

Title	エレクトロスプレー質量分析による光配位子置換の反応中間体の検出
Author(s)	荒川, 隆一
Citation	大阪大学低温センターだより. 1997, 98, p. 12-18
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/5756
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

エレクトロスプレー質量分析による 光配位子置換の反応中間体の検出

工学部 荒川 隆一* (内線5788)

E-mail: arak@ch.wani.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

溶液試料が流出している注射針に高電圧を印可すると、大気圧下で液体がその先端から静電場噴霧され液中の溶存イオンが気相中に蒸発する。このエレクトロスプレーイオン化法を用いたエレクトロスプレー質量分析法(ES-MS)は近年不揮性、または熱に不安定な試料の分子量測定に有力な手段として用いられてきた。ES-MSはフラグメントイオンを生成しないソフトなイオン化法であるために、非常に簡単なマスパターンを示す。それゆえに、ES-MSはタンパク質、核酸などの生化学的試料の研究に用いられて成功をおさめた。¹⁻⁶⁾ またこの方法は無機が多核金属錯体の同定法として有用であることが示された。^{7,8)} 我々はこのような多くの利点を持つES-MSと光反応セルを結合したオンライン質量分析システムを開発し、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ や $\text{Ru}(\text{bpz})_3^{2+}$ (図1に二座配位子の構造を表す)の光配位子置換反応に適用し、反応生成物を迅速、高感度に同定することが可能であることを示した。⁹⁾

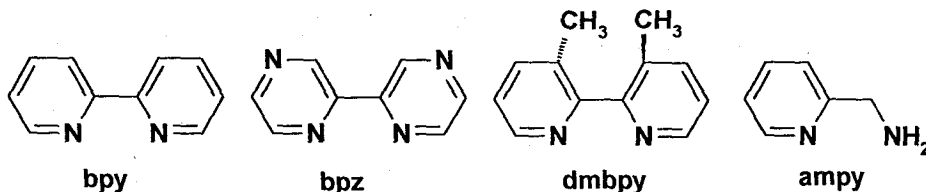


図1

反応機構を明らかにするためには、反応中間体自身を捕捉し、そのものの同定が必要である。従って、寿命の短い中間体または不安定な反応生成物の同定にはオンライン質量分析法が有力な方法であると考えられる。一般に、反応中間体の同定はUV-Visやnmrなどの分光学的手法と分離法の組み合わせにより行われる。そこで、反応中間体の新しい同定手段としてオンラインES-MS法の可能性を評価することは有意義である。光励起した金属錯体の基本的な反応の1つである光配位子置換反応はこれまでに研究例が多い。そこで、我々はこの反応系についてオンラインES-MS法による反応中間体の直接検出を試みた。^{10,11)}

二座配位子をもつ金属錯体の熱及び光配位子置換反応は、図2のように段階的に反応が進むと考えられている。そして、その反応過程で二座配位子が単座配位した中間体の存在が指摘されていたが、そのような中間体の存在の確証は得られなかった。そこで、オンラインES-MS法により、 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{BX}_2$ ($\text{B} = \text{dmbpy}$ 又は ampy , $\text{X} = \text{ClO}_4^-$)で表されるルテニウム(II)金属錯体の光配位子置換反応を研究し、二座配位子Bが単座配位した一片足上げた一反応中間体、 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{BS}^{2+}$ と $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{BSX}^+$ (S は溶媒分子を表す)を直接質量スペクトルによって検出することを試みた。¹⁰⁾

