

奨 励 賞

関 口 治 氏 (群馬工業高等専門学校, 理学博士)



〔業績〕 有機化合物のメタステーブルイオン分解に関する研究

関口 治氏は、北海道大学博士課程を修了後、主として光化学や表面化学の研究行っていたが、1993年4月に群馬工業高等専門学校・物質工学科に赴任以来、質量分析を用いた有機イオンの分解の研究を行ってきた。

氏の研究は、メタステーブルイオン (MD), 衝突活性化分解 (CID), 重水素標識法などを用いての有機イオンのフラグメンテーションの解明である。氏はさらにこれらの方法に加えて、量子化学に基づいた反応のポテンシャルエネルギー曲面の計算 (非経験的, あるいは半経験的) を行うことによって、今までにその分解機構が明らかにされていなかったいくつかの有機イオンのフラグメンテーションを解明している。

氏の研究の一つの目的は、有機化合物中の置換基がその有機イオンの分解における水素転位や、メチル基転位などの骨格転位に及ぼす影響を及ぼすかを解明することである。

これらを研究するために、エステルおよび二つの置換基を有する有機化合物 (文献リスト 1, 2, 7, 12, 13), 有機フッ素化合物 (文献リスト 5, 6, 9, 10), 有機ケイ素化合物 (文献リスト 5, 6, 11), 有機硫黄化合物 (文献リスト 3, 4, 8, 10) のフラグメンテーションを上述の方法により検討してきた。

文献リスト 1 の論文では、重水素標識法と MIKE スペクトル法を用いて、*o*-acetylanisole の分子イオンからのメチル基脱離はアセチル基とメトキシ基の両方から生じるという従来の説 [N. F. Zahran, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process*, **107**, 1 (1991)] とは異なり、 m^- , p^- 異性体と同様にアセチル基のみから生じることを解明した。この論文は、立体異性体の質量分析系の第一人者であるイスラエルの A. Mandelbaum によって引用されている [N. Morlender-Varis and A. Mandelbaum, *J. Mass Spectrom.*, **34**, 291-302 (1999)]。

文献リスト 2 の論文では、同様な方法を用いて、1,2-diphenoxyethane の分子イオンからフェニル基の骨格転位を伴うフェノール脱離が生じ、その結果、2,3-dihydrobenzofuran の分子イオンに分解することを明らかにした。Methyl propanoate の分解では、従来知られていなかったメトキシ基の骨格転位を伴う分解を、MIKE 法、重水素標識法、MO 計算により明らかにした (文献リスト 7)。文献リスト 12, 13 においては、二重水素転位やメトキシ基の骨格転位の機構を解明している。

文献リスト 3, 4 では、1,2-ethanediol や methyl lactate で観測された二重水素転位反応が硫黄同族体では観測されないことを見だし、酸素同族体とはその分解機構が著しく異なることを明らかにした。文献リスト 8 では、methyl thioglycolate の分子イオンからのメタノール脱離は、その酸素同族体では、一つのルートだけが関与するのに対して、二つのルートで分解することを明らかにし、文献リスト 10 では、中間体イオンからの CH_2O 脱離がなぜ CH_2S 脱離に優先するかを MO 計算により説明した。

文献リスト 5, 6, 9, 10 のフッ素を含むイオンの分解についての研究では、メチル基の骨格転位や difluorocarbene (CF_2) の脱離機構を解明したが、特に文献リスト 6 における二重フッ素転位は世界に先駆けて見いだされた特色ある反応である。文献リスト 5 と 6 ではケイ素とフッ素の両方を含んだ化合物の分解を検討している。また、1997年フィンランド・タンペレで開催された第 14 回国際質量分析討論会で発表した研究 (文献リスト 9) では、会場での B. Kralj との活発な議論の結果、彼らの論文に引用されている [B. Kralj, D. Zigion, and R. Susic, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **12**, 87-93 (1998)]。

