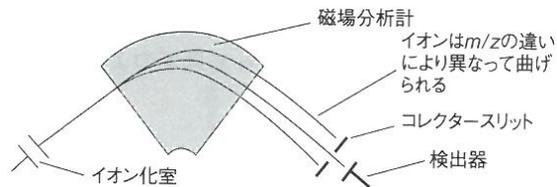


質量分析法：様々な質量分離法①

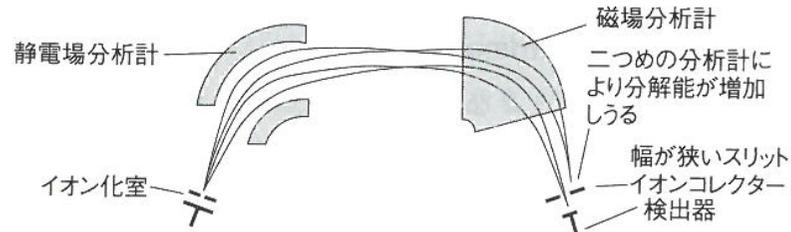
有機化学 4
第11回(2013/06/27)

単収束型(磁場偏向型)質量分析計



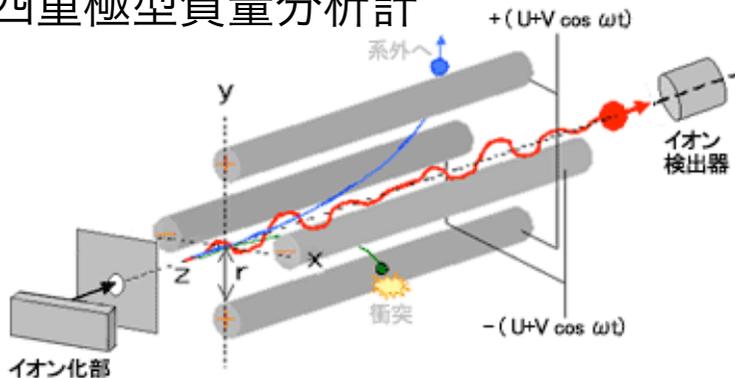
イオンの移動方向を磁場により収束させる
イオンが広がりを持つため分解能が低い

二重収束型(磁場偏向型)質量分析計



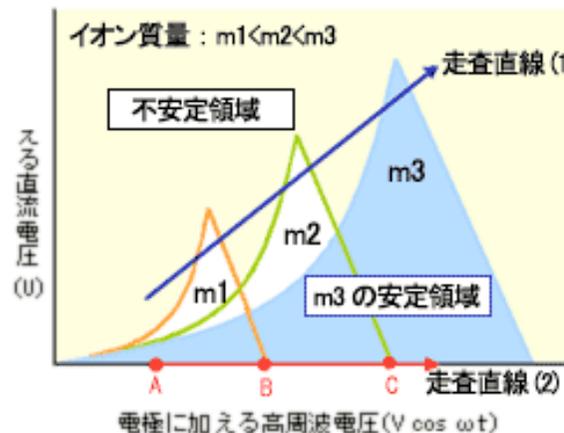
電場と磁場を組み合わせるとイオンのエネルギーと方向を同時に収束させることが可能
=

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

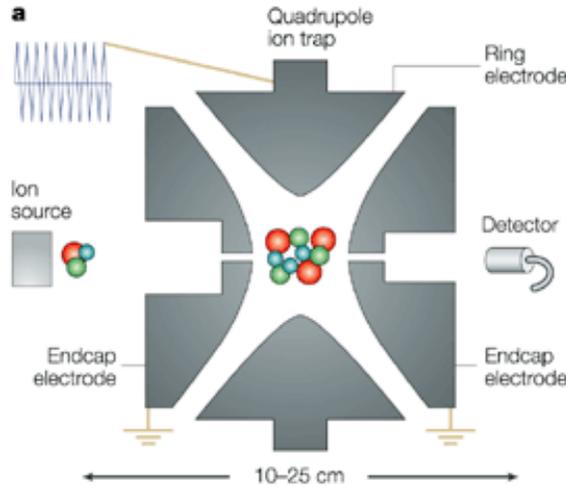
中心から等距離・平行に並んだ4本の電極に直流電圧Uと交流電圧V (振動数 ω)を印加するとに当てはまる m/z を持つイオンが通過できるので、これを検出する



