

2007年度日本質量分析学会

学 会 賞

荒川 隆一 氏 [関西大学, 理学博士]



〔業績〕 エレクトロスプレーイオン化質量分析の錯体化学への展開

荒川隆一氏は1969年大阪大学理学部化学科を卒業、1971年同大学院理学研究科修士課程（無機および物理化学専攻）、1976年博士課程を修了と同時に大阪大学より理学博士の学位を授与された。その後、1978年まで研究生となり、1979年に大阪大学教養部助手に採用され、専門分野がそれまでの核化学から質量分析化学に変わった。その後、1980年ワシントン大学（シアトル）、1984年ヘブライ大学（イスラエル）で在外研究を経験し、1988年大阪大学医療技術短期大学部助教授、1994年工学部助教授を経て、1997年関西大学工学部教授として、質量分析を中心に研究活動を展開している。

荒川氏の質量分析への基本姿勢は、「質分検証」、「化魂物才」などと自ら表現されており、エレクトロスプレーイオン化 (ESI: electrospray ionization)、マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI: matrix-assisted laser desorption/ionization)、表面支援レーザー脱離イオン化 (SALDI: surface-assisted laser desorption/ionization) などの各種イオン化の手法を用いて、錯体化学、超分子化学、環境化学、合成高分子化学への展開を図り多くの業績を残している。

Fenn 教授らによって ESI 法の有効性が報告されると直ぐに、荒川氏は1990年夏に日本で ESI イオン化の先覚的な研究を行っていた丹羽吉夫氏（当時、通産省の筑波化学研究所）のところに内地研修に行き、ESI インターフェースの技術を学んだ。その後、大阪大学教養部物理教室の松尾武清氏のところにあった磁場型質量分析計 JEOL-D300 に自作の ESI インターフェースを結合し、ESI-MS (electrospray ionization/mass spectrometry) による金属錯体の質量分析の研究を開始した。

金属錯体は光を直接電気エネルギーに変換する可能性を秘めた物質であると期待されていた。錯体化学において最初の Ru(bpy)₃Cl₂ の ESI マススペクトルが、Chait 教授のグループによって報告された（1990年）。ルテニウム(II) ポリピリジン多核錯体は、金属-金属間の電子相互作用および光誘起分子内電子またはエネルギー移動の研究に対して非常に興味をもたれていた。太陽エネルギーを直接電気エネルギーに変換する過程において、特に Ru(bpy)₃²⁺ (bpy; 2,2'-bipyridine) やその誘導体の光化学反応の研究が数多くなされていた。例えばルテニウム(II) の三核錯体 [Ru(bpy)₂(CN)₂]₂Ru(bpy)(COO)₂]²⁻ は光反応におけるアンテナ増感剤として働き、TiO₂ 半導体電極への効率のよい電子供与性を増大させるので、空間的に配列された多核錯体の集合体は光化学的な分子デバイスへの応用の可能性を秘めている。このような多核錯体を合成したとき、その錯体を同定することが重要になる。氏はいち早く ESI-MS の錯体化学への有効性に着目し、金属錯体の汚染が少ない独自の ESI インターフェースを自作し、X 線結晶解析が困難な金属錯体に対して容易に構造情報が得られることを示した。多核金属錯体の ESI マススペクトルの系統的な研究を行い、観測されるイオン生成の機構および MS/MS (mass spectrometry/mass spectrometry) 法による構造決定の指針を提案した。これらの結果は多くの国際ジャーナルに発表され高い評価を得ている。ESI-MS が錯体化学における基盤的な分析手法となり、特に、溶液化学の研究に大きな影響をもたらすことを早くから確信し先導的な研究を行った。その後、荒川氏は日本における錯体の質量分析の第一人者となっている。

ESI-MS では、溶液が流出している注射針に高電圧を印加すると、大気圧下で液体がその先端から静電場噴霧されイオン化が起こる現象を利用する分析方法である。氏はその針先の上流に μL/min レベルの低流量の光反応セルを結合させた ESI インターフェースを開発し、光反応の生成物または反応中間体を捕捉・同定する迅速で高感度オンライン ESI-MS 装置の開発に成功した。従来、Ru(II) ジイミン錯体の配位子置換反応の研究は、分光学的および電気化学的な方法によって研究されてきた。しかし、これらの方法は質量分析法に比べて感度が圧倒的に劣るので、その詳細な反応機構は解明されていなかった。例えば、2 座配位子の中心金属との結合は、同時に切断されるのかまたは片方ずつ切れるのか、大いに議論されていた。このオンライン ESI-MS を用いて Ru(II) ジイミン錯体の光配位子置換反応を調べた結果、2 座配位子の片方だけ結合が切れ

