

化合物 2

不足水素指標は 5 と計算されます。H-g の積分比が 2 であること、HSQC で相関ピークが負で得られていることから g をメチレンと推定します。 δ_H , δ_C , J_{HH} からベンゼン環が一つあると推定し、これで指標を 4 使います。ベンゼン環のカップリングはオルト $^3J_{HH}$ が約 8 Hz、メタ $^4J_{HH}$ が約 1 Hz であり、置換位置によって特徴的な分裂様式を示します。2 の J_{HH} と COSY から、ベンゼン環プロトン H-c、

d, e, f の位置関係を図 13(a)のように推定します。残りの原子で作る部分構造は、-NO₂ と -OH と推定します。ニトロ基は構造を形式的に図 13(b)のように書き、不足水素指標を 1 と数えます。これで指標 5 を使い切りました。

2 の HMBC はメチレンプロトンから読み始めます。¹³C/¹H の HMBC で H-g から見ていくと、C-e、C-f との相関が分離できていないように見えます。e、f とともメチンですので C-g から見ると、C-g/H-f に相関があります。H-g は C-b、C-c ととも相関があることから、メチレン付近を図 14(a)のように推定します。C-a は H-d、H-f と HMBC 相関があるので、残ったベンゼン環の第四級炭素を C-a とします。¹⁵N/¹H の HMBC で ¹⁵N と H-e、H-d に相関があることから、C-a に NO₂ が結合していると推定し、残った水酸基を C-g に結合させます(図 14(b))。

推定した構造に COSY、HMBC の相関を書き入れ検証します(図 15(a))。HMBC スペクトルにプロトンとカーボンの結合本数を記入すると(図 15(b))、ベンゼン環プロトンの $^2J_{CH}$ の相関ピークが少ないことに気づくと思います。ベンゼン環プロトンは $^3J_{CH}$ が大きく、 $^2J_{CH}$ が小さい傾向があります。また、H-d と N の間に HMBC 相関が出ていますが、N の位置が H であれば $^4J_{HH}$ のメタカップリングが出る位置関係です。核が異なっても J 値の傾向は似ていることが多いです。2 は 3-ニトロベンジルアルコールです。化合物のナンバリング順に並べ替えたデータテーブルは図 15(c)のようになります。メタカップリングや、メチレンプロトンとベンゼン環プロトンの遠隔カップリングが多く存在し、一部

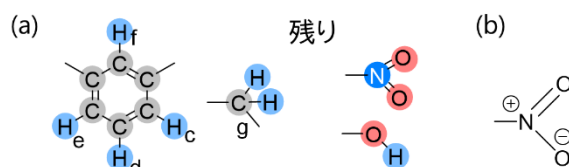


図 13 (a) 2 のベンゼン環プロトンの位置の推定。(b) ニトロ基の不足水素指標は 1 と数える。

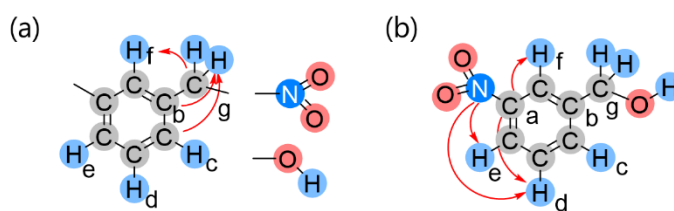


図 14 2 の HMBC 解析。(a) ¹³C/¹H HMBC でメチレン g の結合位置を推定する。(b) ¹⁵N/¹H HMBC でニトロ基の位置を推定する。

