質量スペクトル分析

土 屋 利 一*

Mass Spectrometry

Toshikazu TSUCHIYA

質量スペクトルは、分子自体および化合物の断片の質量を示標とするスペクトルであって、光スペクトルや NMR, ESR スペクトルなどと本質的に異なる。

戦後、質量分析法は新しい研究手段として活用され、本法による低分子量の分子の分析、物性などに関する研究報告は、おびただしい数に上っているが、分子量約 200** 以上の化合物を対象とする研究は比較的少ない。その原因は全体的にみた質量分析法が低分子量の分子に関する基礎的研究に主力を注ぐべき段階にあったことのほか分子量大なる化合物は固体である場合が多いために試料の取り扱い、このような低蒸気圧物質による装置の汚れと装置の分解能など、質量分析計に関する技術的な点に問題があったことである。最近質量分析法に着目した有機化学者の要請で、これら装置に関する諸問題が解決され、大分子量物質の分析、構造決定などがようやく盛んに行なわれようとしている。本稿では質量分析法とその大分子量有機化合物への応用について述べる。

1 質量分析装置

1.1 装置の分類

質量スペクトルを得るための装置には種類が多い。装置のどの性質に着目するかによって、つぎのように分けることができる。

{	質量分析器	イオンを直接写直乾板に印画する。
	例、元素の質量精密測定用超高分解能装置, Mat-tauch 型固体分析用装置など。	
	質量分析計 (以下 MS と略称する)	イオンを電流として適当な方法で測定する。大多数の装置はこの型である。
{	無線周波型 MS	磁石不用 例、飛行時間型 MS。
	イオン共振型 MS	磁石使用 例、オメガトロン。
	直交磁場型 MS	磁石使用 大多数の装置はこの型である。
{	二重収斂型	方向収斂、および速度収斂を行なうもので、分解能がよい。
	単収斂型	方向収斂のみ、大多数の装置はこの型である。

{	二次収斂	
	一次収斂	
	60° 型	磁場頂角 $\theta = 60^\circ$
	90° 型	" 90°
{	180° 型	" 180°

普通の装置は直交磁場、単収斂型 MS である。以下この型の装置について述べる。

1.2 直交磁場型 MS

図-1 は 60° 型 MS の主要部である分析管の模型図である。分析管はガラスまたは金属製の管で、その両端には各イオン源およびイオンコレクターを有し管内は常に $10^{-6} \sim 10^{-8}$ mmHg の真空中に排気しておく。分析管の中

図-1 60° 形質量分析計 分析管および磁石

央の屈曲部は図のように磁石の両極の間にはさまれる。図-1 の装置を磁極の形、したがって磁場の形から扇形磁場型 MS ということがある。分析管は図のように磁場の扇形の縁と直角をなす。図の磁場頂角 θ は 60° である。

1.2.1 イオン源 イオン源の役目は試料ガス分子をイオン化し、これを加速して分析管内にイオン線をつくることである。普通はガス分子を電子衝撃してイオン化する。図-2 はイオン源の模式図である。モリブデン、タンタルあるいはステンレス板またはブロック製で g から入る試料ガス分子をフィラメント f から放出される電子で衝撃してイオン化する。電子とガス分子とが衝突してイオンを生ず

図-2 イオン源模式図

* 東京工業試験所 第2部第3課

** 本稿においては分子量 200~500 くらいまでを大分子量ということにする。

るこの部分をイオン化室ということがある。ガス分子と衝突しなかった電子はイオン化室のスリットを通りぬけて極 t に入る。 a_1, a_2, b は極板で、スリットが切っており、 b は接地される。イオン化室に正電圧(V ボルト)を加えると、イオン化室内に生じたイオンは加速され、極 a_1, a_2 で集束され、 b のスリットを通して分析管内にイオン線を生ずる。

フィラメント 0.2 ϕ 前後のタングステン線を炭化処理*したものを使用することが多い。最近ではレニウム線が賞用される。レニウム線は炭化処理する必要がない。

電子加速電圧 試料ガスをイオン化するために図-2 フィラメント f とイオン化室間に加える電圧 V_e を電子加速電圧という。普通は 70 ボルト前後である。この程度の電圧の電子で衝撃すると分子は分解し種々な m/e のイオンを生ずる。ここで m はイオンの質量数、 e は電荷である。

1.2.2 イオンコレクター 図-3 はイオンコレクターの模式図である。 b_0 はスリットを有する極板で、接地してある。 b はファラデー箱で直流増幅器に連結されており、入射するイオンを受ける。 b_0 と b との間にもう 1 枚スリット極板を備えたものが多い。斜線部は 1.2.4 で説明する。

図-3 イオンコレクター模式図 図-4 ピークの形

1.2.3 MS の動作 (1) イオン源により、分析管内に V ボルトに加速されたイオン線をつくり磁場内に入射させる。このイオン線は、種々のイオンから成る。(2) 磁場内に入射したイオン線はフレミングの法則に従う加速度を受け、円軌道を画く。軌道の曲率半径 r は m/e によって異なるから最初種々のイオンを含んでいたイオン線は磁場を出るときは m/e のスペクトルに分かれる。磁場強度を H ガウスとすると、これらの間には、

$$\frac{m}{e} = 5.82 \times 10^{-5} \frac{r^2 H^2}{V} \dots\dots\dots (1)$$

の関係が成立する。種々の m/e のイオンの中、その軌道半径が分析管の曲率半径 r と一致するものだけが、管

* タングステン線を有機化合物 (ブテンなど) の気流中で数時間加熱すると、線の表面にタングステンカーバイド*ができて、電子放射が安定化する。

を通過してコレクタースリットに入って増幅され、読みとられあるいは記録される。他のイオンは管壁に衝突する。(1) 式から明らかなうにイオン軌道半径 r は H と V との関数である。測定を行なうときは H または V のいずれか一方を一定とし、他方を変えてつぎつぎに異なる m/e のイオンをコレクターに入れる。 H, V のいずれを変化させるかによって各測定方法を磁場走査または電場走査という。記録紙と V または H を変える回路とを連動させておけば質量スペクトルが得られる。走査に要する時間は装置によって異なるが、 m/e 12~100 を記録させるのに 3~15 min くらいかかる。分析管の曲率半径は一定だから、 m/e 大なるイオンを記録するには磁場 H を大にするか、加速電圧 V を小にするかしなければならない。

1.2.4 ピーク** の形 図-11 は質量スペクトルの例である。各ピークの高さがその m/e のイオン量を示しているはずであるが、装置の調整がうまくいっていないと必ずしもこの関係は成立しない。その場合にはこのようなスペクトルをもとにして細かい議論を行なうことはできない。ピークのはイオン量とピークの高さが比例しているかどうかのめやすとなるものであるからこれについて簡単に述べる。

コレクター部の断面を示す図-3 において斜線の部分は入射してきた、ある m/e に相当するイオン線で、走査が進むにつれて左から ①, ②, ③, ④ と移動するものとする。コレクターに入ったイオンだけが記録されるのであるから、このとき記録紙に面かれるピークの形は図-4 のようになる。図-3, 4 の ①, ② などは互いに対応する。図-3 における位置 ②~③ 間においてはイオン線は完全にコレクターに入り、図-4 の ②~③ 間の平らな部分 T に相当する。 T の部分をピークのフラットトップという。スペクトルを測定する際には各 m/e のイオンの一部だけを測ったのでは意味がない。フラットトップはイオンの全量を実際にコレクターに受けているか否かのめやすとなるものである。イオン線幅 ω がコレクタースリット幅 S (図-3) と等しい場合、および走査速度が速い場合などにはコレクターがイオン線全体を受けていても外見上フラットトップの出ないことがある。図-11 はフラットトップを出しておいて、走査速度を上げたものである。

1.2.5 分解能 磁場走査を行なう場合を考える。 V は一定であるから (1) 式から、

$$-\frac{d}{dH} \left(\frac{m}{e} \right) \propto H$$

を得る。これは H が大となるとともに、同じだけの磁場変化に対してコレクタースリットを通過するスペクトルの数が増大することを示す。スペクトル幅は有限だから、 m/e が大となるにつれてスペクトル線は次第に混み

