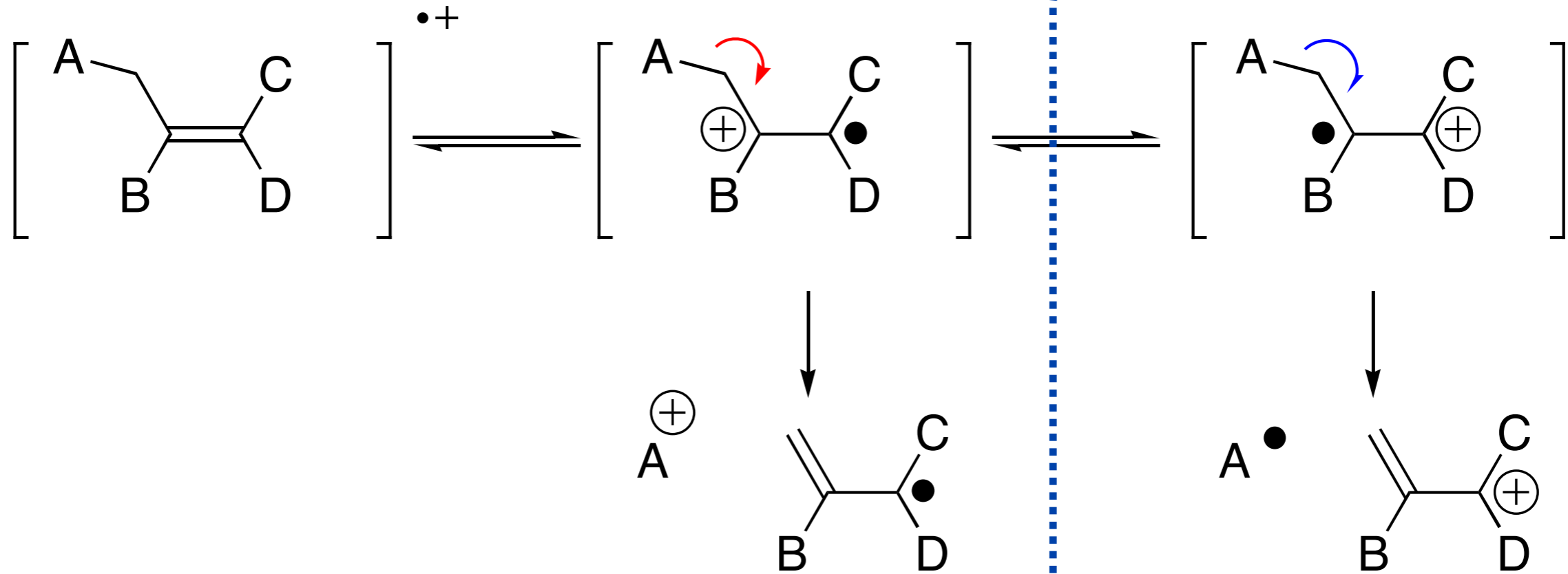


前回の解答 M=132でC,Hを含み、Oもあるかも
 $132 \div 12 = 11$ あまり0 → 最大炭素数10

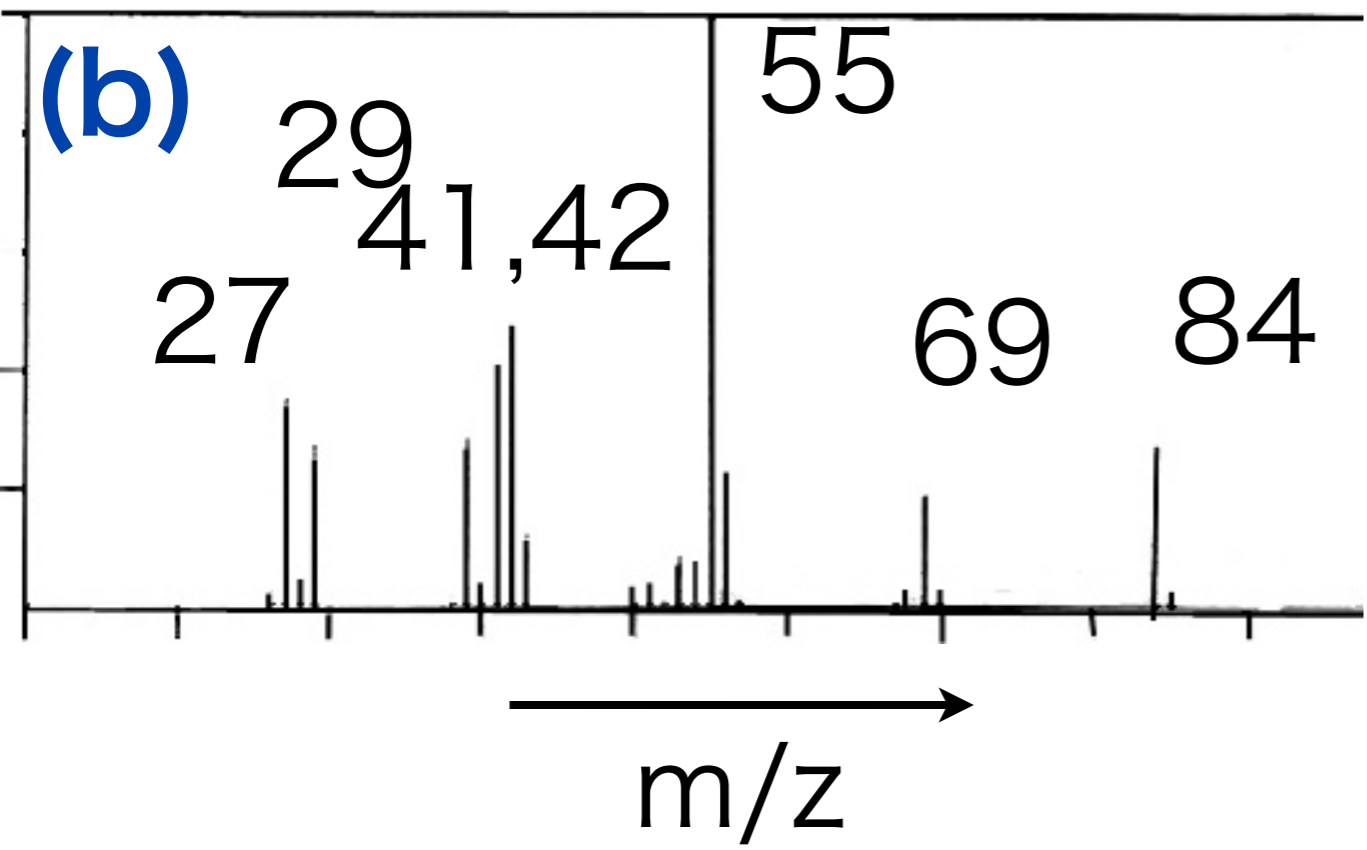
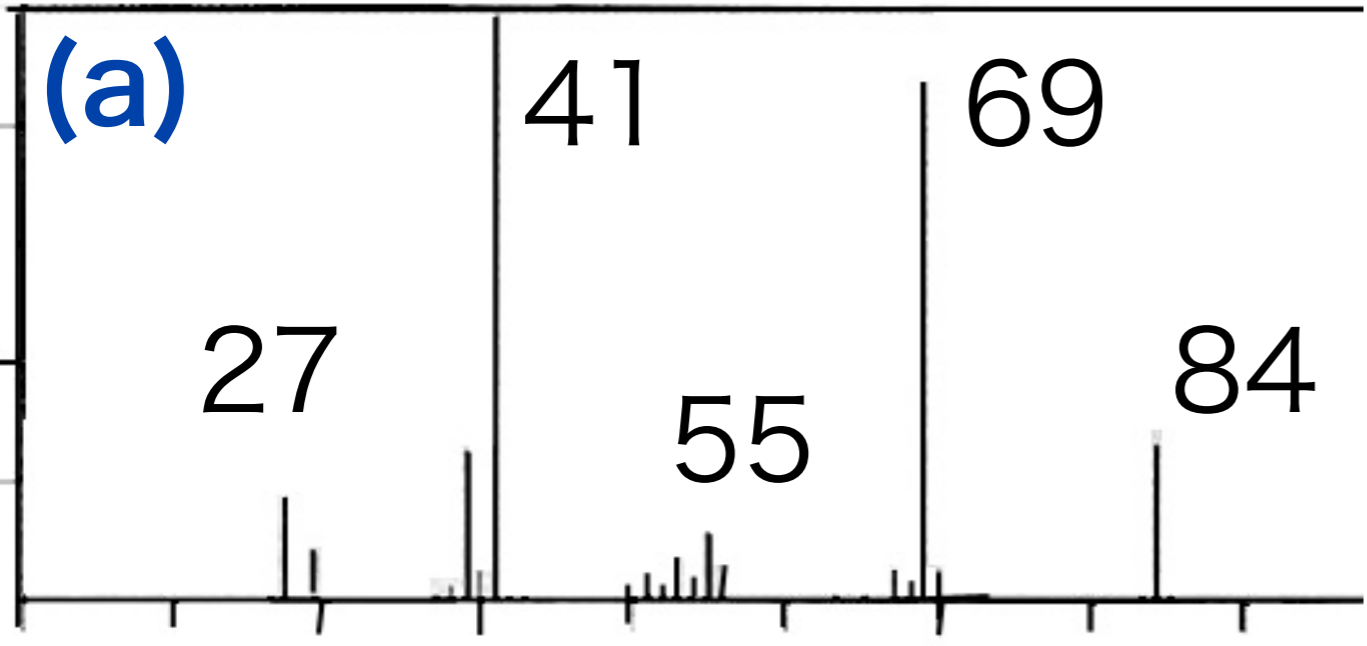
炭素数	炭素分のM	差	最大水素数	可能な分子式
10	120	12	22	$C_{10}H_{12}$
9	108	24	20	C_9H_8O
8	96	36	18	$C_8H_4O_2$
7	84	48	16	$C_7H_{16}O_2$
6	72	60	14	$C_6H_{12}O_3$
5	60	72	12	$C_5H_8O_4$
