

## JMS-S3000 “SpiralTOF™-plus2.0”を用いた低分子のMS/MS構造解析 — レセルピン光分解物のMS/MS測定 —

関連製品：質量分析計(MS)

高質量分解能MALDI-TOFMSから得られる精密質量から目的化合物の元素組成を推定することができる。一方、精密質量からは得られない化学構造情報は、MS/MS測定と組み合わせることで推定することが可能である。TOF-TOFオプションを備えたJMS-S3000 “SpiralTOF™-plus 2.0”は、高エネルギー衝突誘起解離(HE-CID)による構造解析が可能である。HE-CIDは、1回衝突でプリカーサーイオンを開裂させる手法であり、複数回衝突で開裂させる低エネルギー衝突解離よりも、構造情報を豊富に得られることで知られている。一方、MALDI-TOFMSは液体クロマトグラフとのオンラインで接続が難しく、目的成分の分離は $m/z$ のみで行う。そのため近い $m/z$ のピークが同一マススペクトル上に共存する場合、各成分の正確な構造情報を取得するには高いプリカーサーイオン選択性が必要となる。TOF-TOFオプションを備えたSpiralTOF™-plus 2.0の場合、第1TOFMSが長いイオン軌道をもつSpiralイオン光学系を有しているため、高いプリカーサーイオン選択性が実現できる。本アプリケーションノートでは、SpiralTOF™-plus 2.0を用いたMS/MS測定による $m/z$ が近接した目的成分の構造解析の例として、光分解レセルピンの化学構造を推定した結果を報告する。

### 測定フローと測定条件

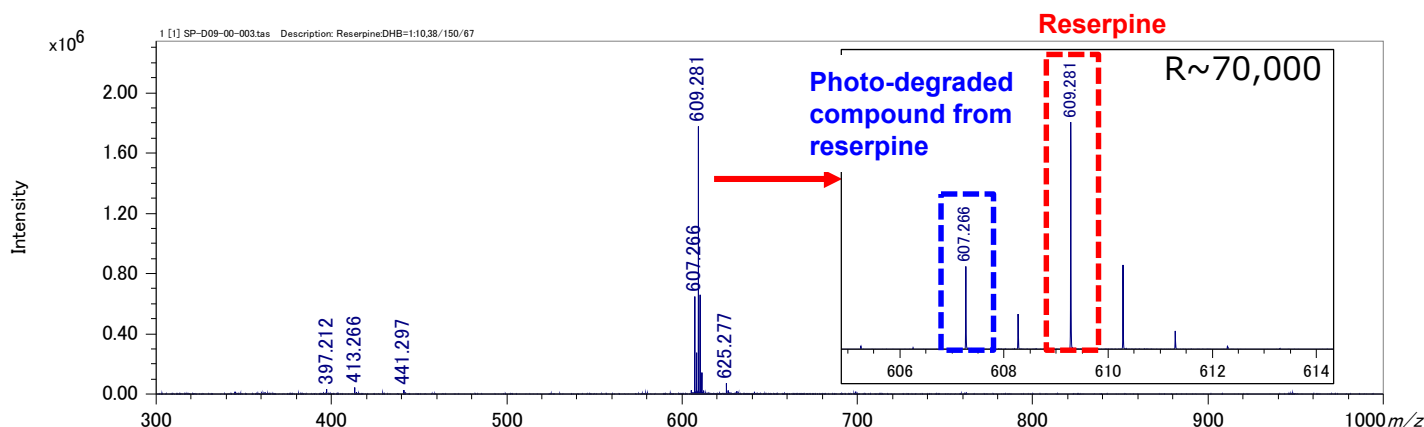
サンプルとして用いたレセルピンは、室内で自然光を数日間照射して光劣化させた。測定に使用したマトリックスなどの測定条件はTable 1に示す。ターゲットプレートにスポットしたサンプルとマトリックスの混合液は、自然乾燥させた。MS測定とMS/MS測定は同スポットで行った。

**Table 1. Sample preparation and measurement conditions**

Sample	Reserpine, 1mg/THF solution
Degradation method	Daylight (A few days, Indoor)
Matrix	DHB, 10mg/mL THF solution
Spotting method	Sample + Matrix 1:10 mixed solution was make a spot at target plate
Mass spectrometer	JMS-S3000 SpiralTOF™-plus 2.0
Measurement mode	Exact mass measurement : Spiral mode MS/MS measurement : TOF-TOF mode
Mass calibrant	PPG 700, 10mg/mL THF solution