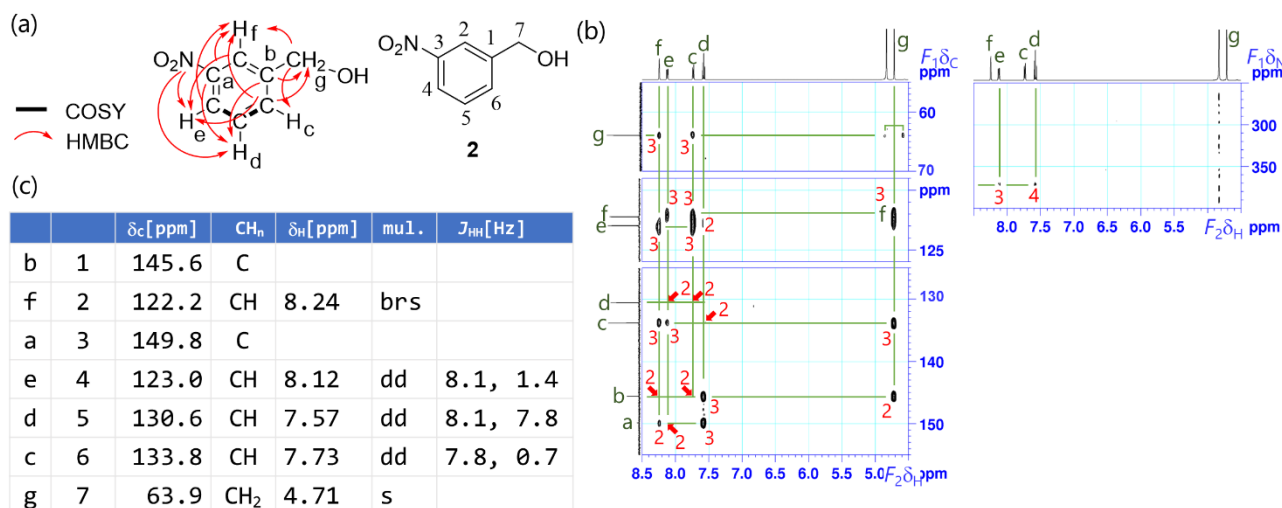


図 15 仕上げ。(a) 2 の COSY、HMBC 相関。(b) HMBC スペクトルの検証。(c) データテーブル。

は分裂が見えていないと思われます。

2 は極性化合物の質量分析(MS)によく使われていた FAB(高速原子衝撃)-MS の測定の際に、試料と混ぜてイオン化を助けるマトリクスの一つです。ESI(エレクトロスプレーイオン化)-MS が普及して、FAB-MS を測定する機会は減っています。

化合物 3

不足水素指標は5と計算されます。 δ_H 、 δ_C は2と似た感じですが、プロトンの分裂様式に $J_{HH}=5.0$ Hzが含まれていることからベンゼン環ではないと予想します。

COSYおよび J_{HH} からH-b、H-f、H-dの順に並んだ部分構造が推定できます(図16)。 $^{15}\text{N}/^1\text{H}$ HMBCで ^{15}N とH-b、H-fの間に相関が得られたことから、図17(a)のようにNを配置します。また、 $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ HMBCでH-cとC-b、C-dと相関があることから、図17(b)で示した位置にH-cがあると推定します。 $^{15}\text{N}/\text{H-c}$ のHMBC相関とプロトンの分裂様式(図17(c))からもこの位置関係が支持されます。C-eはH-c、H-fとHMBC相関があることから環のカーボンと推定し、C-aはH-c、H-dと相関があることからC-eに結合していると推定します。残った水酸基をC-aに結合させカルボン酸とします(図17(d))。

推定した構造にCOSY、HMBCの相関を書き入れ検証します(図18(a))。また、HMBCスペクトルにプロトンとカーボンの結合本数を記入すると(図18(b))、2と同様、環のプロトンの $^2J_{CH}$ の相関ピークが少なくなっています。化合物3はピリジン-3-カルボン酸、ニコチン酸です。化合物のナンバリング順に並べ替えると図18(c)のようになります。遠隔の J_{HH} まで解析することができ、推定構造と矛盾がないか確認します。

