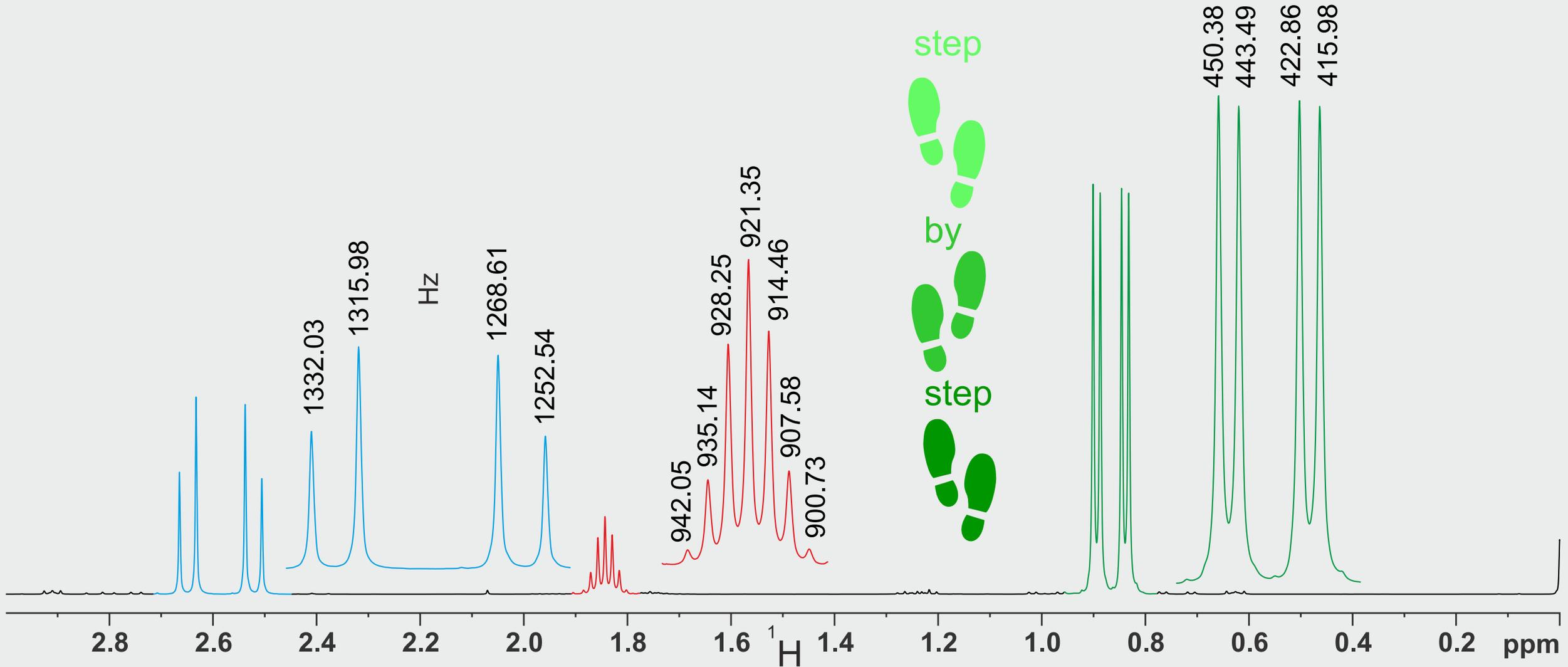


Übung plus Lösung – PDF-Schnellüberblick

Diese PDF-Version soll nur dem schnellen Überblick über die Fragestellung dienen. Sämtliche PowerPoint-Animationen fehlen, in einigen Fällen könnte die Umsetzung von PowerPoint auf PDF merkwürdig aussehen.

Die qualitativ hochwertigen PowerPoint-Originale stehen jederzeit zum freien Download zur Verfügung.



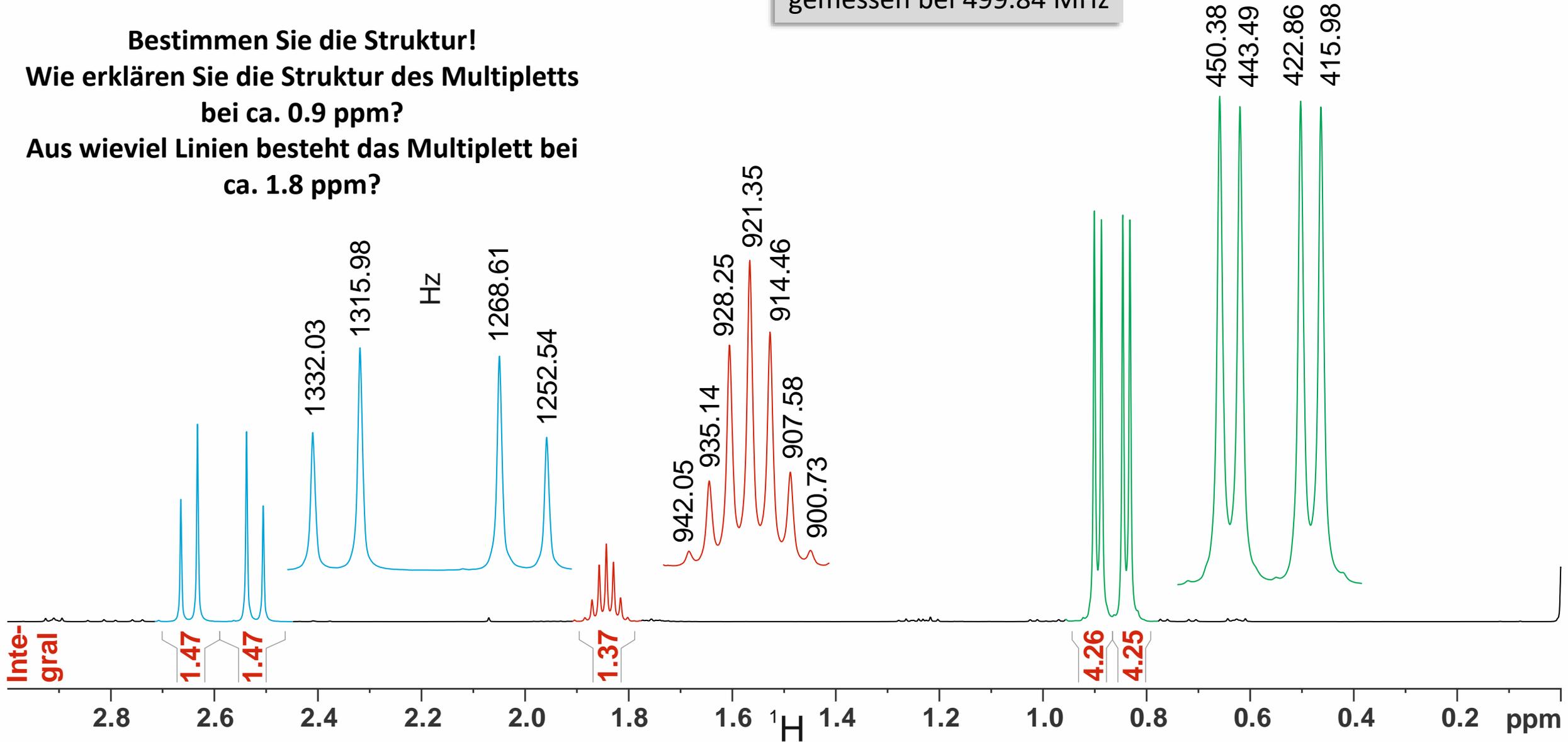
$C_7H_{12}O_5$ gelöst in D_2O

1H NMR-Spektrum
gemessen bei 499.84 MHz

Bestimmen Sie die Struktur!

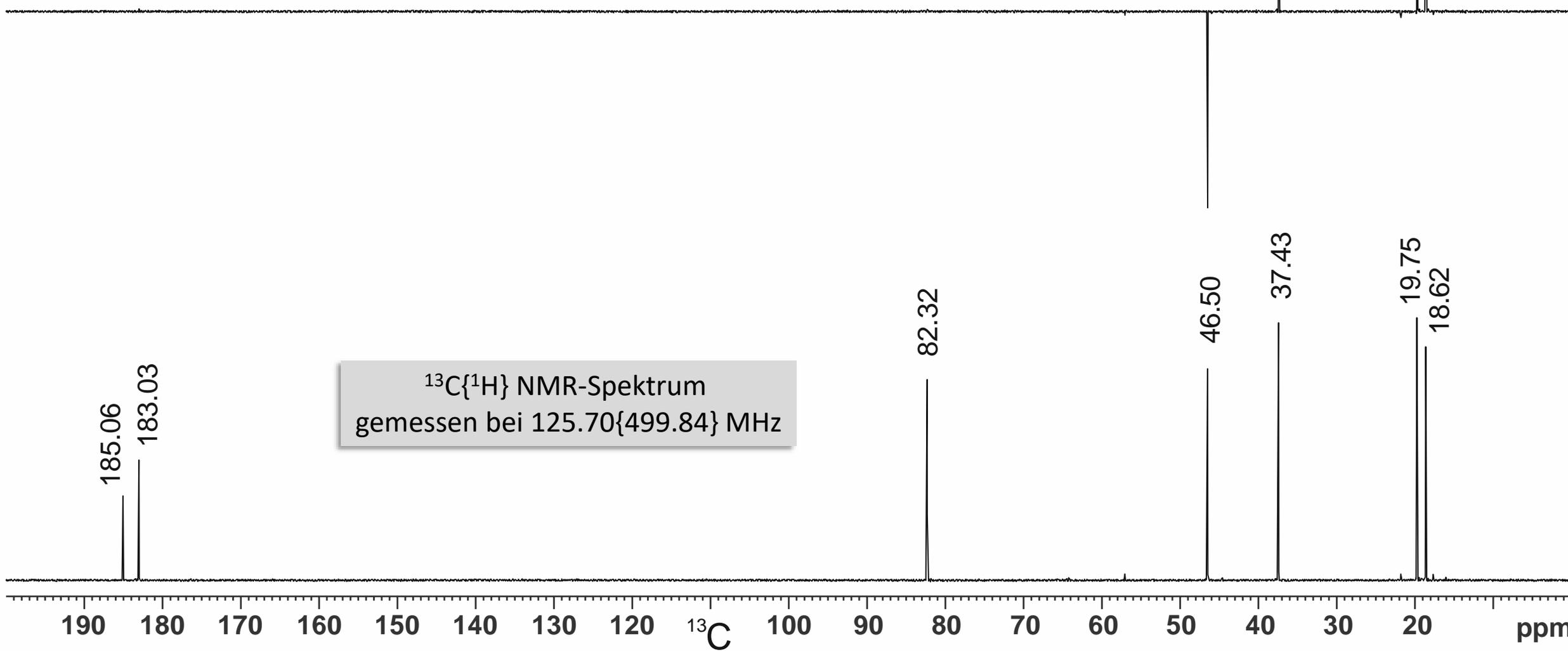
Wie erklären Sie die Struktur des Multipletts
bei ca. 0.9 ppm?

Aus wieviel Linien besteht das Multiplett bei
ca. 1.8 ppm?

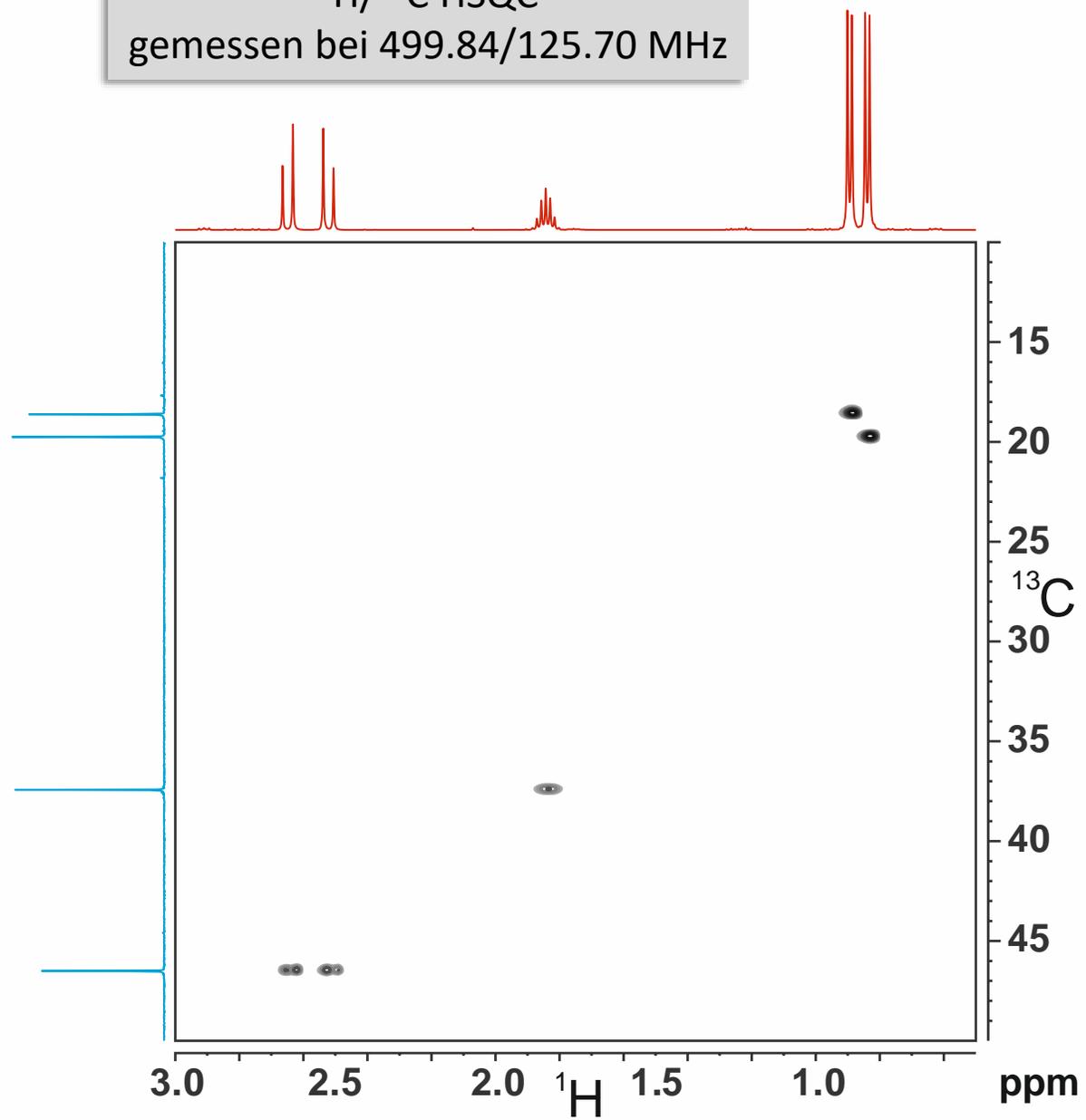


DEPT gemessen mit den selben Arbeitsfrequenzen wie das Kohlenstoffspektrum in der unteren Bildhälfte

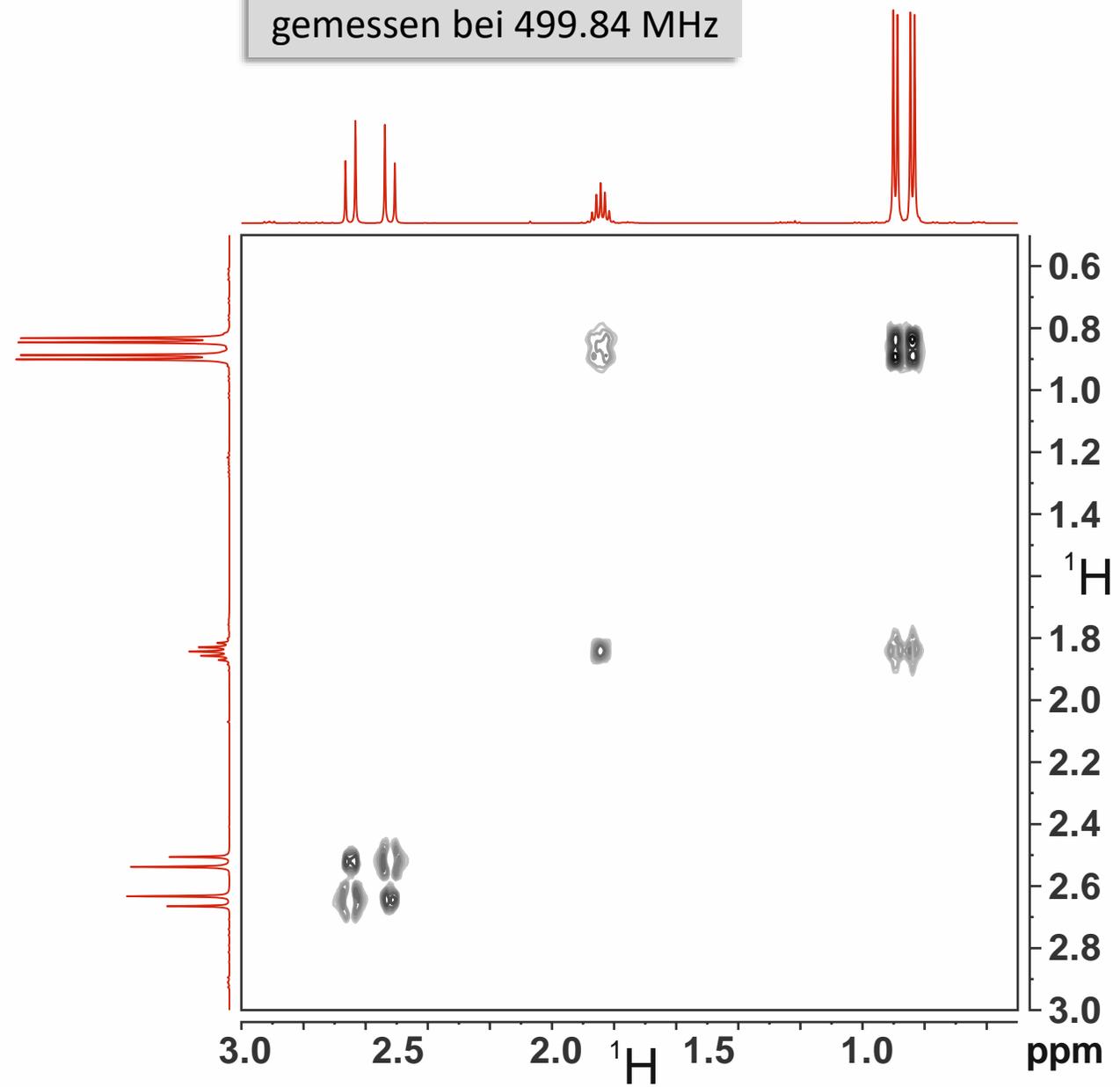
(CH, CH₃ positiv, CH₂ negativ)



$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC
gemessen bei 499.84/125.70 MHz

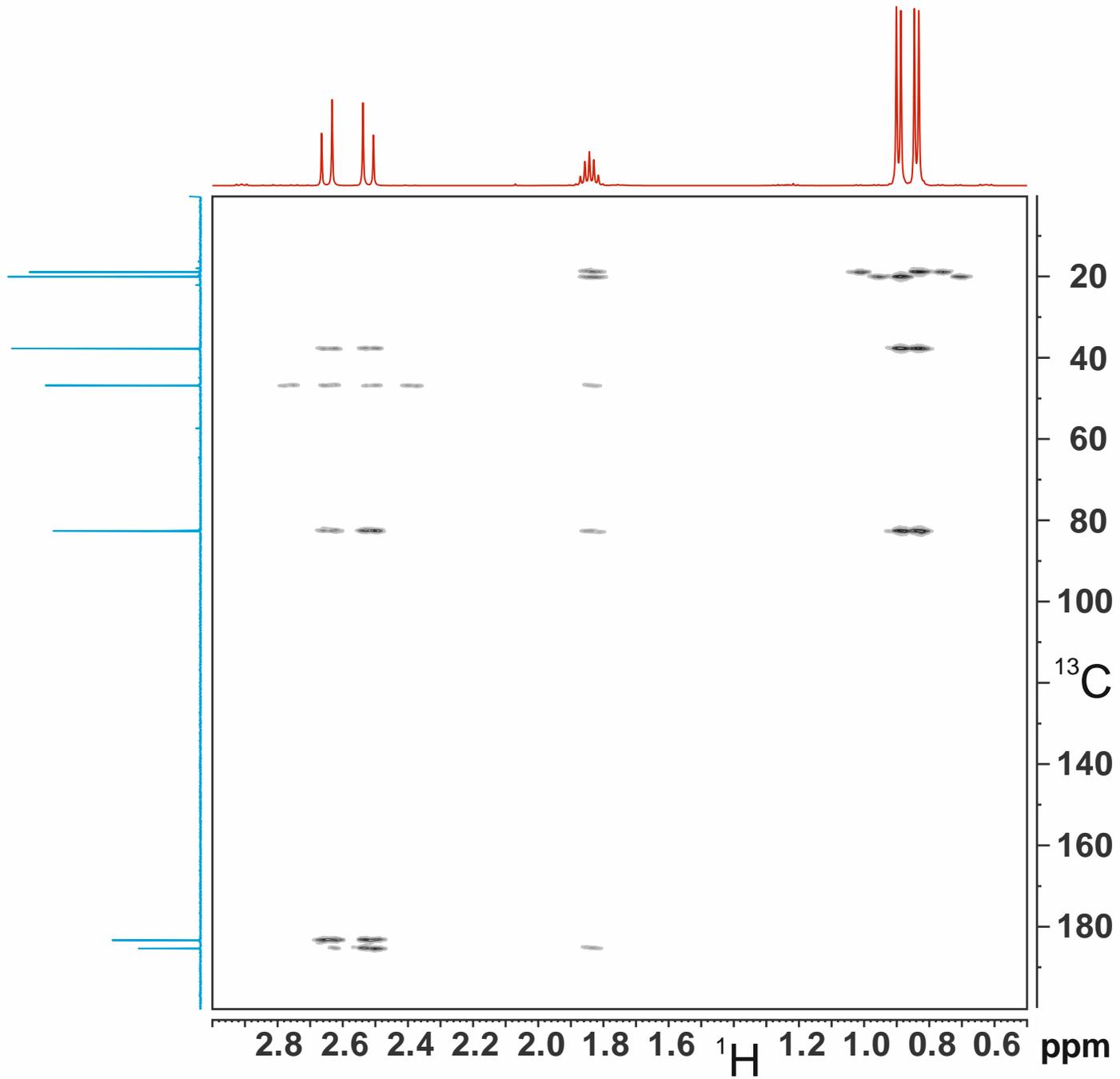


^1H TOCSY
gemessen bei 499.84 MHz

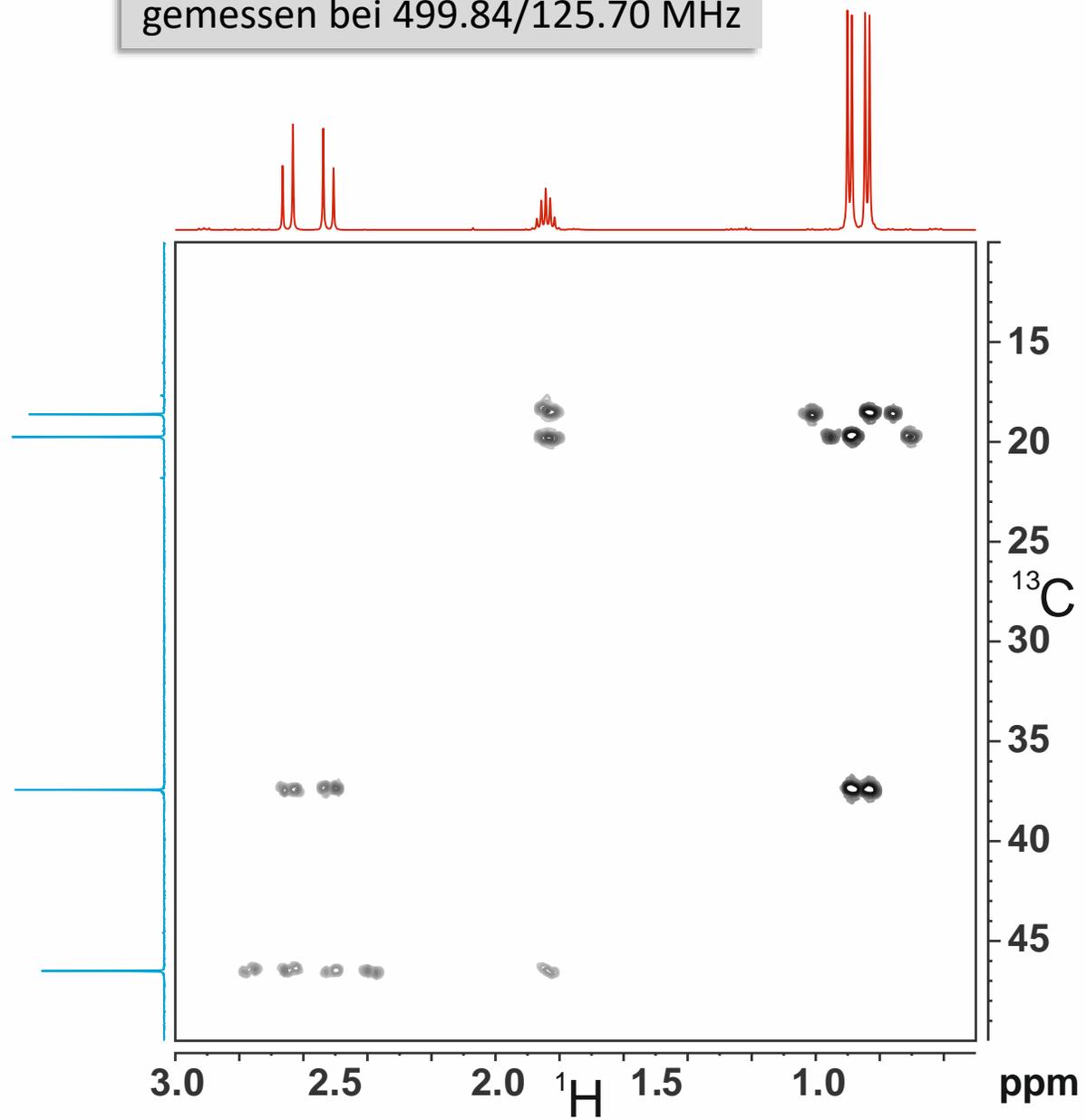


$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC
gemessen bei 499.84/125.70 MHz

