

多核NMR①: 測定しやすい核としにくい核

多核NMR:

(核の種類による)検出感度(同じ濃度の時)

$$S = I(I+1)\nu_0^3 N$$

I : 核スピン

ν_0 : 共鳴周波数

N : 核スピン濃度

線幅因子 (line width factor)

$$LW = \frac{(2I+3)Q^2}{I(2I-1)}$$

I : 核スピン

Q : 核四極子モーメント

相対感度(^{13}C 核を基準)

$$R' = \left[\frac{I(I+1)}{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} \right] \times \left[\frac{\nu_0}{\nu_{^{13}\text{C}}} \right]^3$$

総合相対感度

(天然存在比も考慮して ^{13}C 核を基準)

$$R' = \left[\frac{I(I+1)}{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} \right] \times \left[\frac{\nu_0}{\nu_{^{13}\text{C}}} \right]^3 \times \left[\frac{\alpha_0}{\alpha_{^{13}\text{C}}} \right]$$

よく利用される $I=1/2$ の核

^{15}N (0.37%), ^{19}F (100%), ^{29}Si (4.7%), ^{31}P (100%)

^{77}Se (7.58%), ^{111}Cd (12.75%), ^{119}Sn (8.58%)

^{125}Te (6.99%), ^{195}Pt (33.8%), ^{207}Pb (22.6%)

よく利用される $I=1/2$ 以外の核

^2H ($I=1$, 0.015%), ^7Li ($I=3/2$, 92.6%)

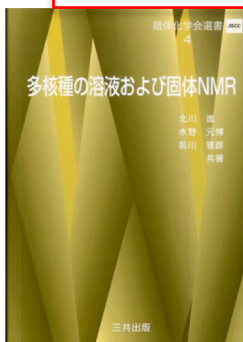
^{11}B ($I=3/2$, 81.2%), ^{14}N ($I=1$, 99.6%)

^{17}O ($I=5/2$, 0.037%)

他の核とのカップリングがよく利用される核

^{103}Rh ($I=-1/2$, 100%)

^{107}Ag ($I=-1/2$, 51.82%), ^{109}Ag ($I=-1/2$, 48.18%)



三共出版「多核種の溶液および固体NMR」

北川 進, 水野 元博, 前川 雅彦 著、竹内敬人・西川 実希 訳

ISBN: 9784782705681

核スピンや感度、それぞれの核の基準物質などのデータが多数掲載

多核NMR②: それぞれの核の共鳴周波数と化学シフト

共鳴周波数は核ごとに決まっている

電磁波のエネルギー $\Delta E = h\nu$ とすると

$$\nu = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi}$$

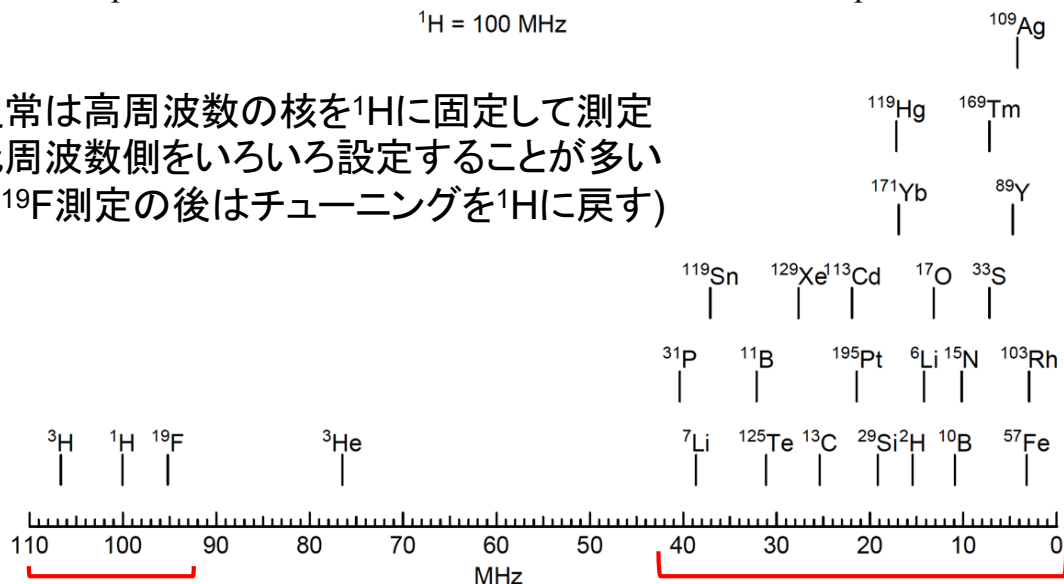
測定前に行うオートチューニングは
この共鳴周波数を調整する作業

それぞれの核における共鳴周波数(^1H を100 MHzとしたとき)

<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/notes-7-multi.pdf>

$^1\text{H} = 100 \text{ MHz}$

通常は高周波数の核を ^1H に固定して測定
低周波数側をいろいろ設定することが多い
(= ^{19}F 測定の後にはチューニングを ^1H に戻す)



共鳴周波数の高い核
= high frequency核

共鳴周波数の低い核
= low frequency核

化学シフト幅は核ごとに異なる

$^1\text{H} \sim 15 \text{ ppm}$

$^{13}\text{C} \sim 200 \text{ ppm}$

$^{11}\text{B} \sim 210 \text{ ppm}$

$^{31}\text{P} \sim 450 \text{ ppm}$

$^{77}\text{Se} \sim 3000 \text{ ppm}$

$^{195}\text{Pt} \sim 6700 \text{ ppm}$

$^{59}\text{Co} \sim 18000 \text{ ppm}$

化学シフト範囲の広い核は
測定幅を変えながら
シグナルを見つける必要がある
(折り返しに注意すること)

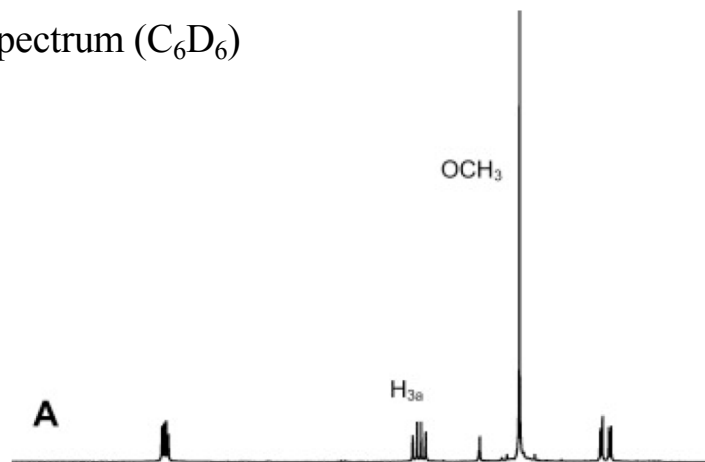
多核NMR各論：²H NMRスペクトル

²H, 核スピン $I = 1$, 天然存在比 0.015%, 磁気回転比 $\gamma = 4.1066$
 四極子モーメント = 2.8×10^{-3} , 相対総合感度 = 1.45×10^{-6}

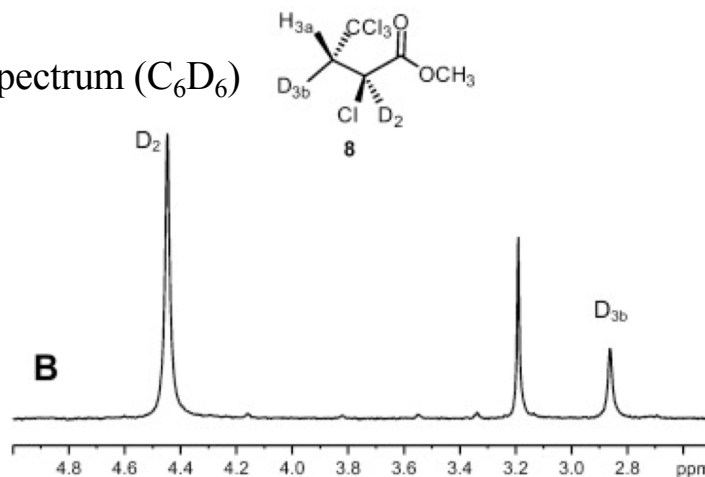
化学シフト基準は $\text{Si}(\text{CD}_3)_4 = 0$

例：部分重水素化された化合物8のスペクトル

¹H NMR spectrum (C_6D_6)



²H NMR spectrum (C_6D_6)



