

GC/MSにより得られるマススペクトル解析 ～奇数電子イオンのフラグメンテーション解析～

エムエス・ソリューションズ(株)代表取締役

(株)フレックス 代表取締役社長

横浜市立大学非常勤講師

浜松医科大学細胞分子解剖学講座特任研究員

質量分析コンサルタント

高橋 豊

2022年11月11日 令和4年度質量分析初歩講習会7 第一回

演者プロフィール

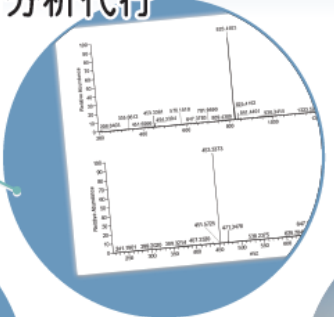
- 87-90年 群馬高専、群馬大学&大学院で有機イオンの分解機構を研究
 - 90年 日本電子(株)入社、LC/MS 応用研究、装置開発
 - 2010年6月 日本電子(株)退職
 - 2010年8月 エムエス・ソリューションズ(株)設立 代表取締役
 - 2011年4月～ 横浜市立大学非常勤講師
 - 2019年2月 (株)フレックス設立 代表取締役社長
 - 2019年4月～ 浜松医科大学細胞分子解剖学講座特任研究員
-
- 専門:LC-MS関連装置開発、マススペクトル解析、LC/MSメソッド開発、質量分析イメージング
-
- 資格:日本分析化学会認証 LC/MS分析士五段、LC分析士二段
-
- 趣味: ラマソン、ベアフットマソン、トライアスロン(アイアンマンレース)、スキー(全日本スキー連盟指導員)、フットボール、テニス、サッカーコーチ&審判員(JFA3級)

質量分析に関するコンサルティング、技術指導、セミナー、LC/MS用脱塩チューブ開発

質量分析の問題解決を強かにサポート

技術者が現場に出向き分析からデータ解析までを代行いたします。貴社の試料に関する作業上のアドバイスなど、将来的な運用への引き継ぎのご要望にも対応いたします。

分析代行



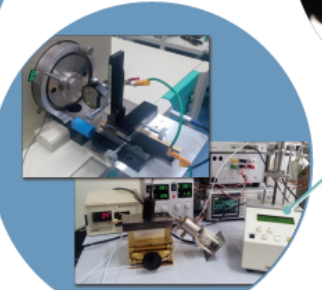
LC/MS の条件設定やデータの解析でお困りではありませんか？ コンサルタントが現場に出向き、一緒に問題を分析、解決策をご提案します。LC/MS 装置や各種ソフトウェアの選定などについても、貴社の視点に立ってお手伝いいたします。

コンサルティング



ソルナック

特許申請中のソルナックチューブをはじめとするオンライン脱塩製品。
●リン酸塩緩衝液を用いたオンライン LC/MS 分析
●TFA によるイオン化阻害の改善
●Na,K などの付加イオン削減



カスタム品開発

専用の周辺機器があったらよいのに、といったご不満をお持ちではありませんか？ 大手のメーカーさんでは対応できない、一点もののカスタム品についても、受注開発を請け負います。

ソルナックを使用した受託分析
ソルナックを貴社の LC/MS に接続して行います。

受託分析
LC/MS を中心に、リーズナブルな価格で分析を請け負います。

インハウスセミナーへの講師派遣
初心者向けの質量分析の基礎原理から上級者向けの分析上のノウハウまで、ご希望いただいた内容でセミナーを行います。



事業開始：2010年8月

コンサルティング・技術指導等実績

- ・医薬基盤研究所
- ・国立医薬品食品衛生研究所
- ・早稲田大学理工学部
- ・ENEOS株式会社
- ・味の素株式会社 他30機関以上

事業開始：2019年4月 質量分析イメージング、LC/MSの受託事業

❖ 発起人挨拶

「不老不死を目指した知財を世に出す」
それが弊社のミッションです。



発起人、代表取締役会長
瀬藤 光利

私たちは超高齢化社会に備え(フレック)して、老化や老化関連疾患の予防、診断、治療の研究を進めています。まずはその中で培われた質量分析とイメージングをコアにした生体分子の同定、観察、操作の技術を世の中に還元しつつ、いずれはよりヒトに直結した技術や製品を世に出して行くことが我々のミッションです。

❖ 代表挨拶

「質の高い質量分析データを提供する」
それが私たちの想いです



取締役社長 高橋 豊

近年、IMSやLC/MSに用いられる質量分析計の発展には目覚ましいものがあります。様々なアプリケーションに対応した専用ソフトも次々と開発され、誰でも簡単に分析結果を取得できるようになりました。しかし、装置やソフトに任せて得られた結果が正しいとは限りません。私達は、生データをしっかり確認し、信頼性の高いデータを提供します。

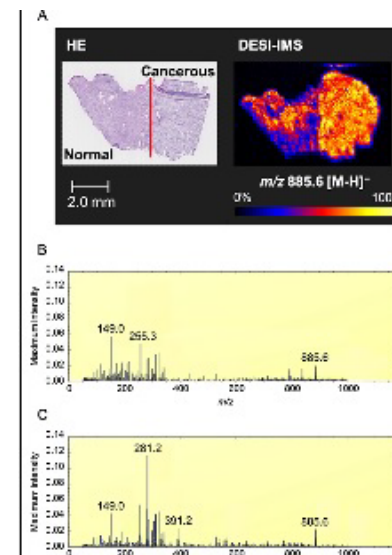
❖ 事業内容

イメージング質量分析
の受託事業

使用装置

MALDI
Bluker Solarix (FT-ICRMS)
Ultraflex (TOFMS)
Shimadzu IMScope (IT-TOFMS)

DESI
Waters Xevo QTOF
Xevo TQ-XS



K. Tamura, M. Horikawa, S. Sato, H. Miyake and M. Setou, *Oncotarget*. 2019; 10:1688-1703

LC/MS受託事業

使用装置

Thermo Q-Exactive
Bluker Solarix (FT-ICRMS)
Waters Synapt (Q-TOFMS)
Xevo TQ-XS

質量分析とは？

原子や分子をイオン化して、その質量(m/z)を測る機器分析法



質量分析計

原子、分子とは

原子は物質を構成する最小単位

分子は複数の原子が結びついて(結合して)出来た粒子

物質の多くは分子から成る

H

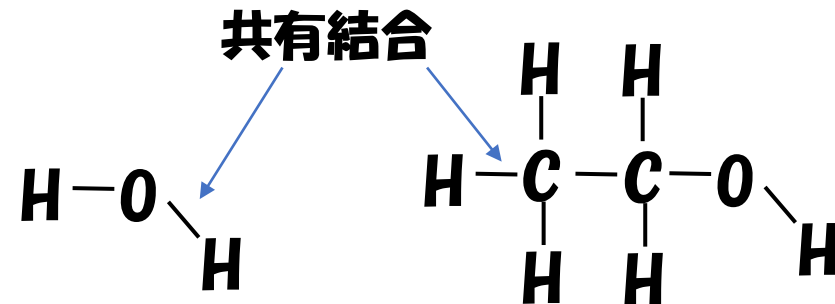
C

O

水素原子
質量:約1

炭素原子
質量:約12

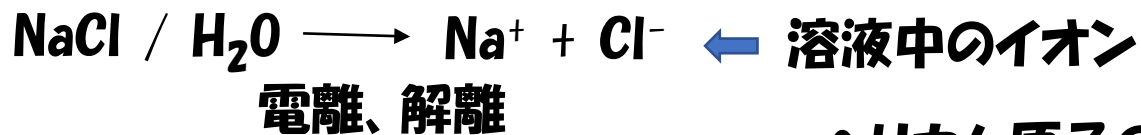
酸素原子
質量:約16



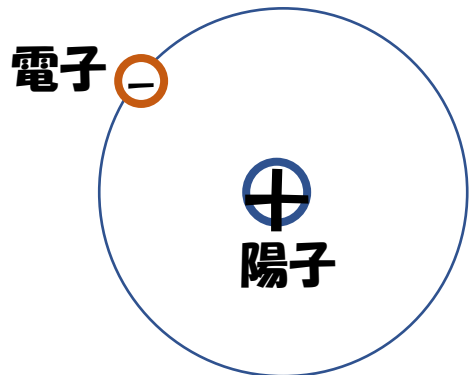
水分子
質量:約18

エチルアルコール分子
質量:約46

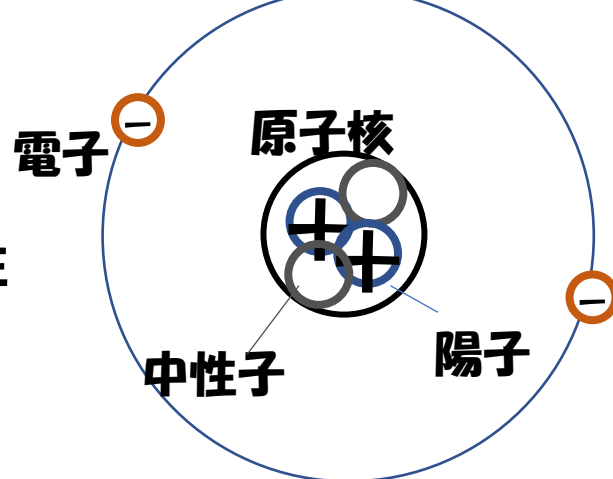
イオン化とは？



水素原子の構造



ヘリウム原子の構造



質量分析で扱うのは気相イオン

原子
電氣的に中性

イオン化

電子が1つ
取れる

+の電荷をもつ粒子
正イオン ⊕
陽イオン
プラスイオン

-の電荷をもつ粒子
負イオン ⊖
陰イオン
マイナスイオン



陽子
 H^+

+に荷電

イオン

(電荷をもつ粒子)



電子 ⊖

原子核

中性子

陽子

質量分析 = イオン(気相)の質量(m/z)を測ること

- どうやってイオンの質量を測る?
- 質量分析計を使ってマススペクトルを測定

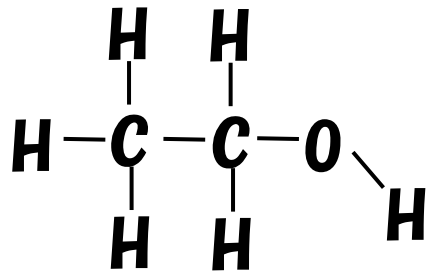
元の分子の
質量を推測

||

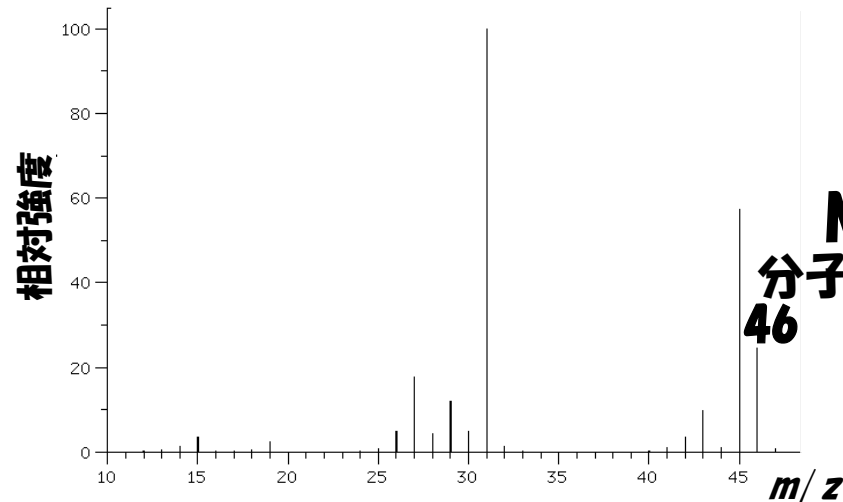
エチルアルコール分子を質量分析(EI/MS)すると?

原子や分子をイオン化

質量を計測



質量: 約46



分子から電子
が1つ脱離し
たイオン

M^+
分子イオン
46

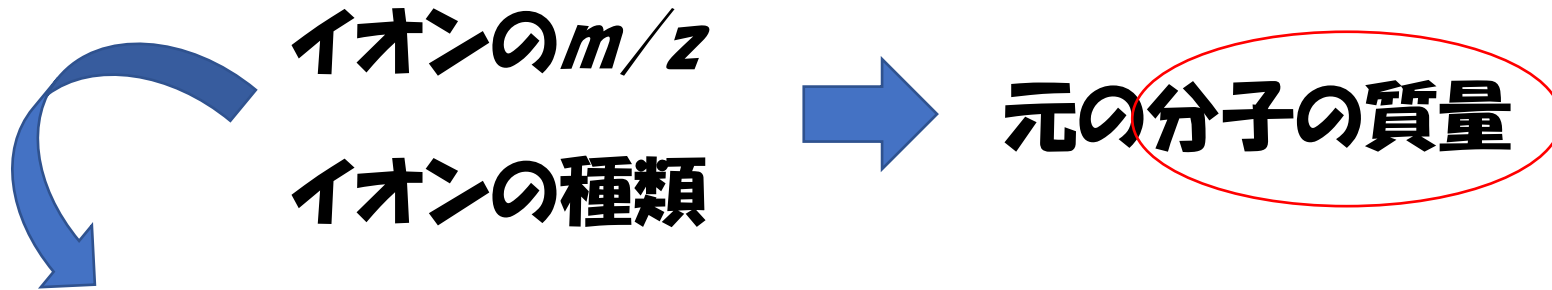
エチルアルコールのEIマススペクトル

マスペクトルから分子の質量を推測するには？

マスペクトルの横軸 = m/z

m : イオンの質量を統一原子質量単位で除した値 \equiv イオンの質量

z : イオンの電荷数



結合が開裂せずに生成したイオンであること！

分子イオン ($M^{+\cdot}$)、分子質量関連イオン ($[M+H]^+$, $[M+Na]^+$ など)

質量分析におけるイオン化とは？

電子励起によるイオン化

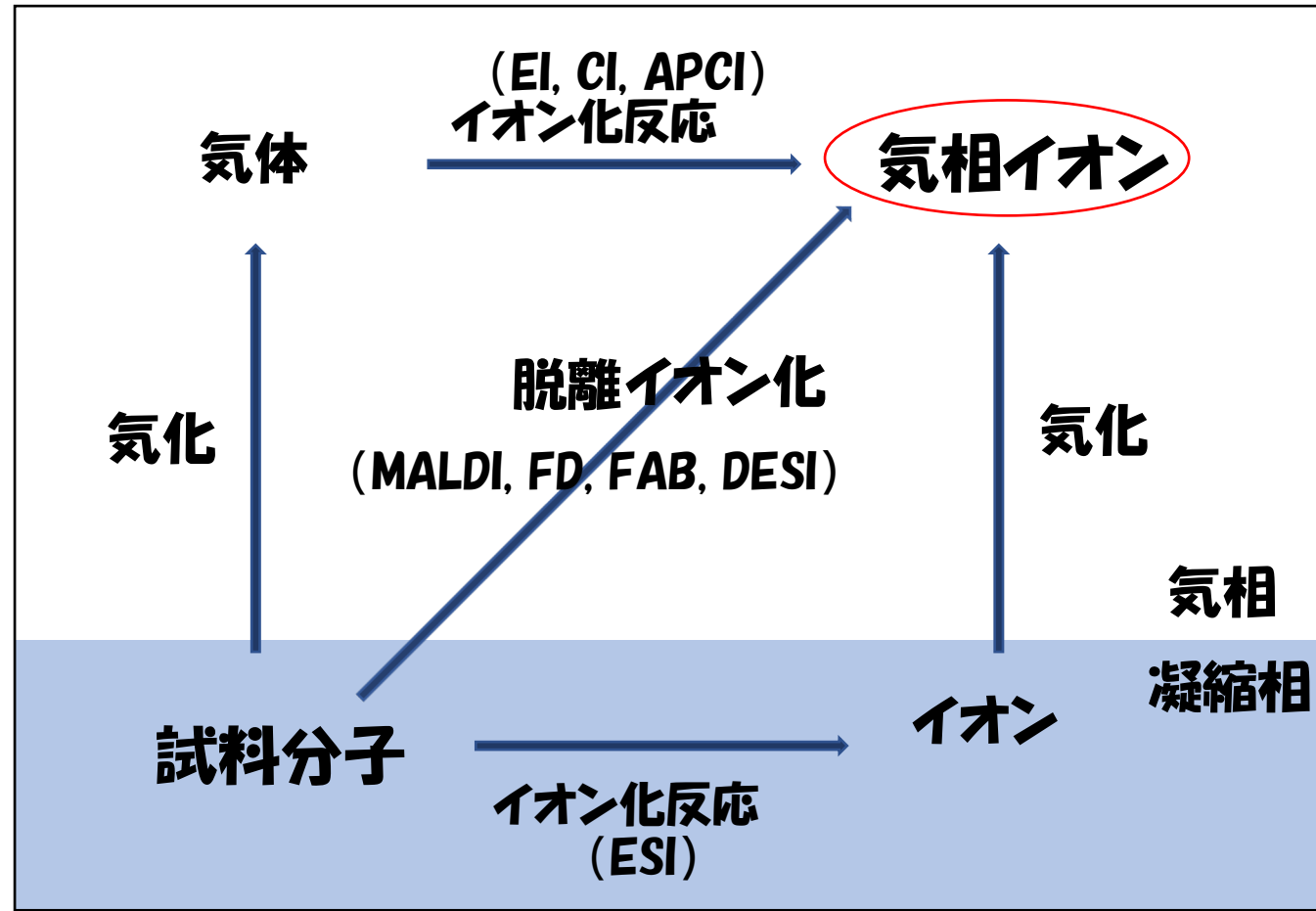
EI, LD, (FD, APCI)

M^+ を生成

プロトン移動によるイオン化

CI, FD, FAB, ESI,
APCI, MALD

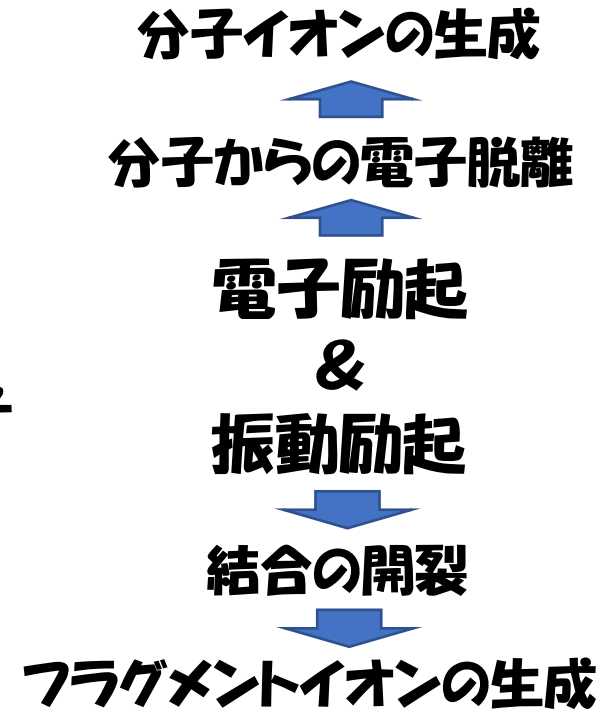
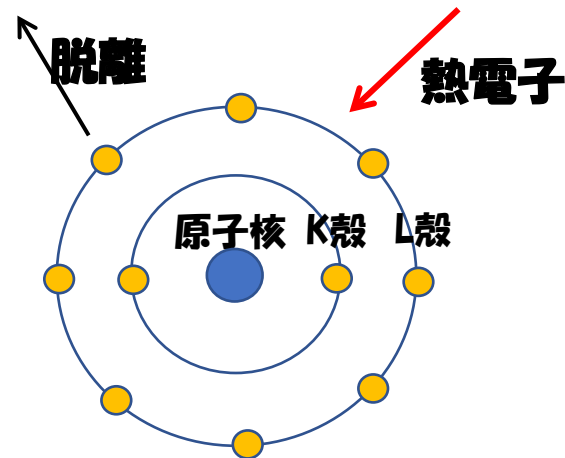
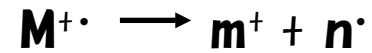
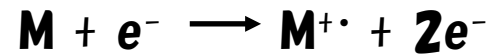
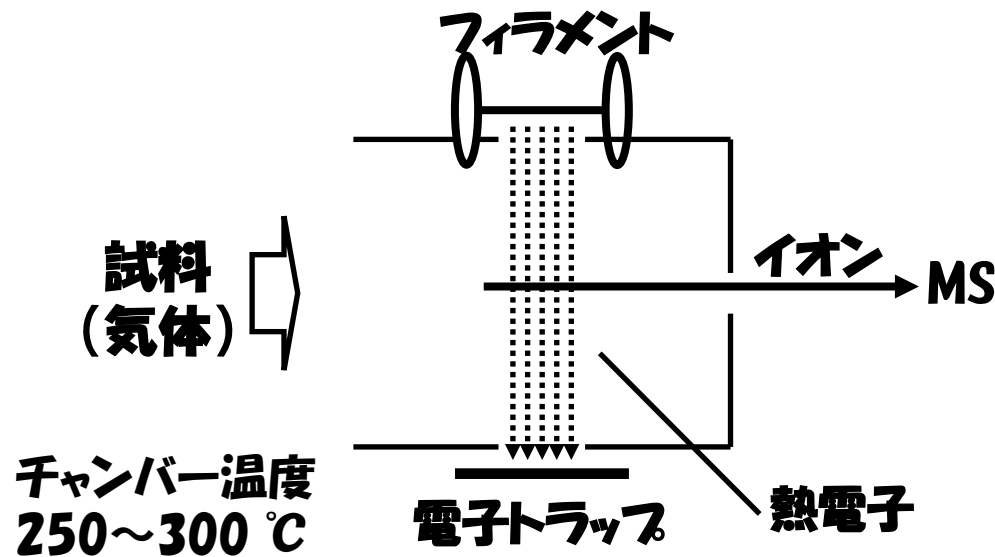
$[M+H]^+$, $[M-H]^-$ などを生成



EI (electron ionization, 電子イオン化)

GC / MS

- 揮発性化合物に有効(加熱による気化が必要)
- 分子イオンが得られているか否かの判断
 - ・ 最大 m/z 値のイオンが分子イオン ($M^{+\cdot}$) とは限らない
 - ・ 熱分解 or フラグメンテーションの可能性
- ライブラリーサーチの結果をどこまで信じるか
- 未知試料の場合 CI, FI, PI 等での確認が必要

