質量分析による分子構造の推定法 低エネルギー電子衝撃について

Study on The Structure Determination of Organic Compounds by Mass Spectrometry; Low Energy Electron Bombardment

土 屋 正 彦*, 松 比 良 伸 也*, 石 堂 怜*

MASAHIKO TSUCHIYA, SHINYA MATSUHIRA and SATOSHI ISHIDO

(1965年8月29日受理)

Mass spectrum is closely related with the structure of a compound. But it is not easy to determine the structure from its mass spectrum, because the behavior of molecule under electron bombardment is rather complicated and in many cases there are several compounds which show the similar mass spectrum. It can be said that when the energy of the bombarding electrons changed, the dissociation process of a given molecule may be also change. We investigated the correlations between the structure of a compound and its mass spectrum at various energy bombardments, by using a CEC 21-103C mass spectrometer. The optimum operating condition and the reproducibility of mass spectrum at low energy bombardment are also described in this report. It was found that mass spectrum at low energy bombardment was tolerably reproducible and was closely related with the structure of the compound.

The formation of the large majority of ions under low energy (2-4 eV higher than its ionization potential) bombardment is through the simple cleavage of a weak bond and the rearrangement. In some cases the rearrangement of parent ion gives the largest peak, such as the peak at m/e 33 in the spectrum of iso-butyl alcohol, at low energy bombardment.

It is believed that very useful informations for correct interpretation of mass spectrum can be obtained by comparing the spectrum at low energy bombardment with that at ordinary measurement and the ionization efficiency curves are also useful.

1. 緒 言

質量スペクトルは化合物の構造と密接な関係があるので、赤外吸収スペクトルなどとともに有機化合物の構造解析に利用されており、最近では高分解能の装置も開発され、質量分析は有力な機器分析法の一つになっている。

しかし質量スペクトルはかなり複雑で、分子内転位によるイオンなどが生成するために、スペクトルから分子構造を推定するのは必ずしも簡単ではない。ハロゲンを含む化合物のようにフラグメントイオンの質量数が特異な場合は解析し易いが、炭化水素や酸素、窒素を含む化合物は、同じ質量数で構造の異なるフラグメントを生ずることが多く、反応生成物の構造推定など、かなり困難な場合も多い。

スペクトルから構造を推定しようという試みは今までもあり¹⁾²⁾、スペクトル data 集³⁾⁴⁾ などもあるが、これだけではとても十分とはいえない。

試料をイオン化するのに通常電子衝撃法が用いられ

るが、この電子のエネルギーが大きいために (70~90eV) 種々の結合の切れた多種類のフラグメントイオンができ、このこともスペクトルが複雑で解析がしにくい原因になっていると思われる。イオン化を行なう電子のエネルギーを変えれば、フラグメントイオンのでき方も変る筈であり、この変化の仕方と分子構造の関係調べれば、通常のように電子のエネルギーが 70eV のときの質量スペクトルだけから解析するよりも得られる知見が多くなり、構造推定が容易になると考えられる。

この関係を調べるために二、三の含酸素脂肪族化合物について測定を行ない、良好な結果を得た。一部は分析化学誌に報告した⁵⁾ が、ここに主として低エネルギー電子衝撃法についてまとめて報告する。

2. 装 置

装置は CEC 21-103 C 型質量分析計を用い、回路の一部を Fig. 1 に示すように改造して電子加速電圧を 3~100V の範囲で変えられるようにした。改造した部分は破線で示したが、100 k Ω のヘリポット、2 k Ω の固定抵抗、および 6 接点のスイッチ 1 個 (Fig.

東京大学工学部 (東京都文京区本郷)
University of Tokyo (Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)

Fig. 1. Modification of the isatron control circuit of CEC21-103C mass spectrometer for low voltage operation.

Fig. 2. Ionization efficiency curves of argon, carbon dioxide, *n*-butane, and nitrogen.

- ×— Ar (I.P.=15.77eV)
- CO₂ (I.P.=13.85eV)
- *n*-C₄H₁₀ (I.P.=10.4~10.8eV)
- N₂ (I.P.=15.60eV)

Table 1 Ranges of electron accelerating voltage at four switch positions

switch position	Range of electron accelerating voltage (V)	Repeller voltage minimum (V)	Switch function*		
			A	B	C
L	3~18	about 1% of ion accelerating voltage	○	×	○
M	18~40		○	○	○
H	65~100		×	○	×
X	14~100		×	×	×