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

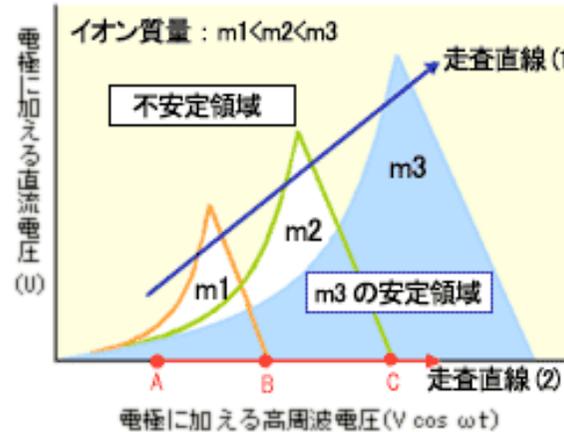
質量分析法：様々な質量分離法②

イオントラップ型質量分析計



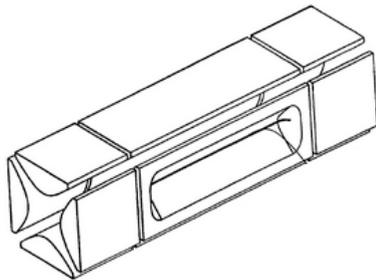
Nat. Rev. Drug Discov. 2003, 2, 140.

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
 = 四重極型で直流電圧Uが0の時に相当



U=0なので
 Vを変化させると(赤い直線)
 A: 全てのイオンが安定に振動
 (=全てのイオンがトラップ)
 B: m1がトラップされなくなる
 =m1が検出される
 C: m2が検出される

応用例：リニアイオントラップ

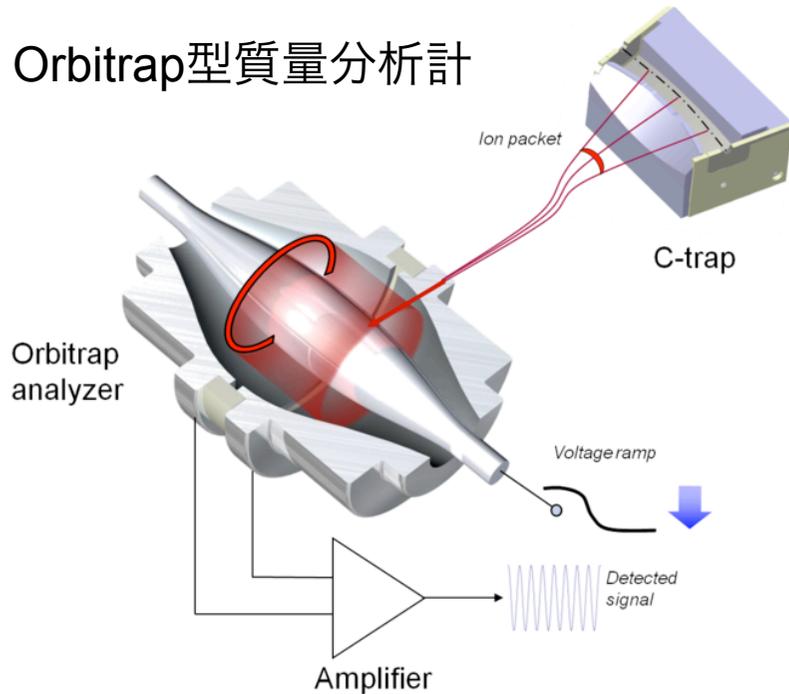


US Patent 6797950

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
 =両端の電極を制御して
 イオンを取り出し可能

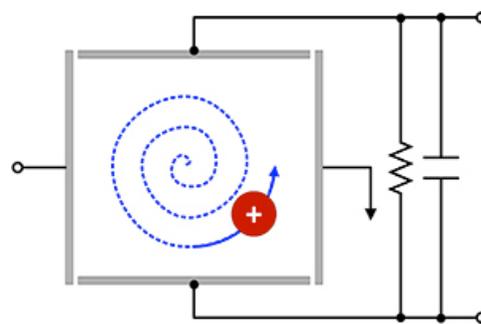
質量分析法：様々な質量分離法③

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
この際回転速度(周波数)はイオンの m/z に依存
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)
複数のイオンによる正弦波関数を
フーリエ変換することで
イオンの周波数成分(= m/z)へと分離できる

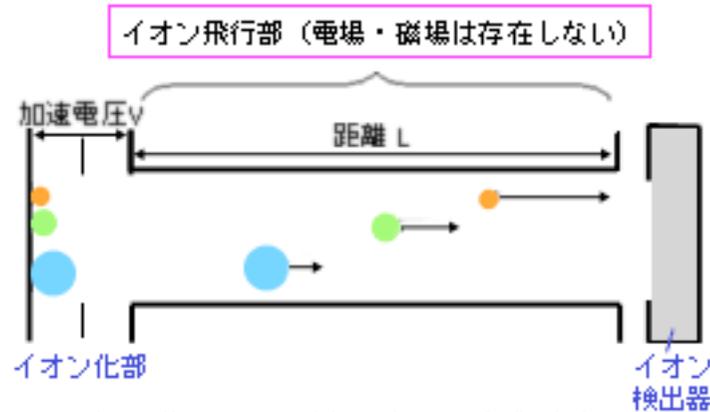
フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴型質量分析計



