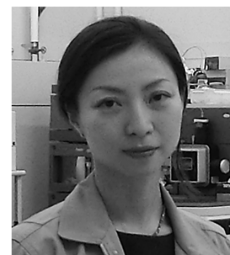


2014年度日本質量分析学会

奨励賞



本郷やよい 氏 [(独)理化学研究所, 博士(理学)]

〔業績〕 電子捕獲解離法をはじめとするイオン反応を利用した分子構造解析法の開発

本郷氏の業績の一つに電子捕獲解離 (ECD) を用いた構造解析手法開発がある。ECDは、イオントラップ型装置に搭載可能なイオン解離手法として1998年にZubarevらにより報告された当初、衝突誘起解離 (CID) とは異なる non-ergodic イオン開裂法と理解され、翻訳後修飾糖ペプチドの糖鎖修飾を保持したままペプチド骨格上のN-C_α結合を開裂させることでアミノ酸配列情報と糖鎖結合位置情報をMS/MSによって同時に与える開裂法として注目されていた。しかし、本郷氏は試料によっては構造情報を含むフラグメントイオンが得られない場合があることに注目し、N-結合型トリアンテナ糖ペプチドを用いた実験で、糖鎖の種類やアミノ酸配列、プリカーサーイオンの価数によってはECDもCIDと同様にイオン内のプロトン移動が重要となる例を示し、CIDや赤外多光子解離との組み合わせがフラグメントイオンの生成を促進すること、またシアル酸の酵素脱離やHECD (hot-electron ECD) によっても構造情報を含むフラグメントイオンが得られる場合があることを報告した。また、エレクトロスプレーイオン源内で起こる反応のうち、目的化合物の分子量決定に支障となる付加反応に注目し、その機構を解析して抑制する方法を報告した。

以上のように、分析部のみならずイオン化部を含めた質量分析装置内で起こるイオン反応を構造解析に利用する方法を開発することで、多様化する装置機構の特徴を活かし、新規化合物をはじめとする有機化合物の構造解析に貢献してきた。

以上、既存の構造解析手法のもつ問題点を明らかにするとともに、質量分析で観測可能なイオン反応を利用した分子構造情報獲得のための手法を提案した本郷氏の業績を高く評価し、また、将来を期待しうるものとして本学会奨励賞の贈呈を決定した。

授賞対象業績リスト

- 1) Y. Hongo, T. Nakamura, and A. Sato, "Electron capture dissociation of triantennary complex-type N-glycosylated peptides: A case of suppressed peptide backbone cleavage," *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **55**(2), 77–82 (2007).
- 2) Y. Hongo, A. Sato, and Y. Nakamura, "Factors governing peptide backbone cleavages in electron capture dissociation of triantennary complex-type N-glycosylated peptide," *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **55**(4), 279–285 (2007).
- 3) Y. Hongo, B. Li, K. Suzuki, and T. Nakamura, "An unexpected [M+I]⁺ ion formation in phosphasilene compounds detection by electrospray ionization mass spectrometry," *J. Mass. Spectrom.*, **46**, 956–959 (2011).
- 4) Y. Izuchi, H. Koshino, Y. Hongo, N. Kanomata, and S. Takahashi, "Synthesis and structural revision of phomopsin B, a novel polyketide carrying a 10-membered cyclic-ether ring," *Org. Lett.*, **13**, 3360–3363 (2011).
- 5) Y. Izuchi, N. Kanomata, H. Koshino, Y. Hongo, T. Nakata, and S. Takahashi, "Formal total synthesis of aspergillide A," *Tetrahedron: Asymmetry*, **22**, 246–251 (2011).
- 6) S. Takahashi, Y. Hongo, Y. Q. Ye, and H. Koshino, "Simple and efficient synthesis of highly functionalized cyclohexanes: Formal total synthesis of ovalicin and fumagillin," *Tetrahedron: Asymmetry*, **22**, 703–707 (2011).
- 7) S. Takahashi, R. Takahashi, Y. Hongo, H. Koshino, K. Yamaguchi, and T. Miyagi, "Synthesis of all possible isomers corresponding to the proposed structure of montanacin E, and their antitumor activity," *J. Org. Chem.*, **74**, 6382–6385 (2009).
- 8) H. Tani, S. Takahashi, K. Hasumi, K. Tatefuji, Y. Hongo, and H. Konishi, "Isolation of (E)-9,10-dihydroxy-2-decenoic acid from royal jelly and determination of the absolute configuration by chemical synthesis," *Tetrahedron: Asymmetry*, **20**, 457–460 (2009).
- 9) S. Takahashi, Y. Hosogai, Y. Tsukagoshi, and H. Kashino, "Structural determination of montanacin D by total synthesis," *Org. Lett.*, **10**, 4223–4226 (2008).
- 10) K. Sugaya, H. Koshino, Y. Hongo, K. Yasunaga, J. Onose, K. Yoshikawa, and N. Abe, "The biosynthesis of sorbicillinoids in *Trichoderma* sp. USF-2690: Prospect for the existence of a common precursor to sorbicillinol and 5-epihydroxyvertinolide, a new sorbicillinoid member," *Tetrahedron Lett.*, **49**, 654–657 (2008).
- 11) S. Takahashi, H. Sato, Y. Hongo, and H. Koshino, "Structural revision of terpenoids with a (3Z)-2-methyl-3-penten-2-ol moiety by the synthesis of (23E)- and (23Z)-cycloart-23-ene-3β,25-diols," *J. Org. Chem.*, **72**, 4578–4581 (2007).
- 12) S. Takahashi, Y. Hongo, N. Ogawa, H. Koshino, and T. Nakata, "Convergent synthesis of pyragonicin," *J. Org. Chem.*, **71**, 6305–6308 (2006).