4	48	84	10	$C_4H_4O_5$

アルケンの代表的な切れ方



※ 他に後述のMcLafferty型と
同様の転移も起きることがある

問題12.2 2-メチル-2-ペンテン? 2-ヘキセン?³

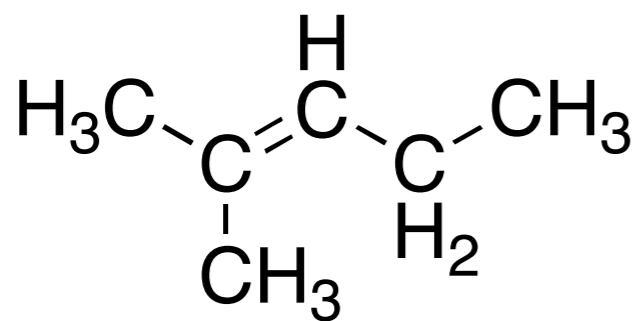


69	55	41,42	29
-15	-29	-43	-
強	弱	強	弱
弱	強	中	中

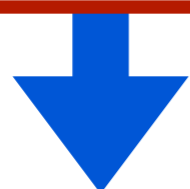
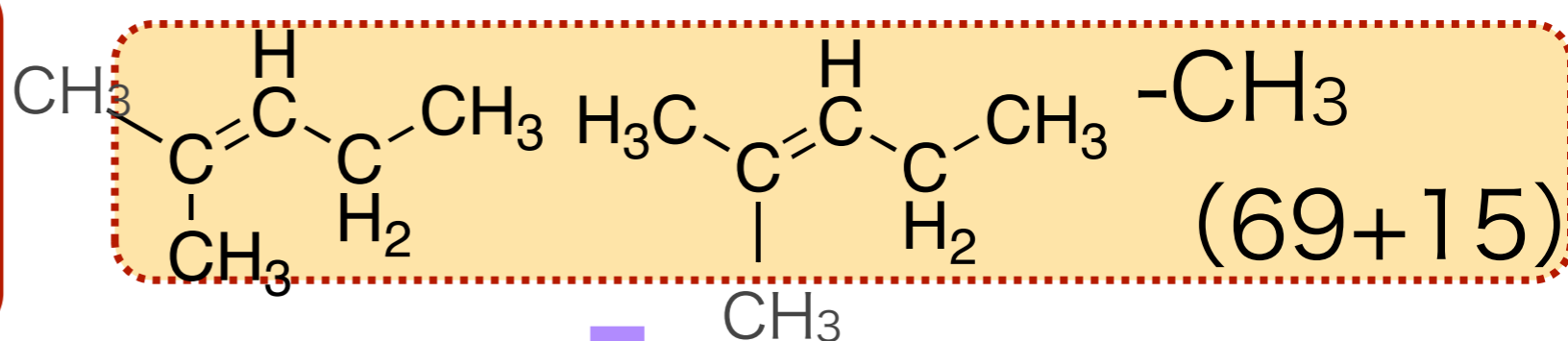
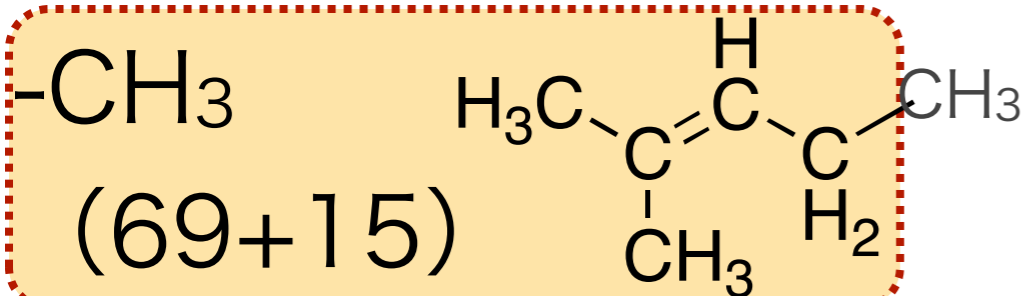
14(CH₂分)ずつ減っていく

