

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655064

研究課題名(和文) エレクトロスプレー法と光散乱を利用した、イオンのための簡便な分光システムの開発

研究課題名(英文) Construction of a universal spectrometer for molecular ions equipped with an electro spray ion source

研究代表者

井口 佳哉 (Inokuchi, Yoshiya)

広島大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30311187

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)： エレクトロスプレー法は、溶液中に存在するイオンを真空中に導入する方法として一般に利用されている。本研究では、エレクトロスプレーを利用した、簡便で安価な、イオンのための分光装置の開発を目的として研究を行った。最初の実験では、市販のエレクトロスプレーイオン源を蛍光分光光度計内に設置し、気相イオンからの蛍光検出をめざした。その結果、エレクトロスプレーから放出されたイオンを含む液滴からの溶媒蒸発過程の詳細が明らかとなった。またこの液滴を真空装置内に設置した加熱蒸発管を通すことによって、イオンから溶媒を完全に脱離させ、その質量スペクトルの観測に成功した。

研究成果の概要(英文)： The purpose of this study was to construct a simple spectrometer for molecular ions in the gas phase, which is equipped with an electrospray ion source. We have placed a commercial electrospray ion source inside a fluorescence spectrometer, and tried to measure fluorescence spectra of tryptophan ions in water/methanol droplets emitted from the electrospray. The band position of the fluorescence spectra of tryptophan shifts from 347 to 366 nm with increasing the distance between the electrospray ion source to the measurement position from 0 to 12 nm. We conclude that this red-shift is due to the preferential evaporation of methanol over water during the travel of the droplets between the ion source to a grounded plate placed in front of the ion source. We also tried to achieve complete vaporization of solvent molecules from the ions by using a heated tube inside a vacuum chamber, and we obtained mass spectra of desolvated ions.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：エレクトロスプレー 分子分光 イオン

### 1. 研究開始当初の背景

エレクトロスプレー法は、溶液中に存在するイオンを真空中に導入する方法として、市販の分析装置などで利用され、タンパク質などの巨大分子の質量分析で力を発揮してきた。一方、我々はこのエレクトロスプレーイオン源とタンデム型質量分析計、極低温イオントラップを組み合わせた光解離分光装置により、クラウンエーテル-金属イオン包接錯体の紫外～赤外分光を行った (Inokuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 12256–12263)。この光解離分光は、エレクトロスプレー法により得られるイオンの質量の情報のみでなく、紫外～赤外吸収の情報も得られることから、イオンの構造決定などに非常に有用であるが、その実験装置は非常に複雑でかつ非常に高価である。またこの装置を使用するには、真空、質量分析、レーザーなどの高度な知識が必要であり、一般の化学者が分析装置として使用することは困難であるという問題があった。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、上記の様な問題を解決するために、一般の化学者でも容易に使える、簡便で、安価な、分光光度計の開発を目的として研究を行った。この装置の開発に成功すれば、溶液の分光では溶媒和効果の影響のために得られなかった、イオン固有の電子状態、幾何構造などの情報を分光学的に得ることができる。これらの情報が明らかになれば、自然界でイオンが関与する様々な現象の起源の解明につながり、この基礎研究を応用した技術の革新につながっていくと期待される。

### 3. 研究の方法

本研究では、装置を可能な限り簡便でかつ安価に開発するために、市販の装置を組み合わせることで分光装置を製作することを計画した。実験では、まず最初に分光分析の中でも感度の高い蛍光検出を利用することをめざした。この実験では、市販のコンパクトなエレクトロスプレーイオン源 (Thermo Scientific, Offline Nano ES kit, ES259) を市販の蛍光分光光度計 (Hitachi, 蛍光分光光度計, F-2500) に導入し、エレクトロスプレー法によって大気中に発生させた気相イオンからの蛍光を検出して、その蛍光スペクトルを観測することをめざした。またさらに、エレクトロスプレーイオン源と現有のレーザーを組み合わせて、光散乱過程の一種である縮重四光波混合によって電子スペクトルを観測することを計画した。

