

## 学会賞

中田尚男氏(愛知教育大学名誉教授, 理学博士)



[業績] 有機分子のフラグメンテーションに関する基礎的研究

中田尚男氏は1955年名古屋大学理学部化学科を卒業, 1960年同学の大学院理学研究科を終了して理学博士の学位を取得し, 同学理学部の助手, 講師を経て1966年愛知教育大学教育学部助教授, 1973年教授となり, 1996年定年により退職するまで一貫して生物活性天然有機化合物の構造研究と有機マスマスペクトロメトリーに関する研究を行ってきた。特に愛知教育大学に移ってからはマスマスペクトロメトリーにおける有機分子のフラグメンテーションの基礎的な研究に力を注ぎ, 7篇の著書・総説, 50篇を超える研究論文を発表するなど多くの成果を上げている。その主なものは次のとおりである。

### 1) 電子イオン化によるフラグメンテーションの研究

電子イオン化における有機分子のフラグメンテーションでは, 対電子や電荷の分布が結合開裂の重要な因子であることは古くから指摘されていたが, 分子イオンにおける内部エネルギーの配分の点からみればこれは単に経験則的な定式化に過ぎないのではないかと批判も多かった。中田氏はプトルベンゼンが示す単純な2経路のフラグメンテーションについて, ベンゼン環に導入されたアミノ基がその置換位置によって極めて大きな影響をもつことを実験的に確かめ, それを分子イオンにおける対電子の分布と関連づけて考察した<sup>1)</sup>。フラグメンテーションの経路が一つの置換基によってこれほど極端に選別を受けることはほかにあまり例がなく, この結果は電子によるイオン化での有機分子のフラグメンテーションが対電子(および正電荷)の分布と密接に関係していることを確実に示したものと考えることができる。同様な観点から, 種々の置換基を有するジメトキシベンゼン類<sup>2)</sup>や置換ベンジルアセテート類<sup>3)</sup>についても検討を行い, 分子イオンにおける対電子の分布との関係やハメット則との関連など半定量的な評価を行っている。また, 気相イオンにおけるケト・エノール互変異性についての研究<sup>4-7)</sup>では, 他の研究者に先がけてこの異性化が起こらないことを証明し, 関連したフラグメンテーションにおける振動自由度の効果<sup>8)</sup>についても考察している。一方, フラグメンテーションのエネルギー関係の検討において必要な, 有機イオンの標準生成熱の見積もりに関しても有用な簡便法を提案している<sup>9)</sup>。

### 2) 化学イオン化によるフラグメンテーションの研究

有機分子へのプロトン付加を基本とする化学イオン化においては, 従来, プロトン付加と結合開裂の関係が不明確なままであったが, 中田氏は化学イオン化での結合開裂がプロトン化を受けた官能基またはその近傍で起こることを実験的に明らかにし, スペクトル上で観測される安定なプロトン化分子と, フラグメンテーションの親イオンとしてのプロトン化分子とを区別することの必要性を強調した<sup>10)</sup>。また, 複数の官能基をもつ有機分子の化学イオン化マスマスペクトルを定量的に理解するには, ①それぞれの官能基にどのくらいの割合でプロトンが付加するのか, ②プロトン付加を受けた官能基がどのくらいの割合で開裂するのか, といったことが定量的に評価されなければならない<sup>11)</sup>。従来, 化学イオン化のような気相でのプロトン付加は, 各官能基のプロトン親和力(PA)によってコントロールされると考えられていたが, 同氏は適切なテスト化合物として二つの官能基をもつキシレン誘導体を使用することによってこれら①②の課題を実験面から定量的に検討し<sup>12-15)</sup>, ①のプロトン付加については従来のプロトン親和力とは異なる新しいパラメーター(Protonation Susceptibility, PS)が必要であることを提案した<sup>16)</sup>。また②の官能基の開裂割合についても, これまで経験的に認められていたField則を定量評価する結果を得ている<sup>12a, 13)</sup>。これらの研究成果は, 他の一連の化合物についても適用でき<sup>17)</sup>, また, 化学イオン化マスマスペクトルを定量的に予測すること<sup>18)</sup>をも可能にした点において高く評価されている。

### 3) FABイオン化に関する研究

見かけ上, 同じプロトン化分子の生成を基本とする化学イオン化とFABイオン化とを比較し<sup>19)</sup>, 両者のイオン化の特性として何が異なるのか, またFABイオン化でプロトン化分子とともにしばしば見られる分子イオンがどのような化合物で現れやすいのかなどを検討し, 有機分子からの電子の「取り去り」とプロトン付

加の相関について注目すべき議論を展開している<sup>20)</sup>。

このように中田氏は、有機化合物のイオン化および気相有機イオンのフラグメンテーションを支配する法則性を明らかにすることを目的として、基本となるいくつかのイオン化法における有機分子の挙動を実験的に明らかにしているが、同氏の研究姿勢は単に既知化合物のフラグメンテーションを解析するということに止まるのではなく、常に実験有機化学の手法を中心におき、問題解決のための最も適切なテスト化合物をデザインし合成してその挙動を解析するという一連の手法を用いている点に特徴がある。これはマスペクトロメトリー分野での一つの研究戦略を具体化し確立した意味で評価でき、またその成果は質量分析分野の発展に大きく寄与したといえる。

中田氏の功績は、マスペクトルのフラグメンテーションを気相における有機イオンの反応として実証的にまた論理的に把握することによって、気相有機イオンの物理有機化学ともいべきコンセプトを確立し、有機マスペクトロメトリーを科学の一分野に止揚した点にあり、その功績は極めて大きい。また同氏が有機分子のフラグメンテーションに関する研究の第一人者としてのみならず、質量分析一般の教育者としてわが国におけるマスペクトロメトリーの普及・発展に多大の貢献をなしてこられたことは衆目の一致するところであろう。同氏が1975年以来引き続き日本質量分析学会の委員として本会の運営に参画し、特に1995～1997年には会長として本会の現代化および発展に尽くされた功績も見逃すことはできない。

