

質量分析におけるさまざまなイオン化法

イオン化法の例

EI (電子衝撃イオン化法)

Electron Ionization

ソフトイオン化法

FAB (高速原子衝突法)

Fast Atom Bombardment

MALDI (マトリックス支援型レーザー脱離イオン化法)

Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization

ESI (エレクトロスプレーイオン化法)

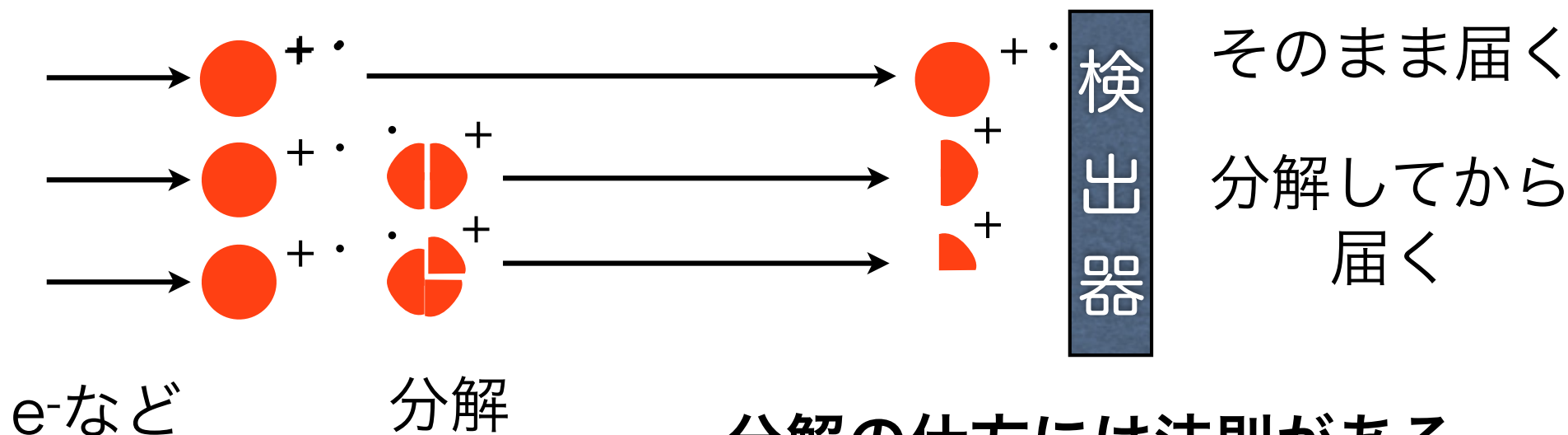
ElectroSpray Ionization

FD (電解脱離イオン化法)

Field Desorption

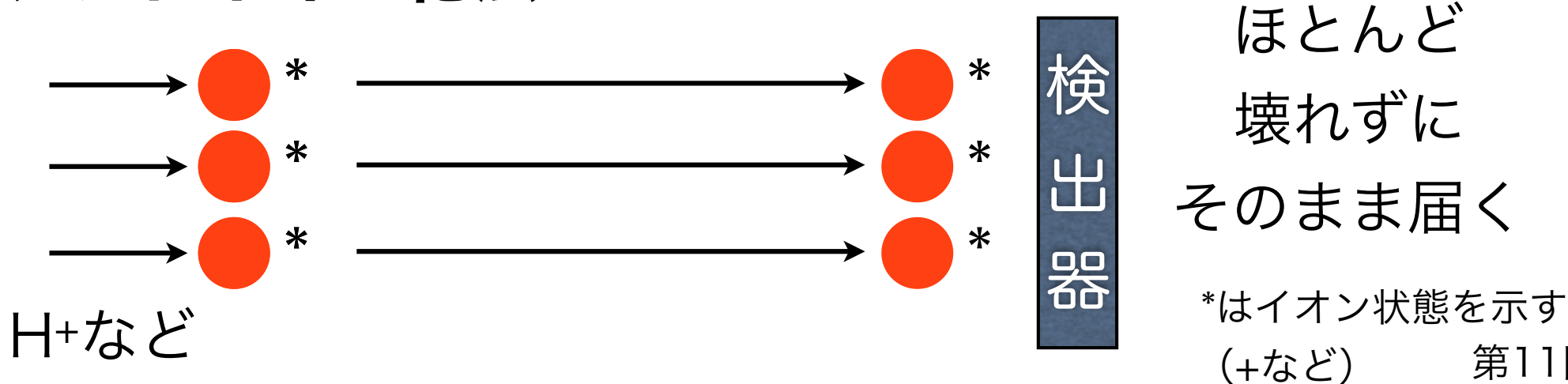
イオン化のイメージ

ハードイオン化法 (カチオンラジカルが発生する例)



