

# DEPTによる炭素の級数の見分け方

## 二次元NMRを用いた構造解析(1)

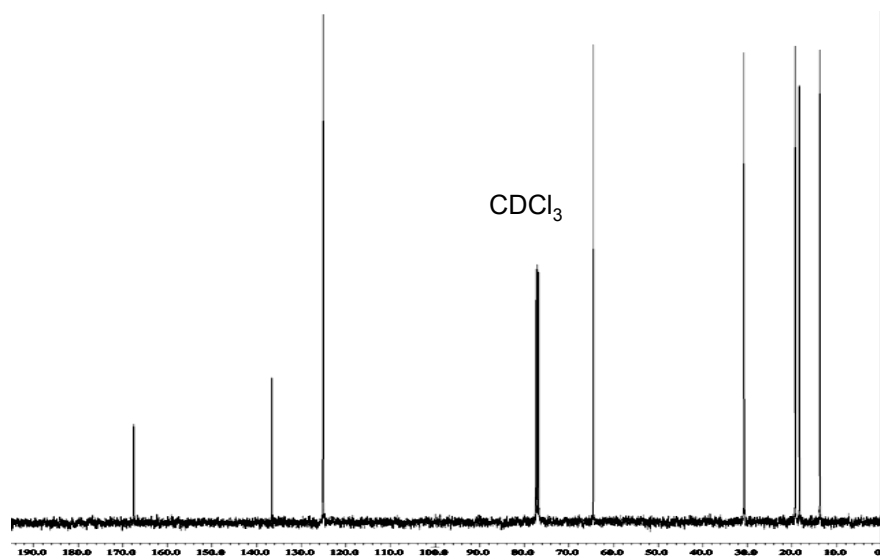
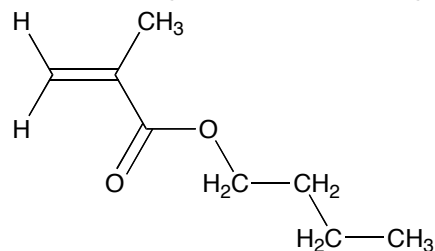
H—H COSY

