論文特集「不安定化学種の構造と反応」

(日本化学会誌, 1989, (8), p. 1256~1261)

© 1989 The Chemical Society of Japan

ハロゲン化物イオン親和力の MS/MS 法による測定と
イオン半径比による説明

(1989 年 1 月 23 日 受理)

伊 佐 公 男*・面 登 志 子・寺 井 保 彦・竹 内 康 高

生体関連物質の質量分析法として FAB イオン化法が発見され、その特徴の一つとして、マトリックスにグリセリンを用いることが提案され、また、イオン構造解析のために、MS/MS 法が案出された。CAD スペクトル (MS/MS 法によって得られるスペクトル) の利用がいられているが、その統一的理解が、十分行われているわけではない。CAD スペクトルの解析のために次のような研究を行った。気相クラスター擬分子負イオン (M_1-X-M_2) の CAD スペクトルの測定の結果、次の 3 通りの関係が得られた。

$$G < G-H+A < AX \quad ①$$

$$G < AX < G-H+A \quad ②$$

$$AX < G < G-H+A \quad ③$$

ここで、G, H, A, X は、それぞれ、グリセリン、水素、アルカリ金属元素、ハロゲン元素を表す。これらの関係を説明するために、イオン半径比 (r_X/r_A) を求めたところ、①, ②, および③は、それぞれ、2.289~0.923, 0.783, 0.717~0.657 の間に存在した。イオン半径比が X^- 親和力の大小関係に重要な影響をしていることが、はじめて判明した。このようなイオン半径比の法則は、固相では従来から広く認められてきたが、気相イオンの構造解析でも、あらたに説明できることは、大変興味深い。また、CAD スペクトルの意味が、このような親和力との関係で分類できる端緒を示した。

1 緒 言

近年、質量分析計が、生体関連物質の分子量決定、構造解析に広く用いられるようになってきた。Biemann ら¹⁾は、高性能二重結質量分析計を用いて、*Chromatium vinosum* から取り出した thioredoxin タンパクの一次構造を決定した。酵素分解後、HPLC 分画の m/z 246.2 から m/z 2165.0 の 14 種のペプチドからの前駆イオンの MS/MS 測定を行い、タンパク質の構造を決定している。このような方法論は 1981 年の Barber ら²⁾の高速中性原子衝突脱離 (以下 FAB と略記する) イオン化法へのマトリックスの導入という発見が引き金になって発展してきた。さらに 1983 年に McLafferty³⁾ が "Tandem Mass Spectrometry" という成書で、それまでのまとめを行うとともに、この手法の未来への可能性を言及した。

著者らもほとんど時を同じくして、生体関連物質の MS イオン化法の一つであるレーザー脱離 (以下 LD と略記する) イオン化法にきわめて頻繁に出現するアルカリ金属付加擬分子イオンの生成の機構の検討を行った。この種のイオンは、FAB イオン化法と LD 法とに同様に出現するイオンである。LD 法では、気相でのイオン・分子反応でこれらのイオンが生成しているというモデルを提案した^{4,5)}。一方、FABMS のイオン化法については、Kearle らは現在マトリックス FABMS のイオン化の機構について詳細な議論を続けている⁶⁾。Allmaier⁷⁾ らが FABMS のマトリックスの表面張力の観点から、イオン化の機構の議論を始めている。

著者らは、FABMS/MS 手法を導入して種々のイオンの衝突活性化分解 (以下 CAD と略記する: Collisionally Activated De-

福井大学教育学部化学教室, 910 福井市文京

- 1) R. S. Johnson, K. Biemann, *Biochemistry*, **26**, 1209 (1987).
- 2) M. Barber, R. S. Bordoli, R. D. Sedgwick, A. N. Tyler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 325.
- 3) F. W. McLafferty, Ed., "Tandem Mass Spectrom." John Wiley & Sons, Inc., New York, NY (1983).

