

【技術資料】有機化合物中に含まれる微量未知成分の構造解析

概要

有機化合物中に含まれる未知成分の構造解析は、質量 (MS) 分析と核磁気共鳴法 (NMR) による構造解析が有効です。LC-TOF/MS (液体クロマトグラム-飛行時間型/質量分析計) 及び大量分取 HPLC-微量分析 NMR を用いて、有機 EL 材料中の μg オーダーの微量未知成分を構造解析した分析例を示します。

分析内容

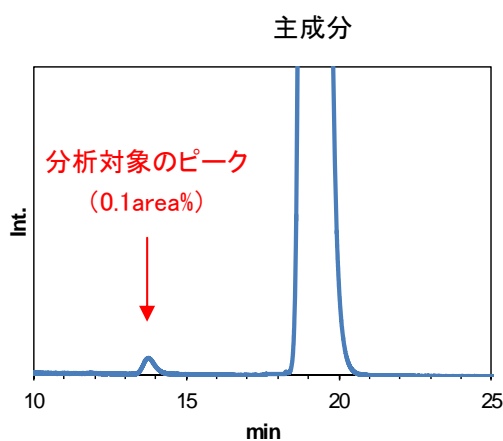
以下の手順で、有機 EL 材料に含まれる微量成分の構造解析を行いました。

1. LC-TOF/MS による精密質量分析
2. 大量分取 HPLC による微量成分の分取
3. 微量分析 NMR 測定
4. NMR スペクトル解析

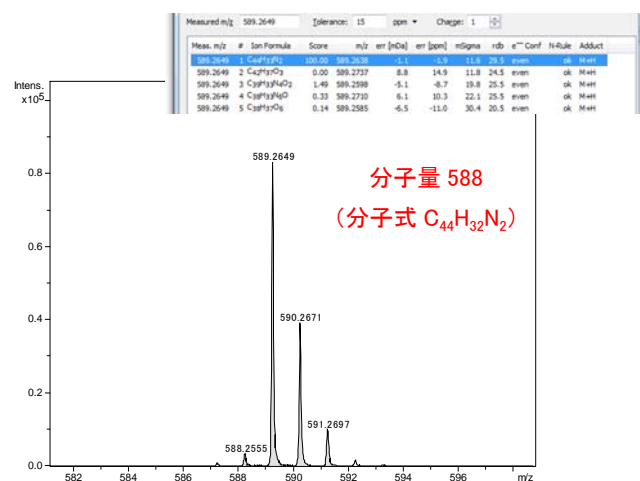
1. LC-TOF/MSによる精密質量分析

LC 分析より、分析対象のピーク (約 0.1 ピーク面積%濃度) が 14min 付近に検出されました。TOF/MS 分析で得られた精密質量より、この成分の分子量は 588 (分子式 $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_2$) と確認されました。

【図 1, 2】



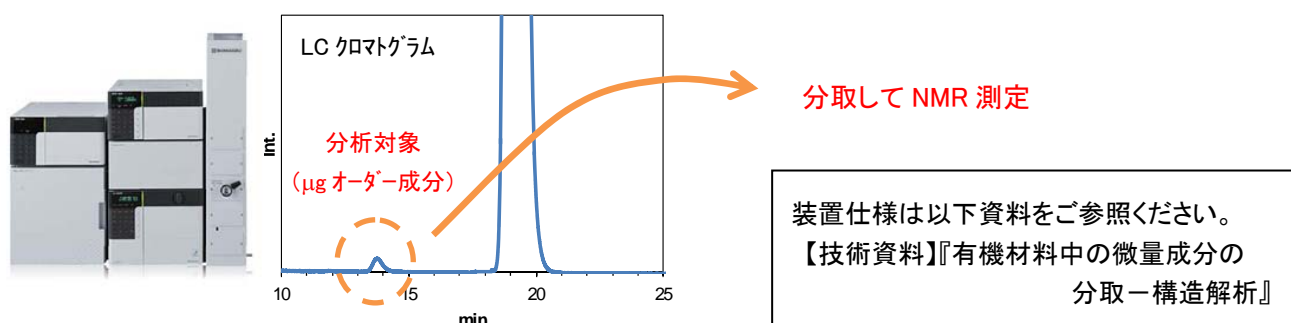
【図 1】有機 EL 材料の LC クロマトグラム



【図 2】分析対象の TOF/MS スペクトル
(図 1 14min 付近の検出ピーク)

2. 大量分取HPLCによる微量成分の分取

分析対象(分子式 $C_{44}H_{32}N_2$)の構造決定にはNMR分析が必要です。一般的なNMRはmgオーダー以上の試料量が必要ですが、微量分析 NMR は μg オーダーの試料量で測定可能です。大量分取 HPLC により、NMR 必要量(μg オーダー成分)を短時間で分取できました。【図 3】



【図 3】 有機 EL 材料の大量分取 HPLC

3. 微量分析NMR測定

微量分析 NMR により、大量分取 HPLC 分取物(μg オーダー成分)の NMR 測定を行いました。【図 4】
試料量 $2\mu\text{g}$ で H-NMR、 $50\mu\text{g}$ で 2 次元 NMR(HSQC, HMBC)のスペクトルを短時間で取得できました。



【図 4】 微量分析 NMR
(μg オーダー試料量で測定可能)

