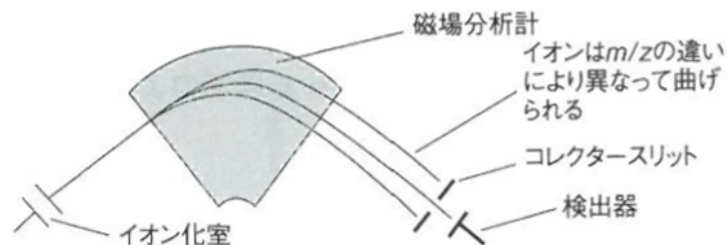


質量分析法: 様々な質量分離法①

有機分析化学特論＋有機化学4

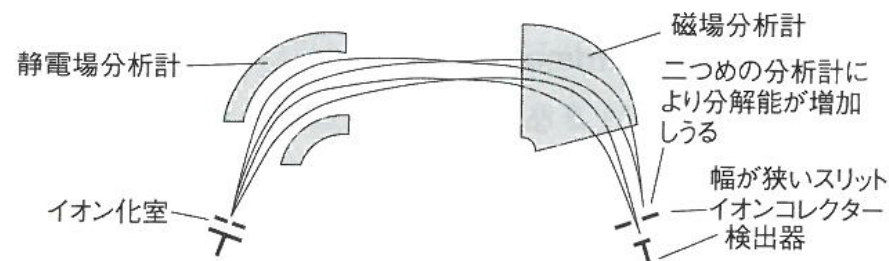
第11回(2015/06/27)

単収束型(磁場偏向型)質量分析計



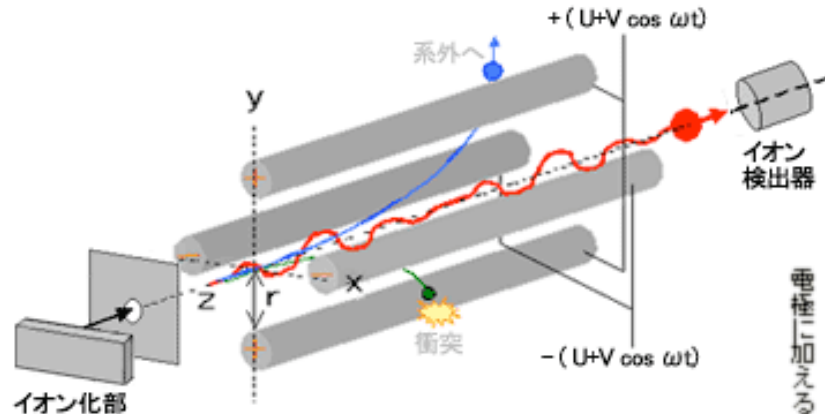
イオンの移動方向を磁場により収束させる
イオンが広がりを持つため低分解能

二重収束型(磁場偏向型)質量分析計



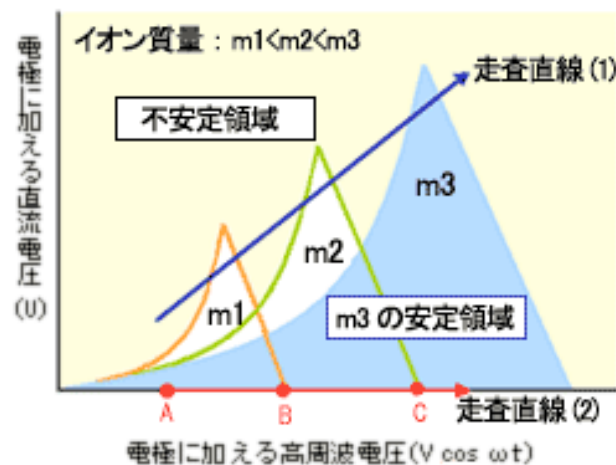
電場と磁場を組み合わせると
イオンのエネルギーと方向を
同時に収束させることが可能
＝

四重極型質量分析計



シンプル・低真空度で良いので
GC/MSやLC/MSに広く使用される

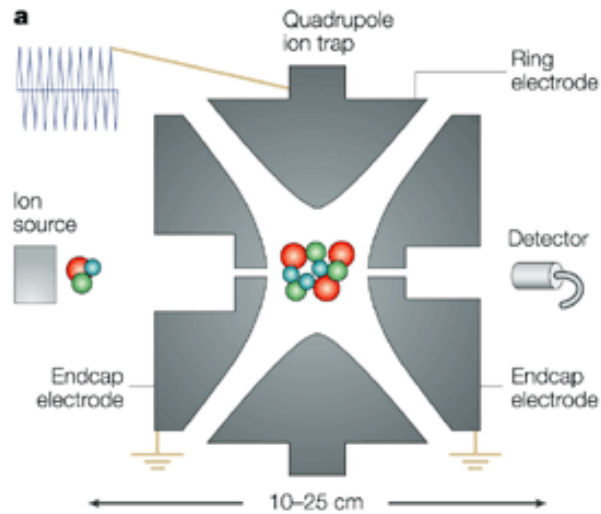
中心から等距離・平行に並んだ4本の電極に
直流電圧Uと交流電圧V(振動数 ω)を印加すると
に当てはまる m/z を持つイオンが
通過できるので、これを検出する



