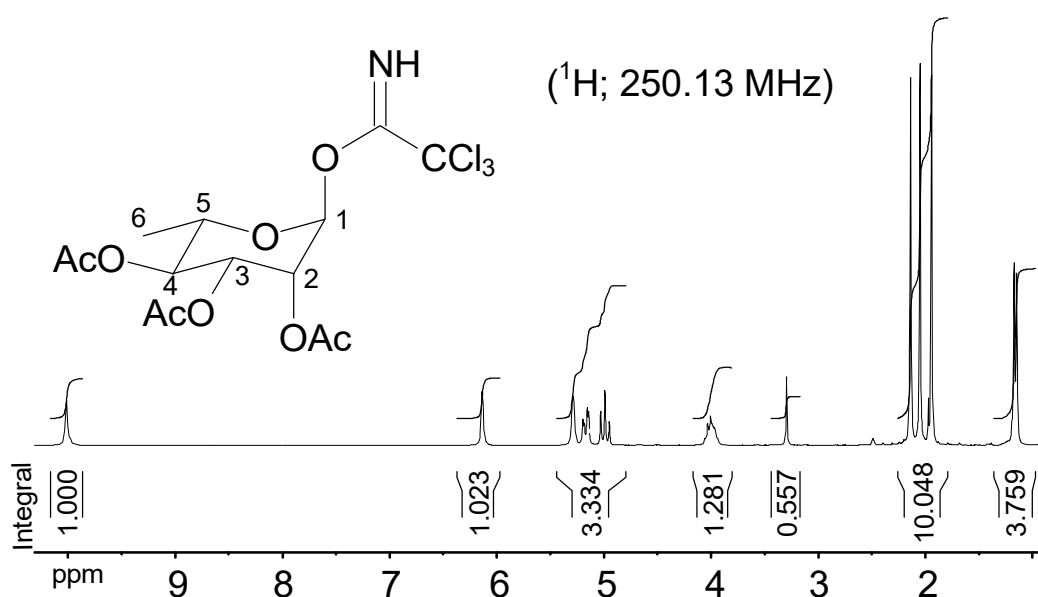
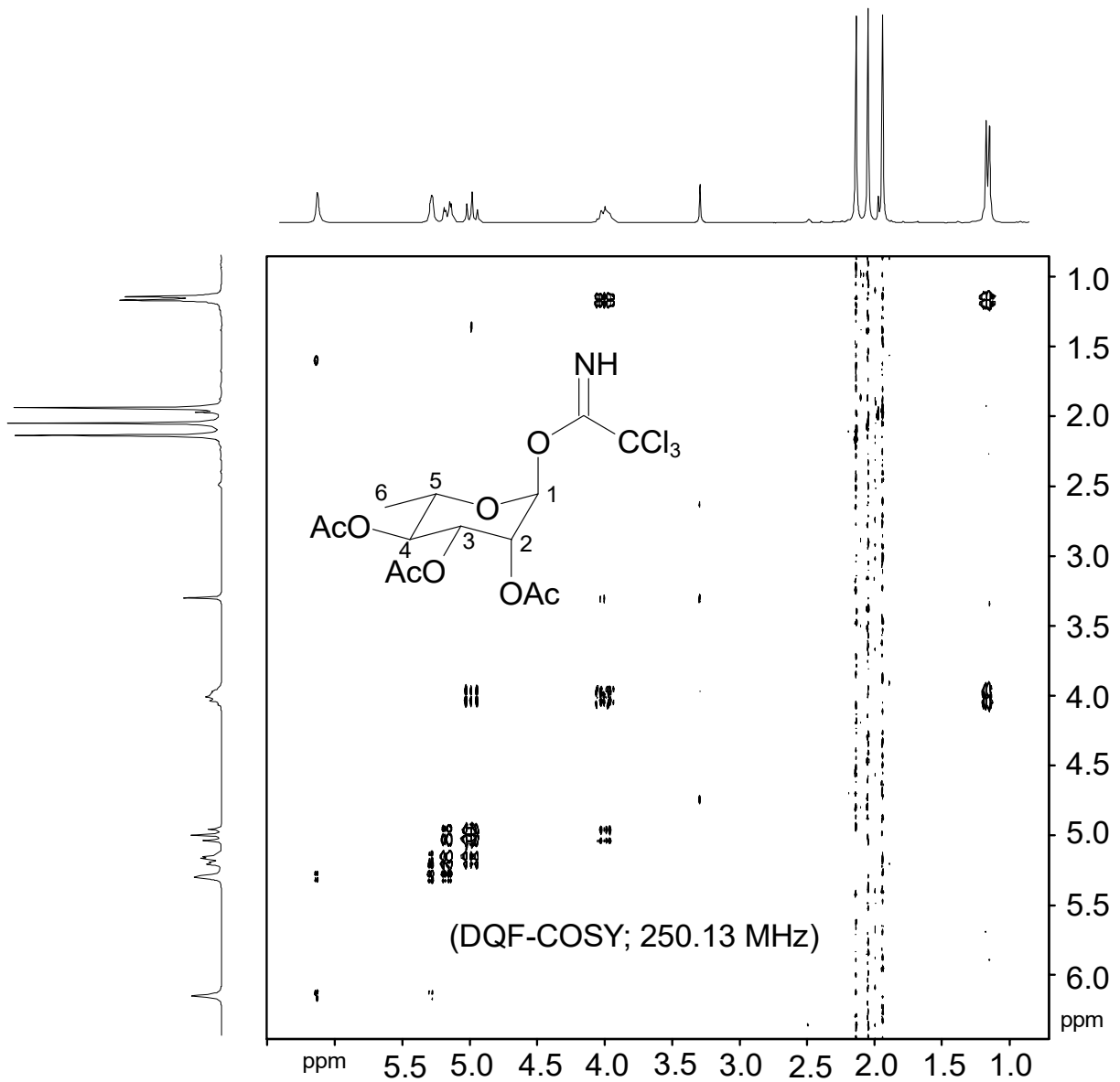


Aufgabe 1



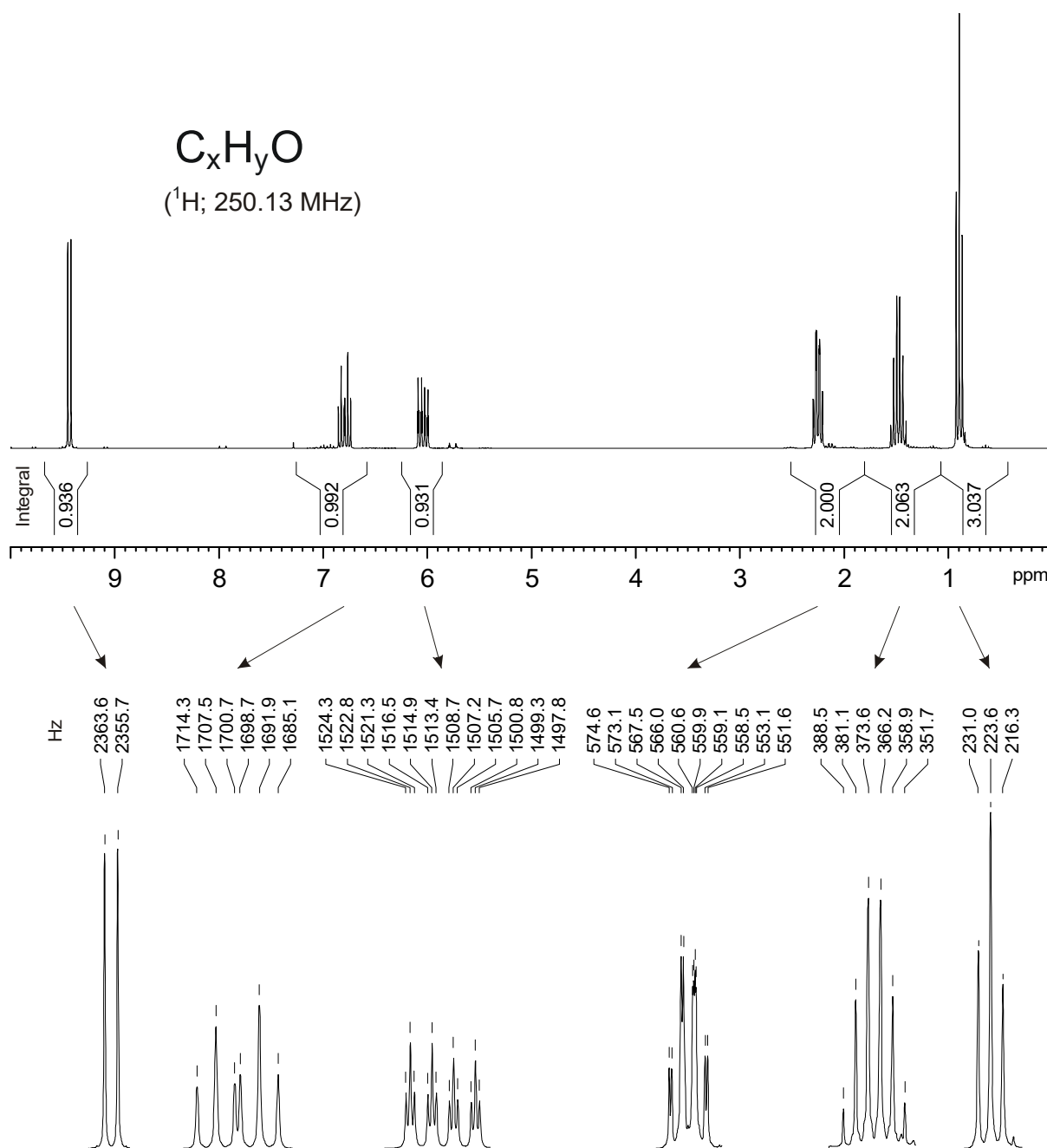
Übungen, Beispiel 1 (Blatt 1): Ordnen Sie mit Hilfe des 1D-Protonenspektrums und des doppelquantengefilterten COSY (nächstes Blatt) alle Protonen des Kohlenhydratderivates zu. Ein Signal im Protonenspektrum rührt von Verunreinigungen her. Welche? Wie groß sollten die Kopplungskonstanten zwischen den einzelnen Protonen etwa sein?

Anmerkung: Im DQF-COSY ist im Interesse einer besseren Auflösung nur der Ausschnitt gezeigt, in dem Kreuzsignale auftreten. Die Acetylgruppen bewirken ein beträchtliches T₁-Rauschen. Einige kleinere Störsignale könnten als Kreuzpeaks gewertet werden. Wie können Sie Störsignale von realen Kreuzpeaks unterscheiden?

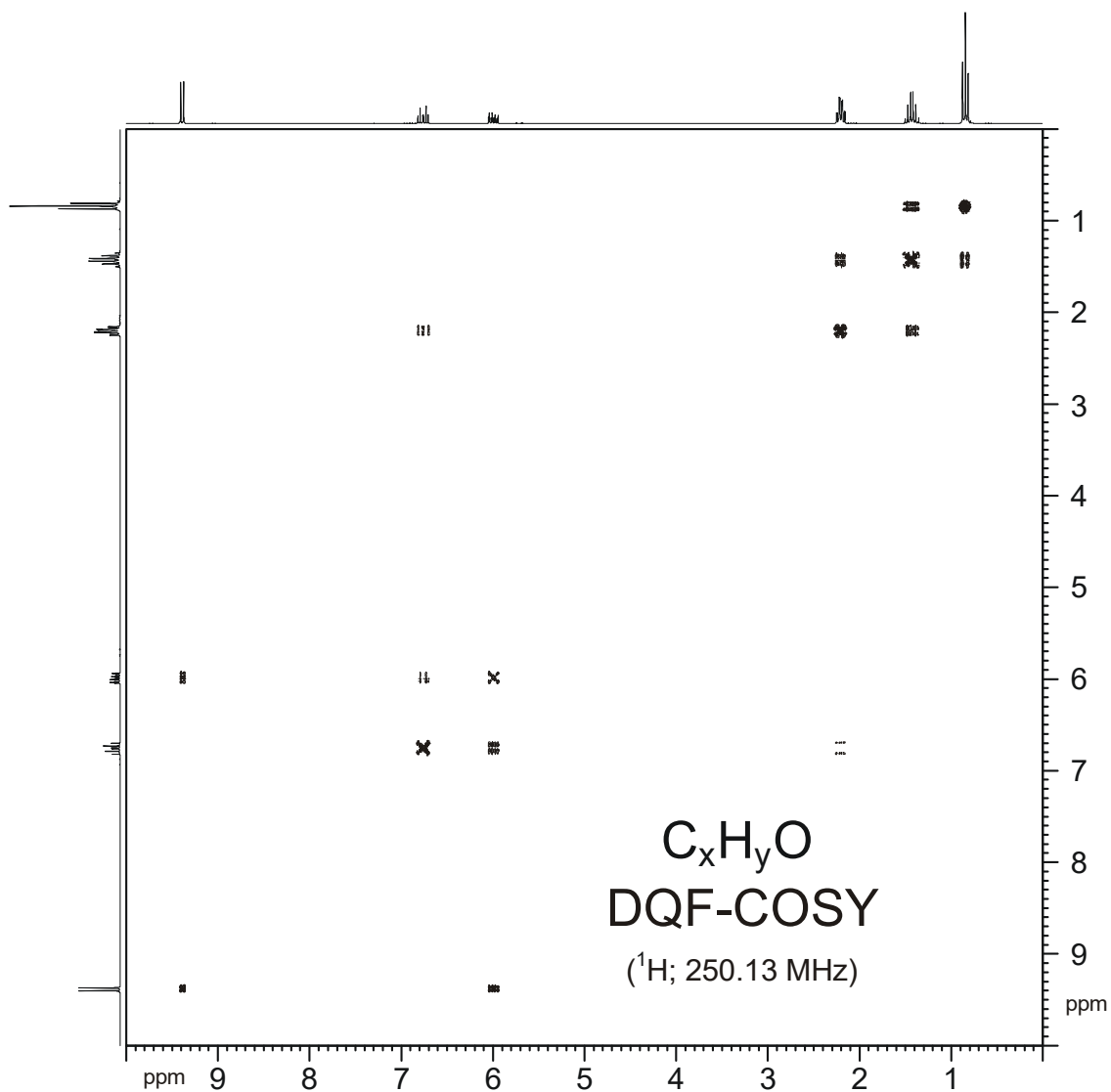
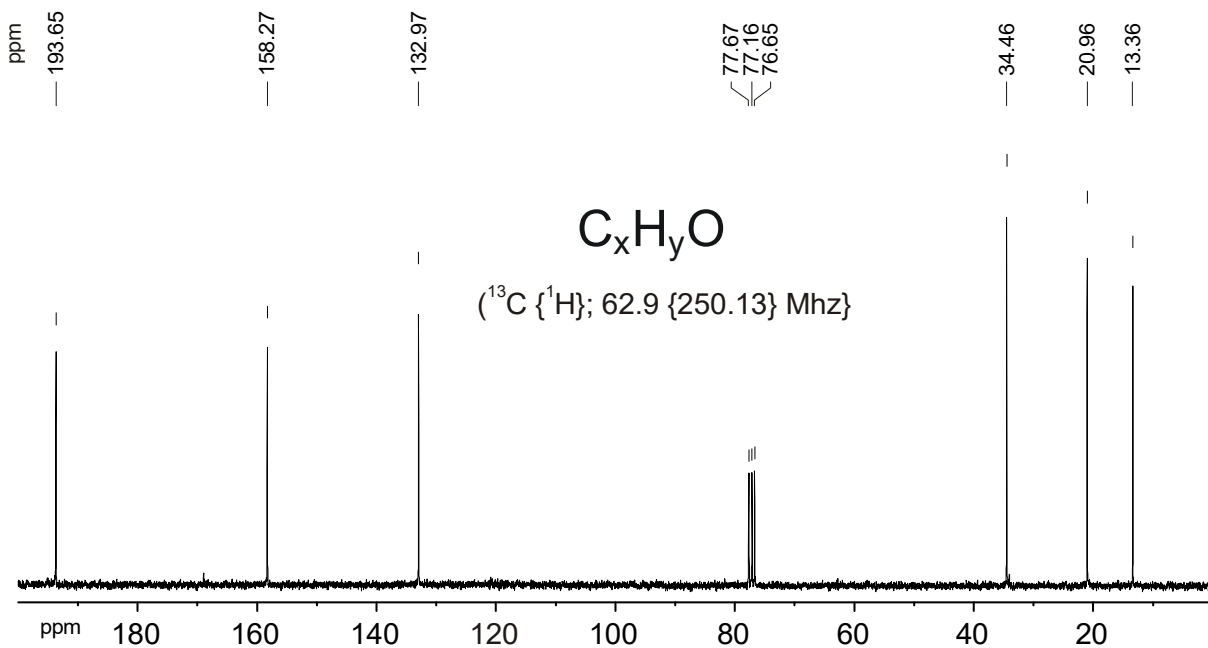


Übungen, Beispiel 1 (Blatt 2): DQF-COSY zum 1D-Spektrum der vorangegangenen Seite. Es ist nur der Teil des Spektrums dargestellt, der tatsächlich Kreuzpeaks enthält.

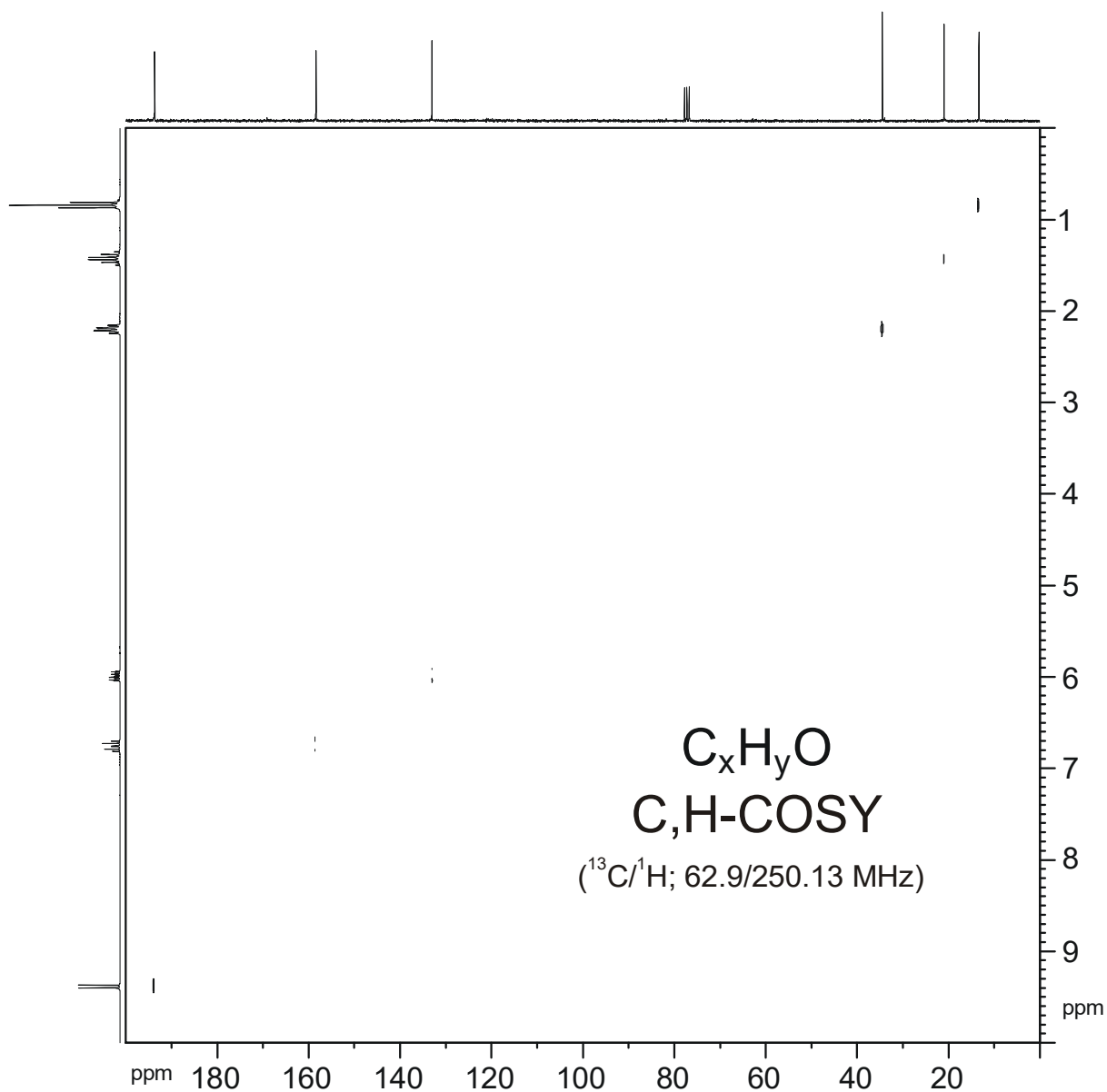
Aufgabe 2



Übungen, Beispiel 2 (Blatt 1): Gegeben sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit der teilweise bekannten Summenformel C_xH_yO.

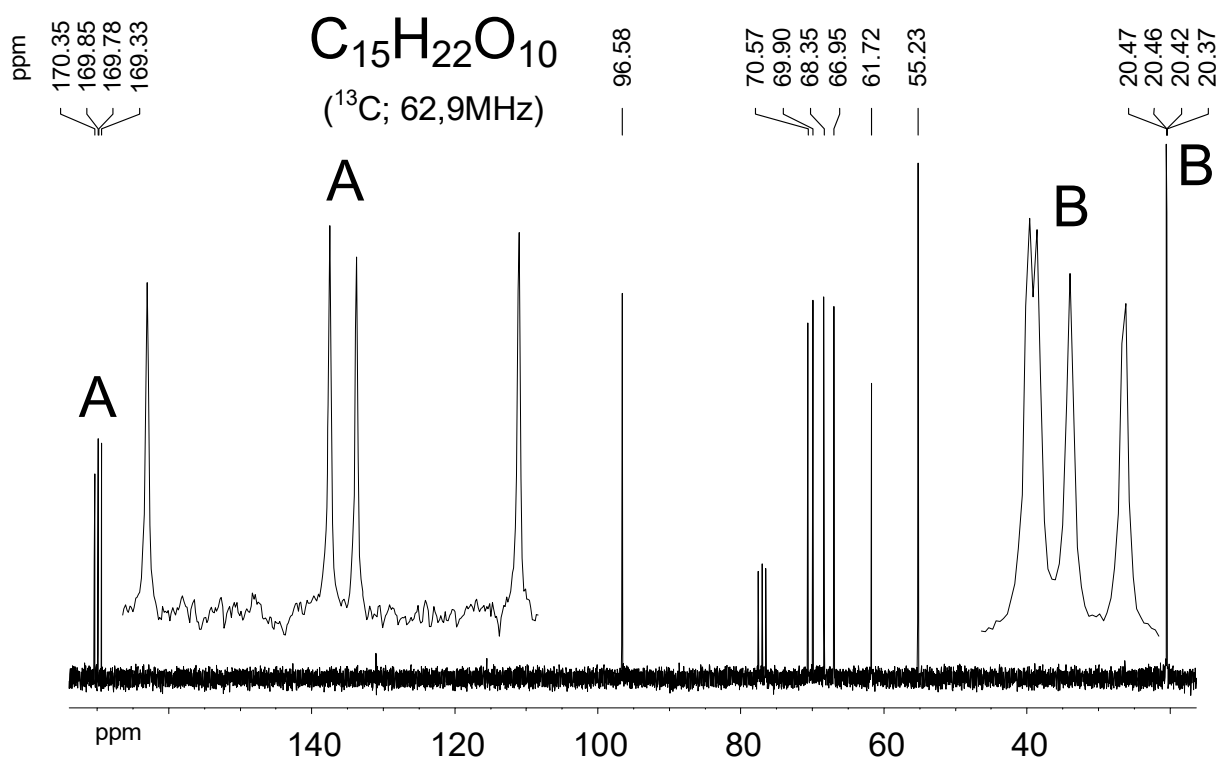
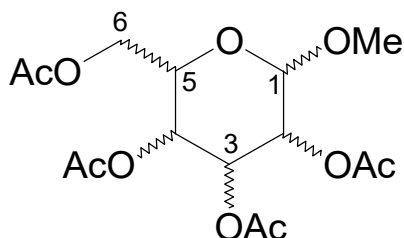


Übungen, Beispiel 2 (Blatt 2): Ermitteln Sie Konstitution und Konfiguration der Verbindung!

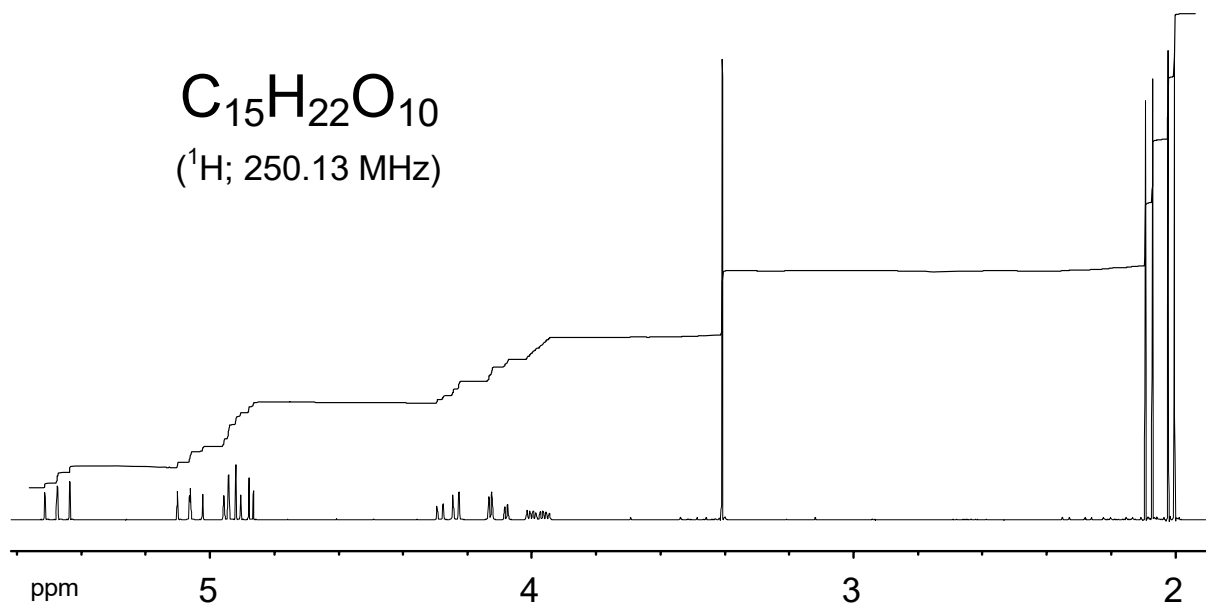


Übungen, Beispiel 2 (Blatt 3): C,H-COSY der Verbindung.

Aufgabe 3



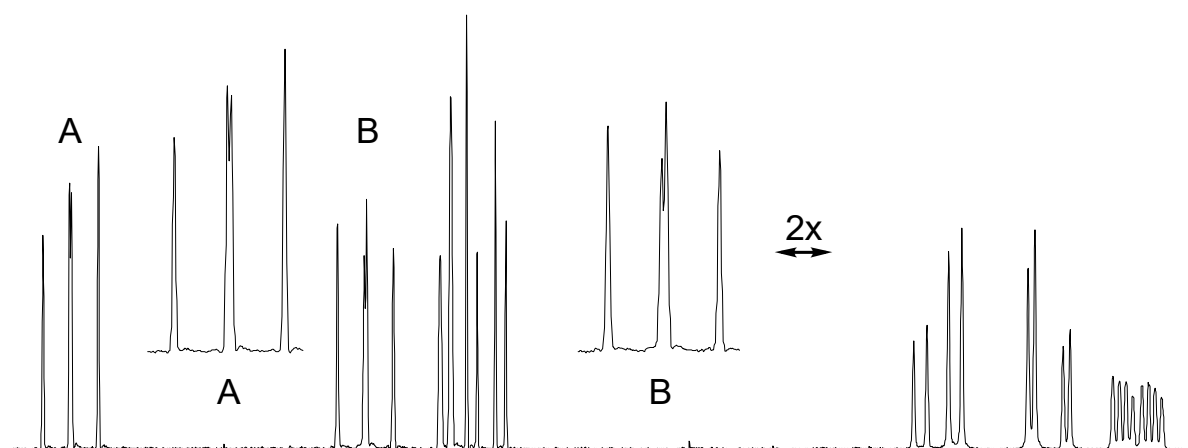
Übungen, Beispiel 3 (Blatt 1): Konstitution und entkoppeltes Kohlenstoffspektrum einer Pyranose. Ordnen Sie alle Protonen- und Kohlenstoffsignale der Verbindung zu! Bestimmen Sie die homonuklearen Kopplungskonstanten! Ermitteln Sie daraus die Konfiguration an den Zentren C-1 bis C-5!



