

## Ülesanne 6

TMR-katseklaasi kaaluti 10 mg vedelat ainet **C** ja lahustati see 0,7 mL deutereeritud kloroformis (99,8% deutereeriumrikastusega CDCl<sub>3</sub>-s).

Aine **C** andmed:

Molekulivalem: **C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F<sub>3</sub>O**

Molekulmass: 100.04

Mõõdeti järgnevad TMR spektrid:

- 400,1 MHz <sup>1</sup>H TMR spekter;
- 100,6 MHz <sup>13</sup>C, <sup>13</sup>C DEPT-135, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} TMR spektrid;
- 54,2 MHz <sup>17</sup>O TMR spekter;
- 188,3 MHz <sup>19</sup>F TMR spekter.

Selgituseks:

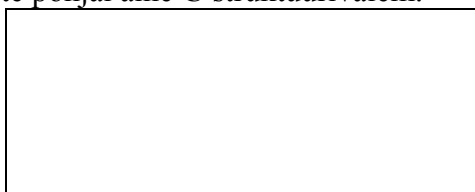
- <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} tähendab seda, et mõõdetakse <sup>13</sup>C TMR spektrit, kus mõõtmise ajal kiiritatakse proovi <sup>1</sup>H sagedusega, mille tulemusena kaovad <sup>13</sup>C TMR spektrist ära <sup>n</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C) lõhenemised.
- <sup>13</sup>C DEPT-135 TMR spektris on CH<sub>2</sub>-le vastavad signaalid vastandfaasis võrreldes CH ja CH<sub>3</sub>-le vastavate signaalidega ning protoneerimata süsinikud ei anna üldse signaali.

Lahenduskäik:

- Teil on kasutada ülalnimetatud spektrid ja TMR korrelatsioonitabelid. Lugege üle, mitu signaali 1D spektritesse tekkis, vaadake ka signaalide integraale ning normeerige need võrreldes molekulivalemiga – selle põhjal saate öelda üht-teist molekuli sümmeetria, funktsionaalrühmade ja asendajate ekvivalentsuse kohta.
- Leida, mis tüüpi multipllettidega [singlett (s), dublett (d), triplett (t), kvartett (q), kvintett (quin), dubleti dublett (dd), dubleti kvartett (dq) jne.] on <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ja <sup>19</sup>F spektrites tegemist.  
*Võtke arvesse seminaris mainitud valemit:  $M=2nI+1$*
- Mõõta <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ja <sup>19</sup>F spektritest kõik lõhestumiskonstandid *J* (ühikuks hertsid, täpsusega 1 kümnendkoht).

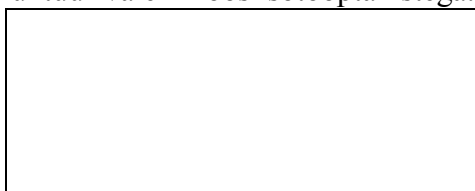
Raportisse kirjutada:

1. Leida toodud spektrite põhjal aine **C** struktuurivalem.



Struktuurivalemite joonistamiseks soovitan kasutada vabavaralist tarkvara ACD ChemSketch (<http://www.acdlabs.com/resources/freeware/chemsketch/>) või tasulist tarkvara CambridgeSoft ChemDraw ([http://www.cambridgesoft.com/Ensemble\\_for\\_Chemistry/ChemDraw/](http://www.cambridgesoft.com/Ensemble_for_Chemistry/ChemDraw/)).

2. Millele (mis aine, mis isotopomeerile) vastab <sup>1</sup>H TMR spektris signaal 7,26 ppm juures? Joonistage struktuurivalem koos isotooptähistega:



3. Millele (mis aine, mis isotopomeerile) vastab <sup>13</sup>C TMR spektris 1:1:1-kujuline tripleti signaal 77,00 ppm juures? Leidke sealt multiplletilt lõhestumiskonstant ja täpsustage, milliste tuumade tõttu see signaalide lõhestumine tekib. Joonistage struktuurivalem koos isotooptähistega:



*Tuletage meelde seminaris räägitut!*

4. Esitage aine **C** täielik TMR spektriinfo (1D  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$  ja  $^{19}\text{F}$  TMR spektrite kohta) tekstiformaadis kujul nt:

**Süüa kirjutage aine C süstemaatiline nimetus:**

$^1\text{H}$  TMR (400,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta$ : 4,44 (s, 1H, OH); 3,18 (q,  $^3J_{\text{HH}}=7,1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 0,74 (t,  $^3J_{\text{HH}}=7,1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  TMR (100,6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta$ : 48,3 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 140,5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{17}\text{O}$  TMR (54,2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta$ : -33,2 (OH).

$^{19}\text{F}$  TMR (376,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta$ : -29,40 (q,  $^3J_{\text{HF}} = 9,1$  Hz, 4F,  $2 \times \text{CF}_2$ );

*PS. Pange tähele, kui täpselt (mitme kümnendkohaga) keemilisi nihkeid ja lõhestumiskonstante märkida!*

*NB! Signaalide kirjelduste juurde kirjutage täpselt välja, millistele konkreetsetele tuumadele aines **C** TMR signaalid kuuluvad.*

