

# 「スペクトルを読む」

## はじめに

質量分析法の解説スライドです。

1. [H29年春の総集編 \(PDF,369KB\)](#)
2. [原理\(PDF,722KB\)](#)
3. [精密質量・同位体パターンから分子式推定\(PDF,834KB\)](#)
4. [EI-MSのフラグメンテーション\(PDF,818KB\)](#)
5. ["New!" スペクトルに現れるさまざまなイオンから分子の質量を推定する\(PDF, 236KB\)](#)

## 質量分析(MS)

1. [MS概要](#)
2. [分子量の決定、各種イオン化法](#)
3. [いろいろな質量分析計～質量分離の方法](#)
4. [いろいろな質量分析計～クロマトグラフ質量分析計](#)
5. [スペクトルの見方～測定条件・ヘッダの見方](#)
6. [HR-MS\(High Resolution Mass Spectrometry\)による分子式の推定](#)

## 核磁気共鳴(NMR)

1. [NMR概要](#)
2. [NMRの基本原理](#)
3. [<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの見方](#)
4. [<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの見方](#)
5. [二次元NMRとは?\(linalool\)](#)

## 応用編

1. [二次元NMR法によるシグナルの帰属\(thymol\)](#)  
 [演習\(ferulic acidの帰属\)](#)
2. [二糖のNMR解析\(sucrose\)](#) オリゴ糖のNMR解析の基礎としてシュクロースの帰属、糖残基の結合位置の決定を行います。
3. [未知化合物の構造推定\(carvone\)と立体化学の考察\(NOESY,NOE差スペクトル\)](#)  
 [演習-1](#)  
 [演習-2](#)
4. [配糖体の構造解析\(naringin\)](#)アグリコンの構造推定、糖の結合位置決定を行います。



## 「MS NMR」で検索

<http://lab.agr.hokudai.ac.jp/ms-nmr/>

N379室

図書室の上

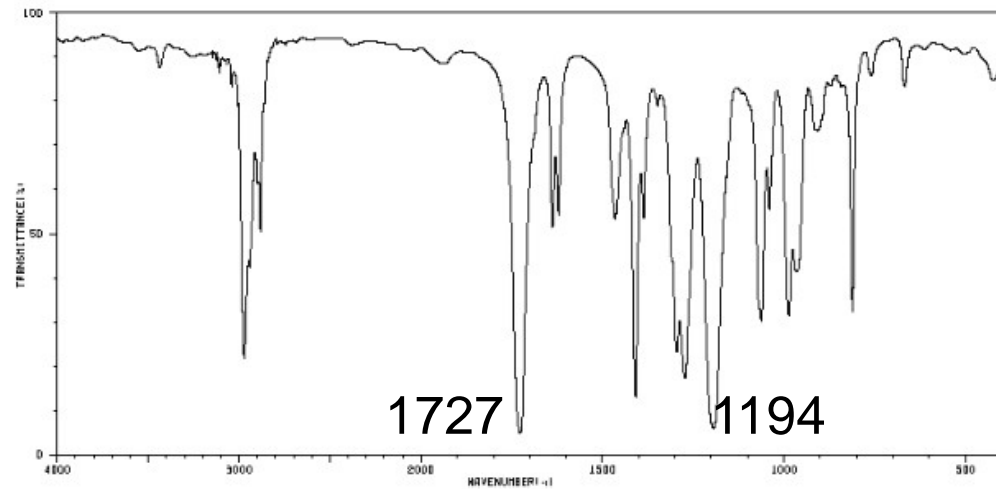
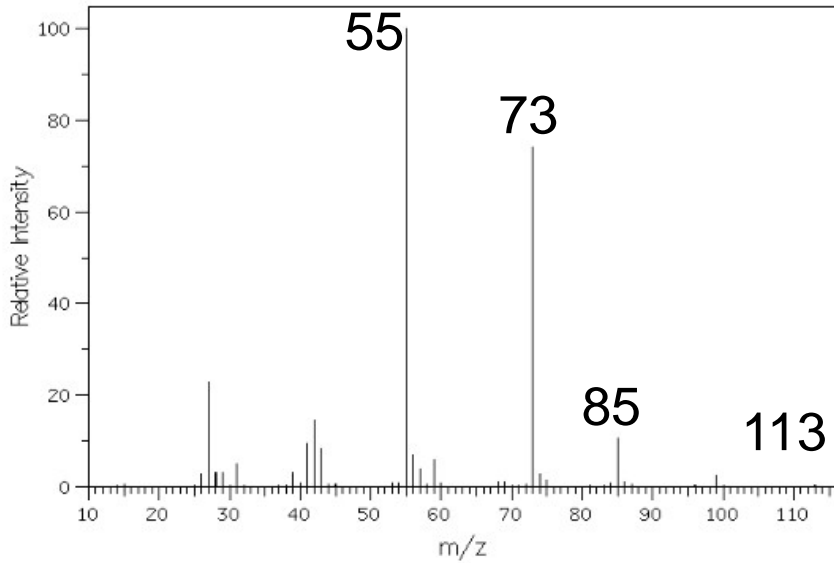
情報処理室の向かい

窓なし金属ドア

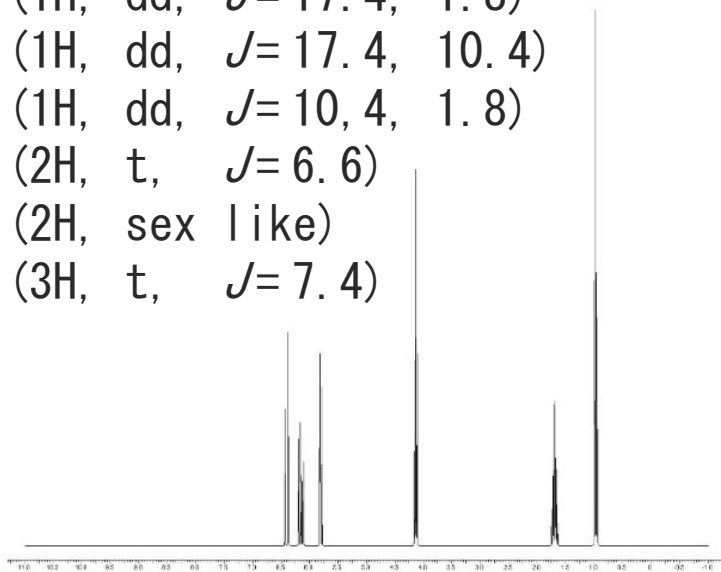
高田 祐輔

平日8:30-17:00

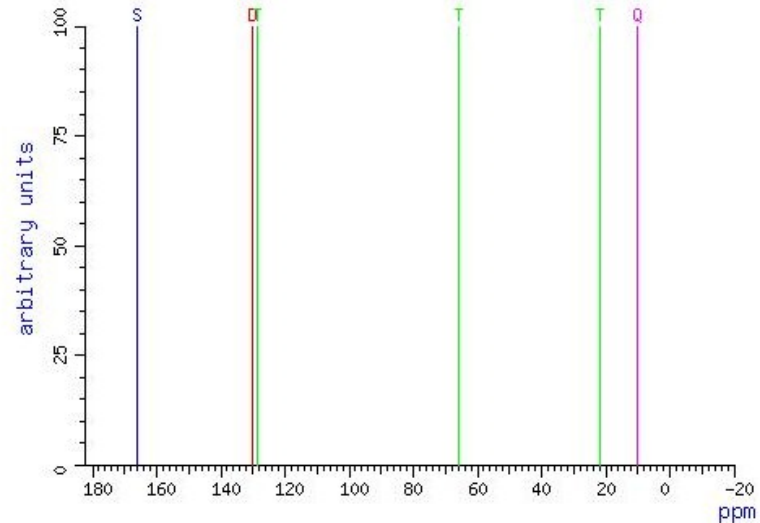
# 2017年本試験



6.40 (1H, dd,  $J=17.4, 1.8$ )  
 6.12 (1H, dd,  $J=17.4, 10.4$ )  
 5.81 (1H, dd,  $J=10, 4, 1.8$ )  
 4.11 (2H, t,  $J=6.6$ )  
 1.69 (2H, sex like)  
 0.96 (3H, t,  $J=7.4$ )



166.4 S  
 130.5 D  
 128.6 T  
 66.1 T  
 22.0 T  
 10.4 Q



# 水素、炭素を数える

## $^1\text{H}$ (プロトン)NMRのシフト表

6.40	(1H, dd, $J=17.4, 1.8$ )
6.12	(1H, dd, $J=17.4, 10.4$ )
5.81	(1H, dd, $J=10.4, 1.8$ )
4.11	(2H, t, $J=6.6$ )
1.69	(2H, sex like)
0.96	(3H, t, $J=7.4$ )

## $^{13}\text{C}$ (カーボン)NMRのシフト表

166.4	S
130.5	D
128.6	T
66.1	T
22.0	T
10.4	Q

$$1+1+1+2+2+3=10$$

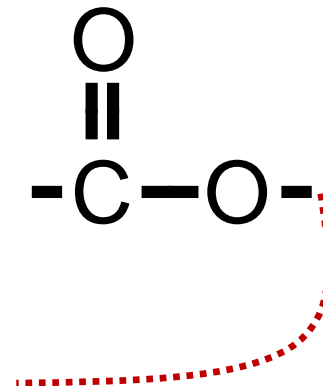


$$1+1+1+1+1+1=6$$

炭素は各ピークに  
数が書かれていない  
通常は1個ずつと考える

# 酸素数を予想する

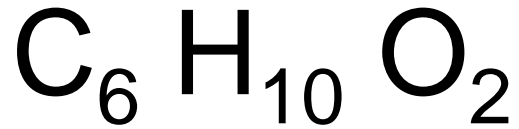
6.40	(1H, dd, $J=17.4, 1.8$ )	166.4	S
6.12	(1H, dd, $J=17.4, 10.4$ )	130.5	D
5.81	(1H, dd, $J=10, 4, 1.8$ )	128.6	T
4.11	(2H, t, $J=6.6$ )	66.1	T
1.69	(2H, sex like)	22.0	T
0.96	(3H, t, $J=7.4$ )	10.4	Q



O × 2

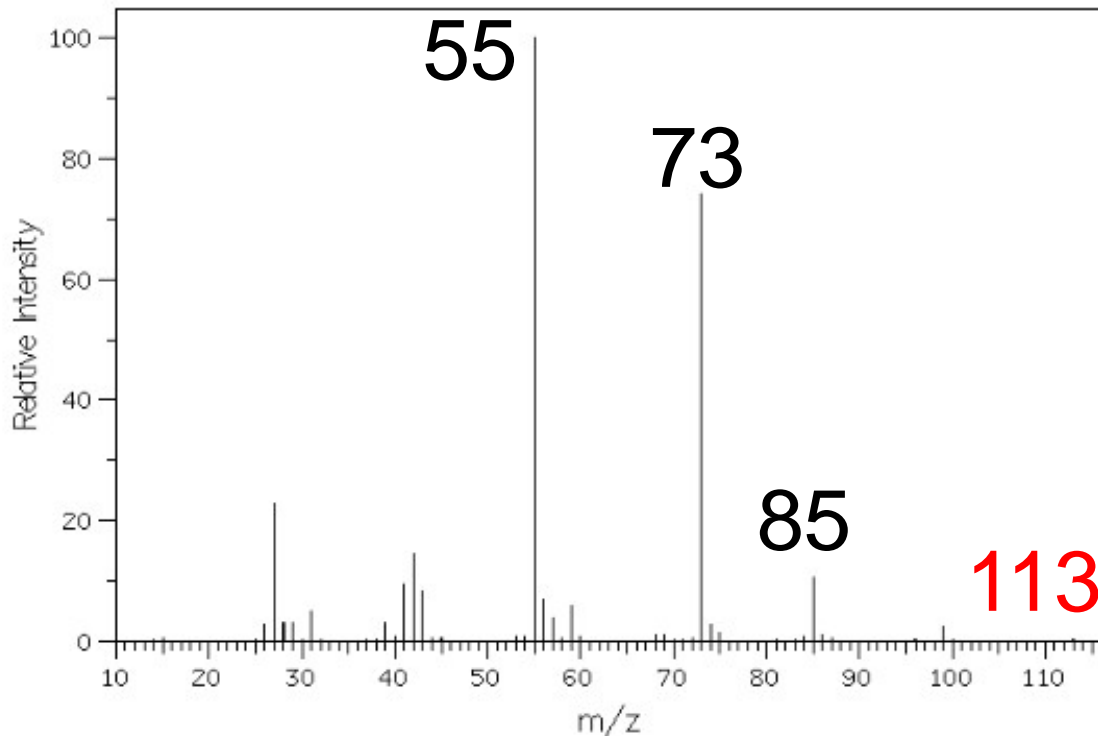


# 質量、不飽和度を計算する



$$\text{質量 } 12 \times 6 + 1 \times 10 + 16 \times 2 = 114$$

$$\text{不飽和度 } 6 - 10/2 + 1 = 2$$

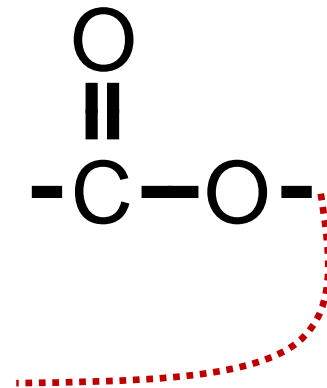
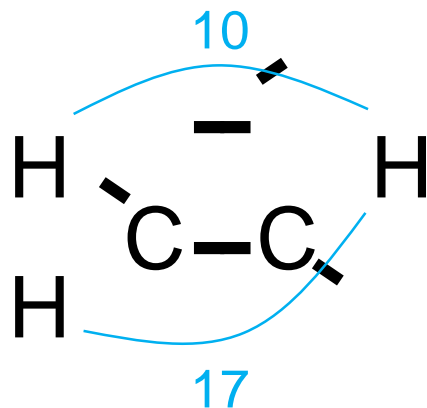


分子イオンピークが出ておらず、  
1(水素1個分)少ない  
フラグメントピークが  
出ている

EIはハードなイオン化法

# 不飽和の箇所を予想する

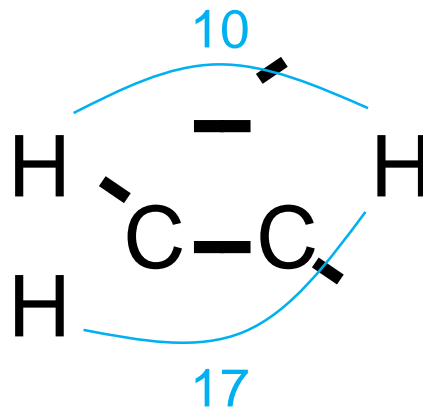
6.40	(1H, dd, $J=17.4, 1.8$ )	166.4	S
6.12	(1H, dd, $J=17.4, 10.4$ )	130.5	D
5.81	(1H, dd, $J=10.4, 1.8$ )	128.6	T
4.11	(2H, t, $J=6.6$ )	66.1	T
1.69	(2H, sex like)	22.0	T
0.96	(3H, t, $J=7.4$ )	10.4	Q



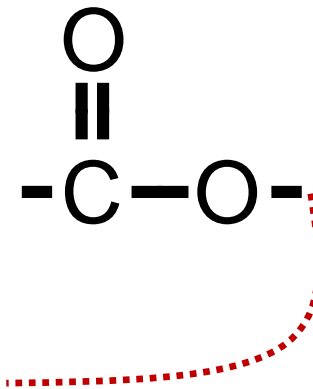
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$   
 不飽和度 **2**

# 炭素にアルファベットを振る

6.40	(1H, dd, $J=17.4, 1.8$ )
6.12	(1H, dd, $J=17.4, 10.4$ )
5.81	(1H, dd, $J=10, 4, 1.8$ )
4.11	(2H, t, $J=6.6$ )
1.69	(2H, sex like)
0.96	(3H, t, $J=7.4$ )



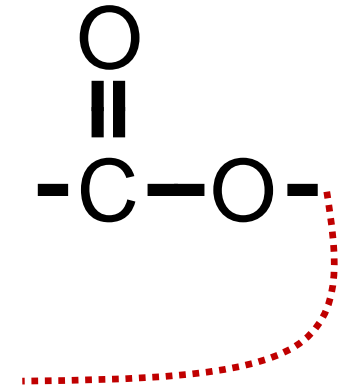
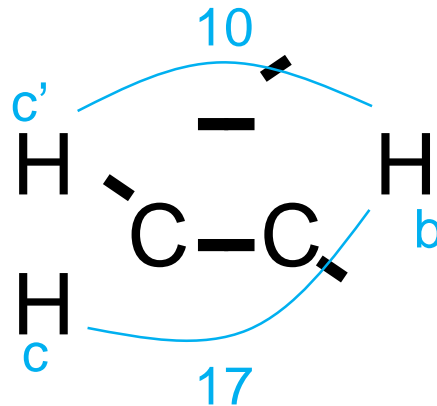
<b>a</b>	166.4	<del>S</del>	<b>C</b>
<b>b</b>	130.5	<del>D</del>	<b>CH</b>
<b>c</b>	128.6	<del>F</del>	<b>CH<sub>2</sub></b>
<b>d</b>	66.1	<del>F</del>	<b>CH<sub>2</sub></b>
<b>e</b>	22.0	<del>F</del>	<b>CH<sub>2</sub></b>
<b>f</b>	10.4	<del>Q</del>	<b>CH<sub>3</sub></b>



# 水素にアルファベットを振る

<b>c</b>	6.40	(1H,	dd,	$J=17.4,$	$1.8)$
<b>b</b>	6.12	(1H,	dd,	$J=17.4,$	$10.4)$
<b>c'</b>	5.81	(1H,	dd,	$J=10, 4,$	$1.8)$
<b>d</b>	4.11	(2H,	t,	$J=6.6)$	
<b>e</b>	1.69	(2H,	sex	like)	
<b>f</b>	0.96	(3H,	t,	$J=7.4)$	

<b>a</b>	166.4	<del>S</del>	C
<b>b</b>	130.5	<del>D</del>	CH
<b>c</b>	128.6	<del>F</del>	CH <sub>2</sub>
<b>d</b>	66.1	<del>F</del>	CH <sub>2</sub>
<b>e</b>	22.0	<del>F</del>	CH <sub>2</sub>
<b>f</b>	10.4	<del>Q</del>	CH <sub>3</sub>



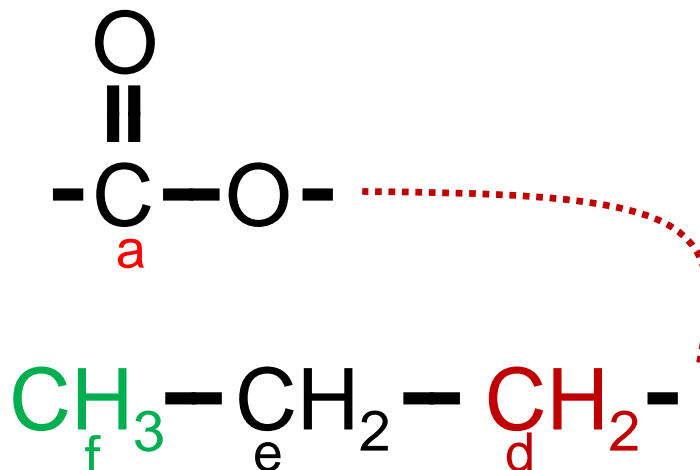
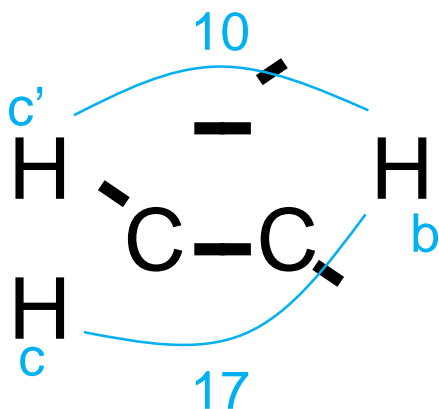
わからないところがあっても  
 全てのピークにアルファベットを振る  
 メモしておけば良い「dとeの水素は逆かも」



