

NMR 装置を用いた有機物質の構造解析の基礎

○西村真弓、近藤一元

工学系技術支援室 分析物質技術系

はじめに

NMR (核磁気共鳴) 装置は、有機化合物の構造に関する情報が多く得られ構造の決定に大きく寄与していることから非常に高い頻度で測定が行われている。そのため担当の技術職員には NMR の性能を常に高い状態に保持することが求められており、日々の管理業務としてパラメータの設定やシム調整などの操作を行いながら装置の性能維持に関わる基礎事項を習得してきた。しかし測定業務についてはまだ経験が十分ではなかった為、今後の測定依頼に柔軟に対応できるよう、また NMR についての知識・理解を更に深めることを目的とし、装置を用いて有機物質の構造解析を行うこととした。

1. 使用する装置とサンプル

解析を行う試料は *l*-menthol (溶媒 CDCl_3 、内部標準として TMS 添加、図 1)、装置は Varian 社 INOVA 700MHz を用い、 ^1H -および ^{13}C -NMR の様々な測定を行った。既知情報として分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ であることが与えられているとする。個々の測定で得られる情報をまとめ、NMR 初心者が有機物質の構造解析を行う際にどのような測定を選択すればよいかという基礎的な流れを習得した。

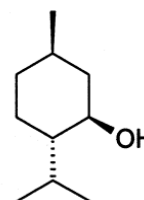


図1. *l*-menthol

2. 測定項目詳細

構造解析のために、以下 6 つの測定を行った。

2.1 ^1H -NMR

分子中のプロトン核の個数、化学的環境、カップリング様式など、分子構造に関する情報が読み取れる。図 2 に得られたスペクトルを示し、表 1 に各ピークについてまとめた。この結果より、20 個のプロトンを持っていると推測され、先に与えられた分子式のプロトンの数と一致することが確認できた。

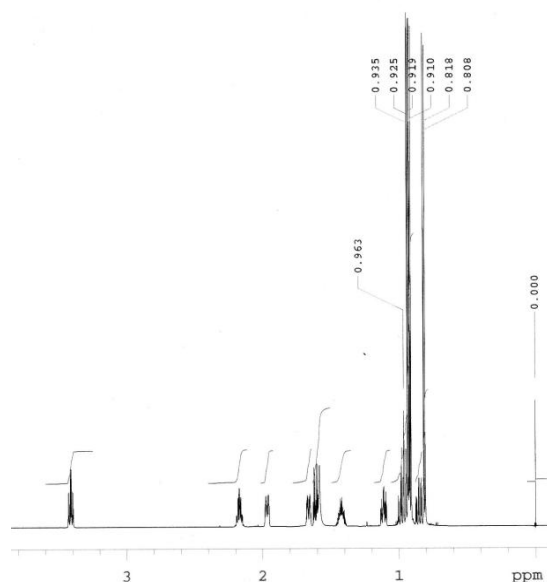


図2. ^1H -NMR スペクトル
(溶媒中の CHCl_3 シグナルは δ 7.27 に確認)

表1. ^1H -NMR スペクトルの分類

Peak at (ppm)	Splitting Pattern	Integral	Coupling Constants (Hz)
3.41	td	1	10.5, 4.7
2.14-2.20	m	1	-
1.95-2.00	m	1	-
1.65-1.70	m	1	-
1.55-1.63	m	2	-
1.38-1.48	m	1	-
1.09-1.15	m	1	-
0.93	d	3	7.0
0.92	d	3	6.3
0.83-1.03	m	3	-
0.81	d	3	7.0

2.2 ^{13}C -NMR

分子中の異なった種類の炭素の数とその核の化学的環境の情報が得られる。この結果より、10個の炭素を持っていると推測され、先に与えられた分子式の炭素の数と一致することが確認できた。

