

REVIEW

基礎から学ぶマススペクトロメトリー／質量分析の源流

第7回 気相イオン分子反応

Fundamentals of Mass Spectrometry —Gas Phase Ion/Molecule Reactions—

平岡賢三

Kenzo HIRAOKA

山梨大学クリーンエネルギー研究センター Clean Energy Research Center, University of Yamanashi,
Kofu, YAMANASHI, JAPAN

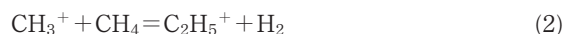
The ionization is the first step for the mass spectrometry. The ion/molecule reactions play major roles not only in the gas-phase chemical ionization but also in the ionization processes in condensed phases, e.g., secondary ion mass spectrometry (SIMS), matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI), electrospray ionization (ESI), field desorption (FD), and field ionization (FI). In general, the mass spectra obtained by various ionization methods reflect the outcome of complex ion/molecule reactions taking place in the respective ionization method. Thus, fundamental knowledge on the ion/molecule reactions is indispensable to make the mass spectrometry as the superb analytical technique. In this chapter, the fundamentals of ion/molecule reactions will be described.

(Received January 27, 2010; Accepted January 28, 2010)

1. はじめに

H_3^+ は、初めてイオン分子反応によって観測されたイオンである (Thomson による陰極線管を用いた実験: 1912 年)¹⁾。当時、 H_3^+ が存在すること自体がいかに衝撃的な観測結果であったかは、Eyring が、 H_3^+ は “Scandal of modern chemistry” という私見を述べたことからもうかがえる²⁾。その後、 H_3^+ が正三角形構造 (3 中心 2 電子結合) をもつことが実験および理論計算で明らかにされた。

H_3^+ の発見から 40 年ほど経った 1950 年代初頭に、メタンの気相イオン分子反応 (1), (2) が発見され、これがイオン分子反応の研究の端緒となった^{3), 4)}。



メタンを ~70 eV の電子でイオン化すると、初期生成イオンとして、 CH_4^+ と CH_3^+ がほぼ等量生成する。これらがメタン分子と反応し、各々 CH_5^+ と $C_2H_5^+$ イオンを生成する。 CH_5^+ はプロトン化したメタン、 $C_2H_5^+$ はプロトン化したエチレンである。メタンのイオン分子反応 (1), (2) の速度定数の測定において、メタンガス中の不純物の存在が大きな妨げとなった。たとえば、ごく微量のエタンやプロ

パンがメタンキャリアーガス中に不純物として存在すると、 CH_5^+ および $C_2H_5^+$ が減衰し、エタンやプロパン由来の生成イオンが増加する。Field と Munson は、反応 (1), (2) が不純物に鋭敏に影響される点を逆手に利用し、イオン分子反応を微量成分の分析手段として利用することを思いついた。相手分子のイオン化に与るイオンを試薬イオンと呼ぶ。Field らは試薬イオンとして CH_5^+ や $C_2H_5^+$ を用いて微量成分をイオン化することにより定性分析、さらには定量分析も可能であることを提唱した⁵⁾。この方法は、電子イオン化 (electron ionization: EI) とは異なり、まず試薬イオンを生成させて、これを分析目的成分と化学反応させて、相手分子をイオン化する方法なので、“chemical ionization (CI)” と命名された⁶⁾。彼らは、メタンガス中に種々の試料ガスを導入し、各化合物の CI マススペクトルを観測した。CI は、EI に比べてフラグメントイオンの生成量が少なく、多くの分子 (モノアイソトピック質量 M) が $m/z M \pm 1$ にピークを与えることから、分子質量の決定に威力を発揮する。これにより CI 法の分析的価値が確立した。その後、負イオンが関与する CI 法も含めて、多くの基礎、応用両面の研究成果が蓄積されている⁷⁾。大気圧下での CI を、特に APCI (atmospheric-pressure chemical ionization) と呼ぶ。

CI 法の原理は、“反応” にあり、反応に影響を与えるいろいろな実験条件を最適化することにより非常に幅広い応用が可能である。実験条件を巧妙に設定することで、EI では実現できない混合成分中の微量分析が可能となるが、これ

Correspondence to: Kenzo HIRAOKA, Clean Energy Research Center, University of Yamanashi, 4-3-11 Takeda, Kofu, Yamanashi 400-8511, JAPAN, e-mail: hiraoka@yamanashi.ac.jp

平岡賢三, 山梨大学クリーンエネルギー研究センター, 〒400-8511 山梨県甲府市武田 4-3-11

を行ううえでは、イオン分子反応の基礎知識、たとえば、イオン分子反応の速度およびその温度や圧力依存性、反応のタイプ、取り扱う気体試料の塩基性度（プロトン親和力）、および酸性度、ヒドリド親和力、イオン化エネルギー、電子親和力、クラスターイオンの結合エネルギー、熱力学の基礎知識、反応速度論、など種々の知識を備えておくといろいろなケースに的確に対応できる^{8), 9)}。これまでイオン分子反応の基礎に関する研究が盛んに行われ、1980年代にはデータの集積がほぼ確立され、これらがCIやAPCIの幅広い応用研究に役立っている。以下に、CI法の基礎知識として役立つと思われる事項を取り扱う。

2. 反応速度

CIの要点を簡潔に表現すると、“イオン源の圧力を上げると、試薬イオンとガス分子との衝突回数が増えるので、その結果試薬イオンの器壁への拡散速度が遅くなって（イオンが器壁と衝突すると中性化する）、試薬イオンのイオン源内滞留時間が長くなり、試薬イオンと分析目的分子とが遭遇する（イオン分子反応が起こる）回数が増える”ということになる。イオン分子反応は、試薬イオンの濃度に対して1次反応とみなせるので（試薬イオンの濃度は分析目的分子の濃度に比べてはるかに低い）、反応速度は反応速度定数 k と分子濃度 n （数密度）の積 $k \times n$ で与えられる。ここで、分析目的成分の分圧が主成分ガスに比べて低い場合、全ガス圧が高くなれば、反応イオンのイオン源滞在時間が長くなるので、試薬イオンが周囲分子と数多くの衝突を起こして、ついにはごく微量成分と衝突できるようになる。イオンと分子の反応の起こりやすさ（反応断面積）は、**反応速度定数**という定量的な尺度によって表されるので、まず速度定数について解説する。

2.1 イオンと分子の衝突：衝突速度定数の計算法

一般に、電荷移動反応やプロトン移動反応は極めて反応性が高い。これは、イオンと分子が互いに接近すると、イオンが分子と双極子あるいは誘起双極子相互作用によって互いに引きつけられるために、反応確率が大きくなるからである。たとえば、イオンと遭遇する相手の分子との距離がある程度離れていても、お互いに引きつけ合う過程で、反応イオン（たとえば CH_5^+ ）のプロトンが相手分子 M に長距離移動して飛び移り、 $[\text{M}+\text{H}]^+$ を生成するような現象が起こる（プロトン化）。このような効率の良い反応（反応確率 ≈ 1 ）を、衝突速度で起こる、と表現する。衝突という言葉は、ビリヤードのような剛体同士の固い衝突を思い浮かべさせるが、実際のイオン分子反応では、お互いに離れてすれ違ったイオンと分子が互いに引力を及ぼしながら相互作用するうちに反応が起こる、というイメージである。以下に衝突速度定数について述べる。

2.1.1 分子が永久双極子モーメントをもたない場合

まず分子 M が永久双極子モーメント (μ_D) をもたない無極性分子である場合（たとえば N_2 や CH_4 など）を考える。分子は原子核の周りを取り巻いている電子雲からなる。無極性分子では、負電荷を帯びた電子雲の中心と正電荷を帯

びた原子核の中心がお互いに一致するので、極性をもたず、このため無極性分子と呼ばれる。この無極性分子が正イオンと遭遇すると、電子雲が正イオンに向かって引きつけられる。この結果、電子雲の中心と原子核の正電荷の中心がずれて、分子が分極するようになる。これが誘起双極子である。つまり、無極性分子であってもイオンとの相互作用で分極し、お互いに引力を及ぼし合うようになる（イオン-誘起双極子相互作用）。分子の電子雲の柔らかさ（分極しやすさ）の尺度を与えるのが、分子の**分極率**という物理量である。分子の分極率が大きいほどイオンとの相互作用が大きくなる。イオン（質量 m ）と無極性分子（質量 M ）との衝突速度定数 k_L を与える理論に、Langevin（ランジュヴァン）理論^{10), 11)}がある（式(3)）。

$$k_L = 2\pi e(\alpha/\mu)^{1/2} \quad (3)$$

Langevin 理論では、イオンを点電荷とみなす。ここで、 α は分子の分極率、 μ は換算質量 [$mM/(m+M)$] である。分子の分極率を \AA^3 （分極率の単位は体積である）、換算質量を原子質量単位 (u) で表すと、Langevin 理論による衝突速度定数は式(4)で与えられる。

$$k_L = 2.34 \times 10^{-9} (\alpha/\mu)^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (4)$$

たとえば、反応(1)において、メタンの分極率は $\alpha = 2.56 \text{ \AA}^3$ 、換算質量は、 $16 \times 16 / (16 + 16) = 8 \text{ u}$ となるので、 $k_L = 1.32 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となる。この計算値と実験値 ($1.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) との一致は非常に良い。これは、Langevin モデルの正当性を証明するものである。つまり、イオンは点電荷とみなせるほど、遠距離から無極性分子と誘起双極子相互作用するというのである。

2.1.2 分子が永久双極子モーメントをもつ場合

HCl や H_2O のように、分子内の電荷が正と負に分極している分子は永久双極子モーメントをもつ（たとえば、 $\text{H}^{\delta+}-\text{Cl}^{\delta-}$ ）。永久双極子モーメントをもつ分子のことを極性分子という。極性分子とイオンが相互作用する場合は、分子が正と負に分極しているので、イオンとのクーロン引力が働いて、無極性分子に比べて、強い相互作用が生まれる。極性分子とイオンの反応の衝突速度定数を与える理論に average dipole orientation (ADO) 理論^{12), 13)}がある（式(5)）。

$$k_{\text{ADO}} = (2\pi e/m^{1/2})[\alpha^{1/2} + c\mu_D(2/\pi kT)^{1/2}] \quad (5)$$

第1項は、極性分子の誘起双極子としての寄与（式(3)）を表し、第2項が永久双極子モーメントに起因する。ここで、 μ_D は極性分子の永久双極子モーメント、 k は Boltzmann 定数、 T は温度 (K) である。c は、Fig. 1 に示した $\mu_D/\alpha^{1/2}$ で決まる 0 から 1 の間の値をとるパラメーター（locking 定数）である。

ここで、分極率 α を \AA^3 、換算質量 μ を原子質量単位 (u)、永久双極子モーメント μ_D を デバイ (Debye) 単位 (cgs 単位系で $10^{-18} \text{ esu} \times \text{cm}$ のこと、SI 単位系で $3.3 \times 10^{-30} \text{ C} \times \text{m}$) で表し、式(5)を使いやすい形に書き直すと式(6)のようになる。

$$k_{\text{ADO}} = 2.34 \times 10^{-9} (\alpha/\mu)^{1/2} + 3.016 \times 10^{-9} \times c \times \mu_D$$

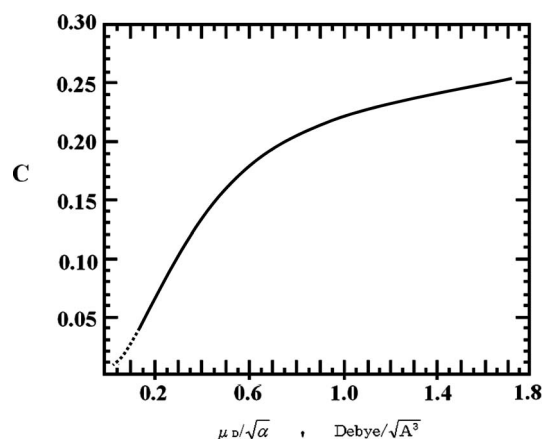
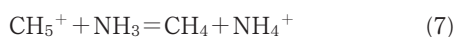


Fig. 1. 極性分子の双極子“locking”定数.
(文献 12) より許可を得て転載. ©1973, Elsevier)

$$\times (2780/T\mu)^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (6)$$

Average dipole orientation とは、イオンとクーロン引力で相互作用する極性分子が、角運動量の保存則に起因して、歳差運動するので、その結果生じる平均的な双極子モーメントを温度の関数として速度定数を計算したものである。たとえば、プロトン移動反応 (7) において、



アンモニア分子の分極率 $\alpha = 2.16 \text{ \AA}^3$ 、永久双極子モーメント $\mu_D = 1.47 \text{ Debye}$ 、換算質量 $\mu = 17 \times 17 / (17 + 17) = 8.5 \text{ u}$ 、 c の値は $\mu_D / \alpha^{1/2} = 1.47 / (2.16)^{1/2} = 1$ から Fig. 1 より $c = 0.22$ と読み取れるので、式 (6) から 300 K において、 $k_{\text{ADO}} = 2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という理論値が得られる。この値は、実験値 ($2.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) とよく一致する。いくつかの代表的な分子の分極率および双極子モーメントの値を Table 1 に示す^{14)~17)}。この表をみると、原子や分子の個性が浮かび上がってくる。

式 (6) は発熱プロトン移動反応の速度定数を予測するうえで極めて有用である。しかし、計算結果と実験結果の一致がよくない場合もある。たとえば、電荷移動反応は、 $A^+ + B = A + B^+$ のような“電子”移動反応であり、“長距離電子跳躍”が主過程で、実際の速度定数が k_L や k_{ADO} 値よりも大きくなる場合がある¹⁸⁾。

