CI マススペクトロメトリーにおけるプロトン付加 酢酸プロピルのフラグメンテーション¹⁾

An MO Theoretical Study on Fragmentation of Protonated Propylacetate in Chemical Ionization Mass Spectrometry

鳴 原 淳^{*}・緒 方 理 彦^{*}・市 川 紘^{*}・土 屋 正 彦^{**}

Atsushi Shigihara, Michihiko Ogata, Hiroshi Ichikawa, and Masahiko Tsuchiya

(昭和58年11月10日受理)

A predominant migration of γ -hydrogen atom of the propyl group has been observed in the fragmentation of the protonated propylacetate. In an attempt to explain this observation, MINDO/3 calculation has been carried out on the fragmentations that involve three to seven-membered ring transition states starting from the MH^+ ions protonated at both keto and ether oxygen atoms. The results showed that hydrogen migration from β -position was energetically favorable and that the transition via 7-membered ring required higher potential energy to pass through.

1. 緒 言

前報で我々は CI マススペクトルにおいて生成されるプロトン付加した酢酸エチルの単純開裂反応について報告した²⁾。今回プロトン付加酢酸 *n*-プロピル およびイソプロピルエステルにおける転位を伴う開裂反応について検討を行なったので報告する。

カルボン酸エステル ($RCOOR'$) においてアルキル基 (R') の炭素数を変化させた場合の CI マススペクトルの変化についての研究ではギ酸エステルに関する報告があり、 R' を CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 に変えることにより、それぞれ異なるフラグメンテーションを与えることが知られている³⁾。酢酸プロピルの H_2Cl , CH_3Cl に

おいて特徴となるピークはプロトン化酢酸のピーク (m/z 61) である^{4,5)}。このイオンの生成には必ず水素転位が伴わなくてはならない (1)。

プロピルエステル ($R-COOC_3H_7$) の CI マススペクトルにおける水素転位反応は重水素標識を用いて検討されている⁴⁾。特徴的なことは R および試薬ガスに殆んど関係なく、転位する水素の位置は一定の傾向をもつ。即ち、水素はプロピル基のいずれの部位からも転位し、いわゆる McLafferty 転位にみられるような転位部位の特異性を示さない。各部位からの転位の割合

^{*}星薬科大学 (品川区荏原 2-4)

Hoshi College of Pharmacy (2-4 Ebara, Shinagawa, Tokyo 142)

^{**}東京大学工学部工業化学科 (文京区本郷 7-3-1)

Faculty of Engineering, University of Tokyo (7-3-1 Hongo, Bunkyo, Tokyo 113)

は酢酸プロピルおよび安息香酸プロピルの場合、 α 位約27%, β 位約23%, γ 位約50%である。⁴⁾ プロピルフェニルエーテル、プロピルベンゼンについても同様の結果が得られている。^{5,7)} この結果は、アルキル基の先端からの転位が起こりやすいことを示しているように見えるが、 R' が n -ブチル基である化合物においては δ 位からの転位はプロピル基の γ 位より少なく、安息香酸ブチルの場合、 α 位13%, β 位27%, γ 位47%, δ 位13%である。⁸⁾ Harrison らは、この結果より α , β , γ 各位の水素がそれぞれ異なる遷移状態 (Scheme 1) を通って転位するのであり、フラグメンテーション前の H-D 交換によるものではないと主張している。⁷⁾

我々は分子軌道計算により、フラグメンテーションのポテンシャルエネルギーから、以下に述べるように Harrison らの結論⁷⁾ とは異なる結果を得た。

2. 計算方法

分子軌道計算は前報²⁾ に述べた理由により MINDO

/3 法⁹⁾ を用い、反応座標を除くすべてのパラメーターについて最適化を行なった。

3. 結果および考察

フラグメンテーションを起こす親イオンは試薬ガスの種類にかかわらず、プロトン化分子 (MH^+) であると考えられる。エステルのようにプロトン親和力の高い部位を複数個もつ分子においてはプロトン付加する部位により異なったフラグメンテーションを与えるため、その各々からのフラグメンテーションについてポテンシャルエネルギーを求める必要がある。²⁾

