

同種核カップリングを用いた立体構造の解析手法の紹介

関連製品：核磁気共鳴装置(NM)

NMRで行う構造解析では平面構造だけでなく、三次元的な構造情報も取得することが出来ます。本資料では ^1H 同士のカップリング定数(J 値)を利用して化学種同士の化学結合を介した結合角の情報を得る方法を紹介いたします。

例えば、シクロヘキサン環に結合している ^1H は環に対してアキシアル(略式記号は ax)方向またはエクアトリアル(略式記号は eq)方向に結合しています(図1)。このような環構造の各 $^3J_{\text{HH}}$ の二面角はそれぞれ $\angle \text{H}_{\text{ax}}-\text{C}-\text{C}-\text{H}_{\text{ax}} \doteq 180^\circ$ 、 $\angle \text{H}_{\text{ax}}-\text{C}-\text{C}-\text{H}_{\text{eq}} \doteq 60^\circ$ 、 $\angle \text{H}_{\text{eq}}-\text{C}-\text{C}-\text{H}_{\text{eq}} \doteq 60^\circ$ と知られています。一方これを図2のカーブラス曲線に当てはめると二面角 60° では $^3J_{\text{HH}} \doteq 4\text{Hz}$ 、一方二面角 180° では $^3J_{\text{HH}} \doteq 13\text{Hz}$ に対応します。実際の $^3J_{\text{HH}}$ は環に結合している置換基に依存するため、完全に一致するわけではありませんが、二面角 60° に対して二面角 180° の方が大きな J 値を持つという傾向は変わりません。そこでメチレン基の $^3J_{\text{HH}}$ から少なくとも二面角 180° の組み合わせであるかどうかは判別することが出来ます。50mg sucrose in D_2O の測定、解析結果を以下に示します。

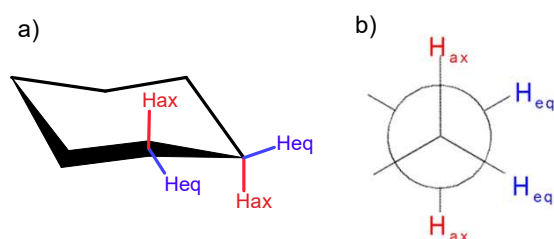


図1: シクロヘキサン環の立体配置 a), Newman投影図 b)

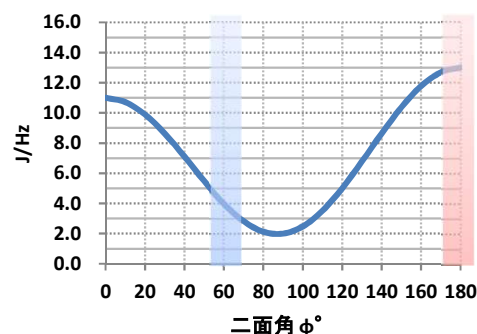


図2: シクロヘキサン環のカーブラス曲線

J 分解分光法

ご存じの通り、通常の ^1H NMRの信号は近傍の ^1H とのカップリングにより信号が分裂するため、その分裂幅を読むことで J 値の情報は得られます。ただし複数の異なった環境の ^1H とカップリングしている ^1H (多スピン系と呼びます)については ^1H NMRで J 値を読むことが困難な場合があります。そういった場合に従来から用いられてきた手法として J 分解分光法があります。

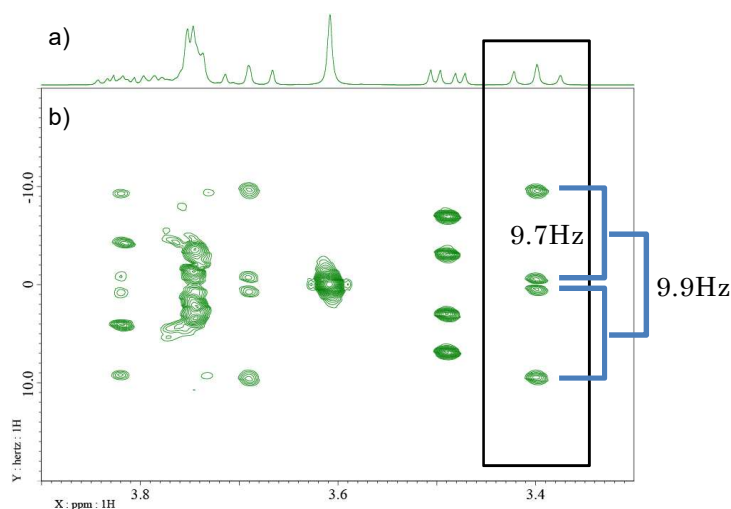


図3の3.4ppmの信号はa)の ^1H NMRでは一見トリプレットに見えますが、 J 分解分光法で確認するとダブルダブレットであり、また J 値もきちんと読むことができます。一方どの ^1H とのカップリングが9.7Hzおよび9.9Hzかは直感的にわかりません。こういった場合、G-SERF¹⁾ (Gradient-encoded homonuclear SElective ReFocusing spectroscopy)を用いると、選択した ^1H 信号とカップリングパートナーとその J 値をまとめて確認することが可能です。