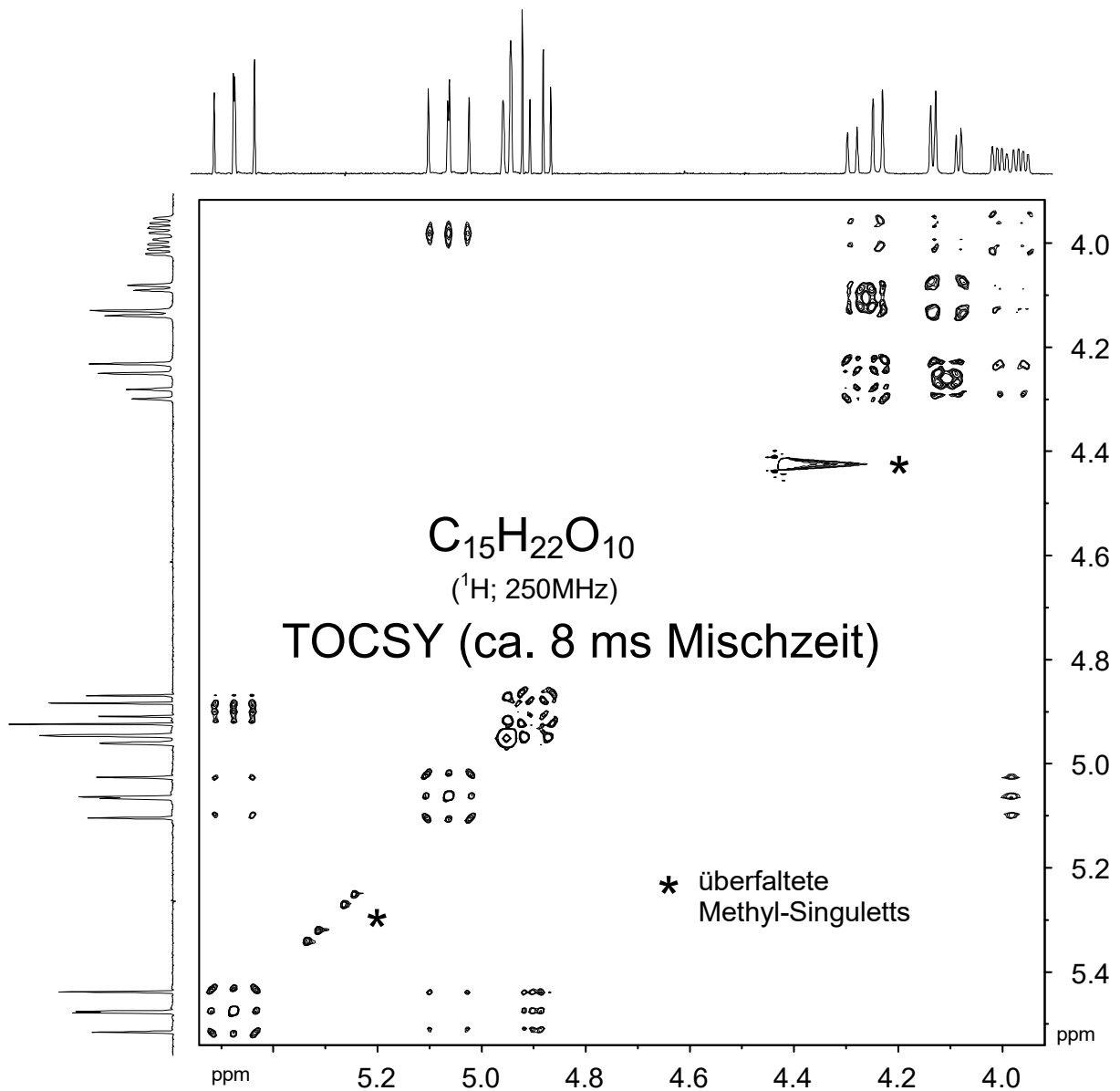
Hz
1378.8
1369.4
1368.8
1359.4

1275.7
1266.3
1265.5
1256.1
1239.7
1236.0
1230.4
1226.7
1220.4
1216.7

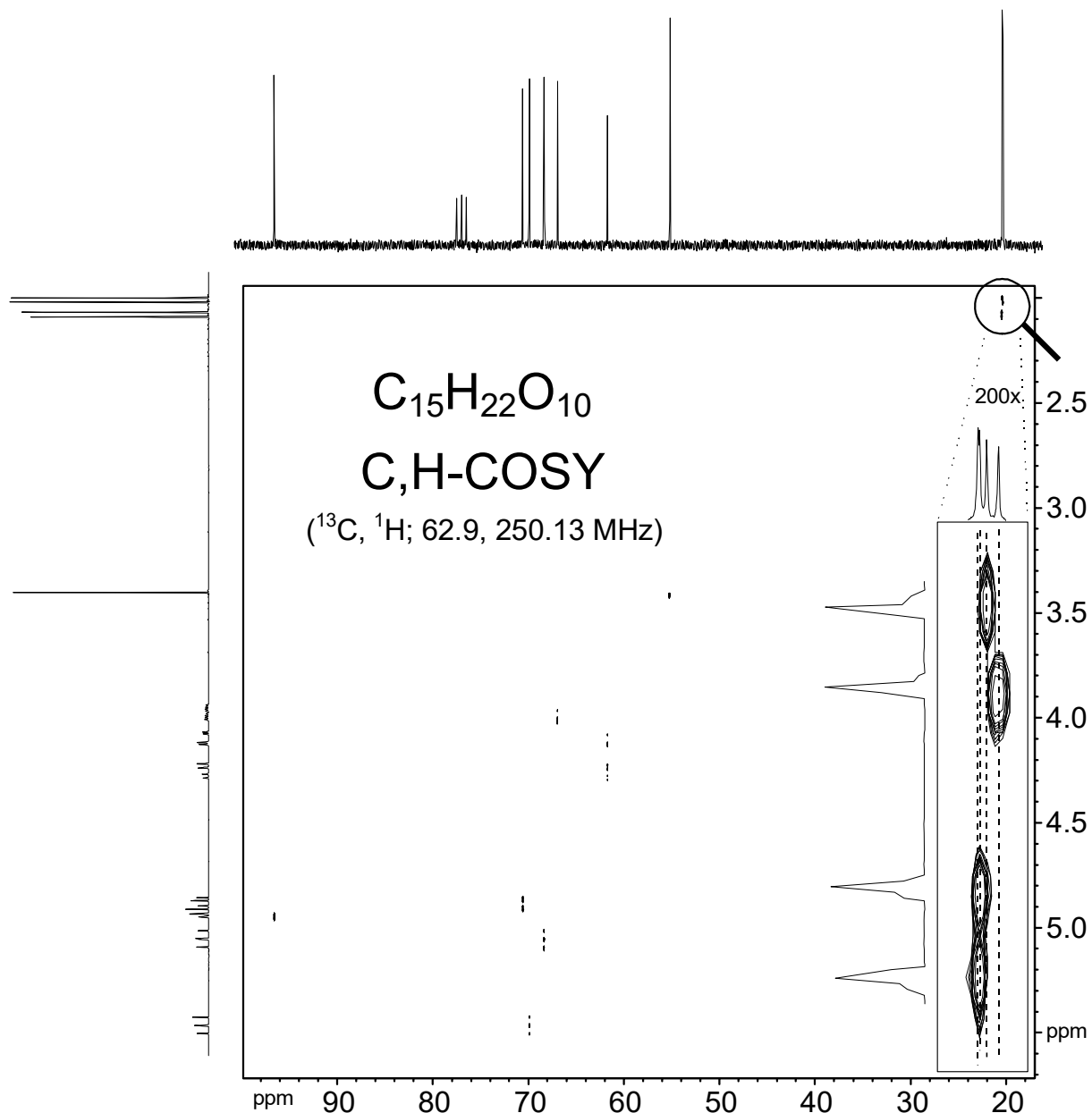
1073.9
1069.2
1061.6
1056.9
1033.8
1031.4
1021.5
1019.1
1004.0
1001.9
999.3
997.2
994.0
991.7
989.1
986.9



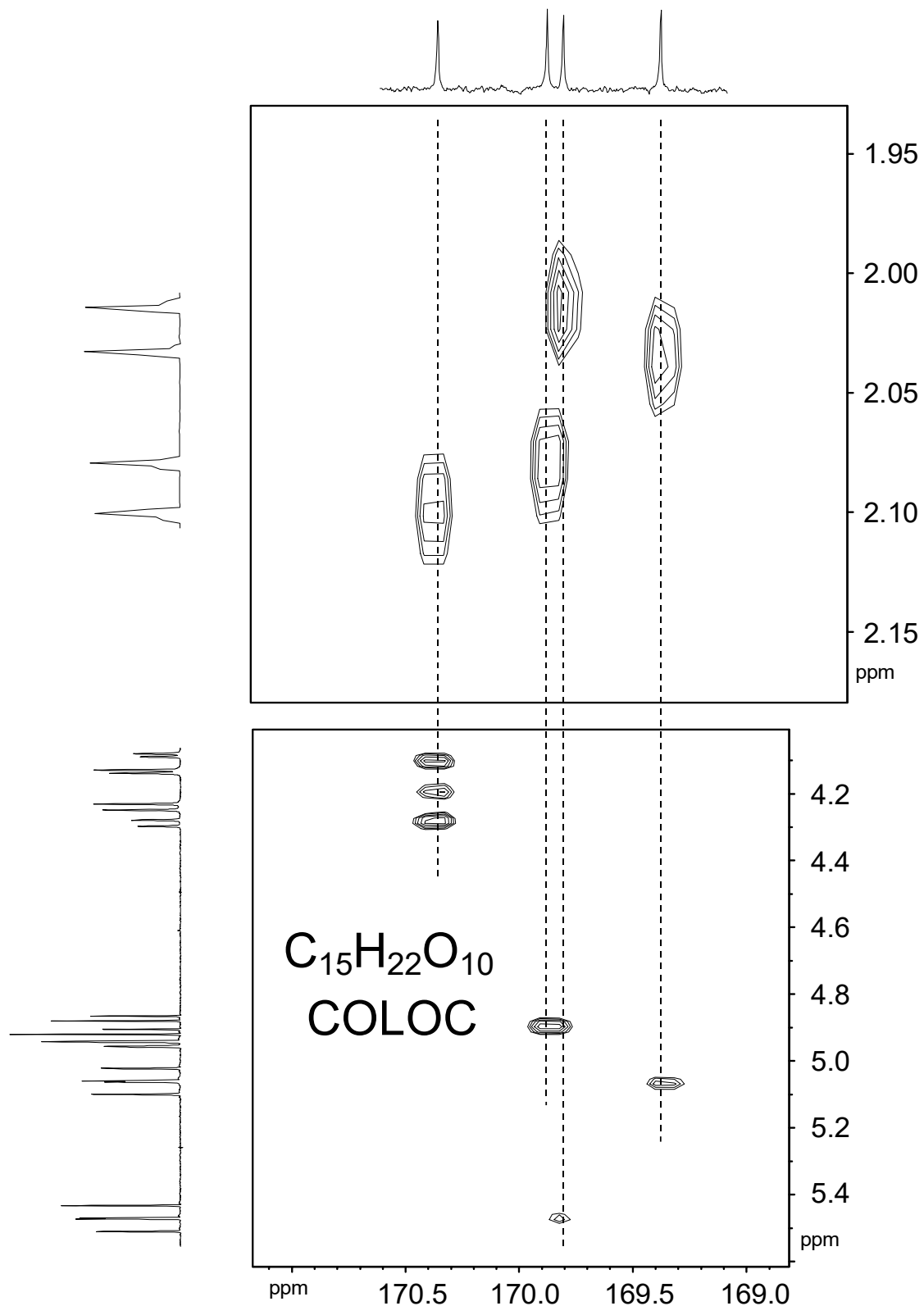
Übungen, Beispiel 3 (Blatt 2): Integriertes ¹H-NMR-Übersichtsspektrum der Pyranose und Tieffeldausschnitt zur Bestimmung der Kopplungskonstanten. Sie sollten das Integral sorgfältig auswerten, um zu erkennen, welches die Signalgruppen H-1 bis H-6 sind! Dies könnte beim Auffinden von H-1 sehr hilfreich sein.



Übungen, Beispiel 3 (Blatt 3): TOCSY der Pyranose. Das Spektrum wurde mit einer sehr kurzen Mischzeit aufgenommen und zeigt dadurch nur Korrelationen zwischen zwei oder drei Bindungen voneinander entfernte Protonen. Die markierten Signale stammen von der Methoxygruppe bzw. den Methylgruppen der Acetylreste. Es handelt sich um überfaltete Signale, die hier nicht berücksichtigt werden müssen, da es zu diesen Signalen ohnehin keine Nachbarprotonen gibt.

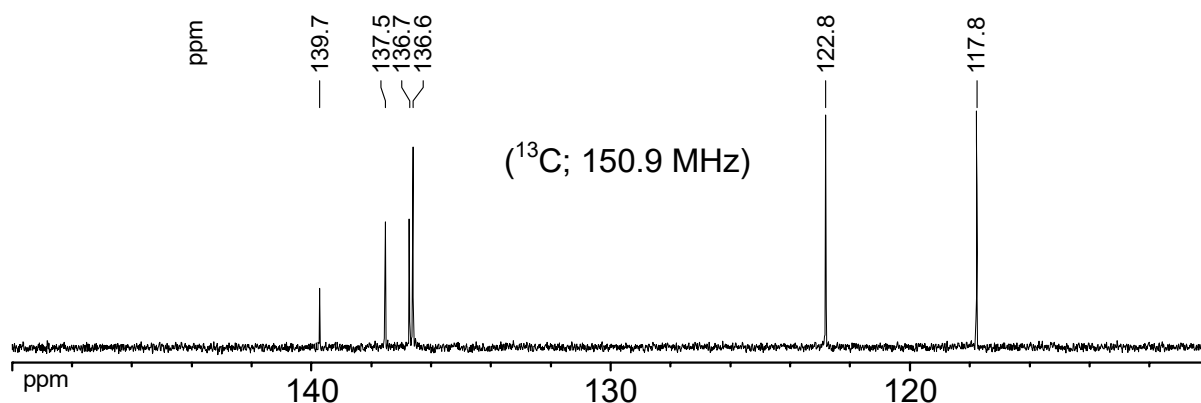
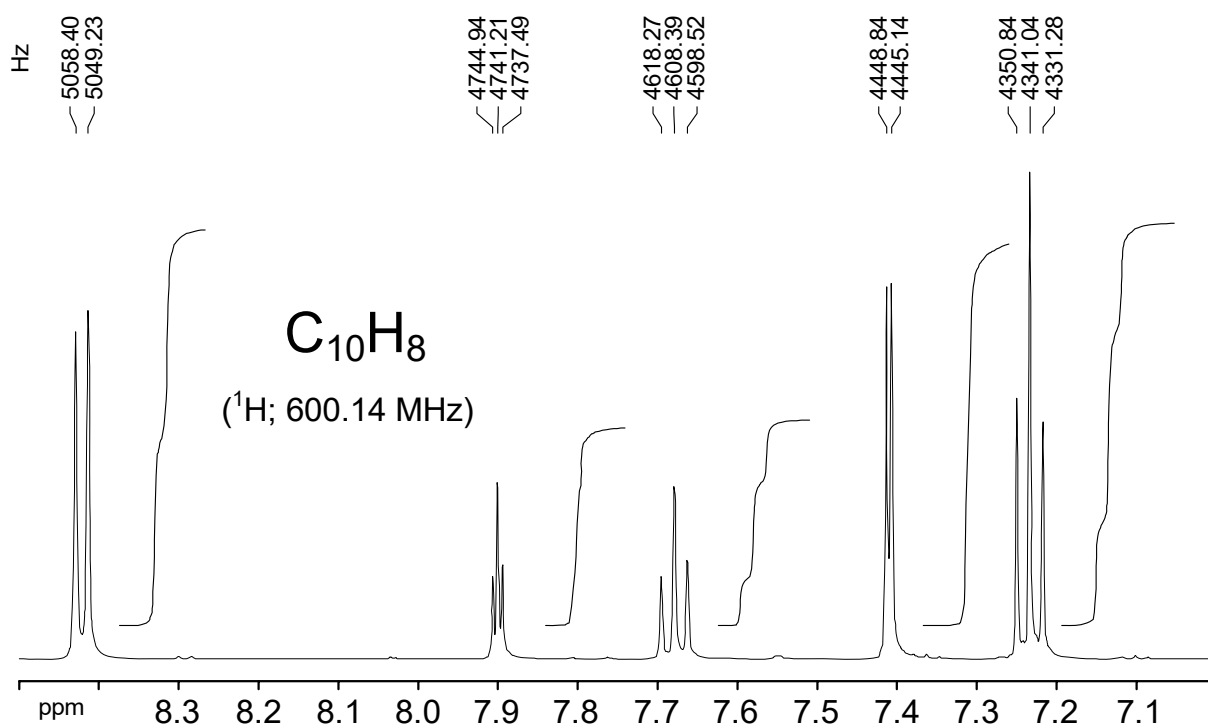


Übungen, Beispiel 3 (Blatt 4): C,H-COSY der Pyranose. Das C,H-COSY entspricht von seiner Aussage her einem HMQC. In diesem Spektrum ist jedoch die Heterokernachse (F_2) waagrecht und die Homokernachse (F_1) senkrecht angeordnet. Das C,H-COSY zeigt eine geringere Empfindlichkeit als ein HMQC, ist jedoch einfacher zu messen und zeigt deutlich weniger Artefakte. Die Signale sind in der Kohlenstoffdimension entkoppelt, jedoch nicht in der Protonendimension, d.h. in F_1 -Richtung sind die durch die homonuklearen Kopplungen bedingten Multipletts zu sehen. Wegen der großen Ähnlichkeit der Acetylgruppen wurde der für die C,H-Zuordnung dieser Gruppen erforderliche Spektrenbereich stark gespreizt. Voraussetzung für die extreme Spreizung ist die sehr gute digitale Auflösung in der Kohlenstoffdimension.



Übungen, Beispiel 3 (Blatt 5): COLOC der Pyranose (Meßzeit 14h, ca. 20 mg). Das COLOC entspricht inhaltlich einem HMBC, es gilt der gleiche Unterschied bezüglich der Achsenanordnung wie zwischen C,H-COSY und HMQC. Nutzen Sie zur Zuordnung der beiden sehr ähnlichen mittleren Carbonylsignale auch die eingezeichneten Hilfslinien!

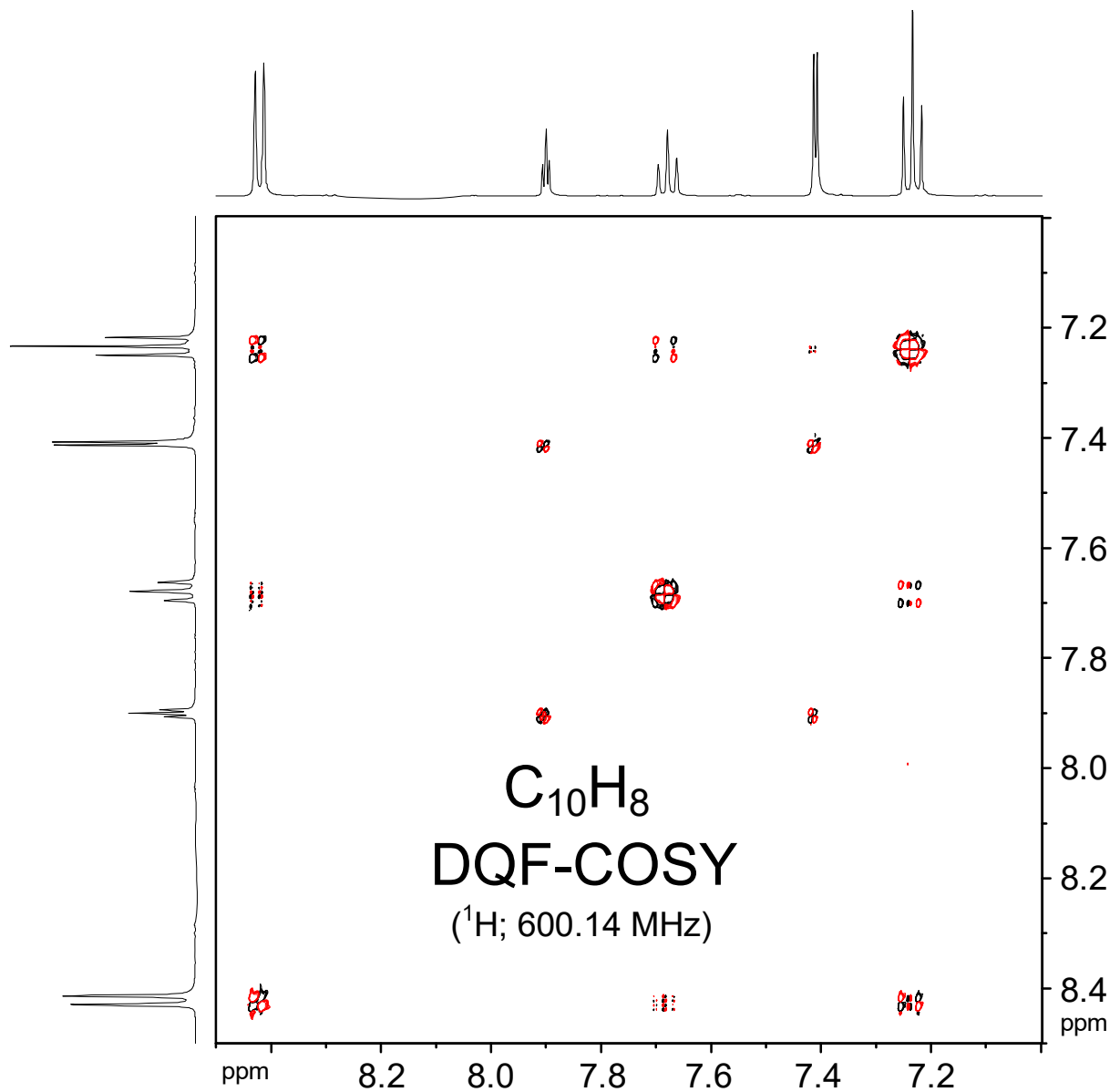
Aufgabe 4



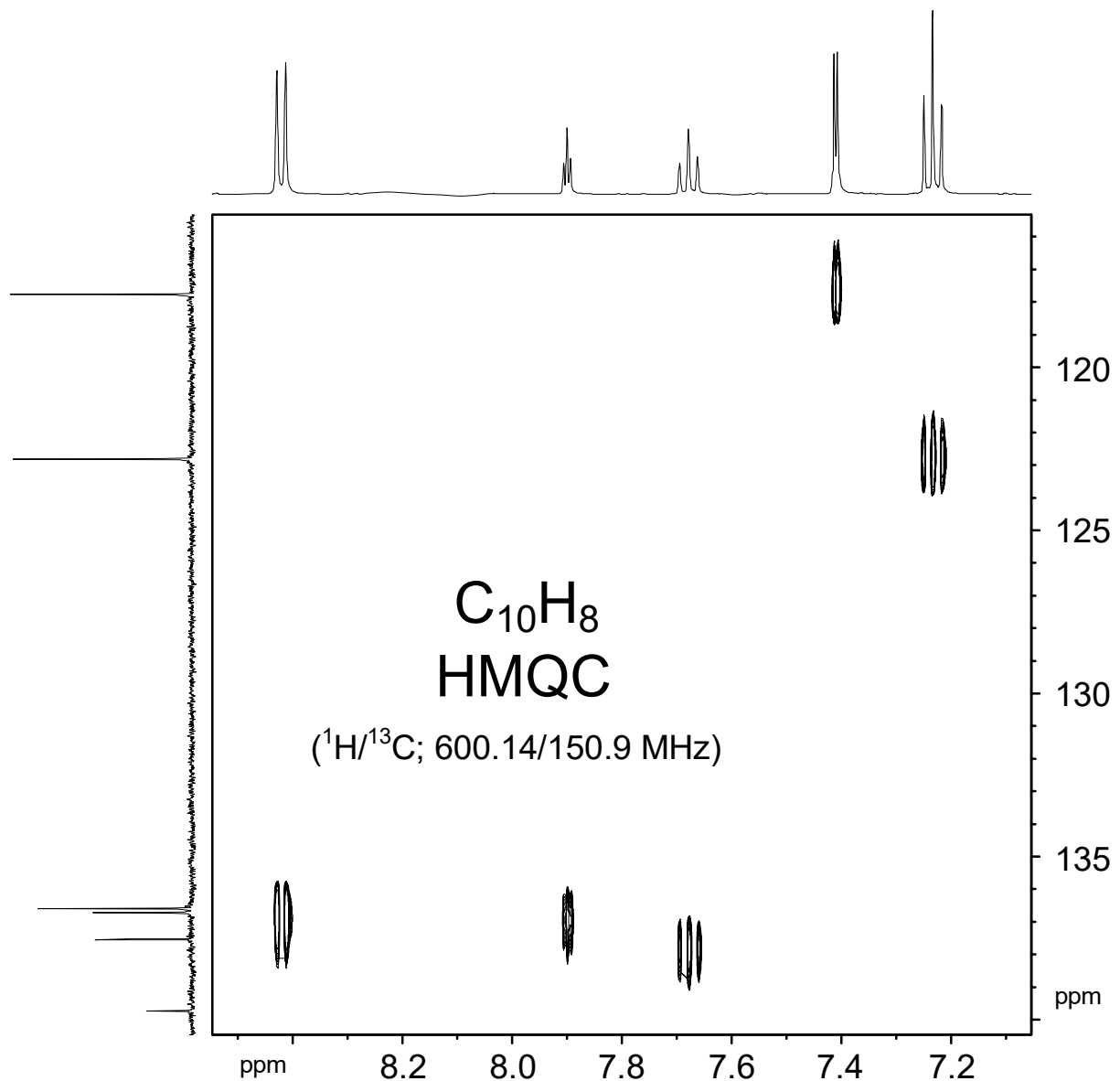
Übungen, Beispiel 4 (Blatt 1): Von einem Kohlenwasserstoff wurden neben den eindimensionalen Protonen- und Kohlenstoffspektren drei verschiedene zweidimensionale Spektren gemessen. Bestimmen Sie aus den gegebenen Spektren eindeutig die Struktur! Ordnen Sie alle Kohlenstoff- und Protonensignale richtig zu! Dies gelingt auch mit den beiden dicht benachbarten Kohlenstoffsignalen.

Die Integrale wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit etwas seitlich verschoben.

Nicht gezeigte Spektrenausschnitte enthalten keine Signale der Verbindung.