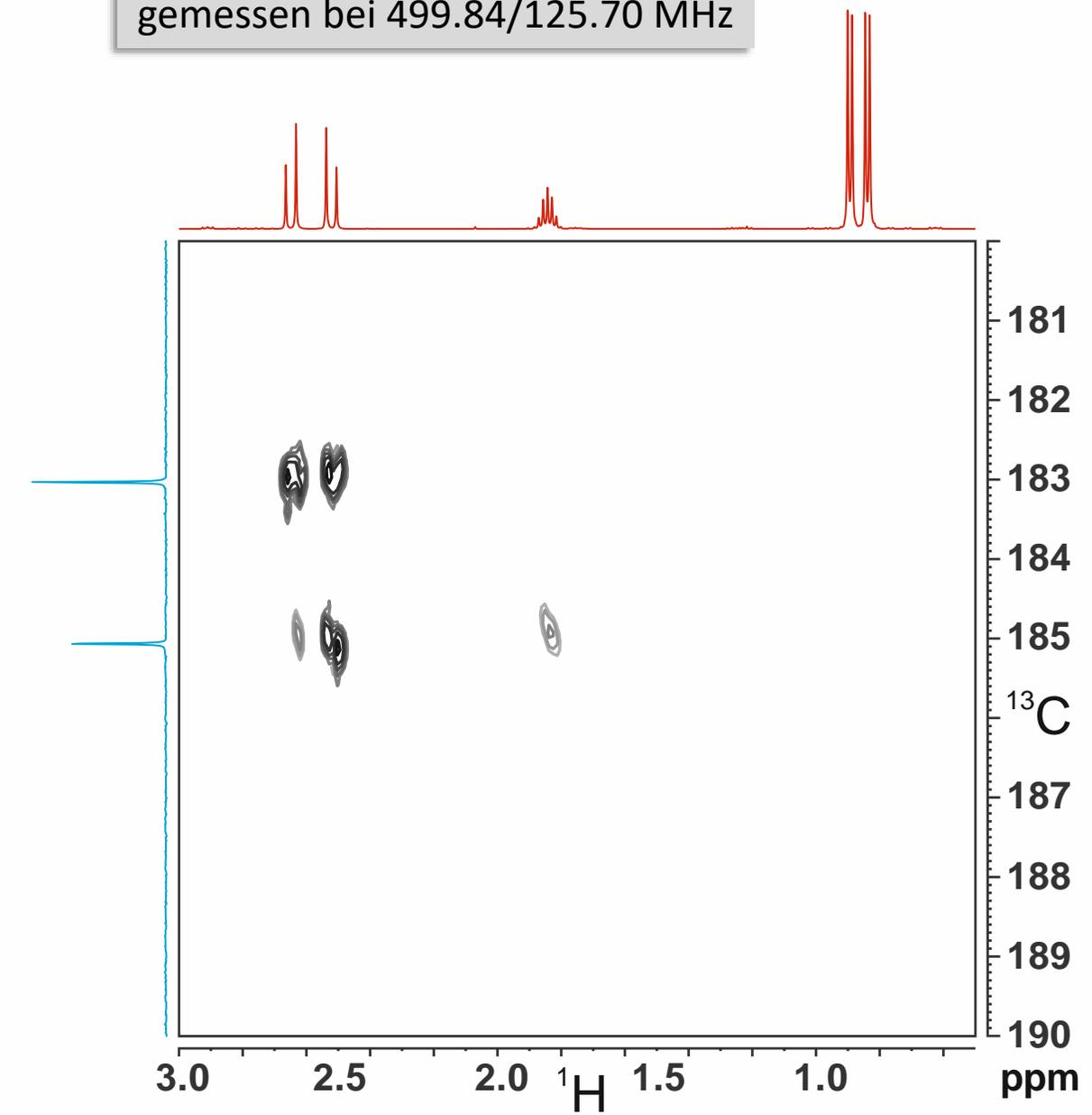
Nutzen Sie auch die Ausschnitte
aus dem HMBC auf der nächsten
Seite.



Teil 1 des $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC
gemessen bei 499.84/125.70 MHz



Teil 2 des $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC
gemessen bei 499.84/125.70 MHz



Integration

Die Summation der im Protonenspektrum angegebenen fünf Integrale ergibt einen Wert von **12.82**. Dieser Wert scheint recht gut mit den zwölf Protonen der Summenformel übereinzustimmen.

Zum einen handelt es sich bei dieser Übereinstimmung um einen Zufall. Im Integral ist immer ein unbekannter Proportionalitätsfaktor enthalten, der hier zufällig nahezu **1** sein könnte.

Nehmen wir einmal einen Faktor von **1** an, dann bestände das gut separierte Signal bei ca. **1.8 ppm** aus etwa **1,35 Protonen**. Das geht nicht. Es müssen **1,0** oder **2,0** Protonen sein.

Wir können versuchsweise das Signal bei ca. **1.8 ppm** einmal auf **1,0** und einmal auf **2,0** normieren und die Änderungen der anderen Integrale betrachten.

Originalwerte:	1.47	1.47	1.37	4.26	4.25	
1.8 ppm normiert auf $I = 1,0$	1.07	1.07	1.00	3.11	3.10	$\Sigma I = 9.35$
1.8 ppm normiert auf $I = 2.0$	2.15	2.15	2.00	6.22	6.20	$\Sigma I = 18.72$

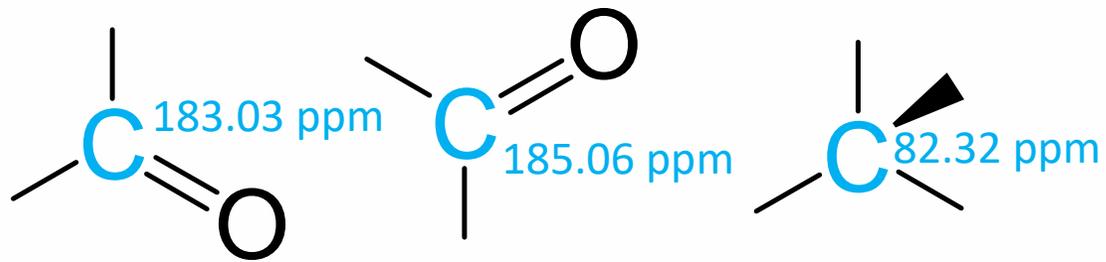
Die Normierung auf 2.0 entfällt, da die Verbindung nur zwölf Protonen enthält. Mit geringfügiger Rundung verteilen sich die Protonen im Verhältnis von

1 : 1 : 1 : 3 : 3

auf die Signalgruppen. Bei den drei fehlenden Protonen kann es sich nur um OH-Gruppen handeln, die durch den Austausch mit D2O nicht sichtbar sind

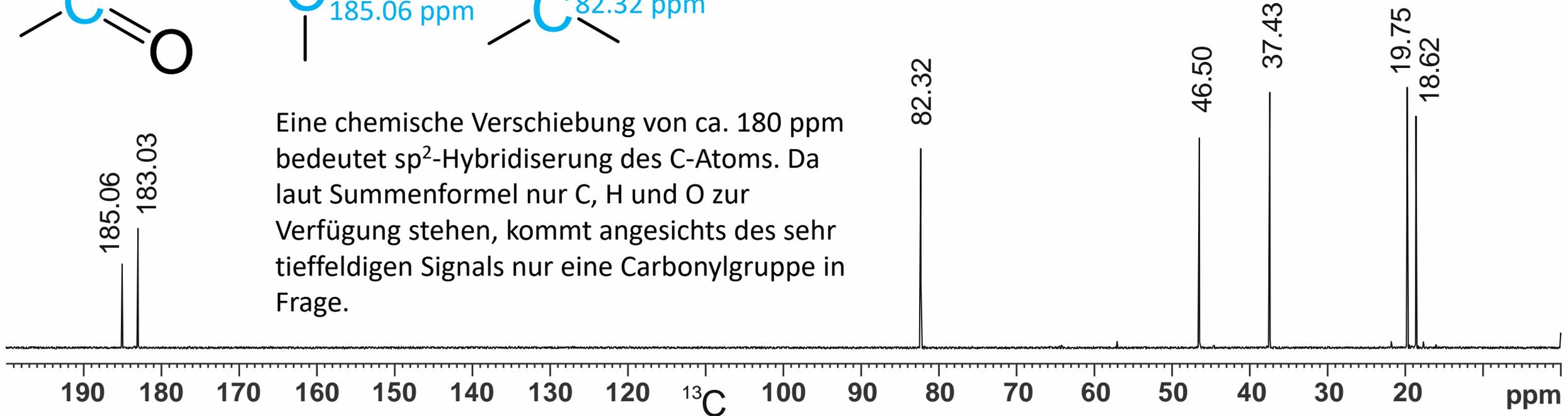
Bausteine

quartäre C-Atome



Die quartären C-Atome ergeben sich aus dem Vergleich des protonenbreitbandenkoppelten Kohlenstoffspektrums mit dem DEPT.

Eine chemische Verschiebung von ca. 180 ppm bedeutet sp^2 -Hybridisierung des C-Atoms. Da laut Summenformel nur C, H und O zur Verfügung stehen, kommt angesichts des sehr tieffeldigen Signals nur eine Carbonylgruppe in Frage.



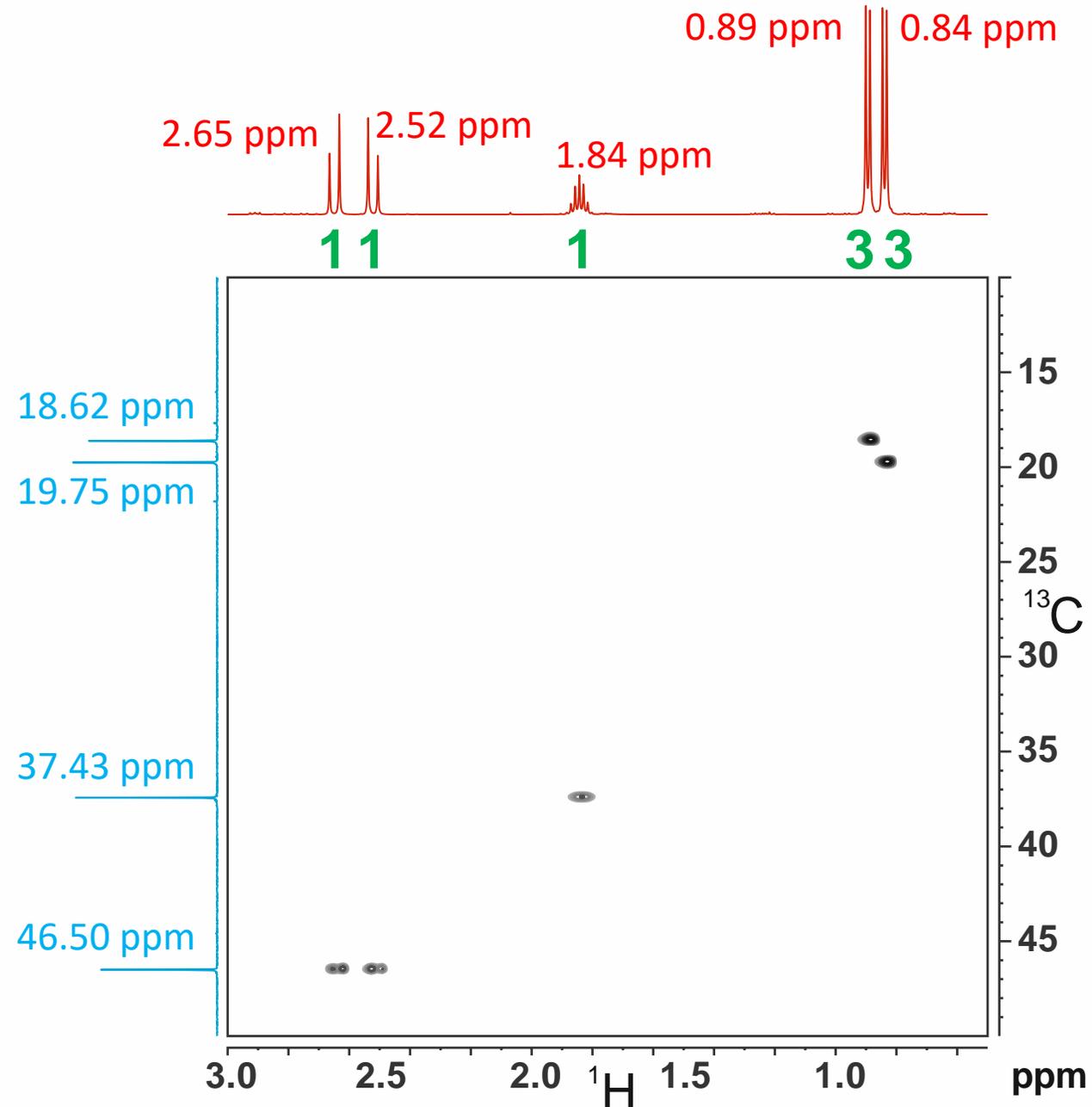
Bausteine

CH_n-Fragmente

Die protonierten Kohlenstoffe findet man am besten im HSQC.

Die Integrale aus dem Protonenspektrum wurden soeben ermittelt, die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale können aus dem eindimensionalen Kohlenstoffspektrum übernommen werden.

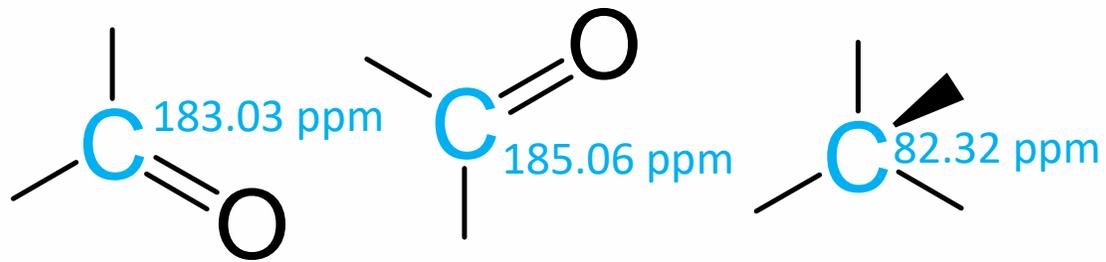
Für die chemischen Verschiebungen der Protonenmultipletts ist ein klein wenig Rechnerei angesagt. Beispiel für das Hochfelddoublett: $(422.86 \text{ Hz} + 415.98 \text{ Hz}) / (2 * 499.84 \text{ MHz})$



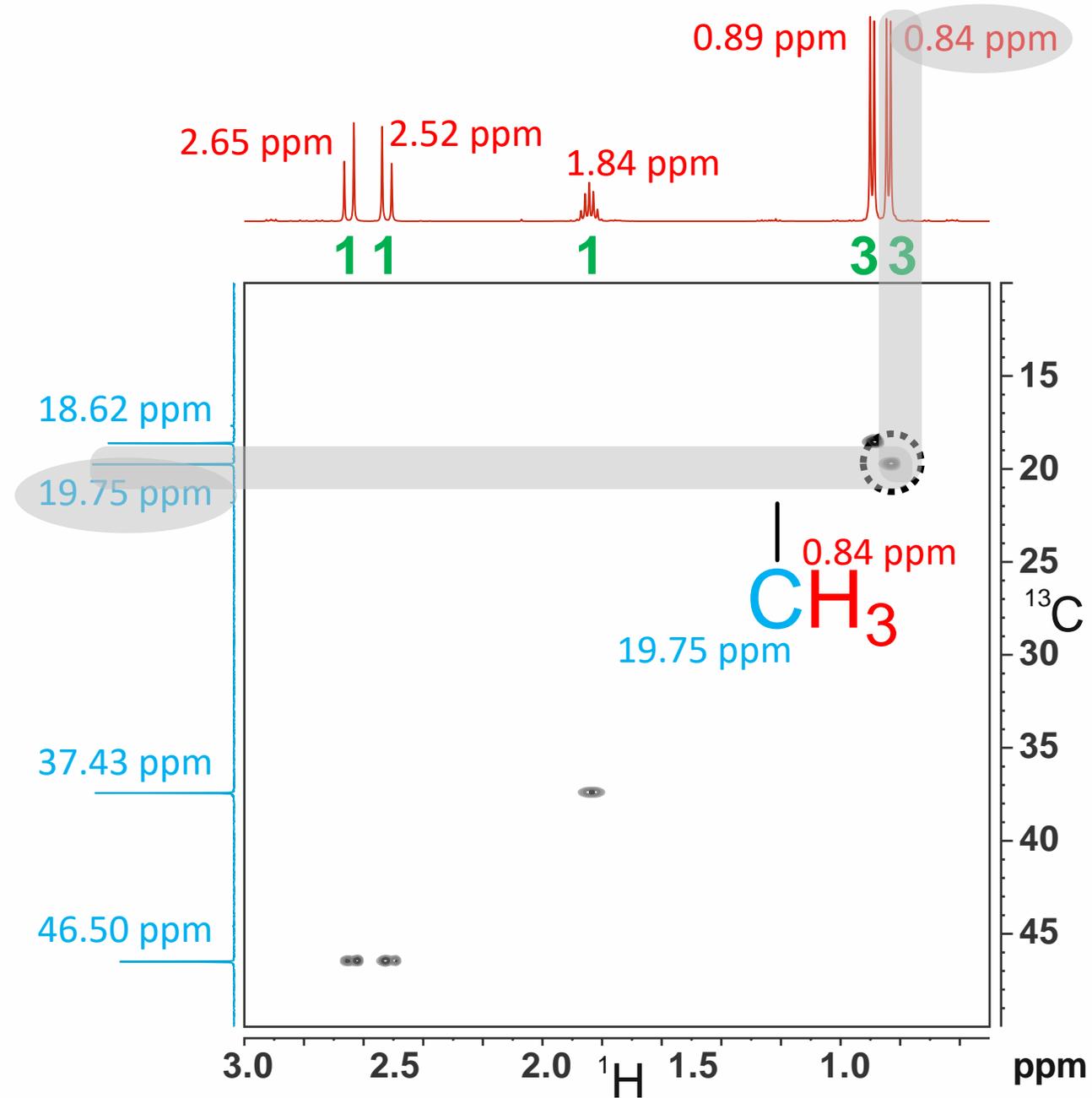
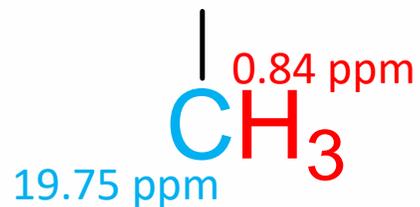
Bausteine

CH_n-Fragmente

Hinter dem Integral von **3** verbirgt sich mit Sicherheit eine Methylgruppe.



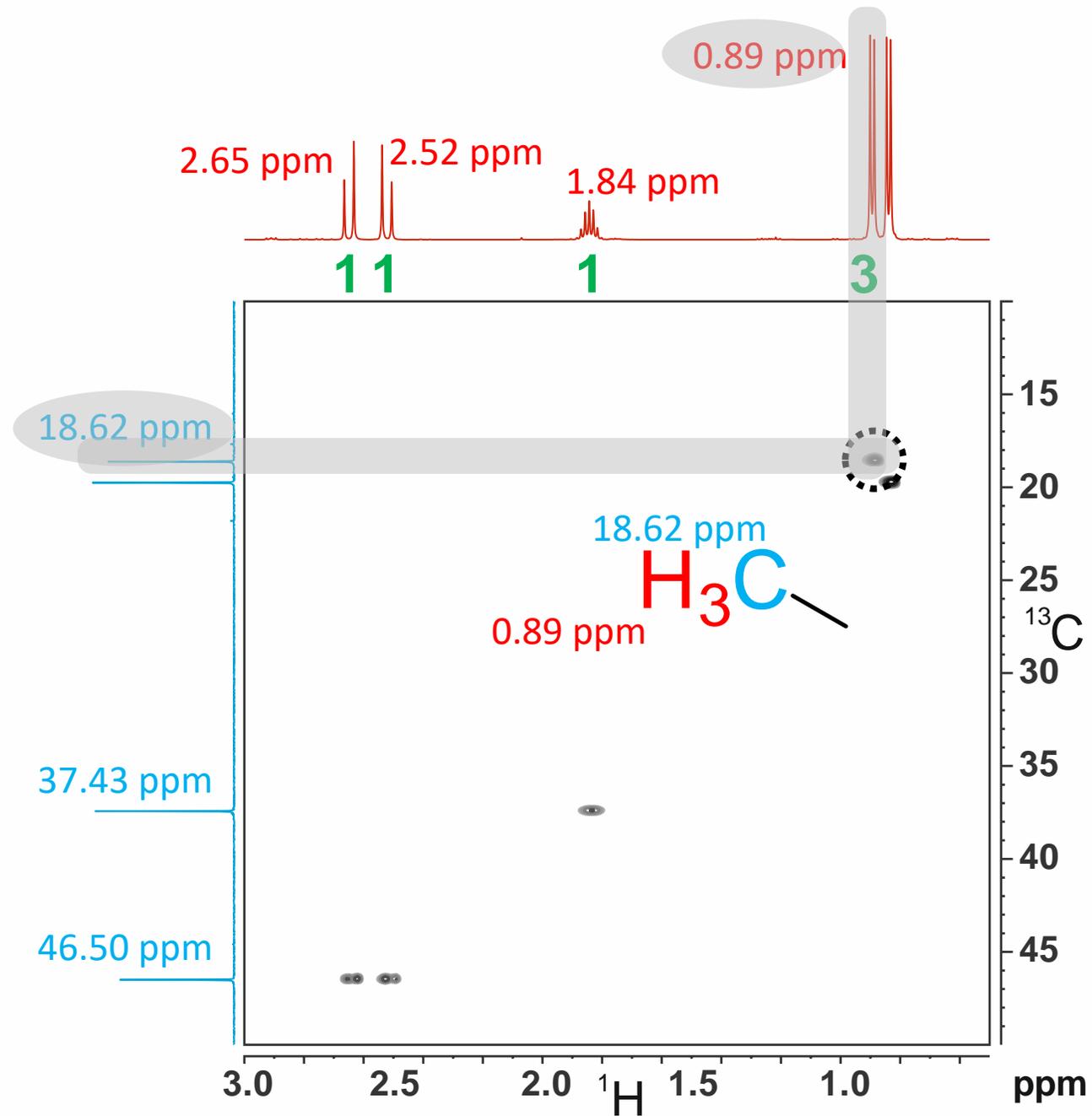
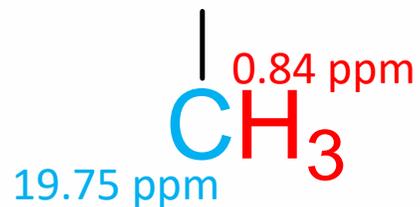
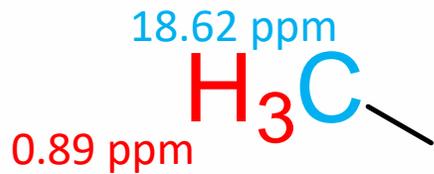
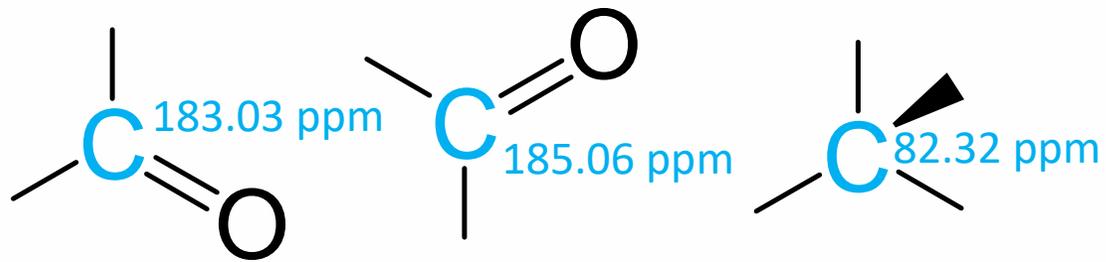
(aus dem eindimensionalen Kohlenstoffspektrum)



