

7. 質量分析法 (mass spectrometry)

[1] 原理

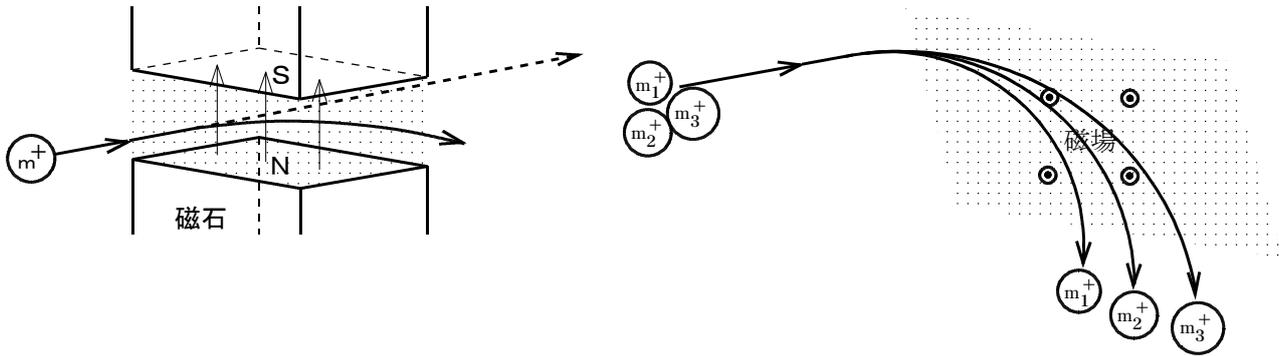


図1. 磁場による質量の分割

[2] 装置

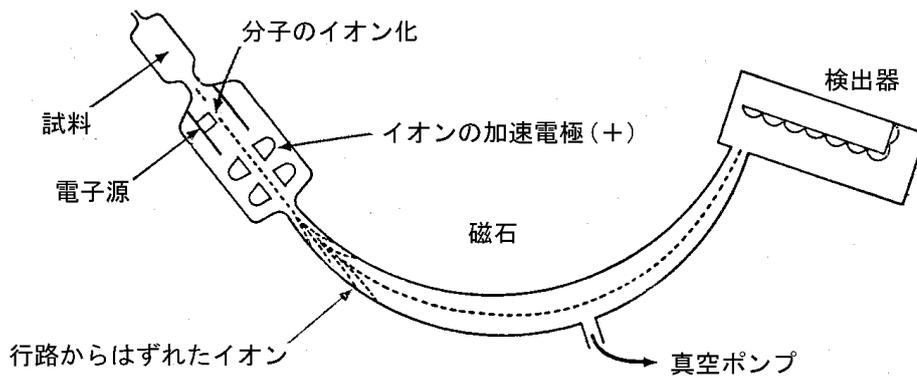


図2. 質量分析装置の概要

[3] イオン化

電子衝撃法 (electron bombardment) , fragmentation, rearrangement
 化学イオン化法 (chemical ionization)

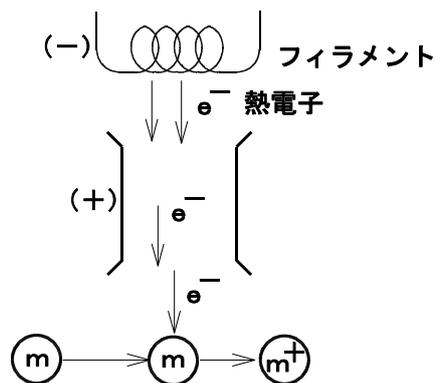


図3. 電子衝撃法

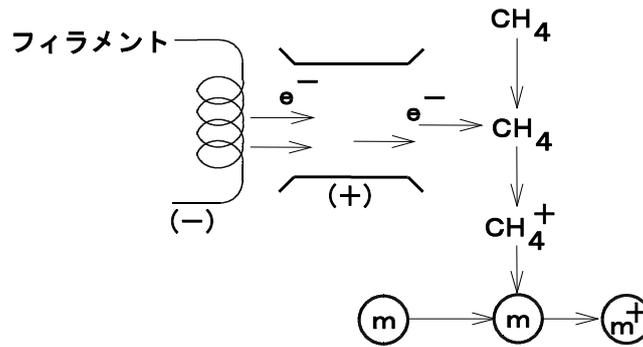


図4. 化学イオン化法

[4] イオンの加速器

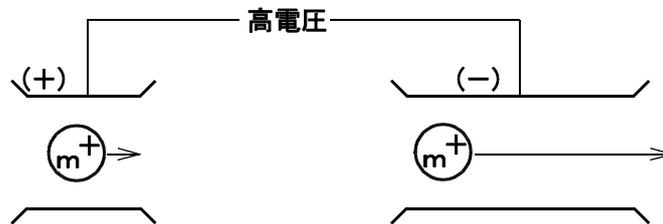


図5. イオンの加速

[問1] 電荷 q を持った粒子が、電位差 (加速電圧) V の空間を移動すると、その電子は qV のエネルギーを得る。この粒子が加速電圧によって加速され、最終的な速度が v になった。その粒子の持つ運動エネルギーは、この粒子の質量を m とすると、 $mv^2/2$ である。

(a) この粒子の最初速度は零であり、電位差 V の空間を移動することによって得られたエネルギーのすべてが、この粒子の速度の増加に使われるとすると、この粒子の最終的な速度 v は、

$$v = \sqrt{\frac{2qV}{m}}$$

となることを示せ。

(b) 加速電圧が 1.5 kV であるとき、つぎの化合物の陽イオンの加速後の速度を求めよ。

- (i) メタン (CH_4^+ , 1 mol 当たりの質量: 16.03 g/mol)
- (ii) ベンゼン (C_6H_6^+ , 1 mol 当たりの質量: 78.05 g/mol)
- (iii) ステアリン酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}^+$, 1 mol 当たりの質量: 284.27 g/mol)

《 134.4 km/s , 60.9 km/s , 31.9 km/s 》

[5] 質量の分離

磁場

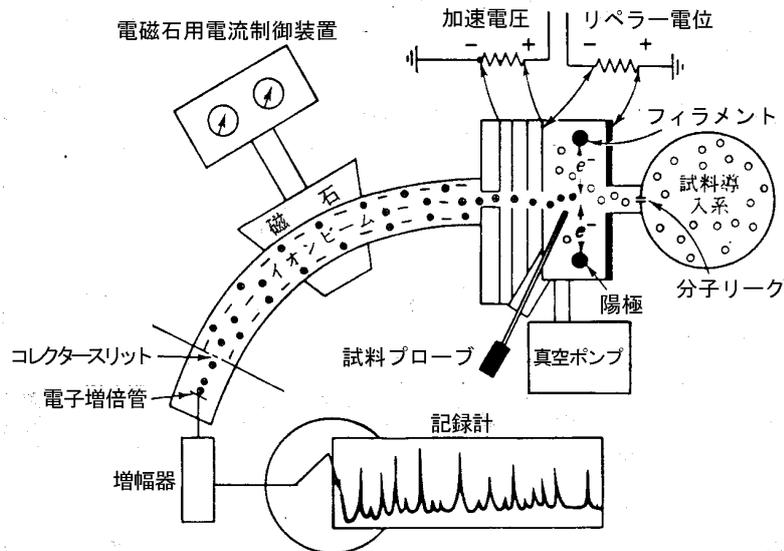


図6. 単収束磁場型質量分析計

[問2] 単収束磁場型質量分析計について、つぎの問に答えよ。

(a) 質量 m の粒子が半径 r の円軌道を描いて移動しているとき、その粒子が受ける遠心力が

$$f = \frac{m v^2}{r}$$

であることを確認せよ。

(b) 磁束密度 B の中を、電荷 q を帯びた粒子が、速度 v で移動しているとき、その粒子が受けるローレンツ力が、

$$f = q v \times B$$

であることを確認せよ。

(c) 遠心力とローレンツ力が釣り合っていることから、また、粒子の速度 v が加速電圧 V の関数として表されるから、円軌道の半径 r が

$$r = \sqrt{\frac{2Vm}{B^2q}}$$

となることを示せ。

(d) 円軌道の半径 r が 0.20 m で、加速電圧が 1.5 kV である。メタン (1 mol 当たりの質量: 16.03 g/mol)、ベンゼン (1 mol 当たりの質量: 78.05 g/mol)、ステアリン酸 (1 mol 当たりの質量: 284.27 g/mol) の分子イオンを測定するとき、磁束密度は、それぞれのイオンについて、どれだけでなければならないかを求めよ。

(e) 円軌道の半径 r が 0.20 m で、磁束密度が 0.350 T で一定である。メタン、ベンゼン、ステアリン酸の分子イオンを測定するとき、加速電圧は、それぞれのイオンについて、どれだけでなければならないかを求めよ。

《 0.112 T , 0.246 T , 0.470 T , 14.75 kV , 3.03 kV , 0.832 kV 》

飛行時間型 (time-of-flight)

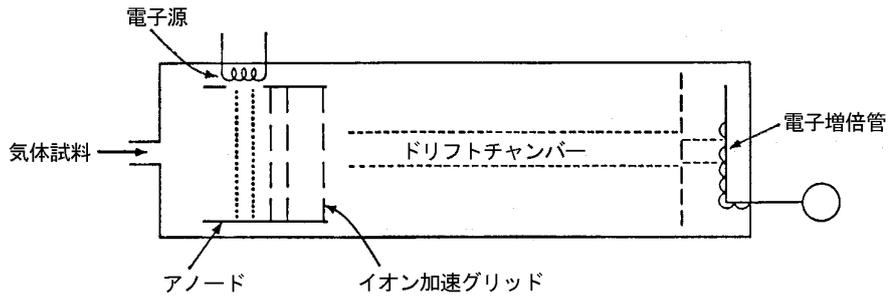


図7. 飛行時間型質量分析計

[問3] 加速電圧が1.5 kVのとき, メタン (16.03 g/mol), ベンゼン (78.05 g/mol), ステアリン酸 (284.27 g/mol) の分子イオンが, ドリフトチャンバー (距離: 40 cm) 内を通過するのに要する時間を求めよ。 《 2.98 μ s, 6.57 μ s, 12.54 μ s 》

四重極型 (quadrupole)

