



## **CHEM-A1230 – Orgaanisen kemian perusteet**

Prof. Juha Siitonen  
Aalto-yliopisto  
Kevätlukukausi 2022

# *Kurssikello*

1.

**Molekyylin rakenne**

2.

Additio karbonyyliin

3.

Substituutio karbonyyliin

4.

Enolaatti nukleofiilinä

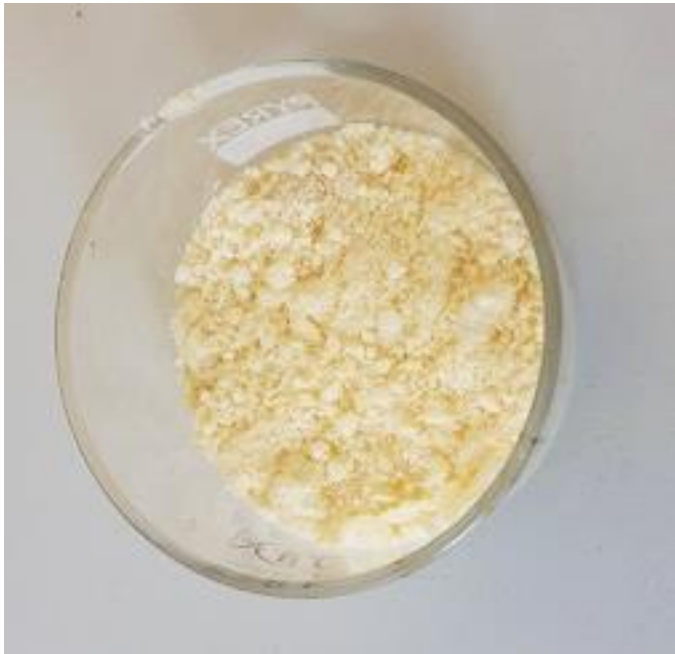
**Yksikkö 1.4:**  
Molekyylien rakennetutkimus

Clayden kappale 3, 13  
Harjoitustehtäväpaketti 4

Preludi:

