

学会賞

田島 進氏 (群馬工業高等専門学校教授, 理学博士)



(業績) MIKE スペクトル法および熱力学的方法による
有機イオンの分解と構造に関する研究

田島 進氏は、1964年に群馬大学工学部を卒業し、1967年に東京工業試験所に入所以来、今日まで有機化合物の質量分析の研究に取り組んできた。田島氏の研究は、一貫して有機イオンの分解機構とイオン構造の解明にあり、地味でありながら重要な基礎研究に対する研究姿勢と業績は、国内外から高い評価を得ている。研究手法として、比較的長寿命の準安定イオンの分解から得られるMIKEスペクトルとその熱力学的解釈を用い、研究遂行のため逆配置型二重収束質量分析計を自ら製作したことも注目に値する。

田島 進氏の研究業績は、主として以下の三つに分類される。

1. イオンの分解機構
2. イオンの構造解析
3. 装置および方法論の開発と改良

イオンの分解機構の研究において特筆されるのは、1978年、今日イオンニュートラルコンプレックスとして知られる概念の確立に寄与した貴重なデータをいち早く報告したことであり、その後のフラグメンテーション基礎論の数多くの報文・総説において引用されている。また有機ケイ素イオンおよび有機フッ素イオンの分解機構の研究では、関連する世界の報文のかかなりの部分を田島氏らの研究が占め、ジ-およびトリ-メチルシリル基の骨格転位反応を伴う分解機構を解明したのみならず、メチルシリル基の重水素標識体を用い、世界に先駆けてメチル基のスクランプリング現象を見いだした。これらの発見は、ケイ素含有錯体における転位反応機構の解釈にも引用され、高い評価を得ている。このほかに田島氏は、イオンの分解機構を考える上で重要な現象、すなわち連続的な二重水素転位反応、水素原子とメチル基の同時転位反応を最初に見だし、分解機構の基礎研究の発展に寄与した。またフッ素原子のベンゼン核上の移動、すなわちリングウォーク機構も見いだしている。さらに同じ元素組成の中間体イオンの生成熱と前駆体イオンの振動自由度との間に直線関係があることを見だし、分解機構の解明を行っている。

田島 進氏は、イオンの構造研究に対し、一貫して準安定イオンの分解および準安定イオンピークの形状と運動エネルギー放出を利用しているが、イオン構造の識別を可能にする新しい手法も独自に開発している。すなわち、電子衝撃エネルギーに対する準安定イオンピークの強度比の変化が、同じ元素組成で異なる構造のイオンの識別に利用できることを見いだした。また衝突誘起解離(CID)において、衝突エネルギーに対するCIDスペクトルパターンの変化がイオンの構造識別に有用であることを見だし、分解中間体イオンの構造の異同を論じ、イオン構造の分類を行った。

田島 進氏は、イオンの分解機構および構造研究に適した装置が本邦で市販されていなかった時代、手持ちの単収束装置を逆配置型二重収束質量分析装置に改良したことは注目に値する。その装置をさらに改良し、現在electron detachment dissociation (EDD)法として知られている手法を独自に開発し、またイオンの生成熱および出現エネルギーの測定も行った。それらの値は、現在NBSデータ集にも収載されている。さらに、運動エネルギーを有するイオンの簡単な測定法も考案している。

田島 進氏は国際質量分析専門誌 *Rapid Communications in Mass Spectrometry* の編集に携わるなど基礎研究分野での国際的地位も高く、同氏の多大な業績(原著論文88報、総説6報、著書1、訳書1)は質量分析学の発展に貢献しただけでなく、教育指導を通じて質量分析分野での人材育成にも大きく寄与しており、日本質量分析学会賞に値するものと認められた。

