

MSⁿにおけるフラグメンテーションの統一的理解：有機質量分析の視点から

質量分析法を各論的に有機分子の構造解析に応用してきた視点から、タンデム質量分析 (MSⁿ) におけるフラグメンテーションを理解する上でのいくつかの問題について私見を述べ、話題提供する。基礎から応用まで様々な専門分野の先生方に異なった視点からのご意見を頂戴しご教示を願いながら、MSⁿ におけるフラグメンテーションの統一的理解について展望を試みる。

有機化合物のマススペクトルを解釈し、構造解析に役立つ情報を引き出すためには、フラグメンテーションについての理解が必須である。有機イオンのフラグメンテーションに関する研究は 1950 年代の有機質量分析の黎明期から活発に行われてきた。電子イオン化 (EI) によって引き起こされる有機イオンの様々な分解反応は、フラグメンテーション則として整理・体系化されて実際のスペクトル解釈に応用される一方、気相イオンの単分子分解反応に関する考え方の枠組みを与える準平衡理論 (QET) が確立された。数多くの EI マススペクトルが蒐集・解析されてきており、今日、各論として未解決の問題はまだ存在するかもしれないが、EI によるフラグメンテーションの全体像は十分に理解されていると考えてよからう。QET に立脚した考察からは、スペクトルの定量的予測は困難ではあるが、その一方で 70 eV EI スペクトルには十分な再現性を期待できることも結論づけられる。これを踏まえ、標準スペクトルライブラリーを用いた化合物同定が、マススペクトルの解釈という問題の現実的な回避策として汎用されている。

一方、1980 年代以降のソフトイオン化法の急速な発展と普及に伴い、膨大な数の「非 EI」フラグメンテーションが、MSⁿ を用いて日夜観測、利用されている。MSⁿ におけるフラグメンテーションが有機イオンの構造解析に有用であることは疑うべくもない。各論的には数限りない応用が行われてきている。しかし、「非 EI」あるいは MSⁿ におけるフラグメンテーション全体を俯瞰し、それらを統一的に理解しようとする試みは余りなされてきていないように思われる。その理由は何故か？ 統一的理解は我々に何をもたらすであろうか？ QET の枠組みを拡張することにより MSⁿ におけるフラグメンテーション全体を理解可能か？ これらの疑問について、MSⁿ の発展の歴史をも振り返りながら考察する。プロトン付加分子のフラグメンテーション、様々な解離手法、大きな分子と多価イオン、イオン構造の不確定性、MSⁿ における測定条件や観測時間の多様性など、いくつかの問題について論じ、参加者の方々との討論を通じて今後の方向性を模索したい。