

### 問題 13・5 [解説]

まず、物質（以下物質 1 とする）の分子式が  $C_7H_6O_3$  であることを認識しておく。次に  $^1H$  NMR スペクトル中の各シグナルに、本書第 13 章の説明に準じて、高磁場からナンバリングし、**a, b, c, d, e** とする（図 1）。この中で **e** は 10.41 ppm と非常に低磁場な化学シフトに出ていることと、 $^{13}C$  HSQC スペクトルで相関する  $^{13}C$  シグナルがないことから（図 6）、OH や NH といった交換性のシグナルと判定される。物質 1 の分子式中には窒素(N)原子はないので、必然的に **e** は OH ということになる。また **a**~**d** のシグナルは化学シフトが  $\delta_H$  6.96~ $\delta_H$  7.94 に観測されているため、これらが二重結合炭素に結合した  $^1H$  のシグナルであることは明らかであり、またそれらがみな特徴的に  $J=7.5\sim 8.4$  Hz で分裂していることから、これらはベンゼン環に結合した  $^1H$  シグナルであろうということも判断できる。

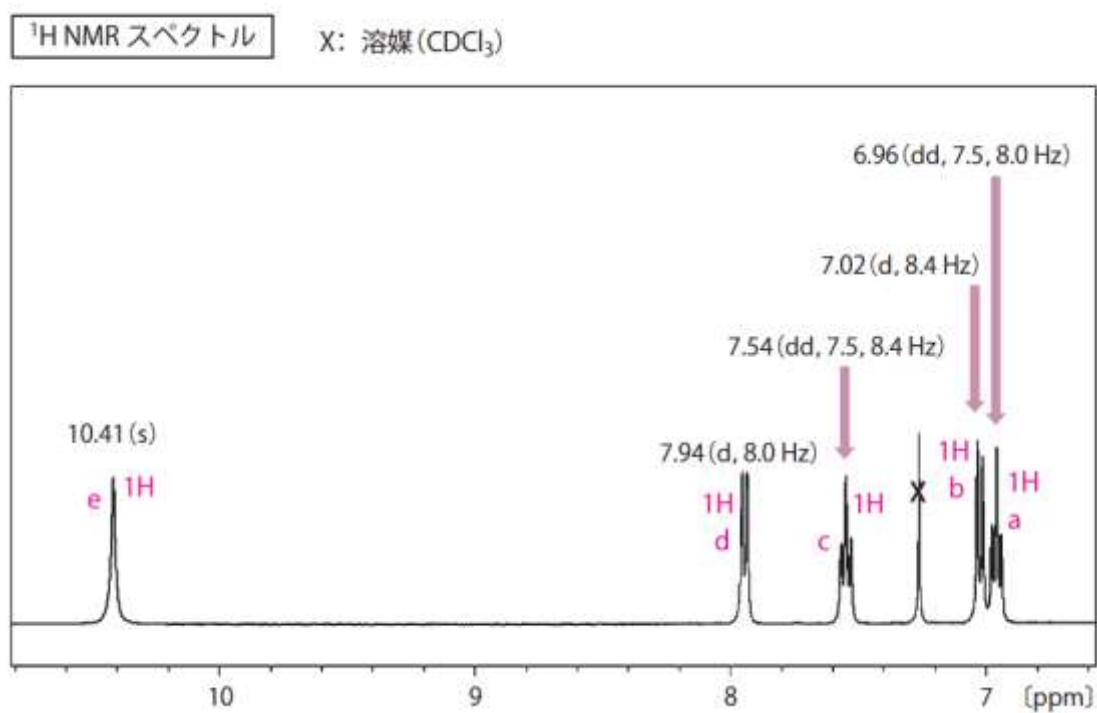


図 1  $^1H$  NMR シグナルへのナンバリング

$^1\text{H}$  同様に  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル中の各  $^{13}\text{C}$  シグナルにも、高磁場からナンバリングしていき **A, B, C, D, E, F, G** とする (図 2)。このうち **G** は  $\delta_{\text{C}}$  175.0 とエステル、アミド、カルボン酸領域に観測されているが、前述したように物質 **1** 中に窒素はないので、**G** はカルボン酸かエステルということになる。**G** を除くと **A~F** までで計六つの  $^{13}\text{C}$  シグナルがあり、それらの化学シフトは  $\delta_{\text{C}}$  111.1 (**A**) ~  $\delta_{\text{C}}$  162.1 (**F**) と二重結合炭素シグナル領域に観測されていることから、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルで予想した通り、物質 **1** には **A~F** で構成されたベンゼン環があると判定できる。また **F** は  $\delta_{\text{C}}$  162.1 とベンゼン環を構成する  $^{13}\text{C}$  シグナルとしては非常に低磁場に観測されていることから、**F** には酸素が結合していると判断できる。