### 4. 研究成果

平成 24 年度は、エレクトロスプレーイオン源を現有の蛍光分光光度計の試料室に設置し、メチレンブルー、トリプトファン等の芳香族分子の溶液をスプレーすることによ

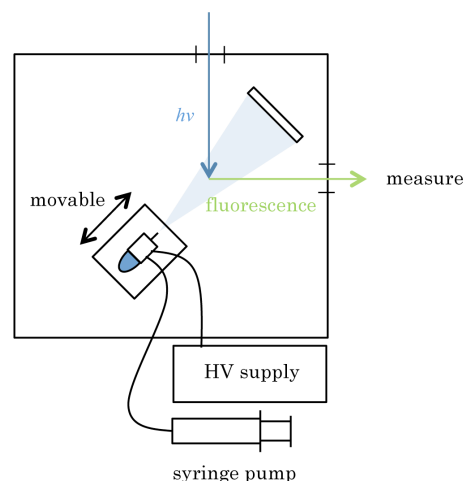


図1 ESI-蛍光分光光度計装置

りそのイオンを大気圧下で発生させ、可視光を照射し、色素分子イオンからの蛍光を観測した。図1に実験装置の概略図を示す。エレクトロスプレーイオン源 (ESI) と、接地した対向板を蛍光分光光度計の内部に設置し、イオンを大気下で生成させ、そのイオンからの蛍光を蛍光分光光度計で観測した。この実験では、エレクトロスプレーのニードル先端と励起光の距離に対する蛍光スペクトルの強度、形状変化を観測した。得られたトリプトファンの蛍光スペクトルを図2に示す。溶液中のトリプトファンは 347 nm 付近に極大を示すのに対し、ESI を使った実験では 4 mm の点で 354 nm までレッドシフトしている。さらに ESI から蛍光観測点までの距離を遠ざけていくと、最終的に 366 nm 付近まで極大位置がシフトしていくことがあきらかとなった。対照実験として水/メタノール混合溶媒を用いたトリプトファン溶液の蛍光実験を、様々な pH、トリプトファン濃度、水/メタノール混合比で行ったところ、このような蛍光スペクトルのレッドシフトは、溶媒の水/メタノール混合比の変化によるのみ説明できることがあきらかとなった。つまり、ニードルから放出されたイオンを含む液滴は、溶媒分子を蒸発させながら対向板に向けて飛行しているが、その時にメタノールが先行して液滴から蒸発していき、ESI からの距離が遠くなればなるほど液滴中のメタノールに対する水の割合が増加して、蛍光スペクトルがレッドシフトしていると考えられる。しかし、そのエレクトロスプレーからのイオン液滴は大気中で数センチ飛行しても脱溶媒が十分でなく、基本的に溶液と同じ分光学的結果しか与えないことが明らかとなった。

そこで平成 25 年度は、液滴からの脱溶媒を効率的に行い、生成するイオンを質量分析することを目標として、Paul 型イオントラップと飛行時間型質量分析計をエレクトロス

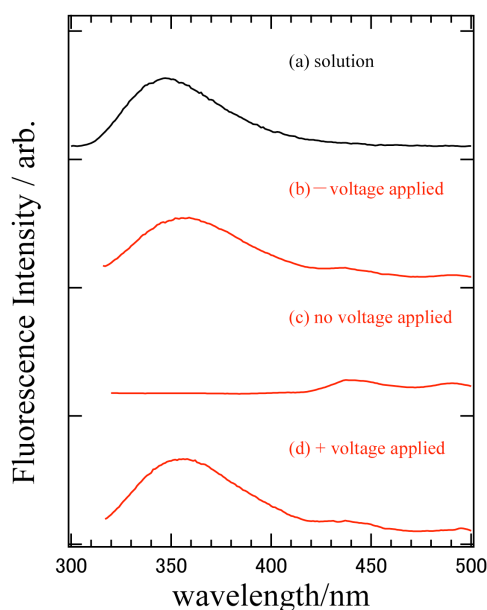


図 2 トリプトファンの水/メタノール混合溶液の蛍光スペクトル。図中の数値は ESI から蛍光観測点までの距離を表す。

プレーイオン源と組み合わせた、イオン分光装置の開発を行った。その結果、エレクトロスプレーからイオントラップまでのイオン制御電場を最適化することにより、溶液中のイオンを脱溶媒し質量分析することに成功した。今後は、この脱溶媒の技術を大気圧下の分光実験へと応用し、真空装置を用いない簡便なイオンのための分光装置へと展開していく予定である。

##### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

1. F. Morishima, Y. Inokuchi, and T. Ebata, *Structure and Hydrogen-Bonding Ability of Estrogens Studied in the Gas Phase*, J. Phys. Chem. A, 査読有, **2013**, 117(50), 13543–13555, 10.1021/jp407438j.
2. Y. Miyazaki, Y. Inokuchi, T. Ebata, and M. Petkovic, *Study on Vibrational Relaxation Dynamics of Phenol-Water Complex by Picosecond Time-Resolved IR-UV Pump-Probe Spectroscopy in a Supersonic Molecular Beam*, Chem. Phys., 査読有, **2013**, 419(16), 205–211, 10.1016/j.chemphys.2013.02.023.
3. K. Doi, E. Togano, S. S. Xantheas, R. Nakanishi, T. Nagata, T. Ebata, and Y. Inokuchi, *Microhydration Effects on the Intermediates of the  $S_N2$  Reaction of Iodide Anion with Methyl Iodide*, Angew. Chem. Int. Ed., 査読有, **2013**, 52(16), 4380–4383, 10.1002/anie.201207697.
4. Y. Inokuchi, R. Kusaka, T. Ebata, O. V. Boyarkin, and T. R. Rizzo, *Laser Spectroscopic Study of Cold Host-Guest Complexes of Crown*

*Ethers in the Gas Phase*, 査読有, ChemPhysChem., **2013**, 14, 649–660, 10.1002/cphc.201200746.

5. F. Morishima, Y. Inokuchi, and T. Ebata, *Laser Spectroscopic Study of b-Estradiol and Its Monohydrated Clusters in a Supersonic Jet*, J. Phys. Chem. A, 査読有, **2012**, 116, 8201–8208, 10.1021/jp302209z.

6. K. Ohshimo, Y. Inokuchi, T. Ebata, and K. Ohno, *Anionic Polymerization Mechanism of Acrylonitrile Trimer Anions: Key Branching Point between Cyclization and Chain Propagation*, J. Phys. Chem. A, 査読有, **2012**, 116, 7937–7942, 10.1021/jp305291r.

7. R. Kusaka, Y. Inokuchi, T. Haino, and T. Ebata, *Structures of (3n-crown-n)-Phenol (n = 4, 5, 6, 8) Host-Guest Complexes: Formation of a Uniquely Stable Complex for n = 6 via Collective Intermolecular Interaction*, J. Phys. Chem. Lett., 査読有, **2012**, 3, 1414–1420, 10.1021/jz300313d.

8. Y. Inokuchi, O. V. Boyarkin, R. Kusaka, T. Haino, T. Ebata, and T. R. Rizzo, *Ion Selectivity of Crown Ethers Investigated by UV and IR Spectroscopy in a Cold Ion Trap*, J. Phys. Chem. A, 査読有, **2012**, 116, 4057–4068, 10.1021/jp3011519.

9. D. Shimada, R. Kusaka, Y. Inokuchi, M. Ehara, and T. Ebata, *Nonradiative Decay Dynamics of Methyl-4-Hydroxycinnamate and Its Hydrated Complex Revealed by Picosecond Pump-Probe Spectroscopy*, Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有, **2012**, 14, 8999–9005, 10.1039/C2CP24056D.

10. Y. Inokuchi, O. V. Boyarkin, T. Ebata, and T. R. Rizzo, *UV and IR Spectroscopy of Cold 1,2-Dimethoxybenzene Complexes with Alkali Metal Ions*, Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有, **2012**, 14, 4457–4462, 10.1039/C2CP24018A.

11. R. Kusaka, Y. Inokuchi, and T. Ebata, *Vibrational Energy Relaxation of Benzene Dimer and Trimer in the CH Stretching Region Studied by Picosecond Time-Resolved IR-UV Pump-Probe Spectroscopy*, J. Chem. Phys., 査読有, **2012**, 136, 044304 (8 pages), 10.1063/1.3676658.