2-メチル-2-ペンテン

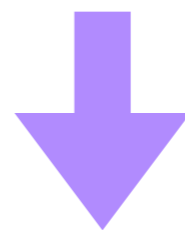
どちらも C_6H_{12} (分子量84)⁴



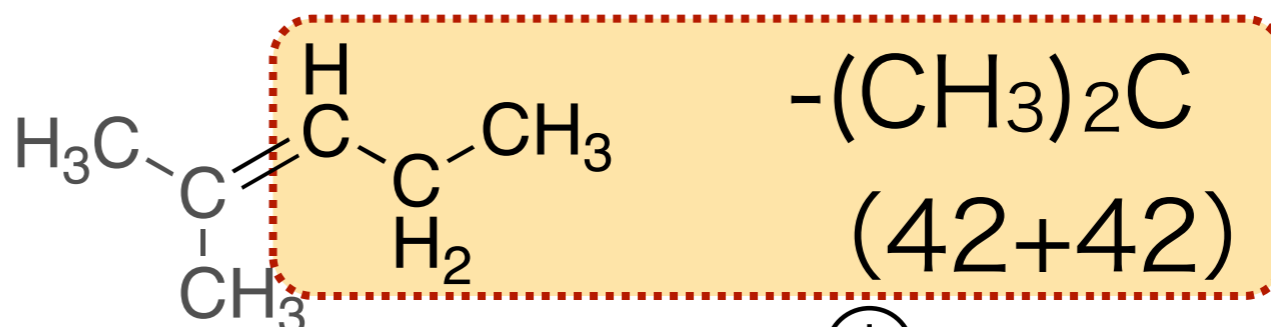
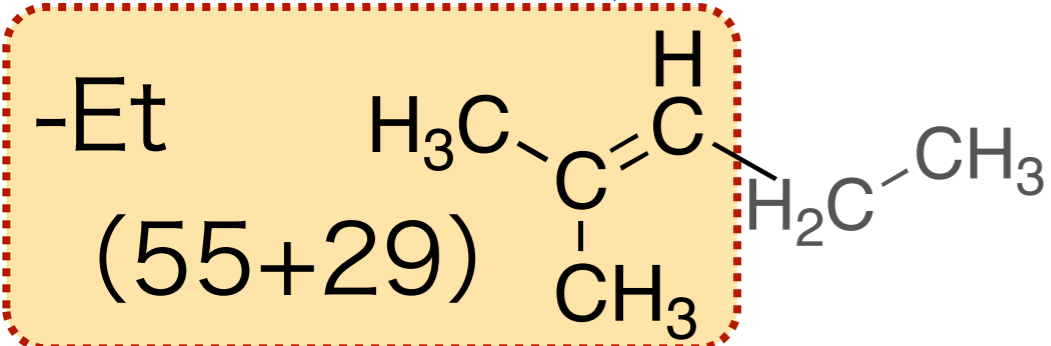
まずアリル位で切ってみる



