

化合物 11

不足水素指標は 2 です。¹H、¹³C、HSQC で C₅H₇ 見えており、分子式との差は HO₃ あります。化学シフトから C-a はケトン、C-b はエステルかカルボン酸のカルボニルと推定されます。以上で酸素を 3 個使い切のため、ほかに水酸基はなく、C-b をカルボン酸とします。カルボニル 2 個で不足水素指標 2 を使い切り、環はありません。c と e はメチレン、d はメチル基です(図 60)。

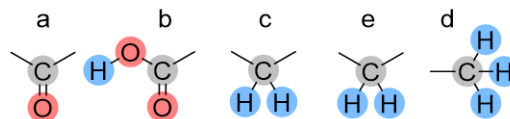


図 60 11 の CHn の区別と不足水素指標の使いみち。

COSY からメチレン c と e が並んでいることがわかります(図 61(a))。メチル基プロトン H-d から HMBC を読むと、C-a と C-c に相関があり、メチレン c とメチル基 d がケトン a を介してつながっていると推定します(図 61(b))。二つのメチレンプロトンはそれぞれ C-a、C-b との HMBC 相関があり、C-e の隣は C-b であると推定されます(図 61(c))。以上で平面構造が推定できました。図 61(c)の四角で囲んだ部分のように、二つのプロトネートカーボン(この例では C-c と C-e)が第 4 級炭素(この例では C-a と C-b)に挟まれた形の時、それぞれのプロトン(H-c、H-e)から第四級炭素まで 2 および 3 結合はなれていて、HMBC 相関が区別なく得られます。11 では、囲んだ部分の外側との HMBC 相関でこれらを区別できましたが、手掛かりになる位置にプロトンやカーボンがない場合や、あっても HMBC 相関が出なかった場合は、構造解析ができなくなることがあります。逆に内側と外側を入れ替えて第四級炭素が二つ並んだ形でも同様の状況に陥ることがあります(図 61(d))。そのような場合に、プロトンから 2 結合の位置にある第四級炭素を 1,1-ADEQUATE で帰属することが可能です。

11 の 1,1-ADEQUATE

で得られている相関を、ピークテーブルを使って確認していきましょう(図

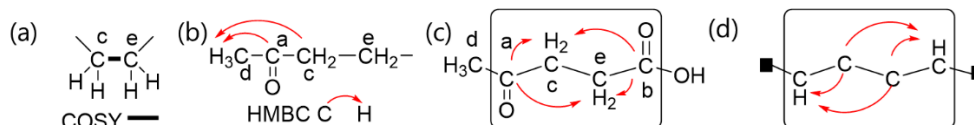


図 61 11 の平面構造の推定。

62)。表の $\nu(F_2)$ [ppm] の

値をもつ ¹H のアルファベットと、そこに直結するカーボンの δ_c を HSQC のピークテーブルから探し記入します。ピークテーブルの $\nu(F_1)$ [ppm] の値から、直結の δ_c を引くと、隣のカーボンの δ_c になりますので、そのアルファベットを ¹³C のピークテーブルから得ます。結果を構造式中に図示(図 63)すると、隣り合うカーボンすべてについての相関が得られていることがわかります。さらに、メチル基 H-d と C-c の間に相関が出ています(図 62、63 ※印)。ケトンを挟む ²J_{CC} は約 15Hz 程度と大きいことが知られており、¹J_{CC} に最適化した測定で相関が見えることがあ

ります。11 はレブリン酸です。化粧品などに配合されることがあります。

$\nu(F_2)$ [ppm]	$\nu(F_1)$ [ppm]	¹ Hのabc...	δ_c	DQ- δ_c	¹³ C abc...
2.73	66.1	c	37.7	28.4	e
2.74	243.9	c	37.7	206.2	a
2.61	205.8	e	27.7	178.1	b
2.61	65.6	e	27.7	37.9	c
2.18	67.9	d	29.8	38.1	c ※
2.17	236.3	d	29.8	206.5	a

図 62 11 の 1,1-ADEQUATE の解析。

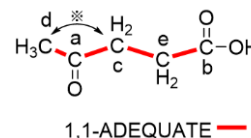


図 63 11 の 1,1-ADEQUATE 相関。

化合物 12

不足水素指標は 5 です。¹³C-NMR で分子式の分の 7 個のカーボンが見えています。HSQC より、d、e、f はメチン、g はメチル基であり、プロトンが 6 個見えています。分子式との差が HNO₃ であることと、 δ_N が約 370 ppm であることから、ニトロ基と水酸基を推定します。C-a から C-f の 6 個のカーボンの化学シフトが 159.5 ~ 113.6 ppm であることと、H-d、e、f の化学シフトが約 8.0 ~ 6.7 ppm であることから、ベンゼン環を推定します(図 64)。第一回で出てきたように、ニトロ基の不足水

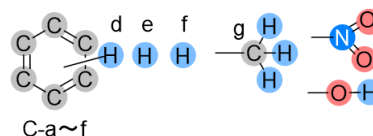


図 64 12 の CHn の区別と不足水素指標の使いみち。

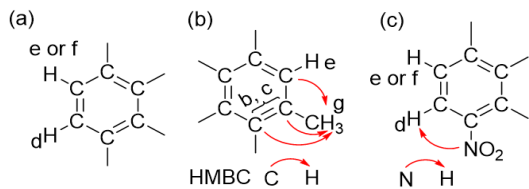


図 65 12 の構造推定。

まずプロトンの位置関係を J_{HH} で推定しますが、12 はプロトンシグナルが重なっていて J_{HH} が読めません。H-d のオルト位に H-e か f があるとだけ推定します(図 65(a))。