C—H COSY

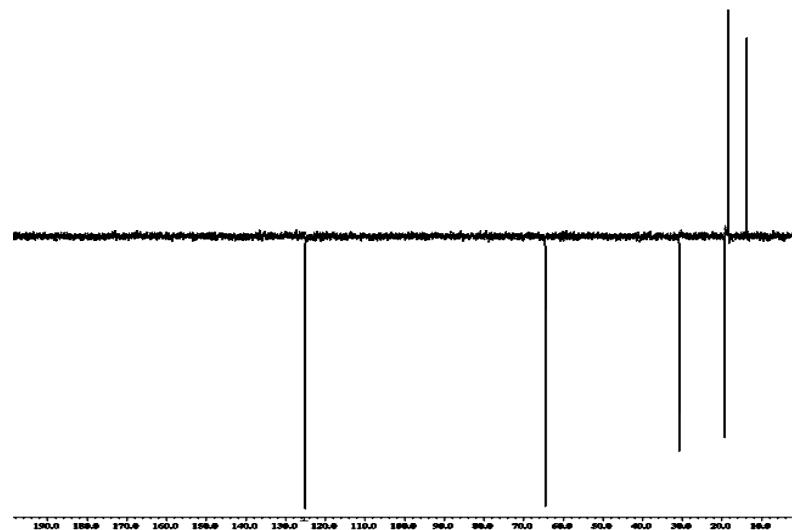
# DEPTとは？

$^{13}\text{C}$ -NMRの一種で炭素の級数によってスペクトルが上下に分かれて観測される

*n*-butyl methacrylateの $^{13}\text{C}$ -NMRおよびDEPT135スペクトル



近接した2本のピークが存在し、帰属が難しい



DEPT135ではピークが上と下に別れ、級数が違うことが分かる

DEPT: **D**istortionless **E**nhancement by **P**olarization **T**ransfer

## 3種類のDEPTのスペクトルの出方

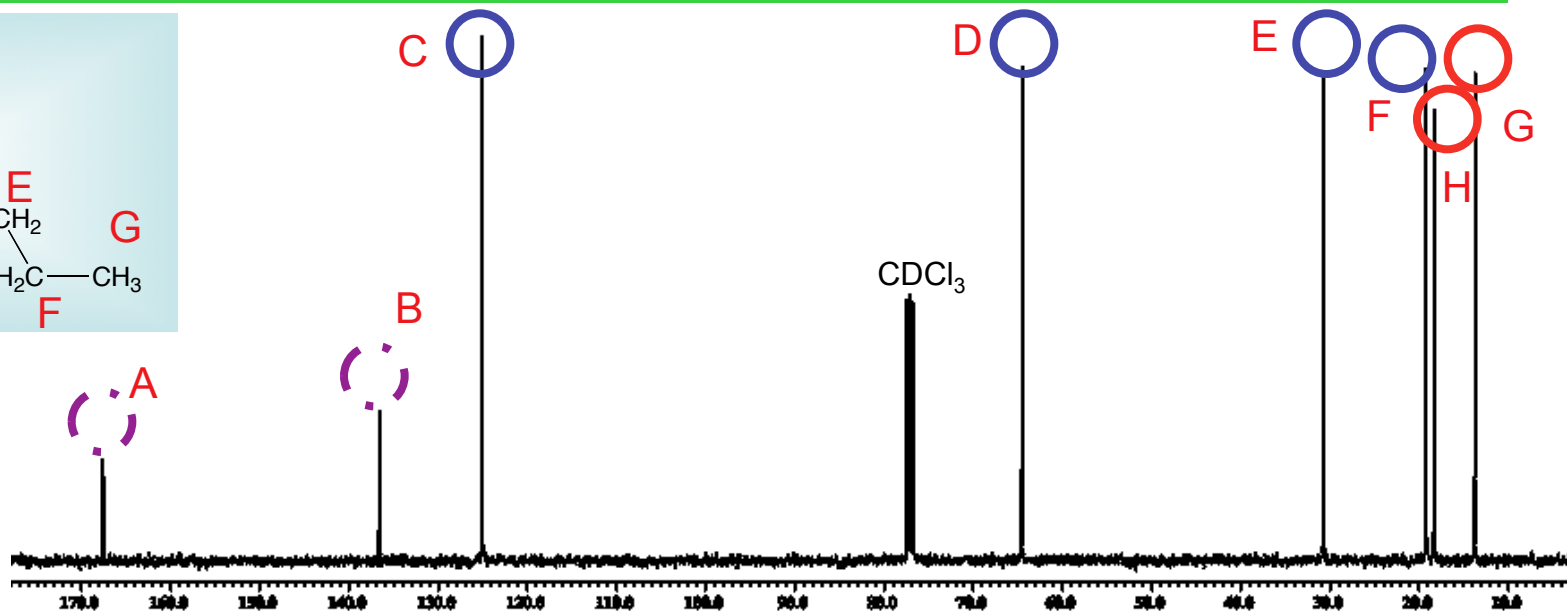
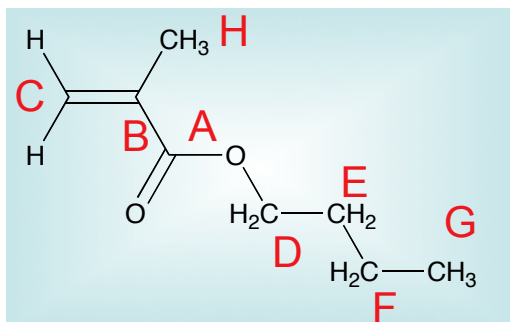
DEPTには、DEPT45、DEPT90、DEPT135と呼ばれるものが存在する。  
それぞれの数字はフリップ角と呼ばれるパラメータである

	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	4級
DEPT45	↑	↑	↑	—
DEPT90	—	—	↑	—
DEPT135	↑	↓	↑	—