J. Mol. Cat. B: Enzymatic **2011**, *73*, 17.

応用例：styrene-*d*₈のMeReO₃を用いた
触媒的ジヒドロキシ化反応速度測定

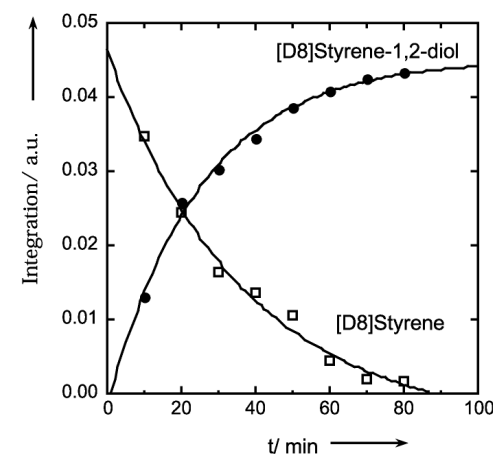
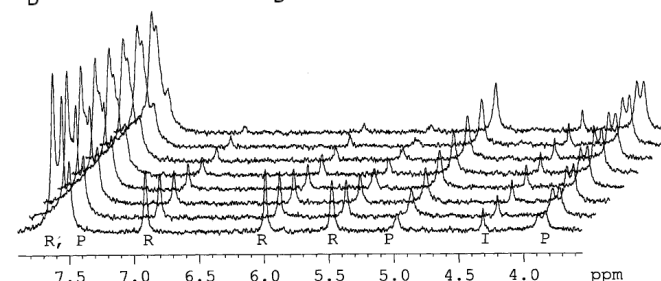
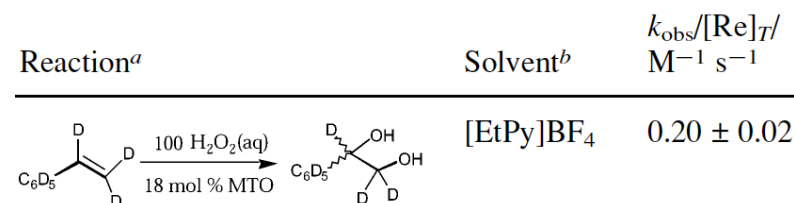


Fig. 1 [D₈]Styrene dihydroxylation, 0.5 M H₂O₂.
Chem. Commun. **2002**, 66.

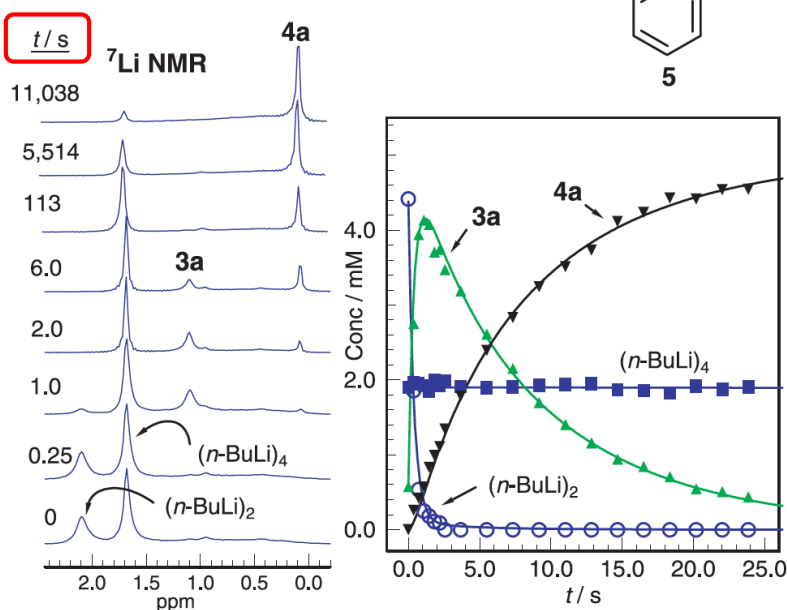
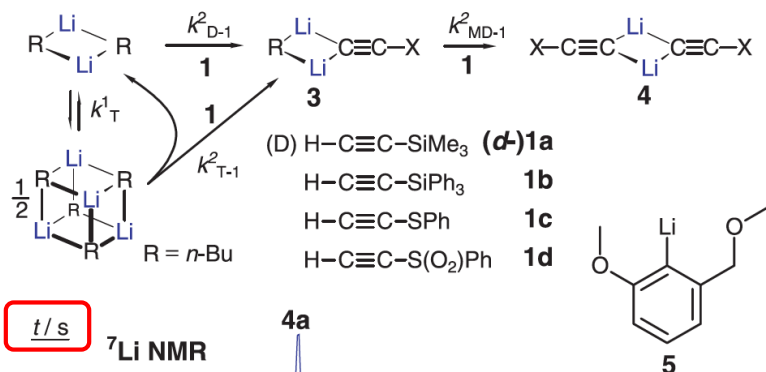
多核NMR各論: ^7Li , ^6Li NMRスペクトル

${}^7\text{Li}$, 核スピン $I = 3/2$, 天然存在比 92.6%, 磁気回転比 $\gamma = 10.396$
四極子モーメント $= -4 \times 10^{-2}$, 相対総合感度 $= 1.54 \times 10^3$

化学シフト基準はLiCl/D₂O = 0
範囲は約-10~5 ppm

${}^6\text{Li}$, 核スピン $I=1$, 天然存在比 7.4%, 磁気回転比 $\gamma = 3.937$
四極子モーメント $= -8 \times 10^{-4}$, 相対総合感度 $= 3.58$

⁷Li応用例: Me₃Siアセチレンの脱プロトン化を
RI(rapid injection)NMR法で迅速モニター

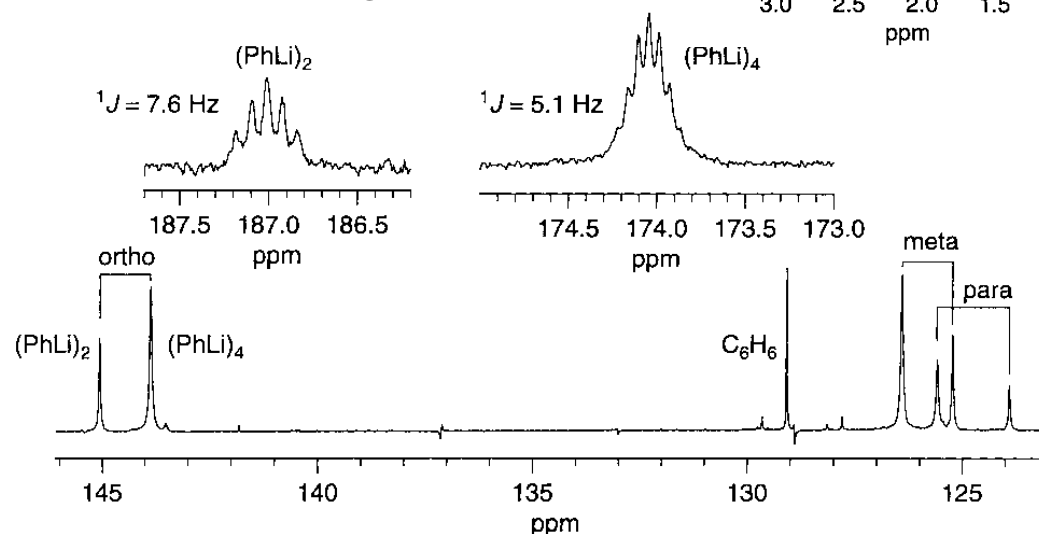


J. Am. Chem. Soc. **2007**, *129*, 3492.

**^6Li 応用例: $(\text{Ph}^6\text{Li})_2$ と $(\text{Ph}^6\text{Li})_4$ の
平衡を Et_2O 溶媒中低温の ^6Li および
 ^{13}C NMRスペクトルで観測**



Prof. Hans J. Reich@U Wisconsin



J. Am. Chem. Soc. **1998**, *120*, 7201.

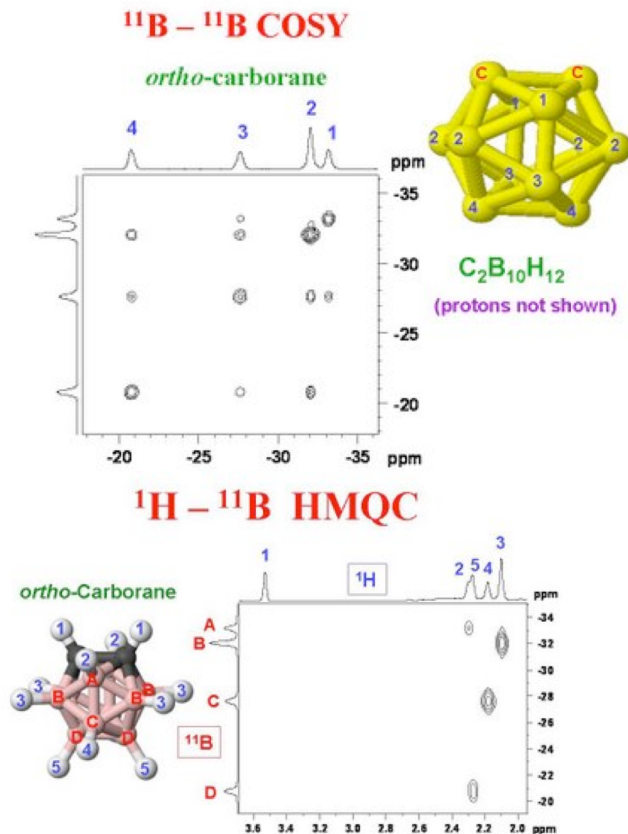
多核NMR各論: ^{11}B NMRスペクトル

^{11}B , 核スピン $I = 3/2$, 天然存在比 80.42%, 磁気回転比 $\gamma = 8.5847$
四極子モーメント = 4.1×10^{-2} , 相対総合感度 = 7.52×10^2

