

Title	電子衝撃による脂肪族ケトンの電離と解離
Author(s)	畑田, 元義
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/28968
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・（本籍）	畑 田 元 義 はた だ もと よし
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 7 6 5 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 6 月 17 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	電子衝撃による脂肪族ケトンの電離と解離
論文審査委員	(主査) 教 授 広 田 鋼 蔵
	(副査) 教 授 緒 方 惟 一 教 授 宮 沢 辰 雄 教 授 田 所 宏 行

論 文 内 容 の 要 旨

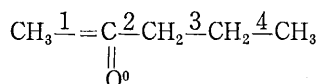
脂肪族ケトンを経験分析計に導入した際、分子がイオン源で約 100ev. の電子線で衝撃されて起こる反応を研究した。実験装置は日立 RMU-5 型質量分析計 (90°型, 磁場走査, 衝撃電子電圧 90V, イオン加速電圧 1500V) を使用した。イオン化ポテンシアル (IP) は直線補外法により求め, Ar⁺ の IP は分光値を用いて補正した。研究の対象としたケトンは, メチル-n-ブチルケトン, メチル-iso-ブチルケトン, メチル-sec-ブチルケトン, メチル-tert-ブチルケトン, メチル-n-プロピルケトン, メチル-iso-プロピルケトンと, これらのケトンと K₂CO₃ アルカリ性重水との重水素交換反応により作った重水素化物である。これらの化合物の質量スペクトル (MS) に現われる主なイオンは, 分子イオンの C-C 結合の切断によって生じたものである。ケトンと対応する重水素化ケトンの MS を比較することにより C-C 結合切断位置を決定した。一方 "Group Bond Orbital 法" を用いて分子イオンの正電荷分布を計算した。すなわち分子中の CH₃, CH₂ 等を一つのグループと考え, これらのグループ間の結合に波動関数を仮定し, これらの 1 次結合で分子軌道を表わし, 変分法により分子軌道のエネルギーを求めた。この際, 第 2 隣接以上の相互作用および重積分を無視した。これらの値の中, 最高の値が分子の IP に対応する計算に必要な integral parameters には, 炭化水素について求められた値と, それらの値とアセトンとメチルエチルケトンの IP とを用いて計算した値とを使用した。最高被占軌道の 2 乗として分子イオンの各結合の正電荷分布を計算した。この値は, さきに MS から求めた切断確率とよく一致した。また IP の実測値と計算値との一致も満足すべきものであった。

論文の審査結果の要旨

最近、質量分析法は化学的研究に広く応用されるに至り、質量スペクトルから有機化合物の構造や反応性の議論が可能となったので、注目されている。

畑田君の研究は、5種のメチルアルキルケトンを用い、磁気掃引型装置を用い、90Vの加速電位の電子で衝撃し、その際に生ずるイオンの同定、これによる各C-C結合の切断確率の決定と、その理論的考察とを行なったものである。なお、考察に必要な各ケトンのイオン化電位 I. P. の測定をも合わせて行なった。

上記ケトンのスペクトルは比較的簡単なので、大部分のイオンは m/e の値から同定できるが、不可能な場合もある。たとえば、メチルプロピルケトンであれば、各結合に次の番号を付す時、



m/e=34のイオンは結合2の切断によるとしても、これが CH_3CO^+ か $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$ か不明である。同様に m/e=71 のイオンは切断が結合1でおこるか、4でおこるかにより、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}^+$ または $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2^+$ と帰属できる。そこで畑田君は重水素化ケトン $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ を合成し、そのスペクトルを比較し、問題のイオンの m/e が重水素化により変化するか否かにより、その帰属と割合とを決定した。

同様の方法は、アルキルがそれぞれ n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、s-ブチルである4種のメチルアルキルケトンにも、適用された。その結果5種のケトンについて、各生成イオンの同定に成功し、各C-Cの結合切断確率が決定された。その際、C=Oの切断によるイオンは無視できること、また2次的切断によると思われるイオンは、以下考察において無視できることが判った。

一般に、質量スペクトル生成の量的考察は Rosenstock-Eyring 理論により行なわれている。しかしこれは仮定すべき定数の数が多く、根本仮定にもきびしい非難が行なわれている。そこで Thompson により示唆され (1954)、笹木、広田により n-パラフィンにつき成功した LCBO 分子軌道理論の適用を試みた。

この理論では、各C-C結合の切断確率は分子軌道の最高被占(HO)準位の電子のその結合における電荷密度に比例すると仮定される。この電荷密度の決定には、クーロム積分(α)と交換積分(β)が必要となるが、C-C結合に関するものは、笹木の最近の値($\alpha=-13.75\text{v}$, $\beta=-1.80\text{v}$)を用いC=O結合に関するものは、アセトンとメチルエチルケトンのI. P.より、 $\alpha=-12.37\text{v}$, $\beta=-2.626\text{v}$ と決定した。これらの数値を用い、常法によりHO準位のエネルギー値とその電荷分布を各結合について求めた。これより得たI. P.は実測と大凡一致した。また各結合の切断確率は、C=O結合の切断を0とすれば、前記5種のケトンのすべての実測値とよい一致を見出した。なお、本論文提出後、これを類似の5種のケトンにも適用したところ、同一の α と β を用い、やはり実測とのよい一致が得られた。

以上を要するに、畑田君は数種のメチルアルキルケトンの質量スペクトル構成イオンを巧みに同定した。これは今後有機化合物の質量スペクトル研究上に、有用な方法となると思われる。しかも、その理論的考察においても分子軌道法理論に有力な適用例を与えた点も注目に値する。なお、同君はケトンの放射線合成などに関する約10篇の参考論文があり、中でも酢酸の I. P. の数値は専門書にも引用されている。これらの業績を合せ考え畑田元義君の論文は理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認める。