通常の<sup>13</sup>C測定とDEPT135でだいたいの予測はつけられるが、  
DEPT90を組み合わせれば全ての級数が確実に分けられる

その他に 重水素化溶媒のピークはいずれも観測されなくなる  
通常の<sup>13</sup>C測定よりも高感度 といったメリットもある

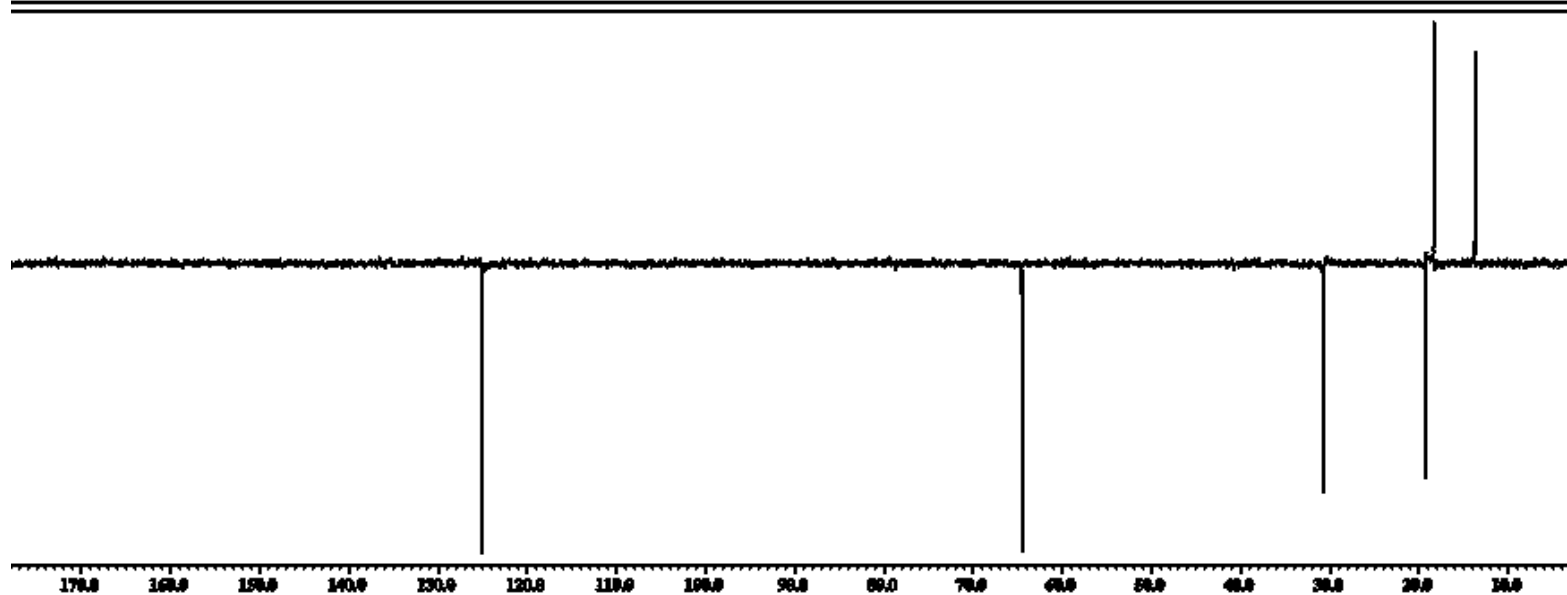
# 通常の $^{13}\text{C}$ とDEPT $135-^{13}\text{C}$ の比較



$\text{CH}_3$  or  $\text{CH}$  ○

$\text{CH}_2$  ○

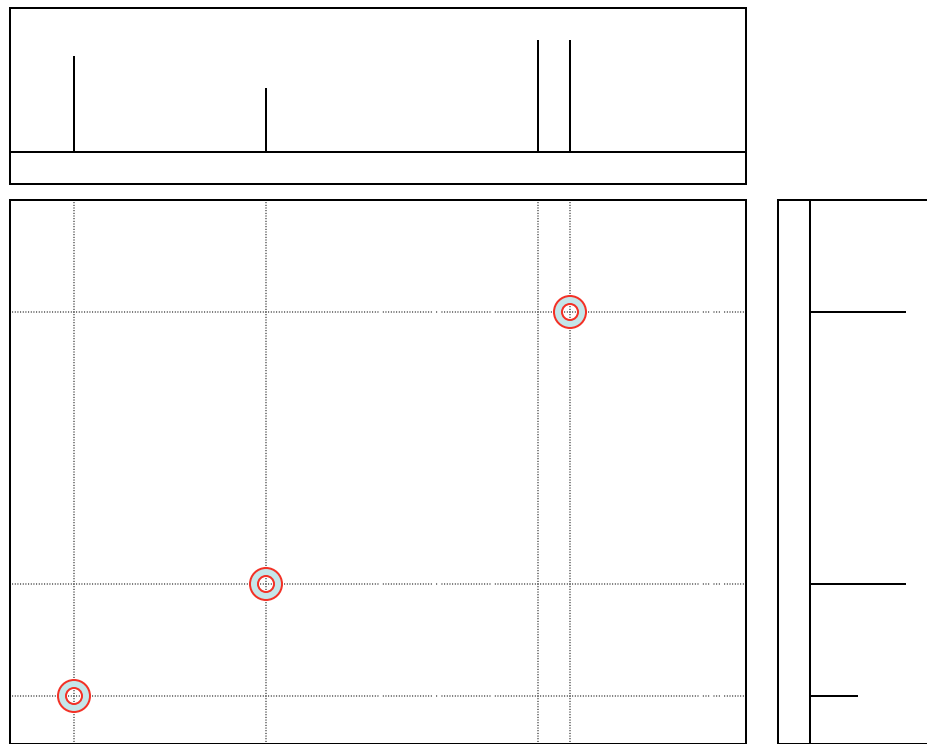
4級 ○



フェーズに注意すること(間逆にしてもきれいに見えるので)