* A,B,C=a part of the switch, shown in Fig. 1. ○: Switch on, ×: Switch off

1 の A, B, C で示した部分)をつけた部分である。2 k Ω の固定抵抗は図には示さなかったが 1800 Ω と 200 Ω の抵抗を直列につないだもので 200 Ω の両端はポテンショメータに接続できるようにしてあり、11V 以下の電子加速電圧は正確に測ることができる。このスイッチの切り替えにより Table 1 に示したように電子加速電圧は4種の範囲内で変えられ、スイッチの位置 L と M では (3~40 V), リペラー電圧は 0 にできる。このリペラー電圧の影響については後に述べる。

3. 測定条件の検討

3.1. 電子のエネルギー幅について

電子加速電圧をある値に設定したとき、それによって電子が得るエネルギーはある幅を持っている。我々の用いているような日常分析用の装置では、この幅が広いのでイオン化電圧や出現電圧を測定するには適当

でない。しかし少し位幅があっても、分子内のある結合が切れるためには、1~数 eV のエネルギーが必要であるから、電子加速電圧によりスペクトルにも差が出てくる筈である。この予想を確かめるためにイオン化電圧のよく知られているアルゴンなどについてイオン化効率曲線を測定した。この結果を Fig. 2, 3, 5~7 に示した。エネルギー幅は $\pm 1\sim 2$ V で、イオン化電圧付近まで下げると親イオンだけにはならないが、フラグメントの少ない、構造と関連のあるスペクトルが得られることがわかった。

3.2. リペラー電圧の影響

電子加速電圧を低くした場合、リペラー電圧が高いと、この電圧により電子が加速を受けるために結局火山のフラグメントができることになり、また低すぎても生成したイオンを十分に追いつくことができないことになる。リペラー電圧の影響を調べた結果の一部を Table 2 に示す。

Fig. 3. Ionization efficiency curves of diethyl ether.

Table 2 でわかるように Outer Repeller のダイヤルを10にした場合 (Table 2 の右端) に、フラグメントが少ない簡単なスペクトルが得られてしかも感度が一番良かった。これが 3.3., 3.4. でも述べるように最適のリペラー電圧で、本実験はすべてこの条件(Outer Repeller 10目盛, Inner Repeller 20 目盛, スイッチ C は閉じる)で行なった。

またスイッチ C が開いて $40k\Omega$ の抵抗に生ずる電圧がリペラーに加わる場合には、電子加速電圧を低くしても、70V にしたときとあまり変らぬスペクトルが得られ、リペラー電圧の影響が大きいことがわかった。(Table 2 右から2列目)

3.3. イオン化電流 (電子電流) の影響

電子加速電圧を低くすると、生成するイオンの量が少なくなり、本装置の検出器の感度はあまり良くないので、パタン係数の小さいイオンは検知しにくくなる。従ってフラグメントの少ない簡単なスペクトルが得られて、しかもできるだけピークの高さが高くなるような条件で測定することが望ましい。

Table 2 Peak heights and pattern coefficients of n-butane at various operating conditions

Electron accelerating voltage (V)	11.00		13.0		11.1		11.00	
Repeller voltage dial { I.R. O.R. }	20 0		20 0		20 0		20 10	
Switch position	L		L		X		L	
m/e	p.h.	p.c.	p.h.	p.c.	p.h.	p.c.	p.h.	p.c.
15	—	—	—	—	7.3	0.4	—	—
26	—	—	—	—	2.7	0.2	—	—
27	—	—	4.1	1.1	154.8	8.7	—	—
28	16.8	13.7	69.0	17.9	523.0	29.5	36.7	14.9
29	7.2	5.9	48.9	12.7	528.0	29.8	17.2	7.0
40	—	—	0.2	0.0	2.9	0.2	—	—
41	0.8	0.7	18.2	4.7	153.0	8.6	1.8	0.7
42	17.0	13.9	46.2	12.0	212.1	12.0	33.2	13.5
43	122.4	100	385.0	100	1770.0	100	246.0	100
55	—	—	—	—	1.3	0.1	—	—
56	0.9	0.7	2.5	0.6	10.0	0.6	1.5	0.6
57	1.8	1.5	8.8	2.3	33.3	1.9	4.0	1.6
58	20.8	17.0	47.0	12.2	184.2	10.4	40.0	16.3
sample pressure (μ)	42.7		42.0		47.6		41.6	

I.R. : Inner repeller

O.R. : Outer repeller

p.h. : Peak height

p.c. : Pattern coefficient

Switch position : same meaning of that in Table 1

Fig. 4. Effect of ionizing current on the peak heights of n-butane.

