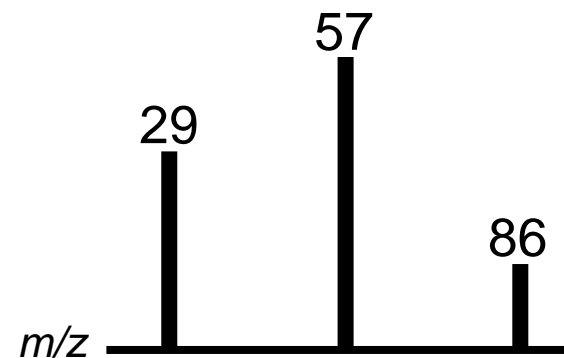
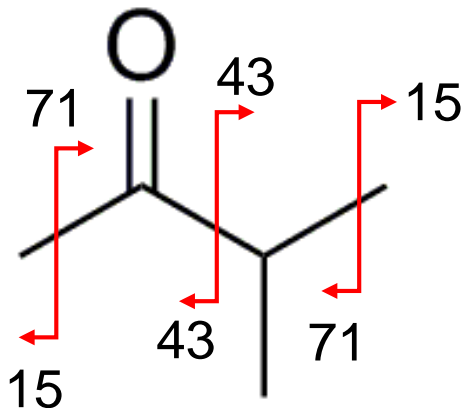
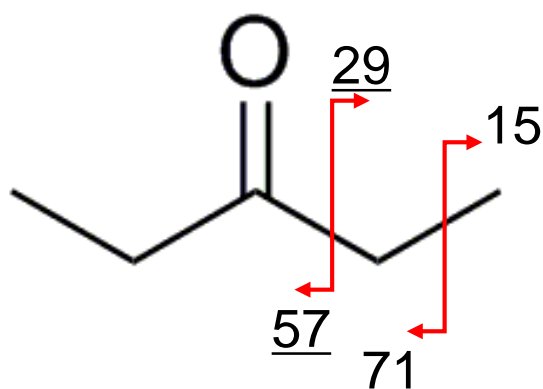


構造解析の手順

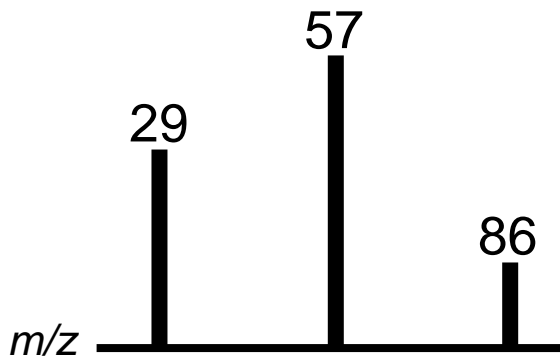
- ① **マススペクトル**の一番右のピークから分子の質量を読み取る 86
BrやClが含まれる場合は同位体パターンに注意
- ② NMRスペクトルから炭素数、水素数を読み取る 炭素5個、水素10個
- ③ 炭素、水素以外の含有元素を予想し $86 - (12 \times 5 + 1 \times 10) = 16$ 残りは酸素1個
分子式を決め、**不飽和度**を計算する $C_5H_{10}O$ 、US=1
- ④ **マススペクトル**に特徴的なピークがあれば
部分構造を挙げておく $29 \cdots Et(CH_3CH_2-)$
- ⑤ NMR、IRで構造を推定する
- ⑥ 構造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



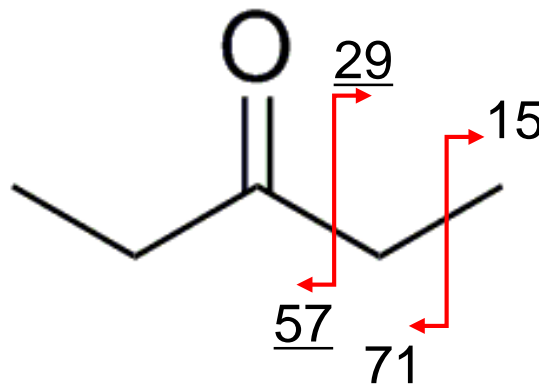
フラグメント解析

- 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

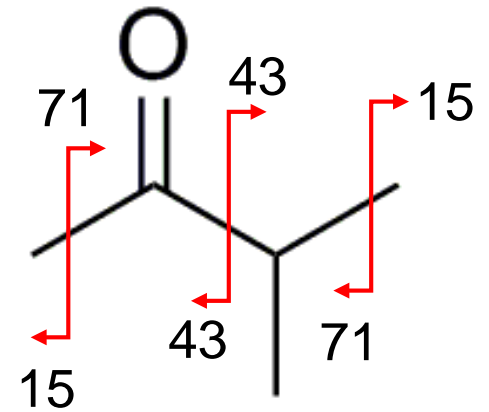
フラグメントの説明が付かない構造を却下し
消去法で候補を絞る(1~2の差は許容)



