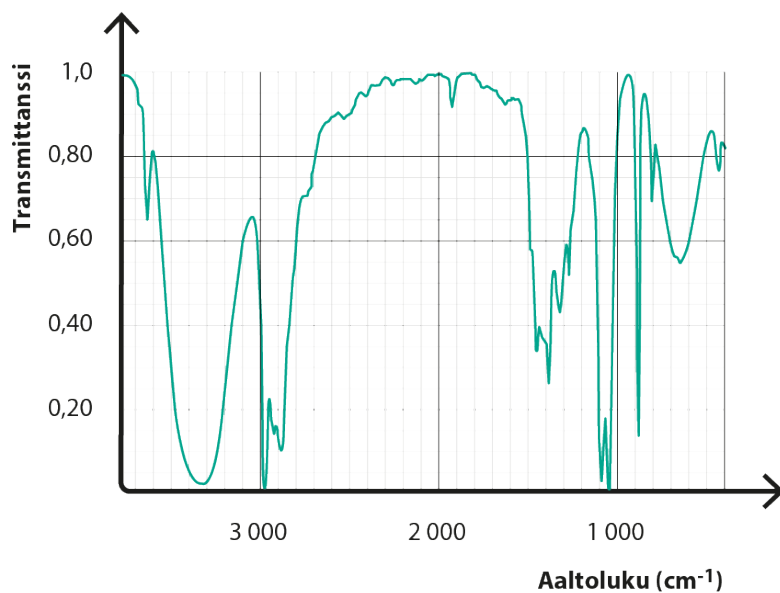
a) 6–10 (tarkka sijainti spektrissä 7,37)

b) 1,5–4,5 (tarkka sijainti spektrissä 1,43)

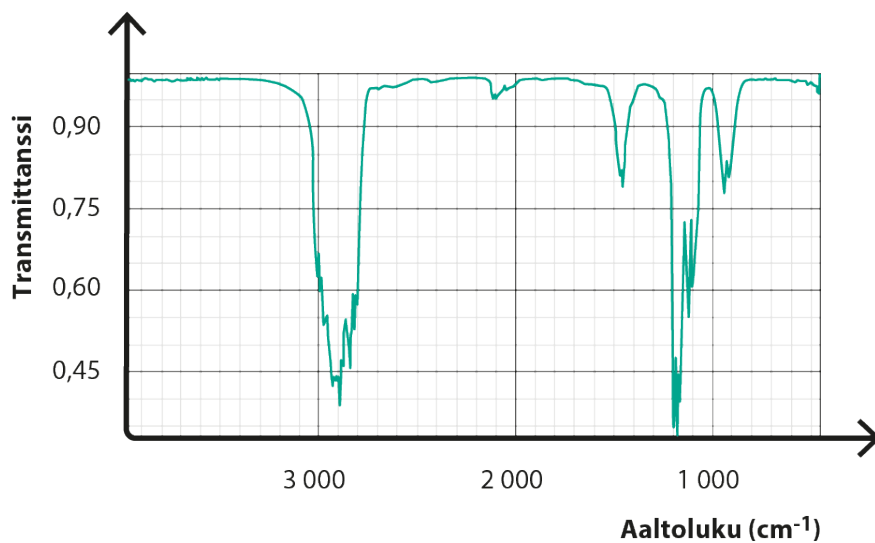
c) 8–10 (tarkka sijainti spektrissä 9,70)

7.4 Rakennesisomeerien tunnistus IR-spektristä

Alla on esitetty dimetyylieetterin ja etanolin IR-spektrit. Kumpi spektri on dimetyylieetterin ja kumpi etanolin? Perustele vastauksesi.



Lähde: NIST Chemistry WebBook



Lähde: NIST Chemistry WebBook

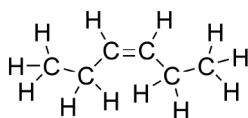
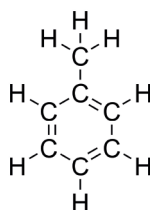
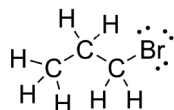
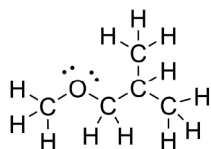
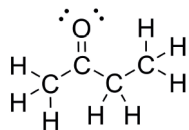
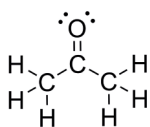
Ratkaisu:

Ensimmäinen spektri on etanolin ja toinen dimetyylieetterin. Etanolin spektrissä on voimakas absorptio aaltolukualueilla $3\,100\text{--}3\,600\text{ cm}^{-1}$ (O—H), joka puuttuu toisesta spektristä.

Kummassakin spektrissä on voimakas absorptio aaltolukualueilla $2\,800\text{--}3\,000\text{ cm}^{-1}$ (C—H) ja $1\,000\text{--}1\,200\text{ cm}^{-1}$ (O—H). Sormenjälkialueen ($<1500\text{ cm}^{-1}$) muita piikkejä ei ole mahdollista tulkita taulukkotietojen perusteella.

7.5 ^1H -NMR-spektrin piikkiryhmien lukumäärä

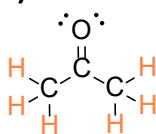
Kuinka monta erilaista vetyatomia on seuraavissa molekyyliissä, eli kuinka monta erilaista piikkiryhmää ^1H -NMR-spektrissä havaitaan?



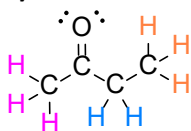
Ratkaisu:

Rakennekaavoissa samanlaiset vetyatomit on väritetty samalla värillä.

