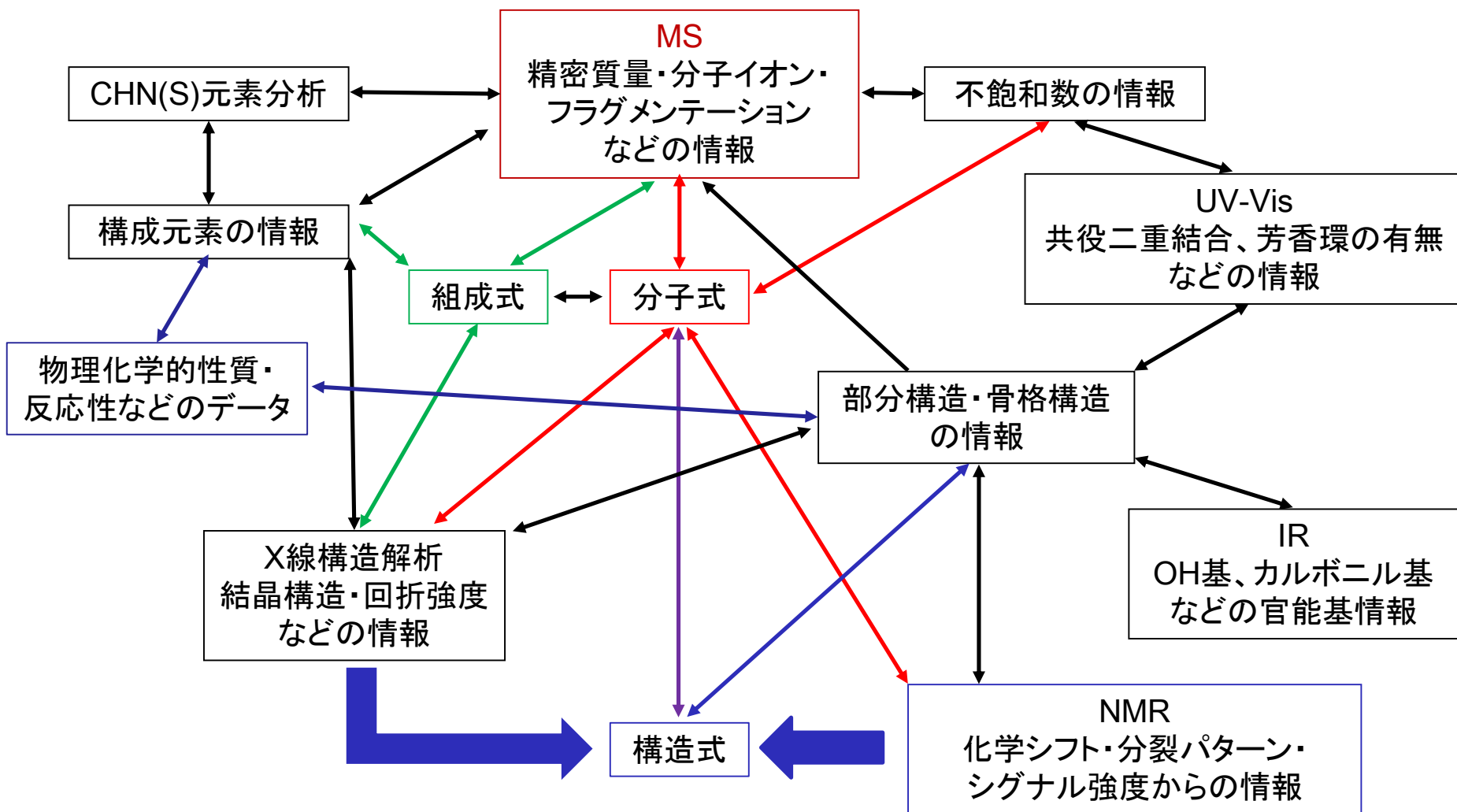


# 質量分析(MS)

# MS測定と他の装置の関係



- ・**MS**: マススペクトル以外の機器分析法で、硫黄原子の存在に気が付くことは難しい
  - ・X線構造解析: 単結晶が必要で、それを作成できる試料量が必要(結晶スポンジ法を除く)
  - ・NMR: 長距離の原子間の関係(立体配置)は分からない
- ビニルエーテルなど回転異性体間の交換が非常に速い場合、IRより長い波長の電磁波(FM波)を使用するNMRでは個々を区別できない。カルボニル基およびその種類はIRの方が感度が高い

# 各種イオン化法の質量と極性の関係

質量  
極性

APPIは分析試料を紫外光によりイオン化する手法で、多環芳香族など低～中極性化合物のイオン化に適している



APPI

APCI

ESI

ESIは高極性化合物に有効なイオン化法で、高電圧を印加したキャピラリーから試料溶液を噴霧することで帯電液滴を作り、液滴の蒸発を分裂によりイオン化させる。そのため多価イオンを生成しやすい

GC-MS(EI)

高極性

EIは加熱により気化させるため、主として分子量が1000以下の揮発性の化合物に使用される。熱に不安定な化合物に用いることはできない

APCIは主に中極性の化合物に適し、溶媒と試料分子を熱で気化させ、コロナ放電によってイオン化された溶媒分子と化合物の化学反応により試料のイオンを生成する

低流速で噴霧する場合はESIの感度がよく、高流速では溶媒との反応を利用するAPCI, APPIの感度が高い特徴がある

# 各種イオン化法の比較

イオン化法	分析対象	試料導入法	質量範囲	特徴
電子イオン化 (EI)	比較的低分子量の揮発性有機化合物	GCまたは試料プローブにより直接	1000 Da以下	ハードなイオン化法 用途が広く、構造情報が得られる
化学イオン化 (CI)	比較的低分子量の揮発性有機化合物	GCまたは試料プローブにより直接	1000 Da以下	ソフトなイオン化法 [M+H] <sup>+</sup> が生成
エレクトロスプレーイオン化 (ESI)	ペプチド、タンパク質、難揮発性有機化合物	液体クロマトグラフィーまたはシリンジにより直接	200000 Daまで	ソフトなイオン化法 多価イオンを生成
マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI)	ペプチド、タンパク質、ヌクレオチド	試料を固体マトリックスと混合しターゲットに塗布	500000 Daまで	ソフトなイオン化法 高質量化合物の測定が可能

# 各種イオン化法の特徴

イオン化法	試料導入法	特徴
EI(+)	DI, GC	フラグメントパターンによる同定 (充実したライブラリーで検索: 構造を同定)
CI(±)	DI, GC	$[M+H]^+$ 、 $[M-H]^-$ およびクラスターイオンの生成
FD(+)	DI	分子イオンを選択的に生成することが多い
FAB(±)	DI	$[M+H]^+$ 、 $[M-H]^-$ とフラグメントイオンでの同定
ESI(±)	LC, CE, IC	$[M+H]^+$ 、 $[M-H]^-$ 、多価イオン生成 逆相LC、極性化合物に適している
APCI(±)	LC, CE, IC	$[M+H]^+$ 、 $[M-H]^-$ 、 順相、逆相LC、中極性化合物に適している
APPI(±)	LC, CE, IC	$[M+H]^+$ 、 $[M-H]^-$ 、 順相、逆相LC、多環芳香族などに適している
MALDI(±)	DI	$[M+H]^+$ 、 $[M-H]^-$ 、 高質量化合物、分子量推定に適している

※ FD: 電界離脱イオン化、APCI: 大気圧化学イオン化、APPI: 大気圧光イオン化

# イオン化に用いられるエネルギーの分類

	ソフトなイオン化	ソフトなイオン化	ソフトなイオン化	ソフトなイオン化	ハードなイオン化	ハードなイオン化	ハードなイオン化
イオン化法	高電界	イオン分子反応	噴霧	マトリックス	加熱	エネルギー照射	粒子衝撃
EI					★	★	
CI		♥			★		
FD	♥				★		
FAB				♥			★
ESI	♥		♥				
APCI		♥	♥				
APPI		♥	♥	♥			
MALDI		♥		♥			

## 質量分析装置の各部の種類

試料導入法	イオン化法	質量分離法
直接導入法 (DI) ガスクロマトグラフ法 (GC) 液体クロマトグラフ法 (LC) キャピラリー電気泳動法 (CE) イオンクロマトグラフ法 (IC)	電子イオン化 (EI) 化学イオン化 (CI) 電界離脱イオン化 (FD) エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 大気圧化学イオン化 (APCI) 大気圧光イオン化 (APPI) マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI)	四重極質量分析計 (Q) イオントラップ質量分析計 (Trap) 飛行時間型質量分析計 (TOF) 二重集束型質量分析計 (Sector) イオンサイクロトロン共鳴質量分析計 (IC)

# 代表的な質量分析部の基本性能

質量分析部	測定 m/z 範囲	分解能	質量確度 (m/z 1000 における誤差)	ダイナミックレンジ	タンデム質量 分析の可否	価格
四重極	$10^3$	$10^3$	0.1%	$10^5$ - $10^6$	否	安価
イオン トラップ	$10^3$	$10^3$ - $10^4$	0.1%	$10^3$ - $10^4$	可 MS <sup>n</sup>	安価
三連四重 極	$10^3$	$10^3$	0.1%	$10^5$ - $10^6$	可 MS/MS	中程度
リニア TOF	$10^6$	$10^3$ - $10^4$	0.1 - 0.01%	$10^4$	否	中程度
リフレク トンTOF	$10^4$	$10^4$	5 - 10 ppm	$10^4$	可 PSDのみ	中程度
二重収束 セクター型	$10^4$	$10^5$	< 5 ppm	$10^7$	可 MS/MS	高価
FT-IR	$10^4$ - $10^5$	$10^6$	< 5 ppm	$10^4$	可	高価

