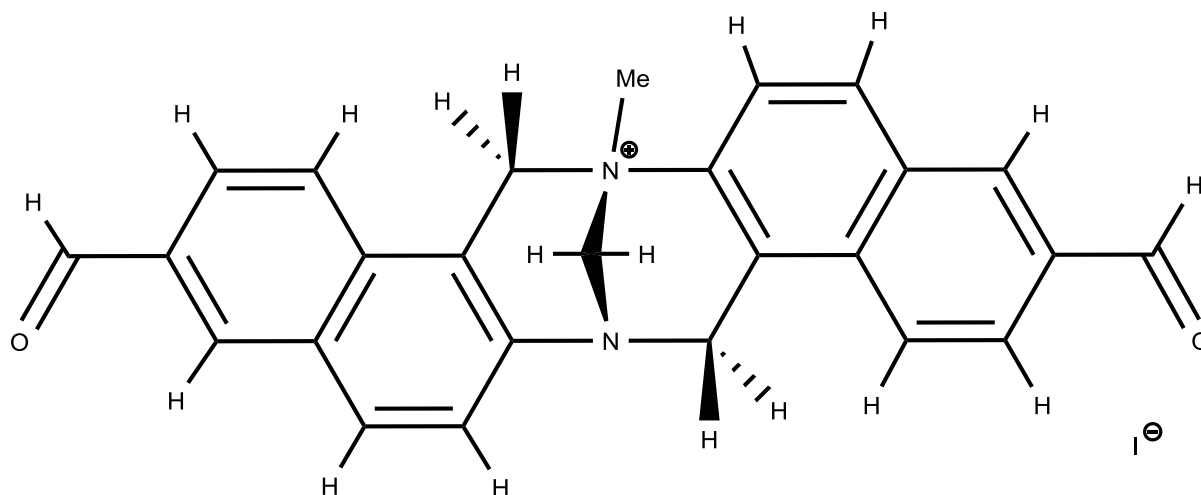
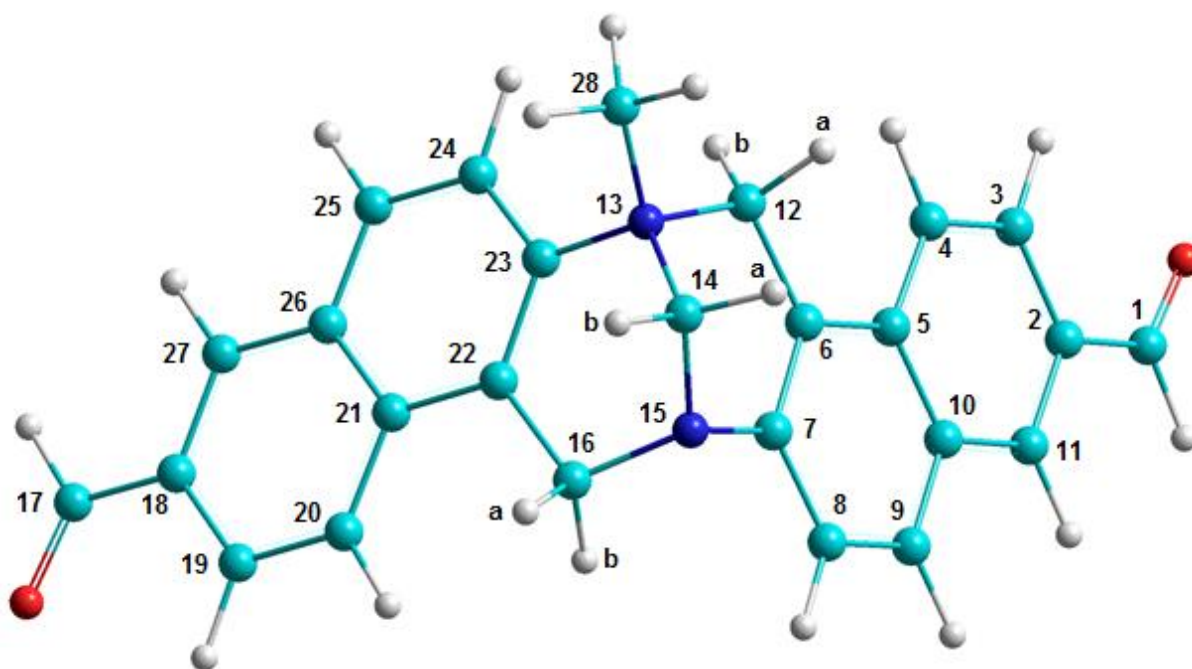


