

# 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)

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

**レポート課題**

# III. フラグメンテーション反応

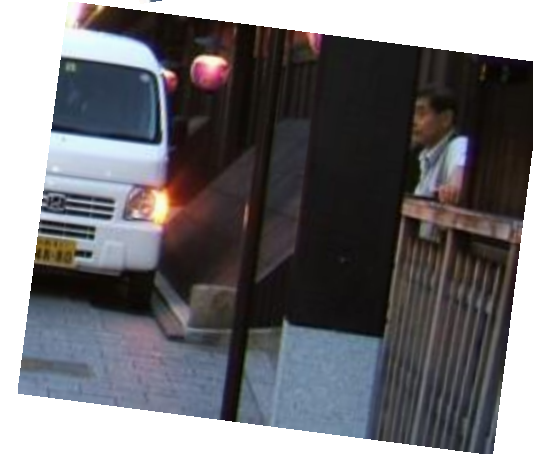
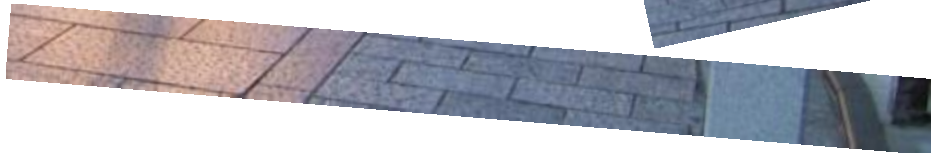
- 1 フラグメンテーションとは
- 2 基本的なフラグメンテーションの型
- 3 水素転移を伴うフラグメンテーション

# フラグメンテーションとは



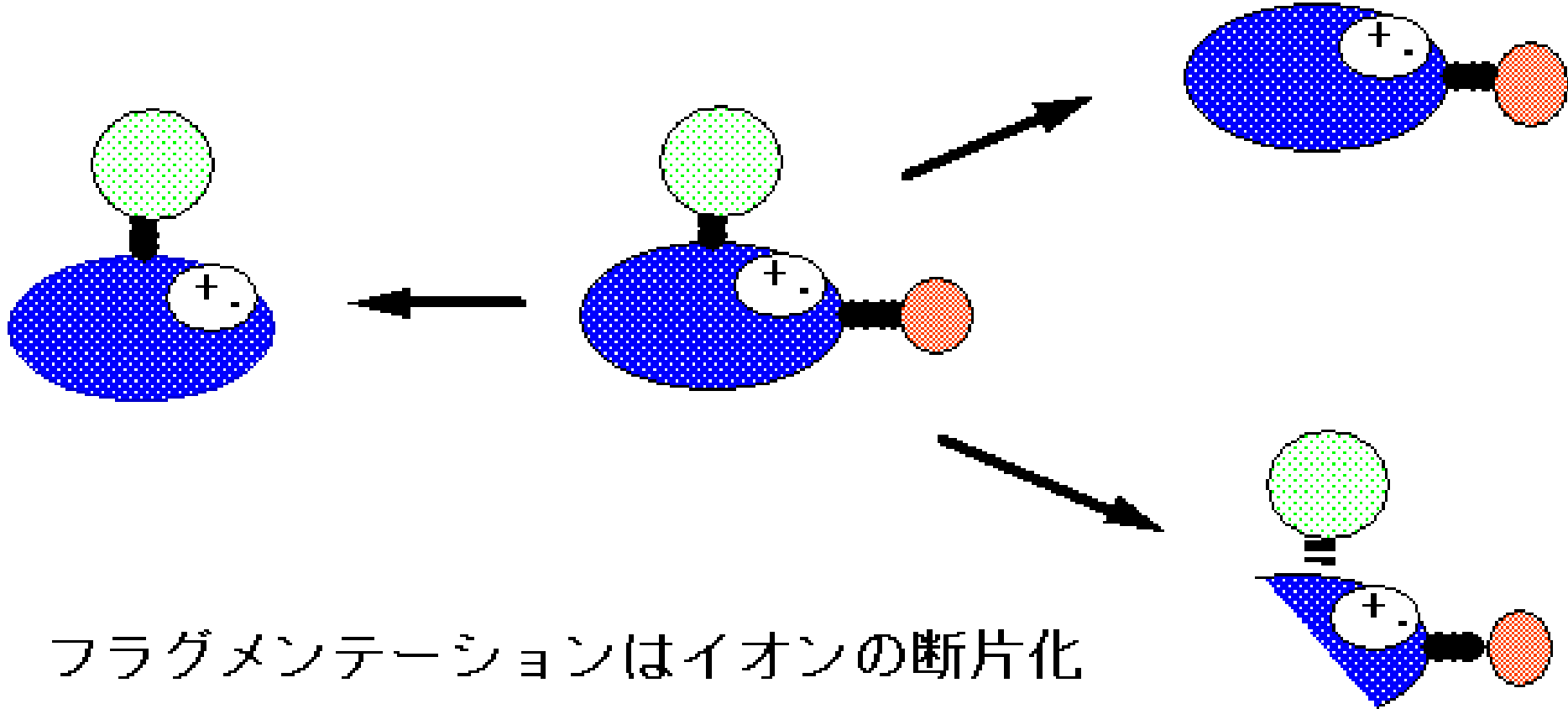


# フラグメンテーションは断片化

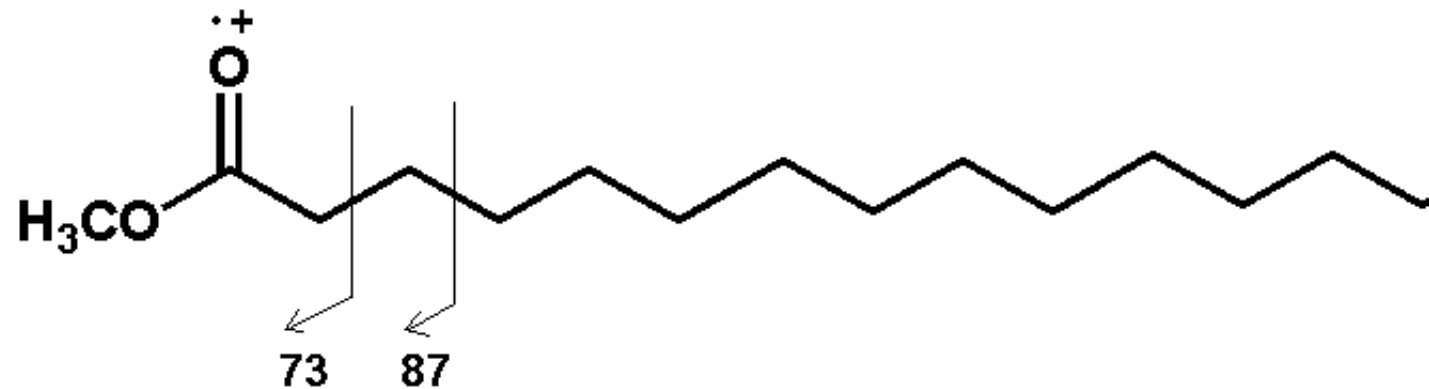
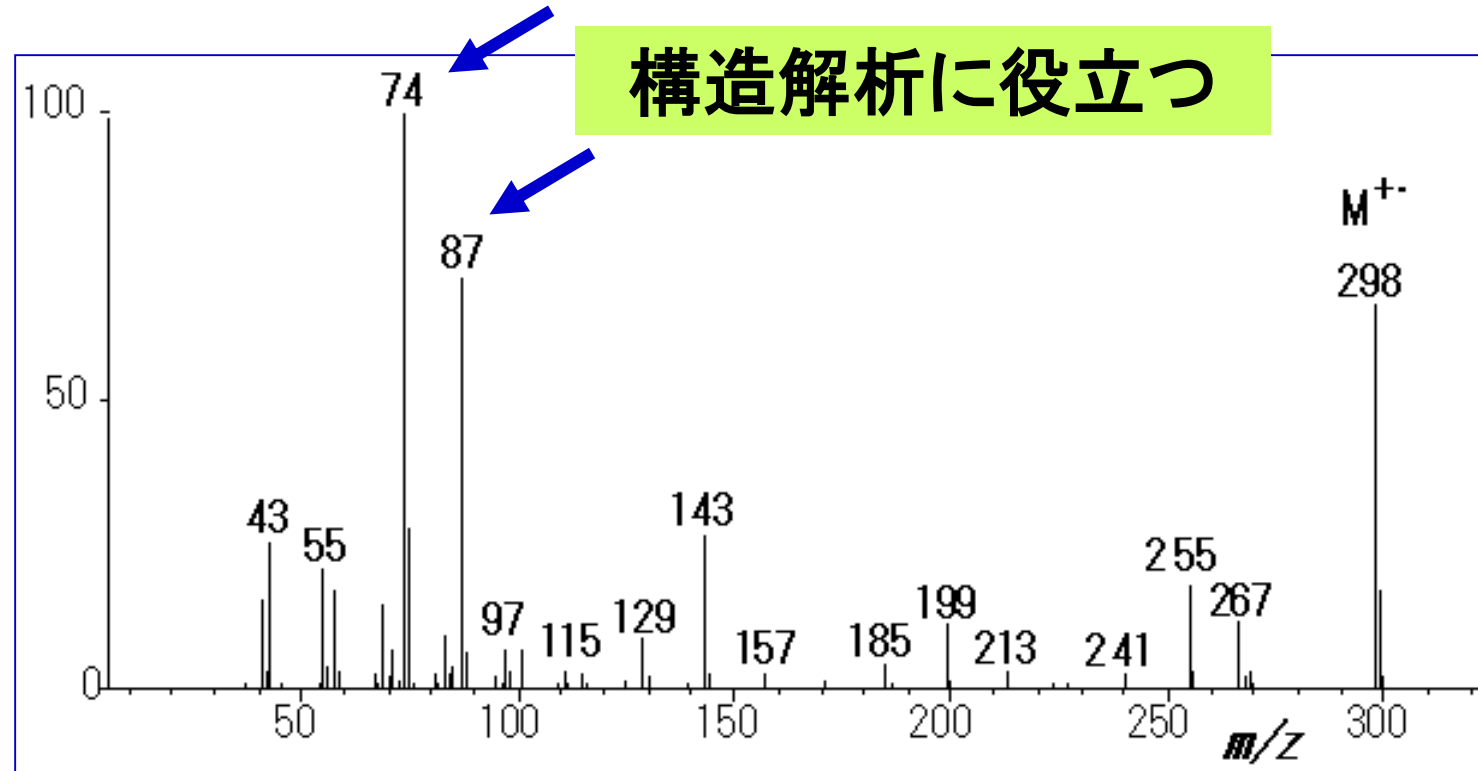


# フラグメンテーションは気相単分子分解反応

- ・気相で起こる化学反応
- ・構造解析に役立つ

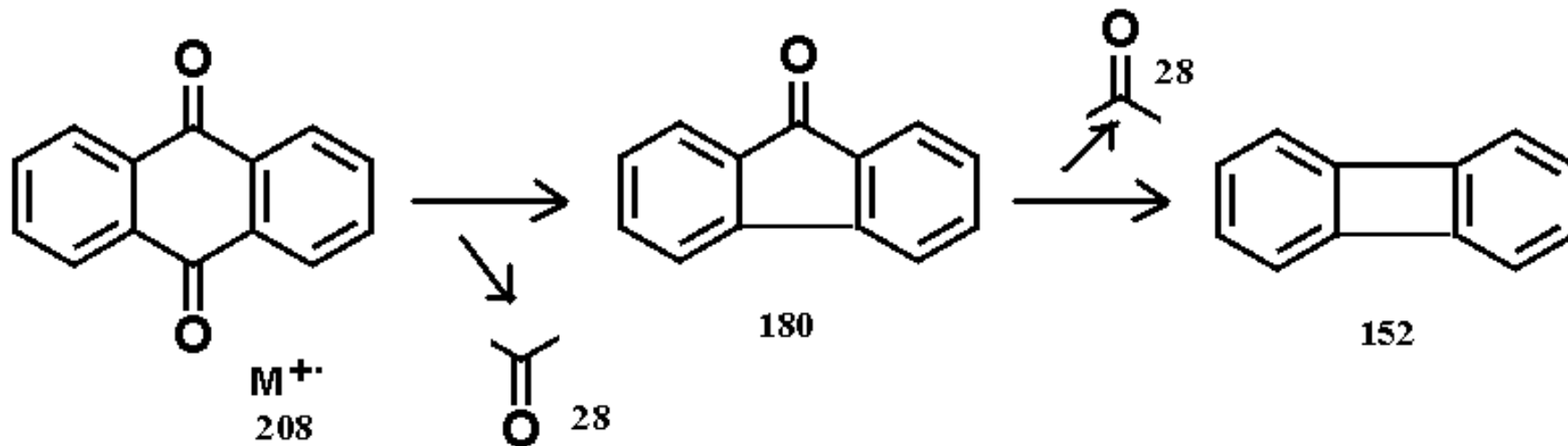
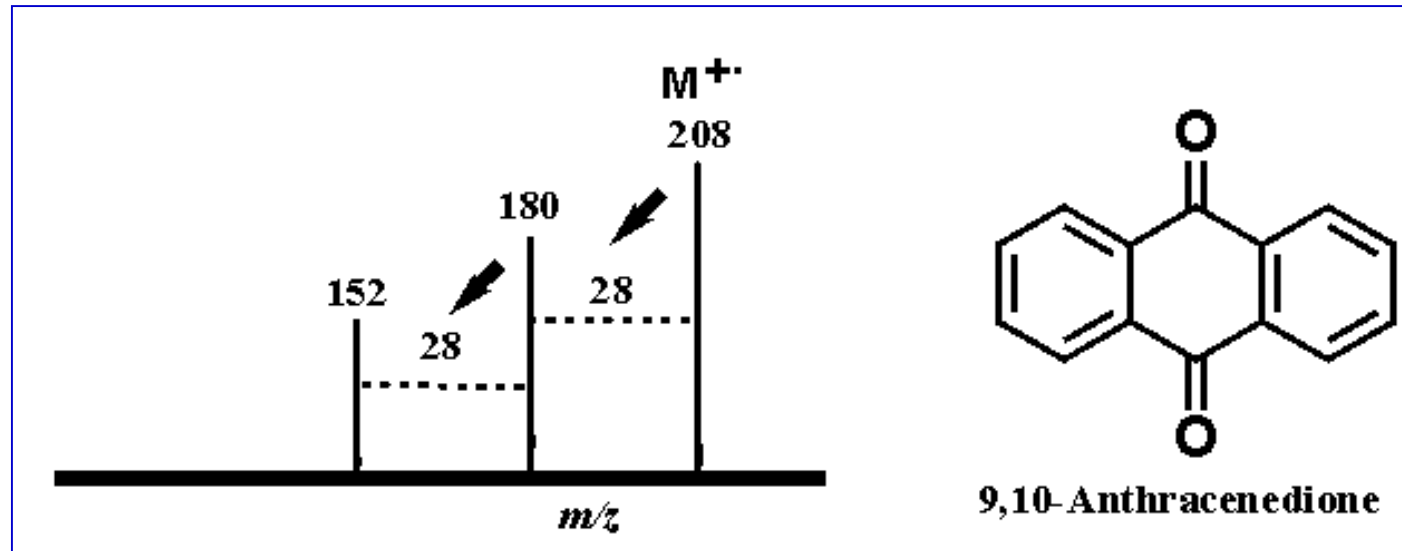


# ステアリン酸メチルエステルのマススペクトル



# 構造解析に役立つフラグメントイオン カルボニル $>C=O$ の存在

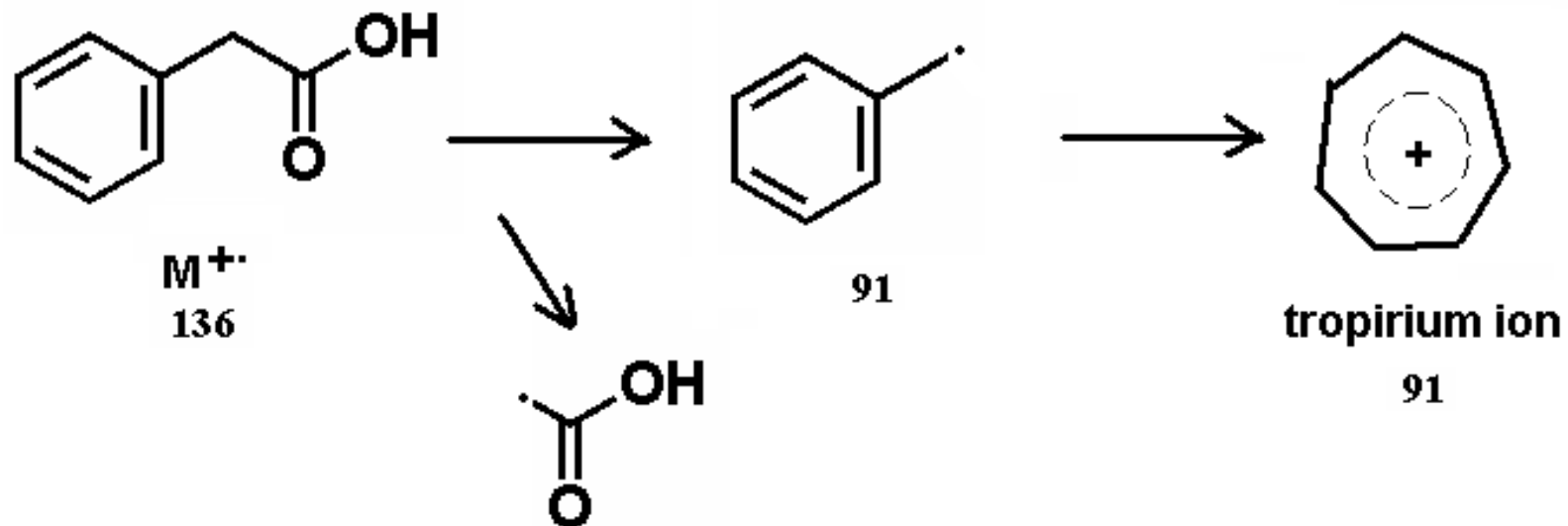
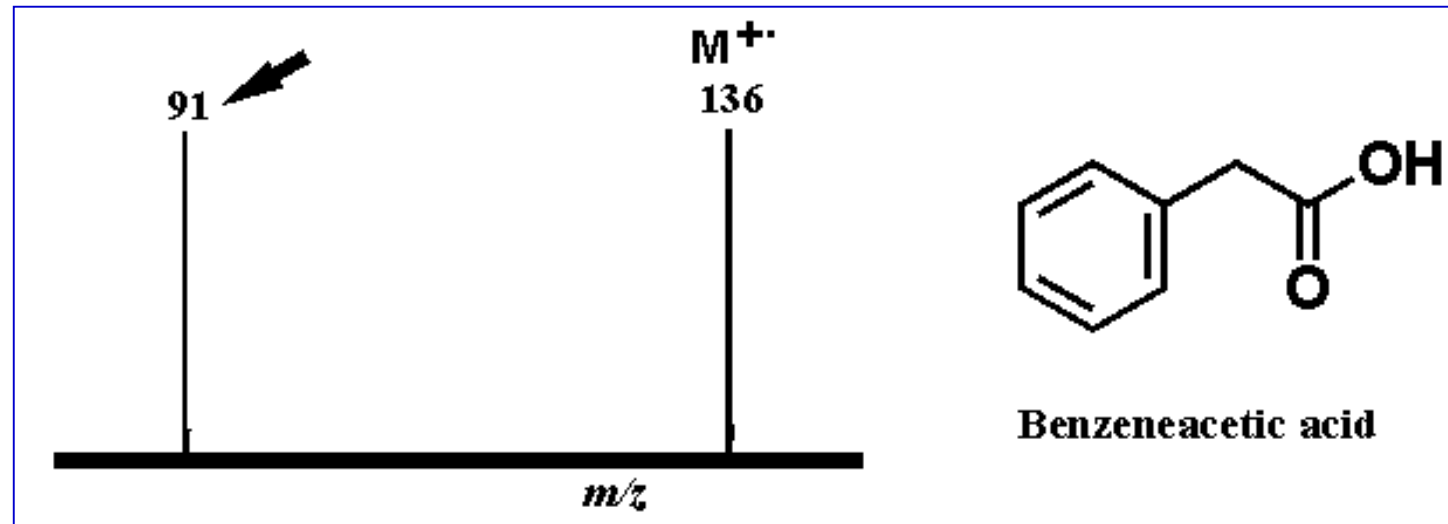
ピーク間の質量差 28 u





