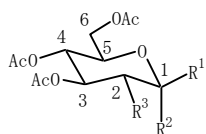


# 初心者による NMR 測定技術習得

鳥居実恵、近藤一元

工学研究科・工学部技術部 分析・物質技術系

## 1. はじめに



- 1:  $R^1 = \text{OAc}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{OAc}$
- 2:  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{F}$ ,  $R^3 = \text{OAc}$
- 3:  $R^1 = \text{SEt}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{OAc}$
- 4:  $R^1 = \text{SEt}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{Npht}$

NMR (核磁気共鳴装置)は、化合物の構造情報を非常にたくさん与えてくれる。特に有機化合物の構造決定において、強力な分析手段として広く認められている。名古屋大学全学技術センターの技術職員として NMR の性能を最大限に引き出した状態を保守・管理するために、基本的な測定方法はもとより、パラメータの設定やシム調整などの装置の維持管理に関わる基礎事項の早期習得を目指した。技術の習得には経験を積むことが大事であると考え、身近な化学物質であるグルコースの誘導体(図 1)を各種用いて  $^1\text{H}$ -および  $^{13}\text{C}$ -NMR の様々な測定を行った。

図 1. グルコース誘導体

## 2. 試験条件

測定機器は Varian 社製、300, 500, 700 MHz の NMR を使用した。測定した糖の誘導体は、糖鎖合成において頻用される図 1 に示すような 1-4 を用いた。また、重溶媒は  $\text{CDCl}_3$  を基本とし、比較のため  $\text{DMSO}-d_6$ 、 $\text{CD}_3\text{CN}$ 、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\text{pyridine}-d_5$  も用いた。

## 3. 結果

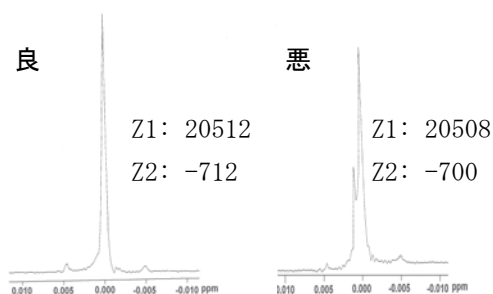


図 2. シムの調整がスペクトルに与える影響 (TMS,  $\text{CDCl}_3$ , 700 MHz)

シムファイルの管理は NMR の保守において最も重要であり、シムの調整がスペクトルに与える影響は非常に大きいので、まず、シムの調整によりどのようにスペクトルが変化するかについて実験した (図 2)。

lockphase, lockpower, lockgain, と Z0 及び Z3~Z6、ノンspin系のパラメータは変更せず、Z1, Z2 のみをわずかに変更したところ、元来シングレットである TMS のピークが右の図のように割れたりした。

次に、1-4 を用いて  $^1\text{H}$ -NMR の測定を行った (図 3)。糖の 1 位の置換基が電子供与基か電子求引基かによって、1 位のプロトンの化学シフトが低磁場もしくは高磁場へシフトしている事が分かった。また、糖鎖の NMR スペクトルは、環状に配置したそれぞれのプロトンのピークが重なり合い解析が困難なことが多い。この点を、溶媒効果により、どのように克服できるかをパーアセチル糖 1 で検討した。その結果、 $\text{CDCl}_3$  に溶かして測定した場合に、それぞれのピークのシフト値が異なった位置に観測され、容易に解析できることが分かった。(図 4)

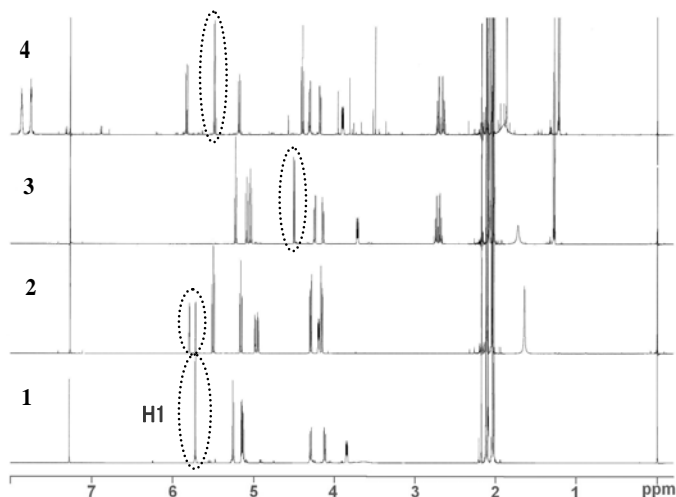


図 3. 置換基が化合物に与える影響 (化合物 1~4,  $\text{CDCl}_3$ , 700 MHz)

