

TYÖ 9.

- Molekyylien avaruusrakenteen mallintaminen
- Asymmetriakeskus ja kaksoissidoksen konfiguraatio E/Z
- 3D -mallennus

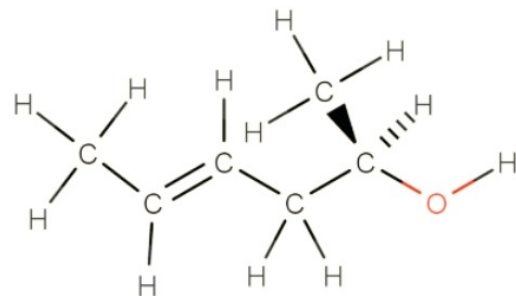
TYÖN TAVOITTEET

- Harjoitellaan molekyylin avaruusrakenteen piirtämistä ja havainnollistamista kemian yo-kokeessa käytettävällä ohjelmalla.
- Harjoitellaan stereoisomeerien erilaisten konfiguraatioiden merkitsemistä.
- Tutkitaan molekyylin kolmiulotteista rakennetta ohjelman avulla.

TYÖN TAUSTAA

Ohjeita MarvinSketch-ohjelman käyttöön on esitetty työn 5. yhteydessä.

1. Piirrä MarvinSketchillä oheinen rakennekaava. Tarkista työn 5. MarvinSketch-ohjeesta, kuinka erilaiset sidosviivat valitaan, jotta 2. ja 3. kohtien teko onnistuu.



Σ Abitti

Tee uudelleen (⌘↺)

2. Merkitse rakenteeseen asymmetriakeskuksen konfiguraatio seuraavasti:

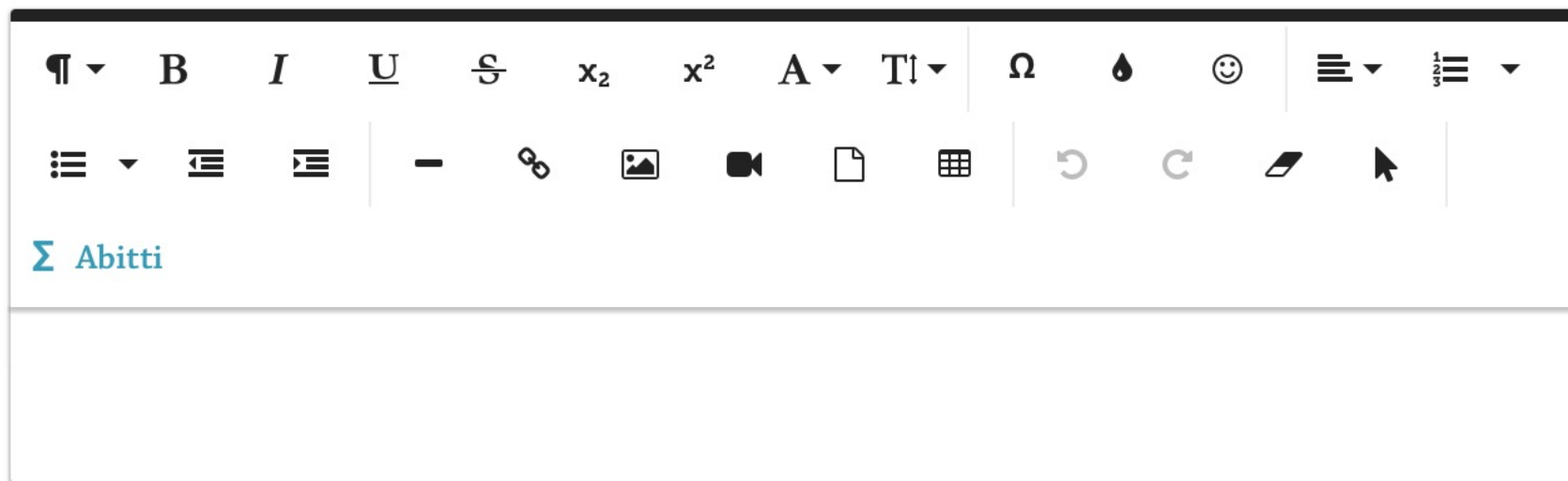
View $\Rightarrow$ *Stereo* $\Rightarrow$ *R/S Labels* $\Rightarrow$ *All*.

