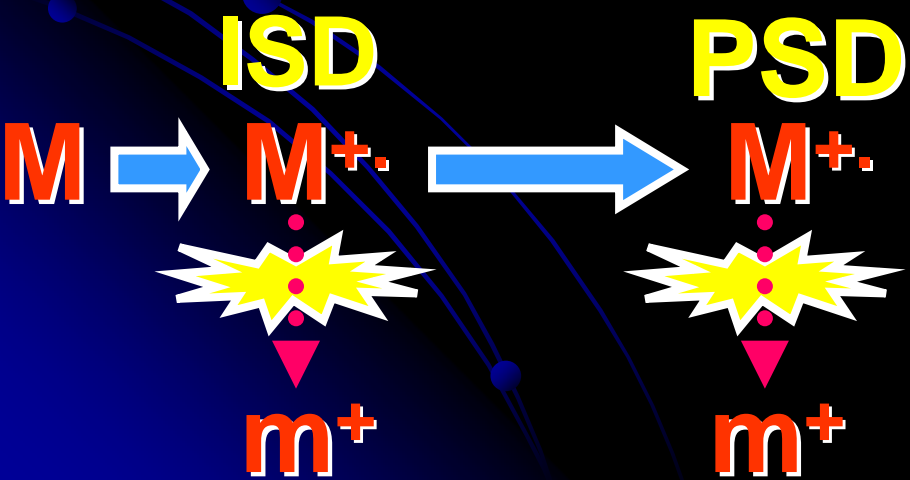
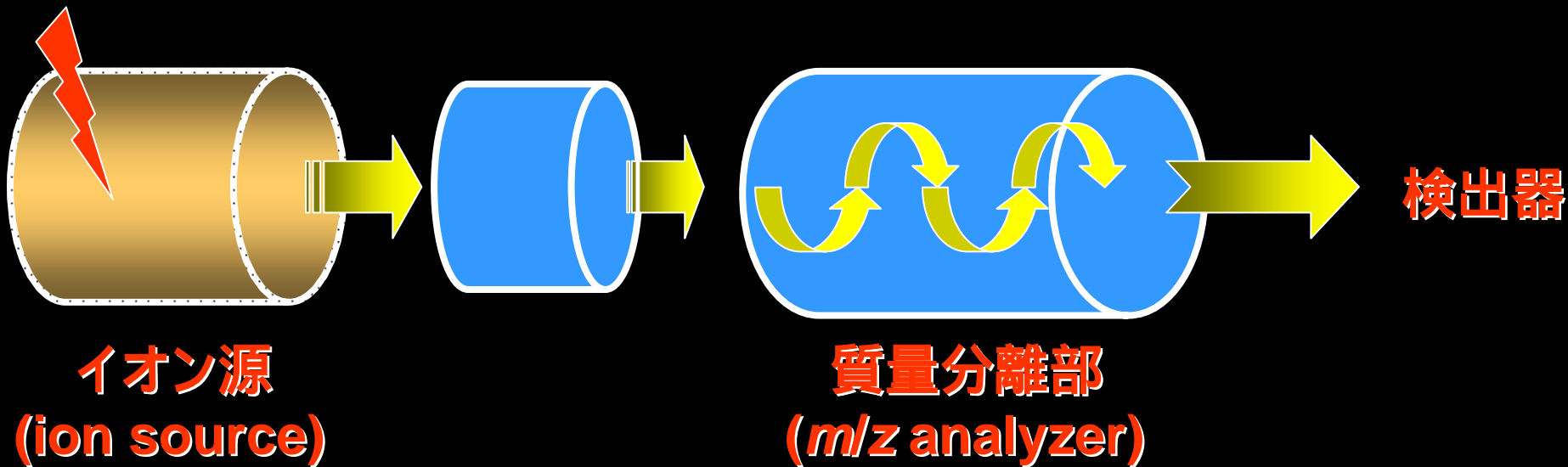


フラグメンテーション

横浜市立大学・高山光男

1. 分子量関連イオンのフラグメンテーション
2. フラグメンテーションとイオン化の関係
3. フラグメンテーションは電子イオンと(EI) と化学イオン化 (CI) が基本
4. 強制的に起こすフラグメンテーション

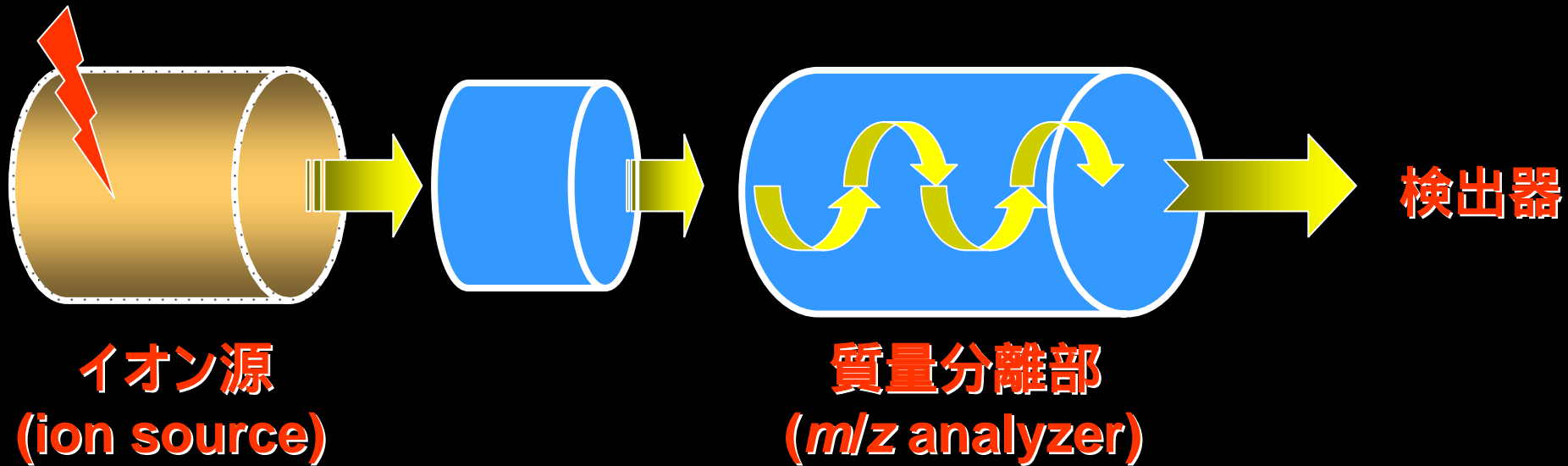
1. 分子量関連イオンのフラグメンテーション



In-source decay (ISD)

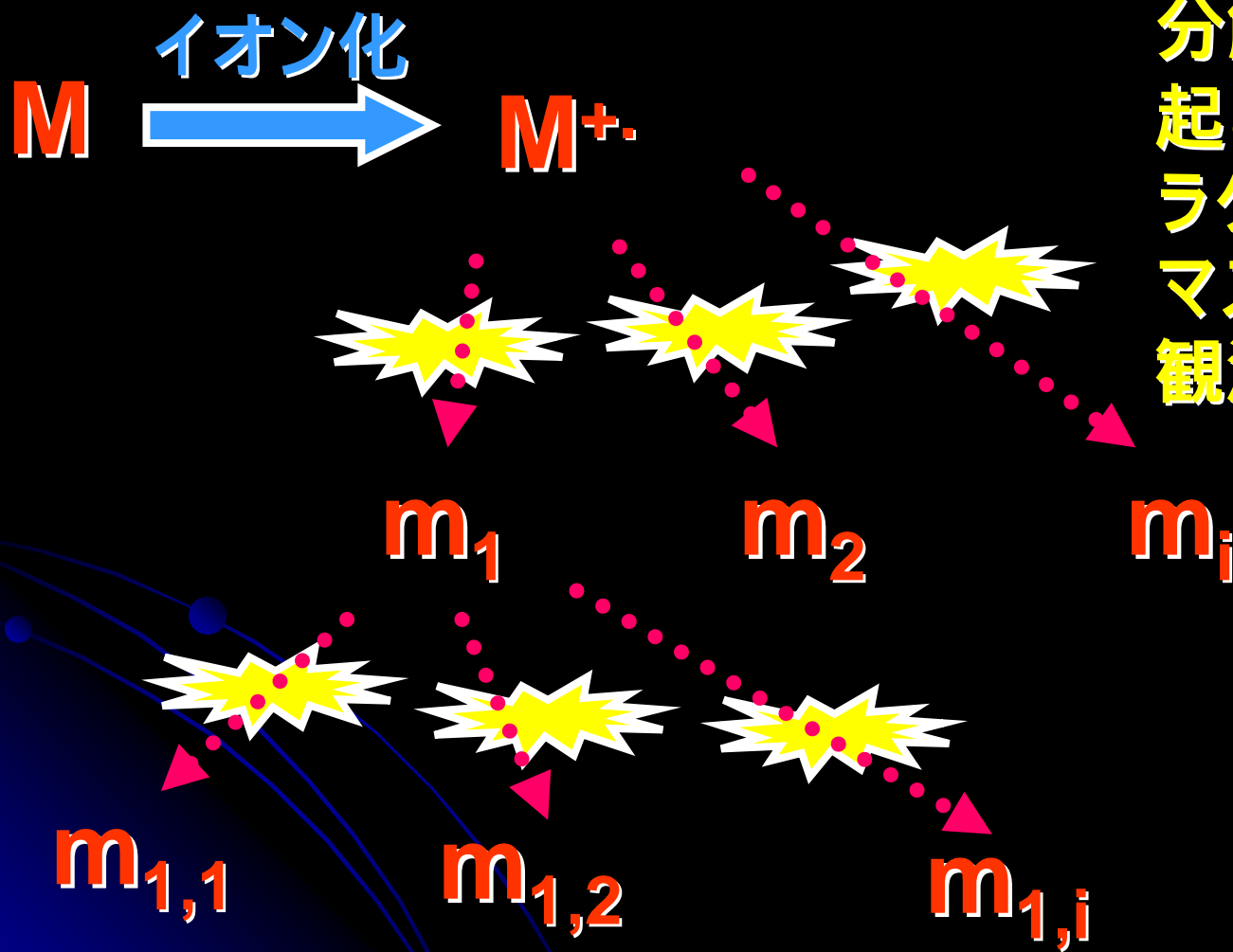
Post-source decay (PSD)

イオンの寿命とフラグメンテーション



- ・ 寿命の短い(内部エネルギーの多い)イオン ($M^{+\cdot}$)* はイオン源で分解,
- ・ 寿命の長い(内部エネルギーの少ない)イオン M^+ は検出器まで到達する.
- ・ 中間的な寿命のイオンはイオン源を出て検出器に到達するまでの間に分解する.

ISD: イオン源の中で起こるフラグメンテーション



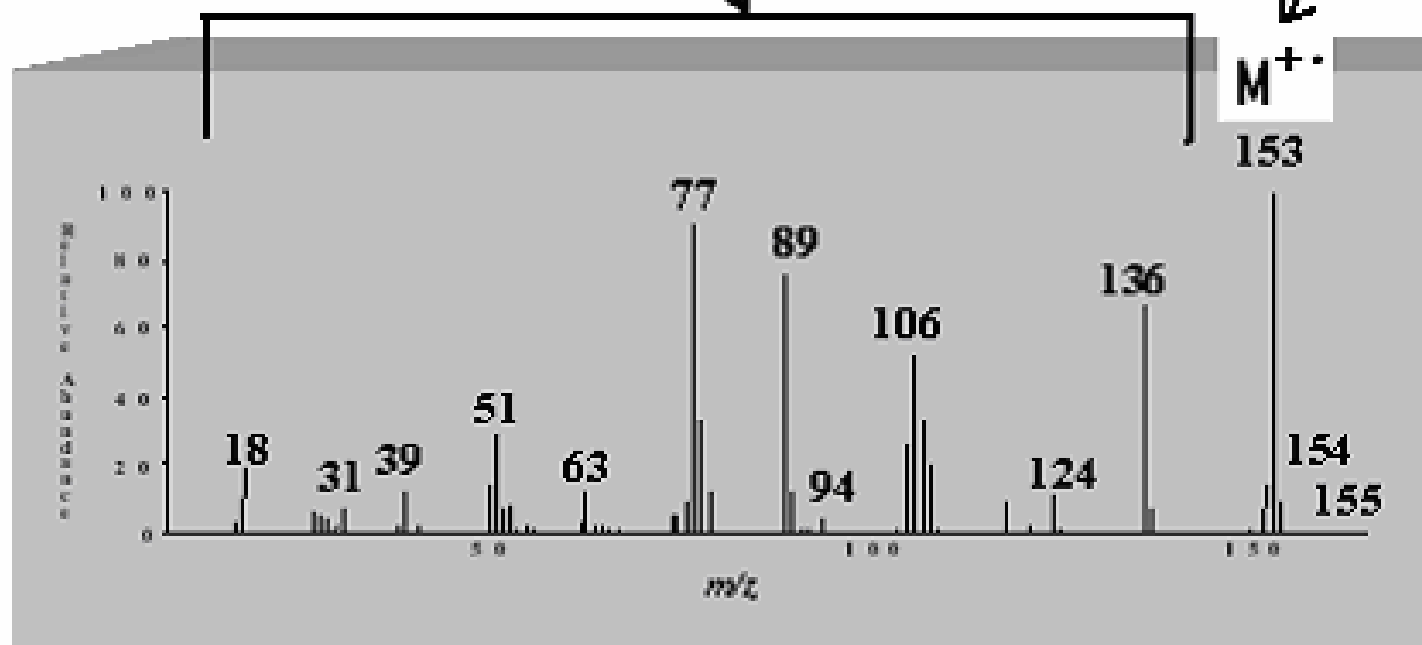
分解は μs 以内に
起こり, 生成したフ
ラグメントイオンは
マススペクトル中に
観測される.

