

電子衝撃法によるピリジン環の内殻励起・解離

(広島大院理¹, 京都教大²) ○堺真通¹, 岡田和正¹, 大野啓一¹, 伊吹紀男²

【序】内殻電子の局在性を利用すれば、分子内の特定の原子を選択的に励起することが可能である。つまり、内殻励起により励起原子近傍での選択的な結合切断が期待できる。我々はこれまで CF_3CN , CF_3CCH , $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ などの内殻励起による選択的解離について研究してきた[1]。一方、環構造をもつ分子の内殻励起・解離については、過去に置換ベンゼン化合物について報告した[2]。後者の場合、解離イオン種の質量スペクトルに励起エネルギー依存性ははっきりとは観測されなかった。そこで、本研究では、環にヘテロ原子を導入して解離の選択性を誘起できるか検討した。環内に窒素原子を有するピリジン環に着目し、三種類のモノメチル置換体について、内殻励起により生じる解離イオン種の質量スペクトル測定を行った。

内殻励起のエネルギー領域は軟X線領域になるため、放射光を励起源とした研究が主である。内殻励起は、励起源として数百 eV 以上の電子線を用いることでも可能である。電子銃は小型であるため、実験室で手軽に利用できるという利点をもつ。なお、電子線を用いた内殻励起はこれまで吸収スペクトルの研究[3]がほとんどであり、内殻励起後に生成する解離イオン種を観測した研究はあまり存在しない。

【装置と実験方法】本研究で用いた気相反応装置の概略を図1に示す。励起源部は電子銃で、エネルギー 200–5000 eV の電子線を発射できる。一方、生成物検出部は四重極型質量分析計 ($m/e \leq 300$ amu) で、質量分析計の外で解離生成したイオンを取り込んで質量選別・検出する。電子衝撃によりピリジン環化合物を内殻励起または内殻イオン化させた後生成する解離イオン種の観測を行った。

試料として 2-, 3-, 4-メチルピリジンを用いた。窒素内殻イオン化、炭素内殻イオン化が起こる励起エネルギーにおいて、それぞれ解離イオン種の質量スペクトル測定を行った。解離イオン種の同定や化合物によるスペクトルパターンの違いからピリジン環の解離機構を考察した。

【結果と考察】2-メチルピリジンと 3-メチルピリジンの解離イオン種の質量スペクトルを、それぞれ図2と図3に示す。上段は窒素内殻イオン化領域、中段は炭素内殻イオン化領域で測定したスペクトルである。内殻励起との比較のために、価電子イオン化領域でのスペクトルを下段に示す。内殻励起で特徴的なピークが観測された。例えば、3-メチルピリジンについて励起エネルギーが大きくなるにつれて、 $m/e=65$ 付近のピークの相対収量

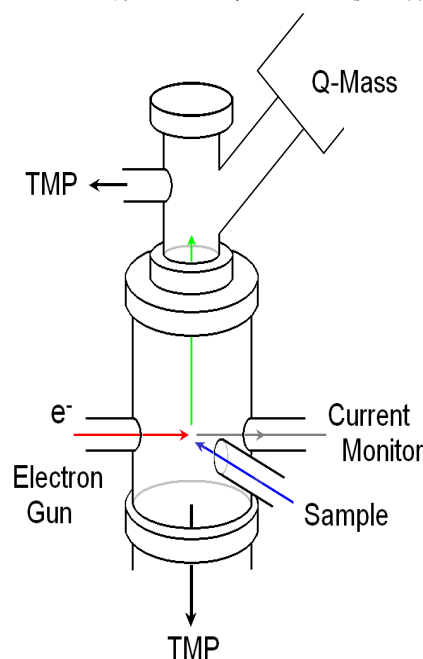


図1 実験装置の概略

が増大していることが分かる。このピークは $C_5H_n^+$ と $C_4H_{n-2}N^+$ が考えられるが、そのほとんどがピリジン環の 2 位の炭素と窒素間の結合開裂と 5 位の炭素と 6 位の炭素間の結合開裂により生成した $C_5H_n^+$ である。これは以下のことから説明できる。3-メチルピリジンについて $m/e=28$ の収量は、2-メチルピリジンより著しく多いことが分かる。この収量の違いは、1,2-水素転位が起こることにより $HNCH^+$ を多く生成したことが原因であると考えた。内殻をイオン化し 1,2-水素転位の後に上で述べた選択的 C—N 結合開裂が起これば、 $HNCH^+$ が生成する。この水素転位を伴う解離機構で生成する相手フラグメントは、 $C_5H_5^+$ ($m/e=65$) であり、その収量も 2-メチルピリジンに比べて多いことが分かる。この解離イオンは内殻励起で特徴的な解離イオンのピークと一致する。

