

「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. [¹H-NMRスペクトルの見方](#)
4. [¹³C-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/>

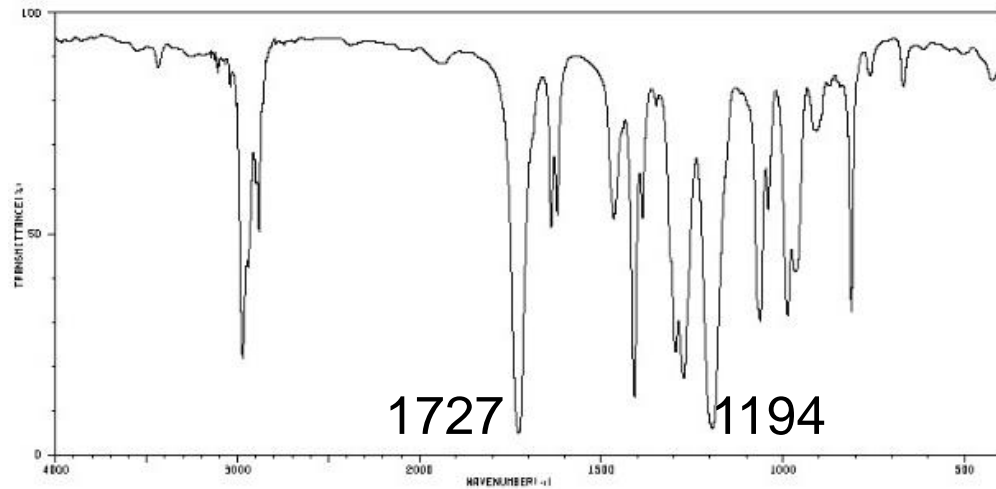
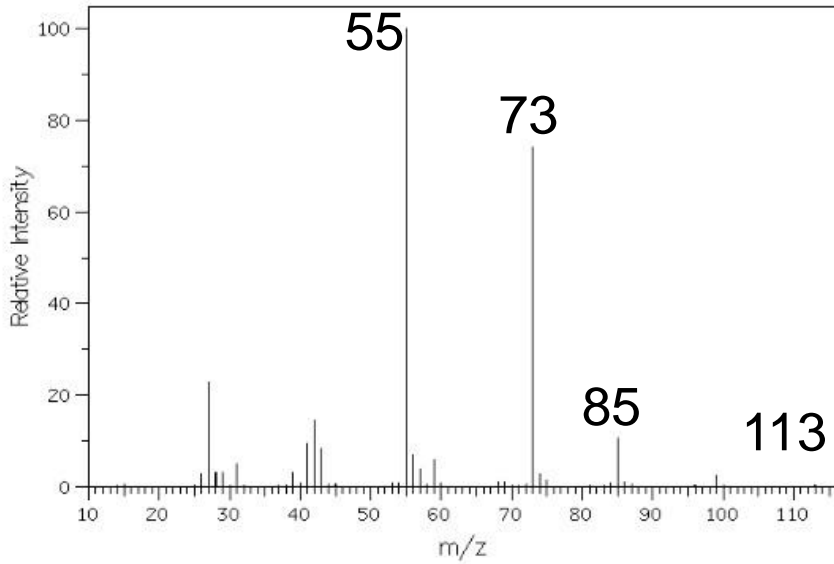
N379室

図書室の上
情報処理室の向かい
窓なし金属ドア

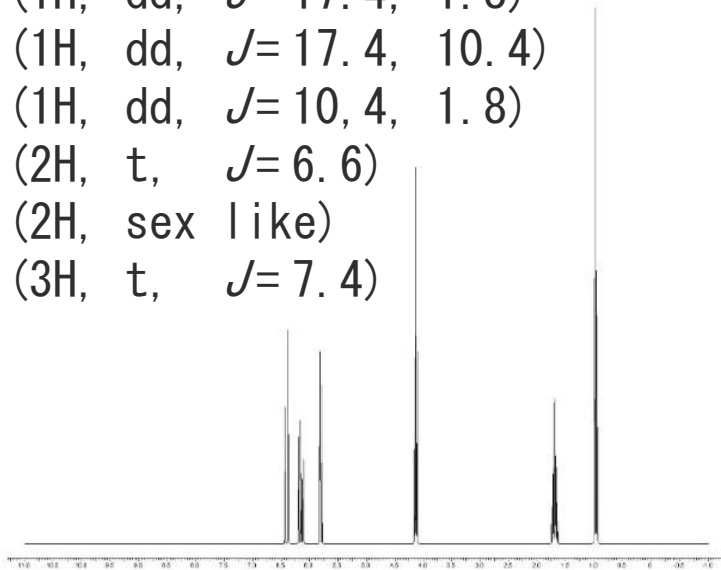
高田 祐輔

平日8:30-17:00

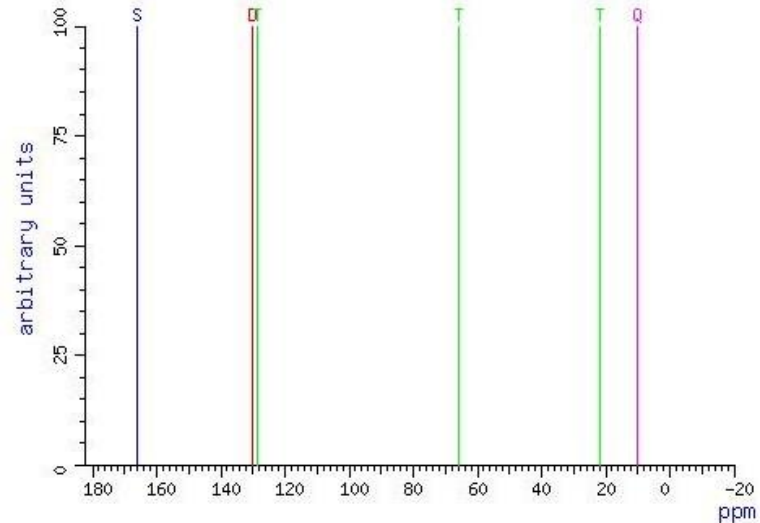
2017年本試験



- 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

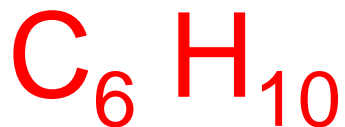
^1H (プロトン)NMRのシフト表

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}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

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

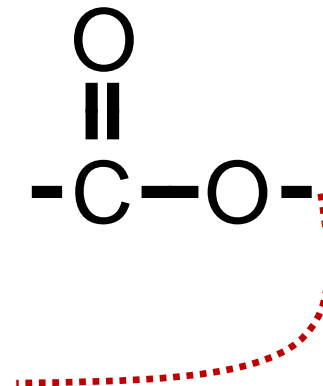


$$1+1+1+1+1+1=6$$

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

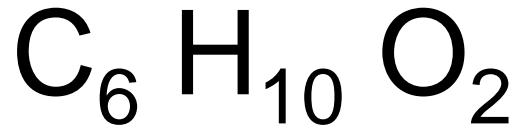
6.40	(1H, dd, $J=17.4, 1.8$)	166.4	S
6.12	(1H, dd, $J=17.4, 10.4$)	130.5	D
5.81	(1H, dd, $J=10, 4, 1.8$)	128.6	T
4.11	(2H, t, $J=6.6$)	66.1	T
1.69	(2H, sex like)	22.0	T
0.96	(3H, t, $J=7.4$)	10.4	Q



O × 2

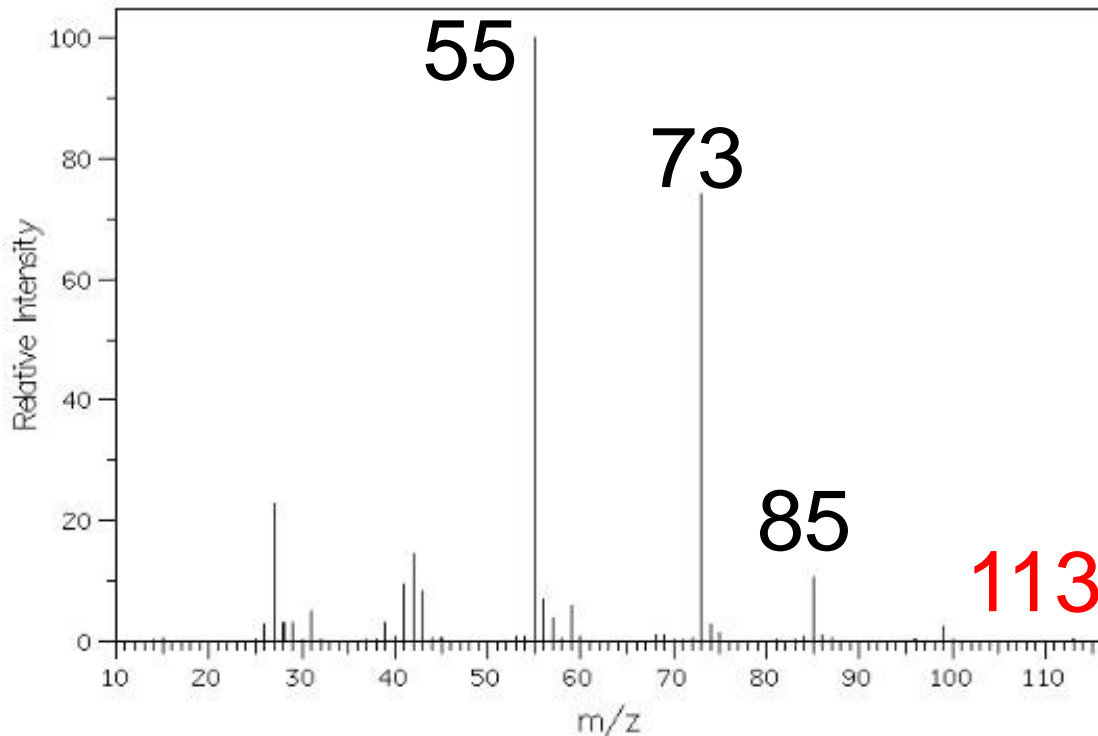


質量、不飽和度を計算する



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

$$\text{不飽和度 } 6 - 10/2 + 1 = 2$$

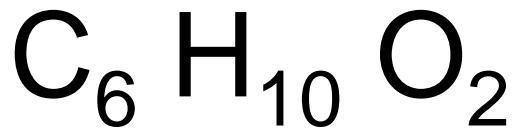
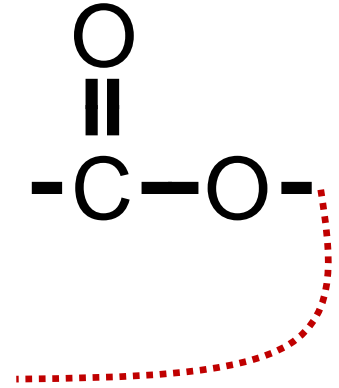
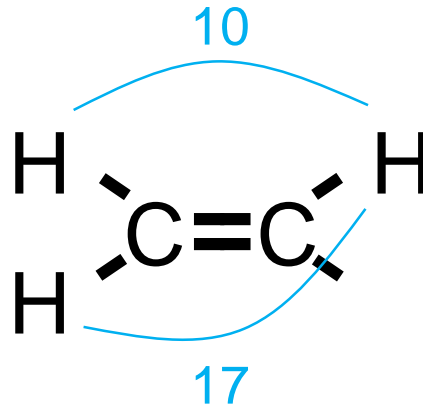


分子イオンピークが
出ておらず、
1(水素1個分)少ない
フラグメントピークが
出ている

EIはハードなイオン化法

不飽和の箇所を予想する

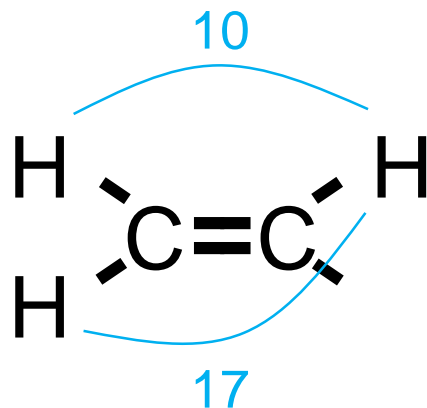
6.40	(1H, dd, $J=17.4, 1.8$)	166.4	S
6.12	(1H, dd, $J=17.4, 10.4$)	130.5	D
5.81	(1H, dd, $J=10.4, 1.8$)	128.6	T
4.11	(2H, t, $J=6.6$)	66.1	T
1.69	(2H, sex like)	22.0	T
0.96	(3H, t, $J=7.4$)	10.4	Q



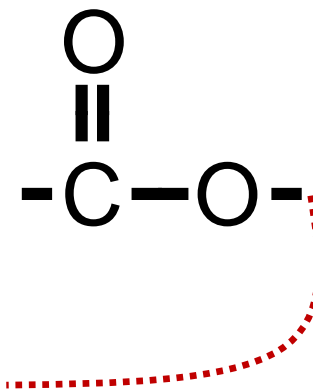
不飽和度 2

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,	$J=7.4)$	



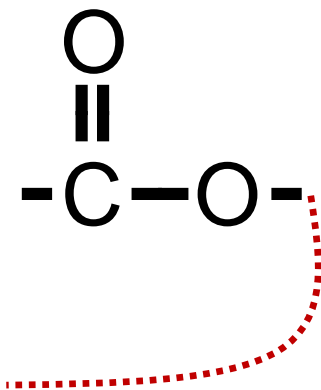
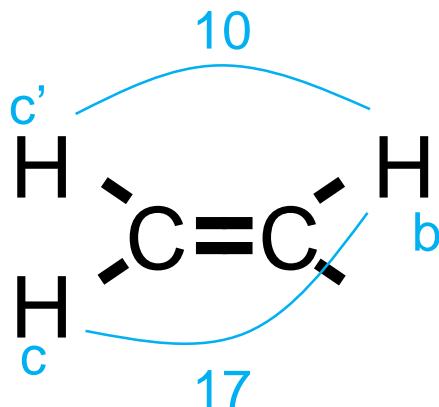
a	166.4	S	C
b	130.5	D	CH
c	128.6	F	CH₂
d	66.1	F	CH₂
e	22.0	F	CH₂
f	10.4	Q	CH₃



水素にアルファベットを振る

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

a	166.4	S	C
b	130.5	D	CH
c	128.6	F	CH₂
d	66.1	F	CH₂
e	22.0	F	CH₂
f	10.4	Q	CH₃

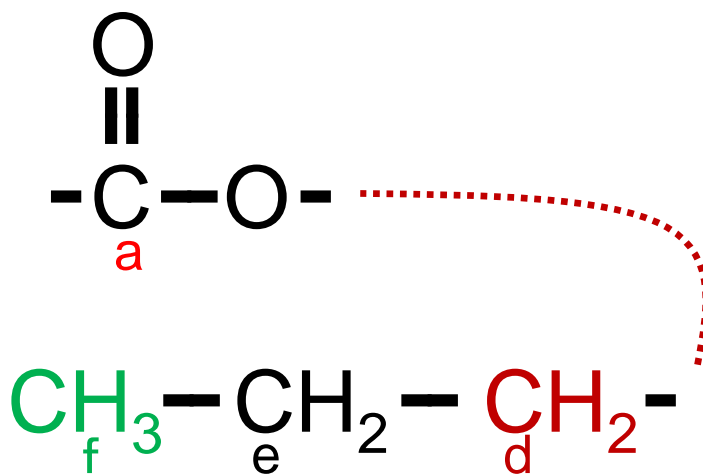
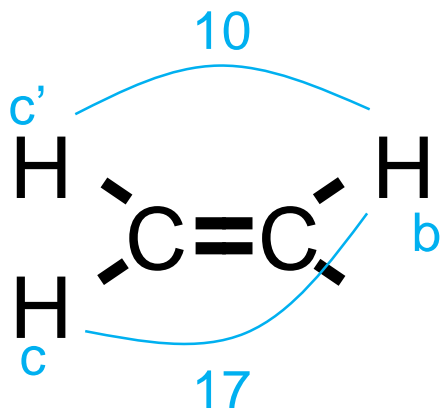


