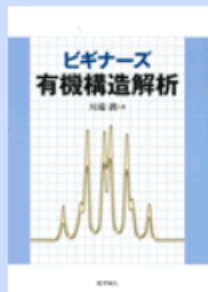


ビギナーズ有機構造解析

最終更新日:2014/11/18



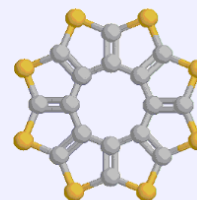
川端 潤著、化学同人「**ビギナーズ有機構造解析**」2005年4月10日刊行。2014年9月20日10刷。既刊「**ビギナーズ有機化学**」の姉妹編です。MS、NMRを中心とした機器分析による有機化合物の構造決定法の入門、学習用にぜひお役立て下さい。
巻末問題の解答 (PDFファイル) は→[こちら](#)です(2008.6.10訂補)。
訂正表は→[こちら](#)です(2013.11.7更新)。



<http://www.geocities.jp/junk2515/>

おもしろ有機化学ワールド

最終更新日:2013/11/7



おもしろ化合物第36話「ひまわりの花」

おもしろ有機化学ワールドから生まれた本

- 「**ビギナーズ有機化学(第2版)**」2013.4.10刊行！ 好評いただいた旧版の内容を12年ぶりに加筆改訂した新版です。(問題解答は[こちら](#)(PDF)、内容訂正・補足は[こちら](#) 2013.11.7更新)。
- 講談社ブルーバックス「**パソコンで見る動く分子事典**」(DVD-ROM付き、Windows Vista対応版) 2007.9.20刊行！ 旧版の刊行以来8年間の新しい分子情報を加え、Windows Vista/XPでの分子モデル表示に対応した25訂版です。
- 「**ビギナーズ有機構造解析**」2005.4.10刊行 (問題解答は[こちら](#) 2008.6.10訂補、内容訂正・補足は[こちら](#) 2013.11.7更新)。
- 「**ビギナーズ有機化学**」(旧版) 2000.10.20刊行 (問題解答は[こちら](#)、内容訂正・補足は[こちら](#) 2005.7.18更新)。
- 講談社ブルーバックス「**パソコンで見る動く分子事典**」(旧版) 1999.9.20刊行

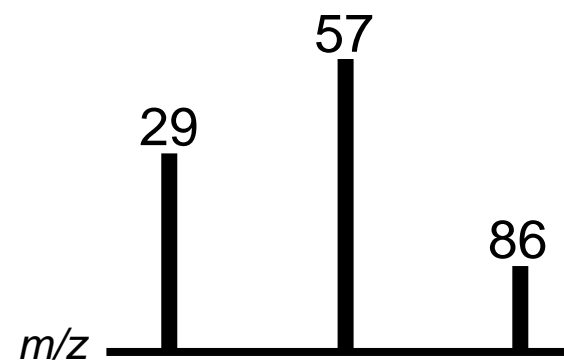
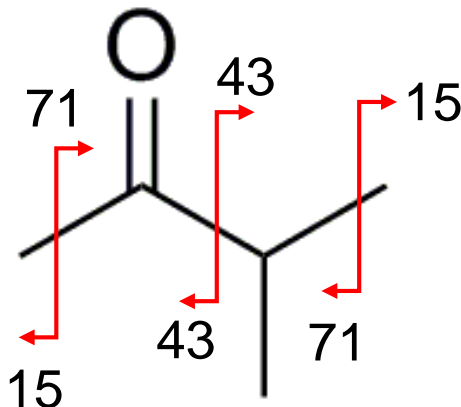
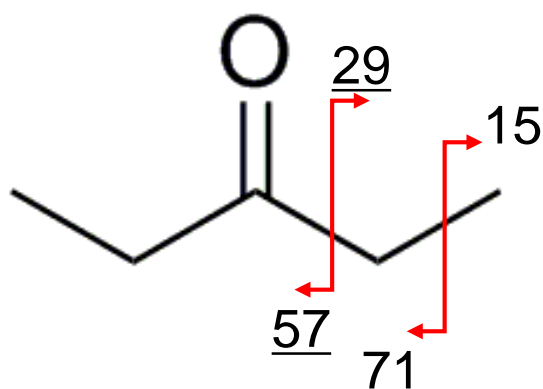
おもしろ有機化学ワールドへようこそ！

このページは、有機化学のおもしろさを広く知っていただくために、発信しています。有機化学というと、カメノコがいっぱいできて難しくいやだなどと敬遠しているあなたも、これからいっちょ有機化学を勉強してみようかなというあなたも、有機化学が夜も眠れぬほど大好きなあなたも、さまざまな話題が満載のおもしろ有機化学の世界をお楽しみください。

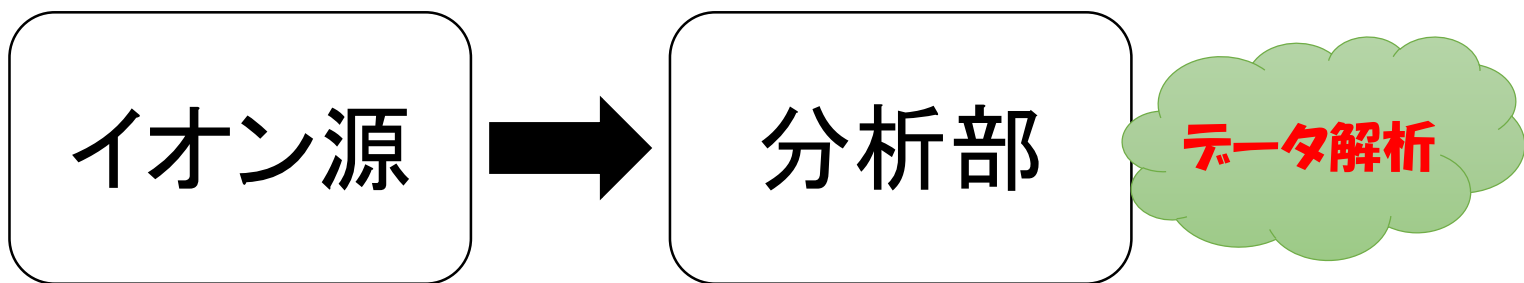
- ・ **What's New** 更新ページのご案内
- ・ **おもしろ化合物** 変わった化合物の話題が満載
- ・ **基礎有機化学講座** 有機化学を勉強しなりたい人へ
- ・ **有機化学の散歩道** おもしろくてためになる有機化合物の世界
- ・ **化学よもやま話** 「有機」じゃない話

構造解析の手順

- ① **マススペクトル**の一番右のピークから分子の質量を読み取る 86
BrやClが含まれる場合は同位体パターンに注意
- ② NMRスペクトルから炭素数、水素数を読み取る 炭素5個、水素10個
- ③ 炭素、水素以外の含有元素を予想し $86 - (12 \times 5 + 1 \times 10) = 16$ 残りは酸素1個
分子式を決め、**不飽和度**を計算する $C_5H_{10}O$ 、US=1
- ④ **マススペクトル**に特徴的なピークがあれば
部分構造を挙げておく $29 \cdots Et(CH_3CH_2-)$
- ⑤ NMR、IRで構造を推定する
- ⑥ 構造式の結合に線引きし発生しそうな**断片**を書き込む
- ⑦ マススペクトルの**フラグメントイオン**と予想した断片を照合する
- ⑧ 断片の生成経路を考え検証する

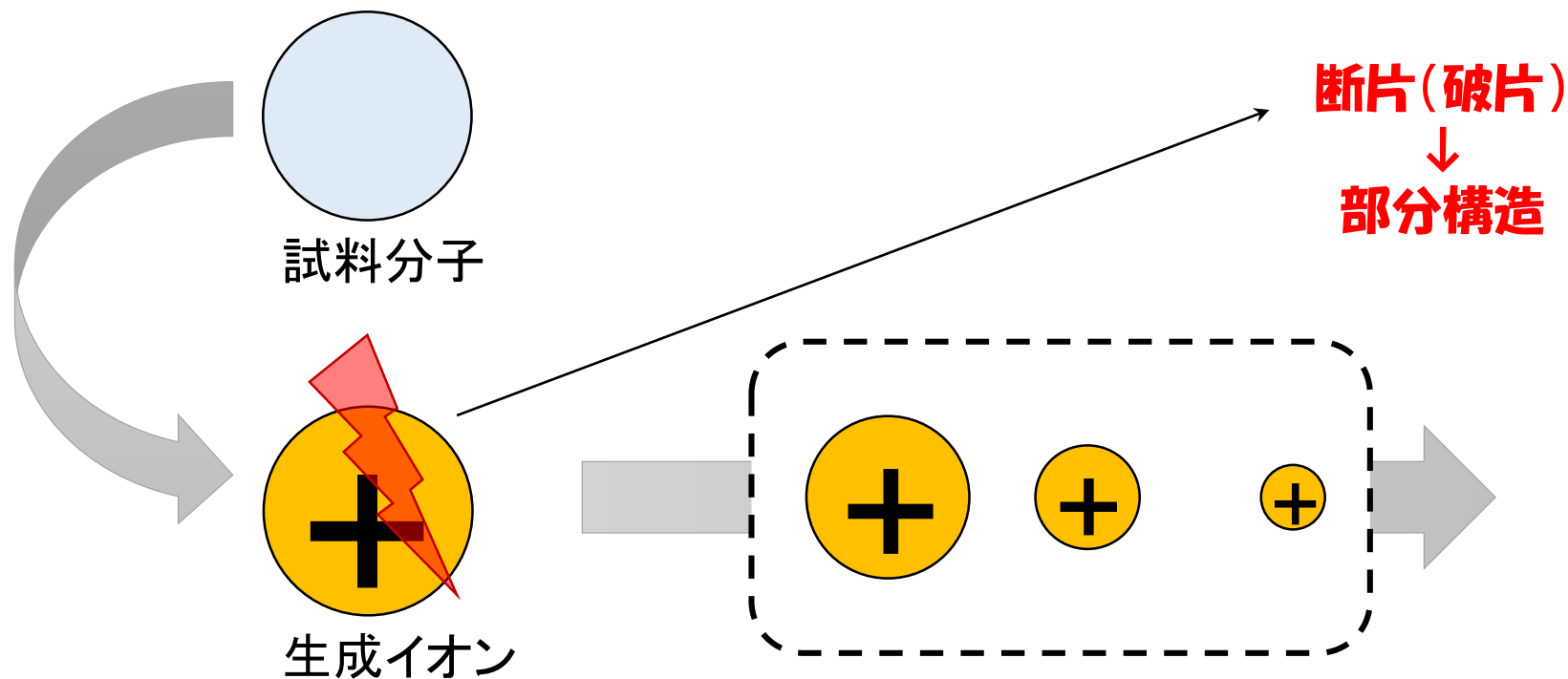


質量分析計 (Mass Spectrometer)



分子をイオンにする

イオンの質量を求める



イオン化 (Ionization)

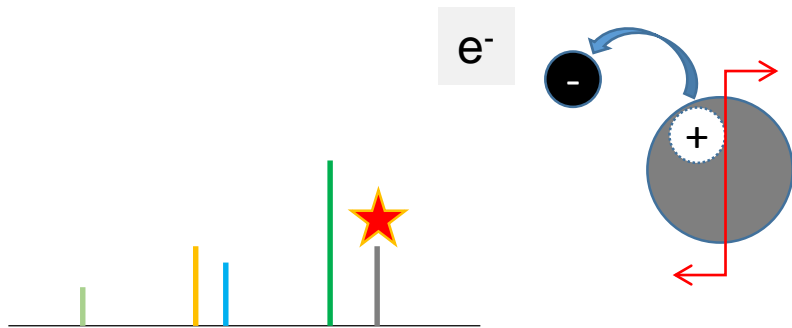
ソフトなイオン化 Soft Ionization



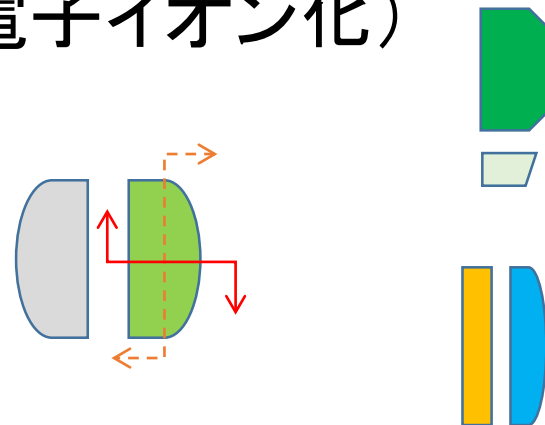
- ・ESI (エレクトロスプレーイオン化)
- ・MALDI (マトリックス支援レーザー脱離イオン化)
- ・FI (電界イオン化)
- ・CI, APCI, FAB

元の分子の質量、分子式 (精密質量) がわかる

ハードなイオン化 Hard Ionization

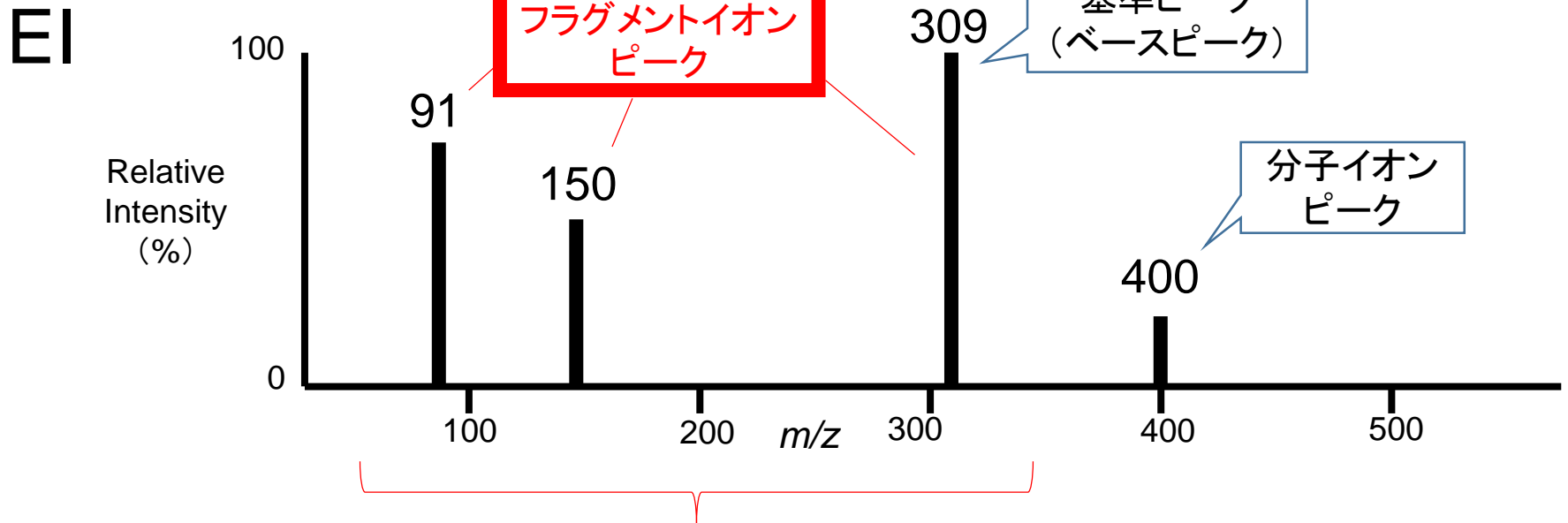


- ・EI (電子イオン化)



