

# 「天然物化学と質量分析」 — GCMS と昆虫フェロモンの構造決定 —

京都大学名誉教授 上野民夫

## 1. はじめに

2011 年第 2 回 TMS 研究会：志田保夫先生退職記念講演会にお招きいただき、さて何についてお話をすればよいのか若干途惑ったのが実情である。というのも、すでに退官して 10 年を経過しており、現在は顧問を続ける会社の研究所で LCMS と GCMS の測定を嗜む程度で、公表できるほどの新規の成果はあげていない。従って、本職であるカビの二次代謝産物研究のかたわら、私が MS オペレーターを努めていたとき（1970-1990 年助手・助教授時代）に得た体験を中心に印象に残った研究成果とその背景を紹介することにした。

その間、サインプル提供者からは研究背景と提供サンプルの由来について教示を受け、測定者として楽しい時間を過ごすことができたのは、当にオペレーター冥利に尽きる。なかでも、昆虫フェロモンの研究は MS による微量生理活性物質の  $\text{sub } \mu\text{g}$  レベルでの構造解析に革新的な進歩をもたらした。以下に紹介する研究例はいずれも MS を高度に利用して得られた研究成果であり、その背景には労力を惜しまない実験労働と微量物質の卓抜した取り扱い技術（分離と精製およびマイクロ反応など）が隠されているので、それらについて紹介して担当された研究者各位に敬意を表したいと思ったからである。

フェロモン研究の歴史に簡単に触れると、その端緒は、A. Butenandt らによるカイコ蛾 (*Bombyx mori*) の性フェロモン (Bombykol [1]) の構想提出にある。それに刺激を受けて蛾類とワモンゴキブリ *Periplaneta americana* の性フェロモン (Periplanone 類 [2a]–[2d]) の研究が展開し、その後フェロモンを中心に昆虫の行動化学の研究は飛躍的な進展を遂げた。

その中で、私が所属した京都大学農学部で展開された研究から以下の研究例を取り上げた。

### 1. ジャガイモキバガ (*Phthorimaea operculella*) の性フェロモンの構造決定

山岡亮平・深海 浩ら

### 2. チャバネゴキブリ (*Blattella germanica*) の配偶行動とフェロモン

#### a) 翅上げフェロモンの構造決定

西田律夫・深海 浩ら

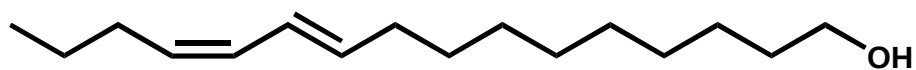
#### b) 雌性フェロモン

野島 聡、W. L. Reolofs ら

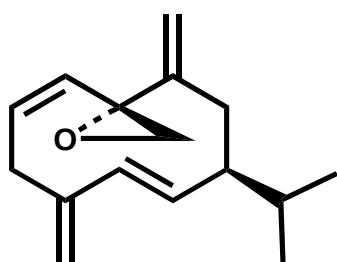
以下に、順を追ってこれらについて時間の許す範囲で話を進めることにする。なお、Kováts の保持指標については補遺を参照されたい。

## 2. ジャガイモキバガの性フェロモンの構造決定<sup>1, 2)</sup>

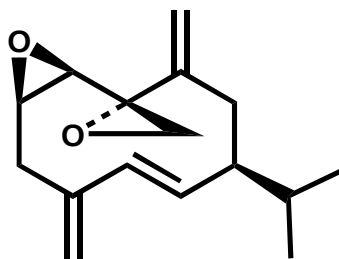
昆虫は情報交換に化学物質を利用している。それらの多くは、触角で探知され



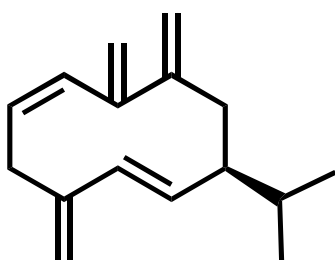
Bombykol [1]



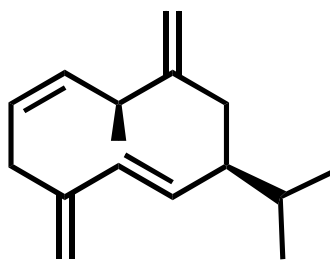
Periplanone A [2a]



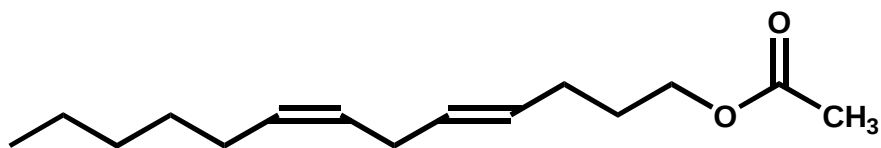
Periplanone B [2b]



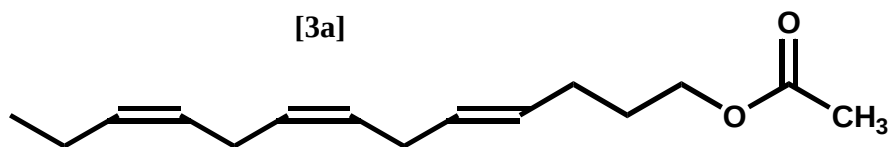
Periplanone C [2c]



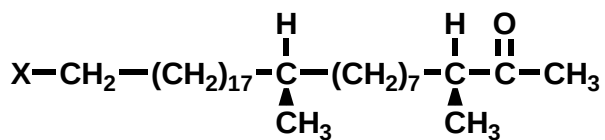
Periplanone D [2d]



