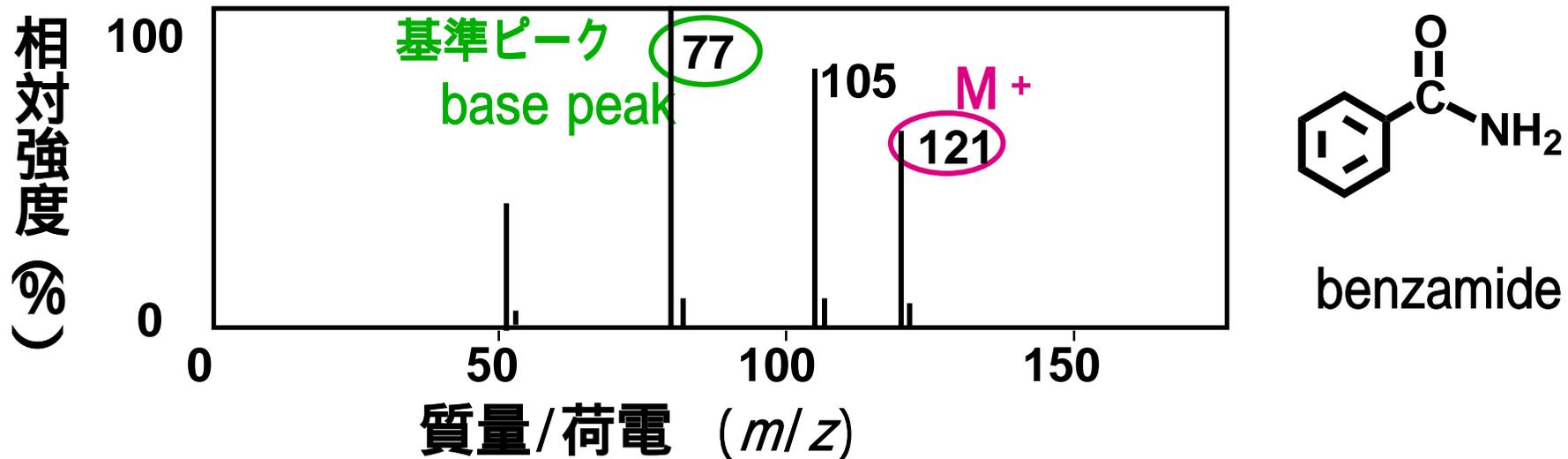


Chap. 5 質量分析法 (MS mass spectrometry)

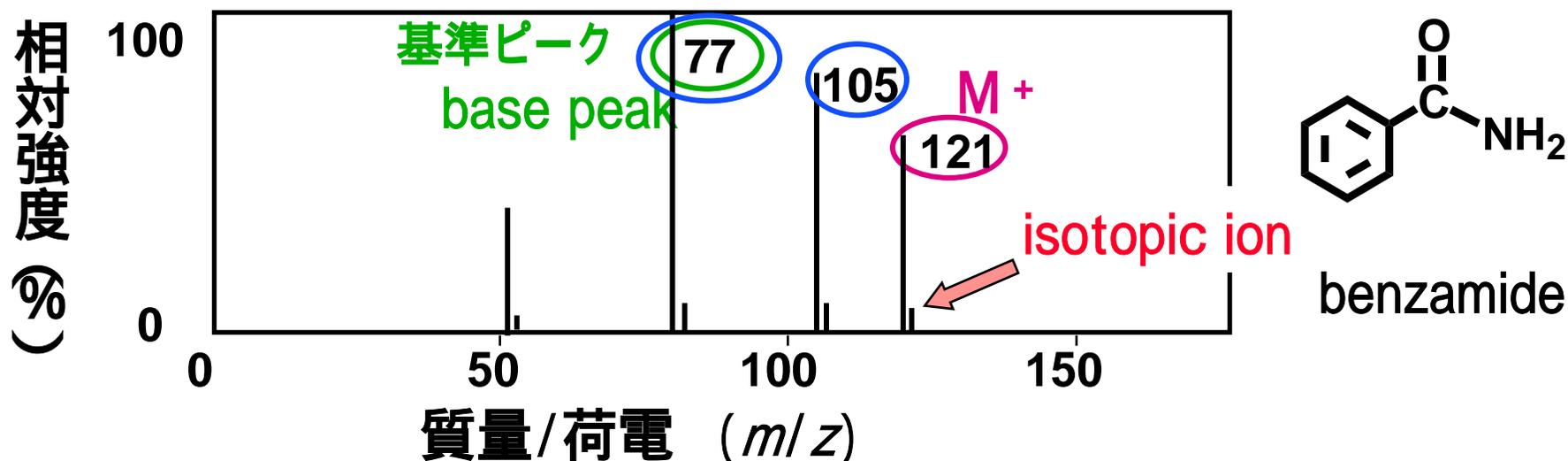
(1) 質量分析法とは



得られる情報

- 分子イオン m/z 121 \Rightarrow 分子量
 \searrow 分子式 (C_7H_7ON) もわかる

(1) 質量分析法とは



得られる情報

- 分子イオン **molecular ion** M^+ m/z 121 \longrightarrow 分子量
 \searrow
分子式 (C_7H_7ON) もわかる
- isotopic ion** $[M+1]^+$ (^{13}C による) m/z 122
- 開裂イオン **fragment ion** m/z 105, m/z 77

- 勉強すること
1. イオン化法
 2. 分離分析法
 3. 分子式 ?
 4. Fragmentation
 5. 応用

(1) 質量分析法とは

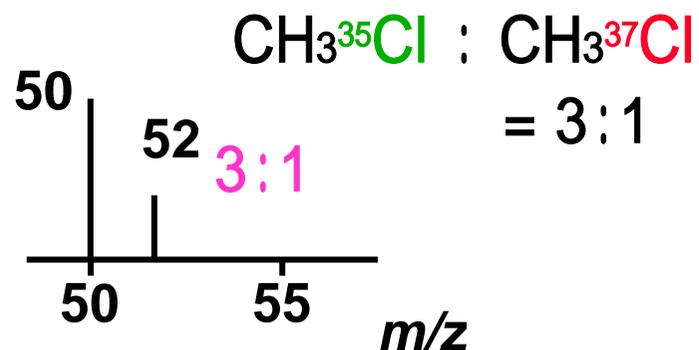
同位体の存在量 (%)

	M		M+1		M+2	
水素	^1H	100	^2H	0.016		
炭素	^{12}C	100	^{13}C	1.11		
窒素	^{14}N	100	^{15}N	0.38		
酸素	^{16}O	100	^{17}O	0.04	^{18}O	0.20
塩素	^{35}Cl	100			^{37}Cl	32.5
臭素	^{79}Br	100			^{81}Br	98.0

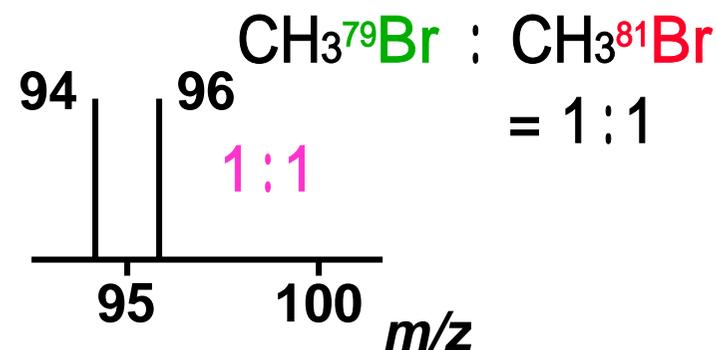
C, H, O からなる化合物の isotopic ion ^{13}C による

benzamide $\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}$ M^+ を100%とすると、 $[\text{M}+1]^+$ は $1.1\% \times 7 + 0.4\% = 8\%$