Scheme 1

Fig. 1 はカルボニル酸素にプロトン付加した MH^+ イオン (1) から 3, 4, 5, 6, および 7 員環遷移状態を経てフラグメンテーションを起こす場合のポテンシャルエネルギー曲線であり, a~f は Scheme 1 に示す経路に, 3~12 は Table I に示したイオンおよび中性フラグメントの構造にそれぞれ対応している. Table I は開裂に関与する化合物の MINDO/3 法による生成熱を示す.

5 員環と 7 員環を経る反応 c, e は計算過程で, より低い遷移状態を通る単純開裂に移行するため見出せなかった. 4 員環遷移状態を経る協奏的開裂と単純開裂は 53 kcal/mol (1 kcal=4.2 kJ) 以下の低い活性化エネルギーを与え, 3 員環および 6 員環遷移状態を経る反応 a と d は, それぞれ 90 kcal/mol 以上の高い活性化エネルギーを要する.

単純開裂反応においては, 開裂の過程で水素転位が起き, *n*-プロピル基はイソプロピル基として解離する. イソプロピルエステルにおいて 4 員環遷移状態を経る開裂 m に要する活性化エネルギーは *n*-プロピルエステルの場合 (反応 b 53 kcal/mol) より低い (51 kcal/mol).

Fig. 2 はエーテル酸素にプロトン付加した分子イオン (2) からのフラグメンテーションのポテンシャルエネルギー曲線である. 6 員環遷移状態を経る段階的な開裂と単純開裂が 43 kcal/mol 以下の低い活性化エネルギーで起こるのに対し, 3 員環, 4 員環, 7 員環遷移状態を経る反応では 93 kcal/mol 以上の高い活性化エネルギーを必要とする. 5 員環を経る反応 i は c, e の場合と同様に単純開裂に移行するため, 見出せなかった. CI マススペクトロメトリーにおいてプロトン付加により分子 M に与えられる最大エネルギーは試薬ガスとのプロトン親和力 (PA) の差で与えられる. H_2 (PA=101 kcal/mol), CH_4 (PA=128 kcal/mol) を用いた場合, エステルの PA は約 198 kcal/mol であるから¹⁰⁾ MH^+ イオン (1) に与えられる最大エネルギーは H_2 の場合 97 kcal/mol, また CH_4

Fig. 1. Approximate potential energy profile for the fragmentation reaction from 1.

Fig. 2. Approximate potential energy profile for the fragmentation reaction from 2.

の場合 70 kcal/mol となる. エステルのエーテル酸素における PA は約 187 kcal/mol である.¹¹⁾ この値を用いると構造 2 の場合与えられる最大エネルギーは 86 kcal/mol (H_2 CI), および 59 kcal/mol (CH_4 CI) となる. これらの最大内部エネルギーを考慮すると, 活性化エネルギーの低い経路, すなわち 1 からは単純開裂と 4 員環を経る開裂, 2 からは単純開裂と 6 員環を経る開裂が容易に起こると考えられる. その他の経路

Table I. Calculated and Observed Heats of Formation (kcal/mol)

		ΔH_f (calcd.)	ΔH_f (obs.)
3	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	6.1	4.9 ¹²⁾
4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	204.1	209 ¹³⁾
5	$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$	183.8	190 ¹³⁾
6	CH_3COOH	-107.0	-104 ¹⁴⁾
7	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ + \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	51.3	} 74 ¹⁴⁾
8	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$	76.5	
9	$\text{CH}_3-\overset{+}{\text{O}}\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	29.3	
10	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\underset{+}{\text{O}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	57.0	
11	$\text{CH}_3-\overset{+}{\text{O}}\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	32.8	
12	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\underset{+}{\text{O}}}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	55.7	

