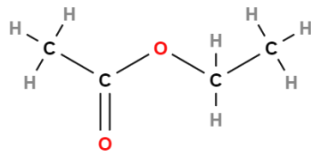


NMR-spektroskopia: mallivastaukset

1. Alla on etyyliasetaatin ^1H -NMR-spektrit.

a. Piirrä yhdiste MarvinSketchiä apuna käyttäen.



b. Nimeä signaalit.

Vasemmalta oikealle: kvartetti, singletti ja tripletti

c. Mikä signaali kuuluu millekin vetyryhmälle? Perustele.

- Etyyliasetaatissa on kolme erilaista vetyryhmää: metyyliryhmä esteriryhmän vieressä, $-\text{CH}_2$ -ryhmä sekä $-\text{CH}_2$ -ryhmän vieressä oleva metyyliryhmä.

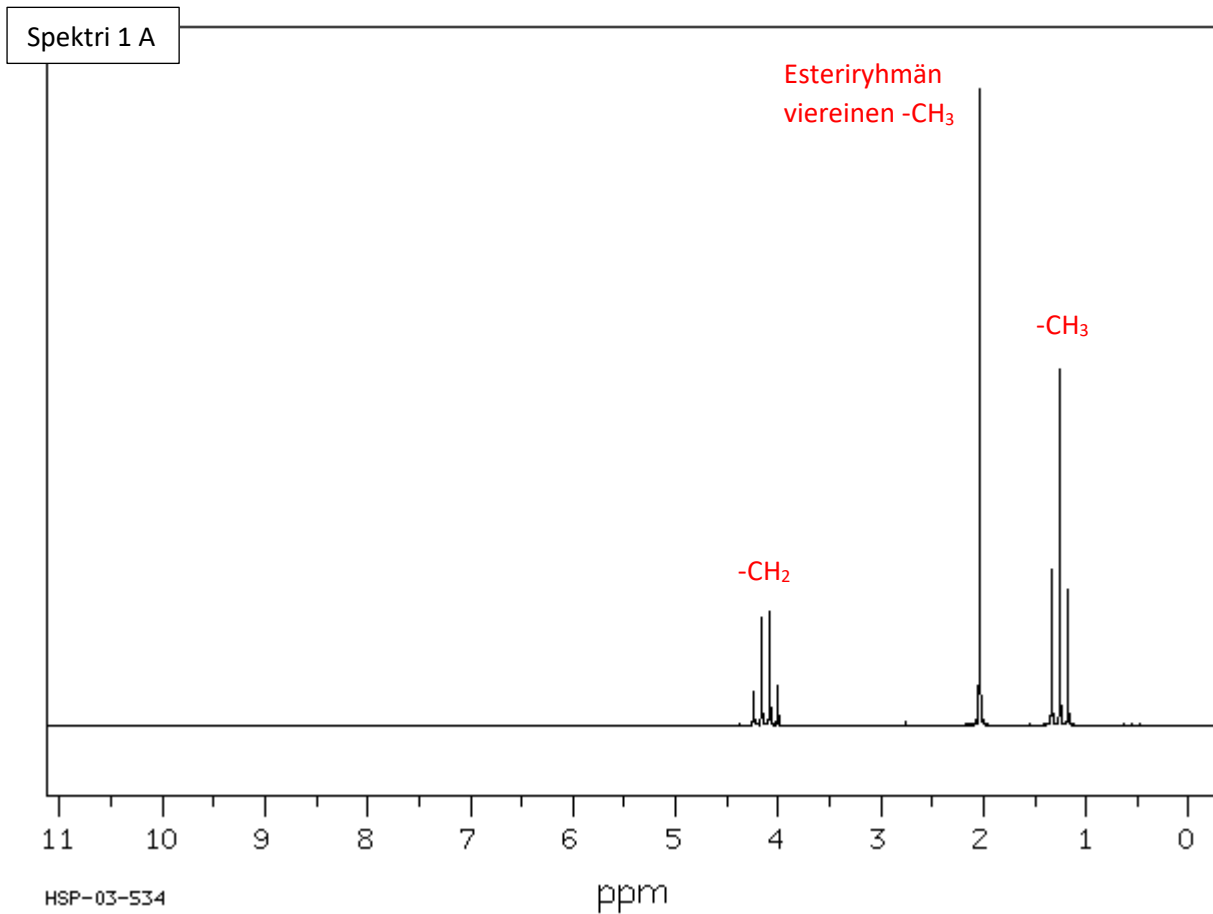
- Esteriryhmän vieressä olevalla metyyliryhmällä ei ole naapuriatomiin liittyneitä vetyjä. $n + 1$ -sääntöä käyttäen naapuriatomiin liittyneiden vetyjen määrään lisätään yksi. Näin saadaan metyyliryhmän piikkien lukumääräksi 1 eli signaaliksi singletti, joka havaitaan spektrissä noin 2,1 ppm kohdalla.