わからないところがあっても
 全てのピークにアルファベットを振る
 メモしておけば良い「dとeの水素は逆かも」

部分構造を書き出す

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

a	166.4	C
b	130.5	CH
c	128.6	CH_2
d	66.1	CH_2
e	22.0	CH_2
f	10.4	CH_3

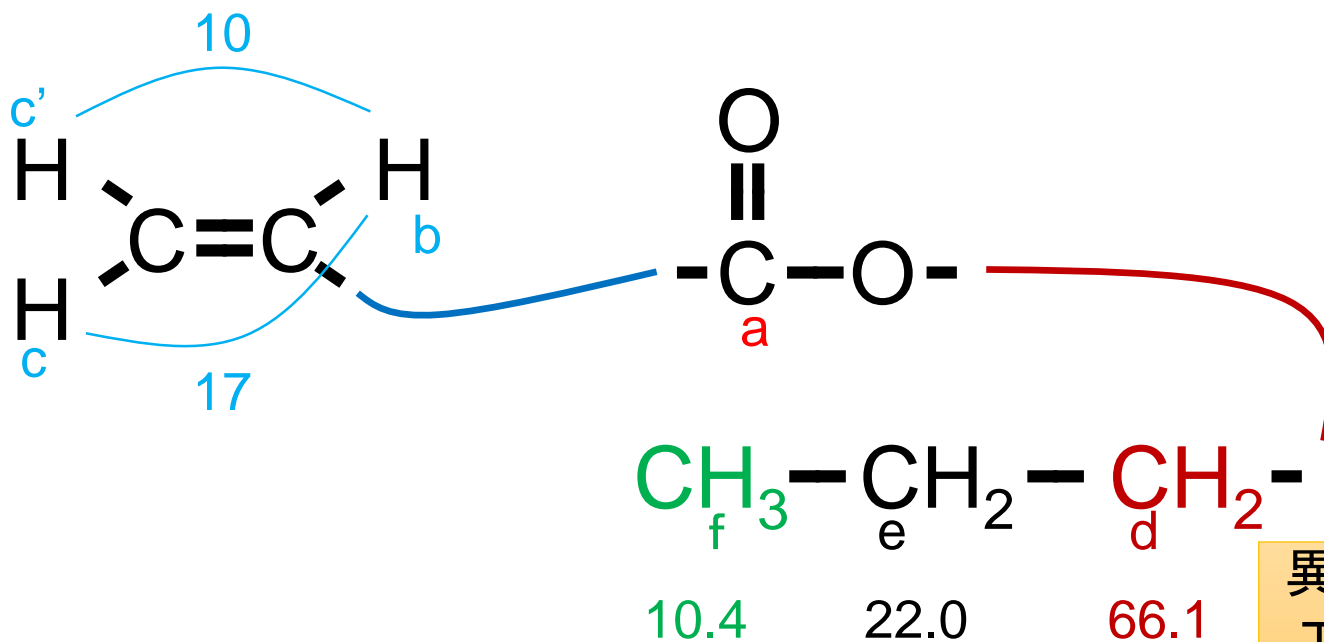


t(三重線)・・・隣の水素は2個
sex(六重線)・・・隣の水素は5個

部分構造をつなげる

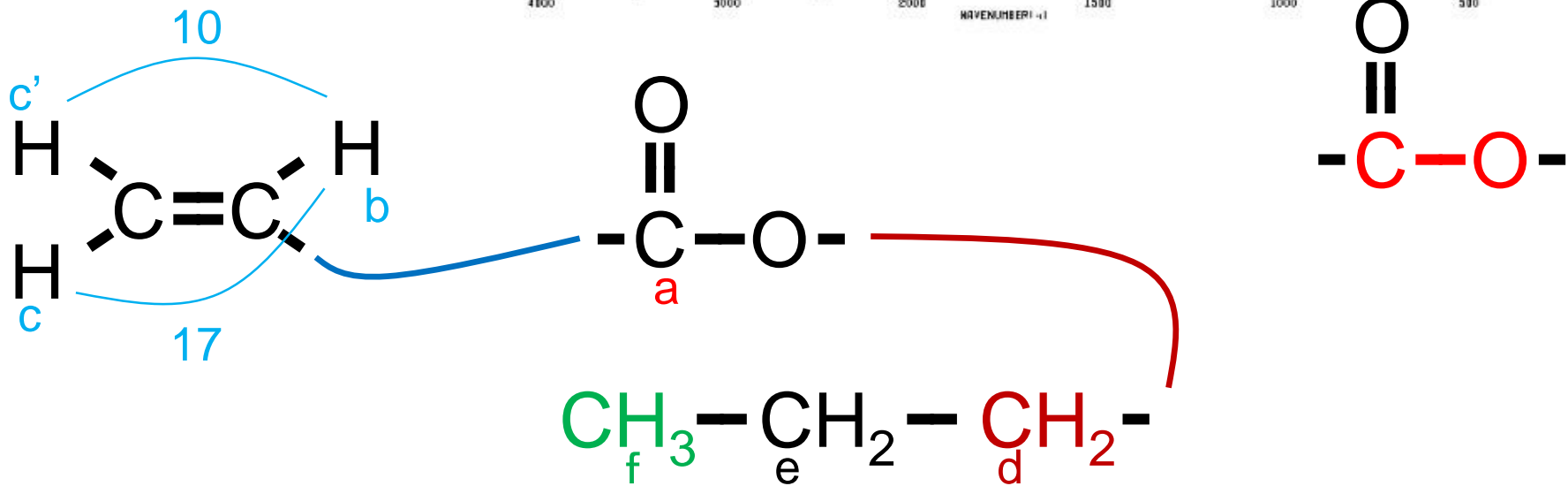
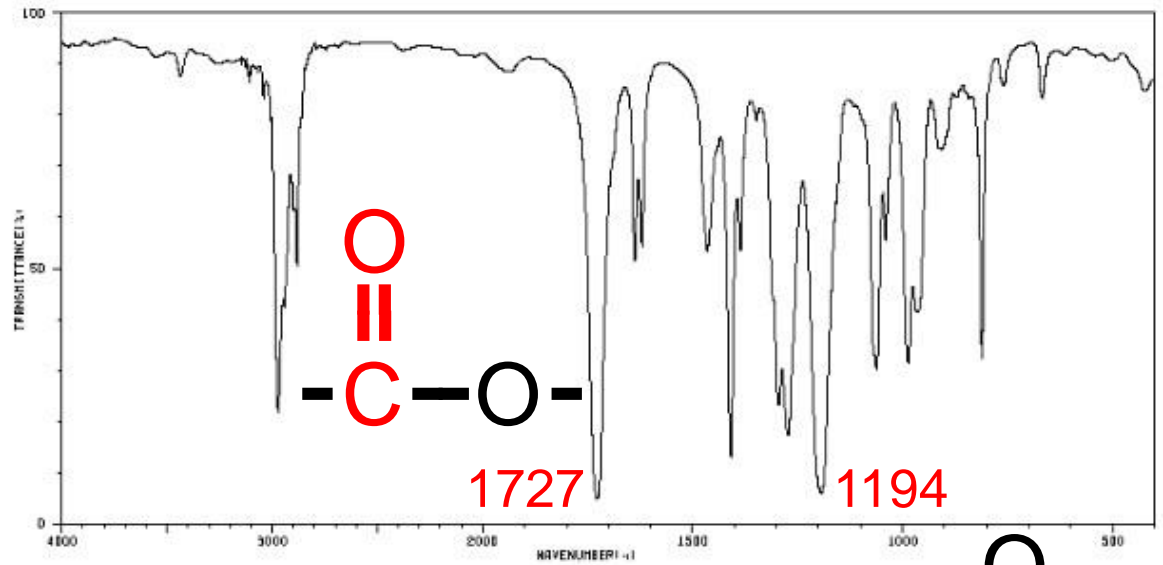
c	6.40	(1H, dd, $J=17.4, 1.8$)
b	6.12	(1H, dd, $J=17.4, 10.4$)
c'	5.81	(1H, dd, $J=10.4, 1.8$)
d	4.11	(2H, t, $J=6.6$)
e	1.69	(2H, sex like)
f	0.96	(3H, t, $J=7.4$)

a	166.4	C
b	130.5	CH
c	128.6	CH_2
d	66.1	CH_2
e	22.0	CH_2
f	10.4	CH_3



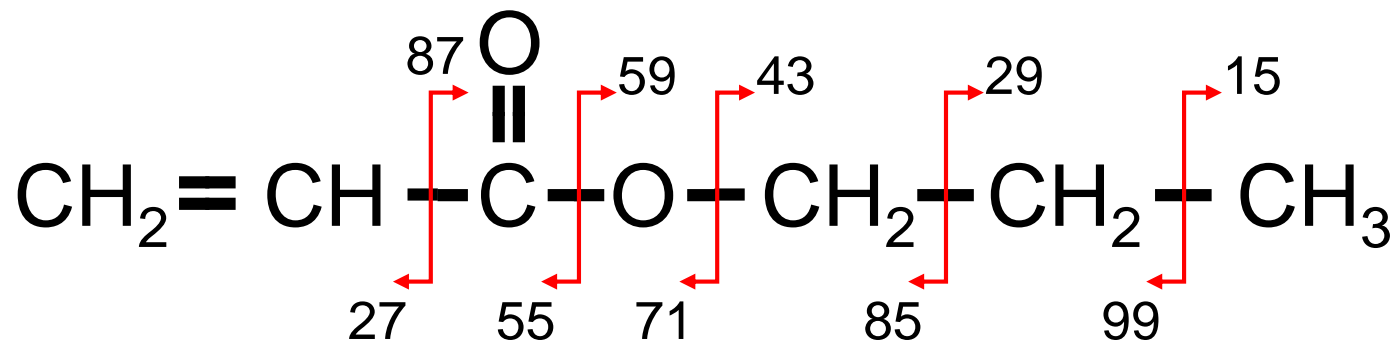
異様にシフトが大きい
エステルの酸素の隣

IRの特徴的ピークを確認する

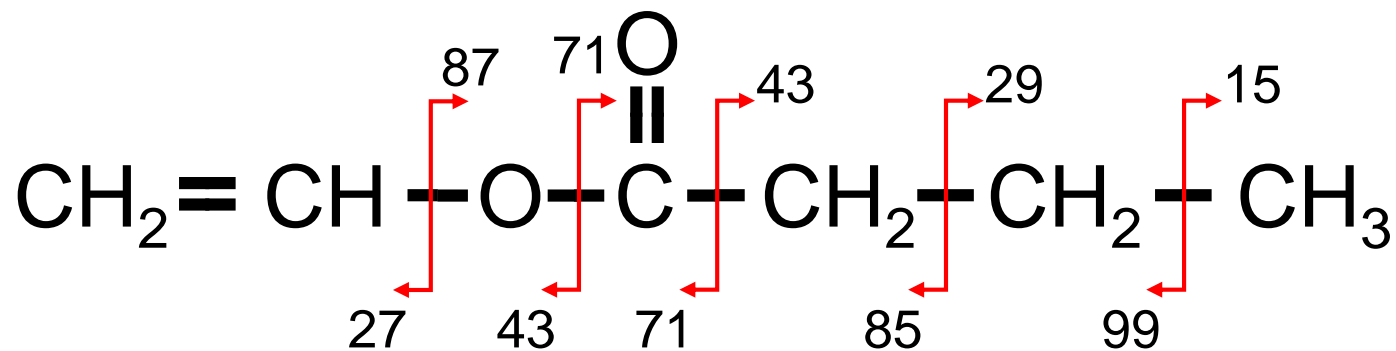


候補構造に線引きし断片を予想する

質量 114

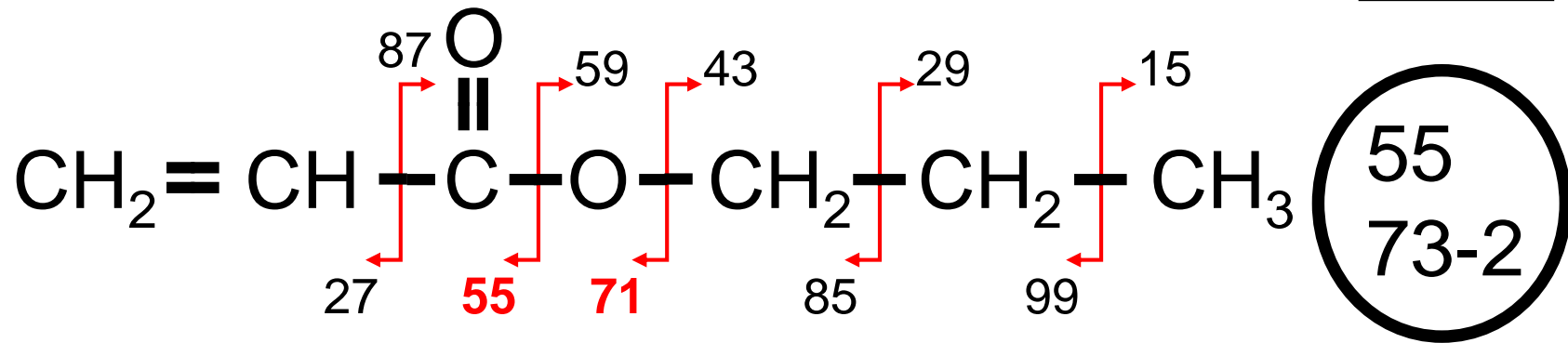


部分構造の繋ぎ方に迷った場合

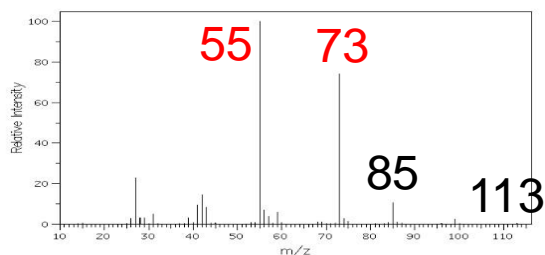
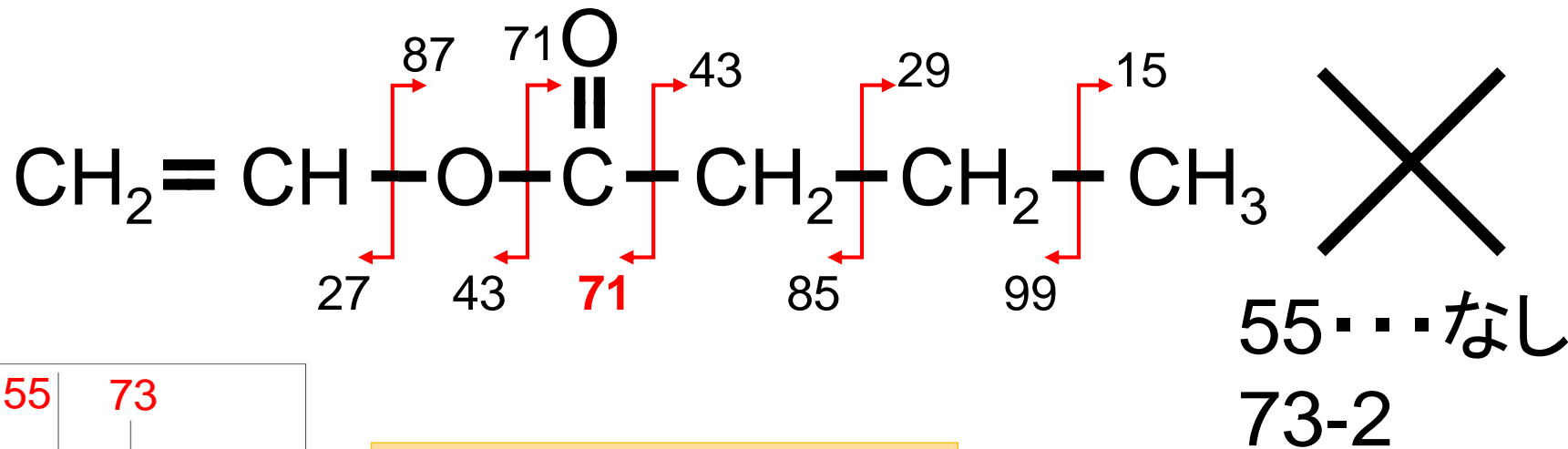


マススペクトルのフラグメントと照合する

質量 114

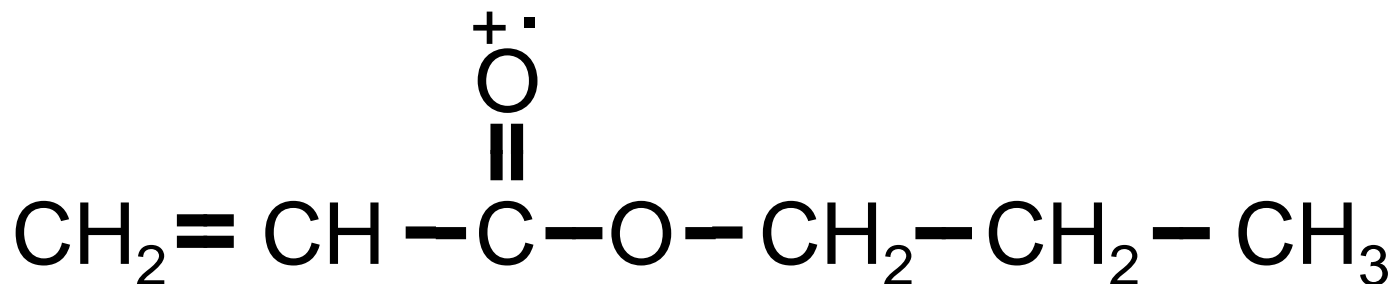
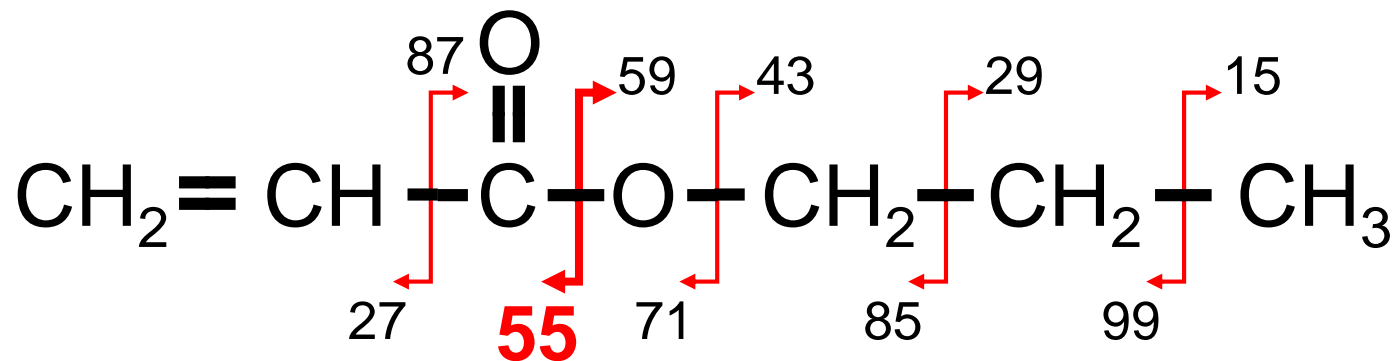


