

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04045

研究課題名(和文) 星間塵を模した低温氷表面でのイオン衝突反応による核酸塩基の生成とその経路

研究課題名(英文) Mechanisms for the formation of nucleobases by ion collision reaction on the low-temperature interstellar dust analogs

研究代表者

岩本 賢一 (Iwamoto, Kenichi)

大阪公立大学・大学院理学研究科 ・講師

研究者番号：00295734

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、宇宙での化学進化の過程で核酸塩基のウラシルの生成機構として、イオン分子反応とイオン表面衝突反応を組み合わせた新規実験手法を計画した。これを実現するために、次の3つの装置を開発した。新規イオンベンダー装置、イオンファンネル装置によるイオン分子反応室、励起希ガス原子を用いた表面脱離手法開発を行った。イオン移動度分析計の構造解析に関する実験を行い、低分子における環状構造と直線構造の分離分析が可能であることを検証した。イオンファンネル装置を用いたイオン分子反応について、生成物の異性体が存在した場合、新たな添加物を導入することで異性体分離が可能であるという実験結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生体関連分子である核酸塩基の生成過程を前生物学的化学反応によって明らかにすることができれば、地球外環境での生体関連分子の生成に関する知見が得られる。本研究では、ウラシルの前生物学的な化学反応として、星間空間で観測されているイオンを用いたイオン分子反応と星間塵表面に類似した低温表面を組み合わせた新しい反応を行い、生成物の構造をイオンモビリティ分析計によって特定するという実験を計画した。低温表面反応の実験は未達成であるが、それ以外の要素技術の開発に成功した。イオン分子反応によって異性体が生成した場合、反応速度の違いを利用した添加物を導入することで異性体分離が可能であるという実験結果を得た。

研究成果の概要(英文)：We designed a new experimental technique that combines ion-molecule reaction and ion-surface collision reaction. This new technique planned as the uracil ion formation for prebiotic chemical reaction. In order to investigated the reaction, we have developed a new ion-bender device, developed an ion-molecule reaction chamber using an ion funnel device, and developed a surface desorption method using metastable atom collisions. In particular, we confirmed the performance of structure analysis by ion mobility spectrometer for small organic molecules. For ion-molecular reaction products, some isomers were separated using additives. As a preliminary experiment for ion-molecular reaction products, we successfully separated the isomers using an additive during the reaction.

研究分野：物理化学

キーワード：イオン分子反応 イオン移動度 核酸塩基

## 1. 研究開始当初の背景

宇宙での化学進化を理解する上で、生体関連分子の生成過程を明らかにすることは重要である。隕石から複雑な有機化合物が検出されており、地上で多様な条件の再現実験が行われた。前生物学的化学反応によって核酸塩基の生成が可能になれば、地球以外の環境でも生体関連分子の生成の可能性が見いだせる。本研究では、環状分子であるウラシルに着目し、前生物学的化学反応による生成過程を調査する。特に、星間空間で観測されているイオンを出発原料とし、星間塵表面に類似した低温氷表面に打ちこみ、生成物の構造解析を行う。本研究を遂行するために、新規脱離機構を備えた極低温表面反応基板および構造解析用イオンモビリティ分析計と質量分析計を組み合わせた独自の装置が必要となる。

## 2. 研究の目的

宇宙環境での生体関連分子の生成過程は、物質進化の重要な基礎的情報であり、生命の起源を考える上で非常に重要である。隕石からアミノ酸や核酸塩基などの生体関連分子が検出されているが、それらの生成過程は複雑多様であると考えられている。本研究では、イオン分子反応と星間塵の表面反応を組み合わせた新しい実験を行い、ウラシルイオンの生成過程を明らかにする。今回検討する実験手法を用いた核酸塩基の生成例は報告されていない。研究の具体的手法として、ホルムアルデヒド、尿素、アセチレンの3成分の分子を用いてウラシルの生成を試みる。各反応段階の生成物について質量情報だけでなく、構造情報もイオンモビリティ分析計を用いて取得する。これらの分析情報を解析することにより、利用した分子により核酸塩基の生成が可能であることが確認できる。

