

奨 励 賞

辻本和雄氏〔電気通信大学電気通信学部講師，工学博士〕

〔業績〕 生体成分の In-Beam 質量分析法に関する研究



辻本和雄君は京都大学工学部燃料化学専攻博士課程を終了後，電気通信大学電気通信学部助手として，大橋守教授とともに In-Beam 質量分析法開発に参加され，多くの業績を挙げられた。昭和51年より2年間のアメリカ合衆国コロンビア大学化学科博士研究員勤務を終え，帰国後も一貫して In-Beam 質量分析法の改良，改質に携われ，難揮発性天然有機化合物の典型である生体成分の質量スペクトル測定に大きな道を開き，装置改造に関する経済性ととともに，広い分野で In-Beam 法が実用されるに至った基礎を固めたものとして，辻本君の一連の業績は国の内外を問わず高く評価されている。

このような同君の業績は，独自の方式の In-Beam 法を完成して加熱デソープション EI 法の確立に到る過程と，急速加熱を可能にしたセラミックマイクロヒーターを考案して行なったフラッシュデソープション CI 法という新しい手法の開発，およびその応用研究に大別することができる。

In-Beam EI 法の開発とそのスペクトル特性の研究

有機化合物の構造研究に質量分析が重要な役割りを果たすことは周知の事実である。しかし，従来の EIMS では試料の熱分解が大きな障害となり，とくに多数の極性官能基を有する生理活性物質，生体成分に関しては十分な質量スペクトルを得ることができなかった。

この理由から，いわゆる soft ionization が CI, FD, PD, LD, FAB, SIMS と順次開発されて行くのであるが，辻本君らは EIMS の特性を活かし，且つ熱に不安定な難揮発性物質の分子量情報を得る目的で In-Beam EIMS の開発に早い段階から着手，簡単な石英チップあるいはタングステン線をプローブとして，イオン源電子ビームのごく近傍まで試料を挿入する方式を採択した。

この独自の In-Beam 方式で測定した sucrose のスペクトルは，分子イオン種 MH^+ と，結合開裂によるフラグメントイオンで構成されており，加熱による試料のデソープションで MH^+ が，一方フラグメントイオンはスペクトルには現われない分子イオン M^+ から EI 型のフラグメンテーションで生成したと考察された。当時 FD のみで議論されていたデソープション現象が，この In-Beam EI でも観察されたことは世界的に大きな注目を集め，アミノ酸，オリゴペプチド，オリゴ糖，ヌクレオシドなどへの適用では，FD に比較して再現性と測定の容易さで遙かに勝り，且つ機種種の改造がイオン源周辺に限られるため，経済的にも優れた方法であると評価された。辻本君のこの成功が，後に Munson, Cotter, Horning などの In-Beam CI 法の基本となったことは良く知られている。

フラッシュデソープション CI 法への展開

In-Beam CI 法が多くの研究者独自の方式で開発され，FD エミッターやタングステンコイルなどをプローブに用いるデソープション CI も登場して，難揮発性天然物のスペクトル測定はかなり容易に行えるようになった。しかし，極度に熱に不安定な生体成分は，どうしても熱の効果で熱分解を起こす。

そこで辻本君は，急速加熱が試料分子のデソープションに好結果を与えるという Friedman らの知見に立ち，マイクロヒーターを装備したセラミック製プローブの製作に挑み，CI イオン源と組み合わせて，遂にフラッシュデソープション CI 法と呼ばれるべき新しい手法の開発に成功した。

この方法を用いると，オリゴ糖，オリゴペプチド，オリゴヌクレオチド類の分子イオン種の測定は In-Beam CI

法に比較して遙かに容易であり、より極性の高い生理活性物質への適用性も優れていることが認められている。将来の応用研究でどのような化合物まで測定が可能か、そしてその結果、どのような現象が解明されるのか、非常に楽しみである。

以上、辻本和雄君の研究業績はハードからソフト面まで、ライフサイエンス指向の質量分析の領域に多くの貢献を果たしたことは明確であり、その将来性についても充分期待できる。よって、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) M. Ohashi, K. Tsujimoto, A. Yoshino, and T. Yonezawa, *Org. Mass Spectrom.*, **4**, 203 (1970), "Mass Spectra of Benzotriazoles. Correlation with Thermolytic and Photolytic Fragmentation".
- 2) 大橋 守, 木崎忠男, 辻本和雄, 志田保夫, 山田泰司, 質量分析, **21**, 85 (1973), "アセトアニリド類の脱ケテン反応機構".
- 3) 大橋 守, 辻本和雄, 志田保夫, 山田泰司, 質量分析, **23**, 87 (1975), "ラジカルカチオンにおける Wolff 転位. 1-フェニル-4,5,6,7-テトラヒドロベンゾトリアゾール類のフラグメンテーション".
- 4) 辻本和雄, 大橋 守, 分析機器, **14**, 170 (1976), "ベンゾトリアゾール類の質量スペクトル".
- 5) M. Ohashi, K. Tsujimoto, and A. Yasuda, *Chem. Lett.*, 439 (1976), "Detection of Molecular Ions of Thermally Unstable Compounds by In Beam Electron Impact".
- 6) M. Ohashi, K. Tsujimoto, S. Tamura, N. Nakayama, Y. Okumura, and A. Sakurai, *Biomed. Mass Spectrom.*, **7**, 153(1980), "In-beam Electron Impact Mass Spectrometry of N-Carbo-benzyloxy Derivatives of Oligopeptides Composed of Leucine and Isoleucine".
- 7) 桜井 厚, 納田 茂, 奥村保明, 辻本和雄, 舟倉佐一, 大橋 守, 日本化学会誌, 1763 (1982), "ダンシルアミノ酸およびダンシルペプチドの In-beam EI 質量スペクトル".
- 8) 大橋 守, 辻本和雄, 山田修三, 佐藤成広, 桜井 寛, 立松 晃, 原田健一, 武田直仁, 鈴木真言, 質量分析, **30**, 319 (1982), "1-ベンゾイルベンゾトリアゾールの電子衝撃および化学イオン化によるフラグメンテーション".
- 9) M. Ohashi, K. Tsujimoto, S. Funakura, K. I. Harada, and M. Suzuki, *Spectrosc. Int. J. (Canada)*, "Detection of Pseudomolecular Ions of Tetra- and Pentasaccharides by In-beam Electron Ionization Mass Spectrometry".
- 10) 辻本和雄, 志田保夫, 大橋 守, 山田泰司, 質量分析, **32**, 115 (1984), "負イオンインビーム化学イオン化法によるオリゴ糖の分子イオンおよび開裂イオンに関する情報—マイクロヒーターによる加熱方式—".
- 11) 大橋 守, 庄原潔, 辻本和雄, 志田保夫, 質量分析, **32**, 129 (1984), "N-メチルニコチンアミド類のインビーム EI, CI, SIMS スペクトル".