

問題 13・7 [解説]

まずこの物質（以下物質 3 とする）分子式が $C_{10}H_{10}O_3$ であることを認識する。
次にこれまで通り、 1H NMR スペクトルで観測されたシグナルに高磁場側からナンバリングしていく（図 1）。

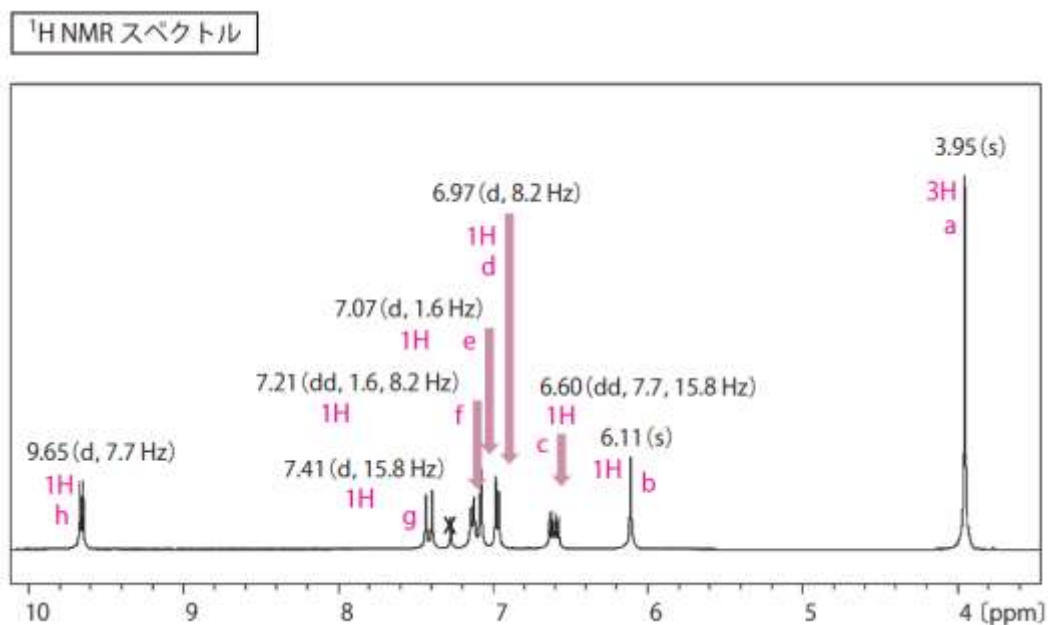
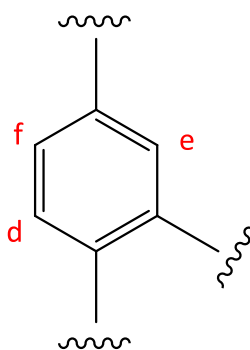


図 1 1H シグナルへのナンバリング

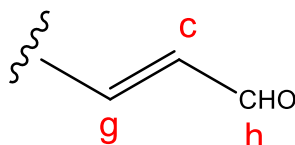
図 1 中の **d** は δ_H 6.97 で $J=8.2$ Hz、**e** は δ_H 7.07 で $J=1.6$ Hz、**f** は δ_H 7.1 で $J=1.6$, 8.2 Hz で分裂している。① $\delta_H=7$ 付近なので二重結合炭素に結合した 1H シグナルである、② **d-f** $J=8$ Hz 前後) は 3 結合（オルト位置関係）の 1H 間の相関、**e-f** ($J=2$ Hz 前後) は 4 結合（メタ位置関係）の 1H 間の相関である、と考えられることから、これらは図 2 のような 1, 2, 4 置換ベンゼン構造に由来することが予想される。



部分構造①

図 2 物質 3 に存在する部分構造①

次に **h** は δ_H 9.65 と非常に低磁場に観測されることから、アルデヒド基であると推定される。また **c** (δ_H 6.60) と **g** (δ_H 7.41) は互いに $J=15.8$ Hz で分裂しているので、これらの化学シフト値および J 値から、**c** と **g** で *trans* 二重結合を形成していると判断できる。さらに **c** は、前述のアルデヒド基 **h** と $J=7.7$ Hz で分裂しているので、この *trans* 二重結合はアルデヒドと隣接しており、物質 **3** には図 3 に示す部分構造②が存在することが明らかとなる。



