

【技術資料】NMR 応用例 ～溶液 NMR 測定法紹介 ①NOESY～

概要

NMR 入門講座⑥(T2210)では、化学結合に基づく代表的な 2 次元 NMR 測定法 4 種を紹介しました。本資料では、原子核間の距離情報が得られる 2 次元 NMR 測定法である NOESY(および ROESY)を紹介します。NOESY により、分子の立体構造に基づく異性体の区別等が可能です。

NOESY(Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy)とは

NOESY は、空間的に近い(約 6 Å 以内の)原子核間に生じる NOE(核オーバーハウザー効果)と呼ばれる相互作用を利用して、近い位置にある ¹H 同士を検出可能な 2 次元 NMR 測定法です。NOE 強度を解析することで距離情報を得ることも可能であり、タンパク質のような巨大分子の立体構造解析にも活用されています。

分析方法・分析装置

分析方法：2 次元 ¹H-¹H NOESY

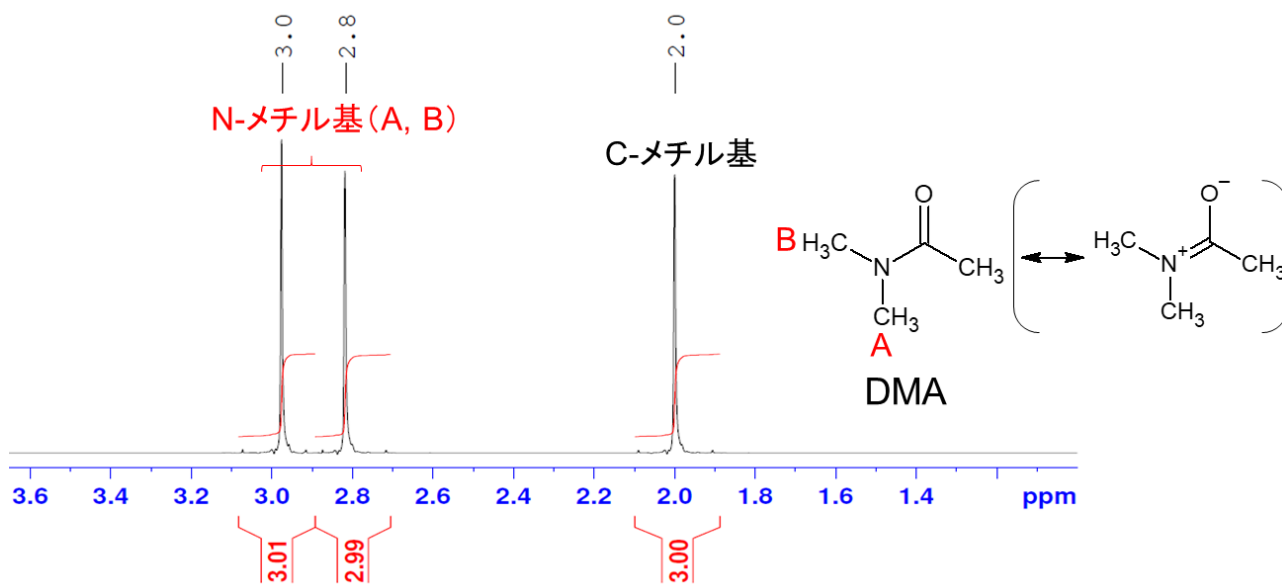
分析装置：700MHz NMR、500MHz NMR

試料

N,N-ジメチルアセトアミド(DMA) 重水溶液

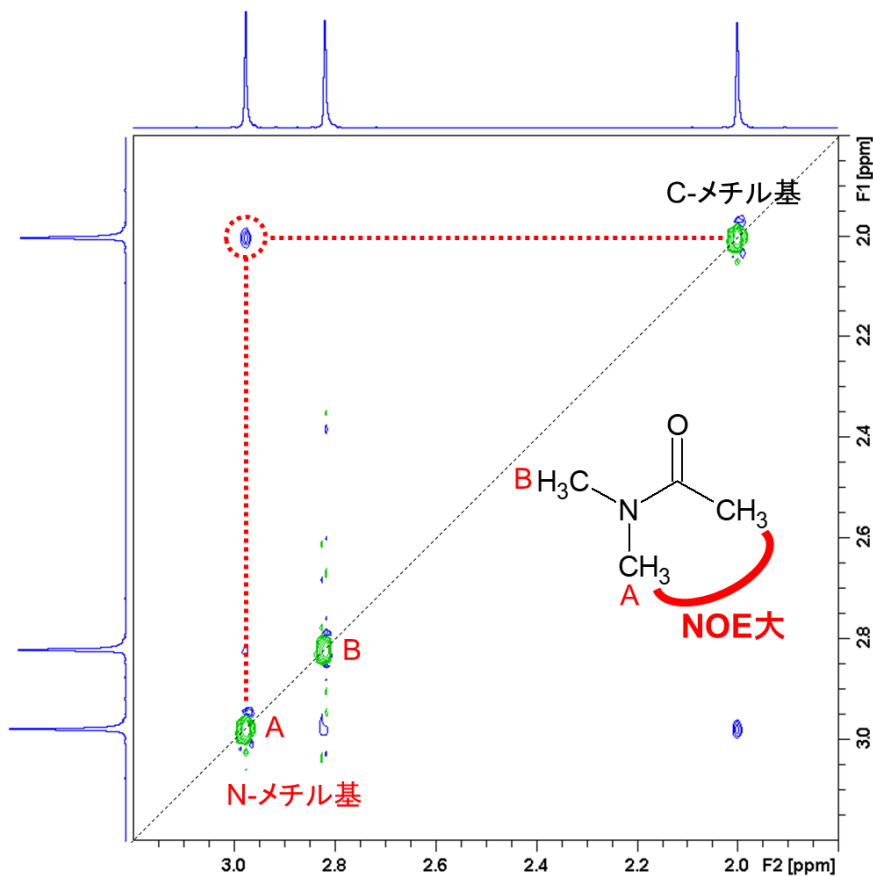
結果

DMA の 1 次元 ¹H NMR スペクトルを図 1 に示します。2.0 ppm のピークはカルボニル基に隣接するメチル基(以下、C-メチル基)、2.8, 3.0 ppm の 2 本のピークは N-メチル基由来のピークです。アミド結合は図中の共鳴構造により二重結合性を有するため回転が制限され、2 つの N-メチル基は異なるピークとして観測されます。そこで、¹H-¹H NOESY により C-メチル基からの距離に基づき N-メチル基(A, B)の帰属を試みました。



【図 1】 DMA の ¹H NMR スペクトル(5°C)

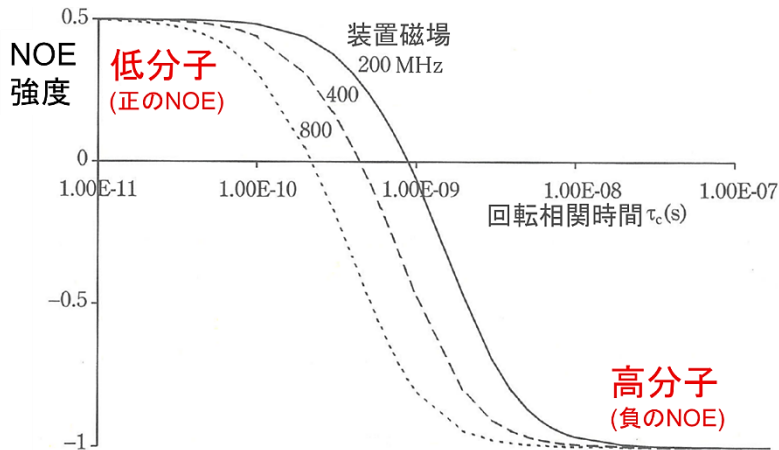