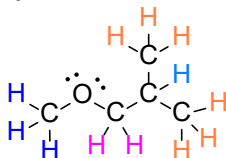
a) 1



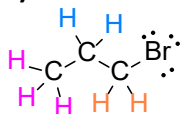
b) 3



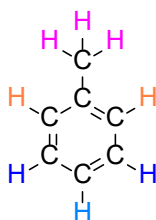
c) 4



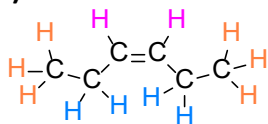
d) 3



e) 4

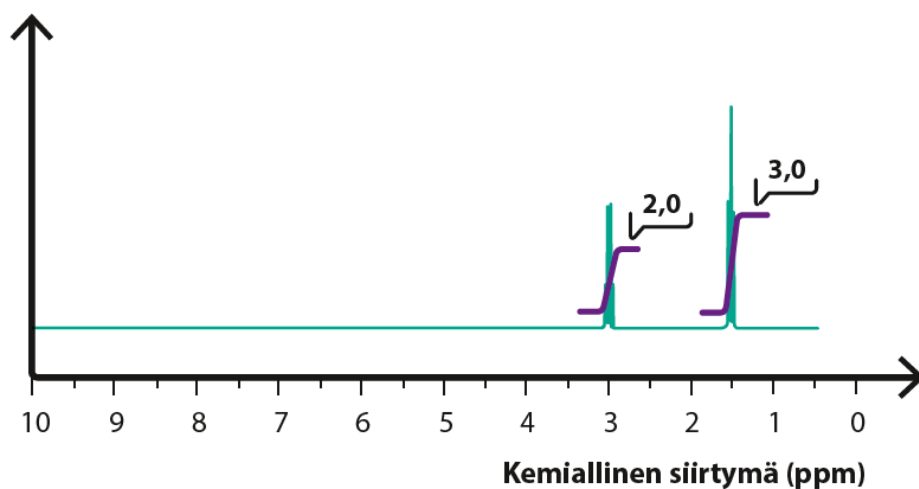


f) 3



7.6 Yhdisteen tunnistaminen ^1H -NMR-spektristä

Alla on esitetty neljän yhdisteen a–d rakenne. Minkä yhdisteen ^1H -NMR-spektristä on kyse?



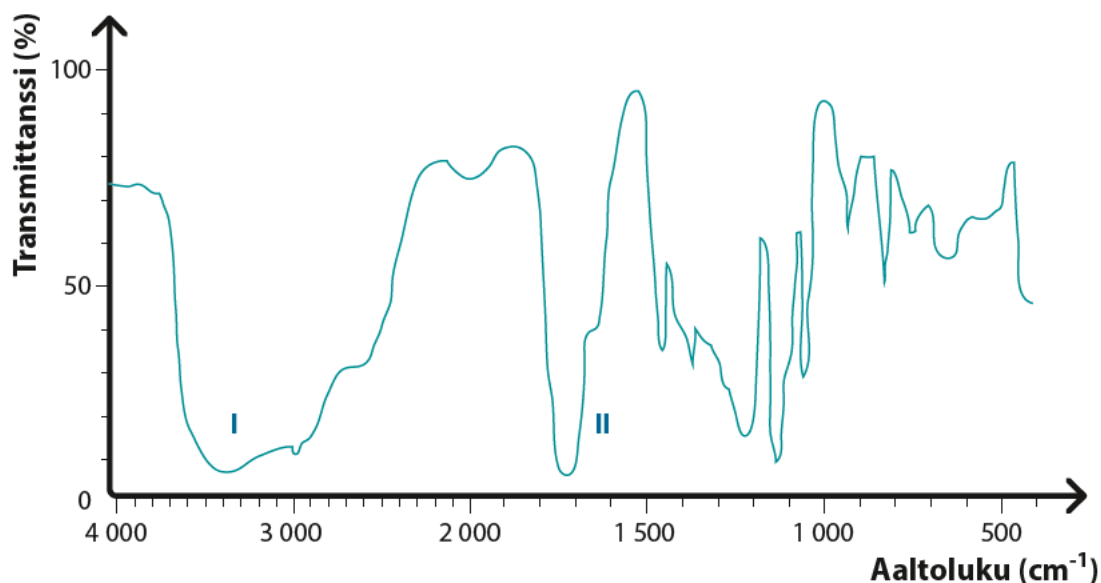
- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
- c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
- d) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$

Ratkaisu:

b). Spektristä puuttuu alkoholin ($\text{R}-\text{O}-\text{H}$) ja aldehydin ($\text{R}-\text{CHO}$) funktionaalisen ryhmän protonista johtuva piikki, joten vaihtoehdot a) ja c) eivät käy. Vaihtoehdossa d) on kahdentyypisiä vetyatomeja, mutta 1:1. Vaihtoehdossa b) on kahdentyypisiä vetyatomeja, joita on 4 ja 6 kpl eli 2:3.

7.7 Hiestä eristetyn yhdisteen tunnistus

Ihmisen hiestä on tunnistettu yhdiste, jonka molekyylikaava on $C_3H_6O_3$. Yhdisteen IR-spektri on oheessa.



- a) Tunnista, minkä yhdistetyypin sidosvenytysvärähtelyt sattuvat spektriin merkityille alueille I ja II.
- b) 1H -NMR-spektrissä näkyi neljä piikkiä taulukon mukaisten kemiallisten siirtymien kohdalla.

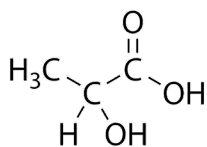
piikki	kemiallinen siirtymä / ppm
A	12,4
B	4,0
C	3,4
D	1,2

Päättele, mitä tietoa molekyylin rakenteesta saadaan piikistä, jonka kemiallinen siirtymä on 1,2 ppm.

- c) Mitkä kohdan a) yhdisteryhmistä ovat mahdollisia piikin A kemiallisen siirtymän perusteella?
- d) Piirrä yhdisteen rakennekaava sidosviivoin ja nimeä yhdiste.

Ratkaisu:

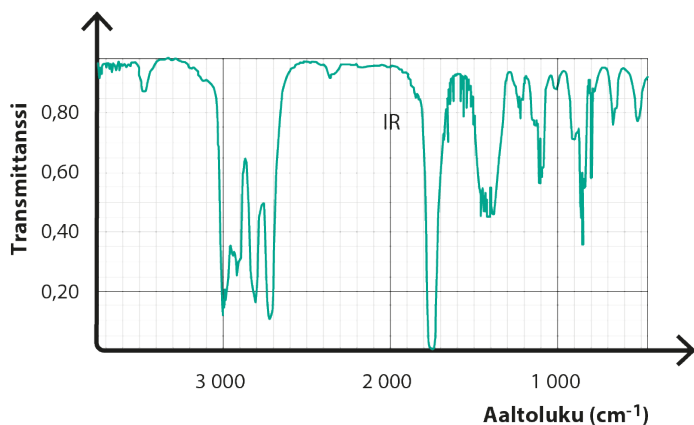
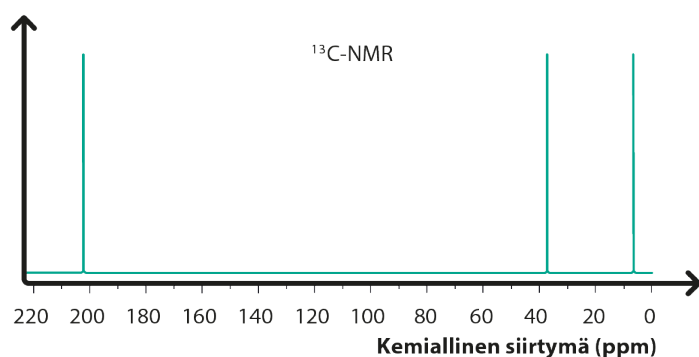
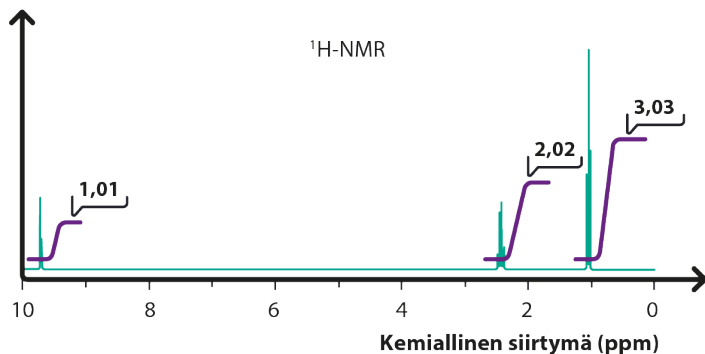
- a) alue I: alkoholi tai fenoli
alue II: aldehydi, ketoni, karboksyylihappo, esteri
- b) Molekyylissä on rakenne $R-CH_3$.
- c) karboksyylihappo
- e) rakennekaava:



nimi: 2-hydroksipropaanihappo

7.8 Tuntemattoman yhdisteen tunnistus

Alla on esitetty erään yhdisteen ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- ja IR-spektrit. Yhdisteen vesiliuoksen pH-arvo on neutraali. Tunnista yhdiste spektrien perusteella. Perustele vastauksesi.

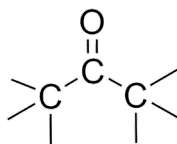
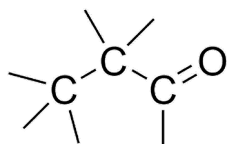


Lähde: NIST Chemistry WebBook

Ratkaisu:

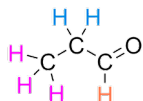
IR-spektristä voidaan päätellä, että yhdisteessä on $\text{C}=\text{O}$ ($1\,700\text{--}1\,800\text{ cm}^{-1}$). Lisäksi spektrissä on voimakas absorptio välillä $2\,700\text{--}3\,000\text{ cm}^{-1}$. Se voi johtua hiilivetyrunгон $\text{C}\text{--}\text{H}$ -sidosten tai karboksyylihapporyhmän $\text{O}\text{--}\text{H}$ -sidoksen venytysvärähtelyistä. Koska yhdisteen vesiliuoksen pH-arvo on neutraali, kyseessä ei ole karboksyylihapporyhmä.

^{13}C -NMR-spektristä voidaan päätellä, että yhdisteessä on kolme erilaista hiiliatomia, joten yhdisteen perusrakenne on:



^1H -NMR-spektristä voidaan päätellä, että yhdisteessä on kolmenlaisia vetyatomeja. Vetyatomeja on suhteessa 1:2:3. Rakenne on siten propanaali, jossa on kolmenlaisia vetyatomeja suhteessa 1:2:3:

3:2:1



7.9 Alkoholijuomien analysointi ^1H -NMR-spektroskopialla

Aineisto: metanolin, etanolin ja alkoholijuoman ^1H -NMR-spektrit.

Myrkyllistä metanolia voi olla alkoholijuomissa luonnostaan hyvin pieniä määriä. Sitä syntyy esimerkiksi marjojen kuorissa olevan pektiinin hydrolysoituessa ja rypälemehun käymisessä. Esimerkiksi valkoviineissä on metanolia 40–120 mg/l. Eräs ulkomailta hankittu alkoholijuoma aiheutti sitä juoneen henkilön kuoleman. Juoman joukossa epäiltiin olevan lisättyä metanolia. Tutkija määrittä alkoholijuoman ^1H -NMR-spektrin ja analysoi metanolin osuuden näytteessä. Jos samassa NMR-näytteessä on useita yhdisteitä, joilla kullakin on yksi signaalin tuottava protoni, näitä protoneja vastaavien piikkien pinta-alat ovat verrannollisia kyseisten yhdisteiden ainemääriin.

- a) Tutustu aineistoon. Mikä oli etanolin ja metanolin ainemäärien suhde alkoholijuomassa?
 b) Tutkija määrittä alkoholijuoman etanolipitoisuuden ^1H -NMR-spektroskopialla siten, että hän lisäsi alkoholijuomanäytteeseen vertailuaineksi tunnetun määrän etikkahappoa. Miksi tutkija käytti vertailuainetta?

Ratkaisu:

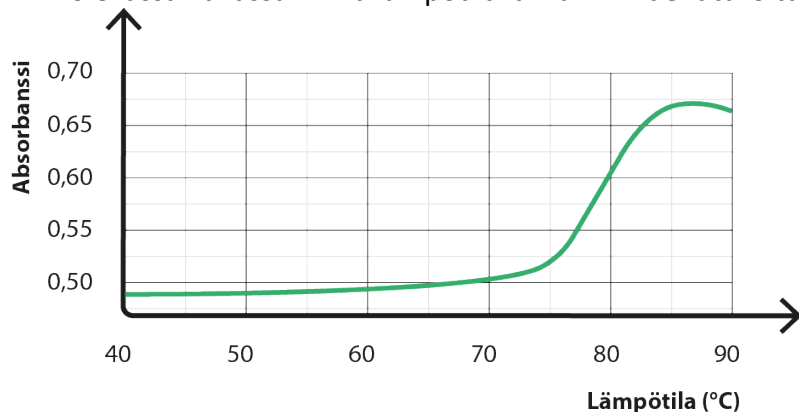
- a) Etanolin ja metanolin ainemäärien suhde voidaan määrittää spektristä esimerkiksi seuraavasti:

Etanolin $-\text{CH}_3$ tekee piikin kohtaan 1,0 ppm ja metanolin $-\text{CH}_3$ kohtaan 3,15 ppm. Näiden piikkien pinta-alat ovat 3,00 ja 0,42. Koska molempien pinta-alojen suuruuteen vaikuttaa kolme protonia, etanolin ja metanolin ainemäärien suhde on $3,00/0,42 = 7,1$.

- b) Pelkän spektrin perusteella ei tiedetä, mitä etanolipitoisuutta spektrin piikkien pinta-alat vastaavat. Kun näytteeseen lisätään tunnettu määrä vertailuainetta, saadaan selville, kuinka suurta pinta-alaa yksi protoni vastaa spektrissä.

7.10 DNA:n denaturoitumislämpötila

DNA-kierre koostuu kahdesta juosteesta. DNA:n denaturoituessa juosteet irtoavat toisistaan. Denaturoituminen voidaan havaita UV-spektroskopialla. DNA-näytettä lämmitettiin, ja samanaikaisesti seurattiin absorbanssiarvoa eri lämpötiloissa. Kokeen tulos on esitetty alla olevassa kuvassa. Millä lämpötilavälillä DNA denaturoituu?



Ratkaisu:

DNA denaturoituu lämpötilavälillä noin 75–85 °C.