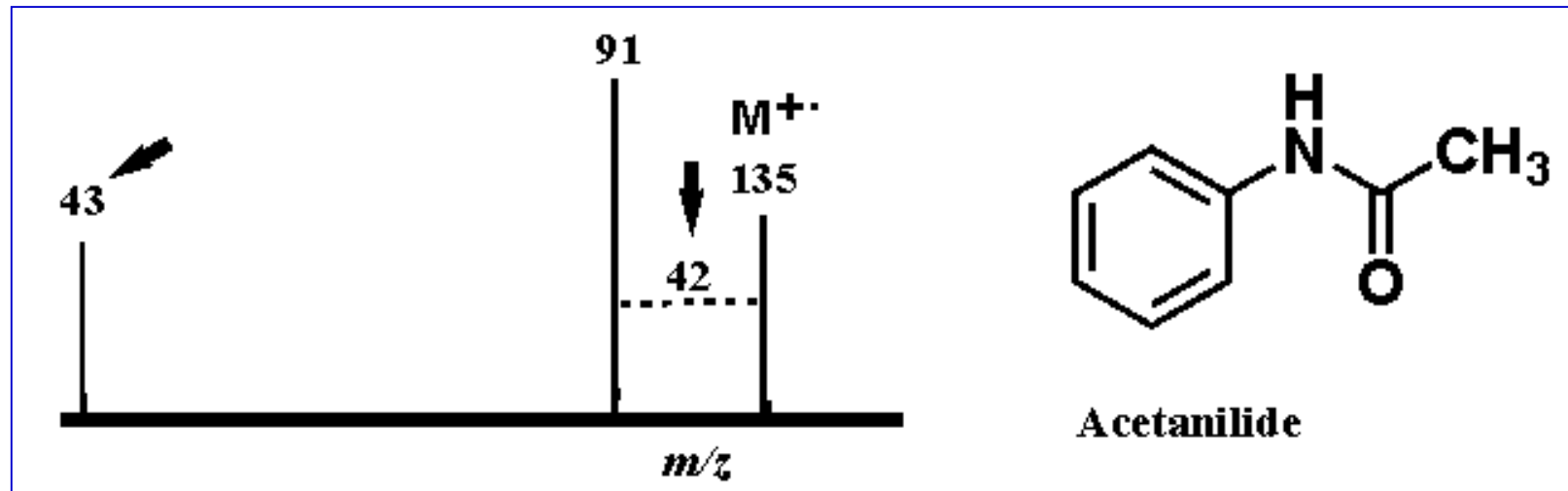
# 構造解析に役立つフラグメントイオン ベンジル構造の存在

$m/z$  91 のピーク

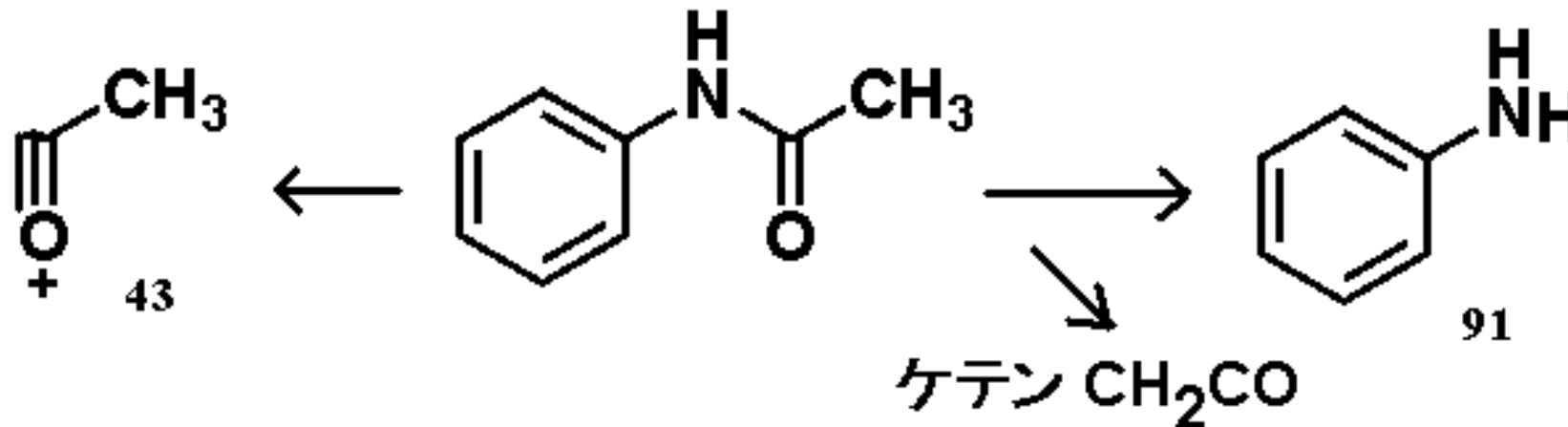


# 構造解析に役立つフラグメントイオン アセチル基の存在

$m/z$  43 のピークと質量差 42u



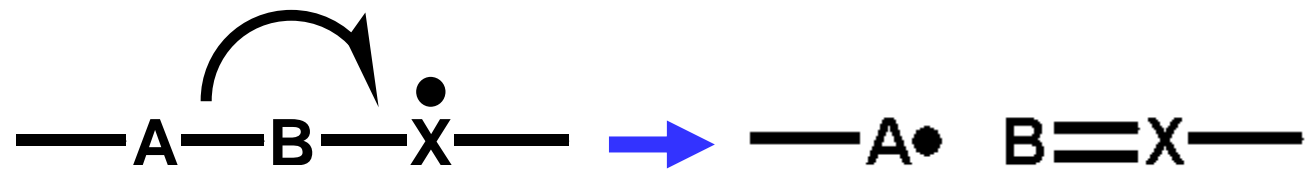
メチル基からの水素転移を伴う！



# 基本的なフラグメンテーションの型

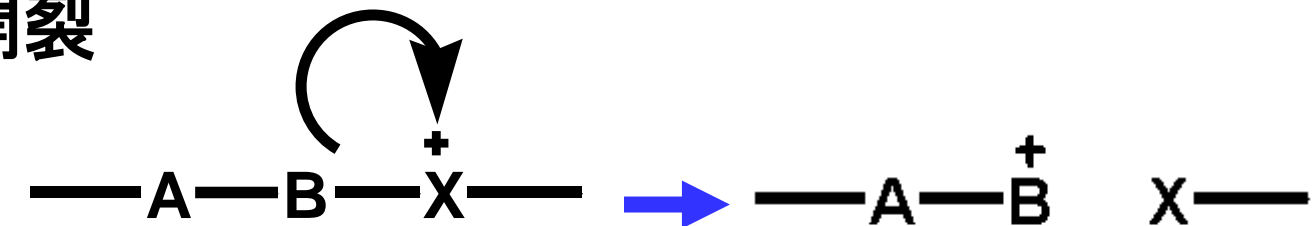
## a. 不對電子誘導型の開裂

(一電子移動)

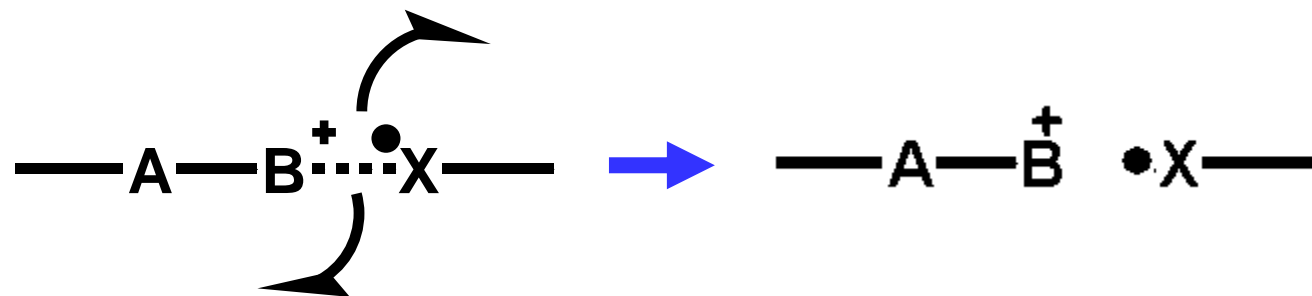


## b. 電荷誘導型の開裂

(二電子移動)

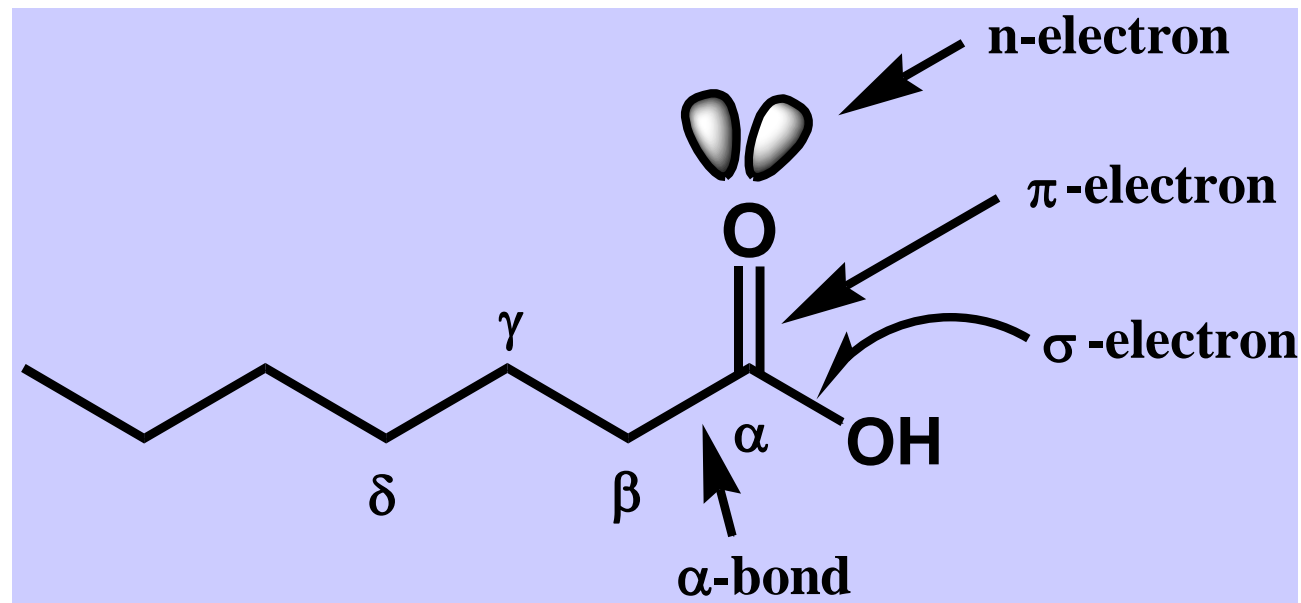


## c. シグマ開裂

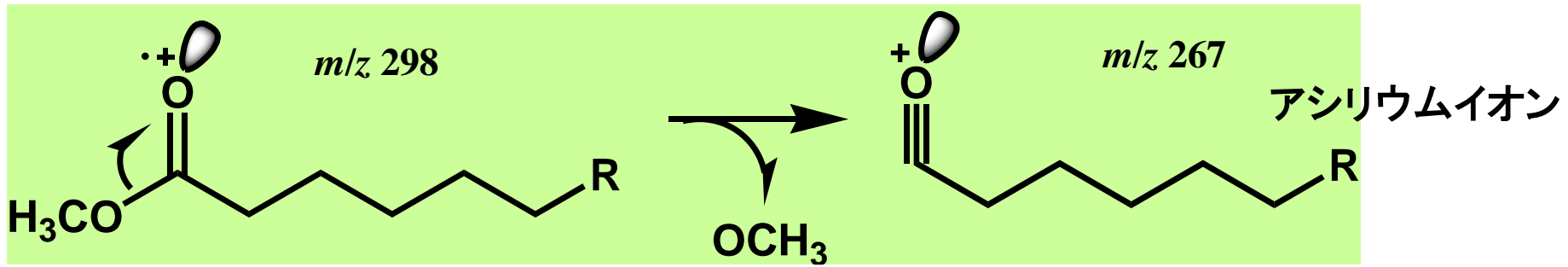


# フラグメンテーションの引き金

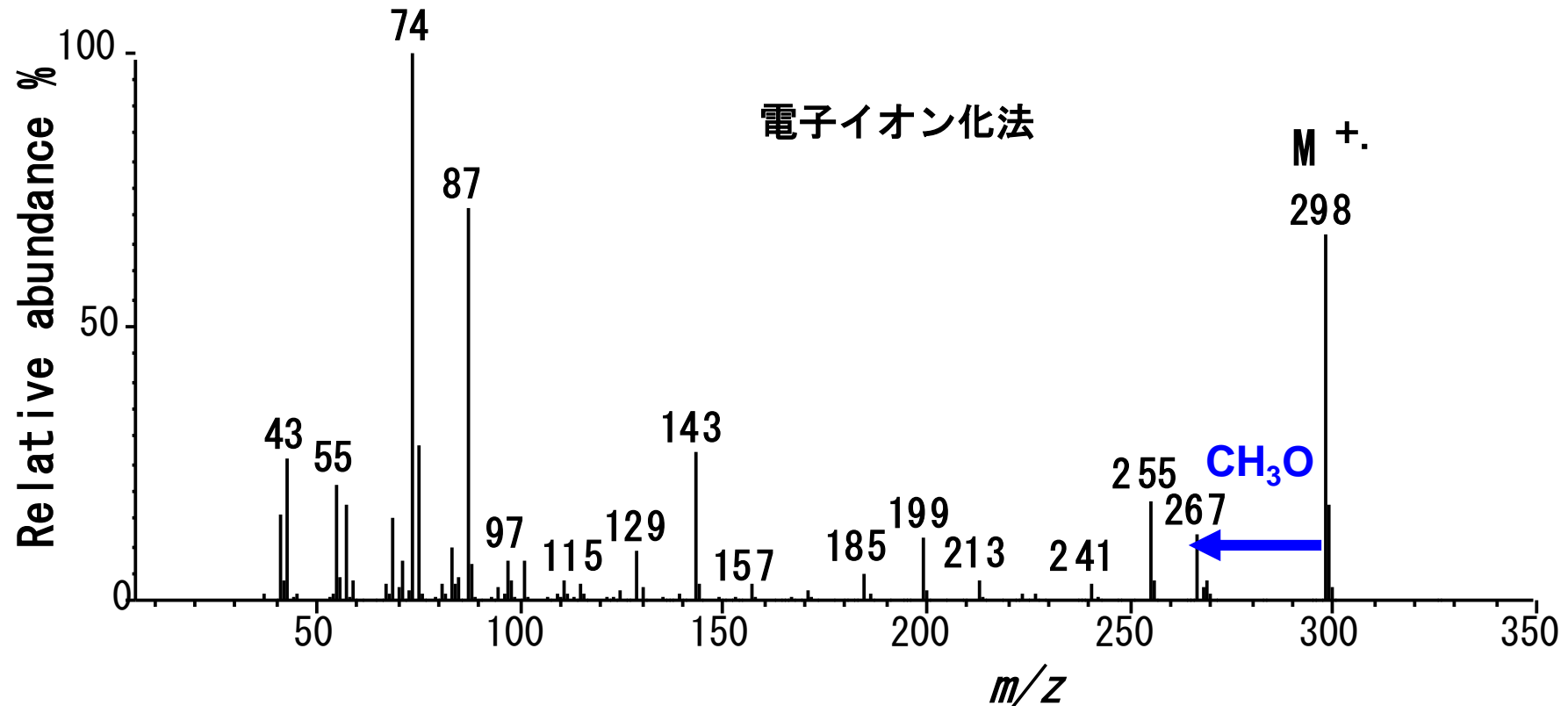
- ・フラグメンテーションのエネルギー源：  
過剰の内部エネルギー（振動と回転のエネルギー）
- ・フラグメンテーションの引き金：  
M<sup>+</sup> のフラグメンテーションは、正電荷 + と**不対電子・**が引き金
- ・引き金と開裂に関する“電子”と“結合”