# 部分構造を書き出す

<b>c</b>	6.40	(1H, dd, $J=17.4, 1.8$ )
<b>b</b>	6.12	(1H, dd, $J=17.4, 10.4$ )
<b>c'</b>	5.81	(1H, dd, $J=10.4, 1.8$ )
<b>d</b>	4.11	(2H, t, $J=6.6$ )
<b>e</b>	1.69	(2H, sex like)
<b>f</b>	0.96	(3H, t, $J=7.4$ )

<b>a</b>	166.4	<del>S</del> C
<b>b</b>	130.5	<del>D</del> CH
<b>c</b>	128.6	<del>F</del> CH <sub>2</sub>
<b>d</b>	66.1	<del>F</del> CH <sub>2</sub>
<b>e</b>	22.0	<del>F</del> CH <sub>2</sub>
<b>f</b>	10.4	<del>Q</del> CH <sub>3</sub>

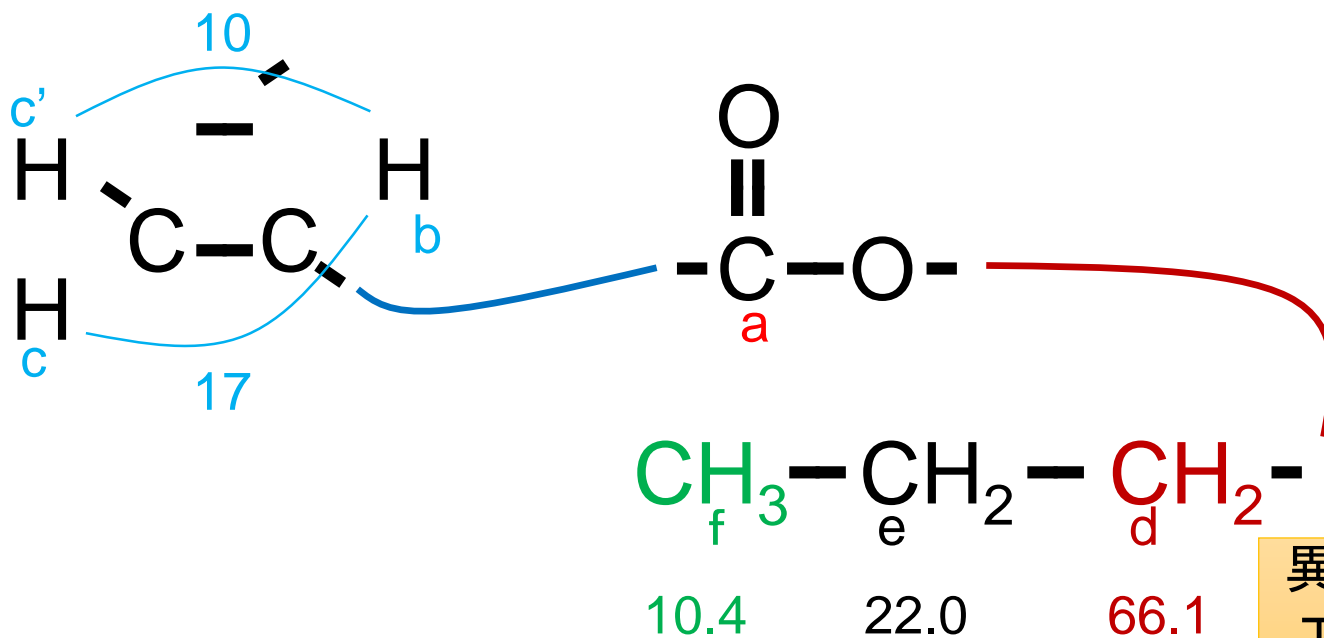


t(三重線)・・・隣の水素は2個  
sex(六重線)・・・隣の水素は5個

# 部分構造をつなげる

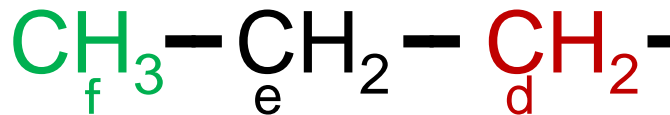
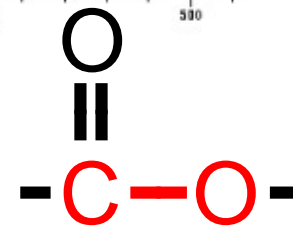
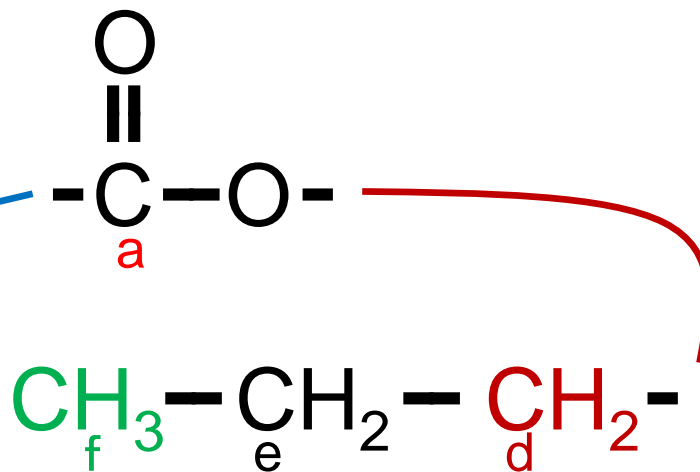
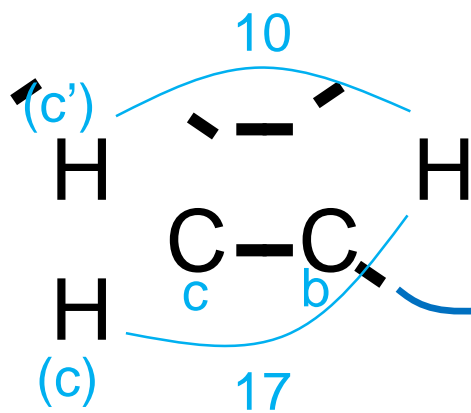
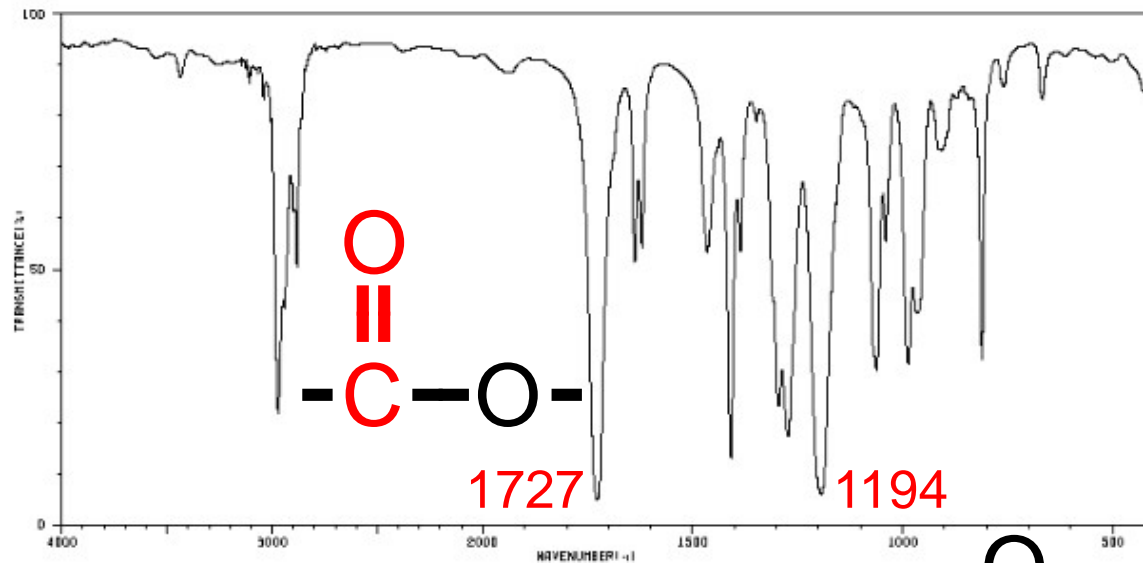
<b>c</b>	6.40	(1H, dd, $J=17.4, 1.8$ )
<b>b</b>	6.12	(1H, dd, $J=17.4, 10.4$ )
<b>c'</b>	5.81	(1H, dd, $J=10.4, 1.8$ )
<b>d</b>	4.11	(2H, t, $J=6.6$ )
<b>e</b>	1.69	(2H, sex like)
<b>f</b>	0.96	(3H, t, $J=7.4$ )

<b>a</b>	166.4	$\text{C}$
<b>b</b>	130.5	$\text{CH}$
<b>c</b>	128.6	$\text{CH}_2$
<b>d</b>	66.1	$\text{CH}_2$
<b>e</b>	22.0	$\text{CH}_2$
<b>f</b>	10.4	$\text{CH}_3$



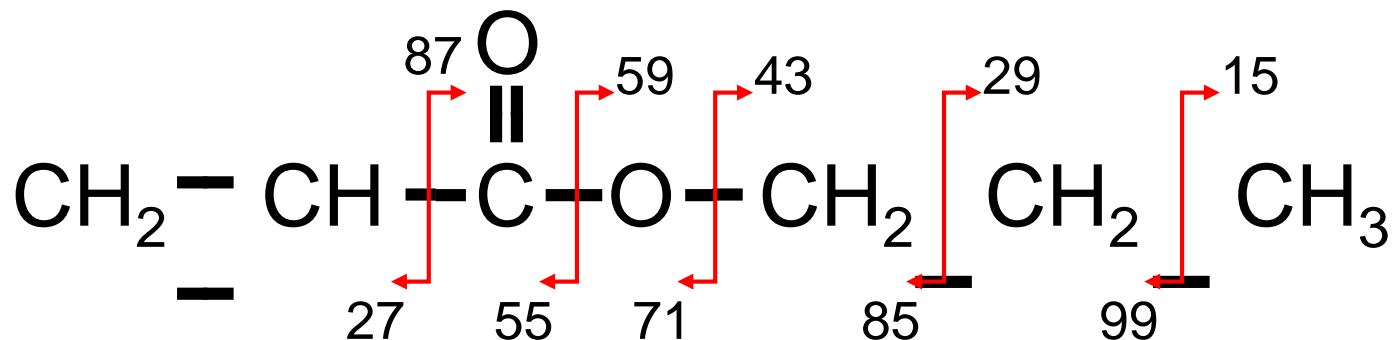
異様にシフトが大きい  
エステルの酸素の隣

# IRの特徴的ピークを確認する

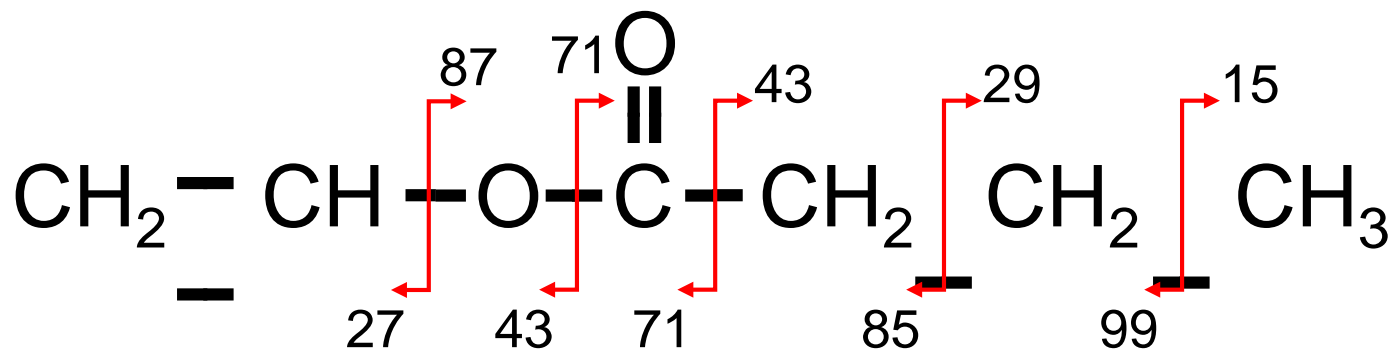


# 候補構造に線引きし断片を予想する

質量 114

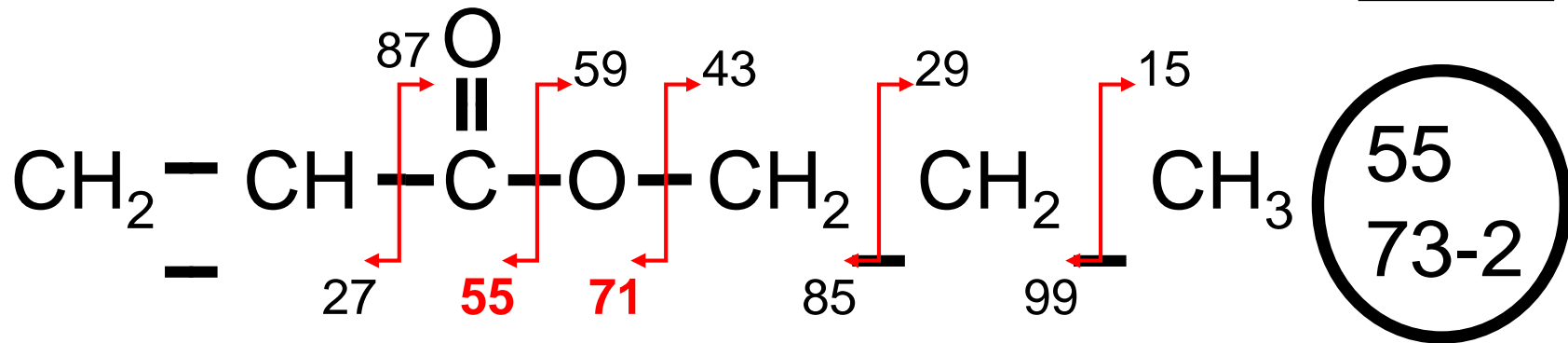


部分構造の繋ぎ方に迷った場合

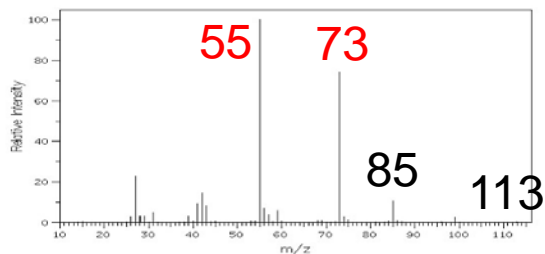
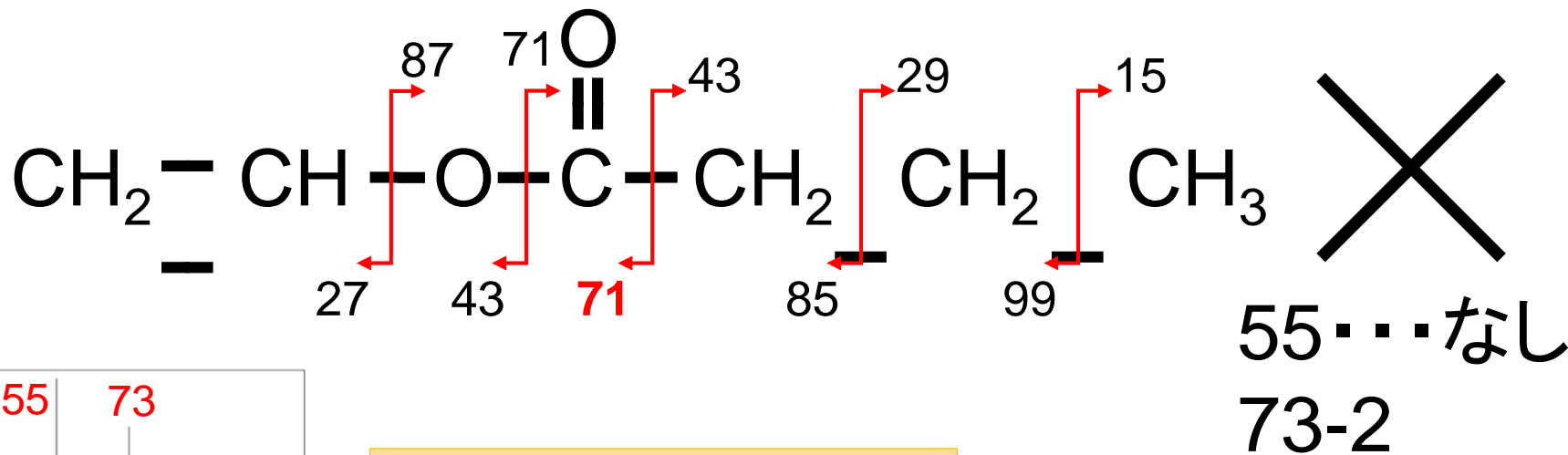


# マススペクトルのフラグメントと照合する

質量 114

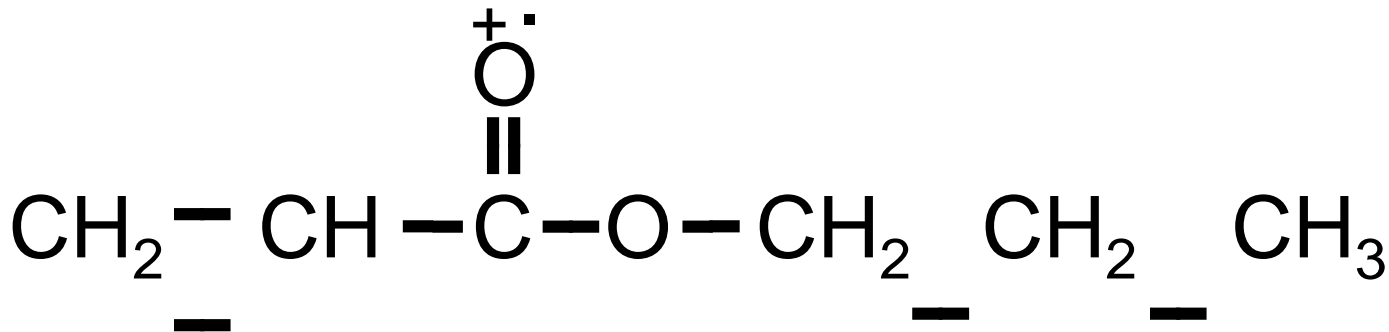
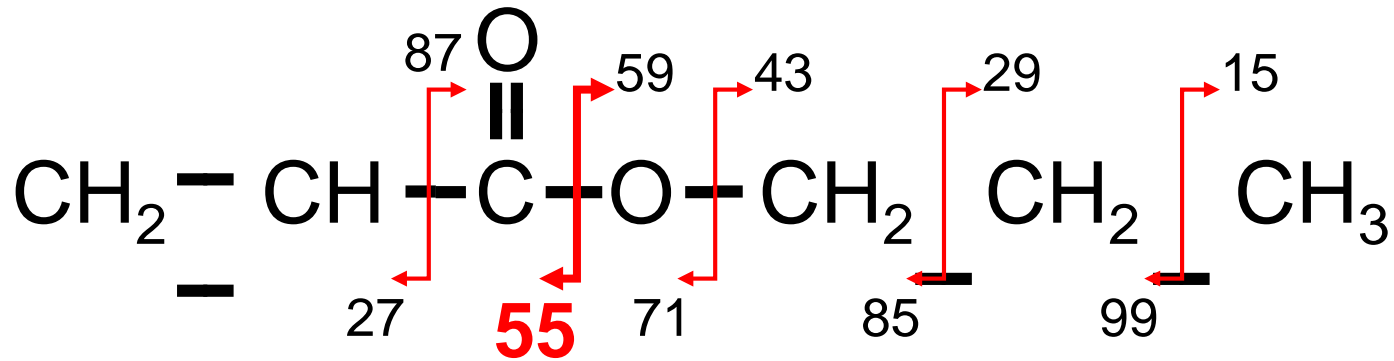