ピーク高さを高くするには、i) イオン化電流を大にする。ii) 試料圧を上げる。iii) 電子加速電圧を上げる。などが考えられる。しかし ii) は二次イオンの生成や比例性の低下などが考えられるので i) について n-ブタンを試料として検討した。結果を Fig. 4 に示す。

実線は Outer Repeller のダイヤルを10目盛にした場合で、イオン化電流とピーク高さの間にはほぼ比例性が認められる。しかし m/e 58 のピークは $45\mu A$ にしたときに増加が少なく、イオン化電流をあまり大にするのは好ましくないと考えられる。

破線は Outer Repeller ダイヤルを 0 にした場合で、イオン化電流を増してもピーク高さはあまり変わらず、感度も低く、このような条件は不適当であった。通常電子加速電圧を 70V にする場合にイオン化電流は $10.5\mu A$ (10 の所はメータの目盛線が太いので 10.5 にしている) で測定を行なっている。低電圧の場合も同じ条件で測定の方が比較する場合に便利であり、

後述するように電子加速電圧を適当に選べば、ピーク高さもそれ程低くないので、以後イオン化電流は $10.5\mu A$ とすることにした。また低電圧では、フィラメント電流が増すので、イオン化電流を大にするとフィラメントが切れ易くなることも考えられる。

3.4. 質量スペクトルの再現性

電子加速電圧の低いところでは、電圧を変えると急にイオン量が変わるので、パタン係数や感度の再現性が悪いといわれている⁹⁾。n-ブタンを試料として検討した結果を Table 3, 4, に示す。

Table 3 はリペラー電圧を変えて測定した場合で、5~8回の測定の平均値を示し、Table 4 には3.2., 3.3. でも述べた最適条件で測定した個々のデータを示した。なお電子加速電圧は正確に設定できる範囲で最高の 11,000V を選んだ。

Table 4 でわかるように電子加速電圧を正確に設定すれば、パタン係数、感度ともに良い再現性が得られ、したがって再現性が悪いのは電子加速電圧に原因があると考えられる。

以上の結果から、電子加速電圧を変えると、この装置でも分子構造に関連したスペクトルが得られるといえよう。

4. 低エネルギー電子衝撃について

4.1. 電子加速電圧とスペクトル

電子加速電圧を変えてスペクトルを測定し、いわゆるイオン化効率曲線を描くと、イオンの種類により異なった曲線が得られる⁷⁾。この曲線の形からどのようなイオンができていのかをある程度推定でき、また分子のイオン化電圧より 2~4V 位高い電圧で測定したスペクトルと、通常の 70V で測定したスペクトルを比較すると構造推定が容易になることを前報⁹⁾ で報告した。

電圧を低くした場合にどの位の電圧が適当かは化合物によっても異なると考えられるが、70V の場合とは違ってフラグメントの少ないスペクトルが得られて、しかもピークがなるべく高い方が良く、とすると前述のようにイオン化電圧より 2~4V 高い電圧が良いようである。ただしピークの質量数を間違える危険性があること、および低電圧でのスペクトルの変化が構造推定に役立つので、イオン化電圧 +10V 程度の範囲でさらに1~2点測定の方がより確実である。

4.2. 電子加速電圧を低くした場合のスペクトル

通常低エネルギー電子衝撃法という、親イオンのみが生ずるような条件で測定することであるが、我々の場合はむしろ少しフラグメントができるような条件で測定を行なう。この場合に生成するイオンは主として、比較的切れ易い結合が1箇所だけ切れてできる

Table 3 Pattern coefficients of n-butane at various repeller voltages

Repeller voltage {I.R. dial {O.R.	10 10		20 0		20 10	
m/e	Pattern coeff.	Std. deviation	Pattern coeff.	Std. deviation	Pattern coeff.	Std. deviation
28	12.9	0.8	14.0	1.0	14.7	0.2
29	4.7	0.5	5.4	0.4	6.3	0.3
42	15.1	0.9	13.8	0.7	13.7	0.2
43	100		100		100	
58	18.7	1.0	16.5	0.5	16.6	0.2
Sensitivity (div./ μ)	3.3	0.2	3.2	0.3	7.1	0.3

Electron accelerating voltage : 11.000V

Ionizing current : 10.5 μ A

Table 4 Pattern coefficients of n-butane, Reproducibility at optimum condition

m/e	1	2	3	4	5	6	average
28	14.5	14.6	14.9	14.9	14.6	14.8	14.7
29	5.8	6.3	6.3	6.7	6.0	6.4	6.3
42	13.7	13.7	13.8	13.9	13.2	13.6	13.7
43	100	100	100	100	100	100	100
44	2.8	3.1	3.3	3.1	2.9	3.2	3.1
58	16.8	16.5	16.8	16.7	16.1	16.7	16.6
Sensitivity (div./ μ)	6.9	7.7	6.9	7.4	7.0	6.8	7.1

