

質量分析概論

物質科学コース 3年
(前期 月曜3限: 12:50-14:20)
先端物性測定講義 I
本校舎303教室

高山 光男

先端物性測定講義 I (高山)

物質科学コース 3年(前期 月曜 3限 12:50-14:20)

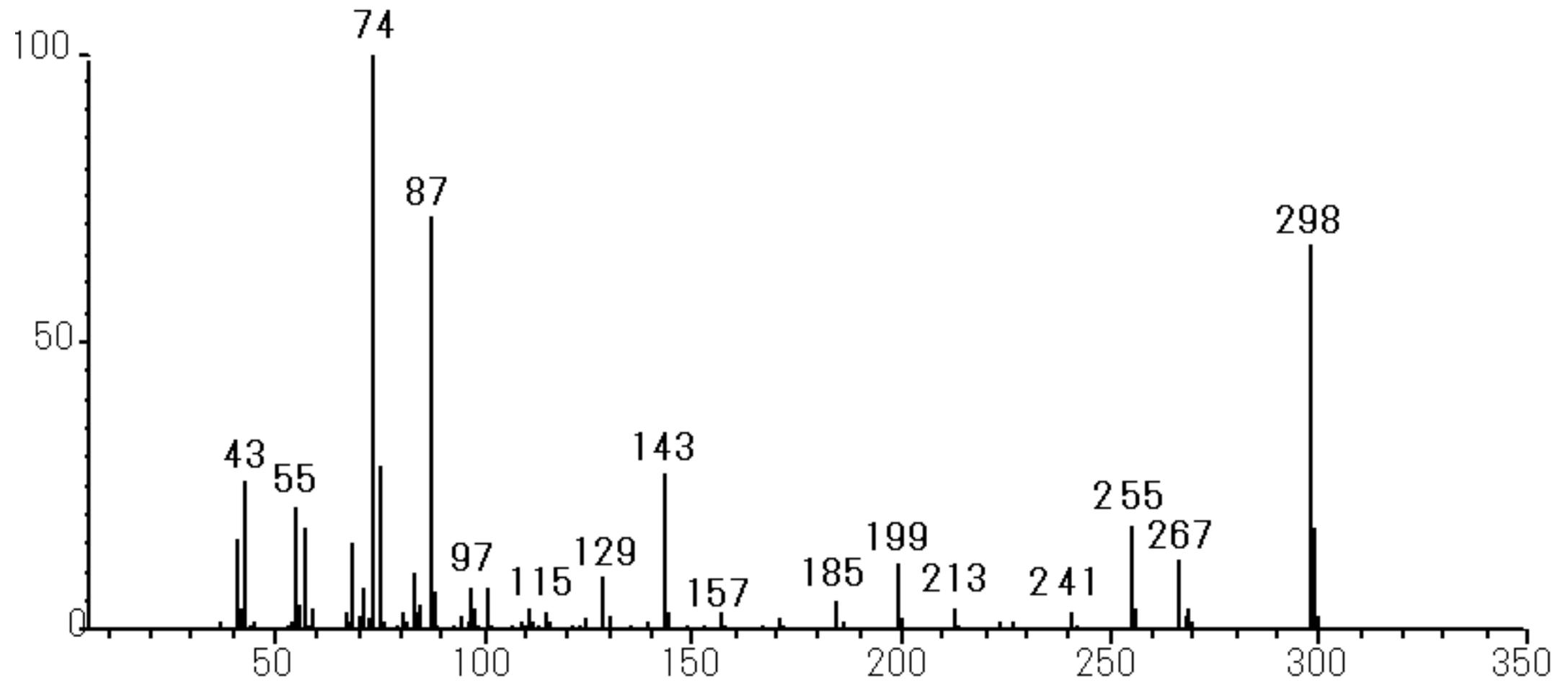
MS (mass spectrometry)

6月8日 質量分析 概論

6月15日 マススペクトルを読む、イオン化反応

6月22日 フラグメンテーション反応、McLafferty 転移

1. マススペクトルを読む



化学構造と分子式, 分子式と質量

マススペクトルを読む基礎:
化学構造から質量を計算する

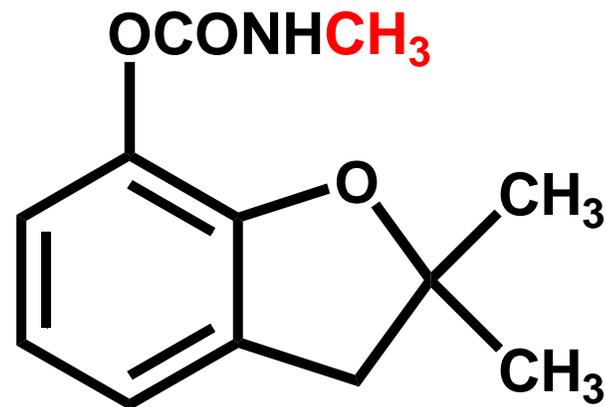
- 化学構造



- 分子式

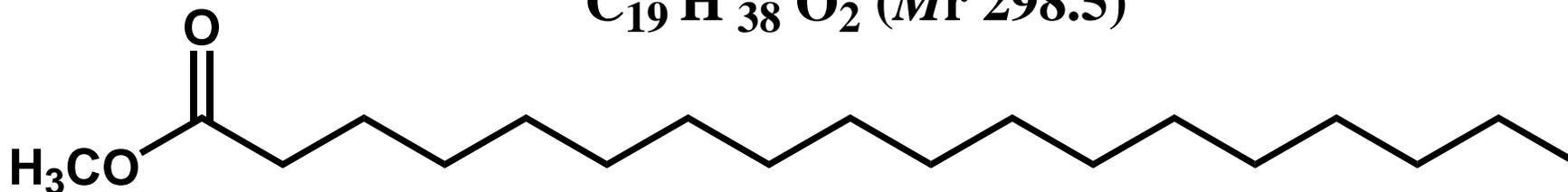


- 質量

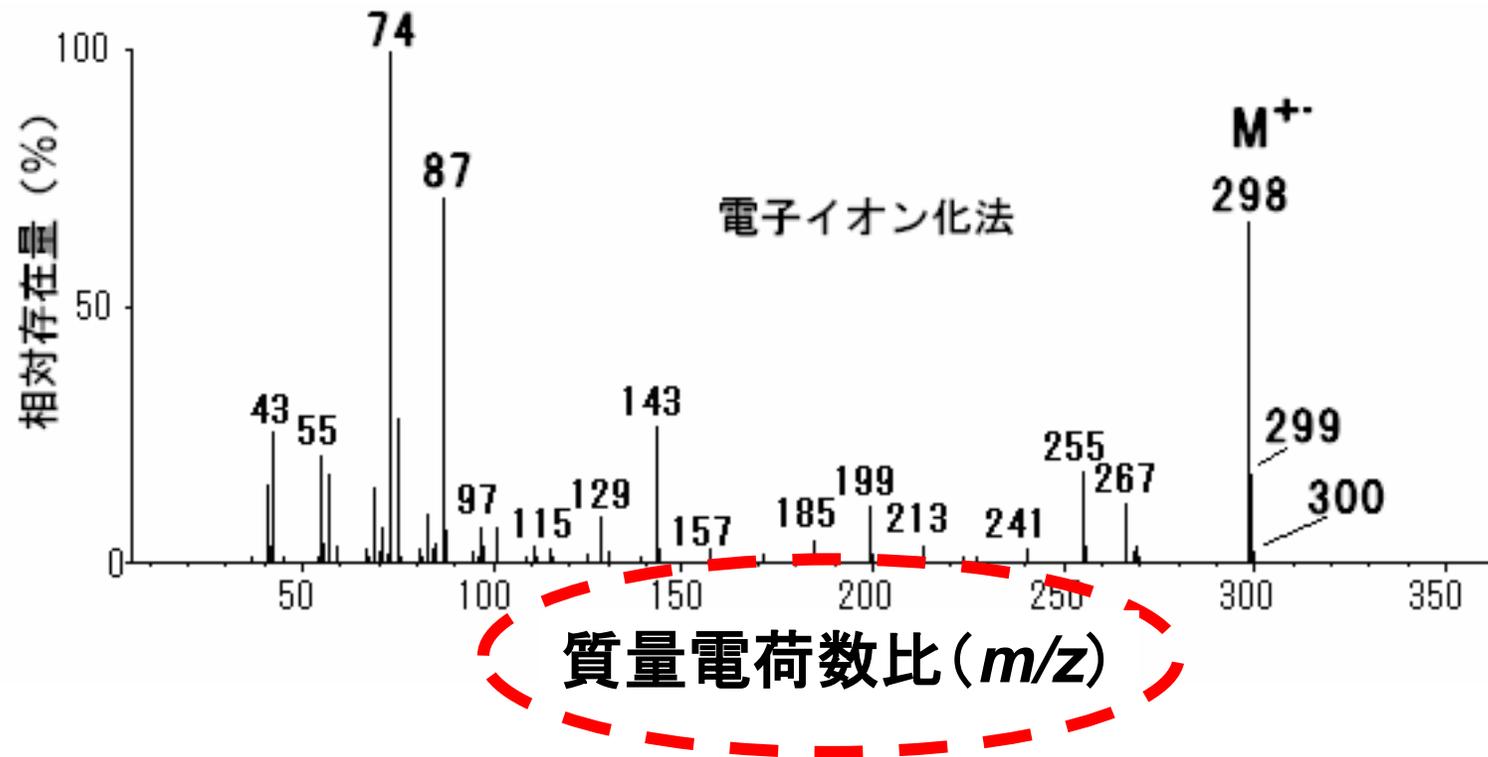


$C_{12} H_{15} N O_3$ (Mr 221.28)

$C_{19} H_{38} O_2$ (Mr 298.5)



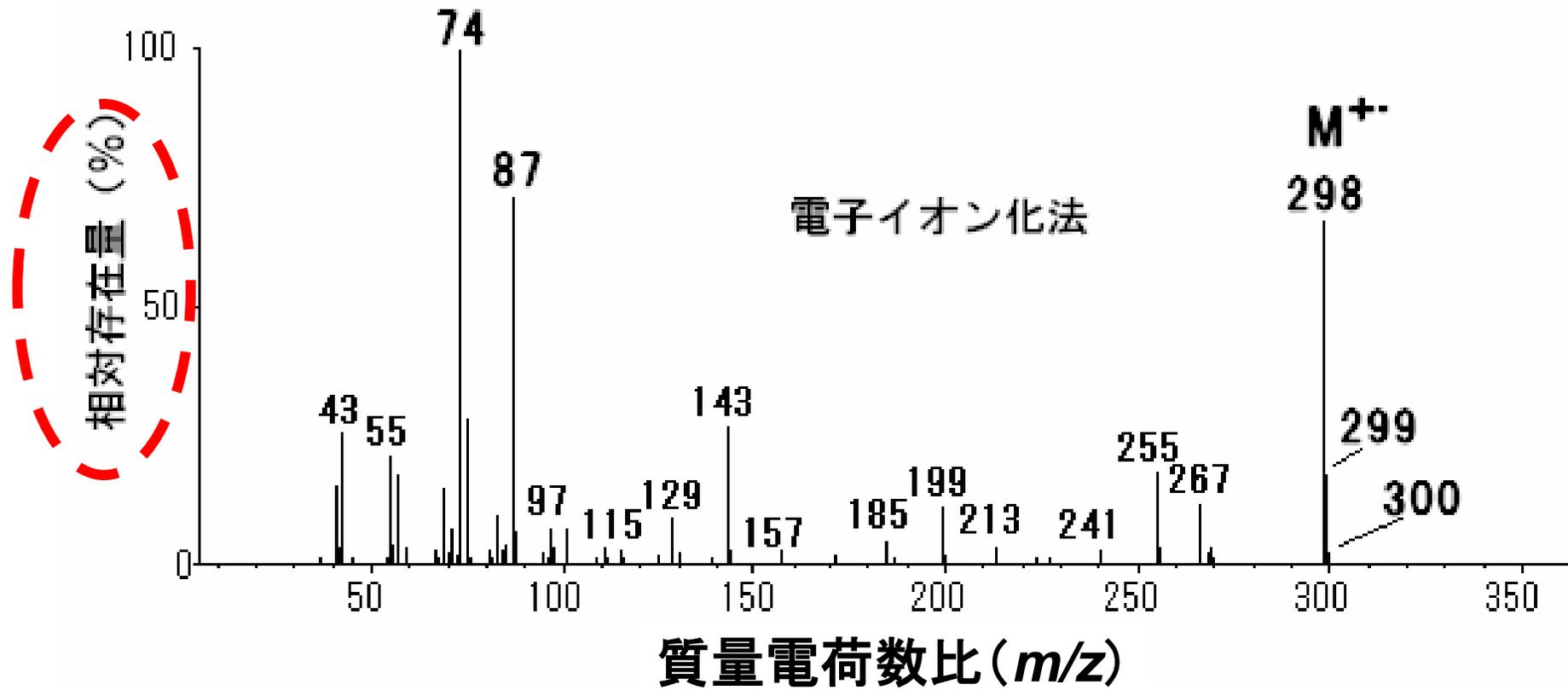
マススペクトルの横軸



m/z : イオンの質量 m を電荷数 z で割った値

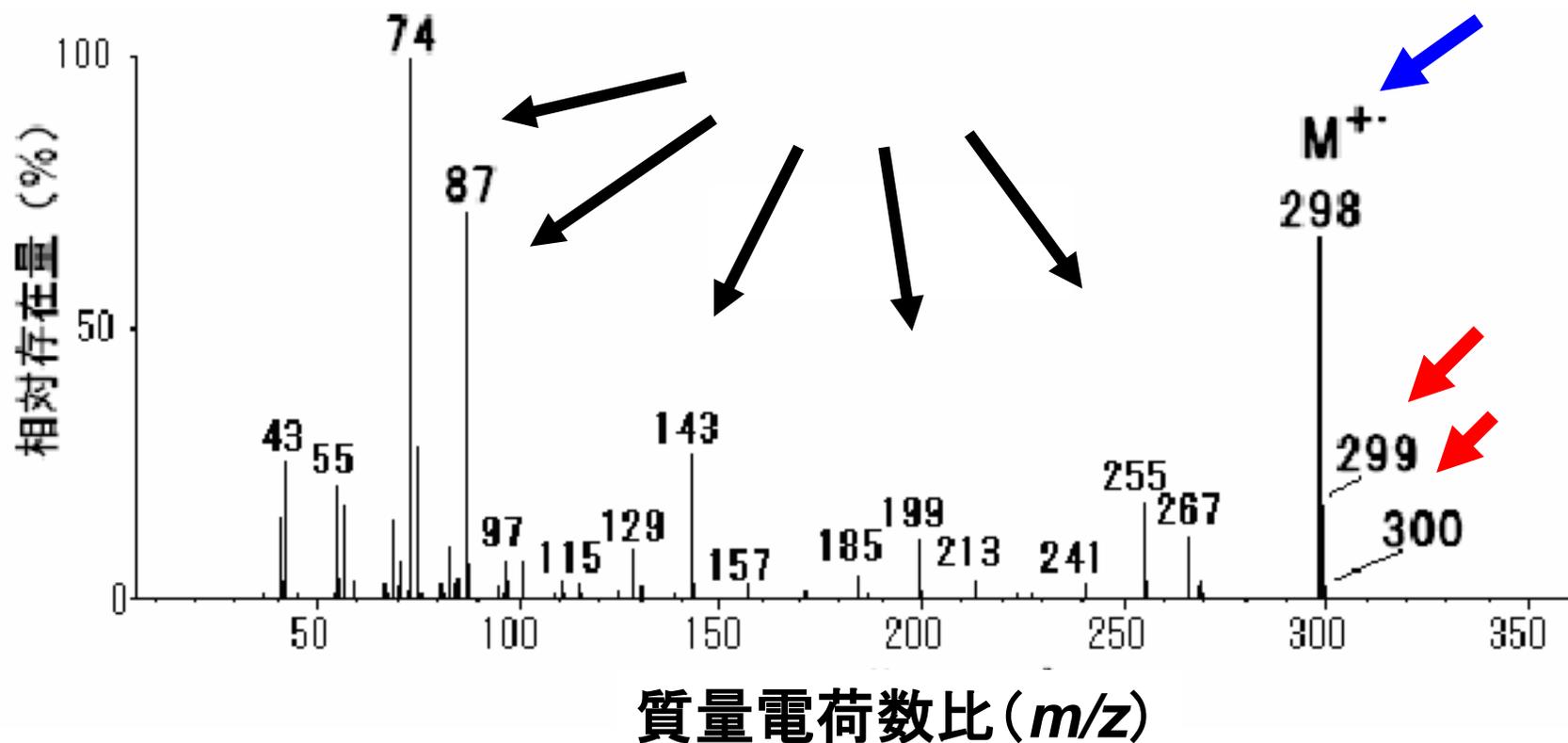
m は原子質量単位 u で表したイオンの質量
 z はイオンの電荷数 (1, 2, 3, ...; 正の整数)

マススペクトルの縦軸



生成したイオン量の相対値 (%)

マススペクトルに現れる基本的なピーク



- 試料イオンのピーク (分子質量情報) ←
- フラグメントイオンのピーク (構造情報) ←
- 同位体イオンのピーク (元素情報) ←

分子の質量

- **整数質量**

各原子の質量数から計算

- **相対分子質量**

各元素の相対原子質量から計算

- **モノアイソトピック質量**

各元素の天然同位体存在度が最大の原子の質量から計算

整数質量 M_n の計算

- 各原子の質量数(整数値)から計算



$$\text{整数質量} = (12 \times 19) + (1 \times 38) + (16 \times 2)$$

$$= (12 \times 18) + (13 \times 1) + (1 \times 38) + (16 \times 2)$$

相対分子質量 M_r の計算

- 各元素の相対原子質量 A_r から計算



$$\begin{aligned} \text{相対分子質量} = & (12.0108 \times 19) \\ & + (1.0079 \times 38) \\ & + (15.9994 \times 2) \end{aligned}$$

モノアイソトピック質量 M_m の計算

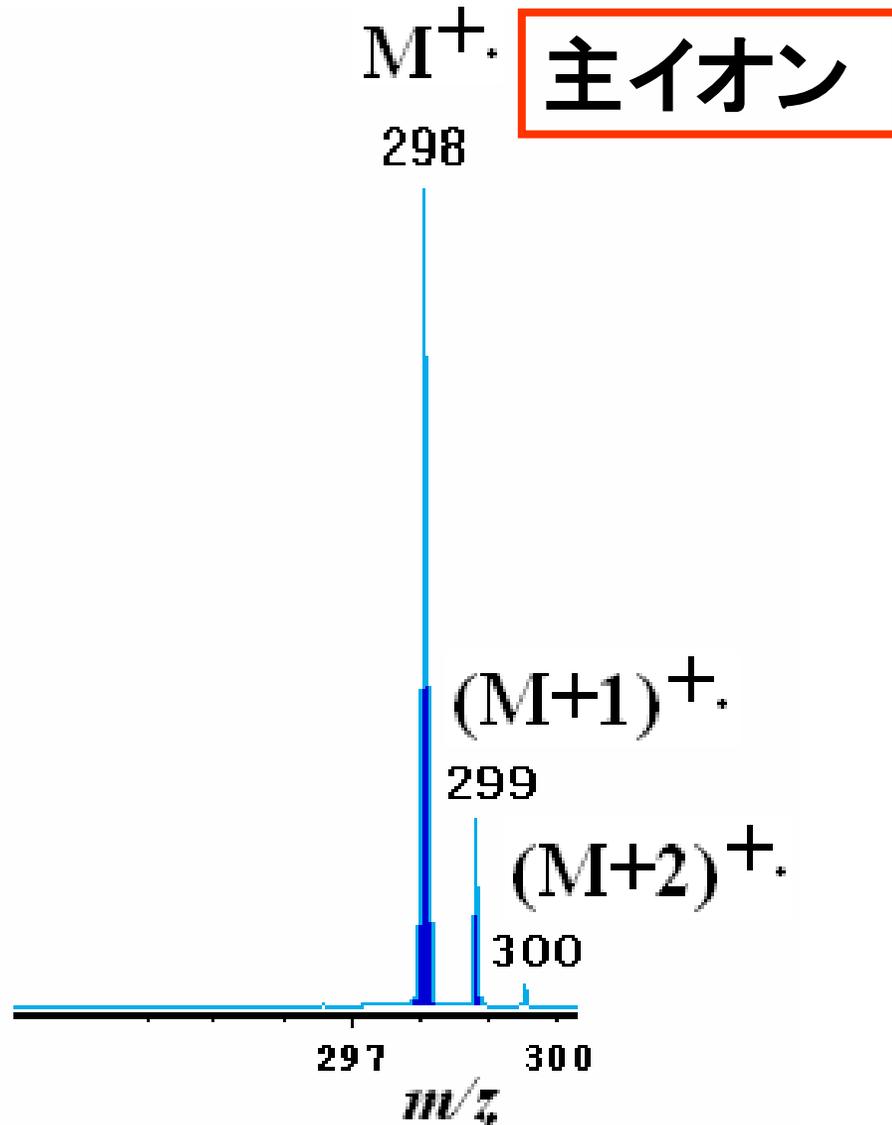
各元素の天然同位体存在度が最大の原子の質量から計算



最大同位体の組成を指定する: $^{12}C_{19} \ ^1H_{38} \ ^{16}O_2$

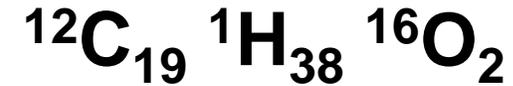
$$\begin{aligned} \text{モノアイソトピック質量} = & (12 \times 19) \\ & + (1.007825 \times 38) \\ & + (15.994915 \times 2) \end{aligned}$$

モノアイソトピックピークの質量=主イオンの質量



主イオン

主イオン (m/z 298):