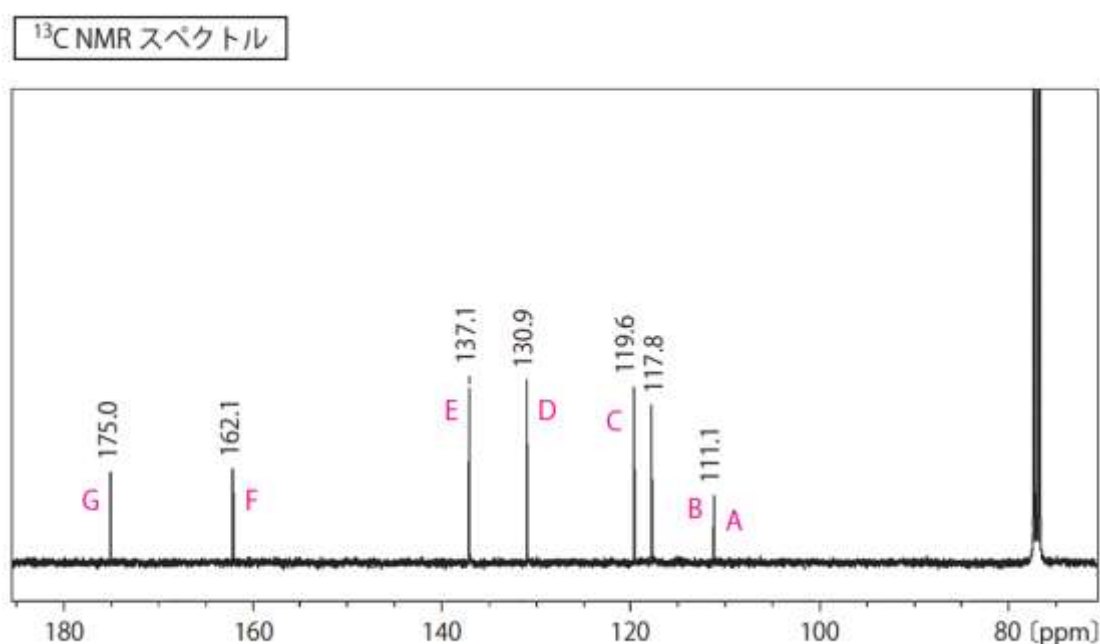
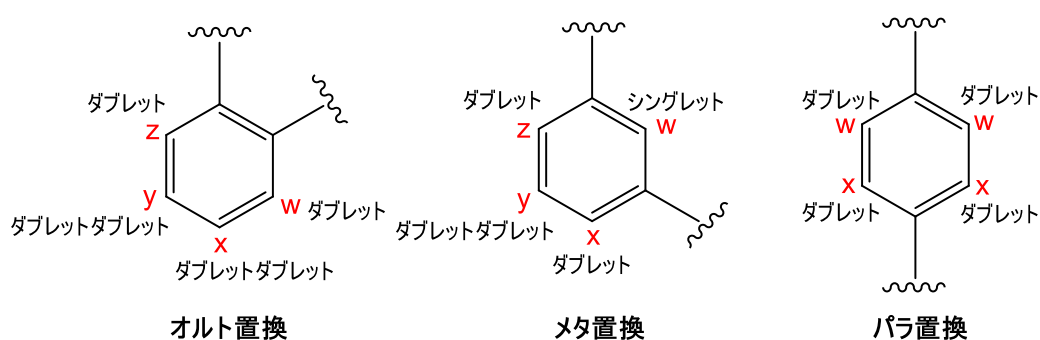


