

竹内 孝江 (たけうち たかえ)

助教授・学術博士

反応物理化学・量子化学・気相イオン化学



- 1980年 奈良女子大学理学部化学科卒業
- 1982年 奈良女子大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了
- 1983-1984年 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所受託学生
- 1985年 奈良女子大学大学院人間文化研究科生活環境学専攻博士課程修了
奈良女子大学学術博士
- 1985-1986年 奈良女子大学理学部 非常勤講師
- 1986-1987年 リュージュ大学化学科 博士研究員
(ベルギー政府給付奨学生)
- 1987年 奈良女子大学理学部 助手
- 2000年 奈良女子大学理学部 講師
- 2002年 奈良女子大学理学部 助教授、現在に至る

研究概要： 気相イオンの単分子分解反応およびイオン-分子反応を量子化学理論とマスペクトロメトリにより研究している。特に、有機ケイ素分子や金属錯体等の機能性物質や環境ホルモンやステロイド等の生体活性物質の反応における基礎過程を分子レベルで解明することにより、気相イオン反応を予測する理論の構築を目指している。気相イオンの分解反応は、溶媒の影響などを受けず、化学反応の基本であり、その反応過程を明らかにし、反応を予測する理論を構築することは、エネルギー・環境問題などで議論される反応過程や、産業での新しい反応の利用などに非常に有益である。

I. 分子イオンの分解反応のエネルギー依存性

イオンの分解の仕方は、イオンのもつエネルギーによって変化するので、エネルギーが選別された分子イオンの質量スペクトルを得る必要がある。そこで、しきい電子-光イオンコインシデンス (TEPICO) 装置を用いて、エネルギーがわかった状態の分子イオンの分解反応を研究している。*n*-Butane Cation の分解反応については、従来報告されていた電子的基底状態の分子イオンからの分解の他に、エネルギーがより高い 18eV で、 $C_3H_7^+$ の分解が得られることを発見した。これは、電子的励起状態の分子イオンからの分解で、従来の QET 理論では予測できなかった励起状態からの分解である。また、ホルムアルデヒドイオンについては、我々が導出した統計理論式を用いて non-adiabatic 分解反応の速度定数を計算し、TEPICO 実験で得た速度定数における同位体効果を理論的に解明できた。

II. アルカンイオンの低エネルギー分解過程におけるプロトン移動

イオン化エネルギーより少し高い程度の電子衝撃 (EI) では、分解反応の反応始状態は電子的基底状態にある分子イオンであると考えられる。この場合、分子はまず、電子的基底状態の Franck-Condon 領域に垂直イオン化した後、エネルギー最小の平衡構造を持った分子イオンに安定化する。安定化エネルギーは分子イオンの内部エネルギーに転換し、分子イオンは分解する。分解機構は、第一原理分子軌道 (*ab initio* MO) 法によって計算したポテンシャルエネルギー曲面で予測できる。そこで、基本的なアルカン、アルコール、およびアミンの分子イオンの分解反応を理論・実験の両方により検討し、水素移動に引き続き開裂反応が起こることを発見した。

III. ペプチドの分子イオンのメタステーブル分解反応

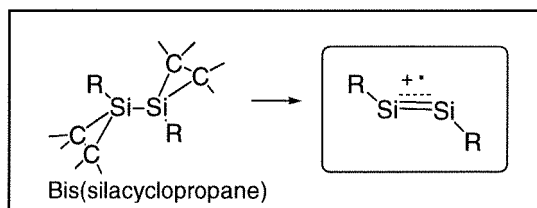
アミノ酸がペプチド結合した最も基本的な化合物である Cycloglycylglycine のメタステーブル分解過程では、質量数 71 と 86 を持つ分解イオンが観測される。分子イオンから NHCO 脱離し、71 のイオンを生成する。この過程では水素移動を伴うがそれが活性化エネルギーを下げるのに寄与している。五員環をもつ構造の遷移状態を経て分子イオンから CO 脱離し、86 のイオンが生成することがわかった。

IV. 有機ケイ素イオンの単分子分解反応

有機ケイ素イオンの分解過程では、inner-valence 電子のイオン化による効果が期待される。一連の有機ケイ素化合物の電子衝撃による分子イオンの分解について、分解のルールを、MS実験と *ab initio* MO計算の結果から導いた。silacycloalkane や silaspiroalkane の分子イオンの主な分解は、Si-C結合の開裂と引き続くC₂H₄脱離によって起こることを明らかにした。また、水素移動やメチル基の移動が、有機イオンに比べて、容易に起こり、これは、有機ケイ素イオンの分解の特徴の一つであることを見出した。

