

●フーリエ変換NMR法 [二次元NMR法]

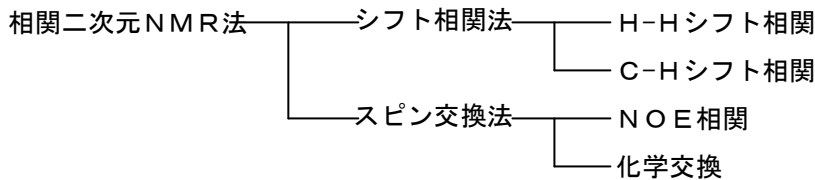
TN057

Fourier Transform NMR Method –Two Dimensional NMR–

【概要】

二次元NMR法は1970年代の半ばに、スイスのエルンスト博士により開発されました。この手法はFT-NMR法の極めて巧妙な応用技術の一つとして発展し、現在ではNMRを用いる分子構造解析の手法として不可欠のものとなっています（同博士は、先にフーリエ変換NMR法も完成させており、これらの功績により1991年度ノーベル化学賞受賞しています）。

本法は、近接プロトンに対して有効であり、(1) 相関二次元NMR、(2) J分解二次元NMR (3) 多量子コヒーレンス二次元NMRの三つに大別されます。ここでは現在最も多用されている相関二次元NMR法を紹介します。



【方法】

装置はブルカー社製AC-300P超伝導型FT-NMR分光計を用い、¹Hは300MHz、¹³Cは75MHzでそれぞれ測定します。

(1) H-Hシフト相関スペクトル (COSY)

¹H相互の結合関係を明らかにすることができます。化学シフトが接近しデカップリング技術が適用できない時には極めて有用な測定法です。

(2) C-Hシフト相関スペクトル (CHCOSY)

¹³C核に直接結合した¹Hに関する情報が得られます。したがって¹Hのシグナルの帰属が分かれば¹³Cの帰属ができます。またその逆も可能です。COSYと同様に¹Hシグナルが接近し一次元選択

¹Hデカップリングができない時不可欠な手法です。(Fig. 1)

(3) NOE相関スペクトル (NOESY)

空間的に近い関係 (4 Å以下) にある¹H同志の間にNOE (Nuclear Overhauser Effect) による相関ピークが表れるため、近接プロトンに関する情報がえられます。(Fig. 2)

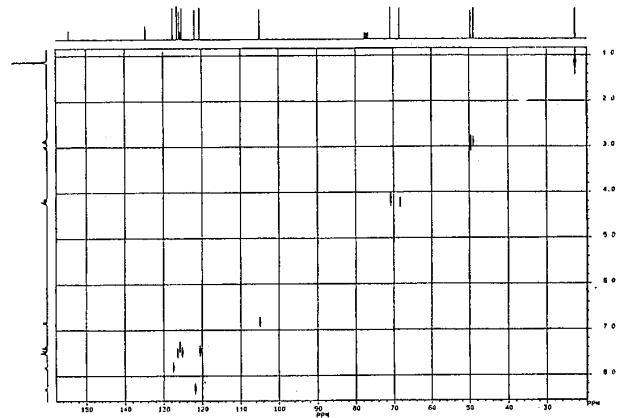


Fig. 1 ¹³C-¹H COSY

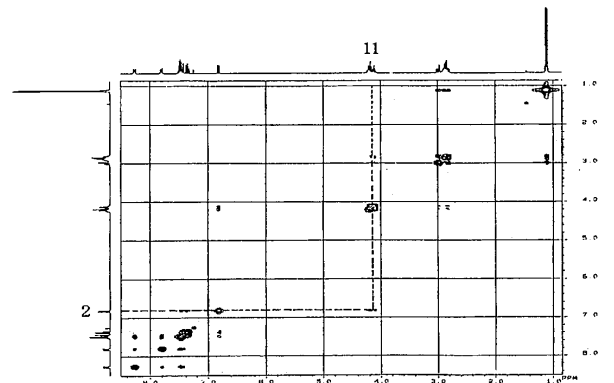


Fig. 2 NOESY

[事例] 代表的なβ遮断薬であるプロプラノロールを試料とする測定例

プロプラノロールの化学構造を Fig. 3 に示します。

本試料ではナフタレン環、H₁₁とH₁₂それにH₁₃とH₁₅が近接プロトンの例に当たります。(Fig. 4)

本試料ではH₂とH₄の化学シフトはどちらもナフタレン環プロトンの中では高磁場側に表れ、またスピ結合の状況も大差ないことからシフト相関法では帰属が困難です。しかし、H₂がH₁₁と近距離であることに着目すると、本法が利用でき、H₁₁メチレンプロトンと相関する6.82 ppmピークはH₂に帰属することができます。(Fig. 4)

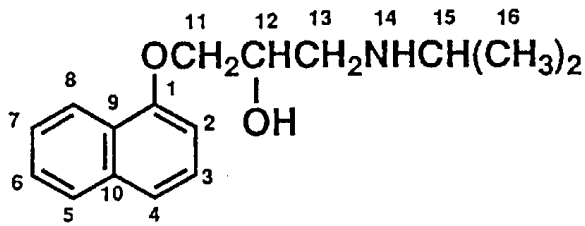


Fig. 3 Propranolol

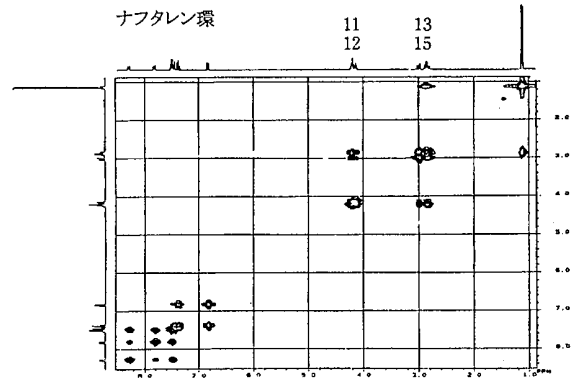


Fig. 4 ¹H-¹H COSY