

多核NMR①: 測定しやすい核とにくい核

多核NMR:

有機分析化学第8回(2020/5/12)

(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)

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

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 $I \neq 1/2$ 以外の核

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

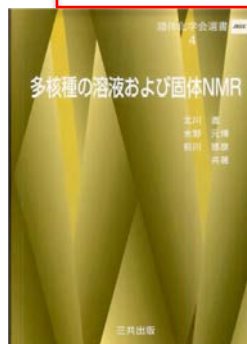
^{11}B ($I=3/2$, 81.2%), ^{14}N ($I=1$, 99.6%)

^{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)

化学シフト幅は核ごとに異なる

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

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

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

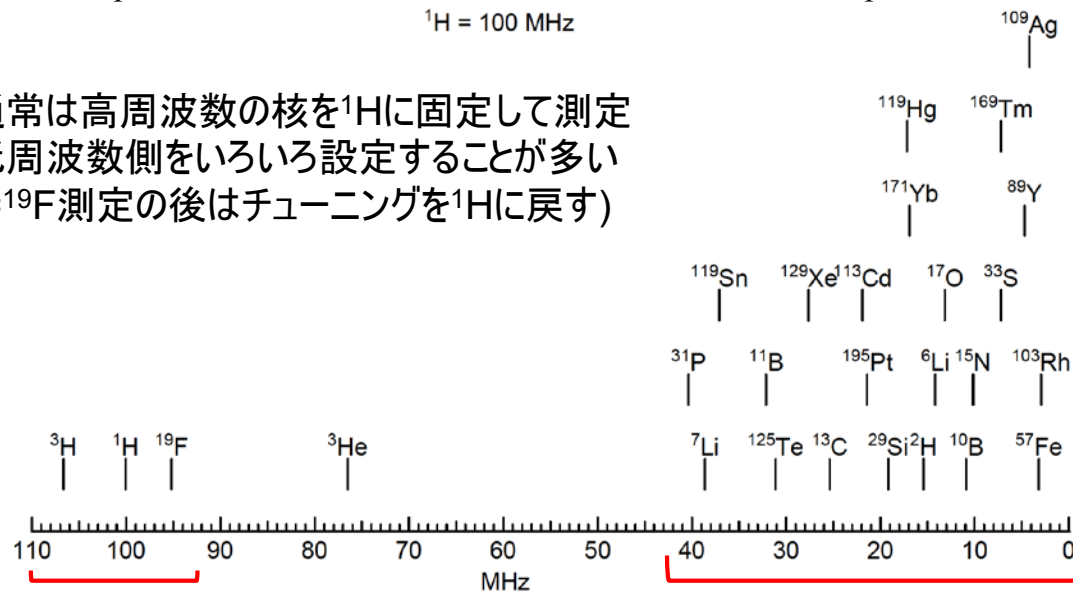
$^{31}\text{P} \sim 450 \text{ ppm}$

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

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

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

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)



共鳴周波数の高い核
= high frequency核

共鳴周波数の低い核
= low frequency核

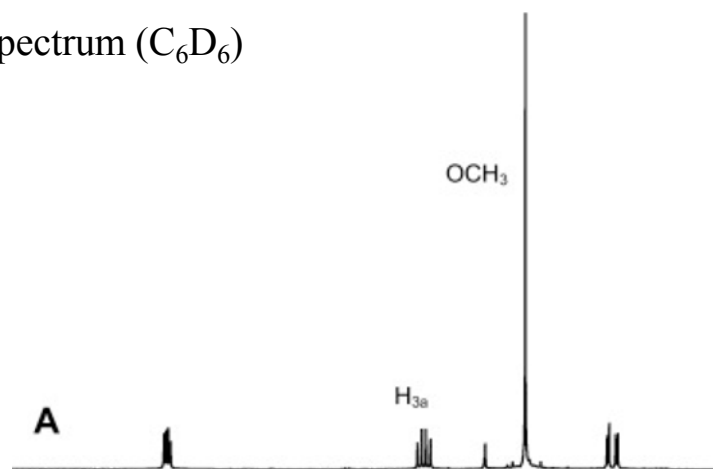
多核NMR各論： ^2H NMRスペクトル

^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 $= 2.8 \times 10^{-3}$, 相対総合感度 $= 1.45 \times 10^{-6}$

