ラジカルが支配するステアリン酸メチルエステルのフラグメンテーション —McLafferty 転移ピークの消失と C4 周期パターン—

Radical-Directed Fragmentation of Stearic Acid Methyl Ester Disappearance of McLafferty Rearrangement Peak and the C4 Periodic Pattern

高山光男

Mitsuo TAKAYAMA

横浜市立大学 Yokohama City University

(Received July 13, 2017; Accepted September 28, 2017)

1. はじめに

電子イオン化質量分析 (electron ionization mass spectrometry; EI MS) によって生成する有機化合物の分子イオン M^+ は、電荷よりもラジカル (不対電子) を引き金にしたフラグメンテーションを起こすことが多い。またラジカルは、近接する水素を引き抜くだけでなくメチレン鎖などの転移反応の原因でもある。よく知られたステアリン酸メチルエステルの EI マススペクトルに現れる McLafferty 転移 (McR) 由来のフラグメントイオンはその好例である¹⁾。McR 反応は、 γ 位のメチレン鎖からカルボニル酸素への水素転移を特徴とし、 m/z 74 のフラグメントイオンを与える (反応 1a, 図 1a)。この特徴的な水素転移は、有機光化学の Norrish Type II の分子内水素引き抜き反応とそれに続くラジカル誘起分解 (反応 1b) と共通している。実際、脂

肪族メチルケトンの光化学反応とその EI マススペクトルの共通性は早くから指摘されていた²⁾。Norrish Type II と McR の重要な共通点は、六員環遷移状態の立体配座をとることにより、ラジカル部位が、近接したメチレンの水素原子を引き抜くことである。また、脂肪酸メチルエステルの分子イオンの衝突誘起解離 (CID) 実験では、プロダクトイオンスペクトルから m/z 74 とその関連イオン m/z 87 が消失するといった奇妙な現象が報告されている³⁾。その CID スペクトルには、EI マススペクトルと同様、独特の懸垂曲線で表される C4 周期の強度の高いフラグメントイオン m/z 143, 199, 255 も観測される (図 1b)。

図 1 は古典的なステアリン酸メチルエステルの EI マススペクトルと CID スペクトルである⁴⁾。EI マススペクトルに C4 周期のパターンが現れる理由は、分子イオンのラジカル (不対電子) の位置と立体配座にある。また、CID スペ

反応 1. (a) 電子イオン化における分子イオン M^+ の生成と六員環遷移状態の形成、および不対電子に近接した γ 位メチレン水素の転移とラジカル誘起分解によるフラグメントイオン m/z 74 の生成. (b) 光照射による $n-\pi^*$ 遷移状態の生成と六員環遷移状態を経るラジカル誘起分解.

図1. ステアリン酸メチルエステルの (a) 70 eV/EI マススペクトルと (b) 分子イオン M^+ の高エネルギーCID (3 keV, He) スペクトル。懸垂曲線はC4周期パターンを示す。

表1. ステアリン酸メチルエステルのEIマススペクトルに観測されるイオンの分類

イオン	イオンの質量
分子イオン	298
単純開裂	267
McR由来	74, 87
メチレン鎖由来1	27/29, 41/43, 55/57, 69/71, 81/83, 95/97, 109/111
メチレン鎖由来2	101, 115, 129, 143, 157, 171, 185, 199, 213, 227, 241, 255, 269

クトルからMcR由来ピーク m/z 74が消失する理由も、ラジカル位置とイオンの立体配座、さらにイオン源内でのイオンの分解反応と滞在時間にある。ここでは、CIDスペクトルからのMcR由来ピークの消失およびC4周期パターン出現の理由を、ラジカル部位と立体配座、およびフラグメンテーションの時間スケールの観点から述べる。

2. 消えたMcR由来のピーク m/z 74と87

ステアリン酸メチルエステルのEIマススペクトルに観測されるピークは、五つのイオン群に分けることができる(表1)。分子イオン M^+ (m/z 298) は明確である。フラグメント m/z 267は分子イオンからの $CH_3O\cdot$ の脱離由来である。高い強度のピーク m/z 74と87はMcR由来であり、McR反応とラジカル誘起反応によって分子イオン M^+ から直接生成する⁵⁾。低質量域 (m/z 27~110付近) に観測される14 uごとのフラグメントイオン群は、エステル部位 ($COOCH_3$) を含まないメチレン鎖由来であり、アルカンのEIマススペクトルに特有で20 eV以下の電子エネルギーでは消失する^{6),7)}。最後のフラグメント群である m/z 100~270に観測される14 uごとのパターンは、上記アルカンのパターンとは異なり、C4周期で強度の高いフラグ

