電子計算機を利用するKEマスペクトル による部分構造推定

Study on KE Mass Spectrum for the Computer Identification of Organic Compounds

有 島 功 一*・土 屋 正 彦*

KOICHI ARISHIMA AND MASAHICO TSUCHIYA

(1976年2月27日受理)

Fragment ions with excess-kinetic-energy (KE ion) are formed mainly from direct cleavage of highly excited parent molecules. Therefore mass spectrum of KE ions (KE mass spectrum) corresponds well to the structure of a compound. KE mass spectra of about 130 kinds of compounds have been treated with an electric computer system.

The characteristic peaks and peak groups (named Key Mass) which indicate the presence and/or absence of some fragment group (substructure, e. g. $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, CH_3CO) were selected by judging from the relative intensities of various ion peaks related to various substructures. The relative intensities of Key Mass (named Key Mass Value) of a sample compound are compared with their standard values calculated above. Further treatments of these values have been done to obtain the final information about a substructure. It indicates the usefulness of KE mass spectrum for computer identification.

1. 緒 言

過剰の運動エネルギーをもったイオンのマスペクトル (KEマスペクトルとよぶことにする) は, (1) フラグメントイオンが, 大部分単純開裂により生成するので, スペクトルと構造との対応がよい。(2) CH_2OH , C_2H_5 , CH_3CO , $\text{iso C}_3\text{H}_7$ など, 分子の端部分の構造に対応するフラグメントイオンが強く現われるので通常のマスペクトルに比べ解析が容易である。などの特徴をもっている。^{1)~4)} そこでKEマスペクトル (電子計算機ではKEMSとする。以下用語の後のカッコ内に電子計算機で処理する時の略称を示す) データを電子計算機で整理すれば, 部分構造の推定に役立つと考え, 実験を行なった。すでに300余種の有機化合物についてマスペクトルを測定したが, 今回はそのうちの約130種について, その部分構造の一部の

検討を行なっただけで不完全ではあるが, 良好な結果が得られたので報告する。

2. 装置および実験条件

前報^{2)~4)}に報告したように市販の質量分析計 (日立製RMU-6E型) にイオンのフィルターの役割をするスリット (リペラー21) をつけたものを使用した。KEマスペクトルの測定条件は第2報²⁾に述べたとおり, ベンゼンのKEマスペクトルが標準スペクトルに一致するように各リペラー電圧を設定した。その標準的な電圧は, リペラー11, 12は+1.0V (イオン化室に対して), リペラー21は+3.5Vである。運動エネルギーがおおよそ0.9eV以上のイオンが, フィルタースリット (リペラー21) を通り抜けコレクターに到達している。本報告では, 電子加速電圧70VのKEマスペクトルを用い, 計算機は東大大型計算機センターの

* 東京大学工学部 (東京都文京区本郷7-3-1)

Faculty of Engineering, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 Japan

HITAC8700/8800を使用した。

3. 電子計算機によるKEマスペクトルの整理 (データの処理)

スペクトルデータの処理方法の概略を述べる。種々の化合物のKEマスペクトルデータを電子計算機に入力し、部分構造を決定するための基準を設定する。次に設定された基準をもとに試料のKEマスペクトルデータを電子計算機で処理させ、部分構造を決定する。以下、これらのデータ処理について説明する。

3.1 基準の設定 (第1段階)

作業の流れ図をFig. 1に示す。まず、KEマスペクトルデータを電子計算機に入力し、化合物の構造と

Fig. 1. Flow chart of calculating peak ratio & %Σ and classifying Key Mass Value.