Electron accelerating voltage : 11.000V

Ionizing current: 10.5 μ A

Inner repeller dial: 20

Outer repeller dial: 10

Sample pressure: about 40 μ

フラグメントイオン（環状化合物の場合は2箇所切れることがある。）、リアレンジメントイオン、および親イオンである⁵⁾。

4種の分子量74の化合物のパタン係数を Table 5 に、イオン化効率曲線を Fig. 3, 5~7 に示した。

結合が1箇所切れてできるイオン、いわゆる simple cleavage によるイオンは、たとえば Table 5 の m/e 59, 45, 43, 31 などである。これらのイオンには、低電圧にしたときに相対的に量が増すものと減るものがあり、前者は比較的小さい側鎖が切れ易いもので、 $C_2H_5 \cdot (CH_3) \cdot CHOH$ や $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ の m/e 59 であり、後者は比較的小さいイオンか、他に安定なリアレンジメントイオンができるような場合で、n- および i- ブタノールの m/e 43 や 31 である。概して大きなパタン係数を示し、たとえば2級ブタノールの m/e 45 は $(CH_3-\dot{C}HOH)$ 極めて生成し易く安定なイオンで、70V でも低電圧でも最大ピークとなる。

リアレンジメントイオンは、低電圧にしたとき顕著

な変化を示す。一つは n- ブタノールの m/e 56, i- ブタノールの m/e 33 あるいは酢酸エステルの m/e 61⁵⁾ などのように親イオンから直接リアレンジしてできるイオンであって、低電圧にするとパタン係数が大きくなることが多い。特にリアレンジによって低いエネルギーでイオンができる場合には最大ピークになる。

一方フラグメントイオンからリアレンジしてできるイオンは、結合が2ヶ所 (C-H 間の結合は考慮しない) 以上切れる必要があるため低電圧にすると小さくなる。Table 5 では二級ブタノールおよびジエチルエーテルの m/e 31 である。エーテルの場合パタン係数はかなり大きい、これは低電圧として 13V における値を示したため、前報⁵⁾ にも述べたようにも少し低い電圧にすると m/e 31 のピークはなくなり、m/e 59からのリアレンジであることを示す。(Fig. 3)

親イオンは一般にパタン係数が増すが、Table 5 でもわかるように 70V でも小さい場合にはほとんど低電圧でも小さいままである。従ってこのような化合物では、親イオンによって分子量をきめるのは難かしい。

Table 5 Comparison of mass spectra of 4 compounds at different electron accelerating voltages

m/e	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH		CH ₃ CH ₃ -CH-CH ₂ -OH		CH ₃ CH ₃ -CH ₂ -CH-OH		CH ₃ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₃	
	H	L	H	L	H	L	H	L
74	0.7	0.9	8.8	16.2	0.3	0.8	23.8	75.3
59	0.3		6.4	4.5	21.4	36.4	43.9	100
57	6.8	4.7	5.0	1.3	3.6	1.1		
56	95.2	100	3.9	4.3	1.3	1.3		
55	13.8	1.8	5.6		2.7			
45	7.3	0.5	6.2	2.3	100	100	34.9	26.7
43	63.7	11.0	100	40.9	13.7	1.1	9.2	1.0
42	33.5	10.3	58.4	49.8	2.4		1.9	
41	69.7	7.6	63.9	1.4	12.1	1.4	3.3	5.2
33	7.8	5.3	48.5	100	0.1			
31	100	17.2	68.5	10.7	21.2	3.7	100	36.6
29	32.8	0.4	25.2	0.4	16.4	0.4	61.5	3.6
28	22.4	0.6	15.4	0.4	10.8		8.0	0.4
27	57.6	0.3	46.9		19.3		33.7	

H : Electron accelerating voltage is 70V

L : Electron accelerating voltage is 13V

前述のように低電圧では親イオンから小さい側鎖のとれたイオンが大きくなることが多いので、この知見を利用すると良いと思われる。

4.3. 分子構造の推定

質量スペクトルから分子構造を推定する方法を、Table 5 について検討してみる。

まず4つの化合物に共通していえることは、*m/e* 31, 45, 59 などのパタン係数が大きいことから含酸素化合物で、酸素は1ヶ入っていること、小さいピークだが、質量数が最大で偶数であることから *m/e* 74 が親イオンで、すなわち化学式は C₄H₁₀O であるということである。