3は水溶性ビタミンの一種です。ニコチン酸の名前の由来は、タバコに含まれるアルカロイド、ニコチン(4)(図18(d))を酸化して得られたことによります。

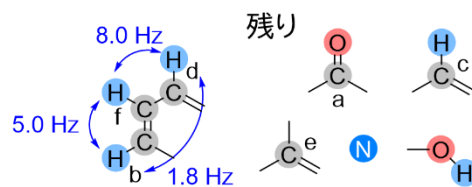


図16 COSY からわかる 3 の部分構造。

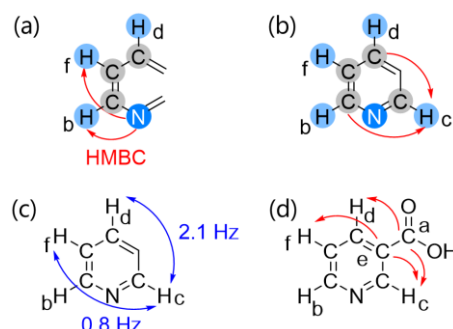


図17 3の $^{15}\text{N}/^1\text{H}$ および $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ HMBC解析。(a) Nの位置の推定。(b) H-cの位置の推定。(c) H-cの遠隔 J_{HH} カップリング。(d) 残りの構造の推定。

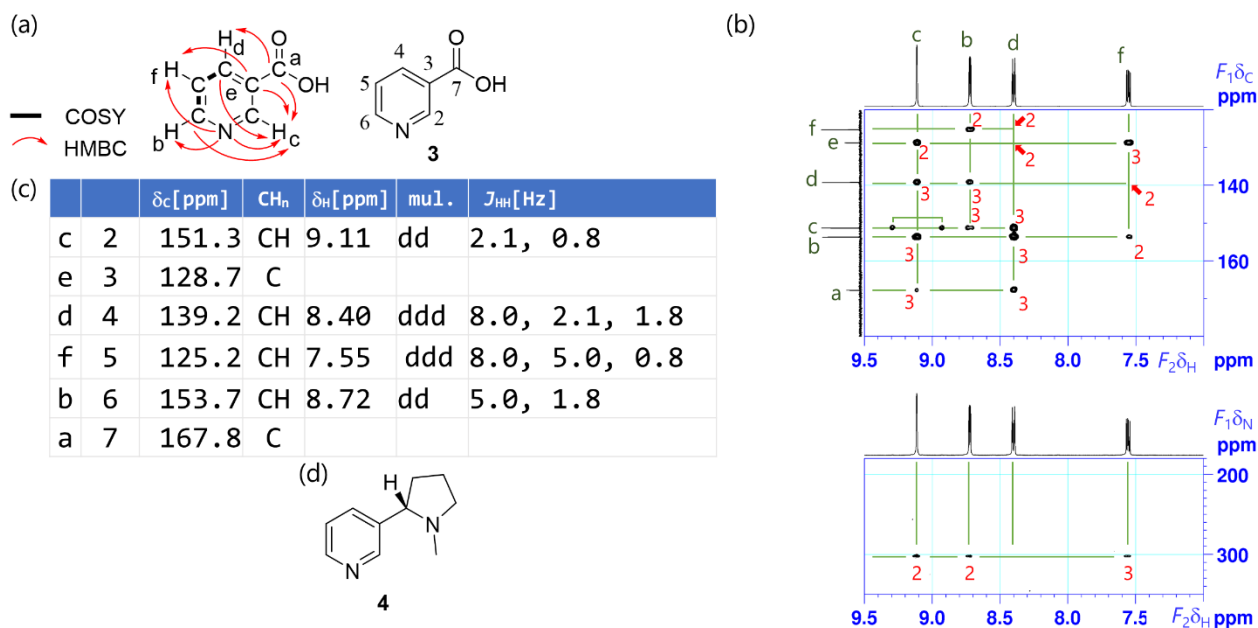


図18 仕上げ。(a) 3のCOSY、HMBC相関。(b) HMBCスペクトルの検証。(c) データテーブル。(d) ニコチン(4)の構造。