



Title:

In-source photocatalytic fragmentations of oligosaccharides in surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry over titania nanoparticles

(酸化チタンナノ粒子を用いた表面支援レーザー脱離イオン化質量分析におけるオリゴ糖のインソース光触媒的断片化)

Authors: Takashi Fujita, Kohei Shibamoto

(藤田 隆史(東京工科大 助教)、芝本 幸平(都立大 助教))

Journal: RSC Advances 15 (2025) 12785

掲載年月: 2025 年 4 月

研究概要: 本研究では、TiO₂ナノ粒子を用いた表面支援レーザー脱離イオン化質量分析 (SALDI-MS) により、オリゴ糖 (α -シクロデキストリンおよびマルトヘキサース) のグリコシド結合における選択的な切断を観察しました。酸化物半導体 (ZnO、Fe₂O₃、WO₃) では同様の断片化が見られた一方、非酸化物半導体 (CdS、CdSe) では断片化や分子イオンの検出は確認されませんでした。さらに、正孔消費材であるグルコースの添加により断片化が抑制されたことから、光励起によって生成される正孔の関与が示唆されます。本手法は、糖鎖の構造解析や光触媒反応機構の解明に有用であると期待されます。

研究背景: 半導体表面上で進行する光触媒反応は、有機分子の分解や変換において重要な手段ですが、反応機構の分子レベルでの解明には未だ多くの課題が残されています。従来用いられてきた赤外分光法では、表面吸着種や反応中間体の構造同定に限界があります。我々は、光励起過程における中間体や断片種を質量分析レベルで直接観測可能な表面支援レーザー脱離イオン化質量分析 (SALDI-MS) に着目しました。本研究では、オリゴ糖の選択的グリコシド結合切断を指標とし、SALDI-MS による光触媒表面反応の可視化を試みました。

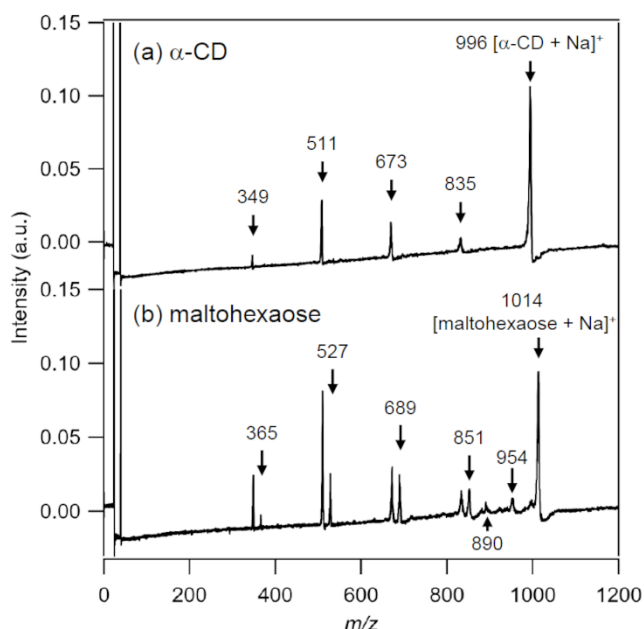


図 1 (a) α -シクロデキストリン、(b) マルトヘキサースに対して、TiO₂ナノ粒子をイオン化基板として用いて得られた質量スペクトル。励起は 266 nm のパルスレーザーを用いた。

研究成果: 質量スペクトル解析により、TiO₂基板上的オリゴ糖はグリコシド結合に沿った規則的な断片化を示しました (図 1)。この断片化は、光励起された酸化物半導体に特有であり、CdS や CdSe では観察されませんでした。グルコース添加および負イオンモードの結果から、正孔の関与と単糖断片の生成が示唆されました。以上より、SALDI-MS は半導体光触媒反応を分子レベルで可視化する有効な手法であることが示唆されました。

社会への影響: 本研究で示された SALDI-MS による光触媒反応の可視化手法は、反応機構の解明や材料評価の精度向上に貢献することが期待されます。これにより、光触媒の基礎研究や応用開発を効率化し、研究開発の合理化に資する可能性があります。

専門用語：

表面支援レーザー脱離イオン化質量分析：表面支援レーザー脱離イオン化質量分析（SALDI-MS）は、固体表面に吸着した物質をレーザーで脱離・イオン化し、質量を測定する手法です。主にナノ材料がイオン化基板として用いられ、分子の脱離・イオン化を効率的に促進します。MALDI-MSと異なり、マトリックス分子を用いないため背景ノイズが少なく、低分子や構造が壊れやすい物質の分析に適しています。

半導体光触媒反応：半導体光触媒とは、光を吸収した半導体が電子と正孔を生成し、それぞれが周囲の物質を還元・酸化することで反応を引き起こす材料です。このしくみを利用することで、外部の薬剤を使わずに有機物の分解や水の分解などが可能になります。太陽光などの自然エネルギーを活用できるため、環境調和型の技術として注目されています。