CH_3Cl の分子イオン



CH_3Br の分子イオン



(3) 質量分析計の種類

イオンをどのようにしてに分離するか

A) 磁場偏向型質量分析計 Magnetic Sector Mass Spectrometer

高電圧(V)によって加速され、初速度(v)を持ったイオン(質量数 m)

ポテンシャルエネルギー = 運動エネルギー

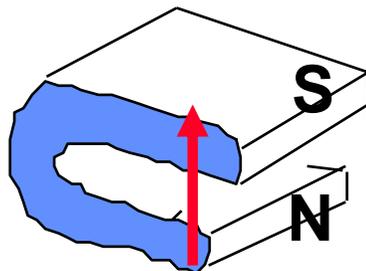
$$zV = 1/2 \cdot mv^2$$

扇形磁場(H)に直角方向から導入すると、半径Rの円運動をする

遠心力 = 向心力

$$mv^2/R = Hzv$$

と 式より $m/z = R^2 \times H^2 / 2V$



磁場の方向

フレミングの左手の法則

中指: 電流(+イオンの流れ)の方向

人差し指: 磁場の方向

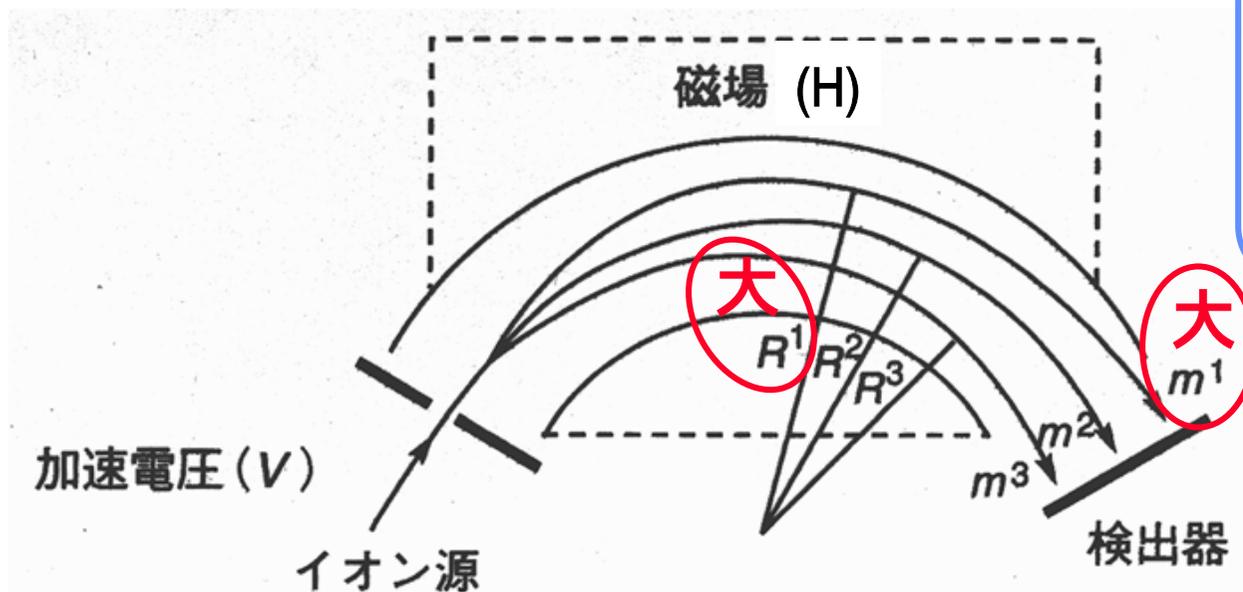
親指: 受ける力の方向

(3) 質量分析計の種類

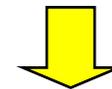
A) 磁場偏向型質量分析計 Magnetic Sector Mass Spectrometer

と 式より $m/z = R^2 \times H^2 / 2V$

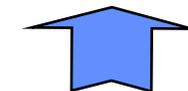
m/z 大 \longrightarrow R 大



$$m^1 > m^2 > m^3$$



$$R^1 > R^2 > R^3$$



一定な磁場

強い磁場

m^1 も R^3 の軌道
(磁場を掃引)

テキスト 図6.2 磁場中で軌道を曲げられたイオン

(3) 質量分析計の種類

A) 磁場偏向型質量分析計 Magnetic Sector Mass Spectrometer

単収束質量分析計 低分解能 整数の m/z

テキスト 図6.6

二重収束質量分析計 高分解能
分解能1万以上 小数点以下4桁の質量数

テキスト 図6.7

B) 四重極型質量分析計 Quadrupole Mass Spectrometer

Q-MS

テキスト 図6.9

C) 飛行時間型質量分析計 Time-of-flight Mass Spectrometer

TOF-MS

テキスト 図6.10

m が小 \longrightarrow 速い

(3) 質量分析計の種類

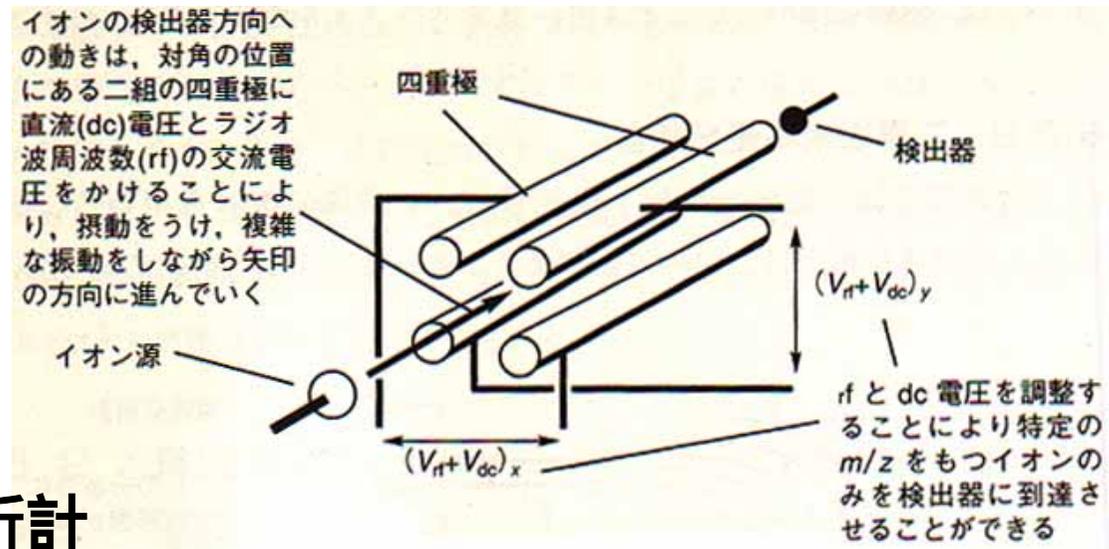
A) 磁場偏向型質量分析計 Magnetic Sector Mass Spectrometer

単収束質量分析計 低分解能 整数の m/z
 二重収束質量分析計 高分解能 小数点以下4桁の質量数

B) 四重極型質量分析計

(Q-MS)