図 2  $^{13}\text{C}$  NMR シグナルへのナンバリング

ここまでを総合して、物質 **1** には、**F** の位置に酸素が結合したベンゼン環が一つとカルボン酸あるいはエステルが一つあることが判定できた。ベンゼン環で炭素 6、カルボン酸あるいはエステルで炭素 1 となるので、物質 **1** にはこれら以外に  $^{13}\text{C}$  シグナルはないことが確定する (物質 **1** は分子式から炭素数 7 の物質)。

次に **<sup>1</sup>H NMR スペクトル** にもう一度戻ると (図 1)、ベンゼン環に結合した <sup>1</sup>H シグナルは **a~d** の計 4 個である。したがって物質 **1** に存在するベンゼン環は **2** 置換ベンゼンということになる。**2** 置換ベンゼンの置換パターンにはオルト、パラ、メタの 3 通りあるが、物質 **1** の <sup>1</sup>H の分裂パターン [7.5~8.4 Hz でダブルットに分裂したシグナルが二つ (**b** と **d**)、7.5~8.4 Hz でダブルットダブルットに分裂したシグナルが二つ (**a** と **c**)] から考えるとオルト置換であることがわかる。[図 3 に示すように、メタ置換ならば 8 Hz 前後でダブルットに分裂したシグナルが二つ、8 Hz 前後でダブルットダブルットに分裂したシグナルが一つ、そしてシングレットシグナルが一つ [2 Hz 程度でダブルットに分裂している可能性もあるが (メタカップリング)] が観測されるはずであり、パラ置換ならば 8.0 Hz 前後でダブルットに分裂した 2H 分のシグナルが二つ観測される]。



ダブレットの分裂幅( $\Delta$ )は8 Hz前後

図 3 2 置換ベンゼンの  $^1\text{H}$  シグナル分裂パターン

以上までで確定した、物質 1 に存在する部分構造①、②を図 4 に示す。

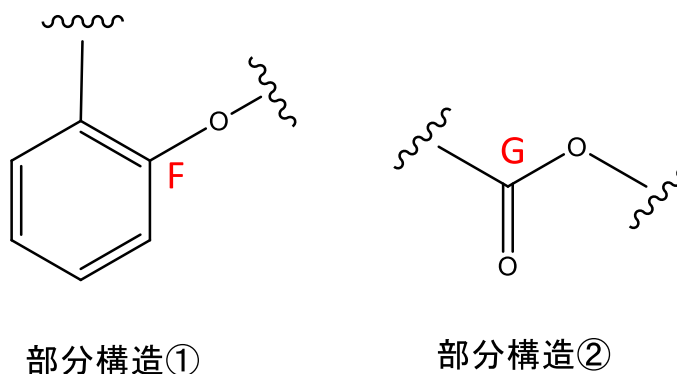


図 4  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル解析の結果明らかになった物質 1 に存在する部分構造

次に物質 **1** の  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY スペクトルを解析すると (図 5)、○で囲んだように、**a-c**, **a-d**, **b-c**, **c-d** という相関が観測されている。このうち、強い相関である **a-c**, **a-d**, **b-c** は 3 結合 (オルト位置関係) の  $^1\text{H}$  間の相関 ( $J=8\text{ Hz}$  前後の相関)、弱い相関である **c-d** ( $J=2\text{ Hz}$  前後の相関) は 4 結合 (メタ位置関係) の  $^1\text{H}$  間の相関と判断できる。以上の結果から、**a** から **d** の  $^1\text{H}$  シグナルは、ベンゼン環上で **b-c-a-d** という順に隣り合って並んでいることが判明する。