**Molekyylin rakenteen selvittäminen kokeellisesti**

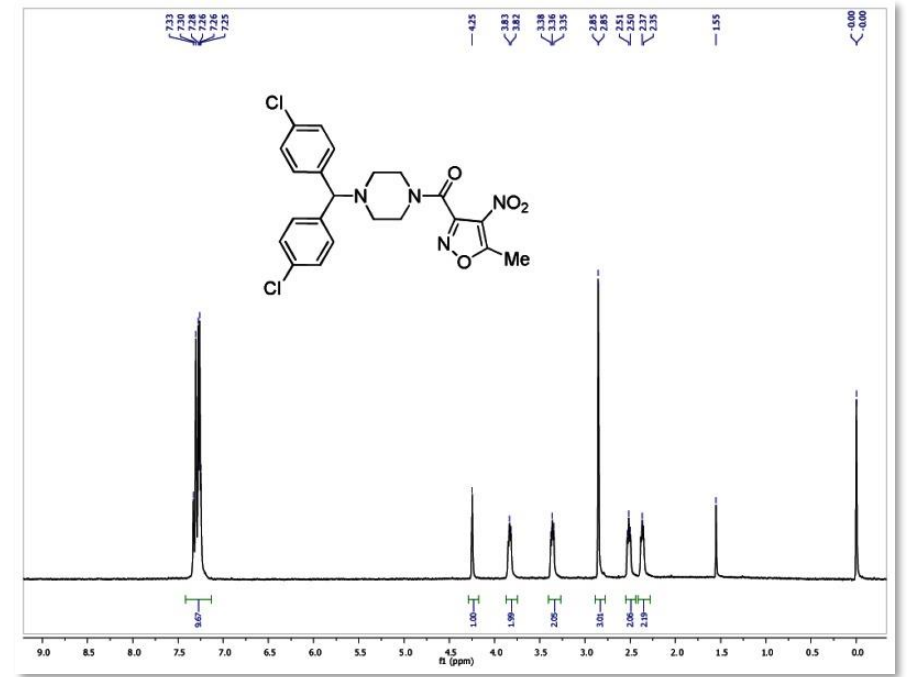
# Tyypillinen workflow



Synteesituote



NMR-spektrometri

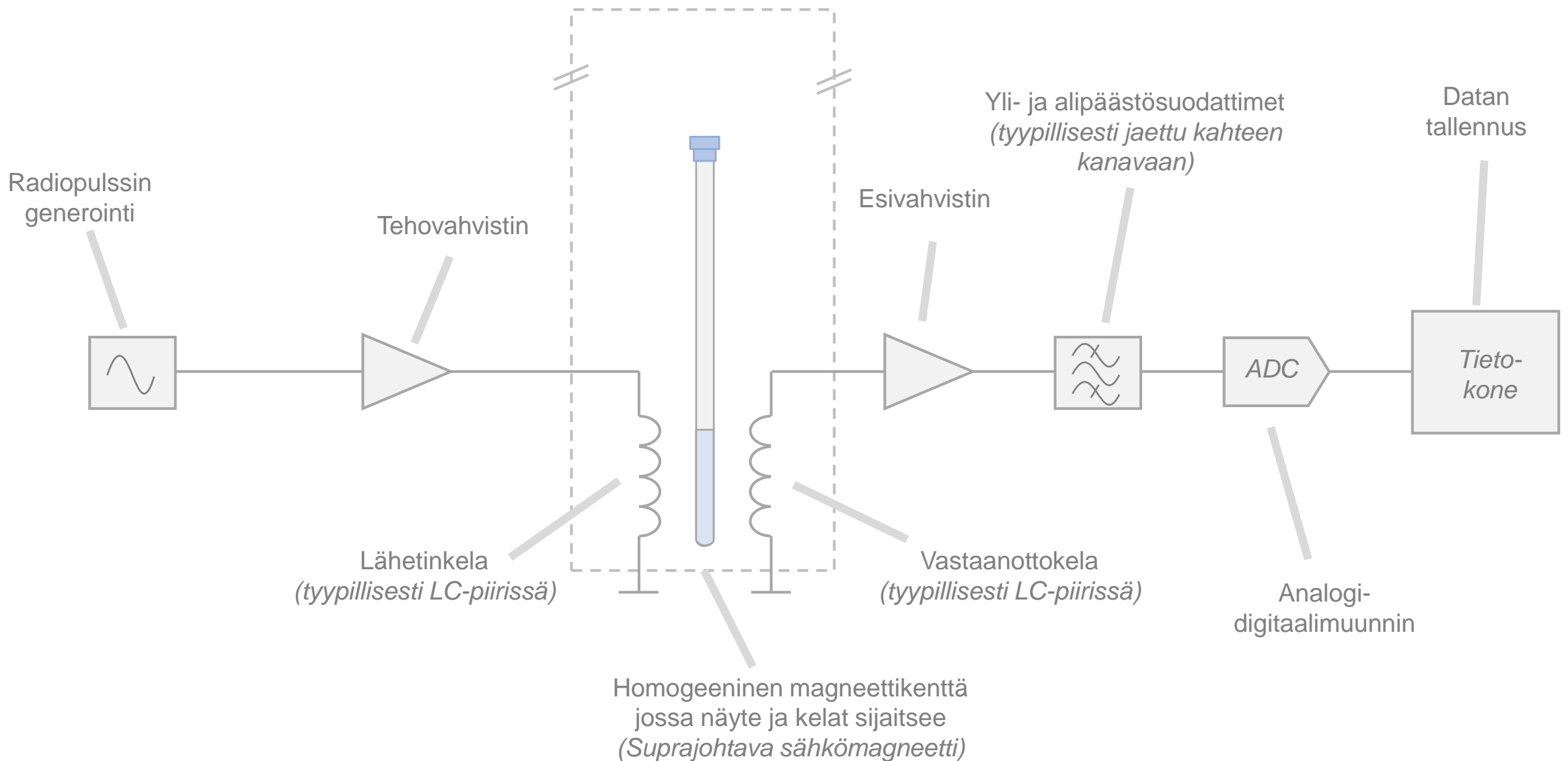


NMR-spektri

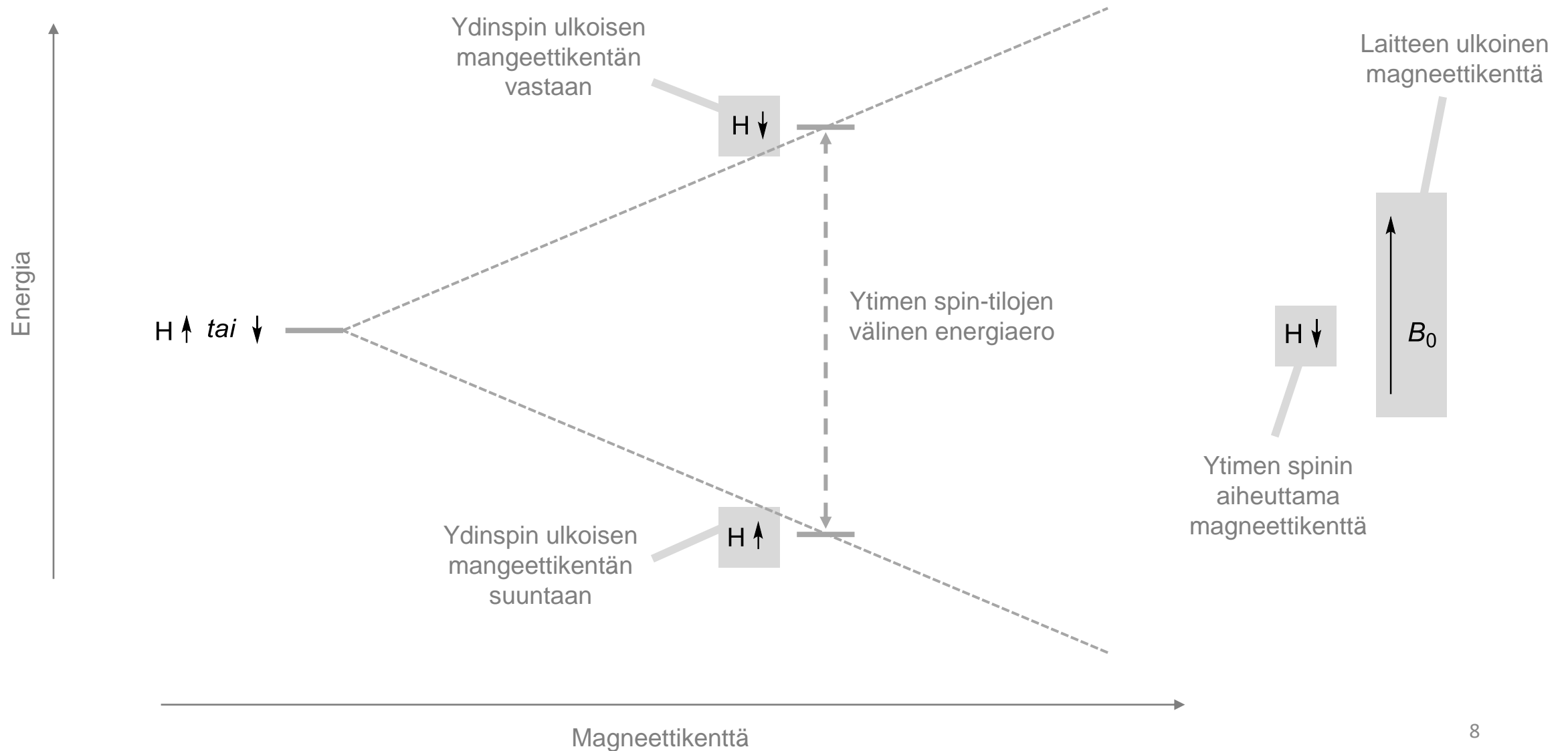
Näytös 2:

# **Ydinmagneettinen resonanssispektrometri**

# Ydinmagneettisen resonanssispektrometrin perusrakenne



# Protonispektrin fysikaalinen tausta: Manipuloidaan ytimen spin-tilaa

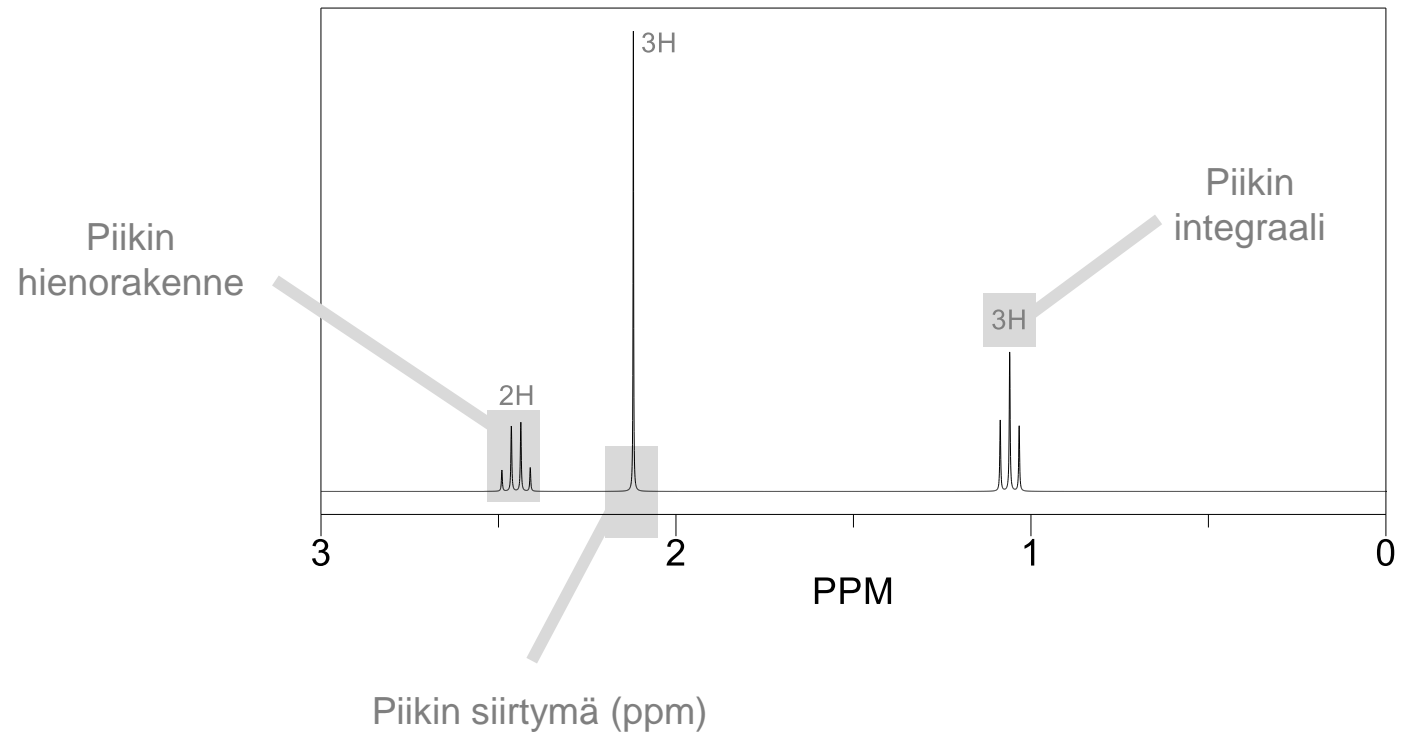




Näytös 2:

## **NMR-spektrin tulkinta**

# ***NMR: Kolmen tyypistä informaatiota***

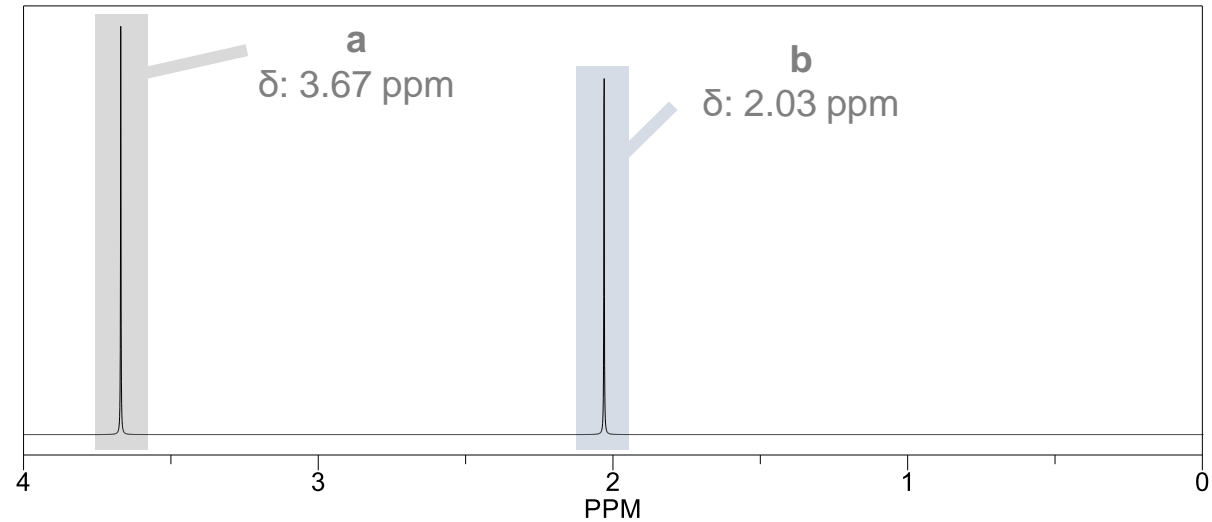
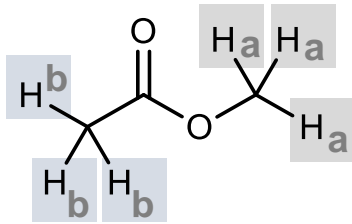


Näytös 2:

**Siirtymä**

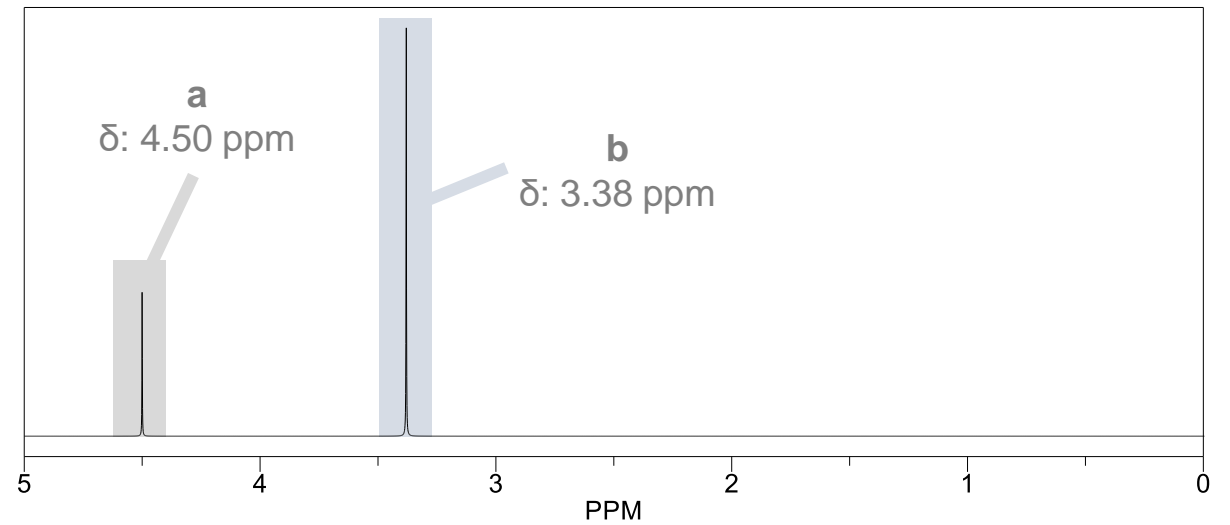
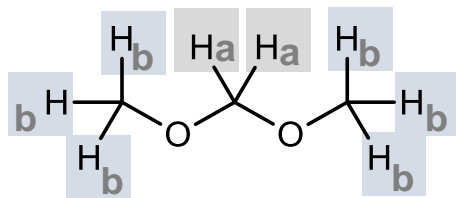
## Informaatiotyyppi 1: **Siirtymä** (eli missä piikki sijaitsee)

- **Sääntö:** Matalan elektronitiheyden hiiliin kiinnittyneillä vedyillä on suurempi siirtymä. Elektronitiheys heikentää ulkoista magneettikenttää → eri energiaero ydinspinin tiloille → eri siirtymä (*energia*).

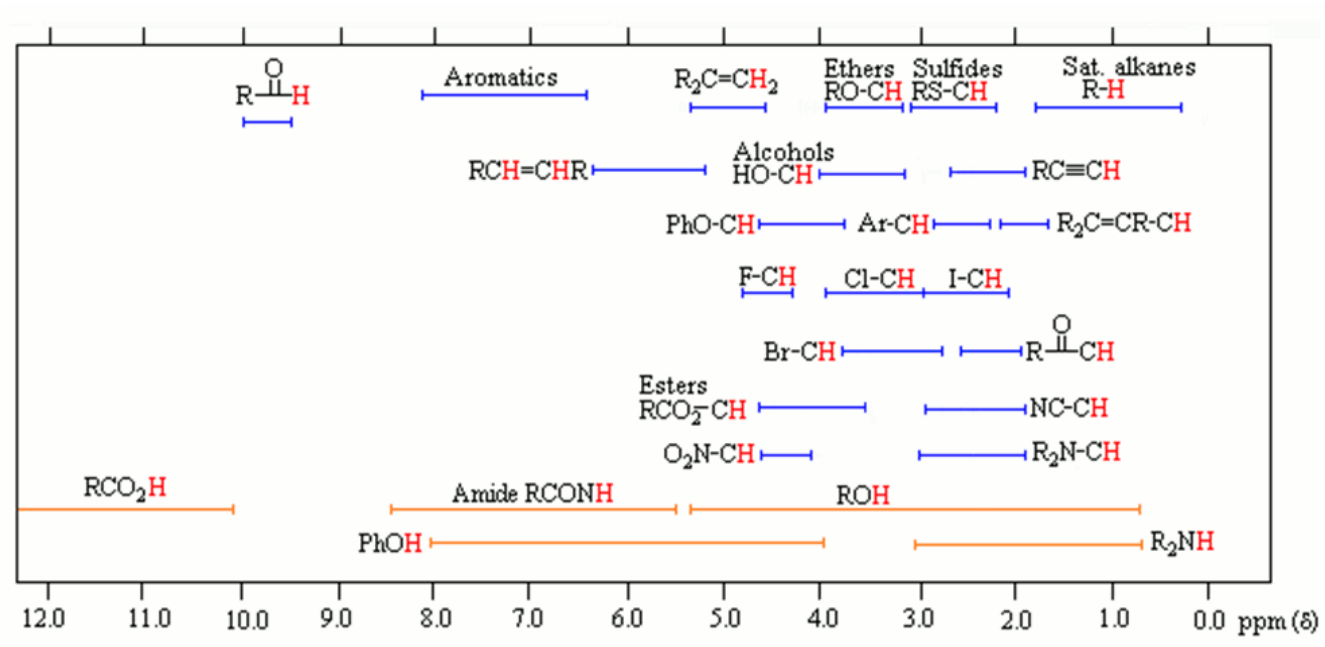


## Informaatiotyyppi 1: **Siirtymä**

- **Sääntö:** Kemiallisesti samanlaiset vedyt antavat vain yhden piikin jolla on sama siirtymä! Tarkkana symmetrian kanssa.