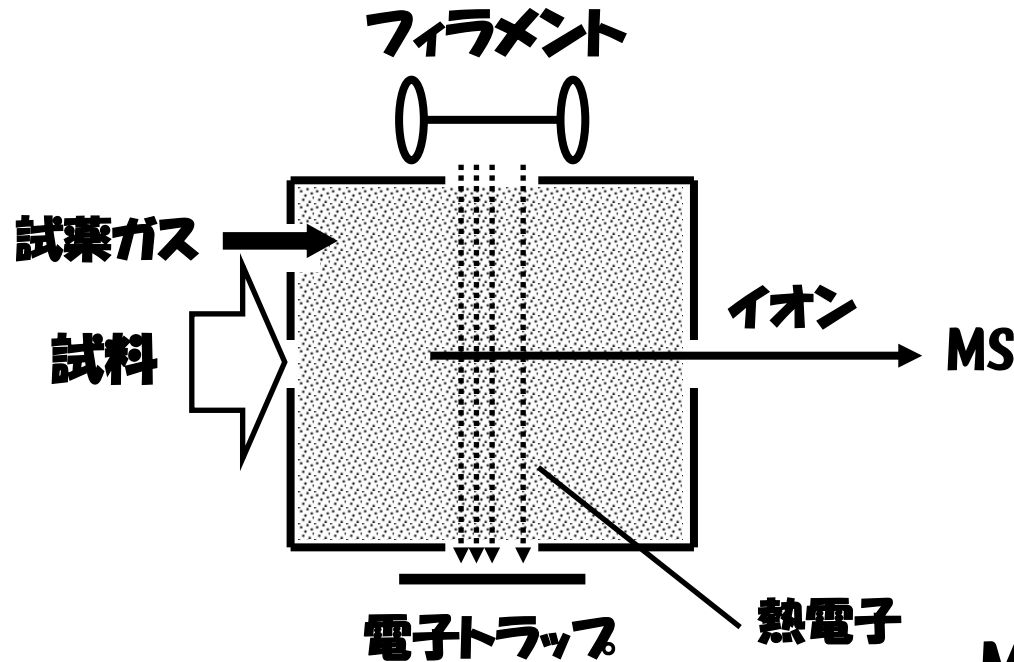


化学イオン化(CI)

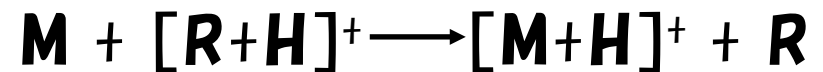
試薬ガスを封入(圧力: 10^2 Pa程度)したイオン化室に試料を導入し、熱電子によりイオン化した試薬ガスイオンと試料分子とのイオン分子反応によりイオン化する方法。

試薬ガスには、メタン、イソフタン、アンモニアなどが用いられる。

イオン化するためには試料分子をガス状にする必要があるため、熱不安定物質や難揮発性物質には適さない。



EIでは分子イオンを生成し難い(フラグメンテーションしてしまう)分析種に対して、分子の質量を推測する時に有効

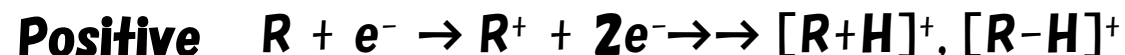


イオン分子反応

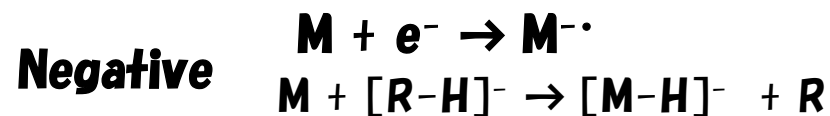
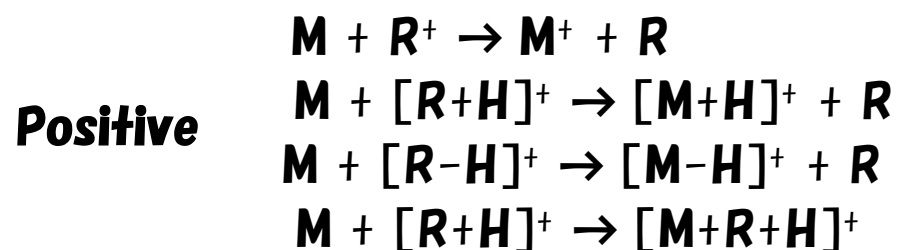
構成原子の組替えに必要な相互作用時間を十分確保できる低エネルギー領域で衝突過程により生じるイオンと分子の反応

CIにおけるイオン化過程 (試薬ガス: Rとする)

反応イオンの生成



反応イオンによるMのイオン化



電荷移動反応

プロトン移動反応

反応イオン付加反応

電子捕獲反応

プロトン移動反応

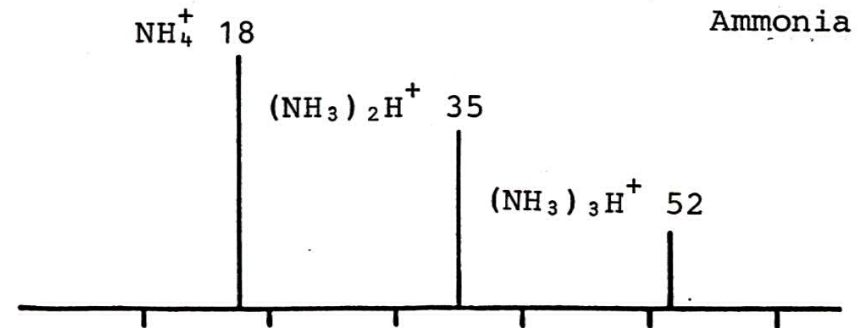
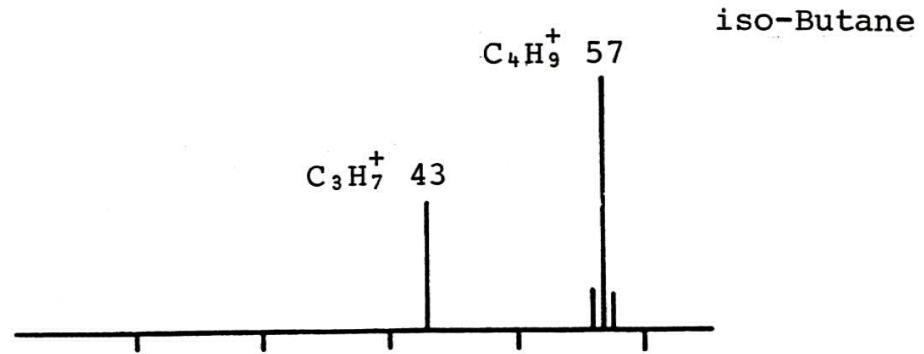
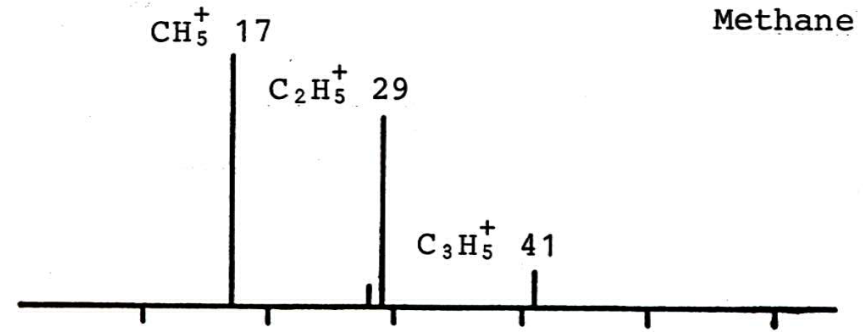
CIの反応性に関わる要因

- フロトン親和力または気相塩基性度 ($[M+H]^+$ の生成に関連)
- 気相酸性度 ($[M-H]^-$ の生成に関連)
- イオン化エネルギー (M^+ の生成に関連)
- 電子親和力 ($M^{\cdot-}$ の生成に関連)
- ไฮโดรไลด์イオン親和力 ($[M-H]^+$ の生成に関連)

試薬ガス	イオン	X	PA(X) kcal/mole	HA(HX) kcal/mole
H ₂	H ₃ ⁺	H ₂	101	299
CH ₄	CH ₅ ⁺	CH ₄	127	272
	C ₂ H ₅ ⁺	C ₂ H ₄	159	272
H ₂ O	H ₃ O ⁺	H ₂ O	164	-
i-C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₉ ⁺	C ₄ H ₈	195	232
NH ₃	NH ₄ ⁺	NH ₃	207	-

各試薬ガスのフロトン親和力(PA)とハイโดライドイオン親和力(HA)

試薬ガスのCIスペクトル



各試薬ガスにおける特徴

メタン

- ・プロトン親和力は小さいため、 $[M+H]^+$ の確認が困難な場合がある。
- ・フラグメントイオンが生成されやすい。
- ・ $[M+29]^+$, $[M+41]^+$ を生成する場合がある。
- ・飽和およびシクロ炭化水素は $[M-H]^+$ を生成する。

イソブタン

- ・プロトン親和力が大きく、 $[M+H]^+$ の確認がメタンより容易である。
- ・プロトン親和力の小さい試料はイオン化しにくい。
例: C4以下の炭化水素、C3以下のアルコール・チオール
C2以下のハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン...
- ・ $[M+43]^+$, $[M+57]^+$ を生成する場合がある。

アンモニア

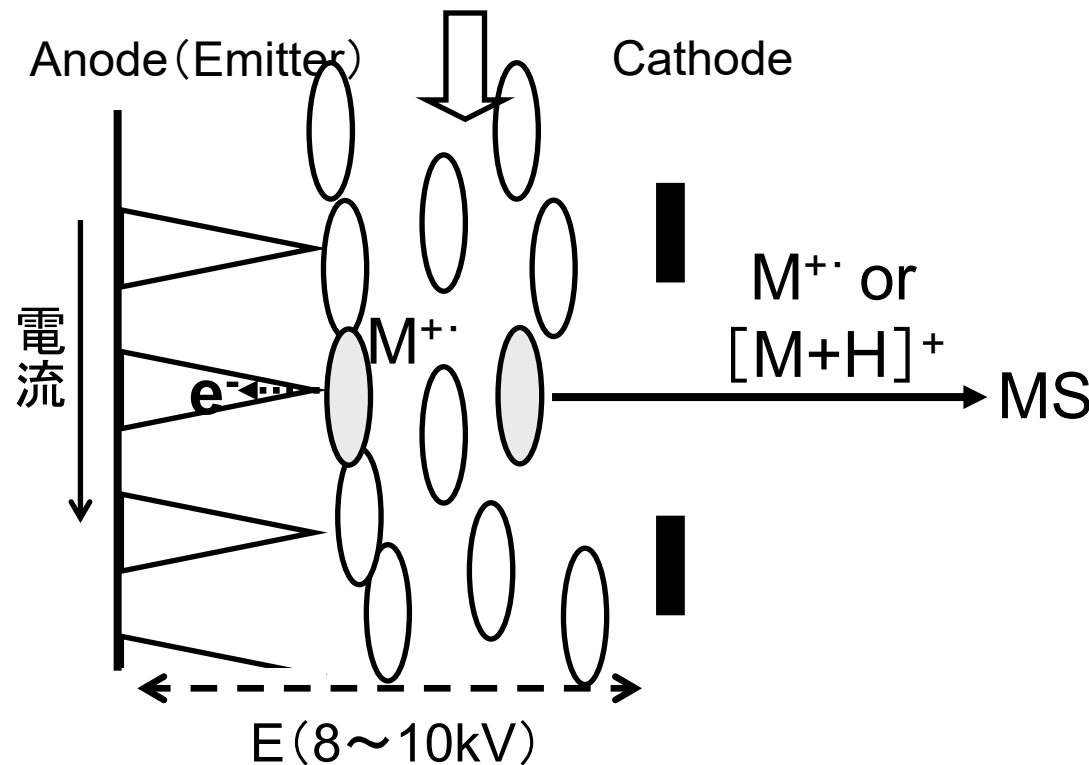
- ・炭化水素類はイオン化しない。
- ・アミンなどの塩基性の高い試料は $[M+H]^+$ を生成する。
- ・OH基をもつ極性化合物では $[M+NH_4]^+$, $[M+NH_4-H_2O]^+$ を生成する。
- ・飽和およびシクロ炭化水素は $[M-H]^+$ を生成する。

電界イオン化(FI)

エミッターに対して8~10kV程度の電位差を印加し、トンネル効果現象により試料分子中の電子がエミッターに移動することでイオン化する方法。

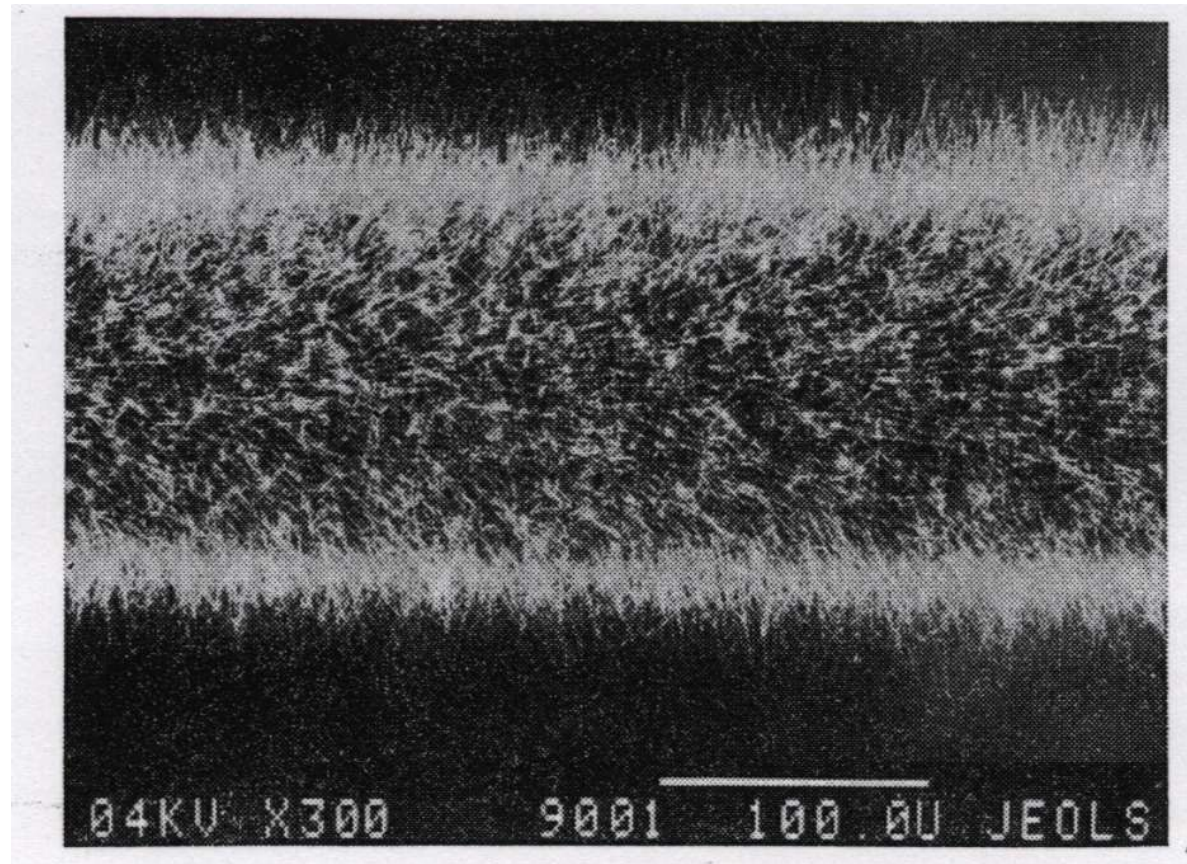
気体状の分析種分子がエミッターに近づいてイオン化される。

CI同様、EIでは分子イオンが観測され難い分析種に対して有効である。

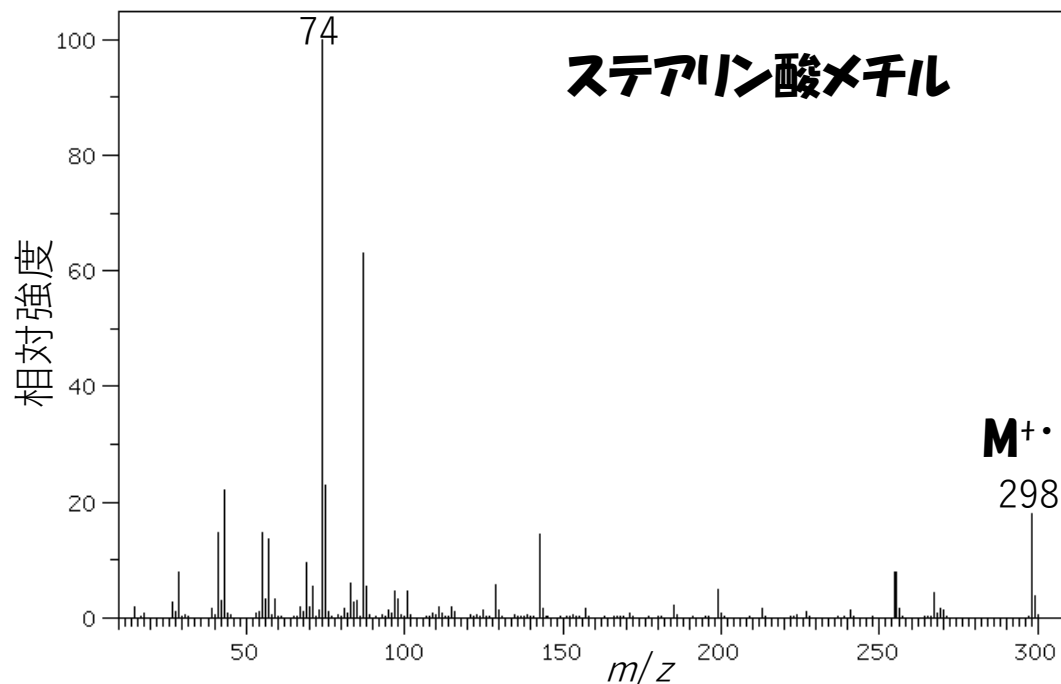
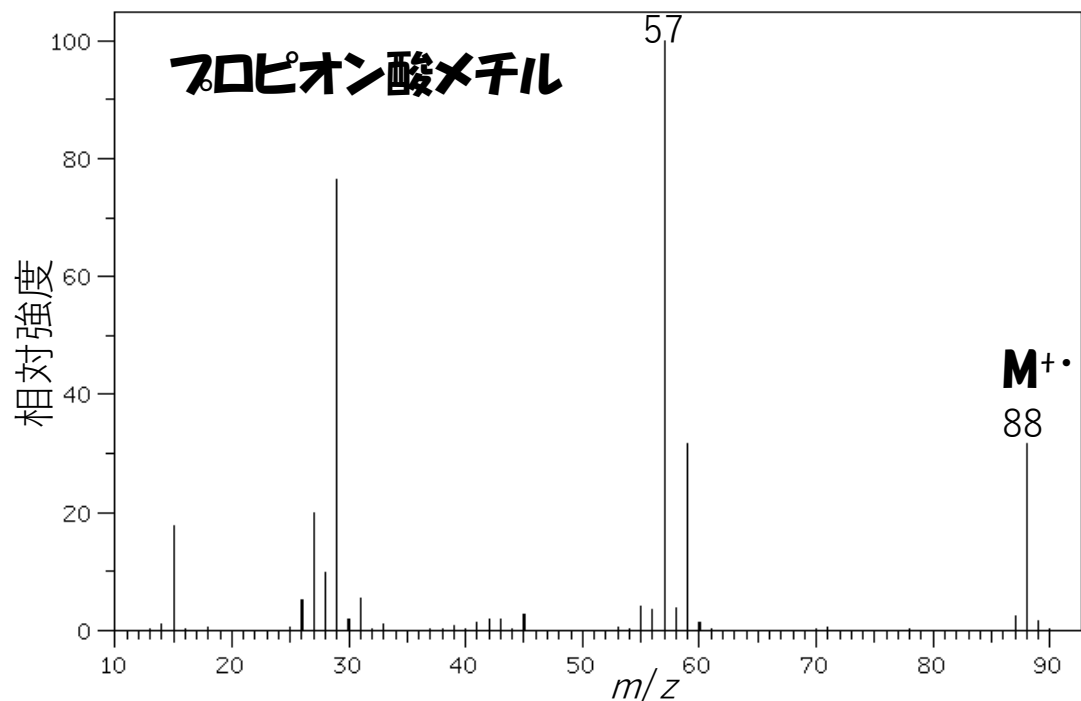


エミッター

タンガステンなどの金属線(直径数十 μm 程度)に炭素やシリコンの樹状結晶ウイスキーを成長させたもの。



EI(GC / MS)で得られるマススペクトル例



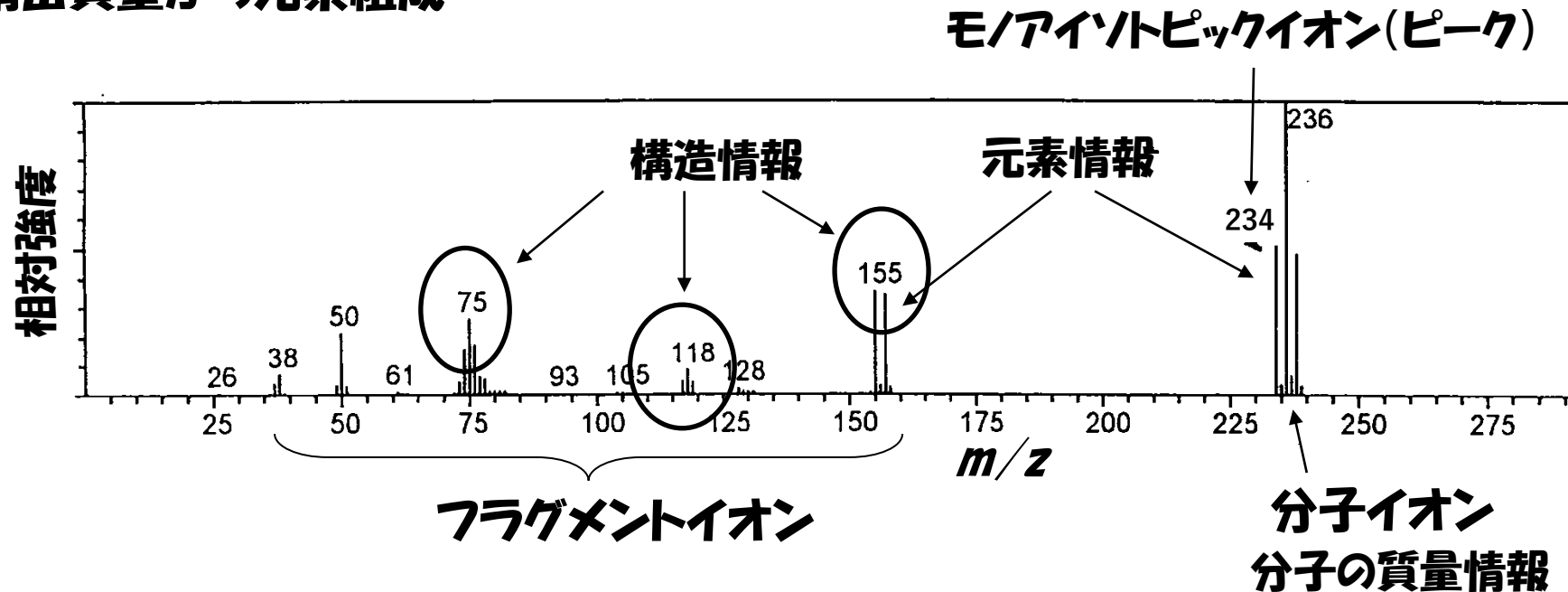
分子イオンが観測されている

モノアイソトピックイオンの m/z 値 = /ミナル質量(整数質量)

モノアイソトピックイオンの m/z 値 + 電子の質量 = 測定精密質量

マスペクトルから何が解る(推測できる)?