強磁場中にイオンを置くと
イオンが回転する
あとはOrbitrapと同じ

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)



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

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

分子量

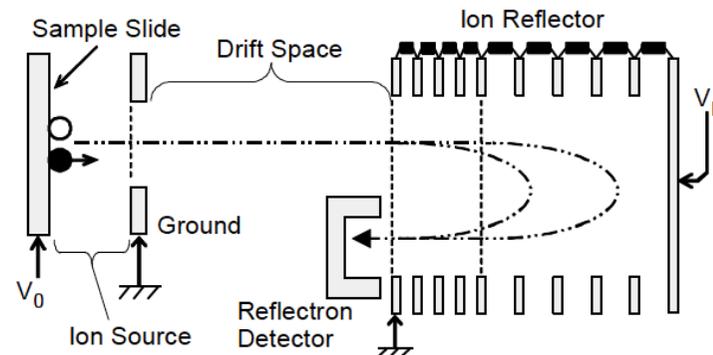
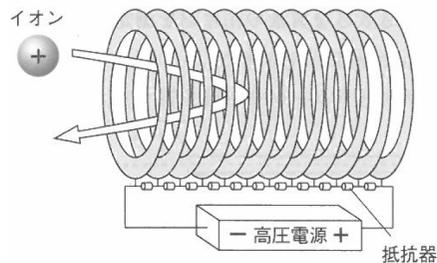
タンパク質や合成高分子の測定に威力を発揮

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

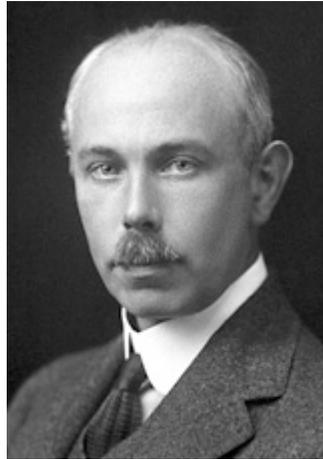




休憩：質量分析とノーベル賞



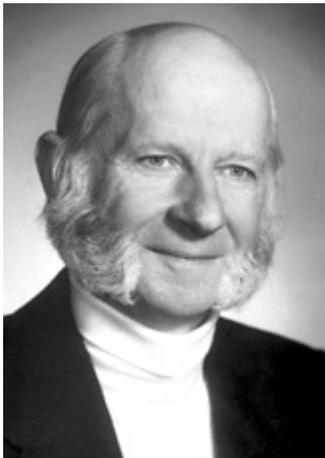
Joseph John Thomson
(1906, physics)
電子の発見(最初の質量分析)



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



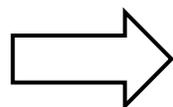
Hans G. Dehmelt & Wolfgang Paul
(1989, physics)
イオントラップ法の開発



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

フラグメンテーション：イオンの分解

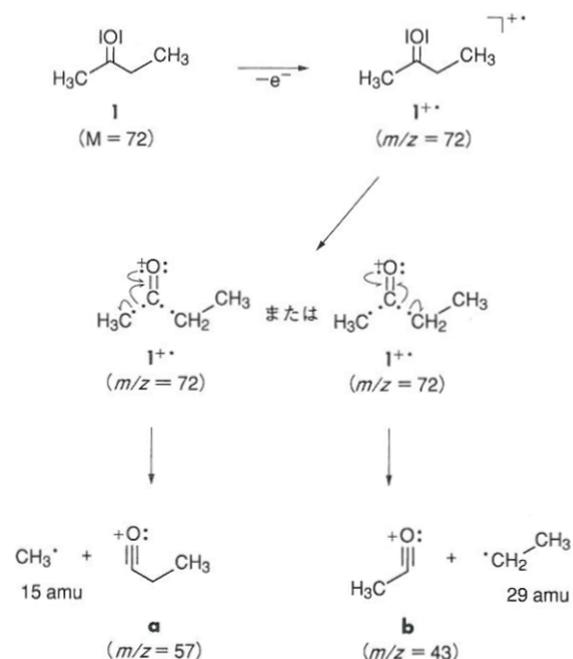
質量分析では発生したイオンが
より小さなフラグメントに
分裂して観測されることが多い
=フラグメンテーション