## Yleisimmät siirtymäalueet: Cheatsheet



Tarkempaa siirtymädataa saatavilla Reich collectionissa:

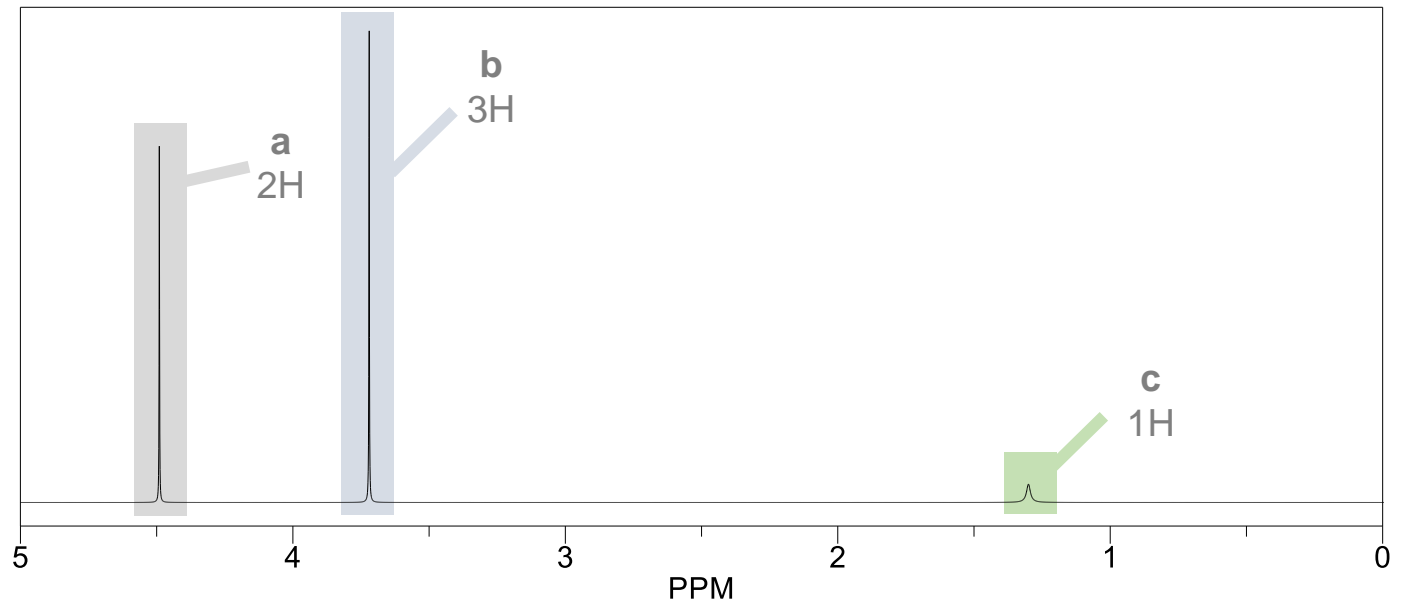
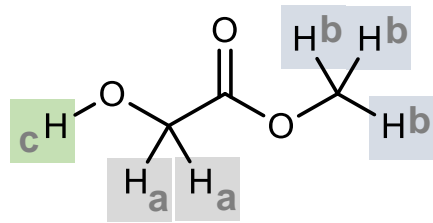
[https://organicchemistrydata.org/hansreich/resources/nmr/?index=nmr\\_index%2F1H\\_shift](https://organicchemistrydata.org/hansreich/resources/nmr/?index=nmr_index%2F1H_shift)

Näytös 2:

**Integraali**

## Informaatiotyyppi 2: **Integraali** (eli miten iso piikin pinta-ala on)

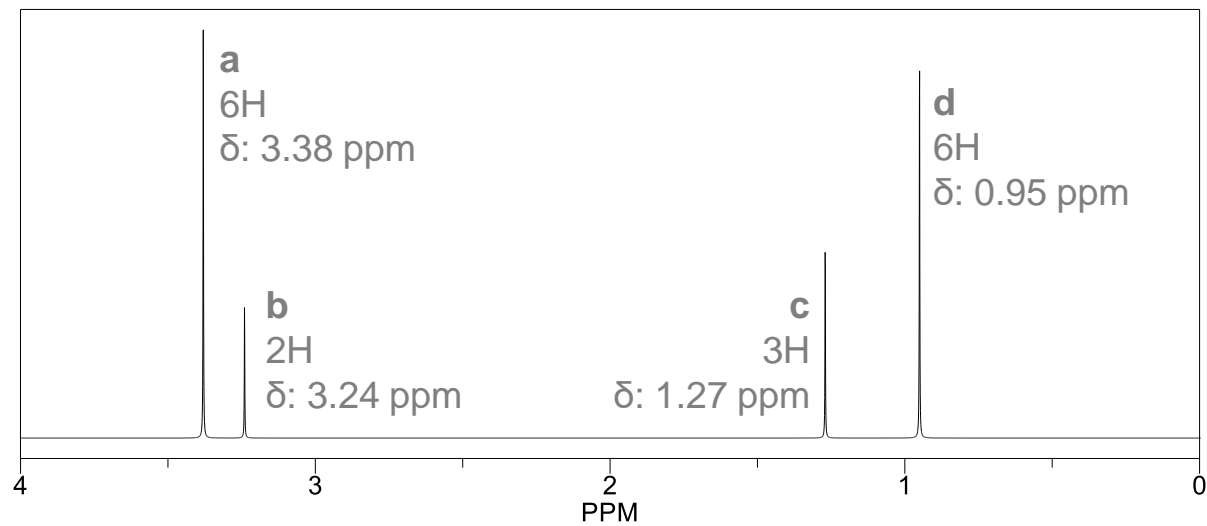
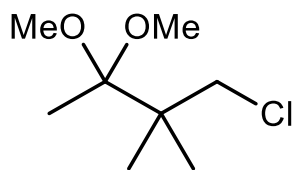
- **Sääntö:** Piikin pinta-ala vastaa signaalin antavien vetyjen määrää.





## ***Tehtävä 1: Assignoi piikit***

- Alla on esitetty seuraavan molekyylin  $^1\text{H-NMR}$  spektri. Assignoi piikit.