DMA の 2 次元 ^1H - ^1H NOESY スペクトルを図 2 に示します。C-メチル基と N-メチル基のうち低磁場(左)側のピークとの間で相関ピークが観測され、そちらが C-メチル基と空間的に近い方の N-メチル基 A であり、もう一方が B であると帰属されました。



【図 2】 DMA の ^1H - ^1H NOESY スペクトル(5°C)

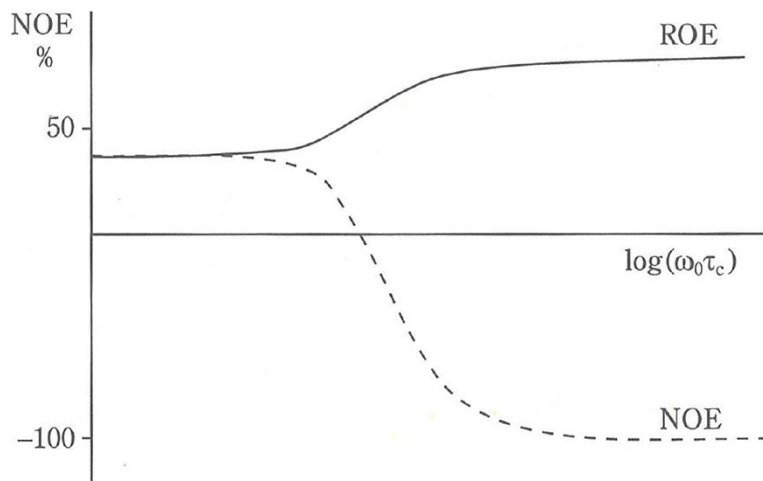
NOESY の注意点と ROESY による補完

詳細は成書¹⁾に譲りますが、NOE 強度は分子量(回転相関時間 τ_c)および装置磁場と相関があり(図 3)、低分子(分子量 < 500)では正の NOE、高分子(分子量 2000 <)では負の NOE が生じます。中分子(特に分子量 1000 付近)では NOE 強度が 0 になるため NOESY が測定困難な場合があります。



【図 3】 NOE 強度の分子量(回転相関時間 τ_c)および装置磁場依存性¹⁾

ROESY (Rotating-frame nOE Spectroscopy)は NOESY を補完可能な測定法です。ROE(回転座標系 NOE)は NOE の一種ですが常に正であり(図 4)、分子量に依らず測定が可能です。ROESY は測定パラメータや得られるスペクトルともに NOESY よりやや複雑ですが、状況によっては有効な選択肢です。



【図 4】 NOE と ROE の強度変化¹⁾
(ω_0 : 共鳴周波数、 τ_c : 回転相関時間)

まとめ

NOESY は、空間的に近い原子核(主に ^1H)同士を検出可能な 2 次元 NMR 測定法であり、分子立体構造の解析に活用されています。試料が中分子の場合は NOESY の代わりに ROESY が有効です。

参考文献

- 1) T. D. W. Claridge 著、「有機化学のための高分解能 NMR テクニック」、竹内敬人、西川実希 訳、講談社サイエンティフィク(2004)

適用分野：NMR、分子構造解析

キーワード：溶液 NMR、2 次元 NMR、NOESY、有機化合物