た中間体を検出することができた。さらに、今まで見つからなかった多くの化学種、中間体を直接に捕捉・同定し、配位子置換および解離反応機構を明らかにすることができた。それまでオンライン ESI-MS による反応機構の研究報告例がなかったため、高い評価を得ることができた。氏は、物理化学の出身なので装置の工夫、改良に熱心である。したがって、既成の質量分析装置をそのまま使用してマススペクトルを測定する戦略をとっていない。そのために、電解セル、冷却反応セル、超臨界反応セルを結合したオンライン ESI-MS を開発し、それらを用いて多くの反応系に適用し、溶液の反応機構の研究に有効な技術であることを提案した。

溶液中で分子は非共有結合性の弱い相互作用で自己集合して超分子複合体を形成する。ESI-MS を用いて金属錯体の自己集合状態を観測し、ESI 法が最もソフトなイオン化法で超分子複合体の捕捉・同定に有効な手段であることを示した。

以上のように、荒川氏は ESI-MS の錯体化学への展開にいち早く取り組み、光反応、電解反応の生成物または不安定な反応中間体をオンラインで捕捉・同定する新しい方法論を提案し、質量分析法による反応機構の解明という新局面を進展させた点、および溶液中で不安定な複合体を観測する技術の開発など国内外で高く評価されている。これらの優れた業績は日本質量分析学会学会賞を授与するに値するものと認められる。

授賞対象業績リスト

原著論文

- 1) 市原敏雄, 交久瀬五雄, 伊藤啓行, 桜井 達, 松尾武清, 荒川隆一, 磁場型質量分析計用エレクトロスプレーイオン源の試作, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **40**, 277-281 (1992).
- 2) 荒川隆一, 伊藤啓行, 松尾武清, 交久瀬五雄, エレクトロスプレーによるアミノ酸定量分析, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **40**, 301-305 (1992).
- 3) R. Arakawa, T. Matsuo, H. Ito, I. Katakuse, K. Nozaki, T. Ohno, and M. Haga, Multiply charged ions of ruthenium(II), rhodium(III) and cobalt(III) complexes in electrospray ionization mass spectrometry, *Org. Mass Spectrom.*, **29**, 289-294 (1994).
- 4) R. Arakawa, T. Matsuo, K. Nozaki, T. Ohno, and M. Haga, Analysis of multiply charged ions of ruthenium(II) tetranuclear complexes by electrospray ionization mass spectrometry, *Inorg. Chem.*, **34**, 2464-2467 (1995).
- 5) R. Arakawa, L. Jian, A. Yoshimura, K. Nozaki, T. Ohno, H. Doe, and T. Matsuo, On-line mass analysis of reaction products by electrospray ionization. Photosubstitution of ruthenium(II) diimine complexes, *Inorg. Chem.*, **34**, 3874-3878 (1995).
- 6) R. Arakawa, S. Tachiyashiki, and T. Matsuo, Detection of reaction intermediates: photosubstitution of (polypyridine)ruthenium(II) complexes using on-line electrospray mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **67**, 4133-4138 (1995).
- 7) M. Haga, M. M. Ali, and R. Arakawa, Proton-induced switching of electron transfer pathways in dendrimer-type tetranuclear RuOs₃ complexes, *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, **35**, 76-78 (1996).
- 8) R. Arakawa, G. Matsubayashi, N. Ohashi, S. Furuuchi, T. Matsuo, M. M. Ali, and M. Haga, Electrospray and collision-induced dissociation mass analysis of star-burst type tetranuclear complexes, *J. Mass Spectrom.*, **31**, 861-866 (1996).
- 9) R. Arakawa, S. Mimura, G. Matsubayashi, and T. Matsuo, Photolysis of (diamine)bis(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) complexes using on-line electrospray mass spectrometry, *Inorg. Chem.*, **35**, 5725-5729 (1996).
- 10) S. Itoh, S. Takayama, R. Arakawa, A. Furuta, M. Komatsu, A. Ishida, S. Takamuku, and S. Fukuzumi, Active site models for galactose oxidase. Electronic effect of the thioether group in the novel organic cofactor, *Inorg. Chem.*, **36**, 1407-1416 (1997).
- 11) R. Arakawa, F. Matsuda, G. Matsubayashi, and T. Matsuo, Structural analysis of photo-oxidized (ethylenediamine)bis(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) complexes by using on-line electrospray mass spectrometry of labeled compounds, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **8**, 713-717 (1997).
- 12) K. Yamanari, I. Fukuda, T. Kawamoto, Y. Kushi, A. Fuyuhiko, N. Kubota, T. Fukuo, and R. Arakawa, Self-assembling synthesis of cyclic tri- and tetranuclear cobalt(III) complexes bridged by purine-6-thione and their characterization by electrospray mass spectrometry and X-ray crystal analysis, *Inorg. Chem.*, **37**, 5611-5618 (1998).
- 13) S. Ito, M. Taki, S. Takayama, S. Nagatomo, T. Kitagawa, N. Sakurada, R. Arakawa, and S. Fukuzumi, Oxidation of benzyl alcohol with Cu(II) and Zn(II) complexes of the phenoxyl radical as a model of the reaction of galactose oxidase, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 2774-2776 (1999).
- 14) N. Kubota, T. Fukuo, and R. Arakawa, Electrospray ionization mass spectrometric analysis of

