

ブルシン (2,3-ジメトキシストリキニジン-10-オン)

ブルシン (2,3-ジメトキシストリキニジン-10-オン) はアルカロイドの一種で、構造的にはストリキニーネと似ていますが、毒性は低いです。図1は、CDCl₃中の250 mMのブルシンの¹H NMRスペクトルで、10秒かけてシングルスキャンで測定したものである。

1D プロトンスペクトル

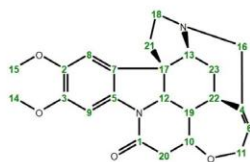


Brucine

Solvent = CDCl₃
Concentration = 250 mM
Frequency = 90 MHz

1D Proton

Number of scans = 1
Repetition time = 10 s
Pulse angle = 90°
Total experimental time = 10 s



10 seconds

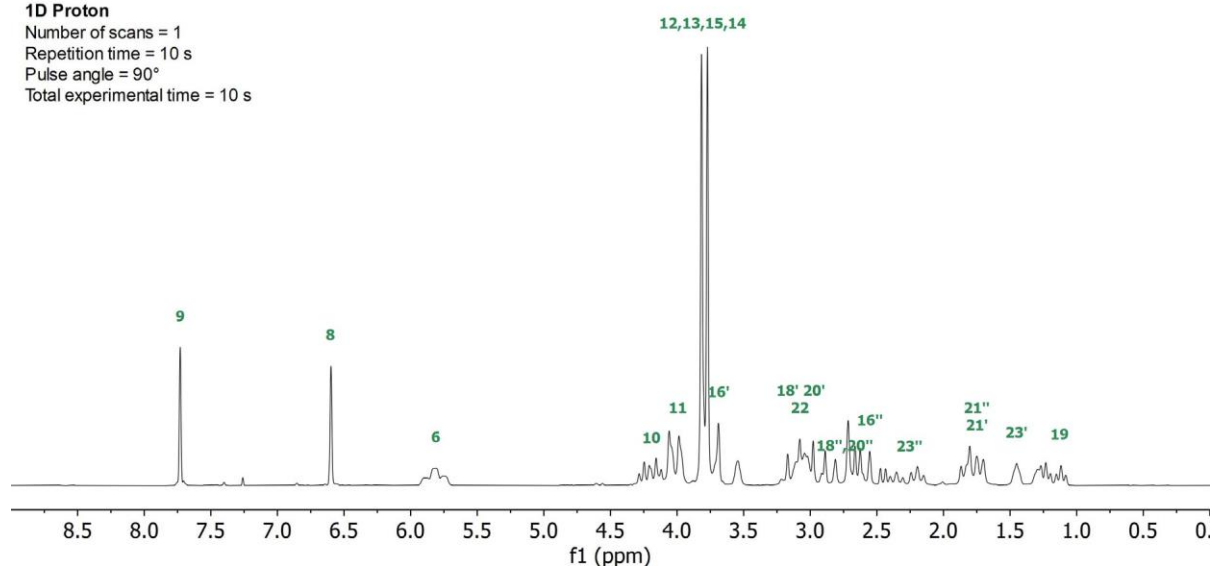


図1 : Spinsolve 90 MHzシステムでシングルスキャンで測定したCDCl₃中の250 mMブルシンの¹H NMRスペクトル

1D カーボンスペクトル

図2は、CDCl₃中の250 mM ブルシンの¹³C NMRスペクトルで、¹Hから¹³CへのNOEと¹Hを用いて取得したものです。NOEを用いた1次元カーボン測定では、試料中のすべての¹³C核に測定できました。また、期待されるすべての共鳴を明確に捉えることができました。

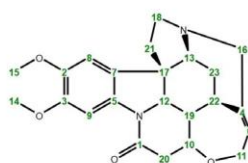


Brucine

Solvent = CDCl₃
Concentration = 250 mM
Frequency = 23 MHz

1D Carbon

Number of scans = 2048
Repetition time = 3.5 s
Pulse angle = 45°
Total experimental time = 120 min