Quadrupole Mass Spectrometer



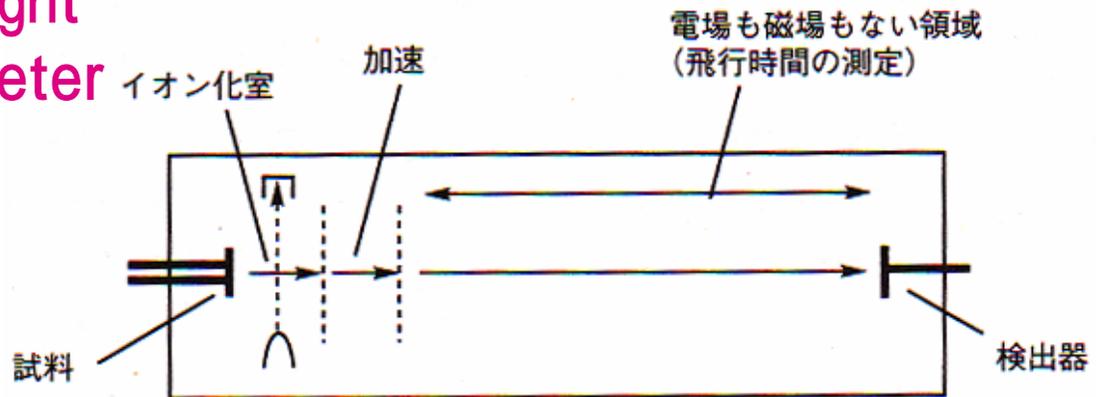
C) 飛行時間型質量分析計

(TOF-MS) Time-of-flight

Mass Spectrometer

$$t = L \sqrt{\frac{m}{2zeV}}$$

m が小 \longrightarrow 速い



(3) 質量分析計の種類



A) 磁場偏向型 二重収束質量
分析計
(GC-MS, EI, CI, FAB, FD)

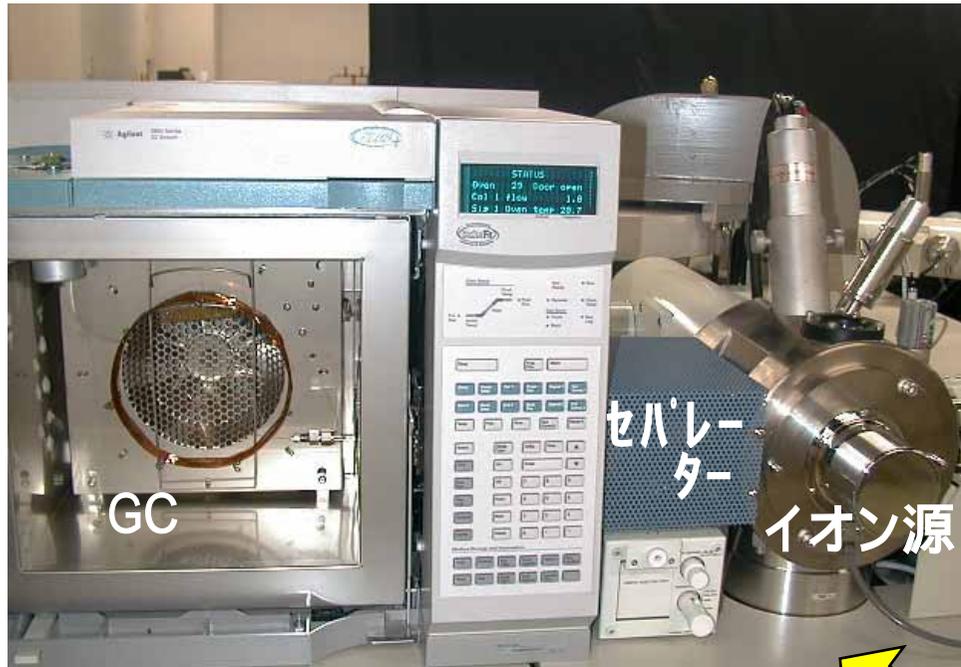
B-1) 四重極型質量分析計
(GC-MS, EI)



B-2) 四重極型質量分析計
(LC-MS, ESI, APCI)



A) 磁場偏向型質量分析計 Magnetic Sector Mass Spectrometer (GC-MS, EI, CI, FAB, FD)



B-1) 四重極型質量分析計 Quadrupole Mass Spectrometer Q-MS

(GC-MS, EI)



B-2) 四重極型質量分析計 (LC-MS, ESI, APCI)



(4) 分子量の決定

分子量 (Mw)	C, H, Oのみ Nが奇数	Mw偶数 Mw奇数、Nが偶数	Mw偶数
----------	-------------------	-------------------	------

問題点 どれがM⁺か? スペクトルで、最大の質量数

- 1) M⁺が観測されない場合がある
イオン化法の検討 (CI、FABなど)
- 2) アイソトープイオンの存在に注意
天然には¹³Cが1.1%存在する [M+1]⁺が観測される
例) benzamide C₇H₇ON
[M+1]⁺ (*m/z* 122) は、M⁺の 1.1% × 7 = 7.7% の強度
[M+1]⁺ の強度比から、Cの数を推定できる

Natural isotopic abundance

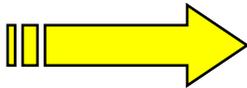
Cl (原子量 35.45) ³⁵Cl : ³⁷Cl = 100 : 32.5

Br (原子量 79.90) ⁷⁹Br : ⁸¹Br = 100 : 98.0

(5) 分子式の決定

高分解能質量分析 High Resolution Mass Spectrometry
HR-MS

分解能1万以上 小数点以下4桁の質量数

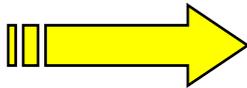
^{12}C 12.0000 基準  ^1H 1.0078 ^{14}N 14.0031
 ^{16}O 15.9949

例) M^+ が m/z 58 の化合物

C_4H_{10} 58.0783

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 58.0419

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ 58.0054

 分子式が決定できる

プリント MS-1

未知化合物の構造決定に必要なデータ
元素分析の必要がなくなる

(6) 開裂の様式

開裂 fragmentation

A) 開裂が起こりやすい要因

1. 結合エネルギーが小さい

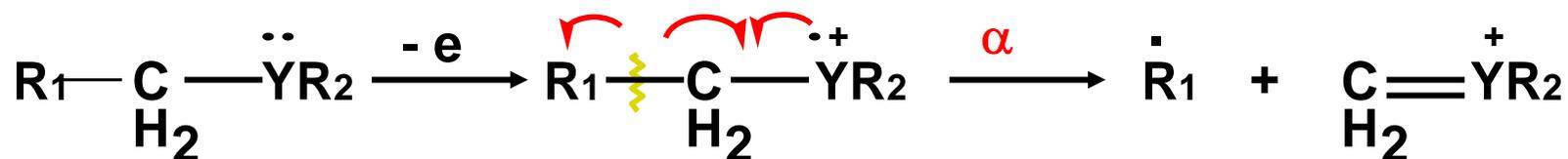
2. 生成するイオンの安定性 ← $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

