フロッピーディスクを用いた パーソナル質量スペクトルデータベース

II 炭化水素の不飽和度と質量スペクトルの相関

Personal Mass Spectral Data Base in Floppy Disk Sytsem

II. Correlations between Mass Spectra and Unsaturation in Hydrocarbones

小 山 保 二*・前 田 浩 五 郎*

Yosuji Koyama and Kogoro Maeda

(昭和60年12月3日受理)

Correlations between m/z values and chemical structures have been examined by using 10–13 peaks higher than 10 % to the base peaks for 1813 hydrocarbons extracted from EPA/NIH Mass Spectral Data Base in 4 volumes (1982). It was found that a clear correlation does exist for the structures (m -values) and the base peak m/z values when the hydrocarbons are represented as C_nH_{2n-m} . Almost the same correlations were also found for total peaks including the base peak m/z values. By using the correlations obtained, m -value predictions can be made with a very high accuracy about 90 %. Correlations of molecular ion peaks and the structures were also examined, and interesting results were found. Percentages of compounds giving molecular ion peaks higher than 10 % to the base peaks are always greater than 60 % to any C_nH_{2n-m} compounds with different m -values, except for the case $m = -2$.

1. はじめに

近年、LSI技術の急速な進歩に伴い、マイクロコンピュータシステム（一部のパーソナルコンピュータを含む）の低価格化、高性能化が著しい。このような背景を基に、この種のハードウェアシステムを用いて比較的小人数を対象としたパーソナルデータベースの活用が次第に普及してきている。著者らは先に質量ス

ペクトルデータを対象として、採録される化合物の data format については必要最小限の項目のみに限定した形を用いたパーソナルな質量スペクトルデータベースを構築したが、参照したデータベースは Heller¹⁾らによって編集された質量スペクトルデータベースであり、このデータ集の中から炭化水素のみを取り出し、1813個の炭化水素データベースを完成した。これらのデータを実際に構築する際の種々の技術上の問題

*電子技術総合研究所（茨城県新治郡桜村梅園1-1-4）

Electrotechnical Laboratory (1-1-4 Umezono, Sakura-mura, Niihari, Ibaraki 305, Japan)

点等についてもすでに報告してある。²⁾ このデータベースでは質量スペクトルの中から基準ピークの m/z はじめ, おおよそ10%以上の特徴的なピークの m/z をイオン強度の大きい順に10~13個収納したものであり, たかだかそれらの配列の順序で相対的な大きさを表現してあるのみである。

このようなパーソナルデータベースをどのように利用するか, それをどう活かすかには種々の方式があり, 目的によっても異なると思われる。構築したデータベースには化合物の構造に関する情報としては化合物名と分子式が入力されているが, 構造式そのものは入力されていない。質量スペクトルに現われるピークとその分子の化学構造とは密接な関係があると思われるが, 本報告はその利用の一つとして先ず主に分子式を持つ構造情報と基準ピークやその他の特徴的なピークとの相関関係を調べることとした。すなわち, 各々の分子式から分子の不飽和度³⁾がわかるが, 同じ不飽和度を持つ分子のグループとこれらの分子から現われるピークとの関係を調べ, ごく簡単な統計的な処理を施すことによって, これらの相関関係を明らかにすることができた。そのほか分子イオンピークが存在も分子の構造と関係が深いことも明らかとなった。それらの結果についても合わせて以下に述べる。

2. 基準ピークと分子式

2.1. 分子式と分子の構造

炭化水素は炭素と水素の2つの元素から構成されている分子であり, それぞれの分子は炭素と水素の幾通りかの組み合わせになっている。炭化水素を炭素の数を基にしてこれに水素がどのように結合しているかを調べるために分子式を C_nH_{2n-m} という形で表わすと, “ m ”の値は-2, 0, 2, 4, 6……と偶数で表わされることになる。

“ m ”が-2すなわち C_nH_{2n-2} で表わされる化合物は飽和脂肪族炭化水素である。これらの分子はすべて炭素の二重結合や三重結合を持たない鎖状の構造を有する炭化水素である。

“ m ”が0の化合物は二重結合を1個持つ不飽和脂肪族炭化水素かシクロペンタンやシクロヘキサンなどの飽和脂環式(単環)の炭化水素である。これらの化合物は不飽和度1である。

分子式が C_5H_8 , C_6H_{10} , C_7H_{12} などの化合物は C_nH_{2n-2} ($m=2$)で表わされ, 二重結合を2個有するか,

Fig. 1. Abundances of C_nH_{2n-m} compounds with different m -values.

或いは三重結合を1個含んでいる。またシクロヘキセンのように二重結合を1個含む不飽和脂環式炭化水素が存在する。いずれの化合物も不飽和度は2である。

さらに“ m ”が4, 6, 8……と大きくなるに従って二重結合や三重結合の数が増加し, これに伴って不飽和度も大きくなる。今回のデータベースに採録された炭化水素で不飽和度の一番大きな化合物はm-octiphenyl $C_{48}H_{34}$ で“ m ”の値は62であった。

このようにすべての炭化水素の分子式を“ m ”の関数として表わして, その頻度分布を調べた結果をFig. 1に示す。

フェニル基にメチルやエチルなどの側鎖が結合した分子は C_nH_{2n-6} となるが, これらの $m=6$ である分子が今回は一番多く存在していた。また“ m ”が-2から8までの分子が多く, おおよそ全体の78.5%を占めている。“ m ”が10以上である分子の頻度は次第に小さくなるが, $m \leq 30$ で約98.6%を占め, hexaphenylene $C_{36}H_{24}$ ($m=48$)や ovalene $C_{32}H_{14}$ ($m=50$)は縮合度の極めて高い稀な分子である。

一般に炭化水素は不飽和度が増すと分子の構造は何らかの形で環状化して存在するものが増えると思わ

Fig. 2. Rates of ring-shaped compounds to C_nH_{2n-m} hydrocarbons with different m -values.