# a. 不對電子誘導型の開裂 1

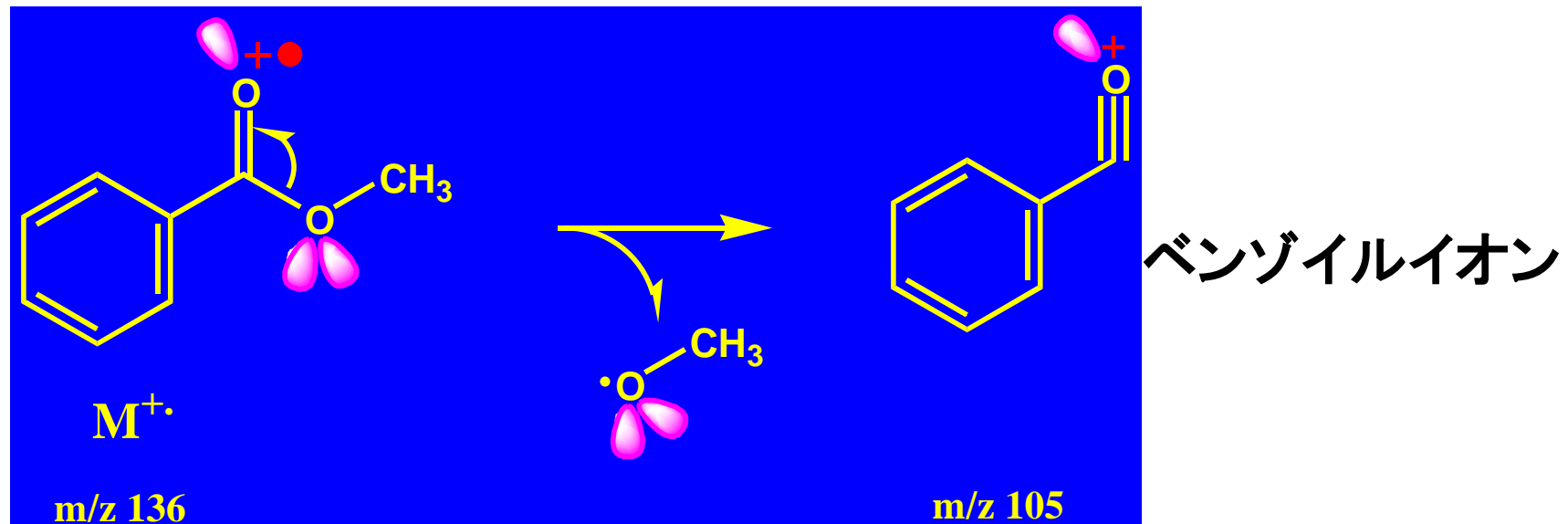
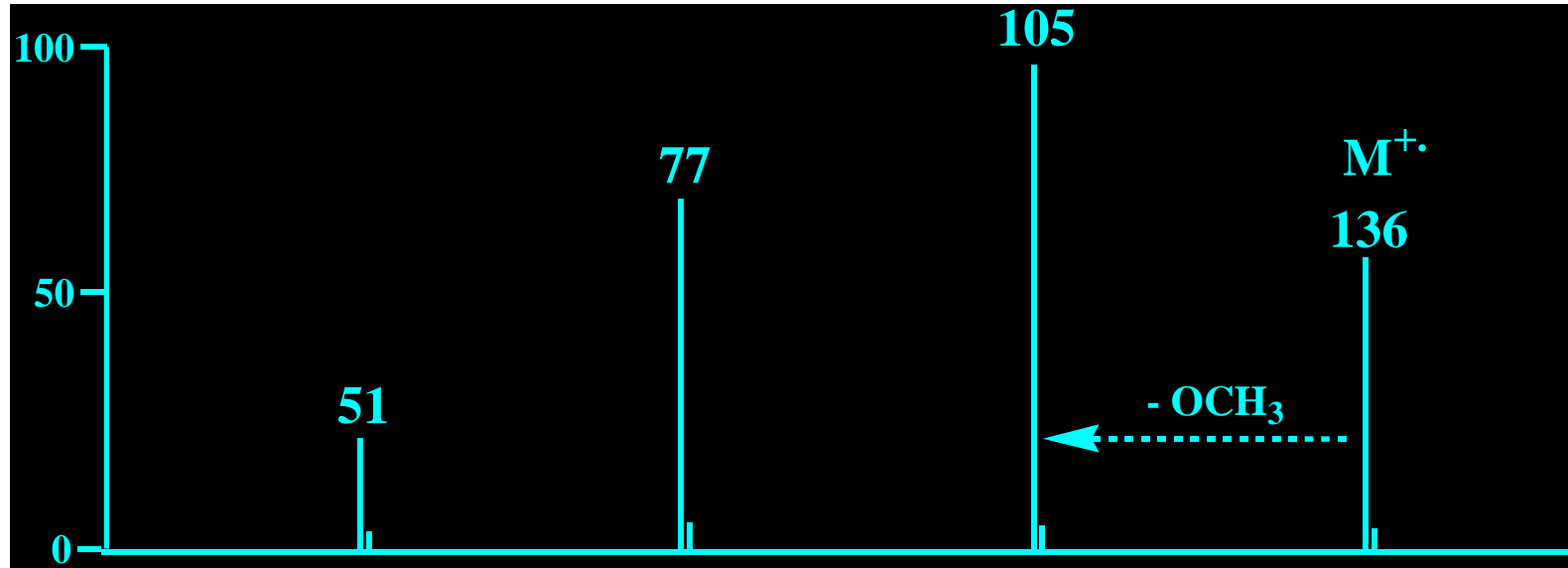


$\alpha$ 開裂(不對電子と共有結合を形成): 電荷の位置は不変



# a. 不對電子誘導型の開裂 2

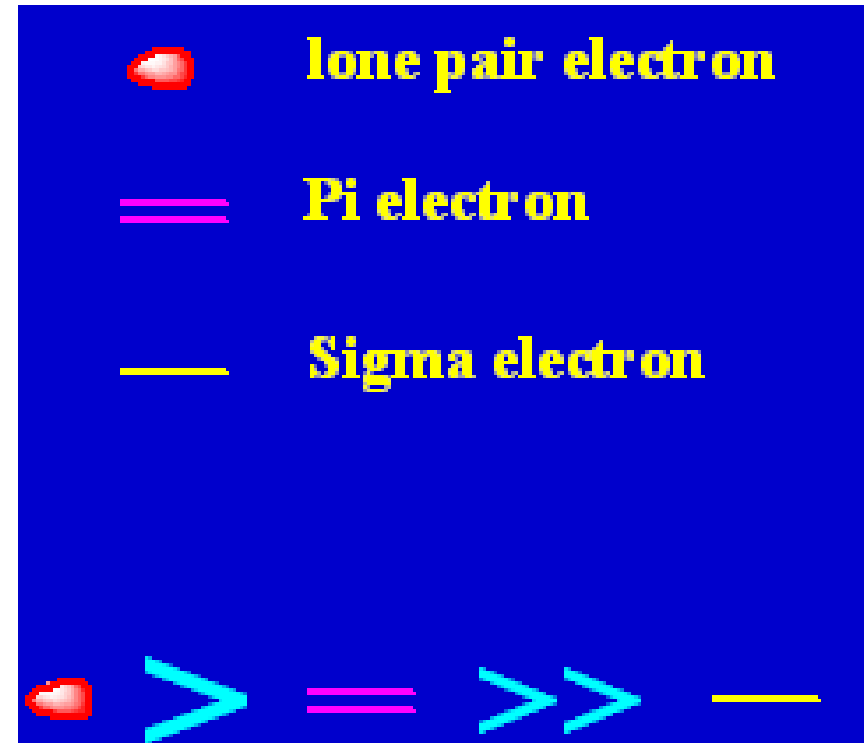
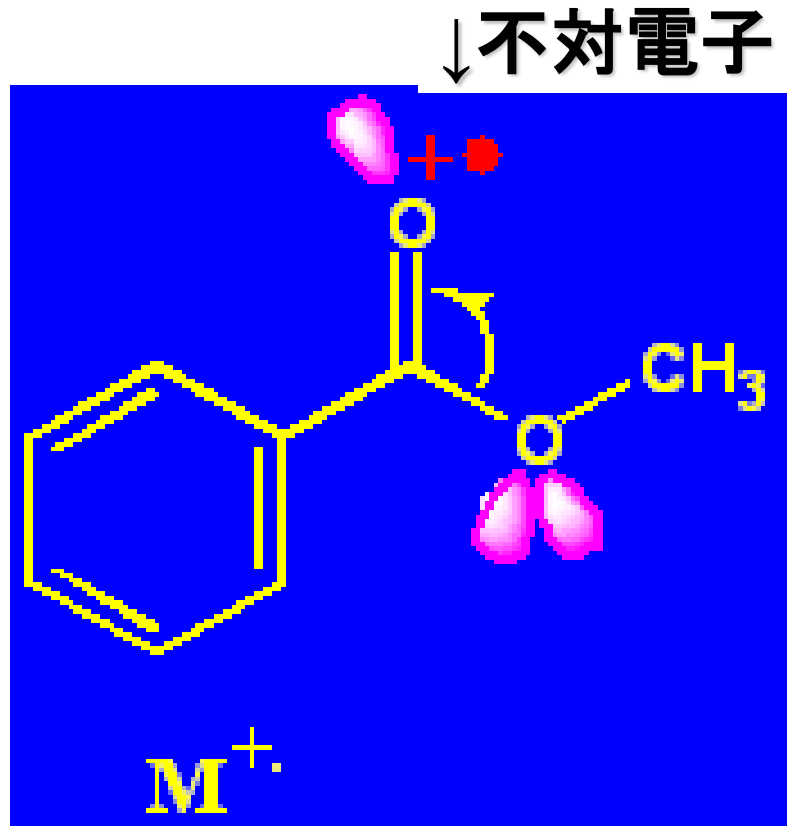
## 安息香酸メチルエステルのEIマススペクトル





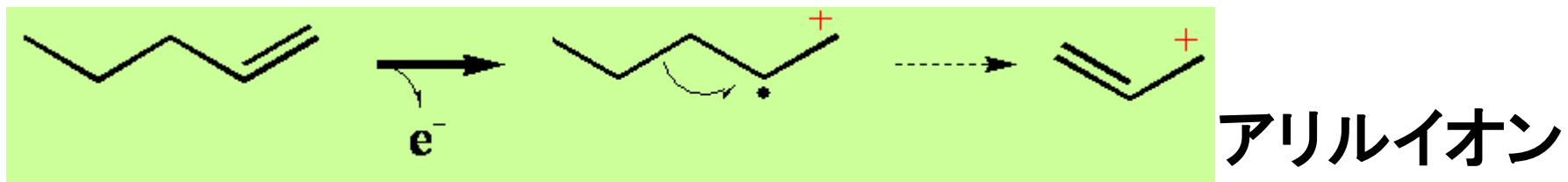
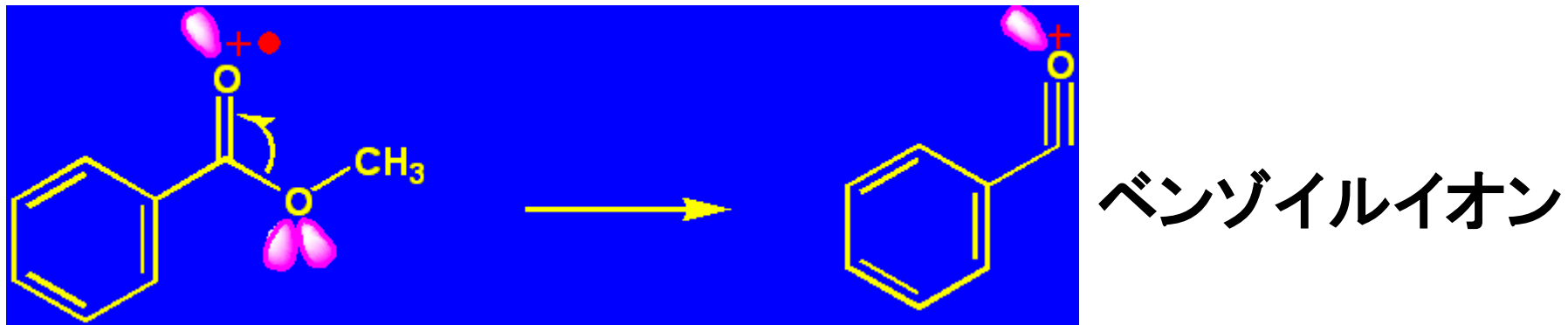
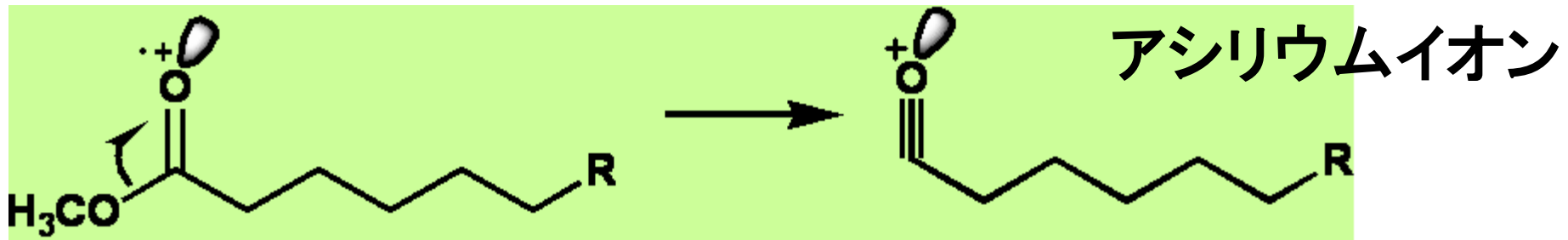
# 不對電子誘導型の開裂では不對電子の位置が大事

