

アルテミシニン

アルテミシニンは、マラリアの標準的な治療に広く使われている薬です。植物のヨモギから抽出されますが、半合成も可能です。部分化学合成でも製造可能です。図1は、250 mMのアルテミシニンサンプルの CDCl_3 中の ^1H NMRスペクトルです。

1Dプロトン スペクトル

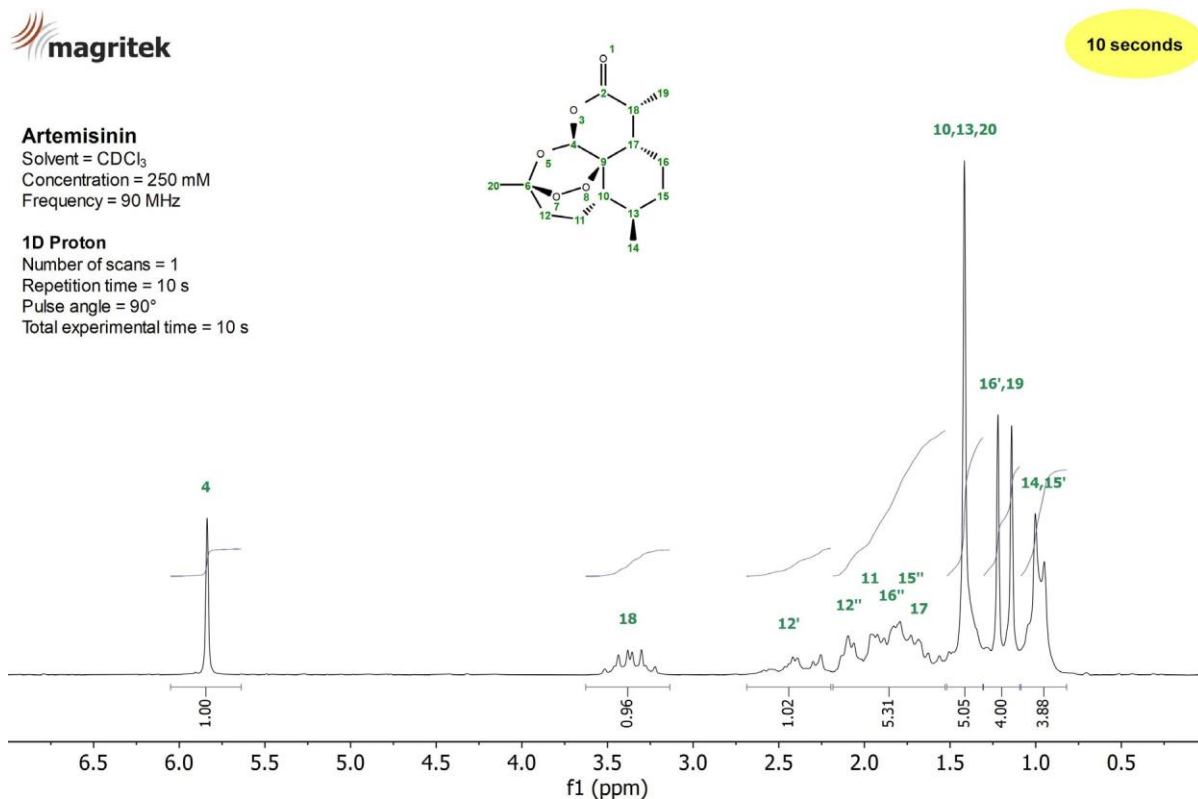


Figure 1: CDCl_3 中の250 mMアルテミシニンサンプルの ^1H NMRスペクトルを、Spinsolve 90 MHz シングルスキャンで測定。

1D カーボンスペクトル

図2は、 CDCl_3 中の250 mMのアルテミシニンの ^{13}C NMRスペクトルで、 ^1H から ^{13}C へのNOE偏光変換と ^1H デカップリングを用いて取得しました。NOEを用いた1次元炭素実験は、試料中のすべての ^{13}C に感度があります。また、期待される全ての共鳴を明確に捉えることができます。