イオン化法 (略称)	イオン化に関する粒子	イオンのタイプ	現われる他のシグナル	測定可能なおよその最高整数質量	熱分解の可能性	オンライン接続が可能な機器	有利な点	不利な点
電子衝撃イオン化 (EI)	$e^-$	$M^+$ フラグメントイオン		3500	有り	GC	<ul style="list-style-type: none"> <li>・フラグメントのシグナルから構造情報が得られる</li> <li>・正確な強度の同位体シグナルが得られる</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・<math>M^+</math>が現われないことがある (ラジカルが電荷を帯びていないと検出されないため)</li> <li>・(強)極性物質の測定が不可能</li> </ul>
化学イオン化 (CI)	帯電した反応ガス 例: $CH_5^+$ , $NH_4^+$ , $Ar^+$	$NH_4^+$ を用いた場合の例: $[M+H]^+$ $[M+NH_4]^+$ $M^+$ およびクラスター	反応ガスおよび反応ガスのクラスター	3500	有り	GC	<ul style="list-style-type: none"> <li>・フラグメンテーションが抑制され、強い分子イオンシグナルが現われる</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・強極性物質の測定が不可能</li> <li>・例えば<math>[M+H]^+</math>と<math>[M+NH_4]^+</math>との区別がつかない場合などに、反応ガスを変える必要がある</li> <li>・同位体シグナル強度が不正確</li> </ul>
高速原子衝突 (FAB)	例: $Ar^0$ 高運動エネルギー	例: $[M+H]^+$ $[M+Na]^+$ $([M+K]^+)$ およびクラスター (例: $[2M+H]^+$ )	マトリックスのクラスター (例: $[2グリセリン+H]^+$ )	3500	非常に稀		<ul style="list-style-type: none"> <li>・極性物質の測定が可能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・マトリックス (例えばグリセリン) 中への溶解度が低い</li> <li>・フラグメンテーションがほとんど起こらない</li> </ul>
エレクトロスプレーイオン化 (ESI)	なし (電場)	$[M+H]^+$ $[M+Na]^+$ $([M+K]^+)$ およびクラスター		100,000	無し	LCまたはHPLC	<ul style="list-style-type: none"> <li>・多価イオンがしばしば生成する (これは構造に依存する)</li> <li>・溶液中の高分子量物質の測定が可能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・使用可能な溶媒の種類が限られている</li> <li>・試料の種類によりイオン化特性が大きく異なる</li> <li>・フラグメンテーションがほとんど起こらない</li> </ul>
サーモスプレーイオン化 (TSI)	$CH_3CO_2NH_4$ がよく用いられる	$[M+H]^+$ $[M+NH_4]^+$	溶媒とのクラスター	3500	無し	LCまたはHPLC	<ul style="list-style-type: none"> <li>・水溶液中の極性物質の測定が可能</li> <li>・フラグメントイオンが生成することがある</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・使用可能な溶媒の種類が限られている</li> <li>・揮発可能な電解質の添加が必要</li> </ul>

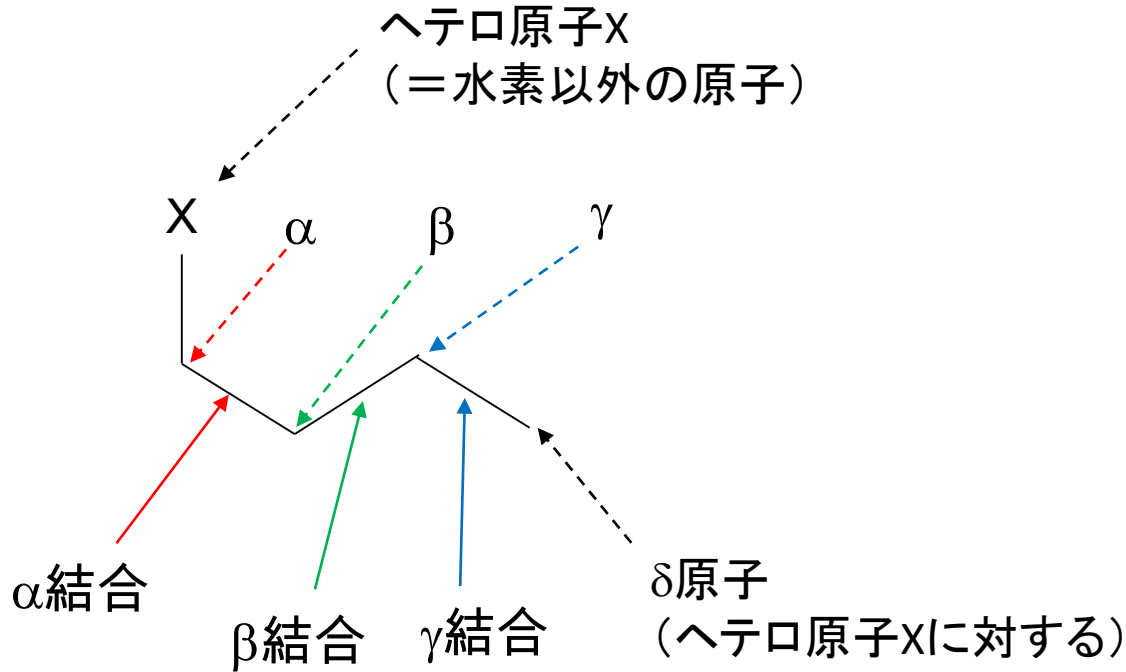


# 質量分析における真空度と平均自由行程との関係

真空度	圧力 / Pa	分子数 / cm <sup>-3</sup>	平均自由行程 / m	質量分離部
大気圧	約10 <sup>5</sup>	10 <sup>20</sup> - 10 <sup>19</sup>	10 <sup>-8</sup> - 10 <sup>-7</sup>	ナノスケール
低真空	10 <sup>4</sup> - 10 <sup>2</sup>	10 <sup>19</sup> - 10 <sup>16</sup>	10 <sup>-7</sup> - 10 <sup>-4</sup>	マイクロチップ
中真空	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>16</sup> - 10 <sup>13</sup>	10 <sup>-4</sup> - 10 <sup>-1</sup>	超小型
高真空	10 <sup>-1</sup> - 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>13</sup> - 10 <sup>9</sup>	10 <sup>-1</sup> - 10 <sup>3</sup>	四重極 イオントラップ
超高真空	10 <sup>-5</sup> - 10 <sup>-10</sup>	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>8</sup>	飛行時間型 サイクロトロン

質量分析法でイオンを質量分離するためには、実際に飛行する距離の10 - 100倍の平均自由行程を維持することが望ましい

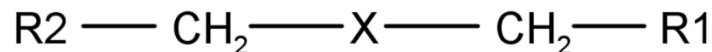
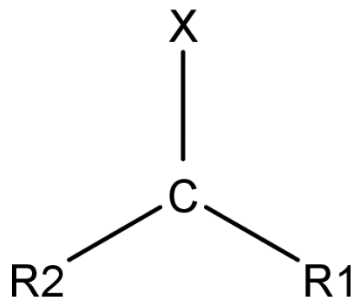
# フラグメンテーション: $\alpha$ 開裂



$\alpha$ 開裂における置換基の  
電荷安定化の傾向

官能基	イオン強度	官能基	イオン強度
-COOH	1	-I	109
-Cl	8	-SCH <sub>3</sub>	114
-OH	8	-NHCOCH <sub>3</sub>	128
-Br	13	-NH <sub>2</sub>	990
-COOCH <sub>3</sub>	20	-NCH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	2100
>C=O	43		
-OCH <sub>3</sub>	100		

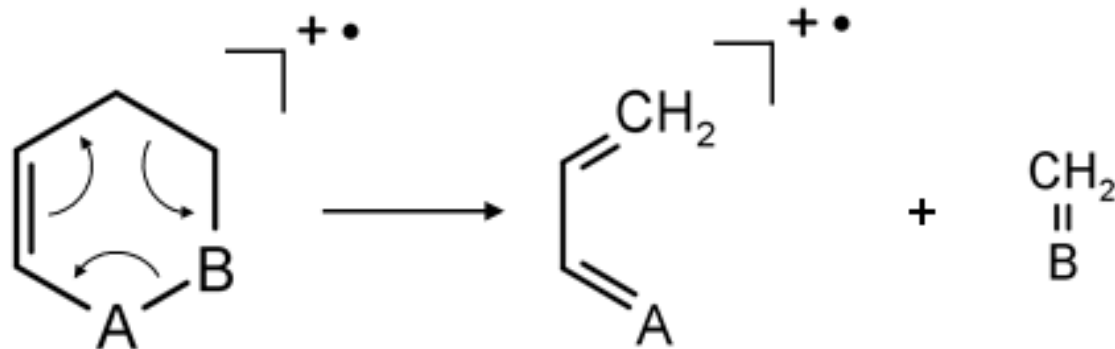
ヘテロ原子のところから順に $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ と名称が付けられる



