農学部 GC-MS・NMR測定室

「MS NMR」で検索
http://www.agr.hokudai.ac.jp/ms-nmr/

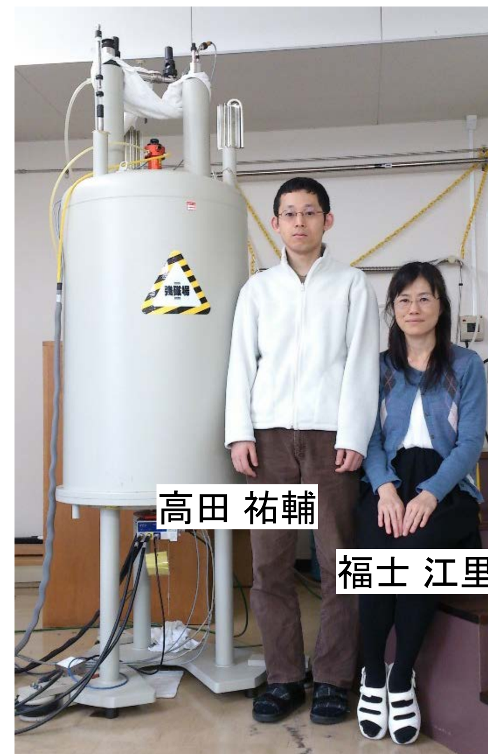
質量分析計（飛行時間型）

質量分析計（磁場型）

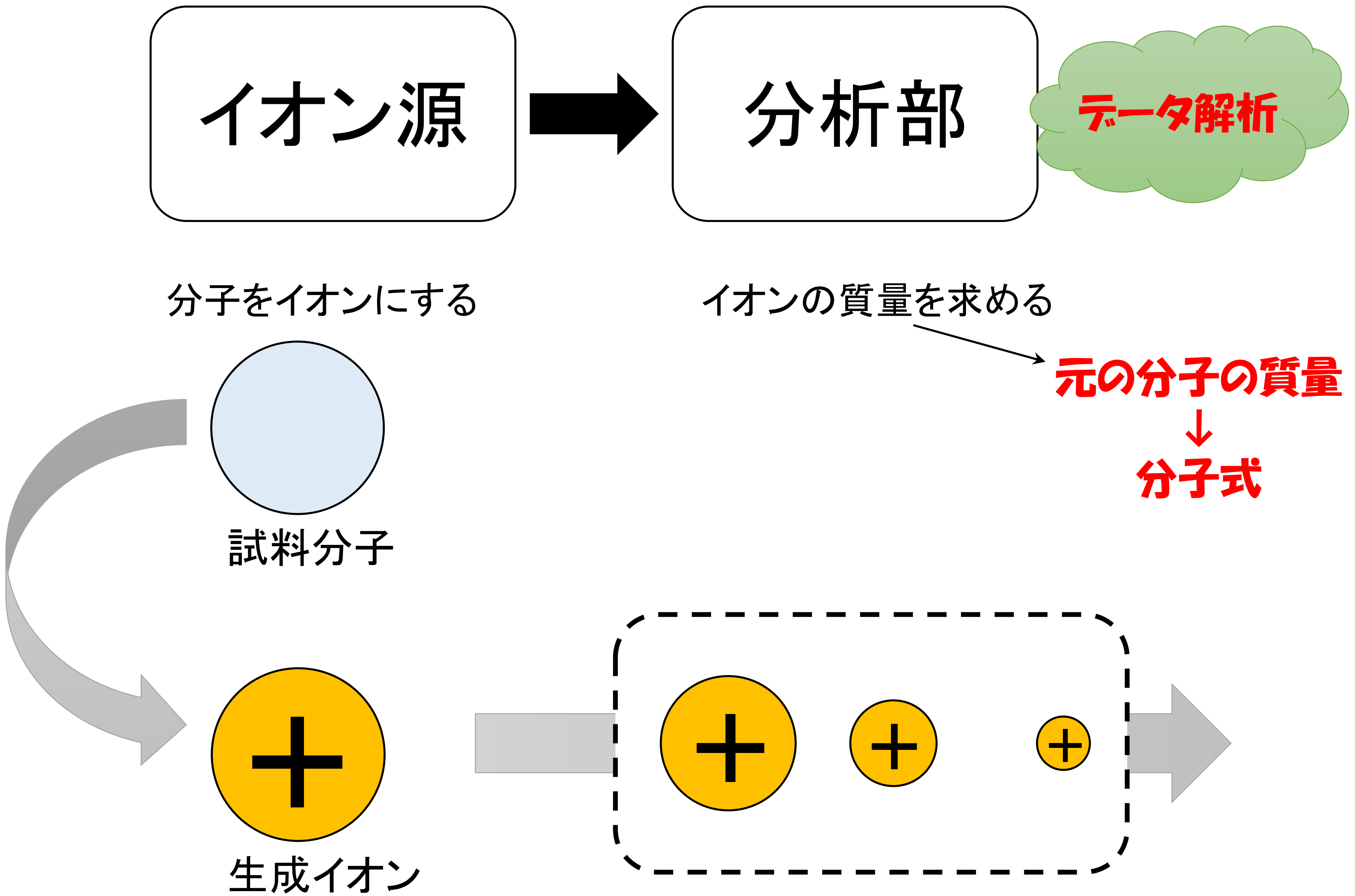
N379室
図書室の上
情報処理室の向かい
窓なし金属ドア

平日8:30-17:00

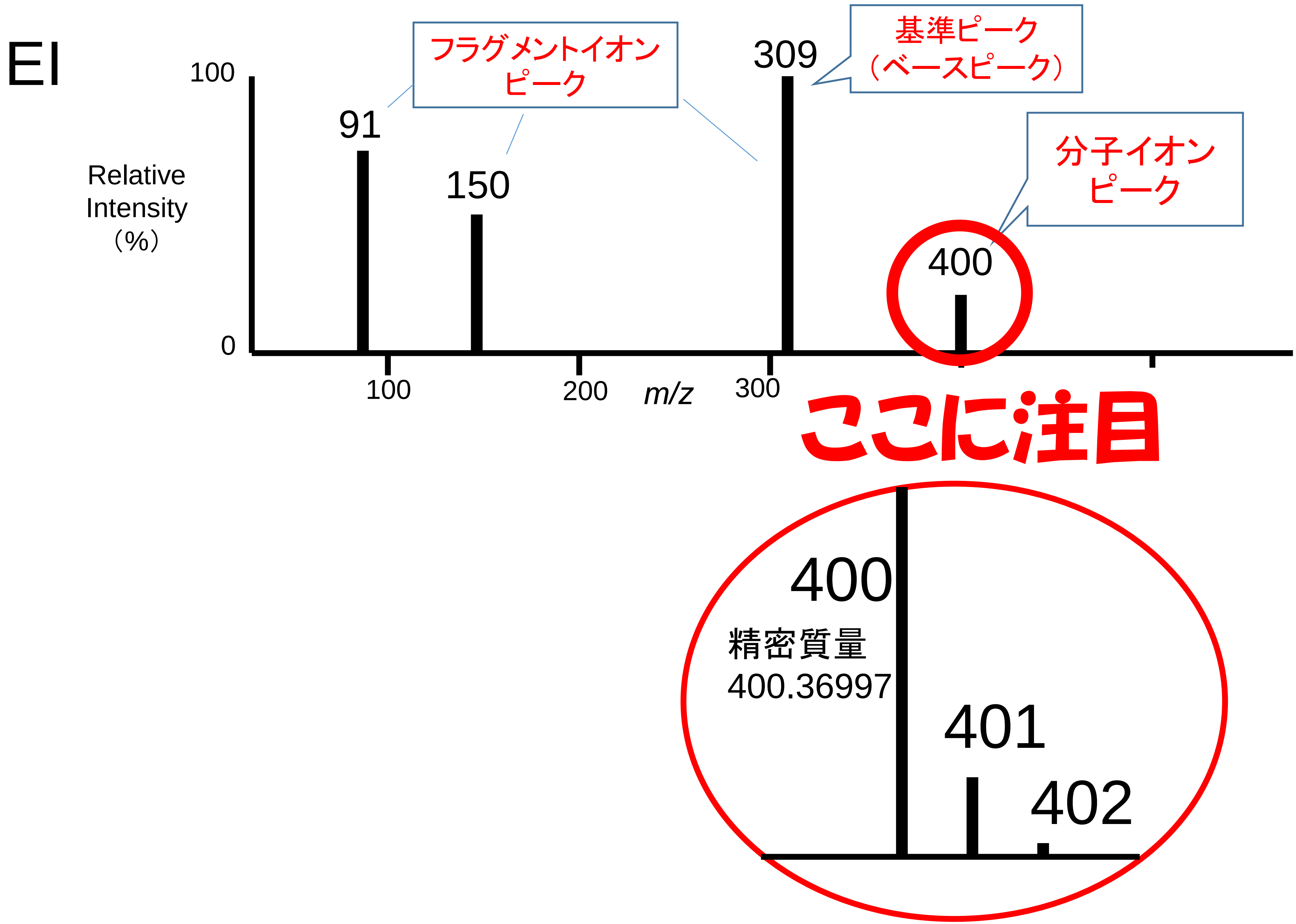
NMR



質量分析計（Mass Spectrometer）



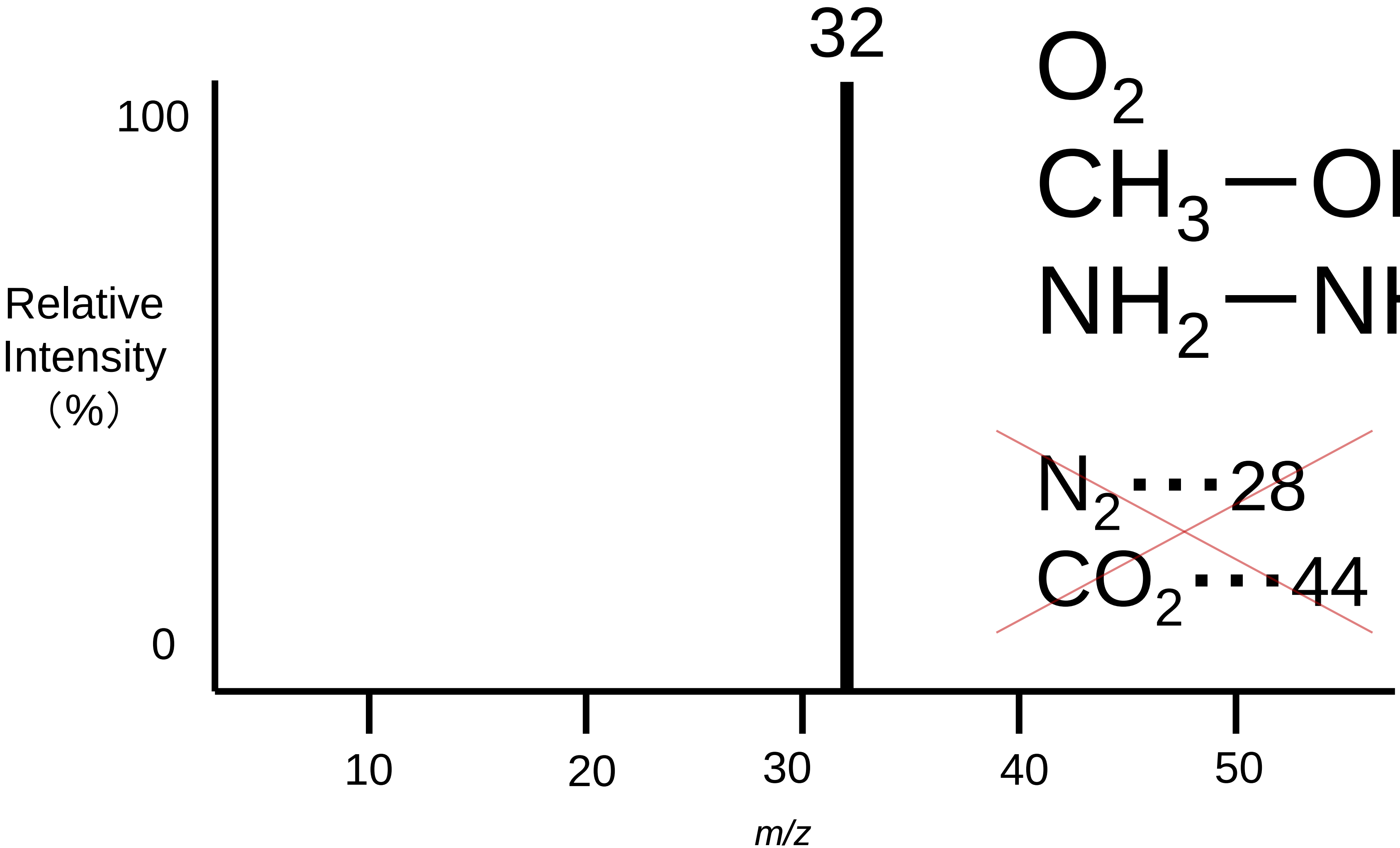
マススペクトル（Mass Spectrum）



- **精密質量→分子式**
- 同位体パターン
- 水素不足指標

マススペクトル（Mass Spectrum）

C:12
H: 1
N:14
O:16



O_2