### 測定結果

Figure 1にスパイラルモードでの測定結果を示す。 $m/z$  609と2u離れた $m/z$  607にレセルピンとその光分解生成物が検出された。 $m/z$  607および $m/z$  609それぞれにMS/MS測定を行い、figure 2aおよび figure 3aに示すプロダクトイオンマススペクトルを得た。両方のプロダクトイオンマススペクトルから $\text{Na}^+$ や $\text{K}^+$ などの付加イオンは由来のピークは検出されなかったため、プリカーサーイオンは $[\text{M}+\text{H}]^+$ と推測された。付加イオンを $[\text{M}+\text{H}]^+$ に限定することで組成推定を実施した結果、 $m/z$  607, 609のはそれぞれfigure 2bおよび figure 3bに示すように、レセルピンおよび脱水素レセルピンの元素組成とよく一致した。さらに、プロダクトイオンマススペクトルの主なピークから、分解されたレセルピンの二重結合位置は複素環部分にあると推測された。( figure 2cおよび figure 3c)



**Figure 1 Mass spectrum of reserpine and its photo-degraded compound (Spiral mode)**

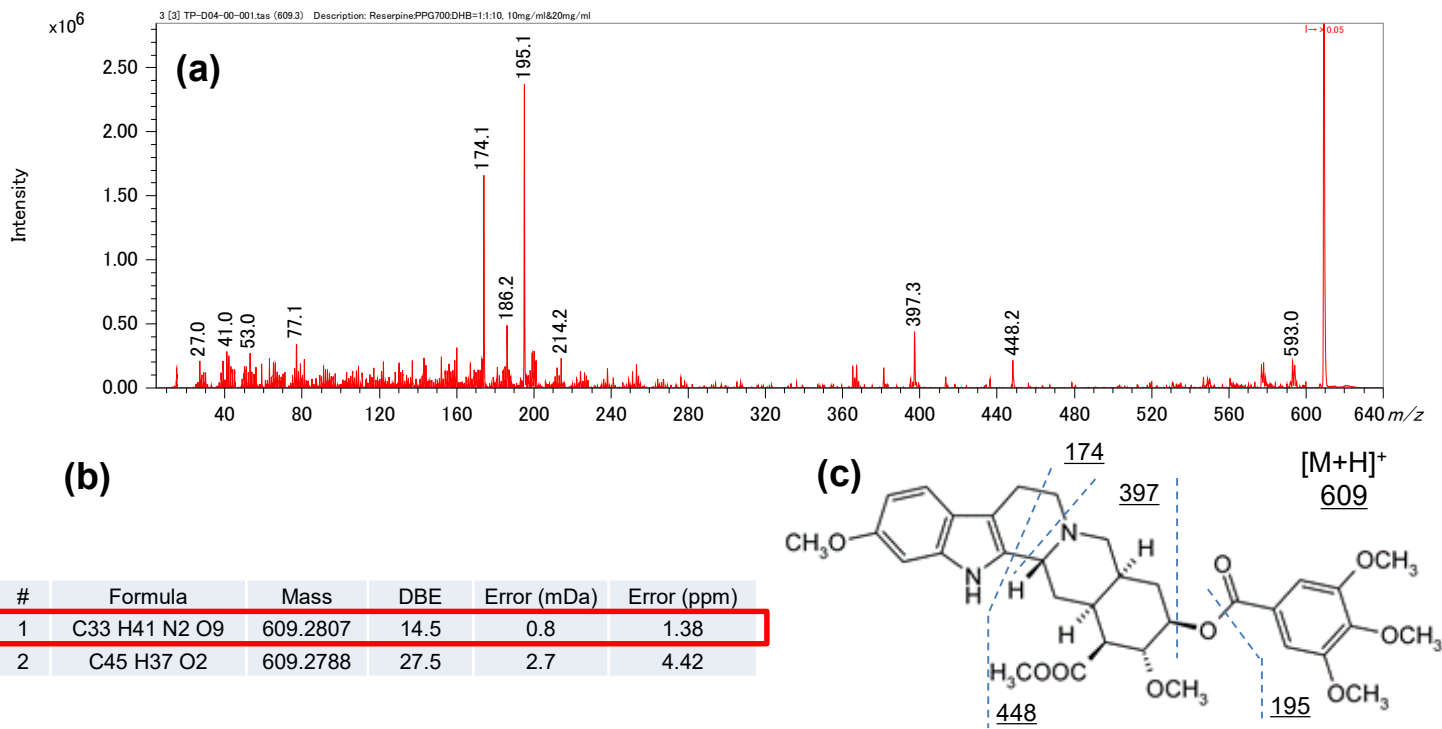


Figure 2 Product ion mass spectrum of reserpine (a). Composition estimation results of reserpine (b) and estimated fragment channels(c).