V. 新しい分子構造を持つイオンの探索

ケイ素原子は炭素原子に比べ混成軌道をとりにくく、ケイ素と他元素の間に多重結合をもつ化合物の合成は化学結合論的に興味深く、これまで盛んに行われてきたが、成功例は多くない。特にケイ素原子との間に三重結合をもつ化合物を報告した例は非常に少ない。SiSi三重結合をもつ化合物の合成の成功は今まで報告されていなかったが、我々は質量分析計中でそのイオンを生成させることに成功した。気相イオン-分子反応を利用して、このイオンの反応性の研究を進行させている。



主要発表論文など：

1. T. Takeuchi, K. Iwai, K. Momoji, I. Miyamoto, K. Saiki, and K. Hashimoto, "Characterization of Methyl Methacrylate Oligomers Using Secondary Ion Mass Spectrometry, APCI Mass Spectrometry and Molecular Orbital Theory", *Appl. Surf. Sci.* (2002) in press.
2. T. Takeuchi, M. Tanaka, T. Matsutani, and M. Kiuchi, "Ionization of Hexamethyldisilane for SiC Deposition", *Surf. Coat. Tech.*, **158/159**, 408(2002).
3. S. Horiyama, K. Suwa, M. Yamaki, H. Kataoka, T. Katagi, M. Takayama, and T. Takeuchi, "Solvents Inducing Oxidation of Hydroxylamines", *Chem. Pharm. Bull.*, **50**, 996(2002).
4. M. Ishikawa, H. Teramura, K. K. Lee, W. Schneider, A. Naka, H. Kobayashi, Y. Yamaguchi, M. Kikugawa, J. Ohshita, A. Kunai, H. Tang, Y. Harima, T. Yamabe, and T. Takeuchi, "Nanosized, Starlike Silicon Compounds. Synthesis and Optical Properties of Tris[(tert-butyl)dimethylsilyl]oligothienylenedimethylsilyl)methylsilanes", *Organometallics*, **20**, 5331(2001).
5. T. Takeuchi, A. Tamura, R.H. Fokkens, J.W.H. Peeters, N.M.M. Nibbering, M. Ishikawa, Y. Kabe, and W. Ando, "Generation and Characterization of Multiple Bonded Silicon-containing Ions Using Mass Spectrometry 1. EI Mass Spectra of Silacyclobutane and Bis(silacyclopropane) Derivatives", *Adv. Mass Spectrom.*, **15**, 745 (2001).
6. T. Takeuchi, M. Kiuchi, T. Matsumoto, K. Mimoto, S. Sugimoto, and S. Goto, "Ionization of Organosilicon in Freeman-type Ion Source", *Adv. Mass Spectrom.*, **15**, 807 (2001).
7. M. Ishikawa, K.K. Lee, W. Schneider, A. Naka, T. Yamabe, Y. Harima, and T. Takeuchi, "Synthesis and Properties of Nanosize Starlike Silicon Compounds", *Organometallics*, **19**, 2406 (2000).
8. M. Kiuchi, T. Matsumoto, K. Mimoto, T. Takeuchi, and S. Goto, "Production of Organosilicon Ions for SiC Epitaxy", *Rev. Sci. Instrum.*, **71**, 1157 (2000).
9. T. Matsutani, M. Kiuchi, T. Takeuchi, T. Matsumoto, K. Mimoto, and S. Goto, "Deposition of 3C-SiC Films Using ECR Plasma of Methylsilane", *Vacuum*, **59**, 152 (2000).
10. M. Kiuchi, T. Matsutani, T. Takeuchi, T. Matsumoto, K. Mimoto, and S. Goto, "Crystal Growth of SiC Using Organosilicon Ion Beam", *J. Vac. Sci. Jpn.*, **43**, 454 (2000).
11. T. Takeuchi, M. Yamamoto, and M. Kiuchi, "An *Ab Initio* Molecular Orbital Study of the Electron Affinity of Boron Clusters", *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **153**, 298 (1999).
12. T. Takeuchi, M. Yamamoto and M. Kiuchi, "Effect of Charge on Ion-solid Interaction at the Surface of Two-dimensional Materials", *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **148**, 132 (1999).
13. T. Takeuchi, N. Yonezaki, and M. Yamamoto, "An *Ab Initio* MO Study on the Fragmentation Mechanism of Silacycloalkane Ions in Mass Spectrometry", *Adv. Mass Spectrom.*, **14**, 3581 (1998).
14. T. Takeuchi, R. Fokkens, L. J. de Koning, and N. M. M. Nibbering, "Ion/molecule Reactions of Silene Radical Cations with Alkene Molecules in FT-ICR Mass Spectrometry", *Adv. Mass Spectrom.*, **14**, 3931(1998).
15. T. Takeuchi, "Unimolecular Dissociation of Gaseous Ions in EI Mass Spectrometry", *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **46**, 477 (1998).
16. 山本正夫, 藤瀬裕, 竹内孝江, 小野寺夏生編, 「質量スペクトルデータ集」(日本質量分析学会, 東京, 1998).