不對電子の位置は，電子を放出し易い位置から推定



電子を放出し易い順序

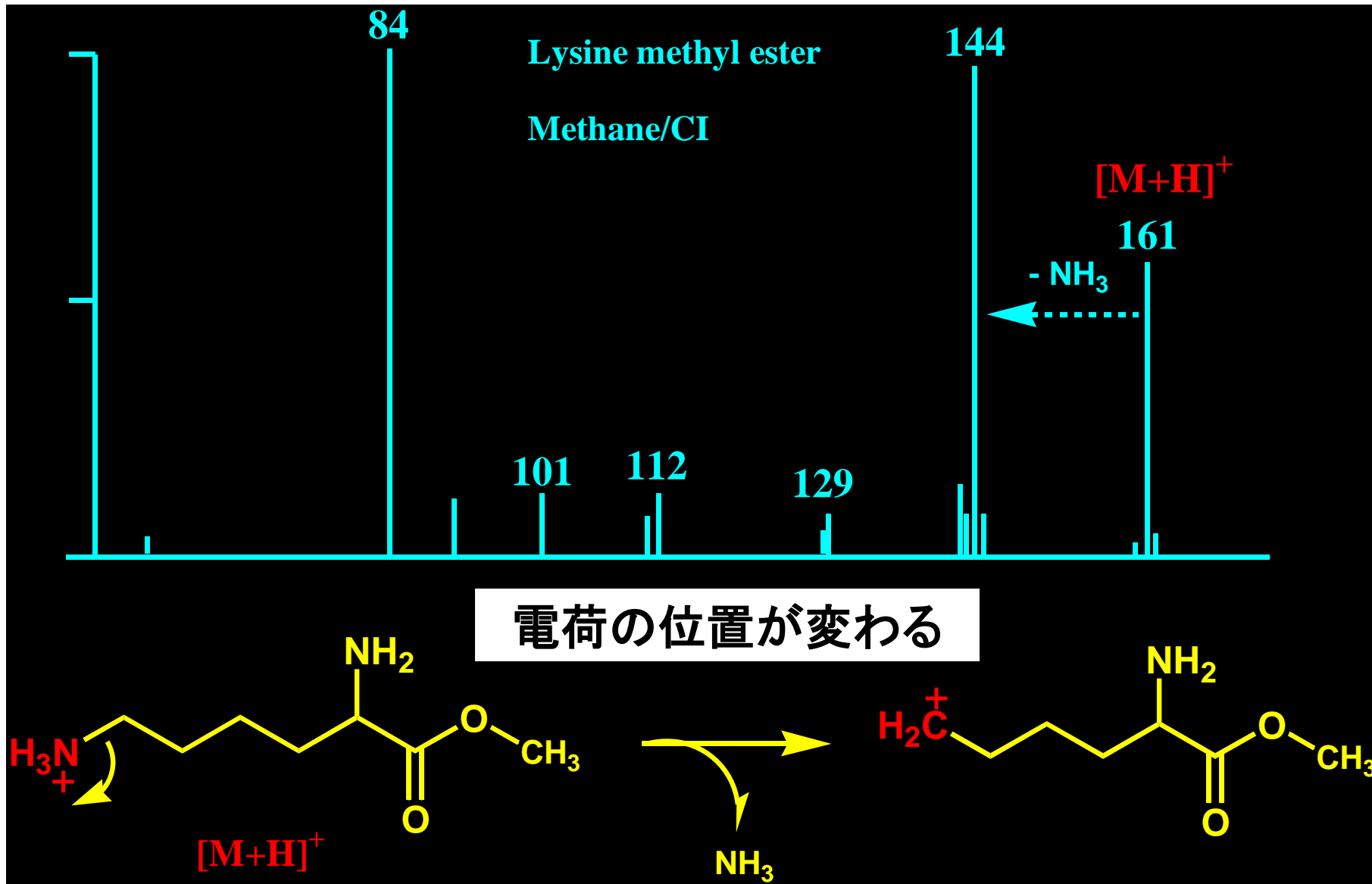
# 不對電子誘導型フラグメンテーションのまとめ



- ・ $\alpha$ 開裂により不對電子と共有結合を形成する
- ・電荷の位置は不変

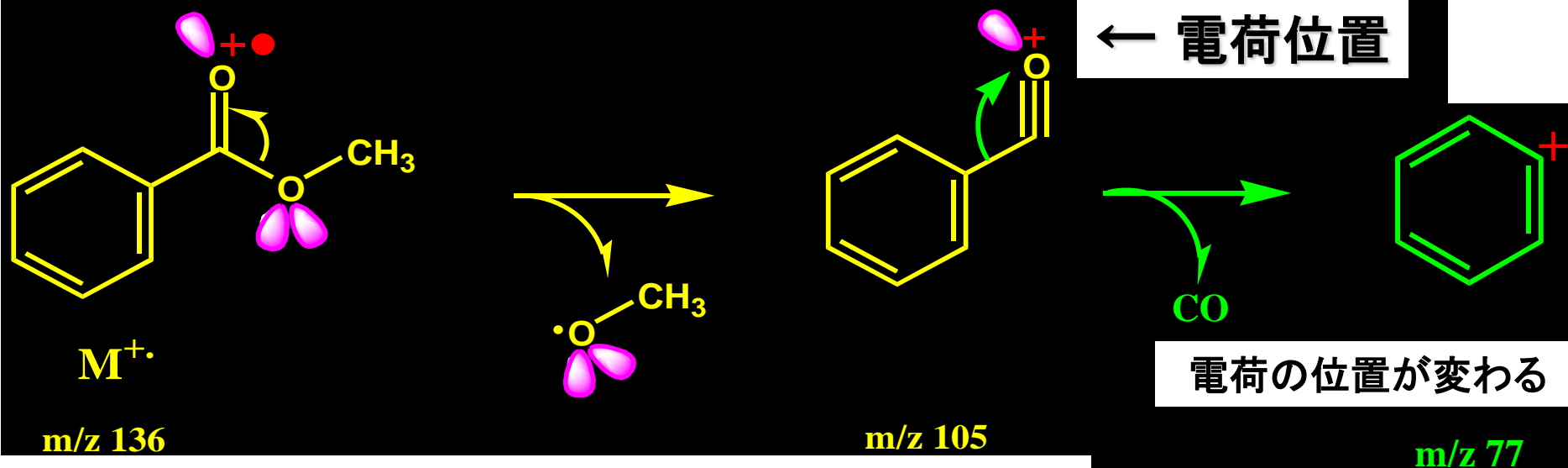
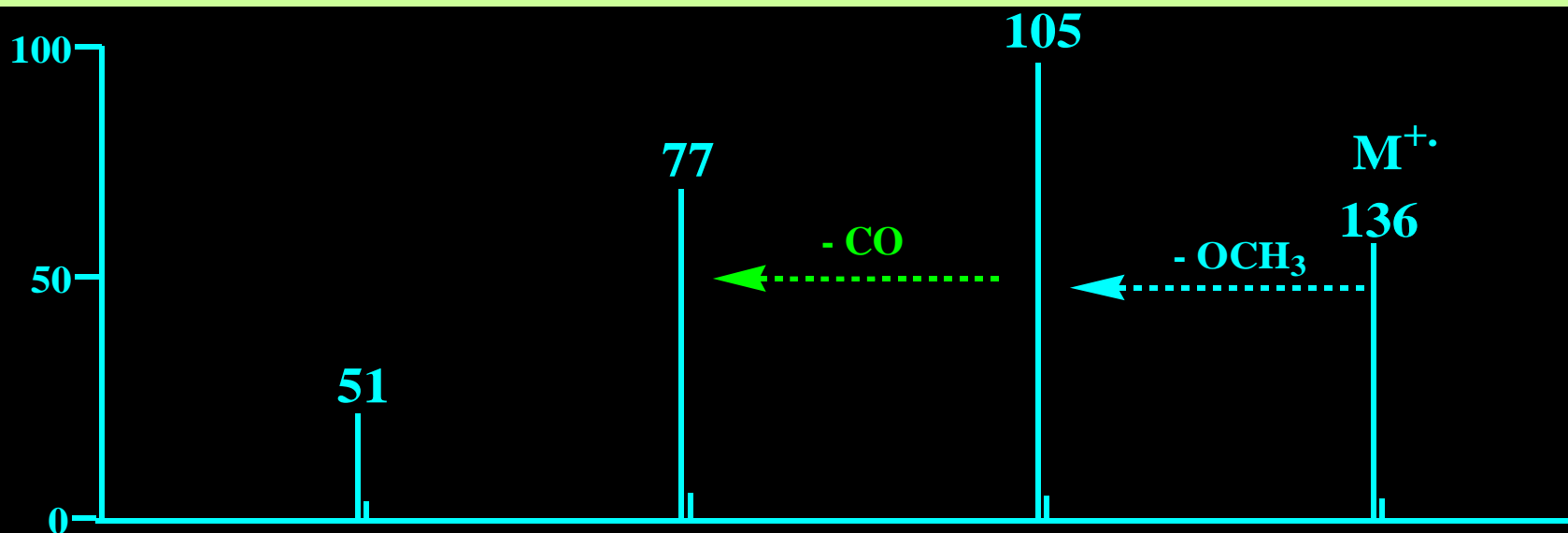
## b. 電荷誘導型の開裂 1

$[M+H]^+$  ではプロトン付加の位置が大事

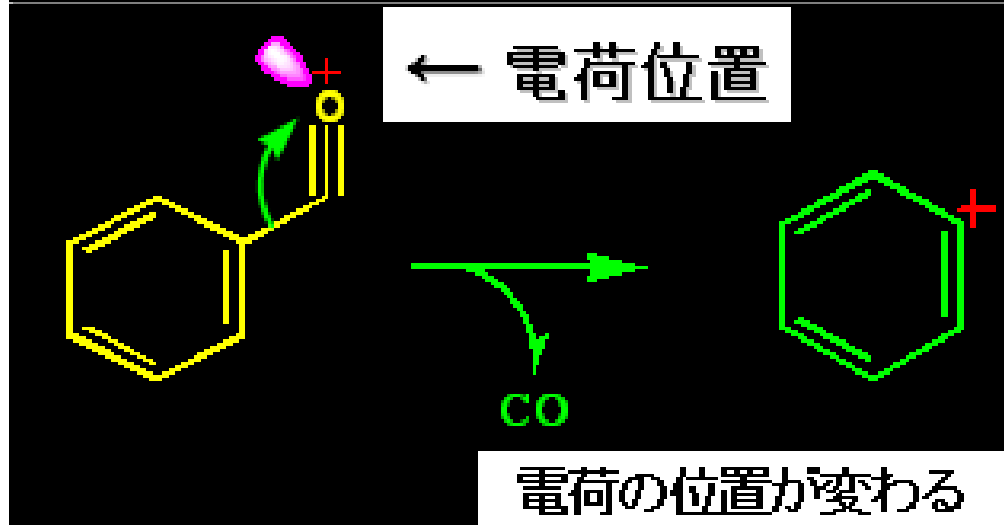
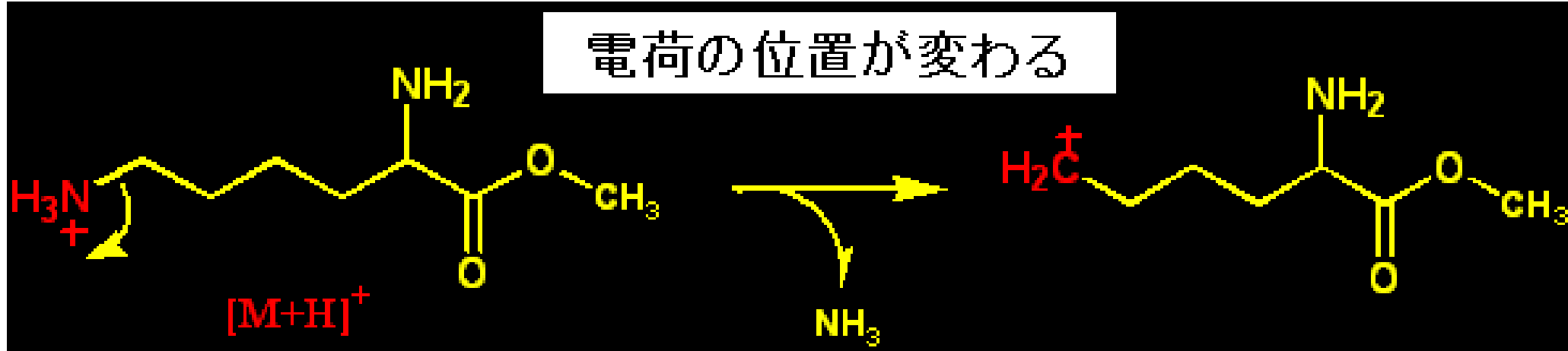


## b. 電荷誘導型の開裂 2

フラグメントイオンからでも電荷の位置が大事

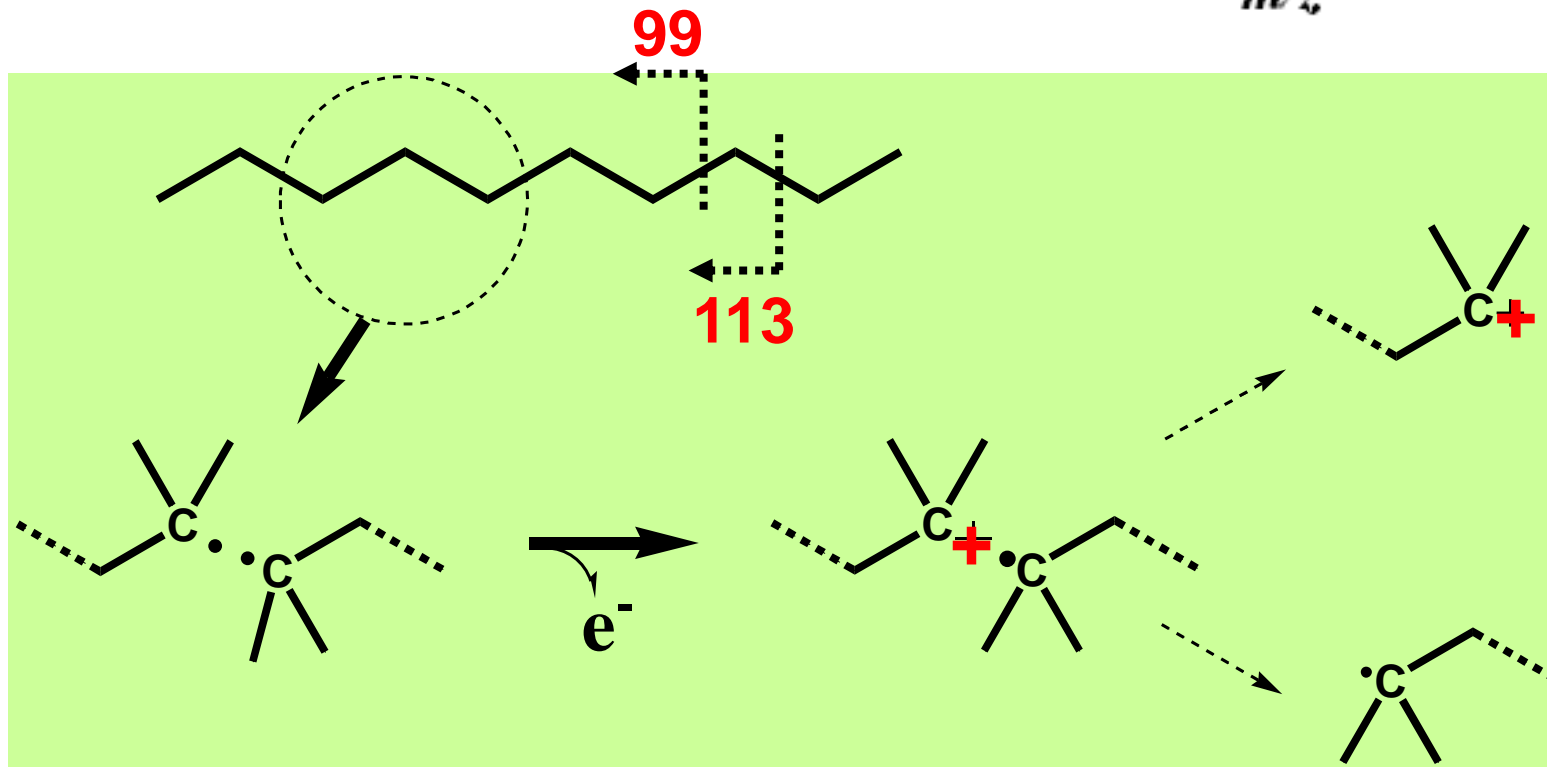
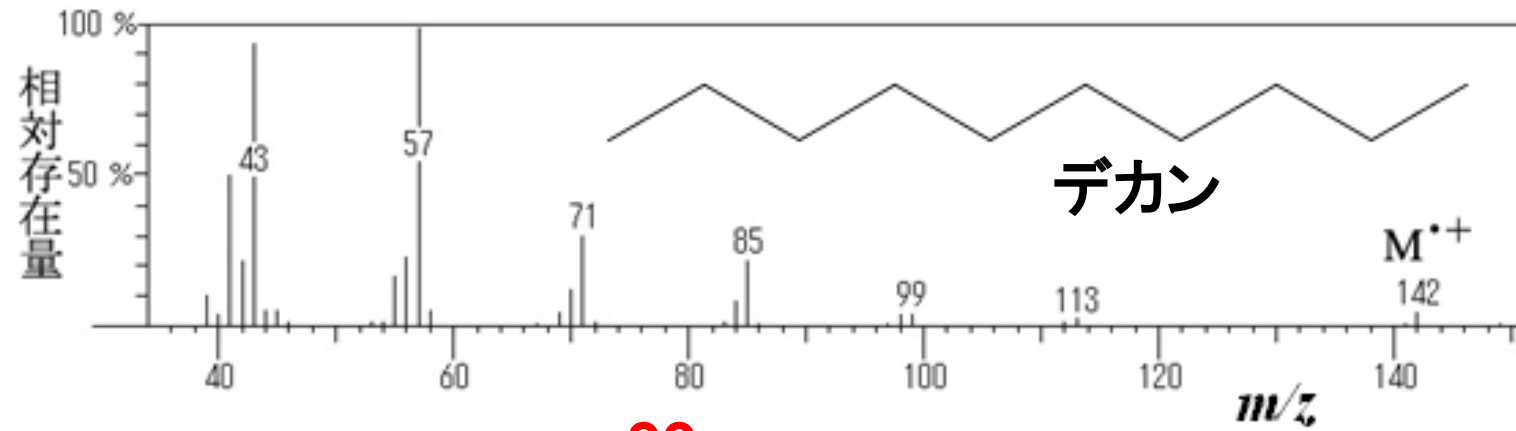


# 電荷誘導型のまとめ



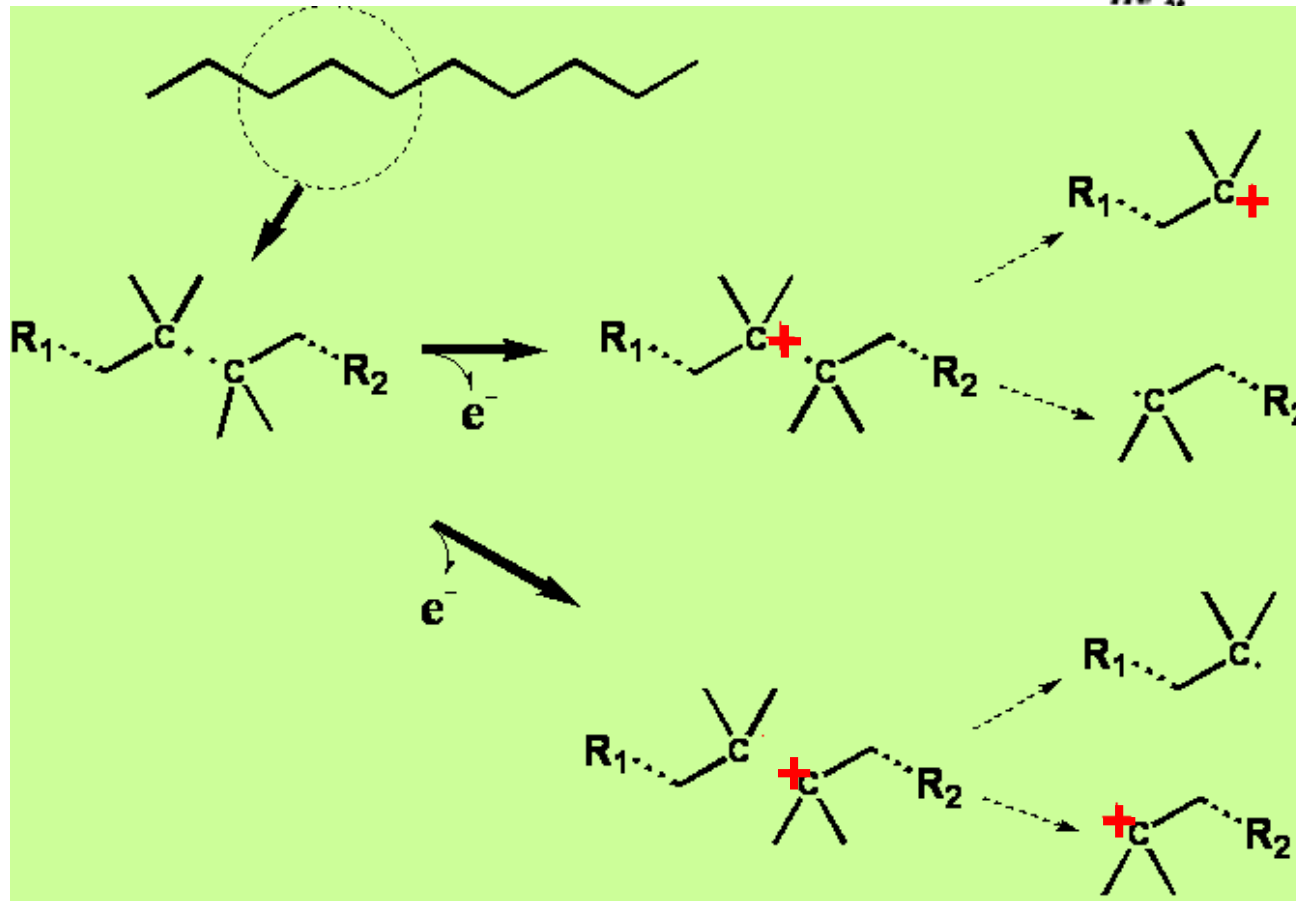
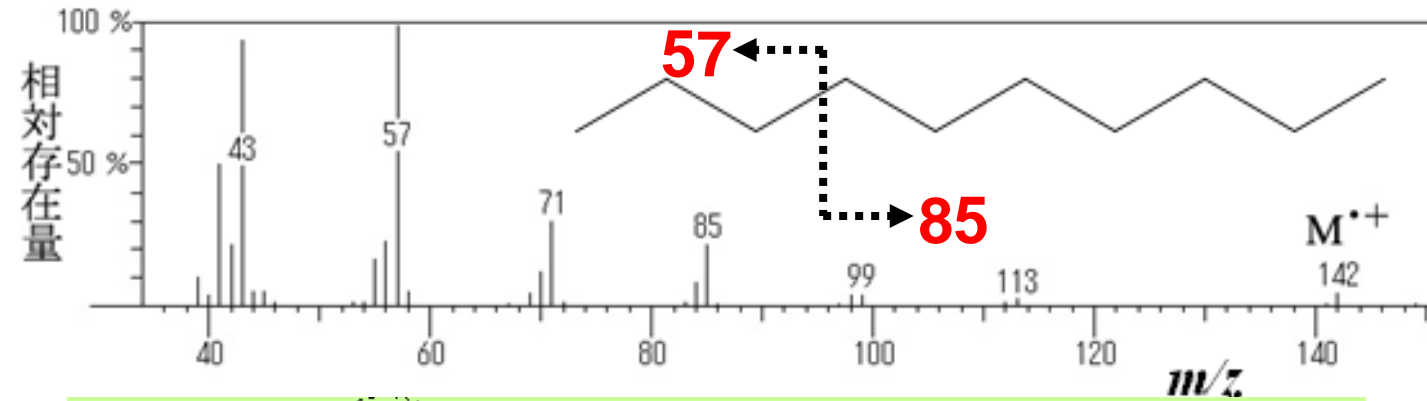
- ・二電子移動が起こる
- ・電荷の位置が移動する

