

置換ピリジン化合物の内殻励起と選択的解離

(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。内殻励起により励起した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 , $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ などの内殻励起の実験から選択的解離の発現機構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の励起エネルギー依存性をはっきりとは観測されないことから、選択的な解離は起こっていない。そこで、本研究では、環状分子における選択的解離の発現機構について知見を得るために、複素環骨格をもつ置換ピリジン化合物について、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、これまで放射光を励起源とした研究が主であった。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。本研究では、新規に電子線を励起源とした気相反応装置の作製・開発から始めた。装置の性能評価を行った後、置換ピリジン化合物の内殻励起・解離に関する実験を行った。なお、これまでに電子線を用いた内殻励起は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】本研究で開発した気相反応装置の概略を図 1 に示す。新規装置の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 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。実験では、気体試料をノズルから導入して電子衝撃により励起またはイオン化させた後、解離生成したイオンを四重極型質量分析計で観測した。

装置の性能評価には、試料として $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ を用い、炭素内殻イオン化後の解離イオン種の質量スペクトル測定を行った。次に、置換ピリジン化合物 2-アミノ-3-メチルピリジンを試料とし、いくつかの励起エネルギーにおいて解離イオン種を観測し、内殻励起した置換ピリジン化合物の反応挙動について調べた。アミノ基をもたないメチルピリジン化合物についても同様の測定を行い、その解離機構について調べた。

【実験結果】本装置の性能評価は、放射光測定データとの比較により行った。 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ の炭素内殻イオン化しきい値以上の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は、互いにほぼ同じ解離パターンを与えた。このことから、電子線を用いて内殻励起した分子からの解離イオンが観測できていることを確認した。

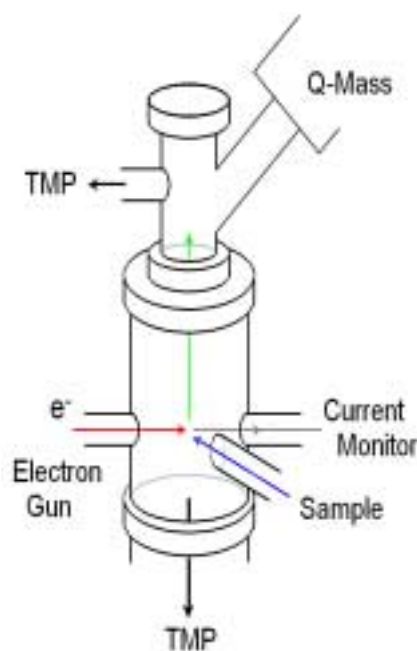


図 1 開発した装置の概略

次に、置換ピリジン化合物の内殻励起・解離に関する実験を行った。試料に 2-アミノ-3-メチルピリジンを用いて実験を行った。解離イオン種の質量スペクトルを図 2 に示す。窒素内殻イオン化領域において、解離イオン種の質量スペクトル中に内殻励起で特徴的なピークが観測された。例えば、 $m/e = 63$ のピークは、ほとんどが 6 位の炭素との C - N 結合が選択的に切れて生成した $C_5H_3^+$ であると帰属できる。このピークは炭素内殻励起では低下していた。このことから、この分子では内殻励起により選択的な解離が起きていることが分かる。

一方、アミノ基をもたないメチルピリジン化合物についても同様の実験を行った。得られた質量スペクトルを図 3 に示す。2-メチルピリジンについても、内殻励起で特徴的なピークが観測された。例えば、励起エネルギーが大きくなるにつれて、 $m/e = 63$ 付近のピークの相対収量は増大していることが分かる。このことから、選択的な C - N 結合開裂の存在を確認することができた。さらに、2-メチルピリジンでは $m/e = 15$ のピーク収量が著しく増大している。この違いはピリジン環のメチル基の位置の違いによる切れやすさを反映していると考えられる。解離機構の詳細な考察については当日報告する。

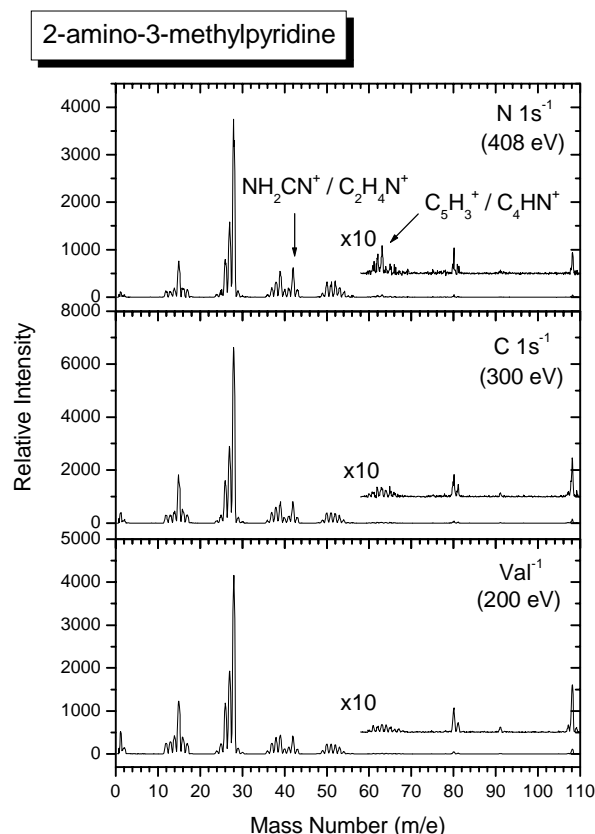


図2 各励起エネルギーにおける解離イオン種の質量スペクトル

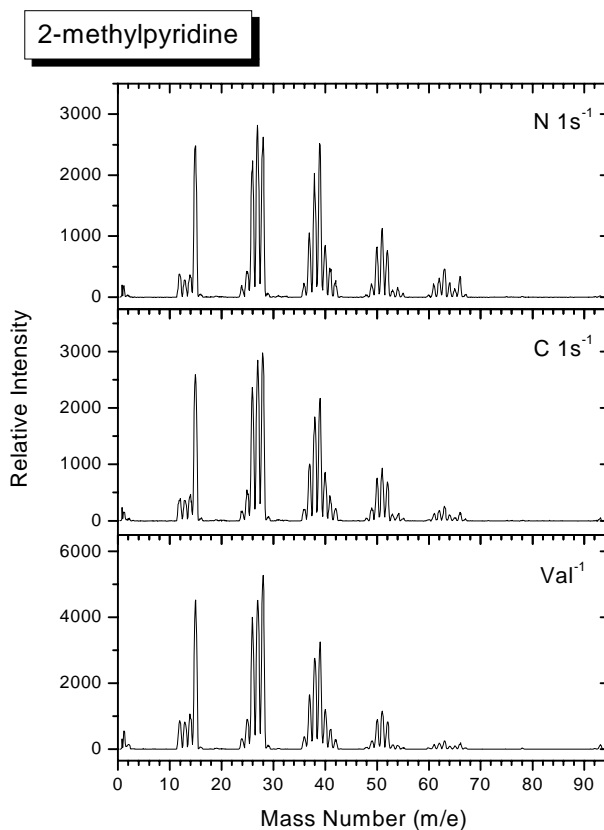


図3 各励起エネルギーにおける解離イオン種の質量スペクトル

【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).