

分子包接を利用した生理活性物質の非解離レーザーイオン化法

○藤野 竜也^{*1)}、鈴木 純也^{*1)}、山本 陵^{*1)}、浅野 貴史^{*2)}、橋本 健朗^{*1)}

1. はじめに

元素レベルでの分析を行う場合、イオン化の際に試料分子を壊さず分子量によって解析が行える質量分析法が有効であり、その際、化学イオン化法 (CI)、エレクトロスプレーイオン化法 (ESI 法)、マトリクス支援レーザー脱離イオン化法 (MALDI 法) といったソフトイオン化の手法が広く用いられている。特に MALDI 法は他のソフトイオン化の手法と比べて操作・試料調整が圧倒的に簡易であるため、飛行時間型質量分析装置と組み合わせ、さまざまな分野における解析法として利用されている。しかしながら①イオン化効率が低い②低分子量試料への適用が困難③測定できない分子がある、などといった問題点も同時に持っている。本研究ではこのような問題点を解消するため、典型的な有機マトリクス分子と構造を持つ分子との複合体の作成を行い、そのイオン化メカニズムを解明すること、また、従来 MALDI 法の分子科学的な解明を目指している^[1]。本研究では我々が開発した分子包接の技術を利用した MALDI 法について紹介し、分子量の小さな生理活性物質の検出に応用した結果について報告する。

2. 実験方法

2,4,6 トリヒドロキシアセトフェノン (THAP)、2,5 ジヒドロキシ安息香酸 (DHBA) 等の有機マトリクス分子を、シクロデキストリン細孔中に包接、およびナノサイズの構造を持つ酸化物固体 (ゼオライト) 表面上に吸着させた新規マトリクスを作成した。測定試料としては各種の生理活性物質を用い、市販の質量分析装置 (micro MX, Waters Corp., 337nm) による測定と、研究室作成の飛行時間型質量分析装置を用いて、紫外光 (266nm) による質量分析を行った (図 1)。

3. 結果・考察

我々はこれまでに、シクロデキストリン (CD) に有機マトリクス (主にヒドロキシアセトフェノン類) を包接させることにより、マススペクトルの低分子量領域 (<500Da) が単純化され、アルカリ金属およびその付着ピークが消失すること^[2]、強い包接を作る組み合わせにおいては、マトリクス分子によるピーク ($[m+H]^+$) をほぼ消すことができることを見出し、報告した^[3]。さらに CD と同様に分子内にナノサイズの細孔を持ち、表面には活性の強いブレンステッド酸性水酸基が存在するゼオライトを有機マトリクス分子のホスト分子として利用したところ、CD と同様に低分子量領域が単純化されることと、ブレンステッド酸性水酸基による効果的なプロトン供与が行われるため、プロトン化した試料のピークが従来 MALDI 法に比べて 20 倍以上増強する結果を得た^[4]。さらにはゼオライト表面上のブレンステッド酸性水酸基のプロトン Li^+ , Na^+ , K^+ といったアルカリ金属イオンに置換し、これを有機マトリクス分子のホスト分子として利用し、質量分析測定を行った場合、従来 MALDI 法では観測できなかった多くの低分子量生理活性物質の検出が可能であることが分かった。

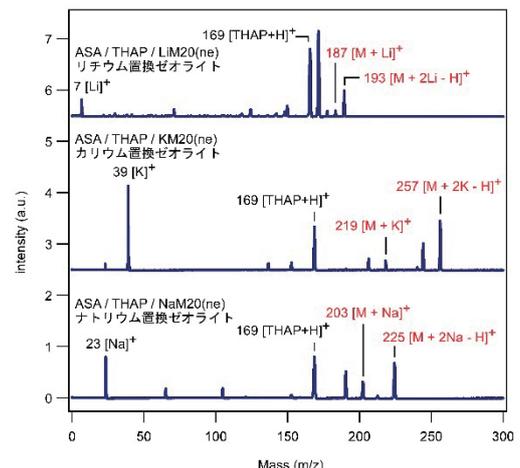


図 1. ゼオライトマトリクスを利用して測定したアセチルサリチル酸のマススペクトル

参考文献

- [1] Y. Minegishi et al., J. Phys. Chem. C 116, pp.3059-3064 (2012)
 [2] S. Yamaguchi et al., Anal. Sci. 24, pp.1497-1500 (2008)
 [3] T. Fujita et al., Anal. Sci. 26, pp.743-748 (2010)
 [4] Y. Komori et al., J. Phys. Chem. C 114, pp.1593-1600 (2010)

*1)首都大学東京、*2)警視庁科学捜査研究所

H19.10~H24.3 科学研究費補助金特定領域研究 (477)

時間分解分光法を用いた非解離イオン化質量分析機構の研究