- 4) G. J. Q. van der Peijl, K. Isa, J. Haverkamp, P. G. Kistemaker, *Org. Mass Spectrom.*, **16**, 416 (1981).
- 5) K. Isa, G. J. Q. van der Peijl, P. G. Kistemaker, J. Haverkamp, *質量分析*, **30**, 205 (1982).
- 6) J. Sunner, A. Morales, P. Kearle, *Anal. Chem.*, **60**, 98 (1988).
- 7) G. M. Allmaier, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2**, 74 (1988).

composition) スペクトルを測定することから、イオン種の構造の検討を行っている^{9)~10)}。マトリックスのグリセリン (Glycerol, 以下Gと略記する) および添加物としてのハロゲン化アルカリ (AX) の各種擬分子イオンを詳細に検討した。さらにその擬分子イオンの CAD スペクトルを調べた。正イオン A^+ の親和力の大小を G, $G-H+A$, AX の3種の分子種について調べた¹¹⁾。さらに今回新たに、負イオン X^- の親和力の大小を G, $G-H+A$, AX の3種について検討した。ハロゲン化アルカリ AX は、Aとして Li, Na, K, Rb, Cs, Xとして F, Cl, Br, I のおのおのの組み合わせのなかで、16種において検討した。

2 実験 法

使用した装置は、JEOL 社製 DX-303 EBE タイプ MS/MS 装置で同社製 DA-5000 データシステムで処理した。擬分子負イオンは擬分子正イオンにくらべ、強度が弱いため、通常の検出器である二次電子増倍管の代わりに、後段加速検出器を取り付け、S/N 比の改善をはかった。MS/MS 測定のデータ処理も、強度が弱いため、100回の積算処理を行った。CAD スペクトルのためのフィルターは 100 Hz を一般的に用いた。

試料として市販のグリセリン (和光純薬工業) および、ハロゲン化アルカリ AX をそのまま用いた。試料の調製としてグリセリン、ハロゲン化アルカリおよび水をよく混合し、FAB ターゲットに塗布した。FAB 用中性気体としては、アルゴン (Ar) を用いた。衝突活性化分解用のガスも Ar を用い、イオン信号が 1/3 の強度に減衰するようにガスを導入した。

測定として、まず FABMS を測定する。今回は非対称な以下のような3種類 (1) から (3) の擬分子クラスター負イオン ($M_1 \cdots X^- \cdots M_2$) を検討した。ここで M_1 および M_2 はそれぞれクラスターイオンを構成する各分子種である。

これらクラスターイオンは、(1)~(3) 式のように、 X^- が2分子種ではさまれた構造になっていると考えている。現在までのところ、このようなクラスター擬分子イオンの構造の詳細な報告や議論はされていない。

3 測定 の 原理

異種2分子 M_1 , M_2 からなる非対称擬分子クラスター負イオンを第一 MS (EB, ここでEおよびBは、それぞれ電場および磁場を表す) で選択し、これを前駆イオン (Precursor ion) と名付ける。

これを第二 MS (E) に導き、この CAD スペクトルを測定し、娘イオン (フラグメントイオン) の ($M_1 \cdots X^-$) と ($M_2 \cdots X^-$) の

両者の大小関係を調べた。

4 結果 および 考察

アルカリイオンを含むクラスターイオンの安定性については、既に報告済みである¹¹⁾。正イオン ($M_1 \cdots A^+ \cdots M_2$) としての場合の選択した前駆イオンは、

である。もし CAD スペクトルの結果から、 $(G+A)^+ < (G-H+A+A)^+$ なら A^+ の親和力は

という順になる。続いて $(G-H+A+A)^+ < (AX+A)^+$ なら A^+ の親和力は、

という順になる。さらに $(G+A)^+ < (AX+A)^+$ なら A^+ の親和力は

という順になる。したがってこのような結果から、すべてを並べ直すと、 A^+ の親和力の大小関係は

のようになる。これらの大小関係を $A=Li, Na, K, Rb, Cs$ および $X=F, Cl, Br, I$ のすべての組み合わせについて検討し、測定結果を表1に示した¹²⁾。一部のイオンは前駆イオンの強度が非常に弱いため、S/N 比が悪く測定できなかった。

これらの結果は

のように3種類に区別できた。 $G < G-H+A$ の順は変わらないから AX が最小になる場合、および AX が中間になる場合、および最大になる場合があることが判明した。

なお、この3種の大小の順序づけの結果は A^+ イオン半径 r_A^+ , X^- イオン半径 r_X^- の半径比 r_X^-/r_A^+ で分類できることを世界ではじめて報告した¹¹⁾。この様な考え方は、イオン結晶固体での Pauling ら¹³⁾の提案した半径比の規則と類似している。固体での規則はイオンのマクロな現象の平均的な結果であるが、今回の“気相でのイオン半径比の規則”は気相でしかも1個のイオンのミクロな現象についてもイオン半径比の規則がかなり成立していることを述べている。また、CAD スペクトルの測定環境にお

- 8) 伊佐公男, 木下敏明, 木戸博紀, 中田隆二, 水田啓子, 日化, 1985, 615.
- 9) 伊佐公男, 寺井保彦, 日化, 1988, 572.
- 10) 井上義人, 松本雅裕, 大倉隆司, 伊佐公男, 久原とみ子, 松本 勇, 金沢医科大学雑誌, 13, 231(1988).

