ノ ー ト

NOTE

チオグリセロールをマトリックスとしたプレニル
フラボノイド類のFABマス スペクトロメトリーFast Atom Bombardment Mass Spectrometry of Prenyl
Flavonoids using Thioglycerol as Liquid Matrix.

高山光男*・深井俊夫*・野村太郎*

Mitsuo Takayama, Toshio Fukai and Taro Nomura

(昭和62年7月3日受理)

Fast atom bombardment (FAB) mass spectra of prenyl flavonoids were measured using tetramethylene sulfone (tetrahydrothiophene-1, 1-dioxide) and thioglycerol as a liquid matrix system. The system was more suitable for the prenyl flavonoid derivatives than the common liquid matrix glycerol and it has been often used in our laboratory.

従来EIMSやFDMSでは測定困難であった難揮発性天然有機化合物も、最近のFABMSのようなよりソフトなイオン化法の開発により、構造解析に有用なマススペクトルが得られるようになったことは周知の事実である。しかし、FABMSでは液体マトリックスの選択いかんにより良好なスペクトルの得られない場合も多い。我々はクワ科植物等より得られる一連のフェノール性化合物の構造研究の途上、EIMSではその分子イオンの検出が困難なプレニルフラボノイド誘導体に対しFABMSを試みたところ、グリセロールをマトリックスとする測定ではほとんど有用なスペクトル

を得られなかったが、チオグリセロールを用いると、擬分子イオンの検出と共にフラグメントイオンも含むEIマススペクトルに比較し得る良好なFABマススペクトルの得られることがわかったので報告する。

一般にFABMSにおける液体マトリックスの選択規準としては、主に試料化合物との溶解性および高いスパッタ率の二つを挙げることができ、特にスパッタ率の高いマトリックスを選ぶことで高質量域における感度向上をはかることができる。¹⁾ マトリックスとしてのチオグリセロールは、グリセロールやDEA(diethanolamine)と比較して約20倍のスパッタ率を有し、²⁾ 直接或いはグ

*東邦大学薬学部(千葉県船橋市三山2-2-1)

Faculty of Pharmaceutical Science, Toho University, (2-2-1 Miyama, Funabashi 274 Japan.)

リセロールに少量混ぜて用いると感度を向上させることが報告されている。³⁻⁶⁾ このようにチオグリセロールはFABMSの液体マトリックスとして優れた特性を持つにもかかわらず、グリセロールやDEAと比較して蒸発速度が大きく、粘度も低く、メタノールなどの低粘度溶媒を用いると蒸発速度が上昇し取扱いにくくなるため実用上適さないとされてきた。そこで我々はチオグリセロールをマトリックスとした標準測定を確立するため種々の条件を検討した。その結果、試料をスルホラン(tetramethylene sulfone)の溶液とした後でチオグリセロールと混合溶解させるか、または試料を直接チオグリセロールに混合溶解させるかして粘度低下を抑えて測定したところ、測定時間や再現性に関して実用上問題のないことを確認した。

ここで報告する brousoflavonol D (3)⁷⁾ と ikarisoside B (5, 7-dihydroxy-3-[(2-O-β-glucopyranosyl-α-rhamnopyranosyl)oxy]-2-(4-hydroxyphenyl)-8-(3-methyl-2-butenyl)-4H-1-benzopyran-4-one) (6)⁸⁾ のメチルエーテルまたはアセテートは、EIMSでは明確な分子イオンピークを与えず質量の同定は困難である。またこ

れら誘導体はグリセロール中で白濁や分離を生じ良好なFABマススペクトルを与えない。さらに、morusin (1)⁹⁾ のメチルエーテルはEIMSでも十分に測定可能であるが、ここでは誘導体になるとグリセロール中で白濁する典型的な化合物として取り上げる。

FABマススペクトルは高感度検出器を装備した日本電子JMS-DX303型質量分析計で測定した。高速中性原子には5～6 kVで加速したXeガスをを用いた。試料は約50 μgをマイクロピペットの先端内部に付着させ、室温付近で液状化したスルホラン溶媒 1 μlを同ピペット先端より加えて溶液とした。続いて同ピペット先端よりチオグリセロール 4 μlを導入し混合溶解させた。brousoflavonol D (3)とその誘導体は直接チオグリセロール 5 μlに混合溶解させた。FABターゲット上には約2 μlの調製液を塗布した。EIマススペクトルは日本電子JMS-D300型質量分析計で測定し、測定条件は直接導入法、イオン化電圧70 eVであった。

Fig.1にはmorusin dimethyl ether (2)のEIおよびFABマススペクトルを示す。またTable 1にはmorusin (1)とbrousoflavonol D (3)およびこ

Fig. 1 Electron ionization and fast atom bombardment mass spectra of morusin dimethyl ether (2).