候補1



候補2

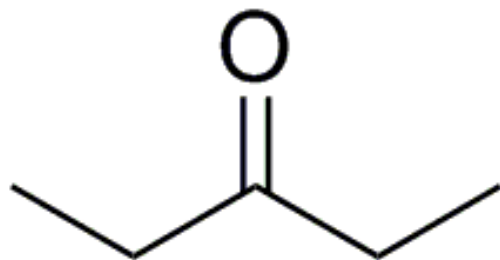


29、57の説明が付かない
→却下

フラグメント解析練習1

事前準備：候補の構造式の分子式、質量、不飽和度を確認

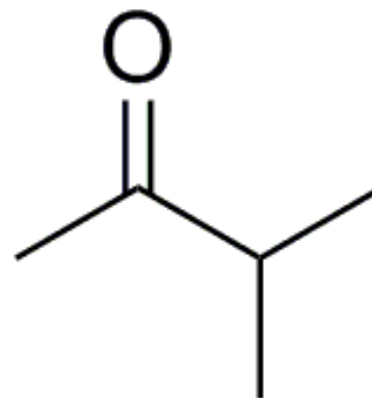
フラグメント予想：構造式に線引きし、そこより各側の質量を計算



分子式 _____

質量 _____

不飽和度 _____



分子式 _____

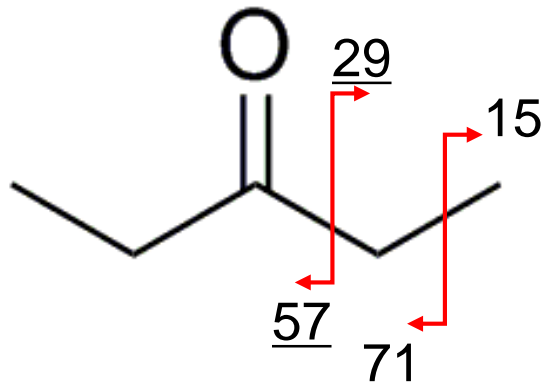
質量 _____

不飽和度 _____

フラグメント解析練習1

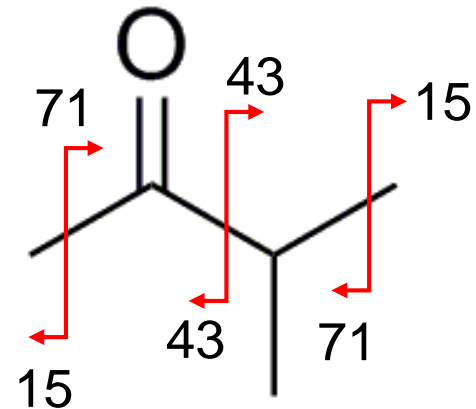
事前準備：候補の構造式の分子式、質量、不飽和度を確認

フラグメント予想：構造式に線引きし、そこより各側の質量を計算



分子式 $C_5H_{10}O$
質量 86
不飽和度 $5 - 10/2 + 1 = 1$

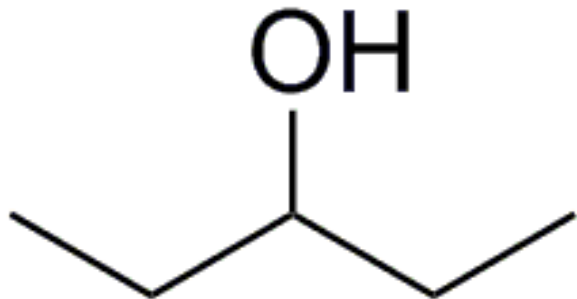
二重結合が1個、
環が0個なので1が良い



分子式 $C_5H_{10}O$
質量 86
不飽和度 $5 - 10/2 + 1 = 1$

二重結合が1個、
環が0個なので1が良い

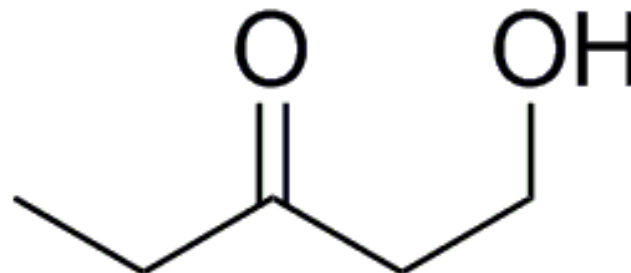
フラグメント解析練習2



分子式 _____

質量 _____

不飽和度 _____



分子式 _____

質量 _____

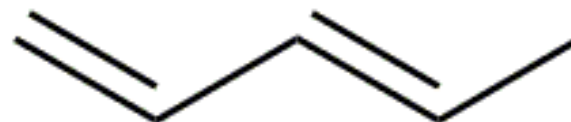
不飽和度 _____



分子式 _____

質量 _____

不飽和度 _____