れる。横軸に“ m ”を、縦軸にはそれぞれの“ m ”に該当する化合物の総数に対して環状化合物の割合をプロットした結果を Fig. 2 に示す。この結果、 $m=0$ ではおよそ47%程度が環状の分子（単環）であるが、“ m ”が2以上では環状化の割合が急に大きくなり、“ m ”が8以上の分子はほとんど環状化することが明らかとなった。なお $m=10$ である化合物は86個存在したが、2, 6, 10, 14, 18, 22-tetracosahexaene, 2, 6, 10, 15, 19, 23-hexamethyl- $C_{30}H_{50}$ が二重結合を6個持つ唯一の鎖状炭化水素であった。これは極めて稀なケースと言えるようである。

2.2. 基準ピーク分布と分子式との相関⁴⁾

質量スペクトルの中で最も重要なピークの1つに基準ピーク (M_B^+) が挙げられる。炭化水素の基準ピークとしては m/z 43 ($C_3H_7^+$), m/z 57 ($C_4H_9^+$), m/z 55 ($C_4H_7^+$), m/z 41 ($C_3H_5^+$) などが多いことはすでに報告した。²⁾ これら頻度の多い上位15個の基準ピークと分子式 (C_nH_{2n-m}) の“ m ”との対応を調べた結果を

Table I. Numbers of Hydrocarbons with Different m -values for the Most Abundant 15 Base Peaks^a

BASE PEAK M/z		$C_nH_{2n-m} (m)$						
		-2	0	2	4	6	8	10
43	$C_3H_7^+$	108	24	7	1	5	1	2
57	$C_4H_9^+$	106	6	5	1	4		
41	$C_3H_5^+$		50	20	14	8	5	
55	$C_4H_7^+$		72	25	8	2	5	
69	$C_5H_9^+$		26	3	0	2	2	1
83	$C_6H_{11}^+$		24	23	5			
56	$C_4H_8^+$	(2)	42					
67	$C_5H_7^+$			67	2	2	0	0
81	$C_6H_9^+$			44	1	6	2	
95	$C_7H_{11}^+$			27	1	3	0	1
79	$C_6H_7^+$				28			
93	$C_7H_9^+$				28	5		
91	$C_7H_7^+$					62	8	5
105	$C_8H_9^+$					38	3	0
119	$C_9H_{11}^+$				(1)	30	2	0

^a Largest number for each base peak m/z value always exists at each smallest m -value, with two exceptions indicated by parentheses.

Table I に示す。

(1) 基準ピーク m/z 43 と m/z 57 は飽和脂肪族炭化水素 ($m=-2$) に圧倒的に多く現われ、 m/z 43 は総数151個中108個 (約72%), m/z 57 は122個中106個 (約87%) が C_nH_{2n+2} 化合物で占められることがわかる。さらに今回の MSDB 中の C_nH_{2n+2} 化合物222個からメタン、エタン、プロパンを除く219個の化合物のうち基準ピークが m/z 43 か或いは m/z 57 のいずれかである割合は97.7%という極めて高い値である。この2つのピークは飽和脂肪族炭化水素に特徴的な基準ピークであることが確認されたと言えよう。

基準ピーク m/z 57 は“ m ”が0, 2, 4, 6の化合物でも少し現われるが、“ m ”が8より大きな化合物からは現われていない。少なくとも今回のデータベースではこのことが言える。

(2) 基準ピーク m/z 41, m/z 55, m/z 69, m/z 83 は“ m ”が0, すなわち C_nH_{2n} の化合物から一番多く現われており、以下“ m ”が2, 4, 6……となるに従って頻度は大むね減少する。しかし飽和脂肪族炭化水素からはこれらの基準ピークはまったく現われていない。さらに基準ピークが m/z 41 と m/z 55 の化合物は“ m ”が8以下に限られるようであり、 m/z 83 の化合物は“ m ”が4以下に限られるようである。

基準ピーク m/z 56($C_4H_8^+$) はほとんど “ m ” が 0 の化合物だけに現われるが, C_nH_{2n+2} の化合物 2 個にこの基準ピークが見られた。この結果は例外的なものと思われるが、このような例については後で述べる。

(3) 基準ピーク m/z 67($C_6H_7^+$), m/z 81($C_6H_9^+$), m/z 95($C_7H_{11}^+$) などは C_nH_{2n-2} の化合物に多く見られ, “ m ” が 4, 6, 8……などの化合物にも僅かに現われている。しかし C_nH_{2n+2} と C_nH_{2n} 化合物にはこれらの基準ピークは現われていない。

(4) 基準ピーク m/z 79($C_6H_7^+$) はすべて “ m ” が 4 である化合物だけに現われており, そのほかには見当らない。すなわち基準ピークが m/z 79 であればその分子は C_nH_{2n-4} の可能性が高く, 最高質量 m/z の存在を調べればおよそ分子の大きさも推定できると思われる。基準ピーク m/z 93($C_7H_9^+$) も “ m ” が 4 と 6 の分子にだけ現われ, この他の不飽和度の分子には現われていない。

(5) 基準ピーク m/z 91($C_7H_7^+$), m/z 105($C_8H_9^+$), m/z 119($C_9H_{11}^+$) などは C_nH_{2n-6} の化合物に多く現われるが, “ m ” が 8, 10……となるに従って著しく減少する。しかし m/z 119を除く 2 つの m/z は “ m ” が -2, 0, 2, 4 の分子には現われていない。

以上(1)から(5)に述べたようにこれら頻度の多い 15 個の基準ピークと各々の “ m ” との分布を調べると, それぞれの “ m ” で最も頻度の多い m/z のグルーピングができることがわかった。これらの結果を基にすべての基準ピーク (195 種) についてその頻度と “ m ” との関係を調べた。基準ピーク 195 種の中にはメタンの m/z 16 やプロパンの m/z 29 など 1 個しか存在しない基準ピークが 53 種, 2 個の化合物だけに見られた基準ピークは 35 種であった。

このように 1 ないし 2 個しか存在しなかった基準ピークは 88 種 (全基準ピークの種類の約 45%) にも及んでいるが, 数種の基準ピークを除いて各々の基準ピークに対してもっとも多く存在する “ m ” に注目し, その m/z 値と対応する炭素数 C_n でグルーピングを行なうことができた。全基準ピークについて “ m ”, m/z , C_n との関係をまとめた結果を巻末の Table に示す。

このように大多数の基準ピークは各々の “ m ” と C_n にグルーピングされ, このグルーピングされた “ m ” より不飽和度の小さい分子からはそれぞれの基準ピークは現われないことをこの表は示す。しかし僅かではあるが, これらと異なる分布を示す基準ピークも存在

Table II. Nine Base Peak Values of the Exceptions from Table I^a

Base peak m/z	C_nH_{2n-m} (m)									
	-2	0	2	4	6	8	10	12	28	30
56	2	(42)								
68		1	(10)	5	0	1				
82		2	(4)							
114							1	○		
119				1	(30)	2				
147			1		(15)					
161				1	(13)					
174					1	○				
278									1	(2)

^aNumbers in the circles correspond to the largest numbers in Table I. Total 11 compounds are all of the exceptions from the m -values and base peak relations in Table I. Spectra of these compounds should be re-examined.

