

NMRスピネットワーク解析

NMR Spin-spin Network Analysis

理学部 基礎化学科 長谷川登志夫

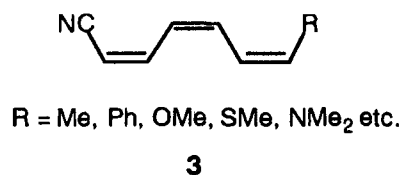
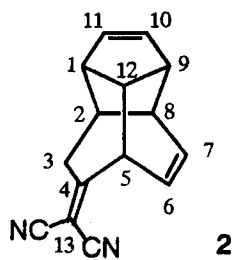
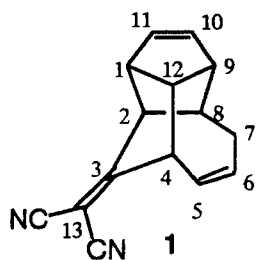
Department of Chemistry, Faculty of Science

Toshio HASEGAWA

Structures of several organic compounds were elucidated by analysis of complex network of NMR couplings including long-range ones using various NMR spectroscopic techniques (resolution-enhanced 1D NMR, 2D ^1H - ^1H COLOC, 2D ^{13}C - ^1H COLOC, and 1D ^{13}C - ^1H LSPD).

NMRスペクトル法は、有機化合物の構造を決定する上での重要な方法の一つとして広く用いられている。通常は、NMRスペクトル法とその他の方法（MS, IR, 及びUV スペクトル法など）の組み合わせによって、有機化合物の構造決定がされている。化合物の構造が複雑になった場合には、単結晶X線結晶構造解析法を用いる必要性が生じてくる。しかし、この方法は、次のような問題点がある：（1）単結晶が必要であること、（2）得られる結果は結晶状態での構造であり、溶液状態での構造ではない点である。

我々は、トロポチオン¹³⁾とテトラシアノエチレンの反応によって容易に合成できるジシアノヘプタフルベンとシクロペンタジエニドアニオンとの反応によって、高歪みかご型化合物**1**および**2**が一段階で合成されることを見出した⁴⁾。得られたかご型化合物のNMRスペクトルは、多数のスピ結合によるスピネットワークを形成しているため、通常の測定方法では吸収の分裂がみられず、ブロードな吸収として観測されたため構造決定が困難をきわめた。我々は、sine-bell法を用いた高分解能1Dスペクトルの測定、2D ^1H - ^1H COLOCおよび ^{13}C - ^1H COLOC、さらに1D ^{13}C - ^1H LSPD実験などの種々のNMRスペクトル法を組み合わせ用いて、詳細にかご型化合物のNMRスペクトルスピネットワークを解析した。その結果、これらかご型化合物の構造を決定することができた⁴⁾。この研究において得られた構造解析の手法を用いて、トロポチオンの環化付加体⁵⁾、トロポチオンの酸化によって合成に成功したトロポスルフィン⁶⁾（現在知られている新芳香族化合物のなかで、最も芳香族性の大きな化合物である）、トロポチオンから初めて合成されたトロポノキシムのトシラートの新規開裂反応のより生成するヘキサトリエン類**3**^{7,8)}などの構造を決定することができた。



最近我々は、シクロペンタジエン4とジフェニルケテン5との反応によるシクロブタノン7生成について反応中間体としてピラン6が生成することをつきとめた^{9,10}。ケテンは、オレフィンでもジエンでもシクロブタノンを生じること（ケテンのジエン不認識問題）が知られている。我々が得た結果は、このケテンのジエン不認識問題に対して、明確な解答を与えた。この反応におけるピラン6およびシクロブタノン7の構造は、かご型化合物1および2の構造決定に用いた種々のスペクトル測定方法を組み合わせたNMRスペクトルの詳細なスピネットワークの解析によって決定した。