V/U が Δ で示される領域では
イオンが安定に振動
→ V/U の比を保って
変化させると(青い直線)
 m_1, m_2, m_3 が順に通過できる

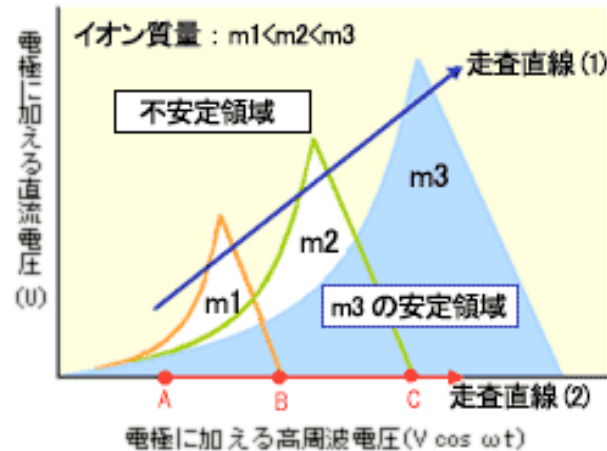
質量分析法: 様々な質量分離法②

イオントラップ型質量分析計



Nat. Rev. Drug Discov. **2003**, 2, 140.

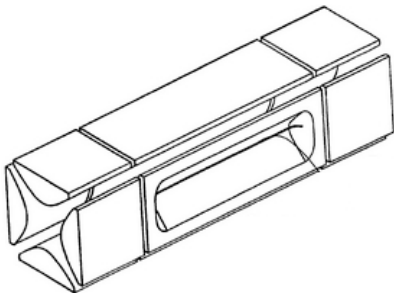
ドーナツ型のリング電極に交流電圧
エンドキャップ型電極はアースに
=



U=0なので
Vを変化させると(赤い直線)
A:
(=全てのイオンがトラップ)
B:
=m1が検出される
C:

生成したイオンを溜めることができるので
検出感度が高い

応用例: リニアイオントラップ

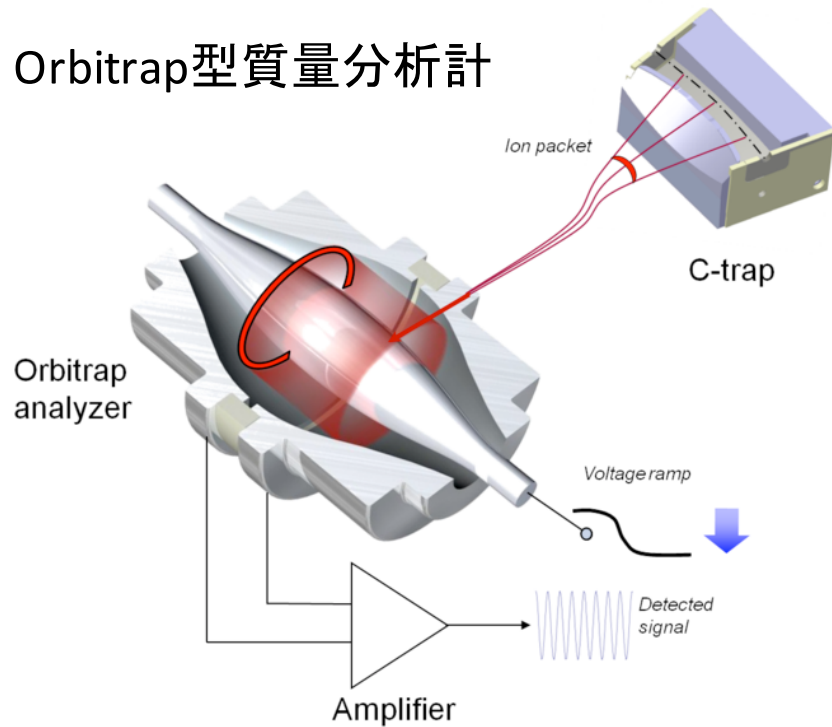


四重極の両端に
別の電極を付けて
真ん中の四重極内に
イオンを閉じ込める
=

US Patent 6797950

質量分析法:様々な質量分離法③

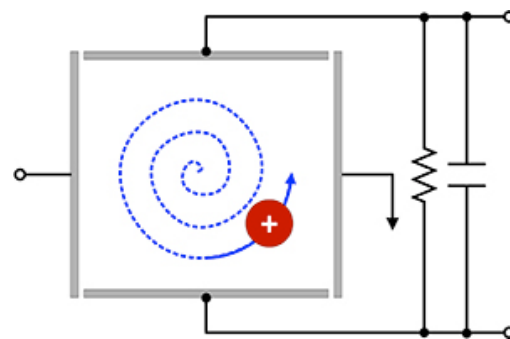
Orbitrap型質量分析計



特殊な形状の電極へ向けてイオンを注入
電極の周りをイオンが回転
この際
イオンの回転運動により
外側の電極に電圧がかかる(正弦波の和)