した。Table I 中に示されたように括弧で囲まれたものがあることからわかるように m/z 56 と m/z 119 は基本的には最大頻度の “ m ” に於けるグルーピングは他の基準ピークとの整合性は一致しているが, 双方の基準ピークともグルーピングされた “ m ” より小さい不飽和度の分子からも現われている。

このような分布を示した基準ピークは Table II に示すような 9 種 (11 個の分子) であった。この表で○で囲まれた数字は m/z 114 と m/z 174 を除いて, それぞれの m/z での最大の分布を示す “ m ” の値に対応するものである。大多数の基準ピークと “ m ” との関係から見れば, これらの 11 個の基準ピークの存在はごく稀なケースであるが, この中のいくつかの分子についてスペクトルを吟味し, 若干の考察を行なった。以下にそれを述べる。

⑧ octane, 2-cyclohexyl- $C_{14}H_{28}$ と eicosane, 2-cyclohexyl- $C_{26}H_{52}$ は m/z 82 が基準ピークであったが, C_nH_{2n} で 6 員環を含む分子では側鎖の大きさに拘らず m/z 83 のイオン強度が m/z 82 のそれより大きい場合が圧倒的に多い。

⑨ Fig. 3 に示すスペクトルでは基準ピークは m/z 147 であるが, 分子量が 208 であるにも拘らず, m/z

208 $C_{15}H_{28}$ 15404-63-4
Naphthalene, decahydro-1,8a-dimethyl-7-(1-methylethyl), [1*R*-(1 α ,4 α ,7 β ,8 α)]-

Fig. 3. Mass spectrum of $C_{15}H_{28}$ compound ($m = 2$) cited in the preent NBS/NIH MSDB. Observed base peak is at m/z 147.

175, m/z 203 や m/z 218 のピークが認められる。分子構造の類以した他の化合物のスペクトルを参照すると

m/z 218 $\rightarrow$ 208 M^+ m/z 200 $\rightarrow$ 190 ($M-18$) $^+$
 m/z 203 $\rightarrow$ 193 ($M-15$) $^+$ m/z 185 $\rightarrow$ 175 ($M-33$) $^+$
 m/z 175 $\rightarrow$ 165 ($M-43$) $^+$ m/z 41 $\rightarrow$ 31

と推定される。つまり m/z 軸のスケールを10単位分減少させる方向にずらせばよいことがわかる。またこれらのピークの存在から炭化水素単体でない（恐らく酸素を含む）化合物の可能性も考えられ、データの再検討が必要であると思われる。

© 1H-cyclobut[a]indene, 2,2a,7,7a-tetrahydro- $C_{11}H_{12}$ (M_B^+ : 114) のスペクトルには m/z 26, m/z 30, m/z 61, m/z 37 に該当するピークが比較的強く現われている。

㊦ benzene, 1,4-diethyl-, 2,3,5,6-tetramethyl- $C_{14}H_{22}$ (M_B^+ : 174) は対称的な分子構造であることから m/z 175 ($M-15$) $^+$ が相対強度12~13%程度で、かつ m/z 174 ($M-16$) $^+$ より著しく小さいことは予想しにくい。

㊧ naphthalene, 1,7-diphenyl- $C_{22}H_{16}$ (M_B^+ : 278) では ($M-C_6H_5$) $^+$ に比べて m/z 278 ($M-2$) $^+$ が圧倒的に大きく、しかも M^+ はほとんど現われていない。

㊨ 1H-3a,7-methanoazulene, octahydro-3,6,8,8-tetramethyl-, $C_{15}H_{26}$ (M_B^+ : 119) は m/z 204 ($M-2$) $^+$ が約20%のイオン強度を示すが、 M^+ は現われていない。

㊩ naphthalene, decahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl), didehydro deriv. $C_{15}H_{26}$ では基準ピーク m/z 161 は ($M-45$) $^+$ であり、さらに ($M-2$) $^+$ に相当する m/z 204 が強く現われるが、 M^+ はほとんど

現われていない。

以上④～⑥に述べたように今回使用のMSDBに採録されたスペクトルデータには再検討を要すると思われるデータが存在していた。但し個々のスペクトルについての確認はしていない。

今まで述べたように大多数の基準ピークについてはある決った“m”との対応が確かに存在することがわかった。しかしこのグルーピングに必ずしも適合していない基準ピークもまた存在した。大多数の基準ピークに適用できる“m”との関係を適用すればTable IIIに示した各々の基準ピークは○で囲まれた各々の“m”，すなわち m/z 39 と m/z 110 は“m”が2の分子に， m/z 44 は“m”が-2の分子に，さらに m/z 122 と m/z 135 は“m”が4の分子に， m/z 148 は“m”が6分子にもっとも多く現われていれば全体として整合性のとれた結果が得られることになる。しかしここに示した6種の基準ピークは○で囲んだ各々の“m”の値を有する分子がもともと存在していないのかもしれないし， m/z 135のように最大頻度ではなかったことなどによるのかも知れない。この要因としていつれの基準ピークも今回使用のMSDBでは1～4個と頻度そのものが少ないことも考えられるが詳細はわからない。

炭化水素で基準ピークが m/z 44であった分子のスペクトルと構造式をFig. 4に示す。この分子と構造の類似した7員環を持つ分子のスペクトルの例から m/z 91, m/z 105, m/z 77などのピークの存在は十分予想されるが， m/z 44が $C_3H_8^+$ とするとこのイオ

Table III. Correlations of Hydrocarbon Numbers to the Base Peak m/z Value and the m-Values^a

Base peak m/z	$C_n H_{2n-m}$ (m)								
	-2	0	2	4	6	8	10	12	14
39			○	1	1				
44	○				1				
110			○	1					
122				○		1			
135				○	2	1			
148					○				1

^a Circles indicate the positions for the largest populations to be expected from the rules in Table I. At present no citation in the MSDB used for the six m/z values and m-values.

ンの存在と，さらにその相対強度が100%となることは予想しにくい。このことはデータの質に起因すると考えられるが，確認はしていない。

しかしいつれの基準ピークの場合も○で囲んだ各々の“m”より小さな分子からはこれらの基準ピークは現われず，本質的に基準ピークと“m”とのグルーピングのルールを逸脱するものではなく，基準ピーク全体と“m”との整合性は十分保持されていると言ってよい。

基準ピークと“m”との対応を調べてみると，既に

148 $C_{11}H_{16}$ 33156-92-2
1,4-Cycloheptadiene, 6-(1-butenyl)-, [S-(Z)]-

Fig. 4. Mass spectrum of $C_{11}H_{16}$ (m=6). Observed base peak is at m/z 44.