速度定数は、分子の分極率、永久双極子モーメントのほかに、四極子モーメント (たとえば、二酸化炭素は永久双極子モーメントをもたない無極性分子であるが四極子モーメントをもつ: $\text{O}^{\delta-}-\text{C}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$) も速度定数にかなりの影響を与える場合もある¹⁹⁾。実用上での速度定数の見積もりは k_L や k_{ADO} で十分な場合が多いが、電荷移動反応において Franck-Condon 因子 (中性分子とそれが断熱的にイオン化された場合の波動関数の重なりを表す尺度) が小さくなる場合とか、発熱プロトン移動反応においてイオンの電荷が非局在化している場合²⁰⁾ などでは、速度定数の実測値が理論値 k_L や k_{ADO} よりも小さくなることもある。 k_L や k_{ADO} は衝突速度定数の理論値を与えてくれる点が重要である。すなわち、 $k \times n$ 値は、衝突が反応につながるか否かにかかわらず、イオンが 1 秒間あたりに数密度 n (molecule/cm³) の分子と何回衝突するかという衝突周波数 (単位時

Table 1. 原子、分子の永久双極子モーメントと分極率

原子、分子	永久双極子モーメント, μ (Debye)	分極率, α (\AA^3)
希ガス原子		
He	0	0.21
Ne	0	0.41
Ar	0	1.64
Kr	0	2.48
Xe	0	4.02
二原子分子		
H ₂	0	0.81
D ₂	0	0.8
O ₂	0	1.57
N ₂	0	1.74
CO	0.1	1.94
NO	0.16	1.7
HCl	1.03	2.58
HBr	0.79	3.49
三原子分子		
CO ₂	0	2.59
CS ₂	0	8.08
H ₂ O	1.84	1.45
N ₂ O	0.17	2.92
H ₂ S	1.02	3.61
SO ₂	1.62	3.78
多原子分子		
CH ₄	0	2.56
CCl ₄	0	10.24
C ₂ H ₄	0	4.1
C ₂ H ₆	0	4.39
n-C ₄ H ₁₀	0	8
i-C ₄ H ₁₀	0	8
C ₆ H ₆	0	9.99
NH ₃	1.47	2.16
H ₂ CO	2.31	2.81
CH ₃ OH	1.7	3.25
(CH ₃) ₂ CO	2.85	6.11

間当たりの衝突回数) を与えてくれる。

2.2 イオン分子反応の種類と速度定数

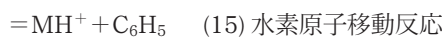
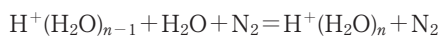
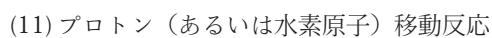
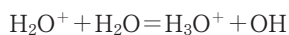
当初、イオン分子反応は粘着性衝突 (sticky collision) と俗称され、発熱性であればすべて衝突速度で進行すると思われていた (この概念は大方の場合正しい)。多くのイオン分子反応の速度定数は中性分子同士の反応に比べて、通常 1 桁以上大きく、しかも活性化エネルギーをもたない (速度定数の温度依存性が小さい)。これは、中性分子同士の反応は剛体衝突で近似される近距離接近が必要であるのに対して、イオン分子反応では、誘起あるいは永久双極子相互作用のために、遠距離での相互作用でも反応が進むからである。しかし、衝突速度に比べて遅い反応も観測されている。これは、イオン分子反応が種々の因子によって影響されることに基づく。たとえば、反応熱 ($-\Delta H^\circ$, ΔH° : 反応のエンタルピー変化)、イオンと分子の性質 (イオンや分子のサイズと構造、分極率、双極子や四極子などの極性など)、イオンの電荷分布 (局在性)、イオンの並進 (運動) エネルギーおよび内部エネルギー、イオンと分子の反応部位 (立体障害の有無: 反応のエントロピー障壁) などの因子があり、また反応速度は大なり小なり、温度の影響を受ける。以下に、いくつかの反応の型を取り上げ、それらが一般に

どの程度のオーダーの速度定数を持ち、またどのような温度依存性を示すかを述べる。反応は、すべて発熱イオン分子反応とする。

2.2.1 電荷移動反応

電荷移動反応での電荷とは電子のことを指す。電子の質量は核の質量に比べてはるかに小さく（水素原子の約1,800分の1）、反応時の運動量移動は無視できる。したがって電荷移動反応は、純粋な**共鳴エネルギー移行過程**とみなせる。希ガスイオンが関与する反応過程では、反応イオンの再結合エネルギー (*RE*: recombination energy) はそっくり反応相手の分子へと与えられる²¹⁾ (再結合エネルギーとは、電荷移動反応において、正イオンと電子が再結合した際に放出されるエネルギーであって、希ガス原子イオンの場合は、原子のイオン化エネルギー, ionization energy: *IE* に等しい)。たとえば, $\text{Ar}^+ + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{Ar} + \text{C}_6\text{H}_6^+$ では、イオン化エネルギー *IE* の差, $IE(\text{Ar}) - IE(\text{C}_6\text{H}_6) = 15.6 - 9.2 = 6.4 \text{ eV}$ のすべてが C_6H_6^+ に与えられ、これが C_6H_6^+ のフラグメンテーションにつながる。したがって、希ガスイオンの関与する電荷移動反応は、希ガスイオンの *RE* をそっくり受け取って生成する励起状態の分子イオンがフラグメンテーションを起こす過程の研究、すなわち単分子分解反応の研究に適している。電荷移動反応の反応速度定数の温度依存性は一般に小さい。また反応する分子が簡単な構造をもつ場合は、速度定数が Franck-Condon 因子に大きく影響を受け、衝突速度定数に比べて実測値が小さくなる場合がある。しかし、サイズの大きな多原子分子になるとこの制限が緩和されてくる²²⁾。

Horning らが行った以下の反応を利用する大気圧化学イオン化 (APCI) は^{23), 24)}、電荷移動反応を CI に利用した代表的な反応例である。



N_2 や He, Ar, などは gas chromatography (GC) のキャリアーガスとして使用される点で、gas chromatography chemical ionization mass spectrometry (GC-CIMS) の反応イオン生成用として利用するには便利であるが、これらのガスの再結合エネルギー (*RE*) が有機化合物のイオン化エネルギー (*IE*) よりも大きいので、得られるマススペクトルは電子イオン化によるマススペクトルに類似したものとなる。しかし、イオン源の圧力を大気圧まで上げると、励起されたイオンの内部エネルギー (量子化されたエネルギー: 電子, 振動, 回転エネルギー) が衝突するバッファー分子によって持ち去られるという**衝突脱活性**が起こってフ

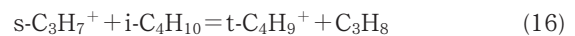
ラグメンテーションが起こりにくくなり、擬分子イオンが観測されやすくなる²⁵⁾。また、再結合エネルギーが $\sim 9.2 \text{ eV}$ と小さい一酸化窒素 NO を試薬イオンとして利用すると、ソフトなイオン化が可能である^{26)~31)}。Trimethylsilyl (TMS) エーテルに対して、 M^+ イオンが得られるという報告がある²⁸⁾。

2.2.2 プロトン移動反応

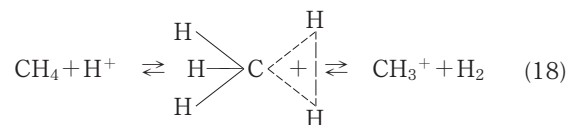
一般に反応 (7) のような発熱プロトン移動反応は衝突速度で起こり、またこのように衝突速度で起こるような速い反応速度定数の温度依存性は一般に小さい。無極性分子とイオンの衝突速度定数を与える k_L (式 (4)) は式中に温度 *T* を含まない。極性分子とイオンの衝突速度定数を与える k_{ADO} (式 (6)) は $1/T^{1/2}$ をもつ第 2 項を有し、温度の上昇で速度定数が小さくなる。これは、高温になるに従い、極性分子の熱運動が激しくなって、イオンと分子の極性部位との反応が起こりにくくなるからである³²⁾。一般に速い発熱プロトン移動反応の速度定数は、式 (4) あるいは式 (6) を用いて見積もることができる (実験値の $\pm 50\%$ 以上のばらつきを与えることは少ない)。ただし、プロトン化された試薬分子のプロトンの電荷が分子内で非局在化するような場合、反応速度が衝突速度を下回ることもある。

2.2.3 ヒドリドイオン (H^-) 移動反応

ヒドリドイオン (hydride ion, 水素化物イオン) 移動反応は炭化水素分子でよくみられる反応である。

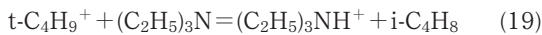


ヒドリドイオンとは、 H^- (水素原子の電子親和力, electron affinity: *EA* は 0.75 eV)、つまり水素原子に電子が付加した負イオンである (He と等電子)。ヒドリドイオン移動反応という言葉は、あたかも反応において H^- が反応分子から反応正イオンに移動するような印象を与えるが、このような単純な機構ではない。ヒドリドイオン移動の反応機構を反応 (18) を例にとりて考える。



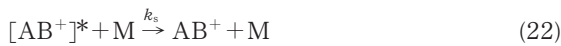
プロトン H^+ は CH_4 の一つの C-H 結合の σ 電子と式 (18) の中間に示したような 3 中心 2 電子結合³³⁾ をもつ複合体を遷移状態として形成し、 CH_3^+ と H_2 に分解する。複合体の構造から明らかなように、この反応はむしろ H 原子移動反応と考えたほうが良い。なぜなら、反応過程にはヒドリドイオンが露には関与しないからである³⁴⁾。ヒドリドイオン移動反応が一般に遅いのは、反応 (18) に示したようにイオンと分子が tight complex (特定の構造をもつ反応中間体) 形成を経由して反応が進行するからである^{32), 35), 36)}。ヒドリドイオン移動反応では、tight complex 形成が反応律速となるので、反応過程にエントロピーの減少を伴う (エントロピー障壁: 緩い複合体が特定の構造形成を経る際にエントロピーが減少する)。このような特定の構造をもった tight complex 形成に至るにはある程度の時間が

必要となる。高温になると tight complex の寿命が短くなってヒドリドイオン移動が起こる前に complex が分解し、反応速度定数 k が減少する。たとえば、反応 (17) の速度定数 k は 640 K では $1.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (衝突速度の約 1,000 分の 1) であるが、300 K では $1.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (衝突速度定数の約 100 分の 1) となり、200 K 以下で $1.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, すなわち衝突速度定数をもつようになる。このように、ヒドリド移動反応は、温度に依存してその速度定数が桁違いで変化するので、実験条件の設定が重要である。これに対して、たとえばプロトン移動反応 (19) の k は、300 K, 640 K で、各々、 1.6×10^{-9} および $1.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ で、ほとんど温度依存性がなく衝突速度で進行する。



2.2.4 クラスタリング反応

クラスタリング反応 (20) は、反応には直接関与しない第 3 体 M との衝突を必要とする反応である。



これは A^+ と B が会合して新しい結合を生成することによって生じた内部エネルギー (新たに生成する結合のエネルギーと運動エネルギーの和: *印) が、第 3 体によって吸収されなければ、会合体は有限時間内に再び A^+ と B に分解するからである。これは、真空の宇宙空間で二つの H 原子が遭遇しても水素分子が形成されないことと同じである。運動する二つの水素原子は、水素分子が解離極限を超えて分解したものとみなせることから、そのままでは水素分子には戻れない。したがって、クラスタリング反応の反応速度は当然第 3 体の圧力に依存し、圧力増加とともに大きくなる。この点がプロトン移動反応などの 2 分子反応と大いに異なるところであり、また反応速度定数は一般に大きな温度依存性を示す (低温で起こりやすくなる)。ここで、クラスタリング反応 (20) の機構をエネルギー移動機構モデル、反応 (21), (22) に分けて考える。ここで、 k_c は A^+ と B の衝突速度定数 (collision), k_b は複合体 $[\text{AB}^+]^*$ の単分子分解反応速度定数 (back dissociation), k_s は $[\text{AB}^+]^*$ と M との衝突脱活性の反応速度定数で、 $[\text{AB}^+]^*$ の安定化 (stabilization) に寄与する。ここで、 k_c および k_s の値は近似的に k_L あるいは k_{ADO} で近似できる。

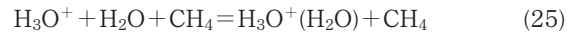
反応 (21), (22) において、 $[\text{AB}^+]^*$ に定常濃度を仮定すれば、反応 (20) の速度定数を与える式 (23) が得られる。

$$k_f = \frac{k_c k_s [\text{M}]}{k_b + k_s [\text{M}]} \quad (23)$$

ここで、第 3 体 M (通常大量に存在しているバッファー (コリジョン) ガス分子が第 3 体 M の役割を果たす) のガス圧が低い場合、 $[\text{AB}^+]^*$ のほとんどは第 3 体 M によって安定化される前に A^+ と B に分解し、条件 $k_b \gg k_s [\text{M}]$ が成り立つので、 k_f は式 (24) のように簡略化される。

$$k_f = \frac{k_c k_s [\text{M}]}{k_b} = k_t [\text{M}] \quad (24)$$

この式は反応 (20) が $[\text{A}^+]$, $[\text{B}]$ および $[\text{M}]$ について、各 1 次、すなわち 3 次反応であることを意味する。このような条件下での反応速度は、第 3 体ガスの濃度 $[\text{M}]$ に比例する。また、3 次反応としての速度定数 k_t は、一般に大きな温度依存性を示し、低温になるほど大きくなる (負の温度依存性)³⁷⁾。たとえば、メタンを第 3 体とする H_3O^+ の水和反応 (25) の速度定数 k_t は T^4 に反比例する³⁸⁾。



$$k_t = 3.7 \times 10^{-17} / T^4 \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (26)$$

