

3次元NMRを用いたオリゴ糖の構造解析

ピークが重複する複雑な有機化合物の構造解析が可能です。

概要

NMRを用いた有機化合物の構造解析では、一般的に1次元NMR (^1H -NMR・ ^{13}C -NMR)のほかに1次元NMRのピーク同士の相関を確認できる2次元NMRを用いてピークを帰属することで化合物の構造を決定します。しかし、類似構造を多数含む糖類などの化合物では2次元NMRでもピークが重複するため解析が困難です。このような場合には3次元NMRが有効です。本資料ではオリゴ糖をモデル化合物として、3次元NMRを適用した事例を紹介します。

3次元NMR (3D-HSQC-TOCSY) について

3次元NMRの一種である 3D-HSQC-TOCSY

(3D- Heteronuclear Single Quantum Correlation - TObital Correlation SpectroscopY)

について、右の構造を例に説明します。

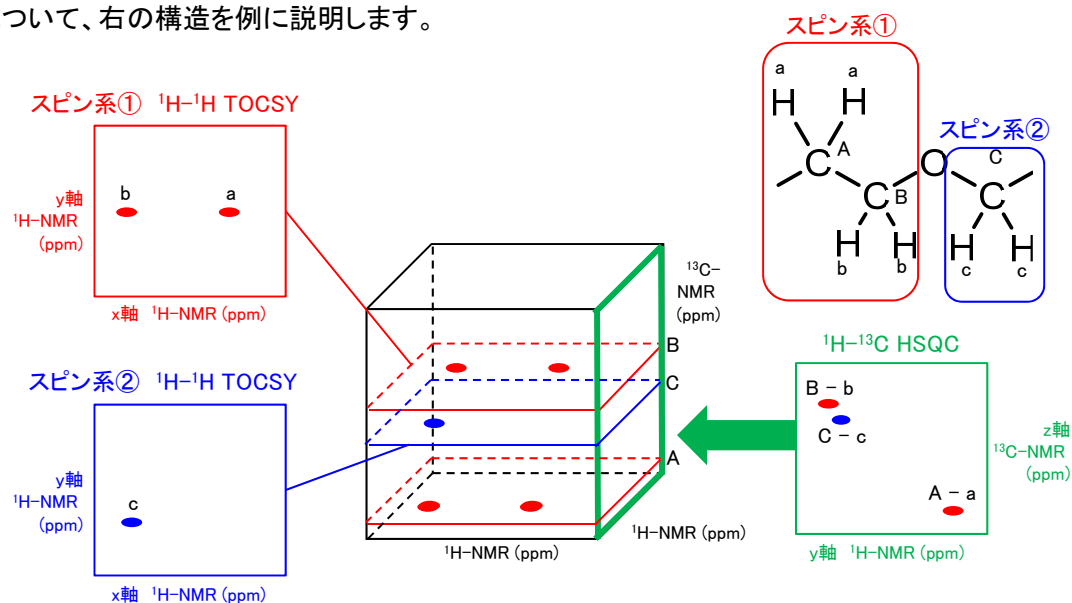


図1. 3D-HSQC-TOCSYの模式図

3D-HSQC-TOCSYでは図1のようにx軸とy軸に ^1H -NMRスペクトルを、z軸に ^{13}C -NMRスペクトルをとった3次元スペクトルが得られます。任意のzに対して切断したx-y平面では、そのz値の化学シフトの ^{13}C に直接結合した ^1H を含む ^1H - ^1H TOCSYスペクトルが得られます(図1左)。また、3Dスペクトルをx軸方向から投影すると直接結合した ^1H と ^{13}C の相関を確認できる ^1H - ^{13}C HSQCスペクトルが得られます(図1右)。

【選択スピン系の ^1H - ^1H TOCSYスペクトル (xy断面)】

隣接し連なった一連の ^1H (スピン系)を確認することが出来ます。上の例では、「スピン系①を構成するAの ^{13}C 化学シフトにおけるx-y平面」及び「スピン系②を構成するCの ^{13}C 化学シフトにおけるx-y平面」を示しています。各y軸で直接結合した ^1H -NMRのピークが確認でき、x軸方向に隣接し連なった一連の ^1H の化学シフトが確認できます。