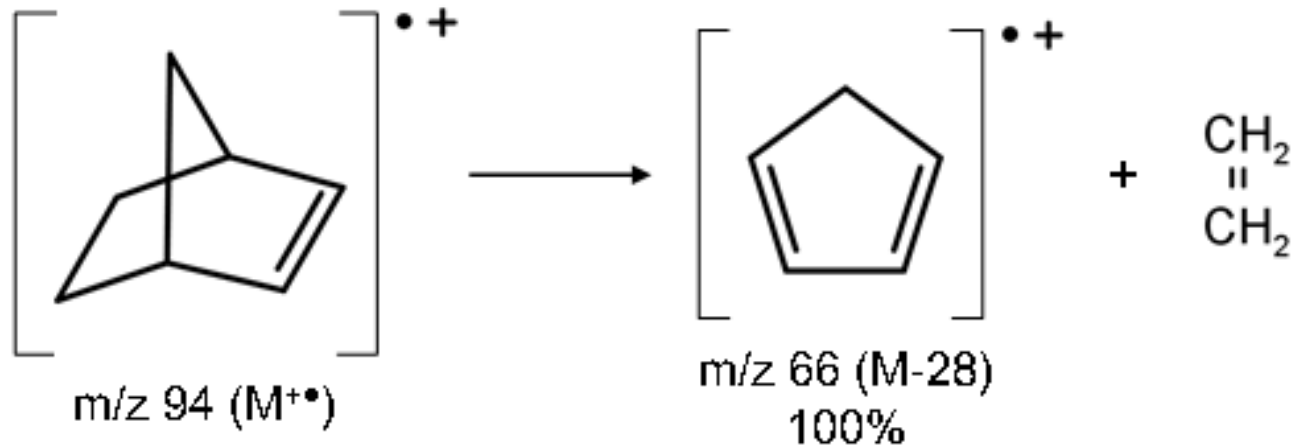
R1とR2が同族である場合より重い置換基が優先的に開裂する

# フラグメンテーション

## レトロDiels-Alder反応 (RDA反応)



ノルボルネン (norbornene)

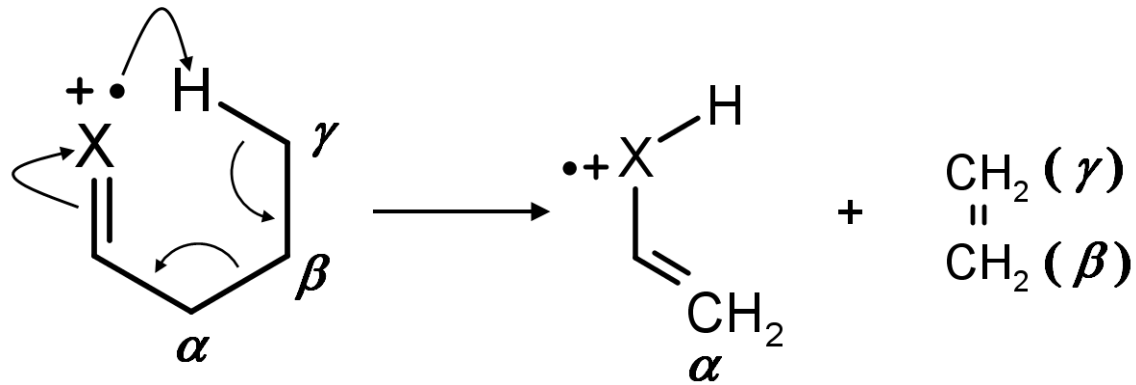


上段の例は、Diels-Alder反応の逆なので分かりやすい  
下段(ノルボルネン)の反応はRDA反応

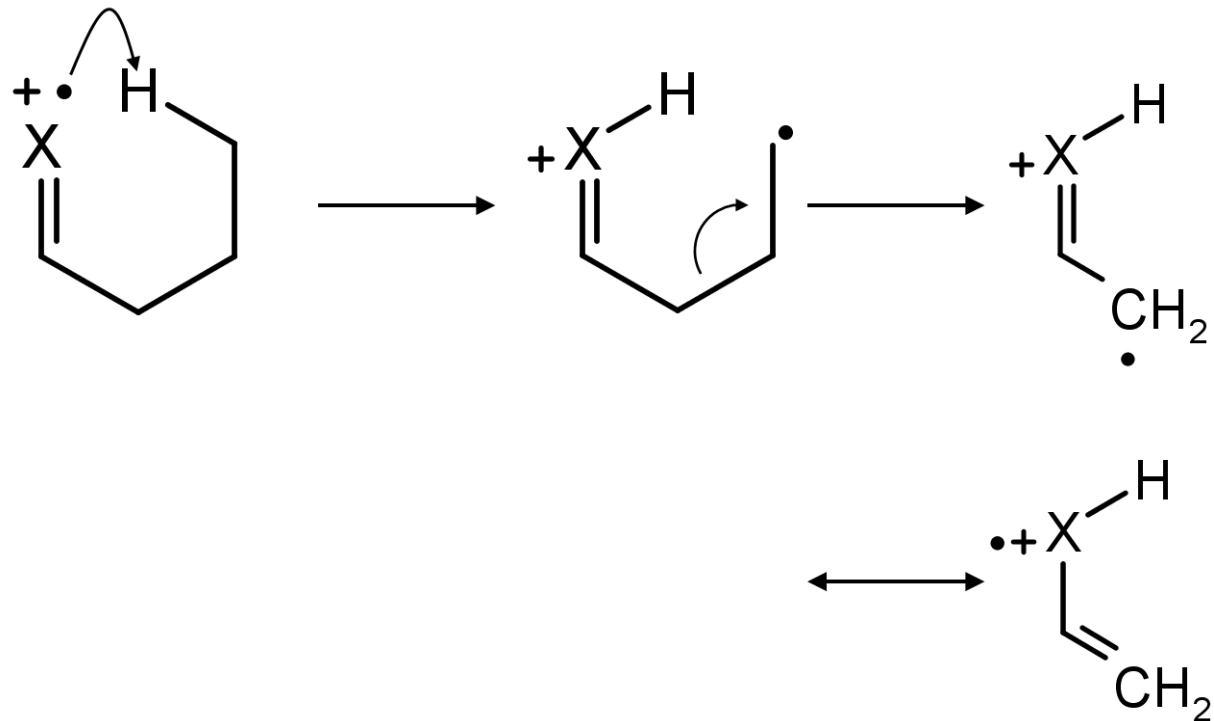
# フラグメンテーション

## McLafferty転位 (マクラファティ転位)

協奏的

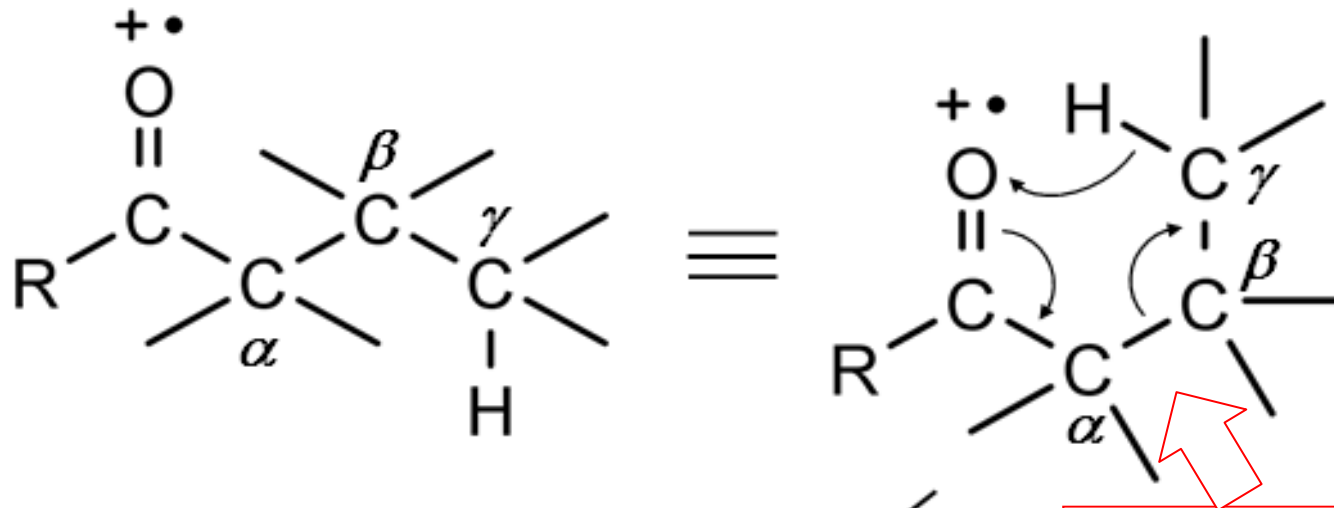


段階的

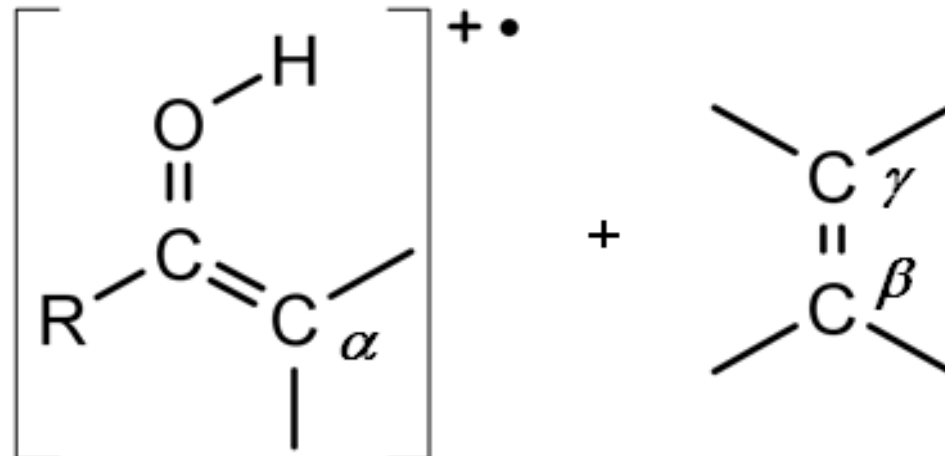


# フラグメンテーション

## McLafferty転位 (マクラファティ転位)



単結合は回転可能なので  
この構造にもなる



# ニュートラルロス（EIで検出されない）

質量	ニュートラルロス	由来官能基
14	CH <sub>2</sub> だけ少ない 同族体混入	
15	CH <sub>3</sub> ·	メチル
16	CH <sub>4</sub> O·(まれに) NH <sub>2</sub> ·	メチル アミノオキシド アミド
17	NH <sub>3</sub> OH·	アミン(CI) カルボン酸、第3級アルコール
18	H <sub>2</sub> O	アルコール、アルデヒド、カルボン酸 (CI)
19	F	フッ素化合物
20	HF	フッ素化合物
26	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	芳香族化合物
27	HCN	ニトリル、複素環芳香族
28	CO C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	フェノール、キノン エーテル、エチルエステル アゾ化合物
29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·	アルキル
30	CH <sub>2</sub> =O NO· C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	メキシ 芳香族ニトロ化合物 アルキル(CI)