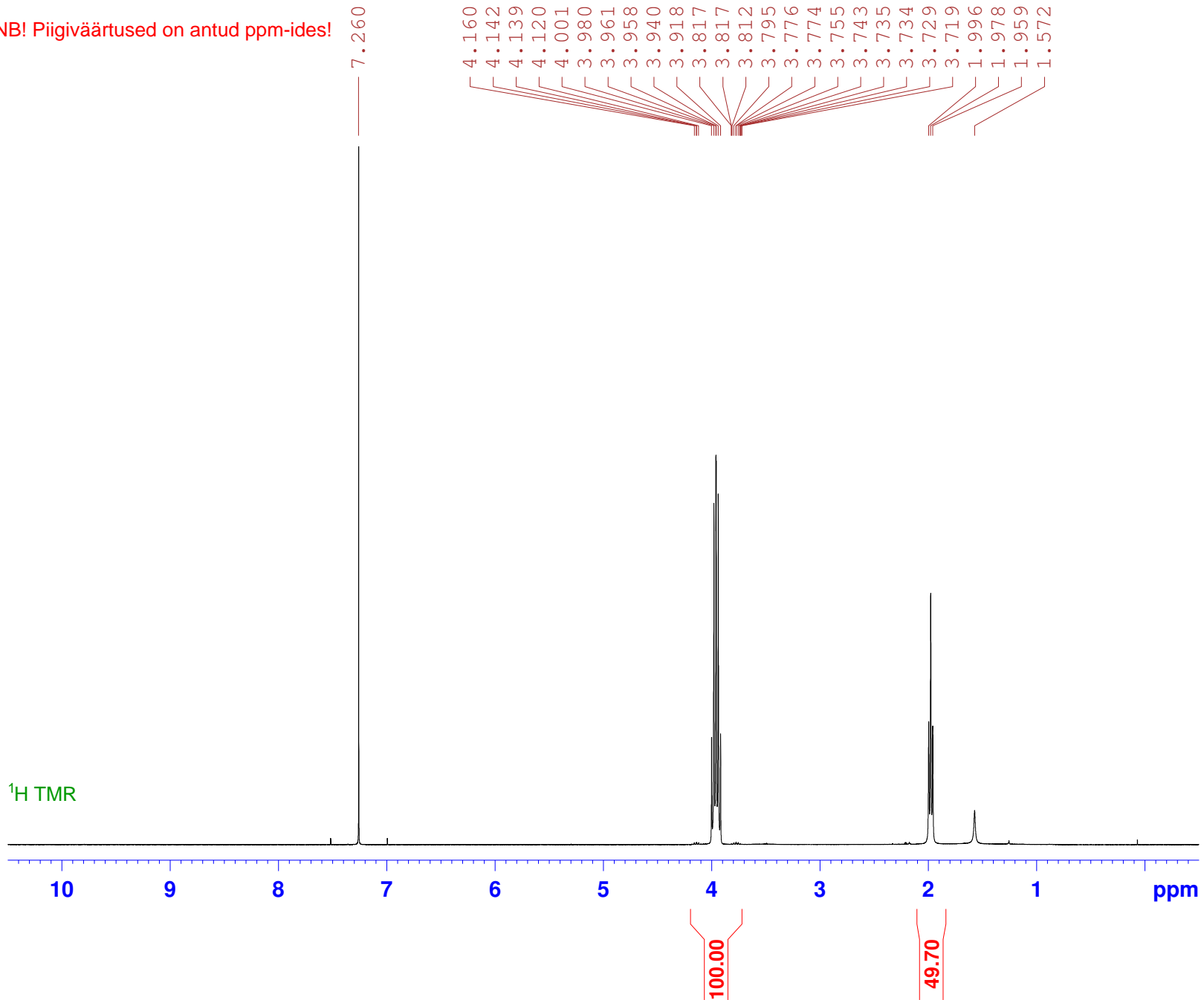
*PS. Pange tähele, mis spektromeetri sagedusel konkreetset tuuma mõõdeti! Siin näites ei pruugi raporteeritud spektromeetri sagedus olla sama, mis teile antud spektritel kirjas on.*

5. Miks on  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ja  $^{19}\text{F}$  spektrites  $^{13}\text{C}$ -st tingitud signaalide lõhenemisi vähe (või pole üldse) näha?
6. Kuidas oleks saanud  $^{13}\text{C}$  ja  $^{17}\text{O}$  TMR spektrites signaal-müra suhet parandada (pakkuda välja vähemalt 3 varianti)?
7. Miks  $^{17}\text{O}$  teiste molekulis olevate tuumade ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) signaale ei lõhesta (2 põhjust)?
8.  $^1\text{H}$  TMR spektris on näha ka väike veesignaal. Leidke see ja kirjutage raportisse selle signaali keemilise nihke väärtus.

Ülesanne on kättesaadav PDF-formaadis aadressilt: <http://kodu.ut.ee/~laurit/AK2/>

Raportit soovin saada oma e-posti aadressile [lauri.toom@ut.ee](mailto:lauri.toom@ut.ee) ainult PDF-formaadis. Raporti 1. versiooni esitamise tähtaeg on 15. mai 2015 kell 17:00. Minupoolse tagasiside põhjal korrektselt parandatud lõpp-versiooni esitamise tähtaeg on 29. mai 2015 kell 17:00.

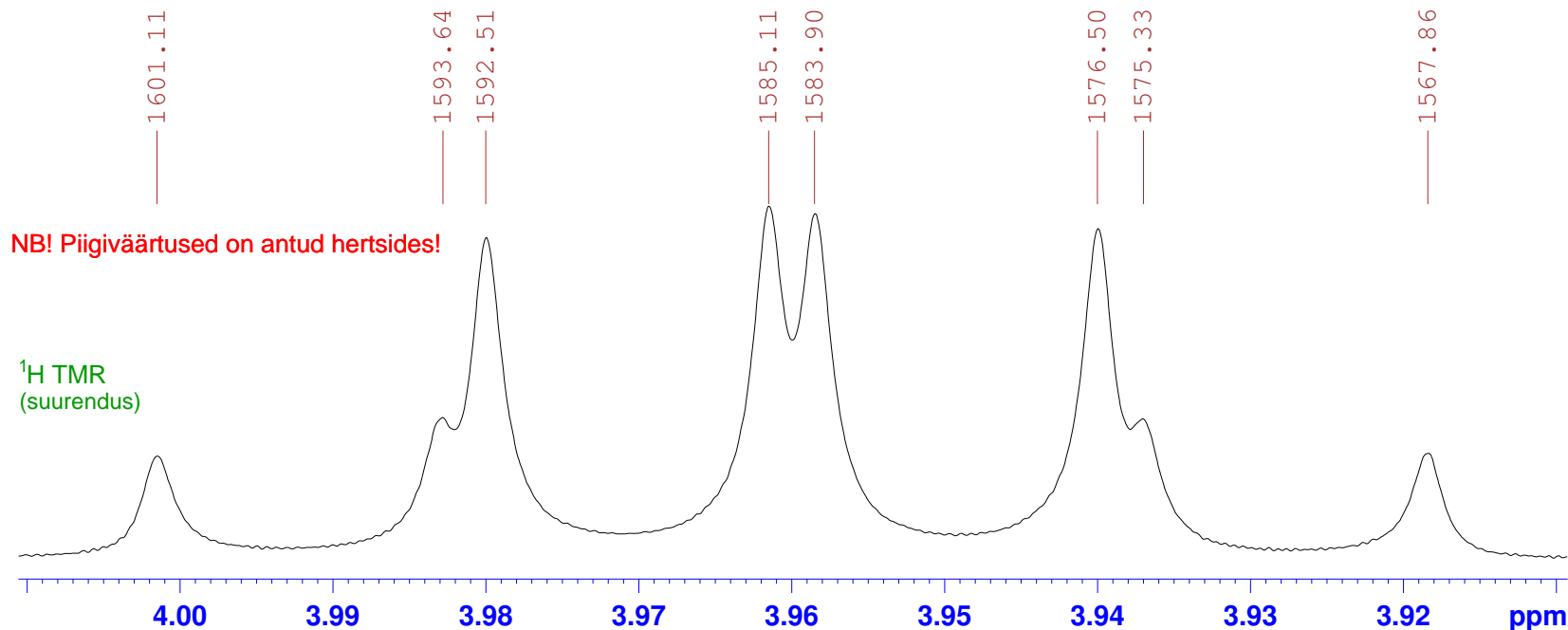
NB! Piigiväärtused on antud ppm-ides!