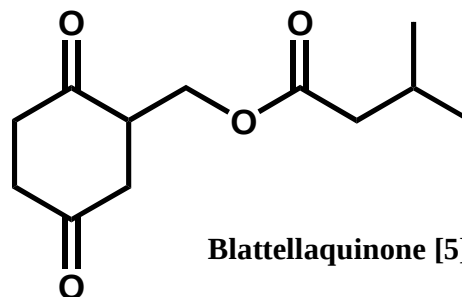
[3a]



[3b]



X=H [4a], X=OH [4b]



Blattellaquinone [5]

図1 本講演に登場する昆虫フェロモンの構造式

るので気化性の化合物が多い。そのため、GC と MS は必須の分析手段である。

ナス科植物の重要害虫であるジャガイモキバガの性フェロモンの化学構造は三つのグループで研究されており、Reolofs らは[3a]の構造を提出した。一方、山岡らは[3b]の構造を提出した。野外では両化合物の混合物([3a]: [3b]=1:4)

が性フェロモンとして働いていると考えられているが、以下に山岡らが行った研究経過について述べる。

単離された性フェロモンは僅か  $7\mu\text{g}$  で、このような微量の試料で幾何構造をも含めた構造を決定するには、当時（1970 年代）では、マイクロ反応を駆使して反応生成物に GCMS 法で得られる情報を最大限に利用する必要があった。

## 2-1 分子骨格と官能基の決定

単離した性フェロモンとその接触還元物を Kováts の  $I$  値に基づいて換討した結果、表 1 に示すように、接触還元物の  $I_{155}$  (Apiezon-M) 値は 1672 で  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OAc}$  と  $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{OAc}$  の中間の値を示し、性フェロモンが直鎖であれば、炭素数 13 の alkenylacetate と推定される。また、この  $\Delta I_{155} = 294$  は  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OAc}$  と  $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{OAc}$  の  $\Delta I_{155} = 291$  と 293 によく一致するので、OAc の存在が示唆される。また性フェロモンの接触還元物の  $\Delta I_{155}$  の差  $\Delta I'_{155} = 156$  は二重結合の  $\Delta I'_{155} = 56$  の 3 倍に相当するので、性フェロモンには孤立  $\text{C}=\text{C}$  結合が 3 個存在することになる。事実、図 2 に示すように、性フェロモンの EIMS スペクトルには  $\text{M}^+ 236$ 、 $m/z 176[\text{M}-60(\text{AcOH})]^+$  および  $\text{C}_n\text{H}_{2n-7}$  のピーク群が認められ、また接触還元物の EIMS スペクトルでは  $m/z 176[\text{M}-60(\text{AcOH})]^+$  および  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$  のピーク群が認められ、さらに炭素鎖には側鎖がないことを示している。したがって、本性フェロモンは  $n\text{-tridecatrienyl acetate}$  であることがわかる。

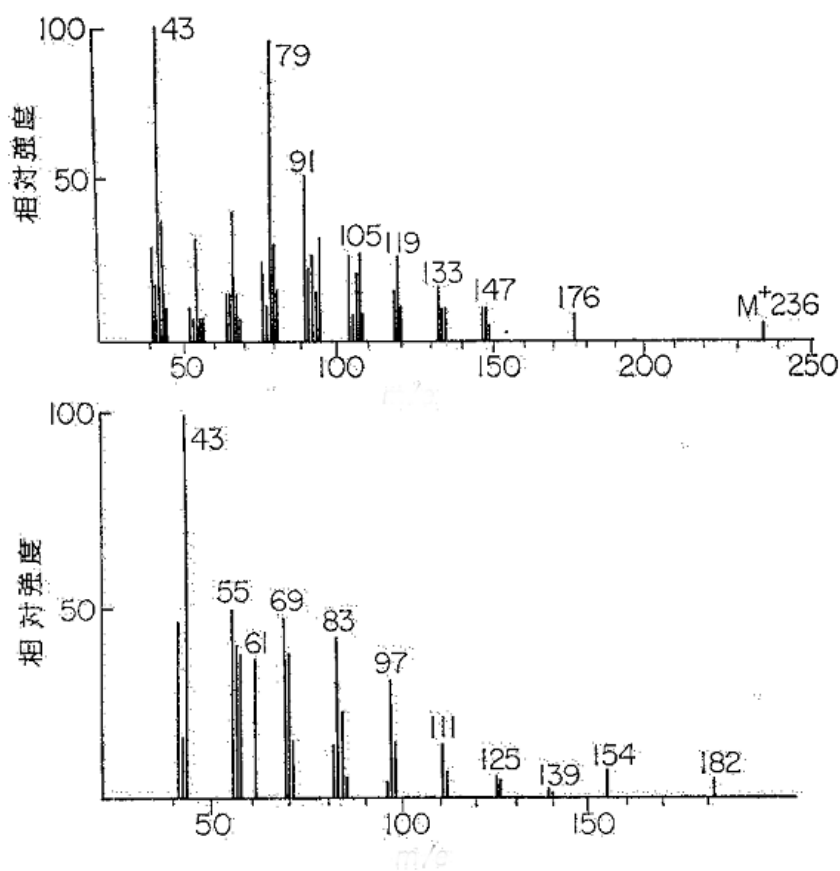


図 2 本性フェロモン(上)とその還元物のマススペクトル

表 1 炭素数、官能基と二重結合数の確認

| 化合物                   | $I_{155}$ (Apiezon-M) | $I_{155}$ (PEG-20M) | $\Delta I_{155}$ | $\Delta I'_{155}$ |
|-----------------------|-----------------------|---------------------|------------------|-------------------|
| C <sub>12</sub> OAc   | 1574                  | 1865                | 291              | 56                |
| C <sub>12-7</sub> OAc | 1553                  | 1900                | 347              |                   |
| 還元物                   | 1672                  | 1966                | 294              |                   |
| 性フェロモン                | 1650                  | 2100                | 450              | 156               |
| C <sub>14</sub> OAc   | 1774                  | 2067                | 293              |                   |
| C <sub>14-9</sub> OAc | 1753                  | 2100                | 347              | 54                |