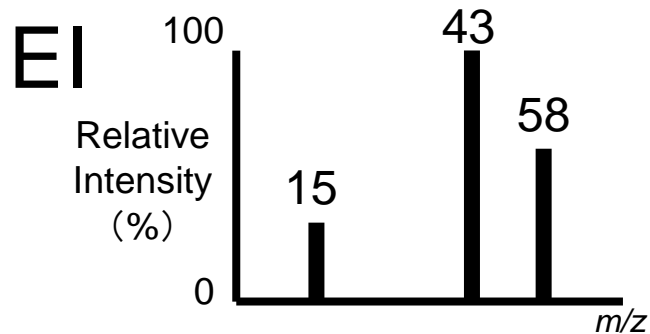
壊れ方から部分的な構造がわかる

マススペクトル (Mass Spectrum)



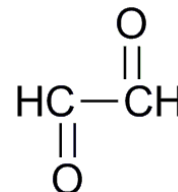
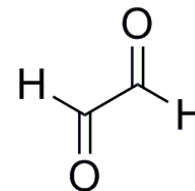
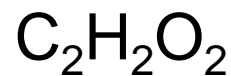
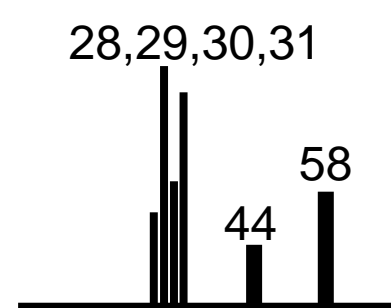
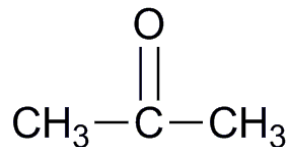
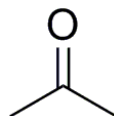
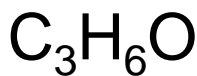
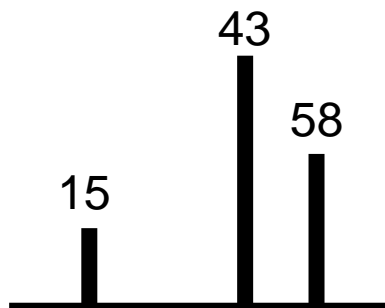
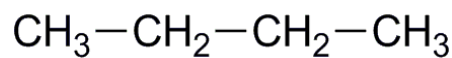
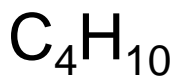
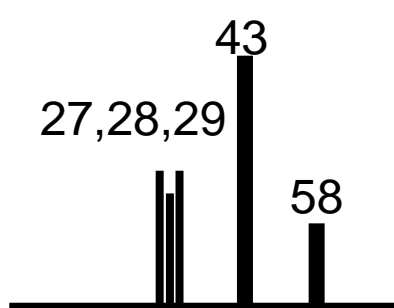
ここに注目

ライブラリー検索 (Library Search)

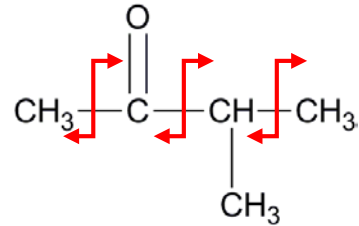
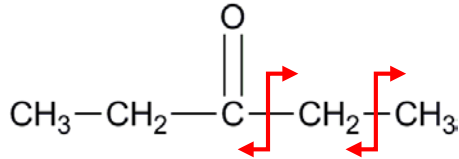
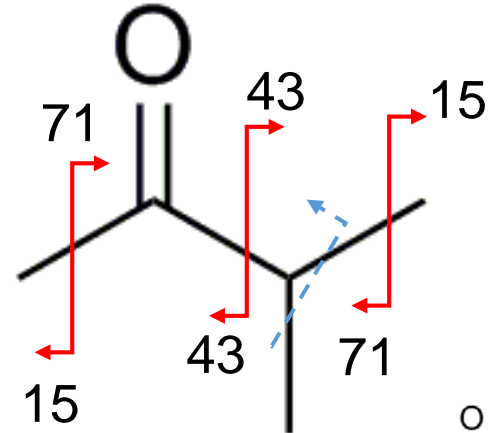
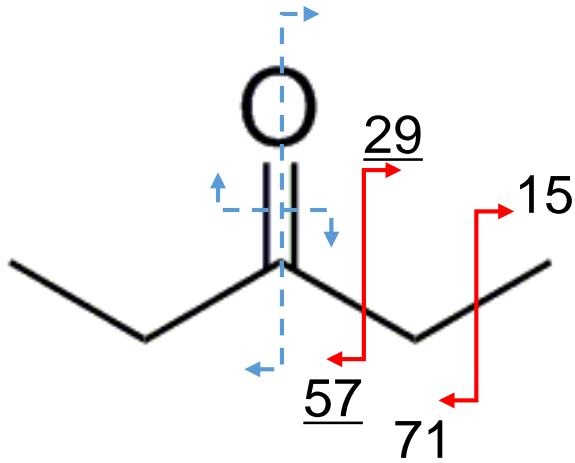
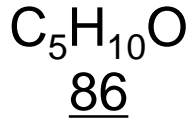


データベースを利用
→ 指紋照合と同じ

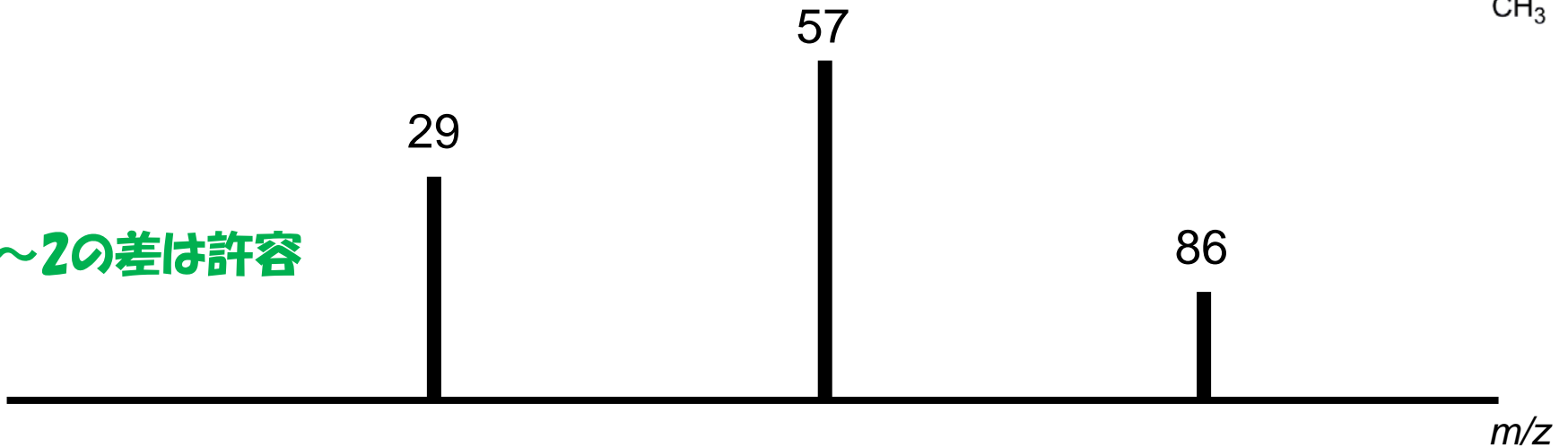
※偶然の一致もある



フラグメント (Fragment)

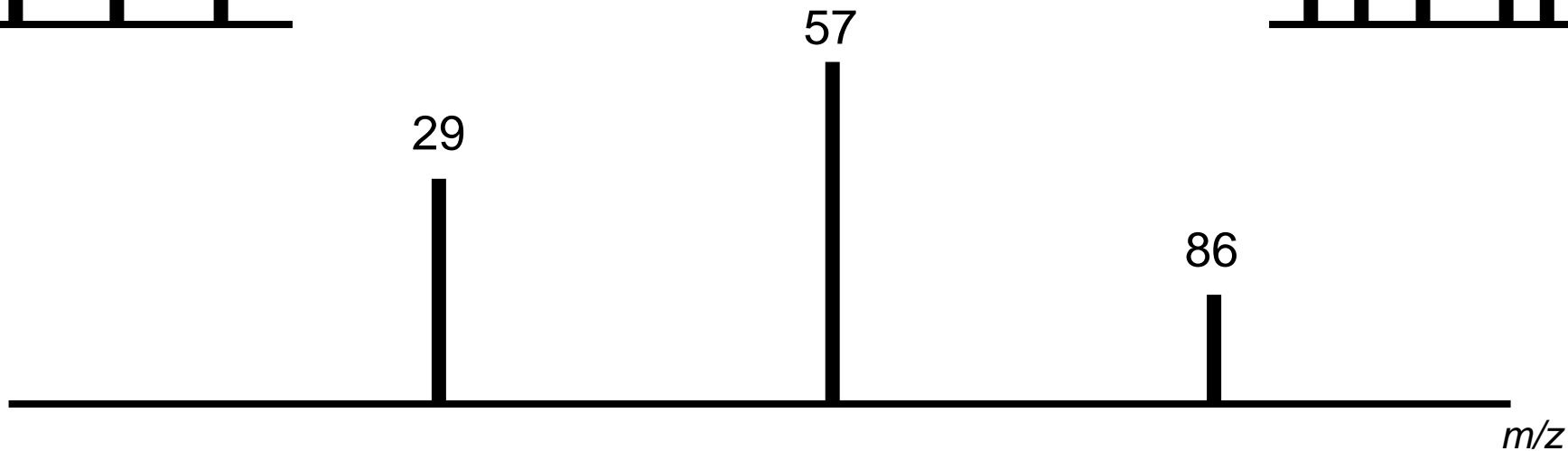
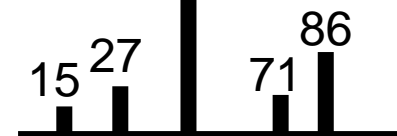
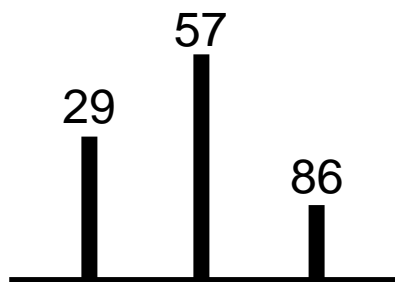
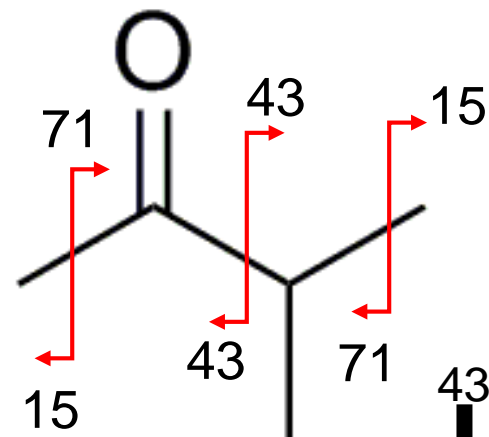
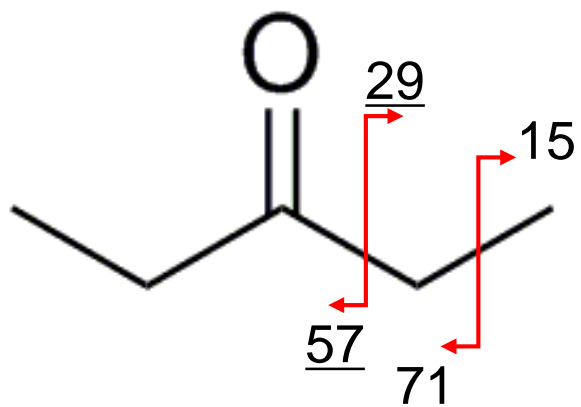


1~2の差は許容



フラグメント (Fragment)

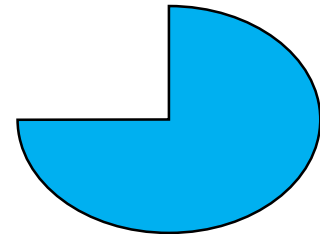
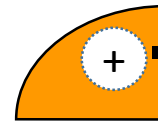
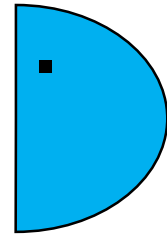
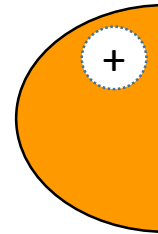
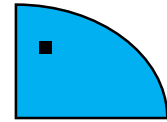
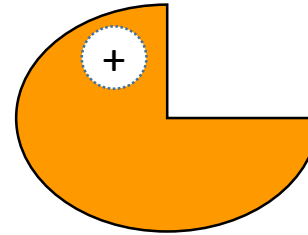
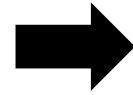
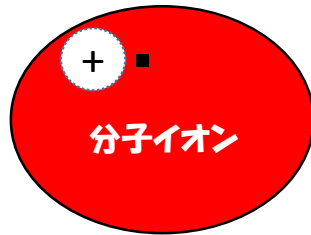
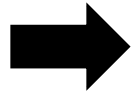
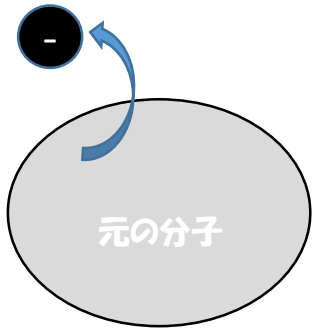
$C_5H_{10}O$
86
US=1