7.11 UV- ja IR-spektrin vertailu

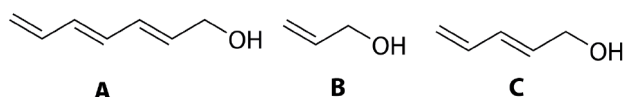
Kuvissa 99 ja 103 on esitetty UV- ja IR-spektrejä. Mitkä suureet merkitään spektreissä x- ja mitkä y-akseleille? Miten y-akselilla olevat suureet eroavat toisistaan? Miten x-akselilla olevat suureet eroavat toisistaan? Miten säteilyn absorptio ilmenee IR- ja UV-spektreissä?

Ratkaisu:

IR-spektrin y-akselilla on (historiallisista syistä) transmittanssi ja x-akselilla aaltoluku (cm^{-1}). UV-spektrin y-akselilla on absorbanssi ja x-akselilla aallonpituus (nm). Transmittanssi kuvaa näytteen läpi päässeän säteilyn määrää, kun taas absorbanssi kuvaa näytteeseen absorboituneen säteilyn määrää. Siksi IR-spektreissä säteilyn absorptio näkyy alaspäin olevina piikkeinä, kun taas UV-spektreissä absorptio ilmenee ylöspäin olevina piikkeinä. Aaltoluku ja aallonpituus kytkeytyvät toisiinsa siten, että aaltoluku on aallonpituuden käänteisluku.

7.12 UV-absorption maksimi

Millä alla olevista yhdisteistä (A–C) UV-absorptio tapahtuu matalimmalla aallonpituudella ja millä korkeimmalla?

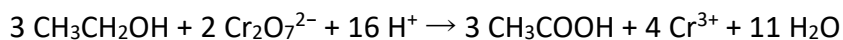


Ratkaisu:

Yhdisteen B UV-absorptio on matalimmalla aallonpituudella ja yhdisteellä A korkeimmalla. Yhdisteellä A on runkorakenteessaan eniten vuorottelevia kaksoissidoksia ja yksinkertaisia sidoksia. Tällöin virittymiseen tarvitaan vähemmän energiaa kuin yhdisteillä B ja C, joten absorptio havaitaan pitemmällä aallonpituuksilla.

7.13 Rattijuopon kohtalo

Herra Suhari kaahasi Paattisten suoralla poliisin haaviin. Herra Suhari puhkui seulonta-alkometriin siinä määrin hurjan lukeman, että hänet vietiin tarkkuusalkometrimittaukseen. Mittaus on spektrofotometrinen menetelmä, joka perustuu reaktioon:



Tällöin hengitysilman etanoli hapetetaan etikkahapoksi dikromaatilla $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ happamissa olosuhteissa (H^+). Menetelmässä mitataan etanolinäytteen läpi kulkeneen infrapunasäteilyn absorbanssi, jonka riippuvuus etanolikonsentraatiosta noudattaa Lambertin-Beerin lakia.

Etanolin standardiseos sisälsi 0,25 mg etanolia 1,0 litrassa ilmaa. Tämän seoksen absorbanssi oli 0,14. Herra Suharin puhalluskokeen absorbanssilukema oli 0,59. Oletetaan, että veren tiheys on sama kuin veden tiheys (1,0 g/ml) ja että 2,0 litraa uloshengitysilmaa sisältää saman verran etanolia kuin 1,0 ml verta. Mikä oli herra Suharin veren etanolipitoisuus (‰)?

Ratkaisu:

$$A_{\text{std}} = 0,14$$

$$A_{\text{näyte}} = 0,59$$

Standardiseoksen etanolipitoisuus: 0,25 mg/l

$$1) A_{\text{std}} = \varepsilon \cdot b \cdot c_{\text{std}}$$

$$2) A_{\text{näyte}} = \varepsilon \cdot b \cdot c_{\text{näyte}}$$

Yhtälöstä 1):

$$\varepsilon \cdot b = A_{\text{std}} / c_{\text{std}}$$

Sijoitetaan tämä yhtälöön 2:

$$A_{\text{näyte}} = (A_{\text{std}} / c_{\text{std}}) \cdot c_{\text{näyte}}$$

$$c_{\text{näyte}} = A_{\text{näyte}} \cdot c_{\text{std}} / A_{\text{std}}$$

Konsentraatio viittaa etanolin konsentraatioon. Etanolipitoisuutta (mg/l) ei tarvitse muuttaa konsentraatioksi (mol/l), koska etanolin moolimassa supistuisi laskussa pois. Siksi konsentraation paikalla voidaan käyttää etanolipitoisuutta (mg/l).

$$\text{Hengitysilman etanolipitoisuus} = (0,59 \cdot 0,25 \text{ mg/l}) / 0,14 = 1,054 \text{ mg/l}$$

$$\text{Kahdessa litrassa hengitysilmaa on etanolia } 2,0 \text{ l} \cdot 1,054 \text{ mg/l} = 2,108 \text{ mg}$$

Sama määrä etanolia on 1,0 ml:ssa verta.

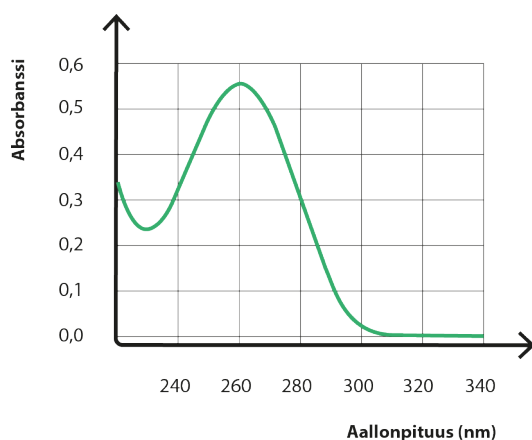
$$\text{Veren etanolipitoisuus: } 2,108 \text{ mg/ml} = 2,108 \text{ mg} / 1,0 \text{ g} = 2,108 \text{ mg} / 1000 \text{ mg} = \underline{2,1 \text{ ‰}}$$

7.14 DNA ja UV-säteily

a) UV-säteilyn vaikutusteho elävässä kudoksessa perustuu fotokemiallisiin reaktioihin ja niiden aiheuttamiin solurakenteiden ja biomolekyylien kemiallisiin muutoksiin. Fotokemia on tieteenala, joka tutkii näitä reaktioita. Fotobiologia puolestaan tutkii esimerkiksi UV-säteilyyn liittyviä biologisia ilmiöitä. UV-säteily on osa luonnollista elinympäristöämme. Altistumme sille ainakin auringonvalon muodossa. Ihmiselle auringon UV-säteilystä on sekä terveyshyötyä että -haittaa. Mainitse yksi hyöty ja yksi haitta.

b) Ultraviolettisäteily jaetaan kolmeen alaryhmään valon aallonpituuden mukaan. DNA:n tiedetään absorboivan UV-C-alueen aallonpituuksia. Hyödynnä MAOL-taulukoita ja määrittele UV-C-valon aallonpituusalue.

c) DNA:n määrä voidaan selvittää UV-spektrofotometrialla. Hyödynnä oheista kuvaa ja päättele, millä aallonpituudella DNA:ta sisältävien näyteliuosten UV-absorptio kannattaa mitata. Perustele vastauksesi.



d) Opiskelijat olivat eristäneet DNA:ta sipulista ja liuottaneet DNA:n 20 millilitraan puskuriliuosta. Tästä liuoksesta he valmistivat oheisen kaavion mukaiset laimennokset.