[学会発表] (計 13 件)

1. 曾我和毅, 江幡孝之, 井口佳哉, 「イオン包接錯体の研究を目的とした極低温レーザー分光装置の開発」, 第 7 回分子科学討論会 2013 京都, 2013 年 9 月 27 日, 京都
2. 森島史弥, 井口佳哉, 江幡孝之, 「レーザー分光実験と量子化学計算によるレストロゲンの水酸基の水素結合能力と生理活性に関する研究」, 第 7 回分子科学討論会 2013 京都, 2013 年 9 月 26 日, 京都
3. 水内喬裕, 池田俊明, 灰野岳晴, Guo Hao, 木村哲就, 古谷祐詞, 江幡孝之, 井口佳哉, 「金薄膜上に化学吸着させたクラウンエーテル金属イオン錯体の赤外分光」, 第 7 回分子科学討論会 2013 京都, 2013 年 9 月 26 日,

京都

4. 山本冠仁, 宮崎康典, 井口佳哉, 江幡孝之, 灰野岳晴, 「p-Methoxy Methyl Cinnamate の電子励起状態の異性化を含めた無輻射過程についての研究」, 第 7 回分子科学討論会 2013 京都, 2013 年 9 月 26 日, 京都
5. 宮崎康典, 島田大樹, 井口佳哉, 江幡孝之, 「クマル酸誘導体の無輻射過程経路の機構とダイナミクス」, 第 7 回分子科学討論会 2013 京都, 2013 年 9 月 26 日, 京都
6. 曾我和毅, 江幡孝之, 井口佳哉, 「エレクトロスプレー法をイオン源として用いた, イオンクラスターの蛍光検出, イオン検出分光の試み」, 第 6 回分子科学討論会 2012 東京, 2012 年 9 月 18 日, 東京
7. 水内喬裕, 池田俊明, 灰野岳晴, Guo Hao, 木村哲就, 古谷祐詞, 江幡孝之, 井口佳哉, 「金薄膜上に化学吸着させたクラウンエーテル金属錯体の赤外分光」, 第 6 回分子科学討論会 2012 東京, 2012 年 9 月 18 日, 東京
8. 宮崎康典, 井口佳哉, 江幡孝之, ペトコーヴィッチミレーナ, 「超音速分子線を用いたフェノール-水クラスターの振動緩和ダイナミクス」, 第 6 回分子科学討論会 2012 東京, 2012 年 9 月 19 日, 東京
9. 島田大樹, 井口佳哉, 江原正博, 江幡孝之, 「Methyl-4-hydroxy cinnamate のトランス-シス光異性化に及ぼす水素結合効果」, 第 6 回分子科学討論会 2012 東京, 2012 年 9 月 19 日, 東京
10. 森島史弥, 井口佳哉, 江幡孝之, 「超音速ジェット中でのレーザー分光を用いた estrogen の水素結合構造に関する研究」, 第 6 回分子科学討論会 2012 東京, 2012 年 9 月 19 日, 東京
11. 梅野英二郎, 土井啓右, 井口佳哉, 江幡孝之, 「Br-(CH<sub>3</sub>Br)錯体及び I-(CH<sub>3</sub>Br)錯体の構造に及ぼす水分子溶媒和効果の研究」, 第 6 回分子科学討論会 2012 東京, 2012 年 9 月 20 日, 東京
12. 江幡孝之, 日下良二, 井口佳哉, 「[(3nCn)クラウンエーテル・フェノール]安定錯体形成におけるホスト分子のサイズ依存の検証」, 第 6 回分子科学討論会 2012 東京, 2012 年 9 月 21 日, 東京
13. 吉水稔, 井口佳哉, 江幡孝之, 「赤外-紫外二重共鳴分光法によるフルオロベンゼンの CH 伸縮振動状態の Fermi 共鳴の解析」, 第 6 回分子科学討論会 2012 東京, 2012 年 9 月 21 日, 東京

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

井口 佳哉 (INOKUCHI YOSHIYA)  
広島大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号 : 30311187