

分析事例の紹介
NOESY による空間的に近接した ^1H - ^1H 相関の観測
キーワード

- ✓ 核磁気共鳴、NMR
- ✓ NOESY
- ✓ 二次元スペクトル

装置 JMM-ECX400, JEOL

はじめに

核磁気共鳴装置を用いて、空間的に近い位置にある ^1H - ^1H 間の相関を観測した事例を紹介する。NOESY (Nuclear Overhauser effect and Exchange Spectroscopy) は、結合数とは無関係に空間的に近接している ($\sim 5 \text{ \AA}$) 核間の共鳴を観測する手法であり、分子の立体配置を決定する上で有用な情報を与える。さらに、隣り合った炭素に結合した ^1H 同士の相関がわかる ^1H - ^1H COSY スペクトルと組み合わせることにより、分子構造のより詳細な解析を行える。

実験

測定用試料として、2,3-ジクロロ-5,8-ジデシロキシアントラキノン (AQCI2OC10) の CDCl_3 溶液を調製した。図 1 に MM2 (Molecular Mechanics program 2; 分子力学法) により最適化した AQCI2OC10 の構造を示す。 H^a と H^b はお互いに隣接炭素上にはないが、空間的に近い場所に位置しているものと考えられる。測定モードとして、上記で述べた空間的に近い位置に存在する ^1H 同士のシグナルを観測できる NOESY を用いて ^1H -NMR の測定を行った。同時に、 ^1H - ^1H COSY スペクトルを測定し、比較した。

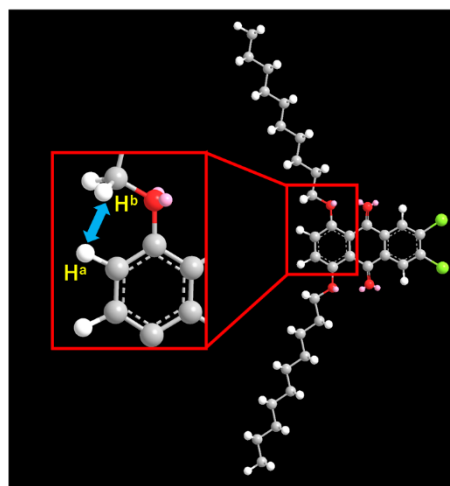


図 1 MM2 により最適化した AQCI2OC10 の構造

結果
緩和時間測定

NOESY スペクトル測定では、混合時間の設定が大切であり、通常 ^1H の縦緩和時間

(T_1) を目安に設定する。簡便法により AQCl2OC10 の T_1 の測定を行った結果、 $T_1 \sim 1$ s 程度と求められた。

NOESY 測定

混合時間として上記で求めた T_1 の値を用い、NOESY スペクトルの測定を行った。図 2(a) に NOESY スペクトルを示す。H^a と H^b の交点にシグナルが観測され、これらの ¹H 核間に相関があることがわかる。一方、COSY スペクトルでは、この位置にシグナルが観測されない (図 2(b))。MM2 での計算結果では、H^a と H^b の距離は 2.27 Å と見積もられ、空間的に近い位置にあることが示唆されていることから、実験結果と良い一致を示している。

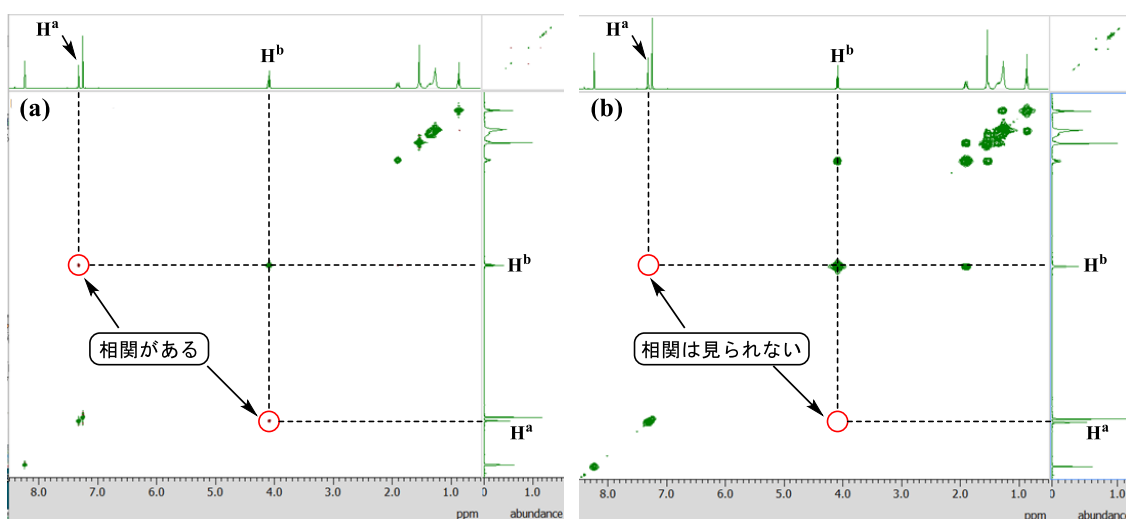


図 2 (a) NOESY スペクトルおよび (b) COSY スペクトル

まとめ

核磁気共鳴装置を用いた NOESY 測定による構造解析について紹介した。核磁気共鳴装置は、今回示した COSY, NOESY 以外にも種々の測定法を使用できる。これらを使用することにより、化合物の立体化学を含めたより詳細な構造解析に活用できる。

静岡理科大学 先端機器分析センター www.sist.ac.jp/kiki/

Advanced Instrumental Analysis Center,
Shizuoka Institute of Science and Technology



〒437-8555
静岡県袋井市豊沢2200-2
TEL : 0538-45-0175
E-mail : kiki@ob.sist.ac.jp