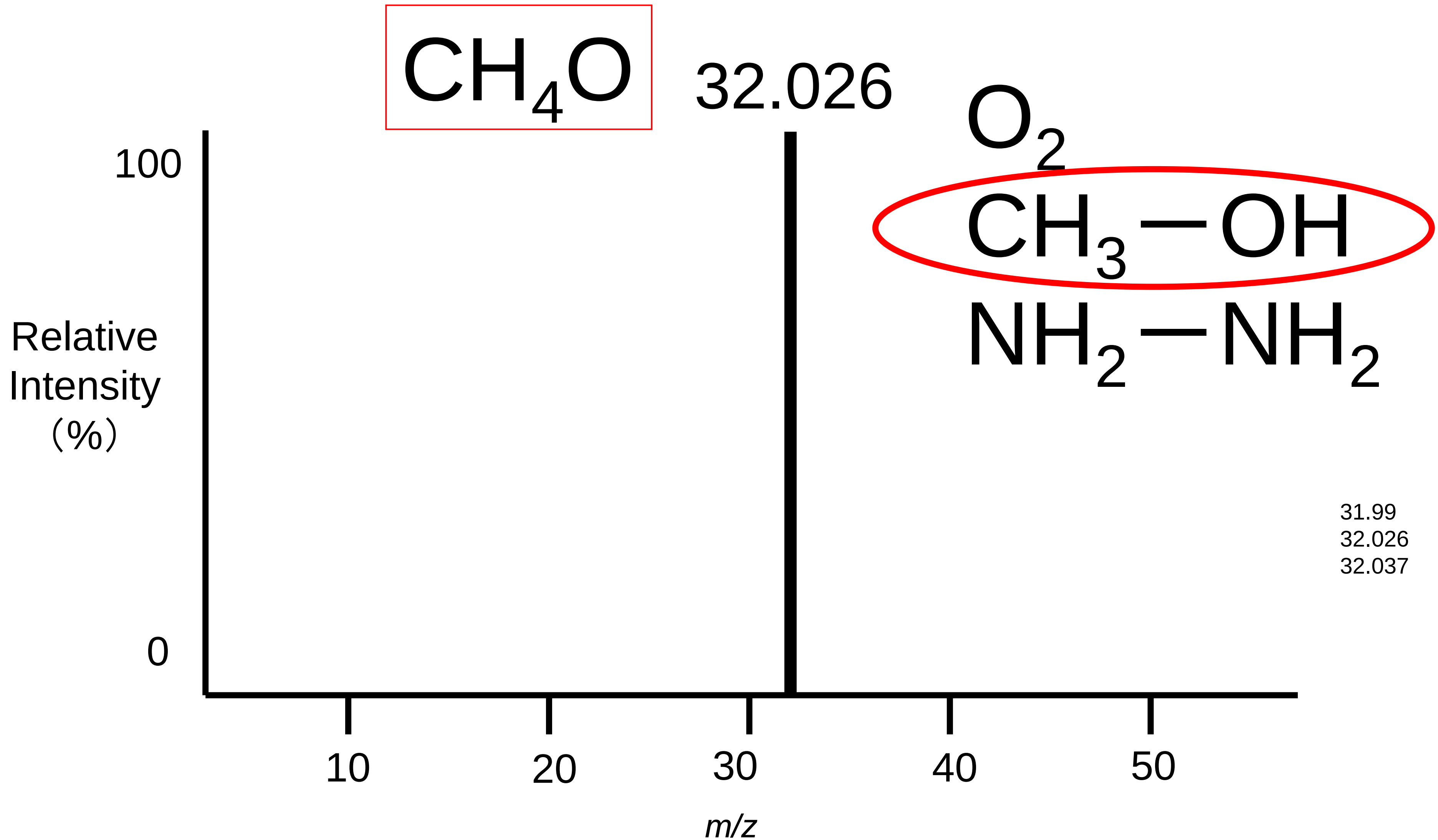
CH_3-OH

NH_2-NH_2

~~N_2・・・28~~

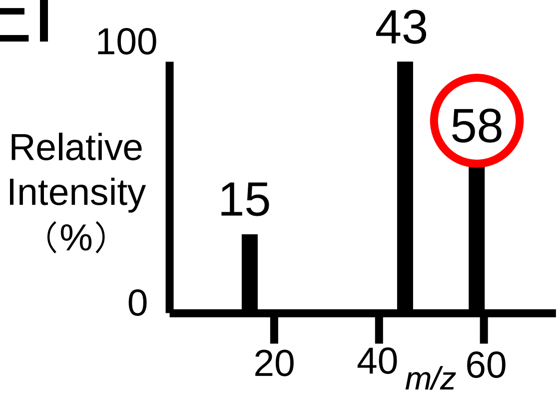
~~CO_2・・・44~~

マススペクトル（Mass Spectrum）

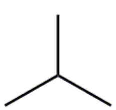


分子式（Molecular Fomula）の決定

EI



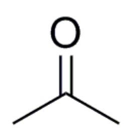
C_4H_{10}	58
C_3H_6O	58
$C_2H_2O_2$	58

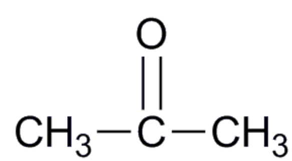


C_4H_{10}

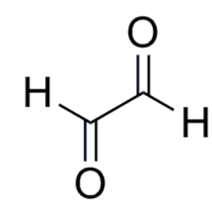
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

