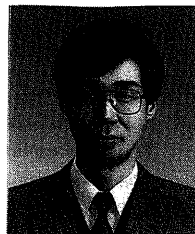


奨 励 賞

飛 田 成 史 氏 [群馬工業高等専門学校助教授, 理学博士]

[業績] MIKE スペクトル法および重水素標識法による有機化合物のメタステーブルイオンの分解機構の研究



飛田成史君は、群馬大学工学部を卒業後、同大学大学院修士過程において閑春夫教授、東京工業大学大学院博士過程において田中郁三教授のもとで光化学の研究に従事し1983年東京工業大学より「Photodynamics of Metal Coordination Compound」の研究題目により理学博士の学位を授与された。大学院を修了後、群馬工業高等専門学校に講師として赴任され、その後、助教授に昇任された。1990年9月～1991年3月に、フランスのパリ南大学のLeach教授から、1991年4月～1991年9月にドイツのベルリン自由大学のBaumgartel教授からそれぞれ招聘研究員として招待され、シンクロトン放射光を用いての光電子—光イオン—光イオンコインシデンス法による芳香族化合物の多価イオンの分解機構の研究に従事した。その間、MIKE スペクトル法および重水素標識法によるメタステーブルイオンの分解機構の研究を行い、この分野での我が国の若手リーダーの一人として活躍して現在に至っている。特に、同氏が行った「有機ケイ素化合物のメタステーブル分解」に関する一連の研究は国際的に高く評価されている。

同君は、研究の合間に「物質の質量から何がわかるか」という本を執筆し、新しく質量分析を始めようとしている人への入門書となり、質量分析学会の発展に少なからず寄与していることも同君の業績の一つである。これまでの質量分析関係の研究の業績の概要は以下のようである。

質量スペクトルから、多くの有機化合物の構造解析が行われている。しかし、その質量スペクトルは単純切断によるイオンのみならず、骨格転位を伴う再配列イオンをも含む。後者のイオンは、構造解析を行う際の難しさの大きな原因の一つとなっている。そこで再配列イオンの生成機構を解明することが、質量スペクトルを理解し、有機化合物の同定および構造解析を行う上で大変重要となる。同君は、エステル類の質量スペクトルで見いだされる分子イオンからの単水素および二重水素転位反応に及ぼす置換基の影響を、エネルギー的に検討し、電子供与性の置換基を有する化合物では単水素転位反応が優先し、逆に、電子吸引性の置換基を有する化合物では二重水素転位反応が優先することを発見した。

同君は、イオンの分解機構の解明にMIKE スペクトル法および重水素標識法を用いることの利点に早くから着目し、MIKE スペクトルを測定するために逆配置二重収束質量分析計自作し、パラシアノ安息香酸イソプロピル、ベンゾイルイオン、フタル酸ジメチル、1,2-ジメトキシエタン等、多くの有機化合物の質量スペクトルで見いだされるものの再配列イオンの生成機構を解明した。

同君は、逆配置二重収束質量分析計の磁場と静電場との間に第二のイオン化室を有する「電子衝撃誘導スペクトロメーター」を製作した。この方法は、衝突活性化スペクトル法やレーザーによる光解離スペクトル法と同様に中間体イオンの分解の研究に役立つことが期待される。

有機ケイ素化合物の分解機構の研究は質量スペクトル中のイオンの質量/精密質量を測定する方法が用いられていた。しかし、同君は有機ケイ素化合物の分解機構の研究に、MIKE スペクトル法および重水素標識法を応用し、それまでは単純な分解機構によって生じていたと思われていたイオンが、再配列やスクランプリング等を伴った複雑な機構で生じていることを明らかにした。特に難揮発性の有機化合物をGC/MSで測定するときに利用されるトリメチルシリル化誘導体に見いだされる $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ イオン(m/z 73)の生成における、分解に先立つメチル基のスクランプリングの解明は高く評価されている。また、アルコキシシランの場合では、アルデヒド分子の脱離が見いだされるが、その脱離機構を解明したことは、将来のケイ素樹脂、半導体やシリコンオイル等のケイ素を含む産業廃棄物の処理の際への留意すべき指針の一つとなるであろう。