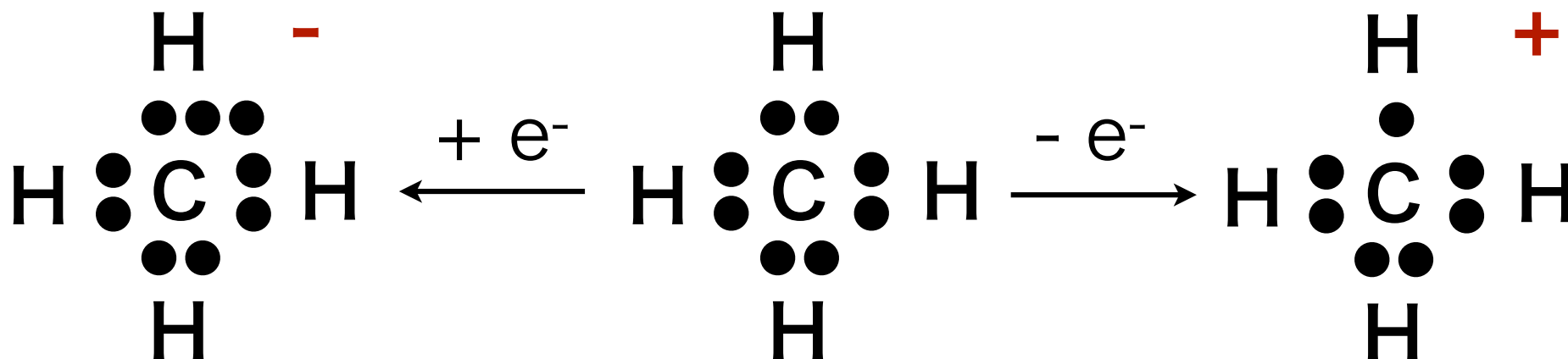
分解の仕方には法則がある

ソフトイオン化法



ーカチオンラジカルって？ー

(非常にラフな有機物限定の説明)



