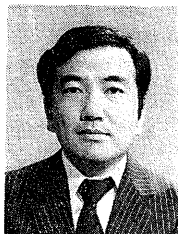


奨 励 賞

原 田 健 一 氏〔名城大学薬学部講師，薬学博士〕

〔業績〕 ソフトイオン化質量分析法による難揮発性天然配糖体の構造解析に関する研究



原田健一君は千葉大薬学部修士課程修了後，名城大学薬学部助手として鈴木真言教授とともに難揮発性天然配糖体の構造解析にソフトイオン化質量分析法を適用し，分子イオンやフラグメンテーションの法則性を発見し，その結果を多数の抗生物質や各種配糖体に適用して構造決定を行い，天然配糖体の構造研究にソフトイオン化法を利用する方法論を開拓したもので，その業績は質量分析のみならず天然物化学分野で高く評価されている．原田君の研究の足跡は化学イオン化法による構造決定法の開発及び SIMS 法における新しいマトリクスの開発とその効果解明に大別されよう．

化学イオン化法による天然配糖体の構造解析法の開発

抗生物質，フラボノイド，サポニン，植物ホルモンなど天然有機化合物のなかでも配糖体は重要な地位を占めていながら，その高い極性と熱不安定性から従来構造決定に質量分析法はあまり役に立たないものとされてきた．原田君ら名城大グループはこの分野に化学イオン化法を導入し，特性的な試薬ガスの選定をはじめとする測定条件を精力的に検討し，プロトン化分子イオンの検出と，糖配列とアグリコン構造を直接反映するフラグメントイオンの生成に成功したもので，新種のマクロライド Mycinamicin I~V，植物ホルモン Abscisic Acid とその代謝物の構造解析や更にはフラボン配糖体についても新知見をえている．この分野での原田君の代表的な業績は塩基性配糖体抗生物質 sporaviridin の構成五糖類，Viridopentaose A, B, C の分枝糖鎖構造を完全メチル化誘電体の CI マススペクトルから解析したことであり，国内外の天然物分野で大きな反響をよんだものである．一方広く医療に用いられるアミノ配糖体抗生物質の多くは，従来の CI 法によるスペクトルの測定が不可能であった．しかし，原田君らはその代表例である Kanamycin A, B, C に対して DCI (in-beam CI) 法を適用し，分子イオン種と構造を反映するフラグメントイオンの検出に成功した．臨床薬物分析の場にも大きな寄与をなしたのみならず CI 法の新しい展開として広く引用されている．

SIMS 法における新しいマトリクスの開発と配糖体化学への応用

天然配糖体は分子量 1,000 に近づくにつれ難揮発性度，熱不安定性が増加し CI 法の適用が段々困難になってくる．原田君は日立中研の神原博士と協同して 1980 年から SIMS の応用研究を始め，グリセリンマトリクスを用いて無修飾 Viridopentaose A, B, C を始めとするアミノ配糖体抗生物質の molecular SIMS が安定な分子イオン種の生成のみならず，その開裂様式が CI, D/CI 法と全く同様であり，グリコシド酸素とアノメリック炭素間の C-O 結合開裂に局限される事実を B/E リンク走査法を駆使して明らかにした．

更にグリセリンマトリクスでは良好なスペクトルを与えなかった中性オリゴ糖の molecular SIMS に，高いプロトン親和力を保有する新しいマトリクス剤の開発を計り， α -ピロリドン， α -ペピリドンなどのアミド・マトリクスやジエタノールアミン，トリエタノールアミンなどのアミン・マトリクスの選定に成功した．さらに原田君は最近 molecular SIMS のイオン化における分子イオン種の生成が試料とマトリクスのプロトン親和力のバランスに依存する事実を明らかにし，酸性触媒反応がマトリクス内でおこっていることを示唆するような興味ある結果をえている．

以上原田君はソフトイオン化質量分析法 CI, D/CI, molecular SIMS を丹念に検討し，生物学的にも重要な意義をもつ天然配糖体の構造解析に適用して，分子イオン種及びフラグメントイオン生成の法則性を明らかにし，新し