部分構造の繋ぎ方に迷った場合

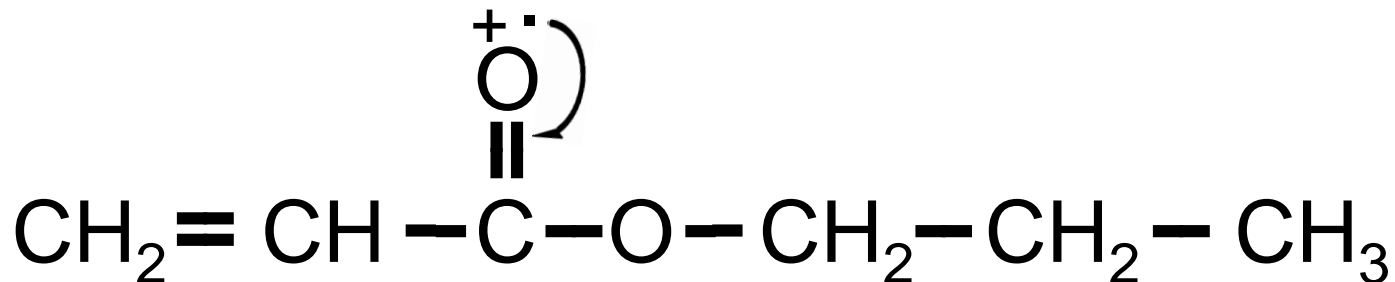
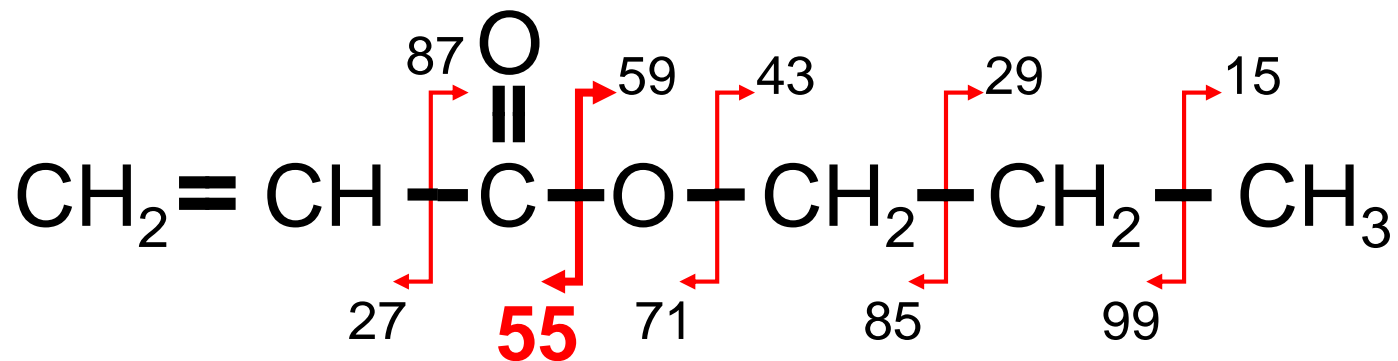


±2 の差は許容

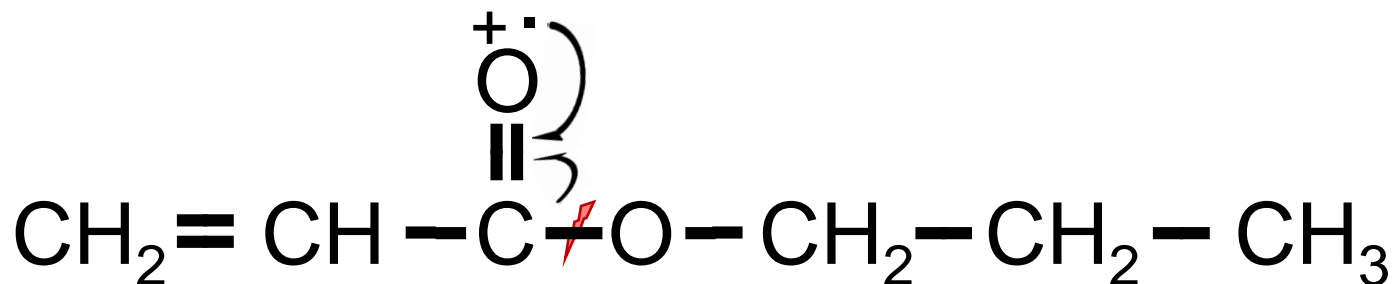
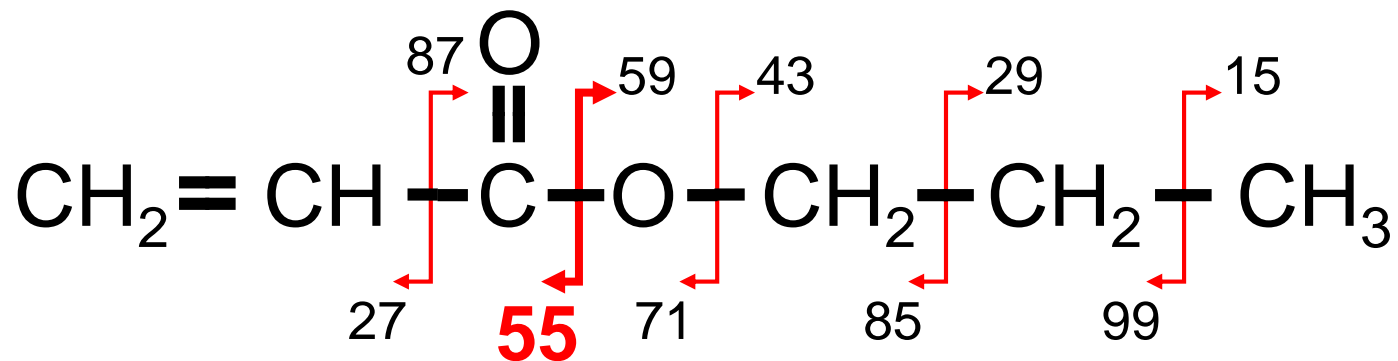
フラグメント生成機構を予想する(55)



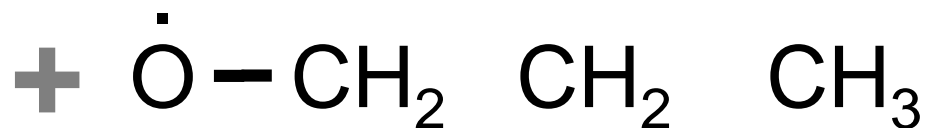
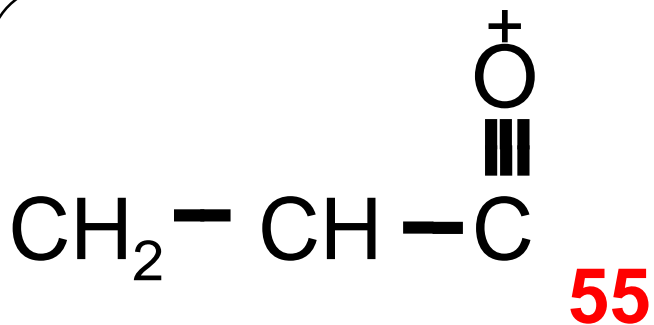
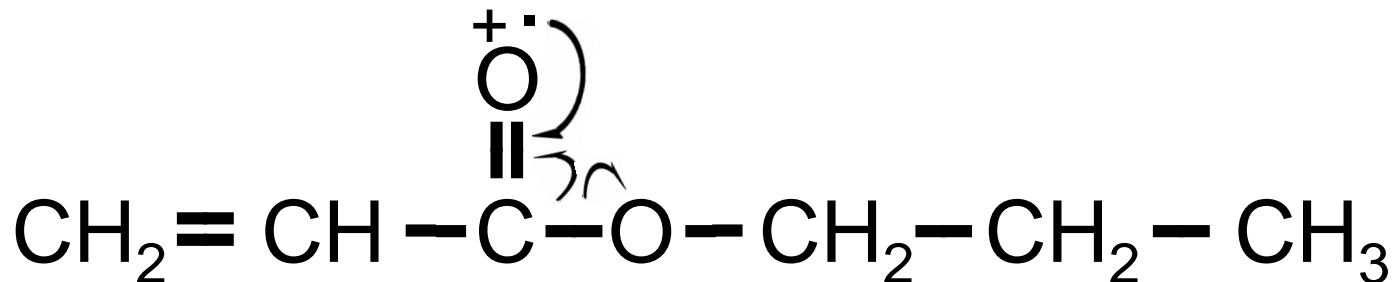
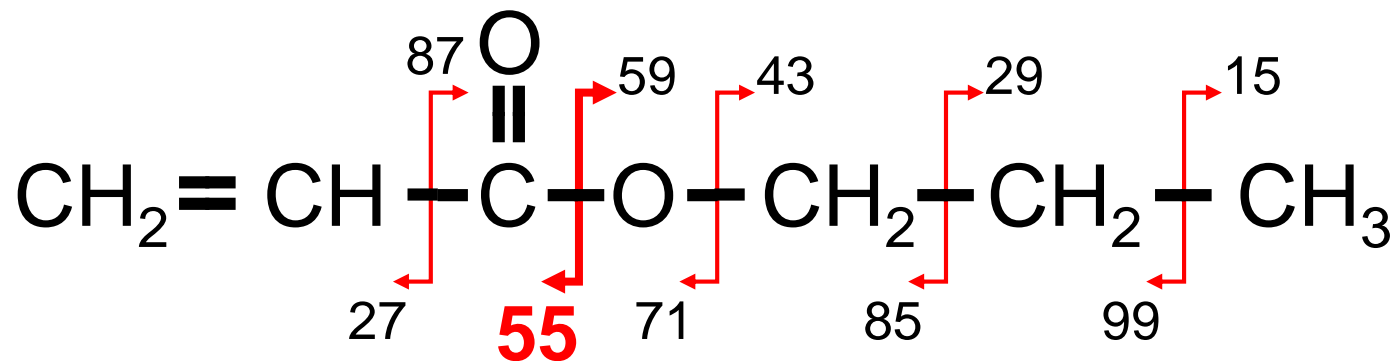
フラグメント生成機構を予想する(55)



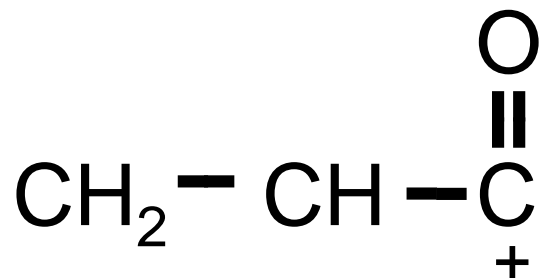
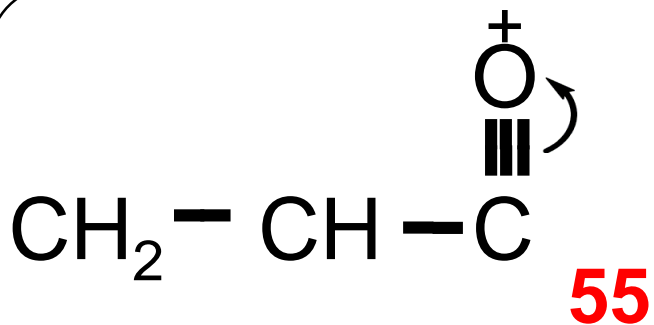
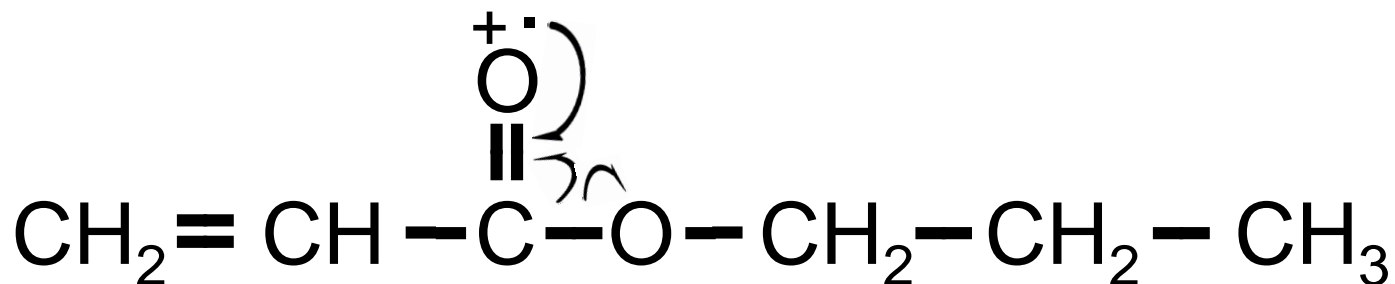
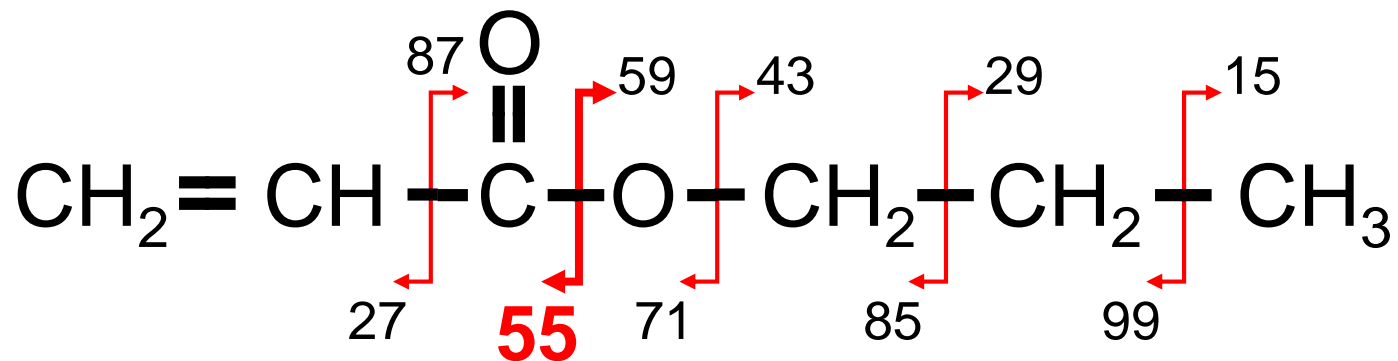
フラグメント生成機構を予想する(55)



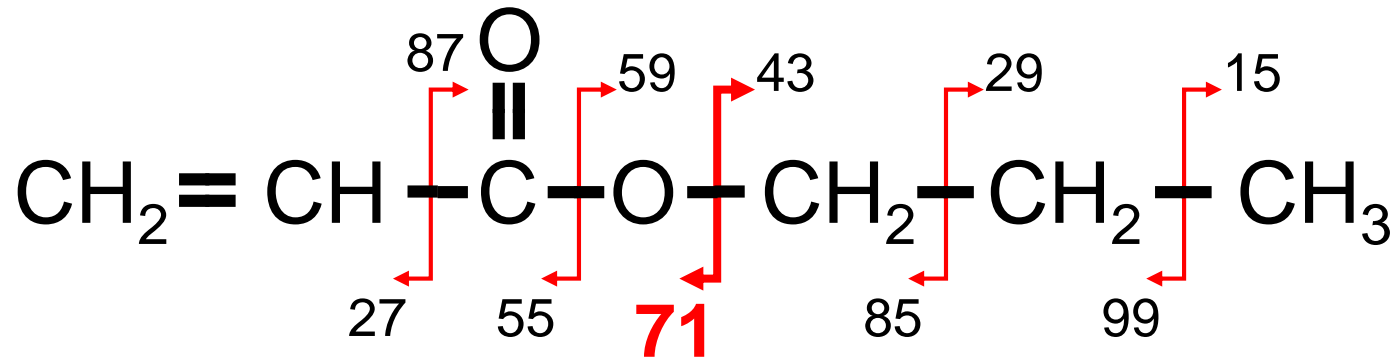
フラグメント生成機構を予想する(55)



フラグメント生成機構を予想する(55)



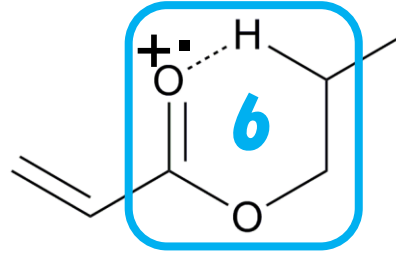
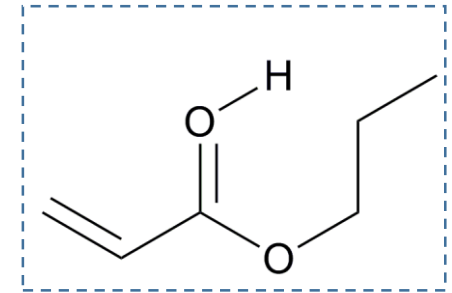
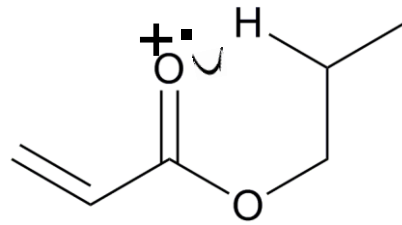
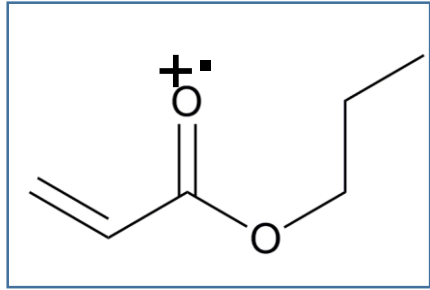
フラグメント生成機構を予想する(73)



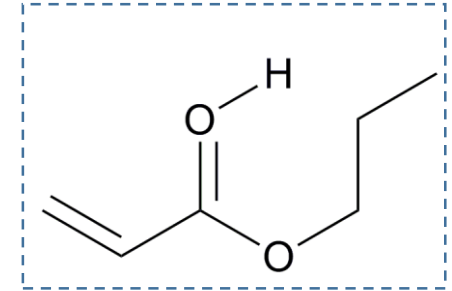
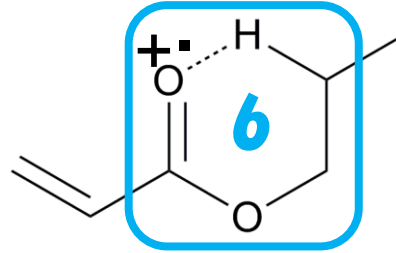
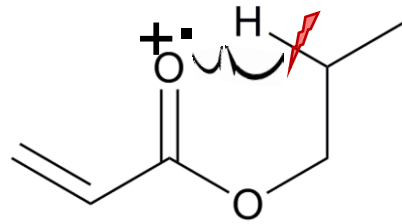
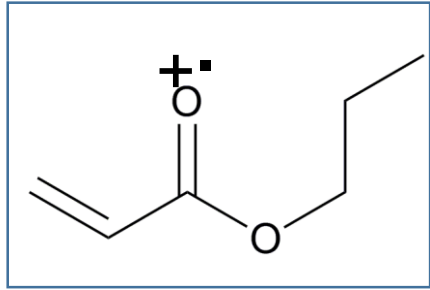
±2の範囲にあるのは71