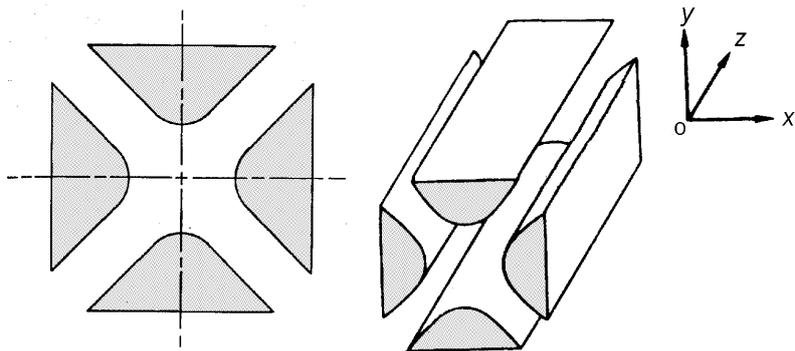


図8. 四重極型質量分析計

二重収束型

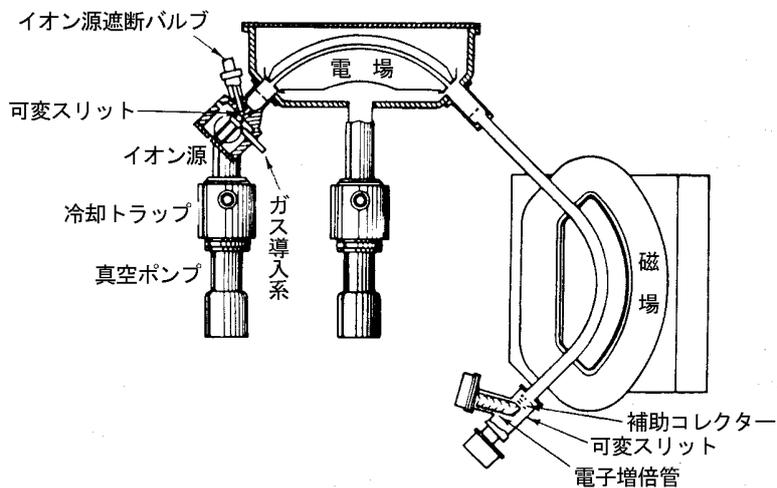


図9. 二重収束高分解能質量分析計 (double focusing mass spectrometer)

[6] 検出器

エレクトロン マルチプライヤー

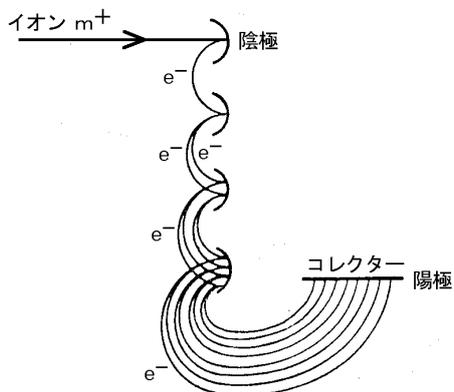


図10. 電子増倍管(エレクトロン マルチプライヤー)

[7] 真空装置

回転ポンプ (rotary pump) , ~ 0.01 mmHg, Torr

油拡散ポンプ (oil diffusion pump) , $10^{-6} \sim 10^{-8}$ mmHg

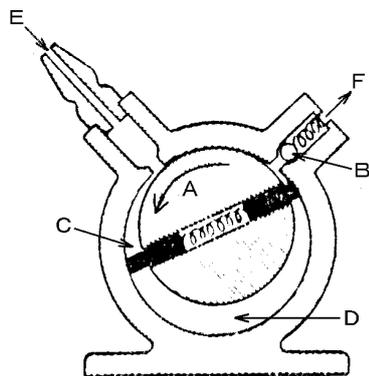


図11. 回転ポンプ

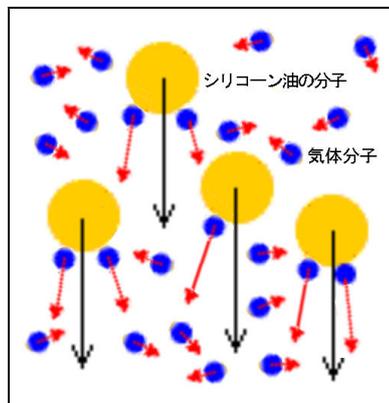
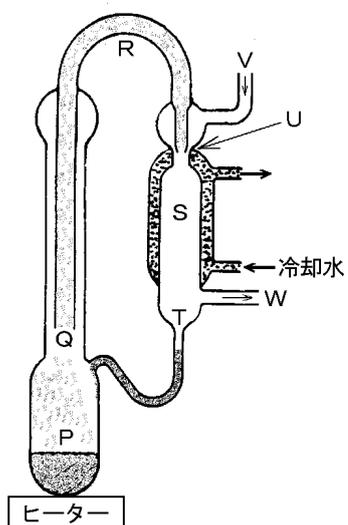


図12. 油拡散ポンプ (左: 全体図, 右: 気体分子との相互作用)

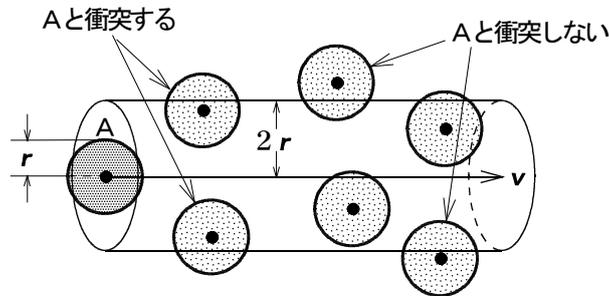
[問4] 油拡散ポンプの原理は、水流アスピレーターと同じである。水流アスピレーターの動作原理を説明せよ。

[問5] 油拡散ポンプには、シリコーン油が使われている。

- (a) シリコーン油の化学構造を記せ。
 (b) シリコーン油の性質を述べよ。

[問6] 気体分子が空間中に、一様に、単位体積あたり N 個（注：分子などの個数を表すときは“ N ”を使い、mol単位での物質量を表す“ n ”と区別する）の割合で存在している。この空間を、半径 r の球状分子が速度 v で進んでいる。

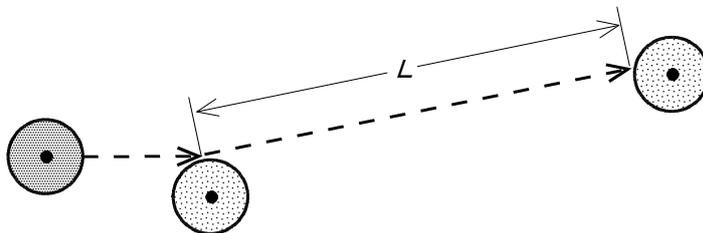
- (a) 他の分子が静止しているとする、この分子が単位時間に他の分子と衝突する回数は、



半径 $2r$ 、長さ v の円筒（体積： $4\pi r^2 v$ ）の内部に存在する分子の数（ $4\pi r^2 v N$ ）に相当することを示せ。

- (b) 実際には、他の分子も動いているから、上で求めた値の $\sqrt{2}$ 倍となる。したがって、1個の分子の単位時間あたりの衝突回数は、 $4\sqrt{2}\pi r^2 v N$ である。

この衝突回数の式をもちいて、1度衝突してから、もう1度衝突するまでに、この分子が進む平均的な距離 L （平均自由行程, mean free path）が $\frac{1}{4\sqrt{2}\pi r^2 N}$ で表されることを示せ。



[問7] 質量分析計の内部では、分子同士の衝突がほとんど起こらない程度に、減圧されていなければならない。ある気体分子の半径は 0.4 nm である。この分子の平均自由行程（mean free path）が 2 m となるとき、このときの圧力は $5.4 \times 10^{-6}\text{ mmHg}$ であることを確かめよ。ただし、温度は 25°C で、気体は理想気体とする。

[問8] 蛍光灯の中では、電子が水銀蒸気に衝突して、そのエネルギーが電磁波(紫外線)となっている。この場合にも、電子と水銀蒸気との衝突であるから、気体分子間の衝突と同様な取り扱いができる。

- (a) 電子が電位差 V の空間を移動すると、その電子は eV のエネルギーを得る。
- (b) 電子が水銀原子と衝突すると、電子が持っているエネルギーが水銀原子に渡され、水銀原子はその渡されたエネルギーを光(紫外線, エネルギー = $h\nu$, h : プランク定数)として放出する。水銀原子から出る紫外線の波長は 254 nm である。この光の(光子1個の)エネルギーを求めよ。
- (c) この光を放出するためには、電子が水銀原子に衝突するまでに、その電子がどれだけの電位差がある空間を移動する必要があるか?
- (d) 蛍光灯の両端に印加される電圧が、最低電圧 71 V で点灯するという条件の下で、1個の電子が陰極から陽極まで移動する間に起こる水銀原子との衝突回数は、最大限何回まで許されるか。
- (e) 電子の速度に比べて、水銀原子の移動速度は非常に小さいから、電子のみが移動していて、電子が水銀原子に衝突すると仮定できる。また、電子の大きさは、水銀原子の大きさに比べて非常に小さく、無視できるものとする。水銀原子の半径を r , 単位体積に存在する水銀原子の数を N , 電子の移動速度を v としたとき、1個の電子が水銀原子と単位時間に衝突する回数、および電子の平均自由行程を求めよ。
- (f) 水銀原子の半径が 1.55 \AA として、蛍光灯の管長が 70 cm とする。上の条件の場合に、蛍光灯内部の水銀蒸気はどれだけの圧力にすべきか。

《 $7.82 \times 10^{-19}\text{ J}$, 4.88 V , 14 回, $\pi r^2 v N$, $1/(\pi r^2 N)$, $1.1 \times 10^{-5}\text{ atm}$ 》