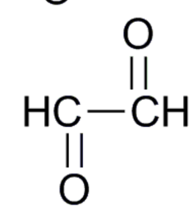
C_3H_6O



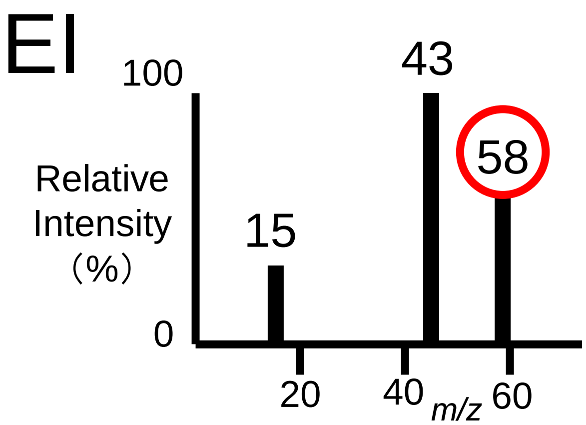


$C_2H_2O_2$





精密質量(Exact Mass)



測定値	58.0415
C_4H_{10}	58.0783
★ **C_3H_6O**	**58.0419**
$C_2H_2O_2$	58.0055

^{12}C	12.00000
^{1}H	1.00783
^{16}O	15.99491

12.00000 × 3 + 1.00783 × 6 + 15.99491
= 58.04189

同位体（Isotope）

	同位体精密質量	存在比
^{12}C	<u>12.0000</u>	98.9%
^{13}C	13.0034	1.1%

12.0000 × 0.989+13.0034 × 0.011=12.0110

原子量

精密質量計算に使うのは

最も軽い同位体の質量

出番なし

※原子量を足していったら分子量

同位体（Isotope）

	同位体精密質量	存在比
^{1}H	1.0078	99.99%
^{2}H	2.0141	0.01%

1.0078×0.9999+2.0141×0.0001=1.0079

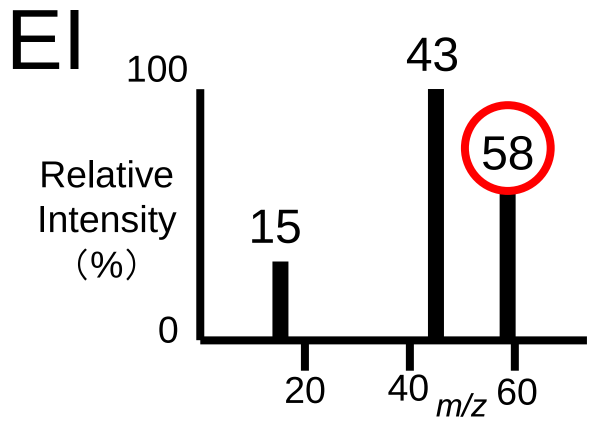
原子量

精密質量計算に使うのは

最も軽い同位体の質量

出番なし

分子式（Molecular Fomula）の決定



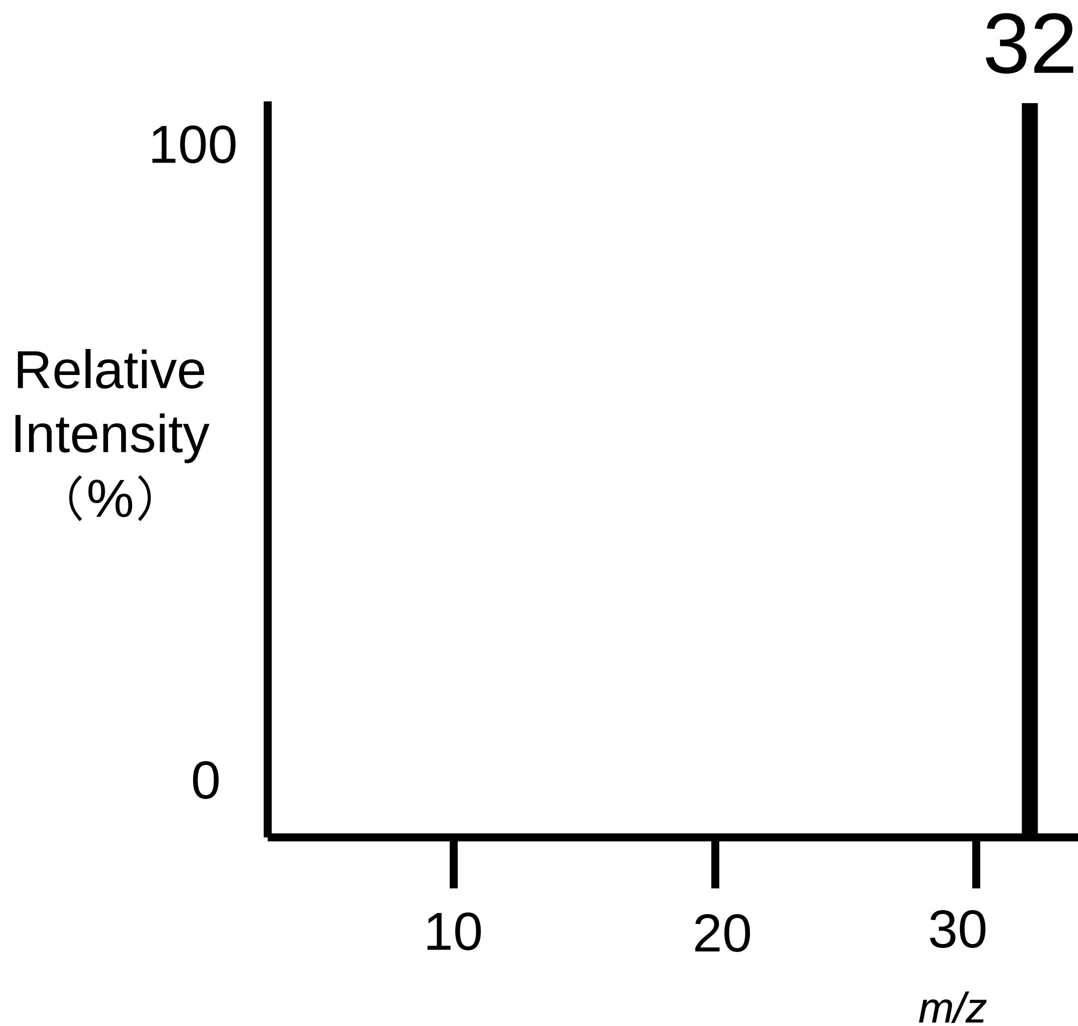
測定値	58.0415
C_4H_{10}	58.0783
★ **C_3H_6O**	**58.0419**
$C_2H_2O_2$	58.0055

