高分解能質量スペクトルによるフラグメン テーションの分析IV¹⁾ コージ酸のフラグメンテーションについて The High-Resolution Mass Spectrum of Kojic Acid

中 田 尚 男*・立 松 晃**
HISAO NAKATA, AKIRA TATEMATSU

(1968年1月19日受理)

The mass spectral fragmentation patterns of kojic acid (I) were examined with the aid of high-resolution mass spectrometry. The conventional spectrum of I is shown in Fig. 1, and elemental compositions of each fragment ion are established by accurate mass measurement (Table I).

The appearance of appropriate meta-stable ion peaks suggests one of major fragmentation pathways as shown in Fig. 2. The fragment ions and fragmentation sequences are represented in Fig. 3.

The first step of the fragmentation is, as in benzyl alcohol, the loss of CHO radical from CH₂OH side chain to give an oxonium ion B, which would undergo ring opening to B'. Expulsion of carbon monoxide from B' yields an ion C, and subsequent hydrogen migration and ring closure may afford an oxetane ion C'. The further loss of carbon monoxide would give an ion D, which then afford ethylene and an ion E. If the prototropic rearrangement is possible in B', an alternative route to D is also conceivable (Fig. 4).

Expulsion of carbon monoxide from the molecular ion and loss of OH from its side chain gives ion F or F'. Retro-Diels-Alder cleavage of γ -pyrone ring followed by loss of CH₂OH group may account for an ion at m/e 69 (G). Deuteration experiments support the structure of G. Although the origin of an ion at m/e 39 is yet unknown, its structure may probably be formulated as H.

1. 緒 言

われわれはさきに、メチル基、メトキシ基、フェニル基、臭素原子などをもつ簡単な γ -ピロン誘導体の質量スペクトルを測定し、そのフラグメンテーションを報告した²⁾。これらの化合物について共通に認められたフラグメンテーションは、i) 親イオンから一酸化炭素が脱離していく反応、ii) 親イオンの retro-Diels-Alder 型反応による解裂、の2つに大別することができる²⁾。しかし、すでに指摘したように²⁾、有機化合物分子のフラグメンテーションは、構造の変化に極め

て微妙な影響をうけるので、これまでに報告した化合物以外の、もっとちがった置換基をもった γ -ピロンの場合にも、上と同様のフラグメンテーションが主なフラグメンテーションになるかどうかは疑わしい。そこで、そのような例の1つとして、オキシメチル基と水酸基とをもったコージ酸(I)をとり上げ、そのフラグメンテーションを検討した。

* 愛知教育大学 (名古屋市東区大幸町)
Department of Chemistry, Aichi Kyoiku University (Higashi-ku, Nagoya)

** 名城大学薬学部 (名古屋市昭和区天白町)
Faculty of Pharmacy, Meijo University (Showa-Ku, Nagoya)

2. スペクトルの測定

通常のスpectrumは日立 RMU-6E 型二重収束質量分析計を用いてつぎの条件で測定した。

イオン加速電圧：1800 V

イオン化電圧：70 eV

全放射電流：80 μ A

試料加熱温度：150°C 前後

イオンソース温度：220°C

また、高分解能スpectrumの主な測定条件はつぎのとおりである。

イオン加速電圧：3600 V

イオン化電圧：70 eV

全放射電流：80 μ A

試料加熱温度：180°C

イオンソース温度：250°C

3. 主なフラグメントイオンの元素組成
の決定

コージ酸は Fig. 1 のようなスpectrumを示すが、このうちの主なフラグメントピーク、m/e 113, 97, 85, 69, 57, 39および29については、高分解能スpectrum

Fig. 1 Conventional Mass Spectrum of Kojic Acid.

によりそれぞれのイオンの元素組成を決定した。いずれの場合にも、前報¹⁾までに報告したような標準物質を用いる方法を使用して各ピークの正確な質量数を測定し、それに対応する元素組成を求め、また、二、三のピークについては、現れたピークの相対的な位置関係からその組成を決定した¹⁾。その結果を Table 1 に示す。なお、質量数の計算はすべて $^{12}\text{C}=12.0000$ を基準とする Beynon-Williamsの表³⁾ によるものである。

Table 1. Elemental Compositions of Kojic Acid Peaks.

m/e	
113	$\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3$
97	$\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2$
85	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$
69	C_3HO_2
57	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$
39	C_3H_3
29	(CHO (75%)) (C_2H_5 (25%))

4. フラグメンテーションの解析

コージ酸のスpectrumは、Fig. 1 からわかるように、8本の特長あるピークから成っているが、この他にいくつかの準安定イオンのピーク (m^*) が認められた。そこで、Table 1 に示した元素組成を考慮して各フラグメントイオンの生成過程を推定してみると1つは Fig. 2 のように、親イオンから1系列のフラグメンテーションをしていることがわかった。

この一連のフラグメンテーションにおいて、各イオンが具体的にどんな構造変化をしているかは、現在のところまだ推定の域を出ないが、一応、つぎの Fig. 3 のように考えることができる。

Fig. 2 One of Fragmentation Pathways of Kojic Acid.