Table IV. Correlations of Hydrocarbon Numbers to the Base Peak m/z Values and the m -values^a

Base peak m/z	C_nH_{2n-m} (m)					
	0	2	4	6	8	10
70	9					
109		9				
79			28			
133				17		
175				8		
117					24	
118					9	
145					24	
130						7
157						13

^a Hydrocarbons giving these m/z values for base peak always correspond to C_nH_{2n-m} with only one- m -values.

Table I に於ける m/z 79 に関して述べたようにある決った唯一の“ m ”の値のみに対応する基準ピークを与える化合物群があることがわかる。頻度の多い10種の基準ピークと“ m ”の値との関係を Table IV に示す。基準ピークが m/z 79 であればこのスペクトルを与える分子は“ m ”が4（不飽和度3）であると言えるが、この28個の分子の特徴は (a)鎖状の分子はすべて二重結合と三重結合を含む分子構造である。(b)二重結合2個含む不飽和環状の分子は cyclopentadiene など C_5 から C_8 の分子で、その他の環状構造の分子は C_{12} 程度までの大きさの分子であった。さらに基準ピークが m/z 133 である分子は17個、 m/z 175 が基準ピークである分子8個は共にベンゼン環が存在している。

このように“ m ”の値が限定されれば、それらの分子の構造についてある程度の推定が可能となり、化合物検索などに有益な手掛かりを与えるものと思われる。

3. 全ピークと分子式

3.1. 全ピーク分布と分子式との相関^{b)}

質量スペクトルに現われるフラグメントピークの数是个々の分子によって異なるが、分子量が1000以下の分子でも500~700個程度になるものもある。しかしこれらのピークのイオン強度はおおよそ10~20%程度以下である場合が多いようである。今回のデータベース

には相対強度がおおよそ10%以上でかつ10~13位程度より小さいピークは入力されていない。このような制限の基で構築されたデータベースであるが、これに採録されたすべてのピークについてその頻度分布を調べた。これらのピークは m/z 13 (CH^+) から m/z 612 までの約17000個であった。頻度の多い15種のピークと“ m ”との対応を調べた結果を Table V に示す。

Table V. Most Abundant 15 m/z Values for All Peaks Including Base Peaks and their Corresponding Total Numbers^a

All peak		C_nH_{2n-m} (m)									
M/z	No.	-2	0	2	4	6	8	10	12	14	16
41 $C_3H_5^+$	1172	219	277	274	109	169	70	20	34		
55 $C_4H_7^+$	909	179	272	234	62	78	57	14	13		
39 $C_3H_3^+$	755	88	187	205	100	87	52	16	20		
43 $C_3H_7^+$	657	215	202	85	30	70	30	8	16		
27 $C_2H_3^+$	574	110	178	133	61	61	23	2	6		
69 $C_5H_9^+$	552	87	240	134	29	23	25	10	4		
57 $C_4H_5^+$	488	213	141	44	7	50	21	3	9		
29 $C_3H_5^+$	480	131	176	89	22	36	16	3	7		
57 $C_5H_7^+$	465		41	254	78	49	27	4	2		
91 $C_7H_{17}^+$	455				72	203	103	21	56		
81 $C_6H_9^+$	412		9	234	52	54	45	13	5		
56 $C_4H_3^+$	403	173	215	14	0						
83 $C_6H_{11}^+$	319	39	153	81	20	10	10	2	4		
95 $C_7H_{13}^+$	283		3	146	37	41	39	9	8		
71 $C_5H_7^+$	265	187	55	6	0	10	2	1	3		

^a Relations between m/z values and m -values are also presented as well as for the base peaks in Table I.

(1) 基準ピークも含む全ピーク分布の中でもっとも頻度の多いピークは m/z 41 ($C_3H_5^+$) であり、全炭化水素の約65%にあたる1172個の分子に現われている。さらに m/z 41 は C_nH_{2n+2} である飽和脂肪族炭化水素ではメタンとエタン(どちらも分子量が41より小さい)を除く220個の分子のうち1つの分子を除く219個の分子すべてに現われることもわかった。 m/z 41 が見られない分子は octadecane, 2,2,4,15,17,17-hexamethyl-7,12-bis (3,5,5-trimethylhexyl)- $C_{42}H_{88}$ であったが、基準ピークの m/z 57 を除いてその他のピークの相対強度はすべて10%以下である特異なスペクトルを示す分子であった。しかし m/z 41 は m/z 56, m/z 71 らと共に数%程度のピークとしてその存在は認められる。

C_nH_{2n} の分子ではエテンを除く280個のうち277個の

分子に、 C_nH_{2n-2} の分子ではエチンなどを除く281個のうち274個の分子に m/z 41 が現われており、不飽和度が0～2程度の分子では m/z 41 の出現する確率は極めて高いと言える。

次に頻度の多いピークは m/z 55 であり、全炭化水素の約50%に現われている。特に C_nH_{2n} の分子では1-propeneなどを除く278個のうち約98%の272個の分子に m/z 55 は現われており、 m/z 41 と同程度に極めて高い確率で現われるピークである。そのほか基準ピーク分布で頻度の多かった m/z 57 よりも基準ピークとしては現われない m/z 27 やそのほか m/z 39, m/z 69 などが頻度の多いフラグメントピークであった。

