1-ベンゾイルベンゾトリアゾールの電子衝撃および 化学イオン化によるフラグメンテーション

Electron Ionization- and Chemical Ionization-Induced Fragmentation of 1-Benzoylbenzotriazole

大橋 守*・辻本和雄*・山田修三*・佐藤成広*・桜井 寛**
立松 晃**・原田健一**・武田直仁**・鈴木真言**

Mamoru Ohashi, Kazuo Tsujimoto, Shuzo Yamada, Shigehiro Sato, Hiroshi Sakurai,
Akira Tatematsu, Ken-ichi Harada, Naohito Takeda, Makoto Suzuki

(昭和57年9月28日受理)

The electron impact-induced fragmentation of 1-benzoylbenzotriazole (1) has been discussed on the basis of MIKE spectra of the related compounds. The metastable abundance ratios, metastable peak shapes, and KE releases for the transition of m/z 195 $\rightarrow$ 167 in the second field free region demonstrate that the ion at m/z 195 produced by loss of N_2 from the molecular ion of 1 is identical with the molecular ion of 2-phenylbenzoxazole. The possible contribution of an electronically excited molecular ion to the fragmentation process reported previously by the ^{13}C -labelled experiments is again suggested. The hydrogen and methane CI spectra of 1 are also given in which characteristic fragmentation leading to benzoyl and protonated 1H-benzotriazole ions is demonstrated.

1. 緒 言

気相における電子衝撃分解反応においては、溶液反応における軌道対称性保存則¹⁾にみられるような明確な形で励起状態および基底状態の電子配置の差に基づく反応性の差が認められない。気相反応においても軌道対称性保存則が成立するのは当然であるが、電子衝撃により分子に与えられるエネルギーはかなり大きく、軌道対称性保存則を破るに足る十分なエネルギー

(~ 100 kcal/mole) を内部エネルギーとしてイオンが保持できるので、電子配置の差に基づく反応性の差を考慮する必要はないかも知れない。しかし、Williams, Beynon の charge localization 概念²⁾ をフラグメンテーションの指針とする限り、フラグメンテーションの電子配置は重要な意味をもつことになる。準安定イオンスペクトルは又先駆イオンの電子配置に密接に関係する。すなわち二重項励起状態の発光寿命は 10^{-8} 秒程度と考えられているので、励起状態を経る反応に準安

*電気通信大学材料科学科 (調布市調布ヶ丘 1-5-1)

Department of Materials Science, The University of Electro-Communications (Chofu, Tokyo 182)

**名城大学薬学部 (名古屋市天白区天白町八事裏山15)

Faculty of Pharmacy, Meijo University (Tempaku, Nagoya 468)

定イオンは観測されない³⁾。一方励起状態を経る反応と同一生成物が基底状態イオンから生成するとすれば、その大きな活性化エネルギーのために大きな運動エネルギー放出 (KE release) が観測されることになろう⁴⁾。これらの典型的な例は炭化水素イオンからの脱 H₂ 反応にみられる。基底状態では対称禁制反応である 1,2-脱離過程にはフラットトップ形準安定イオンが観測され、大きな KE release が認められるのに反し、対称許容反応である 1,1-脱離過程は幅のせまいガウス形ピークを与える⁵⁾。

1-ベンゾイルベンゾトリアゾール (1) の溶液内反応はくわしく検討され、基底状態の電子配置でおこる熱反応では脱 N₂ 後 2-フェニルベンズオキサゾール (2) を生成する⁶⁾ が、一方励起状態の電子配置を経る光反応では脱 N₂ 後、溶媒からの水素引き抜き反応および分子内環化で 6-フェナントリドン (3) を生ずることが明らかにされている (Scheme 1)⁷⁾。1 の電子衝撃分解

Scheme 1

では従来主に熱反応と同じ反応形式に従って 2 を生ずるものと考えられていた⁸⁾。著者らは¹³C 標識実験により 2 を生ずる過程は 78% 程度の寄与であり、励起状態の反応である 3 を生成する過程が 22% 程度存在することを示唆した。すなわち 1 のカルボニル炭素を ¹³C で標識した所、脱 (N₂+CO) に相当するイオンは *m/z* 168 イオン (¹³C を保持している) が 78%, *m/z* 167 イオン (¹³C を失っている) が 22% の割合で生成することを知った。2 位を ¹³C で標識した 2* は 100% ¹³C を保持した *m/z* 168 イオンを生じ、一方 6 位を ¹³C 標識した 3* は 100% ¹³C を脱離して *m/z* 167 イオンを生成するので、Scheme 2 に示すように少なくとも 22% は 2 を経過しない過程が存在し、溶液反応の類推から励起状態の反応である 3 を生ずる過程を示唆した⁹⁾。今回は