- Yhdisteen toisella metyyliryhmällä on vieressään $-\text{CH}_2$ -ryhmä, jolloin naapuriatomiin liittyneitä vetyjä on kaksi. $n + 1$ -säännön mukaan piikkien lukumääräksi saadaan näin kolme eli tripletti, joka nähdään spektrissä noin 1,3 ppm kohdalla.

- Molemmat metyyliryhmät vastaavat $\text{R}-\text{CH}_3$ -ryhmän kemiallisen siirtymän arvoa 0-4 ppm. Metyyliryhmien välisten kemiallisten siirtymien arvojen erot johtuvat esteriryhmän vaikutuksesta. Esteriryhmässä on elektronegatiivisempia atomeja, jotka vetävät elektroneja puoleensa. Tällöin atomin ydintä suojaavien elektronien vaikutus heikkenee. Ulkoinen magneettikenttä pääsee vaikuttamaan

näin ytimeen voimakkaammin, jolloin se värähtelee suuremmalla taajuudella.

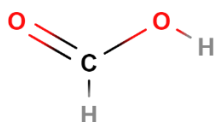
- Jäljelle jäävä noin 4,2 ppm kohdalla oleva signaali on -CH₂-ryhmän. Viereisellä metyyliryhmällä on kolme vetyä. Päätellään piikkien lukumääräksi neljä n + 1 -sääntöä käyttäen. Saadaan kvartetti. Signaalin kemiallisen siirtymän arvo vastaa myös R₂CH₂-ryhmän kemiallisen siirtymän arvoa 1,5-4,5 ppm.



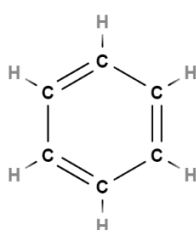
2.

a. Piirrä seuraavat yhdisteet MarvinSketchiä apuna käyttäen:

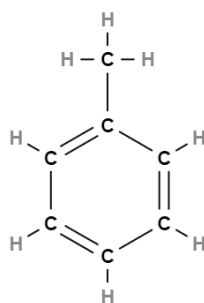
Muurahaishappo



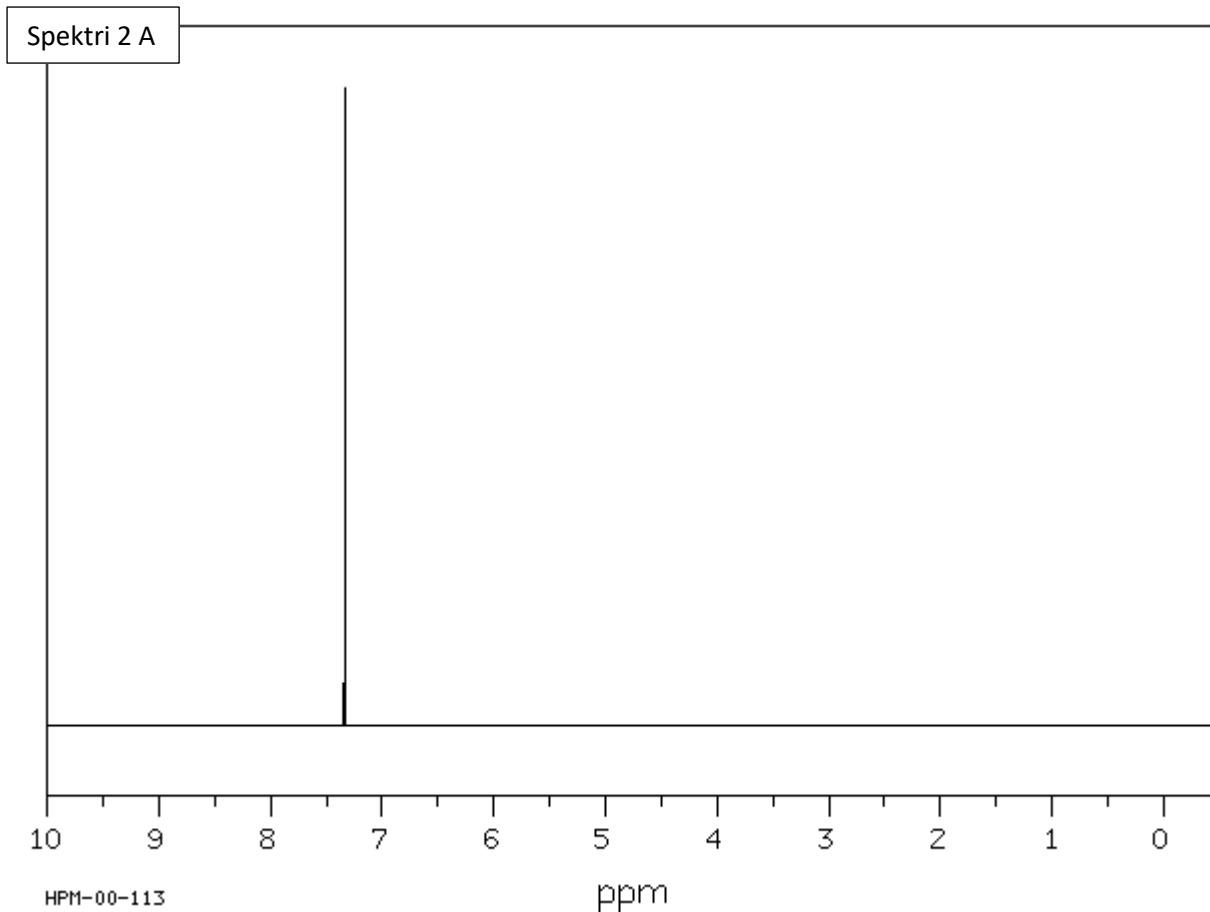
Bentseeni



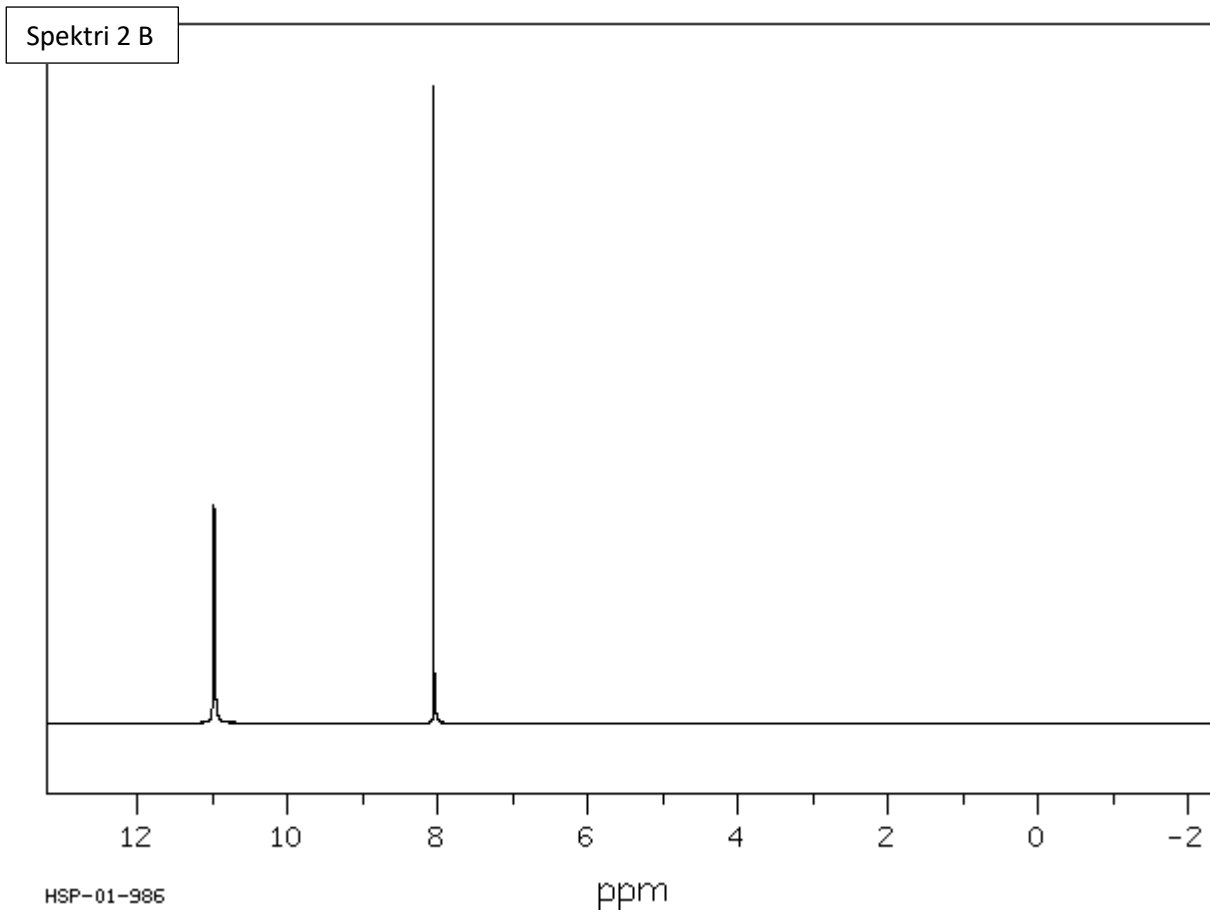
Tolueneeni