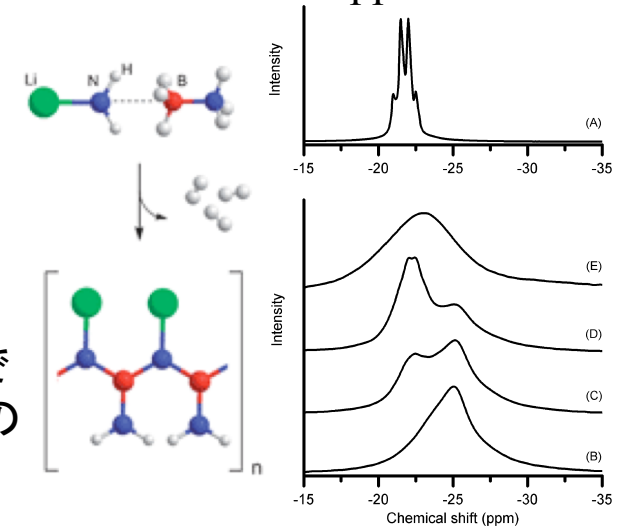
化学シフト基準は $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 = 0$
範囲は約 $-120 \sim 90$ ppm

例: BBr_3 : 38.5 ppm, $\text{BBr}_3 \cdot \text{pyridine}$: -7.1 ppm
他の核とのカップリングは3配位 > 4配位

ホウ素クラスターでは二次元 ^{11}B NMRが有用

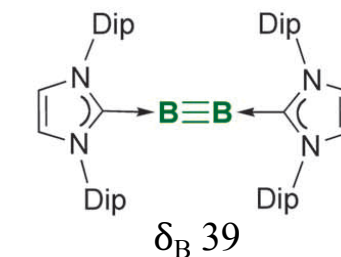


固体 ^{11}B NMRで
水素吸蔵合金の
反応を追跡

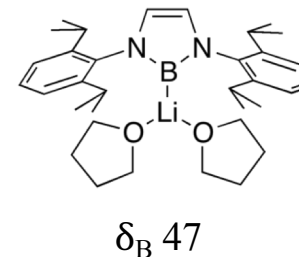


Energy Environ. Sci. **2009**, 2, 706.

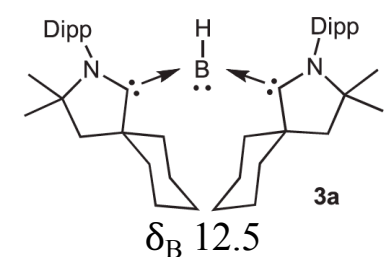
特殊な環境の ^{11}B 核を含む化合物



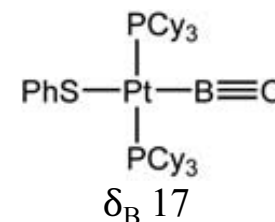
Science **2012**, 336, 1420.



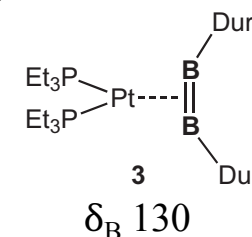
Science **2006**, 314, 113.



Science **2011**, 333, 610.



Science **2010**, 328, 345.

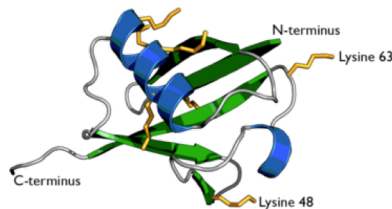


Nat. Chem. **2013**, 5, 115.

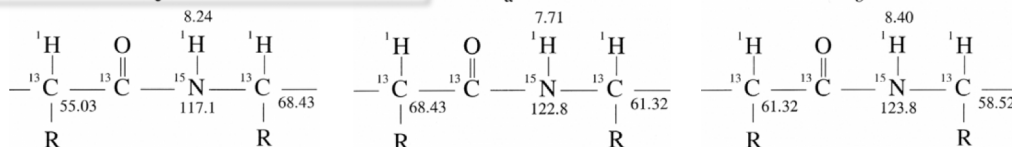
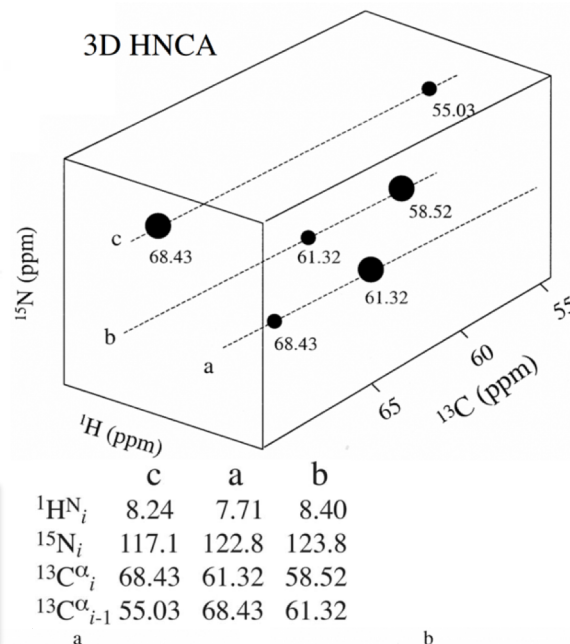
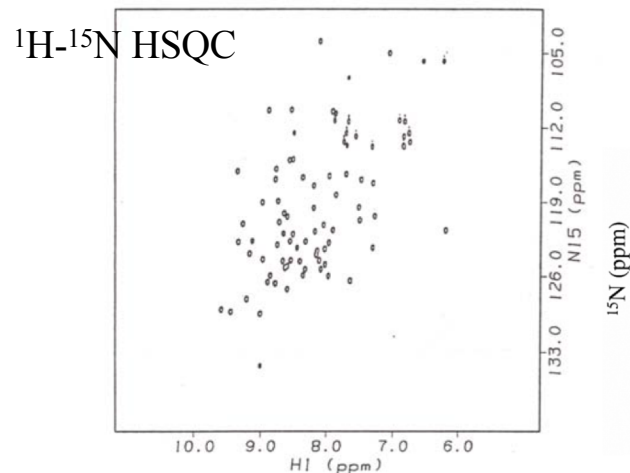
多核NMR各論: ^{15}N NMRスペクトル

^{15}N , 核スピン $I = -1/2$, 天然存在比 0.37%, 磁気回転比 $\gamma = -2.716$
四極子モーメント = なし, 相対総合感度 = 2.19×10^{-2}

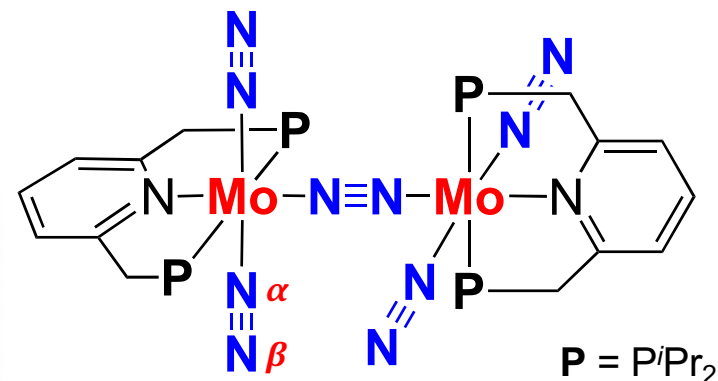
化学シフト基準は $\text{CH}_3\text{NO}_2 = 0$
範囲は約 $-600 \sim 600$ ppm



ubiquitin (76 amino acids, 8.5 kDa)



最近の応用例: 窒素分子錯体の同定



$\delta_{\text{N}} -29.0$
(dt, $^1J_{\text{NN}}$ & $^2J_{\text{PN}} = 6.1 \& 2.4$ Hz, terminal $\text{N}\alpha$)
 $\delta_{\text{N}} -16.5$
(d, $^1J_{\text{NN}} = 6.1$ Hz, terminal $\text{N}\beta$)
 $\delta_{\text{N}} 8.5$
(s, bridging N)

Nat. Chem. **2011**, 3, 120.