メントイオン m/z 143, 199, 255を与える。フラグメントイオンの生成する時間スケールに注意すると、磁場型質量分析装置で測定した図1aのEIマススペクトルに観測されるイオンは、イオン源での滞在時間 10^{-6} s内に生成したものであり、CIDスペクトルに観測されるプロダクトイオンは、イオン源から射出直後 (10^{-6} ~ 10^{-5} s) に生成したものである。

ステアリン酸メチルエステルのCIDスペクトルからMcR由来のピーク m/z 74と87が消失する現象は、最初ZirrolliとMurphyがASMS (1992, Washington) で、次いでHarveyがその機構を報告した³⁾。消失の理由は、EIイオン源内で生成した分子イオン M^+ が、その滞在時間 (10^{-6} s) かもっと短い時間内にイオン構造を変えてしまうためである^{4),8)}。イオン構造が変わる原因は、分子イオンが特定の立体配座をとることでカルボニル酸素上のラジカル部位にメチレン鎖が近接し、メチレン炭素間の結合 (CH_2-CH_2) が開裂し、メチレン鎖の転移反応が起こるためである。すなわち、反応2の構造IIからIIIへの変化である。反応2の立体配座Iを分子イオンの初期構造とすると、原子間伸縮振動の時間 (10^{-13} s程度) より長い時間をかけて回転運動 (10^{-10} ~ 10^{-9} s) が起こり遷移状態配座IIをとり、次いで原子配置一定のままで電子移動 (10^{-14} s) が起こる。この電子移動によって構造IIIができる。電子移動は極めて速いので、原子配置は一定のまま、すなわちFranck-Condon状態で起こる。構造IIIができしてしまうと、もはやMcR反応に至る立体配座(反応1a)をとることはできなくなり m/z 74 (m/z 87も) は生成しなくなる。遷移状態としての立体配座は固定された原子配置ではなく、原子間振動や回転運動の途中で一瞬形成される構造である。ただし、反応2の矢印で表す電子移動から観れば止まっているように見える。

反応2. ステアリン酸メチルエステルの分子イオン M^+ の立体配座変化による六員環遷移状態形成とメチレン鎖の転移反応 ($I \rightarrow II \rightarrow III$), およびメチレン鎖転移後の五員環遷移状態とフラグメントイオン m/z 255 の生成.

反応3. ステアリン酸メチルエステルの分子イオン M^+ の六員環, 十員環, 十四員環遷移状態の形成とC4周期フラグメントイオン m/z 143, 199, 255 の生成.

反応2に示したように, McR反応が可能な構造Iから不可能な構造IIIに変わる時間は並進・回転運動の 10^{-9} s程度であるため, 分子イオンのイオン源滞在時間 (10^{-6} s) 内には構造変化 ($I \rightarrow III$) が完了してしまう. McR反応が完了する時間は, 単純開裂の時間 ($10^{-13} \sim 10^{-12}$ s程度) に比べれば立体配座形成の時間 ($10^{-10} \sim 10^{-9}$ s) を必要とするため長い³, イオン源滞在時間 (10^{-6} s) に比べれば十分に短い. したがって, CIDスペクトルを測定するために, イオン源から射出された分子イオンは, 衝突室に入ったときには構造IIIに変わってしまっているため, 構造Iではなく構造IIIを反映したCIDスペクトルを与える. CIDスペクトルはプリカーサーイオンの構造を反映するため, McR反応は起こらず m/z 74と87は観測されなくなる⁴⁾.

McR反応の電界イオン化研究によれば, 単純開裂の時間スケール 10^{-12} sでもMcR由来のフラグメントイオンが僅かに観測されるので, 反応1aの六員環遷移状態の立体配座を経る過程は $10^{-12} \sim 10^{-11}$ s程度の短時間でも進行することがわかる⁹⁾. また, 構造IIIからC4周期フラグメントの一つ m/z 255が生成する過程は, ラジカル部位と正電荷をもつ炭素原子が五員環遷移状態を形成し, プロピル基が脱離する機構によって説明することができる⁴⁾. 五員環形成の妥当性は次の項で述べる.