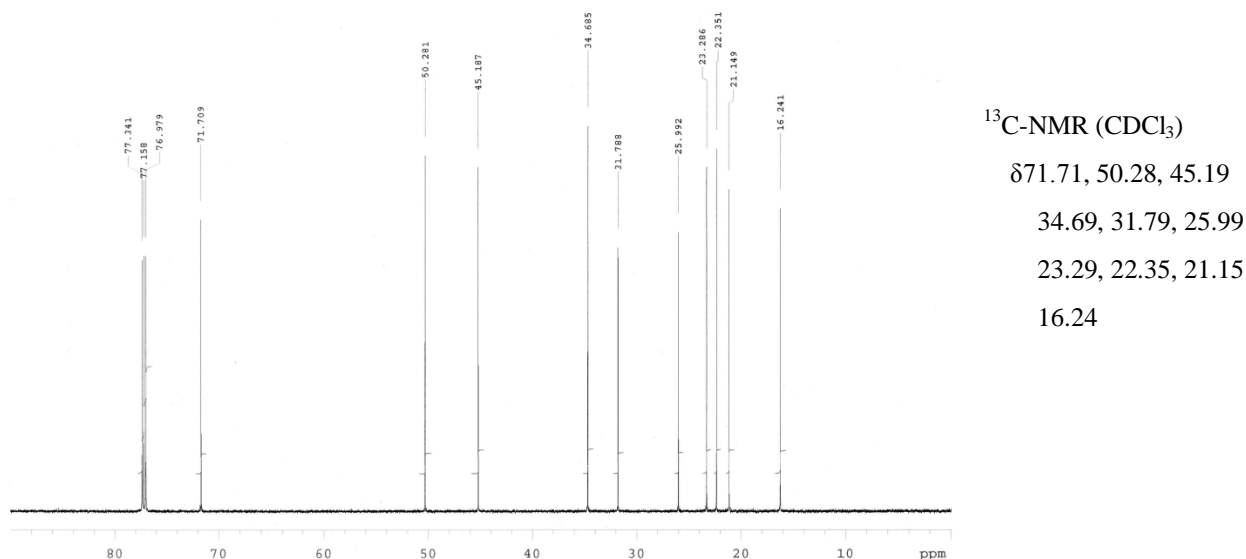


図3. ^{13}C -NMRスペクトル
(溶媒のシグナルは δ 77.16に確認)

2.3 DEPT

^{13}C -NMR で得られたシグナルが、 CH_3 , CH_2 , CH , 四級炭素のいずれからのものであるかが同定できる。結果を図4に示す。これより、化学的環境が異なる CH_3 は3個, CH_2 は3個, CH は4個, 四級炭素は0個含まれることがわかった。 ^{13}C -NMR との結果のまとめを表2に示す。

