

表 6.6: 脂肪族イミニウム (インモニウム) イオン

$m/z(16 + 14n)$	イミニウムイオン $[C_nH_{2n+2}N]^+$	計算精密質量 $[u]^a$
30	CH_4N^+	30.0338
44	$C_2H_6N^+$	44.0495
58	$C_3H_8N^+$	58.0651
72	$C_4H_{10}N^+$	72.0808
86	$C_5H_{12}N^+$	86.0964
100	$C_6H_{14}N^+$	100.1120
114	$C_7H_{16}N^+$	114.1277
128	$C_8H_{18}N^+$	128.1434

^a 値は小数点以下 4 桁の概数として示した。

ノート

第一級アミンの EI マススペクトル中では α 開裂によって生成するメチレンイミニウムイオン, $CH_2=NH^+$ (m/z 30) が基準ピークになる場合が多く, そうでなかったとしても, このイオンはイミニウムイオン系列の中では圧倒的に強いピークとなる。

α 開裂は一見完全に電子的な過程のように見えるかもしれないが, イオンの内部エネルギーの影響とアルキル基の影響を無視することはできない。イオン源内で高度に励起された第一級アミンの分子イオンから生成するフラグメントイオンとして支配的なのは $CH_2=NH^+$ (m/z 30) であるが, 同じ分子イオンの準安定分解では $CH_3CH^+NH_2$ (m/z 44) および $CH_3CH_2CH^+NH_2$ (m/z 58) が生成する。これは, 解離に先行する H^\bullet の転位による異性化が原因とされている [35]。

6.2.5.2 窒素ルール

一般的に有機マススペクトロメトリーで扱う元素 (H, B, C, N, O, Si, S, P, F, Cl, Br, I 等) に限定して考えると, 1 つの簡単な規則が成立する: 窒素のみを例外として, 上記の元素全てにおいて, 奇数原子価を有する元素の質量数は奇数, 偶数原子価を有する元素の質量数は偶数である。これらを加算していくことにより分子質量が与えられるので, 窒素ルール (nitrogen rule) が成立する (表 6.7)。

窒素ルール

ある化合物が偶数 (0, 2, 4, ...) の窒素原子を含んでいる場合, そのモノアイソトピック分子イオンは偶数の m/z 値 (整数値) に検出される。その逆に, 奇数 (1, 3, 5, ...) の窒素原子を含む場合は, 奇数の m/z 値となる。

このルールを拡張してフラグメントイオンに対して用いることもできる。これにより, 偶数電子イオンと奇数電子イオン, そして単純開裂と転位反応を区別するための実用的な方法ができるが, 拡張ルールを用いる際には, NH_3 脱離 (17 u) や $CONH_2^\bullet$

表 6.7: 窒素ルールの適用例

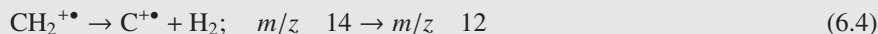
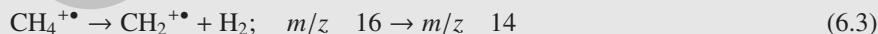
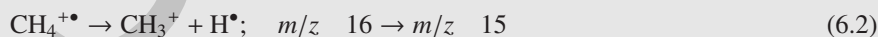
窒素数	例	$M^{+•}$ at m/z
0	メタン, CH_4	16
0	アセトン, C_3H_6O	58
0	クロロホルム, $CHCl_3$	118
0	[60] フラーレン, C_{60}	720
1	アンモニア, NH_3	17
1	アセトニトリル, C_2H_3N	41
1	ピリジン, C_5H_5N	79
1	<i>N</i> -エチル- <i>N</i> -メチルプロピルアミン, $C_6H_{15}N$	101
2	尿素, CH_4N_2O	60
2	ピリダジン, $C_4H_4N_2$	80
3	トリアゾール, $C_2H_3N_3$	69
3	ヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA), $C_6H_{18}N_8OP$	179

脱離 (44u) 等, 脱離する中性種に窒素原子が含まれる可能性について注意が必要である。

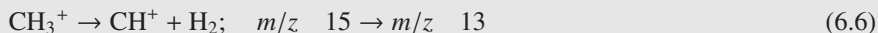
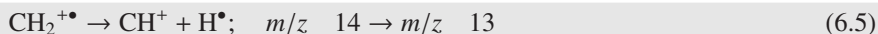
ルール (窒素ルールの拡張)

イオンからのラジカル (窒素を含まない) の脱離は, ノミナル m/z 値を奇数から偶数へ, もしくは偶数から奇数へと変化させる。イオンからの中性分子 (窒素を含まない) の脱離によって, 偶数 m/z 値のイオンからは偶数 m/z 値のフラグメントイオンが, 奇数 m/z 値のイオンからは奇数 m/z 値のイオンが生成する (訳者注 4)。

