

質量分析における TEMPO 誘導体のイオン化の挙動について

○尾山 公一^{a)}

^{a)}名古屋大学 物質科学国際研究センター 化学測定機器室

1. はじめに

名古屋大学物質科学国際研究センター化学測定機器室は全学共同利用施設で、有機化合物の構造解析や物性測定に必要な機器分析装置が設置されている。核磁気共鳴装置、質量分析装置 (MS)、電子スピン共鳴装置 (ESR)、円二色性分散計、旋光計、赤外分光光度計、紫外可視近赤外分光光度計、分光蛍光光度計、偏光ゼーマン原子吸光光度計、CHN 元素分析装置、単結晶 X 線構造解析装置が設置されていて、有機化合物を新たに合成したときに論文に載せるべき基本的なスペクトルデータの全てを揃えることができる。質量分析装置に関しては、6 台の装置が設置され (図 1)、サンプルに応じた様々なイオン化方法が使用可能である。ユーザーは、技術職員から利用講習を受けたのち自由に自分で装置を直接操作して、自分の研究にカスタマイズした測定を行うことができる。

TEMPO ラジカル (2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl) (図 2) は非常に安定な有機ニトロキシルラジカルで、古くから有機合成の世界では酸化剤として使用され、機器分析の世界では、ESR の標準サンプルとして使用されて来た。最近では、生体イメージングのプロブ、エネルギー貯蔵材料、摩擦調整剤など幅広い用途への応用研究が展開されている。このような背景から、低分子から高分子までの TEMPO 誘導体が、現在でも合成、研究され多数の論文が発表され続けている。一方、TEMPO ラジカルのイオン化の過程とイオン化方法に焦点を当てた系統的な質量分析の研究はなかった。発表論文を精査したところ、低分子化合物の EI の測定では電子が一つとれたカチオン $[M]^+$ が検出されることはよく知られていたが、FAB や ESI などの測定では、論文によって、あるいは同じ論文内でも検出されたと報告されているイオン種が、 $[M]^+$ 、 $[M+H]^+$ 、 $[M+2H]^+$ などとまちまちであり、イオン化の反応機構について

でも詳細は不明であることが分かった (図 3)。本報告では、7 種類のイオン化方法を用いて、TEMPO ラジカルの質量分析におけるイオン化挙動を調査した結果について報告する。



図 1. 化学測定機器室の質量分析装置

- A. JMS-700, JEOL (FAB-MS)
- B. JMS-T100GCV, JEOL (GC-EI-MS)
- C. JMS-T100GCV, JEOL (direct EI-MS)
- D. JMS-T100TD, JEOL (DART-MS)
- E. compact, Bruker (ESI-MS, APCI-MS, APPI-MS)
- F. ultrafleXtreme, Bruker (MALDI-MS)



2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl
TEMPO

図 2. TEMPO ラジカルの構造

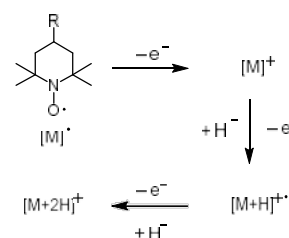


図 3. イオン化の反応機構

2. 結果と考察

TEMPO ラジカル誘導体 (**1–4**)を合成して、質量分析における有機ニトロキシルラジカル種のイオン化の挙動を調査した (図 4)。測定は、FAB、EI、DART、ESI、APCI、APPI および MALDI の 7 種類のイオン化方法を用いて実施した。イオン化方法、分子量、置換基、分子内ラジカル数、試料濃度、スキャン回数などの違いによる同位体パターンの変化を詳細に解析して、ラジカル種の検出に最適な測定方法とイオン化の機構について

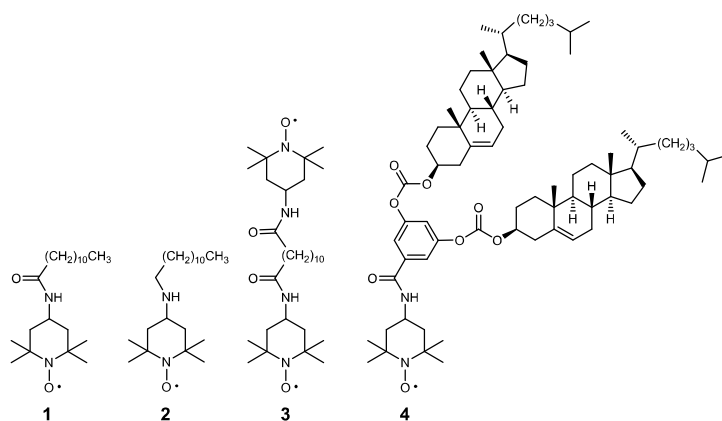


図 4. TEMPO ラジカル **1–4** の構造

考察した。FAB、ESI、APCI、APPI では、スキャン回数に依存して、イオン化反応が経時的に進行し検出されるイオン種が変化することが明らかとなった。これが理由で、TEMPO 誘導体の質量分析では論文によって報告されているイオン種が異なっていると考えられる。図

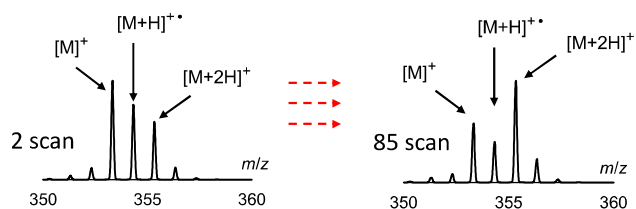


図 5. TEMPO **1** の FAB-MS 測定 (30 mg/mL in NBA)

5 に、高濃度サンプルのスキャン回数 2 回と 85 回の FAB-MS 測定の結果を示した。スキャン回数 2 回の時は、カチオン $[M]^+$ が主なイオン種として検出された。スキャン回数が増えてくるとマトリックス中での反応が進行して水素付加体のイオン種が徐々に増加し、スキャン回数 85 回では $[M+2H]^+$ が主なイオン種として検出された。

分子量が小さい試料ほど、分子イオンピーク $[M]^+$ が検出されやすい傾向が観測された。典型的なのは低分子の EI-MS 測定で、分子イオンピーク $[M]^+$ のみが検出された。分子イオンピーク $[M]^+$ の検出は、ラジカル種であることを示す証拠の一つと考えることができる。一方、分子量が大きくなるに従って、 $[M+2H]^+$ のような水素付加体のピークが観測されやすい傾向があった。水素付加体 $[M+2H]^+$ はニトロキシルラジカル($R_2N\cdot O\cdot$)とヒドロキシルアミン($R_2N\cdot OH$)の両方からイオン化反応を経て生成することが可能なので、これが観測されても測定試料がラジカル種かどうかを判断することはできない。FAB、ESI、APCI および APPI では、スキャン回数によって検出されるイオン種が変化した、EI、DART および MALDI では変化がなかった。分子量が小さい場合、分子イオンピーク $[M]^+$ の検出に最適なイオン化法は EI であることが分かった。分子量が大きい場合、MALDI 法が最も高い感度を示したが、分子イオンピーク $[M]^+$ は得られずに水素付加体のみが得られた。

3. 参考文献

K.-i. Oyama, S. Hor, M. Tsukamoto, H. Zhang, *J. Mass Spectrom.*, **2025**, *60*, e5122.

謝辞

本発表の TEMPO ラジカル の質量分析に関する研究は、名古屋大学大学院情報学研究科の塚本眞幸講師との共同研究として行われたものであり深く感謝いたします。