部分構造の繋ぎ方に迷った場合

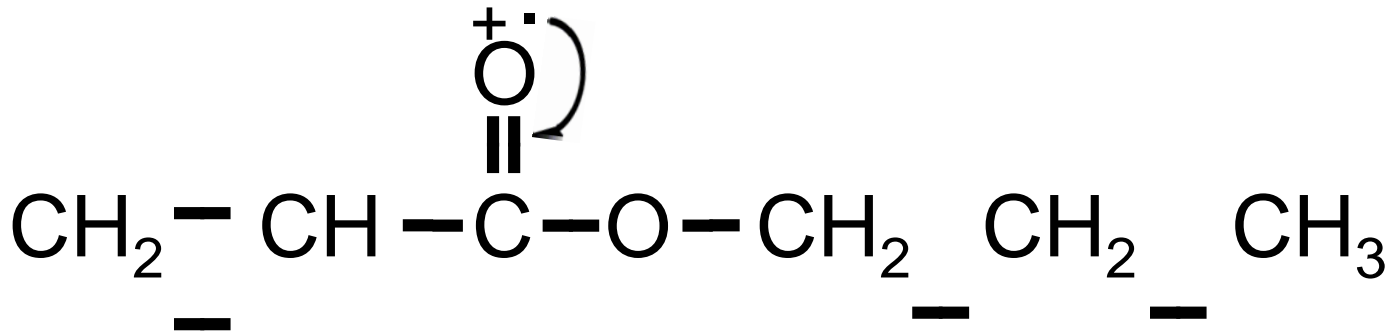
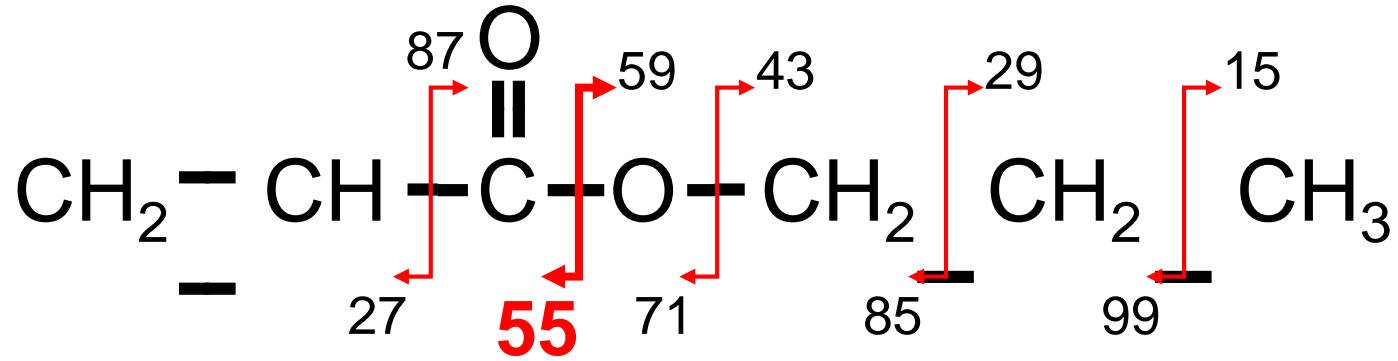


±2 の差は許容

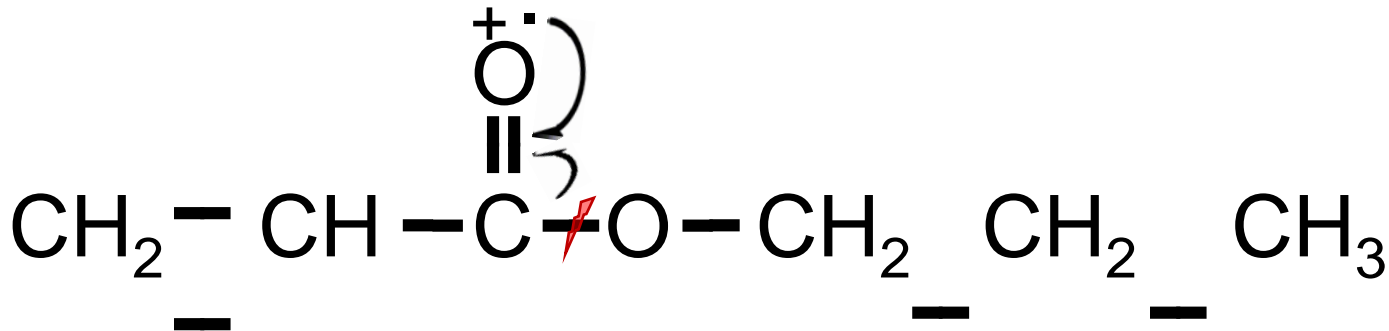
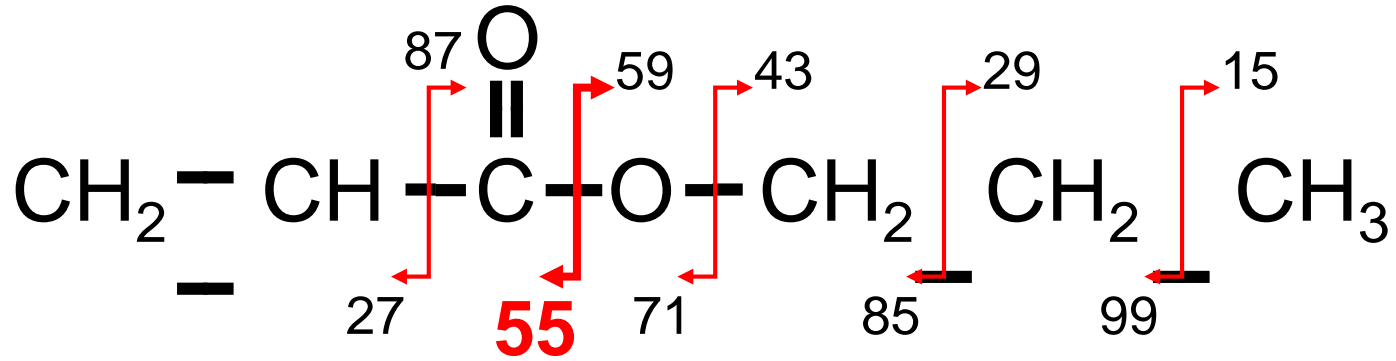
# フラグメント生成機構を予想する(55)



# フラグメント生成機構を予想する(55)

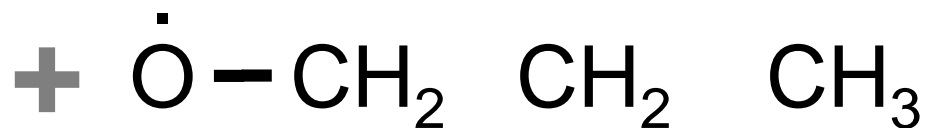
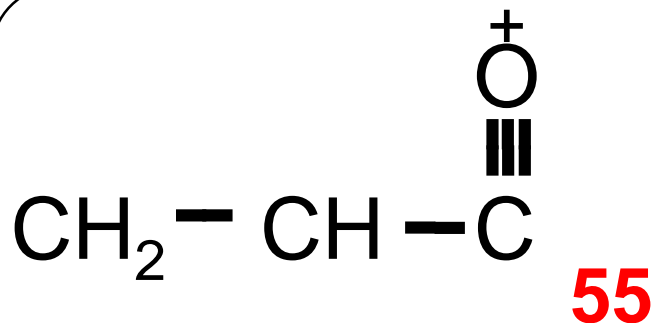
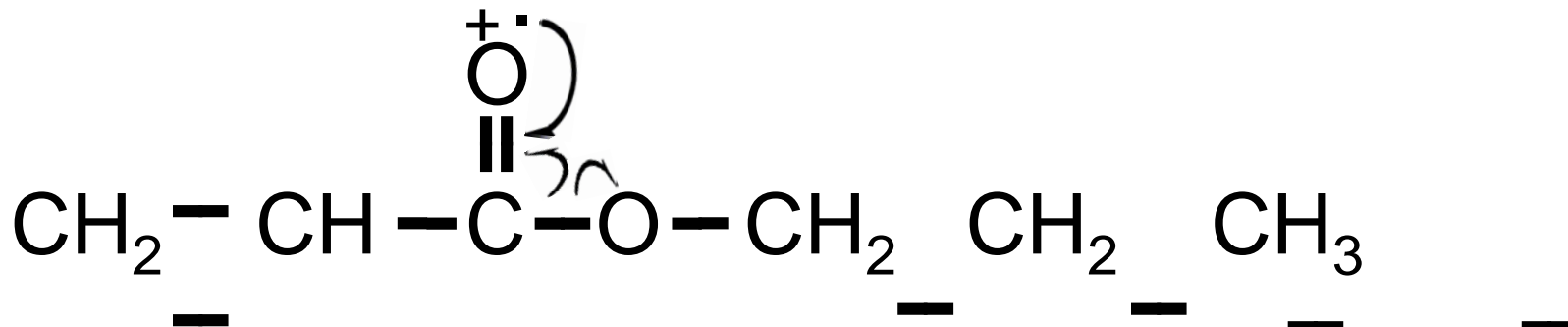
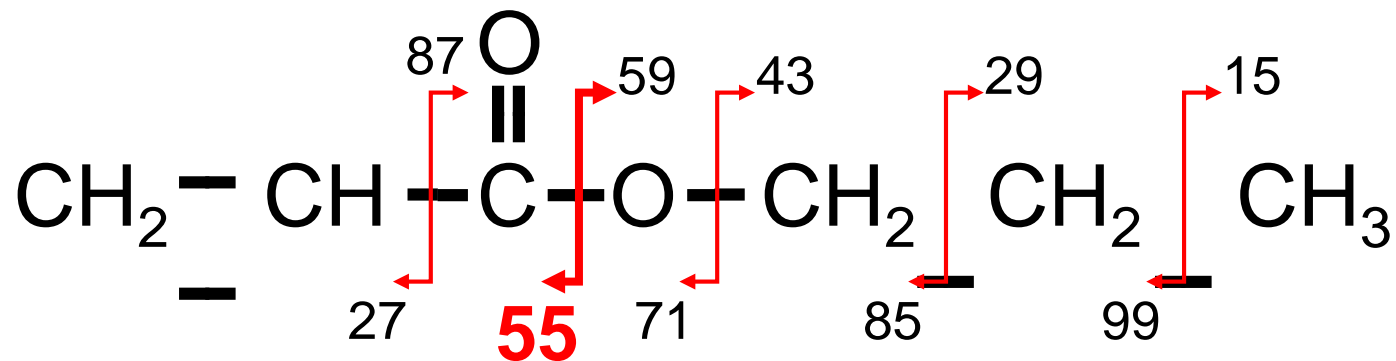


# フラグメント生成機構を予想する(55)

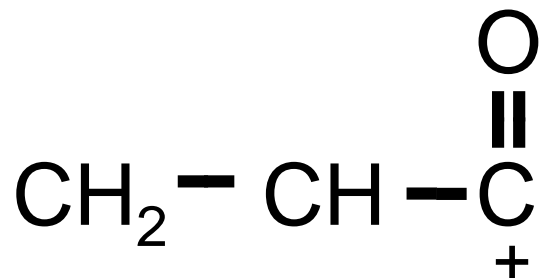
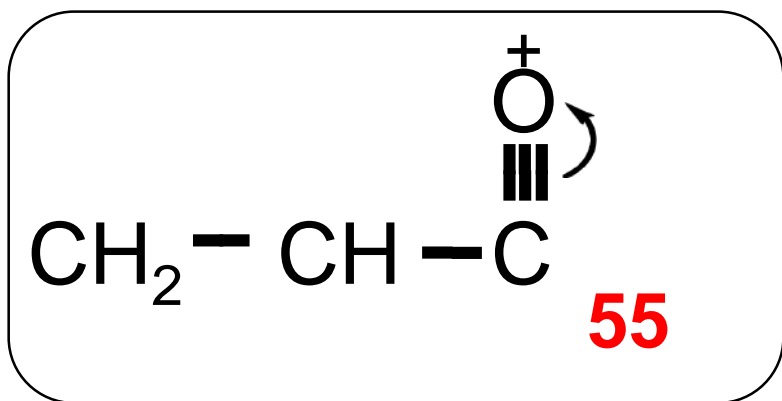
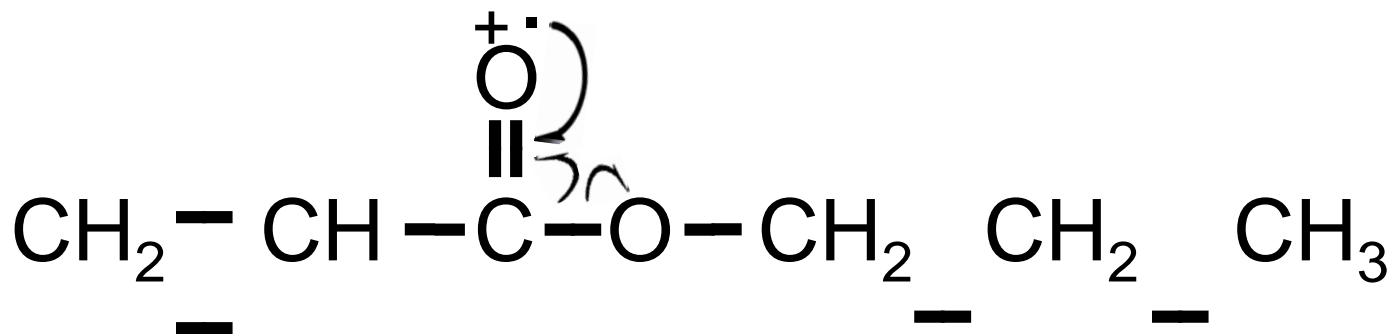
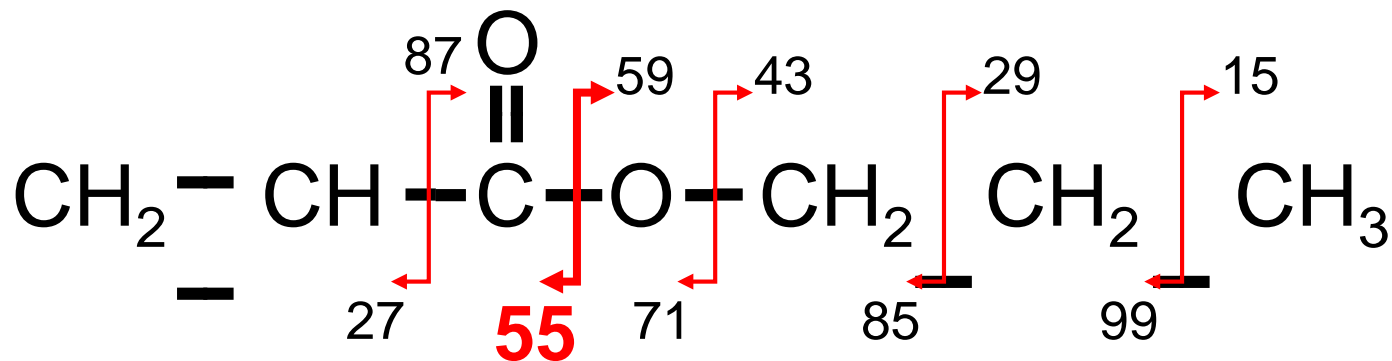




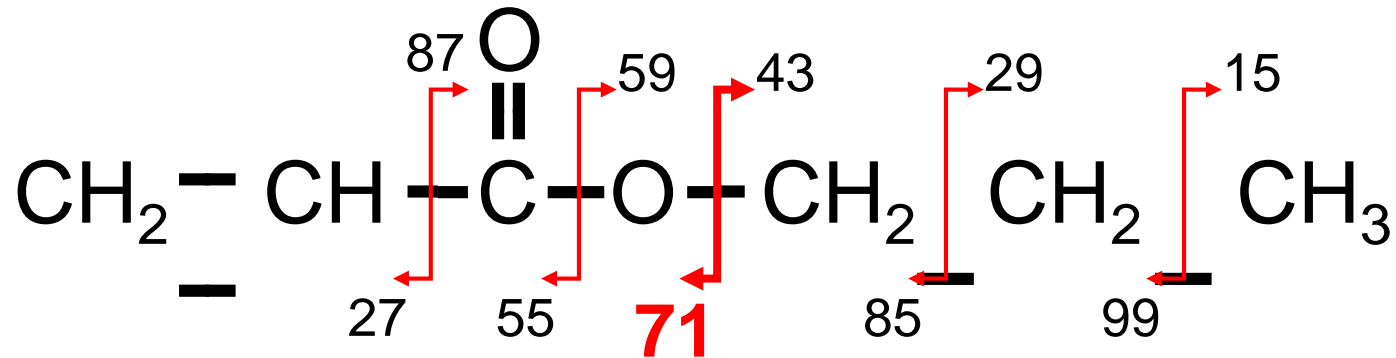
# フラグメント生成機構を予想する(55)



# フラグメント生成機構を予想する(55)



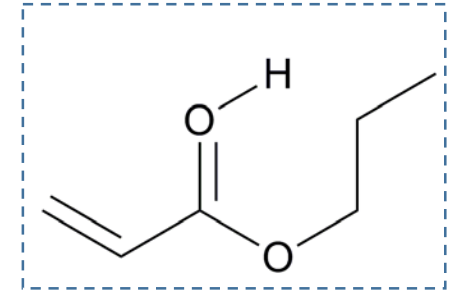
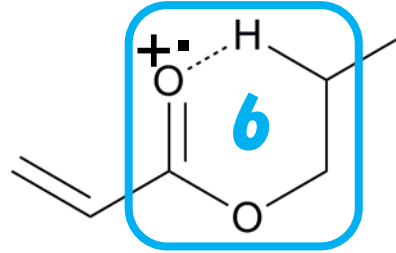
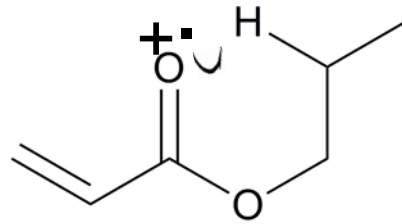
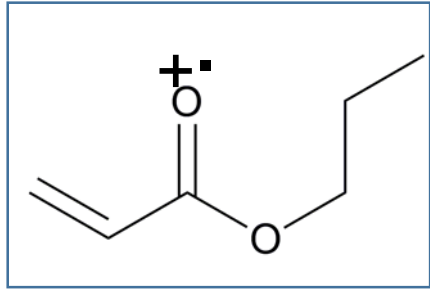
# フラグメント生成機構を予想する(73)