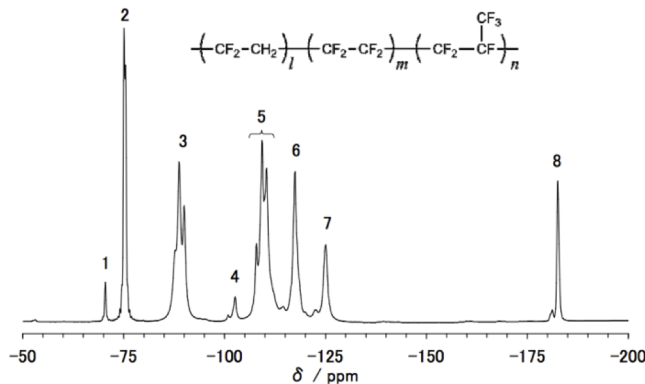
多核NMR各論：¹⁹F NMRスペクトル

¹⁹N, 核スピン $I = 1/2$, 天然存在比100%, 磁気回転比 $\gamma = 25.1815$
四極子モーメント = なし, 相対総合感度 = 4.73×10^3

化学シフト基準は $\text{CFCl}_3 = 0$
範囲は約-300~900 ppm

使用例：含フッ素ポリマーの構造解析

<http://www.cerij.or.jp/>



シグナル	帰属結果
1	$-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$
2	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$
3	$-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$
4	$-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-$
5	$-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$
6	$-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2-$
7	$-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$
8	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$

二次元¹⁹F NMR:

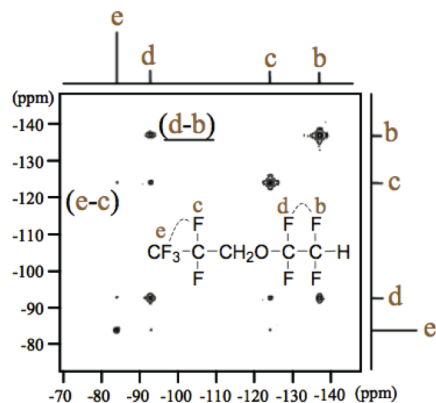
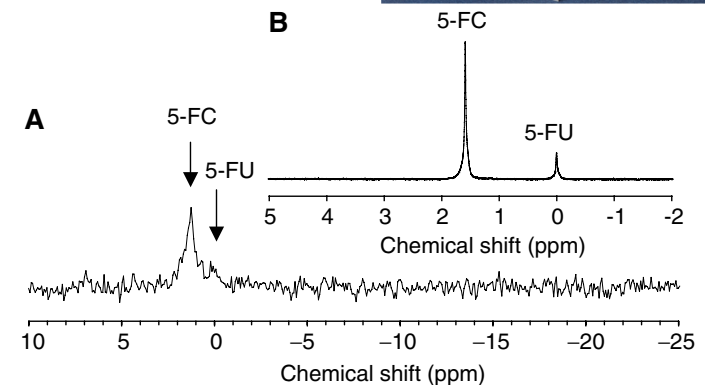
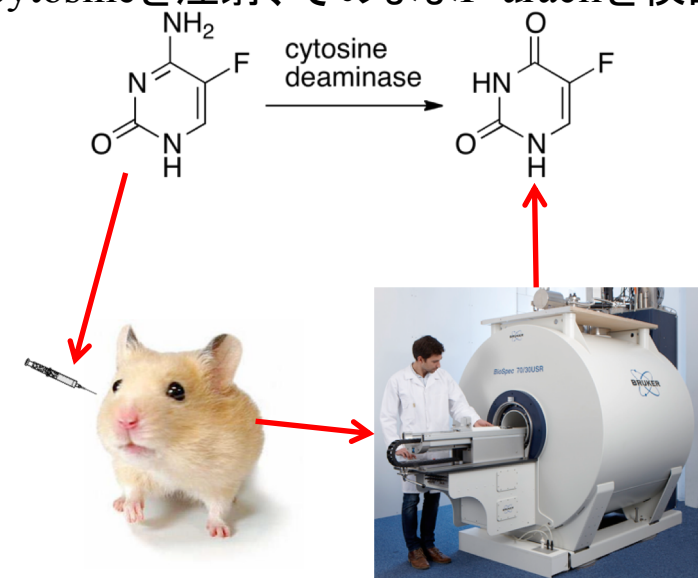


図3 HFEの¹⁹F-¹⁹F COSYスペクトル

http://www.toray-research.co.jp/new_bunseki/index.html

最近の応用例：ネズミの腫瘍に F-cytosineを注射、そのままF-uracilを検出



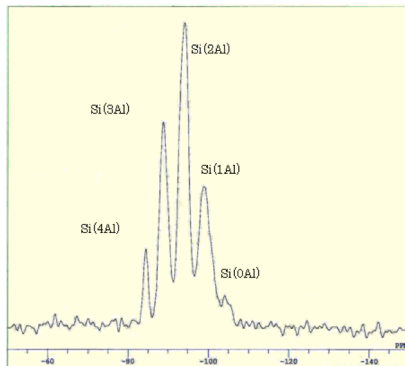
Brit. J. Cancer **2004**, *89*, 1796.

多核NMR各論： ^{29}Si NMRスペクトル

^{29}Si , 核スピン $I = -1/2$, 天然存在比 4.7%, 磁気回転比 $\gamma = -5.3190$
四極子モーメント = なし, 相対総合感度 = 4.95×10^{-1}

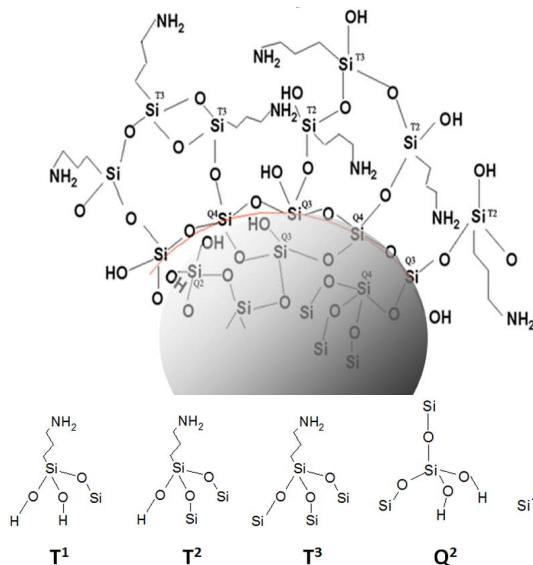
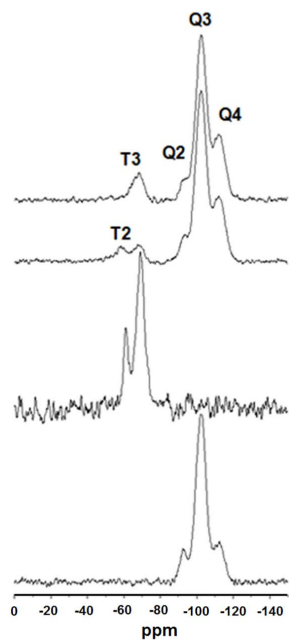
化学シフト基準は $\text{SiMe}_4 = 0$
範囲は約 $-200 \sim 100$ ppm

使用例: 固体 ^{29}Si NMRによる
Al,Si含有ゼオライトの分析



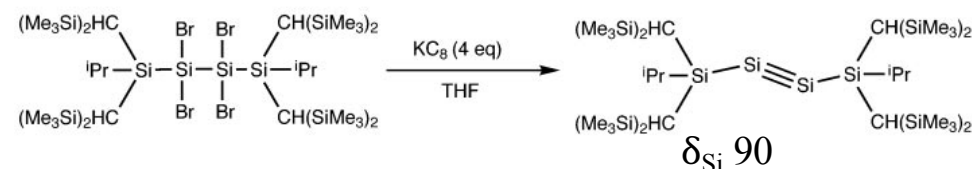
http://www.ube-ind.co.jp/usal/documents/o224_145.htm

使用例: ビーズ表面に形成した
シロキサン状態分析

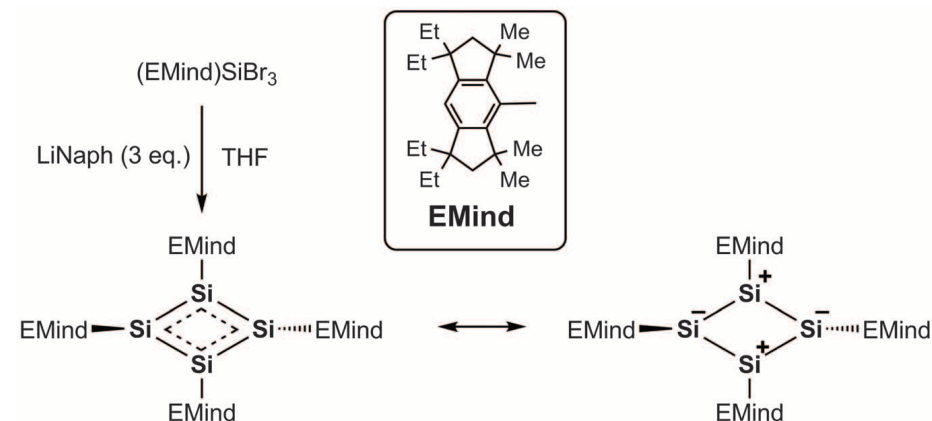


Sci. Rep. 2012, 2, 564.

