

令和元年6月10日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05641

研究課題名(和文)低温イオン移動度質量分析を用いた溶媒和された高分子イオンの立体構造の観測

研究課題名(英文) Three-dimensional structures of solvated ions with high molecular weight observed by cryogenic ion mobility mass spectrometry

研究代表者

大下 慶次郎 (Ohshimo, Keiji)

東北大学・理学研究科・助教

研究者番号：40373279

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：水などの溶媒分子に周囲を取り囲まれた高分子が折り畳み構造など特有の立体構造を形成するメカニズムを研究する目的で、液体窒素で冷却可能な低温イオンドリフトセルを備えたイオン移動度質量分析装置を製作した。この装置を用いてアルカリ金属原子イオンと直鎖状のアルカンジオール分子からなる錯体イオンの立体構造を観測した。その結果、ナトリウム正イオンとジオール分子の2個の酸素原子が結合することで、直鎖状の炭素鎖が大きく変形し折り畳み構造を形成することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子の反応性や物性は分子の構造や電子状態により決まるが、溶液中では反応速度や生成物が溶媒の種類により影響を受ける溶媒効果が存在する。その際、溶媒は単に溶質を溶かすためだけにあるのではなく、分子としての個性をもって溶質分子と相互作用する。よって、溶媒効果の本質を理解するためには、溶質分子と溶媒分子との間の分子間の相互作用を考える必要がある。本研究では溶質溶媒分子間ならびに溶媒分子間相互作用に伴う高分子の立体構造の柔軟な変化を研究するために、イオンと高分子からなる錯体イオンの立体構造を観測可能な低温イオン移動度質量分析装置を製作した。

研究成果の概要(英文)：To study the formation mechanism of three-dimensional structures of solvated ions with high molecular weight, we made the ion mobility mass spectrometer with low-temperature ion drift cell. We performed ion mobility mass spectrometry of a 1:1 complex between a sodium ion and a diol to study structural flexibility of hydrocarbon chain. We measured the collision cross section of the complex between Na⁺ and 1,7-heptanediol (HD) with a He buffer gas atom. We concluded that the HD has a folded structure in Na⁺(HD).

研究分野：クラスター化学

キーワード：イオン移動度質量分析 構造異性体分離

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

イオン移動度質量分析(IM-MS)は気相イオンと緩衝気体との衝突断面積を測定することで、イオンの構造(形状)を決定できる実験手法である。具体的には、真空中で静電場の存在下において、緩衝気体が導入されたガスセル(イオンドリフトセル)にイオンをパルス入射する。この時、緩衝気体(ヘリウム原子、または窒素分子)と衝突しながらイオンが進む速度からイオンの衝突断面積を求める。衝突断面積はイオンのかさ高さに依存するため、同じ質量の構造異性体を分離できる。

申請者は金属酸化物クラスターイオン $M_mO_n^+$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) に、IM-MS を 180 K に冷却した低温イオンドリフトセルを用いて適用し、クラスターの構造を明らかにして構造異性体の選別にも成功した(*J. Phys. Chem. C* **119**, 11014 (2015). など)。近年、IM-MS 装置が市販されるようになり、エレクトロスプレーイオン化(ESI)法と組み合わせることによりペプチドなどの高分子の構造研究に盛んに用いられるようになった。しかしこれらの市販の IM-MS 装置では、イオンドリフトセルが室温であるため、真空中に孤立した溶媒和されていない分子しか観測できない。よって高分子が機能を発揮する溶液中での構造は解明できない。

分子の反応性や機能は分子構造、電子状態により決まるが、溶液中では反応速度や生成物が溶媒の種類により影響を受ける溶媒効果が存在する。その際、溶媒は単に溶質を溶かすためだけにあるのではなく、分子としての個性をもって溶質分子と相互作用する。よって、溶媒効果の本質を理解するためには、溶質分子と溶媒分子との間の分子間相互作用を考える必要がある。例えば溶質溶媒間の水素結合は溶質の構造を変化させうる。本研究課題では、溶質 - 溶媒分子間ならびに溶媒分子間相互作用に伴う高分子の立体構造の柔軟な変化を研究するために、イオンと高分子からなる錯体イオンの立体構造を観測可能な低温 IM-MS 装置を新たに製作した。