^{12}C	12.00000
^{1}H	1.00783
^{16}O	15.99491

$$12.00000 \times 3 + 1.00783 \times 6 + 15.99491$$
$$= 58.04189$$

分子式（Molecular Fomula）の決定

C:12
H: 1
N:14
O:16



O_2

CH_3-OH

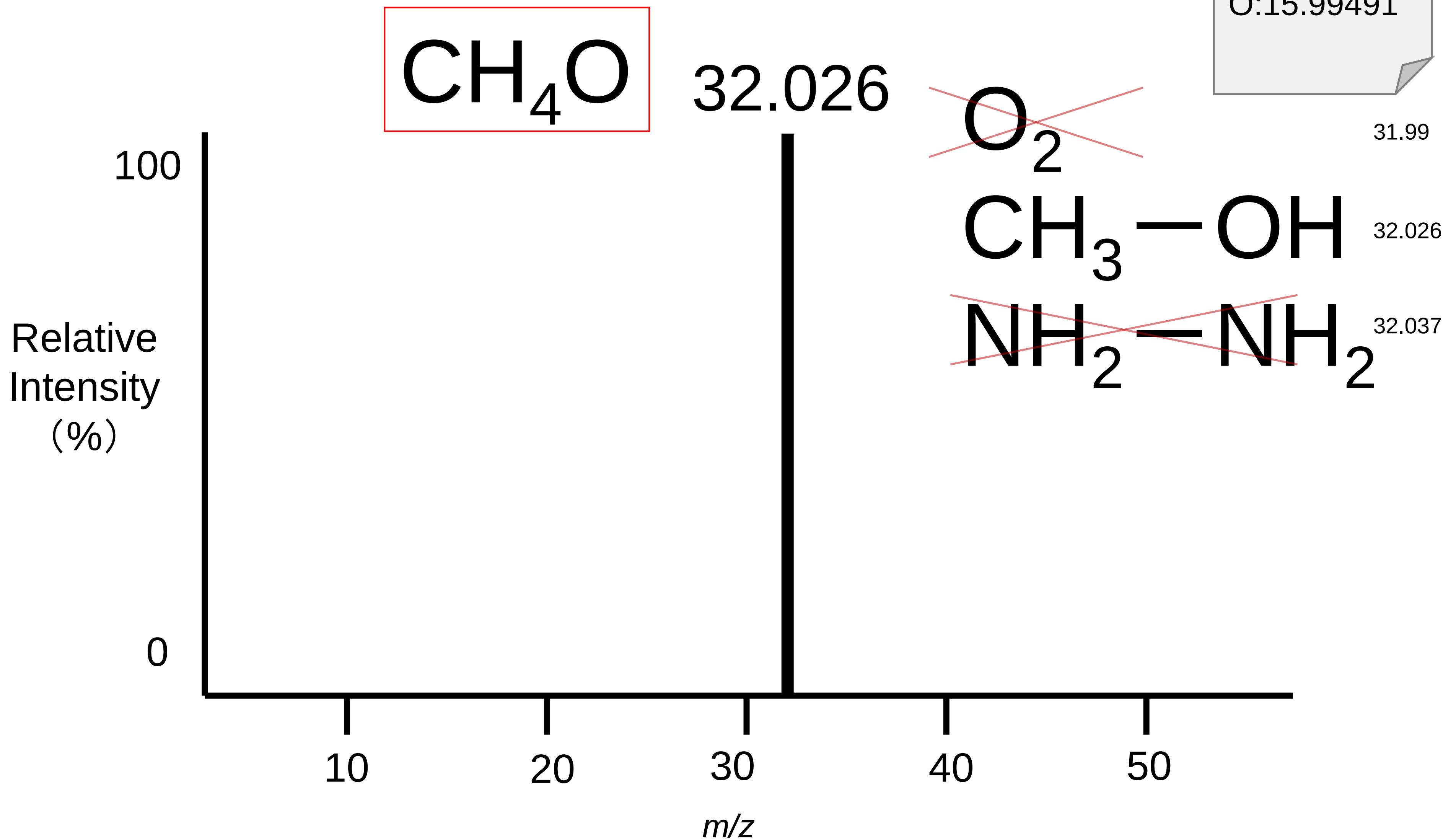
NH_2-NH_2

N_2・・・28

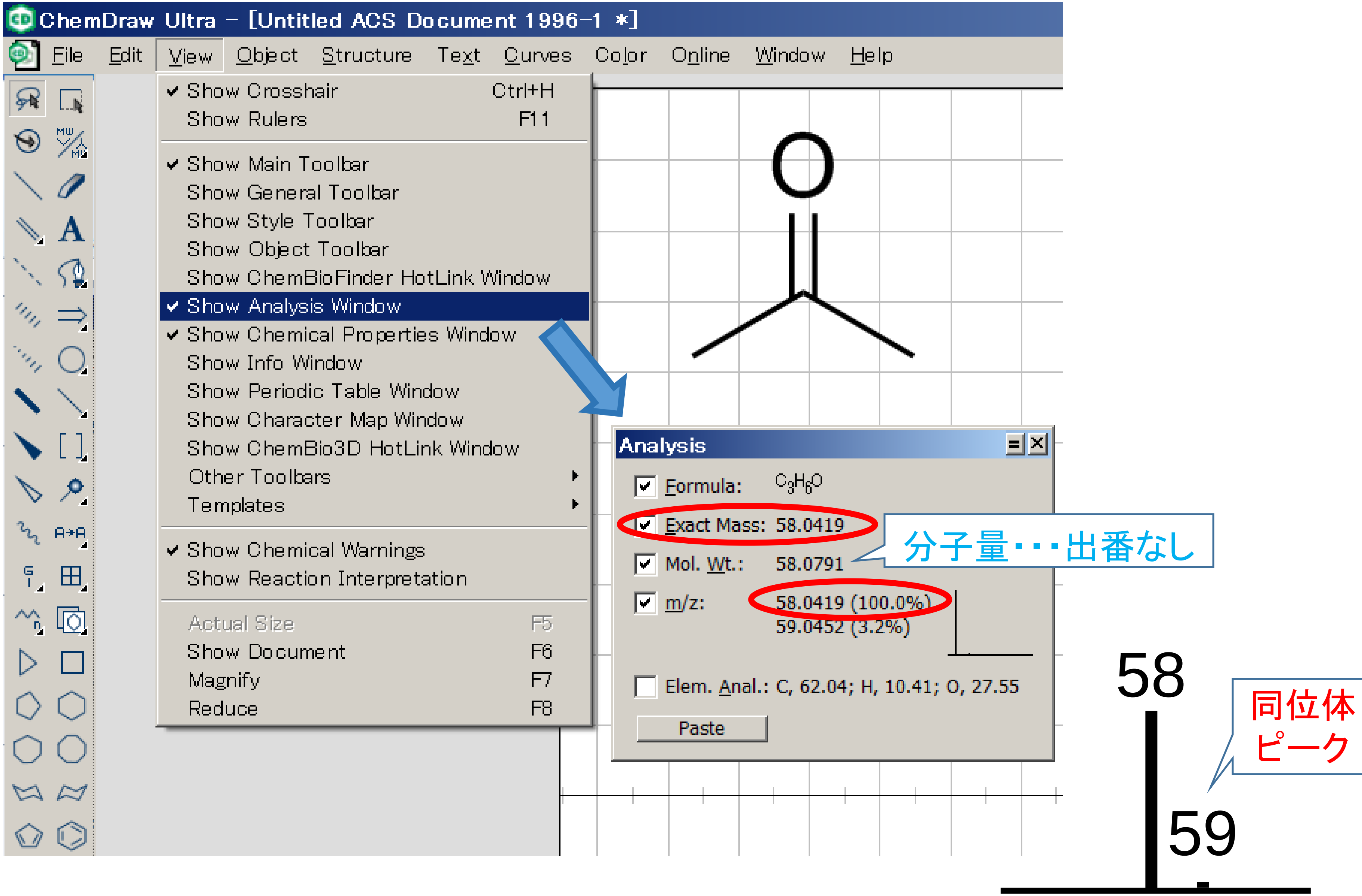
CO_2・・・44

分子式（Molecular Fomula）の決定

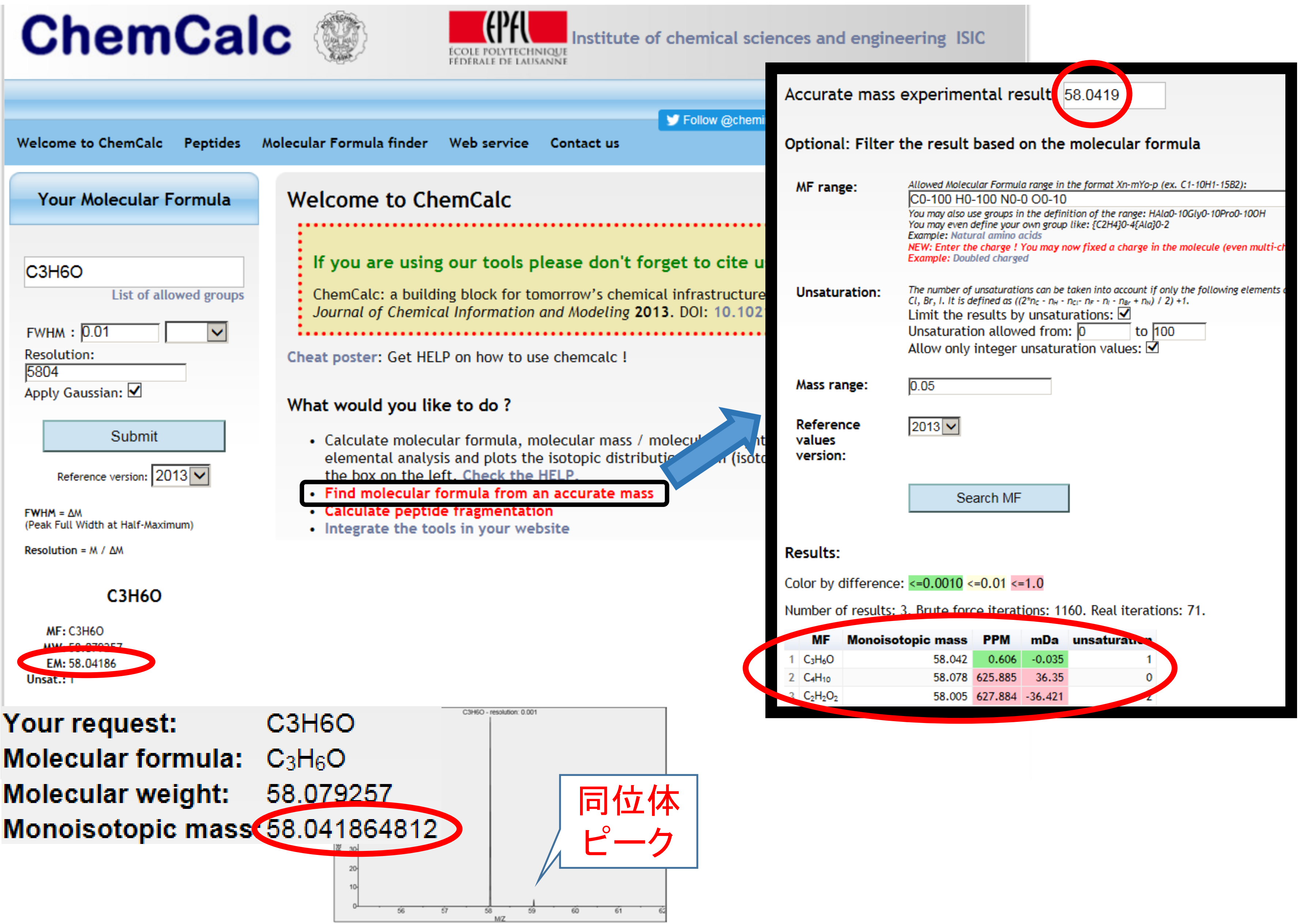
C:12.00000
H: 1.00783
N:14.00307
O:15.99491