** 1 本の質量スペクトル線をピークということがある。

あってきて、ある程度以上大なる m/e ではとなりあったスペクトルが重なって区別がつけにくくなる。この区別しうる極限の m/e 値を分解能という。 m/e 100 のスペクトルがはじめて m/e 101 のスペクトルと区別できなくなったとすればその分解能 R は 100 である。

となりあったスペクトルのどの程度までの重なりを区別しうるものとして許容するかによって分解能の値はおおいに異なる。普通は相となる両ピーク間の谷間の基線から測った高さが、ピーク高の 2% となる重なりをもって許容しうる限度とする。単に 2 ピークが区別できさえすればよいものとするれば分解能の値は「2% の重なり」の場合よりはるかに大きくなる。

分解能はある装置で扱える試料の分子量の上限のめやすとなるもので MS の性能を示す重要な量のひとつである。

図-3 のようにコレクタースリット幅を S 、コレクタースリット面におけるイオン線の幅を ω とすると分解能 R は、

$$R = r/(\omega + S)$$

で表わされることがある。 r は磁場半径である。装置のイオン光学的な構成が適正ならばイオン線幅 ω はイオン源の出口スリット (図-2 b のスリット) の幅 S_0 が小なるほど小さい。したがってある装置についていえば S , S_0 などをできるだけせばめれば分解能はよくなる。また異なる装置については一般に磁場半径が大なるほどよい分解能が期待できる。分解能を無制限に上げるわけにはゆかない。まず r を大にすれば大磁石を要し装置が大型化して高価になる。また 1・2・4 に述べたようにある m/e のイオン線全体をコレクターに受けるには $S \geq \omega$ でなければならないが、イオン線幅 ω をイオン源出口スリット幅 S_0 より小さくすることはできない。したがって S を S_0 に無関係にしばることはできないし、 S_0 をせまくすればイオン線は弱くなって測定できなくなるので、 ω , S をもある程度以下にしばることはできない。

C_{30} くらいの有機物の研究には m/e 500 前後で水素原子 1 個すなわち m/e 1 の多少を確認する必要がある。現在市販されている標準型装置の分解能は 600 前後であるからこの点では十分使用できる。

2 質量スペクトルの測定、試料の導入法

通常の質量分析法において取り扱う試料はガスまたは比較的沸点の液体であるが、 $C_{10} \sim C_{30}$ の有機化合物は当然固体を含むので、試料を MS に送入する方法が普通の場合と多少異なる。最も普通に測定が行なわれるガスおよび液体試料について最初簡単に述べ、つぎに固体試料の取り扱いを紹介する。

2.1 ガスリーク

図-5 は CEC 21-103C 型 MS の試料導入回路であ

図-5 試料導入系

る。後に述べるような適当な方法で試料をガス状にして図のガスダメにとり、ガスリークを通じてイオン源に導入する。ガスダメの容積は約 3 l で、これに約 5×10^{-2} mmHg 程度の試料をとる。ガスリークはガラスまたは金属ハクにあげた小孔で、その直径はガスダメ中にとった試料ガスの平均自由行程の 1/30 以下である。このようなガスリークを使用すると試料ガスは分子流としてイオン源に流入し、イオン化室内におけるガス圧および各成分ガスの割合は、共存成分ガスの種類と量とに関係なく、各ガスダメ中の試料ガス圧に比例し、ガスダメ中の試料成分の割合に等しくなることが知られている¹⁾。したがってこうして測定した値を使って、ピーク強度とガスダメ中のガス圧との関係を示す検量線をつくるには、1 点だけを実測してこれを原点と結べばよい。

2.2 気体試料の導入

質量スペクトルを測定するために、気体試料をはかりとるのは簡単である。試料ガスを図-5 左下方に例示したような内容 10~100 ml のガラス製試料ビンにとり、ビンをコック V_6 の下のスリ合わせにつけて真空ポンプによって試料回路を排気する。試料を $V_7 \sim V_8$ 間 (容積約 3 ml) にとり、これをガスダメ (約 3 l) に送り、その圧をダイヤフラム型圧力計で正確に読みとる。 V_8 を開き試料をガスリークを通じてイオン源に送り、走査を開始する。

試料中に水、アルコールなどのように吸着性の物質が含まれると再現性のよい結果が得られない。この場合には試料回路全体を 150°C くらいに加熱し、吸着を防ぐとよい。

2.3 液体試料の導入

2.3.1 図-6 a はガリウムインレットの模式図である。ガリウムインレットは目の細かい半融ガラスフィルター底を有し、周囲にヒーターを巻いた図のような容器にガリウム合金*を入れたもので、試料導入回路に図-5 のように接合する。図-6 b のような細管の先端を液体試料につけると液は毛管現象で管を満たす。あらかじめ約

* 約 10% のインジウムを含む。

図-6 ガリウムインレット

では注射針を適当に切断したものを用いるか、ガラス毛细管を長いまま使用する。

2.3.2 水銀オリフィス 図-7 のような装置である。

図-7 水銀オリフィス

使用するときには、オリフィスを止めてあるプラグをとり去り代わりに試料を入れた毛细管ピペットをオリフィスに触れる。短時間で試料を送入することができるが、同時に水銀の蒸気も入る。

2.4 固体試料の導入

アルミナやジルコニアのようなきわめて高融点の物質を測定するための方法もあるが、ここでは対象を有機物に限る。

従来行なわれている方法には、イオン化室の直前に試料をおき、これを加熱して生ずる試料ガスのスペクトルを測定する方法と、図-5 のようなガスダマを加熱しておいて、別に加熱し、ガス化しておいた試料をこれに入れ、あとは通常ガス試料と同様に測定を行なう方法とがある。

2.4.1 イオン化室の直前で試料を気化する方法^{2)~4)}

中川はイオン源の図-2g に相当する管内に試料容器をおき、管の外側を加熱するようにしてポリエチレンに関

30°C に加熱しガリウムを溶かしておいたインレットに、この管をさし込み、底のフィルターに管の一端に触れると試料は真空系内に吸入されて気化する。ピペットとして

する実験を行なった²⁾。

この方法は比較的簡単なのが利点であるが、イオン化室内の試料ガス圧が、炉温の小変動に敏感であること、試料固体とその蒸気とが熱力学的に平衡状態にないこと、蒸発物質によるイオン化室の汚れが著しいこと、試料交換の際に分析管全体を一度常圧にしなければならぬことなどの欠点を有する。しかし分子が試料固体面から離脱した直後に電子衝撃を受けて、そのままイオン化する点は本法の特徴で、準安定分子の検出などには適当な方法である。

図-8 Shin らの固体試料導入系

これに似た導入系が Shin⁵⁾ らによって報告されている。試料ガスは試料加熱管の小孔からイオン源に送られる。また試料交換の際に装置全体の真空を破る必要がない。図-8a は試料室の模型図である。a には図示されていないが、左側の管内に b 図の石英製炉をおく。S は棒コック V₁ の穴を自由に通り抜けるような小形スプーンで、その細い柄の先端に鉄片がついていて、外部から磁石で左右に動かすことができる。試料を入れるときには、スプーンを右に移動しておいて V₁ を閉じ、コック V₃ を外してスプーンに試料をのせる。V₃ を閉じ V₂ を通じて排気した後 V₁ を開き、スプーンを左に動かして炉管の中に試料を送入する。b 図右側に示すようにスプーンの柄には円板が固定してあってスプーンのストッパーとなるとともに炉室のフタとなる。

この方式によるとグリース蒸気によるスペクトルが混入する可能性があるものと思われる。

2.4.2 ガスダマを使用する方法 本質的には 2.2 で述べたガス試料導入法と同じ方法である。異なる点は固体試料を気化するための炉を備え、ガス状分子の凝縮を防ぐためにガスダマや真空回路を加熱するなどの諸点である。後に述べるように大分子量物質のスペクトルの中には加熱温度にきわめて敏感なものがあるので、接触作用による影響がこれに加わらないようにガス回路、ガスダマなどは、全部ガラス製とするのがよいと考えられている⁶⁾。