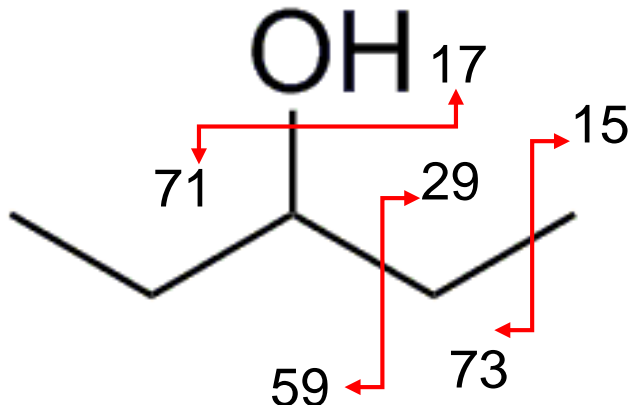


分子式 _____

質量 _____

不飽和度 _____

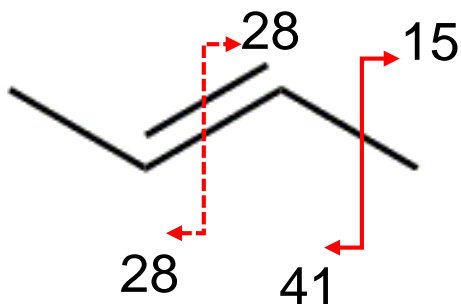
フラグメント解析練習2



分子式 $C_5H_{12}O$

質量 88

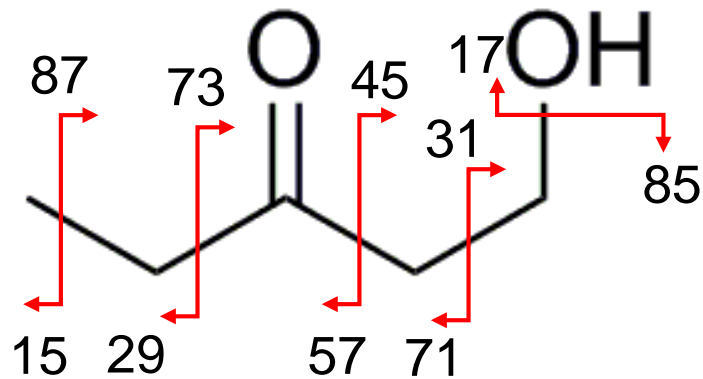
不飽和度 $5 - 12/2 + 1 = 0$



分子式 C_4H_8

質量 56

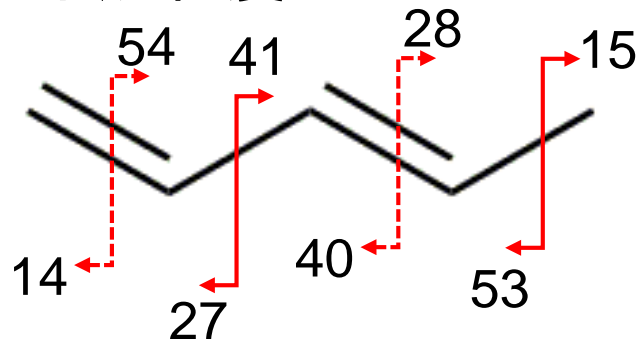
不飽和度 $4 - 8/2 + 1 = 1$



分子式 $C_5H_{10}O_2$

質量 102

不飽和度 $5 - 10/2 + 1 = 1$

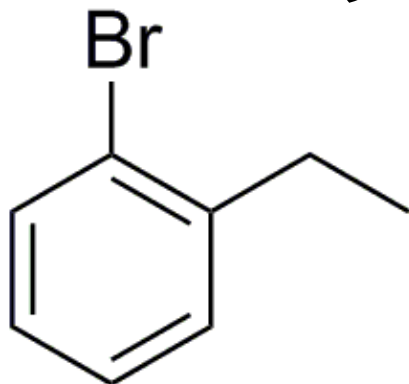


分子式 C_5H_8

質量 68

不飽和度 $5 - 8/2 + 1 = 2$

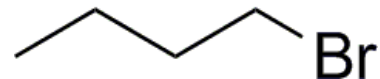
フラグメント解析練習3



分子式 _____

質量 _____

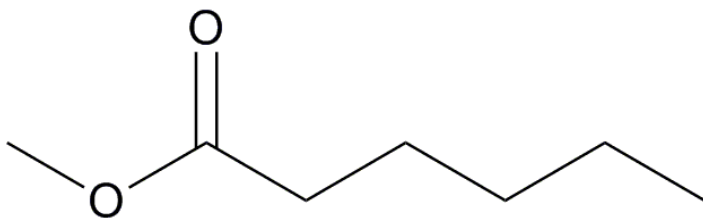
不飽和度 _____



分子式 _____

質量 _____

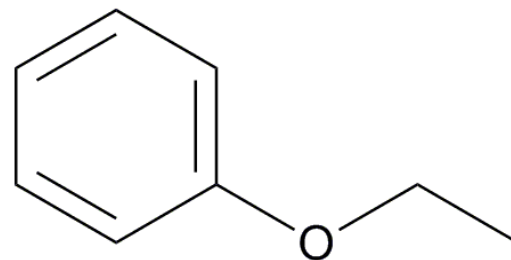
不飽和度 _____



分子式 _____

質量 _____

不飽和度 _____



分子式 _____

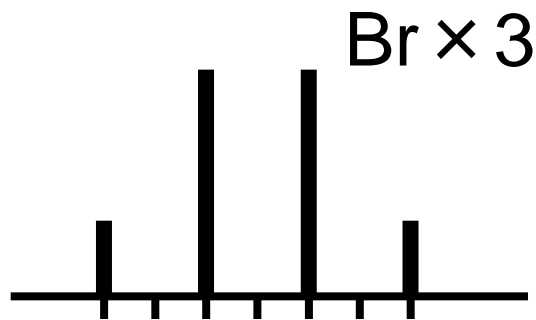
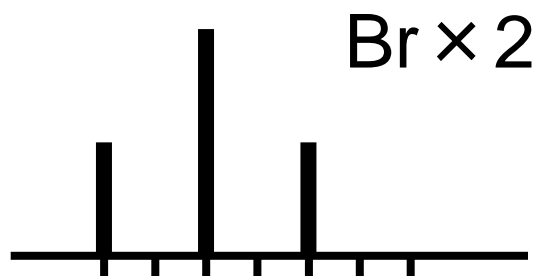
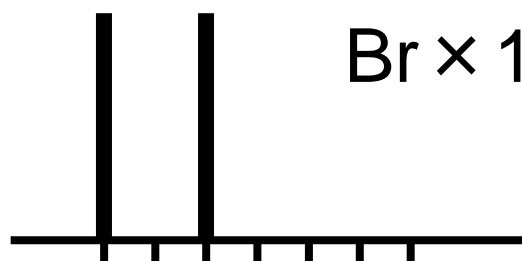
質量 _____