Kun he mittasivat viimeisen laimennoksen absorbanssiarvon c-kohdassa määritetyllä aallonpituudella, spektrofotometri näytti lukemaa 0,40. Lisäksi heillä oli käytettävissä oheisen taulukon mukaiset mittaustulokset.

Liuos	DNA-pitoisuus (µg/ml)	A (260 nm)
1	0,0	0,00
2	5,0	0,09
3	10,0	0,19
4	25,0	0,51
5	50,0	1,01
6	100,0	2,00

Ratkaise, kuinka paljon DNA:ta (milligrammoina) opiskelijat olivat saaneet eristettyä sipulista.

Ratkaisu:

a) Esimerkkejä hyödyistä: D-vitamiinin muodostuminen iholla, joidenkin ihosairauksien (esim. psoriasis) hoito.

Esimerkkejä haitoista: Ihon palaminen, ihon paksuuntuminen ja ennenaikainen vanheneminen (keratoosi), DNA- ja proteiinivauriot ihosoluissa ja silmän verkkokalvon soluissa, lisääntynyt ihosyöpäriski, immuunipuolustuksen heikentyminen.

b) 100–280 nm

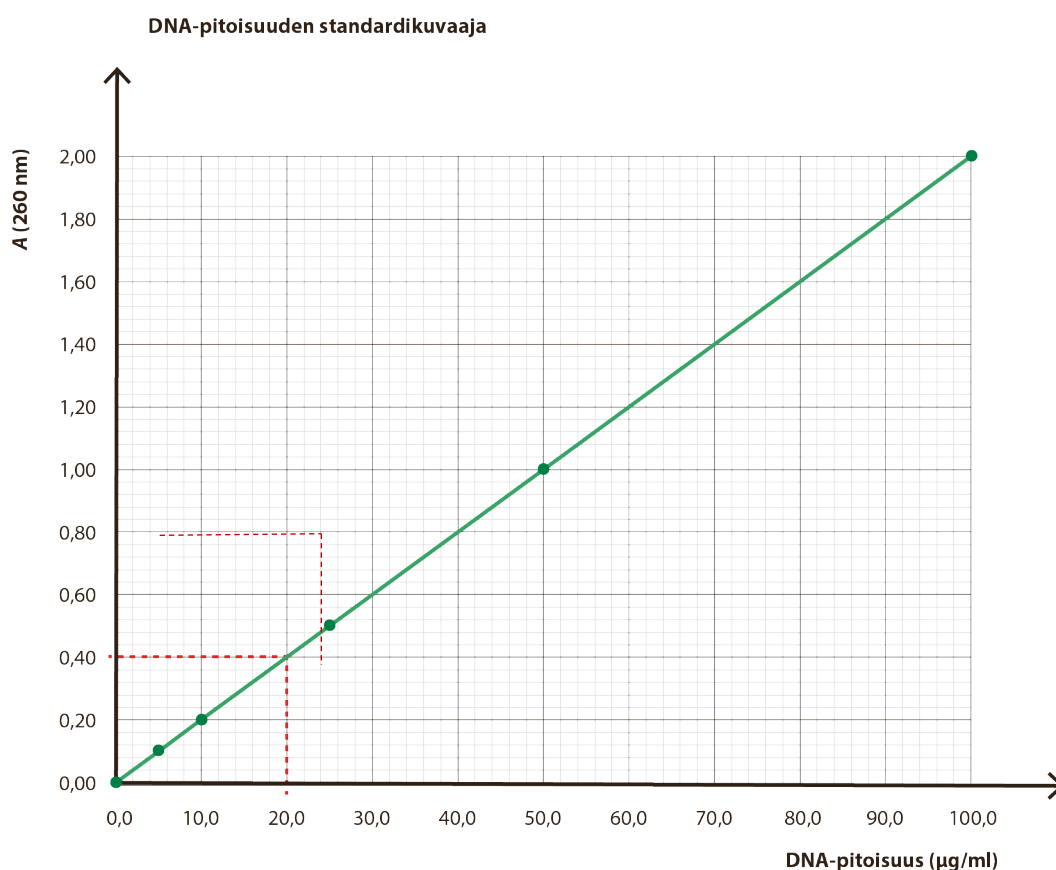
c) Aallonpituudella 260 nm.

Perustelu: Kuvaajan huippu / suurin absorbanssiarvo on tämän aallonpituuden kohdalla. (DNA:n absorptiomaksimi on aallonpituudella 260 nm.)

d) Sipulista eristetyn DNA:n määrä voidaan ratkaista kahdella eri tavalla.

Tapa 1. Käytetään mittaustuloksista laadittua standardikuvaajaa.

Mallikuvaaja:



Mittauspisteisiin sovitetun suoran yhtälö: $y = -0,00263 + 0,02008x$

Suoran yhtälöstä laskettu absorbanssiarvoa 0,40 vastaava DNA-pitoisuus:

$0,40 = -0,00263 + 0,02008x$ (merkitty kuvaajalle punaisella katkoviivalla).

Viimeisen laimennoksen DNA-pitoisuus on 20,051 µg/ml.

Sipulista eristetyn DNA:n kokonaismäärä saadaan laskettua, kun huomioidaan laimennuskertoimet ja alkuperäisen näytteen kokonaistilavuus.

DNA-määrä on: $20,051 \text{ µg/ml} \cdot 25 \cdot 5 \cdot 20 \text{ ml} = 50\,128 \text{ µg} \approx 50 \text{ mg}$.

7.15 Analyysimenetelmät ja sähkömagneettinen säteily

Mitkä seuraavista aineen analyysimenetelmistä hyödyntävät sähkömagneettista säteilyä?

- a) titraus
- b) IR-spektroskopia
- c) röntgendiffraktio
- d) TLC
- e) kaasukromatografia
- f) IR-spektroskopia
- h) ^1H -NMR-spektroskopia

Ratkaisu:

b – c – f – h

7.16 Analyysimenetelmien aallonpituus

Järjestä seuraavat aineen analyysimenetelmät järjestykseen siten, että ensimmäisenä on se menetelmä, jossa hyödynnetään pienintä sähkömagneettisen säteilyn taajuutta.

