

3.2.5 多項式を用いた計算法

多項式を用いる計算法は、二項式を用いた計算法の論理的な拡張である。多項式を用いる方法は、多同位体元素に起因する同位体分布や、単同位体元素でない元素を何種類も含む化学式について計算する際に有用である [2,14]。一般に、分子の同位体分布は、複数の多項式の積として表現される。

$$(a_1 + a_2 + a_3 + \dots)^m (b_1 + b_2 + b_3 + \dots)^n (c_1 + c_2 + c_3 + \dots)^o \dots \quad (3.10)$$

ここで、 a_1, a_2, a_3 等は 1 つの元素の個々の同位体に対応し、 b_1, b_2, b_3 等は別の元素の同位体に対応する、という具合に全ての元素が記載される。べき乗の指数部 m, n, o 等は、化学式に含まれるそれぞれの元素についての原子数である。

例 式 3.10 に従い、ステアリン酸のトリクロロメチルエステル $C_{19}H_{35}O_2Cl_3$ の完全な同位体分布は、下記の多項式表現によって与えられる。

$$(A_{12C} + A_{13C})^{19} (A_{1H} + A_{2H})^{35} (A_{16O} + A_{17O} + A_{18O})^2 (A_{35Cl} + A_{37Cl})^3$$

ここで A_x は各元素についての個々の同位体の存在比を表している。同位体パターンの計算においては、大きな分子に対して生じるとてもない項の数が問題となる。この簡単な例においても、項の数は $(2)^{19} \times (2)^{35} \times (3)^2 \times (2)^3 = 1.297 \times 10^{18}$ にもなってしまう。項数は、分子内の同位体の位置に構うことなく同じ同位体組成を記述する類似の項を一まとめにすることによって劇的に減少する。手計算は実施できたとしてもひたすら退屈なものとなるだろうが、コンピュータプログラムにより、計算の過程は簡略化される [15,16]。

ノート

市販の質量分析計には、通常、同位体分布を計算するためのソフトウェアが備えられている。同様のプログラムはインターネットベースのものを使用したり、シェアウェアとして入手することも可能である。ソフトウェアの入手は簡単であるが、それでもなお、同位体パターンについて完全に理解しておくことは、マススペクトルを解釈するための必要条件となる。

3.2.6 酸素、ケイ素、硫黄

厳密に言うと、酸素、ケイ素、硫黄は多同位体元素である。酸素は同位体 $^{16}O, ^{17}O, ^{18}O$ 、硫黄は $^{32}S, ^{33}S, ^{34}S, ^{36}S$ 、ケイ素は $^{28}Si, ^{29}Si, ^{30}Si$ として存在する。

酸素は、 ^{17}O (0.038%) と ^{18}O (0.205%) の存在比が非常に小さいため、通常は、日常的に得られるスペクトルの同位体パターンからその存在を認識することはできない。

相対強度の測定誤差が通常 ^{18}O による寄与よりも大きいからである。このため、酸素はしばしば X 型元素として取り扱われる。X+2 型とするほうがより妥当ではあるが、実際にはあまり役にたつ分類ではない。オリゴ糖のように分子がかなりの数の酸素を含む場合は、酸素の同位体が X+2 ピークの強度に実質的に寄与する。

一方、硫黄については、分子内に含まれる硫黄原子が数個以内である場合に限って、これを X+2 型元素として単純化して扱うことが容認できる。その場合、 ^{33}S からの 0.8% の X+1 ピークへの寄与は、 ^{13}C からの寄与（一原子あたり 1.1%）とほぼ同等であることを忘れてはならない。 ^{33}S の寄与を考慮しないで X+1 ピーク強度を炭素数の見積りに用いた場合は、大雑把に言って硫黄一原子あたり炭素一原子分の過大評価が生じる。

ケイ素については問題はさらに深刻である。 ^{30}Si 同位体は X+2 ピークに対して「わずか」3.4%の寄与しか与えないのに対し、 ^{29}Si は X+1 ピークに 5.1%も寄与する。 ^{29}Si を無視すると Si 一原子あたり炭素数を 5 個過大評価することにつながり、これは容認できない。