## 2-2 二重結合の位置の決定

よく知られているように、上記のような化合物では、各異性体は同一の EIMS スペクトルを与えるので、その二重結合の位置を EIMS スペクトルから決定することはまず不可能である。Kováts の  $\Delta I$  値もこのような微細な構造上の特性までは適用できない。このような問題を解決する一つの方法として、山岡は高度不飽和脂肪酸で二重結合位置の決定に用いられているヒドラジン系による部分還元が続いてオゾン酸化をする方法を改良し、ヒドラジン-過酸化水素系を用いると、 $\mu\text{g}$  オーダーで不飽和アルコールの酢酸エステルにも適用できることを認めた。本性フェロモンにこの方法を適用して得られた生成物の混合物のマスクロマトグラムを図 3 に示す。オゾン酸化によって得られる  $\omega$ -acetoxyl alkanal の特性イオンとしては、(a)  $m/z$ 43、(b)  $m/z$ 61、(c) M-103、(d) M-60、(d) M-43 が認められる。したがって、これらのイオンを選定して MC 法を行うことにより、 $\omega$ -acetoxyl alkanal だけを選択的に検出できる。(a) と (b) の二つのイオンで同じ位置に観測されるピークの強度比、保持指標とそれらの EIMS スペクトルについて検討を加えて、A=AcO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CHO、B= AcO(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CHO、C= *n*-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>OAc、D と E=不純物、F=AcO(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CHO と結論した。したがって、二重結合の位置は 4, 7, 10 位である。

## 2-3 二重結合の幾何構造と全構造

すでに述べたように、EIMS スペクトルの弱点として立体構造、幾何構造に関する情報が極めて少ないことが指摘される。けれども、クロマトグラフ法からの情報を利用すれば、このような問題を解決できる場合が多い。上に述べた *n*-tridecatrienyl acetate には 8 種の幾何異性体が考えられるが、その幾何配置の解明には、硝酸銀-シリカゲル系の TLC から 1 個の *trans* 結合と 2 個の *cis* 結合が存在することを認めた。したがって、本性フェロモンの幾何構造は 4*t*, 7*c*, 10*c*; 4*c*, 7*t*, 10*c*; 4*c*, 7*c*, 10*t* の 3 種のいずれかである。

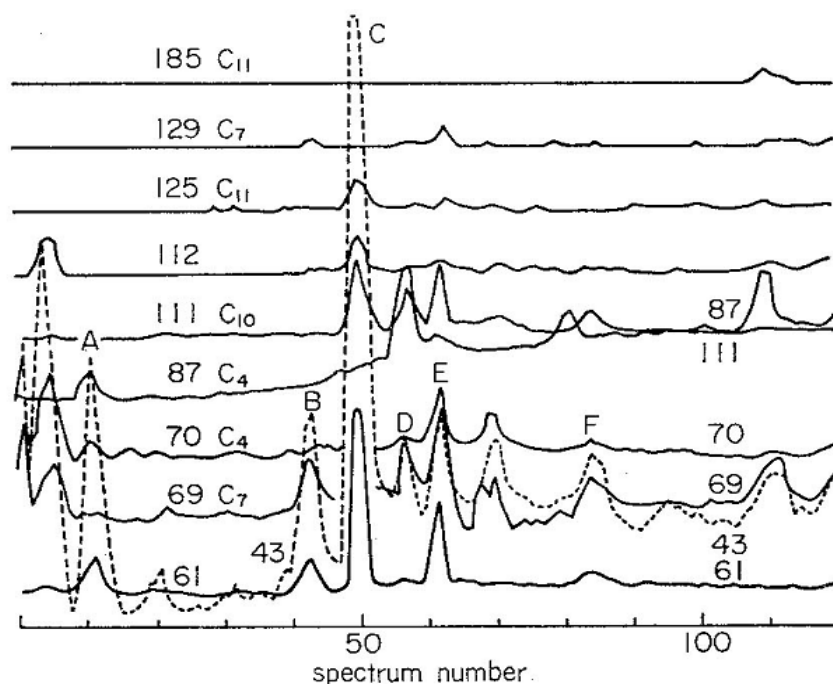


図 3. 本性フェロモンの部分還元後にオゾン酸化して得られる  
反応生成物のマスキロマトグラム

次に本性フェモンがこれらの 3 種のうちの幾何構造に相当するかを決めるために、前述のヒドラジーン-過酸化水素系による部分還元物のマスキロマトグラムのパターン解析を行った。すなわち、表 2 に示すように、4*c*, 4*t*, 7*c*, 10*c*, 10*t* の 5 種の *n*-tridecenyl acetate の *I* 値を検討した結果、C=C 二重結合と幾何構造の相違によってわずかに異なる値を与える。図 4 に示すように、本性フェロモンの部分還元物と *n*-tridecyl acetate (内部標準物質) に 4*t*, 7*c*, 10*c*; 4*c*, 7*c*, 10*t* さらに念のために 4*t*, 7*c*, 10*c*; 4*t*, 7*c*, 10*c* のそれぞれ 3 種の *n*-tridecenyl acetate を 1 : 1 : 1 の比になるように加えた混合物の *m/z*180[M-60(AcOH)]<sup>++</sup> のマスキロマトグラムを比較した結果、性フェロモンの部分還元物のマスキロマトグラムは 4*t*, 7*c*, 10*c* の混合物と同じ形状を与えたので、本性フェロモンの幾何構造は 4*t*, 7*c*, 10*c* か 4*c*, 7*t*, 10*c* と推定された。

