

# 物質構造解析チーム Molecular Characterization Team

チームリーダー 越野 広雪  
KOSHINO, Hiroyuki

当チームは物質の構造解析の重要な手段として用いられる核磁気共鳴 (NMR) 装置, X 線回折装置, 質量分析装置 (MS), 円二色性分散計を共同利用機器として維持管理・運営を行い, 所内外の様々な研究に関わる重要な物質の機器分析の測定ならびに解析を行い, 構造上の様々な情報を提供している。最新の解析手法, 分析装置の発展動向等を調査し, 有用な測定法の開発および改良, 装置開発, 新規共同利用機器の整備を行い, 構造解析の微量化, 迅速化, 高度化に対応していくための努力を行っている。さらに天然生物活性物質, 機能性材料, 生分解性高分子, 有機金属化合物, 生体成分, 複合糖鎖, 複雑な合成有機化合物など多岐にわたる化合物の機器分析あるいは有機合成化学的手法による構造解析の研究支援を行い, 同時に積極的に構造解析を共同研究として行っている。

## 1. NMR の依頼測定・解析と技術開発および応用研究

### (1)NMR スペクトルの測定・解析および装置の管理 (仲村, 室<sup>\*1</sup>, 越野)

当チームが管理する ECA600, ECP500, CMX400,  $\alpha$  400, AL400, AL300, EX270 を用いて, 依頼測定を含む 27 研究室等による延べ 9,160 時間(上半期)の利用があった。測定講習希望者には随時講習を行い, 操作ミス等によるトラブルには迅速に対応した。データの解析依頼および解析法に関する相談にも適宜対応した。

### (2)測定法・解析法の開発および応用研究 (仲村, Malon<sup>\*2</sup>, 室<sup>\*1</sup>, 阿部<sup>\*3</sup>, 木村<sup>\*3</sup>, 越野)

装置開発として, NEDO のナノテクノロジープログラム・革新的部材産業創出プログラムの課題として採択された「ナノテク・先端部材実用化研究開発」/「ナノコンポジット超電導バルク材を用いた NMR 用小型無冷媒超電導磁石の開発」を (株) イムラ材料開発研究所, 超電導工学研究所および日本電子(株)との共同研究として実施した。 $^1\text{H}$ -( $^{29}\text{Si}$ )- $^{13}\text{C}$  核 3 重共鳴 2 次元 ロングレンジ相関法によるフェノール性水酸基の位置決定法の一般性を明らかにする目的で種々のシリルエーテル誘導体に適用した。磁場勾配パルス (PFG) 法を使った測定法を駆使して新規天然有機化合物や反応中間体などの構造解析を共同研究として遂行した。 $^{13}\text{C}$ -NMR 化学シフト精密予測システム CAST/CNMR の応用研究を継続し, 幾つかの構造訂正を行った。

## 2. X 線回折法の開発と応用研究 (橋爪)

### (1)X 線解析技術の開発と測定, 解析業務

単結晶および粉末 X 線回折装置についてそれぞれ 15 研究室延べ 3,197 時間, 13 研究室延べ 5,434 時間の装置利用があった。利用者に対しては随時, 必要な支援および, 依頼測定・解析, 論文作成支援を行なった。

### (2)和光研究所所属研究者の SPring-8 利用推進支援

播磨研究所, 高輝度光科学研究センター(JASRI)の協力の下, 和光研究所所属の研究者の放射光利用支援を行った。一研究室の測定に同行した。

### (3)6 配位炭素化合物の結合状態の解析

SPring-8 を利用した単結晶精密構造解析により, 炭素原子が 6 配位した化合物の結合状態を明らかにした。

## 3. 質量分析技術の開発と応用研究(本郷, 中村(バイオ解析チーム))

### (1)質量分析装置の管理, 測定, 技術指導

8 台の質量分析装置 (SX-102, HX110, HX110/HX110, JMS-700, JMS-700V, AutoMass, JMS-T100LC, VoyageElite) を共同利用機器として管理運用している。32 研究室 103 名の利用登録があり, 上半期で 4,241 検体の測定に利用された。利用者への測定法講習および分析相談には随時対応し, 63 件(上半期)の依頼分析を行った。さらにバイオ解析チームに協力し, 三連四重極リニアイオントラップ質量分析の管理運営を行った。

### (2)フーリエ変換型質量分析装置(FT-ICR-MS)を用いたイオン解離による分子構造解析研究

質量分析ではイオン解離により分子構造情報を含む MS/MS スペクトルが得られ, 解離法の研究は構造解析の精密化や新しい方法論開発につながる。FT-ICR-MS で近年可能になった電子捕獲解離(ECD)は, ペプチド鎖上の窒素- $\alpha$  炭素結合を選択的に開裂させるイオン化法として注目されていた。そこで N-結合型トリアンテナ糖ペプチドを用いて ECD を他のイオン解離法と組み合わせるなどして得られる構造情報を精査した。その結果, ECD がアルキル化システイン側鎖や, 糖鎖に含まれるシアル酸の結合を選択的に開裂させる場合もあり, ペプチド鎖を効率的に開裂させるためには, 解離させる前駆イオンの価数や内部エネルギーなど複数の条件が必要であることを明らかにした。(ジャスコインターナショナル (株) と共同研究)