不飽和度 _____

Brは79で計算し、水素数としてカウントする

^{79}Br ^{81}Br
51% 49%

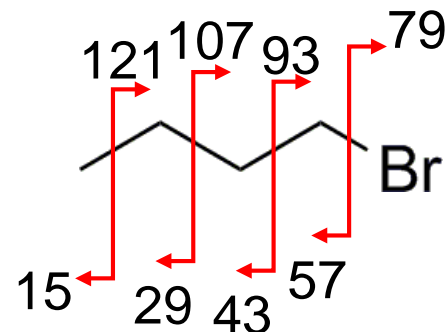
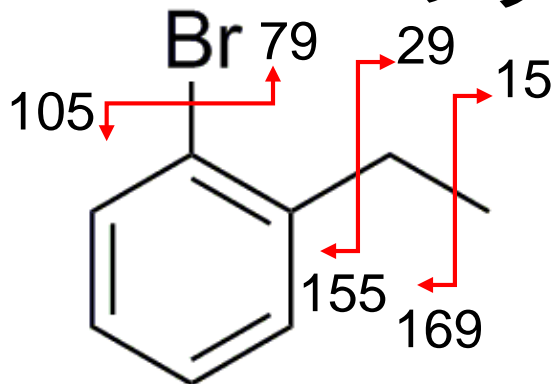
1 : 1



パスカルの
三角形

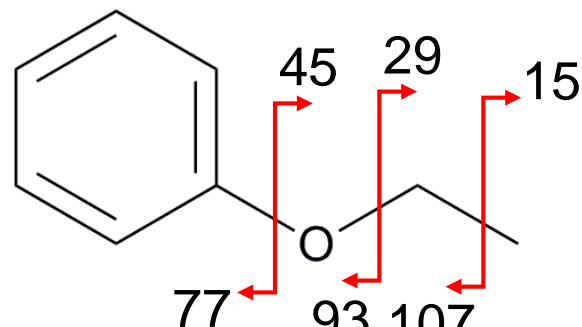
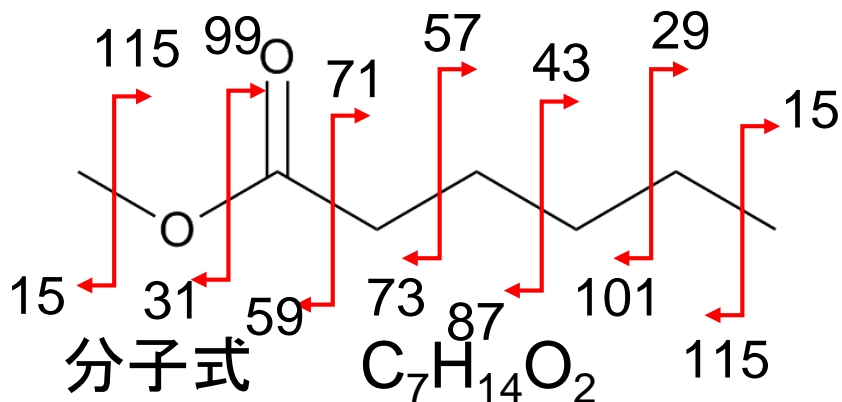
	1	1				
	1	2	1			
	1	3	3	1		
	1	4	6	4	1	
	1	5	10	10	5	1

フラグメント解析練習3



分子式 C_8H_9Br
 質量 184
 不飽和度 $8 - 10/2 + 1 = 4$

分子式 C_4H_9Br
 質量 136
 不飽和度 $4 - 10/2 + 1 = 0$



分子式 $C_7H_{14}O_2$
 質量 130
 不飽和度 $7 - 14/2 + 1 = 1$

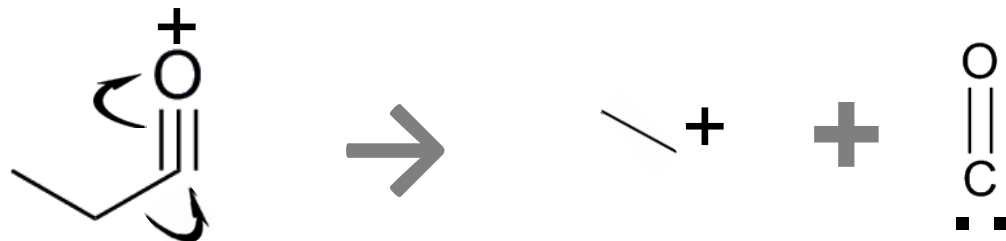
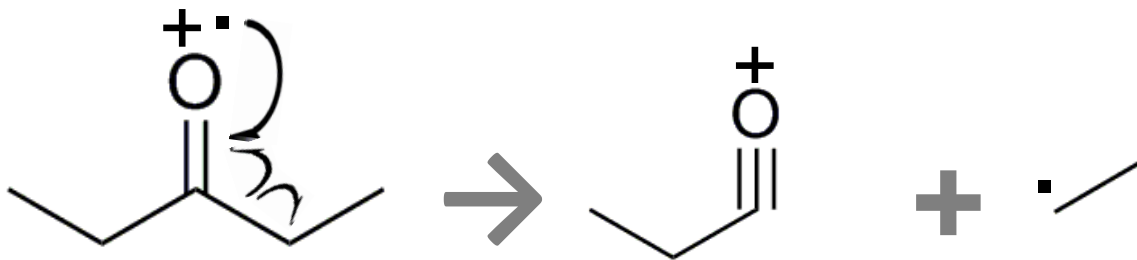
分子式 $C_8H_{10}O$
 質量 122
 不飽和度 $8 - 10/2 + 1 = 4$