Jeden z možných postupů pro řešení příkladu MHB-15-III



1. Prostudováním struktury molekuly je zřejmé, že se jedná o nesymetrickou molekulu s dvěma chirálními centry na dusíkových atomech, které jsou v důsledku umístění ve větvení bicyklu stabilní, tj. na dusíkových atomech nedochází k inverzi konfigurace jako u alifatických aminů. ¹H NMR spektrum bude obsahovat 19 signálů, ¹³C NMR spektrum 26 signálů a ¹⁵N NMR spektrum 2 signály.
2. Ze struktury je zřejmé jednoznačné přiřazení signálu methylu. Jediný singlet o intenzitě 3H je u 3,89 ppm (S1) s korelací (HSQC S16) k uhlíku 51,93 ppm a k dusíku (HMBC S14) 45,88 ppm. Čímž je přiřazen i zbývající signál dusíku 43,98 ppm.
3. Dusík 45,88 ppm má korelaci (HMBC S14) též k protonu 8,29 ppm, jehož pozice je podpořena i z NOE spektrum methylu (S9-15), která dokazuje prostorovou blízkost vodíku signálu. Signál 8,29 ppm má korelaci (HSQC S15) k uhlíku 120,08 ppm.
4. Methyl má korelaci (HMBC S17) k uhlíku 65,16 a 75,83 ppm, což jsou uhlíky nesoucí dva protony (viz APT S13 a HSQC S11), a k uhlíku 140,59 ppm, což je aromatický uhlík bez vodíků.
5. Vodík 8,29 ppm má COSY (S3, S6, S12) k vodíku 8,34 ppm, který má HSQC (S15) k uhlíku 132,04 ppm.
6. Dusík 43,98 ppm má HMBC (S14) k 5,21 ppm (nelze jednoznačně přiřadit viz bod 8) a k aromatickému protonu 7,71 ppm, který má HSQC (S15) k uhlíku 125,26 ppm.
7. Vodík 7,71 ppm má COSY (S3, S6, S12) k vodíku 8,14 ppm, který má HSQC (S15) k uhlíku 131,72 ppm.
8. Signály vodíků v oblasti 5,1 až 5,8 ppm jsou dobře odděleny v HSQC (S16), kdy je zřejmé, že signály 5,73 a 5,63 ppm mají HSQC s uhlíkem 65,16 ppm, vodíky 5,66 a 5,21 ppm mají HSQC s uhlíkem 75,83 ppm, a velmi střechující vodíkové signály 5,28 a 5,24 ppm mají HSQC s uhlíkem 54,43 ppm.
9. Uhlík 54,43 je jediným CH₂ uhlíkem nemajícím HMBC (S17) methylovými vodíky, čím ho lze přiřadit včetně vodíků, které jsou na něj vázány (zatím bez určení konfigurace).
10. Vodíky 5,28 a 5,24 ppm mají HMBC (S17, S18) k již přiřazenému uhlíku 140,59 ppm a k uhlíku 126,03, který nemá další HMBC k jiným CH₂ protonům, a k 143,76 ppm, který má další HMBC k jiným CH₂ protonům.
11. Uhlík 126,03 ppm má dále HMBC k již přiřazenému vodíku 8,34 ppm a k aromatickému vodíku 8,16 ppm, který má HSQC k uhlíku 125,70 ppm.
12. Vodík 8,16 ppm má COSY (S3, S6, S12) k 8,02 ppm (HSQC k uhlíku 125,44 ppm), a ten COSY (S6) a silné LR-COSY (S7) k vodíku 8,59 ppm (HSQC k uhlíku 134,17 ppm).
13. V analogii k podobnosti strukturních fragmentů lze zkrátit přiřazením signálů (COSY a LR-COSY) 8,52, 7,97 a 7,86 ppm a jejich uhlíků 134,73, 125,01 a 123,19 ppm (HSQC) druhému naftalenovému fragmentu.
14. NOE signálu 8,59 ppm dokládá blízkost aldehydického signálu 10,12 ppm (HSQC S15 k uhlíku 193,33 ppm). NOE signálu 8,52 ppm dokládá blízkost aldehydického signálu 10,07 ppm (HSQC S15 k uhlíku 193,17 ppm).
15. Signál 10,12 ppm (10,07 ppm) má silný dubletový HMBC signál (S17, S18) k uhlíku 135,70 ppm (134,14 ppm). Další korelace potvrzují přiřazení.