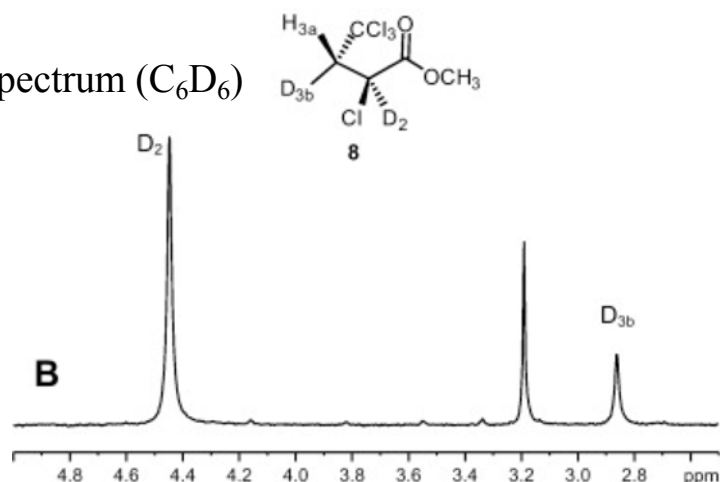
化学シフト基準は $\text{Si}(\text{CD}_3)_4 = 0$

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 MeReO_3 を用いた
 触媒的ジヒドロキシ化反応速度測定

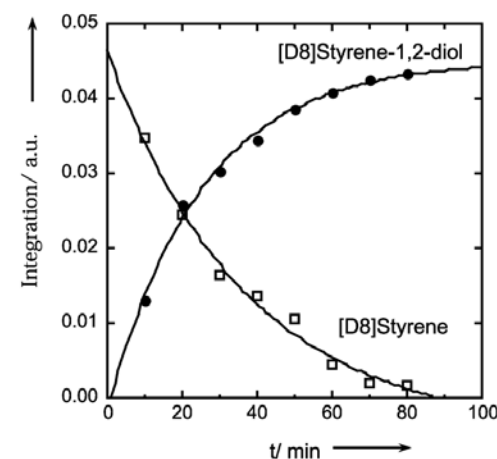
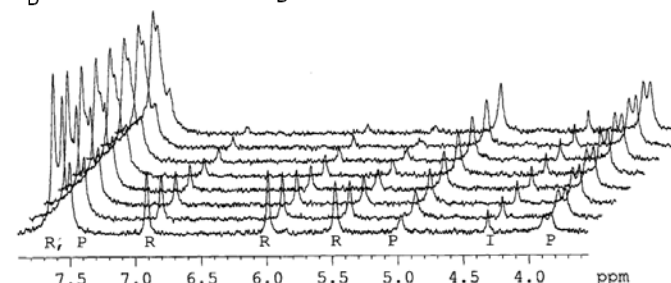
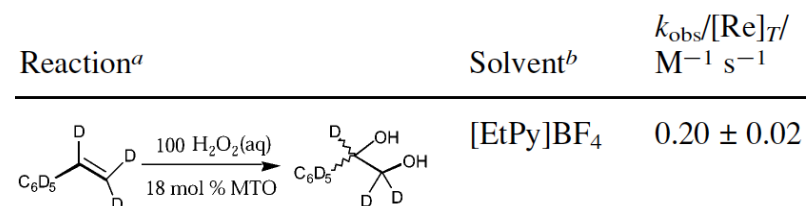


Fig. 1 $[\text{D}_8]\text{Styrene}$ dihydroxylation, 0.5 M H_2O_2 .
Chem. Commun. **2002**, 66.