メチル基 H-g は C-b、c、e と HMBC があります。メチル基 g とメチン e が並んだ部分構造が推定でき、b と c のどちらかがメチル基の付け根で、もう一方がその隣です(図 65(b))。15N/1H の HMBC で H-d に相関があるので、H-d の隣にニトロ基が結合していると推定します(図 65(c))。

	CH	d	f	e	g
		127.9	113.6	118.9	21.5
a	159.5	287.4	273.1	278.4	181.0
b	142.4	270.3	(256.0)	261.3	163.9
c	137.5	265.4	251.1	256.4	159.0
d	127.9		241.4	246.8	
e	118.9	246.8	232.4		
f	113.6	241.4		232.4	
g	21.5	149.4	135.0	140.4	

図 66 12 の δ_C の和の表に 1,1-ADEQUATE の相関をマークする。

次は 1,1-ADEQUATE の相関ピークの値を、カーボンの化学シフトの和の表に色付けしました(図 66)。C-f と C-b の δ_C の和と、C-e と C-c の δ_C の和が、ともに約 256ppm になりますが、f と e はそれぞれ最大 2 個の相関を与えるので、この相関は e のものであるとします。メチル基 H-g からの 1,1-ADEQUATE で、H-g と HMBC がある C-b、C-c のうち、C-c がメチル基の根元であるとわかります。図 66 から、C-e の隣は C-a であるとわかります(図 67(a))。また、H-d のオルト位プロトンを H-e または H-f としていましたが、H-d からの 1,1-ADEQUATE 相関により、f が隣であるとわかります。反対側の隣は C-b とわかり、すでに、この位置にはニトロ基が結合していると推定していました。また、f の隣は、図 66 から a であるとわかります(図 67(b))。以上の二つの部分構造を共通の C-a、b でつなぎ、余った C-a に水酸基を結合させて平面構造を完成させます(図 67(c))。

プロトン NMR スペクトル(図 68(a))で、H-d に H-e と f のストロングカップリングの影響が現れている様子をスピンシミュレーションしました(図 68(b))。もし H-e、f の δ_H が離れていれば、H-d はオルトカップリングがひとつだけあるダブルット、H-e はメタカップリングがひとつだけあるダブルット、H-f はオルトとメタのカップリングがひとつずつあるダブルダブルットになります(図 68(c))。この H-e と H-f の化学シフトが近寄って H-d の形にゆがみが生じたことがわかります。

また、 δ_H が近接している 1H どうしの J 値を観測する方法として、13C 非デカップリング HSQC が使えます。このスペクトルで F_1 軸の 13C に直結したプロトンが大きな $^1J_{CH}$ でダブルットになり、化学シフトの近かったプロトンと離れることで、シグナルの形を見ることができます(図 69)。H-e は小さな J 値のメタカップリングによるダブルット、H-f はオルトとメタのダブルダブルットであるとわかり、これまでの結果を支持しています。

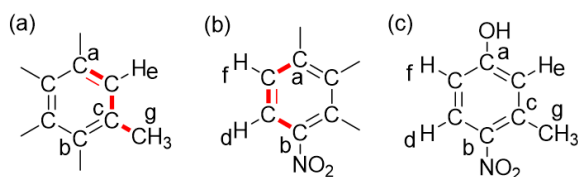


図 67 12 の 1,1-ADEQUATE による構造推定。

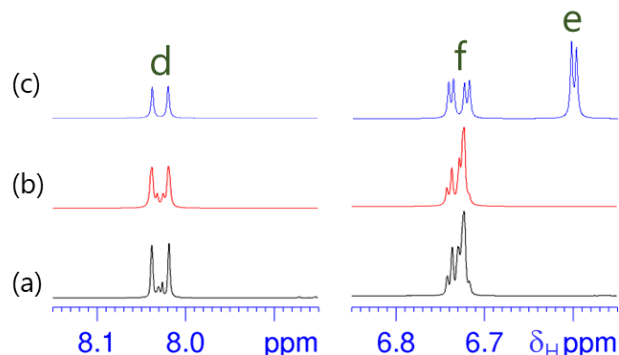


図 68 (a) 12 の 1H NMR スペクトル(500 MHz)。(b) シミュレーション。(c) H-e の δ_H を右にずらしたシミュレーション。

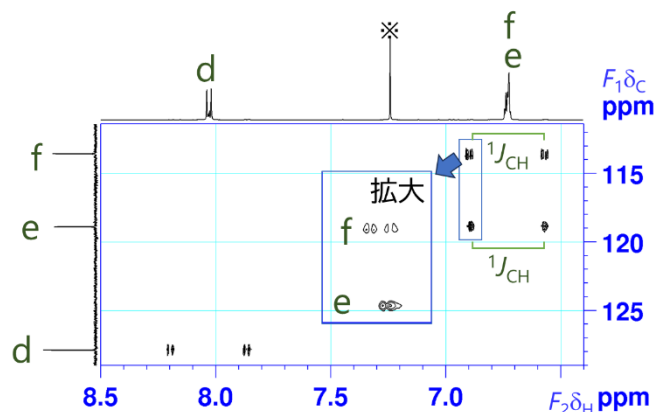


図 69 12 の非デカップリング band-selective HSQC。