120 min

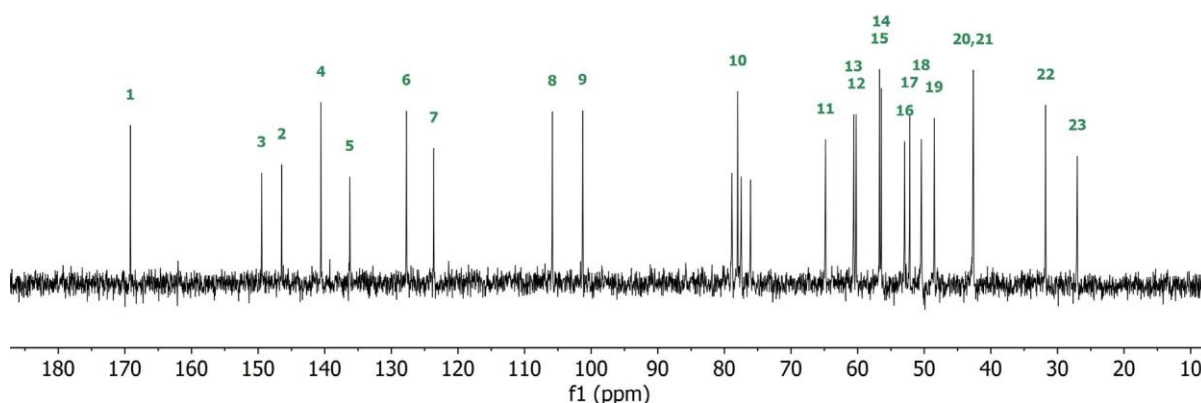


図2 : CDCl₃中の250mM ブルシンをSpinsolve 90 MHzシステムで120分で測定した¹³C NMRスペクトル

2D COSY スペクトル

2次元COSY実験では、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、結合した¹H原子核を識別することができます。図2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、6番と11番の炭素(薄緑色)は互いに結合しています。さらに、プロトン19はプロトン10(水色)、12(オレンジ)、20(ピンク)とカップリングしている。さらに、プロトン8と9のカップリング(濃い青)や、プロトン8と9のカップリング(ピンク)は炭素8、9と炭素14、15の結合(濃い緑)もきれいに見えます。