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

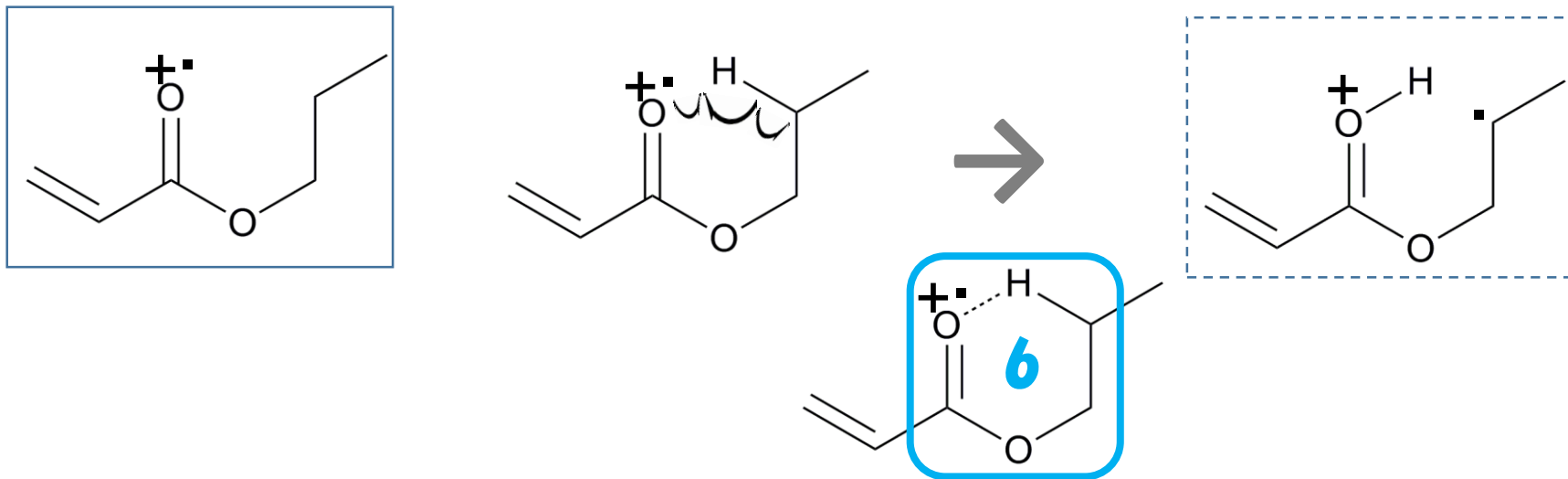
フラグメント生成機構を予想する(73)



フラグメント生成機構を予想する(73)

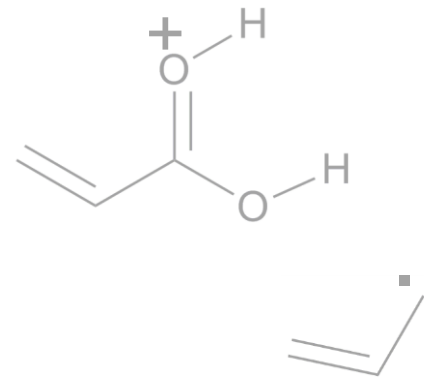
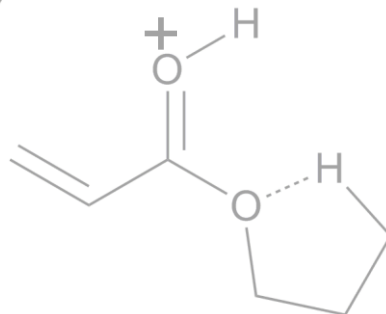
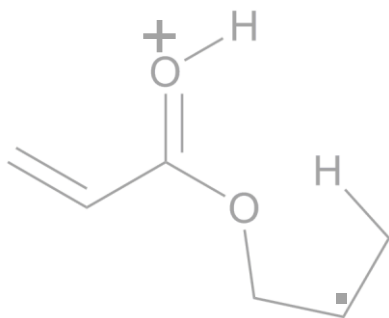
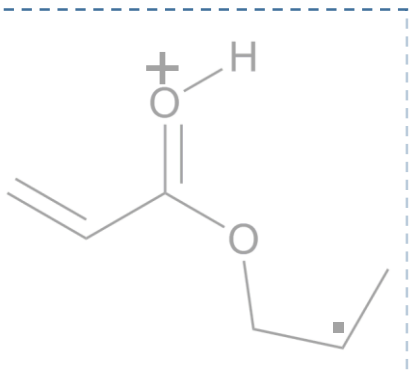
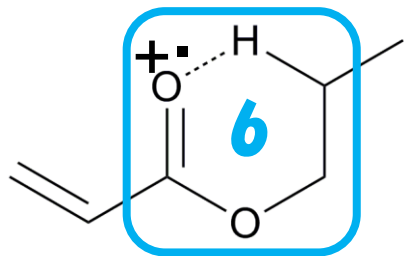
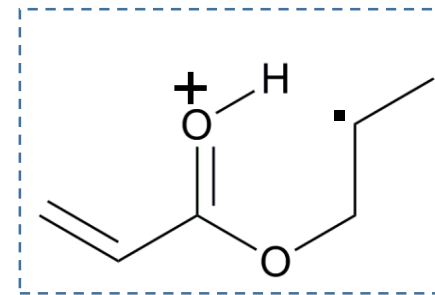
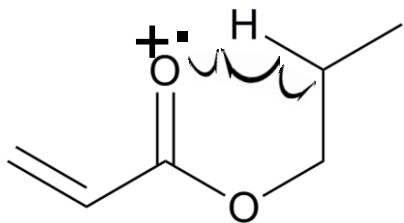
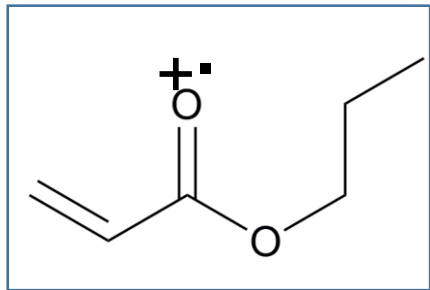


フラグメント生成機構を予想する(73)

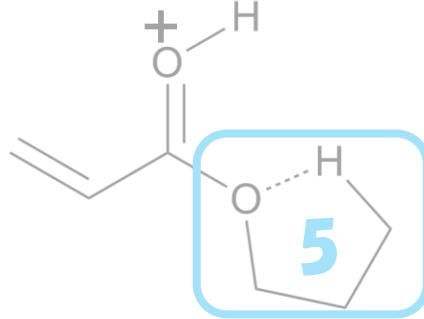
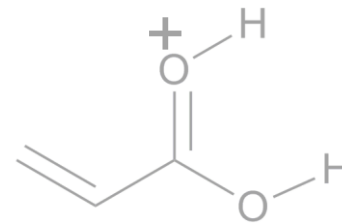
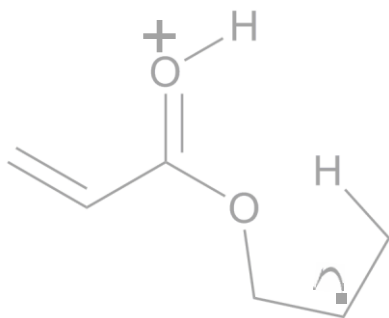
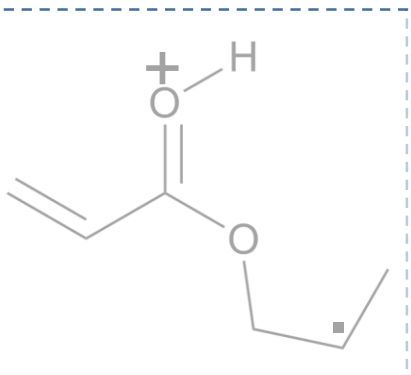
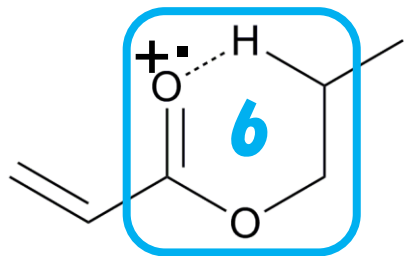
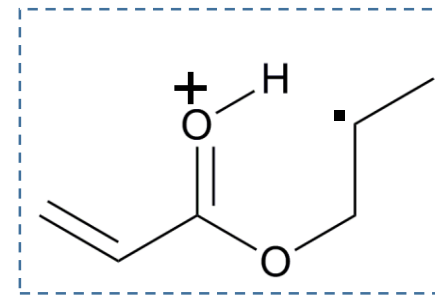
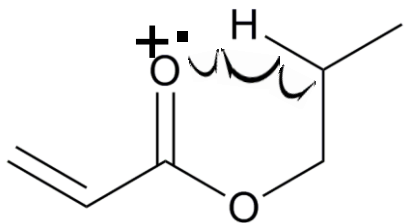
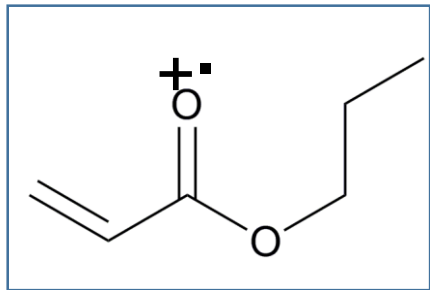


これより先(6ページ分)は特殊なパターン

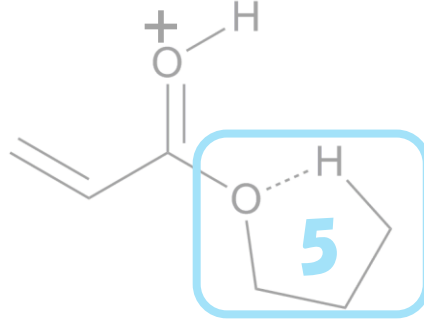
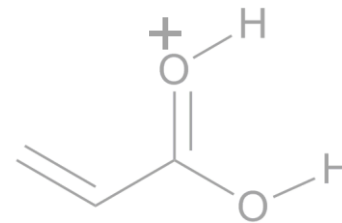
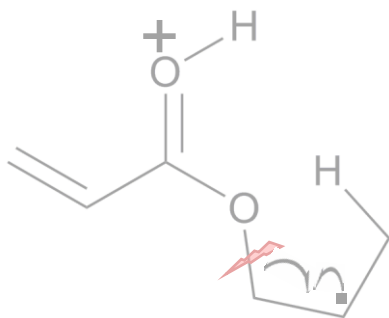
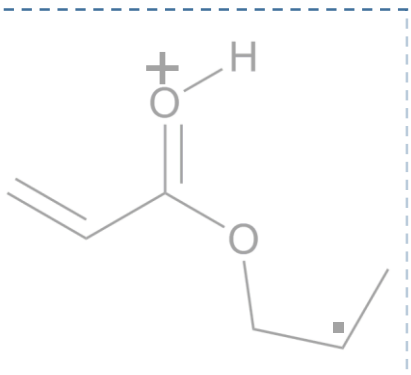
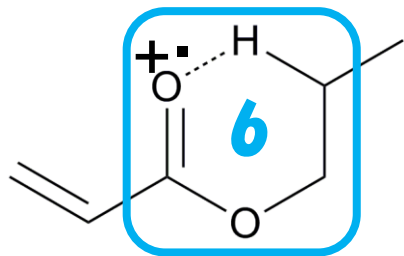
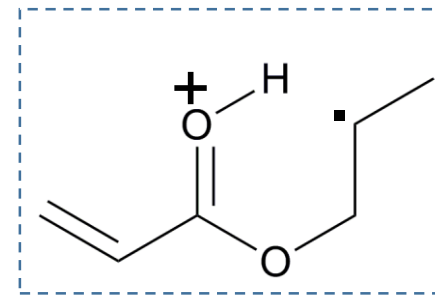
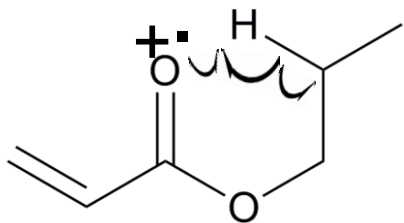
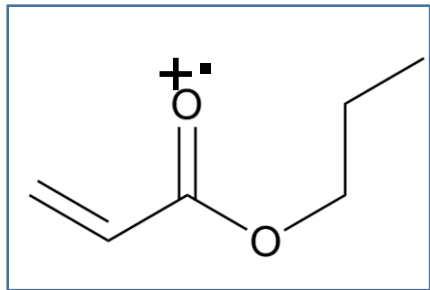
フラグメント生成機構を予想する(73)



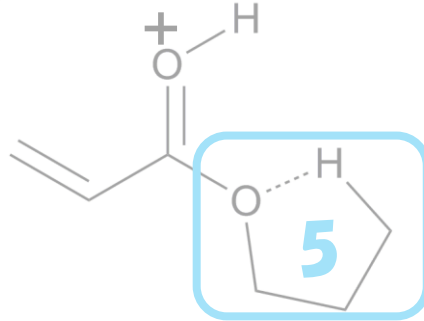
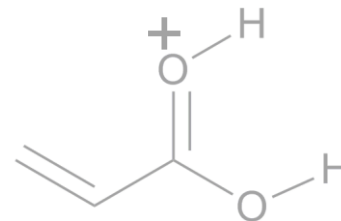
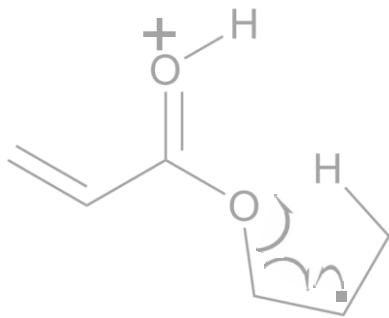
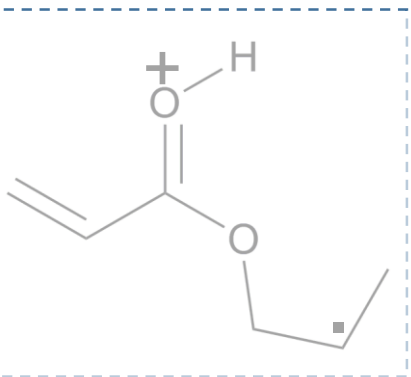
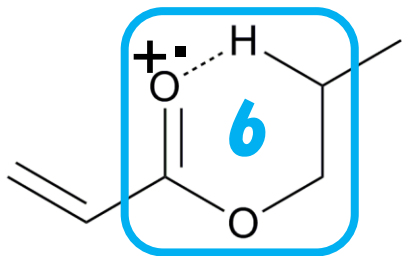
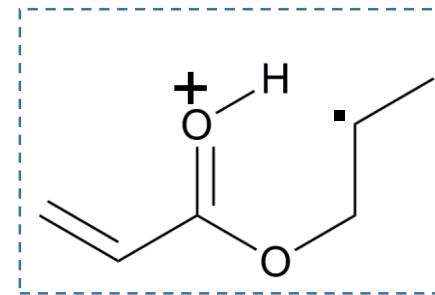
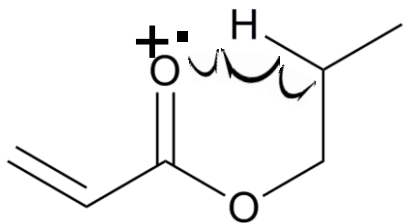
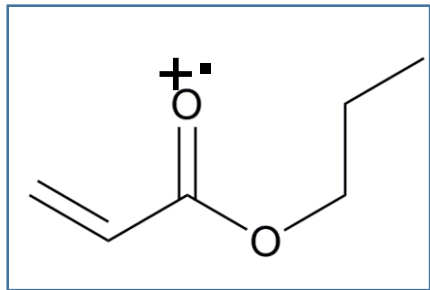
フラグメント生成機構を予想する(73)



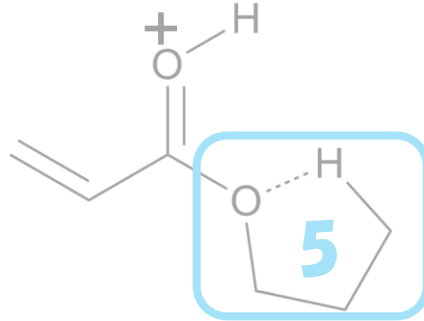
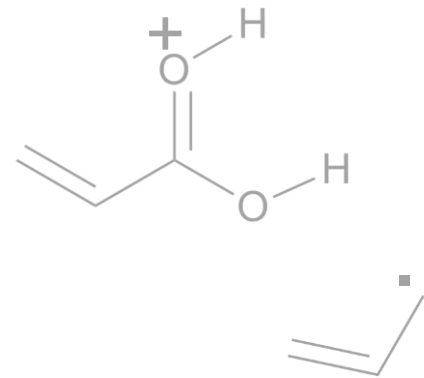
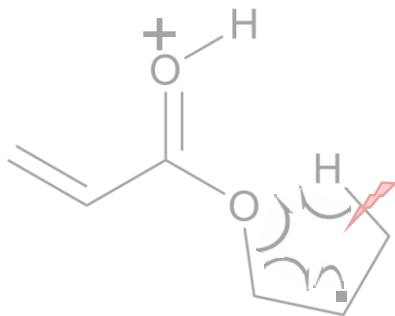
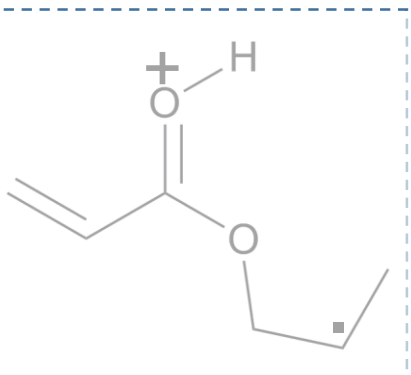
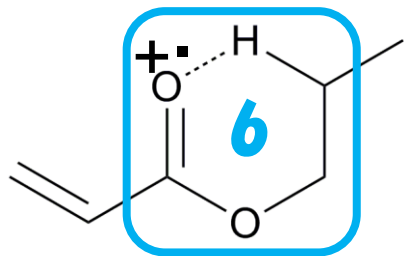
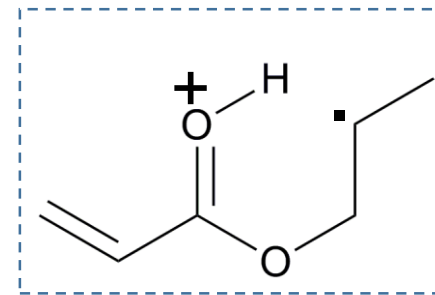
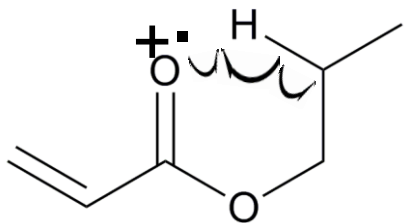
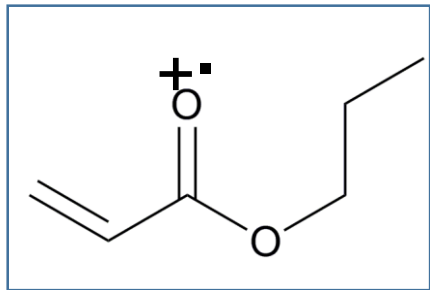
フラグメント生成機構を予想する(73)