4.3.1. n-ブタノールについて

m/e 31 が大きくしかも33まであるのはエーテルなどではなくて -CH₂OH があることを示す。*m/e* 57 ~55, 43~41, 29~27 が大きいし分子量が74であるからブチル基があることがわかる。

m/e 56 はいわゆる (P-H₂O) イオンでかつ C₄H₈ のオレフィンタイプイオンであって低電圧では特に生成し易いイオンである。一般に直鎖の場合に *m/e* 42 や 56 のイオンができ易く、また *m/e* 43 の C₃ グループが低電圧で小さいことから、これが n-ブタノールであると推定される。

4.3.2 i-ブタノールについて

4.3.1 と同じく *m/e* 31 と 33 から -CH₂OH があるといえる。33が特に低電圧で最大ピークになることは -CH₂OH に H を与え易い形になっていると

考えられ、しかも *m/e* 43~41 が大きいこと (70V で 100, 低電圧でも大) から、とれ易い C₃H₇- をもっていると推定される。すなわち i-ブタノールである。(59)はとれ易いメチル基があることを示し、この推定を支持する。

なお *m/e* 33 はリアレンジメントイオン (CH₃OH₂⁺) で、安定な Oxonium イオンになっている。

4.3.3. 第2級ブタノール

m/e 45 が大きい場合に、CH₃-CHOH や CH₃-CH₂-O-R などが考えられるが、*m/e* 31 が小さいことが、エーテルではないことを示し、*m/e* 59 が低電圧で少し大きくなることは CH₃-CH₂-CH-OH の場合と一致し、また *m/e* 43 のグループが低電圧で非常に小さいことは C₃H₇ ができにくいことを示しており、これが2級ブタノールであることを確実にする。

なお *m/e* 44 は曲線の形 (Fig. 7) からリアレンジメントイオンと考えられ、確実ではないが次のような構造が推定される。

4.3.4. ジエチルエーテルについて

エーテルの *m/e* 31 は CH₂=OH⁺ でリアレンジメントイオンであるが、70V では大きなパタン係数を示すことが多い。低電圧にすると Fig. 3 でわかるよ

Fig. 6. Ionization efficiency curves of iso-butyl alcohol.

うに 16~17V で $m/59$ と量的関係が逆転し、59のイオンから31のイオンができることを推定できる。

また >CH-OH や $\text{-}\overset{|}{\text{C}}\text{-OH}$ を含む化合物も m/e 31を生ずるがピークは小さく、 $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ では m/e 58 が大きくてやはり31は小さい。これらのことから、この化合物には $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$ があり、従ってジエチルエーテルであると決定される。

質量スペクトルから構造を推定する場合には、ある質量数がどのような構造のフラグメントに対応するかを知る必要がある。ここに述べたように m/e 59 と31あるいは58といったように関連するピークの大小関係を較べることによってある程度の知識が得られ、さらに電子のエネルギーによる変化を見ることにより、よ

り確かな測定が可能になると考えられる。

質量数と構造との関係は、多くの化合物のスペクトルを整理することによって得られ、目下検討中なので、別の機会に報告する予定である。

5. 結 論

CEC 21—103 C 型質量分析計の回路の一部を改造し、低エネルギー電子衝撃ができるようにした。測定条件が適当であれば、電子加速電圧が低いところでも、再現性のある、分子構造と密接な関係のある質量スペクトルが得られることがわかった。

低電圧での質量スペクトルは simple cleavage によるイオンとリアレンジメントイオンが主であって、通常の 70V でのスペクトルと比較することにより、構造推定に役立つ多くの知見が得られる。

複雑な構造の化合物では、この方法でも必ずしも構造推定ができるとは云えないが、多くの化合物についてこのような関係を整理すれば、分子構造の推定に大いに役立つと考えられる。

Fig. 5. Ionization efficiency curves of n-butyl alcohol.

Fig. 7. Ionization efficiency curves of sec-butyl alcohol.

文 献

- 1) 西野豊: 分析化学 **10**, 591 (1961).
- 2) F.W. McLafferty: "Mass Spectral Correlations", (1963) (American Chemical Society, Washington, D.C.)
- 3) API data (American Petroleum Institute Research Project No. 44 Mass Spectral Data).
- 4) "Index of Mass Spectral Data", (1963) (ASTM

Committee E14 on Mass Spectrometry, Philadelphia).

- 5) 土屋正彦, 松比良伸也, 鎌田 仁: 分析化学 **14**, 465 (1965).
- 6) H.E. Lumpkin: *Anal. Chem.*, **30**, 321 (1958).
- 7) I. Omura: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1227 (1961). D.P. Stevenson, J.A. Hipple: *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1588 (1942). など