

資料

質量スペクトルによる有機分析

小山英世

名古屋大学理学部で研修中、私にとって目新しく、便利な装置や実験方法を幾つか経験する機会があったが、その中で高分解能質量スペクトルによる分子式の決定は従来行われている元素分析、分子量測定による方法に比べて非常に簡単であり、試料も極微量ですみ、私がかゝえていた未知試料の分子式が三十分足らずの短時間で決まってしまってあっけにとられたものである。又、質量スペクトルは簡単に未知物質の分子量を知ることが出来、そのフラグメントイオンは有機化合物の構造研究に一つのデータを与えるため、赤外スペクトルと同程度の頻度で利用されている。たゞこの装置は非常に高価であり、連続運転を必要とし、高真空中を得るために常に液体窒素を充填しておかねばならない等維持費が高く、操作は熟練を要する等難点もある。

こゝでは何らかの機会にこの装置に接する人の参考のため、質量スペクトルについての概略を述べ、最後に高分解能質量スペクトルによる分子式決定法にふれたいと思う。

1 質量分析計

10^{-3} mmHg 以下の減圧下、気体状の分子に電子をぶつけると、分子はイオン化して種々のイオンを作る。この電子線のエネルギーが分子の最外側の電子を無限遠にまでたゝき出すに要する仕事即ちイオン化ポテンシヤル (ionization potential) と同程度のものであれば分子イオン (親イオン, molecular ion, M^+) となり、イオン化ポテンシヤルを超えたエネルギーであれば分子イオンは更に原子間の結合が切れたり、原子が再配列をおこしたりして、より質量数の小さいフラグメントイオン (fragment ion) に変っていく。有機化合物に対し適当な分解の型 (fragmentation pattern) を与える電子線のエネルギーは約 70eV であり、これが照射されると有機化合物はカチオンの外、アニオンやラジカルも生じるが、アニオンの生成量はカチオンに比べてはるかに少ないのでカチオンだけをコレクターに集め、そのイオン量を記録したスペクトルを描かせるのが普通である。

第1図に日立製 RMU-6D型質量分析計の概略図を示した。分析計全体が 1×10^{-7} mm Hg ぐらいの高真空中に保たれていて、試料は試料加熱装置で気化され a の小さい穴を通ってイオン化室 b に入り、こゝで熱電子線によって衝撃され、出来的分子イオン及びフラグメントイオンは加速されて磁界 c に入り、次式を満足するカチオンだ

けが r と云う偏向半径で偏向されて、コレクタースリット d を通過してコレクターに収束される。

$$m/e = 4.82 \times 10^{-5} \times \frac{r^2 H^2}{V}$$

m ; カチオンの質量 (g)

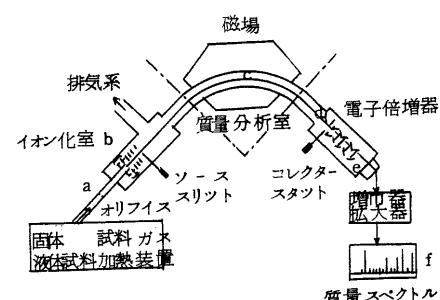
e ; 電荷 (e.s.u)

r ; 分析管の半径 (cm)

H ; 磁場の強さ (gaus)

V ; イオン加速電圧 (volt)

それ故 H を連続的に変化させれば、それぞれのカチオンを順次コレクターに集めることが出来る。コレクターに集ったカチオンはコレクター電極に電荷を与えてイオンの量に比例した電流に変り、これを増幅してオシログラフ記録計に記録され、スペクトル中 m/e なる値の位置にその存在量に応じた強度のピークとなってあらわれる。



