

## 【技術資料】NMR 応用例 ～溶液 NMR 測定法紹介 ②HSQC-TOCSY～

### 概要

NMR 入門講座⑥(T2210)では、化学結合に基づく 2 次元 NMR 測定法 4 種(COSY, TOCSY, HSQC, HMBC)を紹介しました。本資料では、分子の部分構造解析に役立つ 2 次元 NMR 測定法である  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  TOCSY の拡張版として  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC-TOCSY を紹介します。HSQC-TOCSY は  $^1\text{H}$  よりピーク分離の良い  $^{13}\text{C}$  を利用することで、より複雑な化合物の部分構造の把握が可能です。

### 分析方法・分析装置

分析方法：2 次元 NMR  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  TOCSY、 $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC-TOCSY

分析装置：500MHz NMR

### 試料

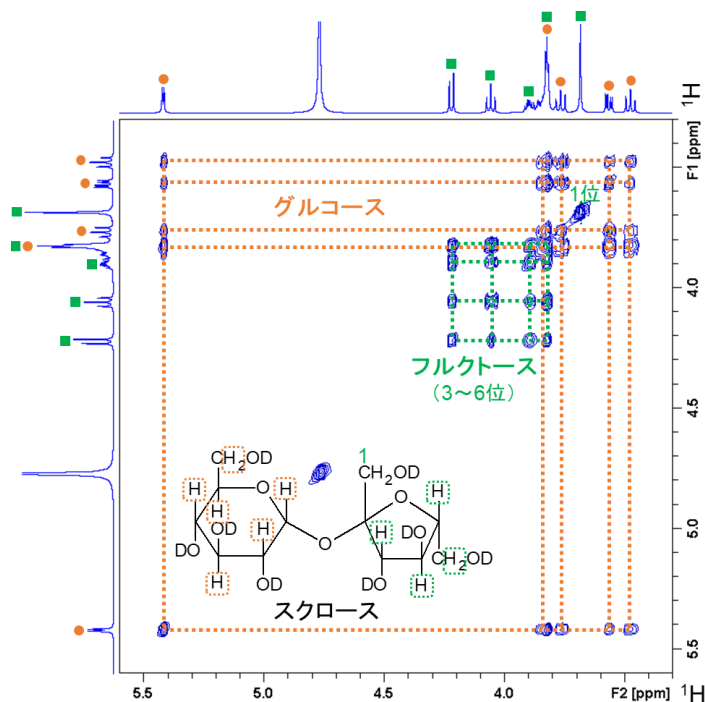
スクロース重水溶液

### 結果

#### ① $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ TOCSY

NMR スペクトルを解析する上で最初のステップとして、ピークを部分構造ごとに分類できると便利です。 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  TOCSY は H が連続する構造(スピン結合ネットワーク)をまとめて検出できるため部分構造の把握に役立ちます。

スクロースの 2 次元  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  TOCSY スペクトルを図 1 に示します。図 1 より、スクロースの構成単糖であるグルコースとフルクトースがそれぞれ格子状のピーク群として観測されており、部分構造の識別が可能です。

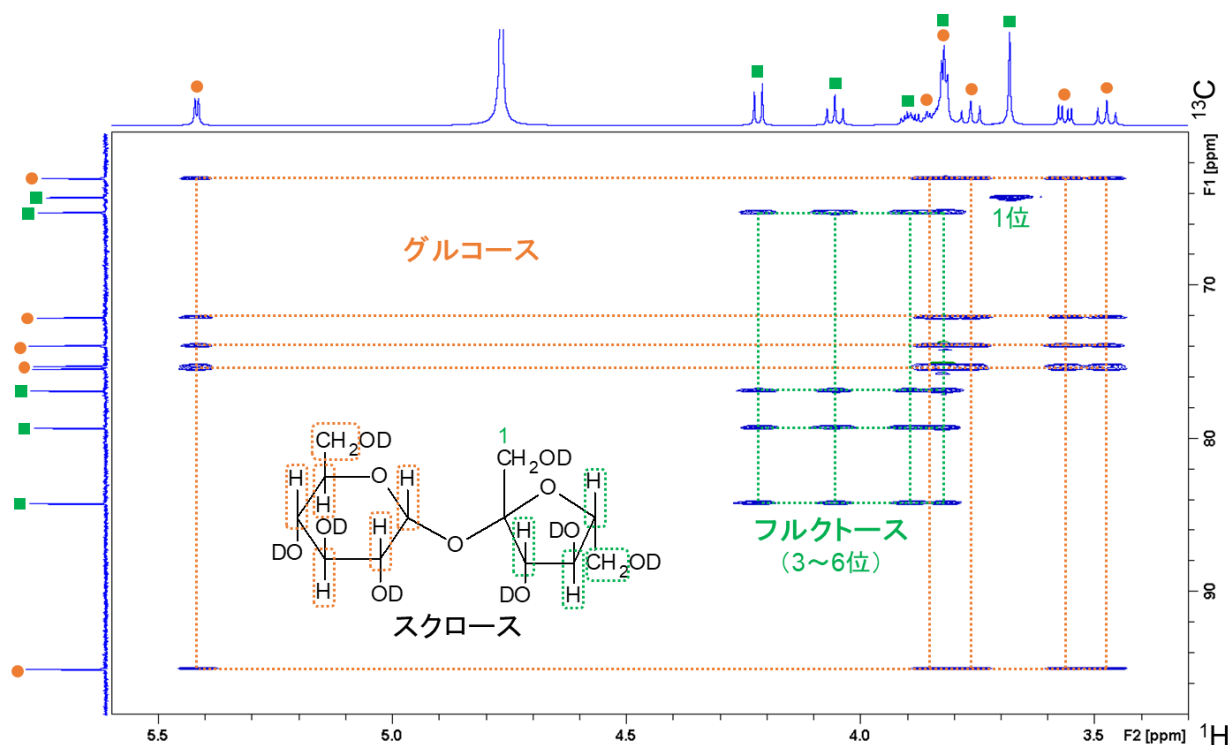


【図 1】スクロースの  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  TOCSY スペクトル

## ②<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC-TOCSY

<sup>1</sup>H NMR は検出範囲が 10 ppm 程度と狭かつピーク分裂もあるため、<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H TOCSY ではしばしばピークが重複し解析の妨害となります。そのような場合にはピーク分離の良い <sup>13</sup>C を利用した <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC-TOCSY が有効です。

スクロースの 2 次元 <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC-TOCSY スペクトルを図 2 に示します。図 2 の横軸は <sup>1</sup>H、縦軸は <sup>13</sup>C です。通常の <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H TOCSY と同様に構成単糖のグルコースとフルクトースがそれぞれ格子状のピーク群として観測されており、部分構造の識別が可能です。<sup>1</sup>H と比べると <sup>13</sup>C 方向ではピーク重複が無く部分構造の帰属がより明瞭です。



【図 2】スクロースの <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC-TOCSY スペクトル

## まとめ

<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC-TOCSY は、分子の部分構造を把握可能な 2 次元 NMR 測定法であり、<sup>13</sup>C を利用することで通常の TOCSY よりピーク分離に優れます。<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H TOCSY ではピークが重複する複雑な化合物の解析に有効です。本測定は 700MHz NMR (5mmCryo プローブ) の活用により、さらなる高感度・高分解能化が可能です。

適用分野：NMR、分子構造解析

キーワード：溶液 NMR、2 次元 NMR、HSQC-TOCSY、糖鎖、有機化合物