部分構造②

図 3 物質 **3** に存在する部分構造②

また **a** は δ_H 3.95 に 3H 分のシングレットシグナルとして観測されており、物質 **3** を構成する元素は炭素、水素、酸素のみであるので、その化学シフトから OCH_3 基と判断できる（部分構造③、図 4）。さてここまで明らかとなった部分構造①～③中に登場している炭素は 10（物質 **3** を構成する炭素すべてが観測されている）、水素は 9（物質 **3** を構成する水素は 10）、酸素は 2（物質 **3** を構成する酸素は 3）である。したがって、部分構造①～③以外で物質 **3** を構成する元素として残っているのは酸素が 1、水素が 1 だけであるので、ここから ^1H シグナルで唯一残っている **b** (δ_H 6.11) は OH であろうと推定される（部分構造④（図 4）。**b** が OH であるのは、HSQC スペクトルで相関が観測されないことから支持される）。

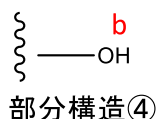
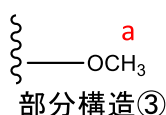
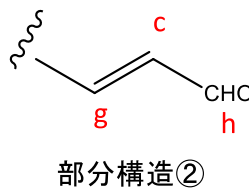
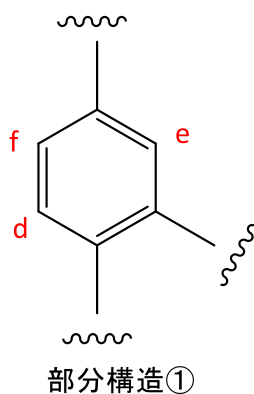


図 4 物質 **3** を構成する部分構造①～④

次に ^{13}C NMR スペクトルで観測されたシグナルのナンバリングをしていく(図 5)。図 5 では **A**~**J** まで計 10 のシグナルが観測されているので、この物質を構成する炭素のシグナルはすべて観測されていることが明らかとなる。