- 分子イオンや分子質量関連イオンの m/z 値から 分子の質量
(分子の構造を保持したイオン) ↙ 多くの場合分子量ではない!
- フラグメントイオンの m/z 値から分子の部分構造 イオン種 + m/z 値 \Rightarrow 分子の質量
- 同位体イオンピークの高さから構成元素の種類と数
精密質量から元素組成



マススペクトルの横軸 m/z とは

質量分析で扱う質量は、統一原子質量単位が基本

m : イオンの質量を統一原子質量単位で割った値

z : イオンの電荷数

m/z の記号

m/z

イタリックで表記
無次元量

z が 1 (1価イオン) の時、 m/z はイオンの質量に等しくなる

統一原子質量単位

質量の単位 ⇒ SI単位では kg

統一原子質量単位 ⇒ ^{12}C の質量の $1/12$
単位は Da または u

SI単位では
 1.66×10^{-27} kg



原子・分子の質量 と 原子量・分子量

質量分析で測定される質量は個々(同位体を区別した)の原子あるいは分子などの質量であり、原子の天然同位体存在比を考慮した原子量や分子量とは異なる。

原子量: 相対原子質量(Relative atomic mass)ともいう。

炭素原子 ^{12}C の質量の $1/12$ に対する、ある元素の一原子あたりの平均質量の比で表される無次元量。ある元素の原子量は、その元素の同位体の質量に、各同位体の存在比を重率として掛けて求めた平均値。

(例) $\text{C} = 12.011, \text{H} = 1.008, \text{O} = 15.999, \text{N} = 14.007$ など

分子量: 相対分子質量(Relative molecular mass)ともいう。

分子を構成する原子の種類と数: 原子量の和



質量(天然存在比最大の同位体で構成される分子)

ベンゼン C_6H_6

$$12.0000 \times 6 + 1.0078 \times 6 = 78.0469 \text{ Da}$$

分子量

$$12.011 \times 6 + 1.008 \times 6 = 78.112$$

} 整数では78

原子量 & 分子量 = 相対値 → 単位をもたない

ノミナル質量(整数質量)と精密質量

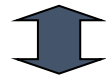
陽子と中性子の数の和

質量数(mass number)

ノミナル質量(nominal mass)

各元素について、天然存在比が最大の同位体(主同位体)の質量に最も近い整数値を用いて計算した質量

(例) $^{12}\text{C}=12$, $^1\text{H}=1$, $^{16}\text{O}=16$, $^{14}\text{N}=14$, $^{35}\text{Cl}=35$ など



モノアイソトピック質量(monoisotopic mass)

分子を構成する各元素の主同位体の質量を用いて計算した精密質量

測定精密質量

計算精密質量(exact mass)

(accurate mass)

炭素同位体 ^{12}C の質量を基準値として 12.000000u(or Da) とし、単一同位体で構成された分子やイオンの質量を、ミリダルトン以下まで計算した質量。

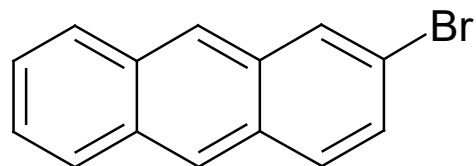
(例) $^1\text{H}=1.007825$, $^{16}\text{O}=15.994917$, $^{14}\text{N}=14.003074$, $^{35}\text{Cl}=34.968853$ など

同位体の天然存在比

原子番号	元素記号	質量数	質量	天然存在比(%)	原子量
1	H	1	1.007825	99.9885	1.00794
		2	2.014102	0.0115	
6	C	12	12	98.93	12.0107
		13	13.00336	1.07	
7	N	14	14.00307	99.632	14.0067
		15	15.00011	0.368	
8	O	16	15.99492	99.757	15.9994
		17	16.99913	0.038	
		18	17.99916	0.205	
16	S	32	31.97207	94.93	32.065
		33	32.97146	0.76	
		34	33.96787	4.29	
		36	35.96708	0.02	
17	Cl	35	34.98665	75.78	35.453
		37	36.9659	24.22	
35	Br	79	78.91834	50.69	79.904
		81	80.91629	49.31	

マススペクトルから得られる分子質量と構成元素の情報

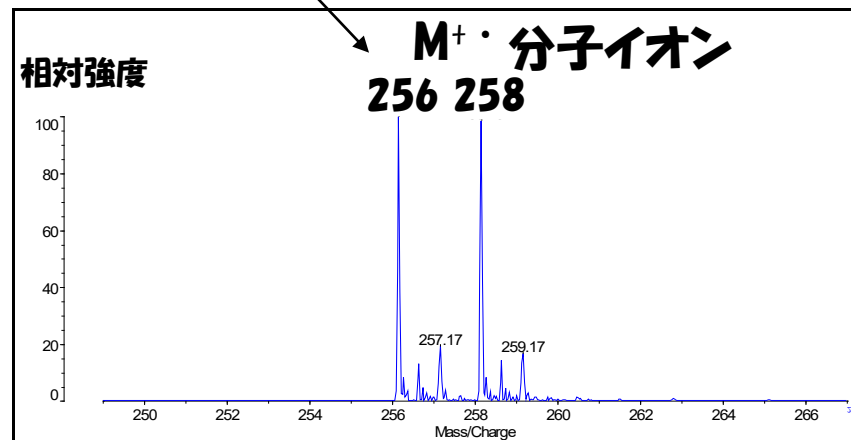
2-ブロモアントラセン



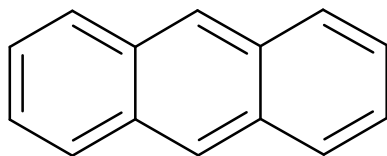
$C_{14}H_9Br$

ノナル質量 **256**
モノアイソトピック質量 **255.9888**
分子量 (相対分子質量) **257.1298**

モノアイソトピックピーク



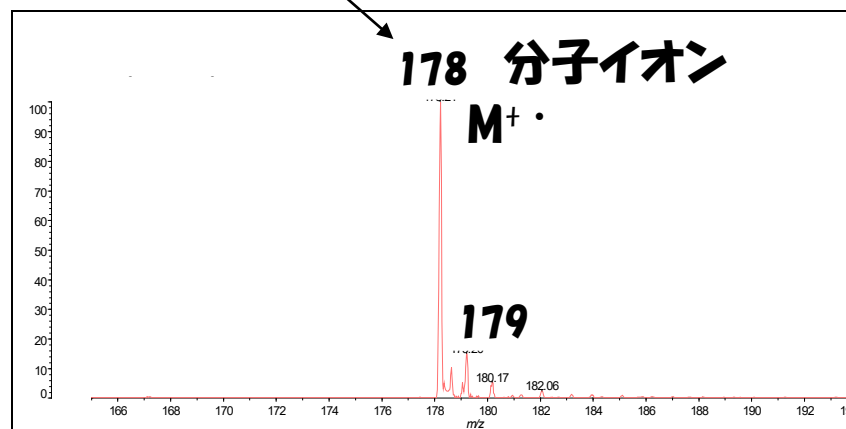
アントラセン



$C_{14}H_{10}$

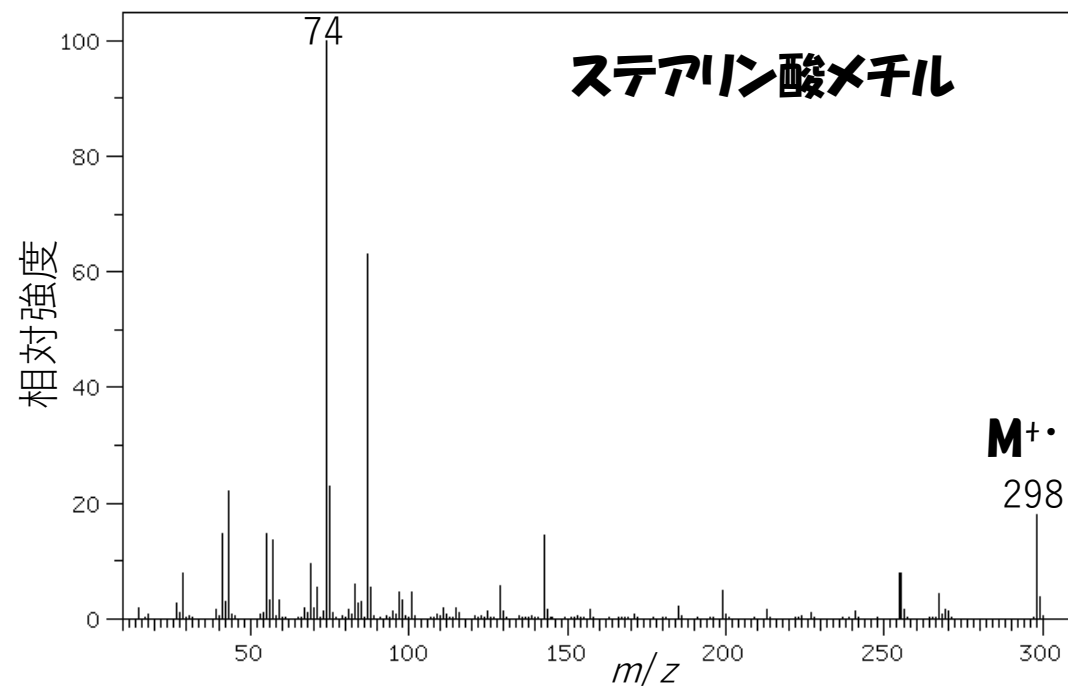
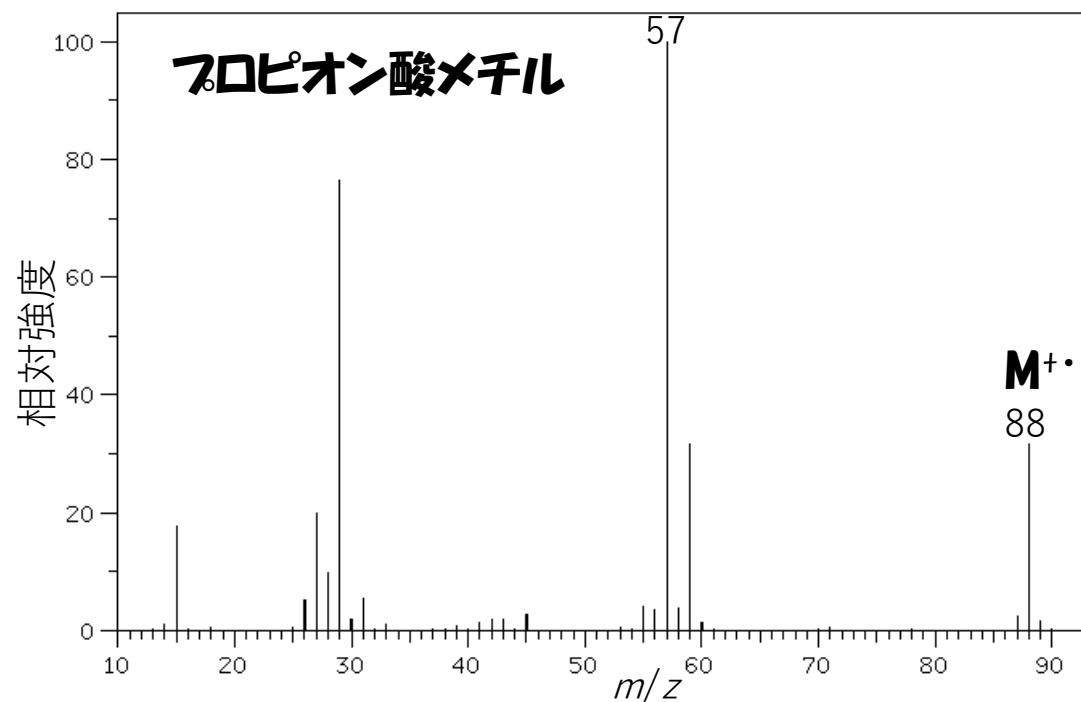
ノナル質量 **178**
モノアイソトピック質量 **178.0783**
分子量 (相対分子質量) **178.2343**

モノアイソトピックピーク



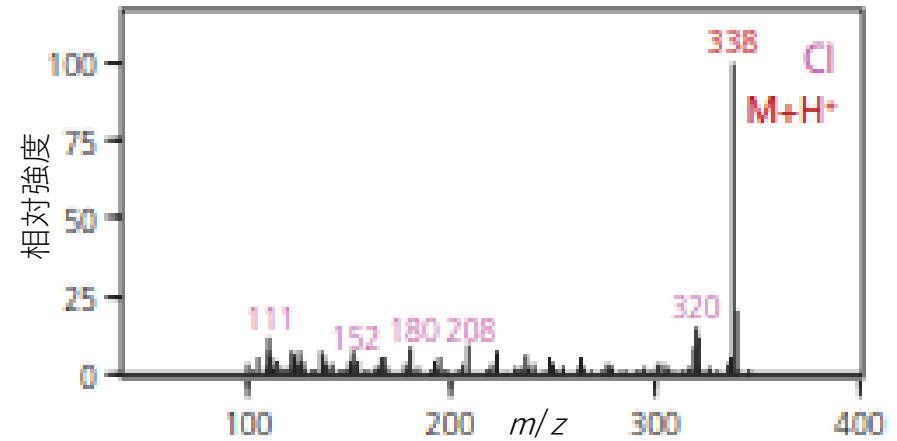
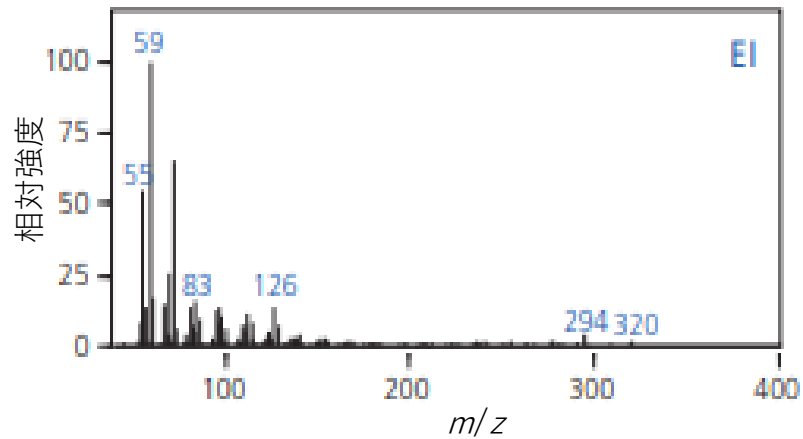
**EIマススペクトルから分子質量を推測するには
分子イオンが検出されている必要がある**

分子イオンが観測されている例

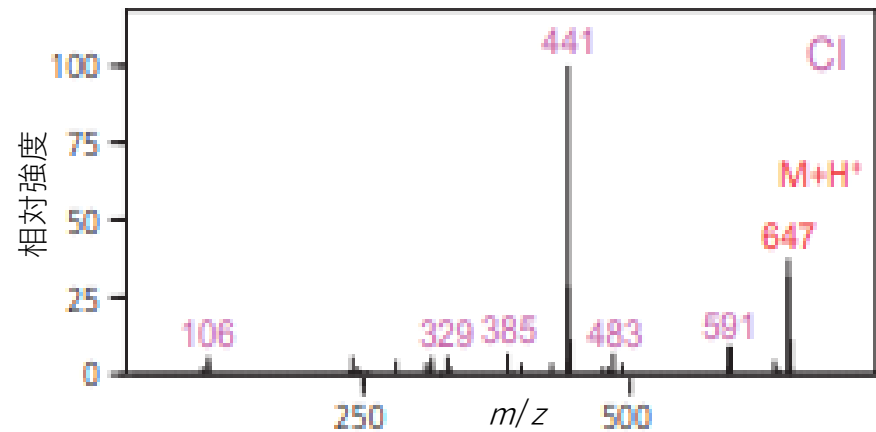
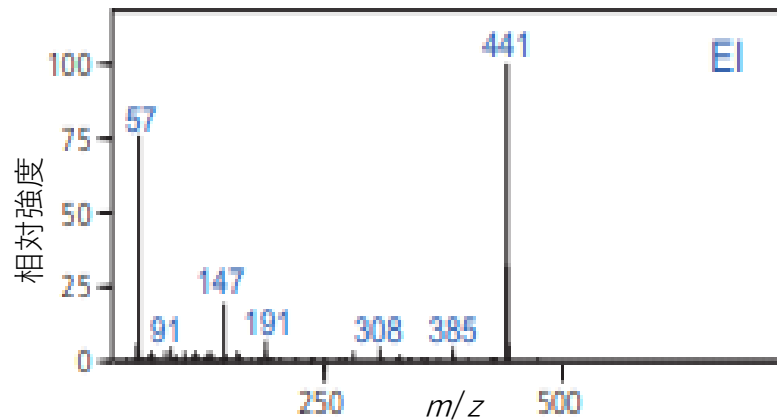


EIで分子イオンが観測されない例

エルカ酸アミド



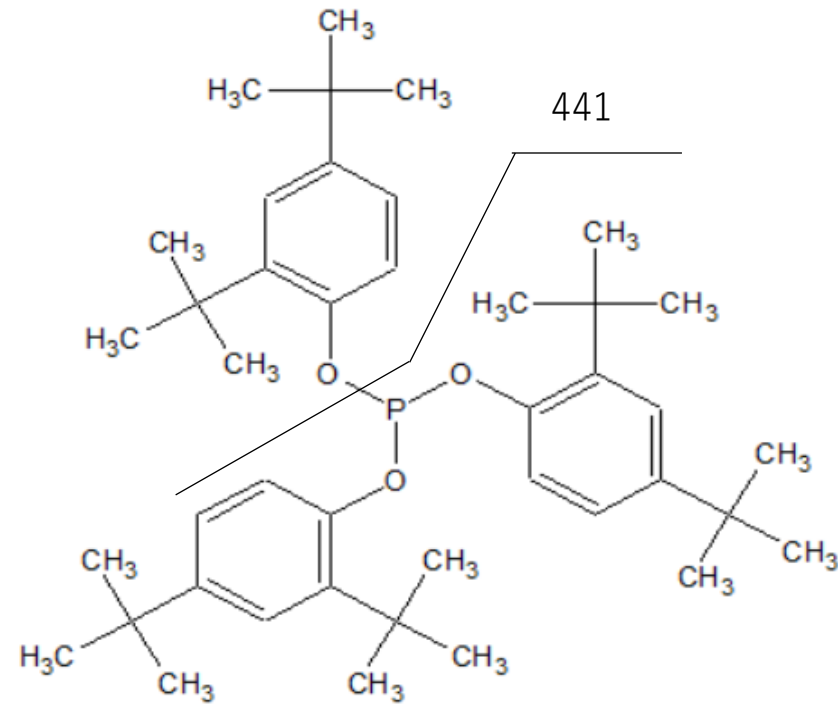
Irgafos 168

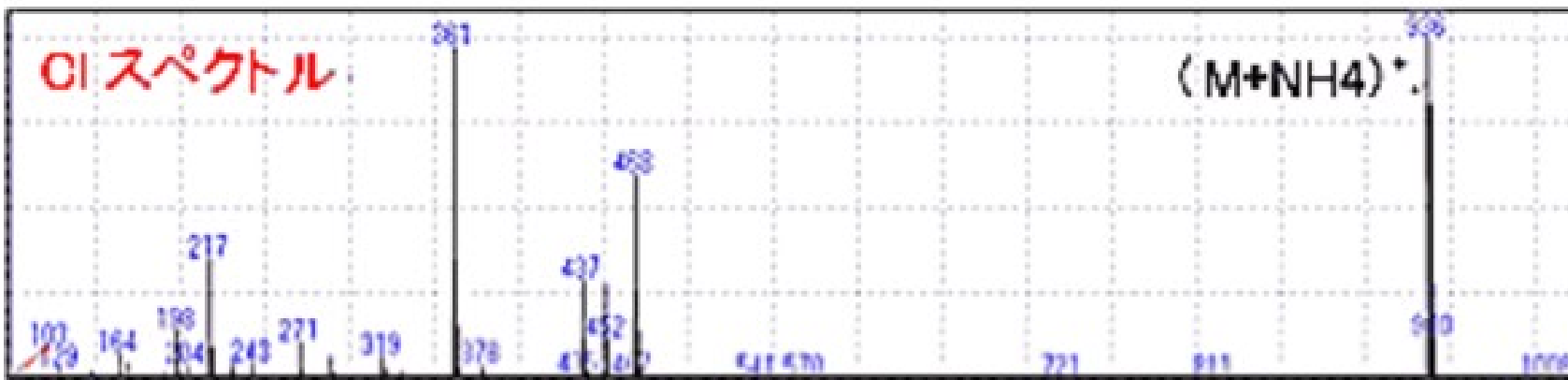
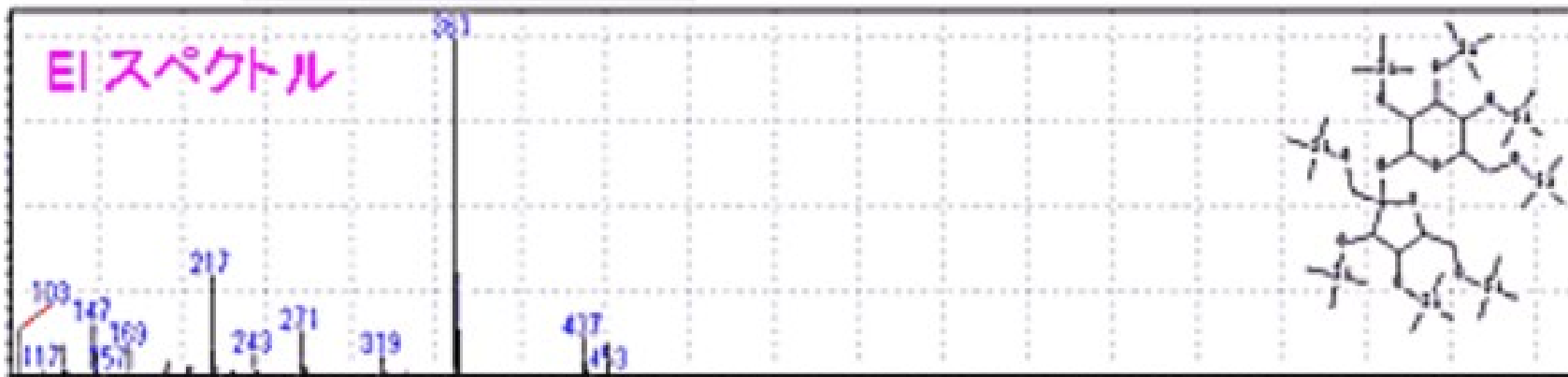