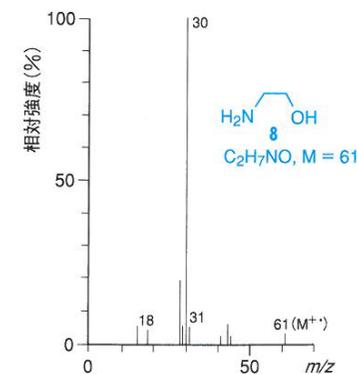
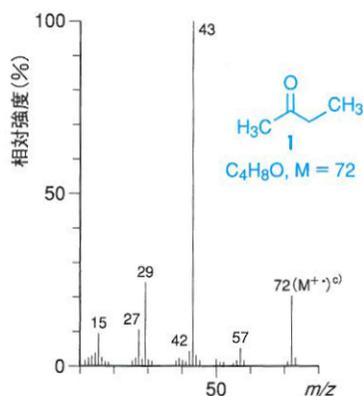
フラグメントの解析を行うと
分解する前のイオンの推定が可能

フラグメンテーションのパターン①：α開裂

例1：2-ブタンオン

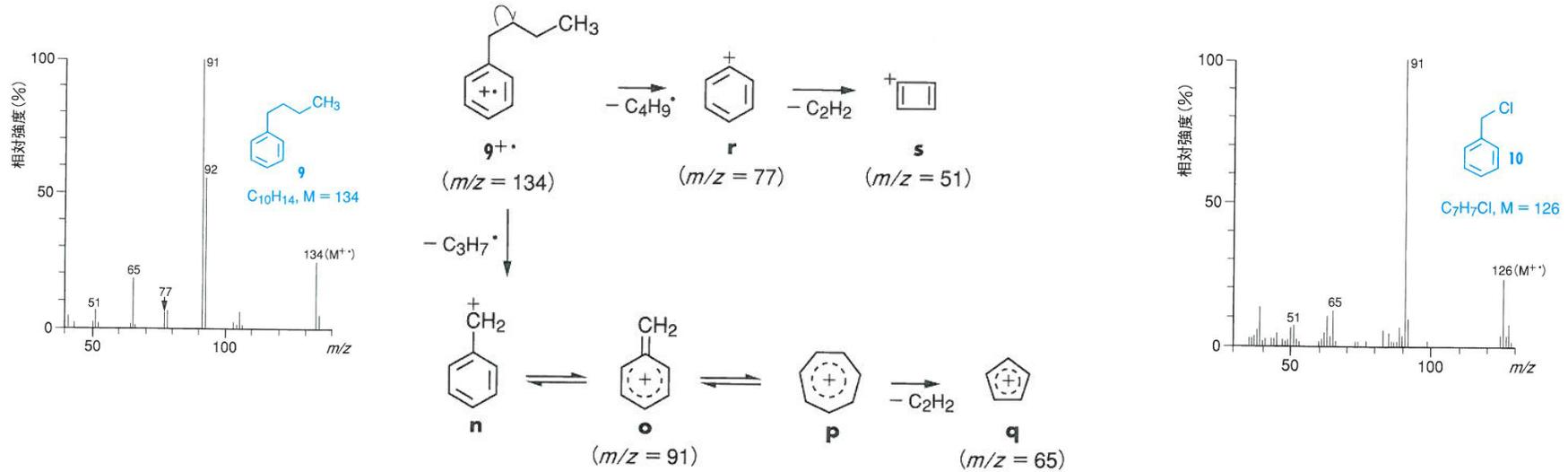


例2：2-アミノエタノール

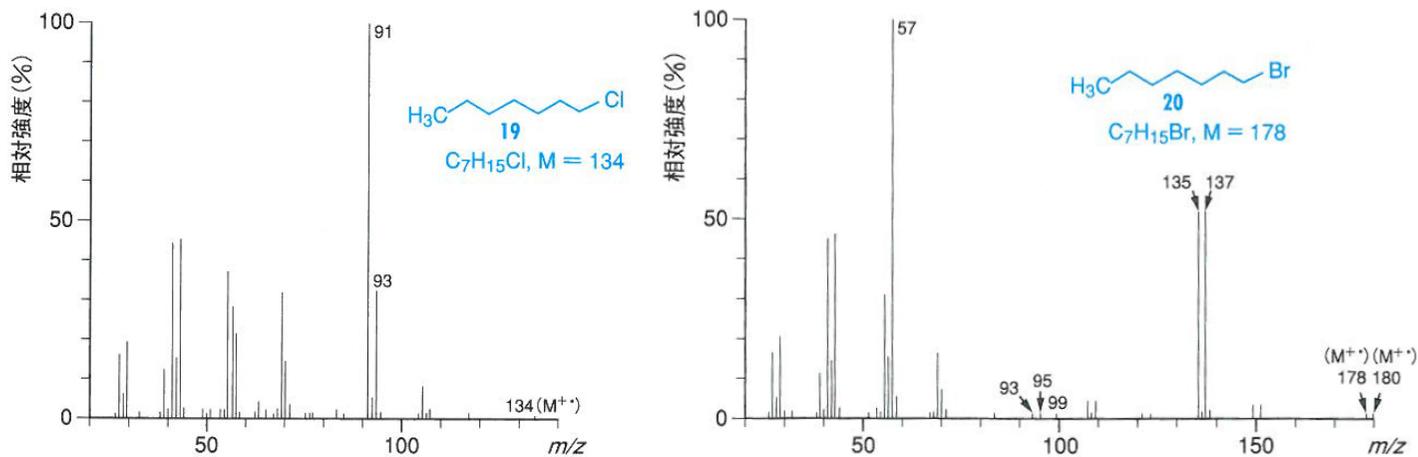


フラグメンテーション：イオンの分解②