主イオンは、天然同位体存在度が最大の原子からなる。

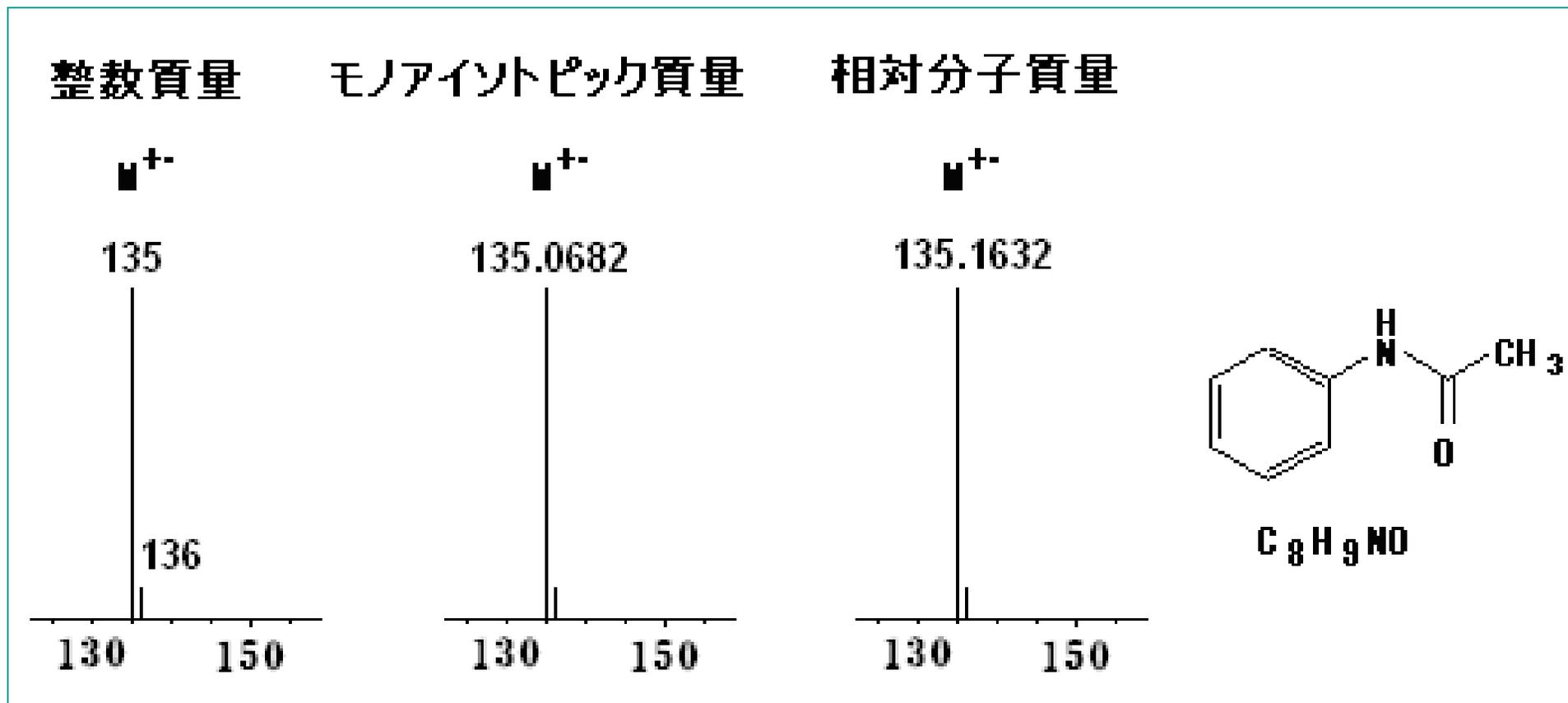
炭素: ^{12}C (98.93%)

水素: ^1H (99.99%)

酸素: ^{16}O (99.76%)

相対分子質量 M_r とモノアイソトピック質量 M_m

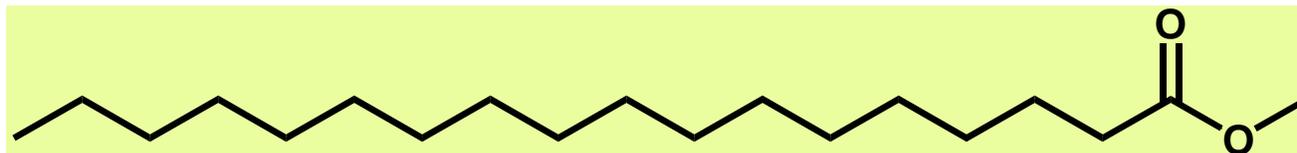
1. 整数質量は、各ピークの同位体組成を指定して、質量数から計算。
2. モノアイソトピック質量は、天然同位体存在度が最大の同位体の精密質量から計算。
3. 相対分子質量は、各元素の原子量の値を用いて分子式から計算。



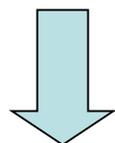
質量の計算と化学構造

ステアリン酸メチルエステルの質量は？

化合物の質量を決める最も基本的な情報

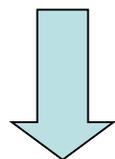


化学構造



化学構造を間違いなく分子式に直す

分子式: $C_{19}H_{38}O_2$



分子式から質量を計算

質量:

代表的な元素の質量と同位体存在度

元素	相対原子質量	同位体	原子質量 (同位体存在度%)
水素 (H)	1.00794(7)	^1H	1.0078250319 (99.9885(70))
		^2H	2.0141017779 (0.0115(70))
炭素 (C)	12.0107(8)	^{12}C	12 (98.93(8))
		^{13}C	13.003354838 (1.07(8))
窒素 (N)	14.0067(2)	^{14}N	14.0030740074 (99.632(7))
		^{15}N	15.000108973 (0.368(7))
酸素 (O)	15.9994(3)	^{16}O	15.9949146223 (99.757(16))
		^{17}O	16.99913150 (0.038(1))
		^{18}O	17.9991604 (0.205(14))

マススペクトルと同位体ピーク

- ・主イオンと同位体イオン
- ・同位体と質量
- ・質量とその数値の取り扱い
- ・同位体ピークの高さ
- ・同位体組成と質量

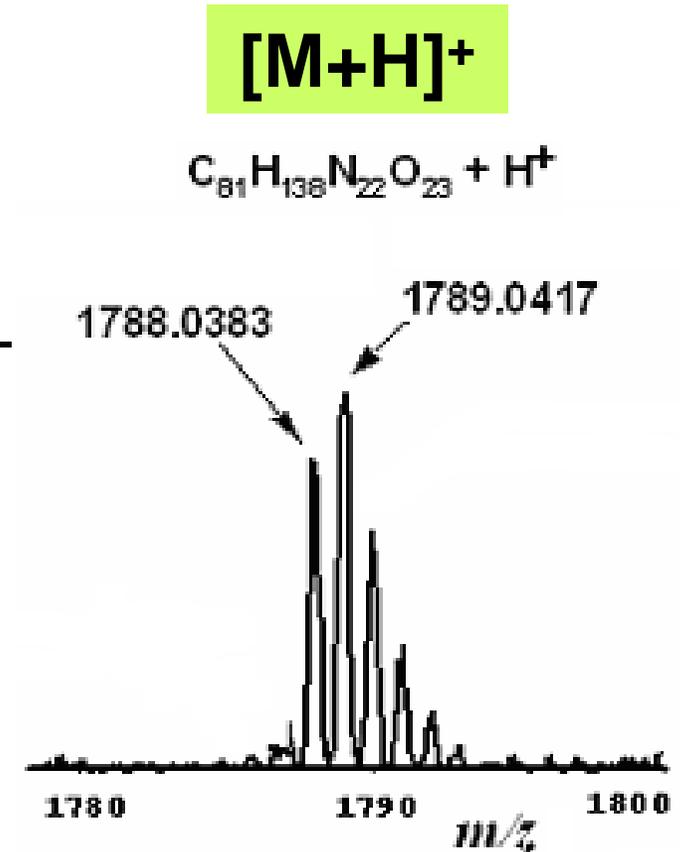
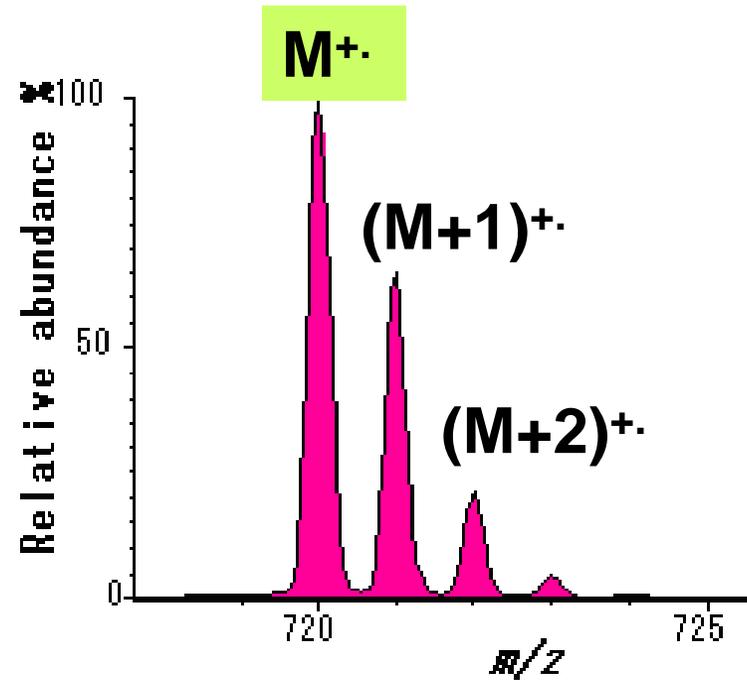
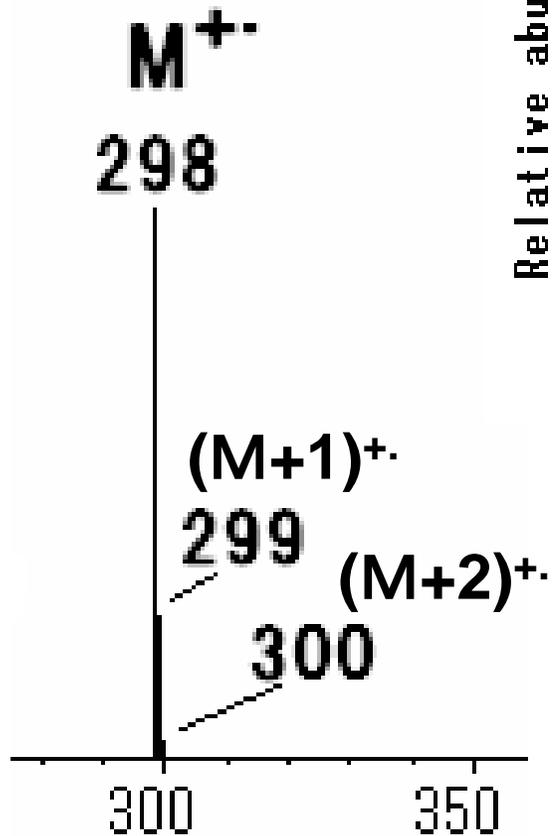
同位体

元素	相対原子質量	同位体	原子質量 (同位体存在度%)
水素 (H)	1.00794(7)	^1H	1.0078250319 (99.9885(70)) ←
		^2H	2.0141017779 (0.0115(70))
炭素 (C)	12.0107(8)	^{12}C	12 (98.93(8)) ←
		^{13}C	13.003354838 (1.07(8))
窒素 (N)	14.0067(2)	^{14}N	14.0030740074 (99.632(7)) ←
		^{15}N	15.000108973 (0.368(7))
酸素 (O)	15.9994(3)	^{16}O	15.9949146223 (99.757(16)) ←
		^{17}O	16.99913150 (0.038(1))
		^{18}O	17.9991604 (0.205(14))

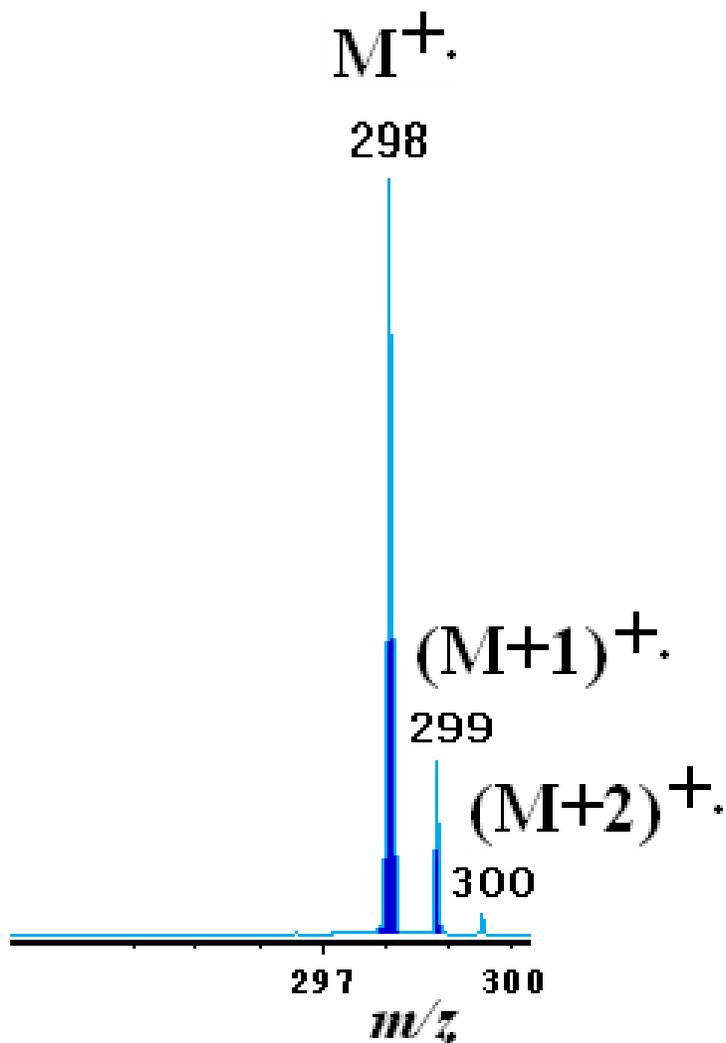
天然同位体存在度が最大の原子 ←

主イオンと同位体イオン

マススペクトルには同位体イオンのピークが現れる



ステアリン酸メチルエステルの分子イオン ー主イオンと同位体イオンー

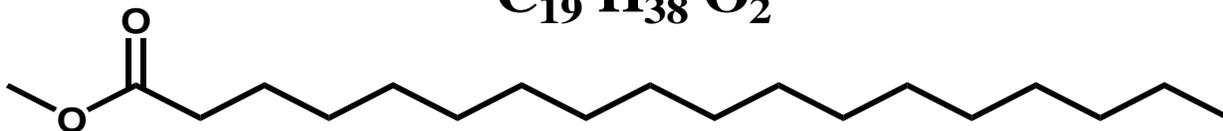


・主イオン: 298

・同位体イオン: 299, 300

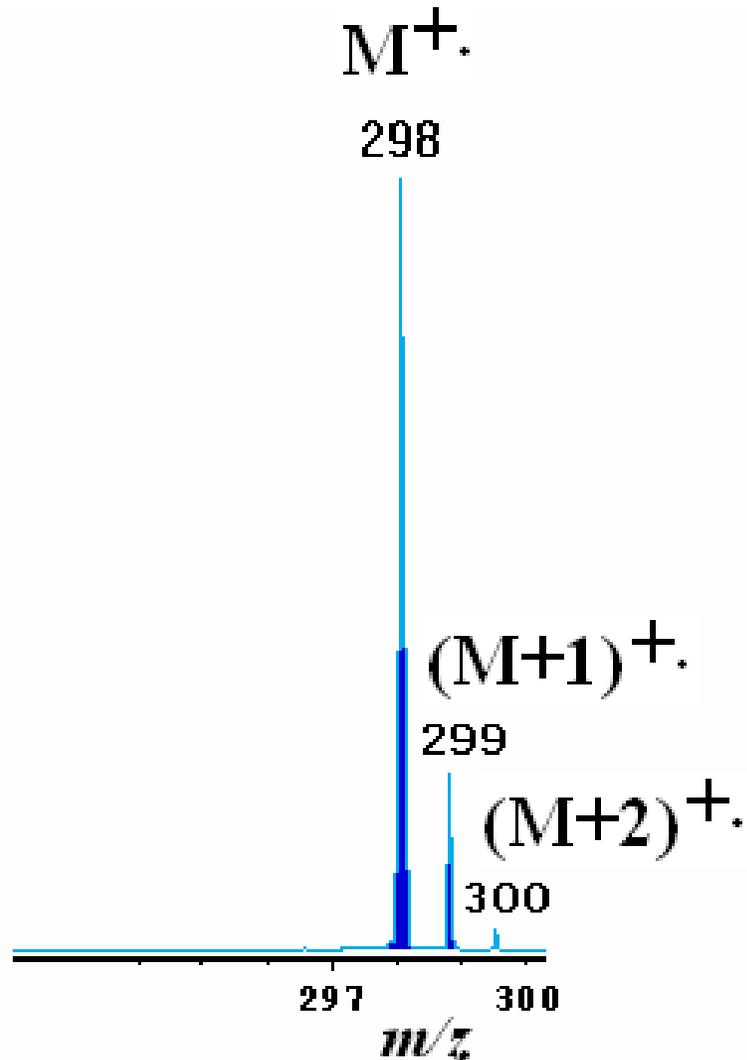
第一同位体イオン: $(M+1)^+$

第二同位体イオン: $(M+2)^+$

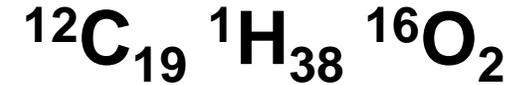


主イオン: 単一の同位体のみから成る

主イオン



主イオン (m/z 298):



天然同位体存在度が最大の原子からなる

炭素: ^{12}C (98.93%)

水素: ^1H (99.99%)

酸素: ^{16}O (99.76%)

同位体と質量

- ・原子と構成素粒子
- ・同位体
- ・原子の質量
- ・水素原子の同位体の質量
軽水素 H と重水素 D

同位体は質量数（陽子と中性子の和）が異なり、
天然同位体存在度も異なる

炭素 C

$$^{12}\text{C} = 12.0000 \text{ (98.93\%)}$$

$$^{13}\text{C} = 13.0034 \text{ (1.07\%)}$$

クロム Cr

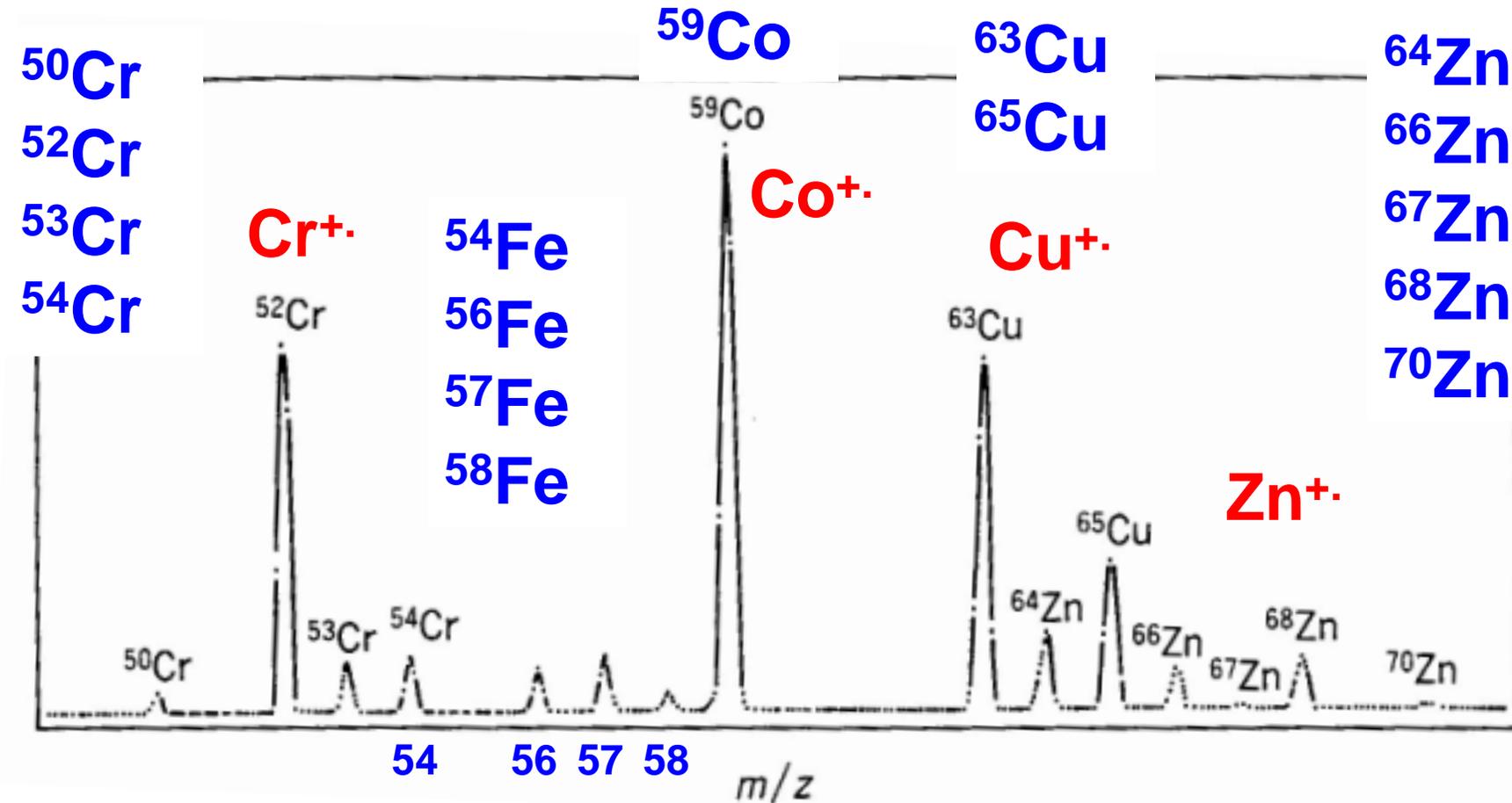
$$^{50}\text{Cr} = 49.9460 \text{ (4.35\%)}$$

$$^{52}\text{Cr} = 51.9405 \text{ (83.79\%)}$$

$$^{53}\text{Cr} = 52.9407 \text{ (9.50\%)}$$

$$^{54}\text{Cr} = 53.9389 \text{ (2.36\%)}$$

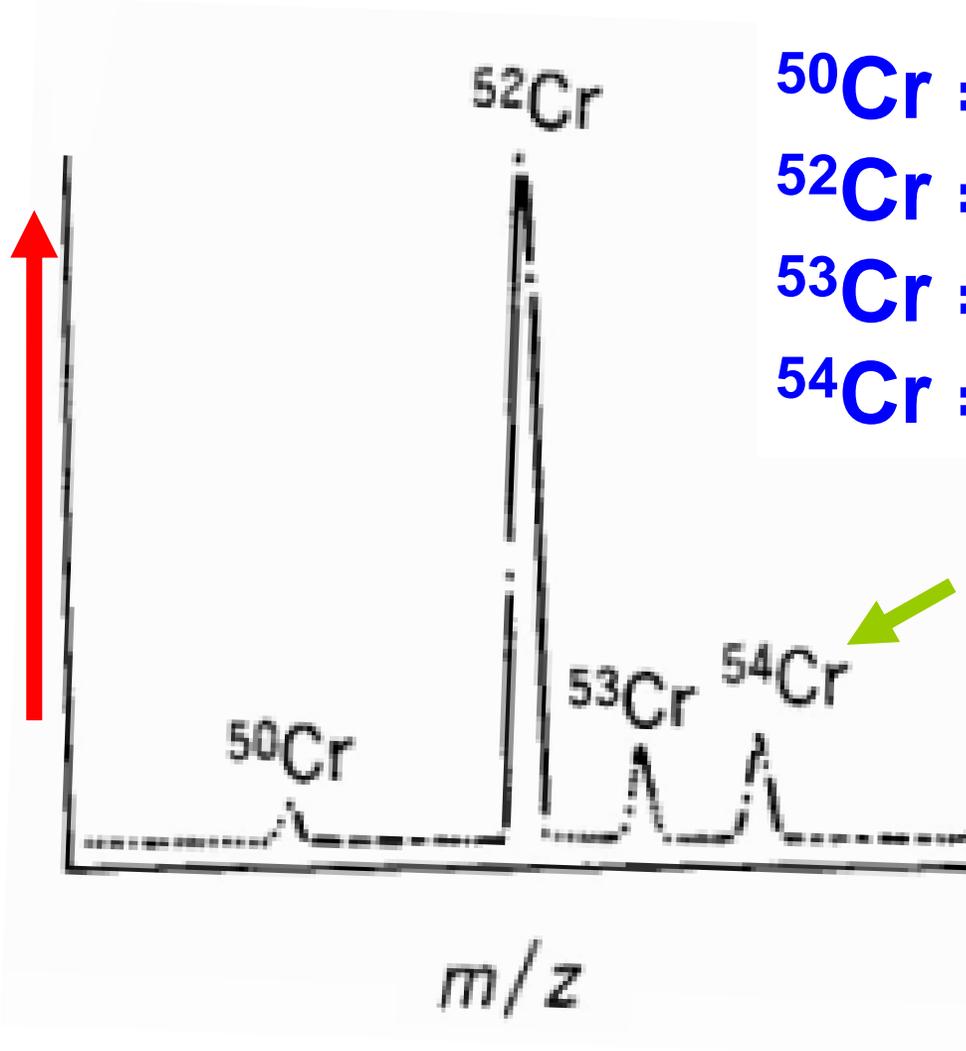
同位体の質量から金属の種類がわかる



金属のICPマススペクトル

ピーク強度は同位体存在度を反映

クロム Cr



$^{50}\text{Cr} = 49.9460$ (4.35%)