- 11) K. Isa, Y. Takeuchi, *Org. Mass Spectrom.*, **24**, 159 (1989).
- 12) R. P. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A 32**, 751(1976).
- 13) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell U.P., and O. U. P. 3rd ed., (1960).

Table 1 A⁺ Affinity for AX, G, and (G-H+A)

Class	Salt	Results	Ionic radii ratio r_X^-/r_A^+
①	LiI	LiI < G < (G-H+Li)	2.289
	LiBr	LiBr < G < (G-H+Li)	2.022
	LiCl	LiCl < G < (G-H+Li)	1.856
②	NaI	G < NaI < (G-H+Na)	1.776
	NaBr	G < NaBr < (G-H+Na)	1.560
	NaCl	G < NaCl < (G-H+Na)	1.440
	KI	G < KF < (G-H+K)	1.355
	(LiF)	n	1.322
	RbI	G < RbI < (G-H+Rb)	1.241
	KBr	G < KBr < (G-H+K)	1.197
	CsI	G < CsI < (G-H+Cs)	1.138
	KCl	G < KCl < (G-H+K)	1.099
	RbBr	G < RbBr < (G-H+Rb)	1.096
	NaF	G < (G-H+Na) < NaF	1.026
③	RbCl	G < (G-H+Rb) < RbCl	1.006
	CsBr	G < (G-H+Cs) < CsBr	1.006
	CsCl	G < (G-H+Cs) < CsCl	0.923
	KF	G < (G-H+K) < KF	0.783
	RbF	G < (G-H+Rb) < RbF	0.717
	CsF	G < (G-H+Cs) < CsF	0.657

1) n : not detected.

2) Classes indicate the three sets of salts showing the same order of alkali metal ion affinity.

3) Results indicate the order of alkali metal ion affinity with the molecules, G, (G-H+A), and AX.

4) Ionic radii ratio represents r_X^-/r_A^+ , where r_X^- and r_A^+ are ionic radii of halide ion and that of alkali metal ion, respectively. Ionic radii ratio are adapted as follows.Ionic radii¹²⁾

	r_A^+		r_X^-
Li	0.90 Å	F	1.19 Å
Na	1.16 Å	Cl	1.67 Å
K	1.52 Å	Br	1.82 Å
Rb	1.66 Å	I	2.06 Å
Cs	1.81 Å		

- 5) Case ①; AX < (G-H+A) < G,
 Case ②; (G-H+A) < AX < G,
 Case ③; (G-H+A) < G < AX

Fig. 1 FAB CAD tandem mass spectrum of the precursor ion (G·X⁻·KX), m/z 201

Table 2 X^- Affinity for AX, G, and (G-H+A)

Class	Salt	Results	Ionic radii ratio r_{X^-}/r_{A^+}
①	LiI	G < (G-H+Li) < LiI	2.289
	LiBr	n	2.022
	LiCl	G < (G-H+Li) < LiCl	1.856
	NaI	n	1.776
	NaBr	G < (G-H+Na) < NaBr	1.560
	NaCl	G < (G-H+Na) < NaCl	1.440
	KI	n	1.355
	LiF	G < (G-H+Li) < LiF	1.322
	RbI	n	1.241
	KBr	G < (G-H+K) < KBr	1.197
	CsI	G < (G-H+Cs) < CsI	1.138
	KCl	G < (G-H+K) < KCl	1.099
	RbBr	G < (G-H+Rb) < RbBr	1.096
	NaF	G < (G-H+Na) < NaF	1.026
	RbCl	G < (G-H+Rb) < RbCl	1.006
	CsBr	G < (G-H+Cs) < CsBr	1.006
	CsCl	G < (G-H+Cs) < CsCl	0.923
②	KF	G < KF < (G-H+A)	0.783
③	RbF	RbF < G < (G-H+Rb)	0.717
	CsF	CsF < G < (G-H+Cs)	0.657