手軽に高い分解能(数ppm)を得られる
分子質量は4000程度まで

フーリエ変換イオンサイクロtron共鳴型質量分析計

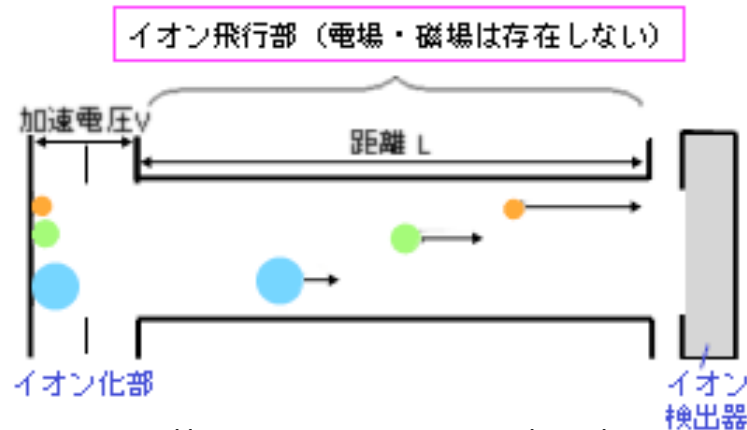


強磁場中にイオンを置くと
イオンが回転する
あとはOrbitrapに同じ

手軽に高い分解能(数ppm)が得られる
分子質量10000程度まで

質量分析法: 様々な質量分離法④

飛行時間型質量分析計 (Time-of-Flight: TOF)



<http://www.an.shimadzu.co.jp/hplc/support/lib/lctalk/61/61intro.htm>

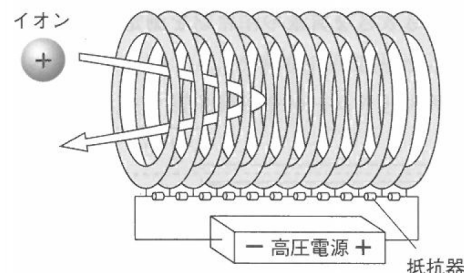
加速電圧 V で加速された
イオンの持つ運動エネルギー

距離 L をイオンが飛行するのに
必要な飛行時間 T

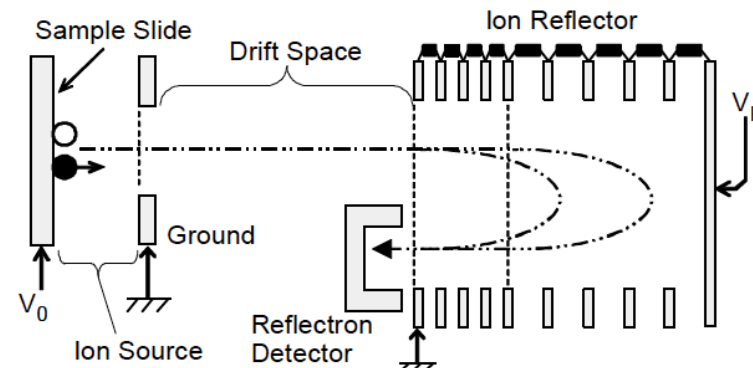
m : イオンの質量
 v : イオンの速度
 z : 電荷数
 e : 電気素量
 V : 加速電圧

分子質量が数十万程度(良い場合は100万くらい)まで測定可能
タンパク質や合成高分子の測定に威力を発揮
全てのイオンが同時に加速される必要があるので
レーザーイオン化などが向いている(MALDIとよく組み合わせられている)
分解能はあまり高くないが、イオン反射器の利用で分解能向上

イオン反射器



初速度が異なるイオンの
速度差を無くすことができる

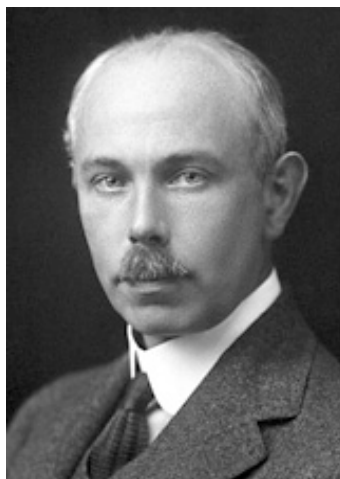




休憩：質量分析とノーベル賞



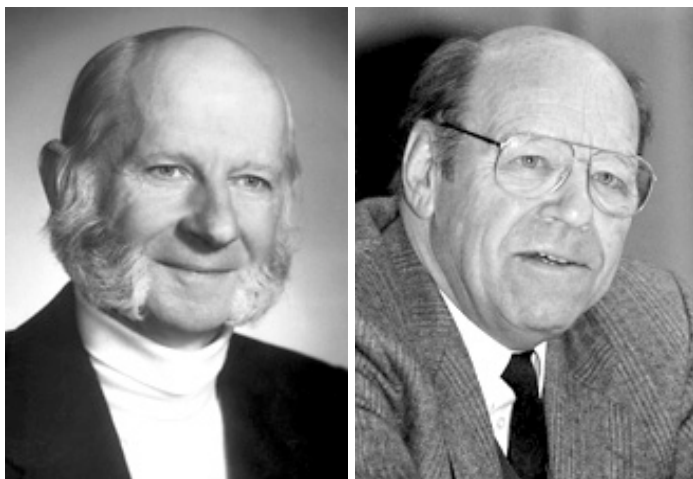
Joseph John Thomson
(1906, physics)
電子の発見(最初の質量分析)



Francis William Aston
(1922, chemistry)
質量分析器の発明



Ernest Orlando Lawrence
(1939, physics)
サイクロトロンの開発



Hans G. Dehmelt & Wolfgang Paul
(1989, physics)
イオントラップ法の開発



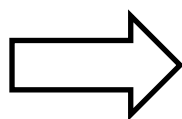
John B. Fenn & Koichi Tanaka
(2002, chemistry)
ソフト脱離イオン化法の開発と
生体巨大分子の質量分析