ChemDraw精密質量計算

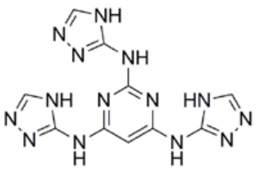


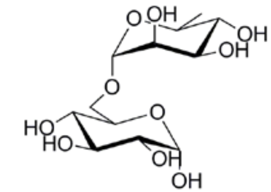
ChemCalc精密質量計算と組成推定



- 精密質量→分子式
- **同位体パターン**
- 水素不足指標

同位体パターン（Isotope Pattern）





$C_{10}H_{10}N_{14}$

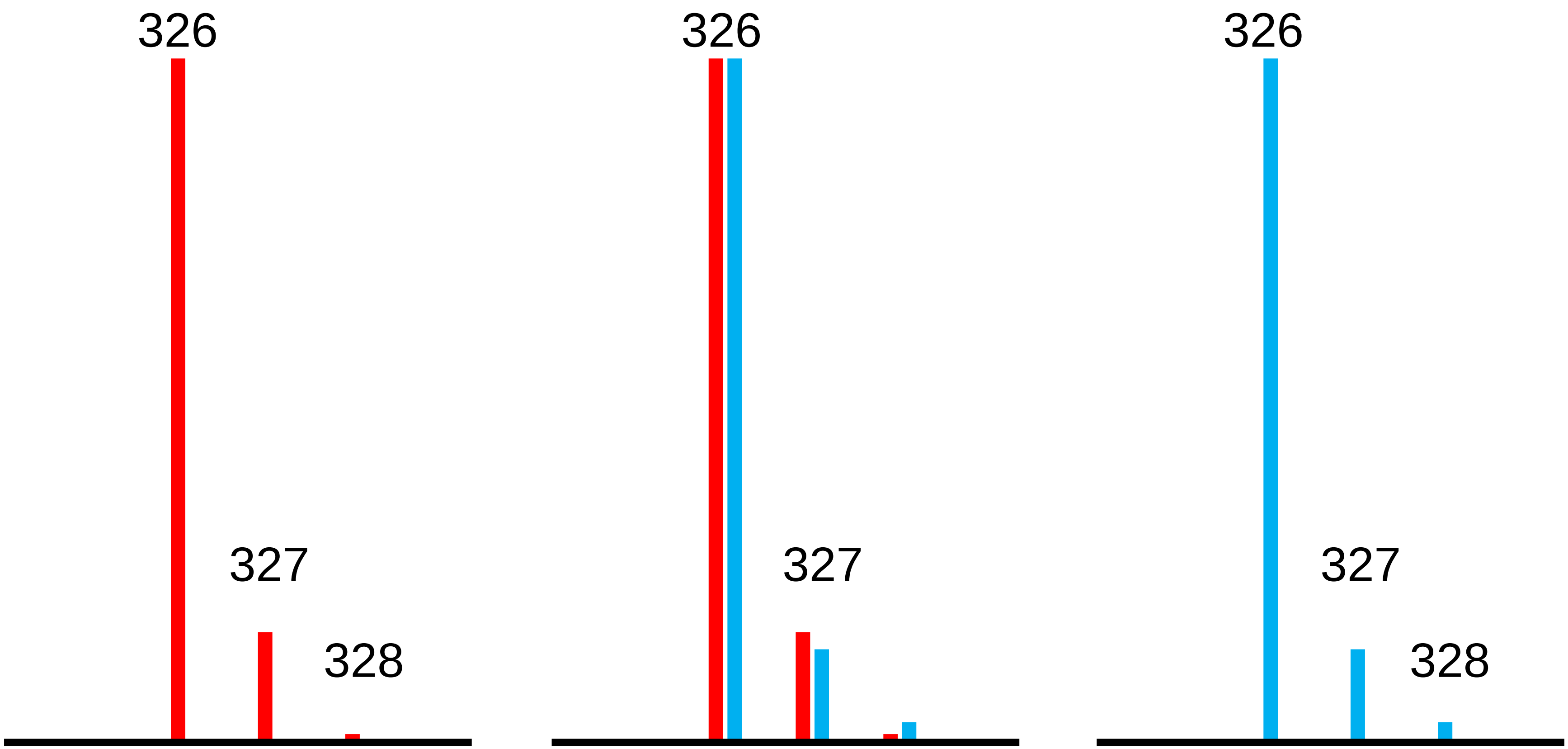
Exact Mass: 326.12129

m/z: 326 (100.0%), 327 (16.1%), 328 (1.2%)

$C_{12}H_{22}O_{10}$

Exact Mass: 326.12130

m/z: 326 (100.0%), 327 (13.6%), 328 (2.9%)