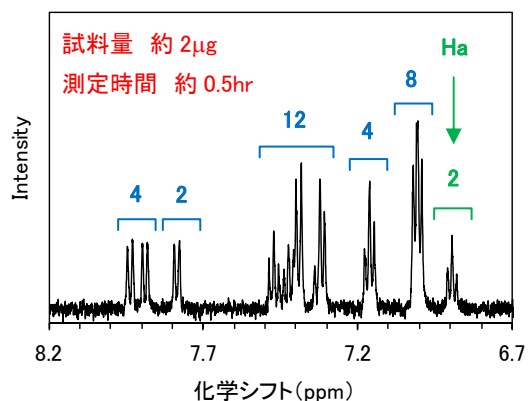
装置仕様は以下資料をご参照ください
【技術資料】『微量分析 NMR－ μg オーダー成分の構造解析』

4. NMRスペクトル解析

大量分取 HPLC 分取物(μg オーダー成分)の H-NMR スペクトルを図 5 に示します。

H-NMR では、ピーク位置から水素の化学結合、ピーク分裂から隣接する水素との関係、ピーク面積強度から水素数が解析できます。【表 1】

例えば、Ha(6.9ppm 付近)は、ピーク位置より芳香族化合物であり、ピーク分裂が 3 本(トリプレット)のため隣接水素が 2 個存在すると考えられます。また、総ピーク面積強度を 32(LC-TOF/MS より分子式 $C_{44}H_{32}N_2$)としたときの面積強度比は 2 のため、水素数は 2 個と推定されました。



【表 1】 NMR で得られる情報

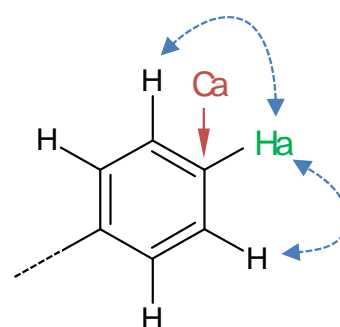
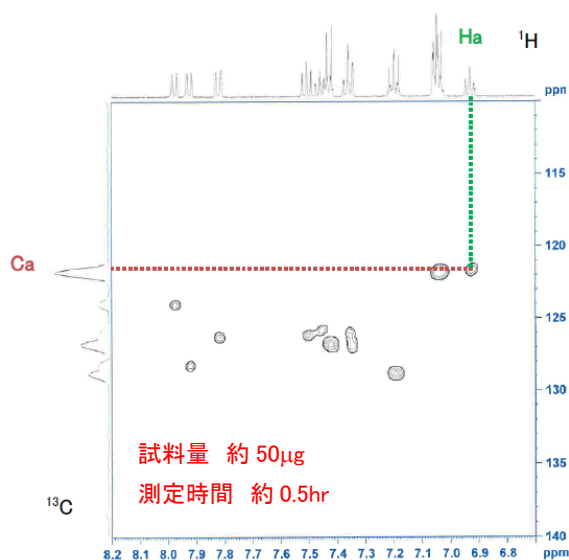
NMR	得られる情報
ピーク位置 (化学シフト)	原子団
ピーク分裂	隣接原子
ピーク面積強度	原子の数
緩和時間	原子団の運動性

【図 5】 HPLC 分取成分の H-NMR スペクトル
(ピーク上の数値はピーク面積強度比)

更に、2 次元 NMR を行うことで、水素-炭素の結合状態が解析可能です。

- ・H-C HSQC NMR ; 直接結合した水素-炭素を交差ピークとして検出 (ex. C-H)
- ・H-C HMBC NMR ; 離れた水素-炭素を交差ピークとして検出 (ex. CH-CH)

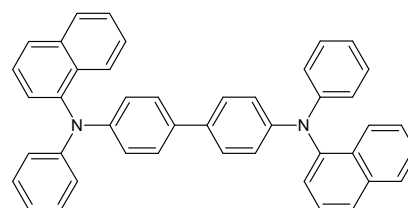
例として、大量分取 HPLC 分取物の H-C HSQC NMR スペクトルを図 6 に示します。前述した Ha (6.9ppm 付近)は、Ca(122ppm 付近)との交差ピークが確認され、Ha-Ca の直接結合が推定されました。H-NMR の結果と合わせ、Ha-Ca の部分構造として図 7 が考えられました。



【図 7】 NMR 推定の部分構造

【図 6】 HPLC 分取成分の H-C HSQC NMR スペクトル

以後、H NMRと2次元 NMR が整合するようにスペクトル解析を進めて、分析対象は有機 EL 材料の一つである NPD(*N,N*-Di-1-naphthyl-*N,N*-diphenylbenzidine)と推定されました。【図 8】



【図 8】 NPD の構造式

<まとめ>

LC-TOF/MS 及び大量分取 HPLC-微量分析 NMR により、有機 EL 材料中の微量成分は NPD と推定されました。タンデム質量分析(MS/MS 分析)による部分構造の解析も可能であり、NMR スペクトルと組み合わせることで解析精度は更に向上します。

本手法は、有機化合物中に含まれる μg オーダーの微量未知成分の構造解析に有用な分析ツールです。

適用分野: 有機 EL 材料、ポリマー中の不純物、その他有機製品

材料キーワード: 有機 EL 材料