## 3. 研究の方法

本研究は気相反応と表面反応を組み合わせた新しい核酸塩基の生成経路に関する実験的研究である。本課題を遂行するために、低エネルギーイオン分子反応室と新規脱離機構を備えた極低温表面反応基板と構造解析用イオンモビリティ分析計を組み合わせた独自の装置を開発する。今回新しく装置開発する項目は次の3点である。1点目として、新規イオンベンダー装置を開発する。イオンベンダーはイオンを曲げる装置であり、本研究では低温反応基板と分析計にイオンを振り分けるときに利用する。従来のイオンベンダー装置は低真空での輸送効率が悪く、今回新たに輸送効率を高めた高周波電場を用いたイオンベンダーを開発する。2点目として、イオンファンネル装置によるイオン分子反応室の開発を行う。イオンファンネルはイオンの輸送装置であり、3体反応が起こる比較的高い圧力が必要であるため、二分子反応の研究が盛んなイオン分子反応室に利用した例は少ない。過去のイオン分子反応室と比較し、イオンファンネルの高周波電圧や直流電場の影響を調査する。3点目として、励起希ガス原子を低温基板に照射し、基板上で生成したイオンを高感度で構造変化させずに脱離させる手法を開発する。

本研究では核酸塩基のウラシル( $C_4H_4O_2N_2$ )の生成過程について、ホルムアルデヒド、尿素、アセチレンの3成分の分子を用いた反応を計画した。予備的な対象実験として、気相反応だけを用いたウラシルの生成を調査する。これにより、表面反応を組み合わせた時の構造の変化が明らかになる。気相反応として尿素イオンとホルムアルデヒド分子のイオン分子反応を行い、生成物とアセチレン分子の生成物の詳細な構造解析を調査する。さらに、新規な反応経路として、真空中でホルムアルデヒドイオン( $H_2CO^+$ )とアセチレン分子のイオン分子反応を行い、生成物を低温尿素( $CH_4N_2O$ )氷表面に打ち込み生成物の質量と構造の情報取得を目指す。本研究で探索する反応経路の遷移状態計算を行い、理論的な検証を行う。

## 4. 研究成果

生体関連分子である核酸塩基の生成過程を前生物学的化学反応によって明らかにすることができれば、地球外環境での生体関連分子の生成に関する知見が得られる。本研究では、イオン分子反応を行い、星間塵表面に類似した低温表面に打ちこみ、新しい反応を観測し、生成物の構造解析を特定するという新規反応を計画した。本研究を遂行するために、新規脱離機構を備えた極低温表面反応基板および構造解析用イオンモビリティ分析計と質量分析計を組み合わせた独自の装置を開発する必要がある。表面反応装置の作製が研究期間内では完了しなかったため、ウラシルの生成過程の調査途中で研究期間が終了した。気相中での対照実験を行うた。しかし、それ以外の装置の要素技術は開発が完了した。今回開発した要素技術の詳細と実験結果について次に記載した。

### 1) イオンベンダーの設計

今回作製した新規イオンベンダーは、高周波電圧を印加する方法によって集束性を高め、イオンの偏向軌道と直線軌道を直流電圧の大きさで制御可能となった。右図1-1は新規イオンベンダー電極構造と高周波電圧の印加方法を示している。簡単のため、矩形電極を赤色で、ピン電極を青色で示した。矩形電極とピン電極には $180^\circ$ 逆位相の高周波電圧を印加することによって、イオンの集束性を向上させた。また、矩形電極とピン電極には高周波電圧に直流電圧を重ねることによってイオンのドリフト効果を持たせた。

イオン軌道シミュレーションを使用し、イオンの偏向性能を評価した結果を図1-2に示す。黒い線がイオンの軌跡の軌跡を表している。赤字で示した電圧は直流電圧の値であり、この電圧をパルスの的に印可することでイオン移動を変化させた。図1-2の左図は直線的にイオンを移動させた軌跡を示し、右図はイオンを90°偏向させた軌跡を示した。3個の電極の直流電圧によりイオンを直線的にドリフトしたり、90°偏向させてドリフトしたりすることが可能となった。

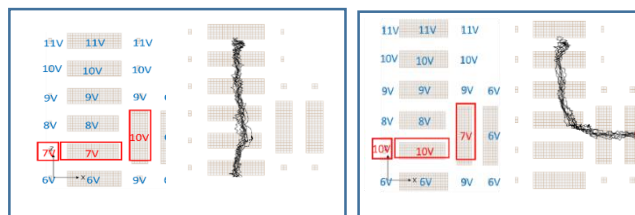
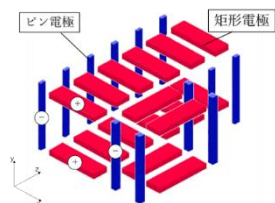