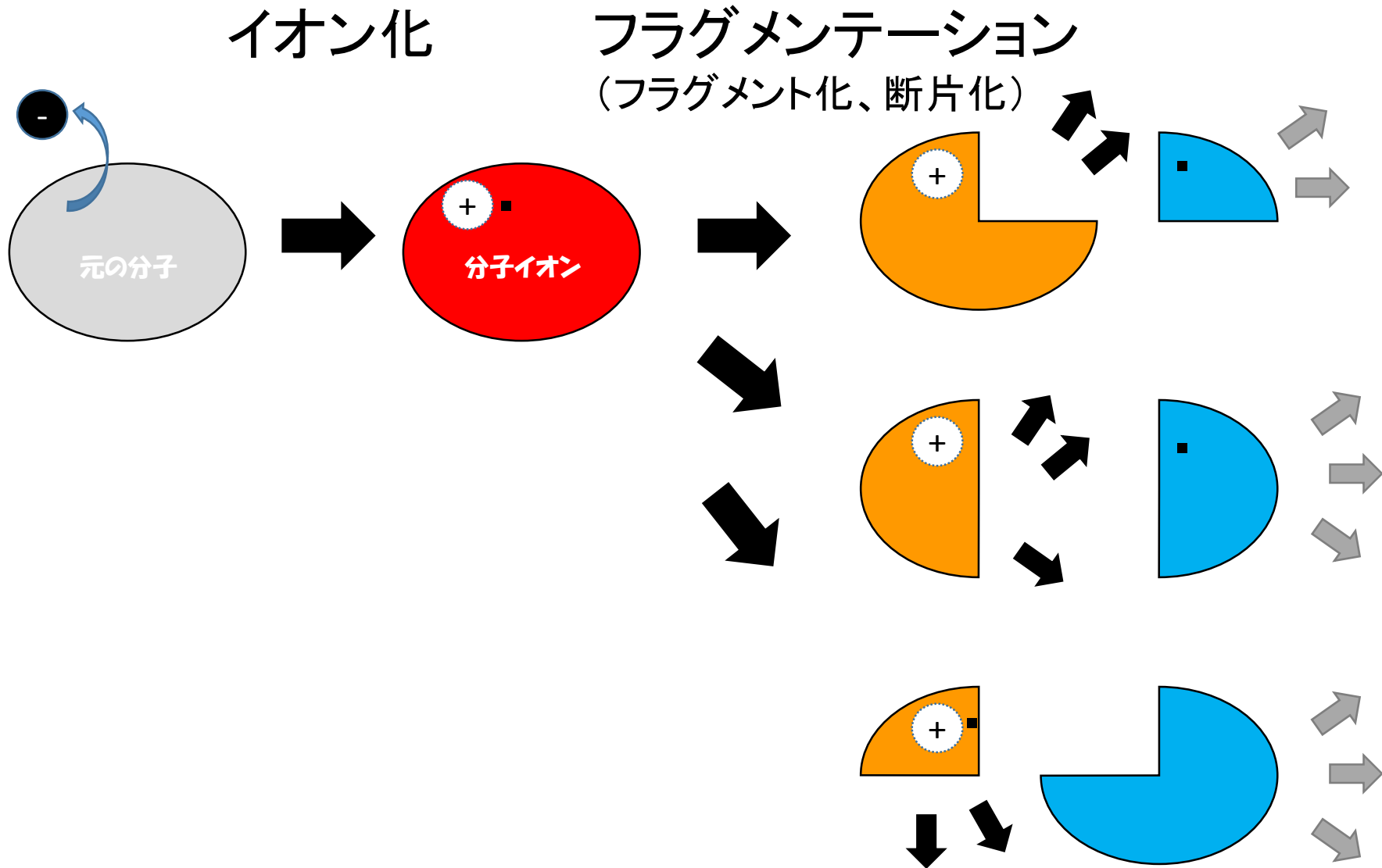
フラグメンテーション (Fragmentation)

イオン化

フラグメンテーション
(フラグメント化、断片化)



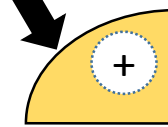
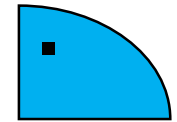
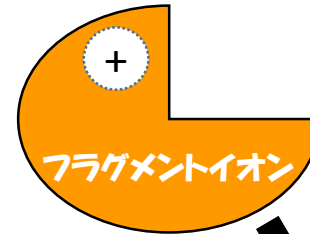
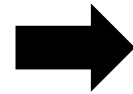
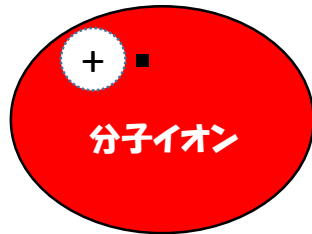
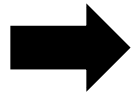
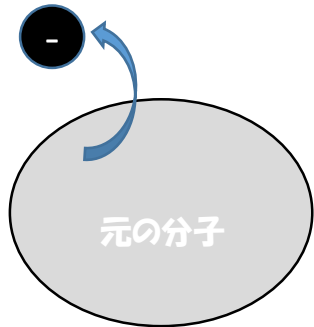
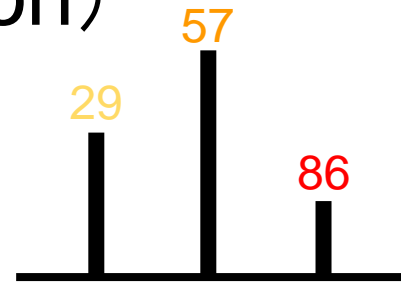
フラグメンテーション (Fragmentation)



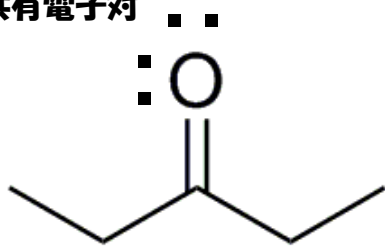
フラグメンテーション (Fragmentation)

イオン化

フラグメンテーション
(フラグメント化、断片化)

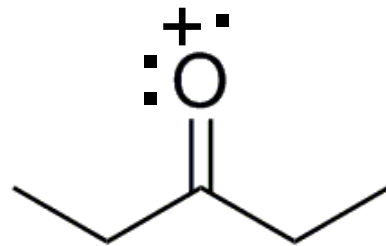


非共有電子対



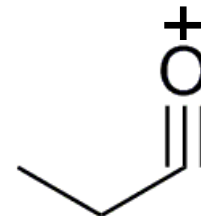
(86)

中性分子



86

ラジカルカチオン



57

カチオン

アニオン



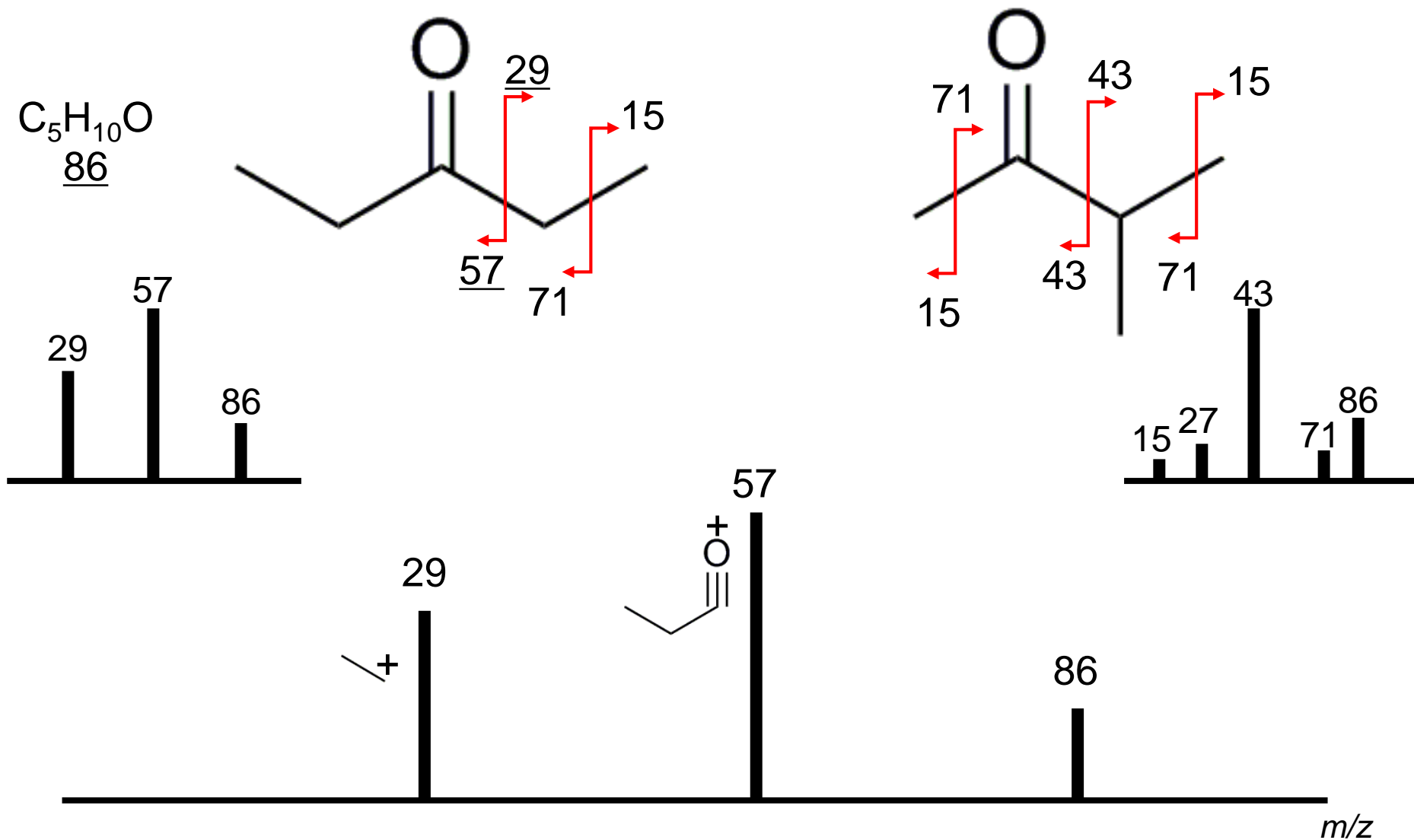
(29)

ラジカル

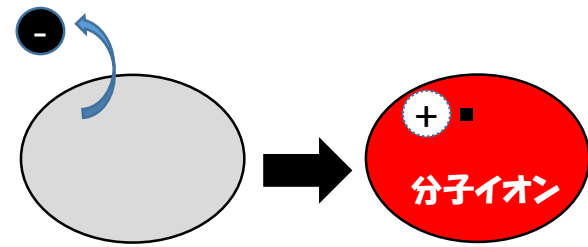


アニオン

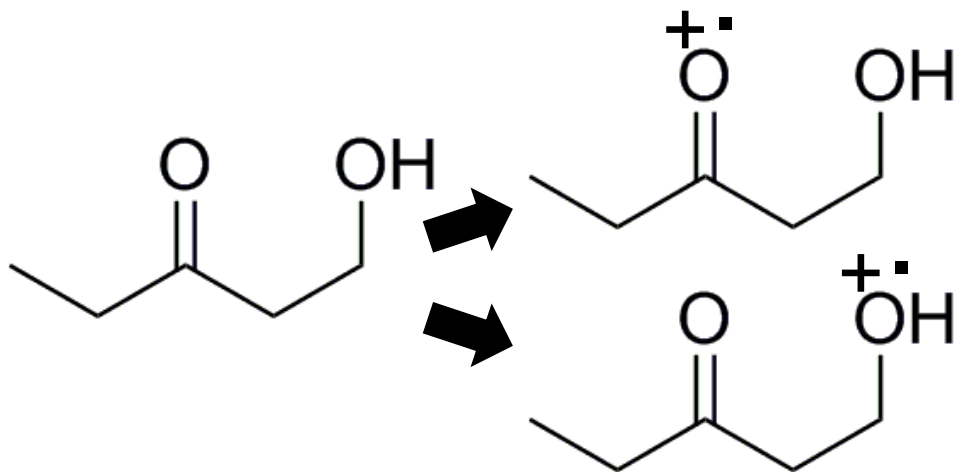
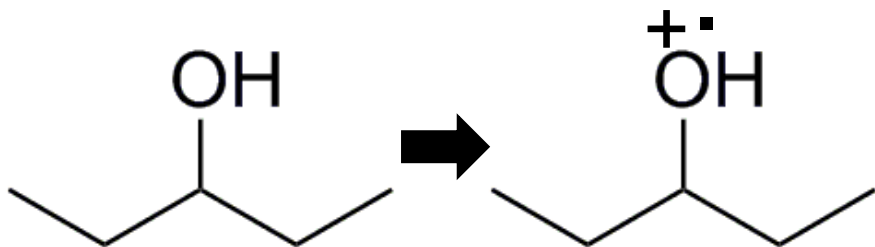
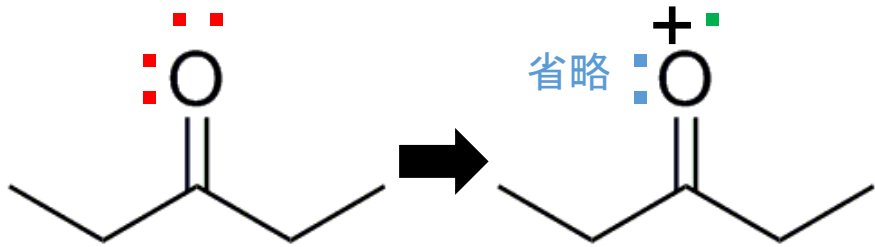
フラグメント (Fragment)