文献リスト 11 では、trimethylsilylmethanol と methoxytrimethylsilane という非常に簡単な有機ケイ素化合物の分解を検討し、一見、簡単に見えるような分解も、実際にはトリメチルシリル基の骨格転位を伴う複雑な機構により分解していることを解明し、ドイツの Grützmaier や共同研究者の一人である Nibbering など、質量分析のこの分野における世界的リーダーからも高い評価を得ている。

以上、関口 治氏の研究業績および日本質量分析学会発展への貢献が評価され、それらのさらなる発展が期待されており、2001年度日本質量分析学会奨励賞に相応しいと認められた。

主要文献リスト

- 1) O. Sekiguchi, T. Noguchi, K. Ogino, and S. Tajima, Fragmentation of Metastable Molecular Ions of Acetylanisoles, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **132**, 173-179 (1994).
- 2) O. Sekiguchi, T. Ayuzawa, M. Fujishige, T. Yanagisawa, and S. Tajima, Fragmentation Processes of 1,2-Diphenoxyethane and 2-Phenoxyethanol by Electron Impact, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **9**, 75-81 (1995).
- 3) O. Sekiguchi, T. Kosaka, T. Kinoshita, and S. Tajima, Fragmentation of Organosulfur Compounds upon Electron Impact: 2-Mercaptethanol and 1,2-Ethanediol, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **145**, 25-33 (1995).
- 4) O. Sekiguchi and S. Tajima, Fragmentation of Organosulfur Compounds upon Electron Impact II. Metastable Decomposition of Methyl and Ethyl Thioacetate, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **44**, 211-218 (1996).
- 5) S. Mori, F. Okada, O. Sekiguchi, M. Fujishige, R. Koitabashi, and S. Tajima, Metastable Ion Study of Organosilicon Compounds. Part IX. $\text{CH}_3\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$ and $\text{CF}_3\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$, *J. Organomet. Chem.*, **527**, 277-282 (1997).
- 6) S. Mori, R. Koitabashi, O. Sekiguchi, and S. Tajima, Metastable Ion Study of Organosilicon Compounds. Part X. *o*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$ and *o*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **161**, 133-139 (1997).
- 7) O. Sekiguchi, K. Aoyagi, S. Tajima, and Nico M. M. Nibbering, The routes of Formation and Decomposition of the *m/z* 59 Ions with Elemental Composition $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ Generated upon Electron Ionization of Methyl Propanoate, *J. Mass Spectrom.*, **32**, 755-759 (1997).
- 8) O. Sekiguchi and S. Tajima, Fragmentation of Organosulfur Compounds upon Electron Impact III. Metastable Decomposition of the Molecular Ions of Methyl and Ethyl Thioglycolate, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **8**, 801-808 (1997).
- 9) O. Sekiguchi, S. Tajima, R. Koitabashi, and S. Tajima, Decomposition of Metastable Methyl Trifluoroacetate and Ethyl Trifluoroacetate upon Electron Impact, *Int. J. Mass Spectrom.*, **177**, 23-30 (1998).
- 10) M. Fujishige, Y. Shiraishi, O. Sekiguchi, and S. Tajima, Unimolecular Decomposition of 2,2,2-Trifluoroethyl Acetate, 2,2,2-Trifluoroethyl Trifluoroacetate, and S-Ethyl Trifluoroacetate upon Electron Impact, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **46**, 448-453 (1998).
- 11) O. Sekiguchi, T. Masuda, S. Tajima, and Nico M. M. Nibbering, Electron Ionization Induced Metastable Decompositions of Isomeric Trimethylsilylmetanol, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{OH}$, and Methoxytrimethylsilane, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **9**, 1029-1034 (1998).
- 12) Y. Takahashi, T. Higuchi, O. Sekiguchi, M. Hoshino, and S. Tajima, Unimolecular Decomposition of Ethyl Lactate, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOC}_2\text{H}_5$ upon Electron Impact, *Int. J. Mass Spectrom.*, **181**, 89-98 (1998).
- 13) Y. Takahashi, T. Higuchi, O. Sekiguchi, C. Tanaka, S. Nakajima, and S. Tajima, Unimolecular Decomposition of Ionized 2-Hydroxy-2-methylpropanoic Acid and Its Methyl Ester, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **47**, 310-314 (1999).