# 二次元NMRとは？

ある化合物のNMRスペクトルを縦および横軸にそれぞれ取る



両軸のスペクトル内のピーク同士に相関があると、  
交点にピークが現れる(クロスピークと呼ぶ)。

スペクトル間の相関を見るNMRを  
COSY (Correlation Spectroscopy)と呼ぶ

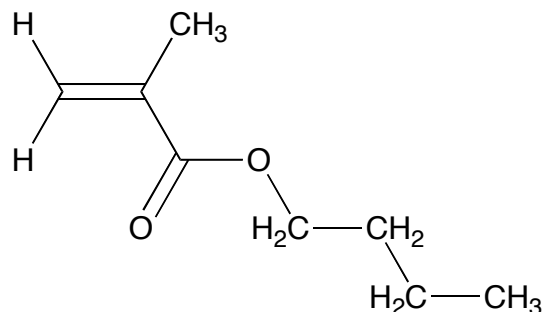
相関(correlation)とは？

- ・ 隣接
- ・ 近くの原子に結合している
- ・ 空間的に近い

など、スピン結合の存在を見る

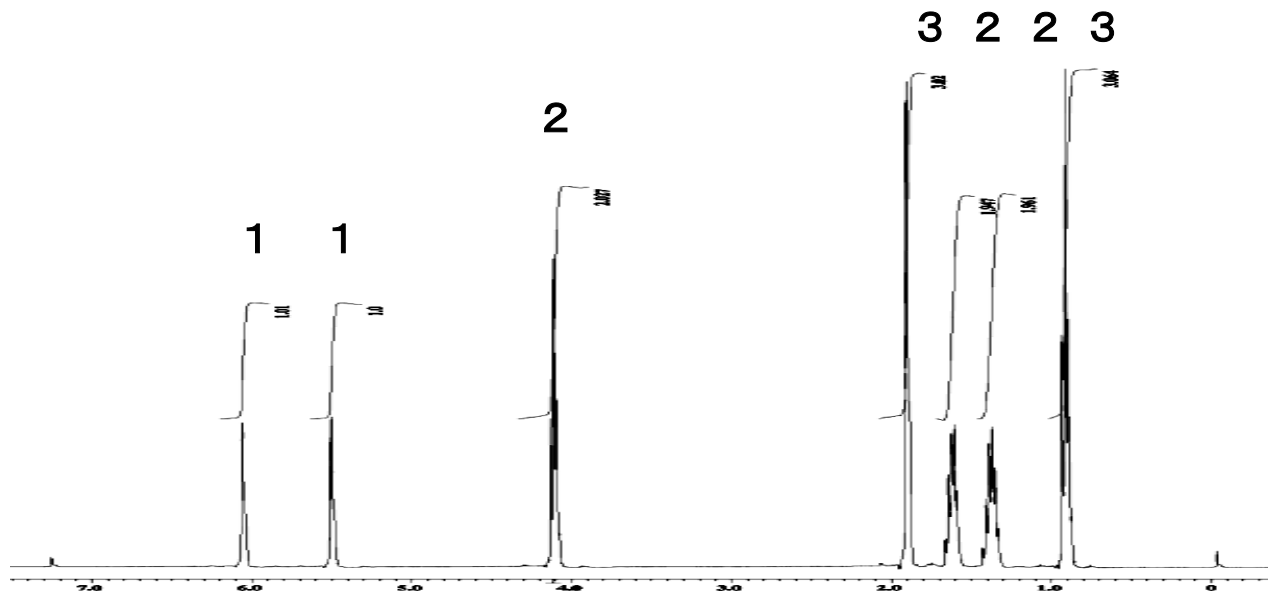
# *n*-butyl methacrylateの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