## 4. 有機合成化学的構造解析法の開発と応用研究 (高橋, 叶<sup>\*4</sup>)

本グループでは, 合成化学的アプローチにより構造解析研究を行っている。当チームで開発したフェノール誘導体の 2 次元 3 重共鳴  $^1\text{H}$ -( $^{29}\text{Si}$ )- $^{13}\text{C}$ -NMR 法の一般性・適用限界等を検証する目的で, 種々の芳香族系天然物ならびに芳香族化合物のシリルエーテル類を合成した。いくつかのシリル化剤の反応を試みた結果, シリル基としては導入の容易さや化学的安定性から t-ブチルジメチルシリル基が適当であることが分った。また, 多置換のオレフィンを持つジテルペン, トリテルペン系天然物では, 幾何異性の誤った帰属がしばしば報告されている。そこでシクロアルテノールから立体選択的に合成したトリテルペンの幾何異性をモデルとして, 詳細なスペクトル解析を行い, 数種のテルペン系天然物の構造を Z 体から E 体に構造訂正を行った。

<sup>\*1</sup> 協力研究員, <sup>\*2</sup> 訪問研究員, <sup>\*3</sup> 客員研究員, <sup>\*4</sup> 研修生

In this team, NMR spectrometers, X-ray diffractometers, mass spectrometers, and circular dichroism spectropolarimeter are maintained as instrumental facilities for supporting research activities. Several unknown natural products, complicated synthetic compounds, polymers, organometallics, and so on are analysed in our service or in collaboration with researchers of RIKEN and other groups. We have been developing new experimental techniques, analytical methods, and spectroscopic instruments for rapid and accurate structural elucidation of interesting and important molecules.

On NMR, we continued development of a compact cryogen-free NMR magnet using nanocomposite bulk superconductor in collaboration with IMRA R&D Co. Ltd., ISTECS/SRL, and JEOL Ltd. supported by NEDO. We applied new 2D triple resonance  $^1\text{H}$ -( $^{29}\text{Si}$ )- $^{13}\text{C}$  long-range correlation NMR experiments to several silyl ethers of natural and unnatural phenols which were prepared as model compounds. We support synchrotron radiation facility users in Wako campus. Bonding character of the six-coordinate carbon compound was elucidated by accurate single crystal diffraction analysis using SPring-8. We investigated the relatively new ion dissociation technique 'electron capture dissociation (ECD)' by using a Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometer (FT-ICR-MS) toward improvement of methodology for structural characterization by MS (in collaboration with Jasco Int. CO., Ltd.). We have found that ECD sometimes induces characteristic side-chain losses from cysteine residues and glycosidic bond cleavages, but does not always induce peptide-backbone cleavage. We have synthesized (2*E*)-cycloart-23-ene-3 $\beta$ ,25-diol and its 2*Z*-isomer by using cycloartenol as a starting material, thus revising the proposed structure of natural *Z*-isomer to *E*-isomer unequivocally. These synthetic studies revealed that the structural revision (*Z*-form  $\rightarrow$  *E*-form) should also be applied to other terpenoids with (3*Z*)-2-methyl-3-penten-2-ol moiety.

Number of NMR user laboratories were 27 and the total number of using hours were 9,160 (the first half of the FY). For X-ray analysis, there were 3,197 and 5,434 hours use of single and powder diffractometers by 19 user laboratories, respectively. 4,241 samples from 32 laboratories (the first half of the FY) were measured using our 8 mass spectrometers. We gave appropriate supports for instrumental users as soon as possible if the users needed.

#### *Staff*

##### *Head*

Dr. Hiroyuki KOSHINO

##### *Members*

Dr. Shunya TAKAHASHI

Mr. Takashi NAKAMURA

Dr. Daisuke HASHIZUME

Dr. Yayoi HONGO

Dr. Youichi MURO\*<sup>1</sup>

---

\*<sup>1</sup> Contract Researcher

##### *in collaboration with*

Dr. Takemichi NAKAMURA (Biomolecular Characterization Team)

##### *Visiting Members*

Dr. Michal MALON (Palacky Univ., Czech Repub.)

Dr. Naoki ABE (Fac. Appl. Biosci., Tokyo Univ. of Agric.)

Dr. Ken-ichi KIMURA (Fac. Agric., Iwate Univ.)

Dr. Hiroki TAKAHASHI (Grad. Sch. Human Environ. Stud., Kyoto Univ.)

##### *Trainees*

Mr. Yueqi YE (Fac. Appl. Biosci., Tokyo Univ. of Agric.)