$C_{11}H_{16} \sim C_{25}H_{44}$ アルキルベンゼンの 化学イオン化マススペクトル

Chemical Ionization Mass Spectra of $C_{11}H_{16} \sim C_{25}H_{44}$ Alkylbenzenes

代 島 茂 樹・飯 田 芳 男*
Shigeki Daishima and Yoshio Iida

(昭和57年7月24日受理)

CI mass spectra of twentyfour alkylbenzenes, $C_{11}H_{16} \sim C_{25}H_{44}$, were measured in order to elucidate the characteristic correlation between their molecular structures and the CI mass spectra. Approximately $2 \mu\text{g}$ of each sample dissolved in acetone or benzene were introduced into a Finnigan 3300E GC/QMS equipped with an OV-1 GC column. Pressure of methane or isobutane as a reagent gas in an ionization chamber was 1.0 and 0.5 Torr, respectively. The ion source temperature was maintained at 70°C . The molecular weights of all alkylbenzenes were clarified securely by $(M \pm H)^+$, M^+ and adduct ions appeared in methane and isobutane CI, especially in the latter. Alkyl substituents could be determined by observing ions formed by olefin displacement reactions, e. g., $(M-13)^+$, $(M-27)^+$, $(M-41)^+$ and the fragment ions such as $C_nH_{2n+1}^+$ and $(M-C_mH_{2m+1})^+$, especially by methane CI. The $C_7H_8^+$ (m/z 92) ions and its homologous ions gave the same information as that in EI. Numbers of substituents could also be successfully estimated. Positions of substituents in di-substituted benzene isomers could be determined by observing ions such as $(M+57)^+$ in isobutane CI. It was generally very difficult to determine the positions of substituents in tri-substituted benzenes owing to insufficient information.

1. 緒 言

C_{11} 以上のアルキルベンゼン異性体の数は非常に多く、例えば $C_{11}H_{16}$ では51種存在する。それらの標準品はごく限られたものしか市販されておらず、しかも一般に電子衝撃イオン化 (EI) 法によるマススペクトルでは分子量が大きくなるに従い分子イオンが出現しにくくなり、¹⁾ また分子構造を反映する特徴的なイオンも少ないことなどのために一部のものを除きそれら

の分類および判別・同定を行うことは極めて困難である。著者らは先に C_8H_{10} , C_8H_{12} および $C_{10}H_{14}$ アルキルベンゼンについて化学イオン化 (CI) マススペクトルによる異性体の分類と判別・同定について報告し、試薬ガスにメタンとイソブタンを用いることによって比較的容易にこれを行うことが可能になることを示した。^{2,3)} この報告では、さらに C_{11} 以上のアルキルベンゼンについてそれらのCIスペクトルを検討した結果、分子構造とCIスペクトルの間に特徴的な相関がある

*成蹊大学工学部 (東京都武蔵野市吉祥寺北町3-3-1)
Faculty of Engineering, Seikei University (3-3-1 Kitamachi, Kichijoji, Musashino, Tokyo 180)

ことを見い出した。

2. 実験

測定を行った $C_{11}H_{16} \sim C_{25}H_{44}$ の24種のアシルベンゼンを略号、分子式、分子量とともに Table I に示す。試料(東京化成製一級品以上)をアセトンあるいはベンゼンに溶解して約 $1 \sim 2 \mu\text{g}/\mu\text{l}$ の濃度に調製し、その $1 \sim 2 \mu\text{l}$ を GC/MS 装置に導入し測定を行った。装置は Finnigan 3300E (四重極型) で GC カラムには OV-1 (3%, $0.5\text{mm} \times 2\text{mm}$ i.d., ガラス製) を用いた。CI スペクトルの測定条件はイオン源温度 70°C , 電子加速電圧 120V とし、試薬ガス (GC のキャリアガスを兼ねる) はメタン (99.95%, 高干穂工業製) とイソブタン (99.9%, 同) を用い、イオン化室圧力はそれぞれ $1.0, 0.5\text{Torr}$ とした。マスマスペクトルは全イオンクロマトグラムを観測しながら、そのピークトップの位置で $1\text{sec}/\text{scan}$ で記録し、試料導入を3回繰返しその平均を求めた。繰返し再現性は前報^{2,3)} の場合と

