

## 【技術資料】 類似化合物の混合試料の NMR スペクトル分離 ～<sup>13</sup>C INEPT DOSY 測定～

### 概要

DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) は、パルス磁場勾配を利用して分子の拡散現象を観測する 2 次元 NMR 法です。混合物からなる試料に適用すると、拡散係数(分子量)に応じて異なる位置にピークが観測されるため、化合物ごとにスペクトル分離が可能です。通常の <sup>1</sup>H 核の DOSY において、多成分かつ多数のピークが重複する領域では、成分ごとの拡散係数の算出はしばしば困難になります。このような場合は <sup>1</sup>H 核より広い化学シフトにピークが検出される <sup>13</sup>C 核を利用した DOSY 測定が選択肢となります。弊社の高感度 700MHz NMR 装置は比較的低感度な <sup>13</sup>C 検出測定の測定時間短縮に有効です。

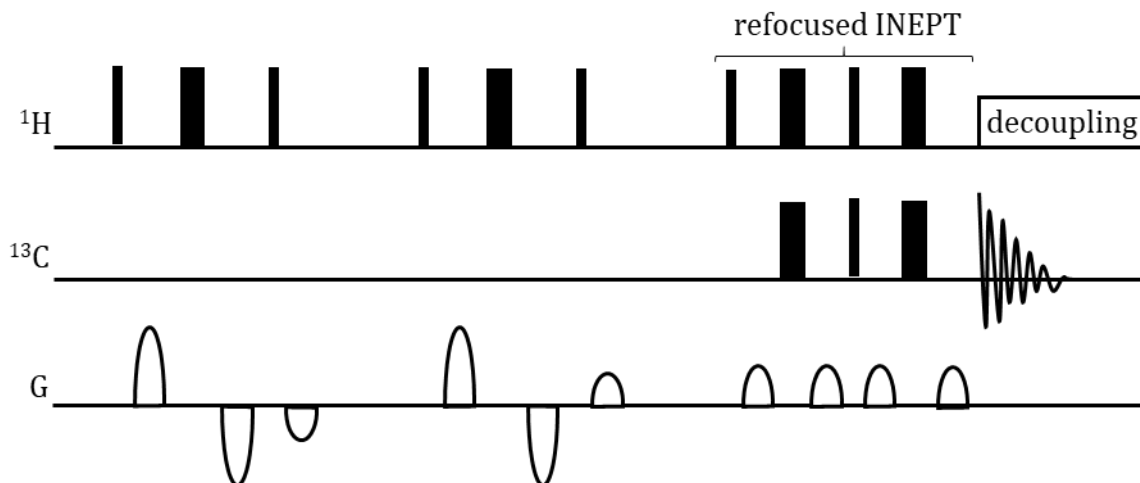
弊社では、結合した <sup>1</sup>H から <sup>13</sup>C への磁化移動により感度が増強される INEPT<sup>\*1</sup>を採用した <sup>13</sup>C INEPT-DOSY 測定を導入しています。