$^{52}\text{Cr} = 51.9405$ (83.79%)

$^{53}\text{Cr} = 52.9407$ (9.50%)

$^{54}\text{Cr} = 53.9389$ (2.36%)

^{54}Fe (5.85%)

^{56}Fe (91.75%)

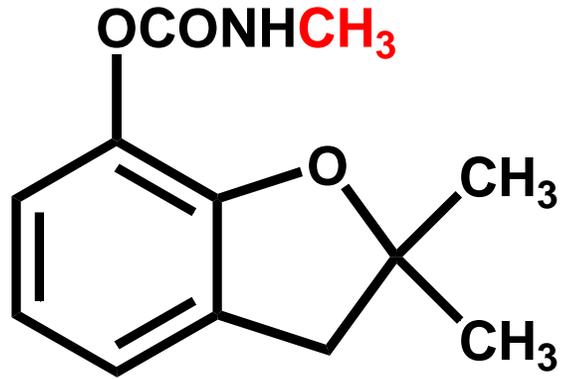
^{57}Fe (2.12%)

^{58}Fe (0.28%)

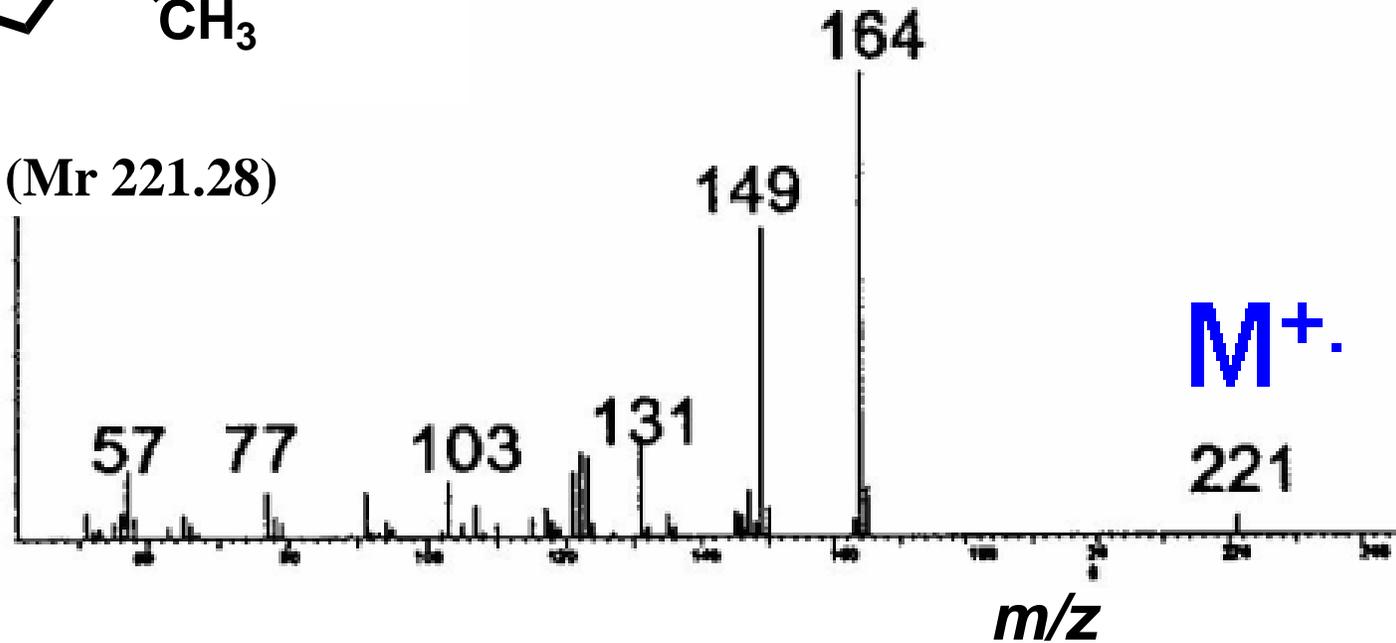
窒素ルール

窒素原子を奇数個含む分子イオン

M^+ の整数質量は奇数になる

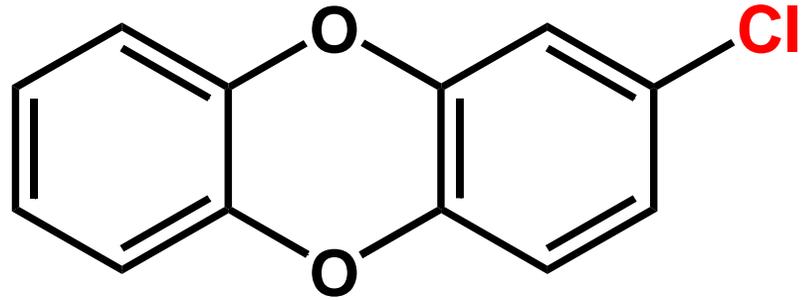


$C_{12}H_{15}NO_3$ (Mr 221.28)



カルボフ란の電子イオン化マススペクトル

塩素を含む化合物の分子イオン



クロロジベンゾダイオキシソ

分子式: $C_{12}H_7O_2Cl$

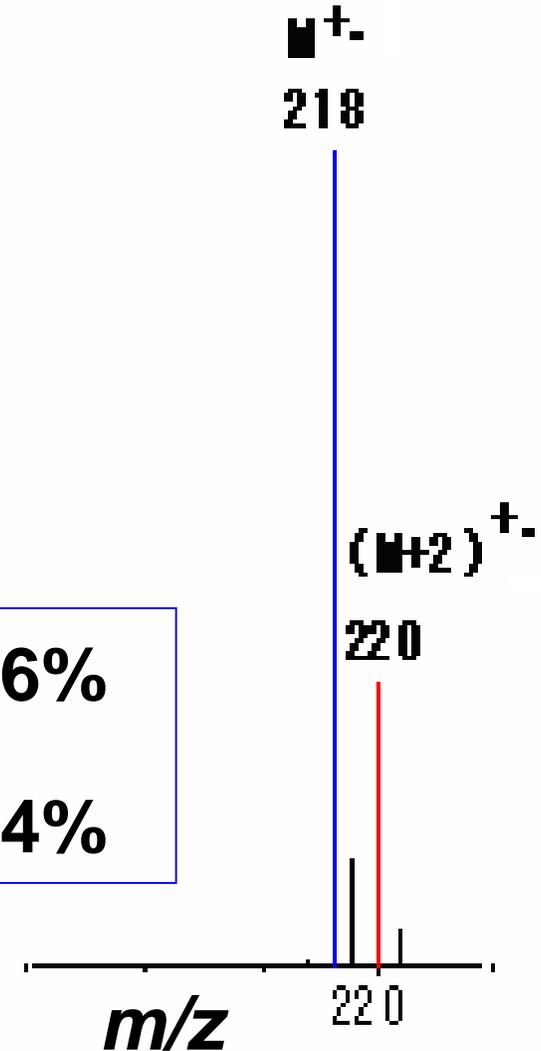
同位体組成:

$$^{12}C_{12} \ ^1H_7 \ ^{16}O_2 \ ^{35}Cl = 218$$

$$^{12}C_{12} \ ^1H_7 \ ^{16}O_2 \ ^{37}Cl = 220$$

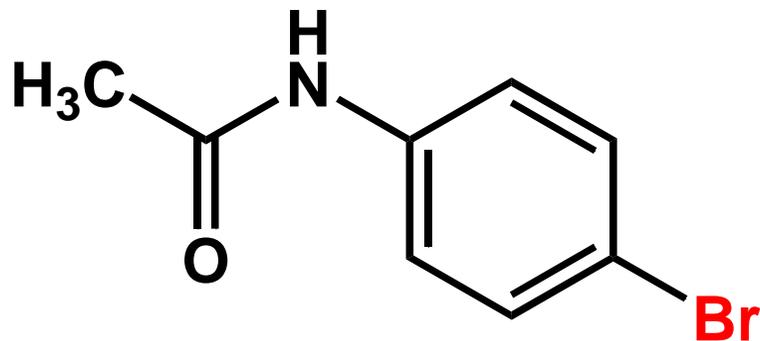
^{35}Cl : 76%

^{37}Cl : 24%



窒素と臭素を含む化合物の分子イオン

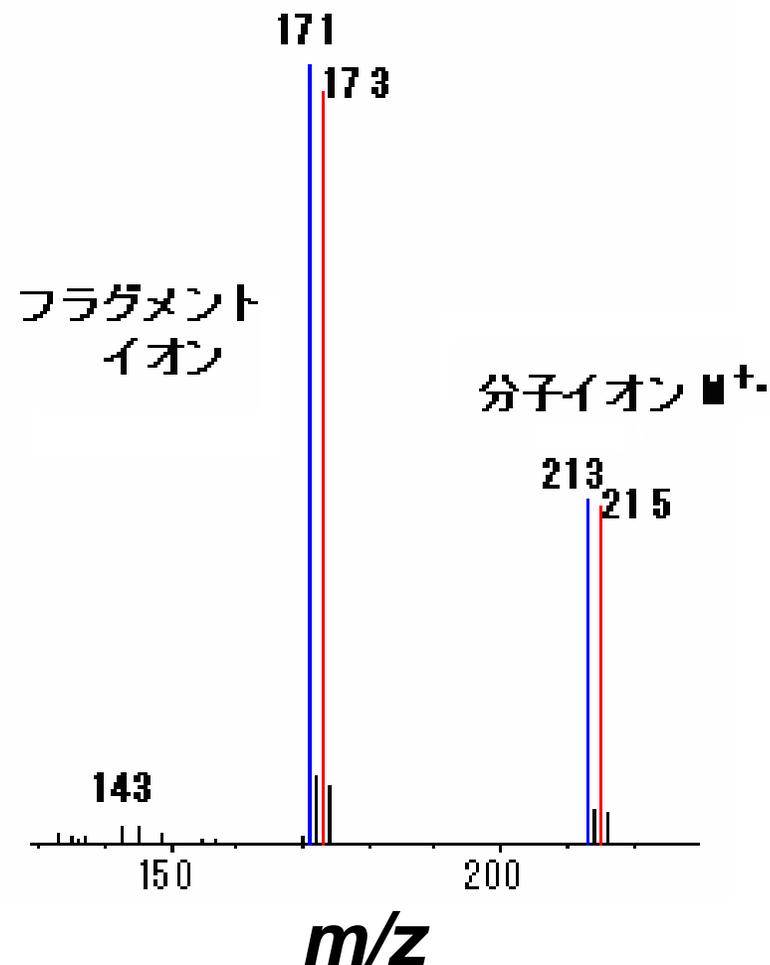
パラブロモアセトアニリド



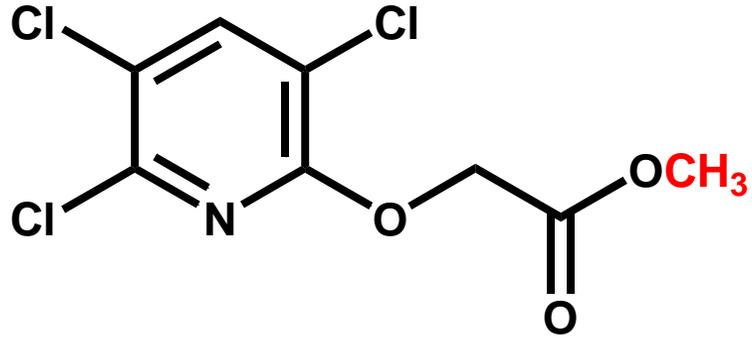
^{79}Br : 51%

^{81}Br : 49%

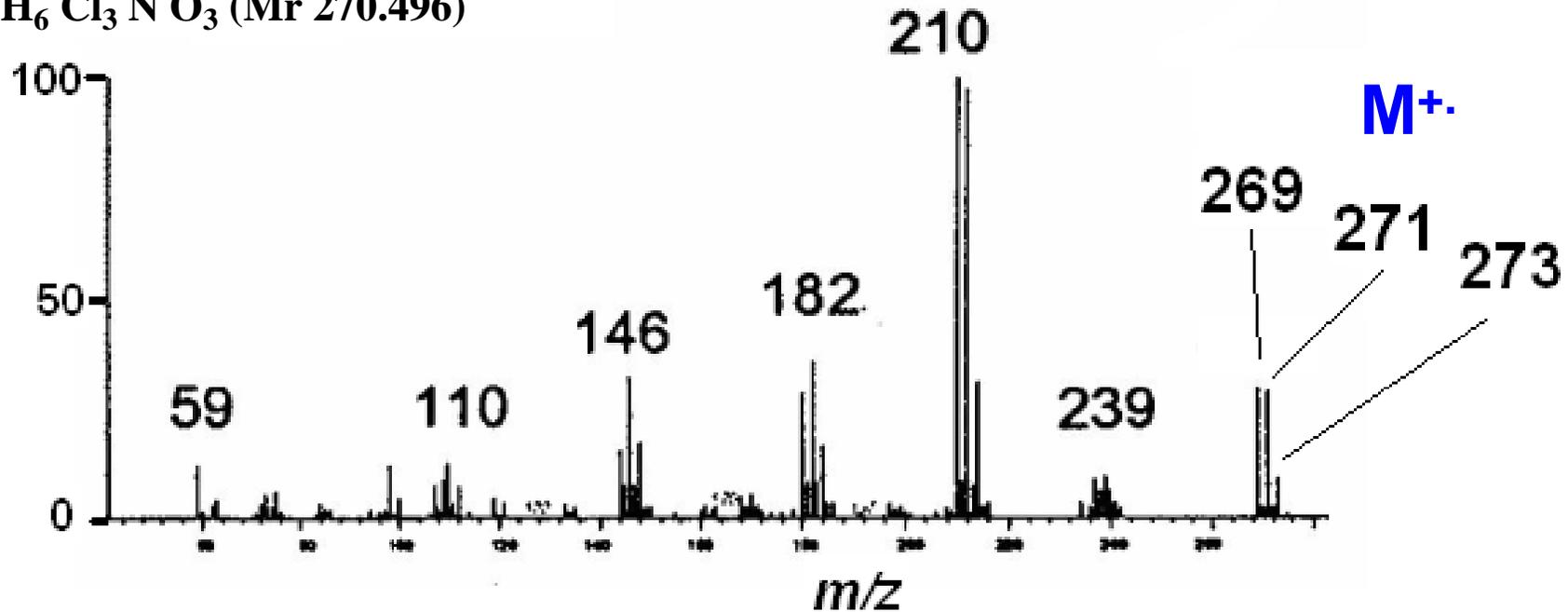
同位体組成:



窒素と複数の塩素を含む化合物の分子イオン



$C_8H_6Cl_3NO_3$ (Mr 270.496)



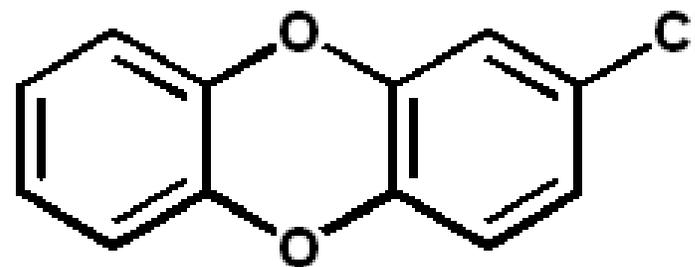
トリクロビル メチルの電子イオン化マススペクトル

ダイオキシンの分子イオンの同位体組成

$M^{+\cdot}$
218

^{35}Cl : 76%

^{37}Cl : 24%



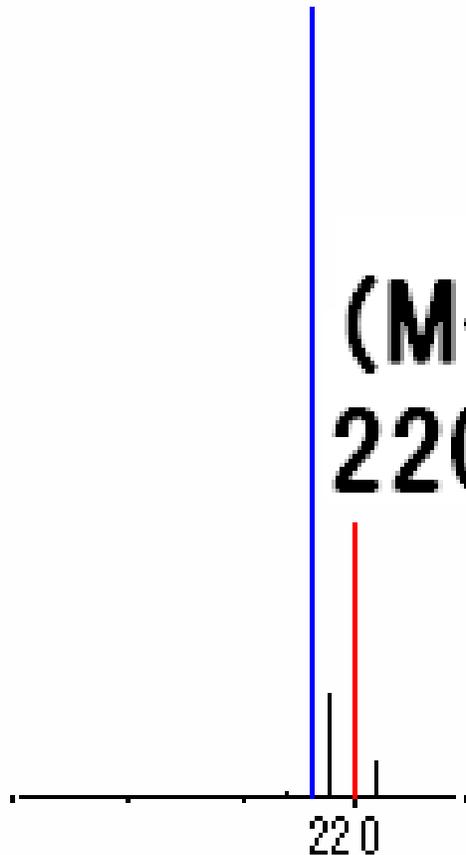
$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$

$(M+2)^{+\cdot}$
220

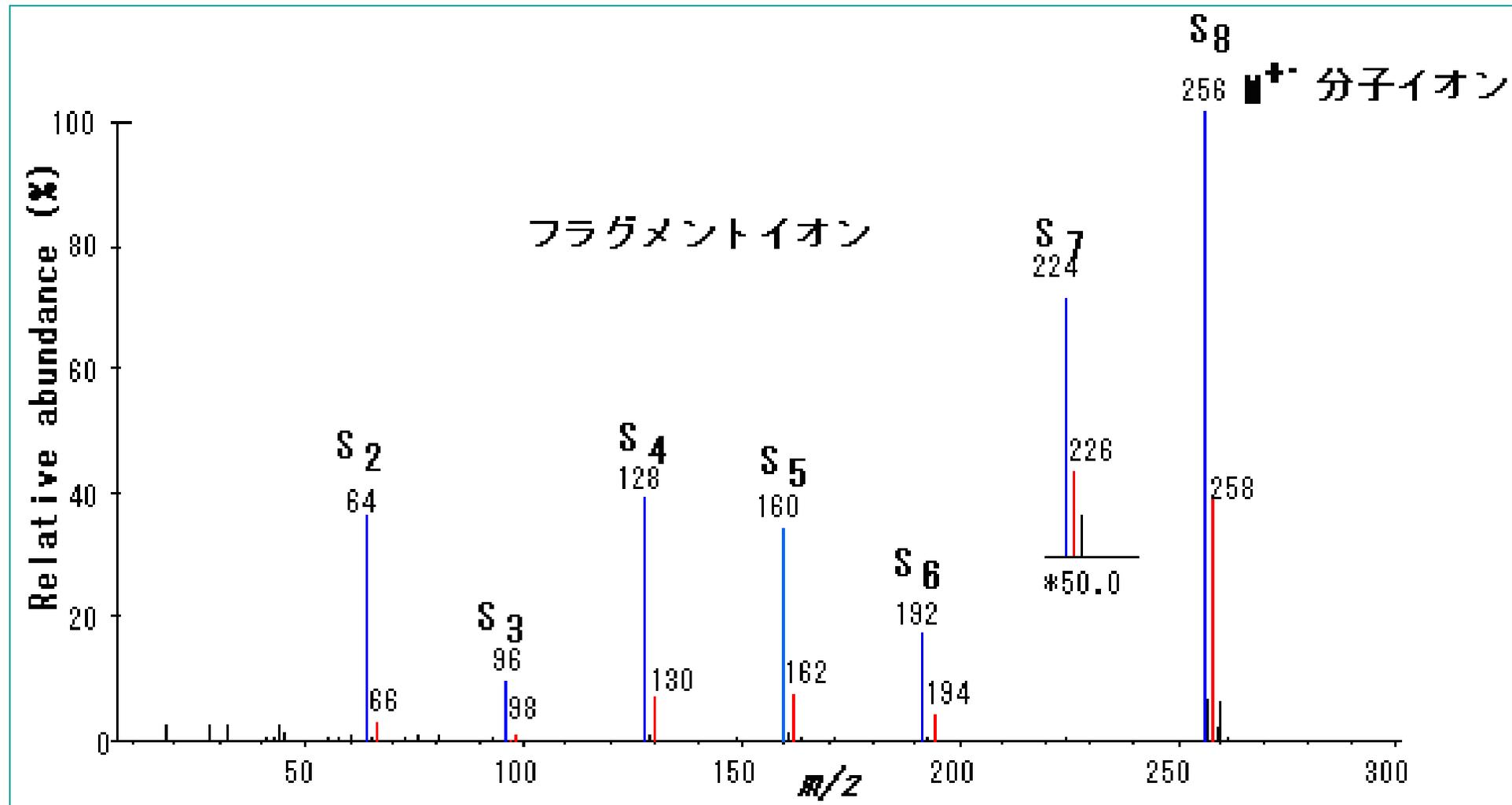
塩素に注目した同位体組成

$^{12}\text{C}_{12}\ ^1\text{H}_7\ ^{16}\text{O}_2\ ^{35}\text{Cl}$

$^{12}\text{C}_{12}\ ^1\text{H}_7\ ^{16}\text{O}_2\ ^{37}\text{Cl}$



同位体ピークの高さ



S₈ の分子イオンとフラグメントイオン

S の数 n	主イオンの強度 (m/z)	同位体イオンm+2の強度 (m/z)
2	100 (64)	9.86 (66)
3	100 (96)	14.0 (98)
4	100 (128)	19.3 (130)
5	100 (160)	23.1 (162)
6	100 (192)	27.3 (194)
7	100 (224)	34.1 (226)
8	100 (256)	38.8 (258)

各強度はS8 のマススペクトルに物差しをあてて求めた実験値. 理論的には以下の比例関係からピーク強度比が求められる.

$$\frac{(\text{Sn の同位体イオンピーク強度})}{(\text{Sn の主イオンピーク強度})} = \frac{({}^{34}\text{S の天然同位体存在度 } 4.21\%)}{({}^{32}\text{S の天然同位体存在度 } 95.02\%)} \times n$$