同様各ピークの $\%D$ 値は相対標準偏差では $\pm 5\%$ ($n=3$) 以内であった。また CI スペクトルの測定の際の質量範囲は、メタンを試薬ガスとした場合 m/z 50 以上、イソブタンを試薬ガスとした場合 m/z 60 以上で付加イオンが生成する質量数までとした。なおマスマスペクトルは同位体 (主に ^{13}C) による補正を行っていないので、炭素数が多くなるにつれ M^+ に対する $(M-H)^+$, および $(M+H)^+$ に対する M^+ の同位体の影響がかなり大きくなり、測定された各ピークの質量数でのイオン強度は各イオン種の真の強度を示していないが、本報文では必要な場合のみ補正值を示した。

3. 結果および考察

3.1. $\text{Cl}(\text{CH}_4)$ の場合の生成イオンとマスマスペクトル

メタンを試薬ガスに用いた場合の生成イオンは前報³⁾ で示したように、まず

1) アルキルイオン

Table I. The Twentyfour Alkylbenzenes ($C_{11}H_{16} \sim C_{25}H_{44}$)

1	<i>n</i> -Pentylbenzene	<i>n</i> -PtB	} $C_{11}H_{16}$ (MW. 148)
2	<i>sec</i> -Pentylbenzene	<i>s</i> -PtB	
3	<i>tert</i> -Pentylbenzene	<i>t</i> -PtB	
4	1-Methyl-4- <i>tert</i> -butylbenzene	1-M-4- <i>t</i> -BB	
5	1,3-Dimethyl-5-isopropylbenzene	1,3-DM-5-IPB	
6	Pentamethylbenzene	PMB	} $C_{12}H_{18}$ (MW. 162)
7	<i>n</i> -Hexylbenzene	<i>n</i> -HxB	
8	1,3-Diisopropylbenzene	1,3-DIPB	
9	1,4-Diisopropylbenzene	1,4-DIPB	
10	1,3-Dimethyl-5- <i>tert</i> -butylbenzene	1,3-DM-5- <i>t</i> -BB	
11	1,3,5-Triethylbenzene	1,3,5-TEB	} $C_{13}H_{20}$ (MW. 176)
12	Hexamethylbenzene	HMB	
13	<i>n</i> -Heptylbenzene	<i>n</i> -HpB	
14	1-Methyl-3,5-diisopropylbenzene	1-M-3,5-DIPB	} $C_{14}H_{22}$ (MW. 190)
15	<i>n</i> -Octylbenzene	<i>n</i> -OB	
16	<i>n</i> -Nonylbenzene	<i>n</i> -NB	} $C_{15}H_{24}$ (MW. 204)
17	1,3,5-Triisopropylbenzene	1,3,5-TIPB	
18	<i>n</i> -Decylbenzene	<i>n</i> -DB	$C_{16}H_{26}$ (MW. 218)
19	<i>n</i> -Undecylbenzene	<i>n</i> -UdB	$C_{17}H_{28}$ (MW. 232)
20	<i>n</i> -Dodecylbenzene	<i>n</i> -DdB	$C_{18}H_{30}$ (MW. 246)
21	<i>n</i> -Tridecylbenzene	<i>n</i> -TdB	$C_{19}H_{32}$ (MW. 260)
22	<i>n</i> -Pentadecylbenzene	<i>n</i> -PdB	$C_{21}H_{36}$ (MW. 288)
23	<i>n</i> -Heptadecylbenzene	<i>n</i> -HdB	$C_{23}H_{40}$ (MW. 316)
24	<i>n</i> -Nonadecylbenzene	<i>n</i> -NdB	$C_{25}H_{44}$ (MW. 344)

- 2) 分子からアルキル基が脱離した形のイオン
- 3) オレフィン置換反応によるイオン
- 4) C₂H₄⁺などと分子の電荷交換反応によって生じた分子イオン
- 5) ハイドライド引き抜きにより生成した (M-H)⁺
- 6) プロトン付加による (M+H)⁺
- 7) C₂H₅⁺, C₃H₅⁺ の付加による付加イオン