3. 副生する中性開裂物質の安定性

← H_2O , CO , CO_2 , SO_2 , HX などを副生する

B) 基本的な開裂様式

B-1. α -開裂



プリント MS-2, 3

Y = O : エーテル

Fig. 3 I

S : チオエーテル

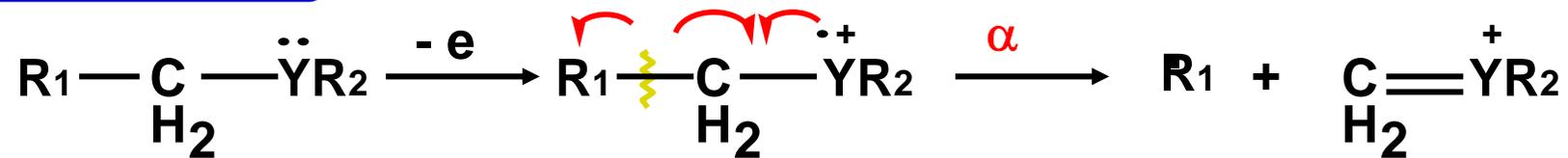
Fig. 3V

N : アミン

Fig. 3Q, 3R

(6) 開裂の様式

B-1. α -開裂



Y = O エーテル Fig. 3I

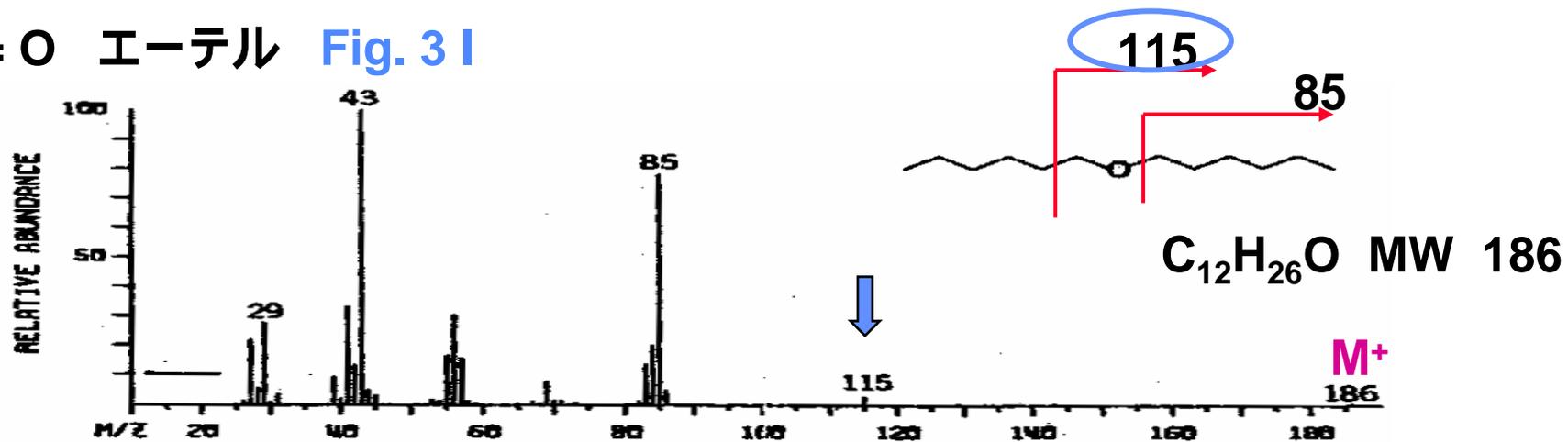


Figure 3I. Mass spectrum of *n*-hexyl ether.

Y = S チオエーテル Fig. 3V

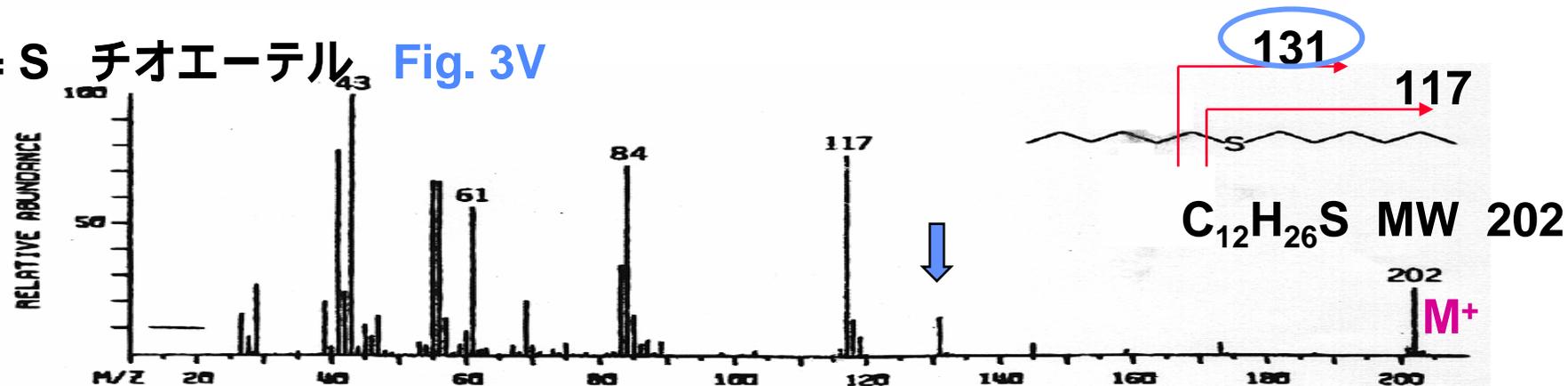
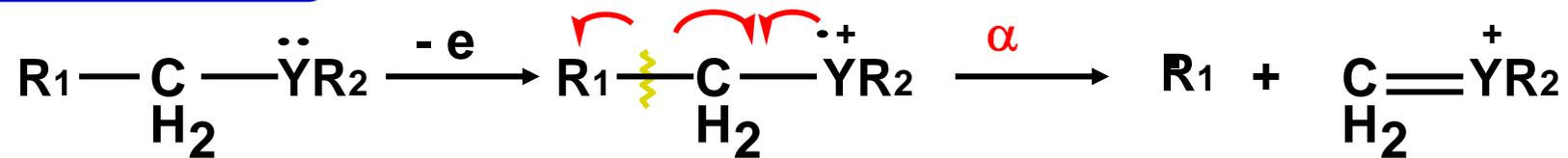


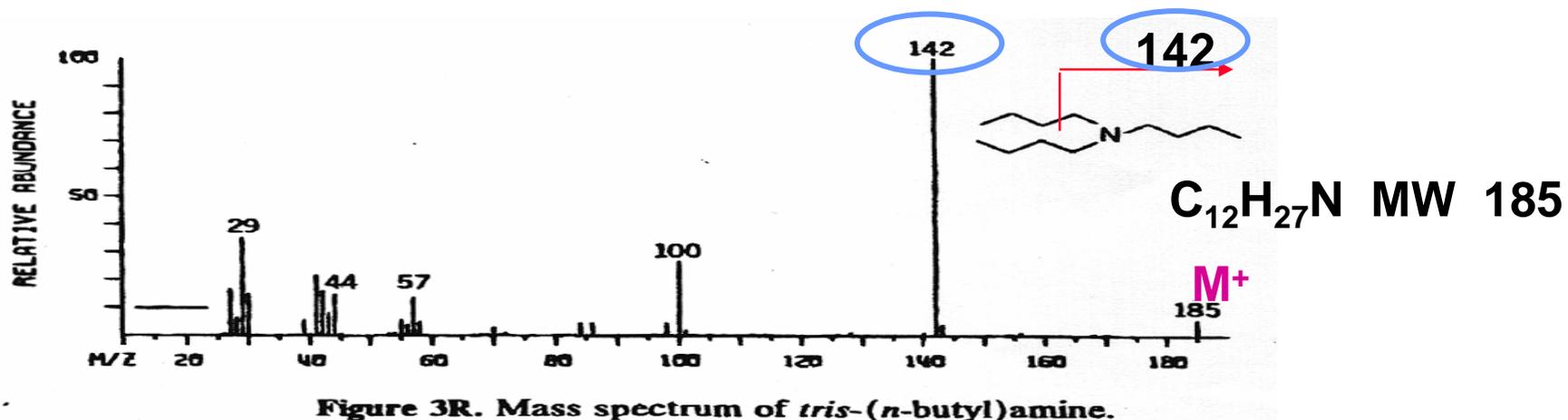
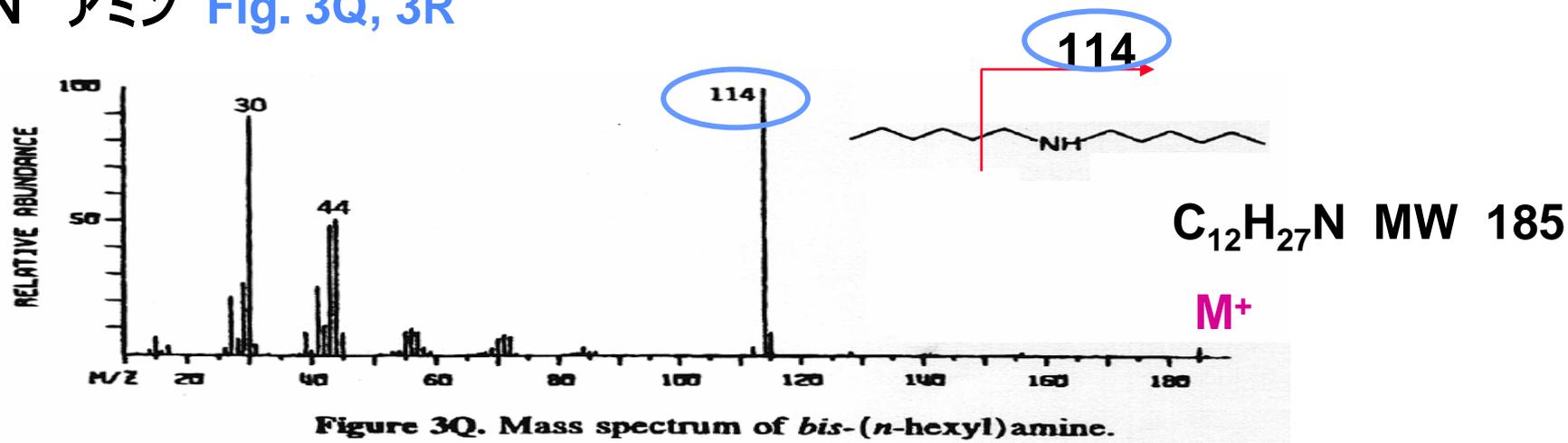
Figure 3V. Mass spectrum of *bis*-(*n*-hexyl)sulfide.