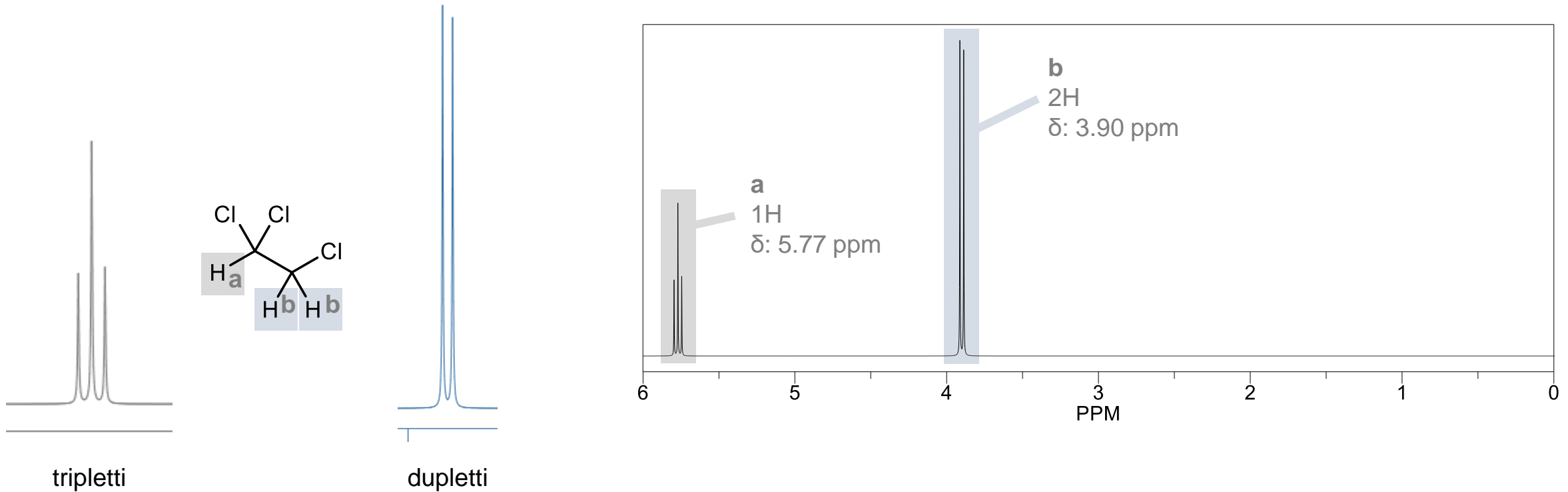


Näytös 3:

**KytKentä**

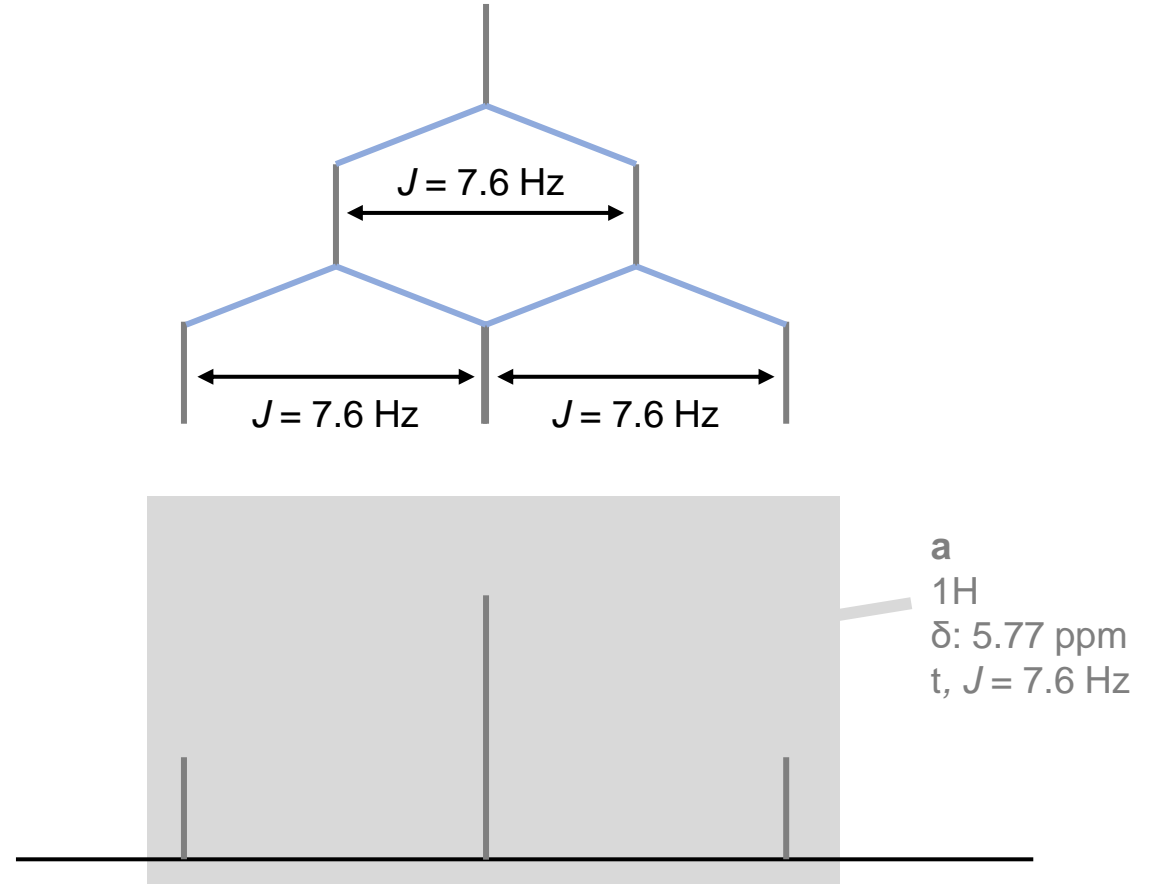
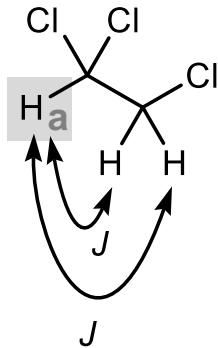
## Vedyt kytkevät toisiinsa

- Sääntö:** Jokainen viereisessä atomissa oleva vety jakaa signaalin kahtia. Läheisten atomien spin-tila muokkaa lokaalia magneettikenttää → yksi ydin voi nähdä useamman eri kvanttitilan riippuen muiden läheisten ytimien spin-tiloista → piikki jakautuu useampaan huippuun (*eri energia*).