*現在、関西大学工学部所属。電話06-368-0781、E-mail arak@ipcka.kansai-u.ac.jp

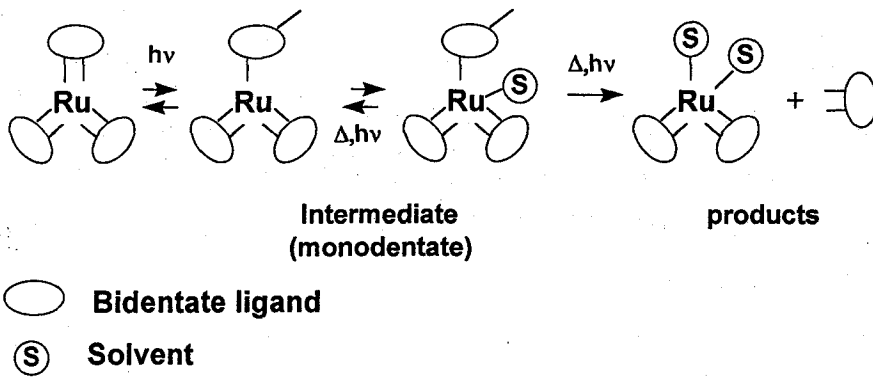


図 2

2. 光反応生成物のオンラインES-MS法の実験

図3は自作のESインターフェイス装置を結合した質量分析計(JEOL-D300)の模式図を示す。試料溶液は $2\ \mu\text{l}/\text{min}$ の流速で流し、流出している注射針の先とキャピラリー対極の約1 cm間に大気圧下で3.5kVの高電圧を印加すると、約 $1\ \mu\text{m}$ の大きさの帯電液滴がエレクトロスプレーされる。対抗する 70°C の N_2 ガスによって液滴中の溶媒が蒸発し、液滴はさらに小さくなる。適当な大きさになったとき液滴表面の電荷との反発により、液中にすでに溶存しているイオンが飛び出る(イオン蒸発)。溶液から抽出されたイオンは差動排気系の第一と第二スキマーを通して質量分析計に入る。それぞれの領域の真空度は約10Torrと0.1Torrである。イオンはレンズによって集光されて質量分析計の主スリットに入る。この領域の真空度は 2×10^{-6} Torrである。差動排気系の油回転ポンプとメカニカルブースターポンプは放電を抑制するために電氣的に浮かせてある。よいES質量スペクトルを得るためには、流出する試料が、針先からなるべくサイズの小さい均一な液滴として安定にスプレーされる必要がある。そのための最適条件は、溶媒の種類、組成、試料溶液の粘性、電気電導度などのパラメーターに依存する。

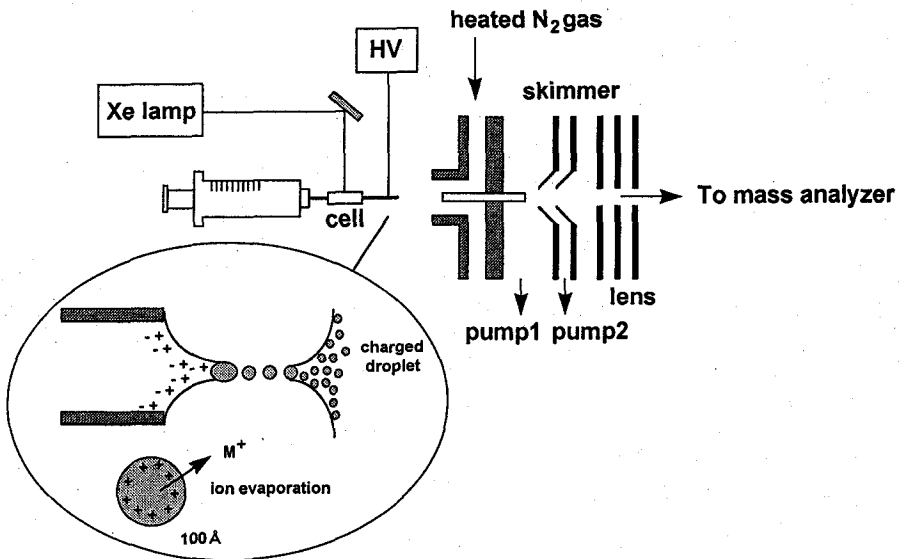


図 3

試料溶液は150Wの高圧Xeランプとフィルターを用いて波長420nm以上の可視光による光反応を行った。注射針の途中に内径1mmの円筒状石英セルを取り付けた(図3)。レンズで集光された光のサイズは直径約5mmである。試料の流速から計算すると、試料が石英セルの光スポットを通過するには約2分かかり、そしてさらに噴霧する注射針の先に達するまでに数十秒間かかる。したがって、この装置では数分以上の寿命をもつ光反応生成物の検出が可能である。

