OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	低級アミンおよびアルコールの質量スペクトルの物理化学的研究
Author(s)	山本, 正夫
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30507
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【21】

氏名・(本籍)	山本正夫
学位の種類	理学博士
学位記番号	第2355号
学位授与の日付	昭和46年6月15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	**低級アミンおよびアルコールの質量スペクトルの物理化学的研究**
論文審査委員	(主査) 教授 広田 鋼蔵
	(副査) 教授 千原 秀昭　教授 加藤 俊二

論文内容の要旨

1　序

質量スペクトルに関する統計理論または準平衡理論は、その中に現われる分子イオンから活性錯合体を経由する単分子分解反応で生成すると仮定し、全スペクトルを説明する。これに対しMO理論では、フラグメントイオンの生成に有機化合物の骨格結合の切断確率が骨格を形成する軌道のHO準位の正電荷分布に比例しておきると仮定する。統計理論の仮定では数回の分子振動を行なったのちに切断のおきる'遅い切断'を意味するのに対し、MO理論の仮定ではフラグメント化を伴う一種の自動イオン化で、極めて短かい時間内に切断のおきる'速い切断'を意味する。

本論文では一級アミン(モノアミン、ジアミン)、二級アミンの合計13種とn－プロピルアルコールおよびn－ブチルアルコールとの質量スペクトルについてMO理論的フラグメント化の過程を導入してそのスペクトルの説明を試みた。そのために、スペクトルの測定には電子衝撃電圧(Vi)、リペラー電圧(Vr)、イオン化室温度など測定条件をいろいろかえて行い、必要があれば高分解能装置を使用してピーク分離を行いイオンを同定した。

2　質量スペクトルと測定条件との関連

質量スペクトルの生成をMO理論の立場で解すると、通常のスペクトル(Vi＝70～100v)は分子イオンおよび速い過程で生じた一次イオンの他に、遅い二次過程で生じたフラグメントイオンとから成立っている。

Viを低くしてゆくと、分子の受取る余剰エネルギーが減少するから二次的なイオンの減少が期待され、実際アルカン類ではViがイオン化電位(I.P.)に近いとき一次イオンが増加する。しかしアミンやアルコールなど孤立電子対やπ電子をもつ化合物では、ViがI.P.に近ずくにつれて振動励起した分子イオン(直接イオン化による)の生成が優先し、これが分解をおこすと推定される特定のイオンが

圧倒的に増加する。Viが高くなるとき、孤立電子対やπ電子を含めたＨＯ準位から電子がとれて生成する“超励起分子イオン”が増加する。

質量スペクトル測定の際、一般にVrについては全く関心が払われていないが、Vr がある場合とない場合とではスペクトルが完全に変ること（Vr＝0vでは二次イオンが増加）やVr が衝撃電子を加速して計器の読みよりもかなり高いViの値（例えば、Vi＝10vのときVr＝10vにすると、実際の Vi は15v ぐらいになる）を示すことを見出した。

3　準安定イオンと二次切断

二級アミンのスペクトルには2回の切断がなければ生成しないイオン（例えばm／e30の$(CH_2NH_2)^+$など）が最大ピークに匹敵するほど大きく現われ、さらに通常見られぬほど大きな準安定イオンによるピークが検出された。この準安定ピークはいずれも2回切断の大きなピークに対応した。このことから二級アミンでは二次的に生成するイオンを準安定ピークにもとずいて対応する一次イオンを推定し、各結合の切断確率を算出した。

4　ＭＯ理論による質量スペクトルの説明

上述のようなスペクトルの測定条件の選定やその解析の結果、正電荷分布にもとずくＭＯ理論による切断確率の計算値と質量スペクトルから得た切断確率の実測値との比較を行うことが可能になった。

正電荷分布の計算方法にはＬＣＢＯ－ＭＯ法を使用した。その際官能基1個に対して2個のパラメータを必要とするが、この値は実測スペクトルから経験的に決定する。例えばアミンでは2つの、モノアミンのスペクトルからこの値を決定するが、この値を他のモノアミンやジアミン、二級アミンにそのまま適用して、そのスペクトルをいずれも十分に説明できた。

さらにこの半経験的手法に理論的支持を与えるため、またＬＣＢＯ－ＭＯ法を用いることの批判に答えるため、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、プロピルアルコールについて、ＬＣＡＯ－ＭＯ法のＳＣＦ法であるＣＮＤＯ法を用いて孤立電子対、π電子を含む全ての軌道の正電荷分布を求めた。その結果骨格結合のＨＯ準位に関する正電荷分布と実測値とは満足すべき一致を示した。さらにＭＯ理論の適用範囲を拡げる意図で、生成する2つのフラグメントのうちどちらがイオン化するかについて、実測の生成イオンとＣＮＤＯ法で計算した正電荷分布との関連を検討した。その結果、2つのフラグメントについて孤立電子対あるいはπを含め、各軌道に局在する正電荷分布の合計を求めたとき、これら2つの正電荷分布のうち大きい方がイオン化し易いとすれば、計算を行った化合物全部について実測のイオンをよく説明できることが判った。

論文の審査結果の要旨

有機化合物の質量スペクトルＭＳの生成に関して、現在統計理論と分子軌道理論とが提案されている。本論文の目的は、分子軌道理論の適用範囲を、低級鎖状化合物のＭＳについて検討するにある。

このような目的のために、山本君は、まず従来の分子軌道理論の研究で採用された分子イオンの電

荷分布の計算に近似を高める(ＣＮＤＯ法)などの改良を行い、次に信頼性の高いＭＳの測定を各種の低級アミン及びアルコールについて行った。それらはC_3～C_7のモノアミンとジアミン、C_4～C_8　の２級アミン及びC_3とC_4のアルコールの計14種であるが、これらのＭＳの測定は電子衝撃電圧Ｖi、リペラー電圧などを広範囲に変えてイオン源温度150°Ｃで行った。また必要に応じ準安定イオンの測定及び高分解能型装置による生成イオンの同定も行った。

こうして得たＭＳからの生成イオンの組成の分布から各骨格結合の切断確率を求めてみると、Ｖi＝20～30v の値は一次切断を予測する分子軌道理論により予測できる。

しかし、Ｖiがイオン化電位に近くなると、その予測に反しNH_2及びOHのとれたイオンは殆んど生成しない。この結果は、このイオン化から分子イオンの生成に超励起状態の到達を前提とする理論の適用範囲外にあって、むしろ単分子分解過程として説明される領域内にあるためである。次にＶi が30v 以上になると理論値より実測値では小ちいフラグメントが増し、両者の一致がやや悪くなる。これは一次生成イオンから統計理論的の遂次的切断によるイオンが増すためと説明できる。

このように、本論文は、従来相対立すると見做されたＭＳに関する両理論は、相補的性格を有すること及び通常のＭＳの大勢は、分子軌道理論で説明できることを示し、今後この結論が広く適用できるか否か興味あるテーマを提供する。以上の理由により、これは理学博士の学位論文として充分な価値あるものと認める。