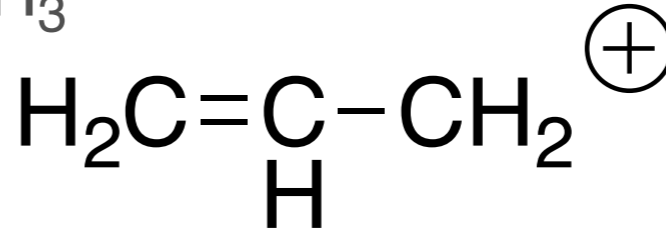
その他の切れ方



この切れ方は起きない



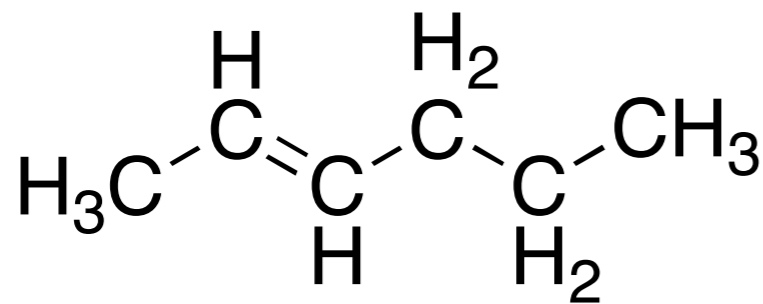
69が強く出そう



41

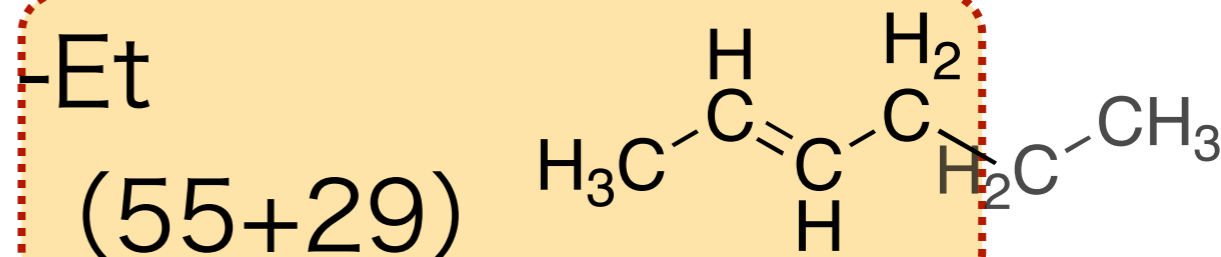
ただし内部アルケンは異性化してアリルカチオンを生じることも多い

2-ヘキセン

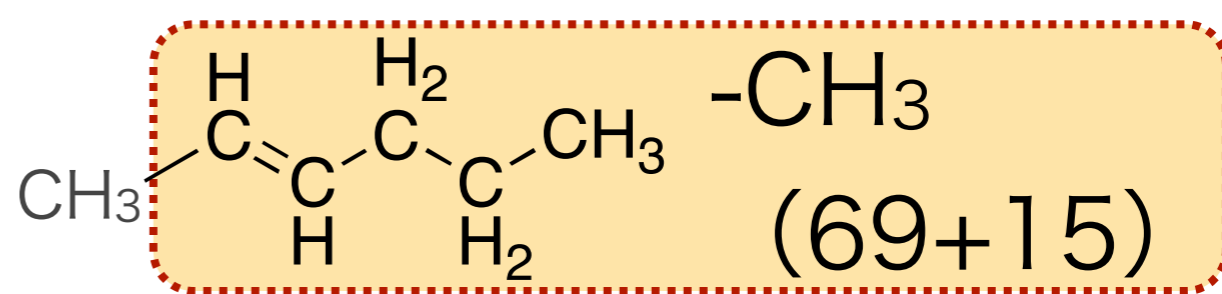
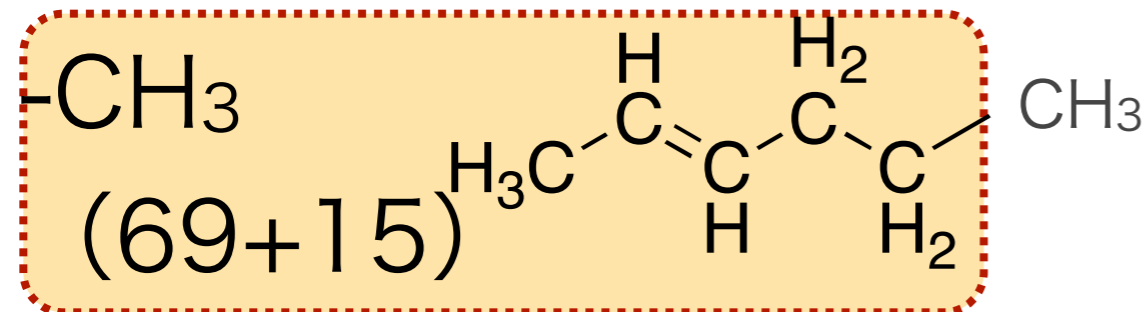


どちらもC₆H₁₂ (分子量84)⁵

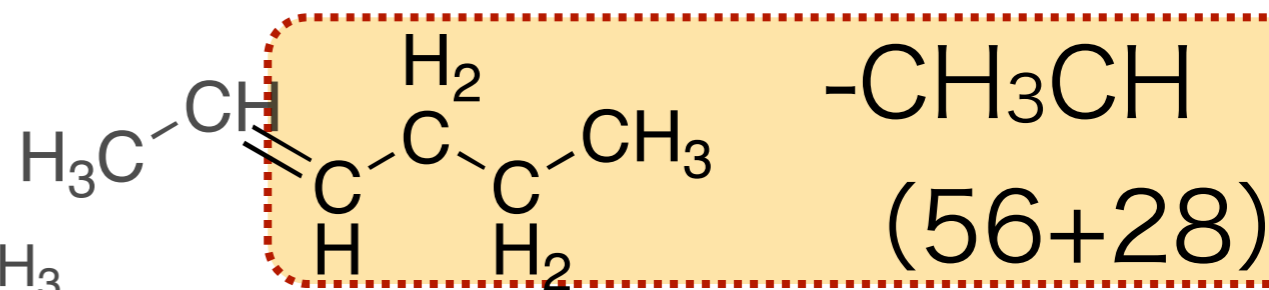
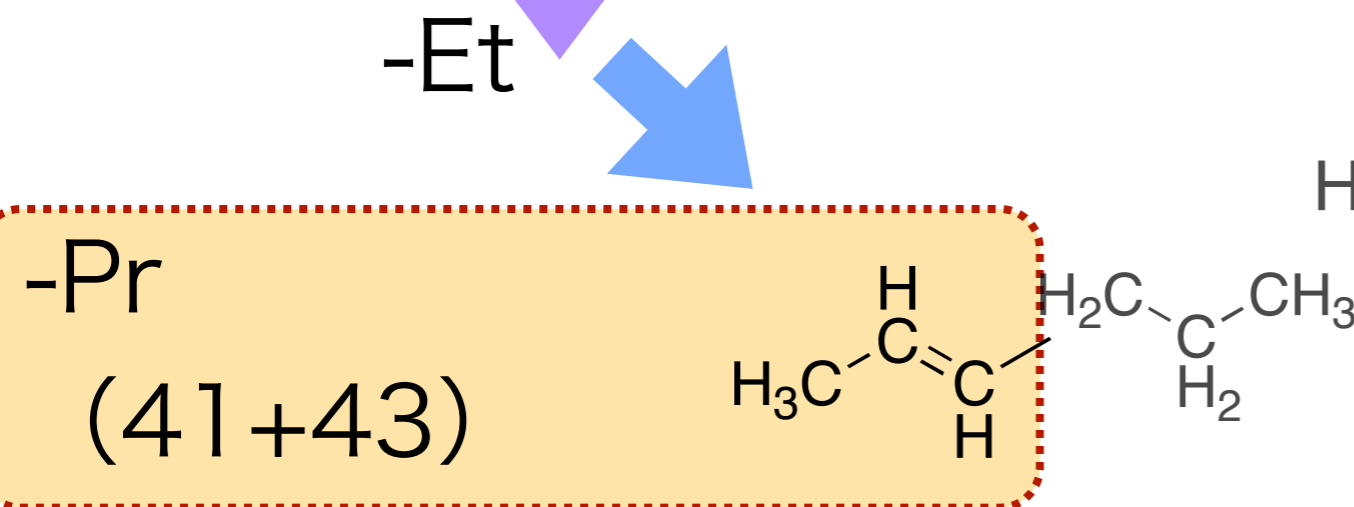
まずアリル位で切ってみる



