

電子衝撃質量分析法における分子の イオン化と初期開裂反応の機構

——ベンゾアントロン類のマスペクトル——

上田豊甫*・再帕尔 阿不力孜**

Mechanism of Ionization and Initial Fragmentation in Electron-Impact Mass Spectroscopy

——Mass Spectra of Benzantrones——

by Toyotoshi UEDA and Zeper ABLIZ

Electron-impact mass spectra were measured for eight benzanthrone derivatives; i. e., benz[de]anthrone, 1-azabenzanthrone, 8-azabenzanthrone, 3-chlorobenzanthrone, 3-bromobenzanthrone, 3-iodobenzanthrone, 3-bromo-1-azabenzanthrone, and 3-bromo-8-azabenzanthrone. Ionization efficiency curves and apparent appearance energies were also obtained for molecular ions and typical fragment ions. Two reaction routes were observed for 3-halogenobenzanthrone in the fragmentation process from molecular ions $[M]^{i+}$ to $[M-CO-X]^{i+}$ ions. Strong electrostatic repulsion between localized charges was recognized in doubly charged ions of 8-azabenzanthrone. From these observations, feasible expulsion of non-bonding electrons on different hetero-atoms is proposed as an ionization model in the electron-impact experiment.

1. はじめに

未知物質・微量有害物質の分子同定や、新規分子の構造決定には、種々の物理化学的手法が併用されている。分離分析にはガスクロ・高速液クロ等のクロマトグラフィーや電気泳動法等があるが、抽出・沈澱などの伝統的な化学的手法もおそろかにできない。構造解析には赤外ラマン・可視紫外・マイクロ波吸収や、NMR, X線・電子線回折、光電子分光法等が、問題とする系に応じて適切に選択される。しかし、質量分析法は系の原子組成を明らかにするものであり、基本的な解析手段としてはほとんど全ての問題に

* 理工学部化学科教授 物理化学

** 中国新疆ウイグル自治区派遣研究員 新疆大学化学系助手

適用される。本法は 1920 年頃原子の質量や同位体の分析法として開発されたものであるが、1950 年代有機化学の領域に持ち込まれて以来、有機化合物の構造解析には不可欠の分析法となっている。¹⁻⁴⁾

質量分析法は、気化可能な物質では(強引に気化する事が出来さえすれば)、分子レベルで測定が行なわれるので感度が高く、ごく微量の試料で確実な知見が得られる。本法は、分子を何等かの方法でイオン化し、電場で加速したイオンの流れを磁場あるいは電場を使って質量電荷比に分割し、目的イオンの生成量を測るものである。横軸に質量電荷比、縦軸にイオン強度をとって、分子イオンおよびその開裂イオンのマスペクトルが得られる。横軸の質量電荷比 m/e は、当該イオンを構成する全ての原子の質量(同位体質量)の総和である質量 m を帯電している電荷 e で除したものであり、質量を原子単位、電荷を価数で表せば、整数に近い離散的な量で表すことができる。他の方法と違って、横軸の値が分子の構成そのものを指示する明確な量であることが、本法に基本的な重要性を与えているものと思われる。

2. 電子衝撃イオン化法とその問題点

分子をイオン化する方法として従来から最も広範に利用されてきたものが電子衝撃法であり、スペクトルの安定性、情報量の多さから質量分析法の基本だと言われている。この方法では 70V 前後の電圧に加速した電子で気相中性分子を衝撃する。分子中の電子は衝撃電子の接近によって弾き飛ばされ、一価ないし多価の分子陽イオンを生成する。分子イオンは正電荷および過剰エネルギーのために不安定であり、競争反応・逐次反応などいくつかの単分子分解反応が継起し、非常に多数の開裂イオンが作り出される。開裂イオンの多様性が電子衝撃(EI)マスペクトルを非常に有用なものとしており、一方では多数のスペクトルを集積したチャート集を用いてこれとの比較による分子の同定が可能であり、他方これまでに蓄積された経験則に基づいて開裂過程を推定し、部分構造を組み合わせて分子全体の構造を推定するのも不可能ではない。しかし結合の切断・形成を伴う化学反応過程を内包しており、一般反応論同様厳密な意味での開裂機序の解明は非常に困難で、未だ理論らしき理論は無きに等しい状態である。この間の事情を以下に概説する。

分析管は常時拡散ポンプ等で 10^{-6} トル以下に排気されており、試料圧はイオン源(気化時最高 1 トル程度まで上昇することもある)を除いて 10^{-5} トル前後なので、試料イオンの平均自由行程は 10m のオーダーとなる。従って、イオン間の衝突は考えなくてよい場合が多く、単分子分解反応と見なせる。70V で加速した電子の速度は $5 \times 10^6 \text{ m/s}$ であり、大きさ 10 \AA の分子上を 2×10^{-16} 秒と瞬時に通過する。この通過時間は、原子が分子の中で周期的に位置を変えるその時間の中のごく僅かであり(比較的速いとされる CH 伸縮振動に関して、その波数 3000 cm^{-1} から周期 10^{-14} s 、これは前記時間の 50 倍となる)、分子は構造を変える暇はない。原子は電子に比べて非常に重いので、衝撃電子エネルギーのうち分子に渡されるものは原子には行かず殆んど大部分分子内の電子に渡されると思われる。垂直遷移即ち元の構造を保持したまま電子は分子外に放出されたり、高い状態に励起される。このフランク・コンドン過程で生成した分子イオンが、次にどことどここの原子の間即ちどの結合で切断され、どちらの開裂片に正電荷が残るかが我々の一番知りたいことである。いうまでもなく各開裂片の道筋と生成速度が、スペクトルの

x , y 軸に対応し、マスペクトル理論の最大関心事である。

最も単純な有機分子である直鎖状炭化水素をとってみても、一本の結合が開裂しただけの単純開裂イオンの他、環状に結合が再配列して生成する再配列開裂イオンも認められる。これらのマスペクトルに対する理論的予測が幾つか行われている。Lennard-Jones, Hall⁵⁾ および広田ら⁶⁾ は、中性分子の最高被占軌道 (HOMO) から電子が放出されると仮定し、正電荷ないし結合強度の分布に着目した。同様に Lester は元の分子の結合次数に注目して開裂イオンの強度を予測した。⁷⁾ いずれの方法も炭素鎖が長くなると実験値から大きく外れてしまった。

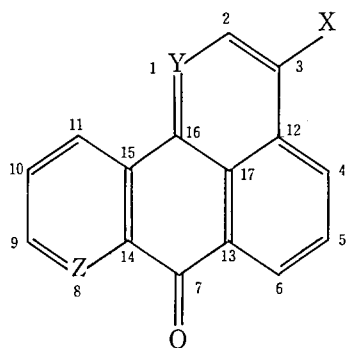
Rosenstock, Wallenstein, Wahrhaftig, Eyring, Krauss らは統計的概念を用いて、マスペクトル全体を算出できる方法を提唱した。いわゆる準平衡理論 (QET) である。⁸⁻⁹⁾ フランク・コンドン過程で高い励起状態に生成された分子イオンは、反発的な状態でなければ直ちには分解しない。イオン源に滞在している 10^{-6} 秒の間に無放射遷移をとめないながら、電子エネルギーは振動エネルギーに移行する。過剰エネルギーは分子全体にランダムに分布すると見なされ、励起された各振動モードのランダムな重なり合いの過程で、たまたま開裂イオンを与えるような活性錯合体配置をもたらす組み合わせの確率がイオン強度に比例すると考えられた。この理論はごく簡単な分子にしか適用出来ず、低衝撃電圧下の振舞いにおいても、また定量性の面から言っても満足できるものではなかった。Gur'ev と Tikhomirov は過剰エネルギーの分布域を分子の全体でなく一部分に局限したが結果は大して改良されなかった。¹⁰⁾

別の行き方として、既に確立された物理有機化学的な概念、例えば共鳴・超共役・分極率・誘起効果・立体効果などの考え方を基にして、マスペクトルの経験則を説明し或いはその経験則に基づいてスペクトルを整理するということが行われている。この方向は、殆どどのマスペクトルの研究者がとらざるを得ない態度であり、特に McLafferty は脂肪族、脂環族炭化水素の複雑な開裂様式の解明にかなりの成功を納めている。¹¹⁾ 芳香族炭化水素のマスペクトルは比較的簡明で、これは芳香核が特定の結合開裂や転位の過程を促進することに加えて、正電荷を安定化する中核になっているからだとされている。

しかしながら、経験則に止まっていたはスペクトルの定量的な説明は不可能で、理論面及び実験面からのなお一層の研究が期待される。我々は芳香族化合物に関して多くの開裂イオンのイオン化効率曲線を測定し、それらの出現電圧から、イオン化及び初期開裂の反応の様相を瞥見する事ができたので以下に詳述する。¹¹⁻¹⁸⁾