F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20130415  
Time 16.49  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm BBO BB-1H  
PULPROG zg30  
TD 65536  
SOLVENT CDCl3  
NS 512  
DS 0  
SWH 7211.539 Hz  
FIDRES 0.110039 Hz  
AQ 4.5438795 sec  
RG 456  
DW 69.333 usec  
DE 6.00 usec  
TE 298.2 K  
D1 1.00000000 sec  
TD0 1

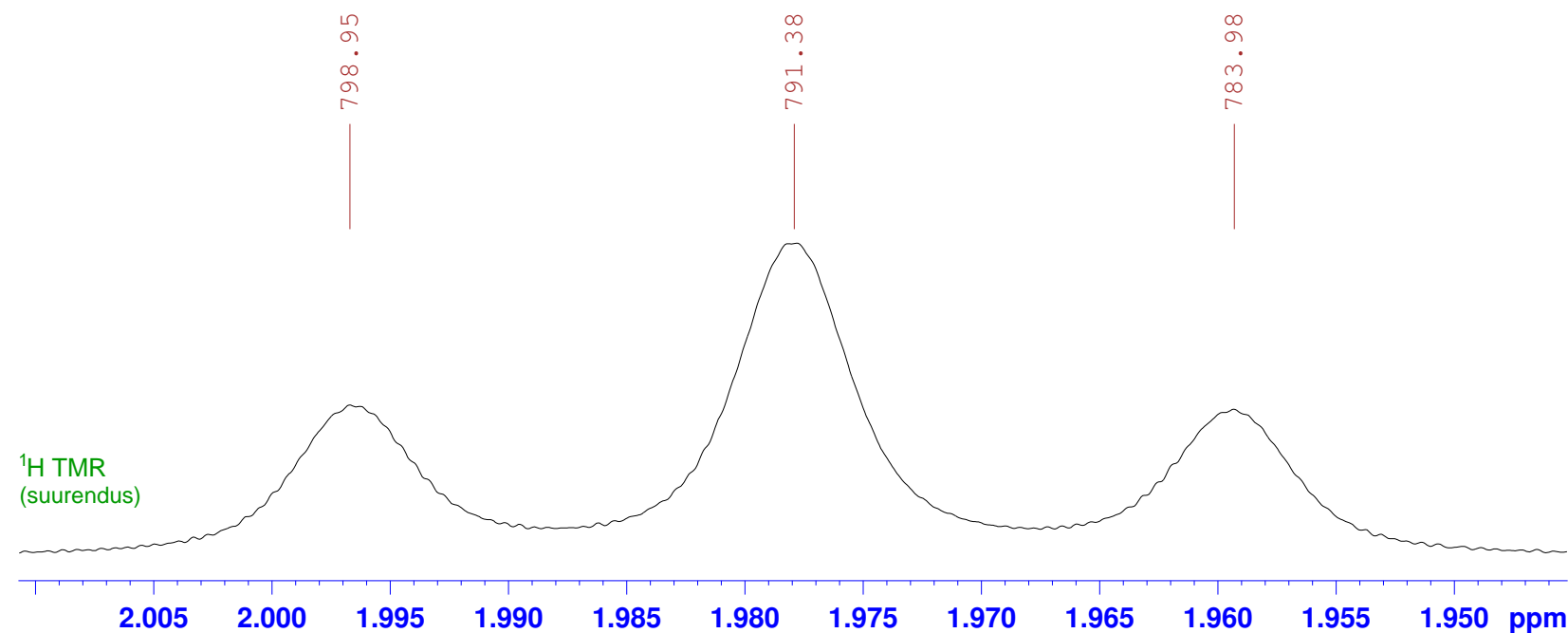
==== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 14.35 usec  
PL1 0.00 dB  
SFO1 400.1324008 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 262144  
SF 400.1300177 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.10 Hz  
GB 0  
PC 1.00



```

F2 - Acquisition Parameters
Date_      20130415
Time       16.49
INSTRUM    spect
PROBHD     5 mm BBO BB-1H
PULPROG    zg30
TD         65536
SOLVENT    CDC13
NS         512
DS         0
SWH        7211.539 Hz
FIDRES     0.110039 Hz
AQ         4.5438795 sec
RG         456
DW         69.333 usec
DE         6.00 usec
TE         298.2 K
D1         1.00000000 sec
TD0        1
    
```



```

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       1H
P1         14.35 usec
PL1        0.00 dB
SFO1       400.1324008 MHz
    
```

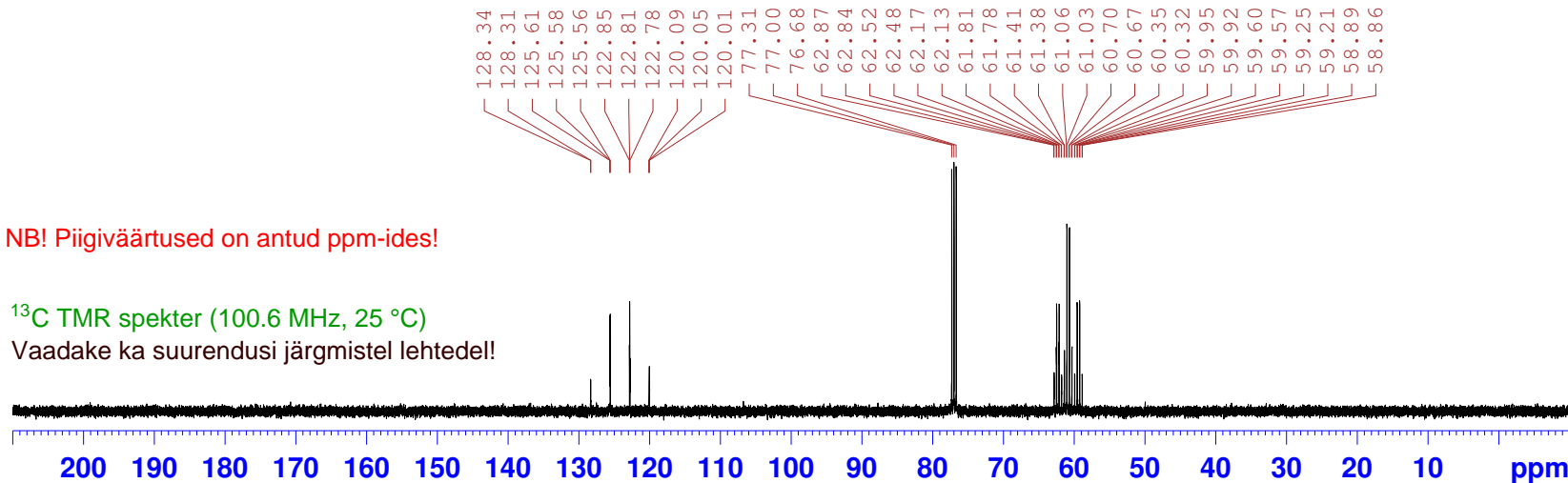
```

F2 - Processing parameters
SI         262144
SF         400.1300177 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         -0.20 Hz
GB         0
PC         1.00
    
```

NB! Piigiväärtused on antud ppm-ides!