この理由は、低温では高温に比べて A^+ と B の並進エネルギーおよび内部エネルギーが小さくなり、したがってそれらの複合体 $[\text{AB}^+]^*$ の内部エネルギーも小さくなり、そのために $[\text{AB}^+]^*$ の寿命が低温ほど長くなって、第 3 体によって脱活性される確率が増すからである (低温になるほど反応 (22) が優勢になる)。これは、式 (24) 中の k_b の値が低温で小さくなり、この結果 k_t の値が大きくなるからである。

衝突脱活性の反応速度定数 k_s は第 3 体 M の種類に依存する。M が単原子分子 (希ガス) の場合、 $[\text{AB}^+]^*$ の振動エネルギー (V) は希ガス M の並進エネルギー (T) として移動 ($V \rightarrow T$ 移動) する経路しかないが、M が多原子分子では ($V \rightarrow T$ 移動) のほかに分子 M への振動エネルギー移動 ($V \rightarrow V$) や回転エネルギー移動 ($V \rightarrow R$) が加わるので、 k_s は単原子分子の場合に比べて大きくなる。 k_s の増加は式 (24) から明らかのように、そのまま k_t の増加につながる。励起状態のイオンの衝突脱活性に関する解説としては、文献 39, 40 が詳しい。衝突におけるエネルギー移動効率は Fig. 2 に示すように、点線で示した異なるモード間のエネルギー移動に比べて、実線で示した同じエネルギーモード間でのエネルギー移動効率が最も高い。

温度が低くなり、 $[\text{AB}^+]^*$ の寿命が長くなるか、あるいは第 3 体 M の圧力が高くなると条件 $k_b \ll k_s [\text{M}]$ が成り立ち、式 (23) は式 (27) のように書き表せる。

$$k_f = k_c \quad (27)$$

つまり、 k_f は A^+ と B の衝突速度定数 k_c に等しくなる。この場合には、クラスタリング反応 (20) は見かけ上 2 次

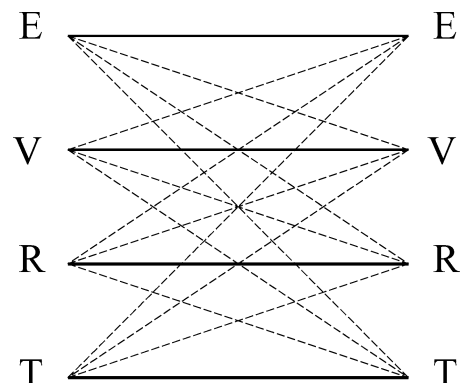


Fig. 2. 電子 (E), 振動 (V), 回転 (R), 並進 (T) エネルギーモード間のエネルギー移動。

反応となる。これを擬2次反応 (pseudo 2nd order reaction) と呼ぶ。

以上、条件 $k_b \gg k_s [M]$ および $k_b \ll k_s [M]$ が成り立つ場合について触れたが、反応 $N_2^+ + N_2 = N_4^+$ および $O_2^+ + O_2 = O_4^+$ や⁴¹⁾、 NH_4^+ 、 $CH_3NH_3^+$ および $(CH_3)_2NH_2^+$ とそれらの中性分子とのクラスタリング反応が、特定の温度領域において2次反応と3次反応のちょうど遷移領域にあることが観測され、特に後者の反応において、これらの反応速度定数 k_f の、第3体 M の圧力依存性が式 (23) でよく表されることが確認された^{42)~44)}。このように、クラスタリング反応の反応機構として提案されたエネルギー移動機構 (21), (22) は実験結果を解釈するうえでたいへん役に立つ概念である。

2.2.5 負イオンの生成反応

中性の原子や分子に電子が付加して形成されるのが負イオンである。負イオンが安定に存在するためには、原子や分子が電子との親和性をもつ必要がある (原子や分子の電子親和力が正であること)。原子や分子に高エネルギーを与えると、電子が飛び出して正イオンが生じる。これに対して、負イオンは原子や分子に電子が付着するという逆の現象なので、正イオンに比べて穏やかな実験条件下で生成しやすい。このため、負イオンの関与するイオン分子反応は、フラグメンテーションが起こりにくく、分子質量の決定に適する。負イオンは大別して以下の三つの機構によって生成する。

電子捕獲



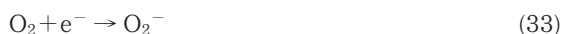
イオン対生成



電荷交換



CI で最も一般的に利用されているのは電子捕獲 (electron capture) 反応である。以下にいくつかの例を示す。



これらの電子捕獲反応は、高速電子ではなく、熱エネルギー程度 (周囲の気体と同じ温度) の電子によって引き起こされやすい。負イオン生成のメカニズムを理解する良い例として、Fig. 3 に、 O_2 および O_2^- のポテンシャルエネルギー曲線を示す⁴⁵⁾。

図から、 O_2 と O_2^- の振動準位がぴったり一致していないので、電子捕獲は共鳴的には起こりにくい。 $O_2(v=0)$ のエネルギーに対して、約 0.08 eV 高いエネルギーに $O_2^-(v'=4)$ の振動準位があるので、0.08 eV の運動エネルギーをもつ電子が共鳴的に O_2 に捕獲されて、振動励起状態 ($v'=4$) の O_2^- が生成しやすい。 $O_2^-(v'=4)$ は有限時間内

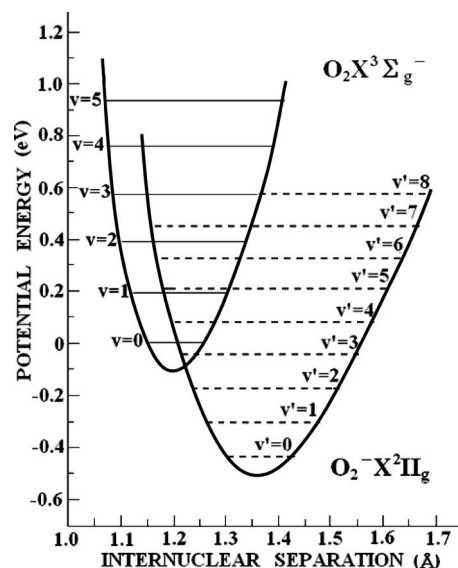


Fig. 3. $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ および $O_2^-(X^2\Pi_g)$ のポテンシャルエネルギー曲線と振動エネルギー準位。(文献 45 より許可を得て転載。©1986, Elsevier)

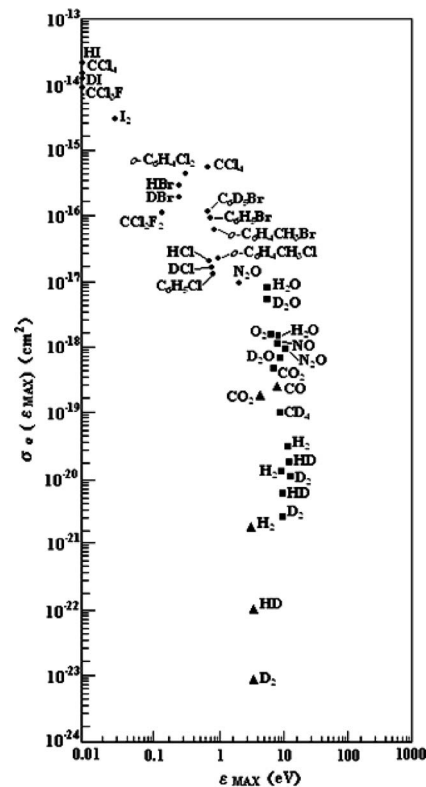


Fig. 4. いくつかの分子の解離性電子捕獲断面積の最大値 σ_a (ϵ_{max}) (cm^2) とそれを与える電子エネルギー ϵ_{max} (eV) の関係。(文献 46 より許可を得て転載。©1971 John Wiley & Sons)

に電子を再放出して O_2 に戻る。したがって、安定な O_2^- を生成するためには $O_2^-(v'=4)$ の振動エネルギーを第3体 M により脱活性化して、 $v'=3$ 以下にする必要がある。この過程は以下のように表される。



熱電子の捕獲反応以外に、電子のエネルギーを上げていく

Table 2. 電子親和力 (eV)

化合物	電子親和力
H	0.75
O	1.46
F	3.4
Cl	3.62
Br	3.37
I	3.07
NO	0.024
NO ₂	2.43
NO ₃	3.7
N ₂ O	0.22
O ₂	0.5
O ₃	2.05
OH	1.83
SCN	2.17
SF ₆	0.6
SF ₅	2.8
テトラシアノキノジメタン	2.83
ニトロベンゼン	0.98
テトラセン	0.88
アズレン	0.66
アントラセン	0.55
ナフタレン	0.14

と負イオンが生成する過程もある。たとえば、電子の運動エネルギーが O₂⁻ の解離極限を超えると、O⁻ が生成するようになる (反応 (29))。このような過程を解離性電子捕獲反応という。Fig. 4 に解離性電子捕獲過程、AB+e⁻ → A+B⁻ の断面積の最大値 (σ_{aMAX} (cm²)) と、それを与える電子エネルギー (ε_{MAX} (eV)) の関係をいくつかの化合物について示す⁴⁶⁾。

この図から、負イオン生成の断面積 (cm²) が、化合物によって桁違いに異なることや大きな電子エネルギー依存性をもつことなどがわかる。

原子や分子が正の電子親和力をもてば、それらは負イオンとして安定に存在できる。電子親和力とは、すべての内部エネルギー (電子・振動・回転状態) が基底状態の負イオンと、それから電子を取り去った中性種の基底状態間のエネルギー差として定義される (たとえば Fig. 3 の O₂ (ν=0) と O₂⁻ (ν'=0) のエネルギー差: 約 0.5 eV)。これまでに多くの原子・分子、ラジカル種についての電子親和力が測定されている。いくつかの原子、分子についての電子親和力を Table 2 に示す⁴⁷⁾。

2.2.6 その他の反応

以上、代表的なイオン分子反応のタイプと、その速度定数について触れた。このほか一般に遅い S_N2 反応^{48)~50)}や放射線化学の分野で重要性の高い H, H₂, H₂⁻ 移動反応⁵¹⁾ などがあるが、詳細は文献を参照されたい。

2.2.7 速度定数の集積

物質は荷電粒子の集合体であるから、あらゆる自然現象においてイオン分子反応が中心的な役割を果たす。たとえば、放射線化学、レーザー化学、宇宙科学、地球環境科学などにおける現象の基礎過程解明には、イオン分子反応の基礎知識を備えておくことが必須である。特に、質量分析においては、CI や APCI は元より matrix-assisted laser des-

orption/ionization (MALDI), secondary ion mass spectrometry (SIMS), electrospray ionization (ESI) などのイオン生成過程には必ずイオン分子反応が関与するので、質量分析におけるイオン分子反応の基礎知識は必要不可欠である。どのような反応イオンが、どのような分子と、どのようなタイプの反応を起こすのか、またそれらはどのような速度で進行するのか、などの知識をしっかりと把握しておくことが質量分析におけるイオン化現象の理解に大いに役立つ。過去に測定されたイオン分子反応の速度定数をまとめて、集大成したものに、文献 52~55 がある。速度定数の測定には、イオン移動度管、イオンサイクロトロン質量分析計、高圧質量分析計などが用いられ、膨大なデータとして蓄積されている。これらの測定は、特に 1980 年代まで精力的に行われた。これらを網羅したデータ集⁵⁵⁾が日本で発刊されたことは誇りである。著者は、池添康正、松岡伸吾、武部雅汎、Viggiano の諸氏、発行所は日本質量分析学会、イオン反応研究部会 (土屋正彦代表) である。文献 1,100 編より、9,300 の速度定数が掲載されている。このデータ集は現在絶版となっているが、著者らのご厚意により、日本質量分析学会のホームページにて閲覧可能である。読者諸兄には、ぜひこのホームページを開いて、全体を通して眺めていただきたい。これにより、イオン分子反応の概念が把握できる。速度定数は、気相イオン分子反応を解析するうえでの不可欠な情報である。ぜひこのデータ集を使いこなして、各種イオン化法におけるイオン生成メカニズムの解明に活用していただきたい。

3. 熱力学データ

イオン分子反応の解析には、反応に関与するイオンや分子の標準生成熱、プロトン親和力、気相塩基性度、気相酸性度、ヒドリドイオン親和力、電子親和力、標準エントロピーなどの熱力学的諸量を知る必要がある。以下にいくつかの熱力学的諸量とイオン分子反応の関係について述べる。

3.1 イオンの標準生成熱

イオン分子反応が十分観測されるほど速く起こるためには、発熱反応であること、すなわち反応のエンタルピー変化 ΔH° が負であることが一つの条件となる。(厳密には、エンタルピー変化 ΔH° に加えて反応に伴うエントロピー変化 ΔS° を考慮した、ΔG° = ΔH° - TΔS° の関係から、反応の自由エネルギー変化 ΔG° が負であることが必要条件となる)。電荷移動反応なら、イオンの再結合エネルギー (RE) が反応分子のイオン化エネルギー (IE) よりも大きいこと、プロトン移動反応 AH⁺+B=A+BH⁺ なら、B のプロトン親和力が A よりも大きいこと、ヒドリドイオン移動反応 A⁺+BH=AH+B⁺ なら、A⁺ のヒドリドイオン親和力が B⁺ よりも大きいこと、が必要条件となる。このようなイオン分子反応、A⁺+B=C⁺+D、のエンタルピー変化 ΔH° の見積もりは、各反応種の標準生成熱 ΔH_f° から求めることができる: ΔH° = ΔH_f°(C⁺) + ΔH_f°(D) - ΔH_f°(A⁺) - ΔH_f°(B)。イオンの標準生成熱を集大成したものに文献

56がある。この文献に網羅されているデータ、標準生成熱、プロトン親和力、気相塩基性度、電子親和力、イオン化エネルギーなどの物理量は、インターネットで検索できる(NIST Chemistry WebBook, URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>).