[8] 質量スペクトル

分子(molecular)イオン, 分子ピーク

fragmentation, フラグメント(fragment)イオン, フラグメントピーク

ベース(base)イオン, ベースピーク

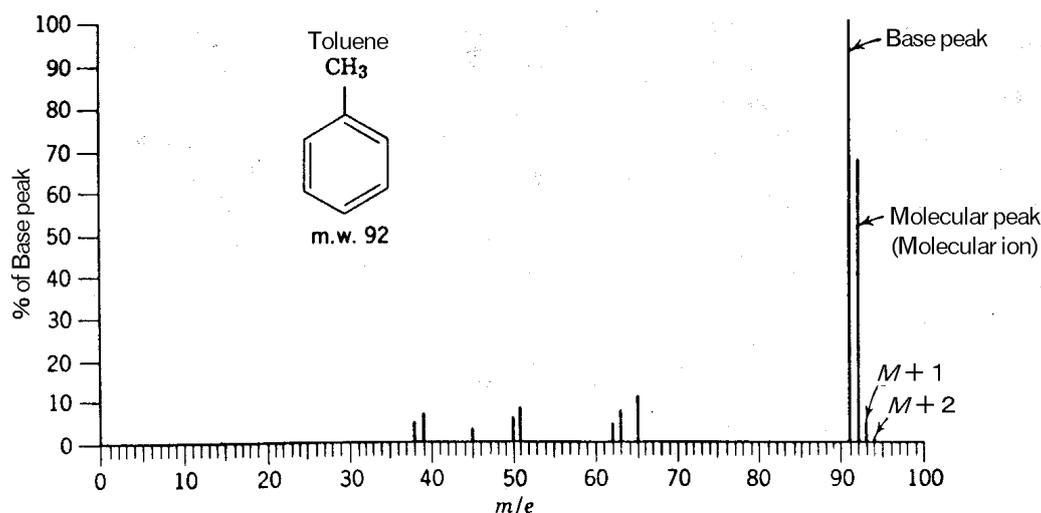


図 13. トルエンの質量スペクトル

[9] 高分解能質量スペクトルによる分子式の決定

表 1. 主な同位体核種の質量

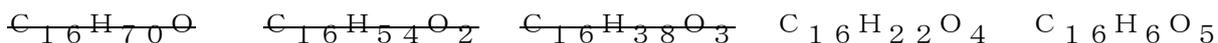
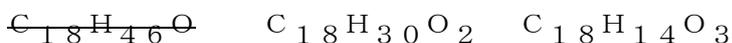
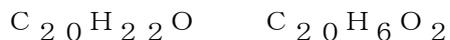
Element	Atomic Weight	Nuclide	Mass
Hydrogen	1.00797	^1H	1.00783
		$\text{D}(^2\text{H})$	2.01410
Carbon	12.01115	^{12}C	12.00000 (std)
		^{13}C	13.00336
Nitrogen	14.0067	^{14}N	14.0031
		^{15}N	15.0001
Oxygen	15.9994	^{16}O	15.9949
		^{17}O	16.9991
		^{18}O	17.9992
Fluorine	18.9984	^{19}F	18.9984
Silicon	28.086	^{28}Si	27.9769
		^{29}Si	28.9765
		^{30}Si	29.9738
		^{31}P	30.9738
Phosphorus	30.974	^{31}P	30.9738
Sulfur	32.064	^{32}S	31.9721
		^{33}S	32.9715
		^{34}S	33.9679
		^{35}Cl	34.9689
Chlorine	35.453	^{37}Cl	36.9659
		^{79}Br	78.9183
Bromine	79.909	^{81}Br	80.9163
Iodine	126.904	^{127}I	126.9045

[問9] つぎの分子式をもつ化合物の精密な質量を求めよ。



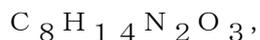
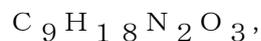
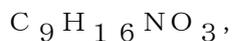
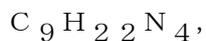
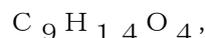
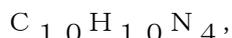
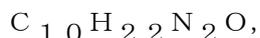
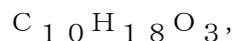
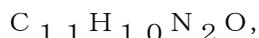
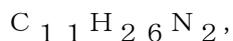
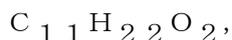
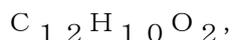
[問10] 「原子量」と「原子の質量」の違いを塩素を例にして、「分子量」と「分子の質量」の違いをジクロロメタン CH_2Cl_2 を例にして説明せよ。

[問11] 質量 278.1518 を示す炭素と水素，酸素からできている化合物がある。この化合物の分子式としては，つぎのようなものが可能である。



炭素は ^{12}C ，水素は 1H ，窒素は ^{14}N ，酸素は ^{16}O で，それぞれの分子式について，精密な質量を計算せよ。計算結果から，この化合物の分子式を答えよ。

[問12] 質量 186.086 を示す化合物があり，つぎの分子式を持つものが考えられる。それらの精密な質量から，この化合物の分子式を答えよ。



[問13] 質量 238.191 を示す炭素と水素，酸素からできている化合物がある。分子式を求めよ。

[10] 天然同位体存在比による分子式の決定

表2. 主な元素の天然同位体存在比 (natural isotope abundance)

Elements		Abundance			
Carbon	^{12}C	100	^{13}C	1.08	
Hydrogen	^1H	100	^2H	0.016	
Nitrogen	^{14}N	100	^{15}N	0.38	
Oxygen	^{16}O	100	^{17}O	0.04	^{18}O 0.20
Fluorine	^{19}F	100			
Silicon	^{28}Si	100	^{29}Si	5.10	^{30}Si 3.35
Phosphorus	^{31}P	100			
Sulfur	^{32}S	100	^{33}S	0.78	^{34}S 4.40
Chlorine	^{35}Cl	100	^{37}Cl	32.5	
Bromine	^{79}Br	100	^{81}Br	98.0	
Iodine	^{127}I	100			

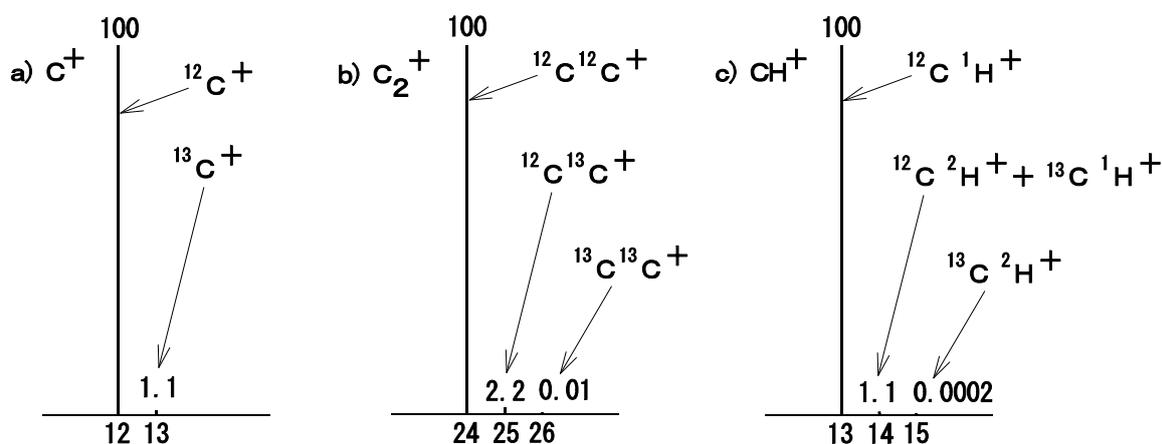


図14. 仮想的な分子における分子イオンのパターン

C_2^+ の場合には、 $^{12}\text{C}^{12}\text{C}$ 、 $^{12}\text{C}^{13}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ の4つの組み合わせがある。それぞれの組み合わせが起きる可能性は、 $\frac{100 \times 100}{10000} : \frac{100 \times 1.08}{108} : \frac{1.08 \times 100}{108} : \frac{1.08 \times 1.08}{1.1664}$ であるから、 $10000 : 108 : 108 : 1.1664$ となる。したがって、 $100 : 1.08 : 1.08 : 0.011$ となる。

$^{12}\text{C}^{12}\text{C}$ の質量は「24」、 $^{12}\text{C}^{13}\text{C}$ と $^{13}\text{C}^{12}\text{C}$ の質量は「25」、 $^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ の質量は「26」である。質量別での比 (質量「24」, 「25」, 「26」の比) は、 $100 : 2.16 : 0.011$ となる。

CH^+ の場合には、 $^{12}\text{C}^1\text{H}$ 、 $^{12}\text{C}^2\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}^2\text{H}$ から、 $\frac{100 \times 100}{10000} : \frac{100 \times 0.016}{1.6} : \frac{1.08 \times 100}{108} : \frac{1.08 \times 0.016}{0.01728}$ すなわち、 $10000 : 1.6 : 108 : 0.01728$ となる。したがって、 $100 : 0.016 : 1.08 : 0.00017$ である。

質量別での比 (質量「13」, 「14」, 「15」の比) は、 $100 : 1.10 : 0.0002$ となる。

[問14] つぎの(仮想的な)分子イオンのパターンを書け。



窒素則 (nitrogen rule)

[問15] 左側のデータは、分子量150の化合物の分子イオンのパターン(質量150 (M) のピークの大きさを100として、151 (M+1) と152 (M+2) のピークの大きさが与えられている)である。右側に分子量が150である化合物について、計算によって求めた M+1 と M+2 のピークの大きさが示されている。左側のデータから考えられる化合物の分子式を書け。

<i>m/e</i>	%
150 (M)	100
151 (M+1)	10.2
152 (M+2)	0.88

Formula	M+1	M+2
$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4$	9.25	0.38
$\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}_2$	9.23	0.78
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$	9.61	0.61
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_3$	9.98	0.45
$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	9.96	0.84
$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}$	10.34	0.68
$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$	10.71	0.52