表 2 *n*-tridecyl acetate と *n*-tridecenyl acetate の *I* 値

| 化合物                 | <i>I</i> <sub>160</sub> (OV-1) | <i>I</i> <sub>160</sub> (PEG-20M) |
|---------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| C <sub>12</sub> OAc | 1708                           | 1948                              |
| 4 <i>cis</i> 体      | 1675                           | 1960                              |
| 4 <i>trans</i> 体    | 1688                           | 1970                              |
| 7 <i>cis</i> 体      | 1688                           | 1972                              |
| 10 <i>cis</i> 体     | 1708                           | 1992                              |
| 10 <i>trans</i> 体   | 1700                           | 1980                              |

次に  $4t$ ,  $7c$ ,  $10c$  および  $4c$ ,  $7t$ ,  $10c$  の  $n$ -tridecatrienyl acetate を合成し、それらの保持時間を調べた結果、 $4t$ ,  $7c$ ,  $10c$  体は本性フェロモンと同じ値 (11.2) を与えたのに対して、 $4c$ ,  $7t$ ,  $10c$  体の値 (10.2) は明らかに異なる。さらに図 5 に示すように、同様の部分還元を行った反応物のガスクロマトグラムのパターンも  $4t$ ,  $7c$ ,  $10c$  体は性フェロモンの部分還元物と同じパターンを与えたのに対して、 $4c$ ,  $7t$ ,  $10c$  では全く異なるパターンを与えた。生物試験の結果、 $4t$ ,  $7c$ ,  $10c$  体は  $4c$ ,  $7t$ ,  $10c$  体の 10 倍の生理活性を示し、天然の性フェロモンと同じ閾値 ( $1 \times 10^{-10}$  mg/ml) を与えたので、本性フェロモンの構造を [3b] に示したように、*trans*-4, *cis*-7, *cis*-10- tridecatrienyl acetate すなわち (*E*, *Z*, *Z*)-4, 7, 10- tridecatrienyl acetate と決定した。

このように充填カラムを装着したガスクロマトグラフ法とマスクロマトグラフ法から得られるデータを駆使して構造決定は達成されたが、後日ガラスキャピラリーカラムを装着したガスクロマトグラフを用いて追試して得られたガスクロマトグラムを図 6 に示す。キャピラリーガスクロマトグラフが常備されて、保持指標の自記される今日では、保持指標の確定とその適用ははるかに容易なはずである。クロマトグラムに現れる保持値は対象化合物の構造特性の総体を反映している。保持値から読み取れる構造情報と MS から得られる情報を相補的かつ相乗的に利用することを忘れてはならない。その詳細についてはいささか古いが、拙文「GC-MS の使い方ー有機化合物の構造決定への応用ー」を参考にされたい<sup>3)</sup>。

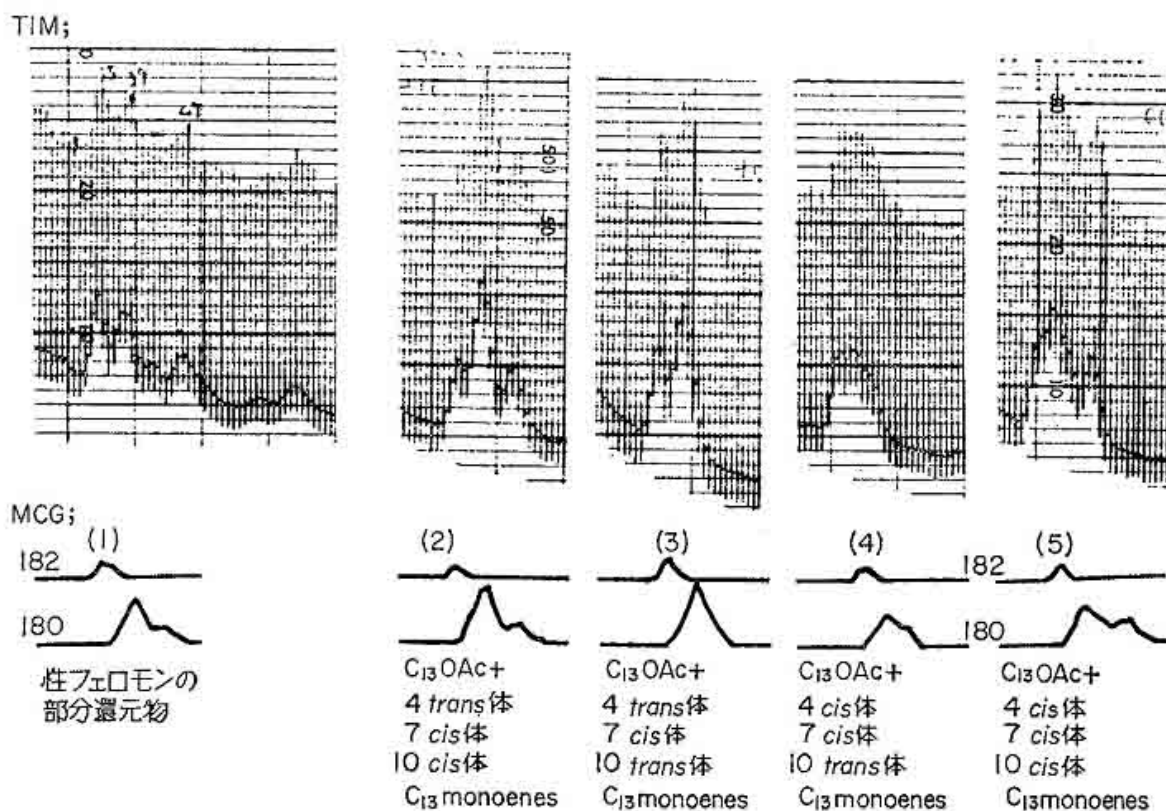


図 4 本性フェロモンの部分還元物と  $n$ -tridecyl acetate および  $n$ -tridecenyl acetate 1:1:1:1 混合物の TIM によるクロマトグラムとマスクロマトグラム

