

NMR代謝プロファイリングなどにおける混合物の ^1H スペクトルの単純化 ～二次元J分解分光スペクトルの投影の利用～

関連製品: 核磁気共鳴装置(NMR)

NMR代謝プロファイリングなどの混合物を対象とした ^1H スペクトルでは信号のオーバーラップがしばしば解析を困難にします。この問題の解決策としては、より高磁場の装置の利用が挙げられます。しかしながら、高磁場NMR装置の導入や利用は容易ではありません。本資料では、二次元J分解分光スペクトルの投影を利用することで一般的なNMRでも、信号のオーバーラップが少ないスペクトルを得る方法を紹介します。

二次元J分解分光スペクトルの投影におけるスペクトルの単純化 [1,2]

同種核二次元J分解分光法では、二次元展開において化学シフトをリフォーカスし、スピン結合の展開をエンコードします。したがって、Figure 1(a) に示すように、スピン結合を除いた化学シフト (pure shift) を中心に、スピン結合によって 45° に傾いて分裂した二次元スペクトルが得られます。そのため、スペクトルを 45° 傾けることで (tilt処理: 45 deg.) Figure 2(b) に示すようにスピン結合による分裂がpure shiftに並んだ二次元スペクトルが得られます。そのx軸の投影(あるいは総和)は、スピン結合による分裂がない擬似pure shiftスペクトルとなります (Figure 1(c) 上段)。通常の ^1H スペクトルと比較してスペクトルが単純化されていることが確認できます。

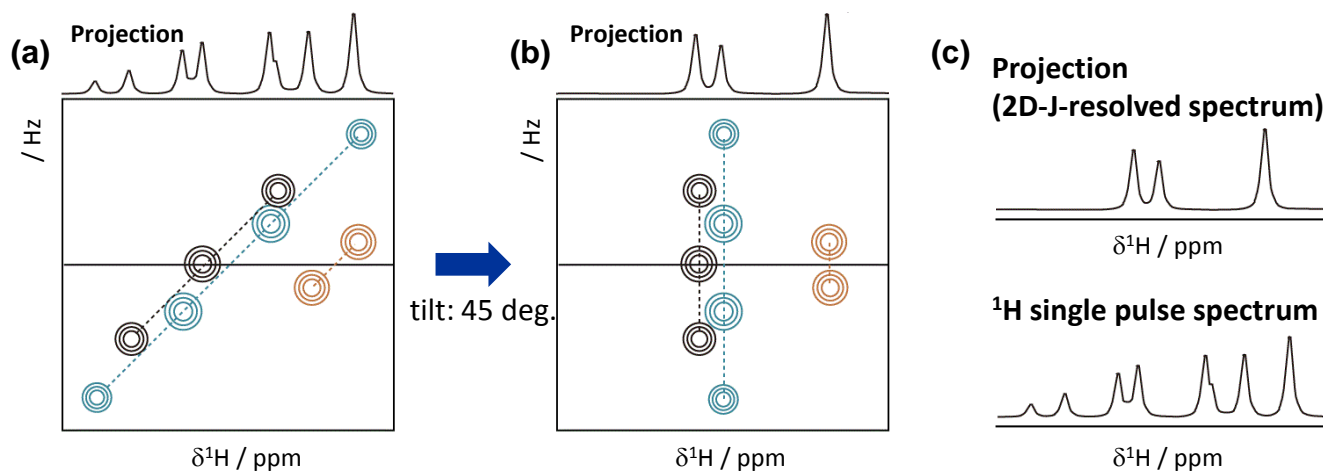


Figure 1 二次元J分解分光スペクトルの投影におけるスペクトルの単純化の概要図。(a) 二次元J分解分光法では、スピン結合による信号の分裂が 45° に並んだ二次元スペクトルが得られる。(b) データ処理において 45° 傾ける (tilt処理) ことによってスピン結合による信号の分裂がx軸方向に重なった二次元スペクトルが得られる。(c) tilt処理した二次元J分解分光スペクトルの投影は、スピン結合による分裂がない擬似pure shiftスペクトルとなり、通常の ^1H スペクトルと比較してスペクトルがシンプルになる。

ストロングカップリング由来の不要信号の抑制

複雑な ^1H スペクトルにおいてオーバーラップの主要な原因となるのは、スピン結合定数による信号の分裂です。したがって、400 MHzなどの一般的な装置であっても、二次元J分解分光スペクトルの投影を用いることで高磁場の装置と同様なシンプルなスペクトルを得ることができます。しかしながら、二次元J分解分光法では、ストロングカップリング由来の不要信号が生じてしまい、低磁場の装置ほどストロングカップリングの影響を受けやすいという欠点があります。

