

高精度 MS データと DFT 計算に基づいた相補 McLafferty 転移の分子内電荷分配機構

(横浜市立大学¹・日本電子²・東北大学³)

○高山光男¹・生方正章²・大下慶次郎³・長友健治²・美齊津文典³

Intramolecular charge-splitting in complementary McLafferty rearrangement reaction based on high-accurate EIMS and density functional theory

(Yokohama City University¹, JEOL², Tohoku University³)

○M. Takayama¹, M. Ubukata², K. Ohshimo³, K. Nagatomo², F. Misaizu³

Short Abstract: The mechanism of intramolecular charge-splitting (charge-retention and -migration) occurring from McLafferty rearrangement of the molecular ion M^+ of methyl valerate was examined by high-accurate EIMS and DFT calculations. The charge and spin distributions of the stable and unstable intermediates of the enol-type molecular ion showed the presence of two different fragment ions which are produced by charge-splitting.

Keywords: High-accurate EIMS, methyl valerate, complementary McLafferty rearrangement, charge-splitting

質量分析において装置実験と計算機実験の組み合わせは古くから行われてきた。特に量子化学(QC)計算はUV/IR/Raman/NMRのシミュレーションを達成しておりマススペクトルの再現にも迫っている¹⁾。マススペクトルの再現にはフラグメントイオンの出現(定性)とピーク強度(定量)の予測が求められ、定量予測には古く Stevenson 則が知られる。Stevenson 則は競争的に生じる二つのフラグメントイオンのピーク強度の大きさを中性フラグメントのイオン化エネルギーの大小から予測するもので²⁾、その電荷分配の機構はQC計算の研究対象でもある。最近我々は、フラグメンテーションの多様な課題を提供してきた methyl stearate (M^+ 298)のEIMSの完全解析を開始した³⁾。特に McLafferty 転移 (McLR) イオン (m/z 74, 75) と相補対をなす相補 McLR イオン (m/z 224, 222) の生成機構をDFT計算に基づいて議論した。McLR イオンと相補 McLR イオンへの分解はそれぞれ電荷保持(charge retention)と電荷移動(charge migration)によって説明されるが²⁾、分解途中での電荷分配(charge splitting)の機構を探るため高精度EIMSデータとDFT計算を用いた。装置には日本電子 AccuTOF™ GC-Alpha JMS-T2000GCを用い、通常DFT計算には Gaussian16、遷移状態探索には GRRM17を用いた。試料には methyl valerate (M^+ 116)を用いた。Fig. 1には、DFT計算によって得たエノール型分子イオンのフラグメンテーションを示す。EQは平衡構造をTSは遷移状態を表す。発表では本熱化学計算の妥当性を示すため、類似化合物の実験値(イオン化エネルギー)再現に関わる汎関数および基底関数の選択にも言及する。

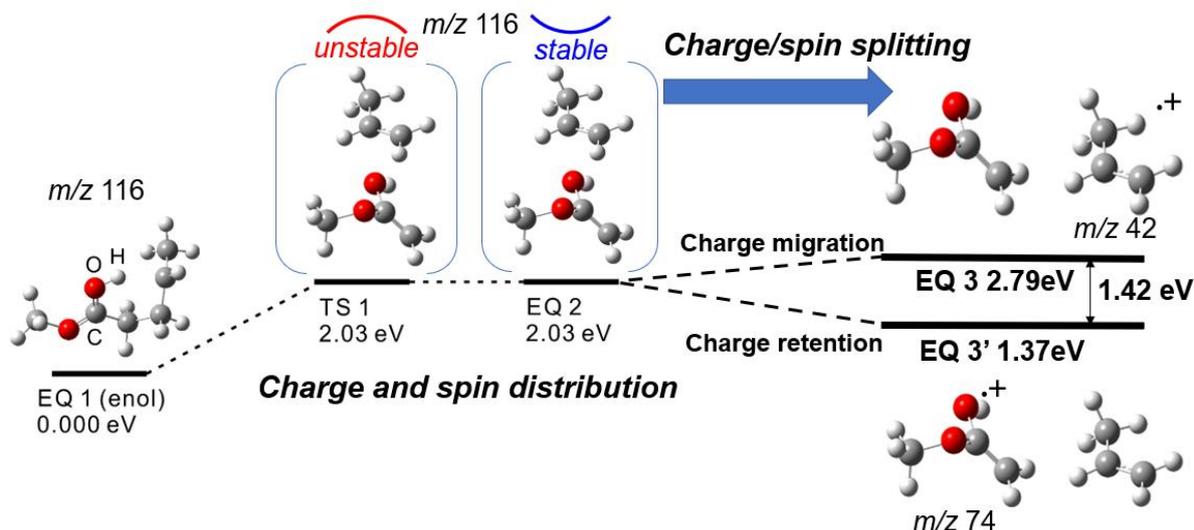


Fig. 1. Potential energy profile for fragmentation pathways of the enol-type molecular ion of methyl valerate.

参考文献

- 1) J. Lee et al., *Metabolites*, **12**, 68 (2022).
- 2) F. McLafferty, F. Turecek, *Interpretation of mass spectra*, 4th ed. (1993).
- 3) M. Takayama, et al., *Int. J. Mass Spectrom.*, **484**, 116978 (2023).