最近の例: 特殊な環境の ^{29}Si 核を含む化合物



$\delta_{\text{Si}} 90$
Science 2004, 305, 1755.



$\delta_{\text{Si}} -52, -50, 300, 308$

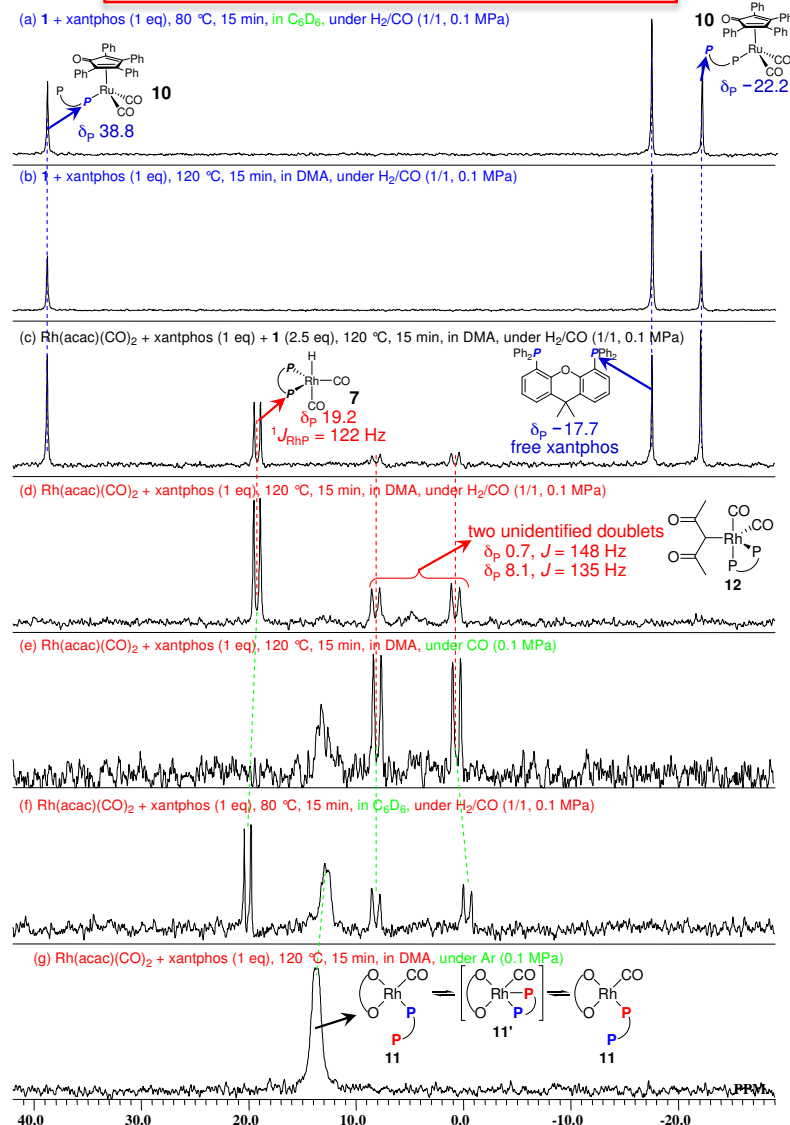
Science 2011, 331, 1306.

多核NMR各論： ^{31}P NMRスペクトル

^{31}P , 核スピン $I = 1/2$, 天然存在比 100%, 磁気回転比 $\gamma = 10.8394$
四極子モーメント = なし, 相対総合感度 = 1.44×10^2

化学シフト基準は $85\%\text{H}_3\text{PO}_4 = 0$
範囲は約 $-400 \sim 600$ ppm

利用例:



Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 4488.

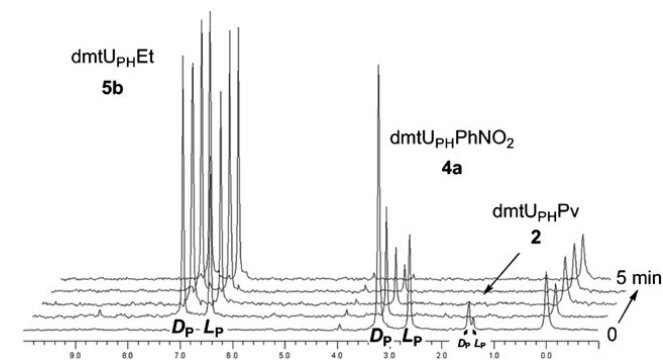
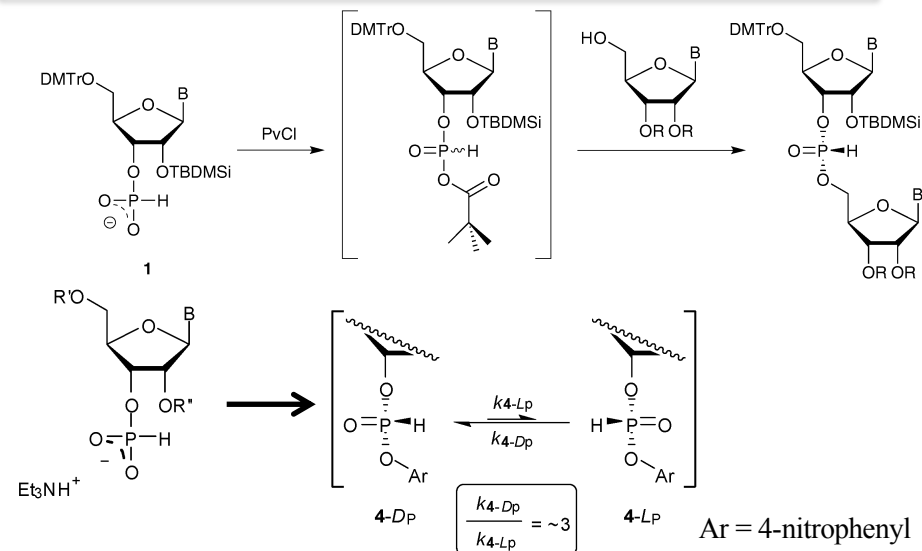


Fig. 4 ^{31}P NMR traces for the time course of transesterification of *p*-nitrophenyl uridine *H*-phosphonate **4a** with EtOH (5 equiv.). Note the immediate consumption of *L*_P-**4a** in the first minute of the reaction.

New J. Chem. 2010, 34, 854.

NMR解析のポイント

^1H NMRスペクトル: 頭の中で覚えることは最小限に、傾向だけつかめ

アルカン:

C=O, C=Cに隣接:

窒素に隣接:

酸素に隣接:

ビニル:

芳香族:

アルデヒド:

^{13}C NMRスペクトル: 全体を大きく区切ってイメージをつかめ

0~40 ppm:

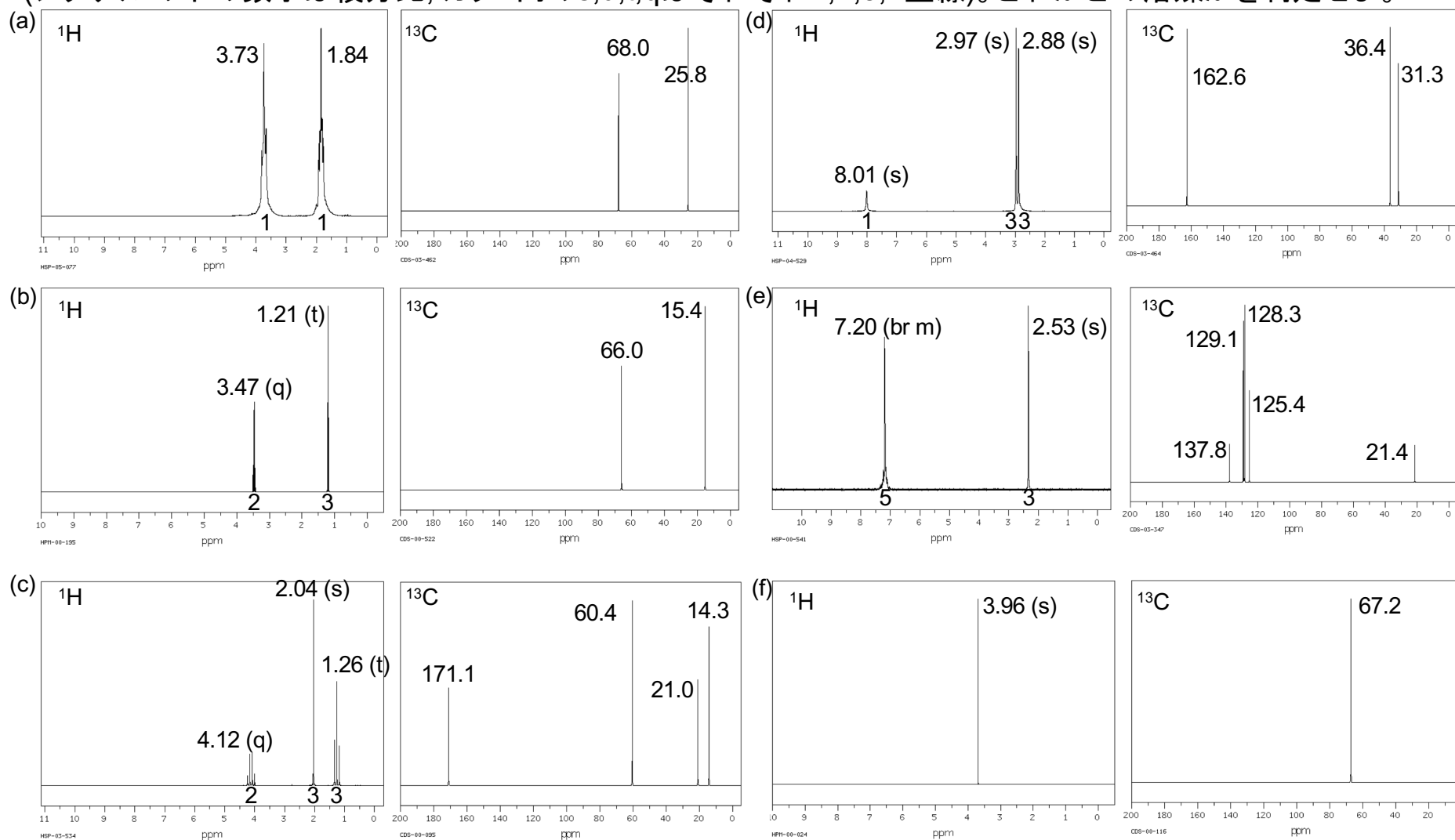
40~100 ppm:

100~160 ppm:

160 ppm以上:

NMR解析演習①

以下の ^1H および ^{13}C NMRスペクトル(いずれも CDCl_3 溶液)はリストの有機溶媒のうちどれかのスペクトルである(シグナルの下の数字は積分比, カッコ内のs,d,t,qはそれぞれ1,2,3,4重線)。どれがどの溶媒かを判定せよ。



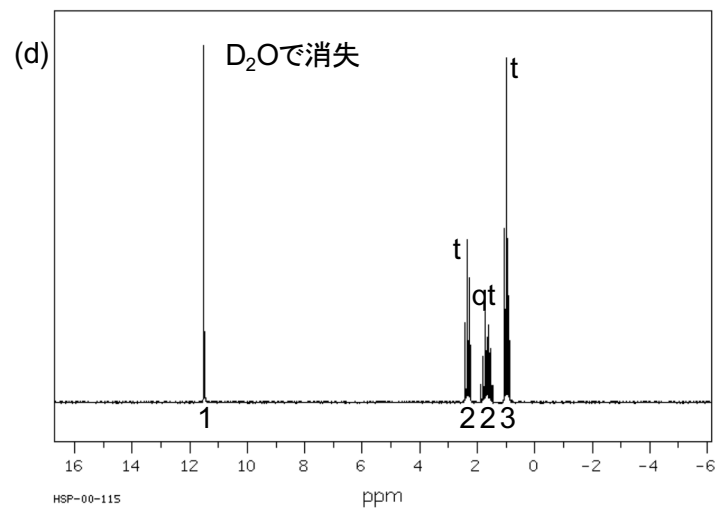
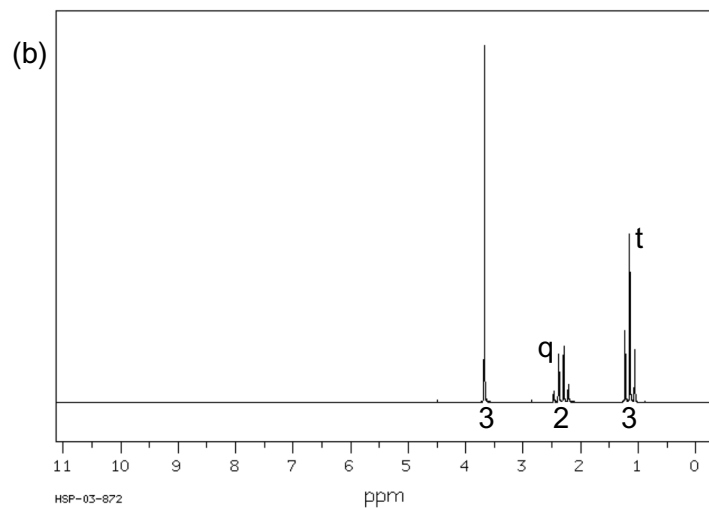
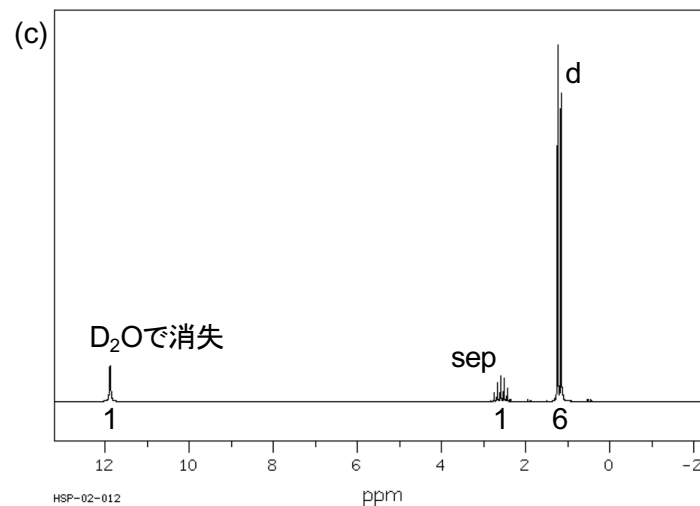
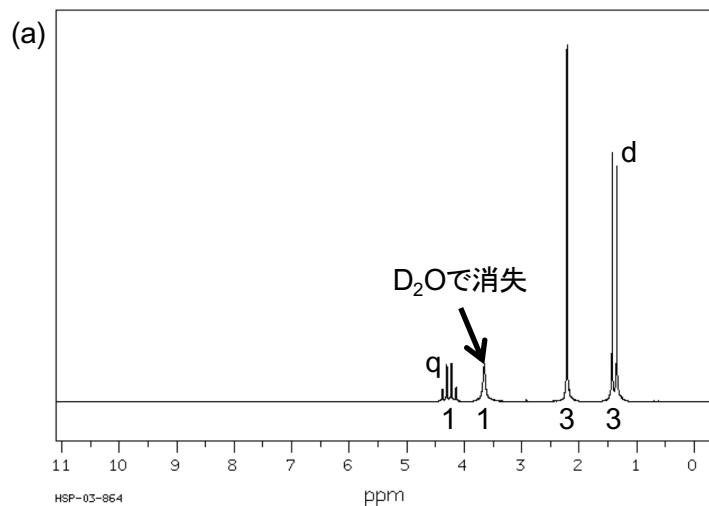
溶媒リスト

※ ^{13}C NMRは断りが無ければ通常はブロードバンドデカップリング測定

メタノール・エタノール・ベンゼン・ヘキサン・2-プロパノール・1-プロパノール・テトラヒドロフラン
ジクロロメタン・ジエチルエーテル・トルエン・クロロホルム・アセトン・酢酸エチル・1,4-ジオキサン
N,N-ジメチルホルムアミド・N,N-ジメチルアセトアミド