図-9 は Ryhage⁷⁾ の加熱試料導入系の模型図である。

図-9 Ryhage の固体試料導入系

V_1 , V_2 はガラス製球状コックで、外部から磁石で開閉する。 V_1 を閉じ、A を切って、ここから 0.1~1.0 mg の試料を入れた小形試験管状のガラス容器を入れる。A 端に真空ポンプをつないで排気した後 A 管を閉じ、 V_1 を開き、 V_2 を閉じて試料管の部分を外から炉で加熱し気化する。気化した試料はガスリークを通じてイオン源に送られる。

図-10 Lumpkin らの固体試料導入系

試料交換のたびごとにガラス細工をする必要のない導入系を Lumpkin ら⁹⁾ が報告している。図-10 はその説明図である。点線の左側の部分は恒温ソウの中に入る。右側の 35/25 ボールジョイントにはグリースを使用し、その内部のガリウムシールつきの長い柄の先端に試料サヲをおく。柄の他端には軟鉄を封入してあって、外部から上下できる。まず 28/12 ボールジョイントを外から閉じ、35/25 ボールジョイントをはずしてサヲに試料を入れ、補助ポンプで排気した後 28/12 ボールジョイントを開いてさらによく排気する。試料サヲを外から上げて、サヲを炉の中の部分に入れると同時にガリウムシ

ルで補助ポンプを含む系と切り離す。この装置で 500°C までに加熱することができる。

この装置を改良したものが市販されているとのことである。

このほかにも類似の固体試料導入装置が報告され⁹⁾、実際に使用されている¹⁰⁾。

2.5 測定諸条件

質量スペクトルの様子は電子加速電圧 V_e 、電子電流 I_e 、イオン加速電圧 V_i 、または磁場の強さイオン源および試料回路温度などによって変化する。これらのうち最後の試料回路温度のほかは通常の装置においても電子管回路を用いて一定に保っている。普通の測定の際の 1 例を示すとつぎのようである。 $V_e=70$ eV, $I_e=10 \mu A$, $V_i=400\sim3,000$ V (電場走査の場合)。後に述べるように、特別な目的で V_e を 10 eV 前後に下げて測定を行なうこともある。イオン源温度は CEC 21-103C の場合には 250°C である。前述したように固体有機化合物の場合には試料回路内で試料が熱分解することがあるので、再現性のよい結果を得るためには回路を全ガラス製にし、その温度の変動を最小に押さえなければならない。

このように条件を同じくすれば理想の場合にはいつ測定しても同じ試料からは同じスペクトルが得られるはずであるが、実際には必ずしもそういえないことがあるから、標準物質のスペクトルをときどき測定してスペクトルの様子をチェックする。標準物質としてはよく *n*-ブタンが使用される。

3 質量スペクトル

本節においてはスペクトルに関するごく一般的な点について触れ、大分子量有機化合物のスペクトルの特徴と構造との関係などは 5 において述べることにする。

3.1 スペクトルの概観

図-11 は CEC 21-103C 型 MS を用い、2.5 の条件で電場走査で測定した *n*-ブタンの質量スペクトルである。

図-11 で基線が 5 本あるのは、強度の著しく異なるピークを 1 回の測定で同じチャートで読むために、感度の異なる 5 個の検流計を同時に振らせて記録しているためである。感度の比は下方の線から順に 1 : 3 : 10 : 30 : 100 となっている。

$m/e 2$ は質量数がとび離れて小さい。つぎに現われるのは質量数が 6 倍の $m/e 12$ ピークである。電場走査を行なう場合、(1) 式の H を固定しておいて V を変化するのであるが、電気回路の問題があるので V の可変範囲は走査を開始するときの最小電圧を単位にしてその約 10 倍程度の範囲である (CEC 21-103C で 400~4,000 V)。したがって H を一定にしておいて $m/e 2$ から走査を開始すれば、一回の走査で測定しうるのは $m/e 20$ 前後までにすぎない。この不便を避けるために図-11

図-11 *n*-ブタンの質量スペクトル

の例ではある一つの H 値で m/e 2 を走査し、つぎにさらに大なる適当な値に H を固定して m/e 12~120 の範囲を走査する。さらに m/e の大なる部分を測定するには改めてさらに H の値を大きくする。

図-11 から、 m/e 2 を別にすると、スペクトルが m/e 12~16, m/e 24~32, m/e 36~44 および m/e 48~59 の 4 ピーク群から成り立っているのがわかる。各群はおおの C_1 , C_2 , C_3 および C_4 を骨格とするイオンによるピーク群である。

3.2 種々のピーク

3.2.1 親ピーク 図-11 の m/e 58 ピークは n -ブタン C_4H_{10} がそのままイオンとなった分子イオン $C_4H_{10}^+$ のピークで、親ピーク (parent peak) といわれる。 m/e 59 は天然に存在する ^{13}C および D によって生ずるピークで、同位体ピークである。 m/e 57 は $C_4H_9^+$ で、以下 H 原子が 1 個ずつとれたイオンのピークが続き、 m/e 48 の C_4^+ で C_4 群のピークが終わっている。もちろん各ピークはその同位体ピークを伴う。たとえば親ピークは m/e 57 $C_4H_9^+$ の同位体イオンの寄与を含んでいる。

親ピークは必ず存在するとは限らない。一般に同族列の化合物のスペクトルにおいて、分子量が大となるにつれて親分子は小となり、アルコール、アミン類などにおいてはある程度以上分子量が大となると親ピークはまったく消失する。どんな有機化合物でも側鎖が多いと親分子は現われない。

3.2.2 ベースピーク 1 物質のスペクトル中の最強ピークをベースピーク (base peak) という。 n -ブタンのベースピークは m/e 43 $C_3H_7^+$ ピークである。

3.2.3 多価イオン 2 価あるいは 3 価の電価を有するイオンに相当するピークを生ずることがある。たいていは弱いピークであるが、物質に特有な位置に現われることがあるので、物質の同定に役立つことがある。図-

11 で m/e 19, $19^{1/2}$, 20, $25^{1/2}$, $26^{1/2}$, $27^{1/2}$ などとは 2 価イオンの例である。1 価のイオンピークと重なっているのももちろんあるはずである。

3.2.4 再配列イオン n -ブタンの m/e 2 の中の H_2^+ , m/e 16 の中の CH_4^+ などは n -ブタン分子がそのまま電子衝撃を受けて分解するだけでは生じえない。分解の途中で原子が再配列して生ずるピークである。これらのピークは再配列ピークと呼ばれ、有機化合物のスペクトルに普通に見られるピークである。

3.2.5 メタステーブルイオン 図-11 のほぼ m/e 30, 32 の位置に他のピークと形状の異なるピークがある。これらはいわゆるメタステーブルイオンに基づくピークであって、最初イオン化室内に準安定な状態のイオンを生じ、このイオンがイオンコレクターに向かって飛行中に分解して生ずるイオンによるものであると考えられている⁽¹⁾。

最初イオン化室内で生じた質量 m_0 なる準安定イオンが十分加速されて磁場に入る前に質量 m なるイオンと、質量 $(m_0 - m)$ なる中性断片とに分解し、この真の質量 m なる分れたイオンが記録紙上で見掛けの質量数 m^* の位置に記録されるものとする、

$$m^* = m^2/m_0 \dots\dots\dots (2)$$

の関係が成立する。正確な測定によると上にあげた n -ブタンのスペクトル中の両ピークは各 m/e 30.4, m/e 31.9 に現われそれぞれ、

$$m^* = 30.4 \quad C_4H_{10} \rightarrow C_3H_8 + CH_2 \quad m = 58 \quad m_0 = 42 \quad \text{および}$$

$$m^* = 31.9 \quad C_4H_{10} \rightarrow C_3H_8 + CH_4 \quad m = 58 \quad m_0 = 43$$

として (2) 式によって説明されるものである。

3.2.6 バックグラウンドピーク ガスダメに試料を入れないでスペクトルをとったとき出るピークをバックグラウンドという。普通 m/e 17, 18, 28 などに見られ、コックにグリースを使用すると m/e 27, 29, 41, 43, 55, 57

