

奨 励 賞

高山光男氏 (東邦大学薬学部, 薬学博士)



〔業績〕 高速原子衝突によるイオンの生成機構

高山光男君は工学院大学工業化学科化学工学コースに在学中より東邦大学薬学部中央機器室に勤務し、1980年に卒業して以来今日まで質量分析計を用いた研究に従事している。そして、1990年には東邦大学より薬学博士の学位を授与されている。

高山君の研究業績は高速原子衝撃 (FAB) による分子イオン M^{+} 、プロトン付加イオン MH^{+} 及びアルカリ金属付加イオン MC^{+} などの生成機構とフラグメンテーション、液体マトリックスの検討、FABによる発光、気相 FAB 及び種々のイオン化法を併用した有機化合物の構造解析など多岐にわたっている。

液体マトリックスを用いる FAB はソフトなイオン化法と見られているが、多くのフラグメントイオンを与えることから、生成した分子イオンは大きな内部エネルギーを有することが考えられる。そのため、FABによるイオン生成機構を解明するためには、まずこの内部エネルギーを評価することが重要である。高山君は、この課題に取り組み、MS/MS法を用いて FABにより生成するフラグメントイオンを M^{+} と MH^{+} に由来するフラグメント群に分けた。このうち、 M^{+} イオンのフラグメンテーションは顕著なマトリックス依存性を持ち、ニトロベンジルアルコールなどの疎水性マトリックスでは 16–22 eV の電子衝撃イオン化で、またチオグリセリンなどの親水性マトリックスでは 19–70 eV の電子衝撃で生成する M^{+} イオンの分解に対応するスペクトルを示すことを見いだした。これらの結果から、液体マトリックスを用いる FAB が、70 eV 以上の電子衝撃による気体試料のイオン化で生成する M^{+} イオンに匹敵する内部エネルギーを持ち、ハードなイオン化の側面を有し、分子イオンやそのフラグメント化にマトリックス分子が大きな影響をもつことを明らかにした。さらに、疎水性マトリックスとチオール系マトリックスは M^{+} の生成を有利にし、また試料分子と水素結合するグリセリンのような親水性のアルコール系マトリックスでは MH^{+} の生成が有利になること、そしてカルボニル基などのプロトン受容性官能基を有する試料分子は M^{+} イオンの生成を阻害または MH^{+} イオンの生成を促進することなどを見いだした。

マトリックスは FAB によるイオン化において重要な働きをするが、現象の理解と解析を複雑にする。そこで、高速原子と試料分子との 2 体衝突によるイオン化の基礎過程を明らかにするため、高山君は気相 FAB 法を発展させた。すなわち気体試料にフラーレン C_{60} を用いた場合、8 keV の He 衝撃により多価の分子イオン C_{60}^{z+} ($z=1-4$) と、逐次的な C_2 脱離による多数のフラグメントイオンの $(C_{60-n}C_2)^{z+}$ ($z=1-4, n=1-11$) が生成することを見いだした。また、電子励起の程度は $C_{60} \rightarrow C_{60}^{+}$ のイオン化エネルギーの 58.6 eV 以上と評価した。さらに、Ar や Xe を用いる FAB では、 C_{60} の多価分子イオンの生成が抑えられるが、特有の分解パターンを示し、 C_4 周期で極大ピークを与える C_1 ごとのマジックフラグメントパターンが現れることを見いだした。衝突活性化分解やレーザー照射などの手法によらず、 C_{60} の多価分子イオン M^{z+} ($z=1-4$) の生成と顕著な分解を可能にしたのは、高山君による気相 FAB 法が最初である。

さらに、高山君は FAB による M^{+} 生成時における電子励起の評価の一助として、アルカリハライド結晶薄膜への Xe 衝撃による発光スペクトルの研究を進め、LiCl などでは、6 keV の Xe 衝撃において 4.5 eV 以上の電子励起状態のアルカリ金属原子の存在を確認している。

以上のように、高山君は、液体マトリックスを使用する FAB によるイオン化機構の解明のみならず、気相 FAB 法においても優れた研究を発表しており、その研究成果は国内外で高く評価されている。よって高山光男君は質量分析法の進歩に寄与する優れた研究をなし、なお将来の発展を期待し得るとして、日本質量分析学会奨励賞に値すると認められた。