IR-spektroskopia
UV-spektroskopia
kolorimetria
röntgenkristallografia
NMR-spektroskopia

Ratkaisu:

NMR-spektroskopia - IR-spektroskopia - kolorimetria - UV-spektroskopia - röntgendiffraktio

7.17 Kloorietaanin analyysi

Kloorietaania $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ tutkittiin eri spektroskooppisilla menetelmillä.

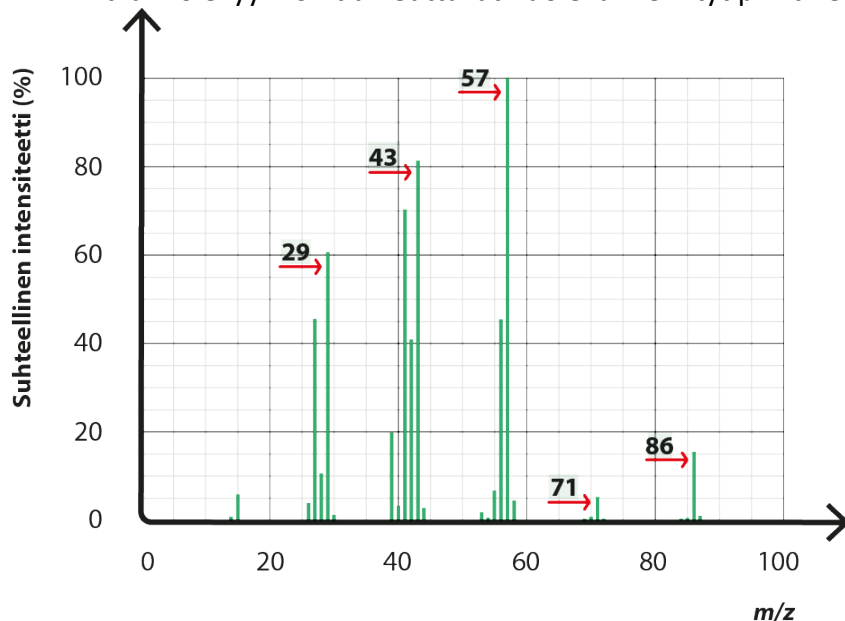
- a) Mikä olisi sen molekyyli-ionin rakenne, joka näkyy massaspektrossa piikkinä lukuarvon 29 kohdalla?
- b) Millä aaltoluilla IR-spektrissä näkyy piikkejä ja mitä molekyyli-rakennetta piikit vastaavat?
- c) Kuinka monta piikkiä tulostuisi ^1H -NMR-spektrometrisessä tutkimuksessa? Perustele.

Ratkaisu:

- a) CH_3CH_2^+
- b) $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ (C–Cl), $2\,850\text{--}3\,100\text{ cm}^{-1}$ (C–H)
- c) Kaksi piikkiä, sillä molekyylissä on vetyjä kahdessa eri ympäristössä ($\text{CH}_3\text{—}$ ja $\text{—CH}_2\text{—}$)

7.18 Heksaanin massaspektri

Mitkä molekyyli-ionit aiheuttavat nuolella merkityt piikit heksaanin massaspektriin?

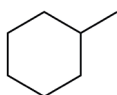


Ratkaisu:

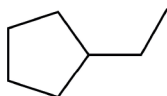
29: CH_3CH_2^+ , 43: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$, 57: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$, 71: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$, 86: $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^+$

7.19 Rakenneisomeerien tunnistus massaspektroskopialla

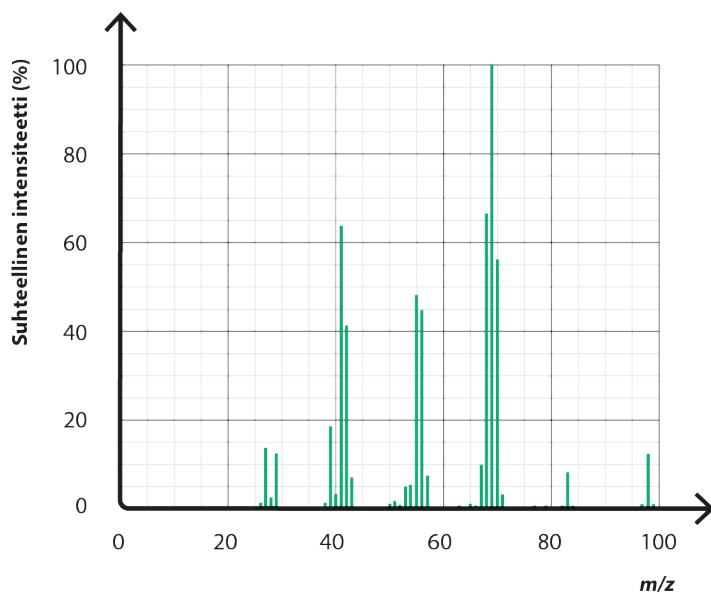
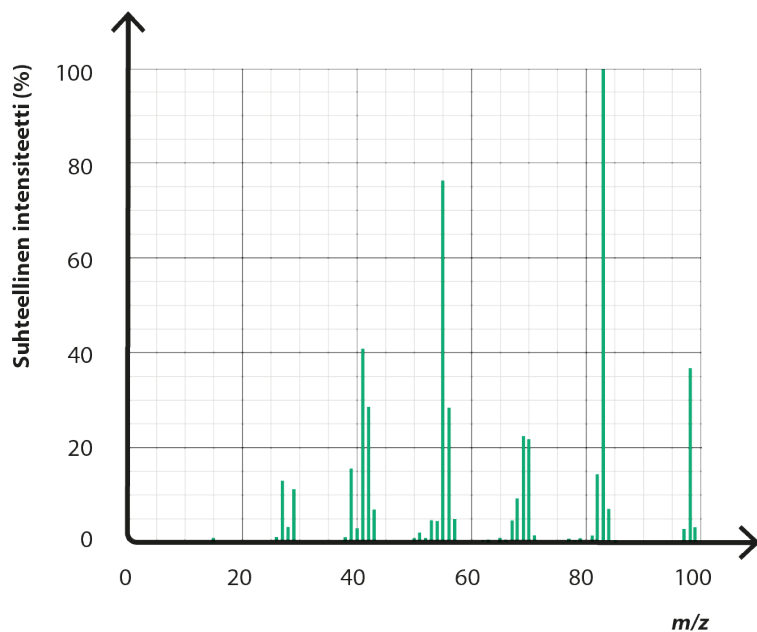
Alla on esitetty metyyliisykloheksaanin ja etyyliisyklopentaanin massaspektrit. Molemmilla yhdisteillä on sama moolimassa. Kumpi spektri on metyyliisykloheksaanin ja kumpi etyyliisyklopentaanin?