5



これだけから完全な帰属ができる？

- ・ 三種類のCH<sub>2</sub>
- ・ 二種類のCH<sub>3</sub> (カップリングで区別できる)
  - ・ 二種類のH-C=C



こんな情報があったら……

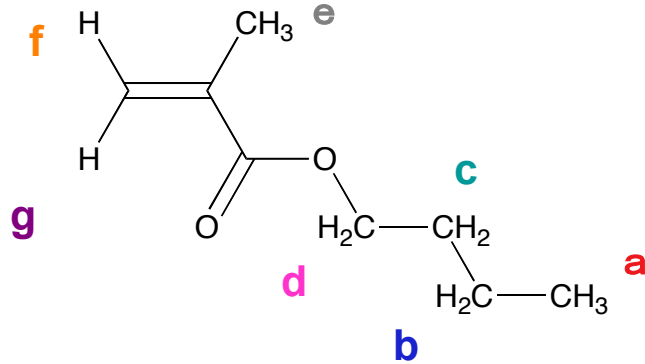
隣り合う炭素について水素の組み合わせは？

どの水素がどの炭素についている？



ケミカルシフトからの予測以外の  
確実な情報が得られる

# *n*-butyl methacrylateのH-H COSY



H-H COSYでは必ず対角線上にピークが現れる  
(対照的でないピークはノイズ)

Bu基の末端メチル基のピーク(**a**)

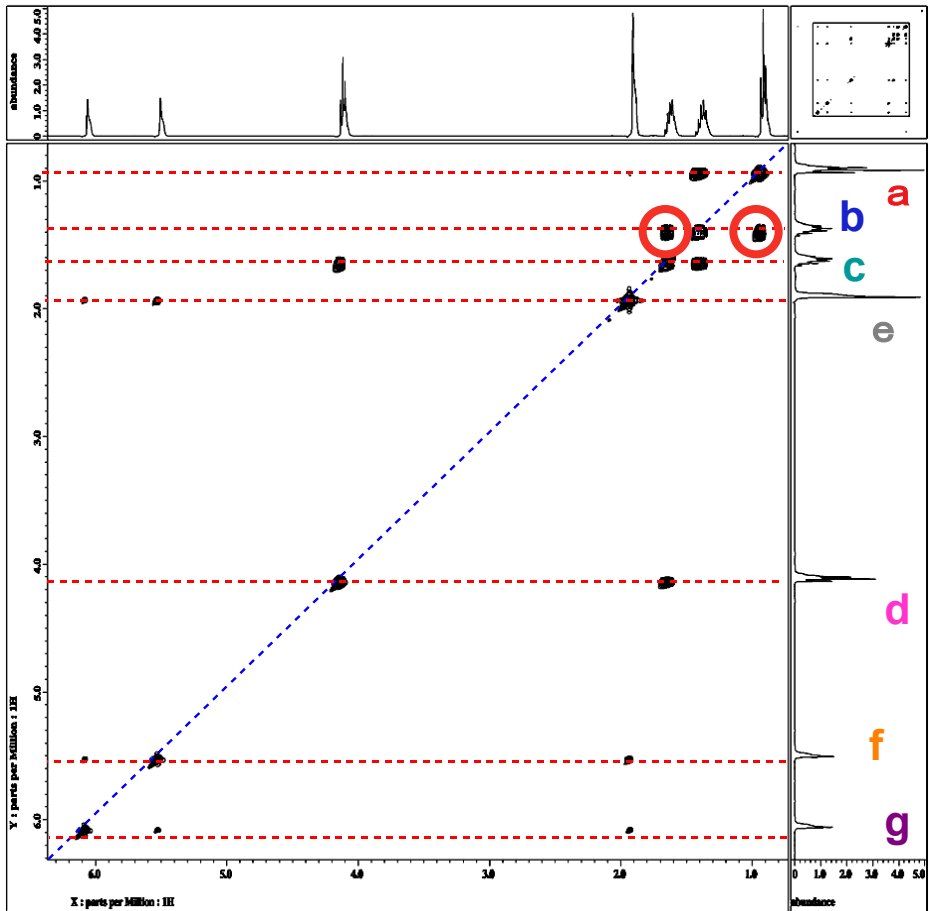
相関ピークが有るのが隣のCH<sub>2</sub> (**b**)