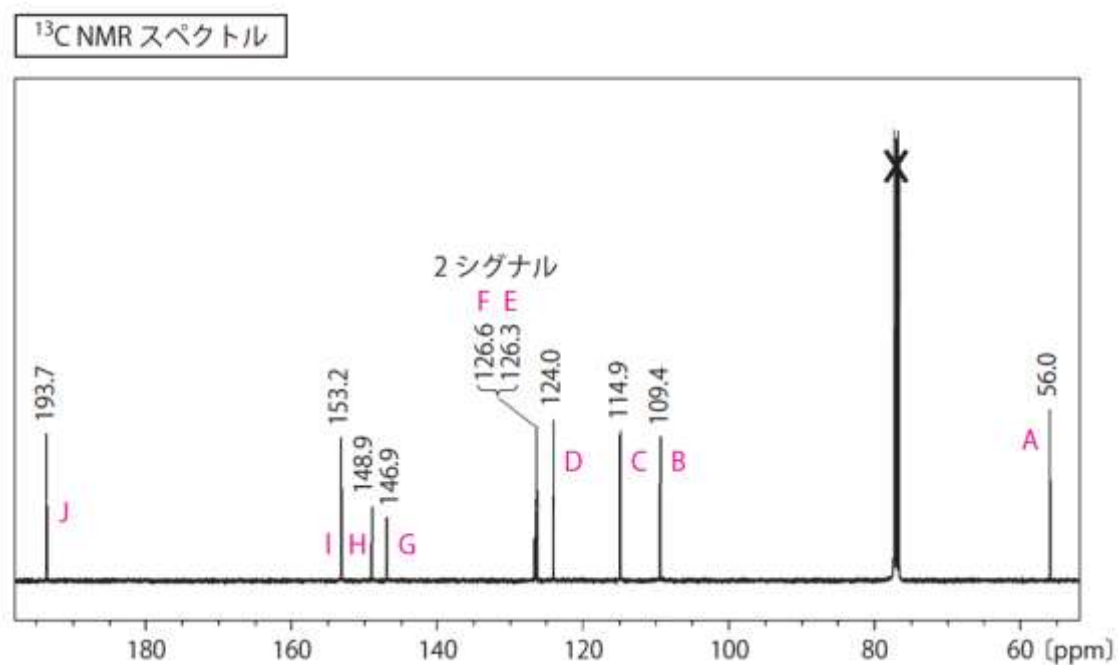


図 5 ^{13}C シグナルへのナンバリング

次に ^1H - ^1H COSY スペクトルの解析を行う。観測された相関を図 6 に示す。 ^1H - ^1H COSY スペクトルの解析結果 (図 6)、図 4 に示した部分構造①の **e-f** 間、部分構造②の **c-g-h** 間で相関が観測されており、ここまでの予想が正しかったことが明らかとなる。また部分構造①の **e-f** 間の相関は認められていないが、本書 § 12・3・5 に記載したように J 値が小さく分裂している場合 (この場合 1.6 Hz) は、相関シグナル強度は大変小さくなる場合が多いので、本スペクトルで相関が観測されないといっても部分構造①が否定されることにはならない (出題したスペクトルには相関があることは示してある)。