Bausteine

CH_n-Fragmente

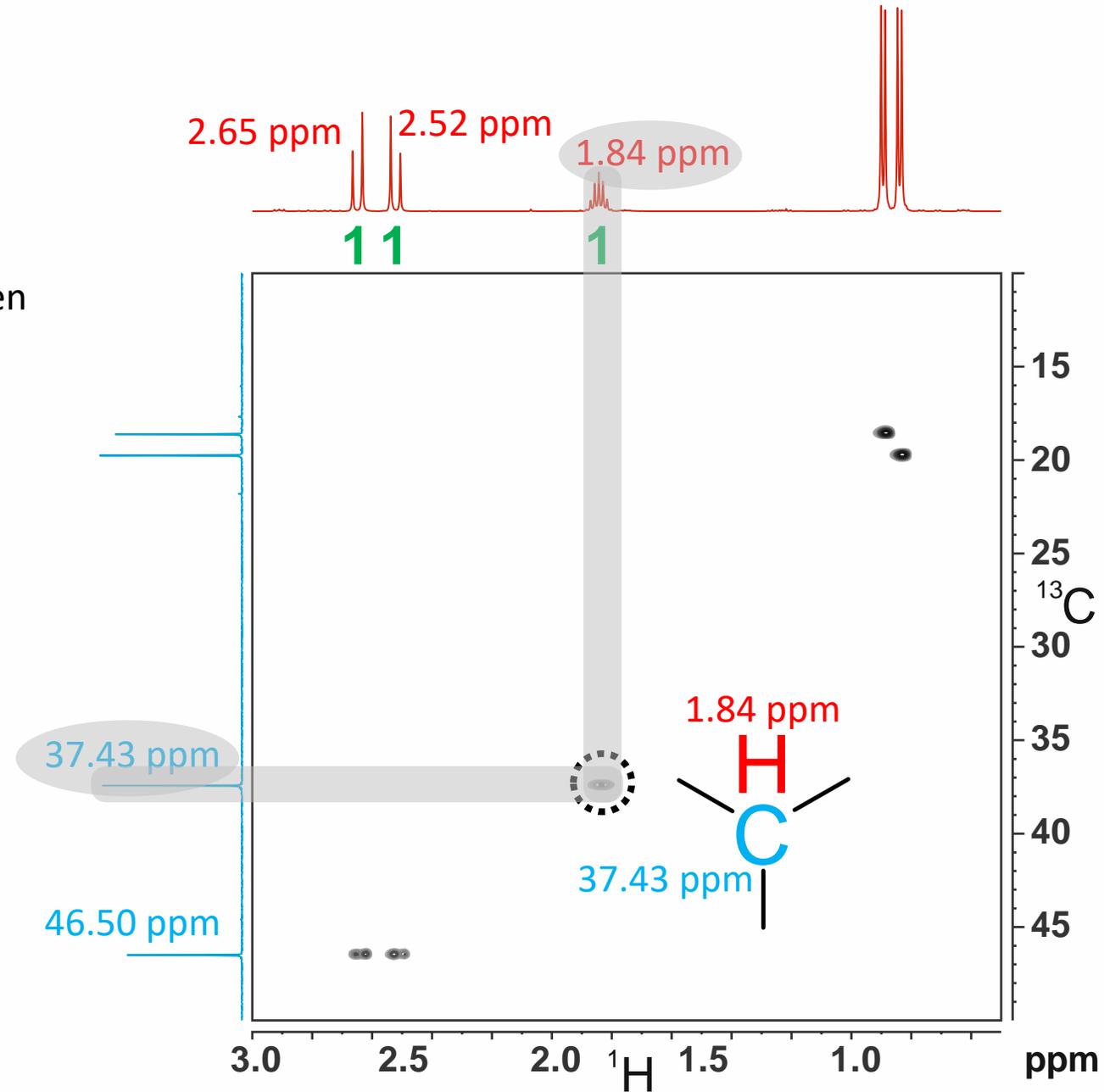
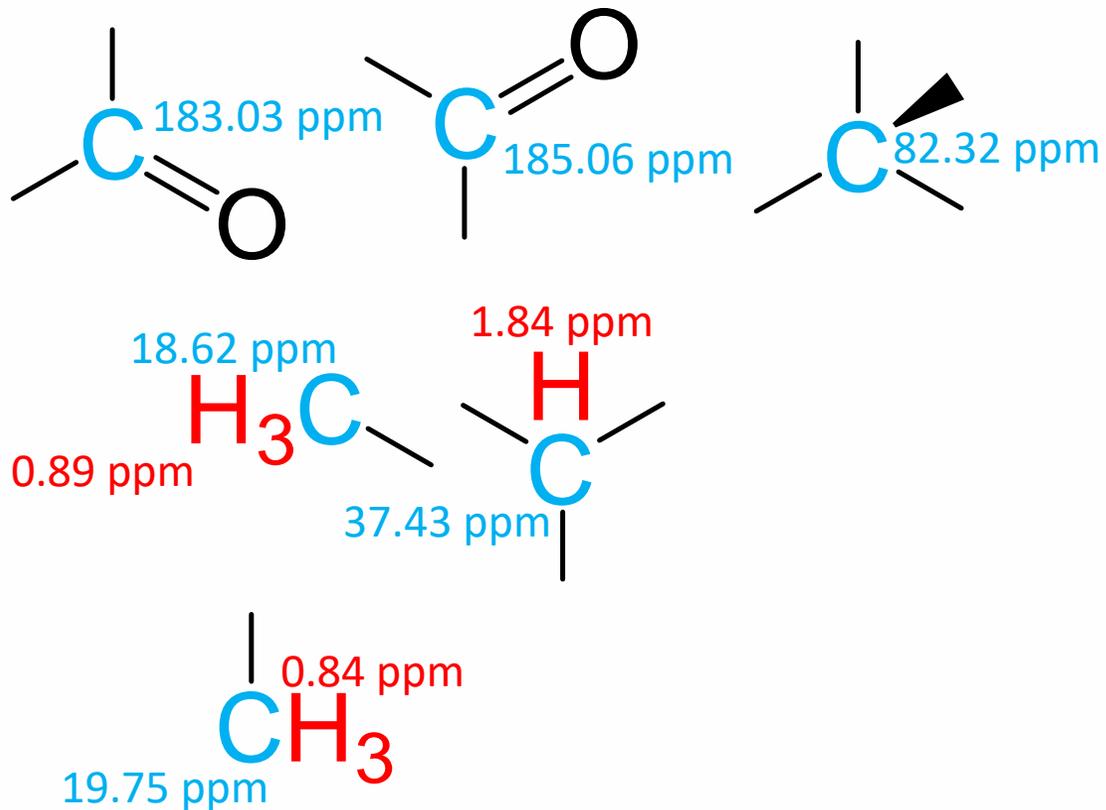
Die nächste Methylgruppe versteckt sich hinter dem direkt benachbarten Kreuzpeak.



Bausteine

CH_n-Fragmente

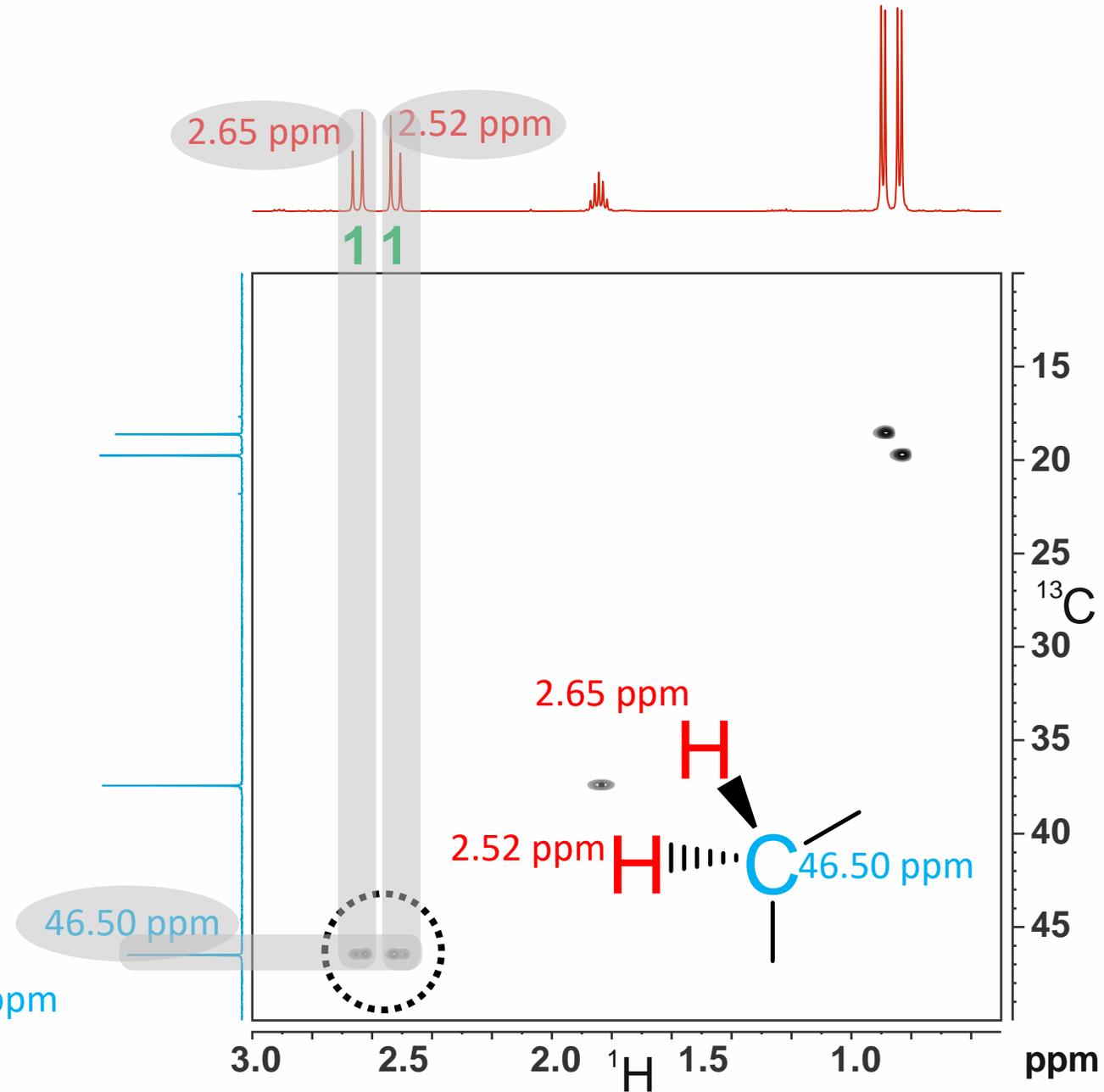
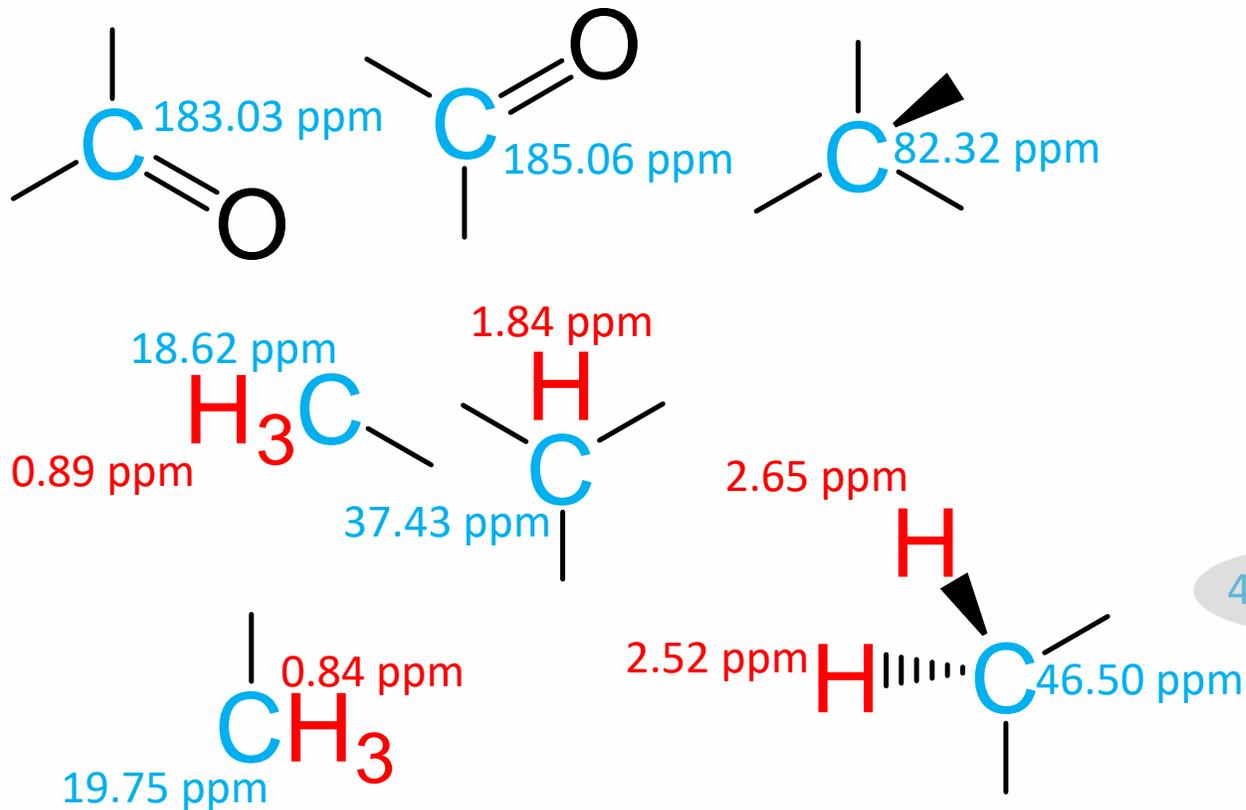
Es folgt eine Methingruppe. Ein CH mit Kohlenstoff in sp-Hybridisierung kann ausgeschlossen werden, da beide Doppelbindungsäquivalente bereits für die Carbonylgruppen vergeben wurden.



Bausteine

CH_n-Fragmente

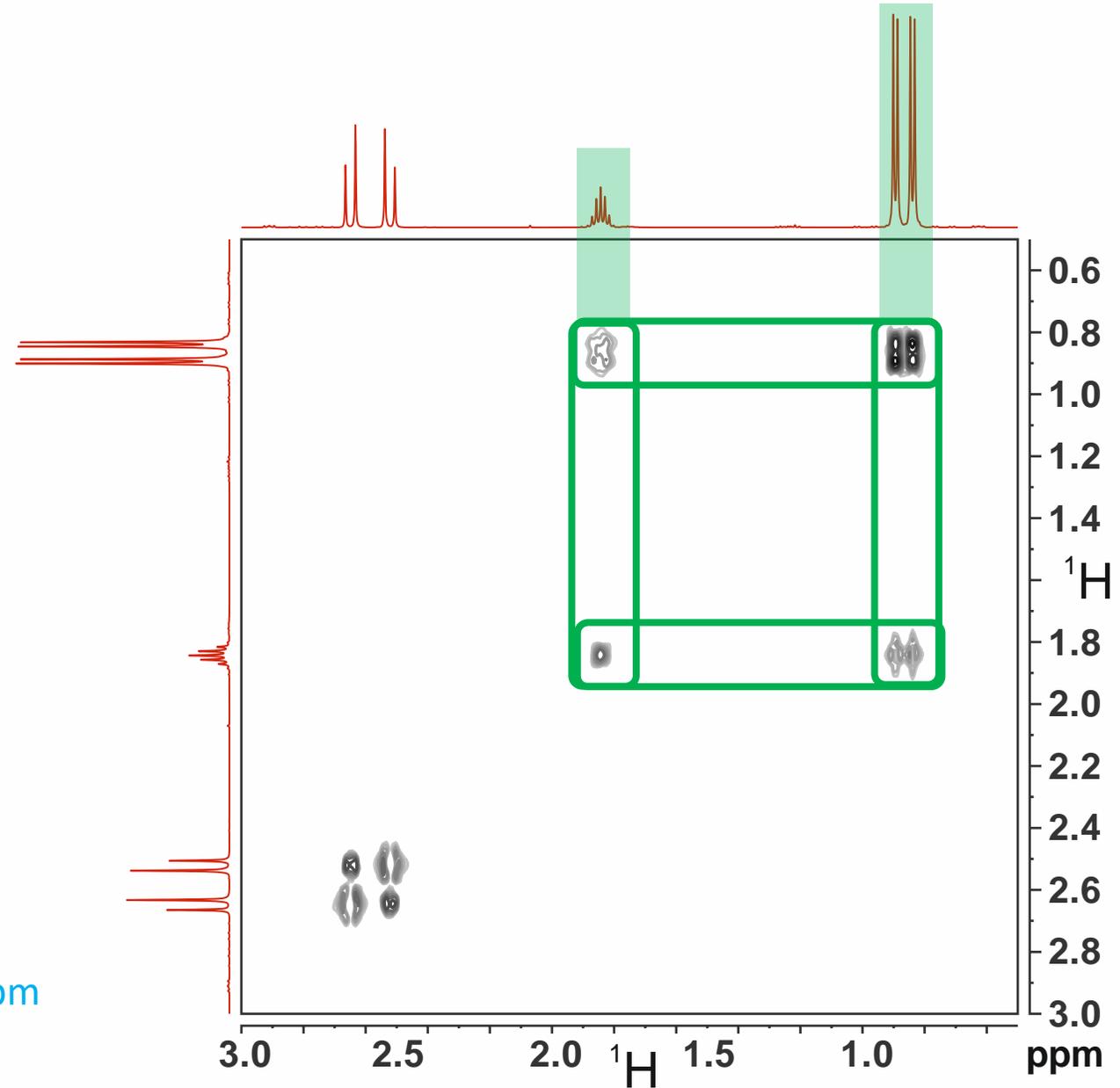
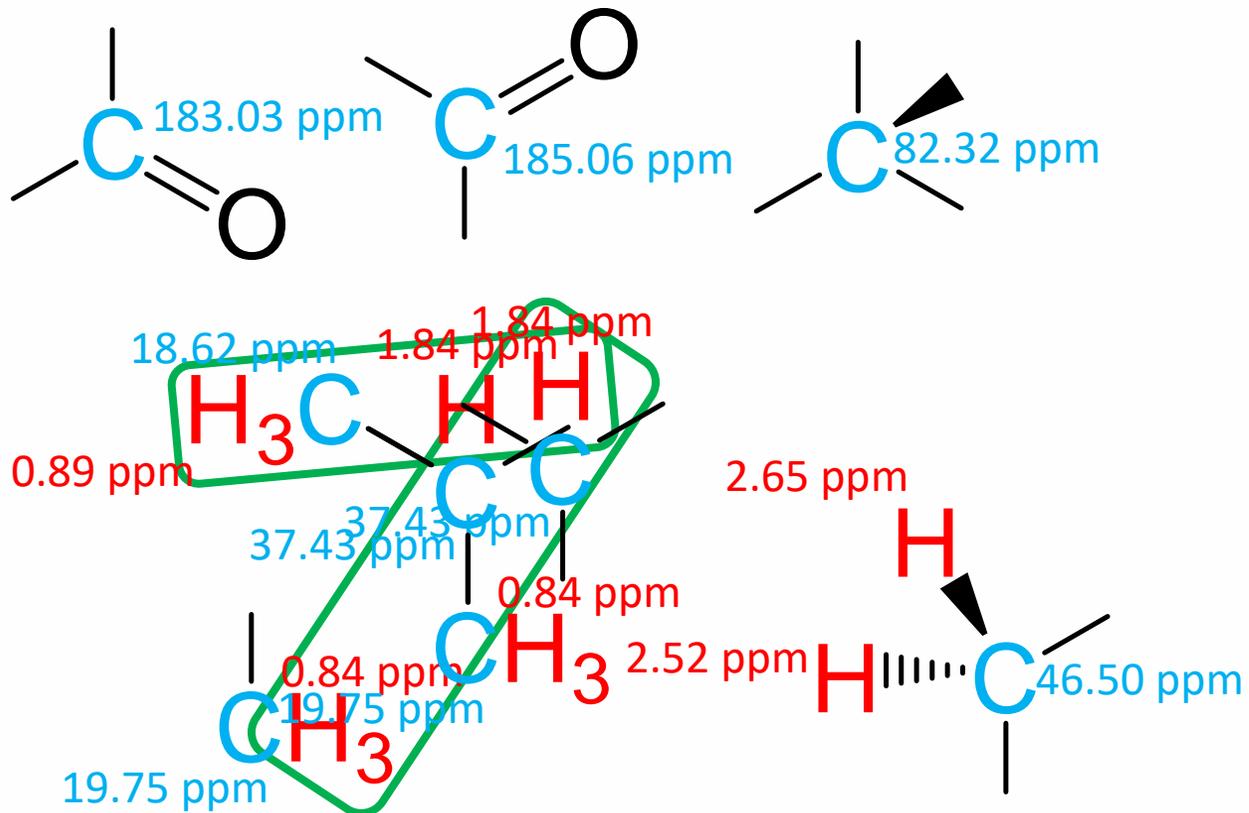
Als letztes CH_n-Fragment verbleibt eine CH₂-Gruppe mit diastereotopen Protonen. Im fertigen Molekül gibt es irgendwo ein Chiralitätszentrum.



Verknüpfung

Isopropylgruppe

Als einzig hilfreiche Information kann man dem TOCSY die Verknüpfung der Methingruppe mit den beiden Methylgruppen entnehmen.