例 メタンのマスペクトルを説明するために, 反応 6.2 から 6.6 が提案された。これらは全て上記のルールに従っている。本章を通してスペクトルとフラグメンテーション図式について調べ, さらに多くの例に対して窒素ルールが成立していることを確認して欲しい。



訳者注 4 窒素ルールとその拡張で用いる m/z 値の整数値は, ノミナル質量 (3章 1.4) に対応する値, すなわちモノアイソトピック分子イオンを構成する同位体の「質量数」(整数値) の和に基づいて算出した値である。精密質量を四捨五入して整数値に換算した場合, 分子量が大きくなると「繰上り」が生じることがあるので注意を要する。例えば $C_{32}H_{66}$ の分子イオンの m/z 値は, ノミナル値では 450 となるが, 計算精密質量に基づく値は 450.5159 であり, これを四捨五入して整数値に換算すると繰上がって 451 となってしまう (3章 3.2, 6章 6.3)。



6.2.5.3 脂肪族エーテルとアルコールの α 開裂

脂肪族エーテルの分子イオンの挙動は、アミンのそれと大きく異なっているという訳ではない。両者を比較すると、酸素は、分子イオンからの一次のフラグメンテーションを、窒素ほど強く α 開裂の方向に偏らせることはない。 α 開裂は依然として優勢であるが、電荷移動によりカルベニウムイオンを生成する傾向がより強くなる。予想されたとおり、アルキル基の構造が開裂経路の選択に大きな影響を及ぼす。

例 メチルプロピルエーテル及びジエチルエーテルの 70 eV EI マススペクトルを図 6.7 に示す。異性体である両者のスペクトルは明らかに異なる。メチルプロピルエーテルの場合、 α 開裂の経路には、 H^\bullet の脱離 (m/z 73) と、明らかに有利な $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ の脱離 (m/z 45) とがあり、後者は基準ピークとなっている。 $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ 脱離が CH_3^\bullet 脱離に比較して有利であることは、ジエチルエーテルのスペクトルとの比較により明らかとなる。ジエチルエーテルでは 2 つのエチル基から α 開裂によってメチル基が脱離可能であるにも関わらず、 CH_3^\bullet の脱離はメチルプロピルエーテルのスペクトルに比較してはるかに少ない割合でしか認められない。ピーク強度比からフラグメンテーションの「容易さ」を定量したいという誘惑にかられるが、これは決して簡単な話ではない。最初に生じたフラグメントイオンは、未知の速度でさらにフラグメンテーションを起こすからである。例えば、 m/z 59 のオキシニウムイオンからのエチレンの脱離により m/z 31 のオキシニウムイオンが生じる。オキシニウムイオンは、一般に、脂肪族エーテルもしくはアルコールの存在を強く示唆するものである。ジエチルエーテルの EI マススペクトル中には m/z 31 から m/z 73 までの系列が出現している (表 6.8)。

脂肪族飽和アルコールにおいて、メチレンオキシニウムイオン $\text{CH}_2=\text{OH}^+$ (m/z 31) は特に注目すべきピークである。このピークは第一級アルコールのスペクトルにおいて極めて特徴的である。 α 開裂によって生じるこのピークは、基準ピークとなるか、少なくともオキシニウムイオン系列の中では圧倒的に強いピークとなる (図 6.8) [32]。脂肪族アルコールでその次に重要なフラグメンテーション経路である H_2O の脱離については 6 章 10 で扱う。