電荷 -1

0

+1

スピン
多重度 二重項

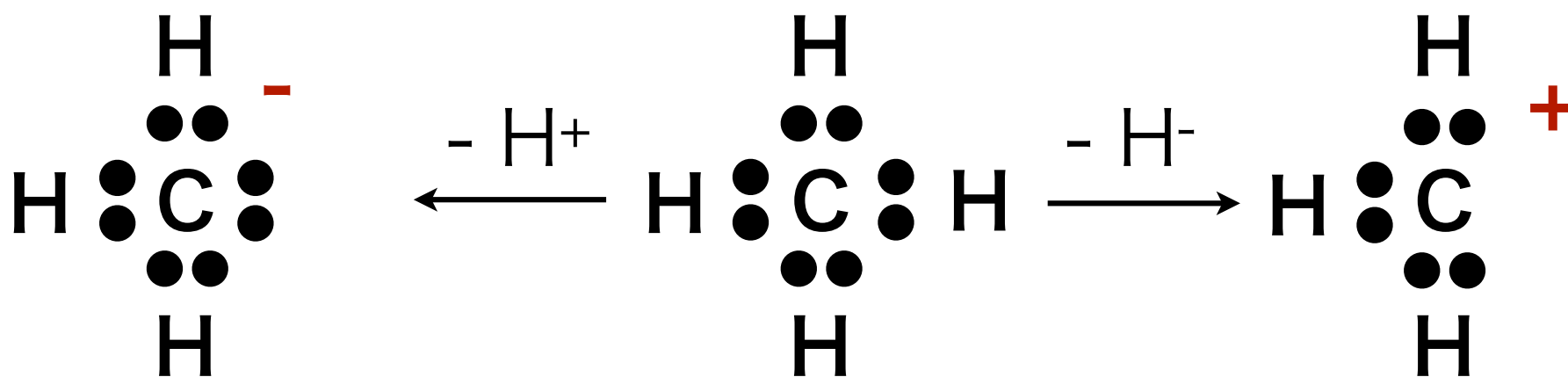
一重項

二重項

電子数 奇数

偶数

奇数



電荷

-1

0

+1

スピン
多重度

一重項

一重項

一重項

電子数

偶数

偶数

偶数

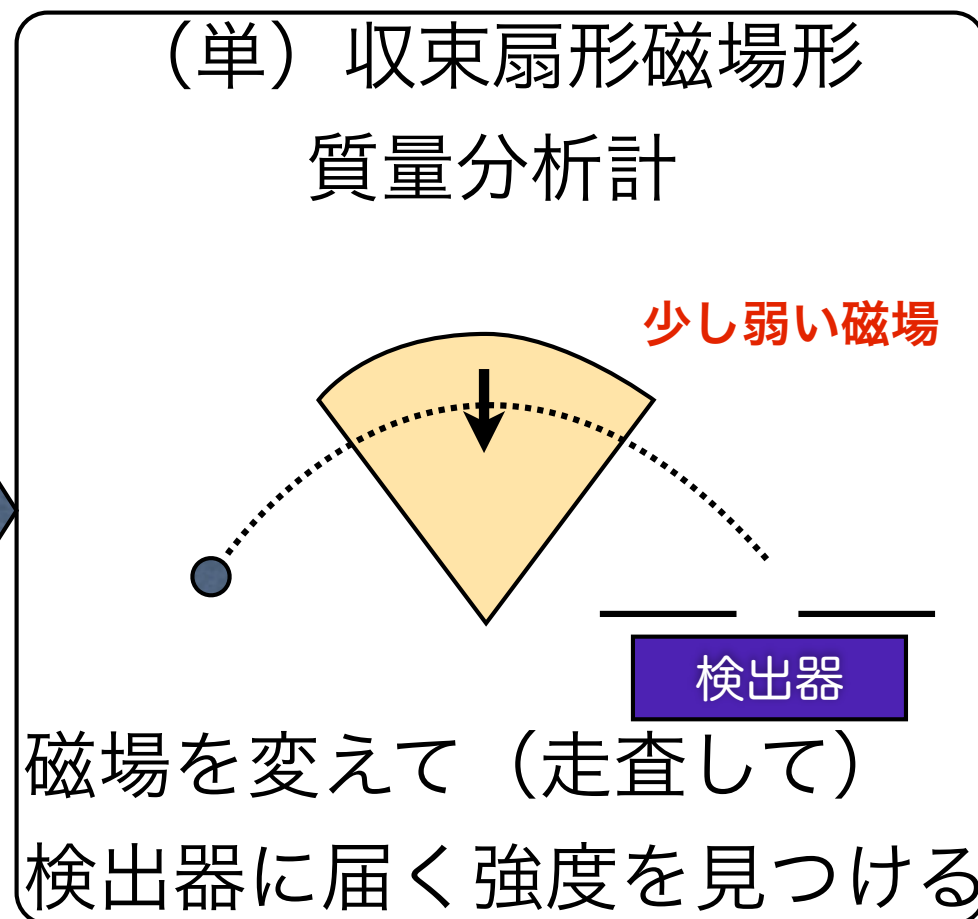
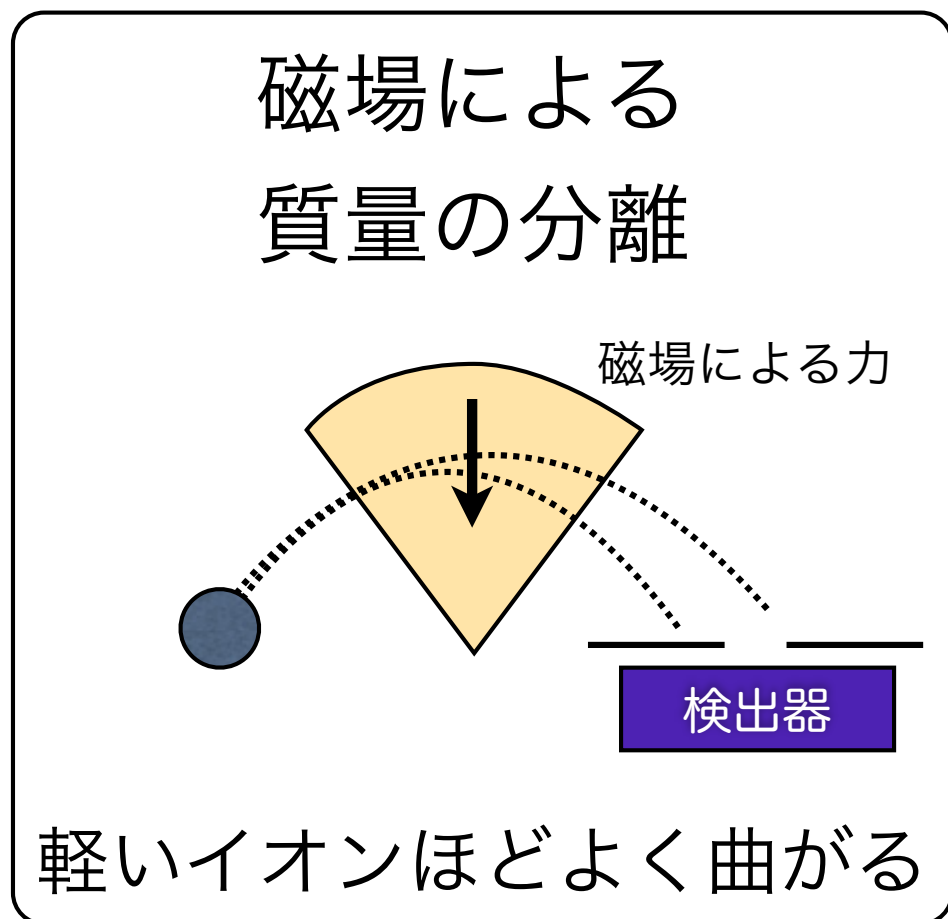
Chem-Stationの以下の記事に詳細が書かれています

