

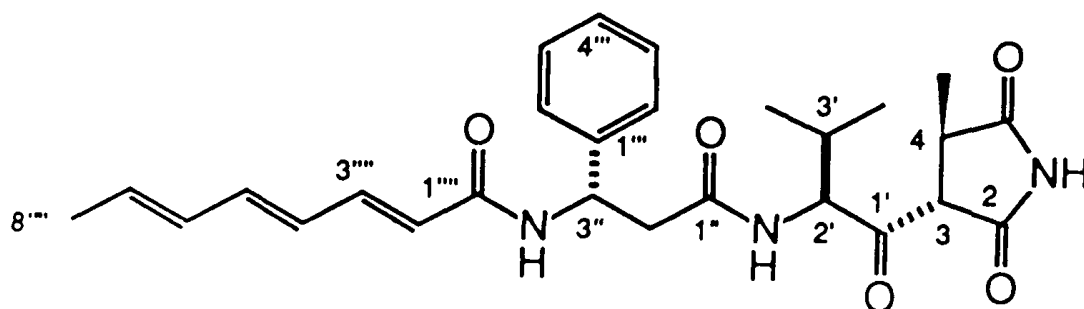
91 B/Eリンクドスキャンマスによる生理活性物質の構造解析

岡サントリー生有研 ○ピーター ケニー, 直木 秀夫

メタステーブルイオンはフラグメンテーション経路の裏付けや、イオン構造の解析に重要な手掛かりを与え、この手法を用いた有機化合物の構造決定には有力な手段となっている。通常イオンはイオンソースで生成、加速され、電場及び磁場で偏向を受けて、検出器に至り、マススペクトルとして観測される。一方、メタステーブルイオンは、通常イオンと同様に生成、加速されたイオンが、イオンソースから電場に至るまでの自由空間領域で速度が変化せずに、通常イオンから開裂を起こして生じるイオンである。

メタステーブルイオンの観測法には種々あるが、我々は正配置型二重収束質量分析計で得られる電場 (E) と磁場 (B) を一定の比で同時にスキャンするリンクドスキャン方式を用いて測定を行った。この方法によると特定のプレカーサーイオンから自由空間領域で生じた娘イオンを全て観測することができ、両者の対応を直接的に決定出来る特長がある。又、バックグラウンドや不純物によるシグナルは観測されず、イオンの選択性に優れているため、混合物や生体試料の分析に利用されている。今回、この方法を抗菌性物質アンドリミドの構造決定に応用したので報告する。

アンドリミド ($C_{27}H_{33}N_3O_5$) はタイ産トビイロウンカ (*Nilaparvata lugens*) の卵より単離した細胞内共生微生物の培養液中から分離、精製された抗菌性物質である。この化合物はイネの白葉枯病原菌 (*Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*) に対して極めて特異的に抗菌性を示すが、他の極めて類縁の菌に対してさえも 1/20以下の活性しか示さない。アンドリミドの構造については、機器分析データ及び部分構造の合成とそのデータの比較によって、1 のように得られた。



1

特に、 $^1\text{H-NMR}$ によって得られた各部分構造の連結順序については、高分解能マスの組成式の結果と、B/Eリンクドスキャンによるフラグメントイオンの生成過程の検討との組合せによって得られたものである。

