

5 質量スペクトル

分子構造決定の基礎となる分子量と分子式の決定は、かつては蒸気圧降下や凝固点降下の測定と元素分析を用いて行われていた。現在では、質量分析法によって簡単に微量の試料で分子量と分子式を決定することができる。

5.1 質量分析の方法

質量分析では、微量の化合物を質量分析計 (mass spectrometer) の高真空チャンバーで気化させ、イオン化させる。生成したイオンを質量によって分離し、検出・記録する。イオン化にはいくつかの方法があるが、電子衝撃 (electron impact, EI) 法が最も一般的である。

図 5.1 に質量分析計の概念図を示す。

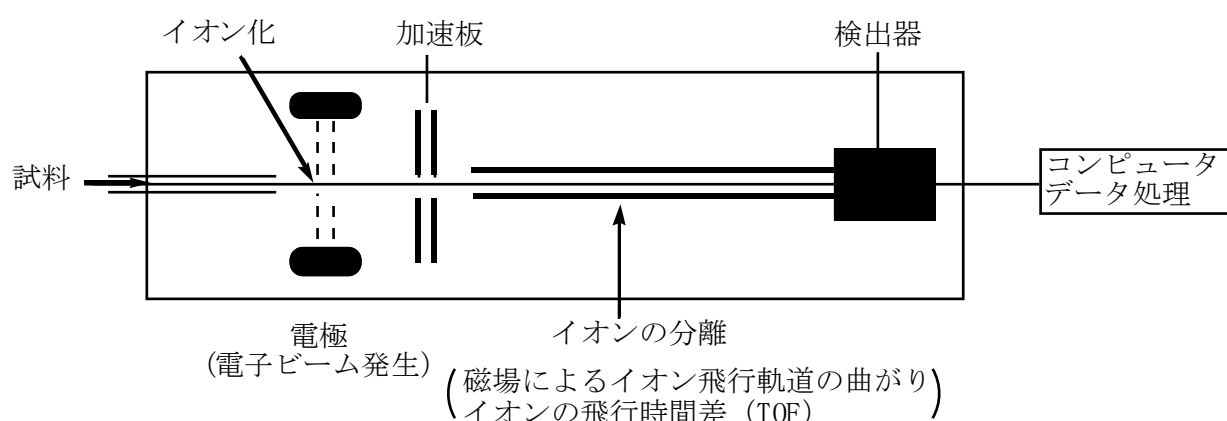
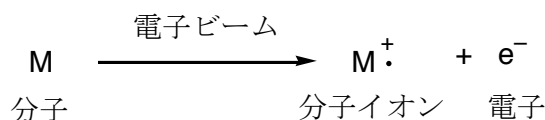


図 5.1. 質量分析計の概念図

気化した分子に高エネルギーの電子ビーム (一般的には約 70 eV) を衝突させると、分子から電子がたたき出され、その結果、分子イオン (molecular ion) とよばれるラジカルカチオンが生成する。



この分子イオンは結合開裂を起こして、さらに小さいイオン、ラジカル、中性分子を生成する。ここでできた分子イオンとフラグメントイオンは負に荷電した加速板によって加速され、分離される (磁場における軌道の湾曲あるいは飛行時間差などによる)。そこでイオンは質量 (と電荷) によって分離されるので、イオンの質量とその量が測定される。結果は、横軸にイオンの質量 [正確には質量電荷比 m/z ; m = 分子質量, z = 電荷数 (通常 +1)] をとり、縦軸にイオンの相対量をプロットしたグラフ (質量スペクトル mass spectrum,

MS) として記録される。

5.2 質量スペクトルとフラグメントイオン

a. アルカンの質量スペクトル

質量スペクトルの一例としてペンタンの MS を図 5.2 に示す。通常のスペクトルは低分解能質量スペクトルとよばれ、フラグメントの m/z 値は、整数値、**整数分子質量** (normal molecular mass) で記録される。

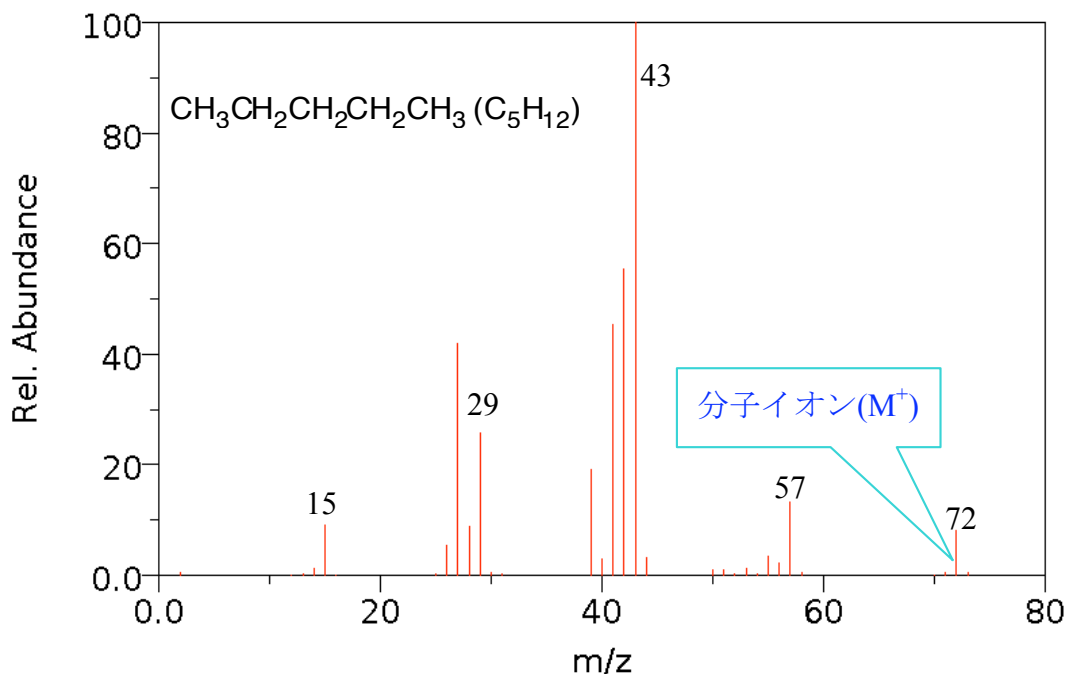


図 5.2 ペンタンの質量スペクトル

ペンタンから生じる分子イオン ($m/z = 72$) の C-C 結合の強さはほぼ同じであるが、生成するカチオンとラジカルの安定性によって結合切断の位置の比率が決まってくる。メチルカチオンやメチルラジカルよりも第一級アルキルカチオンとラジカルの方が安定なので C1-C2 結合よりも C2-C3 結合の切断が優先して起こり、 $m/z = 43$ のプロピルカチオンの強度が最も大きくなる [最も大きいピークを**基準ピーク** (base peak) という]。