2013

フラグメンテーション: イオンの分解

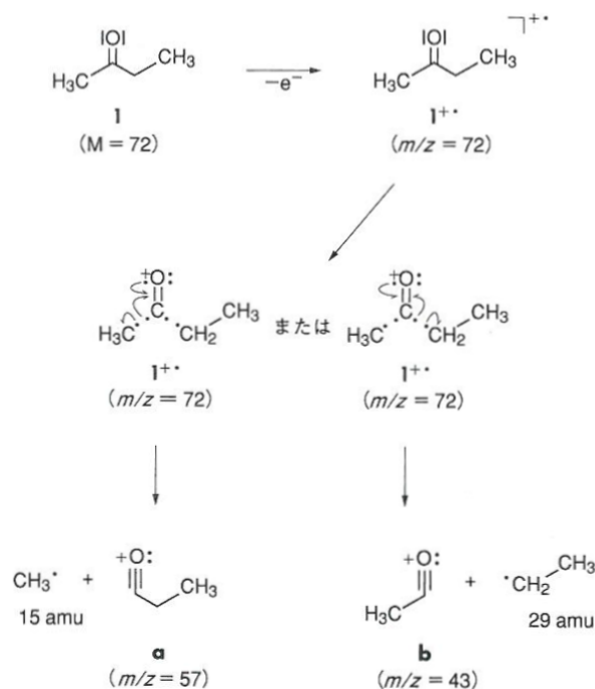
質量分析では発生したイオンが
より小さなフラグメントに
分裂して観測されることが多い
＝フラグメンテーション



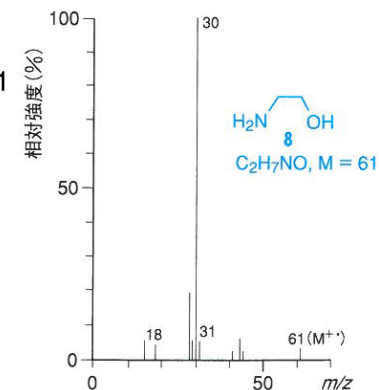
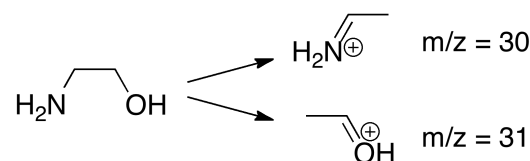
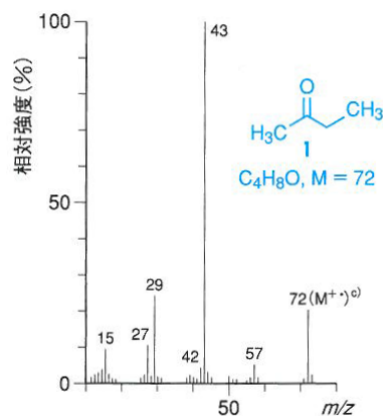
フラグメントの解析を行うと
分解する前のイオンの推定が可能