(2) 飽和脂肪族炭化水素では m/z 41 のほかに m/z 43 や m/z 57 のピークも大多数の分子に現われるが、 m/z 43 が10%以下である分子は4個、 m/z 57 が10%以下の分子は6個存在した。後者の6個の分子は octadecane, 5,14-dibutyl- $C_{26}H_{54}$ 以外はいずれも C_7H_{16} より小さな分子に限られ、 C_8 以上の分子では m/z 57 の現われる確率はほぼ100%と言える。

m/z 43, m/z 57, m/z 71 は飽和脂肪族で頻度をもっとも多く、 m/z 41, m/z 55, m/z 56, m/z 69, m/z 83 はいずれも C_nH_{2n} の分子でもっとも多くなっている。さらに m/z 67, m/z 81, m/z 95 などのピークは“ m ”が2の分子でもっとも多く現われる。しかし、これらのピークは飽和脂肪族には現われていない。 m/z 91 は“ m ”が6の分子で頻度が多く、“ m ”が4の分子にも現われるが、“ m ”が2より小さい分子、すなわち不飽和度が0～2の分子には m/z 91 は現われないことが明らかとなった。これらのフラグメントピークがどの“ m ”の分子で頻度をもっとも多くなるかは m/z 29 と m/z 39 を除いて2.2章で得られた基準ピークに於ける頻度の多い“ m ”と一致する。すなわち m/z 41, m/z 55, m/z 56, m/z 69 などのピークは基準ピーク、全ピークいずれの場合も C_nH_{2n} の分子からもっとも多く現われるし、 m/z 67, m/z 81, m/z 95 のピークは基準ピーク、全ピーク双方とも“ m ”が2の分子で頻度が最大となる。このことは基準ピークに於ける“ m ”のグルーピングが全ピークにもそのまま適用できることが確かめられたものと言える。

全ピークの種類は380ほどであったが、頻度が17～18個以上の炭化水素に現われるピーク約130種 (m/z 38 から m/z 207 まで) について“ m ”との関係を調

べた。これらのピークは基準ピークに於ける“ m ”のグルーピングに概ね一致するが、ピークの分布は3つのケースに分けられるようである。これらの関係を Table VI の例から説明する。

Table VI. Relations between Base Peaks, All Peaks and m -values for Three m/z Values shown in the Largest Populations, at the Case $m=6^a$

	$C_nH_{2n-m}(m)$					
	0	2	4	6	8	10
m/z 50 Base peak All peak		8	15	10	4	5
m/z 92 Base peak All peak			20	53	18	5
m/z 134 Base peak All peak				41	3	

^a Table shows typical three types for the m -value: the first, no excess distribution from the minimum m -value for m/z 134 case; second, one excess for the case of m/z 92; third, two excesses for the case of m/z 50.

(1) m/z 50 ($C_4H_8^+$), m/z 92 ($C_7H_8^+$), m/z 134 ($C_{10}H_{14}^+$) などは基準ピークとして現われるが、その時はいずれも“ m ”が6で頻度が多く、“ m ”が4より小さい分子には現われない。すなわちこの3つのピークが基準ピークであればその分子は $m \geq 6$ である(不飽和度4以上)と言える。 m/z 134 が10%以上のピーク(基準ピークを含む)として現われる分子はやはり $m \geq 6$ となる。すなわち m/z 134 が10%以上のピークとして現われていれば不飽和度4以上の分子であると言える。

(2) m/z 92 が基準ピーク以外のピークとして現われる分子は“ m ”が4である分子も存在している。このことは m/z 92 が基準ピークであればその分子は $m \geq 6$ と言えるし、基準ピーク以外で10%以上のピークとして現われていれば少なくとも $m \geq 4$ の分子であると言える。

(3) さらに m/z 50 が基準ピーク以外のおおよそ10%以上のピークとして現われる分子はグルーピングされた“ m ”=6より不飽和度が2小さい C_nH_{2n-2} の分子

からも現われている。このことは少なくとも m/z 50 が現われていればその分子は $m \geq 2$ であると言える。

このように各々のピークが現われる分子の不飽和度に関して3つのケースが考えられるが、(3)に述べた m/z 50のようなケースは極めて稀で、 m/z 50を含めて m/z 39, m/z 77($C_6H_5^+$), m/z 127($C_{10}H_8^+$) の4つのピークだけに見られる特徴である。この(3)の例を除いて大多数のピークは m/z 134の例のように、㉔グルーピングされた“m”より小さい不飽和度の分子には現われないケースか、㉕ m/z 92のようにグルーピングされた“m”より不飽和度が2小さい分子には現われないか、のいずれかとなる。㉔と㉕に属するピークの種類は同程度の比率であった。

3.2. 全ピークによる不飽和度の推定

基準ピークが m/z 43や m/z 57などの場合を除いて、その他の基準ピークの存在から分子の不飽和度が制限されることを2.2で述べた。さらに3.1.ではおよそ10%以上のピークと“m”との相関から各々のピークの存在が分子の不飽和度にある程度の制限を与えることも明らかとなった。この基準ピークと“m”との関係から得られた結果を基に、さらに全ピークと“m”との関係を加味することで分子の不飽和度に関してより確からしい推定が可能となることが期待される。いくつかの分子について適用し、その分子の“m”(不飽和度に対応)の値を推定できた例をTable VIIに示す。

benzene, (2-decyldodecyl)-のスペクトルからイオン強度の大きい順にピークを取り出すと、基準ピークは m/z 43であった。基準ピークが m/z 43であることから“m”は-2より大きいことしかわからない。そこでその他のピークに注目して、3.1.で得られた結果を適用すると

$$\begin{aligned} m/z \ 91, \ m/z \ 92 \text{ の存在から } m &\geq 4 \\ m/z \ 117 \text{ の存在から } m &\geq 6 \end{aligned}$$

であることがわかる。すなわちこの分子は“m”が6(不飽和度4)の可能性が高いと考えられるが、分子式は $C_{28}H_{50}$ であり、この推定は正解であった。

次に phenanthrene, tetrahydro- のスペクトルから

Table VII. Predictions of m-values from Observed m/z Values^a

Base P 43 91 57 41 55 71 85 69 92 83 97 117		
$m \rightarrow -2$	4	$m \geq 6$
Benzene, (2-decyldodecyl)- MW 386 $C_{28}H_{50}$		
Base P 41 135 67 192 81 96 55 39 95 97 79 121		
$m \rightarrow 0$	4	$m \geq 4$
Phenanthrene, tetrahydro- MW 192 $C_{14}H_{24}$		
Base P 91 129 143 65		
$m \rightarrow 6$	8	$m \geq 10$
Benzene, 3-heptynyl- MW 172 $C_{13}H_{16}$		

^aRight answers could be obtained for the three cases by using the knowledge revealed from Table I to Table VI.