などにも現われる。前に測定した試料がぬげきれないでそのピークのあるものが残ることもある。図-11の m/e 81, 17はおもにバックグラウンドピークであると思われる。

3.3 スペクトルの表示

3.3.1 パタン係数 1物質のスペクトルは上に述べたような各種のピークから成り立っているが、測定条件が一定ならばこれらの各ピークの相対強度も一定となる。各ピークの相対強度を表すためにパタン係数を使う。パタン係数はベースピーク強度を100としたときの他のピークの強度である。

3.3.2 感度 同条件で測定しても物質の種類によってスペクトル強度は異なる。これを示す値が感度である。感度はガスダメ内の試料の単位圧力当たりのベースピーク強度で表わされる。すなわちベースピークの高さをガスダメ内の試料圧で割った値が感度である。感度とパタン係数を与えればある物質のスペクトルは定まる。同装置、同条件で測定した場合、パタン係数は安定であるが、感度は日によって多少異なるものである。

4 分 析

質量分析法の $C_{10} \sim C_{30}$ 有機化合物への応用分野は分析および構造決定の二つに大別できる。実際、質量分析法による $C_{10} \sim C_{30}$ の有機化合物のタイプ分析によって独特の興味ある結果が得られている。

4.1 分析法の基礎

適当な条件で測定を行えばスペクトル強度対ガスダメ内の試料圧間の関係を示す検量線が容易につくれることを2.1で述べた。また先に n -ブタンの例で述べたように一つの有機物の質量スペクトルは多数のピークから成り立っている。したがってその気にさえなれば任意の m/e のピークに着目することによって1物質に関してピーク数だけの検量線が作れるわけである。しかし1物質に何本ものピークが対応することは、逆に特定の物質に特有のピークというようなものが無く、複数の成分を含む試料のスペクトルの各ピークは各成分からの寄与を含み、一見して試料の組成を知るといふわけにはゆかないことを意味する。質量分析法においても他の赤外線による分析法などと同様に、連立方程式を解き、その解として分析値を得る。

いま物質 $a, b, c \dots$ などを各分圧 $x, y, z \dots$ だけ含む試料の分析を行なうものとする。

まず物質 $a, b, c \dots$ などの純粋なもの—標準物質—をとって各スペクトルを測定し(標準スペクトルという)、おのおのについて、パタン係数および感度を計算しておく。物質 a の $m/e=n$ のパタン係数 k_{an} 、感度 S_a はつぎのようである。

$$k_{an} = (m/e=n \text{ ピークの高さ}) \times 100 / (\text{ベースピークの高さ}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$S_a = (\text{ベースピーク強度}) / (\text{ガスダメにはかりとった直後の } a \text{ の圧力}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

つぎに分析すべき試料を圧力 P だけガスダメにはかりとる。そのスペクトルを測定し、各ピークの高さを測る。 $m/e=n$ ピークの高さ I_n は次式で表わされる。

$$I_n = (k_{an}S_a \cdot x + k_{bn}S_b \cdot y + k_{cn}S_c \cdot z + \dots) / 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

適当に成分数だけのピークを選び、おのおのについて上のような式を立て $x, y, z \dots$ を未知数として解けばよい。

上に述べたことからわかるように、オーソドックスな定量分析法においては、(a) 試料中の成分が定性的に既知であること、(b) 各含有成分の標準物質が手元にあること、の二つが必要である。含有成分スペクトルの文献値は参考になる程度で、正確な分析を行なうにはぜひ自分の装置で測定を行なわなければならない。

4.2 有機化合物のタイプ分析

しかしすべての試料がこの(a), (b)の両条件を満足するとは限らない。特に液体または固体有機物は炭素数が多く、異性体が多数存在するのでこの両条件は満たされるべくもなく、このような試料の正確な分析は不可能である。しかし分析精度を多少犠牲にすれば、つぎのような方法で化合物のタイプ分析を行なうことができる。この方法は多くの化合物タイプについて行なわれているが、ここではBrownの報告について述べる¹²⁾。

本法の基礎はつぎの実験的事実である。炭素数の多い有機化合物のスペクトルはピーク数が多く、はなはだ複雑であるが、一本一本のピークの代わりに適当に選んだピーク群の和を使用して式(3)のようなパタン係数を作ってみると、その様子は化合物のタイプが異なるにつれて著しく異なる。すなわち表-1において、たとえば $\Sigma 41$ が m/e 41, 55, 69, 83ピーク強度の和を表すものとし、 $\Sigma 43$, $\Sigma 53, \dots$ なども表のように定義されるものとするとき、各物質のスペクトルから $\Sigma 41/\Sigma 43$, $\Sigma 53/\Sigma 43 \dots$ などの比を作ってみると、これらの比は脂肪族パラフィン、シクロパラフィン、モノオレフィン、芳香族などの化合物タイプに従って著しい特徴を示すのである。

表-2.3に脂肪族パラフィンとシクロパラフィンの例をあげる。

この両表からわかるように個々の物質に関して小変化はあるが、平均的にみると両タイプの化合物の間に著しい差が存在する。そこでこれら同タイプの化合物を一括

表-1

記 号	成 分 ピーク の m/e
$\Sigma 41$	41, 55, 69, 83
$\Sigma 43$	43, 57, 71, 85
$\Sigma 53$	53, 54
$\Sigma 67$	67, 68, 81, 82, 95, 96
$\Sigma 69$	69, 83, 97
$\Sigma 71$	71, 85, 99
$\Sigma 77$	77, 78, 79, 91, 92, 105, 106, 119, 120, 133, 134

表-2 脂肪族パラフィンのスペクトル¹²⁾

No. of Carbon Atoms	Compound	$\Sigma 41/\Sigma 43$ (%)	$\Sigma 53/\Sigma 43$ (%)	$\Sigma 67/\Sigma 43$ (%)	$\Sigma 77/\Sigma 43$ (%)	$\Sigma 69/\Sigma 71$ (%)
4	isobutane	37.0	—	—	—	—
4	n-butane	29.0	—	—	—	—
	Av.	33.0	—	—	—	—
5	isopentane	46.5	1.5	0.22	0	3.3
5	n-pentane	38.0	1.0	0.09	0	10.0
5	neopentane	36.7	1.4	0	0	0
	Av.	40.4	1.3	0.16	0	6.7
6	n-hexane	41.5	1.5	0.10	0.04	6.6
6	2-methylpentane	27.5	1.3	0.16	0.02	2.0
6	3-methylpentane	51.0	2.5	0.18	0.06	9.0
6	2,2-dimethylbutane	25.5	1.7	0.14	0.01	0.90
6	2,3-dimethylbutane	31.8	1.8	0.25	0.03	3.5
	Av.	35.5	1.8	0.17	0.03	4.4
7	n-heptane	31.0	1.3	0.14	0.05	1.7
7	2-methylhexane	25.0	1.4	0.17	0.08	2.4
7	3-methylhexane	30.0	1.7	0.24	0.06	2.1
7	3-ethylpentane	27.5	1.9	0.32	0.06	1.9
7	2,2-dimethylpentane	24.0	1.4	0.24	0.05	4.7
7	2,3-dimethylpentane	38.0	2.2	0.33	0.08	5.1
7	2,4-dimethylpentane	25.0	1.2	0.31	0.05	13.0
7	3,3-dimethylpentane	18.1	1.7	0.26	0.07	1.5
7	2,2,3-trimethylbutane	31.0	1.7	0.43	0.07	9.5
	Av.	27.7	1.6	0.27	0.06	4.7
8	n-octane	24.8	1.3	0.23	0.08	2.5
8	2-methylheptane	25.3	1.4	0.34	0.17	4.7
8	3-methylheptane	25.5	1.6	0.33	0.13	5.3
8	4-methylheptane	24.2	1.4	0.37	0.12	3.0
8	3-ethylhexane	22.5	1.7	0.43	0.14	6.4
8	2,2-dimethylhexane	23.5	1.5	0.48	0.20	12.5
8	2,3-dimethylhexane	28.0	1.7	0.62	0.21	3.3
8	2,4-dimethylhexane	22.7	1.3	0.43	0.14	6.8
8	2,5-dimethylhexane	23.6	1.4	0.11	0.05	3.8
8	3,3-dimethylhexane	18.8	1.4	0.48	0.12	4.2
8	3,4-dimethylhexane	34.0	2.0	0.55	0.26	8.2
8	2,2,3-trimethylpentane	29.5	1.8	0.59	0.20	24.0
8	2,2,4-trimethylpentane	25.0	1.3	0.73	0.26	19.0
8	2,3,3-trimethylpentane	22.0	1.6	0.56	0.14	5.2
8	2,3,4-trimethylpentane	23.0	1.6	0.52	0.15	2.5
8	2,2,3,3-tetramethylbutane	24.7	2.4	0.71	0.18	24.3
8	2-methyl-3-ethylpentane	28.9	1.8	0.63	0.16	7.7
8	3-methyl-3-ethylpentane	18.5	1.7	0.48	0.08	8.5
	Av.	24.7	1.6	0.48	0.16	8.4
9	n-nonane	24.0	1.4	0.32	0.13	5.0
9	3,3-diethylpentane	27.0	2.1	1.0	0.20	23.0
9	2,2,3-trimethylhexane	25.2	1.7	0.66	0.06	14.6
9	2,2,4-trimethylhexane	20.0	1.5	0.46	0.13	6.0
9	2,2,5-trimethylhexane	22.0	1.4	0.33	0.16	7.5
9	2,3,3-trimethylhexane	26.2	1.4	0.63	0.40	17.8
9	3,3,4-trimethylhexane	27.8	1.8	0.70	0.40	5.7
9	2,2,3,3-tetramethylpentane	22.0	1.5	0.61	0.15	9.0
9	2,2,3,4-tetramethylpentane	24.5	1.6	0.67	0.15	18.0
9	2,3,3,4-tetramethylpentane	26.5	1.4	0.69	0.15	24.5
	Av.	23.7	1.6	0.58	0.15	13.3
10	n-decane	24.2	1.6	0.54	0.08	7.4
10	hydrogenated triisobutylene	24.3	1.0	0.90	0.19	30.7
16	n-hexadecane	29.8	2.2	2.4	3.0	17.9
12-14	n-paraffins	27.1	1.5	2.4	0.30	15.4
15-17	n-paraffins	26.9	1.5	2.6	0.41	16.1