3. 実 験

試料は主に青木・岩島らが合成し高純度に精製したベンゾアントロン及びその一連の誘導体を用いた。ベンゾアントロン (Bz と略、以下同様) は図 1 に示したように、ベンゼン環が四つ縮合した多環芳香族で、7 の位置に酸素がカルボニルとして付加したものである。酸素と併存した場合のヘテロ原子の効果を見るために、3 の位置の水素を塩素・臭素・沃素で置換した 3 ハロゲン誘導体 (3Cl-Bz, 3Br-Bz, 3I-Bz) を、他方で骨格炭素の 1 及び 8 の位置を窒素で置換した窒素同構体 (1NBz, 8NBz) を用いた。また、両系の相乗効果を見るために 3 位臭素窒素同構体 (3Br-1NBz, 3Br-8NBz) のマスペク



X	Y	Z	
H	C	C	Benzanthrone
H	N	C	1-Azabenzanthrone
H	C	N	8-Azabenzanthrone
Cl	C	C	3-Chlorobenzanthrone
Br	C	C	3-Bromobenzanthrone
I	C	C	3-Iodobenzanthrone
Br	N	C	3-Bromo-1-azabenzanthrone
Br	C	N	3-Bromo-8-azabenzanthrone

図1 ベンゾアントロン誘導体の分子構造と略称

トルも測定した。

測定には島津 LKB9000GCMS の直接試料導入装置 (DI) を用いた。衝撃電圧を 70V, トラップ電流 60 μ A, イオン源温度を 290 $^{\circ}$ C に設定して, ペンゼンに溶かした試料数 μ g を採取し, DI 温度を室温から徐々に上げて測定した。衝撃電圧依存性の実験に際して

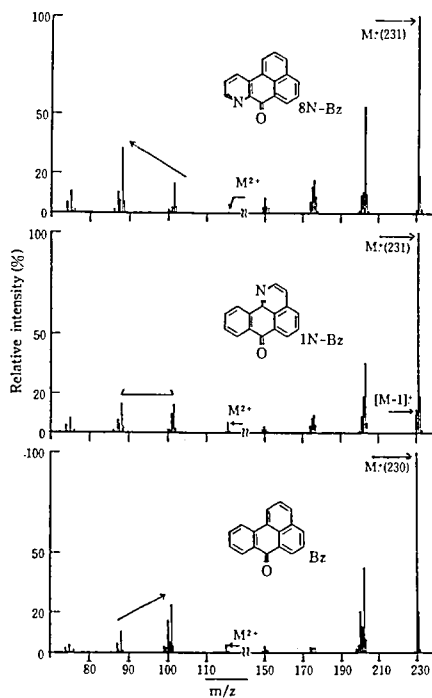


図2 Bz, 1NBz および 8NBz の EI マススペクトル。120 以下は横軸のスケールを 2 倍に拡大してある。[M-CO] $^{2+}$ \rightarrow [M-CO-HCN] $^{2+}$ の開裂ピークの強弱を矢印で比較した。

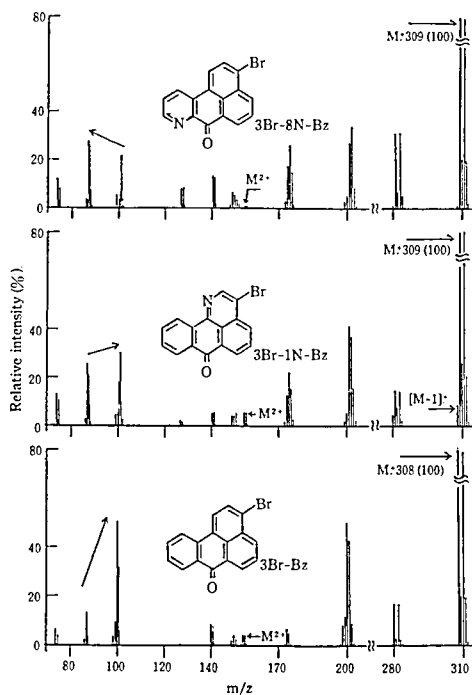


図3 3-ハロゲンベンゾアントロンの EI マススペクトル。[M-CO-Br] $^{2+}$ \rightarrow [M-CO-Br-HCN] $^{2+}$ の開裂ピークの強弱を矢印で比較した。

は、試料圧をできるだけ一定に保った状態で衝撃電圧を 10V から 70V まで小刻みに変えて測定した。¹⁹⁾

4. ベンゾアントロン類マススペクトルの特徴

図 2 にベンゾアントロンおよび窒素同構体のマススペクトルを、図 3 にそれらの 3 位臭素置換体のものを、また図 4 には 3 ハロゲンベンゾアントロンのそれを抜粋して同型の開裂イオンが上下に対応するようにしたものを示してある。一番右端のピーク (図 2, 3 参照, 図 4 では省略) は最強で基準ピーク (100) となっているが、これは一価の分子イオンで、ベンゾアントロン類も他の多環芳香族同様骨格のしっかりした安定な分子であることを示している。

多くの信号が 1 マスおきに見られるが、分子量の半分以下の領域では 1/2 マスおきにこみいったシグナルになっている。これは対応するパターンの類似性から、質量電荷比が $m/2$ となったものの信号であり、多くの二価イオンが生成していることが分かる。¹¹⁻¹⁶⁾ 残念ながら LKB9000 では、単収束型なので分解能が 1200 程度しかなく 0.1 マス程度し

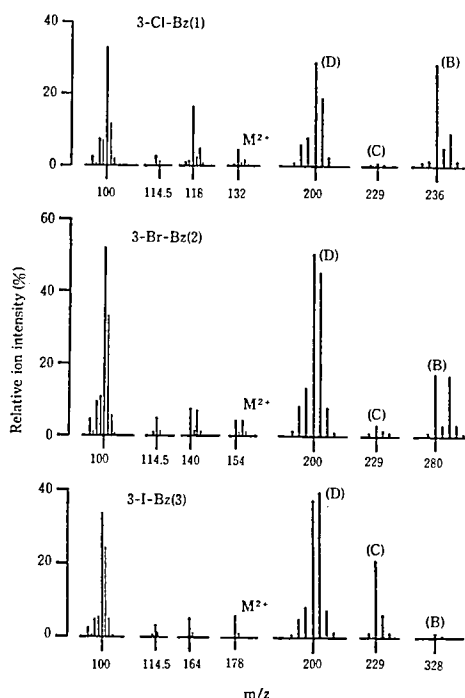
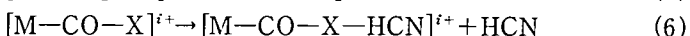
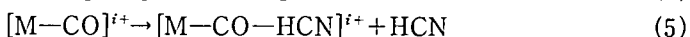
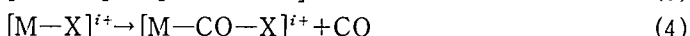
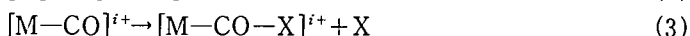


図 4 3-ハロゲンベンゾアントロンのマススペクトルの主要部分。対応するイオン種が上下に並べてあり、右側から一価および二価イオンに大別され、各価では $[M-CO]^{i+}$, $[M-X]^{i+}$ および $[M-CO-X]^{i+}$ イオン ($i=1, 2$; なおこれらの一価イオンを B, C, D で示した) のグループに分けられる。

か読み取れないが、多くの二重収束型では 0.001 マスもの読取り精度がある。ミリマス域での正確な質量電荷比 m/z (以下電荷の値は電子の単位で表示して z と表す。一価および二価のイオンに対して z は 1, 2 となる) の値が分かれば、各開裂イオンにおける C, H, O, N, Cl, Br, I などの構成原子数がほぼ一義的に決定される。イオン組成に関して本研究では同位体ピークのパターンおよび強度比からある程度の推定がなされた。

17-19)

図 2~4 から分かるように、強度の大きいイオンはそれ程多くなく、分子イオン $[M]^{i+}$ ($i=1, 2$; 以下略), カルボニル脱離による $[M-CO]^{i+}$ イオン, ハロゲン原子の脱離を伴う $[M-X]^{i+}$ イオン, 両者が共に脱離した $[M-CO-X]^{i+}$ イオン ($[M-CO-HX]^{i+}$ イオンも見られるが、特に区別する必要がないかぎり表記イオンに含める), および HCN が更に脱離した $[M-CO-HCN]^{i+}$ イオン ($[M-CO-C_2H_2]^{i+}$ イオンも含める) と $[M-CO-X-HCN]^{i+}$ イオン (前記イオン同様 X 脱離には HX 脱離も同時に起り, また骨格に N が無いとき HCN の代わりに C_2H_2 の脱離をも考えることが必要となるが, 便宜上これらのイオンも含める) が主要なものである。いずれもヘテロ原子の脱離を伴ったものであり, これらは以下のような開裂反応で生成し, 炭化水素骨格全体の広い領域への正電荷の非局在化で安定になったのではないと思われる。