があるが、C₁₁以上のアルキルベンゼンではこの他に

- 8) C₇H₈⁺ (m/z 92)
- 9) 3)のイオンからのフラグメントイオン

がある。8)のイオンは直鎖のアルキル基を持つ一置換体のみられ、また EI との類推から、同様の構造を持つ (CH₃)_nC₆H_{5-n}CH₂R (RはC₃H₇以上のアルキル基) のようなメチル置換体にも C₈H₁₀⁺ (m/z 106), C₉H₁₂⁺ (m/z 120) …… などが水素転位を伴う β 開裂の結果として出現することが予想される。Field らは 9) のイオンについては特に報告を行っていないが、⁴⁾ イソプロピル基のようなアルキル基を複数持つものでは当然

予想されるもので、例えば(1), (2)式に示されるように DIPB にみられる (M-55)⁺ や (M-83)⁺ は、それぞれ (M-13)⁺, (M-41)⁺ からのフラグメントイオンであると推測される。

1)~9)のイオンから成る CI スペクトルのうち、1)のイオンを Table II(a) に、2)のイオンを Table II(b) に 3)~9)のイオンを Table II(c) に示した (値はいずれも相対イオン強度 (%Σ 値))。なお Table II(b) に示した、分子からアルキル基が脱離した形のイオンは質量数だけをみると (M-H)⁺ や (M+C₃H₅)⁺ と重なるものがある。

Table II. Chemical Ionization Mass Spectra (CH₄ Reagent Gas): Relative Intensities (%Σ) of Ions in C₁₁H₁₆~C₂₅H₄₄ Alkylbenzenes
(a) Fragment Ions (C_nH_{2n+1})⁺⁴⁾

	C ₆ H ₉ ⁺	C ₈ H ₁₁ ⁺	C ₈ H ₁₃ ⁺	C ₉ H ₁₅ ⁺	C ₉ H ₁₇ ⁺	C ₁₀ H ₁₉ ⁺	C ₁₁ H ₂₁ ⁺	C ₁₁ H ₂₃ ⁺	C ₁₂ H ₂₅ ⁺	C ₁₃ H ₂₇ ⁺	C ₁₅ H ₃₁ ⁺	C ₁₇ H ₃₅ ⁺	C ₁₉ H ₃₉ ⁺
m/z	57	71	85	99	113	127	141	155	169	183	211	239	267
n-PtB	-	36.4*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
i-PtB	-	59.9*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
t-PtB	-	79.6*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-M-4-i-BB	79.7*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-DM-5-IPB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PMB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-HxB	0.9	-	37.1*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-DIPB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,4-DIPB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-DM-5-i-BB	69.4*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3,5-TEB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HMB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-HpB	31.5*	-	-	7.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-M-3,5-DIPB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-OB	13.9	14.9	-	-	4.9	-	-	-	-	-	-	-	-
n-NB	7.7	12.3	7.0	-	-	3.7	-	-	7	-	-	-	-
1,3,5-TIPB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-DB	5.4	7.8	7.6	2.5	-	-	3.0	-	-	-	-	-	-
n-UDB	4.2	5.1	5.0	2.8	1.6	-	-	2.3	-	-	-	-	-
n-DDB	3.3	4.0	3.6	2.2	1.8	1.0	-	-	2.1	-	-	-	-
n-TDB	1.7	2.9	2.1	0.9	1.4	0.8	0.5	-	-	1.7	-	-	-
n-PDB	1.1	2.0	1.7	-	0.8	0.6	0.6	-	-	-	1.4	-	-
n-HDB	1.4	1.8	1.3	-	0.6	0.5	-	0.5	-	-	-	0.9	-
n-MDB	1.7	2.2	1.3	-	0.5	0.5	0.5	-	0.5	-	-	-	0.6