第1図 日立製 RMU-6D型質量分析計概略図

2 質量スペクトル

こうしてえられたスペクトル図は、横軸に m/e 、縦軸にカチオンの相対量を目盛った棒グラフに書き出す。簡単には強度のもっとも大きい基準ピーク (base peak) を 100 として他のピークはこれに対する相対比で示すことが多いが、ことなったスペクトルを比較するような場合は全イオンピークの強度の総和 () を 100 としてそれぞれのピークの相対強度を目盛った方がよい。

現在のオシログラフ記録計、ビジグラフ、ペンレコーダー等によって得られる質量スペクトルは質量数を一つ一つ数えなければならない。それ故どこから数えはじめたらよいかどうぞ問題になる。有機化合物は質量数 (m/e) 12 からピークがあらわれはじめるが、必ず m/e 12 があらわれるものでもない。それで m/e 15 (メチル基), m/e 18 (H_2O), m/e 28 (空気の N_2 , 含酸素, 含窒素化合物の場合には CO , CH_2N) 等の強いピークをつけ、それを基準にして数えはじめる。

質量スペクトルの最高質量部のピークは分子イオンであることが多い、このピークから我々はその化合物の分子量を知ることが出来る。唯、物によっては分子イオンがすべてフラグメントイオンに変ってあらわれなかつたり、二次的に他の中性分子から水素ラジカルをひきぬいて出来た ($M+1$) ピークが強く出たり、中性分子とフラグメントイオンが結合して分子イオンピークより高質量部にピークが出たりする所以ある。分子イオンピークの判断には注意が必要である。分子イオンピークが現われやすい順序は Biemann¹⁾ によると次のようである。

異項環化合物 > 芳香族化合物 > 共役オレフィン > 脂肪族環状化合物 > 直鎖炭化水素 > メルカプタン > ケトン > アミン > エステル > エーテル > カルボン酸 > 分枝炭化水素 > アルコール

メルカプタン以下の化合物では分子イオンピークはあまり大きくなき、全くあらわれないことが多い。

分子イオンピークの判定には次の諸点を考慮する必要がある。²⁾

a) 質量数の奇数、偶数

有機化合物は CHO だけからなりたっている場合には、分子イオンピークの質量数は偶数であり、 $CHNO$ からなり立っている場合には、 N が奇数個の時は、質量数は奇数、 N が偶数個の時は偶数である。又、ハロゲン原子は H , S は O , P は N と同様に扱って分子イオンピークの質量数の奇数、偶数をたしかめる。

b) 外の強いピークとの質量数の差

分子イオンと思われるピークと、それよりも低い質量数の強いピークとの質量数の差が、有機化学的に適当であるかどうかを検査する。よくあらわれるピークは次の通りである。

$M - 1 (M - H)$ 含窒素化合物例えばインドール、プリン、ベンツイミダゾール誘導体などは一般にこのピークが強い。

$M - 2, M - 3 (M - H_2, M - H_3)$ 第一級アルコール、ベンジルアルコールなどにあらわれるが希れである。

$M - 15 (M - CH_3)$

$M - 16 (M - CH_4, M - NH_2)$

$M - 17 (M - OH, M - NH_3)$

$M - 18 (M - H_2O)$

$M - 19$ 一般に不可能であるが、 $M - H - H_2O$ の場合と、含弗素化合物ではみられることがある。

$M - 26 \sim M - 32$ (後記、後藤の表参照)

$M - 33, M - 34$ ほとんど不可能、たゞし含イオウ化合物ではあらわれることがある。

c) $M + R$

問題のピークがフラグメントイオンピークと判断した時は、更にその質量数に適当な質量数 (1, 15, 17, 18 等) を加えてその値が分子イオンとして説明つくかどうかを検査する。

以上の外、イオン化電圧を順次下げて測定し、分子イオンピークの相対強度が大きくなつてくる様子を観察したり、酸化、還元、メチル化、エステル化等簡単な化学操作を行つて誘導体をつくり、質量数の変化を観察したりして分子イオンピークを判断する。

