

専攻	学籍番号	指導教官氏名
申請者氏名	田部 井 栄 一	

論 文 要 旨

論文題目	有機ケイ素化合物のメタステーブルイオンの研究
------	------------------------

(要旨 1,200字以内)

マススペクトロメトリーは化学の分野においては、物質の構造解析にはなくてはならない手段の一つになっており、特にそのフラグメンテーションは気相有機イオンの単分子反応という点で大変興味深い。この単分子反応の研究方法としてはメタステーブルイオンの解析が最も適している。メタステーブルイオンは、質量分析計中においてイオンがイオン化室を出た後の飛行中に分解するイオンであり、この分解の様子を研究する最良の方法としては、MIKE (Mass-analyzed Ion Kinetic Energy) スペクトル法がある。この方法により、内部エネルギーの小さな特定のイオンの分解を観察することができると同時に、放出される運動エネルギーに関する情報を得ることができる。

近年、有機ケイ素化合物の電子衝撃による分解等の基礎研究が行なわれ始め、その特徴として複雑な転位反応等が生じていることが示されているが、その詳細は明らかになっていない。本論文においては、MIKEスペクトル法と重水素標識法を併用して、対応する炭化水素化合物と比較しながら、代表的な有機ケイ素化合物であるジシロキサン・ジシラザン・アルコキシシラン・メチルシランのメタステーブル分解機構を詳細に考察した。

ヘキサメチルジシロキサン及びヘキサメチルジシラザ

ンのメタステーブルイオンの分解機構はメチル基が脱離した後、前者はジメチルシラノン脱離を起こし、後者はメタンを脱離する。この際、重水素標識体の結果より興味深いことにこの分解に先立ってメチル基が完全にスクランブリングしていることが判明した。

メトキシシラン類に関しては分子イオンにおいて、メトキシ基の間で、フェニルメトキシシランに関してはメトキシ基とフェニル基の間で水素原子のスクランブリングが生じた後に、置換基の脱離が生じさらにメトキシシラン類特有のホルムアルデヒド脱離が生じる。

エトキシシラン類のメタステーブルイオンの分解機構に関しては、メチル基が脱離したイオンにおいて、メチレン水素のスクランブリングが生じ、さらにエトキシシラン特有のアセトアルデヒド脱離が生じる。

有機ケイ素化合物の質量分析においてしばしば観察されるジメチルシリルイオンからは、メタン脱離とエチレン脱離が生じる。メタン脱離に関しては、ケイ素に結合した水素原子を含む脱離機構が優先的に生じる。一方、エチレン脱離はメタステーブル分解前に炭素原子とケイ素原子の間で水素の交換が生じた後にエチレンが脱離することが明らかとなった。

以上の様に代表的な有機ケイ素化合物のメタステーブルイオンの分解機構は、炭素類似体のシンプルな分解過程とは異なり、複雑な分解過程であることが明らかになると同時に、メチル基や水素原子のスクランブリングが生じていることが見いだされた。