

奨 励 賞

竹内孝江氏 (奈良女子大学, 学術博士)

〔業績〕 EI マススペクトルにおける分子イオンからの
単分子分解反応の研究



竹内孝江君は奈良女子大学理学部化学科, 理学研究科化学専攻(前期修士課程)を経て, 昭和60年奈良女子大学人間文化研究科(後期博士課程)を修了し, 学術博士の学位を授与された。昭和61年, ベルギー王国給費留学生として, リエージュ大学・J. C. Lorquet 教授の下でマススペクトル理論の研究を1年間行った。昭和62年奈良女子大学理学部化学科助手に採用され, 現在に到っている。また, 平成7年には文部省在外研究調査員としてオランダ国に派遣され, アムステルダム大学・N. M. M. Nibbering 教授の下でイオン分子反応の研究を行った。学生時代から現在まで, 一貫してEIMSに現れるフラグメンテーションの理論的・実験的研究を行い, 優れた研究業績をあげてきた。研究業績は後述するが, 研究活動は主に奈良女子大学・山本教授, 大阪市立大学・西本教授(現・同大学名誉教授)と協力して続けてきた。最近では, イオン分子反応の研究を電気通信大学・井上教授, アムステルダム大学・Nibbering 教授との共同研究としてFT-ICRを用いて始めている。昭和60年の国際質量分析会議(英)では「若手研究者への奨励賞」が, 平成6年には「女性研究者のための林奨学金」が授与されている。

竹内君の主要な研究業績を以下に説明する。

マススペクトルに現れる分子イオンからのフラグメンテーションは化学反応そのものであって, NMR など他の測定法とは異なる。分子イオンからの分解反応のポテンシャルエネルギー曲面は十分ではないが *ab initio* MO 法で計算できるようになった。この PES を用いて統計理論計算を行えばフラグメントイオンの強度を予測することが可能であるが, 実用的にはもっと簡単な第一原理に基づいた計算方法の開発が必要で, それを目指して研究が進められている。生成した孤立分子イオンがどのような反応機構で分解するかを, 重水素化合物の MS 測定, イオン分子反応との比較などの実験と, *ab initio* MO 計算あるいは統計理論に基づく理論計算により検討している。

まず第1には, マススペクトロメトリーにおけるフラグメンテーションの量子化学的研究である。n-Butane, Propane, Ethane の分子の分解過程でプロトン移動が関与する。低いエネルギーをもつ Butane の分子イオンからのメチル脱離にプロトン移動が関与することを *ab initio* MO 計算から見いだした。すなわち, 分解のしきい値近くでは, $C_1 + C_3$ への分解が $C_2 + C_2$ への分解よりも優先し, 生成する $m/z=43$ イオンは 2-propyl cation で, proton tunneling が予想できた。このことは先に行った butane の電子-光コインシデンス実験(TEPICO)の結果とも一致した。学位論文の中では, メタン脱離のプロセスにもその関与の可能性を示唆している。この計算結果は, 最近のこの種の研究論文に引用されている。Propane や Ethane についても理論計算から分解機構を検討している。C-C, C-H 結合の単純開裂に加え, 1,1-および 1,2-脱離による CH_4 や H_2 の脱離をポテンシャル曲面から示すことができた。

1-Propanol や Propylamine はいずれも Butane cation と等電子的であり, それらの分子イオンから

の開裂を *ab initio* MO 計算から検討した。主な分解は α -CC 結合開裂で、低エネルギー領域での H_2O 脱離と NH_3 脱離の違いについても考察した。

環状ペプチドである Cycloglycylglycine の分子イオンからの CO 脱離イオン $m/z=71$ と NHCO 脱離イオン $m/z=86$ の生成過程を *ab initio* MO 法でポテンシャル曲面を求めた。前者は $\text{CH}_2\text{-NH}$ 結合が変角しながら伸びて切断し、H-原子の転位を伴って生成することを、遷移状態、中間体の構造を明らかにして分解経路を示した。後者についてはまず CO-NH 結合が切断し、五員環中間体形成を経て CO を脱離することを明らかにした。

有機ケイ素化合物のフラグメンテーションは、現在の同君の主要研究課題である。有機シランは、3s, 3p 電子をもつケイ素原子の存在が inner-valence 電子のイオン化による効果を予測させることから、重水素化合物による実験と並行して、理論化学計算からフラグメンテーションの機構について研究している。鎖状アルカンの炭素原子を1個あるいは複数個ケイ素原子で置き換えたとき、その EIMS はアルカンのそれとは大きく異なる。モノシランでは Si-C 結合開裂のイオンのほかに、水素脱離、水素分子脱離、 σ - π 共役により安定化したイオンなど興味のあるフラグメントイオンが生成する。Butylmethylsilane の σ - π 共役イオンである $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{C}_2\text{H}_5^+$ ($m/z=73$) は、ケイ素に結合したメチル基を増加させるにつれて σ - π 共役がさらに強くなることを明らかにした。ジシランでは、ケイ素上のメチル基の移動、すなわち、このメチル基がもう一つのケイ素上の水素原子と共に四員環中間体を形成し、転位を伴う Si-Si 結合開裂を見つけている。シラシクロアルカンやシラスピロアルカンでは、Si-C 結合の開裂と引き続くエチレン脱離が主要な分解経路で、環の大きさが増すとき、さらにエチレンが脱離する。