株式会社島津製作所技術資料より

<https://www.an.shimadzu.co.jp/gcms/support/lib/pdf/c146-0386.pdf>

Irgafos 168の構造



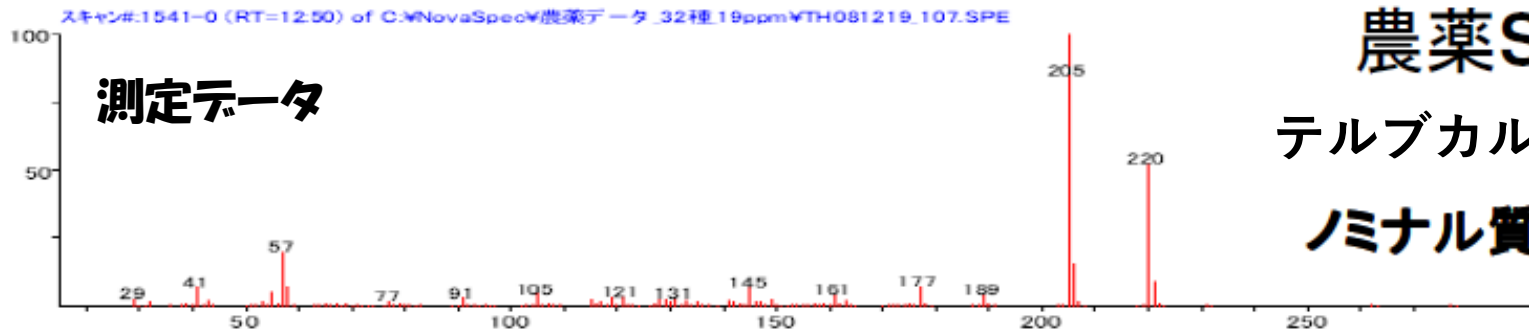


sucroseのTMS誘導体のマススペクトル

**未知化合物のEIマススペクトルのみから分子イオン
が検出されているか否かを判別できるか？**

ライブラリーサーチは信用できるか？

ライブラリーサーチ結果の類似度は、あくまでも参考値

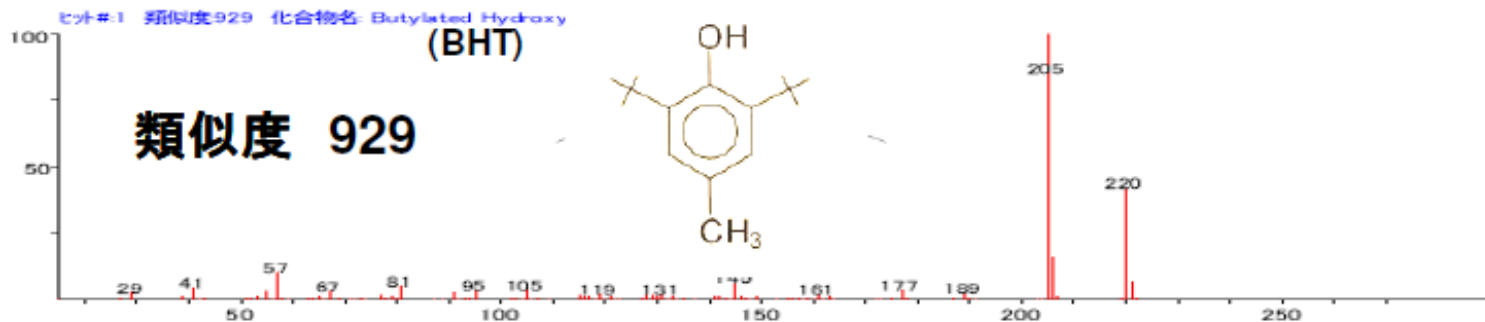


農薬STD

テルブカルブ (MBPMC)

ノミナル質量: 277

ライブラリーサーチ結果(NISTデータベース)



分子イオンが検出されない事が最大の問題！

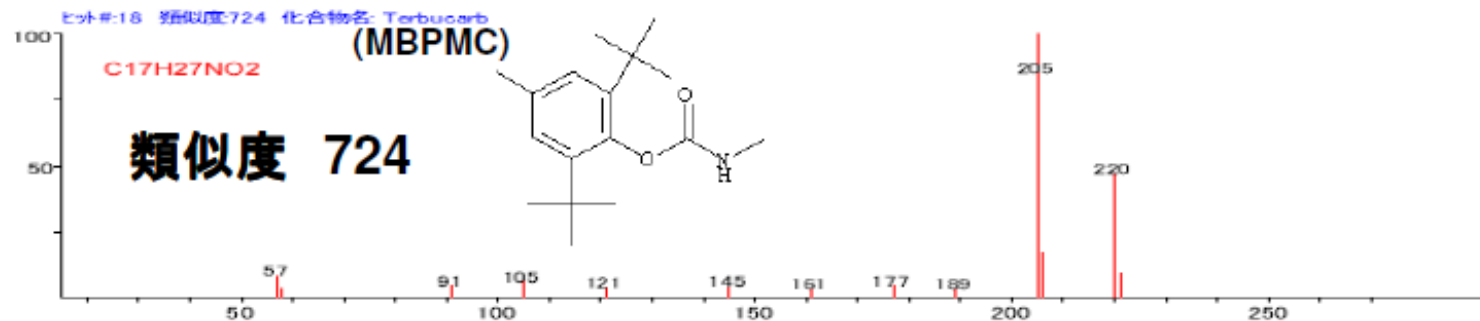


CI, FI(FD), PI等で確認

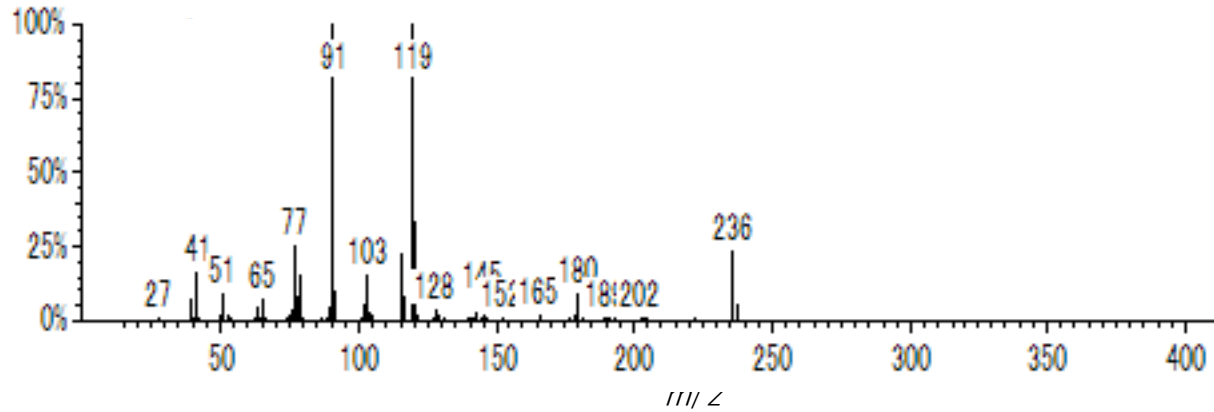
or

LC/MS

高分解能MSがベター



ライブラリーサーチによる分子同定



化合物名: 2,4-Diphenyl-4-methyl-1-pentene

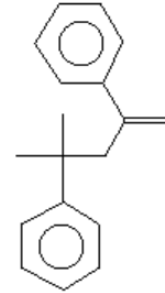
ライブラリ:

CAS#: 0

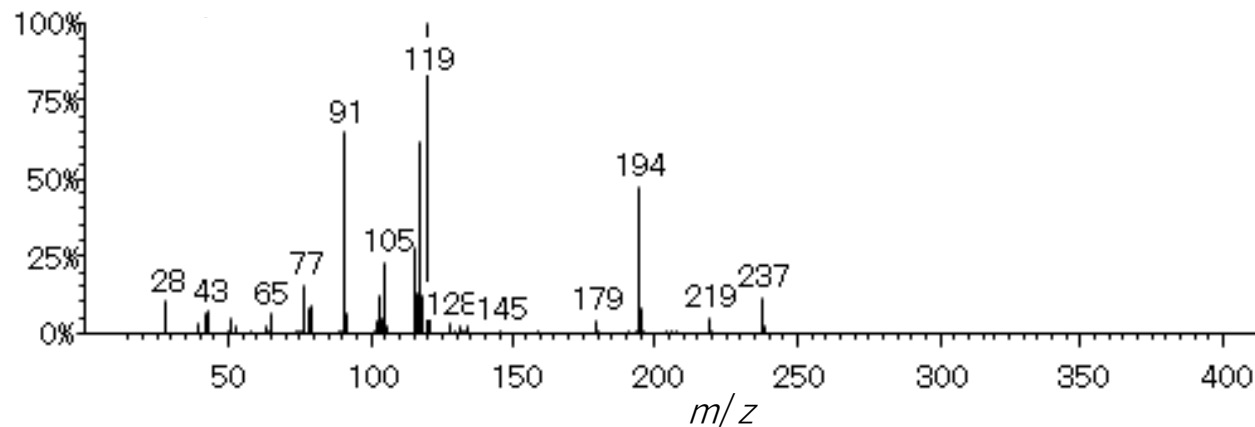
分子式: C₁₈H₂₀

ノミナル質量: 236

NIST#: 111580



**低分解能マススペクトルは分子式情報が得られない
高分解能マススペクトルの方が同定確度は高い!**



**ライブラリーサーチでヒットしない
同定は不可能**

**CI, FI, PI等を用いて分子質量を推測
高分解能マススペクトルによる分子式情報**

MSにおける定性分析(分子同定、構造推定)

ライブラリーサーチでヒットしただけでは不十分な場合が多い

特に、低分解能マススペクトルで分子イオンが検出されていない場合！

CI, FI, PIなどのソフトイオン化で分子質量を確認

候補化合物の質量と、ソフトイオン化の結果が合うかどうか！

高分解能質量分析計が有効

ただし、EIだけでは上と同じ問題が起こり得る

CI, FI, PIなどのソフトイオン化を併用

EIでの分子イオン or ソフトイオン化での分子質量関連イオン($[M+H]^+$ など)

分子式推定 + フラグメンテーションの解析

質量分解能とマススペクトル

質量分解能とは

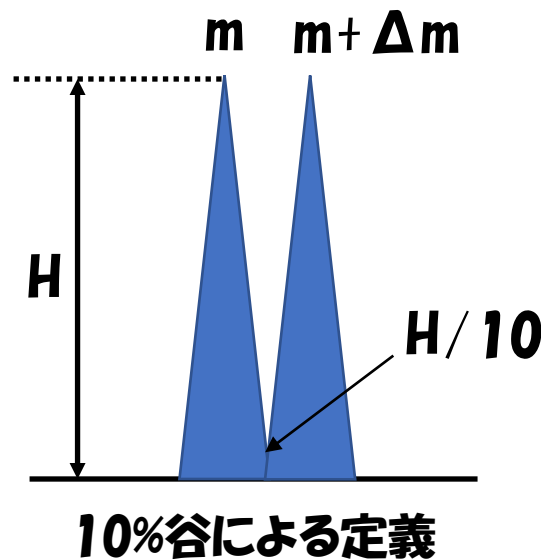
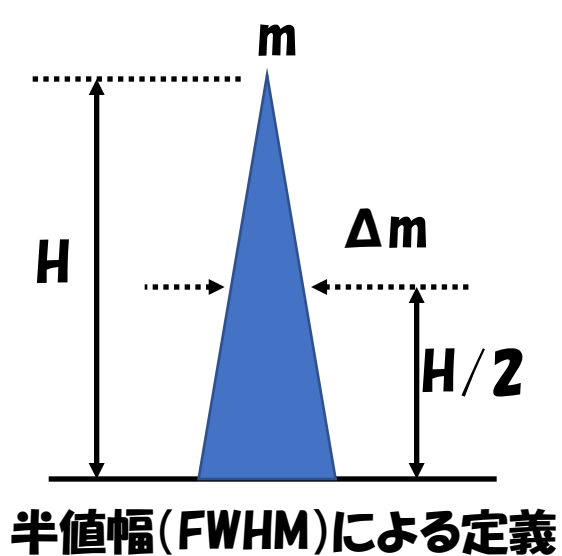
互いに異なる m/z のイオンのピークを分離するための質量分析計の性能のこと。

質量分解能が高いと → { 近接した m/z のイオンを分離できる
イオンの m/z 値を正確に測ることができる

半値幅分解能×2

∴

10%谷分解能



m/z 1,000と1,001を
半値幅で分離できる



分解能 1,000

$$\text{質量分解能}(R) = m / \Delta m$$

高分解能質量分析計と質量確度

– 従来（10年以上前）の高分解能装置

分解能：数1,000～10,000、質量確度：< 5 ppm

– 最近の高分解能装置

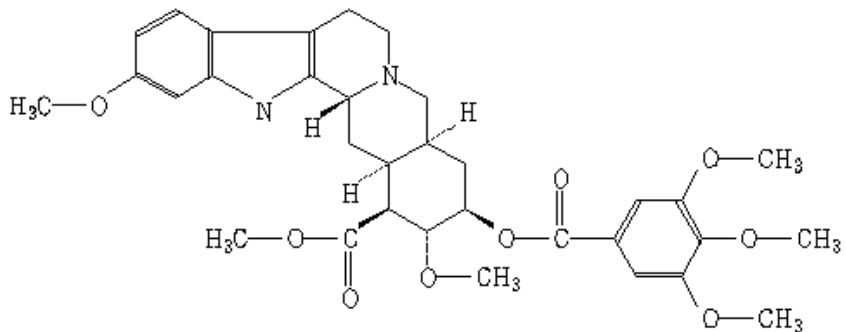
分解能：**20,000～100,000**、質量確度：< 1～2 ppm

Q-TOFMS, FT-MSの進歩

高分解能質量分析計を使えば、必ず高い質量確度のデータが得られる訳ではない！

正確な m/z 値(精密質量)からイオンの元素組成を推定

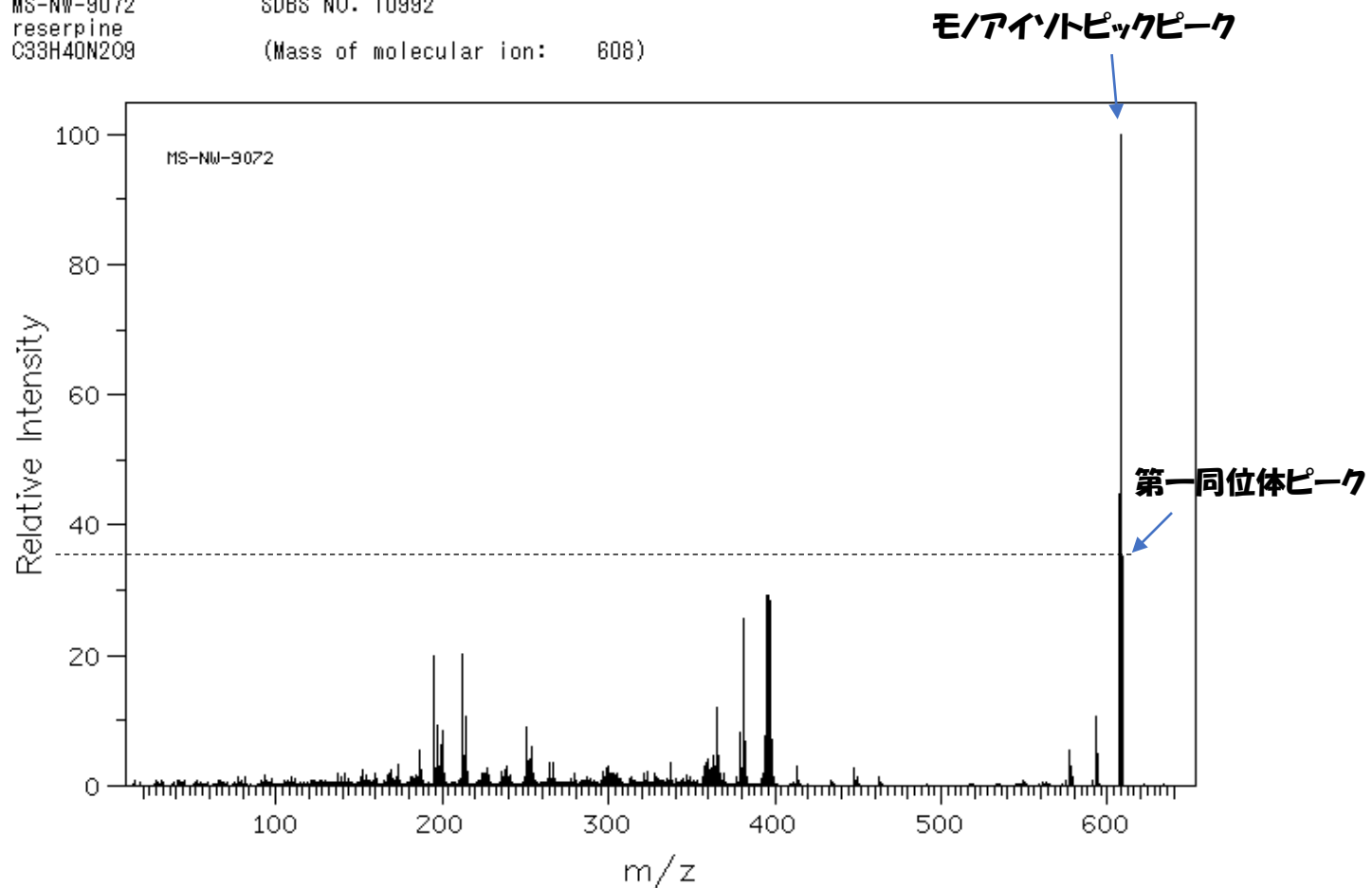
- イオンの構成元素組成 \Rightarrow 精密質量は一義的に決まる
例: レセルピン ($C_{33}H_{40}N_2O_9$) モノアイソトピック質量608.273376,
 $M^+ \cdot \Rightarrow$ 608.272876
- 測定によって得られた質量 \Rightarrow 構成元素組成を推定
608.272876 \Rightarrow C?H?N?O?



SDBS-Mass

MS-NW-9072
reserpine
C33H40N2O9

SDBS NO. 10992
(Mass of molecular ion: 608)



マススペクトル出典

FROM MONOISOTOPIC MASS


 Range

 Accuracy (ppm) Ionizations

 Unsaturation filters Min Max

 Only integer Only non-integer

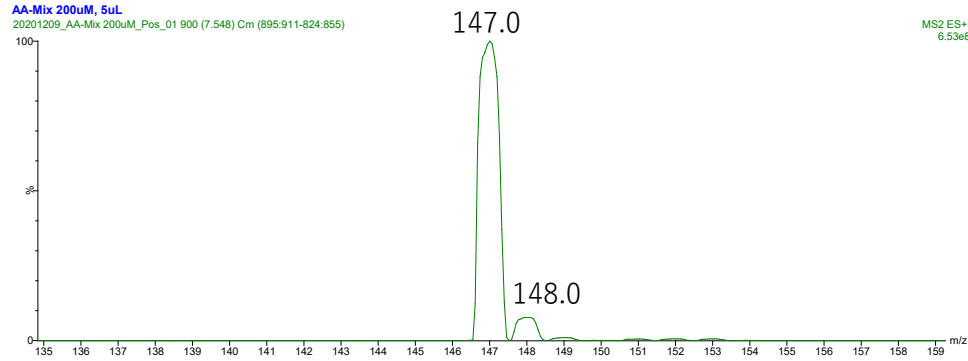
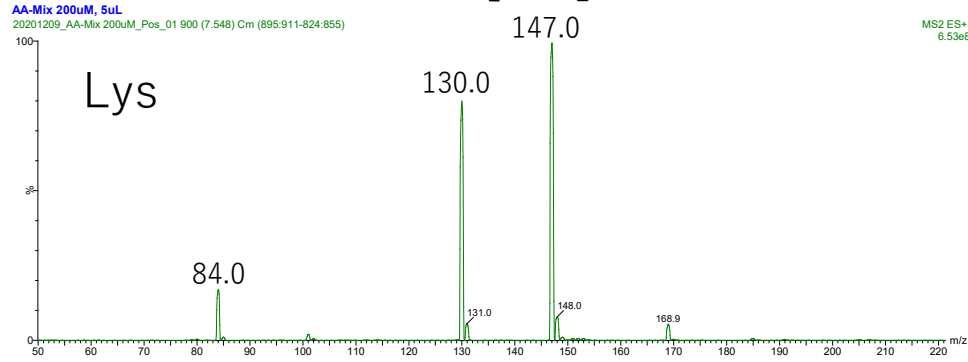
不飽和度の計算式
 $(2C + 2 - H - X + N) / 2$



#	MF	Monoisotopic mass		PPM		mDa		unsaturation	
		min	max	min	max	min	max	min	max
1	<chem>C17H40N10O14</chem>	608.2725		0.54		0.33		3	
2	<chem>C33H40N2O9</chem>	608.2734		-0.83		-0.50		15	
3	<chem>C30H32N12O3</chem>	608.2720		1.39		0.84		21	
4	<chem>C18H36N14O10</chem>	608.2739		-1.66		-1.01		8	
5	<chem>C45H36O2</chem>	608.2715		2.21		1.35		28	
6	<chem>C14H32N20O8</chem>	608.2712		2.76		1.68		9	
7	<chem>C34H36N6O5</chem>	608.2747		-3.03		-1.84		20	

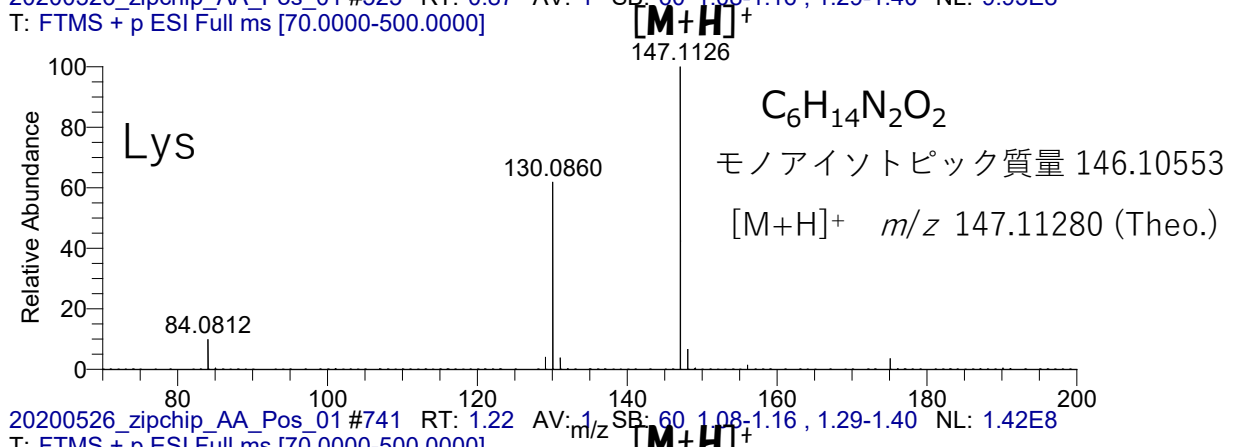
高分解能によるIsobaricイオンの分離

低質量分解能(四重極MS)