<http://www.chem-station.com/yukitopics/radicalion.htm>

質量分析におけるさまざまな検出法

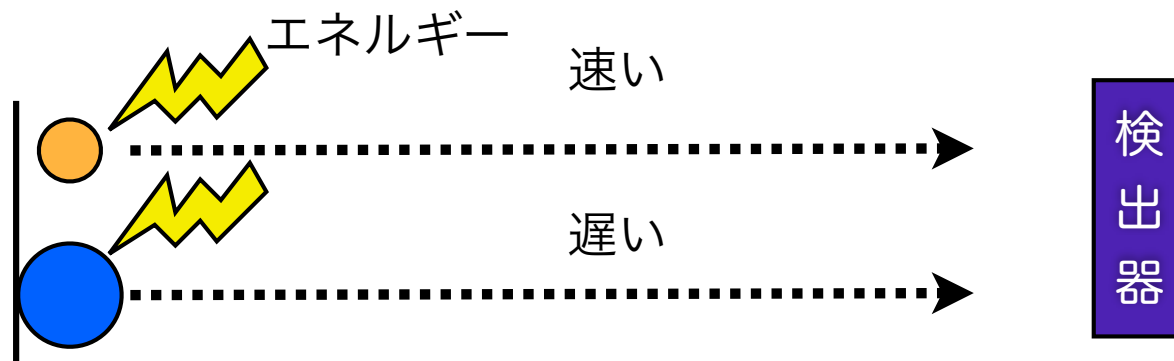
- ・ 磁場型（磁場偏向型）
- ・ 飛行時間型
- ・ 四重極型
- ・ イオントラップ型