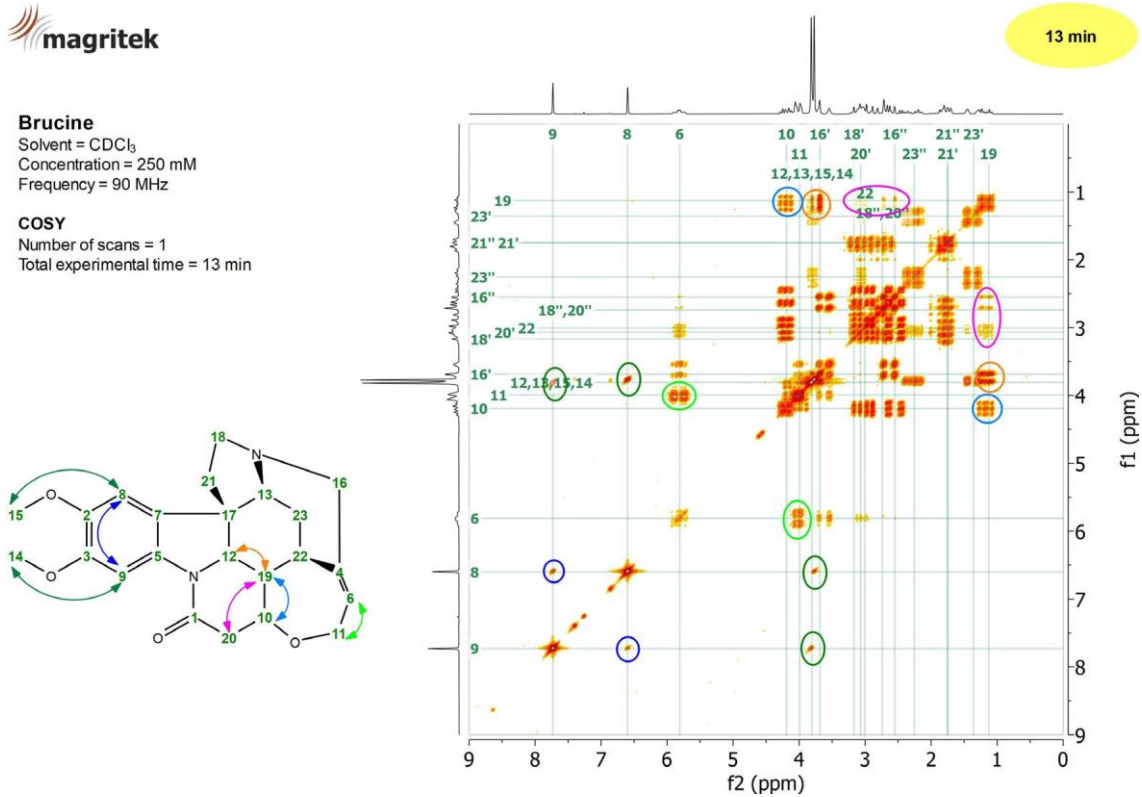


図3 : CDCl₃中の250mMブルシンの¹H 2D COSY実験(上) : Spinsolve 90 MHz 13分で取得できます。

2D JRES スペクトル

この測定は、J-couplingを直接方向に沿って縮めることで各グループに1本の線を生成し、官能基を識別するのに役立ちます。マルチプレットは垂直方向に生成されます。

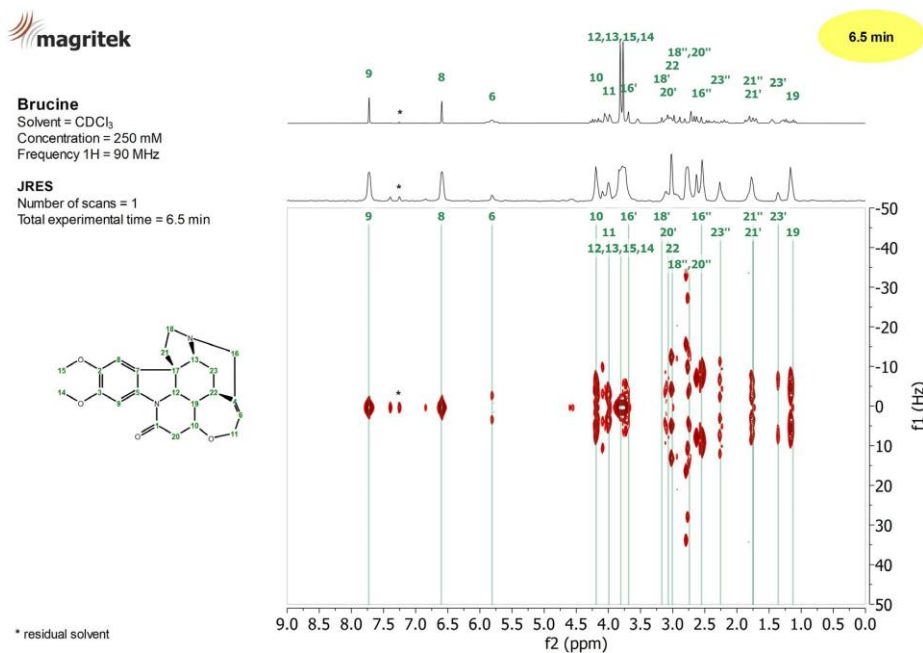


図4 : Spinsolve 90 MHzで測定したCDCl₃中250 mM Brucineの同種核のJ-Resolved (JRES) スペクトル

2D HSQC-ME

HSQCは、 ^1H と単結合した ^{13}C 核との相関をとるために広く使われている強力なシーケンスです。Spinsolveには、HSQC-MEが搭載されています。DEPT-135配列の編集力を備えており、 CH_2 基(青)・ CH ・ CH_3 基(赤)の信号を区別することができます。図5は、 CDCl_3 中の250mM プルシンの2分で取得したHSQC-MEスペクトルであり、測定時間は、NUS (non uniform sampling) を用いて最適化しました。

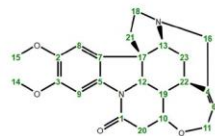


Brucine

Solvent = CDCl_3
 Concentration = 250 mM
 Frequency ^1H = 90 MHz

HSQC-ME

Number of scans = 2
 Repetition time = 1 s
 Number of steps = 256
 NUS = 25%
 Total experimental time = 2 min