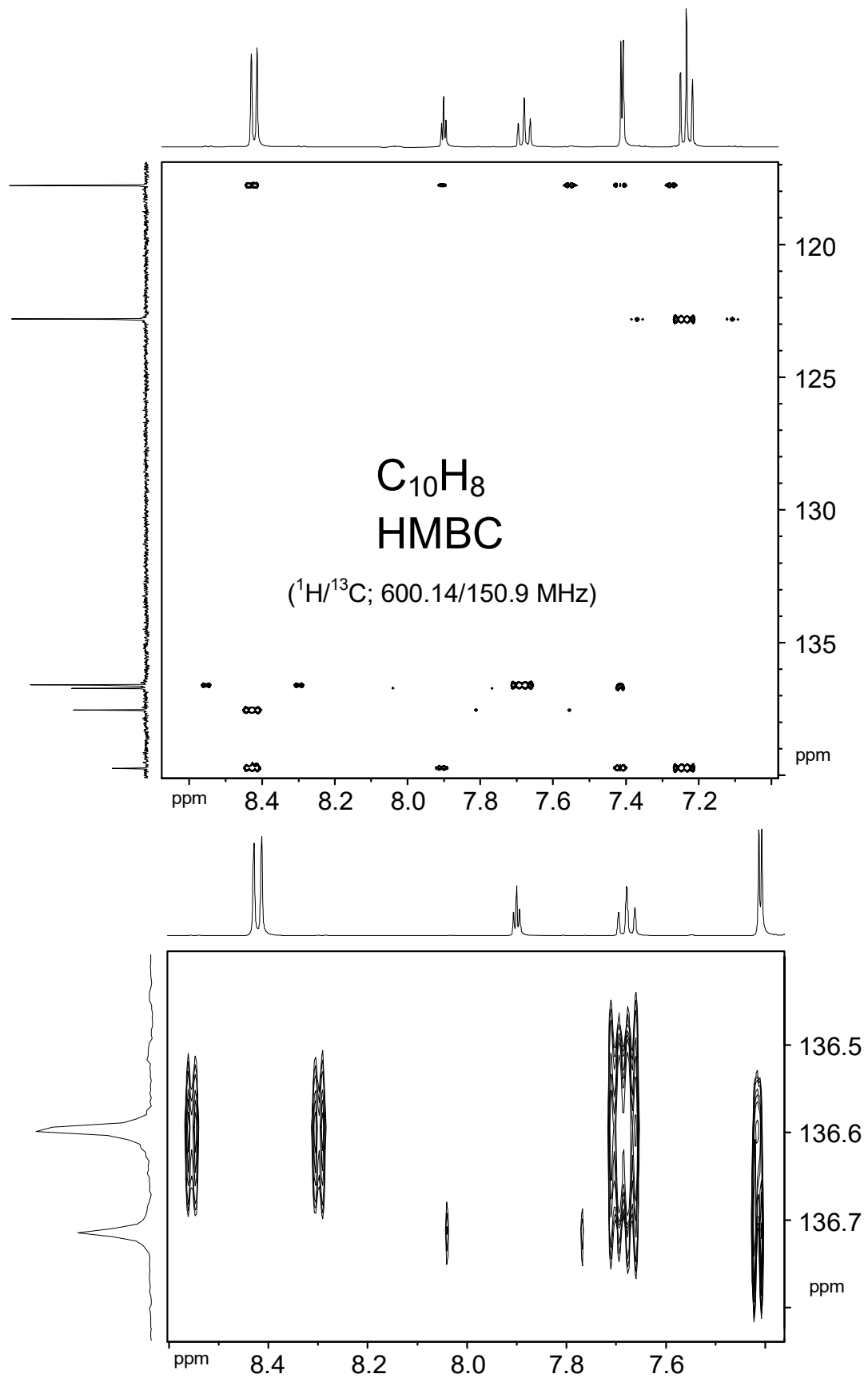


Übungen, Beispiel 4 (Blatt 2): Doppelquantengefiltertes COSY des Kohlenwasserstoffs



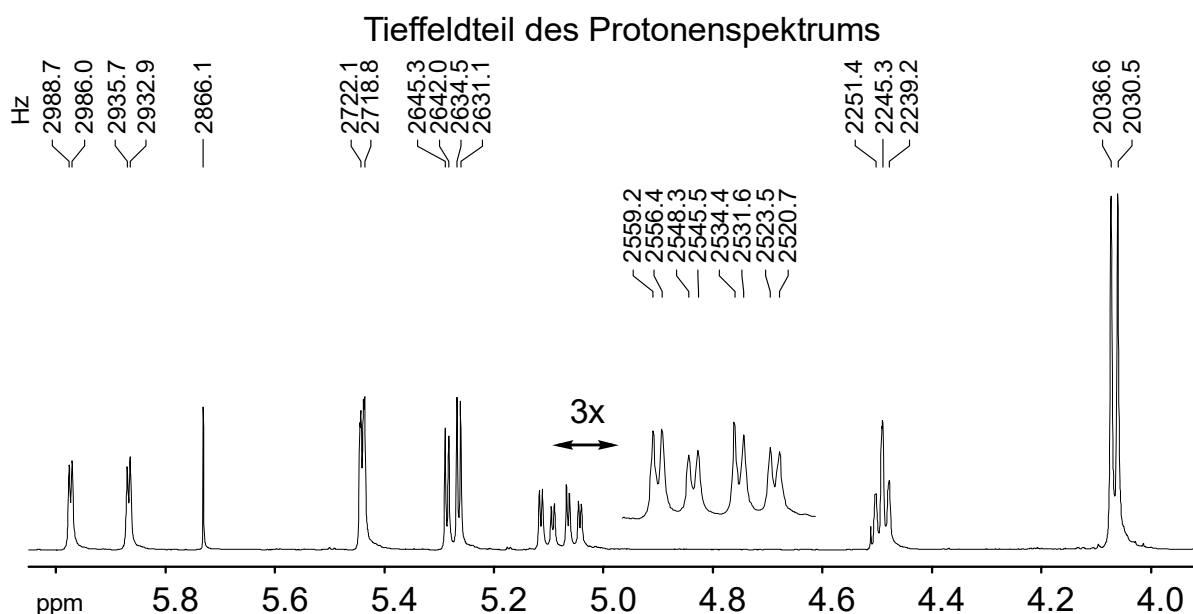
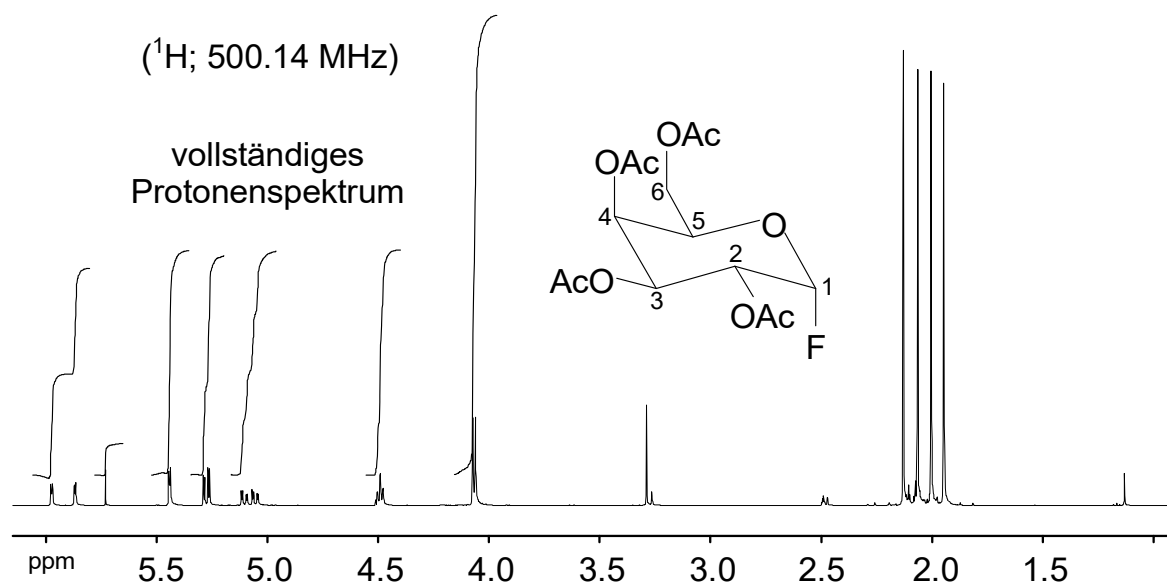
Übungen, Beispiel 4 (Blatt 3): HMQC mit Kohlenstoffkopplung.

Anmerkung: Mit Hilfe dieses Spektrums können Sie die beiden dicht benachbarten Kohlenstoffsignale nicht zuordnen. Überlegen Sie sich einen anderen Weg!



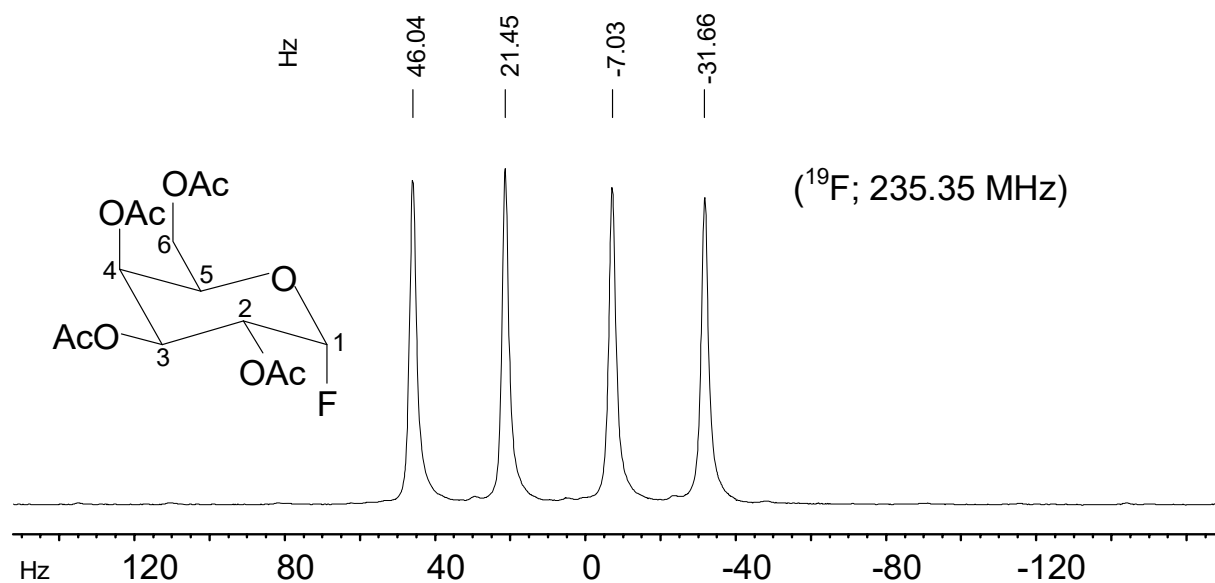
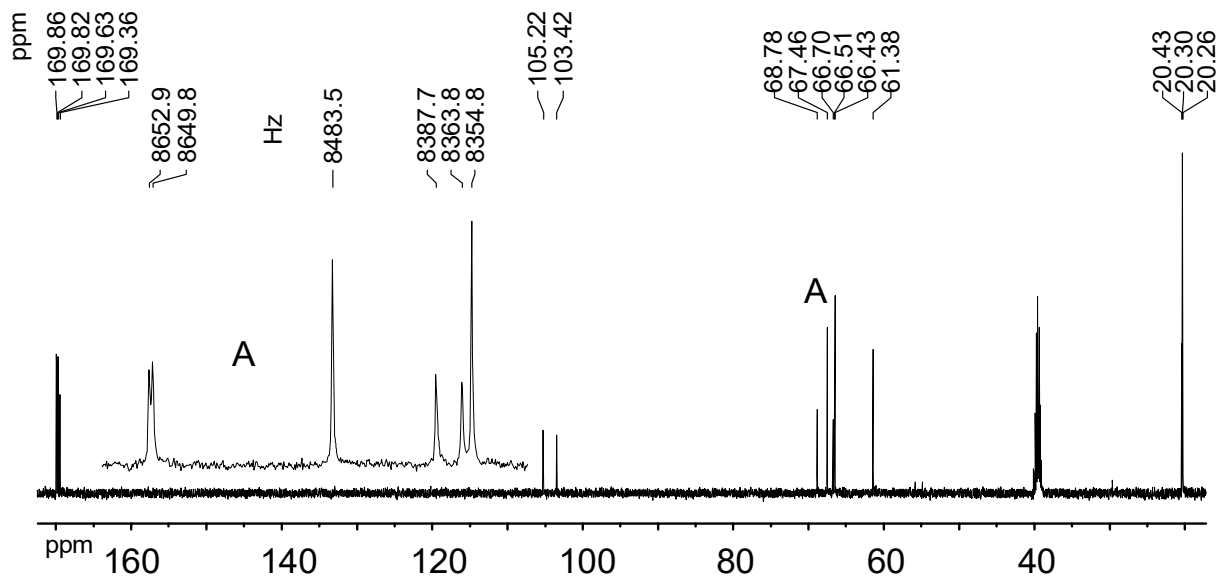
Übungen, Beispiel 4 (Blatt 4): HMBC mit einer Evolutionszeit von 70 ms

Aufgabe 5



Übungen, Beispiel 5 (Blatt 1): Von einem fluorinierten Kohlenhydratderivat sind das eindimensionale ^1H -, das ^{13}C - und das ^{19}F -Spektrum gegeben. Weiterhin wurden ein doppelquantengefiltertes ^1H -COSY und ein ^1H , ^{13}C -HMQC mit ^{13}C -Entkopplung aufgenommen. Ordnen Sie alle ^1H - und ^{13}C -Signale zu! Die Substanz ist leicht verunreinigt (Wasser, Lösungsmittelreste, Zersetzungsprodukte). Finden Sie die Signale der Verunreinigungen! Bestimmen Sie zwei Kopplungskonstanten zwischen ^1H und ^{19}F , sowie drei Kopplungskonstanten zwischen ^{13}C und ^{19}F ! Nutzen Sie dazu auch das ^{19}F -Spektrum! Beachten Sie auch zusätzliche Aufgabenstellungen und Hinweise auf den Folgeblättern!

2,3,4,6-Tetra-O-acetylgalacto-pyranosyl- α -fluorid (^{13}C ; 125.77 MHz)

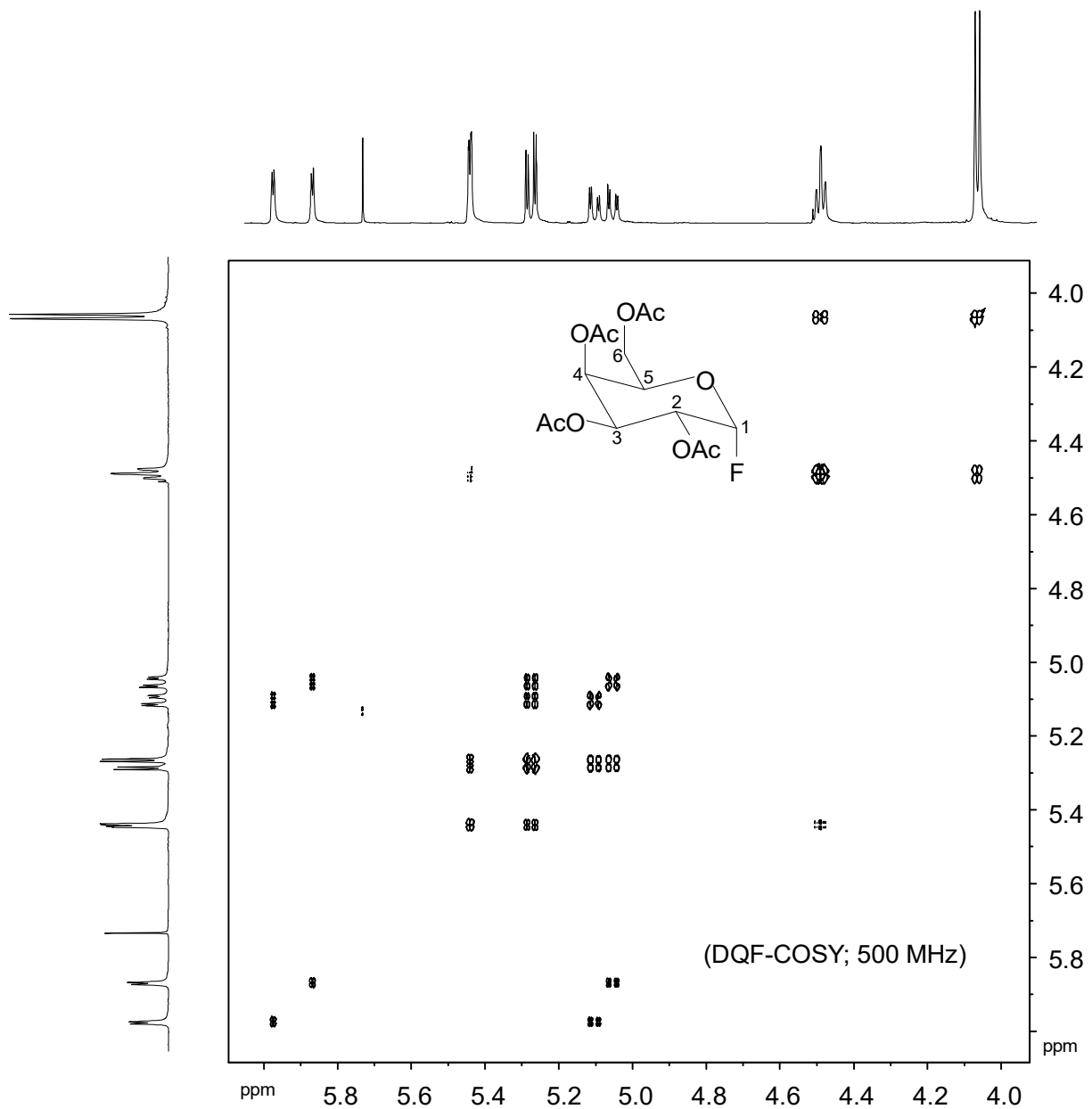


Übungen, Beispiel 5 (Blatt 2): Beachten Sie im ^{13}C -Spektrum bitte, daß der mit **A** markierte Ausschnitt Peakmarkierungen in einer anderen Einheit trägt, als das übrige Spektrum! Ermitteln Sie die drei Kopplungskonstanten zwischen ^{19}F und ^{13}C ggf. durch eine kleine Umrechnung!

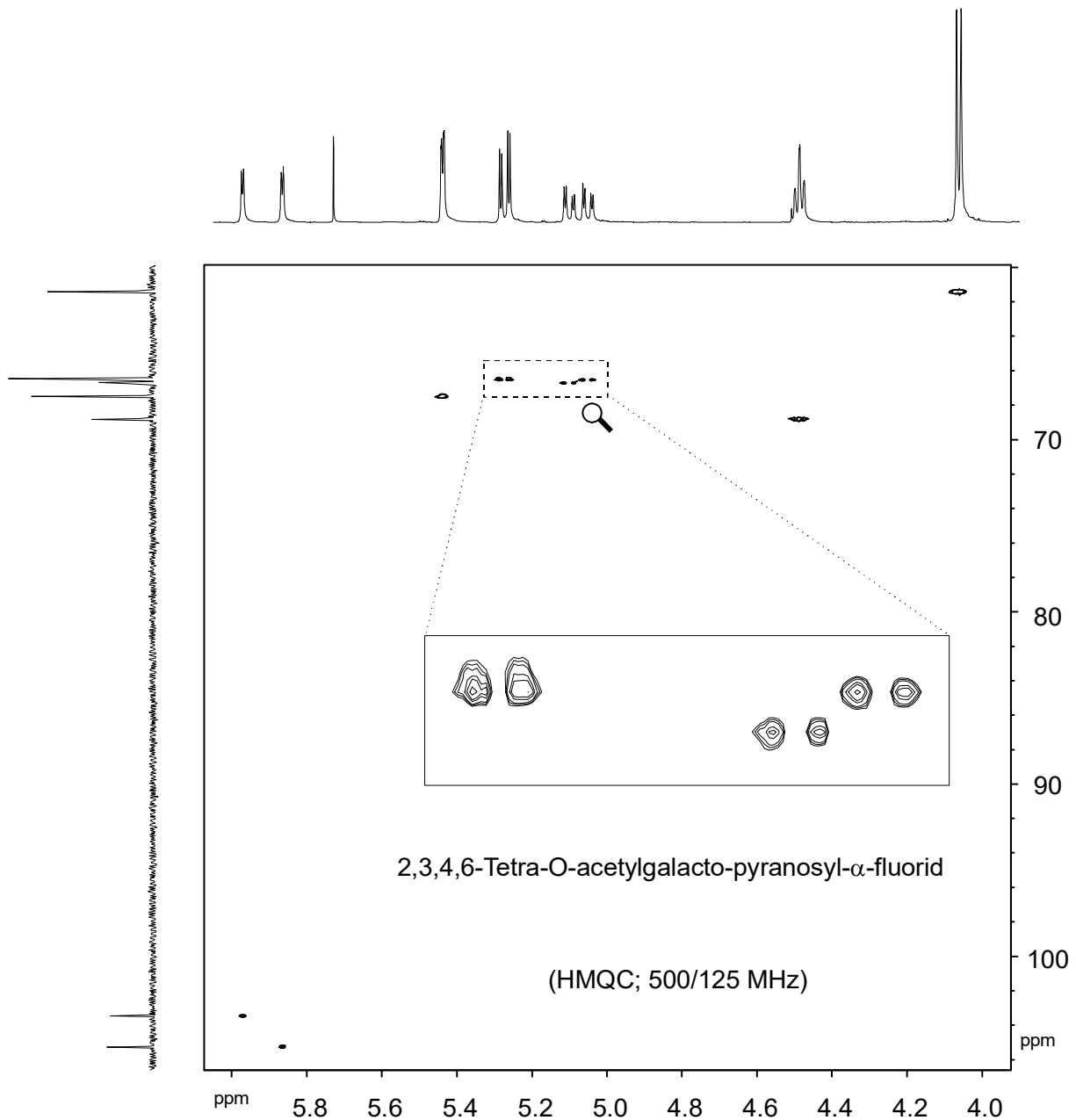
Das ^{19}F -Spektrum trägt eine willkürliche Skala der chemischen Verschiebung. Da die Verbindung nur ein F-Atom enthält, wurde auf eine Referenzsubstanz verzichtet.

Die Meßfrequenzangaben sind leicht gerundet. Umrechnungen zwischen der Hz- und der ppm-Skala könnten zu kleinen Differenzen führen!

Die vier Acetylgruppen sollten Sie als solche erkennen, für die Auswertung spielen deren Signale in diesem Beispiel keine Rolle.

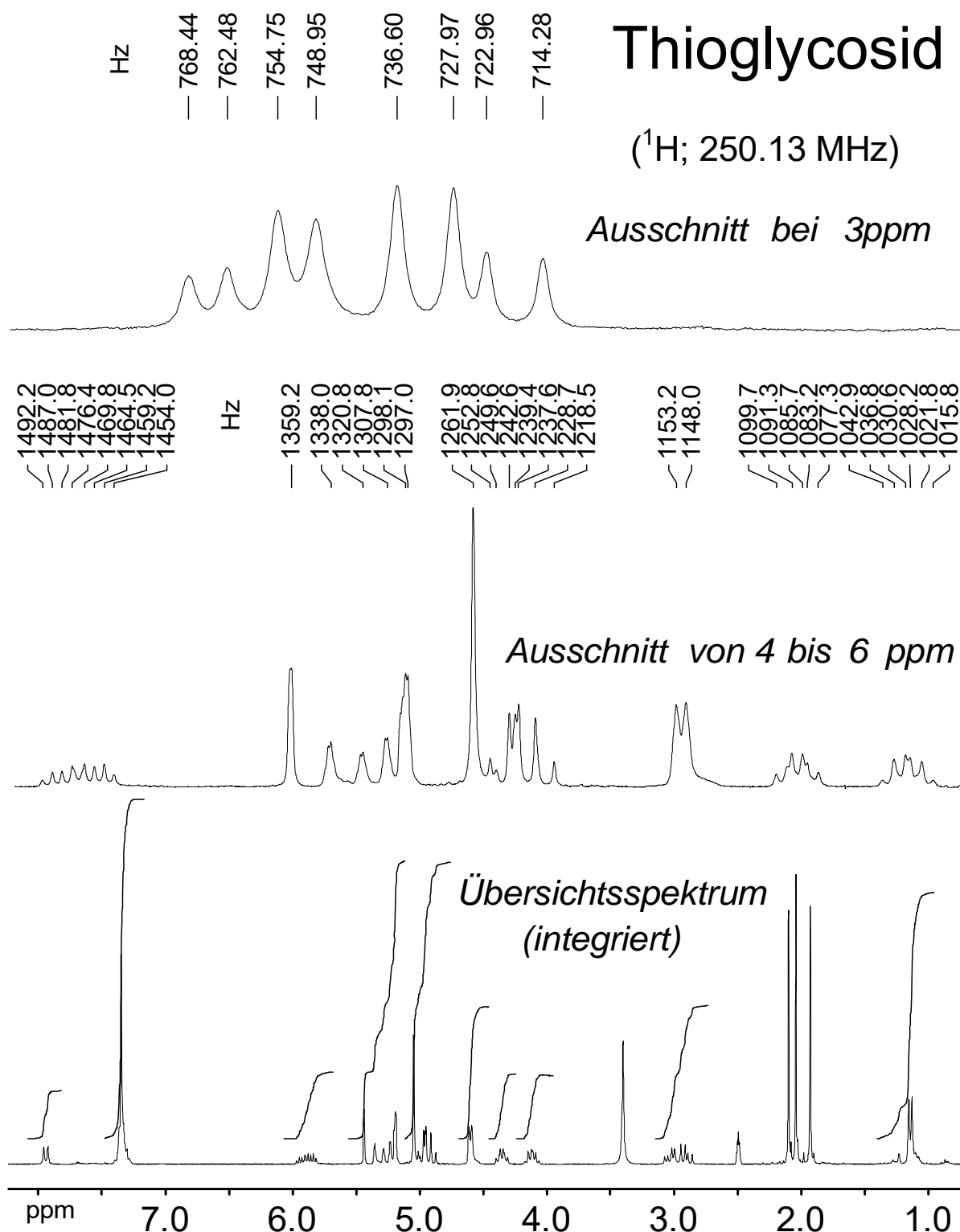


Übungen, Beispiel 5 (Blatt 3): Neben der Verknüpfungsreihenfolge der Protonen, können Sie aus dem DQF-COSY die relativen Vorzeichen der beiden Kopplungskonstanten zwischen ^1H und ^{19}F entnehmen. Welches Kreuzsignal liefert den Schlüssel hierzu? Überlegen Sie sich zur Lösung des Problems, wie das Protonenspektrum bzw. das DQF-COSY in dem hypothetischen Fall aussehen würden, daß alle ^{19}F -Kerne die gleiche Orientierung im Magnetfeld aufweisen!

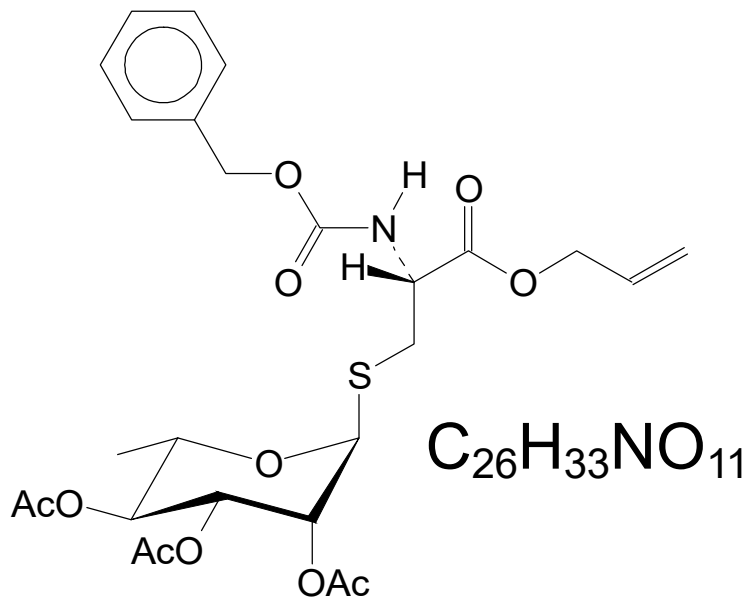


Übungen, Beispiel 5 (Blatt 4): Auch im vergrößerten Ausschnitt bleiben in der F_1 -Projektion zwei Kohlenstoffsignale zufällig entartet, wobei diese Signale auch im eindimensionalen Spektrum sehr dicht beieinander liegen. Im 2D-Spektrum mit seiner geringeren Auflösung ist eine Signaltrennung nicht mehr möglich. Die Zuordnung ist aber trotzdem eindeutig, weil die betroffenen Kreuzsignale durch die Kopplung mit ^{19}F eine charakteristische Struktur aufweisen. Nehmen Sie das tiefstfeldige Kreuzsignal als Muster! Sehen Sie sich auch die eindimensionalen Spektren an! Was können Sie über die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten zwischen ^1H und ^{19}F aussagen?