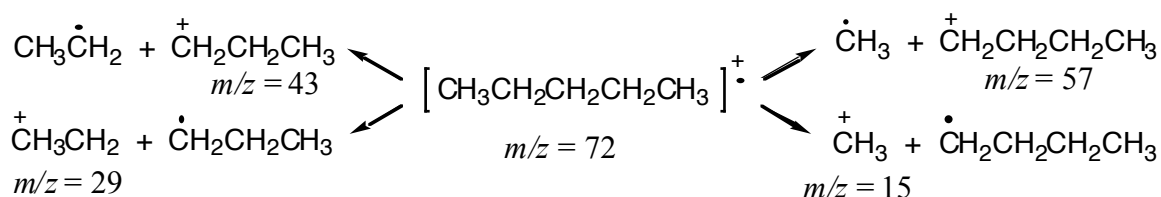


図 5.3 と 5.4 には、異性体の 2-メチルブタンとジメチルプロパン（ネオペンタン）の質量スペクトルを示す。

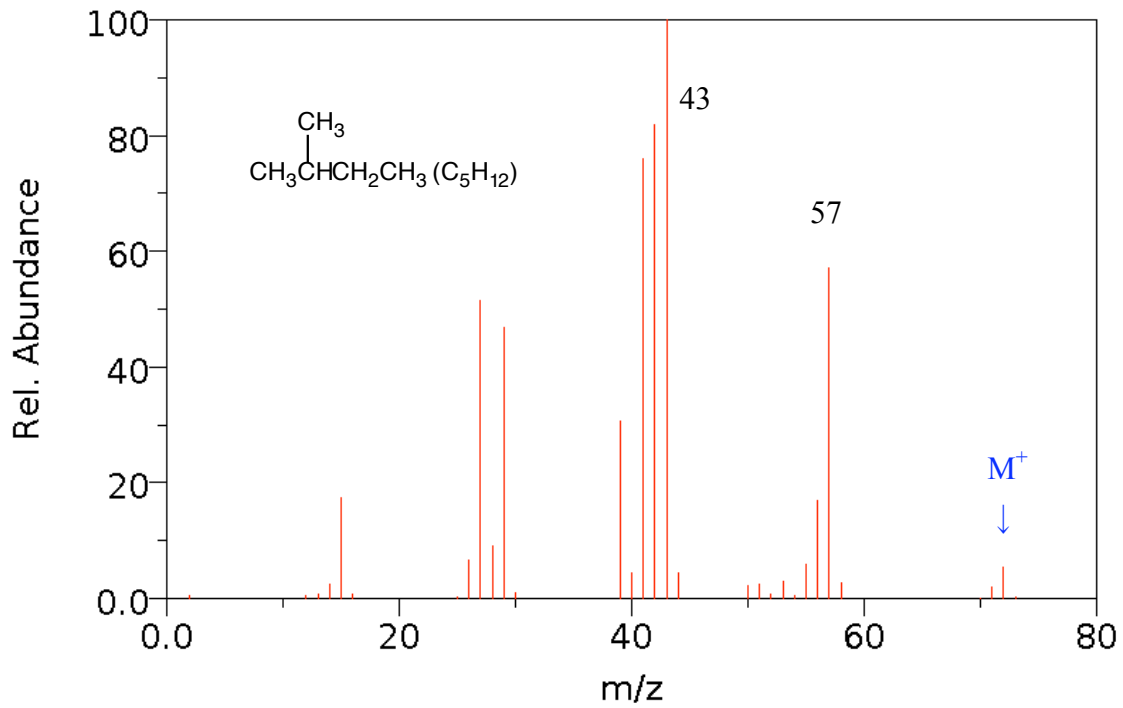


図 5.3 2-メチルブタンの質量スペクトル

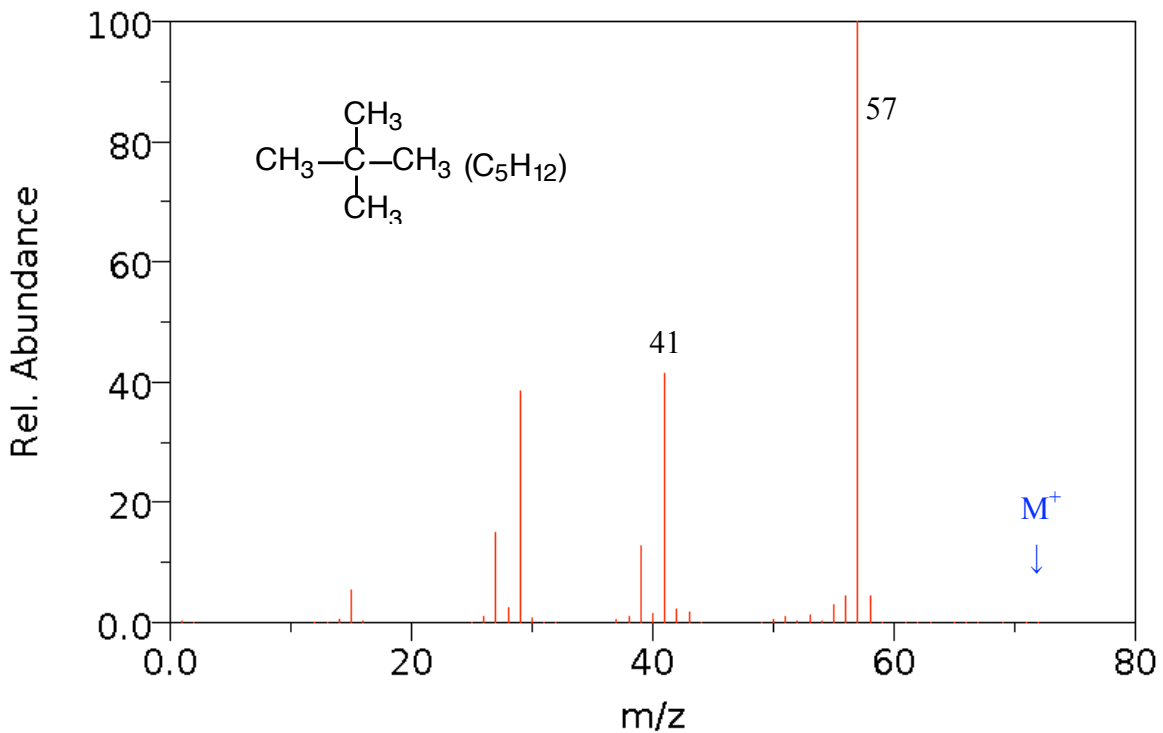
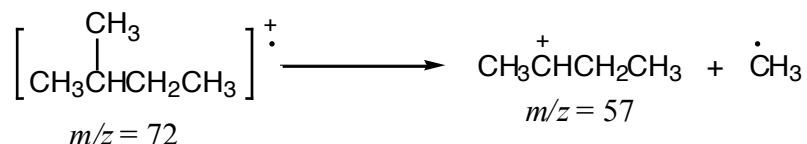
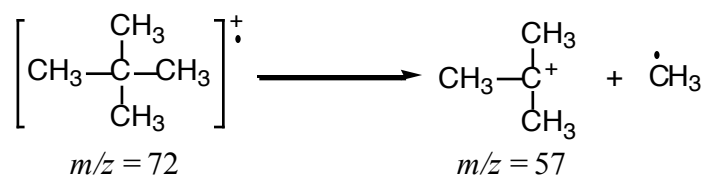