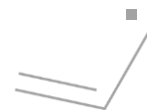
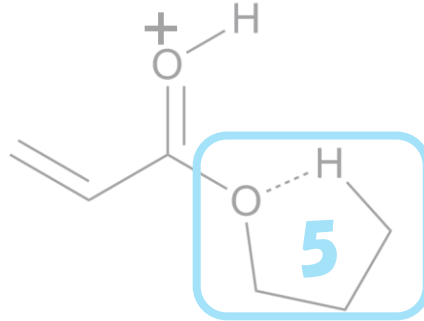
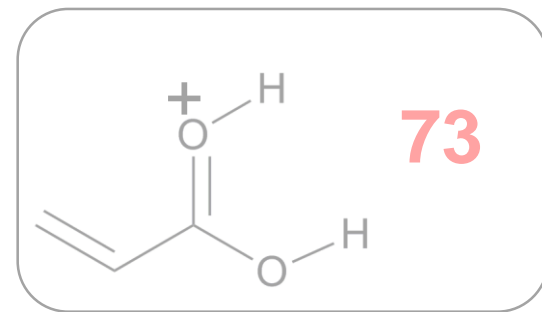
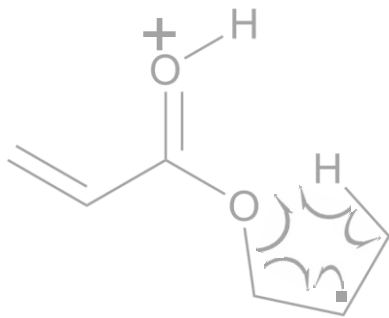
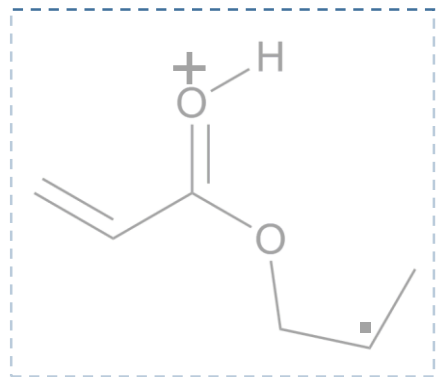
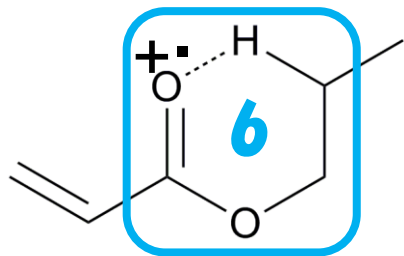
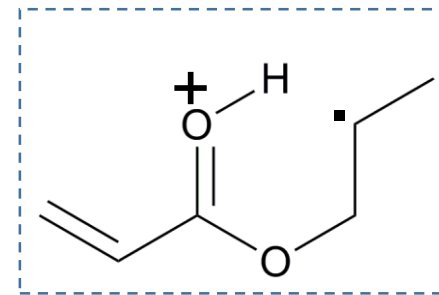
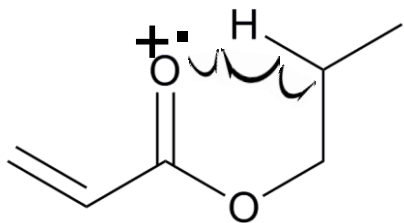
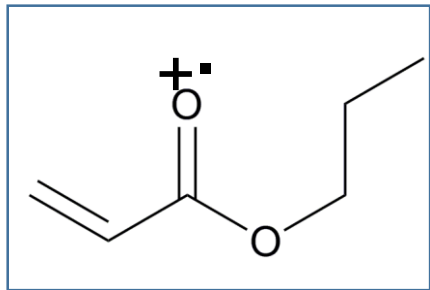
フラグメント生成機構を予想する(73)



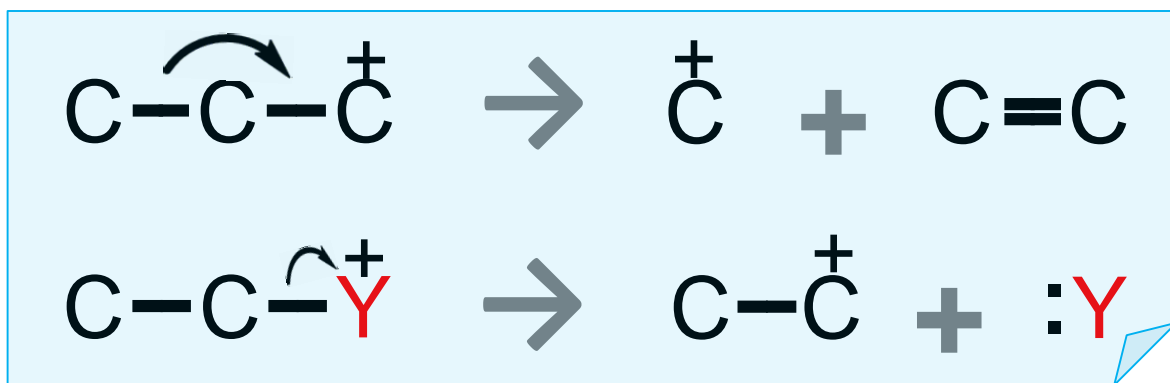
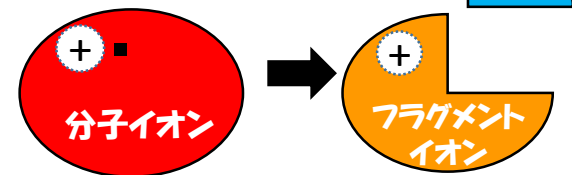
フラグメント生成機構を予想する(73)



フラグメント生成機構を予想する(73)

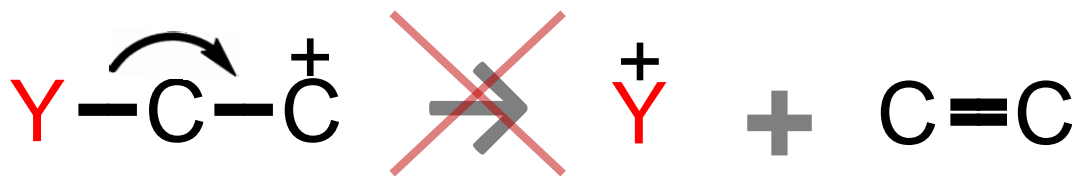


結合開裂

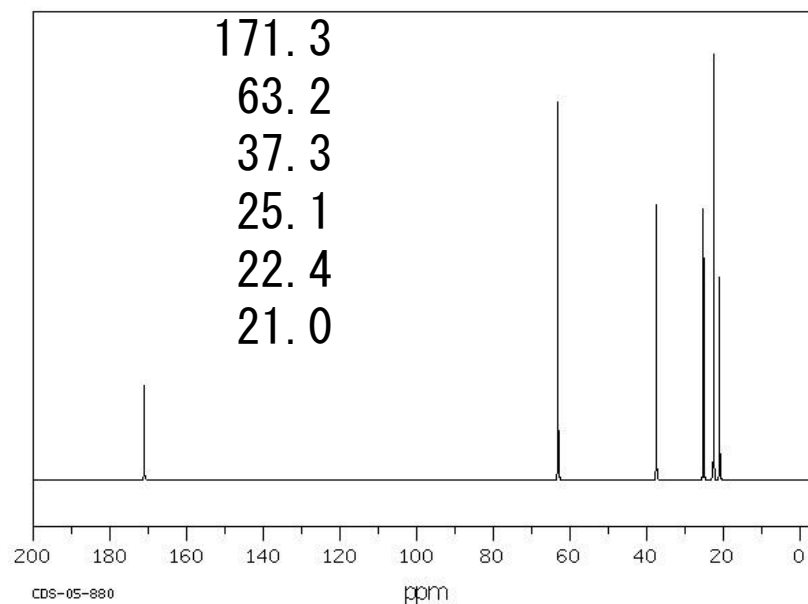
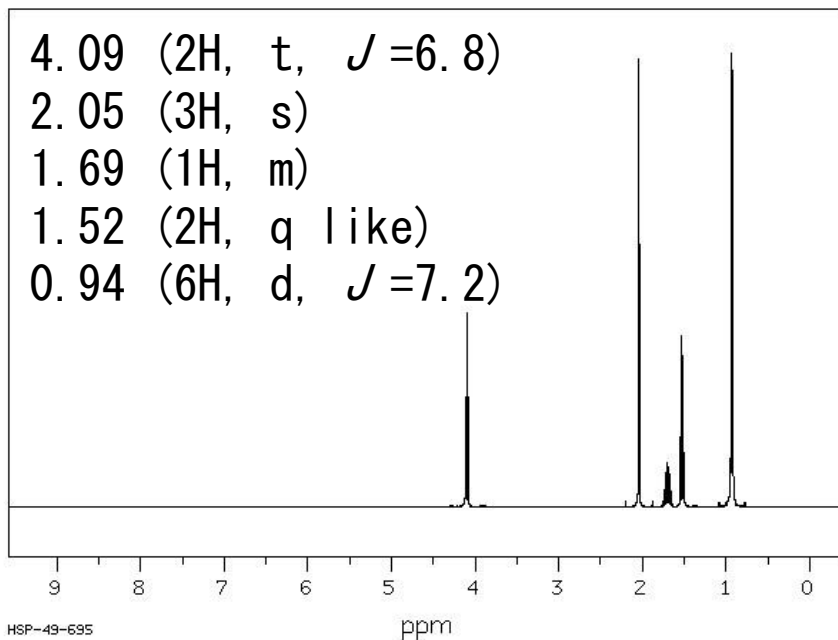
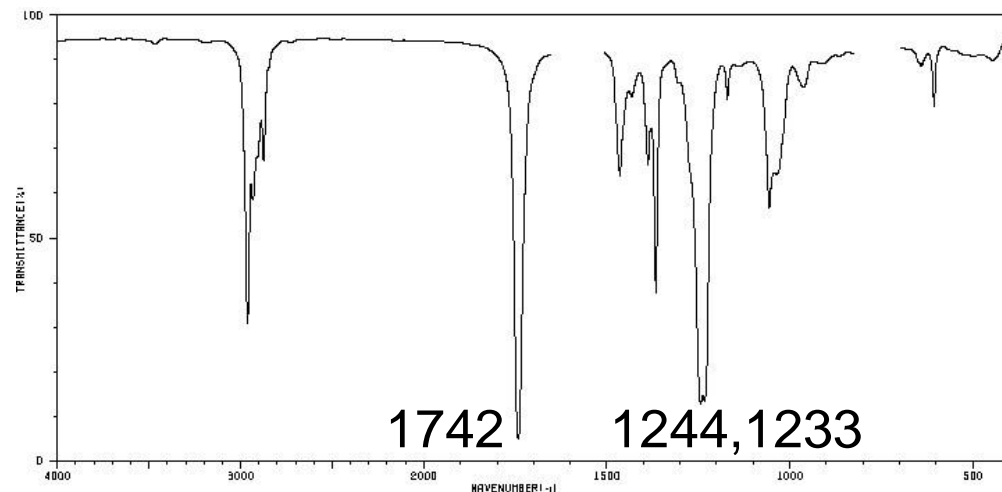
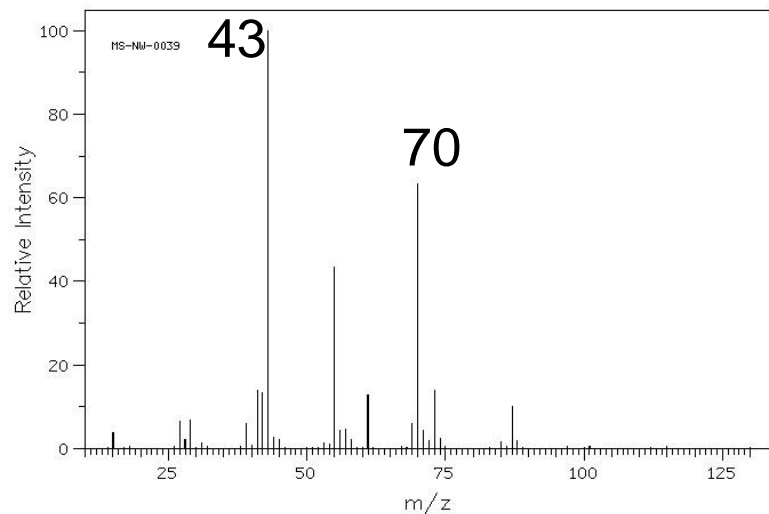


原則は有機化学と同じ
アリル位は安定

Y=O, N, X
(C以外)



2017年再試験



水素、炭素を数える

^1H (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}C (カーボン)NMRのシフト表

171.3
63.2
37.3
25.1
22.4
21.0

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



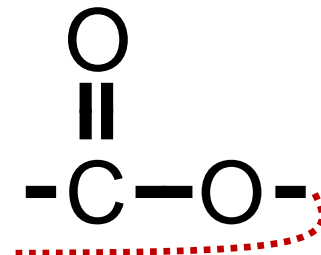
$$1+1+1+1+1+1+1=6$$

通常は1個ずつと考える
プロトンに6Hがある
CH₆はありえないので
CH₃ × 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, $J=7.2$)

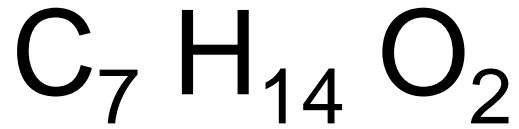
171.3
63.2
37.3
25.1
22.4
21.0



$\text{O} \times 2$

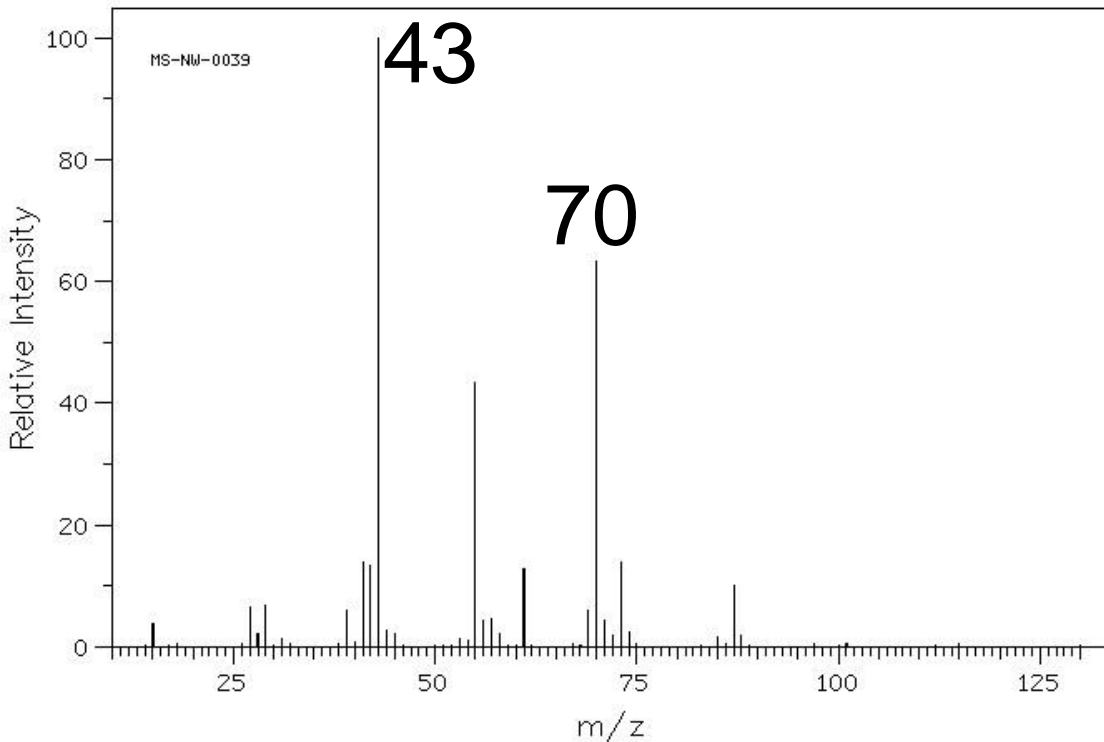


質量、不飽和度を計算する



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

$$\text{不飽和度 } 7 - 14/2 + 1 = 1$$



分子イオンピークが
出ておらず、
130に近い数字も無い

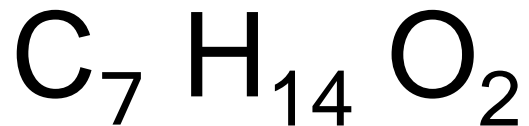
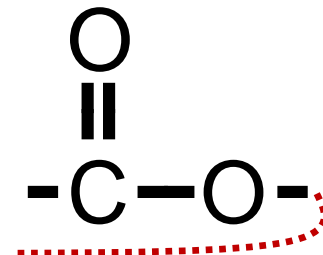
質量の確認はできない

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, $J=7.2$)