# c. シグマ開裂





# シグマ開裂はシグマ結合の不安定化が原因



# フラグメンテーションの解析の実際

1. アセトアニリド

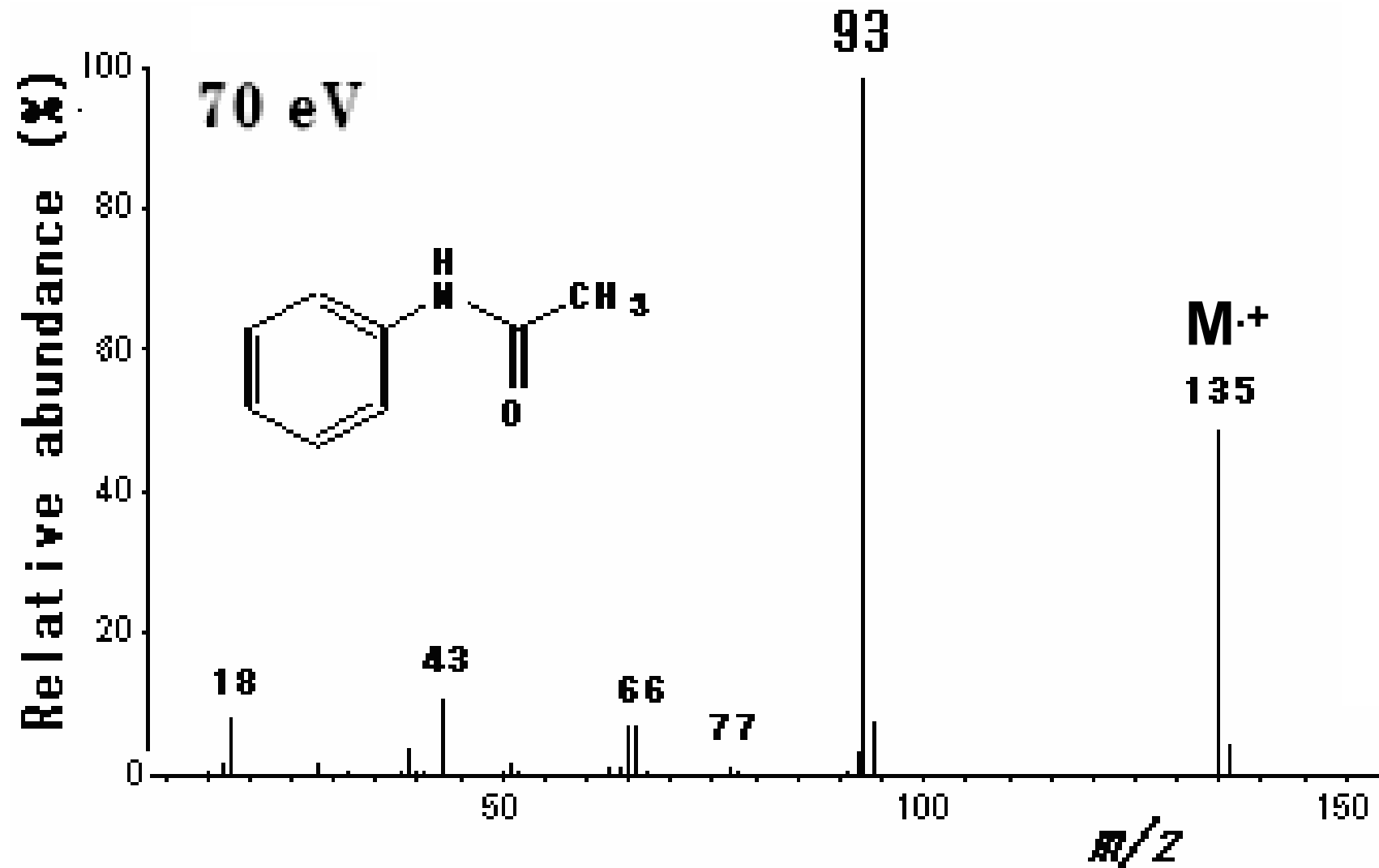
2. ベンズアルデヒド

1. 分子イオン $M^+$  はある電荷分布の一つの構造を持つ.

2. 電荷と不対電子を局在化した極限構造を仮定.

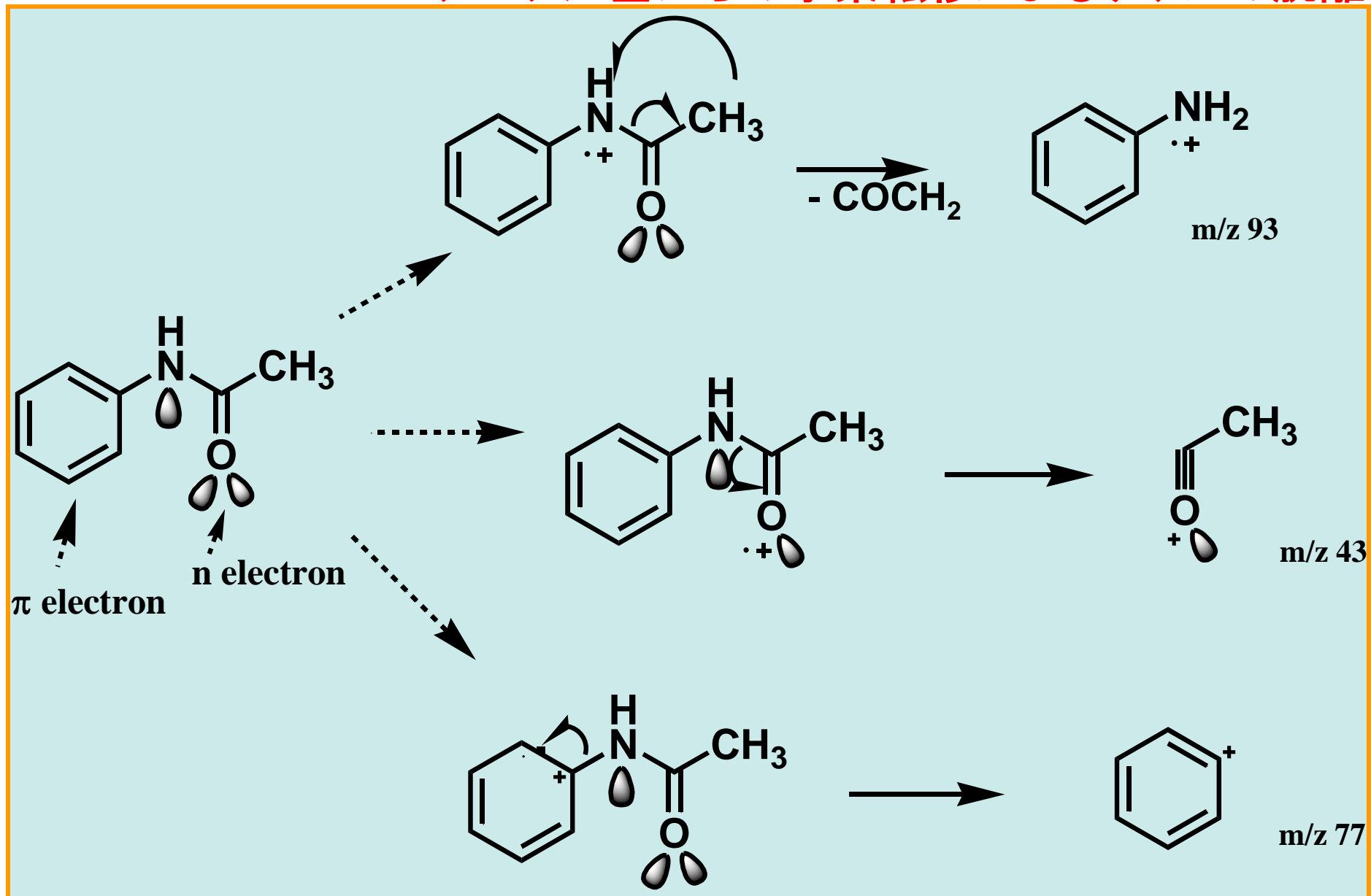
電子を放出し易い順: 非共有電子対の  $n$  電子  $>$   $\pi$  電子  $>$   $\sigma$  電子

# アセトアニリドの電子イオン化マススペクトル

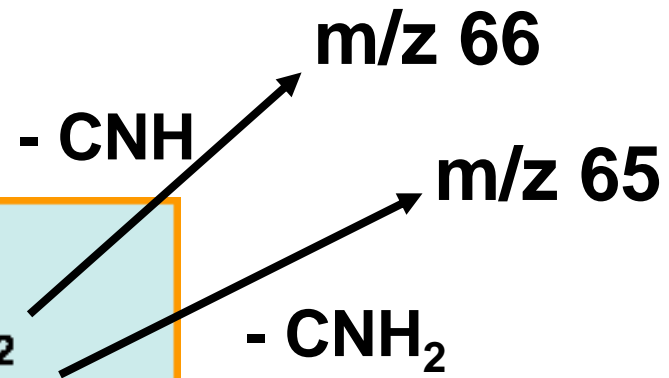
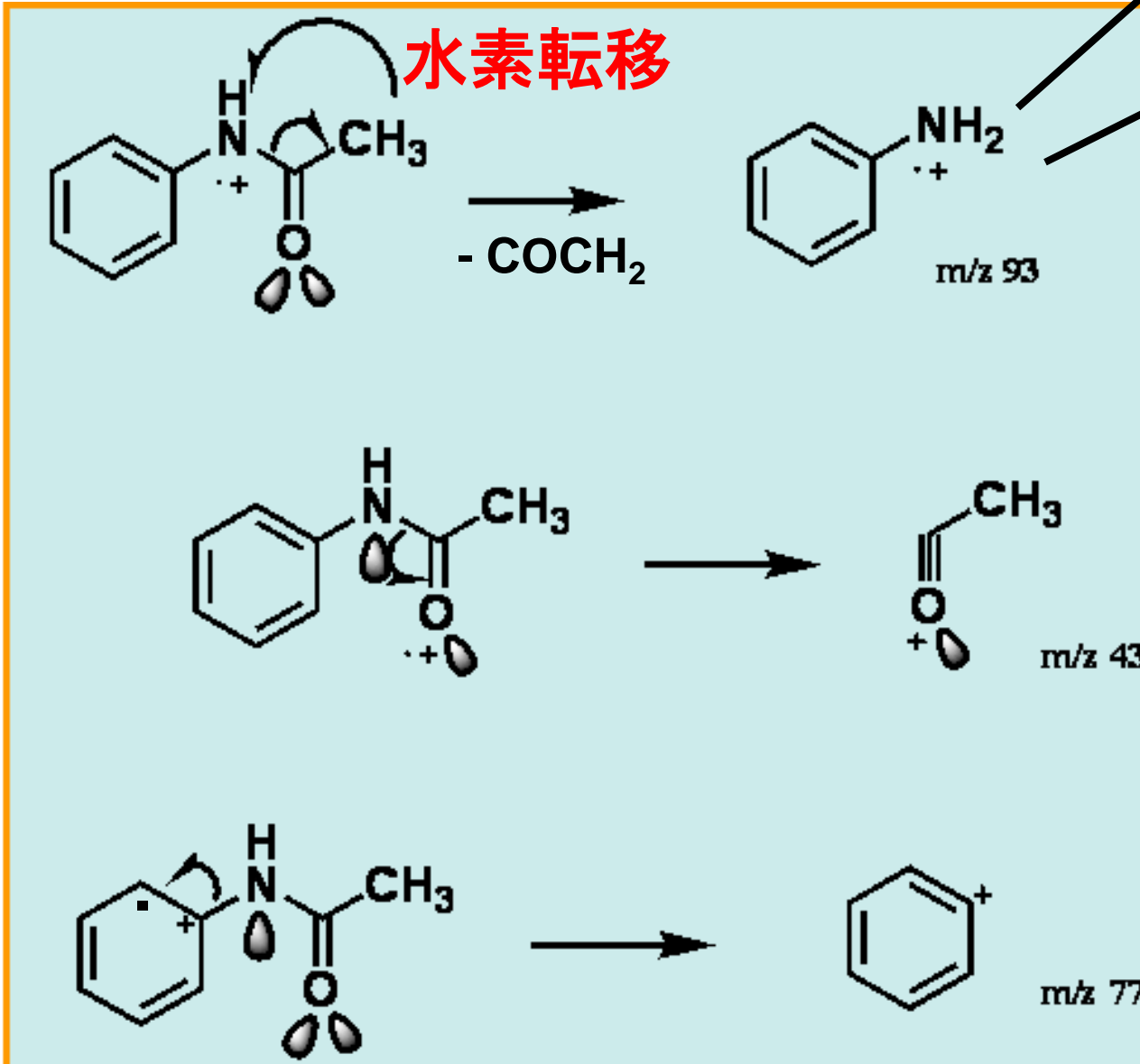