関係ありそうなピークすべてのピーク比 (PEAK RATIO) 及び%Σ (%SGM) を計算させる。ここでピーク比とは、2つの質量数のピーク高さの比 (例えば、 m/e 15のピーク高さ/ m/e 27のピーク高さ) ($15/27$) であり、%Σとはある質量数のイオン量の m/e 12以上のイオン総量に対する% (例えば、 m/e 15のピーク高さ×100/イオン総量) ($15/SGM$)である。計算されたピーク比、%Σを印刷 (ラインプリンターに出力) させ、その表を見て、ある部分構造に対して同じようなピーク比や%Σ値を示すピークおよびピークの組を見つけた。このように部分構造と対応のよいピーク又はピ

ークの組をKEY MASSと総称することにする。例えば、部分構造-CH₂OHと m/e 31/Σ ($31/SGM$) の値の関係を調べるとTable. 1のようになる。Table. 1において、左端の数値は、KEマスペクトルにおける m/e 31/Σ の値を示し、YESの欄の数字は部分構造-CH₂-OHをもっている化合物の数、NOの欄の数字はもつ

Table 1. Distribution of Key Mass Value of primary alcohols.

SUBSTRUCTURE	-CH ₂ OH	
KEY MASS VALUE		
(31)/SGM	YES	NO
-40	1	
40-30	8	
30-20	3	
20-15	1	
15-10	1	
10-5	1	4
5-2		15
2-0		96

ていない化合物の数を示す。このように部分構造-CH₂-OHと m/e 31/Σは対応のよいことがわかり、 m/e 31/Σを-CH₂OHのKEY MASSとする。以上のようにして今までに決定された部分構造とそれに対応するKEY MASSをTable. 2に示す。左側の欄に部分構造 (SUBSTRUCTURE) が示してある。SIDE-CH₃とは、一級炭素以外の炭素、あるいは酸素に結合しているCH₃基であ

Table 2. Substructure and corresponding Key Mass.

SUBSTRUCTURE	KEY MASS
SIDE-CH ₃	(15)/(27), (15)/SGM
-OH	(19)/(27), (19)/SGM
-C ₂ H ₅	(27)/SGM, (29)/SGM (29)/(27)
-OCH ₃	(29)/(27), (29)/SGM (15)/(27), (30)/SGM
-CH ₂ OH	(31)/(27), (31)/SGM (31)/(29)
C ₃ H _x	(39)/(27), (41)/SGM
CH ₃ CO-	(43)/SGM, (45)/(43)

り、C₃H_xとは、炭素が3個つながっているものである。右側には、それぞれの部分構造に対応するKEY MASS

が示してある。(29)/(27)はm/e29のピーク高さとm/e27のピーク高さの比(すなわちパタン係数の1/100)の意味であるが、m/e29とm/e27の組がKEY MASSであることを示し、(43)/SGMは、m/e43がKEY MASSであることを示す。種々の化合物(純品)について実際に測定したマスペクトルからこのようなKEY MASSについて計算した値((29)/(27)とかm/e43の%Σ値)を標準KEY MASS値(STD. KEY MASS VALUE)とよぶことにする。例えば、Table. 1では、左端の数値がそれである。次にこの標準KEY MASS値の区分を行なう。区分方法は、まずあるKEY MASSと対応した部分構造をもっている化合物のKEY MASS値(KEY MASS VALUE)の最低値より小さな値のところに区分値Iをきめる。すなわち、この区分値Iより下の区分(RANGE)のKEY MASS値をとる化合物には、対応する部分構造が原則として絶対にならないようにする。逆に区分値IIはこれより上の区分のKEY MASS値をもつ化合物には、対応する部分構造があるように決める。区分値IとIIの間には、その部分構造をもつ化合物のKEY MASS値をもたない化合物のKEY MASS値が含まれているわけである。その重なり状態に応じて区分を行なう。以上の実例をTable. 3によって示す。Table 3は、SIDE-CH₃のKEY MASSとして、m/e15/m/e

Table 3. Distribution of Key Mass Value for side-CH₃ of various type of compounds.