表-3 シクロパラフィンのスペクトル¹²⁾

No. of Carbon Atoms	Compound	$\Sigma 43/\Sigma 41$ (%)	$\Sigma 53/\Sigma 51$ (%)	$\Sigma 67/\Sigma 41$ (%)	$\Sigma 77/\Sigma 41$ (%)	$\Sigma 71/\Sigma 69$ (%)
5	cyclopentane	9.2	4.6	3.5	0	148
6	methylcyclopentane	14.8	6.7	6.0	0.60	3.6
6	cyclohexane	18.8	9.5	4.4	1.1	17.8
	Av.	16.8	7.0	5.2	0.90	10.7
7	methylcyclohexane	5.7	4.9	12.3	0.70	4.1
7	ethylcyclopentane	7.8	5.8	36.7	0.60	4.1
7	1,1-dimethylcyclopentane	11.2	4.3	5.0	0.60	6.6
7	cis-1,2-dimethylcyclopentane	15.1	7.7	4.3	1.1	15.6
7	trans-1,2-dimethylcyclopentane	16.4	7.8	5.1	1.0	12.5
7	cis-1,3-dimethylcyclopentane	14.4	6.4	4.8	0.90	9.9
7	trans-1,3-dimethylcyclopentane	15.8	6.6	5.1	1.1	12.1
	Av.	12.3	6.2	10.5	0.90	9.3
8	1,1-dimethylcyclohexane	16.4	4.9	10.1	1.2	0.60
8	cis-1,2-dimethylcyclohexane	12.7	5.6	10.8	1.1	3.8
8	trans-1,2-dimethylcyclohexane	15.0	5.7	10.9	1.1	2.9
8	cis-1,3-dimethylcyclohexane	12.9	4.9	10.3	1.5	2.5
8	trans-1,3-dimethylcyclohexane	9.7	5.3	10.2	2.3	2.1
8	cis-1,4-dimethylcyclohexane	11.4	5.9	12.3	1.4	1.8
8	trans-1,4-dimethylcyclohexane	10.9	5.4	10.5	1.2	1.7
8	1-methyl-1-ethylcyclopentane	5.6	3.6	16.5	0.80	3.1
8	cis-1-methyl-2-ethylcyclopentane	12.5	5.5	13.3	1.1	6.4
8	trans-1-methyl-2-ethylcyclopentane	12.8	5.0	14.9	1.0	6.8
8	cis-1-methyl-3-ethylcyclopentane	13.9	4.3	20.5	0.90	7.4
8	trans-1-methyl-3-ethylcyclopentane	11.9	4.3	20.0	0.90	5.6
8	isopropylcyclopentane	19.5	4.2	58.9	1.0	1.1
8	n-propylcyclopentane	14.4	5.6	34.2	0.90	4.4
8	1,1,2-trimethylcyclopentane	24.3	5.1	5.5	1.2	3.7
8	1,1,3-trimethylcyclopentane	26.2	4.3	6.6	1.6	0.90
8	cis, cis, cis-1,2,3-trimethylcyclopentane	20.0	6.4	3.8	0.80	49.3
8	cis, cis, trans-1,2,3-trimethylcyclopentane	22.4	5.8	4.0	1.3	40.5
8	cis, trans, cis-1,2,3-trimethylcyclopentane	24.0	6.1	4.9	1.3	22.5
8	cis, cis, trans-1,2,4-trimethylcyclopentane	16.2	5.6	5.5	1.3	30.5
8	cis, trans, cis-1,2,4-trimethylcyclopentane	15.8	5.4	5.4	1.2	21.3
	Av.	15.6	5.2	13.8	1.2	10.4
9	isobutylcyclopentane	23.0	4.9	33.2	1.3	2.1
9	isopropylcyclohexane	8.2	6.5	40.1	1.3	0.40
9	n-propylcyclohexane	5.6	5.7	34.8	1.0	0.90
9	1,1,3-trimethylcyclohexane	13.7	3.9	6.9	1.6	2.4
10	trans-butylcyclohexane	94.7	9.8	34.4	2.5	6.7
10	sec-butylcyclohexane	9.1	6.6	45.0	1.6	0.80
10	isobutylcyclohexane	13.7	5.5	32.5	1.4	0.80
10	n-butylcyclohexane	7.1	5.5	37.0	1.3	1.2
14	p-di-tert-butylcyclohexane	153.0	6.0	35.2	4.5	12.4

図-12 パラフィンワックスの組成¹⁵⁾

して4・1における個々の化合物とみなし、 $\Sigma 41$, $\Sigma 43$ などを4・1における個々のピーク強度と考え、 $\Sigma 43$, $\Sigma 71$, $\Sigma 41$, $\Sigma 69$ などの感度を使用して、先の場合とまったく同様にして試料中に含まれる化合物のタイプ分析を行なうのである。

この分析法は実際的にはなほだ有用なので、その精度、タイプの分類法などが多数の研究者^{13)~22)}によって検討され、ガソリンの諸留分^{12), 13), 16)}, 潤滑油¹⁴⁾, ワックス¹⁵⁾, アスファルト⁴⁾などの分析が報告されている。図-12はワックスの分析例である¹⁵⁾。

5 構 造 決 定

多数の化合物の構造と質量スペクトルとの関係が研究され、その間に相関が存在することが認められているがこれはほとんど経験的なもので、その相関関係を規定する法則は現在まだ知られていない。化合物の構造とそのエネルギー準位とをもとにしてスペクトルの模様を算出しようとする理論も提出されているが²³⁾, まだこれによってスペクトルからもとの分子構造を推定することはできない。現段階では構造の類似した多数の化合物のスペクトルがわかっているときにだけ、ある化合物の質量スペクトルからその構造を推定しうるのである。