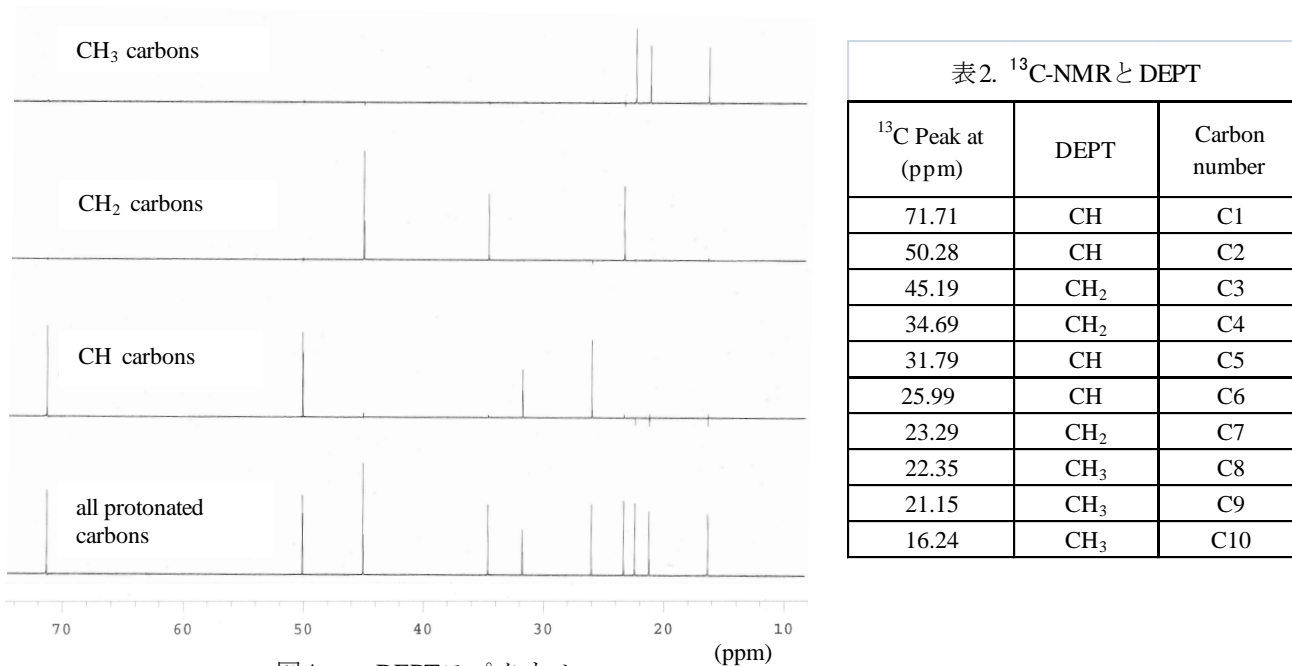


図4. DEPTスペクトル

DEPT 結果から H と C の数を計算すると、 $[\text{CH}_3] \times 3 + [\text{CH}_2] \times 3 + [\text{CH}] \times 4 = [\text{C}_{10}\text{H}_{19}]$ である。ここで、この物質の分子式が $[\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}]$ であることと比較すると、 $[\text{OH}]$ 基が存在することが推測される。

2.4 HETCOR

^1H の化学シフトとそれに結合する ^{13}C の化学シフト上に相関ピークが得られ、 ^1H - ^{13}C の相関が検出される。結果を図5に示す。

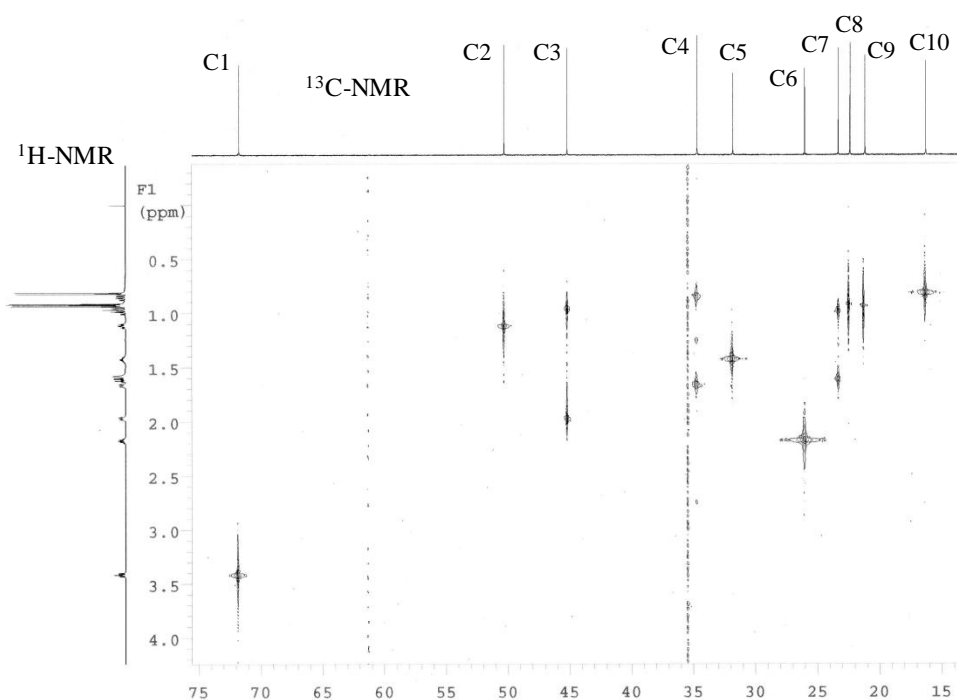


図5. HETCOR スペクトル

ここで、2.3 DEPT 結果よりこの物質には OH 基が存在していることが推察されている。OH 基が置換していると電子求引性の誘起効果を与えることが知られており、より低磁場側でシグナルが観測されるようになる。よって、OH 基は C1 に置換していることが考えられる。