【 ^1H - ^{13}C HSQCスペクトル (yz投影面)】

A～Cの ^{13}C ピークとそれぞれに直接結合したa～cのピークの交点にクロスピークが確認できます。

分析サービスで、あなたの研究開発を強力サポート！

一般財団法人
MST 材料科学技術振興財団

TEL : 03-3749-2525 E-mail : info@mst.or.jp

URL : <https://www.mst.or.jp/>

3次元NMRを用いたオリゴ糖の構造解析

ピークが重複する複雑な有機化合物の構造解析が可能です。

分析データ

オリゴ糖の一種であるニストースを重水に溶解し、3D-HSQC-TOCSY測定に供しました。

・測定条件

溶媒 : 重水 (D₂O)
測定温度 : 室温
試料量 : 30 mg

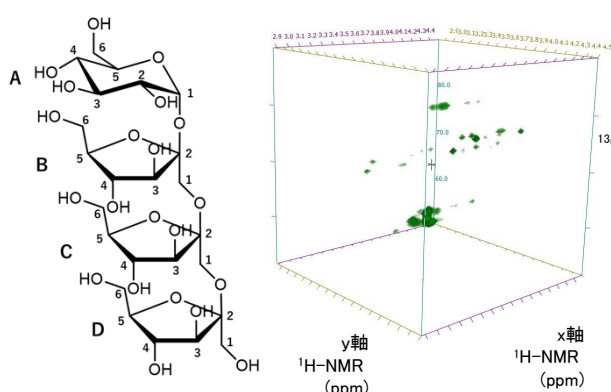


図2. ニストースの構造
(A～D はスピン系を表す)

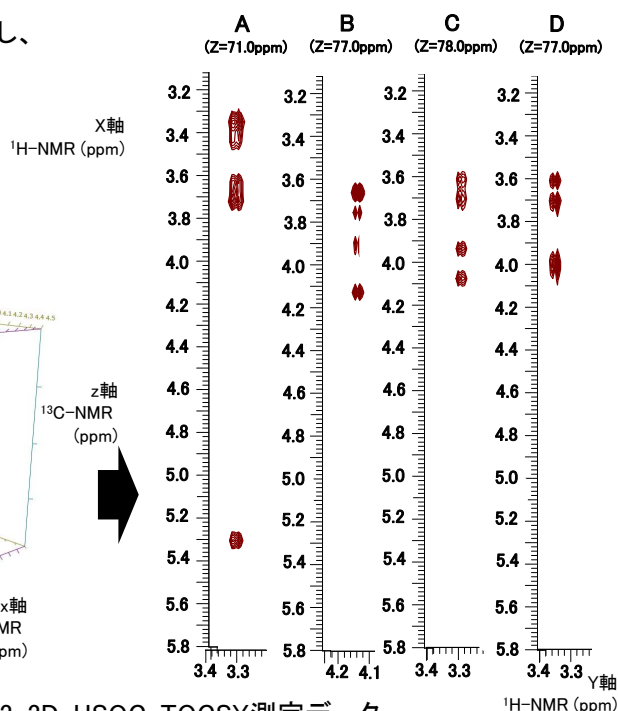


図3. 3D-HSQC-TOCSY測定データ
3次元スペクトル(左)及びz軸断面選択領域の¹H-¹H TOCSYスペクトル(右)

構造が類似しているスピン系A～Dもz軸で分離することで上記のように分離した¹H-¹H TOCSYスペクトルを得ることができます。上記のスペクトルほか、複数の2次元NMRを合わせることでニストースの¹H-NMRについて下の通りピークを帰属することができました。

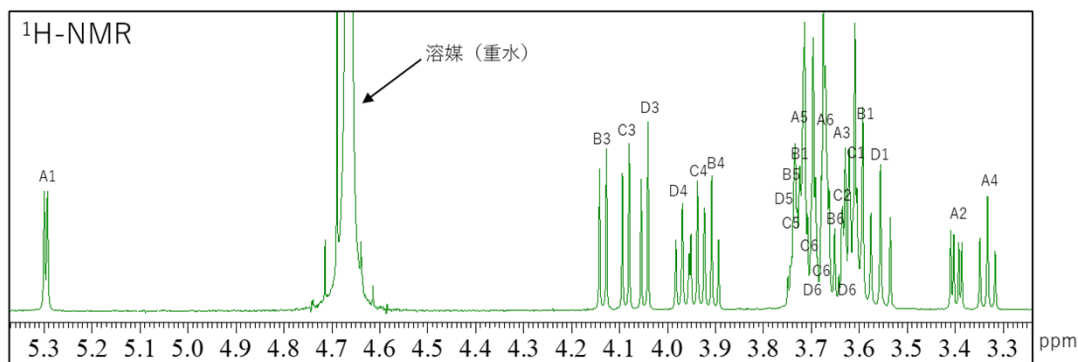


図4. ニストースの¹H-NMRスペクトル

HSQC-TOCSYは2次元スペクトルとしても取得できますが、3次元スペクトルとすることでよりピーク重複が解消されることがあります。
とくに大型のペプチドやオリゴ糖などの構造解析において有用です。



Point

3次元NMRを用いた複雑な有機化合物の構造解析が可能です。

分析サービスで、あなたの研究開発を強力サポート！

一般財団法人
MST 材料科学技術振興財団

TEL : 03-3749-2525 E-mail : info@mst.or.jp
URL : <https://www.mst.or.jp/>