16. HMBC signálů 8,34, 8,59 a 8,02 ppm identifikují uhlík 132,59 ppm, analogicky signály 8,52, 8,14 a 7,97 ppm uhlík 132,92 ppm.
17. HMBC signálů 7,71 a 7,86 ppm identifikují uhlík 130,57 ppm (S18) a uhlík 117,38 ppm (S17), který má další HMBC s protony 5,73 a 5,63 ppm, čím jsou určeny i uhlíkem (bod 7). Tím je též určeny zbývající CH₂ skupina: vodíky 5,66 a 5,21 ppm a uhlík 75,83 ppm (bod 7).
18. HMBC signálů 8,29 a 8,16 ppm identifikují uhlík 132,70 ppm a již přiřazený uhlík 126,03 ppm (S17).
19. Žádné jednoznačné NOE bohužel není pozorováno. Jednoznačné rozdíly lze pozorovat v HMBC spektru (S17). Uhlík 54,43 ppm má korelaci pouze s jedním protonem uhlíku 75,83 ppm, a sice s 5,21 ppm. Z molekulárního modelu sloučeniny je zřejmé, že pouze protilehlý proton má úhel blízký 180° zatímco druhý 90°. Tím je lze přiřadit.
20. V LR-COSY spektru je pozorovatelná interakce protonu 5,66 s 5,73 ppm. Z modelu je zřejmé, že se jedná o interakci protonu 5,66 ppm s exo protonem (all-trans, W-interakce).
21. Uhlík 75,83 ppm má HMBC pouze s protony 5,24 a 5,73 ppm, čímž je přiřazení dokončeno.



Obvyklý zápis NMR spekter v publikacích

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): 10.12 (1H, s, H17), 10.07 (1H, s, H1), 8.59 (1H, d, 1.6, H27), 8.52 (1H, d, 1.6, H11), 8.34 (1H, d, 9.3, H25), 8.29 (1H, d, 9.3, H24), 8.16 (1H, d, 9.1, H20), 8.14 (1H, d, 8.9, H9), 8.02 (1H, dd, 8.8, 1.6, H19), 7.97 (1H, dd, 8.8, 1.6, H3), 7.86 (1H, d, 8.8, H4), 7.71 (1H, d, 8.9, H8), 5.73 (1H, br d, 16.3, H12b), 5.66 (1H, br d, 11.0, H14b), 5.63 (1H, d, 13.3, H12a), 5.28 (1H, d, 17.5, H16a), 5.24 (1H, br d, 17.5, H16b), 5.21 (1H, br d, 11.0, H14a), 3.89 (3H, s, H28).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): 193.33 (C17), 193.17 (C1), 143.76 (C7), 140.59 (C23), 135.70 (C18), 134.73 (C11), 134.17 (C27), 134.14 (C2), 132.92 (C5), 132.70 (C26), 132.59 (C21), 132.04 (C25), 131.72 (C9), 130.57 (C10), 126.03 (C22), 125.70 (C20), 125.44 (C19), 125.26 (C8), 125.01 (C3), 123.19 (C4), 120.08 (C24), 117.38 (C6), 75.83 (C14), 65.16 (C12), 54.43 (C16), 51.93 (C28).

¹⁵N NMR (51 MHz, DMSO-*d*₆): 45.9 (N13), 44.0 (N15).