Aufgabe 6

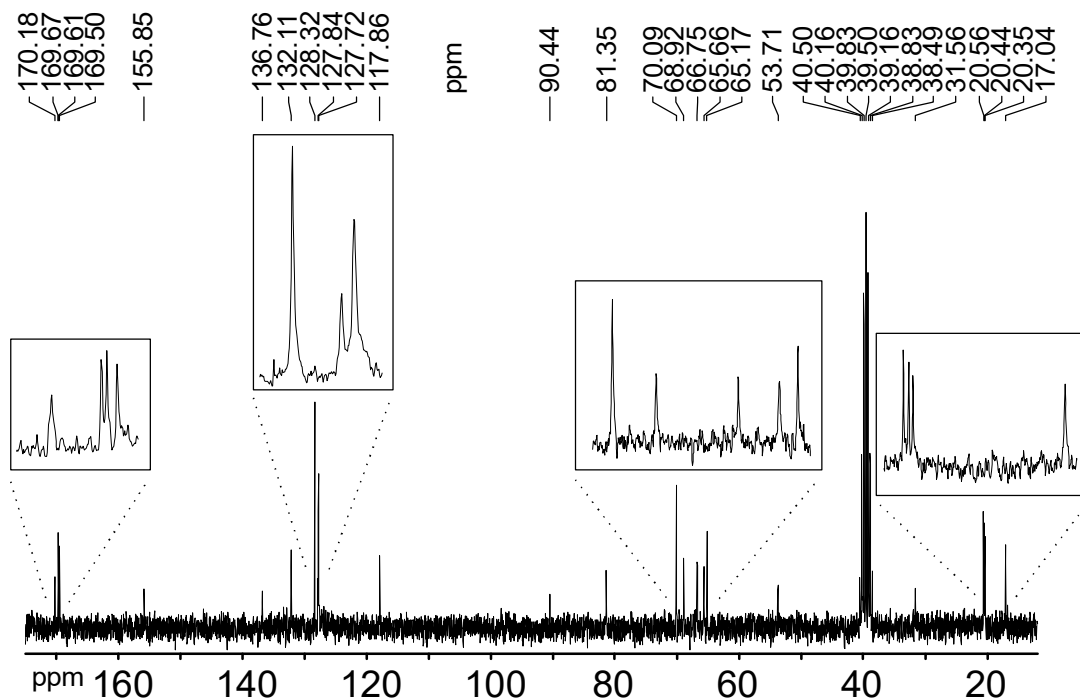


Übungen, Beispiel 6 (Blatt 1): Ordnen Sie vom gegebenen Thioglycosid alle Protonen, alle protonierten Kohlenstoffe und möglichst auch nichtprotonierte Kohlenstoffe zu!

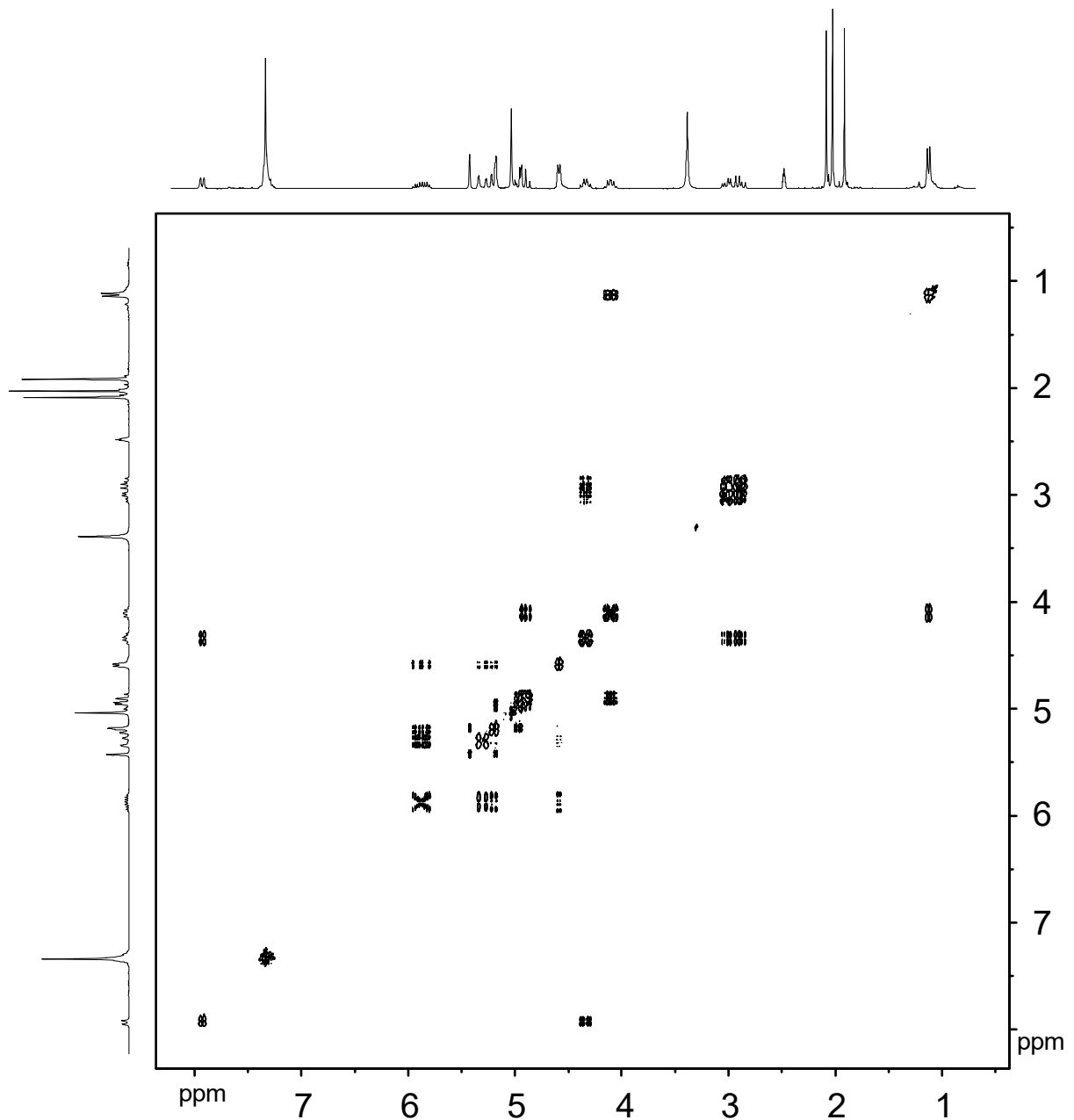


Thioglycosid

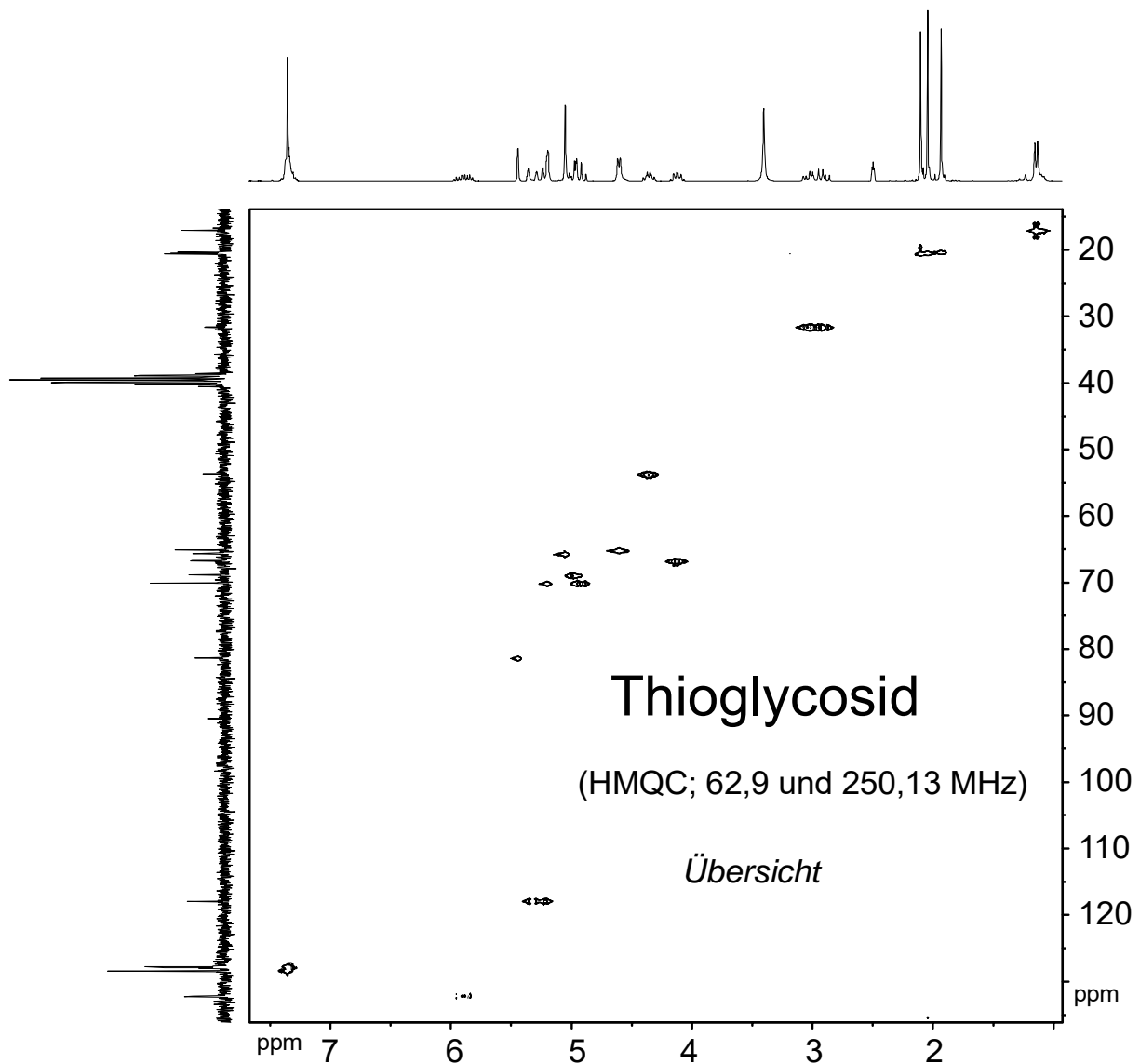
(^{13}C ; 62.9 MHz)



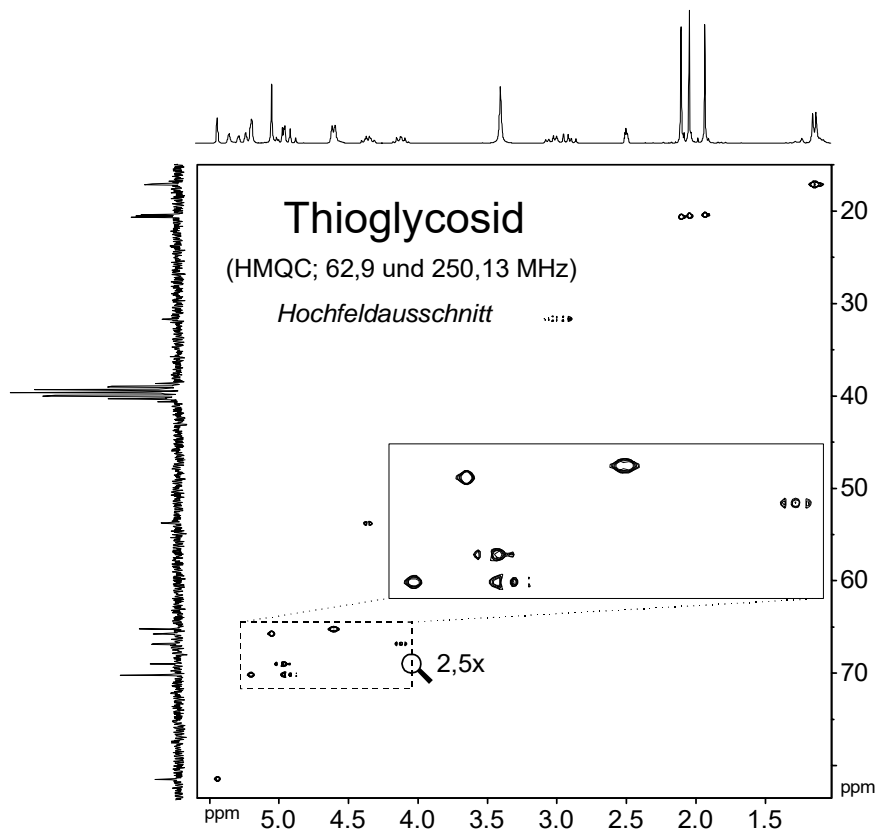
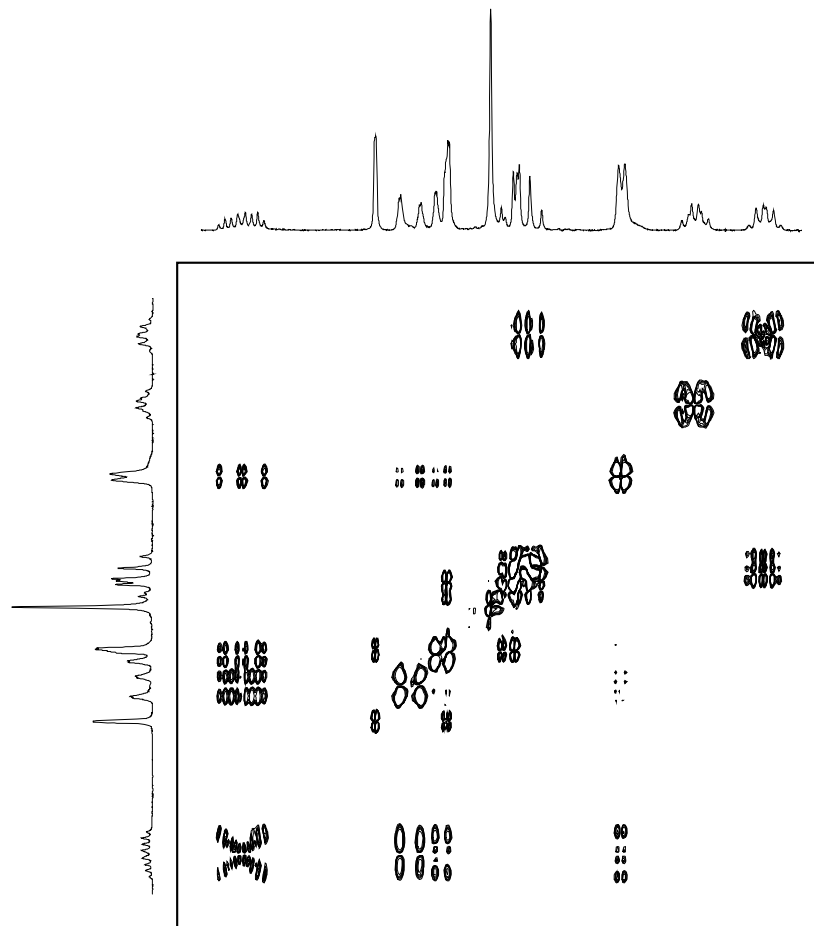
Übungen, Beispiel 6 (Blatt 2): Chemische Struktur und entkoppeltes Kohlenstoffspektrum des Thioglycosids. Die Peakmarkierung bezieht sich auf das Übersichtsspektrum.



Übungen, Beispiel 6 (Blatt 3): DQF-COSY der Verbindung. Die Mehrzahl der benötigten Informationen befindet sich im Bereich von 4 bis 6 ppm (separate Vergrößerung auf Blatt 5). Suchen Sie erst das Cystein, dann die Allylschutzgruppe! Erst dann sollten Sie mit der Zuordnung des Zuckerrestes beginnen.

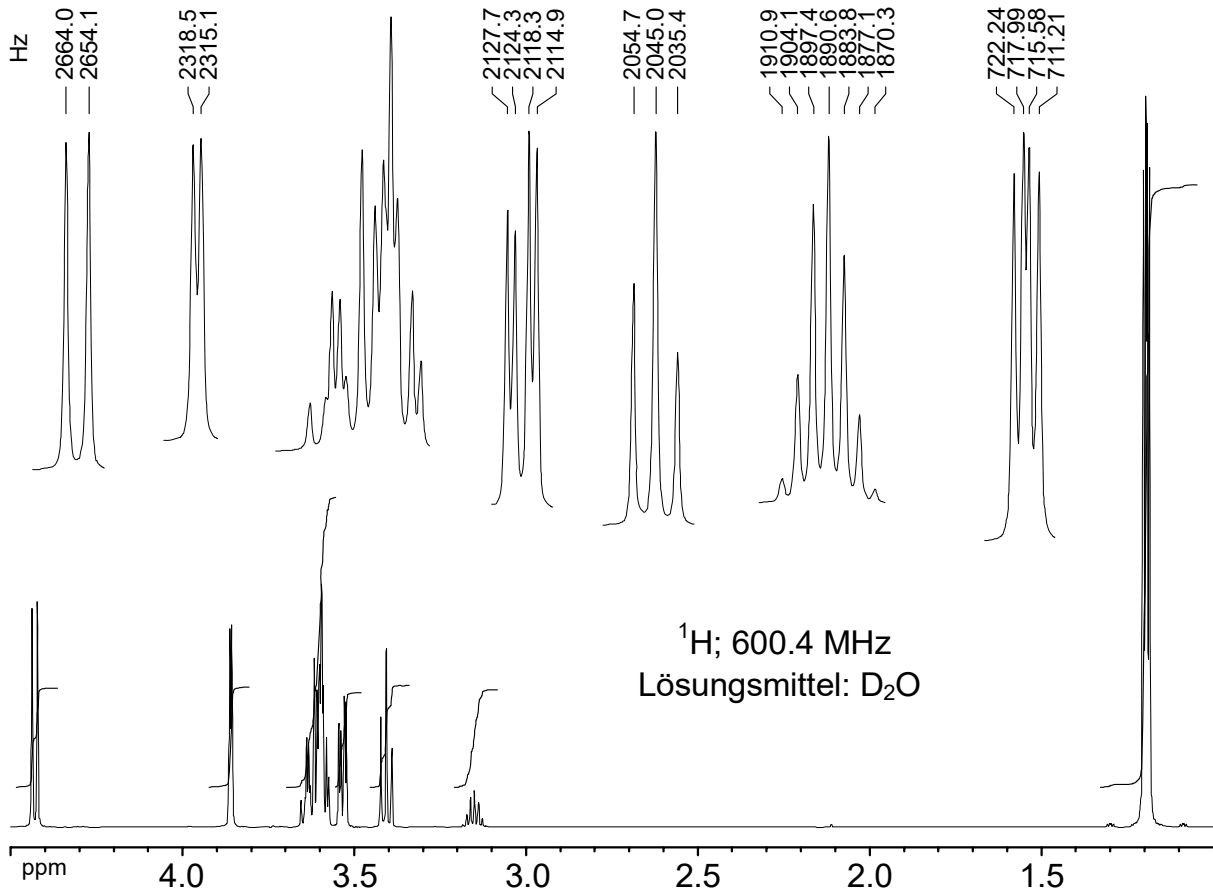
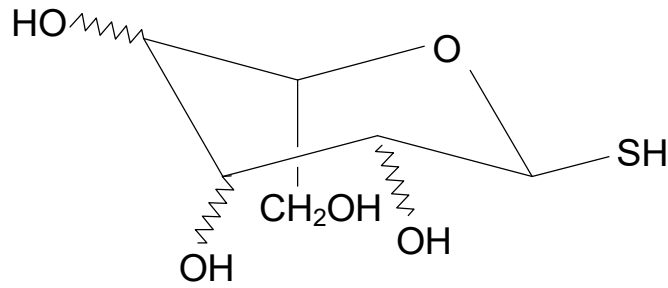


Übungen, Beispiel 6 (Blatt 4): HMQC mit Kohlenstoffkopplung. Für das oben angegebene Übersichtsspektrum mußte eine sehr tiefe Schnittebene mit entsprechend vielen Störungen gewählt werden, um wirklich alle Signale zu erfassen. Blatt 5 bietet einen störungsärmeren Ausschnitt aus dem HMQC-Spektrum. Nutzen Sie das HMQC-Spektrum, um die CH₂-Gruppen der Verbindung zu erkennen! Mit Hilfe dieses Spektrums können Sie zwischen der aliphatischen und olefinischen Methylengruppe in der Allylschutzgruppe bequem unterscheiden.

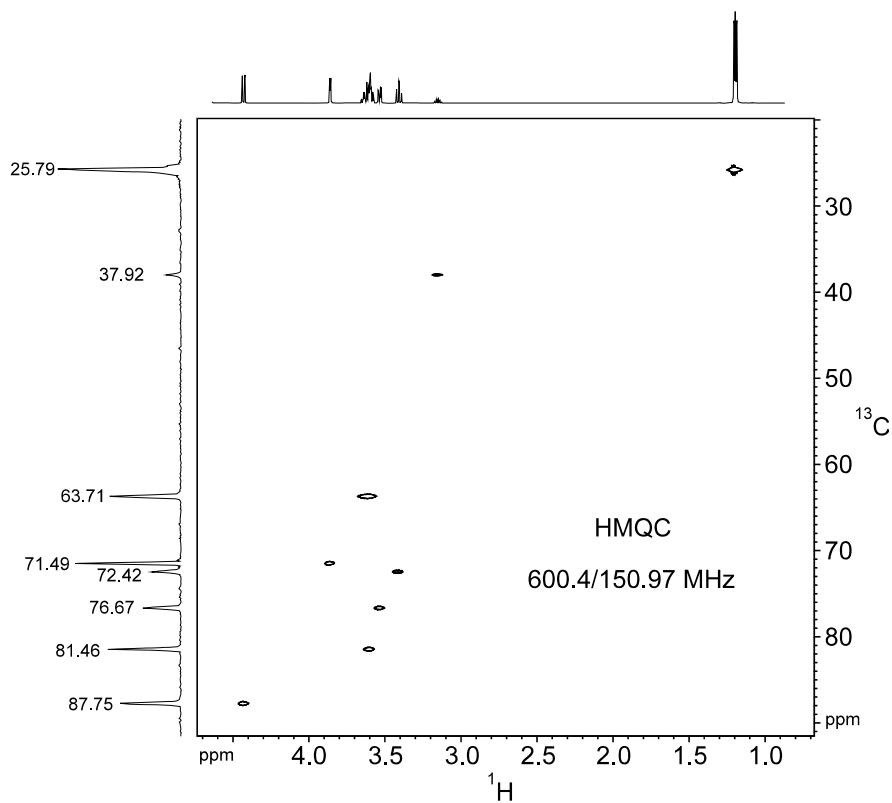
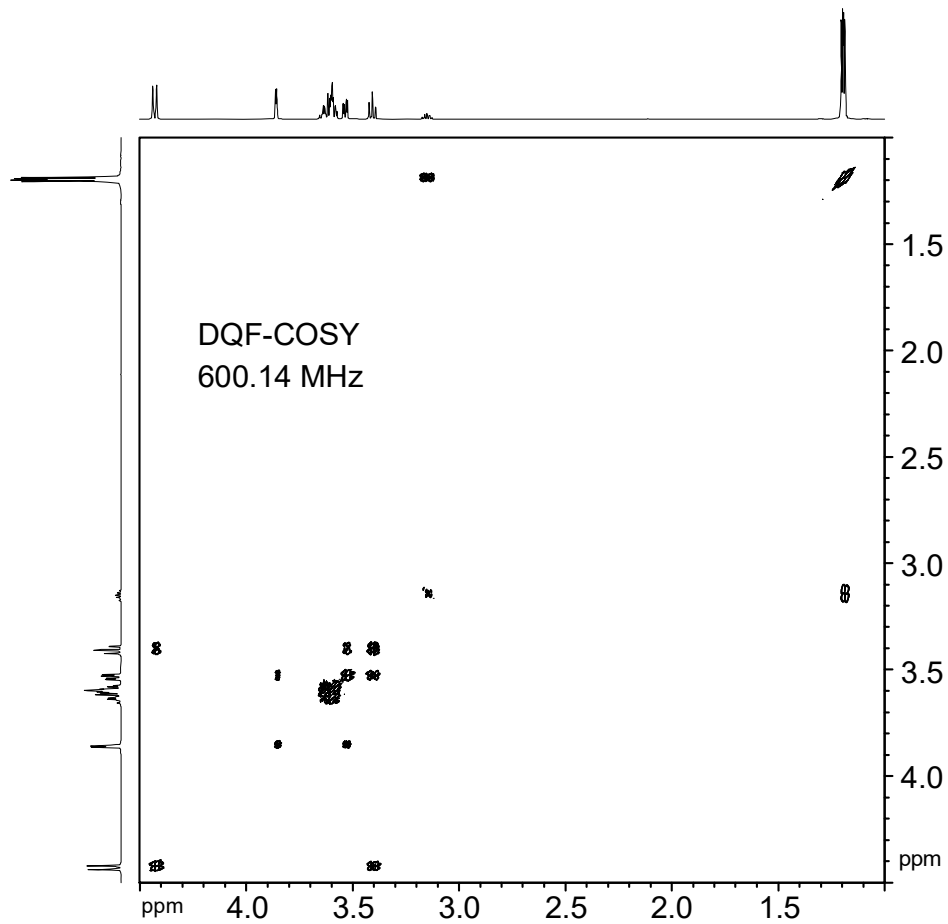


Übungen, Beispiel 6 (Blatt 5): Ausschnitte aus dem DQF-COSY (4 bis 6 ppm) und dem HMQC.

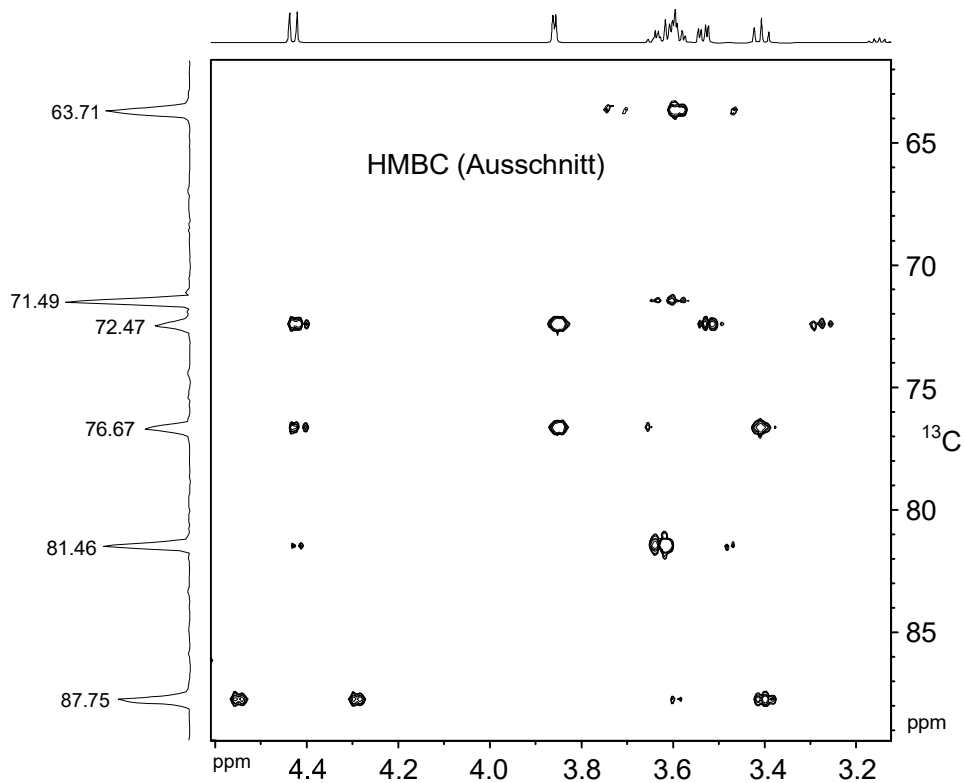
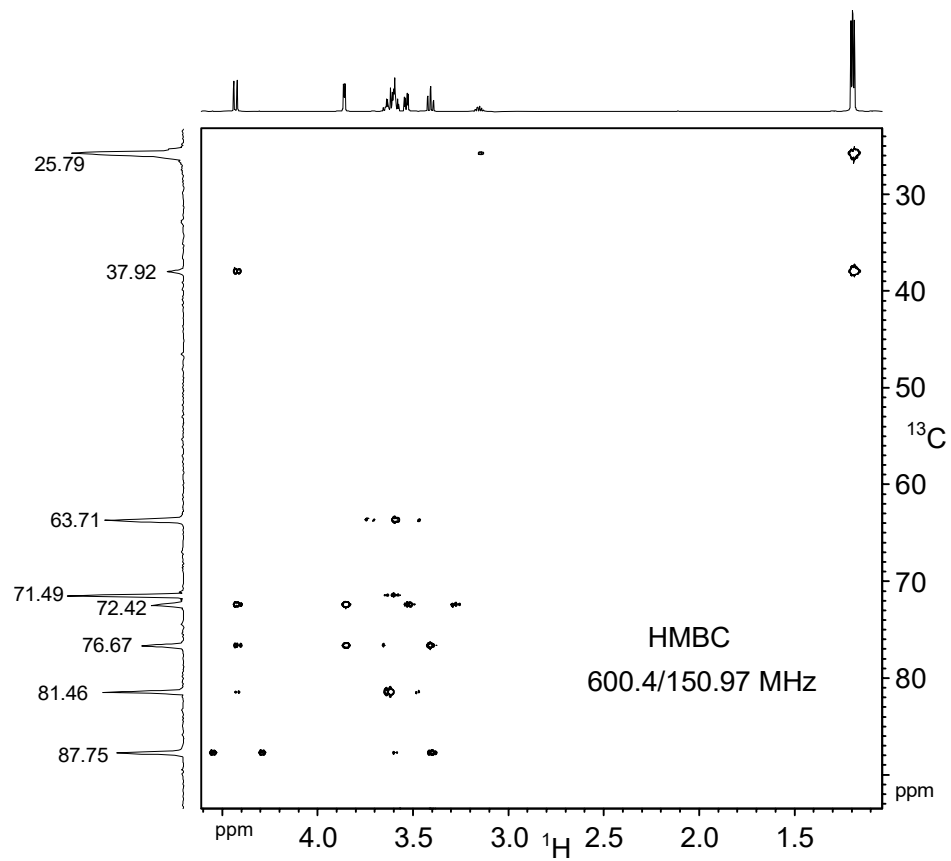
Aufgabe 7



Übungen, Beispiel 7 (Blatt 1): Eines der austauschbaren Protonen des Zuckers wurde mit einer Alkylgruppe substituiert. Welche Alkylgruppe befindet sich in welcher Position? Bestimmen Sie die Stereochemie in den Positionen **2**, **3** und **4**. Ordnen Sie alle Protonen- und Kohlenstoffsignale zu! Bezeichnen Sie die Spinsysteme! Erklären Sie das Multiplett bei ca. 1.2 ppm! Auf dieser Seite: eindimensionales Protonenspektrum mit Ausschnittsvergrößerungen der Multipletts.