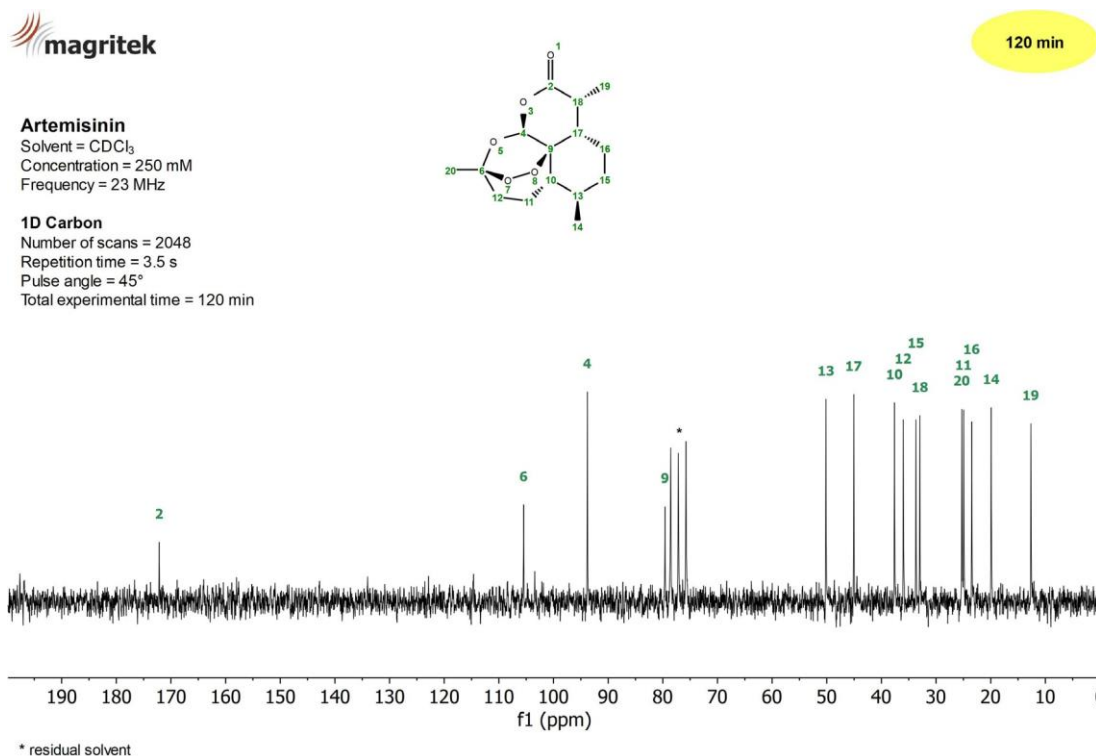


図 2: CDCl_3 中の250 mMアルテミシニンの ^{13}C NMRスペクトル (Spinsolve 90 MHzシステム120分で測定)

2Dプロトン スペクトル

2次元COSY測定では、2次元データセットの対角線上にクロスピークが発生するため、¹H核を識別することができます。図3では、多数のクロスピークがきれいに観察できます。例えば、4位と17位の水素(紺色)が互いに結合している。さらにプロトン18は、プロトン17(シアン)と19(ピンク)とカップリングしています。