図1-1 新規イオンベンダーの構造 図1-2 イオンベンダーの直流電圧とイオン軌道

高周波電圧と輸送能力について調査した結果、高周波電圧には最適値が存在することが判明した。本形状の装置ではイオンの質量に対応した高周波電圧の最適値が存在し、 $m/z$  100程度のイオンは高周波電圧が20~60Vの時イオンの輸送効率が高いことが判った。

## 2) イオンファンネルの開発と作製

イオンファンネルは低真空（100Pa程度）のバッファガスが充満した領域の中でイオンを効率よく収束させ輸送する装置として開発されている。電極形状として、穴径が出口の方に行くに従い徐々に小さくなる様に設計された。また、隣り合う電極の高周波電圧の位相は180度異なっている。さらに、高周波電圧に直流電圧を重畳することでイオンを下流に輸送することができる。

本研究では、イオンファンネルをイオン反応室として使用するため、1%程度の反応ガスを導入した。また、本研究では電気回路を簡素化するために直流電圧を抵抗分割によって印可しており、電源入力端子にローパスフィルタを設置することで高周波電圧が電源回路に流れ込むことを防止している。今回作製したイオンファンネルの全長は5cmで、電極の内径が13mmから3mmへと小さくなっている。（図2-1参照）

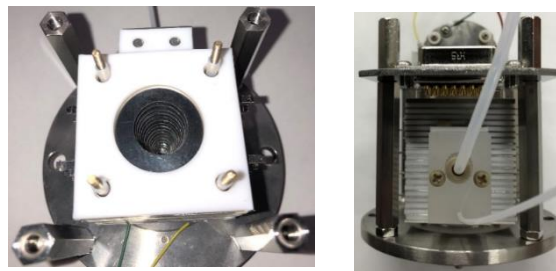
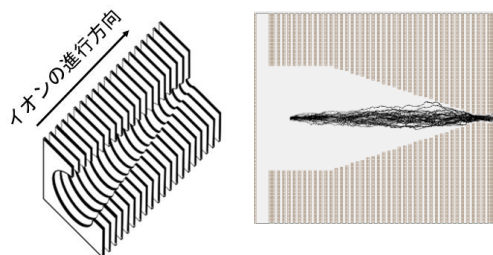


図2-1 イオンファンネルの模式図 図2-2 作製した初期イオンファンネルの写真

今回作製したイオンファンネルの仕様条件として、高周波電圧 $\pm 10V$ 、直流電圧は1~5V/cmを採用した。この電圧値は通常のイオンファンネルの動作電圧よりかなり低い電圧で制御した。その理由として、本イオンファンネルは電極内部でイオン分子反応を起こさせるため、反応時の余剰エネルギーの獲得効果を極力減らし、解離反応などを減少させる効果を持たせている。

図2-2は初期に作製したイオンファンネルの写真であり、テフロンスペーサーにより電極内部の気密性を保っている。イオン分子反応の生成物に水分子が付加した反応生成物が観測されたことにより、テフロン絶縁物からの脱ガスに水分子が多く含まれている可能性が示唆された。水分子の影響を低減するために、改良型イオンファンネルを作製した。

図2-3は改良型イオンファンネルの写真を示す。絶縁物をセラミックスペーサーに変更し、気密性を高めるために、アルミ製のチャンバー内部に電極を設置した。改良型イオンファンネルを用いたが、イオン分子反応時の水付加イオンが観測されたままであった。イオンファンネルの焼きだし、液体窒素冷却等の実験環境を変化させたが、イオン分子反応における水分子付加物は低減しなかった。この結果は、ppb程度の水分子が電極表面などから複数の場所から脱離が起これ、バッファガス中に存在し、イオントラップでイオンを蓄積している100ms程度の期間に付加可能が起こっていることを示している。イオン移動度分析を用いた構造解析にはこの水分子の影響はないことを確認した。また、すべてのイオンが水と反応するわけではなく、水の付加反応の速度定数が衝突極限程度と非常に大きな値を持っている場合のみ、水付加分子が観測されることが明らかとなった。

