

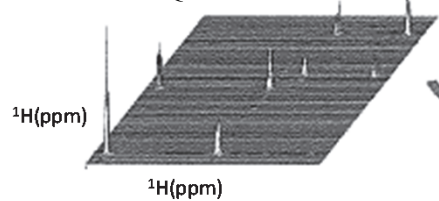
# TECHNICAL INFORMATION

## ここまで分かる！2次元NMR分析

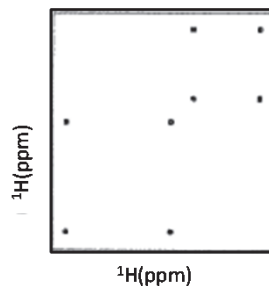
2次元NMR分析を行うことで、1~3結合離れた $^1\text{H}$ と $^{13}\text{C}$ の構造情報が得られるため、置換位置まで含めた構造解析が可能である

### <2次元NMRとは>

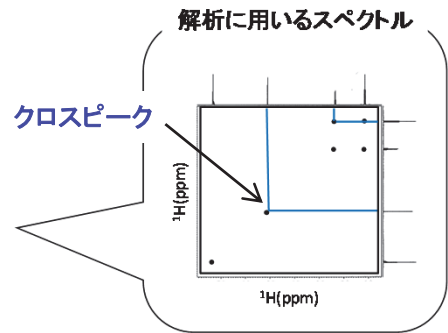
例えばDQF-COSY



3次元のスペクトルデータ  
 相関のあるところにピークが検出



ある高さでスライスした  
 2次元のスペクトルデータ

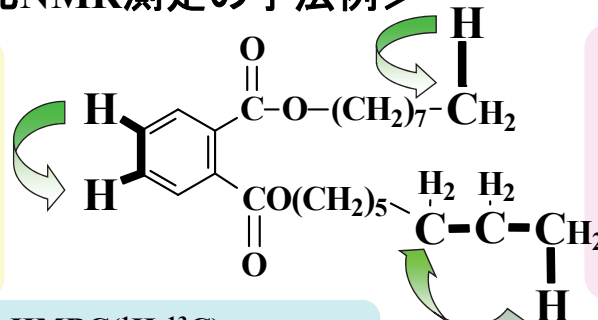
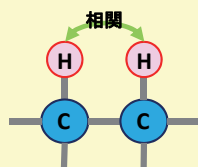


クロスピークを用いて解析を行う

### <よく用いられる2次元NMR測定の手法例>

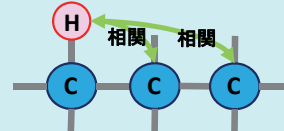
#### DQF-COSY( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ )

Double Quantum Filtered-CORrelation Spectroscopy  
 $^1\text{H}$ どうしのつながりの情報  
 (カップリングを有する $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ 間に相関ピークが検出される。)



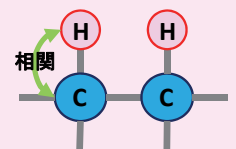
#### HMBC( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ )

Heteronuclear Multiple Bond Coherence  
 2~3結合離れた $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ 間のつながりの情報



#### HMQC( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ )

Heteronuclear Multiple Quantum Correlation  
 直接結合した $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ 間のつながりの情報



### <2次元NMRの適応例(有機EL材料)>

有機EL材料

- LC/MS/MS測定
  - LC/MS/MS測定で得られる情報
    - ①分子量・元素・組成  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_2$  Exact Mass: 484.1939
    - ②部分構造 (カルバゾール基やベンゼン環を有する)
- 2次元NMR分析
  - $^1\text{H}$  NMR測定、 $^{13}\text{C}$  NMR測定
  - DQF-COSY測定
  - HMQC測定、HMBC測定

さらに2次元 NMR分析を行い、結合位置を決定する

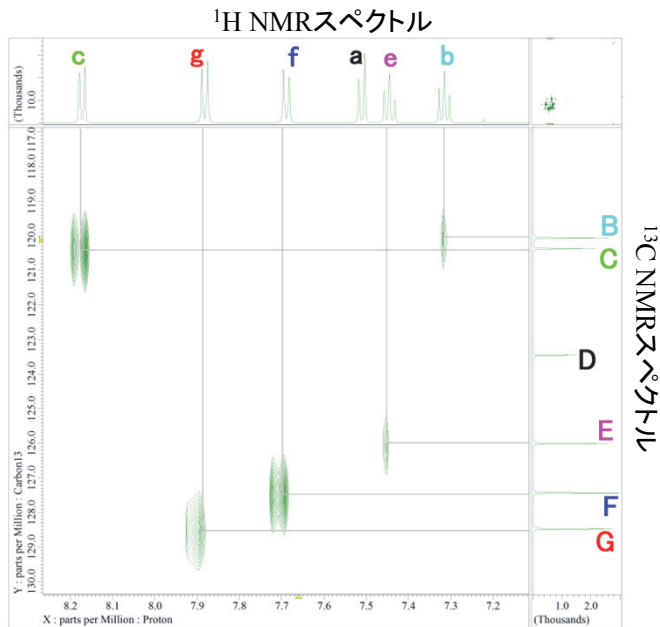
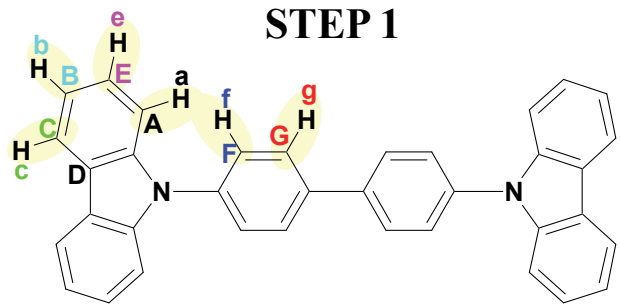