3. 光配位子置換反応

$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dmbpy})(\text{ClO}_4)_2$ アセトニトリル(AN)溶液における光照射しない時のES質量スペクトルを図4aに示す。対イオンが解離した $\text{RuL}_2\text{B}^{2+}$ 、 RuL_2BX^+ で表される単純なスペクトルが得られた。ここでスペクトルの帰属を容易にするためにLはbpy、Bはdmbpy、そしてXは対イオンである ClO_4^- を表す。図4bは光置換反応を調べるために、反応セルに $\lambda > 420\text{nm}$ のXeランプを照射した時のオンライン質量スペクトルである(セル照射)。生成物として $\text{RuL}_2(\text{AN})_n^{2+}$ ($n=0-2$)で表される2価イオンと $\text{RuL}_2(\text{AN})_2\text{X}^+$ の1価イオンが検出された。そしてこれらの光置換反応の中間体と考えられる $\text{RuL}_2\text{B}(\text{AN})^{2+}$ と $\text{RuL}_2\text{B}(\text{AN})\text{X}^+$ イオン、すなわちdmbpyの単座配位の中間体を観測することができた。このような中間体は $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ や $\text{Ru}(\text{bpz})_3^{2+}$ の反応系では検出することができなかった。光反応によって生成した5座配位の単座中間体 $\text{RuL}_2\text{B}^{2+}$ は再キレート結合してもとの錯体に戻るか、または溶媒ANと結合して単座中間体 $\text{RuL}_2\text{B}(\text{AN})^{2+}$ になるかのいずれかである(図2)。再キレート化に対して、dmbpyの単座配位子はメチル基どうしの強い立体障害をもつためにもとの錯体に戻りにくい。このことが、dmbpyにおいて単座中間体の検出が可能になった理由である。また光照射によって遊離したdmbpy配位子のプロトン化イオン dmbpyH^+ も検出できた。

2価の生成物イオンにおいて、4配位の RuL_2^{2+} 、5配位の $\text{RuL}_2(\text{AN})^{2+}$ のイオン強度が6配位の $\text{RuL}_2\text{B}(\text{AN})_2^+$ よりも大きい(図4b)。これは、 $\text{RuL}_2\text{B}(\text{AN})_2^+$ イオンが質量分析計に入るまでのスキマー1と2の間で残留ガスと衝突しANを解離するため、この現象は衝突解離(CID)と呼ばれる。一方、1価イオンにおいて、安定な6配位の $\text{RuL}_2\text{B}(\text{AN})_2^+$ に対イオン(ClO_4^-)が会合したイオンのみが観測されている。これは ClO_4^- イオンが配位力の弱いANをとり囲んでCIDによるAN脱離を保護しているためである。そのために2価のイオンで見られたような RuL_2X^+ 、 $\text{RuL}_2(\text{AN})\text{X}^+$ イオンが検出されなかったと考えられる。

