

3-formylchromoneプロトン化イオンの衝突誘起反応

横浜市立大学大学院生命ナノ¹○王子星ゆり¹, 臼井優¹, 笹岡映也人¹, 野々瀬真司¹

Collision induced reaction of 3-formylchromone protonated ion

○Hoshiyuri Oji¹, Yu Usui², Hayato Sasaoka³, Shinji Nonose¹ Department of Nanobioscience, Yokohama City University, Japan

【Abstract】

Chromones are known to pronounce various biological activity. Also, aldehydes are formed in lipid peroxidation, which have been studied extensively in mass spectrometry. In this study, we studied about time- and temperature-, vibration voltage- dependence, vibration voltage time delay- dependence of 3-formylchromone protonated ion $[M+H]^+$ and fragment ions with home-made ESI-CID tandem mass spectrometer. H_2 elimination occurred as a major fragmentation pathway in CID studies of 3-formylchromone protonated ion $[M+H-H_2]^+$. After elimination of H_2 , fragment ion is collided with H_2O to form hydrate ion $[M+H-H_2+H_2O]^+$. At high vibration voltages, hydrate ion generated fragment ion sequentially. In temperature-dependence, we calculated reaction rate constant k and discussed.

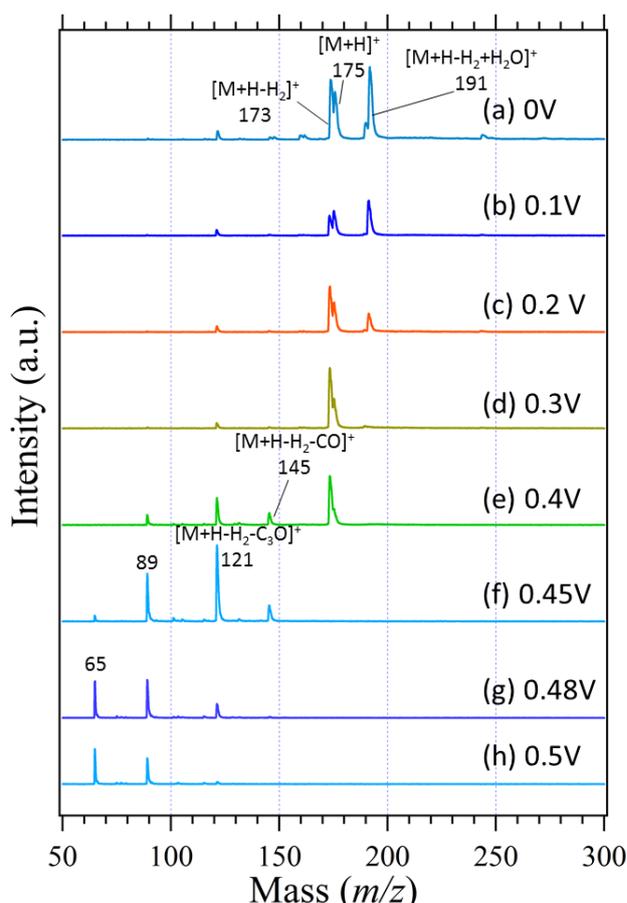


Fig. 1. Mass spectra of 3-formylchromone with various vibration voltage (300 K)

【序】

Chromone 類は様々な生理活性を示すことが知られているベンゾピラン誘導体である。¹⁾また、アルデヒド類は脂質過酸化などにおいて形成されるために、質量分析学においてよく研究されている化合物類である。P. Neta らは 3-formylchromone プロトン化イオン $[M+H]^+$ の CID 研究において、主フラグメンテーション経路として H_2 脱離が起こることを発見した。²⁾また、 H_2 脱離した後にイオントラップ内に存在する希薄な水蒸気と衝突することで、水和物イオン $[M+H-H_2+H_2O]^+$ が生成し、フラグメントイオンを生成することも報告されている。本研究では、 $[M+H]^+$ イオン (m/z 175) およびフラグメントイオンの時間・温度依存性および振動電圧・振動時間・振動デレー時間依存性について考察をおこなった。