フラグメンテーションのパターン②：ベンジル開裂

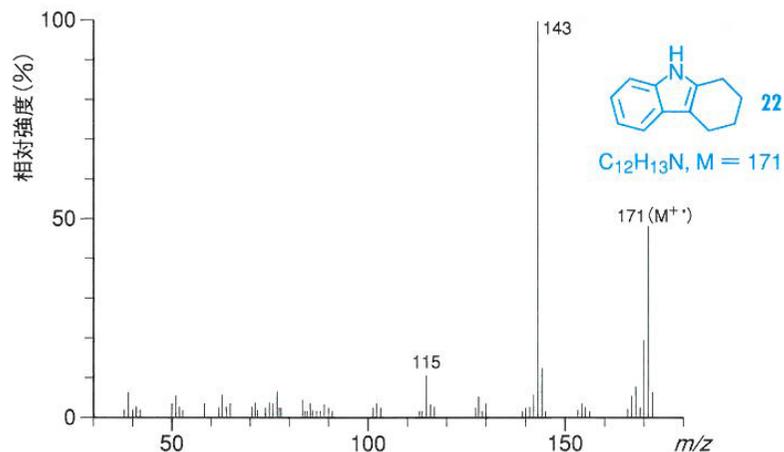
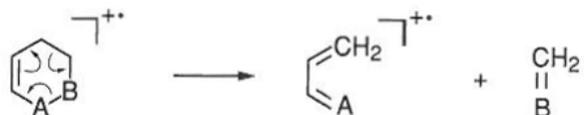


フラグメンテーションのパターン③：ハロアルカン類

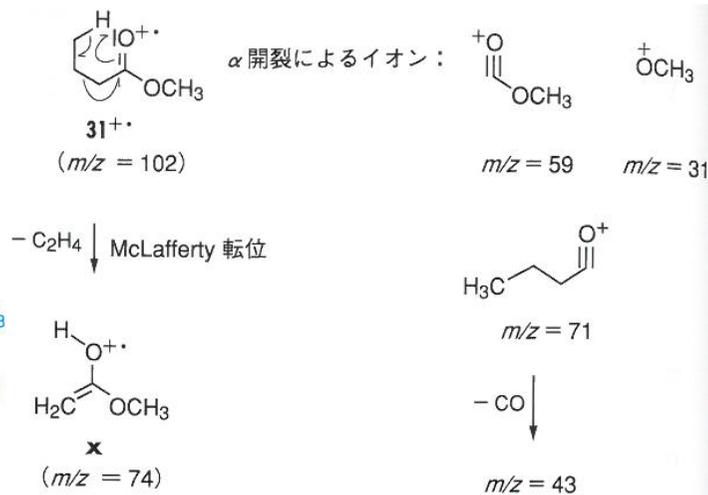
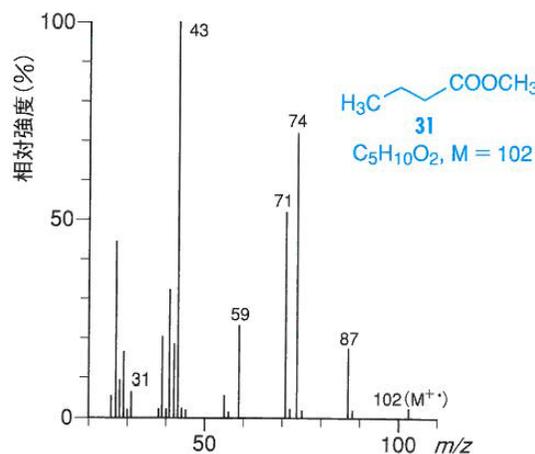
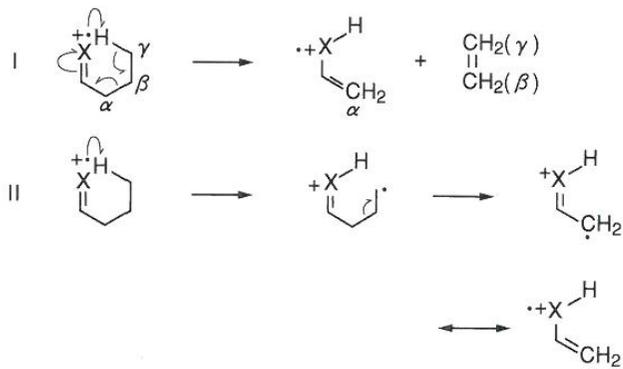