分子量関連イオンとフラグメントイオン

フラグメントイオンも重要な質量分析情報

フラグメントイオンのピーク

分子量関連イオンのピーク



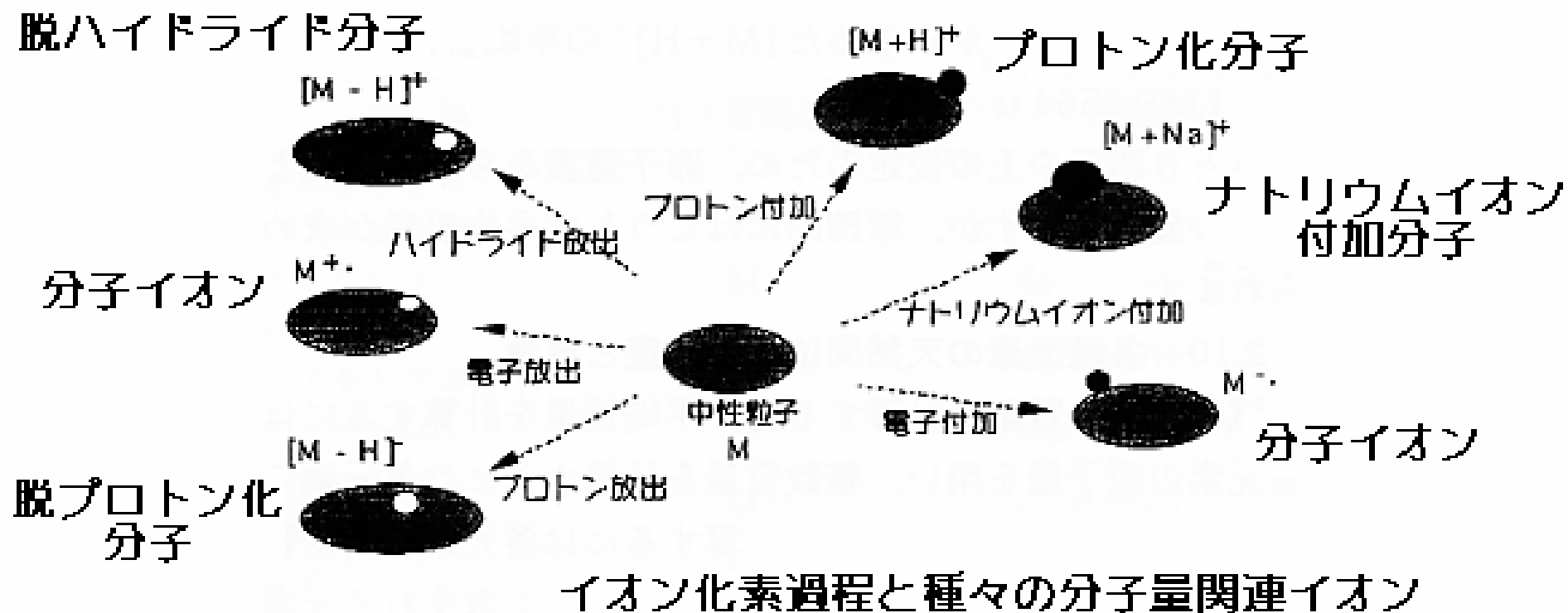
メタニトロベンジルアルコールの正イオン電子イオン化マスマスペクトル

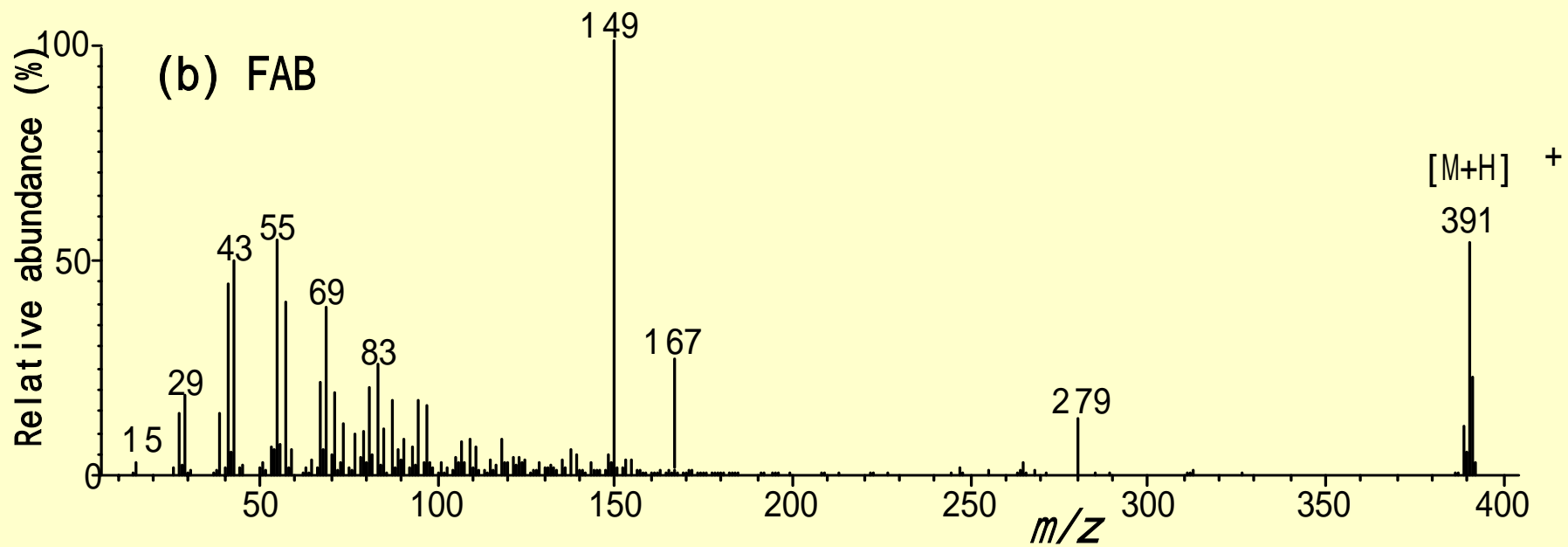
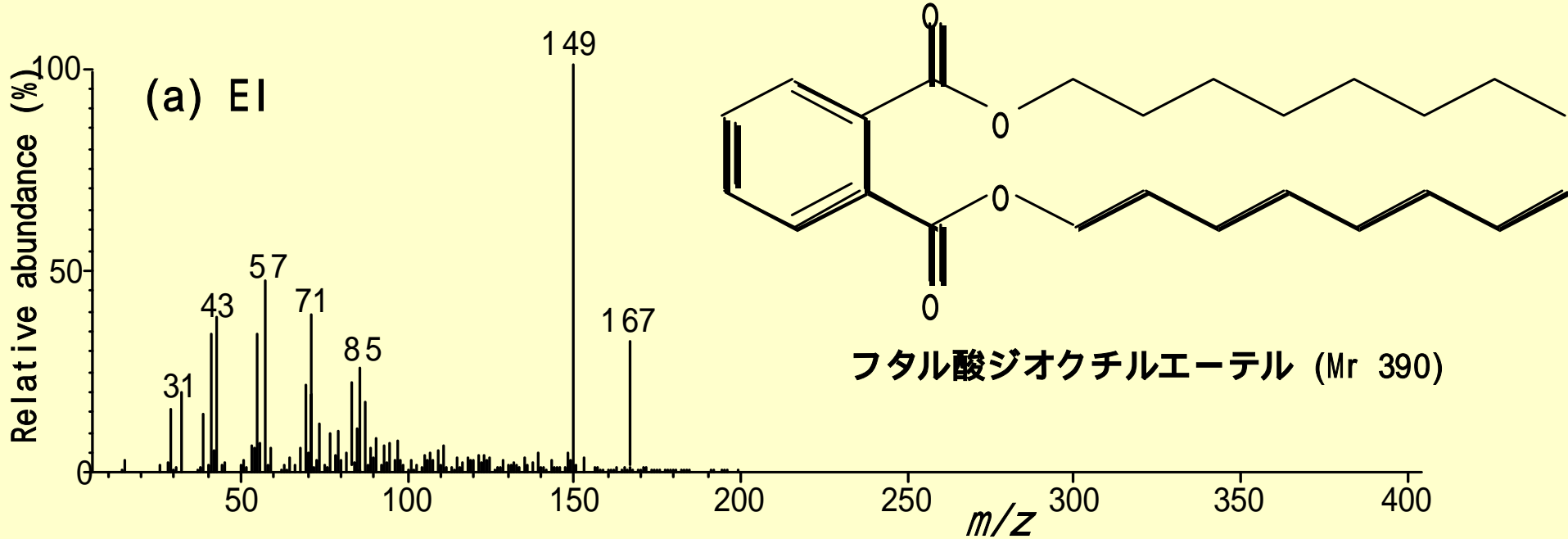
2. フラグメンテーションとイオン化の関係

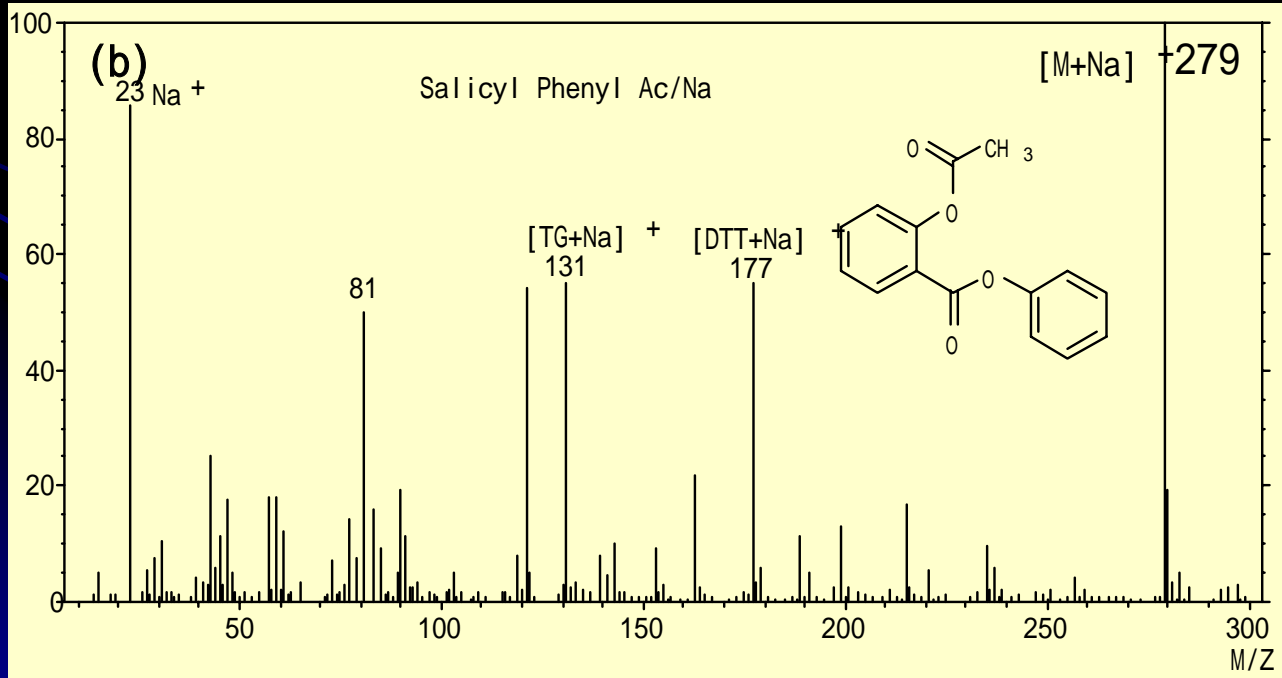
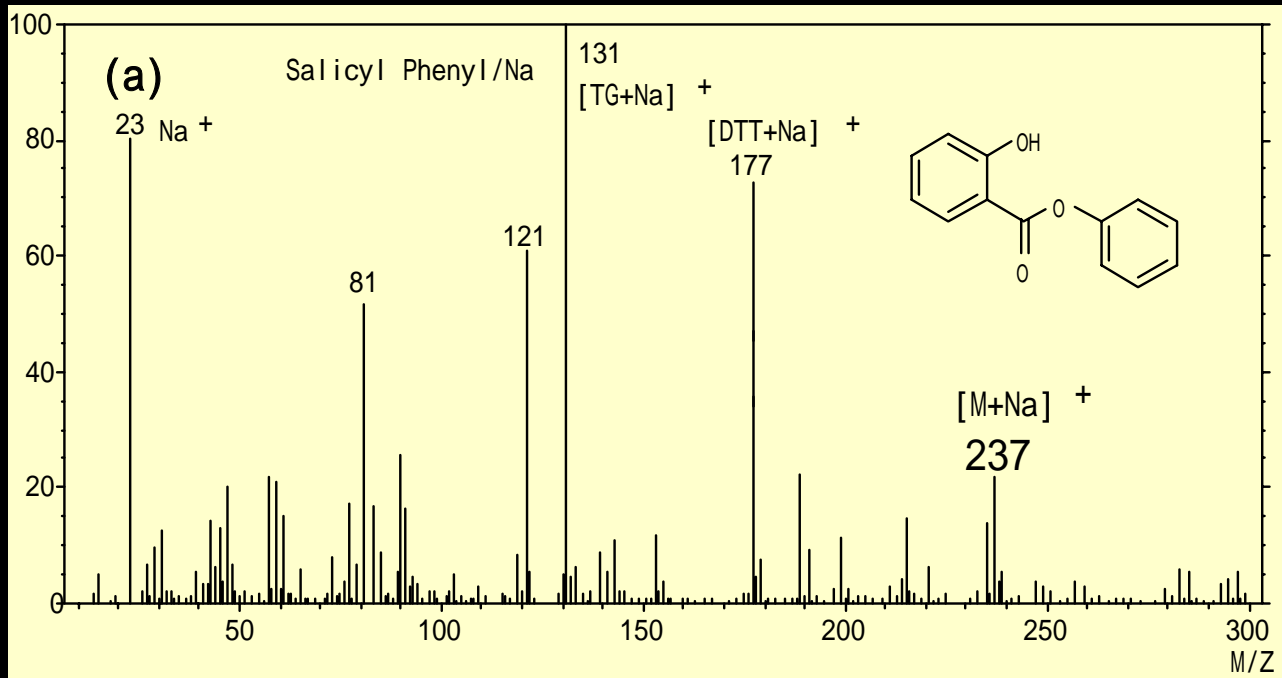
- イオン化法に依存する分子量関連イオンの生成とフラグメンテーション
- フラグメンテーションは分子量関連イオンのエネルギー量と構造に支配される

