



Title	対称な天然有機化合物のNMRによる構造解析
Author(s)	福士, 江里
Citation	北海道大学農学部技術部研究・技術報告, 3, 33-34
Issue Date	1996-03
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/35310">http://hdl.handle.net/2115/35310</a>
Type	bulletin (article)
Note	北海道大学農学部技術部職員研修(第4回) 研究・技術発表
File Information	3_p33-34.pdf



[Instructions for use](#)

## 対称な天然有機化合物のNMRによる構造解析

GC-MS・NMR測定室 福士 江里 (作物・分析系 共同利用班)

ルーチン1Dおよび2DNMR法によって複雑な天然有機化合物の構造が次々と明らかにされる  
いっぽう、通常の手法では解決できない構造をもつ化合物が取り残されている。そのなかで対称  
分子の構造解析について、新たなNMR法の開発および既存の手法の改良による解決を試みた。

$C_2$ 対称化合物は等価な二つのユニットから成り、各ユニットに含まれる一組の等価な核は  
 $^1H, ^{13}C$  NMRスペクトルにおいて同一のシグナルを与える。このため既存のNMR法では $C_2$ 対称化  
合物の等価なユニットの区別が困難で、構造解析をすすめる上で問題となる。このような $C_2$ 対称  
化合物に特有の構造解析上の問題点を、NMRで観測可能な $^{13}C$ 核の天然存在比が低い(1.11%)こと  
を利用して解決した。 $C_2$ 対称化合物の一組の等価な炭素に着目すると、ここが $\{^{12}C, ^{12}C\}$ であるア  
イソトポマー(異なる同位体を含んでいる異性体)が最も多く(97.8%),  $\{^{12}C, ^{13}C\}$ のもの(2.20%)と  
 $\{^{13}C, ^{13}C\}$ のもの(0.01%)は少ない。存在比の高い $\{^{12}C, ^{12}C\}$ のアイソトポマーは $^{13}C$ -NMRでは検出でき  
ず、また $\{^{13}C, ^{13}C\}$ のものはごく少ないため除外することができる。すなわち非対称な $\{^{13}C, ^{12}C\}$ のア  
イソトポマーのみの観測が可能である。 $^{13}C/^1H$ 間には異種核スピンカップリングが存在し、その  
カップリング定数は1本の結合を介した $^1J_{CH}$ では120Hz以上、2,3本の結合を介した遠隔カプ  
リング( $^{LR}J_{CH}$ )では15Hz以下であり、 $^{12}C/^1H$ 間にはカップリングは存在しない。ほとんどの異種核相  
関法ではデカップリングを行うためこれらの分裂は観測できない。そこでデカップリングを含ま  
ない手法を作成し異種核スピンカップリングを検出することによって、 $\{^{13}C, ^{12}C\}$ アイソトポマーの  
非対称性を利用した構造解析が可能となった。

まずコウボウシバ(*Carex pumila*)から得られた $C_2$ 対称なスチルベン四量体 hopeaphenol(1)の中  
心結合部分((H-8b)-(C-8b)-(C-8b')-(H-8b'))の等価な炭素間の結合(C-8b/C-8b')を、LSPD、改良  
COLOC、HMBCによってC-8b/H-8b'間の遠隔カップリング( $^2J_{CH}$ )をC-8b/H-8bのカップリング( $^1J_{CH}$ )  
と区別して検出することにより証明した。ついで、フタリシズカ(*Chloranthus serratus*)より得ら  
れた $C_2$ 対称なセスキテルペン二量体 cycloshizukaol A(2)の等価なプロトン(H-9/H-9')間のNOEお  
よび1の等価なプロトン(H-7b/H-7b')間のROEを、 $^{13}C$ カップルHMQC-NOESY(ROESY)スペクトル  
において分裂したHMQCシグナル(2では $^1J(^{13}C-9/H-9)$ 、1では $^1J(^{13}C-7b/H-7b)$ )の中央にNOE相関  
ピークを検出することにより観測した。ついで2D  $\omega_1$  hetero half-filtered DQF-COSYにより1の等  
価なプロトン間(H-8b/H-8b')の $J$ カップリングの値を $^2J(C-8b/H-7b)$ と分離して得た。さらに、2D  
 $\omega_1$  hetero half-filtered 法を1D化する新しい手法としてPASS(paired satellite selection)を開発し、  
二つの1Dスペクトルのピークのずれから正確な $^{LR}J_{CH}$ を得た。PASS-TOCSYによりひとつのカー  
ボンと等価な二つのプロトンの間の二種類の $J$ 値、たとえば1の $^2J(C-8b/H-7b)$ と $^3J(C-8b/H-7b')$   
を別々に得た。また2のPASS-NOESYでは $J(C-9/H-1)$ と $J(C-9/H-1')$ の差を利用してユニット

内NOE(H-9/H-1)を観測できた。同様に1のユニット内ROE(H-8b/H-14b)をPASS-ROESYにより観測した。