基本分子のベンゾアントロンではヘテロ原子は酸素だけで, CO 放出による $[M-CO]^{i+}$ イオンが一価・二価とも強く, 特に二価イオンは全二価イオン中の最大ピークとなっている。3 位をハロゲンで置換したもの¹⁸⁾ では, ハロゲン原子あるいはハロゲン化水素の放出が続いて起こり, $[M-CO-X]^{i+}$ イオンおよび $[M-CO-HX]^{i+}$ イオンのピークが顕著に認められる。ピーク強度の相互比較には, ハロゲン元素特有の同位体が混在していて, 図 4 のままでは不便である。塩素では質量数 35 と 37 の存在比が 3:1, 臭素では 79 と 81 が 1:1, 沃素では 127 一種となっている。いずれも同位元素が一種しか存在しないとした仮想分子を想定し, 主要開裂イオンのイオン強度を補正したものが表 1 である。 $[M-CO-X]^{i+}$ と $[M-CO-HX]^{i+}$ の両イオンとも, 塩素・臭素・沃素とハロゲン置換基が変わるにつれて, 順次その強度を増しており, この傾向は一価イオン・二価イオン共通に認められる。C-X 結合の解離エネルギーは Cl・Br・I の順に 3.35, 2.79, 2.20 eV となり²⁰⁾, C-X 結合の強さがこの順に弱くなっており C-X 開裂によって生成する上記両イオンはこの性質を反映したものである。また $[M-CO-HX]^{i+}$ イオンに着目して両イオンの強度比 $[M-CO-HX]^{i+}/[M-CO-X]^{i+}$ をみると, 同じ順に減少しており, かなり高い衝撃電圧では単純開裂のハロゲン原子 X としてよりむしろ安定なハロゲン化水素分子 HX として脱離する傾向が優勢であることが分かる。これは単純開裂の起こりにくい塩素において最も顕著であり, H-X の結合エネルギーが Cl・Br・I に対して 4.43, 3.76, 3.05 eV であることを考え合わせると²⁰⁾, 生成系全体として安定な HX 脱離反応の方が中間高励起状態と強く結び付いているのではないかと考

えられる。

表1 全ての同位体を含めた仮想的な一価の分子イオンの全強度を 100 とした時の各種開裂イオンの較正イオン強度

イオン種	一価			二価		
	3Cl—Bz	3Br—Bz	3I—Bz	3Cl—Bz	3Br—Bz	3I—Bz
$[M]^{i+}$	100	100	100	4.6 ^a	4.7 ^a	6.2
$[M-CO]^{i+}$	28.2 ^a	17.1 ^a	1.4	15.8 ^a	7.6 ^a	5.2
$[M-X]^{i+}$	0.6 ^b	1.5 ^b	21.2	1.0 ^b	2.5 ^b	3.2
$[M-CO-X]^{i+}$	14.4 ^b	23.0 ^b	39.3	9.1 ^b	16.9 ^b	24.5
$[M-CO-HX]^{i+}$	21.6 ^b	25.6 ^b	37.4	24.8 ^b	26.8 ^b	33.5

- a 二つのイオン種 $[M]^{i+}$ および $[M-CO]^{i+}$ に対しては、軽い同位体の式量を R, 重い同位体のそれを R+2 とし、較正イオン強度を $I_c(R)=r[I(R)+I(R+2)]$ として計算した。但し r は 0.7391(3Cl—Bz : 1) および 0.5020(3Br—Bz : 2) である。
- b ハロゲン原子を放出した三つのイオン種 S : $[M-X]^{i+}$, $[M-CO-X]^{i+}$ および $[M-CO-HX]^{i+}$ に対しては、次式 $I_c(S)=sI(S)$ を用いた。但し s は 0.7547(1) および 0.5051(2) である。

$[M-CO]^{i+}$ と $[M-X]^{i+}$ の両イオンは、反応式 (1), (2) から明らかなように、その生成が競合している。塩素・臭素・沃素の順に $[M-CO]^{i+}$ イオンは減少し、 $[M-X]^{i+}$ のイオンは増加している。しかしその変化は、一価イオンにおいては少々異常である(表1の2, 3行および図4のB, C参照)。塩素・臭素置換体では $[M-CO]^+$ イオンのみが強く、 $[M-X]^+$ イオンは非常に弱い。一方沃素置換体では $[M-I]^+$ イオンが異常に強く、 $[M-CO]^+$ イオンは激減している。分子イオンから直接生成する一次開裂イオンのこの選り変わりは、単なる静電的誘起効果のような連続的なものとは考えられず、分子イオンの性質の量的相違が質的变化をもたらしたもの、例えば局在正電荷部位の移行などが期待される。

ベンゾアントロンの窒素同構体¹⁷⁾においては、式(5)で示した HCN の脱離反応によって生成する $[M-CO-HCN]^{i+}$ が相当強く認められる。特にその二価イオン(図2の88のピーク)は二価イオン中の最大ピークであり、8NBz ではその傾向が顕著である。又二価の分子イオンをみると、8NBz ではあるかないか分からないぐらい微弱なピークが、1NBz では元の Bz 自身よりも大きくなっている。以上の事実は局在正電荷の反発によって説明可能である。即ち、二価イオンの正電荷のそれぞれがヘテロ原子の O と N の上に局在していると仮定すれば、 O^+ と N^+ の静電的反発が距離に反比例することから、以下のように説明される。

二個の正電荷は一つは O の上、もう一つは N の上か、N がなければ分子全体に拡がる π 軌道上と考えると、正電荷間距離は 8NBz で 2.71Å, 1NBz で 5.42Å となるが、基本分子の Bz では π 電子の雲海が母核に拡がるとして近似的に右上ナフタリン環の中心との距離 4.06Å と考えてもよからう。反発力の最も大きな 8NBz では $[M]^{2+}$ が最少、CO と HCN がほぼ同時にとれる $[M-CO-HCN]^{2+}$ が非常に強い。後者のイオンは N^+ の為

に 1NBz でも強いが、正電荷が遠くに隔てられた $[M]^{2+}$ は安定化されて三者の中では最も強い。

図 2 の三種の分子の母核の 3 位に臭素を導入したもののマスペクトルが図 3 に示してある。¹⁷⁾ 3Br—Bz は図 4 のものと同一のものであるが比較のために掲載した。3Br—8NBz および 3Br—1NBz のマスペクトルは母核の臭素置換体および窒素同構体の両方によく似ており、ヘテロ原子置換の相乗効果が認められる。スペクトルパターンで $[M—CO—HCN]^{2+}$ (127 のピーク) が弱いことから、主として反応式 (1)→(3)→(6) の順序で開裂が進行していると考えられる。CO 脱離に引き続いて、Br あるいは HBr が脱離することから Br 置換の影響は顕著である。一方二価の分子イオン $[M]^{2+}$ の強弱および $[M—CO—Br]^{2+}$ からの HCN 脱離という二つの特徴の母核類似性から、N 上の部分電荷の影響も分子イオンの状態において既に認められる。以上の事から 2 個の局在電荷はその一つが O の上に存在し、他の一つは Br と N の上にはほぼ等分に折半され、それぞれ約二分の一の電荷を持つと期待される。いずれかのヘテロ原子上に +e ずつ局在化した先のハロゲン置換体のモデルと矛盾するように見えるが、その理由は後述する。

以上のような開裂イオンの生成様式は幾つかの準安定イオンの検出からも支持される。試料分子はイオン源内で電子衝撃によりイオン化され、更に分解して多様な開裂イオンを生じ、これらのイオンが 3kV 程度の電場 V で 10^{-6} 秒ぐらいの時間でイオン源外へ引き出され、磁場 B 等で質量電荷比 m/e に従って分割収束される。しかし開裂イオンの中には分解時間が $10^{-5} \sim 10^{-6}$ s と遅くて、イオン源を出て収束磁場に入る前の“場のない領域”で分解する (式 7) ために、電場加速は親イオンの質量 m_1 で受け、磁場偏向は娘イオン m_2 として受ける (式 (8))、それ程安定でないイオン即ち準安定イオンが存在する。

$$[m_1]^+ \rightarrow [m_2]^+ + m \quad \cdots \cdots (7)$$

$$eV = m_1 v^2 / 2,$$

$$evB = m_2 v^2 / r \quad \cdots \cdots (8)$$

この準安定イオンの場合 (8) 式から速度 v を消去して (9) 式を得る。

$$m^*/e = r^2 B^2 / 2V,$$

$$m^* = m_2^2 / m_1 \quad \cdots \cdots (9)$$

通常のイオンの場合 $m_2 = m_1$ であり、横軸上 m_1/e という正常な位置にシャープなピークとして観測されるが、準安定イオンにおいては開裂反応のため (8) の二つの式の v が全く同じ値というわけにはいかず、 m^*/e という整数値からずれた所にブロードなピークとして観測される。このイオンが認められると、開裂イオン $[m_2]^+$ のある部分は確かに分解反応 (7) を経由していることが証明されたことになる。