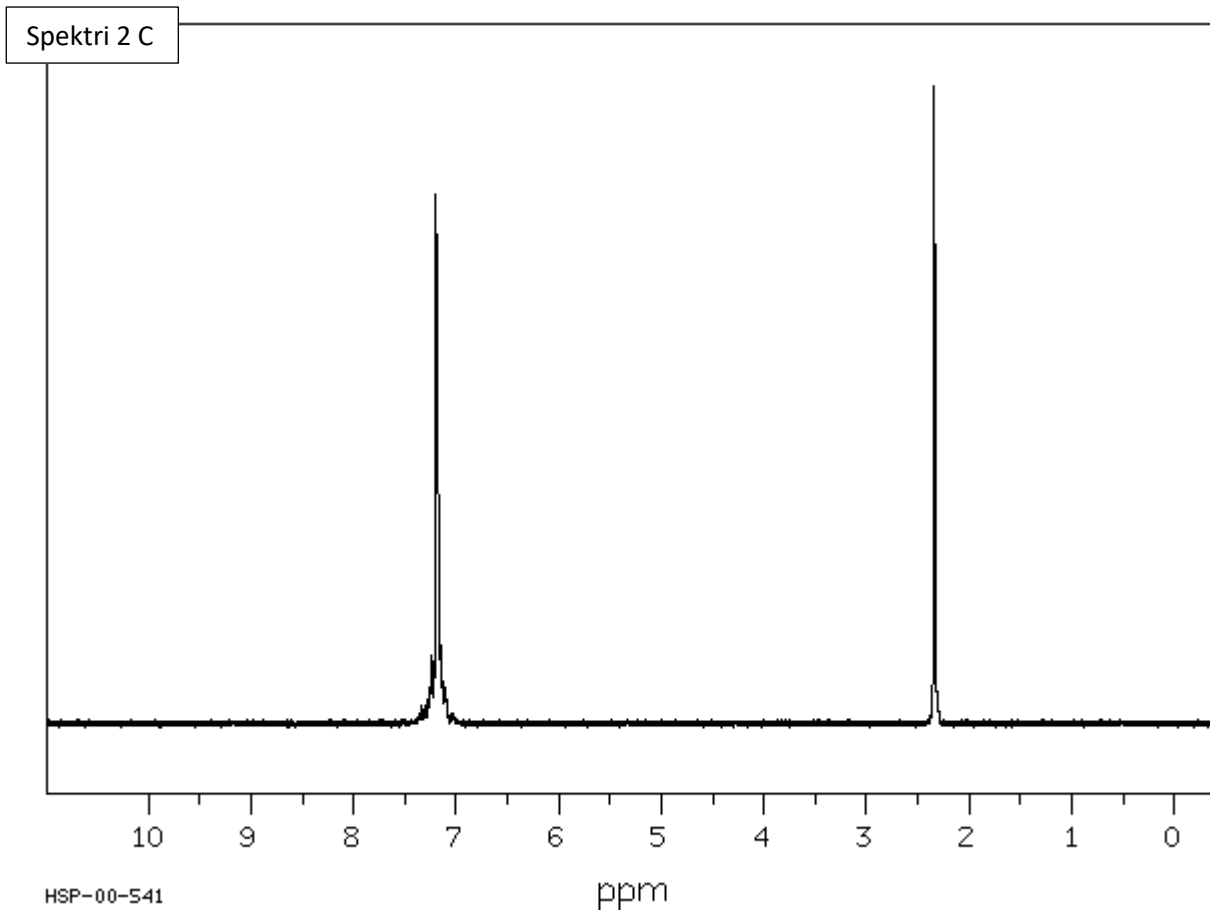
b. Yhdistä ^1H -NMR-spektri oikeaan yhdisteeseen.



Spektri 2 A on bentseenin. Bentseenissä kaikki vedyt ovat samanlaisia, joten spektrissä on vain yksi signaali. Muissa spektreissä on useampi signaali. Signaalin kemiallisen siirtymän arvo 7,4 ppm vastaa aromaattisen yhdisteen kemiallisen siirtymän taulukkoarvoa 6 – 10 ppm.