<sup>13</sup>C TMR spekter (100.6 MHz, 25 °C)

Vaadake ka suurendusi järgmistel lehtedel!



F2 - Acquisition Parameters

Date\_ 20130412  
Time 10.59  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm BBO BB-1H  
PULPROG zgpg30  
TD 65536  
SOLVENT CDCl3  
NS 256  
DS 0  
SWH 24038.461 Hz  
FIDRES 0.366798 Hz  
AQ 1.3631988 sec  
RG 16400  
DW 20.800 usec  
DE 6.00 usec  
TE 298.2 K  
D1 2.0000000 sec  
d11 0.03000000 sec  
TD0 1

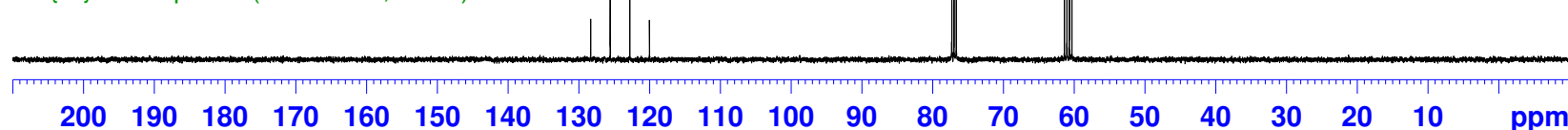
===== CHANNEL f1 =====

NUC1 13C  
P1 9.50 usec  
PL1 -2.00 dB  
SFO1 100.6233333 MHz

===== CHANNEL f2 =====

CPDPRG2 waltz16  
NUC2 1H  
PCPD2 70.00 usec  
PL2 13.76 dB  
PL2 0.00 dB  
SFO2 400.1316005 MHz

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} TMR spekter (100.6 MHz, 25 °C)

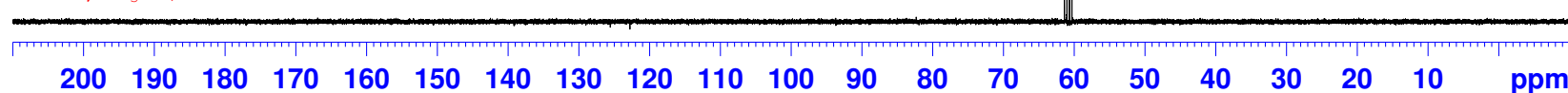


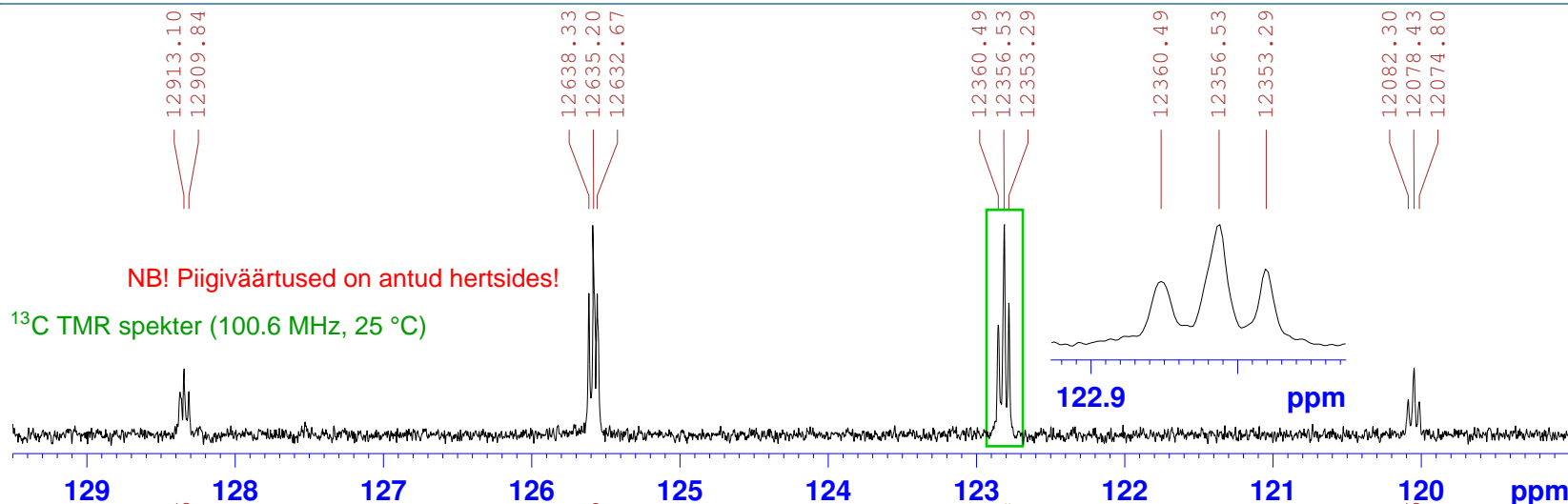
F2 - Processing parameters

SI 131072  
SF 100.6127620 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.40

<sup>13</sup>C DEPT-135 TMR spekter (100.6 MHz, 25 °C)