- 1) n : not detected.
- 2) Classes indicate the three sets of salts showing the same order of halide ion affinity.
- 3) Results indicate the order of halide ion affinity with the molecules, G, (G-H+A) and AX.
- 4) Ionic radii ratio represents r_{X^-}/r_{A^+} , where r_{X^-} and r_{A^+} are ionic radii of halide ion and that of alkali metal ion, respectively.
- 5) Case ①; G < (G-H+A) < AX
Case ②; G < AX < (G-H+A)
Case ③; AX < G < (G-H+A)

Fig. 2 FAB CAD tandem mass spectrum of the precursor ion (G-H+K...X...KX), m/z 239

いては、第一 MS で選択された前駆イオンの擬分子イオンは 3 keV というかなり高エネルギーのイオンである。さらに、この高エネルギーイオンが中性 Ar ガスと単衝突¹⁾によりエネルギーの移動が起こり、振動励起されたクラスターイオンが選択的に分解する現象である。このような測定の結果、現在までのところ、イオン構造の情報が欠落しているにもかかわらず、CAD スペクトルにおいて、イオン半径比で上述の結果が分類できる可能性を

示していることは驚くべきことである。

この様に 3 種の大小関係が得られたことから、CAD スペクトルにより、クラスターイオン内の相互作用を検討することが可能であると考えられる。

そこで今回、負イオンの場合についての擬分子負イオンについても同様な実験を行い、その結果も r_{X^-}/r_{A^+} の比で分類できるかどうかを調べた。やはり、3 種類の大小関係があり、イオン半径

Fig. 3 FAB CAD tandem mass spectrum of the precursor ion $(G \cdot X^- \cdot G-H+K)$, m/z 257

比で正イオンの場合と同様に分類できた。表2に大小関係および、イオン半径比の相関を示す。また、測定の一例として $AX = KCl$ の場合の CAD スペクトルの典型的なものを、図 1, 2, 3 に示す。図 1, 2, 3 は、それぞれ前駆イオン

の CAD スペクトルである。表2から明らかなように、

の3種の大小の順序づけが正イオンの場合と同様に分類できている。すなわち、 KCl の場合には、

であることがわかった。

さらに、イオン半径比での3種への分類ができることも正イオンの場合と同様であることが判明した。

正イオン (A^+)・負イオン (X^-) とともに、同じく3種の大小関係で親和力が分類され、さらに、イオン半径比で分類できた。ただ、各グループに含まれるハロゲン化アルカリ種の数にばらつき、特に、負イオンの場合は、①のグループが極端に多かった。①のグループでのイオン半径比は $2.289 \sim 0.923$ の間、②のグループでは 0.783 のみ一種、さらに③のグループでは $0.715 \sim 0.657$ のように2種のみであった。

このような“かたより”は、正イオンの場合には見られなかったが、これは、負イオンのイオン半径が、正イオンにくらべ、大きいことによるイオンによる反発がきいていると考えている。

現在、イオン構造を詳細に検討するために、CAD スペクトルのなかで、上記2種以外の微弱なフラグメントイオンの解析を、実験および理論の両面から検討している。

本研究の一部は、昭和62年度文部省科学研究費（一般研究 (C), No. 62540324）によった。

**Special Articles on
Structure and Reaction of Unstable Species**

**Measurements of Halide Ion Affinities of Molecules and Salts by MS/MS
and an Interpretation in terms of Ionic Radius Ratio**

Kimio ISA*, Toshiko OMOTE, Yasuhiko TERAJ and Yasutaka TAKEUCHI

*Department of Chemistry, Faculty of Education, Fukui University;
Bunkyo, Fukui-shi 910 Japan*

Cationization and anionization of organic molecules and alkali halide salts have been studied using fast atom bombardment mass spectrometry (FAB) and tandem mass spectrometry (TMS or MS/MS). The order of the X^- affinity to G, $G-H+A$, and AX was determined by MS/MS approach, where G, A, and X represent glycerol, an alkali metal, and a halogen, respectively. This method utilizes the gas-phase fragmentation behavior of some asymmetric cluster ions, $M_1 \cdots X^- \cdots M_2$, where M_1 and M_2 are the species with the higher X^- affinity yielding the most predominant fragment ion $M_1 \cdots X^-$ in the MS/MS spectrum. The X^- affinity orders of sixteen alkali halides are divided into three classes. This classification is correlated with the ionic radii ratio (r_X^-/r_A^+). These ratios for classes ①, ②, and ③ are 2.289~0.923, 0.783, and 0.717~0.657, respectively. The present results show for the first time finding that the ionic radii ratio plays an important role in determining of the order of halide (X^-) affinity to molecules and alkali halide salts in the gas phase.

~~~~~