

## 天然物の構造解析 ( $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ INADEQUATE 測定)

$^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  INADEQUATE 測定は、 $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  の相関を直接観測する手法であり、水素が結合していない炭素同士の繋がりを明らかにできる利点があります。この利点は有機化合物の構造解析によく用いられる  $^1\text{H}$  観測の 2 次元 NMR 法 ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC 測定) にはないものです。しかし、 $^{13}\text{C}$  の天然存在比が約 1% であるため、 $^{13}\text{C}$  の隣に  $^{13}\text{C}$  が結合する確率は約 0.01% となり、 $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  INADEQUATE 測定は多くの試料および長時間を要するといった弱点があります。この弱点は高感度の NMR 装置を用いることで克服できるようになってきています。ここでは、クライオプローブ付き 700MHz NMR により、天然物であるアンドログラホリドを測定した例を紹介します。

【分析試料】 アンドログラホリド (重ジメチルスルホキシド溶液、濃度 100mM)

【分析装置】 クライオプローブ付き 700MHz NMR (Bruker 社製 AVANCE NEO 700、積算時間 24 時間)

【分析結果】 アンドログラホリドの構造および  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  INADEQUATE スペクトルを図 1 に示します。

$^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  INADEQUATE 測定により  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  の相関を直接観測することができました。

【結論】  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  INADEQUATE 測定により 1 番と 4 番炭素の 4 級炭素同士の相関を得られ、全ての炭素同士の繋がりを明らかにすることができました (図 1 には矢印の相関のみを表記しました)。

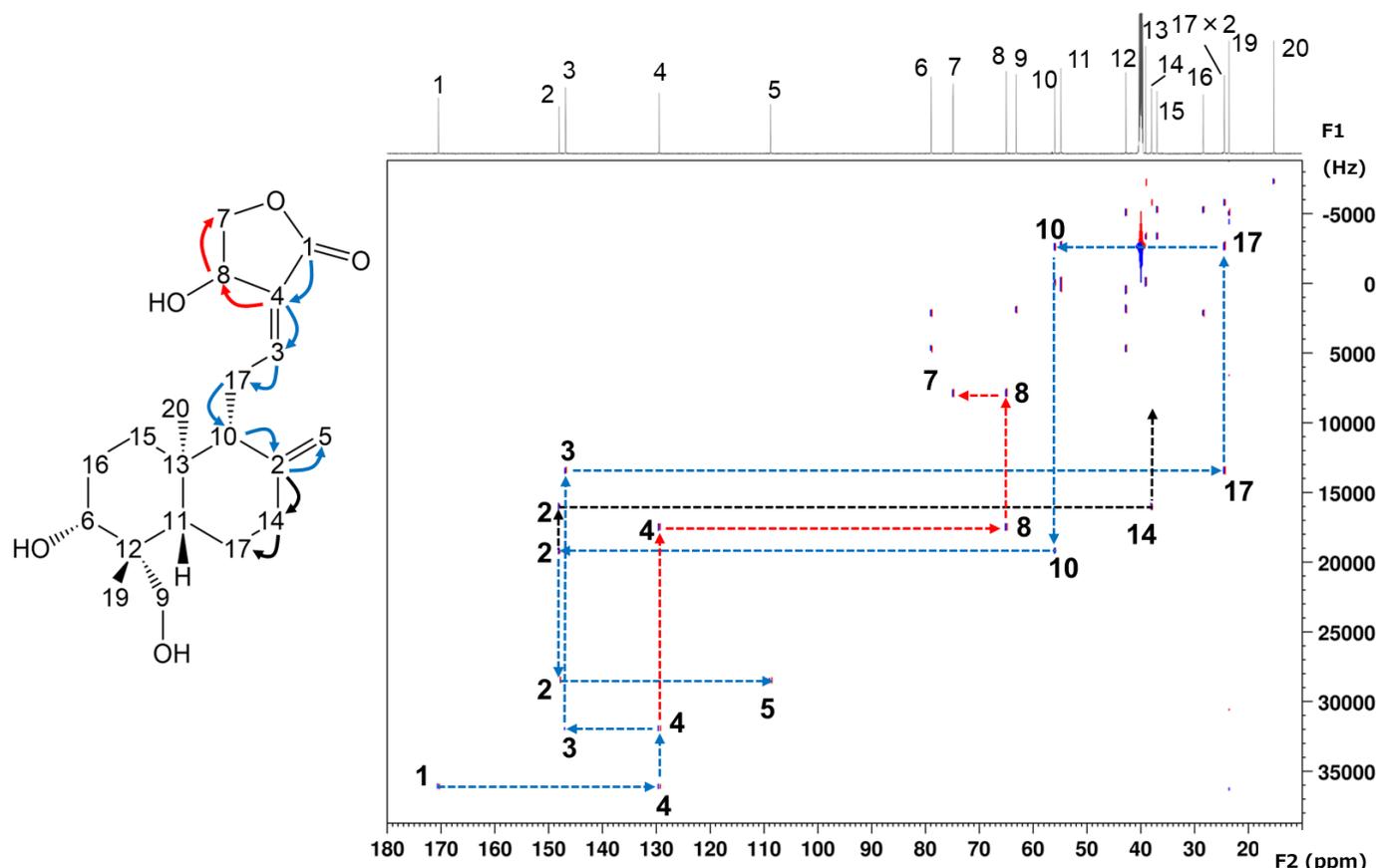


図 1 アンドログラホリド  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  INADEQUATE スペクトル