誘導体を作る方法は分子イオンピークを現われやすくする手段となる。分子イオンピークを現われやすくする方法としてはこの外、低蒸気圧の試料に対して試料直接導入装置を用いたり、イオン化電圧を下げたり、イオン化室の温度を下げたり、測定時間を短縮する方法等がある。

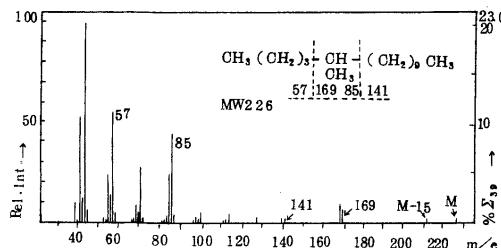
フラグメントイオンピークや再配列イオンピークからは、その化合物の構造分析上の有用なインホーメイションを得ることが出来る。解説機構の系統的な説明は後記の単行本^{3) 4) 5)}を参考にしていただきたい。こゝでは解析のはじめの目安として便利な後藤の表⁶⁾ (第1表、第2表) を記載した。第1表は低質量部各イオンの可能な元素組成をまとめたもので、アンダーラインの質量部は強くあらわれやすいピークを示す。第2表は有機化合物のピークが質量数14ごとに周期的にあらわれやすいことをもとにまとめ

第1表 Atomic combinations

m/e	Formula	m/e	Formula	m/e	Formula	m/e	Formula
1	H	39	C ₃ H ₃ , C ₂ HN	52	C ₃ H ₂ N, C ₄ H ₄	72	C ₄ H ₁₀ N, C ₄ H ₈ O
2	H ₂	40	C ₃ H ₄ , C ₂ H ₂ N		C ₂ N ₂ , C ₃ O		C ₃ H ₆ NO, C ₂ H ₂ NS
13	OH		CN ₂ , C ₂ O	53	C ₃ H ₃ N, C ₄ H ₅	73	C ₄ H ₉ O, C ₃ H ₆ O ₂
14	CH ₂	41	C ₃ H ₅ , C ₂ H ₃ N		C ₂ HN ₂ , C ₃ HO	74	C ₃ H ₆ O ₂ , C ₃ H ₈ NO
15	CH ₃		C ₃ HO, CHN ₂	54	C ₃ H ₄ N, C ₄ H ₆	75	C ₃ H ₇ O ₂
16	NH ₂ , CH ₄	42	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ N		C ₂ NO, C ₃ H ₂ O	77	C ₆ H ₅
17	OH, NH ₃		C ₂ H ₂ O, CNO		CN ₃ , C ₂ H ₂ N ₂	78	C ₆ H ₆
18	H ₂ O, NH ₄		CH ₂ N ₂	55	C ₄ H ₇ , C ₃ H ₃ O	79	C ₆ H ₇ , Br
19	H ₃ O, F	43	C ₃ H ₇ , C ₂ H ₅ O		C ₃ H ₅ N, CHN ₃	81	C ₆ H ₉ , Br
26	C ₂ H ₂ , CN		CHNO, CH ₃ N ₂		C ₂ HNO, C ₂ H ₃ N ₂	83	C ₆ H ₁₁
27	C ₂ H ₃ , HCN		C ₂ H ₅ N	56	C ₄ H ₈ , C ₃ H ₄ O	84	C ₅ H ₁₀ N
28	C ₂ H ₄ , CH ₂ N	44	C ₂ H ₆ N, CH ₂ NO		C ₃ H ₆ N	85	C ₅ H ₉ O
	CO, N ₂		C ₂ H ₄ O, CO ₂	57	C ₄ H ₉ , C ₃ H ₅ O		C ₆ H ₁₃
29	C ₂ H ₅ , CHO		C ₃ H ₈ , CH ₄ N ₂	58	C ₃ H ₅ N, C ₂ H ₄ NO	86	C ₅ H ₁₂ N
	CH ₃ N	45	C ₂ H ₅ O, CHS		C ₃ H ₈ O	87	C ₅ H ₁₁ O
30	CH ₄ N, NO		CHO ₂ , C ₂ H ₇ N	59	C ₃ H ₇ O, C ₂ H ₃ O ₂	89	C ₄ H ₉ O ₂
	C ₂ H ₆ , CH ₂ O		CH ₃ NO, CH ₅ N ₂		C ₂ H ₅ NO, C ₂ H ₇ N ₂	91	C ₇ H ₇
31	CH ₃ O, CH ₅ N	46	C ₂ H ₆ O, NO ₂	60	C ₂ H ₄ O ₂ , C ₂ H ₆ NO	92	C ₇ H ₈
32	CH ₄ O, O ₂		CH ₂ O ₂ , CH ₄ NO	61	C ₂ H ₅ O ₂ , C ₂ H ₅ S		C ₆ H ₆ N
33	CH ₅ O		CH ₆ N ₂	65	C ₅ H ₅	93	C ₇ H ₉
34	H ₂ S	47	CH ₃ O ₂ , C ₂ H ₇ O	67	C ₅ H ₇		C ₆ H ₇ N
35	C ₁ , H ₃ S		CH ₅ NO	68	C ₅ H ₈	94	C ₆ H ₆ O
36	HC ₁	50	C ₃ N, O ₄ H ₂	69	C ₅ H ₉ , C ₄ H ₅ O	95	C ₇ H ₁₁
37	C ₃ H, (C ₁)	51	C ₃ HN, C ₄ H ₃	70	C ₅ H ₁₀ , C ₄ H ₈ N	97	C ₇ H ₁₃
38	C ₃ H ₂ , C ₂ N			71	C ₅ H ₁₁ , C ₄ H ₇ O	98	C ₉ H ₁₂ N