硫黄とケイ素の同位体パターンは塩素や臭素のそれに比較するとずっと目立たないが、上述のように、それらはかなりの重要性を持つ（図 3.5）。

酸素と硫黄の同位体パターンの寄与が無視できないことは、濃硫酸クラスターイオンの高速原子衝撃（FAB）マスペクトルからよくわかる（9章）。多数の硫黄と酸素

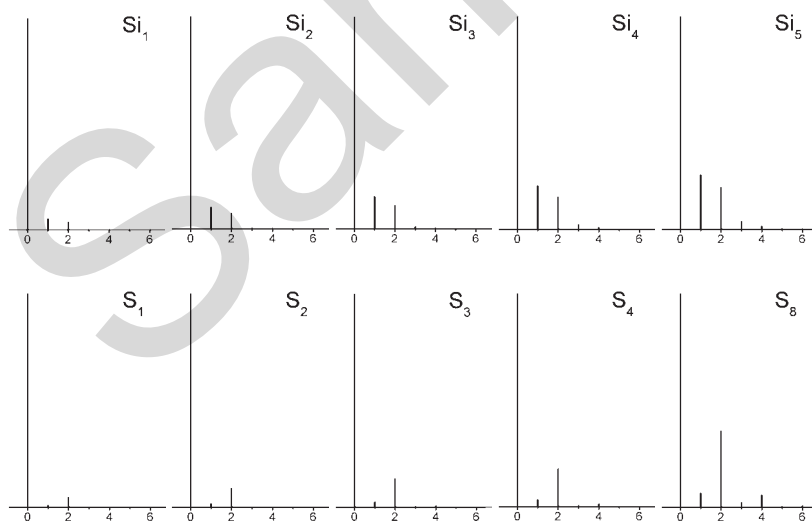


図 3.5：純粋なケイ素と硫黄それぞれの組み合わせに対して計算された同位体パターン。ゼロの位置に示されたピークは、 m/z X に出現するモノアイソトピックイオンに対応する。同位体ピークは、 $m/z = X + 1, 2, 3$ といった順番で現れる。

原子により、マスペクトル中には明瞭な同位体パターンが現れる。

ノート

X + 2 ピークの強度を注意深く調べるという手順により、マスペクトルから S もしくは Si の存在を見つけ出すことができる。X + 2 ピークの強度は、S もしくは Si が存在した場合、 $^{13}\text{C}_2$ による寄与だけでは説明できない大きな値を示す。S もしくは Si の存在を仮定しないと、X + 1 のピーク強度に基づく炭素数の見積りには ^{33}S もしくは ^{29}Si の寄与に起因する過大評価分が含まれ、この炭素数見積りに基づいた $^{13}\text{C}_2$ の寄与も過大評価されるが、それでもなお、 $^{13}\text{C}_2$ の寄与のみでは X + 2 の強度を説明できない^{訳者注 9)}。

例 エチルプロピルチオエーテル ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}$, 6章12) の同位体パターンと同位体組成は次に示すとおりである。M + 1 ピークへの ^{33}S と ^{13}C の寄与および M + 2 ピークへの ^{34}S と $^{13}\text{C}_2$ の寄与は、図 3.6 に示すとおりである。もし、仮に M + 1 ピークが ^{13}C のみの寄与によると考えた場合、その強度は炭素原子 6 個の存在を示唆するが、炭素 6 個による M + 2 ピークの強度は僅か 0.1% にしかならず、実際の M + 2 ピークの強度 4.6% とは一致しない。Si が含まれると考えた場合、M + 2 ピークの強度はかなりずれはあるが説明不可能ではない。しかし、M + 1 ピークについては上手く説明ができなくなる。 ^{29}Si は M + 1 ピークに対し 5.1% の寄与を持たねばならないので、観測された M + 1 ピークの強度から、炭素が最大 1 個しか含まれないことになってしまう。

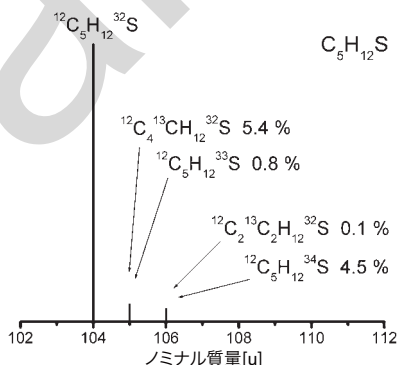


図 3.6 : エチルプロピルチオエーテル ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}$) の分子イオンに対する同位体パターンの計算結果と、M + 1 ピークへの ^{33}S と ^{13}C の寄与および M + 2 ピークへの ^{34}S と $^{13}\text{C}_2$ の寄与。

訳者注 9 言い換えると、S もしくは Si の存在をあらかじめ知らなくてもパターンの「異常」から S もしくは Si の存在を検知可能、ということである。

3.2.7 多同位体元素

多同位体元素に関する取り扱い、同位体分布の計算あるいはパターン構築という観点からは特に新たな技術が必要とするわけではない。しかし、同位体パターンの外観はこれまで考察してきたものとは大きく異なる可能性があるため、その特色について述べておくべきであろう。