イオンファンネルに反応ガスを添加した場合、逐次反応が進行し、他の装置と同じ生成物が観測されることを確認した。これにより、本研究で開発したイオンファンネル装置はイオン分子反応室として使用できることが判った。

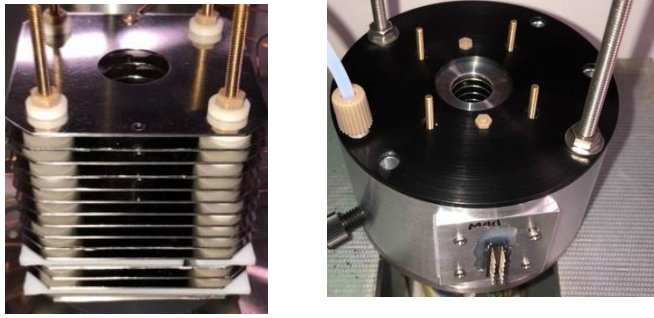


図2-3 改良型イオンファンネル装置の写真

### 3) 励起希原子を用いた表面粒子脱離装置の開発

メタステーブル原子を基板に照射し、基板上的の分子の脱離装置の開発を行った。予備的実験として試料濃度とイオン量との関係を調査するために、真空中に焼結体を設置し、大気側に接続したシリンジから一定流速で試料水溶液を焼結体に導入し、焼結体の表面に試料を展開した。これにより、焼結体の試料濃度が制御でき、観測イオンと試料濃度の関係が調査できる。表面材料に焼結体を用いた理由は、高速原子と焼結体表面の衝突反応を用いたイオン化法が報告されていたためである。今回の実験では高速原子の代わりにメタステーブル原子を照射し試料を衝突脱離させることを試みた。メタステーブル原子源は直流高電圧による放電機構を採用し、10 時間程度安定して励起原子が生成させることが可能となった。脱離実験として、過去の報告に従い、粘性の高いグリセリンを試料に混入させた予備実験を行った。予備実験の結果、グリセリン由来のイオンが長時間安定して観測されたが、試料イオンは観測されなかった。試料送液量を増加させ、再度実験を行ったところ、イオン源の真空圧力が許容範囲を超え、異常放電が起こった。装置全体の交流供給電源 (AC100,200V) の漏電ブレーカーが作動したため、実験を中止した。異常放電はイオン源の真空ポンプの排気速度が不足し、保護回路以外の場所で放電したためと思われる。漏電ブレーカーの作動を抑えるためには排気速度の大きな真空ポンプが必要となるため、さらなる実験を行うことができなかった。しかしながら、試料中の添加物のイオンが観測されたため、励起源による表面脱離機構が起こっていることは確認された。新たな真空ポンプの入手し、試料イオンの観測を試み、試料濃度の変化によるイオン強度を調査し、焼結体の低温化を経て表面脱離装置のさらなる開発を継続する予定である。

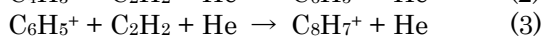
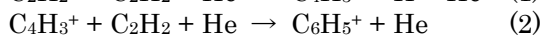
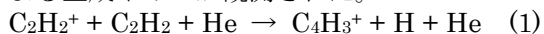
### 4) イオンファンネルを用いたイオン分子反応の観測

イオン-分子反応は低温でも速度定数が大きいいため星間雲や惑星大気中の分子の反応経路のひとつと考えられている。今回開発したイオンファンネルの性能を調査するために、イオン分子反応の生成物の質量や分岐比等が報告されているアセチレンのイオン分子反応を観測した。

アセチレンを研究対象として選択した理由を次に述べる。土星の衛星タイタンは探査機カッシーニによって  $m/z$  350 程度の有機分子が観測されており、タイタンはメタンをはじめアセチレンやベンゼンなどの有機化合物が存在している。アセチレン分子はイオンの成長反応に重要な役割を果たすと考えられており、速度定数や分岐比など多数の実験結果が報告されている。しかしながら、生成物の構造を解析した例はほとんど報告されていない。今回、イオン移動度分析計の前段にイオンファンネル装置を装着し、イオンファンネルの内部でイオン分子反応を起こさせ、イオン移動度分析計によって生成物の構造を解析した。