フラグメンテーション：イオンの分解③

フラグメンテーションのパターン④：レトロDiels-Alder反応

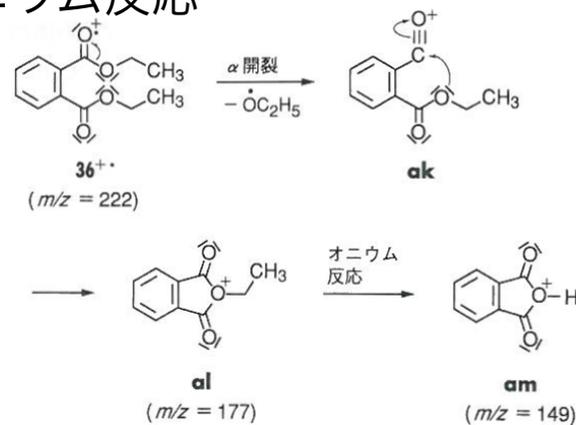
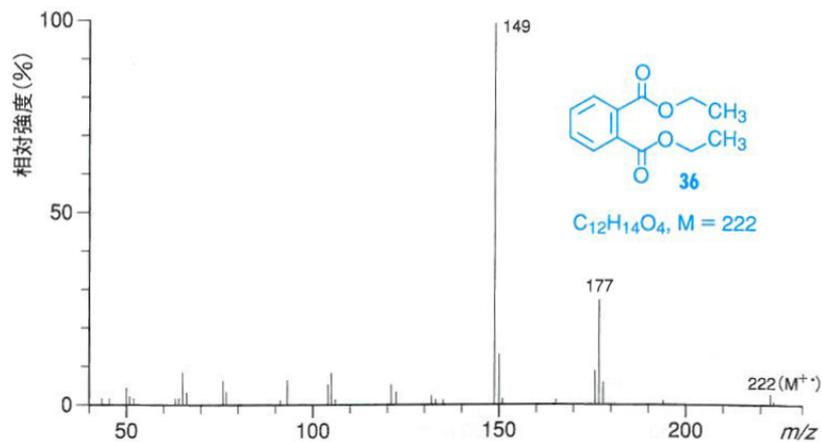


フラグメンテーションのパターン⑤：McLafferty転位

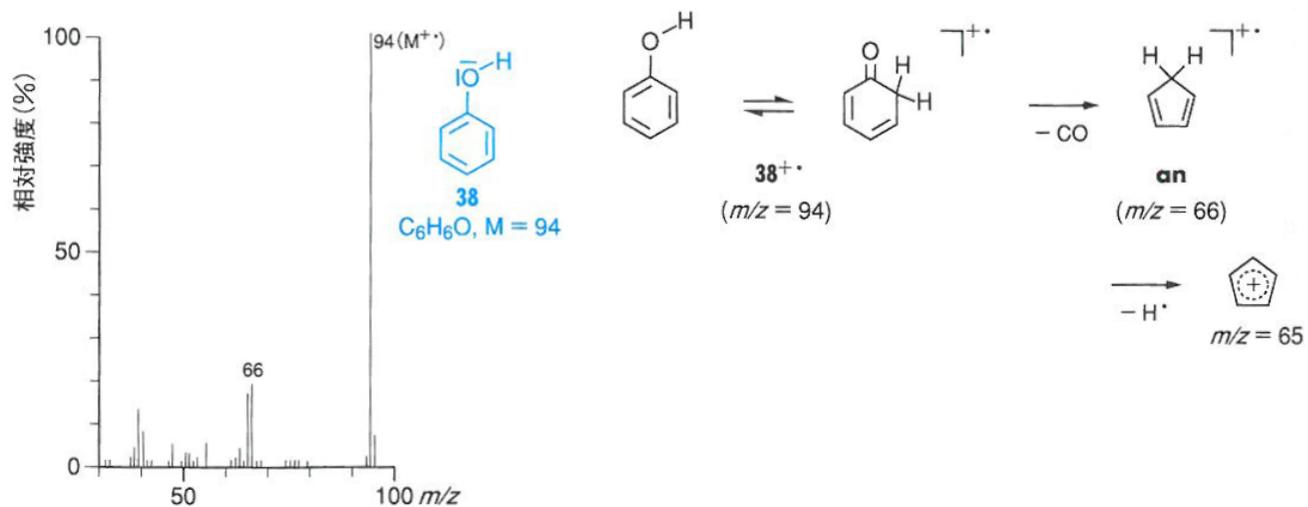
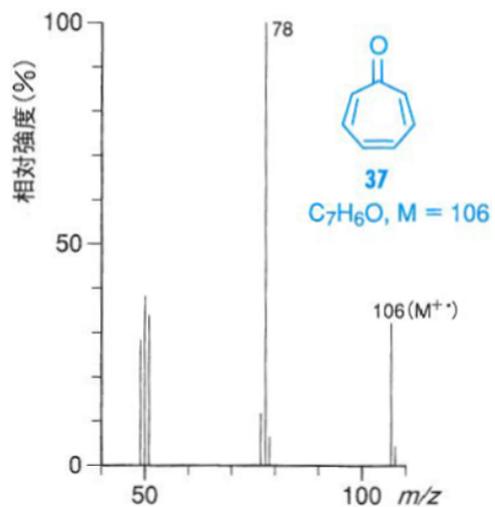