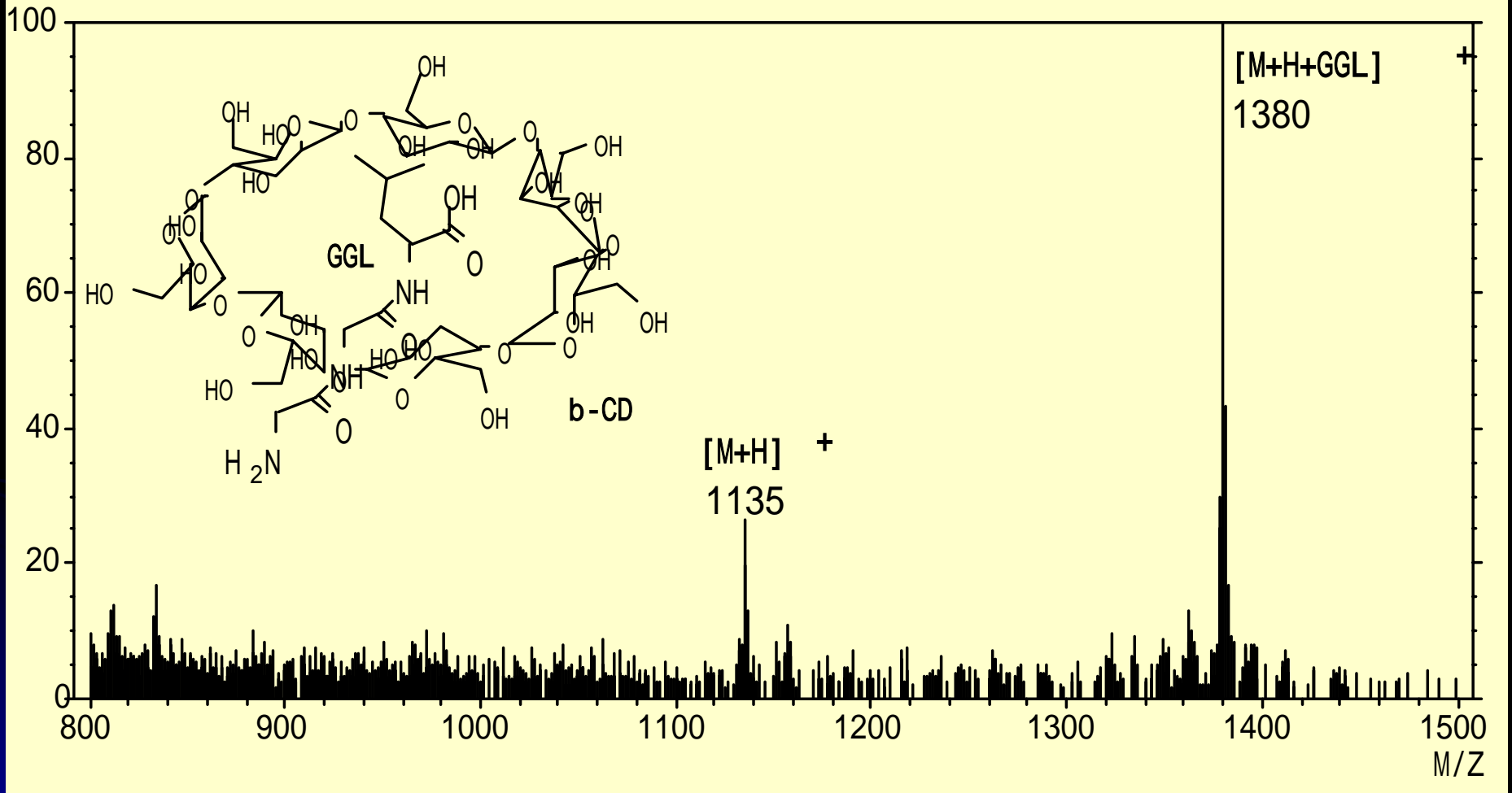
フラグメンテーションの考察は、 分子量関連イオンの構造を考えるとこから始まる

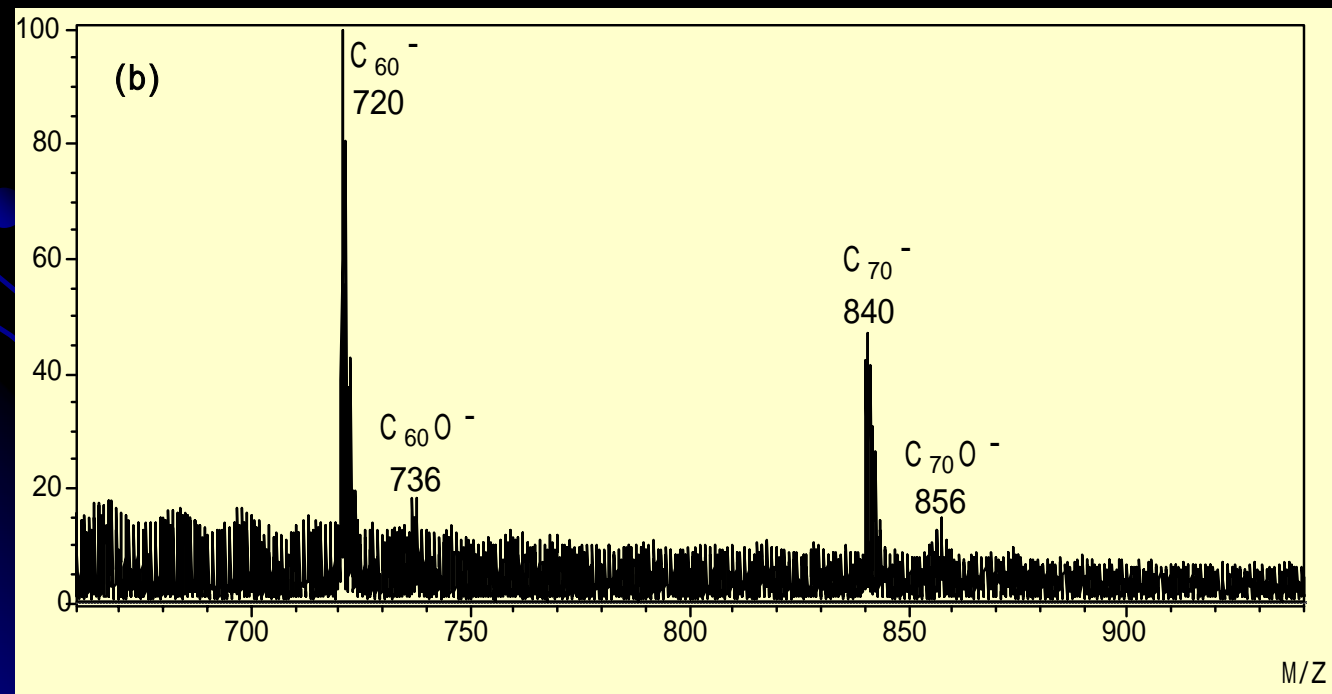
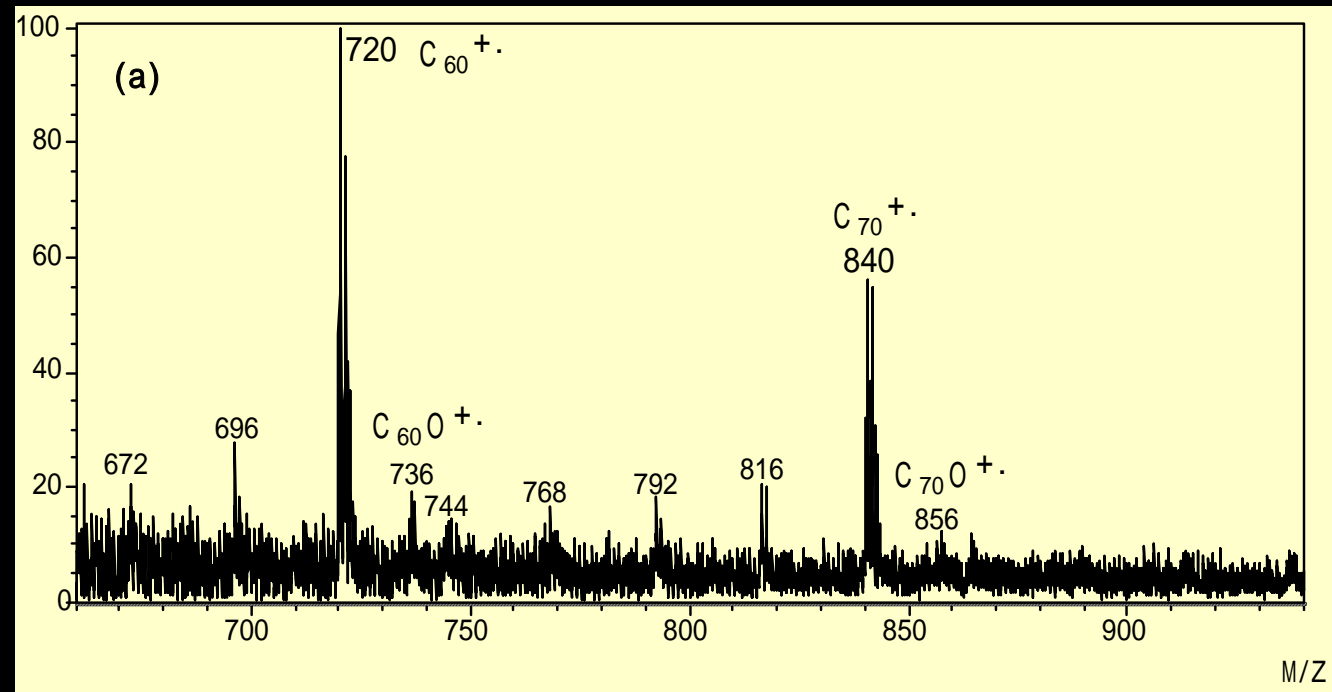
いろいろな分子量関連イオン

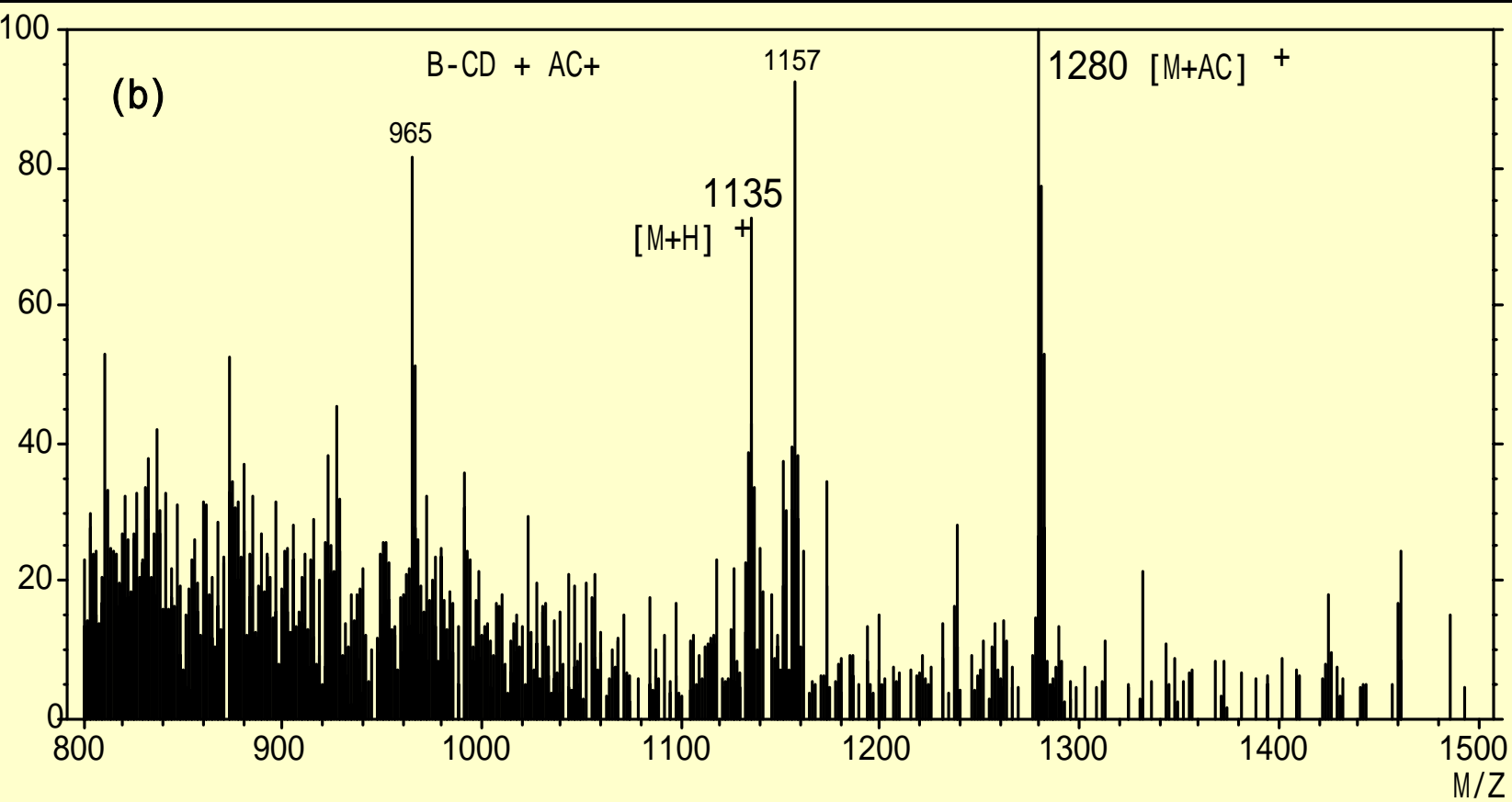
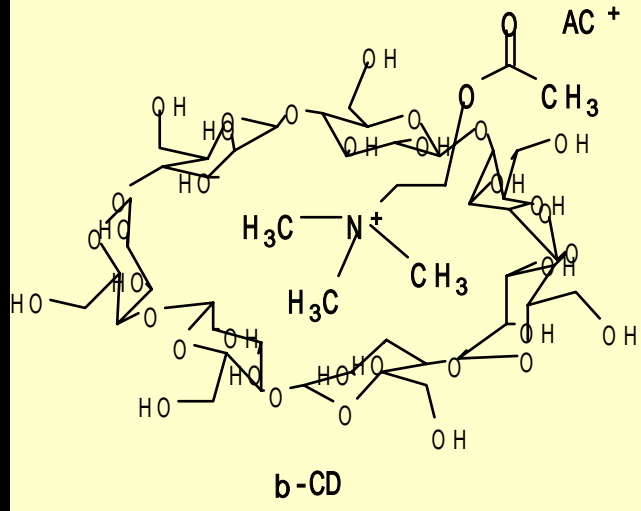