6.2.5.4 ヘテロ原子における電荷保持

ジエチルエーテルのスペクトル中に現れる m/z 45 のピークは、 α 開裂によっても、 α

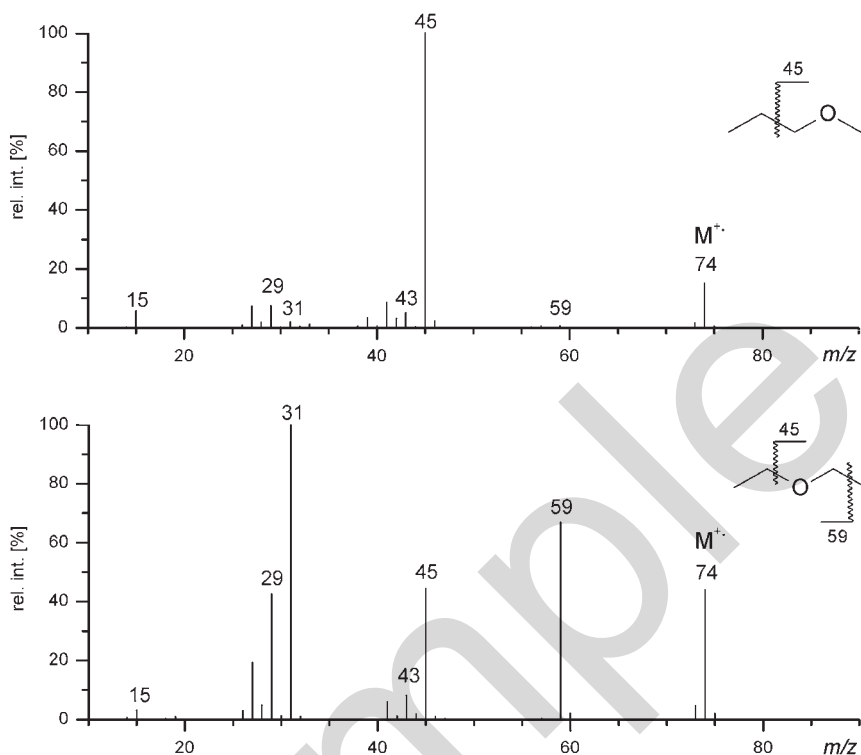


図 6.7: メチルプロピルエーテル及びジエチルエーテルの EI マススペクトル。スペクトルは NIST の許諾を得て使用。©NIST 2002。

表 6.8: 脂肪族オキシニウムイオン

$m/z(17 + 14n)$	オキシニウムイオン $[C_nH_{2n+1}O]^+$	計算精密質量 [u] ^a
31	CH_3O^+	31.0178
45	$C_2H_5O^+$	45.0335
59	$C_3H_7O^+$	59.0491
73	$C_4H_9O^+$	73.0648
87	$C_5H_{11}O^+$	87.0804
101	$C_6H_{13}O^+$	101.0961
115	$C_7H_{15}O^+$	115.1117
129	$C_8H_{17}O^+$	129.1274

^a 値は小数点以下 4 桁の概数として示した。

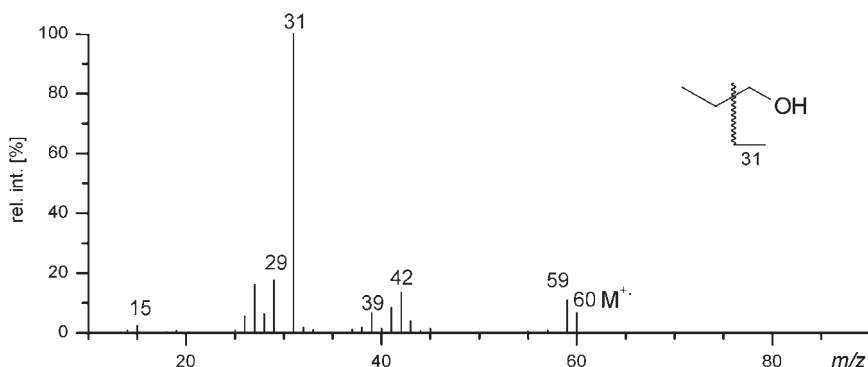
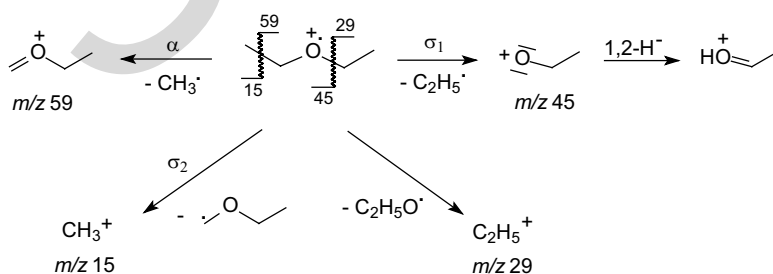


図 6.8 : 1-プロパノールの EI マススペクトル. NIST の許諾を得て使用. ©NIST 2002.

開裂に引き続き開裂によっても説明できない。後者によって m/z 45 が生成するためには通常はほとんど起きることのないカルベン⁺の脱離（ごくまれな例外の 1 つは $\text{CH}_3\text{I}^{+\bullet}$ からの $\text{HI}^{+\bullet}$ の生成である）が必要である。C-O 結合が関与する直接的な開裂経路が存在するだろうことは明白である。脂肪族アミンの EI スペクトルには多少の C-N 結合開裂が観測される程度であるのに対し、脂肪族エーテルの分子イオンでは、C-O 結合開裂の重要性はずっと大きくなる。この開裂は、メタンの分子イオンについて述べたのと同様の単純な σ 結合開裂であり、 σ 結合を形成している原子の片方がヘテロ原子である事のみが異なる。ヘテロ原子は第一級炭素に比較して電荷を（非局在化により）安定化し易いので、このような場合、フラグメントイオン RX^+ の生成は（電気陰性の原子上に正電荷が保持されるにも関わらず）比較的有利となる (σ_1)。生成したイオンは引き続き、1,2-ヒドリドシフトによりオキソニウムイオンへと異性化するかもしれない [36]。 C_2H_5^+ フラグメントイオン (m/z 29) の生成は、 σ_1 と直接の競合関係にある。



Scheme 6.14