第2番目は非断熱的単分子分解反応の統計論的研究で、多原子分子の速度定数を計算から導き、tunneling 領域での前期解離機構に関するものである。同君がベルギー留学中に Lorquet 教授と行った仕事で、Formaldehyde 分子イオンの分解についてである。分子イオンの第1励起状態からの水素脱離は、メタステーブル分解が観測される前期解離によることを計算から示した。このような基礎的研究に理論計算が今後とも威力を発揮すると期待される。

前述のように、有機ケイ素化合物のフラグメンテーションには興味のある反応が多くあり、その反応プロセスに関する研究は始まったばかりである。中でも σ - π 共役イオンはアルキルケイ素イオンとエチレンの π -錯体形成であり、イオン分子反応でこのイオンが形成すると考え、井上教授や Nibbering 教授と FT-ICR による研究を開始したところである。この共同研究は同君の進む道を切り開く絶好の機会になるであろう。

日本質量分析学会委員会委員および編集委員会委員も経験しており、学会活動でも将来の質量分析を担っていける人材の一人であろう。

研究業績だけでなく学会活動を含めて今後の活躍が期待され、日本質量分析学会奨励賞に値するものと認められた。

主要文献リスト

- 1) M. Yamamoto, T. Takeuchi, and K. Nishimoto, A Study of Low Energy Electron Impact Mass Spectra Using Molecular Orbital Theory. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **46**, 239-242 (1983).
- 2) T. Takeuchi, M. Yamamoto, K. Nishimoto, H. Tanaka, and K. Hirota, Theoretical Study of Electron Impact Mass Spectrometry I. *Ab Initio* MO Study of the Fragmentation of *n*-Butane. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **52**, 139-148 (1983).
- 3) T. Takeuchi, S. Ueno, M. Yamamoto, T. Matsushita, and K. Nishimoto, Theoretical Study of Electron Impact Mass Spectrometry II. *Ab initio* MO Study of the Fragmentation of Ionized 1-Propanol. *Int. J.*

- Mass Spectrom. Ion Proc.*, **64**, 33-48 (1984).
- 4) T. Takeuchi, M. Yamamoto, and K. Nishimoto, Theoretical Study on Electron Impact Mass Spectrometry III. *Ab initio* MO Study on the Fragmentation of Propylamine. *Mass Spectrosc. Jpn.*, **34**, 267-278 (1986).
 - 5) Y. Osamura, T. Takeuchi, and K. Nishimoto, An MO Study of Fragmentation Mechanism of Ethane and Propane Radical Cations. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3387-3391 (1988).
 - 6) 山本正夫, 堀口雅枝, 横田佳子, 田中基子, 竹内孝江, 竹村富久男, アルキルシラン類のマススペクトル 1. エチルシラン, メチルプロピルシラン, ジエチルシラン, ブチルメチルシラン. *質量分析*, **37**, 117-128 (1989).
 - 7) J. C. Lorquet and T. Takeuchi, Nonadiabatic Unimolecular Reactions. 4. Isolated State Decay in the Fragmentation of the Formaldehyde Cation. *J. Phys. Chem.*, **94**, 2279-2283 (1990).
 - 8) 横田佳子, 竹内孝江, 山本正夫, アルキルシラン類のマススペクトル 2. メチルプロピルシラン, ジメチルプロピルシラン, トリメチルプロピルシラン, メチルペンチルシラン. *質量分析*, **39**, 225-233 (1991).
 - 9) M. Yamamoto, M. Tanaka, Y. Yokota, and T. Takeuchi, Fragmentation of Alkylidisilane Ions in EIMS I. 1,1, 2,2-Tetramethyldisilane. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **41**, 277-286 (1993).
 - 10) T. Takeuchi, N. Yonezaki, and M. Yamamoto, Fragmentation of Silaspiroalkanes in EI Mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **42**, 165-175 (1994).
 - 11) T. Takeuchi, N. Higuchi, K. Iida, M. Yamamoto, T. Matsushita, and K. Nishimoto, An *ab initio* MO Study of the Fragmentation Mechanism of the Cycloglycylglycine Ion in Mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **42**, 277-286 (1994).
 - 12) S. Nagaoka, J. Ohshita, M. Ishikawa, K. Takano, U. Nagashima, T. Takeuchi, and I. Koyano, Site-Specific Fragmentation Following Si:2p Core-Level Photoexcitation of $F_3SiCH_2Si(CH_3)_3$ in the Vapor Phase. *J. Phys. Chem.*, **102**, 6078-6087 (1995).
 - 13) T. Takeuchi, N. Murata, Y. Yokota, Y. Kyoya, K. Iwai, and M. Yamamoto, Fragmentation Mechanisms of Butylmethylsilane, Butyldimethylsilane, and Butyltrimethylsilane Ions in EI Mass Spectrometry I. Experimental Approach. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **43**, 53-63 (1995).
 - 14) 竹内孝江, 川合みほ, 田中基子, 岩井 薫, 山本正夫, 電子衝撃イオン化質量スペクトルにおける有機ケイ素イオンの単分子分解反応 I. 1,1, 2,2-テトラメチルジシラン, ビス(ジメチルシリル)メタン, 1,2-ビス(ジメチルシリル)エタンイオンのフラグメンテーション. *分析化学*, **45**, 595-604 (1996).