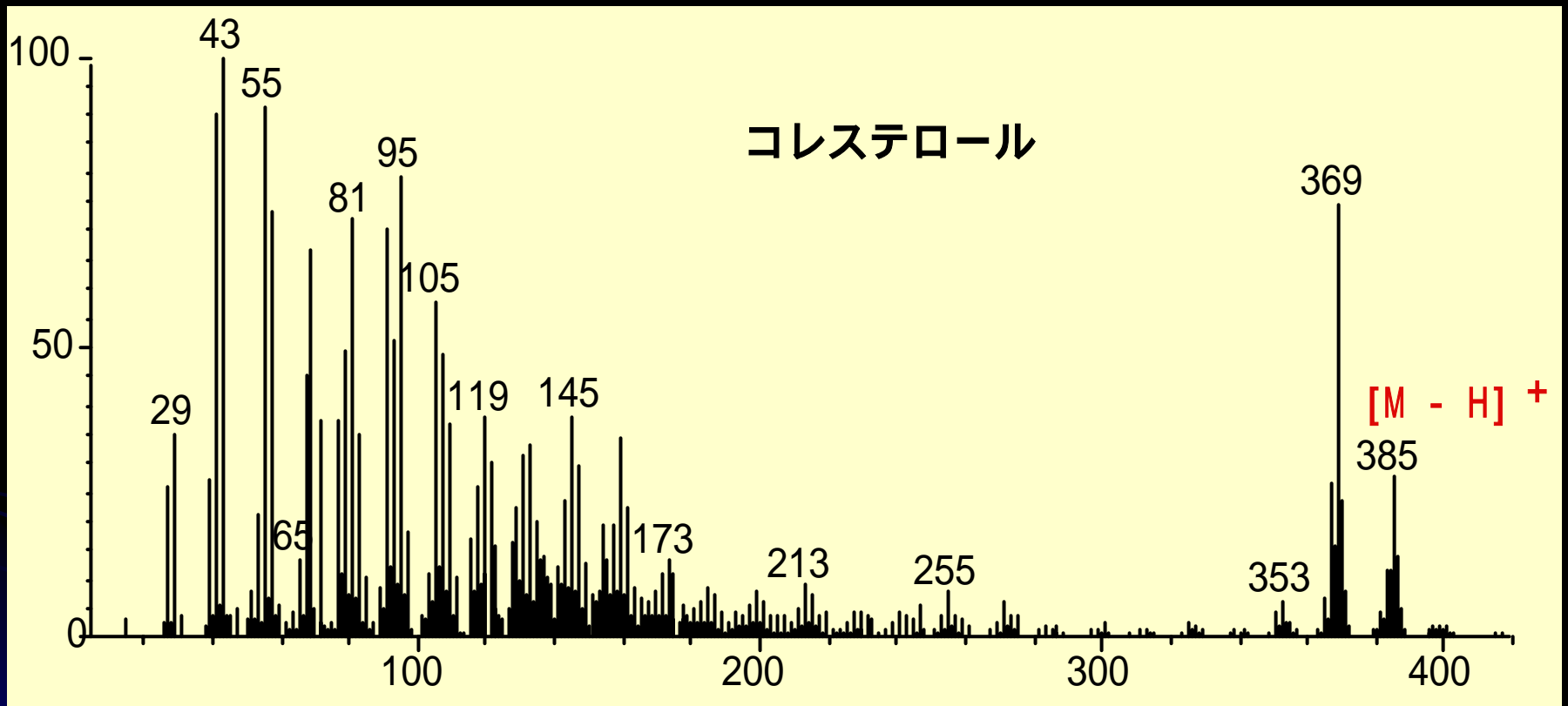


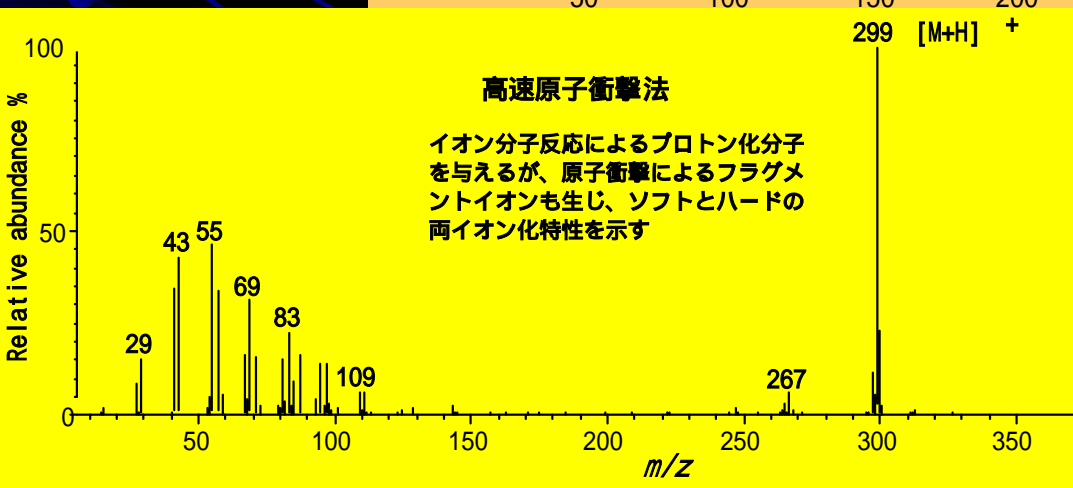
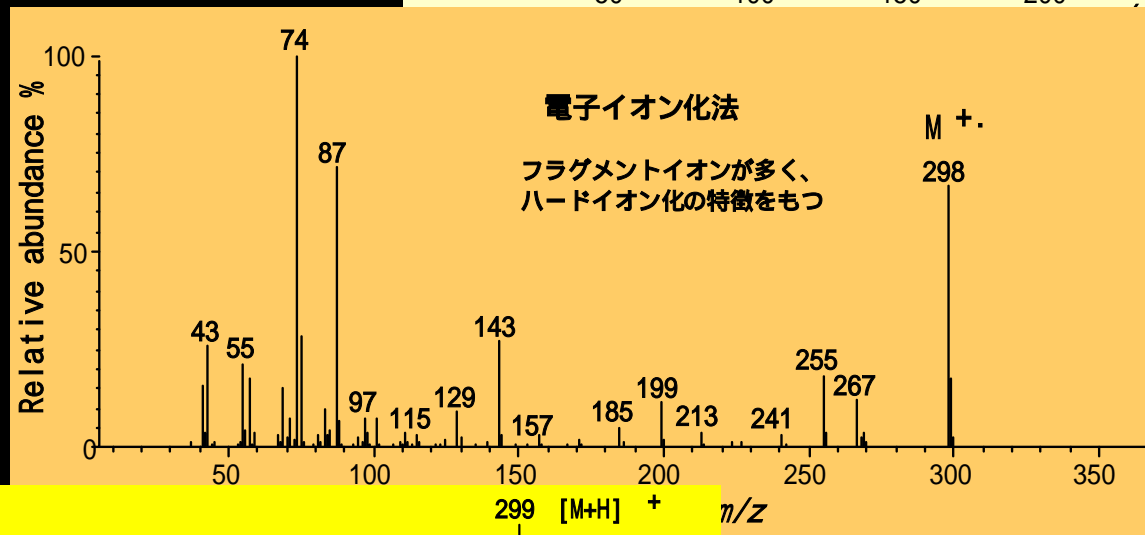
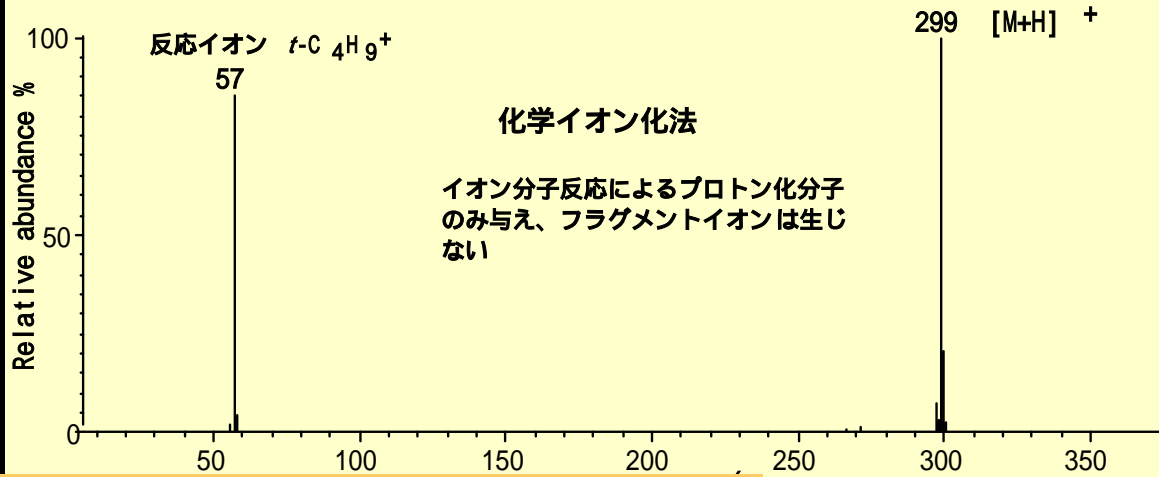




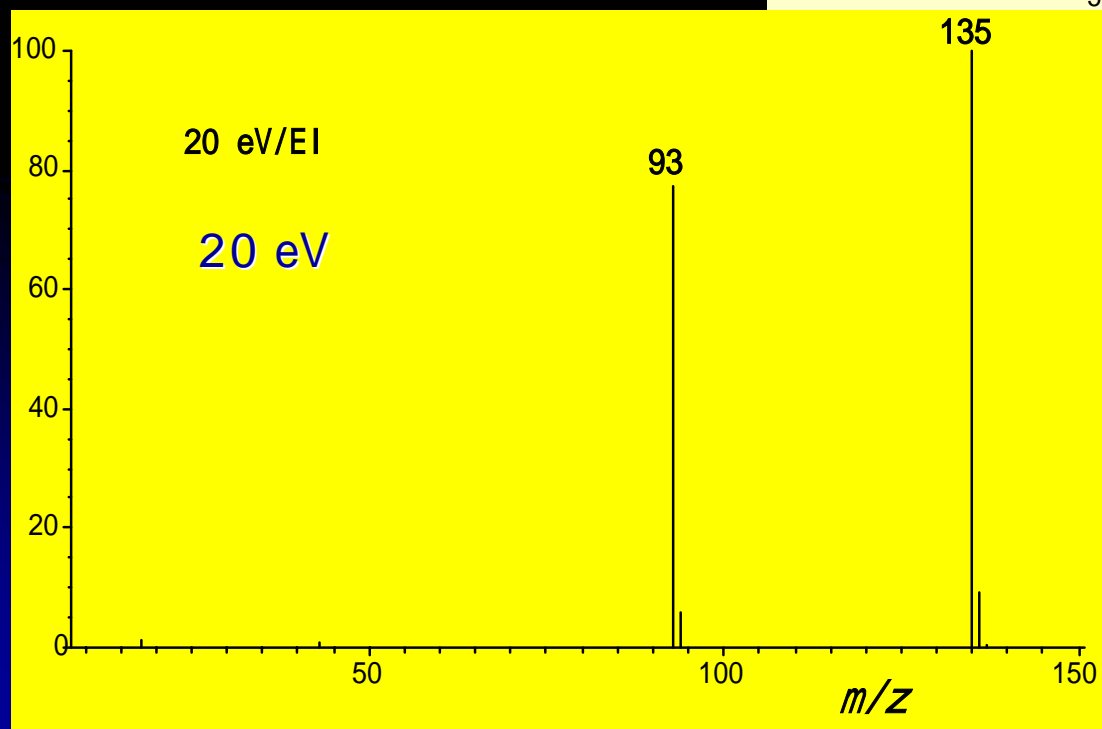
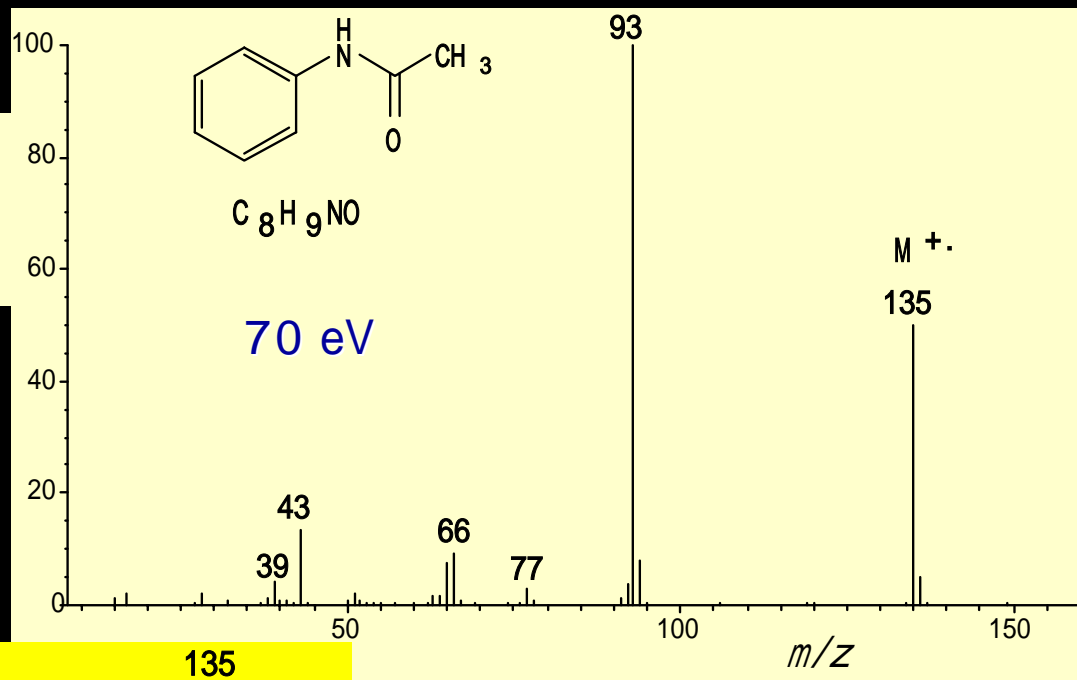