図 5.4 ジメチルプロパン（ネオペンタン）の質量スペクトル

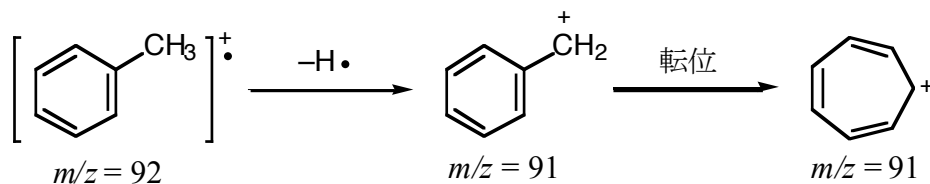
2-メチルブタンのMS (図 5.3) はペンタンのスペクトルとよく似ているが、 $m/z = 57$ のピークがかなり大きく、分子イオンのピークが小さい。これは2-メチルブタンがメチルラジカルを失って第二級のカルボカチオンを生成しやすいからであると考えられる。第二級カルボカチオンがペンタンから生成する第一級カチオンよりも安定であることによる。



このような傾向はジメチルプロパンではもっと顕著であり、メチルラジカルが非常に外れやすくなって分子ピークがほとんど観測されず、第三級の *t*-ブチルカチオン ($m/z = 57$) が最大のピーク (基準ピーク) になっている (図 5.4)。



このように生成するカチオンの安定性が、結合開裂の位置を決めている例として、図 5.5 にトルエンの質量スペクトルを示す。分子イオンピークは $m/z = 92$ に見られるが、基準ピークは $M-1$ の $m/z = 91$ に見られる。これは分子イオンから水素が外れて、かなり安定なベンジルカチオンを生成し、さらにトロピリウムイオンに転位するからである。トロピリウムイオンは芳香族性カチオンとして特に安定である。



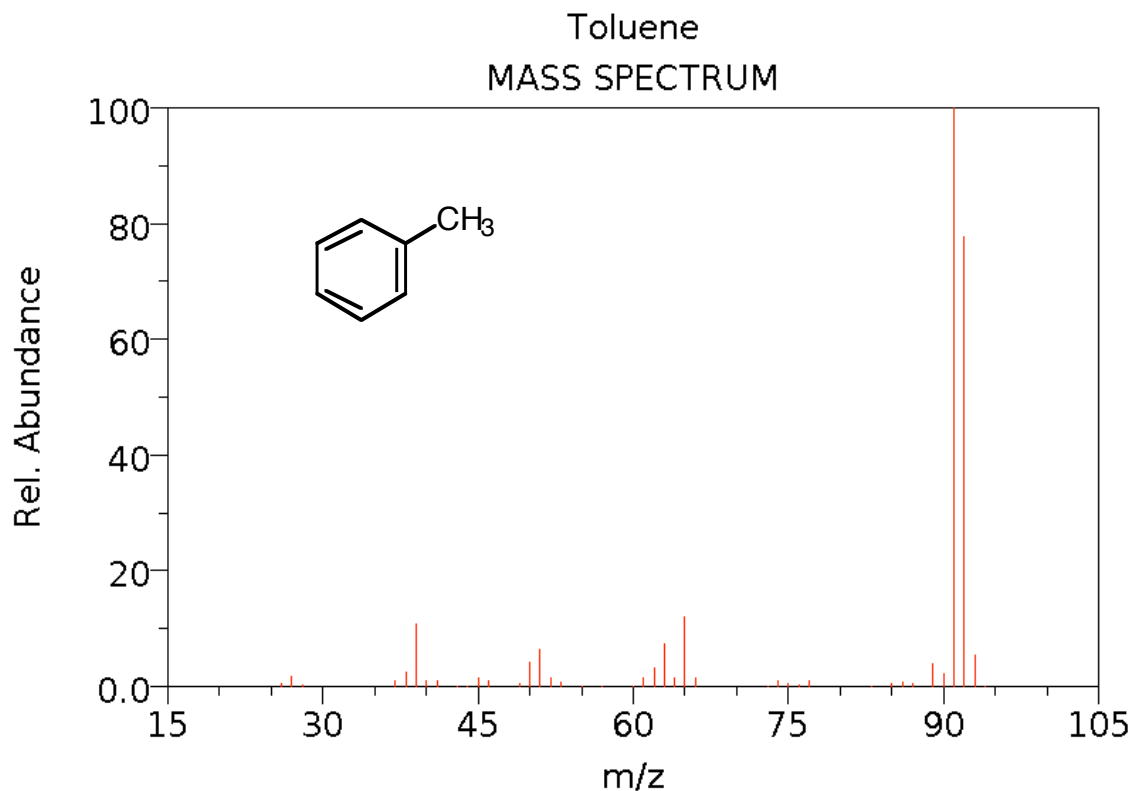
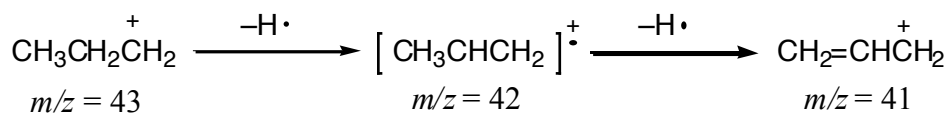