Red = CH and CH_3

Blue = CH_2

* residual solvent

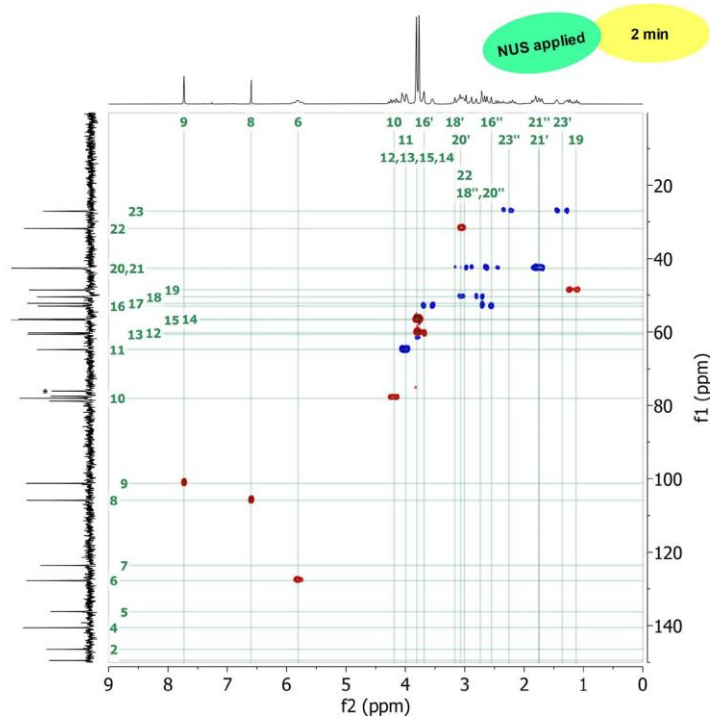


図5: CDCl_3 中の250mM プルシンのHSQC-MEスペクトルで、 ^1H (横) と ^{13}C (縦) のシグナルの相関関係を示す

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) 測定を使用することができる。図6は、プロトン8と炭素2、3、5、7、9、17との長距離相関を示している(4級炭素との相関も示している)。

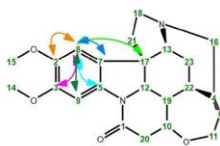


Brucine

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

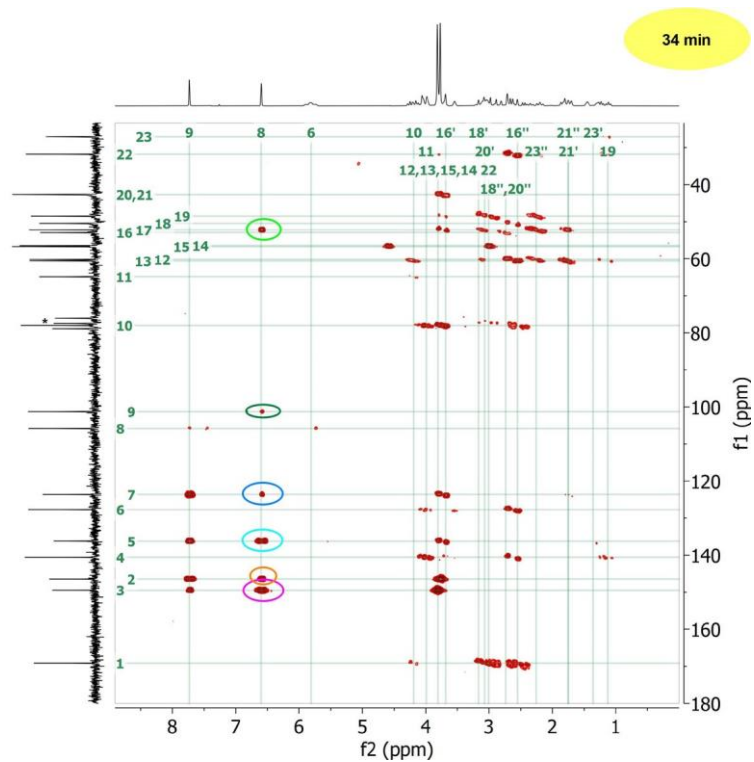


図6 : CDCl₃中の250 mMブルシンのHMBCスペクトルで、¹H核と¹³C核の長距離結合を示す。