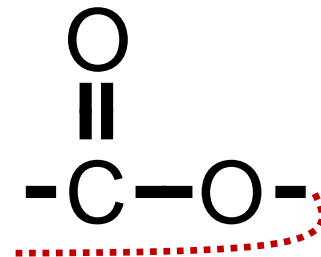
171.3
63.2
37.3
25.1
22.4
21.0



不飽和度 1

水素にアルファベットを振る

a	4.09	(2H, t, $J=6.8$)	171.3
b	2.05	(3H, s)	63.2
c	1.69	(1H, m)	37.3
d	1.52	(2H, q like)	25.1
e	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

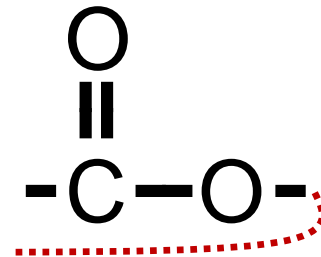


水素を先に考える

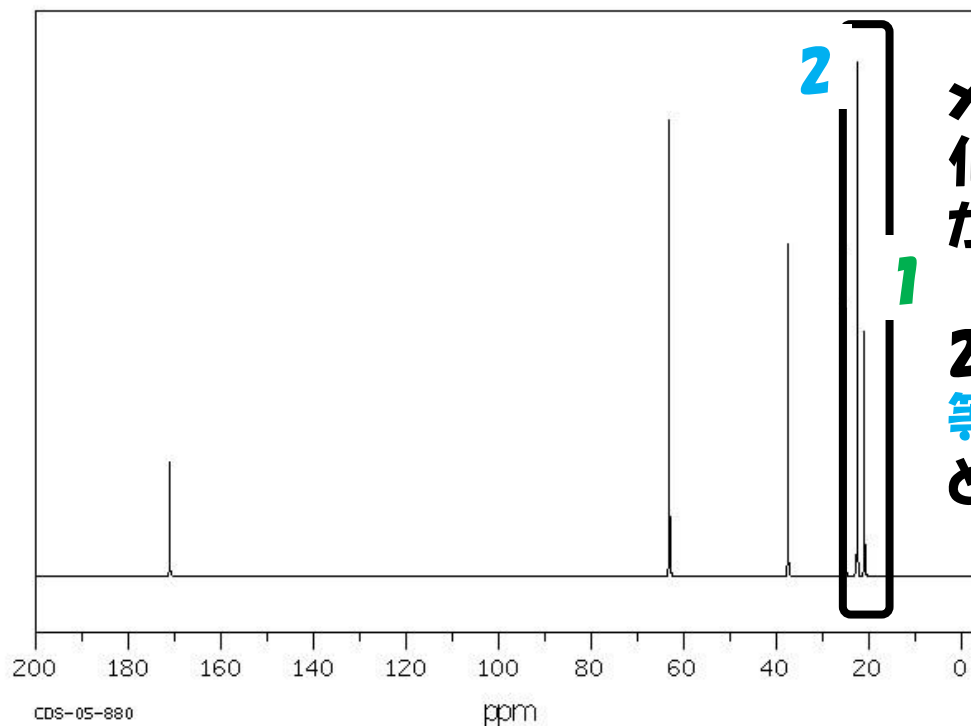
炭素にアルファベットを振る

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」



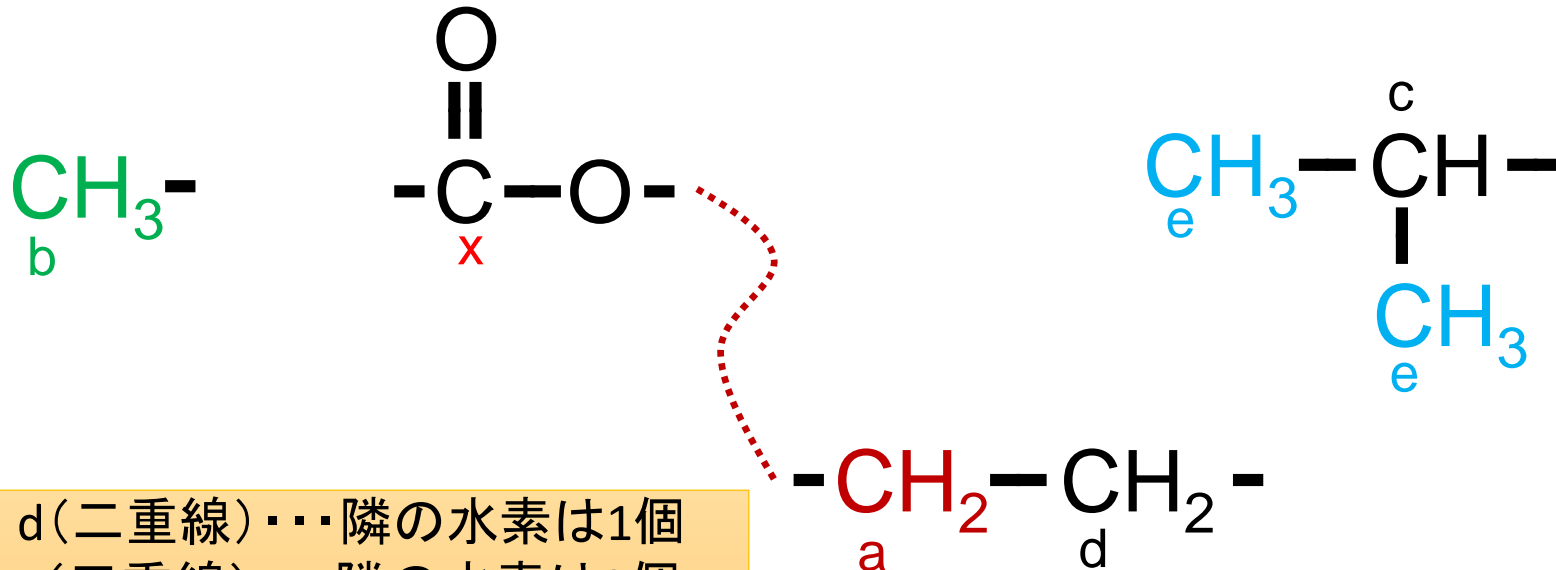
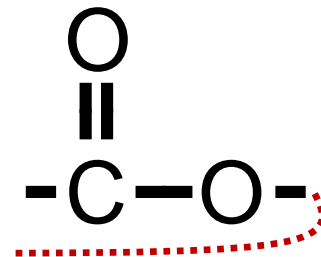
メチルは
化学シフト
が小さい

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

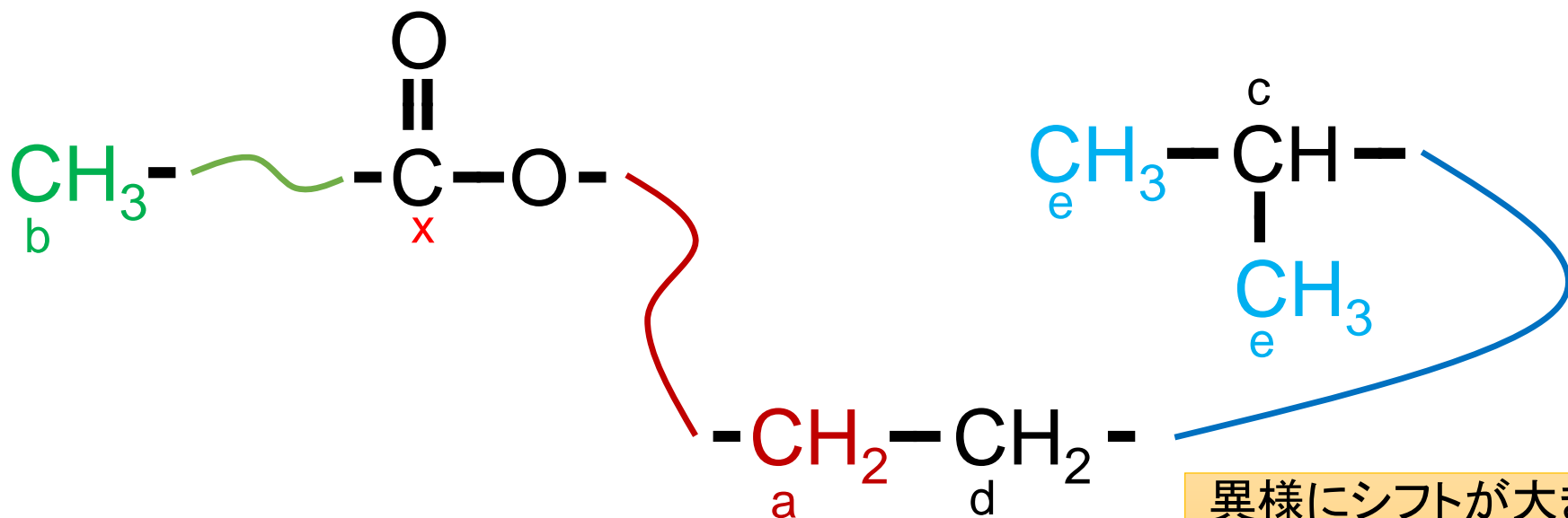


d(二重線)・・・隣の水素は1個
 t(三重線)・・・隣の水素は2個
 q(四重線)・・・隣の水素は3個

部分構造をつなげる

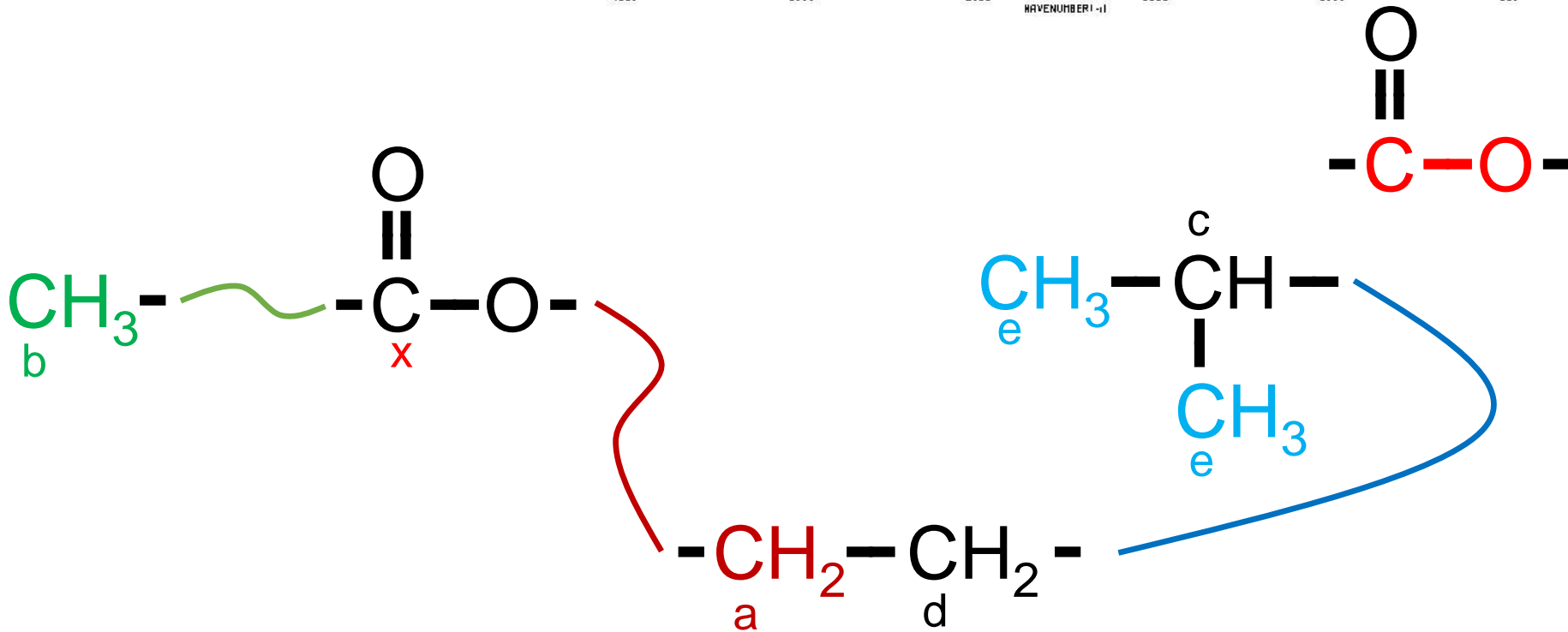
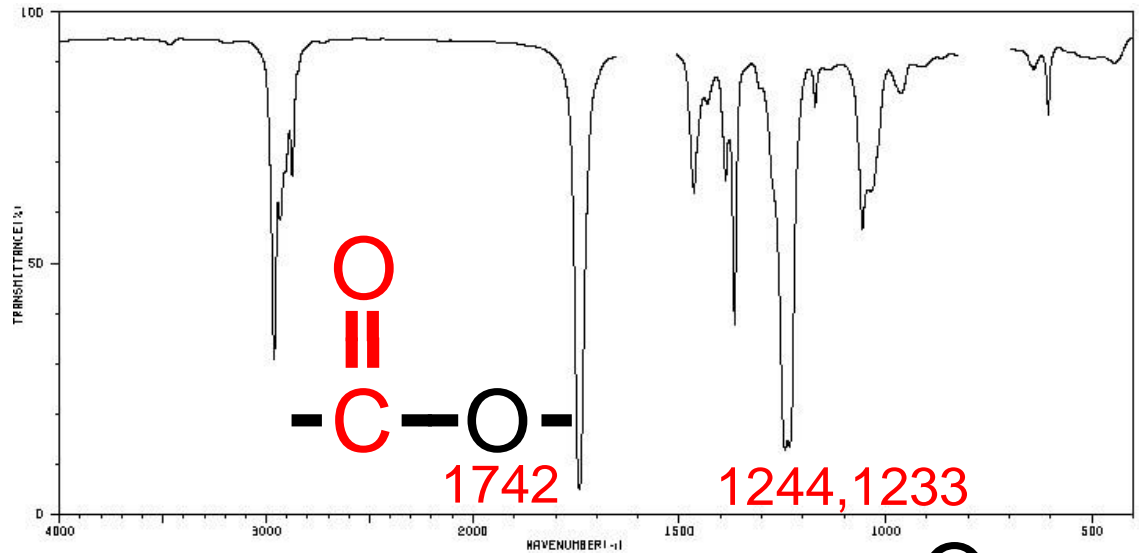
a	4.09	(2H, t, $J=6.8$)
b	2.05	(3H, s)
c	1.69	(1H, m)
d	1.52	(2H, q like)
e	0.94	(6H, d, $J=7.2$)