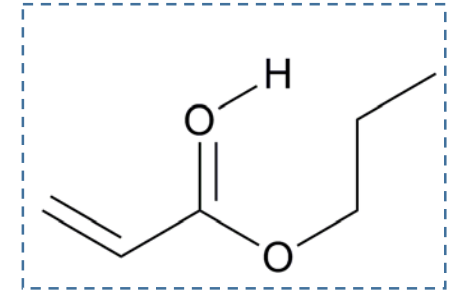
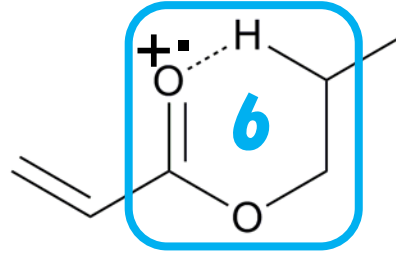
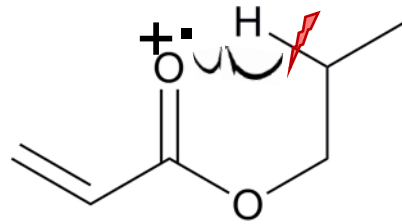
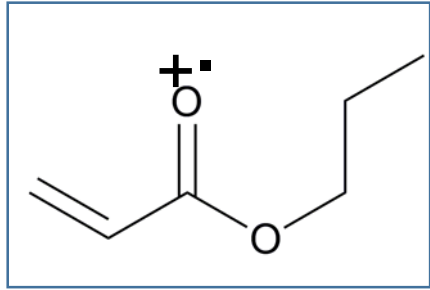
±2の範囲にあるのは71

差が2なので、2回の転移を経ていると予想  
上図の開裂位置の近くでマクラファティー

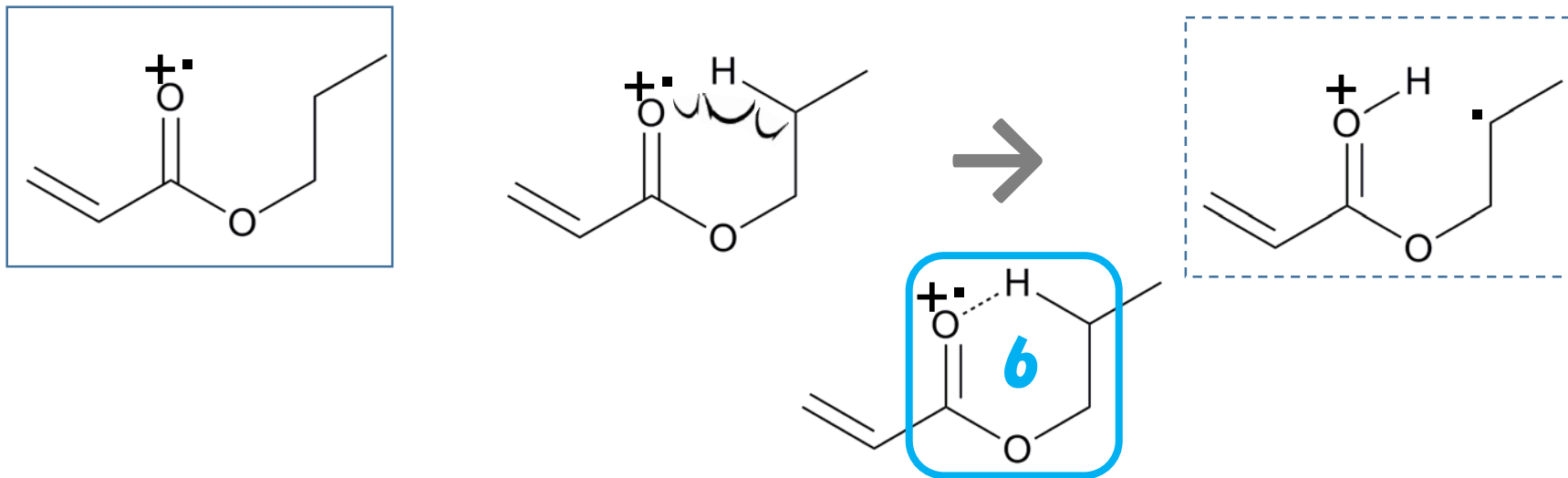
# フラグメント生成機構を予想する(73)



# フラグメント生成機構を予想する(73)

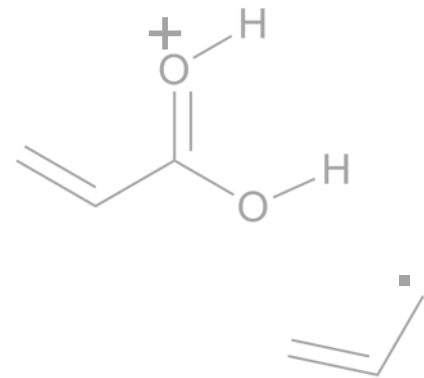
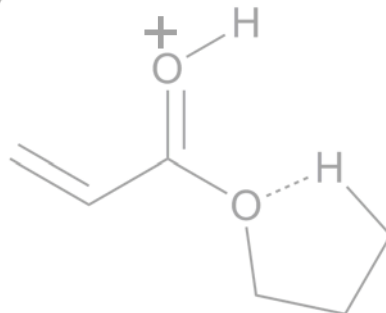
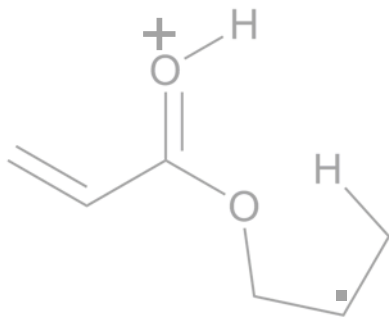
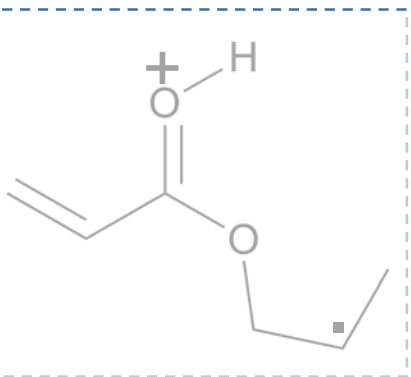
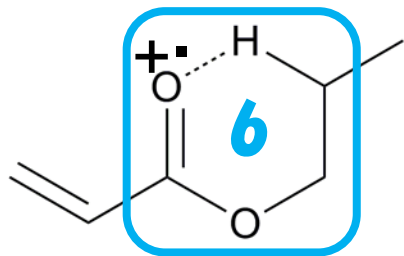
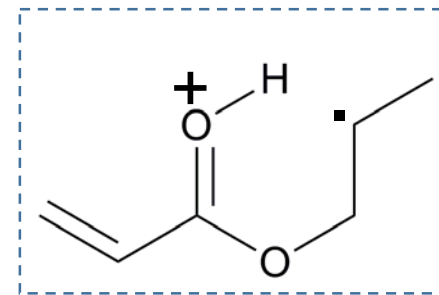
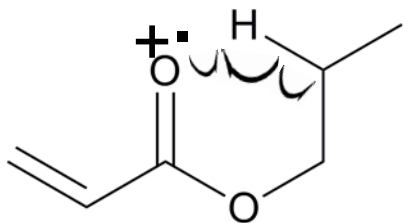
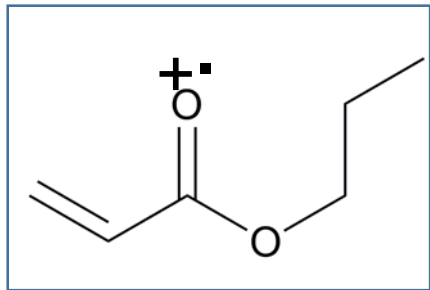


# フラグメント生成機構を予想する(73)

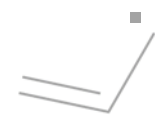
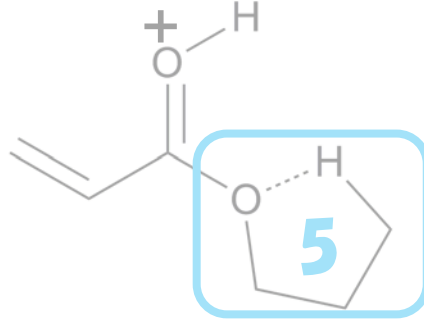
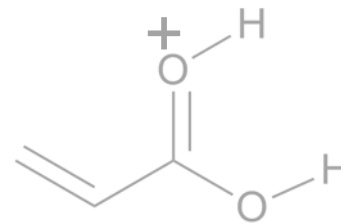
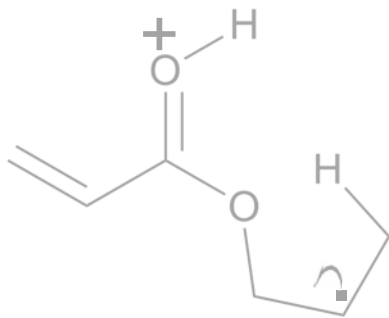
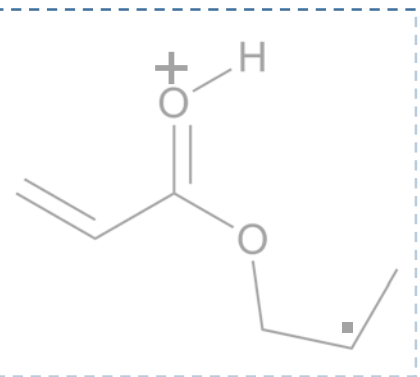
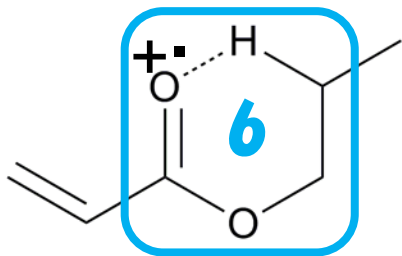
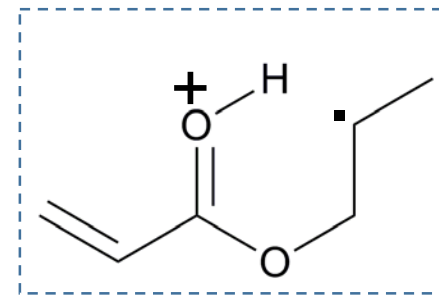
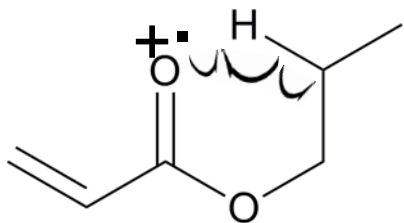
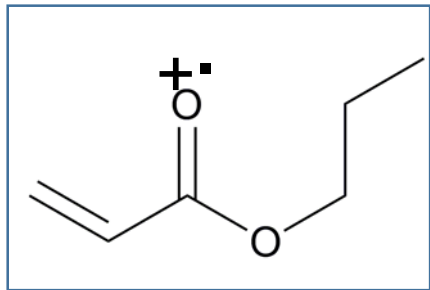


これより先(6ページ分)は特殊なパターン

# フラグメント生成機構を予想する(73)

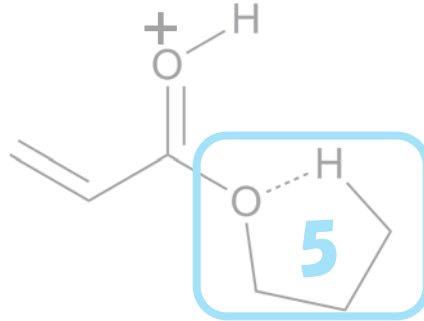
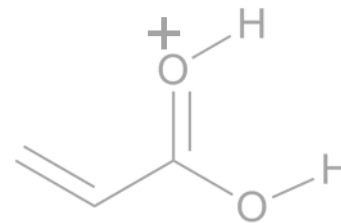
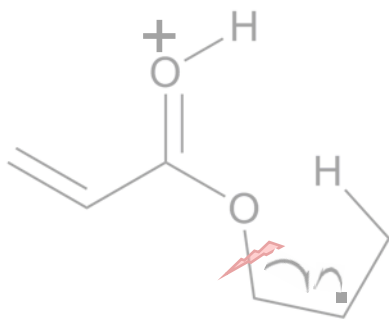
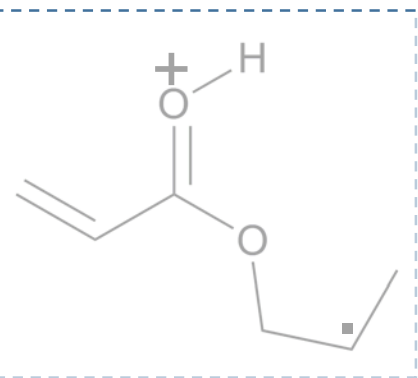
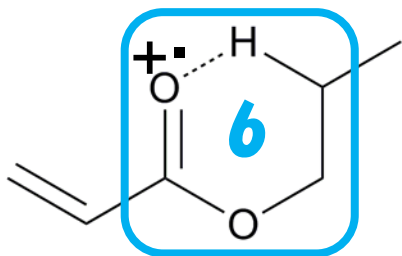
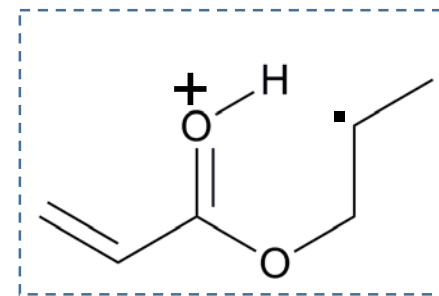
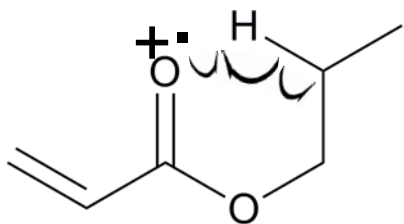
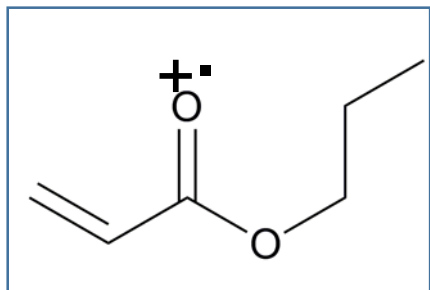


# フラグメント生成機構を予想する(73)

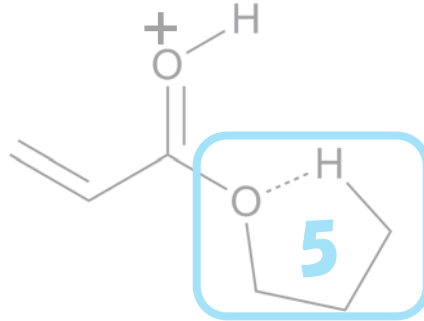
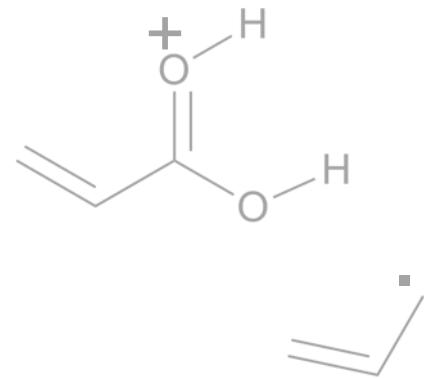
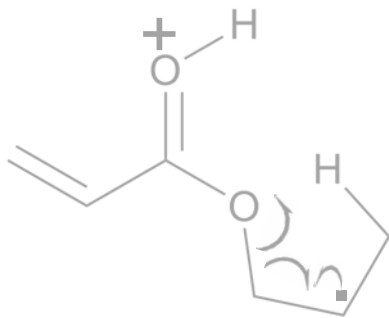
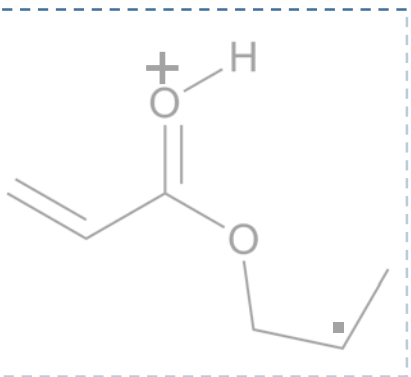
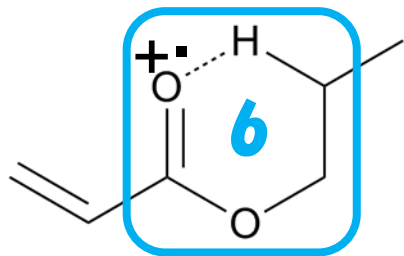
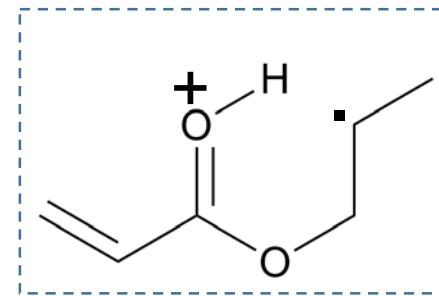
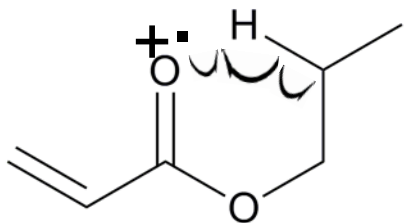
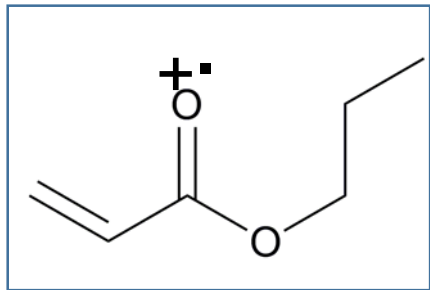