2. 研究の目的

本研究の目的は 1) ESI 源と RF 四重極イオントラップ、低温イオンドリフトセルを組み合わせた低温 IM-MS 装置を開発する、2) 開発した低温 IM-MS 装置を用いて、溶媒和数が制御された高分子イオンの立体構造を観測することである。装置開発・観測を通じて、溶質 - 溶媒分子間ならびに溶媒分子間相互作用により引き起こされる高分子のフォールディング(立体構造形成過程)を研究する。本研究課題により、イオンが溶媒和されることがタンパク質など生体高分子の立体構造の形成にどのように影響するかを解明するために必要な知見を得る。

3. 研究の方法

本研究では ESI を用いたイオン源、RF 四重極イオントラップ、液体窒素冷却された低温イオンドリフトセル、イオンファネル、八重極イオンガイド、リフレクトロン型飛行時間質量分析計からなる低温 IM-MS 装置を新たに設計製作した。図 1 に製作した装置の概略図を示す。平成 28 年度には ESI 源の製作を行い、イオントラップを備えた質量分析計と組み合わせることで水和されたメチレンブルー分子イオンを観測し、溶媒和されたイオンの生成条件について最適化を行った。平成 29 年度には低温イオンドリフトセルを製作して装置に組み込み、80 K の低温条件下での IM-MS 実験を開始した。最終年度である平成 30 年度にはイオンファネルをドリフトセルの終端部に増設した。さらにイオントラップとイオンドリフトセルの間にリング状の電極を追加することでイオン光学系の改良を行い、観測されるイオン強度を増大させることができた。

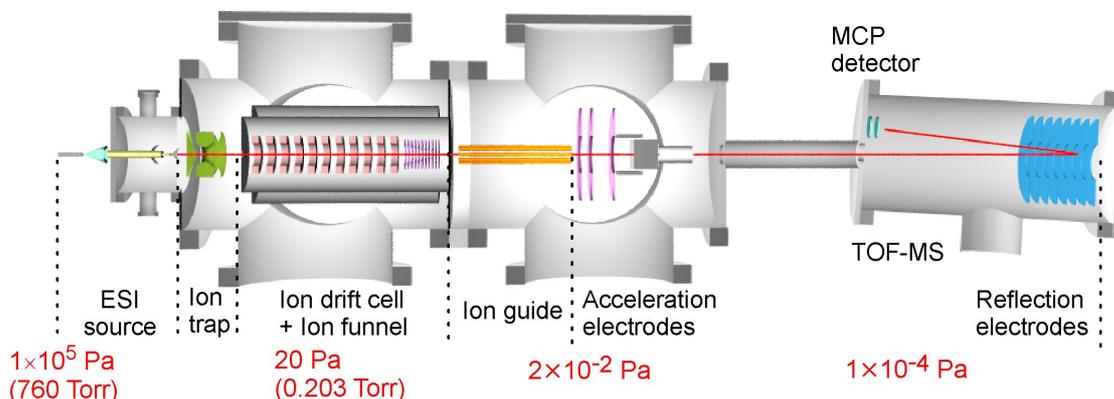


図 1 本研究で製作した低温 IM-MS 装置の概略図

4. 研究成果

製作した低温 IM-MS 装置を用いて、原子イオン(アルカリ金属原子やプロトン)と分子からなる錯体イオンの構造および反応性を研究した。

炭化水素鎖の構造の柔軟性を研究する目的で、両端に OH 基をもつ直鎖アルカンジオールとアルカリ金属原子正イオンとの 1:1 錯体の IM-MS を行った。実験の結果、1,7-ヘプタンジオールや 1,10-デカンジオールと Na^+ イオンからなる 1:1 錯体では、ジオールの 2 個の酸素原子が Na^+