CH<sub>2</sub> ↑  
CH, CH<sub>3</sub> ↓



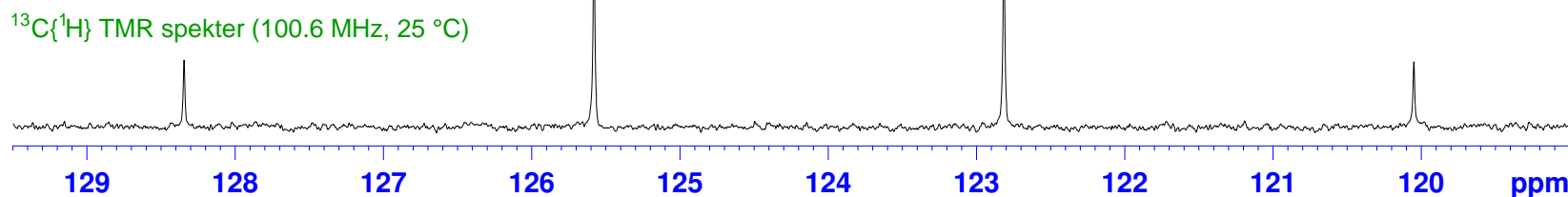


```
F2 - Acquisition Parameters
Date_      20130412
Time       10.59
INSTRUM    spect
PROBHD     5 mm BBO BB-1H
PULPROG    zgpg30
TD         65536
SOLVENT    CDC13
NS         256
DS         0
SWH        24038.461 Hz
FIDRES     0.366798 Hz
AQ         1.3631988 sec
RG         16400
DW         20.800 usec
DE         6.00 usec
TE         298.2 K
D1         2.00000000 sec
d11        0.03000000 sec
TD0        1
```

```
===== CHANNEL f1 =====
NUC1       13C
P1         9.50 usec
PL1        -2.00 dB
SFO1       100.6233333 MHz
```

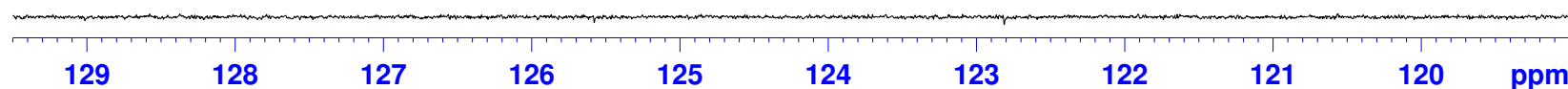
```
===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2    waltz16
NUC2       1H
PCPD2      70.00 usec
PL12       13.76 dB
PL2        0.00 dB
SFO2       400.1316005 MHz
```

```
F2 - Processing parameters
SI         131072
SF         100.6127620 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.40
```



**<sup>13</sup>C DEPT-135 TMR spekter (100.6 MHz, 25 °C)**

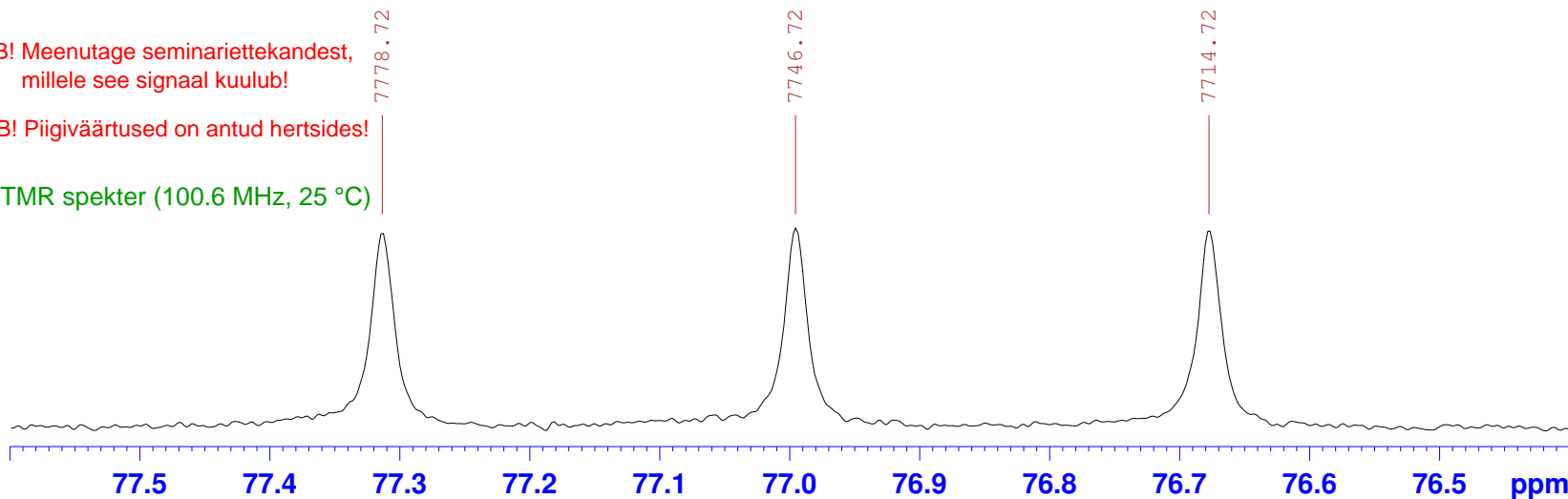
CH<sub>2</sub> ↑  
CH, CH<sub>3</sub> ↓



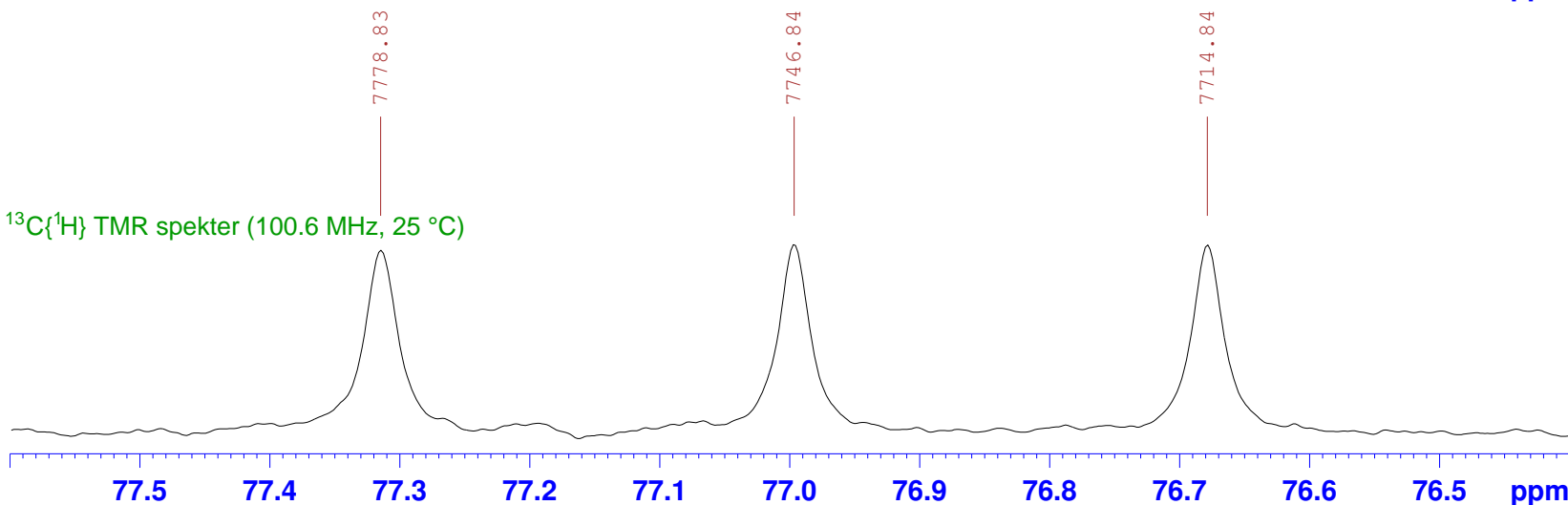
NB! Meenutage seminaritekkandest,  
millele see signaal kuulub!