図 5.5 トルエンの質量スペクトル

一般的にフラグメントイオン（カルボカチオン）のピークには m/z が 1 ないし 2 だけ小さいピークが付随して観測される。これは、カルボカチオンから水素原子が 1 個あるいは 2 個失われて、さらにフラグメントイオンが生成するからである。



b. 同位体の影響とハロアルカンの質量スペクトル

分子イオンあるいはフラグメントイオンのピークには、さらに m/z 値が 1 あるいは 2 だけ大きい $M+1$, $M+2$ の非常に小さなピークが付随してくる。これは同位体ピークとよばれ、 $M+1$ のピークはおもに炭素 ^{12}C の同位体 ^{13}C による。天然に存在する炭素原子は ^{12}C のほかに 1.11% の ^{13}C を含んでいるので、1.11% のイオンは ^{12}C のかわりに ^{13}C を含んでいる。例えば、炭素原子を 5 個含む分子イオンの $M+1$ イオンの相対強度は、分子イオンの強度の 5×0.0111 倍になるはずである。表 5.1 に主な元素の同位体の天然存在比を、最も存在度の大きい同位体を基準にして示している。同位体ピークの強度から、分子の元素組成、分子式を推定することもできる。

酸素や硫黄は M+2 の同位体ピークに寄与している。さらに、臭素は天然に ^{79}Br と ^{81}Br がほぼ 1:1 の割合で存在し、塩素は ^{35}Cl と ^{37}Cl が約 3:1 の割合で存在するので、特徴的な分子イオンピークの現れ方を示す。図 5.6 と 6.7 に 1-ブロモプロパンと 2-クロロプロパンの MS を示している。

表 5.1 同位体の天然存在比

元素	天然存在比					
炭素	^{12}C	100	^{13}C	1.11		
水素	^1H	100	^2H	0.016		
窒素	^{14}N	100	^{15}N	0.38		
酸素	^{16}O	100	^{17}O	0.04	^{18}O	0.20
硫黄	^{32}S	100	^{33}S	0.78	^{34}S	4.40
ケイ素	^{28}Si	100	^{29}Si	5.10	^{30}Si	3.35
フッ素	^{19}F	100				
塩素	^{35}Cl	100			^{37}Cl	32.5
臭素	^{79}Br	100			^{81}Br	98.0