KEY MASS VALUE (15)/(27)	SIDE-CH ₃									
	YES					NO				
	AL	AR	CY	OL	SUM	AL	AR	CY	OL	SUM
-20.0	1	7			8					
20.0-10.0		2			2					
10.0-5.0	4	4		3	11					
5.0-2.5	10	2	1	5	18					
2.5-2.0	5	1			6					
2.0-1.5	6	2	4	2	14					
1.5-1.0	7	3	5	1	16	2		2	1	5
1.0-0.7	3	2	1	2	8		2		1	3
0.7-0.4	3	5	1	2	11	4		1	2	7
0.4-0.0						6	7	3	1	17

27をとりあげてある。左端は標準KEY MASS値、YESの欄はSIDE-CH₃をもった化合物の分布で、AL, AR, CY, OLはアルコール、芳香族、環状、不飽和を示し、

SIDE-CH₃がついている炭素がOH基がついた炭素か、あるいは芳香族の炭素、脂環の炭素、β位の炭素かを示す。SUMは、これらの化合物数の合計である。NOは、SIDE-CH₃をもたない化合物の数である。今はYES及びNOのSUMの欄を考えて、SIDE-CH₃をもつ化合物のm/e15/m/e27の最低値は、0.487であるので、これより下の0.4を区分値Iとする。又、SIDE-CH₃をもたない化合物の最高値は、2.35であるのでこれより上の2.5を区分値IIとする。重なり部分については、NOの分布が、2.5~0.4を約0.5づつ区分した時YESの分布に対して変化があるところで区切った。つまり、YESとNOの数の比が、2.5~2.0では6:1、2.0~1.5では、14:3となり変化があり、1.5~1.0では16:5で2.0~1.5の比と大体等しく、1.0~0.4では19:10で前とは変化がある。そこで2.0、1.0で区分した。しかし重なり部分の区分については、まだ検討の余地があると思われる。最後に標準KEY MASS値の各区分について、その部分構造のある可能性が大きい順に大きな整数(以下、この数をWEIGHTとよぶことにする)を与える。WEIGHTの与え方は、区分方法と大きく関連しているが、部分構造が絶対にならない区分(区分値Iより下の区分)には大きな負数を与え、確実にある区分(区分値IIより上の区分)には大きな正数を与える。その中間は、重なり状態に応じて0~3までの正数を与える。Table. 4にその例を示す。m/e15/m/e27, m/e15/ΣはSIDE-CH₃のKEY MASSであるが、Table. 3で区分されたm/e15/m/e27に対して右端に示された様なWEIGHTを与える。

Table 4. Table of Weight given to each range of Key Mass Value.

KEY MASS	KEY MASS VALUE RANGE	WEIGHT
(15)/(27)	-2.5	5
	2.5-2.0	3
	2.0-1.0	2
	1.0-0.4	0
	0.4-0.0	-3
(15)/SGM	-20	5
	20-9	1
	9-6	0
	6-0	-3

3.2 部分構造の決定(第2段階)

Fig. 2にその作業流れ図を示した。まず試料化合物のKEマスペクトルデータを電子計算機に入力する

Fig. 2. Flow chart of determining the Presence of substructure in a sample compound.

と、Table. 2にあるすべてのKEY MASSについてKEY MASS VALUEが計算され、その値がどの区分にはいるか調べられて該当する区分にあらかじめ与えてあるWEIGHTが与えられる。Table. 2に示したように一つの部分構造に対して2つ以上のKEY MASSが選んであるので、それぞれWEIGHTの和(TOTAL WEIGHT)によって部分構造の有無が判定される。もちろんKEY MASSは1つでもよい場合もあるが一般に複数用いる方がより正確な判定ができる。Table. 5にその例を示す。左端は化合物名で、その右が、SIDE-CH₃の判定結果でA1, A2の欄はそれぞれm/e15/m/e27, m/e15/Σの判定に対するWEIGHTで、AWはそれらのWEIGHTの和である。例えば、一番目の化合物であるCH₃CH(CH₃)CH₂CH₂OHのm/e15/m/e27は2.23であり、m/e15/Σは12.5であるので、Table. 4の区分と比較し

Table 5-a Calculated Total Weights of Substructures for various kinds of Compounds