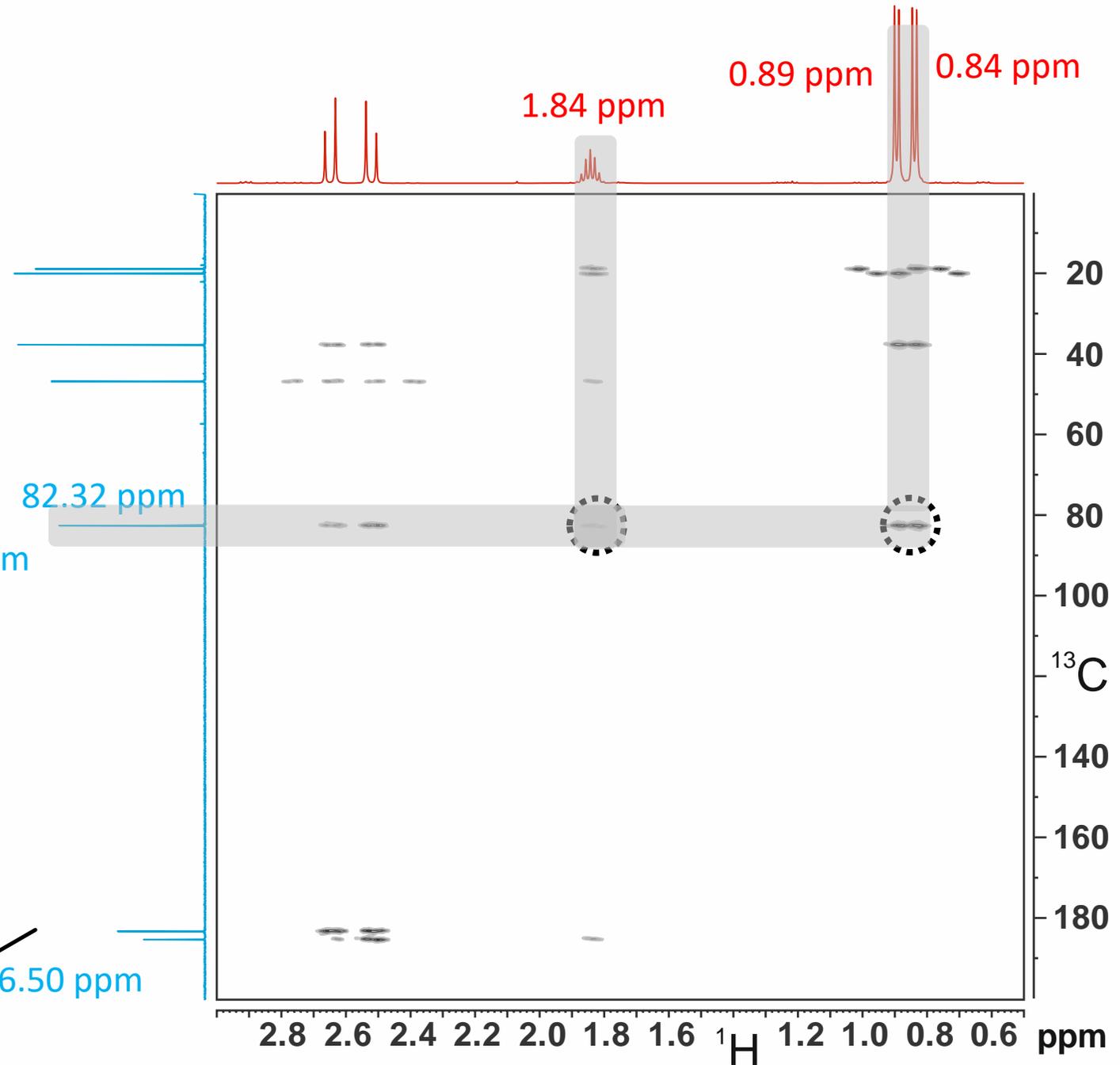
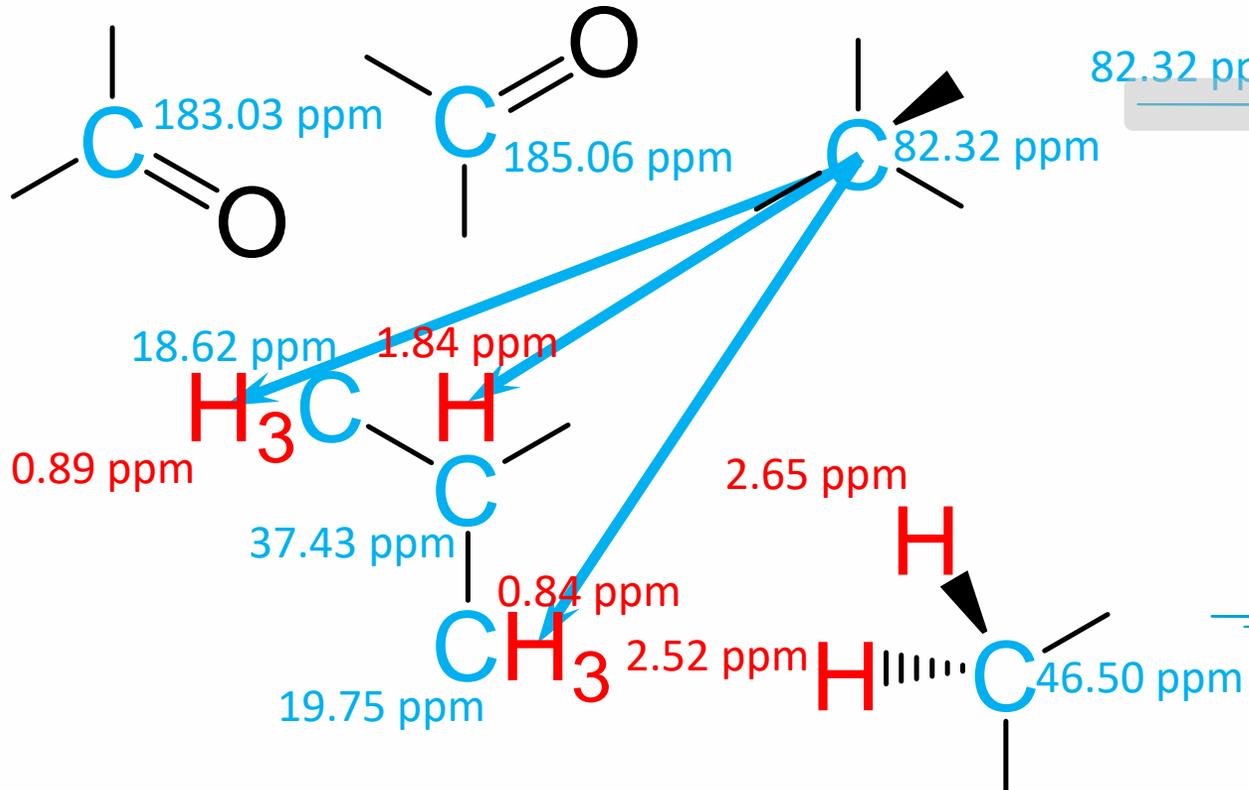


Verknüpfung

Quartäre Kohlenstoffatome

Fast alle verbleibenden Strukturfragmente tragen kein Proton. Hier hilft ein HMBC weiter.

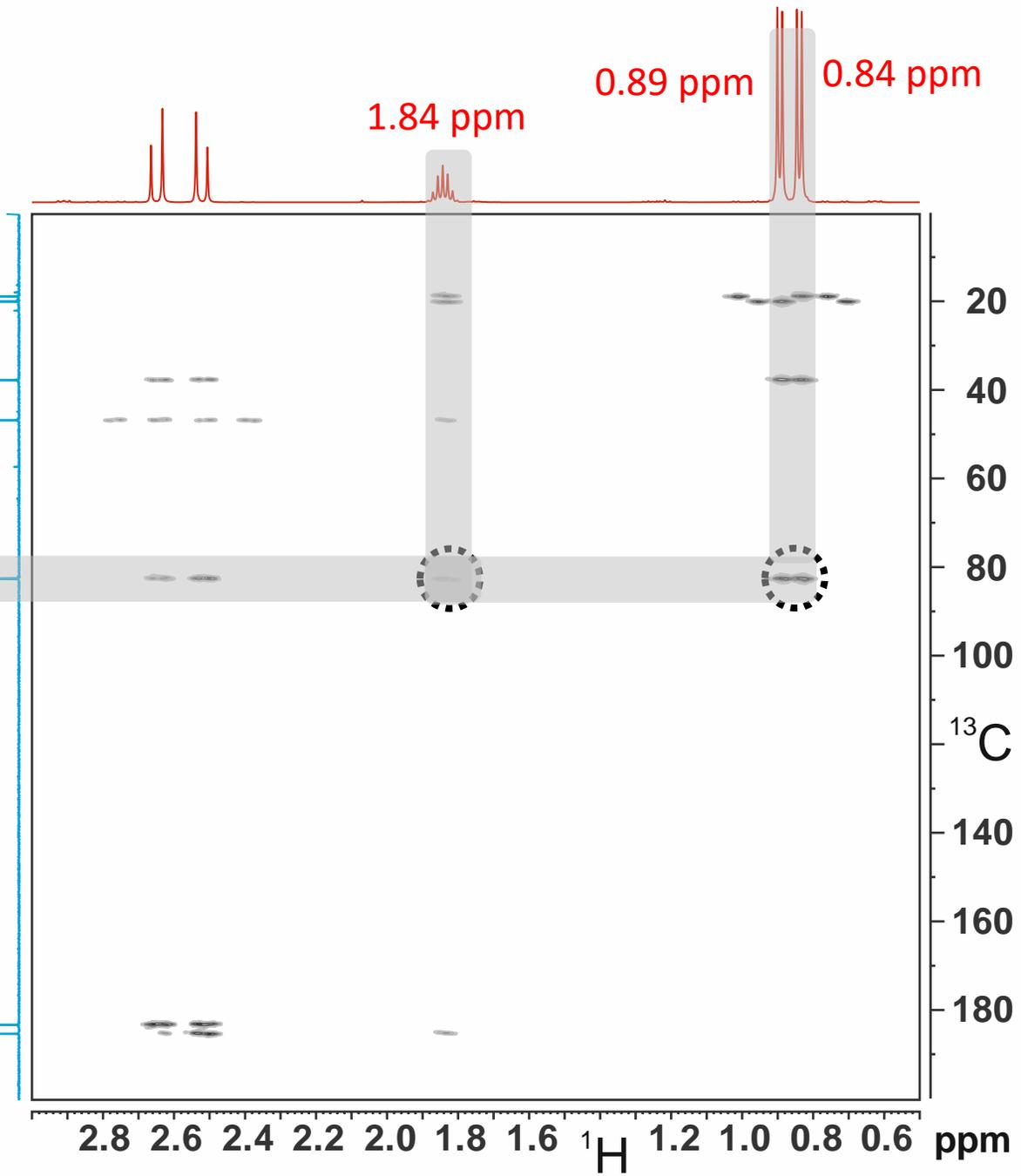
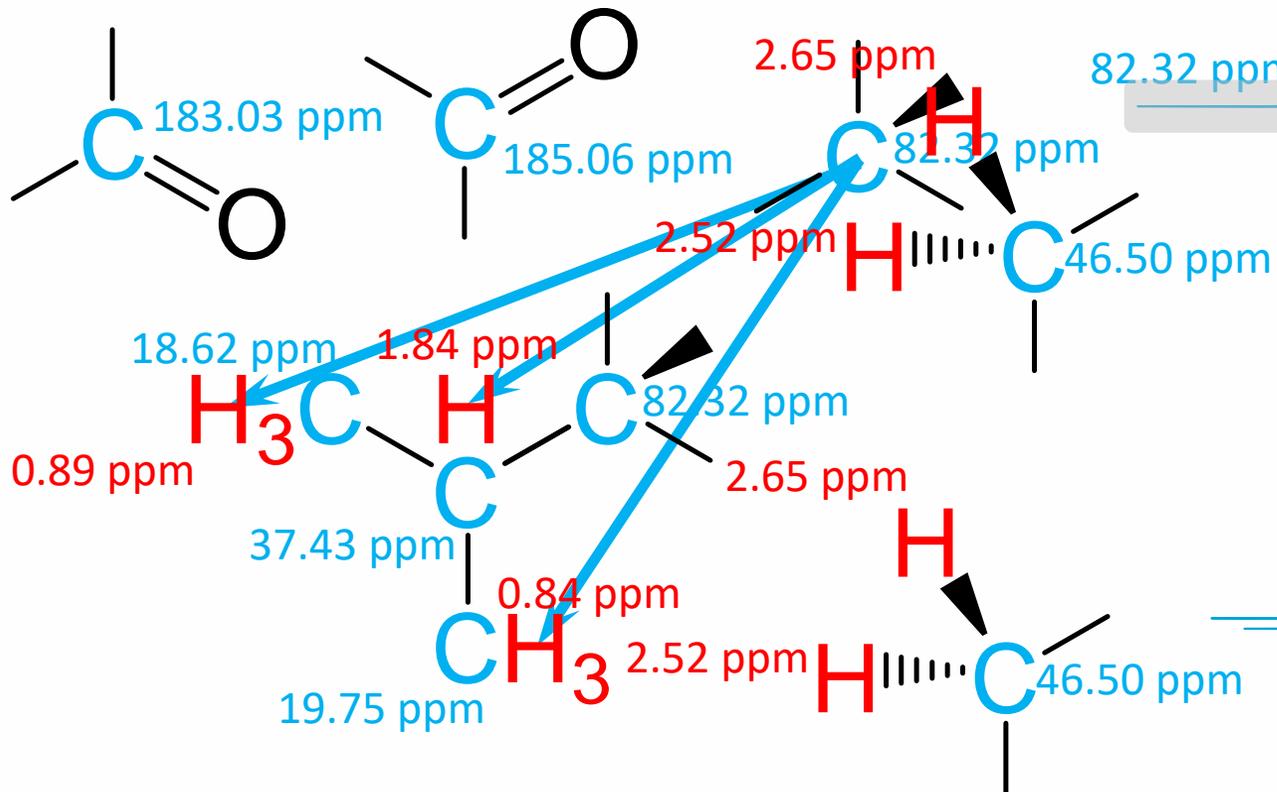
Ausgehend vom Kohlenstoff mit der chemischen Verschiebung von 82.32 ppm sieht man zwei Korrelationen zu den Protonen der Isopropylgruppe.



Verknüpfung

Quartäre Kohlenstoffatome

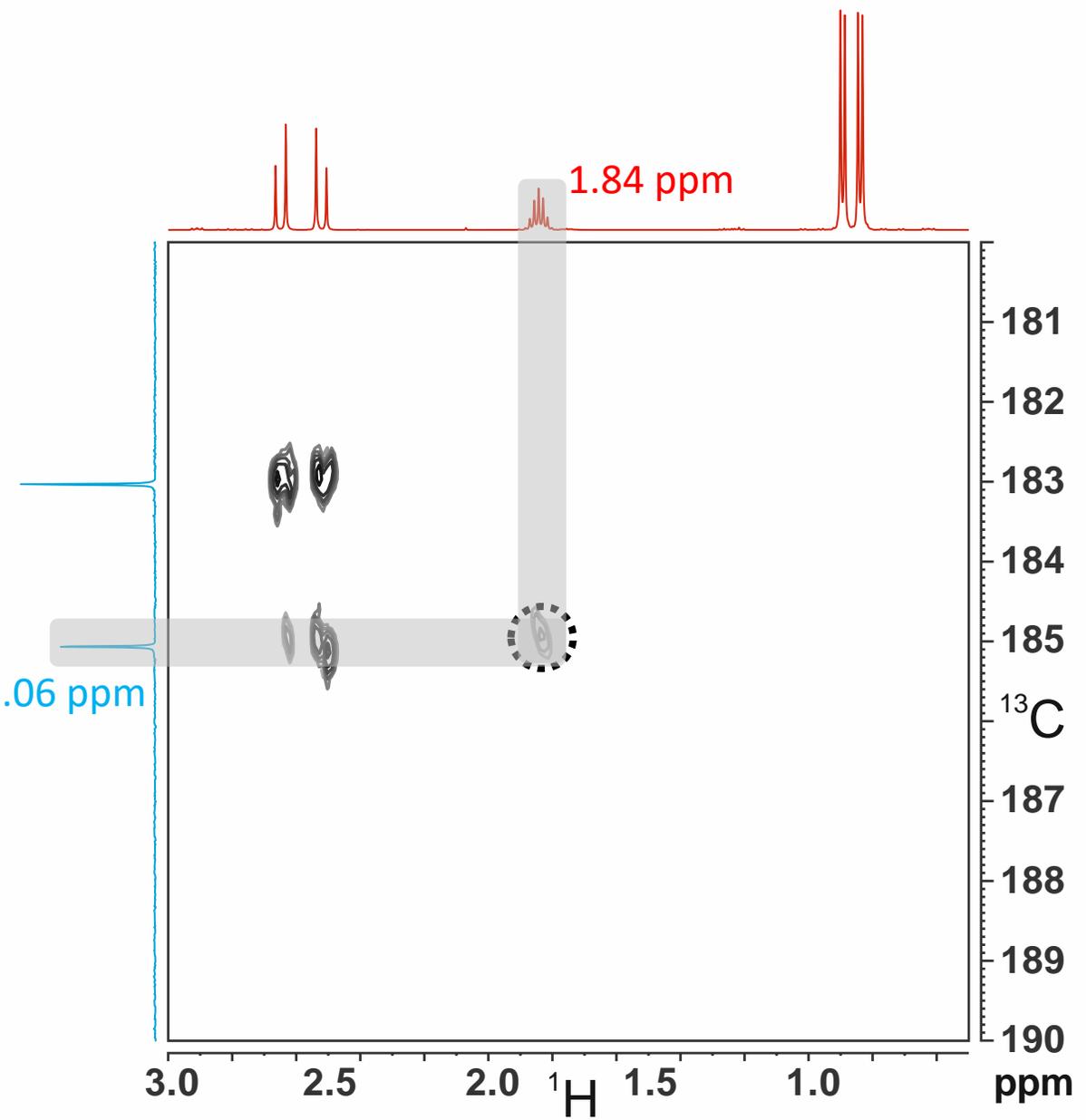
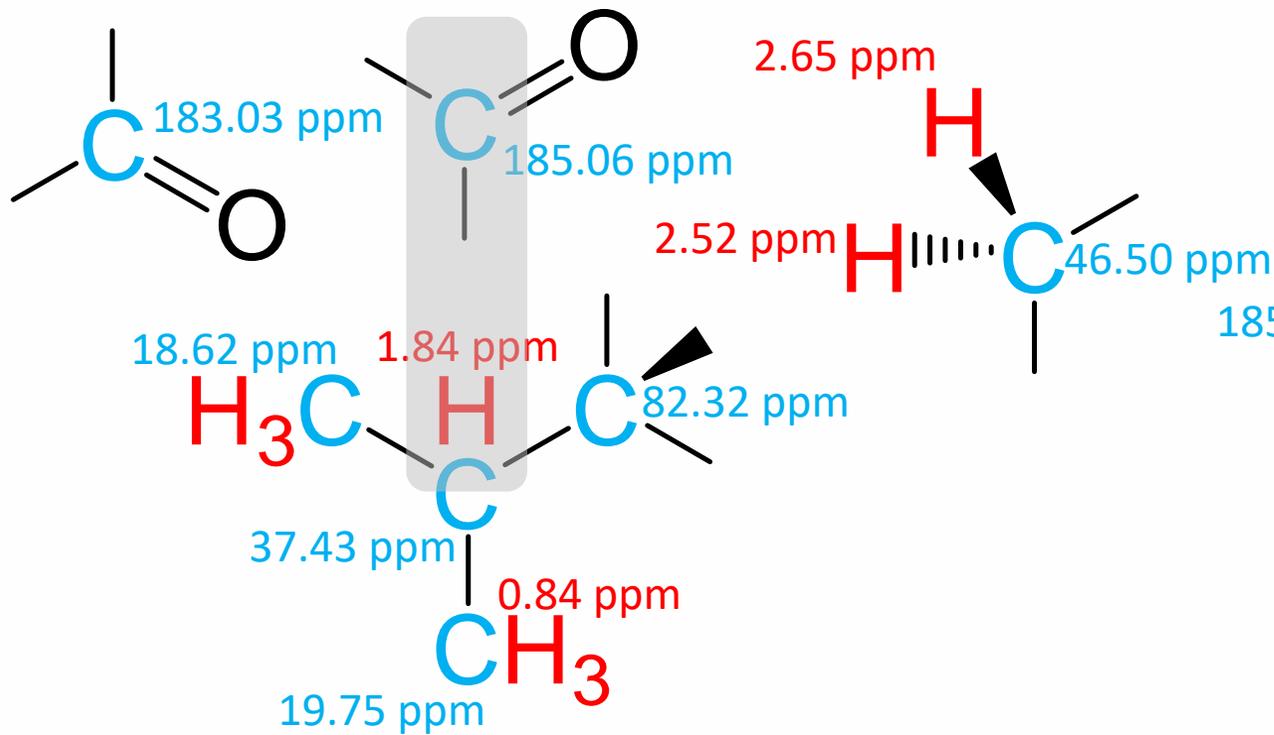
Unter der Annahme, nur Kopplungswege über maximal drei Bindungen zu sehen, gibt es nur eine Anordnungsmöglichkeit des quartären Kohlenstoffatoms.



Verknüpfung

Erste Carbonylgruppe

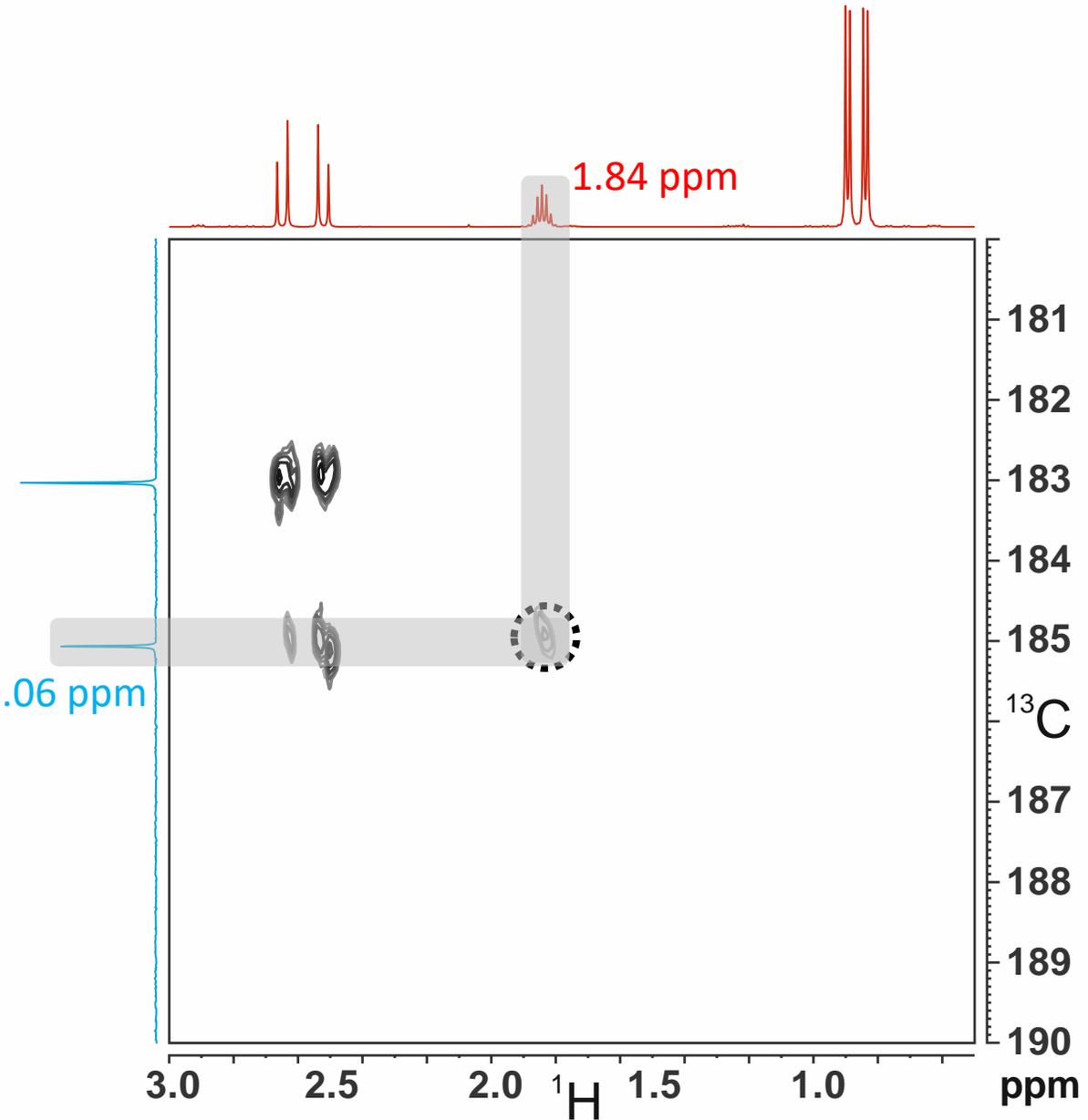
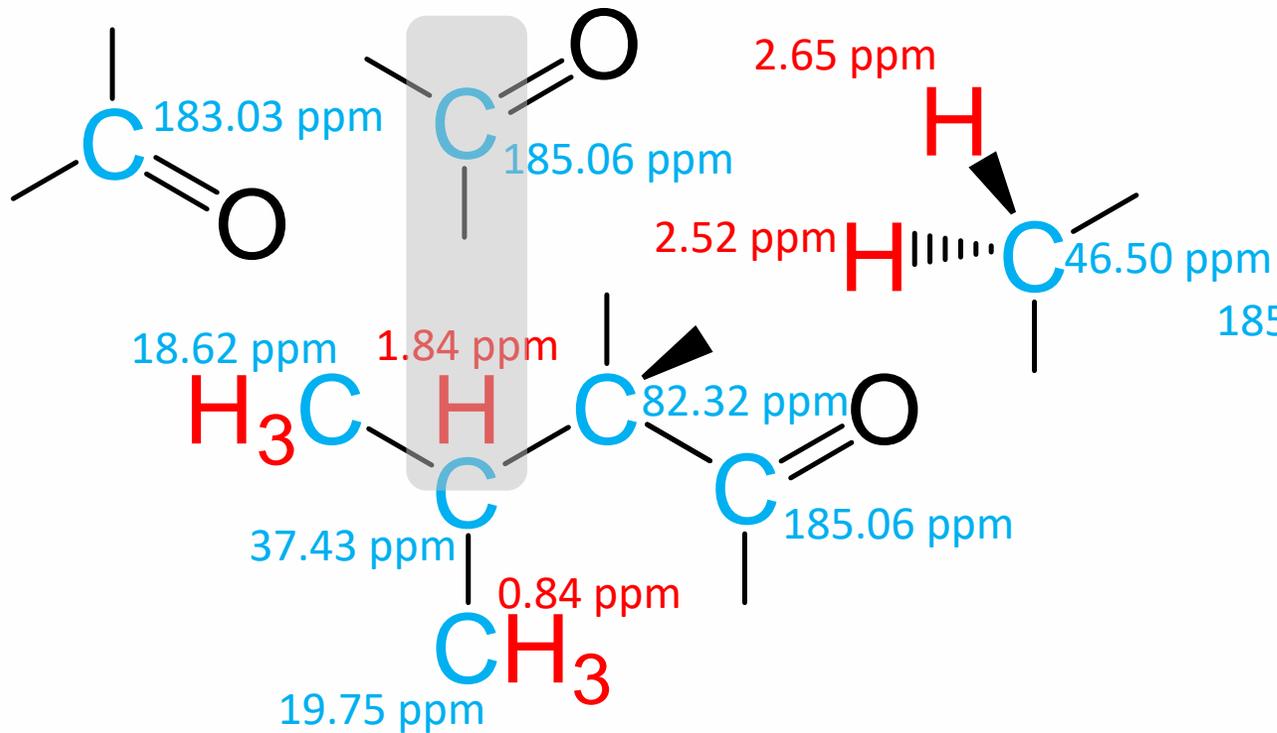
Ausgehend vom Carbonylkohlenstoff mit der chemischen Verschiebung von 185.06 ppm sieht man eine Korrelationen zum Methinproton bei 1.84 ppm.