HETCOR による ^1H - ^{13}C 相関をまとめたものを表3に示す。

^1H Peak at (ppm)	Number scheme	^{13}C Peak at (ppm)	DEPT
3.41	1	71.71	CH
1.55-1.63	(OH)		
1.09-1.15	2	50.28	CH
1.95-2.00	3a	45.19	CH ₂
0.83-1.03	3b		
1.65-1.70	4a	34.69	CH ₂
0.83-1.03	4b		
1.38-1.48	5	31.79	CH
2.14-2.20	6	25.99	CH
1.55-1.63	7a	23.29	CH ₂
0.83-1.03	7b		
0.92	8	22.35	CH ₃
0.93	9	21.15	CH ₃
0.81	10	16.24	CH ₃

2.5 ^1H - ^1H COSY

2 または 3 結合だけ離れた ^1H 同士を検出する。結果を図 6 に示す。

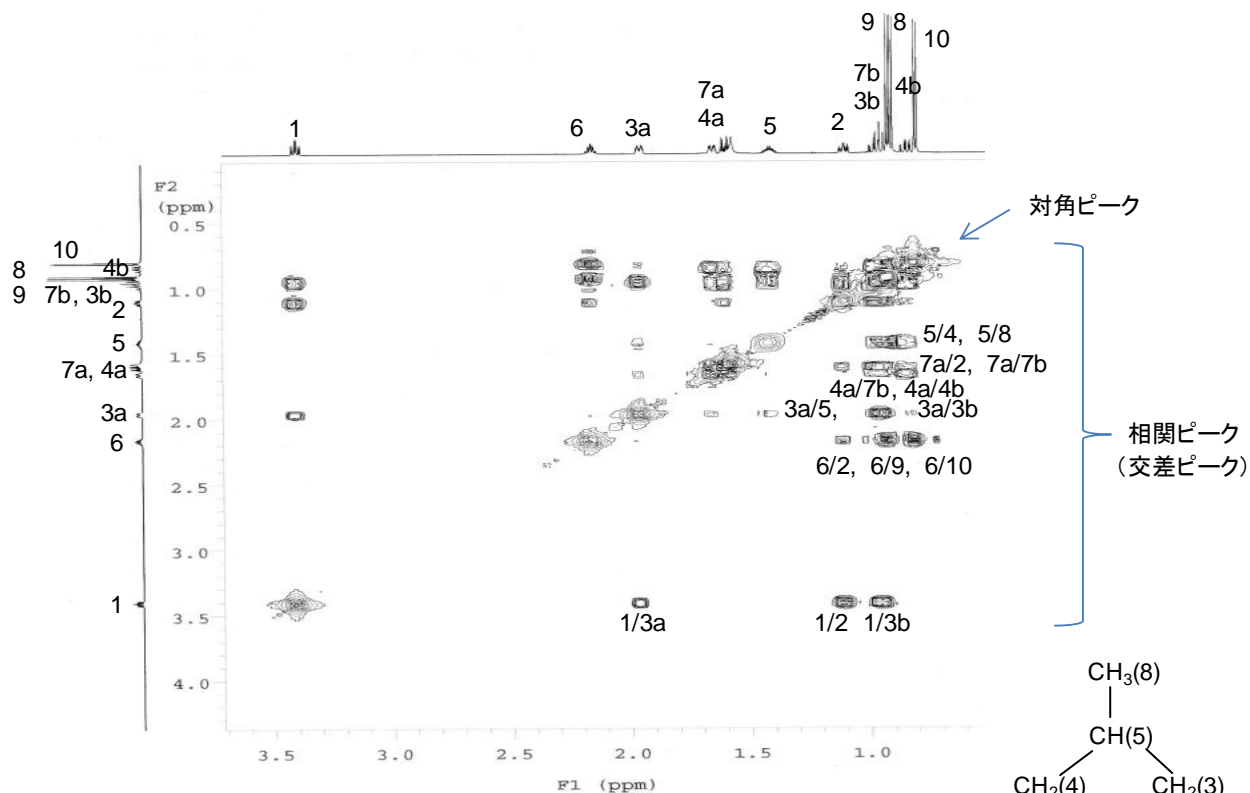


図6. COSYスペクトル

これらの相関を満たす構造は図 7 となり、menthol の骨格と推定できた。

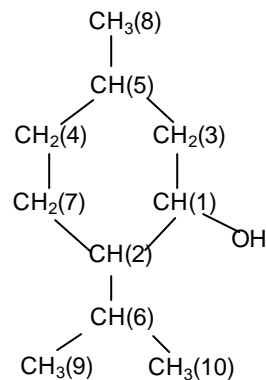


図 7. COSY からの推定構造式

2.6 NOESY

NOE を観測し、プロトン間の空間的な近さを確認する。結果を図 8 に示す。

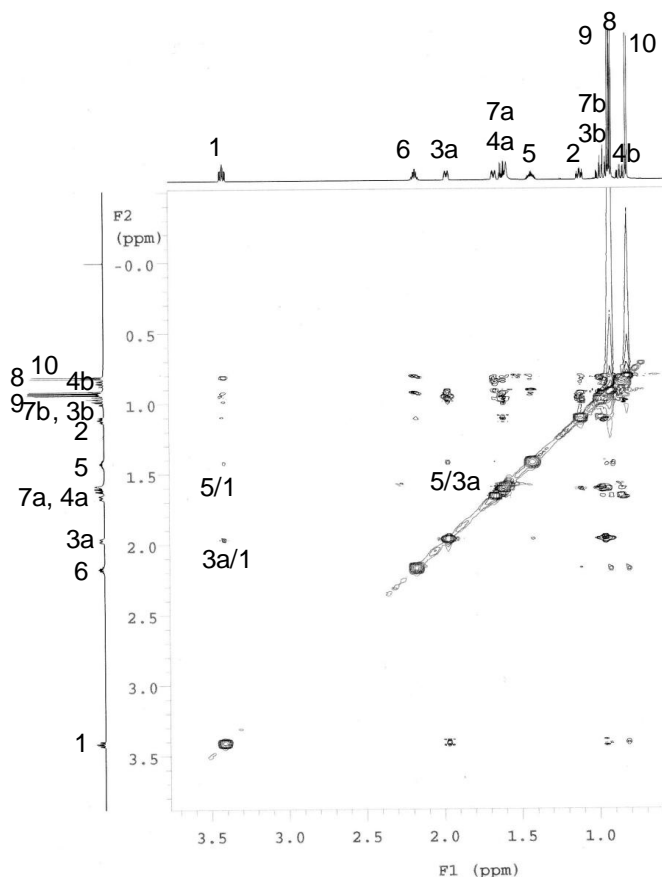


図8. NOESY スペクトル

