2026/7/2

微量海産天然物の構造決定

東京大学大学院理学系研究科化学専攻
佐竹真幸

1. 成果の概要（1～2 ページ）

実施内容

Bruker 600MHz NMR 装置にクライオプローブを用いて測定した。試料は、予め東京大学において精製した微量の海洋天然物 brevisulcenal を、シゲミ社製特殊チューブにサンプリングを行い、持参した。試料は、重ピリジンに溶解した。理化学研究所 NMR 施設において、^{1}H-^{1}H COSY、TOCSY、NOESY、HSQC、HSQC-TOCSY、HMBC、HETLOC などを測定した。

本課題により得られた成果、当初目標と結果との比較

ニュージーランドで発生した赤潮の原因毒 brevisulcenal―A1,A2,G, H,I の構造決定に成功した。Brevisulcenal 類は、分子量 2000 を越す巨大天然物であるにもかかわらず、500μg 以下の微量しか単離出来ていなかった。そのため、東京大学理学部内で保有する NMR 装置では、感度、分解能共に不十分な NMR スペクトルしか得られなかった。理化学研究所 NMR 施設が所有するクライオプローブでの測定により感度、分解能の問題が解決された。特に感度の悪い HMBC 測定において、良好なスペクトルを得ることが出来た。この測定により、4 級炭素に結合したメチル基周辺の帰属を正確に行なうことが可能となり、研究対象化合物 brevisulcenal 類の構造決定に成功した。

また、鎖状化合物の立体構造解析を目指して測定した HETLOC スペクトルにより、これまで解析不能であった箇所の立体構造を明らかとすることに成功した。

当初目標の研究は達成できた。得られた成果は以下の論文で発表した。

1） M. Satake, R. Irie, Y. Hamamoto, K. Tachibana, P. T. Holland, D. T. Harwood, F. Shi, V. Beuzenberg, Y. Itoh, F. Hayashi, H. Zhang, *Heterocycles*, **2018**, *96* (12) 2096-2105

2）M. Satake, R. Irie, P. T. Holland, D. T. Harwood, F. Shi, Y. Itoh, F. Hayashi, H. Zhang, *Toxins*, **2021**, 13(2), 82

今後の展開、課題

構造決定できた成分以外にも微量成分が存在する。これらの成分の構造決定を行なうためには、さらに高感度な測定が必要になる可能性がある。そのためには、900MHz などの使用により解決を図ることを検討する必要があると考えられる。

2. 利用における感想（改善要望等を含む）

装置利用にあたって、研究員の方と綿密な打ち合わせの元、最良の測定条件を検討していただき、成果を挙げることができた。装置予約も取りやすく、研究に欠かせないものであった。クライオ

本報告書については、印刷または必要な編集・加工を行った上で公開します。また、別途開催予定の成果報告会・シンポジウムや委託事業報告書作成時において、本報告書の内容についての資料作成または発表をお願いする場合があります。特許取得等の理由により公開の延期を希望する場合は必ず事前にご相談ください。
ver. 20220415

プローブの使用で微量測定が上手く行った化合物もあり大変感謝している。研究の進捗状況から、一旦利用終了することとした。

3. 利用周辺環境に関する希望

サンプル調製後、研究所を訪問し測定したので、不便はなかった。

4. 今後の利用予定

800MHz や 900MHzNMR 測定が必要な天然物が単離出来たら利用を考えたい。

5. 今後期待するその他のサービス

特になし

6. その他

特になし

7. 利用実施時期及び期間

2011 年 11 月 22 日 ～ 2021 年 9 月 16 日

当初計画どおり

8. 利用研究基盤

溶液 800MHz
2011 年 11 月 22 日～2011 年 11 月 23 日
2012 年 2 月 28 日～2012 年 2 月 28 日
2013 年 1 月 29 日～2013 年 1 月 31 日
2013 年 3 月 5 日～2013 年 3 月 7 日
2014 年 1 月 16 日～2014 年 1 月 16 日
2014 年 2 月 10 日～2014 年 2 月 13 日
溶液 600MHz
2014 年 11 月 19 日～2014 年 11 月 20 日
2014 年 12 月 25 日～2014 年 12 月 25 日
2016 年 8 月 3 日～2016 年 8 月 4 日
2019 年 1 月 28 日 ～ 2019 年 1 月 29 日
2021 年 2 月 2 日～ 2021 年 2 月 3 日
2021 年 3 月 12 日 ～ 2021 年 3 月 12 日
2021 年 9 月 15 日 ～ 2021 年 9 月 16 日

本報告書については、印刷または必要な編集・加工を行った上で公開します。また、別途開催予定の成果報告会・シンポジウムや委託事業報告書作成時において、本報告書の内容についての資料作成または発表をお願いする場合があります。特許取得等の理由により公開の延期を希望する場合は必ず事前にご相談ください。
ver. 20220415