MIKE (mass analyzed ion kinetic energy) スペクトルに基づきこの点を検討する。

2. 実験

化合物 1, 2, 3 およびその ¹³C 標識化合物は前報⁹⁾と同一試料を用いた。EI スペクトルは日立 RMU-6 MG 型質量分析計 (EI/CI イオン源, 電子衝撃電圧 20 及び 70 eV, 電子電流 80 μA, 加速電圧 3.2 kV, イオン源温度 200°C) を用いた。CI スペクトルの測定は島津 LKB 9000A 型質量分析計を用いた。イオン化室圧力 0.13 Torr (MKS Baratron 221A 型), 電子衝撃電圧 500 eV, 電子電流 500 μA, 加速電圧 3.5 kV, イオン源温度 150°C, 試薬ガスに水素 (99.999%, Matheson 社製), メタン (99.95%, 高千穂工業製) を用いた。MIKE スペクトルは日立 RMU-7 型の改造逆配置二重収束質量分析計¹⁰⁾を用いた。電子衝撃電圧 70 eV, 電子電流 80 μA, 加速電圧 3.86 kV, 電場セクター電圧 380.2 V, 電場電圧掃引速度 69 V/min. (MIKE スペクトル用) 及び 2.1 V/min.

(T_{0.5} 測定用), 記録紙速度 2 cm/min, ピークの半値幅は主イオンビームの半値幅について補正を行った。

3. 結果および考察

3.1. MIKE スペクトル

Fig. 1a に 1 の *m/z* 195 (M-N₂)⁺ イオンの MIKE スペクトル, Fig. 1b, 1c に 2 および 3 の分子イオンの MIKE スペクトルを示した。1 および 2 の MIKE スペクトルには *m/z* 167 (-CO) および *m/z* 92 (-C₆H₅CN) のピークがみられるのに対し, 3 のスペクトルには *m/z* 92 ピークが欠如する。従って 1 の *m/z* 195 イオンの構造は 3 の分子イオンと異なることは明白である。準安定イオンの相対強度, すなわち *m/z* 195 → 167 の遷移に対応するピークを *m*₁* とし、

m/z 195 $\rightarrow$ 92 を m_2^* とすると, $[m_1^*]/[m_2^*]$ は 1 では 8.6, 2 では 8.2 という値を得る。これはかなり良い一致と考えられ, 1, 2 からえられる m/z 195 イオンの構造は同一とみなしうる。¹¹⁾

化合物 1, 2, 3 の m/z 195 $\rightarrow$ 167 の遷移に伴う準安定イオンの形を Fig. 2a, 2b, 2c にそれぞれ示す, 一見して明らかなように 1, 2 の準安定イオンは所謂フラット・トップ形であり, 3 の形とは異なっている。

KE release 値 ($T_{0.5}$) を次式[†]に従って計算し,¹²⁾ Table I に示す結果を得た。

$$T_{0.5} = \frac{m_1^2}{16 m_2 m_3} \left(\frac{\Delta E}{E} \right)^2$$

以上の結果 1 の第二フィールドフリー場における準

Table I. Kinetic Energy Releases for the Fragmentation from m/z 195 to 167

Compound	ΔE (V)*	$T_{0.5}$ (eV)
1	6.652	0.601
2	6.651	0.600
3	5.183	0.364

*Mean value of three measurements

安定分解はほぼ 2 の分子イオンの分解に等しく, ¹³C 標識実験でみられた 22% 程度の 2 を通らないフラグメンテーションの寄与は殆どないと結論される。すなわち ¹³C 標識実験で ¹³CO を脱離する過程は準安定イオンのみられない速い過程であることが示された。この速い過程の可能性として, i) 2 の励起状態を経る過程, ii) 3 の励起状態を経る過程, iii) 2 も 3 も通らな

Fig. 1. MIKE spectra of m/z 195 ions; a) 1-benzoylbenzotriazole (1), b) 2-phenylbenzoxazol (2), c) 6-phenanthridone (3).

脚注 † m_1 は親イオン, m_2 は娘イオン, m_3 は脱離中性フラグメントの質量, ΔE はピークの半値幅, E は電場セクターの電圧, V は加速電圧である。

Fig. 2. Metastable peaks for m/z 195 $\rightarrow$ m/z 167; a) 1, b) 2, c) 3.

い別の速い過程の三者が考えられる。このうち i) は ^{13}C 標識 2^* が同じ電子衝撃条件下で 100% ^{13}C を保持することから除外できる。ii) の可能性は前報で示唆した如く最も考え易いもので、溶液内の励起状態の反応の類推から次のように考えることができよう。すなわち電子的に励起された 1 は脱窒素後、基底状態を経由する 2 の生成過程とは異なる方式で 3 を導くような環化をおこない、速やかな脱 CO 反応が附随する。軌道対称性保存則は励起状態からは励起状態の生成物ができることを示しており、¹¹ 衝突緩和過程がほとんどみられない気相の単分子異性化反応では、この軌道の相関関係に従って励起状態から励起状態が生成することは自然であろう。この観点からすれば 1 の励起状態から 3 の励起状態を経て脱 CO 反応がおこることは不自

然ではない。しかしこの MIKE の結果は iii) の可能性を否定するものではない。即ち、励起状態からの反

Fig. 3. a) EI mass spectrum of 1, b) $\text{CI}(\text{CH}_4)$ mass spectrum of 1.