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



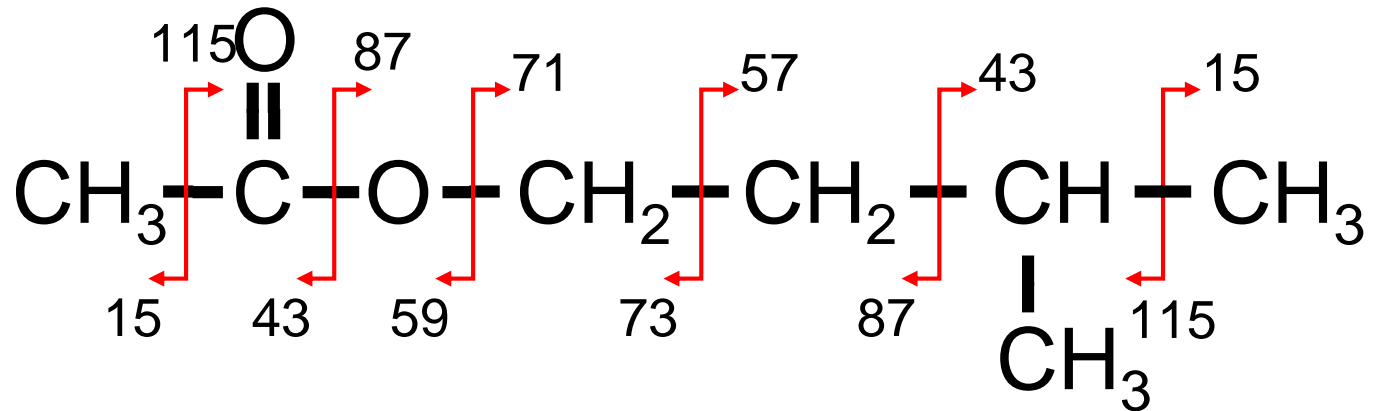
異様にシフトが大きい
エステルの酸素の隣

IRの特徴的ピークを確認する



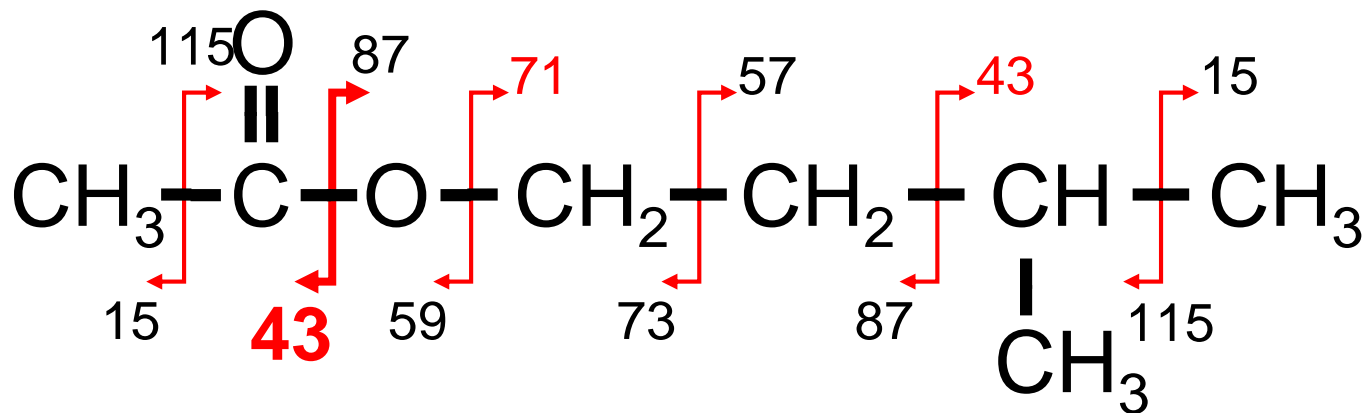
候補構造に線引きし断片を予想する

質量 130

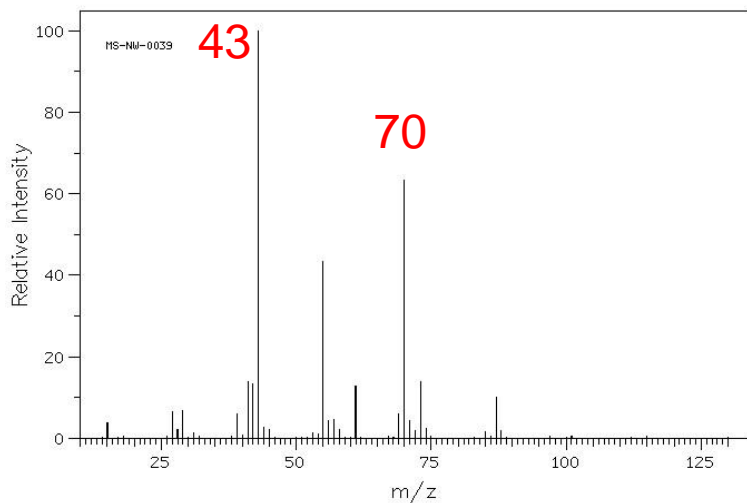


候補構造に線引きし断片を予想する

質量 130

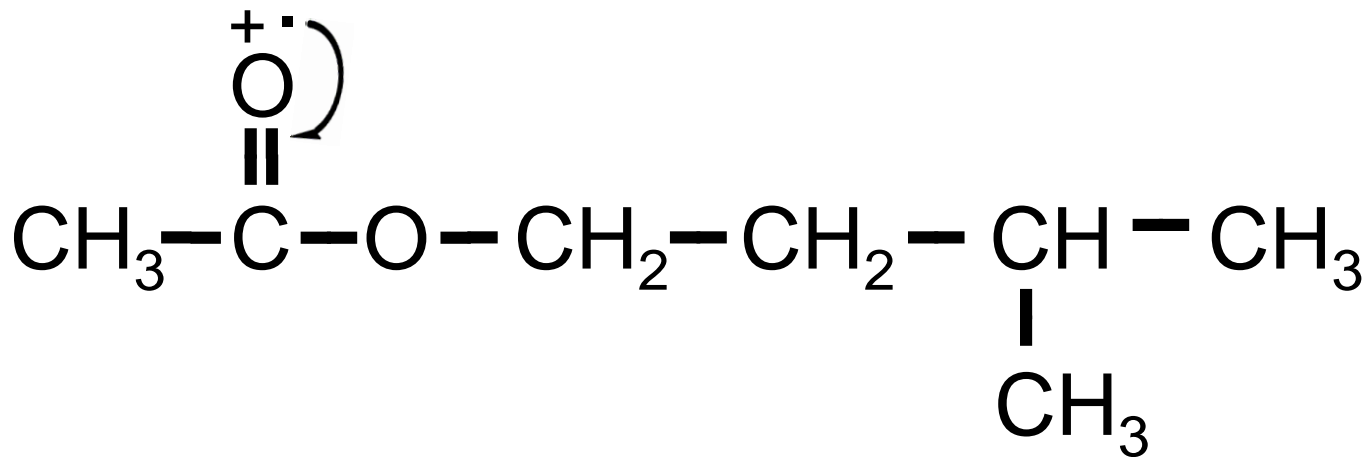
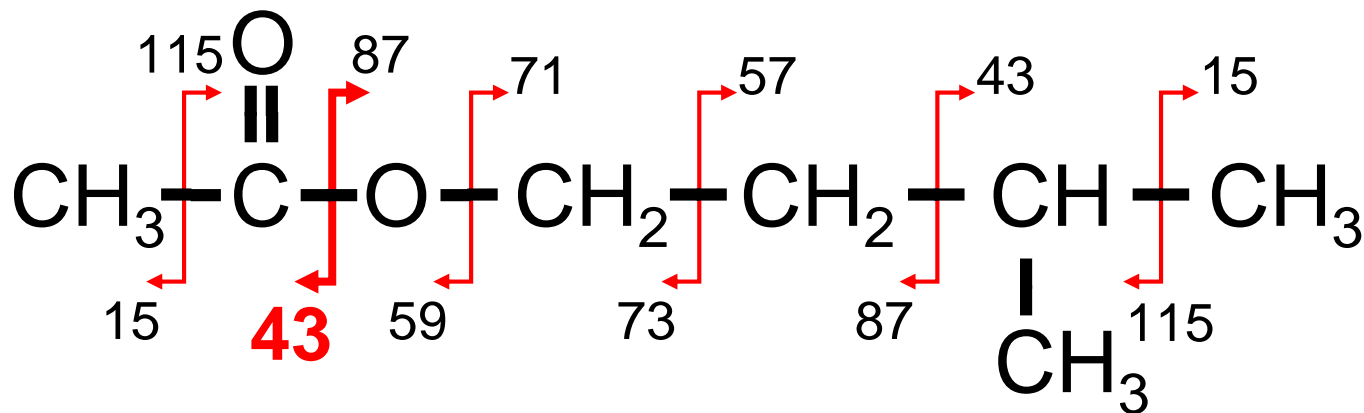


43
70+1

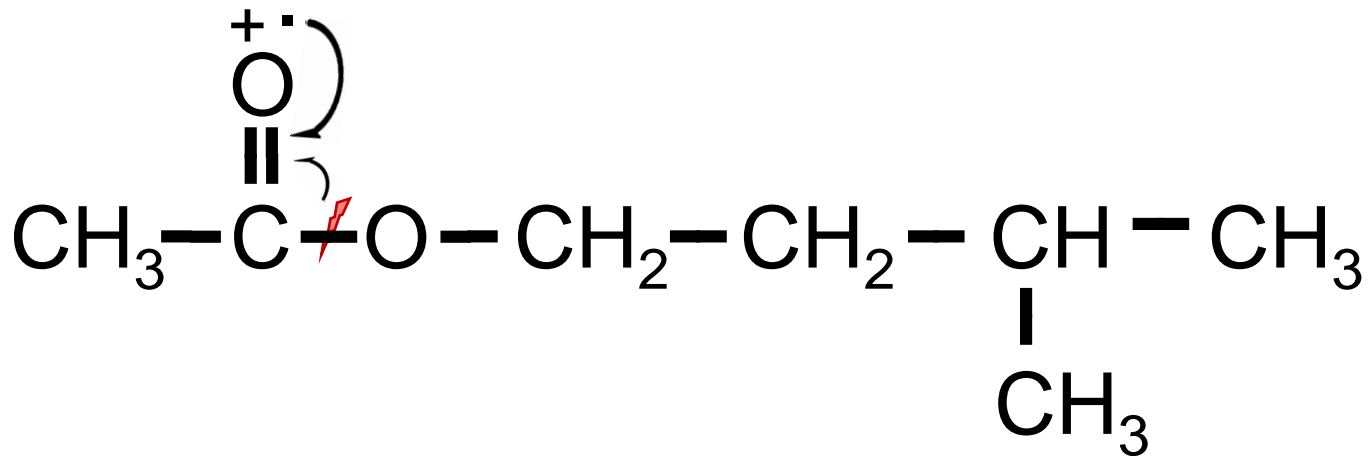
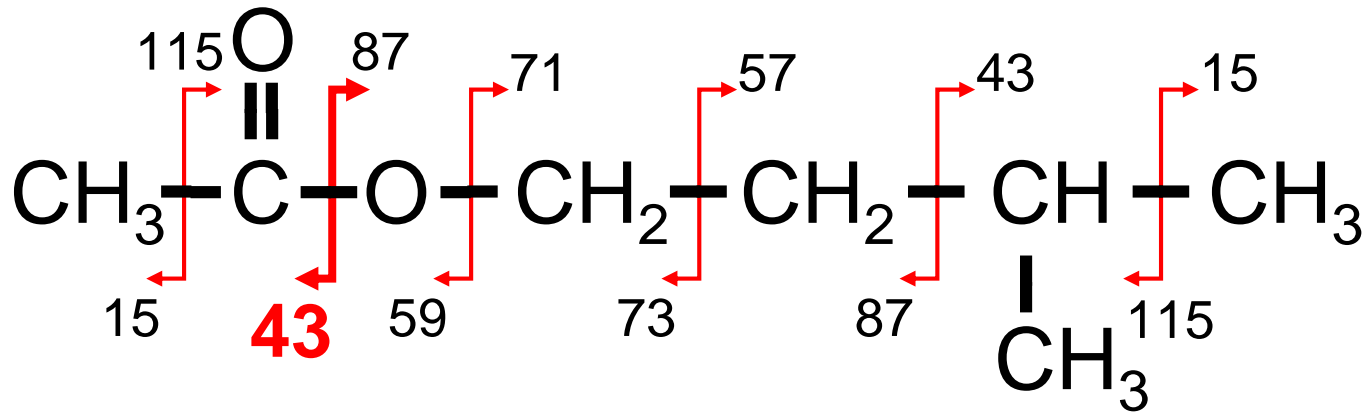


±2 の差は許容

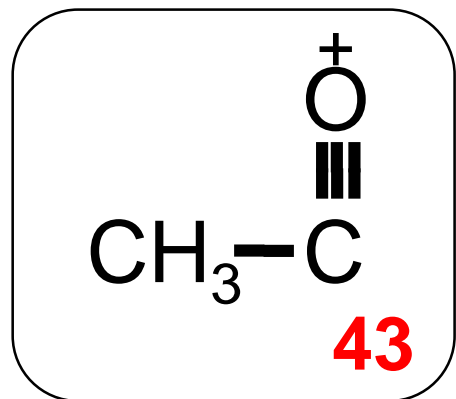
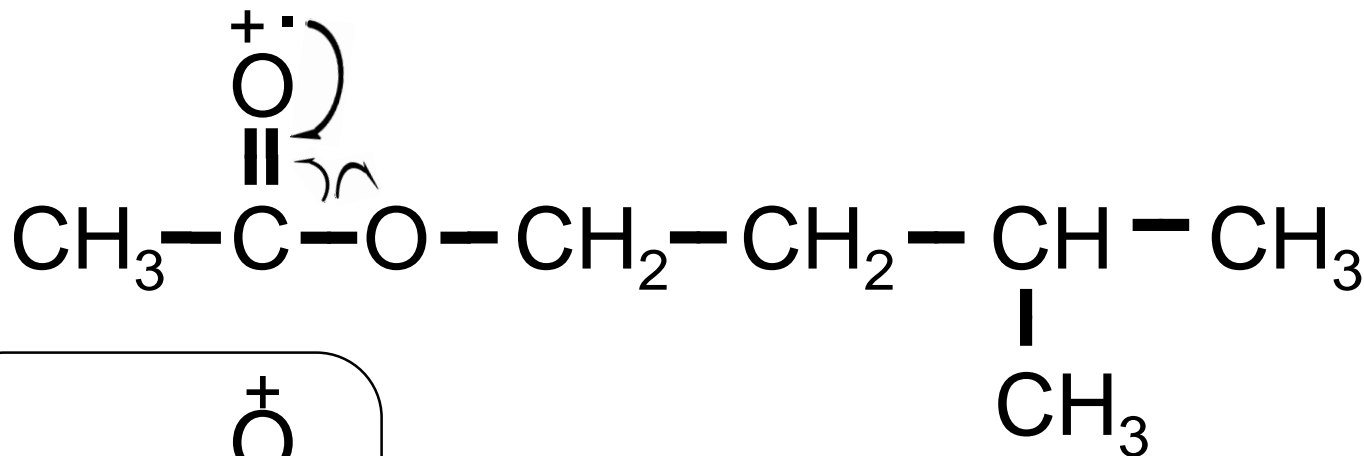
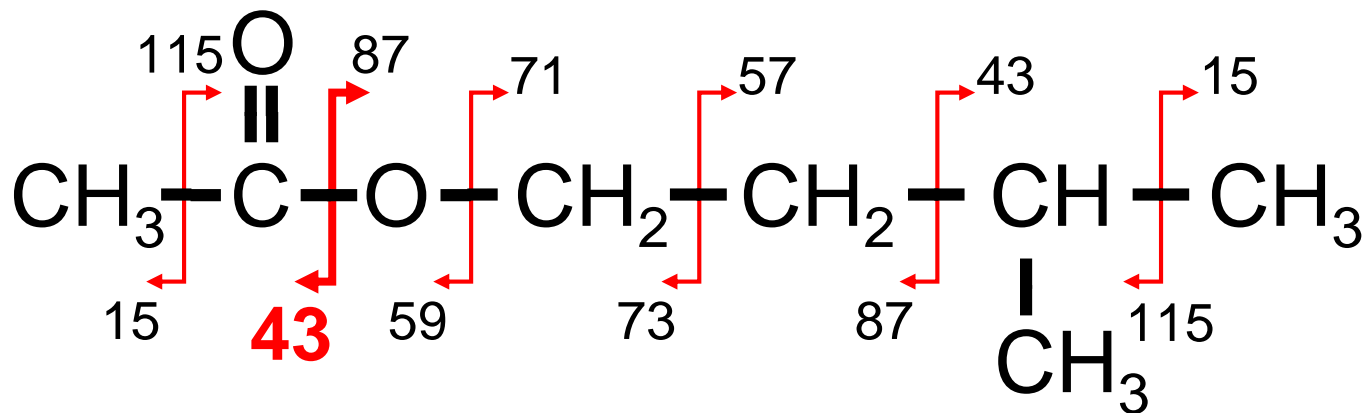
フラグメント生成機構を予想する(43)



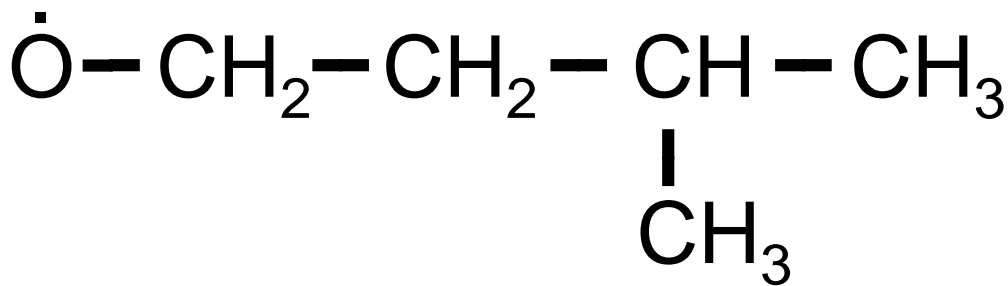
フラグメント生成機構を予想する(43)



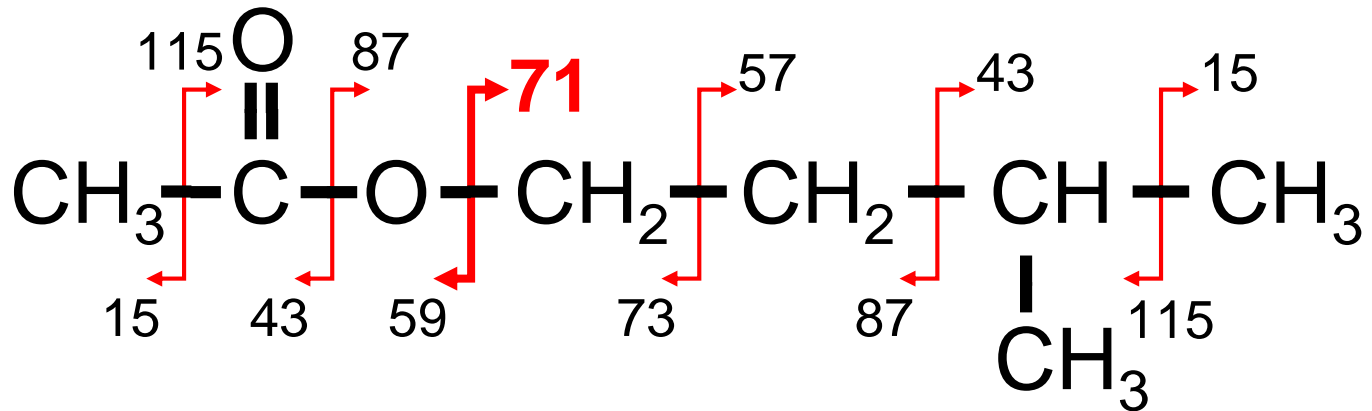
フラグメント生成機構を予想する(43)



+



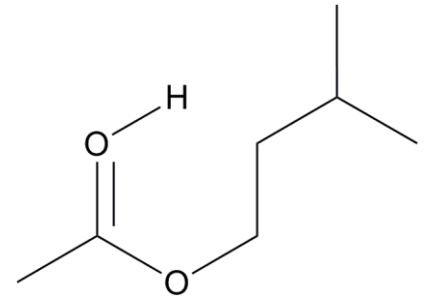
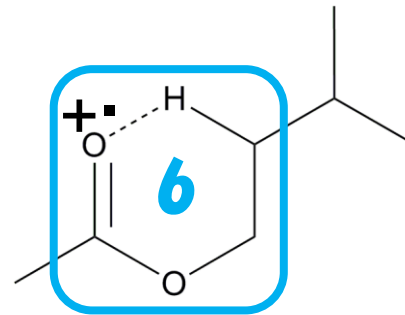
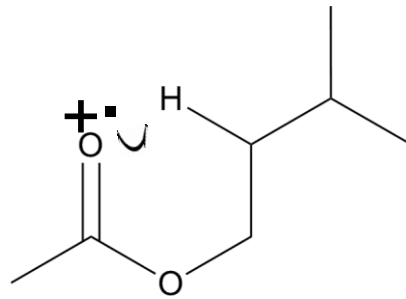
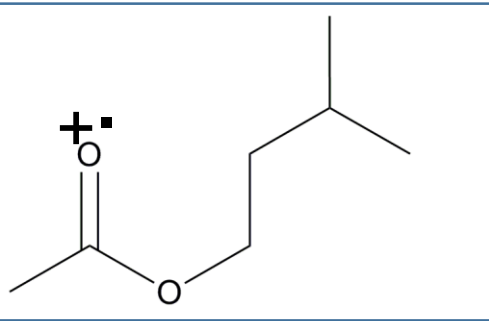
フラグメント生成機構を予想する(70)