は試薬ガスに依存するが、一般に起こり難い開裂反応と言える。

a から l までの反応経路のポテンシャルエネルギーの検討の結果は β 位の水素が優先的に転位することを示しており、 γ 位の水素が転位するポテンシャルエネルギーの低い特異的遷移状態は発見できなかった。 β 位の転位を伴う開裂反応は、(2) のような反応が数多く報告されていることより、^{15,16)} 現実には起こり得るフラグメンテーションである。しかし、 α 位と β 位が同程度で γ 位から多く転位するという Harrison らの結果とは一致しない。

我々は現在のところ次のような機構を考えている。すなわち分子 M がプロトン化される位置は、試薬ガスより PA の大きな部位であればいずれの部位でも可能性がある。アルキル基にプロトン付加し、アルキル鎖中でプロトンが転位するときの活性化エネルギーは低く、20kcal/mol 以下である。¹⁷⁾ したがってアルキル基にプロトンが付加し、ヘテロ原子にプロトンが移動する過程で H-D 交換が起こり、非特異的 H-D 交換の原因となる。酢酸プロピルの D₂Cl において CH₃-COOD₂⁺ が一部得られることは、¹⁸⁾ アルキル基に付加したプロトンが H-D 交換することによると思われる。またプロトン化酢酸 n-プロピル(1 および 2) よりイソプロピル(II)への転換は起こりやすく ($\Delta E_{I \rightarrow II} = 59\text{kcal/mol}$, $\Delta E_{2 \rightarrow II} = 33\text{kcal/mol}$)、その後 4 員環遷移状態を経て開裂するため、 β 位と同様に α 位、 γ 位からの転位が多くなる。しかし、実験結果では γ 位が α 位より多く転位しており、その差はこの研究からは説明できない。

文 献

- 1) An MO Theoretical Approach to the Interpretation of Organic Mass Spectra XV. Part XIV, H. Ichikawa, Y. Nakajima, and A. G. Harrison, *Mass Spectrosc.*, **31**, 189 (1983).
- 2) A. Shigihara, H. Ichikawa, and M. Tsuchiya, *Mass Spectrosc.*, **30**, 145 (1982).
- 3) A. G. Harrison and C. W. Tsang, *Can. J. Chem.*, **54**, 2029 (1976).
- 4) F. M. Benoit and A. G. Harrison, *Org. Mass Spectrom.*, **13**, 128 (1978).
- 5) M. S. B. Munson and F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4337 (1966).
- 6) F. M. Benoit and A. G. Harrison, *Org. Mass Spectrom.*, **11**, 599 (1976).
- 7) H. W. Leung and A. G. Harrison, *Org. Mass Spectrom.*, **12**, 582 (1977).
- 8) H. E. Audier, A. Milliet, C. Perret, J. C. Tabet, and P. Varenne, *Nouv. J. Chimie*, **1**, 269 (1977).
- 9) R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, and D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1285; 1294; 1302; 1307; (1975).
- 10) K. Hiraoka, *Mass Spectrosc.*, **28**, 185 (1980).
- 11) F. M. Benoit and A. G. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3980 (1977).
- 12) J. D. Cox and G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds," Academic Press, New York, N. Y., (1970).
- 13) J. L. Franklin, J. G. Dillard, H. M. Rosenstock, J. T. Herron, K. Draxl, and F. H. Field, "Ionization Potentials, Appearance Potentials, and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions," U. S. National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 26, Washington, D. C. (1969).
- 14) M. S. B. Munson and J. L. Franklin, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3191 (1964).
- 15) D. G. I. Kingston, J. T. Bursey, and M. M. Bursey, *Chem. Rev.*, **74**, 215 (1974).
- 16) F. W. McLafferty, *Org. Mass Spectrom.*, **15**, 14 (1980).
- 17) A. Shigihara, M. Ogata, and H. Ichikawa, at 18th Japanese Conference of Organic Mass Spectrometry, Tokyo (1983).

Keywords

Propylacetate
MO
MINDO/3
Fragmentation
Potential energy
CI mass spectrometry