多核NMR各論： ^7Li , ^6Li NMRスペクトル

^7Li , 核スピン $I = 3/2$, 天然存在比 92.6%, 磁気回転比 $\gamma = 10.396$

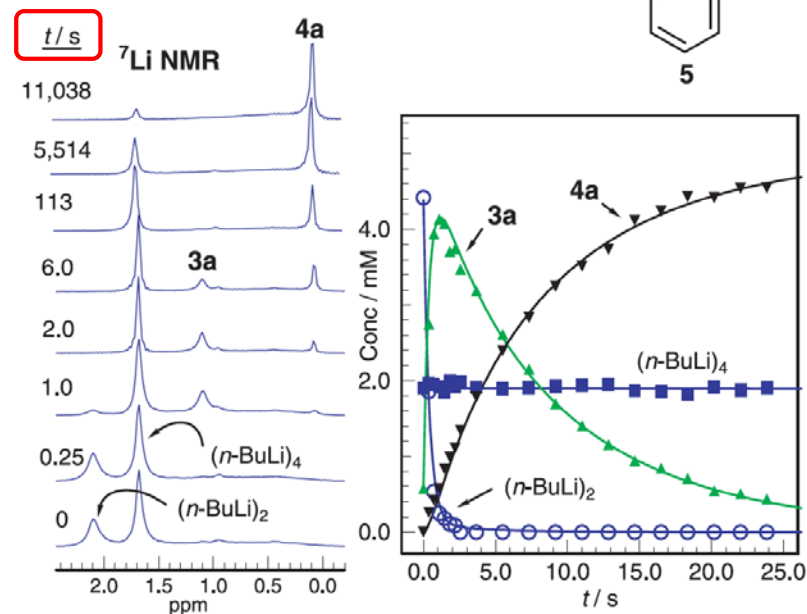
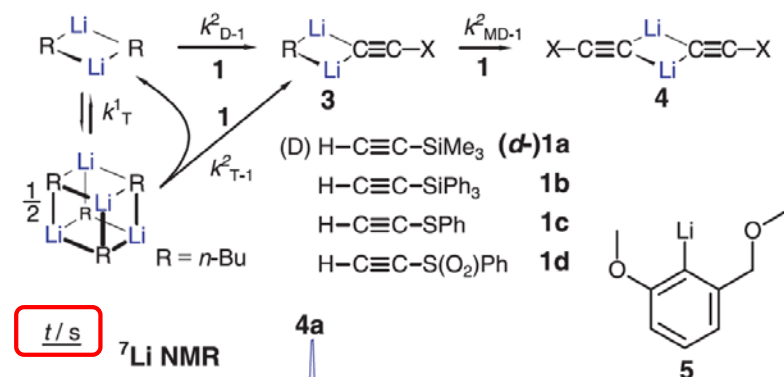
四極子モーメント $= -4 \times 10^{-2}$, 相対総合感度 $= 1.54 \times 10^3$

化学シフト基準は $\text{LiCl}/\text{D}_2\text{O} = 0$
範囲は約 $-10 \sim 5$ ppm

^6Li , 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: Me_3Si 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

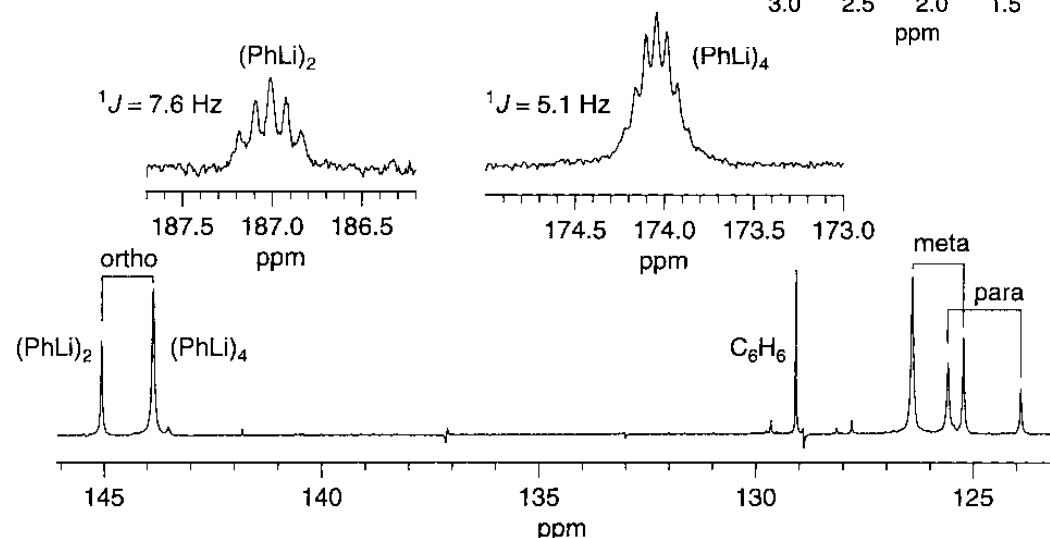
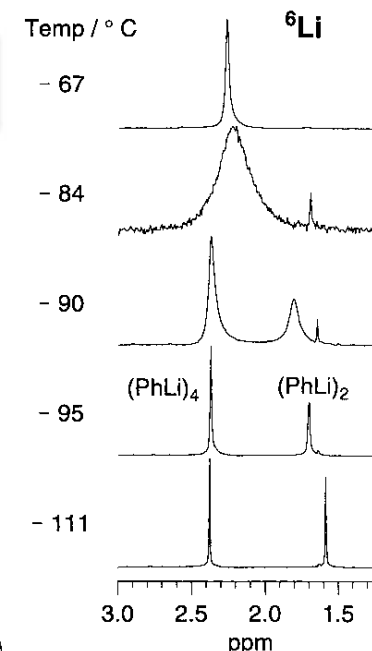


J. Am. Chem. Soc. **2007**, *129*, 3492.

^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.