Verknüpfung

Erste Carbonylgruppe

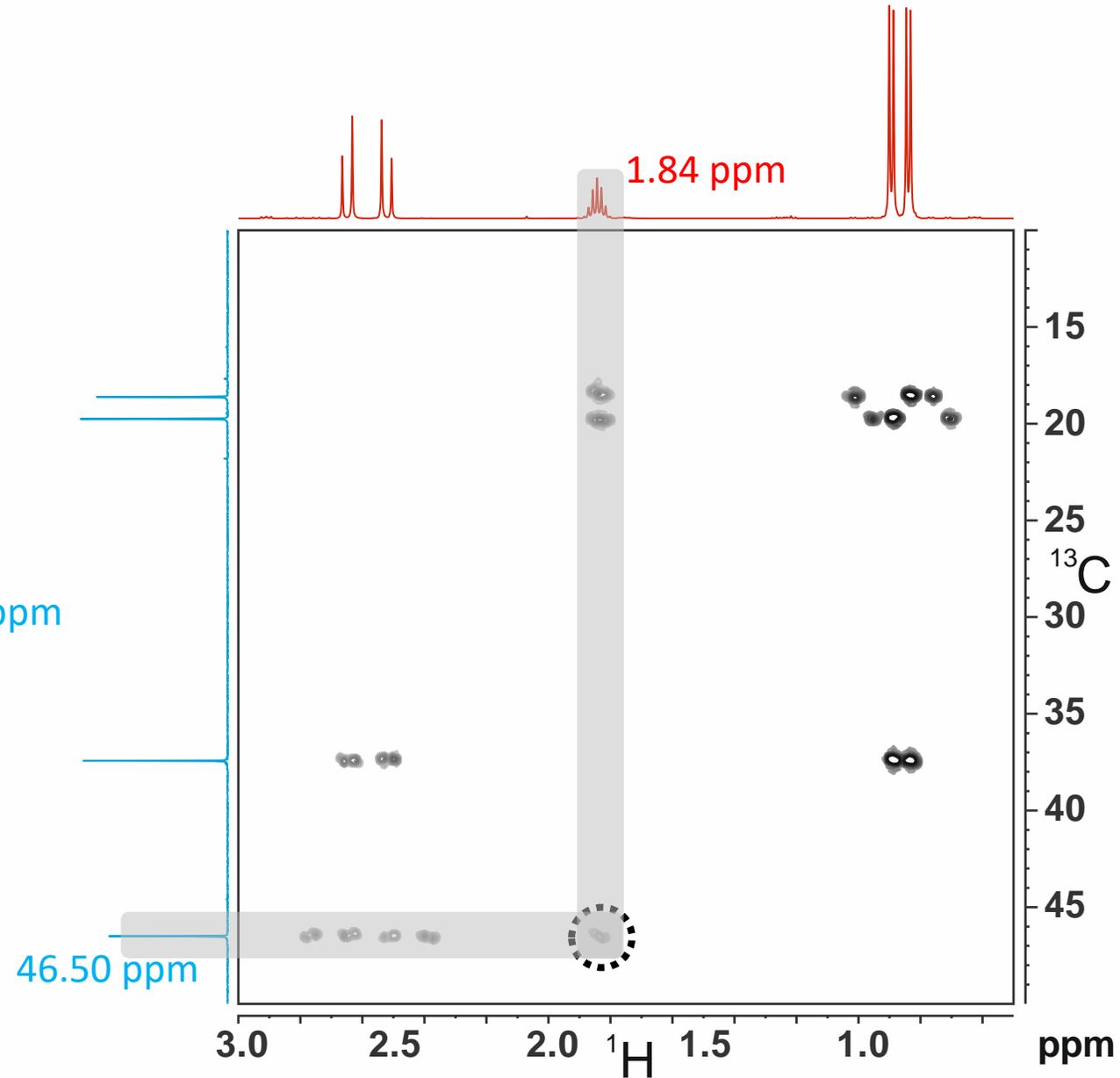
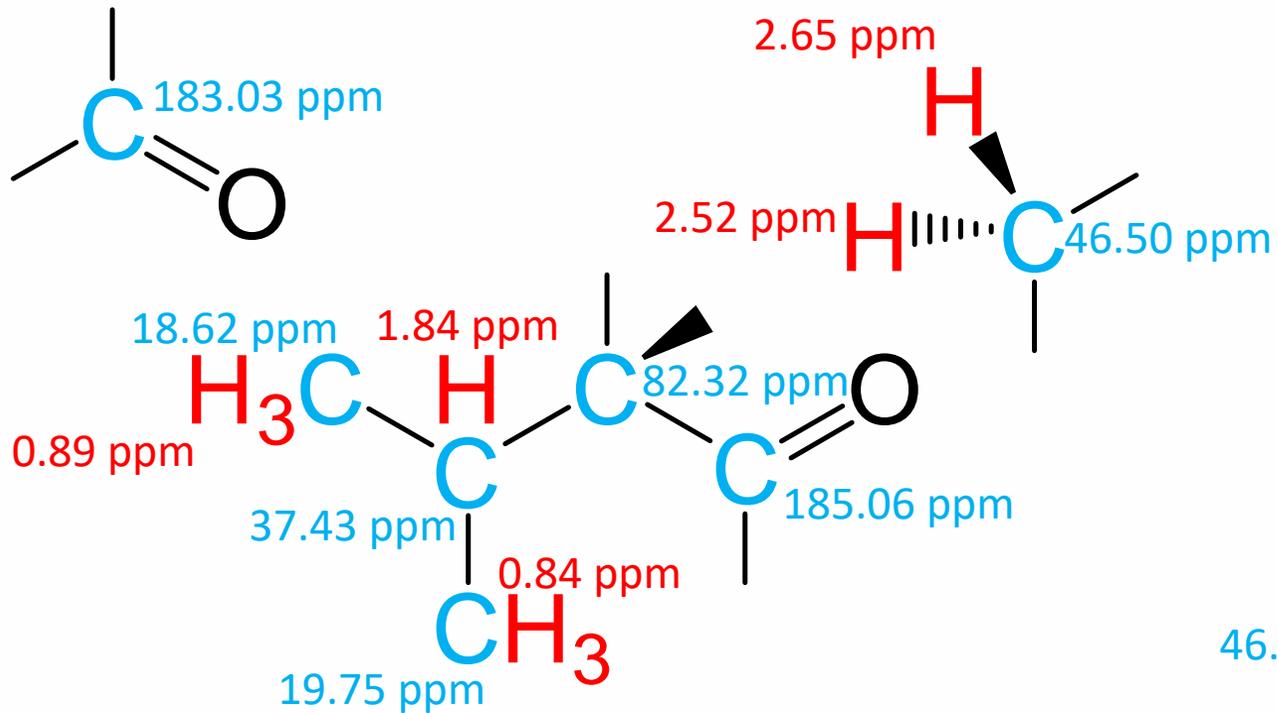
Ein Kopplungsweg über maximal drei Bindungen ist nur gegeben, wenn die Carbonylgruppe direkt an dem quartären C bei 82.32 ppm gebunden ist.



Verknüpfung

Methylengruppe

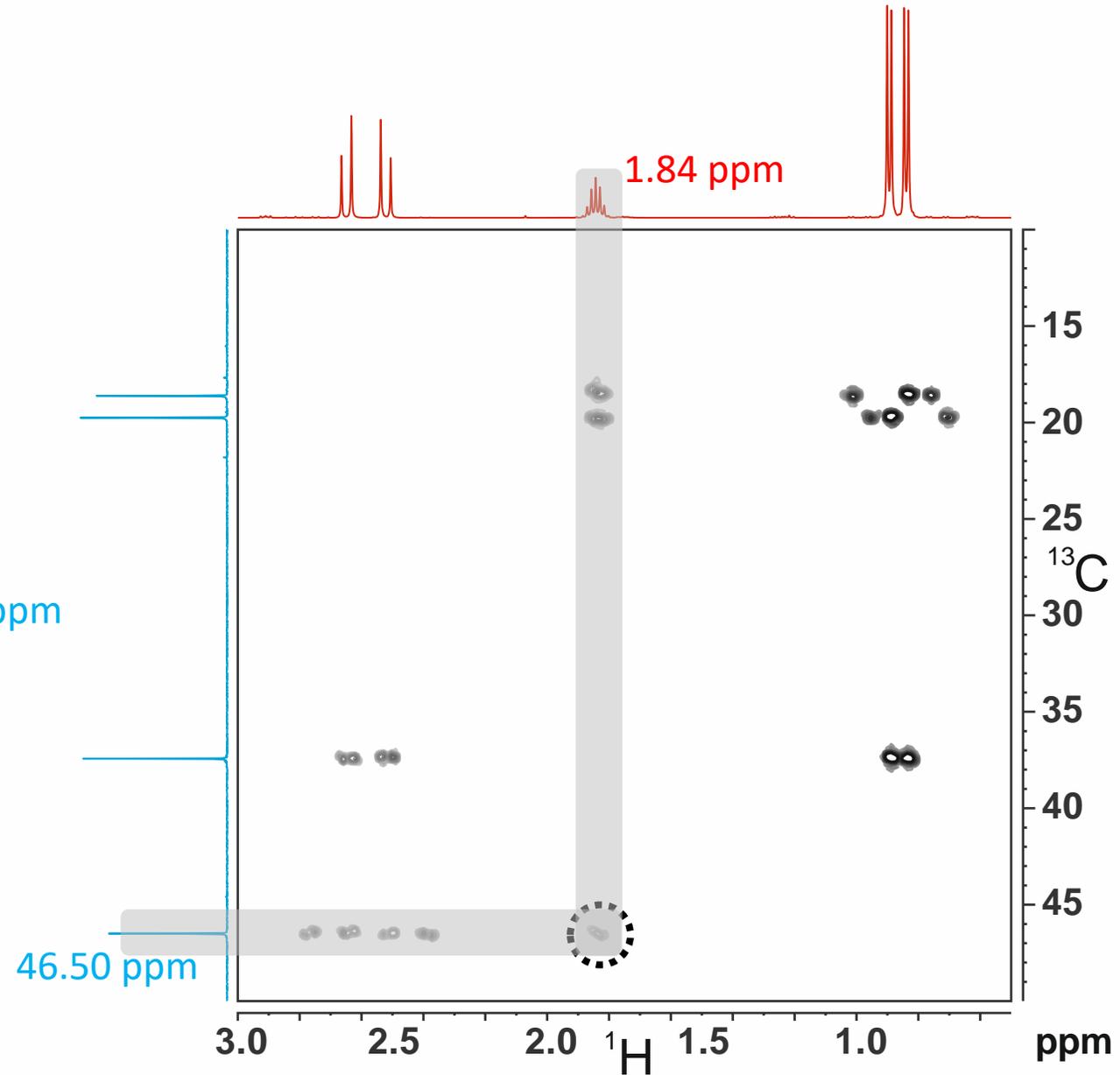
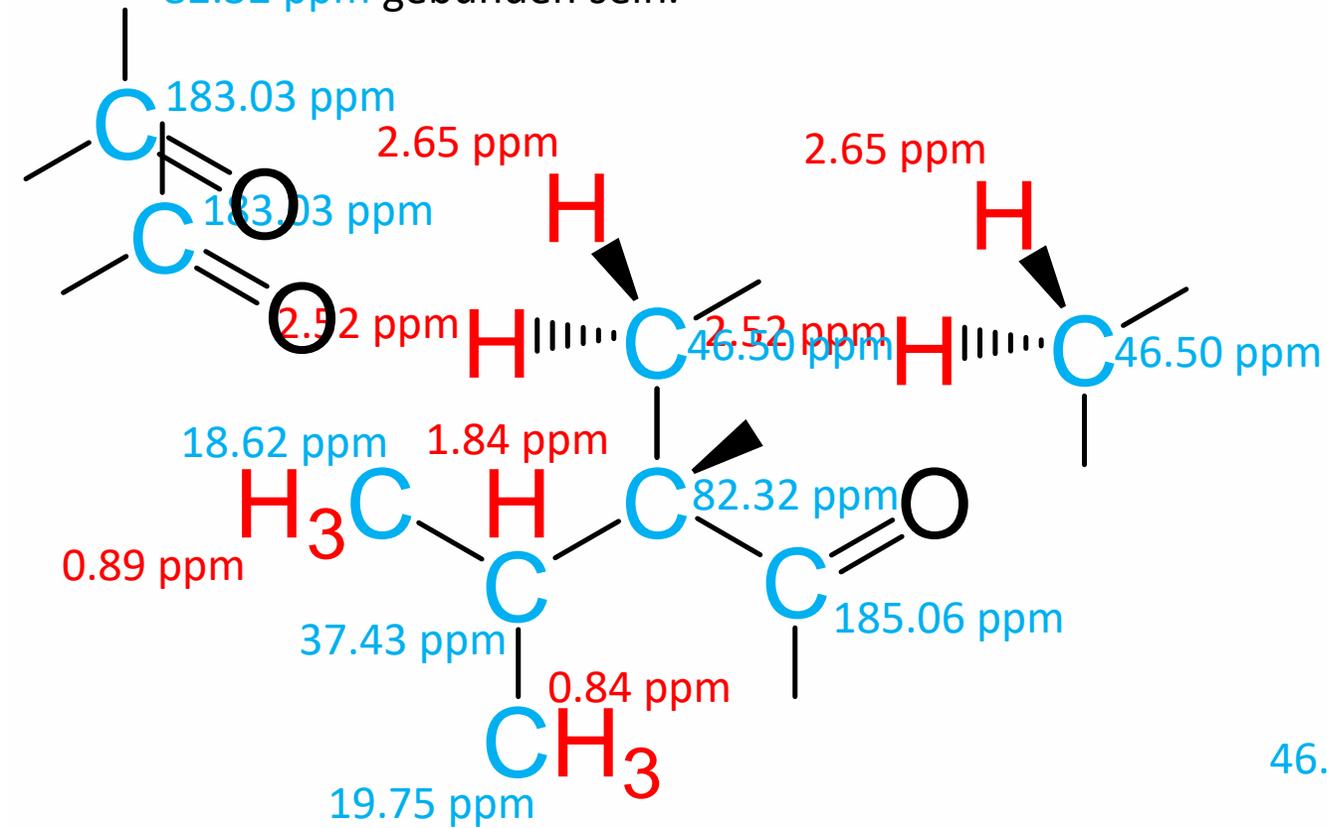
Ausgehend vom Kohlenstoff der Methylengruppe mit der chemischen Verschiebung von 46.50 ppm sieht man ebenfalls eine Korrelationen zum Methinproton bei 1.84 ppm.



Verknüpfung

Methylengruppe

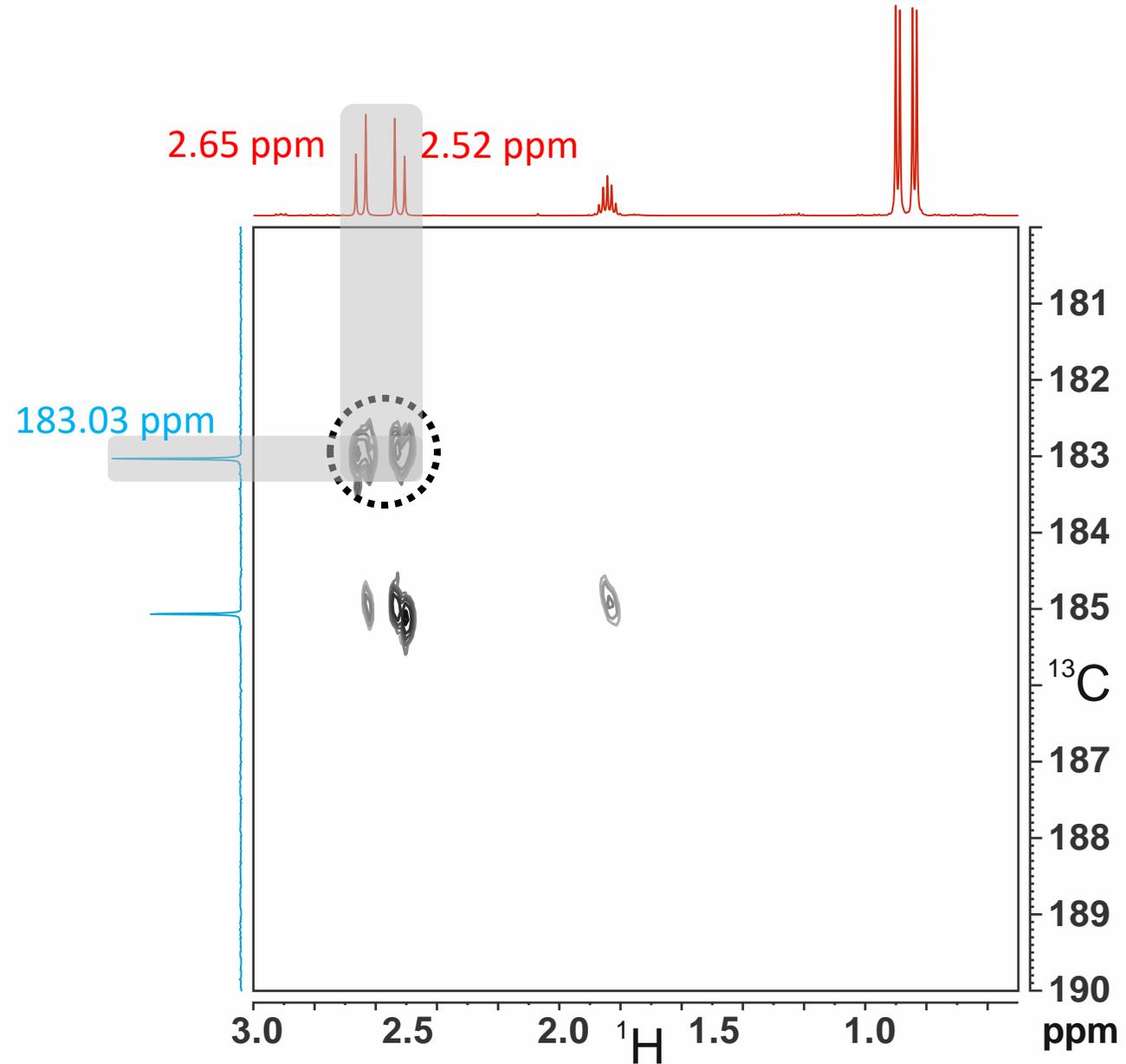
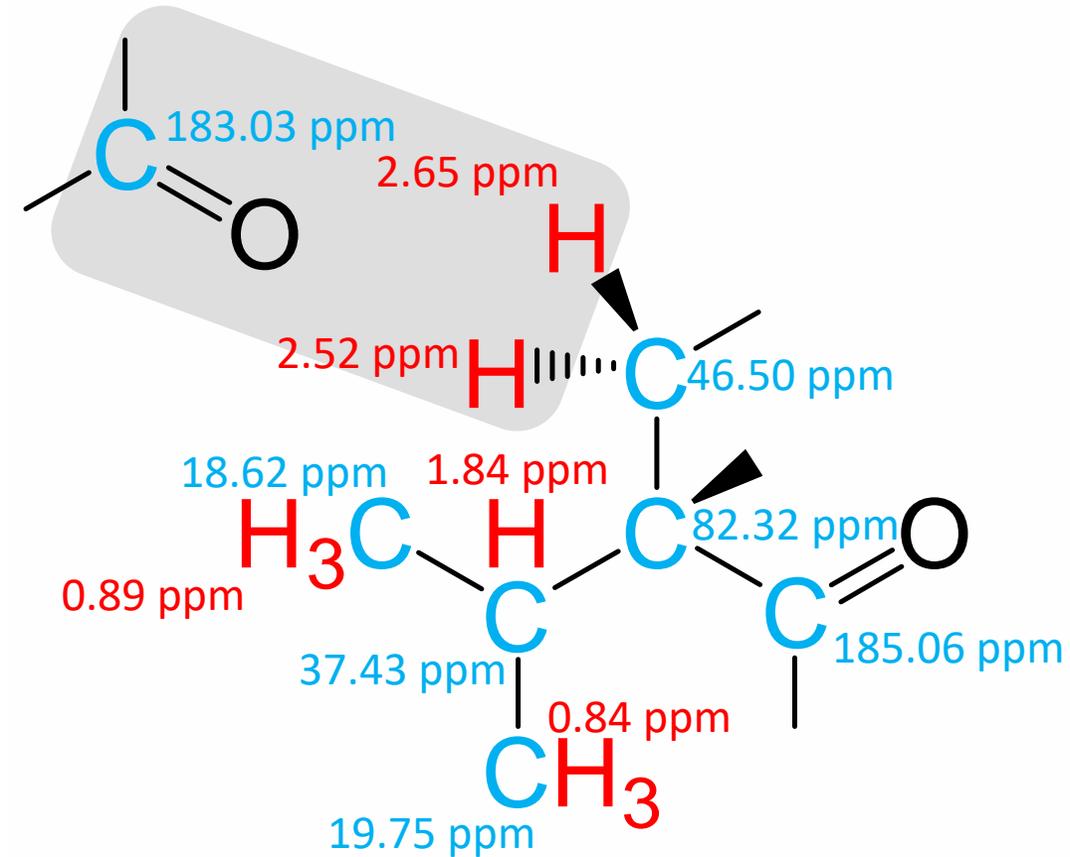
Unter der erneuten Annahme der Sichtbarkeit eines Kopplungsweg über maximal drei Bindungen muss auch die Methylengruppe direkt an dem quartären C bei 82.32 ppm gebunden sein.