構造解析の手順

⑧断片の生成経路を考え検証する



←8割以上がこれによる



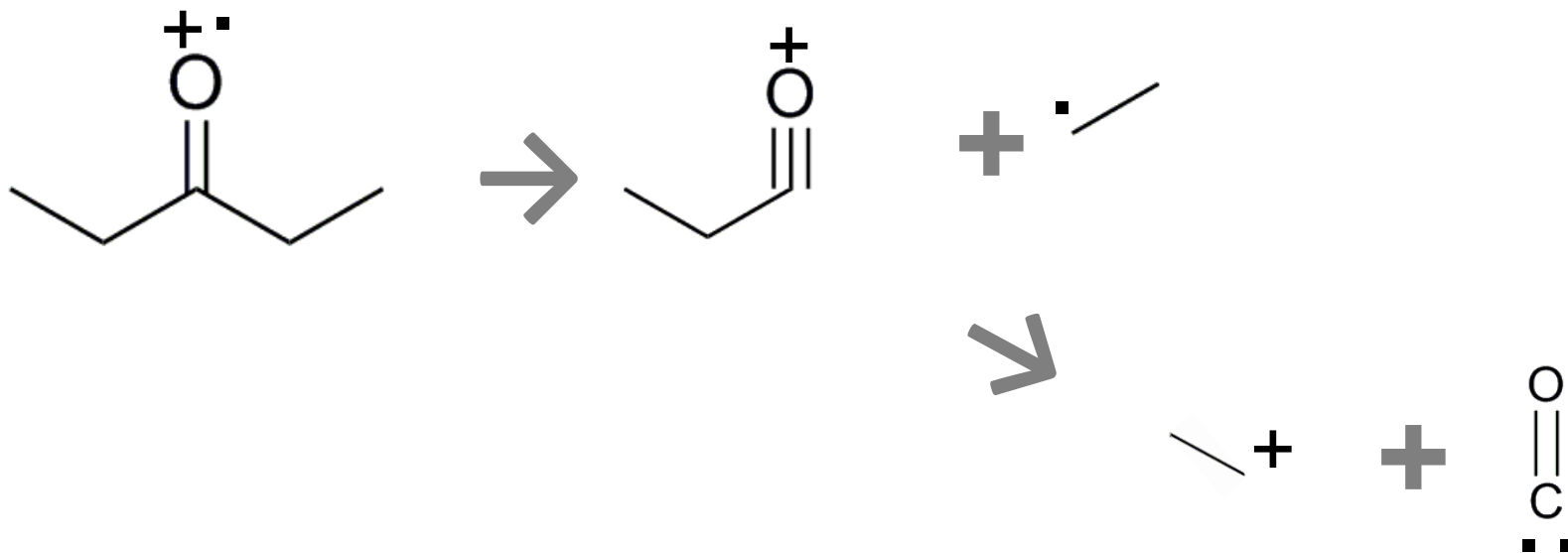
フラグメント経路予想練習1

事前準備: 分子から電子を1つ取り去り分子イオンに変換

経路予想: 不対電子や共有電子対を動かしてみる



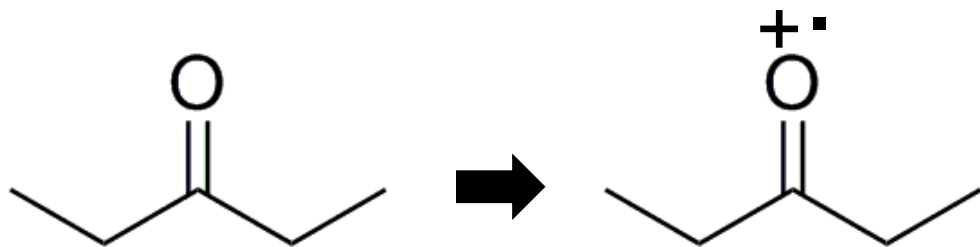
電子密度の高いところから電子を取る
(ヘテロ原子の非共有電子対) $\cdot\cdot \rightarrow +\cdot$
(二重結合の π 電子) $\equiv \rightarrow \equiv\cdot$



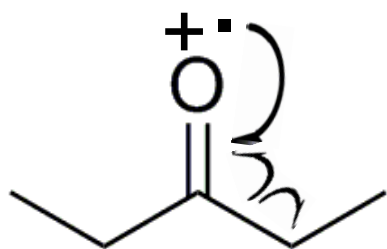
フラグメント経路予想練習1

事前準備: 分子から電子を1つ取り去り分子イオンに変換

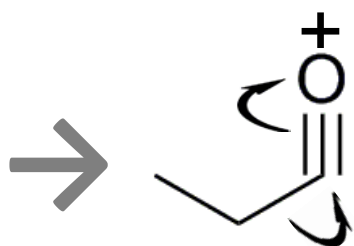
経路予想: 不対電子や共有電子対を動かしてみる



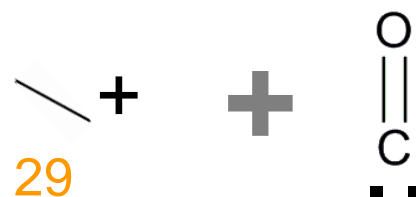
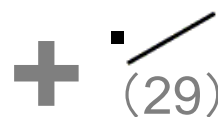
電子密度の高いところから電子を取る
(ヘテロ原子の非共有電子対) $\cdot\cdot \rightarrow +\cdot$
(二重結合の π 電子) $\equiv \rightarrow \underline{+\cdot}$