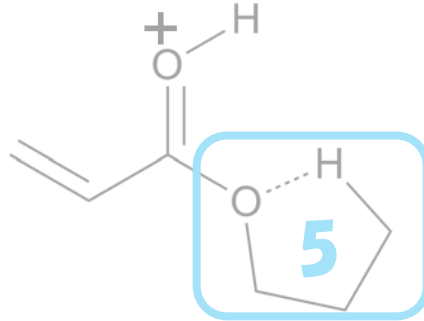
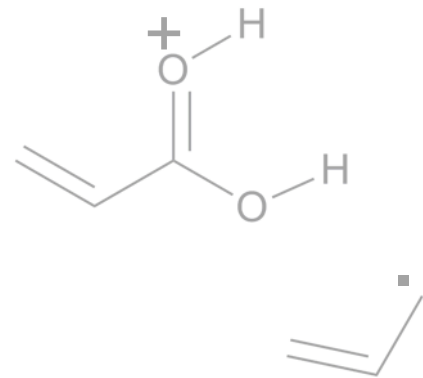
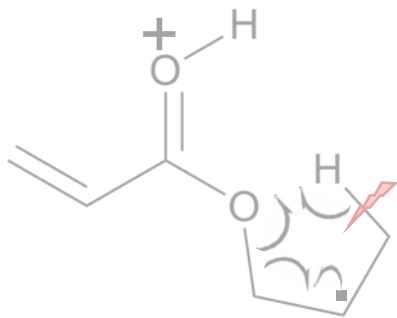
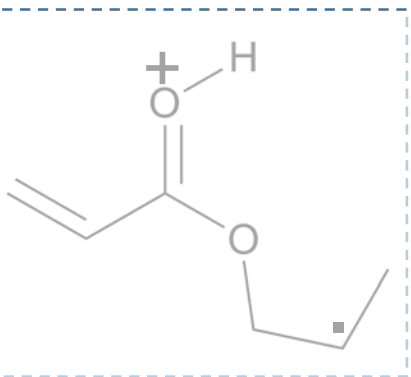
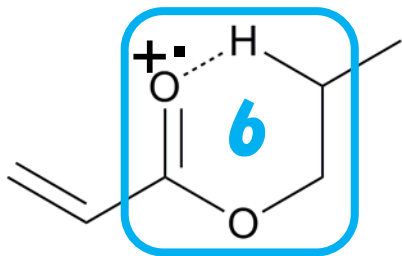
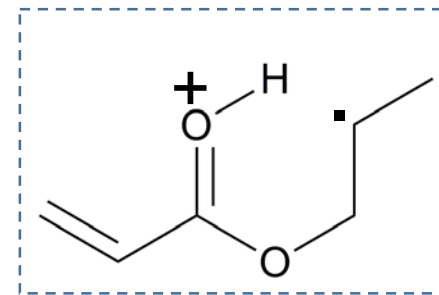
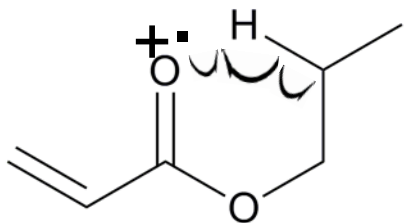
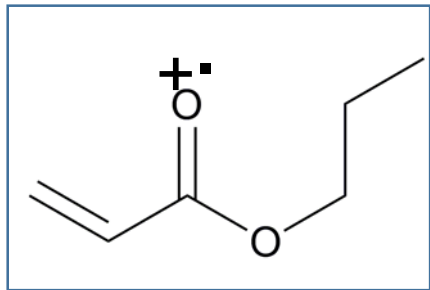
# フラグメント生成機構を予想する(73)



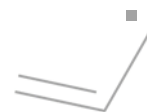
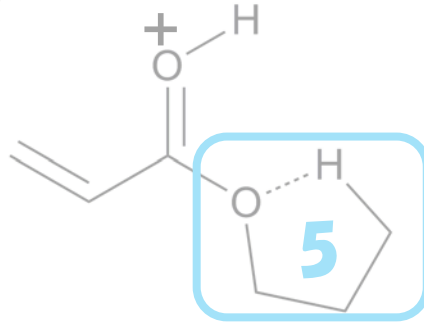
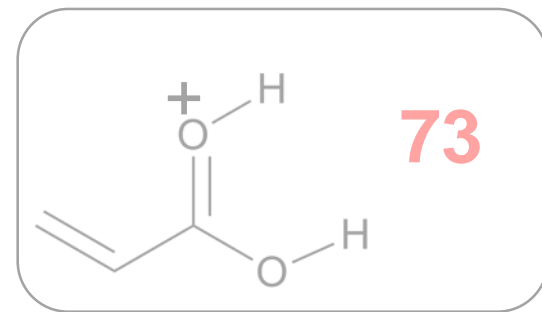
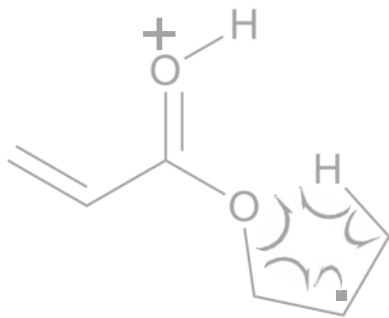
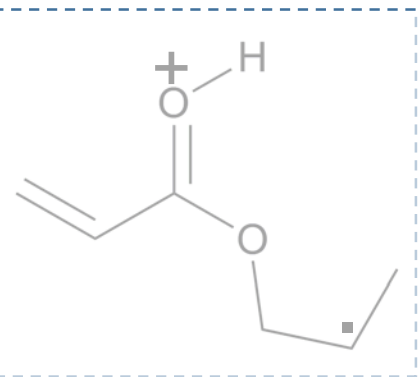
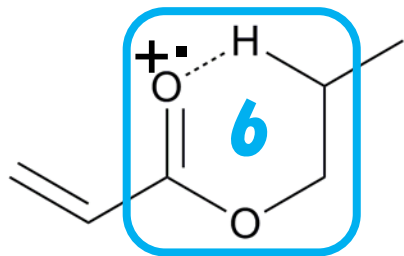
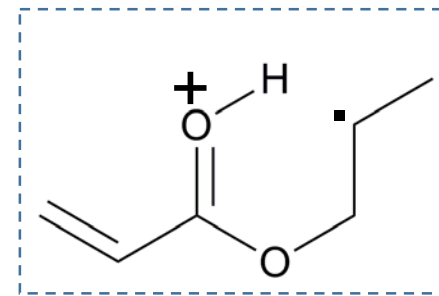
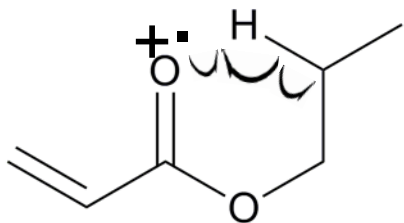
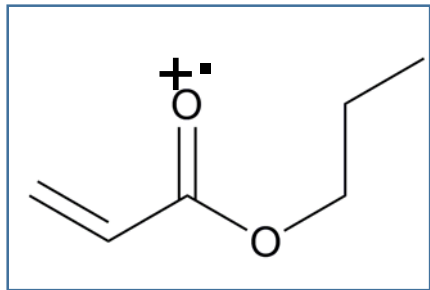
# フラグメント生成機構を予想する(73)



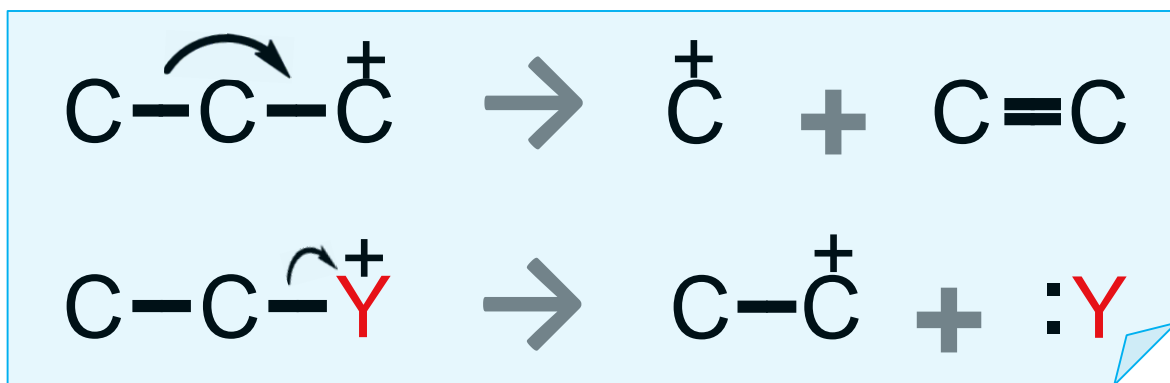
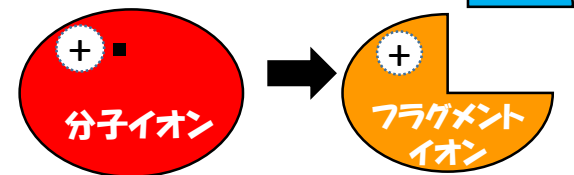
# フラグメント生成機構を予想する(73)



# フラグメント生成機構を予想する(73)



# 結合開裂

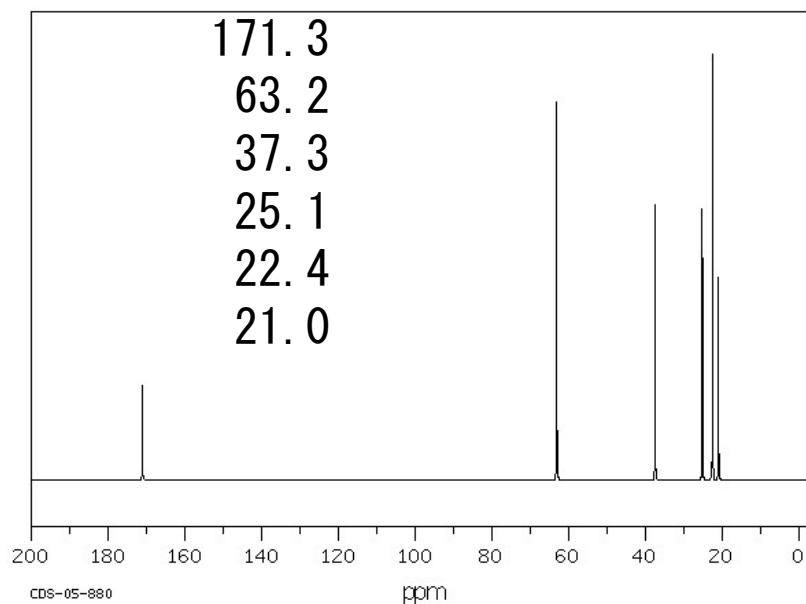
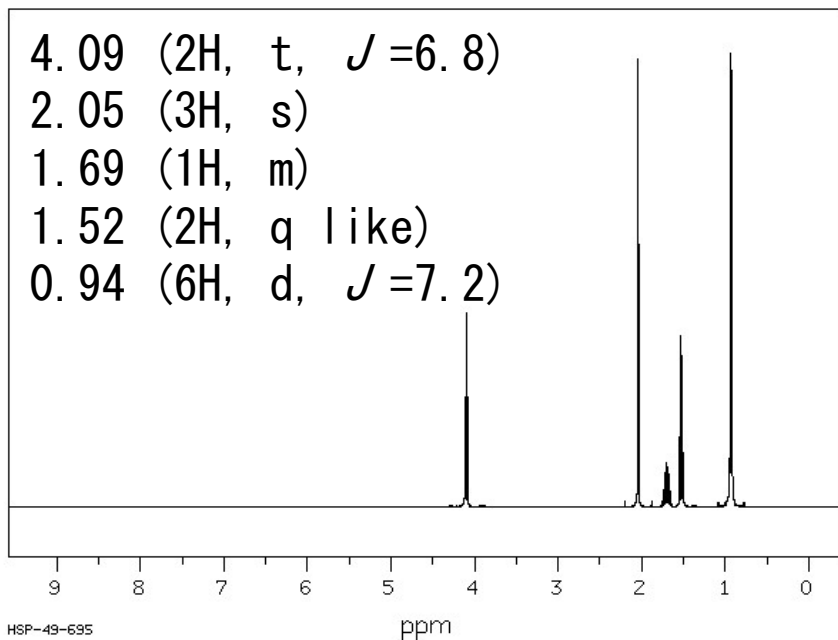
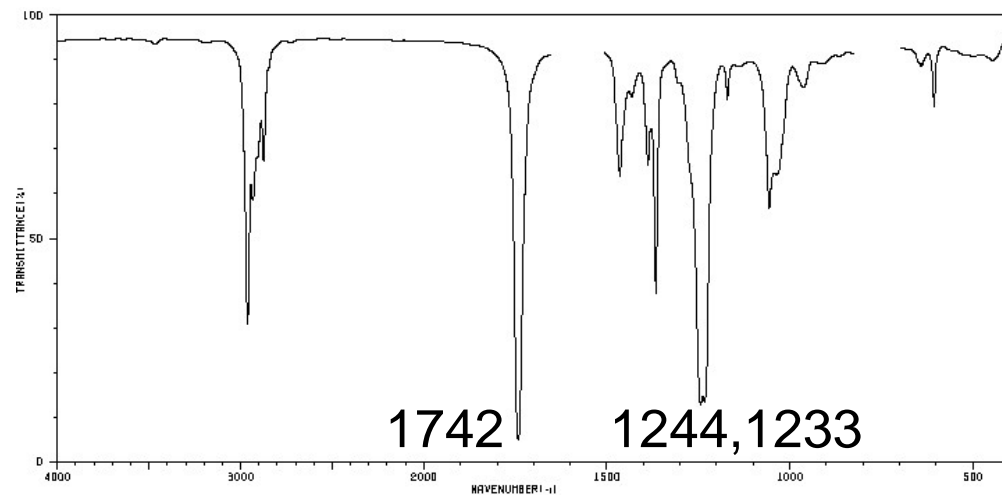
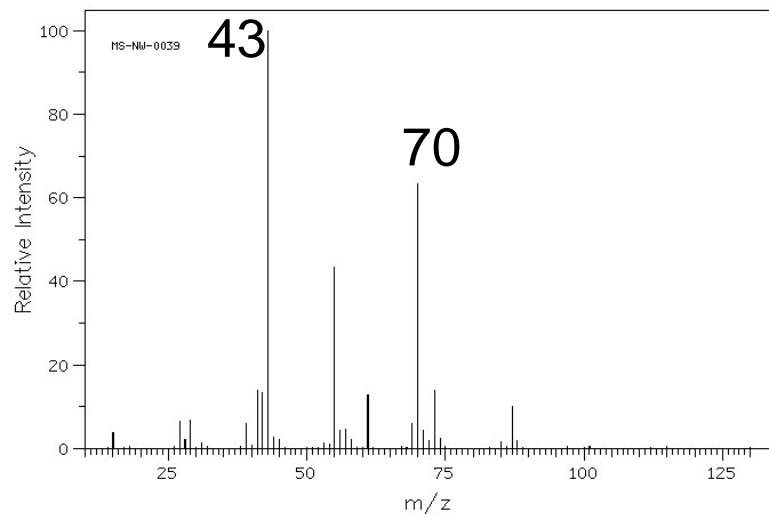


原則は有機化学と同じ  
アリル位は安定

Y=O, N, X  
(C以外)



# 2017年再試験



# 水素、炭素を数える

## $^1\text{H}$ (プロトン)NMRのシフト表

4.09	(2H, t, $J=6.8$ )
2.05	(3H, s)
1.69	(1H, m)
1.52	(2H, q like)
0.94	(6H, d, $J=7.2$ )

## $^{13}\text{C}$ (カーボン)NMRのシフト表

171.3
63.2
37.3
25.1
22.4
21.0

$$2+3+1+2+6=14$$



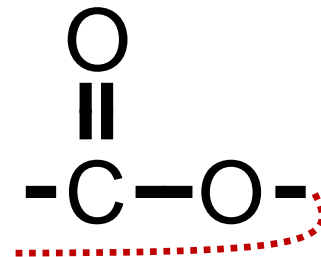
$$1+1+1+1+1+1+1=6$$

通常は1個ずつと考える  
プロトンに6Hがある  
CH<sub>6</sub>はありえないので  
CH<sub>3</sub> × 2  
等価なメチル2つ分  
炭素もどれかが2つ分

# 酸素数を予想する

4.09 (2H, t,  $J=6.8$ )  
2.05 (3H, s)  
1.69 (1H, m)  
1.52 (2H, q like)  
0.94 (6H, d,  $J=7.2$ )

171.3  
63.2  
37.3  
25.1  
22.4  
21.0

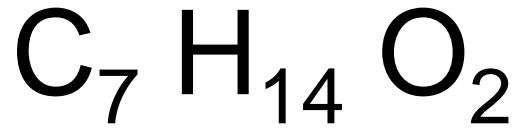


O × 2



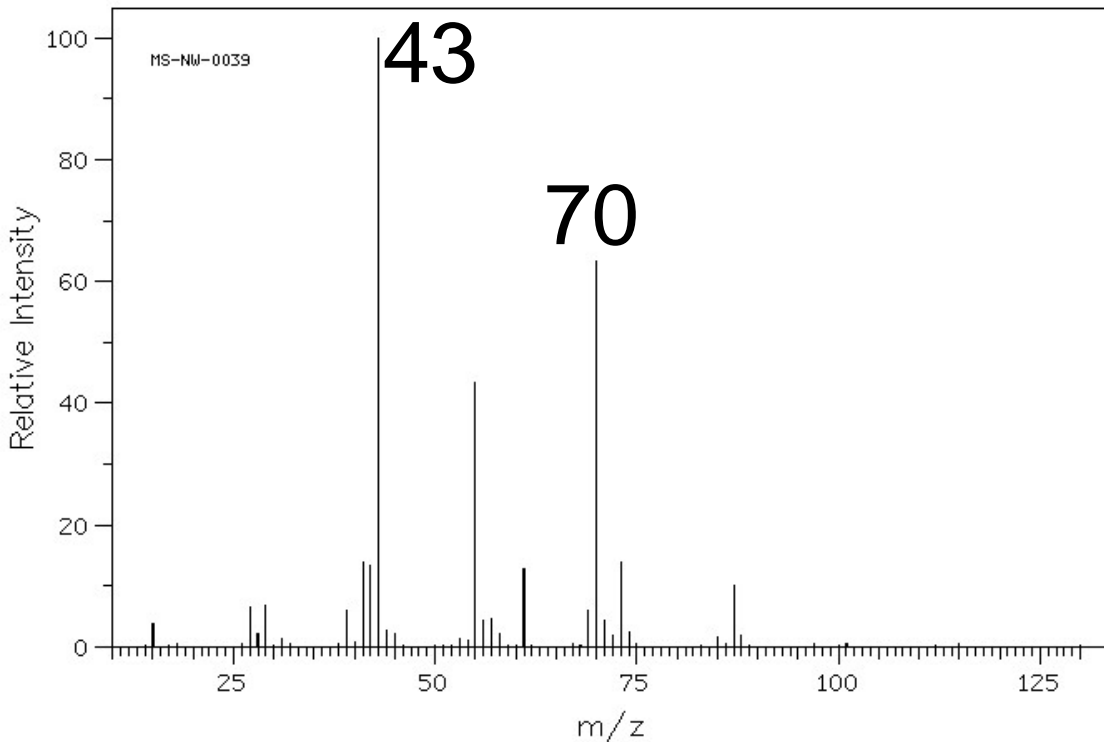


# 質量、不飽和度を計算する



$$\text{質量 } 12 \times 7 + 1 \times 14 + 16 \times 2 = 130$$

$$\text{不飽和度 } 7 - 14/2 + 1 = 1$$



分子イオンピークが  
出ておらず、  
130に近い数字も無い

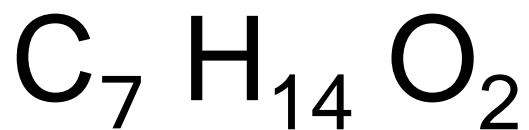
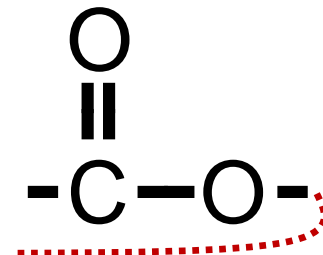
質量の確認はできない

