

GIAO NMR 計算と DP4+解析によるマクロリドの立体配置の帰属

(中央大理工) ○村田 佳亮・森 寛敏・不破 春彦

Stereochemical assignment of macrolide natural products by GIAO NMR calculation and DP4+ analysis (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University*) ○Keisuke Murata, Hiroto Mori, Haruhiko Fuwa

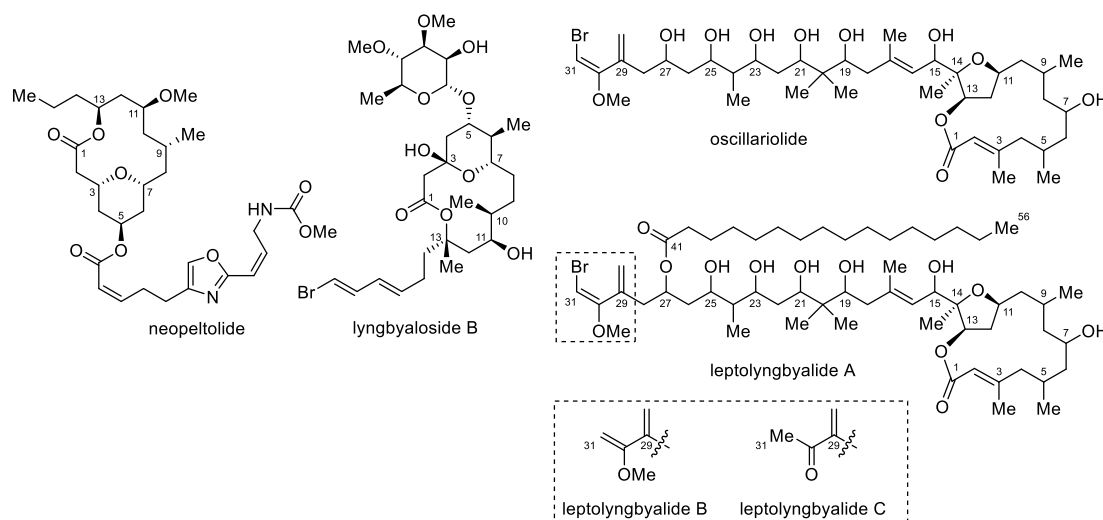
GIAO NMR calculation¹/DP4+ analysis² is now widely used for the structure assignment of natural products. However, there are not many applications of GIAO NMR calculation/DP4+ analysis to macrolides. This is at least in part because a huge number of conformers are usually generated in conformational searches of macrolides owing to the inherent conformational flexibility of the macrocyclic skeleton.

In this study, we evaluated the accuracy of DP4+ analysis by its application to two macrolide natural products, neopeltolide and lyngbyaloside B. Next, we applied NMR calculation/DP4+ analysis to the assignment of the relative configuration of the macrolactone domain of leptolyngbyalide A–C³/oscillariolide⁴.

Keywords : Macrolides; Stereochemical assignment; Quantum chemical calculation

GIAO NMR 計算¹と DP4+解析²は天然物の構造決定に最近よく利用される手法である。しかし、マクロリド化合物への適用例は少なく、大員環骨格の柔軟性に起因して生じる多数の配座異性体の計算にかかるコストが課題である。

本研究では、マクロリド天然物 neopeltolide と lyngbyaloside B を用いて DP4+解析の確度を検証した。さらに、GIAO NMR 計算と DP4+解析で、これまで立体配置が決定されていなかった leptolyngbyalide A–C³/oscillariolide⁴ マクロ環部の相対配置の帰属を行ったので、その詳細を報告する。



- 1) Pulay, P. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8261. 2) Sarotti, M. *et al. J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 12526.
- 3) Piel, J.; Moreno, P. *et al. Nat. Chem. Biol.* **2019**, *15*, 813. 4) Murakami, M. *et al. Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2391. 5) Murata, K.; Mori, H.; Fuwa, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* DOI: 10.1246/bcsj.20220253.