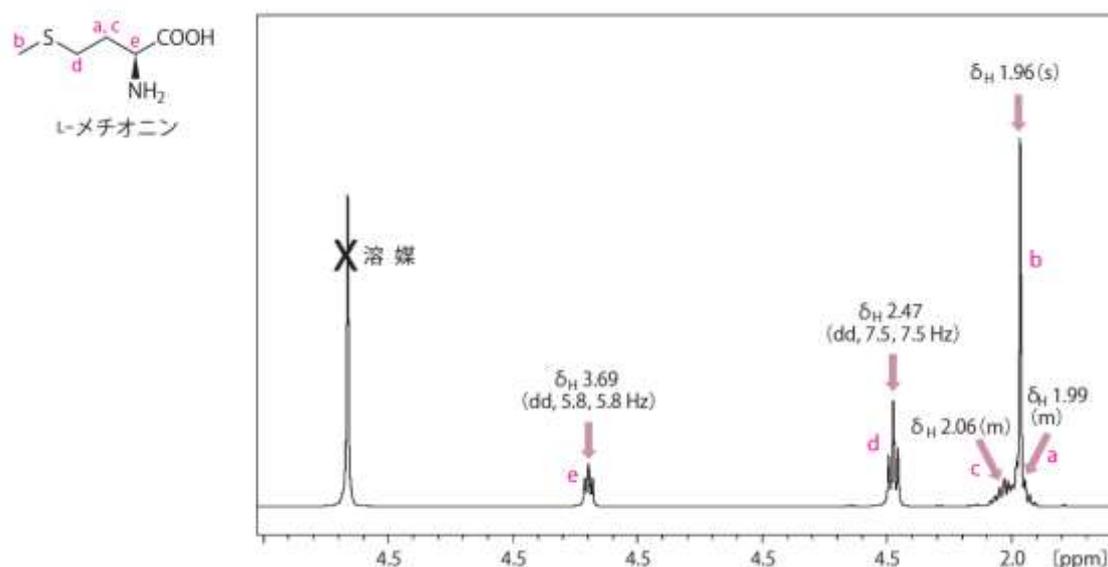
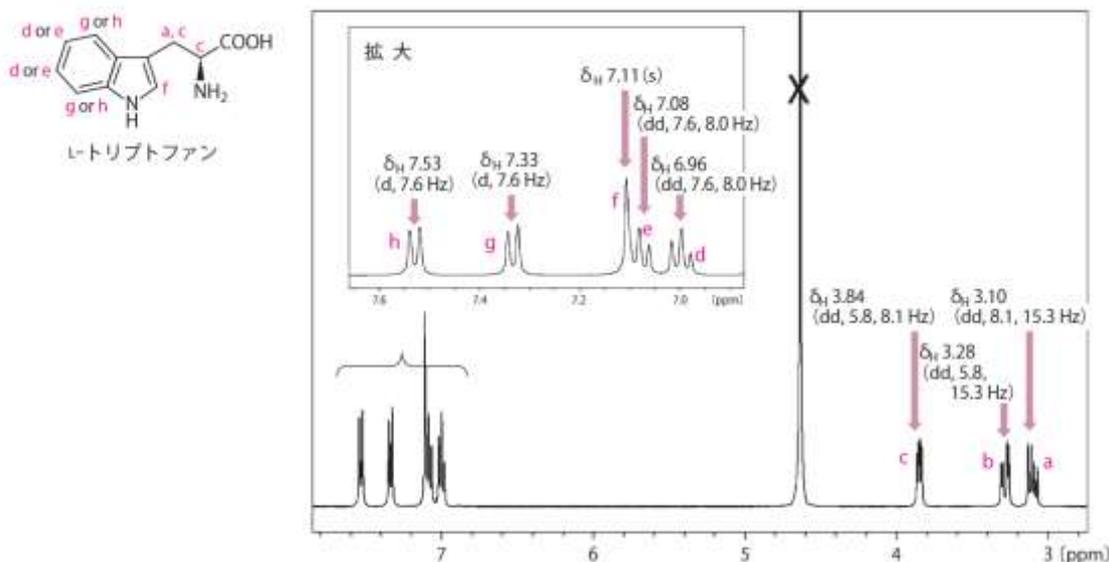


