

審査結果の要旨

平成 29 年 8 月 23 日に東京工科大学において、学位申請者 杉村夏彦 の学位審査公開発表会が開催され、以下の要旨に示す博士論文に関する発表と関連する質疑応答が行われた。

本学位論文は、質量分析におけるイオン化法の評価として、Direct Analysis in Real Time (DART)・Electrospray Ionization (ESI)・Fast Atom Bombardment (FAB)の試料適応性、さらに ESI および DART における付加イオン選択性の評価について、その研究背景とともに詳細に述べ、本論文の意義と目的を明らかにしている。第 2 章では質量分析におけるイオン化法の試料適応性について評価した。約 600 件の高分解能質量分析受託試料を集積した試料ライブラリおよびデータベースを構築し、DART・ESI・FAB により同ライブラリを測定し試料検出率とその試料適応特性を明らかにした。その結果、FAB は極めて高い試料検出率を示し、DART と ESI は FAB にわずかに劣る同程度の試料検出率を示すことを明らかにした。従来から質量分析におけるイオン化法の試料適応特性は極性と分子量を用いた 2 次元のチャートによって説明されてきたが、これまで実測に基いて作成されたチャートは存在していない。つまり、これまで用いられてきた極性-分子量によるイオン化法試料適応特性チャートは想像に過ぎなかった。本研究では極性として topological polar surface area (tPSA)を用いて約 600 件の試料を極性-分子量の 2 次元に展開し、DART・ESI・FAB において未検出となった試料をプロットすることにより各イオン化法の試料適応特性を表現した。これは初めて実測に基いて作成された極性-分子量によるイオン化法試料適応チャートである。DART と ESI は同程度の試料検出率を示したがその特性は大きく異なり、DART では分子量 800 以上、ESI では分子量 400 以下 tPSA 60 以下に未検出となる化合物が集中することを明らかにした。

第 3 章では ESI における付加イオン選択性を評価した。メタノールを移動相とした ESI により第 2 章で作成した試料ライブラリを測定したところ、89 %においてナトリウム付加イオン、17 %においてプロトン付加イオンが観測された。大部分のプロトン付加イオンは tPSA 15 Å²付近に集中し、この tPSA 領域には元素組成中に酸素を含まず窒素を含む化合物が多い。このことからメタノールを移動相とした ESI における付加イオン選択性は、組成中に酸素を含む化合物はナトリウム付加イオンとして観測され、組成中に酸素を含まず窒素を含む化合物はプロトン付加イオンとして観測される、という法則を導いた。本論文ではこれを Nitrogen - Oxygen rule (NO rule)と命名し、その有効性を検証した。その結果、NO rule は観測されたイオンから元素組成を、元素組成から付加イオンを高精度に予測可能であることが示された。加えて、異なるサンプルセットを用いたライブラリ、異なる ESI ジオメトリ、異なるイオン寿命、異なるナトリウム濃度においても NO rule は ESI における付加イオンを正確に予測することが可能であることが示された。

第4章ではDARTにおける付加イオン選択性を評価した。DARTを用いて第2章で作成した試料ライブラリを測定したところ、83%においてプロトン付加イオンが、47%においてアンモニウム付加イオンが観測された。プロトン付加イオンが観測された試料群では元素組成中に窒素数が多く酸素数が少ない、アンモニウム付加イオンが観測された試料群では元素組成中に窒素が少なく酸素が多いという特徴を見出し、元素組成中の窒素・酸素についてさらに詳細に検討した。モデル化合物と量子化学計算を用いた熱力学的な検証、試料ライブラリ中の窒素あるいは酸素原子を1つだけ有する化合物の量子化学計算から、組成中の窒素原子に対し酸素原子はアンモニウム付加を安定化させるエネルギーが高く、かつ化合物によりエネルギーの差が大きい。このため特に強くアンモニウム付加を安定化させる酸素原子を有する化合物がアンモニウム付加イオンとして観測される事を示した。

第5章では質量分析への量子化学計算の応用としてNudged Elastic Band (NEB)法を用いたp-ベンゾキノンおよびフェノールからの一酸化炭素脱離反応における最小エネルギー経路を算出した。遷移状態の計算は非常に高度な技術を要するがNEB法を応用することにより比較的容易に求めることが可能であり、フラグメンテーションの解析に有効であることを示した。

第6章では第2章から第5章までの結果をまとめ、その考察と本研究の意義を述べている。本論文で述べられている研究内容は、本論文の著者が大学の分析センターでの業務で経験した実践教育における課題を解決するものであり、実務経験を有形化し継承可能としたものである。その貢献は大きく評価されるべきものである。

上記の研究に対する学位審査公开发表および応答も妥当なものであり、審査員会は、本論文の著者に対し、博士(工学)の学位を授与するための十分な学力と能力を有しているものと認める。