3.2 反応のエンタルピー変化とエントロピー変化の測定法

イオン源の圧力を十分高くするか(CI, APCI イオン源, 高圧質量分析法など),あるいは比較的低下でも反応セル内でのイオンの滞留時間を十分長くすることで(イオンサイクロトロン共鳴質量分析法: ion cyclotron resonance, ICR),イオン分子反応の平衡を観測することができる。たとえば,数 Torr のガス圧を取り扱う高圧質量分析計では,通常数 keV の電子線パルス(パルス幅数十~数百 μ s)照射によるイオン生成後,約数百 μ s でイオン分子反応が平衡に達し,数 ms までイオンの減衰を観測できる。ICR では,通常取り扱うガス圧は, 10^{-2} Torr 台で,電子線パルス(~5 ms)によるイオン生成後,300~1,000 ms 間に平衡が観測される。数~数十秒間イオンを反応セル内にトラップすることも困難ではない。

イオン分子反応が平衡に達すれば,その平衡定数 K を測定することにより熱力学的データを求めることができる。平衡定数 K は,反応の自由エネルギー変化 ΔG° ,したがってエンタルピー変化 ΔH° およびエントロピー変化 ΔS° と式(40)(積分された van't Hoff 式)の関係にある。

$$-RT \ln K = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (40)$$

したがって,式(40)を変形した式(41)から,平衡定数の対数を $1/T$ に対してプロットすれば(これを van't Hoff プロットという),その勾配からエンタルピー変化 ΔH° , $1/T=0$ での切片値からエントロピー変化 ΔS° が求められる。

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (41)$$

平衡についての詳細な化学的考察は文献 57~59 を参照されたい。

3.3 プロトン親和力: 分子の塩基性度

プロトン移動反応はイオン分子反応の中でも最も重要な反応の一つである。CI や APCI のみならず, MALDI や SIMS においてもプロトン化分子が頻りに観測される。したがって,まず種々の分子のプロトン親和力を知ることが反応解析の第一歩となる。この重要性のため,これまでプロトン親和力の測定が精力的になされてきた。気相プロトン移動反応(42)の平衡定数 K は,式(43)で表される。



$$K = [B_1][B_2H^+]/[B_1H^+][B_2] \quad (43)$$

自由エネルギー変化 ΔG° は式(40)で与えられる。ほとんどのプロトン移動反応の測定は,一つの温度でしか行われていない。反応(42)の B_1 と B_2 のプロトン親和力(proton affinity: PA) の差, $PA(B_1) - PA(B_2)$, は反応のエンタルピー変化 ΔH° に相当する。式(40)が与えるのは,反応(42)の自由エネルギー変化 ΔG° である。van't Hoff プロットに

よる平衡定数の温度依存性を測定せずに ΔH° を求めるには,反応(42)のエントロピー変化 ΔS° を計算で見積もる必要がある。Lau ら⁶⁰⁾はプロトン化したベンゼン置換体の関与するプロトン移動平衡反応において,反応(42)のエントロピー変化の実測値 ΔS° が対称数 σ (分子の回転によって互いに重ね合わせのできる回数)から計算された値(式(44))と良い一致を示すことを示した。

$$\Delta S_{\text{rotsym}}^\circ = R \times \ln \frac{\sigma(B_1H^+)\sigma(B_2)}{\sigma(B_2H^+)\sigma(B_1)} \quad (44)$$

文献 61 に種々の化合物に関する気相塩基性度および気相プロトン親和力が掲載されている。この値は,ある温度(300 K 付近が多い)で測定された平衡定数から求めた ΔG° と,式(44)を用いて得られたエントロピー変化 ΔS° から求められた,反応(42)のようなプロトン移動反応では,反応の前後で結合の性質が大きくは変わらない場合が多く,このような場合エントロピー変化 ΔS° は一般に小さく,せいぜい $\pm 8 \sim 12$ J/K \times mol 程度である。したがって,多くの場合 $\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ$ が良い近似となる。すなわち, $\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ = PA(B_1) - PA(B_2)$ 。

実測されているプロトン親和力は,大まかに以下の三つの化合物群に分類できるので,これを把握しておけばある程度その化合物の PA を予想できるので,便利である。

- ① PA が H_2O よりも小さい化合物: 主に σ 電子供与塩基
- ② PA が H_2O と NH_3 の中間の化合物: π および酸素原子の n 電子(non-bonding 電子対=孤立電子対)供与塩基
- ③ PA が NH_3 よりも大きい化合物: 主にアミン類の窒素原子の n 電子供与塩基

Table 3 に文献 61 から抜粋した種々の化合物の PA を示す。この表から,分子特有の個性が読み取れる。いくつか例を挙げれば,希ガスは閉殻電子構造をもつので, PA が小さい。水素分子 H_2 がプロトン化された H_3^+ は正三角形構造をもつ。一酸化炭素 CO の C と O の PA 値は,各々 594 および 426.3 kJ/mol であり,安定なプロトン化構造は, COH^+ ではなく HCO^+ となる。これは, CO 分子の最高被占軌道(highest occupied molecular orbital: HOMO)である 5σ 軌道が C 原子側に偏っており,これがプロトンと相互作用するからである。酸素原子が炭素原子よりも大きな電気陰性度をもつにもかかわらず, CO の永久双極子モーメントの負電荷が C 原子に偏るのは ($C^{\delta-} \equiv O^{\delta+}$), 5σ (HOMO) 軌道が主に C 原子の外側に分布することに起因する。このように,プロトンは主に原子や分子の最高被占軌道と相互作用する。エチレン C_2H_4 がプロトン化されたエチルカチオン $C_2H_5^+$ は,プロトンがエチレンの π 電子(HOMO)と相互作用し,二等辺三角形の橋かけ構造, $H_2CH^+CH_2$ を形成する。古典構造 $H_3C-CH_2^+$ は不安定な遷移状態である。プロトン化された H_3O^+ は平面に近い正三角錐構造をとる。 NH_3 のプロトン化では,アンモニア分子の N 原子の孤立電子対(HOMO)がプロトンと結合し, NH_4^+ がメタンと同様の正四面体構造を形成する。つまり,正電荷は NH_4^+ の四つの H 原子に等しく非局在化する。

Table 3. 気相プロトン親和力

化学式	塩基	プロトン親和力 (kJ/mol)	化学式	塩基	プロトン親和力 (kJ/mol)
希ガス					
He	He	177.8	C ₄ H ₁₀ O	n-C ₄ H ₉ OH	789.2
Ne	Ne	198.8	C ₄ H ₁₀ O	i-C ₄ H ₉ OH	793.7
Ar	Ar	369.2	C ₄ H ₁₀ O	(C ₂ H ₅) ₂ O	828.4
Kr	Kr	424.6	C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅ OH	817.3
Xe	Xe	499.6	C ₁₂ H ₂₄ O ₆	18-Crown-6	967
簡単な分子			含窒素分子		
H ₂	H ₂	422.3	NH ₃	NH ₃	853.6
O ₂	O ₂	421	CH ₅ N	CH ₃ NH ₂	899
N ₂	N ₂	493.8	C ₂ H ₇ N	(CH ₃) ₂ NH	929.5
CO	CO at C	594	C ₃ H ₉ N	(CH ₃) ₃ N	948.9
CO	CO at O	426.3	C ₂ H ₃ N	CH ₃ CN	779.2
CO ₂	CO ₂	540.5	C ₂ H ₇ N	C ₂ H ₅ NH ₂	912
CS ₂	CS ₂	681.9	C ₄ H ₅ N	Pyrrole	875.4
NO	NO	531.8	C ₄ H ₉ N	Pyrrolidine	948.3
N ₂ O	N ₂ O at N	549.8	C ₅ H ₅ N	Pyridine	930
N ₂ O	N ₂ O at O	575.2	C ₅ H ₁₁ N	Piperidine	954
NO ₂	NO ₂	591	C ₆ H ₇ N	C ₆ H ₅ NH ₂	882.5
SO ₂	SO ₂	672.3	C ₉ H ₇ N	Quinoline	953.2
O ₃	O ₃	625.5	アミノ酸, 核酸, その他		
H ₂ S	H ₂ S	705	CH ₅ N ₃	Guanidine	986.3
炭化水素化合物			C ₂ H ₅ NO ₂	Glycine	886.5
CH ₄	CH ₄	543.5	C ₃ H ₇ NO ₂	L-Alanine	901.6
C ₂ H ₆	C ₂ H ₆	596.3	C ₃ H ₇ NO ₂ S	L-Cysteine	903.2
C ₂ H ₄	CH ₂ =CH ₂	680.5	C ₃ H ₇ NO ₃	L-Serine	914.6
C ₂ H ₂	C ₂ H ₂	641.4	C ₄ H ₄ N ₂ O ₂	Uracil	872.7
C ₃ H ₈	C ₃ H ₈	625.7	C ₄ H ₅ N ₃ O	Cytosine	949.9
C ₃ H ₆	CH ₃ CH=CH ₂	751.6	C ₄ H ₇ NO ₄	L-Aspartic acid	908.9
C ₃ H ₄	H ₂ C=C=CH ₂	775.3	C ₄ H ₈ N ₂ O ₃	L-Asparagine	929
C ₃ H ₄	H ₃ CC ^o CH	748	C ₄ H ₉ NO ₃	L-Threonine	922.5
C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	677.8	C ₅ H ₅ N ₅	Adenine	942.8
C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	750.4	C ₅ H ₅ N ₅ O	Guanine	959.5
C ₇ H ₈	C ₆ H ₅ CH ₃	784	C ₅ H ₆ N ₂ O ₂	Thymine	880.9
C ₁₀ H ₈	<i>o</i> -Xylene	796	C ₅ H ₉ NO ₂	L-Proline	920.5
C ₁₀ H ₈	<i>p</i> -Xylene	794.4	C ₅ H ₉ N ₃	Histamine	999.8
C ₁₂ H ₁₀	Biphenyl	813.6	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₃	L-Glutamine	937.8
C ₁₄ H ₁₀	Anthracene	877.3	C ₅ H ₁₁ NO ₂	L-Valine	910.6
C ₂₄ H ₁₂	Coronene	861.3	C ₅ H ₁₁ NO ₂ S	L-Methionine	935.4
含酸素分子			C ₆ H ₆ N ₂ O	Nicotinamide	918.3
H ₂ O	H ₂ O	691	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	L-Histidine	988
H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	674.5	C ₆ H ₁₃ NO ₂	L-Leucine	914.6
CH ₂ O	H ₂ CO	712.9	C ₆ H ₁₃ NO ₂	L-Isoleucine	917.4
CH ₄ O	CH ₃ OH	754.3	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂	L-Lysine	996
CH ₂ O ₂	HCOOH	742	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	L-Arginine	1051
C ₂ H ₆ O	C ₂ H ₅ OH	776.4	C ₉ H ₁₁ NO ₂	L-Phenylalanine	922.9
C ₂ H ₆ O	CH ₃ OCH ₃	792	C ₉ H ₁₁ NO ₃	L-Tyrosine	926
C ₂ H ₄ O ₂	CH ₃ COOH	783.7	C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₆	Uridine	947.6
C ₃ H ₈ O	n-C ₃ H ₇ OH	786.5	C ₉ H ₁₃ N ₃ O ₅	Cytidine	982.5
C ₃ H ₈ O	i-C ₃ H ₇ OH	793	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₂	Guanosine	993.4
C ₄ H ₄ O	Furan	803.4	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄	Adenosine	989.3
C ₄ H ₈ O	Tetrahydrofuran	822.1	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	L-Tryptophan	948.9

る。アンモニアの水素原子を次々にメチル基置換していくと (NH₃ → CH₃NH₂ → (CH₃)₂NH → (CH₃)₃N), PA が急増する。これは、メチル基置換による誘起効果によって、プロトン化された分子の正電荷が非局在化し安定化するからである。Table 3 中、塩基性アミノ酸 (アルギニン、ヒスチジン、リシン) が特に大きな PA をもち、なかでもアルギニンが最も大きな PA (1,051 kJ/mol) をもち、これは、グアニジノ基にプロトンが付加して正電荷が非局在化しやす

いからである。当然のことながらグアニジンも大きな PA 値 (986.3 kJ/mol) をもち、エレクトロスプレーなどにおいて観測されるペプチドやタンパク質分子の多価のプロトン化分子の価数は、それらが構成されるアミノ酸残基の PA 値と深く相関する。PA の大きなアミノ酸残基 (塩基性アミノ酸残基) を多く含むほど分子が大きな価数のプロトン化分子を与えることは言うまでもない。

3.4 負イオンの関与するプロトン移動反応: 分子 AH の酸性度

塩基分子の関与する反応, $AH^+ + B = A + BH^+$, では塩基分子間でプロトンの授受が起こる (プロトン移動反応). 分子のプロトン親和力はその分子の塩基性度の尺度となる. 分子はこのような塩基としてのみならず, 酸としての化学反応を起こす. たとえば, 酢酸分子は, 塩基分子としてプロトンを受け取り, $[CH_3COOH + H]^+$ を生成するし, また酸としてプロトンを生成する: $CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + H^+$. また, 水素分子では, H_2 (塩基) $+ H^+ = H_3^+$ (H_2 の共役酸), および H_2 (酸) $= H^- + H^+$, となる. 酸としての CH_3COOH と H_2 との間の反応は, $H^- + CH_3COOH = H_2 + CH_3COO^-$, となる. すなわち, CH_3COOH が酸として働き, H^- にプロトンを付与して CH_3COO^- を生成する (プロトン移動反応). 負イオンの関与する反応は, 正イオンモードとは異なる特性をもつので, 分子の酸性度についての知識を身に付けると CI に対する視野が広がる.