電子の取れやすさ

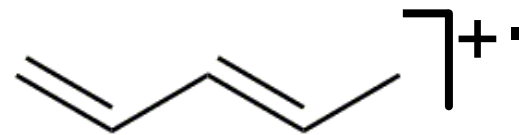
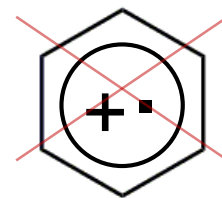
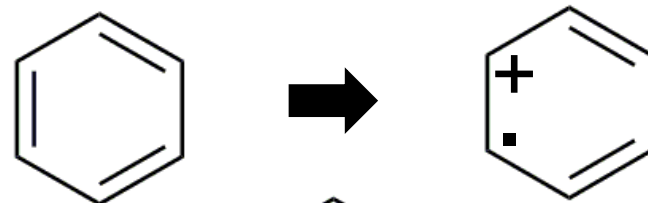
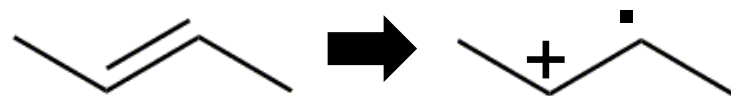


① 非共有電子対



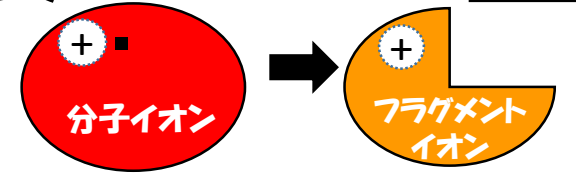
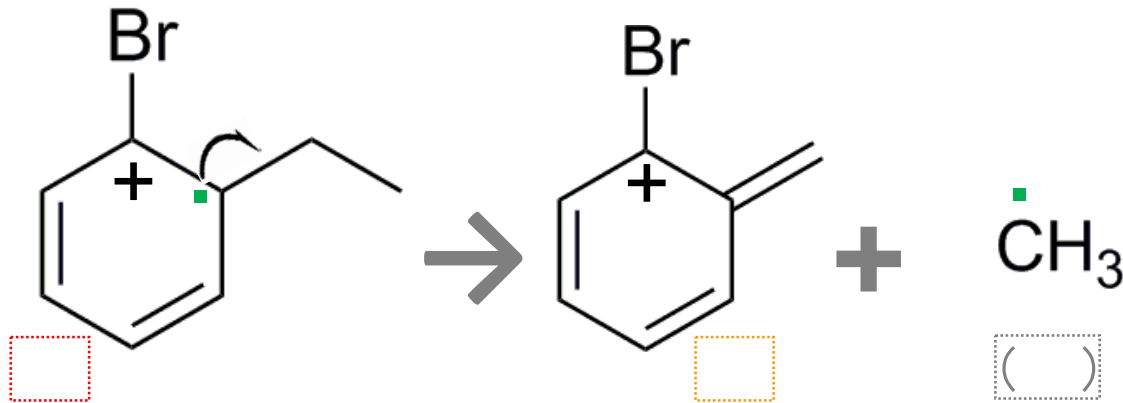
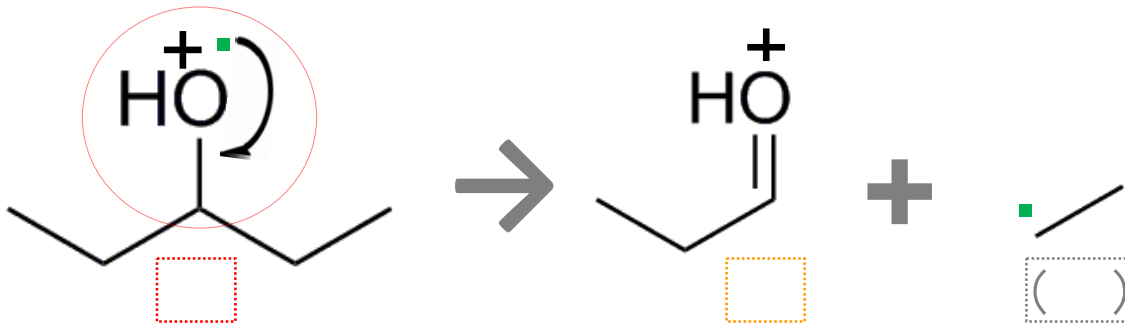
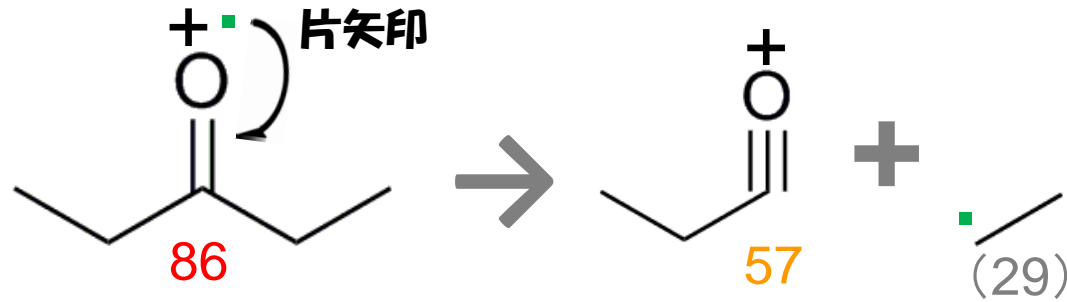
ラジカル
(不対電子)

② π電子 (二重結合、 三重結合)

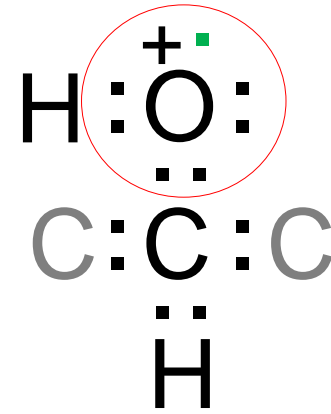


ラジカルによる結合開裂

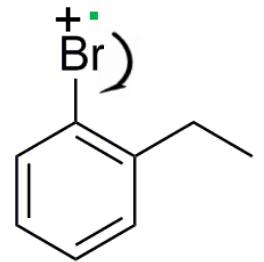
ラジカル
(不対電子)



(フラグメント)
検出できない

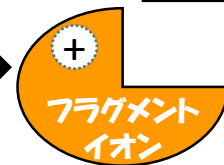
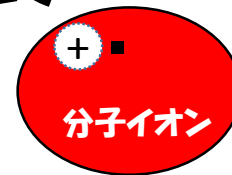
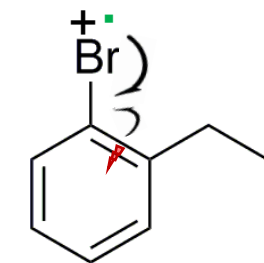
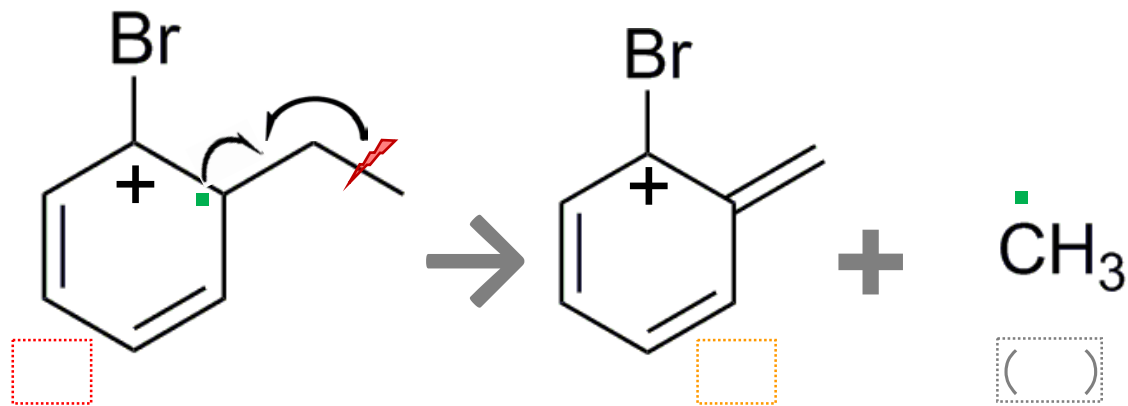
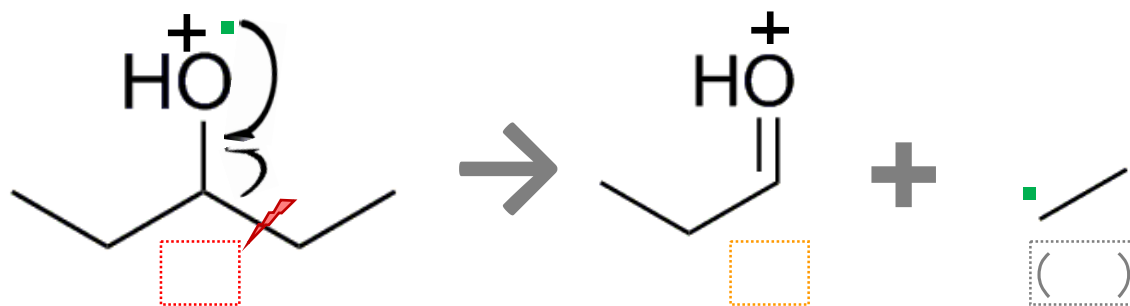
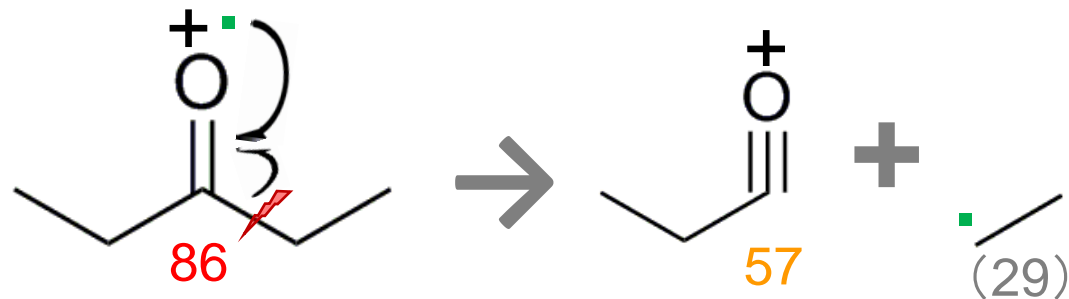


ラジカル
最外殻に
電子7個
↓
電子不足
↓
不安定
↓
エネルギー
大
↓
活発に動く



ラジカルによる結合開裂

ラジカル
(不対電子)

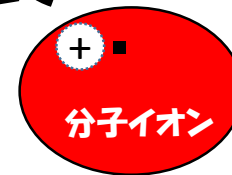
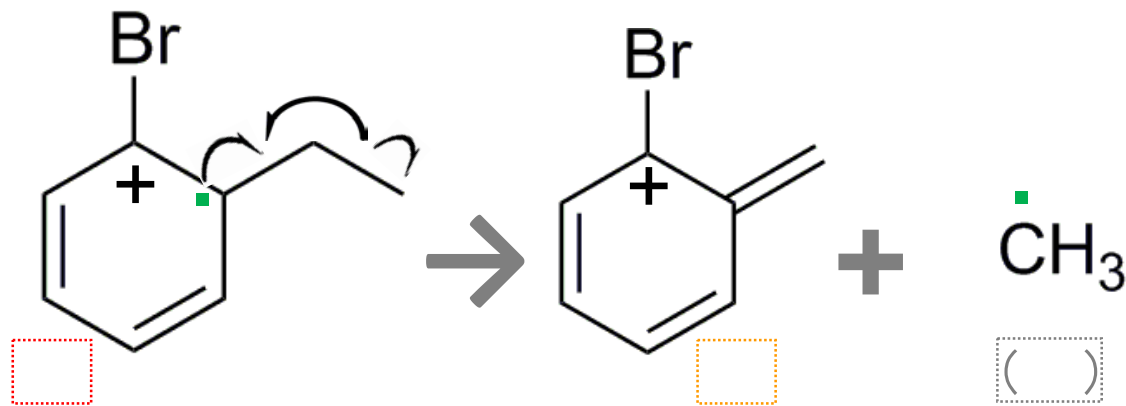
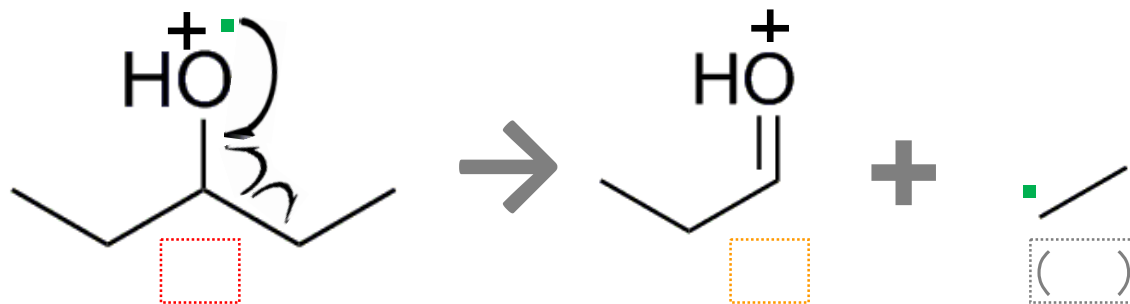
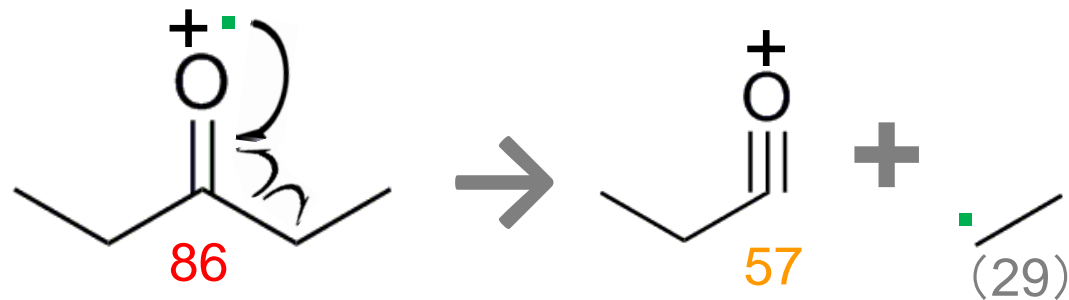