3. Merkitse rakenteeseen kaksoissidoksen konfiguraatio seuraavasti:

View $\Rightarrow$ Stereo $\Rightarrow$ E/Z Labels.

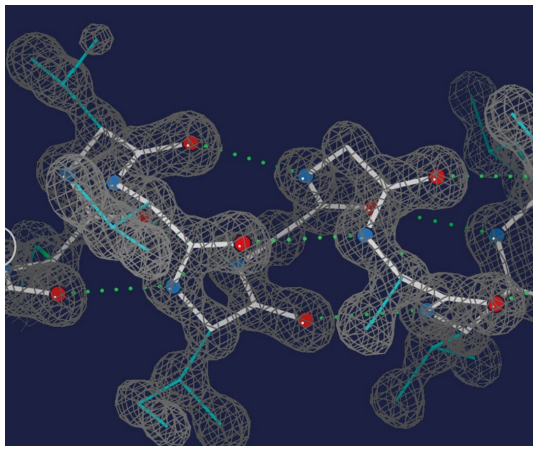
[illegible]

4. Siirry rakenteen kolmiulotteiseen tarkasteluun. Paina vasemmassa alakulmassa olevaa 2D-ikonia. Paina F7. Tällöin voit pyörittää molekyyliä ja tarkastella sen kolmiulotteista rakennetta. (Lisää pyörittelyvaihtoehtoja on valikossa *Edit* $\Rightarrow$ *Transform* $\Rightarrow$ *Rotate in 3D*.)





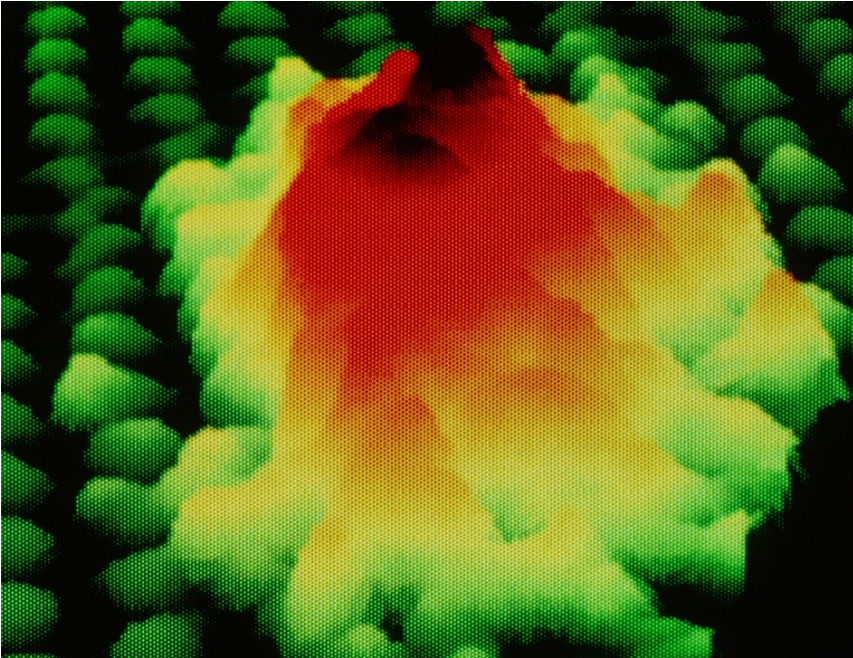
7.1 SPEKTROKOPIA



Ihmissilmän tai valomikroskoopin tarkkuus ei riitä näkemään aineen rakennetta atomi- tai sidostasolla.

Pelkkiin havaintoihin perustuvan tarkastelun tuloksena voimme antaa vastauksen esimerkiksi seuraaviin kysymyksiin: Mikä on aineen olomuoto? Miltä aine näyttää? Minkä väristä aine on?

Aineen atomitason rakenteen selvittämiseksi on sovellettava esimerkiksi spektroskopiaa, massaspektrometriaa tai röntgendiffraktiota.



