

第三級アルコールのヒドロキシ基に導入したカルボニル基を有する保護基導入に伴う ^1H NMR 化学シフト変化

(広島工業大院生命¹・広島大院先進理工²・室蘭工業大院工¹) ○平賀良知¹・呂 保鶴¹・小田遼太¹・高木隆吉²・庭山聡美³

^1H NMR Chemical Shift Changes as a Result of Introduction of Carbonyl-containing Protecting Groups Observed in Tertiary Alcohols (¹Graduate School of Science and Technology, Hiroshima Institute of Technology, ²Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, ³Graduate School of Engineering, Muroran Institute of Technology) ○Yoshikazu Hiraga¹, Baohe Lyu¹, Ryota Oda¹, Ryukichi Takagi², Satomi Niwayama³

Four tertiary alcohols, linalool, tetrahydrolinalool, α -terpineol, and 4-terpineol, were protected with acetyl group or benzoyl group, and each of their ^1H NMR chemical shift changes as a result of the protection were observed in different solvents (CDCl_3 , benzene- d_6). For generalization of the extent of these chemical shift changes upon the protection, the degrees of shielding effects were compared with the use of Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) and quantum chemical calculations, and quantitative analysis was performed.

Keywords : Tertiary alcohols, NMR Chemical shift change, Carbonyl-containing Protecting Group, Quantum chemical calculations

これまでに、第二級アルコールであるボルネオールおよびイソボルネオールに、カルボニル基を有する保護基（アセチル基、ベンゾイル基）を導入することで、解析困難であった ^1H NMR スペクトルの完全な帰属ができることを報告した。¹⁾ 第三級アルコールであるリナロール、テトラヒドロリナロール、 α -テルピネオール、4-テルピネオールにおいても、それぞれの ^1H NMR スペクトルはシグナルの重なりが激しく、解析が困難である。そこで、本実験では、上記の第三級アルコールに対して、アセチル基およびベンゾイル基を導入し、 ^1H NMR 化学シフトの変化を調査した。

リナロールをアセチル基とベンゾイル基でそれぞれ保護した際の ^1H NMR スペクトル変化 (CDCl_3 , Benzene- d_6) を図1に示した。保護基の導入によって、10位メチル基が特に低磁場シフトした。また、不斉炭素原子の隣の4位メチレンプロトンが、保護基の導入によってシグナルが分離した。現在、これらのスペクトル変化について量子化学計算との比較を行っている。また、他の第三級アルコールについても、保護基の導入によるスペクトル変化を調査している。

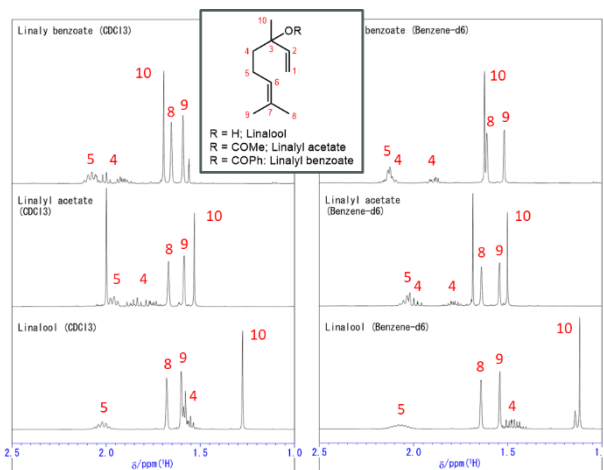


図1 リナロール誘導体における ^1H NMR スペクトル変化

1) B. Lyu, H. Sako, M. Sugiura, Y. Hiraga, R. Takagi, S. Niwayama, *Molbank* **2024**, 2024, M1899.