た解裂表である。第2図～第8図に有機化合物の質量スペクトル及び解裂図の例を示す。^{3) 7) 8)}

質量 m_1 のイオン (parent ion) がイオン化室からおし出されてコレクターへ至る途中一部解離して m_2 (daughter ion) となつて捕集される場合, m_1 , m_2 のピークの外に, m_2 より低位の端数の質量数に, 低質量部より高質量部に尾をひいたくずれた形のピーク (m^*) が観察される。これは準安定イオンピーク (meta-

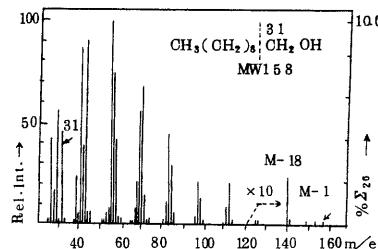


第2図 5-メチルペンタデカンの質量スペクトル

stable ion peak) と云われ, これら三つの質量数の間にはおよそ次の関係式が成り立つ。

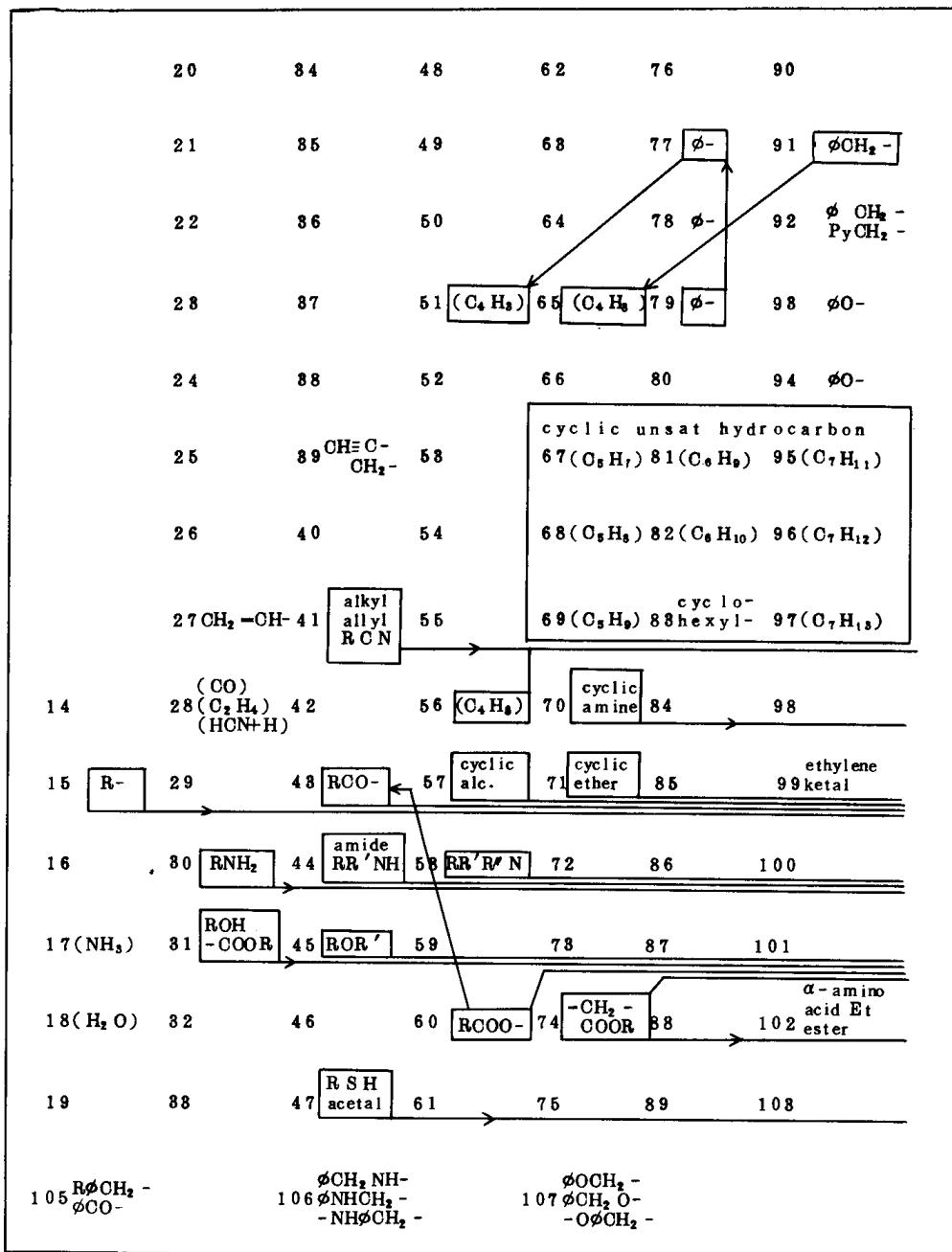
$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1}$$

それ故準安定イオンを確認することは m_1 , m_2 の過程が起つた一確証となるわけで, 解裂の過程を知る上で大切である。

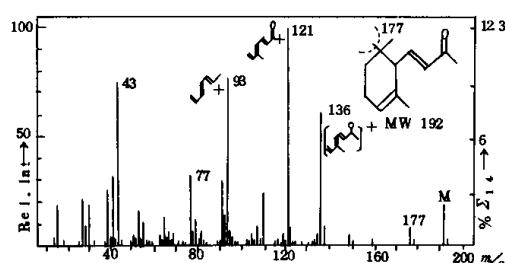


第3図 n-デカノールの質量スペクトル

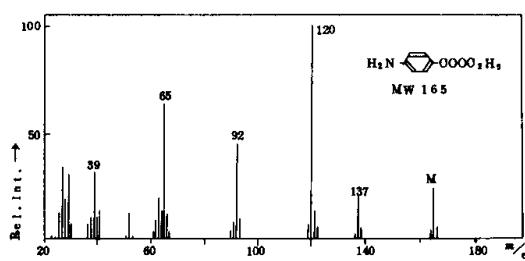
第2表 Fragmentation diagram.