[11] 分子構造の決定

fragmentation, rearrangement

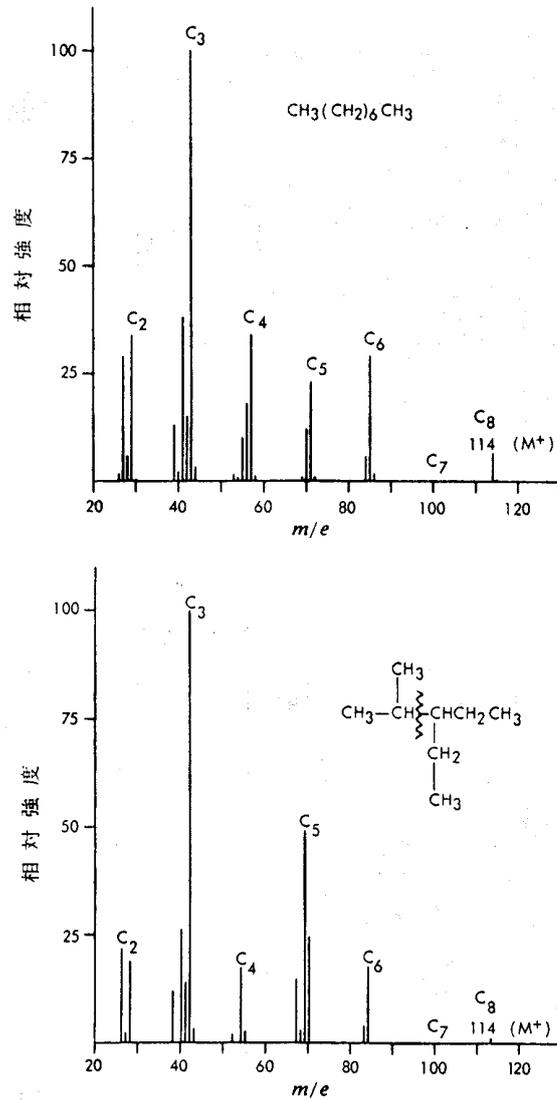


図15. 直鎖および枝分かれを持つアルカンのフラグメントイオンのピーク

[問16] 図15の n-オクタンのフラグメントピークのうち、質量数 29, 43, 57, 71, 85 のピークを与えているイオンの形を書け。

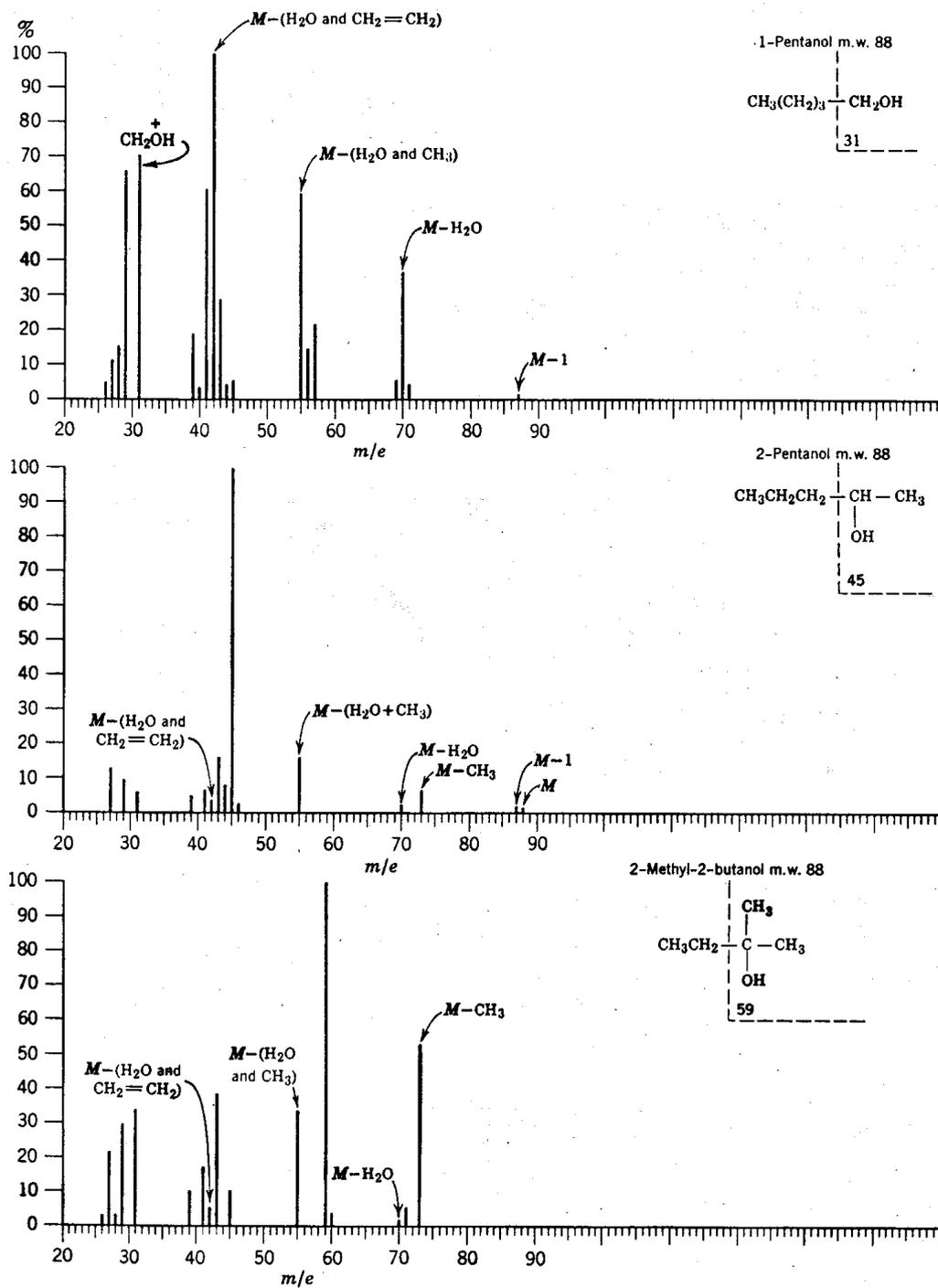


図 16. アルコール類の質量スペクトル

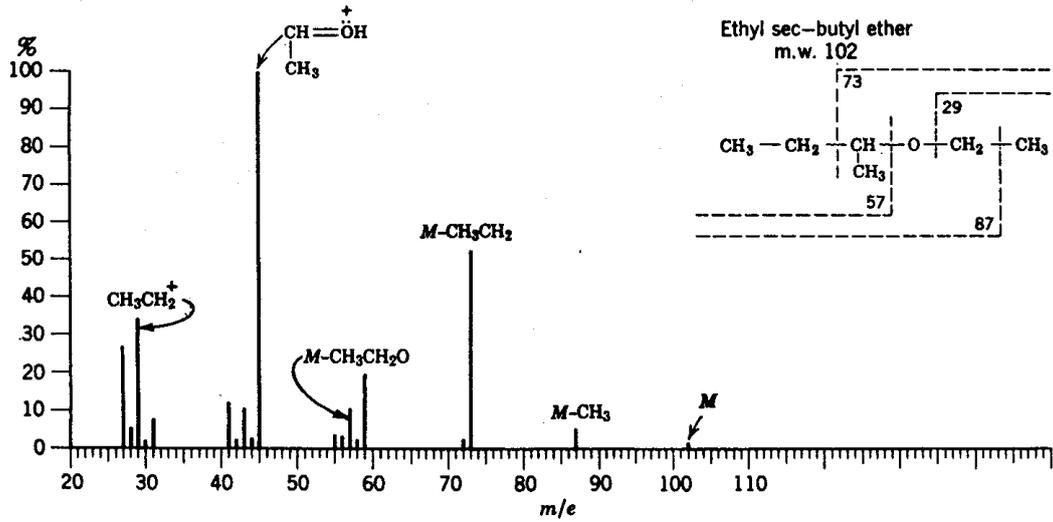


図 17. Ethyl sec-butyl ether のフラグメントイオンのピーク

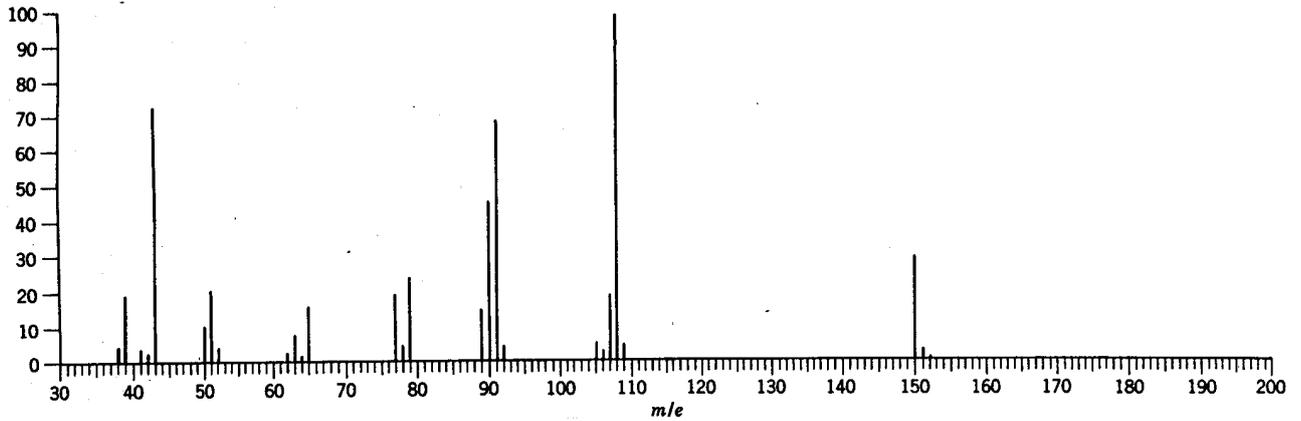
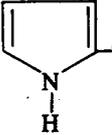
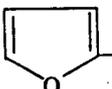
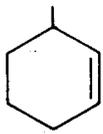
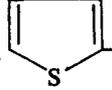
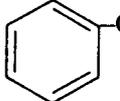
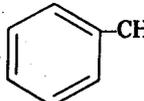
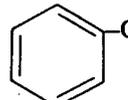
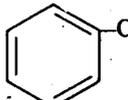
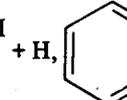
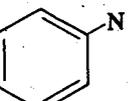
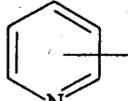
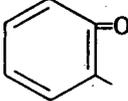
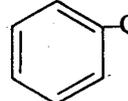


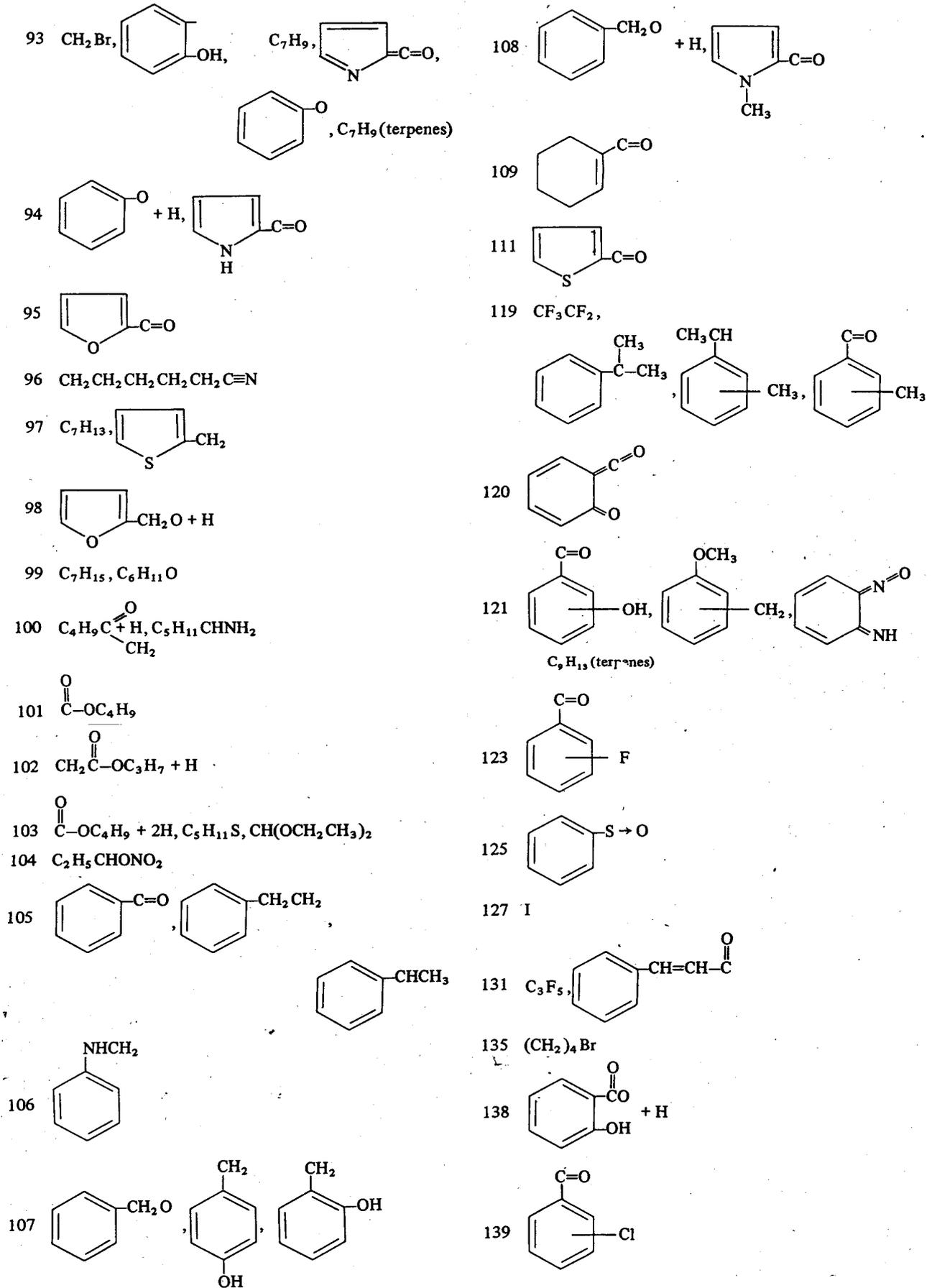
図 18. Benzyl acetate のフラグメントイオンのピーク

[問 17] Methyl *p*-toluate ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$) の質量スペクトルでは、質量数 91 と 119 に顕著なピークがみられる。このピークを与えているフラグメントイオンを書け。