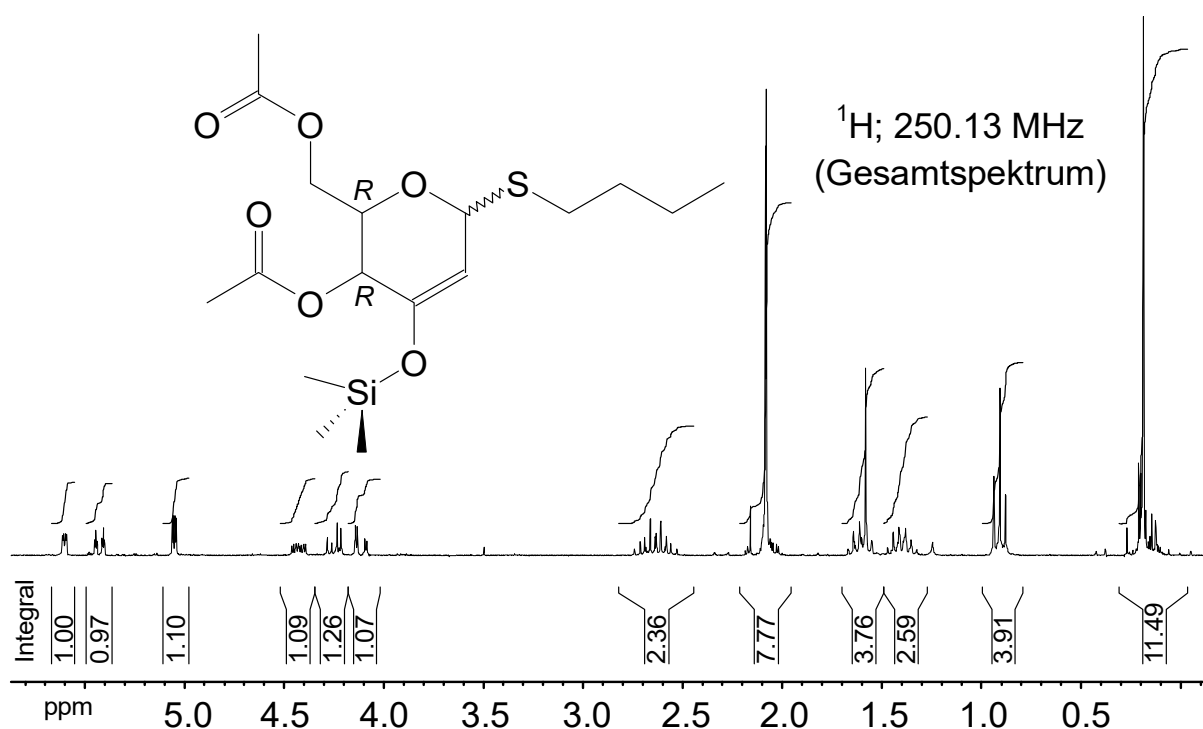
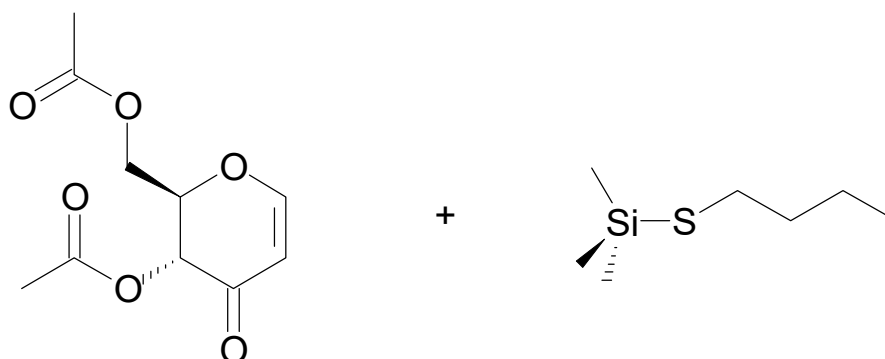


Übungen, Beispiel 7 (Blatt 2): DQF-COSY und HMQC der Verbindung



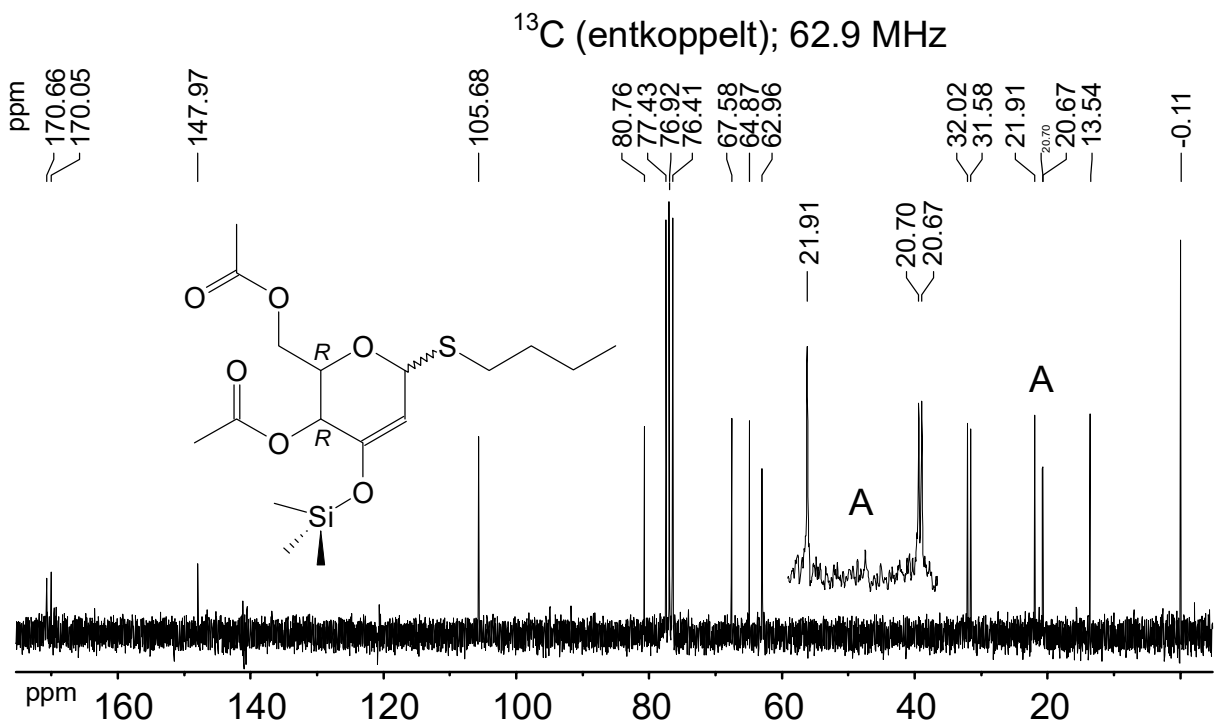
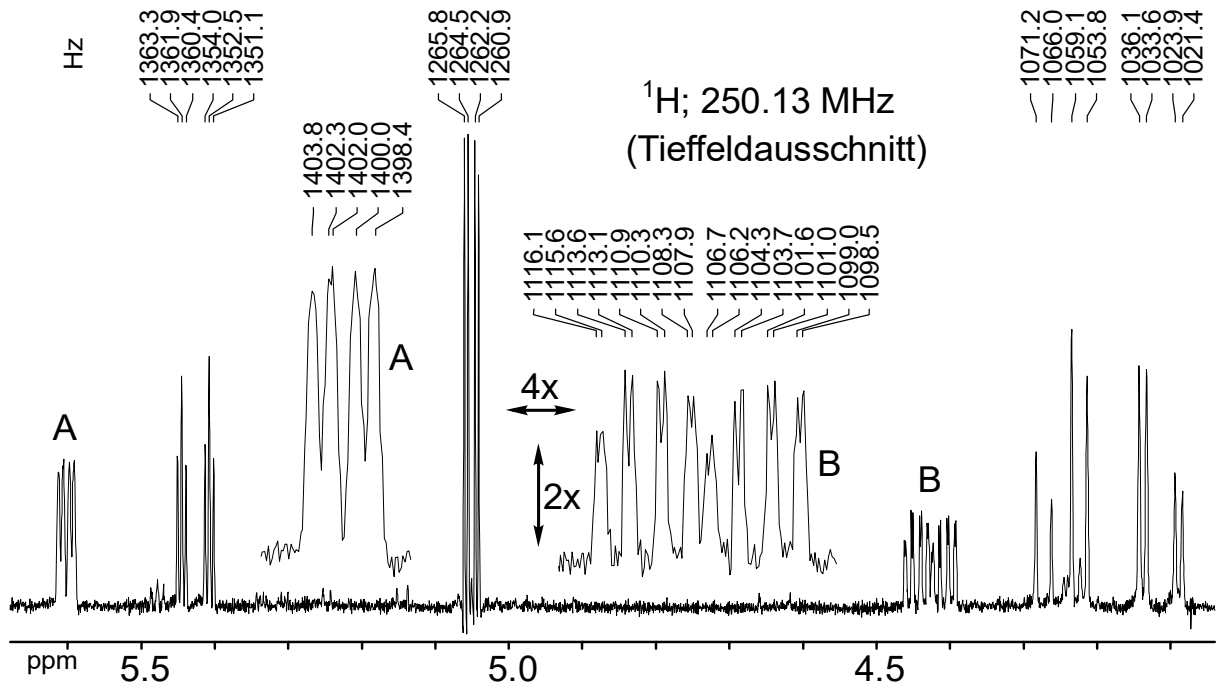
Übungen, Beispiel 7 (Blatt 3): HMBC in der Übersicht und als Ausschnitt hieraus

Aufgabe 8



Übungen, Beispiel 8 (Blatt 1): Die angegebene Verbindung erhält man durch die oben angegebene Additionsreaktion. Die Stereochemie an C-1 ist nicht bekannt und mit den angegebenen Spektren auch nicht zweifelsfrei zu bestimmen.

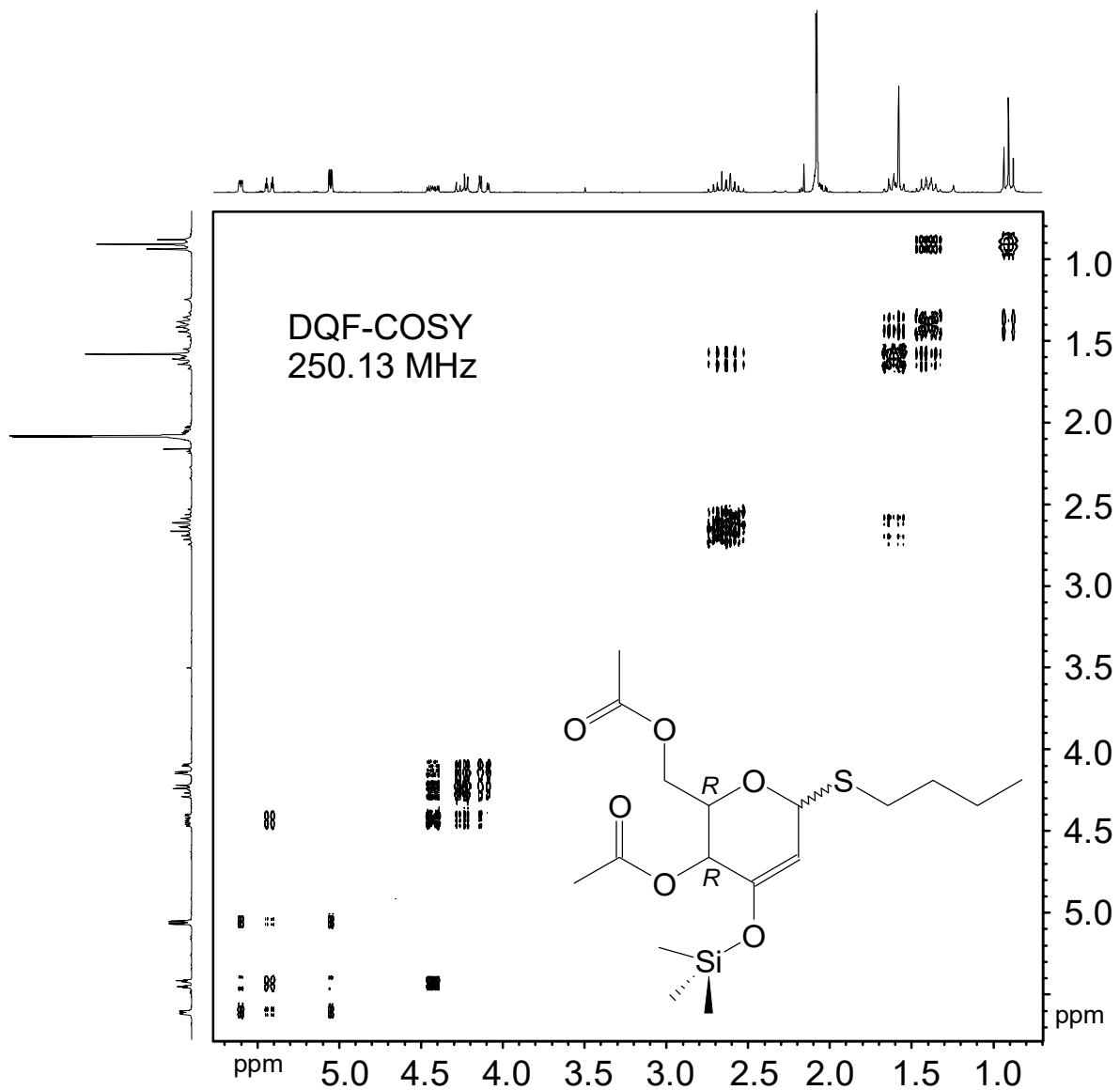
Ordnen Sie mit Hilfe der gegebenen Spektren alle Protonen- und Kohlenstoffsignale mit Ausnahme der Acetylgruppen zu. Bestimmen Sie alle homonuklearen Kopplungskonstanten mit Ausnahme der n-Butylgruppe.



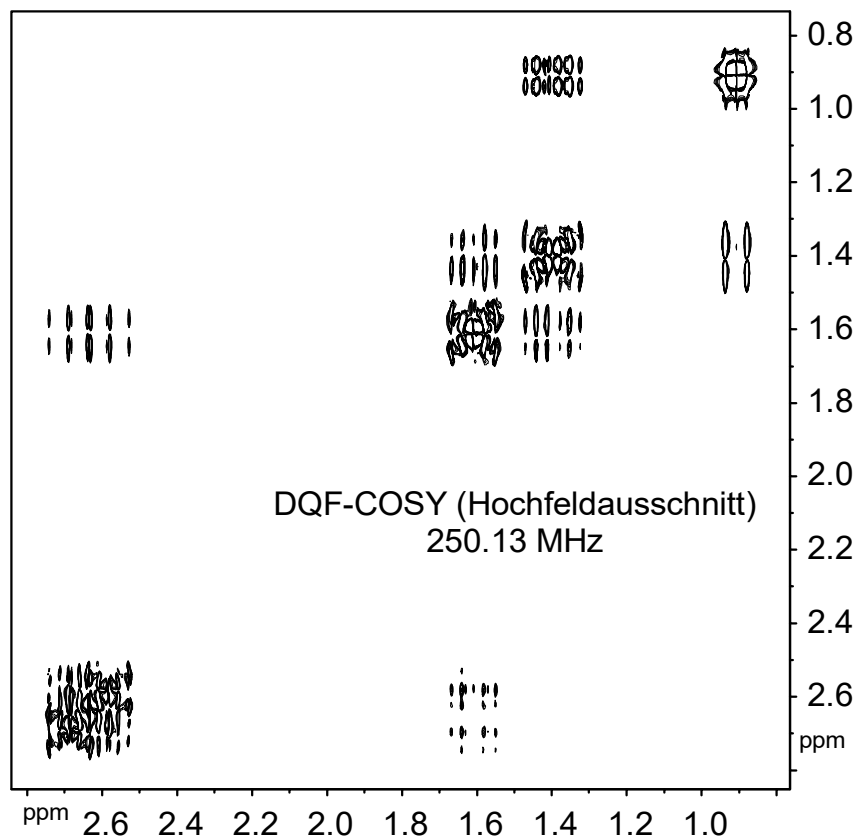
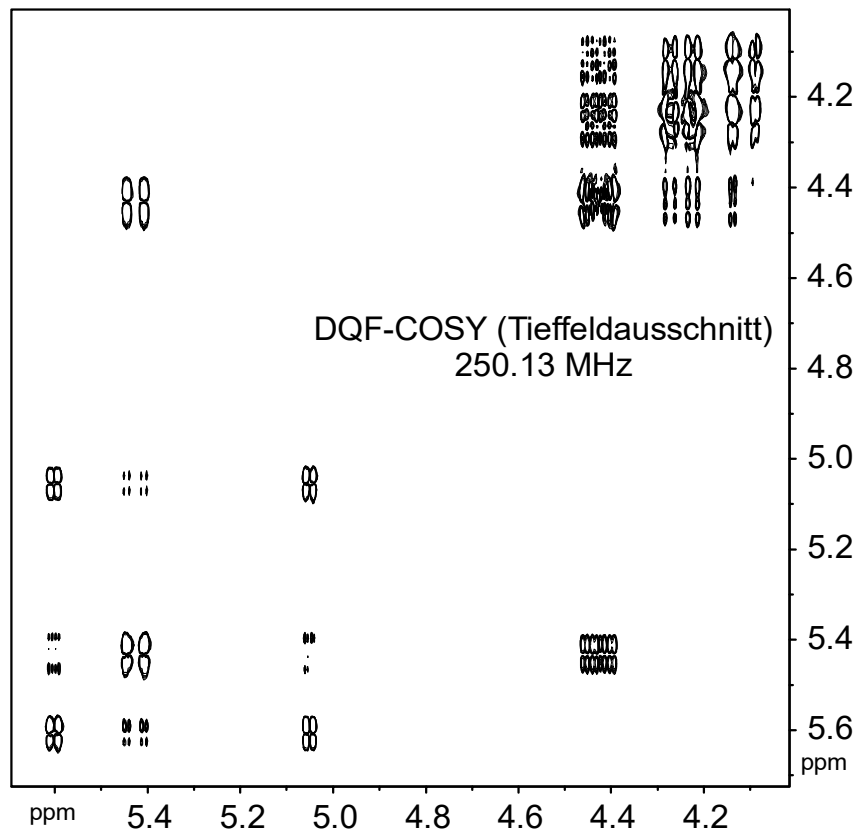
Übungen, Beispiel 8 (Blatt 2): Die im Ausschnitt des Protonenspektrums aufgelösten Kopplungen sind teilweise nur in ausgewählten Verbindungen beobachtbar. Nennen Sie die Namen der Kopplungen über mehr als drei Bindungen!

Beachten Sie bei der Auswertung des Protonenspektrums einige kleinere Verunreinigungen und das Wassersignal bei etwa 1.5 ppm! Wie gehen Sie sinnvollerweise bei der Integration vor?

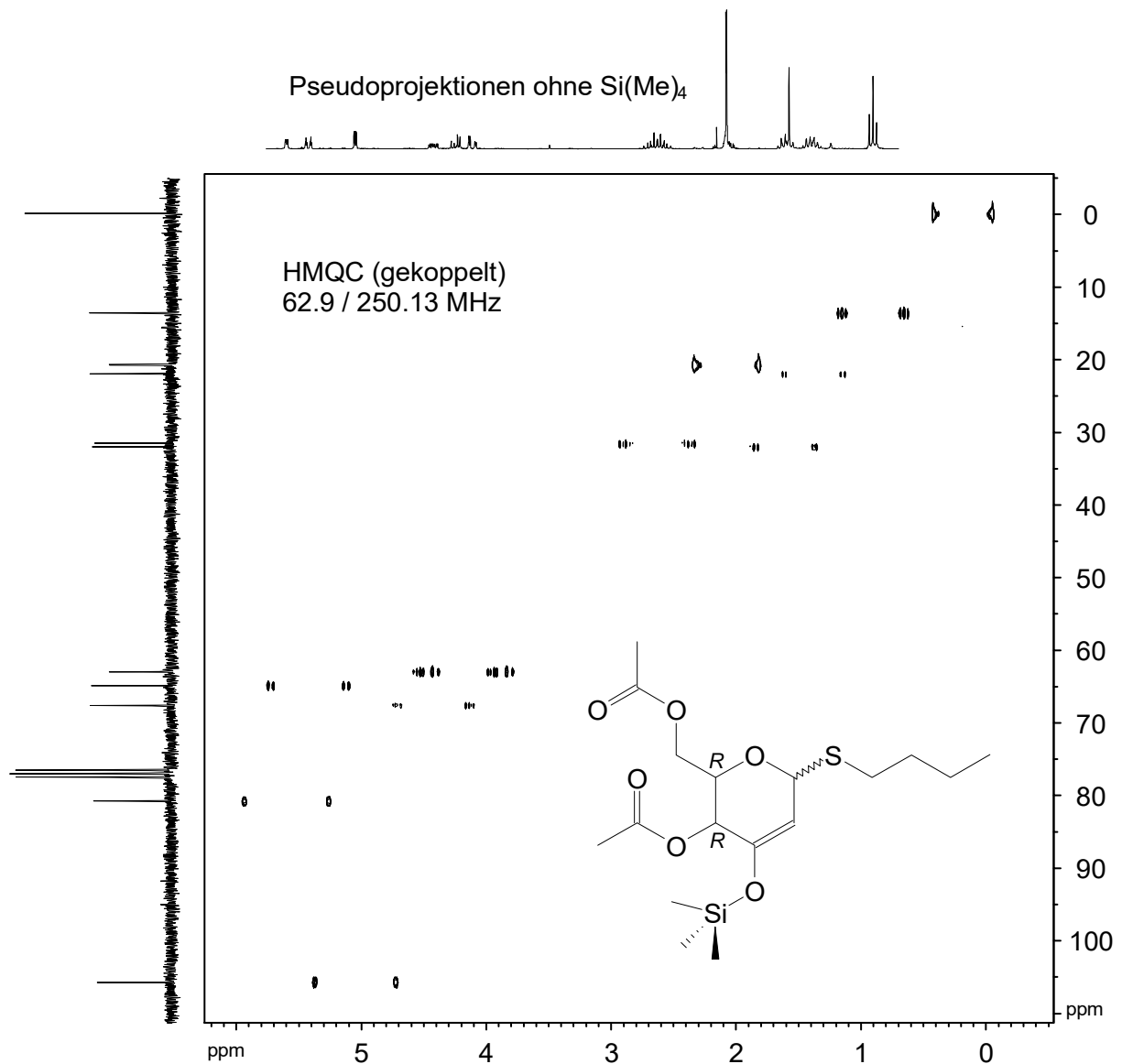
Das Kohlenstoffspektrum weist keine Besonderheiten auf.



Übungen, Beispiel 8 (Blatt 3): Die Auswertung des DQF-COSY wird durch die zahlreichen Kopplungen außerordentlich erschwert. Beginnen Sie am besten mit den diastereotopen Protonen der exocyclischen CH_2 -Gruppe!

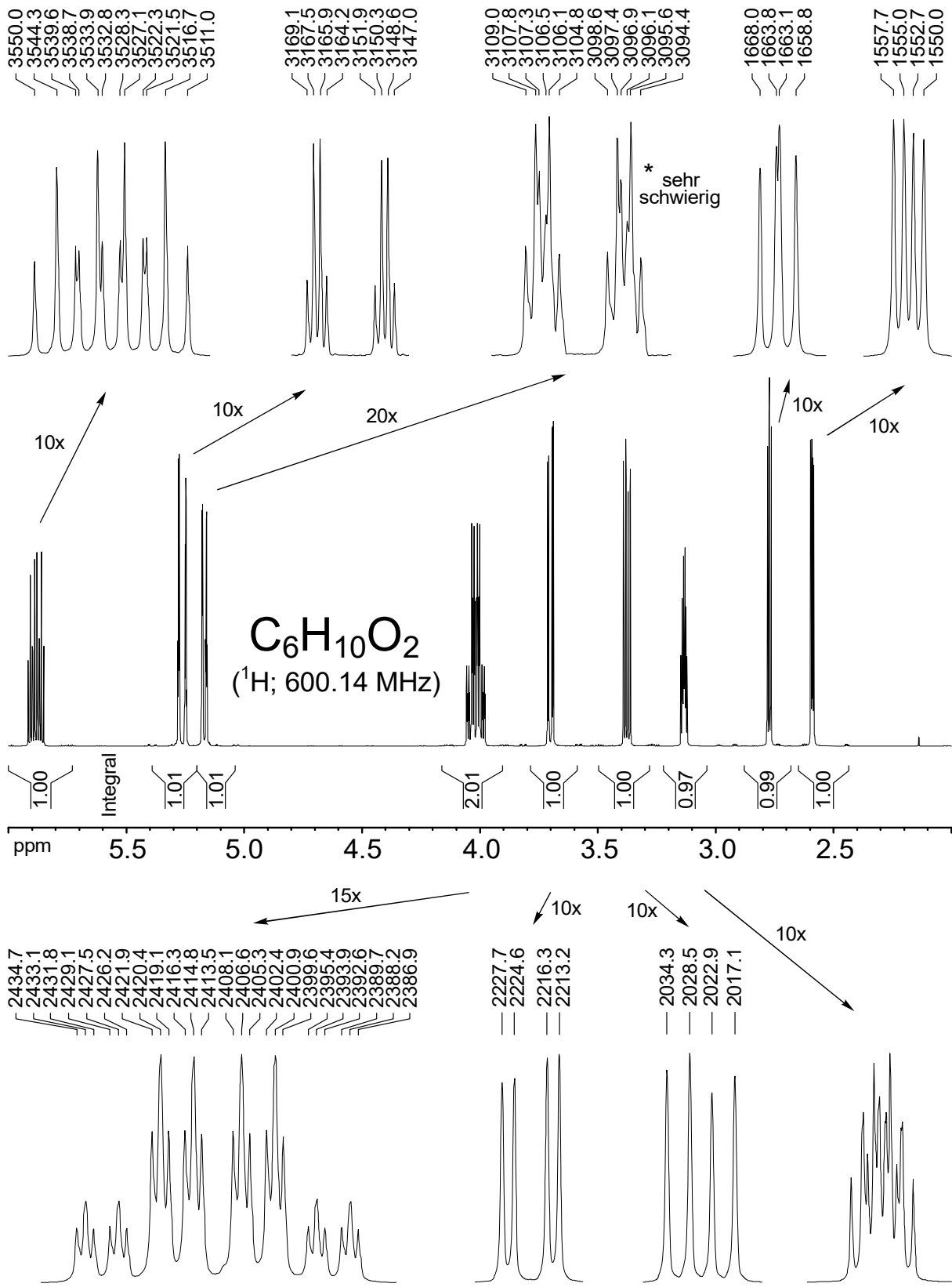


Übungen, Beispiel 8 (Blatt 4): Im vorliegenden Beispiel lässt sich das DQF-COSY sehr einfach in zwei unabhängige Teile aufspalten (Ausschnitte siehe oben). Das sollte Ihre Auswertung etwas erleichtern.