問題 13・1 [解答] L-メチオニン



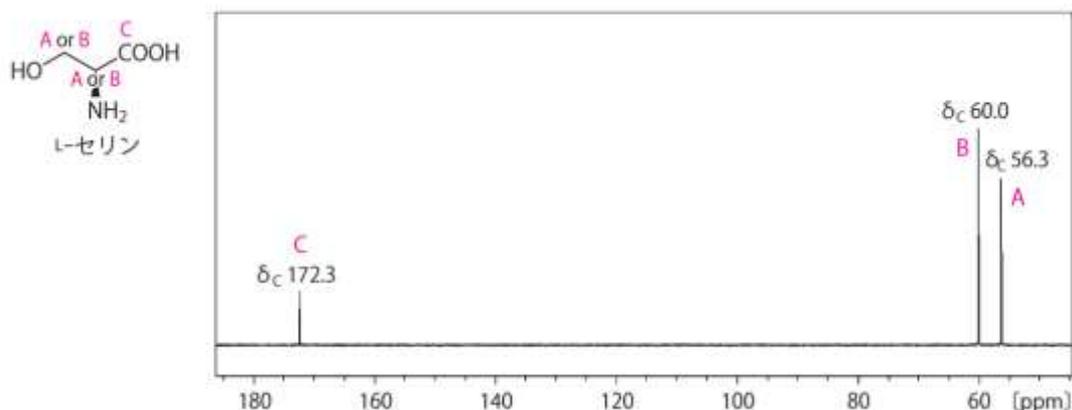
**【解説】** この <sup>1</sup>H NMR スペクトルで特徴的であるのは、 $\delta_{\text{H}} 1.96$  のシングレット  $\text{CH}_3$  (分裂していない 3H 分のシグナル) である。20 種の  $\alpha$ -アミノ酸のうち、シングレット  $\text{CH}_3$  を有するものはメチオニンのみであることから、このスペクトルがメチオニンであることはこの時点で確定である。あとはメチオニンに存在する各 H が、どの <sup>1</sup>H シグナルに該当するかを考えていけばよい。解答図に示すように高磁場側のシグナルから a, b, c, d, e とナンバリングしていくと、前述したように 3H 分のシングレットシグナルである b が S-CH<sub>3</sub> であることは明らかである。次に、メチオニンに存在する H のの中では、NH<sub>2</sub> 基、COOH 基が結合した炭素に結合している e が最も遮蔽を受けていないと考えられる (=低磁場に観測される) ので、これが  $\delta_{\text{H}} 3.69$  のシグナルと決定できる。残る H は、硫黄 (S) に結合した CH<sub>2</sub> とその隣の CH<sub>2</sub> のみである。これらが d (2H シグナルで観測されているので CH<sub>2</sub> の両 H は等価) と a, c (それぞれ異なる 1H シグナルで観測されているので、CH<sub>2</sub> の両 H は非等価) のいずれかに対応することになる。硫黄と炭素の電気陰性度は同程度であるので、どちらがより低磁場側に現れると判断することは困難であるが、d のシグナルが硫黄に隣接した CH<sub>2</sub> である場合は、d はダブルレットダブルレット (a と c の影響により) に分裂するはずである (d の分裂に合致している)。逆に d のシグナルが e に隣接したほうの CH<sub>2</sub> である場合、d はダブルレットダブルレットダブルレット (d の 2H および e の 1H の影響で) に分裂すると考えられる (d の分裂に合致していない)。そこで d が硫黄に結合した CH<sub>2</sub> のシグナル、残りの a, c がその隣の CH<sub>2</sub> のシグナルと判定できる。

問題 13・2 [解答] L-トリプトファン



**【解説】** この <sup>1</sup>H NMR スペクトルで特徴的であるのは、 $\delta_H$  6.96~ $\delta_H$  7.53 という二重結合炭素に結合した <sup>1</sup>H シグナルが 5 個観測されていることである。20 種のアミノ酸中に芳香族アミノ酸は 3 種あるが、二重結合炭素に結合した H の数は、フェニルアラニン 5 個、チロシン 4 個、トリプトファン 5 個であるから、この時点でフェニルアラニンかトリプトファンのいずれかまでは決定となる。フェニルアラニンの場合は、一置換ベンゼンがあるので、2H 分のシグナルが二つ（等価な <sup>1</sup>H が二つあるので）と <sup>1</sup>H 分のシグナルが一つとして観測されるはずであり、トリプトファンであれば等価な H は存在しないため <sup>1</sup>H 分のシグナルが 5 個観測されるはずである。この <sup>1</sup>H NMR スペクトルでは <sup>1</sup>H のシグナルが 5 個観測されているので、この時点でこれがトリプトファンのシグナルであることは決定となる。高磁場側から順に **a, b, c, d, e, f, g, h** とナンバリングしていくと、 $\delta_H$  7.11 のシングレットシグナルは **f** とまず決定できる〔スピン分裂の対象（3 結合以内）となる H が存在しない〕。残るベンゼン環シグナルの決定は困難であるが、**h** と **g** は  $J=7\sim 8$  Hz でダブルットに分裂しており、**e** と **d** は  $J=7\sim 8$  Hz でダブルットダブルットに分裂していることから、それぞれの位置が解答図中のどちらか（**d or e, g or h**）であることまでは決定できる（<sup>1</sup>H NMR スペクトルだけからでは、これ以上の確定は不可）。また残る CH<sub>2</sub> は **a, b**、NH<sub>2</sub> 基と COOH 基の結合した CH のシグナルは **c** であることは、その化学シフトおよび分裂パターンから予想できる。  
\*より詳細な検討（二次元 NMR 解析など）を行えば、**d, e, g, h** それぞれの位置特定が可能である。