Fig. 1 HMQCスペクトル



直接結合する<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C間にクロスピークが観測される。<sup>1</sup>Hが結合していない<sup>13</sup>C(4級炭素)、例えばDはクロスピークが観測されない。

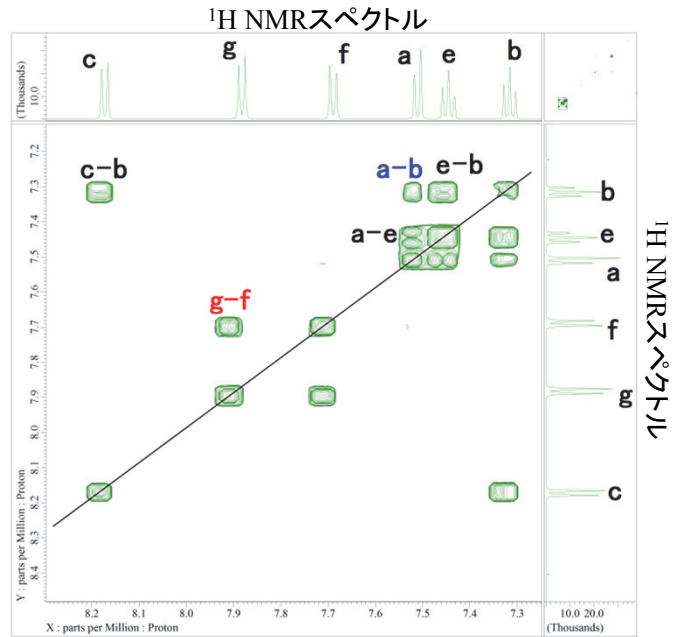
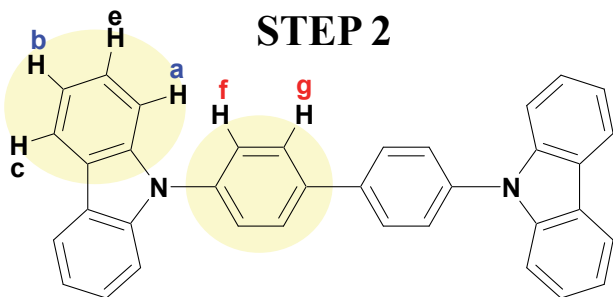


Fig. 2 DQF-COSYスペクトル



隣り合った炭素に結合した<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H間(例:f-g)、ベンゼン環でメタ位に位置する<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H間(例:a-b)はカップリングを有し、クロスピークが観測される。

⇒a, e, b, cの情報からオルト位の2置換ベンゼン、f, gの情報からパラ位の2置換ベンゼンが推定される

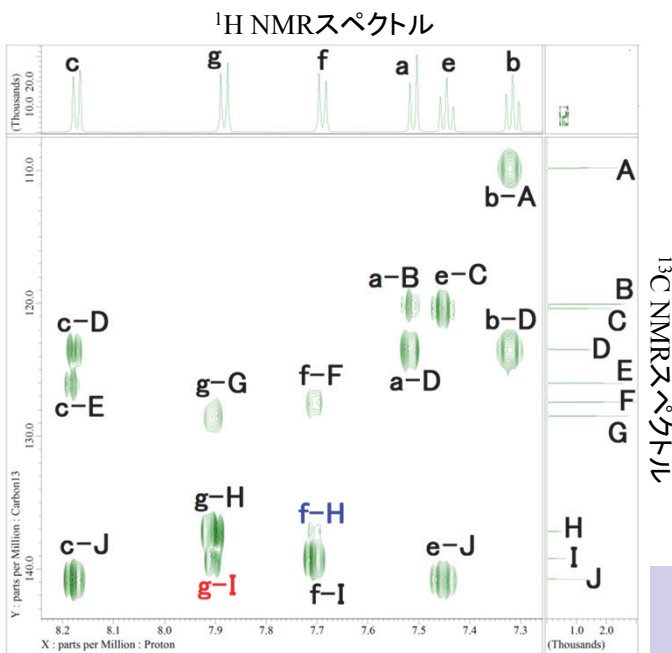
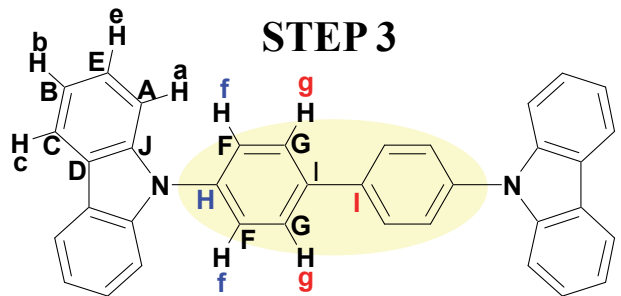


Fig. 3 HMBCスペクトル



<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C間にて、例えば g-I(3結合)、f-H(2結合)nにてクロスピークが観測される。

⇒g-I, g-G, f-H等の情報からパラ位のピフェニレン基が推定される

これらの情報をもとに構造式を組み立て、有機EL材料の構造を決定できた

様々な材料について置換位置を含めた詳細な構造解析が可能