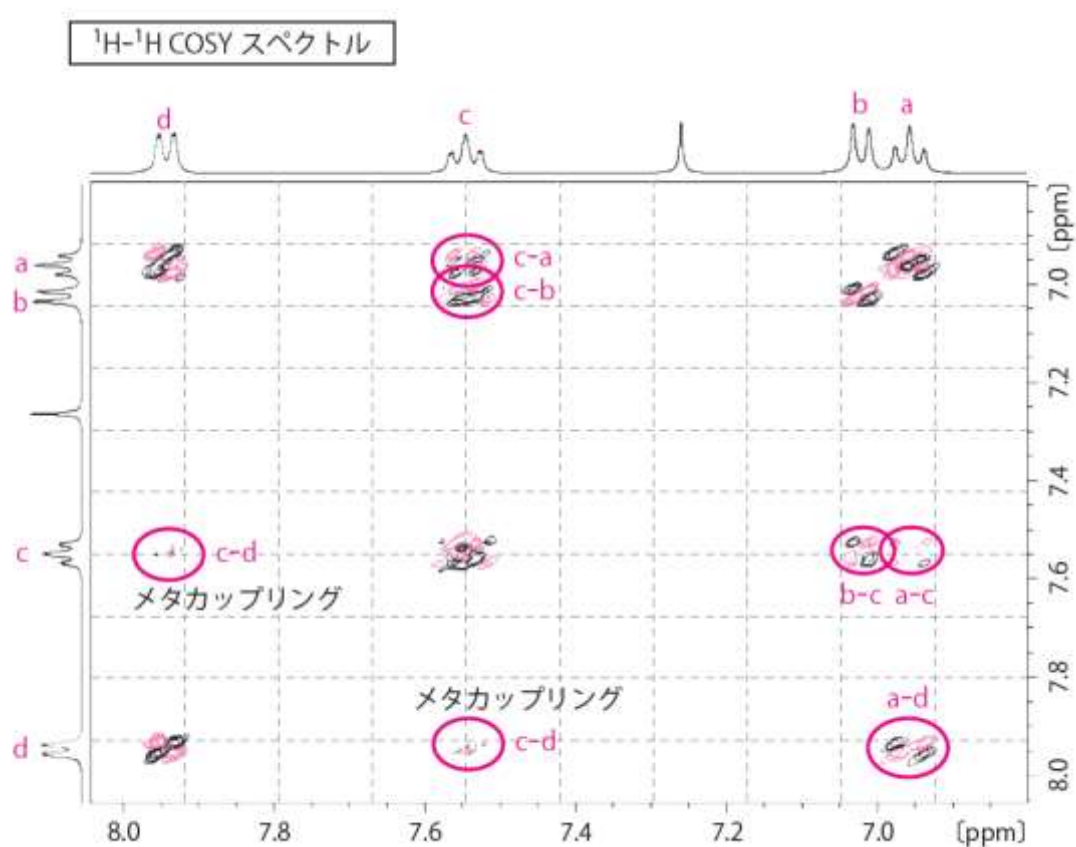


図 5  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY スペクトルの解析図

さらに物質 1 の **HSQC スペクトル** を解析すると（図 6）、○で囲ったように **a-C**, **b-B**, **c-E**, **d-D** 間に相関ピークが観測され、これらの  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  が直接結合していることが明らかとなる。