などいろいろな手法が存在



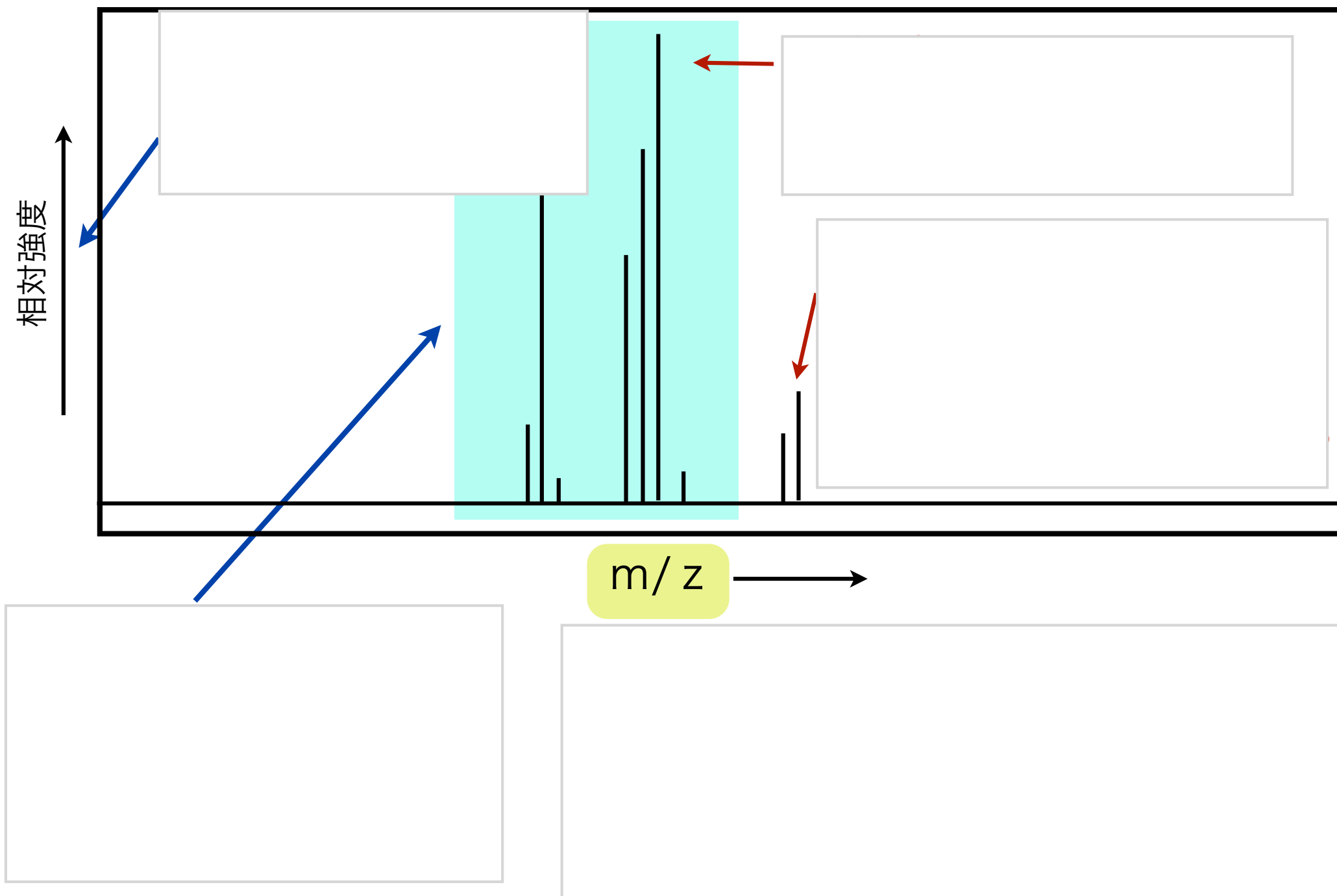
質量分析におけるさまざまな検出法

飛行時間型のイメージ



原理的には
測定可能
分子量に
限界がない

マススペクトルの見方



問題（マクマリー有機化学第6版上巻より）

質量スペクトルでつぎの分子イオンを示す化合物に対して、できるだけ多くの可能な分子式を書け。化合物はCとHを含むが、Oは含まれるかもしれないし、また含まれないかもしれない。

(a) $M^+ = 86$

(b) $M^+ = 128$

(c) $M^+ = 156$

炭化水素の場合をまず考える

1. M^+ を12で割り、炭素が最大数の C_xH_y を求める
2. x (炭素数) を減らして、 y に12を足す
3. y が $2x+2$ (飽和炭化水素の水素数) を越えたらストップ

次に酸素を含む場合を考える

1. x が一番大きな $y > 16$ の C_xH_y に着目する
2. y から16を引いた $C_xH_{y-16}O$ を基準とする
3. $y-16 > 16$ であれば、 $C_xH_{y-32}O_2$ が可能 ($y-16 < 16$ まで)
4. x を1、 y を4減らして、その分酸素を1増やす
(CH_4 をOに置き換え、と考えても良い)
5. x か y が0以下になったらストップ

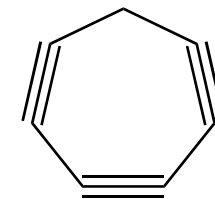
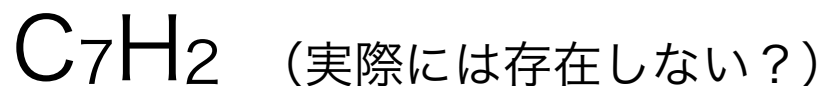
書くと分かりにくいが等差数列としてみるとシンプル