我々の場合、各分子とも 1, 2 本ではあるが、かなり強い準安定イオンが見出された。ベンゾアントロンでは反応 (1) の CO 脱離に対応する準安定ピークが 177.5 に認められる。1NBz および 8NBz の窒素同構体では、同様なピークが 178.3 と 178.7 に見出されたほか、反応 (5) に相当する HCN 脱離反応のピークが 152.7 と 152.5 に認められ、既述の逐次開裂機構 (1)→(5) が確かめられた。

3 ハロゲノベンゾアントロンの準安定イオンのピークは、塩素置換体で反応式 (1) 及び (3) に対応するものが 211.5 と 171.5 に、また臭素置換体では (3) は見えず、反応

(1)に相当するピークだけが256.0に認められた。これらは真つ先にCOが脱離することを意味する。これに反し沃素置換体では、反応(1)も(2)も見えず、只反応(4)に対する準安定ピークだけが176.5に見出され、沃素脱離が先行することを意味している。以上のことを反応機構の相違として図示したのが図5で、塩素、臭素置換体ではCOが先にとれて反応(1)(3)を経由し、沃素置換体ではIが先にとれ反応(2)(4)を経由して、結局同じ組成の炭化水素イオンとなることが分かる。同じハロゲン元素置換であり同じイオンに到達しながら途中の開裂経路が全く異なるという事実が準安定ピークの検出により証拠づけられたことになる。では一体何がその原因であろうか。これが本報告の主題でもあり、次章以降でそれに対する仮説を検討する。

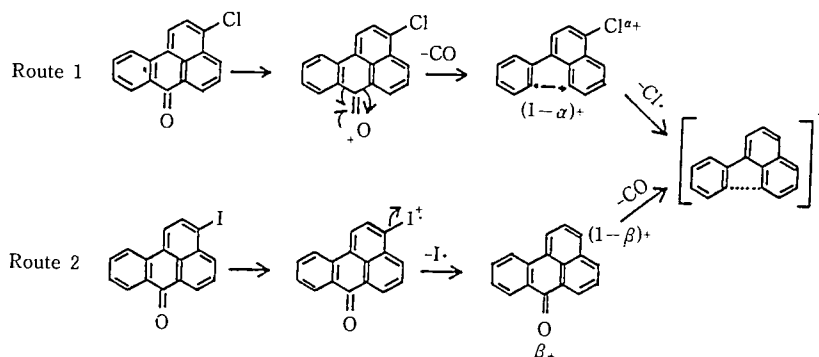


図5 3-ハロゲンベンゾアントロンにおける分子イオンから $[\text{M}-\text{CO}-\text{X}]^+$ イオンに至る開裂反応の二つの経路

その前に一つ、準安定イオンの検出可能条件について触れておきたい。上の機構によると臭素置換体では反応(3)の、また沃素置換体では反応(2)の準安定ピークがあってもよさそうに見えるが、実際には観測できなかった。これは親イオンの開裂に際して、速度定数が $10^5 \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ と比較的遅い反応であることが準安定イオン生成の要件であり、上の反応はこの条件を満たさなかったことを意味する。ちなみに上記速度要件に該当する我々の反応では、親イオン及び娘イオンのイオン化出現電圧の差が適当な範囲例えば $2.5 \sim 5 \text{ eV}$ の範囲に納まるように思われ、これ以外の電圧差では準安定ピークが検出できなかった。出現電圧の差が 2 eV 以下と小さいということは、イオン源内で親イオンが生成すると、ほとんど同時に開裂して娘イオンが生成できることを意味する。また反対に出現電圧差が非常に大きい場合、分子内に過剰エネルギーがあったとしてもそれが集中して特定部位の開裂をもたらすには、 10^{-5} 秒以上の相当の時間を要することが考えられる。

5. イオン化効率曲線と各種イオンの出現電圧

一連のベンゾアントロン誘導体マススペクトルの典型的な各種イオンに関して、イオン強度の衝撃電圧依存性即ちイオン化効率曲線を測定し、それより得られる各種イオンの(見かけの)出現電圧値に対して、物理的な意味を付与できるかどうか、またこれらの値から分子のイオン化あるいは初期開裂機構に関してなんらかの情報が得られるかどうか

かを検討した。同一実験は少なくとも三回以上繰り返して実験の信頼度を高めた。一価の分子イオン(図6)の場合イオン強度の基準値となるものであり、縦軸の読取り値を全イオン検出器の電流値(TIC 曲線のベースラインからの高さ)で除して、検出器に捕獲される全イオンに対する相対値を採用した。イオン強度の立ち上り時の値を知るために、イオン強度の対数を電圧に対してプロットした半対数プロットがよく用いられる。多くのイオンでこの急上昇カーブがほぼ直線状になることが知られている²¹⁾が、低い値まで求めるのに実験上の適切な配慮が必要で、外挿に伴う誤差が避けられない。較正用として He^+ のイオン化効率曲線の精密な測定を行う前に、使用していた機器島津 LKB-9000GCMS が廃棄されてしまったのは惜しまれてならない。当該イオンの出現電圧を期待値に近付けるために、一価の分子イオンでは飽和最大値の 0.1% が現れる電圧値をイオン化ポテンシャルとし、二価以上の分子イオン及び全ての開裂イオンの見かけの出現電圧値は基準ピークの 0.1% を超えるときの値として求めた。イオン化効率曲線の測定例として、分子イオンのそれを図6に、 $[\text{M}-\text{CO}]^{i+}$ 、 $[\text{M}-\text{CO}-\text{HCN}]^{i+}$ 及び $[\text{M}-\text{X}]^{i+}$ イオンのそれを図7~9に示した。又 $[\text{M}-\text{CO}-\text{X}]^{i+}$ と $[\text{M}-\text{CO}-\text{HX}]^{i+}$ イオンのそれはその強度変動がみやすいように、各ハロゲン原子に別けて図10の a, b, c に示す。

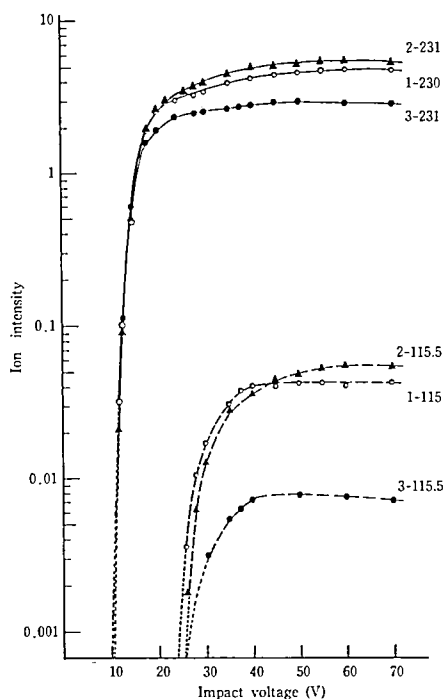


図 6a

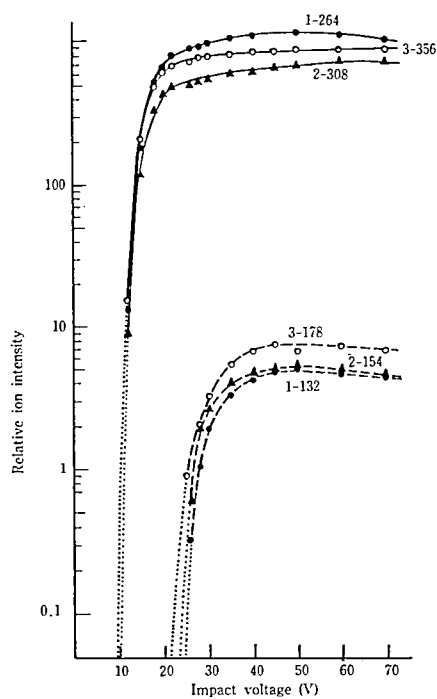


図 6b

(a): Bz(1), 1NBz(2), 8NBz(3), および (b): 3Cl-Bz(1), 3Br-Bz(2), 3I-Bz(3) における分子イオン $[\text{M}]^{i+}$ ($i=1, 2$) のイオン化効率曲線