電子エネルギーを変えて分子イオン
内部エネルギー量を変えるとフラグメン
テーションの進み具合も変わる

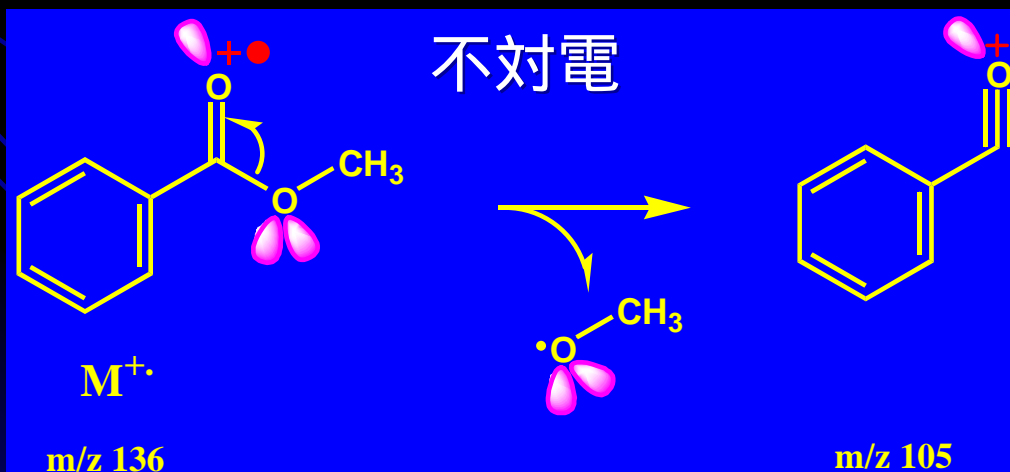
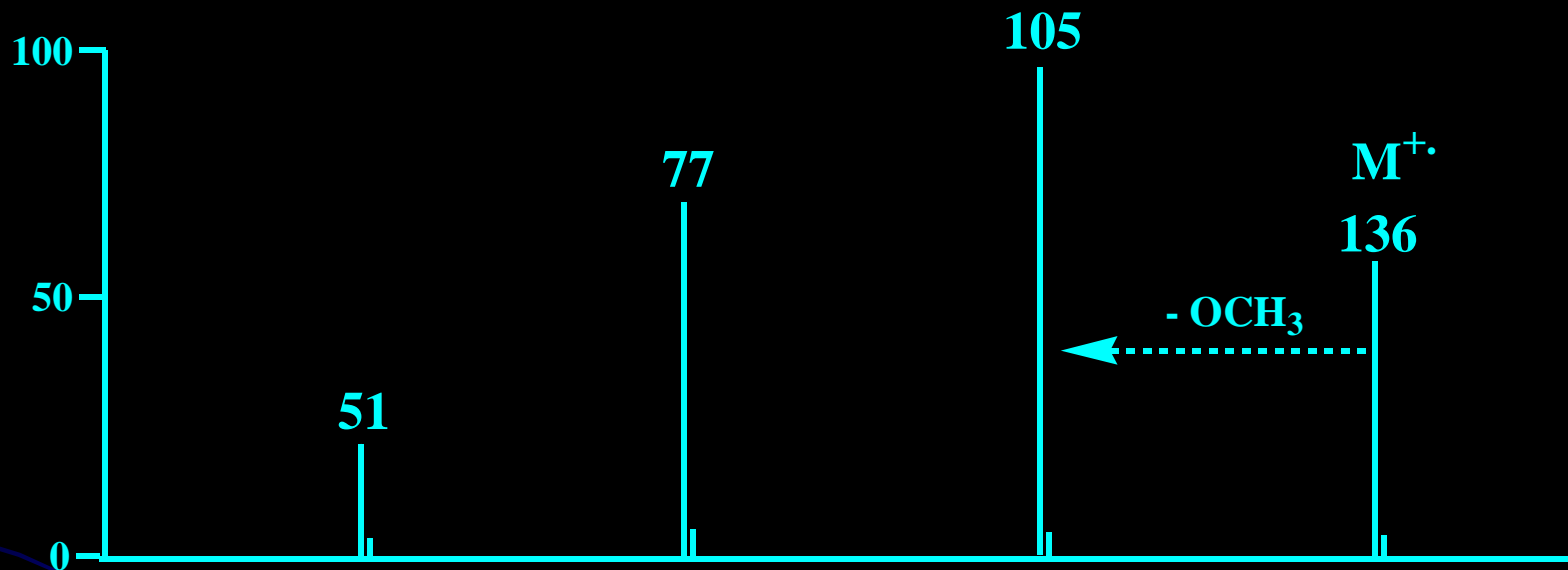


3. フラグメンテーションは電子イオン化 (EI) と化学イオン化 (CI) が基本

- ・ EI に多い**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位置の仮定の妥当性
- ・ CI に多い**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位置の妥当性

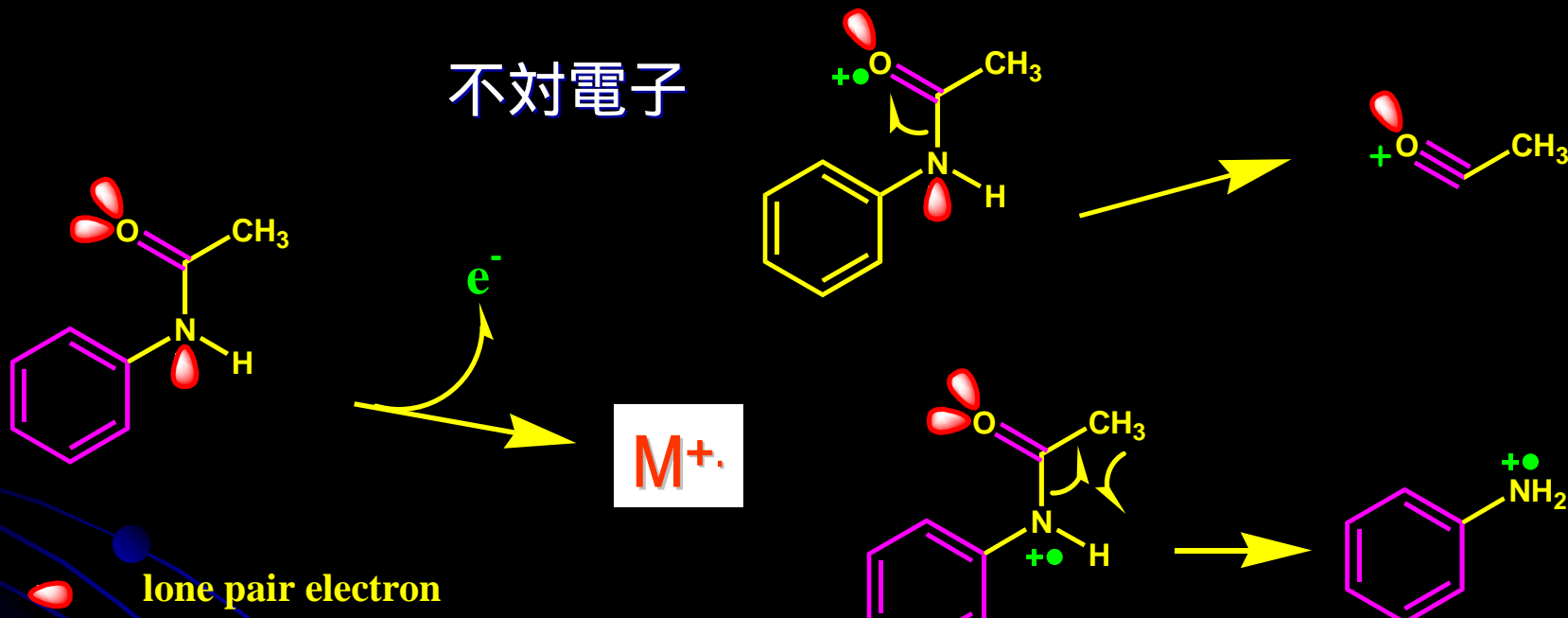
不對電子誘導型のフラグメンテーション

安息香酸メチルエステル EIマススペクトル



不對電子誘導型のフラグメンテーションでは 不對電子の位置が大事 電子を放出し易い位置から推定

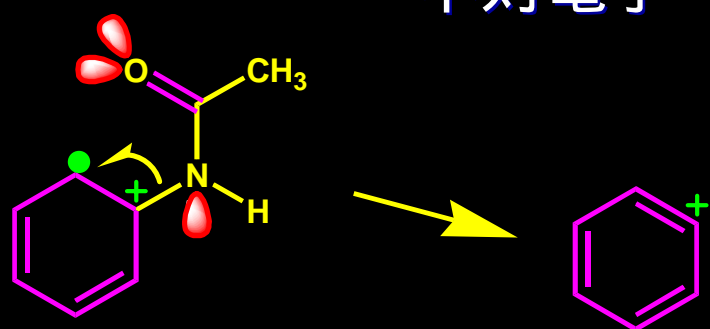
不對電子



不對電子

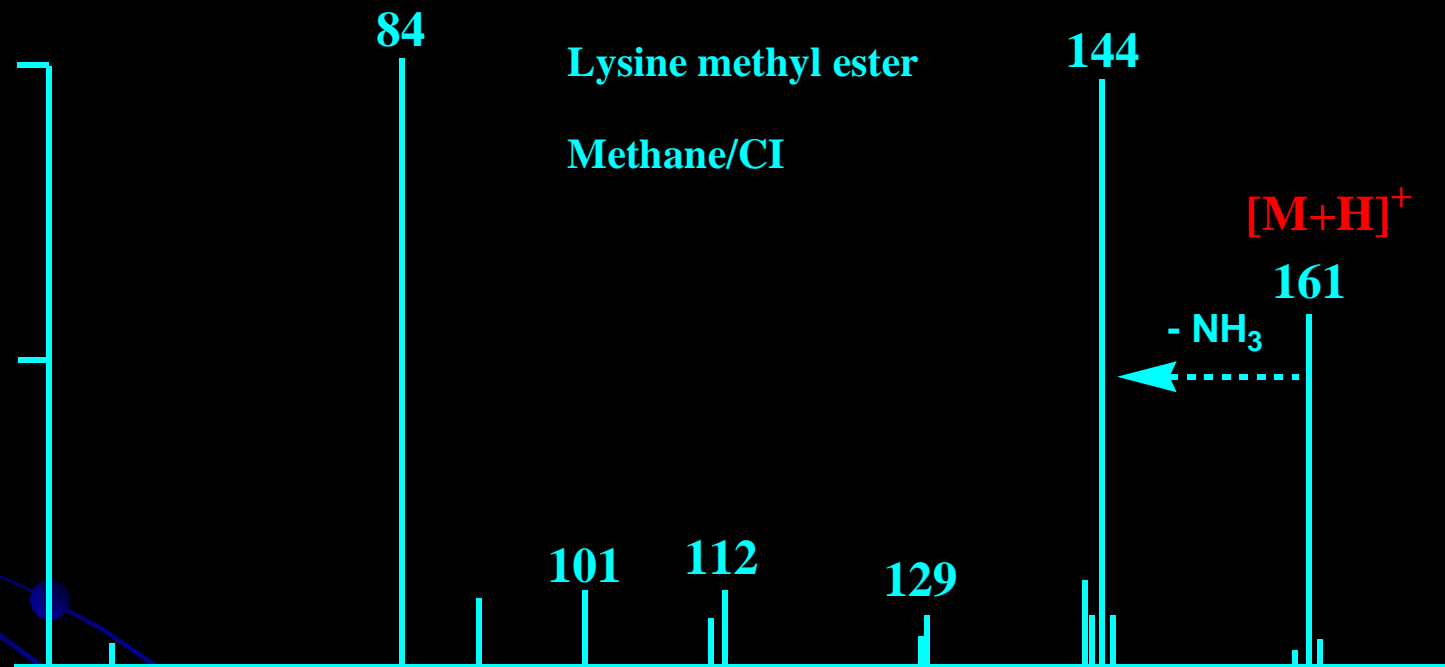
- lone pair electron
- Pi electron
- Sigma electron

不對電子

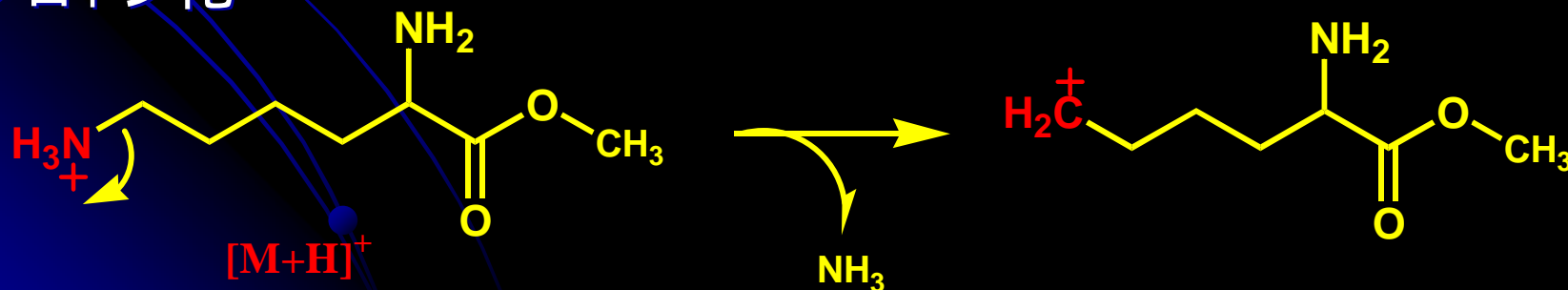


電荷誘導型のフラグメンテーション

[M+H]⁺ ではプロトン付加の位置が大事

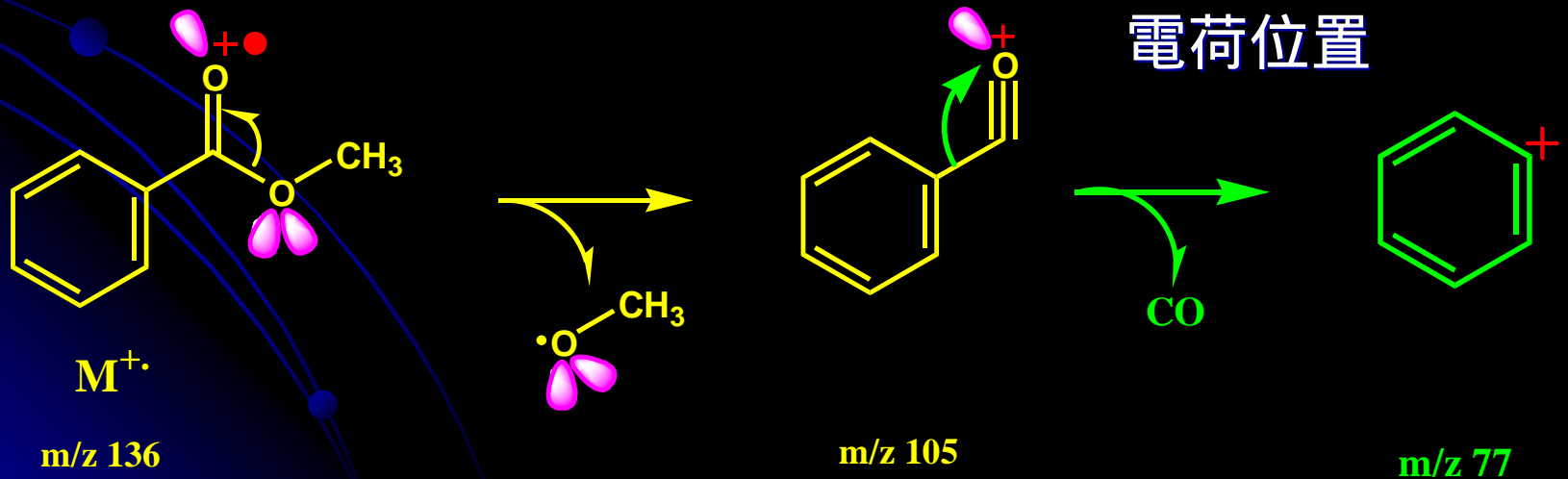
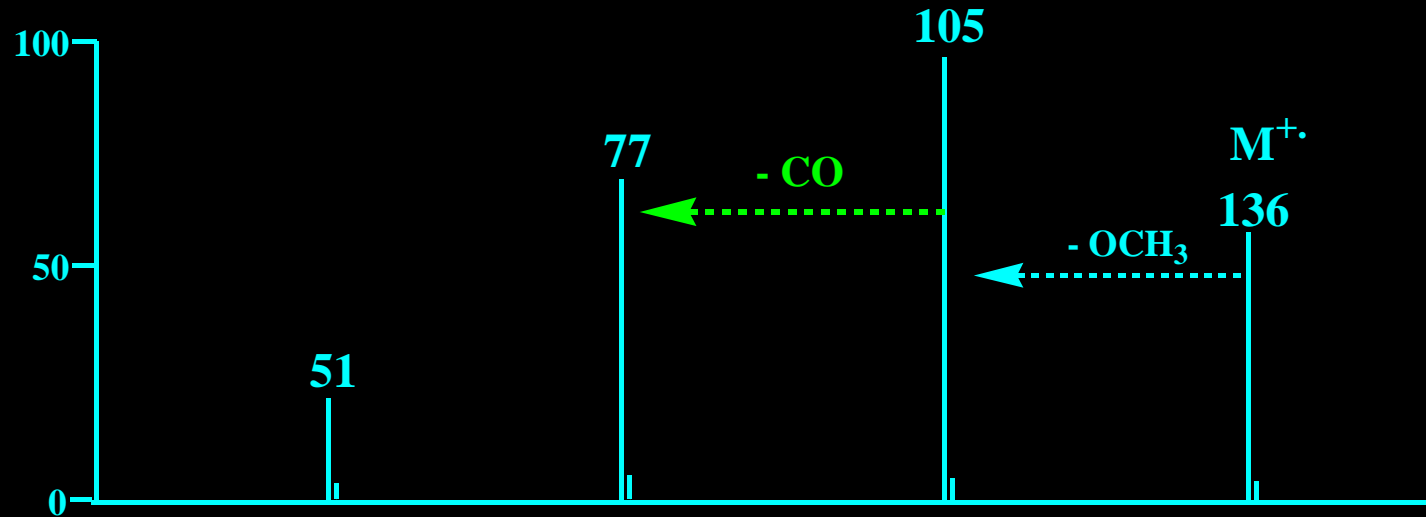