その他の切れ方



この切れ方は
起きない

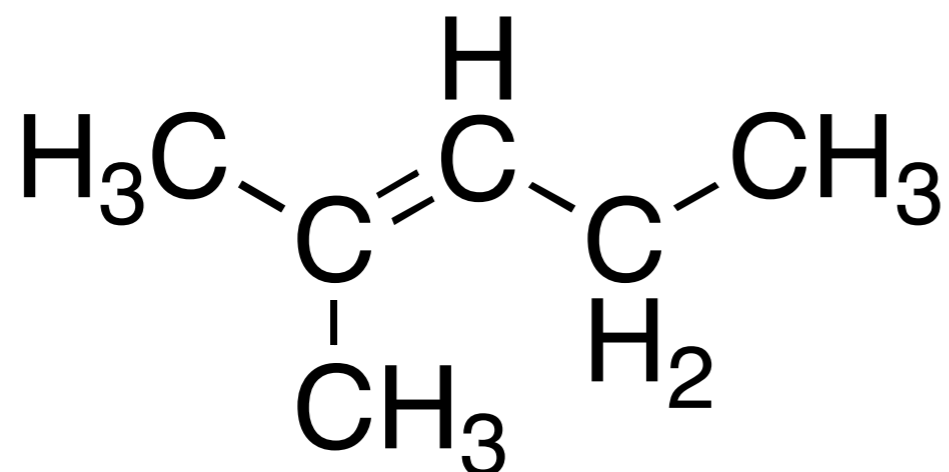


55が強く出そう

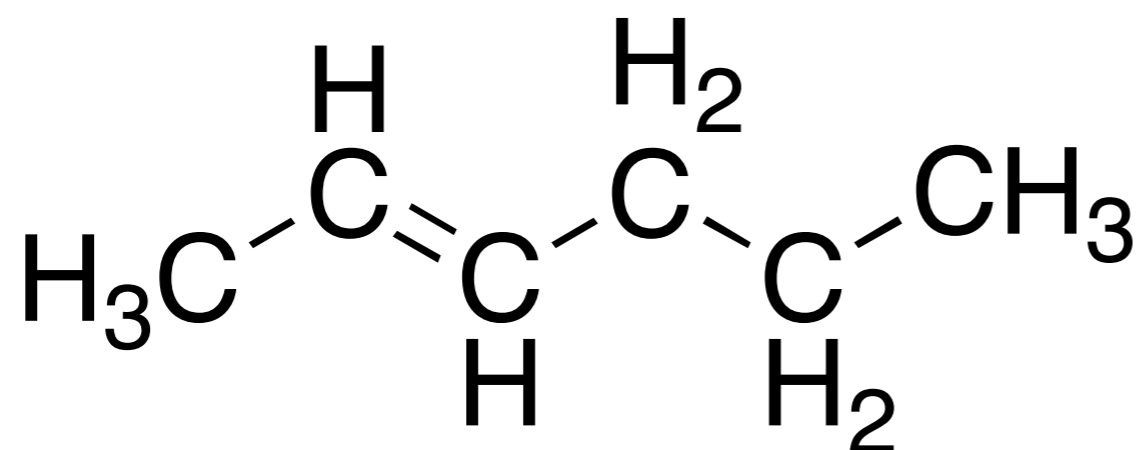
復習

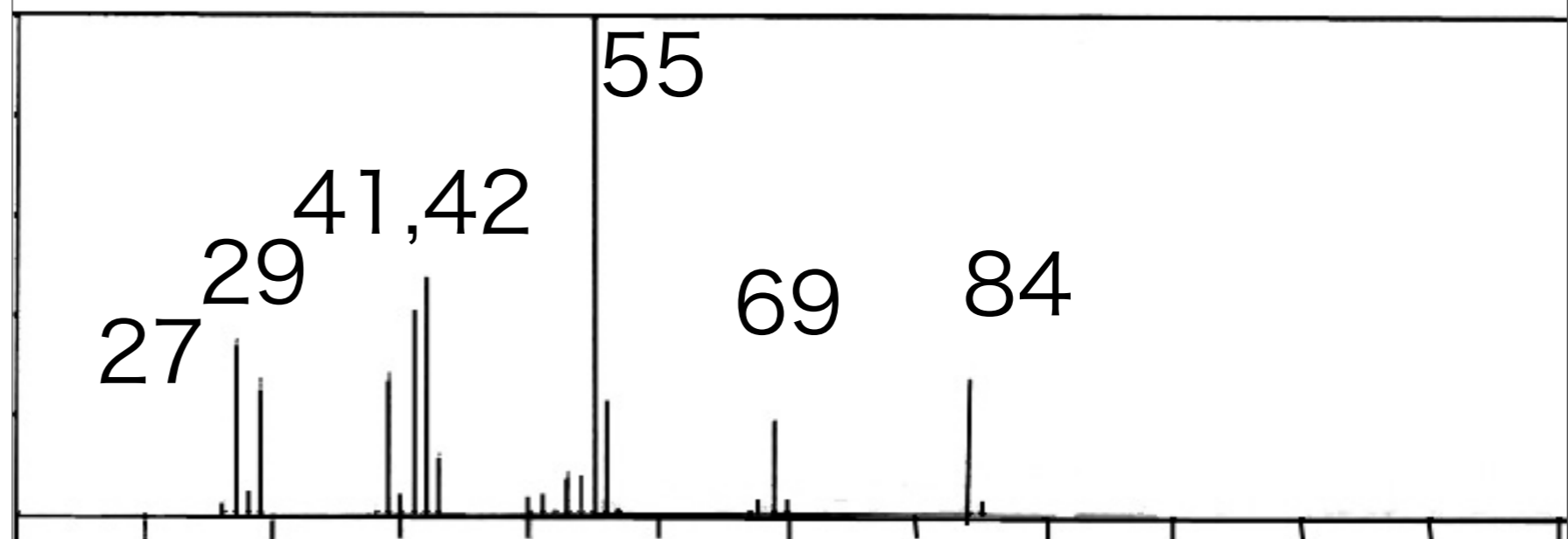
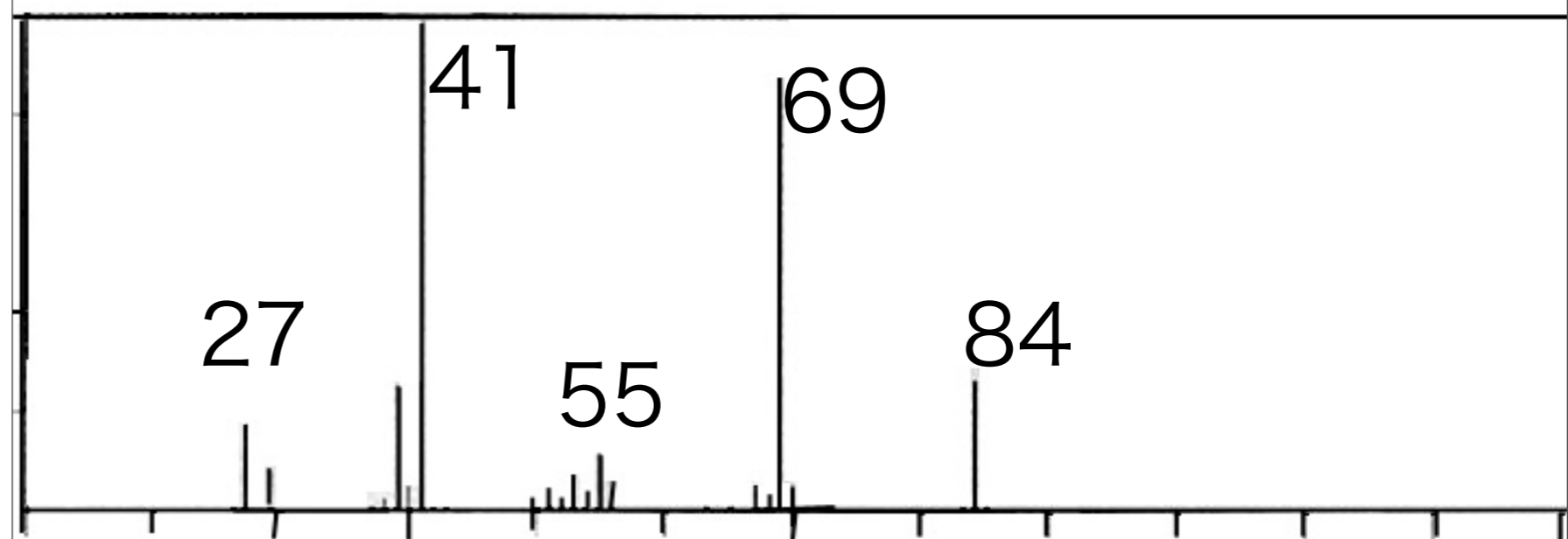
アリル位で切断されて生じるアリルカチオンは？