主要文献リスト

- 1) Susumu Tajima, Yoshio Niwa, Masahiko Nakajima, and Toshikazu Tsuchiya, An Investigation of the Decomposition of the Intermediate Ions Produced by Electron Impact. I. $C_7H_7^+$ Ions from Several Substituted Toluenes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 2340-2343 (1971).
- 2) 田島 進, 土屋利一, 電子衝撃による出現電圧の測定に及ぼすリペラー電圧およびシールド電圧の影響, 質量分析, **20**, 117-121 (1972).
- 3) Susumu Tajima and Toshikazu Tsuchiya, Energetic Consideration of $C_5H_5^+$ Ions Produced from Various Precursors by Electron Impact, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 3291-3292 (1973).
- 4) Susumu Tajima, Nobuhide Wasada, and Toshikazu Tsuchiya, On the Decomposition of $C_6H_5CO^+$ Ions Produced from Several Alkyl Phenyl Ketones by Electron Impact, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 3687-3689 (1973).
- 5) Susumu Tajima and Toshikazu Tsuchiya, An Investigation of the Decomposition of the Intermediate Ions Produced by Electron Impact. II. $C_7H_7^+$ Ions from Several Halogenotoluenes, *Org. Mass Spectrom.*, **9**, 265-273 (1974).
- 6) Susumu Tajima, Mitsuo Nakamura, Tadashige Azami, and Toshikazu Tsuchiya, A Simple Method for Measuring Mass Spectra of Ions with Excess Kinetic Energy, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 3693-3694 (1976).
- 7) Susumu Tajima, Tadashige Azami, and Toshikazu Tsuchiya, An Investigation of the Decomposition of the Common Intermediate Ions Produced by Electron Impact. IV. $C_6H_5CO^+$ Ions from Several Alkyl Benzoates, *Org. Mass Spectrom.*, **12**, 24-27 (1977).
- 8) Susumu Tajima, Takeshi Sato, Tamae Yanagisawa, Tadashige Azami, and Toshikazu Tsuchiya, A Simple Method for Measuring the Translational Energy of Ions with an Analytical Mass Spectrometer, *Chem. Lett.*, 203-206 (1977).
- 9) Tadashige Azami, Susumu Tajima, Tamae Yanagisawa, Takeshi Sato, and Toshikazu Tsuchiya, A Simple Method for Measuring Mass Spectra of Ions with Excess Kinetic Energy. III, 質量分析, **25**, 243-250 (1977).
- 10) Susumu Tajima, Jan van der Greef, and N. M. M. Nibbering, The Formation of CH_5O^+ and $C_4H_8^+$ Ions from the Molecular Ions of Isobutyl Alcohol, *Org. Mass Spectrom.*, **13**, 551-555 (1978).
- 11) Susumu Tajima, Tadashige Azami, Haruo Shizuka, and Toshikazu Tsuchiya, An Investigation of the Mechanism of Single and Double Hydrogen Atom Transfer Reactions in Alkyl Benzoates by the *ortho* Effect, *Org. Mass Spectrom.*, **14**, 499-502 (1979).
- 12) Susumu Tajima, Tadashige Azami, and Toshikazu Tsuchiya, An Investigation of Structure of Intermediate Ions from Several Substituted Alkyl Benzoates by the *ortho* Effect and Kinetic Energy Release, 質量分析, **27**, 247-254 (1979).
- 13) Susumu Tajima, Tamae Yanagisawa, Tadashige Azami, and Toshikazu Tsuchiya, Temperature Effect on the Single and Double Hydrogen Atom Transfer Reactions in the Molecular Ions of *o*-, *m*-, and *p*-Toluic Acid Butyl Esters, *Org. Mass Spectrom.*, **15**, 609-612 (1980).
- 14) Susumu Tajima, Tamae Yanagisawa, Tadashige Azami, Yoshio Niwa, and Toshikazu Tsuchiya, The Mass Spectra of Isopropyl *o*-Toluate, *Org. Mass Spectrom.*, **16**, 125-128 (1981).
- 15) Susumu Tajima, Tadashige Azami, Hisanobu Hashimoto, Yoshikazu Hasegawa, and Toshikazu Tsuchiya, Further Investigation of the Mass Spectra of Isopropyl *o*-Toluate, 質量分析, **29**, 365-370 (1981).
- 16) Susumu Tajima, Kazuo Ogino, Tadashige Azami, and Toshikazu Tsuchiya, An Investigation of Structure of Intermediate Ions by Kinetic Energy Release. $C_7H_7^+$ Ions from Several Derivatives of

Toluenes, 質量分析, **30**, 55–59 (1982).