プロトン化

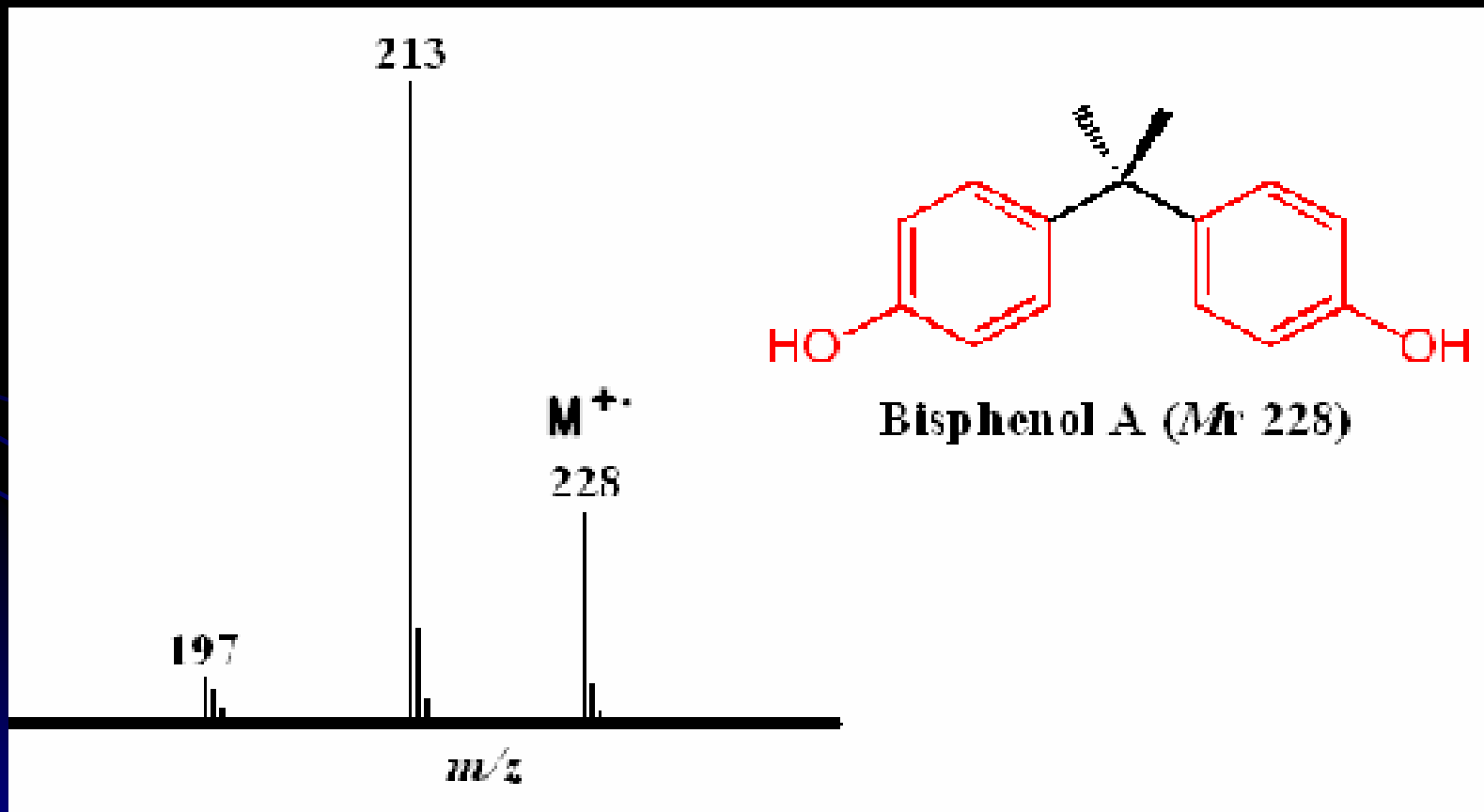


電荷誘導型のフラグメンテーション

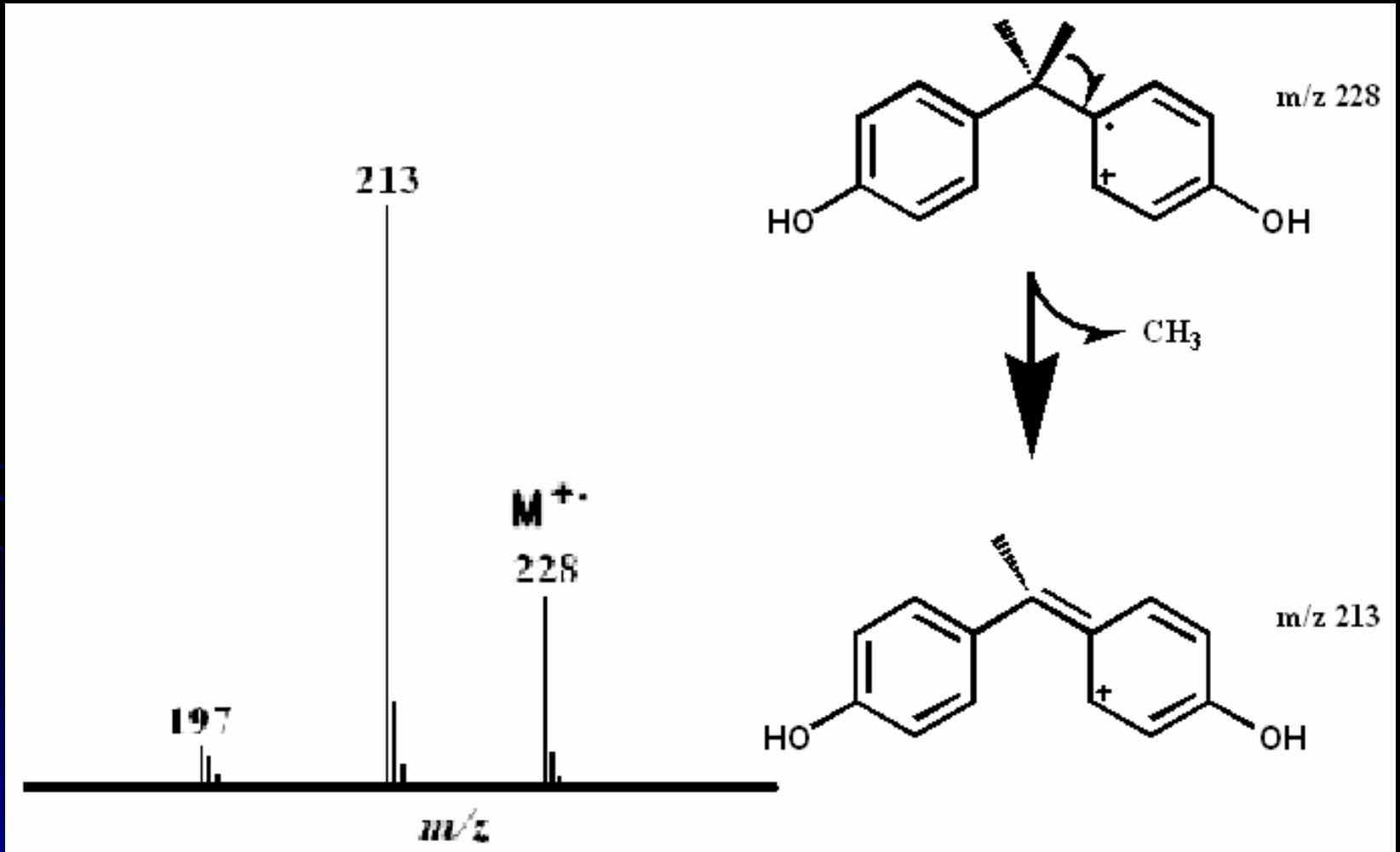
フラグメントイオンでも電荷の位置が大事



演習 . 下図は環境ホルモンの疑いのあるビスフェノールAの化学構造と電子イオン化マススペクトルである . ビスフェノールAのフラグメンテーションの特徴であるメチル基の脱離を , 分子イオン M^+ の構造から説明せよ .