上にはEIイオン源内での分子イオンの立体配座の変化を簡単に述べたが, イオン源内に滞在する分子イオンは内部エネルギー分布を持った集団であることに注意しなければならない. すなわち, 70 eV/EI条件で生成した分子イオ

図2. ステアリン酸メチルエステルの70 eV/EIマスペクトルに観測されるC4周期フラグメントイオン m/z 255, 199, 143 の高エネルギーCID (3 keV, He) スペクトル。

反応4. ステアリン酸メチルエステルの分子イオンの七員環、八員環、九員環遷移状態。

ンは、内部エネルギーと立体配座の両方の分布を持った集団であると同時に、その分布はイオン化直後 t_0 からイオン源滞在時間 t_r (10^{-6} s)までの間に変化し続ける(時間発展ともいう)。例えば、内部エネルギーの大きな分子イオンは途中で分解し表1に示したフラグメントイオンになり、小さな分子イオンは生き残りながら立体配座を変え続ける。さらに、反応2に示した立体配座IIをとったとしても、内部エネルギーが小さかったり最適な配置でなかったりすると必ずしも立体配座IIIまで進行しない分子イオンもある。図1のEIスペクトルとCIDスペクトルは、イオン化直後からイオン源滞在時間、加速電圧によって質量分離部や衝突室、あるいは検出器に達する時間まで、内部エネルギーと立体配座の分布を変えながら進行するイオン集団の統計平均を観測した結果である。

3. C4周期の懸垂曲線フラグメントパターンと立体配座

図1のどちらのスペクトルにも観測されるC4周期のフラグメントは、反応2のような立体配座を種々考えることにより説明することができる⁴⁾。反応2の構造IIは六員環遷移状態であるが、ほかにも十員環遷移状態、十四員環遷移状態を仮定することによりフラグメントイオン m/z 143, 199,

255の生成を説明することができる(反応3)。同様の機構はLongevialleによっても考案されている¹⁰⁾。反応3によって生成する共通の五員環構造は、各フラグメントイオン m/z 143, 199, 255のCIDスペクトルがいずれもベースピーク m/z 101のプロダクトイオンを与えることから支持される⁴⁾。ここで m/z 101の生成は、図2に示すような水素転移を伴うアルケンの脱離によって説明することができる。

それでは、図1に描かれている m/z 143と199、および m/z 199と255をつなぐメチレン単位(14 u)のフラグメントイオンが懸垂線パターンを現す理由はなにか? Lefevreによれば、単純に六員環遷移状態の形成がエネルギー的に有利なためとされている¹⁰⁾。例えば、図1の m/z 199と255に挟まれた m/z 213, 227, 241のフラグメントを説明するために、反応2の六員環構造IIに対して七員環から九員環遷移状態を考えてみる(反応4)。これらの立体配座(a)~(c)が反応3に示した配座と比較して構造的に安定か否かは計算化学で確認する必要があるが、どの遷移状態の立体配座も等しい安定性を持つようには見えない。すなわち、最小強度のフラグメント m/z 227を与える構造は反応4bであることから、八員環遷移状態の配座(b)がこの中では最も不安定な可能性が高い、すなわち、

不安定性を時間で表せば、イオン源内で 10^{-6} s 以内に起こる反応4の構造変化の中で、配座 (b) をとる時間が最も短いことになる。

4. おわりに

ステアリン酸メチルエステルおよびケトン関連の電子イオン化マスペクトルのフラグメンテーションは、Norrish Type II の類似性の指摘から60年以上の歴史をもつ古典的な研究である²⁾。しかし、そのすべてが解明されたわけではない。例えば、C4周期フラグメントに見られる懸垂曲線パターンを定量的に説明するには、使用した装置のイオン光学系とイオン滞在時間、および生成したイオンがどの時間スケールでどのような遷移状態の立体配座をとるのか、計算化学等を援用して研究する必要がある。マスペ

クトルに現れるフラグメントイオンの説明にはまだまだ多くの挑戦的な課題が残されている。

文 献

- 1) D. G. I. Kingston *et al.*, *Chem. Rev.*, **74**, 215 (1974).
- 2) A. J. C. Nicholson, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 1067 (1954).
- 3) D. J. Harvey, *Org. Mass Spectrom.*, **28**, 287 (1993).
- 4) M. Takayama, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **46**, 139 (1998).
- 5) M. Takayama, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **144**, 199 (1995).
- 6) M. Takayama *et al.*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **148**, L11 (1995).
- 7) M. Takayama *et al.*, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **44**, 531 (1996).
- 8) I. Vidavsky *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5865 (1994).
- 9) H. D. Beckey *et al.*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **2**, 101 (1969).
- 10) O. Lefevre *et al.*, *Org. Mass Spectrom.*, **27**, 589 (1992).