# アセトアニリドの分子イオンの構造を仮定

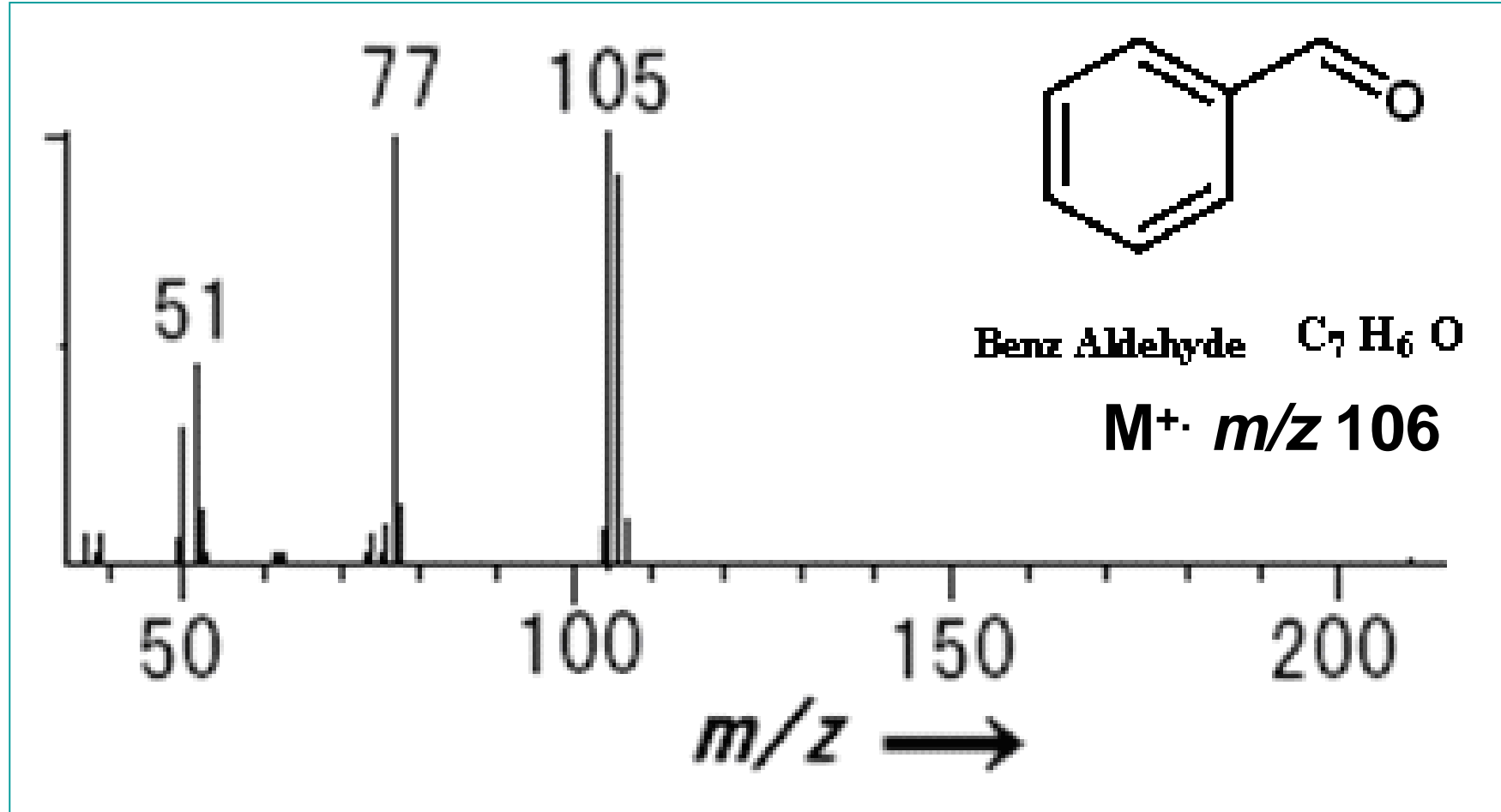
アセチル基からの水素転移によるケテンの脱離



# アセトアニリドの分子イオンのフラグメンテーション



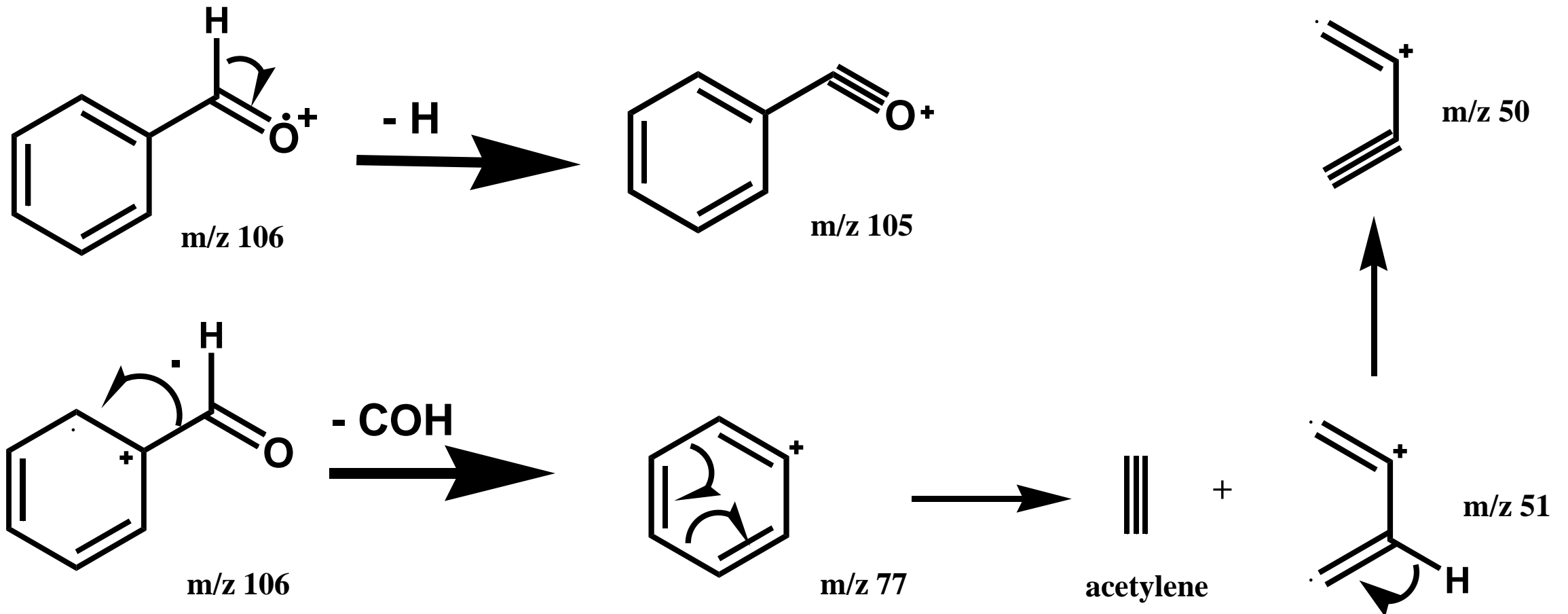
# ベンズアルデヒドの電子イオン化マススペクトル





# ベンズアルデヒドのフラグメンテーション

## 単純開裂 ( $\alpha$ -cleavage)

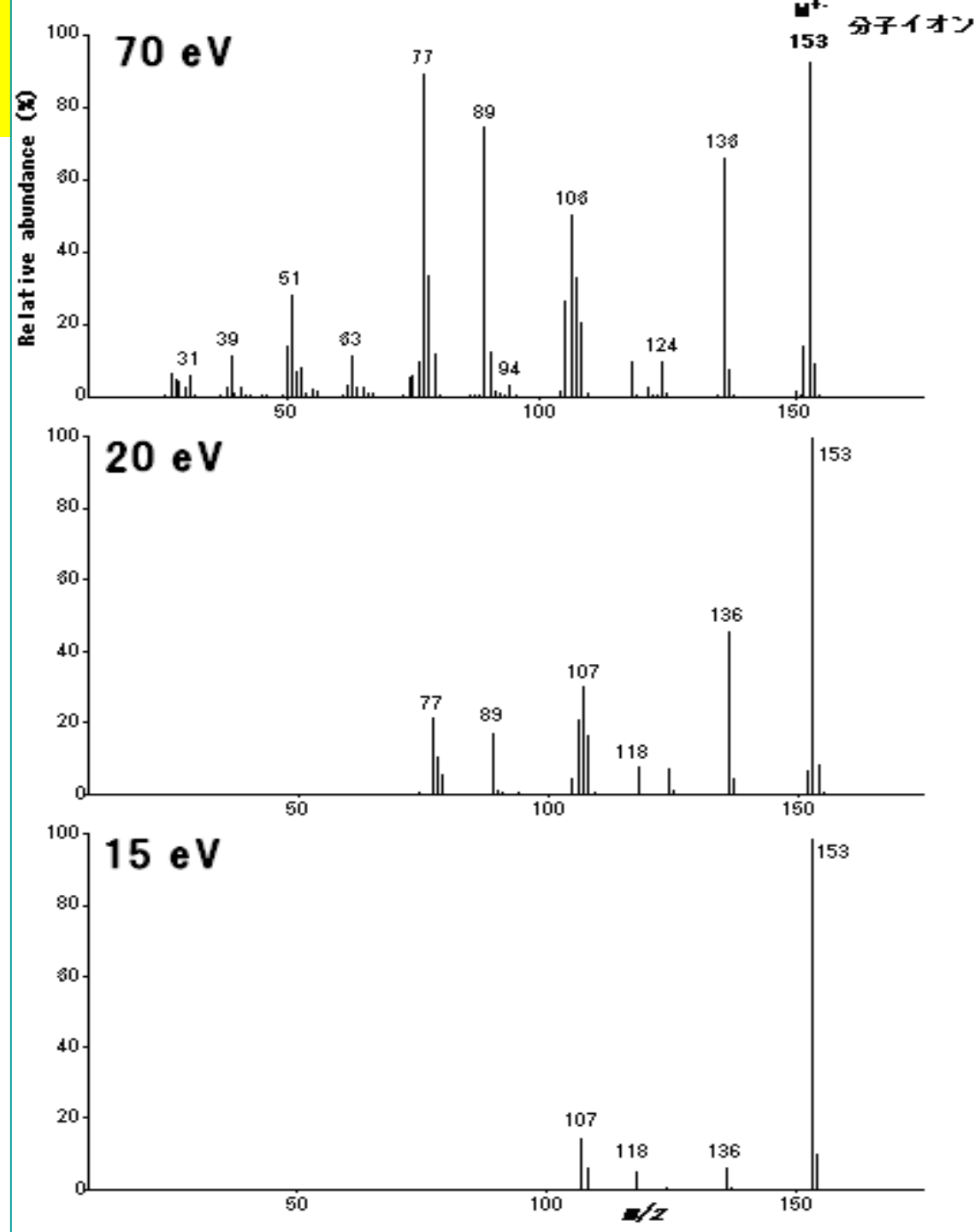


# 電子イオン化法の電子エネルギーを変える

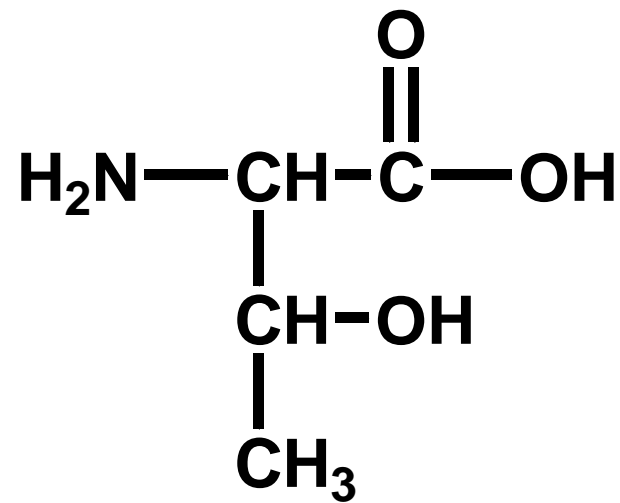
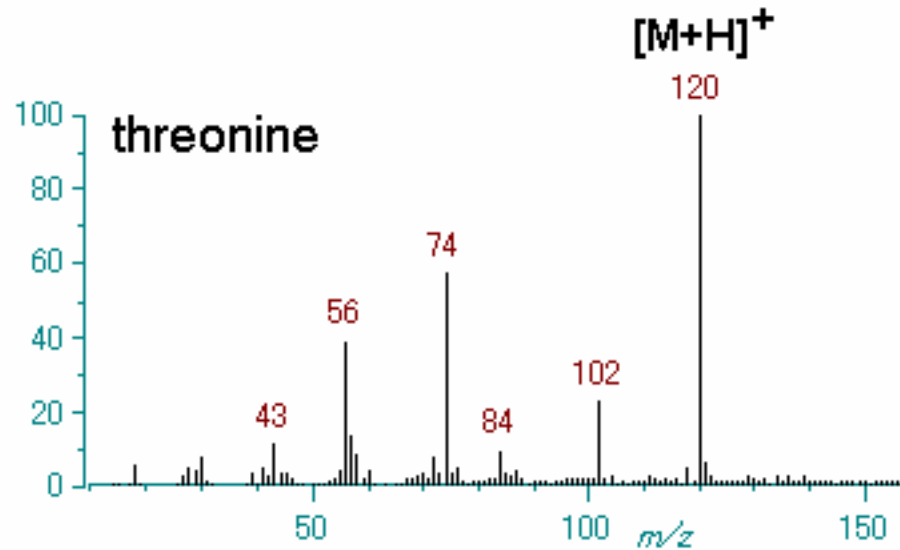
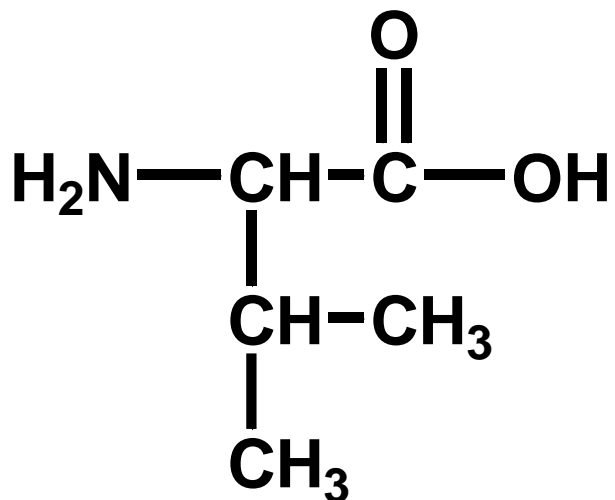
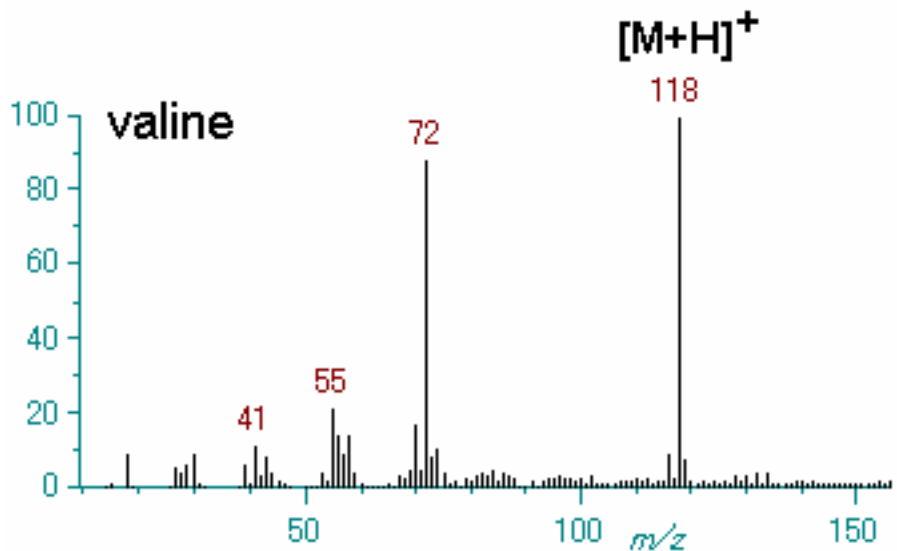
- EI における熱電子のエネルギーは通常 10 から 70 eV 程度まで可変.
- このエネルギーを  $E_e$  とおき, 試料 M のイオン化エネルギーを  $IE(M)$  とすると, 分子イオン  $M^+$  の内部エネルギーになり得る(最大の)過剰なエネルギー  $\Delta E$  は

$$\Delta E = E_e - IE(M)$$

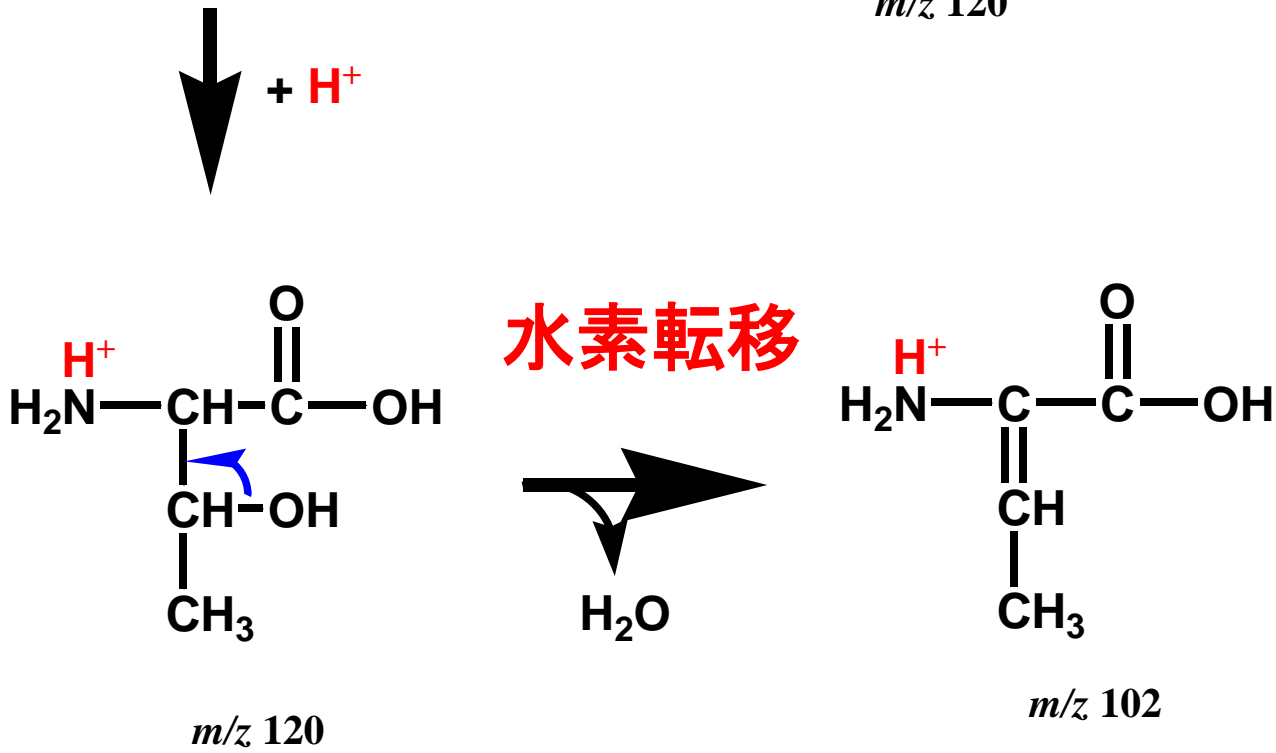
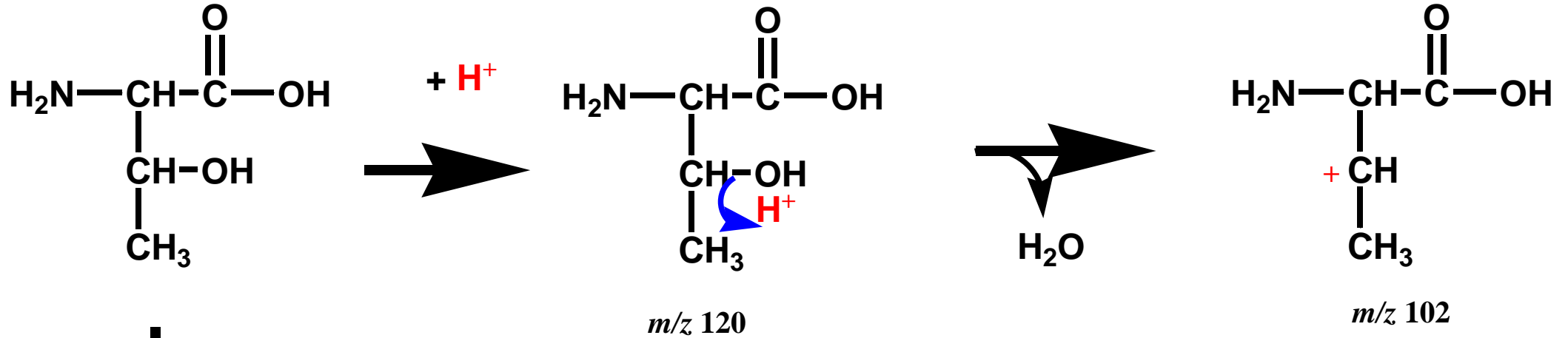
メタニトロベンジルアルコールのEIMS