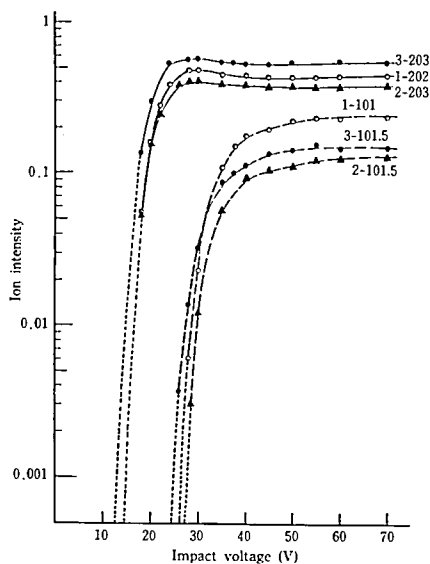


図 7a

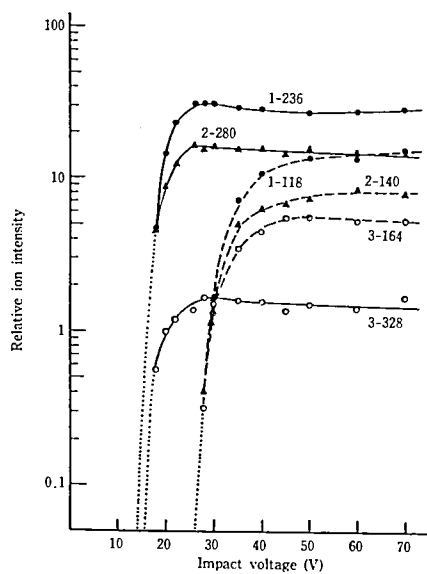


図 7b

(a): Bz(1), 1NBz(2), 8NBz(3), および (b): 3Cl-Bz(1), 3Br-Bz(2), 3I-Bz(3) における $[M-CO]^{i+}$ イオンのイオン化効率曲線

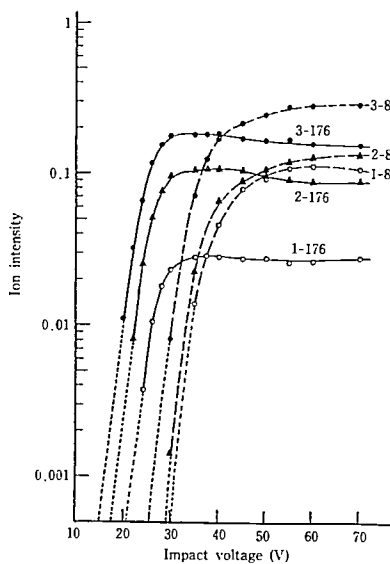


図 8a

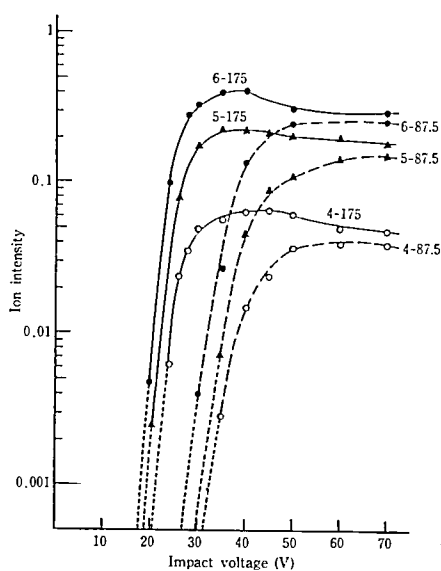


図 8b

Bz(1), 1NBz(2), 8NBz(3) における $[M-CO-HCN]^{i+}$ イオン (a), および 3Br-Bz(4), 3Br-1NBz(5), 3Br-8NBz(6) における $[M-CO-Br-HCN]^{i+}$ イオン (b) のイオン化効率曲線。

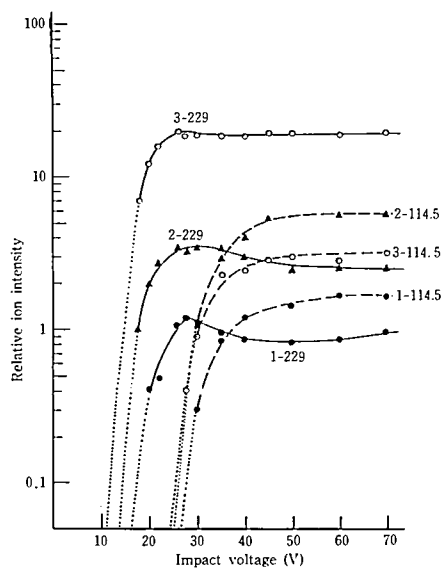


図 9 3Cl-Bz(1), 3Br-Bz(2) および 3I-Bz(3) における $[M-X]^{i+}$ イオンのイオン化効率曲線

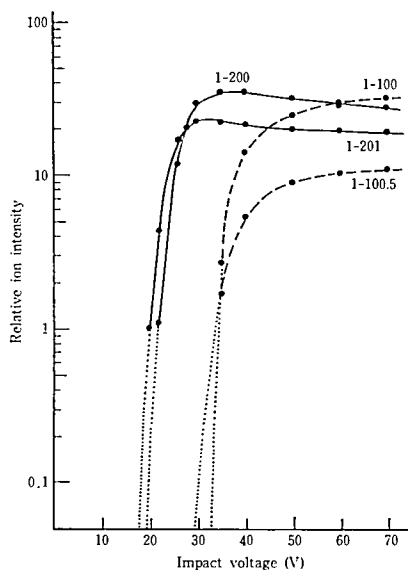


図 10a

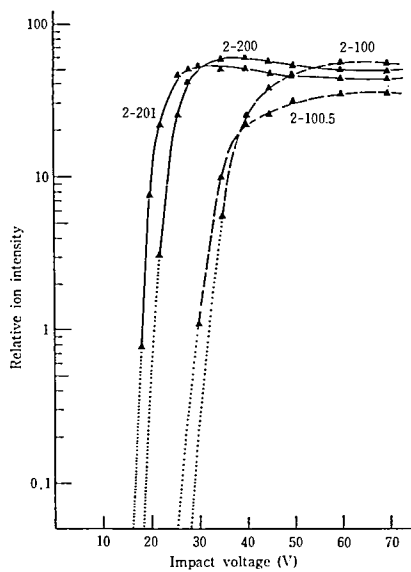


図 10b

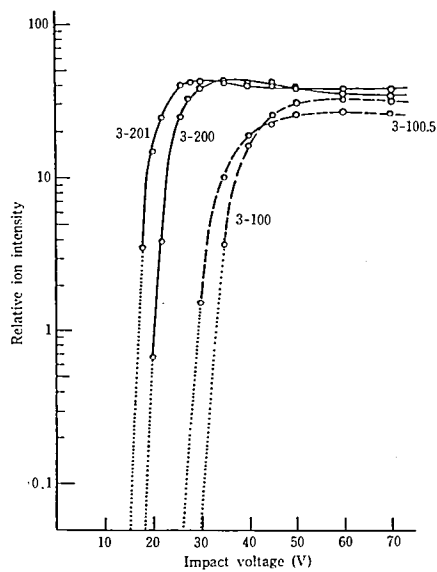


図 10c

(a): 3Cl-Bz(1), (b): 3Br-Bz(2), (c): 3I-Bz(3) における $[M-CO-X]^{i+}$ ($m/z=201, 100.5$), および $[M-CO-HX]^{i+}$ イオン ($m/z=200, 100$) のイオン化効率曲線。

表 2 電子衝撃法による分子イオンの出現電圧 (eV)

