電子衝撃によって生成されたペンタン異性体の断片 イオンの運動エネルギー及び生成機構について

Kinetic Energies of Fragment Ions from Pentane Isomers by
Electron Impact.

井上美弥子*・橋本 均*・鷺野正光**・団野皓文**

MIYAKO INOUE,* HITOSHI HASHIMOTO,* MASAMITSU WASHINO,** AKIBUMI DANNÔ**

(1968年7月17日受理)

Some fragment ions from pentane isomers resulting from electron impact possess considerable kinetic energies. On the basis of the information gained about the effect of discrimination on ions, the amount of the kinetic energies of fragment ions from n-pentane, iso-pentane and neo-pentane has been determined. The results of experiments show, in general, that the kinetic energies of these fragment ions increase with a decrease in the number of hydrogen atoms, that is, as the number of scissions of the C-H bond increases. However, some exceptions were observed. The $C_2H_4^+$ ions from n-, iso- and neo-pentanes possess high kinetic energies (about 0.55 eV); the $C_3H_6^+$ and $C_3H_4^+$ ions from neo-pentane possess higher kinetic energies (about 0.45 eV) than those from n- and iso-pentanes; and the $C_4H_8^+$ ions from n- and iso-pentanes possess higher ones (about 0.4 eV) than that from neo-pentane. Comparing the chemical structure of these isomers and appearance potentials of the ions, the dissociation processes for the fragment ions with high kinetic energies were discussed. The hypothesis of the fragmentation of doubly charged ions could not explain all of the kinetic ions.

1. 緒 言

飽和炭化水素には直鎖状分子から完全な枝分れ分子まで、各種の異性体が存在し、それらの分子構造の相違が、電子衝撃によって生成される断片イオンにどのような影響をもつかは、放射線化学の基礎過程を研究する上に極めて興味ある問題である。われわれはその典型的な例として、3種のペンタンの電子衝撃を行ない、生成された断片イオンの相対的生成量ならびに運動エネルギーを測定した。断片イオンの中には、生成量・運動エネルギーともに、かなり大きいものが見出

された。これらのイオンについては、さらにその出現電圧の測定も行なった。

電子衝撃によるペンタン類の解離機構については、従来は主としてイオン生成量をもとにして議論されてきた。¹⁾ われわれはさらにイオンのもつ運動エネルギーを考慮して、ペンタン異性体の解離機構を考察した。

2. 実 験

実験はすべて CEC-103-C 型質量分析計を用いて行ない、衝撃電子の有効電流は $9.5\mu A$ 、電圧は主として 70V とし、正規のリペラー電圧で実験した。

* 日本原子力研究所東海研究所 (茨城県那珂郡東海村)

Tokai Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute. (Tokai-mura, Ibaraki-ken)

** 日本原子力研究所高崎研究所 (高崎市綿貫町)

Takasaki Establishment, J. A. E. R. I. (Watanuki-machi, Takasaki-shi, Gumma-ken)

イオン化室の温度は 250°C に保ち、試料溜めのガス圧は約 15 μ Hg に保った。この質量分析計はイオン加速電圧を掃引する方式であるが、後記のように discrimination 法によって断片イオンの運動エネルギー (K.E.) を測定するために2つの異なった磁場 (励磁電流 215 及び 255mA) で2度電場掃引を行なって、各イオンについて両者のピーク強度の比を求めた。また熱エネルギー程度の K.E. をもつと考えられる N₂⁺, Ar⁺, Kr⁺ などのイオンについても同様の測定を行なって、K.E. の標準とした。

比較的生成量の多いイオンで、K.E. をもつものの出現電圧を測定した。この場合、イオン加速電圧及びリペラー電圧は一定値を用い、測定のたびに Ar⁺ の出現電圧によって補正を行なった。

実験に使用した n-pentane, iso-pentane, neo-pentane, n-butane および Ne, Ar, Kr などは、いずれも高千穂化学製質量分析用標準試料で、純度は 99.9% 以上である。