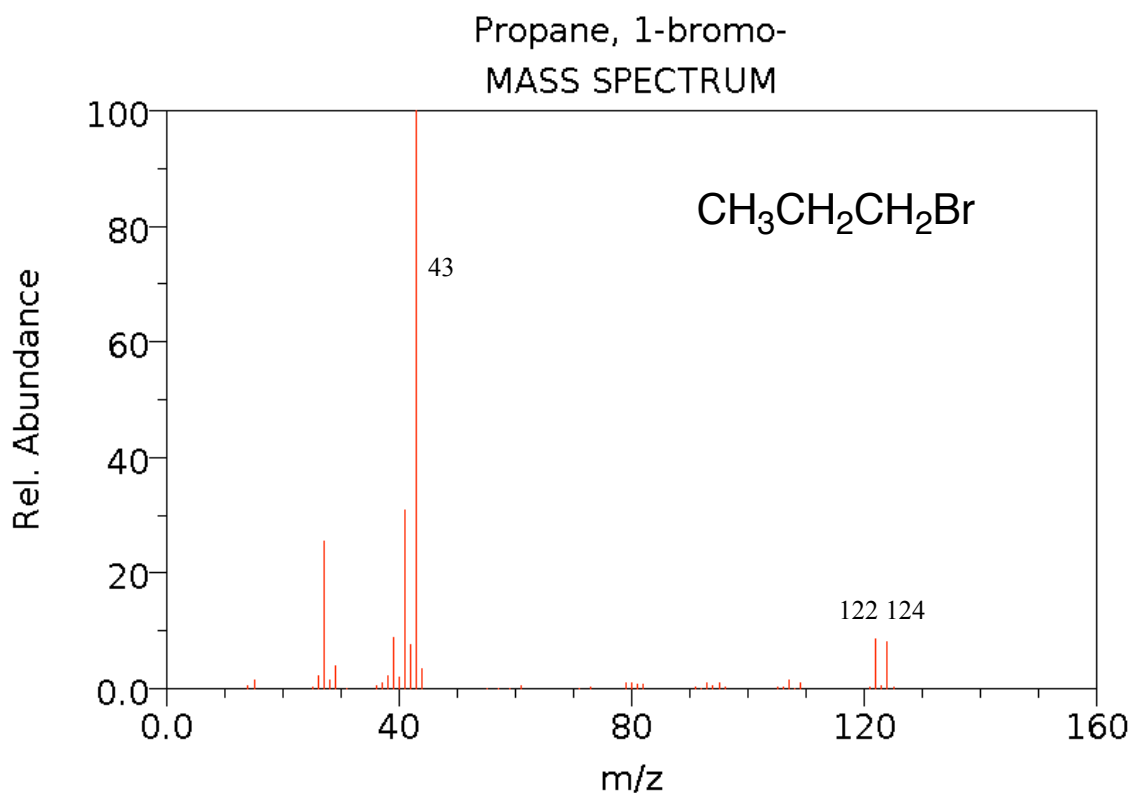


図 5.6 1-ブロモプロパンの質量スペクトル

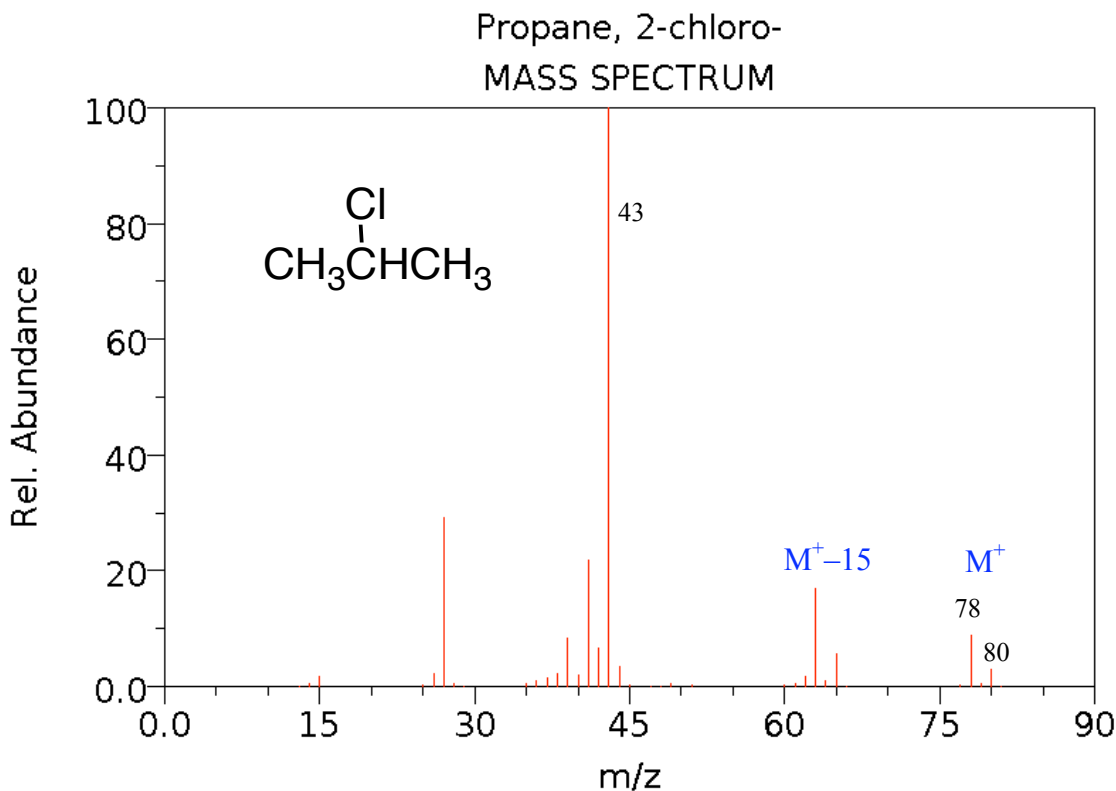
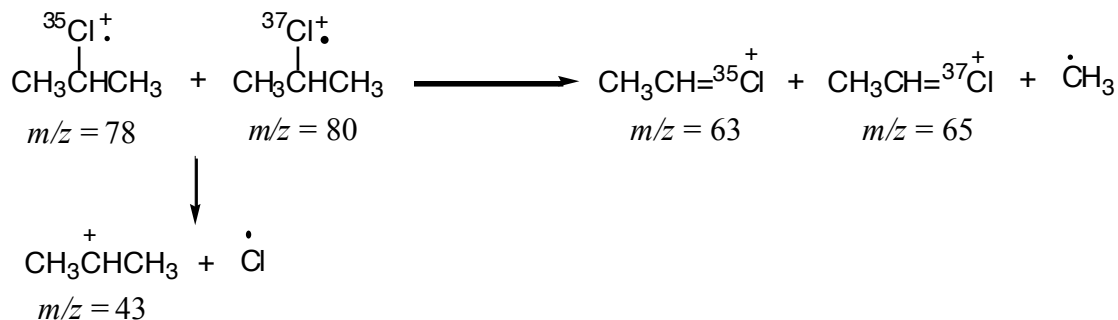


図 5.7 2-クロロプロパンの質量スペクトル

1-ブロモプロパンの分子量は約 123 であるが、分子イオンピークとして $m/z = 122$ と 124 にほぼ同じ強度のピークが現れる (図 5.6)。それぞれ ^{79}Br と ^{81}Br を同位体として含むイオンのピークであり、それが外れるとふつうの $m/z = 43$ のプロピルカチオンのピークが基準ピークとなって現れている。このように m/z 値が 2 だけ離れたほぼ同じ強度の 2 本の分子イオンピークを示すことが臭素原子を含む化合物の特徴である。

2-クロロプロパンの分子イオンピークは $m/z = 78$ と 80 に約 3:1 の強度で現れる (図 5.7)。このスペクトルのもう一つの特徴は、Cl が外れた $m/z = 43$ のピークだけでなく、メチルラジカルが外れて生じた考えられる $m/z = 63$ と 65 (M-15) のピークが見られることである。Cl が外れてできる第二級のイソプロピルカチオンの安定性にもかかわらず、C-C 結合切断でフラグメントイオン (クロロエチルカチオン) が生じるのは C-Cl 結合 (343 kJ mol^{-1}) がかなり強く、C-C 結合の強さ (355 kJ mol^{-1}) とあまり違わないためである。



c. アルコールの質量スペクトル

アルコールの分子イオンからは、安定なカチオンとしてヒドロキシカルボカチオン（あるいは共鳴寄与式からわかるようにオキソニウムイオン）が生成する。図 5.8 に示す 2-ブタノールのスペクトルでは、 $m/z = 45$ と 59 がこれに相当する。 $m/z = 45$ が基準ピークとなり、分子イオン ($m/z = 74$) がほとんど見られないことは、この分裂が非常に起こりやすいことを示している。