図3: a) ^1H NMRスペクトル 拡大図, b) J 分解分光法(tilt処理後) 拡大図

1) Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 3481-3484

G-SERF

G-SERFのパルスシーケンスを図4に示します。本測定法は独立した1つの信号を選択的に照射します。すると2Dスペクトルにはその信号とカップリングする信号のみが F_1 軸方向に分裂して観測されます。図5にG-SERFスペクトルを示します。矢印で示す3.5ppmの信号が選択信号です。スペクトルから3.5ppmの信号は3.7ppmと5.35ppmの2つの ^1H 信号とカップリングしており、それぞれの ^1H との J 値は10.0Hz, 4.0Hzだとわかります。残りの ^1H 信号は F_1 軸方向へ分裂していません。

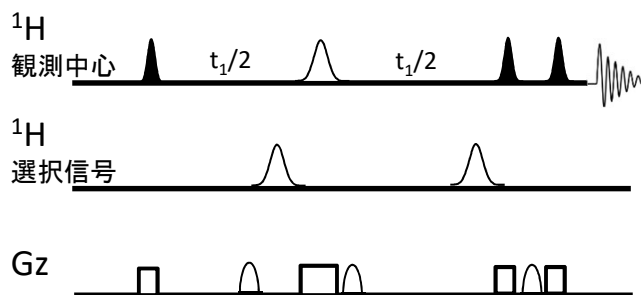


図4: G-SERFのパルスシーケンス

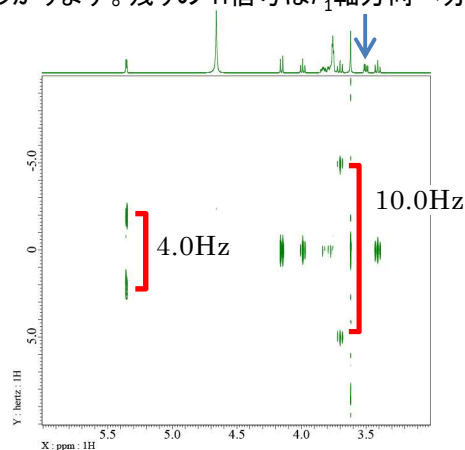


図5: G-SERFスペクトル

Clean G-SERF

G-SERFの解析をする際、 ^1H 信号が密集した領域で2Hz以下の小さなカップリングがある場合は注意が必要です。他のカップリングのない信号が邪魔になり、カップリングがあるかどうかの判断が難しい場合があります。そういった場合にはClean G-SERF²⁾がより有効な測定手法となります。本測定法ではカップリングした相関信号以外が消去されるため、前述の場合でも解析が容易になります。一方感度面ではG-SERFに劣ります。

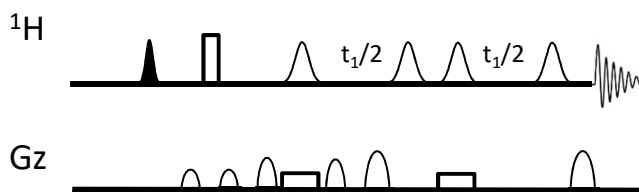


図6: Clean G-SERFのパルスシーケンス

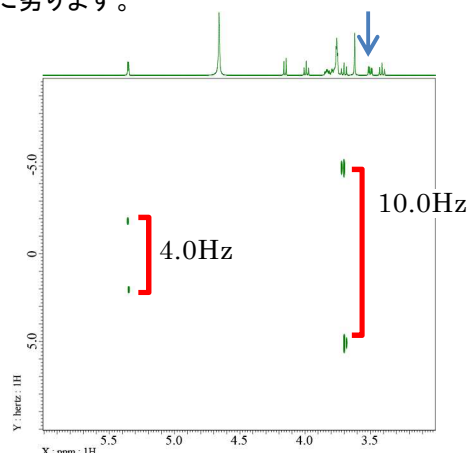


図7: Clean G-SERFスペクトル

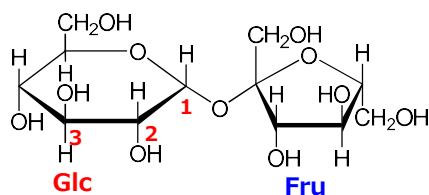


図8: Sucroseの構造

図8にSucroseの構造を示します。3.5ppmの ^1H がGlucoseのH-2に対応します。そして3.7ppmがH-1、5.35ppmがH-3です。 J 値からH-1とH-2の間の二面角は $\approx 60^\circ$ 、H-2とH-3の間の二面角が $\approx 180^\circ$ と推定され、実際の立体構造と一致します。

2) RSC Adv. 2017, 7, 735-741