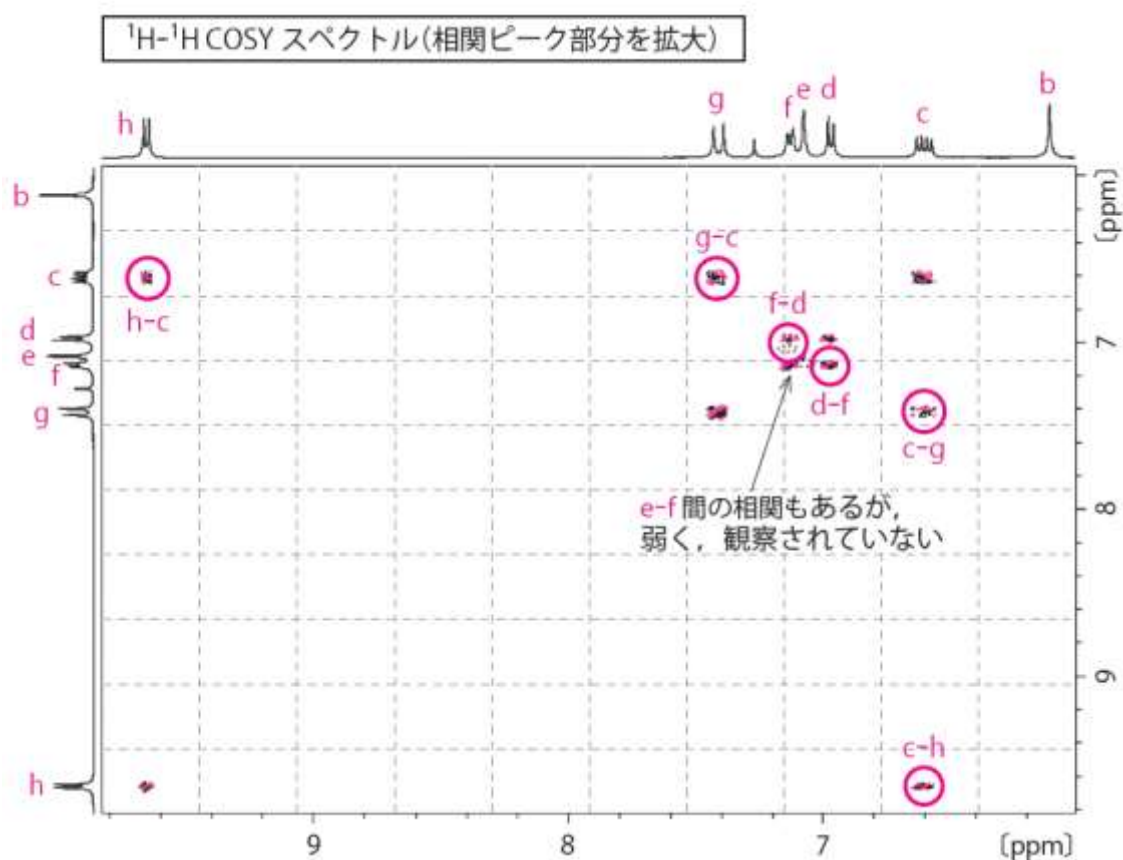


図 6 ^1H - ^1H COSY スペクトルの解析図

次に **HSQC スペクトル** の解析に移る。

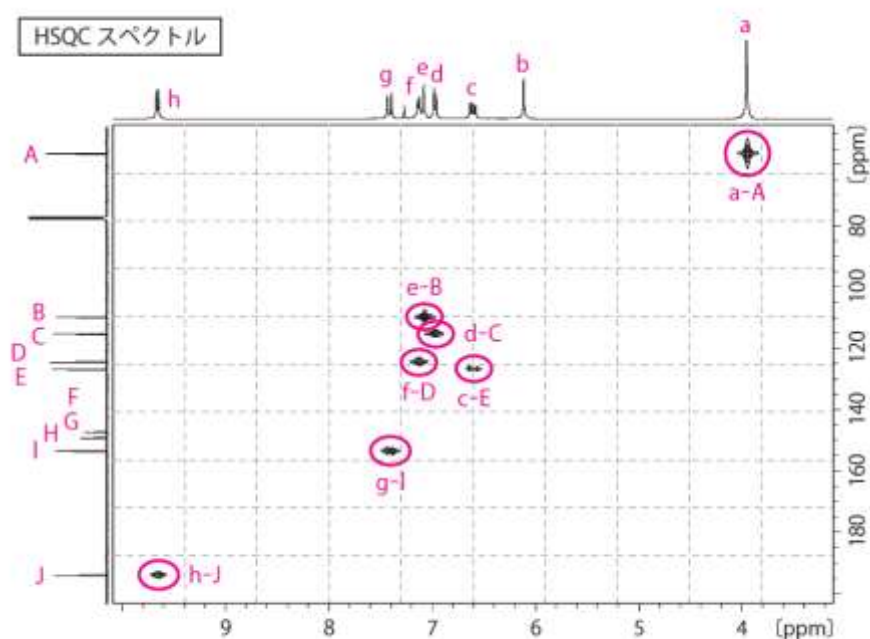


図 7 HMQC スペクトルの解析図

HSQC スペクトルの解析では **a-A**, **c-E**, **d-C**, **e-B**, **f-D**, **g-I**, **h-J** 間に相関ピークが観測され、これらが直接結合した関係にあることが判明した。これにより、図 4 は発展して、図 8 までの情報が明らかとなる。