(フラグメント)
検出できない

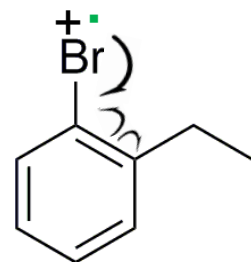
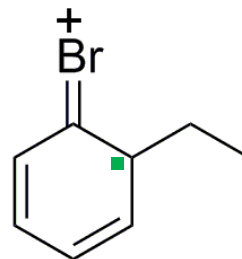


ラジカルによる結合開裂

ラジカル
(不対電子)

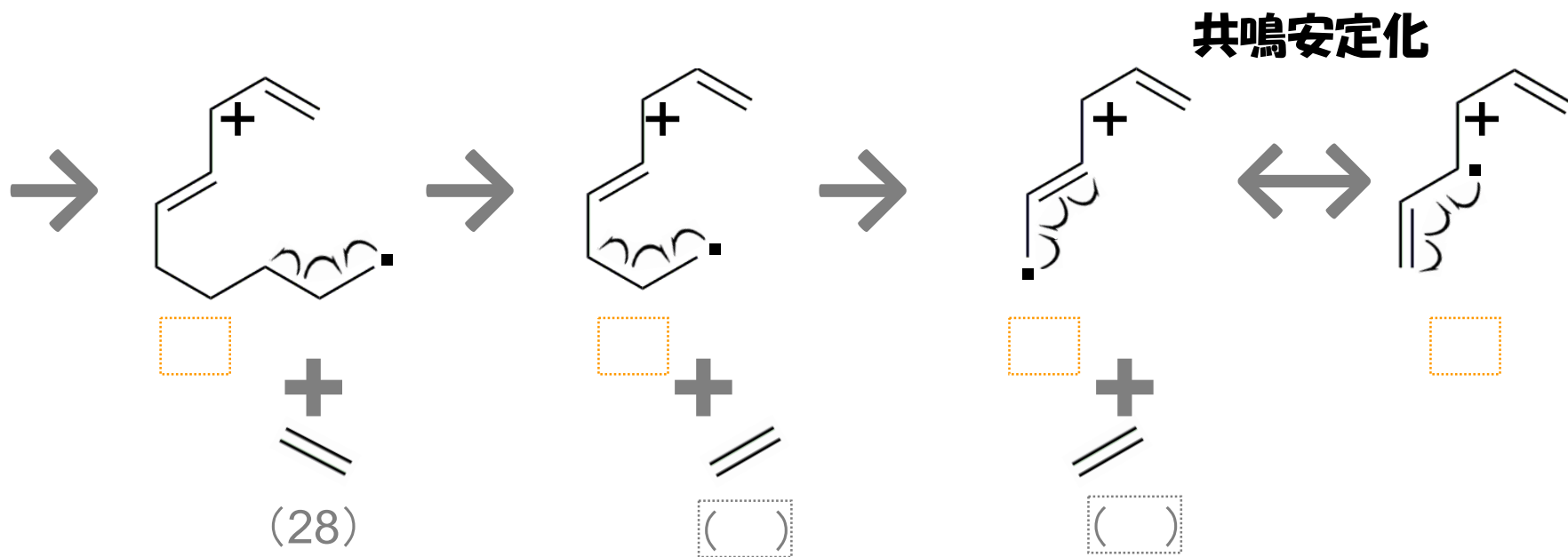
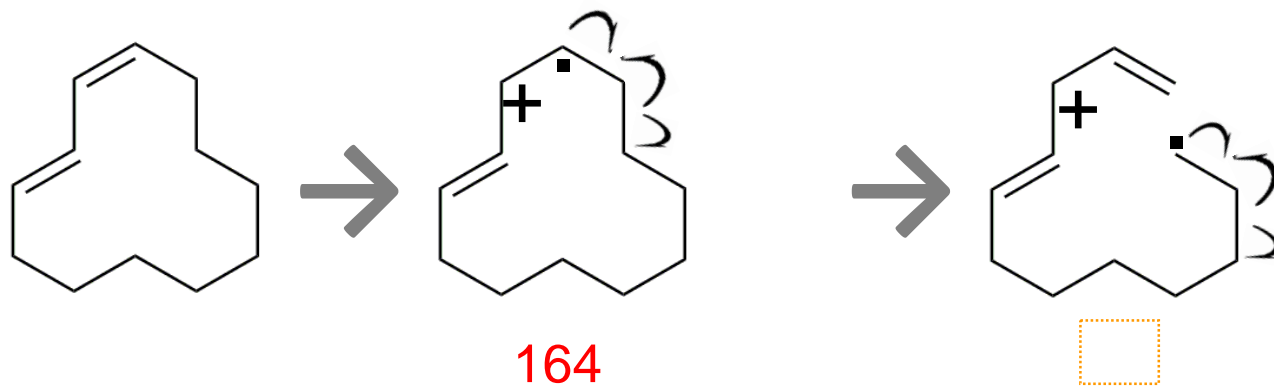
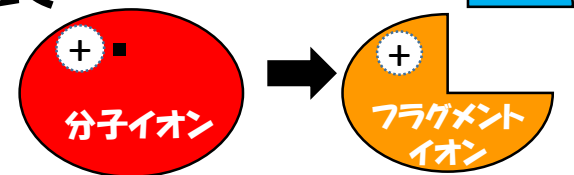


(フラグメント)
検出できない



ラジカルによる結合開裂

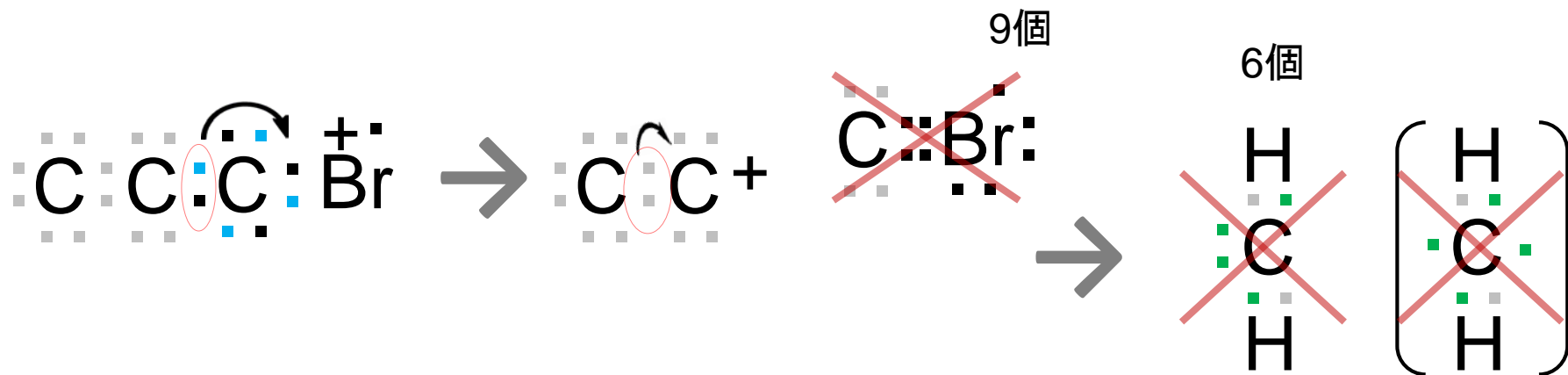
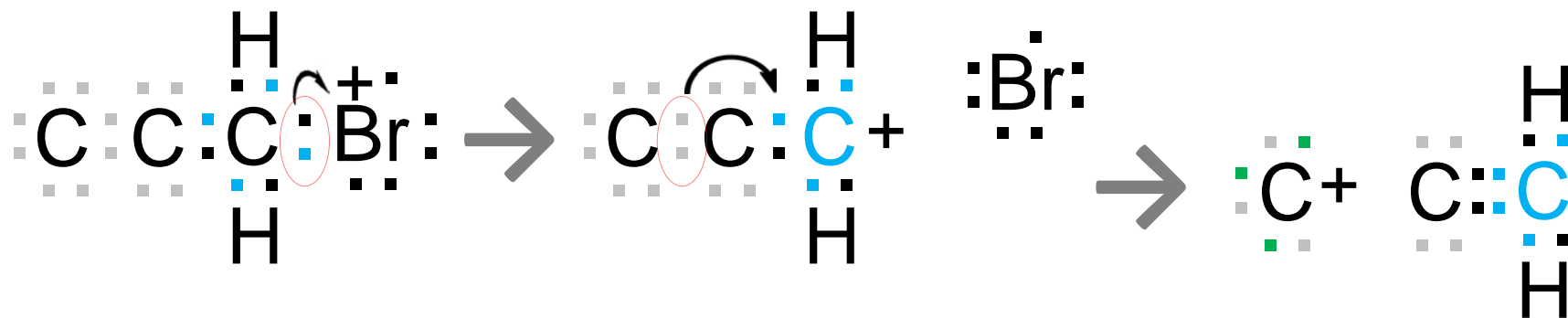
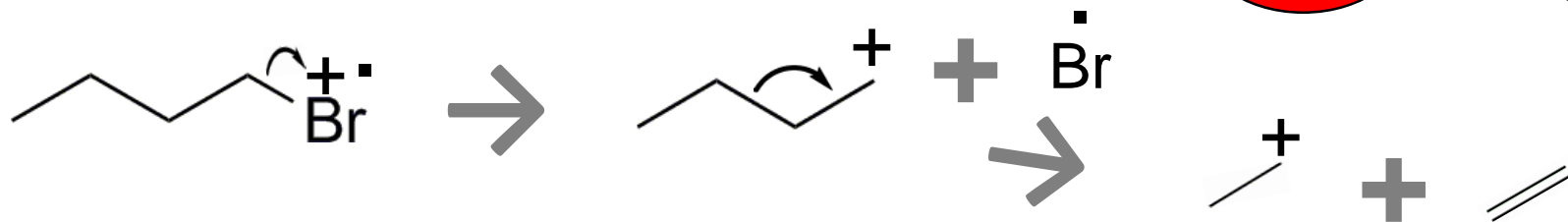
(フラグメント)
検出できない



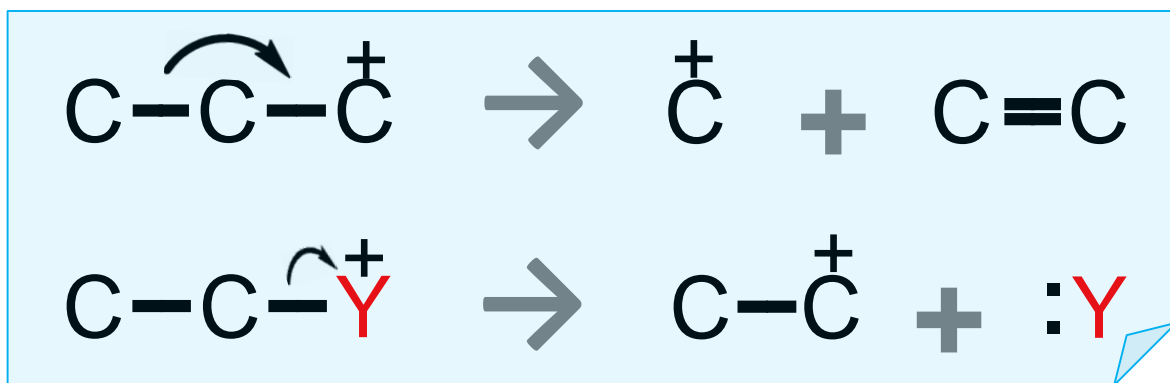
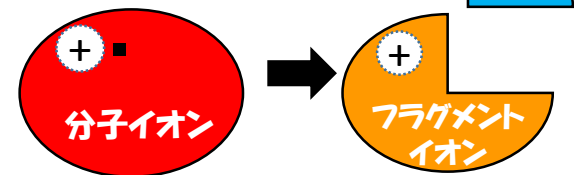
正電荷による結合開裂

(フラグメント)
検出できない

両矢印



結合開裂

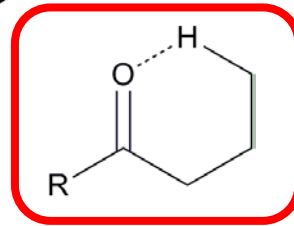
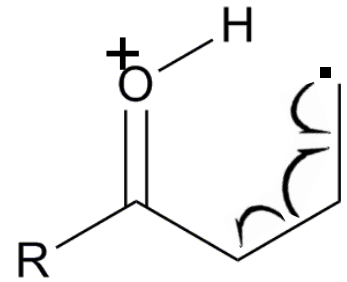
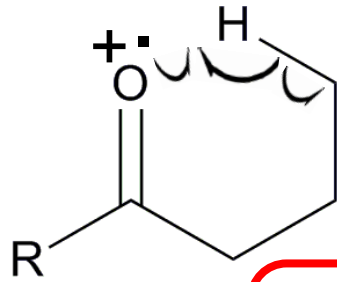
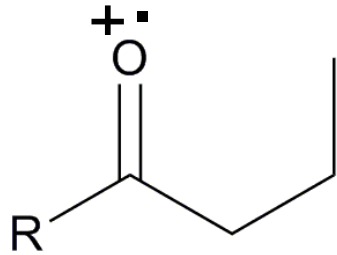
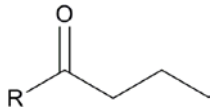


原則は有機化学と同じ
アリル位は安定

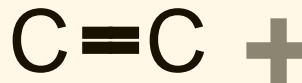
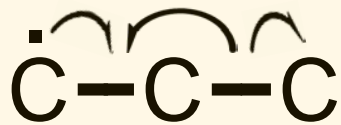
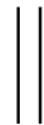
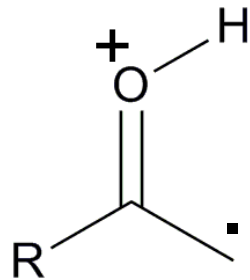
Y=O, N, X
(C以外)