Artemisinin

Solvent = CDCl₃
 Concentration = 250 mM
 Frequency = 90 MHz

COSY

Number of scans = 1
 Total experimental time = 13 min

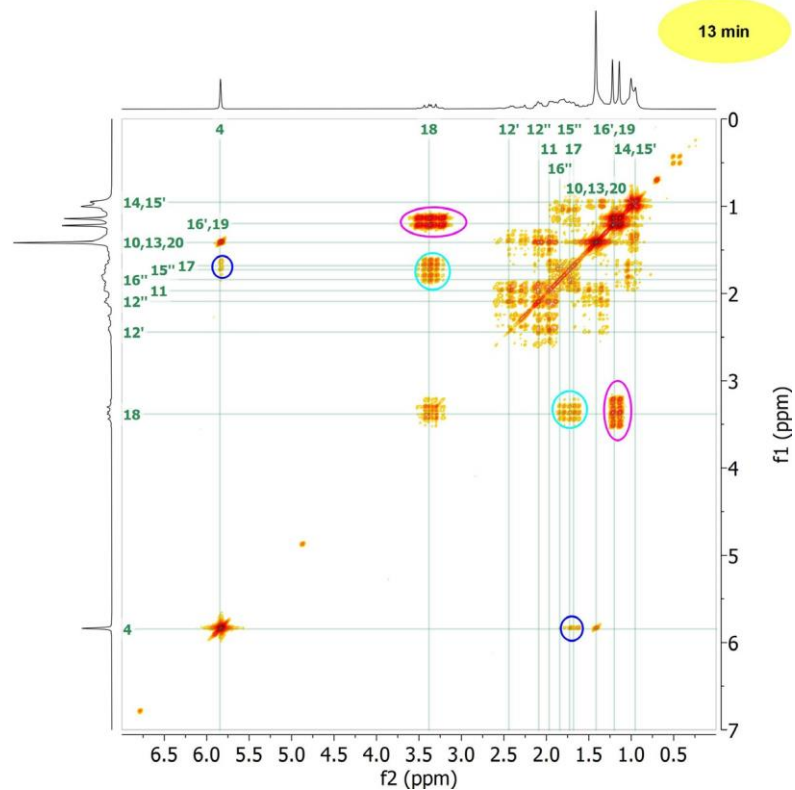
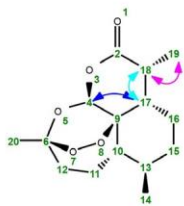


図3: CDCl₃中の250 mM アルテミニシンの¹H 2D COSY測定 (Spinsolve 90 MHzシステム13分で取得)。

2D HSQC-ME

HSQCは、¹Hと単結合した¹³Cの相関をとるために広く用いられている強力なシーケンスです。SpinsolveはHSQC-MEが搭載されています。これにより、DEPT-135 シーケンスの編集力が得られ、CH₂基のシグナル(青)とCHやCH₃基のシグナル(赤)を区別するのに有効です。図4は、CDCl₃中の250 mMのアルテミニシンをNUS(non uniform sampling)を用いて測定時間を最適化することで8分で取得したHSQC-MEスペクトルです。

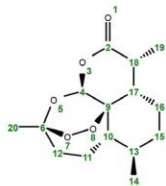


Artemisinin

Solvent = CDCl₃
 Concentration = 250 mM
 Frequency ¹H = 90 MHz

HSQC-ME

Number of scans = 2
 Repetition time = 1 s
 Number of steps = 512
 NUS = 50%
 Total experimental time = 8 min