COMPOUND	SIDE-CH3			-OH			-C2H5				-OCH3				
	A1	A2	AW	B1	B2	BW	C1	C2	C3	CW	D1	D2	D3	D4	DW
CH3CH(CH3)CH2CH2OH	3	1	4	2	2	4	0	0	1	1	0	0	0	0	0
CH3OCH2CH2OH	5	2	7	2	1	3	0	3	-3	0	3	0	0	0	3
CH3CH2CH2CH2CH2OH	1	0	1	1	2	3	1	2	1	4	0	0	-3	0	-3
CH3CH(CH3)OCH2CH2OH	2	1	3	1	0	1	0	2	0	2	1	0	-3	0	-2
CH3CH2(OH)CH2CH3	4	4	8	2	4	6	2	-1	1	2	-3	-3	0	0	-6
CH3OCH2CH(OH)CH3	5	3	8	5	2	7	-3	2	-3	-4	2	0	2	1	5
CH3CH2CH2OCH2CH2OH	1	0	1	1	2	3	1	2	1	4	0	0	-3	0	-3
CH3CH(OH)CH2CH2CH3	2	3	5	1	2	3	2	2	1	5	-3	0	-3	-3	-9
CH3CH(OH)CH(OH)CH3	4	3	7	4	4	8	0	2	0	2	1	0	0	1	2
1,2-2OH-C6H10	0	-3	-3	2	3	5	1	2	1	4	0	0	-3	-3	-6
N-C6H14	1	1	2	-3	-3	-6	3	3	1	7	0	0	-3	-3	-6
N-C7H16	-3	0	-3	-3	-3	-6	3	3	0	6	1	0	-3	-3	-5
CH3CH(CH3)CH2CH2CH3	5	3	8	-3	-3	-6	1	2	1	4	0	0	0	-3	-3
CH3CH2CH(CH3)CH2CH3	2	2	4	-3	-3	-6	3	3	0	6	1	0	-3	-3	-5
CH2=CHCH2CH2CH2CH3	1	1	2	-3	-3	-6	3	2	1	6	-3	0	-3	-3	-9
CH3CH=CHCH2CH2CH3	2	2	4	-3	-3	-6	2	2	1	5	0	0	-3	-3	-6
CH2=CHCH(CH3)CH2CH3	2	3	5	-3	-3	-6	3	2	1	6	0	0	-3	-3	-6
CH2=CHC(CH3)(CH3)CH3	5	5	10	-3	-3	-6	1	-1	1	1	-3	-3	0	-3	-9
1,1-2CH3-C5H8	4	3	7	-3	-3	-6	1	-1	1	1	-3	-3	0	-3	-9
1,2-2CH3-C6H10	3	1	4	-3	-3	-6	1	1	1	3	0	0	0	-3	-3
M-CH3,CH3CDO-C6H4	5	1	6	0	0	0	-3	-1	0	-4	1	-3	1	0	-1
O-2CH3-C6H4	3	3	6	-3	-3	-6	3	-1	1	3	-3	-3	0	-3	-9
P-2CH3-C6H4	3	3	6	-3	-3	-6	3	-1	1	3	-3	-3	0	-3	-9
CH3COC6H5	5	2	7	-3	-3	-6	-3	-1	0	-4	1	-3	1	-3	-4
CH3COCH2CH2COCOCH3	5	2	7	0	0	0	0	-1	1	0	-3	-3	0	-3	-9
O-2CH3O-C6H4	5	5	10	-3	-3	-6	-3	2	-3	-4	5	0	5	1	11
CH3OCH2CH2CH2CH3	3	3	6	-3	-3	-6	2	2	1	5	1	0	0	1	2
CH3COCH2COCOCH2CH3	1	1	2	-3	-3	-6	3	2	1	6	0	0	-3	1	-2
C6H11COOCH2CH3	-3	-3	-6	-3	-3	-6	3	3	0	6	1	0	-3	-3	-5
CH3CH2CH2COCOCH3	3	2	5	2	2	4	1	-1	1	1	-3	-3	0	-3	-9
C6H11CH2CH2COCOCH3	-3	-3	-6	0	1	1	1	1	1	3	0	0	-3	-3	-6
	A1	15/27		B1	19/27		C1	27/SGM			D1	29/27			
	A2	15/SGM		B2	19/SGM		C2	29/SGM			D2	29/SGM			
							C3	29/27			D3	15/27			
											D4	30/29			