に配位した安定構造をもつことがわかった。すなわち直鎖アルカンジオールは Na^+ に配位することにより炭化水素鎖が折り畳まれた立体構造をとることを見出した。

さらに窒素分子を低温イオンドリフトセルの緩衝気体として用いることで、プロトンが付加したベンゾカイン分子イオンの構造異性体 (プロトマー) の分離を行った。ベンゾカインの 2 種類のプロトマーは双極子モーメントの違いが大きいため、IM-MS の緩衝ガスを He から N_2 に変更すると、イオンと緩衝ガス分子とのイオン - 双極子相互作用の差を利用して容易に構造異性体の分離が可能となることがわかった。さらに、イオンドリフトセルを 100 K まで冷却し IM-MS 実験を行うと、300 K での IM-MS 実験よりも衝突断面積の分解能が向上し、プロトマーの分離がより明瞭になることを見出した。現在はプロトン付加ベンゾカイン分子イオンと NH_3 などを反応させた場合のプロトマー存在比の変化を観測し、分子内プロトン移動の研究を進めている。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件) 以下すべて査読有

"Stable Compositions and Structures of Copper Oxide Cluster Cations Cu_nO_m^+ ($n = 2-8$) Studied by Ion Mobility Mass Spectrometry" M. A. Latif, J. W. J. Wu, R. Moriyama, M. Nakano, K. Ohshimo, F. Misaizu, *ACS Omega* **3**, 18705-18713 (2018). DOI: 10.1021/acsomega.8b02466

"Ion Imaging of MgI^+ Photofragment in Ultraviolet Photodissociation of Mass-Selected Mg^+ICH_3 Complex" K. Okutsu, K. Yamazaki, M. Nakano, K. Ohshimo, F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A* **122**, 4948-4953 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpca.8b01944

"Correlation between Electronic Shell Structure and Inertness of Cu_n^+ toward O_2 Adsorption at $n = 15, 21, 41,$ and 49 " K. Ohshimo, K. Akimoto, M. Ogawa, W. Iwasaki, H. Yamamoto, M. Tona, K. Tsukamoto, M. Nakano, F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A* **122**, 2927-2932 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpca.8b00246

"Small Carbon Nano-Onions: An Ion Mobility Mass Spectrometric Study" R. Moriyama, J. W. J. Wu, M. Nakano, K. Ohshimo, F. Misaizu, *J. Phys. Chem. C* **122**, 5195-5200 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b0059

"Compositions and structures of niobium oxide cluster ions, $\text{Nb}_m\text{O}_n^\pm$, ($m = 2-12$) revealed by ion mobility mass spectrometry" J. W. J. Wu, R. Moriyama, M. Nakano, K. Ohshimo, F. Misaizu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 24903-24914 (2017). DOI: 10.1039/C7CP04017B

"Geometrical Structures of Gas Phase Chromium Oxide Cluster Anions Studied by Ion Mobility Mass Spectrometry" R. Moriyama, R. Sato, M. Nakano, K. Ohshimo, F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A* **121**, 5605-5613 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpca.7b02431

"Mass Spectrometric Study of N_2 -Adsorption on Copper Cluster Cations Formed by Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering in Aggregation Cell" K. Ohshimo, I. Mizuuchi, K. Akimoto, K. Tsukamoto, M. Tona, H. Yamamoto, M. Nakano, F. Misaizu, *Chem. Phys. Lett.* **682**, 60-63 (2017). DOI: 10.1016/j.cplett.2017.06.012

"Development of a linear-type double reflectron for focused imaging of photofragment ions from mass-selected complex ions" K. Okutsu, Y. Nakashima, K. Yamazaki, K. Fujimoto, M. Nakano, K. Ohshimo, F. Misaizu, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 053105 (2017). DOI: 10.1063/1.4982706

"Photofragment ion imaging from mass-selected Mg^+BrCH_3 complex: Dissociation mechanism following photoinduced charge transfer" K. Okutsu, K. Yamazaki, K. Ohshimo, F. Misaizu, *J. Chem. Phys.* **146**, 024301 (2017). DOI: 10.1063/1.4973386