この結果より、3 位の水素 a に対して 1 位の水素と 5 位の水素が空間的に近いことが判明した。すなわち、1 位の炭素に結合している OH 基と、5 位の炭素に結合している 8 位の CH_3 基が空間的に近いということとなり、図 1 に示したような menthol であることが確認できた。

しかし、今回行った測定では鏡像異性体の旋光度の違いを判別することは難しく、*d* 体 *l* 体を判別することはできなかった。

3. まとめ

構造解析を行った物質は¹H-NMRによって20個の水素を有し、¹³C-NMRによって10個の炭素を有することがわかった。また、DEPT測定によってCH₃基が3個、CH₂基が3個、CH基が4個含まれることがわかり、先に与えられた分子式からOH基を有することが考えられた。HETCOR測定によって¹H-¹³C相関が、COSY測定によってプロトン同士の相関が得られ、またNOESYによってプロトン間の空間的な近さを確認できたことで分子の位置関係が推察され、C₁₀H₂₀Oのmentholと同定できた。

おわりに

有機物質の構造解析を目的としたときに測定すべき基礎的な項目を実施した。しかし、より複雑な物質が対象となった場合はCOSYだけではプロトン共鳴の明確な解析ができなくなることもあり、補完情報として同じJ結合ネットワーク上のプロトンスピン系を決定するTOCSY法やロングレンジの¹H-¹³C相関が観測されるgHMBC法を用いることも一般的である。これらの実験も含め今後も更なる技術の習得を目指していきたい。

参考文献

- 1) 富士江里,宗宮創 これならわかる二次元NMR 化学同人 (2007) pp.14-21.
- 2) Varian ユーザーズミーティング資料 (2008) pp.3-29.