EIはハードなイオン化法

# 不飽和の箇所を予想する

4.09 (2H, t,  $J=6.8$ )  
2.05 (3H, s)  
1.69 (1H, m)  
1.52 (2H, q like)  
0.94 (6H, d,  $J=7.2$ )

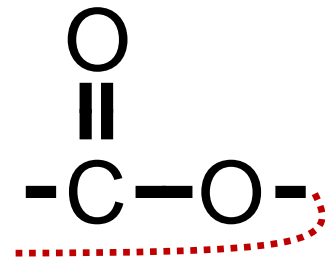
171.3  
63.2  
37.3  
25.1  
22.4  
21.0



不飽和度 1

# 水素にアルファベットを振る

<b>a</b>	4.09	(2H, t, $J=6.8$ )	171.3
<b>b</b>	2.05	(3H, s)	63.2
<b>c</b>	1.69	(1H, m)	37.3
<b>d</b>	1.52	(2H, q like)	25.1
<b>e</b>	0.94	(6H, d, $J=7.2$ )	22.4
			21.0



通常は炭素にアルファベットを振る

今回はカーボンに級数を示す記号 ( S, D, T, Q ) が付されておらず水素とのペアリングが難しい

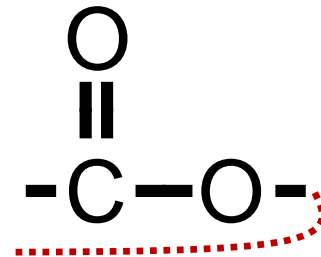


水素を先に考える

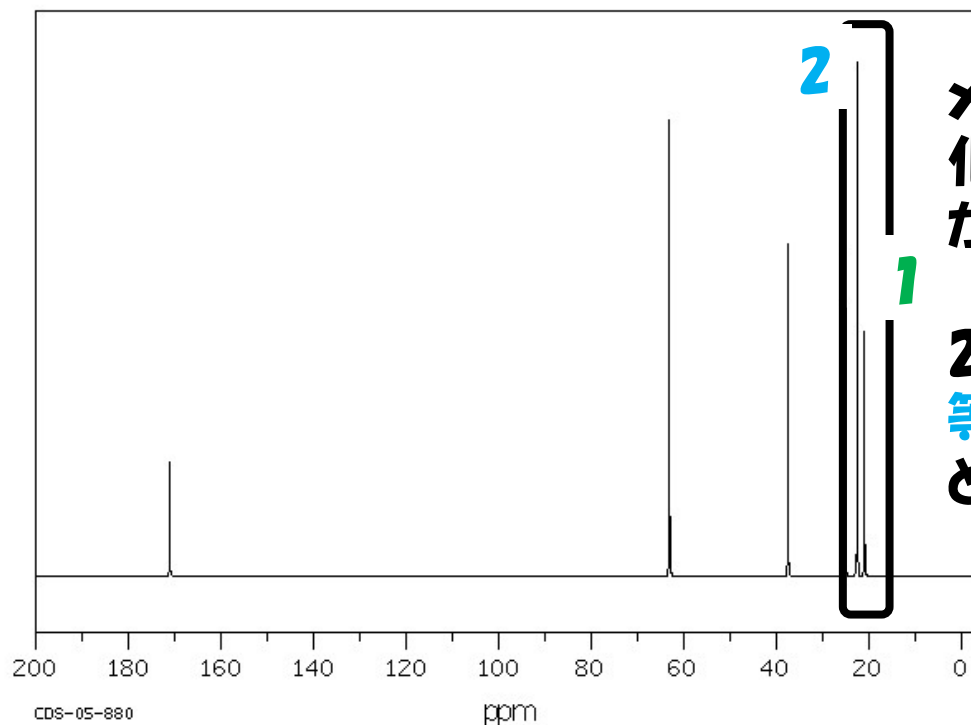
# 炭素にアルファベットを振る

**a** 4.09 (2H, t,  $J=6.8$ )  
**b** 2.05 (3H, s)  
**c** 1.69 (1H, m)  
**d** 1.52 (2H, q like)  
**e** 0.94 (6H, d,  $J=7.2$ )

**x** 171.3  
**a** 63.2  
**c** 37.3  
**d** 25.1  
**e** 22.4  
**f** 21.0



残った **c** と **d**  
の割り当ては  
根拠なし  
「**c** と **d** の炭素は逆かも」



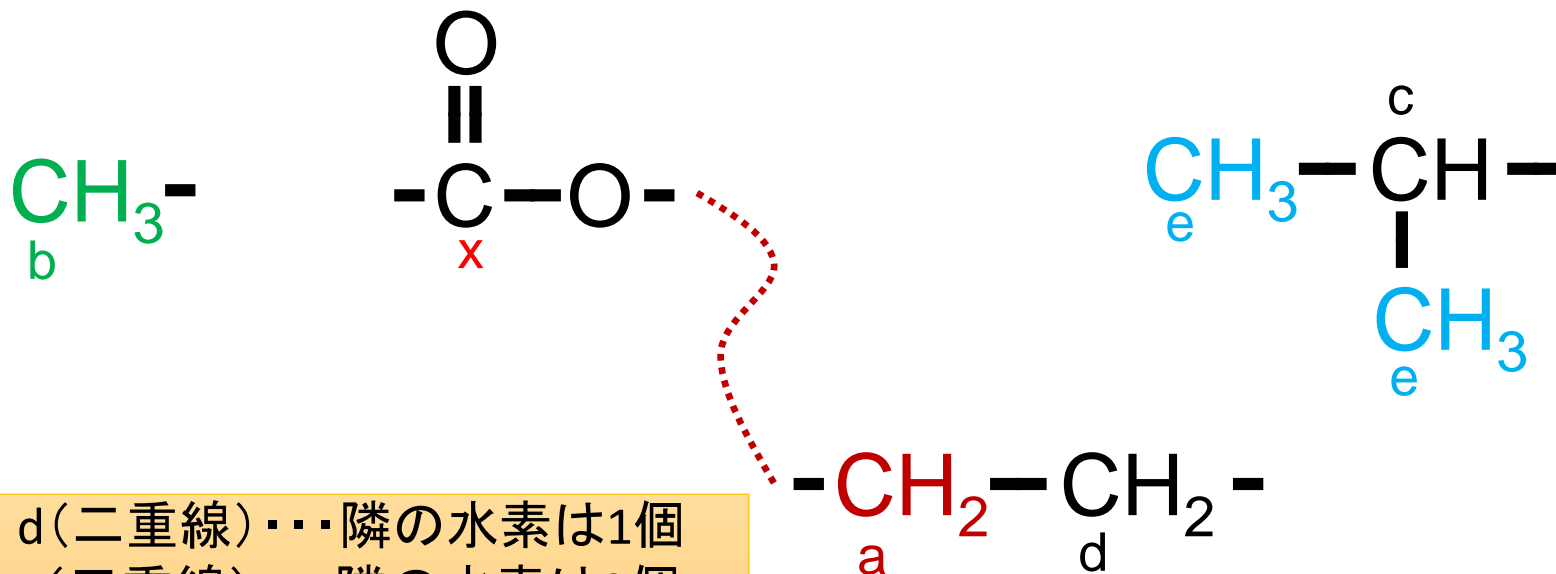
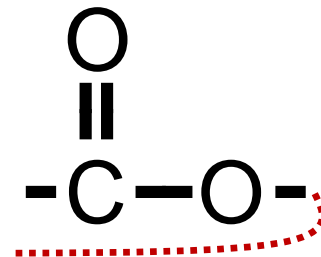
メチルは  
化学シフト  
が小さい

2:1の強度比  
等価なメチル  
と別のメチル

# 部分構造を書き出す

**a** 4.09 (2H, t,  $J=6.8$ )  
**b** 2.05 (3H, s)  
**c** 1.69 (1H, m)  
**d** 1.52 (2H, q like)  
**e** 0.94 (6H, d,  $J=7.2$ )

**x** 171.3  
**a** 63.2  
**c** 37.3  
**d** 25.1  
**e** 22.4  
**f** 21.0

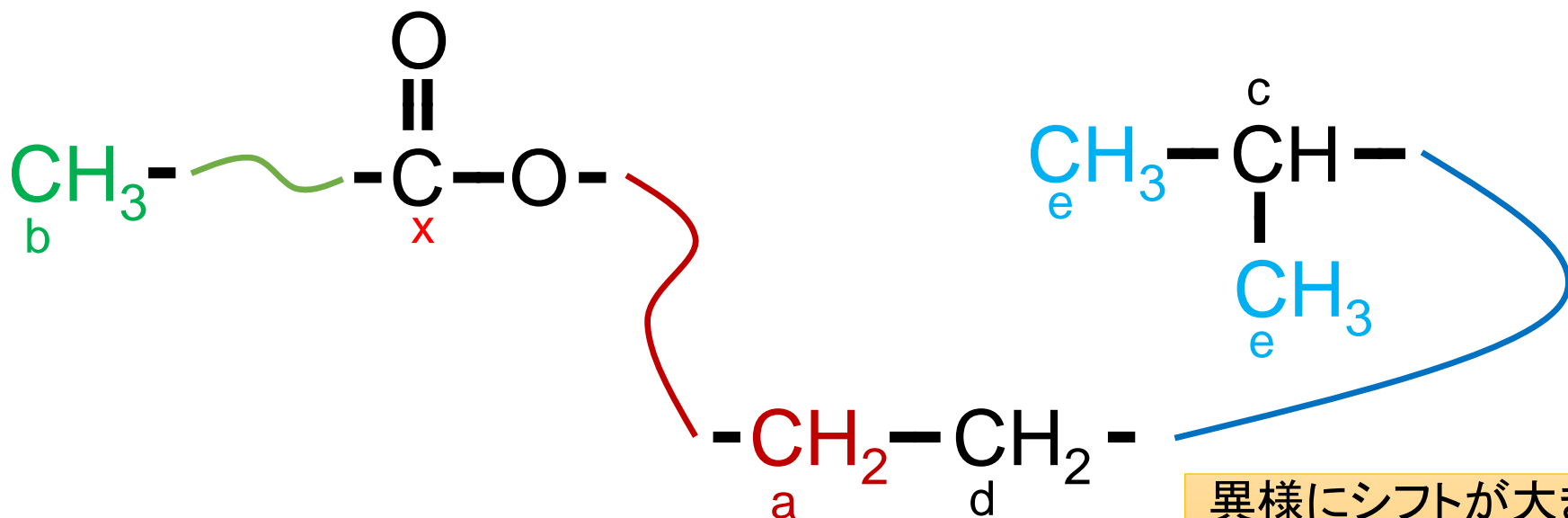


d(二重線)・・・隣の水素は1個  
 t(三重線)・・・隣の水素は2個  
 q(四重線)・・・隣の水素は3個

# 部分構造をつなげる

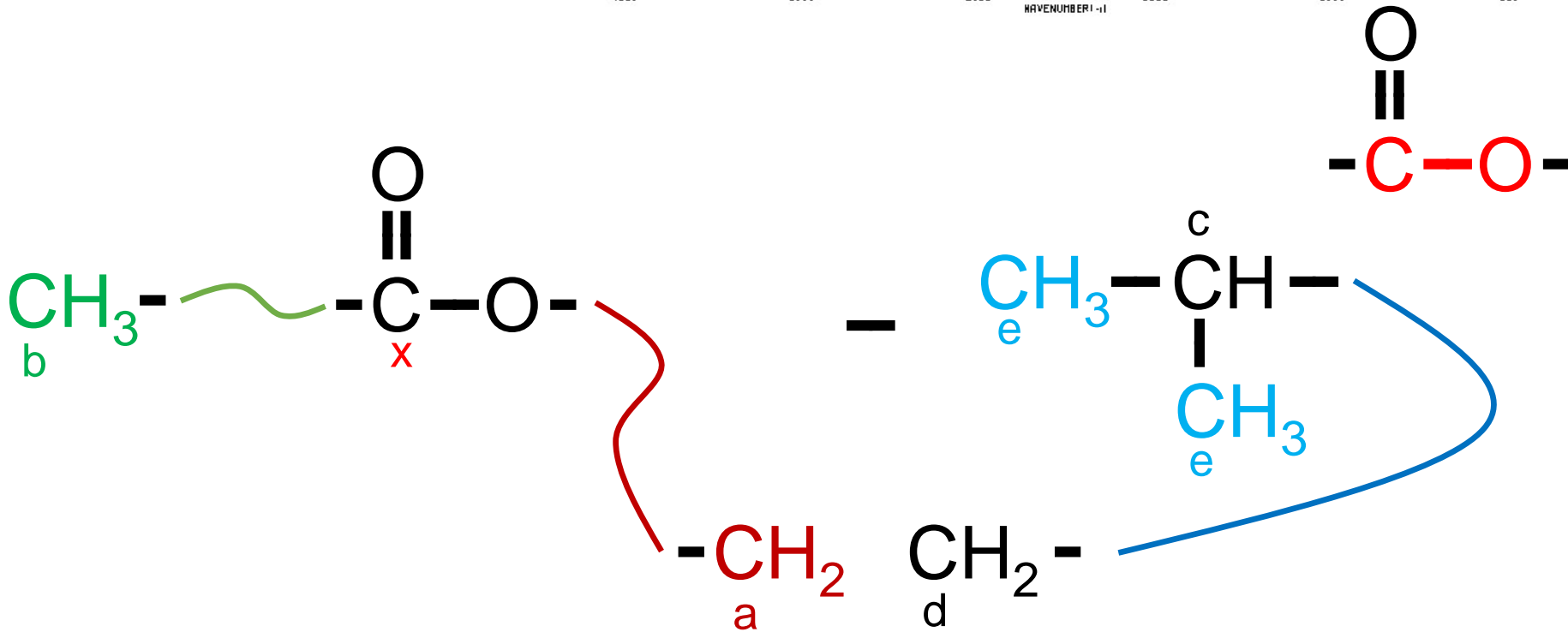
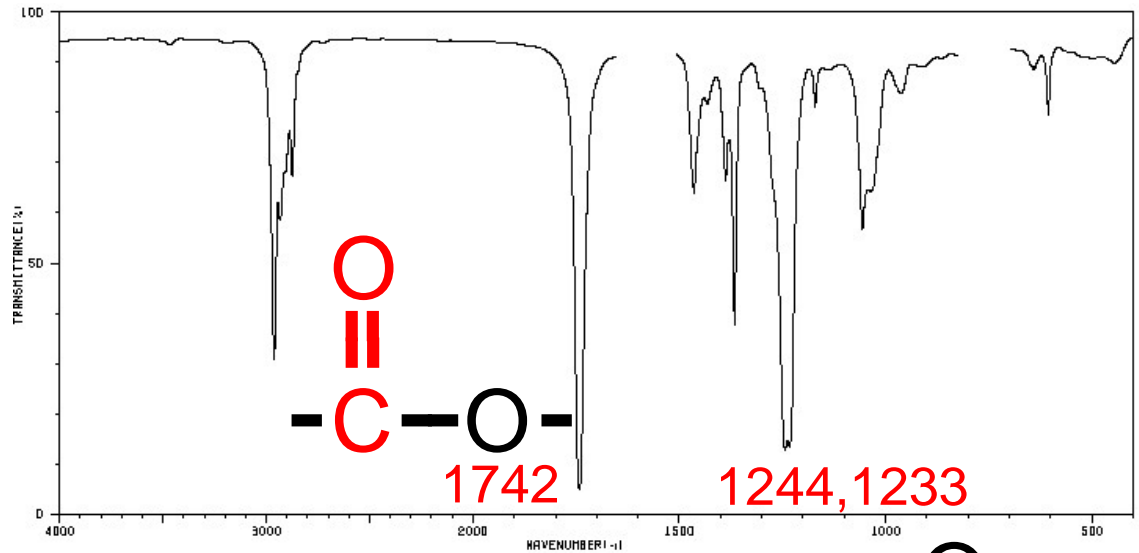
<b>a</b>	4.09	(2H, t, $J=6.8$ )
<b>b</b>	2.05	(3H, s)
<b>c</b>	1.69	(1H, m)
<b>d</b>	1.52	(2H, q like)
<b>e</b>	0.94	(6H, d, $J=7.2$ )

<b>x</b>	171.3
<b>a</b>	63.2
<b>c</b>	37.3
<b>d</b>	25.1
<b>e</b>	22.4
<b>f</b>	21.0