NB! Piigiväärtused on antud hertsides!

<sup>13</sup>C TMR spekter (100.6 MHz, 25 °C)

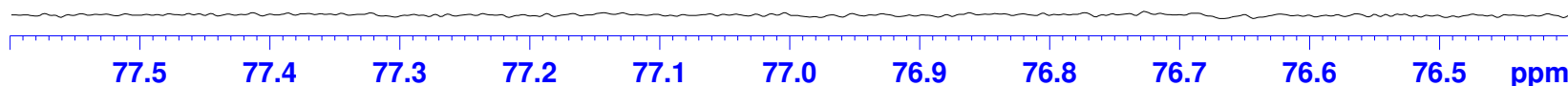


<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} TMR spekter (100.6 MHz, 25 °C)



<sup>13</sup>C DEPT-135 TMR spekter (100.6 MHz, 25 °C)

CH<sub>2</sub> ↑  
CH, CH<sub>3</sub> ↓

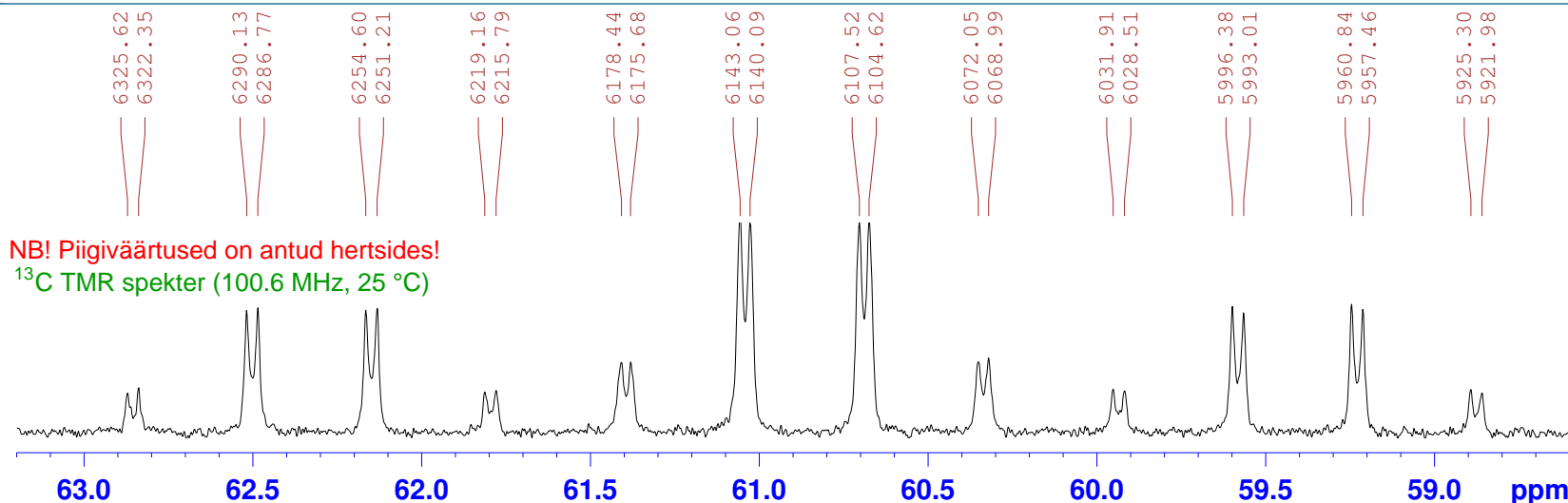


F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20130412  
Time 10.59  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm BBO BB-1H  
PULPROG zgpg30  
TD 65536  
SOLVENT CDC13  
NS 256  
DS 0  
SWH 24038.461 Hz  
FIDRES 0.366798 Hz  
AQ 1.3631988 sec  
RG 16400  
DW 20.800 usec  
DE 6.00 usec  
TE 298.2 K  
D1 2.0000000 sec  
d11 0.0300000 sec  
TDO 1

===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 13C  
P1 9.50 usec  
PL1 -2.00 dB  
SFO1 100.623333 MHz

===== CHANNEL f2 =====  
CPDPRG2 waltz16  
NUC2 1H  
PCPD2 70.00 usec  
PL12 13.76 dB  
PL2 0.00 dB  
SFO2 400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 131072  
SF 100.6127620 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.40



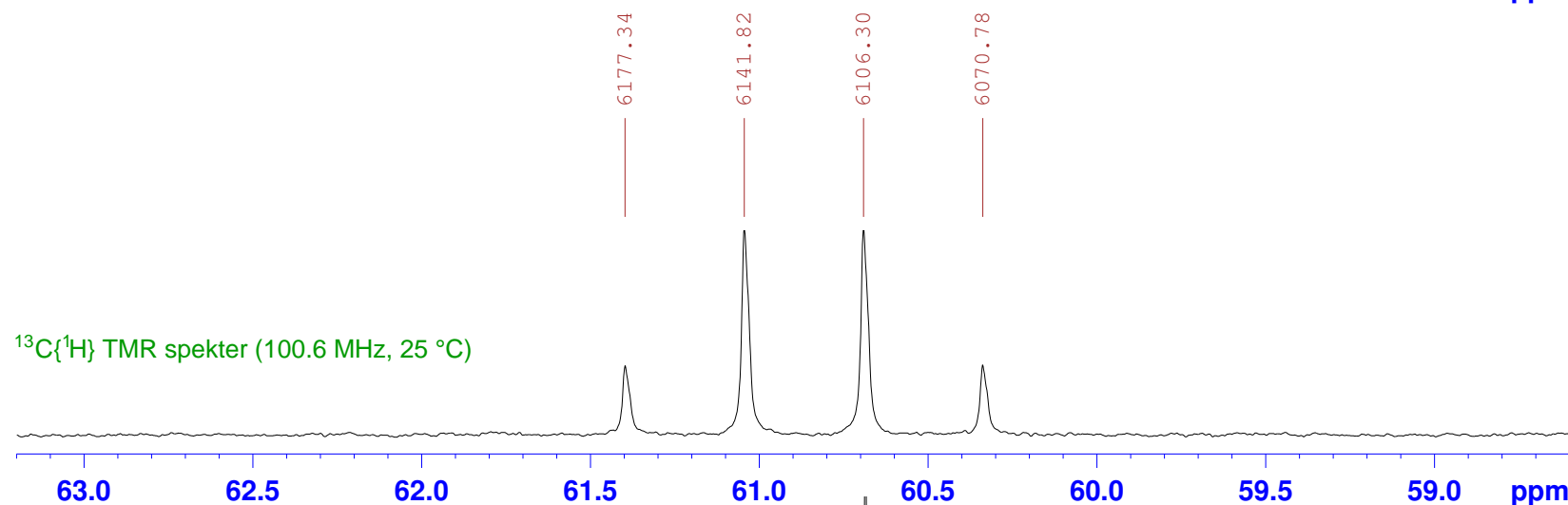
**NB! Piigiväärtused on antud hertsides!**  
<sup>13</sup>C TMR spekter (100.6 MHz, 25 °C)