- 17) Susumu Tajima, Tadashige Azami, and Toshikazu Tsuchiya, An Investigation of Fragmentation Mechanism by Metastable Peak Shapes, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **47**, 113–116 (1983).
- 18) Susumu Tajima, Tadashige Azami, Toshikazu Tsuchiya, and N. M. M. Nibbering, A Kinetic Energy Release Study of the NO Loss from Several Substituted Nitrobenzene Molecular Ions, 質量分析, **31**, 51–54 (1983).
- 19) Eiichi Tabei, Shigeru Mori, Fumio Okada, Susumu Tajima, Kazuo Ogino, Yuzuru Ookawara, and Seiji Tobita, Metastable Ion Study of Organosilicon Compounds. Part V. Tetramethoxysilane and Trimethoxymethylsilane, *Org. Mass Spectrom.*, **27**, 702–708 (1992).
- 20) Susumu Tajima, Toshiyuki Shirai, Seiji Tobita, and N. M. M. Nibbering, Loss of Hydrogen Fluoride from Metastable $C_2H_2F_3O^+$ Ions Generated from Some Fluorinated Aliphatic Alcohols, *Org. Mass Spectrom.*, **28**, 473–474 (1993).
- 21) Eiichi Tabei, Shigeru Mori, Takeshi Kinoshita, Kayoko Kawazoe, and Susumu Tajima, Metastable Ion Study of Organosilicon Compounds. Part VII. Losses of C_2H_4 and CH_4 from Metastable Dimethylsilyl Ion, $(CH_3)_2Si^+H$, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **7**, 867–869 (1993).
- 22) Susumu Tajima, Yukiyo Nagai, Osamu Sekiguchi, Masao Fujishige, and Nozomu Uchida, Fragmentation of the Metastable Molecular Ion of Methyl Lactate: The Formation of Oxygen-Protonated Methanol $(CH_3OH_2)^+$ Involving Double Hydrogen Atom Transfer, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **6**, 202–206 (1995).
- 23) Shigeru Mori, Fumio Okada, Takeshi Kinoshita, Kayoko Kawazoe, Mitsuhiro Takahashi, and Susumu Tajima, Metastable Ion Study of Organosilicon Compounds. Part VIII. Dimethoxydiphenylsilane, *J. Organomet. Chem.*, **505**, 43–52 (1995).
- 24) Susumu Tajima, Makoto Ueki, So Tajima, and Osamu Sekiguchi, Unimolecular HF Loss from the Molecular Ions of Fluorophenols and Fluoroanilines. A “Ring-walk” Mechanism of a Fluorine Atom, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **10**, 1076–1078 (1996).
- 25) Susumu Tajima, Atsuyo Fujizuka, and Osamu Sekiguchi, A Novel Fragmentation Process in RC^+ $(OCH_3)_2$ Ions ($R=H, CH_3$). The Transfer of a Hydrogen Atom and a Methyl Group, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **13**, 669–673 (1999).
- 26) Susumu Tajima, Shinya Takahashi, and Osamu Sekiguchi, Elimination of Difluorocarbene from the Molecular Ions of α,α,α -Trifluorocresols with a Fluorine Atom Migration in an Ion Trap Mass Spectrometer, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **13**, 1458–1461 (1999).
- 27) Susumu Tajima, Low Foon Siang, Masao Fujishige, Satoshi Nakajima, and Osamu Sekiguchi, Collision-induced Dissociation Spectra versus Collision Energy (CID Curve) Using a Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometer. II. Loss of CO from Ionized *o*-, *m*-, and *p*-Anisoyl Fluoride, $CH_3OC_6H_4COF^+$, *J. Mass Spectrom.*, **35**, 1144–1146 (2000).
- 28) Susumu Tajima, Osamu Sekiguchi, Yuko Watanabe, Satoshi Nakajima, and Yutaka Takahashi, Metastable Ion Study of Organosilicon Compounds. Part XIII. Dimethoxydimethylsilane, $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ and Dimethoxymethylsilane, $CH_3SiH(OCH_3)_2$, *J. Mass Spectrom.*, **36**, 816–824 (2001).
- 29) Susumu Tajima, Daisuke Watanabe, Satoshi Nakajima, Osamu Sekiguchi, and N. M. M. Nibbering, Formation and Decomposition of the m/z 75 Fragment Ions from the Molecular Ions of Ethyl Lactate, $CH_3CH(OH)COOCH_2CH_3$, *Int. J. Mass Spectrom.*, **207**, 217–222 (2001).