86

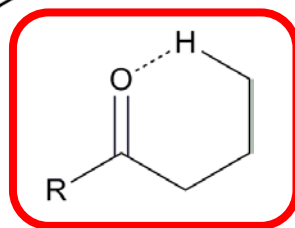
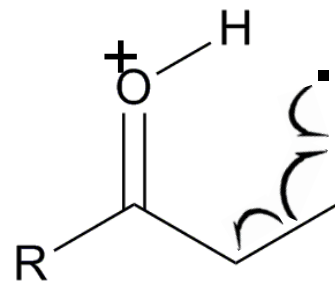
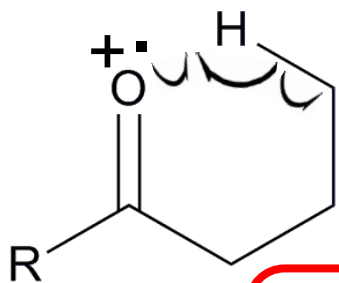
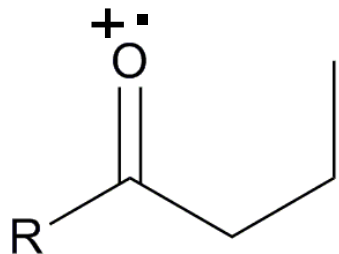
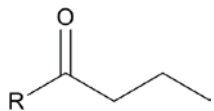


57

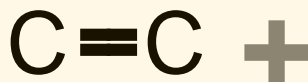
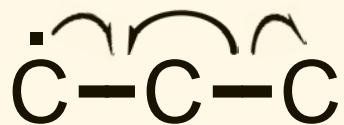
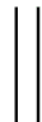
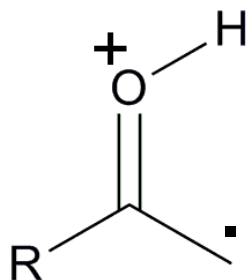


(28)

マクラファティー開裂

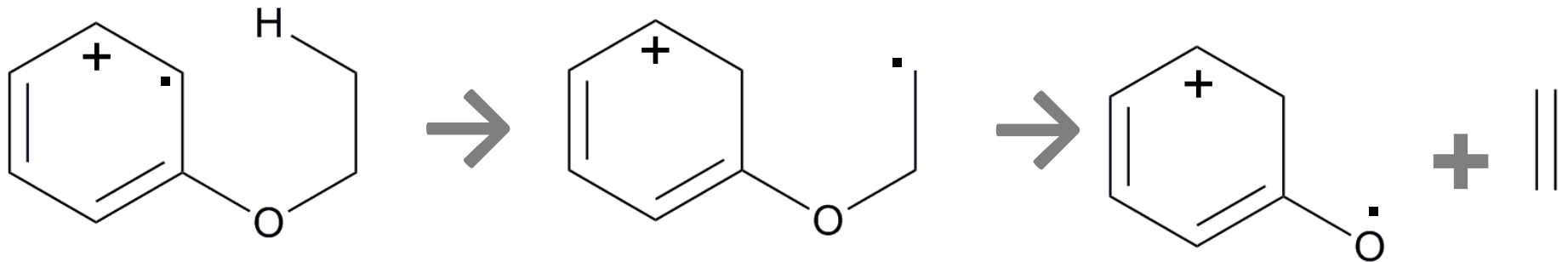
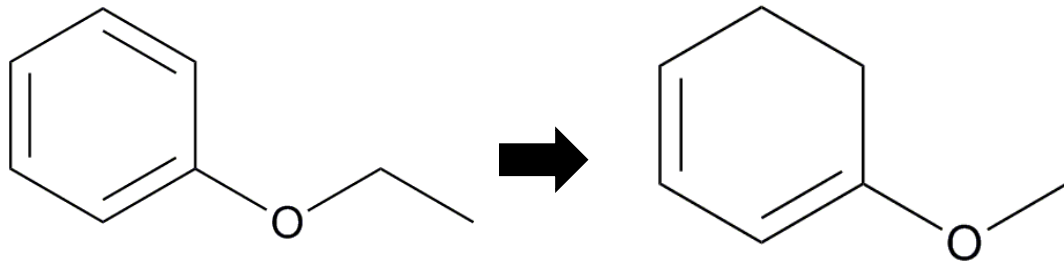


6員環



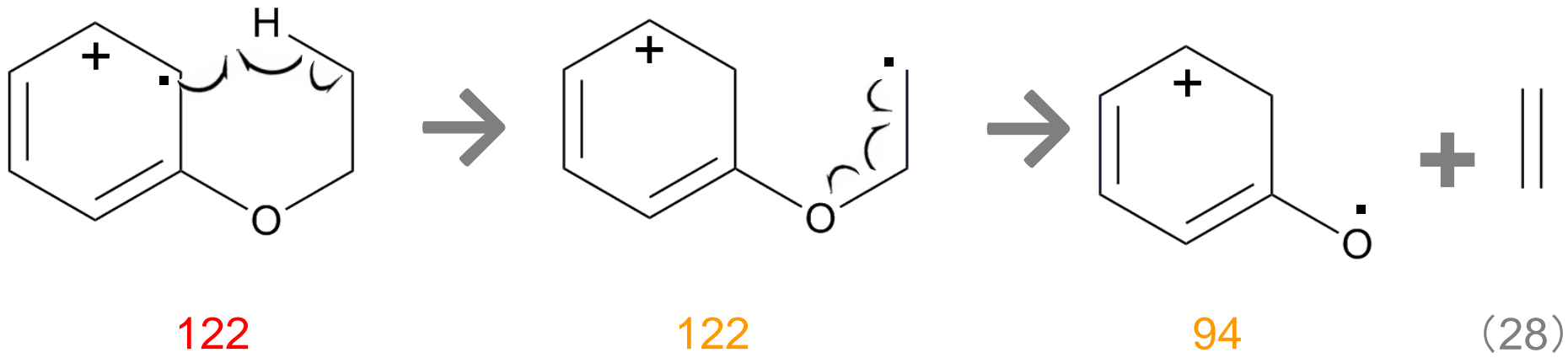
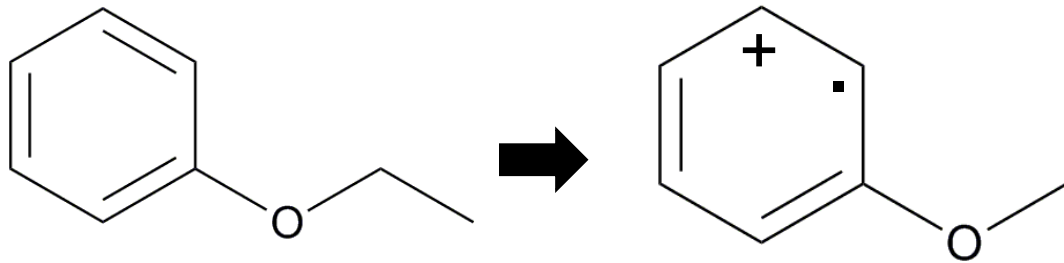
フラグメント経路予想練習2