弊社アプリケーションノート「J分解分光法における不要信号の低減」(NM050018) [3] でご紹介したように、Double Spin-Echo法 [4] などの二次元J分解分光法では、ストロングカップリング由来の不要信号を抑制することができます。

ブロッコリスプラウトから抽出した極性代謝産物の二次元J分解分光スペクトルの投影

植物は多様な代謝産物を有するため、植物を対象としたNMR代謝プロファイリングでは、信号のオーバーラップが激しい¹Hスペクトルが得られます。本資料では、市販のブロッコリスプラウトから極性代謝産物を抽出し、抽出代謝産物群の通常の¹Hスペクトルおよび¹H同種核二次元J分解分光スペクトルを測定し、実試料におけるスペクトル単純化の効果を示します。すべてのスペクトルは、標準的な装置構成 (JNM-ECZ400S分光計およびROYALプローブ) を用いて二次元J分解分光スペクトルはDouble Spin-Echo法を用いて測定されました。

Figure 2にブロッコリスプラウト抽出代謝産物群の通常の¹Hスペクトルおよび二次元J分解分光スペクトルの投影を示します。Figure 2(a) および (b) は、それぞれブロッコリスプラウトの二次元J分解分光スペクトルの投影および通常の¹Hスペクトルです。代謝産物混合物の¹Hスペクトルでは数多くの代謝産物が同時に検出される為、信号のオーバーラップが顕著に見られます。二次元J分解分光スペクトルの投影を用いることで、比較的シンプルなスペクトルを得ることができました。例として、高磁場側の信号を拡大窓で示します。この領域では、valineとisoleucineのメチル水素が混在していますが二次元J分解分光スペクトルの投影を用いることでより明瞭な信号を得ることができました。

二次元J分解分光スペクトルの相関信号を用いることで代謝産物の帰属をおこなうことが可能です[5]。また、二次元J分解分光スペクトルの投影を用いた代謝プロファイリングの例は、弊社アプリケーションノート“仮説なしの多変量解析によるNMRメタボロームデータの要約”[6]をご参照ください。