(6) 開裂の様式

B-1. α -開裂



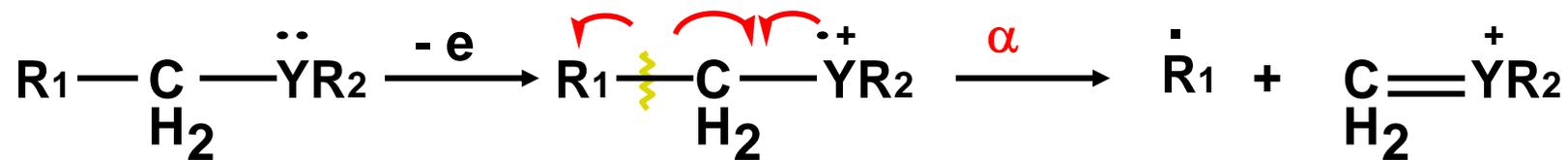
Y = N アミン Fig. 3Q, 3R



(6) 開裂の様式

プリント MS-2, 3

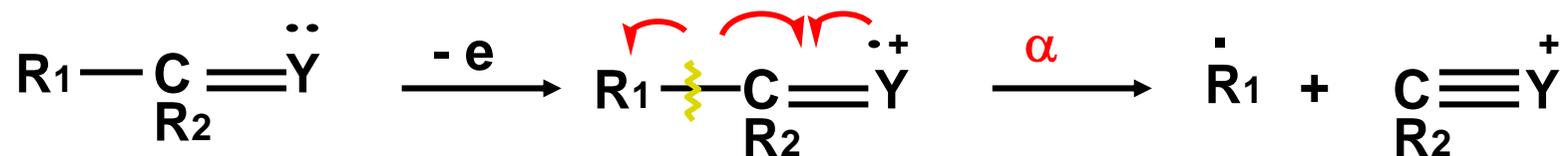
B-1. α -開裂



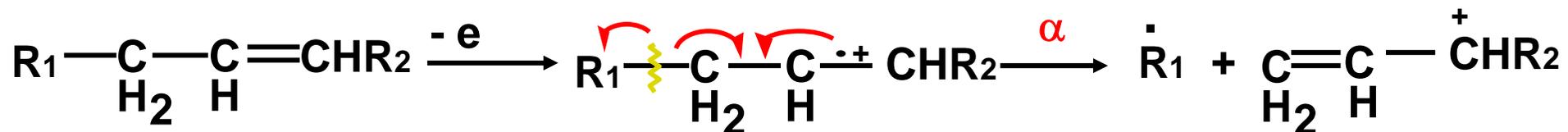
Y = O : エーテル Fig. 3 I

S : チオエーテル Fig. 3V

N : アミン Fig. 3Q, 3R



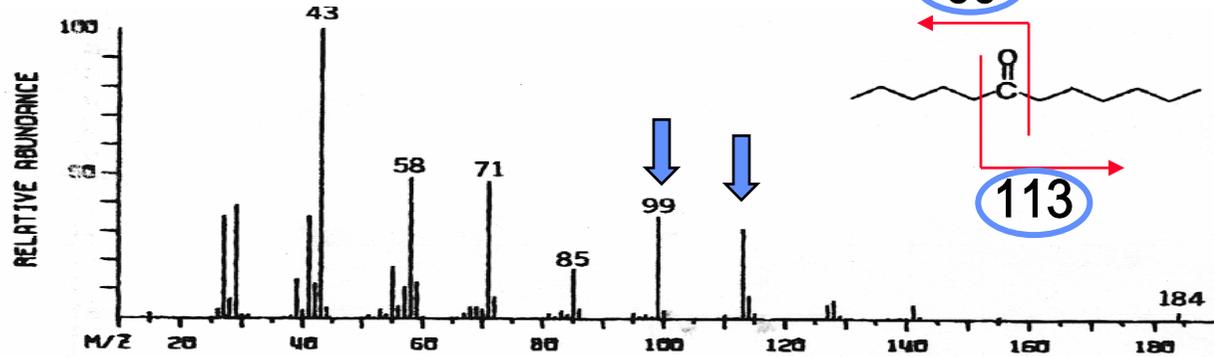
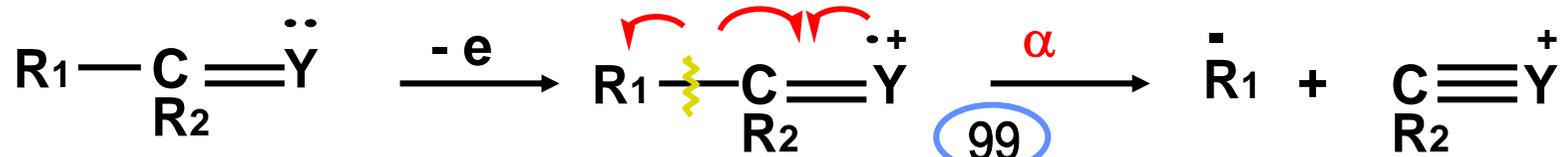
Y = O : ケトン Fig. 3K (m/z 99, 113)



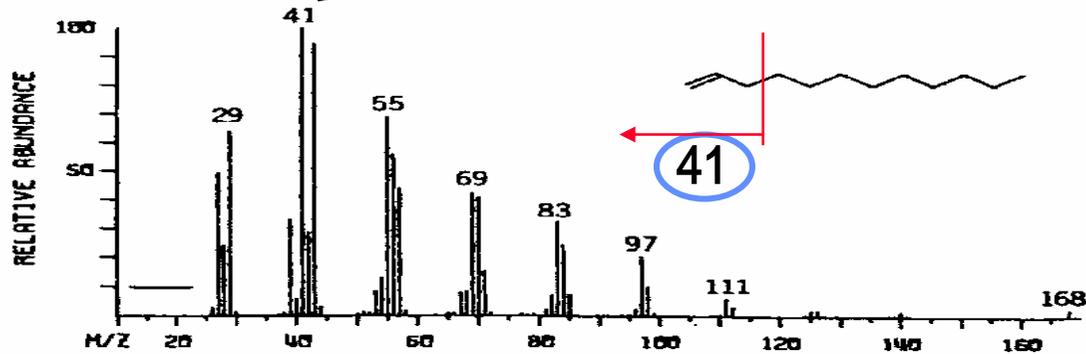
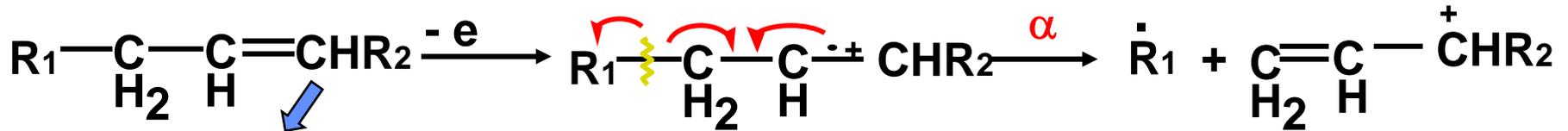
アルケン Fig. 3E (m/z 41)