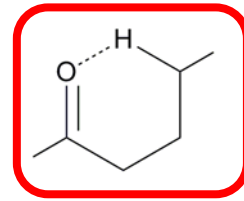
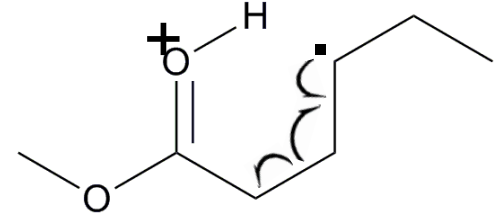
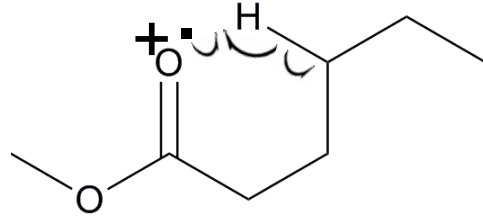
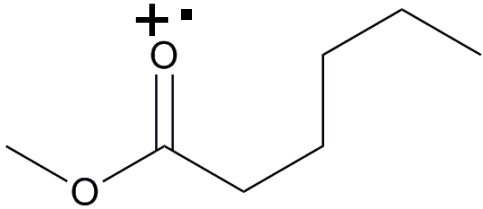
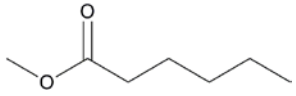
マクラファティー開裂



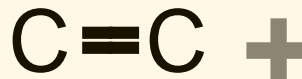
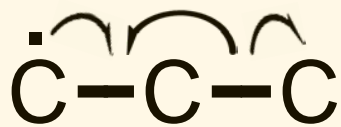
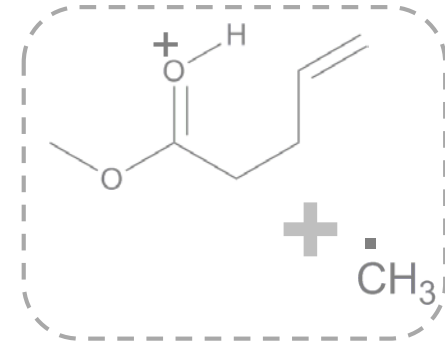
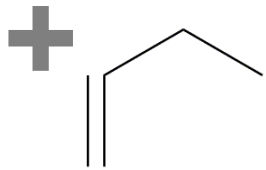
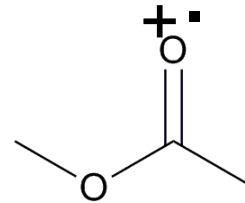
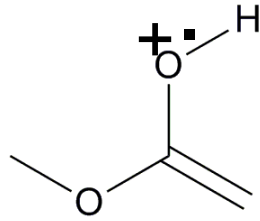
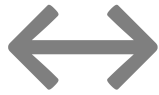
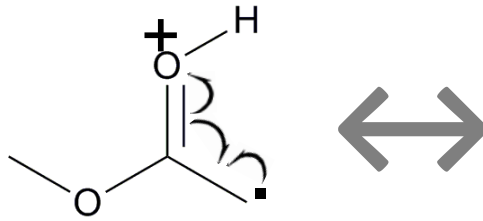
6員環



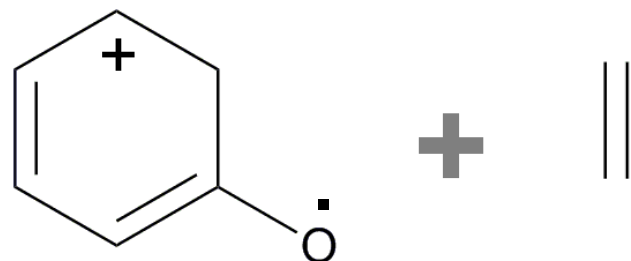
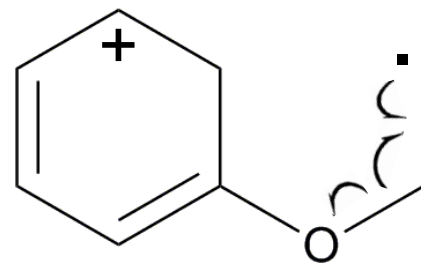
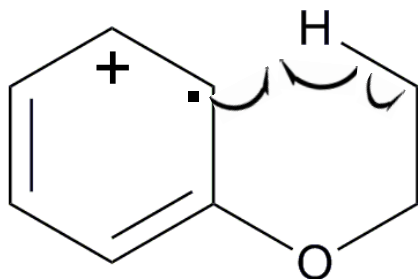
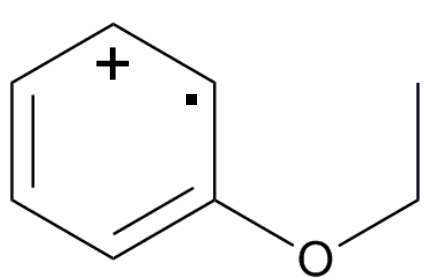
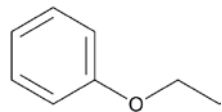
マクラファティー開裂



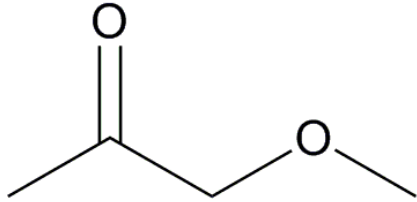
6員環



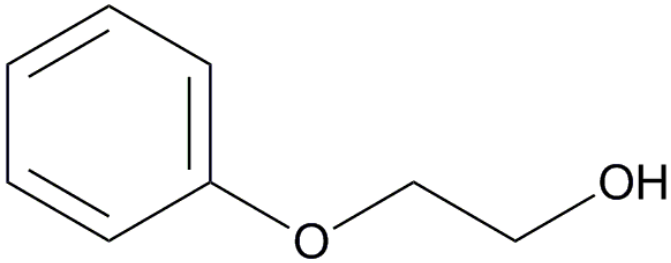
マクラファティー開裂



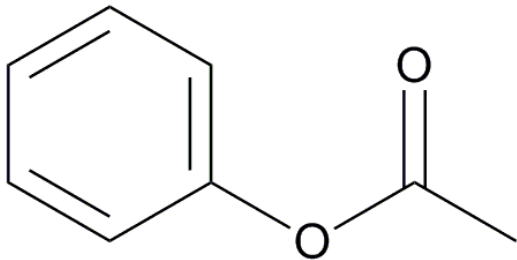
マクラファティー開裂



92が生成



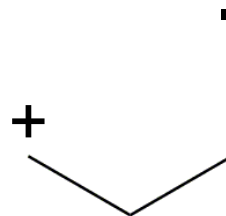
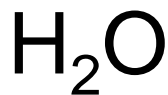
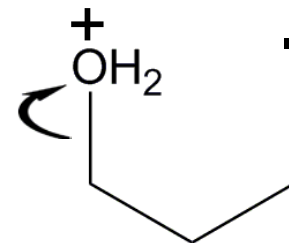
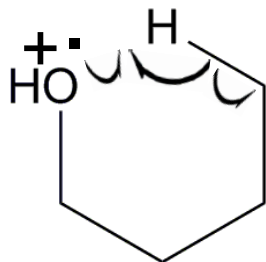
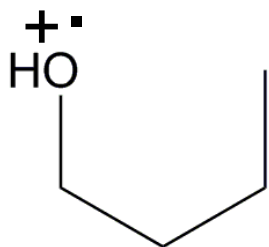
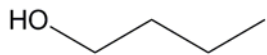
94が生成



94が生成



水(H₂O)の脱離 安定な中性分子

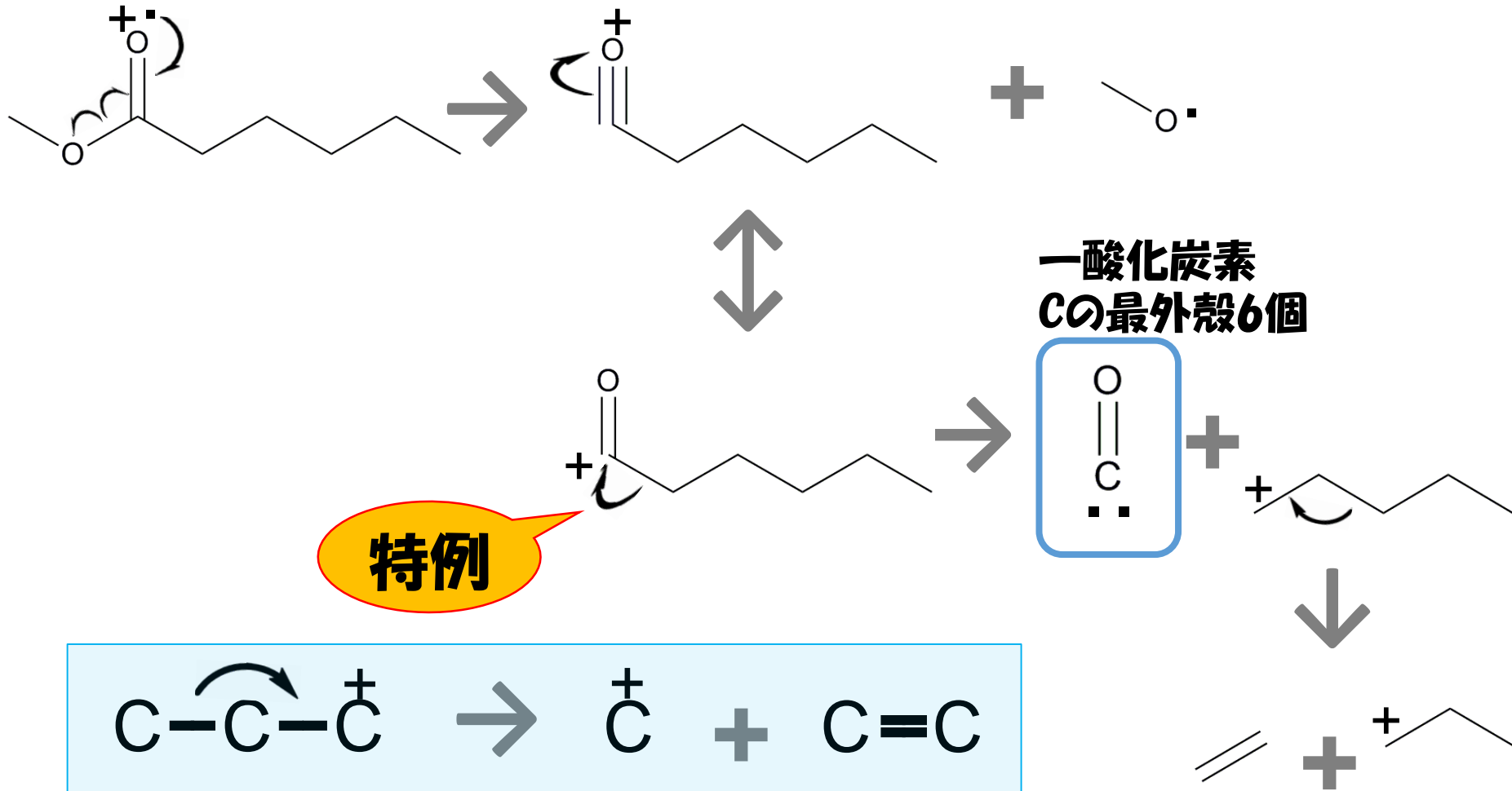


ラジカルの
移動も起こる

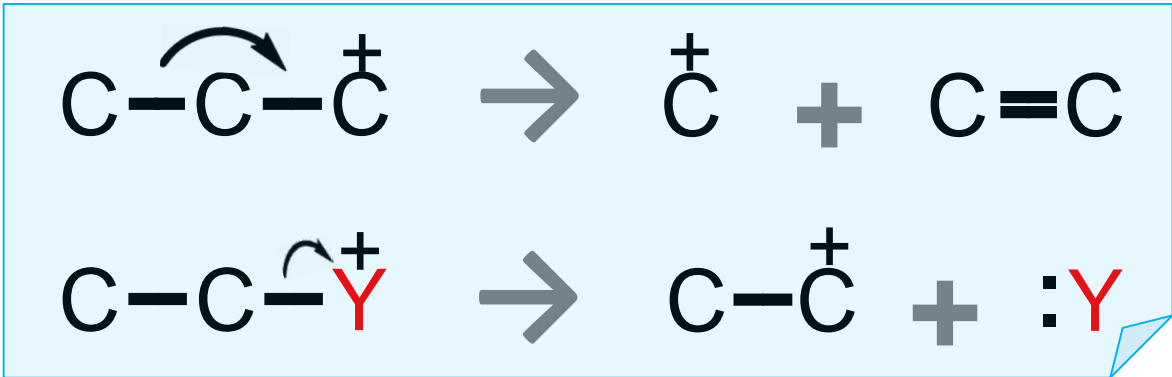


一酸化炭素 (C=O) の脱離

安定な中性分子

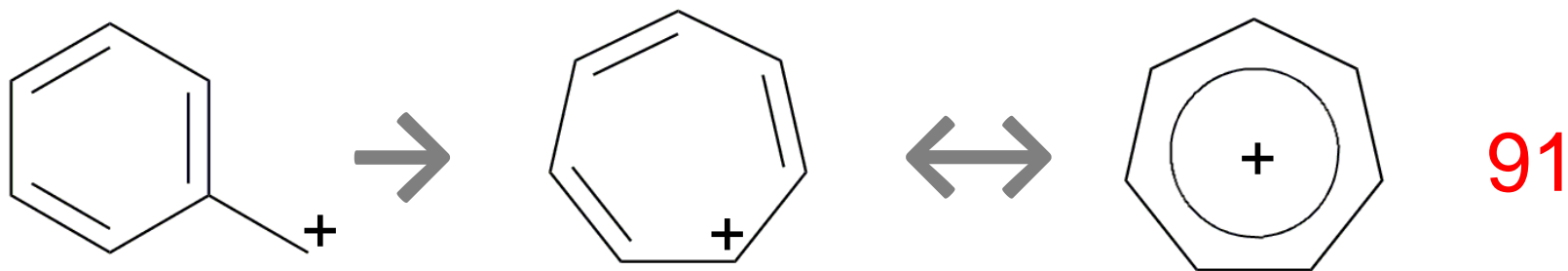
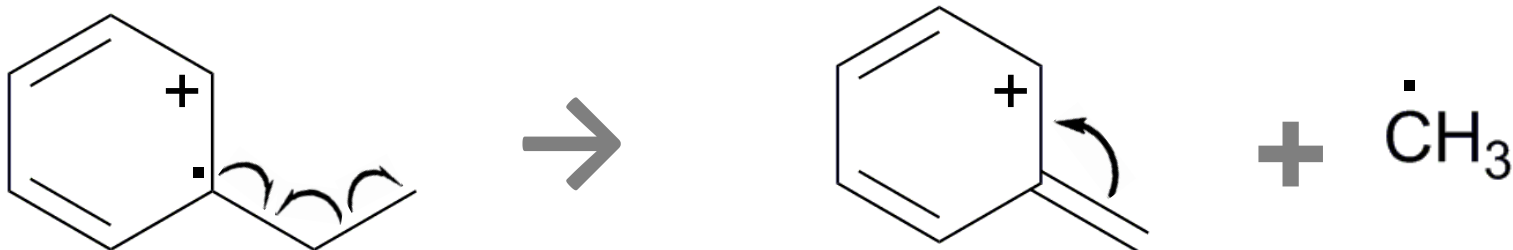
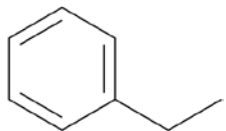