metyyliisykloheksaani



etyyliisyklopentaani

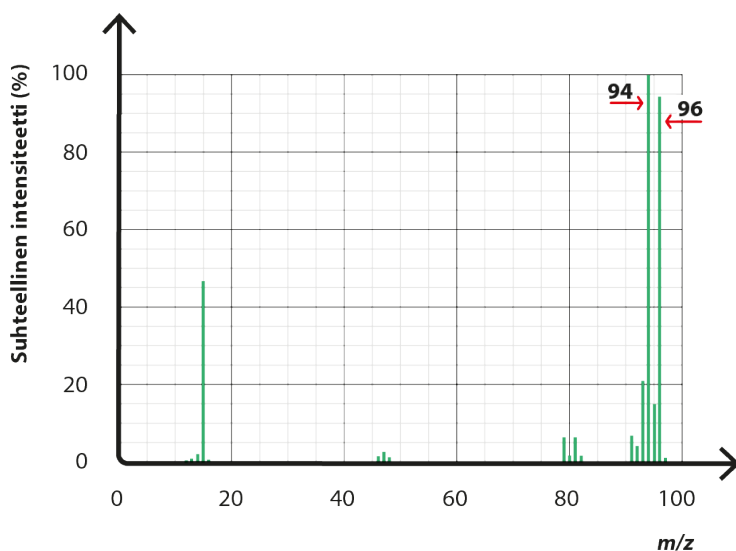


Ratkaisu:

Molemmissa spektreissä on sama M^+ (98). Ensimmäisessä spektrissä on iso piikki $m/z = 83$, joka vastaa metyylin lohkeamista sykloheksyylirenkasta. Tämä piikki on toisessa spektrissä hyvin pieni. Toisessa spektrissä on iso piikki $m/z = 69$, joka vastaa etyylin lohkeamista syklopentyylirenkasta. Tämä piikki on huomattavasti pienempi ensimmäisessä spektrissä.

7.20 Bromimetaanin massaspektri

Bromimetaanin massaspektrissä on kaksi molekyyli-ionia, jotka antavat kaksi eri arvoa bromimetaanin suhteelliselle moolimassalle. Piikit on merkitty nuolilla alla olevaan kuvaan. Miten nämä kaksi molekyyli-ionipiikkiä ovat selitettävissä?

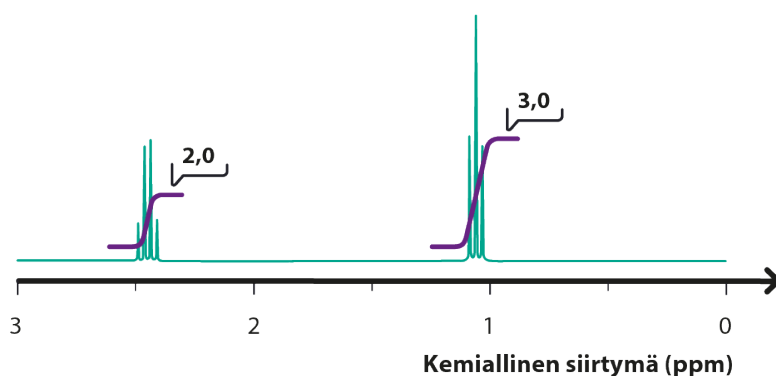


Ratkaisu:

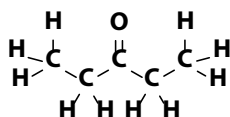
Massaspektrometri erottelee toisistaan molekyyli-ionit, joiden atomeissa on eri isotooppeja. MAOL-taulukoiden mukaan vedyn pysyvin isotooppi on ($H-1$; $A_r=1,008$ u) 99,989 % ja hiilen pysyvin isotooppi ($C-12$; $A_r=12,000$ u) 98,89 %. Bromilla on kaksi pysyvää isotooppia ($Br-79$; $A_r=78,918$ u ja $Br-81$; $A_r=80,916$ u), joita on suunnilleen yhtä paljon (50,69 % ja 49,31 %). Näistä isotoopeista koostuvien molekyylien moolimassat ovat 93,94 g/mol ($M = 3 \cdot 1,008 + 12,00 + 78,918$) g/mol ja 95,94 g/mol ($M = 3 \cdot 1,008 + 12,00 + 80,916$) g/mol. Nämä molekyyli-ionit aiheuttavat piikit $M^+=94$ ja 96.

7.20 Ketonin rakenteen tunnistus

Ohessa on erään ketonin 1H -NMR-spektri. Massaspektrometrinen tutkimuksen perusteella yhdisteen suhteellinen molekyyli massa oli 86. Ratkaise yhdisteen rakennekaava. Perustele ratkaisusi. Nimeä yhdiste.



Ratkaisu:



Yhdisteen rakennekaava on

Perustelut: 1H -NMR-spektristä nähdään, että yhdisteessä on vetyatomeja vain kahdessa erilaisessa kemiallisessa ympäristössä. Spektrin pinta-alamerkintöjen mukaan näiden vetyatomien lukumääräsuhteet ovat 2:3.

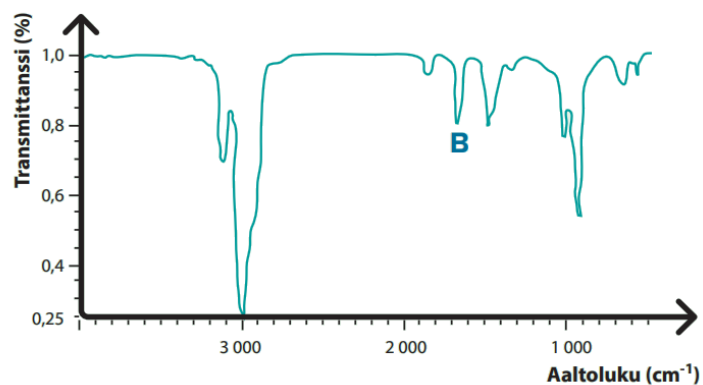
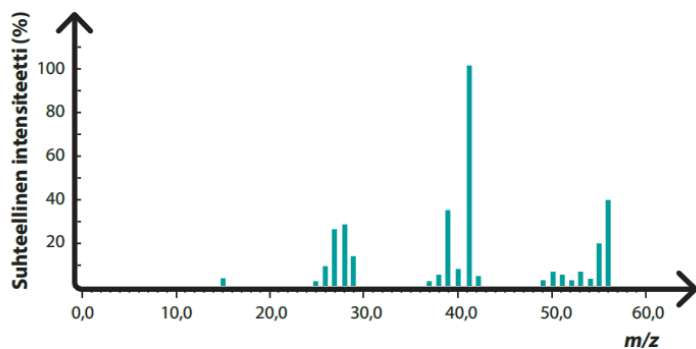
Koska ketonissa ei ole vetyä liittyneenä happeen, tulee vetyjen olla liittyneinä hiiliatomeihin.