(6) 開裂の様式

B-1. α-開裂



Y = O: ケトン
 Fig. 3K (m/z 99, 113)

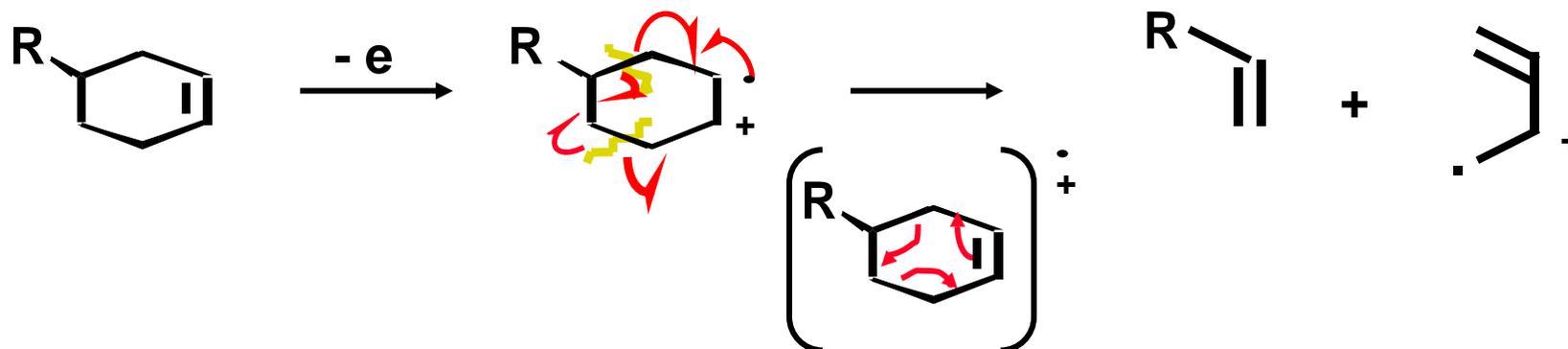


アルケン
 Fig. 3E (m/z 41)

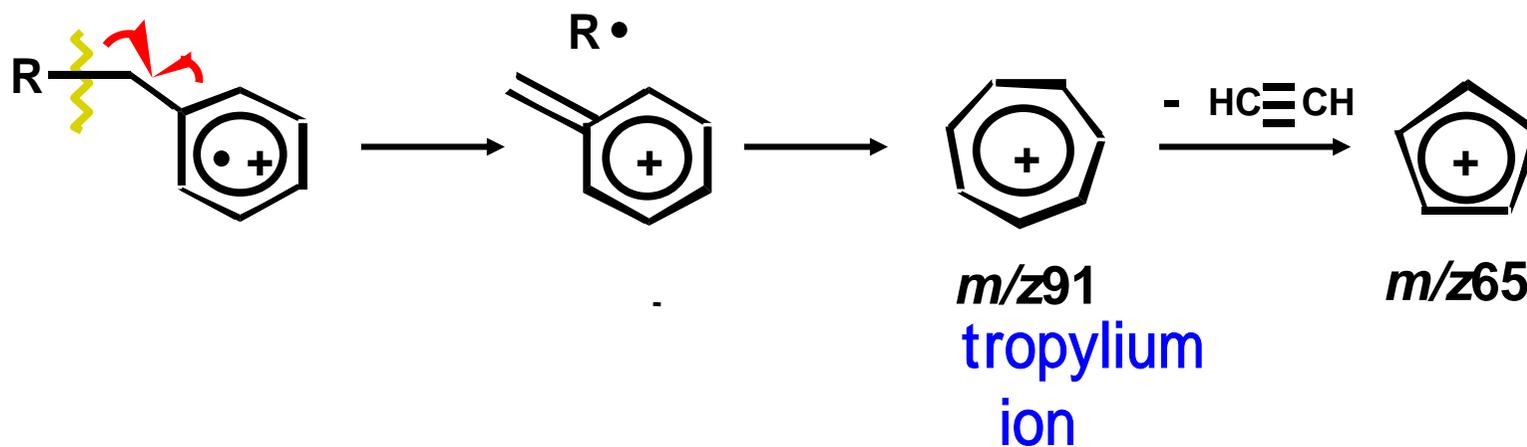
Figure 3E. Mass spectrum of 1-dodecene.

(6) 開裂の様式

B-2. 逆Diels-Alder反応



B-3. アルキル置換ベンゼン

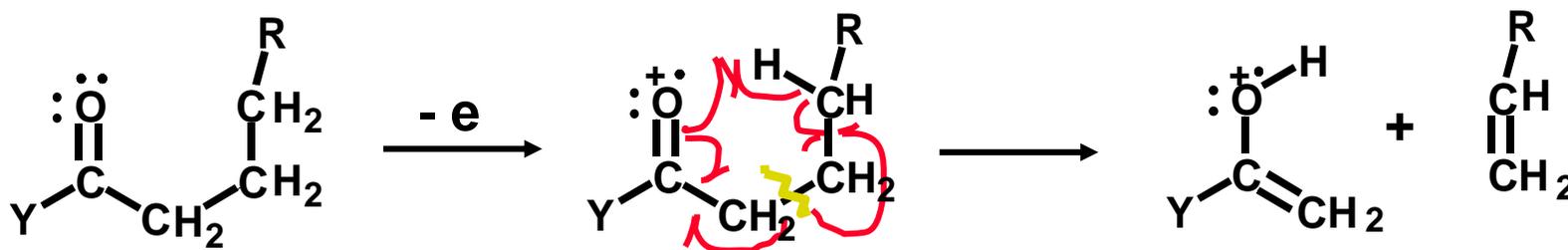


(6) 開裂の様式

プリント MS-2, 3

B-4. MacLafferty転位

6員環遷移状態を経て水素が転位する



ケトン $\text{Y} = \text{R}$

Fig. 3J (m/z 58)

Fig. 3K (m/z 114, 128) (偶数)