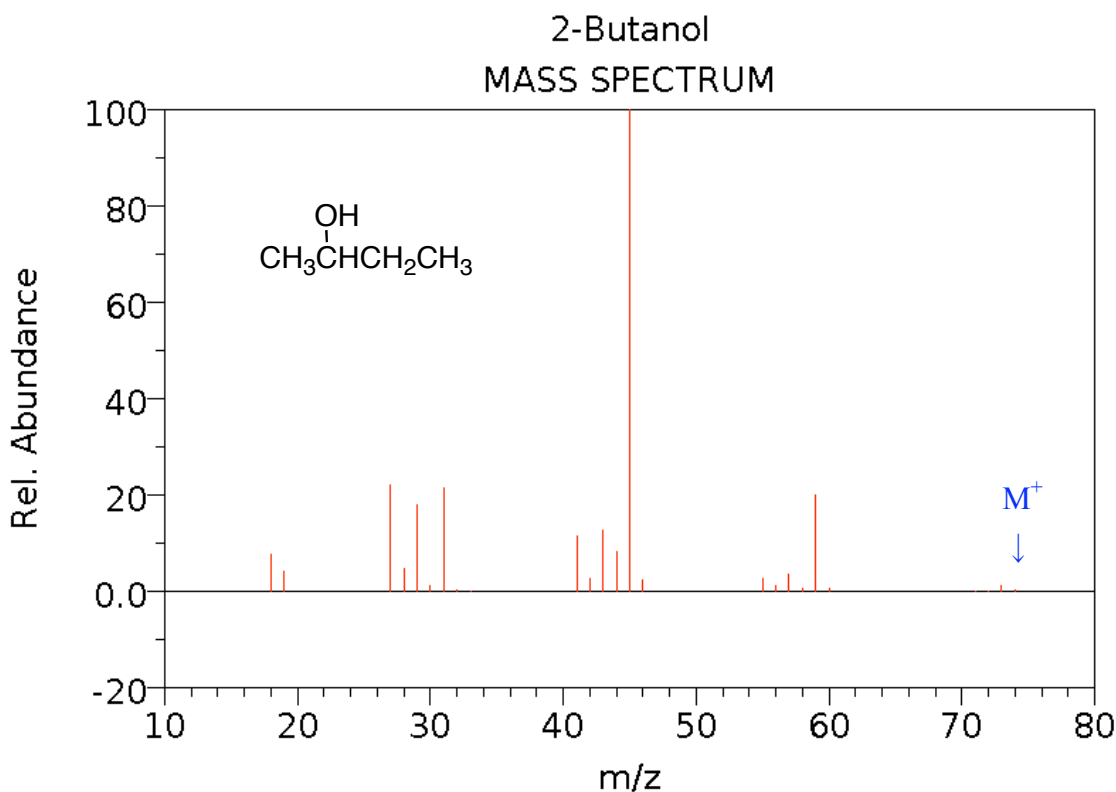
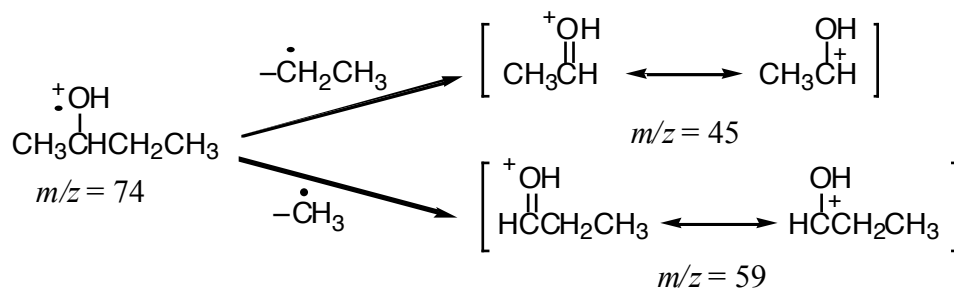
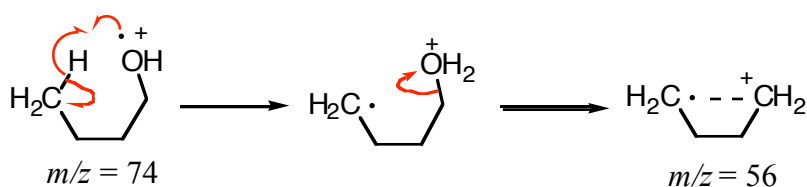


図 5.8 2-ブタノールの質量スペクトル

図 5.9 には 1-ブタノールの MS を示しているが、2-ブタノールのスペクトルとはかなり異なる。基準ピークは $m/z = 56$ (M-18) であり、分子イオンから同時に二つの結合が切れて、 H_2O 分子を失ってできたフラグメントによる。M-18 のフラグメントは第一級アルコールに顕著であり、次のように生成すると考えられている。



$m/z = 56$ に匹敵するフラグメントイオンが $m/z = 31$ に見られるが、これはヒドロキシメチルカチオンのピークに相当する。 $m/z = 43 \sim 41$ のピークはプロピルカチオン ($m/z = 43$) とそれに由来するピークである。

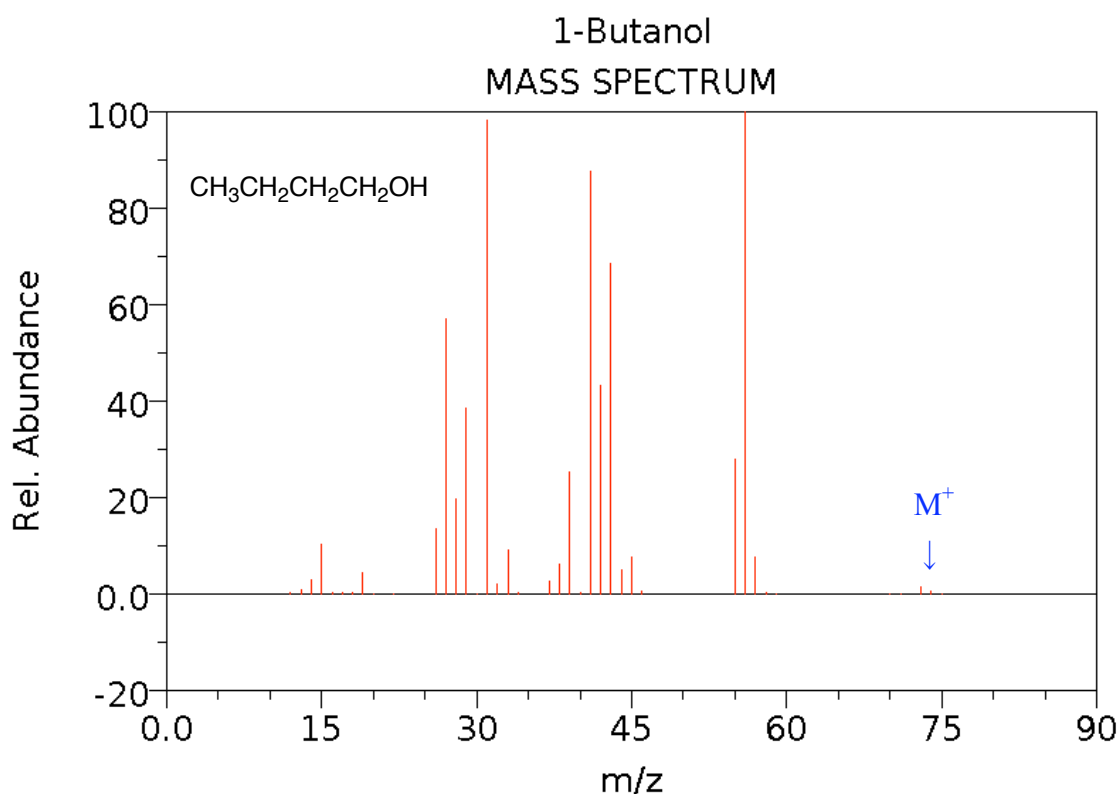
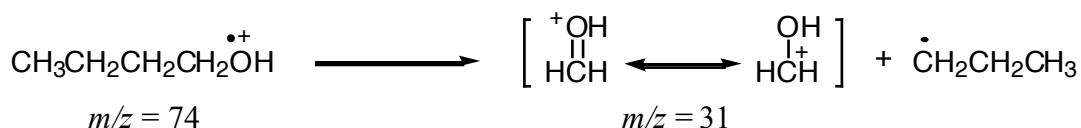