質量スペクトルと分子構造との関係は複雑で、たとえば分子内に、ある官能基が存在しても、スペクトルに与えるその影響は必ずしも一定ではなく、赤外線スペクトルにおけるように一見して官能基の有無を推定することはできない。しかしスペクトルと構造との関係が複雑であるだけに、類似化合物に関する十分な基礎データがあれば分子構造を完全に推論しうる場合もある。構造決定を行なうためにはまず第一にできるだけ多数の、構造既知の化合物のスペクトルを測定し、分子構造との関係を検討し整理しておく必要がある²⁴⁾。

上述のように質量スペクトルと分子構造との関係は複雑で、その概略をつくすことすらも困難であるが、以下これまでに、報告されていることがらをいくつか紹介する。特記しない限り、分離された純物質の構造を考察するものとする。

構造決定に関するまとまった文献^{25)~28)}がある。

5.1 予 備 調 査

試料に関する情報は多い方がよい。特に試料化合物の構造上の特徴、官能基の有無および種類、他の測定法によって得られたデータなどに関する知識は、その質量スペクトルから構造を推定する際の手がかりとなる。また試料の熱に対する安定性、蒸気圧、純度などはスペクトル測定の際の参考になる。

5.2 分子量の決定

5.2.1 親ピークが現われる場合 親ピークの m/e 値が分子量である。使用する質量分析計の分解能は測定し

ようとする物質の分子量値より大でなければならない。

親ピークは同位体ピーク、つぎに述べる $(M+1)$ ピーク、不純分によるピークなどを別にして、 m/e が最大のピークである。しかし最大 m/e のピークが必ず親ピークであるとは限らない。

親ピークは同系列の化合物について見れば、一般に炭素原子数 n の増加につれて減少する。ある程度以上炭素原子数が大になると親ピークが消失するものもある。ただし直鎖脂肪酸などは例外で、 n の増加につれて親ピークは最初減少するが、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\cdot\text{COOH}$ の親ピークのパタン係数 0.2 で極小となり、以後 $\text{C}_9\text{H}_{19}\cdot\text{COOH}$ で 9%, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\cdot\text{COOH}$ で 67% のように、再び増大する。これらの酸のメチルエステル、アミドなども同様の傾向を示す。

炭素数が等しければ安定な分子ほど親ピークは高い。二重結合、三重結合などを含む化合物は各対応する飽和化合物より高い親ピークを有する。親ピークの高い順に化合物を並べると、

アルデヒド > アルコール > ニトリル > アミン
の順になる。

側鎖が増すと親ピークは減少する。またイオン化室の温度が増すと分子の分解が助長され、親イオンは減る。

5.2.2 $(M+1)$ ピーク M を分子量とすると、アルコール、エーテル、グリコール、アミンなどのスペクトルにおいて、親ピークの同位体ピークに重なって $m/e = (M+1)$ に試料圧の2乗に比例して強度を増す異常ピークが現われることがある²⁹⁾。これを利用して M が親ピークであるか否かをチェックすることができる。通常のピークは試料圧に比例して増減する。この $(M+1)$ ピークはイオン化室内でイオンと分子とが衝突し、水素原子を授受するために生ずるものと考えられている。 H_2 を試料に混ぜることによっても $(M+1)$ ピークは高くなるという。

5.2.3 親ピークが現われない場合 上述のように、分子量大なる化合物、特に側鎖の多い化合物は親イオンを生じないので、質量スペクトルから直ちに分子量を見出すことができない。

親イオンが現われない場合でも $(M+1)$ イオンが現われ、これを利用して M を定めうる場合がある²⁷⁾。試料圧を変え、または試料に H_2 を混じて測定したスペクトルについて $(M+1)$ ピークの存否、強度などを確かめる。

試料分子は普通ガスリークを通じてイオン源に入る。このとき分子量 M なるガスの流入速度は $M^{-1/2}$ に比例するから、ある時間内におけるガスダムの試料圧および質量スペクトル強度の減少も $M^{-1/2}$ に比例する。この現象を用い、分子量既知の試料の減少量との比較によって未知原子量を 0.5% 以内の精度で測定することができ

る³⁰⁾。(M+1)法で求めた M を、この方法で確かめうる。また試料が不純分を含有するとき、そのスペクトルのうち、不純分由来するものを見出せることもある。

そのままの形では親ピークを与えない化合物でも、これを適当な誘導体に変化させることによって容易に強い親ピークを生ずるようにすることができる場合がある。 n -ドコサノールの親ピークは出ないが、そのギ酸エステルは親ピークを生ずる。

5.2.4 低イオン化電圧法 図-2において f とイオン化室間に電子加速電圧 V_e を加え、 V_e ボルトに加速した電子で、試料分子を衝撃してイオンを作るのであるが、生ずるイオンの量と種類とは V_e の関数である。イオン量と V_e との関係を示す曲線をイオン化効率曲線という。2原子分子 XY の親イオン XY^+ と、その断片イオン X^+ のイオン化効率曲線は、一般に図-13のような形になる。 V_e を下げていくと、ある電圧 A_2 においてま

図-13 イオン化効率曲線

ず断片イオン X^+ が消え、つぎに電圧 A_1 において親ピークも消失する。 A_1, A_2 などは化合物の種類およびその断片によって一定値を示す。 A_1 を XY 分子の、 A_2 を XY 分子の X^+ イオンの、各出現電圧という。 A_1, A_2 間の加速電圧において

はスペクトルは1本

の親ピークだけとなる。多原子分子においてもこれと同様な現象がみられる。試料が2成分以上から成る場合、軽成分の親ピークは重成分の断片ピークと区別しえないことがある。このような場合に電子加速電圧を下げ、両成分の親ピークだけが残る V_e で測定を行なうと成分物質の分子量測定に好都合ことがある。

親イオンの出現電圧は芳香族で 10 eV 前後、脂肪族の場合はこれより高い。

5.2.5 メタステーブルピークによる方法 2.3 で述べたメタステーブルピークによって試料の分子量を確かめうる場合がある。

フェニル n -ヘキシルケトンは m/e 75.8 にメタステーブルピークを生ずる。これは式(2)において $m=120$, $m_0=190$ の場合に相当し、つぎの分解機構によるものとして説明される³¹⁾。これによって分子量のみならず、化

学式をもある程度確かめたことになる。

5.3 実験式の決定

同位元素の寄与による $(M+1)$, $(M+2)$ などのピーク強度と M の精密な値とが参考になる。

5.3.1 同位体ピークによる方法 天然に存在する ^{13}C , ^{18}O , D , ^{15}N などの寄与によって生ずる同位体ピークの強度はこれらの原子の数と組み合わせとによって定まる。 $M, M+1, M+2$ などの各ピーク強度の測定値を各種原子の既知の天然同位体存在量から算出したピーク強度と比較すれば実験式を求める際の参考になる。

m/e 250 までの $M+1, M+2$ ピーク強度と実験式との表がある²⁸⁾。

5.3.2 質量の精密測定による方法 酸素原子量を 16 としたとき、他の原子量は正確にいうと整数ではない。各元素の、この質量欠損値は知られているから、 m/e 値を精密に測定することができれば分子を構成する各種原子の組み合わせ、すなわち実験式を求めうるはずであるが、高 m/e 領域でこれを行なうに十分な分解能を有する装置が現在ではまだ自由には入手できない。しかし軽い断片イオンの実験式が判明するだけでも、もとの分子構造を推定するための役に立つ。市販の装置でも CO_2^+ と $C_3H_5^+$ とは容易に区別しうる。

つぎのような規則があり、求めた実験式をテストすることができる。

分子量 M が偶数なる分子は窒素原子 N を偶数個含み、 M が奇数なる分子は N 原子を奇数個含む。これは最も高いピーク(すなわち同位体ピークを除く)について成立するもので、奇原子価を有する原子は奇質量数を有し偶原子価を有する原子の質量数は偶数だからである。

5.4 質量スペクトルと分子構造

この問題についてはかなり多くの報告があるが、本稿においては種々の場合について詳細を述べることはできないので、代表的な化合物のスペクトルの一般的特徴をあげ、文献を紹介するに止める。

5.4.1 炭化水素 直鎖パラフィン³²⁾ は必ず親ピークを有し、ある炭素数の断片群中では C_nH_{2n+1} のアルキルイオンが最大で、その高さは n の増加とともに減少するが、親ピークは高い。図-14 は n -アイコサンのスペ