3. 運動エネルギーの測定

K.E. をもつイオンのパケーン係数は、磁場の強さを (従ってイオン加速電圧 V も) かえると著しく変化する。例えば、n-butane の場合、大部分のイオンは磁場の強さに無関係で、ほぼ同一の値を示すが、 $m/e = 39, 40$ または 26 のようなイオンのパケーン係数の変化は 7~10% にもおよぶ。²⁾ この現象はイオン源で生成したイオンがコレクターに達するのに要する時間が変化することによって、K.E. をもつイオンの集収効率が変わる効果 (discrimination effect) によるものである。

この効果をしらべるために、Kr と Ar の親ピークの高さを V をかえて測定した結果を Fig.1 に示す。横軸に $1/\sqrt{V}$ をとると、両者の質量が異なっても同じ直線上に実測値がのる。これはイオン化室の温度できまる熱エネルギー程度の K.E. をもつイオンは、質量が異なっても同様の効果を受けることを示す。もっと大きい K.E. をもつイオンに対する discrimination curve の測定結果を Fig.2 に示す。

n-butane からの断片イオンのうち、K.E. をもつと思われるイオン m/e 40, 39 および 37 は $1/\sqrt{V}$ とともに、かなり急な傾斜をもって減少する。これに対して Ar, CO₂, propane の各親ピークのように熱エネルギー程度の K.E. をもつイオンは $1/\sqrt{V}$ とともに、ゆるやかな傾斜をもって減少する。収集効率

Fig.1 Discrimination curve for ⁴⁰Ar⁺ and ⁸⁰Kr⁺.

Fig.2 Discrimination Curves for Argon, Carbondioxide, propane and some fragment ions from n-butane.

N は一般に次式で与えられる。³⁾

$$N = \frac{1}{2} \left[(1+k) - \frac{1}{w} \sqrt{\frac{E_0}{V}} \right]$$

ここで k, w, l はスリット系の幾何学的配置によってきまる常数である。それゆえこの直線の傾斜から運動エネルギー E_0 が求められる。

discrimination curve の上記直線性は一定の V の範囲内でのみ成立つものと考えられるが、上記測定でよく成立していたため、以下の実験では前記の様に

異なった磁場で2回電場掃引を行なって、直線の傾斜を2点から求める方法を採用した。

4. 実験結果

ペンタン類の電子衝撃によって生ずる断片イオンのパターン係数と m/e の関係を Fig.3 に示す。最も

生成量の大きいイオンは n -pentane, iso -pentane では m/e 43 ($C_5H_7^+$) であるが, neo -pentane では m/e 59 ($C_4H_9^+$) である。親イオンの生成量は少なく, (n - $C_5H_{12}^+$) 8.79; (iso - $C_5H_{12}^+$) 6.19; (neo - $C_5H_{12}^+$) 0.01 であった。この図には比較のため n -butane の結果も示してある。

Fig.3 Relative abundance of fragment ions from pentane isomers and n -butane.

Fig.4 Ratio of intensities at two different magnet fields and kinetic energies for fragment ions from pentane.

次に3種類のペンタン異性体からの断片イオンの生成量を高磁場と低磁場で測定し、その感度比 S_H/S_L と m/e の関係を示すと Fig.4 のようになる。この図にも比較のために n-butane の結果も示した。点線は等エネルギー曲線であって、0.0455 eV (250°C) におけるイオンのもつ平均熱エネルギー) に対する曲線は N_2^+ , Ar^+ , Kr^+ などに対する実測値で、その他はこれを基にして計算したものである。

断片イオンを $C_n H_m^+$ で表わすと、 $n = 2, 3, 4, 5$ の各グループで、 m が減少するにつれて比が大きくなっている。即ち、C—H 結合の切断が増えるに従って断片イオンのもつ K.E. が増加する傾向を示していて、これは n-butane も同様である。しかし、ペンタン類に特有の現象が幾つか見られる。