図 5.9 1-ブタノールの質量スペクトル

d. カルボニル化合物の質量スペクトル

ケトンとアルデヒドの代表例として2-ブタノンとブタナールのMSを図5.10と5.11に示す。2-ブタノンのMS(図5.10)は比較的簡単であり、二つのおもなフラグメントイオンは $m/z = 43$ と 57 のアシリウムイオンである。アシリウムイオンの生成はカルボニル化合

物の特徴であり，アルデヒドでは M-1 のピークとして現れる．

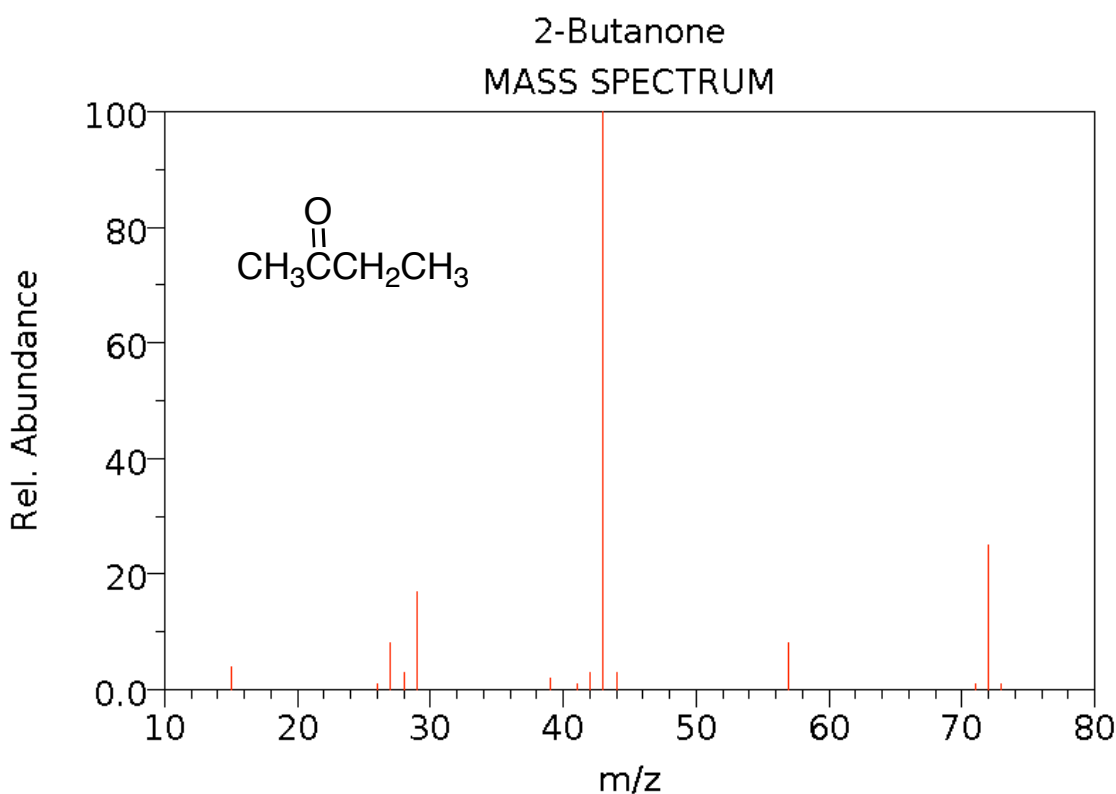
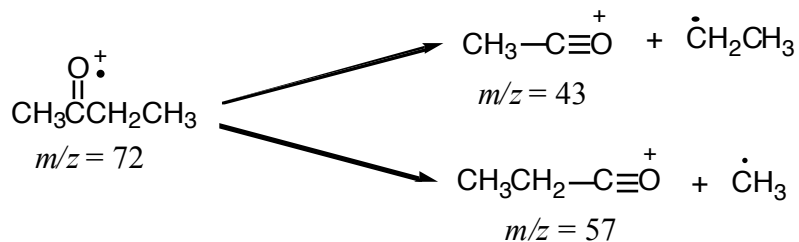
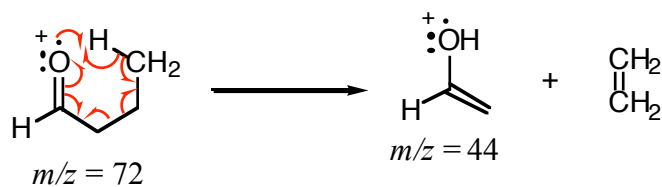


図 5.10 2-ブタノンの質量スペクトル

ブタナールの基準ピークは $m/z = 44$ (M-28) に見られる (図 5.11)．脱離するのは分子質量 28 の中性分子であり，この場合エテンである．その結果エノールのラジカルカチオンが生成する．この脱離は次式のように環状遷移状態を経て起こり， γ 位に C-H 結合をもつカルボニル化合物に特徴的な分裂であり，**McLafferty 転位** とよばれている．