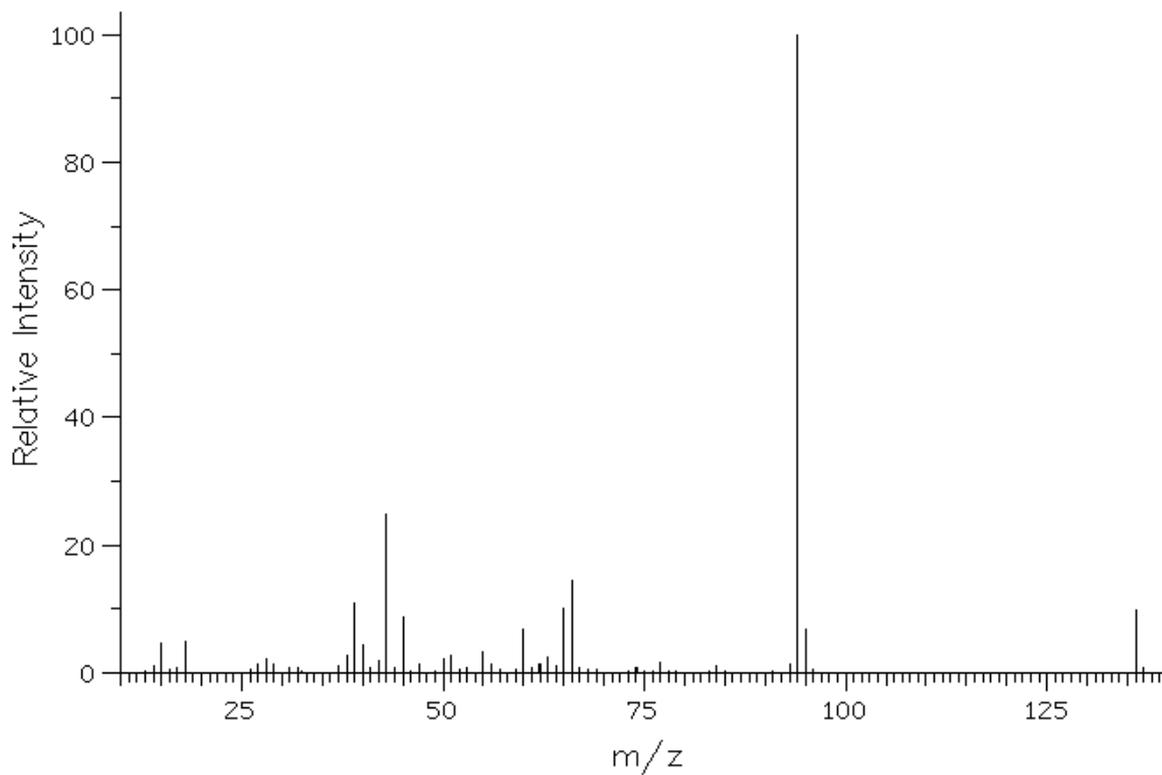
[問 18] 化合物 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ の質量スペクトルでは、質量数 55, 83, 84 にピークがみられる。これらのピークを説明せよ。

図19. 主なフラグメントイオン

- 14 CH_2
 15 CH_3
 16 O
 17 OH
 18 $\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4$
 19 $\text{F}, \text{H}_3\text{O}$
 26 $\text{C}\equiv\text{N}$
 27 C_2H_3
 28 $\text{C}_2\text{H}_4, \text{CO}, \text{N}_2$ (air), $\text{CH}=\text{NH}$
 29 $\text{C}_2\text{H}_5, \text{CHO}$
 30 $\text{CH}_2\text{NH}_2, \text{NO}$
 31 $\text{CH}_2\text{OH}, \text{OCH}_3$
 32 O_2 (Air)
 33 $\text{SH}, \text{CH}_2\text{F}$
 34 H_2S
 35 Cl
 36 HCl
 39 C_3H_3
 40 $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}, \text{Ar}$ (Air)
 41 $\text{C}_3\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}=\text{N} + \text{H}, \text{C}_2\text{H}_2\text{NH}$
 42 C_3H_6
 43 $\text{C}_3\text{H}_7, \text{CH}_3\text{C}=\text{O}, \text{C}_2\text{H}_5\text{N}$
 44 $\text{CH}_2\text{C}=\text{O} + \text{H}, \text{CH}_3\text{CHNH}_2, \text{CO}_2, \text{NH}_2\text{C}=\text{O},$
 $(\text{CH}_3)_2\text{N}$
 45 $\text{CHOH}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{OCH}_3, \text{C}=\text{O}-\text{OH},$
 $\text{CH}_3\text{CH}-\text{O} + \text{H}$
 46 NO_2
 47 $\text{CH}_2\text{SH}, \text{CH}_3\text{S}$
 48 $\text{CH}_3\text{S} + \text{H}$
 49 CH_2Cl
 51 CHF_2
 53 C_4H_5
 54 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$
 55 $\text{C}_4\text{H}_7, \text{CH}_2=\text{CHC}=\text{O}$
 56 C_4H_8
 57 $\text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_2\text{H}_5\text{C}=\text{O}$
 58 $\text{CH}_3-\text{C} + \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5\text{CHNH}_2, (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2,$
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCH}_2, \text{C}_2\text{H}_2\text{S}$
 59 $(\text{CH}_3)_2\text{COH}, \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5, \text{C}=\text{O}-\text{OCH}_3,$
 $\text{NH}_2\text{C}=\text{O} + \text{H}, \text{CH}_3\text{OCHCH}_3, \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OH}$
 60 $\text{CH}_2\text{C} + \text{H}, \text{CH}_2\text{ONO}$
 61 $\text{C}=\text{O}-\text{OCH}_3 + 2\text{H}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}, \text{CH}_2\text{SCH}_3$
 65  $\equiv \text{C}_5\text{H}_5$
 66  $\equiv \text{C}_5\text{H}_6$
 67 C_5H_7
 68 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$
 69 $\text{C}_5\text{H}_9, \text{CF}_3, \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}=\text{O}, \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{O}$
 70 C_5H_{10}
 71 $\text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_3\text{H}_7\text{C}=\text{O}$
 72 $\text{C}_2\text{H}_5\text{C} + \text{H}, \text{C}_3\text{H}_7\text{CHNH}_2, (\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{C}=\text{O},$
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCHCH}_3,$ and isomers
 73 Homologs of 59
 74 $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}-\text{OCH}_3 + \text{H}$
 75 $\text{C}=\text{O}-\text{OC}_2\text{H}_5 + 2\text{H}, \text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5, (\text{CH}_3)_2\text{CSH},$
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}$
 77 C_6H_5
 78 $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}$
 79 $\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{H}, \text{Br}$
 80  $\text{CH}_2, \text{CH}_3\text{SS} + \text{H}$
 81  $\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_9,$ 
 82 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}, \text{CCl}_2, \text{C}_6\text{H}_{10}$
 83 $\text{C}_6\text{H}_{11}, \text{CHCl}_2,$ 
 85 $\text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_4\text{H}_9\text{C}=\text{O}, \text{CClF}_2$
 86 $\text{C}_3\text{H}_7\text{C} + \text{H}, \text{C}_4\text{H}_9\text{CHNH}_2,$ and isomers.
 87 $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO},$ homologs of 73, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$
 88 $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}-\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}$
 89 $\text{C}=\text{O}-\text{OC}_3\text{H}_7 + 2\text{H},$ 
 90 $\text{CH}_3\text{CHONO}_2,$ 
 91  $\text{CH}_2,$  $\text{CH} + \text{H},$  $\text{C} + 2\text{H},$
 $(\text{CH}_2)_4\text{Cl},$ 
 92  $\text{CH}_2,$  $\text{C}=\text{O},$  $\text{CH}_2 + \text{H},$