2-メチル-2-ペンテン



2-ヘキセン





m/z

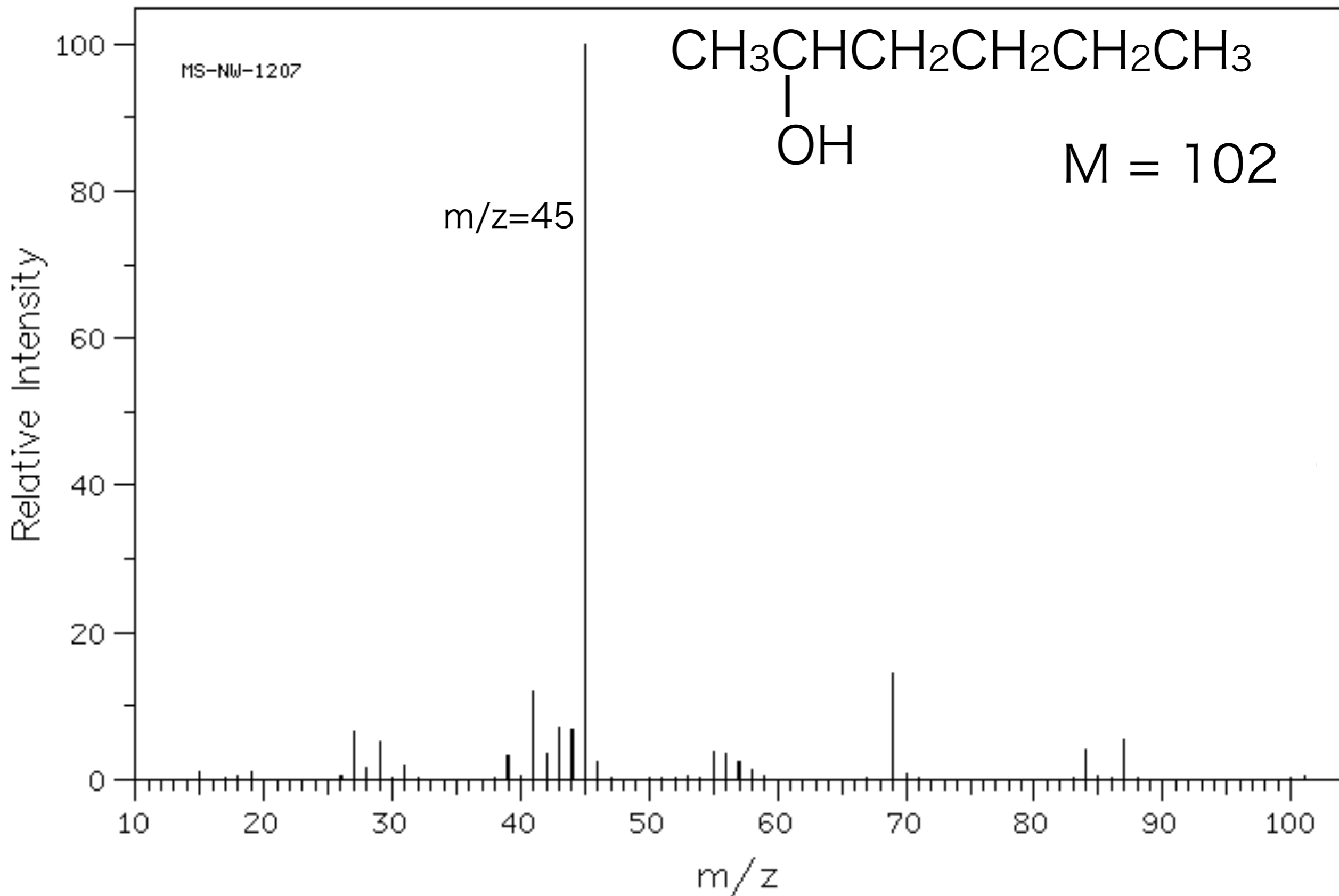
- ・ アルコール

- ・ アルコール

2-ヘキサノールのMSスペクトル

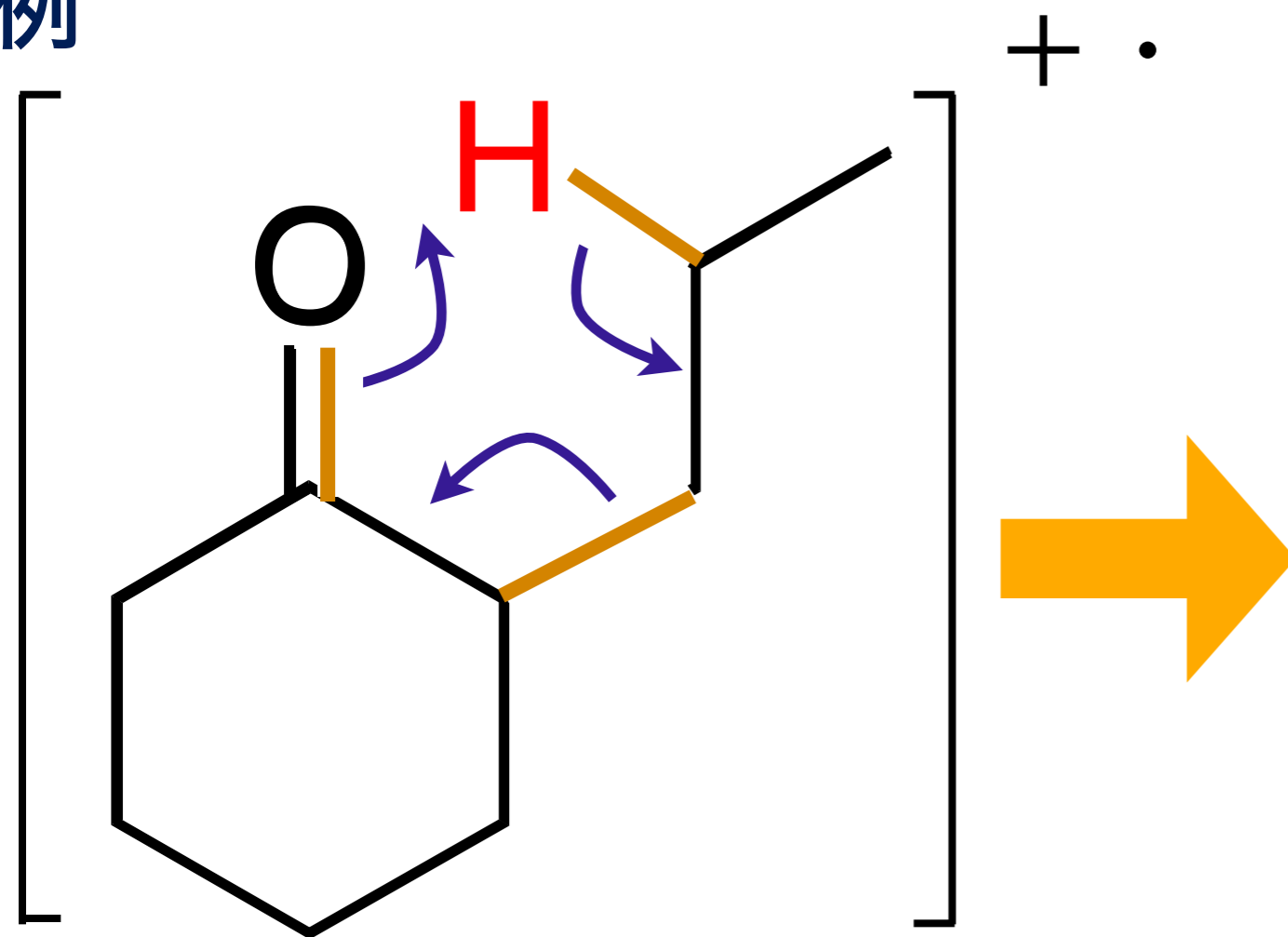
10

スペクトルはSDBSより



- ・カルボニル化合物

例



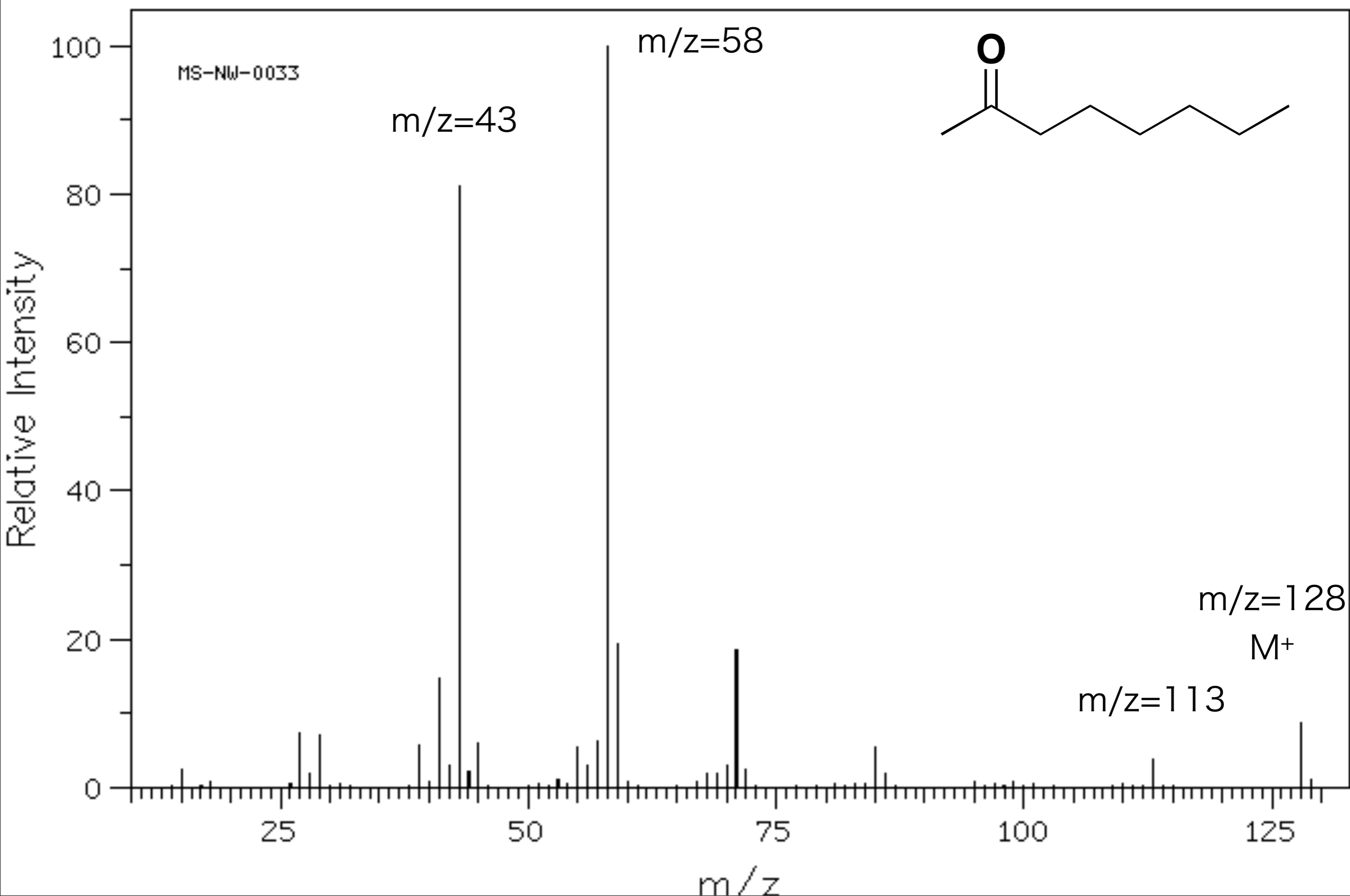
六員環遷移状態

- ・カルボニル化合物

McLafferty転移も α 開裂もケトン・アルデヒド・
カルボン酸・エステルなどさまざまな
カルボニル化合物において起きる

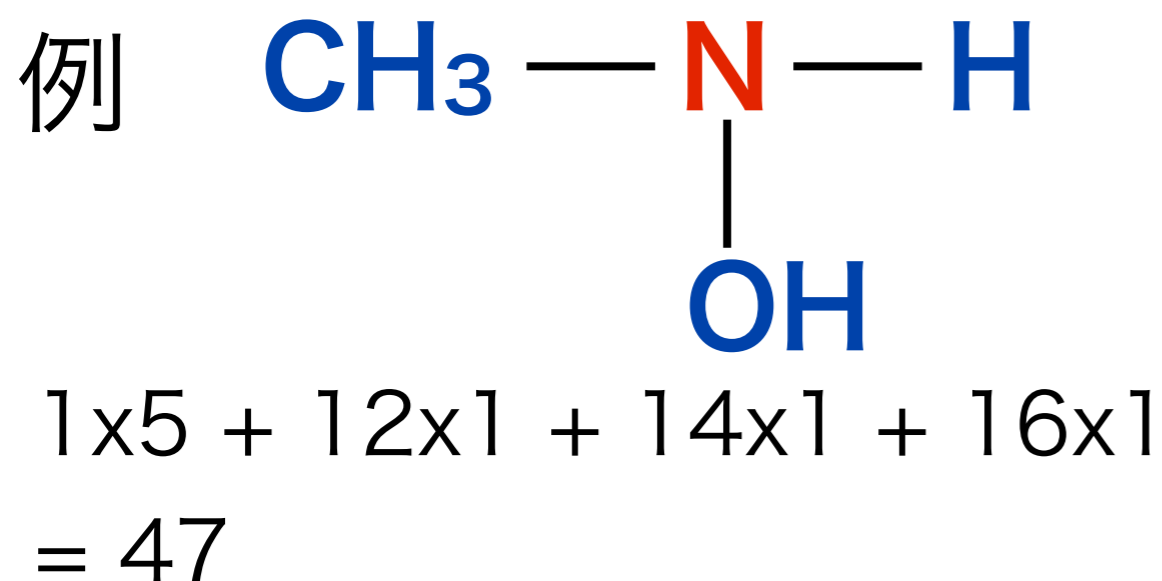
2-オクタノン ($M^+=128$) のフラグメントイオン

スペクトルはSDDBSより



マススペクトルの窒素ルール

一応ベリリウムを含まない場合という特殊な条件はある。
 フラグメントイオンの話ではないので要注意！
 (フラグメントイオンはNが無くても奇数になる)