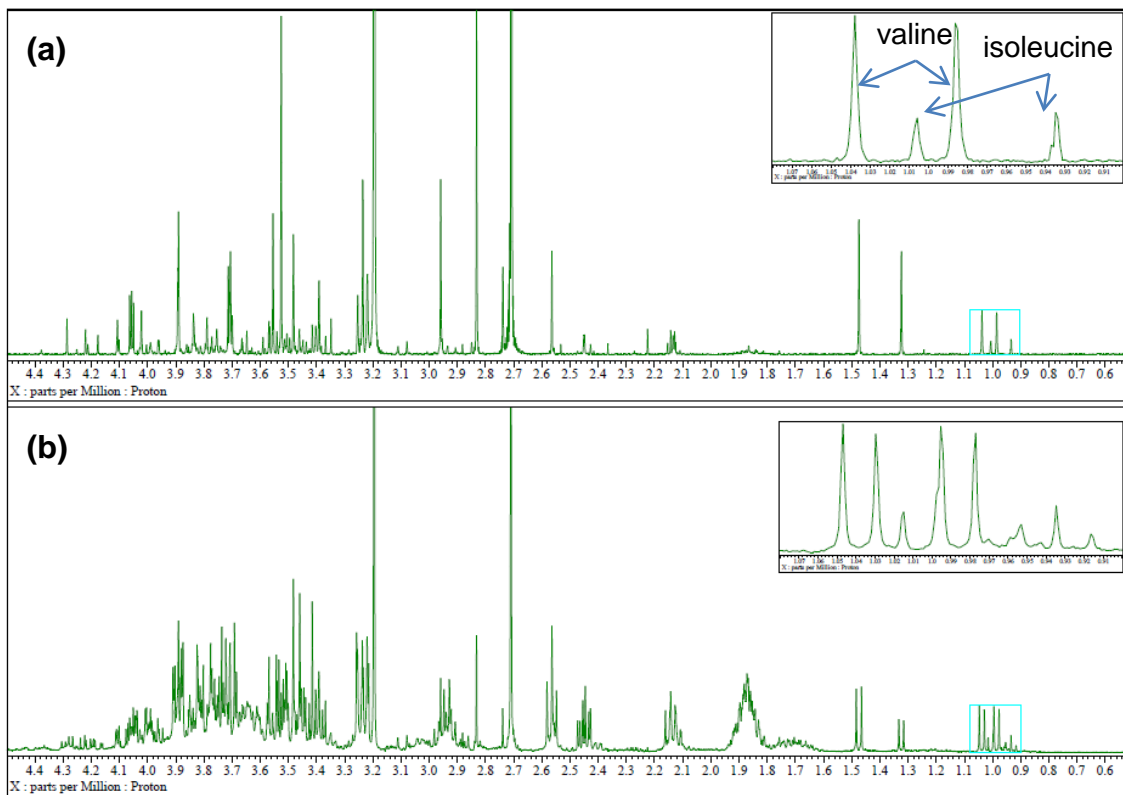


Figure 2 ブロッコリスプラウト抽出代謝産物群の通常の¹Hスペクトルおよび二次元J分解分光スペクトルの投影の比較。(a)二次元J分解分光スペクトルの投影(Double Spin-Echo法)。(b)¹Hシングルパルススペクトル。

参考文献

- [1] Ludwig; C., Viant; M., *Phytochem. Anal.*, **21** (2010) 22-32, [2] 弊社2010年ユーザーズミーティング資料, “複雑なスペクトルをシンプルにする”, [3] 弊社アプリケーションノート“J分解分光法における不要信号の低減” (NM050018), [4] Thrippleton; M. J., Edden; R. A. E., Keeler; J., *J. Magn. Reson.*, **174** (2005) 97, [5] Kikuchi; J. et al., *Anal. Chem.*, **88** (2016) 659, [6] 弊社アプリケーションノート“仮説なしの多変量解析によるNMRメタボロームデータの要約” (NM170013).

本誌の記載内容は予告なしに変更することがあります。

Copyright © 2017 JEOL Ltd.

このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせ下さい。



本社・昭島製作所

〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 TEL: (042) 543-1111(大代表) FAX: (042) 546-3353

www.jeol.co.jp ISO 9001・ISO 14001 認証取得

東京事務所 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル13階
 営業企画室 TEL: 03-6262-3560 FAX: 03-6262-3577
 電子光学機器営業推進室 TEL: 03-6262-3567 分析機器営業推進室 TEL: 03-6262-3568
 産業機器営業部 TEL: 03-6262-3570 医用機器ソリューション販売部 TEL: 03-6262-3571
 東京支店 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル18階 TEL: 03-6262-3580 FAX: 03-6262-3588
 電子光学機器営業グループ TEL: 03-6262-3581 分析機器営業グループ TEL: 03-6262-3582
 医用機器営業グループ TEL: 03-6262-3583
 東京第二事務所 〒190-0012 東京都立川市曙町2丁目8番3号 新鈴舎ビル9階
 半導体機器営業室 TEL: 042-528-3491 ソリューションビジネス部 TEL: 042-526-5098
 横浜事務所 〒222-0033 神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目6番4号 新横浜千歳ビル6階 TEL: 045-474-2181 FAX: 045-474-2180
 海外事業所・営業所 Boston, Paris, London, Amsterdam, Stockholm, Sydney, Milan, Singapore, Munich, Beijing, Moscow, Sao Paulo ほか

札幌支店 〒060-0809 北海道札幌市北区北9条西3丁目19番地 ノルテプラザ5階 TEL: 011-726-9680 FAX: 011-717-7035
 仙台支店 〒980-0021 宮城県仙台市青葉区中央2丁目2番1号 仙台三菱ビル6階 TEL: 022-222-3324 FAX: 022-265-0202
 筑波支店 〒305-0033 茨城県つくば市東新井18番1号 TEL: 029-856-3220 FAX: 029-856-1639
 名古屋支店 〒450-0001 愛知県名古屋市中村区那古野1丁目47番1号 名古屋国際センタービル14階 TEL: 052-581-1406 FAX: 052-581-2887
 大阪支店 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル11階 TEL: 06-6304-3941 FAX: 06-6304-7377
 西日本ソリューションセンター 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル11階 TEL: 06-6305-0121 FAX: 06-6305-0105
 広島支店 〒730-0015 広島県広島市中区橋本町10番6号 広島NSビル5階 TEL: 082-221-2500 FAX: 082-221-3611
 高松支店 〒760-0023 香川県高松市海町1-1-12 パシフィックシティ高松5階 TEL: 087-821-0053 FAX: 087-822-0709
 福岡支店 〒812-0011 福岡市博多区博多駅前2丁目1番1号 福岡朝日ビル5階 TEL: 092-411-2381 FAX: 092-473-1649