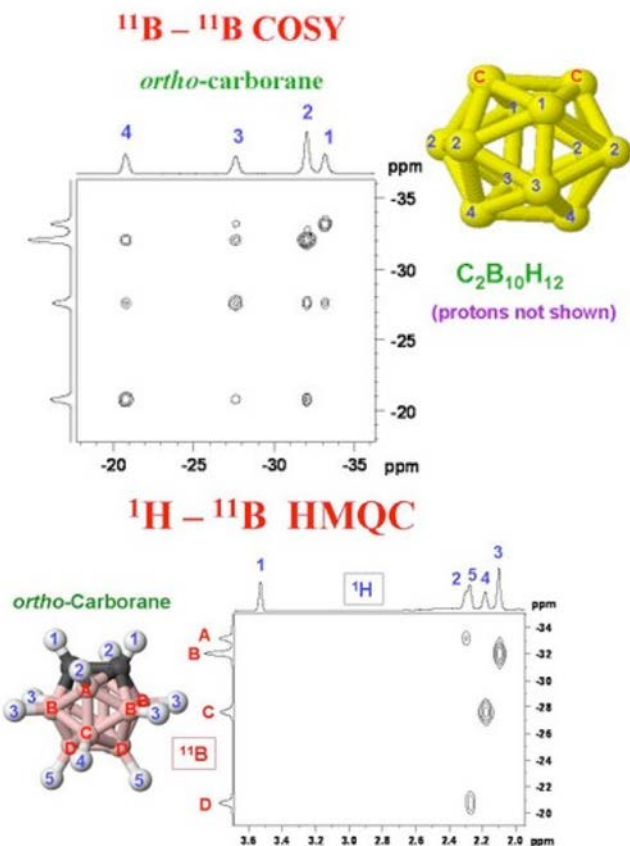
多核NMR各論: ^{11}B NMRスペクトル

^{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

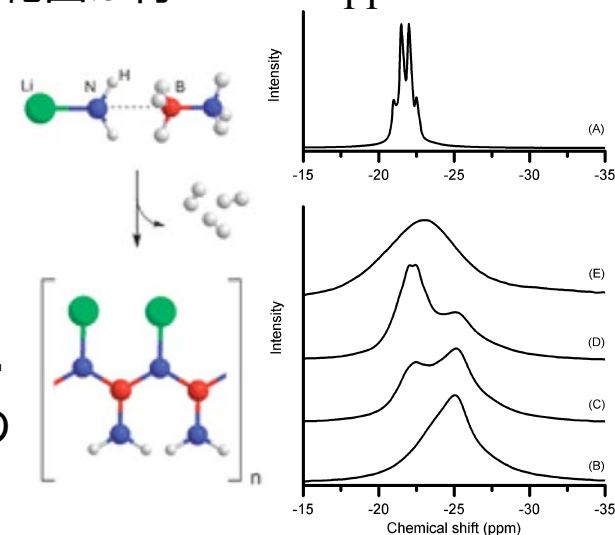
化学シフト基準は $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 = 0$
範囲は約 $-120 \sim 90$ ppm

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

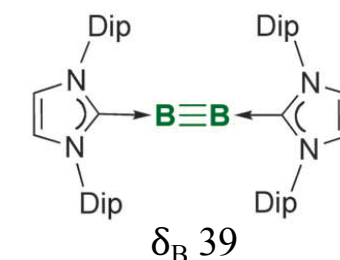


固体 ^{11}B NMRで
水素吸蔵合金の
反応を追跡

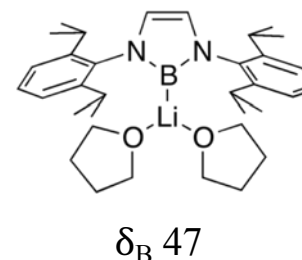


Energy Environ. Sci. **2009**, 2, 706.

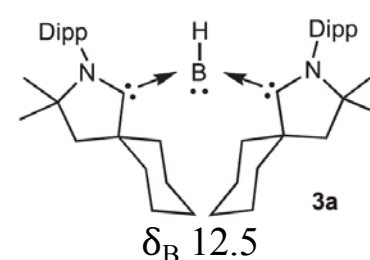
特殊な環境の ^{11}B 核を含む化合物



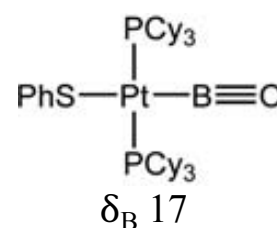
Science **2012**, 336, 1420.



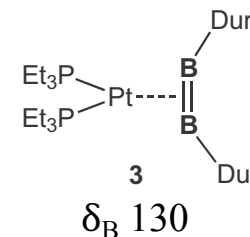
Science **2006**, 314, 113.



Science **2011**, 333, 610.



Science **2010**, 328, 345.