フラグメンテーションのパターン①: a開裂

例1: 2-ブタノン

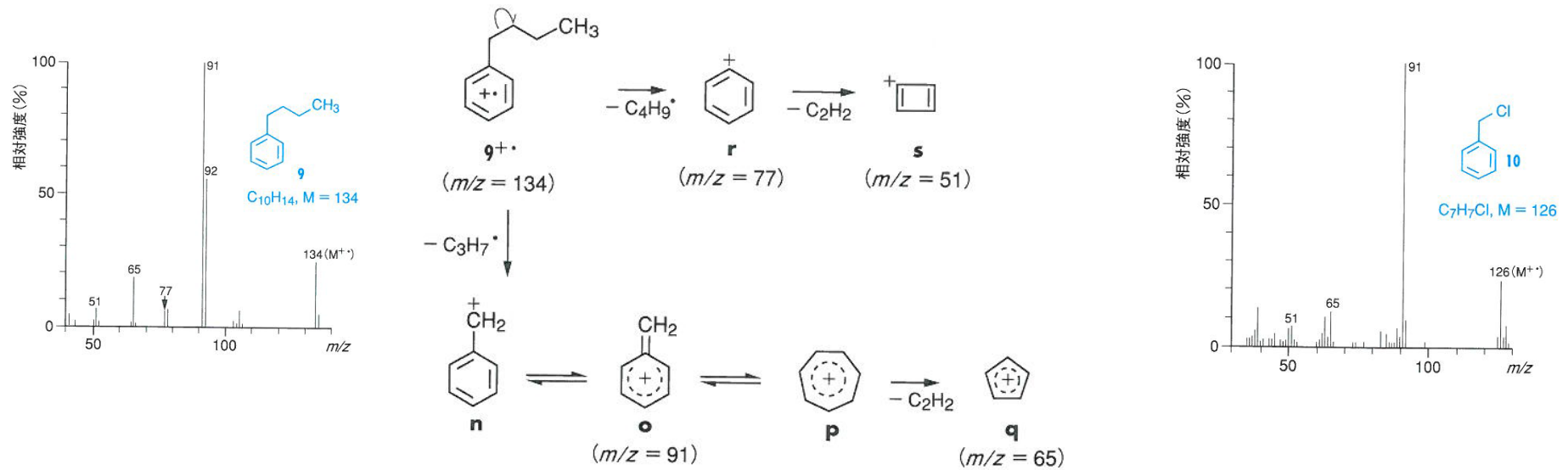


例2: 2-アミノエタノール

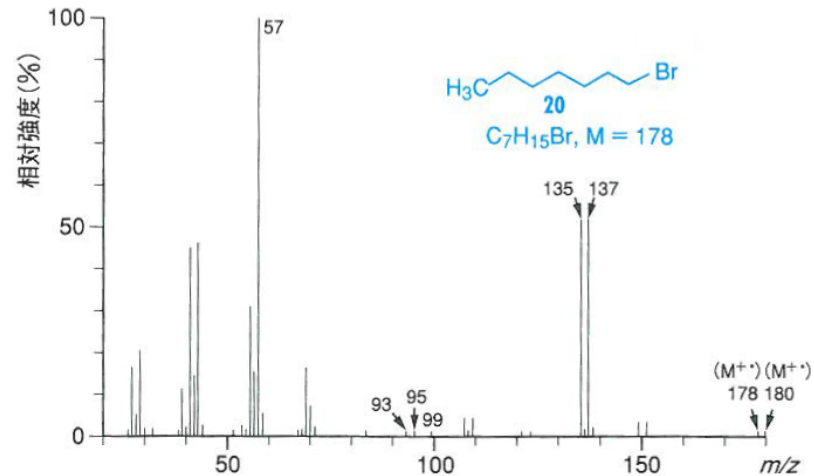
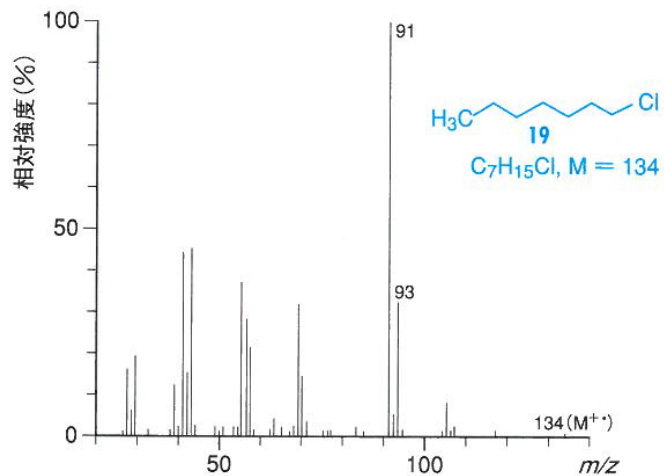
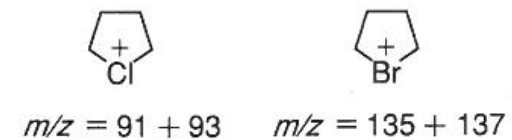


フラグメンテーション: イオンの分解②

フラグメンテーションのパターン②: ベンジル開裂

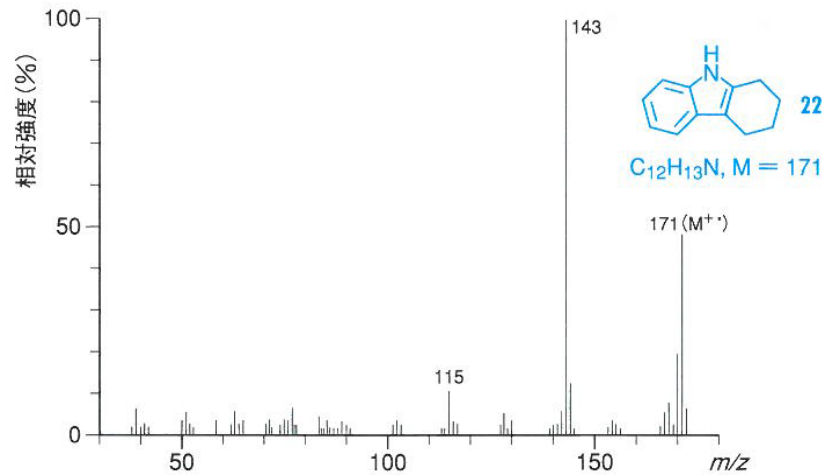
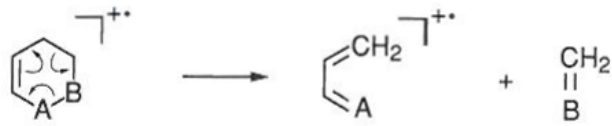