質量	ニュートラルロス	化合物または部分構造
31	CH <sub>3</sub> O·	メキシ
32	CH <sub>3</sub> OH	メチルエステル
33	CH <sub>3</sub> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup> HS·	アルコール メルカプタン
35	Cl·	塩素化合物
36	HCl	塩素化合物
42	CH <sub>2</sub> =CO	アセテート
43	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> · CH <sub>3</sub> CO	プロピル メチルエステル
44	CO <sub>2</sub>	酸無水物
46	NO <sub>2</sub> · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	芳香族ニトロ化合物 エチルエステル
50	CF <sub>2</sub>	フッ素化合物
55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	t-ブチル
56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	ブチルエステル
64	SO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	スルホン ジスルフィド
69	CF <sub>3</sub>	トリフルオロメチル

※ 他のページと重複する記述有り

これらの表は利用者が使い易いと思ったものを用いればよい

# フラグメントイオン（EIで検出される）

質量	フラグメントイオン	由来官能基
15	$\text{CH}_3^+$	メチル、アルカン
29	$\text{C}_2\text{H}_5^+$ , $\text{HCO}^+$	アルカン、アルデヒド
30	$\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$	アミン
31	$\text{CH}_2=\text{OH}^+$	エーテルまたはアルコール
39	$\text{C}_3\text{H}_3^+$	アリール
43	$\text{C}_3\text{H}_7^+$ , $\text{CH}_3\text{CO}^+$	アルカン、ケトン
45	$\text{CO}_2\text{H}^+$ , $\text{CHS}^+$	カルボン酸、チオフエン
47	$\text{CH}_3\text{S}^+$	チオエーテル
50	$\text{C}_4\text{H}_2^+$	アリール
51	$\text{C}_4\text{H}_3^+$	アリール
77	$\text{C}_6\text{H}_5^+$	フェニル、ベンゼン環[7]
83	$\text{C}_6\text{H}_{11}^+$	シクロヘキシル
91	$\text{C}_7\text{H}_7^+$	ベンジル、アルキルベンゼン[7]
105	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4^+$ $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2^+$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$	置換ベンゼン 2置換ベンゼン ベンゾイル、芳香族アミド[7]

質量	フラグメントイオン	化合物または部分構造
57	$\text{C}_4\text{H}_9$	
73	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	
79	Br	臭化物
81	Br	臭化物
93	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	フェノール
93	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	芳香族アミド

※ 他のページと重複する記述有り

これらの表は利用者が使い易いと思ったものを用いればよい

# 脱離する官能基とそれに伴い減少するm/z値

m/zの減少	フラグメント	推定される官能基
$M^{+} - 1$	-H	アルコール、エーテル、アミン、アルデヒド、チオール
$M^{+} - 15$	-CH <sub>3</sub>	メチル基
$M^{+} - 17$	-NH <sub>3</sub> -OH	第一級アミン カルボン酸
$M^{+} - 18$	-H <sub>2</sub> O	アルコール
$M^{+} - 27$	-HCN	芳香族アミン、含窒素ヘテロ環
$M^{+} - 28$	-CO -CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	フェノール、キノン シクロヘキセン(マクラフィアティ転位)
$M^{+} - 29$	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -CHO	エチル基 アルデヒド、芳香環についたメトキシ基
$M^{+} - 31$	-OCH <sub>3</sub>	アルキル基についたメトキシ基、メチルエステル
$M^{+} - 32$	-CH <sub>3</sub> OH -O <sub>2</sub>	アルキル基についたメトキシ基 過酸化物
$M^{+} - 42$	-CH <sub>2</sub> =C=O	アセテート
$M^{+} - 43$	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	プロピル基、イソプロピル基
$M^{+} - 44$	-CO <sub>2</sub>	カルボン酸
$M^{+} - 60$	-CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	アセテート

※ 他のページと重複する記述有り

これらの表は利用者が使い易いと思ったものを用いればよい



# 離脱フラグメント

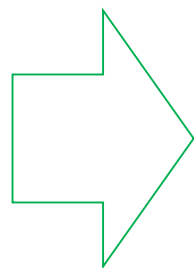
分子イオンピークとの質量差	離脱フラグメント	予想される分子構造	分子イオンピークとの質量差	離脱フラグメント	予想される分子構造
1	•H	R-CHO, R-CO <sub>2</sub> H, R-OH	31	CH <sub>3</sub> O•	R-OMe, R-CH <sub>2</sub> OH
14	CH <sub>2</sub>	長鎖アリキル基	35	Cl•	R-Cl
15	•Me	R-Me, R-O-Me	43	CH <sub>3</sub> CO•	CH <sub>3</sub> CO-R
16	O	Ar-NO <sub>2</sub>	44	•CONH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	R-CONH <sub>2</sub> R-CO <sub>2</sub> H
17	•OH NH <sub>3</sub>	R-OH, R-CO <sub>2</sub> H, R-PO(OH) <sub>2</sub> R-CONH <sub>2</sub>	45	•CO <sub>2</sub> H EtO•	R-CO <sub>2</sub> H R-CO <sub>2</sub> Et
18	H <sub>2</sub> O	R-OH, R-CHO	46	NO <sub>2</sub>	R-NO <sub>2</sub>
19	F	R-F	56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	R-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
26	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> •CN	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> , C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> R-CN	64	SO <sub>2</sub>	R-SO <sub>2</sub> -Cl
28	CO CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	R-CHO, R-CO <sub>2</sub> R, R-CO <sub>2</sub> H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OR, R-CO-R' 環状オレフィン、RCO <sub>2</sub> -Et	77	Ph•	R-Ph
29	•Et •CHO	R-CO <sub>2</sub> Et, R-O-Et R-CHO	79, 81	Br•	R-Br
30	NO •CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Ar-NO <sub>2</sub> R-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>			

※ 中間種から生じやすい離脱フラグメントの欄は太字

※ 他のページと重複する記述有り  
これらの表は利用者が使い易いと思ったものを用いればよい

# 窒素則 (nitrogen rule、窒素ルール)

- ・窒素を含まない分子  
分子式でHは偶数。整数分子量は偶数
- ・窒素を奇数個含む分子  
分子式でHは奇数。整数分子量は奇数
- ・窒素を偶数個含む分子  
分子式では偶数。整数分子量は偶数



窒素ルールを用いて判別できる

分子式  $C_5H_7O_3$  や  $C_{10}H_{20}NO_2$  は誤り

$C_6H_6N_2O_2$  の分子量として  
139 (奇数) という値は計算間違い

## 不飽和度 (unsaturation value)

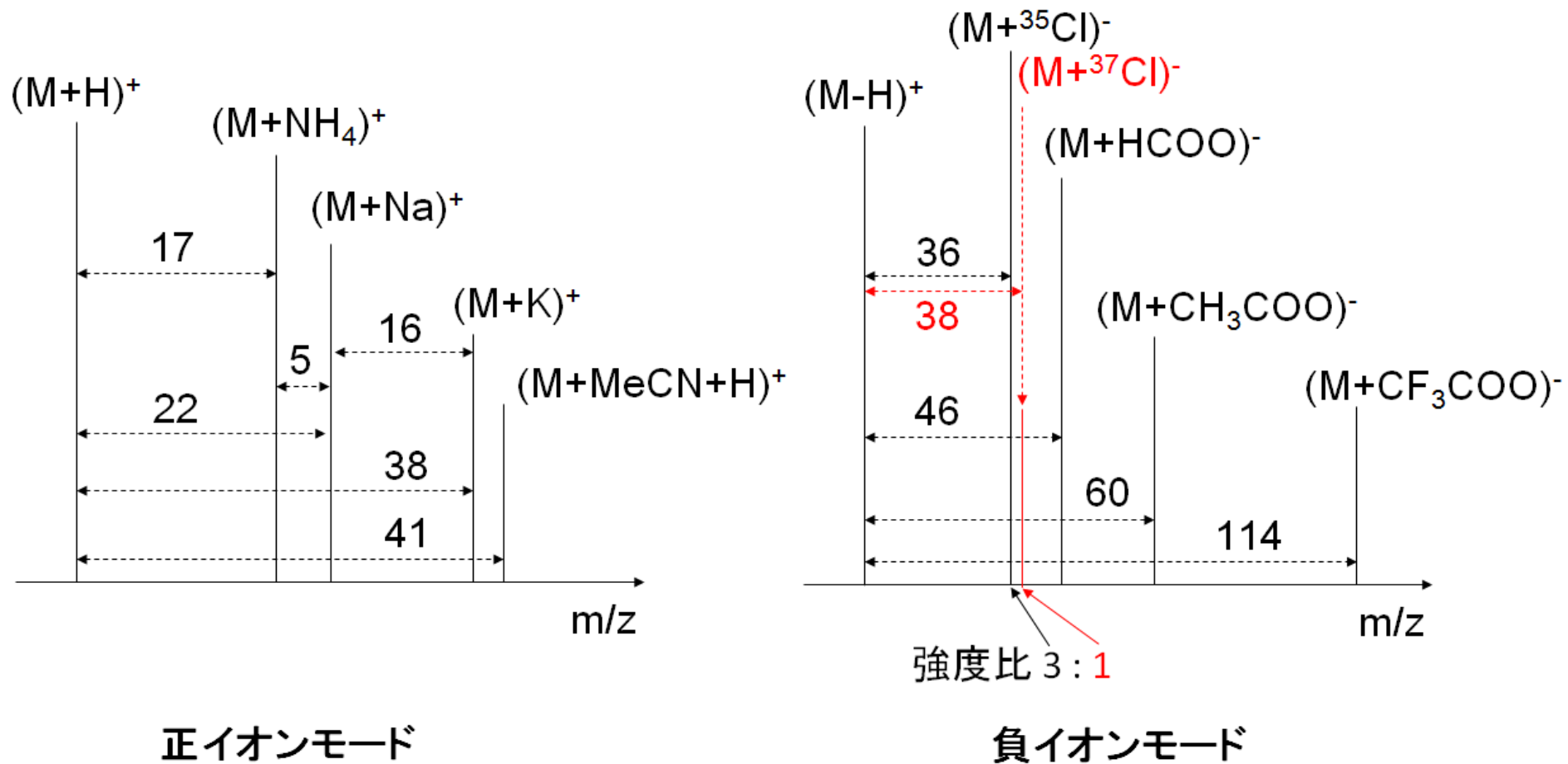
炭素、水素、窒素、酸素およびハロゲンからなる分子では、下に示す式のように二重結合や環状構造の数を分子式から見積もることができます。不飽和度1が二重結合一つ、あるいは環構造一つに対応します