(a)の解法

$$M^+ = 86$$

構成原子の原子量： C = 12, H = 1, O = 16

$$86 \div 12 = 7 \text{ 余り } 2 \longrightarrow \text{最大炭素数} = 7$$



炭素数 = 6 の場合 (最大水素数 = $6 \times 2 + 2 = 14$)

余り 14 \longrightarrow 16のOは無理なので、Hが14

炭素数 = 5 の場合 (最大水素数 = $5 \times 2 + 2 = 12$)

余り 26 \longrightarrow 16のOが必ず必要なので、
Hが10

OはCH₄で置き換え可能

(a) 解答

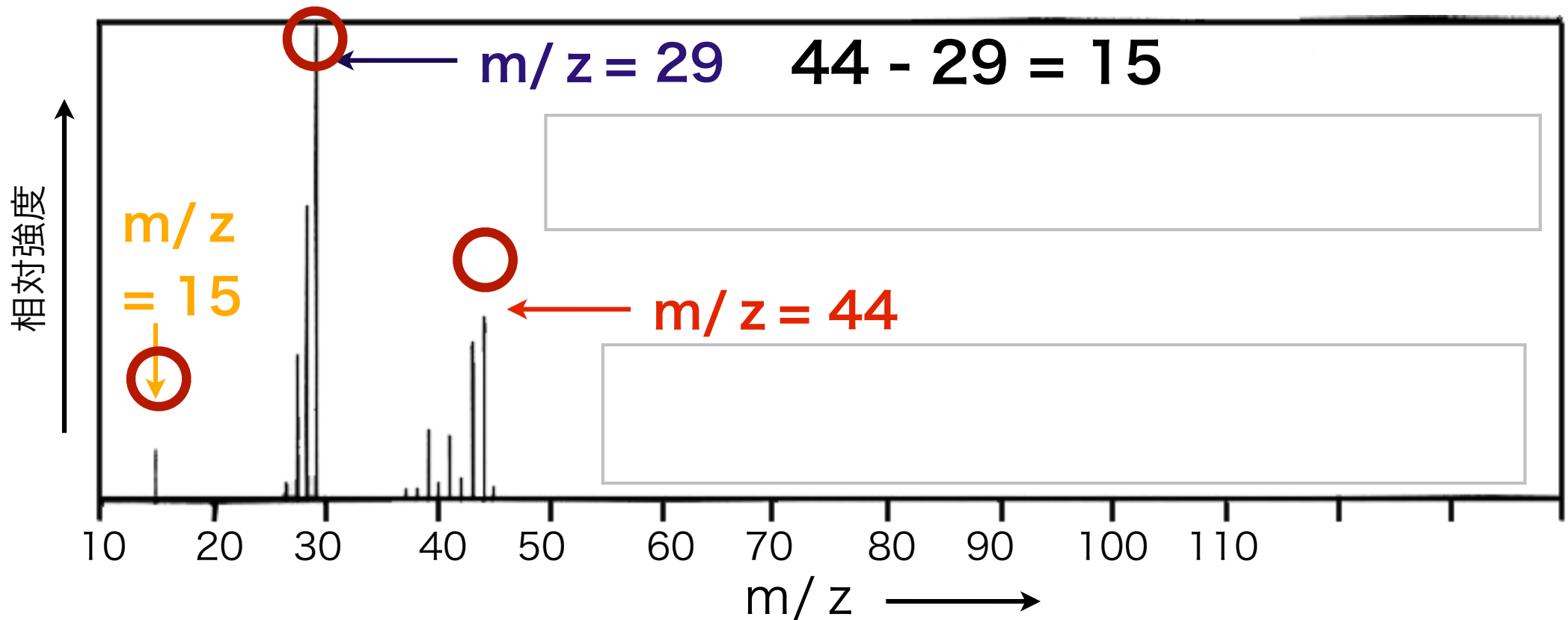
$M^+=128$

設問がCとHをふくむとなっているので、 C_8O_2 は不可

$M^+=156$

質量分析における分解（フラグメンテーション）