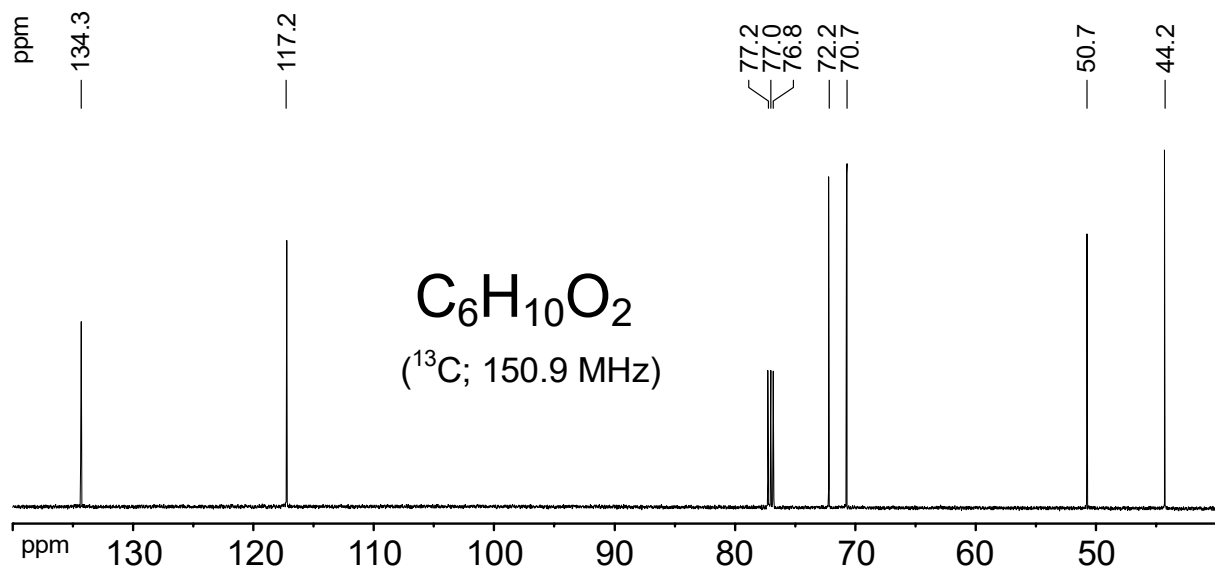


Übungen, Beispiel 8 (Blatt 5): Das HMQC (C,H-Korrelation) wurde aus technischen Gründen ohne Kohlenstoffkopplung aufgenommen. Mit dem verwendeten Gerät lässt sich eine Kohlenstoffkopplung nur durch erheblichen Umbau erzielen. Das gekoppelte HMQC lässt sich wie ein gewohntes entkoppeltes HMQC auswerten, wenn man von jedem der charakteristischen "Dubletts" den Schwerpunkt bildet. Welche zusätzliche Information kann dem gekoppelten HMQC entnommen werden?

Aufgabe 9

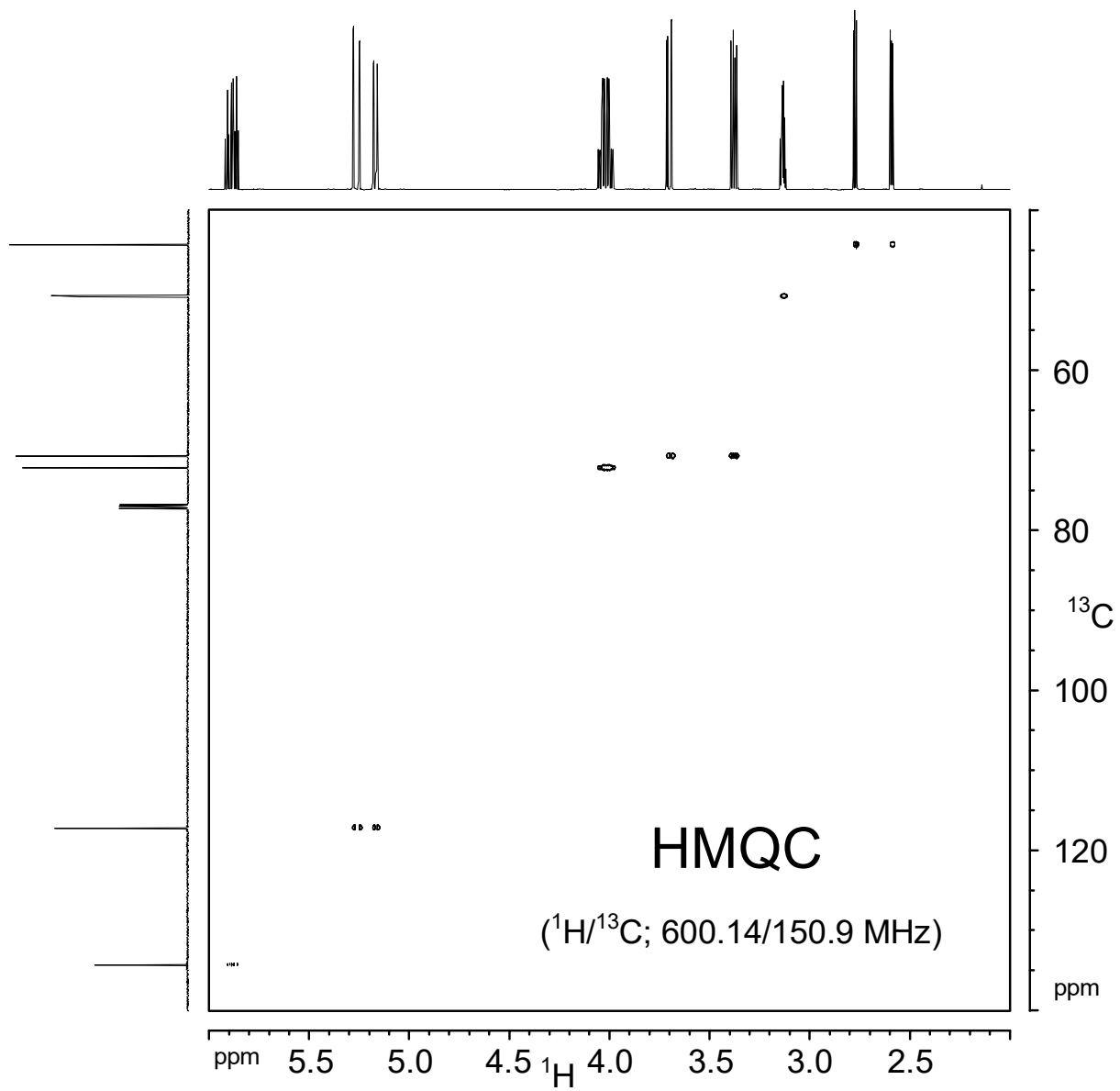


Übungen, Beispiel 9 (Blatt 1): Gegeben sind die NMR-Spektren eines Ethers mit der Summenformel C₆H₁₀O₂.

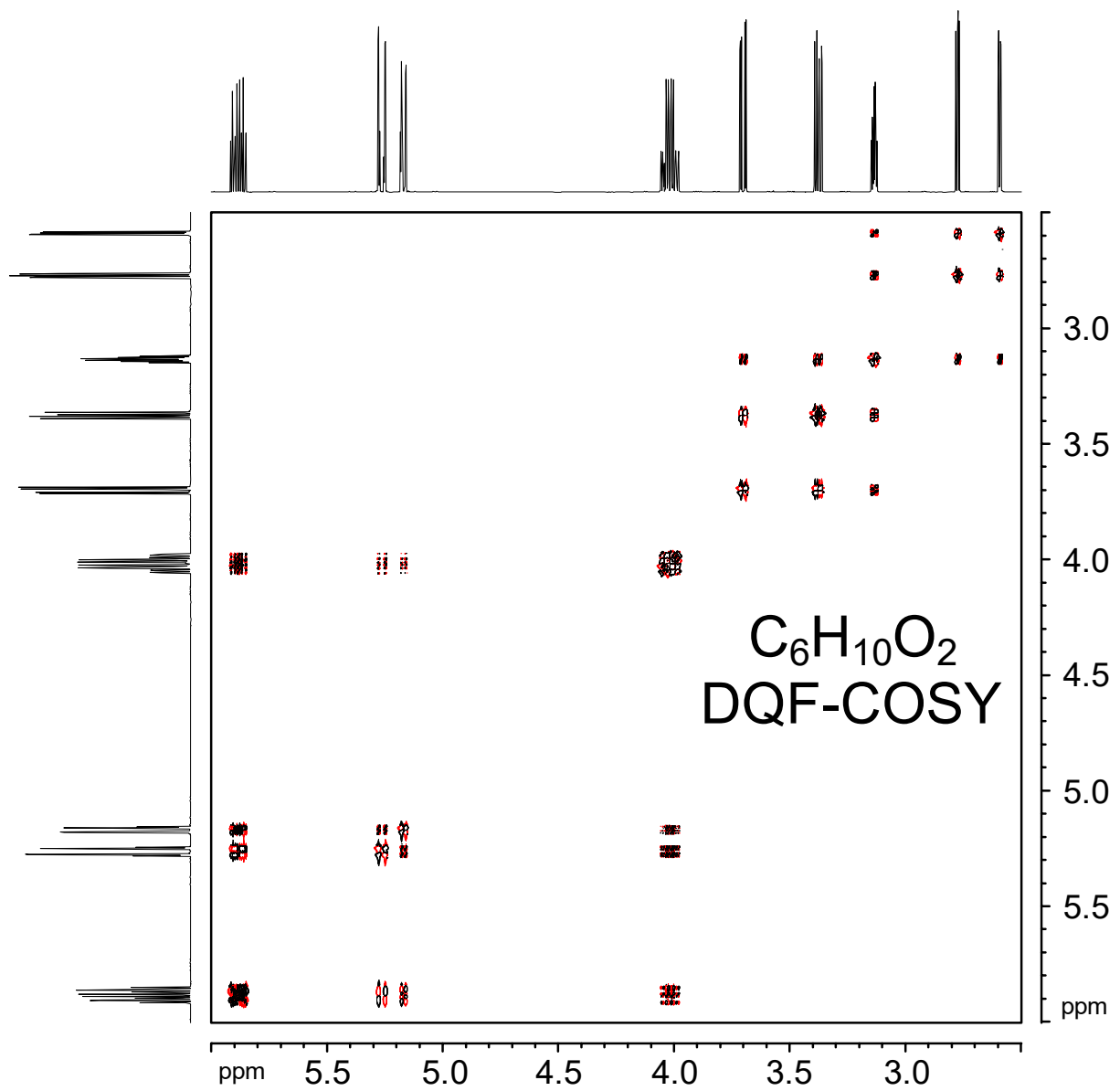


Übungen, Beispiel 9 (Blatt 2): Lösen Sie hierzu die folgenden Teilaufgaben!

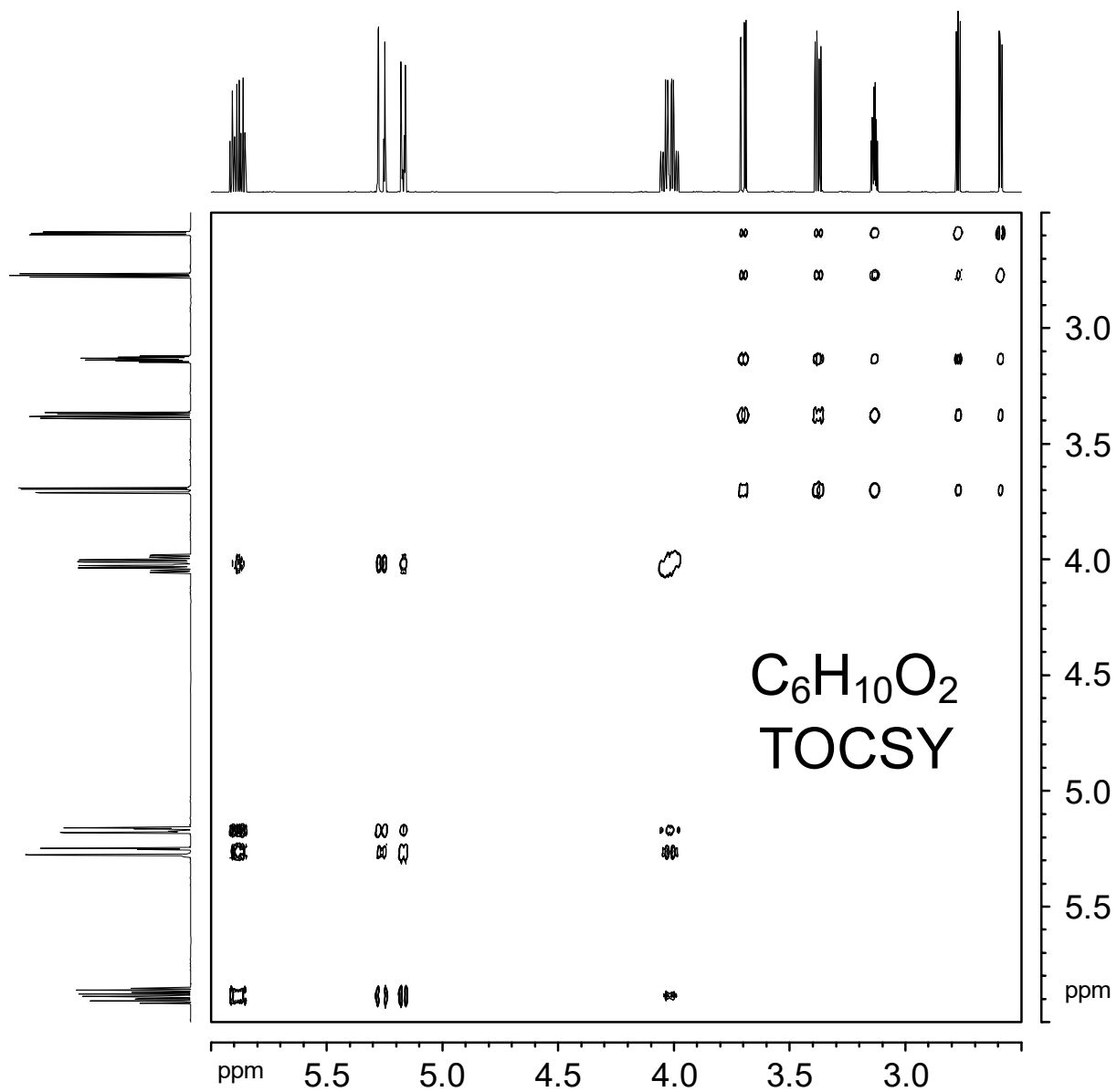
- In welchem Lösungsmittel wurde gemessen?
- Ermitteln Sie die exakten chemischen Verschiebungen aller Protonensignale (soweit möglich)!
- Ermitteln Sie die Konstitution der Verbindung!
- Extrahieren Sie alle Kopplungskonstanten (markiertes Multiplett braucht nicht berücksichtigt zu werden)!
- Bezeichnen Sie die theoretische Struktur aller Multipletts (z.B. Tripletts von Quartetts ...)!
- Ordnen Sie alle Protonen und C-Atome stereochemisch korrekt (soweit möglich) zu!
- Bezeichnen Sie die Spinsysteme.
- Erklären Sie das Aufspaltungsbild entweder des Multipletts bei 6 ppm oder des Multipletts bei 4.2 ppm.



Übungen, Beispiel 9 (Blatt 3): HMQC der Verbindung.

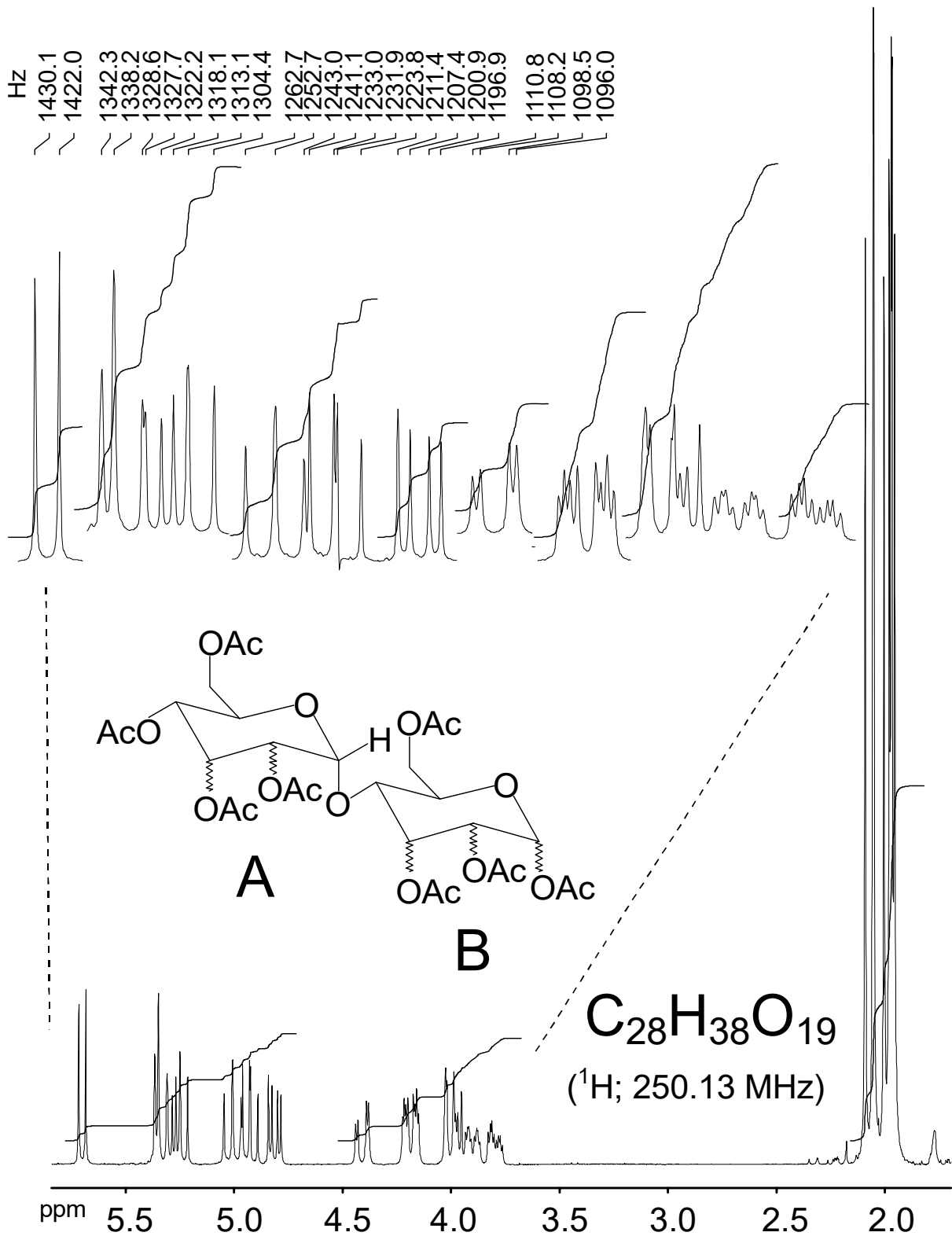


Übungen, Beispiel 9 (Blatt 4): DQF-COSY der Verbindung.

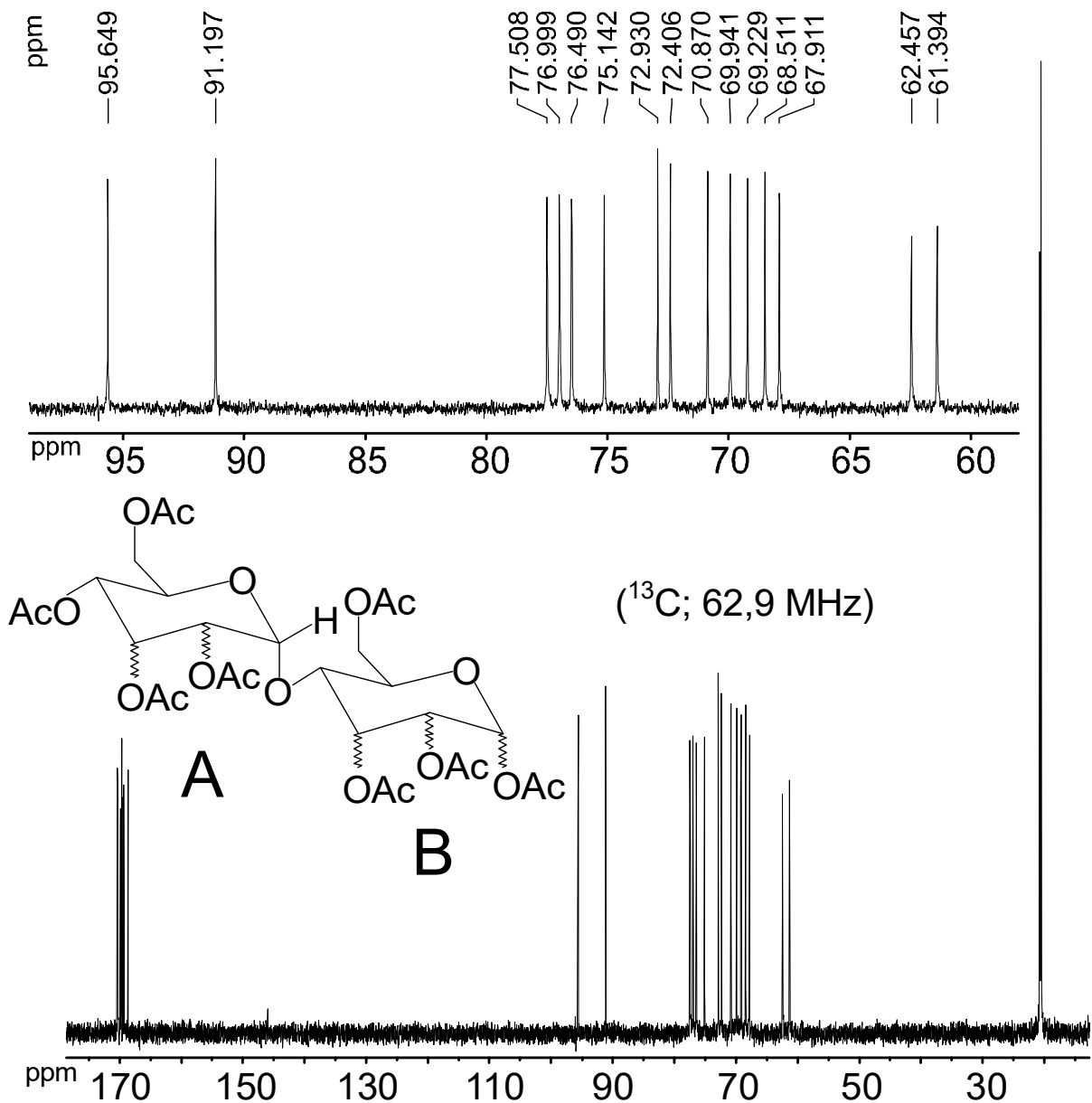


Übungen, Beispiel 9 (Blatt 4): TOCSY (ca. 60 ms Mischzeit) der Verbindung.

Aufgabe 10

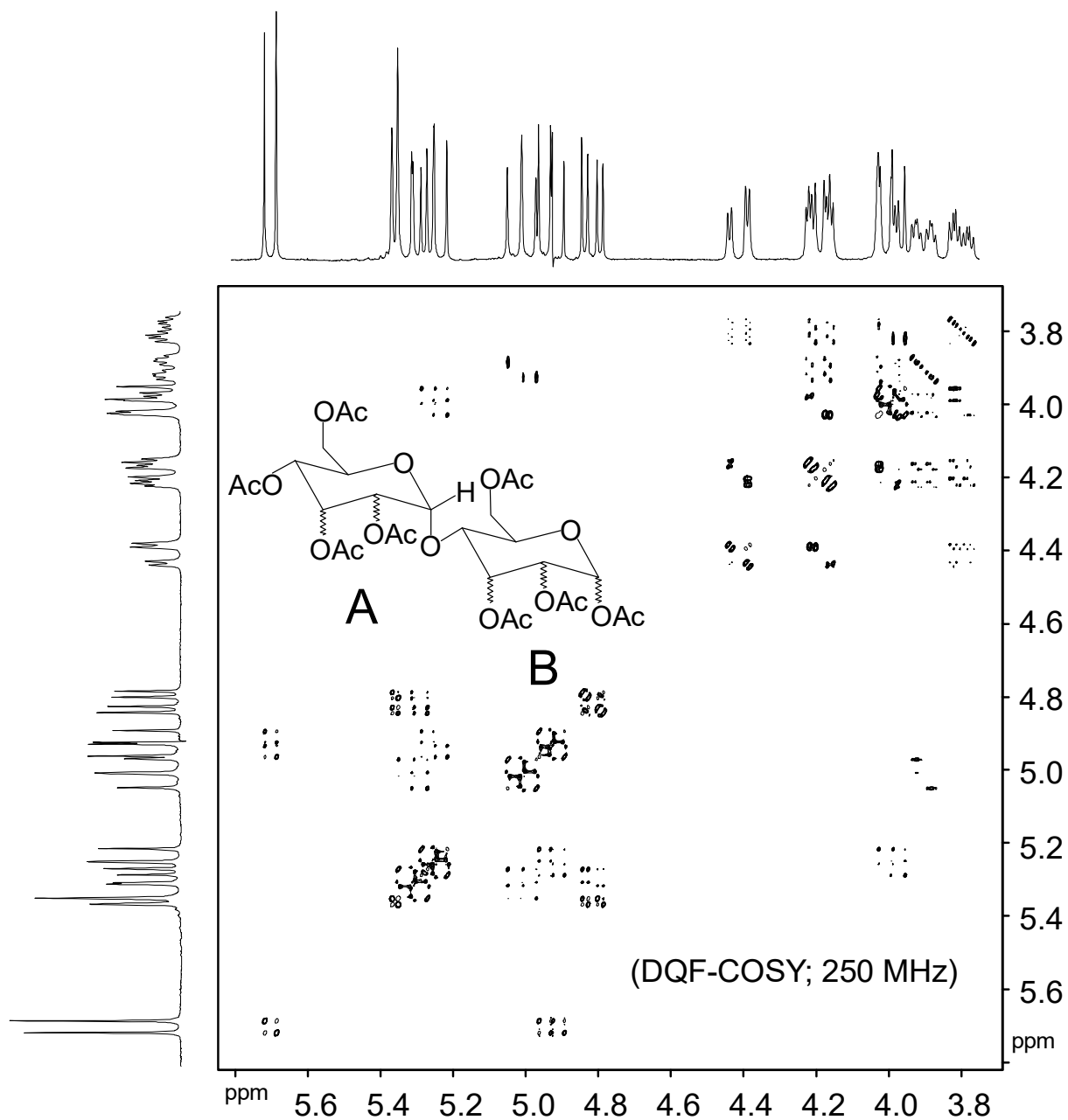


Übungen, Beispiel 10 (Blatt 1): Protonenspektrum eines Disaccharids einschließlich Ausschnittsvergrößerung (Aufgabenstellung auf den Folgeseiten)



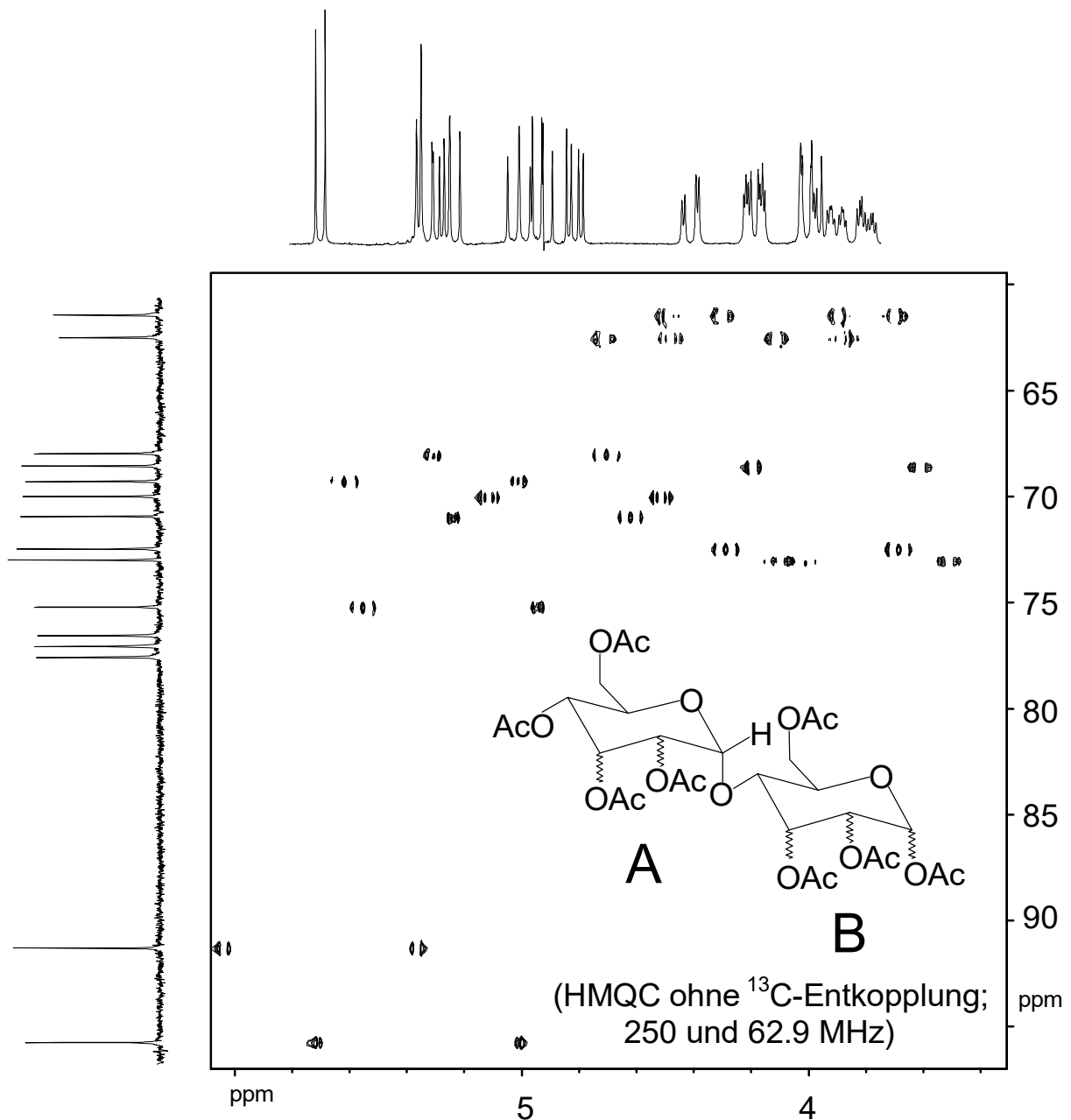
Übungen, Beispiel 10 (Blatt 2): Entkoppeltes Kohlenstoffspektrum des Disaccharids einschließlich Ausschnittsvergrößerung der Kohlenstoffe C-1 bis C-6 in beiden Monosaccharidbausteinen.