"Anion Photoelectron Spectroscopy of Free $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^-$ " K. Hirata, K. Yamashita, S. Muramatsu, S. Takano, K. Ohshimo, T. Azuma, R. Nakanishi, T. Nagata, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *Nanoscale*, **9**, 13409-13412 (2017). DOI: 10.1039/C7NR04641C

"Structures of Vanadium Oxide Cluster Ions up to Nanometer Diameter Investigated by Ion Mobility Mass Spectrometry" R. Moriyama, J. W. J. Wu, K. Ohshimo, F. Misaizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **89**, 1225-1229 (2016). DOI: 10.1246/bcsj.20160211

"Compositions and Structures of Vanadium Oxide Cluster Ions $\text{V}_m\text{O}_n^{+/-}$ ($m = 2 - 20$) Investigated by Ion Mobility Mass Spectrometry" J. W. J. Wu, R. Moriyama, H. Tahara, K. Ohshimo, F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A* **120**, 3788-3796 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpca.6b03403

"Stable compositions and geometrical structures of titanium oxide cluster cations and anions studied by ion mobility mass spectrometry" K. Ohshimo, N. Norimasa, R. Moriyama, F. Misaizu, *J. Chem. Phys.* **144**, 194305 (2016). DOI: 10.1063/1.4949269

[学会発表] (計 10 件)

宮崎 舜, 田井中 創太, 大下 慶次郎, 美齊津 文典「低温イオン移動度質量分析計を用いたプロトン付加ベンゾカイン分子イオンの異性体分離」第 67 回質量分析総合討論会、2019 年
宮崎 舜, 長谷川 皓平, 田井中 創太, 矢部 謙太, 大下 慶次郎, 美齊津 文典「プロトン付加分子イオンの異性体分離 ~ イオン集束系の製作によるイオン移動度質量分析計の感度向上」第 8 回イオン移動度研究会・第 72 回イオン反応研究会合同講演会、2019 年
大下 慶次郎, 矢部 謙太, 宮崎 舜, 田井中 創太, 長谷川 皓平, 美齊津 文典「イオン移動

度質量分析を用いたアルカリ金属イオンと直鎖アルカンジオールからなる錯体の配位構造」日本化学会第 99 春季年会、2019 年

大下 慶次郎、西 結人、矢部 謙太、宮崎 舜、田井中 創太、美齊津 文典「エレクトロスプレーイオン化法により生成した有機分子イオンの低温イオン移動度質量分析」第 7 回イオン移動度研究会、2018 年

矢部 謙太、西 結人、宮崎 舜、田井中 創太、大下 慶次郎、美齊津 文典「エレクトロスプレーイオン化法により生成した有機分子イオンの低温イオン移動度質量分析」日本化学会第 98 春季年会、2018 年

宮崎 舜、田井中 創太、矢部 謙太、西 結人、大下 慶次郎、美齊津 文典「エレクトロスプレーイオン化法で生成したアルカリハライドクラスターイオンの構造研究」平成 29 年度化学系学協会東北大会、2017 年

矢部 謙太、西 結人、田井中 創太、宮崎 舜、大下 慶次郎、美齊津 文典「エレクトロスプレーイオン化法を用いて生成した水和高分子イオンの低温イオン移動度質量分析装置の開発」第 11 回分子科学討論会、2017 年

西 結人、矢部 謙太、大下 慶次郎、美齊津 文典「水和高分子イオンの構造解析を目的とした低温イオン移動度質量分析計の制作」第 65 回質量分析総合討論会、2017 年

大下 慶次郎、西 結人、矢部 謙太、美齊津 文典「水和された高分子イオンの構造解析を目的とした低温イオン移動度質量分析装置の製作」第 6 回イオン移動度研究会 第 68 回イオン反応研究会 第 157 回質量分析関西談話会 合同研究会、2017 年

大下 慶次郎、西 結人、矢部 謙太、中野 元善、美齊津 文典「エレクトロスプレーイオン源と四重極イオントラップを用いた低温イオン移動度質量分析装置の製作」日本化学会第 97 春季年会、2017 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://qpcrkk.chem.tohoku.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大下 慶次郎 (OHSHIMO, Keijiro)
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：40373279

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 研究協力者

該当なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。