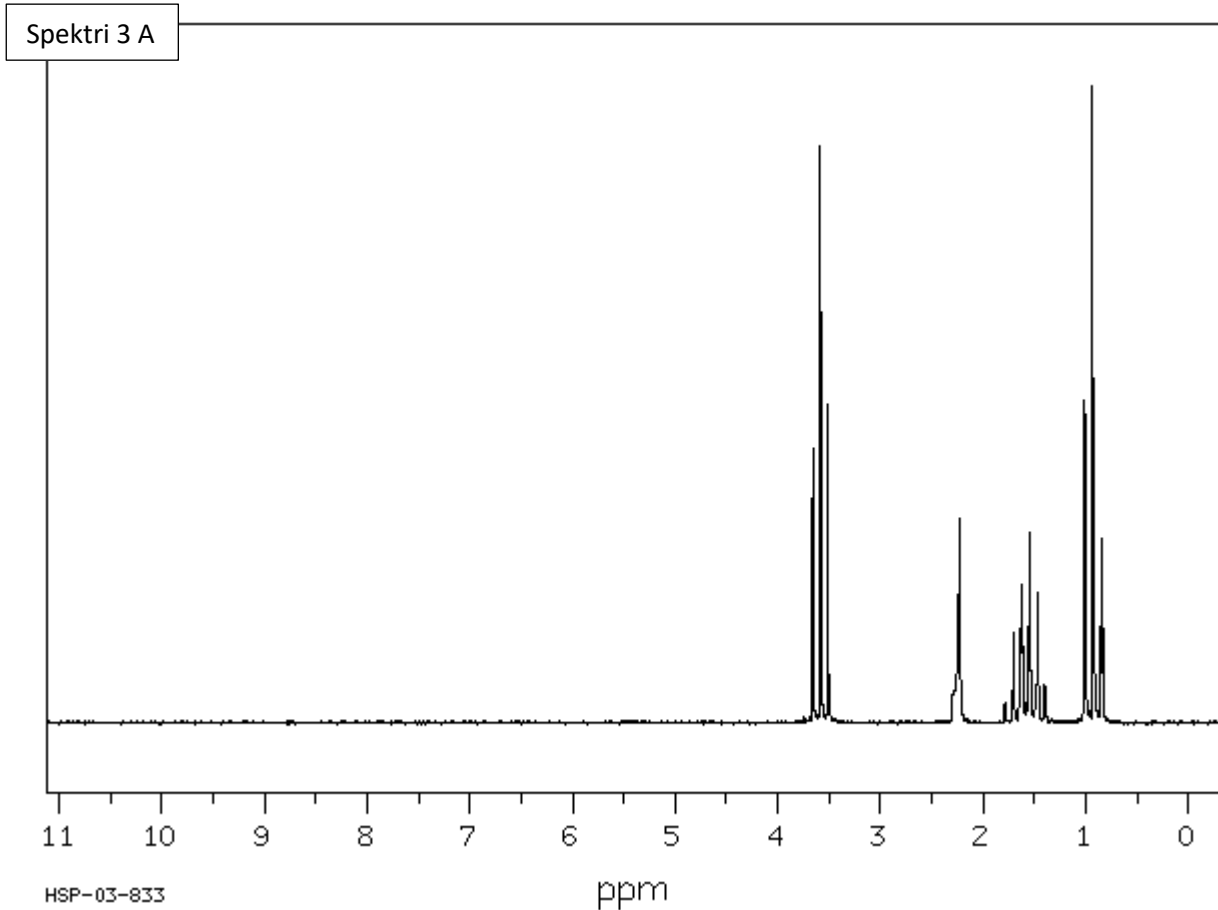


Spektri 2 B on muurahaishapon. Signaali 11 ppm kohdalla vastaa karboksyylihapon -OH -ryhmän vedyn kemiallista siirtymää, jonka taulukkoarvo on 9 – 13 ppm. Spektri on ainoa, jossa on signaali tarpeeksi suurella kemiallisen siirtymän arvolla. Signaali 8 ppm kohdalla on taas hiileen, johon on happi sitoutuneena kaksoissidoksella, sitoutuneen vedyn. Taulukkoarvo kemialliselle siirtymälle luetaan aldehydin kohdalta 8 – 10 ppm.