$$\text{不飽和度} = \text{炭素数} - \text{水素数}/2 - \text{ハロゲン数}/2 + \text{窒素数}/2 + 1$$

### その他の事項

- ・二重結合1個、環1個は不飽和度1、三重結合は不飽和度2とカウントする
- ・OやSの数は不飽和度に関与しない
- ・SO,  $SO_2$  は二重結合とみなさない
- ・NO,  $NO_2$  は不飽和度1

# 覚えておくと便利なクラスターイオンと質量差



# 有機化合物によく含まれる元素の同位体存在率と精密質量

元素	同位体	同位体の質量	存在率 (%)
水素	<sup>1</sup> H	1.007825	99.9885
	<sup>2</sup> H	2.014102	0.0115
リチウム	<sup>6</sup> Li	6.015122	7.59
	<sup>7</sup> Li	7.016004	92.41
ホウ素	<sup>10</sup> B	10.012937	19.9
	<sup>11</sup> B	11.009305	80.1
炭素	<sup>12</sup> C	12.000000	98.93
	<sup>13</sup> C	13.003355	1.07
窒素	<sup>14</sup> N	14.003074	99.636
	<sup>15</sup> N	15.000109	0.364
酸素	<sup>16</sup> O	15.994915	99.757
	<sup>17</sup> O	16.999132	0.038
	<sup>18</sup> O	17.999160	0.205
フッ素	<sup>19</sup> F	18.998403	100
ナトリウム	<sup>23</sup> Na	22.989770	100
アルミニウム	<sup>27</sup> Al	26.981538	100
ケイ素	<sup>28</sup> Si	27.976927	92.223
	<sup>29</sup> Si	28.976495	4.685
	<sup>30</sup> Si	29.973770	3.092
リン	<sup>31</sup> P	30.973762	100

元素	同位体	同位体の質量	存在率 (%)
硫黄	<sup>32</sup> S	31.972071	94.99
	<sup>33</sup> S	32.971458	0.75
	<sup>34</sup> S	33.967867	4.25
	<sup>36</sup> S	35.967081	0.01
塩素	<sup>35</sup> Cl	34.968853	75.76
	<sup>37</sup> Cl	36.965903	24.24
カリウム	<sup>39</sup> K	38.963707	93.2581
	<sup>40</sup> K	39.963999	0.0117
	<sup>41</sup> K	40.961826	6.7302
砒素	<sup>75</sup> As	74.921596	100
セレン	<sup>74</sup> Se	73.922477	0.89
	<sup>76</sup> Se	75.919214	9.37
	<sup>77</sup> Se	76.919915	7.63
	<sup>78</sup> Se	77.917310	23.77
	<sup>80</sup> Se	79.916522	49.61
	<sup>82</sup> Se	81.916700	8.73
臭素	<sup>79</sup> Br	78.918338	50.69
	<sup>81</sup> Br	80.916291	49.31
ヨウ素	<sup>127</sup> I	126.904468	100

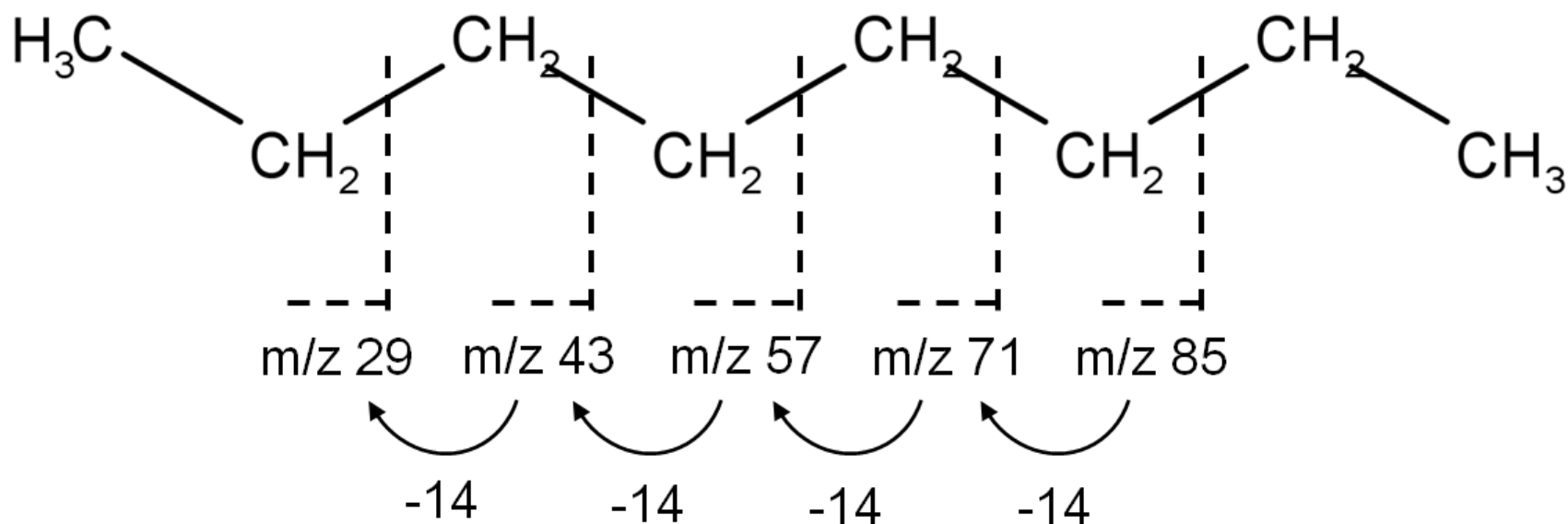
# 単位換算

- $1 \text{ V} = 1 \text{ J C}^{-1}$
- $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$
- $1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$
- $q = ze$
- $e = 1.062 * 10^{-19} \text{ C}$
- $1 \text{ u} = 1.6605 * 10^{-27} \text{ kg}$
- $1 \text{ T} = 1 \text{ kg C}^{-1} \text{ s}^{-1} = 1 \text{ kg A}^{-1} \text{ s}^{-2}$
- $v = \text{m s}^{-1}$  (速度)
- $(\text{V C kg}^{-1})^{0.5} = (\text{J C}^{-1} \text{ C kg}^{-1})^{0.5}$   
 $= (\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ kg}^{-1}) = \text{m s}^{-1}$

フラグメンテーション

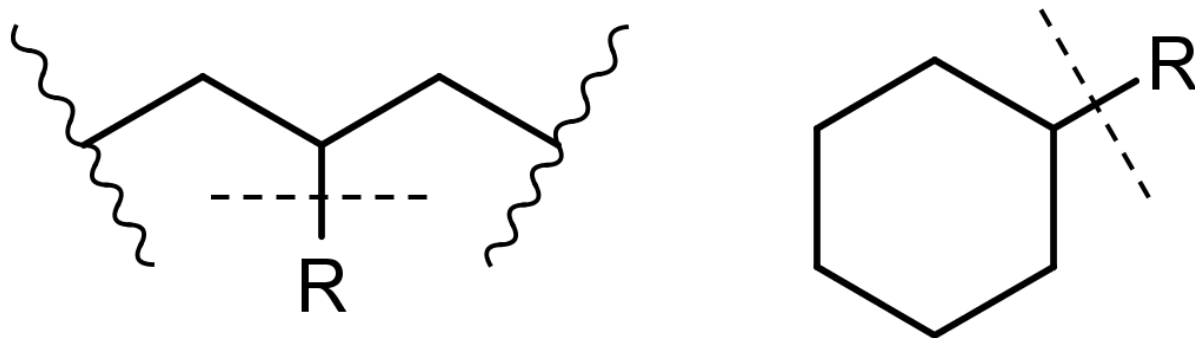
# 飽和炭化水素

オクタン  $C_8H_{18}$  ( Mw 114 )