Fennグループによって、エレクトロスプレー時における液滴状態の光学顕微鏡写真が測定された。針の先端では、試料液滴が約0.5mmの長さのTaylor-Cone、長さ約1mmの棒状のColumnそして液滴同志のクーロン反発による2次元の広がった傘状のPlumeから成っていることを観察した。針の先端から約3mm離れたスプレー部分すなわちPlume部分に光照射した時(スプレー照射)のスペクトルを図4cに示す。Plume中における帯電液滴の直径は約1 μm 、その速度は約10m/sであったと報告されている。またその表面電荷は 10^4 価と推定される。このような通常の凝縮系と異なる反応場での光化学反応の違いを期待したが、セル照射の場合と異なる反応生成物イオンを新たに検出することはできなかった。しかしながら、片足dmbpyの中間体 $\text{RuL}_2\text{B}(\text{AN})^{2+}$ と $\text{RuL}_2\text{B}(\text{AN})\text{X}^+$ をはっきりと観測することができた。セル照射における反応分子が光路を横ぎる速度は 10^4m/sec と遅い。したがって、スプレー照射の場合、

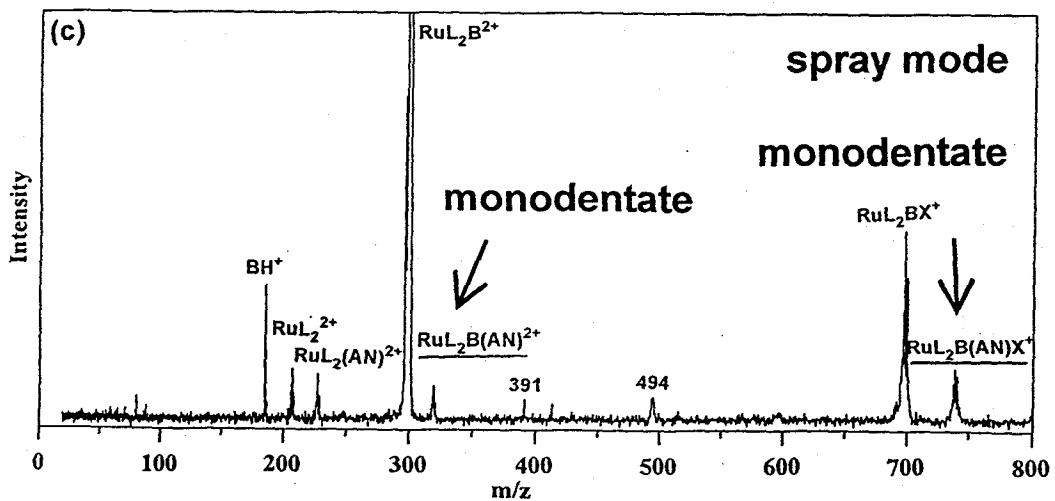
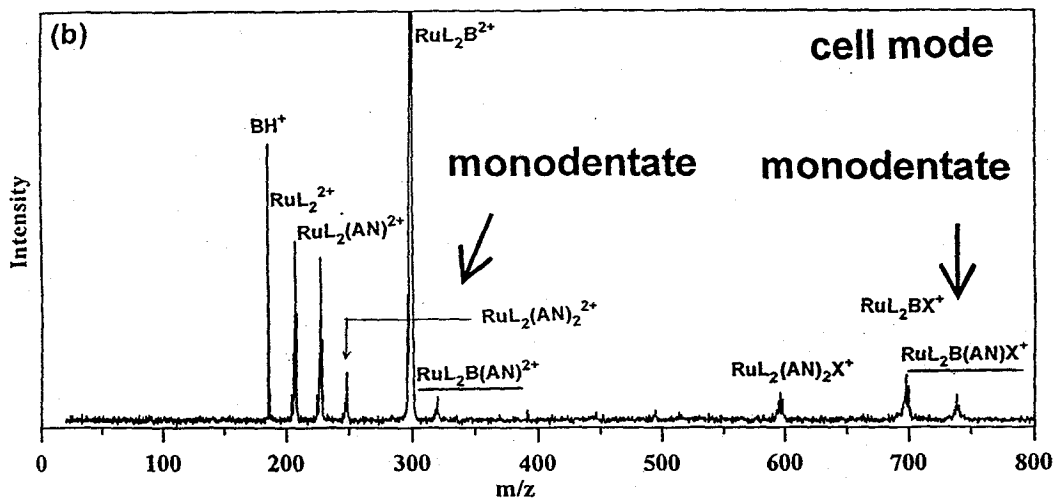
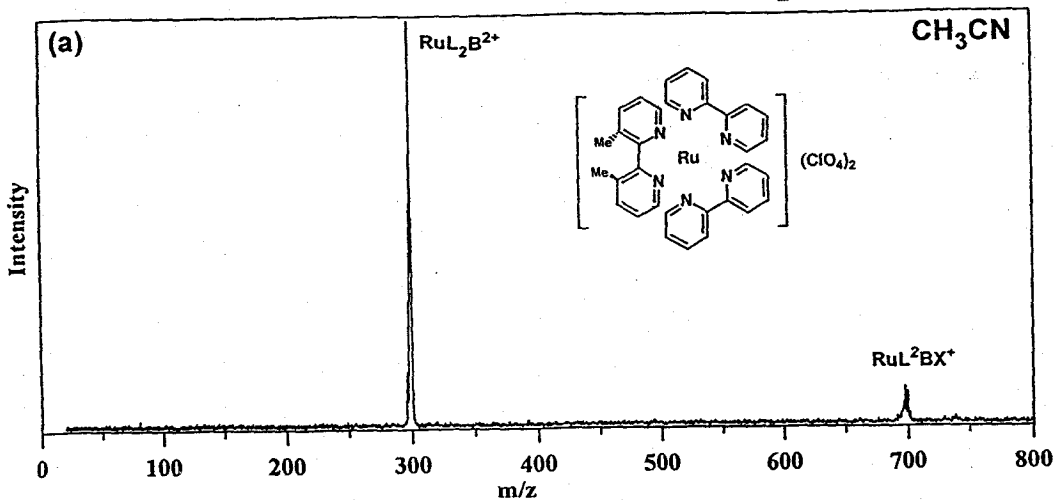
光路の滞在時間の違いに基づく有効光量はセル照射の場合より約 10^3 ほど小さくなる。にもかかわらず、片足dmbpy中間体ピークが観測されたのは、スプレー照射では有効光量が弱いために、生成した反応中間体の二次的な光分解反応が抑えられたからである。また、生成してからイオンを検出するに要する時間は、セル照射の数minに対してスプレー照射は10msecと単座中間体の寿命に比べて短いので観測が可能であったと考えられる。Plume部分の光照射によって、光反応生成物を観測した例は今回が初めてである。