分子イオンの質量と偶奇が同じものは
マクラファティー開裂を経ている可能性大

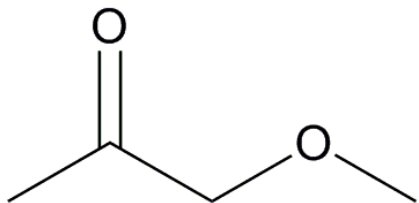


フラグメント経路予想練習2

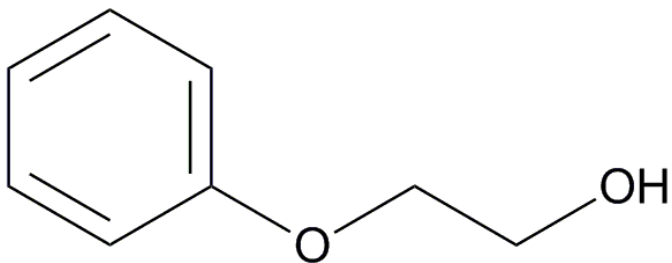
分子イオンの質量と偶奇が同じものは
マクラフアティー開裂を経ている可能性大



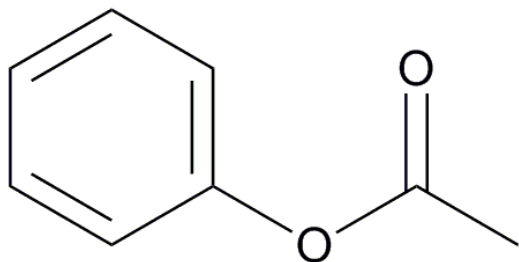
フラグメント経路予想練習3



58が生成

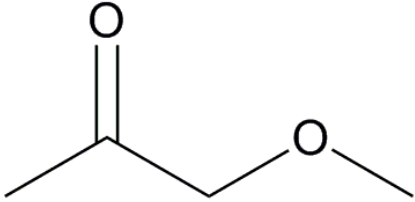


94が生成



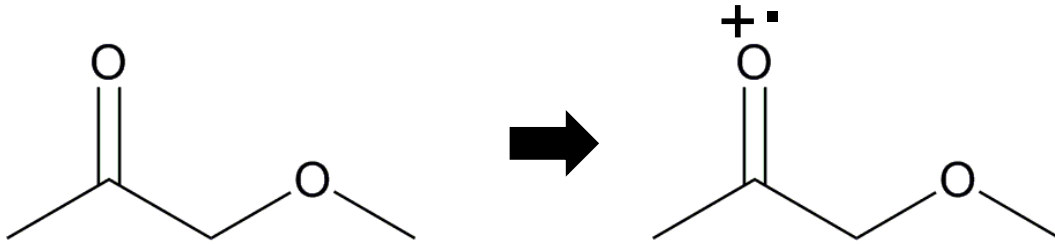
94が生成

フラグメント経路予想練習3



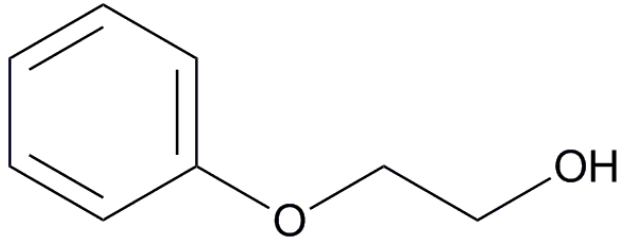
58が生成

フラグメント経路予想練習3



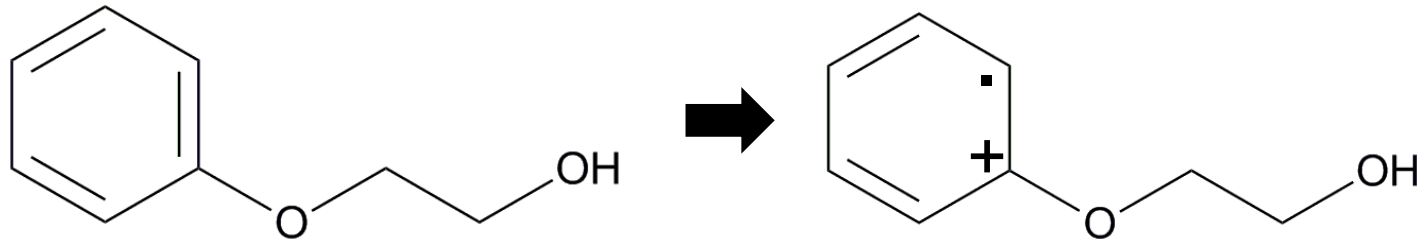
58が生成

フラグメント経路予想練習3



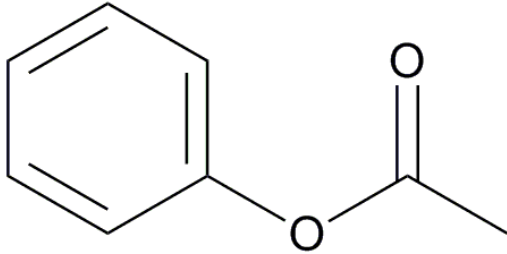
94が生成

フラグメント経路予想練習3



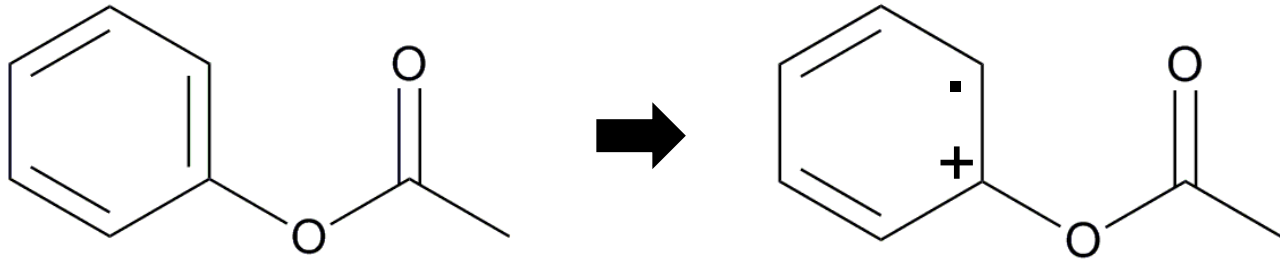
94が生成

フラグメント経路予想練習3