分子名	一価			二価		
	実験値	推定値	推定根拠 ^a	実験値	推定値	推定根拠 ^b
クリセン	9.5	9.3	$\pi(\text{C}_6\text{H}_6)$	21.5	20.8	$\pi + \pi + 2.24$
3I—Bz	9.6	9.6	n(I)	21.9	21.6	n(I)+n(CO)+1.86
3Br—Bz	10.5	10.1	n(CO)	23.7	22.6	n(Br)+n(CO)+1.90
3Cl—Bz	10.5	10.1	n(CO)	24.7	23.3	n(CO)+n(Cl)+1.94
Bz	10.5	10.1	n(CO)	24.2	23.0	n(CO)+ π +3.55
1NBz	10.8	10.1	n(CO)	25.6	23.3	n(CO)+n(N)+2.69
8NBz	10.8	10.1	n(CO)	26.5	25.8	n(CO)+n(N)+5.20
3Br—1NBz	11.3	10.1	n(CO)	26.0	23.8	n(CO)+[n(N)+n(Br)]/2+3.14
3Br—8NBz	11.3	10.1	n(CO)	26.3	24.6	n(CO)+[n(N)+n(Br)]/2+3.98

a 軌道エネルギーの推定には光電子分光法の結果²²⁾を用い、炭化水素の π 電子としてはベンゼンの縮重軌道からの $\pi_{2,3}$ 遷移 9.26eV を、非結合性軌道のそれは n(CO), n(Cl), n(Br), n(I), n(N) に対し、p-ベンゾキノン、塩化ベンゼン、臭化ベンゼン、沃化ベンゼン、ピリジンの孤立電子遷移の n_2 値, 10.11, 11.32, 10.61, 9.64 及び 10.5(このみ n_1)eV を単純に転用した。但し分子軌道の ab-initio 計算から、n(CO) 軌道は CO の結合相手の二つの C 原子の $2P_x$ 軌道と混成しており、更にヘテロ原子があるとこれらの非結合性軌道ともカップルする事が分かっているので、同じ n(CO) でも常に一定値をとるとは考えにくい。

b 一番最後の数値はヘテロ原子等の中心に正電荷を置いたと考えた時の正電荷間の静電的反発エネルギー値 $e^2/4\pi\epsilon_0 r$ を eV 単位で表したものの。Bz の電荷は右上部ナフタリン環の中心に、またクリセンでは最も遠く隔てられた 1, 4 環の中心に置いた。3Br—1NBz 及び—8NBz では n(N) と n(Br) の準位が接近しているのでエネルギーも電荷も両中心に折半して計算した。

これらの曲線から得られたイオン化ポテンシャルの値を一価及び二価イオンに関してほぼ小さい順に並べて表 2 に示す。芳香族化合物の一価及び二価のイオン化ポテンシャルは大略 10 及び 23eV であることが分かる。この表を少し詳しく見てみよう。3 位をハロゲン原子で置換した三種のベンゾアントロン誘導体において、沃素置換体のみが 9.6eV と低く、臭素及び塩素置換体は 10.5eV と高い共通値を示している。二価イオンでは三つとも違った値を取り順次高くなっている。このような変化はどのように説明されるのだろうか。この問題を解決するために、一価及び二価のイオン化に関与する分子軌道のエネルギーを考えてみよう。イオン化に際して、化学結合に直接には寄与せず、ヘテロ原子の中心部に緩く引き付けられているだけの非結合性軌道、所謂孤立電子(表 2 では共役 π 電子に対し、n 電子と記した)が放出されやすいと考えよう。何等かの事情で 3I—Bz では沃素上の孤立電子 n(I) が、3Br—或いは 3Cl—Bz ではカルボニル酸素上の孤立電子 n(CO) が放出されるとし、二価イオンではそれらヘテロ二原子上のそれぞれの非結合性軌道から n(CO) と n(X) が一個ずつ放出されるとすれば、非常に好都合に説明さ

れる。そこでこれらの孤立電子の軌道エネルギーを、最も信頼のおける光電子分光の結果²²⁾から検討してみよう。転用性を高めるために、これらヘテロ原子を含む最も簡単なベンゼン誘導体即ちハロゲンベンゼン、*p*-ベンゾキノンおよびピリジンの値を採用し、これらの値を表2注釈欄に引用した。これらの値は分子構造が変わるごとに少しずつ変動するが、非結合性軌道であるために分子によってそれ程大きく変化するとは思われず、またかなりシャープな特徴あるバンド形を呈しているので帰属の間違いもほとんど無いものと思われる。例えば塩化ベンゼンではイオン化ポテンシャルの低い順に 9.06, 9.69, 11.32, 11.69, 12.2eV のバンドが見られ、バンドの形状等から最初の2つと最後の1つが π 軌道 (π_3 , π_2 および π_1), 11.32 と 11.69eV が n_2 及び n_1 軌道であり、この2つは塩素の $3p_x$ および $3p_y$ 軌道に対応しているが、我々はそれらのうち小さい方 11.32eV を採用してみる。似たような考察から、 $n(\text{Br})$, $n(\text{I})$, $n(\text{C}=\text{O})$ の値は表2に記したようにそれぞれ 10.61, 9.64, 10.11eV となる。この値の大小の順 $n(\text{I}) < n(\text{C}=\text{O}) < n(\text{Br}) < n(\text{Cl})$ に着目し、すこしでも少ないエネルギーでイオン化が起るとすると、3I-Bz では $n(\text{I})$ が、3Br-及び 3Cl-Bz では $n(\text{CO})$ 電子が放出されることが納得できる。二価イオンでは沃素・臭素・塩素の順に増大することも、 $n(\text{CO})$ 電子の他に $n(\text{X}:\text{ハロゲン})$ 電子が放出されることを考えればよく分かる。 $n(\text{CO})$ の値は窒素同構体及び3位臭素窒素同構体で少しずつ高くなっているが、最も簡単な Ab-initio の分子軌道法である STO-3G の結果(表3)からも予想されない事ではない。即ち Bz および 1NBz の計算において、 $n(\text{CO})$ の値は最高被占軌道(HOMO)である π 軌道より 2.79 及び 3.05eV 低いところに存在し、かつ 1NBz の場合 $n(\text{CO})$ と $n(\text{N})$ は強くカップルし、1NBz の方が Bz 自身よりも 0.2eV 程大きく出ている。Br がある場合、 $n(\text{Br})$ の軌道エネルギーは $n(\text{N})$ 軌道のすぐ近くに存在しているので一層強くカップルする筈であり、 $n(\text{CO})$ への影響もより顕著になると考えてもおかしくなからう。芳香族炭化水素のクリセンではヘテロ原子がなく、ベンゼンの縮退した軌道(9.26eV)に対応する二つの環の軌道からそれぞれ一個ずつ π 電子が放出されるものとすれば、低いイオン化ポテンシャルを持つことも了解される。二価イオンのイオン化ポテンシャルを、放出される二個の孤立電子の軌道エネルギーの合計に局在正電荷間の静電的反発エネルギーを考慮して推定してみた。表2に見られるように、このように粗い近似であるにもかかわらず、よく一致している。但しこの推定に際して、孤立電子はヘテロ原子の中心に局在するものと仮定し、クリセンでは遠く隔てられた1環及び4環の中心に、又ベンゾアントロンの二価イオンでは右上部のナフタリン環の中心に π 電子放出に基づく正電荷を置いてみた。3位臭素窒素同構体では $n(\text{N})$ と $n(\text{Br})$ が 10.5 及び 10.6eV と近接しているため、二番目の正電荷はいずれにあるとも決めがたく、両原子に半個ずつ折半して、三点間の静電反発エネルギーを算出した。実験値と推定値は、大きさそのものにはかなりの相違がみられるが、大小の順序は一致している。

次に主要開裂イオンの見かけの出現電圧を表4に一括して示す。但し3位臭素窒素同構体には臭素未付加及び二個付加の不純物少量の混入が避けられず、弱いシグナルの出現電圧値の場合かなりの誤差を含んでいるかもしれない。

CO が脱離した $[\text{M}-\text{CO}]^{2+}$ イオンを見ると、3位ハロゲン置換体の一価イオンの出現電圧値は、3Cl-および 3Br-Bz が 14.0eV と 3I-Bz の 15.9eV より共に低くなっており、二価イオンでは 26.1eV と三つとも等しい値になっていて、一価イオンの場合と好対

表 3 非経験的分子軌道法(STO-3G基底)による上位被占軌道のエネルギー準位と波動関数

分子軌道		ベンゾアントロン			1-アザベンゾアントロン		
No	準位	ϵ/eV	Ψ (主要部分)*			ϵ/eV	Ψ (主要部分)*
60	HOMO	-5.935	$.26\pi^0 + .31\pi_1 - .37\pi_3 + .29\pi_4 - .28\pi_{13} + .38\pi_{16}$			-5.726	$.31(\pi^0 + \pi_4) + .29(\pi^N - \pi_{13}) - .37\pi_3 + .33\pi_{16}$
59	NHOMO	-7.340	$.35\pi_1 + .33\pi_3 + .36\pi_5 + .37\pi_8 - .44\pi_{12} - .41\pi_{17}$			-7.505	$-.31\pi^0 - .37\pi_{16} - .47\pi_{13} + .48\pi_{12} + .35\pi_{14}$
58	N2HOMO	-7.698	$-.28\pi^0 + .48\pi_8 - .38\pi_{10} - .47\pi_{11} + .38\pi_{14}$			-7.898	$.35(\pi_8 - \pi_{15}) - .33(\pi_4 + \pi_8 - \pi_{13} - \pi_{17}) + .29\pi_{10}$
57	N3HOMO	-7.967	$-.36\pi_4 - .27\pi_5 + .36\pi_6 + .27\pi_{10} + .35\pi_{13} - .37\pi_{15}$			-7.978	$.39(\pi^N + \pi_8) + .35\pi_2 + .30\pi_5 - .41\pi_{12} - .31\pi_{17}$
56	N4HOMO	-8.726	$.894n^0$			-8.870	$.672n^0 - .605n^N$
55	N5HOMO	-9.549	$.25\pi_2 + .38\pi_3 - .34\pi_{16}$			-9.198	$.695n^0 + .637n^N$