フラグメンテーション：イオンの分解④

フラグメンテーションのパターン⑥：オニウム反応



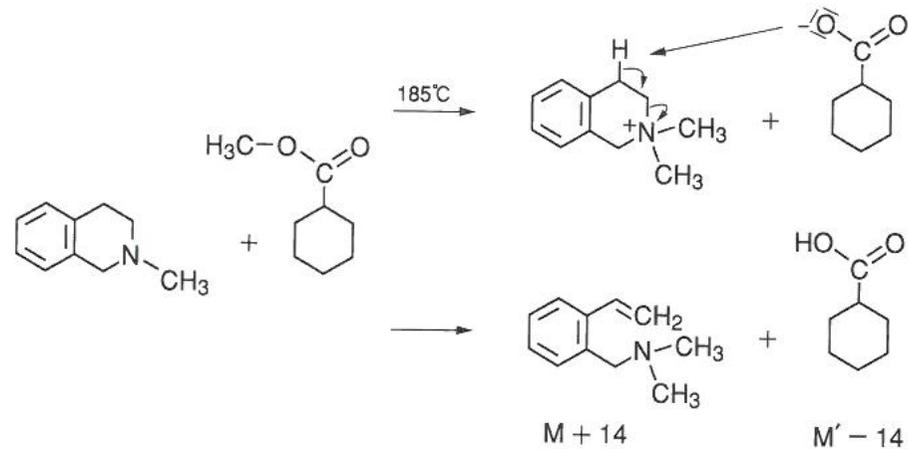
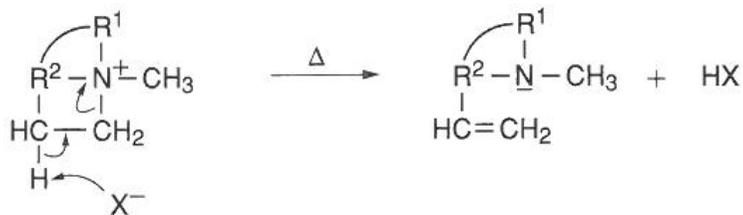
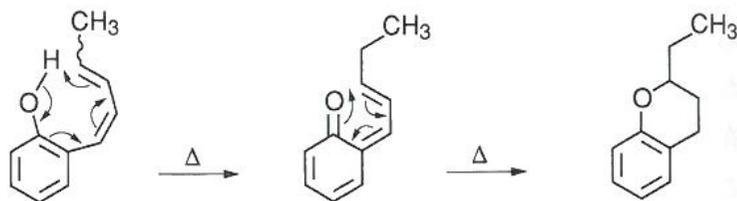
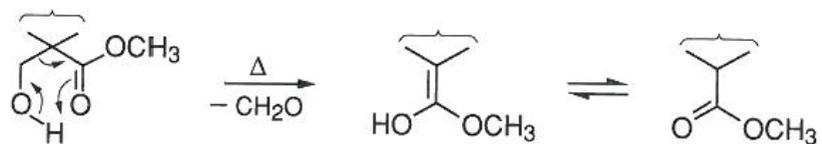
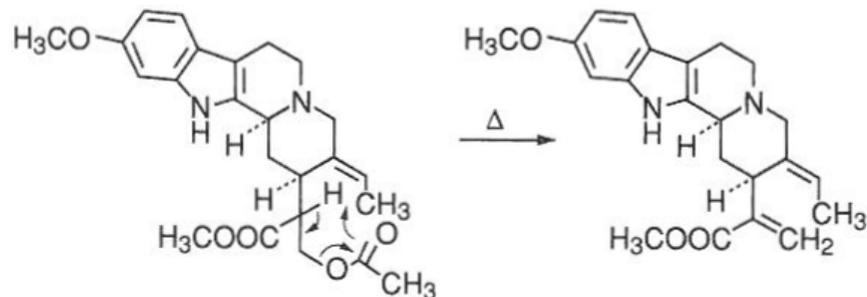
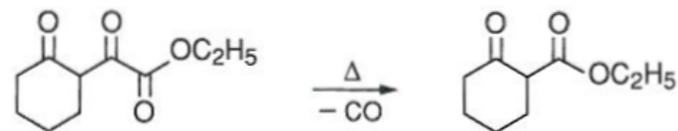
フラグメンテーションのパターン⑦：CO脱離