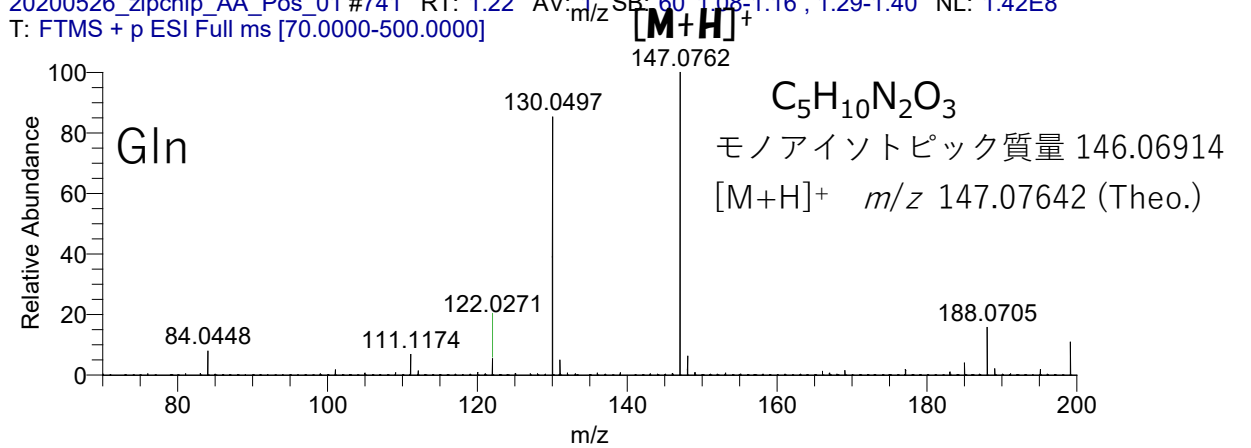


高質量分解能(Orbitrap MS)

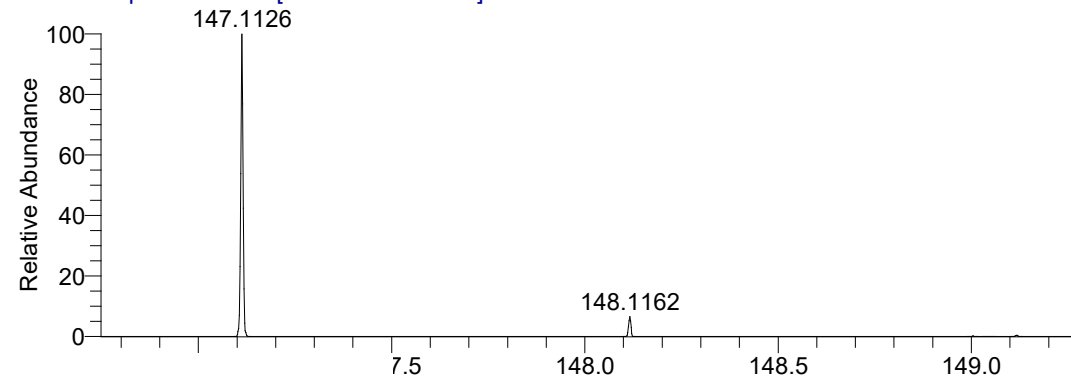
20200526_zipchip_AA_Pos_01 #525 RT: 0.87 AV: 1 SB: 60 1.08-1.16, 1.29-1.40 NL: 9.95E8
T: FTMS + p ESI Full ms [70.0000-500.0000]



20200526_zipchip_AA_Pos_01 #741 RT: 1.22 AV: 1 SB: 60 1.08-1.16, 1.29-1.40 NL: 1.42E8
T: FTMS + p ESI Full ms [70.0000-500.0000]



20200526_zipchip_AA_Pos_01 #525 RT: 0.87 AV: 1 SB: 60 1.08-1.16, 1.29-1.40 NL: 9.95E8
T: FTMS + p ESI Full ms [70.0000-500.0000]



フラグメンテーションとは

質量分析ではイオンの断片化(結合の開裂)を意味する

インソースフラグメンテーション:イオン化室内で起こる

EIのイオン化室内で起こるフラグメンテーション

MALDIのインソースディケイ

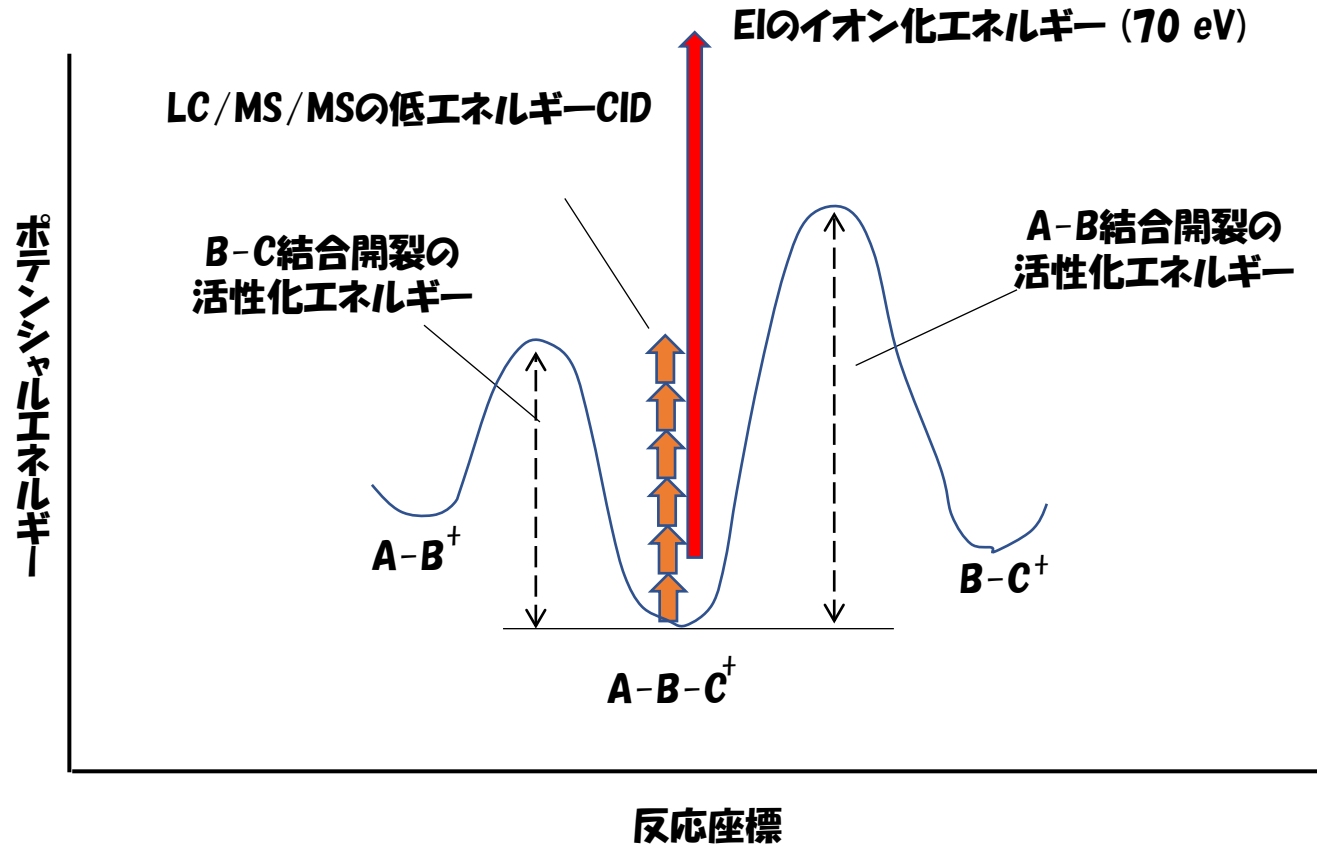
ESI, APCIのインソースフラグメンテーション

ポストソースフラグメンテーション:イオン化室を出てから検出器に到達する間に起こる

MS/MSのCID(衝突誘起解離)

MALDIのポストソースディケイ(メタステーブル分解)

フラグメンテーションの考え方



EIは、イオン化の際分子に与えるエネルギーが非常に高いため、通常は複数の結合が同時且つ即座(イオン化部内で)に開裂する



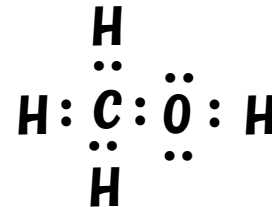
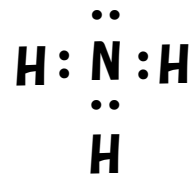
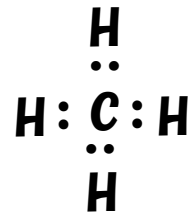
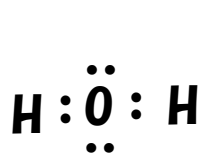
マススペクトルに複数のフラグメントイオンが観測される

フラグメンテーション = 共有結合の開裂



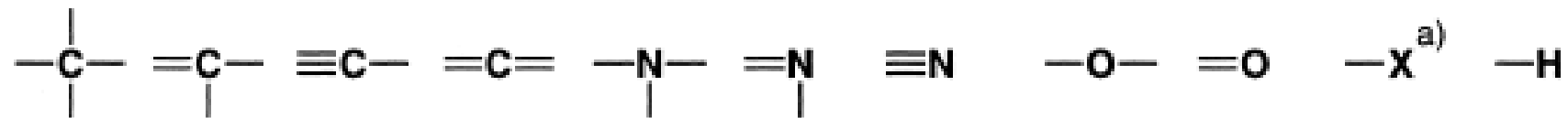
分子内の電子の動き
オクテット則の理解

安定分子の最外殻の共有電子対と非共有電子対の合計は8個
(主に第二周期の元素に適用される)

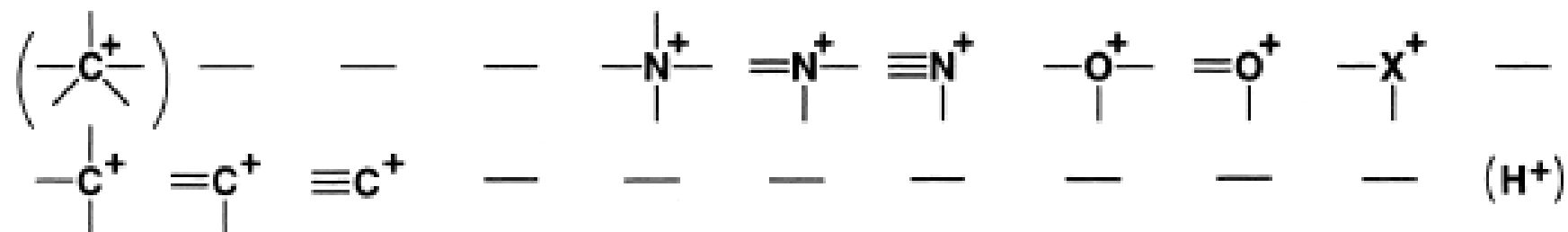


安定な有機イオンの構造

Neutral (uncharged) atoms



Positively charged atoms



Negatively charged atoms



^{a)} X stands for halogen atoms.

代表的な中性フラグメント

イオン	脱離する中性フラグメント	化合物の種類
M - 1	<u>H</u> ·	アルデヒド類
M - 2	<u>H₂</u>	ポリオール類
M - 15	· <u>CH₃</u>	
M - 16	O·, NH ₂ ·	N-オキシド、アミド
M - 17	OH·	
M - 18	<u>H₂O</u>	アルコール、ポリオール
M - 26	C ₂ H ₂	
M - 27	HCN	
M - 28	<u>CO</u> , C ₂ H ₄	キノン、エチルエステル
M - 29	CHO, C ₂ H ₅ ·	
M - 30	<u>CH₂O</u> , NO·	
M - 31	<u>CH₃O</u> ·	含メトキシ基
M - 32	<u>CH₃OH</u>	含メトキシ基
M - 42	<u>CH₂CO</u> , C ₃ H ₅	
M - 43	<u>CH₃CO</u> ·	アセテート
M - 44	<u>CO₂</u>	カルボン酸
M - 45	COOH·	カルボン酸
M - 46	C ₂ H ₅ OH, NO ₂ ·, HCOOH	

Mは分子イオンや分子質量関連イオンのm/z値

奇数電子イオンのフラグメンテーション

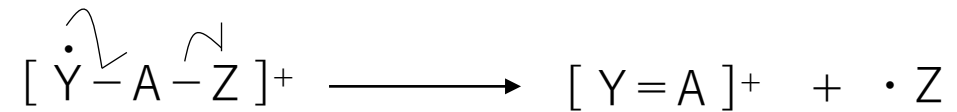
通常、EI のイオン化エネルギーは 70 eV

殆どの有機分子のイオン化ポテンシャルは 10 eV 程度

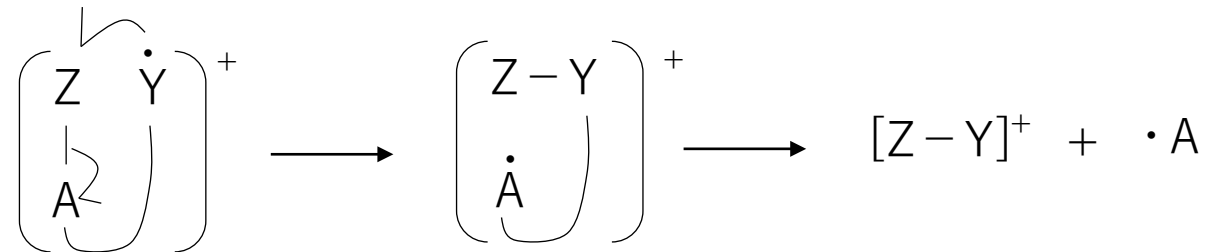
大過剰のイオン化エネルギー & 奇数電子

↳ フラグメンテーションが起こり易い

不対電子によって起こる単純開裂



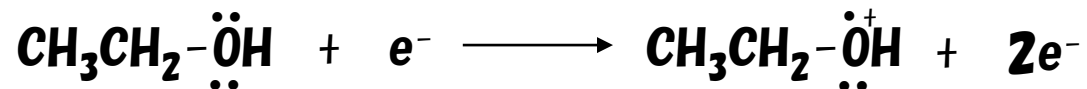
不対電子によって起こる転位反応 & 開裂



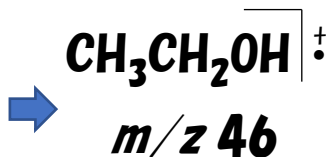
参考:有機マススペクトロメトリー入門

その他、正電荷によって起こる単純開裂、正電荷によって起こる転位反応

共有結合の開裂 = 電子の動き

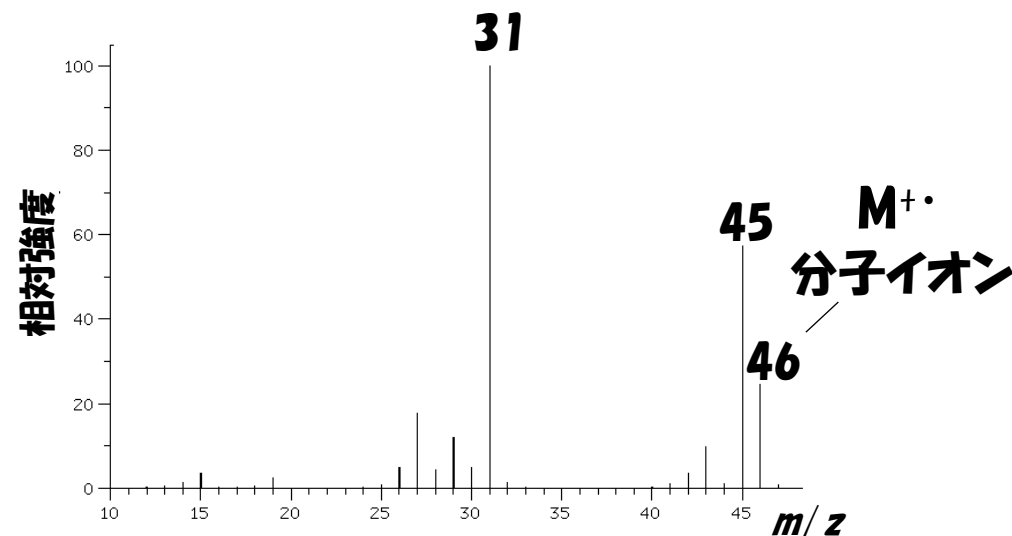
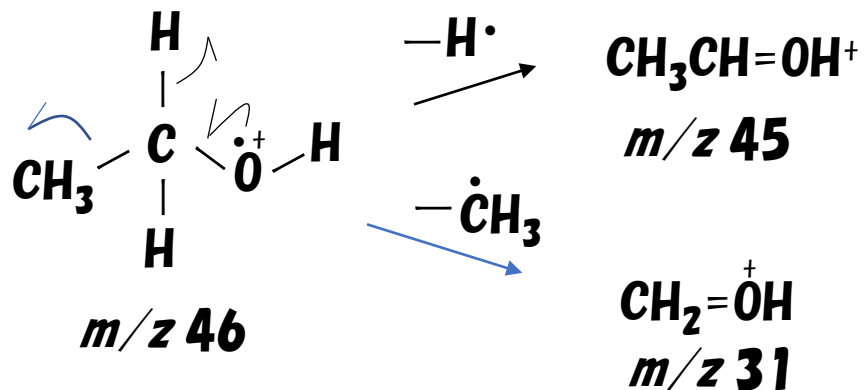


m/z 46イオンとして観測される時、電荷・
不対電子は共に非局在化した状態



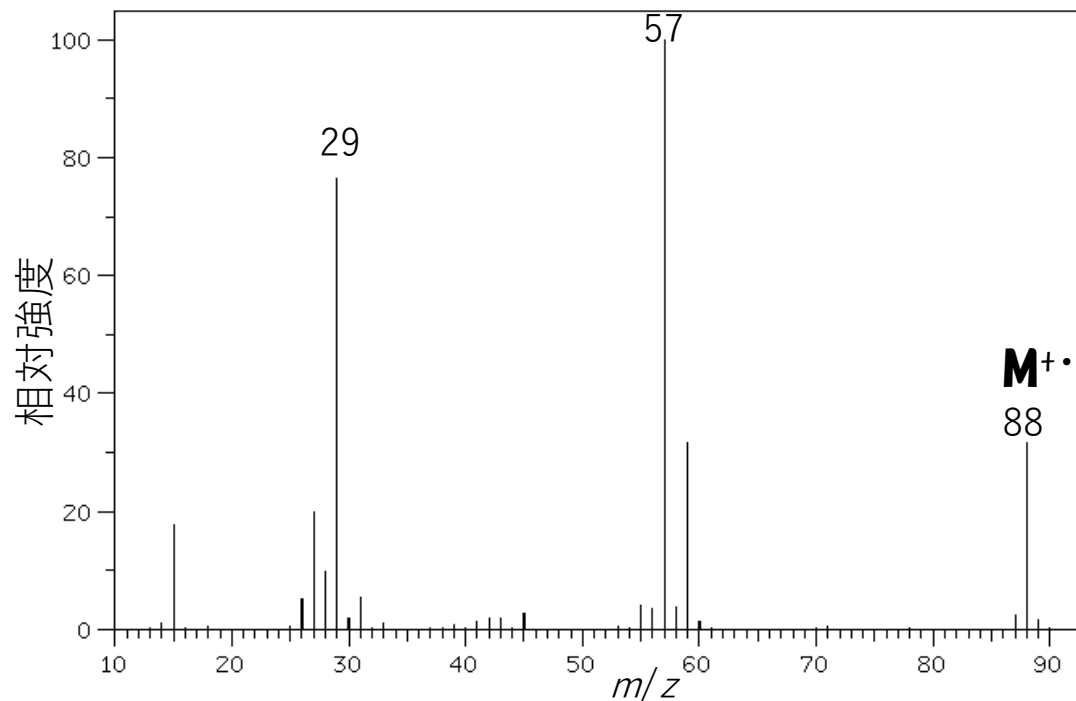
$> 10^{-6}$ s

m/z 46イオンが開裂する時、電荷・不対電子は共に局在化した状態

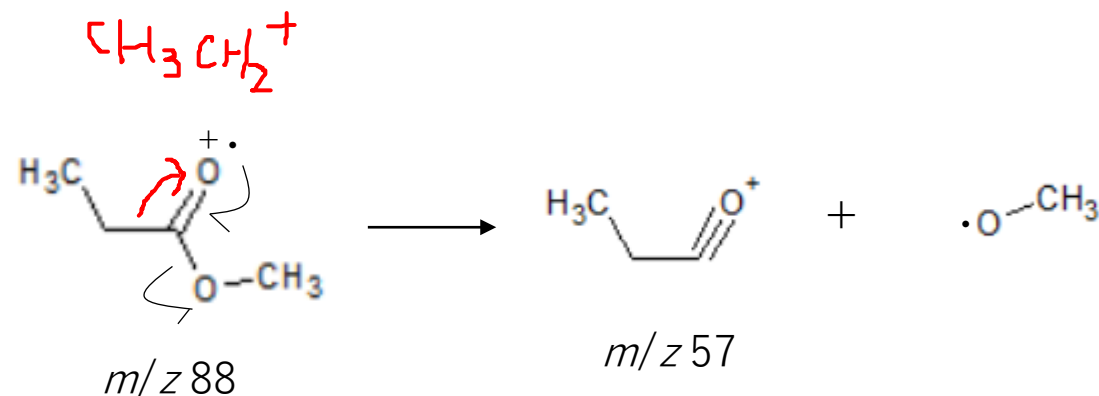


エチルアルコールのマスペクトル

不対電子によって起こる単純開裂の例

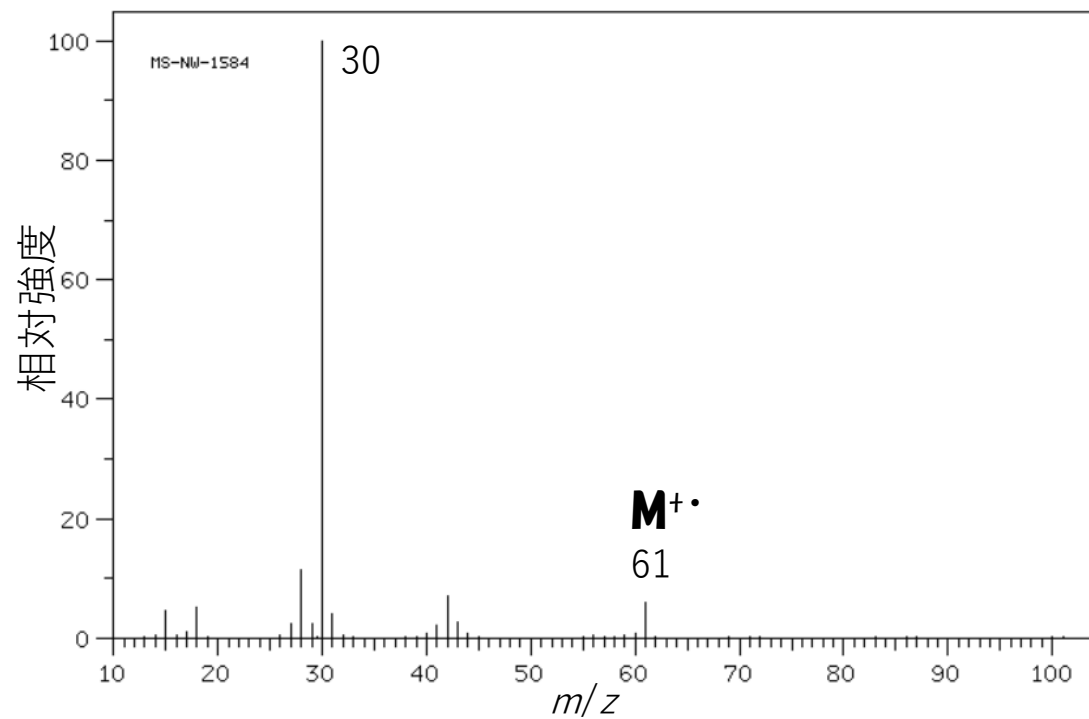


プロピオン酸メチル

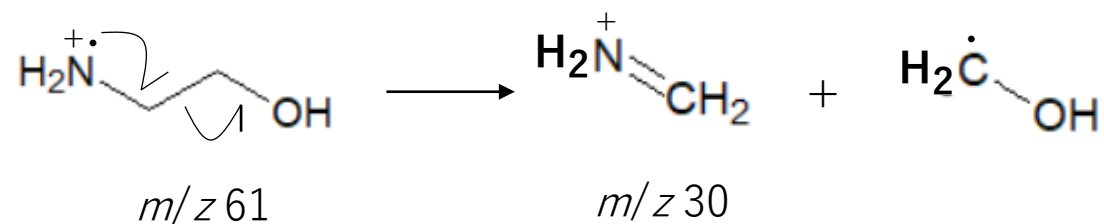


マススペクトル出典

SDBSWeb : <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2021/1/20)