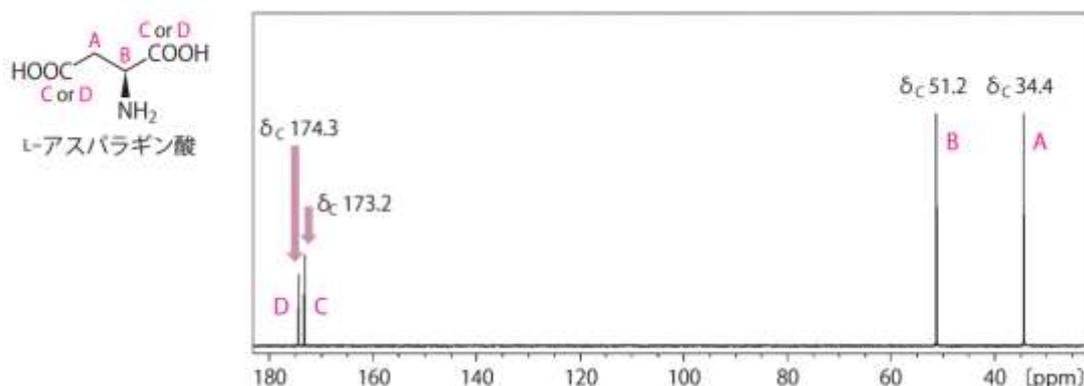
問題 13・3 [解答] L-セリン



**【解説】** この  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルでは 3 本のシグナルしか観測されていない。炭素数が 3 個のアミノ酸は、アラニンとセリンしか存在しないので、このうちのどちらかである。アラニンの場合は  $\text{CH}\cdot\text{CH}_3$  という  $\text{CH}_3$  基が存在するはずであるが、その  $^{13}\text{C}$  シグナルの化学シフト値は、本書の図 12・23 に示されるように  $\delta_{\text{C}} 30$  よりも高磁場に観測されるはずであるので、アラニンは否定される。この結果、セリンであることが決まる。 $\delta_{\text{C}} 172.3$  が  $\text{COOH}$  由来であることは問題なく決まるが、残りの  $\delta_{\text{C}} 60.0$  と  $\delta_{\text{C}} 56.3$  が  $\text{OCH}_2$  (B) と  $\text{NH}_2$  基および  $\text{COOH}$  基の結合した  $\text{CH}$  (A) のどちらかであるかは、 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルのみからの判定は困難である。

\*より詳細な解析 (HSQC など) を加えれば、 $\delta_{\text{C}} 56.3$  が A、 $\delta_{\text{C}} 60.0$  が B であることが判定できる。

問題 13・4 [解答] L-アスパラギン酸



**【解説】** この  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルで特徴的であるのは、 $\delta_c$  173.2,  $\delta_c$  174.3 に二つのカルボニル炭素シグナルが観測されていることである。二つのカルボニル炭素をもつアミノ酸はアスパラギン酸、グルタミン酸、アスパラギン、グルタミンの4種類であるが、この  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルでは4本のシグナルしか観測されていないので、グルタミン、グルタミン酸（共に炭素数5）の可能性は排除され、アスパラギン酸あるいはアスパラギンのいずれかまでは決まる。ここで、問題中にアミノ酸の分子式が与えられており、それはアスパラギン酸に該当するものであることから、解答はアスパラギン酸と決まる。

各  $^{13}\text{C}$  シグナルの帰属については、カルボニル炭素以外の二つの炭素のうちの一つは四つの結合元素が H, H, C, C、もう一つは H, C, C, N であることから、後者が低磁場の  $\delta_c$  51.2、前者が高磁場の  $\delta_c$  34.4 であることは判定できる（電気陰性度の大きい元素と結合しているため遮蔽が小さく、より低磁場に現れる）。カルボニル炭素シグナル帰属の確定は、 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルのみからでは困難である。

\* HMBC スペクトル解析などを実施すれば確定できる可能性は高い。