Red = CH and CH₃

Blue = CH₂

* residual solvent

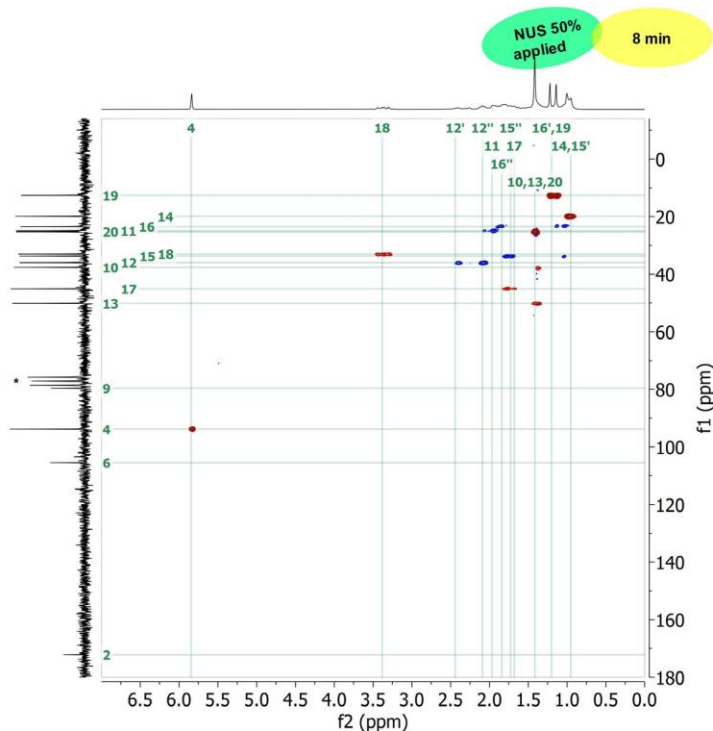


図4: CDCl₃中の250mMアルテミニシンのHSQC-MEスペクトルで、¹H(横)と¹³C(縦)のシグナルを示す

2D HMBC

2つまたは3つの結合を介して長距離の¹H-¹³C相関を得るには、Heteronuclear Multiple Bond Correlation (HMBC)測定を用いることができます。図5は、250 mMのアルテミニシンのHMBCスペクトルを、Spinsolve 90 MHzで34分で測定したものです。例としてプロトン19と炭素2、17、18との長距離相関のシグナルが観測されています。この実験では、第4級炭素との相関も示されています。



Artemisinin

Solvent = CDCl₃
 Concentration = 250 mM
 Frequency 1H = 90 MHz

HMBC

Number of scans = 4
 Repetition time = 1 s
 Number of steps = 512
 Total experimental time = 34 min



* residual solvent

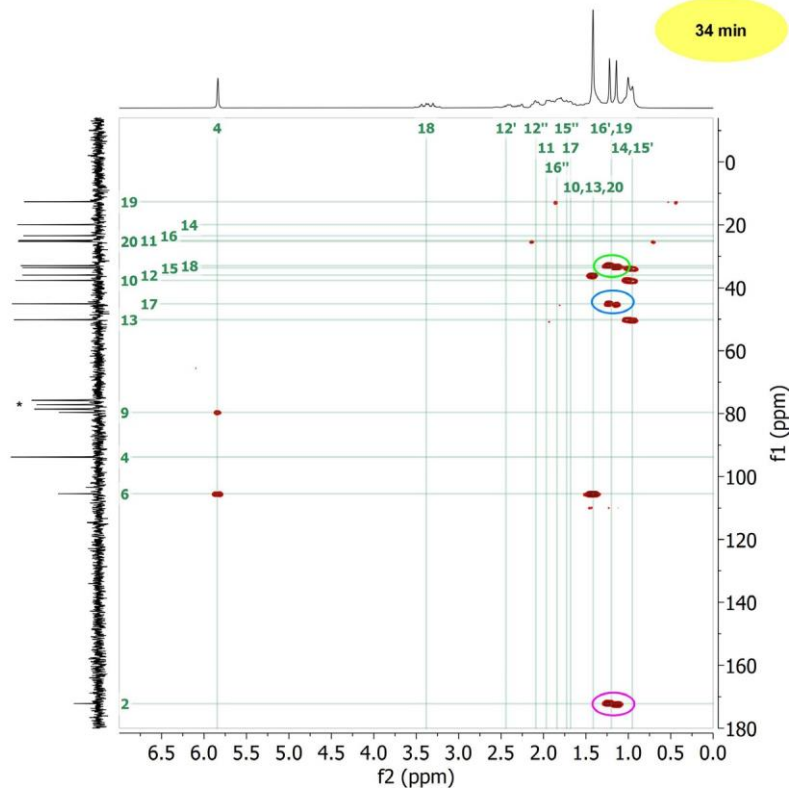


図5 : ¹Hと¹³Cの長距離結合を示すCDCl₃中の250mM アルテミニシンのHMBCスペクトル.