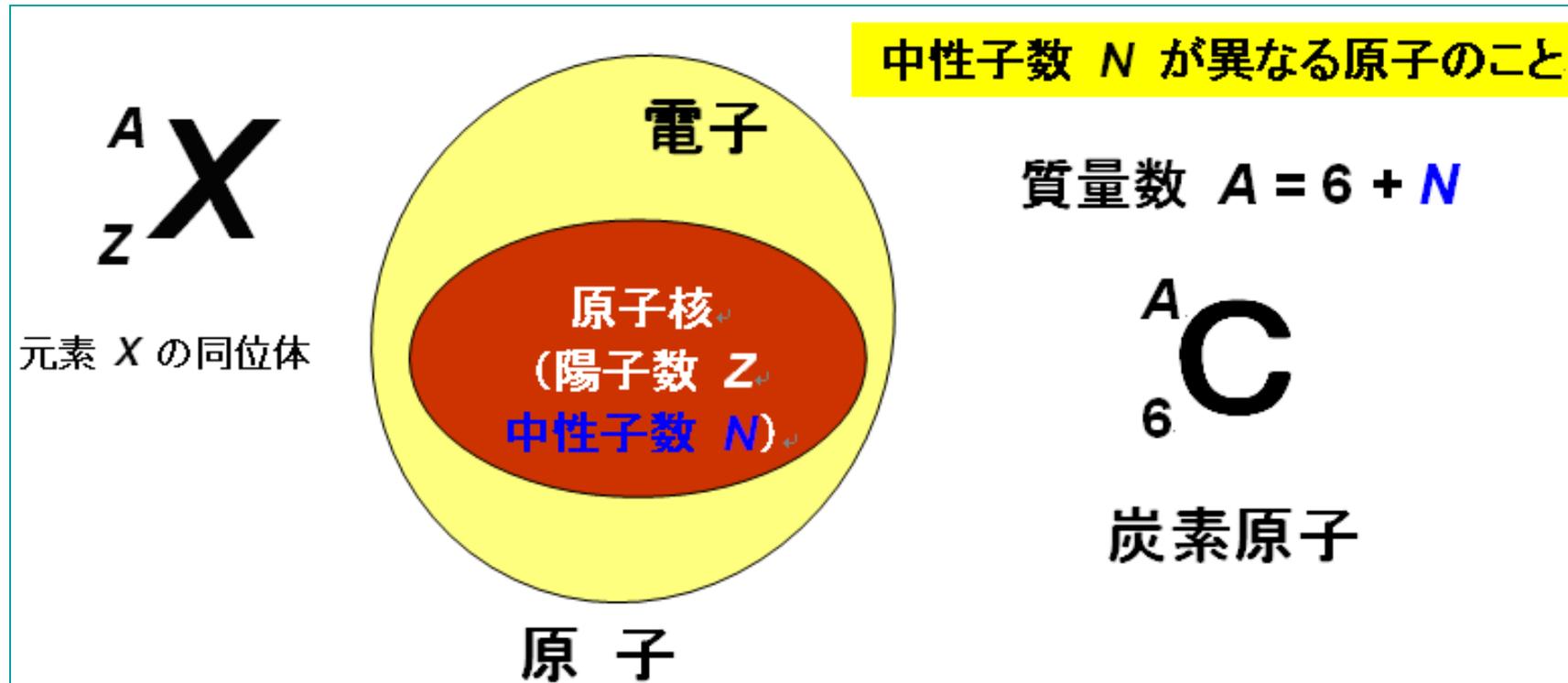
同位体

同位体は同一元素で原子核中の中性子の数が異なる原子

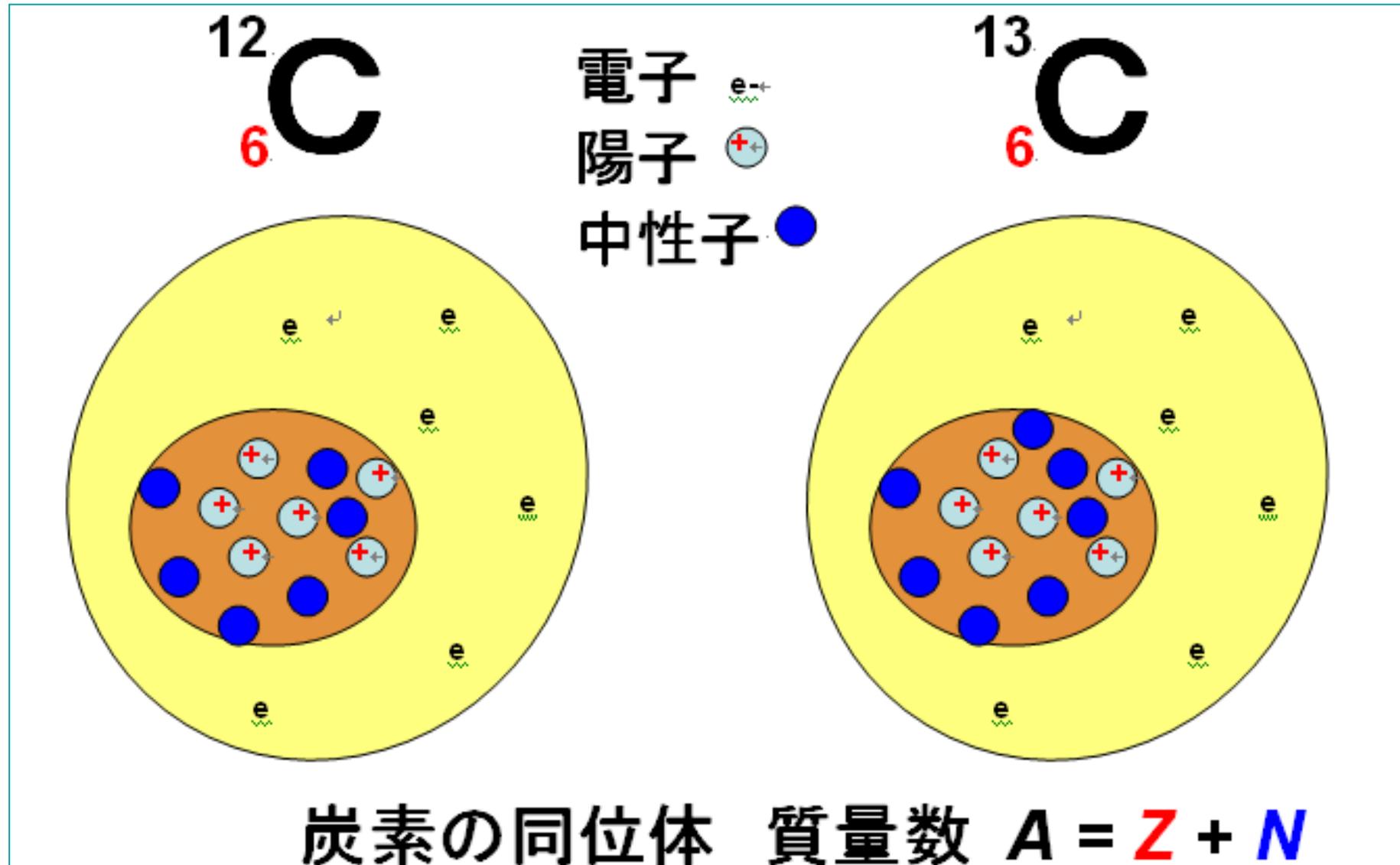
A: 質量数 (陽子数 Z と中性子数 N の和)

Z: 陽子数 (核内の陽子の数. 原子番号に等しい. 核外の電子の数に等しい)

N: 中性子数 (核内の中性子の数. N は同位体によって異なる)

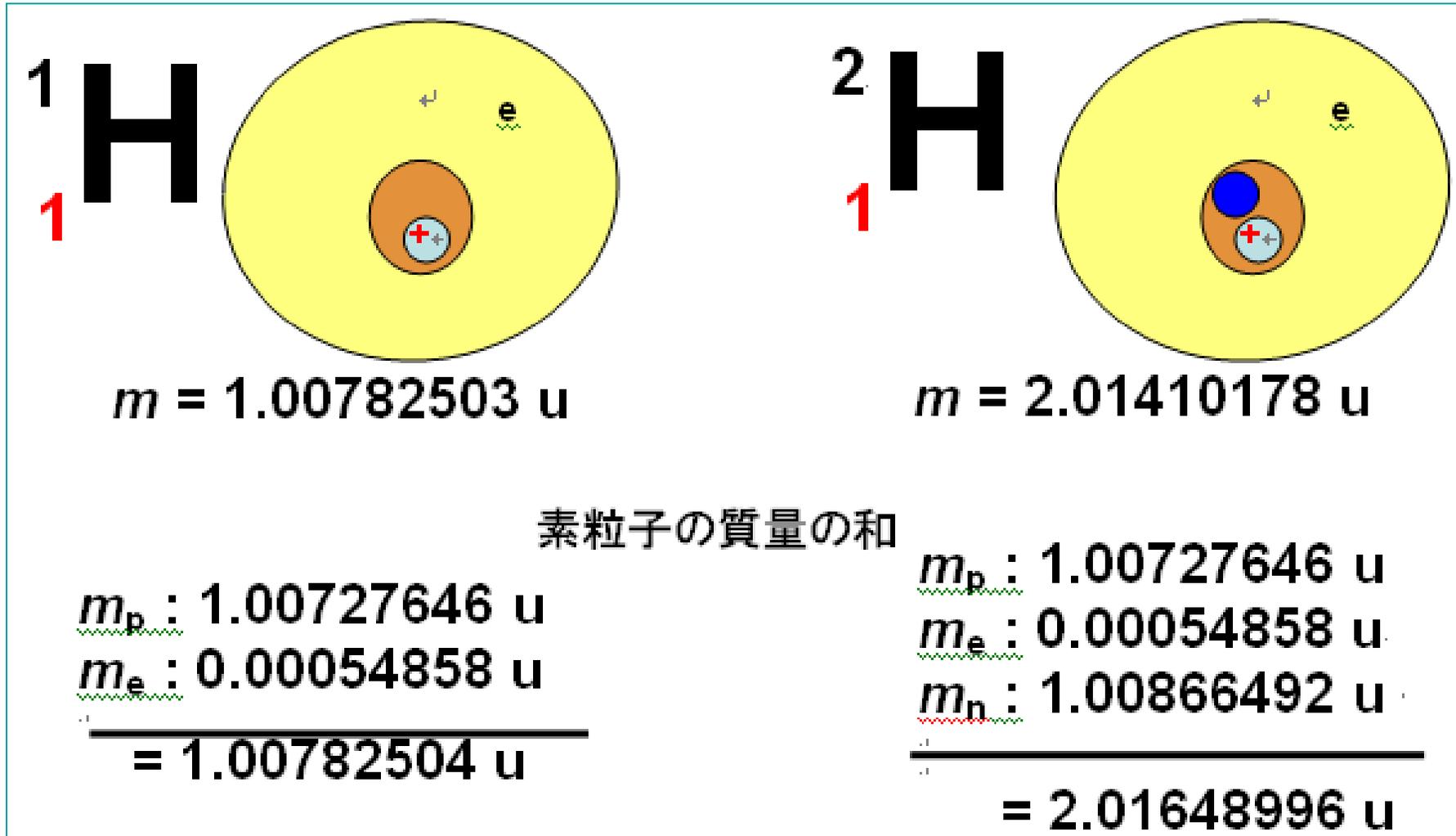


炭素の同位体



水素原子の同位体の質量

軽水素 H と重水素 D



H または D の質量は、素粒子の質量の和と一致しない

安定及び放射性同位体

水素 H

$^1\text{H} = 1.0078$ (99.99%)

$^2\text{H} = 2.0141$ (0.01%)

^3H : 半減期 12.33 年
壊変形式 β -崩壊(e^-)

炭素 C

$^{12}\text{C} = 12.0000$ (98.93%)

$^{13}\text{C} = 13.0034$ (1.07%)

^{14}C : 半減期 5.73×10^3 年
壊変形式 β -崩壊(e^-)

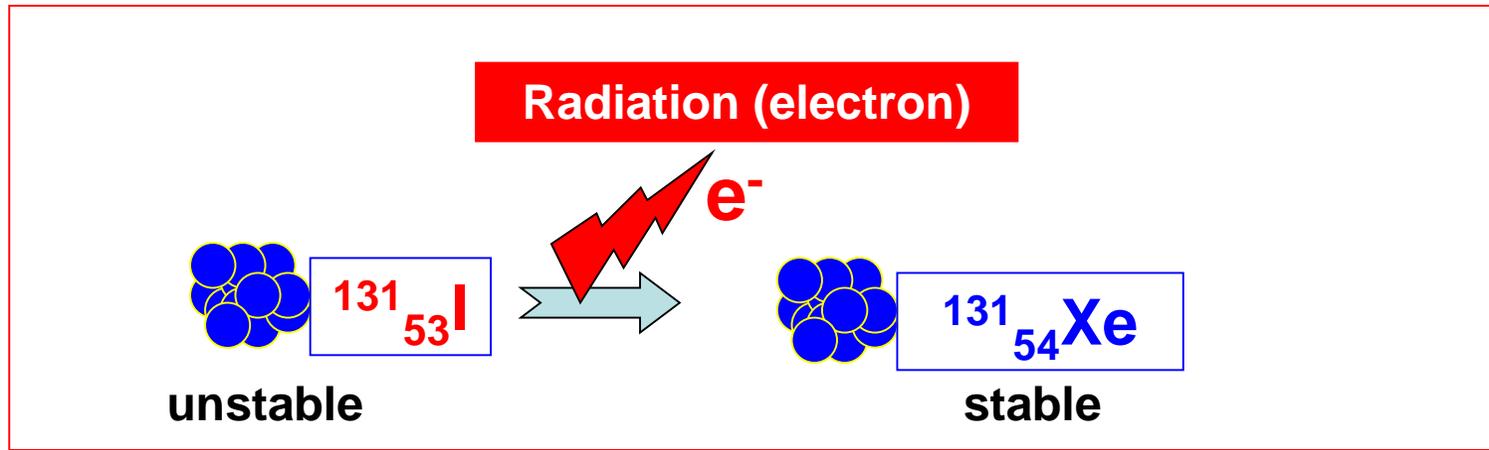
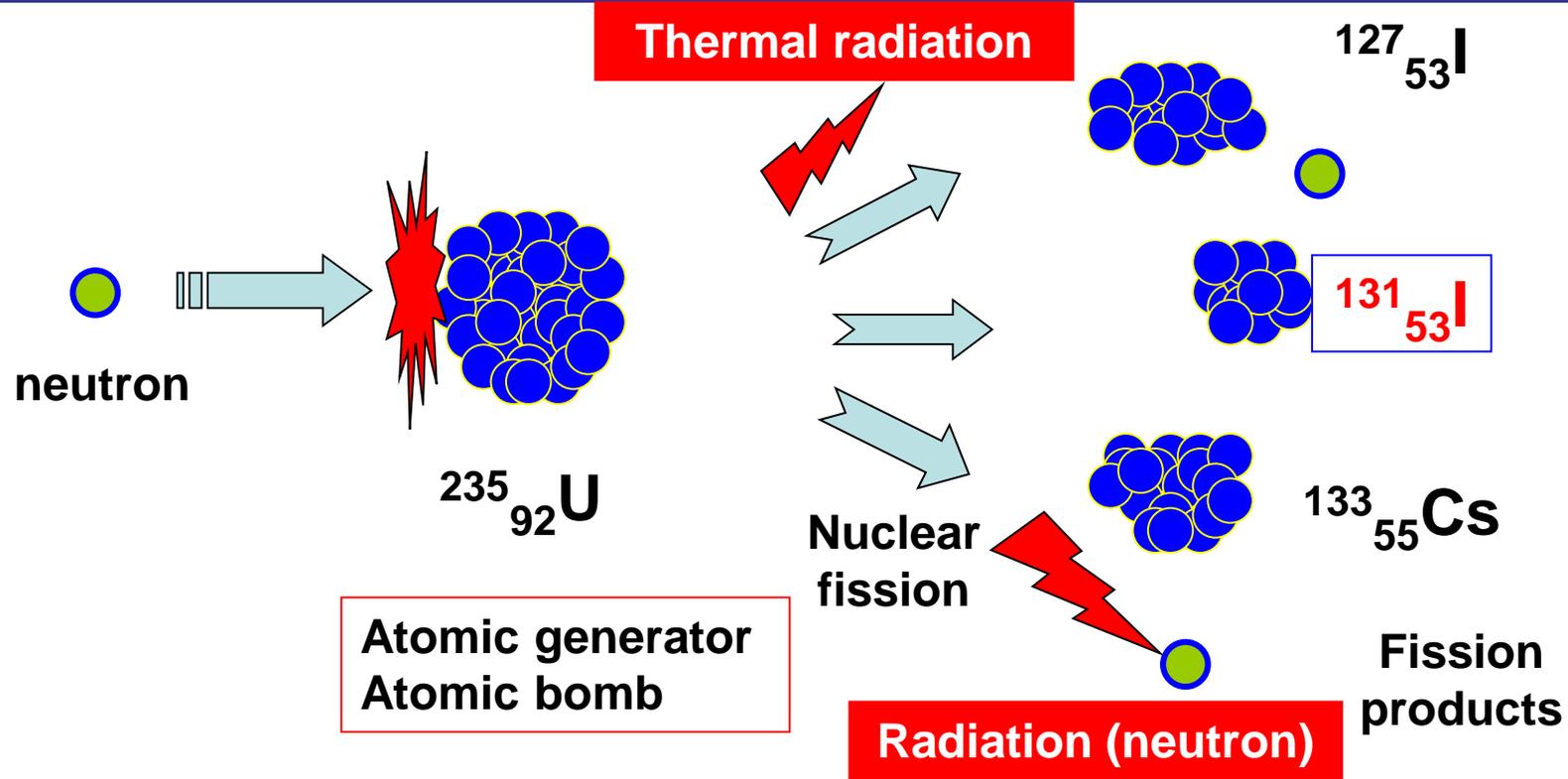
ウラン U

$^{234}\text{U} = 234.0409$ (0.005%): 2.45×10^5 年 α 崩壊(He)

$^{235}\text{U} = 235.0439$ (0.720%): 7.04×10^8 年 α 崩壊(He)

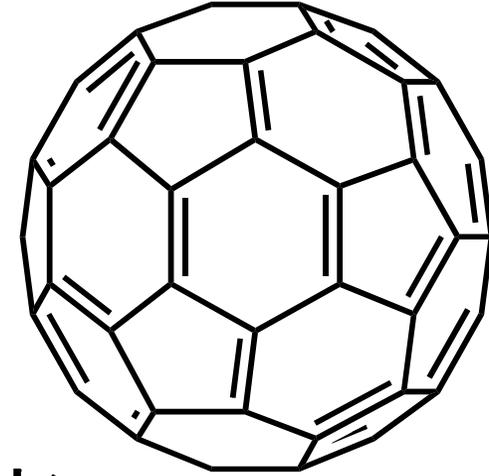
$^{238}\text{U} = 238.0508$ (99.274%): 4.47×10^9 年 α 崩壊(He)

ウラン235 ^{235}U の核分裂



同位体ピークの高さ

例, フラーレン C_{60}



$^{12}C_{60}$ 主イオン

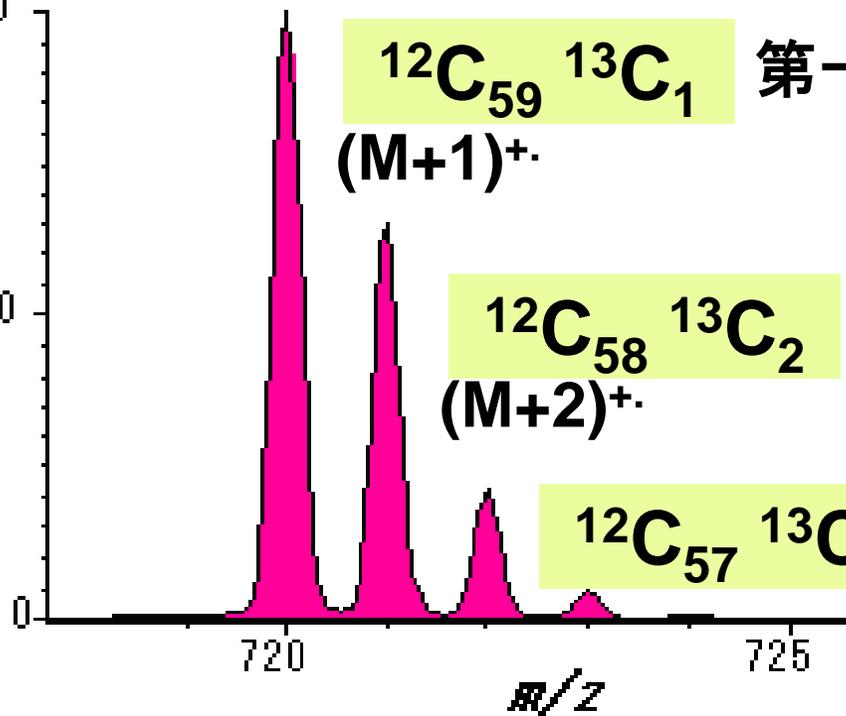
M^+

Relative abundance %

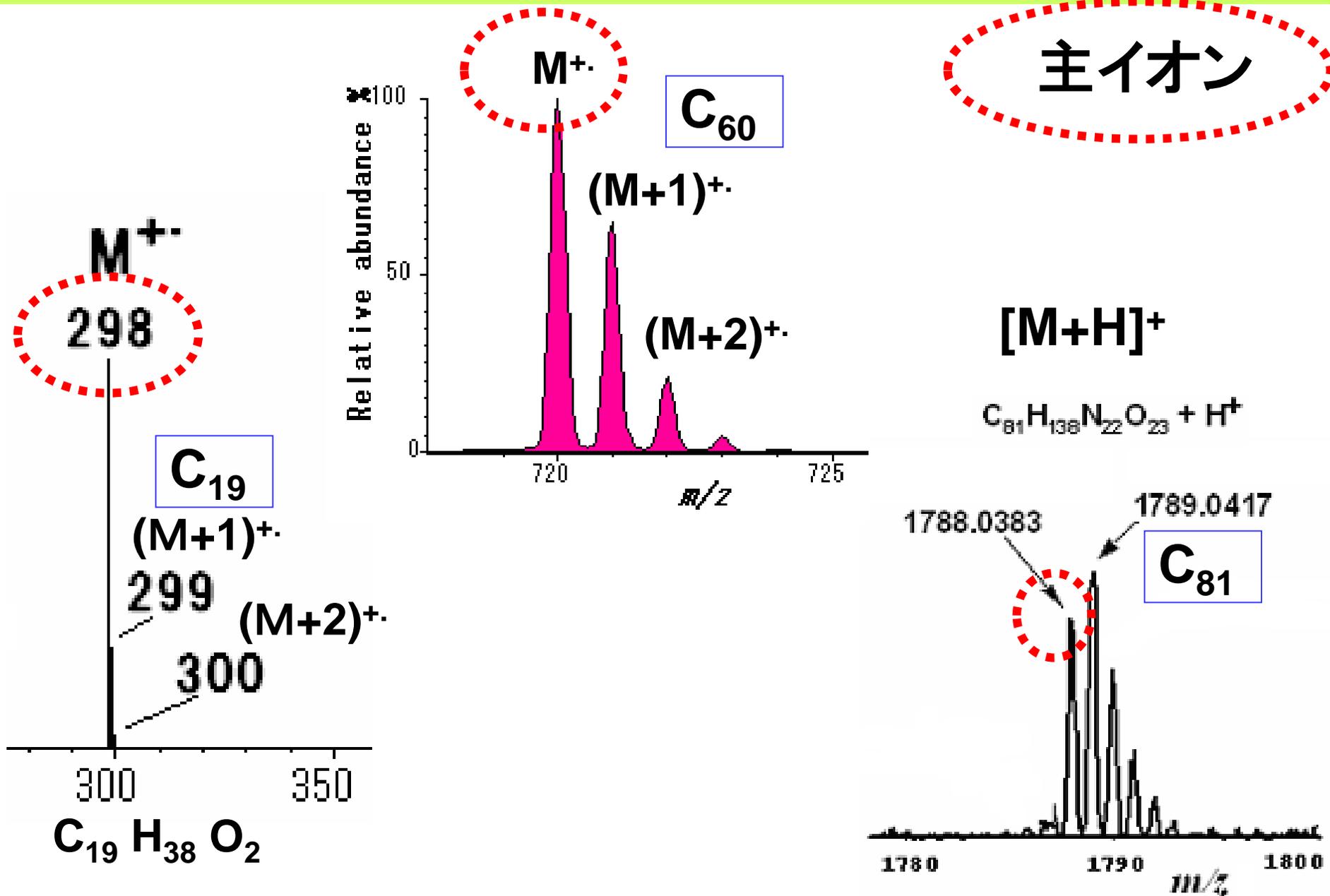
$^{12}C_{59} ^{13}C_1$ 第一同位体イオン
 $(M+1)^+$