負イオンの関与するプロトン移動反応 (45) において,



反応のエンタルピー変化, ΔH_{45}° は, 酸 A-H の結合解離エネルギー $D(A-H)$ と A^\cdot (ラジカル) の電子親和力 $EA(A^\cdot)$ により, 式 (46) のように表すことができる.

$$\Delta H_{45}^\circ = D(A_2-H) - EA(A_2^-) - D(A_1-H) + EA(A_1^-) \quad (46)$$

A^- のプロトン親和力 $PA(A^-)$ は, ΔH_{45}° と式 (47), (48) の関係にある. ここで, $IE(H)$ とは, 水素原子のイオン化エネルギーである.

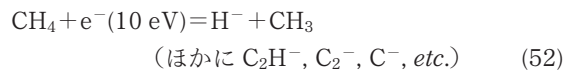
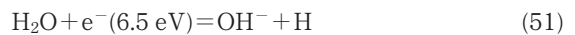
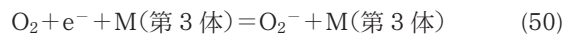
$$\Delta H_{45}^\circ = PA(A_2^-) - PA(A_1^-) \quad (47)$$

$$PA(A^-) = D(A-H) - EA(A) + IE(H) \quad (48)$$

式 (48) は, 反応, $A^- + H^+ = AH$, で放出されるエネルギーに相当する. したがって, $D(A-H) - EA(A)$ の値が小さいほど AH は H^+ を放出しやすく, このような酸 AH の酸性度は大きいということになる. 各化合物の酸性度は, 平衡反応 (45) のエンタルピー変化 ΔH° を測定することによ

て求めることができる. 脂肪族カルボン酸, 安息香酸, フェノール, アルコール他の化合物の酸性度が高圧質量分析計やイオンサイクロトロン共鳴質量分析計で測定されている^{62)~72)}. いくつかの化合物の ($D-EA$) 値を Table 4 に示す.

CI に使用する反応イオン A^- は, 対応する共役酸 AH の酸性度が低いほど, 多くの化合物をプロトン移動反応によってイオン化できる (反応 (45)). 電子照射による負イオンの生成反応 (解離性共鳴電子捕獲) のいくつかを以下に示す.



ここに挙げた反応は, 低エネルギー電子を狭いエネルギー幅で捕獲する共鳴過程のため, 負イオン生成断面積は小さく, CI 法への応用には必ずしも適してはいない. より効率よく負イオンを生成するためには, 熱電子 (周囲のガスと同じ温度の電子) 捕獲反応を利用するのがよく, これは原理的に CI 法への応用として適している. なぜなら, イオン化室の圧力が高いので, イオン源に打ち込まれた高エネルギーの電子がガス分子との衝突によって熱化しやすい条件下にあるからである. 負イオン生成用の試薬ガスとしては, CCl_4 , NF_3 , CH_3ONO などがある.



これらの反応が起こりやすいのは, Cl, F, CH_3O などの電子親和力のほうが各分子の結合解離エネルギーよりも大きいからである. たとえば, CCl_3-Cl の結合エネルギー, $CCl_4 \rightarrow CCl_3 + Cl$, は 297 kJ/mol であるが, Cl 原子の EA は 349 kJ/mol なので, 反応 (54) は, $349 - 297 = 52 \text{ kJ/mol}$ の発熱反応となる.

Table 4 の分子の中で, 最も酸性度が大きいのが HI 分子である. イオン源が HI で汚染されると, I^- イオンが不純物イオンとして観測され続けるのは, I^- イオンが表中の HI 以外の分子と反応して HI に戻る反応がすべて吸熱反応となるからである. 逆に, H^- , OH^- , CH_3O^- イオンは, 表中のエタノール分子など酸性度のより大きい分子からプロトンを引き抜いて, 各々 H_2 , H_2O , CH_3OH 分子を生成する反応が発熱反応となるので, 相手分子を負イオンとしてイオン化させやすい. 負イオンの関与するイオン分子反応で, 試薬イオンとして, OH^- , CH_3O^- イオンなどが用いられるのは, 共役酸である H_2O , CH_3OH などの酸性度が低いからである. 試薬イオンとして OH^- を効率よく生成する方法として, キャリヤーガス H_2 あるいは CH_4 中に N_2O を添加した気体に電子照射する手法がある⁷³⁾. N_2O が電子と解離性付着反応を起こしてまず O^- が生成し, この O^- が H_2 あるいは CH_4 から水素原子を引き抜いて OH^- イオ

Table 4. 分子の [$D-EA$] 値

分子	[$D-EA$] (kJ/mol)
H_2	361
H_2O	322
CH_3OH	264
C_2H_5OH	256
DMSO	255
CH_3CN	250
$(CH_3)_2CO$	236
HF	235
H_2S	161
C_6H_5OH	151
CH_3COOH	146
HCOOH	132
C_6H_5COOH	112
HCl	84
CF_3COOH	38
HBr	42
HI	3

Table 5. クラスターイオンに関する熱力学的諸量, 上段: $-\Delta H^\circ$ (kJ/mol), 下段: $-\Delta S^\circ$ (J/mol \times K)

クラスターイオン	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7	n=8	n=9
H ₃ ⁺ (H ₂) _n	28.8	13.8	13.2	7.2	6.9	6.4	3.7	3.3	2.5
	72.7	72.7	77.3	74.8	79	83.6	69	74.8	79.8
N ₂ ⁺ (N ₂) _n	107.8	11.5	11.3	10.6	10.3	9.5	8.5	7.8	7.4
	87.8	62.7	66	69.4	85.7	90.7	85.3	80.7	86.5
O ₂ ⁺ (N ₂) _n	20.9	18.8	17.6	16.7	11.3	10.2	9.4	8.8	7.8
	72.7	79.8	81.9	94.1	67.7	67.3	77.3	80.6	79.8
He ⁺ (He) _n	227.8	15.6	2.7	2					
	—	74	53.5	45.1					
NO ⁺ (NO) _n	59.4	53.5	15.9	23.8	14.6	17.1	12.5	15.5	12.1
	96.1	154.7	79.4	133.8	104.5	125.4	96.1	112.9	83.6
H ₃ O ⁺ (H ₂ O) _n	146.3	84.4	74.8	53.1	48.5	44.7			
	126.2	98.6	118.7	97.8	104.5	109.1			
CH ₃ OH ₂ ⁺ (CH ₃ OH) _n	115.4	82.8	58.9	48.5	41	37.2			
	122.9	114.1	104.9	96.1	86.5	84.4			
H ⁺ (CH ₃ COCH ₃)(CH ₃ COCH ₃) _n	123.7	51	35.5						
	122.5	96.1	71.1						
H ⁺ (C ₂ H ₅ OH)(H ₂ O) _n	100	80.3	59.4	52.3	—	54.8			
	109	117	109	109	—	117			
t-C ₄ H ₉ ⁺ (H ₂ O) _n	46.8	—	74	58					
	92	—	121	120					
Li ⁺ (H ₂ O) _n	142	109	88	67	59	50			
	96	88	105	125	130	134			
Na ⁺ (H ₂ O) _n	100	84	67	59	50	46			
	92	92	92	105	117	109			
K ⁺ (H ₂ O) _n	71	67	54	50	46	42			
	83	100	96	105	105	109			
Rb ⁺ (H ₂ O) _n	67	59	50	46	42				
	88	92	100	105	105				
Cs ⁺ (H ₂ O) _n	59	50	46	44					
	81	92	100	105					
F ⁻ (H ₂ O) _n	97.4	80.2	64	58.1	51.4	45.6	43.5	46.8	46.4
	76	93	96	111	109	104	109	130	137
Cl ⁻ (H ₂ O) _n	61.4	54.3	49.3	44.3	39.7	36.8			
	82	89	93	95	91	88			
Br ⁻ (H ₂ O) _n	48.9	48.5	47.7	46	45	43			
	61	75	94	110	119	118			
I ⁻ (H ₂ O) _n	43.1	39.7	38.5	38.5					
	64	74	85	99					
F ⁻ (CO ₂) _n	135	30.5	30.1	24.2	23.4	22.2	16.3		
	111.6	76.1	94.5	84.9	93.2	94.1	—		

ンが生じる. この混合試薬ガスは, 負イオン CI 法として有用であることが確認されている^{73)~75)}.

また, F⁻ 生成には, 反応 (55) がよく利用される. HF の酸性度が比較的低いので (Table 4), F⁻ イオンは反応 (45) における負イオン生成の試薬イオンとして有用である. 表中の HCl は強酸に属するので, Cl⁻ はイオン化用試薬イオンとしての利用価値は低い. しかし, クラスターイオン形成のコアイオンとして分析に利用できる. クラスターイオンについては, 後述する.

3.5 ヒドリドイオン親和力: カルベニウムイオンの安定性

1.2.3 で述べた炭化水素分子 RH が関与するヒドリドイオン移動反応の平衡反応 (57) の測定により, 反応の熱力学的諸量 (自由エネルギー変化 ΔG° , エンタルピー変化 ΔH° , およびエントロピー変化 ΔS°) を求めることができる. これらの値から, カルベニウムイオンの標準生成熱 ΔH_f° を求めることができる. 文献 56 には, 多くのイオンの熱力学的

データが収録されており, 座右の書として不可欠であり, インターネットの NIST のホームページでも容易に検索できる (URL: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>).



反応 (57) のように, 反応の前後で粒子数が変わらない反応では, エントロピー変化 ΔS° (左辺から右辺になる際の並進, 回転, 振動の自由度の変化) は通常小さく, せいぜい 4~12 J/mol \times K である. したがって, 反応 (57) のエンタルピー変化 ΔH° は自由エネルギー変化 ΔG° とほぼ等しいという近似が成り立つ場合が多い ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ において, ΔS° が小さければ $\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ$). たとえば, ヒドリドイオン移動反応, $C_2H_5^+ + i-C_4H_{10} = C_2H_6 + t-C_4H_9^+$, のエンタルピー変化 ΔH° は, 文献 56 から各化学種の標準生成熱 ΔH_f° を検索し, ΔH° (kJ/mol) = $[\Delta H_f^\circ(C_2H_6) + \Delta H_f^\circ(t-C_4H_9^+)] - [\Delta H_f^\circ(C_2H_5^+) + \Delta H_f^\circ(i-C_4H_{10})] = [(-84) + (693)] - [(901) + (-134)] = -158$ kJ/mol と計算される. これより, この反応が大きな発熱反応 (反応のエンタル

ピー変化 ΔH° が負) であることがわかる。このように、試薬イオンとして $C_2H_5^+$ を使えば、 $i-C_4H_{10}$ などの微量成分をヒドリドイオン移動反応でイオン化して $t-C_4H_9^+$ として検出できることがわかる。 $C_2H_5^+$ イオンは、メタンガスのイオン化で生成する主生成イオンである (反応 (2) 参照)。

たとえば、メタンガス中に少量のプロパンが含まれているとする。このような系では、どのようなイオン分子反応が起こるであろうか。まず、メタンのイオン化で CH_5^+ および $C_2H_5^+$ が初期生成イオンとして生成する (反応 (1) および (2))。メタンの PA (543.5 J/mol) はプロパンの PA (625.7 kJ/mol) よりも小さいので、プロトン移動反応: $CH_5^+ + C_3H_8 = CH_4 + C_3H_9^+$, が起こる。 $C_3H_9^+$ は分解しやすく、 $i-C_3H_7^+$ と H_2 に単分子分解する。エチレンの PA (680.5 kJ/mol) はプロパンの PA (625.7 kJ/mol) よりも大きいので、 $C_2H_5^+$ から C_3H_8 へのプロトン移動反応は起こらない。しかし、 $C_2H_5^+$ のヒドリドイオン親和力は $i-C_3H_7^+$ よりも大きいので、ヒドリド移動反応、 $C_2H_5^+ + C_3H_8 = C_2H_6 + i-C_3H_7^+$, が起こる。したがって、この反応ガスにおけるイオン分子反応の最終生成イオンは、 $i-C_3H_7^+$ となる。このように、種々のガスを含む混合ガス中でのイオン分子反応は、熱力学的諸量から予測可能である。さらには、微量ガス分析において、どのような試薬ガスを用いれば良いか、などの机上作戦も展開できる。このように、イオン分子反応解析における熱力学的諸量は基礎情報として必要不可欠である。

3.6 クラスターイオンの熱力学的安定性

クラスターとは、単独の分子と液体などのように分子が寄り集まった凝集相のちょうど中間に位置する状態と考えればよい。イオンの関与するクラスター、すなわち**クラスターイオン**とは、たとえば水溶液中に溶解しているイオンをその周囲に溶媒和している分子とともに気相に取り出したようなものである。このため、クラスターイオンは、気相と凝集相をつなぐ橋渡的な情報を提供してくれる。クラスターイオンの溶媒分子の数を増やしていくと、溶液中の溶媒和されたイオンに外挿される。

中性あるいはイオンにかかわらず、それらが関与するクラスタリング反応は例外なく発熱過程である (分子間あるいはイオン-分子間の引力相互作用に起因する)。したがって、イオンと分子が結合するクラスタリング反応には、必ず第3体衝突による安定化が必要となる (反応 (20), (21), (22) 参照)。このために、クラスタリング反応は第3体衝突が起こりやすい高压で観測されやすくなる。ガス圧が mTorr 以下ではクラスターイオン形成の反応速度が小さすぎてクラスターイオンの観測は難しい。CI では数 Torr という比較的高い圧力を取り扱うので、必ずクラスタリング反応 (58) が関与してくると考えたほうが良い。



