

アルカロイド MALDI-MS 中の脱水素による新たな構造判別とマトリックス分子との反応

(公益財団法人サントリー生命科学財団) ○山垣亮・延原美香

A new structure estimation method by dehydrogenation during alkaloid MALDI-MS and the reaction of matrix molecules. (*Suntory Foundation for Life Sciences, Bioorganic Research Institute*) ○Tohru Yamagaki and Mika Nobuhara

We detected $[M - H]^+$ ion of alkaloids unexpectedly as well as conventional $[M]^+$ and/or $[M + H]^+$ ions when we analyzed alkaloids by MALDI-MS. The generation of $[M - H]^+$ depended on their structure around nitrogen atom, indicated it was potentially useful for the structural analysis of alkaloids. $[M - H]^+$ hardly generated in the double bonded nitrogen. So, it was difficult for $[M - H]^+$ to generate from purine alkaloids because they had double bonded nitrogen. Here, we used 5-nitrosalicylic acid as a matrix for MALDI-MS of purine alkaloids. We detected $[M - H]^+$ of kinetin, benzyl-adenine, and adenosine. We studied hydrogen abstraction of kinetin and purine alkaloids by using NSA-MALDI MS.

Keywords : Alkaloid; MALDI; mass spectrometry; purine;

マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析(MALDI-MS)は生体分子を直接観測することができるため広く利用されている。我々はアルカロイドを MALDI-MS で分析しプロトン付加分子 $[M + H]^+$ 検出のほかに水素が脱離した $[M - H]^+$ イオンも検出される¹⁾。 $[M - H]^+$ イオン生成はアルカロイドの構造と相関があり、窒素原子が二重結合するとその生成が抑えられる。またイオン化支援剤として利用される種々のマトリックスを変えると $[M - H]^+$ 生成度も変化する。複数のマトリックスを変えてアルカロイドを分析し $[M - H]^+$ 生成度を指標にアルカロイドの反応性を評価したり構造推定することが可能であった¹⁾。一方でプリンアルカロイド、例えばアデニン誘導体は複数の窒素原子を含むが二重結合しており通常のマトリックスでは $[M - H]^+$ が生成し難い。マトリックスに 5-nitrosalicylic acid (NSA) を使用して kinetin を MALDI-MS 分析すると効果的に $[M - H]^+$ が生成されることを見出した。一連のプリンアルカロイドを NSA-MALDI MS 分析により脱水素反応の反応性の評価を行った。Adenine と kinetin を比較すると adenine からは $[M - H]^+$ が生成せず、kinetin からは生成した。Kinetin のようにプリン骨格以外のアミノ基で α 位にメチレン基を持つ化合物からは効果的に $[M - H]^+$ が生成されることが分かった²⁾。一方、マトリックスである NSA は、MALDI-MS 分析中にレーザー照射により光励起されニトロ基が還元されて phenylamine と変換される。プリンアルカロイドの脱水素反応はマトリックスである NSA のニトロ基の還元により誘起されることが推察される²⁾。

1) T. Yamagaki et al., Multimatrix variation MALDI-MS as a tool for determining the bonding of nitrogen atoms in alkaloids, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2022**, 33, 2243-2249. 2) T. Yamagaki and M. Nobuhara, Structural categorization of adenine, guanine, and xanthine derivatives using MALDI-MS with 5-nitrosalicylic acid and 1,5-diaminonaphthalene, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2025**, in press.