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20130412  
 Time 10.59  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm BBO BB-1H  
 PULPROG zgpg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDC13  
 NS 256  
 DS 0  
 SWH 24038.461 Hz  
 FIDRES 0.366798 Hz  
 AQ 1.3631988 sec  
 RG 16400  
 DW 20.800 usec  
 DE 6.00 usec  
 TE 298.2 K  
 D1 2.0000000 sec  
 d11 0.0300000 sec  
 TD0 1

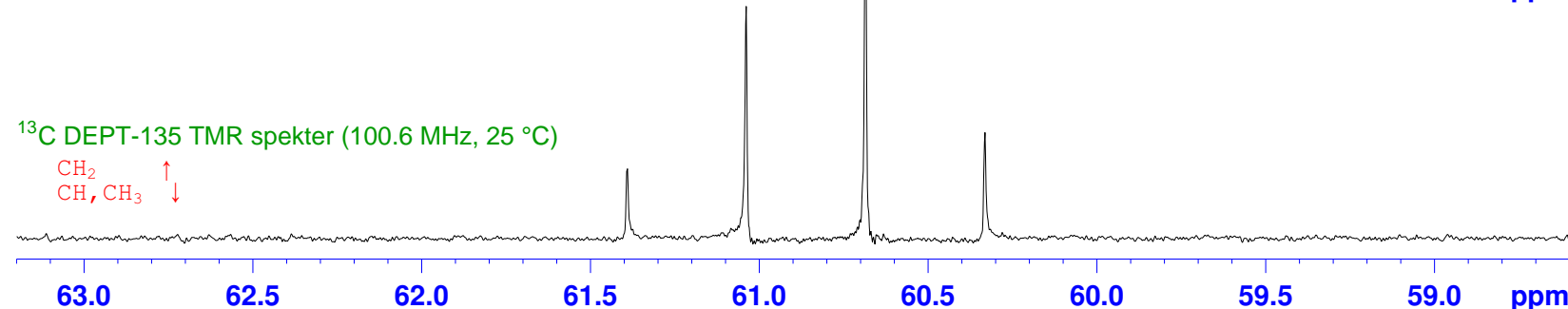
==== CHANNEL f1 =====  
 NUC1 13C  
 P1 9.50 usec  
 PL1 -2.00 dB  
 SFO1 100.6233333 MHz

==== CHANNEL f2 =====  
 CPDPRG2 waltz16  
 NUC2 1H  
 PCPD2 70.00 usec  
 PL12 13.76 dB  
 PL2 0.00 dB  
 SFO2 400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters  
 SI 131072  
 SF 100.6127620 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.40



<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} TMR spekter (100.6 MHz, 25 °C)