$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ampy})(\text{ClO}_4)_2$ アセトニトリル中での光照射しないときの質量スペクトルを図5aに示す。図5bと5cは、セル照射 ($\lambda > 420\text{nm}$) におけるそれぞれ CH_3CN と CD_3CN 溶液中のスペクトルである。図5cの○印は、 CD_3CN 溶液に変えたときにピークの位置がシフトしたものを表し、アセトニトリル溶媒が付加したイオンと考えられる。得られた生成物イオンはdmbpy錯体のものほぼ同じである。ampy錯体においても単座中間体をスペクトル中に観測することができた。さらに、光照射によってampyの代わりに新しくbpyが脱離したイオン $\text{RuL}_2\text{B}^{2+}$ 、 $\text{RuLB}(\text{AN})_2\text{X}^+$ が見えている。それと同時に遊離した配位子の bpyH^+ イオンも見えている。ピーク強度の比から考えて、bpyの脱離はampyより起こりにくい。このような配位子の脱離過程は以前の研究では確認されていなかった。しかし、今回bpyの脱離反応を確認することができ、ES-MS法が混合配位子錯体の光配位子置換反応の研究に有効な手法であることがわかった。

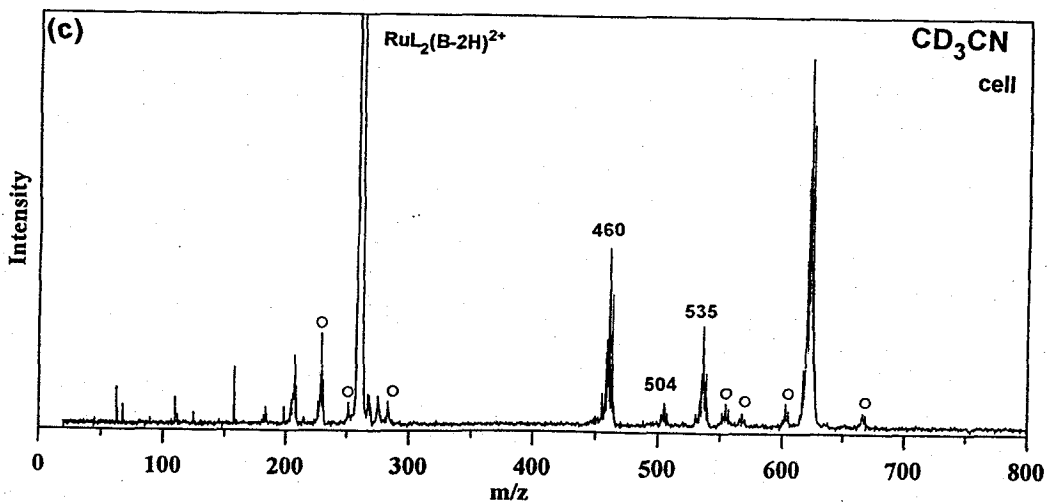
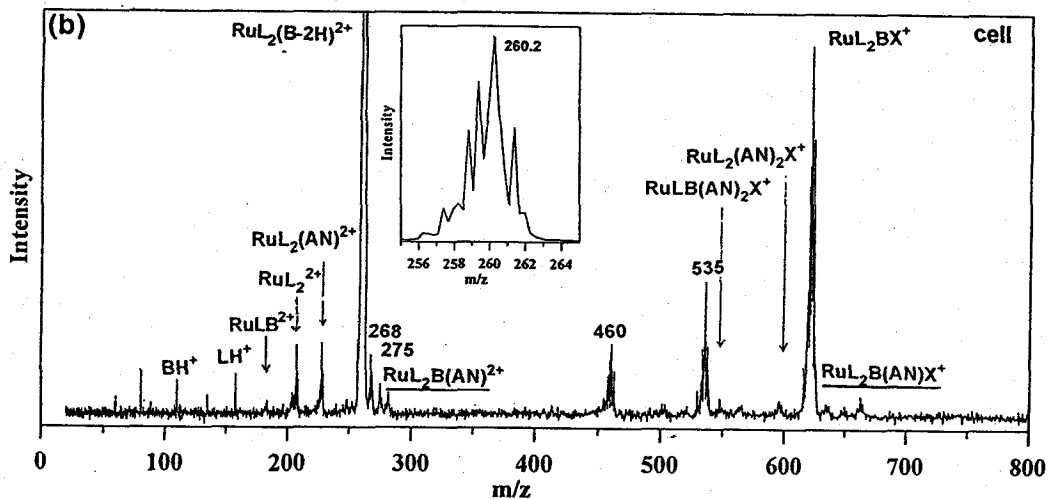
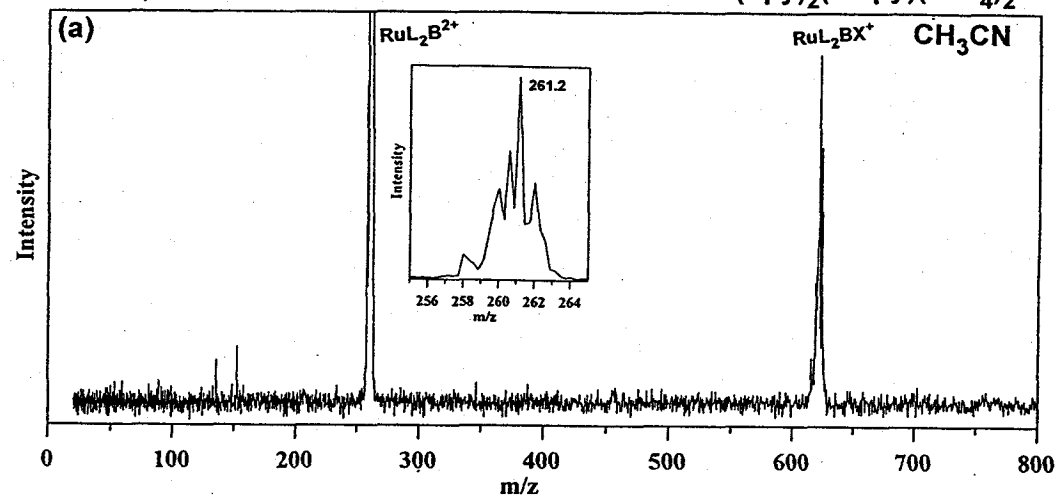
$\text{RuL}_2\text{B}^{2+}$ のピーク付近を拡大すると(図5)、セル照射によってみかけの質量数261.2ピークが260.2にシフトしている。 N_2 による脱気溶液では、このようなピークのシフトを観測しなかった。これは溶存酸素下で、ampy配位子に光反応による2電子脱水素酸化が起り、モノイミン錯体 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{B}-2\text{H})^{2+}$ が生成したためである。 m/z 460のイオンは $\text{RuL}_2(\text{NO}_2^-)^+$ に相当する。 m/z 535のイオンは同定できなかった。

