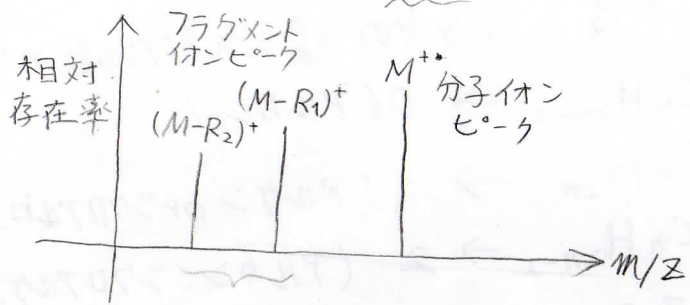
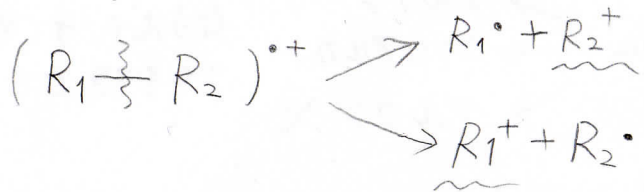


質量分析法による化合物の同定 後編

★ フラグメント化のパターン

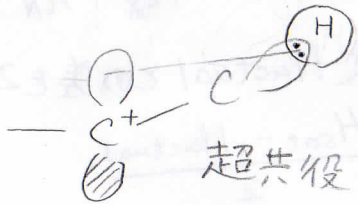


開裂確率が高いほど、ピーク強度大きい

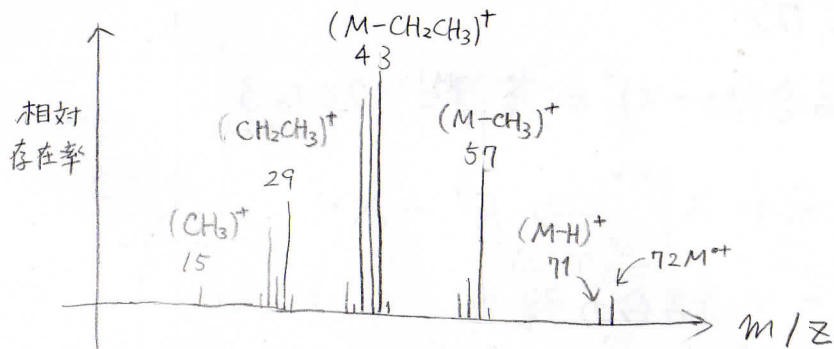
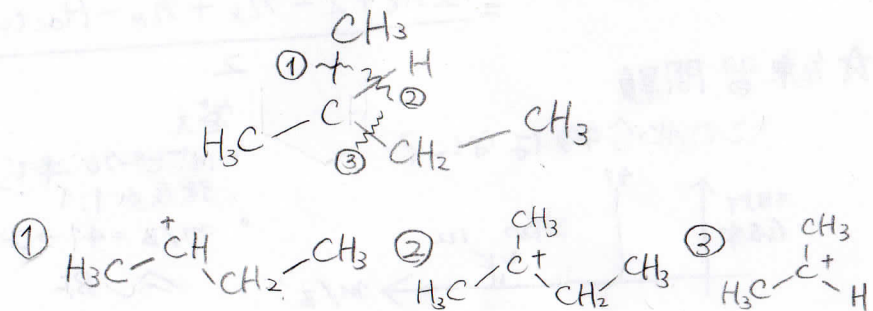
○ アルカン

カルボカチオンの安定性

第三級 > 第二級 > 第一級 > $^+CH_3$



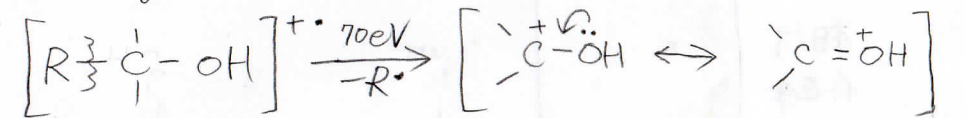
フラグメント化は多置換中心で起こりやすい



- ① H^{\bullet} が外れるフラグメント化は起こりにくい
- ② $\bullet CH_3$ が外れるフラグメント化も少し起こりにくい
- ③ フラグメント化が容易に起こるほど、分子イオンピークの強度は小さくなる