ここで、M: 第3体, S: 溶媒分子, である。反応 (60) は、

溶媒分子 S が分子 B と入れ替わる置換反応である。この反応は第3体による安定化を必要としないので、低圧でも観測されやすい。置換反応 (60) の反応エネルギーは反応後の化学種、 $A^\pm S_{n-1} B$ と S の並進エネルギーに散逸されやすいので、反応速度は衝突速度で起こることが多いが、クラスターイオン $A^\pm S_n$ のサイズが大きくなるにつれて反応速度は低下する傾向を示す。

イオンのクラスタリング反応の熱力学的諸量の代表的な例を Table 5 に示す。上段の値が反応のエンタルピー変化 ($-\Delta H^\circ$ (kJ/mol)), 下段がエントロピー変化 ($-\Delta S^\circ$ (J/mol \times K)) の値を示す。このような熱力学的諸量の測定 (URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>) から、イオンの溶媒和過程、イオンの構造、などがわかる。たとえば、(a) H_3^+ , CH_5^+ , $C_2H_5^+$ などが3中心2電子結合をもつ非古典構造をもつこと、(b) H_3^+ と H_2 分子のクラスターイオン $H_3^+(H_2)_n$ が、 $H_3^+(H_2)_3(H_2)_3(H_2)_2$ と表せる殻 (shell) 構造をもつこと (正三角形の H_3^+ の三つの頂点と三つの辺に三つずつ計6個の H_2 分子が配位し、さらに中心の H_3^+ の上下から二つの H_2 分子が配位する)、(c) N_2^+ を N_2 分子で溶媒和した場合、クラスターイオンの構造が $(N_2)_2^+(N_2)_n$ のような殻構造をもつこと (クラスターのコアイオン N_4^+ は D_{2h} 対称性の直線構造)、(d) O_2^+ あるいは O_2^+ が O_2 分子とクラスターイオンを形成すると、各々 $(O_2)_3^+(O_2)_n$ および $(O_2)_2^-(O_2)_n$ のような殻構造をもつこと、(e) O_2^+ イオンと N_2 分子のクラスターイオンは $O_2^+(N_2)_4(N_2)_n$ のような殻構造をもつこと (溶媒分子 N_2 が O_2^+ イオンの π^* 軌道の四つの lobe と相互作用する)、(f) 希ガス原子 Rg のクラスターイオンは $(Rg)_3^+(Rg)_n$ のような殻構造を形成すること (直線上に並んだ三つの Rg 原子に正電荷が非局在化してコアイオン Rg_3^+ が形成される)、(g) クラスターイオン $NO^+(NO)_n$ は、偶数の n が奇数の n よりも安定性が高くなり、結合エネルギーに偶奇性が生じること (NO が不対電子をもつので、偶数の n をもつ $NO^+(NO)_n$ 内で電子対が形成されて安定化する)、(h) プロトンの溶媒和反応において、プロトン性溶媒 (H_2O やアルコール) では溶媒分子が水素結合性の H 原子を有するのでクラスターイオン $H^+(S)_n$ の結合エネルギーが n に対してゆっくり減少するが、非プロトン性溶媒 (アセトン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシドなど) は分子中にプロトン性 H 原子をもたないので、 $n=2$ で安定なサンドイッチ構造、 $S \cdots H^+ \cdots S$ が形成され (たとえばプロトンが二つのアセトニトリル分子で挟まれた構造、 $H_3C-C \equiv N \cdots H^+ \cdots N \equiv C-CH_3$)、 $n \geq 3$ 以降で結合エネルギーが急減すること、(i) $F^-(CO_2)_n$ では、 $n=1$ で強い共有性結合が形成され (フッ化蟻酸イオン: $FCOO^-$)、 $n \geq 2$ では結合様式が弱い静電的結合に変化するが、 $Cl^-(CO_2)_n$ では $n=1$ から弱い静電的結合が形成される、など枚挙に暇がない。

クラスタリング反応は2分子が会合して1分子を形成する反応で、反応後新たに振動や回転 (内部回転など) の自由度が生じるが、反応後の並進の自由度の減少 (半分になる) による負の寄与が大きいために、エントロピー変化

は大きく減少し、 $-\Delta S^\circ$ 値は通常 80~120 (J/mol×K) の値をとる (Table 5). 特に、強い結合のクラスターイオンが形成されて、クラスター中の構成分子の動きが強く束縛され、またクラスターが対称性のよい構造をとる場合などは $-\Delta S^\circ$ 値が 120 (J/mol×K) を超える場合が多い。また、逆にクラスターが弱い結合で形成されている場合には、クラスター中の分子の運動の自由度が大きくなるので、 $-\Delta S^\circ$ 値は 80 (J/mol×K) よりも小さくなる場合がある。詳しくは成書を参照されたい^{58), 59)}。

溶媒としての H₂O

液体としての水はあらゆる溶媒の中でプロトン (酸) の最も優れた溶媒である (プロトンの水和エネルギーが大きい)。ところが、気体としての H₂O 分子は、含酸素あるいは含窒素有機化合物中で最も小さな PA をもつ。この一見矛盾する事実はどう解釈すれば良いのであろうか。H₂O 分子が小さな PA をもつ理由は、プロトン化分子 H₃O⁺ の正電荷が、三つの H 原子に強く局在化することに起因する (H₂O の水素原子がアルキル基などで置換されるとプロトン化分子の正電荷が非局在化して PA は大きくなる: Table 3 参照)。実は正電荷が三つの水素原子に局在化していることこそが水溶媒がプロトンの最高の溶媒であることと密接に関連している。三つの H 原子に正電荷が局在するので、H₃O⁺ と相互作用する H₂O 分子群は強い水素結合を形成できる。このため、水和クラスターイオン H₃O⁺(H₂O)_n の n の増加に対する水素結合エネルギーの減衰が緩慢となり、n → ∞ に至る水和過程で最終的に大きな水和エネルギーが獲得される。水がいかに優れたプロトンの溶媒であるかを示す例を以下に二つ述べる。

Table 5 のプロトン化したエタノール、C₂H₅OH₂⁺ の気相水和反応において、水和反応のエンタルピー変化、 $-\Delta H_{n-1,n}^\circ$ が、n=4 で極小値を示し、n=4 → 5 の測定で平衡観測ができなくなる。これは、n=4 → 5 においてクラスターイオン内で異性化反応、C₂H₅OH₂⁺(H₂O)_n → H₃O⁺(H₂O)_{n-1}(C₂H₅OH) が起こるからである。つまり、n が大きくなると、プロトンはエタノール分子から水分子に移る。これは、n が大きくなると、C₂H₅OH₂⁺ が水和されるよりも、プロトンがエタノール分子から水分子に乗り移って生成する H₃O⁺ が水和されるほうが熱力学的に有利になるからである。

もう一つの例は、t-C₄H₉⁺ イオンの水和反応である。水和反応の第一ステップ、t-C₄H₉⁺+H₂O → t-C₄H₉OH₂⁺ で、プロトン化した t-C₄H₉OH (t-ブタノール) が生成する。Table 5 に示されている測定結果から、n=1 → 2 のステップで、早くも構造異性化反応、t-C₄H₉OH₂⁺+H₂O → H₃O⁺(t-C₄H₉OH) が起こり、さらに水和反応が進行すると、t-C₄H₉OH が脱水反応を起こして H₃O⁺(H₂O)_n と i-C₄H₈ (イソブテン) が生成する。これは、気相で観測された“酸触媒によるアルコールの脱水反応”である。

クラスターイオンの反応

CI による分析において、極性の強い試薬ガスは往々にしてクラスターイオン A[±](S)_n を生成し、マスペクトル

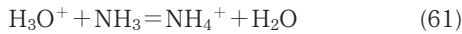
が複雑になる場合が多い。たとえば H₂O や NH₃ を試薬ガスとして使用する場合、反応に与るのは事実上クラスターイオン、H₃O⁺(H₂O)_n あるいは NH₄⁺(NH₃)_n であって、溶媒とされていない H₃O⁺ や NH₄⁺ の反応への寄与は少ない場合が多い。ここで、CI におけるクラスターイオンの反応性について考える。

Table 5 にあるように、H₃O⁺(H₂O)_n は水和分子 n の増加に伴って $-\Delta H_{n-1,n}^\circ$ ずつ結合エネルギーを獲得する。したがって、水 1 分子の PA は 691 kJ/mol (Table 3) であるが、n=1, 2, 3, …のクラスターイオンの PA は結合エネルギーが加算されて 837, 922, 997 kJ/mol と増加していく (Table 5)。n=1 の 837 kJ/mol の値は、アンモニア分子 NH₃ の PA=854 kJ/mol と大差ない。この値だけから考えると、H₃O⁺(H₂O) はほとんどの含酸素有機化合物を事実上プロトン化できないことになる (Table 3)。しかし、このようなクラスターイオンは、置換反応 (60) によって間接的に分析種をプロトン化する。たとえば、置換反応 H₃O⁺(H₂O)+(CH₃)₂CO=[(CH₃)₂CO+H₂O+H]⁺+H₂O で微量のアセトンを検出できる。このような置換反応は一般に衝突速度で起こることが多く、また放出される反応のエネルギーは生成物の並進エネルギーとして散逸されやすいので、極めてソフトなイオン分子反応である。また、分析目的成分分子の分子質量 M_w がクラスターイオンの m/z 値の +M_w として観測されるので分子質量の決定に都合がよい。このようにクラスターイオンは CI において有効に活用できる。

CI の試薬ガスとして数 Torr のキャリアーガス (たとえばメタンや窒素ガス) 中に水蒸気が 1 mTorr 含まれている場合のクラスターイオン、H₃O⁺(H₂O)_n の n に対する強度分布を 100°C と 300°C について計算する。まず 100°C (373 K) における H₃O⁺ と H₃O⁺(H₂O) の強度比を計算する。Table 5 から、平衡反応、H₃O⁺+H₂O ⇌ H₃O⁺(H₂O) の $-\Delta H^\circ$ および $-\Delta S^\circ$ は、各々 146.3 kJ/mol および 126.2 J/mol×K である。 $-\Delta G^\circ = -\Delta H^\circ + T\Delta S^\circ = 146,300 - 373 \times 126.2 = 99,227 \text{ J/mol} = RT \times \ln K = 8.31 \times 373 \times \ln K$ 。これより、 $K = 8.0 \times 10^{13}$ となる。気相反応における平衡定数 K は熱力学では圧平衡定数と呼ばれ、圧力の単位は気圧 (atm) を用いる。クラスタリング反応のように、反応の前後で分子数が変わる場合においても、分圧を atm で表すことで、圧平衡定数 K は無次元となる。1 mTorr の P(H₂O) は 10⁻³/760 気圧であるので、この値を $K = \{I[\text{H}_3\text{O}^+]/I[\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})]\}/P(\text{H}_2\text{O})$ の P(H₂O) に代入すれば、イオン強度比 $I[\text{H}_3\text{O}^+]:I[\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_1] = 1:1.1 \times 10^8$ となる。同様な計算から、H₃O⁺(H₂O)_n の n に対する強度分布は、H₃O⁺:H₃O⁺(H₂O):H₃O⁺(H₂O)₂:H₃O⁺(H₂O)₃:H₃O⁺(H₂O)₄ = 1:1.1×10⁸:3.4×10¹³:8.5×10¹¹:2.4×10⁸ となる。つまり、100°C では、H₃O⁺(H₂O)₂ が圧倒的に多量に存在し、これが反応イオンとして働く。同じような計算を 300°C (573 K) で行くと、イオン強度分布は、H₃O⁺:H₃O⁺(H₂O):H₃O⁺(H₂O)₂:H₃O⁺(H₂O)₃:H₃O⁺(H₂O)₄ = 1:7.4:3.41×10⁻³:1.9×10⁻⁸:4.6×10⁻¹⁴ となる。すなわち、100 → 300°C へ

の温度上昇で、 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ は実質的に H_3O^+ と $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ となる。このように、クラスターイオンの強度分布は大きな温度依存性を示すので、イオン源の温度調節によって、CI の最適条件を設定できる。

反応 (61) は、163 kJ/mol の発熱反応で、衝突速度で起こるプロトン移動反応である。



この逆反応は、163 kJ/mol の吸熱反応なので、事実上起こらないと考えてよい。しかし、 H_2O 分子は 1.84 デバイの双極子モーメントをもち極性が大きいので、 NH_4^+ に付加してクラスターイオン $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})$ を形成する。このようなクラスターイオンの生成は常に発熱過程であるので、CI 実験においては、イオン源温度がそれほど高くない場合において、しばしば観測される。たとえば、塩化物イオン Cl^- はプロトン親和力が小さく、負イオンとして安定であり、種々の分析種とのクラスターイオンを形成させる試薬イオンとしての価値がある⁷⁶⁾。また、 NO^+ と飽和炭化水素との反応でヒドリド反応を起こさせ、それに続くクラスタリング反応を分析に応用する^{30), 31)}、などクラスタリング反応は極めて多彩な応用例に満ちている。