#### 4-1) $C_2H_2^+$ とアセチレンの反応

アセチレンイオンとアセチレンの逐次反応を観測し、観測された生成物の構造について解析した。イオンファンネルの作動条件は、He バッファガス圧力 59~93 Pa、温度は室温、電場 1 V/cm、高周波電圧は 1 MHz±10V、室温 1% のアセチレンをイオンファンネルに導入した。逐次反応によって観測された質量スペクトルの一例を図 4-1-1 に示す。過去に報告されたアセチレン系と同様な (1)~(3) による生成イオンが観測された。



今回、過去のアセチレン系の逐次反応では観測されていない  $m/z$  95 のイオンが観測されたが、アセチレンガスの不純物ではないことを確認した。

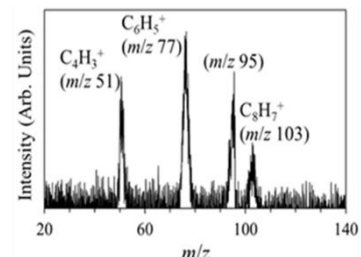


図4-1-1. アセチレンイオンとアセチレンの反応による質量スペクトル



図4-1-1で観測された  $m/z$  77, 95 について、イオン移動度分析計を用いて、 $E/N$  に対する換算移動度 ( $K_0$ ) の測定を行った。その結果を図4-1-2に示す。 $C_6H_5^+$  ( $m/z$  77) の換算移動度の測定値は  $K_0 = 10.8 \pm 0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $m/z$  95 の換算移動度の測定値は  $K_0 = 10.5 \pm 0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であった。

過去に報告された  $C_6H_5^+$  ( $m/z$  77) の異性体の理論的研究から生成が予想される構造について、相対エネルギーと MOBCAL を用いた換算移動度  $K_0$  の計算結果を図4-1-3に示す。図4-1-2と4-1-3を比較したところ、 $C_6H_5^+$  ( $m/z$  77) の構造は C5 の様な鎖状構造であることが判った。

次に  $m/z$  95 を調査する実験を行った。イオン源にブロモベンゼン ( $C_6H_5Br$ ) を導入し、フェニリウムイオン ( $C_6H_5^+$ ) を生成、イオンファンネルへ導入した。その結果イオントラップによって長時間蓄積されることで、 $C_6H_5^+(H_2O)$  ( $m/z$  95) が観測された。 $C_6H_5^+(H_2O)$  の換算移動度の実験値は  $K_0 = 10.6 \pm 0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  となり、図4-1-1の  $m/z$  95 と  $K_0$  値が誤差範囲で一致した。このことから、イオンファンネルで  $C_0$  や  $C_5$  構造など複数の構造の  $m/z$  77 のイオンが生成し、イオントラップでの蓄積中に  $C_0$  構造のイオンは水分子が付加し、 $m/z$  95 に変化したと考えられる。水分子は樹脂絶縁物や真空チャンバーから出た残留ガスと考えられる。これらの結果をまとめると、アセチレンイオンとアセチレン分子の逐次反応により生成した  $C_6H_5^+$  は、鎖状構造と環状構造であるフェニリウムイオンの2種類が混在するが、フェニリウムイオンは大きな速度定数を持つ水との付加反応が直ちに起こる。本実験は、アセチレンのイオン分子反応によって生成した  $C_6H_5^+$  の構造について、2種類の異性体が存在することを初めて示した結果である。

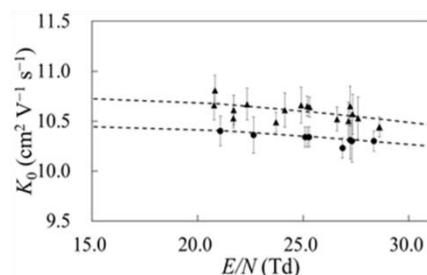


図4-1-2 Experimental reduced mobilities  $K_0$  as a function of  $E/N$  of  $m/z$  and 95 in He buffer gas.  $\blacktriangle$ :  $C_6H_5^+$  ( $m/z$  77);  $\bullet$ :  $C_6H_5(H_2O)^+$  ( $m/z$  95).