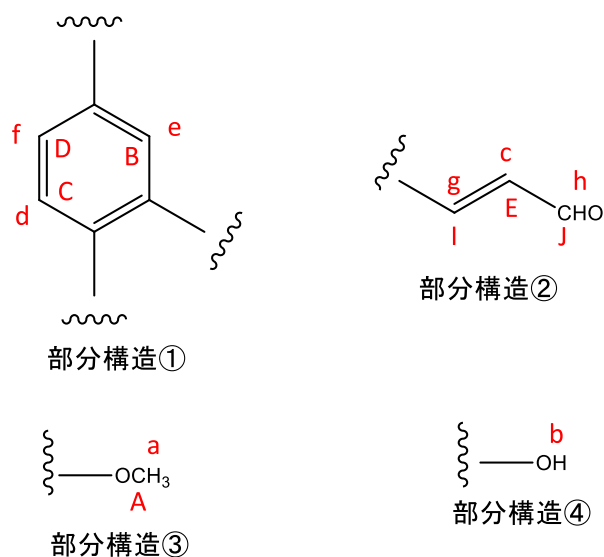


図 8 直接結合した ^1H , ^{13}C 間の情報を付加した物質 3 の部分構造①～④

最後にこの部分構造①～④の結合情報を **HMBC スペクトル** の解析により実施する。解析結果を図 9, 図 10 に示す。

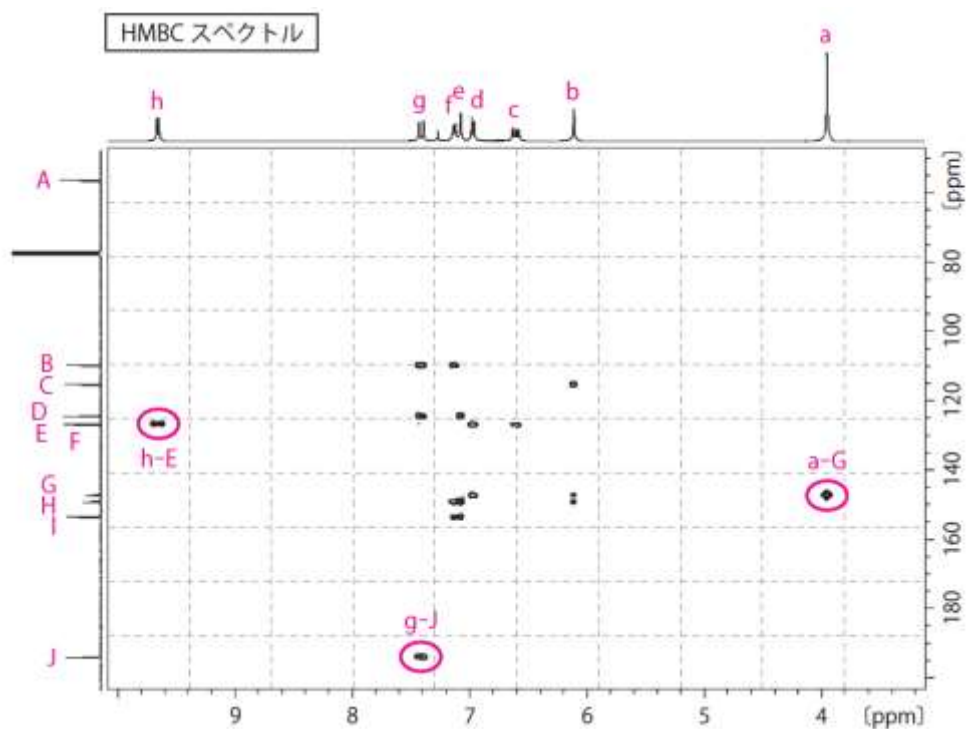


図 9 HMBC スペクトルの解析図

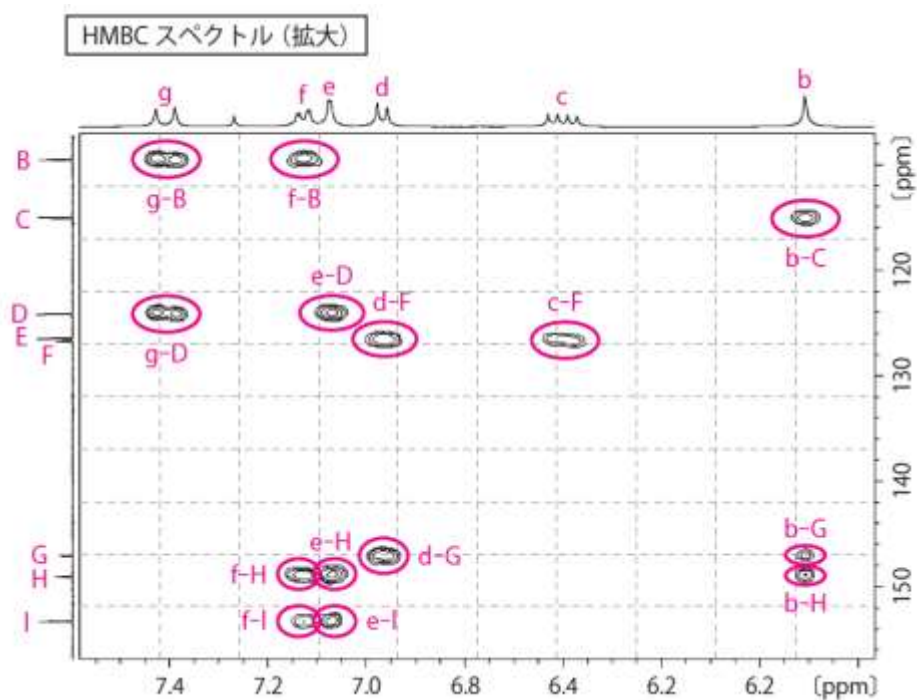


図 10 HMBC スペクトルの解析図 (中央部拡大)

まず図 8 でまだ決まっていない部分構造①の残りのベンゼン環シグナル **F, G, H** の位置を考えてみる。図 10 では **e, f** から **H** へ相関 (^1H - ^{13}C 遠隔スピン結合) が認められている。したがって **H** は **e, f** から共に 3 結合目に当たるベンゼン環の一番下にあたる ^{13}C シグナルであることが判明した。また **d** からは **F, G** 両方に 3 結合による相関が認められることから、[**B** の左隣が **F** 右隣が **G**]、あるいは逆の [**B** の左隣が **G** 右隣が **F**]ということまでは明らかとなる。

