

2014年度日本質量分析学会

## 論文賞

山垣 亮氏 [公益財団法人サントリー生命科学財団,  
博士(理学)]

渡辺 健宏氏 [公益財団法人サントリー生命科学財団,  
博士(工学)]



山垣 亮氏



渡辺健宏氏

[対象論文] **Hydrogen Radical Removal Causes Complex Overlapping Isotope Patterns of Aromatic Carboxylic Acids in Negative-Ion Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry**  
*Mass Spectrometry* Vol. 1, A0005 (2012)

山垣 亮氏は、埼玉大学大学院理工学研究科で博士(理学)を取得、日本学術振興会特別研究員を経て、1999年東京大学大学院理学系研究科助手に就任した。2006~2008年米国スクリプス研究所(Peter Wright教授)、2008年財団法人サントリー生物有機科学研究所の主席研究員に就任。2011年同財団が公益財団法人サントリー生命科学財団へと名称を変更、現在は同財団生物有機科学研究所構造生物科学部長。一貫してmatrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry (MALDI-MS)による糖鎖の構造解析やイオン化メカニズムの研究に取り組んでいる。2000年「MALDI-TOF MSによる糖鎖構造解析」で井上奨励研究賞を、2003年「ポストソース分解法による糖鎖構造の研究」で日本質量分析学会奨励賞を、2004年「MALDI-TOF MSによる糖鎖構造異性体解析法の開発」で日本分析学会奨励賞を受賞した。

渡辺健宏氏は、関西大学大学院工学研究科において、金属や金属酸化物微粒子の表面をイオン化支援材(マトリックス)に用いたレーザー脱離イオン化法(SALDI: Surface-assisted laser desorption/ionization)の開発に関する研究を行い、微粒子の種類や形状、サイズだけでなく微粒子表面の修飾基の影響によってもたらされる検出効率の差異に関する研究によって2010年、博士(工学)を取得、同年公益財団法人サントリー生命科学財団生物有機科学研究所に入所、食品含有成分や植物二次代謝産物などの幅広いMALDI-MSの高感度分析のためのマトリックスを求めて研究を行っている。

## 概要

本論文では、有機化合物が負イオンモードMALDI-MSでイオン化する際に生成するイオン種について、芳香族性とカルボン酸のイオン化への寄与について検討し、通常予想されない水素ラジカルの脱離がフェノール性水酸基で起こることを明らかにしている。

カルボン酸を含む有機化合物は、酸性化合物として容易にプロトンが脱離して脱プロトン分子 $[M-H]^-$ が観測される。一方、MALDI-MSでは芳香族性が高い有機化合物、例えばフラベン C<sub>60</sub>それ自身はレーザー励起によって分子イオン $M^-$ が生成される。著者らは本論文で、C<sub>60</sub>よりも小さな芳香族化合物であるベンゼン・ナフタレン・アントラセンのカルボン酸類が脱プロトン分子 $[M-H]^-$ と分子イオン $M^-$ のどちらが優勢であるかをそれらの生成率を比較し、安息香酸ではそのほとんどが脱プロトン分子として生成されるが、ベンゼン環の伸長によって $M^-$ の生成率が高くなる、すなわち芳香族性が高ければ高いほどMALDI-MSは芳香族構造から分子イオン $M^-$ が生成しやすくなることを明らかにした。

著者らは次にベンゼン環に水酸基が結合したフェノール性有機化合物について検討し、負イオンモードMALDI-MSにおいてフェノール性化合物をイオン化する際、 $M^-$ や $[M-H]^-$ に加え、フェノール性水酸基から水素ラジカル( $H^*$ )が脱離することを見いだした。さらに一連のdihydroxybenzoic acid (DHBA)構造異性体にどのようなイオン種が生成されるかについて検討を加え、2,3位体<2,4位体<2,5位体の順で $[M-H^*-H]^-$ の生成率が高くなることを示すことによってフェノール性水酸基がカルボン酸との水素結合を形成する場合、水素ラジカルの脱離は起こらないことを明らかにしている。これらの基礎的研究は、植物由来ポリフェノール類のMALDI-MSのデータ解析にも応用可能である。

## 推薦理由

MALDIは比較的大きな質量をもつ化合物を1価イオンとしてイオン化することが可能であり、夾雑成分の妨害を受けにくいなどの理由からタンパク質や糖鎖などの生体試料から工業材料に至るまで幅広い目的の質量分析に用いられている。本論文の内容は、いまだ不明な点が多いMALDIのイオン化プロセスにおいて、系統だったイオン種生成を明らかにするとともに、ソフトイオン化でありながらレーザー励起によりフェノール性水酸基をもつ有機化合物から中性水素ラジカルが脱離することを明らかにしたことは、有機化合物の構造解析法において重要な知見であった。加えてイオン化機構の解明や生命科学分野の応用にも大いに寄与することが期待され、日本質量分析学会論文賞にふさわしいと認められた。