(b) Fragment Ions ($M-C_mH_{2m+1}$)^{1,2)}

	$C_7H_7^+$	$C_8H_7^+$	$C_9H_7^+$	$C_{10}H_7^+$	$C_{11}H_7^+$	$C_{12}H_7^+$	$C_{13}H_7^+$	$C_{14}H_7^+$	$C_{15}H_7^+$	$C_{16}H_7^+$	$C_{17}H_7^+$	$C_{18}H_7^+$	$C_{19}H_7^+$	$C_{20}H_7^+$	$C_{21}H_7^+$	$C_{22}H_7^+$	$C_{23}H_7^+$	$C_{24}H_7^+$	$C_{25}H_7^+$	$C_{26}H_7^+$	$C_{27}H_7^+$	$C_{28}H_7^+$	$C_{29}H_7^+$	$C_{30}H_7^+$	$C_{31}H_7^+$	$C_{32}H_7^+$
m/z	91	105	119	133	147	161	175	189	203	217	231	245	259	273	287	301	315	329								
n-PtB	11.2	1.5	1.0	1.0 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
s-PtB	2.6	8.8	2.3	3.0 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
i-PtB	1.2	1.0	3.7	4.9 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-M-4-i-BB	-	-	-	8.1 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-DM-5-IPB	-	0.7	-	7.3 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PMB	-	-	-	1.0 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-HxB	12.4	2.3	0.9	0.6	1.1 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-DIPB	0.5	-	1.3	-	11.8 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,4-DIPB	-	-	1.5	-	13.8 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-DM-5-i-BB	-	-	-	-	7.4 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3,5-TEB	-	-	-	0.9	8.7 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HMB	-	-	-	-	1.0 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-HpB	10.6	3.2	1.7	0.7	-	1.0 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-M-3,5-DIPB	-	-	0.5	0.9	-	10.7 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-DB	9.0	3.4	2.2	1.3	0.6	0.5	1.2 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-NB	8.0	3.6	2.5	1.7	1.0	0.5	0.5	1.1 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3,5-TIPB	-	-	-	-	-	0.5	-	12.7 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-DB	7.0	3.5	2.6	2.1	1.4	0.8	-	-	1.2 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-UdB	6.4	3.2	2.2	2.1	1.5	0.9	0.6	-	-	1.5 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-DdB	6.2	3.0	2.0	2.0	1.6	1.1	0.7	0.5	0.5	0.6	1.7 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-TdB	5.1	2.3	1.6	1.7	1.3	0.9	0.8	0.6	0.5	-	0.5	1.9 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-FdB	4.7	2.0	1.4	1.5	1.1	1.0	0.8	0.6	0.6	0.6	0.5	-	0.6	2.1 ⁺	[]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	()
n-HdB	5.4	1.8	1.2	1.3	0.9	0.8	0.7	0.6	-	0.5	-	-	-	-	0.6	2.0 ⁺	[]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-NdB	6.0	1.8	0.9	1.2	1.0	0.6	0.7	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	1.8 ⁺	-	-	-	-	-	-	-	-

(c) Specific Ions

	$C_7H_5^+$	(M-83) ⁺	(M-69) ⁺	(M-55) ⁺	(M-41) ⁺	(M-27) ⁺	(M-13) ⁺	(M-1) ⁺	M ⁺	(M+1) ⁺	(M+29) ⁺	(M+41) ⁺
n-PtB	2.2	-	0.5	-	2.0	-	-	9.5	3.3	16.3	3.8	1.6
s-PtB	-	-	1.4	-	5.1	-	-	3.2	1.7	5.0	-	-
i-PtB	-	-	-	-	-	-	-	2.3	0.7	-	-	-
1-M-4-i-BB	-	-	-	0.5	-	-	-	5.3	1.7	0.6	-	-
1,3-DM-5-IPB	-	-	-	-	35.0*	-	12.1	13.9	4.9	18.0	-	-
PMB	-	-	-	-	-	-	-	26.4	11.8	48.7*	4.5	0.8
n-HxB	2.2	0.5	-	2.0	-	-	-	9.5	3.3	16.3	3.8	1.6
1,3-DIPB	-	1.8	-	1.2	30.0*	-	10.3	9.5	4.3	18.1	0.5	1.2
1,4-DIPB	-	1.9	-	2.5	29.0*	-	9.7	11.0	4.3	16.6	-	1.0
1,3-DM-5-i-BB	-	-	-	4.4	-	1.8	-	7.4	2.2	2.3	-	-
1,3,5-TEB	-	-	-	-	-	1.5	-	16.6	6.8	45.4*	8.5	2.2
HMB	-	-	-	-	-	-	-	29.6	15.8	42.4*	3.9	0.7
n-HpB	2.3	-	1.1	-	-	-	-	9.9	3.4	14.0	4.0	1.5
1-M-3,5-DIPB	-	3.7	-	2.2	24.5*	-	8.8	15.3	5.5	18.0	-	-
n-OB	2.2	0.6	-	-	-	-	-	11.7	3.9	15.4*	4.6	1.6
n-NB	2.3	-	-	-	-	-	-	13.5	4.4	15.7*	5.2	1.7
1,3,5-TIPB	-	2.0	-	-	17.4	-	6.9	18.0	7.6	24.1*	-	-
n-DB	2.5	-	-	-	-	-	-	14.9	5.1	15.8*	5.1	1.5
n-UdB	2.6	-	-	-	-	-	-	16.6	6.0	17.4*	5.7	1.6
n-DdB	2.8	-	-	-	-	-	-	19.4*	6.7	18.6	5.9	1.6
n-TdB	2.7	-	-	-	-	-	-	21.6*	7.7	20.0	6.5	1.7
n-PdB	3.0	-	-	-	-	-	-	24.8*	9.1	20.4	6.6	1.7
n-FdB	3.4	-	-	-	-	-	-	24.5*	9.8	19.9	5.9	1.4
n-NdB	4.3	-	-	-	-	-	-	24.3*	9.8	17.9	5.0	1.3