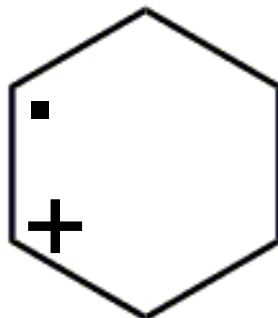
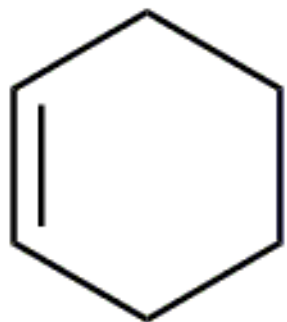
94が生成

フラグメント経路予想練習3



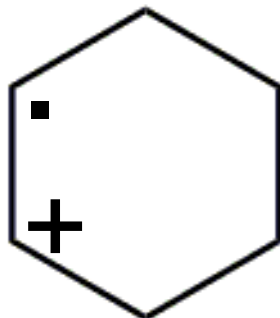
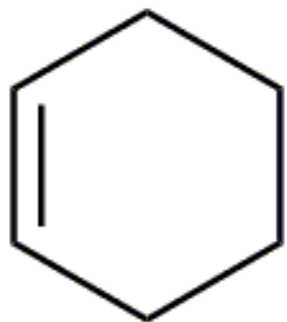
94が生成

フラグメント経路予想練習4

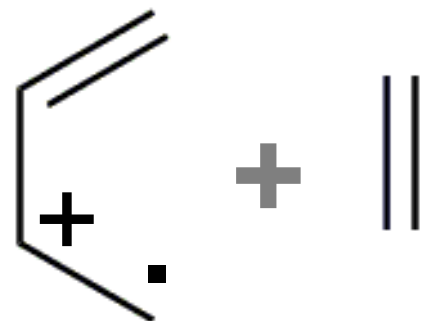
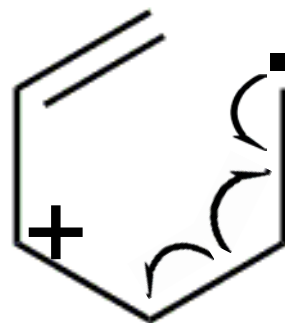
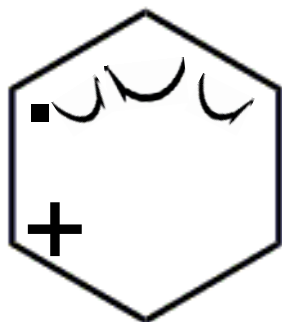


不対電子の移動のみやってみる

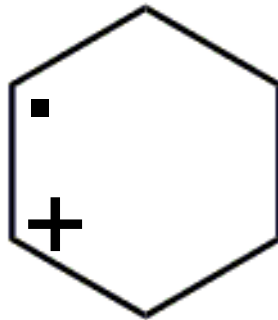
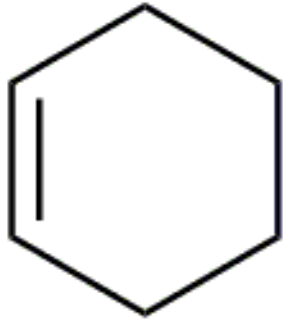
フラグメント経路予想練習4



不対電子の移動のみやってみる

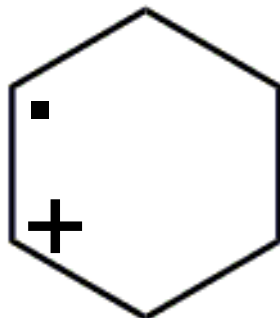
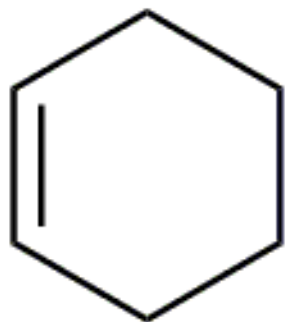


フラグメント経路予想練習4



共有電子対の移動のみやってみる

フラグメント経路予想練習4



共有電子対の移動のみやってみる