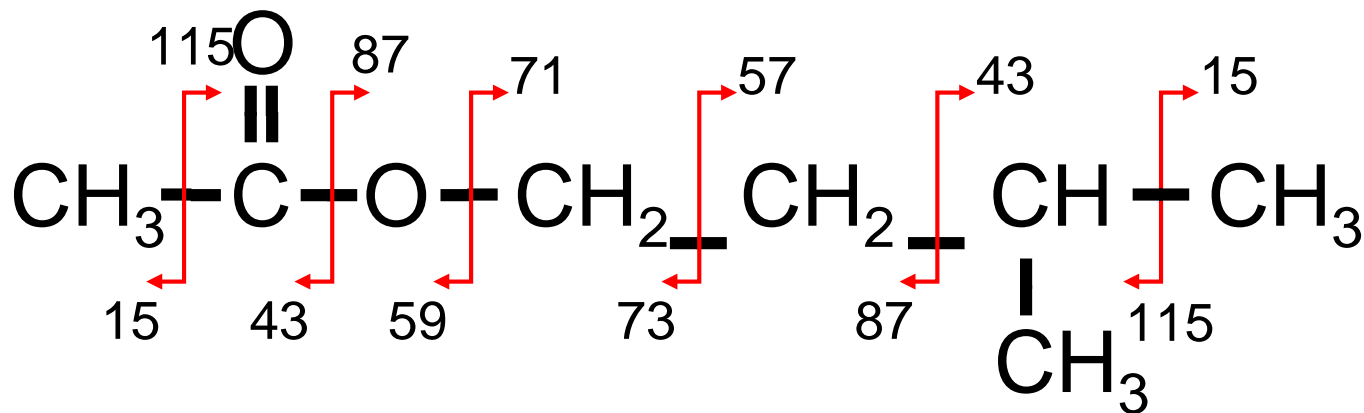
異様にシフトが大きい  
エステルの酸素の隣

# IRの特徴的ピークを確認する



# 候補構造に線引きし断片を予想する

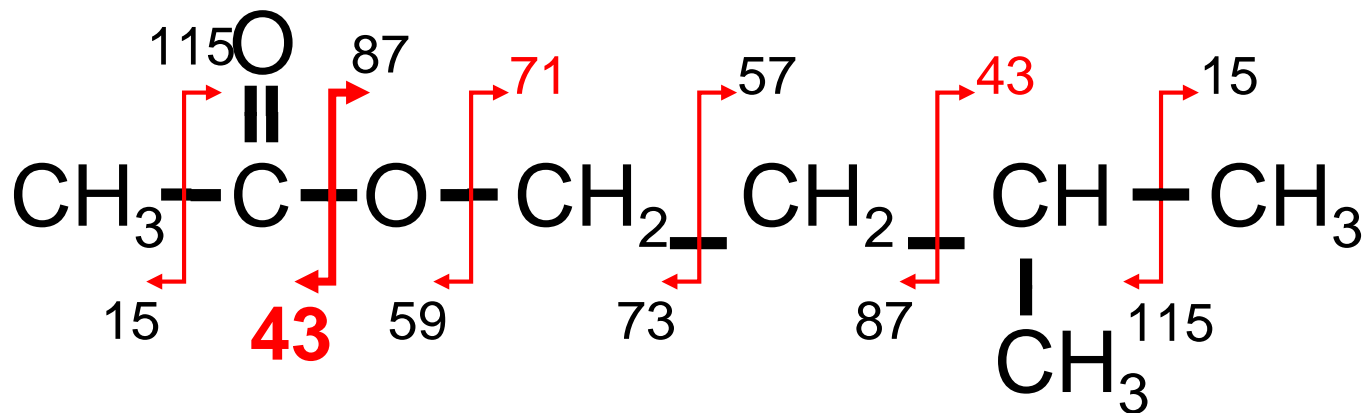
質量 130



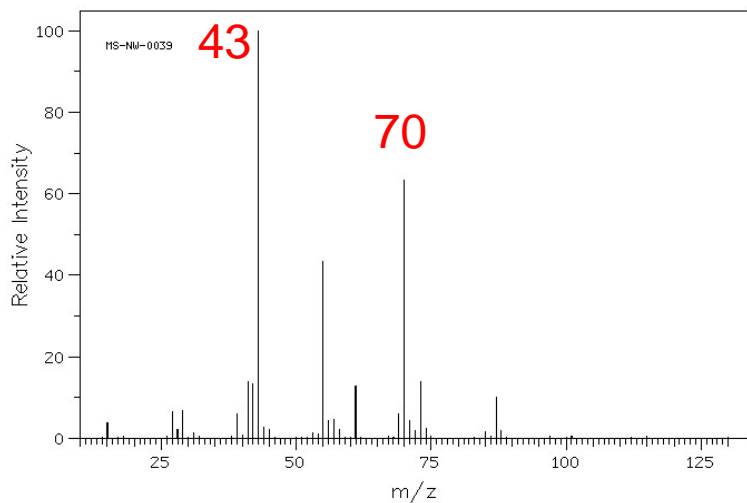


# 候補構造に線引きし断片を予想する

質量 130

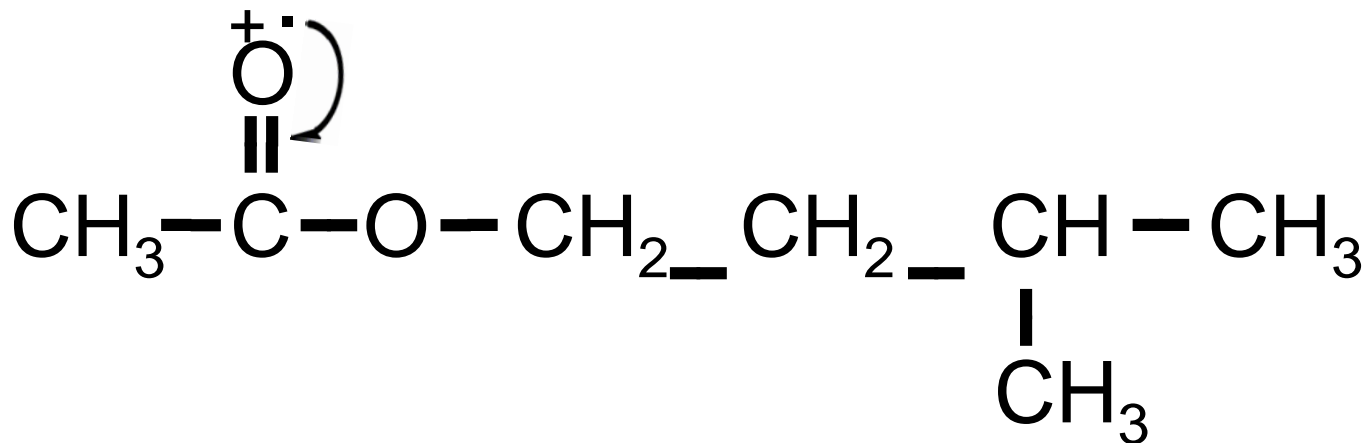
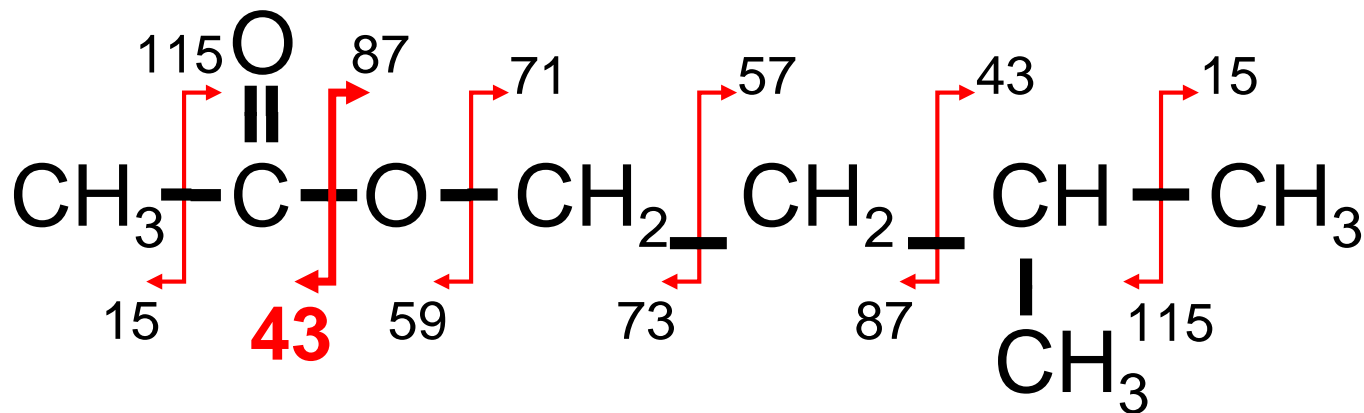


43  
70+1

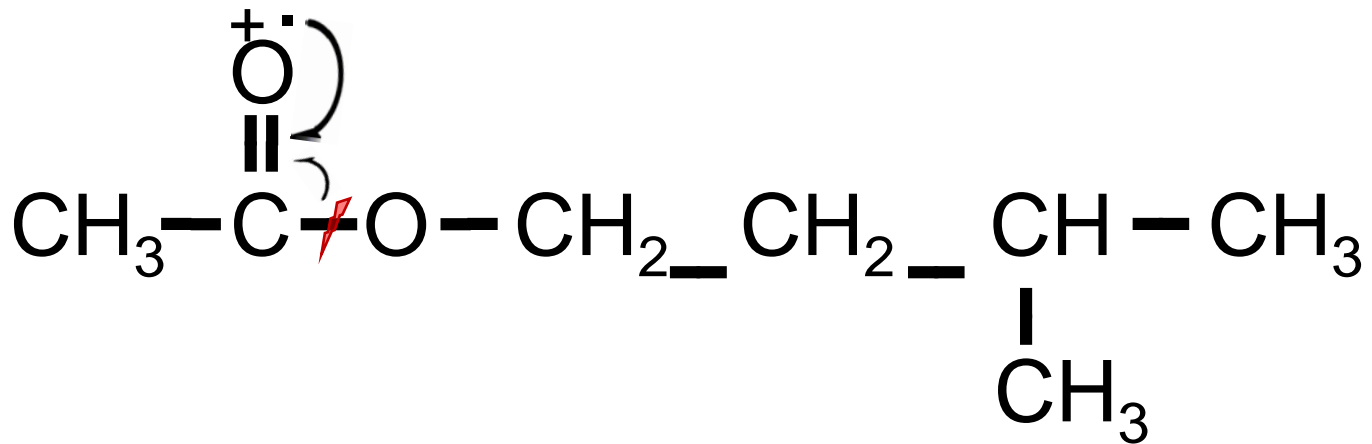
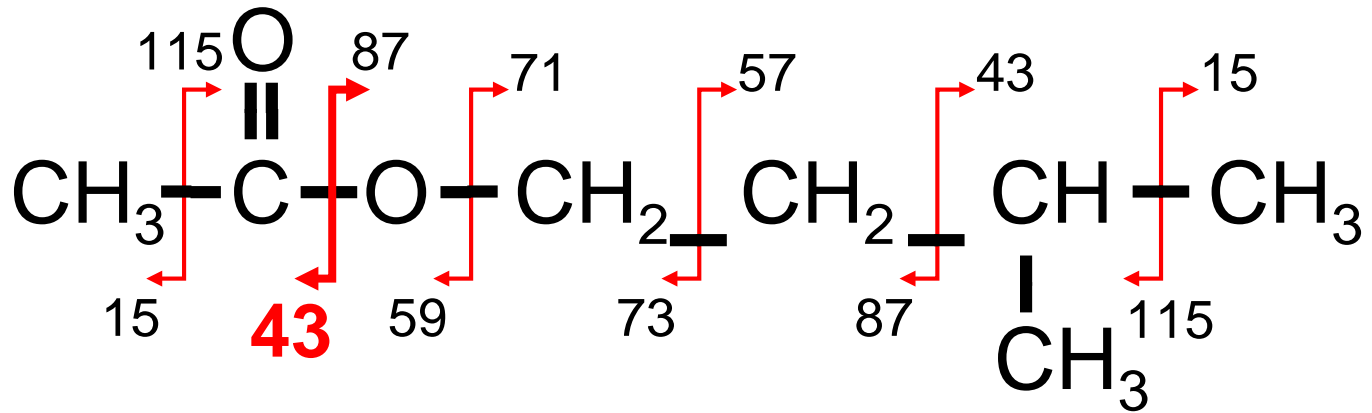


±2 の差は許容

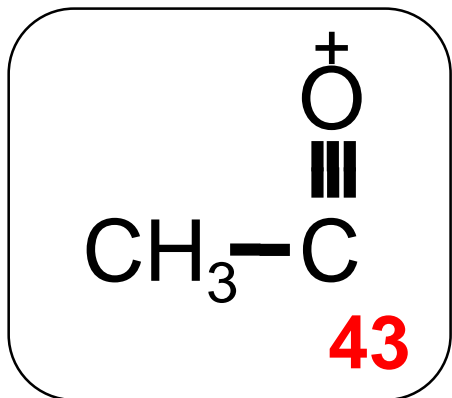
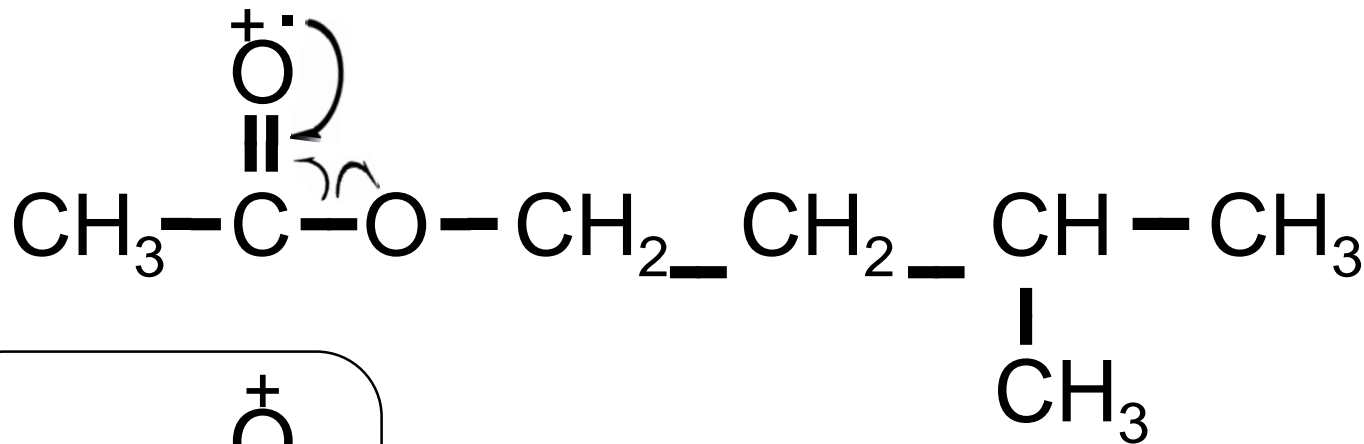
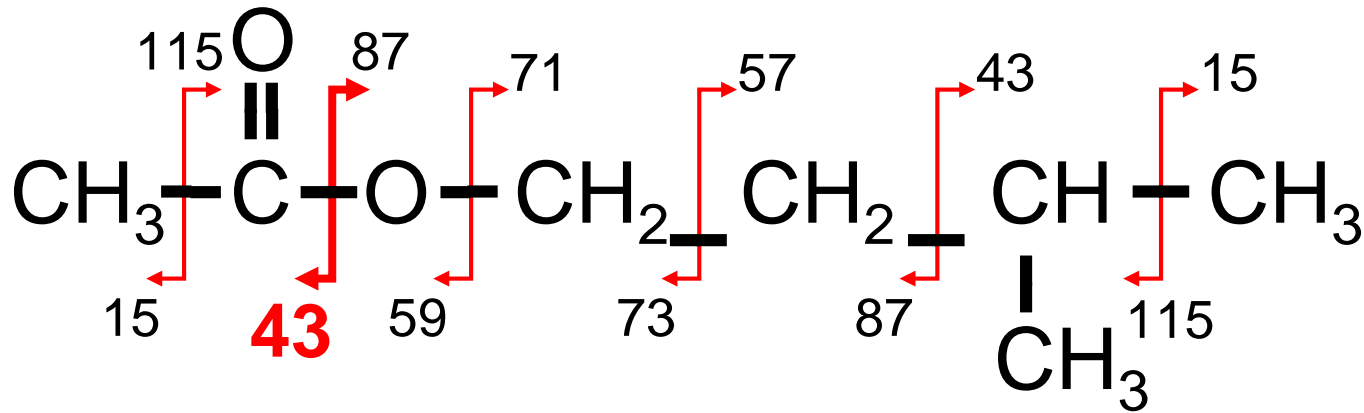
# フラグメント生成機構を予想する(43)



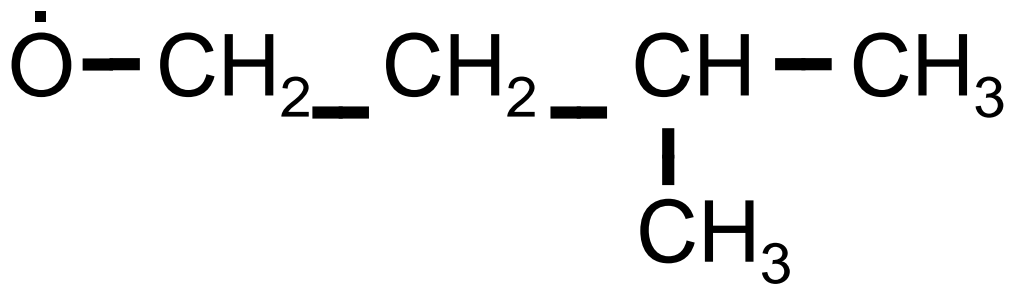
# フラグメント生成機構を予想する(43)



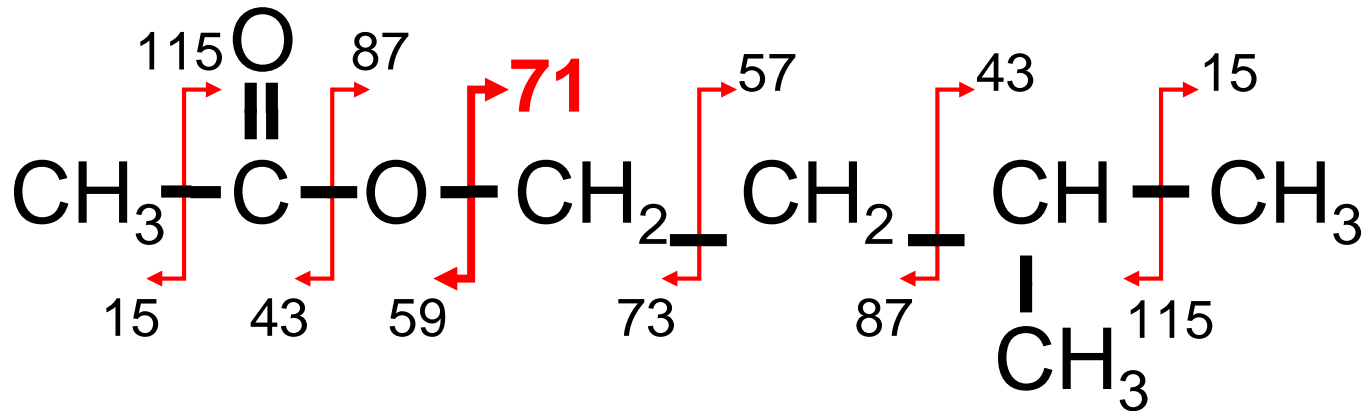
# フラグメント生成機構を予想する(43)



+



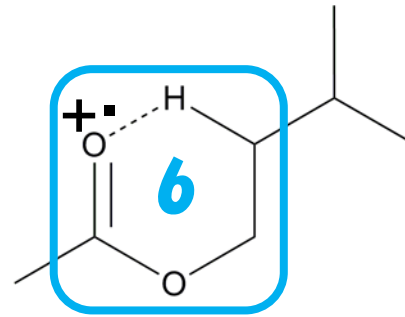
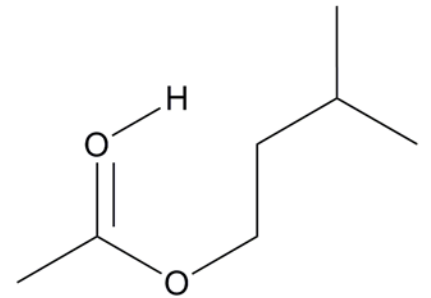
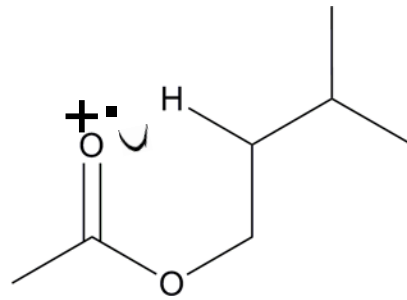
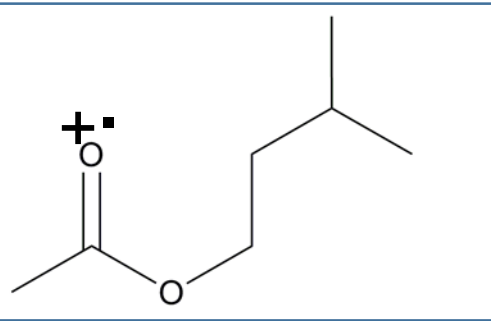
# フラグメント生成機構を予想する(70)



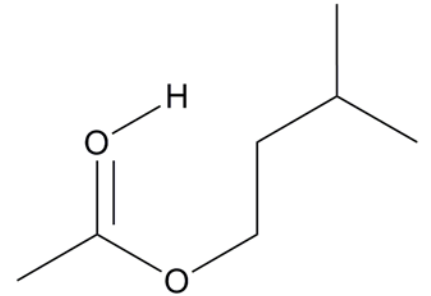
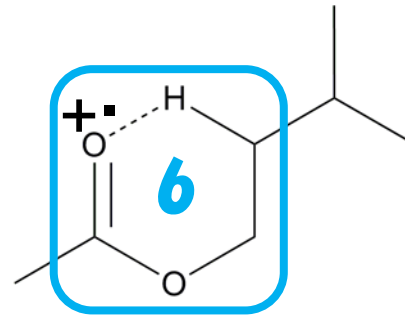
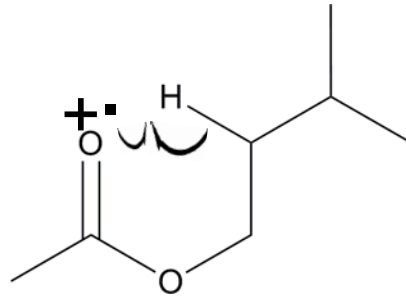
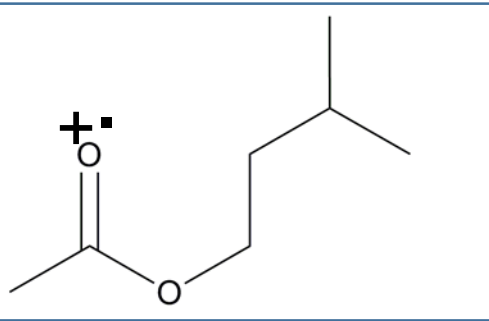
±2の範囲にあるのは71