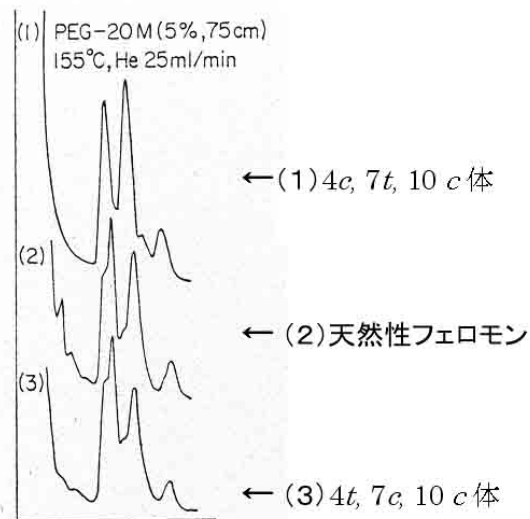


図5 ヒドラジン-過酸化水素系による部分還元物のガスクロマトグラム

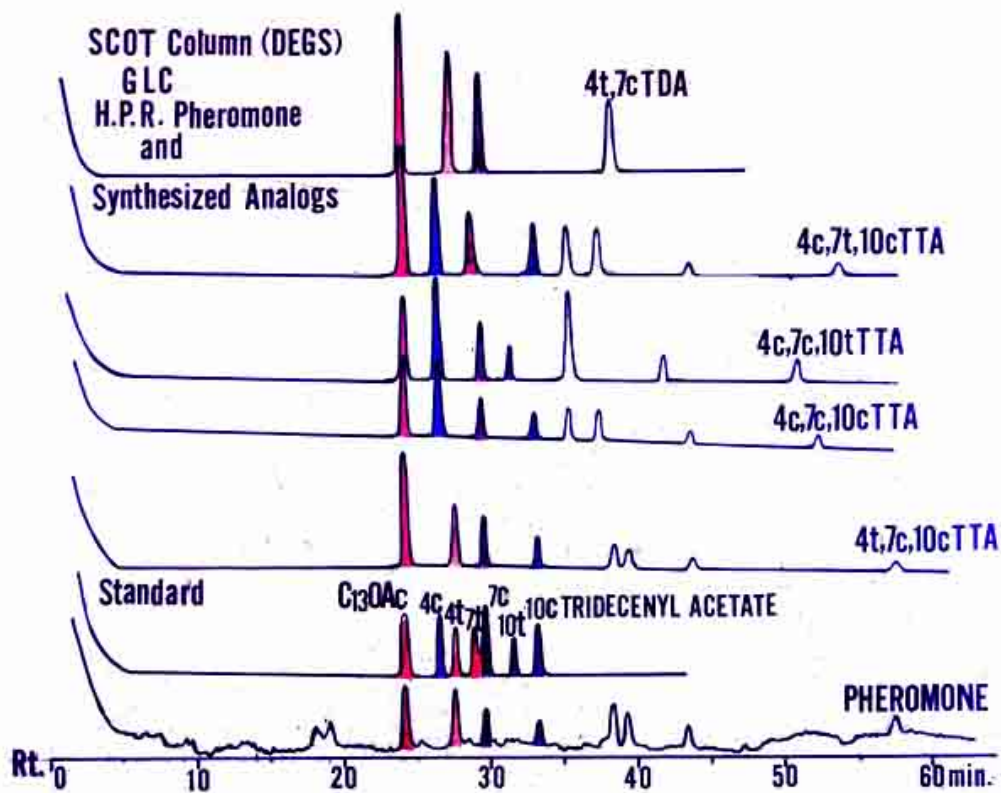


図6 ヒドラジン-過酸化水素系による部分還元物のガラスキャピラリーGCクロマトグラム

### 3. チャバネゴキブリの雄翅上げフェロモン

成熟したチャバネゴキブリ成虫の雌雄は1)触角のふれあい、2)雄の翅上げ、3)背中の分泌物の雌による吸汁、4)把握器による雌の拘束、5)交尾にいたる得意な生殖行動を示す。2)雄の翅上げは雌の体表分泌物で触発されるので、西田らは雄の翅上げフェロモンの構造研究に着手した。

約 22 万匹の成熟したチャバネゴキブリ♀成虫から 2 種の翅上げフェロモン A (mp 45-46°C) と B (mp 42-43°C) をそれぞれ 239mg と 1.7mg を結晶として単離した。単離された翅上げフェロモン A と B の性状を以下にまとめた<sup>4)</sup>。

分子式：(HR-EIMS)

A: C<sub>31</sub>H<sub>62</sub>O

B: C<sub>31</sub>H<sub>62</sub>O<sub>2</sub>

部分構造：

IR 1710cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C=O</sub> 飽和カルボニル)

-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-COCH<sub>3</sub> の存在：

EIMS (70eV) m/z 72.0540 [CH<sub>3</sub>-CH=C(OH)-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (base peak, McLafferty 転移)

<sup>1</sup>H-NMR (in CDCl<sub>3</sub>)

A: -COCH<sub>3</sub> : δ 2.10 (3H, s)

-CH(CH<sub>3</sub>)-CO- : δ 1.04 (3H, d, J=6.8Hz)