	最安定同位体の質量数	原子価
H	1	1
C	12	4
N	14	3
O	16	2

解き方の例 ～分子式の求め方～

- ^{13}C -NMRから非等価な炭素の数（最も少ない炭素数）を求める。これと分子イオンの m/z から炭素数の範囲が求まる。

「非等価な炭素数」と「 $m/z \div 12$ 」の間

- ^1H -NMRスペクトルの積分比を整数比に直す。この和の倍数が可能な水素数。
- 分子イオンの m/z が奇数なら窒素が奇数個。

※ フラグメントイオンは窒素が無くても奇数になり得る

解き方の例（続き）

- 不飽和度が1以上で酸素があるならば、 ^{13}C -NMR、IRでカルボニルの有無を確認（不飽和度を気にしなくてもよいが）。
- 酸素か窒素があるならIRでOHもしくはNHを確認。
- 不飽和度が3以上ならNMRから芳香環の有無を確認。
（一般にはベンゼン環なら不飽和度4なのでそれ以上のことが多い。これも不飽和度を出さなくても一応わかる）

解き方の例（続き）

- これで大まかに構造が決まることが多いので、断片がわかったら全部書き出す。
- あとはNMRのケミカルシフトなどを中心に総合的に判断しながら、並べ替え。
慣れるまではマススペクトルのフラグメントイオンは確認用くらいに考えておいた方がよい。
- 基本的にNMRは低磁場側から注目していった方が、構造が決めやすい。

分子式を決めるために便利かも知れない表

最大値から最小値の間の整数を全て書く

なんにも考えずに式通り計算

残った官能基分の分子量が分かる

ゼロになる所を探す

Cの数 (n) ^{※1}	最大のH (2n+2) ^{※2}	M-CとH分の分子量 (M-12n-mxa) aは任意の整数： $mx a \leq 2n+2$	左の分子量- $O \times 1$ (M-12n-mxa-16)	$O \times 2$ 、 $N \times 1$ などを引いた分子量 ^{※3}	可能な分子式

M：化合物の分子量

m：¹H-NMRの整数にした積分比の和から求めた可能なHの倍数の元となる数 (m=6なら、Hは6、12、18...個など)

※1：最大値は $M \div 12$ 最小値は¹³C-NMRのピーク数

※2：Nはここでは考慮していない

※3：Nが一つ入ると最大水素数も一つ減る