次に部分構造④の交換性の OH である **b** からの相関を検討すると、ベンゼン環の ^{13}C シグナルである **C, G, H** に相関が認められる。したがってベンゼン環 **C, G, H** は連続していなければならないので、前述の[**B** の左隣が **G** 右隣が **F**]は否定され、ベンゼン環の一番上の ^{13}C シグナル (**B** の左隣) が **F**、**B** の右隣が **G** ということで、ベンゼン環の ^{13}C シグナルが図 11 に示すように一義的に決定できる。またこの結果、部分構造④の **b** は部分構造①の **H** に結合した OH であることが決定する。

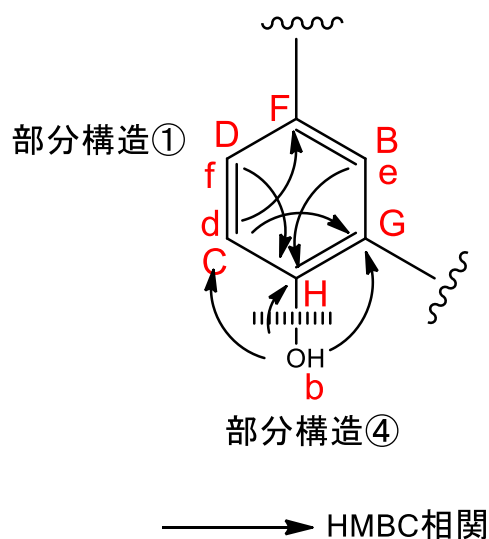


図 11 部分構造①を構成する ^{13}C シグナルの帰属

次に図 9 で部分構造③の **a** (OCH_3) から部分構造①の **G** へ相関が観測されていることから、図 11 の **G** の先が OCH_3 であることが確定する (図 12)。最後に部分構造②の **g** からの相関を検討すると、図 10 でベンゼン環の **B**、**D** に相関が観測されていることから、部分構造②は、部分構造①の **F** の先につながっていることが確定し、この結果、物質 **3** の構造は図 12 に示すような桂皮アルデヒド類縁化合物であることが一義的に決定される。

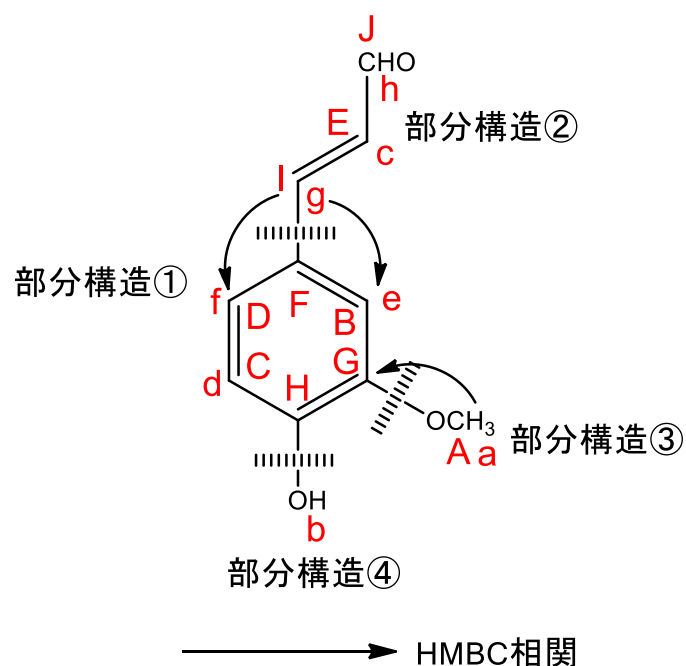


図 12 物質 **3** の構造

物質 **3** の構造が図 12 で正しいかの検証は、図 9, 図 10 でまだ確認していない HMBC 相関が、図 12 の構造で矛盾しないかで行う。結果としては以下に示すように、観測された HMBC 相関は、図 12 の構造ですべて矛盾なく説明できるので、この構造で正しいことが証明される。帰属されたこの物質 **3** の ^1H , ^{13}C シグナル、観測された HMBC 相関を含めて記載しておく。