-CH(CH<sub>3</sub>)-CO- : δ 2.49 (1H, sextet, J=6.8Hz)

CH<sub>3</sub>-CH- : δ 0.82 (3H, d, J=6.8Hz)

CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>- : δ 0.84 (3H, t, J=6.5 Hz)

B: ⇒ HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- : δ 3.56 (2H, t, J=6.5 Hz)

-CH<sub>2</sub>- × 24 : δ 1.22 (3H, d, J=6.8Hz)

まず、A の構造は、上に示した IR、EIMS (図 7 上)、<sup>1</sup>H-NMR などのスペクトルデータがら、-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-COCH<sub>3</sub> の存在が示唆され、MS スペクトルの特性ピークの帰属から、図 7 のマススペクトルに示した平面構造式が推定された。ただし、この段階では C-11 位にメチル基を一義的に帰属することはできないので、A を Wolff-Kishner 還元によって炭化水素に導き、得られる EIMS スペクトル (図 7 下) に認められる飽和分枝炭化水素の枝分かれ位置を特徴づける m/z 57 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 183 (C<sub>13</sub>H<sub>27</sub><sup>+</sup>), 281 (C<sub>20</sub>H<sub>41</sub><sup>+</sup>), 407 (C<sub>29</sub>H<sub>59</sub><sup>+</sup>) の各イオンから 2 個のメチル基の枝分かれ位置を C-3 位と C-11 位と確定した。

B の構造は、スペクトルデータを A のものと比較することによって推論した。B の分子式は A より酸素が 1 個多く、この酸素が第 1 級水酸基に由来することは B がクロム酸酸化で相当するカルボン酸を与え、B の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルでは、A における δ 0.84 (3H, t, J=6.5 Hz) のシグナルが認められず、そのかわりに：HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- : δ 3.56 (2H, t, J=6.5 Hz) が観測されることから、C-29 位の末端メチル基が酸化された 1 級アルコールと考えられる。このことを確証するために B を Wolff-Kishner 還元後に水酸基を臭素化し、続いて LiAlD<sub>4</sub> で処理して得られる重水素化炭化水素の EIMS スペクトル (図 8) を A から得られた炭化水素のもの (図 7 下) と比較した。その結果、C-29 位を含むフラグメントが 1 質量増加した m/z 282 (C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>D<sup>+</sup>), 408 (C<sub>29</sub>H<sub>58</sub>D<sup>+</sup>) を与えることから C-29 位がヒドロキシメチル基であることを確認した。B は A の 10 倍の雄翅上げ活性を示し、合成した 2 個のキラル炭素を有する A の 4 種のジアステレオマーの混合物は天然物とほぼ同等の活性を示した<sup>5)</sup>。