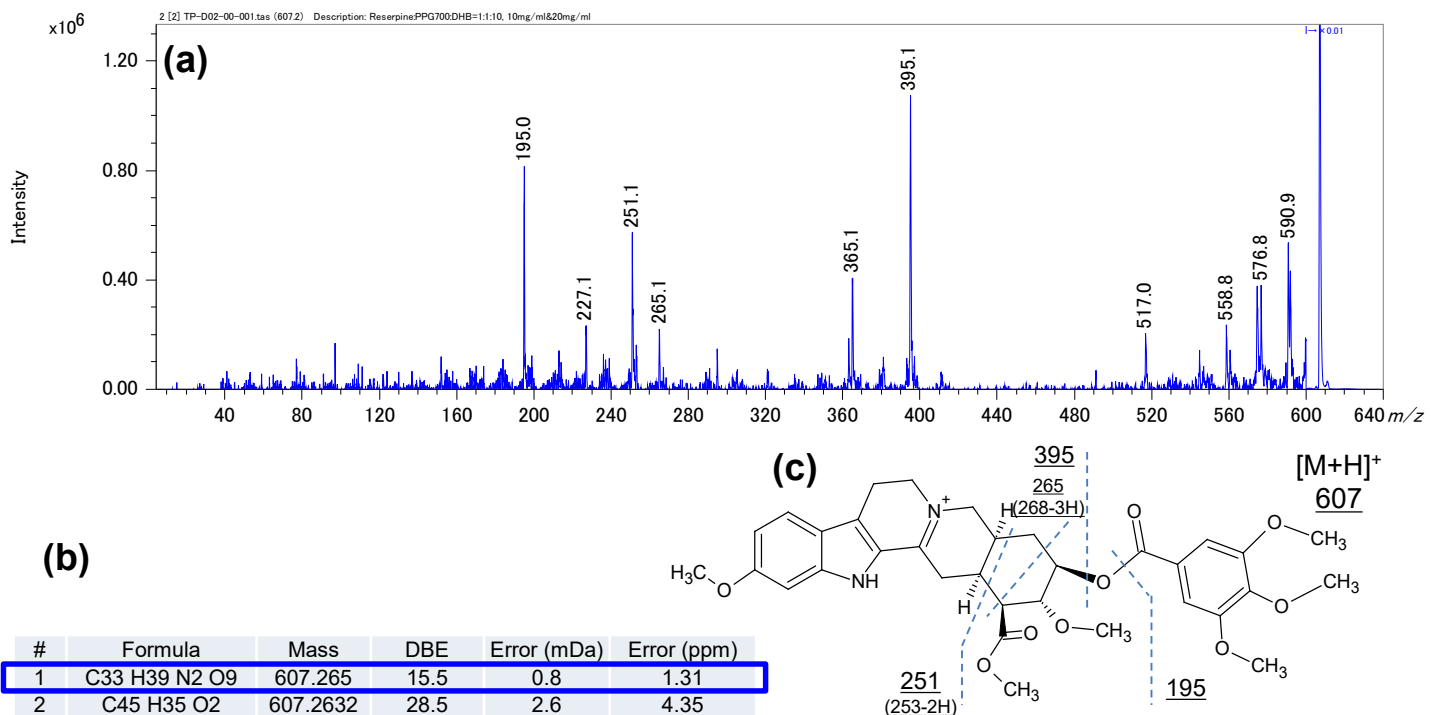


Figure 3. Product ion mass spectrum of photo-degraded compound from reserpine (a). Composition estimation results of photo-degraded compound from reserpine (b) and estimated fragment channels(c).

## まとめ

プリカーサーイオン選択性が高いTOF-TOFオプションを備えたSpiralTOF™-plus 2.0を使用することにより、2uの質量差をもつレセルピンおよびその光分解化合物のプロダクトイオンマスペクトルを個々に得ることができた。プロダクトイオンマスペクトルから付加イオン種を特定できるため、組成推定条件にフィードバックし、組成候補のより絞り込みに活用できる。また得られたプロダクトイオンマスペクトルは2つで大きく異なり、特徴的なプロダクトイオンマスペクトルから化学構造を推定することができた。

Copyright © 2022 JEOL Ltd.  
このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