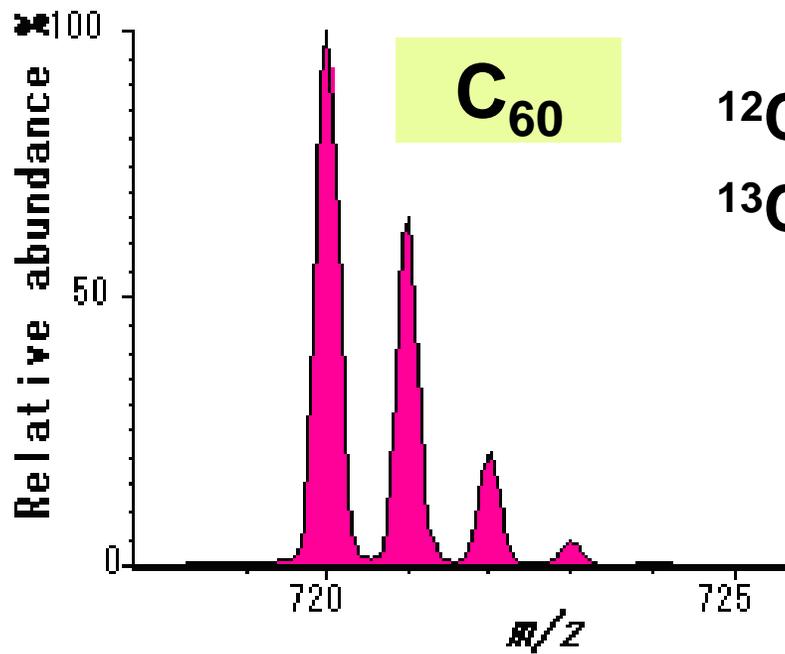
$^{12}C_{58} ^{13}C_2$ 第二同位体イオン
 $(M+2)^+$

$^{12}C_{57} ^{13}C_3$ 第三同位体イオン



同位体ピークの高さは元素の数に比例





^{12}C の天然同位体存在度: $A_{12\text{C}}$ (98.9%)

^{13}C の天然同位体存在度: $A_{13\text{C}}$ (1.1%)

n個の炭素原子があるときには、 $(A_{12\text{C}}+A_{13\text{C}})^n$ を展開.

$$A_{12\text{C}} + nA_{13\text{C}} + (n^2-n)(A_{13\text{C}}^2 / A_{12\text{C}}) + \dots$$

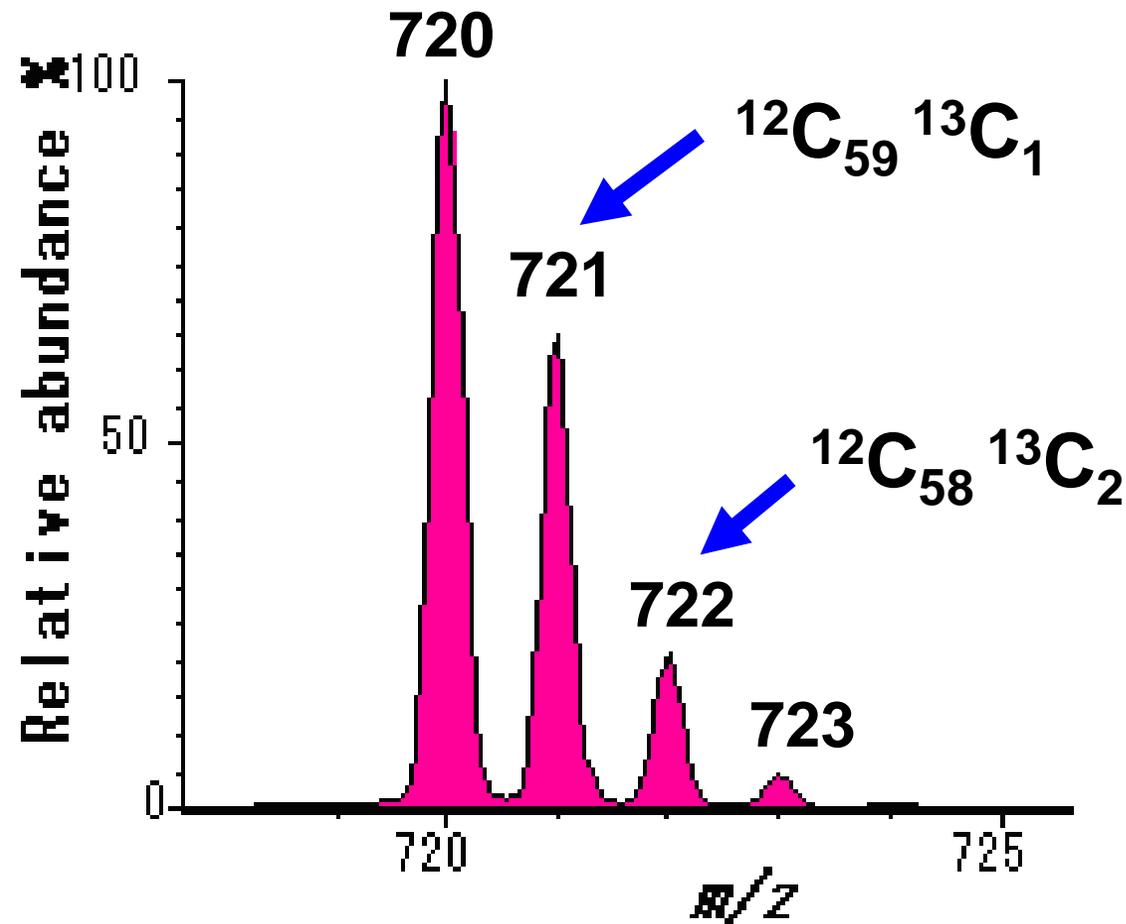
主イオンの強度

第一同位体イオンの強度

第二同位体イオンの強度

第一同位体イオンのピーク強度は元素の数 n に比例する

第二同位体イオンのピーク強度は $(n^2 - n)$ に比例する

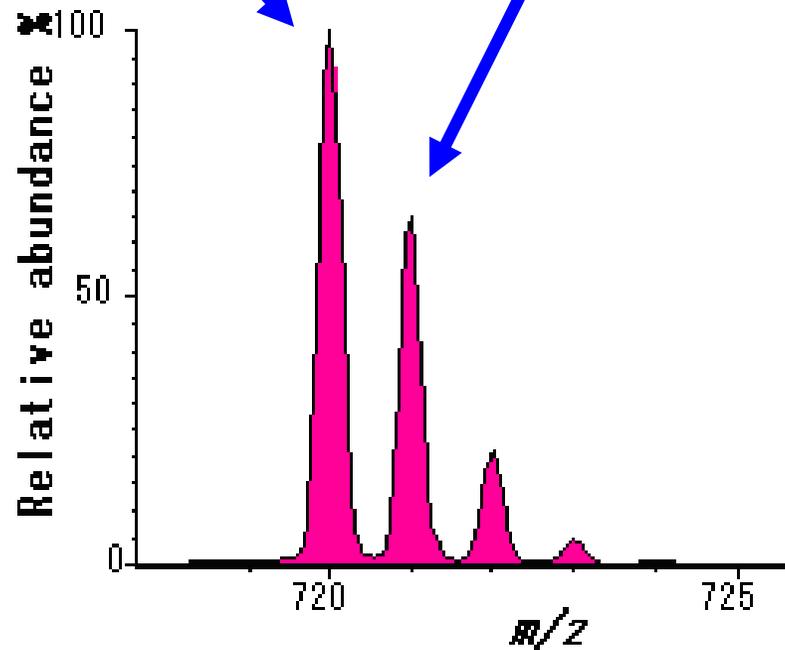


同位体イオンのピーク強度から元素の数 n を推定

$$A_{12C} + nA_{13C} + (n^2-n)(A_{13C}^2 / A_{12C}) + \dots$$

主イオンの強度 $I(M)$

第一同位体イオンの強度 $I(M+1)$



$$\frac{I(M+1)^+}{I(M)^+} = n \frac{A_{13C}}{A_{12C}}$$

同位体ピークの数と強度： 二項定理

同位体についての比例関係は1個の分子に1個の同位体原子が入る確率を表す。

一方、1個の分子に複数の元素の同位体が同時に入る確率は、二項式の展開による各項から求められる。同一元素 A を n 個含む分子に同位体 a1 が複数個入るとき、主同位体 a0 に対する a1 由来の各同位体イオンのピーク強度比は、

$$(X_{a_0} + X_{a_1})^n = (X_{a_0})^n + n(X_{a_0})^{n-1}(X_{a_1}) + n(n-1)(X_{a_0})^{n-2}(X_{a_1})^2/2! + \dots$$

X_{a_0} は同位体 a0 の存在度、 X_{a_1} は同位体 a1 の存在度。右辺第一項は主イオンのピーク強度、第二項は同位体 a1 を1個含む同位体イオンのピーク強度、第三項が同位体 a1 を2個含む同位体イオンのピーク強度。を表します。

上の展開式の右辺の各項を $(X_{a_0})^{n-1}$ で割ると以下を得る。

$$X_{a_0} + n(X_{a_1}) + (n^2-n)(X_{a_1})^2(X_{a_0}) + \dots$$

先の比例関係は、この展開式の最初の2つの項だけを考慮したものである。

同位体ピークのパターンと元素情報

ハロゲンを含む化合物の場合

塩素 Cl (^{35}Cl と ^{37}Cl) または臭素 Br (^{79}Br と ^{81}Br) を含む化合物のマスペクトルは、その数によって特徴的な同位体イオンのピークパターンを示す。一方の同位体の存在度を a 、もう一方の同位体の存在度を b とすれば、元素の数が3までの二項式を展開。

$$(a + b)^1 = a + b$$

$$(a + b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$$

$$(a + b)^3 = a^3 + 3a^2b + 3ab^2 + b^3$$

塩素化合物の場合

塩素の同位体 ^{35}Cl (75.77 %) と ^{37}Cl (24.23 %) の天然同位体存在度を上の展開式の右辺の a と b に代入すれば次のような結果を得る。() は大体の整数比。

$$n = 1, \quad 75.77 : 24.23 \quad (3 : 1)$$

$$n = 2, \quad 5741 : 3672 : 587 \quad (10 : 6 : 1)$$

$$n = 3, \quad 435003 : 417320 : 133452 : 14225 \quad (31 : 29 : 9 : 1)$$

同位体ピークのパターンと元素情報

ハロゲンを含む化合物の場合

臭素化合物の場合

臭素の同位体 ^{79}Br (50.69 %) と ^{81}Br (49.31 %) の天然同位体存在比を a と b に代入すると以下の結果を得る.

$n = 1,$	$50.69 : 49.31$	$(1 : 1)$
$n = 2,$	$2569 : 4999 : 2431$	$(1 : 2 : 1)$
$n = 3,$	$130247 : 380103 : 369755 : 119896$	$(1 : 3 : 3 : 1)$

天然同位体存在度が1:1のときには、()内の比はパスカルの三角形になる.

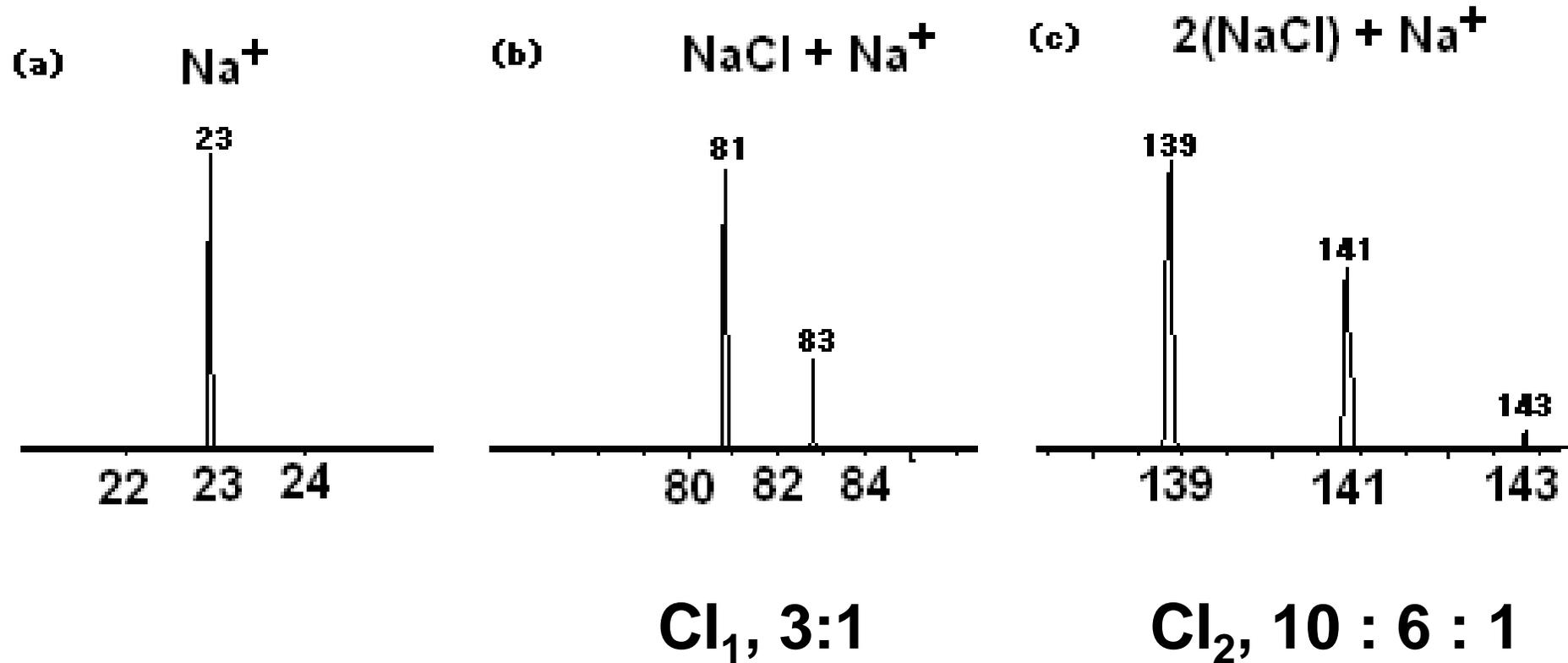
(M+2)ピークに対する炭素原子の影響

C, H, N, O から成る有機化合物でも, $(M+2)^+$ の同位体イオンのピーク強度は, 炭素原子の数が多くなると無視し得ない.

炭素原子 ^{12}C が6個で酸素同位体 ^{18}O の1個分に相当, 9個で ^{18}O が2個分, 10個で ^{18}O が3個分に相当.

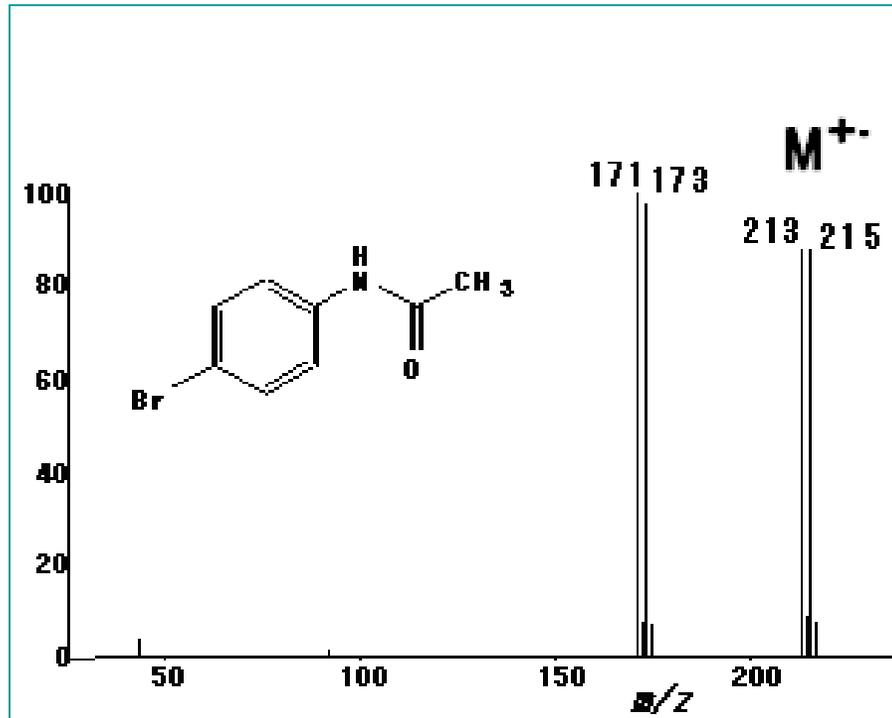
ハロゲン化合物の同位体ピーク

塩素(Cl)を含む化合物のマススペクトルの例



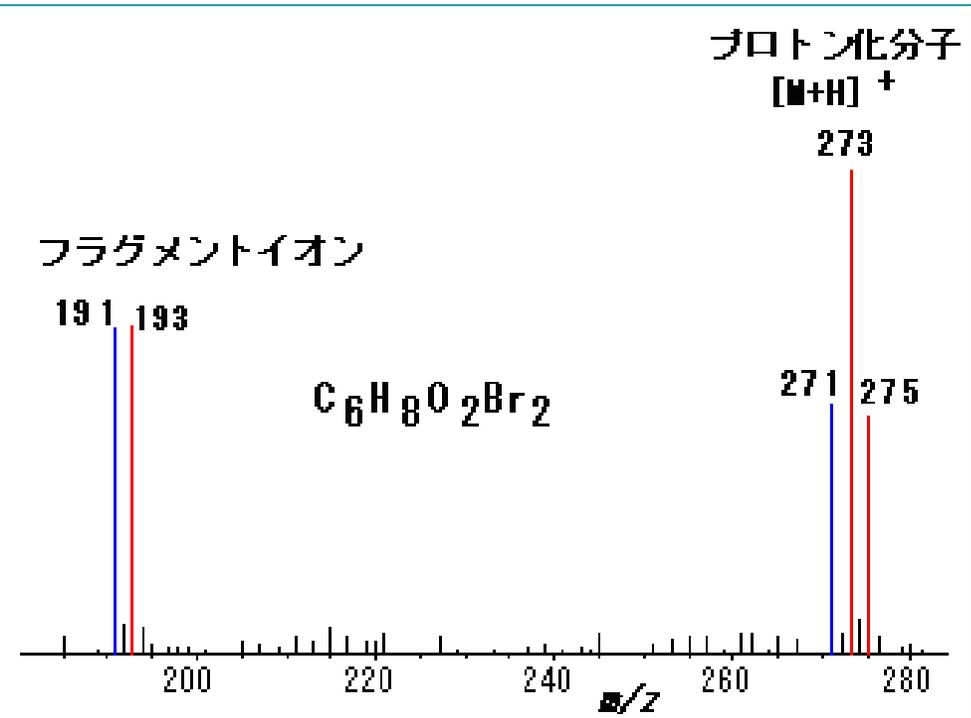
臭素(Br)を含む化合物のマススペクトルの例

Br₁



1 : 1

Br₂



1 : 2 : 1

同位体組成と質量

主イオン

M^+

298

298

同位体イオン

$(M+1)^+$

299

$(M+2)^+$

300

297

m/z

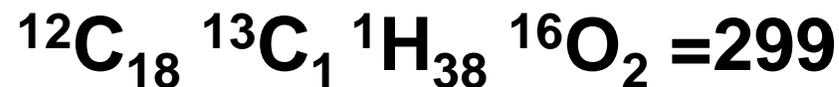
300

分子式: $C_{19}H_{38}O_2$

主イオン:



第一同位体イオン:



分子イオンの同位体組成

分子イオン (m/z 135, 136, 137) ピークの同位体組成.

主イオン M^+

(m/z 135): $^{12}\text{C}_8 \text{}^1\text{H}_9 \text{}^{14}\text{N} \text{}^{16}\text{O}$

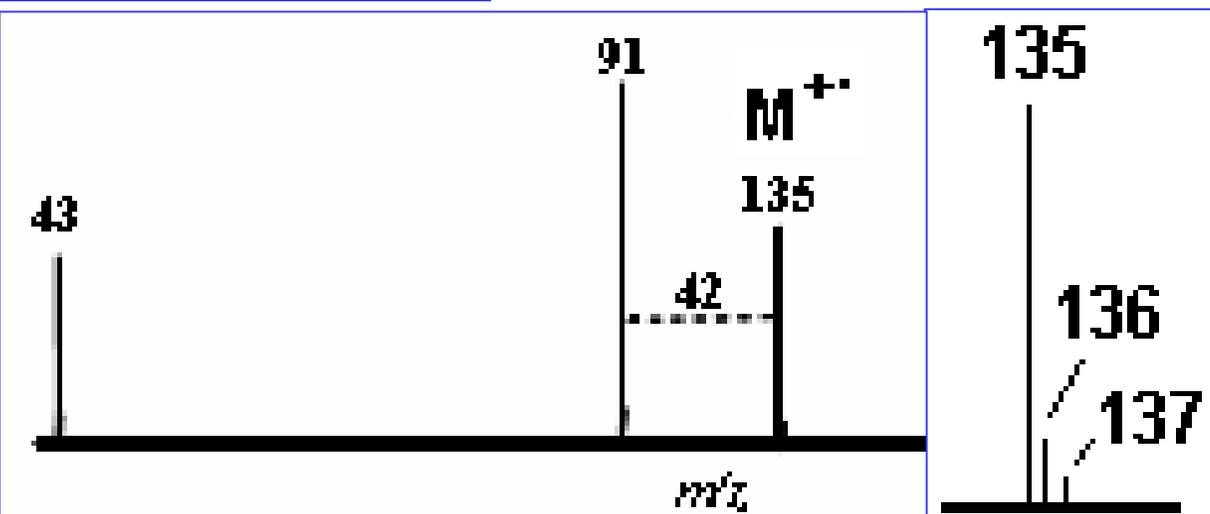
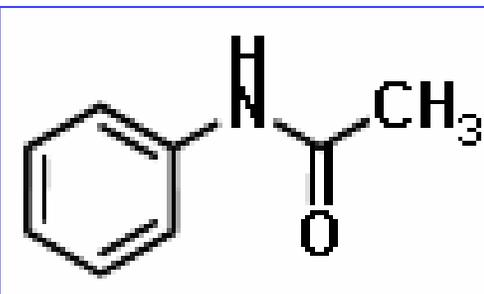
第一同位体イオン ($M+1$) $^+$

(m/z 136): $^{12}\text{C}_7 \text{}^{13}\text{C} \text{}^1\text{H}_9 \text{}^{14}\text{N} \text{}^{16}\text{O}$
 $: ^{12}\text{C}_8 \text{}^1\text{H}_8 \text{}^2\text{H} \text{}^{14}\text{N} \text{}^{16}\text{O}$
 $: ^{12}\text{C}_8 \text{}^1\text{H}_9 \text{}^{15}\text{N} \text{}^{16}\text{O}$
 $: ^{12}\text{C}_8 \text{}^1\text{H}_9 \text{}^{14}\text{N} \text{}^{17}\text{O}$