【方法 (実験・理論)】

実験には研究室自作のエレクトロスプレーイオン化法 (ESI) を用いた二重質量分析・衝突反応装置を用いた。

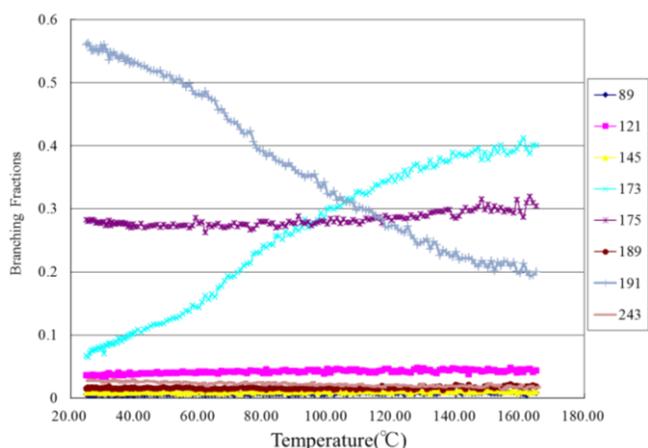


Fig. 2. Plots of temperature dependence of Precursor ion and product ion

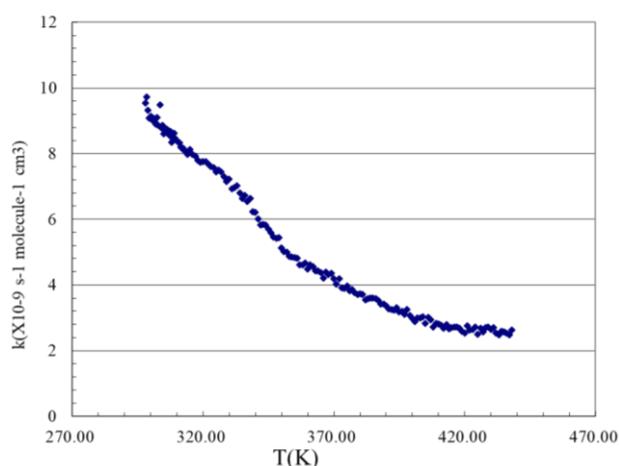


Fig. 3. Plots of reaction rate constant of collision induced reaction

こり、 m/z 145, m/z 121 等のフラグメントイオンが生成した。このことから、イオン化時からガスセル内で H_2 脱離反応、水和反応、脱水反応、CID 反応が起こっていることが確認された。次に Fig.2 で、ガスセル内の温度を変化させて得られたマススペクトルの存在量から分岐比を求めたグラフを示す。この結果から、温度を下げると $[M+H-H_2]^+$ イオンより水和物イオン $[M+H-H_2+H_2O]^+$ が生成される水和反応が促進されることがわかった。また、得られたイオンの存在量から水和反応の反応速度定数 k を求めプロットしたグラフを Fig.3 に示す。このときのガスセル内水分子密度は 6.41×10^{-6} Pa であった。このグラフから、温度が下がるほど反応速度定数が上がることが示された。

エレクトロスプレーイオン化法により 3-formylchromone プロトン化イオン $[M+H]^+$ を生成させ、真空中に導入した。その後、イオンファネルによってイオンを収束しパルスの的に噴出させ、四重極質量分析計(Q-MS)により m/z 175 イオンのみを選別し、衝突反応セル (ガスセル) に導入した。ガスセル内 OPIG 直流電圧 (OPIG-DC) を変化させ、CID(Collision induced dissociation)反応を誘起させた。そして、プリカーサーイオンおよび生成物イオンを飛行時間型質量分析計(TOF-MS)で検出した。

【結果・考察】

Fig.1 に、ガスセル温度 300K において振動電圧を変化させたマススペクトルを示す。(a)で m/z 175 イオンを選別した後に、 H_2 が脱離した $[M+H-H_2]^+$ イオン (m/z 173)が速やかに生成され、水和物イオン $[M+H-H_2+H_2O]^+$ (m/z 191)も生成された。(b)振動電圧を大きくしていくと H_2 脱離がより進行し、水和反応により水和物イオンが生成した。

さらに(c)~(h)で、振動電圧を大きくすると水和物イオンから水が脱離した。得られた $[M+H-H_2]^+$ イオンから CO 脱離などのフラグメンテーションが逐次的に起

【参考文献】

- [1] S. Khadem, R.J. Merles, *Molecules*, **17**, 191-206 (2012)
- [2] P. Neta *et al.*, *Rapid commun. Mass Spectrom.*, **28**, 1871-1882 (2014)