Kuvassa näkyy noin kolmen atomin paksuinen kerros kulta-atomeja (keltaruskea). Vihreä alue sisältää grafiitin hiiliatomeja

Spektroskopia tutkii säteilyenergian ja aineen (atomit, elektronit, molekyylit) välistä vuorovaikutusta. **Spektrometria** puolestaan viittaa tämän säteilyn mittaamiseen. Spektroskooppisia menetelmiä on useita.

HYÖDYNTÄÄ sähkömagneettisen säteilyn lajeja.

$$E = h c / \lambda$$

Esim.

- gamma- ja röntgensäteily (ionisoivat)
- muut (ionisoimattomia); IP- saa rakenteen värähtelemään.

Molekyylien tai atomien absorboima säteilyenergia on **absorptiospektroskopian** perustana.

Tähän spektroskopiaalajiin kuuluvat esimerkiksi **ultravioletti- ja näkyvän valon alueen** spektroskopia (UV/VIS-spektroskopia) sekä infrapunaspektroskopia (IR-spektroskopia).

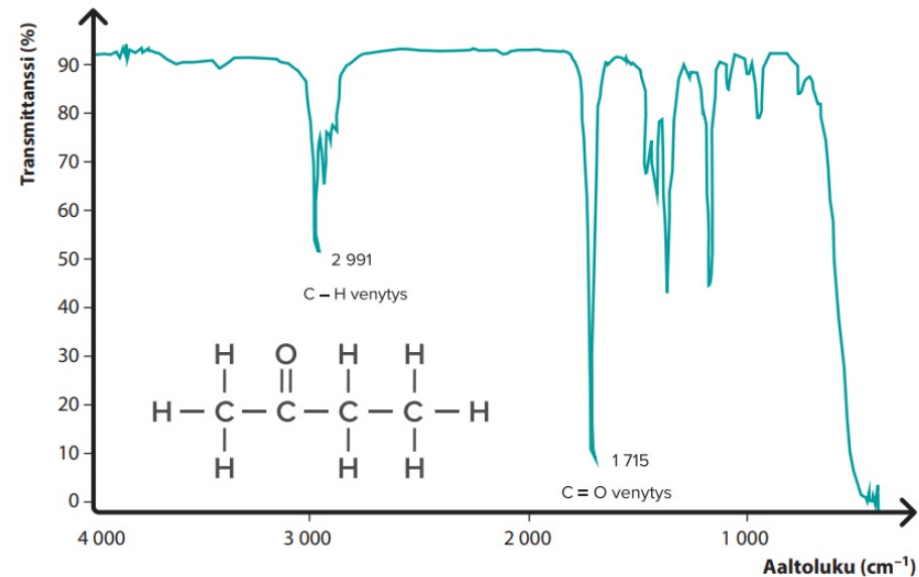
Vastaavasti molekyylien tai atomien siirtyminen korkeammalta energiatasolta alemmalle saa aikaan säteilyenergian vapautumisen eli emittoitumisen.
Emissiospektroskopian tekniikat perustuvat tämän energian mittaamiseen.

UV/VIS-spektroskopiolla ei voi tehdä kovin tarkkoja johtopäätöksiä yhdisteen rakenteesta:

-Sen sijaan UV/VIS-absorptiota voidaan hyödyntää esimerkiksi pitoisuusmäärittelyyn, reaktioiden seurantaan ja yhdisteiden detektointiin eli havainnointiin.

-Kun aine absorboi näkyvän valon aallonpituuksia, menetelmää kutsutaan myös kolorimetriaksi.

Infrapunaspektroskopia (IR-spektroskopia) soveltuu esimerkiksi molekyyliyhdisteiden rakenteiden tutkimukseen. Eri kovalenttiset sidokset absorboivat infrapunasäteilyä kullekin sidokselle ominaisella aallonpituudella.



Kuva 99. Butan-2-onin IR-spektrissä tyypilliset sidosvenytysvärähtelyt näkyvät aaltoluvuilla 2 991 cm^{-1} (C-H-sidos) ja 1 715 cm^{-1} (C=O-sidos). Näiden venytysvärähtelyjen lisäksi sidosten erilaiset taivutusvärähtelyt aiheuttavat piikkejä aaltolukua 1 500 cm^{-1} pienemmällä alueella.