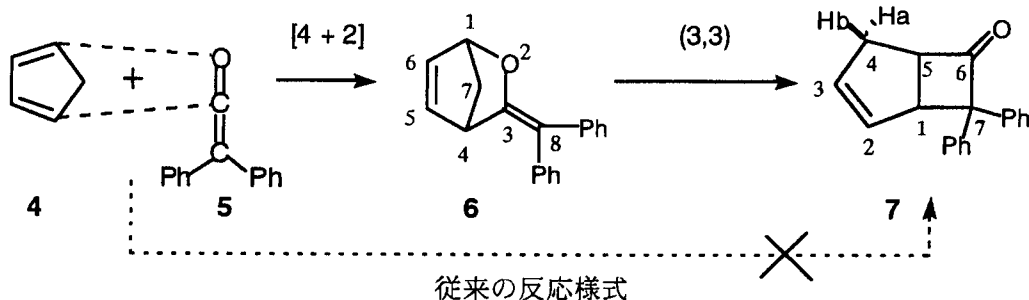


Table 1には、かご型化合物1および2、そしてピラン6およびシクロブタノン7の¹H NMRスペクトルデータの一部を抜粋したものを示した。(A)欄のデータは、通常の測定方法によって得られたスペクトルの多重度であり、(B)欄のデータは高分解能スペクトルの解析によって得られた多重度である。通常の測定では観測できない遠隔のカップリングが、高分解能のスペクトルの測定によって明確に観測された。デカップリングおよび2D スペクトル法を用いることによって、シクロブタノン7のスピネットワークを明らかにすることができ、その構造が決定できた。同様の方法によって、不安定な反応中間体ピラン6の構造も決定した¹⁰。

Table 1. 400-MHz ¹H NMR spectral data^{4,10}

Compd		(A)	(B)	
3	H-4	br d	→ dddd	³ J _{4,5} = 8.4; ³ J _{4,12} = 5.2; ⁴ J _{2,4} = 1.5; ⁴ J _{4,6} = 0.5
	H-12	br d	dddd	³ J _{1,12} = 2.3; ³ J _{4,12} = 5.2; ³ J _{9,12} = 1.6; ⁴ J _{8,12} = 1.5
4	H-5	br d	→ dtd	³ J _{5,6} = 6.2; ³ J _{5,12} = 1.5; ⁴ J _{3a,5} = 0.8; ⁴ J _{5,12} = 1.5
	H-12	br d	dddt	³ J _{1,12} = 4.5; ³ J _{5,12} = 1.5; ³ J _{9,12} = 2.6; ⁴ J _{2,12} = 2.5; ⁴ J _{5,12} = 1.5
6	H-1	br s	→ ddt	³ J _{1,6} = 2.5; ⁴ J _{1,5} = 1.7; ⁴ J _{1,4} = 1.5; ³ J _{1,7} = 1.5
	H-4	br s	dq	³ J _{4,5} = 3.0; ³ J _{4,7endo} = 1.5; ³ J _{4,7exo} = 1.5; ⁴ J _{1,4} = 1.5
7	H-4a	br d	→ dddd	² J _{4a,4b} = 17.2; ³ J _{3,4a} = 2.0; ³ J _{4a,5} = 1.3; ⁴ J _{1,4a} = 3.7; ⁴ J _{2,4a} = 2.0
	H-4b	br d	ddq	² J _{4a,4b} = 17.2; ³ J _{4b,5} = 9.0; ³ J _{3,4b} = 2.0; ⁴ J _{1,4b} = 2.0; ⁴ J _{2,4b} = 2.0

(A) Obtained from ordinary (Lorentz-transformed) spectra. (B) Obtained from resolution-enhanced spectra with sine-bell wind function.

以上述べた各種NMRスペクトル法を駆使することによるスピネットワークの解析によって、複雑な構造を有する有機化合物の構造解析並びに不安定な反応中間体を単離することなくその構造決定が可能になる。

文 献

- 1) T. Machiguchi, *Tetrahedron*, **51**, 1133–1142 (1995).
- 2) T. Machiguchi, T. Hasegawa, S. Itoh, H. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1920–1921 (1989).
- 3) T. Minato, S. Yamabe, T. Hasegawa, T. Machiguchi, *Tetrahedron*, **51**, 2507–2514 (1995).

- 4) T. Machiguchi, S. Yamabe, T. Minato, T. Hasegawa, T. Asao, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1669–1676 (1993).
- 5) T. Machiguchi, T. Hasegawa, S. Yamabe, T. Minato, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11536–11541 (1993).
- 6) T. Machiguchi, T. Hasegawa, H. Otani, S. Yamabe, H. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 407–408 (1994).
- 7) T. Machiguchi, Y. Wada, T. Hasegawa, S. Yamabe, T. Minato, T. Nozoe, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1258–1264 (1995).
- 8) T. Minato, S. Yamabe, T. Hasegawa, T. Machiguchi, *Tetrahedron*, **52**, 8439–8450 (1996).
- 9) S. Yamabe, T. Dai, T. Minato, T. Machiguchi, T. Hasegawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6518–6519 (1996).
- 10) T. Machiguchi, T. Hasegawa, A. Ishiwata, S. Terashima, S. Yamabe, T. Minato, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4771–4786 (1999).