*: base peak, -: less than 0.5% or not observed, +: (M-CH₃)⁺, []: overlap to (M-H)⁺, (): overlap to (M+C₃H₅)⁺ → Table II (c)

1) n ≥ 4

2) M: C_nH_{2n-6} (n ≥ 11, m ≥ 1, n-1 ≥ n-m ≥ 7)

$C_{11}H_{16} \sim C_{25}H_{44}$ アルキルベンゼンの化学イオン化マスペクトル

一置換体を例にとると 1) ~ 7) の各生成イオンの生成過程は次のように示すことができる。

$C_nH_{2n+1}^+$, $(M-C_nH_{2m+1})^+$ はさらにオレフィンを脱離してフラグメントイオンを生じる (Table II(a), (b) 参照)。なお $C_7H_9^+$ はイソブタンでは EI と同じく C_4 のアルキル基を持つブチルベンゼンから生じるにもかかわらず^{3,5,6)} メタンでは C_8 以上のアルキル基を持つものから生じる。そして EI あるいはイソブタンの場合に $C_7H_9^+$ の前駆イオンである分子イオンは、メタンでは %Σ 値で 3 ~ 4 % 程度である (例えば $C_{25}H_{44}$ の n -NdB の場合、メタンの場合の分子イオンの強度は Table II (c) では 9.8 % となっているが、実際は $(M-H)^+$ の ^{13}C 同位体の影響を補正すると約 3.8 % となる) のに、 $C_7H_9^+$ はそれよりわずかに小さいか同程度の値のイオン強度を持つことは非常に興味深い。

3.2. Cl (i - C_4H_{10}) の場合の生成イオンとマスペクトル

イソブタンを試薬ガスに用いた場合に生成するイオンは、 $C_{10}H_{14}$ までのアルキルベンゼンと同様に分子イオンの生成機構の詳細が不明のほかは、メタンを試薬

Table III. Chemical Ionization Mass Spectra (i - C_4H_{10} Reagent Gas): Relative Intensities (%Σ) of Ions in $C_{11}H_{16} \sim C_{25}H_{44}$ Alkylbenzenes
(a) Fragment Ions ($C_nH_{2n+1}^+$)¹⁾

	$C_5H_{11}^+$	$C_6H_{13}^+$	$C_7H_{15}^+$	$C_8H_{17}^+$	$C_9H_{19}^+$	$C_{10}H_{21}^+$	$C_{11}H_{23}^+$	$C_{12}H_{25}^+$	$C_{13}H_{27}^+$	$C_{15}H_{31}^+$	$C_{17}H_{35}^+$	$C_{19}H_{39}^+$
	71	85	99	113	127	141	155	169	183	211	239	267
n -PtB	2.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
s -PtB	22.5*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
t -PtB	71.2*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-M-4- t -BB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-DM-5-IPB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FMB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n -HxB	-	3.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-DIPB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,4-DIPB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-DM-5- t -BB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3,5-TEB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HMB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n -HpB	-	-	1.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-M-3,5-DIPB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n -OB	1.0	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-
n -NB	1.0	1.0	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-
1,3,5-TIPB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n -DB	-	-	-	-	-	0.8	-	-	-	-	-	-
n -UdB	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-
n -DdB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n -TdB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n -PdB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n -HdB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n -NdB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(b) Fragment Ions ($M - C_mH_{2m+1}$)^{1,2)}