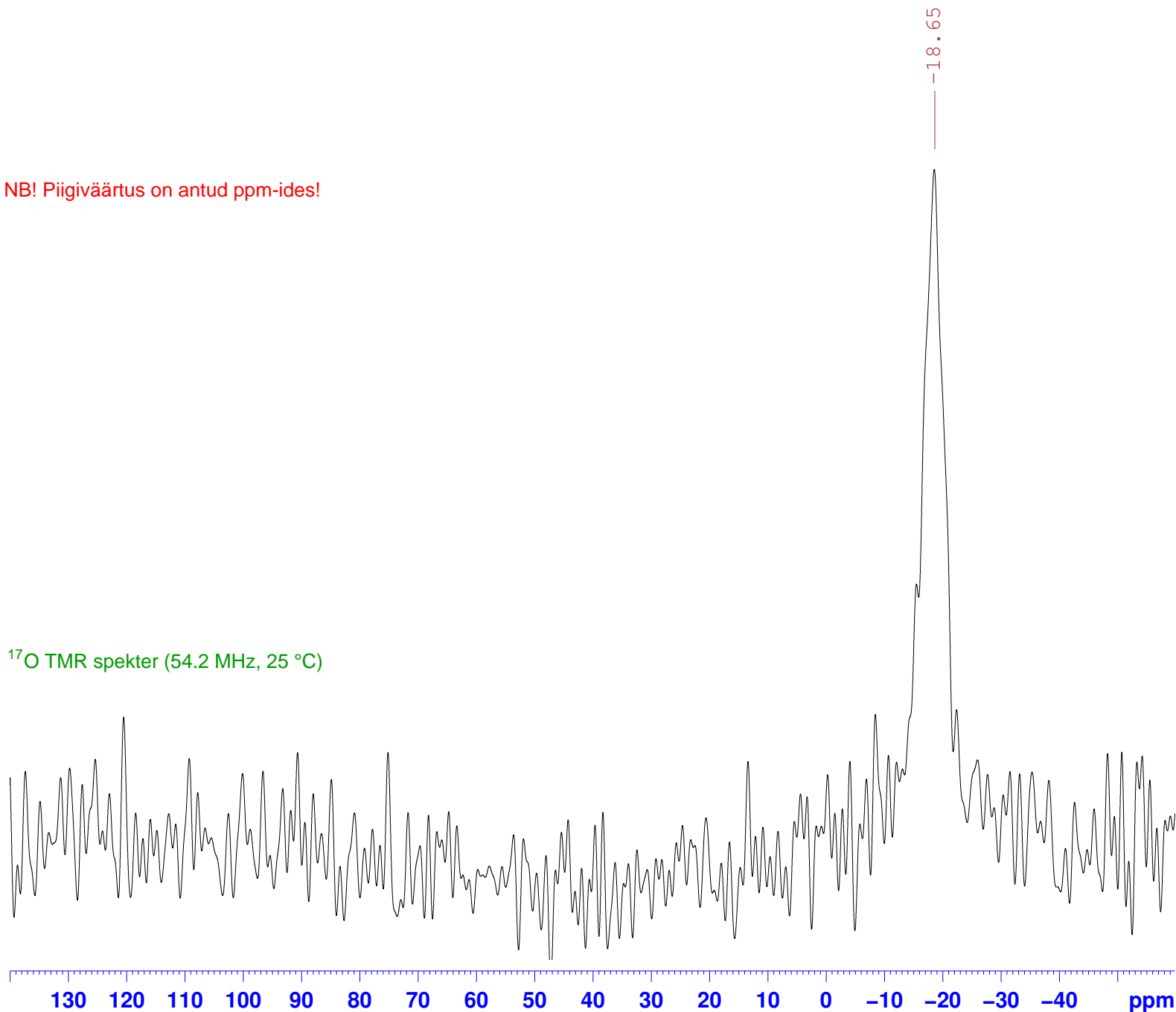


<sup>13</sup>C DEPT-135 TMR spekter (100.6 MHz, 25 °C)



NB! Piigiväärtus on antud ppm-ides!

<sup>17</sup>O TMR spekter (54.2 MHz, 25 °C)



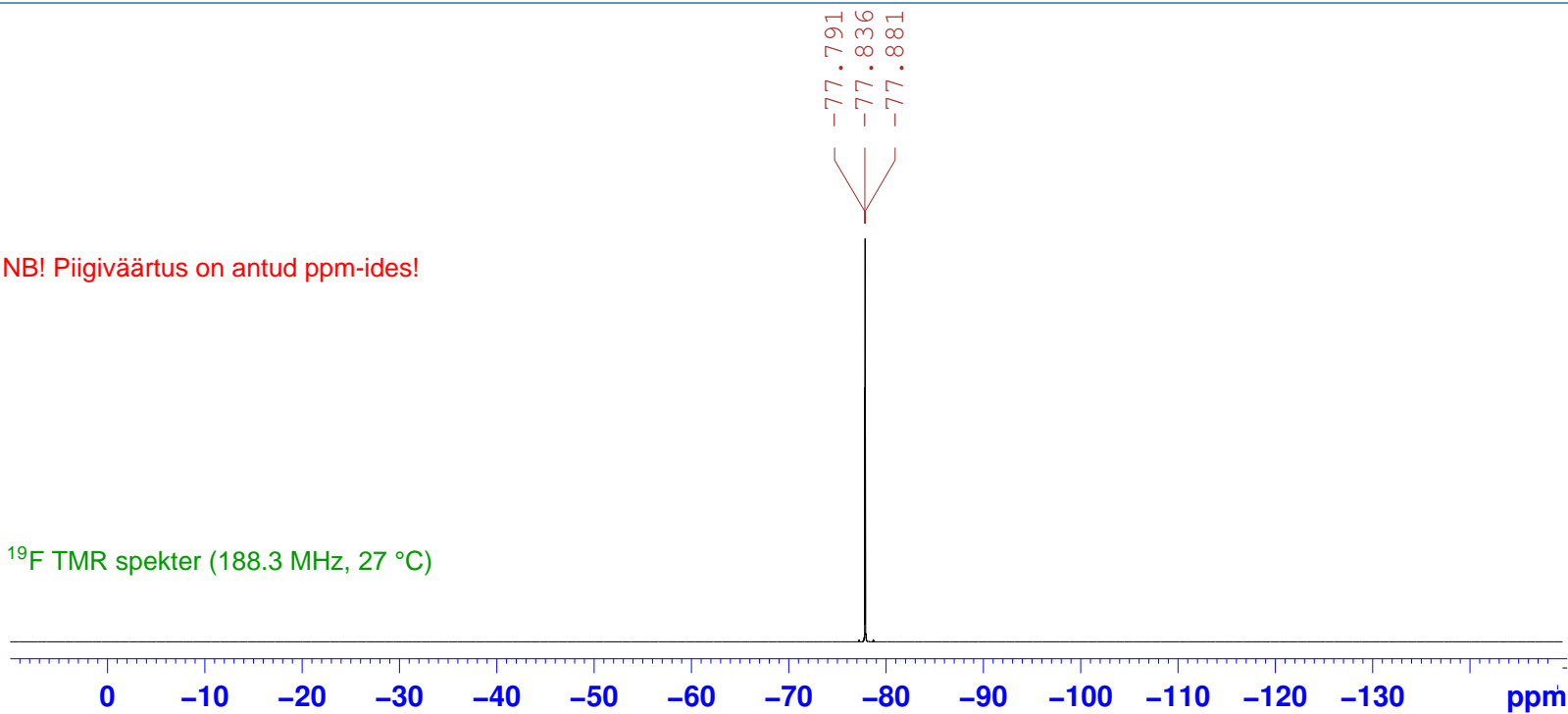
```
F2 - Acquisition Parameters
Date_      20130412
Time       10.40
INSTRUM    spect
PROBHD     5 mm BBO BB-1H
PULPROG    zg
TD         1024
SOLVENT    CDC13
NS         16384
DS         32
SWH        27173.912 Hz
FIDRES     26.537024 Hz
AQ         0.0188916 sec
RG         16400
DW         18.400 usec
DE         6.00 usec
TE         298.2 K
D1         0.00200000 sec
TD0        1
```

```
===== CHANNEL f1 =====
NUC1       17O
P1         13.70 usec
PL1        0.00 dB
SFO1       54.2499606 MHz
```

```
F2 - Processing parameters
SI         131072
SF         54.2434510 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         2.00 Hz
GB         0
PC         1.40
```

NB! Piigiväärtus on antud ppm-ides!

<sup>19</sup>F TMR spekter (188.3 MHz, 27 °C)



F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20130412  
Time 15.45  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm QNP 1H/13  
PULPROG zgfglqn  
TD 131072  
SOLVENT CDC13  
NS 32  
DS 4  
SWH 30864.197 Hz  
FIDRES 0.235475 Hz  
  
RG 90.5  
DW 16.200 usec  
DE 6.50 usec  
TE 300.0 K  
D1 1.00000000 sec  
TD0 1

==== CHANNEL f1 =====  
NUC1 19F  
P1 7.00 usec  
AQ 2.1234164 sec  
PL1 0.00 dB  
PL1W 14.06656361 W  
SFO1 188.2981288 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 262144  
SF 188.3114730 MHz  
  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00  
WDW EM

<sup>19</sup>F TMR spekter (188.3 MHz, 27 °C)

NB! Piigiväärtused on antud hertsides!

(suurendus)