Fig. 3 Fragmentation of Kojic Acid.

まず親イオンAにおける γ -ピロン環の芳香族性のために、側鎖の $-\text{CH}_2\text{OH}$ がベンジルアルコールと同一のフラグメンテーション^{4a)}により $\text{CHO}\cdot$ を脱離してイオンBとなり、さらに開環してB'となるであろう。ここで脱一酸化炭素をすればm/e 85のイオンCが生成するが、このイオンは6員環遷移状態を経る水素の転位と閉環によって、より安定なオキセタン型のイオンC'に変化し、さらに一酸化炭素を失ってm/e 57のイオンDとなるものと考えられる。このDは最後に通常

のretro-Diels-Alder型の解裂によって C_2H_4 とm/e 29の $\text{H}\cdot\text{C}\equiv\text{O}^+$ になる。ここでm/e 113 $\rightarrow$ m/e 85 $\rightarrow$ m/e 57の過程は、もしフラグメントイオンB'におけるケト・エノール互変異性が可能であると仮定すれば、便宜的にはFig. 4のようにも考えることができる。しかし、フラグメントイオンにおけるこのような互変異性は必ずしも常に可能であるとは限らないので^{4b)}この場合にFig. 4の過程が適用できるかどうかは今後の検討に待たねばならない。

Fig. 4 An Alternative Fragmentation.

さて、Fig. 1のフラグメントピークにおいて、さきに報告²⁾した γ -ピロン類の一般的なフラグメンテーション、すなわち、i) 親イオンから一酸化炭素の脱離する反応、およびii) 親イオンのretro-Diels-Alder型反応による解裂、のいずれのフラグメンテーションに相当するピークも強く現れていないことは注目すべきことであろう。しかしながら、このことは、これらのフ

ラグメンテーションが全くおこっていないことを示すわけではない、事実、m/e 97とm/e 69のイオンはそれぞれ第1段階としてこれらのフラグメンテーションを経て生成されるイオンと考えることができる。すなわち、親イオンから一酸化炭素が脱離した後、側鎖の水酸基が失なわれればm/e 97のイオンFあるいはそれと等価なF'となるであろうし、また親イオンが

retro-Diels-Alder 型解裂をしてから側鎖の $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基が脱離すれば m/e 69 のイオンGが説明できる。もちろんこれらのイオンはいずれも Table 1 に示したイオンの元素組成を満足している。とくに、比較的強く現れている m/e 69 のピークがイオンGに基づくことは、重水素置換の実験からも支持される。すなわち、コージ酸を重水から1回再結晶すると、 d_0 16%, d_1 38%, d_2 33%, d_3 13%の混合物が得られるが⁵⁾、このスペクトルにおいて m/e 69 のピークは全く重水素を含まぬことがわかった。イオンGのもつ1個の水素原子はコージ酸の重水処理で重水交換をしないと考えられる水素原子のうちの1つであり、これは上の結果と矛盾しない。

H (m/e 39)

なお m/e 39 のイオンは Table 1 からわかるよう

に炭化水素のフラグメントイオン C_3H_3^+ で、おそらくシクロプロベニウムイオンHと考えられるがその生成過程は現在のところ不明である。

終りにのぞみ、高分解能スペクトルの一部を測定していただいた日立製作所中央研究所、中島康雄、津山齊、土井紘の各氏にお礼申し上げる。

文 献

- 1) 前報：中田尚男・立松晃・津山齊・土井紘，質量分析，**15**, 112, (1967).
- 2) 中田尚男・立松晃，質量分析，**15**, 5, (1967).
- 3) J. H. Beynon, A. E. Williams, "Mass and Abundance Tables for Use in Mass Spectrometry", Elsevier, Amsterdam (1963).
- 4) H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, "Mass Spectrometry of Organic Compounds", Holden-Day, San Francisco, (1967) : a) p.119~120; b) p. 158~160.
- 5) 中田尚男 "有機化合物の質量スペクトル", 日本化学会編, "実験化学講座(続)", 第14巻, 第5章, p. 257~259.