* 波動関数の主要部分で 0.25 より大きな係数を持つもののみを示す。基底関数は π 軌道および非結合性軌道に相当するものを π および n と記す。各原子の右下の添字は図 1 の原子番号と軌道の種類を示す。但し分子面を xz 平面とするので、 π 電子は $2P_y$ 軌道から成る。

$$\pi^0 = O_{2Py}, \quad \pi^N = N_{2Py}, \quad \pi_i = C_{1,2Py} (i=1, 2, \dots, 17),$$

$$n^0 \sim .896O_{2Px} + .307C_{13,2Px} + .322C_{14,2Px}, \quad \text{および} \quad n^N \sim -.502N_{2S} + .736N_{2Px} - .453N_{2Pz}$$

表 4 各種開裂イオンの出現電圧 (eV)

イオン種	一価イオン								二価イオン							
	3I- 3Br- 3Cl-				3Br- 3Br- 3I-				3I- 3Br- 3Cl-				3Br- 3Br- 3I-			
	Bz	Bz	Bz	Bz	1NBz	8NBz	1NBz	8NBz	Bz	Bz	Bz	Bz	1NBz	8NBz	1NBz	8NBz
[M-CO] ⁺	15.9	14.0	14.0	14.8	14.8	12.9	15.0	12.5	26.1	26.1	26.1	26.5	28.0	25.0	28.0	22.4
[M-CO-HCN] ⁺⁺				21.9	18.7	16.3						31.0	29.9	26.5		
[M-X] ⁺	11.6	14.3	17.2						25.3	25.9	27.4					
[M-CO-X] ⁺	15.4	16.5	17.9				16.5	15.4	26.6	26.8	30.1				28.1	28.1
[M-CO-HX] ⁺	18.5	18.6	19.4				18.5	17.8	30.3	29.0	32.8				28.5	29.5
[M-CO-X-HCN] ⁺⁺		21.3					19.4	18.1				32.6			30.9	27.9
[M-CO-HX-HCN] ⁺⁺		22.2					19.9	20.5			32.9				30.8	28.0

a 共役窒素が無い系では HCN の代わりに C_2H_2 が脱離する。

照を成している。これは CO 周辺に局在化している正電荷或いはそれに伴う現象によって、CO 脱離が促進されると考えれば非常に旨く説明される。CO 上の正電荷は一価の分子イオンでは 3Cl- および 3Br-Bz のみに、又二価イオンでは三分子ともその上に存在すると考えられるからである。

[M-CO]⁺ イオンの出現電圧でもう一つ注目されることは、8 位窒素同構体で異常に低くなっている事である。8NBz および 3Br-8NBz に対して、一価イオンのそれは 12.9, 12.5eV と一価分子イオンの出現電圧にかなり接近しており、二価イオンの出現電圧は 25.0, 22.4eV と二価分子イオンの 26.5, 26.3eV よりも逆に低くさえている。これは勿論 8 位窒素と 7 位炭素に付いた酸素原子上の正電荷間の短距離反発と考えられ、一価イオンにおいても見られる事は、放出された酸素原子上の孤立電子の非結合性軌道の電子雲が窒素上にも広がっていることを示唆する。表 3 から $n(CO)$ と $n(N)$ との混成が、(1NBz であるが) 認められる。二価イオンの出現電圧が分子イオンよりも低いということは、その生成が二価分子イオンの定常状態を経由していないことを意味する。対応する一価および二価イオンのイオン化効率曲線は、図 6~10 から分かるように、一般

お互いに拮抗しており、二価イオンの強度が急増する段階で一価イオンの強度は飽和しないし減少に転じている。両者の出現電圧の差はほぼ一定していて10~13eVのオーダーである。母核構造が安定な限り、充分過剰なエネルギーを受け取った系では、二個目の電子を放出して二価の開裂イオンとなるものが増大することを示している。しかし母核構造が不安定な場合には、一価イオンになっただけで直ちに開裂し、時には反結合性軌道に一電子励起されただけで中性のまま開裂反応が進行することも考えられる。8NBz 系列においては、一価イオンになった時点で分子イオンは相当不安定になり、低い衝撃電圧ではCO 開裂反応が二個目の電子放出に先行するか、ほとんど同時に進展し、二価イオンの出現電圧は分子イオンより低くなったものと考えられる。しかし充分高い衝撃電圧では、二価分子イオン増大にともなうさらに増大しており、二価分子イオン生成を経由して生じる割合が増加するものと考えられる。それはCO 脱離に続くHCN 脱離反応の難易が、分子イオン特に二価分子イオンの生成を考えるとよく説明される事からも推定される。

窒素同構体における $[M-CO-HCN]^{i+}$ イオン、3位臭素窒素同構体における $[M-CO-X-HCN]^{i+}$ イオンの出現電圧をみると、8NBz 系列のものが低くなっており、特に二価イオンでは大きく低下して、3Br-8NBz の二価イオンにいたっては、その一価イオンおよび3Br-1NBz において先行している $[M-CO-X]^{i+}$ イオンの生成よりも先に起っていることが注目される。これはHCN の脱離がCO 脱離と関連してほとんど同時に起っており、それが二価イオンにおいて著しいということは二価分子イオンの生成を前提とする方が考えやすい。即ち二価イオンにおける局在正電荷間反発がヘテロ原子を含む中性部位の同時脱離を促進したと考えられる。

ハロゲン脱離に関して $[M-X]^{i+}$ イオンをみると分かるように、沃素脱離が非常に容易に起り一価イオンの出現電圧が大きく低下している。また臭素置換ではその出現電圧は、一価イオンではCO 脱離より高いが、二価イオンでは僅かに逆転しており、一本の結合切断だけですむ事からその活性化エネルギーが低下したものかと思われる。ハロゲン原子とハロゲン化水素分子の脱離した $[M-CO-X]^{i+}$ および $[M-CO-HX]^{i+}$ イオンのイオン化効率曲線をみると、より高い衝撃電圧ではイオン強度が逆転しており、これは安定なHX が脱離する方が全体としての生成系が安定な為と考えられる。 $[M-CO-HX]^{i+}$ ピークがより高くなる電圧は、塩素・臭素・沃素の順に、一価イオンでは27, 30, 33eV、二価イオンでは34, 38, 43eV と高いほうに移行しており、 $[M-CO-X]^{i+}$ イオンの出現電圧と逆の関係になっている。これは反応経路において、最低エネルギーを経由するものでは活性錯合体の基底状態のエネルギーに依存するが、高い衝撃電圧で相当に高い励起状態を経由するものでは全体としての生成系の安定な状態に到達するものであることを予想させる。

6. 電子衝撃法によるイオン化と初期開裂のモデル

従来の理論は電子衝撃の初期段階を無視し、開裂イオン生成の最終局面だけに着目するくらいがあった。⁸⁻¹⁰⁾即ち 10^{-6} 秒というイオン源滞在時間を重視して、電子エネルギーは振動エネルギーに緩和してしまっており、特定の結合が伸長する確率を振動モードの統計的処理によって推定するというようなことが行われてきた。我々は電子衝撃からイオン生成に至る全過程、特に電子衝撃の初期過程に注目してマスペクトル理論のモ

デルを検討した。

一般に電磁波や荷電粒子と物質との相互作用を考えてみる。この場合静電的相互作用が主であり、相互作用が可能な条件として、衝撃する側とされる側とのエネルギー変化量の一致および作用域の一致が要請される。電磁波には勿論明確な波長 λ と光子としてのエネルギー $E=hc/\lambda$ がある。荷電粒子においてもその運動エネルギー E と量子力学の根本原理から規定されるド・ブロイの波長

$$\begin{aligned}\lambda &= h/p (p: \text{運動量}) \\ &= h/(2meV)^{1/2}\end{aligned}$$