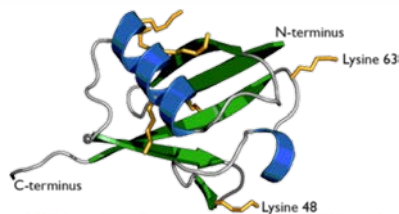


Nat. Chem. **2013**, 5, 115.

多核NMR各論: ^{15}N NMRスペクトル

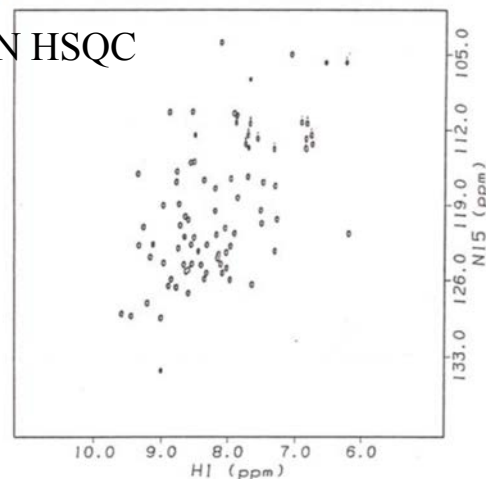
^{15}N , 核スピン $I = -1/2$, 天然存在比 0.37%, 磁気回転比 $\gamma = -2.716$
四極子モーメント = なし, 相対総合感度 = 2.19×10^{-2}

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

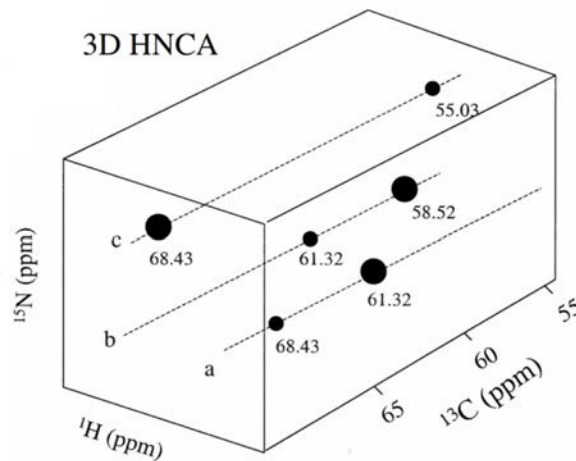


ubiquitin (76 amino acids, 8.5 kDa)

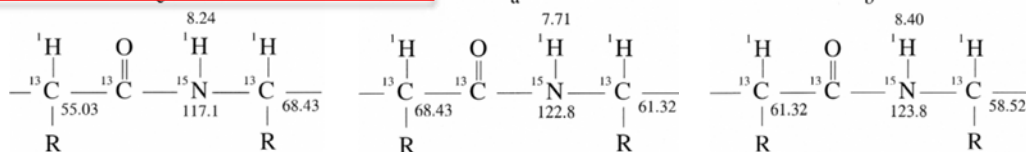
^1H - ^{15}N HSQC



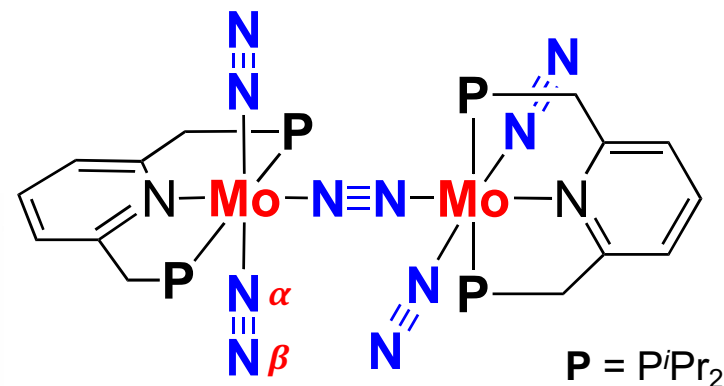
3D HNCA



	c	a	b
$^1\text{H}_{\text{N}_i}$	8.24	7.71	8.40
$^{15}\text{N}_i$	117.1	122.8	123.8
$^{13}\text{C}^{\alpha}_i$	68.43	61.32	58.52
$^{13}\text{C}^{\alpha}_{i-1}$	55.03	68.43	61.32



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.