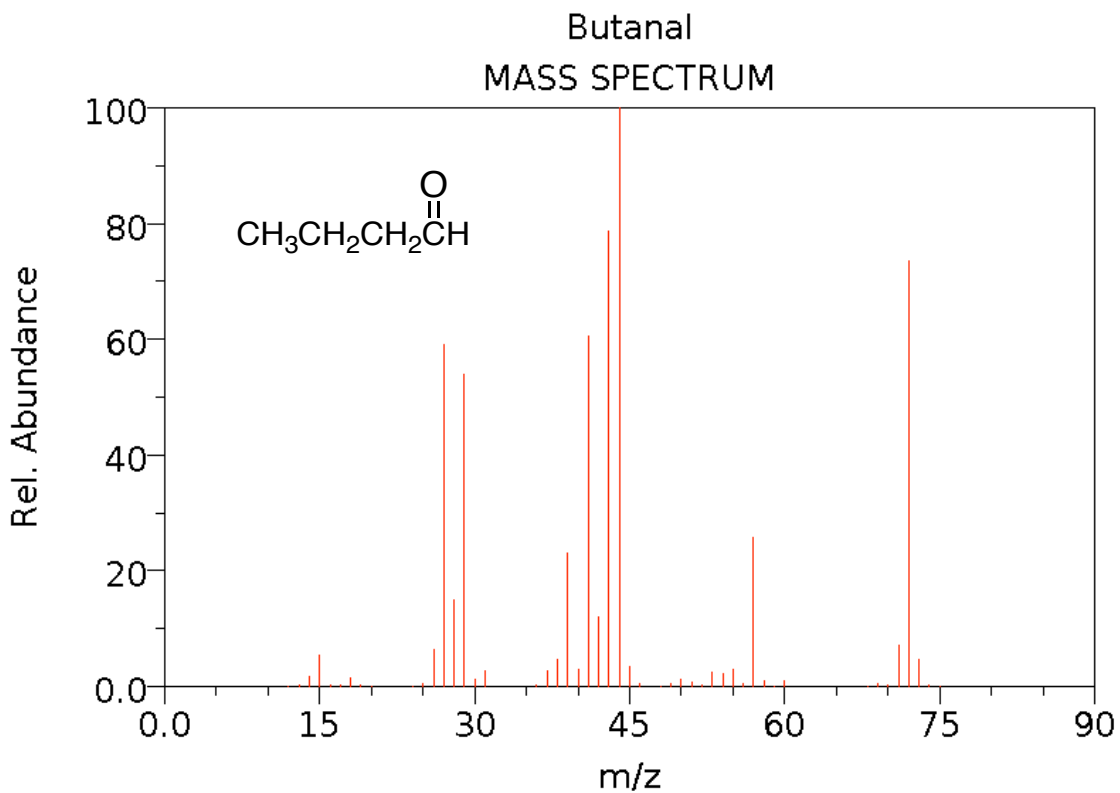
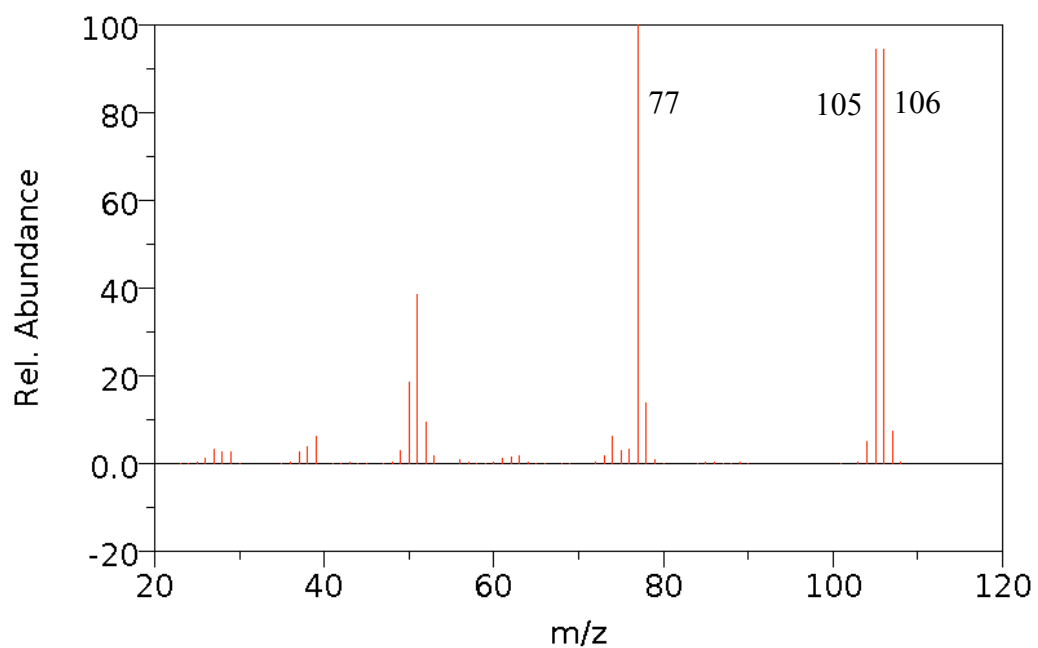
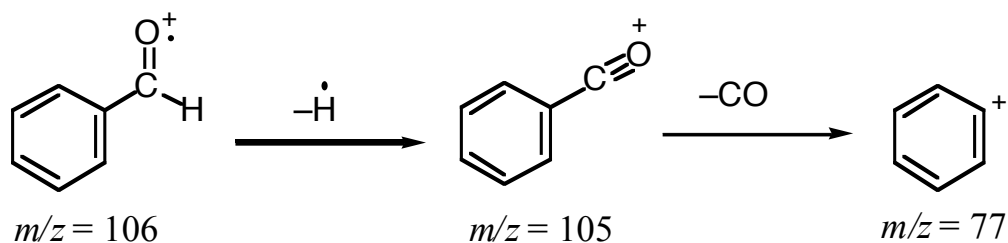


図 5.11 ブタナールの質量スペクトル

例題 次を示すベンズアルデヒドの MS のおもなピークを説明せよ。



(解答)



5.3 高分解能質量スペクトル：分子式の決定

通常の低分解能の質量分析計では、 m/z は整数分子質量として記録されたが、高分解能質量分析計では m/z を 0.0001 amu の精度で決定できる。この精密分子質量がわかれば化合物の分子式を決めることができる。例えば、整数分子質量が 72 の化合物にはペンタンのほかに次のような分子式のものがあるが、それぞれ異なる精密分子質量をもっている。

分子式	C_5H_{12}	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_5\text{F}$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2$	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$
分子質量	72.0939	72.0575	72.0375	72.0532	72.0211

これは精密原子質量が原子質量単位 (amu) で整数値ではなく、表 5.2 のように小数点以下に異なる端数をもっているからであり、同じ整数分子質量をもつ化合物でも、分子式によって精密分子質量が異なるのである。

表 5.2 同位体の精密原子質量

同位体	質量	同位体	質量
^1H	1.007825	^{32}S	31.97207
^{12}C	12.000000	^{35}Cl	34.96886
^{14}N	14.00307	^{37}Cl	36.96590
^{16}O	15.99492	^{79}Br	78.91835
^{19}F	18.99840	^{81}Br	80.91635