特例



トロピリウムカチオンの生成

安定なカチオン

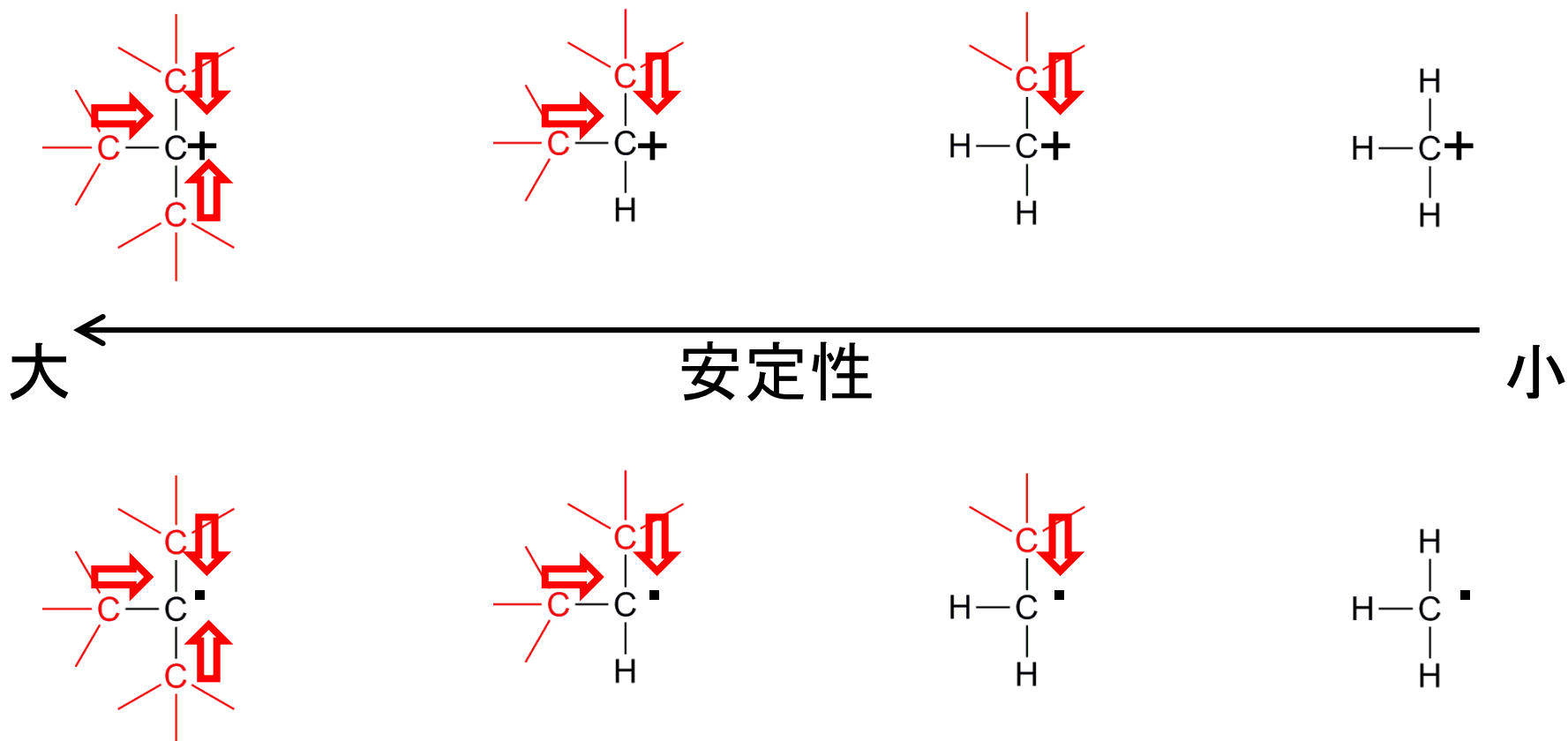


トロピリウムカチオン
芳香族性

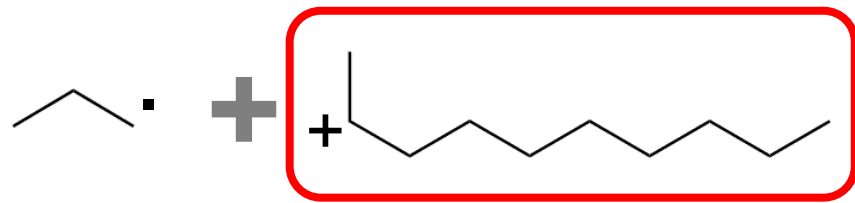
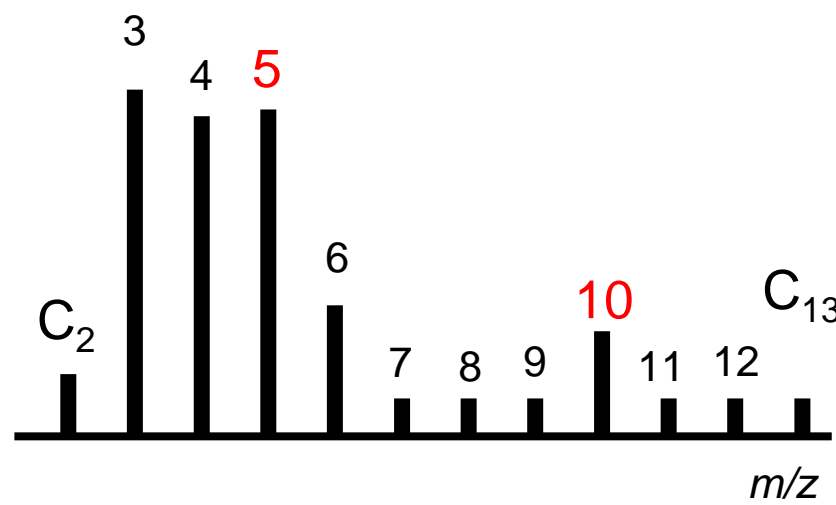
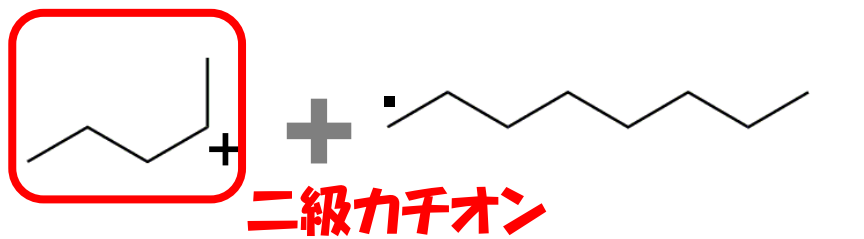
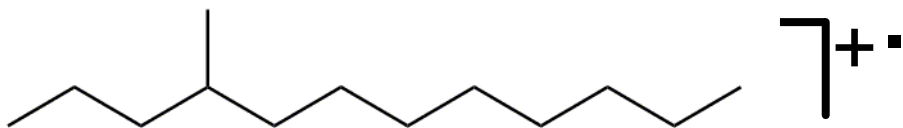
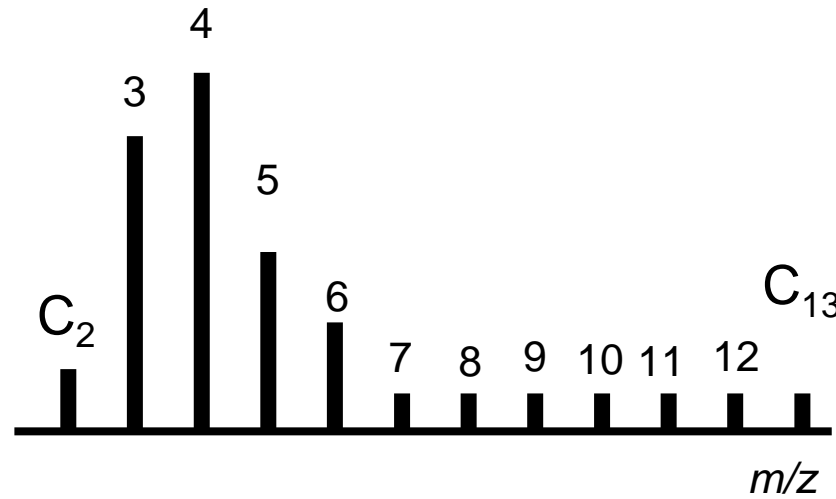
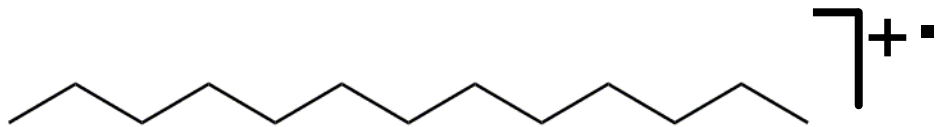


アルキル基による安定化

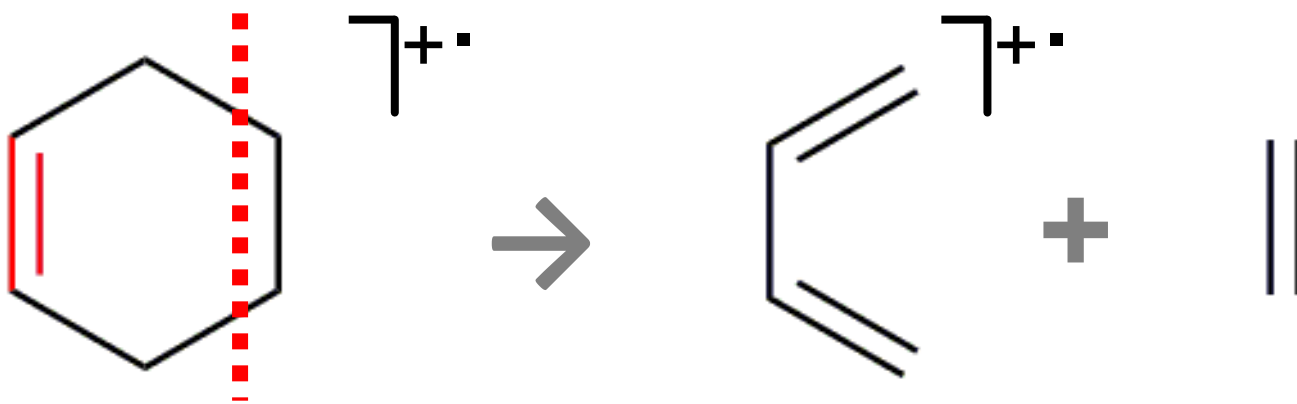
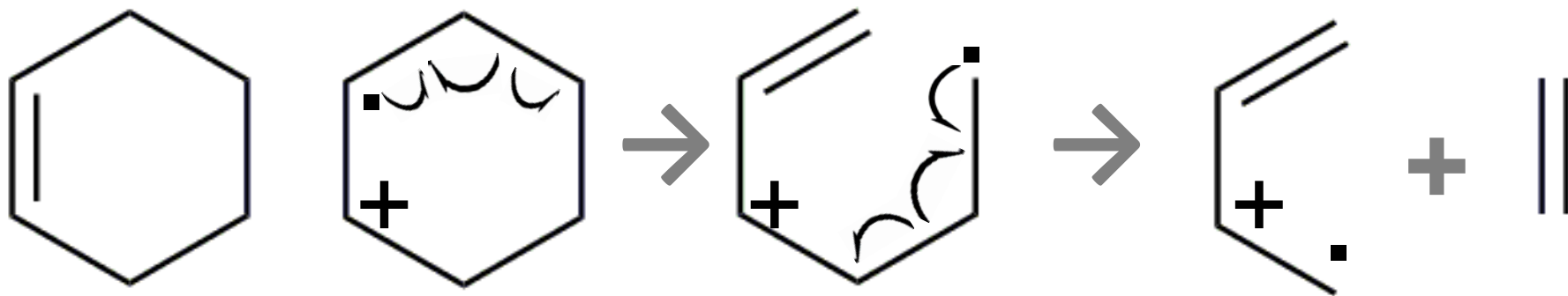
カチオン、ラジカルへ電子供与



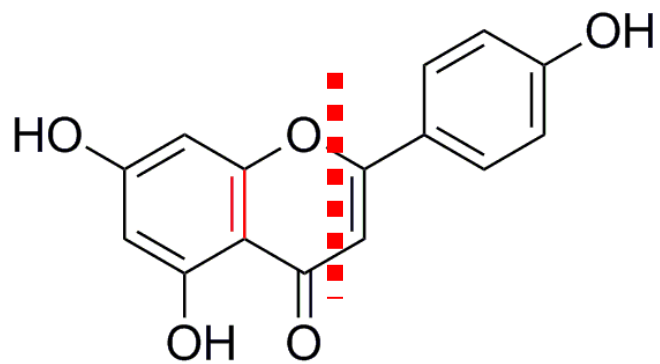
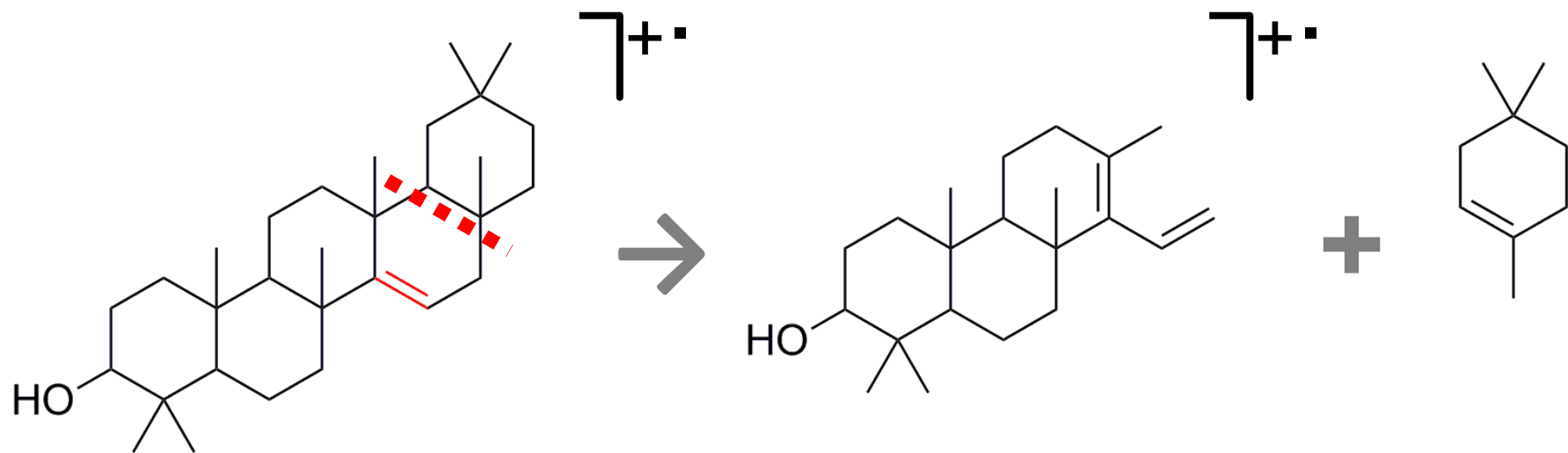
分岐アルカンのフラグメンテーション