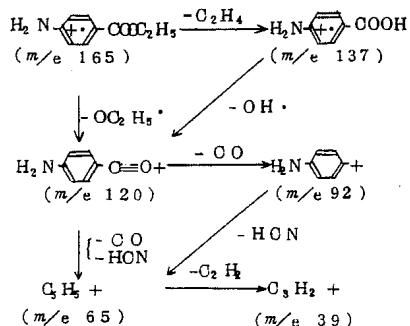
註： 内の化合物又は原子団の系のスペクトルには、そこから出発している直線の方向の質量数のピークが現われることを示す。



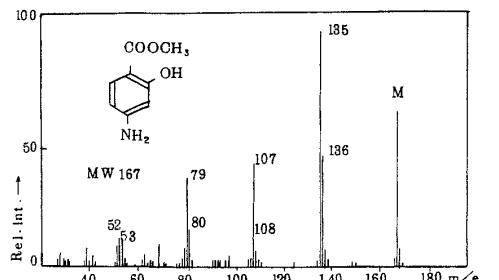
第4図 2-ヨノンの質量スペクトル



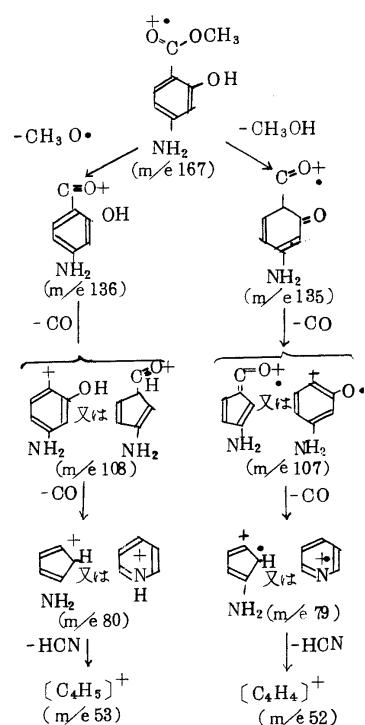
第5図 P-アミノ安息香酸エチルの質量スペクトル



第6図 P-アミノ安息香酸エチルの解離



第7図 P-アミノサリチル酸メチルの質量スペクトル



第8図 P-アミノサリチル酸メチルの解離

3 高分解能質量スペクトル

今迄のべたことは低分解能の質量スペクトルで充分間に合うが、このスペクトルはとなり同士の質量の差がおよそ質量数 1 であるから、分子式が異ついてもみかけの質量が同じものはその区別が出来ない。たとえば分子式 $C_{15}H_{24}O_2$ と $C_{14}H_{24}N_2$ のものは低分解能質量分析計を用いるときはいずれも $m/e220$ の所に分子イオンピークがあらわれるにすぎないが、質量分析計の分解能がすぐれていれば小数点以下のわずかな差にしたがつてことなつた場所に分子イオンピークがあらわれるはずである。このために通常二重収束型高分解能質量分析計が用いられる。

二重収束型高分解能質量分析計は第1図のイオン化室bと磁場Cの間にもう一つ静電場をもうけたもので、イオン源からくるイオンビームはスリットによって加速されて静電場に入り、ここでイオンエネルギー巾はエネルギー

ギー限度スリットにより制限をうけて収束され、更に磁場に入り、再び収束される。

4 高分解能質量分析計による

分子式の決定

高分解能質量分析計は分子式の決定や、解裂機構の研究などに利用されているが、こゝでは分子式の決定法についてふれたいと思う。

前節からわかるように1質量数の間を更にこまかく1ミリマス単位(1m.m.u)まで読みとることによって分子式を決定することが出来る。

まず未知試料、標準物質それぞれの分子イオンピークと($M+1$)又は($M-1$)ピークを測定する。次に未知試料に標準物質を加えて再び分子イオンピークと($M+1$)又は($M-1$)ピークを測定し第9図のようなスペクトルを得たとする。図中aは1質量数の距離を、bは二つの分子イオンピーク間の距離を示すので、 $b/a \times 1000$ は未知試料の分子イオンピークが標準物質のそれからどれだけずれているかをm.m.u.単位で表わすことになる。この図で標準物質は分子式 $C_{14}H_{24}N_2$ 、 $m/e 220.1939$ であり、 $b = 11m.m.u$ と測定されたとすると未知試料の m/e は