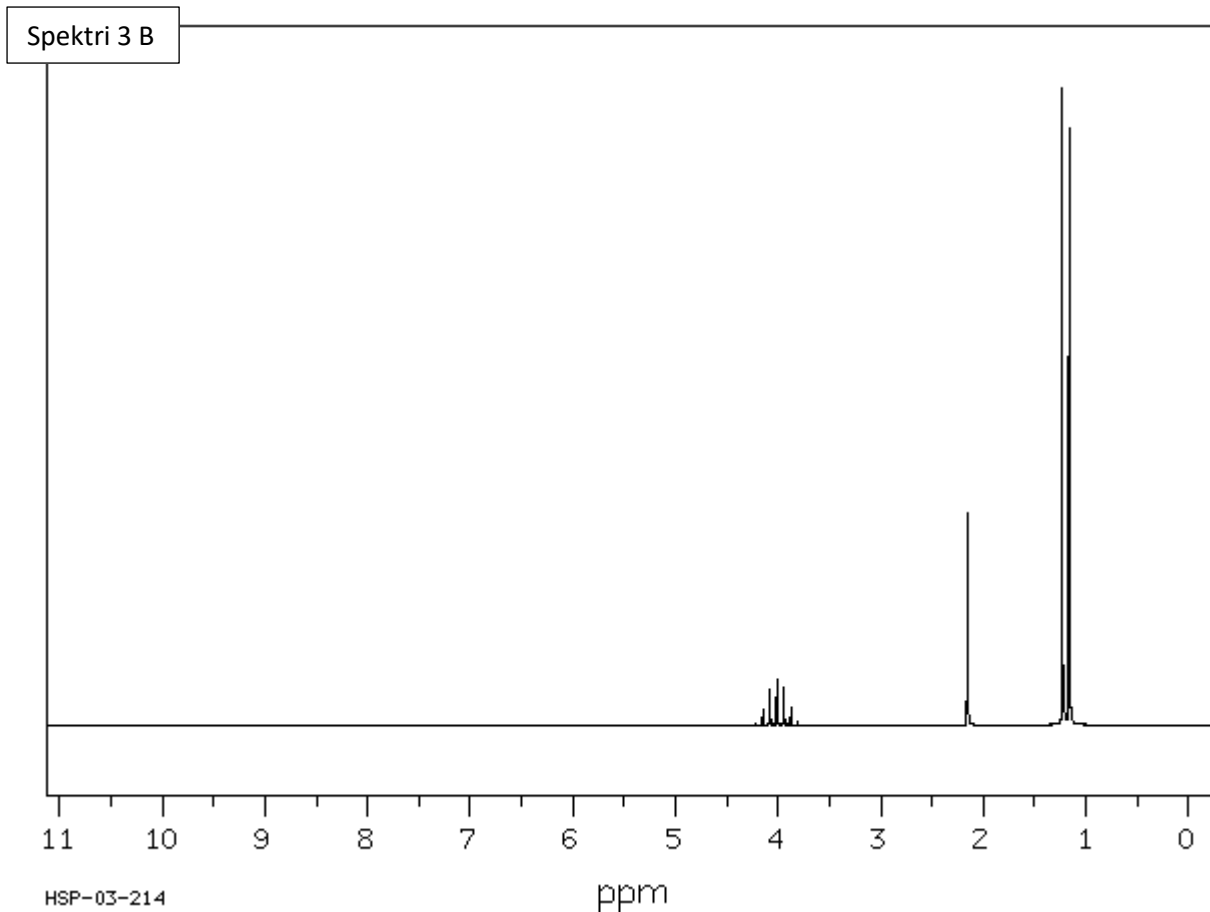


Spektri 2C on tolueenin. Tolueenissa on aromaattinen rengas ja metyyliryhmä, joten spektrissä täytyy olla kaksi signaalia. Signaali, jonka kemiallisen siirtymän arvo on 7,2 ppm vastaa aromaattisen yhdisteen kemiallisen siirtymän taulukkoarvoa 6 – 10 ppm. Metyyliryhmän taulukkoarvo on 0 – 4 ppm. Signaali 2,4 ppm kohdalla vastaa tätä.

3. Alla on 1-propanolin ja 2-propanolin ^1H -NMR-spektrit. Vertaile spektrejä ja yhdistä oikeaan yhdisteeseen. Perustele vastauksesi.



Spektri 3 A on 1-propanolin. 1-propanolissa on yhteensä neljä erityyppistä vetyryhmää: CH_3 , CH_2 kahden hiilen välissä, CH_2 hiilen ja hapen välissä sekä happeen kiinnittynyt H. Tämän vuoksi spektrissä on erotettavissa neljä selkeää signaaliryhmää.



Spektri 3 B on 2-propanolin, sillä siinä on vain kolme signaalia. 2-propanolissa erityyppisiä vetyryhmiä on vain kolme. Yhdiste on symmetrinen hiiliketjun, jolloin päädyissä olevien metyyliryhmien vedyt ovat keskenään samanlaisia.