以上の理由により、中田尚男氏は日本質量分析学会学会賞に値するものと認められた。

#### 主要文献リスト

- 1) H. Nakata and A. Tatematsu, The Mass Spectra of *p*- and *m*-Amino-*n*-butylbenzenes. The Electronic State of the Molecular Ion. *Tetrahedron Lett.*, 4303-4306 (1969).
- 2) H. Nakata, F. Jitsukawa, H. Toyama, and Y. Kato, Fragmentation Selectivity in Electron Impact Ionization Mass Spectra of Substituted Dimethoxybenzenes. *Org. Mass Spectrom.*, 27, 720-723 (1992).
- 3) H. Nakata, K. Iwata, T. Kato, H. Yoshizumi, and A. Tatematsu, Substituent Effects in the Fragmentation of Benzyl Acetates. *Mass Spectroscopy (Japan)*, 32, 297-303 (1984).
- 4) H. Nakata and A. Tatematsu, Mass Spectrometry of Tautomeric Compounds. I. Absence of Keto-Enol Tautomerism in Fragment Ions. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 1678-1683 (1969).
- 5) H. Nakata and A. Tatematsu, Mass Spectrometry of Tautomeric Compounds. II. A Mechanism of Ketene Elimination from Enol Acetates. *Org. Mass Spectrom.*, 4, 211-214 (1970).
- 6) H. Nakata and A. Tatematsu, A Mechanism of Mass Spectral Ketene Elimination from Phenyl Acetates. *Org. Mass Spectrom.*, 5, 1343-1344 (1971).
- 7) H. Nakata, A. Tatematsu, H. Yoshizumi, and S. Naga, Mass Spectrometry of Tautomeric Compounds. IV. Structure of the Molecular Ions of 4-Hydroxycoumarins. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1924-1926 (1972).
- 8) H. Nakata, A. Tatematsu, H. Yoshizumi, and S. Naga, Examination of Degree-of-Freedom Effect in Three Consecutive Mass Spectral Fragmentations. *Chem. Lett.*, 75-78 (1973).
- 9) 中田尚男, 小林とも子, 有機偶数電子イオンの標準生成熱の見積り法. 質量分析, 32, 381-386 (1984).
- 10) H. Nakata, M. Suzuki, K. Harada, N. Takeda, and A. Tatematsu, Site of Protonation and Bond Cleavages in Chemical Ionization Mass Spectrometry. *Org. Mass Spectrom.*, 16, 188 (1981).
- 11) 中田尚男, CIマスペクトルにおけるフラグメンテーション. 質量分析, 28, 293-316 (1980).
- 12) H. Nakata, Y. Suzuki, M. Shibata, K. Takahashi, H. Konishi, N. Takeda, and A. Tatematsu, Chemical Ionization Mass Spectrometry of Bifunctional Compounds. The Behaviour of Bifunctional Compounds on Protonation. *Org. Mass Spectrom.*, 25, 649-654 (1990).
- 13) H. Nakata, K. Kadoguchi, H. Konishi, N. Takeda, and A. Tatematsu, Protonation Susceptibility and Fragmentation Capability of Functional Groups in Chemical Ionization Mass Spectrometry of Simple Bifunctional Compounds. Semi-quantitative Interpretation of Spectra. *Org. Mass*

- Spectrom.*, **28**, 67–70 (1993).
- 14) H. Nakata, N. Yamaoka, and K. Kadoguchi, Chemical Ionization Mass Spectrometry of Bifunctional *o*-Xylylene Compounds. Absence of Proton Transfer Interactions between Two Functional Groups in Fragmenting Molecular Protonated Ions. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **42**, 155–163 (1994).
  - 15) H. Nakata and A. Tanaka, Verification of Protonation Susceptibility of Functional Groups in Chemical Ionization Mass Spectrometry. A Cross Check. *Mass Spectroscopy (Japan)*, **39**, 235–238 (1991).
  - 16) H. Nakata, Protonation Susceptibility of Functional Groups: A New Parameter for Interpreting Chemical Ionization Mass Spectra of Bifunctional Organic Compounds. *Org. Mass Spectrom.*, **27**, 686–688 (1992).
  - 17) H. Nakata, N. Yamaguchi, A. Sawada, Y. Tachiki, and H. Konishi, Chemical Ionization Mass Spectrometry of Bifunctional Compounds. III. The Behavior of Acetylamino and Acetoxy Groups. *Mass Spectroscopy (Japan)*, **39**, 13–18 (1991).
  - 18) H. Nakata and K. Kadoguchi, Prediction of Chemical Ionization Mass Spectrum of 3-Aminomethyl-5-methoxymethylbenzyl Alcohol by Protonation Susceptibility-Fragmentation Capability Analysis. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **41**, 47–50 (1993).
  - 19) H. Nakata, N. Arakawa, and R. Mizuno, Significant Differences in Site of Protonation and Extent of Fragmentation in Chemical Ionization and Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry of Simple Bifunctional Compounds. A Mechanistic Implication for Formation of Protonated Molecules. *Org. Mass Spectrom.*, **29**, 192–196 (1994).
  - 20) H. Nakata and T. Tanaka, Structural and Substituent Effects on  $[M]^{++}$  vs.  $[MH]^+$  Formation in Fast Atom Bombardment Mass Spectra of Simple Organic Compounds. *Org. Mass Spectrom.*, **29**, 283–288 (1994).