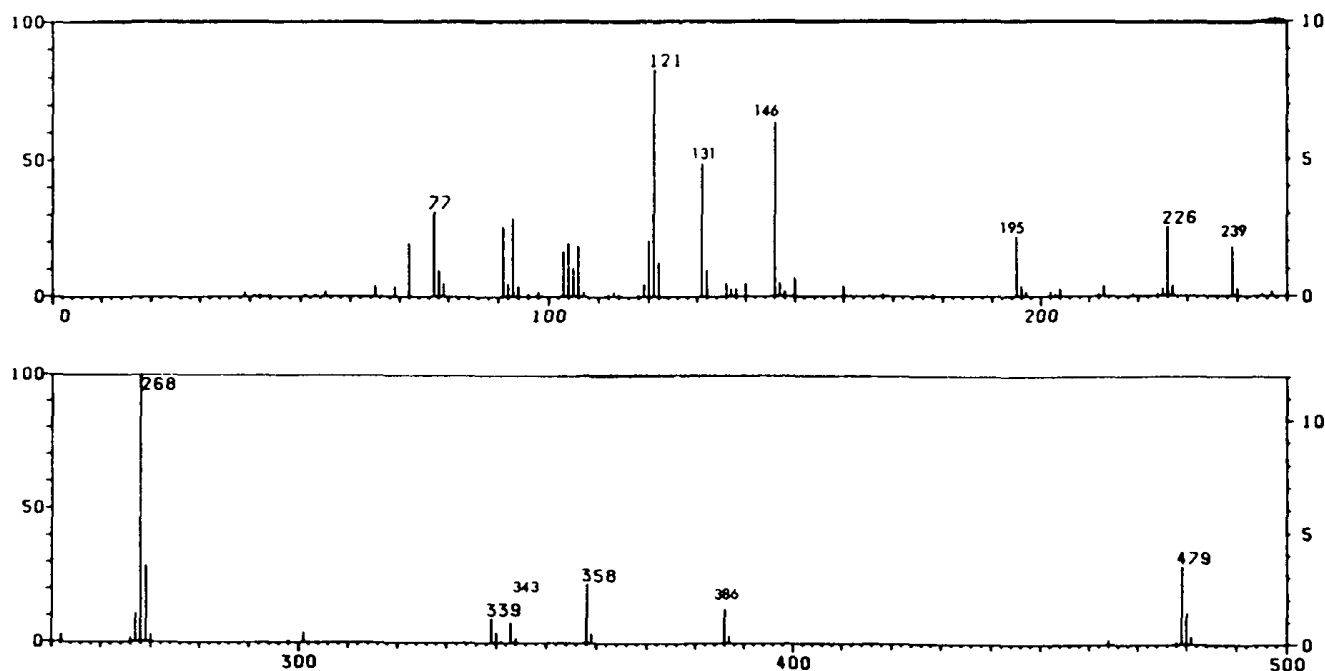


Fig 2

即ち、EI-MS (Fig 2) においては、カルボニル基を持つ化合物については、一般にカルボニル炭素と α 位の炭素間の開裂 (α -開裂) が起こるが、アンドリミドについても m/z 386, 358, 339, 268, 239, 121 のイオンが見いだされ、これらが α -開裂による事は容易に推定される。

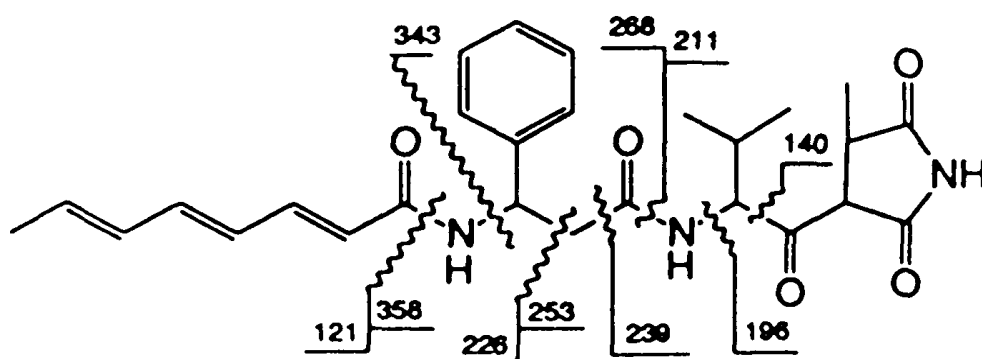


Fig 3

しかし、 m/z 131, 146 のようないくつかのイオンについては、主鎖における単純な開裂のみでは説明をつけがたい。そこで、これら一連の α -開裂では説明のつけられない重要と思われるフラグメントイオンについて、B/Eリンクドスキャンによる検討を行った。