第二同位体イオン ($M+2$) $^+$

(m/z 137): $^{12}\text{C}_6 \text{}^{13}\text{C}_2 \text{}^1\text{H}_9 \text{}^{14}\text{N} \text{}^{16}\text{O}$
 $: ^{12}\text{C}_8 \text{}^1\text{H}_7 \text{}^2\text{H}_2 \text{}^{14}\text{N} \text{}^{16}\text{O}$
 $: ^{12}\text{C}_8 \text{}^1\text{H}_9 \text{}^{14}\text{N} \text{}^{18}\text{O}$
 $: ^{12}\text{C}_7 \text{}^{13}\text{C} \text{}^1\text{H}_8 \text{}^2\text{H} \text{}^{14}\text{N} \text{}^{16}\text{O}$
 $: ^{12}\text{C}_7 \text{}^{13}\text{C} \text{}^1\text{H}_9 \text{}^{15}\text{N} \text{}^{16}\text{O}$
 $: ^{12}\text{C}_7 \text{}^{13}\text{C} \text{}^1\text{H}_9 \text{}^{14}\text{N} \text{}^{17}\text{O}$
 $: ^{12}\text{C}_8 \text{}^1\text{H}_8 \text{}^2\text{H} \text{}^{15}\text{N} \text{}^{16}\text{O}$
 $: ^{12}\text{C}_8 \text{}^1\text{H}_8 \text{}^2\text{H} \text{}^{14}\text{N} \text{}^{17}\text{O}$
 $: ^{12}\text{C}_8 \text{}^1\text{H}_9 \text{}^{15}\text{N} \text{}^{17}\text{O}$

アセトアニリド
 ($\text{C}_8 \text{H}_9 \text{NO}$)

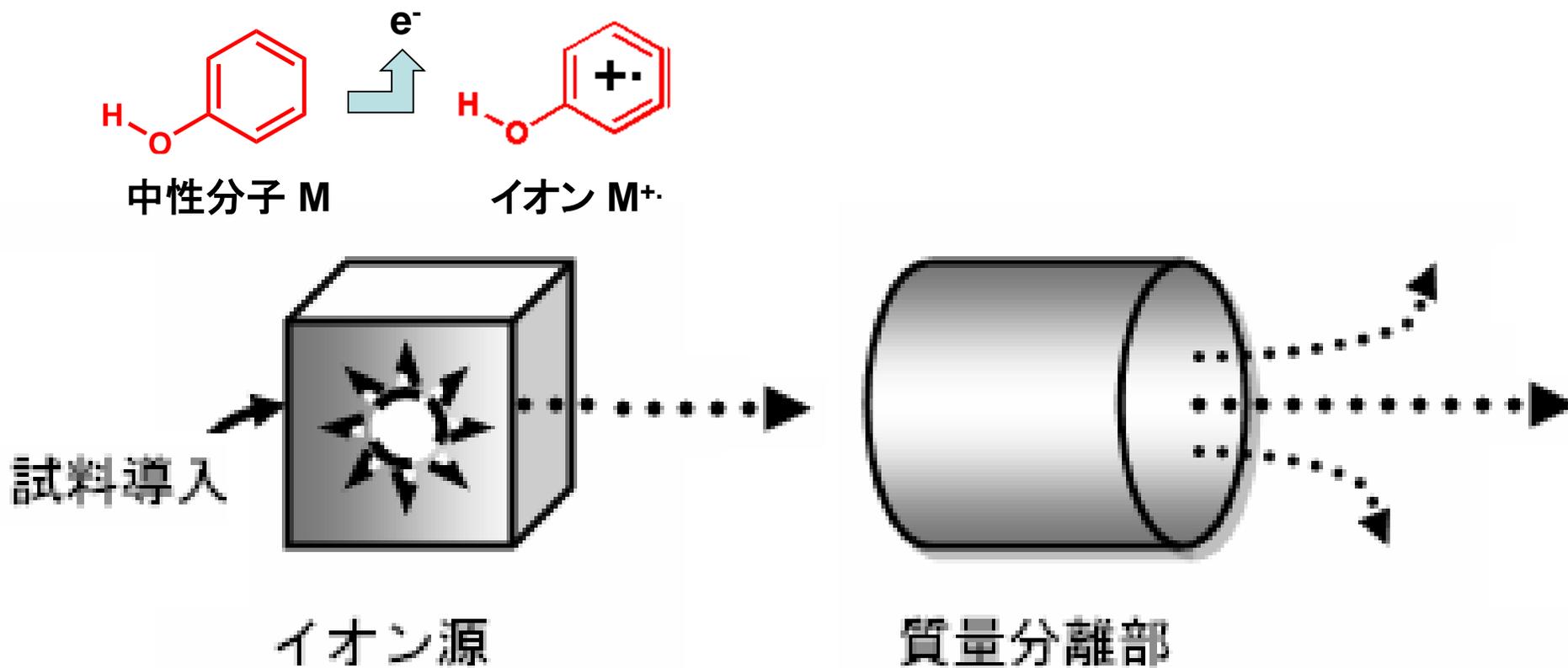


2. イオン化反応

- ・質量分析におけるイオン化とは
- ・様々なイオン化法とイオン化反応
- ・電荷数

質量分析におけるイオン化とは

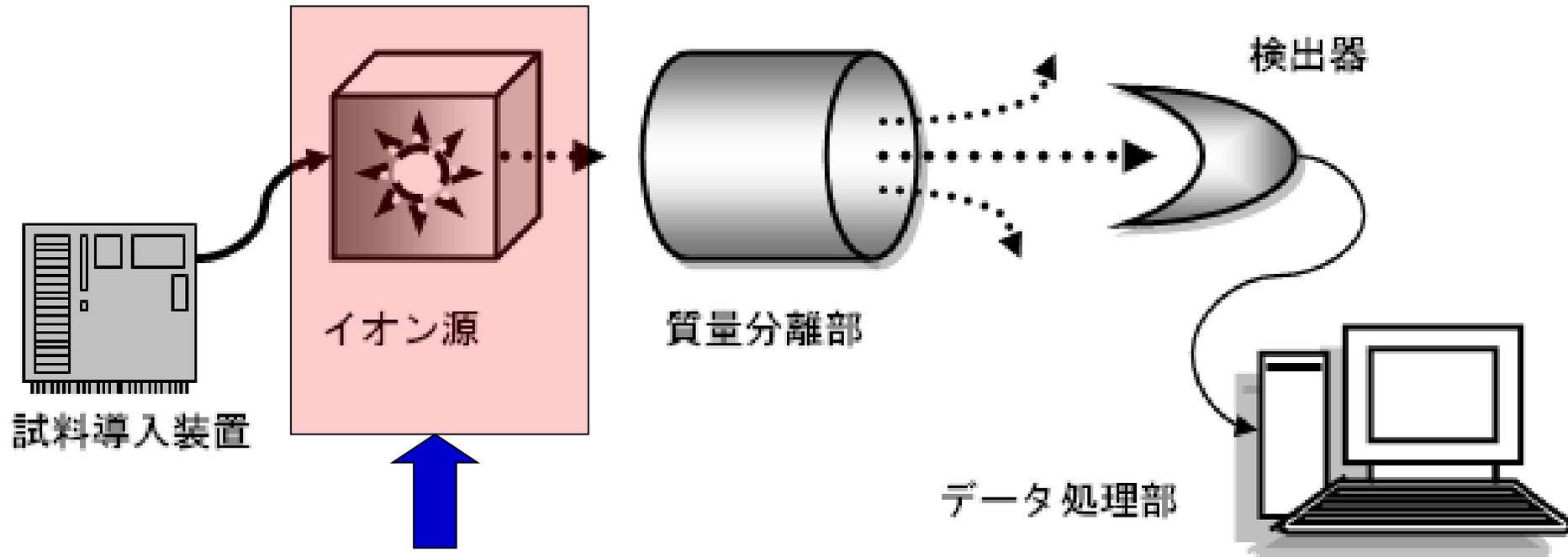
気体状イオン(gaseous ion)をつくること
・化学構造を維持したまま



中性種からイオン種へ

真空中で運動・質量分離

イオン源：試料の性質に応じた様々なイオン化法



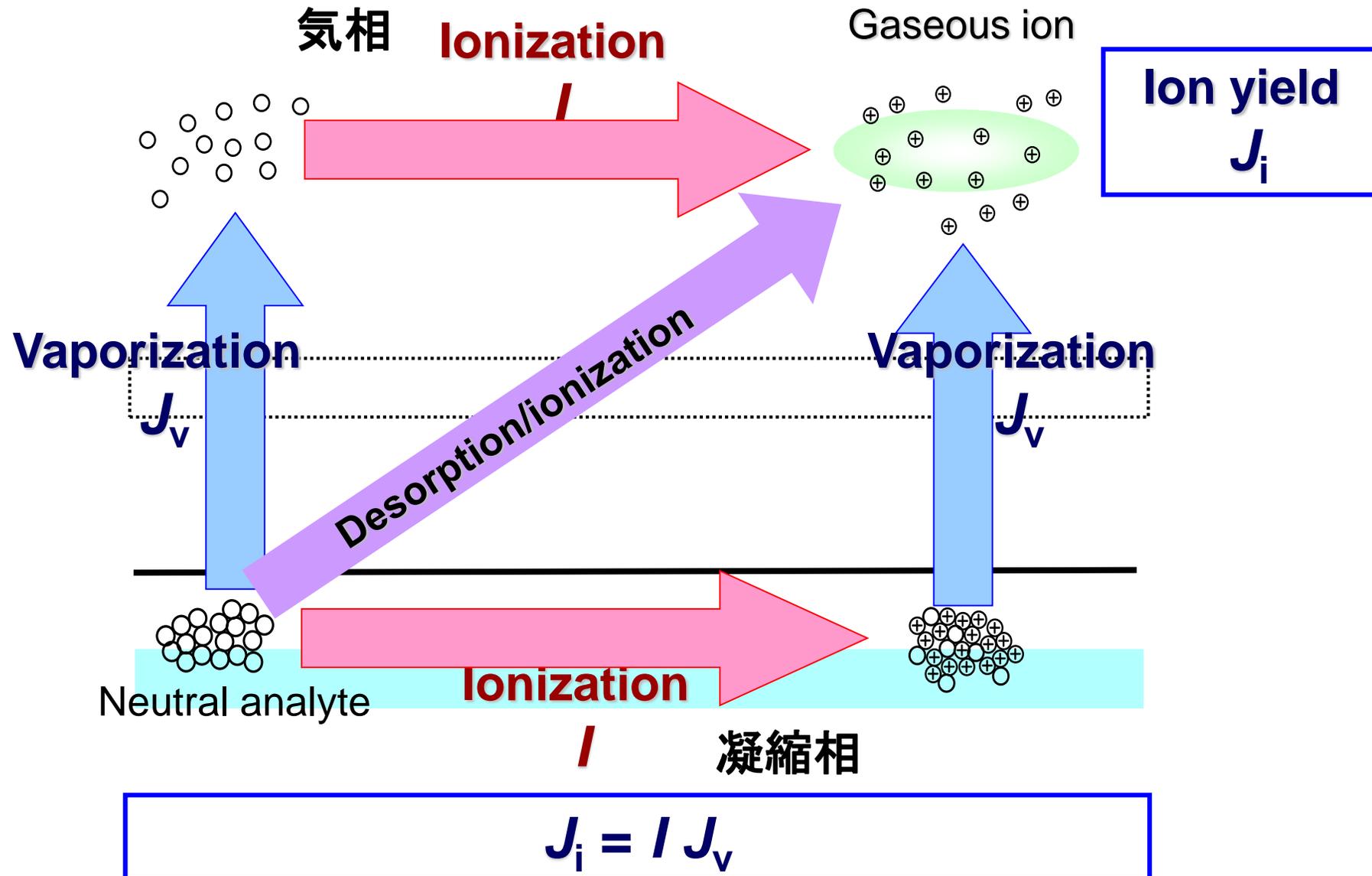
1. 電子イオン化 (EI)
2. 化学イオン化 (CI)
3. マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI)
4. エレクトロスプレーイオン化 (ESI)
5. 大気圧化学イオン化 (APCI)
6. 高速原子衝撃 (FAB)

Ionization: 化学過程 (反応)



Vaporization: 物理過程

Condensed matter \rightarrow molecules

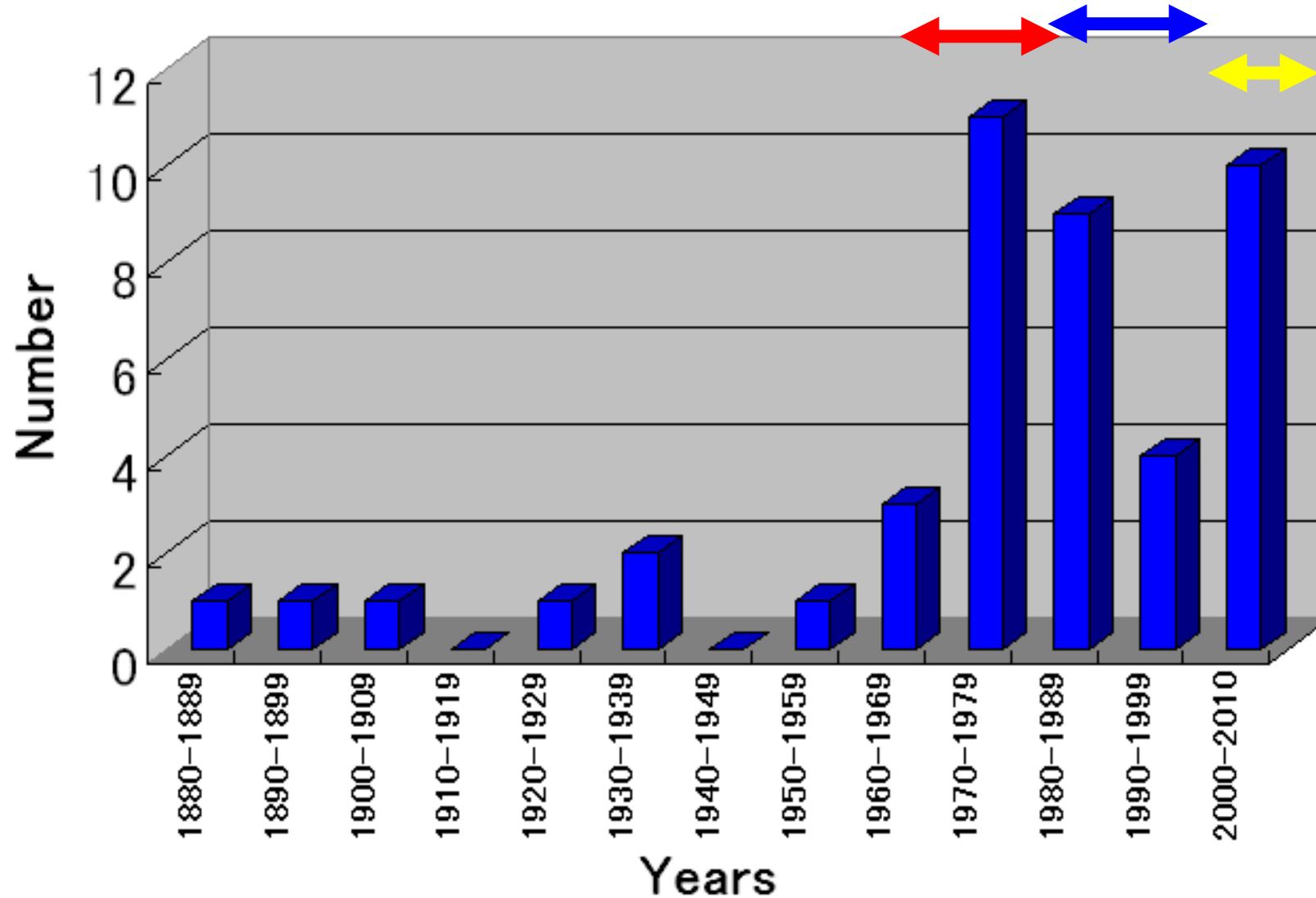


質量分析イオン化法の年代別出現数 (1880-2010).

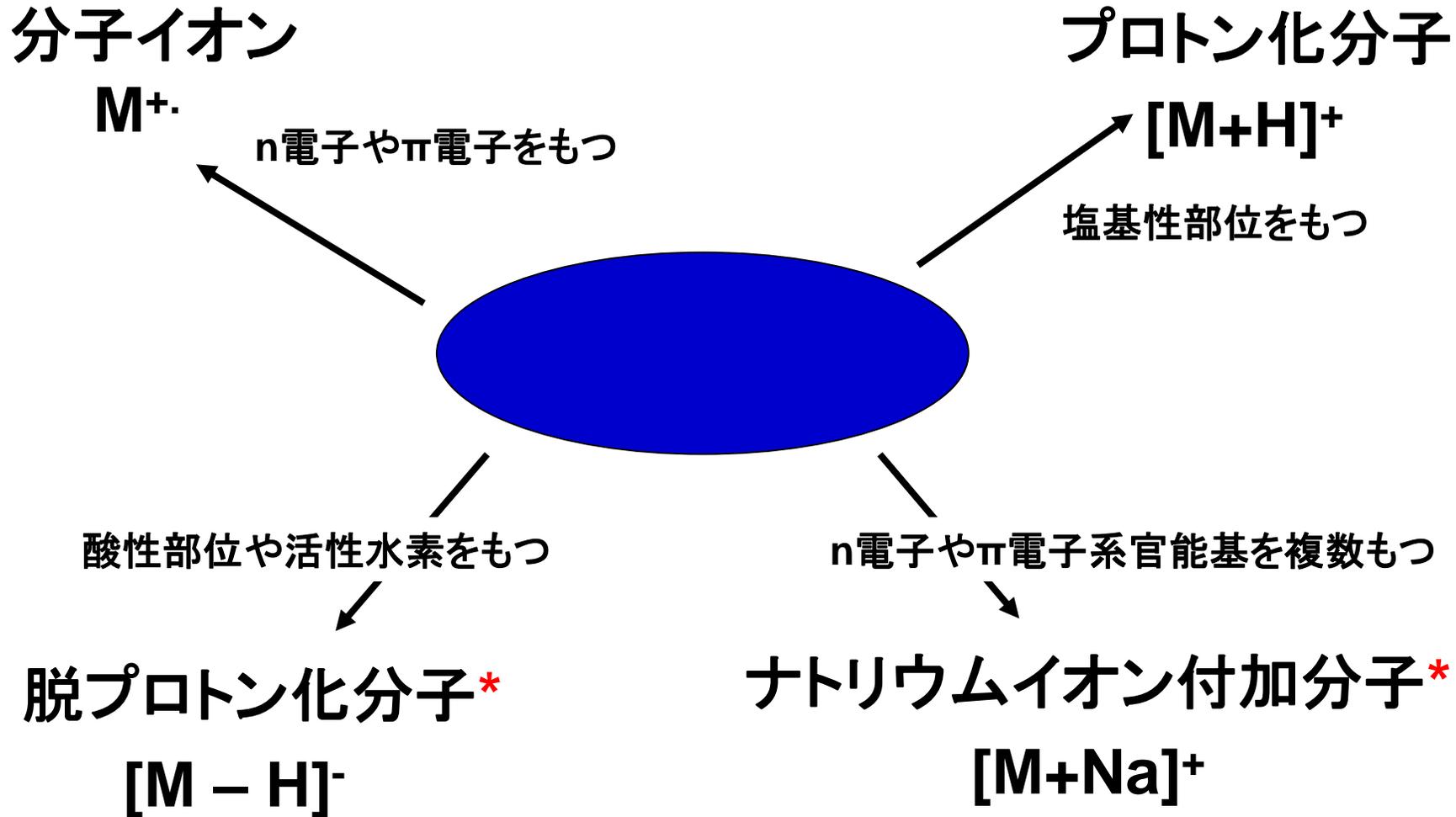
1960-1980:ハードイオン化からソフトイオン化への移行期

1980-2000:ソフトイオン化時代

2000-現在:アンビエントイオン化時代



典型的な試料イオンの生成



* すべてのフラグメンテーションが不對電子または電荷によって誘導されるわけではない

イオン化反応と反応生成物

イオン化反応

反応生成物



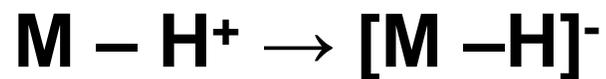
プロトン付加分子



ナトリウムイオン付加分子



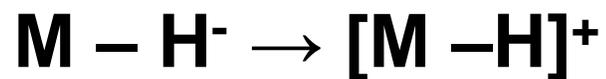
負の分子イオン



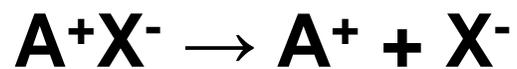
脱プロトン分子



正の分子イオン



脱ヒドライド分子



イオン解離分子

イオン化反応と熱化学量

イオン化反応

関係する熱化学量



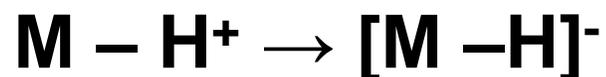
プロトン親和力



ナトリウムイオン親和力



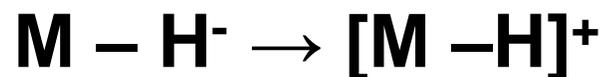
電子親和力



気相酸性度



イオン化エネルギー



ハイドライド親和力



イオン解離定数

熱化学量と生成物

熱化学量

生成するイオン

イオン化エネルギー (IE)	$M^{+\cdot}, M^{n+}$
電子親和力 (EA)	$M^{\cdot-}, M^{n-}$
プロトン親和力 (PA)	$[M+H]^+, [M+nH]^{n+}$
気相塩基性度 (GB)	$[M+H]^+, [M+nH]^{n+}$
液相塩基性度 (LB)	$[M+H]^+, [M+nH]^{n+}$
気相酸性度 (GA)	$[M-H]^-, [M-nH]^{n-}$
液相酸性度 (LA)	$[M-H]^-, [M-nH]^{n-}$
アルカリ金属イオン親和力	$[M+Li]^+, [M+Na]^+, [M+K]^+$
イオン解離定数	A^+ and X^-
ハイドライドイオン親和力 (H ⁻ A)	$[M-H]^+$
再結合エネルギー (RE)	$M^{+\cdot}, M^{n+}$

代表的なイオン化反応と分子の性質

イオン化反応

分子のイオン化部位

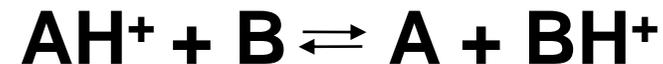
$M + H^+ \rightarrow [M+H]^+$ 塩基性部位にプロトンが結合

$M - H^+ \rightarrow [M - H]^-$ 酸性部位からプロトン放出

$M - e^- \rightarrow M^{\cdot+}$ 電子過剰部位から電子放出

気相塩基性度 (GB)