$m/z$  が14ずつ異なるピークが現れる

直鎖状や環状炭化水素から枝分かれしたアルキル基を持つ飽和炭化水素

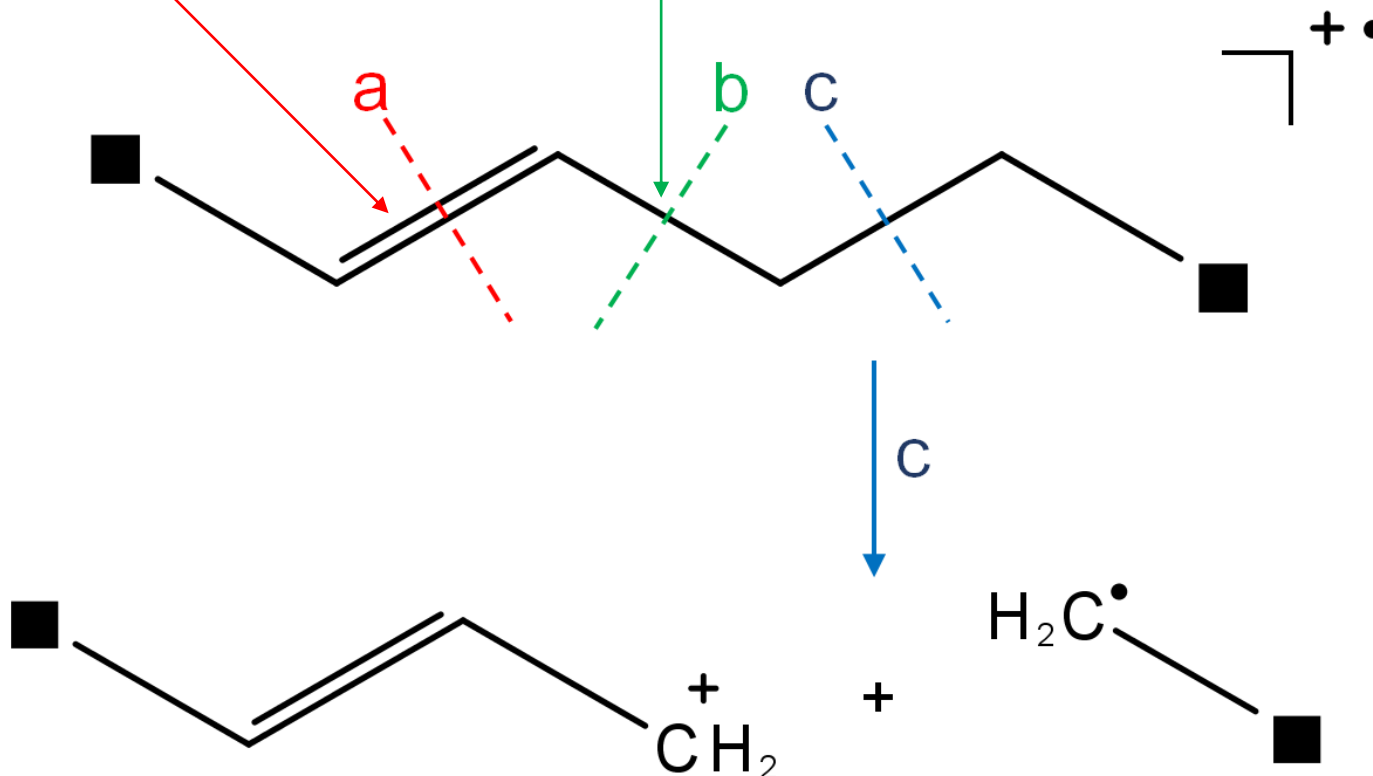


枝分かれの部分が離脱したイオンが観測される

# オレフィン

強固な二重結合を切断するため  
大きなエネルギーが必要

安定でないビニルカチオンを生成するため  
好ましい切断部位ではない

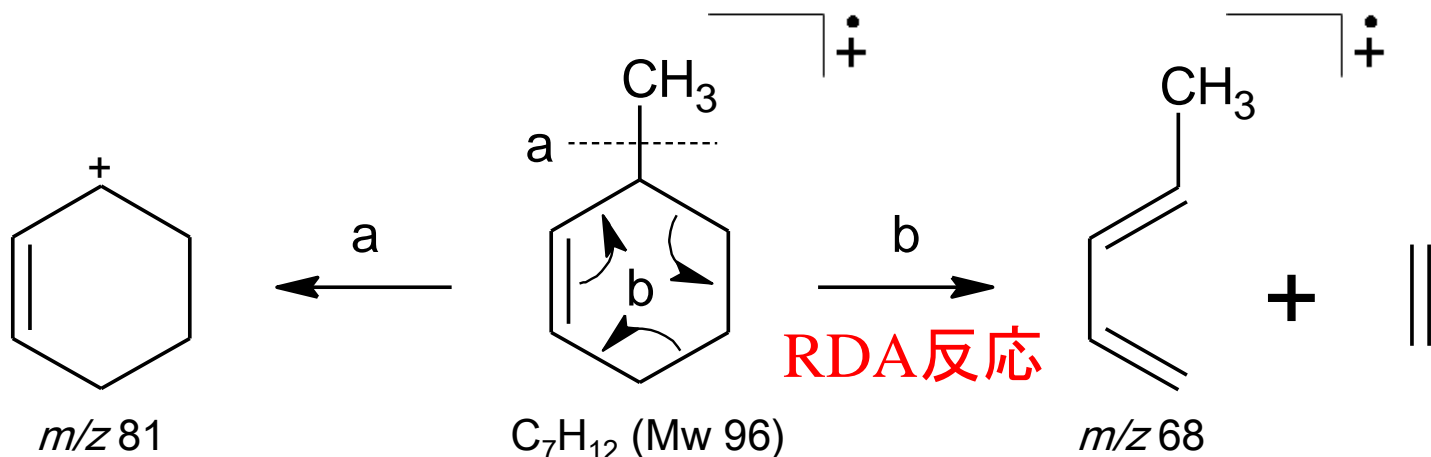


## 直鎖状のオレフィン

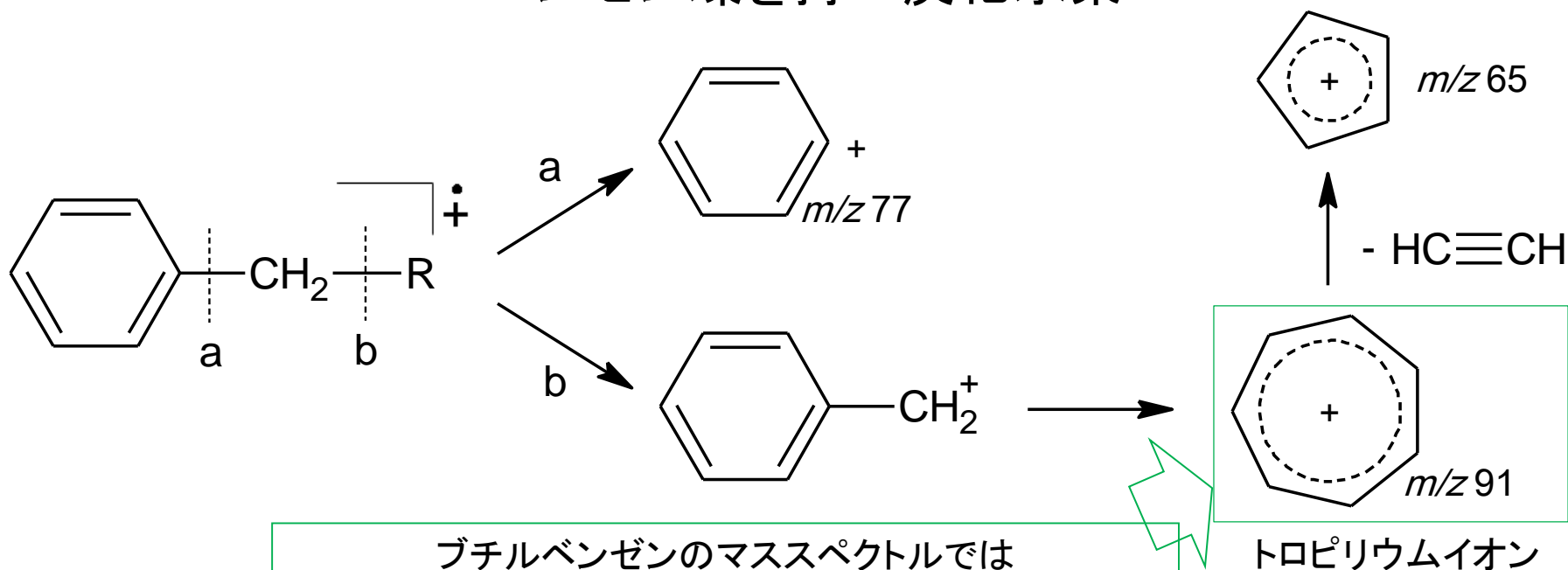
ラジカルカチオンが高エネルギーの状態であるので、しばしば二重結合の移動が起こる。その結果、例えば、3-ヘキセンでは、二重結合部位の切断が起こったかのように見えるフラグメントを与えることがある。したがって、マススペクトルから直鎖状オレフィンの二重結合位置を決定することは困難である