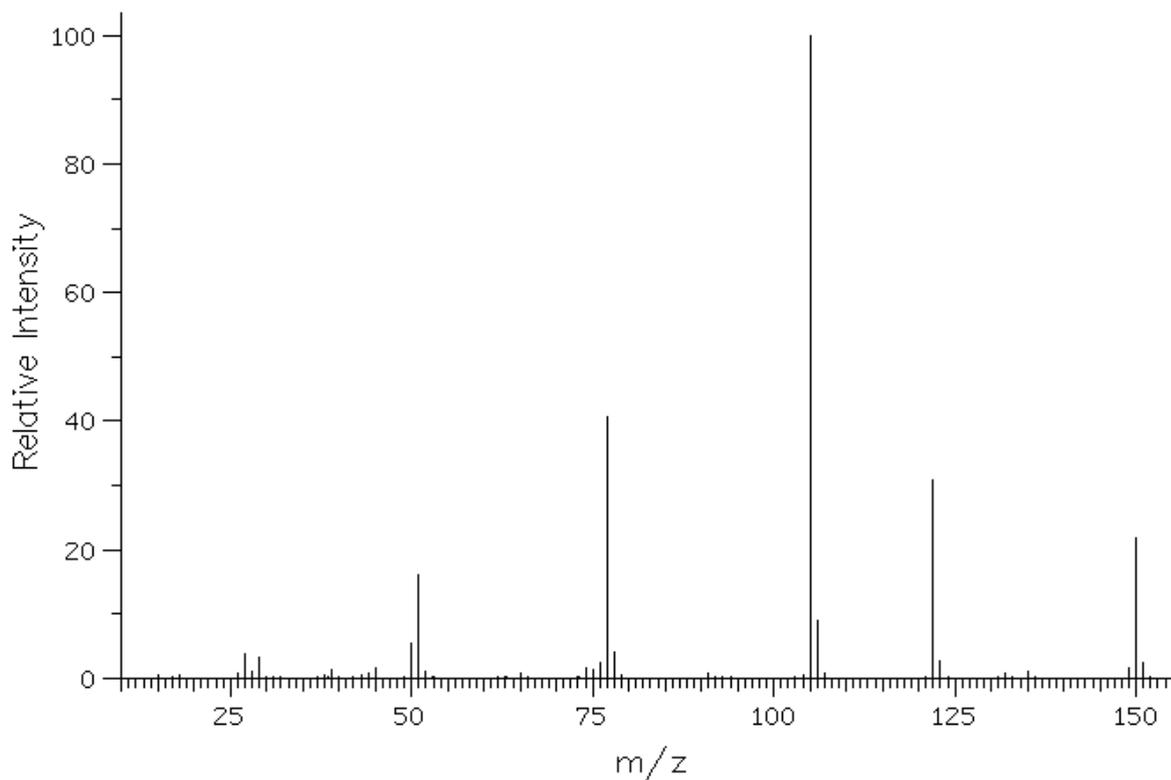


[問19] $C_8H_8O_2$ の質量スペクトルである。この化合物の構造を決めよ。



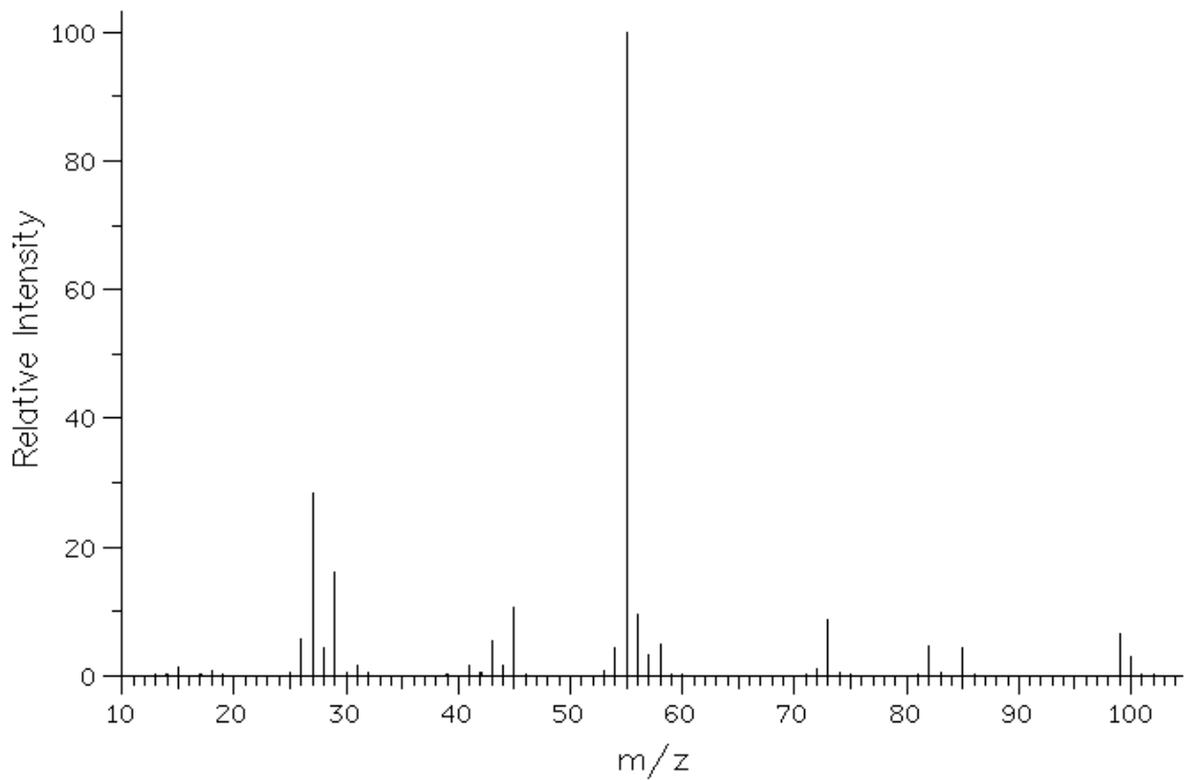
(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/MS.html>)

[問20] $C_9H_{10}O_2$ の質量スペクトルである。この化合物の構造を決めよ。



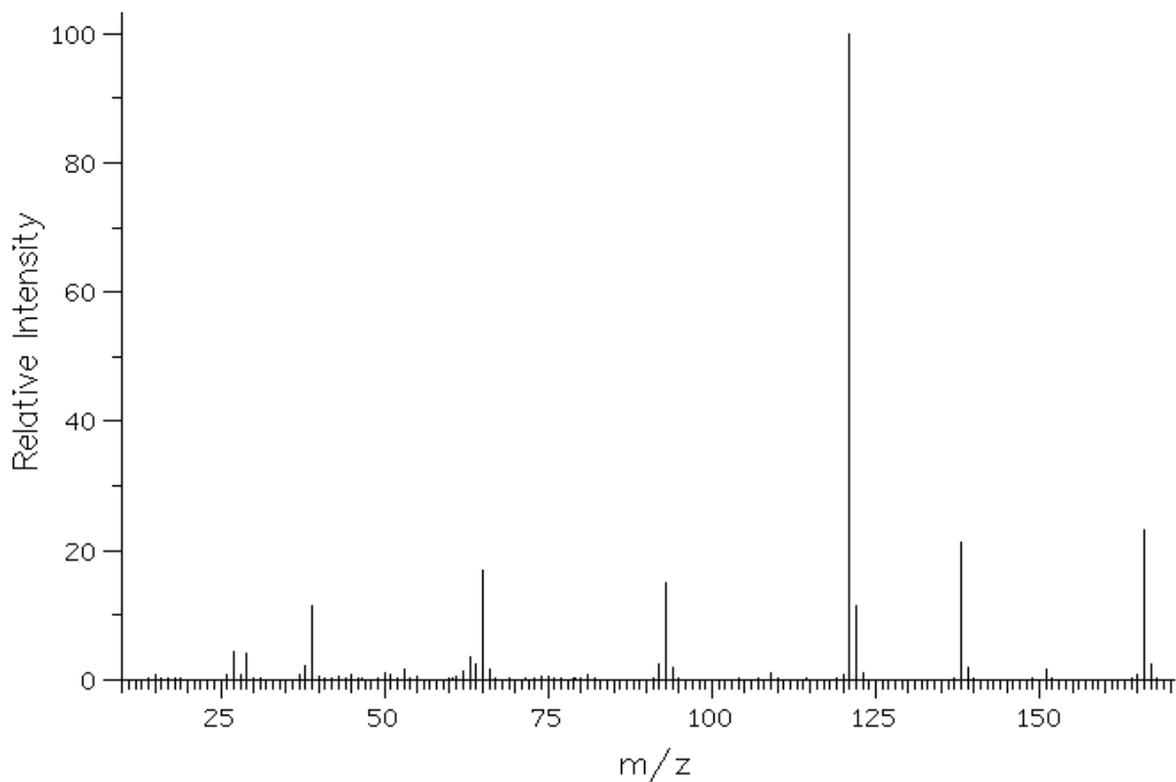
(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/MS.html>)

[問21] $C_5H_8O_2$ の質量スペクトルである。この化合物の構造を決めよ。



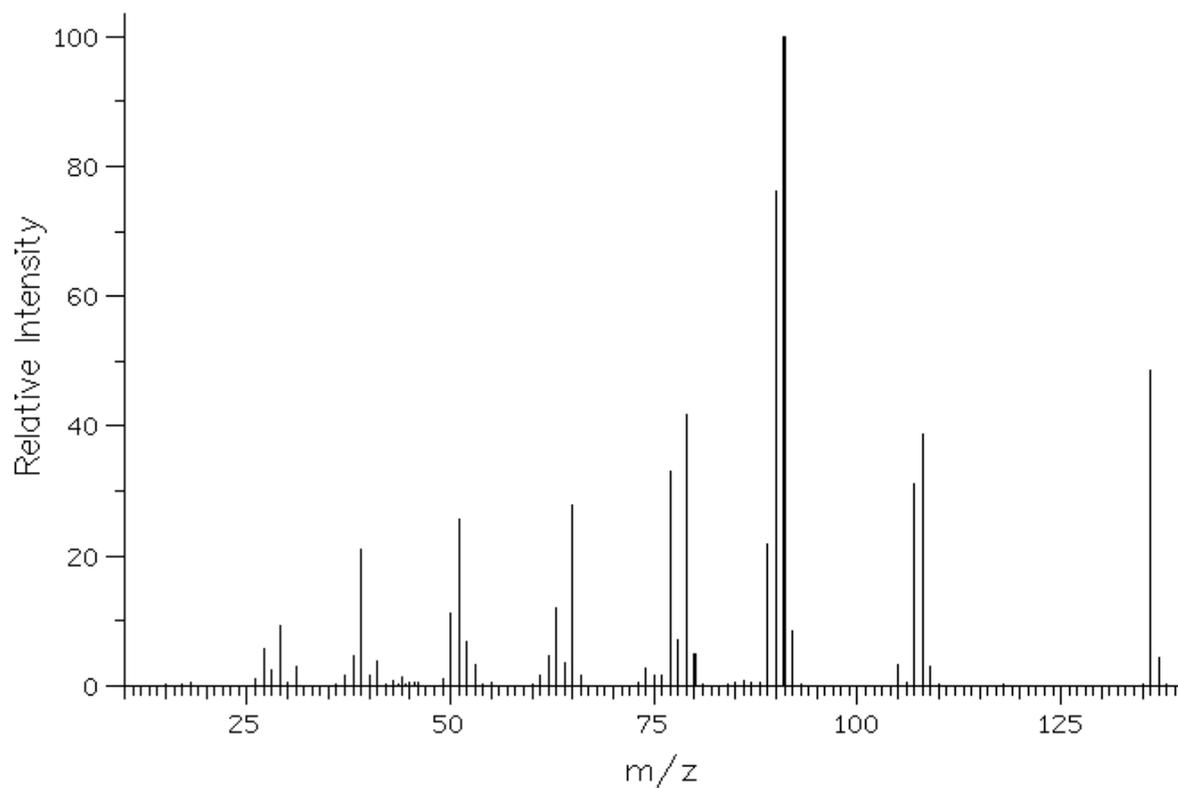
(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/MS.html>)

[問22] $C_9H_{10}O_3$ の質量スペクトルである。この化合物の構造を決めよ。ただし、この化合物は 1,4-置換ベンゼンであることが、赤外分光分析法によってわかっている。