フラグメンテーションのパターン③: ハロアルカン類

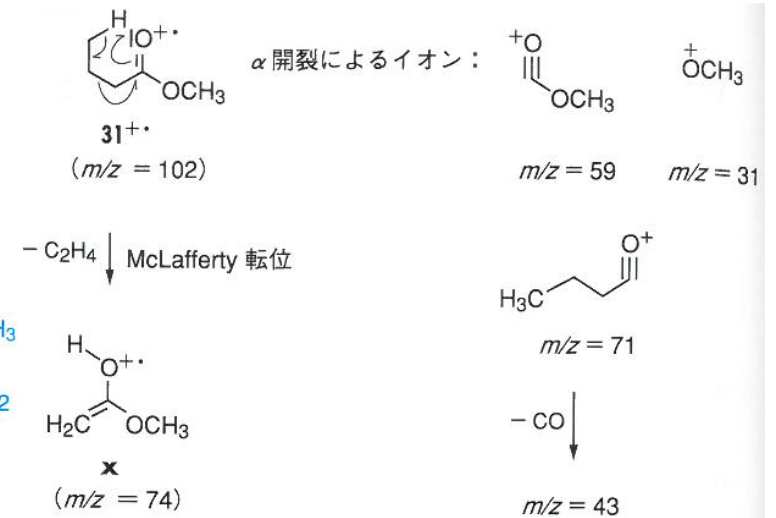
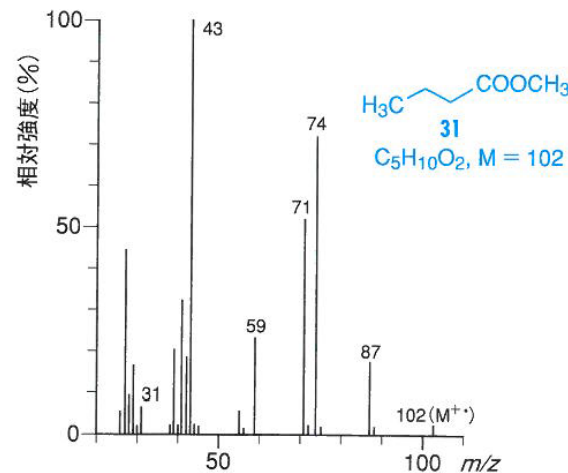
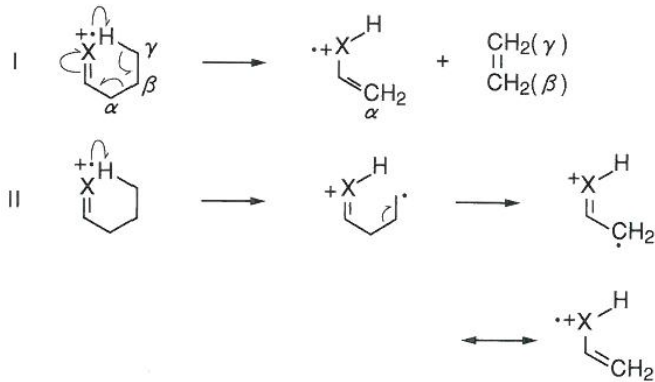


フラグメンテーション: イオンの分解③

フラグメンテーションのパターン④: レトロDiels-Alder反応

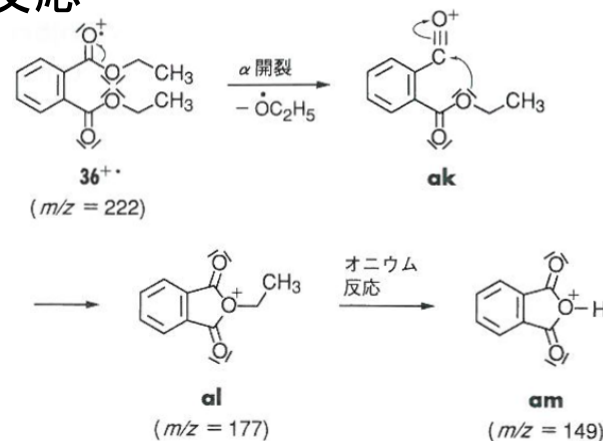
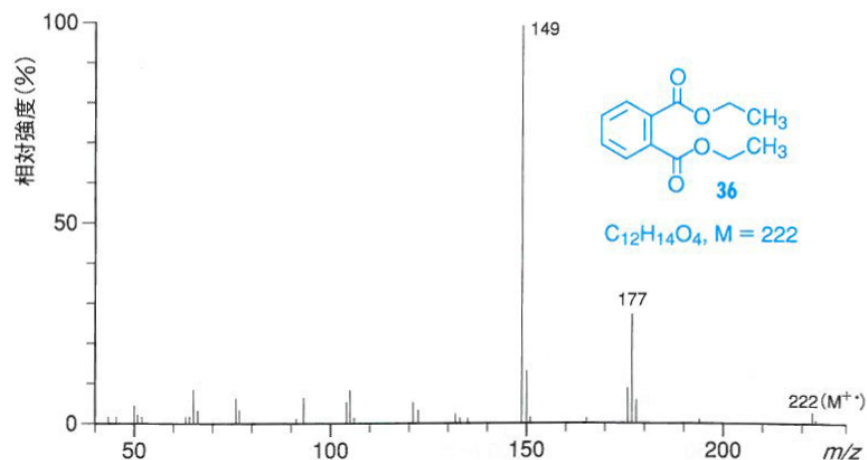