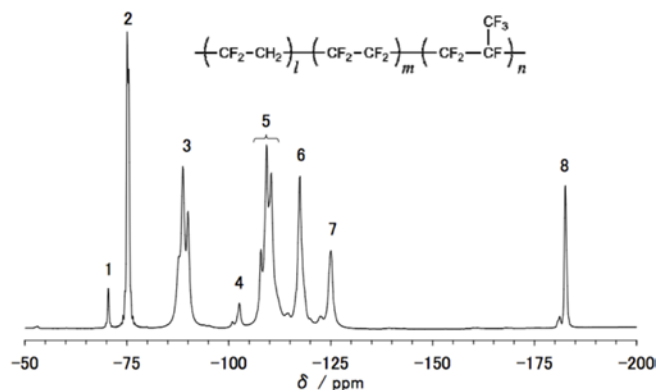
多核NMR各論: ^{19}F NMRスペクトル

^{19}N , 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 $-300 \sim 900$ 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 ^{19}F NMR:

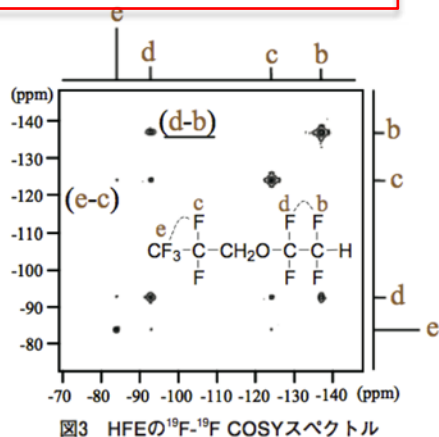
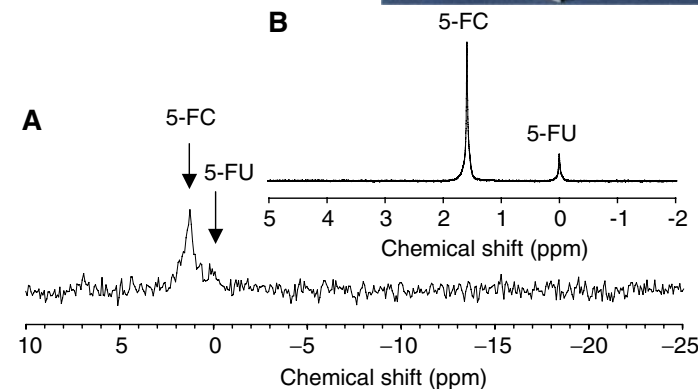
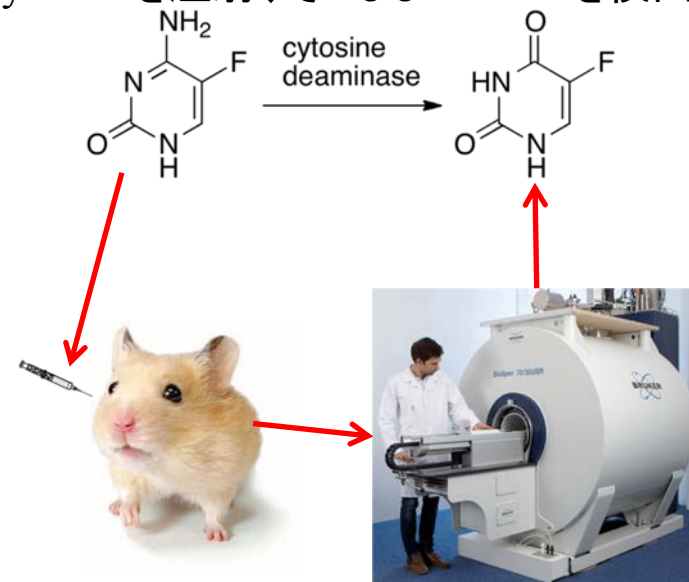


図3 HFEの ^{19}F - ^{19}F COSYスペクトル

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



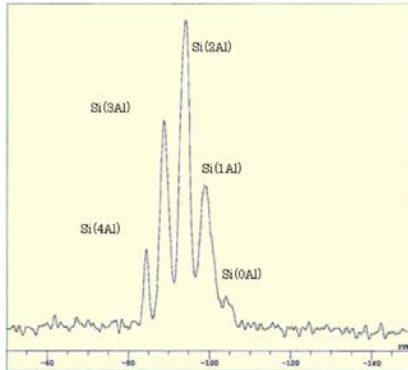
Brit. J. Cancer **2004**, 89, 1796.