Taulukkokirjan mukaan kemiallinen siirtymä kohdassa 1 ppm vastaa rakennetta $\text{R}-\text{CH}_3$ ja kemiallinen siirtymä kohdassa 2,5 ppm rakennetta $\text{R}-\text{CH}_2$. Rakennekaavassa $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ näitä ympäristöjä vastaavat ryhmät CH_3 - ja $-\text{CH}_2-$. Tällöin vetyatomien lukumääräsuhteet ovat 4:6 eli 2:3.

Rakennekaava voidaan varmistaa laskemalla kaavan mukainen suhteellinen molekyylimassa ($M_r = 86,130$), mikä vastaa tehtävässä annettua suhteellista molekyylimassaa. Nimi on pentan-3-oni.

7.21 Hiilivedyn rakenteen tunnistus

Erään hiilivedyn A empiiriseksi kaavaksi saatiin polttoanalyysin avulla CH_2 . ^1H -NMR:n tutkimuksen mukaan yhdisteessä oli vetyjä neljässä erilaisessa kemiallisessa ympäristössä. Kun ainetta vielä tutkittiin tarkemmin, saatiin seuraavat tulokset:



a) Mikä oli yhdisteen moolimassa?

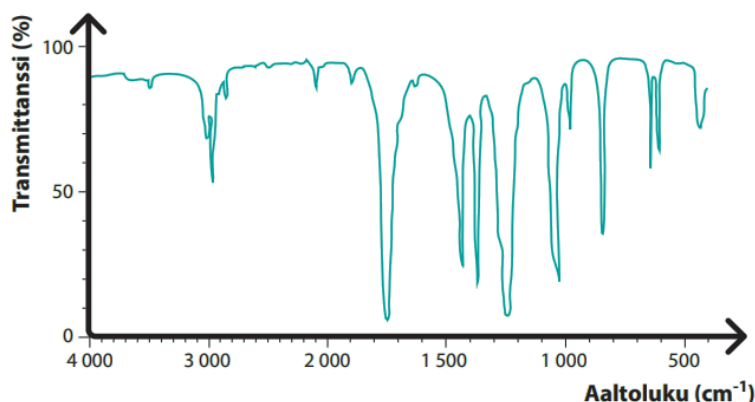
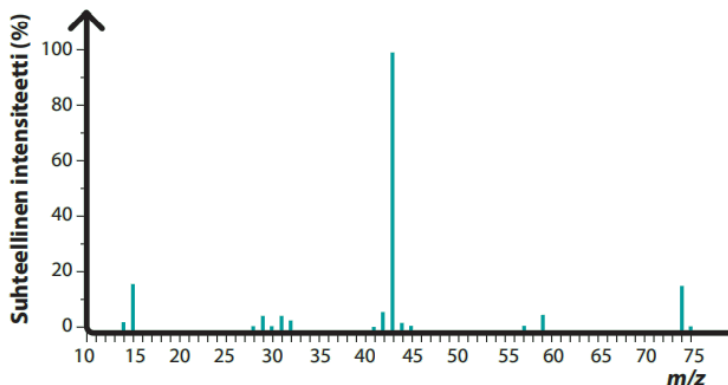
- b)** Ratkaise yhdisteen molekyylikaava.
- c)** Millaista rakennetta vastaa massaspektrin piikki arvolla $m/z = 29$?
- d)** Mitä yhdisteen rakenteesta voidaan päätellä IR-spektriin merkityn kohdan B perusteella?
- e)** Laadi yhdisteen A rakennekaava ja nimeä A. Tarkista, että piirtämäsi rakennekaava sopii kaikkiin A:sta saatuihin tietoihin.

Ratkaisu:

- a)** $M^+ = 56$, joten yhdisteen A moolimassa on noin 56 g/mol
- b)** $M(\text{CH}_2) = (12,01 + 2 \cdot 1,008) \text{ g/mol} = 14,026 \text{ g/mol}$
 $M(\text{yhdiste}) = 56 \text{ g/mol}$
Ratkaistaan suhdekaavaan merkityn x:n lukuarvo lausekkeesta
 $x(14,026) = 56$, josta ratkaisuna $x = 3,993 \approx 4$
Molekyylikaava on C_4H_8 .
- c)** Arvo 29 vastaa molekyyli-ionia $\text{CH}_3\text{CH}_2^+ / \text{C}_2\text{H}_5^+$.
- d)** Yhdisteessä on C=C-sidos, sillä kohdan B aaltoluku vastaa tämän sidosvärähtelyn aaltolukua.
- e)** A:n rakennekaava on $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$; nimi but-1-eeni.
But-2-eenissa on vetyjä neljässä erilaisessa kemiallisessa ympäristössä, mikä sopii yhdisteestä annettuihin tietoihin.
(Huom: But-2-eeni ei ole mahdollinen, sillä vetyjä olisi tällöin vain kahdessa eri kemiallisessa ympäristössä. Myöskään 2-metyylipropenei ei ole mahdollinen, sillä tällöinkin vetyjä on vain kahdessa eri ympäristössä)

7.22 Tuntematon näyte

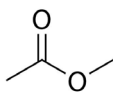
Opiskelijat vierailivat yliopistolla, jossa heille esiteltiin MS- ja IR-laitteiden toiminta. He saivat tutkittavaksi erään yhdisteen X, jota he analysoivat massaspektrometrillä ja infrapunaspektrometrillä. Näistä mittauksista saadut tulokset ovat ohessa. Vastaa yhdistettä X koskeviin kysymyksiin.



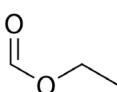
- Päättele X:n moolimassa.
- Käytä hyväksi IR-spektrin aaltolukualuetta $1\,750\text{ cm}^{-1}$ ja päättele, mikä funktionaalinen ryhmä X:ssä voi olla.
- Yhdisteen X molekyylikaavaksi annettiin $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, ja sen vesiliuos oli neutraali. Mihin yhdisteryhmään X voidaan luokitella? Perustele.
- Esitä yhdisteen X mahdolliset rakennekaavat viivakaavalla. Nimeä yhdisteet.

Ratkaisu:

- $M(X) = 74\text{ g/mol}$
- Aaltolukualuetta $1\,750\text{ cm}^{-1}$ vastaa sidosrakenne $\text{C}=\text{O}$, eli yhdiste voi olla esimerkiksi aldehydi, ketoni, karboksyylihappo tai esteri.
- Koska molekyylikaavan mukaan yhdisteessä on kaksi happiatomia, X on joko karboksyylihappo tai esteri. Koska X:n vesiliuos on neutraali, kyseessä on esteri.
-



metyyliasettaatti



etyyliformiaatti