

## 反応経路自動探索法による化学イオン化質量スペクトルの理論的解析

<sup>1</sup>北大院総化, <sup>2</sup>WPI-ICReDD, <sup>3</sup>北大院理, <sup>4</sup>NIMS

○武内遼祐<sup>1</sup>, 鈴木机倫<sup>2,3</sup>, 前田理<sup>2,3,4</sup>

【序】質量分析法(MS)は、低分子から高分子まで様々な化合物の同定を行う際に用いられる。MSでは対象分子をイオン化し質量電荷比(m/z)に応じて分離することにより質量スペクトルが得る。イオン化手法としては電子イオン化(EI)法化学イオン化(CI)法などが知られている[1-2]。イオン化した分子は断片化を起こしフラグメントイオンを生じ、検出されたピークに対応するイオンを帰属することで対象分子の同定を行う。しかしながら、対象分子の組成が複雑な場合は得られるピークが複雑化するため、詳細に同定することは困難である。

一方、理論的に有機分子の断片化経路を解析した報告がされている[3-4]。Jealaniらは、CI-MSスペクトルにおいて想定されるフラグメントイオンの安定性を、DFTを用いた量子化学計算により評価しピークの帰属解析を行った。近年、Grimmeらは第一原理分子動力学(AIMD)法を用いたEI-MSスペクトル予測プログラムを開発している[5-6]。EIではイオン化や分解反応は1 ns以内に起こるため、ピコ秒スケールの解析が可能なAIMD法による解析が有効であり、単純な分子でスペクトルをよく再現できることが報告されている[5]。しかしながら、CIはEIに比べ低エネルギーで進行し分解反応に要する時間が長いため、AIMD法による解析は困難である。

近年、反応経路自動探索(GRRM)法が開発されたことにより反応経路の網羅探索が可能となった[7]。そこで本研究では、GRRM法を用いてアミノ酸の分解経路の解析を行う。また、速度論に基づいてスペクトルの強度を算出し、実験値との比較を行う。

【方法】対象分子は、アスパラギン(分子量132)としプロトン源は $\text{CH}_5^+$ とした。アスパラギンとプロトン源に対してSC-AFIR法[8]を適用し、分解経路の探索を行った。反応経路の探索はPM6ポテンシャルを用い、探索によって得られた反応経路はB3LYP/6-31Gレベルにより再最適化した。計算には開発者版のGRRMプログラム[9]およびGaussian09[10]を用いた。

【結果・考察】反応経路探索によって得られたアスパラギン(Asn)から $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CO}$ 脱離(m/z=87)による断片化の反応障壁が最も低い二本の経路を図に示す。 $\text{CH}_5^+$ からAsnへ供給されるプロトン移動は無障壁で進行し、Asnのアミノ基のN5がプロトン化された2つの構造が得られた(IM1-iおよびIM1-ii)。この二つの構造はエネルギー的に近いがIM1-iは分子内N-H-O型の水素結合を一つ形成しているのに対して、IM1-iiは二つ形成している。IM1-i構造は、反応障壁約227.6 kJ mol<sup>-1</sup>

で $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CO}$ が一段階で脱離し生成物へ到達した。一方、IM1-ii構造は、反応障壁約120.2 kJ mol<sup>-1</sup>(TS1-ii)で $\text{H}_2\text{O}$ が脱離し安定なIM2-iiを形成した。IM2-iiは、分子内プロトン移動反応(TS2-ii)を介し反応障壁約33.4 kJ mol<sup>-1</sup>で $\text{CO}$ の脱離を経て生成物へ到達した。以上より、プロトン化後の分子内水素結合様式によって異なる分解経路があることがわかった。探索により得られた分解経路の詳細や算出したスペクトルとの比較については当日発表する。

【参考文献】[1] A. C. Aiken, *et al.*, *Anal. Chem.*, **79**, 21 (2007). [2] M. S. B. Munson and F.H. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 12 (1966). [3] J. C. Tou, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **45**, 6 (1966). [4] Y. A. Jeilani, *et al.*, *J. Mass. Spectrum.*, **45**, 6 (2010). [5] S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 24 (2013). [6] V. Ásgeirsson, *et al.*, *Chem. Sci.*, **8**, 7 (2017). [7] K. Ohono and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 28 (2006). [8] S. Maeda, *et al.*, *J. Comput. Chem.*, **39**, 233 (2018). [9] S. Maeda, *et al.*, GRRM, a developmental version at Hokkaido University, Sapporo, Japan (2019). [10] M. J. Frisch, *et al.*, Gaussian 09, Revision A. 1, Gaussian Inc., Wallingford, Conn, USA, 2009. [11] G. W. A. Milne, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 17 (1970).

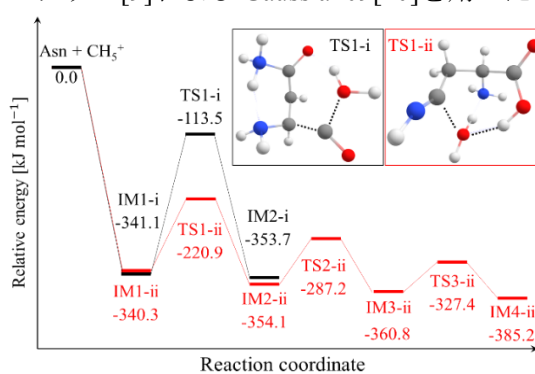


Fig. Energy profile of dissociation process for m/z=87