Kullakin yhdisteellä on sille ominainen IR-spektri, josta voidaan tehdä päätelmiä yhdisteen rakenteesta. IR-spektrin pystyakselin suureena on **transmittanssi** eli läpäisysuhde. Se on näytteen läpi kulkeeneen säteilyn ja näytteeseen tulleen säteilyn voimakkuuksien suhde.

-> Vaaka-akselilla käytetään aallonpituuden sijaan aaltolukuyksikköä (cm^{-1}), joka on säteilyn aallonpituuden käänteisluku.

Aaltolukuyksikkö kuvaa, kuinka monta infrapunasäteilyn aallonpituutta mahtuu yhden senttimetrin matkalle.

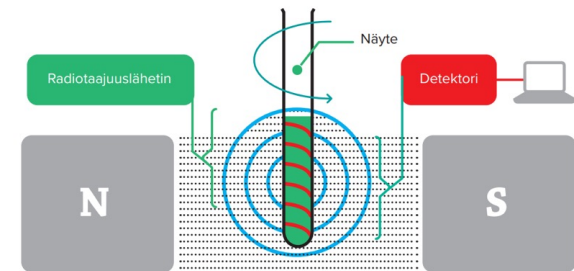
-> kts. video

Ydinmagneettinen resonanssispektroskopia (NMR-spektroskopia) paljastaa, minkä tyyppisiä atomeja näytteessä on.

TIEDÄTKÖ?

NMR-menetelmä voi perustua myös esimerkiksi ^{13}C -, ^{19}F -, ^{31}P - tai ^{15}N - isotooppien ytimien vuorovaikutukseen radioaaltojen kanssa. Tällöin spektreistä selviää, millaisissa kemiallisissa ympäristöissä näitä atomeja esiintyy.

Molekyylin protonit näkyvät NMR-spektrissä eri kohdissa, jos protonit ovat erilaisessa kemiallisessa ympäristössä, eli jos protoneihin sitoutunut molekyylin osa on erilainen.



Kuva 101. NMR-laitteessa näytettä pyöritetään lasiputkessa voimakkaassa magneettikentässä ja siihen kohdistetaan säteilyä, jonka aallonpituus vastaa radioaaltojen aallonpituutta.