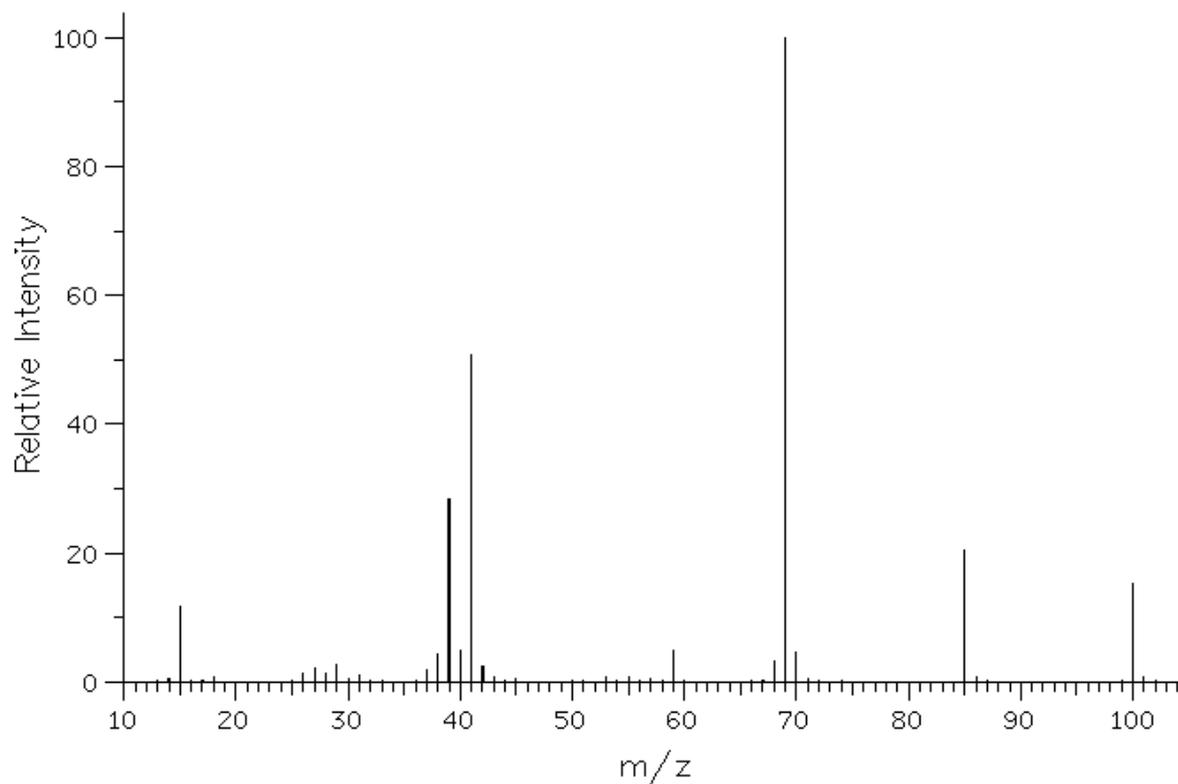
(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/MS.html>)

[問23] $C_8H_8O_2$ の質量スペクトルである。この化合物の構造を決めよ。



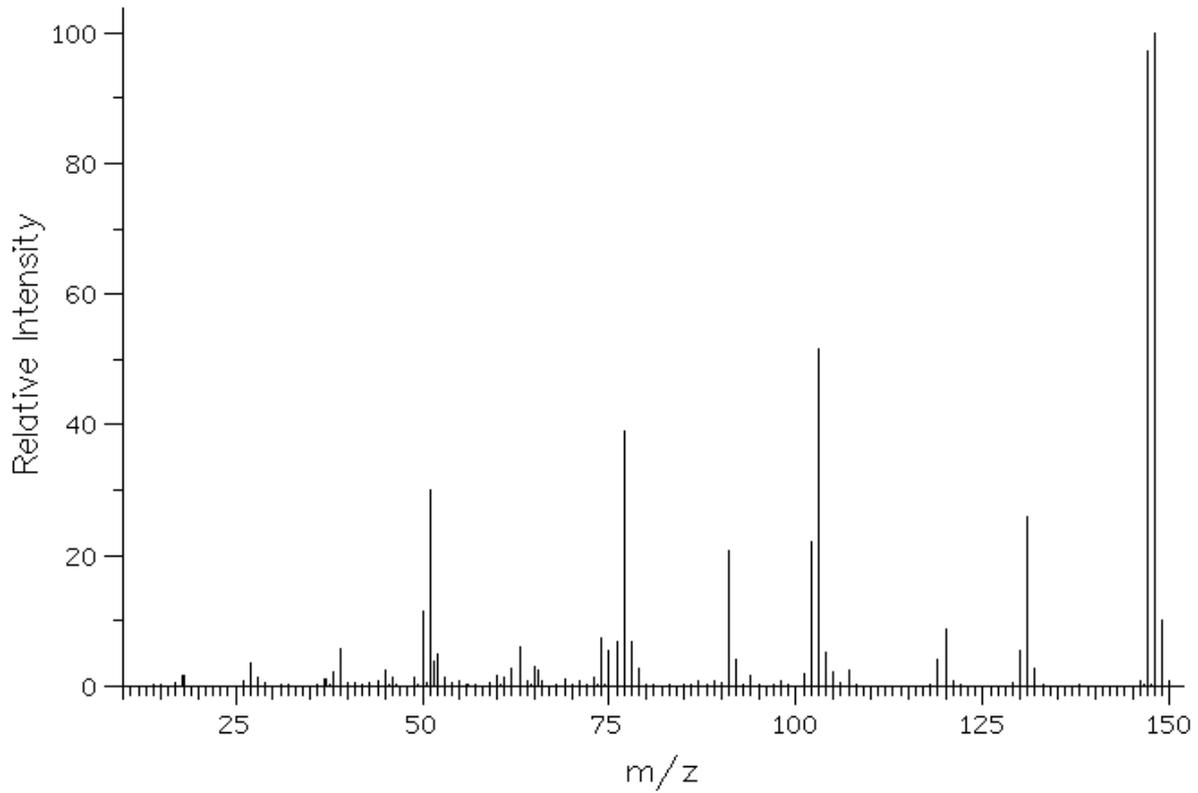
(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/MS.html>)

[問24] $C_5H_8O_2$ の質量スペクトルである。この化合物の構造を決めよ。



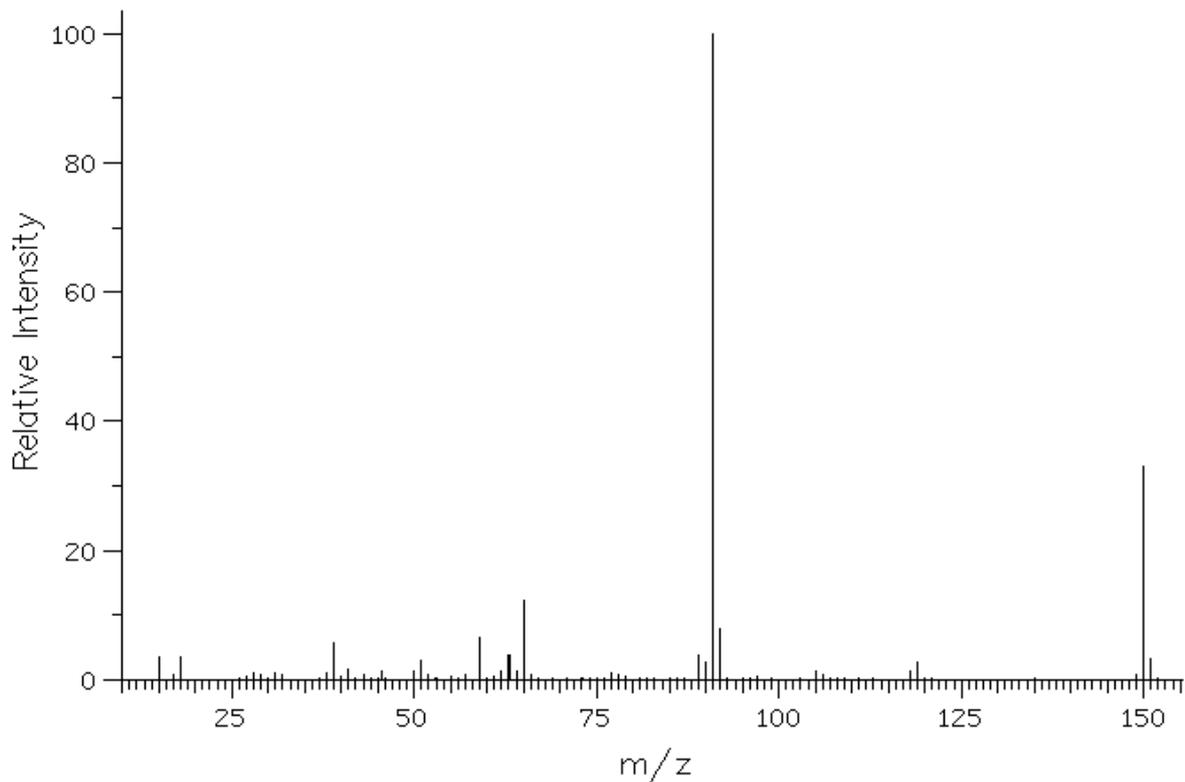
(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/MS.html>)

[問25] $C_9H_8O_2$ の質量スペクトルである。この化合物の構造を決めよ。



(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/MS.html>)

[問26] $C_9H_{10}O_2$ の質量スペクトルである。この化合物の構造を決めよ。



(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/MS.html>)

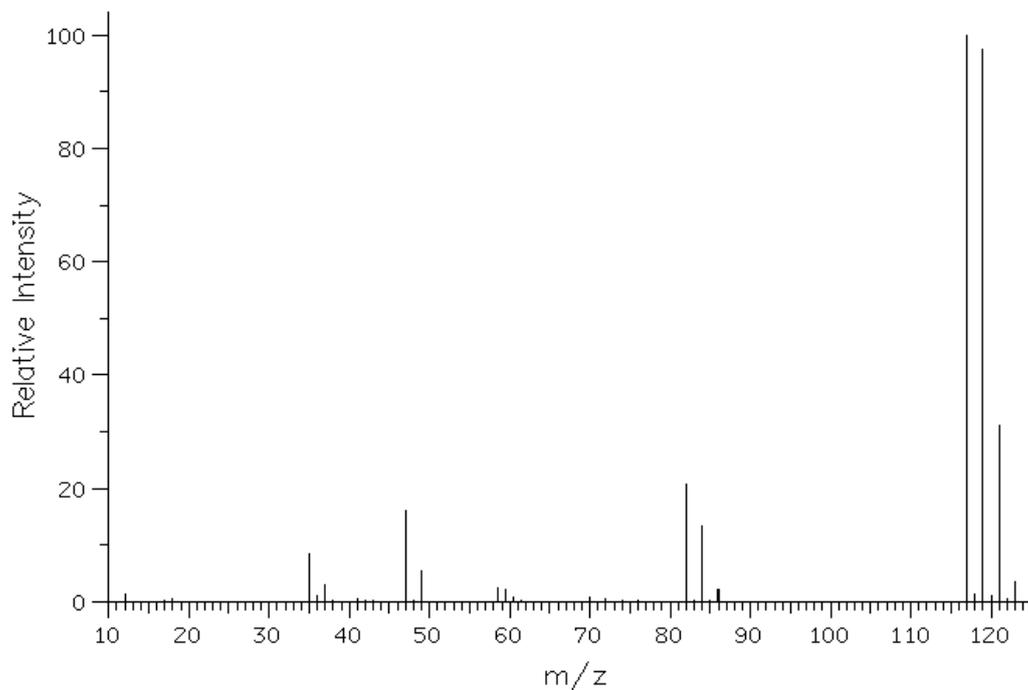
[問27] CCl_4 の質量スペクトルである。つぎの(a), (b), (c), (d)のそれぞれについて, ピーク高さの「実測値」と「理論値」を求めて, 比較せよ。