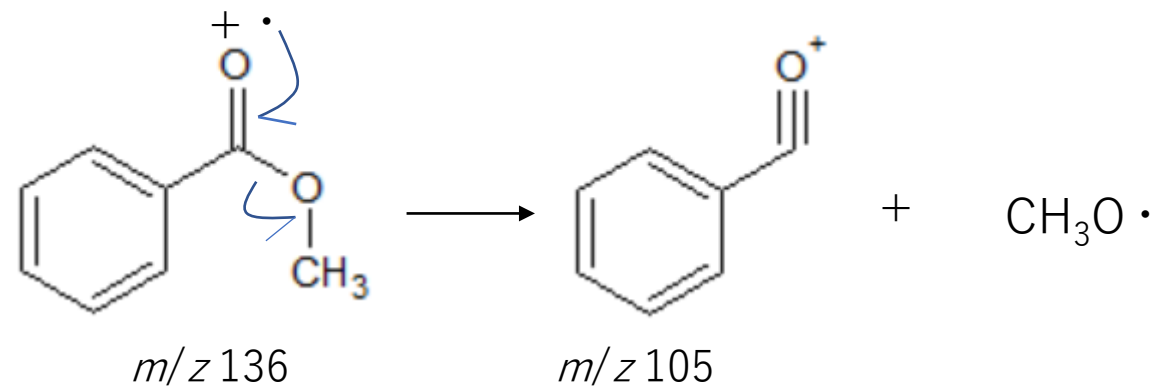
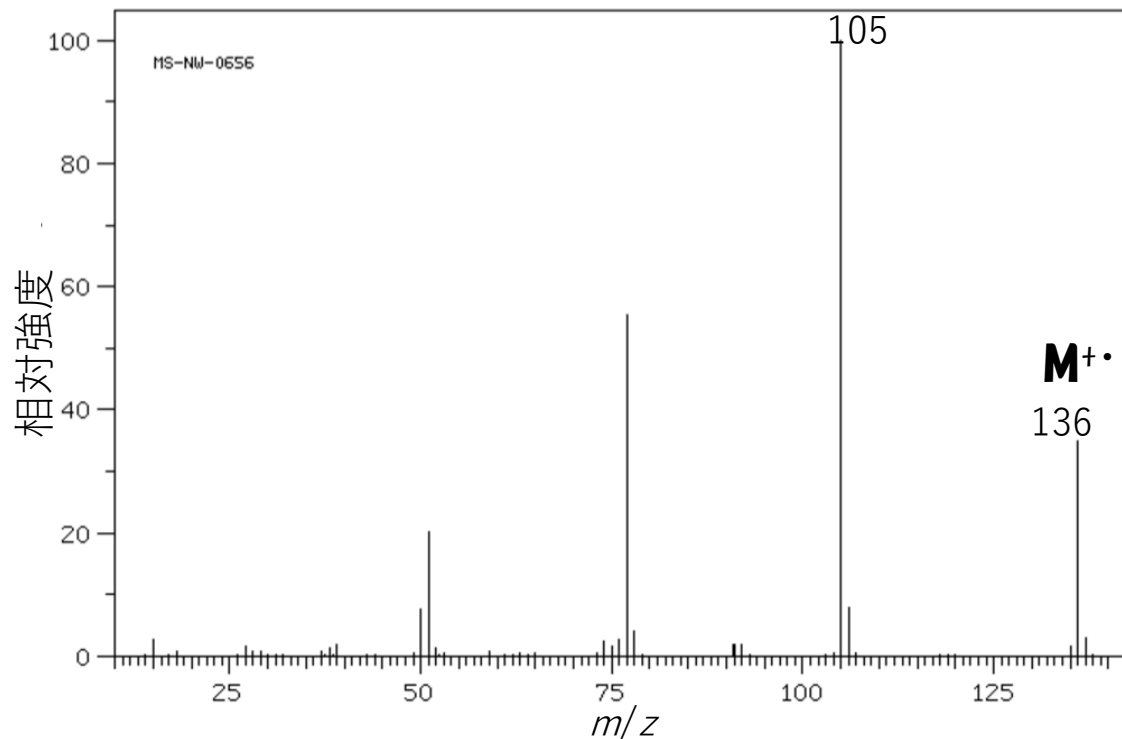


2-アミノエタノール



マススペクトル出典

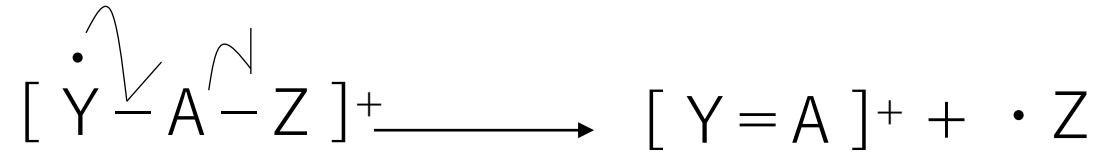
SDBSWeb : <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2021/1/20)



安息香酸メチル

マススペクトル出典

SDBSWeb : <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2021/1/20)



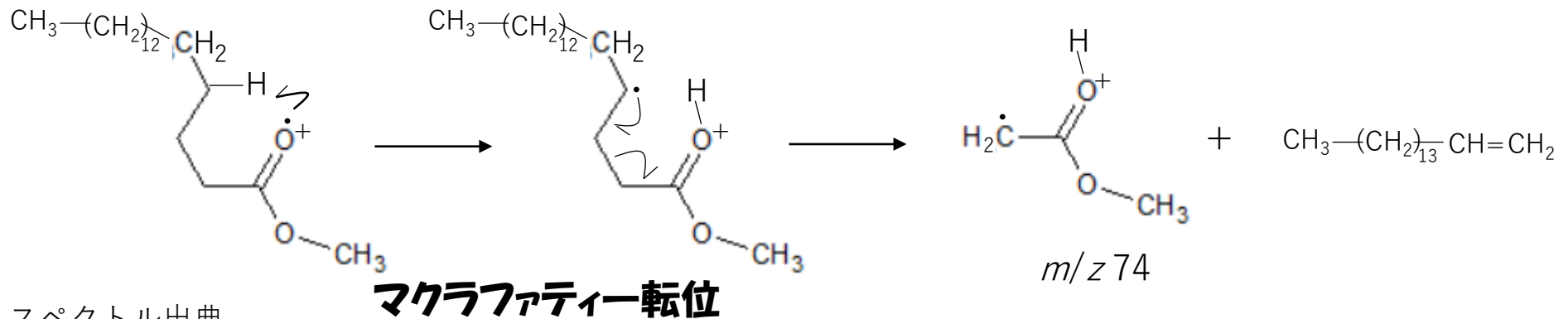
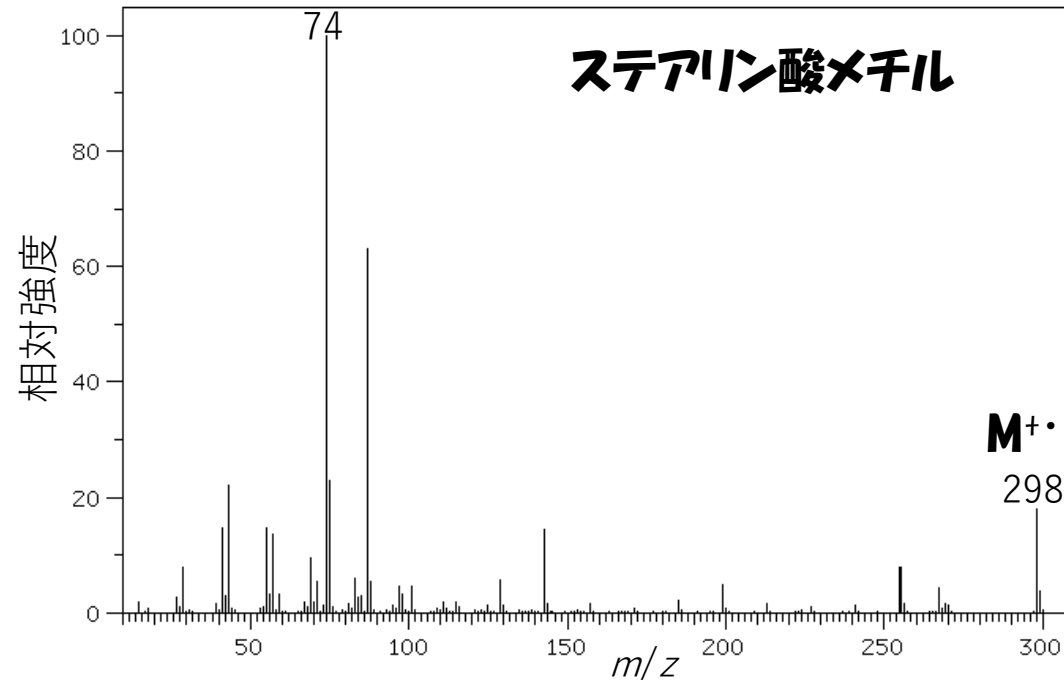
Zの脱離し易さ = ラジカルの安定性



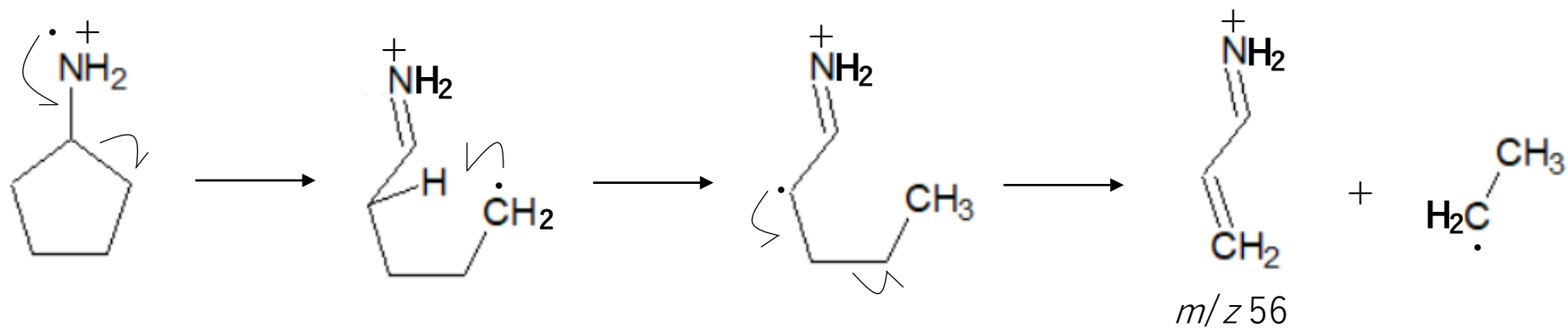
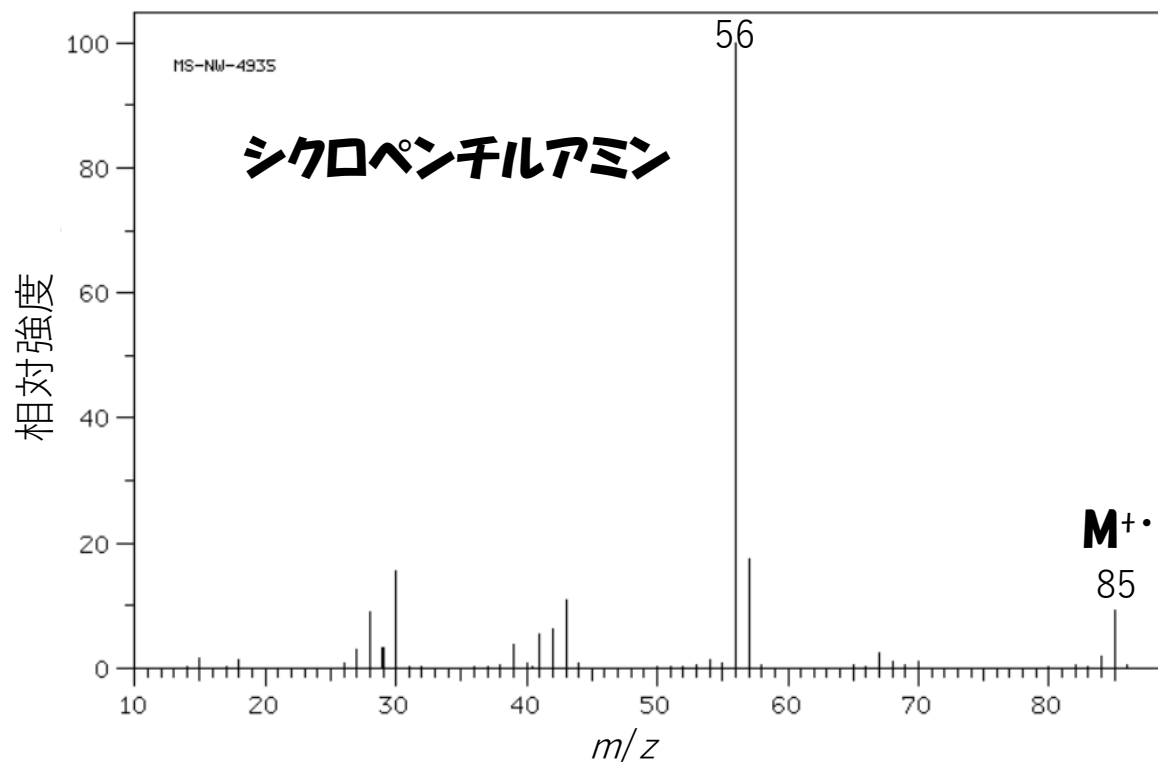
この反応が分子イオンから起こる場合のY



不對電子によって起こる転位反応&開裂

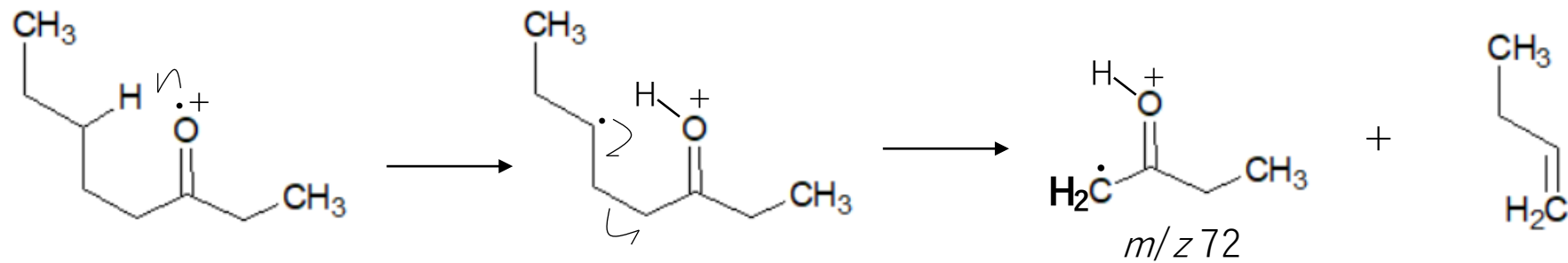
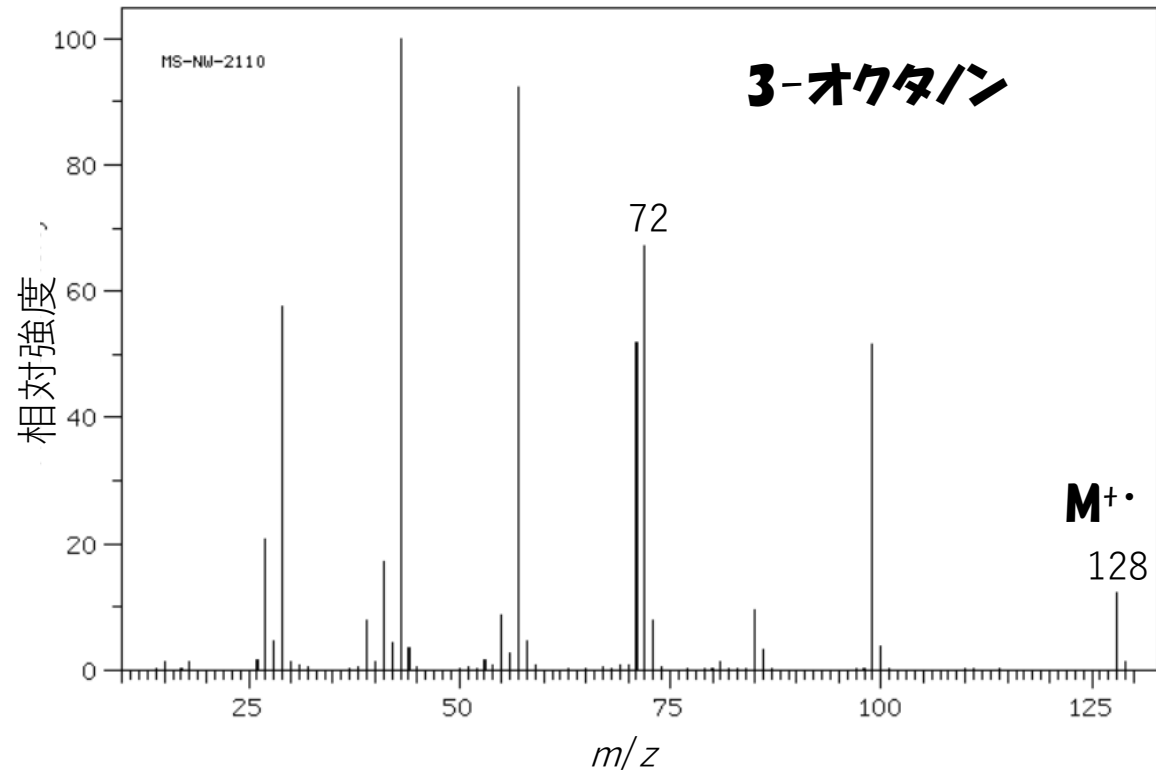


マススペクトル出典



マススペクトル出典

SDBSWeb : <https://sdb.s.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2021/1/20)

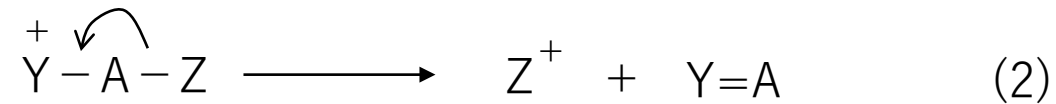
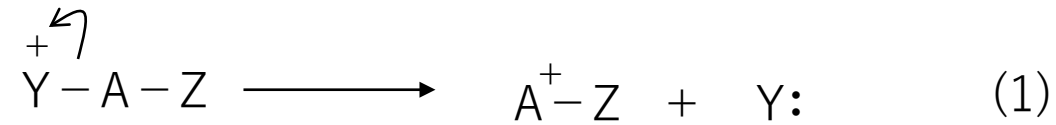


マススペクトル出典

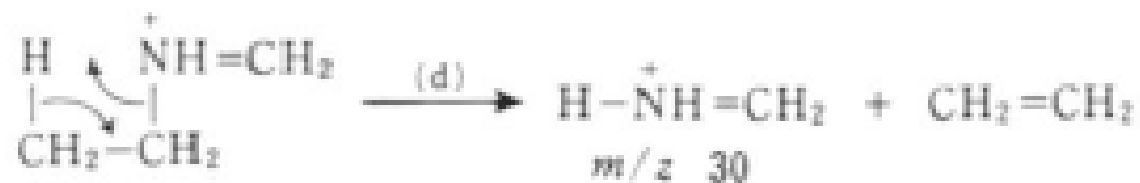
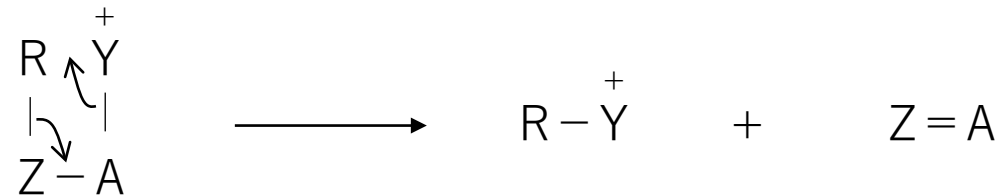
SDBSWeb : <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2021/1/20)