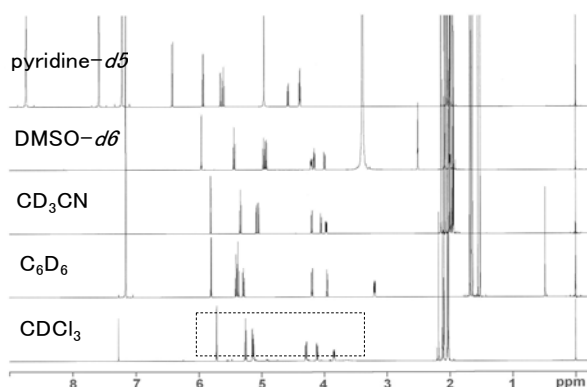
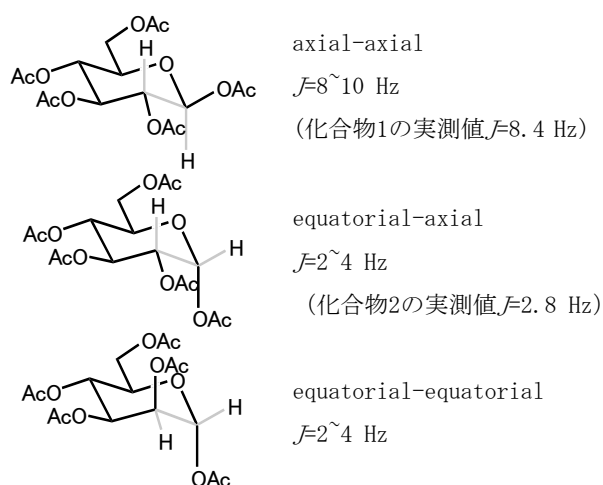


図 4. 溶媒が化合物に与える影響 (化合物 1, 700 MHz)

また、糖鎖の立体構造解析で最も問題となる 1 位の anomeric 位について、カップリング定数を計算し、Karplus の式 ( ${}^3J_{\text{H}} = a \cos^2 \phi - 0.28$ , ただし  $0^\circ \leq \phi \leq 90^\circ$  のとき  $a=8.5$ ,  $90^\circ \leq \phi \leq 180^\circ$  のとき  $a=9.5$ ) を用いて立体を決定した。さらには、anomeric 位の置換基がスペクトルに与える影響を、カップリング定数及びシフト値から考察した。



Karplus の式

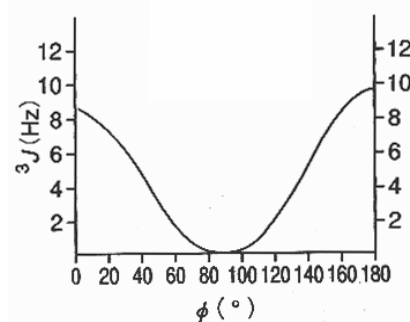


図 5. カップリング定数からの立体構造決定

#### 4. 考察

シムの調整は装置により癖があり、装置の癖をつかむことが非常に重要であることがわかった。また、NMR の測定において、溶媒の選択が解析において重要であることが分かった。今回用いた比較的単純な糖誘導体の解析でも立体構造を含めた詳細な構造情報を得るためには、2次元の測定を含めた種々の測定が必要であることが分かった。今後は、さらに複雑な化合物でも測定・解析できるよう更なる技術の習得を目指す。

#### 謝辞

数々のサンプルを供与して頂き、有益なご助言をくださいました名古屋大学物質科学国際研究センター化学測定機器室の尾山公一氏に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] 竹内敬人 訳：プログラム学習 NMR 入門, (2000), (講談社)
- [2] 荒木峻, 益子洋一郎, 山本修 訳：有機化合物のスペクトルによる同定法 (第 5 版), (1996), 東京化学同人
- [3] 小林久芳, 降旗一夫：ぶんせき, **3**, 118-124, (2005)