Die Konfiguration des angegebenen Disaccharid-octaacetats ist teilweise bekannt. Ermitteln Sie die Stereochemie an den 5 verbleibenden Kohlenstoffatomen beider Monosaccharideinheiten. Ordnen Sie dazu die Protonensignale H-1 bis H-5 an beiden Ringen zu und extrahieren Sie aus dem 1D-Spektrum so viele homonukleare Kopplungskonstanten wie möglich. Ordnen Sie auch die Kohlenstoffsignale C-1 bis C-6 in beiden Monosaccharideinheiten zu; nehmen Sie diese Zuordnung zur zusätzlich (!) möglichen Bestimmung der Protonen an den beiden C-6 zur Hilfe!



Übungen, Beispiel 10 (Blatt 3): Doppelquantengefiltertes COSY des Disaccharids bei 250 MHz.

Ein DQF-COSY zeigt positive und negative Anteile in den Kreuzsignalen. In der Abbildung wurden zur Differenzierung 6 positive Level und nur ein negatives Level in jeweils der gleichen schwarzen Farbe dargestellt. Dadurch erscheint die Form der Kreuzpeaks u.U. etwas ungewohnt

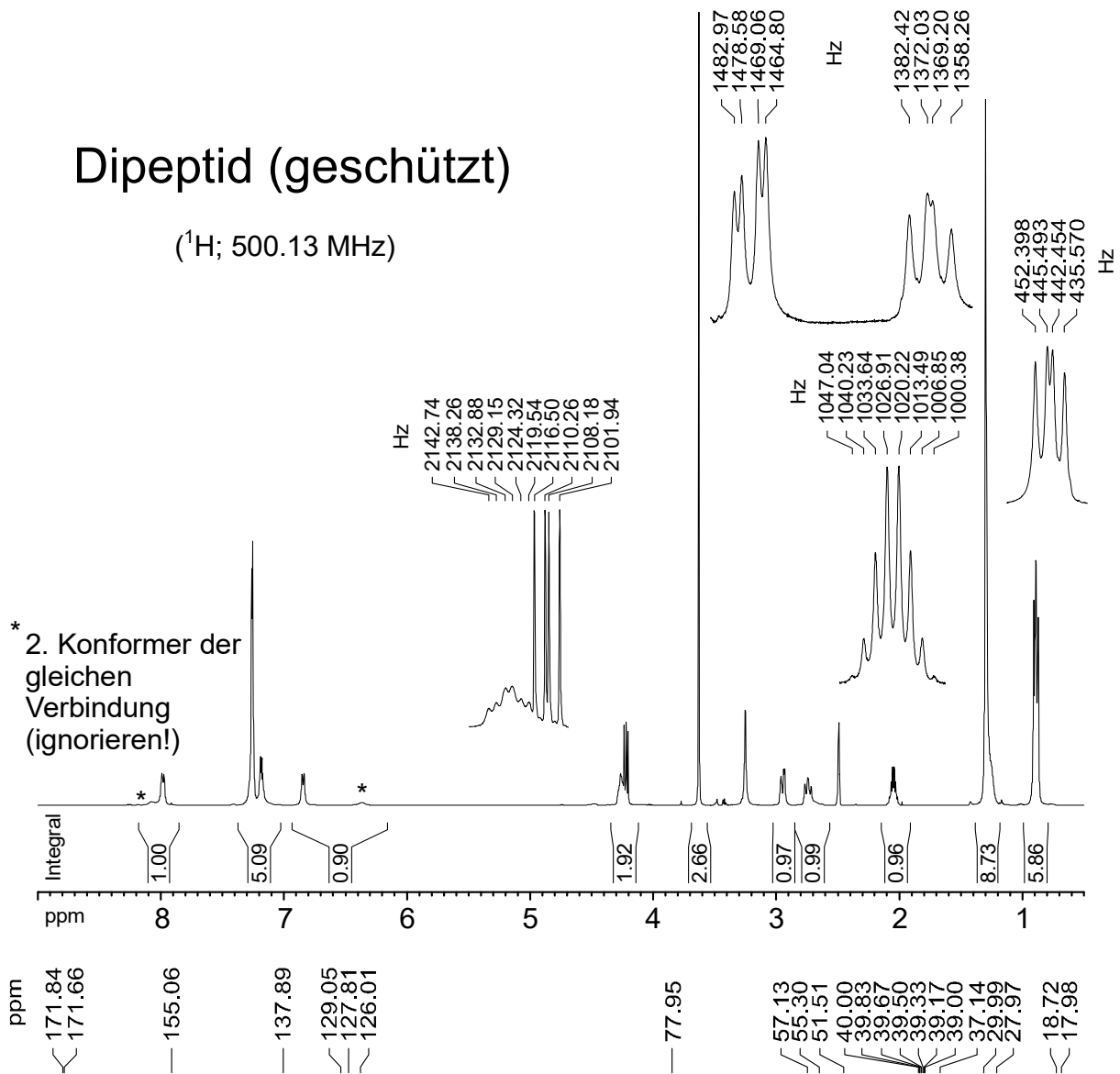


Übungen, Beispiel 10 (Blatt 4): HMQC ohne ^{13}C -Entkopplung des untersuchten Disaccharids. Die eingezeichneten "Projektionen" sind die eindimensionalen Protonen- bzw. Kohlenstoffspektren. Durch die Kopplung mit ^{13}C erscheint jedes Kreuzsignal zwischen einem Kohlenstoffatom und dem daran gebundenen Proton als Dublett. Was müssen Sie bei der Auswertung dieses Spektrums beachten? Welche zusätzliche Information könnte man dem Spektrum entnehmen?

Aufgabe 11

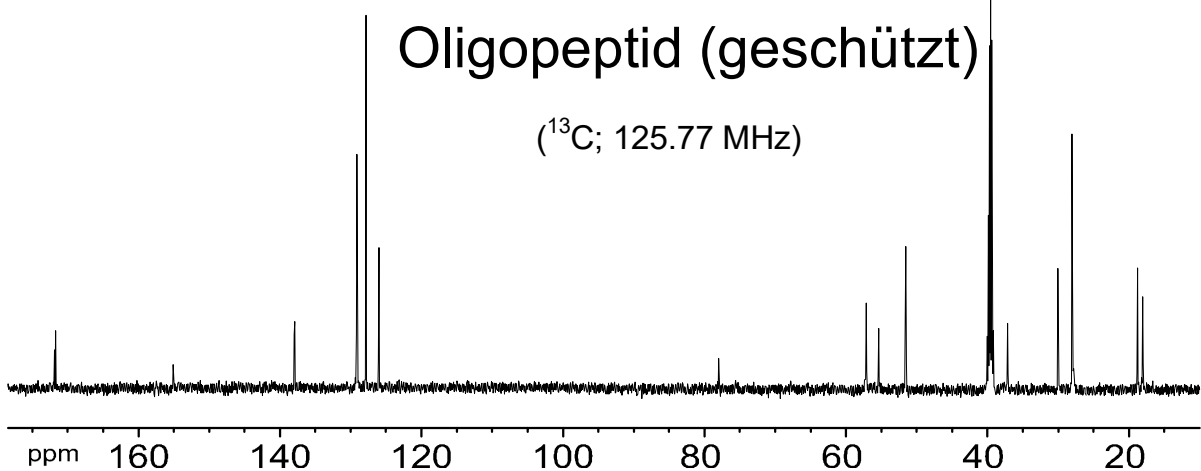
Dipeptid (geschützt)

(¹H; 500.13 MHz)

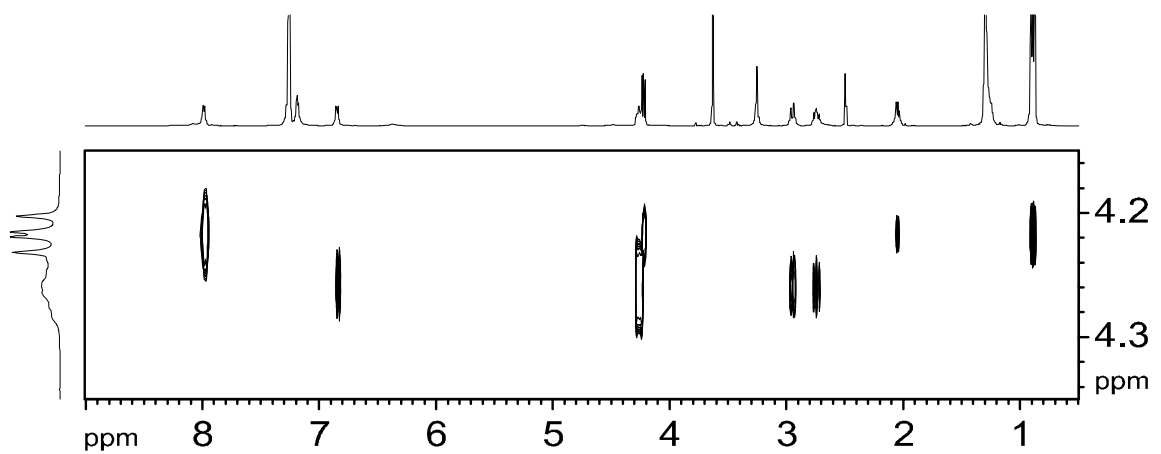
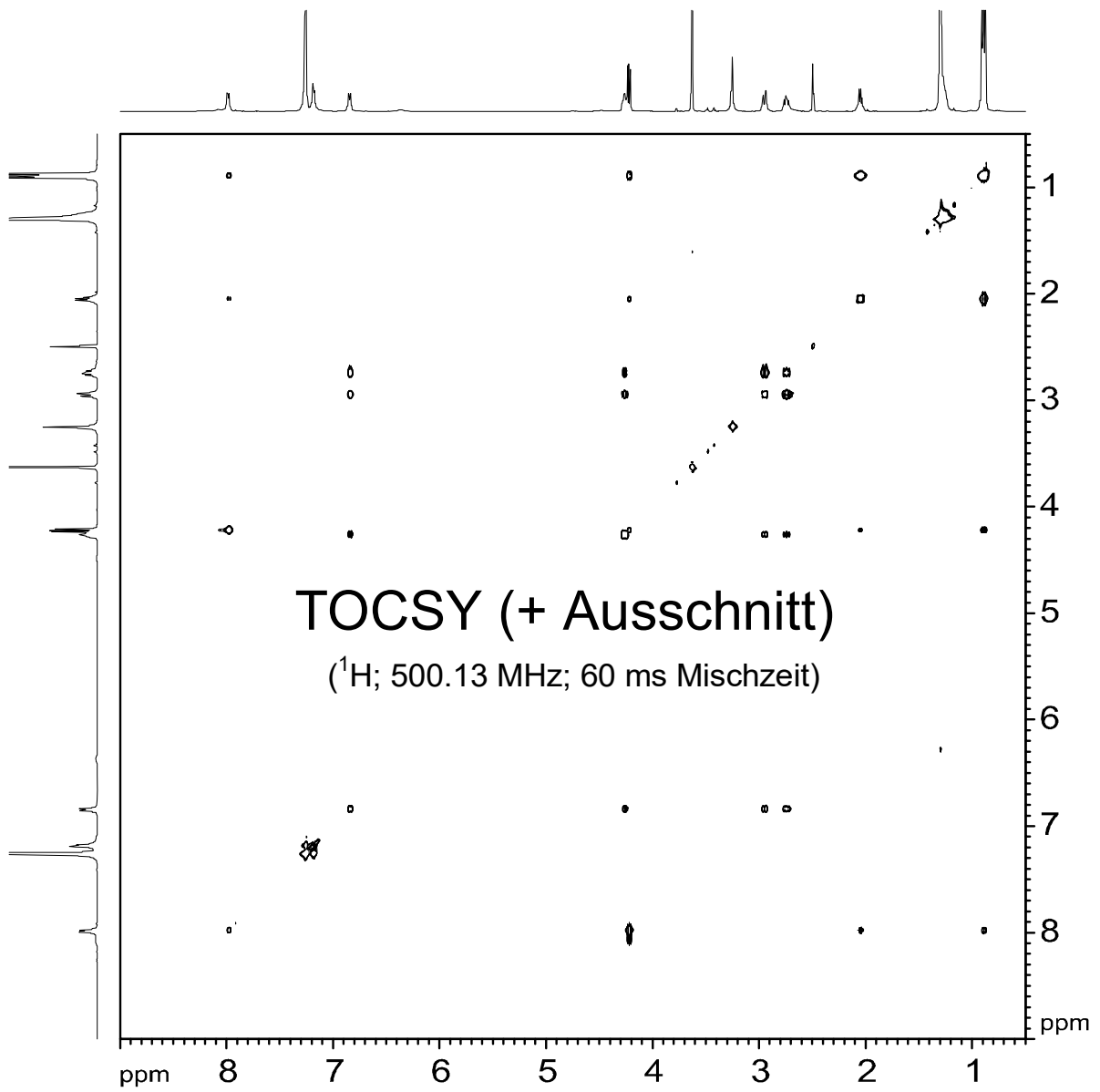


Oligopeptid (geschützt)

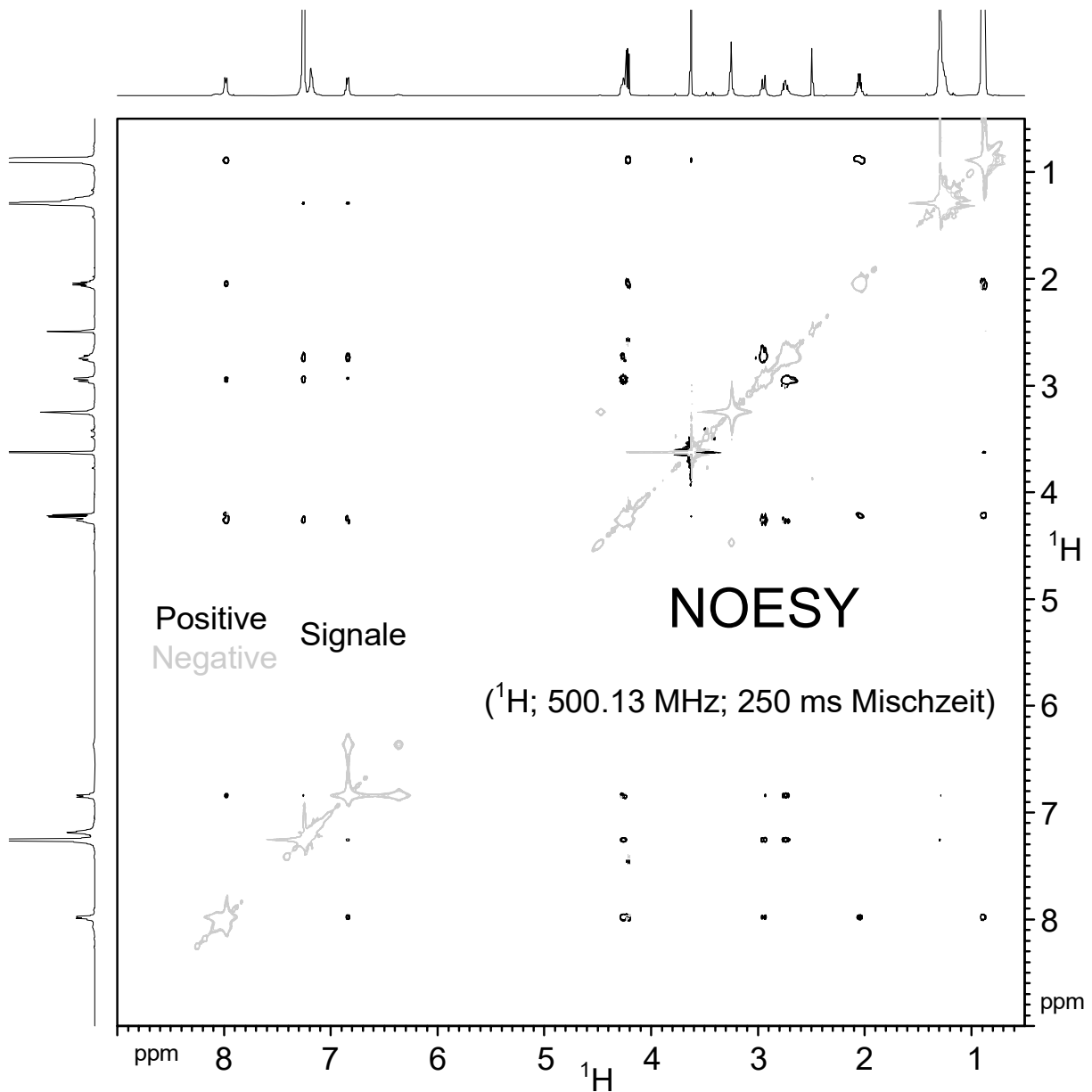
(¹³C; 125.77 MHz)



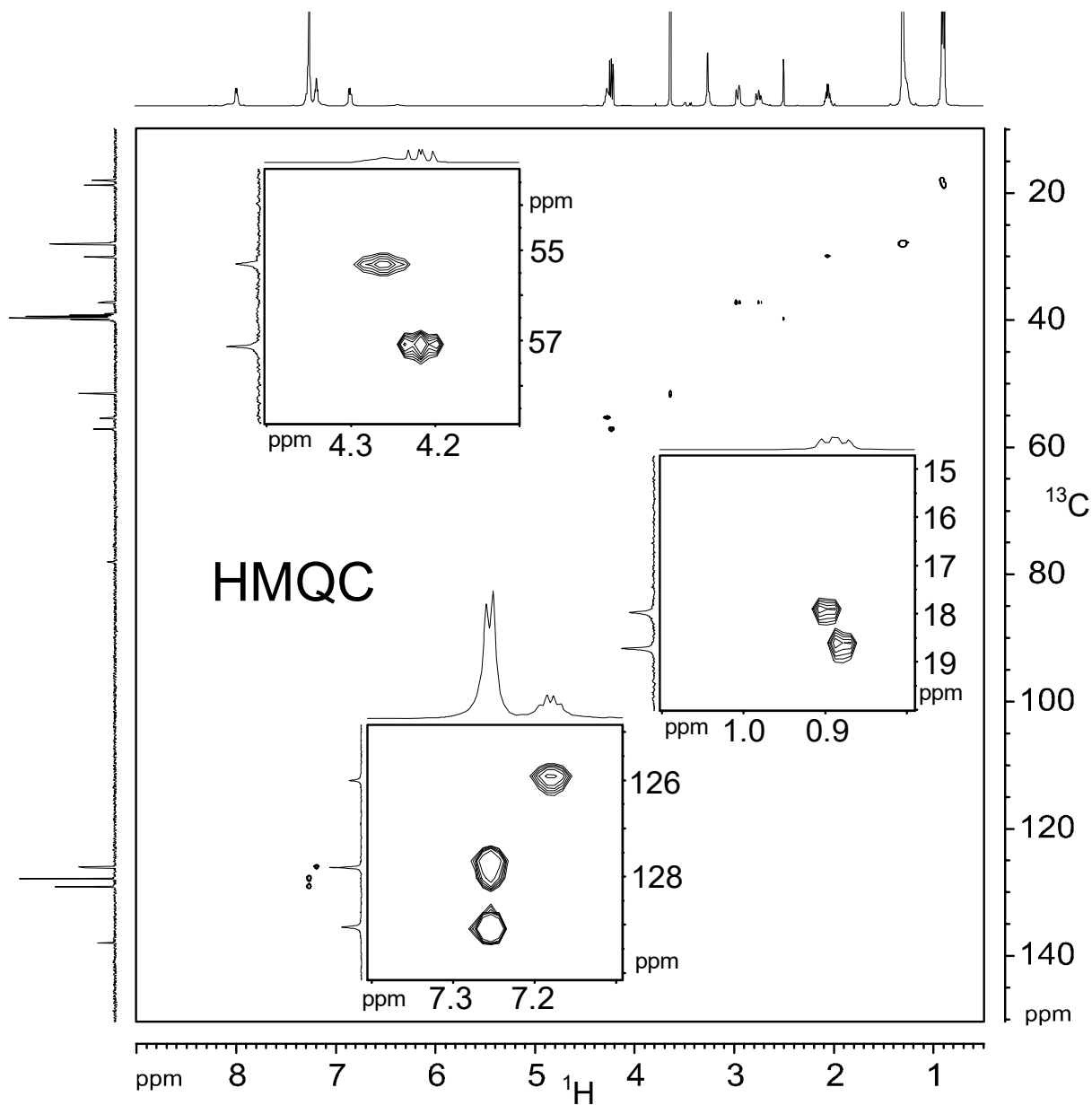
Übungen, Beispiel 11 (Blatt 1): Bestimmen Sie die Struktur des Dipeptids und ordnen Sie alle Signale zu (siehe auch Blatt 3)!



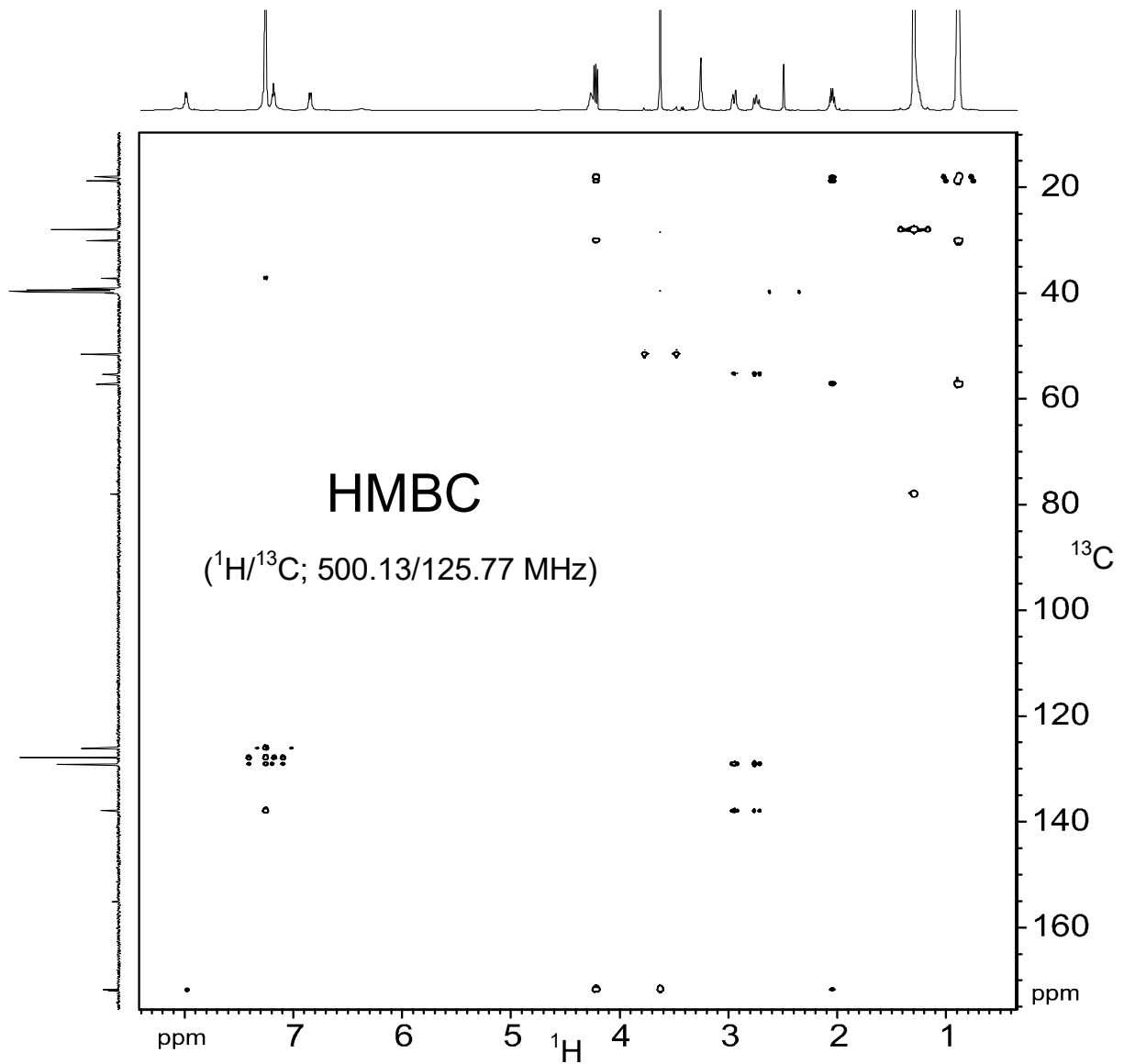
Übungen, Beispiel 11 (Blatt 2): TOCSY der Verbindung



Übungen, Beispiel 11 (Blatt 3): NOESY der Verbindung. Von Interesse sind nur die positiven Signale. Negative Signale stammen entweder von der Diagonale oder Austauschpeaks. Das Oligopeptid wurde mit den Gruppen $-\text{O}-\text{CH}_3$ und $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ geschützt.



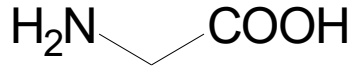
Übungen, Beispiel 11 (Blatt 4): HMQC der Verbindung. An der Stelle der eingeblendeten Ausschnitte befinden sich keine HMQC-Peaks.



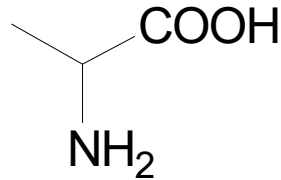
Übungen, Beispiel 11 (Blatt 5): HMBC des Oligopeptids. Überlegen Sie, welche Signale im HMBC für die Strukturaufklärung und/oder Signalzuordnung überhaupt nützlich sein könnten!

Aufgabe 12

Ein cyclisches Pentapeptid wurde aus zwei Einheiten Glycin und drei Einheiten Alanin synthetisiert.