即ち C_2 グループでは m/e 28 がいずれも大きな K.E. をもっている。 C_3 グループでは neo-pentane からの m/e 42 及び 40 が他のイオンに比べて大きな K.E. をもっている。さらに C_4 グループでは、n-pentane と iso-pentane からの m/e 54 は neo-pentane からのものに比べてかなり大きな K.E. をもっていることがわかる。

5. 結果の考察

5.1 最多イオン

3種類のペンタン異性体の電子衝撃によって生ずるイオンの中で、最も生成量の多いイオンは次のように親イオンが解離して生じたものと思われる。

パラフィン系分子における C—C 結合の切断に関しては Magat の報告がある。⁴⁾ それによると n-paraffine 分子では末端から3・4番目の C—C 結合が切断する確率が最大となる。n-butane と n-pentane も例外ではない。

一方、解離に対する枝分れ分子の効果は非常に複雑であるが一般に側鎖が切れやすい。iso-pentane の場合には第三級炭素からはずれやすいのはエチル基である。

5.2 K.E. イオンの生成機構

5.2.1 $C_2H_4^+$

C_2 グループにおいて3種のペンタン異性体に共通していることは m/e 28 の運動エネルギーがいずれも約

0.6 eV あって、n-butane の場合 (0.15 eV) より大きいことである。これらのイオンの出現電圧を測定したところ、いずれも 20 eV に第1又は第2の立上りがイオン化効率曲線に見られた。従って下の様な反応が励起イオンを通じて起ると考えて矛盾しない。

いずれの場合も2重イオンを経た生成機構は適当な相手イオンが見出されなかったので考え難い。

5.2.2 neo-pentane からの $C_3H_6^+$ 及び $C_3H_4^+$

C_3 グループにおいて、neo-pentane からの m/e 42 と 40 の K.E. は対応する n-pentane と iso-pentane のイオンよりも著るしく大きい。 m/e 42 のイオン化効率曲線には 15.5 eV 以上には新たな立上りは見られないので、2重イオン化過程は考え難いので次の機構が最も可能性が大きい。

m/e 40 の A.P. は 16.5 及び 26 eV 附近にあり、

の2つの可能性がある。殊に後者は CH_3^+ と $C_3H_4^+$ のイオン化効率曲線を比較すると、26V 附近にほぼ同じ強度の立上りが見出されるので可能性が大きい。K.E. を説明するには計算値 ΔH_r より A.P. (立上り) の方が 1 eV 以上大きいはずであって、多少難点があるが、立上り電圧の補正から来る誤差は 1 V 近くあるであろう。

5.2.3 $C_4H_6^+$

C_4 グループにおいては、n-pentane と iso-pentane からの m/e 54 はかなりの K.E. (約 0.4 eV) をもっている。これらのイオンのパターン係数はそれぞれ 0.23, 0.39 とかなり小さいので詳しいことは不明であるが、2重イオン過程で説明されるであろう。

一方 CH_3^+ イオンの出現電圧はそれぞれ 28.7, 25.5eV とかなり高い値を示すことから, C_4H_9^+ の相手として CH_3^+ を考えることは妥当と思われる。

6. 結 語

ペンタン類の電子衝撃によって生成される断片イオンの中には, 相当の運動エネルギーをもったものがか
なりの量で生成される。しかも分子構造の相異によ
って運動エネルギーをもつイオンのスペクトルが変化す
る。運動エネルギーの発生と解離機構の関係について

は未だ不明な点が多く, 2 重イオンの解離による説明
が出来る場合と, 不満足な場合とがある。

文 献

- 1) F.H.Field and J.L.Franklin, "Electron Impact Phenomena" *Academic Press* (1957).
- 2) M.Inoue and A.Danno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 879 (1964).
- 3) C.E.Berry, *Phys. Rev*, **78**, 597 (1950).
- 4) A.Magat, *Disc, Faraday Soc.*, **10**, 113 (1951).