同位体（Isotope）

	同位体精密質量	存在比
^{12}C	12.0000	98.9%
^{13}C	13.0034	1.1%

12.0000×0.989+13.0034×0.011=12.0110

原子量

出番なし

精密質量計算に使うのは

最も軽い同位体の質量

同位体（Isotope）

	同位体精密質量	存在比
^{1}H	1.0078	99.99%
^{2}H	2.0141	0.01%

$1.0078 \times 0.9999 + 2.0141 \times 0.0001 = 1.0079$

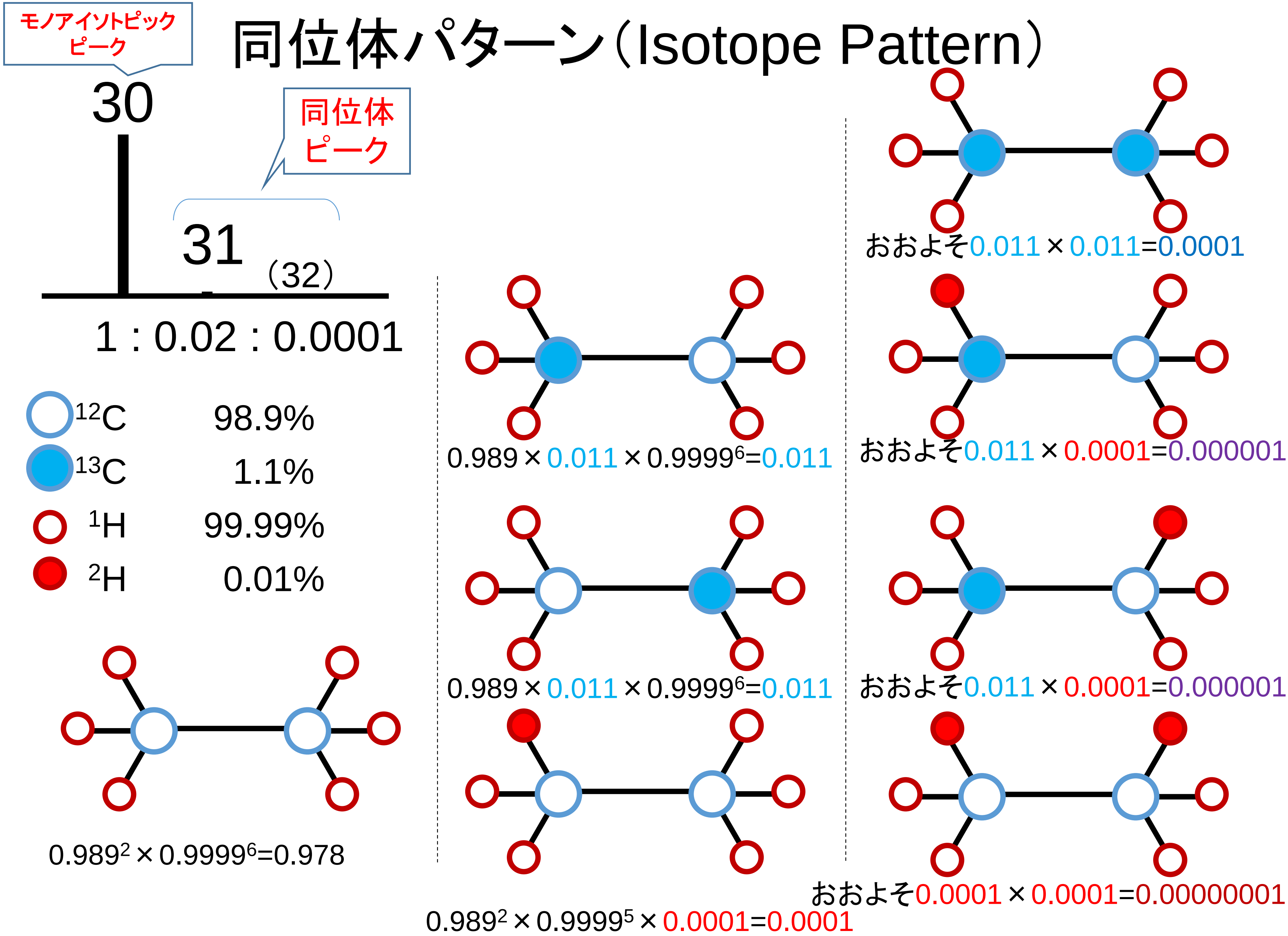
原子量

精密質量計算に使うのは

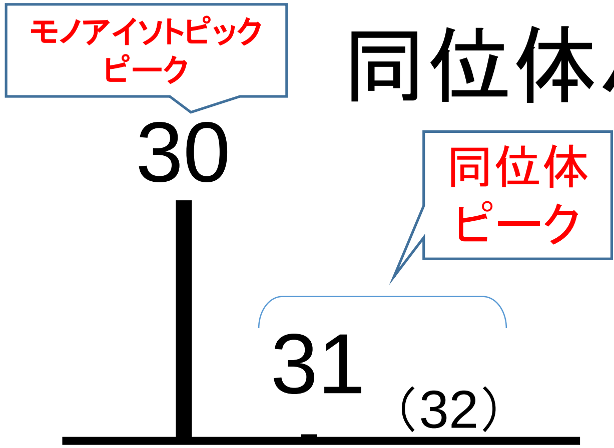
最も軽い同位体の質量

出番なし

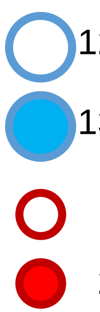
同位体パターン（Isotope Pattern）



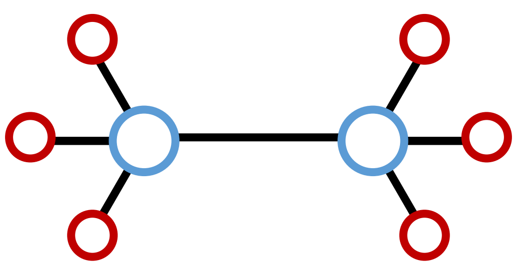
同位体パターン（Isotope Pattern）



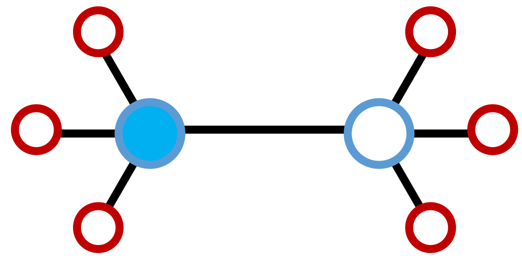
1 : 0.02 : 0.0001



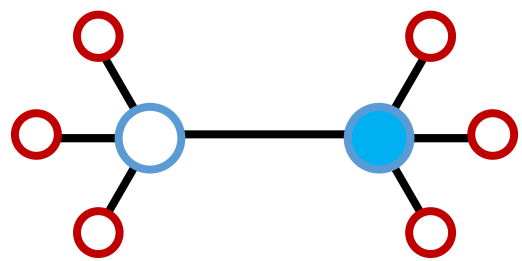
	^{12}C	98.9%
	^{13}C	1.1%
	^{1}H	99.99%
	^{2}H	0.01%