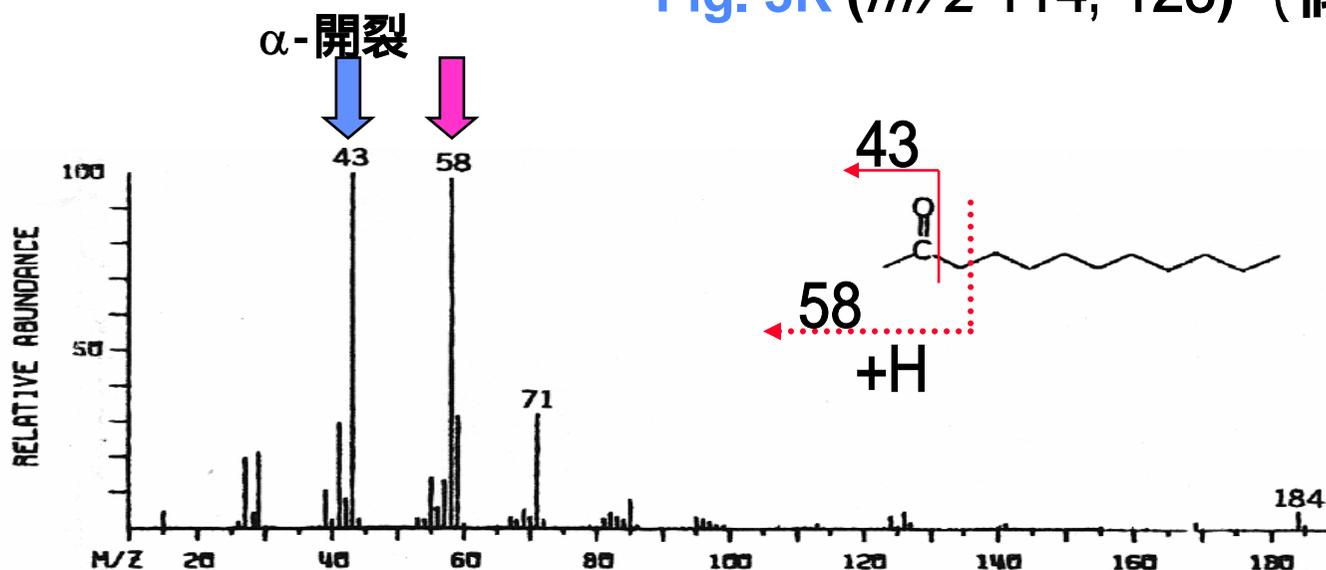


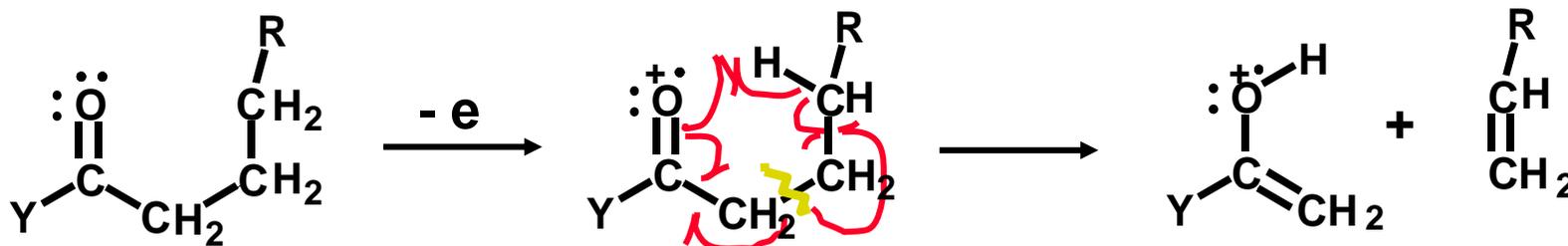
Figure 3J. Mass spectrum of 2-dodecanone.

(6) 開裂の様式

プリント MS-2, 3

B-4. MacLafferty転位

6員環遷移状態を経て水素が転位する



ケトン $Y = R$

Fig. 3J (m/z 58)

Fig. 3K (m/z 114, 128) (偶数)

酸 $Y = OH$

Fig. 3L (m/z 60)

エステル $Y = OCH_3$

Fig. 3M (m/z 74)

(偶数)

アミド $Y = NH_2$

Fig. 3S (m/z 59)

ニトリル

Fig. 3Y (m/z 41)

(7) 新しい展開

試料の導入方法とイオン化法

試料の導入方法

1. 直接導入 : 純粋な物質の場合

direct injection

2. クロマトグラフィーとの連結 : 混合物の場合

GC/MS (GC: gas liquid chromatography)

固定相: 液体、移動相: 気体、検出器: FID

LC/MS (HPLC: high performance liquid chromatography)

固定相: 固体、移動相: 液体、検出器: UV

(7) 新しい展開

A) GC/MS

問題点: MSは超真空状態で測定

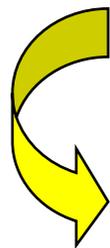
GCで分離

MSにて分析

interface

carrier gas は排気
試料のみ導入

jet separator の開発



B) LC/MS

interface

流出液の除去: **難しい**

thermospray interface の開発

イオン化も同時に起こる

thermospray ionization
(TSI)



テキスト 図6.11

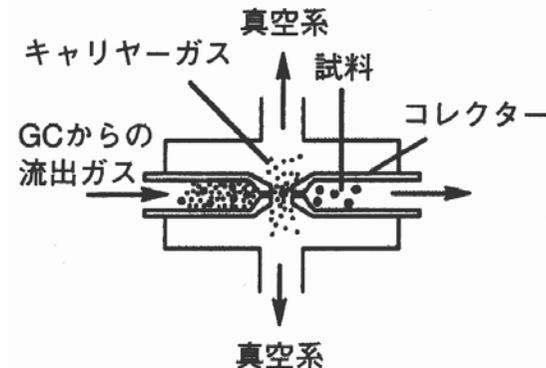


図 6.11 ジェットセパレーターの概念図

テキスト 図6.13

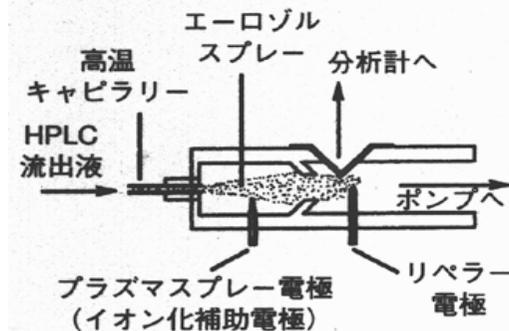


図 6.13 サーモスプレーインタフェースの概念図(VG Organic社の許可を得て掲載)

(7) 新しい展開

C) Mass chromatogram と SIM

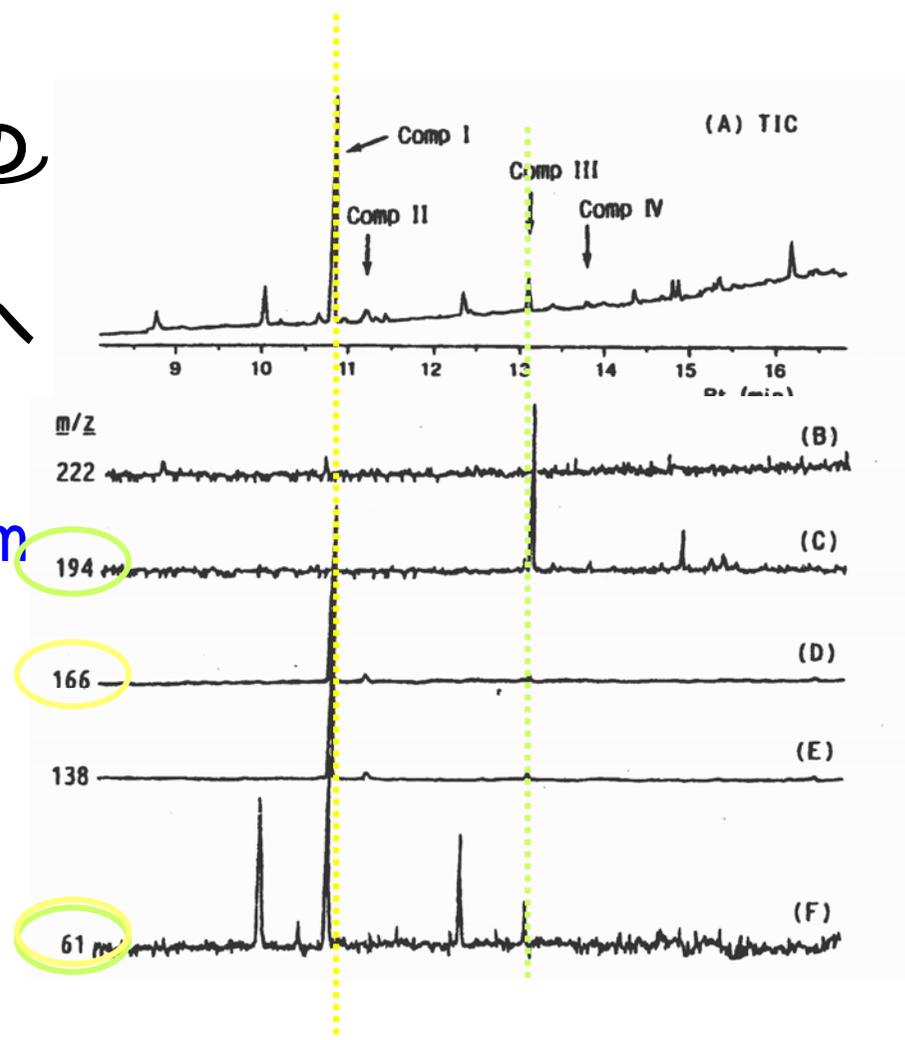
full MSスペクトルの

- (i) 約0.5秒ごとの連続的な測定
データはcomputerへ

データ処理 (データの書出し)