Verknüpfung

Zweite Carbonylgruppe

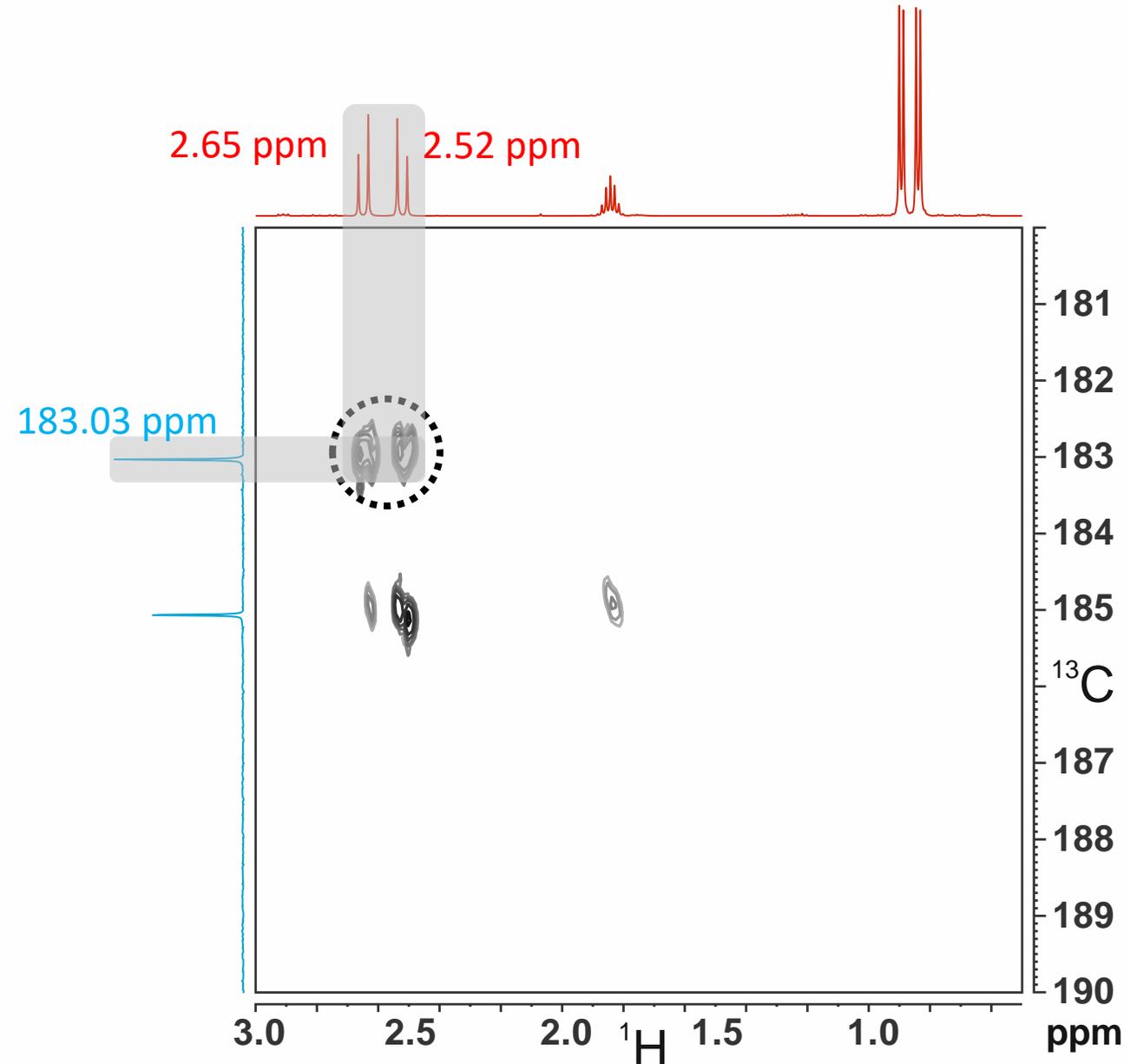
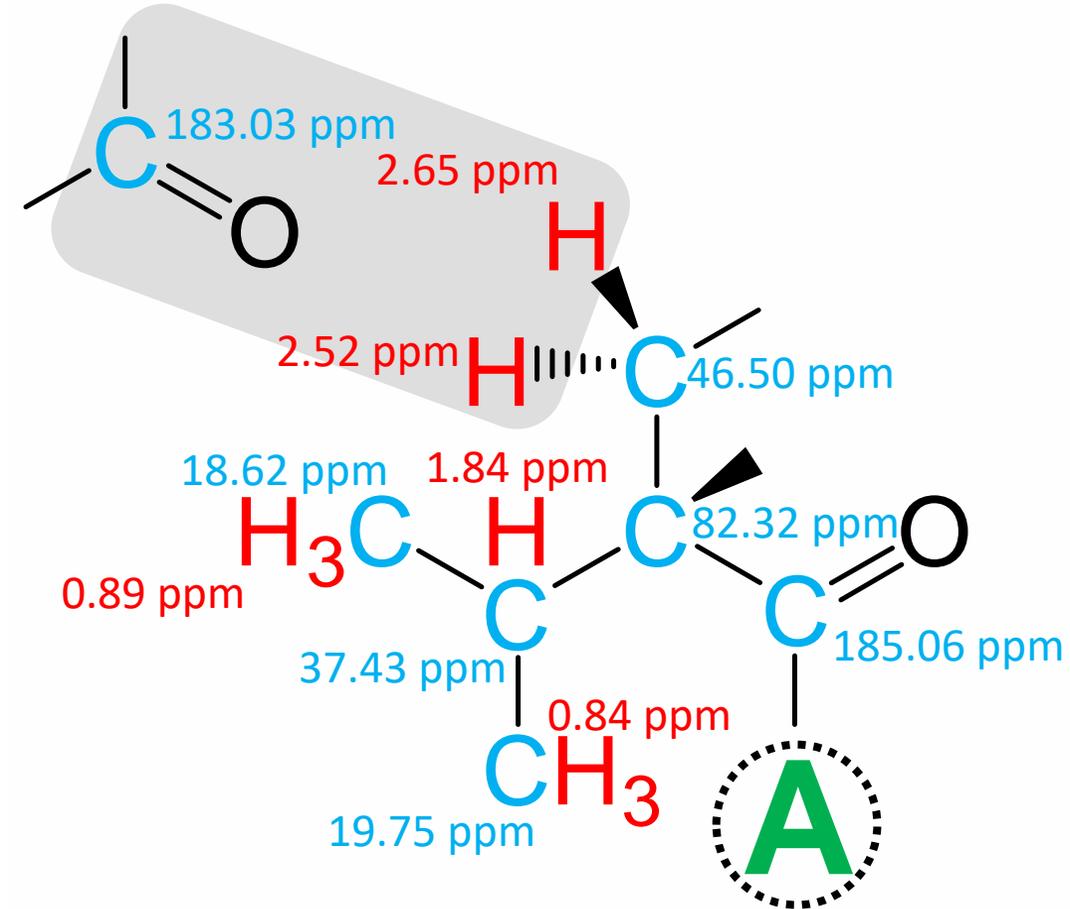
Ausgehend vom Carbonylkohlenstoff bei 183.03 ppm sieht man nur die Protonen bei 2.52/2.65 ppm als Nachbarn.



Verknüpfung

Zweite Carbonylgruppe

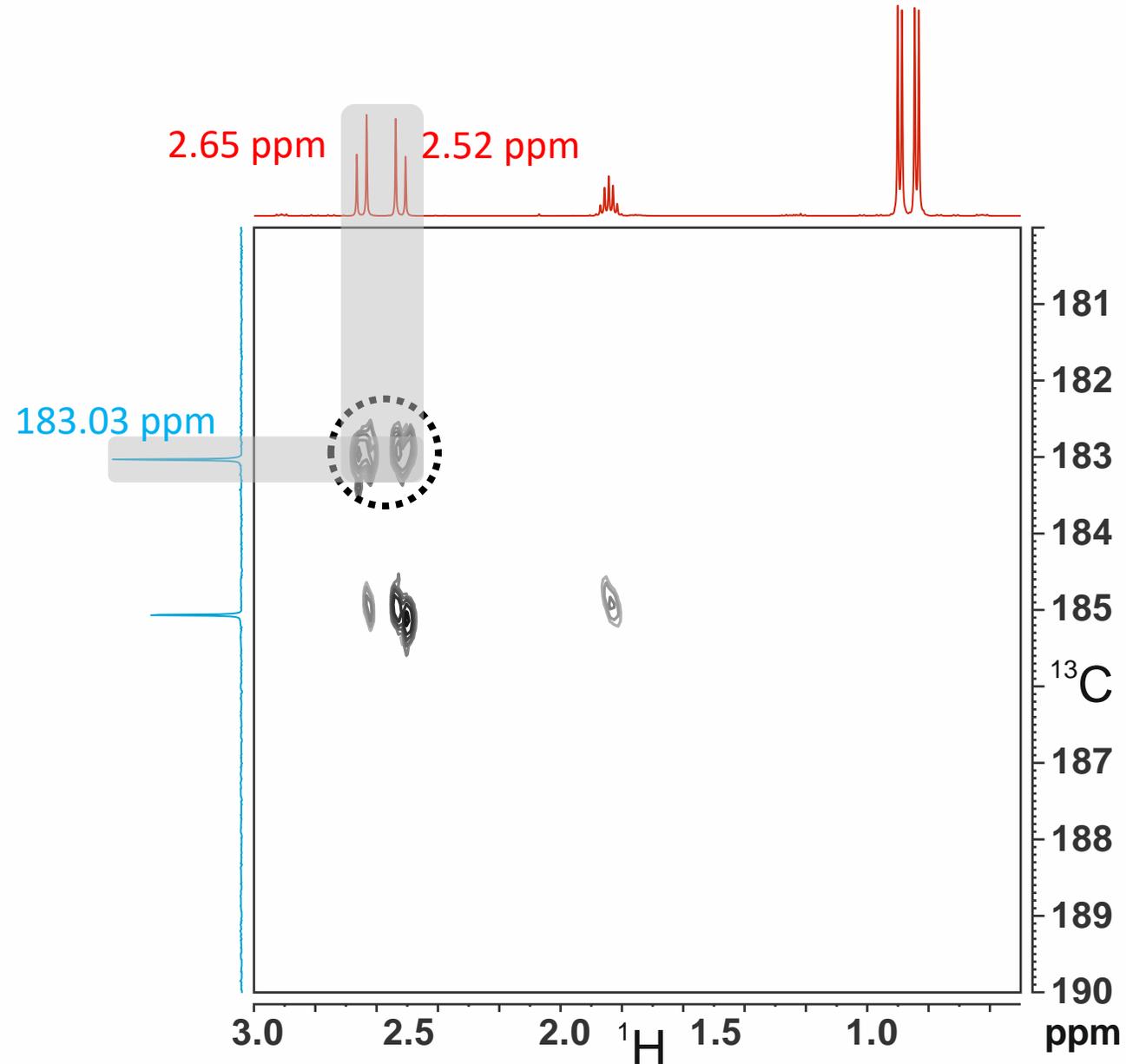
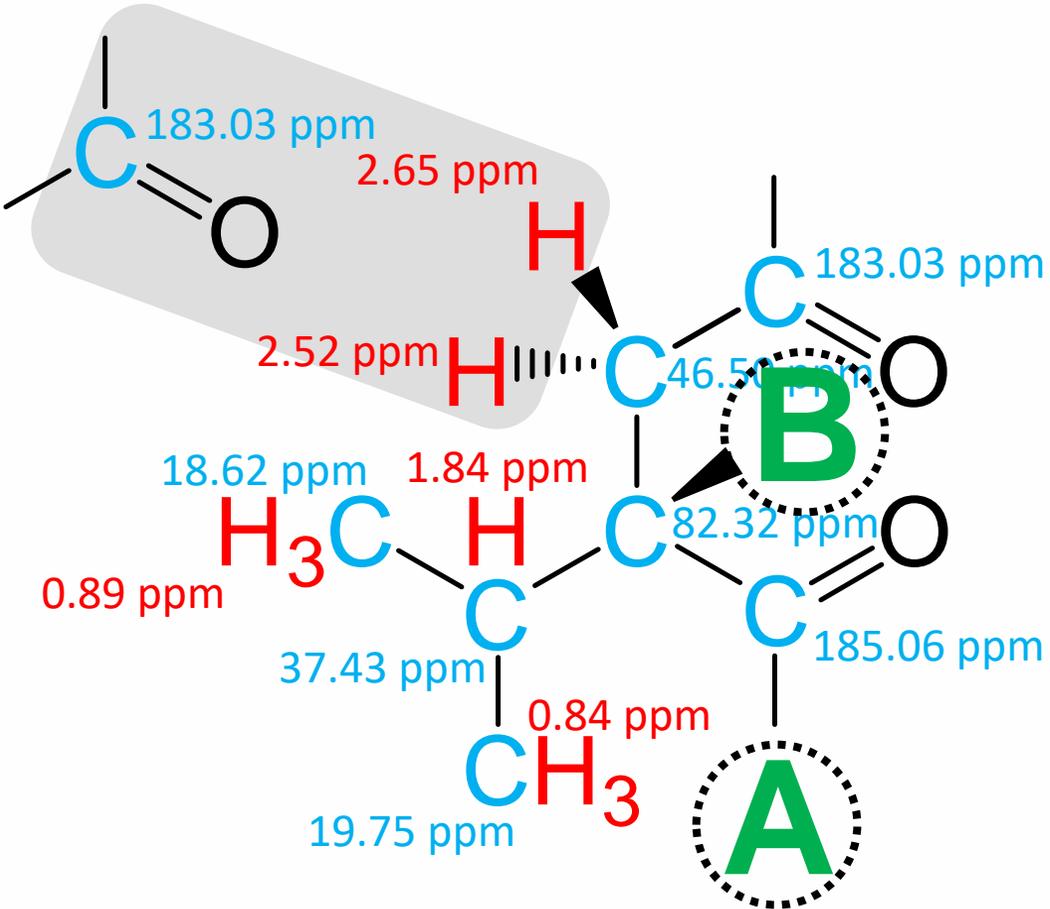
Die Carbonylgruppe in Position **A** würde eine Kopplung über vier Bindungen erfordern. Das ist unwahrscheinlich.



Verknüpfung

Zweite Carbonylgruppe

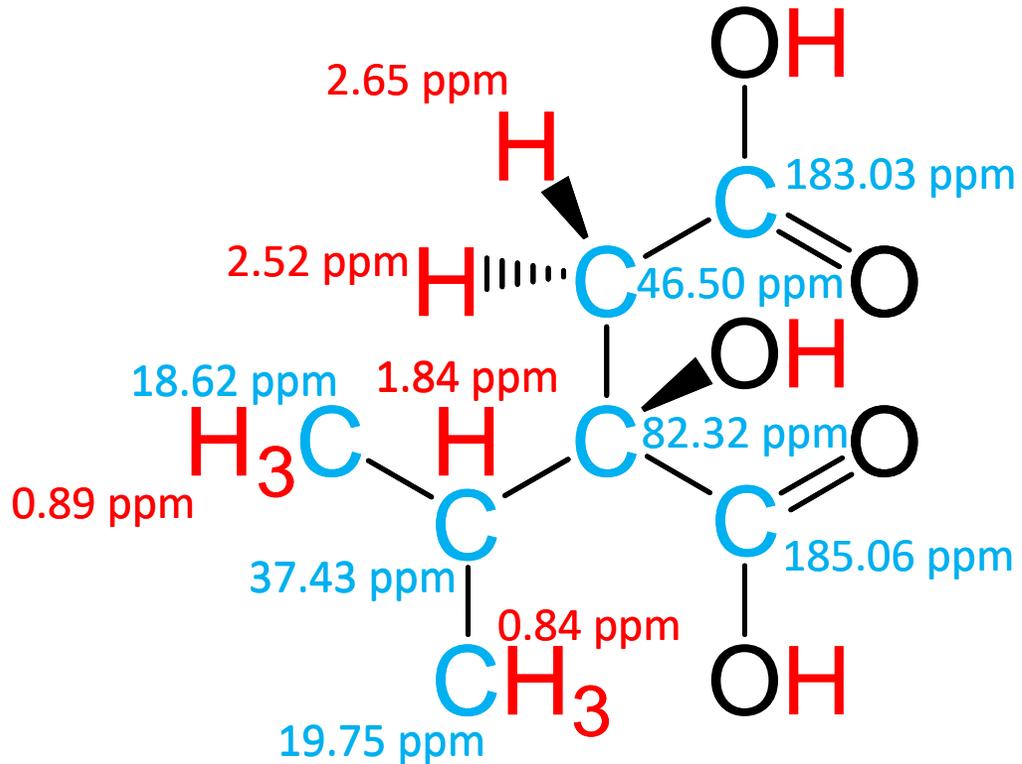
In Position **B** würde man zusätzlich einen Kreuzpeak zum Proton bei 1.84 ppm erwarten. Es bleibt eine Möglichkeit.



Verknüpfung

Hydroxylgruppen

Das Fragment weist drei offene Bindungen auf, zugleich sind noch die drei bei der Integration gefundenen OH-Gruppen zu positionieren. Wir erhalten:



Eine Ergänzung zum HMBC

Das Fehlen eines erwarteten Kreuzpeaks im HMBC ist **keinerlei** Beweis. Die Transferfunktion, die die Intensität der Kreuzpeaks als Funktion der Zeit beschreibt, weist Nulldurchgänge auf.

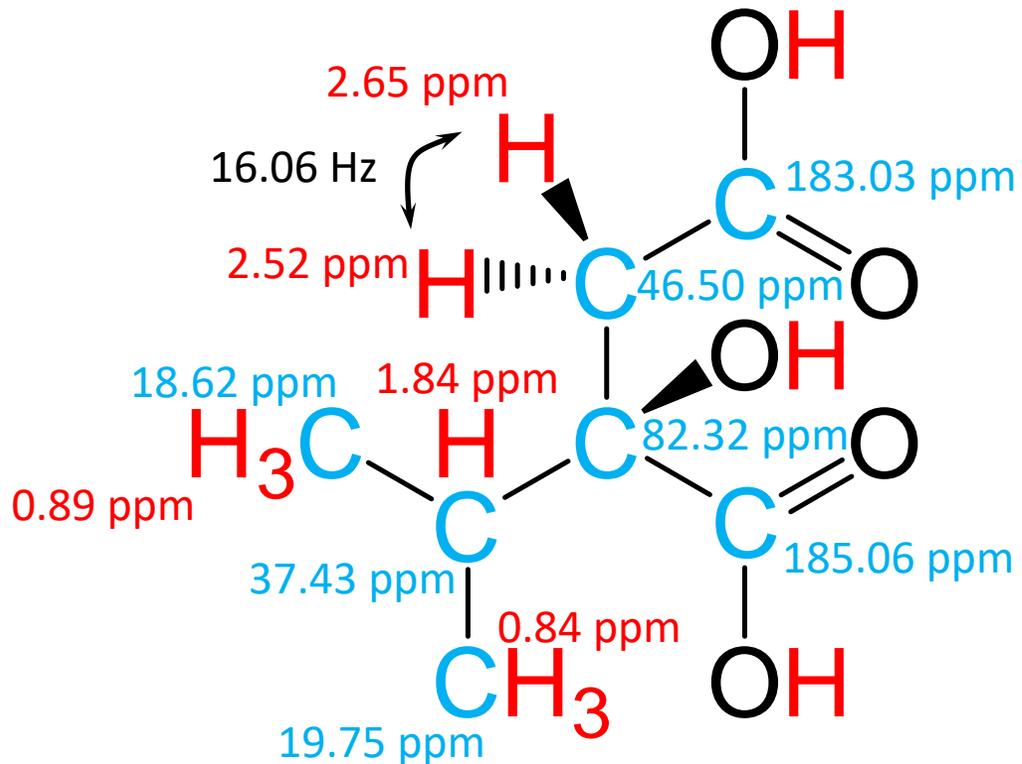
Der wählbare experimentelle Parameter „Evolutionswartezeit“ könnte zufällig einen solchen Nulldurchgang treffen.

Mit diesen Gedanken gäbe es durchaus noch einige weitere Möglichkeit, die Fragmente zu kombinieren, die hier aber nicht alle abgeleitet werden sollen.

Die hier dargestellte Lösung ist die am einfachsten erhältliche.

Multiplett

Methylengruppe



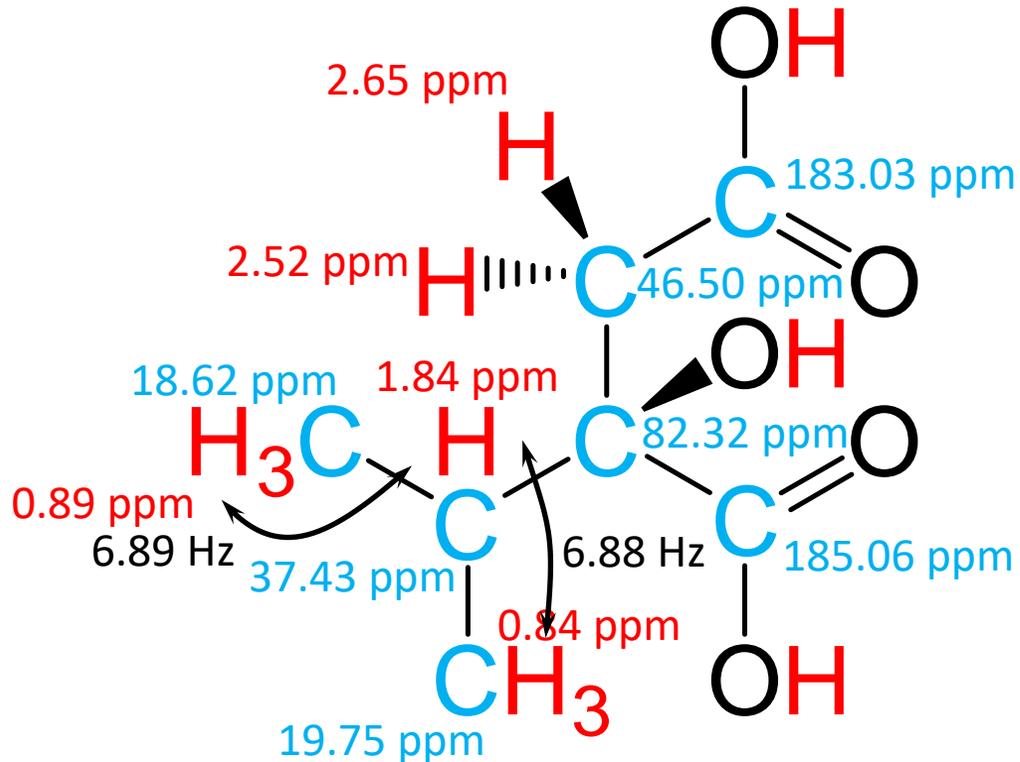
Wegen des Stereozentrums beim Kohlenstoff mit der chemischen Verschiebung von **82.32 ppm** sind die beiden Protonen der Methylengruppe diastereotop. Zwischen beiden Protonen mit den chemischen Verschiebungen von **2.52 ppm** und **2.65 ppm** ist eine geminale Kopplungskonstante von 16.06 Hz messbar.

Alle übrigen Protonen sind weiter als drei Bindungen entfernt, die Kopplungskonstante ist kleiner, als mit der üblichen spektroskopischen Auflösung messbar.

Die oft zu lesende Aussage: „Es gibt keine Kopplung über mehr als drei Bindungen“ ist nicht ganz korrekt. Die Kopplungskonstante ist lediglich zu klein, um messbar zu sein.

Multipllett

Methylgruppen



Wegen des Stereozentrums sind auch die beiden Methylgruppen mit den Signalen bei **0.84 ppm** und **0.89 ppm** diastereotop.

Die Protonen jeder der beiden Methylgruppen sind über drei Bindungen dem Methinproton benachbart. Wir erwarten ein Dublett. Die beiden Kopplungskonstanten sollten verschieden sein.

Anmerkung: Der hier gemessene Unterschied von 0.01 Hz liegt innerhalb der Fehlergrenze und stellt keinen Beweis der soeben geäußerten Behauptung dar.

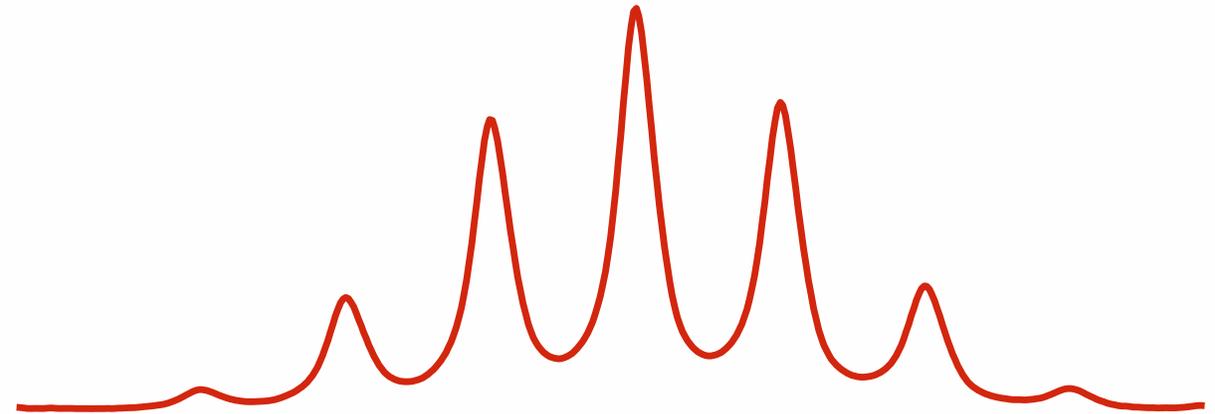
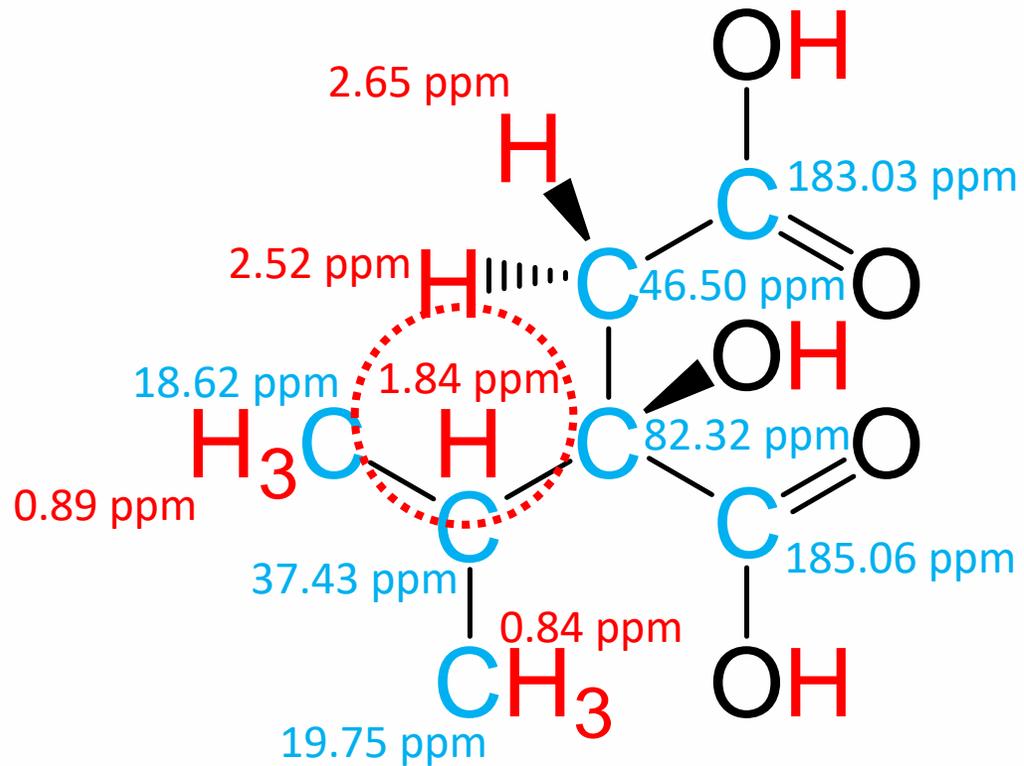
Aber, was für ein Multipllett zeigt dann eigentlich das Methinproton?