は

$$\begin{aligned} \text{基準ピーク } m/z \ 41 \text{ の存在から } m &\geq 0 \\ m/z \ 79, \ m/z \ 95 \text{ の存在から } m &\geq 2 \\ m/z \ 121, \ m/z \ 135, \ m/z \ 192 \text{ の存在から } m &\geq 4 \end{aligned}$$

ということがわかり、分子式が $C_{14}H_{24}$ であることから“m”は4すなわち不飽和度3の分子であることが推定できた。

さらに benzene, 3-heptynyl- ではフラグメントピーク m/z 143の存在から“m”10(不飽和度6)の分子であることが推定された。

頻度の多い上位5種の基準ピークが現われる分子では“m”の値の推定がどの程度可能であるかを調べてみた。

その結果をTable VIIIに示す。飽和脂肪族炭化水素以外で m/z 43が基準ピークとなる分子は43個存在した。この42個の分子*のうちおよそ10%以上のピークの存在から“m”の値が推定できた分子は28個、約67%であった。残りの14個の分子については実際の不飽和度より小さい値として推定したが、このうち10個の分子は二重結合1個を含む不飽和鎖状炭化水素であった。

*chrysene, 5-methyl- $C_{19}H_{14}$ は基準ピークは m/z 43であるが、 m/z 307($M+65$)⁺ や m/z 308($M+66$)⁺ が存在しているため、この分子は除外した。

Table VIII. Other Example of the m-value Prediction for the 5 Most Abundant Base Peak Values^a

base peak m/z	C _n H _{2n-m} (m)		m value	
			○	×
43	m=-2 : 108	others: 42	28	14
57	m=-2 : 106	:16	11	5
41	m= 0 : 50	:47	41	6
55	m= 0 : 72	:40	26	14
91	m=6 : 62	:23	15	8
	398	168	121	47

^a Only 47 compounds could not be predicted their m-values among total 566 compounds. This corresponds to 92 % prediction rate.

m/z 41 が基準ピークである 97 個の分子のうち 47 個は $m \geq 2$ という制限が成立つが、さらに 47 個中 41 個は “m” の値を推定できた。このほか基準ピークが m/z 55, m/z 57 および m/z 91 である分子についても高い確率で不飽和度の推定が可能であることがわかった。

これら 5 つの基準ピークが現われる分子 566 個のうち不飽和度の推定が正解でなかった分子はわずか 47 個だけであった。

このことは約 92% の分子については不飽和度の推定が可能であったと言えるが、ただか 10% 以上のピーク 10 本程度の情報から分子の不飽和度が高い確率で推定が可能であることを示唆した結果といえよう。

4. 分子イオンピークと分子構造

質量スペクトルに現われる多くのピークの中に分子イオンピーク (M^+) が存在するか否かは分子の構造に依存するものと思われる。この M^+ の存在が明らかになれば分子の組成や大きさを推定する上で有効な手掛りとなる。

4.1. 炭化水素の分子イオンピーク分布

全炭化水素 (1813 個) の中で分子イオンがおおよそ 10% 以上の相対強度である分子は 1180 個 (約 65%) であった。この M^+ が特徴的に現われる分子がどの程度の不飽和度であるかを調べるため、各々の “m” の分

子で M^+ の現われる割合をプロットした結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5. Rates of compounds giving molecular ion peaks higher than 10 % to the base peaks to C_nH_{2n-m} compounds with different m-values.

飽和脂肪族では分子イオンが比較的強く現われる分子はメタンからヘプタンまでの僅か 6 個だけで、C₈ より大きな分子では M^+ が現われても 10% 以下になってしまうようである。“m” が 0, 2, 4 と大きくなるに従って M^+ の現われる確率は大きくなり、“m” が 12 以上ではほとんどの分子から分子イオンが現われる。しかし “m” が 14, 22, 24, 30 である分子は他に較べて M^+ の現われる確率が小さい。

(1) “m” が 14 の分子は 43 個で、その内 bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl- や benzene, 1,1'-tetradecylidene-bis- などのように対称的な分子構造を有する縮合多環式化合物が 9 個存在している。

(2) “m” が 22 の分子は 24 個で、 M^+ が 10% 以下の分子は 7 個であった。この内 5 個の分子は Ph₂C- の共通する部分構造に各々 Me, Et, CHMe₂, CMe₃, CH₂CMe₃ の側鎖が結合した構造である。この他 PhCH₂CHPh₂ と炭素を中心に Ph(CH₂)₃ が 3 個と水素が 1 個結合した分子が存在した。いずれの分子もフェニル基の脱離する確率が高いことが予想される。

(3) “m” が 24 の分子は 20 個, “m” が 30 の分子は 19

假採録されていたが、 M^+ が10%以下の分子は各々3個ずつであった。このうち4つの分子はやはり Ph_3C- の部分構造を共通に持ち、これと $H_2C=CHCH_2$, $PhCH_2$, $Ph(CH_2)_2$, C_6H_{11} (6員環) が結合したものであった。そのほかには $Ph_2CH(CH_2)_4CPh_2$ の分子と炭素を中心に $(CH_2)_3Ph$ が2個と $=CH(CH_2)_2Ph$ が結合した分子であった。

これらの結果から不飽和度が大きい分子で分子イオンが強く現われない分子群には共通の部分構造が見られるようであるが、benzene, 1',1'',1'''-(1-propyn-1-yl-3-ylidene)tetrakis($PhC\equiv CPh_3$) では分子イオンピークが基準ピークとなるし、構造式が CPh_4 の分子は M^+ は約30%程度の相対強度であった。しかし部分構造が Ph_3CCH- または Ph_3CCH_2- を有する構造式である場合には分子イオンピークが小さくなってしまいう場合が多いようである。

4.2. 分子イオンピークと基準ピーク

分子イオンピークがおおよそ10%以上である1180個の分子の中には M^+ が基準ピーク (M_B^+) である分子が266個存在した。このうち鎖状の分子はメタンから2-ヘキシンまでの24個であった。 C_7 より大きな鎖状分子は417個採録されていたが、 M^+ が基準ピークとなる分子は存在しなかった。なお C_7 の分子 ($C_7H_8 \sim C_7H_{16}$) は96個であったが、基準ピークはすべて M^+ 以外のフラグメントピークであった。

(1) 単環式炭化水素や架橋環式炭化水素 (但し bicyclo...や不飽和結合を含む分子は除く) の中で Me や Et や $(CH_2)_n$ など一切の側鎖を持たない分子であ

ても、 M^+ が基準ピークとなる分子はそう多くはない。“m” が0の分子 (C_nH_{2n}) では cyclopropane, “m” が2の分子では naphthalene, decahydro-, *trans*, “m” が6の分子では pyrene, hexadecahydro- と chrysene, octahydro- の2個, “m” が8の分子では perylene, eicosahydro- だけが分子イオンピークが基準ピークとなる分子であった。