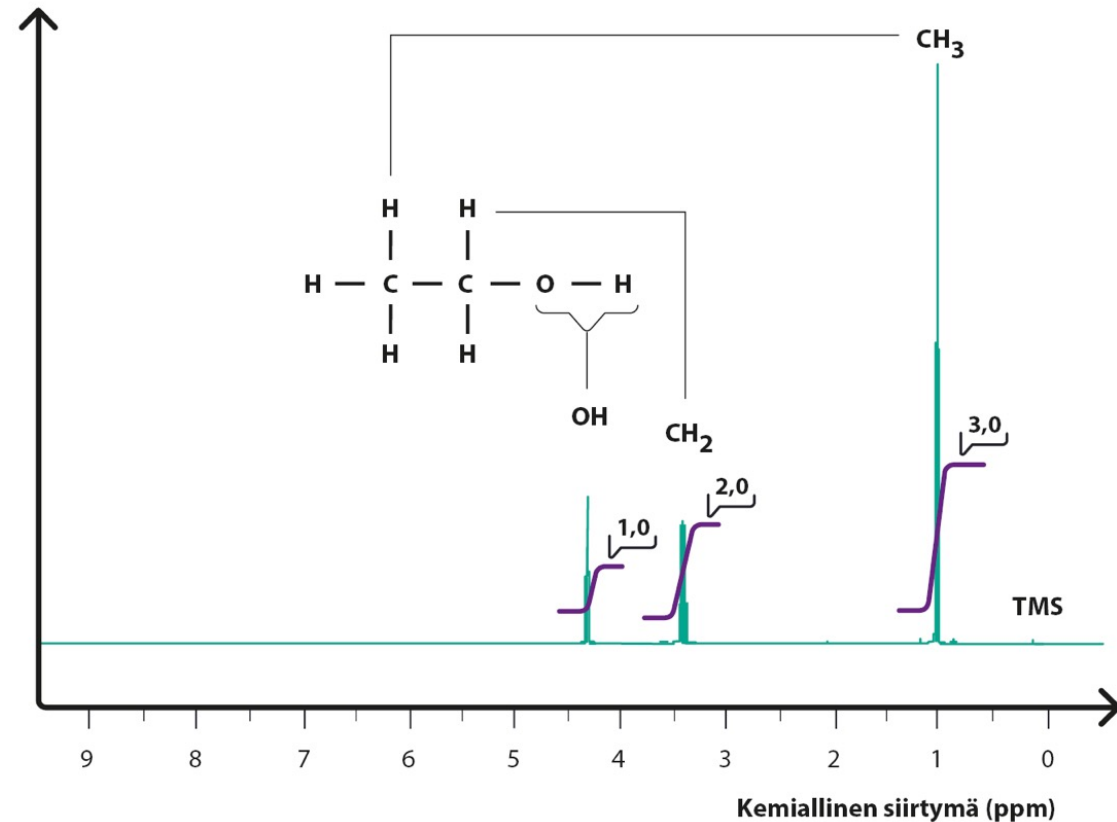
Esimerkki 1

ESIMERKKI 1 ERILAISTEN VETYATOMIEN TUNNISTAMINEN

Kuinka monessa erilaisessa kemiallisessa ympäristössä etanolimolekyylin ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) vetyatomit ovat?

MALLIRATKAISU

Etanolimolekyyliä ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) vetyatomeja on liittyneenä kolmeen erilaiseen kemialliseen ympäristöön: CH_3 -ryhmään, CH_2 -ryhmään ja $-\text{OH}$ -ryhmään (kuva 102).



Kuva 102. Etanolimolekyylin vetyatomeja on kolmessa eri ympäristössä. Samantyyppisessä ympäristössä olevista vetyatomeista saa daan NMR-spektriin oma piikkiryhmä. Piikkiryhmän piikkien lukumäärään vaikuttavat sekä signaalin aiheuttavien vetyatomien lukumäärä että viereisissä atomeissa olevien vetyatomien lukumäärä.

Koska etanolin vetyatomit ovat kolmessa erilaisessa kemiallisessa ympäristössä, etanolin NMR-spektrissä on kolme eri piikkiryhmää. Kaikki esimerkiksi CH_3 -ryhmään liittyneet protonit näkyvät samassa kohdassa, koska näihin protoneihin liittynyt etanolimolekyylin osa on samanlainen. Piikkien lukumäärä kussakin piikkiryhmässä riippuu muun muassa lähimpiin atomeihin liittyneiden vetyatomien lukumäärästä.

Kun lasketaan kunkin piikkiryhmän pinta-ala, voidaan päätellä, kuinka monta protonia piikkiryhmissä on suhteessa toisiinsa. Koska $-\text{OH}$ -ryhmän pinta-alaksi on merkitty 1,0 ja piikki sisältää yhden protonin, voidaan muiden piikkiryhmien pinta-aloista päätellä, että toisessa piikkiryhmässä on kaksi protonia ja kolmannessa piikkiryhmässä kolme protonia (kuva 102).

NMR-spektrin piikkien paikkoja tulkitaan niin sanotun kemiallisen siirtymän avulla. Kemiallinen siirtymä ilmaistaan ppm-arvona, joka kuvaa atomiytimen absorboiman energian eroa vertailuaineeseen. Tässä yhteydessä ppm ei siten viittaa pitoisuuteen. Kemiallisen siirtymän vertailuaineena käytetään tavallisesti tetrametyylisilaania, TMS ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$). Tässä yhdisteessä kaikki vedyt ovat samanlaisessa ympäristössä eli sitoutuneina metyyliryhmiin $-\text{CH}_3$. Tälle aineelle tulostuu NMR-spektriin arvo nolla.

LISÄTIETOA

Tyypillisiä kemiallisia siirtymiä ^1H -NMR spektrissä TMS:ään vertailtuna löytyy MAOL-taulukoista.