

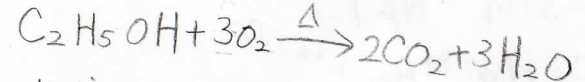
# 質量分析法による化合物の同定 前編

★ 他の同定方法でできないこと

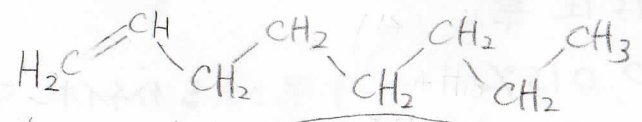
- NMR
  - ・ 化学シフト → 官能基の存在
  - ・ スピン-スピンカップリング → 原子核の位置関係
  - ・ ピーク積分比 → 等価な原子核の個数比

- IR
  - ・ 診断領域 → 官能基の存在
  - ・ 指紋領域 → 分子全体の構造 (複雑)

◦ 元素分析 (燃焼法など)



・ 生成物のモル比、 $O_2$ 消費量 → 組成式



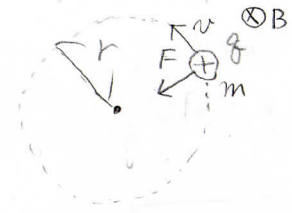
(分子式)  $C_8H_{16}$  (組成式)  $CH_2$



いずれも分子1個の質量を求める方法ではない  
元素等の個数は、おいて比の形になる

# ★ 質量分析法

◦ Lorentz力を向心力とする等速円運動



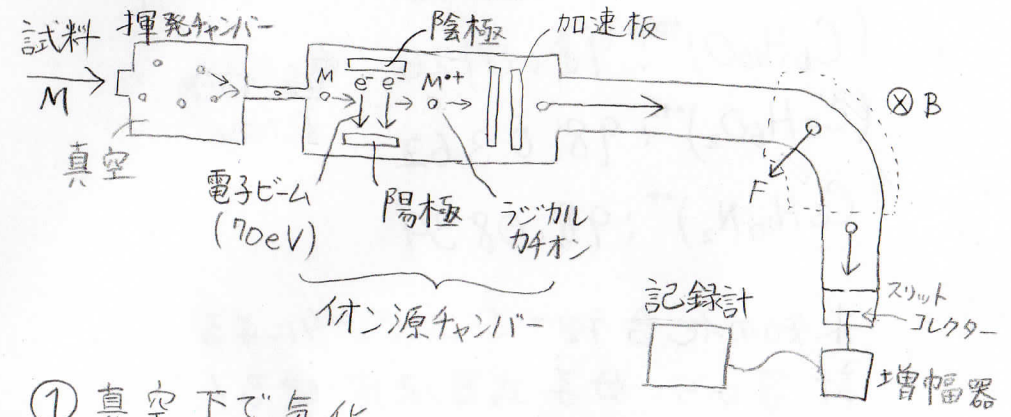
$$F = qvB = m \frac{v^2}{r}$$

B: 磁束密度      m: 質量  
q: 電荷            v: 速度  
r: 円運動の半径

$$B = \frac{v}{r} \cdot \frac{m}{q} \quad \text{イオンの場合}$$

$q = ze$       z: 価数  
                  e: 電気素量

◦ 質量分析計の模式図



① 真空下で気化

② 電子ビームと分子の衝突により、ラジカルカチオンが生成  
 $M + e^-(70eV) \rightarrow M^{+\bullet} + 2e^-$   
 分子イオン (親イオン)      大体は1価になる z=1

③ 加速した後、磁場で曲げる  
 $B \propto \frac{m}{z}$       Bを変えることで  $\frac{m}{z}$  がわかる!

☆ 近年の高分解能質量分析計

$C_7H_{14}$        $C_5H_6O_2$   
 $C_6H_{10}O$        $C_5H_{10}N_2$

すべて整数質量  
は 98 で同じ

$^1H: 1.00783$	$^{14}N: 14.0031$
$^{12}C: 12.00000$	$^{16}O: 15.9949$

質量分析から判別可能

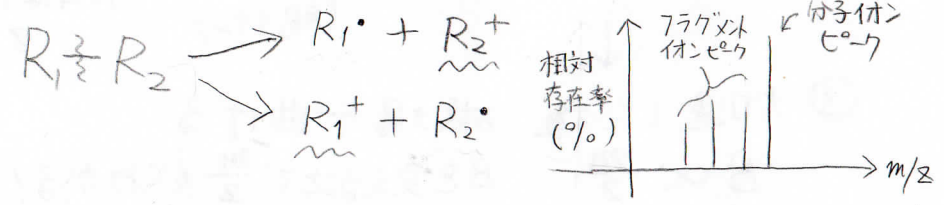
$(C_7H_{14})^{+}$ : 98.1090  
 $(C_6H_{10}O)^{+}$ : 98.0726  
 $(C_5H_6O_2)^{+}$ : 98.0362  
 $(C_5H_{10}N_2)^{+}$ : 98.0839

電子1個分  
0.0006

未知の化合物でも、コンピュータによる計算から、分子式を決定できる!

☆ 分子イオンのフラグメント化

$M^{+}$  は、磁場中で曲げる前前に分裂することがある  
 その場合、観測される  $m/z$  は分子イオンの値と一致せず、 $m/z$  は分布を持つことになる

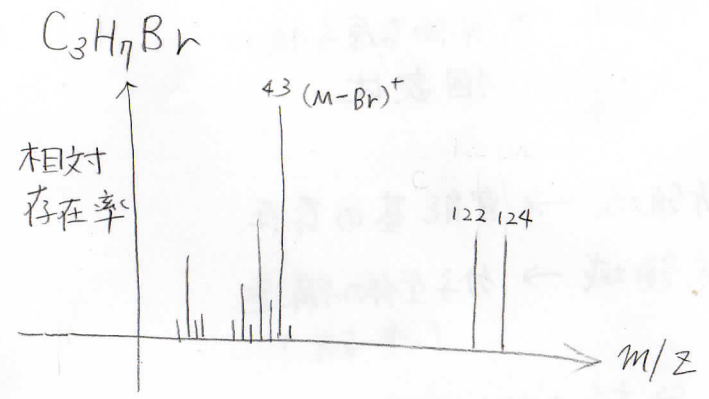


$m/z$  の分布を示したものを質量スペクトル (Mass Spectrum, MS)

基準ピーク: 最も強度が大きいピーク  
 (相対存在率) = (目的イオンピークの強度) / (基準ピークの強度)

(詳細な MS のパターンについては、後編で)

☆ 同位体の存在



122  $\rightarrow (C_3H_7^{79}Br)^{+}$   
 124  $\rightarrow (C_3H_7^{81}Br)^{+}$

天然存在率

$^2H: 0.015\%$       予想される分子イオンピークより  
 $^{15}N: 0.366\%$       大きい  $m/z$  にピークを生じさせる  
 $^{17}O: 0.038\%$   
 $^{18}O: 0.200\%$

ピークの強度比から、元素の存在も分かる

$^{35}Cl: ^{37}Cl = 75.53\% : 24.47 \approx 3:1$   
 $^{79}Br: ^{81}Br = 50.54\% : 49.46 \approx 1:1$