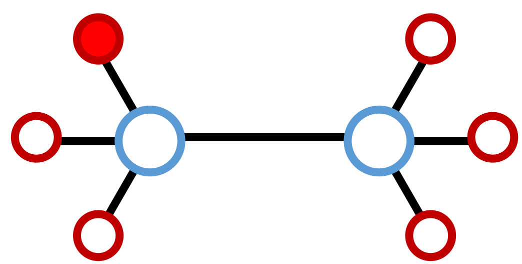
$0.989^2 \times 0.9999^6 = 0.978$



$0.989 \times 0.011 \times 0.9999^6 = 0.011$



$0.989 \times 0.011 \times 0.9999^6 = 0.011$



$0.989^2 \times 0.9999^5 \times 0.0001 = 0.0001$

同位体ピークは純粋ではない

精密質量の計算には使わない

$^{12}C_1{}^{13}C_1{}^{1}H_6$

31.<u>0502</u>

$^{12}C_1{}^{13}C_1{}^{1}H_6$

31.<u>0502</u>

$^{12}C_2{}^{1}H_5{}^{2}H_1$

31.<u>0531</u>

同位体パターン（Isotope Pattern）

^{79}Br ^{81}Br

51% 49%

1 : 1

パスカルの三角形

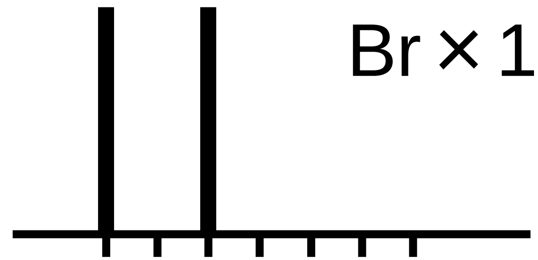
1 1

1 2 1

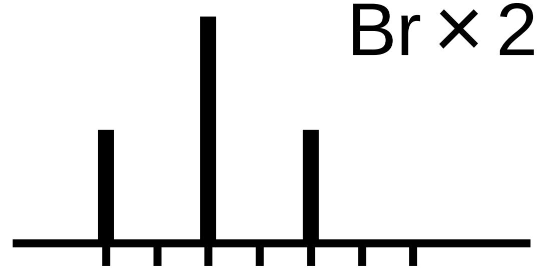
1 3 3 1

1 4 6 4 1

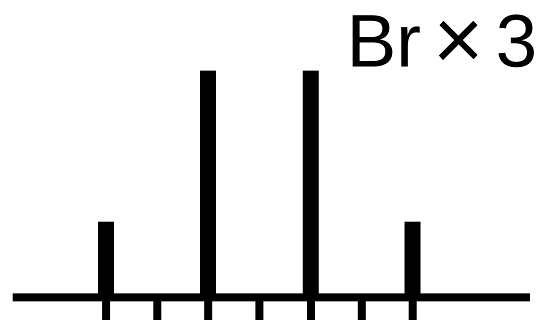
1 5 10 10 5 1



1 : 1



1:2:1



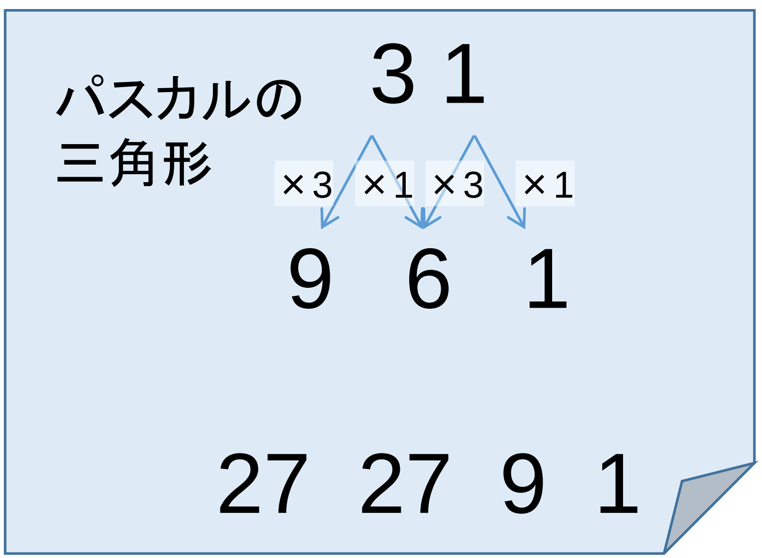
1:3:3:1

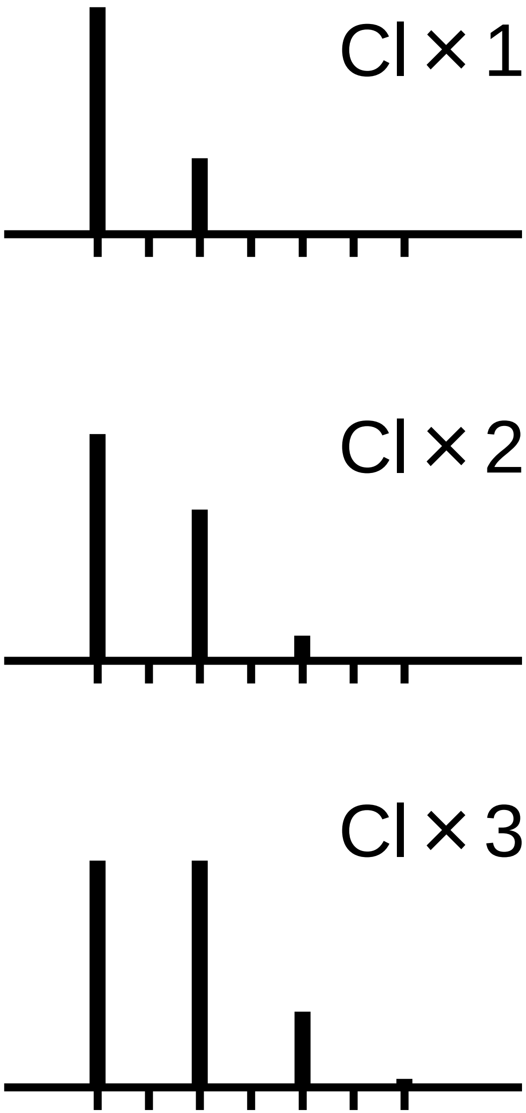
同位体パターン（Isotope Pattern）

^{35}Cl ^{37}Cl

76% 24%

3 : 1



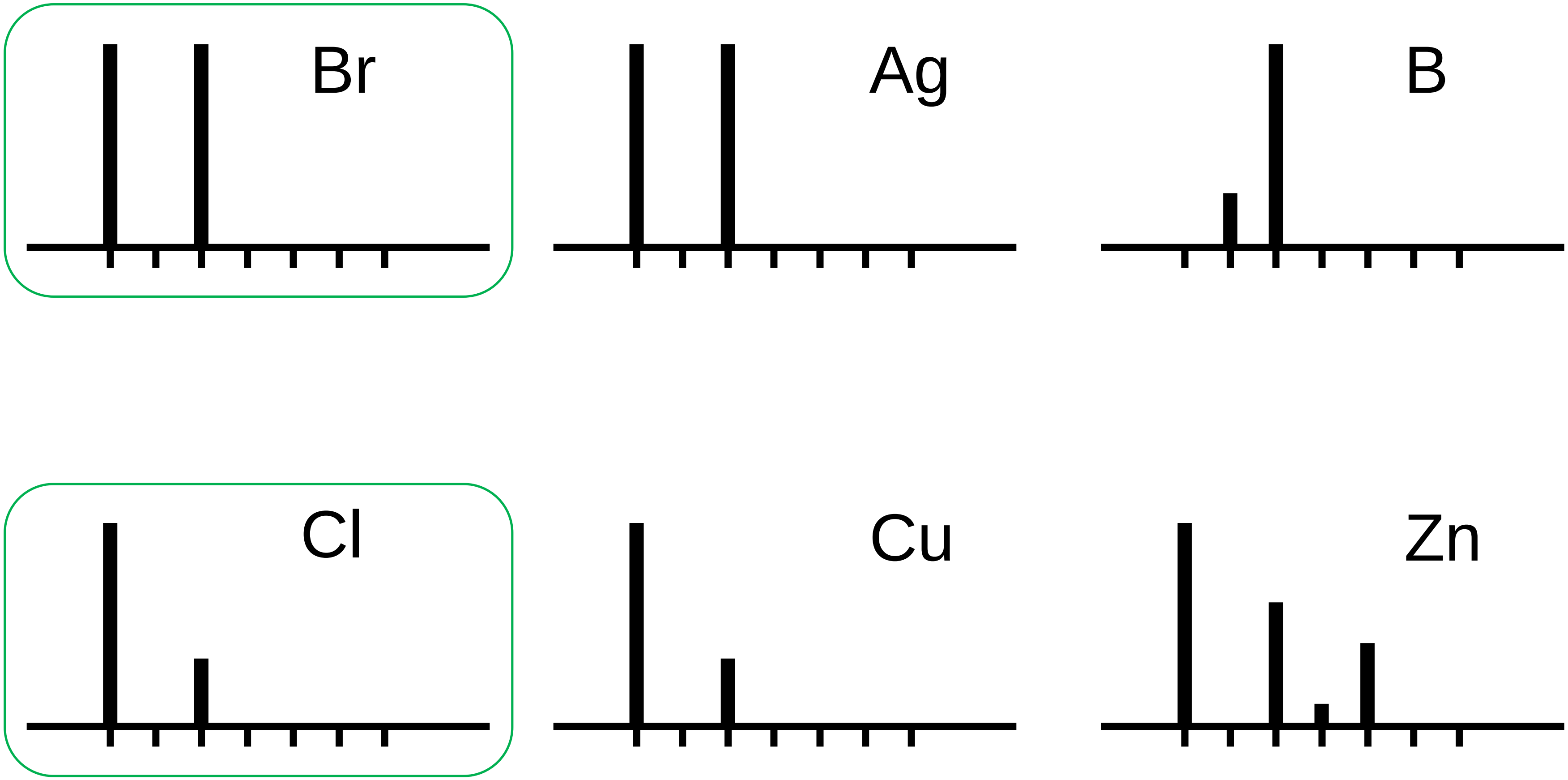


3 : 1

9:6:1

27:27:9:1

同位体パターン（Isotope Pattern）



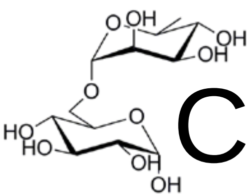
- 精密質量→分子式
- 同位体パターン
- **水素不足指標**

水素不足指標(Index of Hydrogen Deficiency)

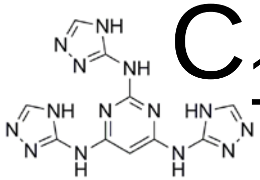
通称:不飽和度(Unsaturation Degree)、UあるいはUS

$$US = \text{炭素数}_{(C)} - \frac{\text{水素数}_{(H)}}{2} + \frac{\text{窒素数}_{(N)}}{2} + 1$$

飽和の鎖状分子にするために切断しなければならない結合の本数
環(+1)、二重結合(+1)、三重結合(+2)の個数の和になる



$C_{12}H_{22}O_{10}$ $US = 12 - \frac{22}{2} + \frac{0}{2} + 1 = 2$



$C_{10}H_{10}N_{14}$ $US = 10 - \frac{10}{2} + \frac{14}{2} + 1 = 13$

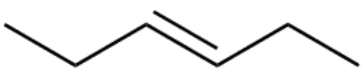
水素不足指標

$$US = \underset{C}{炭素数} - \frac{\overset{H}{水素数}}{2} + \frac{\overset{N}{窒素数}}{2} + 1$$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

C_6H_{14}

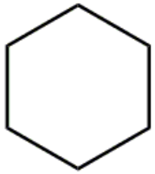
$$US = 6 - \frac{14}{2} + \frac{0}{2} + 1 = 0$$

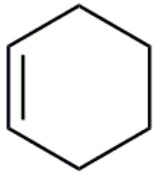


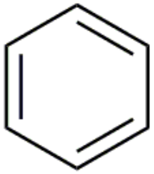
$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$

C H

$$US = \quad - \frac{\quad}{2} + \frac{\quad}{2} + 1 =$$





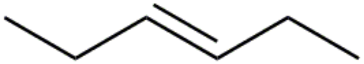


水素不足指標

$$US = \underset{C}{炭素数} - \frac{\overset{H}{水素数}}{2} + \frac{\overset{N}{窒素数}}{2} + 1$$

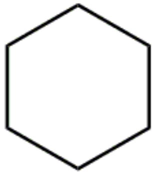
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

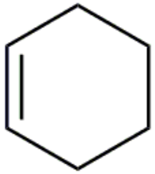
C_6H_{14} $US = 6 - \frac{14}{2} + \frac{0}{2} + 1 = 0$

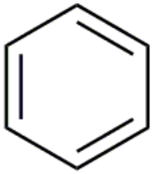


$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$

C_6H_{12} $US = 6 - \frac{12}{2} + \frac{0}{2} + 1 = 1$





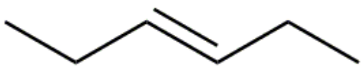


水素不足指標

$$US = 炭素数\,(C) - \frac{水素数\,(H)}{2} + \frac{窒素数\,(N)}{2} + 1$$

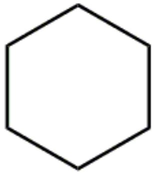
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

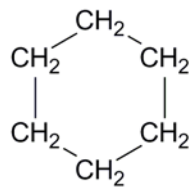
C_6H_{14} $US = 6 - \frac{14}{2} + \frac{0}{2} + 1 = 0$



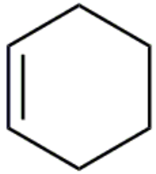
$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$

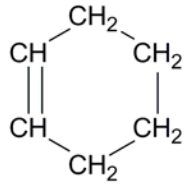
C_6H_{12} $US = 6 - \frac{12}{2} + \frac{0}{2} + 1 = 1$



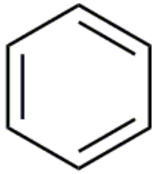


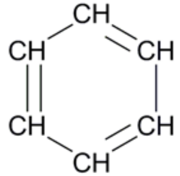
C_6H_{12} $US = 6 - \frac{14}{2} + \frac{0}{2} + 1 = 1$





C_6H_{10} $US = 6 - \frac{10}{2} + \frac{0}{2} + 1 = 2$





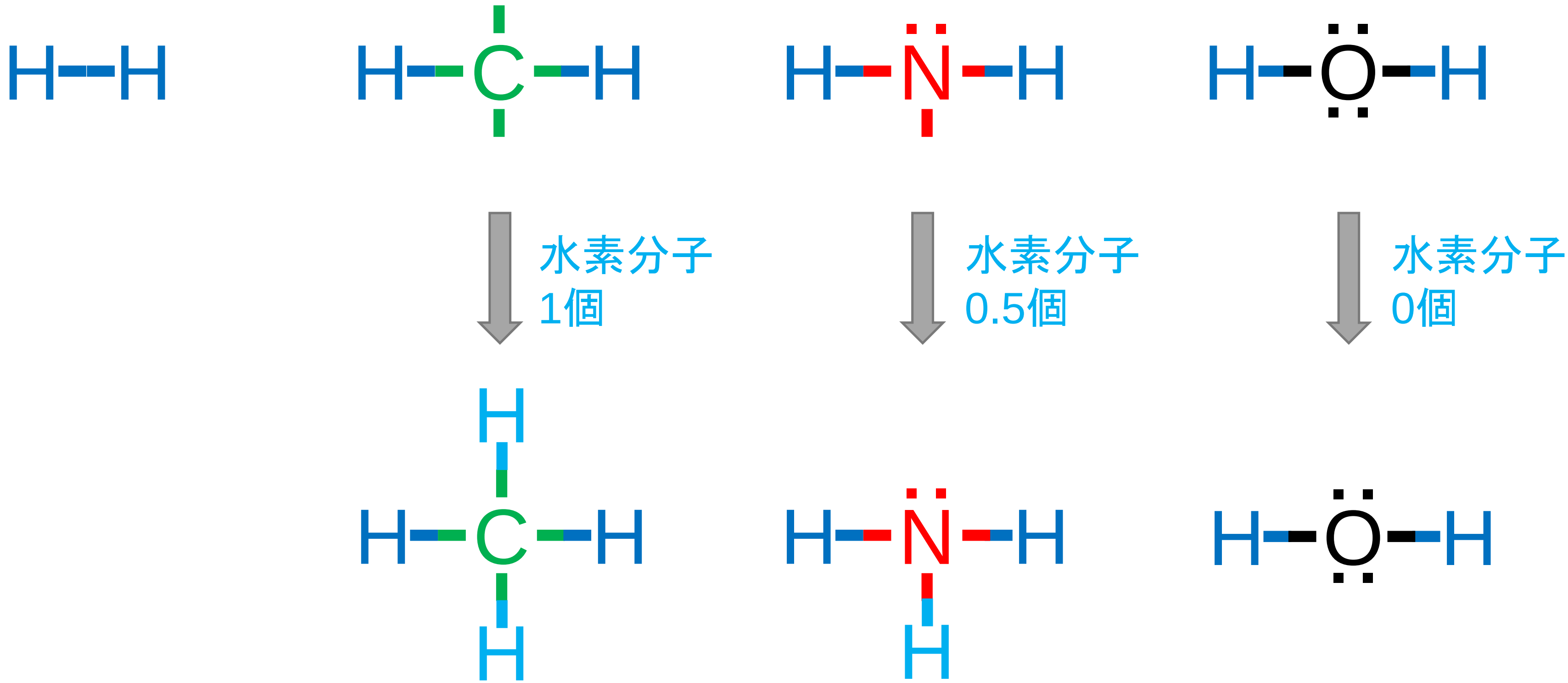
C_6H_6 $US = 6 - \frac{6}{2} + \frac{0}{2} + 1 = 4$

