

$^1J_{CC}$ 結合定数を用いた有機化合物の相対立体配置決定

野川俊彦

天然物の構造決定において立体配置を決定することは重要である。近年 NMR の利用において、機器の進歩による微量サンプルでの測定が可能になったことや様々な測定法が開発されたことにより相対立体配置決定への応用が増えている。NMR 測定では化学的応用を用いる方法に比べ化合物の分解を伴うことがないために試料の回収が可能であることや、少量での測定が可能であること、また溶液での測定であるため回収が容易であることなど利点が多い。NMR を用いて実験的に相対配置を決定する方法として *J*-based configuration analysis method (JBCA 法) があり、これは脂肪鎖などの直鎖状の官能基の配置決定に有用である。この方法は、 $^3J_{HH}$ 、 $^3J_{CH}$ および $^2J_{CH}$ 結合定数を組み合わせて用いることにより相対的な位置関係を決定するものであり、Karplus の式に基づいている。さらに理論値との比較による立体配置決定の有用性も示されている。今回紹介する論文では、 $^1J_{CC}$ 結合定数を実験値と理論値とで比較することにより相対配置を決定する方法を報告している。

紹介論文

Quantum chemical calculations of $^1J_{CC}$ coupling constants for the stereochemical determination of organic compounds

Giusseppe Bifulco*, Raffaele Riccio, et.al., and R. Thomas Williamson* (Universita di Salerno, Italy and Merck Research Laboratories, U.S.A.)

Organic Letters, **15** (3), 654-657 (2013)

要旨

有機化合物の相対配置決定において NMR は有効な手段である。最近では実験値と理論値との比較より、想定される異性体の中から最も適切なものを推定するための手段としての有用性が示されている。本論文では炭素-炭素間の結合定数をもとにした相対立体配置決定法を検討している。モデルとしてインドールアルカロイドである strychnine (ストリキニーネ) を用いて、その想定される異性体の理論値と天然体の実験値を比較した。その結果、天然体と同じ相対立体配置を有する化合物の計算値が実験値と最も高い相関を示すことが示された。このことから、今回用いた $^1J_{CC}$ を用いる方法が未知の天然物の相対立体配置決定に有用であることがわかった。

参考論文

Matsumori, N., Kaneko, D., et.al. and Tachibana K. *J. Org. Chemr.* **64**, 866-876 (1999).