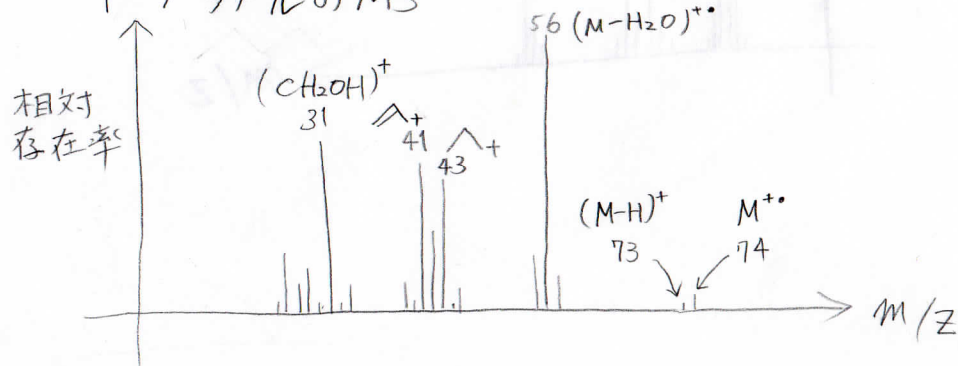
○ アルコール

- 安定な化学種である H_2O が M^+ から脱離 $(M-H_2O)^+$ 分子イオンより質量低いところに大きなピーク
- α 開裂



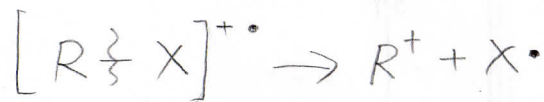
安定なヒドロキシルカルボカチオン

1-ブタノールのMS



○ ハロアルカン

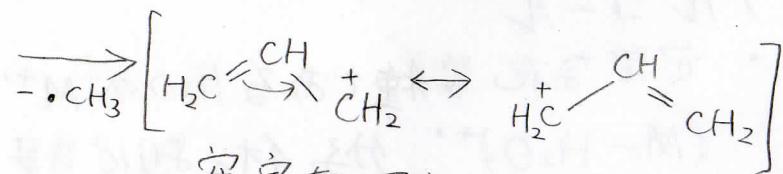
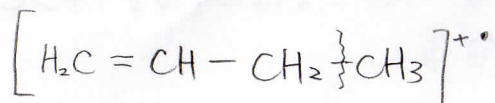
多くの場合 $(M-X)^+$ が基準ピークとなる



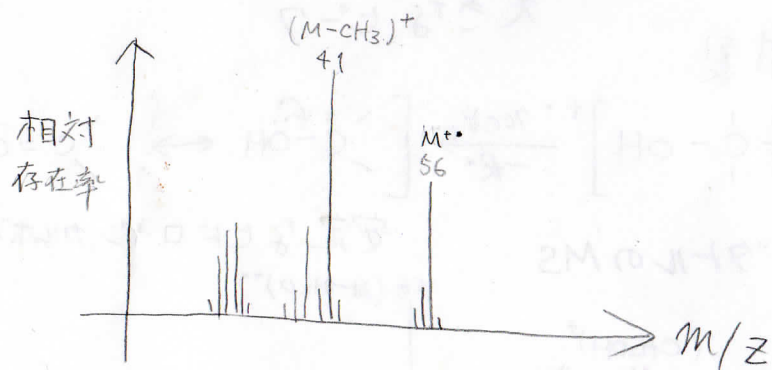
{ C-X 結合の強さ
カルボカチオンの安定性

○ アルケン

アリル位の結合で切れやすい



安定なアリルカチオン

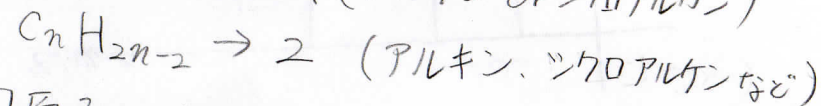
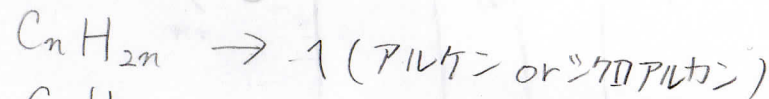
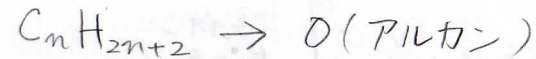


☆ 不飽和度 (化合物同定の補助手段)

例) C_6H_{12} \rightarrow アルケン
 \rightarrow シクロアルカン
 \rightarrow アルカン X

分子式だけでも少し予想できる

不飽和度: 分子中の環とπ結合の数の総計



ヘテロ原子を含めた計算方法

① 炭素, ハロゲン, 窒素原子の数をそれぞれ n_C, n_X, n_N として, 飽和度の水素数 H_{sat} を求める. (酸素や硫黄は無視)

$$H_{sat} = 2n_C + 2 - n_X + n_N$$

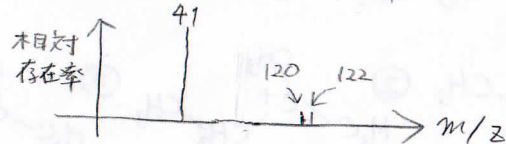
② 実際の水素数 H_{actual} との差を2で割る

$$\text{(不飽和度)} = \frac{H_{sat} - H_{actual}}{2}$$

$$= \frac{2n_C + 2 - n_X + n_N - H_{actual}}{2}$$

☆ 練習問題

この化合物はなに?



答え

- M^+ ピークが2本で強度が1:1 \rightarrow Br
- $m/z = 41 \rightarrow$ 2-プロピルカチオン \rightarrow Br