本研究から、内殻励起、特に窒素内殻イオン化によりピリジン環の窒素近傍の選択的結合解離と複素環内での 1,2-水素転位の存在を見出した。

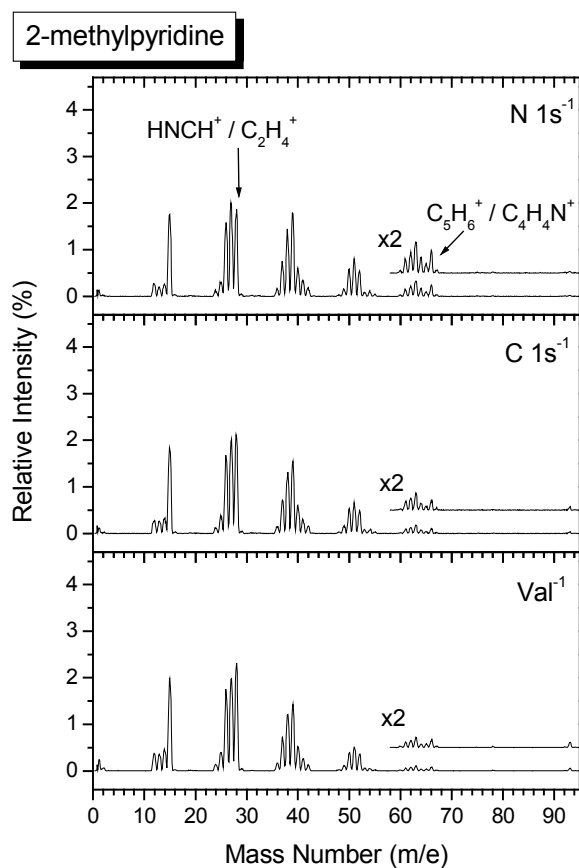


図2 各励起エネルギーにおける解離イオン種の質量スペクトル

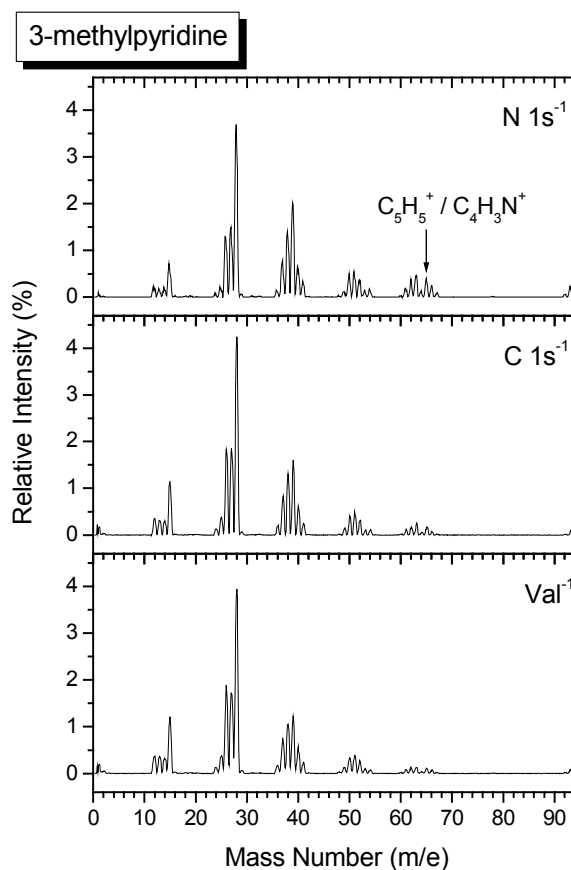


図3 各励起エネルギーにおける解離イオン種の質量スペクトル

【参考文献】

- [1] T. Ibuki and K. Okada, *Recent Res. Devel. Chem. Phys.* **5**, 77 (2004).
- [2] T. Ibuki, K. Okada, T. Gejo, and K. Saito, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101–103**, 149 (1999).
- [3] 例えば A. P. Hitchcock, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **112**, 9 (2000).