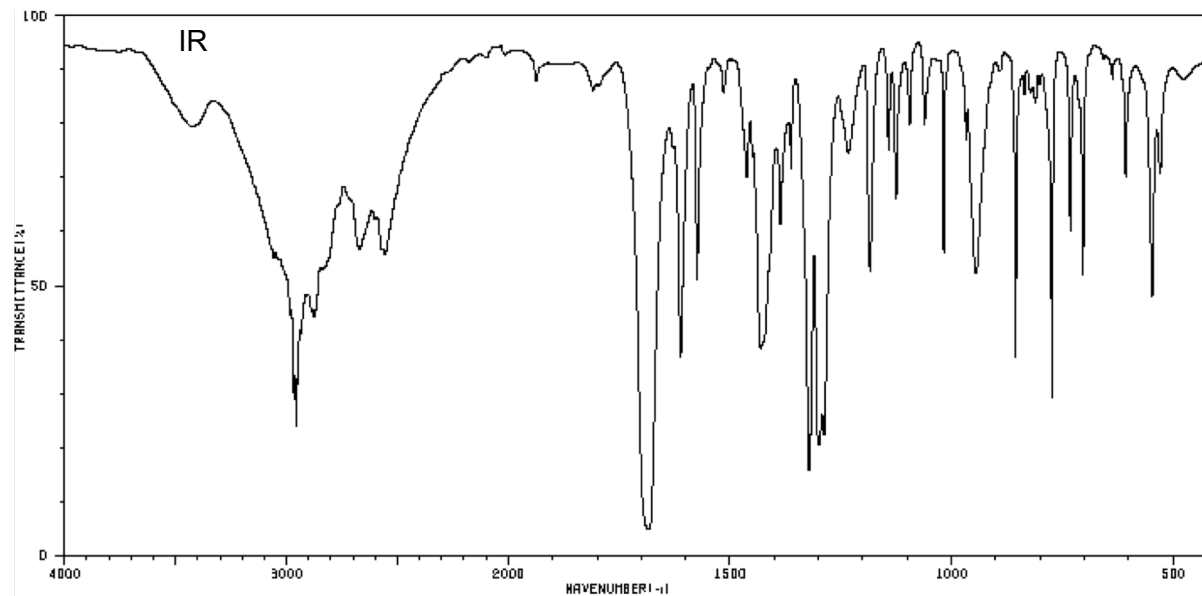
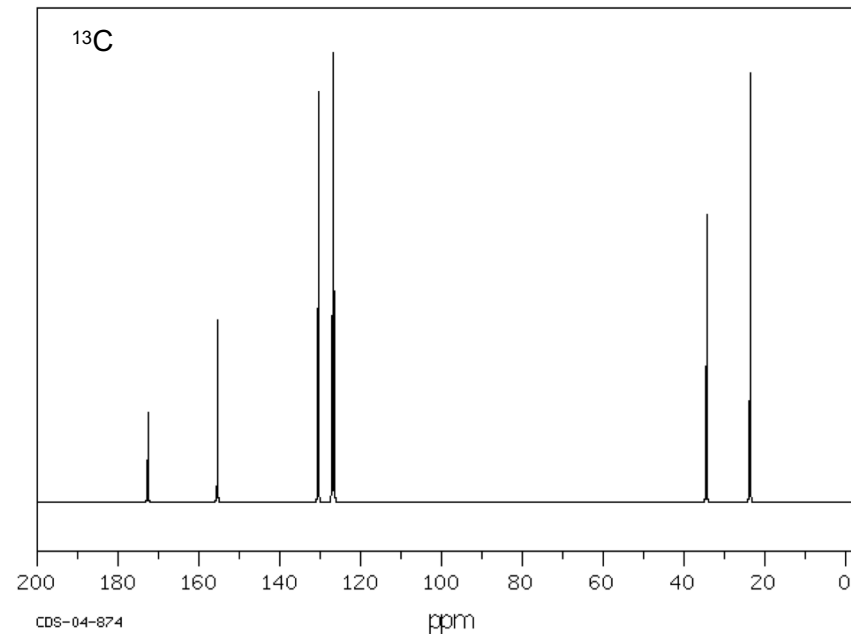
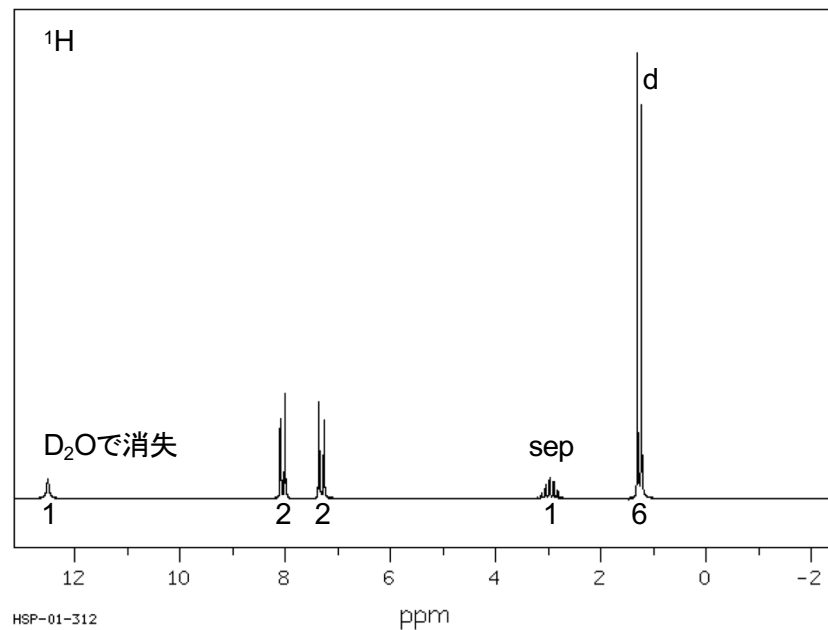
NMR解析演習②

以下の ^1H NMRスペクトルは分子式 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ の鎖状化合物のものであり、いずれも $1700\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ にIRの吸収を持つ。全ての構造を決定せよ。なお、シグナルの下に数字は積分比、上の記号は多重度を示す。



NMR解析演習③

以下の ^1H , ^{13}C NMRおよびIRスペクトルを示す分子量164の化合物の構造を決定せよ。

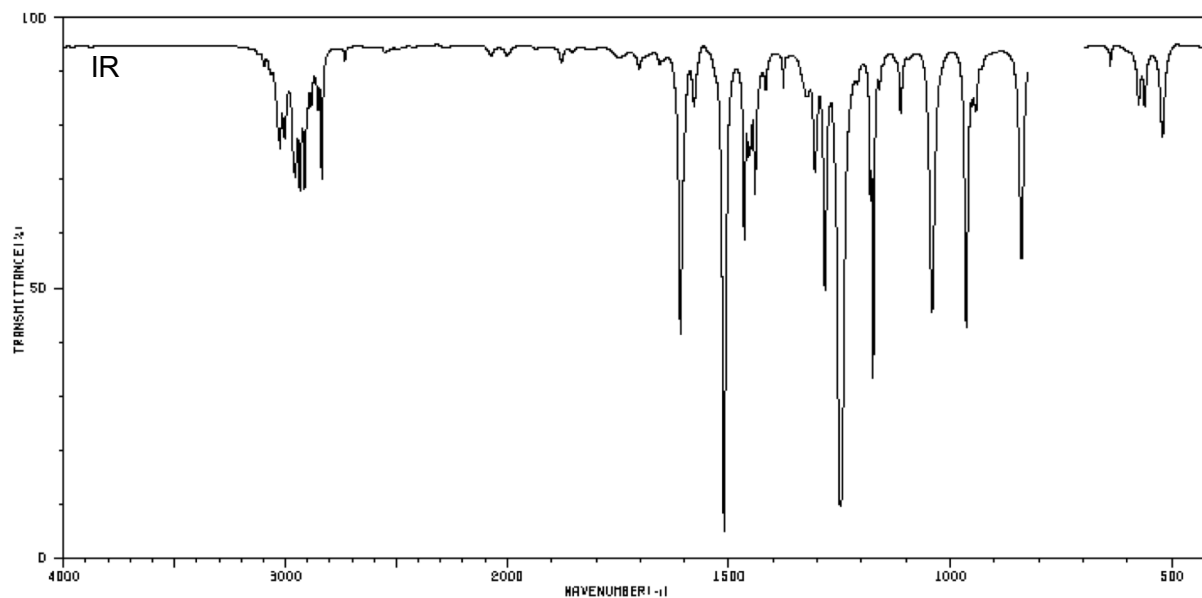
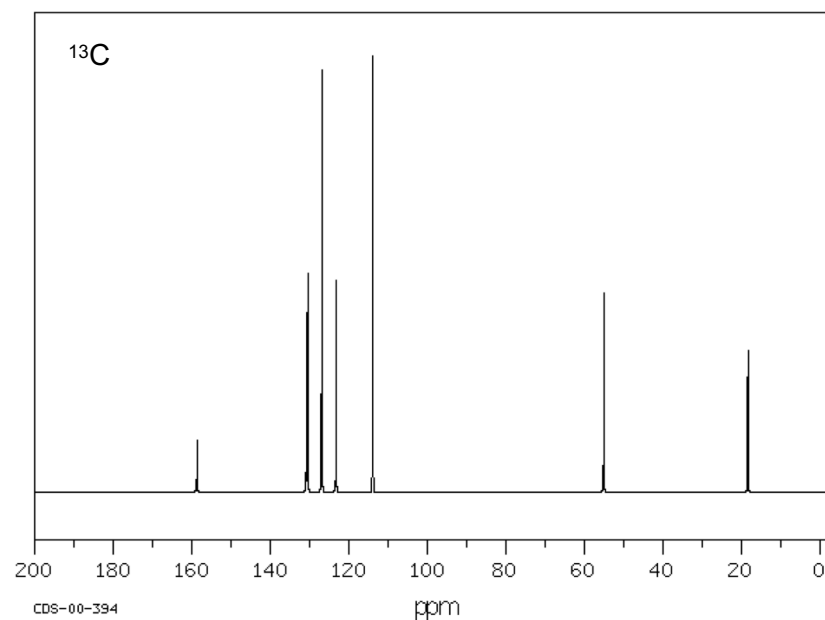
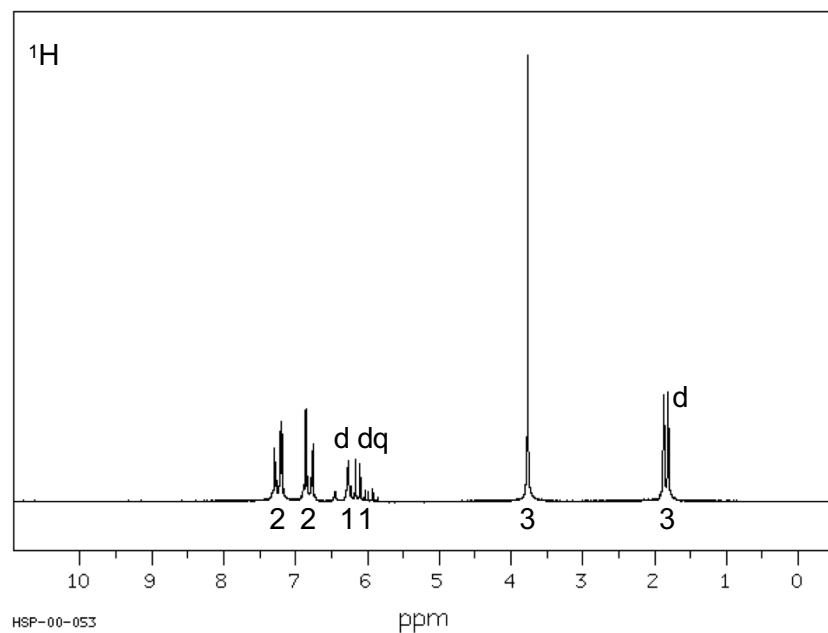