Nein! Es ist kein Septett.

Multipllett

Methingruppe

Beginnen wir mit dem Methinproton ganz ohne Nachbarn.



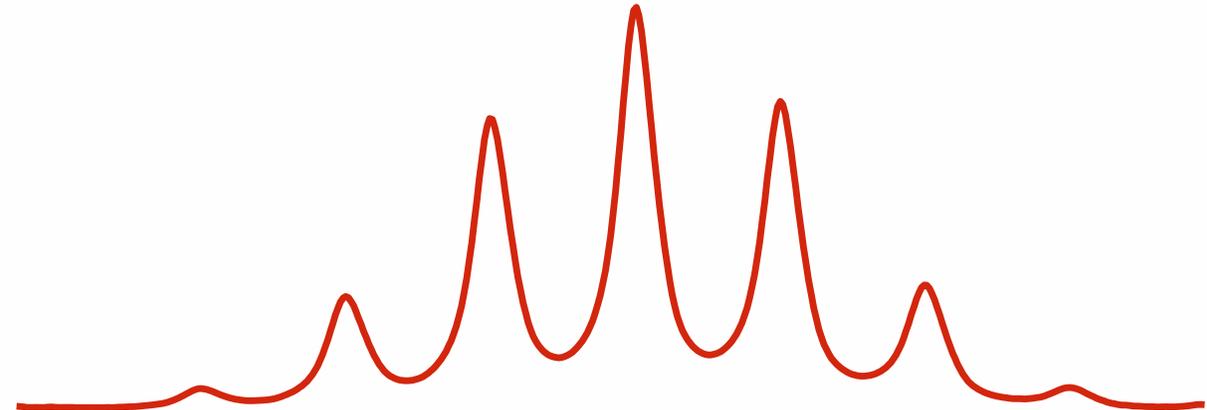
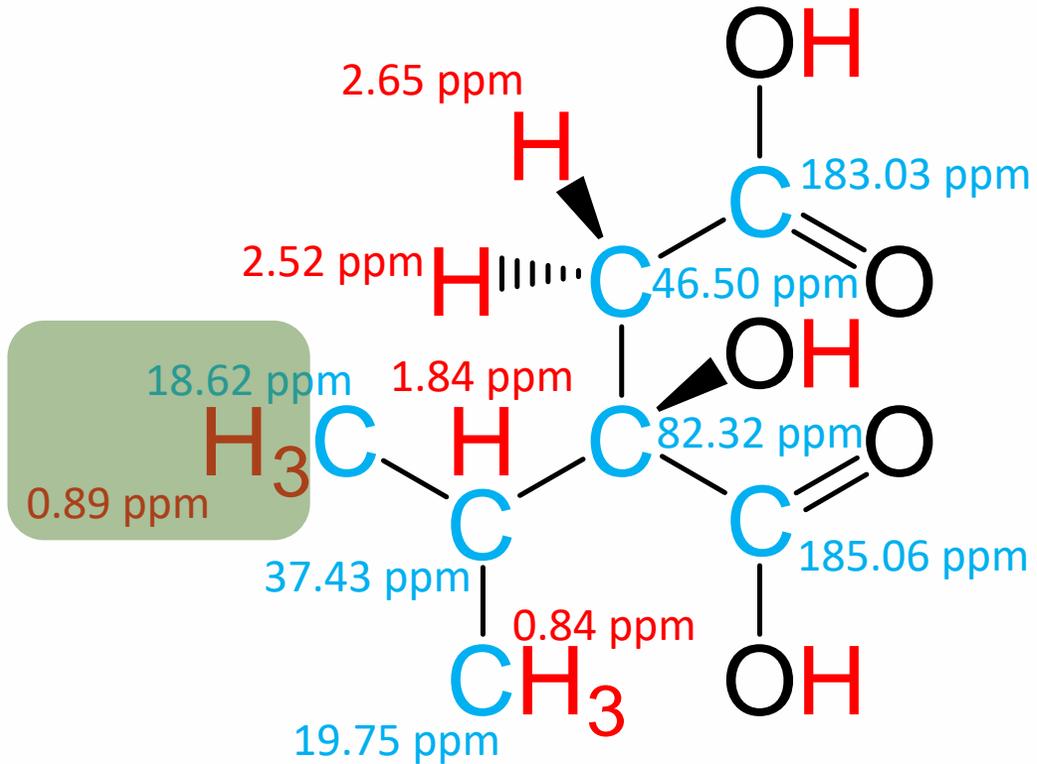
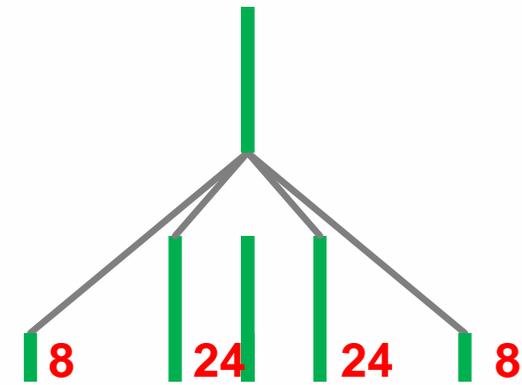
Multipllett

Methingruppe

Durch Kopplung mit den drei Protonen der Methylgruppe bei 0.89 ppm wird daraus ein Quartett im Intensitätsverhältnis der Einzellinien von

1 : 3 : 3 : 1

(hier mit einem Proportionalitätsfaktor von 8)

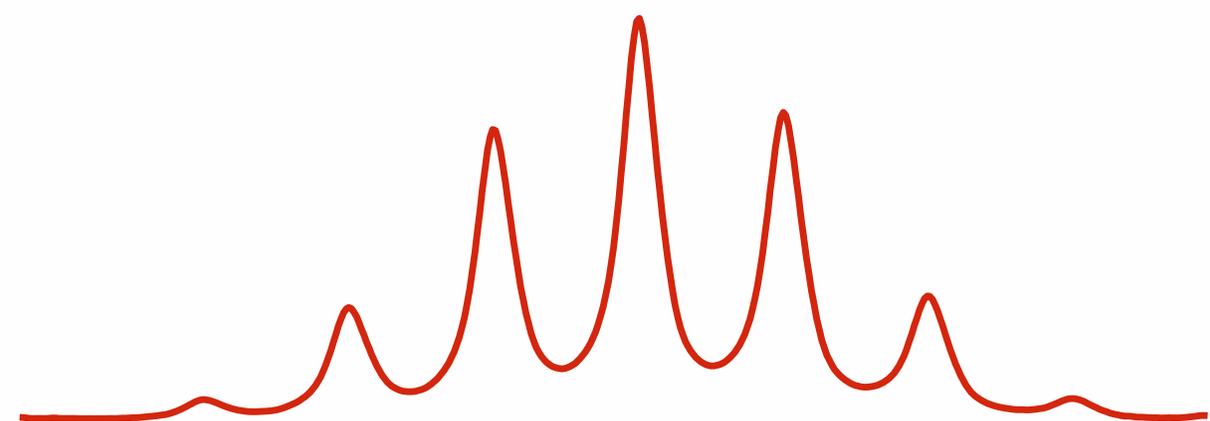
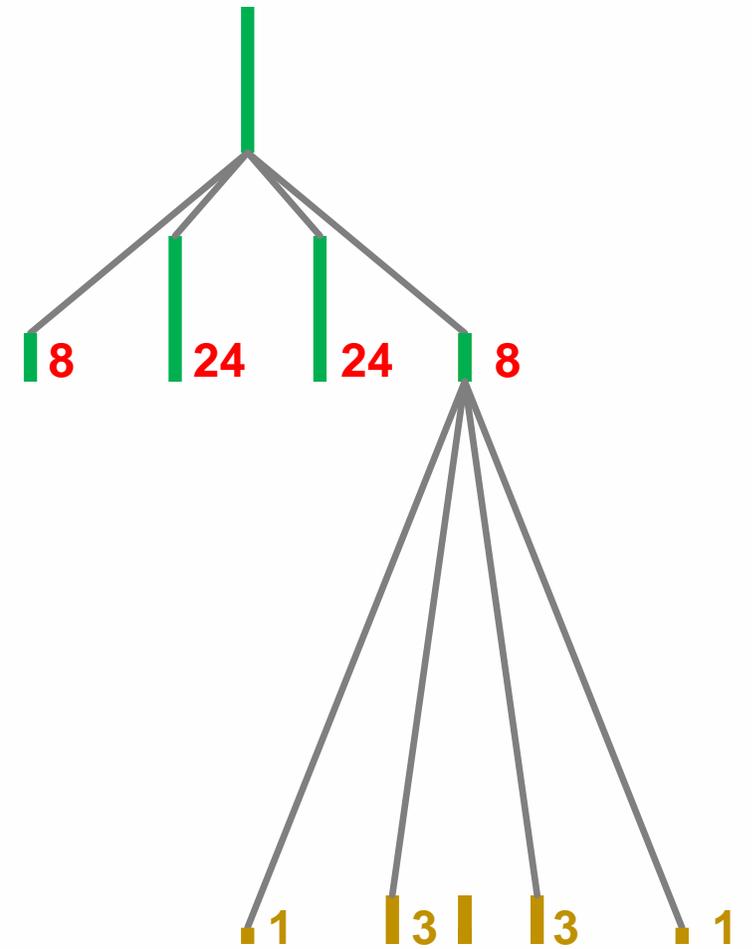
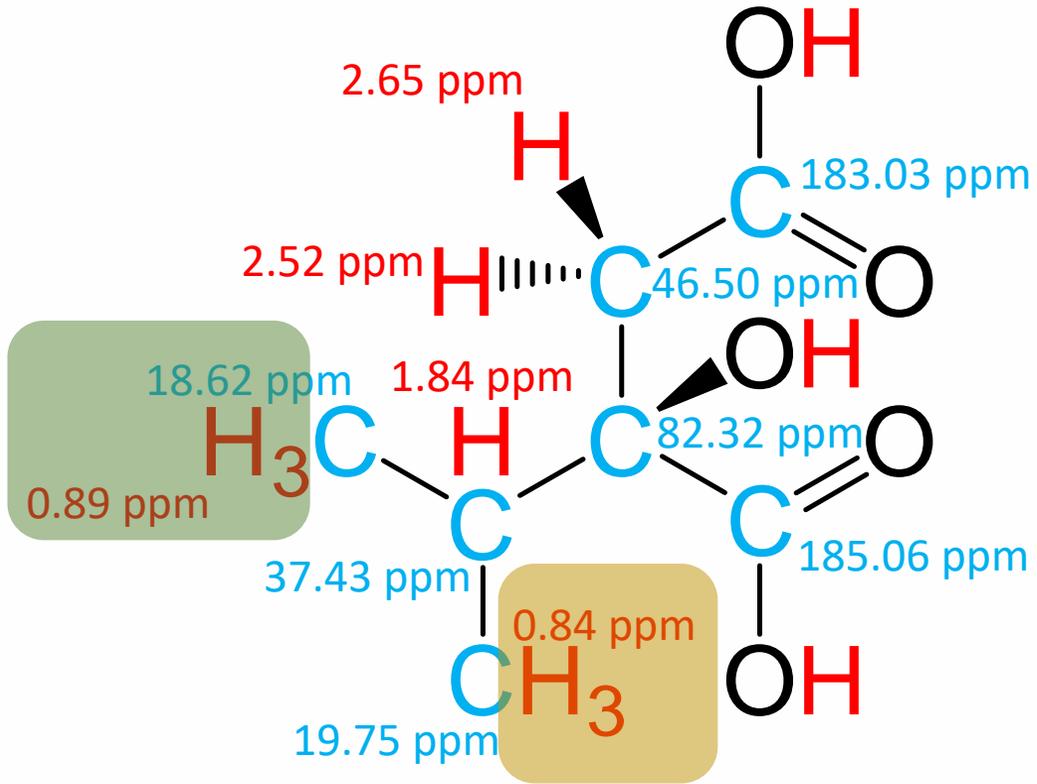


Multipllett

Methingruppe

Durch die drei Protonen der Methylgruppe bei 0.84 ppm entsteht jetzt aus jeder der vier Linien ein Quartett.

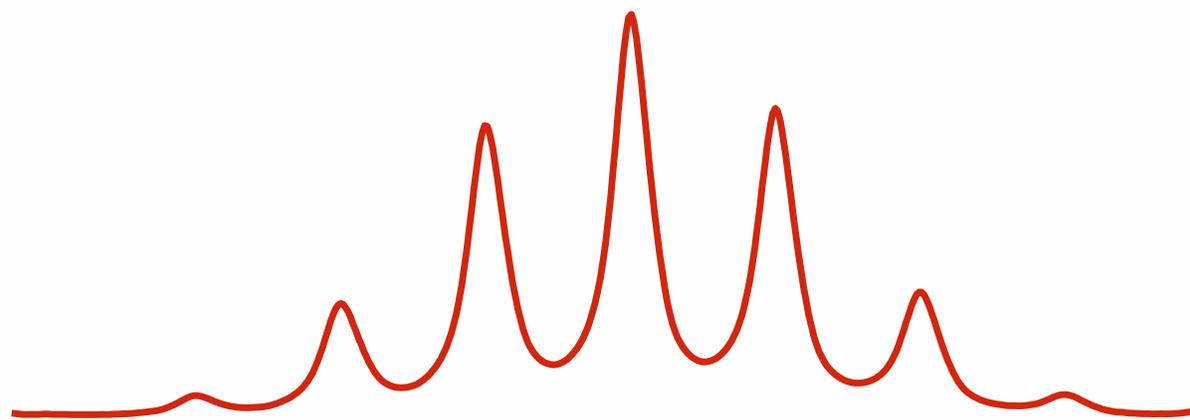
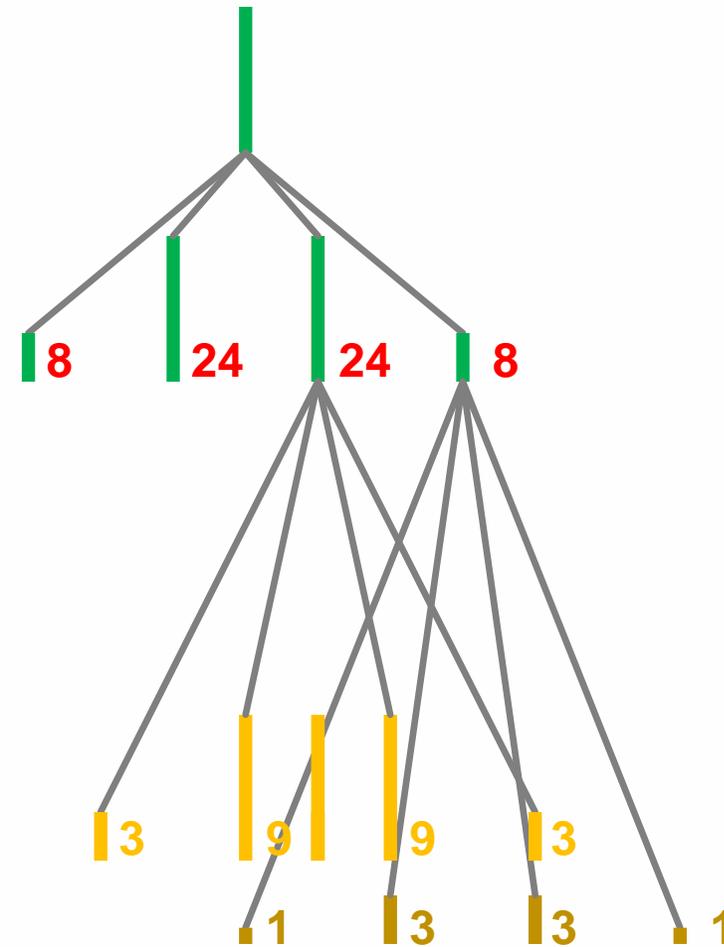
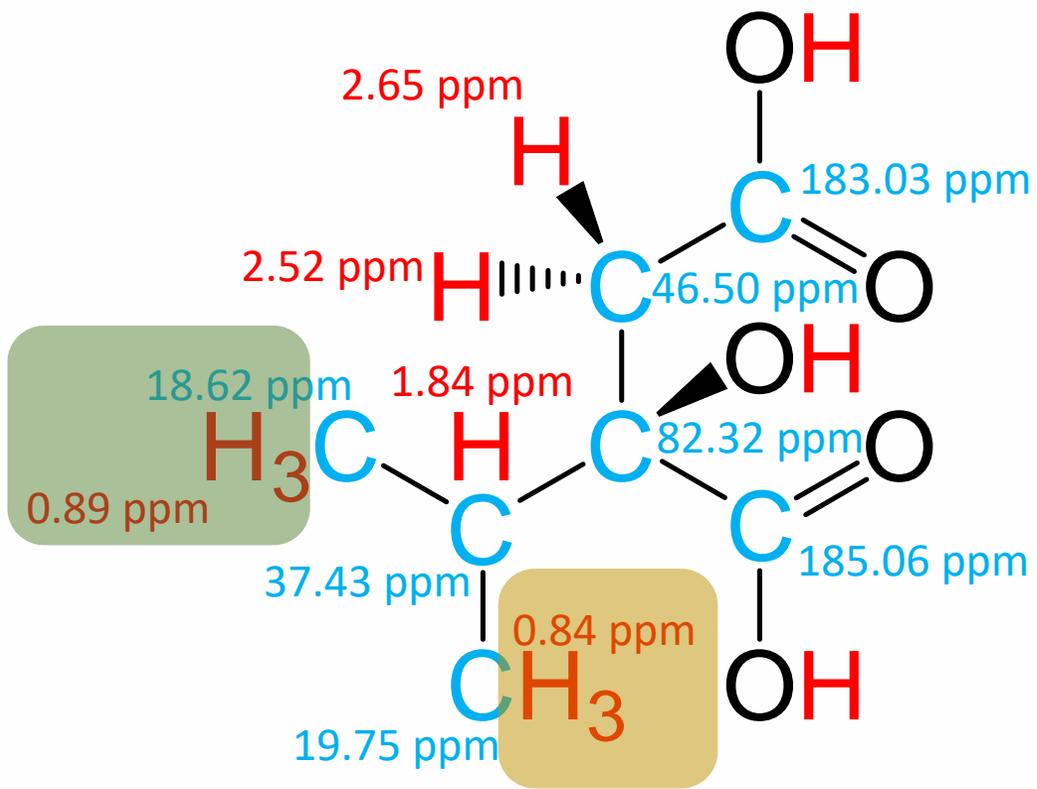
Betrachten wir die Aufspaltung getrennt für jede der vier Linien.



Multipllett

Methingruppe

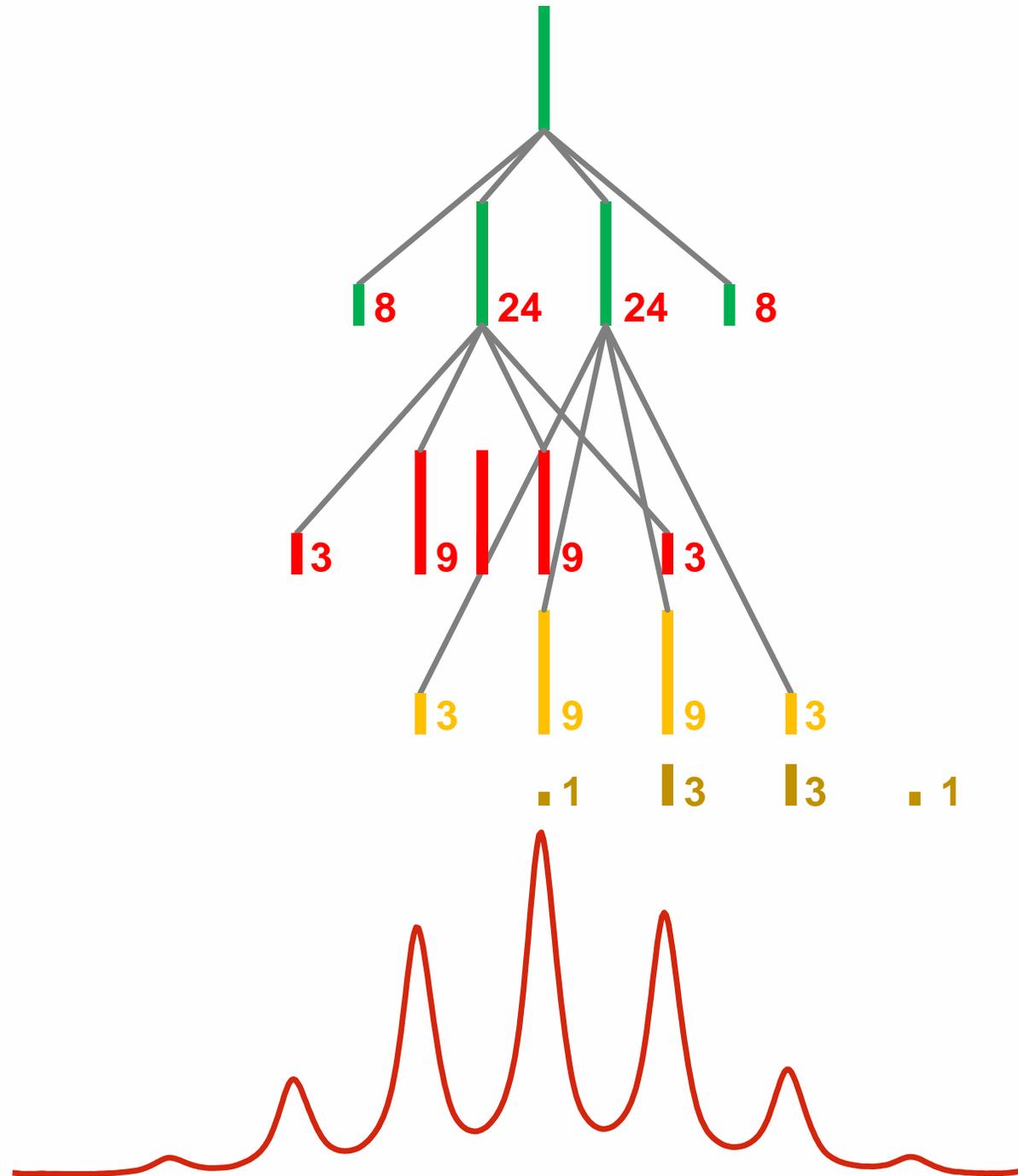
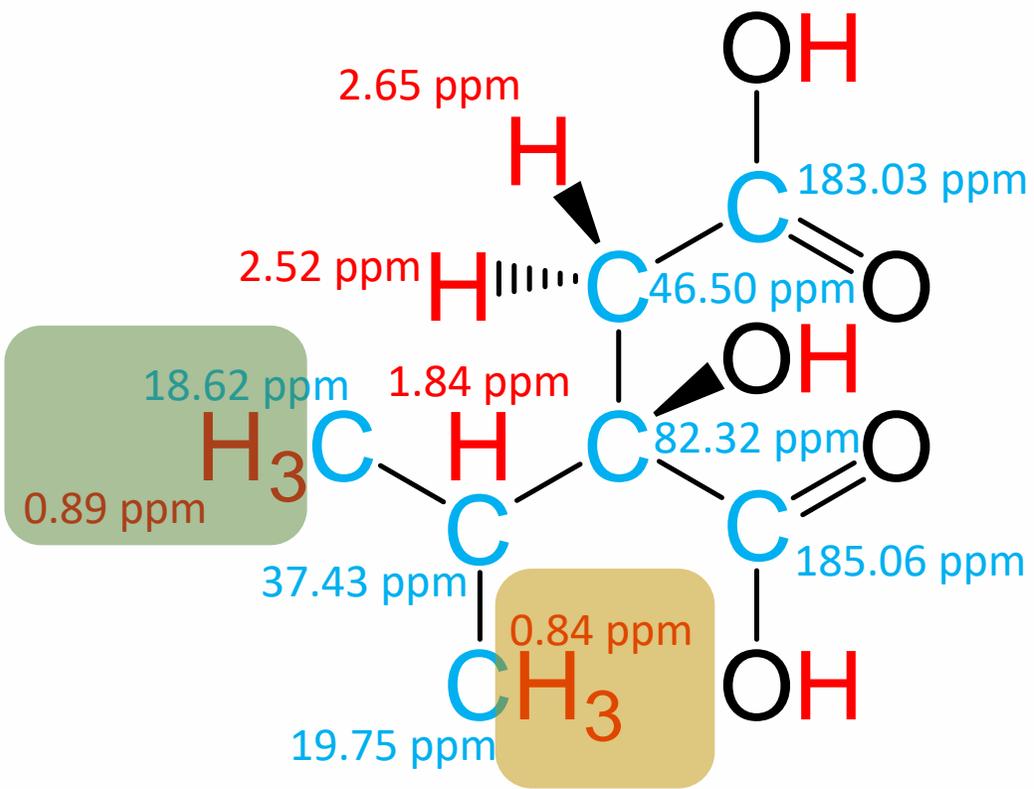
Die vier neuen Multipletts werden im Interesse der Übersichtlichkeit vertikal gestaffelt dargestellt.