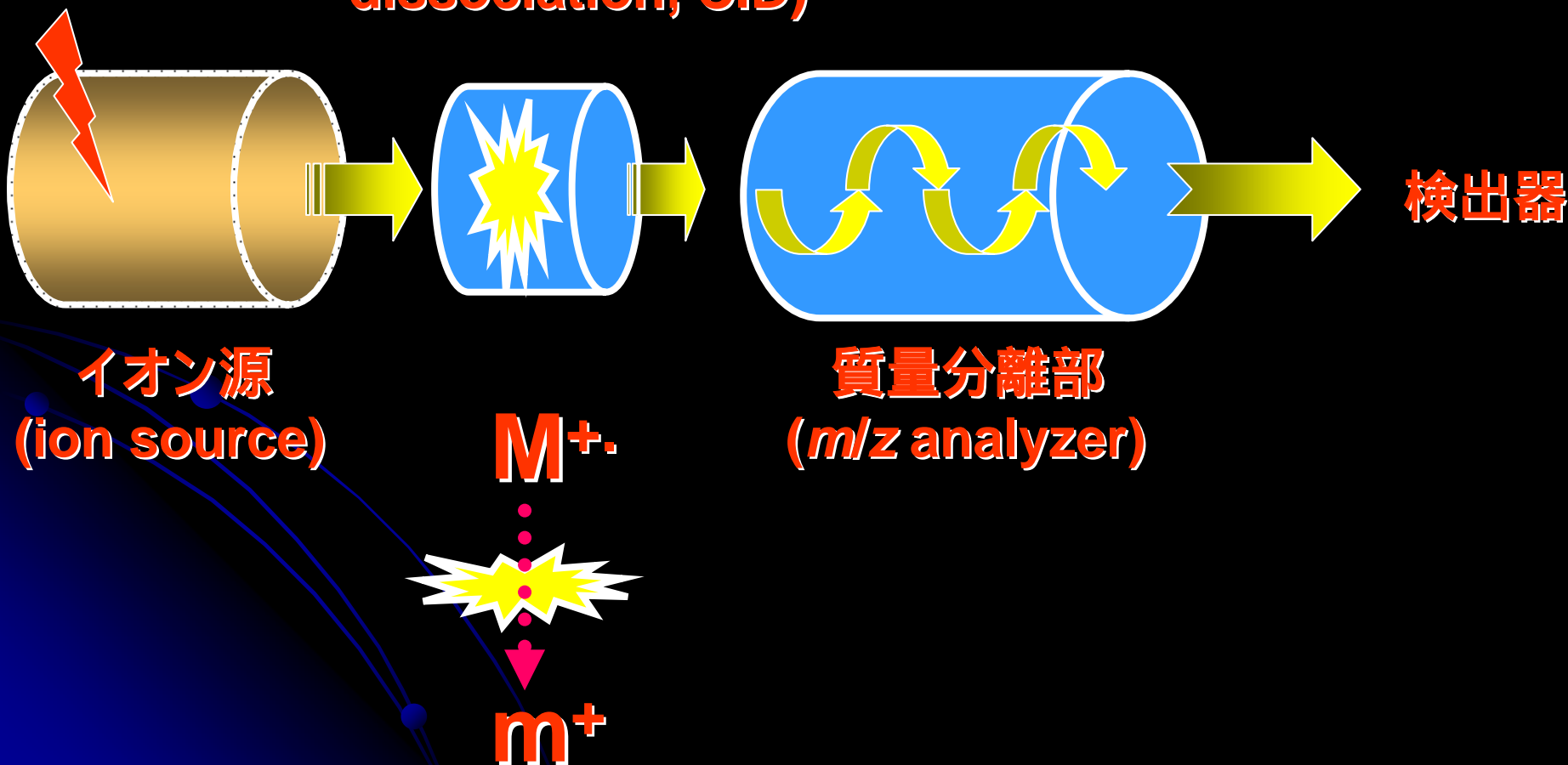


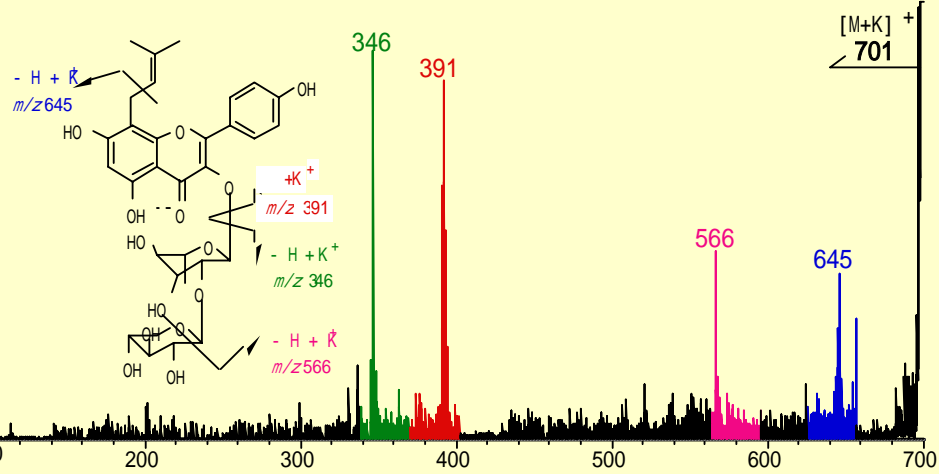
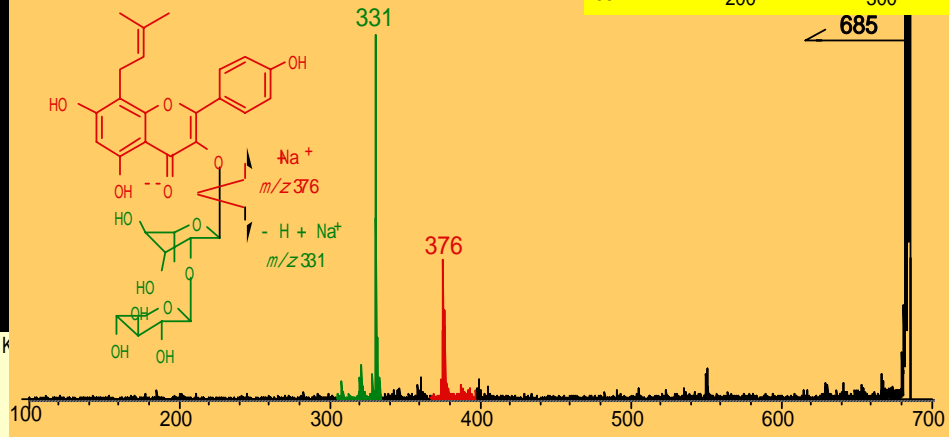
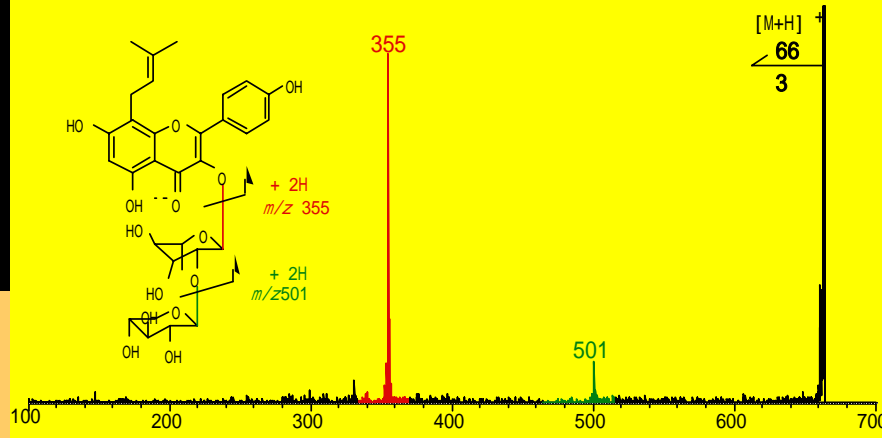
解答. ベンゼン環の電子またはフェニール水酸基の酸素原子の孤立電子対からの電子放出を考える.



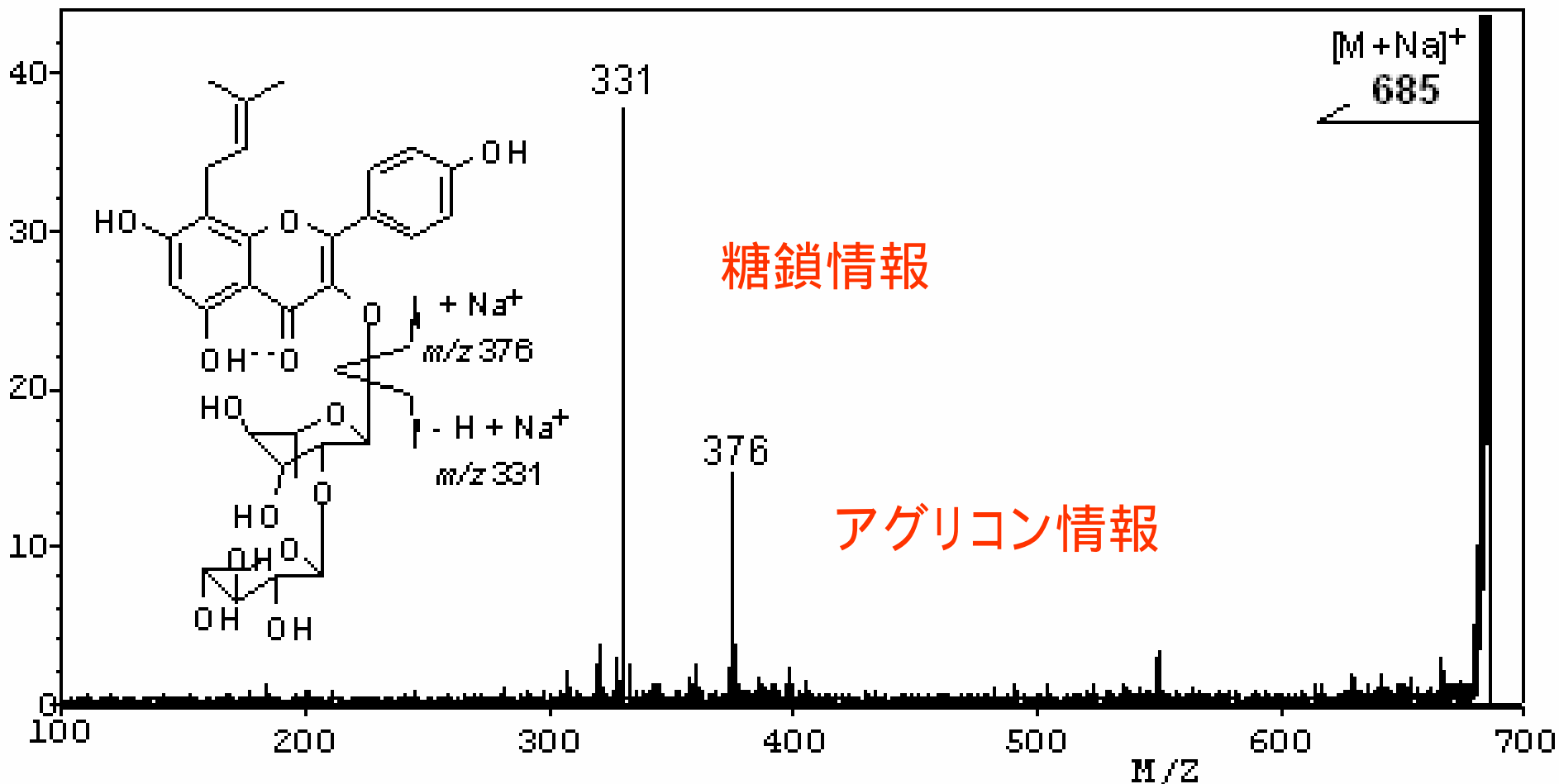
4. 強制的に起こすフラグメンテーション

衝突誘起分解
(collision-induced
dissociation, CID)



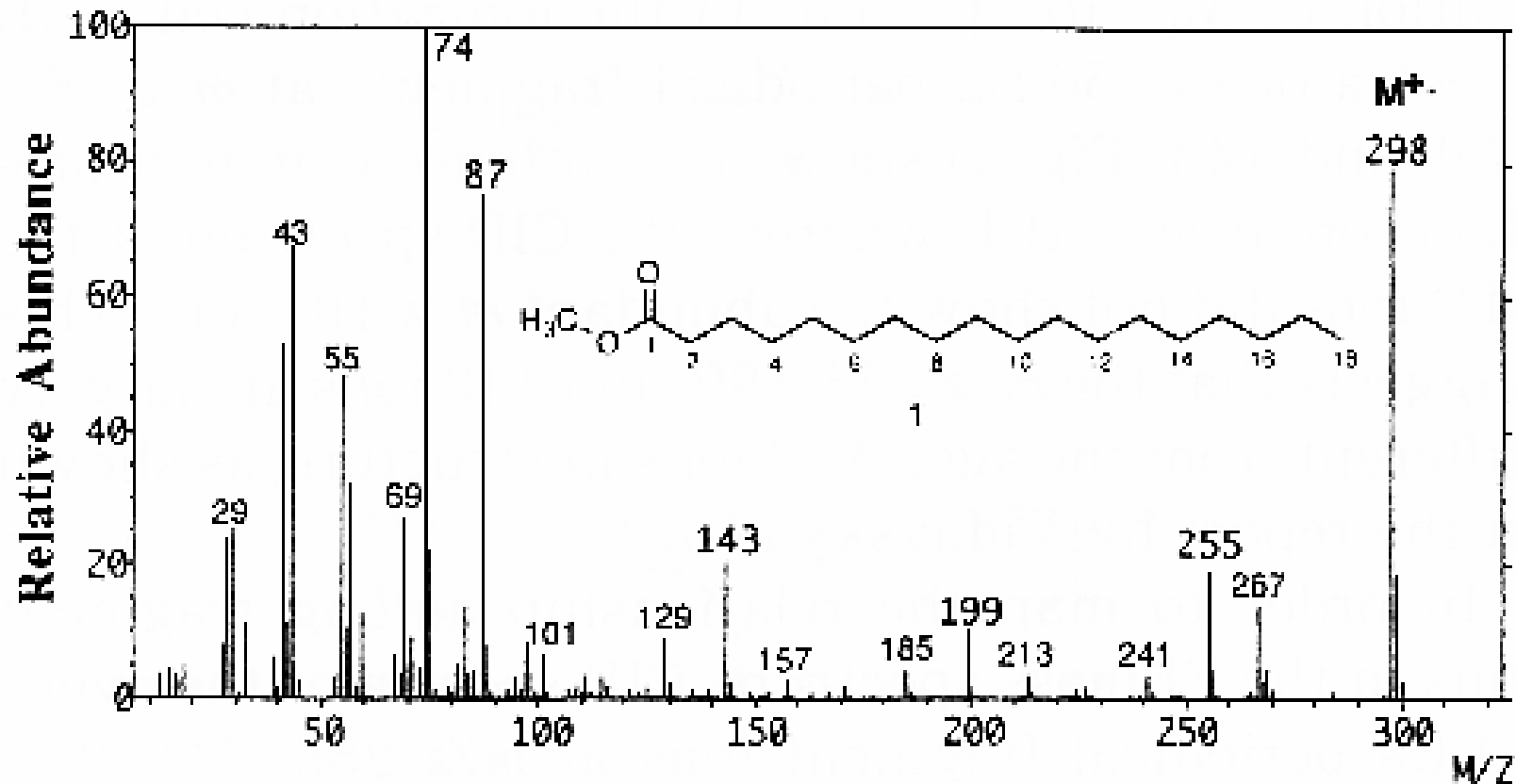


フラボノイド配糖体のCIDスペクトル



フラグメンテーションの解析は慎重に

メチルステアレート EIマススペクトルはお馴染み、
フラグメンテーションも単純に見えるが！

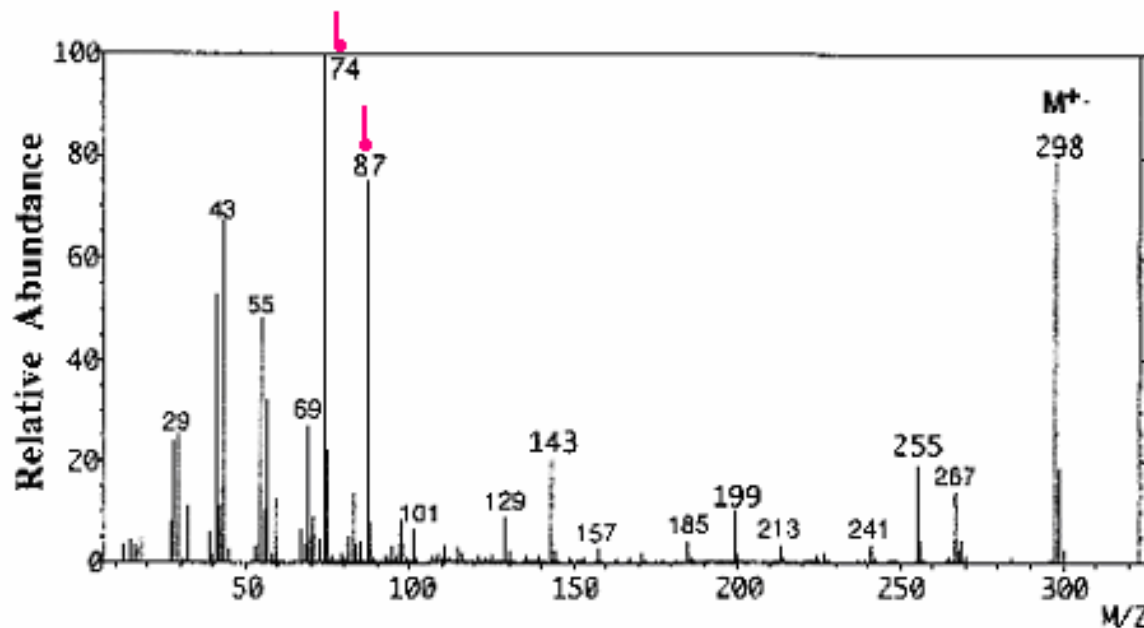
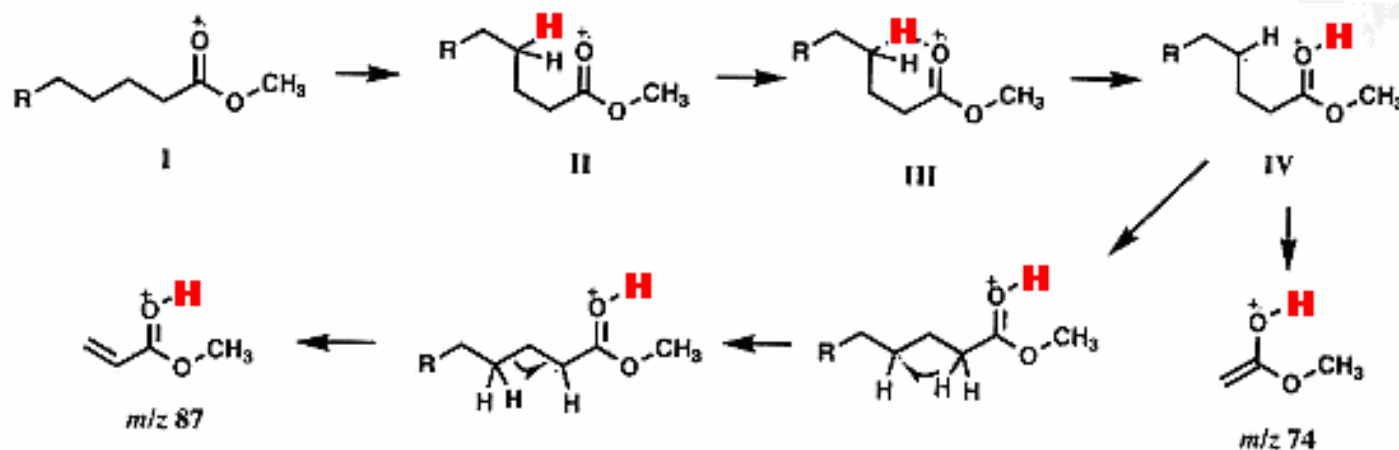


70 eV/EI mass spectrum of methyl stearate.