- 分子にプロトンを付加させたときのギブスエネルギー変化の負値

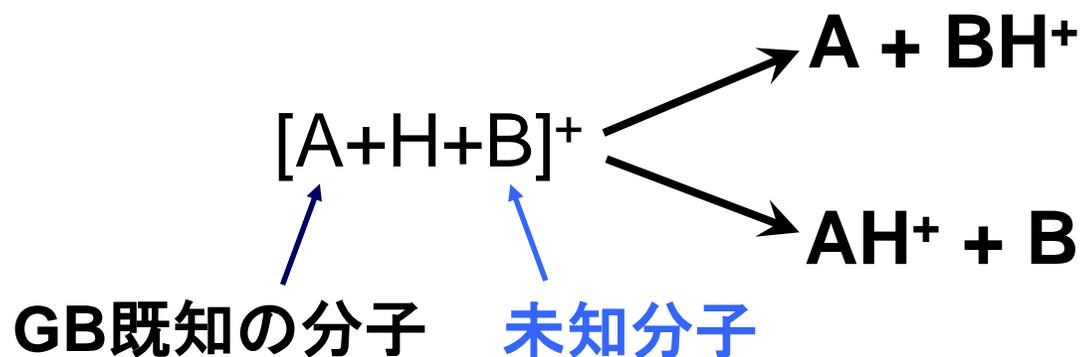


- $GB = -\Delta G = T\Delta S - \Delta H$

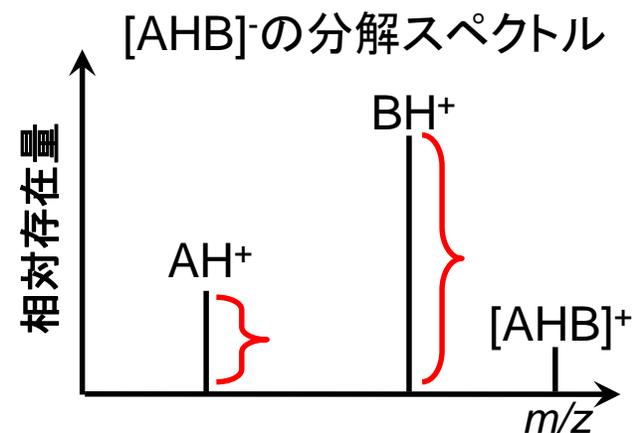
$$\Delta G_A - \Delta G_B = -RT \ln \frac{[AH^+]}{[BH^+]}$$

GBの測定法

1. Kinetic method
2. Equilibrium method



$$GB_A - GB_B = RT \ln \frac{[AH^+]}{[BH^+]}$$

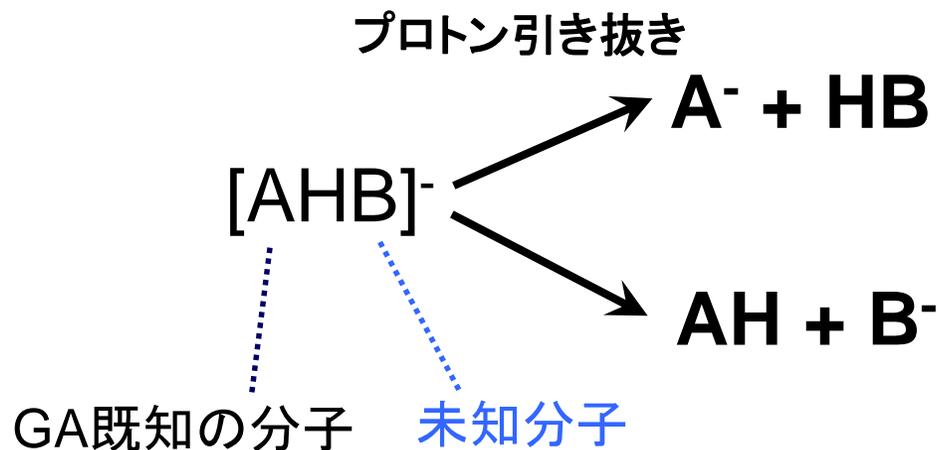


気相酸性度 (GA)

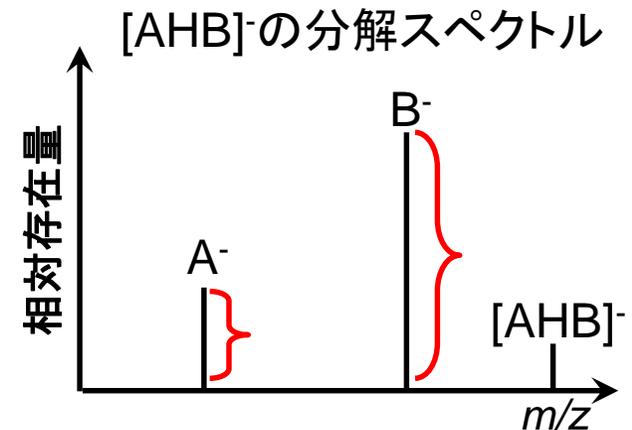
- 分子からプロトンを引き抜いたときの自由エネルギー変化の負値 ($-\Delta G$): $M \rightarrow [M - H]^- + H^+$

$$GA_A - GA_B = RT \ln \frac{[A^-]}{[B^-]}$$

Kinetic method により測定



AとB、どちらがプロトンを放出しやすいか？

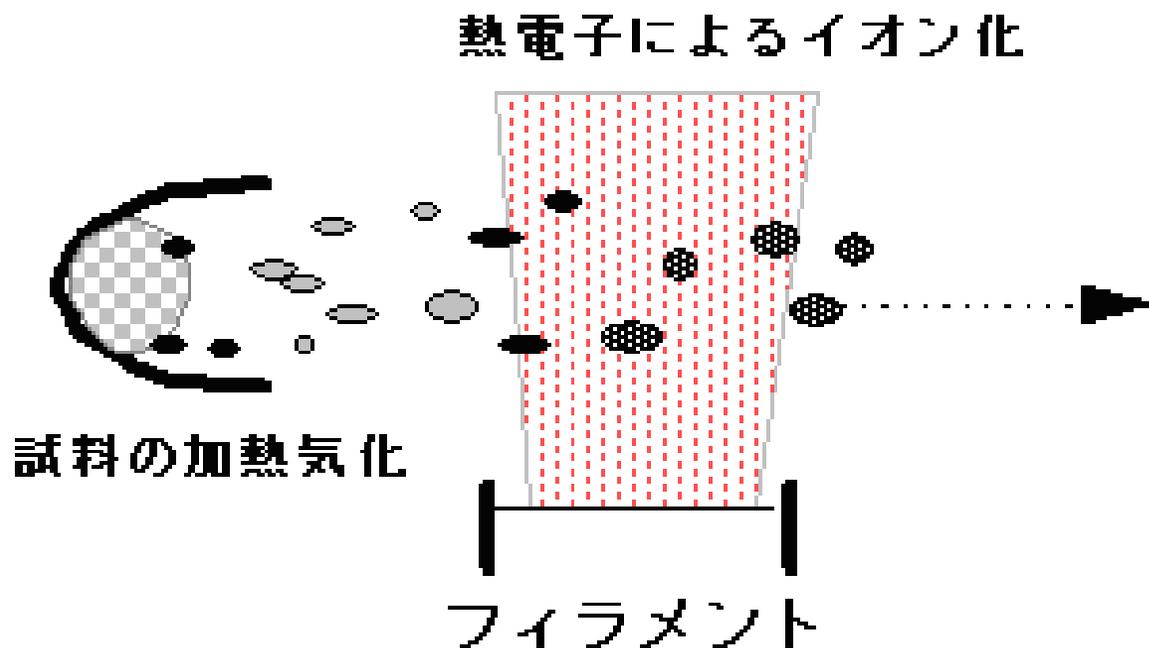


様々なイオン化法とイオン化反応

1. 電子イオン化 (EI)
2. 化学イオン化 (CI)
3. マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI)
4. エレクトロスプレーイオン化 (ESI)
5. 大気圧化学イオン化 (APCI)
6. 高速原子衝撃 (FAB)

<電子イオン化法>

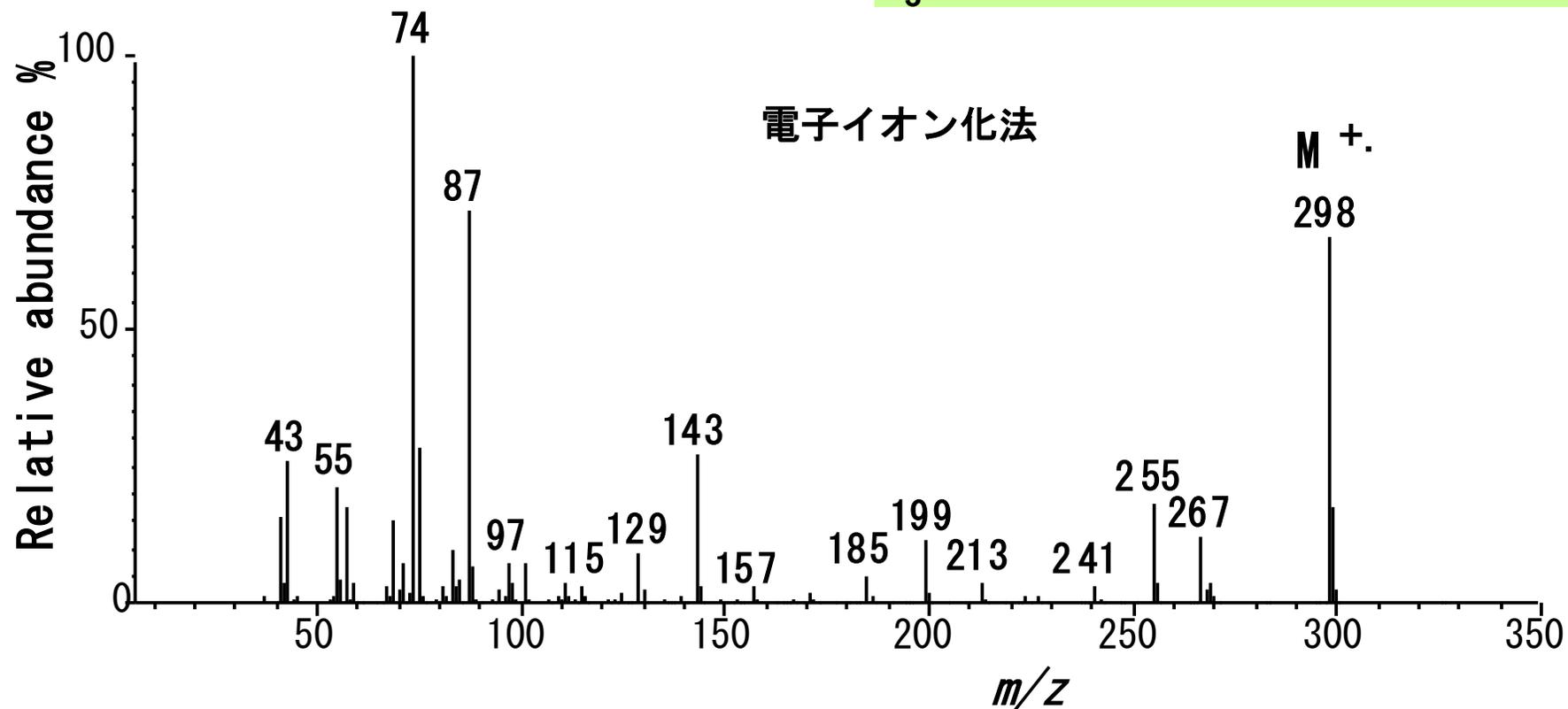
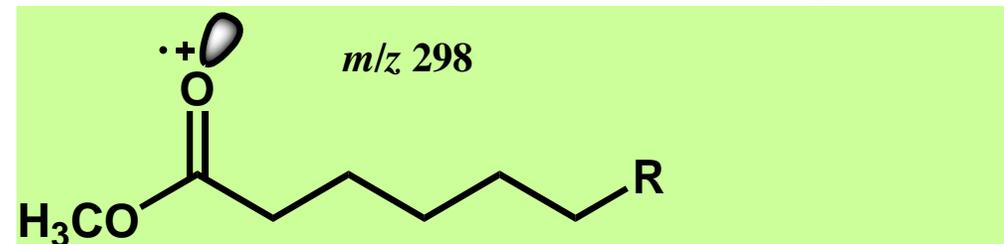
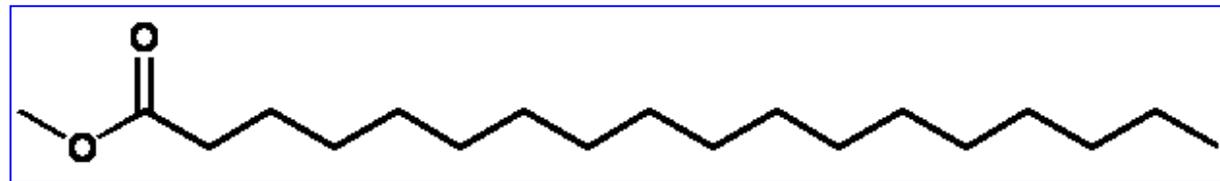
1. **イオン化エネルギー** (正の分子イオン M^+ の生成に関連).
有機化合物では 10 eV 程度.
2. **電子親和力** (負の分子イオン M^- の生成に関連).
電気陰性度の高いハロゲン, ニトロ基, シアノ基, イオウ原子などを
含むときに高い値をもつ.



電子イオン化で生成するイオン種 分子イオン $M^{+\cdot}$

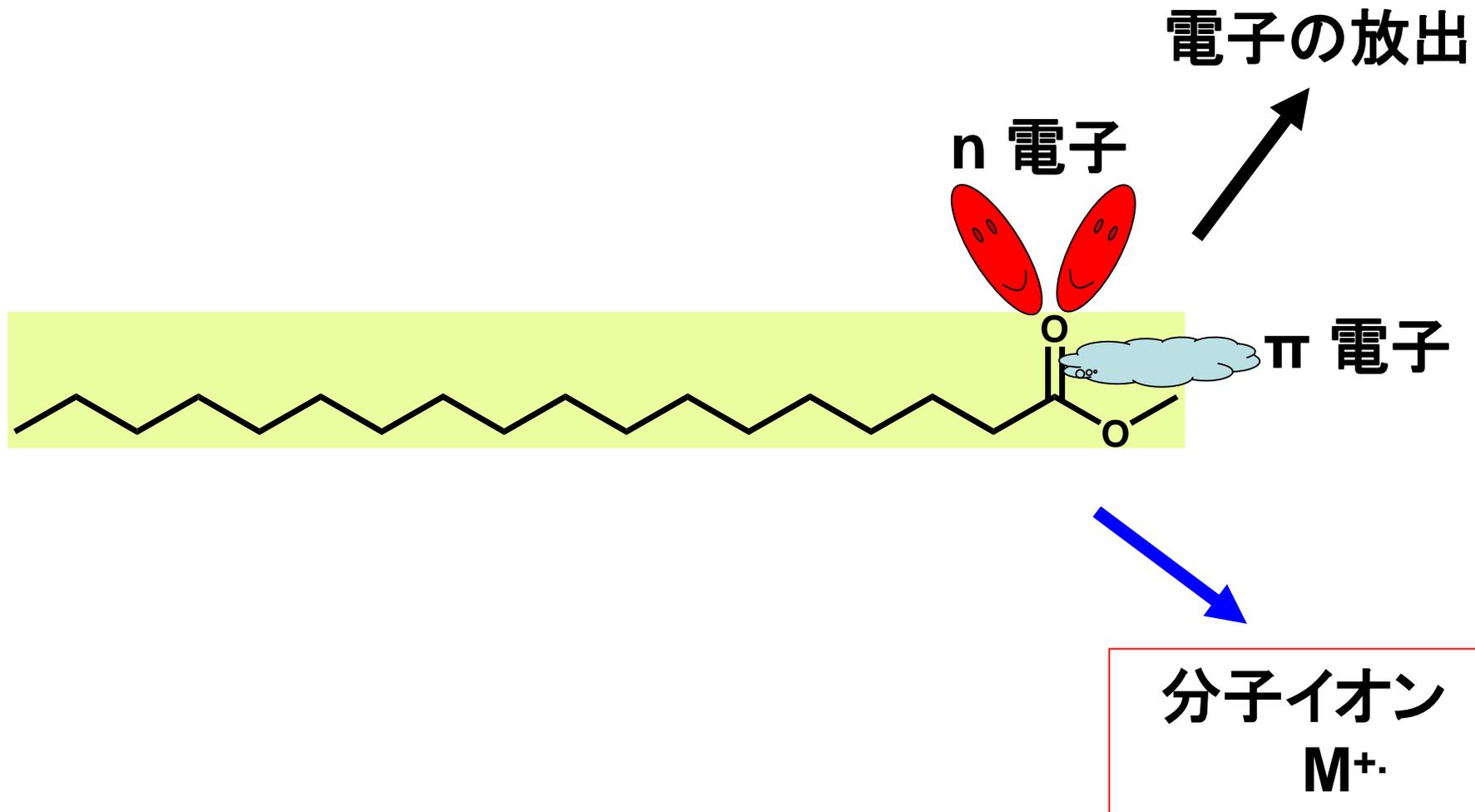


分子イオンの構造

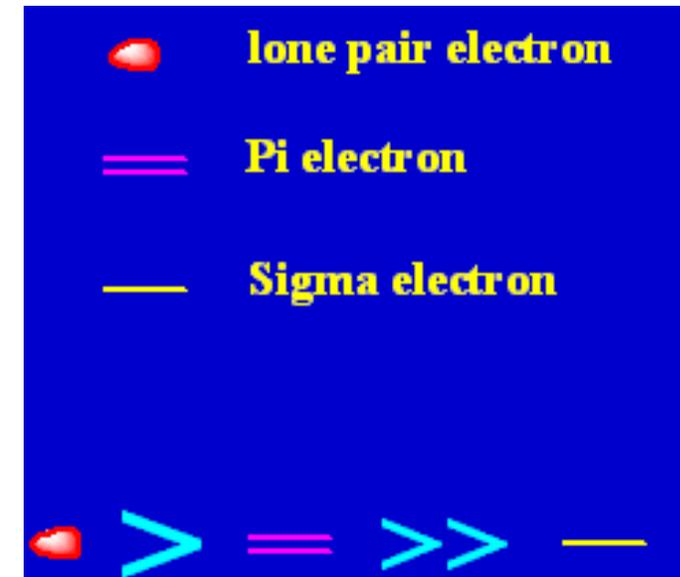
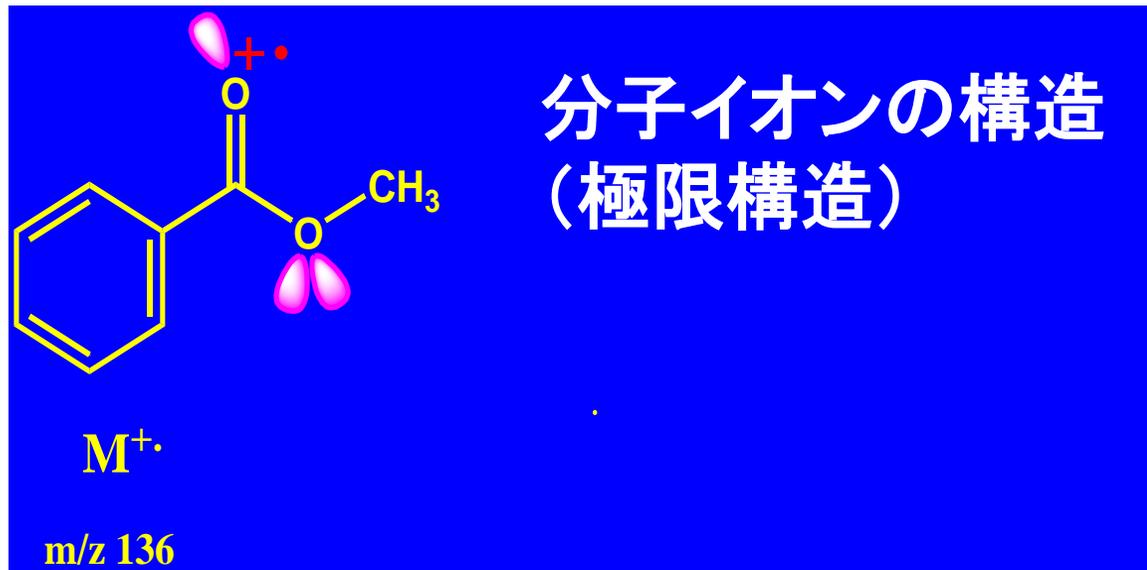
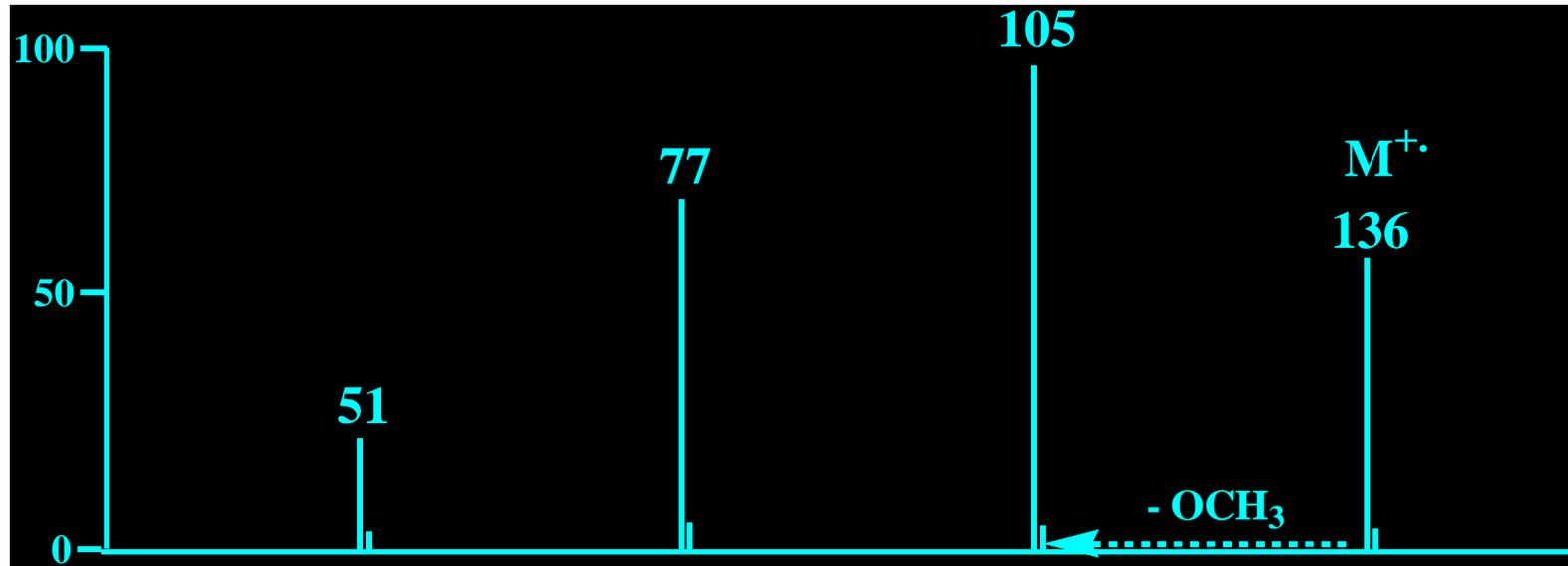