Multipllett

Methingruppe

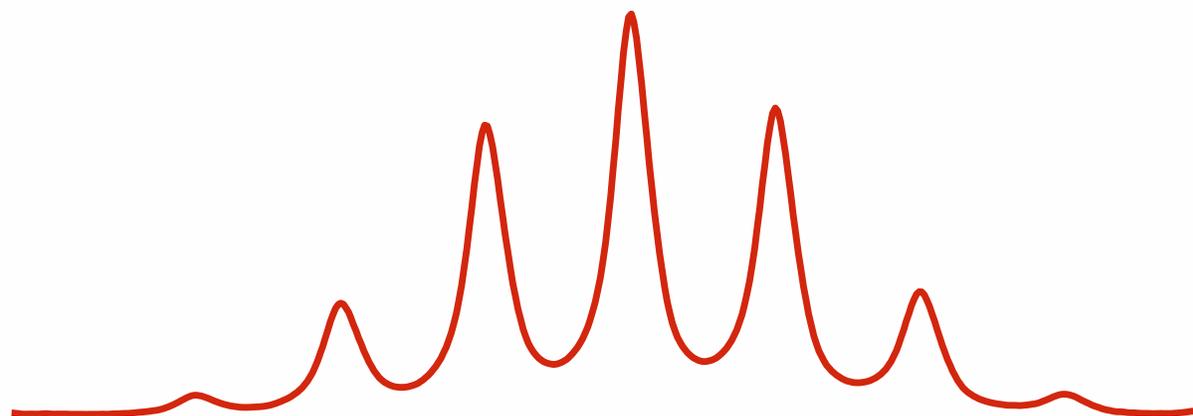
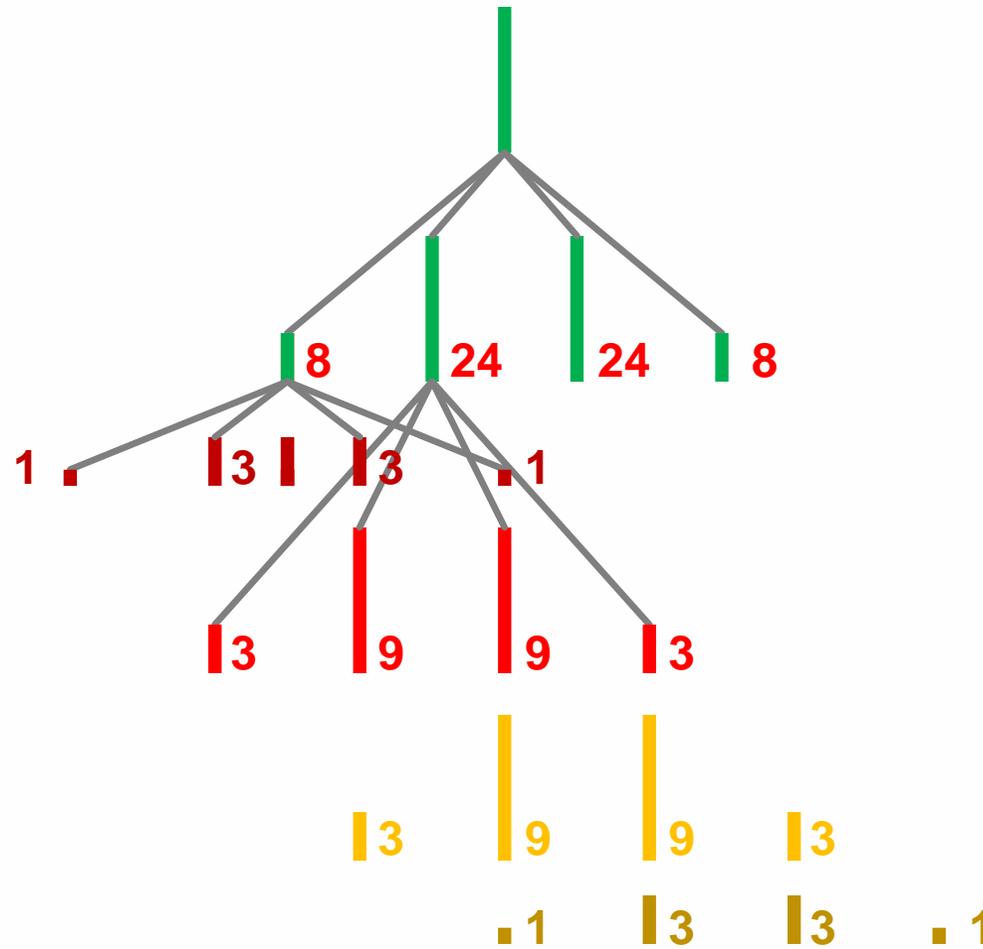
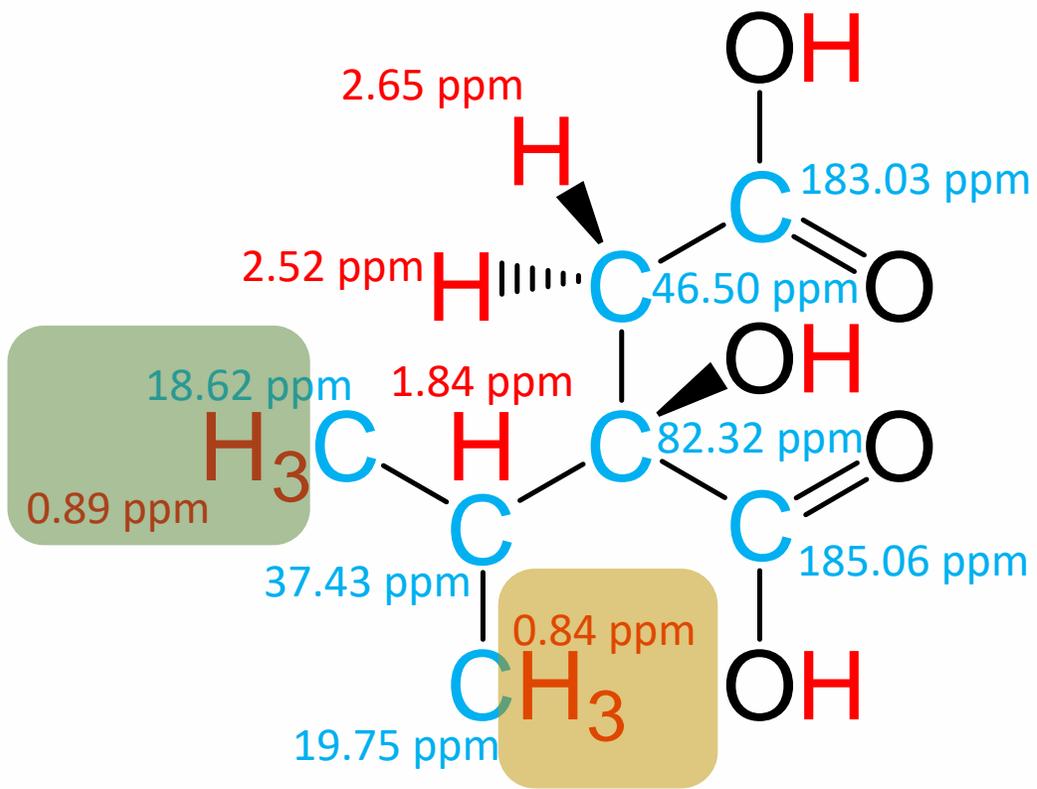
Die nächste Linie ...



Multipllett

Methingruppe

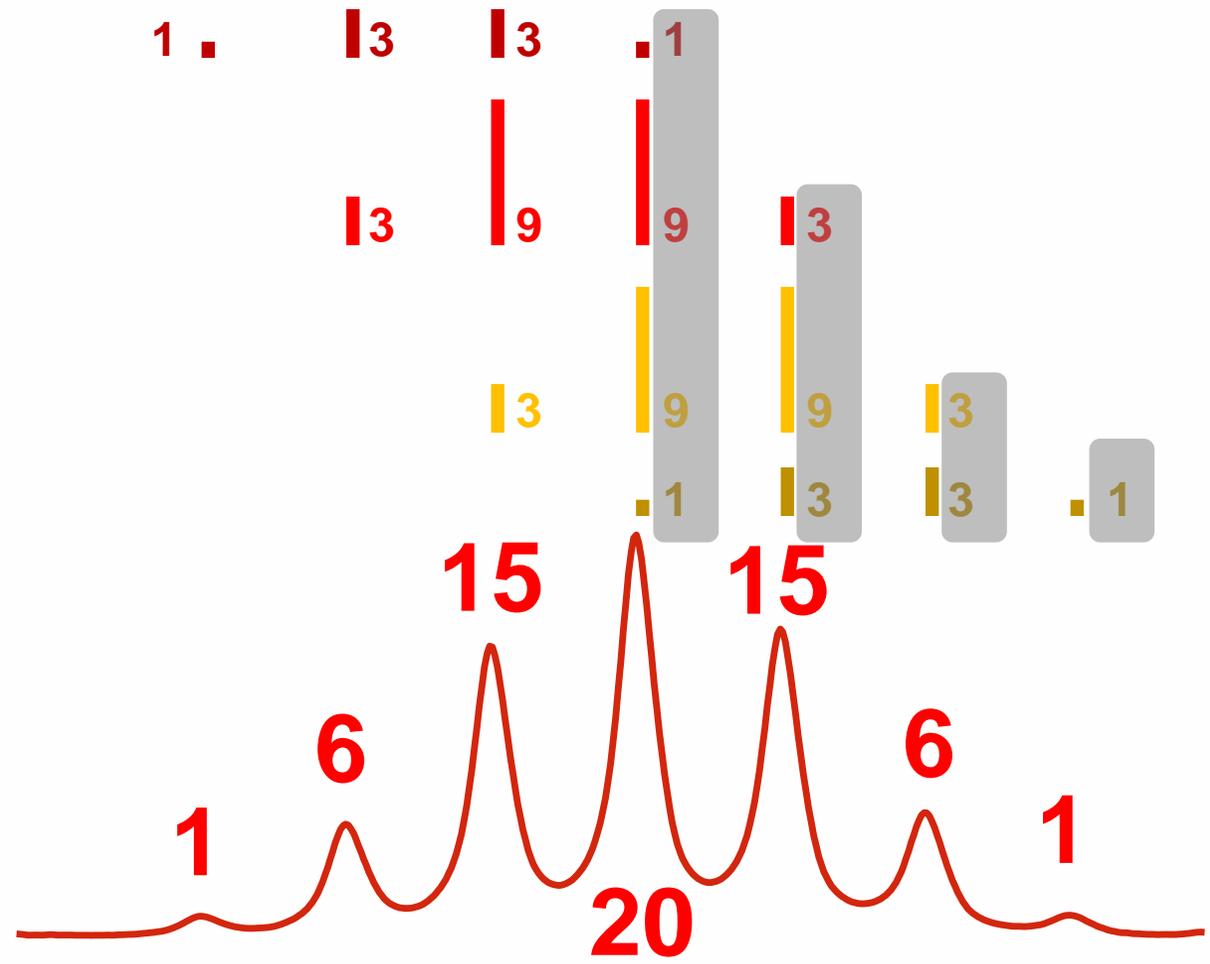
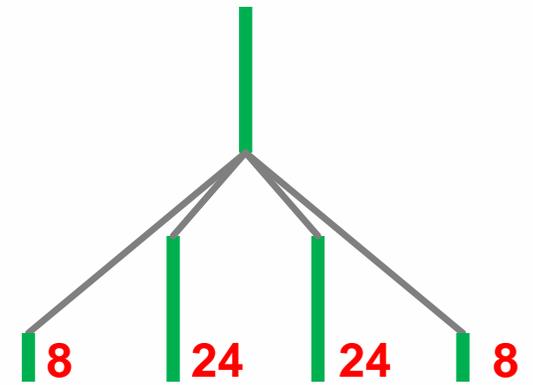
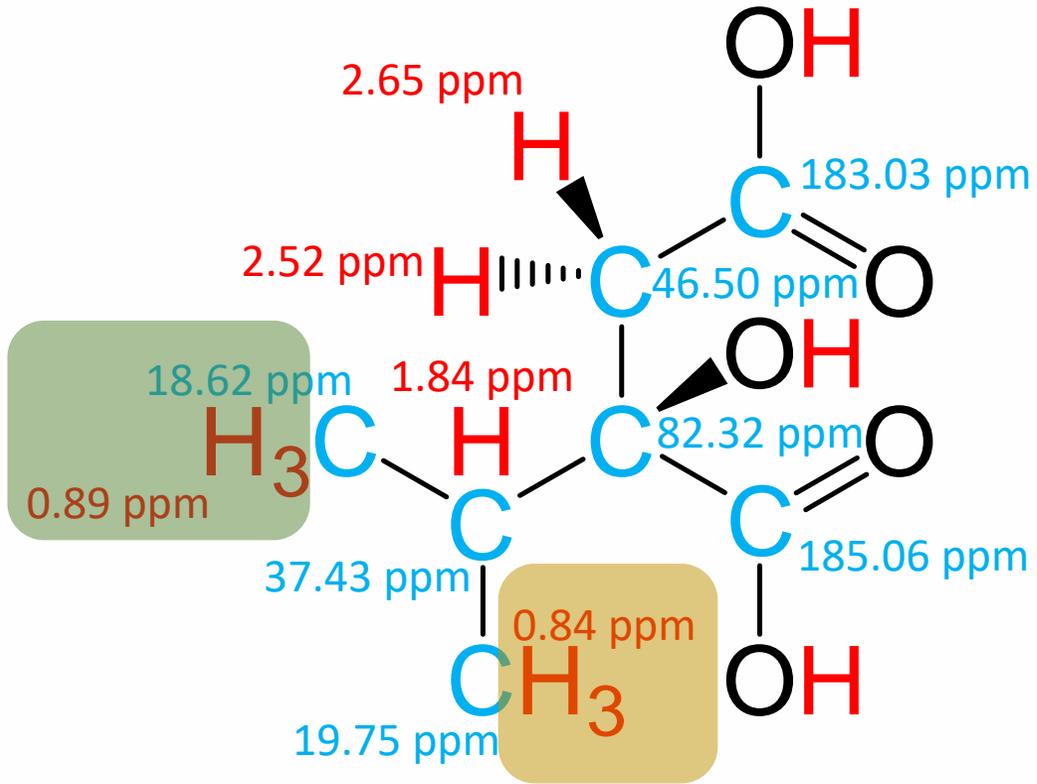
Eine fehlt noch ...



Multipllett

Methingruppe

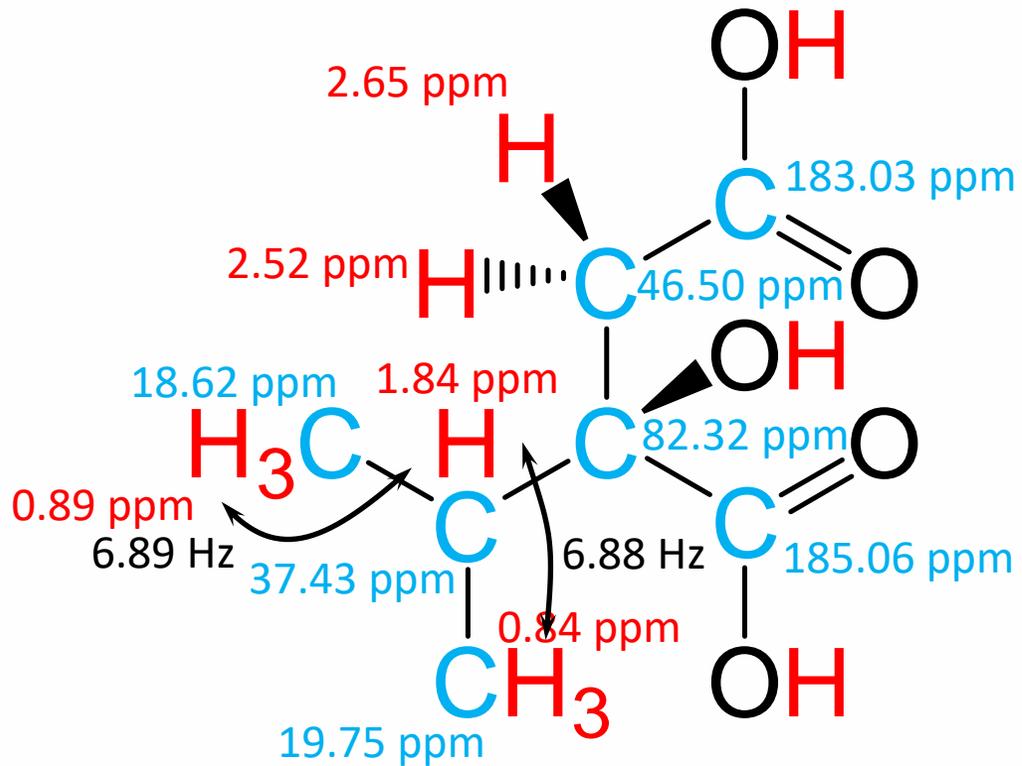
Jetzt müssen wir nur alles addieren.



Multiplett

Methingruppe

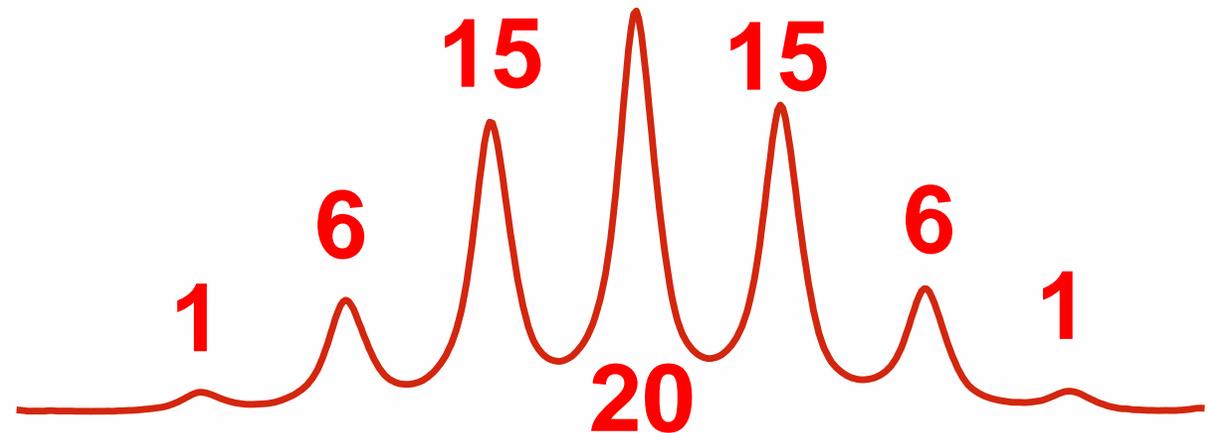
Aber das ist doch ein Septett?!



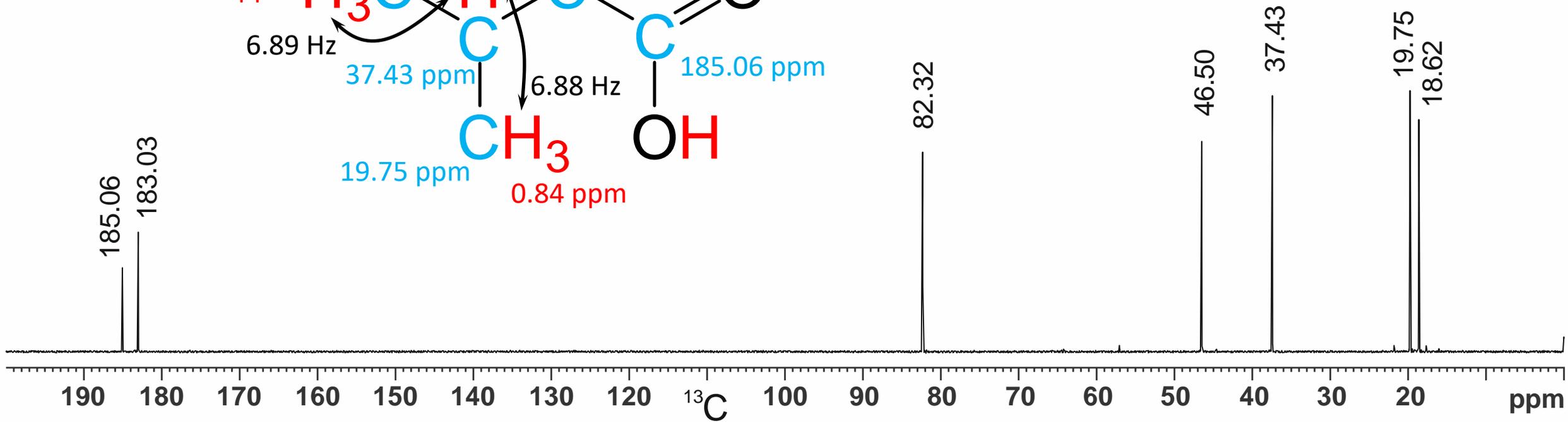
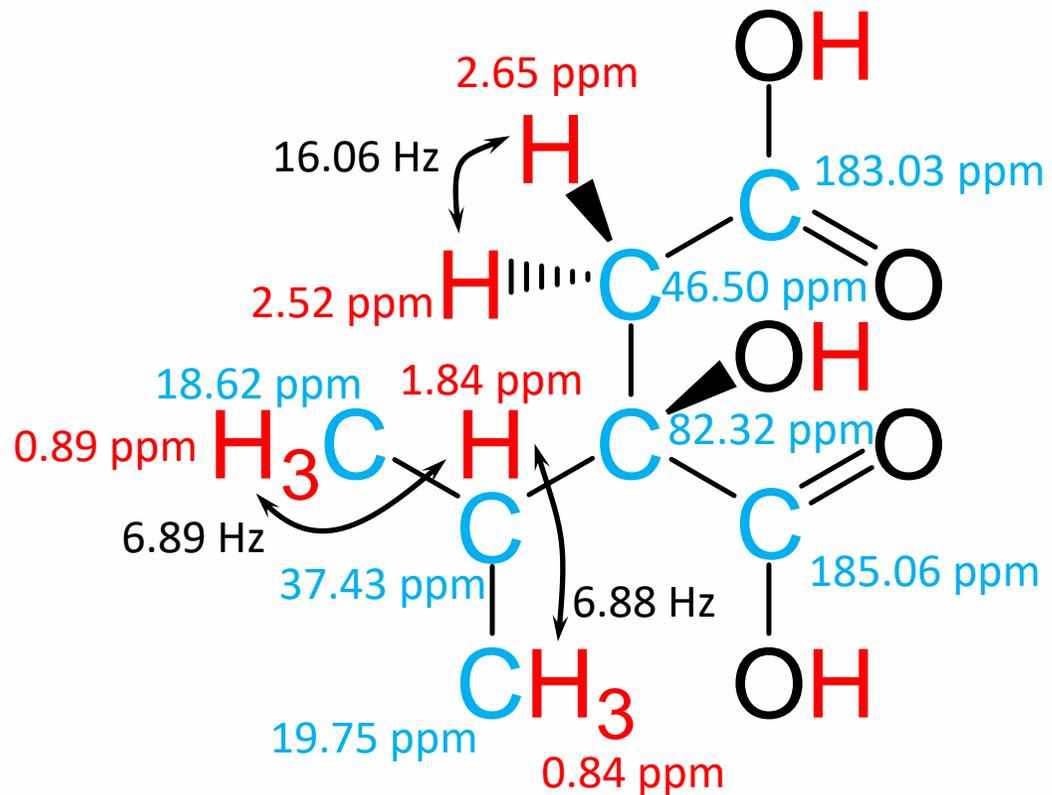
Nein!

Wegen der fast gleich großen vicinalen Kopplungskonstanten zwischen dem Methinproton und den Protonen der beiden Methylgruppen sieht das Quartett von Quartetts wie ein Septett aus.

Die gebräuchliche Namensgebung in solchen Fällen wäre „Pseudoseptett“.



Zusammenfassung



Beiträge

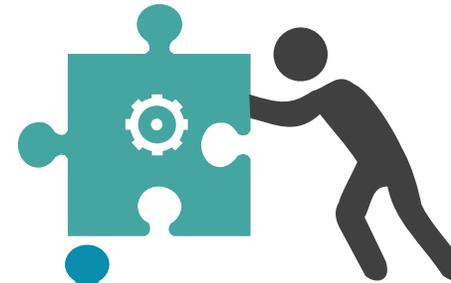
Spektrometerzeit

University of Wisconsin-Madison
(BioMagResBank)



Messungen

Francisca Jofre,
Mark E. Anderson,
John L. Markley



Diskussionen



Alan Kenwright

Zusammenstellung



Rainer Haeßner

[Weitere Beispiele ...](#)