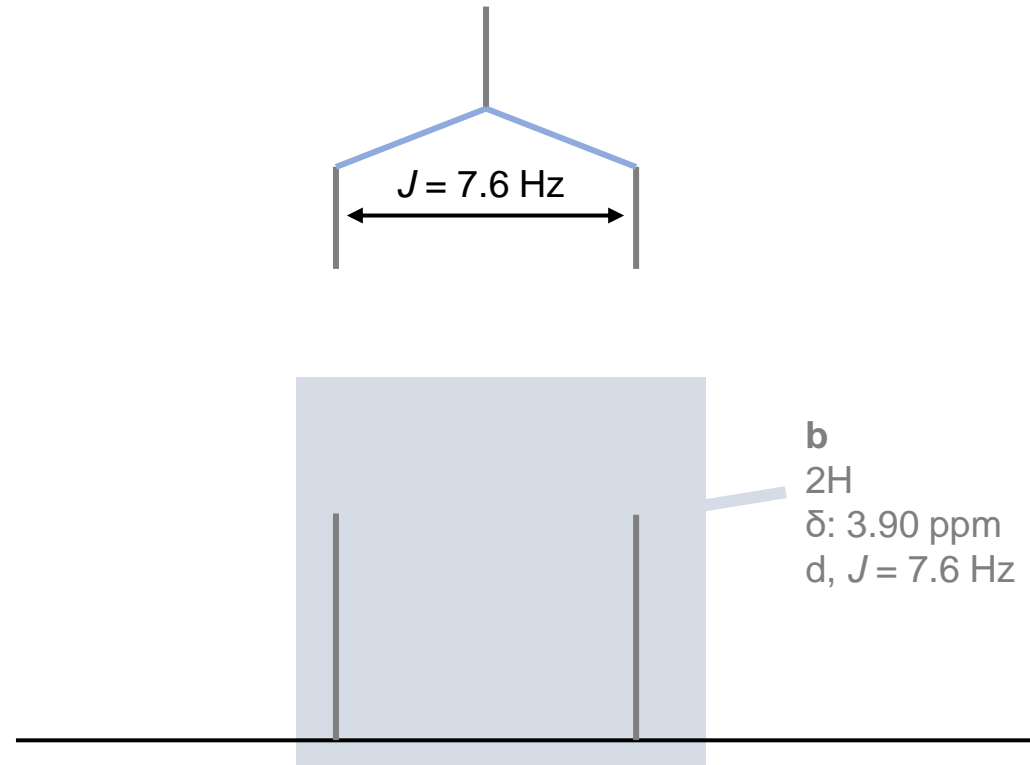
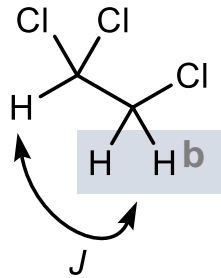
## Mistä piikin hienorakenne syntyy? ( $H_a$ -protoni)

- KytKentäpuu selventää tilannetta.  $H_a$  kytkee molempiin viereisiin vetyihin samalla  $J = 7.6$  Hz kytKennällä, joten sen signaali jakautuu kahdesti kahtia. Ennustettu piikkimuoto on tripletti.



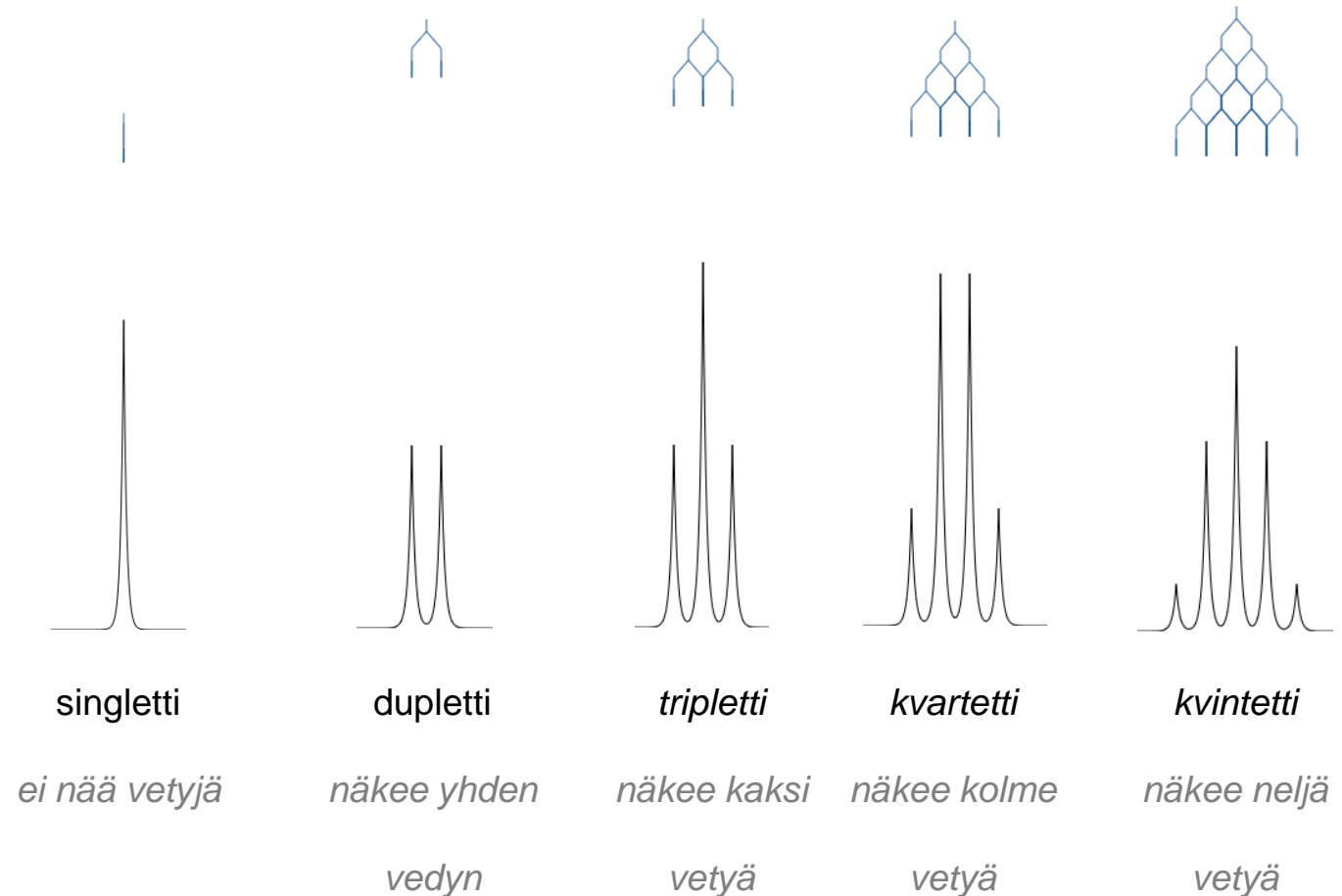
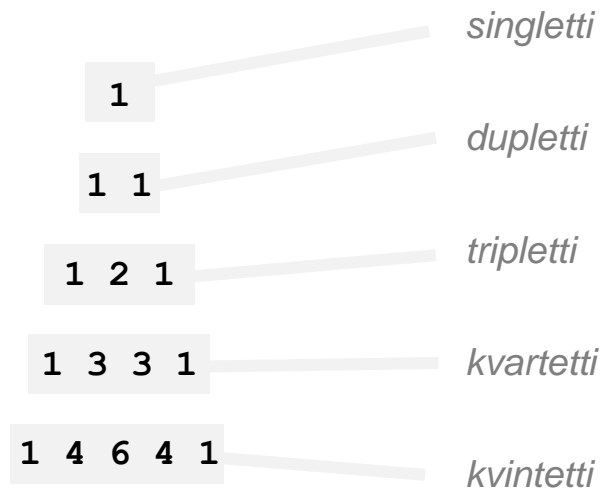
## Mistä piikin hienorakenne syntyy? ( $H_b$ -protoni)