主要文献リスト

- 1) M. Takayama, T. Fukai, and T. Nomura, Studies on Fast Atom Bombardment (FAB), Electron Ionization (EI) and Chemical Ionization (CI) Mass Spectra of Prenylated Flavonoids, *Mass Spectrosc.*, **37**, 129 (1989).
- 2) M. Takayama, T. Fukai, T. Nomura, and K. Nojima, Direct Evidence of both Electron Ionization- and Chemical Ionization-like Fragmentation in Fast-atom Bombardment Mass Spectra of Prenylated Flavonoids Confirmed by Tandem Mass Spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **3**, 4 (1989).
- 3) M. Takayama, T. Fukai, and T. Nomura, Matrix Effect on the Extent of Fragmentation in Molecular Ion M^{++} Produced under Fast Atom Bombardment (FAB) Conditions, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **89**, R1 (1989).
- 4) M. Takayama, T. Fukai, T. Nomura, and K. Nojima, Tandem Mass Spectrometric Study on Fragmentation in Fast Atom Bombardment Mass Spectra of Prenylated Flavonoids, *Mass Spectrosc.*, **37**, 239 (1989).
- 5) M. Takayama, T. Fukai, T. Nomura, and K. Nojima, Further Study of the Matrix Effect on the Extent of Fragmentation in Molecular Ions M^{++} Produced under Fast Atom Bombardment (FAB) Conditions, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **96**, 169 (1990).
- 6) M. Takayama, T. Fukai, Y. Hano, and T. Nomura, A New Matrix System in Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry of Prenylated- and Geranylated-Phenolic Compounds, *Mass Spectrosc.*, **38**, 77 (1990).
- 7) M. Takayama and T. Nomura, Molecular Ion M^{++} Formation in Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry (FAB-MS), *Spectrosc. Int. J.*, **8**, 245 (1990).
- 8) M. Takayama, T. Fukai, K. Ichikawa, and T. Nomura, Identification of Prenylated Flavonoids using Fast-atom Bombardment Mass Spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **5**, 67 (1991).
- 9) M. Takayama, T. Fukai, T. Nomura, and T. Yamauchi, Formation and Fragmentation of the $[M+Na]^+$ Ion of Glycosides in Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry, *Org. Mass Spectrom.*, **26**, 655 (1991).
- 10) M. Takayama, T. Nomura, T. Yokoyama, K. Nojima, and T. Minowa, Fast Atom Bombardment-induced Fluorescence, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **108**, R21 (1991).
- 11) H. Shinohara, H. Sato, Y. Saito, M. Takayama, A. Izuoka, and T. Sugawara, Formation and Extraction of Very Large All-Carbon Fullerenes, *J. Phys. Chem.*, **95**, 8449 (1991).
- 12) M. Takayama and T. Nomura, Molecular Ion M^{++} Formation under Fast-atom Bombardment Conditions Using Protic and Aprotic Liquid Matrices, *Mass Spectrosc.*, **39**, 345 (1991).
- 13) M. Takayama, 1,5-Pentanediol as a Matrix for Negative-ion Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry, *Org. Mass Spectrom.*, **26**, 1123 (1991).
- 14) M. Takayama, T. Fukai, Y. Hano, and T. Nomura, Mass Spectrometry of Prenylated Flavonoids, *Heterocycles*, **33**, 405 (1992).
- 15) M. Takayama and T. Nomura, Collision Induced Dissociation of the Glycoside/Alkali-metal Complex Ions $[M+C]^+$ in Fast-atom Bombardment Mass Spectrometry, Proc. Kyoto '92 Int. Conf. on Biological Mass Spectrometry, 132 (1992).
- 16) M. Takayama, Gas-phase Fast Atom Bombardment Mass Spectra of Fullerenes and Pyrene, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **121**, R19 (1992).
- 17) M. Takayama and H. Shinohara, Production and Multiply Charged C_{60} Ions, *Org. Mass Spectrom.*, **28**, 61 (1992).
- 18) M. Takayama and H. Shinohara, Ionization and Fragmentation of C_{60} by Gas-phase Fast-atom Bombardment Using He, Ar and Xe Beams, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **123**, R7 (1993).
- 19) M. Takayama, Ion Formation and Fragmentation in Gas-phase Fast-atom Bombardment Mass Spectrometry of C_{60} , *Fullerene Sci. Technol.*, **1**, 411 (1993).
- 20) M. Takayama, Y. Tanaka, and T. Nomura, Influence of Acetylation on the $[M+Na]^+$ Ion Formation of Simple Phenol and Aniline Compounds under Fast-atom Bombardment Conditions, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **7**, 172 (1993).
- 21) M. Takayama, Collision-induced Dissociation of Glycoside-Alkali Metal Adduct Ions in Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry, *Org. Mass Spectrom.*, **28**, 878 (1993).
- 22) M. Takayama, Y. Tanaka, and T. Nomura, Competitive Formation of M^{++} and $[M+H]^+$ Ions under Fast-atom Bombardment Mass Spectrometry, *Org. Mass Spectrom.*, **28**, 1529 (1993).
- 23) M. Takayama and H. Shinohara, Ion Formation and Degradation of C_{70} by Gas-phase Fast-atom Bombardment with Helium Beam, *Fullerene Sci. Technol.*, **2**, 165 (1994).