質量分析計内での熱反応

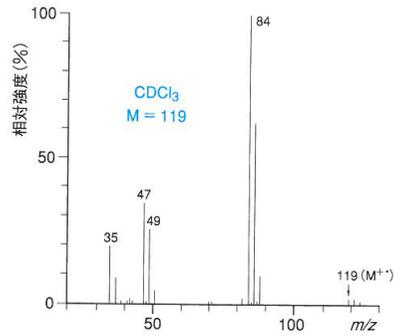
熱反応のパターン

- ・ 脱炭酸
- ・ 脱CO
- ・ 脱酢酸
- ・ 逆アルドール反応
- ・ レトロDiels-Alder反応
- ・ 異性化
- ・ 脱水素化
- ・ Hofmann脱離
- ・ 置換反応
- ・ アルキル化

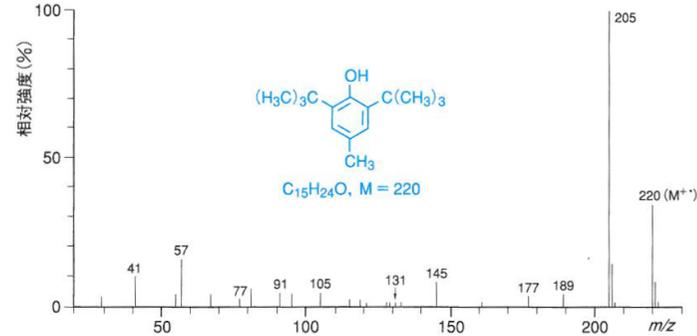


不純物由来のスペクトル

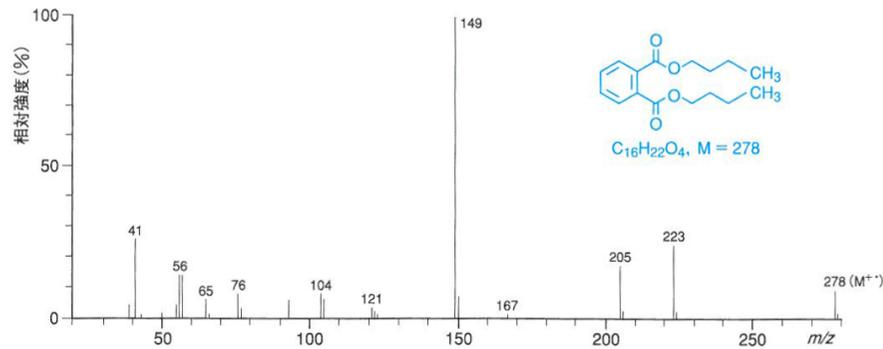
・ 重水素化溶媒



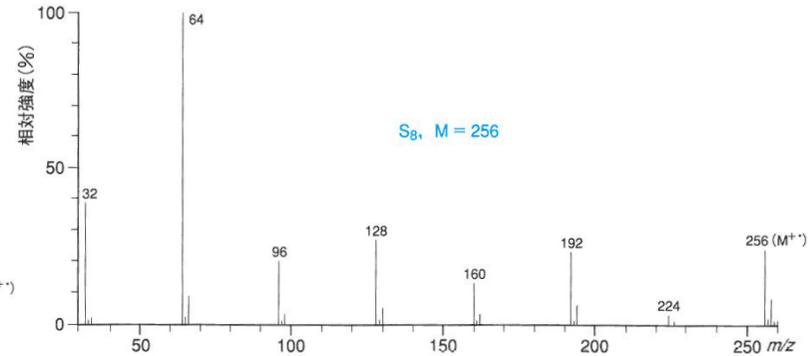
・ 安定化剤



・ 可塑剤



・ 硫黄



・ オイル (NaH分散油) ケロセン (LiAlH₄分散油)