重水素ラベルによって証明された転移水素の位置

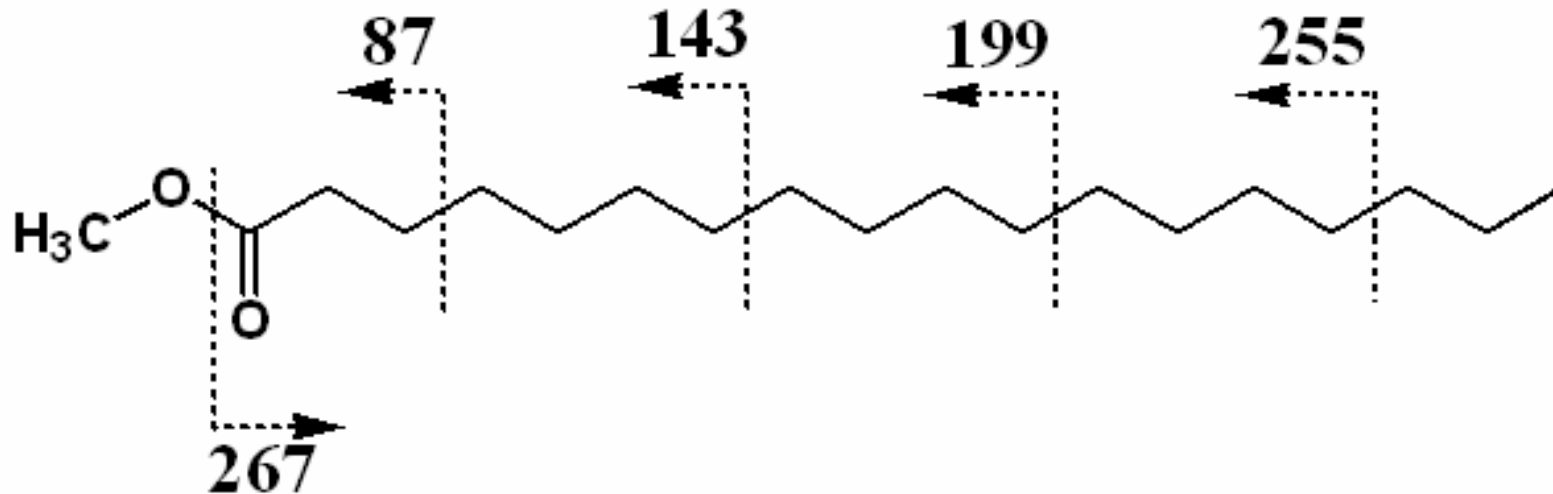
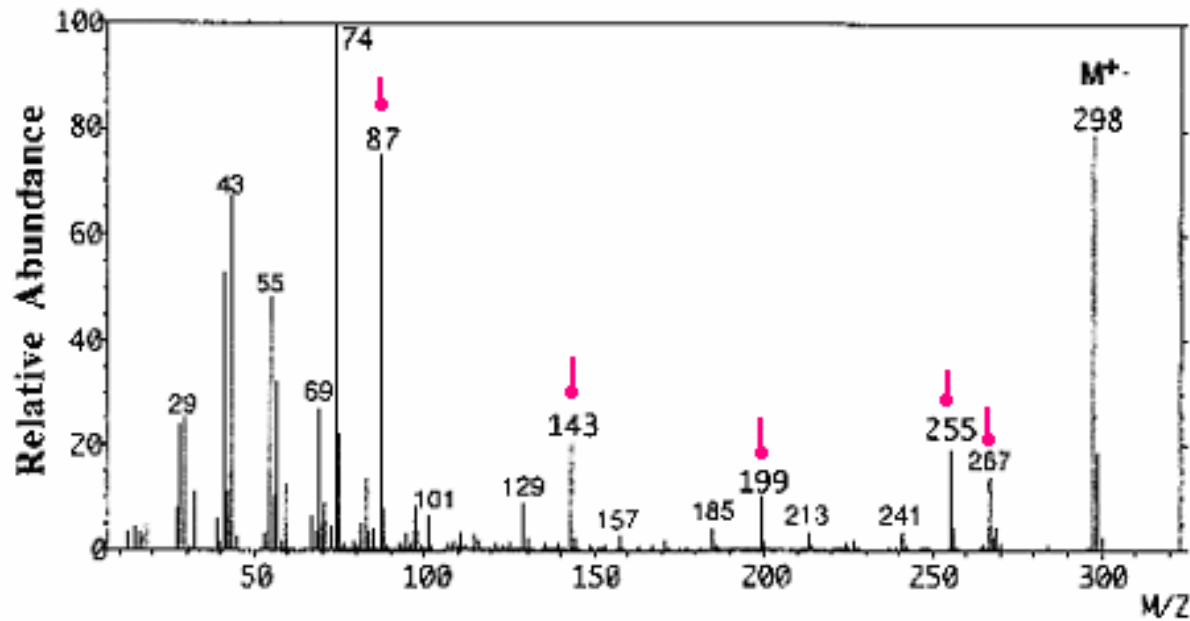
by Fred R. McLafferty (1959)

McLafferty Rearrangement



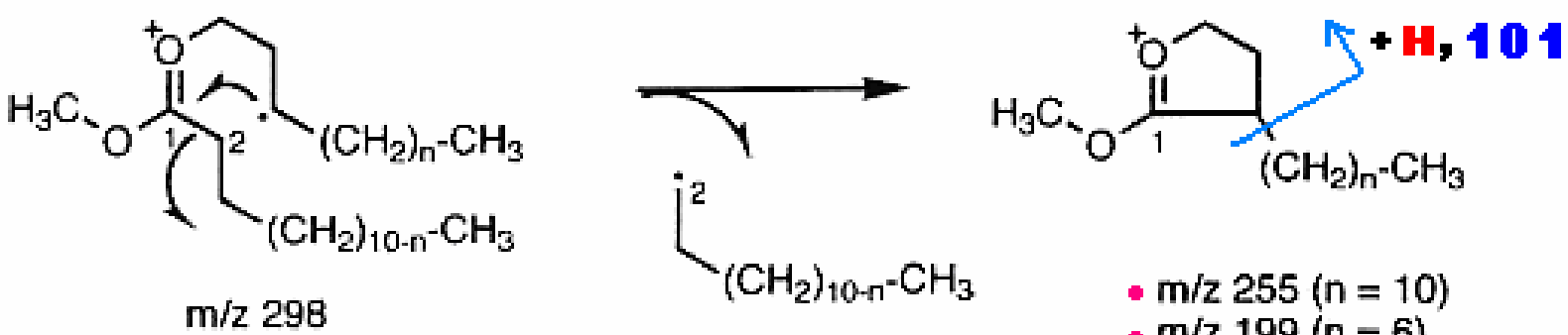
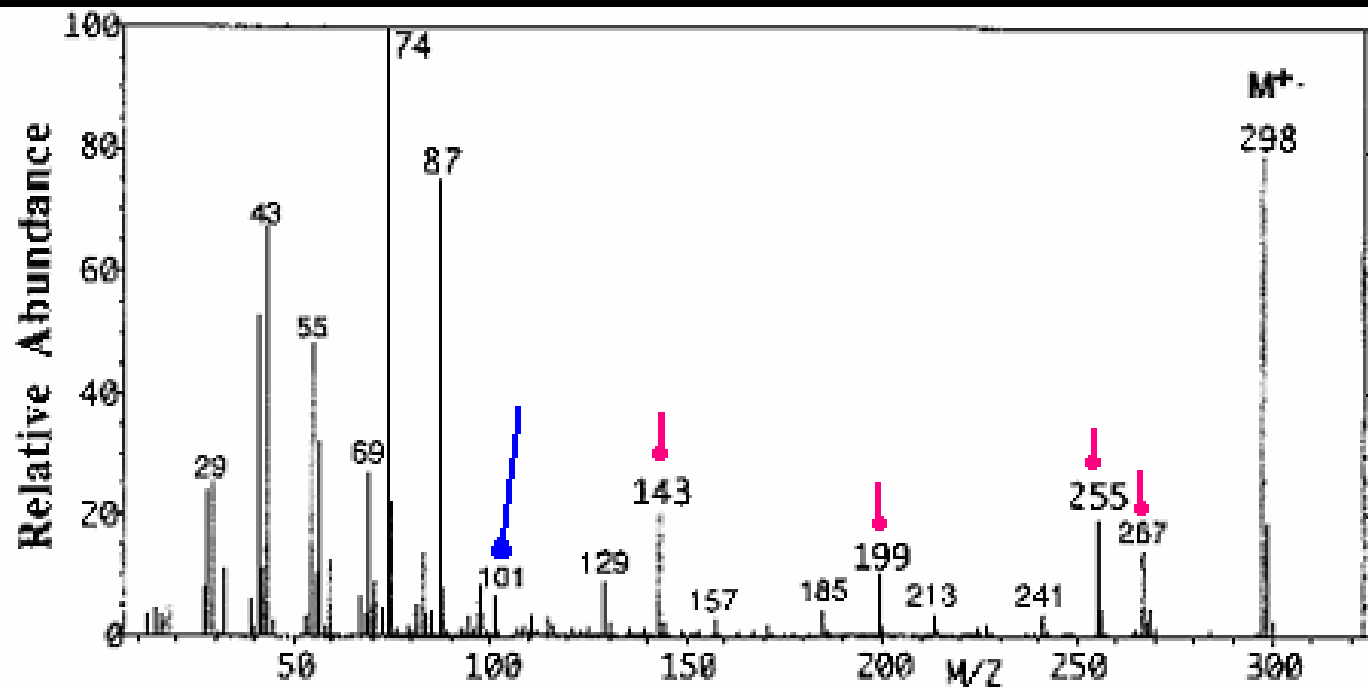
他のフラグメントイオンの説明

単なる数値あわせ



メチルステアレートのEIMSの新しい説明

数値あわせの部分再検討の結果、 m/z 101 がキーフラグメント



- m/z 255 ($n = 10$)
- m/z 199 ($n = 6$)
- m/z 143 ($n = 2$)

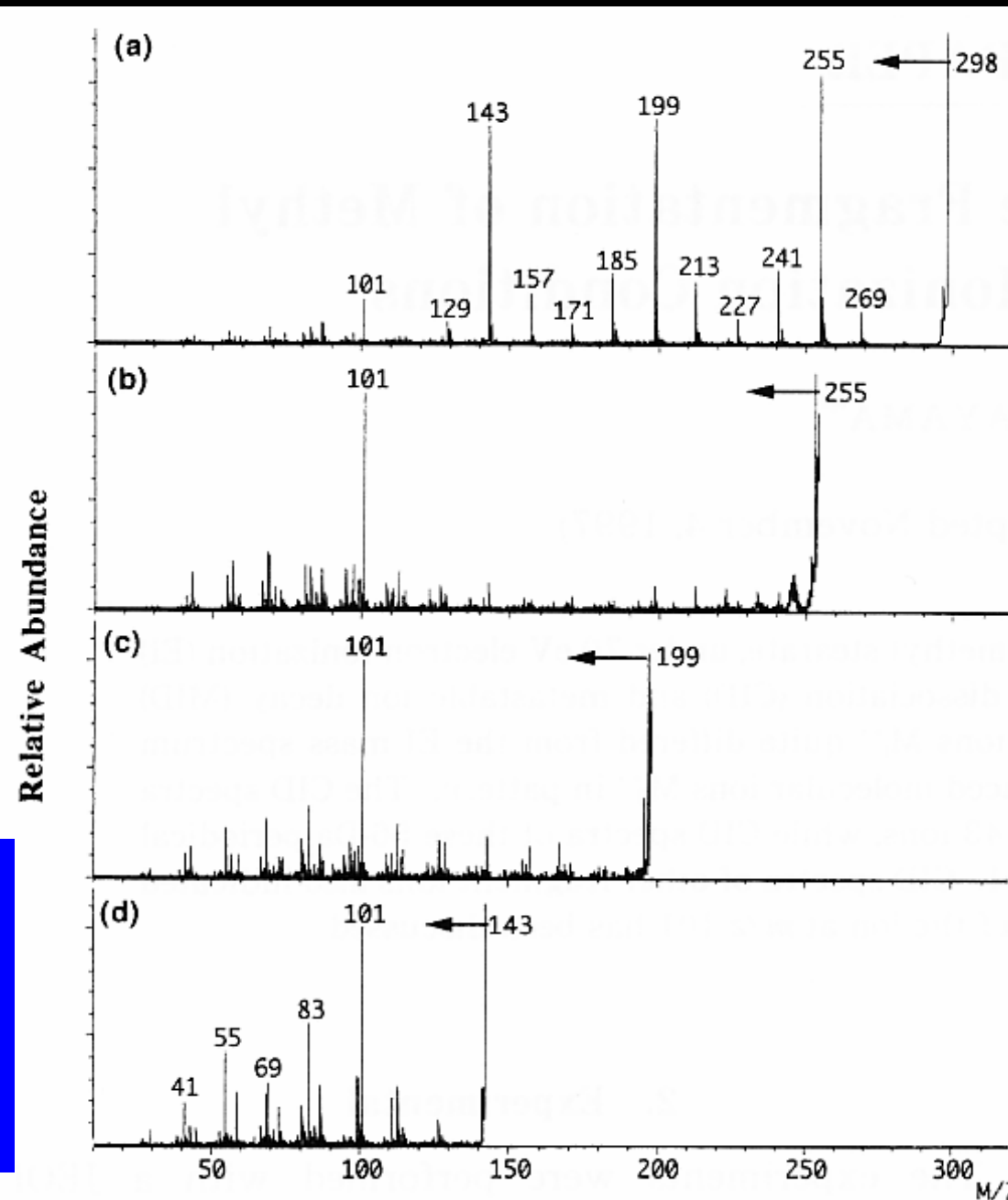
Aged molecular ions M_j^+ ($n = 0-10$)

フラグメンテーションの説明には、

- ・高分解測定
- ・同位体ラベル法
- ・CID法

の使用が欠かせない

メチルステアレート
分子イオン M^+ (m/z 298)
およびフラグメントイオンの
CIDスペクトル



フラグメンテーションの研究は、 イオン化の研究以上に困難が多い

- 分子量関連イオンのエネルギー量
- 分子量関連イオンの構造