水素不足指標

$$US = \underset{C}{炭素数} - \frac{\underset{H}{水素数}}{2} + \frac{\underset{N}{窒素数}}{2} + 1$$

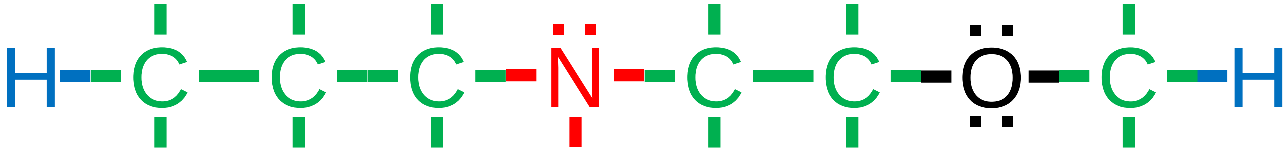
飽和・・・もう水素を付加させることができない

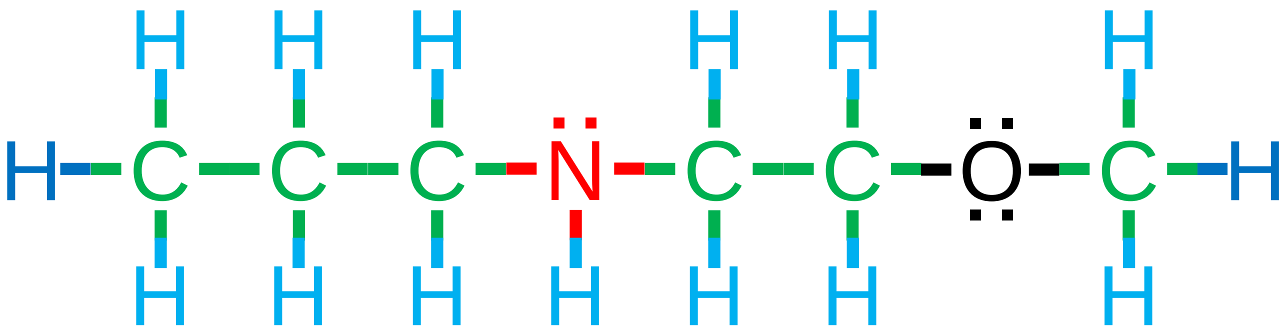
可能な限り水素を付けた構造



水素不足指標

$$US = \underset{炭素数}{C} - \frac{\overset{H}{水素数}}{2} + \frac{\overset{N}{窒素数}}{2} + 1$$





0以上の整数

飽和した構造に必要な水素数　ー　実際の水素数

両隣と繋がるのに使う2本

$$US = \frac{(手の数-2)\times個数 + (手の数-2)\times個数 + (手の数-2)\times個数 + \cdots + 2 - 水素数}{2}$$

$$= \frac{(4-2)\times個数 + (3-2)\times個数 + (2-2)\times個数 + (1-2)\times個数 + \cdots + 2 - 水素数}{2}$$

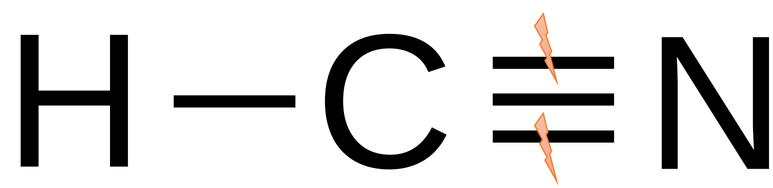
水素原子数→水素分子数

水素不足指標（Index of Hydrogen Deficiency）

通称:不飽和度（Unsaturation Degree）、UあるいはUS

$$\mathrm{US} = \text{炭素数} - \frac{\text{水素数}}{2} + \frac{\text{窒素数}}{2} + 1$$

飽和の鎖状分子にするために切断しなければならない結合の本数
環(+1)、二重結合(+1)、三重結合(+2)の個数の和になる



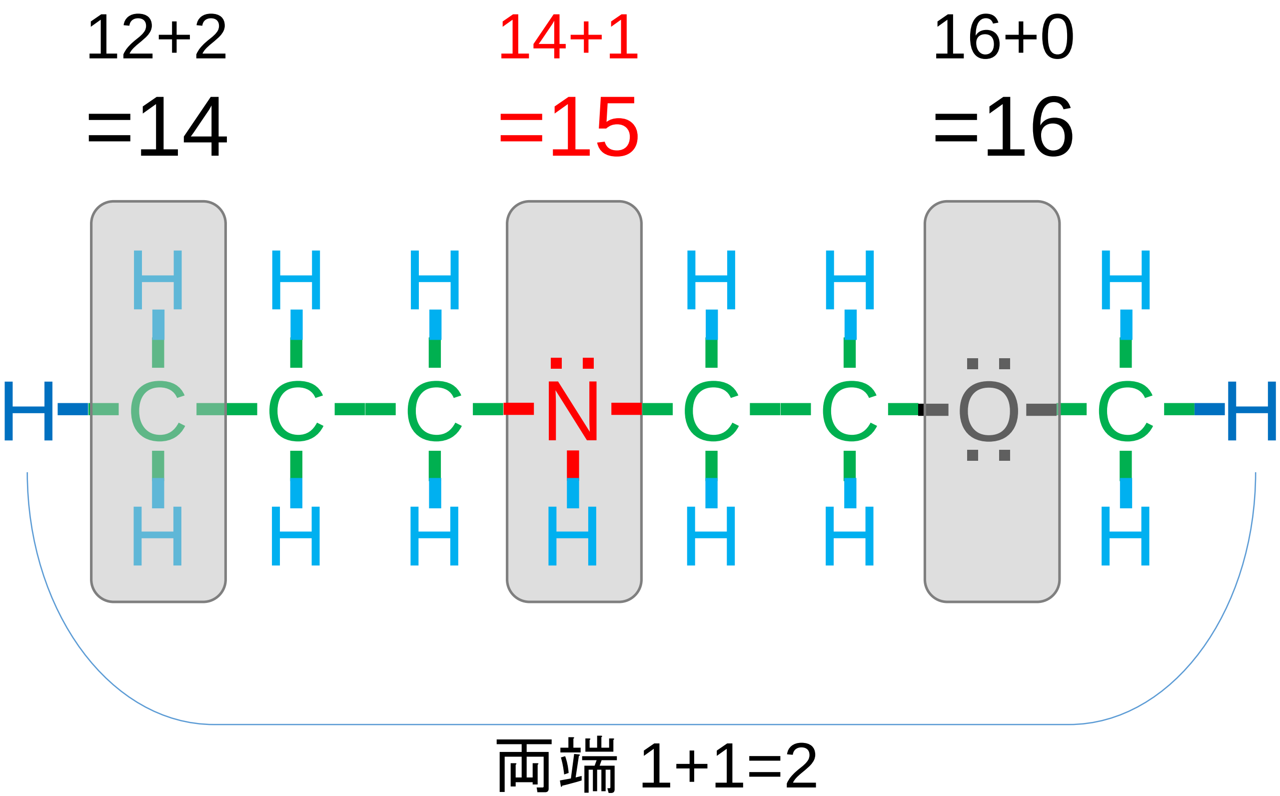
$C_1H_1N_1$ $\mathrm{US} = 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 1 = 2$

窒素ルール（Nitrogen Rule）

窒素が奇数個なら分子の質量は奇数

窒素が偶数個なら分子の質量は偶数

0を含む



- **精密質量→分子式**
  小数点以下4桁程度まで精密に測定した値と同位体の精密質量から計算した値を照合する
- **同位体パターン**
  元素によって同位体の存在比が異なるためピーク強度比から含有元素を推定する
- **水素不足指標**
  計算結果が0以上の整数にならないものは通常の分子でないため候補から除外する