フラグメンテーションのパターン⑤: McLafferty転位

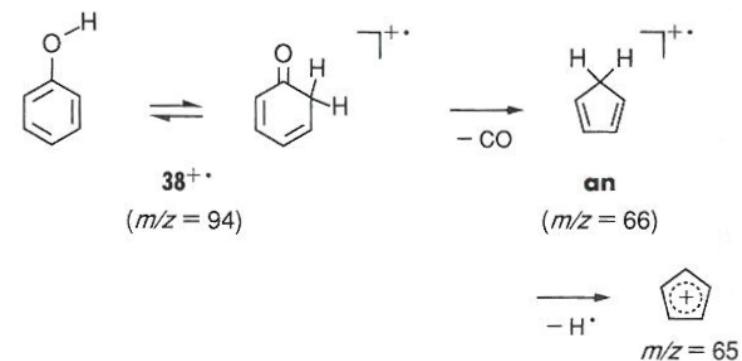
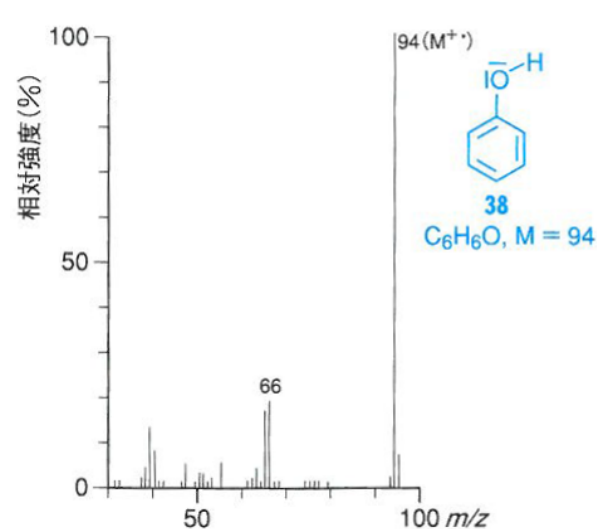
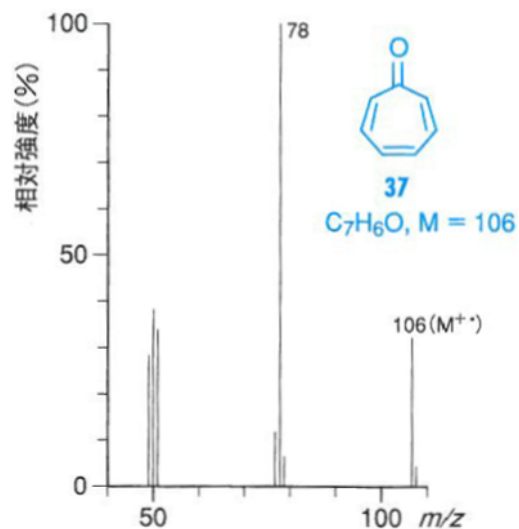


フラグメンテーション: イオンの分解④

フラグメンテーションのパターン⑥: オニウム反応

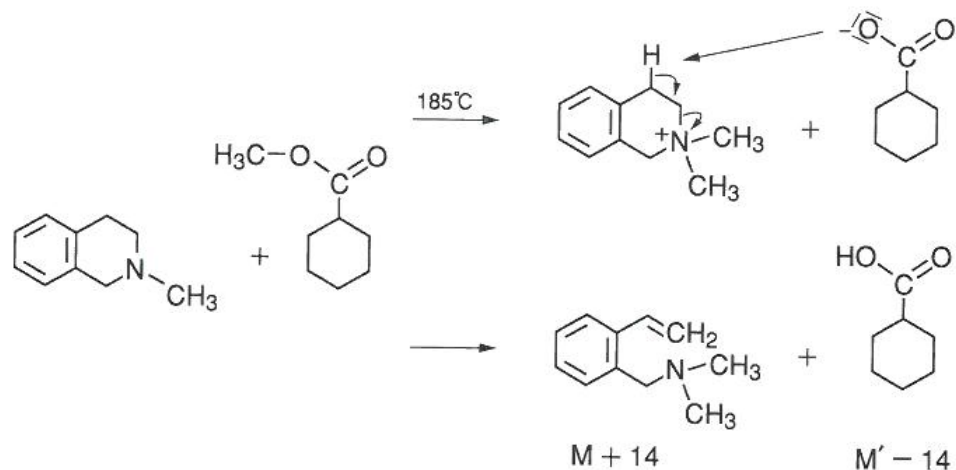
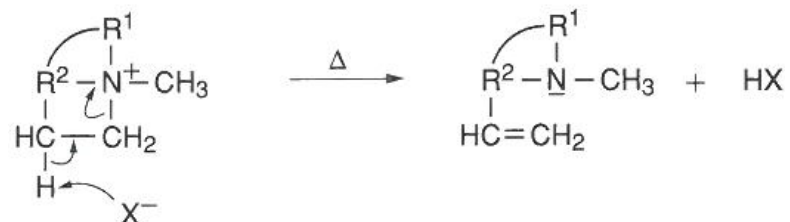
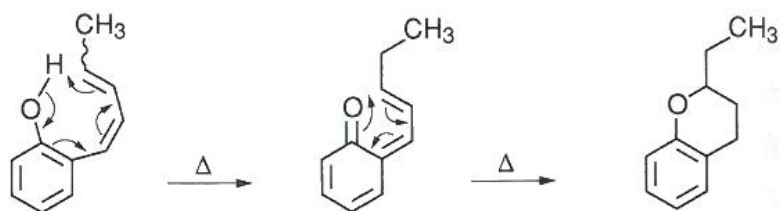
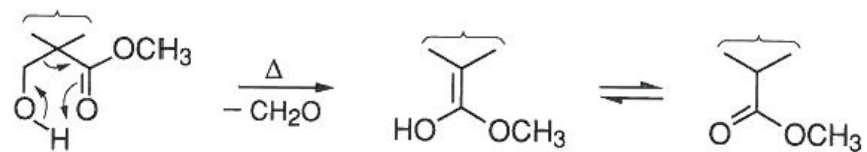
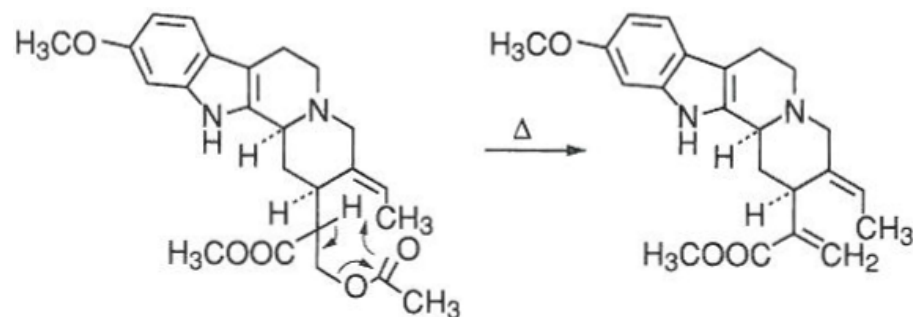
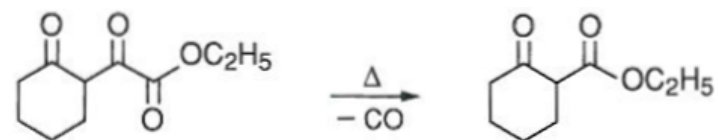