以上のことから、ES-MS法は注射針の途中に光反応セルを取り付けることにより、溶液中の光反応生成物を迅速・簡単に同定できる非常に有力な手法であることが分かった。光反応セルと同様にエレクトロスプレー部の上流に、たとえば、電解セルや化学反応セルを容易に取り付けることができる。つまり、電気化学反応や有機化学反応で生じる種々の初期反応生成物イオンをオンラインで質量分析することができることから、反応経路の解析に有力な情報を得ることが出来る。したがって、本分析法による研究対象及び応用分野の拡大が期待できる。

$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dmbpy})(\text{ClO}_4)_2$



$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ampy})(\text{ClO}_4)_2$



参考文献

- (1) M. Yamashita and J. B. Fenn, *J. Phy. Chem.*, 88, 4451 (1984)
- (2) M. Yamashita and J. B. Fenn, *J. Phy. Chem.*, 88, 4471 (1984)
- (3) C. M. Whitehouse, R. N. Dreyer, M. Yamashita, and J. B. Fenn, *Anal. Chem.*, 57, 675, (1985)
- (4) J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. K. Wong, and C. M. Whitehouse, *Science*, 246, 64, (1989)
- (5) J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, and S. K. Wong, *Mass Spectrom. Rev.* 9, 37, (1990)
- (6) R. D. Smith, J. A. Loo, C. G. Edmonds, C. J. Barinaga, and H. R. Udseth, *Anal. Chem.*, 62, 882, (1990)
- (7) R. Arakawa, T. Matsuo, H. Ito, I. Katakuse, K. Nozaki, T. Ohno, and M. Haga, *Org. Mass Spectrom.*, 29, 289, (1994)
- (8) R. Arakawa, T. Matsuo, K. Nozaki, T. Ohno, and M. Haga, *Inorg. Chem.*, 34, 2464, (1995)
- (9) R. Arakawa, L. Jian, A. Yoshimura, K. Nozaki, T. Ohno, H. Doe, and T. Matsuo, *Inorg. Chem.*, 34, 3874, (1995)
- (10) R. Arakawa, S. Tachiyashiki, and T. Matsuo, *Anal. Chem.*, 67, 4133, (1995)
- (11) R. Arakawa, S. Mimura, G. Matsubayashi, and T. Matsuo, *Inorg. Chem.*, 35, 5725, (1996)