差が1なので、1回の転移を経ていると予想  
上図の開裂位置の近くでマクラファティー

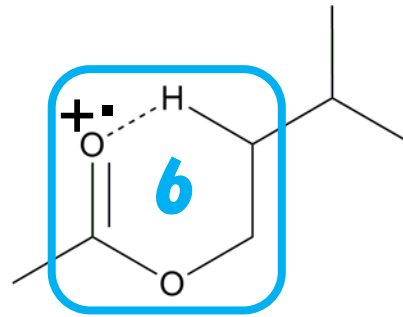
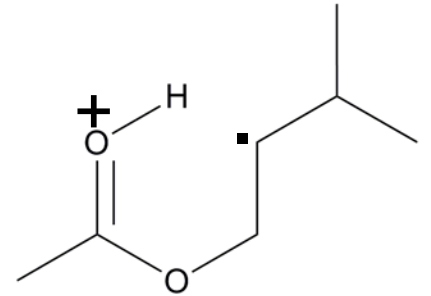
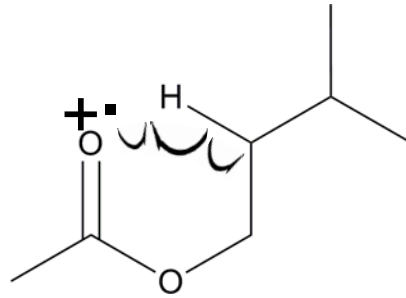
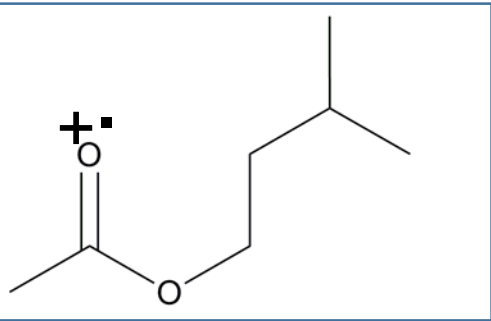
# フラグメント生成機構を予想する(70)



# フラグメント生成機構を予想する(70)

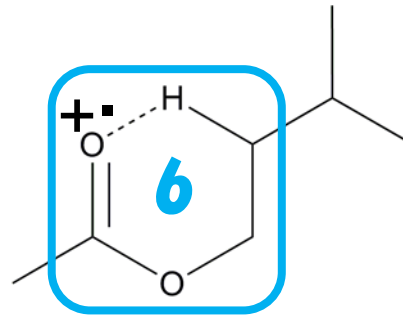
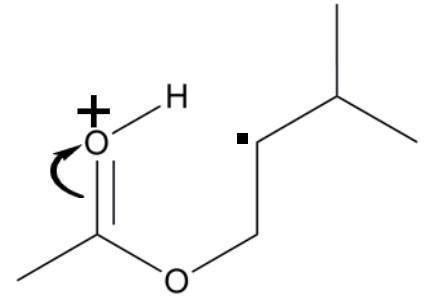
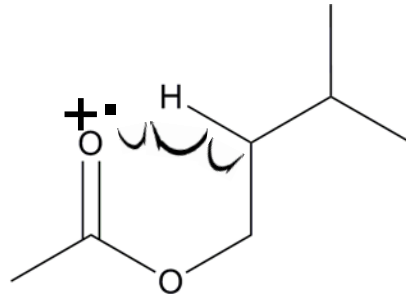
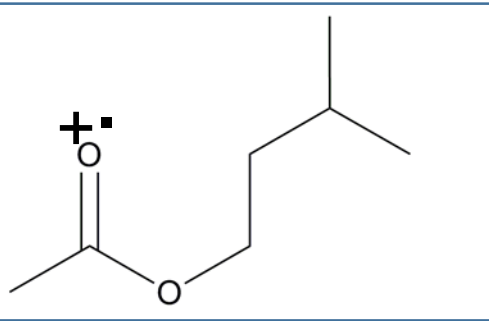


# フラグメント生成機構を予想する(70)

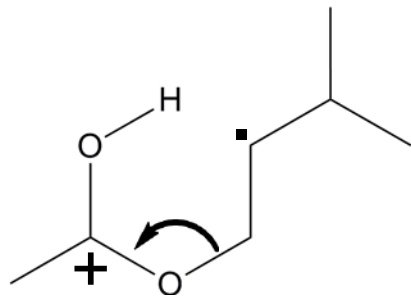
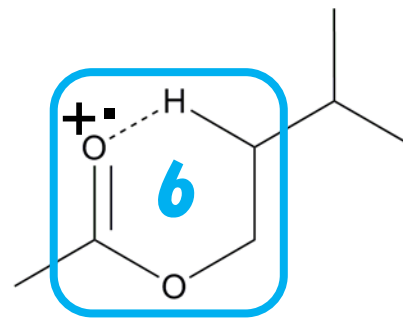
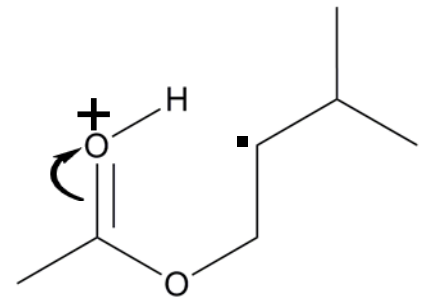
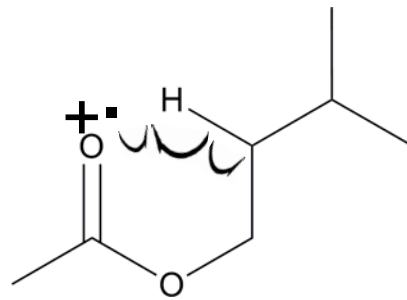
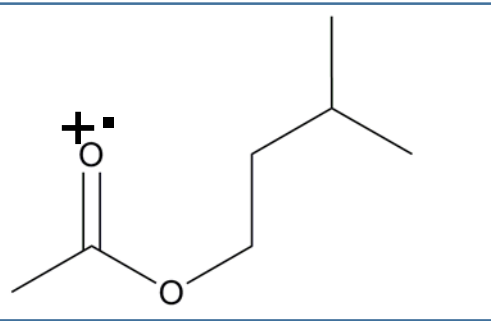




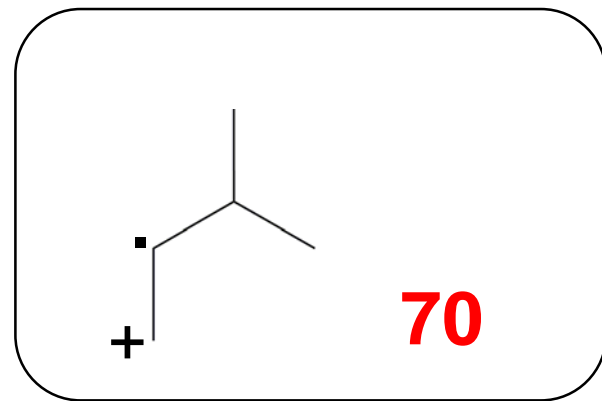
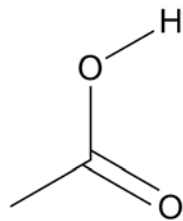
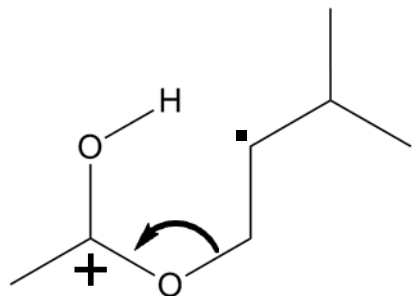
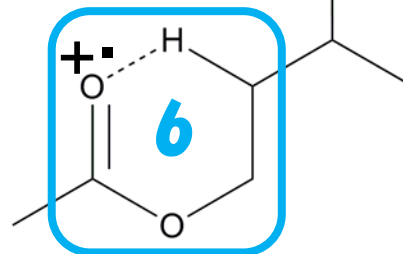
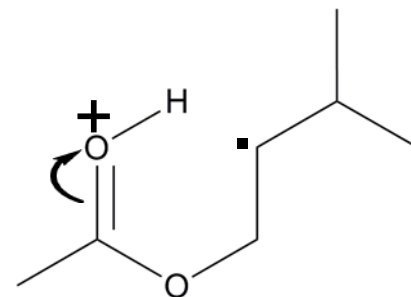
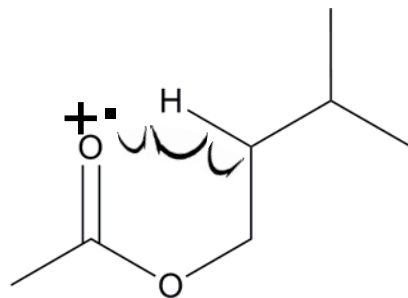
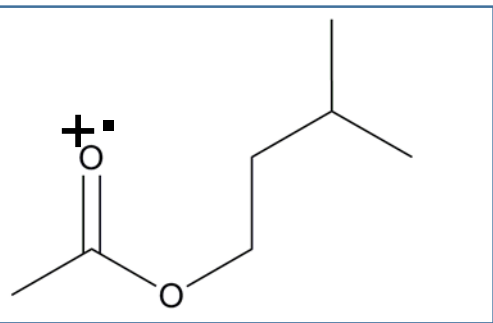
# フラグメント生成機構を予想する(70)



# フラグメント生成機構を予想する(70)



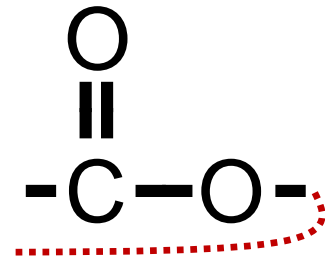
# フラグメント生成機構を予想する(70)



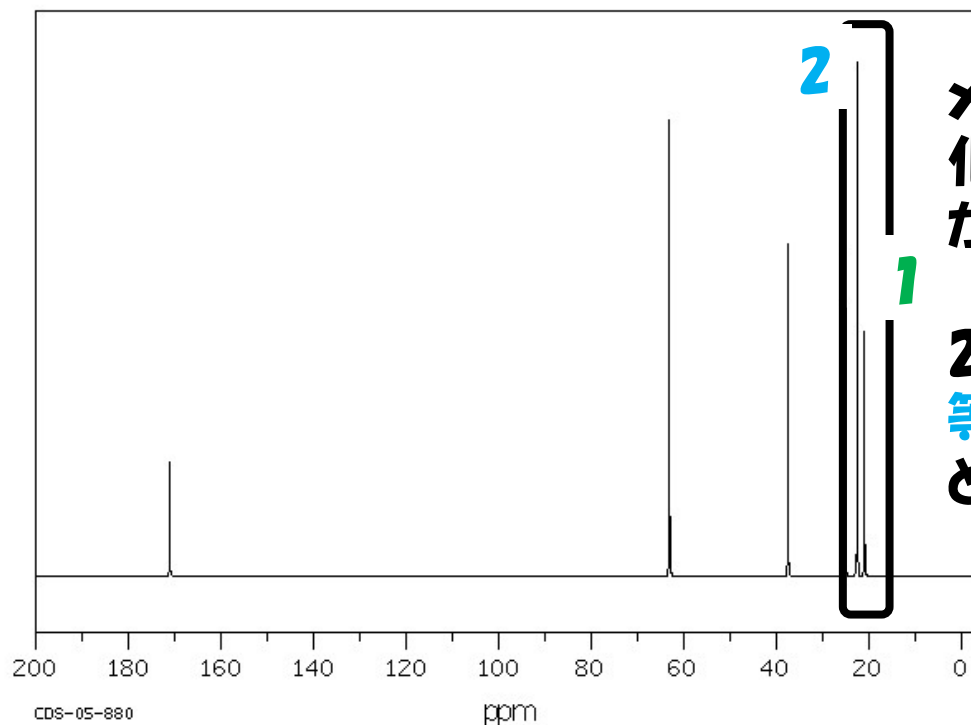
# 炭素にアルファベットを振る

**a** 4.09 (2H, t,  $J=6.8$ )  
**b** 2.05 (3H, s)  
**c** 1.69 (1H, m)  
**d** 1.52 (2H, q like)  
**e** 0.94 (6H, d,  $J=7.2$ )

**x** 171.3  
**a** 63.2  
**c** 37.3  
**d** 25.1  
**e** 22.4  
**f** 21.0



残った **c** と **d**  
の割り当ては  
根拠なし  
「**c** と **d** の炭素は逆かも」



メチルは  
化学シフト  
が小さい

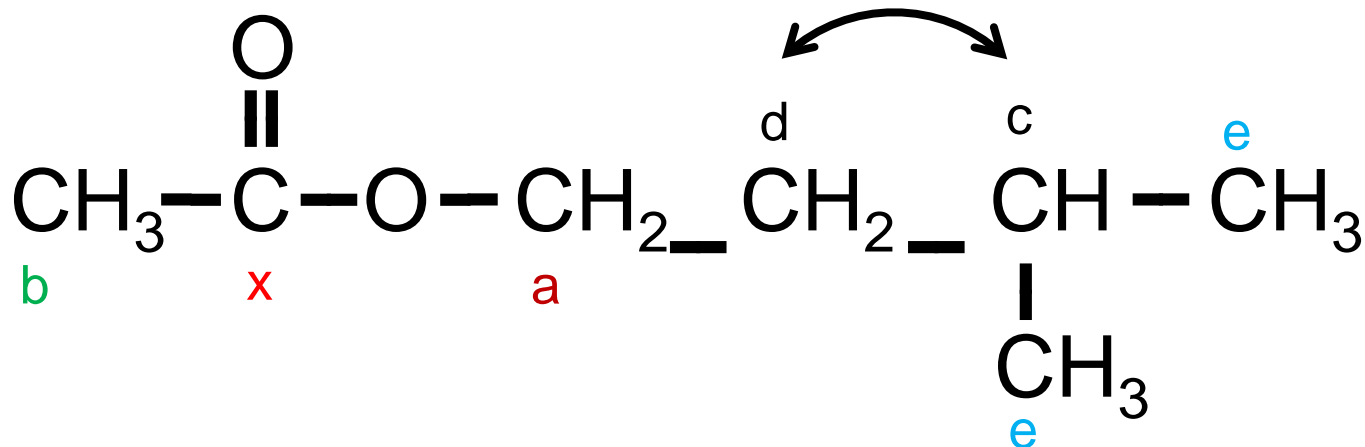
2:1の強度比  
等価なメチル  
と別のメチル

# 炭素の帰属を確認する

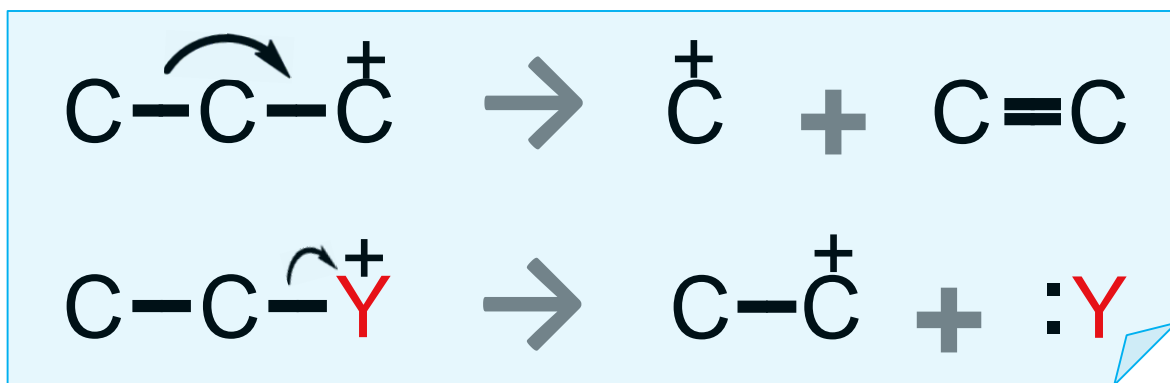
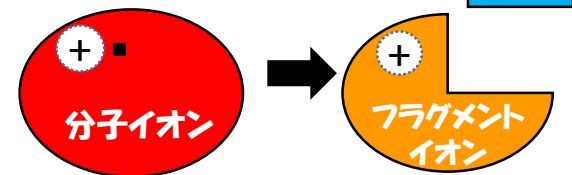
**a** 4.09 (2H, t,  $J=6.8$ )  
**b** 2.05 (3H, s)  
**c** 1.69 (1H, m)  
**d** 1.52 (2H, q like)  
**e** 0.94 (6H, d,  $J=7.2$ )

**x** 171.3  
**a** 63.2  
**d** 37.3  
**c** 25.1  
**e** 22.4  
**f** 21.0

分岐の隣でエステル酸素に近い  
メチレンのシフトが大きい



# 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)



# 「スペクトルを読む」

## はじめに

質量分析法の解説スライドです。

1. [H29年春の総集編 \(PDF,369KB\)](#)
2. [原理\(PDF,722KB\)](#)
3. [精密質量・同位体パターンから分子式推定\(PDF,834KB\)](#)
4. [EI-MSのフラグメンテーション\(PDF,818KB\)](#)
5. ["New!" スペクトルに現れるさまざまなイオンから分子の質量を推定する\(PDF, 236KB\)](#)

## 質量分析(MS)

1. [MS概要](#)
2. [分子量の決定、各種イオン化法](#)
3. [いろいろな質量分析計～質量分離の方法](#)
4. [いろいろな質量分析計～クロマトグラフ質量分析計](#)
5. [スペクトルの見方～測定条件・ヘッダの見方](#)
6. [HR-MS\(High Resolution Mass Spectrometry\)による分子式の推定](#)

## 核磁気共鳴(NMR)

1. [NMR概要](#)
2. [NMRの基本原理](#)
3. [<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの見方](#)
4. [<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの見方](#)
5. [二次元NMRとは?\(linalool\)](#)

## 応用編

1. [二次元NMR法によるシグナルの帰属\(thymol\)](#)  
 [演習\(ferulic acidの帰属\)](#)
2. [二糖のNMR解析\(sucrose\)](#) オリゴ糖のNMR解析の基礎としてシュクロースの帰属、糖残基の結合位置の決定を行います。
3. [未知化合物の構造推定\(carvone\)と立体化学の考察\(NOESY,NOE差スペクトル\)](#)  
 [演習-1](#)  
 [演習-2](#)
4. [配糖体の構造解析\(naringin\)](#)アグリコンの構造推定、糖の結合位置決定を行います。



## 「MS NMR」で検索

<http://lab.agr.hokudai.ac.jp/ms-nmr/>

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