い測定条件やマトリクスを開発して、その有用性を確立したものであり、同君の特筆すべき業績は日本質量分析学会奨励賞に値するものと認められた。

主要報文リスト

- 1) A. Kinumaki, K.-I. Harada, T. Furumai, and M. Suzuki, *J. Antibiotics*, **29**, 1209 (1976), "Mass Spectrometry of Platenolides and Their Derivatives in Connection with Structure Elucidation".
- 2) A. Kinumaki, K.-I. Harada, T. Suzuki, M. Suzuki, and T. Okuda, *J. Antibiotics*, **30**, 450 (1977). "Macrolide Antibiotics M-4365 Produced by *Micromonospora* II. Chemical Structures".
- 3) M. Suzuki, K.-I. Harada, N. Takeda, and A. Tatematsu, *Heterocycles*, **8**, 199 (1977), "Chemical Ionization Mass Spectra of New Macrolide Antibiotics. M-4365 A₂ and G₂".
- 4) 中山 充, 江口鎮子, 林 修一, 堀江徳愛, 鈴木真言, 原田健一, 武田直仁, 立松 晃, 質量分析, **27**, 53 (1979), "フラボノイドの化学イオン化マススペクトロメトリー. I. —5-ヒドロキシ-6,7-ジメトキシフラボン-4'-グルコシド類—".
- 5) M. Suzuki, K.-I. Harada, N. Takeda, and A. Tatematsu, *Heterocycles*, **15**, 1123 (1981). "Chemical Ionization Mass Spectrometry of Macrolide Antibiotics. II. —Platenomycin and Related Compounds—".
- 6) H. Nakata, M. Suzuki, K.-I. Harada, N. Takeda, and A. Tatematsu, *Org. Mass Spectrom.*, **16**, 188 (1981), "Site of Protonation and Bond Cleavages in Chemical Ionization Mass Spectrometry".
- 7) M. Suzuki, K.-I. Harada, N. Takeda, and A. Tatematsu, *Biomed. Mass Spectrom.*, **8**, 332 (1981), "Chemical Ionization Mass Spectrometry of Macrolide Antibiotics. III. —M-4365 and Related Compounds—".
- 8) 原田健一, 武田直仁, 鈴木真言, 重政好弘, 中島路可, 日本化学会誌, 167 (1982), "化学イオン化マススペクトロメトリーによるホルモースの構造解析".
- 9) K.-I. Harada, S. Ito, N. Takeda, M. Suzuki, and A. Tatematsu, *Biomed. Mass Spectrom.*, **10**, 5 (1983), "Sequence Determination of Permethylated Oligosaccharides by Chemical Ionization Mass Spectrometry".
- 10) K.-I. Harada, S. Ito, N. Takeda, and M. Suzuki, *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 3855 (1983), "Structural Investigation of the Antibiotic Sporavidin IX. Chemical Ionization Mass Spectral Studies of Permethylated Viridopentaoses and Their Degradation Products".
- 11) N. Takeda, K.-I. Harada, M. Suzuki, A. Tatematsu, and I. Sakata, *Biomed. Mass Spectrom.*, **10**, 608 (1983), "Structural Characterization of Underivatized Menthyl Glycosides using Chemical Ionization Mass Spectrometry".
- 12) N. Takeda, K.-I. Harada, M. Suzuki, A. Tatematsu, N. Hirai, and K. Koshimizu, *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 685 (1984), "Structural Characterization of Abscisic Acid and Related Metabolites by Chemical Ionization Mass Spectrometry".
- 13) N. Takeda, M. Uemura, K.-I. Harada, M. Suzuki, and A. Tatematsu, *J. Antibiotics*, **34**, 617 (1981), "Emitter Chemical Ionization Mass Spectrometry of Kanamycins".
- 14) N. Takeda, K.-I. Harada, M. Suzuki, A. Tatematsu, and T. Kubodera, *Org. Mass Spectrom.*, **17**, 24 (1982), "Application of Emitter Chemical Ionization Mass Spectrometry to Structural Characterization of Aminoglycoside Antibiotics—2".
- 15) K.-I. Harada, M. Suzuki, N. Takeda, and A. Tatematsu, *J. Antibiotics*, **35**, 102 (1982), "Molecular Secondary Ion Mass Spectra of Kanamycins".
- 16) K.-I. Harada, M. Suzuki, and H. Kambara, *Org. Mass Spectrom.*, **17**, 386 (1982), "Diethanolamine Assisted Secondary Ion Mass Spectrometry of Naturally Occurring Complex Oligosaccharides".
- 17) K.-I. Harada, M. Suzuki, and H. Kambara, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2481 (1982), "Structural Characterization of Viridopentaoses and Their Related Saccharides by Matrix-Assisted Molecular SIMS".
- 18) K.-I. Harada, F. Ochiai, M. Suzuki, and H. Kambara, *Org. Mass Spectrom.*, **18**, 447 (1983), "The Use of Amide Compounds as the Matrix Material in Molecular Secondary Ion Mass Spectrometry".
- 19) M. Suzuki and K.-I. Harada, *Spectrosc. Int. J. (Canada)*, **2**, 267 (1983), "Structural Characterization of Aminoglycoside Antibiotics by Matrix-Assisted Molecular SIMS".
- 20) K.-I. Harada, F. Ochiai, M. Suzuki, Y. Numajiri, T. Nakata, and K. Shizukuishi, *Mass Spectrosc.*, **32**, 121 (1984), "Molecular Secondary Ion Mass Spectrometry of Oligosaccharides Assisted by Amide Matrices".