- self-assembled 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **10**, 557–560 (1999).
- 15) T. Abura, T. Fukuo, S. Shinoda, H. Tsukube, and R. Arakawa, ESI-MS analysis of tetrapyridinium macrocycle complexation with carboxylic anions, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **47**, 270–273 (1999).
 - 16) T. Fukuo, H. Monjushiro, H. Hong, M. Haga, and R. Arakawa, Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry of self-assembled monolayers of ruthenium complexes on gold, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, **14**, 1301–1306 (2000).
 - 17) R. Arakawa, M. Kobayashi, and T. Ama, Chiral recognition in association between antimony potassium tartrate and bincobalt(III) complexes using electrospray ionization mass spectrometry, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **11**, 804–808 (2000).
 - 18) R. Arakawa, M. Kobayashi, T. Fukuo, and T. Shiraiwa, Studies on the association of 2-thiazolidinecarboxylic acid and antimony potassium tartrate: Chiral recognition and prediction of absolute configuration by electrospray ionization mass spectrometry, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, **15**, 685–689 (2001).
 - 19) R. Arakawa, K. Abe, M. Iwai, T. Fukuo, and Y. Nakabayashi, Analysis of photochemical reactions of bis(1,10-phenanthroline)diamineruthenium(II) complexes by electrospray ionization mass spectrometry, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **49**, 183–187 (2001).
 - 20) R. Arakawa, A. Sasao, T. Abura, T. Suzuki, and N. Fujitake, Studies of complex formation between anthraquinones and metal ions by electrospray ionization mass spectrometry, *Eur. J. Mass Spectrom.*, **7**, 467–471 (2001).
 - 21) R. Arakawa, K. Abe, T. Abura, and Y. Nakabayashi, Detection of ligand-substitution intermediates in the photoreactions of bis(2,2-bipyridine)butanediamineruthenium(II) complex using electrospray ionization mass spectrometry, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1983–1989 (2002).
 - 22) R. Arakawa, N. Kubota, T. Fukuo, O. Ishitani, and E. Ando, Study of the ligand substitution reactions of *cis,cis*-[(bpy)₂(L)RuORu(L')(bpy)₂]ⁿ⁺ (L, L' = H₂O, OH⁻, NH₃) using electrospray ionization mass spectrometry and ¹H-NMR, *Inorg. Chem.*, **41**, 3749–3754 (2002).
 - 23) 荒川隆一, 植村誠治, 市原敏雄, 交久瀬五雄, 化粧用イオナイザーを利用した小型エレクトロスプレーイオン源, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **51**, 477–480 (2003).
 - 24) M. AlajarIn, A. Pastor, R. Orenes, J. W. Steed, and R. Arakawa, Self-assembly of tris(2-ureidobenzyl)amines: A new type of capped, capsule-like dimeric aggregates derived from a highly flexible skeleton, *Chem. Eur. J.*, **10**, 1383–1397 (2004).
 - 25) R. Arakawa, A. Sasao, and N. Sonoda, Electrospray ionization mass spectrometric analysis of chemical reactions of dissolution of selenium in strongly basic amines, *J. Mass Spectrom.*, **40**, 66–69 (2005).

総説

- 1) 荒川隆一, ルテニウム(II)多核金属錯体の ESI-MS, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **46**, 219–227 (1998).
- 2) 荒川隆一, 奥野昌二, 和田芳直, ソフトレーザー脱離イオン化質量分析法 (LDI-MS) の最近の進歩, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **52**, 33–38 (2004).