## 環状オレフィン



## ベンゼン環を持つ炭化水素

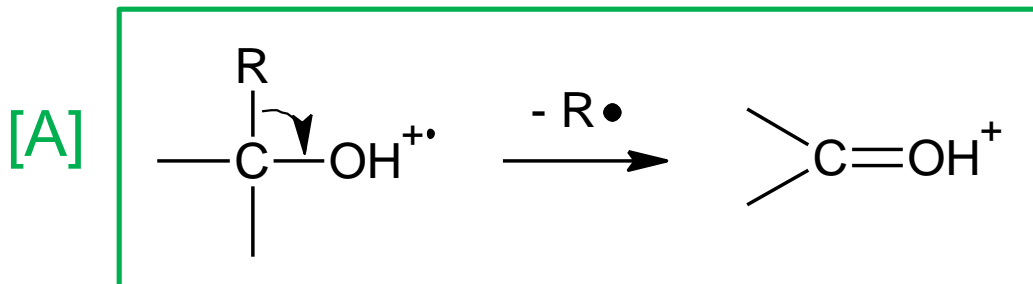


ブチルベンゼンのマススペクトルでは  
トロピリウムイオン ( $m/z$  91) が基準ピークとして現われる

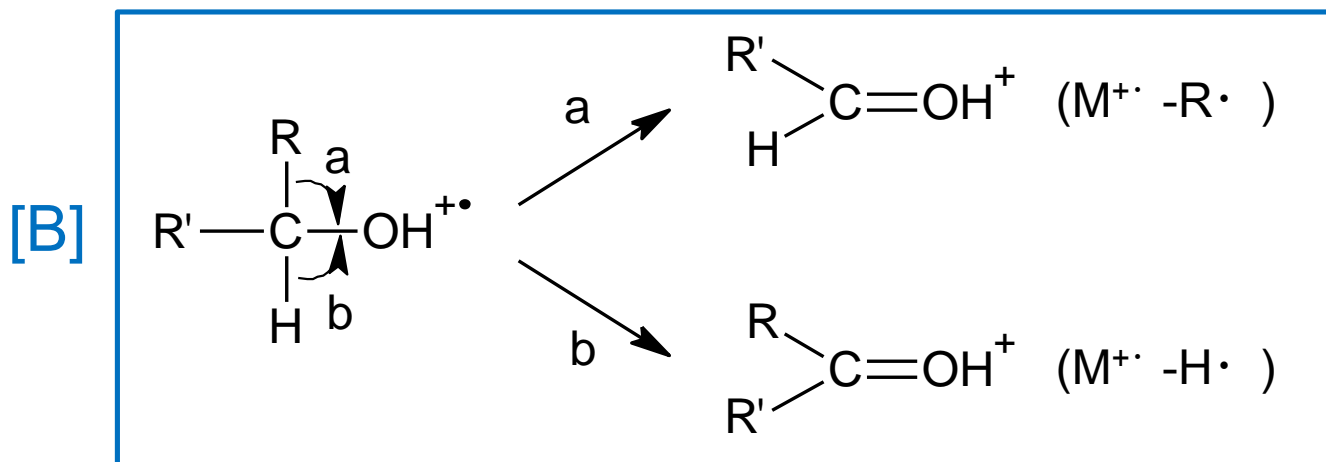
# アルコール

アルコールの分子イオンは不安定であり、一般に強度が弱く、脱水したイオン( $M^{+\cdot} - H_2O$ )や他のフラグメントイオンが一番大きなm/zを示すことがあるので、これらのイオンを分子イオンと間違えないように注意が必要である

アルコールのフラグメンテーションは、(1)脱水および(2) $\alpha$ -炭素上の置換基の脱離[A]が主経路である



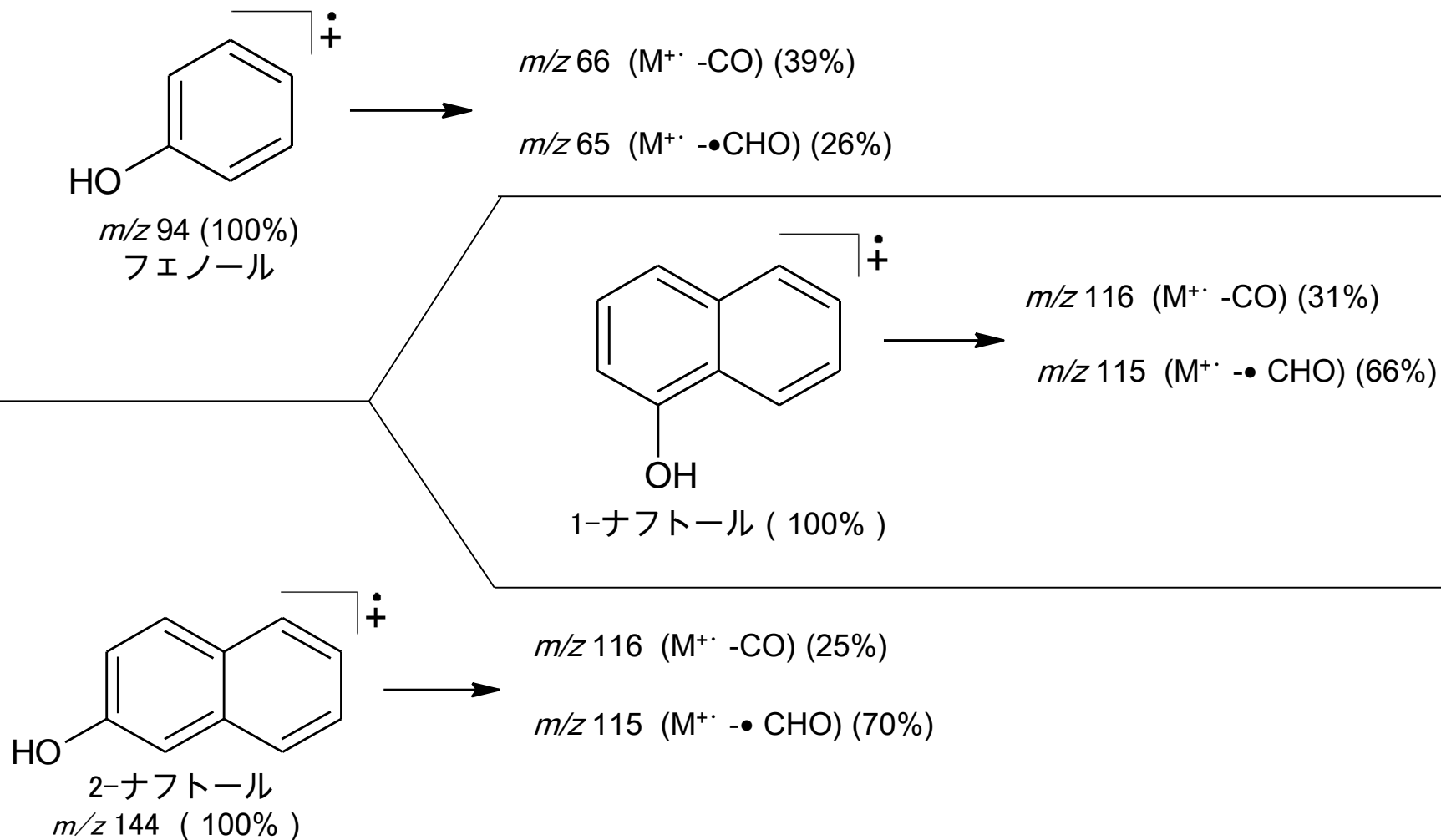
第一級( $R'=H$ )および第二級アルコール( $R'$ =アルキル基)は、[B]に示すように $\alpha$ -炭素上の置換基の脱離(a)と $\alpha$ -炭素上の水素ラジカルの脱離(b)の両方が起こる



EIスペクトルでは、アルコールの分子ピークが出ないか弱いことが多い

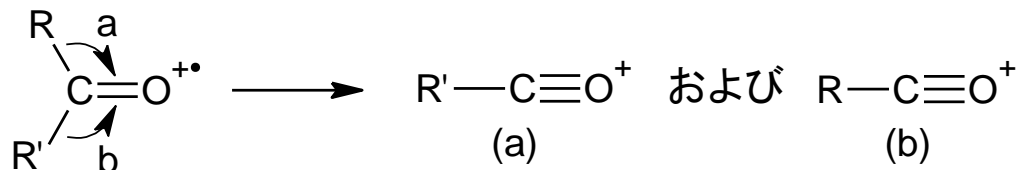
# フェノール

フェノール類のマスペクトルでは、脱水イオンは現われず、脱COイオン( $M^{+\cdot}-28$ )および脱CHOイオン( $M^{+\cdot}-29$ )が顕著なピークとして観測される。フェノール、1-ナフトール、2-ナフトールのスペクトルでは分子イオンが基準ピークとなり、( $M^{+\cdot}-CO$ )イオンおよび( $M^{+\cdot}-\bullet CHO$ )イオンが大きな強度で観測される



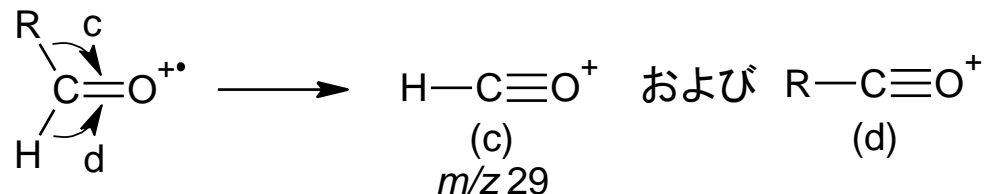
# ケトン、アルデヒド、エステル

ケトンの分子イオンは、カルボニル基に結合した $\alpha$ -結合が切断される「 $\alpha$ -開裂」により、アルキル基が脱離した(a)および(b)のイオンを生成する