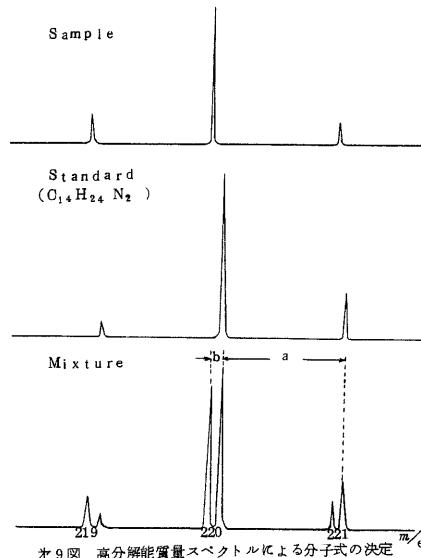
$$220.1939 - 0.011 = 220.1829$$

となる。これからBeynonの質量数表⁹⁾を用いて未知試料の分子式は $C_{15}H_{24}O$ 、 $m/e 220.1827$ であることがわかる。

標準物質としては未知試料と全く同一の分子式のものよりも異つた分子式でbの距離がある程度はなれた物質

の方が確認しやすい。分子式が異なる場合は両方の分子イオンピークが分離して出てくるので、いずれも分子イオンピークを示していることの確認が出来るが、分子式が同一の場合は一本の分子イオンピークしか出ないので他のピークとの強度を比較しながら確実に両物質の分子イオンピークが重なつていることを確認する必要がある。

この分子式決定法は標準物質を探すのが高分子量のものでは困難になる可能性があるが、ごく微量の試料で極めて短時間で分子式の決定が出来る点に魅力がある。



第9図 高分解能質量スペクトルによる分子式の決定

おわりに質量スペクトルの測定、資料の提供等色々御指導をいたした名城大学薬学部立松教授に深く感謝する。

参考文献

- 1) K.Biemann, *Mass Spectrometry*, Mc Graw - Hill, New York, (1962). P.51.
- 2) 立松晃, 質量分析, 14, 225 - 237(1966)
- 3) 佐々木慎一, 有機化学者のためのマススペクトル解説 広川書店(1965)
- 4) H.Budzikiewicz, C.Djerassi, D.H.Williams, 中川有造, 大橋守, 鈴木真言訳, 有機化合物の質量スペクトルの解析, 南江堂(1965)
- 5) 荒木峻, 質量分析法, 化学同人(1962)
- 6) 後藤俊夫, 5回質量分析講習会(1964)於東京, テキスト
- 7) 中田尚男, 立松晃, 津山斉, 土井紘, 質量分析, 13, 99 - 106(1965)
- 8) 立松晃, 中田尚男, 中島康雄, 津山斉, 土井紘, 質量分析, 14, 201 - 208(1966)

小　山　英　世

9) J.H.Beynon,A.E.Williams,Mass and Abundance Tables for Use in Mass Spectrometry,Elsevier,Amsterdam,1963

10) 広田鋼蔵,早川晁雄,小林康司,荒木峻,実験化学講座1,基礎技術,I(上),丸善(1957)

11) 立松晃,化学と薬学の教室,14, 7 - 13(1967)

Organic Mass Spectrometry

HIDEYO KOYAMA

5 - Kaigandori, Minato - Ku,Nagoya

Nagoya Customs Laboratory