図-14 n -アイコサンの質量スペクトル $M=282$

クトルである²⁵⁾。

側鎖が入るとスペクトルの様子は変わる。側鎖が短いときは側鎖の前後、すなわち第三炭素原子の結合が切れてできる断片イオンが多い。図-15は4-methyl tetratriacontaneと考えられる化合物のスペクトルである。 C_{30} 、 C_{32} ピークが特に高い²⁵⁾。

ベンゼン核の *o*, *m*, *p* 異性体の区別は困難である。

シクロアルカン³³⁾, テルペン³⁴⁾, トリテルペン³⁵⁾, オレフィン³⁶⁾, 芳香族化合物^{37), 38)}, ポリフェニル³⁹⁾ などに関する報告がある。

5.4.2 アルコールその他 第一アルコールに関する報告^{40), 41)} も少なくない。第一アルコールは m/e 31 に CH_2OH^+ によるピークを与える。親ピークは出ないこともある。 $(M+1)$ ピークが分子量の決定に役立つ。 $(M-2)$ に最大 m/e ピークが出る。 m/e 大なる部分に m/e $(M-18)$, $(M-20)$, $(M-18-20)$ などの強いピークが現われる。スペクトルはアルコールから水1分子を除いた1-オレフィンに似たピークを含む⁴¹⁾。図-16は *n*-hentriacontanol-1 ($M=452$) のスペクトルである²⁵⁾。

第二アルコールも m/e $(M-2)$ が高い。 $-OH$ を有する炭素原子の結合が切れて生ずる断片イオンが多いので $-OH$ の位置は容易に推定される。図-17はアイコサノール-2のスペクトルである²⁵⁾。 m/e 280 ($=M-18$), m/e 252 ($=M-18-28$), m/e 45 および m/e $(M-15)$ などのピークが高いので $-OH$ の位置がわかる。

エーテル²⁹⁾, 硫化物⁴²⁾, アミン⁴³⁾ などに関する報告もある。これらの化合物において、異種原子に結合する原

図-17 eicosanol-2 の質量スペクトル $M=298$

子団 R' が H か CH_3 ならば異種原子に対し β 位置の結合が、 R' が CH_3 より大ならば α 位置の結合が切れやすい。

カルボニル、ニトリル、リン酸塩、亜硫酸塩など²⁷⁾は親ピークを生ずる。異種原子に対して α の結合が切れやすく、異種原子を含む断片がイオンとなる。

長鎖カルボン酸のスペクトルはそのメチルエステルのスペクトルによく似ているし、メチルエステルはもとの有機酸自身より蒸気圧が高いから測定しやすいので、構造決定には長鎖カルボン酸をメチルエステルにして測定を行なうと都合がよい。低級脂肪酸に関する報告がある⁴⁴⁾。 m/e 60 に著しいピークを与えるのが特徴である⁴⁵⁾。親ピークを生ずること、 m/e 31, 45, 59 などに酸素原子を含むピークを生ずることなどでカルボン酸は容易にそれとわかる。

5.4.3 エステル メチルエステルに関する報告が多い。親イオンを生ずる。図-18はステアリン酸メチルのスペクトルである²⁵⁾。ベースピークは m/e 74 で、つぎのように2,3炭素原子間で結合が切れ、同時に H 原子が再配列して生成するものと考えられている^{31), 46)}。

他の特徴的ピークは分子から $-OCH_3$ のとれた m/e $(M-31)$ ピークおよび

によるピークである。分子から $[\overset{2}{CH_2}-\overset{3}{CH_2}]$

* 脂肪酸から生ずる m/e 60 ピークも同様な機構で生ずる⁴⁵⁾。

図-15 4-methyl tetratriacontane の質量スペクトル

図-16 *n*-hentriacontanol-1 の質量スペクトル $M=452$

図-18 ステアリン酸メチルの質量スペクトル $M=298$

+H] および $[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-H}]$ が失われたと考えられるピークも各 $m/e=(M-29)$, $(M-43)$ の位置に現われる。

オレイン酸, リノール酸, リノレン酸など二重結合を有する酸のメチルエステルも親ピークを生ずる。著しいピークはやはり酸素原子を含む断片のピークである。

二重結合を 1 個含む C_{18} 酸エステルについて研究された結果によると, シス, トランス異性や, α, β 位置以外にある二重結合の位置による差は質量スペクトルに現われない。しかし Ryhage らはペトロセリン酸メチルの二重結合を重水素で飽和させたもの (6,7-二重水素化ステアリン酸メチル) と, ステアリン酸メチルとの両スペクトルを比較して二重結合の位置を決定した⁴⁷⁾。二重結合の存在した位置で切れたステアリン酸メチルの断片イオン $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-COOCH}_3^+$ は m/e 129 に現われるのに対し, 重水素化合物のこれに対応する断片イオン $\text{-CHD-(CH}_2)_4\text{-COOCH}_3^+$ は m/e 130 に現われること, およびさらに炭素原子の 1 個多い $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-COOCH}_3^+$ は重水素化によって $\text{-CHD-CHD-(CH}_2)_4\text{-COOCH}_3^+$ となり質量数 2 だけ大なる位置に現われることなどから, 6,7 炭素原子間に二重結合があることを推

図-19 6,7-二重水素化ステアリン酸メチルの質量スペクトルの一部

定したのである (図-19)。

同様な研究として Anderson's mycocerosic acid の主成分のエステル ($M=494$)⁴⁸⁾, 胆汁酸 (bile acid) メチル⁴⁹⁾ などの構造決定が行なわれているほか, オキシ-, オキシ-, メトキシ酸⁵⁰⁾, 不飽和脂肪酸^{51), 52), 53)} などのメチルエステル, 長鎖脂肪酸と長鎖アルコールのエステル⁵⁴⁾, ステロイド^{55)~57)} などに関する報告がある。

(昭和 37 年 9 月 20 日受理)

文 献

- 1) R.E. Honig, *J. Appl. Phys.*, **16**, 646 (1945)
- 2) K. Nakagawa, *J. Phys. Soc. Japan.*, **16**, 741 (1961)
- 3) H.W. Holden, *J.C. Robb. Fuel.*, **39**, 39 (1960)
- 4) R. J. Clerc, M.J. O'Neal, Jr., *Anal. Chem.*, **33**, 380 (1961)
- 5) H.M. Shin, H.K. Hahm, S.I. Kwon, S.H. Jo, S.B. Hong, *Rev. Sci. Instr.*, **31**, 1200 (1960)
- 6) R.A. Brown, W.S. Young, Nicolaides, *Anal. Chem.*, **26**, 1653 (1954)
- 7) R. Ryhage, *Arkiv. Kemi.*, **16**, 19 (1960)
- 8) H.E. Lumpkin, G.R. Taylor, *Anal. Chem.*, **33**, 476 (1961)
- 9) V.J. Caldecourt, *ibid.*, **27**, 1670 (1955)
- 10) F.W. McLafferty, *ibid.*, **34**, 2 (1962)
- 11) J.A. Hipple, R.E. Fox, E.U. Condon, *Phys. Rev.*, **69**, 347 (1946)
- 12) R.A. Brown, *Anal. Chem.*, **23**, 430 (1956)
- 13) H.E. Lumpkin, B.W. Thomas, A. Elliott, *ibid.*, **24**, 1389 (1952); C.E. Berry, J.K. Walker, *Annual Rev. Nucl. Sci.*, **5**, 197 (1955)
- 14) R.J. Clerc, A. Hood M.J. O' Neal, *Anal. Chem.*, **27**, 868 (1955)
- 15) M.J. O'Neal, Application of High Molecular Weight Mass Spectrometry to Oil Constitution, Paper No.2 Institute of Petl. (1953)
- 16) P.J. Klaas, W.P. McSweeney, *Anal. Chem.*, **34**, 30 (1962)
- 17) H.E. Howard, W.C. Ferguson, *ibid.*, **33**, 1870 (1961)
- 18) G. Franke, *Erdöl u. Kohle*, **13**, 263 (1960)
- 19) G. Franke, *ibid.*, **13**, 850 (1960)
- 20) G. Franke, *ibid.*, **14**, 816 (1961)
- 21) R.A. Brown, F.W. Melpolder, W.S. Young, *Petro. leum Processing*, **7**, 204 (1952)
- 22) F.W. Melpolder, R.A. Brown, W.S. Young, C.E. Headington, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1142 (1952)
- 23) H.M. Rosenstock, A.L. Wahrhaftig, H. Eyring, Tech. Rept. No. II, June, 25, 1952. Univ of Utah, Inst. for Study of Rate Processes; H.M. Rosenstock, A.L. Wahrhaftig, H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **23**, 2200 (1955)
- 24) F.W. McLafferty, R.S. Gohlke, *Anal. Chem.*, **31**, 1160 (1959)
- 25) R. Ryhage, E. Stenhagen, *J. Lipid Res.*, **1**, 361 (1960)
- 26) H.J. Dutton, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 660 (1961)
- 27) F.W. McLafferty, "Determination of Organic Structures by Physical Methods" Vol. II, p.93 (Edited by F.C. Nachod, W.D. Phillips, Academic Press., New York., 1961)
- 28) J.H. Beynon "Mass Spectrometry and its Applica-