(2) これとは異って(1)の環状の分子で側鎖がある分子では M^+ が基準ピークとなる分子はあまり多くはなく, androstane, D-homoandrostane, (5 α)-, 5 α -cholestan-4-methylene- や D: A-friedooleanane などの8個であった。これらはいづれもステロイド炭素骨格を持つ特徴的な分子であった。

(3) ベンゼン誘導体は多く採録されていたが、ほとんどの分子に強い M^+ が現われる。しかし M^+ が基準ピークとなる分子は少なく, benzene はじめ benzene, 3-ethyl-1,2,4,5-tetramethyl- $C_{12}H_{18}$ までの18個であった。これらの分子の構造の特徴を明らかにするために側鎖の種類やC-C結合の数などを調べた。それらのうちの17個を Table IX に示す。三重結合を有する分子は benzene, ethynyl- だけである。さらに側鎖に二重結合を含まない構造の分子では benzene, 3-ethyl-1,2,4,5-tetraethyl- だけで、これより大きな分子は見当たらない。この Table IX に示していないが、フェニル基に不飽和4員環の結合した benzene, 1-cyclobuten-1-yl- も M^+ が基準ピークとなる。このほかの分子はいづれもビニル基またはイソプロベニル基単独か、或いはメチル基と共に存在する場合に限られるようで、エチル基やプロピル基などとの組み合わせでは M^+ 以外のピークが基準ピークとなってしまう。

しかし benzene, 1-ethenyl-2-methyl- と benzene, 2-ethenyl-1,3-dimethyl- はビニル基とメチル基だけの構造であるが、基準ピークは $(M-1)^+$ と $(M-15)^+$ である。双方ともビニル基の付いた隣の炭素にメチル基が結合する構造となっているが、ここではこの分子の開裂機構の詳細はわからない。

4.3. 分子イオンピークと分子式⁶⁾

M^+ が基準ピークとなる分子 (266個) について4.2. で述べたが、 M^+ が基準ピークの次に相対強度の大きいピークとな

Table IX. 17 Benzene-Derivatives Giving Molecular Ion Peaks as the Base Peaks, and the Numbers of their Side Chains

Chemical Form	ethynyl -C $\equiv$ CH	vinyl -C=CH ₂ H	isopropenyl -C=CH ₂ CH ₃	methyl -CH ₃	ethyl -CH ₂ CH ₃
C ₈ H ₆	1				
C ₈ H ₈	1	1			
C ₉ H ₁₀	1		1		
C ₉ H ₁₂	3	1		1	
C ₁₀ H ₁₀	2	2			
C ₁₀ H ₁₂	2		1	1	
C ₁₀ H ₁₄	3	1		2	
C ₁₂ H ₁₄	2		2		
C ₁₂ H ₁₆	1		1	3	
C ₁₂ H ₁₈	1			4	1

る分子は259個存在した。これら双方(525個)の分子の炭素数と水素数との関係を調べた。

C_{10} の分子は $C_{10}H_8$ から $C_{10}H_{22}$ まで188個採録されているが、 $C_{10}H_8$ の分子(naphthaleneとazulene)は双方とも M^+ が M_B^+ となる。 $C_{10}H_{10}$ の分子はbenzene, (diethenyl-など7個は M^+ が M_B^+ となるが、benzene, (cyclopropylidenemethyl)-は M_B^+ は $(M-1)^+$ であり、 M^+ は相対強度第2位のピークであった。 $C_{10}H_{12}$ の分子20個のうち M^+ が M_B^+ となる分子は16個で、残る4個は M^+ は相対強度が3位以下となっている。このように C_{10} では $C_{10}H_8$ のすべてが M^+ が M_B^+ 、 $C_{10}H_{10}$ は M^+ が M_B^+ または2番目に大きいピークとなる。横軸に炭素数を、縦軸に結合する水素の数をとり、 CH_4 から $C_{28}H_{58}$ まで同じ分子式の分子ごとに M^+ の存在を調べ、どの分子も M^+ が M_B^+ であれば“○”, M^+ が M_B^+ または2番目に大きいピーク

Fig. 6. Correlations between carbon numbers and hydrogen numbers of hydrocarbon compounds giving base peaks and the 2nd largest peaks equal to the molecular ion peaks. Open circles show the existence of the base peaks equal to the molecular ion peaks. Figure indicates that for example, if all hydrocarbons having 17 carbons and 12 to 14 hydrogens always give molecular ions as the base peak, then the open circles are set on the positions. Alphabet A to G show the existence of the combinations of the carbon and hydrogen numbers for the case that all the corresponding compounds do not always give molecular ions as base peaks or 2nd largest peaks.

であれば“⊙”で表わした。その結果をFig. 6に示す。

C_3 から C_7 までは水素の数が6以下であればその分子の M^+ は相対強度が2番目以内である確率が極めて高い。 C_8 から C_{12} までの分子では水素の数が10以下、 C_{13} から C_{17} では水素の数が14以下、 C_{18} から C_{22} までは水素の数が18以下の分子について言えることで、 C_3 を基に炭素の数が5ずつのグループで水素の数が4ずつ増加するという関係が大むね成り立っている。しかし図中のA($C_{14}H_{14}$)からG($C_{28}H_{22}$)までの分子(7種、40個)は必ずしも M^+ のすべてが2番目以内の強度となるわけではない。 $C_{14}H_{14}$ (A) 10個のうち bi-1, 3,5-cycloheptatrien-1-yl- と bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl- の2個の分子、 $C_{20}H_{18}$ (D) 4個のうち benzene, 1,1',1''-(1-ethanyl-2-ylidene) tris- と benzene, 1,1', 1''-ethylidenetris- の2個の分子、 $C_{26}H_{22}$ (G) benzene, 1',1'',1'''-(1-ethanyl-2-ylidene) tetrakis- が M^+ は数%以下のイオン強度であった。このほか C_8H_{14} (B) 9,10-ethanoanthrene, 9,10-tetrahydro- や $C_{18}H_{18}$ (C), $C_{21}H_{18}$ (E), $C_{25}H_{20}$ (F) の5つの分子は M^+ が10%以上のピークとして認められるが、相対強度は3位以下であった。これら10個を除いてあとの30個の分子は M^+ が M_B^+ あるいは2番目に大きいピークとなることがわかった。このように M^+ が強く現われやすい分子はゆるやかな関係ではあるが、 C_n と H_m との間に図に示すような相関が認められる。