	m/z	$C_7H_7^+$	$C_8H_7^+$	$C_9H_7^+$	$C_{10}H_7^+$	$C_{11}H_7^+$	$C_{12}H_7^+$	$C_{13}H_7^+$	$C_{14}H_7^+$	$C_{15}H_7^+$	$C_{16}H_7^+$	$C_{17}H_7^+$	$C_{18}H_7^+$	$C_{19}H_7^+$	$C_{20}H_7^+$	$C_{21}H_7^+$	$C_{22}H_7^+$	$C_{23}H_7^+$	$C_{24}H_7^+$	$C_{25}H_7^+$	$C_{26}H_7^+$	$C_{27}H_7^+$	$C_{28}H_7^+$	$C_{29}H_7^+$	$C_{30}H_7^+$
n-PtB	4.5	1.3	1.0	- ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
s-PtB	1.1	9.7	2.4	1.8 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
t-PtB	1.0	0.6	8.5	- ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-M-4-t-BB	0.5	2.4	-	9.7 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-DM-5-IPB	-	-	-	2.4 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PMB	-	-	-	1.4 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-HxB	4.8	1.3	0.9	-	- ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-DIPB	0.6	0.9	1.3	-	3.2 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,4-DIPB	0.7	0.8	1.9	-	3.1 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-DM-5-t-BB	-	-	0.5	-	2.6 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3,5-TEB	-	-	-	1.1	0.8 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HMB	-	-	-	-	1.5 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-HpB	5.0	1.8	1.1	0.5	-	- ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-M-3,5-DIPB	-	-	-	0.9	-	1.3 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-OB	4.8	2.0	1.2	0.7	-	- ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-NB	5.0	1.8	1.3	0.6	-	-	- ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3,5-TIPB	-	-	-	-	0.5	-	1.6 ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-DB	4.3	1.9	1.1	1.1	-	-	-	- ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-UDB	3.9	1.7	1.2	1.1	0.6	-	-	-	- ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-DDB	3.5	1.3	0.7	0.9	-	-	-	-	-	- ⁺	[]	-	-	()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-TdB	1.9	0.9	0.5	0.7	-	-	-	-	-	-	- ⁺	[]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-PdB	1.5	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-HdB	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-NdB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(c) Specific Ions

	$C_7H_5^+$	(M-69) ⁺	(M-55) ⁺	(M-41) ⁺	(M-27) ⁺	(M-13) ⁺	(M-1) ⁺	M ⁺	(M+1) ⁺	(M+41) ⁺	(M+43) ⁺	(M+57) ⁺
n-PtB	4.1	-	-	-	0.5	-	24.2	25.4*	22.9	1.0	5.8	2.1
s-PtB	-	0.7	-	-	14.9	1.8	6.3	20.5	9.7	-	0.8	2.3
t-PtB	-	-	-	-	-	-	0.7	9.6	1.5	-	-	-
1-M-4-t-BB	-	-	0.6	-	-	1.1	10.7	34.3*	33.4	-	-	-
1,3-DM-5-IPB	-	-	-	1.0	-	-	4.1	10.4	71.6*	-	-	-
PMB	-	-	-	-	-	-	4.8	10.4	73.5*	-	-	-
n-HxB	5.1	-	-	-	-	-	26.8*	24.1	19.8	0.9	6.8	2.5
1,3-DIPB	-	-	-	1.3	-	-	11.4	13.8	43.5*	-	2.5	12.1
1,4-DIPB	-	-	-	1.9	-	-	32.3*	17.3	31.8	-	3.4	0.7
1,3-DM-5-t-BB	-	-	3.5	-	-	0.9	1.8	9.6	71.0*	-	-	-
1,3,5-TEB	-	-	-	-	-	-	7.7	9.3	69.8*	-	-	-
HMB	-	-	-	-	-	-	5.6	10.0	72.2*	-	-	-
n-HpB	5.5	-	-	-	-	-	28.0*	23.3	16.5	1.0	8.3	2.9
1-M-3,5-DIPB	-	-	-	0.5	-	-	6.2	9.1	70.9*	-	-	-
n-OB	6.2	-	-	-	-	-	28.4*	22.7	15.1	1.1	8.5	3.0
n-NB	6.4	-	-	-	-	-	29.0*	22.8	13.4	1.0	8.6	3.1
1,3,5-TIPB	-	-	-	-	-	2.4	7.6	8.6	67.5*	-	-	-
n-DB	6.7	-	-	-	-	-	29.9*	23.0	14.1	1.1	9.3	3.3
n-UDB	6.5	-	-	-	-	-	26.5*	21.2	13.0	1.4	10.7	4.1
n-DDB	4.6	-	-	-	-	-	29.4*	21.2	10.5	1.4	11.3	6.6
n-TdB	3.0	-	-	-	-	-	27.1*	21.1	10.5	1.6	15.0	8.2
n-PdB	2.3	-	-	-	-	-	29.6*	20.1	9.9	1.9	13.4	9.9
n-HdB	1.1	-	-	-	-	-	32.8*	23.3	10.4	1.8	11.2	8.6
n-NdB	-	-	-	-	-	-	36.7*	25.0	11.1	1.4	10.5	5.4