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 $= 4.95 \times 10^{-1}$

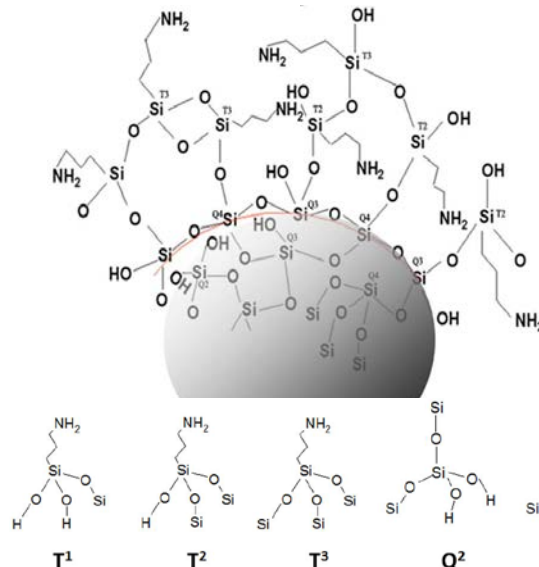
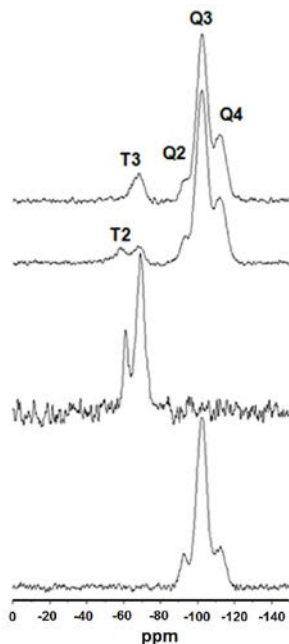
化学シフト基準は $\text{SiMe}_4 = 0$
範囲は約 $-200 \sim 100$ ppm

使用例: 固体 ^{29}Si NMRによる
 Al_2Si 含有ゼオライトの分析



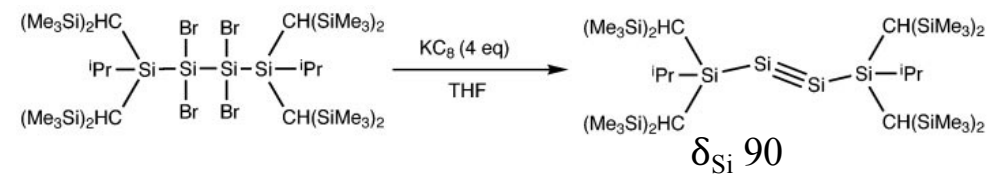
http://www.ube-ind.co.jp/usal/documents/o224_145.htm

使用例: ビーズ表面に形成した
シロキサンの状態分析

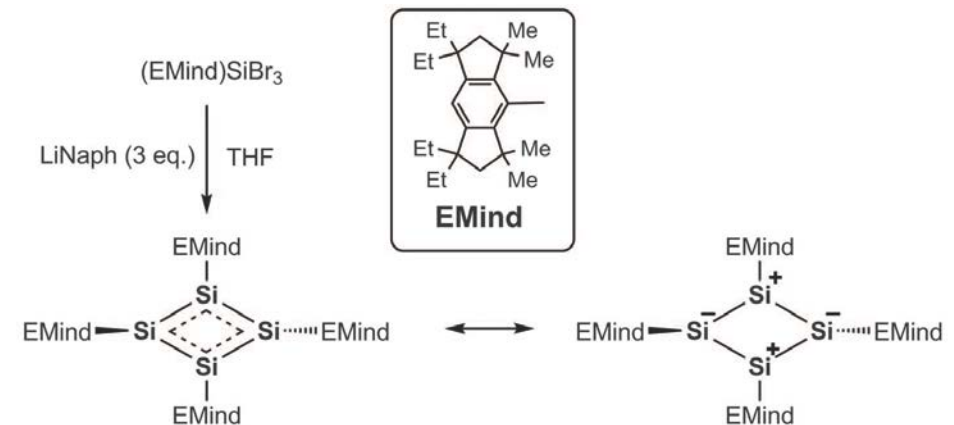


Sci. Rep. **2012**, 2, 564.

最近の例: 特殊な環境の ^{29}Si 核を含む化合物



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 $= 1.44 \times 10^2$

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

利用例:

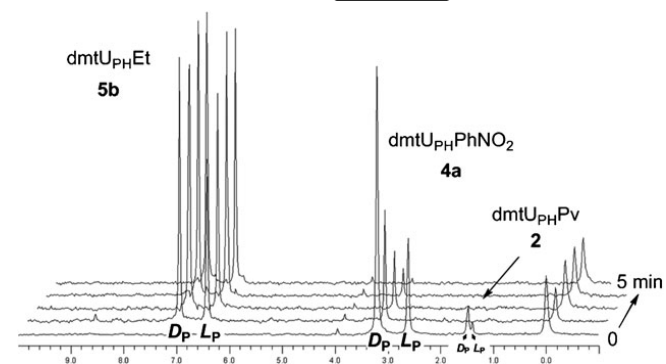
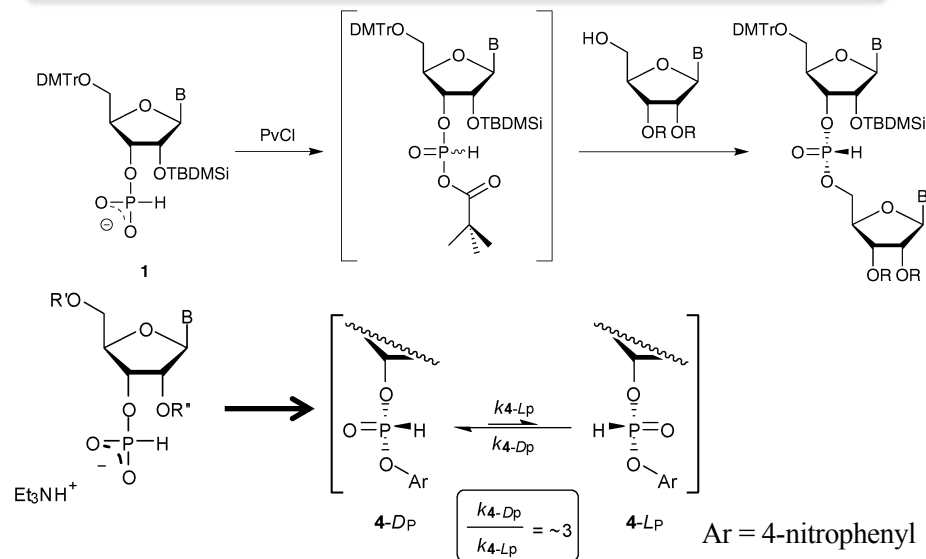
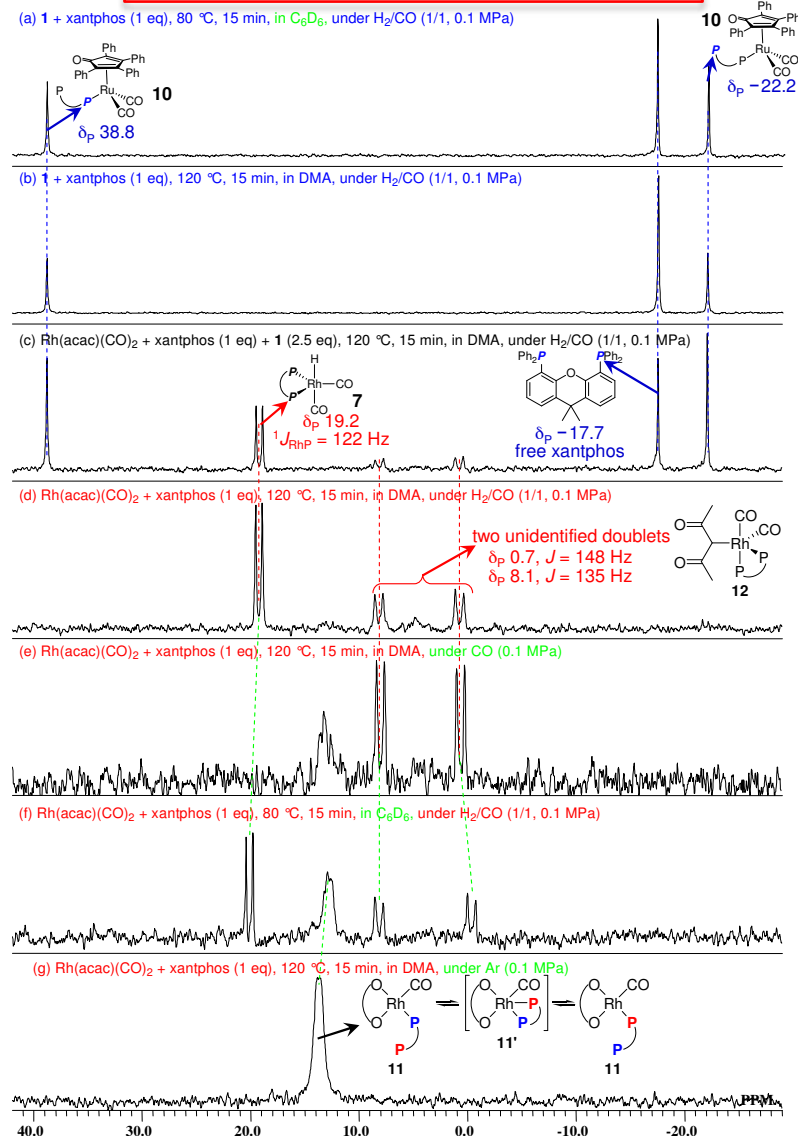


Fig. 4 ^{31}P NMR traces for the time course of transesterification of *p*-nitrophenyl uridine *H*-phosphonate **4a** with EtOH (5 equiv.). Note the immediate consumption of *L*_P-**4a** in the first minute of the reaction.

New J. Chem. **2010**, *34*, 854.

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