このCH<sub>2</sub> (**b**)はさらに隣のCH<sub>2</sub> (**c**)と相関を持つ

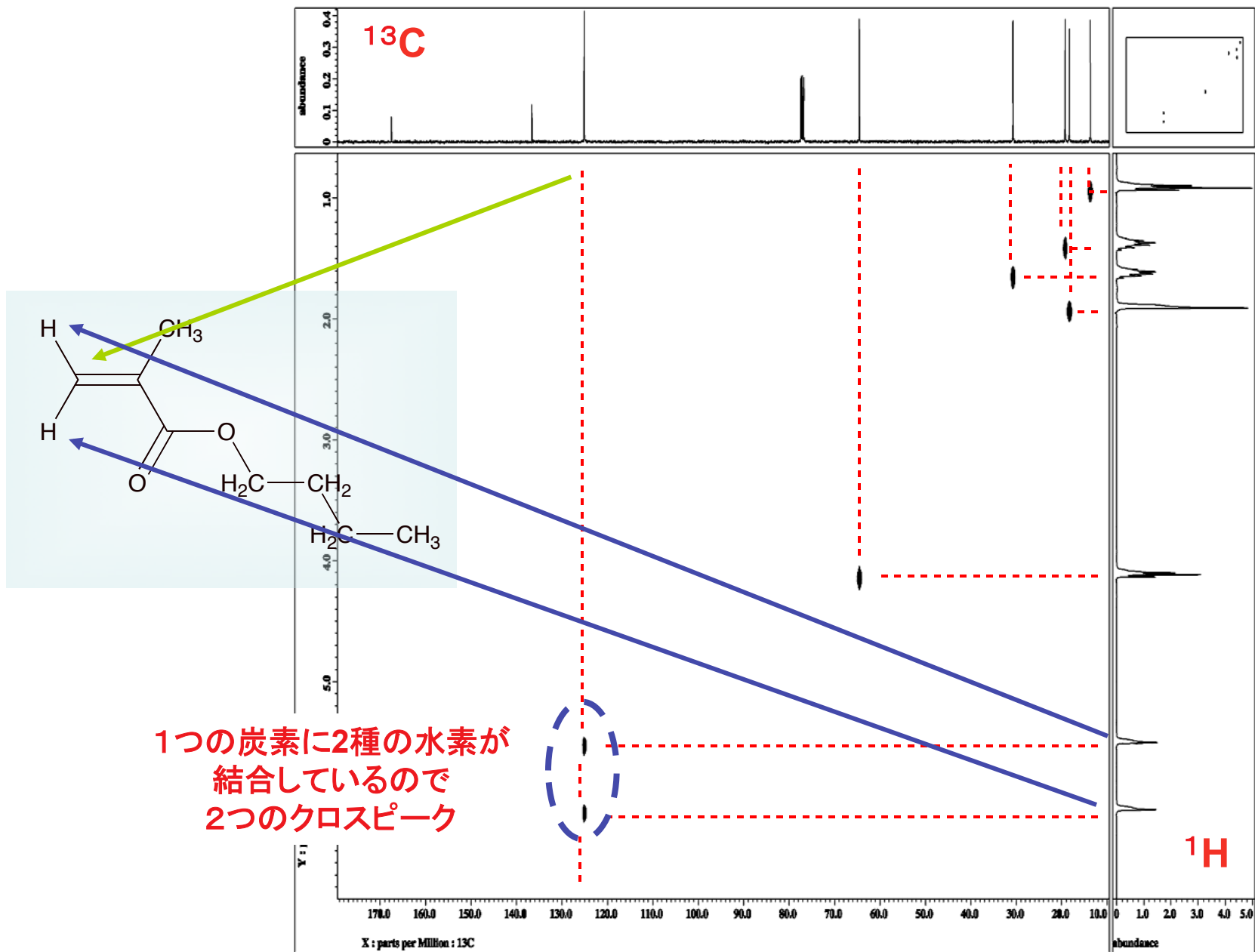
eからf,gのようなアリル位に有るものにはよくロングレンジのカップリングが見える

この測定だけではfgの帰属は不可能  
(ケミカルシフトからは左図のように決められる)

ケミカルシフトからの予測以外の  
確実な情報が得られる



# C-H COSY





## DEPT135—<sup>13</sup>C-NMRスペクトル

炭素の級数により、スペクトルが変化

	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	4級
DEPT135	↑	↓	↑	見えない

## H-H COSY

<sup>1</sup>Hどうしのカップリングの有無を検出する

隣接した<sup>1</sup>H    ジェミナル位の<sup>1</sup>H    アリル位の<sup>1</sup>H    など

## C-H COSY

炭素に直接結合した水素を検出する

H-H COSYのサンプル濃度は通常の<sup>1</sup>H測定並み、C-H COSYのサンプルは<sup>13</sup>C測定並みに