これらの誘導体のEIおよびFABマスペクトルデータを示す。broussoflavonol D (3)の誘導体のEIマスペクトルは(M+H)⁺および(M+H+Me)⁺と考えられる擬分子イオンを与えるが、これはイオン化室での再衝突やイオン-分子反応の結果であると予想される。^{10,11)} Fig.1およびTable Iから見てとれるように、これら化合物のFABマスペクトルは、対応するEIマスペクトルに良く一致するフラグメントを与える。FABではMH⁺から、EIではM⁺からフラグメンテーション

が生じると考えられているが、両イオン化法におけるこのフラグメントの良一致は興味深いものである。これらを詳しく比較検討することは将来の研究に値するものとする。

ikarisoside B (6)は、メギ料イカリソウより得られるプレニルフラボノールの配糖体である。この化合物のアセート (7)のスルホラン溶液は、グリセロールと混合すると分離を起こすが、スルホランとチオグリセロールの系には良く溶解し良好なFABマスペクトルを与える (Fig.2)。スル

Morusin (1), R=H
Morusin dimethyl ether (2), R=Me

Broussoflavonol D (3), R=H
Broussoflavonol D trimethyl ether (4), R=Me
Broussoflavonol D triacetate (5), R=Ac

Table I. FAB and EI Mass Spectral Data of Morusin (1), Broussoflavonol D (3) and their Derivatives

	FAB(+), m/z (relative intensity %)	EI(+), m/z (relative intensity %)
morusin (1) C ₂₅ H ₂₄ O ₆ (MW 420)	529(M+H ⁺ +TG, 11), 421(M+H ⁺ , 100), 405(80), 387(10), 377(21), 365(69), 349(14), 311(13), 219(22), 203(66), 189(11), 177(11), 165(12), 147(21), 137(28), 115(12), 91(17), 77(14), 69(15), 41(23)	420(M ⁺ , 49), 405(100), 377(24), 203(41)
morusin dimethyl ether (2) C ₂₇ H ₂₈ O ₆ (MW 448)	557(M+H ⁺ +TG, 54), 449(M+H ⁺ , 100), 433(55), 405(16), 395(15), 393(29), 363(11), 219(22), 203(35), 175(14), 165(41), 91(15), 59(10), 57(12), 40(10), 37(12)	448(M ⁺ , 51), 433(100), 405(28), 203(28)
broussoflavonol D (3) C ₃₀ H ₃₂ O ₇ (MW 504)	505(M+H ⁺ , 100), 489(11), 449(30), 437(43), 421(11), 381(10), 267(15), 255(16), 239(11), 221(37), 205(10), 193(12), 179(15), 165(20), 115(13), 91(10), 77(11), 73(17), 69(42), 57(10), 41(30)	504(M ⁺ , 100), 489(24), 487(42), 448(59), 446(22), 435(28), 431(15), 379(12), 282(42), 267(55), 255(65), 239(24), 226(16), 221(85), 205(10), 199(10), 179(21), 165(21), 153(15), 69(15), 43(11), 41(25)
broussoflavonol D trimethyl ether (4) C ₃₃ H ₃₈ O ₇ (MW 546)	655(M+H ⁺ +TG, 11), 547(M+H ⁺ , 100), 531(16), 515(57), 491(12), 479(23), 473(21), 253(10), 239(12), 235(32), 219(24), 207(22), 193(17), 179(24), 165(15), 128(12), 115(16), 91(19), 77(13), 69(37), 41(31)	562(M+H ⁺ +Me, 2), 547(M+H ⁺ , 3) ⁺ , 531(11), 515(100), 473(48)
broussoflavonol D triacetate (5) C ₃₆ H ₃₈ O ₁₀ (MW 630)	631(M+H ⁺ , 43), 589(33), 571(38), 547(13), 491(13), 449(12), 435(10), 283(10), 267(17), 263(13), 255(17), 239(16), 225(16), 221(61), 205(21), 193(18), 189(15), 179(17), 165(24), 153(11), 128(13), 115(18), 91(21), 77(16), 69(43), 55(15), 43(100)	631(M+H ⁺ , 3) ⁺ , 571(100), 529(21), 487(14), 255(11), 221(21), 43(44)