Table 5-b Calculated Total Weights of Substructures for various kinds of Compounds

COMPOUND	-CH ₂ OH				C ₃ H _x			CH ₃ CO-		
	E1	E2	E3	EW	F1	F2	FW	G1	G2	GW
CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	0	5	5	10	4	5	9	-3	1	-2
CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	0	4	0	4	0	0	0	-3	-3	-6
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	0	5	5	10	2	5	7	-3	1	-2
CH ₃ CH(CH ₃)OCH ₂ CH ₂ OH	0	5	4	9	3	5	8	-3	1	-2
CH ₃ CH ₂ (OH)CH ₂ CH ₃	-3	-3	-3	-9	0	0	0	-3	-3	-6
CH ₃ OCH ₂ CH(OH)CH ₃	-3	-3	-3	-9	2	0	2	-3	-3	-6
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	0	5	5	10	2	5	7	-3	1	-2
CH ₃ CH(OH)CH ₂ CH ₂ CH ₃	-3	-3	-3	-9	2	5	7	-3	-3	-6
CH ₃ CH(OH)CH(OH)CH ₃	-3	-3	-3	-9	0	0	0	0	-3	-3
1,2-2OH-C ₆ H ₁₀	-3	-3	-3	-9	3	5	8	0	2	2
N-C ₆ H ₁₄	-3	-3	-3	-9	1	1	5	6	-3	-3
N-C ₇ H ₁₆	-3	-3	-3	-9	1	5	6	-3	-3	-6
CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	-3	-3	-3	-9	2	5	7	-3	-3	-6
CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	-3	-3	-3	-9	1	5	6	-3	-3	-6
CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-3	-3	-3	-9	3	5	8	-3	-3	-6
CH ₃ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	-3	-3	-3	-9	2	5	7	-3	-3	-6
CH ₂ =CHCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	-3	-3	-3	-9	0	0	0	-3	-3	-6
CH ₂ =CHC(CH ₃)(CH ₃)CH ₃	-3	-3	-3	-9	2	4	6	-3	-3	-6
1,1-2CH ₃ -C ₅ H ₈	-3	-3	-3	-9	3	5	8	-3	-3	-6
1,2-2CH ₃ -C ₆ H ₁₀	-3	-3	-3	-9	3	5	8	-3	-3	-6
M-CH ₃ ,CH ₃ COO-C ₆ H ₄	-3	-3	-3	-9	5	3	8	5	5	10
O-2CH ₃ -C ₆ H ₄	-3	-3	-3	-9	2	0	2	-3	-3	-6
P-2CH ₃ -C ₆ H ₄	-3	-3	-3	-9	2	0	2	-3	-3	-6
CH ₃ CO ₂ C ₆ H ₅	-3	-3	-3	-9	5	0	5	2	5	7
CH ₃ COCH ₂ CH ₂ COCH ₃	-3	-3	-3	-9	2	1	3	4	4	8
O-2CH ₃ O-C ₆ H ₄	0	-3	-3	-6	5	0	5	-3	0	-3
CH ₃ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-3	-3	-3	-9	1	5	6	-3	-3	-6
CH ₃ COCH ₂ COOCH ₂ CH ₃	-3	-3	-3	-9	0	0	0	0	1	1
C ₆ H ₁₁ COOCH ₂ CH ₃	-3	-3	-3	-9	1	5	6	-3	0	-3
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	-3	-3	-3	-9	2	4	6	-3	-3	-6
C ₆ H ₁₁ CH ₂ CH ₂ COOH	-3	-3	-3	-9	2	5	7	-3	-3	-6
				E1 31/27	F1 39/27			G1 43/SGM		
				E2 31/SGM	F2 41/SGM			G2 45/43		
				E3 31/29						

それぞれ2.5~2.0, 20~9の区分にはいり, その区分のWEIGHT 3及び1が与えられ, TOTAL WEIGHTは4となる。以上の作業を計算機が行ないその計算結果であるTOTAL WEIGHTが部分構造の有無を示し, 負であればその構造がないことを示し, 0又は正数であれば存在の可能性があることを示し, その数値が大きい程可能性の大きいことを示す。