プロパンの質量スペクトル（p403）



プロパン

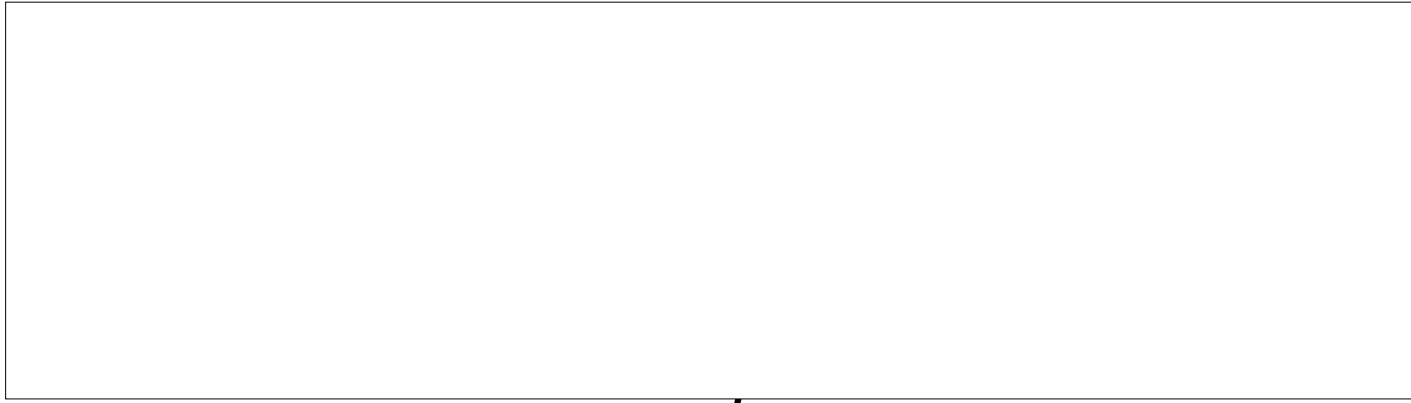
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$

(C_3H_8 , 分子量 : 44.06)

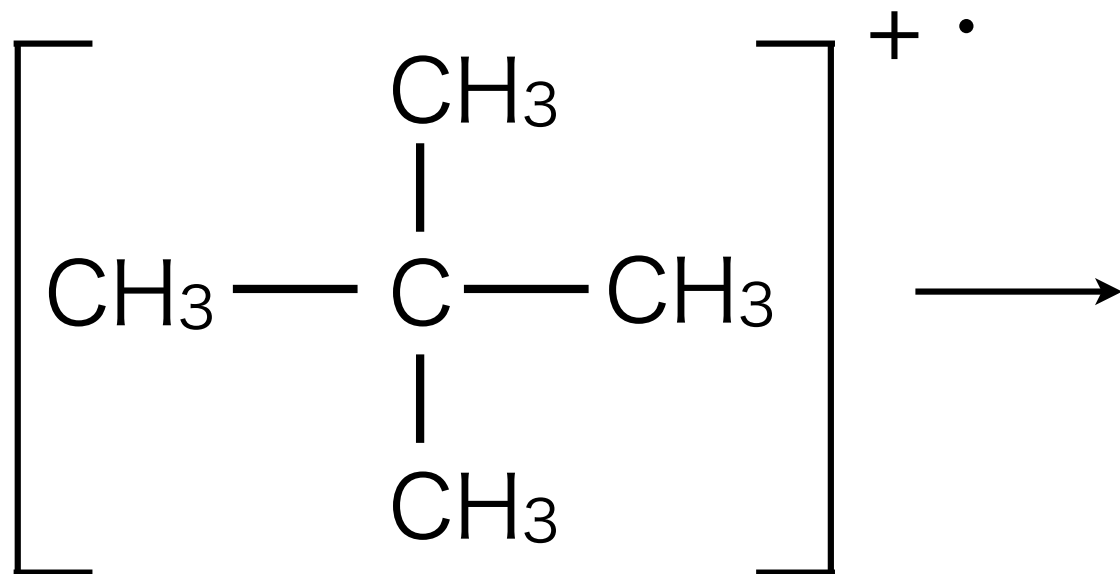
CH_3CH_2 : $12 \times 2 + 1 \times 5 = 29$

CH_3 : $12 \times 1 + 1 \times 3 = 15$

フラグメンテーションの起き方の基本 (405-406)¹⁴



詳細はあとで

 $m/z = 72$

(観測できない)

 $m/z = 57$

(基準ピーク)

※ ハイオクとレギュラーガソリンの差はこの炭素ラジカルの発生しやすさによる (ハイオクの方が枝分かれが多い)

***n*-アルカンはどこでも切れる可能性がある**

n-ヘキサンの場合