(a) 35, 37

(b) 47, 49

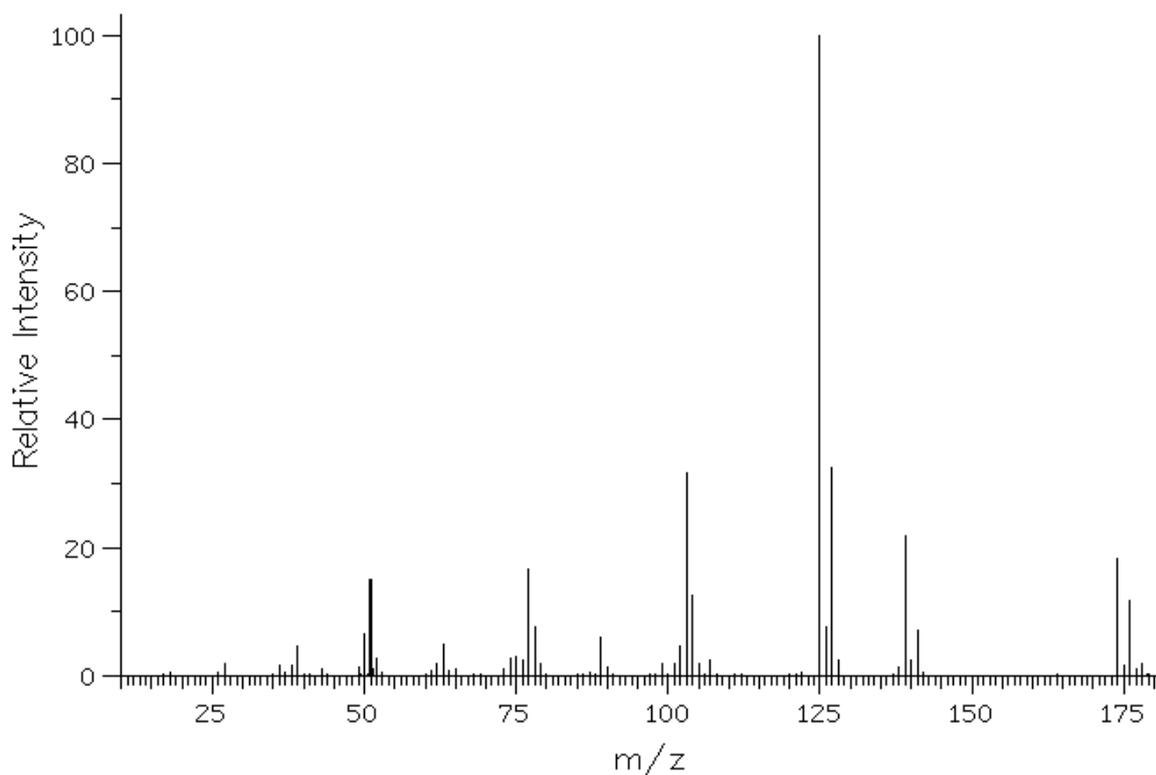
(c) 82, 84, 86

(d) 117, 119, 121, 123



(注: 解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/MS.html>)

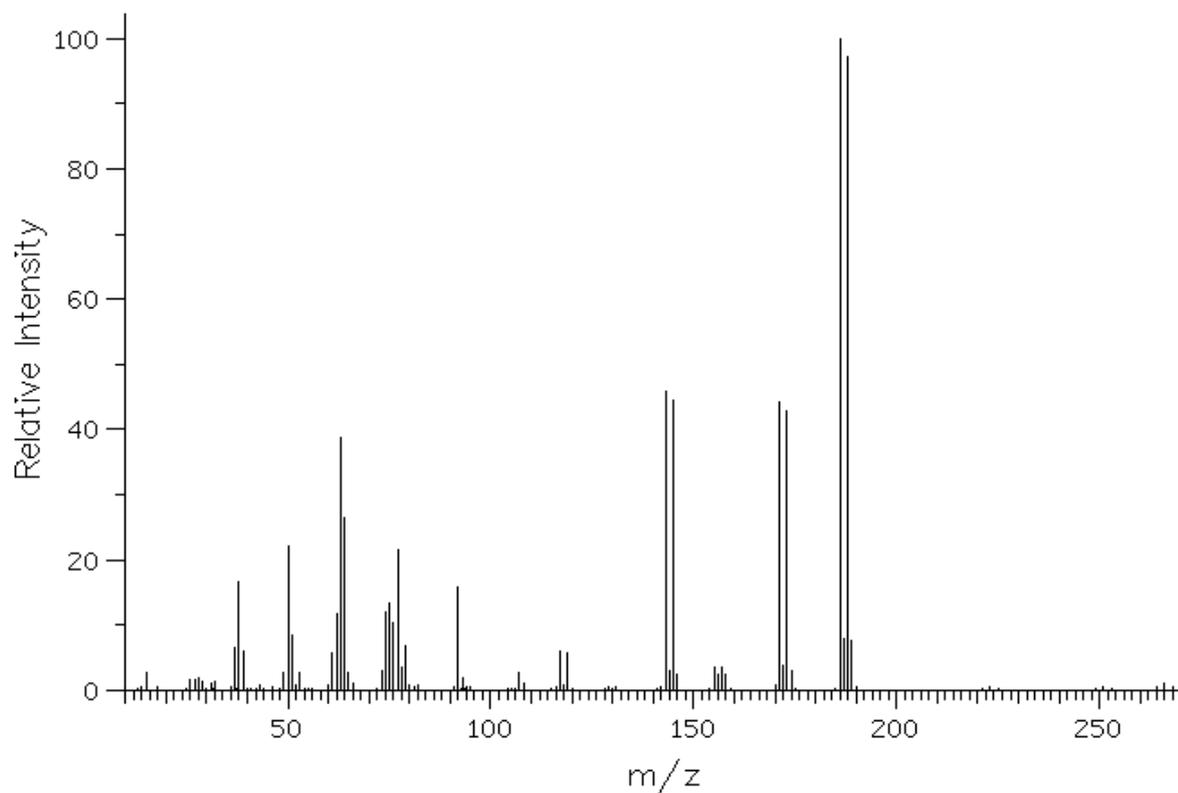
[問28] 分子量 175.05 の塩素を含む化合物の構造を, つぎの質量スペクトルから決めよ。



(注: 解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/MS.html>)

[問29] 分子量187.03である化合物の構造を、つぎの質量スペクトルから決定せよ。ただし、この化合物は1,4-置換ベンゼンであることが、赤外分光分析法によってわかっている。

[ヒント：質量 92, 107, 143, 145, 171, 173, 186, 188 のピークに着目]



(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/MS.html>)

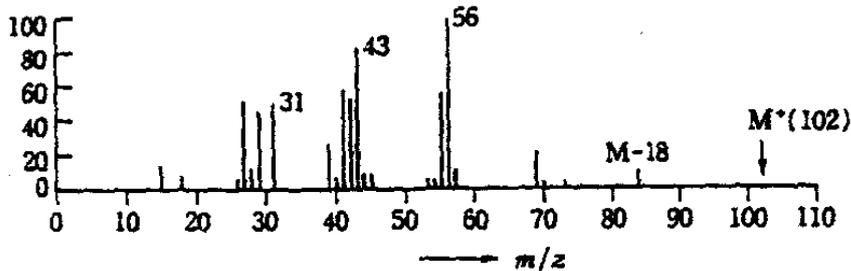
[12] 参考図書

- (1) D. J. Pasto, C. R. Johnson (平田 義正 他) 「有機化合物の構造決定法」東京化学同人, 1980, p 234
- (2) 田中 誠之, 飯田 芳男 「機器分析」裳華房, 1979, p 196
- (3) J. W. ロビンソン (氏平 祐輔) 「機器分析—基礎と応用—」講談社, 1978, p 399
- (4) 武内 次夫編 「工業分析化学 下巻」学術図書, 1977, p 419

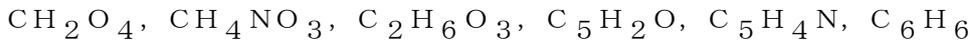
[13] 総合問題

[問30] * 質量分析法に関する以下の問に答えよ。

- (1) 質量分析計を構成する主要な3部分を示し、それぞれについて代表的な方式を一つずつ挙げて簡単に説明せよ。
- (2) 質量分析計が高真空下でのみ作動する理由を述べよ。
- (3) 下図は、電子衝撃イオン化法により得られた1-ヘキサノールの典型的な質量スペクトルである。このスペクトル上で基準ピークはどれか。また、この基準ピークに相当するイオンの生成機構を示せ。



- (4) 下表は、水素、炭素、窒素および酸素についての安定同位体の天然存在比を示したものである。ここで、有機化合物の質量スペクトル上に、これら4種の元素の主たる安定同位体の組み合わせからなる $m/z = m$ のイオン (M^+) が特徴的に観測される場合には、微量ながら $m/z = m + 1$ ($[M + 1]^+$) と $m + 2$ ($[M + 2]^+$) にも衛星ピークが観測され得る。たとえば、次の6種の組み合わせは、主たる安定同位体から形成された場合の質量数がいずれも78である。



これらのうち、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3$ については、 $m/z = 78$ を100とした場合の $m/z = 79$ と 80 の相対強度がそれぞれ2.38および0.62になることが実測されている。この結果および下表の同位体の天然存在比を考慮して、 $m/z = 79$ および 80 の相対ピーク強度がそれぞれ最も大きくなるのは、上記6種の中でどの組み合わせかをそれぞれ理由を付して答えよ。

天然に存在する安定同位体の存在比

元素名	同位体	存在比(原子比%)
水素	^1H	99.985
	^2H	0.015
炭素	^{12}C	98.892
	^{13}C	1.108
窒素	^{14}N	99.635
	^{15}N	0.365
酸素	^{16}O	99.759
	^{17}O	0.037
	^{18}O	0.204