* : base peak, - : less than 0.5% or not observed, ⁺ : (M-CH₃)⁺, [] : overlap to (M-H)⁺, () : overlap to (M+C₃H₅)⁺ → Table III (c)

1) n ≥ 5

2) M : C_nH_{2n-6} (n ≥ 11, m ≥ 1, n-1 ≥ n-m ≥ 7)

ガスとした場合とほぼ同様に理解できる。Table III にその CI スペクトルの 相対イオン強度を示したが、メタンの場合と同じく (a) はアルキルイオン、(b) は分子からアルキル基が脱離した形のイオン、(c) は CI に特徴的なイオンである。イソブタンの場合にはメタンと比較すると、C₇H₉⁺ を除きフラグメントイオンのほとんどが相対強度が小さく、明らかにイオン化が穏やかに行われていることがわかる。C₇H₉⁺ が比較的大きいのはその前駆イオンとなる分子イオンがイソブタンでは多く生成することによると思われる。また s-PtB の (M-27)⁺ がかなり大きな相対強度を持っているのは sec-ブチルベンゼンの場合と同じく C₃H₇⁺ によるオレフィン置換反応の起りやすさを示すものである。なお 1,3,5-TIPB の (M-13)⁺ については C₁₄H₂₂ のアルキルベンゼンの不純物からのイオンである可能性がある (この (M-13)⁺ が C₁₄H₂₂ の (M+H)⁺ に相当する)。Table III (c) によれば基準ピークは s-PtB, t-PtB を除き (M-H)⁺, M⁺, (M+H)⁺ のいずれかであるが n-PtB の場合での M⁺ は (M-H)⁺ の ¹³C の影響を考えると実質的には (M-H)⁺ が基準ピークであると思われる。また、一置換体では (M+C₃H₇)⁺ や (M+t-C₄H₉)⁺ の付加イオンがかなり顕著に出現し、反応イオンの付加に対する立体的な障害の少なさを示している。

3.3. 分子構造と CI スペクトルの相関

マスペクトルからのアルキルベンゼンの分子構造に関する情報としては、i) 分子量、ii) アルキル基の種類、iii) 類置換基の数、iv) 置換基の位置などが考えられる。

i) に関してはメタンの場合の (M±H)⁺、付加イオンおよびイソブタンの場合の (M±H)⁺、M⁺、付加イオンから分子量が例外なく判明する。特にイソブタンでは上述の各イオンの強度が大きく、EI では分子量が大きくなるに従い分子イオンがほとんど出現しなくなる場合が多いので、これは CI の一大特長であると言える。

ii) に関しては特にメタンでは情報量が多く、アルキル基 (C_nH_{2n+1}) がベンゼン環に直接置換している場合 C_nH_{2n+1}T⁺ がかなりの強度で必ず出現する (n ≥ 3)。また前報までの結果も合わせると C₃H₇~C₆H₁₃ までのアルキル基ではそれらのアルキルイオンが基準ピークとなる (C₃H₇⁺ についてはメタンの反応イオンも