解く手順

- 1) ^1H より水素の数を予測
- 2) IRの特性吸収1700 cm⁻¹は何か？
- 3) ^1H の12.5 ppmのシグナルは何か？
- 4) ^1H の2.97(sep)と1.28(d)は何か？
- 5) ^1H の8.05, 7.32は何か？
- 6) ^{13}C の172.6は何か？
- 7) 全体の構造を決定せよ

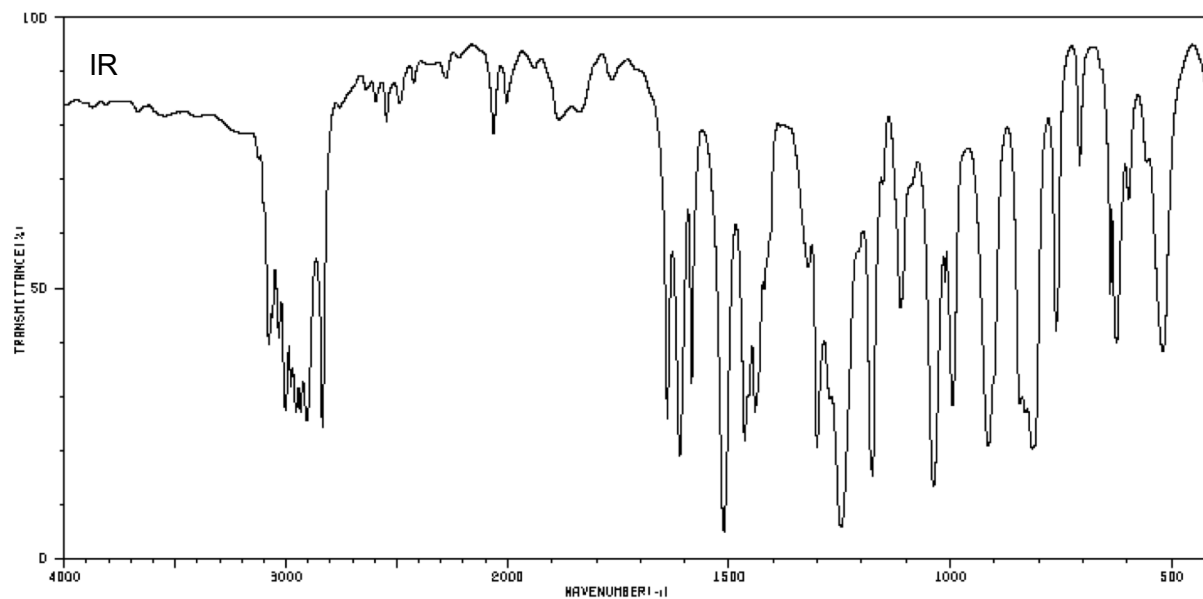
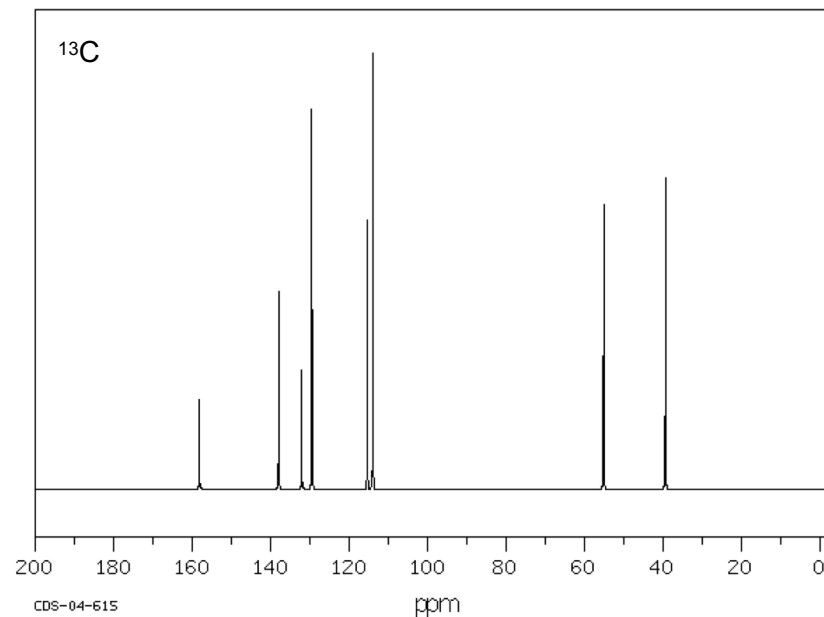
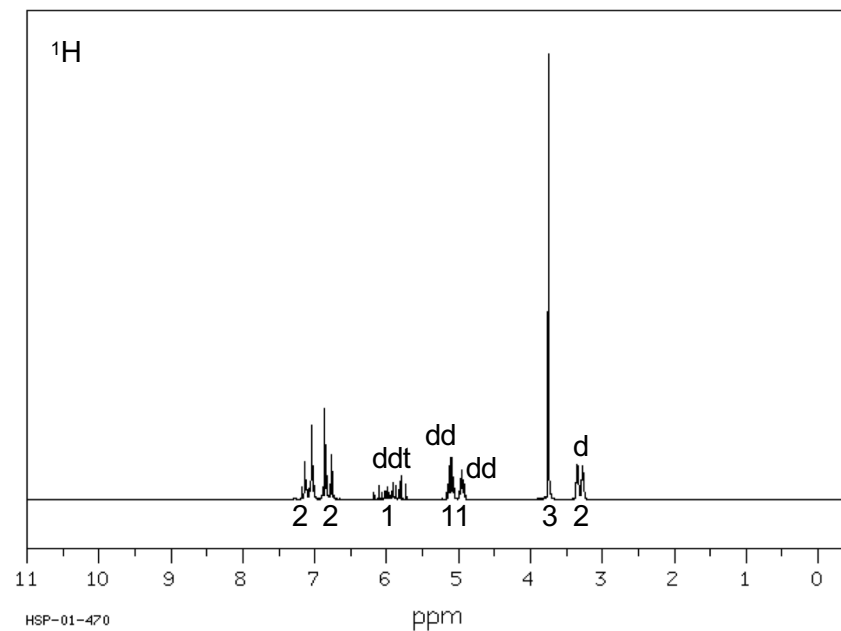
NMR解析演習④

以下の ^1H , ^{13}C NMRおよびIRスペクトルを示す分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ の化合物の構造を決定せよ。



NMR解析演習⑤

以下の ^1H , ^{13}C NMRおよびIRスペクトルを示す分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ の化合物の構造を決定せよ。



NMR解析演習⑥

以下の ^1H , ^{13}C NMRおよびIRスペクトルを示す分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ の化合物の構造を決定せよ。