偶数電子イオンでも見られる開裂・反応

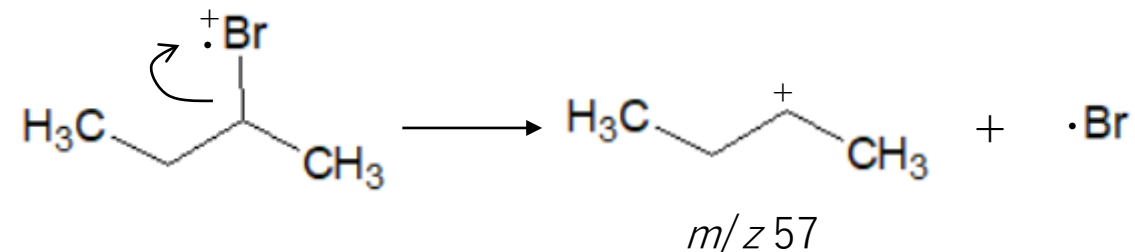
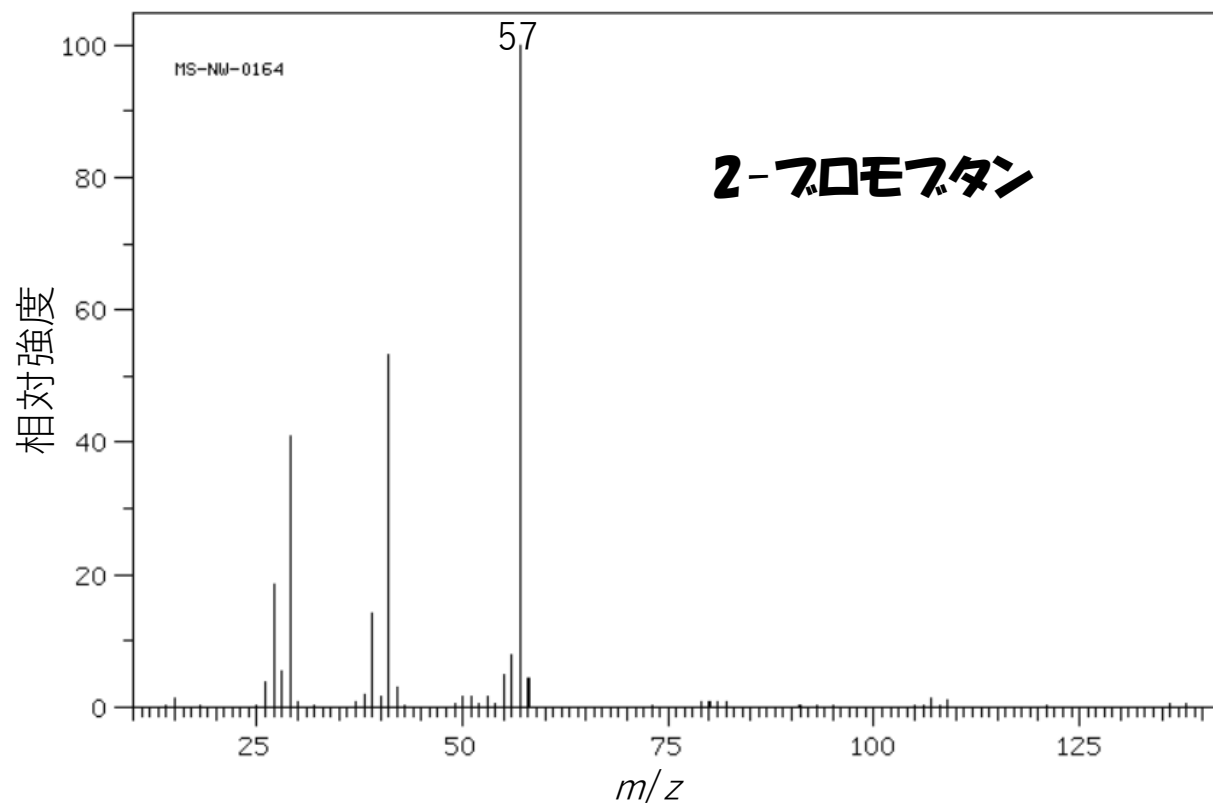
正電荷によって起こる単純開裂



正電荷によって起こる転位反応&開裂



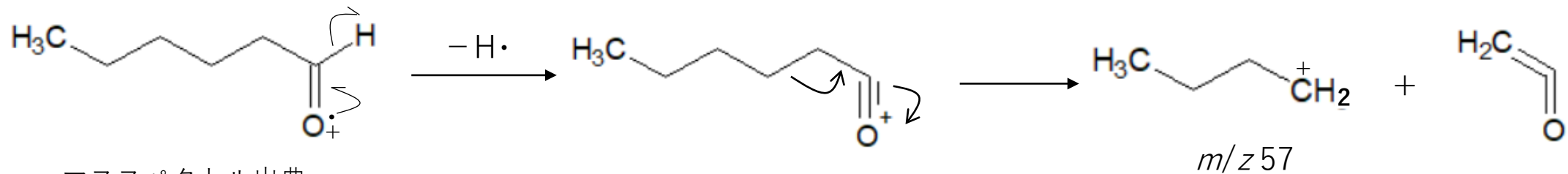
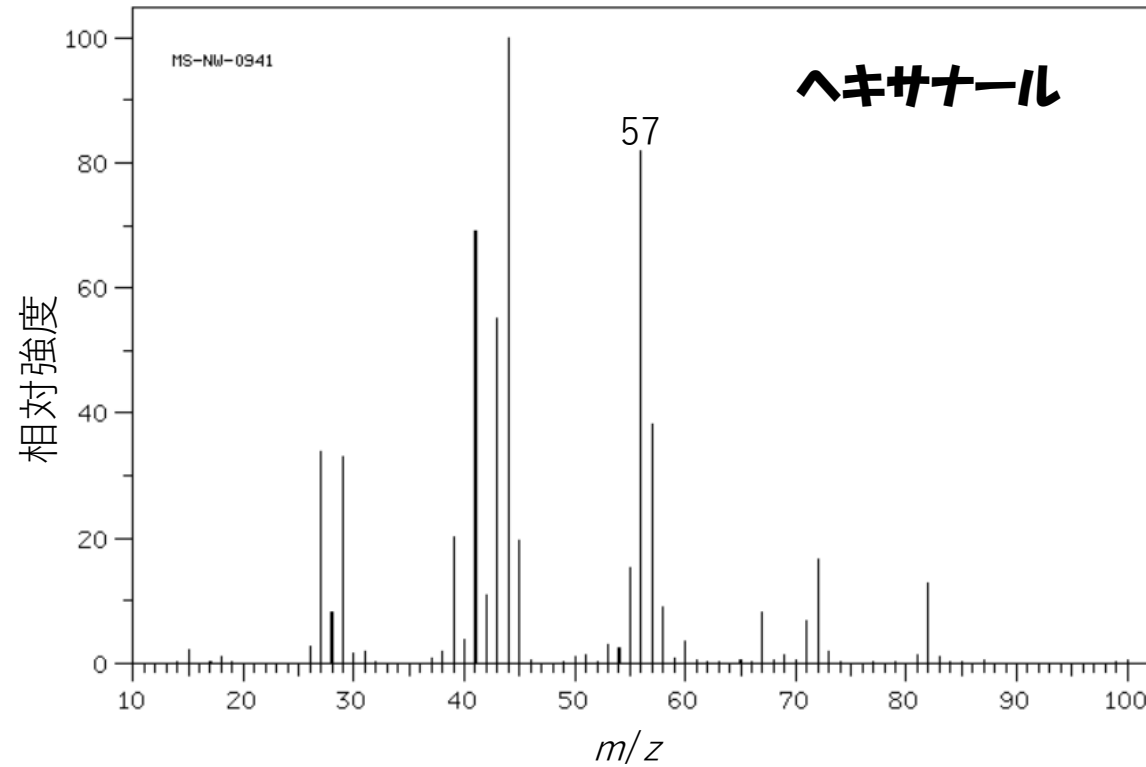
正電荷によって起こる単純開裂(1)の例



マススペクトル出典

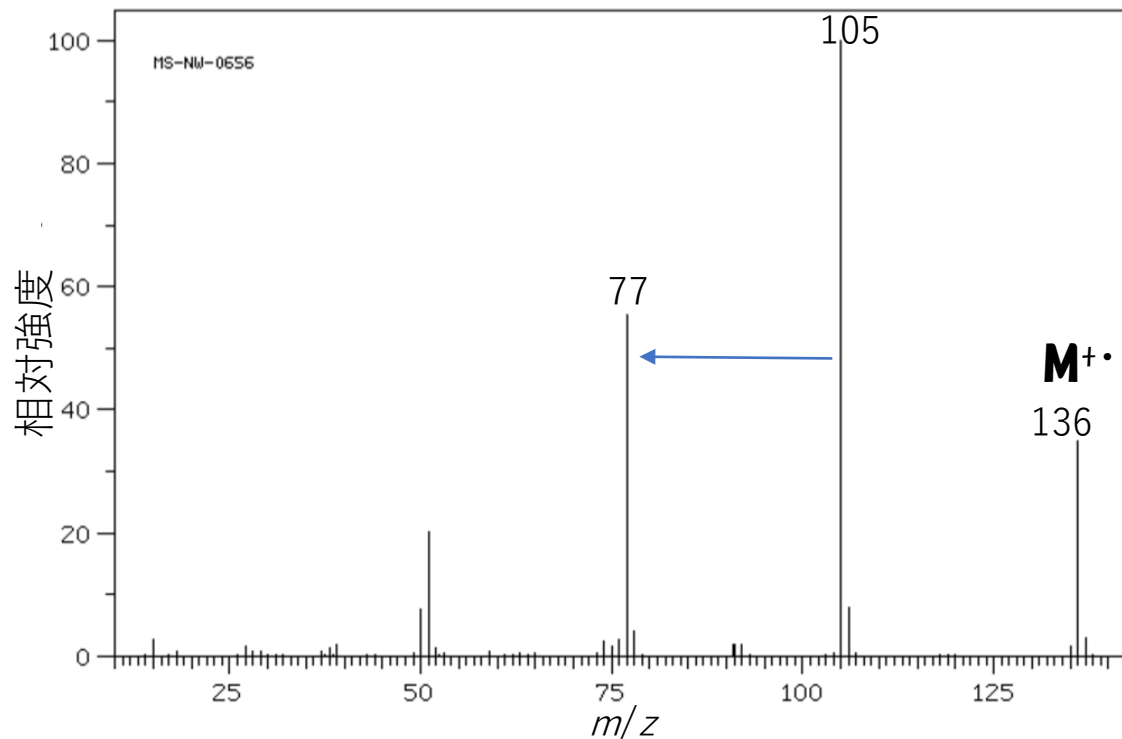
SDBSWeb : <https://sdb.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2021/1/20)

正電荷によって起こる単純開裂(2)の例

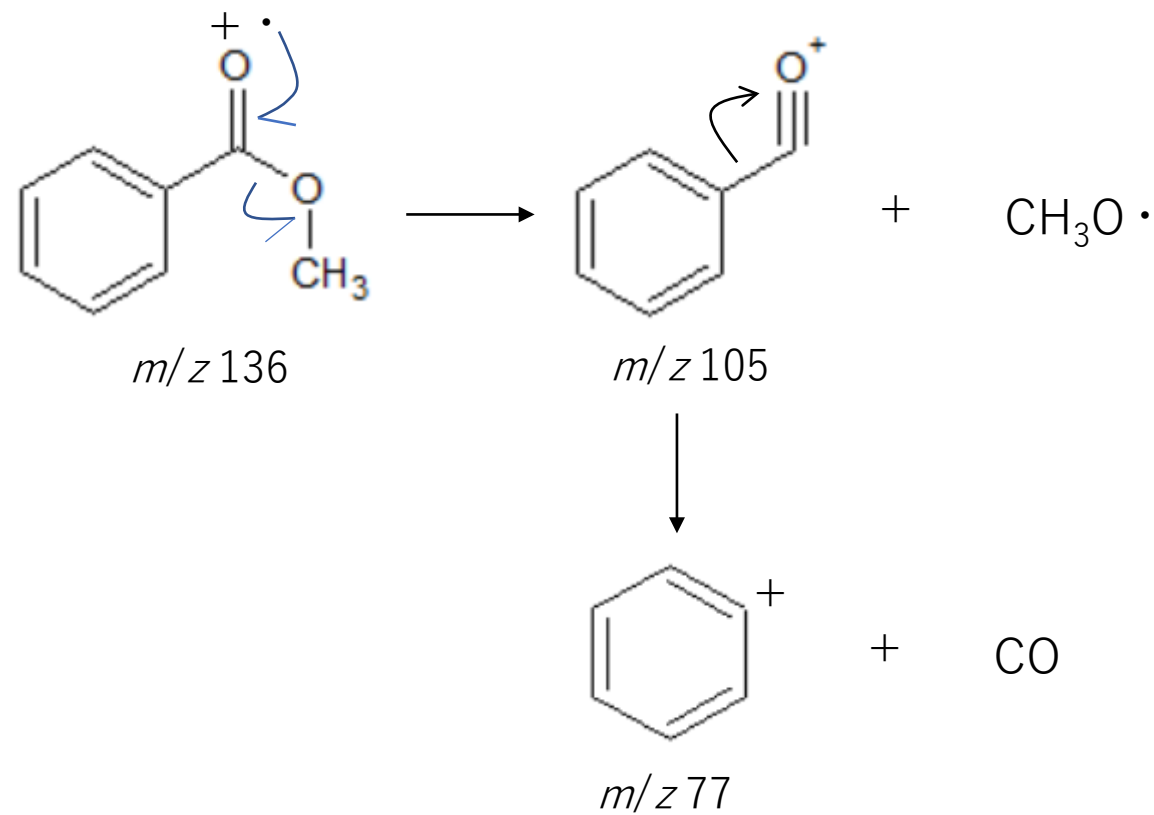


マススペクトル出典

SDBSWeb: <https://sdb.s.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2021/1/20)

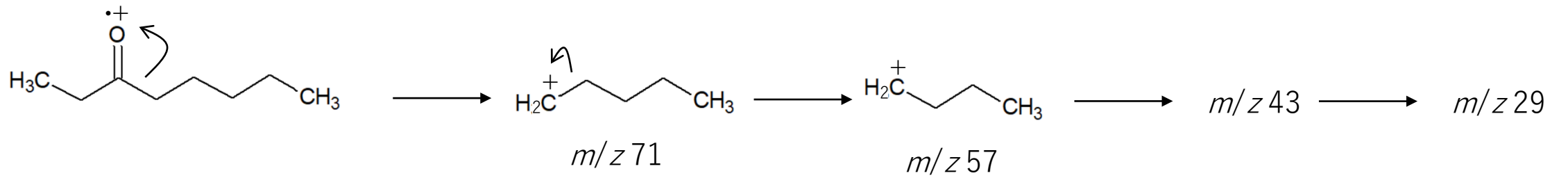
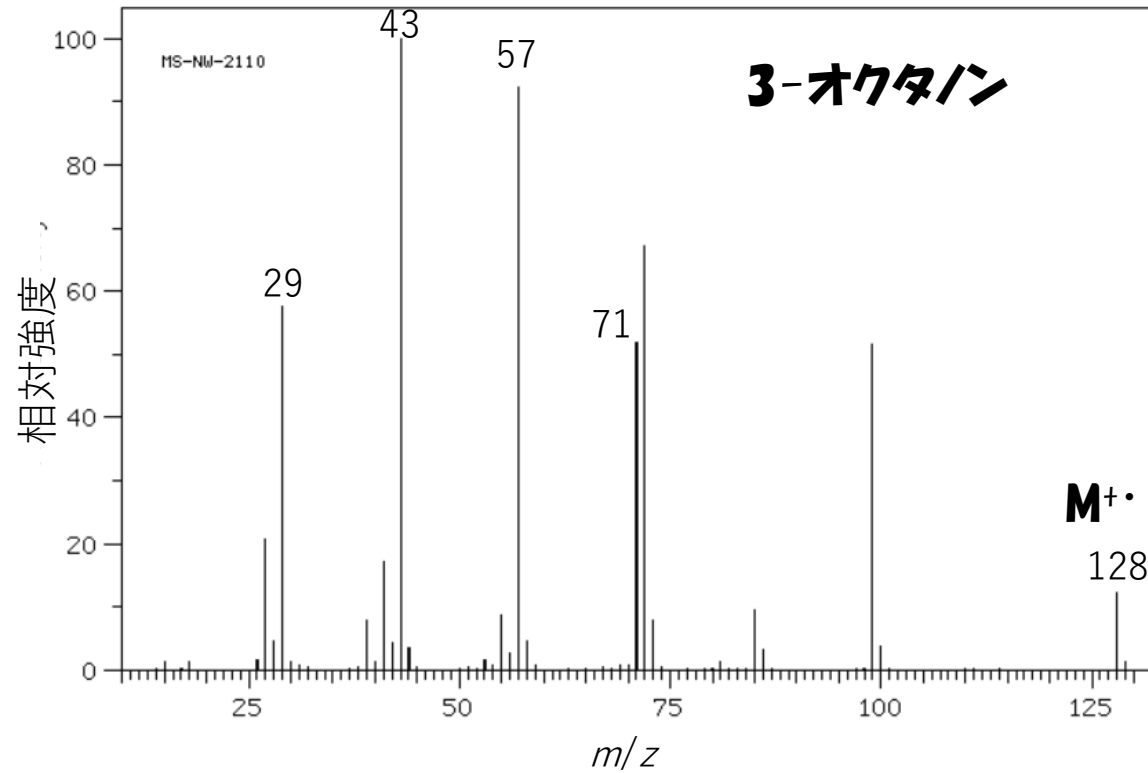


安息香酸メチル



マススペクトル出典

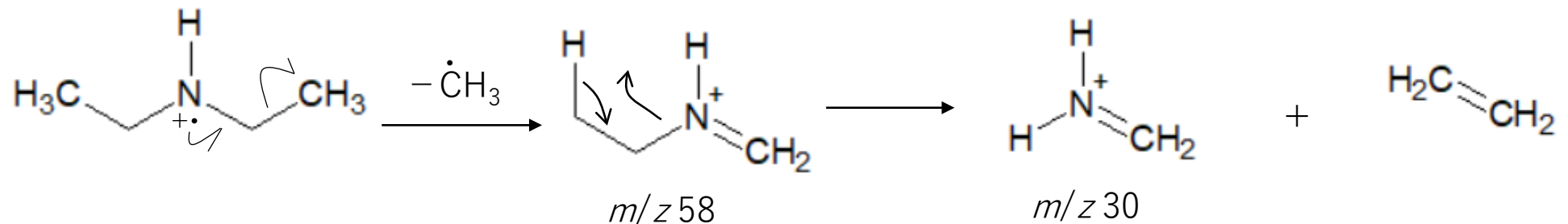
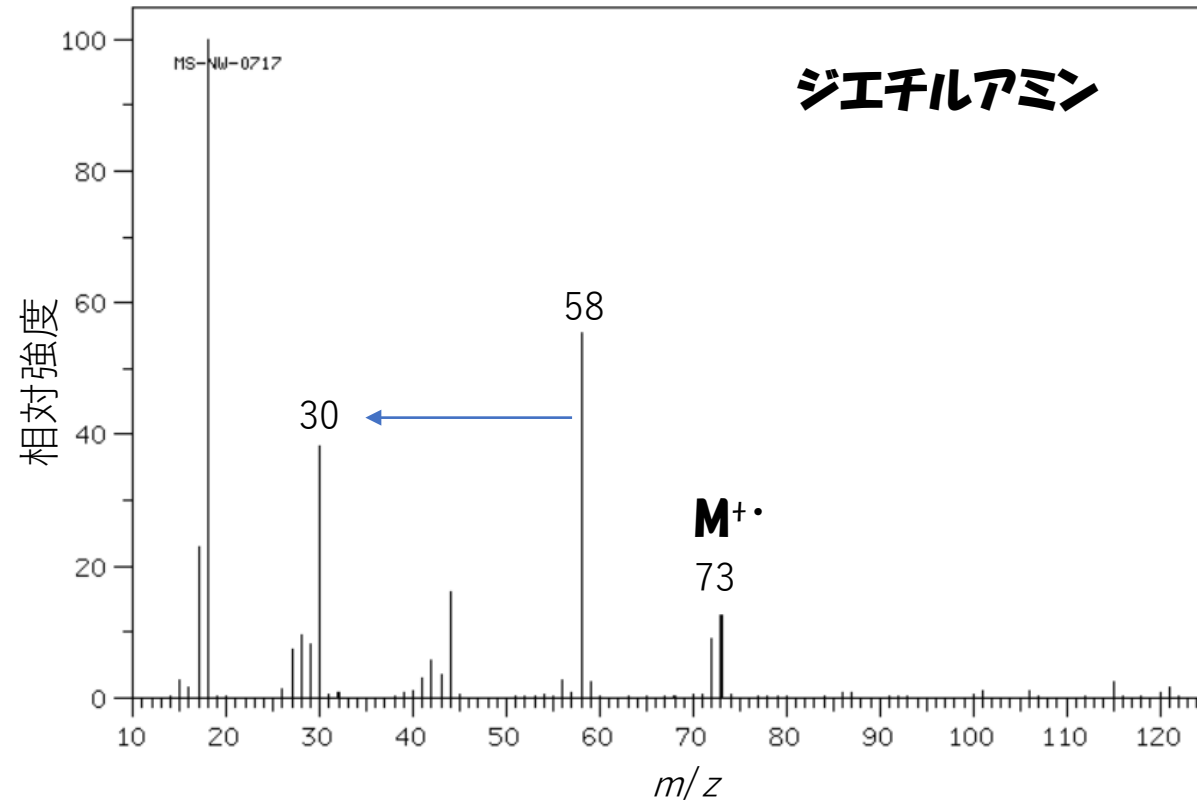
SDBSWeb : <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2021/1/20)



マススペクトル出典

SDBSWeb : <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2021/1/20)