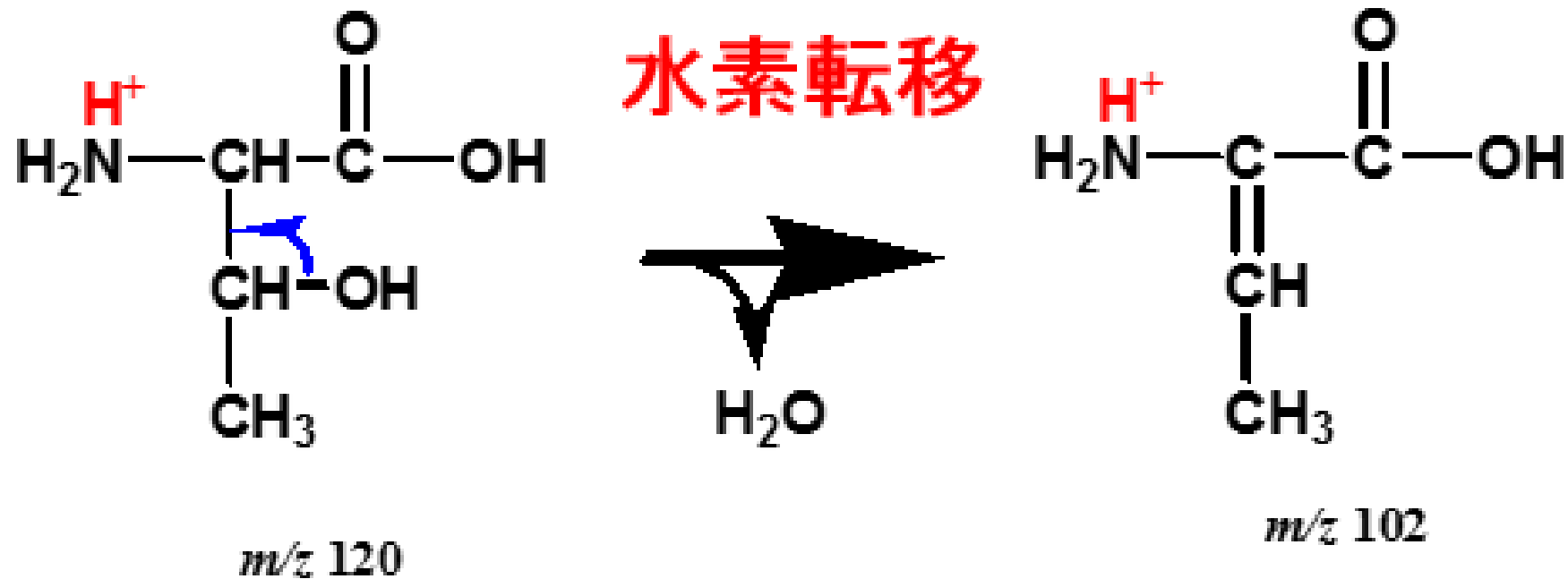
# プロトン付加分子 $[M+H]^+$ のフラグメンテーション



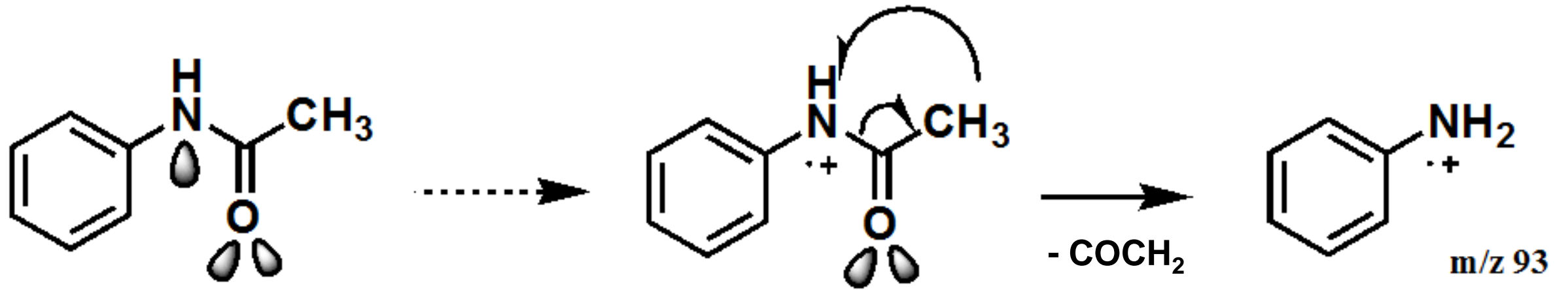
# プロトン付加分子 $[M+H]^+$ のフラグメンテーション スレオニンのフラグメンテーション



# 水素転移を伴うフラグメンテーション



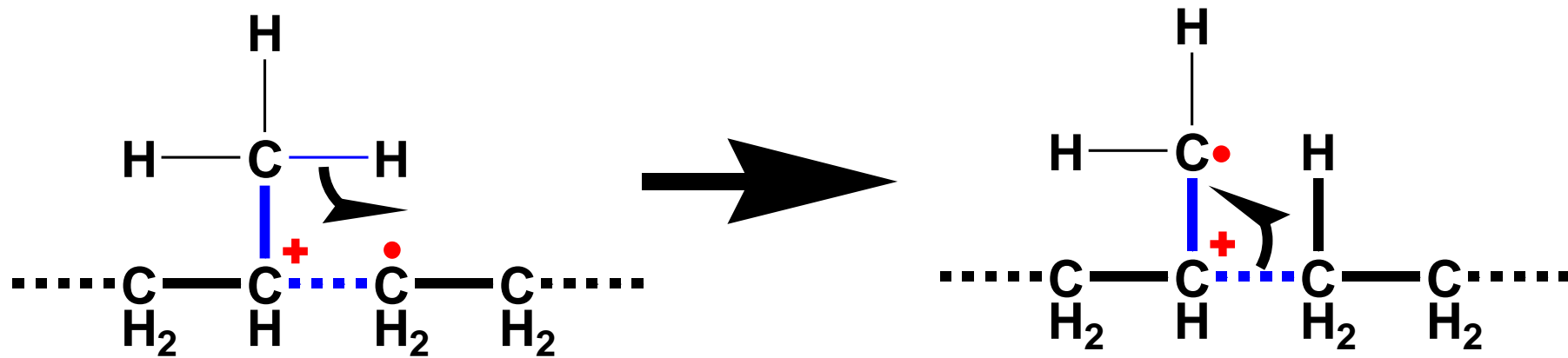
# 水素転移を伴うフラグメンテーション



アセチル基からの水素転移によるケテンの脱離

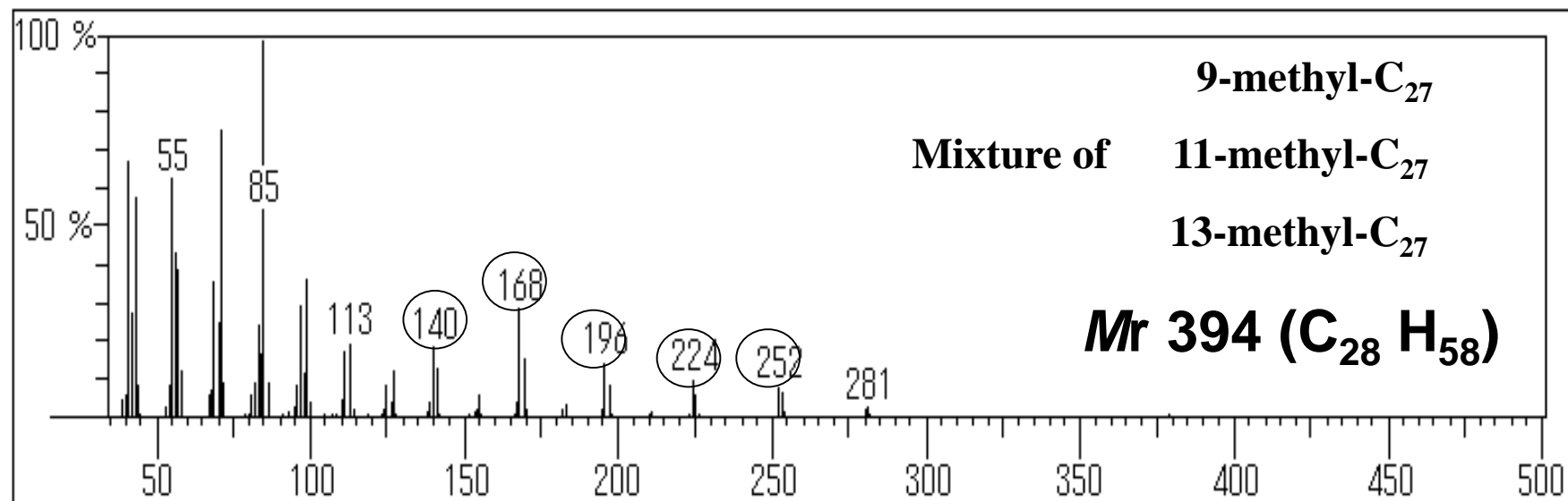
# 水素転移を伴うフラグメンテーション

## 四員環遷移状態を経る水素転移

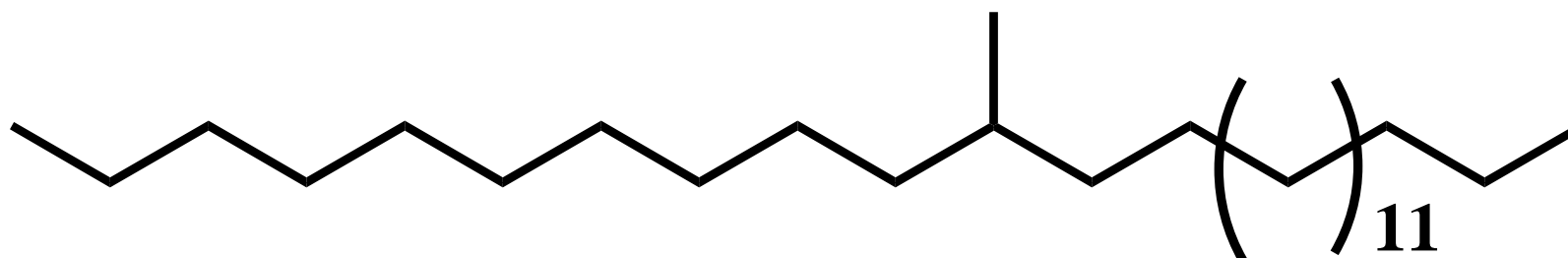


## 不對電子誘導型の水素転移と $\sigma$ 開裂

# 四員環遷移状態を経る水素転移の例



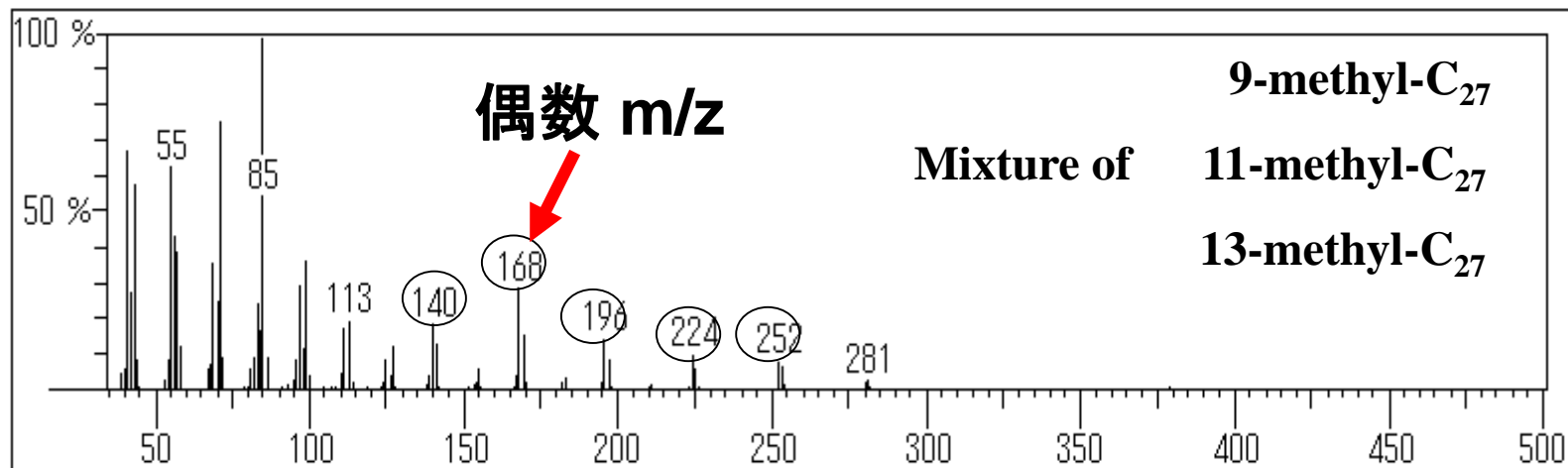
分岐アルカン



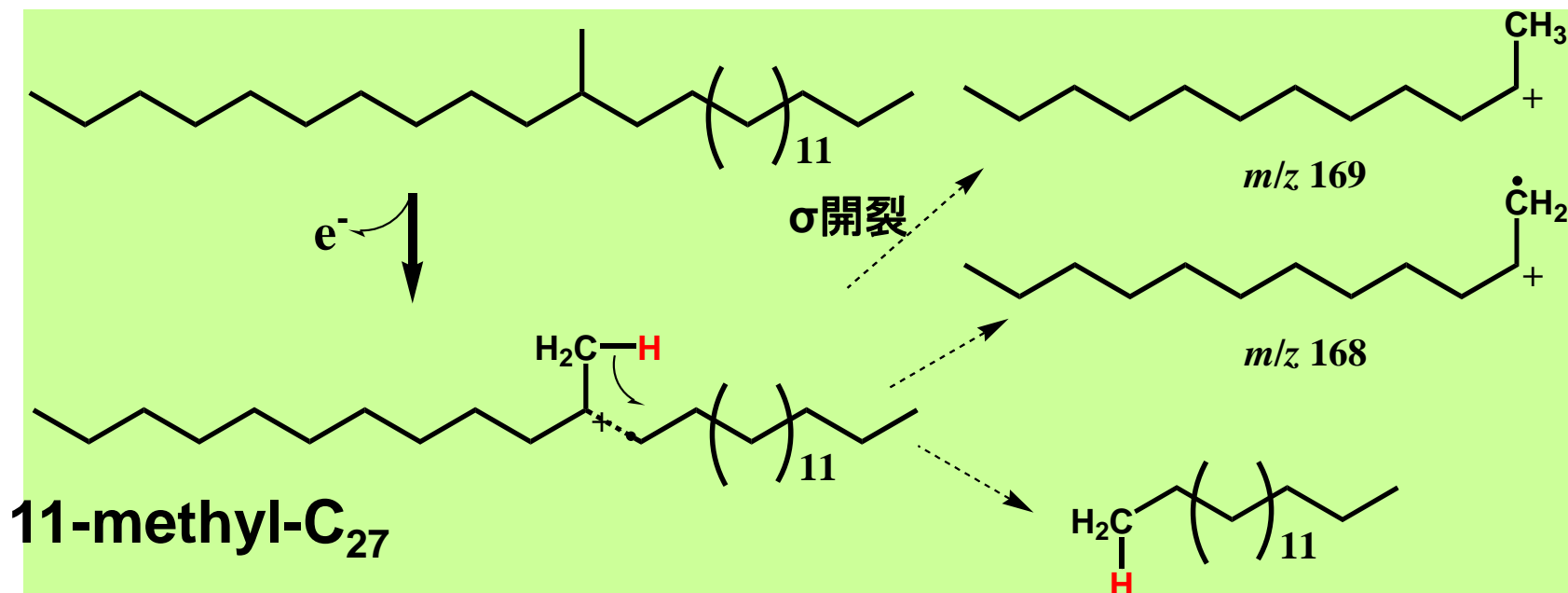
11-methyl- $C_{27}$



# 水素転移を伴う $\sigma$ 開裂



$Mr$  394 ( $C_{28}H_{58}$ )

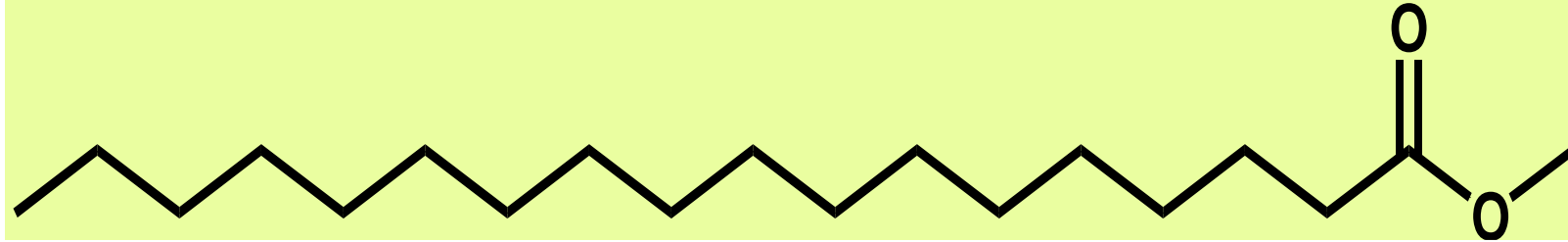


# まとめ フラグメンテーションの引き金

- 不對電子誘導型のフラグメンテーション  
キーポイントは不對電子の位置
- 電荷誘導型のフラグメンテーション  
キーポイントは電荷の位置

# McLafferty転移

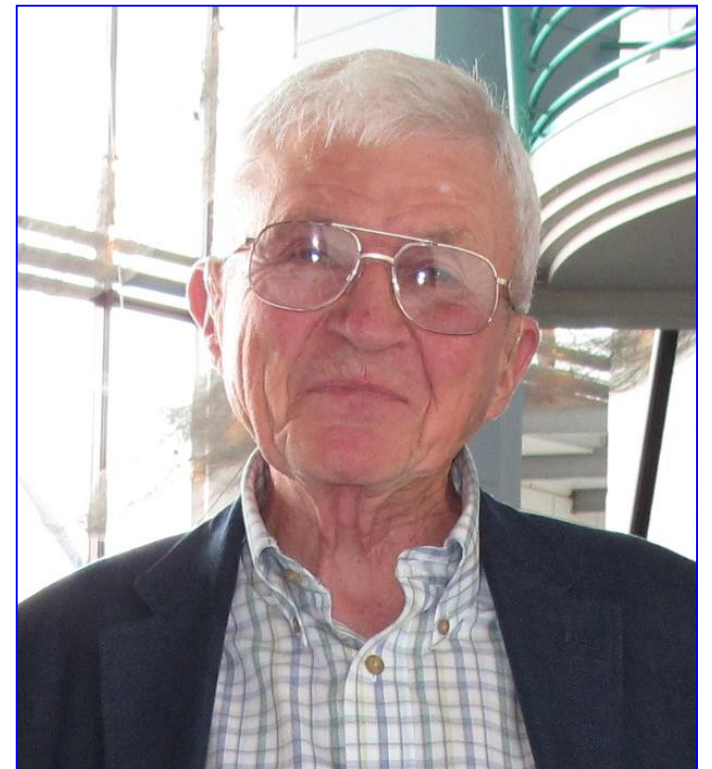
## ステアリン酸メチルエステルのフラグメンテーション



六員環遷移状態を経る水素転移  
(McLafferty 転移)\*

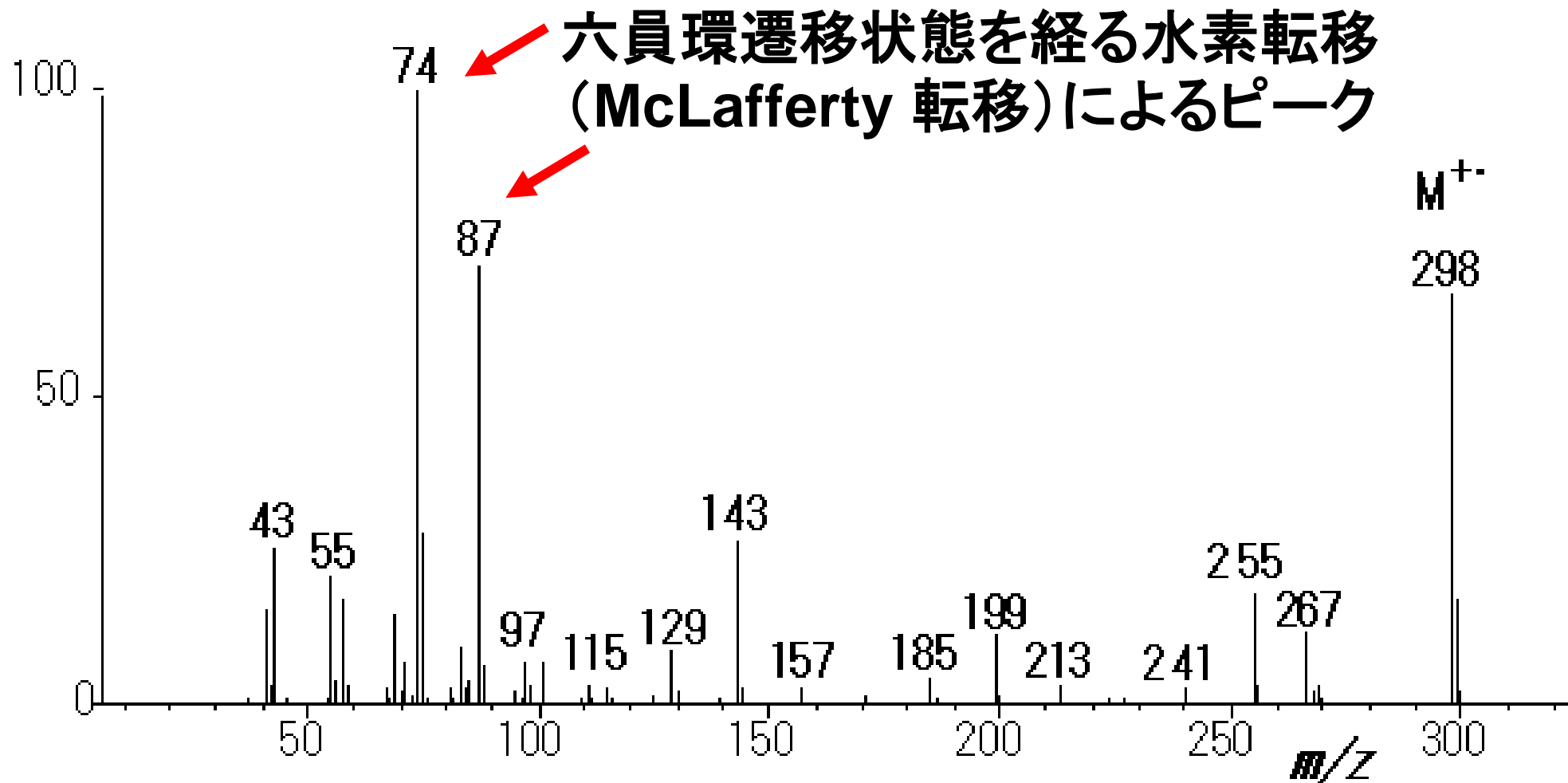
\*Fred Warren McLafferty (1923- )