少し存在するので正確に測定を行うことは困難である)。これは EI にはないすぐれた特長でアルキル基の情報を直接示すものである (Table II(a) 参照)。またやはりメタンでは (M-CH₃)⁺ より始まる一連の (M-C_mH_{2m+1})⁺ がかなり出現し、特に (M-CH₃)⁺ は分子量推定にも役立ちアルキル基の枝分れの度合 (メチル基の数) を判断する目安ともなる (Table II (b) 参照)。また C₇H₉⁺ (m/z 92) の出現は C₆H₅CH₂R (R はイソブタンでは C₃H₇ 以上、メタンでは C₄H₉ 以上のアルキル基) 構造を持つことを示すものであるが、これは EI と同様である (C₈H₁₀⁺, C₉H₁₂⁺ などのイオンも同じ、3.1 参照)。なお、これらのイオンを用いた EI での分析が有用であることが Gallegos によって示されている。⁷⁾ オレフィン置換反応により生じるイオン、特にメタンでのイオンはアルキル基の種類に関して直接的な情報を与えるが、アルキル基が大きくなるとあまり大きなイオン強度を与えなくなる傾向がある。しかし下に示すようにメタンの場合エチル基~ブチル基の存在も知ることはたやすくこれも CI の大きな特長である。

エチルを持つもの……(M-27)⁺ が出現
プロピル基を持つもの……(M-13)⁺, (M-41)⁺
が出現 (特に (M-41)⁺ は強度が大きい)
ブチル基を持つもの……C₄H₉⁺ (m/z 57) が大きな強度で出現, (M-27)⁺, (M-55)⁺ が出現することが多い。

iii) に関しては三置換体までは i) と ii) の情報を合わせることによってほぼ判明するが、四置換体以上アルキルベンゼンに対してはデータがないのでどの程度判明するかは不明である。またオレフィン置換反応によるイオンより、たとえば

一置換体……C₆H₇⁺ (m/z 79), C₈H₁₁⁺ (m/z 107)
が出現
二置換体……C₇H₉⁺ (m/z 93), C₉H₁₃⁺ (m/z 121)
(一方がメチル基のもの) が出現

などと示すこともできる。

iv) については主に異性体間レベルでの判別が問題となる。二置換体まではイソブタンでの付加イオンの生成のしやすさなどの情報もあり、CI スペクトルは有用であるが、前報までの結果とも合すると三置換体以上では置換位置の違いから生じる CI スペクトルで

の差は一般に小さく、標準物質がないと判別・同定はむずかしいことが予想される。

また標準物質があれば問題ないが、分子量が大きくなり構造を推定するのに必要なアルキル基に関する情報が少なくなると、アルキルベンゼンとは異なる構造の異性体からアルキルベンゼンを判別することが必要になる。一般に多置換体になるほど困難になることが推測されるが、これについてはたとえば NMR などの情報を併用することが望ましい。

4. 結 語

$C_{11}H_{16}$ 以上のアルキルベンゼンの CI スペクトルは $C_{10}H_{14}$ までのそれと同じく、特に分子量、アルキル基の種類と数について EI よりはるかに多くの情報を与え、アルキルベンゼンの分類や同定を行う際に極めて有用であることが判明した。これは未知のアルキルベンゼンの同定に CI がかなり役立つことを示唆するものであるが、一方、多置換体での置換位置などを含む異性体の判別については CI でも困難であることが判明した。(本研究の一部は文部省科学研究費補助金に

よった。)

文 献

- 1) "EPA/NIH Mass Spectral Data Base," S. R. Heller (EPA) and G. W. A. Milne (NIH), Eds., US Dept. of Commerce/NBS, 1978, 1980.
- 2) 代島茂樹・飯田芳男, 質量分析, **28**, 269 (1980).
- 3) 代島茂樹・飯田芳男, 質量分析, **30**, 61 (1982).
- 4) M. B. S. Munson and F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1047 (1967).
- 5) H. M. Grubb and S. Meyerson, in "Mass Spectrometry of Organic Ions," F. W. McLafferty, Ed., Academic Press, New York, p. 516, 1963.
- 6) K. Biemann, "Mass Spectrometry," McGraw Hill, New York, p. 212, 1962.
- 7) E. J. Gallegos, *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 177 (1981).

Keywords

Chemical ionization mass spectra
 $C_{11}H_{16} \sim C_{25}H_{44}$ alkylbenzene
 Characterization of alkylbenzene