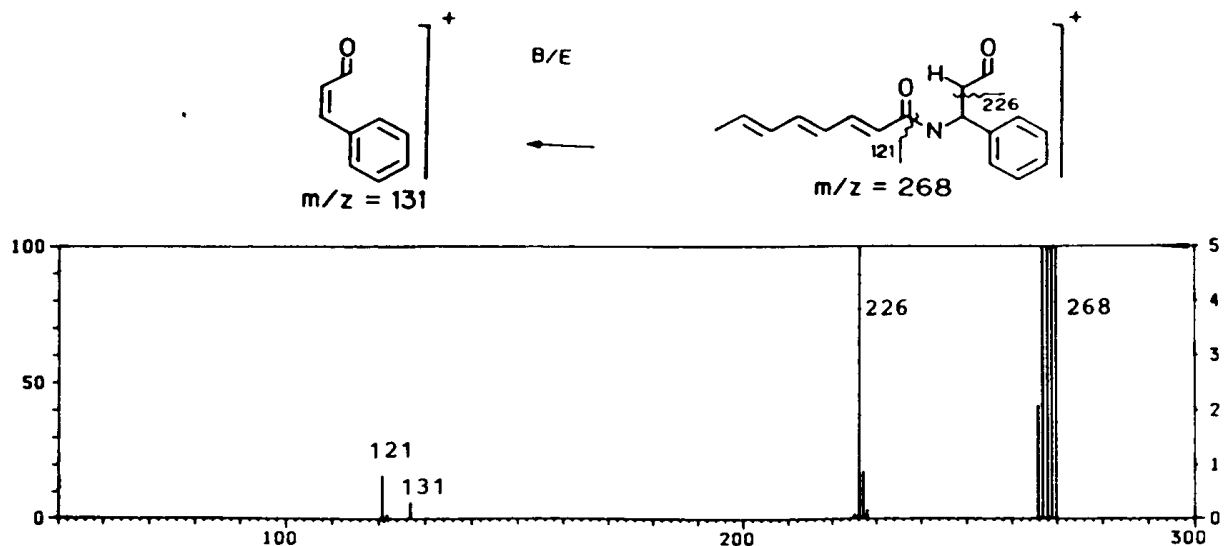


Fig 4

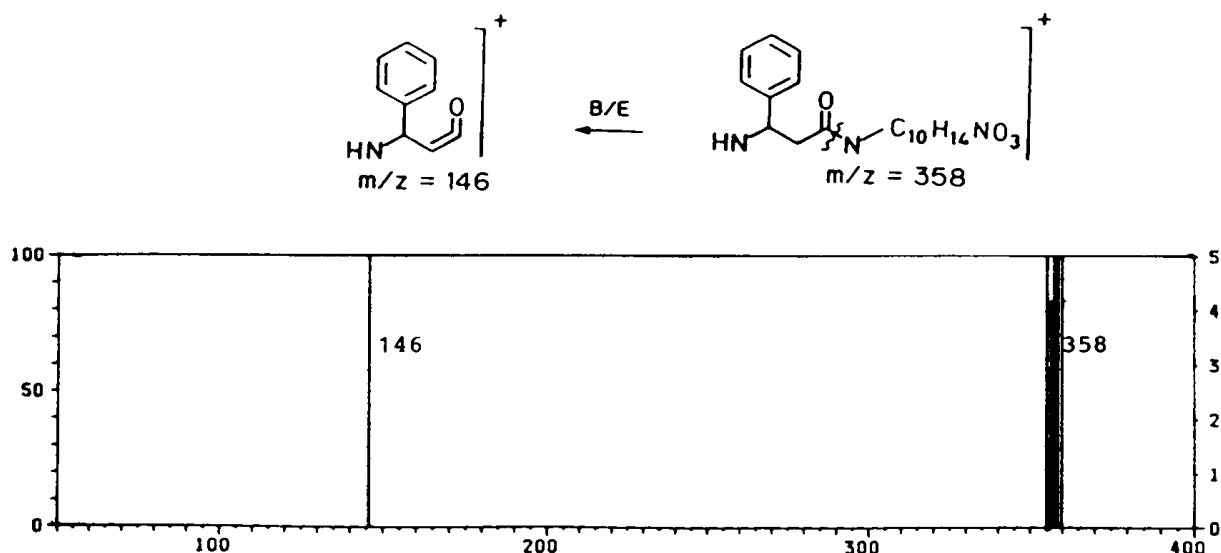


Fig 5

また同時に、フラグメントの組成を明らかにするために、高分解能測定も行った。このようにして、先に示した m/z 131, 146 について、その親イオンを確定するに至った。同様な手法で、さらに m/z 226 については、このイオンが2種類の親イオン m/z 479, 268 を持つ事も明らかとなった。これらの結果は table 1 にまとめて示す。

このようにして、アンドリミドのEI-MSにおける開裂の経路が推定され、すべての重要なフラグメントイオンがFig 3によって説明される事が明らかとなった。

PARENT ION		DAUGHTER ION
$C_{27}H_{33}N_3O_5$	479*	464, 386, 358* ($C_{19}H_{24}N_3O_4$) 343* ($C_{19}H_{23}N_2O_4$), 340, 339 268, 267, 239, 226
$C_{19}H_{24}N_3O_4$	358*	146
$C_{17}H_{18}N_1O_2$	268*	226* ($C_{15}H_{16}N_1O_1$), 131, 121
	239	195

* Formula from high resolution measurement.

TABLE 1

このように、高分解能測定と組合せたメタステーブルイオンの検討によって、分子イオンピークからのすべての開裂経路を明らかにする事ができ、ひいては天然物の構造を推定するうえで、極めて重要な手法となると考えられる。

References

1. Boyd, R.K., Beynon, J.H. *Org. Mass Spectrom.*, 1977, 12, 163
2. Bruins, A.P., Jennings, K.R., Evans, S. *Internat. J. Mass Spectrom. Ion Physics.*, 1978, 26, 395
3. Fredenhagen, A., Tamura, S.Y., Kenny, P.T.M., Komura, H., Naya, Y., Nakanishi, K., *J. Am. Chem. Soc.*, in press

APPLICATION OF THE B/E LINKED SCAN IN THE STRUCTURE
DETERMINATION OF BIOACTIVE COMPOUNDS.

P. T. M. Kenny and H. Naoki

(Suntory Institute for Bioorganic Research)

Metastable ion measurements have frequently been used to elucidate complex fragmentation pathways. Several methods are available to monitor metastable ions which are not normally detected in a double focussing mass spectrometer. In this study the voltage of the electric sector (E) was varied simultaneously with the magnetic field (B) such that B/E is constant. This linked scan yields all daughter ions from a specified parent ion. A novel antibiotic was isolated from the culture of an intracellular symbiont present in the eggs of the brown planthopper *Nilaparvata lugens*. This compound has highly specific activity against the white blight pathogen of rice. The proposed structure was deduced from spectroscopic data and the synthesis of several fragments. A series of B/E linked scans in conjunction with accurate mass measurements defined the connectivity of the partial structures established by ^1H -nmr measurements. The origin of several ions which could not readily be explained was thus clarified.