大気圧下で湿気を含む大気を放電などでイオン化してマススペクトルを測定すると、 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の n が数十にわたったクラスターイオンの分布が観測される。これは、大気圧下から真空に気体が流入する際に、真空側で気体のジェット流が形成されて、分子の運動方向と速度が膨張方向に揃うので、気体の温度が 10 K 程度に下がり、ジェット流中でのクラスターイオンの成長が促されるためである。これは、ジェット流中での速度が大きい分子が遅い分子に追いついて衝突し、お互いの速度がしだいに揃うという多数回の衝突の繰り返しで、ジェット流中の分子の相対速度がほぼ同じになるからである。これは、気体の温度が下がったことに対応し、このため、弱い結合からなる大きなサイズのクラスターが形成されやすくなる。この断熱膨張冷却現象を利用してサイズの大きなクラスターを形成させることを目的として、断熱膨張時になるべく多くの衝突を促すことのできるノズルが開発されている (Laval ノズルなど)。

Table 5 から、アルカリイオンやハロゲン化物イオンの水和エネルギーは、特に $n=1$ においてサイズの最も小さな Li^+ や F^- イオンが最大の水和エネルギーをもつことがわかる。これは、イオンのサイズが小さいほど、水分子との水素結合が強くなるからである。この傾向は他の溶媒分子についても同様である。藤井や塩川らは、リチウムイオン Li^+ を分析種 M に付加させてクラスターイオン $\text{Li}^+\cdots\text{M}$ を生成し、これを質量分析する方法を開発した^{77), 78)}。 Li^+ イオンは、アルカリ金属イオンの中でも最もサイズが小さいので、多くの分子と比較的強い結合を形成し、クラスターイオンを安定に生成させることができる。分子 M の極性によって $\text{Li}^+\cdots\text{M}$ の結合エネルギーに相違があるので、分析ガス中に存在する分析種のうちで、最も強い結合エネルギーをもつクラスターイオンが生成しやすい。こ

の特徴は、プロトン移動反応での CI 分析で、最終的に最もプロトン親和力の大きな成分が検出されやすいことと原理は同じである。したがって、定量分析に適用する場合には工夫を要するが、定性分析には有用である。特に、通常の CI では検出が困難なプラズマなどで生成する不安定化学種 (ラジカルなど) が $\text{Li}^+\cdots\text{M}$ として観測できる点が有用である。また、 $\text{Li}^+\cdots\text{M}$ の結合エネルギーは、ほとんどの化合物 M に対して、それらの解離エネルギーよりも小さいので、M のフラグメンテーションなしで分子質量情報が得られる点で価値が高い。

4. CI の実際

4.1 微量成分分析上の心得

CI において、フラグメンテーションなしで擬分子イオンを観測するためには、反応熱 (プロトン親和力の差) が小さいほうが良いが、小さすぎるとイオン-分子反応の反応速度が小さくなるので、その結果検出感度が低下する。分析種がごく微量の場合は、試薬ガスの選択において、多少高めめの反応熱をもつ反応系の設定が必要となる。

ここで、試薬ガスに対して 1 ppm の微量成分の検出をするためには両者の間にどの程度の PA の差がなければならぬかを考える。反応、 $\text{AH}^+ + \text{B} = \text{A} + \text{BH}^+$ 、で成分比 $\text{A}/\text{B} = 10^6$ 、 $[\text{BH}^+]/[\text{AH}^+] = 0.01$ (反応イオン AH^+ の 1% が反応して BH^+ が生成する場合) とすると、200°C での反応の自由エネルギー変化は、 $-\Delta G^\circ = RT \times \ln K = 8.31 \times 473 \times \ln 10^{-2} \times 10^6 = 36.2 \text{ kJ/mol}$ となる。反応の前後で粒子数が変わらないので、エントロピー変化 $\Delta S^\circ \approx 0 \text{ J/mol} \times \text{K}$ と仮定すると、 $\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ$ となるから、1 ppm の微量成分は試薬ガスの PA よりも少なくとも 36 kJ/mol 大きくなければならないことになる。つまり、分析種が微量になるほど反応の発熱性を高めなければならない。

4.2 正イオンおよび負イオンの関与するプロトン移動反応を利用する CI 分析

反応 (42) では新しい結合がイオン B_2H^+ に生じるが、反応 (45) では、新しい結合が中性分子 A_1H に生じる。



発熱プロトン移動反応は、質量の小さな H^+ が移動する反応なので、活性化障壁の小さな前期障壁反応となる。このため、電荷移動と同様共鳴過程で起こることが多く、発熱プロトン移動反応において放出される反応エネルギーは生成系の運動エネルギーとしては散逸しにくく、その多くがプロトンを受け取った分子において新しく生成する結合の内部 (振動・回転) エネルギーとして蓄えられることになる。ここで、“発熱反応”などでよく登場する“熱”という言葉は、熱平衡下でのみ厳密に定義できるものであり、“発熱”化学反応の初期過程では、電子、振動、回転、並進のモードに与えられる各エネルギーは非平衡的に分布するので、化学反応をミクロスコピックに考える場合では、“熱”という言葉よりも“エネルギー”という言葉を使用するほうが適切である。Hunt の論文の一節を引用すると⁷⁹⁾、“In

the case of an exothermic gas phase proton transfer reaction proceeding through a short-lived ion molecule complex, the energy liberated remains largely in the product containing the newly formed bond.” したがって、正イオンが関与する反応 (42) では放出される反応のエネルギーのほとんどが B_2H^+ に付与されて、 B_2H^+ がフラグメンテーションを起こす可能性がある。これに対して、負イオンの関与する反応 (45) では反応のエネルギーが中性の A_1H に付与されるので、生成イオン A_2^- はフラグメンテーションを起こしにくい。このため、負イオン CI では放出される反応のエネルギーの大小にかかわらず分析種をソフトにイオン化できる。このため、なるべく反応性の大きな試薬イオン (OH^- イオンなど) を選ぶことで、多くの化合物をフラグメンテーションなしで擬分子イオン A_2^- として効率良く生成することができる。

4.3 イオンの衝突周波数と反応の寿命

イオンの衝突周波数 ν (イオンが 1 秒間に周囲の分子と衝突する回数) は、イオン分子反応の速度定数 k ($cm^3/molecule \times s$) と分子の数密度 n (cm^{-3}) の積で与えられる。

$$\nu = k \times n \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (62)$$

ここで、分子の数密度 n (cm^{-3}) は以下の式で計算できる。

$$n \text{ (cm}^{-3}\text{)} = 9.659 \times 10^{18} P \text{ (Torr)} / T \text{ (K)} \quad (63)$$

また、反応 (42) や (45) は擬 1 次反応とみなせるから (反応に与る分子の数密度はイオンに比べてはるかに大きいので、イオン分子反応が起こっても分子の濃度は実質上変わらず、反応はイオンの濃度に対して 1 次反応とみなせる)、反応の寿命 t (s) は式 (64) で与えられる。

$$\tau = \ln 2 / k \cdot n = 0.693 / k \cdot n \text{ (s)} \quad (64)$$

τ (s) とは、反応によってイオンの濃度が 2 分の 1 に減衰する時間である。たとえば、1 ppm の分析種を含む気体試料の圧力が 5 Torr、および 760 Torr (1 気圧) の場合、 τ (s) は各々、 4×10^{-3} s および 3×10^{-5} s と計算される。5 Torr での CI 条件では、イオンのイオン源内滞在時間は無電場でも数 ms で、この値はイオンの反応寿命と同程度となり、1 ppm の分析種の検出は検出限界に近い。さらに、イオン源内でリペラー電極によって電場でイオンを加速すると、イオンのイオン源滞在時間がさらに短くなるので、イオンが分析種と反応する時間がさらに短くなって、検出効率が下がる。一方 APCI では、高圧のためにイオンと分子の衝突回数が大きくなり、また、イオンの器壁への拡散速度も遅いためイオン源内滞留時間が長くなって、反応イオンと微量成分分子が衝突し、反応する確率が増大する。したがって、数十 μs という時間内にイオンが微量成分と反応する確率はほぼ 1 となる。したがって APCI では、CI では分析が困難な極微量成分でも検出できることになる。ppb はもちろんのこと、工夫しだいでは ppt オーダーの分析も不可能ではない。最近、大気圧下で試料無調製/そのまま/実時間/測定する種々の大気圧イオン化法が開発されているが、これは、手軽さもさることながら、大気圧下ではイオンと分子の衝突回数が数 Torr での CI に比

べてはるかに増大するので、微量成分が検出されやすくなるからである。種々の分析種が複数含まれる場合、最終的に観測されやすいのは、プロトン親和力が最も大きな、あるいは反応イオンとの結合エネルギーが最も大きな分析種となるので、観測されるイオン強度は種々の分析種の濃度を定量的に反映しないという前提でマスペクトルを解釈すべきである。CI を定量分析に応用するには、同位体からなる内部標準物質等の添加が望ましい。これに対して、低圧ガス試料 ($\sim 10^{-5}$ Torr) を対象とする電子イオン化 (EI) では、生成したイオンは分子と衝突せずに検出されるので、EI で観測される各分析種に由来するイオン強度は、基本的に各分析種の分圧に比例する。したがって、EI は定性、定量分析において極めて信頼性の高い結果を与える。

EI と CI の違いを簡単に表現すれば、EI では低圧でのイオン化で、生成イオンは無衝突で検出されるので、気体試料の分圧に比例したイオン信号が得られる。また、EI では大きな電子ビーム電流を用いて分析種をイオン化させることができるので、非常に高い検出感度をもつ。これに対して、CI、特に APCI では、初期的に生成させた試薬イオンを多数回ガス分子と衝突させることによって (1 気圧では 1 秒間に約 10^{10} 回) 種々の分析種と反応させてこれらをイオン化できる。多数回の衝突が起こるので、経時的にいろいろなイオン分子反応が引き続いて起こる可能性が高い。このように、初期生成イオンはイオン源に滞在する時間内に多くの副次反応を経て、最終的に化学的に最も安定なイオンを生成する方向に向かい、最終的に平衡状態に落ち着く。このため、分析目的成分の分圧が極めて低い場合でも (場合によっては ppt レベルまで)、それを効率よく検出できる可能性を秘める。したがって、大過剰のガス中に含まれる PA や EA が大きいごく微量の成分分子を選択的に検出できるという際立った特長がある。逆に、分析を目的とする成分よりも大きな PA (正イオンモード) や EA (負イオンモード) をもつ不純物が存在する場合は、実験条件に工夫を加えて (クロマトによる成分の分離など)、分析目的成分を選択的に検出するなどの必要が生じる。

4.4 電場の影響: イオンの移動度と温度上昇

気体中でイオンや分子はお互いに衝突して、エネルギーのやり取りをしている。イオンや分子が周囲のガス分子と衝突せずに飛行する平均距離を平均自由行程 (λ_D) という。平均自由行程 λ_D はガス圧に反比例し、以下の式で概算できる。

$$\lambda_D \text{ (cm)} = 5 / P \text{ (mTorr)} \quad (65)$$

1 気圧, 1 Torr, 10^{-3} Torr における λ_D は、各々 $\sim 6 \times 10^{-6}$ cm, $\sim 5 \times 10^{-3}$ cm, および ~ 5 cm となる。1 mTorr の圧力で気体の容器の大きさが 5 cm 以下になると、分子同士の衝突よりも壁との衝突が優先的に起こるようになる。

常温での気体分子の速度は、約 400 m/s なので、各圧力で、分子は 1 秒間に約 10^{10} , 10^7 , 10^4 回の衝突を繰り返している。このような状態の気体に電場 E を印加すると、イオンが電場によって加速されて運動エネルギーを得て電場の方向に沿った運動をする。運動エネルギーを得たイオン

は気体分子と衝突することで電場で得た運動エネルギーの一部を失い定常速度 v_d (drift velocity) をもつようになる。これは、イオンが電場によって受ける力と分子との衝突による摩擦力がちょうど釣り合った速度に落ち着くからである。大気中を雨粒が等速で降るのと同じ原理である（この場合は重力と摩擦力が釣り合う）。電場強度 E が極端に大きくない限り、 v_d は E に比例する。

$$v_d = \mu E \quad (66)$$

式 (66) の比例定数 μ (cm/s)/(V/cm), すなわち μ (cm²/V·s) を移動度という。この定数は、電場が 1 V/cm の場合において、イオンがもつ移動速度 (cm/s) に対応する。圧力 P (Torr) および温度 T (K) における μ については、換算移動度 μ_0 が式 (67) で定義される。

$$\mu_0 = \mu(P/760) \times (273/T) \quad (67)$$

この値は、0°C, 1 気圧 (760 Torr) に換算された値であり、この式から移動速度 v_d が圧力 P (Torr) に反比例し、温度 T (K) に比例することがわかる。希ガスイオンの希ガス中における換算移動度 (cm²/V·s) の値 (0°C, 1 気圧) は、He⁺(He): 10.8, Ne⁺(Ne): 4.4, Ar⁺(Ar): 1.63, Kr⁺(Kr): 0.93, Xe⁺(Xe): 0.63 となる。たとえば Ar⁺ は 1 V/cm の電場がかかった 0°C, 1 気圧の Ar ガス中を 1.63 cm/s の速度で移動する。

イオンの平均運動エネルギー KE_{ion} は、電場によって得た移動速度 v_d を用いて Wannier の式から計算できる^{80), 81)}。

$$KE_{ion} = (1/2)mv_d^2 + (1/2)M_bv_d^2 + (3/2)kT \quad (68)$$

ここで、 m はイオンの質量、 M_b はガス分子の質量、 k は Boltzmann 定数、 T はガス温度である。式 (68) の意味するところは、電場の影響でイオンが移動速度 v_d をもつと、電場なしでの熱エネルギー $(3/2)kT$ に加えて、 $(1/2)mv_d^2 + (1/2)M_bv_d^2$ だけ余分のエネルギーが付与される、ということになる。