逆ディールスアルダー (retro-Diels-Alder)

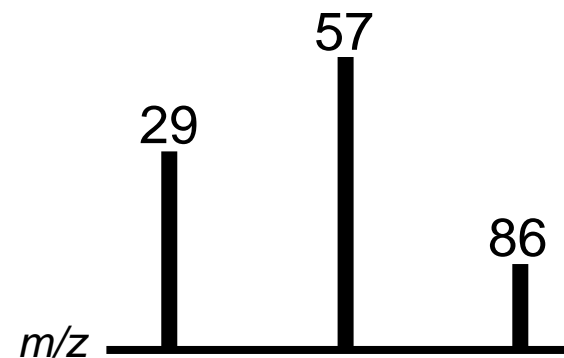
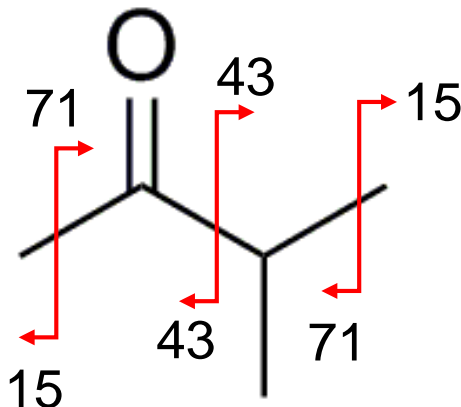
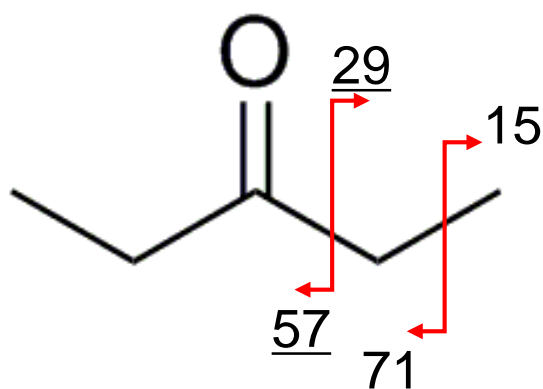


逆ディールスアルダー (retro-Diels-Alder)

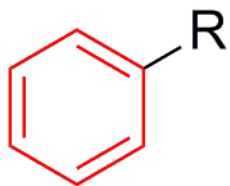


構造解析の手順

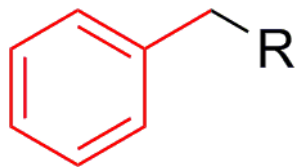
- ① **マススペクトル**の一番右のピークから分子の質量を読み取る 86
BrやClが含まれる場合は同位体パターンに注意
- ② NMRスペクトルから炭素数、水素数を読み取る 炭素5個、水素10個
- ③ 炭素、水素以外の含有元素を予想し $86 - (12 \times 5 + 1 \times 10) = 16$ 残りは酸素1個
分子式を決め、**不飽和度**を計算する $C_5H_{10}O$ 、US=1
- ④ **マススペクトル**に**特徴的なピーク**があれば
部分構造を挙げておく $29 \cdots Et(CH_3CH_2-)$
- ⑤ NMR、IRで構造を推定する
- ⑥ 構造式の結合に線引きし発生しそうな**断片**を書き込む
- ⑦ マススペクトルの**フラグメントイオン**と予想した断片を照合する
- ⑧ 断片の生成経路を考え検証する



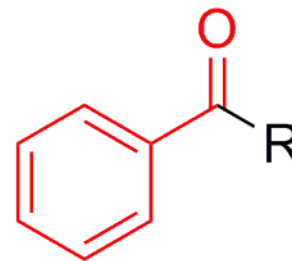
特徴的なピークを出す部分構造



77



91



105



-15

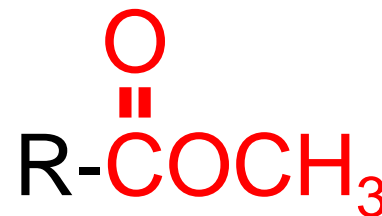


-17

-18



-45

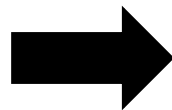


-31

質量分析計 (Mass Spectrometer)

分離装置
LC、GC

イオン源

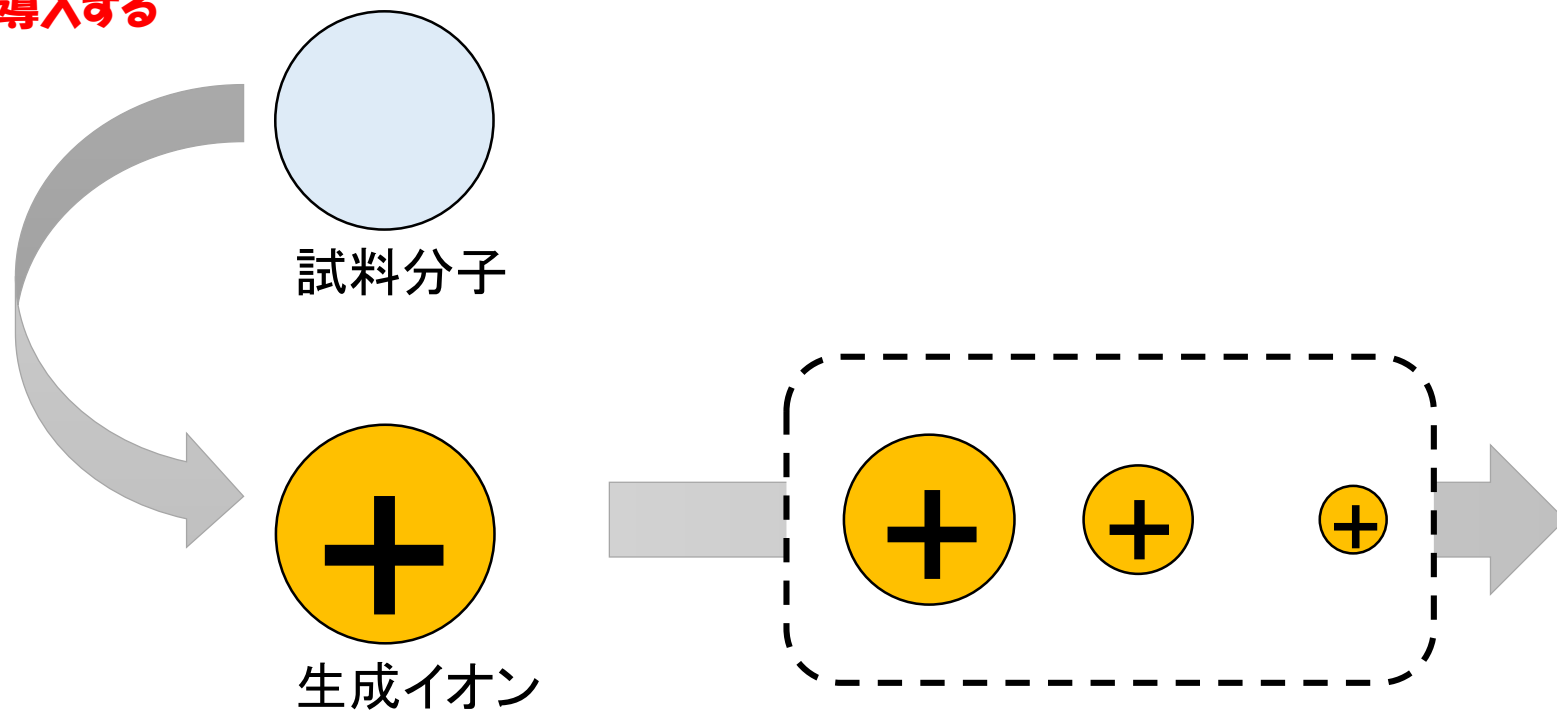


分析部

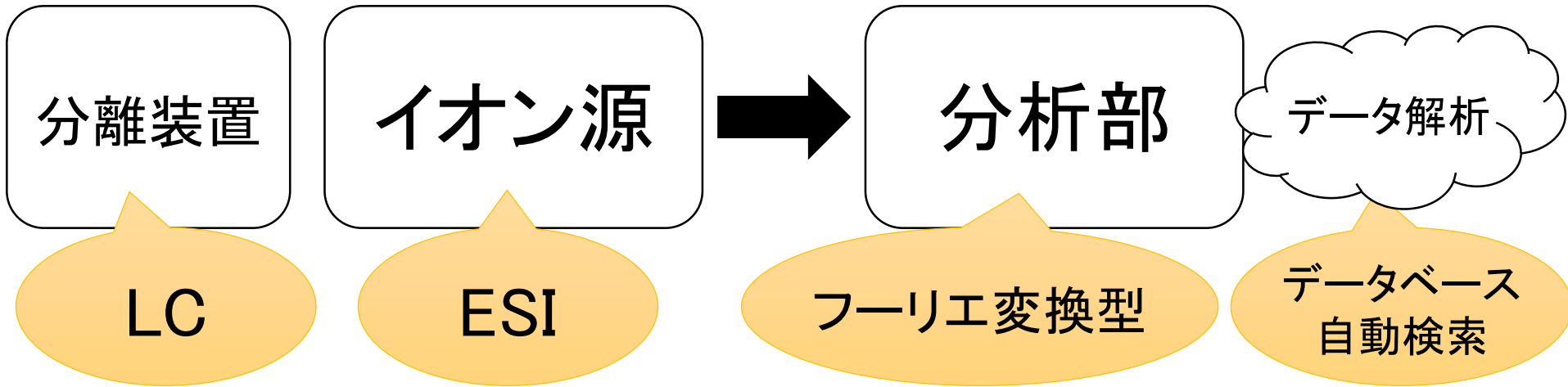
混合物を分離しつつ
順にMSへ導入する

分子をイオンにする

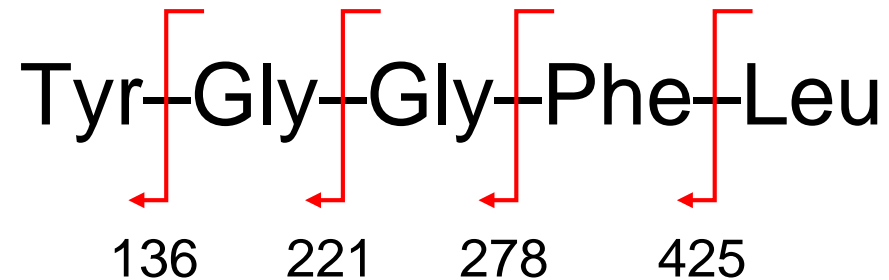
イオンの質量を求める



最近の質量分析法



- ・MS/MS, MSⁿ
- ・イメージング
同位体顕微鏡
- ・直接分析(かざすだけ)
- ・細胞一個



イオン化 (Ionization)

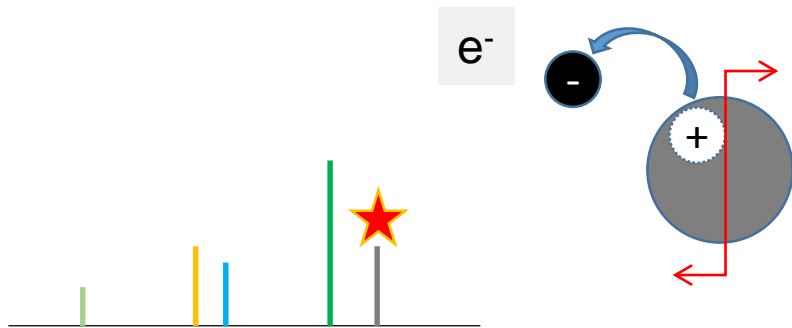
ソフトなイオン化 Soft Ionization



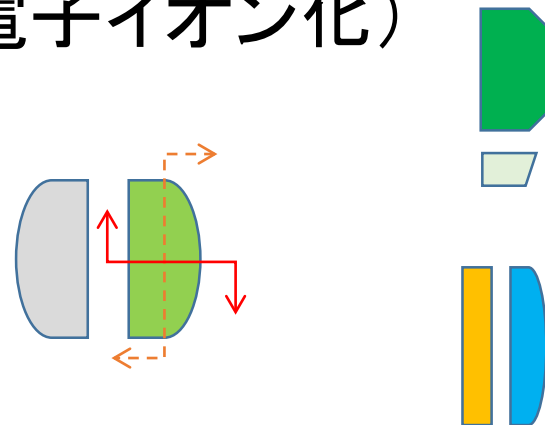
- ・ESI (エレクトロスプレーイオン化)
- ・MALDI (マトリックス支援レーザー脱離イオン化)
- ・FI (電界イオン化)
- ・CI, APCI, FAB

元の分子の質量、分子式 (精密質量) がわかる

ハードなイオン化 Hard Ionization



- ・EI (電子イオン化)



壊れ方から部分的な構造がわかる

フラグメント (Fragment)