1. TIC (total ion chromatogram)
2. full MSスペクトル
3. mass chromatogram

注目したイオンのクロマト
物質の検索、定量



- (ii) SIM (selected ion monitoring)

特定のイオンのみ、継続して測定

磁場の掃引なし 高感度 (残留農薬、ドーピング検査)

(7) 新しい展開

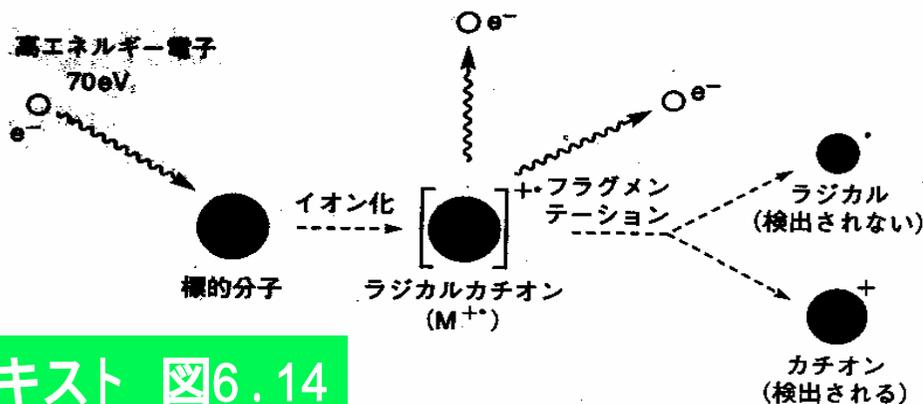
D) イオン化法

D-1. GC-MS用



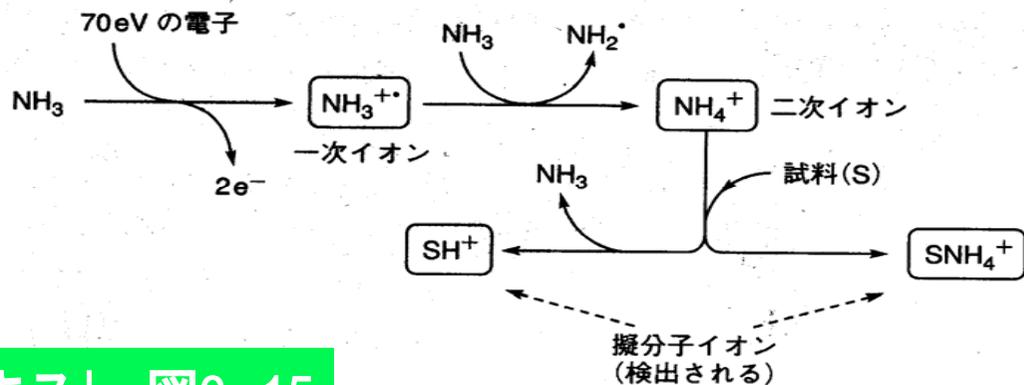
揮発性物質

(i) 電子衝撃イオン化法 Electron impact ionisation (EI)



テキスト 図6.14

(ii) 化学イオン化法 chemical ionization (CI)



テキスト 図6.15

EIよりも穏和



分子イオンが
観測されやすい

注意: M⁺でない
([M+1]⁺ など)

(7) 新しい展開

C-2. LC-MS用

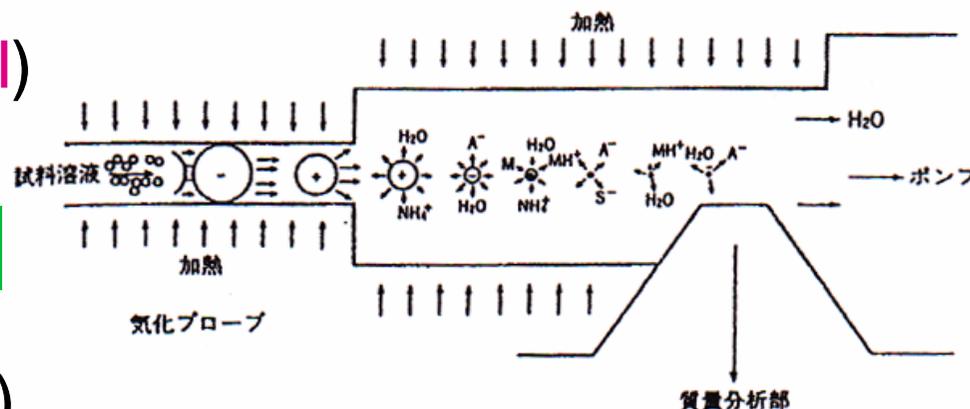


難揮発性物質、極性物質

(i) Thermospray ionization (TSI)

加熱して噴霧

テキスト 図6.13



(ii) Electrospray ionization (ESI)

高電解中に噴霧

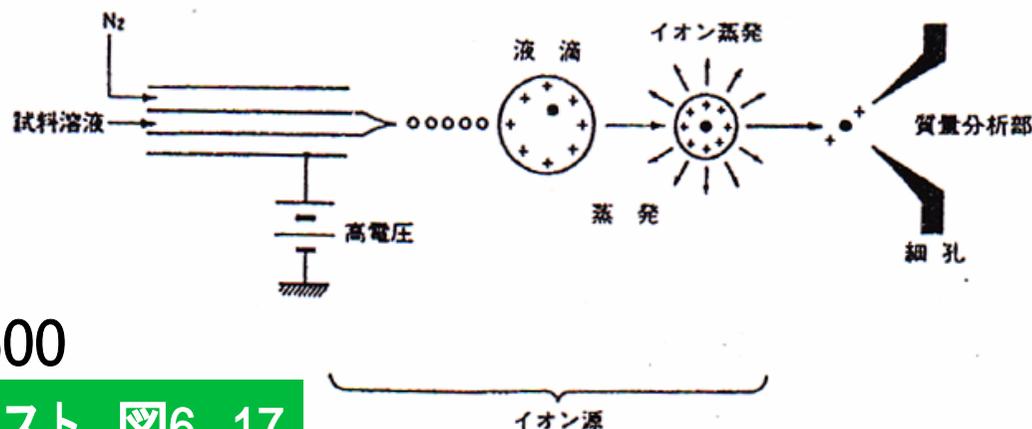
多価イオンを生成



高分子化合物も分析できる

$M = 10000, z = 20, m/z = 500$

テキスト 図6.17



(iii) 大気圧イオン化法

Atmospheric pressure chemical ionization (APCI)

コロナ放電を利用

(7) 新しい展開

D) イオン化法

D-3. その他



難揮発性物質、極性物質、高分子

(i) 高速原子衝撃法 Fast atom bombardment (FAB)

試料と液体マトリックス(グリセロール)の混合物に、
高速原子(Xe, Ar)を衝突させる

テキスト 図6.16

(ii) Matrix assisted laser desorption (MALDI)

試料とマトリックスの混合物(結晶状態)に、
パルスレーザーをあてる

(iii) Field desorption (FD)