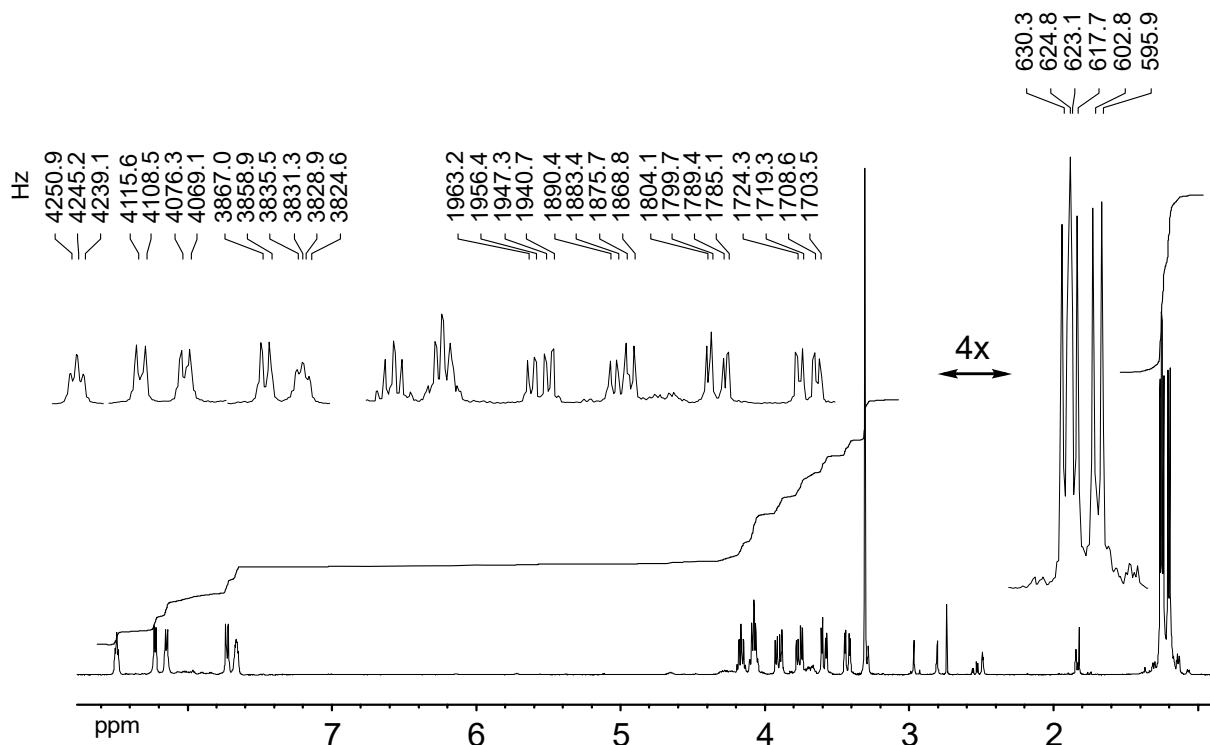
Glycin



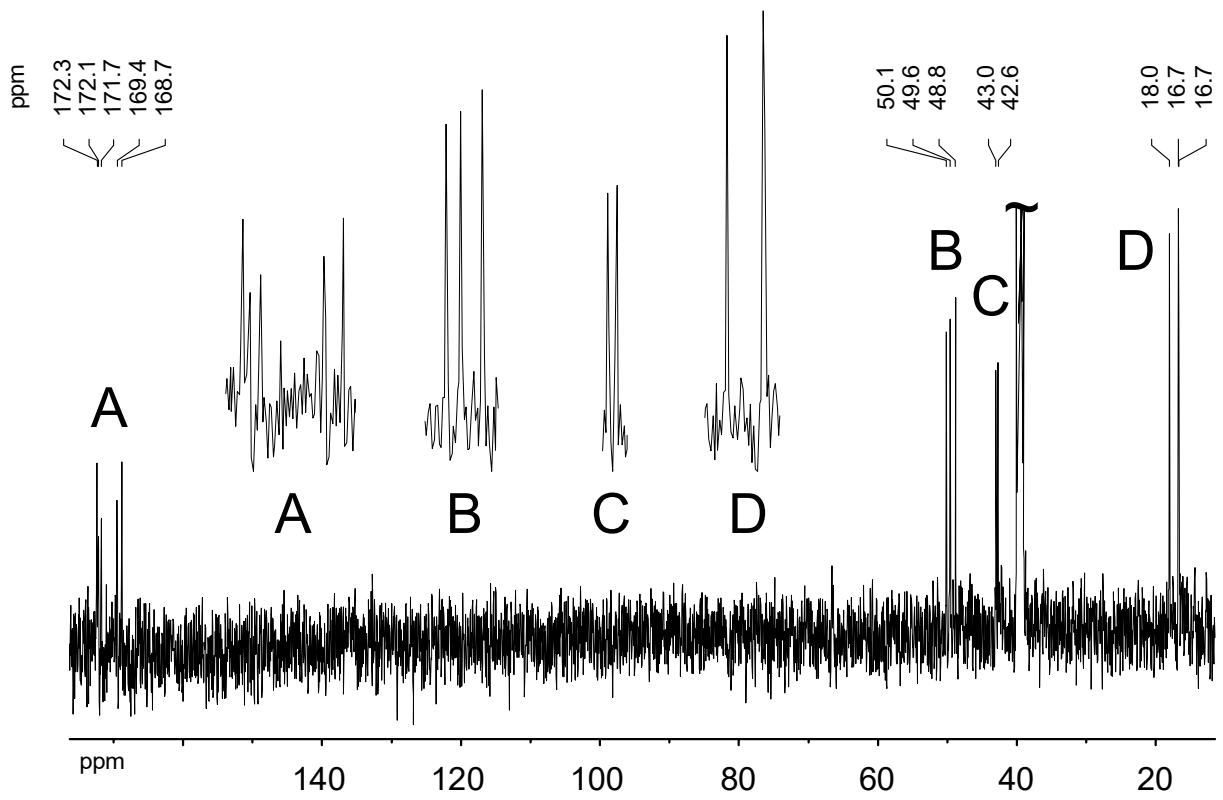
Alanin

Bei 500.13 MHz (^1H -NMR) bzw. 125 MHz (^{13}C -NMR) wurden von der Verbindung ein Protonenspektrum, ein entkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum, ein 2D-TOCSY mit einer Mischzeit von 100 ms, ein ROESY, ein HSQC-TOCSY und ein selektives HMBC-Spektrum im Bereich der Carbonylkohlenstoffe gemessen.

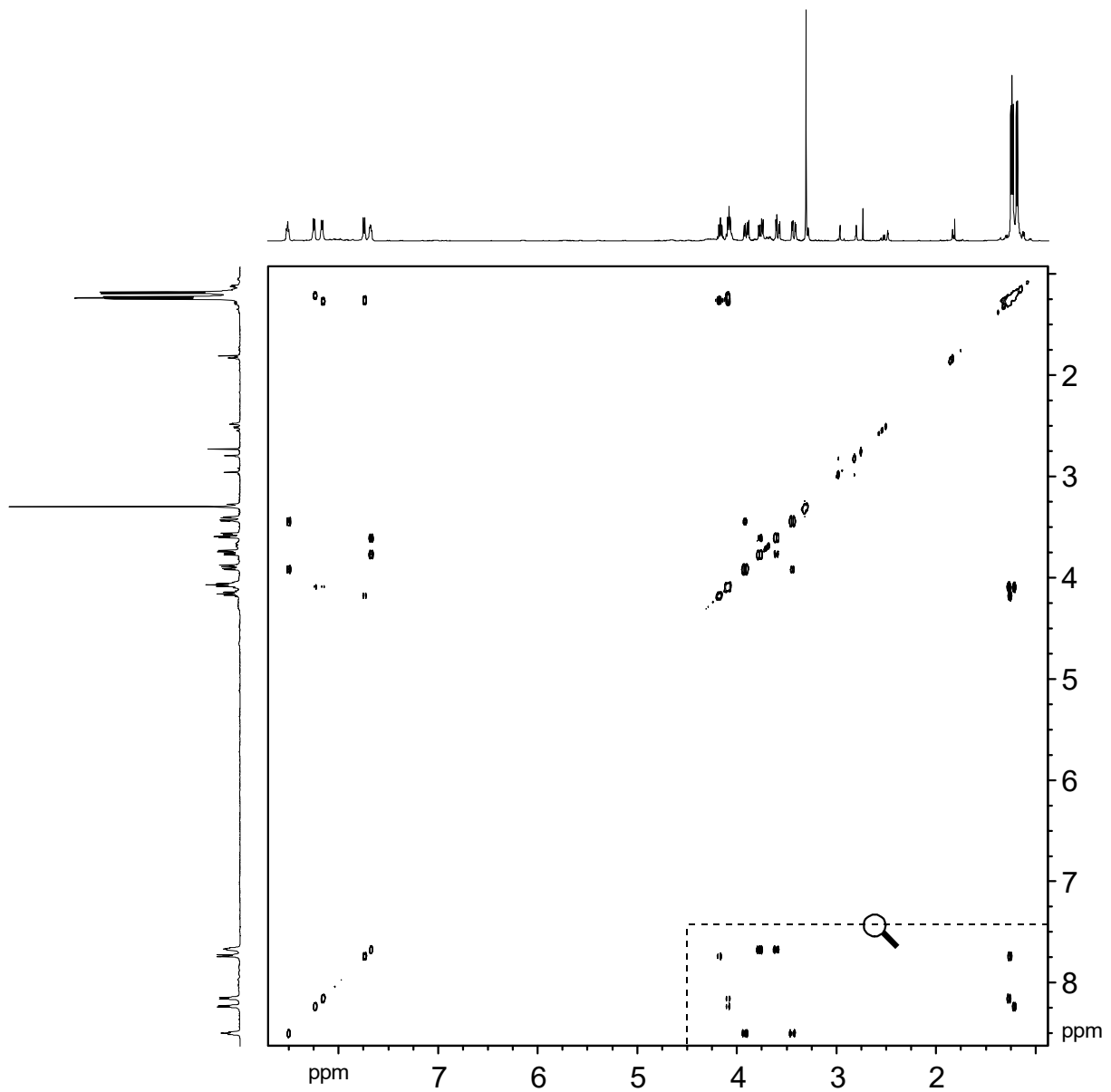
Mit Hilfe dieser Angaben können Sie die Reihenfolge der Verknüpfung der Aminosäuren ermitteln, sowie alle Protonen- und Kohlenstoffsignale zuordnen.



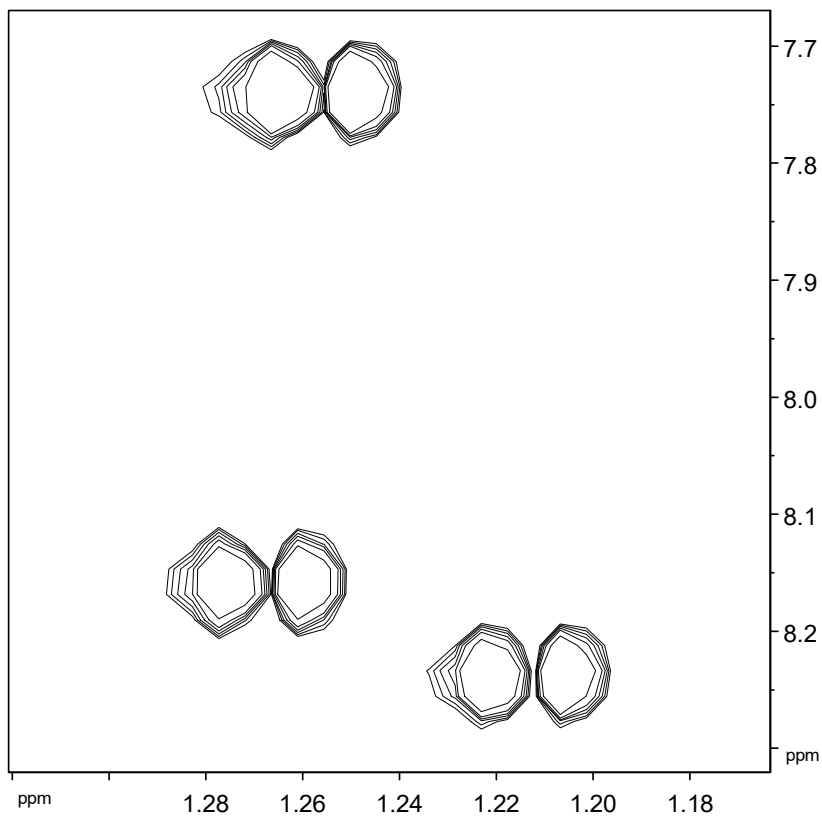
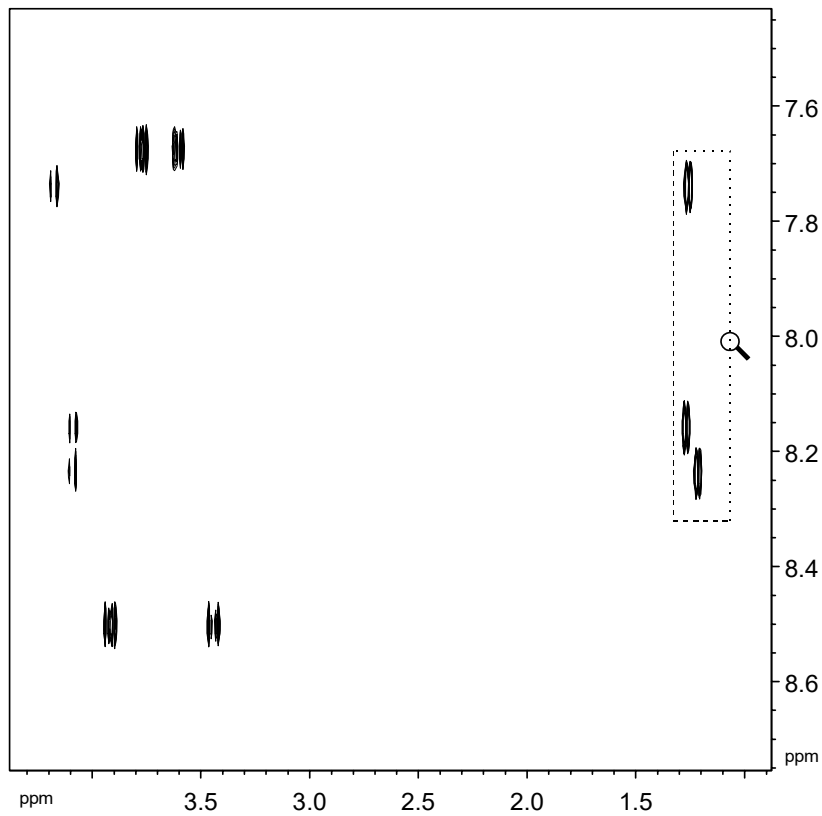
Übungen, Beispiel 12 (Blatt 1): Sequenzierung eines cyclischen Pentapeptids (Protonenspektrum in CDCl_3).



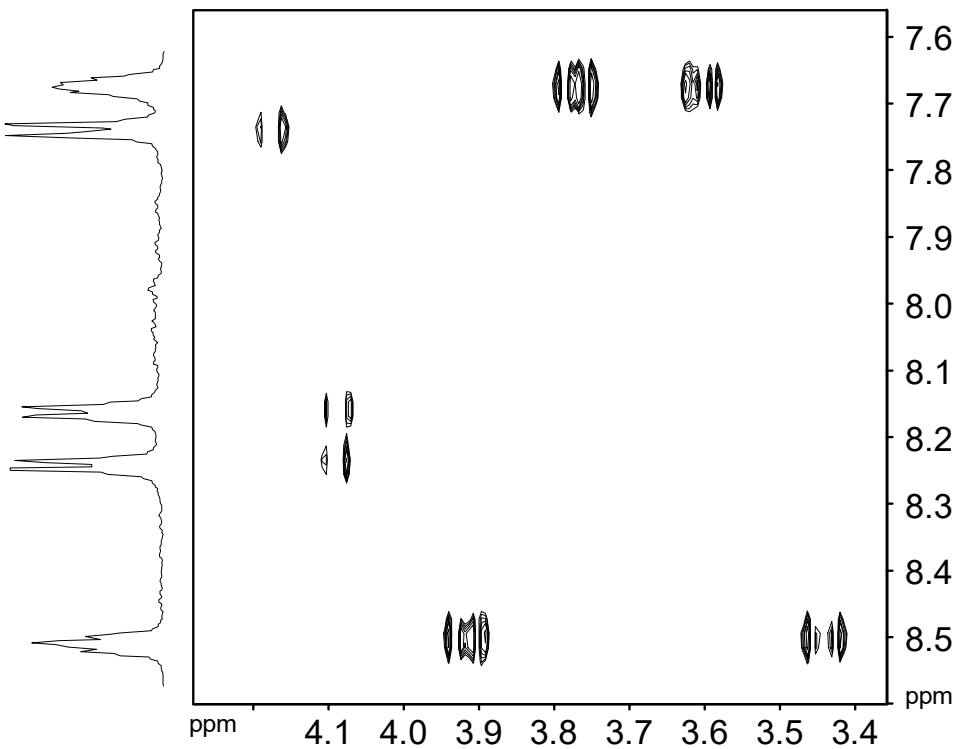
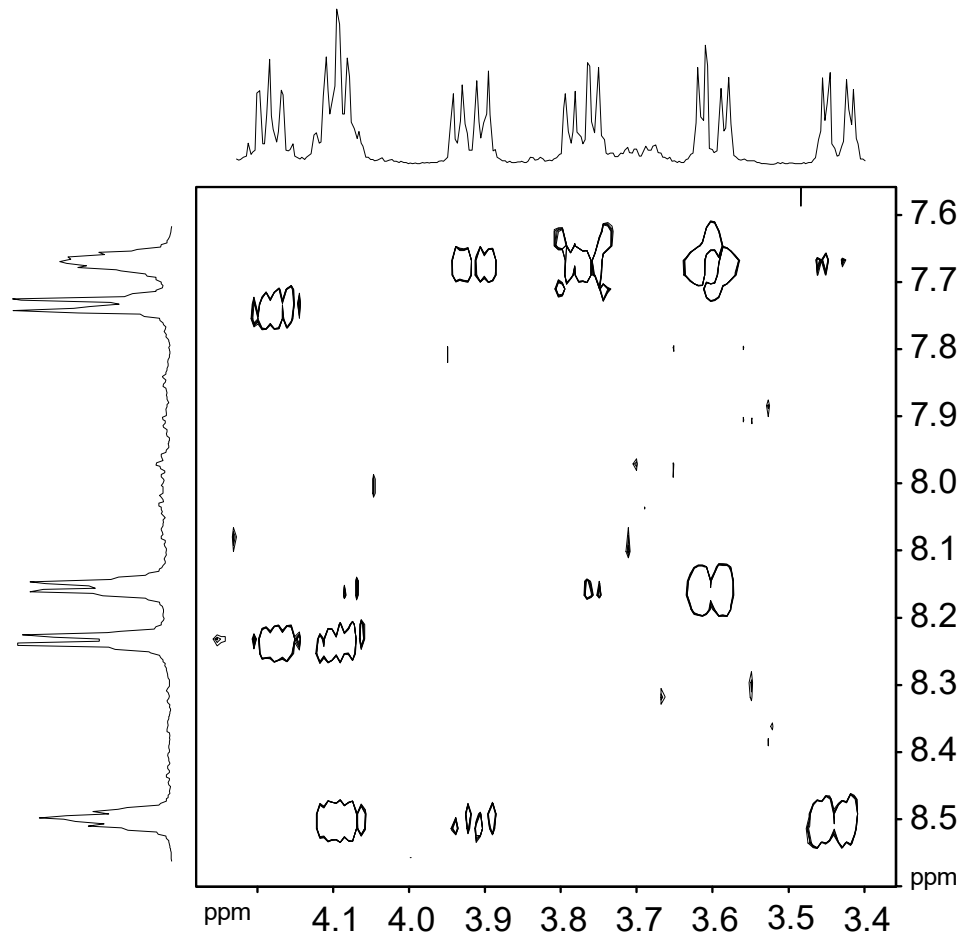
Übungen, Beispiel 12 (Blatt 2): Sequenzierung eines cyclischen Peptids (^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3).



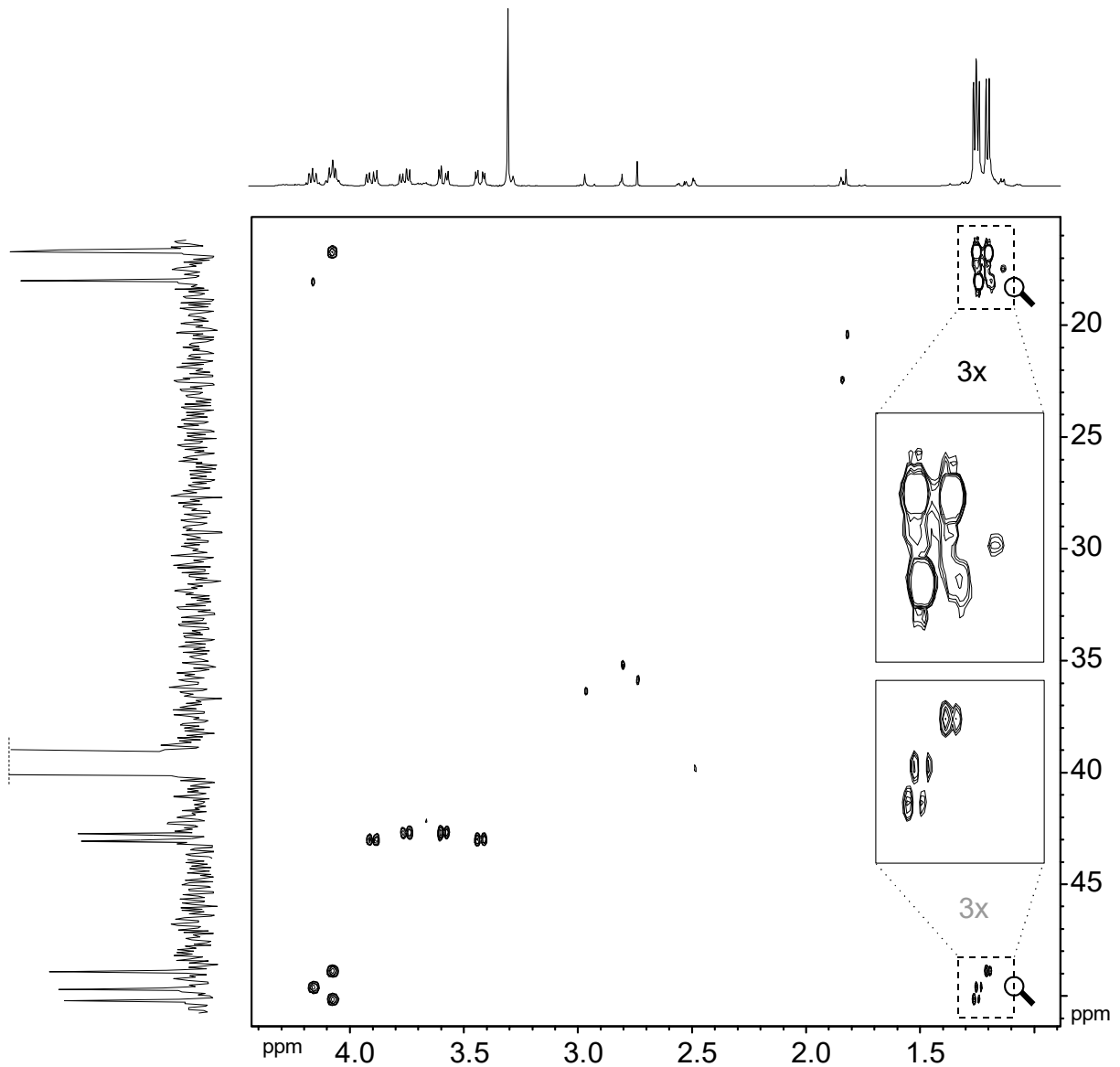
Übungen, Beispiel 12 (Blatt 3): Sequenzierung eines cyclischen Pentapeptids. 2D-TOCSY-Spektrum bei 500 MHz mit etwa 100 ms Mischzeit; der markierte Ausschnitt erscheint auf der Folgeseite vergrößert.



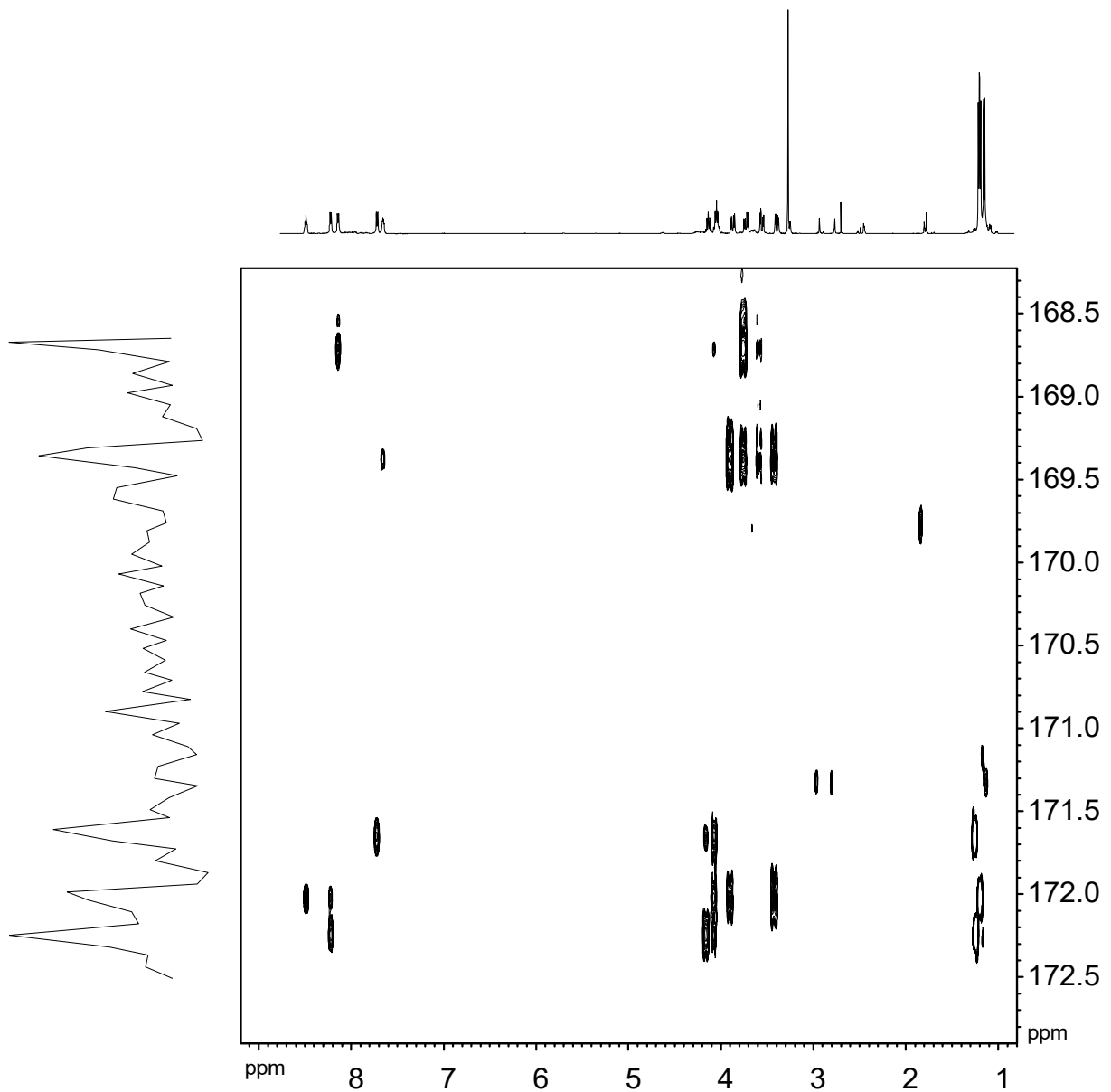
Übungen, Beispiel 12 (Blatt 4): Sequenzierung eines cyclischen Peptids. Ausschnitt aus dem 500 MHz-TOCSY der vorhergehenden Seite und weitere Vergrößerung des Ausschnittes.



Übungen, Beispiel 12 (Blatt 5): Sequenzierung eines cyclischen Peptids (oben: ROESY-Spektrum bei 500 MHz mit etwa 100 ms Mischzeit, unten: der dazu korrespondierende Ausschnitt aus dem TOCSY-Spektrum).



Übungen, Beispiel 12 (Blatt 6): Sequenzierung eines cyclischen Peptids. HSQC-Spektrum (**H**eteronuclear **S**ingle **Q**uantum **C**oherence) bei 500 bzw. 125 MHz mit anschließendem TOCSY-Transfer.



Übungen, Beispiel 12 (Blatt 7): Sequenzierung eines cyclischen Peptids (semiselektives HMBC).