4. 結果と考察

以上の方法により約130種の化合物について行なった部分構造推定の計算結果は, Table. 6の通りである。表中, TOTAL WEIGHTの欄はその区分で, YESはその部分構造をもっている化合物の分布, NOはもっていない化合物の分布を示す。SIDE-CH₃を例に説明す

るとTOTAL WEIGHTが5以上については, SIDE-CH₃がないものは含まれないので5以上のTOTAL WEIGHTをもつ化合物は, SIDE-CH₃を1個以上もつと判定され, 負のTOTAL WEIGHTをもつ化合物は, SIDE-CH₃をもたないと判定される。その中間の0~4のTOTAL WEIGHTをもつ化合物は, 数値が大きい程その部分構造を1個もつ可能性が大きいと判定される。他の部分構造も同様のことがいえる。このうち-CH₂OHはYESとNOの重なり部分がなく, -C₂H₅やC₃H₇はYESとNOの重なり部分が大きい。これは, -CH₂OHのKEY MASS値がYESとNOでは1桁以上の差がある為である。部分構造推定を行なう場合, YESとNOの重なり部分を小さくすることは必要であり,

Table 6. Distribution of Total Weight for the Compound with (YES) or without (NO) each Substructure

SUBSTRUCTURE	TOTAL WEIGHT			
SIDE-CH ₃	>5	4-1	0	0>
YES	63	32	7	
NO		7	3	18
-OH	>6	5-1	0	0>
YES	7	23		2
NO		4	6	88
-C ₂ H ₅	>7	6-1	0	0>
YES	6	37	1	
NO		43	17	22
-OCH ₃	>3	2-1	0	0>
YES	18	5		
NO		3	3	101
-CH ₂ OH	>5	4-1	0	0>
YES	12	2		
NO			2	114
C ₃ H _X	>1	0	0	>
YES	108	14	1	
NO		1	6	
CH ₃ CO-	>6	5-1	0	0>
YES	12	7		
NO		4	5	102

その為にはKEY MASSを多くすることも一つの方法であるが、その他、他の部分構造の情報も考慮することも一つの手段である。例えば、Table 6において-OHをもちながらTOTAL WEIGHTが0以下となった化合物が2つあるが、これらの化合物はいずれも-CH₂-OH型（一級アルコール）であり、-CH₂OHの判定が100%の正解率であるので、-CH₂OHの判定を優先させることにより補正できる。又、Table 3のように化合物を分類してから判定を行なうことも考えられる。

部分構造をもとに化合物全体の構造を組立する場合、組立てられた構造のリストの中に必ず正解を含まなければならない。その為には、部分構造の推定において部分構造をもっている化合物は、正（0を含む）のTOTAL WEIGHTをとるようにすることが必要である。

5. 結 論

現在、自動構造組立は宮城教育大の佐々木研究室でNMRを中心にしてIR, MSも利用する方法が研究

されている。マスマスペクトルは、試料量が少ないものにも適用できる利点があり、KEマスマスペクトルからはIRスペクトルなどに似て化合物の端の部分構造に関する情報が得られるので通常のマスマスペクトルと組み合せて、マスマスペクトルのみによる構造推定の可能性もある。今後、KEY MASSの選定、WEIGHTの与え方を改良して、化合物の分類を行なってYESとNOの重なり部分を少なくする方法を考え、大きな部分構造についても推定を行なう。又、電子衝撃電圧40VのKEマスマスペクトルも有用ことがわかったので、これらを用いて化合物全体の構造組立てをする方法を研究する予定である。

文 献

- 1) 土屋正彦, 堀井雄二: 質量分析, **22**, 79, (1974).
- 2) M. Tsuchiya, Y. Adachi: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **20**, 7, (1976).
- 3) M. Tsuchiya, K. Tamura: *Org. Mass Spectrometry*, 投稿中.
- 4) 土屋正彦, 田村一雄, 有島功一: 分析化学, 投稿中.