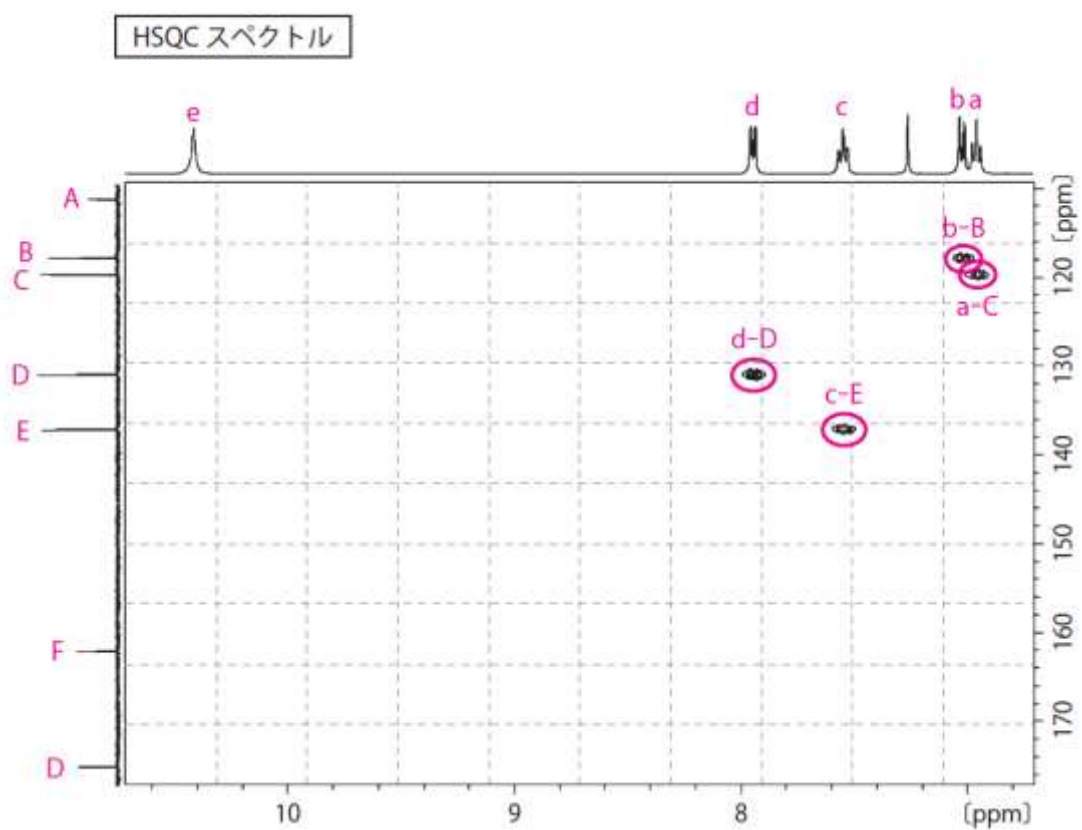


図 6 HSQC スペクトルの解析図

ここまで解析が進むと、先ほど示した図 4 中の部分構造①のベンゼン環シグナルの帰属は、図 7 の左右のいずれかということまでが明らかとなる。

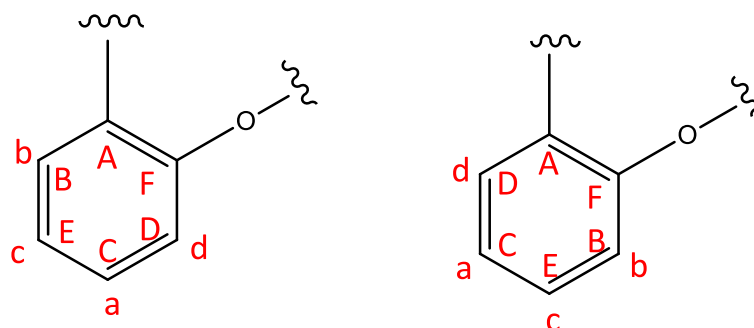


図 7  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY, HSQC 解析までで考えられる  
部分構造 1 中ベンゼン環  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  シグナルの帰属

最後に図 7 の左右どちらが正しいのか、また図 4 の部分構造①と②のつながりを知るために、**HMBC スペクトル**を解析する。解析結果を図 8 に示す。本書 § 12・3・5c 中に記載したように、HMBC スペクトルではベンゼン環に結合した  $^1\text{H}$  からの相関 ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  遠隔スピン結合) ピークは、3 結合が出やすく 2 結合は出にくいので、観測された強い相関は 3 結合と判定してよい。