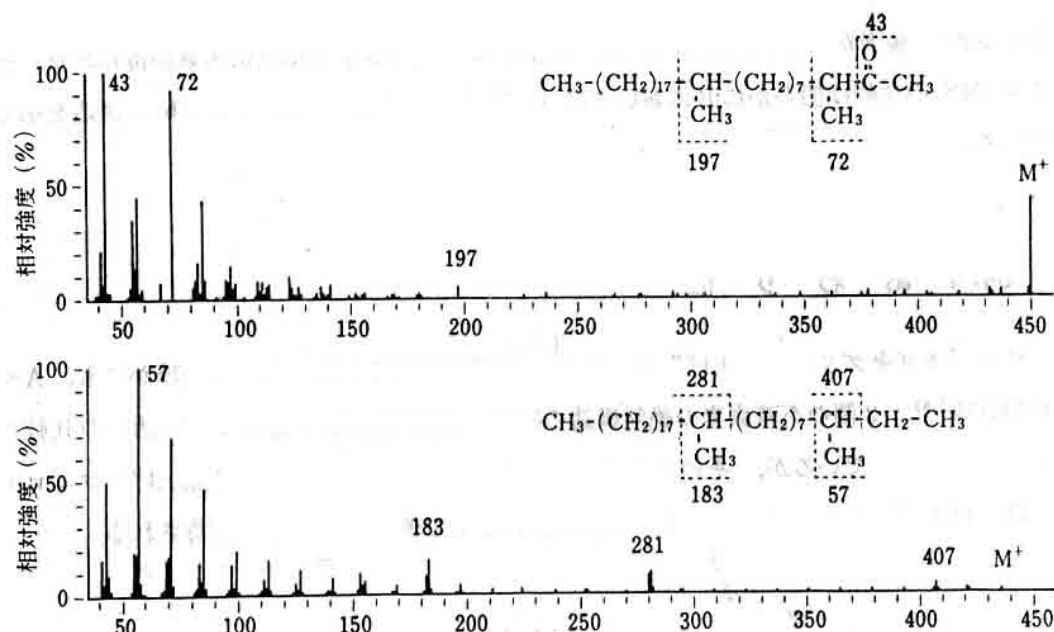


図 7 雄翅上げフェロモン A および Wolff-Kishner 還元で得られる炭化水素のマスペクトル

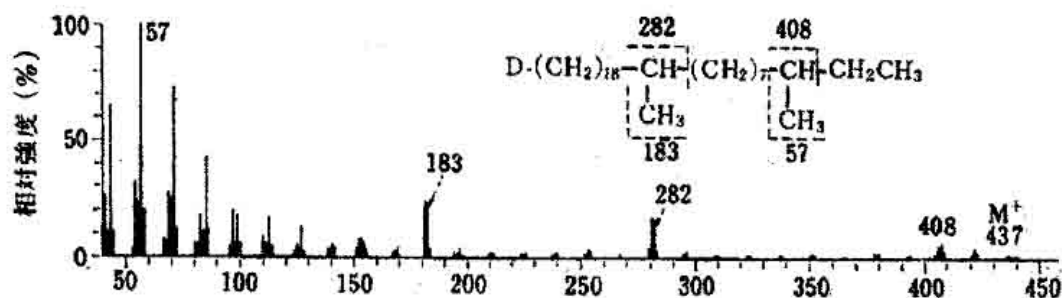


図 8 雄翅上げフェロモン B から誘導した重水素化炭化水素のマスペクトル

これらの 2 種の翅上げフェロモンは 2 個のキラル炭素を有するので、その絶対配置の帰属は興味ある課題である。東京大学農学部森 謙治研究室で可能な 4 種立体異性体に対して立体選択的な合成研究が展開された。その結果、 $[\alpha]_D$  および融点の比較から天然の翅上げフェロモンは構造式[4a]と[4b]に示す 3*S*、11*S* 体であることを確認した。なお、生物検定の結果では、天然物と同じ配置を示す 3*S*、11*S* 体がやや強い活性を示すものの、他のジアステレオマーも活性を示したので、立体配置と活性の発現の間にはそれほど厳密な関係は認められなかった<sup>6)</sup>。

### 3. 以後の研究の展開

現在全世界には約 4,000 種のゴキブリが知られておりシロアリもその仲間であるが、うち 50 種余りが日本に生息する。それらの大半は野外の森林などに生

息するが、ごく一部の屋内に常駐するものは人に嫌われ、衛生害虫として駆除の対象となる。進化的には約 3 億年前の古生代石炭紀に出現して、生きている化石の仲間に入り、群れを成して社会生活を営み行動科学からみると社会性昆虫に属するものも多い。

京都大学農学部では故石井象二郎教授を中心にチャバネゴキブリを研究材料とした生育・生殖・行動を支配する化学物質を探索し、雄翅上げフェロモン、集合フェロモンを見出した。一方、本種の雌性フェロモンの存在については確証を得ずにいた。けれども、1993 年その存在がノースカロライナ州立大において実証され<sup>7)</sup>、その構造を決定するために、京都大学農学部で研鑽してフェロモンの分離・精製と構造解析に習熟した野島 聡氏が米国において本種の雌性フェロモン(Blattellaquinone, [5])の構造を決定するに至った<sup>8)</sup>。

その間の迫力に溢れる研究ドラマは野島による“研究物語ーチャバネゴキブリ雌性フェロモンの解明”を参照されたい<sup>9)</sup>。彼が開発した触角電位検出器を組み込んだキャピラリーGC による高分離精製分取技術が数  $\mu$  g での NMR 解析を可能とした。本研究成果がもたらした高分離精製分取技術は微量生理活性物質の構造研究に大きな実績を残した<sup>10)</sup>。

## 補遺：Kováts の保持指標

元来 GC 法と MS 法は互いに独自に発展を遂げてきた分析法で、それぞれが化学構造に関して独自の情報を含んでおり、本文の 2-1 で述べたようにそれらの情報は相補的なものである。従って、GCMS 法を的確に利用して、未知資料の構造解析や定量分析を行うには、GC 法と MS 法からの情報を相乗的に利用することが重要である。以下に、GCMS 法によって構造解析を行うにあたって、GC から得られる保持指標の整理と利用法について加筆する。

### 1. GC から得られる化学構造に関する情報

MF 法や MC 法で指定したイオンや全イオンモニター(Total Ion Monitor, TIM)から得られるガスクロマトグラムには、各化合物に特有の保持値に由来するピークが観測される。クロマトグラムに現れているピークは、各化合物が固定相と移動相の間で、配向効果、誘起効果、分散効果や水素結合などの化学構造特性の差異によって分離されたもので、それらの保持指標は各成分の化学構造に対して種々の情報を提供している。

けれども、ガスクロマトグラフに現れる保持値は、カラム条件、温度、キャリアーガス流量などによって変動するので、一般には保持時間や保持容量よりも保持指標(retention index, *I* 値)としてとして求めた方が変動の少ない値が得られ、データの比較が確実となる。したがって、保持指標を厳密に検討することによって、分子構造をある程度推定することができる。すでに、保持指標と化学構造の関係について古くから多くの考察がなされており、現在ではコンピュータで保持指標を予測するソフトや保持指標から化合物を検索できるデータベースが市販されている。

以下に、一般の有機化合物に対して適用範囲の広い Kováts の保持指標(*I* 値と

する)について述べる。骨格の定まった化合物の例としてステロイド数(steroid number)や誘導体化による構造情報の取得については拙文を参照されたい<sup>3)</sup>。

## 2. Kováts の保持指標(*I* 値)

Kováts の *I* 値は次の式(1a)と式(2a)または式(1b)と式(2b)で定義される。

$$I_T(A, X) = 200 \frac{\log Rt(X) - \log Rt(P_n)}{\log Rt(P_{n+2}) - \log Rt(P_n)} + 100n \quad (1a)$$

$$Rt(P_n) \leq Rt(X) \leq Rt(P_{n+2}) \quad (2a)$$

$$I_T(A, X) = 200 \frac{\log Rt(X) - \log Rt(P_n)}{\log Rt(P_{n+1}) - \log Rt(P_n)} + 100n \quad (1b)$$

$$Rt(P_n) \leq Rt(X) \leq Rt(P_{n+1}) \quad (2b)$$

ただし A : 固定相液相、T : カラム温度、*Rt*(X) : , *I* 値を求めたい試料の保持時間 (または保持容量)、*Rt*(*P<sub>n</sub>*), *Rt*(*P<sub>n</sub>+1*), *Rt*(*P<sub>n</sub>+2*) : 炭素数 *n*, *n*+1, *n*+2 の *n*-飽和炭化水素の保持時間 (または保持容量) である。奇数個の *n*-飽和炭化水素が入手できる場合には、式(1b)と式(2b)を利用した方が求める *I* 値の精度が高くなる。