米コーネル大の名誉教授 Professor of Baker Laboratory



86years Sep 2009

# ステアリン酸メチルエステルの正イオンマススペクトル

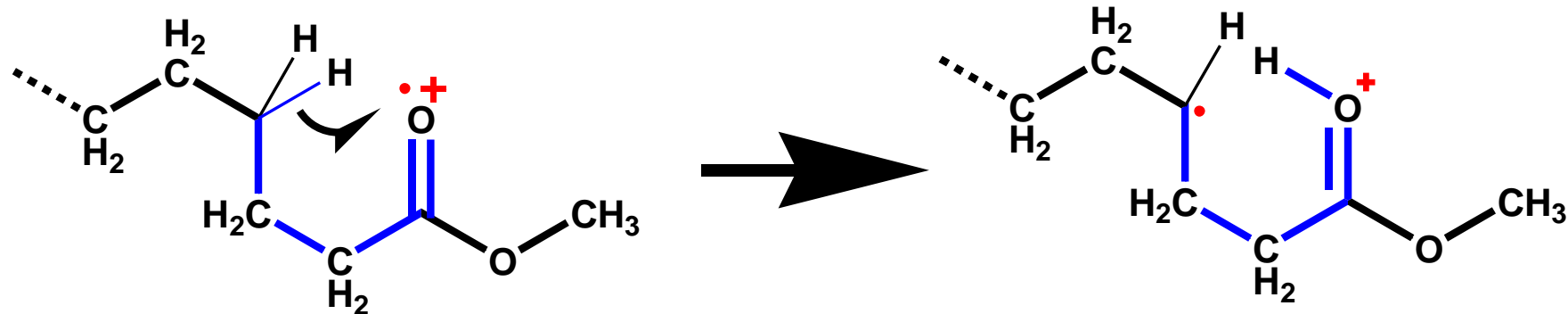


70 eV/ 電子イオン化マススペクトル

# 六員環遷移状態を経る水素転移

分子イオン  $M^+$  の McLafferty 転移

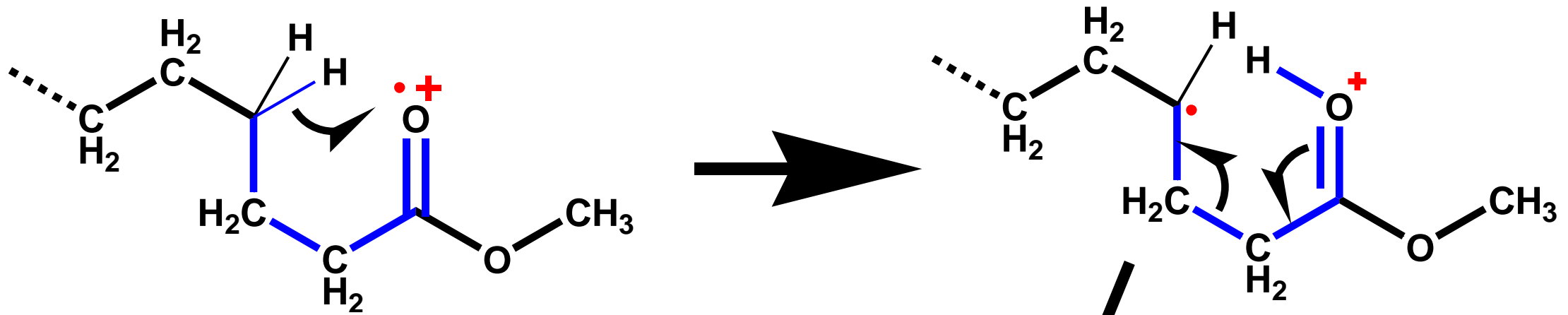
主として  $\gamma$  位の水素が転移



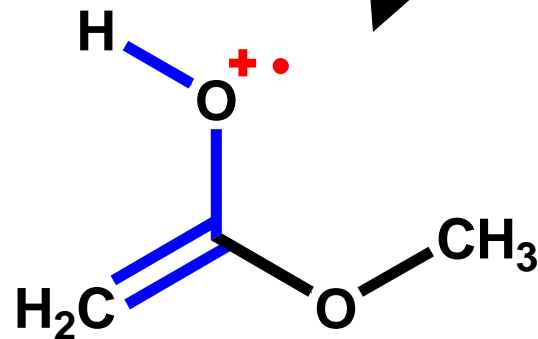
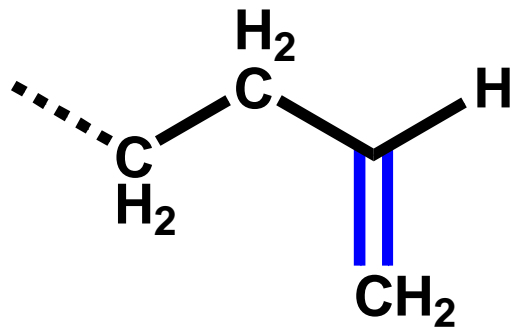
不對電子誘導型の水素転移

# $m/z$ 74 の生成

McLafferty 転移



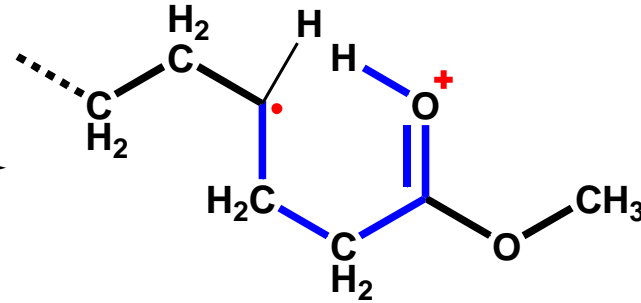
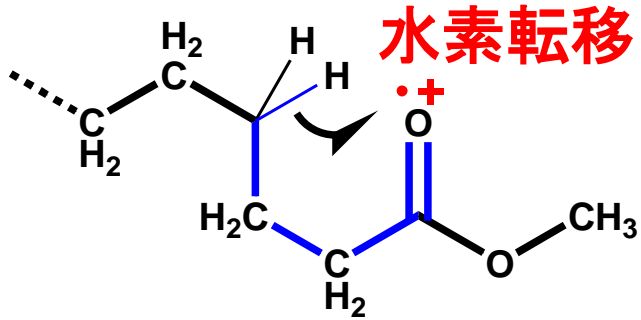
不對電子誘導型  
の開裂



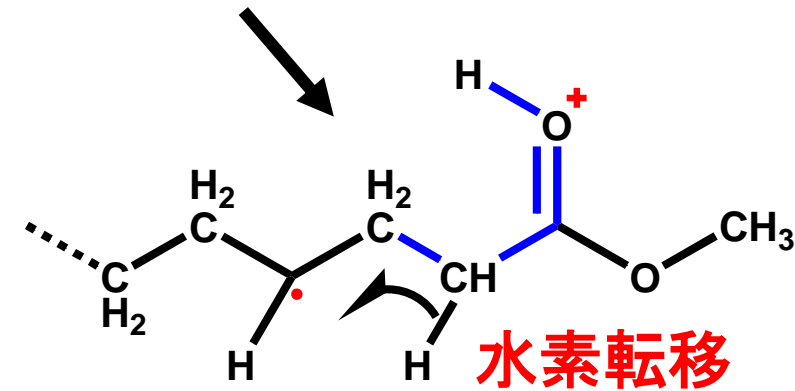
$m/z$  74

# $m/z$ 87 の生成

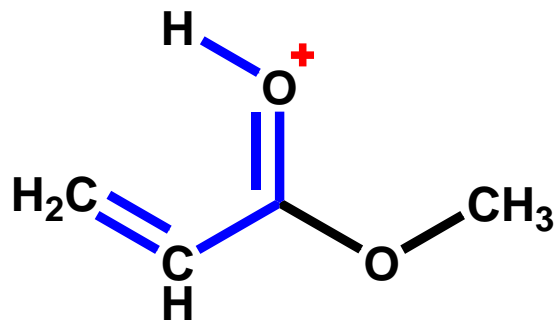
McLafferty 転移



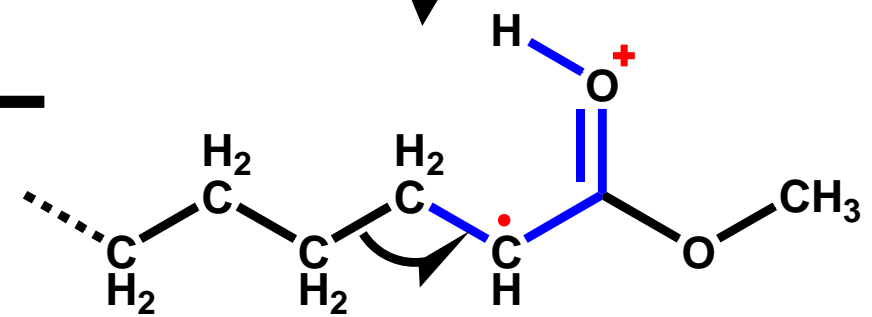
## 二重水素転移反応



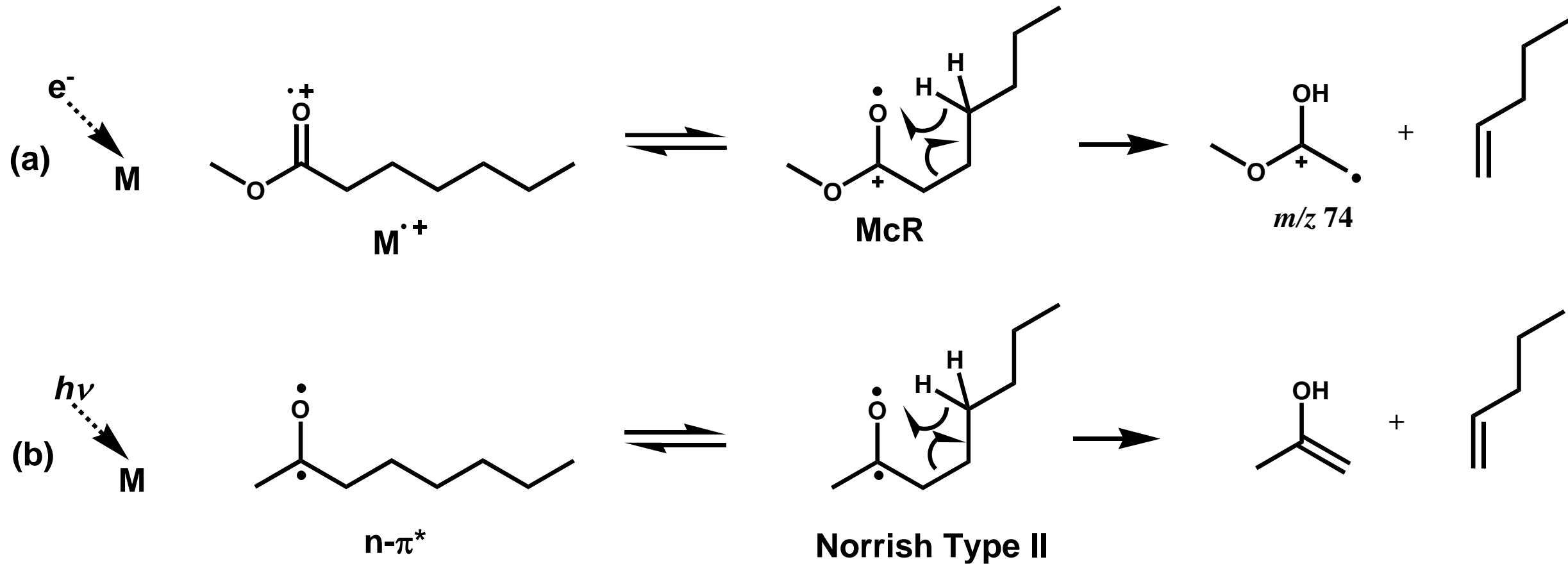
不對電子誘導型  
の水素転移



$m/z$  87

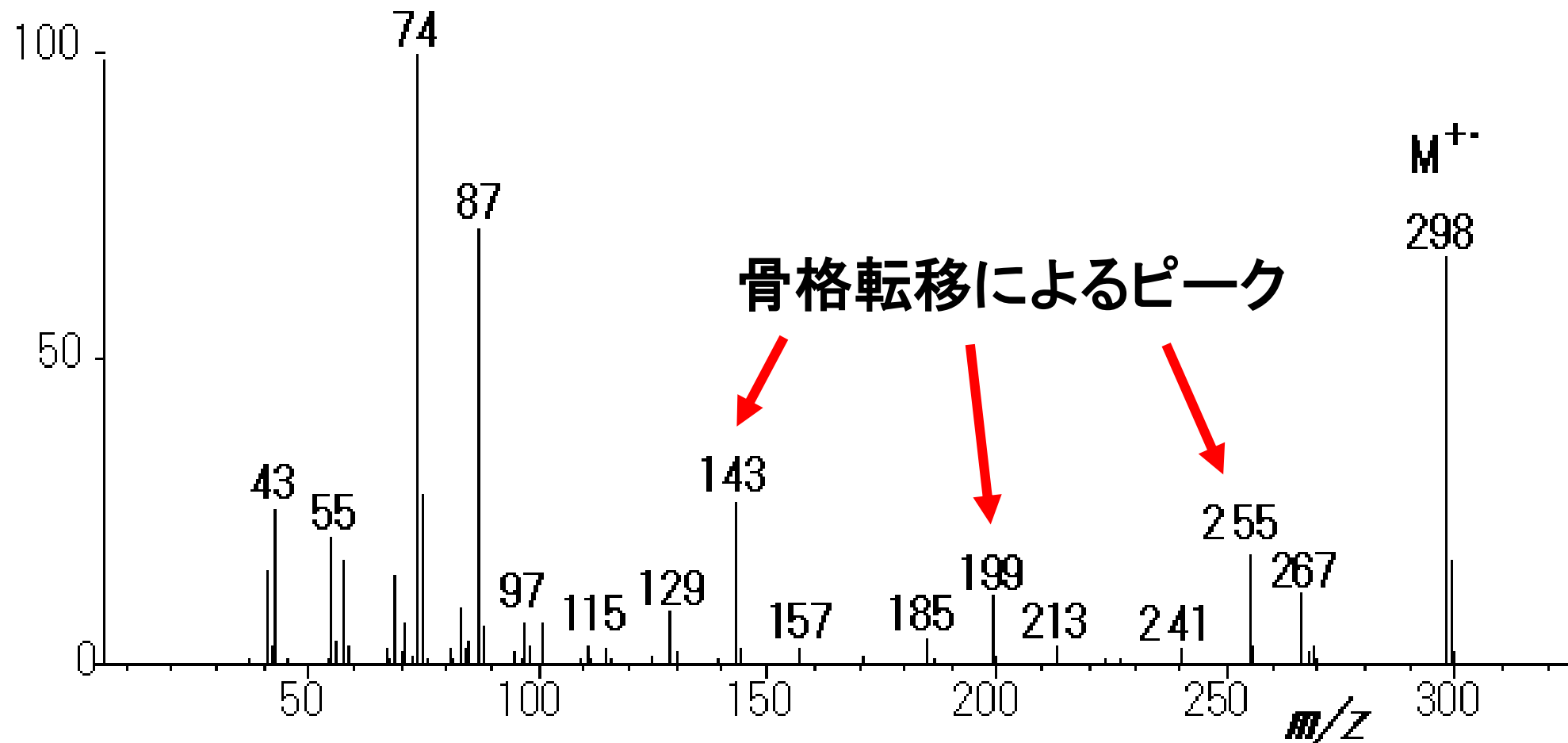


# 電子衝撃質量分析におけるMcLafferty転移と 光化学におけるNorrish反応との類似性





# ステアリン酸メチルエステルの70eV/EI MS における骨格転移



# M<sup>+</sup> の六, 十, 十四員環遷移状態を経るフラグメントイオン 143, 199, 255 の生成