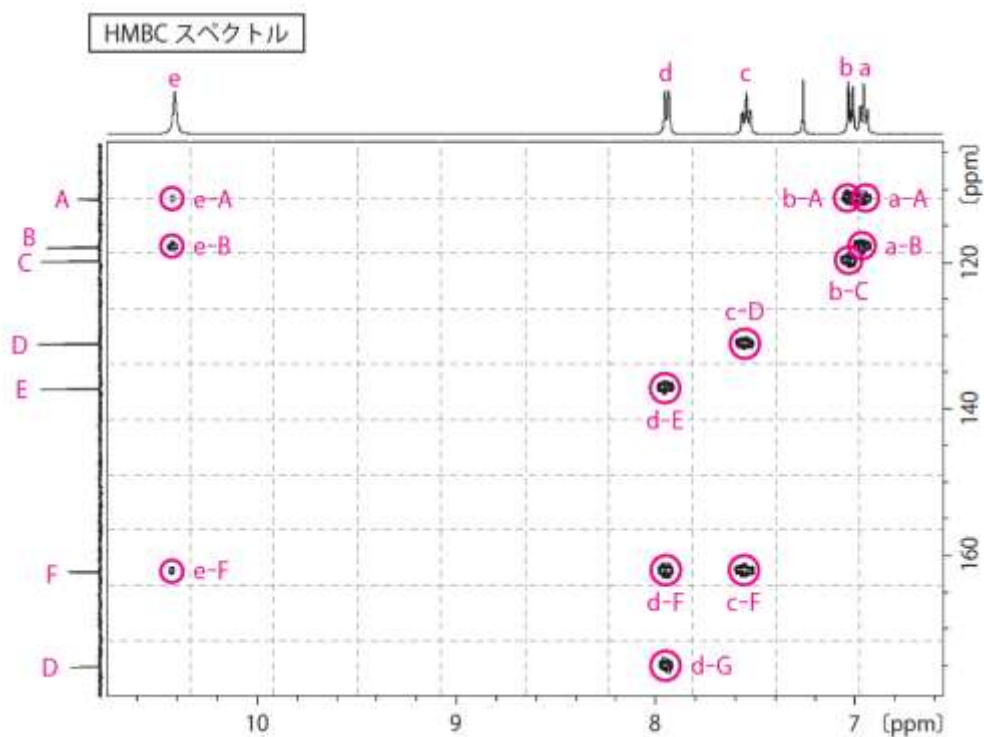


図 8 HMBC スペクトル解析図

HMBC スペクトルで観測された相関のうち、まず注目すべきは、 $^1\text{H}$  シグナル **d** から、カルボン酸あるいはエステルと判断された **G** に対して相関 ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  遠隔スピン結合) が観測されていることである。したがって **d** と **G** は 3 結合以内ということになり、図 7 左の帰属の可能性は否定される (左の場合 **G** は **A** に結合しているはずであり、**d** と **G** は 4 結合離れている)。この結果、図 7 右の帰属が正しく、かつ図 9 に示すように図 7 部分構造①の **A** と図 6 の部分構造②のカルボニル炭素 **G** が結合していることが決定した。また交換性の  $^1\text{H}$  シグナル **e** から、**A**, **B**, **F** の  $^{13}\text{C}$  シグナルに相関が観測されることから (**e** と **A**, **B**, **F** が 3 結合以内となるには **F** に OH 基が存在しなければならない)、**F** にはフェノール性 OH 基が存在することが明らかとなる (図 9)。この結果、物質 **1** の構造は図 9 まで明らかとなる。

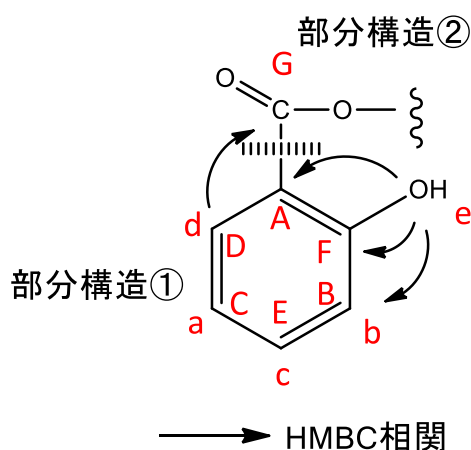


図 9 HMBC スペクトルで明らかとなった物質 **1** のつながり

図 9 中に現れていない、物質 **1** を構成する元素は H 一つだけであるので、**G** の酸素の先は H、すなわち **G** はカルボン酸と決定され、以上で物質 **1** の構造は図 10 に示すように決定される。物質 **1** はサリチル酸であった。

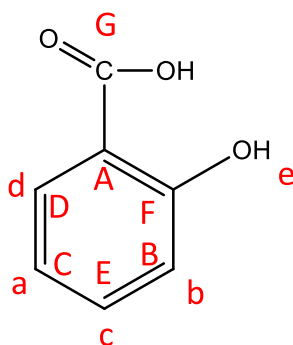


図 10 決定された物質 **1** の構造 (サリチル酸)

ここまでで物質 **1** の構造は決まったが、まだ図 8 で観測された HMBC 相関の多くが、この構造で矛盾がないかは検討していない。解析していない HMBC 相関は、**a-A**, **a-B**, **b-A**, **b-C**, **c-D**, **C-F**, **d-E**, **d-F** であるが、これらは図 10 から考えるとすべてベンゼン環内の 3 結合に位置しており、図 10 の構造で矛盾はない。この結果、物質 **1** がサリチル酸であることが確定する。図 11 に帰属されたサリチル酸の  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  シグナル、観測された HMBC 相関を含めて記載しておく。



図 11 帰属されたサリチル酸の  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  シグナルと観測された HMBC 相関