フラグメンテーションのパターン⑦: CO脱離



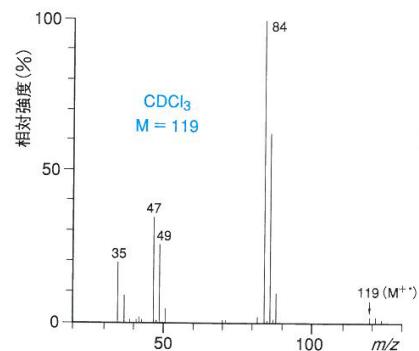
質量分析計内での熱反応

熱反応のパターン

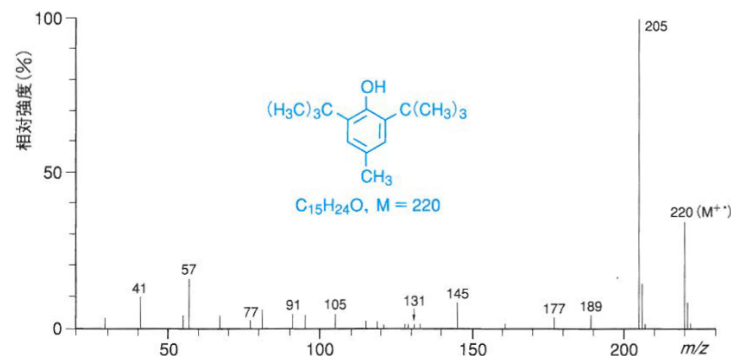


質量分析法Tips: 不純物由来のスペクトル

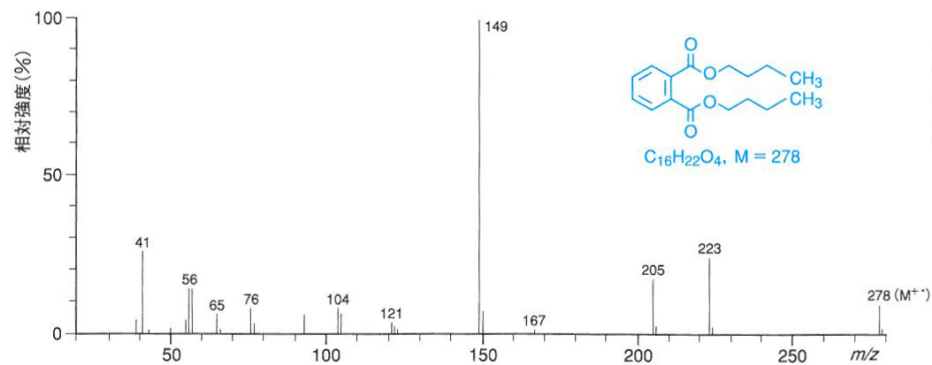
・重水素化溶媒



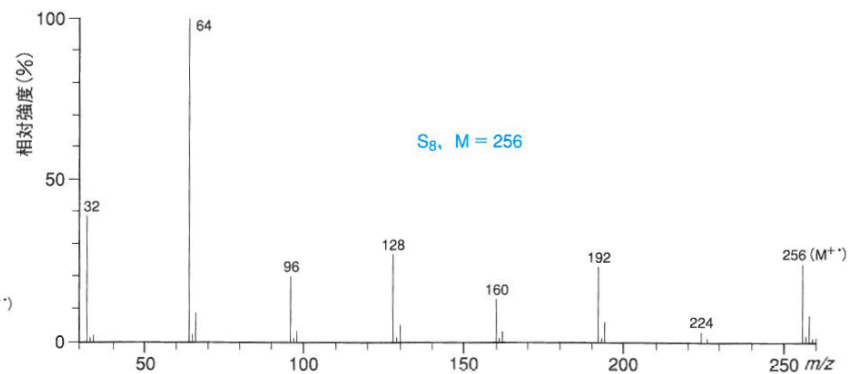
・安定化剤



・可塑剤



・硫黄



・オイル (NaH分散油) ケロセン (LiAlH₄分散油)