このように飛田君の研究は、有機化合物の電子衝撃による分解機構という基礎的で、地味な努力が要求される研究

であるが、その成果は国際的に高い評価を得ており、さらに同君の今後の活躍が期待されるため、奨励賞に値するものと認められた。

主要論文リスト

- 1) S. Tobita, S. Tajima, and T. Tsuchiya, The Substituent Effect on the Single and Double Hydrogen Atom Transfer Reactions in para-Substituted Benzoic Acid Isobutyl Esters, *Org. Mass Spectrom.*, 19, 326 (1984).
- 2) S. Tobita, T. Yanagisawa, K. Ogino, S. Tajima, and T. Tsuchiya, Fragmentation Mechanism of p-Cyanobenzoic Acid Isopropyl Ester by Electron Impact, *質量分析*, 32, 339 (1984).
- 3) S. Tajima, S. Tobita, and T. Tsuchiya, A Kinetic Energy Release Study of CO Loss from $C_6H_5CO^+$ Ions Generated from Benzoic Acid Alkyl Esters, *質量分析*, 33, 39 (1985).
- 4) S. Tobita, A. Negishi, T. Azami, and S. Tajima, Fragmentation Mechanism of Dimethyl Phthalate by Electron Impact. *Adv. Mass Spectrom.*, 10, 747 (1985).
- 5) T. Yanagisawa, S. Tobita, S. Tajima, H. Hanaoka, Study on the Fragmentation Mechanism of Isopropyl Methacrylate, *質量分析*, 34, 217 (1986).
- 6) S. Tobita, K. Tonokura, and S. Tajima, A Study of Hydrogen Rearrangement Reactions in the Molecular Ion of 1,2-Dimethoxyethane by MIKE Spectrometry, *質量分析*, 34, 279 (1986).
- 7) S. Tajima, S. Tobita, K. Ogino, and Y. Niwa, Electron Impact Induced Dissociation of Organic Ions in a Second-Field-Free Region of a Reversed Geometry Instrument, *Org. Mass Spectrom.*, 21, 236 (1986).
- 8) S. Tajima, A. Ishiguro, and S. Tobita, Fragmentation Mechanism of Dimethyl Maleate and Fumarate by Electron Impact, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 75, 147 (1987).
- 9) S. Tajima, K. Ogino, and S. Tobita, Loss of CO from the Molecular Ion of 2,4-Pentanedione, *Org. Mass Spectrom.*, 22, 379 (1987).
- 10) S. Tobita, K. Ogino, S. Ion, and S. Tajima, On the Mechanism of CO Loss from the Metastable Molecular Ion of Dimethyl Malonate, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 85, 31 (1988).
- 11) S. Tobita and S. Tajima, On the Metastable Loss of R_2 Group from β -Diketone Compounds $R_1-CO-CH_2-CO-R_2$, *Adv. Mass Spectrom.*, 11, 964 (1988).
- 12) S. Tobita, S. Tajima, and F. Okada, Metastable Ion Study of Organosilicon Compounds Part I. Diethoxydimethylsilane, *Org. Mass Spectrom.*, 24, 373 (1989).
- 13) S. Tajima, K. Ogino, S. Tobita, and I. Sakai, Structural Study of Intermediate Ions by Kinetic Energy Release and Thermochemical Consideration: $[C_7H_8N]^+$ Ions from Toluidine Derivatives, *質量分析*, 37, 109 (1989).
- 14) T. Yanagisawa, S. Tobita, S. Tajima, M. Yoshifuji, and N. Inamoto, Fragmentations of 1,2-Diethoxyethane by Electron Impact, *質量分析*, 37, 229 (1989).
- 15) S. Tobita, S. Tajima, F. Okada, S. Mori, E. Tabei, and M. Umezawa, Metastable Ion Study of Organosilicon Compounds Part II. Hexamethyldisiloxane, *Org. Mass Spectrom.*, 25, 39 (1990).
- 16) S. Tajima, H. Iida, S. Tobita, F. Okada, E. Tabei, and S. Mori, Metastable Ion Study of Organosilicon Compounds Part III. Trimethylxyphenylsilane, *Org. Mass Spectrom.*, 25, 441 (1990).
- 17) S. Tobita, K. Nakajima, S. Tajima, and A. Shigihara, Loss of H_2 from Metastable $CH_3SiH_2^+$ Ions, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 4, 472 (1990).
- 18) E. Tabei, S. Mori, F. Okada, S. Tajima, and S. Tobita, Metastable Ion Study of Organosilicon Compounds Part IV. 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazane and 1,1,3,3-Tetramethyldisilazane, *質量分析*, 39, 19 (1991).
- 19) S. Tobita, S. Tajima, S. Suzuki, T. Imamura, and I. Koyano, Dissociation of Ionized Keto-Enol Tautomers of Some 1,3-Dicarbonyl Compounds, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 105, 101 (1991).

- 20) F. Matsuno, N. Asada, A. Toyoda, S. Tobita, and S. Tajima, 立体異性体の質量スペクトル(2) シクロペンテン-3,4-ジオールとシクロペンテン-3,5-ジオールおよびそのトリメチルシリル誘導体, 質量分析, 39, 71 (1991).
- 21) S. Tajima, S. Tobita, M. Mitani, K. Akuzawa, H. Sawada, and M. Nakayama, Loss of CO from the Molecular Ions of o^- , m^- , and p^- -Anisoyl Fluorides with F Atom Migration, Org. Mass Spectrom., 26, 1023 (1991).
- 22) E. Tabei, S. Mori, F. Okada, S. Tajima, K. Ogino, Y. Okawara, and S. Tobita, Metastable Ion Study of Organosilicon Compounds Part V. Tetramethoxysilane and Trimethoxysilane, Org. Mass Spectrom., in press.

総説および著書

- 1) S. Tajima and S. Tobita, Kinetic Energy Release (KER) in Fragmentation of Ions, 質量分析, 35, 164 (1987).
- 2) 田島 進, 飛田成史「物質の質量から何がわかるか」裳華房, (1991).