- KytKentäpuu selventää tilannetta.  $H_b$ -vedyt ovat identtiset, joten ne kytkevät yhdessä toiseen viereiseen vetyyn  $J = 7.6$  Hz kytkennällä, joten sen signaali jakautuu kahtia. Ennustettu piikkimuoto on dupletti.



# Karkeaan ennustamiseen sopiva sääntö: $n+1$

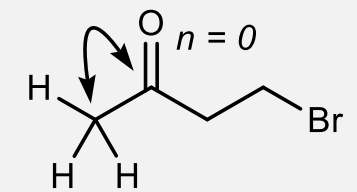
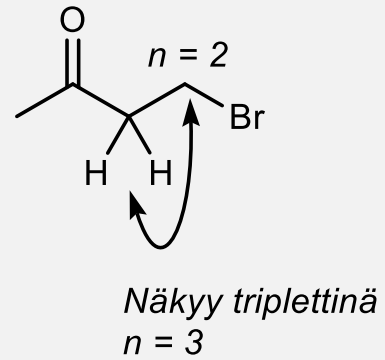
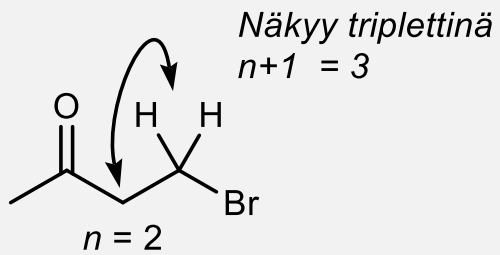
- **$n+1$  -sääntö:** Yksinkertaisissa tapauksissa voidaan katsoa atomin viereisten vetyjen määrä ( $n$ ) ja kytkeytymiskuvio on muotoa  $n+1$ . Tämä on suoraa seurausta kytkeytymispuusta!



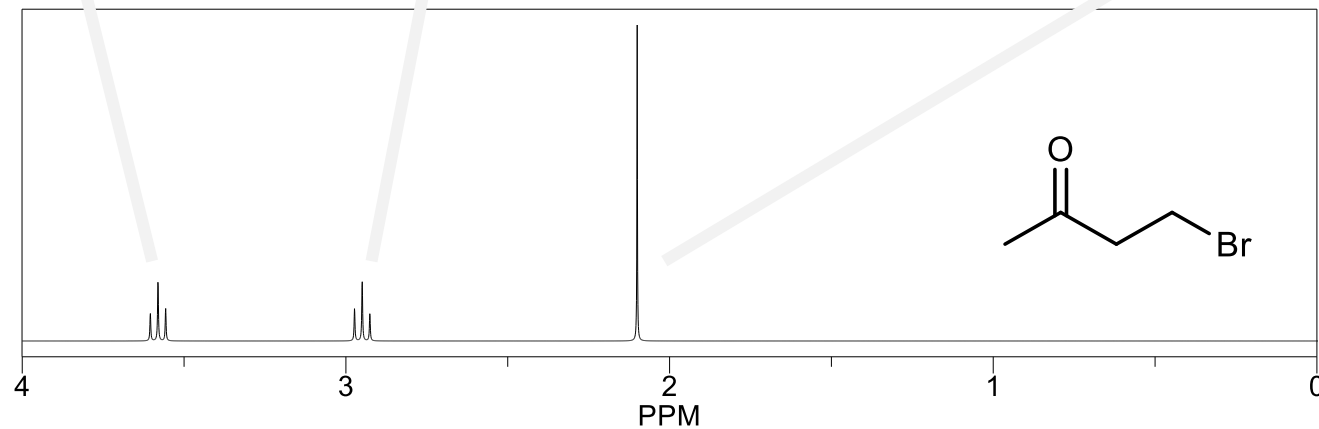
Juhan jatko-opiskelijana  
koodaama kytkentäsimulaattori:  
<http://kaviaari.kapsi.fi/nmr.html>

## Karkeaan ennustamiseen sopiva sääntö: $n+1$

- $n+1$  -sääntö:** Yksinkertaisissa tapauksissa voidaan katsoa atomin viereisten vetyjen määrä ( $n$ ) ja kytkeytymiskuvio on muotoa  $n+1$ .



Näkyä singlettinä  
 $n+1 = 1$



Näytös 4:

# **Tuntemattoman molekyylin rakenteen määrittäminen**



## Tuntematon rakenne: Fragmenttilähestymistapa

- **Esimerkki:** Seuraava protonispektri kuuluu yhdisteelle jonka kaava on  $C_2H_6O$ . Mikä sen rakenne on?