ここで、アルゴン 1 気圧、電場強度 1,000 V/cm における Ar⁺ の移動を考える。移動速度は式 (66) から室温で約 1,800 cm/s となる。APCI イオン源において、イオンの生成される場所からイオン出口スリットまでの距離が 1 cm とすると、イオンのイオン源内滞留時間は、 $1/v_d = 5.6 \times 10^{-4}$ s となる。したがって、Ar⁺ を Ar ガス中の微量成分検出のための反応イオンとすると、微量成分との反応の寿命 t は、 5.6×10^{-4} s 以下であることが望ましい。反応速度定数を衝突速度定数、 $\sim 10^{-9}$ cm³/molecule×s とし、式 (64) から検出限界の微量成分濃度 n を計算すると、 $n = 1.3 \times 10^{12}$ cm⁻³ となり、760 Torr キャリヤガスにおける検出限界は計算上 50 ppb 程度となる。この値は 1,000 V/cm の電場存在下の値であり、電場強度を下げることで、ppt レベルの検出限界も可能となる。直流コロナ放電を用いる APCI では、放電電極と質量分析計のイオンサンプリングオリフィス間に高い直流電場が発生するので、イオンのイオン源滞留時間は必然的に短くなる。最近、バリヤ放電を利用したイオン化法が登場してきた。この方法では、電場強度の調節などが容易で、実験の設定条件を最

適化しやすい。

ここで、1,000 V/cm の電場でどの程度イオンの運動エネルギーが増加するかを式 (68) を用いて計算する。 $m = M_b = 40 \times 10^{-3} / 6.02 \times 10^{23}$ kg, $v_d = 18$ m/s, $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K, $T = 300$ K, を式 (68) に代入すれば、 $KE_{ion} = (1.1 + 1.1 + 621) \times 10^{-23}$ J が得られる。これより、電場による運動エネルギーの増加はほとんど無視できることがわかる。温度に換算しても、301 K, すなわち 1,000 V/cm の電場を印加しても 760 Torr では 1 K しか温度が上がらない。

次に、アルゴン圧を 1 Torr に下げ、電場も 10 V/cm にした場合を考える。この場合、上と同様に計算すると $v_d = 1.4 \times 10^4$ cm/s となり、イオン源内滞留時間は 7.35×10^{-5} s となる。検出限界の微量成分濃度 n は、 $n = 9.4 \times 10^{12}$ cm⁻³, すなわち、1 Torr での検出限界は 300 ppm 程度と見積もられる。これは、決してよい分析条件とはいえ、APCI に大きく劣る。低圧では小さな電場強度でもイオンが速やかに移動し、器壁上で放電 (中性化) してしまうので、APCI に比べて検出感度が落ちることは避けられない。また、運動エネルギーの増加は、 $(62 + 62 + 621) \times 10^{-23}$ J となり、温度に換算すると、300 K \rightarrow 360 K, すなわち、1 Torr では、10 V/cm の電場をかけただけで 60 K もの温度上昇が起こる。このことから、低圧になるほど電場の影響が大きくなることがわかる。これは、低圧になるほど、イオンの平均自由行程が増して (式 (65)), 自由飛行中に電場によって加速されやすくなるからである。CI で極微量成分を分析する場合、条件の許す限り、イオンの加速電場を小さく抑え、圧力を上げることが望ましい。

衝突誘起解離 (collision-induced dissociation: CID) でイオンを解離させる場合、電場によってイオンを加速させて運動エネルギーを付与し、イオンを希ガスや N₂ コリジョンガスに衝突させて (イオンの運動エネルギーを内部エネルギーに転換させる) 解離させる。このような CID においては、コリジョンガスの圧力調整で解離条件を制御できる。大気圧イオン源をもつ質量分析装置での第一真空チャンバーでは、大気側からサンプリングされたイオンを電場で収束させる必要があるため、イオンは不可避免的に電場で加速される。電場を調節することによって、クラスターイオンを分解させたり、さらにはイオンの CID を起こすことも可能である。

5. おわりに

気相イオン分子反応研究は、メタンの関与する反応 (1), (2) の発見を契機に 1950 年以降活発に行われ、蓄積された膨大なデータが広くインターネット上に公開されている。イオン分子反応は、単に CI や APCI に限らず、MALDI, surface-assisted laser desorption/ionization (SALDI), SIMS, エレクトロスプレー, など 10^{-3} Torr 以上の気体や液体、固体の関与するイオン化過程で主役を演じている。特に凝集相がかかわる反応では、電子励起から始まって、付与されたエネルギーが振動、回転、そして熱エネルギー

に緩和していく。このような時間軸のかかわる多くの微分素過程としての反応が積分された形で最終的にマスペクトル上に現れるので、イオン化過程の解析はそれほどたやすいことではない。しかし、反応の素過程に関する情報や熱力学的情報を組み合わせることで、複雑な積分過程を解きほぐすことができる。局所に集中したエネルギーが緩和し、どのようにエントロピーが増大していくのかという説明は、反応速度論、衝突論、量子物理学、熱力学的知識などを結集することで解きほぐすことのできる楽しい頭の体操である。ぜひ、実験結果のデータ解析に基礎情報を積極的に活用していただきたい。

文 献

- 1) J. J. Thomson, *Phil. Mag.*, **24**, 209 (1912).
- 2) G. S. Handler and J. R. Arnold, *J. Chem. Phys.*, **27**, 144 (1957).
- 3) V. L. Tal'rose and A. K. Lyubimova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **88**, 909 (1952).
- 4) D. P. Stevenson and D. O. Schissler, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1353 (1955).
- 5) M. S. B. Munson and F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3294 (1965).
- 6) M. S. B. Munson and F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2621 (1966).
- 7) J. H. グロス著, “マスペクトロメトリー”, 日本質量分析学会出版委員会訳, シュプリンガー・ジャパン, 東京 (2009).
- 8) 平岡賢三, 質量分析, **28**, 185 (1980).
- 9) P. Kebarle, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **28**, 445 (1977).
- 10) P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.*, **5**, 276 (1905).
- 11) G. G. Gioumousis and D. P. Stevenson, *J. Chem. Phys.*, **29**, 294 (1958).
- 12) T. Su and M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **12**, 347 (1973).
- 13) L. Bass, T. Su, W. J. Chesnavich, and M. T. Bowers, *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 119 (1975).
- 14) E. W. Rothe and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1619 (1959).
- 15) R. J. W. LeFevre, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **3**, 1 (1959).
- 16) R. D. Nelson, Jr., D. R. Lide, Jr., and A. A. Maryott, NSRDS-NBS 10, (1967); URL: <<http://www.nist.gov/srd/nsrds/NSRDS-NBS-10.pdf>>.
- 17) A. L. McClellan, “Tables of Experimental Dipole Moment,” W. H. Freeman, San Francisco, Calif. (1963).
- 18) T. Su and M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.*, **58**, 3027 (1973).
- 19) T. Su and M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **17**, 309 (1975).
- 20) W. E. Farneth and J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7891 (1976).
- 21) E. Lindholm, “Ion-Molecule Reactions, Vol. 2,” ed. by J. L. Franklin, Plenum Press, New York (1972), p. 457.
- 22) M. Chau and M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **24**, 191 (1977).
- 23) E. C. Horning, M. G. Horning, D. I. Carroll, I. Dzidic, and R. N. Stillwell, *Anal. Chem.*, **45**, 936 (1973).
- 24) E. C. Horning, M. G. Horning, D. I. Carroll, R. N. Stillwell, and I. Dzidic, *Life Science*, **13**, 1331 (1973).
- 25) B. Munson, *Anal. Chem.*, **49**, 772A (1977).
- 26) N. Einolf and B. Munson, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **9**, 141 (1972).
- 27) D. F. Hunter and J. F. Ryan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 620 (1972).
- 28) B. L. Jelus, B. Munson, and C. Fenselau, *Biomed. Mass Spectrom.*, **1**, 96 (1974).
- 29) D. F. Hunt, C. N. McEwen, and T. M. Harvey, *Anal. Chem.*, **47**, 1730 (1975).
- 30) D. F. Hunt and T. M. Harvey, *Anal. Chem.*, **47**, 1965 (1975).
- 31) D. F. Hunt and T. M. Harvey, *Anal. Chem.*, **47**, 2136 (1975).
- 32) M. Meot-Ner and F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2014 (1975).
- 33) 平岡賢三, 化学の領域, **31**, 1054 (1971).
- 34) G. A. Olah, “Carbocations and Electrophilic Reactions,” John Wiley, New York (1973).
- 35) M. Meot-Ner and F. H. Field, *J. Chem. Phys.*, **64**, 277 (1976).
- 36) M. Meot-Ner and F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1356 (1978).
- 37) A. J. Cunningham, J. D. Payzant, and P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7627 (1972).
- 38) Y. K. Lau, S. Ikuta, and P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1462 (1982).
- 39) A. G. Harrison, “Interactions between Ions and Molecules,” ed. by P. Ausloos, Plenum Press, New York (1975), p. 263.
- 40) A. Good, *Chem. Rev.*, **75**, 561 (1975).
- 41) D. K. Bohme, D. B. Dunkin, F. C. Fehsenfeld, and E. E. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, **49**, 5201 (1968).
- 42) M. Meot-Ner and F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5339 (1975).
- 43) W. N. Olmstead, M. Lev-On, D. M. Golden, and J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 992 (1977).
- 44) P. V. Neilson, M. T. Bowers, M. Chau, W. R. Davidson, and D. H. Aue, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3649 (1978).
- 45) Y. Hatano, “Electronic and Atomic Collisions,” ed. by D. C. Lorents, W. E. Meyerhof, and J. R. Peterson, Elsevier Science Pub., Amsterdam (1986), p. 153.
- 46) L. G. Christophorou, “Atomic and Molecular Radiation Physics,” John Wiley & Sons, London (1971), p. 491.
- 47) B. M. Smirnov, “Negative Ions,” McGraw-Hill, New York (1982).
- 48) D. K. Bohme, G. I. Mackay, and J. D. Payzant, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4027 (1974).
- 49) J. D. Payzant, K. Tanaka, L. D. Betowsky, and D. K. Bohme, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 894 (1976).
- 50) W. N. Olmstead and J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4219 (1977).
- 51) S. G. Lias and P. Ausloos, “Ion-Molecule Reactions,” Am. Chem. Soc., Washington, D.C. (1975).
- 52) E. E. Ferguson, *Atom. Data & Nucl. Data Tables*, **12**, 159 (1973).
- 53) L. W. Sieck and S. G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **5**, 1123 (1976).
- 54) D. L. Albritton, *Atom. Data & Nucl. Data Tables*, **22**, 1 (1978).
- 55) Y. Ikezoe, S. Matsuoka, M. Takebe, and A. Viggiano, “Gas Phase Ion-Molecule Reaction Rate Constants through 1986,” Maruzen, Tokyo (1987).
- 56) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, and G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, (1988), Supplement No. 1.
- 57) P. Kebarle, “Techniques for the Study of Ion-Molecule Reactions—Techniques of Chemistry Volume XX,” ed. by J. M. Farrar and W. H. Saunders, Jr., John Wiley & Sons, New York (1988), Chap. V, p. 221.
- 58) 平岡賢三, “クラスターの化学”, 梶本興亜編, 培風館, 東京 (1992), 7章, p. 153.
- 59) K. Hiraoka and S. Yamabe, “Dynamics of Excited Molecules,” ed. by K. Kuchitsu, Elsevier, Amsterdam (1994),

- Chap. 11, p. 399.
- 60) Y. K. Lau and P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7452 (1976).
- 61) E. P. Hunter and S. G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **27**, 413 (1998).
- 62) R. Yamdagni and P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4050 (1973).
- 63) K. Hiraoka, R. Yamdagni, and P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6833 (1973).
- 64) T. B. McMahon and P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5940 (1974).
- 65) T. B. McMahon and P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3399 (1976).
- 66) T. B. McMahon and P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4035 (1974).
- 67) T. B. McMahon and P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2222 (1977).
- 68) J. B. Cumming and P. Kebarle, *Can. J. Chem.*, **55**, 3474 (1977).
- 69) R. Yamdagni and P. Kebarle, *Can. J. Chem.*, **52**, 861 (1974).
- 70) R. T. McIver, Jr. and J. T. Silvers, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8462 (1973).
- 71) R. T. McIver, Jr. and J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4323 (1974).
- 72) E. M. Arnett, R. T. Small, R. T. McIver, Jr., and J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5640 (1974).
- 73) A. L. C. Smit and F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6471 (1977).
- 74) D. F. Hunt and F. W. Crow, *Anal. Chem.*, **50**, 1781 (1978).
- 75) T. A. Roy, F. H. Field, Y. Y. Lin, and L. L. Smith, *Anal. Chem.*, **51**, 272 (1979).
- 76) H. P. Tannenbaum, J. D. Roberts, and R. C. Dougherty, *Anal. Chem.*, **47**, 49 (1975).
- 77) 塩川善郎, 中村 恵, 丸山はる美, 平野芳樹, 種田康之, 井上雅子, 藤井敏博, *分析化学*, **53**, 475 (2004).
- 78) 塩川善郎, 中村 恵, 丸山はる美, 平野芳樹, 種田康之, 井上雅子, *真空*, **50**, 234 (2007).
- 79) D. F. Hunt, G. C. Stafford, Jr., F. W. Crow, and J. W. Russel, *Anal. Chem.*, **48**, 49(1976).
- 80) G. H. Wannier, *Bull. Syst. Tech. J.*, **32**, 170 (1953).
- 81) M. McFarland, D. I. Albritton, F. C. Fehsenfeld, E. E. Ferguson, and A. L. Schmeltekopf, *J. Chem. Phys.*, **59**, 6620 (1973).

Keywords: Ion/molecule reaction, Proton transfer reaction, Charge transfer reaction, Cluster ion, Negative ion