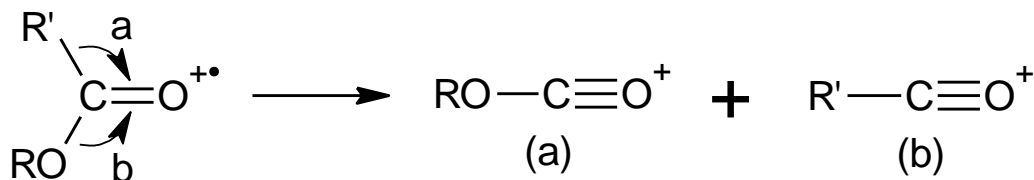
ケトン

アルデヒドの分子イオンからは、経路cでアルキル基が脱離した(c) ( $m/z$  29) が生成すると共に、水素ラジカルが脱離した(d)も観測される。



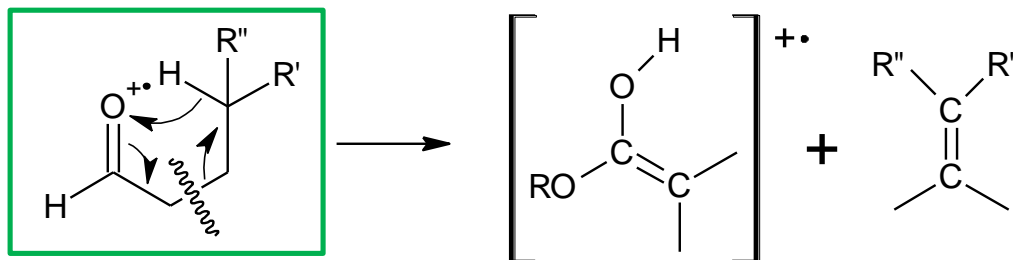
アルデヒド

エステルはケトンと同様に、 $\alpha$ -開裂によるフラグメントを生成する



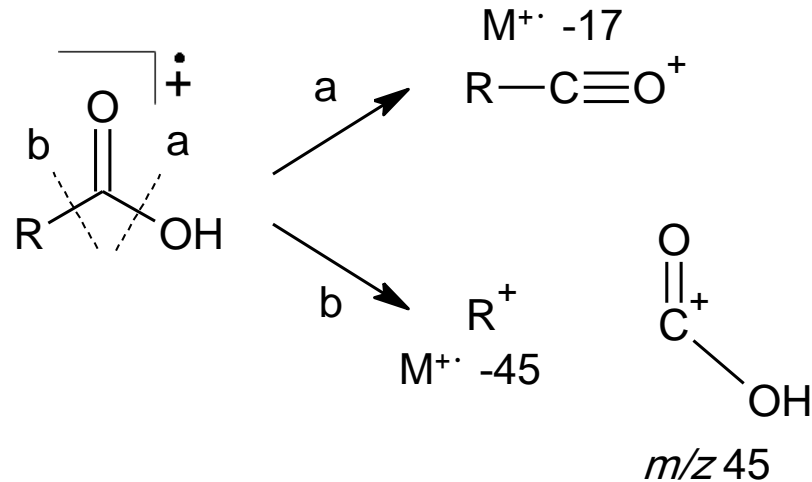
また、 $\gamma$ -位炭素に水素が存在する場合は、マクラファティ転位が起こる

マクラファティ転位

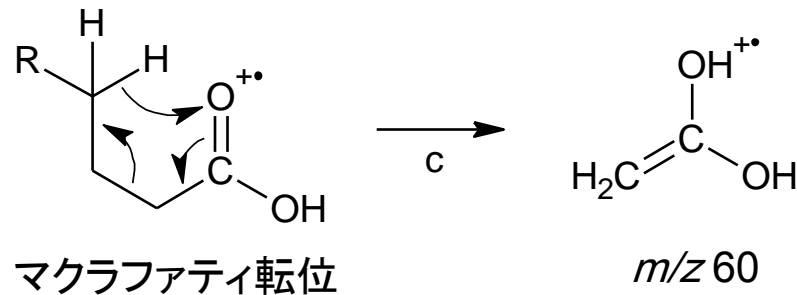


# カルボン酸

カルボン酸のフラグメンテーションはエステルと同様であり、aの開裂により水酸基ラジカルが脱水した $M^{+\cdot}-17$ が生成する。bの開裂では $M^{+\cdot}-45$ と $m/z$  45のイオンの両方または片方が観測される

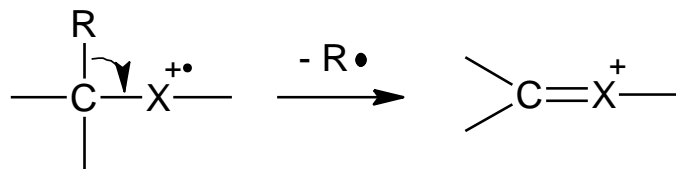


また、他のカルボニル化合物と同様、 $\gamma$ -位炭素に水素が存在する場合は、マクラファティ転位(c)による $m/z$  60のイオンが生成する



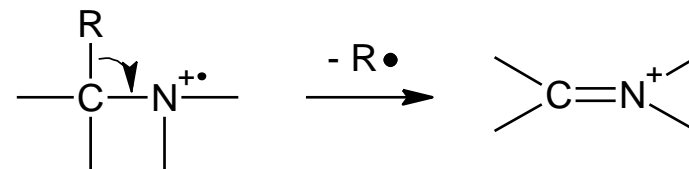
# エーテル、アミン、チオール、チオエーテル

エーテル (X=O)、アミン (X=N)、およびチオール、チオエーテル (X=S) はアルコールの場合と同様、 $\alpha$ -炭素上の結合が開裂したフラグメントを与える。



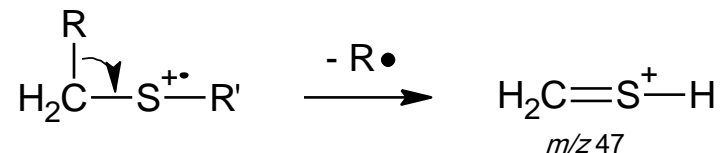
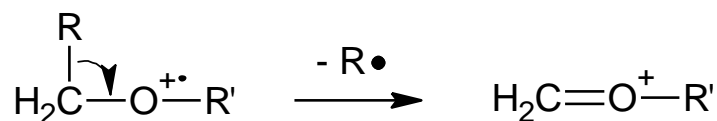
X=O エーテル

X=S チオール、チオエーテル



X=N アミン

脂肪鎖を持つチオールはアルキルラジカルの脱離により  $m/z$  47 のフラグメントを与える



# EI法での解析法(ステップ1、分子イオンピークを確認する)

未知試料の分子式は、元素分析やほかの分析の情報からも推測できます。しかし、MSスペクトルの同位体イオンピークや窒素則(窒素ルール)、不飽和度などから分子式の推定に多くの情報を得ることができます。

分子イオンピークが観測されるときには、それが $M^+$ か $[M+H]^+$ や $[M-H]^+$ のような擬分子イオンピークを見極めます。分子イオンピークが観測されないこともあるので、注意が必要です。また塩素や臭素は2異なる天然同位体が豊富に存在するため、 $[M+2]^+$ のイオンピークが大きく観測されます。このような同位体に基づく特徴的なピークパターンから、分子内にある塩素や臭素の数を推定できます。

- ・疑似イオンを与え易い官能基

$[M+2]^+$ が検出され易い官能基: -Br, -Cl

$[M+H]^+$ が検出され易い官能基: -NH<sub>2</sub>, -OH

$[M-H]^+$ が検出され易い官能基: -CHO, -COOH, -OH

# EI法での解析法

## (ステップ2、フラグメントピークから官能基を推定する)

分子イオンが開裂すると、小さい質量数をもつラジカルカチオンやカチオンが検出されます。特に分子イオンピークとの質量差が100以下の領域では官能基に特有のフラグメントカチオンが観測されるので、離脱フラグメントの質量から官能基を推定できます。下の表にはよく見られる離脱フラグメントの質量差と構造、特徴的なカチオンピークを与える分子構造をまとめています。

EI MSスペクトルをいくつかのエリアに分けて解析を行なう。

エリアは分子イオン $M^+$ に近いほうから小さい質量へと見ていきます。分子の質量 $M$ と $M$ より30小さい質量( $M-30$ )の領域をエリア1、質量が $M-30$ から $M-80$ までをエリア2として、さらに質量数100以下をエリア3と分けます。とくに、エリア1と2からは構造解析に重要な情報が得られます。

まず、エリア1と2で分子イオンピーク( $M^+$ )と何本かの強いピークを見つけ、それぞれのピークとの質量差から、特徴的な離脱フラグメントを探します。上の表に示すように、第三級メチル基やヒドロキシ基、アルキル側基をもつ化合物では、エリア1に、脱メチル $[\cdot\text{CH}_3(-15)]$ 、脱水 $[\text{H}_2\text{O}(-18)]$ 、アルキル鎖の開裂 $[\text{CH}_2=\text{CH}_2(-28)$ ,  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3(-29)]$ によって発生する特徴的な離脱フラグメントが観測されます。



# EI法での解析法

## (ステップ2、フラグメントピークから官能基を推定する)

フラグメンテーションの機構には、開裂と転位があります。開裂反応例としては、不飽和炭化水素やエーテル、ハロゲン化合物などに見られる単純開裂と不対電子をもつヘテロ原子の隣の炭素-炭素結合( $\alpha$ 位- $\beta$ 位間)が切断される $\alpha$ 開裂などがあります。転位反応では、六員環あるいは四員環の遷移状態を経て分子内で水素原子が転位し、それに続く開裂が起こります。六員環状遷移状態をとるものをとくにMcLafferty転位といい、カルボニル基、二重結合、アルコール、アミン、芳香環のような官能基をもつ化合物に特徴的なフラグメンテーションです。これ以外のフラグメンテーションとしては、直鎖飽和炭化水素に観測される連続したエチレンの脱離やシクロヘキセン型の化合物に生じる逆Diels-Alder反応、そして芳香族特有のイオンピークが挙げられます。

# 参考文献

- [1] 野瀬卓平ら『若手研究者のための有機・高分子測定ラボガイド』講談社サイエンティフィック
- [2] M. Hesseら『有機化学のためのスペクトル解析法』化学同人
- [3] Gary D. クリスチャンら『分析化学 II. 機器分析編』(原書7版) 丸善出版
- [4] T. Kind and O. Fiehn, "Seven Golden Rules for heuristic filtering of molecular formulas obtained by accurate mass spectrometry", BMC Bioinformatics. 8 (2007) 105.:  
<https://bmcbioinformatics.biomedcentral.com/articles/10.1186/1471-2105-8-105>,  
<http://europepmc.org/articles/PMC1851972>
- [5] 臼杵 克之助ら『有機スペクトル解析 MS・IR・NMRデータを読む』丸善出版
- [6] 楠見武徳『有機スペクトル解析』裳華房
- [7] (社)日本分析化学会編『分析化学 実技シリーズ 応用分析編・3 有機構造解析』共立出版