

電界イオン化によるメチルステアレートのフラグメンテーション解析

(横浜市立大学¹・日本電子²)

○高山光男¹・生方正章²・長友健治²・田村淳²

Field ionization fragmentation analysis of methyl stearate using high-accurate time-of-flight mass spectrometer, based on the concepts of low-internal energy mass spectrometry

(Yokohama City University¹, JEOL²)

○M.Takayama¹, M.Ubukata², K.Nagatomo², J. Tamura²

Short Abstract: Fragment ions observed in positive-ion field ionization (FI) mass spectrum of methyl stearate were analyzed by high-accurate time-of-flight mass spectrometer. The aliphatic (C_nH_m) and acylium (C_nH_mO) fragment ions can be explained by field- and radical-induced dissociations, respectively, while methyl ester (C_nH_mO₂) fragment ions can be rationally explained by the rearrangement reactions based on the concepts of low-internal energy mass spectrometry with low-activation energy/entropy processes.

Keywords: Low-energy mass spectrometry, Field ionization, Methyl stearate, Tunneling ionization

質量分析イオン化法の中でも電界イオン化(field ionization, FI)法は、高電界によるトンネル効果を利用する点で特異的である。試料分子のイオン化は通常のイオン化エネルギーより数 eV 低いため、生成する分子イオン M⁺の内部エネルギーは極度に少なく、そのフラグメンテーションも低内部エネルギー状態の特徴が適用される¹⁻³。FI のフラグメンテーションはエミッター表面での電界誘起解離(field-induced direct bond rupture, σ 開裂)、イオン源空間でのラジカル誘起解離、自由場での準安定イオン分解等で説明される。低内部エネルギー質量分析では分子内メチレン鎖間などでの水素転移が起こる。本研究では上記の観点から methyl stearate (SteaMe)の FIMS の分子イオン生成とフラグメントイオンの生成を解析した。SteaMe の EIMS では低電子エネルギー衝撃によって転移反応由来のフラグメントイオンが目立つ従来の低内部エネルギーMS の特徴を確認している⁴。SteaMe の FI マススペクトルを Fig.1 に示す。低質量域には電界解離に由来する脂肪族フラグメント、中質量域以上には 14Da 毎に出現するメチルエステルフラグメントとラジカル誘起開裂によるアシルフラグメントが観測され、McLafferty 転移(McLR)関連のメチルエステルフラグメント(m/z74, 75, 87)は観測されなかった。しかし奇妙なことに McLR の対イオンとなる compMcLR イオンである脂肪族フラグメント m/z224 が観測された。さらに 14Da 毎のメチルエステルのフラグメントパターンは分子イオンの準安定イオン分解パターンと類似するだけでなく、10eV/EI マススペクトルパターンとも類似し、転移反応を特徴とする低内部エネルギーMS の特徴を有することが示唆された。本発表では、Fig.1 に観測されたすべてのピークをイオン源の高電界効果およびイオン光学系の時間スケールに基づいて合理的に解析する。解析には従来の低電子エネルギーEI、準安定イオン分解、および CID データとの比較、および量子化学計算も交えて考察する。

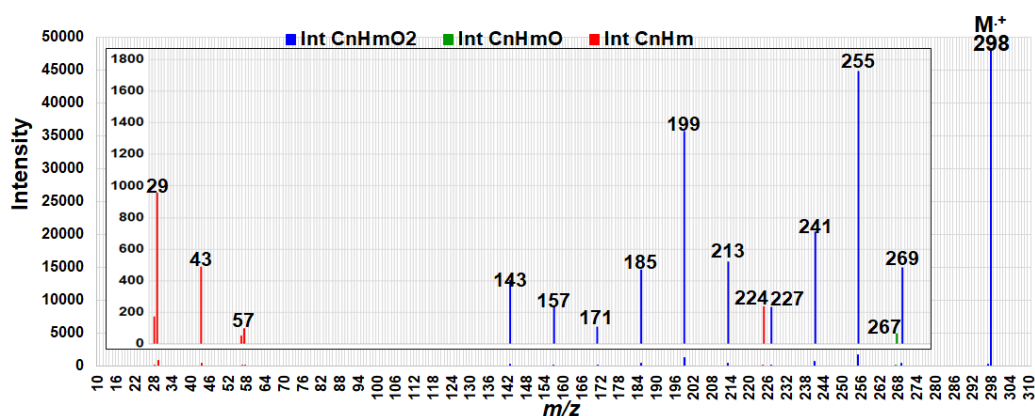


Fig.1. Field ionization mass spectrum of methyl stearate.

参考文献

- 1) A.N.H. Yeo et al., Chem. Commun., **21**, 1269-1270 (1968).
- 2) P.J. Derrick, J.L. Burlingame, JACS, **96**, 4909-4917 (1974).
- 3) D.J. McAdoo, Org. Mass Spectrom., **23**, 350-354 (1988).
- 4) M. Takayama, et al., Int. J. Mass Spectrom., **484**, 116978 (2023).