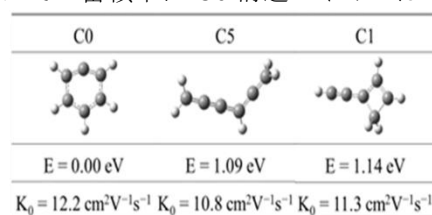
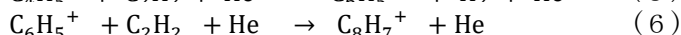
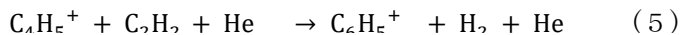
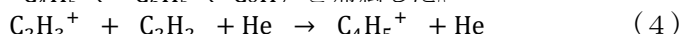


図4-1-3 Optimized structures and relative energies of  $C_6H_5^+$  isomers obtained at the B3LYP/6-31+G(d) level, the corresponding reduced mobilities using the trajectory method (MOBCAL) at 298 K.

#### 4-2) $C_2H_3^+$ とアセチレンの反応

他のアセチレン分子の反応系を調査するために、臭化ビニルから  $C_2H_3^+$  を生成し、アセチレン分子との反応を観測した。 $C_2H_3^+$  と  $C_2H_2$  の逐次反応によって得られた質量スペクトルの結果を図4-2-1に示す。観測された  $m/z$  53, 77 と 103 のイオンであり、逐次反応(4)~(6)による  $C_4H_5^+$ 、 $C_6H_7^+$ 、 $C_8H_9^+$  と帰属した。



今回得られた観測結果は、過去に報告されたフローチューブ法による実験結果と同様な反応が観測された。フローチューブ法では反応(5)において  $C_6H_6^+$  も観測されているが、本実験では  $C_6H_6^+$  は観測されなかった。イオンファンネル内部でおこるイオン分子反応はフローチューブ法より衝突エネルギーが高いため、解離反応が促進した結果であると考えられる。

$C_4H_5^+$  の構造は換算移動度測定値から図4-2-2の構造であると考えられ、エネルギー的最安定構造ではないことが示唆された。

$C_6H_5^+$  ( $m/z$  77) の構造は鎖状構造と考えられる。過去の逐次反応では観測されていない  $m/z$  95 は、図4-2-3に示す  $C_6H_7^+$  から水素分子脱離が起こった生成機構でフェニリウムイオンが生成した後、水分子が付加したイオンであると考えられる。

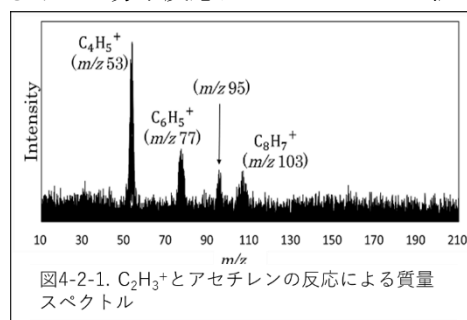


図4-2-1.  $C_2H_3^+$  とアセチレンの反応による質量スペクトル

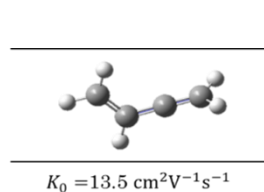


図4-2-2.  $C_4H_5^+$  の構造

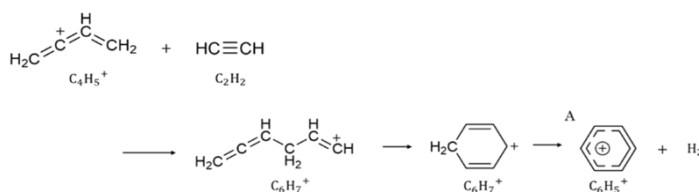


図4-2-3. 環状構造である  $C_6H_5^+$  の生成経路

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 岩本賢一	4. 巻 70
2. 論文標題 低温移動管を用いたイオン/分子反応	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 質量分析	6. 最初と最後の頁 43-50
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 肥子 昌太郎、岩本 賢一
2. 発表標題 プリント基板を電極に用いたイオンベンダーの開発
3. 学会等名 第9回イオン移動度研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩本賢一、井上元輝
2. 発表標題 アセチレンのイオン 分子反応のなかで観測されたm/z 95の構造
3. 学会等名 第10回イオン移動度研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩本賢一、井上元輝、中井亮介
2. 発表標題 イオン移動度質量分析計を用いたアセチレンイオンとアセチレンの反応生成物の構造
3. 学会等名 第16回 分子構造討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------