<sup>\*1</sup> Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer

### 分析方法・分析装置

- ・分析方法 : 2 次元 <sup>13</sup>C INEPT-DOSY
- ・分析装置 : 700MHz NMR、500MHz NMR

以下にパルスシーケンスダイアグラムを示します。



【図 1】 <sup>13</sup>C INEPT-DOSY のパルスシーケンス

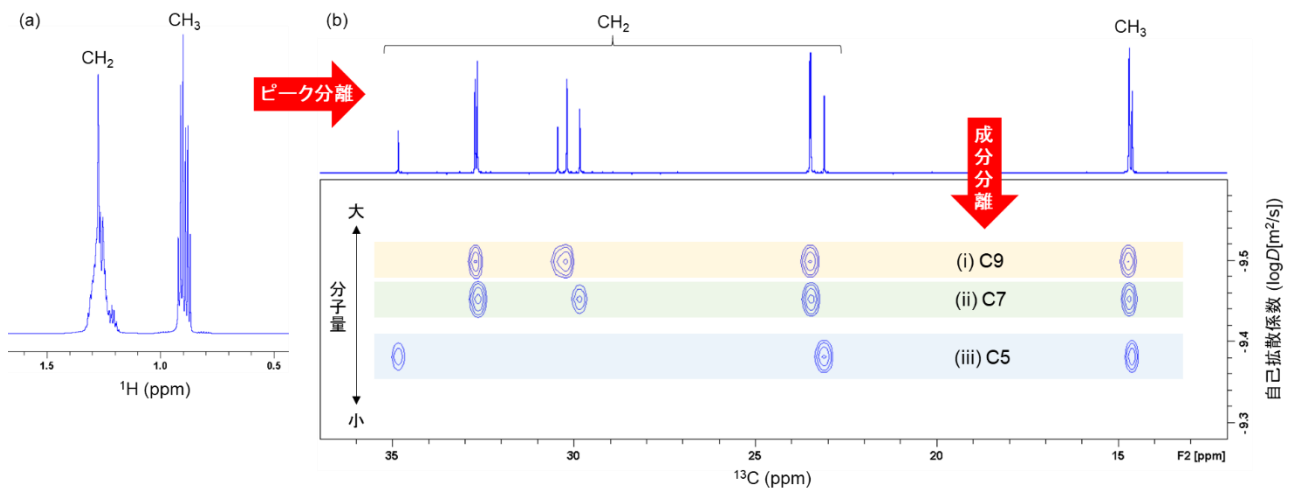
### 試料

脂肪族炭化水素(ペンタン(C5)、ヘプタン(C7)、ノナン(C9))混合重ベンゼン溶液

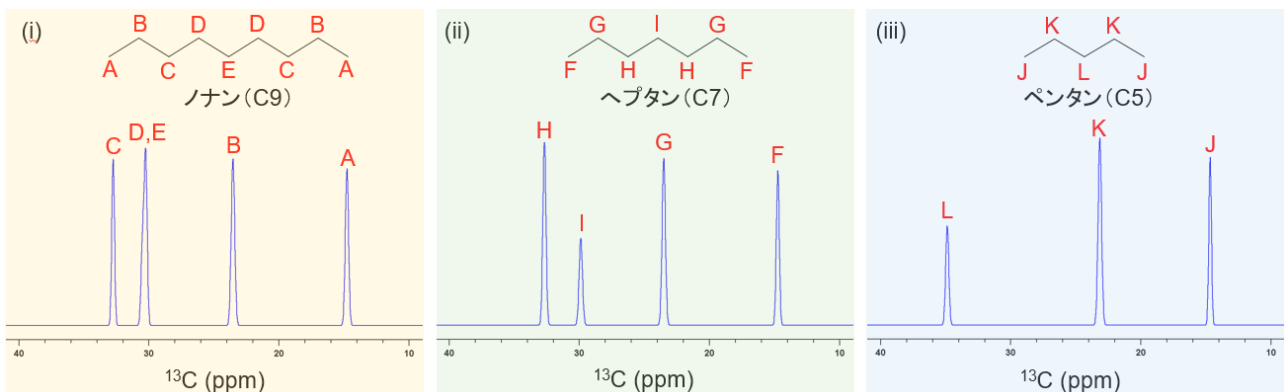
## 結果

試料の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル(図 2 (a))を見ると、炭化水素の  $\text{CH}_3$  及び  $\text{CH}_2$  がそれぞれ一塊のピークとして観測されており、含有成分の解析は困難です。そこで、 $^{13}\text{C}$  化学シフトを利用したピーク分離と、それらピークの成分毎の分離解析が可能な  $^{13}\text{C}$  INEPT-DOSY を測定しました(図 2 (b))。 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルでは各成分の構成炭素のピークが広範囲に分離して観測されるため(図 2 (b)横軸)、DOSY 解析により自己拡散係数(分子量)に応じた成分毎のスペクトル分離が可能です(図 2 (b)縦軸)。

2次元  $^{13}\text{C}$  INEPT-DOSY スペクトル(図 2 (b))から取り出した成分(i)~(iii)の  $^{13}\text{C}$  投影スペクトルを図 3 に示します。混合物の NMR スペクトルを成分毎の 1次元スペクトルに分離することで、含有成分の構造解析・同定ができました。



【図 2】 混合試料の (a)  $^1\text{H}$  NMR スペクトル、(b)  $^{13}\text{C}$  INEPT-DOSY スペクトル



【図 3】 2次元  $^{13}\text{C}$  INEPT-DOSY スペクトル(図 2 (b))より得られた成分(i)~(iii)の  $^{13}\text{C}$  投影スペクトル

- |                 |   |
|-----------------|---|
| (i) ノナン (C9)    | (A: 14.7 ppm, B: 23.5 ppm, C: 32.7 ppm, D: 30.2 ppm, E: 30.4 ppm) |
| (ii) ヘプタン (C7)  | (F: 14.7 ppm, G: 23.5 ppm, H: 32.6 ppm, I: 29.8 ppm)              |
| (iii) ペンタン (C5) | (J: 14.6 ppm, K: 23.1 ppm, L: 34.8 ppm)                           |

## まとめ

2次元  $^{13}\text{C}$  INEPT-DOSY 測定では、混合試料の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルから化合物毎にスペクトル分離を行うことが可能です。今回の測定では構造の類似な炭化水素を分離し、構造解析を行うことが可能でした。

芳香族化合物の混合試料やポリマーとオリゴマーの混合試料等、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルではピーク重複が激しく解析困難な試料の構造解析への活用が期待されます。

適用分野：NMR、分子構造解析、分子運動性解析

キーワード：有機化合物