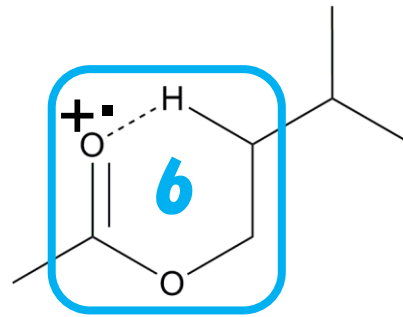
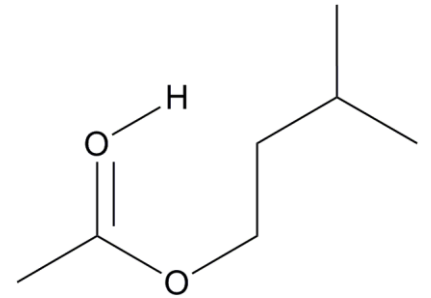
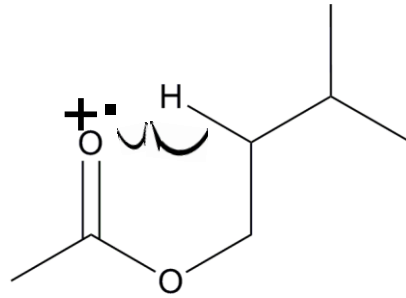
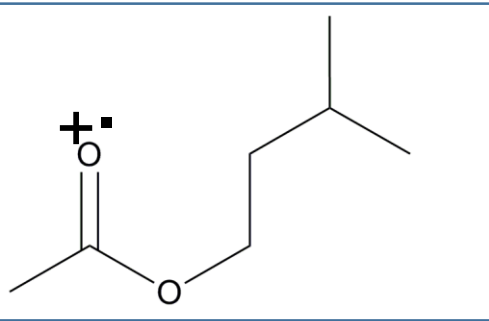
±2の範囲にあるのは71

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

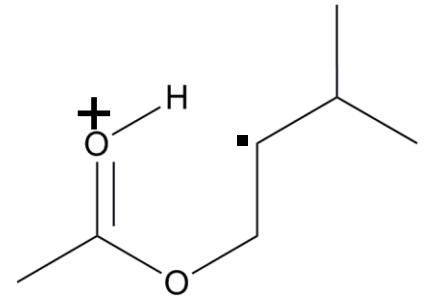
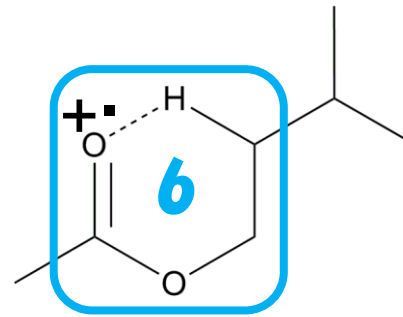
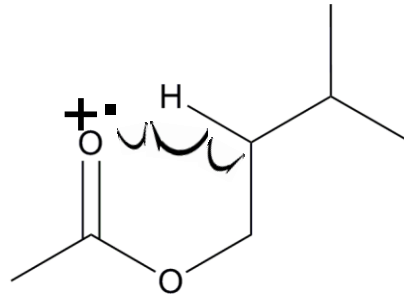
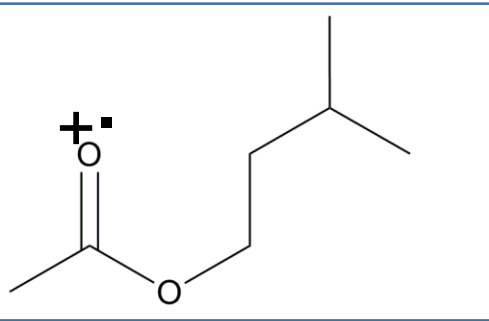
フラグメント生成機構を予想する(70)



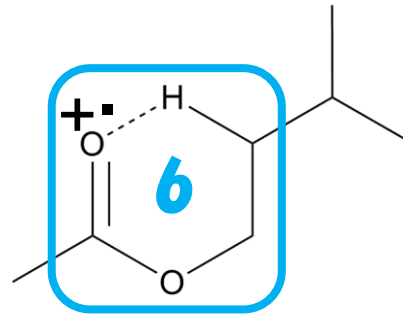
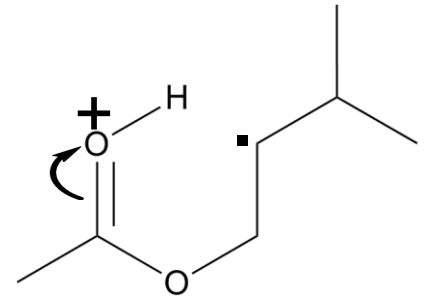
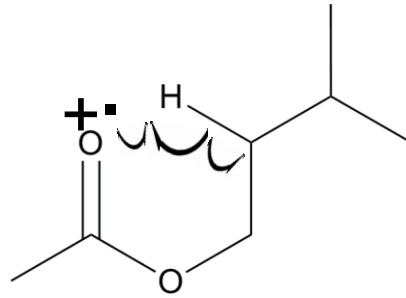
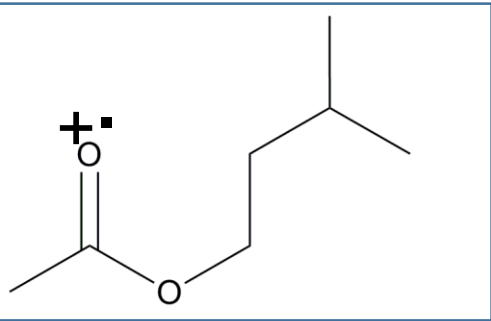
フラグメント生成機構を予想する(70)



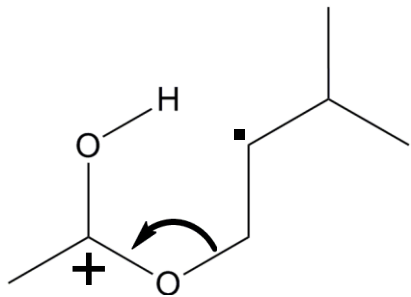
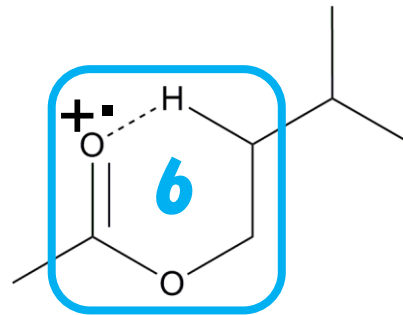
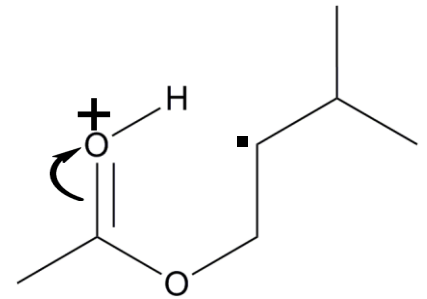
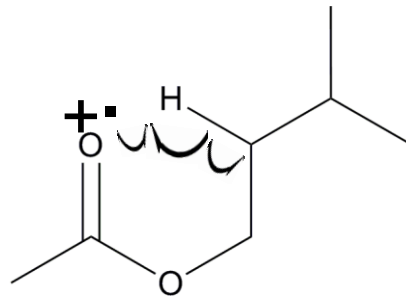
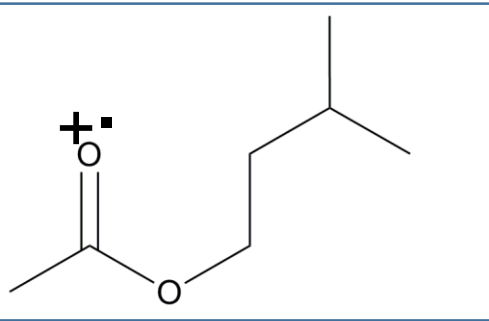
フラグメント生成機構を予想する(70)



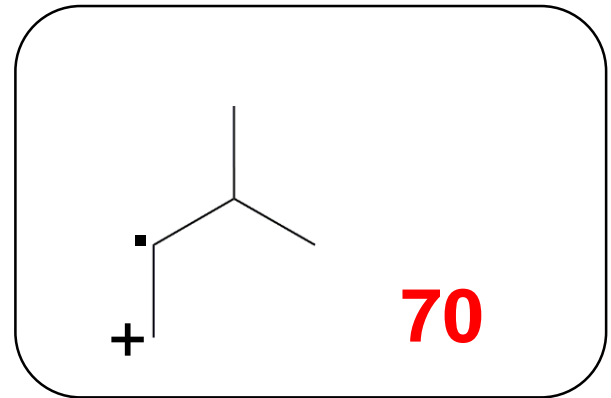
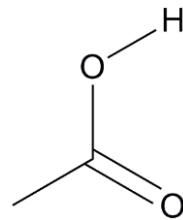
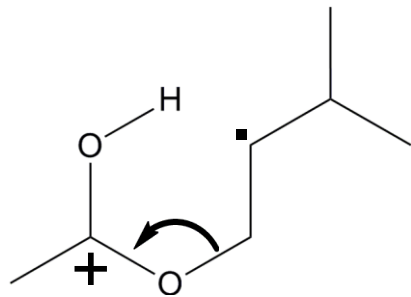
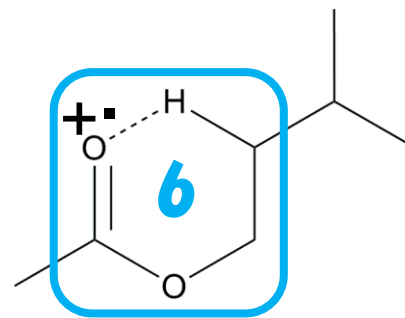
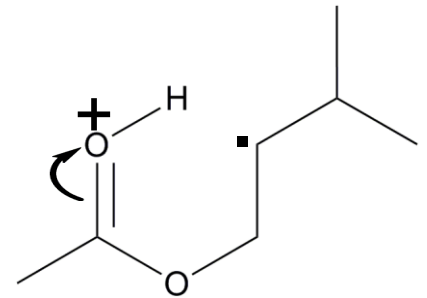
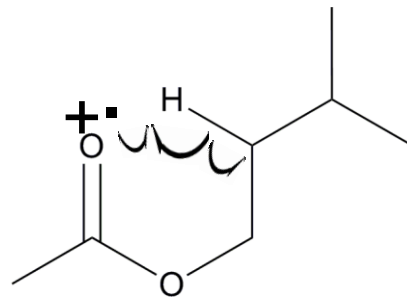
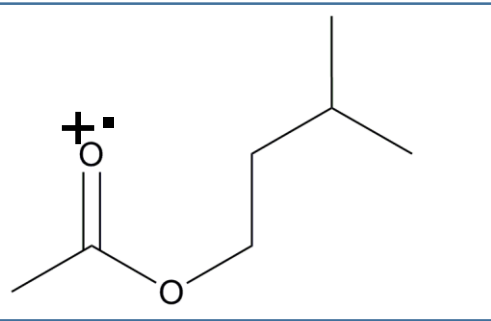
フラグメント生成機構を予想する(70)



フラグメント生成機構を予想する(70)



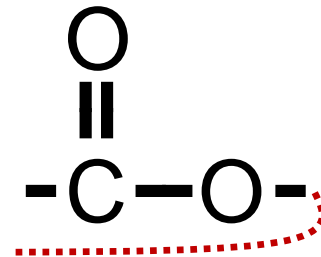
フラグメント生成機構を予想する(70)



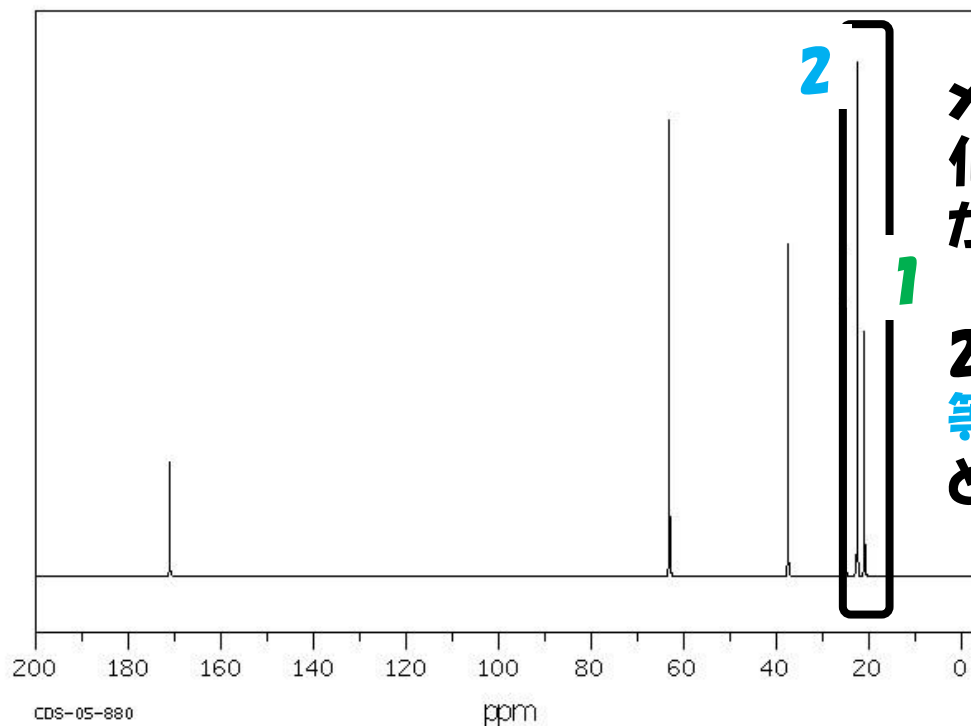
炭素にアルファベットを振る

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

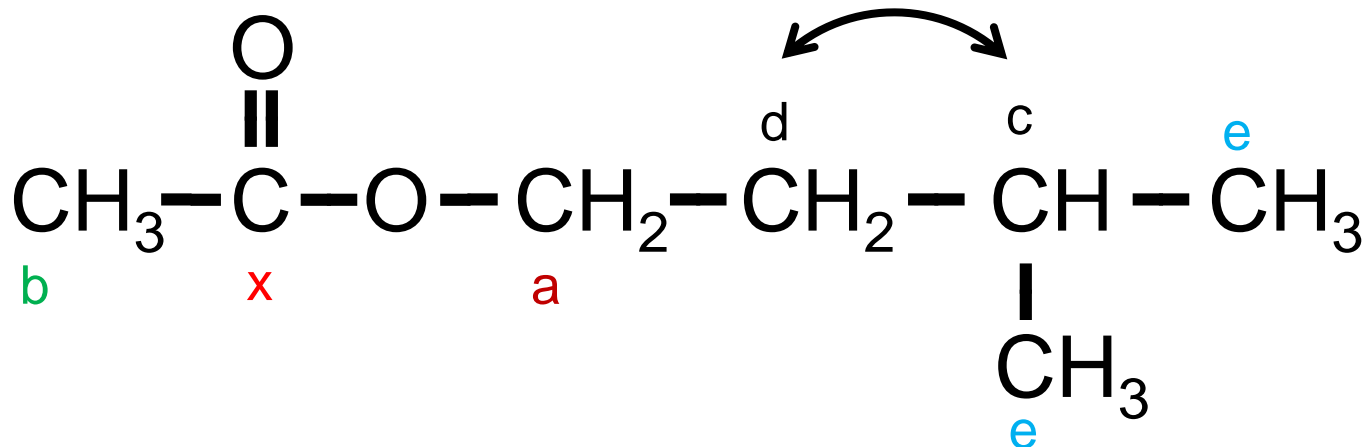
2:1の強度比
等価なメチル
と別のメチル

炭素の帰属を確認する

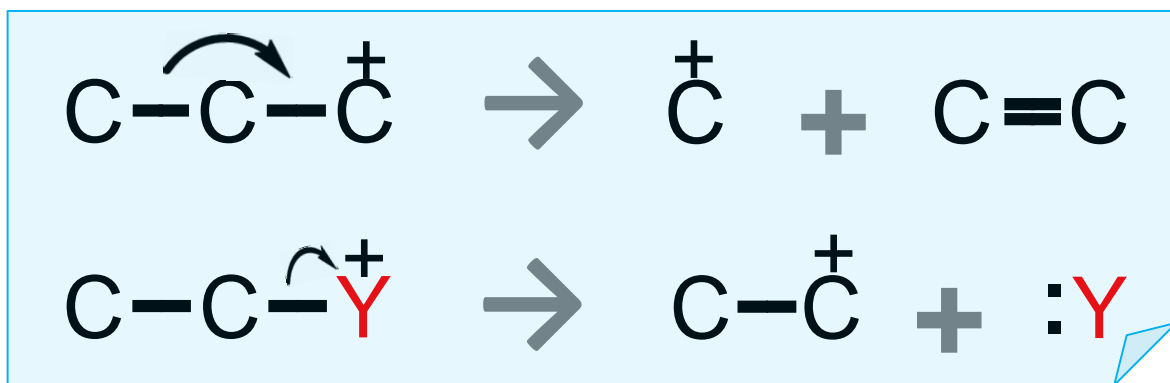
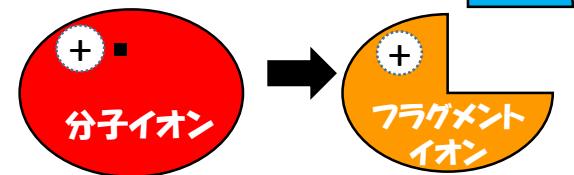
a 4.09 (2H, t, $J=6.8$)
b 2.05 (3H, s)
c 1.69 (1H, m)
d 1.52 (2H, q like)
e 0.94 (6H, d, $J=7.2$)

x 171.3
a 63.2
d ~~e~~ 37.3
c ~~d~~ 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. [¹H-NMRスペクトルの見方](#)
4. [¹³C-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