TG: thioglycerol, ⁺The molecular-related ion appeared not as M⁺ but as (M+H)⁺

ホランとチオグリセロールの系を用いた測定ではスペクトルの再現性も良く、イオン量の減少も実用性の範囲内であった。Table IIにはこれら化合物のFABマススペクトルデータを示す。

以上の結果は、試料をスルホラン溶液としチオグリセロールと混合溶解させるか、または直接チオグリセロールに混合溶解させるならば、これらマトリックス系を標準測定に用いても実用上問題のないことを示している。溶媒としてのスルホランは化学的に安定で粘度保持剤としても用いられ、DMSOやDMFと同等の溶解能力を有し、その粘度はDMSOに比較して5倍、水に比較して11倍も高い。^{12,13)}従って、スルホランを溶媒として用いることで、チオグリセロールの液体マトリックス

としての優れた特性を利用できることになる。実際の測定では、標準的に用いられるグリセロールやDEAでは良好なFABマススペクトルの得られないことが多々あり、¹⁴⁾フラグメンテーションの解析や構造情報を得るときに問題となる。このような場合にスルホランとチオグリセロールの系を用いることで良好なFABマススペクトルの得られる可能性は高く、今後種々の化合物に応用し得ると考えられる。

参考文献

- 1) 関節子、神原秀記、質量分析連合討論会講演要旨集、147 (1986)東京。

Fig. 2 Fast atom bombardment mass spectrum of ikarisoside B peracetate (7).

Table II. FAB Mass Spectral Data of Ikarisoside B (6) and the Peracetate (7)

	FAB(+), m/z (relative intensity %)
ikarisoside B (6) $C_{32}H_{38}O_{15}$ (MW 662)	685($M+Na^+$, 20), 663($M+H^+$, 15), 355(100) 339(16), 299(35), 181(12), 147(15) 121(21), 91(17), 73(11)
ikarisoside B peracetate (7) $C_{50}H_{56}O_{24}$ (MW 1040)	1041($M+H^+$, 3), 561(69), 439(16) 397(13), 395(16), 354(10), 341(19) 331(40), 299(19), 229(11), 169(100) 139(17), 127(27), 121(14), 109(47) 97(11), 43(28)

- 2) 関節子、質量分析、**34**, 1 (1986).
- 3) A. Dell, J. E. Oates, H. R. Morris and H. Egge, *Int. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **46**, 415 (1983).
- 4) C.C. Fenselau, *Anal. Chem.*, **54**, 105A (1982).
- 5) T. Keough, *Anal. Chem.*, **57**, 2027 (1985).
- 6) B.D. Musselman, J. T. Watson and Chi K. Chang, *Org. Mass Spectrom.*, **21**, 215 (1986).
- 7) T. Fukai, J. Ikuta (née Matsumoto) and T. Nomura, *Chem. Pharm. Bull.*, **34**, 1987 (1986).
- 8) T. Fukai and T. Nomura, *Phytochemistry*, in press.
- 9) T. Nomura, T. Fukai, S. Yamada and M. Katayanagi, *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 1394 (1978).
- 10) F. W. McLafferty, *Anal. Chem.*, **29**, 1782 (1957).
- 11) D. C. De Jongh and K. Biemann, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2289 (1963).
- 12) 山本保、有機合協誌、**28**, 853 (1970).
- 13) 大滝仁志、田中元治、舟橋重信 著、“溶液反応の化学”、東京大学出版会、東京、1977、P.224.
- 14) 高山光男、深井俊夫、野村太郎、日本薬学会第107年会講演要旨集、366 (1987) 京都.

Keywords

Prenyl flavonoids
 Liquid matrix
 Tetramethylene sulfone
 (tetrahydrothiophene-1, 1-dioxide)
 Thioglycerol
 FABMS
 EIMS