- tions to Organic Chemistry" (Elsevier Publ. Co 1960)
- 29) F.W. McLafferty, *Anal. Chem.*, **29**, 1782 (1957)
- 30) M. Eden, B.E. Burr, A.W. Pratt, *ibid.*, **23**, 1735 (1951)
- 31) S. Meyerson, P.N. Rylander, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1058 (1957)
- 32) M.J. O'Neal, Jr., T.P. Wier, *Anal. Chem.*, **23**, 830 (1951)
- 33) P. Natalis, *Bull. soc. roy. sci., Liege*, **29**, 94 (1960)
- 34) L. Friedman, A.P. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2424 (1958)
- 35) R.I. Reed, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3432
- 36) F.W. McLafferty, *Anal. Chem.*, **31**, 2072 (1959)
- 37) I.W. Kinney, G.L. Cook, *ibid.*, **24**, 1391 (1952)
- 38) S. Meyerson, *Appl. Spectroscopy*, **9**, 120 (1955)
- 39) P. Bradt, F.L. Mohler, *J. Research, NBS*, **60**, 143 (1958)
- 40) R.A. Brown, W.S. Young, N. Nicolais, *Anal. Chem.*, **26**, 1653 (1954)
- 41) R.A. Friedel, J.L. Shultz, A.G. Sharkey, Jr., *ibid.*, **28**, 926 (1958)
- 42) E.J. Levy, W.H. Stahl, *ibid.*, **33**, 707 (1961)
- 43) J. Collin, *Bull. soc. roy. sci. Liège*, **21**, 446 (1952)
- 44) A.G. Sharkey, Jr., J.L. Shultz, R.A. Friedel, *Anal. Chem.*, **31**, 87 (1959)
- 45) G.P. Happ, D.W. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4404 (1952)
- 46) F.W. McLafferty, *J. Appl. Spectroscopy*, **11**, 148 (1957)
- 47) N. Dinh-Nguyen, R. Ryhage, E. Stenhagen, *Arkiv. Kemi.*, **15**, 433 (1959)
- 48) C. Asselineau, J. Asselineau, R. Ryhage, S. Stallberg-Stenhagen, E. Stenhagen, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 822 (1959)
- 49) S. Bergstrom, R. Ryhage, E. Stenhagen, *ibid.*, **12**, 1349 (1958)
- 50) P.N. Rylander, S. Meyerson, H.M. Grubb, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 842 (1957)
- 51) B. Hallgren, R. Ryhage, E. Stenhagen, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 845 (1959)
- 52) J. Cason, N.K. Freeman, G. Sumrell, *J. Biol. Chem.*, **192**, 415 (1951)
- 53) L. Ahlquist, C. Asselineau, J. Asselineau, S. Stallberg-Stenhagen, E. Stenhagen, *Arkiv. Kemi.*, **13**, 543 (1958)
- 54) R. Ryhage, E. Stenhagen, *ibid.*, **14**, 483 (1959)
- 55) R.I. Reed, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3432
- 56) S. Bergstrom, R. Ryhage, E. Stenhagen, *Acta Chem. Scand.*, **12**, 1349 (1958)
- 57) S.S. Friedland, G.H. Lane, Jr., R.T. Longman, M.J. O'Neal, Jr., *Anal. Chem.*, **31**, 169 (1959)

本 会 記 事

- 9.11: 第 31 回運営委員会, 新宿中村屋, 出席者 13 名, 議事: 油化学談話会, 会誌広告の件および協会今後の運営方針について懇談。
- 9.17: 日本化学会第 5 回学協会連絡委員会, 日本化学会会議室, 本会より麦島委員出席, 議事: 秋季研究発表大会の件。
- 9.18: 第 77 回油脂および油脂製品試験法部会, 東大出版会会議室, 出席者 15 名, 議事: 窒素関係項目試験法の検討そのほか。
- 9.20: 第 47 回東海支部幹事会, 愛知県工業指導所, 出席者 10 名, 議事: 油化学座談会の件。
- 9.20: 見学会 (東海支部), 見学先: 愛知県工業指導所。
- 9.20: 油化学談話会 (東海支部), 愛知県工業指導所, 参加者 20 名, 演題と講師: 欧米視察談 (竹本油脂) 五十嵐正次氏。
- 9.25: 界面化学部会打合わせ会, 新宿中村屋, 出席者 5 名, 議事: 来年度ゼミナール開催地の件そのほか。

10. 2: 油化学討論会第 3 回相談会, 日本化学会会議室, 出席者 6 名。
10. 5: 第 17 回常任編集委員会, 新宿中村屋, 出席者 9 名, 議事: 会誌 Vol. 11, No. 11, 12 編集案の検討, 原稿審査そのほか。
10. 5: 油化学討論会第 4 回相談会, 日本大学工学部会議室, 出席者 5 名。
10. 9: 第 89 回編集委員会, 新宿中村屋, 出席者 18 名, 議事: 経過報告および来年度の編集方針について協議。
- 10.12: 第 46 回油化学談話会 (関西支部), 大阪工業クラブ会議室, 演題と講師: 微生物による油脂生産 (大阪府立大学) 辰已忠次氏。
- 10.12: 第 65 回関西支部幹事会, 阪大工学部応化会議室, 議事: 経過報告および談話会, 講習会の計画, そのほか。

新会員 37.9.16~10.15

個人会員 12

飯田三男, 石井一満, 印藤元一, 夏 懋修, 兼松 弘, 栗原久四郎, 猿谷祐康, 田中基義, 田中義夫, 西川喜三郎, 本木松三郎, 森 巖。

編 集 委 員 名

阿部 芳郎	浅原 照三	石井 義郎
石黒 鉄郎	植木 憲二	小田 良平
金田 尚志	川村 紹雄	桑田 勉
小森 三郎	熊野 裕 徒	桜井 俊男
立花 太郎	後藤 健一	土屋知太郎
寺田喜己男	玉井 康勝	野中 正夫
橋本哲太郎	根本 嘉郎	原 一郎
福島 健重	林 静三郎	松原文雄
松本 太郎	福住 一雄	御園生 晃
宮川 高明	丸茂 秀雄	吉富 和彦
安井 信明	麦島 与	和田 信明
山路 巍		

昭和 37 年 11 月 15 日印刷 昭和 37 年 11 月 20 日発行 [定価 250 円 送料 30 円]

編集兼発行人 川 島 董 夫 印刷人 大 沼 正 吉

印刷所 東京都港区赤坂溜池 5 番地 株式会社 技 報 堂

発行所 東京都文京区本富士町 1 東京大学工学部 5 号館内

社団法人 日 本 油 化 学 協 会

振替口座東京 46463 番 電話 (812) (代) 2111 内線 4456

本誌広告一手取扱 有 限 大 正 舎 木 村 道 康

会社 東京都千代田区神田須田町 1-10 不二会館

[表紙図案 赤 穴 宏] 電話 東京 (270) 6 7 1 8 ・ (291) 9 5 4 5

振 替 口 座 東 京 1 4 6 0 6