応には m^* は観測されないが、 m^* がみられない反応はすべて励起状態の反応とは言えないからである。本実験ではこの MIKE スペクトルに観測されない化学種の構造まで言及することはできないからである。

3.2. CI スペクトル

Figure 3a に 1 の EI, 3b に 1 のメタン CI スペクトルを対比して示した。

m/z 224(MH^+), m/z 196 [$MH-N_2$] $^+$, m/z 105 ($C_6H_5C\equiv O^+$) の各ピークは EI スペクトルの m/z 223 (M^+), m/z 195 [$M-N_2$] $^+$, m/z 105 の各ピークに対応する。CI スペクトルの特徴は m/z 120 イオンの存在で、このイオンは ^{13}C 標識した 1^* でもシフトしない (Fig. 5) のでプロトン化 1H-ベンゾトリアゾールイオンと考えられる。ベンゾイルイオンも存在するので、Scheme 3 に示すように一旦中性の

1H-ベンゾトリアゾールとベンゾイルイオンが生成し、さらにイオン-分子間反応をうけて m/z 120 イオンとなるものであろう。

Scheme 3

Figure 4a, b, c に 1, 2, 3 の水素 CI スペクトルを示した。化学イオン化に伴って 1 が脱 N_2 後 2 のみを生成することを期待したのであるが、このスペクトルの比較から結論を引出すことはできなかった。Fig. 5 に ^{13}C 標識 1^* の H_2 -CI スペクトルを示した。Fig. 4a にみられる弱い m/z 167 イオンは Fig. 5 では m/z 168 にシフトし、EI スペクトルと似た挙動を示している

Fig. 4. $CI(H_2)$ mass spectra of a) 1, b) 2, c) 3.

Fig. 5. $\text{CI}(\text{H}_2)$ mass spectrum of ^{13}C -labelled **1***.

が、CI スペクトルにも強い m/z 195 イオン（ラジカルカチオン種）が認められるので、このイオンを経由してEI と同じ機構で m/z 167 イオンが生成するものかも知れない。CI スペクトルにおける脱 N_2 イオンの構造に関する手掛りは今の所見出しえない。CI スペクトルにみられるベンゾイル基の切断および1H-ベンゾトリアゾールの生成は、溶液内において**1**が酸触媒により容易に加水分解をうけることと対応しており、**1**の塩基性をよく反映する。試薬ガスが H_2 の場合 (Fig. 4a) と CH_4 (Fig. 3b) におけるフラグメンテーションの起こりやすさの差も反応イオン種 (H_3^+ と CH_5^+) のプロトン親和力の差として理解できる。¹⁴⁾

文 献

- 1) R. B. Woodward, R. Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry," Verlag Chem., GmbH, (1970); K. Fukui, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 57 (1971).
- 2) D. H. Williams, I. Howe, "Principles of Organic Mass Spectrometry," McGraw Hill, London (1972); D. H. Williams, J. H. Beynon, *Org. Mass Spectrom.*, **11**, 103 (1976).
- 3) R. C. Daugherty, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5780 (1968).
- 4) 中田尚男, "有機マスマスペクトロメトリー入門," 講談社, 東京 (1981).
- 5) D. H. Williams, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 280 (1977).
- 6) J. D. Druliner, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6879 (1968).
- 7) A. J. Hubert, *J. Chem. Soc.*, C 1334 (1969); H. Meier, I. Menzel, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **739**, 56 (1970); K. Tsujimoto, M. Ohashi, T. Yonezawa, *Chem. Commun.*, 1089 (1970); *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 515 (1972).
- 8) M. Ohashi, K. Tsujimoto, A. Yoshino, and T. Yonezawa, *Org. Mass Spectrom.*, **4**, 203 (1970); R. Lawrence, E. S. Waight, *Org. Mass Spectrom.*, **3**, 367 (1980).
- 9) S. Yamada, Y. Kamiyama, and M. Ohashi, *Org. Mass Spectrom.*, **15**, 1 (1980).
- 10) 桜井 寛・立松 晃・中田尚男, "第12回 有機化合物のマスマスペクトロメトリー討論会" 予稿集 p. 79, 東京 (1977).
- 11) A. N. H. Yeo, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 395 (1971).
- 12) R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, and G. R. Lester, "Metastable Ions," Elsevier, Amsterdam (1973).
- 13) J. L. Holmes, J. K. Terlouw, *Org. Mass Spectrom.*, **15**, 383 (1980).
- 14) 飯田芳男・代島茂樹, 質量分析, **30**, 1 (1982).

Keywords

1-benzoylbenzotriazole
MIKES
KE release