が考えられ、これらのものに物質の属性が対応したときに衝撃粒子の吸収・散乱・反射等が行われる。波長が物質の単位粒子よりはるかに大きい場合には、単位粒子の波長スケールでの整列によって相互作用が可能となるのは固体における光の吸収からも了解されよう。波長が単位粒子と同じオーダーの場合相互作用が充分強いときには、衝撃波はその波長の四分の一程度しか侵入できなくなる。この事はマイクロ波を使った電子レンジの加熱においてよく見られることである。内部から加熱されるのは2450MHzのマイクロ波の波長12cmのせいぜい四分の一オーダーの深さまでである。波長が単位粒子のスケールよりはるかに小さくなった場合には、もはや相互作用を行わず、網の目から水が洩れるように波動が通り抜けてしまう。これがX線や γ 線の物質透過能の高さでもある。しかしどんどん深く入っていくうちに、原子や原子核に正面衝突して荷電粒子を叩き出して減衰するのは当然である。

電磁波によって原子から電子が放出される例を考えてみよう。²²⁾UPS即ち紫外光電子分光法においてはHe(I)及び(II)の真空紫外光584及び304Åを利用しており、21.22および40.81eV以下のエネルギーで足りる電子放出はほとんどすべて可能となる。それは波長一致の条件はランダムな多数の分子がそのような空間上の振幅に応じることによって、又エネルギーの一致は飛跳した電子が残余のエネルギーを運動エネルギーとして保持することによって可能となる。XPSあるいはESCAといわれるX線電子分光法では励起線がMgあるいはAlの K_{α} 線であり、それぞれ10および8Åの波長となるがこれはまだ大抵の分子のスケールより大きく、エネルギー条件に見合った原子の各種内殻電子を放出させる事ができる。しかしこの種の実験を充分密度の高い固体で行えば、半波長以下のごく表面、特にXPSでは数Å以内の表面数層の原子の情報しか得ることができない。

電子衝撃によるイオン化の実験では、衝撃電圧は通常70V、一価の分子イオンが出現する電圧でも10V程度は必要である。電子波の波長はド・ブロイの関係から通常時1.5Å、分子イオン出現時点でも3.5Åであり、その1/4のオーダーしか侵入できないとすれば0.4Å、これは分子の表面のごく薄い層に限られる。もちろんこれらの衝撃電圧を高めていって700Vないし7KVとすれば、その波長は0.5ないし0.15Åとなり、電子線の透過能が増大してイオン化効率は減少する。分子の表層0.4Åとすれば、これは分子の最外層に位置する原子の電子であり、中でも二個の原子に共有されていない非結合性軌道の電子いわゆる孤立電子は原子の中心から大きく外に突出しており、衝撃電子の標的になりやすい。分子の表層を占める電子の順序は非結合性のn電子、結合軸を含む分子平面から大きく上下にはみ出した π 電子、そして原子と原子を繋ぐ結合性の σ 電子と考えられ、最後に各原子の中心に強く引き付けられている内殻電子は最も内奥にあって簡単

には放出されない。各分類の中にあつては表面占有率に大差なければ、最も少ないエネルギーで放出できる電子、即ち n 電子の被占軌道の中で最もエネルギー準位の高い軌道が放出されるものと考えられる。

従来から親イオンは分解直前には電荷が局在しており、その電荷をヘテロ原子あるいは π 結合に置くのが合理的とされていた。しかし、その真意は、イオン化に際してヘテロ原子の孤立電子対の電子が弾き出されてイオン化したと見なすよりも、結合開裂を起す『引きがね』となる極限式のほうが安定でそのような構造を経由すると解するのが一般的であった。²⁾

我々の系のようにいくつかの n 電子、いくつかの π 電子が存在する場合には、表面占有率とエネルギー充足の条件から特定の n 電子が優先的に励起されるが、一つの電子が放出されると原子心に $+e$ の正電荷が生じ、二個目の電子は反結合性の軌道に励起はされても、放出され難くなる。過剰なエネルギーを受け取った場合には、これとカップルした別のヘテロ原子上の n 軌道の別の電子が励起され、その電子一個が放出されることも起こり得る。別にヘテロ原子が無ければ、他の原子上の π 軌道が励起され、その中の一電子が放出されることも可能である。生成された一価ないし二価のイオンは、この正電荷を中心にこの電荷の安定を目指して反応が進行すると共に、反結合性あるいは高励起ドリベルグ軌道へ励起された n 電子、 π 電子の片割れの過剰エネルギーの再配分をめぐって開裂反応が進行すると考えられる。親分子の骨格が環状になっていたりして丈夫な場合には二価イオンも相当量生成し得るが、骨格が弱い場合には複数の正電荷はお互いに反発して電荷分離開裂反応を蒙り、それぞれ一価イオンとなる確率が高くなるであろう。芳香族化合物ではエネルギー的に安定な一価の分子イオンを除外すると、正電荷は狭い空間に閉じこめられているより広い空間に分散されて存在する方が安定であり、ヘテロ原子が中性分子ないし中性ラジカルとして放出され、残余のイオンは π 電子系としてより広い領域で安定化される。低いエネルギーでイオン化および開裂反応が起るときは、活性化エネルギー最少の経路が優先されるが、大過剰エネルギーを系内電子が受け取った場合には、特定部位の電荷の安定化および特定軌道の励起エネルギーの寄与が重要となってくる。場合によってはこの中間高励起状態と生成系との擬似平衡を考えることが必要となり、全体として安定な生成系を形成するイオンが大量になることもあり得る。

6. 謝 辞

著者の一人、ゼベル アブリズ新疆大学助手に二年半余に及ぶ留学の機会を与えられ、生活全般に渡って御指導御激励いただきました児玉三夫学長、近藤一二化学科主任教授に厚く御礼申しあげます。

貴重な試料の提供、その他種々の御助言を頂きました本学岩島聡教授、東邦大学青木淳治教授に深く感謝致します。又マススペクトル測定の便宜を快く与えられました都立衛生研究所観照雄氏にも深謝致します。

尚本研究の一部は 1985～1987 年度大学特別研究助成金によって行なわれたものであり、さらに量子化学的計算は本学情報科学研究センターの支援によって可能となったものであることを記し、関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) F. W. McLafferty, "Mass Spectrometry of Organic Ions", Academic Press, New York, 1963; 上野民夫訳, 『マスペクトルの解釈と演習』, 化学同人, 1978.
- 2) H. Budzikiewicz, C. Djerassi, and D. H. Williams, "Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds", Holden-Day, San Francisco, 1964; 中川有造, 池田正澄訳, 『有機化合物のマスペクトル』, 丸善, 1973.
- 3) J. H. Beynon, R. A. Saunders, and A. E. Williams, "The Mass Spectra of Organic Molecules", Elsevier, Amsterdam, 1968.
- 4) 松田久編, 『マスペクトロメトリー』, 朝倉, 1983.
- 5) J. Lennard-Jones and G. G. Hall, Trans. Faraday Soc., 48, 581 (1959).
- 6) K. Fueki and K. Hirota, 日化, 81, 212 (1960); K. Hirota and Y. Niwa, J. Phys. Chem., 72, 5 (1968).
- 7) G. R. Lester, Brit. J. Appl. Phys., 14, 414 (1963).
- 8) H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig, H. Eyring, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 38, 667 (1952),
- 9) H. M. Rosenstock, Adv. Mass Spectrom., 4, 523 (1968).
- 10) M. V. Gur'ev and M. V. Tikhomirov, Zh. Fiz. Khim., 32, 2731 (1958).
- 11) T. Ueda, M. Ohno, H. Harada, S. Iwashima, J. Aoki, and T. Kan, Org. Mass Spectrom., 18, 105 (1983).
- 12) S. Iwashima, T. Ueda, H. Honda, T. Tsujioka, M. Ohno, J. Aoki, and T. Kan, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 2177 (1984).
- 13) T. Ueda, T. Yano, M. Ohno, S. Iwashima, M. Takekawa, J. Aoki, and T. Kan, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1195 (1985).
- 14) 上田, ゼベル, 明星大学研究紀要—理工学部—第 23 号, 35 (1987).
- 15) T. Ueda, Z. Abliz, S. Iwashima, J. Aoki, M. Takekawa, and T. Kan, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1053 (1988).
- 16) T. Ueda, Z. Abliz, T. Kan, Proc. Second Japan-China Joint Symp. on Mass Spectrom. 165 (1987).
- 17) 上田, ゼベル, 岩島, 青木, 舘, 日本化学会第 55 秋季年会, 1U18 (1987).
- 18) 上田, ゼベル, 岩島, 竹川, 青木, 舘, 日本化学会第 56 春季年会, 2XIG11 (1988)
- 19) ゼベル アブリズ, 昭和 62 年度明星大学修士論文 (1988).
- 20) 日本化学会編, 『化学便覧』基礎編 II-322, 丸善 (1984).
- 21) 日本化学会編, 『新実験化学講座』6, 405, 丸善 (1977).
- 22) D. W. Turner, "Molecular Photoelectron Spectroscopy", John Wiley & Sons, London, 1970.