

メチルステアレートの高分解 EI/FI MS による相補フラグメントイオンの生成機構

(横浜市立大学¹・日本電子株式会社²)

○高山 光男¹・生方 正章²・長友 健治²

New insights of complementary fragment ions generated by high-resolution EI/FI MS of methylstearate

(Yokohama City University¹, JEOL Corporation²)

○M. Takayama¹, M. Ubukata², K. Nagatomo²

Short Abstract: Fragmentation of methylstearate has been examined by introducing a method for separation and classification of fragment ions into homologous series observed in high-resolution EI and FI mass spectra. The fragment ions were classified into three homologous series, i.e., aliphatic hydrocarbon, acylium and methylester. Original EI/FI mass spectra were reconstructed from the homologous series ions, and the formation of complementary fragment ions was analyzed on the basis of the reconstructed EI/FI mass spectra.

Keywords: Methylstearate, electron ionization, field ionization, complementary fragment ion

メチルステアレート(SteaMe)の質量分析は 1950 年代から研究報告があり, そのフラグメンテーションは McLafferty 転移(McR), CH₂ 単位で出現するメチルエステル系列(C_nH_mCOOMe)とアシル系列(C_nH_mCO), および脂肪鎖系列(C_nH_m)イオンの生成が特徴的である. また分子イオンの CID スペクトルから McR 由来イオン m/z74, 87 が消失するなど^{1,2}, SteaMe にはフラグメンテーション研究に共通する多様な側面がある. ここではフラグメンテーション研究手法として高分解フラグメントデータを同族体系列(homologous series)に分類し, 各系列イオンのビジュアル化と再構成マスペクトルを作成した. 装置にはEIおよびFIイオン源を搭載した日本電子 JMS-T2000GC AccuTOF™ GC-Alpha³)を用いた.

同族体系列分類の例として SteaMe の低分解 EI スペクトルの m/z99 に着目する(Fig.1 left). m/z99 の高分解スペクトルには, 脂肪族炭化水素, アシル基, メチルエステルの三種の系列イオンが縮重していることが分かった(Fig.1 right). SteaMe の高分解 EI スペクトルのすべてのフラグメントイオンを各系列に分類し再構成マスペクトルを作成したところ, 脂肪鎖系列(C_nH_m)イオンのマスペクトルに McR の一重および二重水素転移由来のフラグメントイオン m/z74 と 75 を補完するフラグメントイオン m/z224 と 222 が観測された. これら補完フラグメントイオン生成の可否は Stevenson 則に基く DFT 計算でイオン化ポテンシャルを計算し検証した. またエステル系列と脂肪族系列マスペクトルの相補フラグメントイオンの相関を調べたところ, 脂肪族部位での C-C 結合のシグマ開裂が示唆された. さらに高強度の分子イオンを与える FI マスペクトルを測定したところ, 低強度の脂肪族炭化水素, アシル基, メチルエステルの三種の系列イオンが観測され, エステル系列と脂肪族系列のフラグメントイオンは相補的に生成することが示唆された. しかし, McR 由来の m/z74 と 87 は観測されなかったことから, その機構についてもイオン化機構と DFT 計算に基づいて報告する.

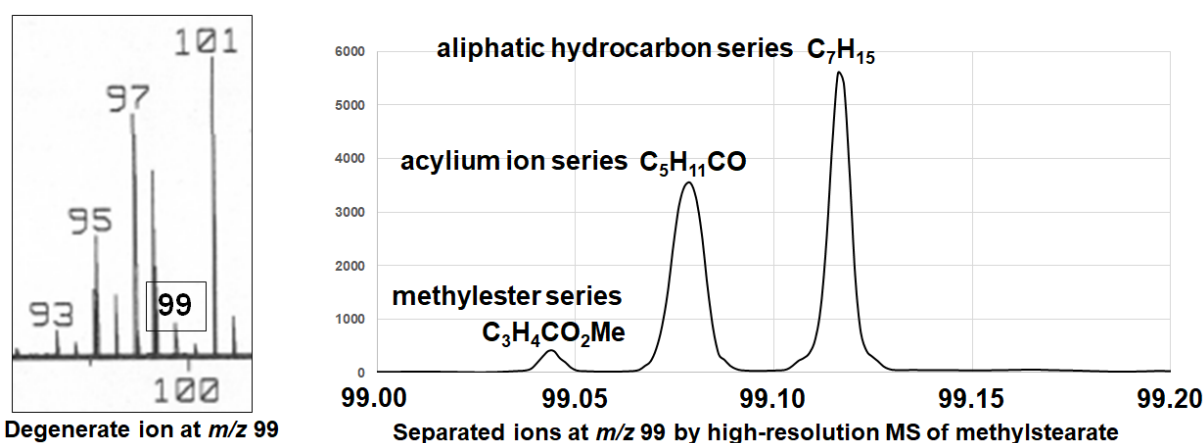


Figure 1. Low-resolution EI mass spectrum (left), and high-resolution EI mass spectrum of methyl stearate showing three homologous series ions at m/z 99 (right).

References

- 1) M. Takayama, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proces., **144**, 199(1995).
- 2) M. Takayama, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., **46**, 139(1998).
- 3) R.B. Cody, T. Fukudome, M. Ubukata, Rapid Commun. Mass Spectrom., **36**, e9225 (2022).