4.4. 分子イオンピークの現れない分子

M^+ が確認できなかった分子は100個、全体の炭化水素の約5.5%であった。 M^+ の存在の有無については冊子体のスペクトルを調べ、極めて小さくともピークと認められた m/z が分子量と一致すれば M^+ が存在したとして取扱った。MTに収納されているデータと比較すると相対強度が約0.3%程度以上であればピークが確認できるようである。 M^+ の存在が認められなかった100個の分子の C_n 分布を調べると、 C_1 から C_7 の分子にはすべて M^+ が認められ、 M^+ の存在を確認できなかった分子は C_8 以上の分子であった。この100個の分子の基準ピークは m/z 57が29個、 m/z 43が22個であった。このように m/z 57や m/z 43が基準ピークである分子が多いことは飽和脂肪族の分子が多くを占める(40個)ことと対応するが、比較的不飽和度の小さい“m”が-2から6までの分子が多く、約

90%を占めることがわかった。

鎖状の分子は45個で、飽和脂肪族以外では1-nonene, 4,6,8-trimethyl- と 8-heptadecane, 9-octyl- (“m” が0), 1-nonyne と 1-undecyne (“m” が2), 1,3,6-octatriene, 3,7-dimethyl-, (E)- (“m” が4) の5個の分子だけであった。

飽和脂肪族化合物の docosane, 5-butyl- は炭素原子を中心にアルキル基が3個結合した分子構造であるが、eicosane, 7-hexyl- や tetracosane, 9-octyl- など類似した分子構造を持つ分子は M^+ が現れないようである。さらにアルキル基の Me の代りに6員環がついた cyclohexane, (2-decyldodecyl)- なども M^+ の存在が認められなかった。このような炭素原子と3個のアルキル基、あるいは Me の代りに5員環や6員環が結合する構造の分子は C_{23} より大きな分子として多く存在するが、 M^+ の現れにくい分子の典型的な構造の一つと言えるようである。また M^+ が現れない分子に於けるもっとも m/z の大きいピークと分子量との関係を調べると、 $(M-57)^+$ より大きなピークが現れている分子が約90%を占めている。

benzene, (1-ethyloctadecyl)- のスペクトルでもっとも大きい m/z は $287(C_{21}H_{35}^+)$ であったが、冊子体形式の MSDB¹⁾ では m/z 301 から m/z 450 までのデータシートが記録されていない。恐らく m/z 301 より大きな m/z が存在しなかったのでこの範囲のデータは省略されたものと想像される。従って当然のこと乍らこの分子の分子イオン (m/z 358) の存在は確認できず、今回は M^+ が現れない分子として取扱った。 M^+ の存在しなかった100個の分子のうち分子量までのスペクトルが記載されていない分子は30個ほど存在した。これらのことからこの100個の分子はすべて M^+ が現れない分子であると直ちに断定できないが、多くの場合分子イオンの現われる確率は極めて小さいものと予想される。しかしこのことから逆に炭化水素全体では分子イオンの現われる分子は非常に多い(約94.5%の分子に M^+ が認められる) と言ってよいようである。

5. 結 論

(1) 構築された1813個の炭化水素データベースを利用して、およそ10%以上の強度のピークと分子の不飽和度との関係を調べてみると大多数の基準ピークはある不飽和度の分子で頻度をもっとも多くなり、これより

不飽和度の小さい分子からは現れないことが明らかとなった。 m/z 56 や m/z 82 など数個の基準ピークの例を除いてこの関係が成り立っている。またおよそ10%以上の全てのピークと分子の不飽和度との相関は基準ピークで得られた結果と一致し、 m/z 39 や m/z 50 などごくわずかなピークを除いてこれより不飽和度の小さい分子、或いは不飽和度が2つ以上小さい分子には現れないことがわかった。この結果はたかだか10%以上の特徴的なピークから分子の不飽和度をある程度推定できることを示したのと言えるが、これらについては3章で述べてある。

さらに得られたピークと分子の不飽和度との相関関係から質量スペクトルデータの質の検査に活用できるものと思われる。

(2) 炭化水素では分子イオンの現われる分子は約94.5%と多い。しかも約65%の分子は M^+ がおよそ10%以上のピークとして現われる。飽和脂肪族炭化水素は分子イオンが強く現われないと言われているが、 M^+ がおよそ10%以上となる分子は C_7 程度までの大きさの分子の数個だけで、これより大きな分子では M^+ は現われても10%以下になってしまうようである。

M^+ が基準ピークとなる分子は約15%存在するが、これらのうち C_8 程度より大きな分子はすべて環状構造の分子である。鎖状の分子でこの条件を満たすには分子の大きさが主な要因となる。さらにフェニル基を1個有する分子に於ける M^+ の出現を調べると、 M^+ が M_B^+ となる分子はリングのどの位置に側鎖が結合しているかという構造上の特徴よりもむしろ側鎖の種類とその大きさに依り決ってしまうようである。

分子イオンピークが基準ピークとなる、或いは相対強度が第2位となる分子には何らかの構造上の特徴があると思われるが、 C_9 以上の分子では炭素数と水素数との一定の関係を持つ分子は構造の如何を問わず M^+ が M_B^+ ないし第2位のピークとして現われる確率が高いと言うこともわかった。

6. おわりに

以上述べてきたようにパーソナル質量スペクトルデータベースを利用して、炭化水素に於けるピーク情報と化合物の構造との対応についていくつかの知見が得られた。

今回は主にピークと不飽和度との関係を中心に、分

子イオンと構造との関係などの概要について述べたが、今後さらにピークと個々の分子構造との関係を明らかにしたいと考えている。

最後に、三菱油化中央研究所酒井稔夫博士には有益な御助言を戴いた。記して謝意としたい。

文 献

- 1) S. R. Heller and G. W. A. Milne, EPA/NIH Mass Spectral Data Base Vol. 1~4, NBS USA (1978).
- 2) 小山保二・鈴木 功・前田浩五郎, 質 量 分 析, Vol. 30, No. 1, 37 (1982).
- 3) 上野民夫訳, マススペクトルの解釈と演習, (化学同人), 1984, p. 25. この中で不飽和度が定義されているが, 本報告ではこれに準拠した。

- 4) 小山保二・鈴木 功・前田浩五郎, 日本質量分析学会第29回年会講演要旨集, 155 (1981).
- 5) 小山保二・前田浩五郎, 昭和59年度質量分析連合討論会講演要旨集, 124 (1984).
- 6) 小山保二・新国慎倬・前田浩五郎, 第4回情報化学討論会予稿集, 42 (1981).

Keywords

Hydrocarbon
Degrees of unsaturation
Base peak
Mass Spectral Data Base
Fragment peak
Molecular ion peak