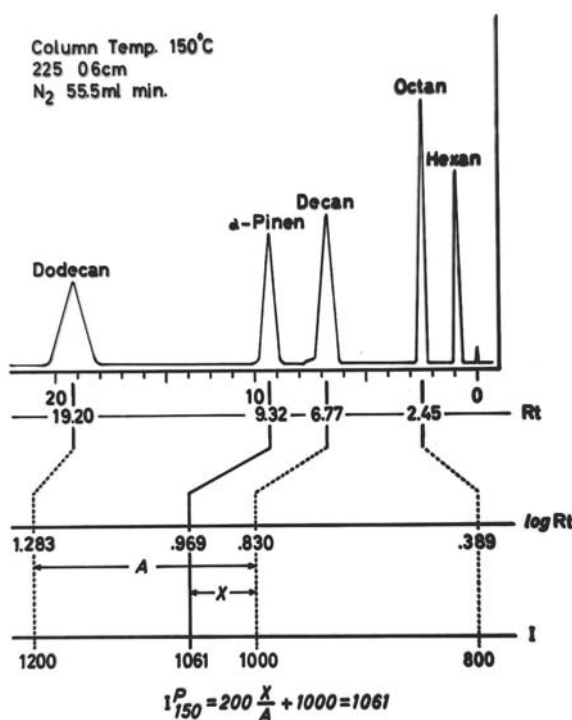


図 9 *I* 値の求め方

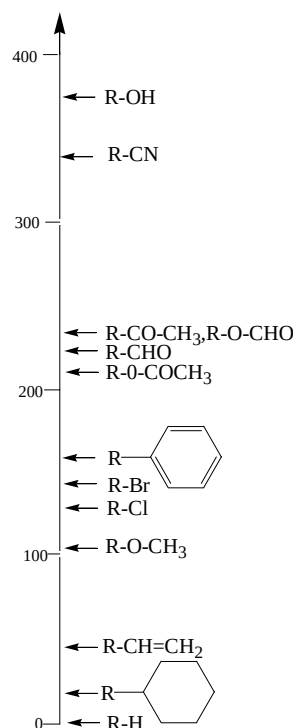


図 10  $\triangle$  *I* 値の例

上の式を利用して実際のクロマトグラムから *I* 値を求める方法を  $\alpha$ -ピネンを例として図 9 に示した。図 9 において上段は実際のクロマトグラムと *Rt* 値を示しており、 $\alpha$ -ピネンは *n*-デカンと *n*-ドデカンの間に溶出する。中段に示した値

はこの  $Rt$  値を対数値に換算したもので、 $n$ -飽和炭化水素では炭素数にしたがって等間隔のメモリが得られる。下段では、1 炭素数の間隔を 100 とし、上で求めた  $\alpha$ -ピネンの  $\log Rt$  値を  $n$ -デカンと  $n$ -ドデカンの間に挿入する。このような方法を同系列化合物に適用すれば、炭素数を推定することができるので、MS から求めた炭素数の検討にも  $I$  値を利用することができる。

GC では、一般に無極性と極性の液相での分離挙動が比較される。そこで、同一温度での両液相間の  $I$  値の差を  $\Delta I$  ([式(3)]) と定義する。

$$\Delta I_T = I_T(\text{P. A.}) - I_T(\text{nonP. A.}) \quad (3)$$

P. A. : 極性固定相液相、nonP. A. : 無極性固定相液相、

$I_T(\text{nonP. A.})$  は無極性固定相液相の種類によってほとんど変化を受けないが、 $I_T(\text{P. A.})$  は極性液相の種類によって大きく変化する。 $\Delta I$  値の例を Kováts の文献より引用して図 10 に示した<sup>11)</sup>。なお、Emulphor-O は polyethyleneglycol の 1 種で、重合度は 40 で一方の水酸基がオクタデシルアルコールとエーテル結合したものである。図 10 からわかるように、 $\Delta I$  値は官能基によって固有の値を示すので、この値を利用することによって官能基の種類を推定することができる。このような GC から得られる情報をマススペクトルの解析から得られる情報と比較し検討することによって、マススペクトルの解釈が容易になるばかりか、構造解析がより確実になる。すでにその応用については本文の 2-1 で詳しく述べた。

### 参考文献

- 1) 山岡亮平、上野民夫、深海 浩、石井象二郎、第 11 回有機マススペクトロメトリー討論会要旨集、p79(1976)
- 2) R. Yamaoka, H. Fukami and S. Ishii, *Agricultural and Biological Chemistry*, **40**, 1971-1977(1976)
- 3) 上野民夫、*化学*、32 巻 11 月号、12-20 ページ(1977)
- 4) R. Nishida, H. Fukami, S. Ishii, *Experientia*, **30**, 978(1974)
- 5) R. Nishida, H. Fukami, T. Sato, Y. Kuwahara, S. Ishii, *J. Chem. Ecol.*, **2**, 449(1976)
- 6) K. Mori, S. Masuda, T. Suguro, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 1329-1340
- 7) D. Liang, C. Schal, *Experientia*, **49**, 324(1993)
- 8) Nojima, C. Schal, F. X. Webster, R. Santagelo, W. L. Roelofs, *Science*, **307**, 1104-1106(2005)
- 9) 野島 聡、*化学*、60 巻 8 月号、30-34 ページ(2005)
- 10) S. Nojima, C. S. Apperson, C. Schal, *J. Chem. Ecol.*, **34**, 418-428(2008)
- 11) A. Wehrli, E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 2709-2725(1959)