正電荷によって起こる転位反応&開裂の例

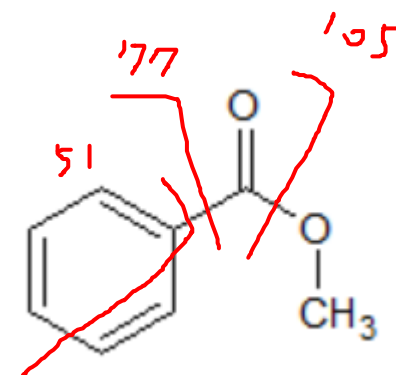
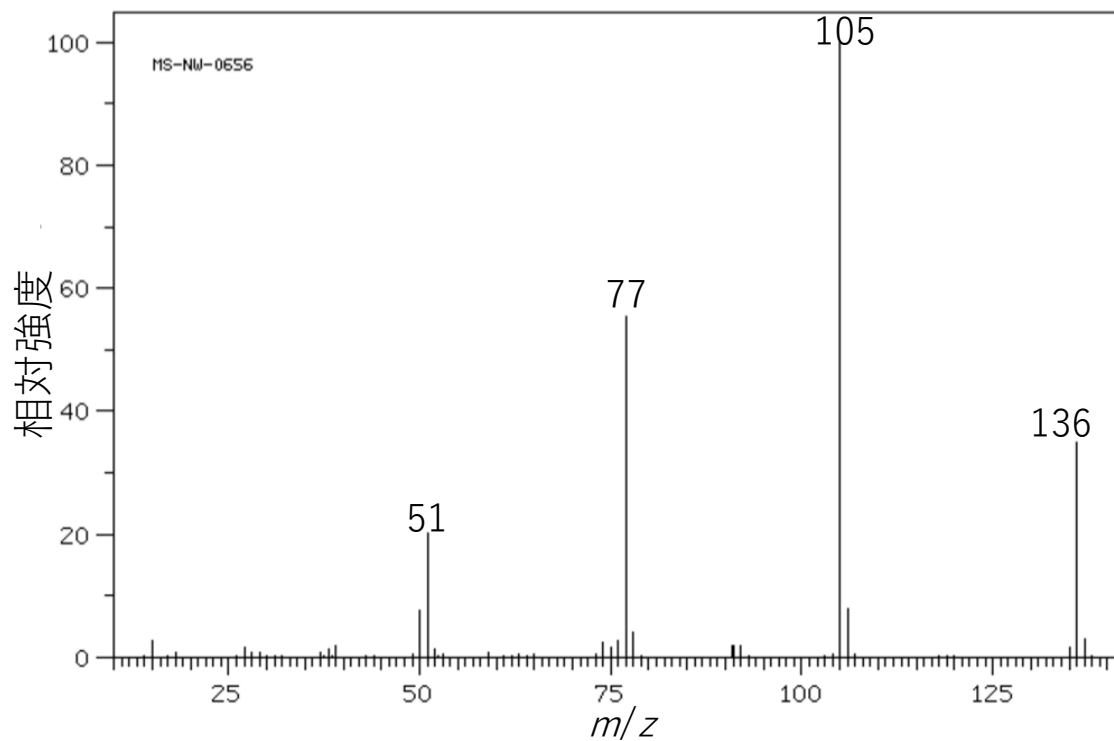


マススペクトル出典

SDBSWeb: <https://sdb.s.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2021/1/20)

宿題-1

安息香酸メチル



ノミナル質量 136

マススペクトル (EI), Q-MS

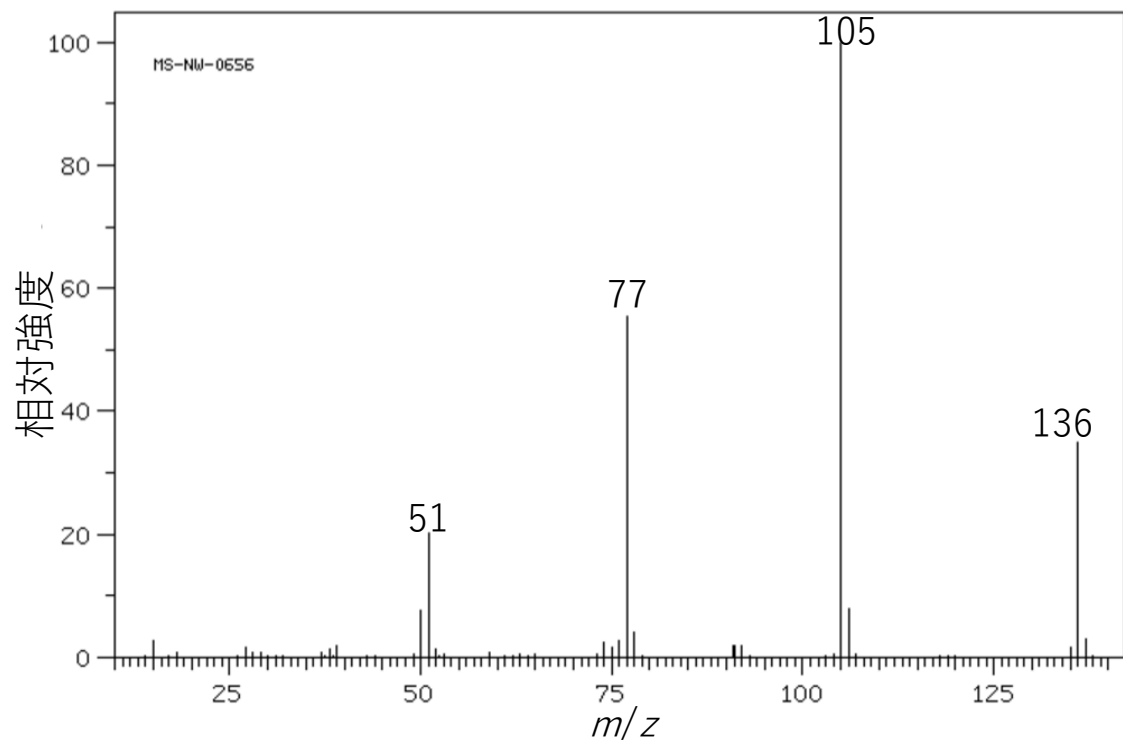
問：右の構造に対して、ラベルの付いた3つのフラグメントイオンを帰属してください。

マススペクトル出典

SDBSWeb : <https://sdfs.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2021/1/20)

宿題-1

安息香酸メチル

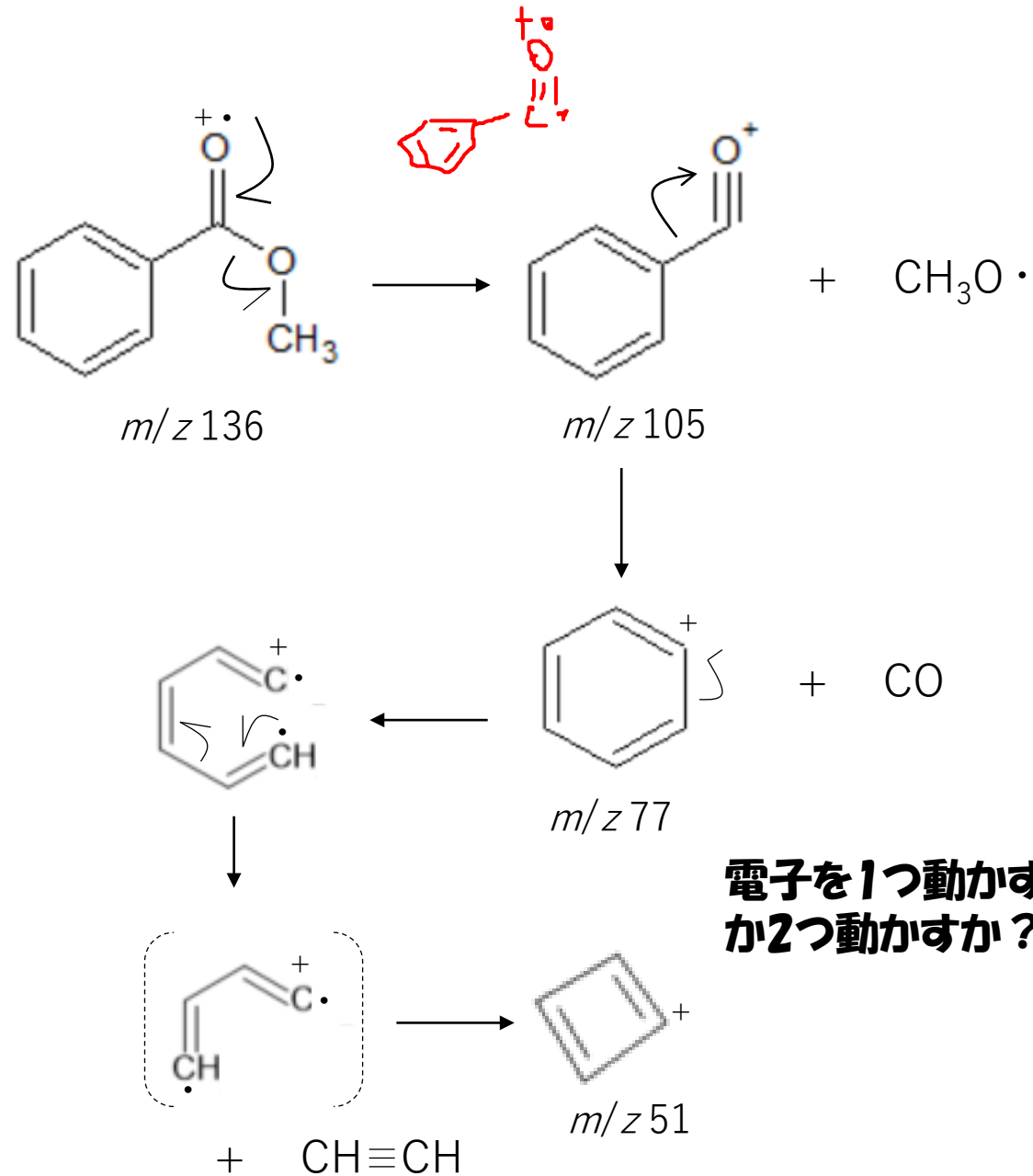


マススペクトル (EI), Q-MS

問：右の構造に対して、ラベルの付いた3つのフラグメントイオンを帰属してください。

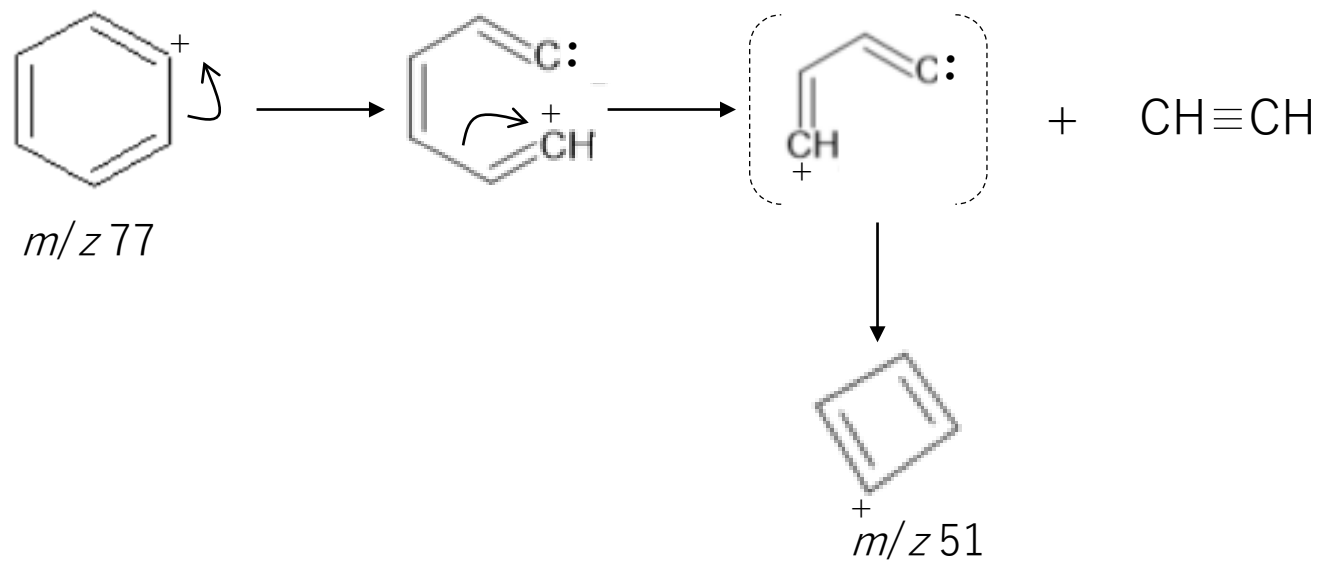
マススペクトル出典

SDBSWeb : <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2021/1/20)



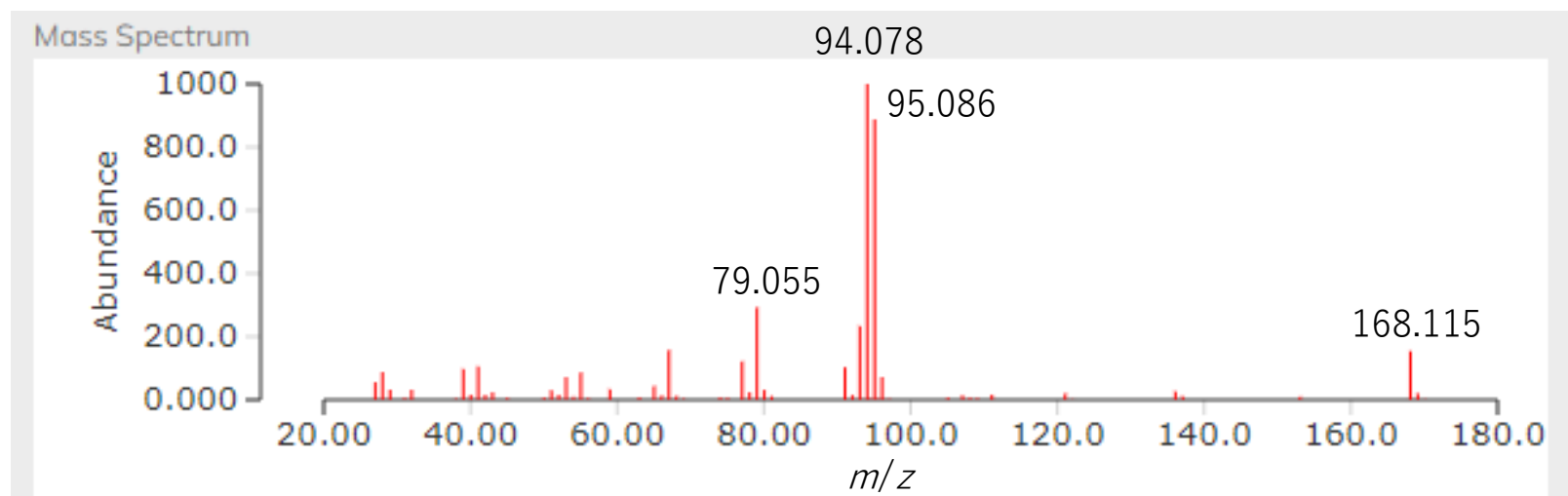
電子を1つ動かすか2つ動かすか？

m/z 77イオンから電子を2つ動かしてみる

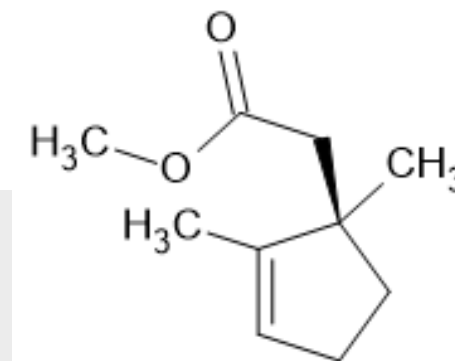


宿題-2

Methyl [(1R)-1,2-dimethylcyclopent-2-en-1-yl]acetate



マススペクトル (EI), TOF-MS



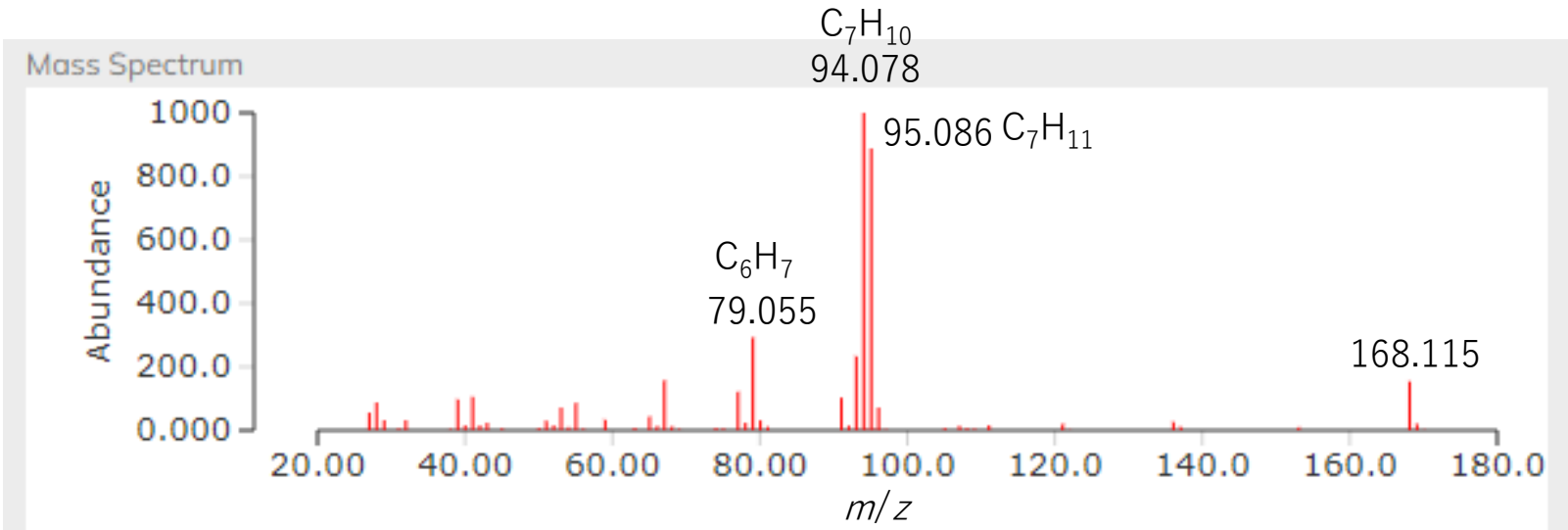
$C_{10}H_{16}O_2$

モノアイソトピック質量
168.11503

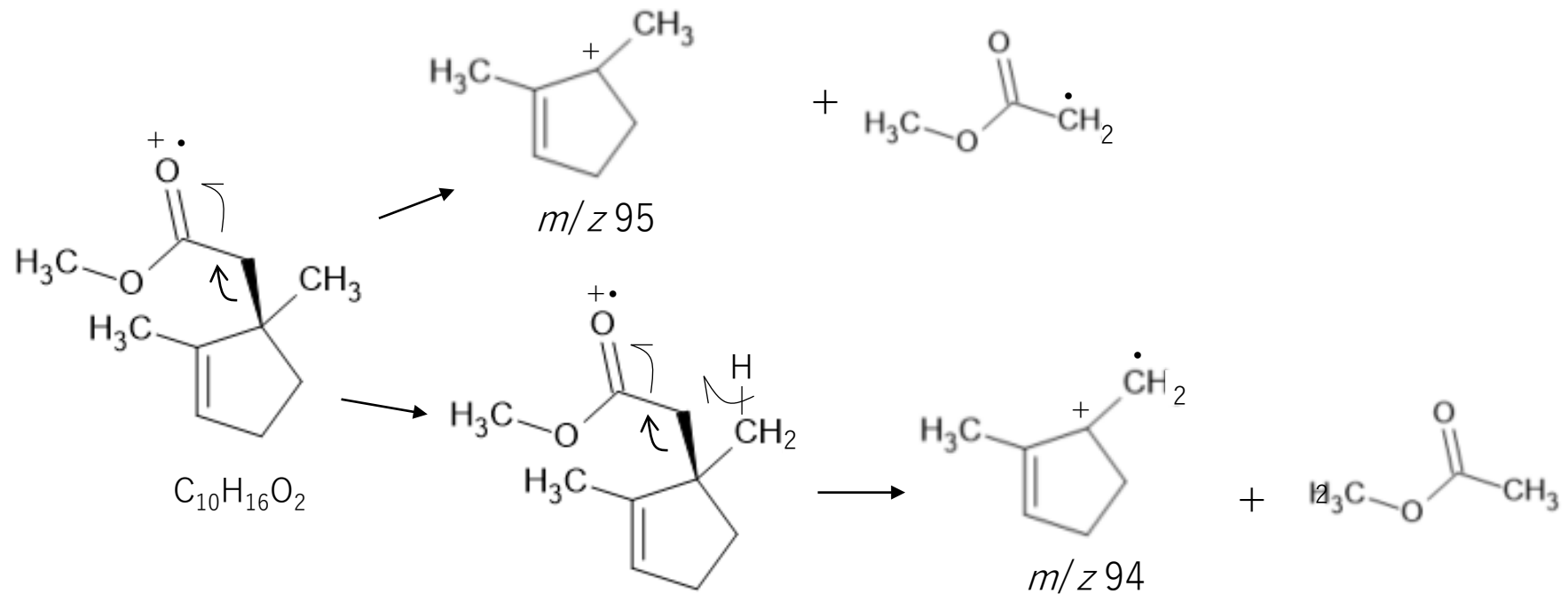
SMILES
COC(=O)C[C@]1(C)CCC=C1C

問：右の構造に対して、ラベルの付いた3つのフラグメントイオンを帰属してください。

(m/z 94イオンと95イオンの強度比について、考えておいてください。宿題ではありませんが、当日にこの事について一緒に考えてみたいと思います)。

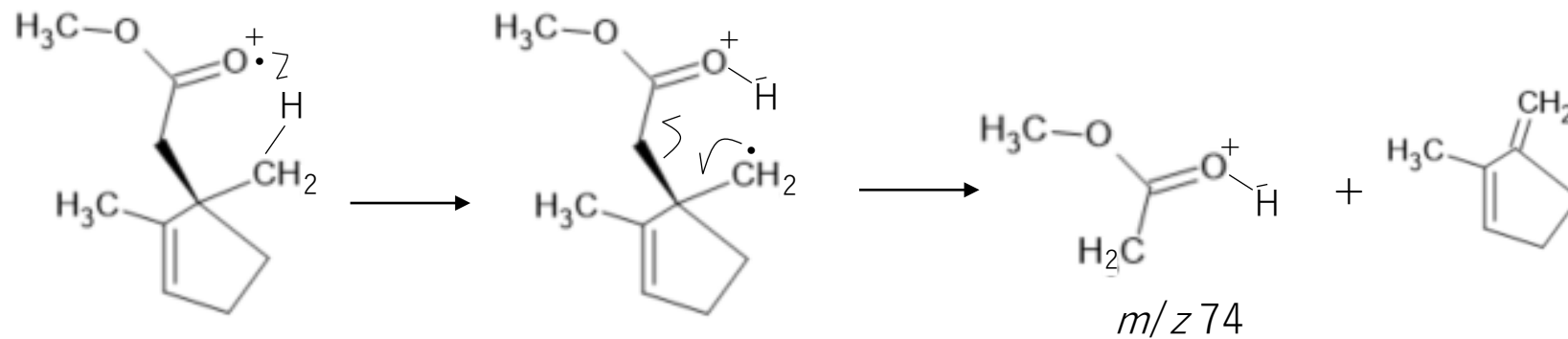


マススペクトル (EI), TOF-MS

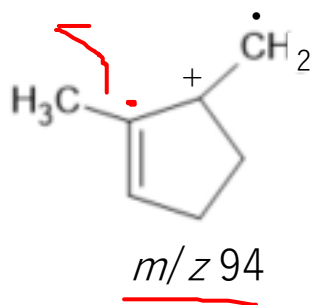
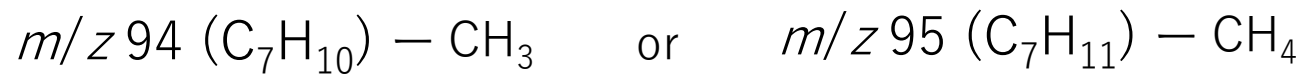


マクラフアティー転位を考えた場合

m/z 74イオンが生成する筈



m/z 79 イオンの生成



or