正の分子イオン M^+ の生成

有機分子のイオン化エネルギー 10 eV 程度

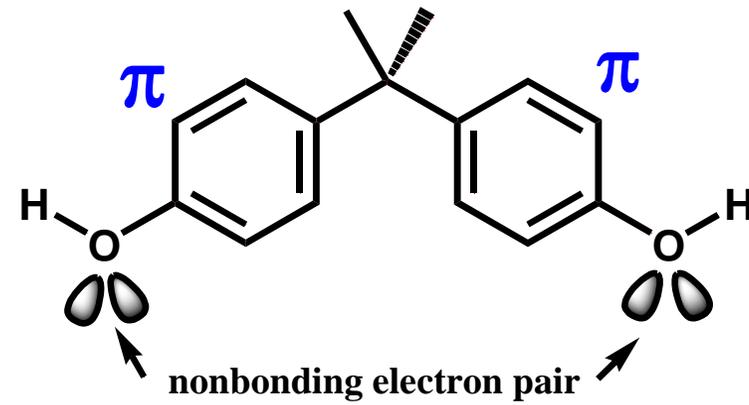


安息香酸メチルエステルの分子イオン



電子を放出し易い順序

ビスフェノールAの分子イオン M⁺ (m/z 228) の極限構造

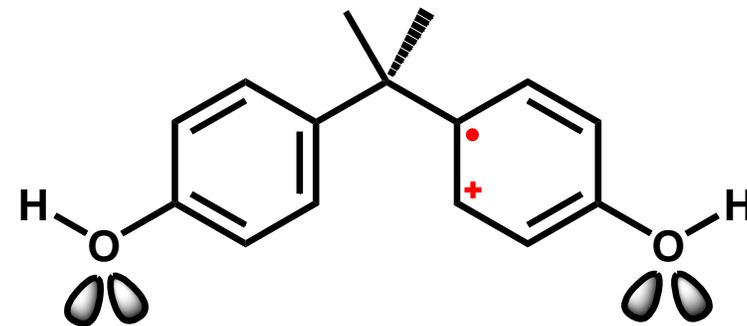
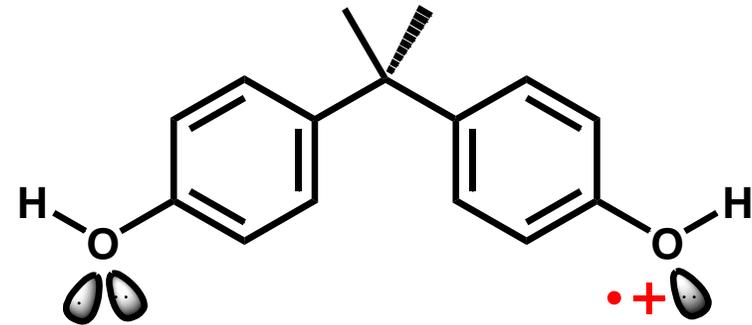


Legend for electron types:

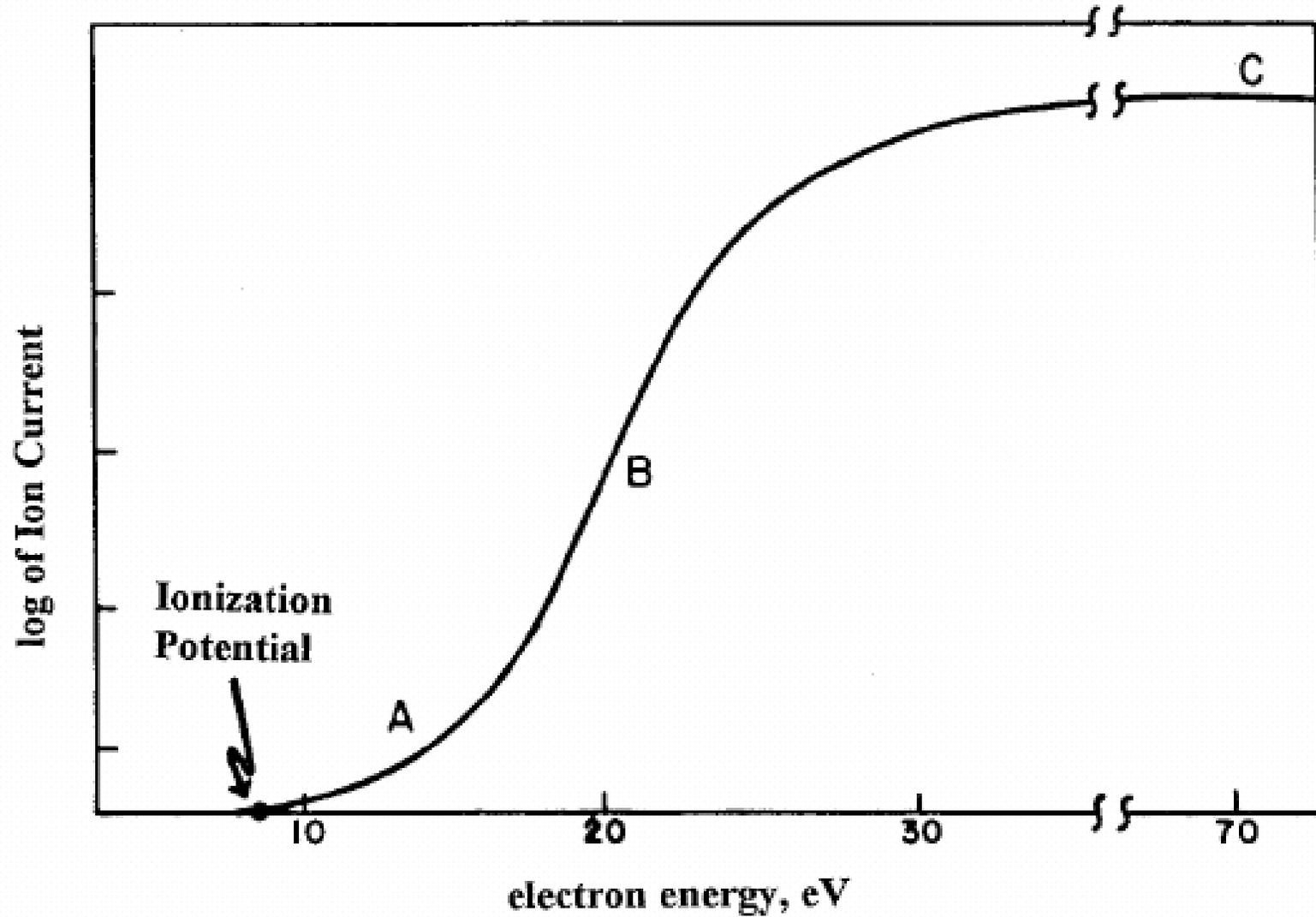
- 非結合電子対 (Nonbonding electron pair)
- Pi electron
- Sigma electron

Order of electron release (from left to right):

電子を放出し易い順序



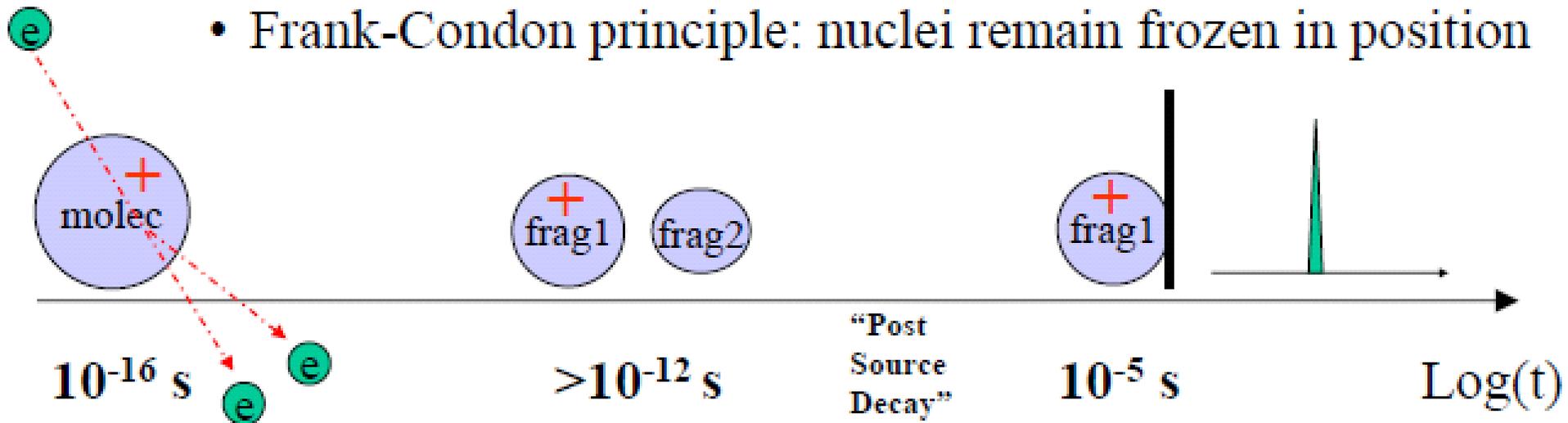
Ionization Efficiency vs. Electron Energy 1



Relationship between ion production and energy (electron volts) of ionizing electrons: *region A*, threshold region, principally molecular ions produced; *region B*, production of fragment ions becomes important; *region C*, routine operation, mostly fragment ions.

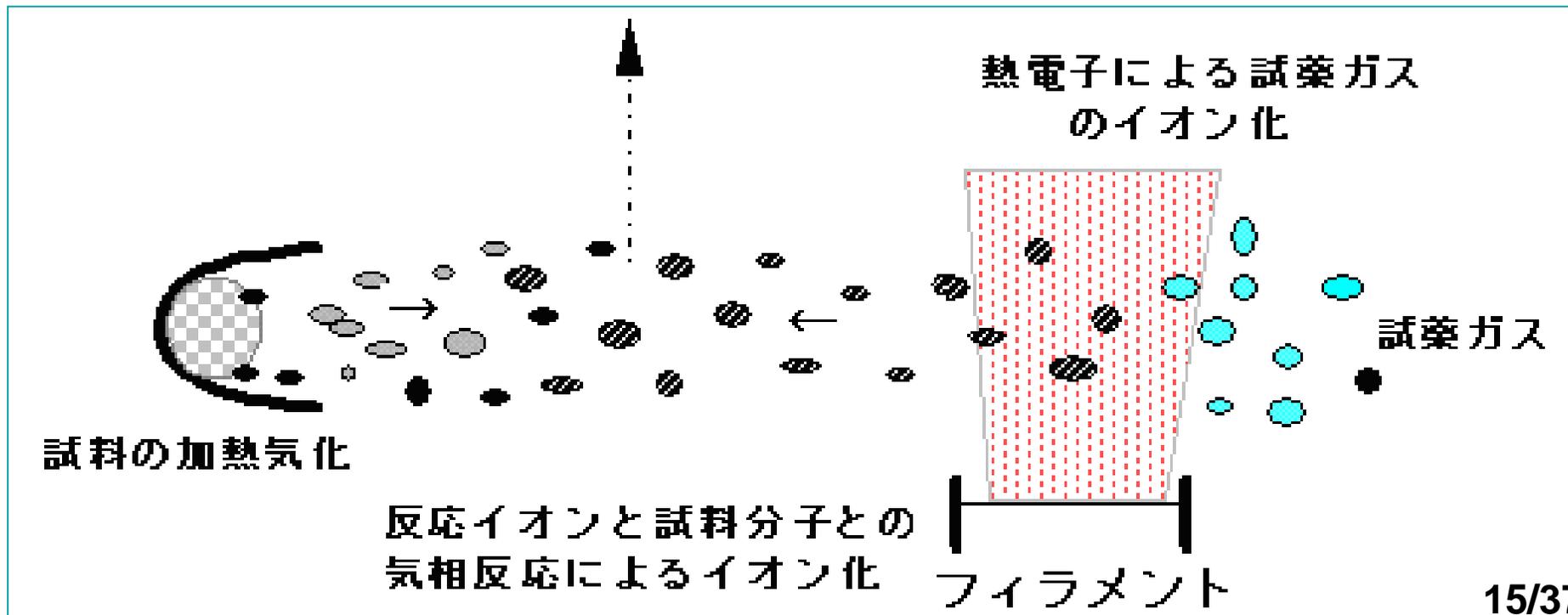
Time Scales of Ionization

- What happens to the molecule when an electron goes by?
 - 70 eV electron \Rightarrow 5×10^6 m/s
 - Molecule = 10 Å = 1 nm
 - Transit time = 2×10^{-16} s
 - Molecular vibrations $> 10^{-12}$ s
 - Electronic time scale $\sim 10^{-16}$ s
 - Frank-Condon principle: nuclei remain frozen in position



<化学イオン化法>

1. **プロトン親和力**または**気相塩基性度** ($[M+H]^+$ の生成に関連)
2. **気相酸性度** ($[M-H]^-$ の生成に関連)
3. **イオン化エネルギー** (M^+ の生成に関連)
4. **電子親和力** (M^- の生成に関連)
5. **ハイドライドイオン親和力** ($[M-H]^+$ の生成に関連)



化学イオン化反応

CI のプロトン移動反応: $[R+H]^+ + M \rightarrow [M+H]^+ + R$

$[M+H]^+$ のフラグメンテーションのエネルギー源は, この反応の反応熱 ΔH (発熱反応では負の値をもつ). 過剰エネルギー ΔE ($= -\Delta H$) は次のようになる.

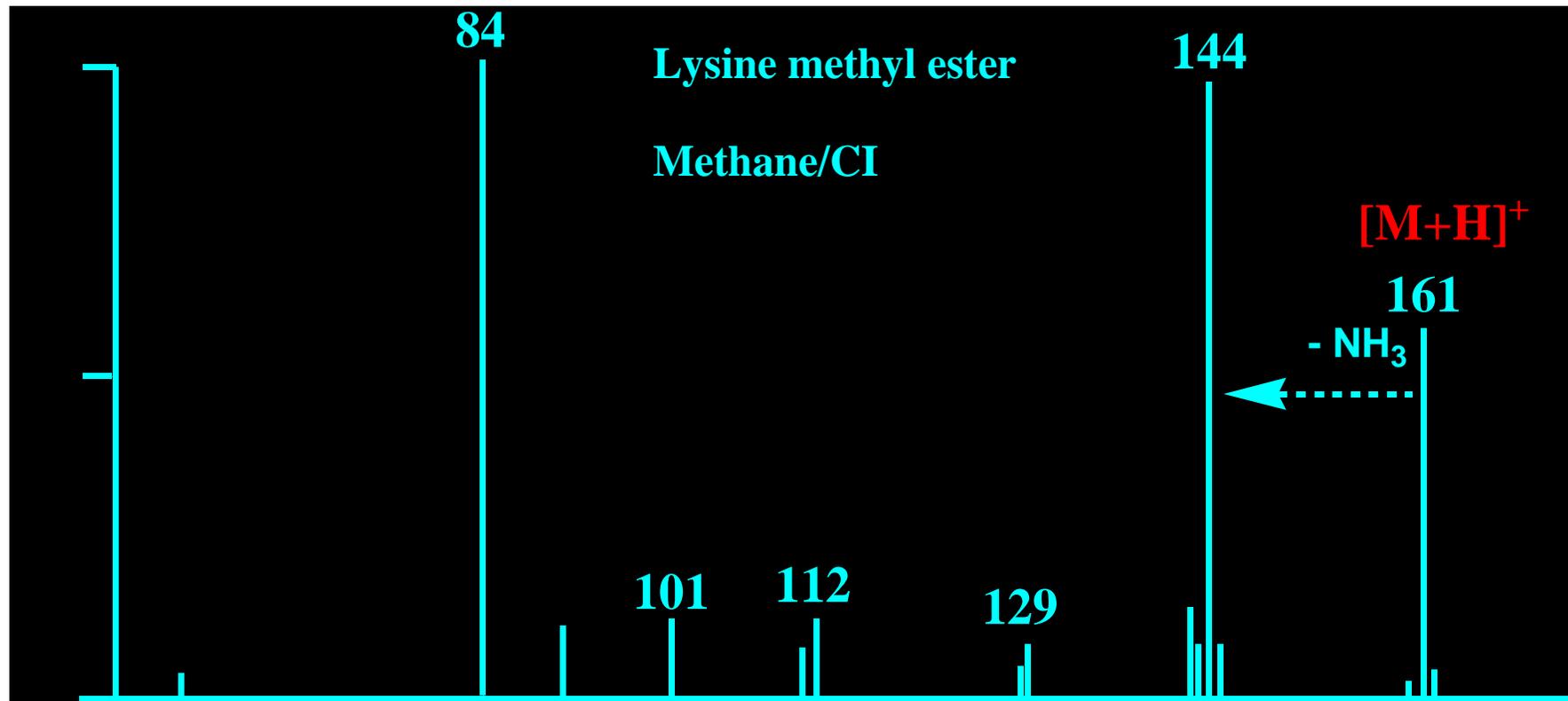
$$\Delta E = PA(M) - PA(R)$$

CIに使われる試薬ガス

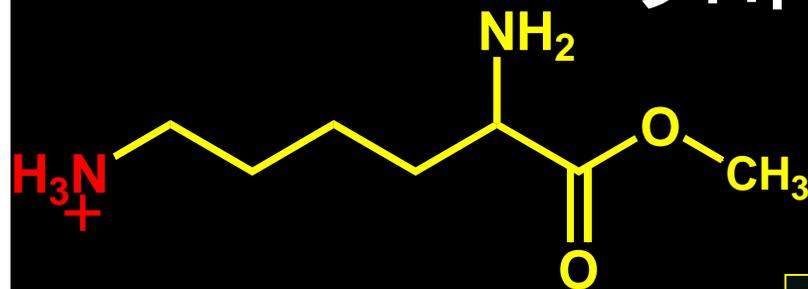
試薬ガス	反応イオン	プロトン親和力(kJ/mol)
メタン CH_4	CH_5^+	551
水蒸気 H_2O	$H^+(H_2O)_n$	697
メタノール CH_3OH	$H^+(CH_3OH)_n$	761
イソブタン $i-C_4H_{10}$	$C_4H_9^+$	820 (824)*
アンモニア NH_3	$H^+(NH_3)_n$	854

イソブタンから生成する反応イオンが試料分子にプロトンを与えると, イソブテン $C_4H_9^+$ になる. * カッコ内のプロトン親和力の値はイソブテンのもの

化学イオン化におけるプロトン化分子 $[M+H]^+$



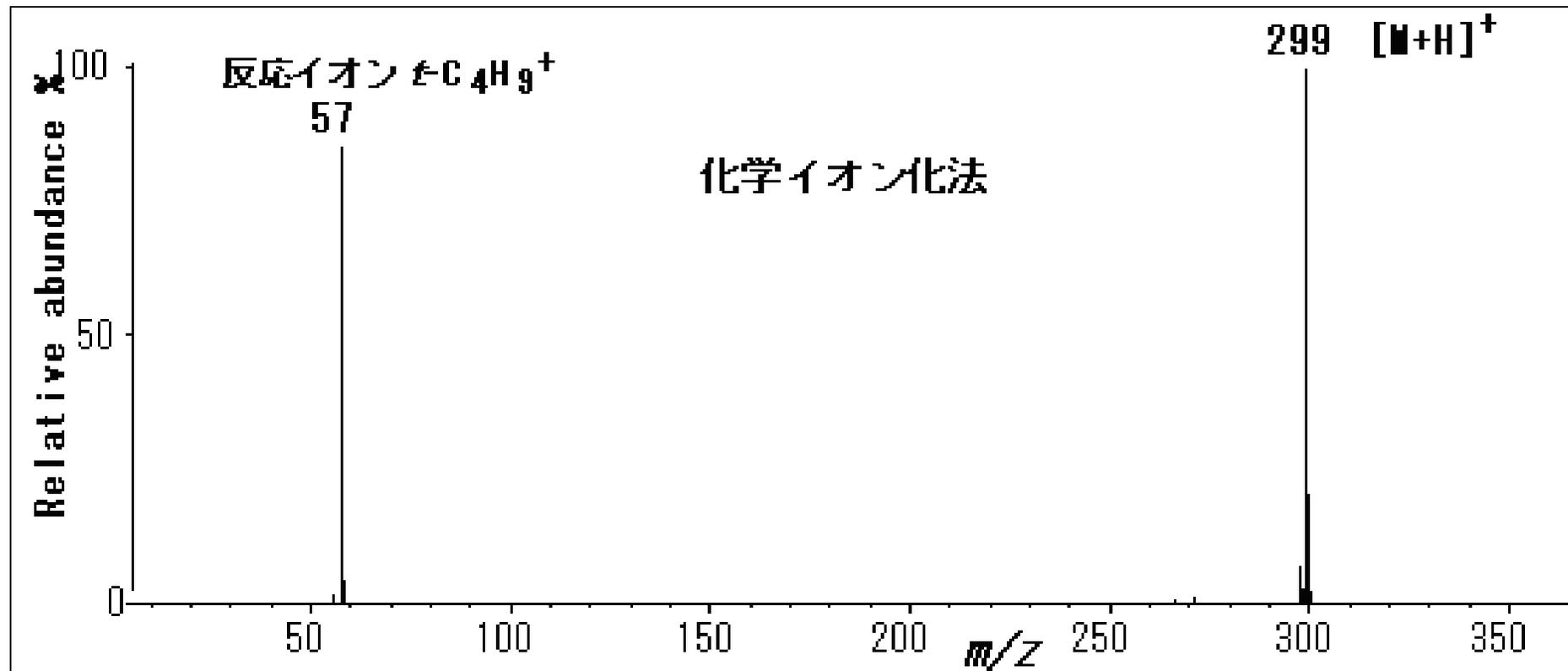
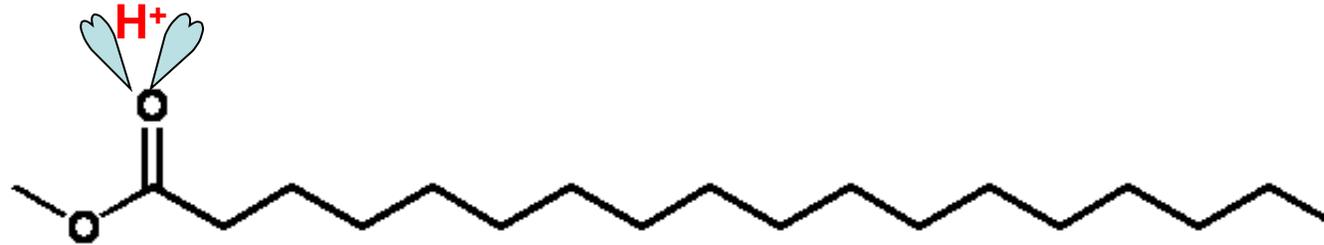
プロトン化分子 $[M+H]^+$ の構造



$[M+H]^+$

塩基性部位にプロトンが結合

メチルステアレート の化学イオン化マススペクトル

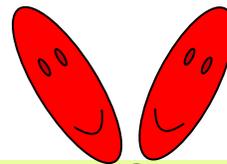


プロトン付加分子 $[M+H]^+$ の生成

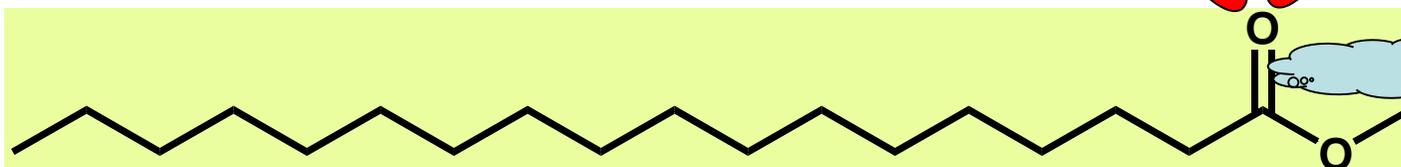
プロトン H^+ の結合

プロトン親和力の大きい部位に結合

n 電子



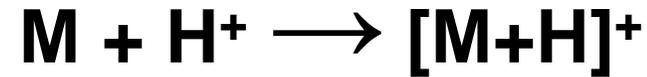
π 電子



プロトン付加分子
 $[M+H]^+$

プロトン親和力 (PA)

- 分子 M やイオンにプロトン H^+ を付加させたときの反応熱の負値 ($-\Delta H$)



- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

- $PA = -\Delta H = -\Delta G - T\Delta S = -\Delta G - T(\Delta S_{\text{vib}} + \Delta S_{\text{rot}} + \Delta S_{\text{trans}})$

気相酸性度 (GA)

- 分子やイオンにプロトンを付加させたときの自由エネルギー変化 (ΔG)