例 多同位体元素であるスズ（表 3.1）の存在の有無は、その特徴的な同位体パターンから容易に検出可能である。テトラブチルスズ（ $C_{16}H_{36}Sn$ ）の場合、最小質量の同位体組成は $^{12}C_{16}H_{36}^{112}Sn$ (340 u) である。16 個の炭素原子が存在するため、 ^{13}C 同位体の存在比はおおよそ 17.5% である。炭素の同位体パターンがスズ自身の同位体パターンに重ねあわされるが、このことは 345 および 347 u で特に明らかである（図 3.7）。図中、注釈にスズの同位体のみが記載されているピークは、ほとんど大部分が $^X Sn^{12}C$ の同位体組成のみからなるピークである。スズの同位体には ^{121}Sn や ^{123}Sn は存在しない。したがって、349 u および 351 u は、それぞれ $^{120}Sn^{13}C$ および $^{122}Sn^{13}C$ の寄与によるものでなければならない。

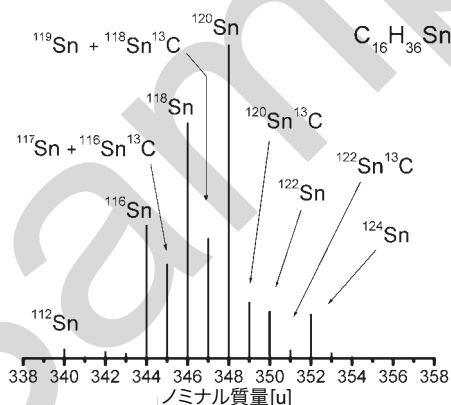


図 3.7: テトラブチルスズ ($C_{16}H_{36}Sn$) の同位体パターンの計算結果と、主要な同位体の寄与を示した図。

3.2.8 同位体パターンに関する実際的な側面

さて、それではここで少し、マススペクトル中に一般的に観測される同位体パターンに関しての実際的な側面について考察してみよう。ささいなことに思えるかもしれないが、同位体パターンそれ自体を正確に認識することがまず第一に重要である。これは、特に初学者にとっては必ずしも容易なことではない。特に、もし水素数が 2 個

もしくは4個異なる化合物由来の信号が重なっていたり、そのような重なりの可能性が否定できない場合は、マススペクトルデータの間違った解釈を避けるため、観測されたパターンを、段階を踏みながら注意深く吟味する必要がある。以下に、初学者が陥りがちな落とし穴、同位体パターンの正しい取扱い、そしてその有用性について述べる。

3.2.8.1 同位体パターンの誤認

もし化学式が記載されていないならば、1-ブテンのEIマススペクトル中の m/z 50~57の領域のピークを、複雑な同位体パターンであると誤認するかもしれない(図3.8)。しかし、このようなパターンに該当するような元素は存在しない。また、大きく広がった同位体分布を有する元素は全てずっと大きな質量を有する。これらのイオンは同位体によるものではなく、1-ブテンの分子イオンが $H\cdot$ 、 H_2 、そして複数の H_2 の脱離を示すことに起因する。無論、 m/z 57は ^{13}C の寄与によるものである。同様に、 m/z 39と41のピークはイリジウムの同位体分布のように見えるかもしれないが、イリジウムの質量からこれは不可能である(付録参照)。これらのピークはアリル陽イオン $C_3H_5^+$ (m/z 41)の生成と、さらなる H_2 の脱離によって生成した $C_3H_3^+$ イオン(m/z 39)に起因する(6章2.4)。

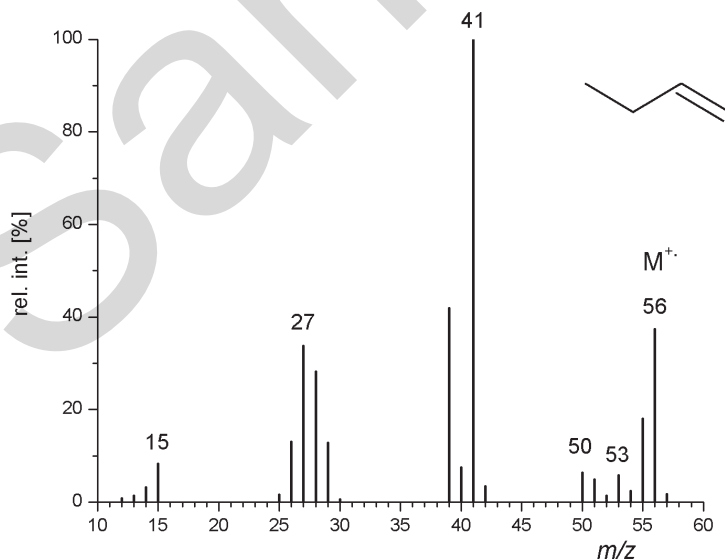


図 3.8 : 1-ブテンの EI マススペクトル. NIST より許可を得て改変. ©NIST, 2002.