

# 多核NMR①: 測定しやすい核としにくい核

多核NMR:

有機分析化学第8回(2022/12/05)

(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

$\nu_0$ : 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( $^{13}\text{C}$ 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 $^{13}\text{C}$ 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

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

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

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

よく利用される $I=1/2$ 以外の核

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

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

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

他の核とのカップリングがよく利用される核

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

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

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

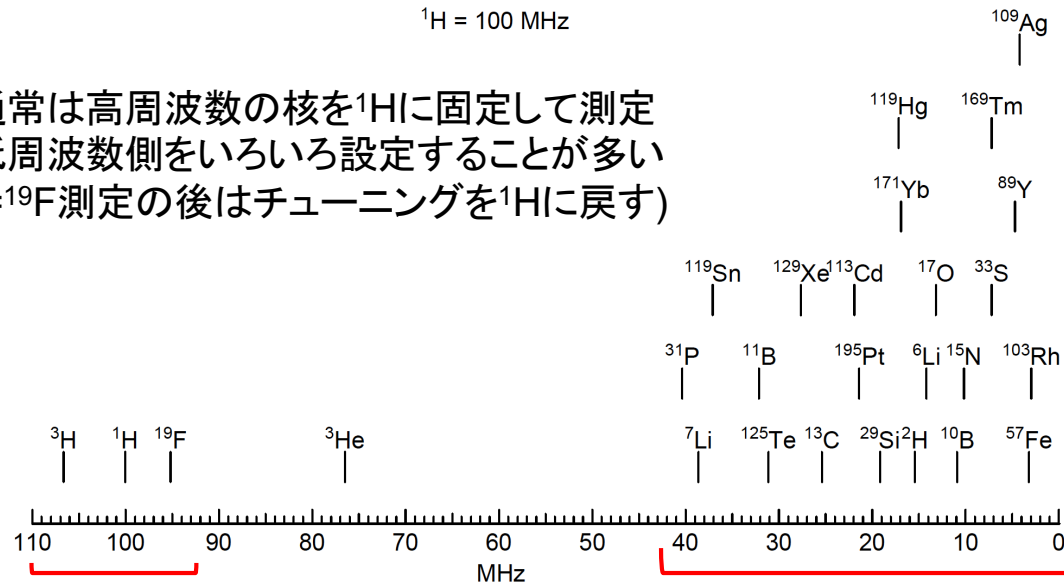
測定前に行うオートチューニングは  
この共鳴周波数を調整する作業

それぞれの核における共鳴周波数( $^1\text{H}$ 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 $^1\text{H}$ 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  
(= $^{19}\text{F}$ 測定の後にはチューニングを $^1\text{H}$ 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)

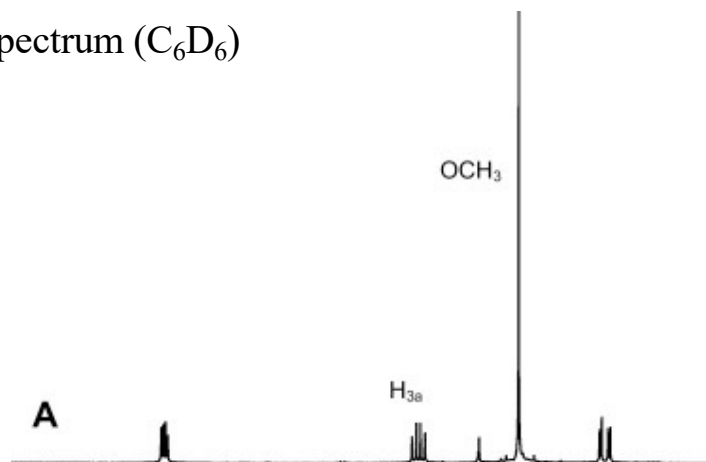
# 多核NMR各論： $^2\text{H}$ NMRスペクトル

$^2\text{H}$ , 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  $= 1.45 \times 10^{-6}$

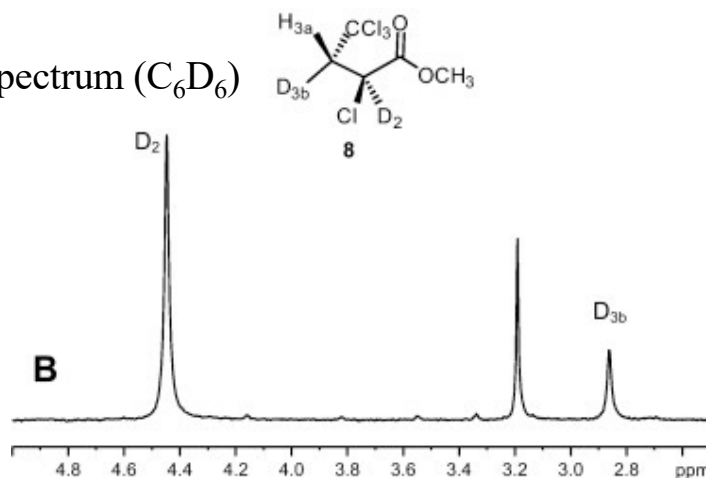
化学シフト基準は  $\text{Si}(\text{CD}_3)_4 = 0$

例: 部分重水素化された化合物8のスペクトル

$^1\text{H}$  NMR spectrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )



$^2\text{H}$  NMR spectrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )



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

応用例: styrene- $d_8$ の $\text{MeReO}_3$ を用いた  
 触媒的ジヒドロキシ化反応速度測定

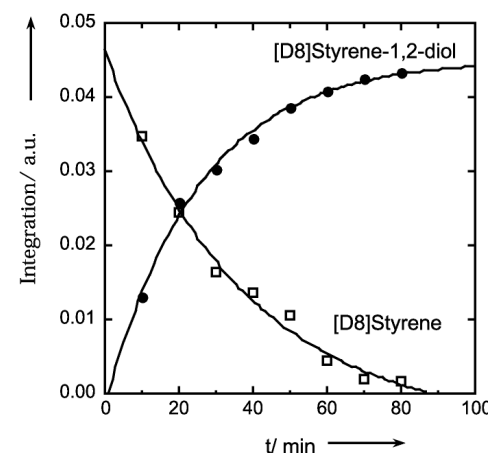
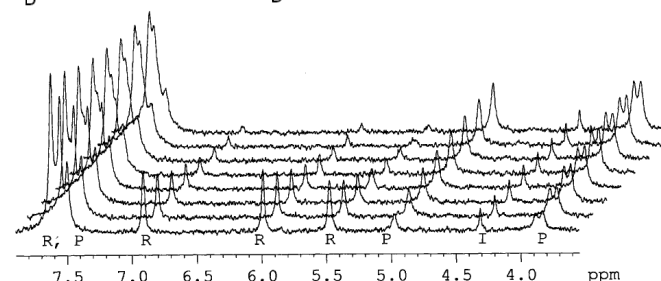
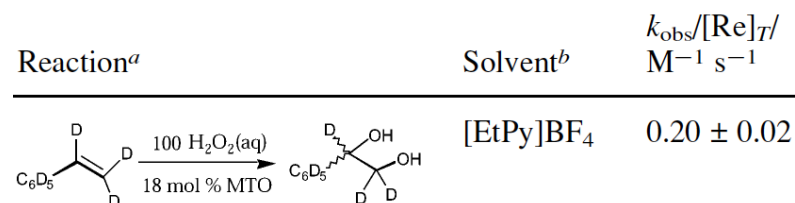


Fig. 1  $[\text{D}_8]\text{Styrene}$  dihydroxylation, 0.5 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  
*Chem. Commun.* **2002**, 66.

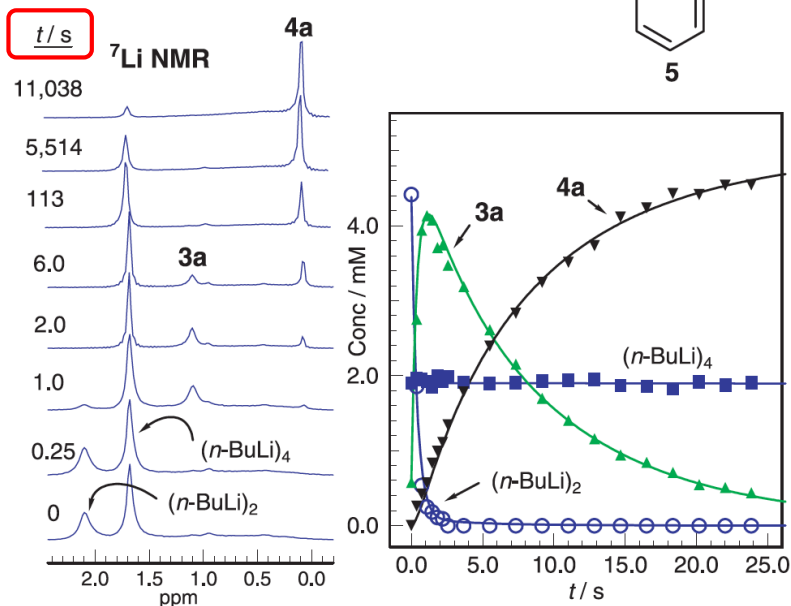
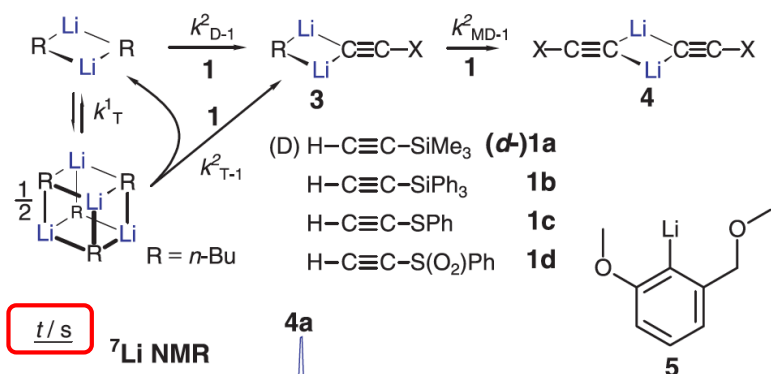
# 多核NMR各論: $^7\text{Li}$ , $^6\text{Li}$ NMRスペクトル

$^7\text{Li}$ , 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  $\text{LiCl}/\text{D}_2\text{O} = 0$   
範囲は約  $-10 \sim 5$  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  $= 3.58$

$^7\text{Li}$  応用例:  $\text{Me}_3\text{Si}$  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

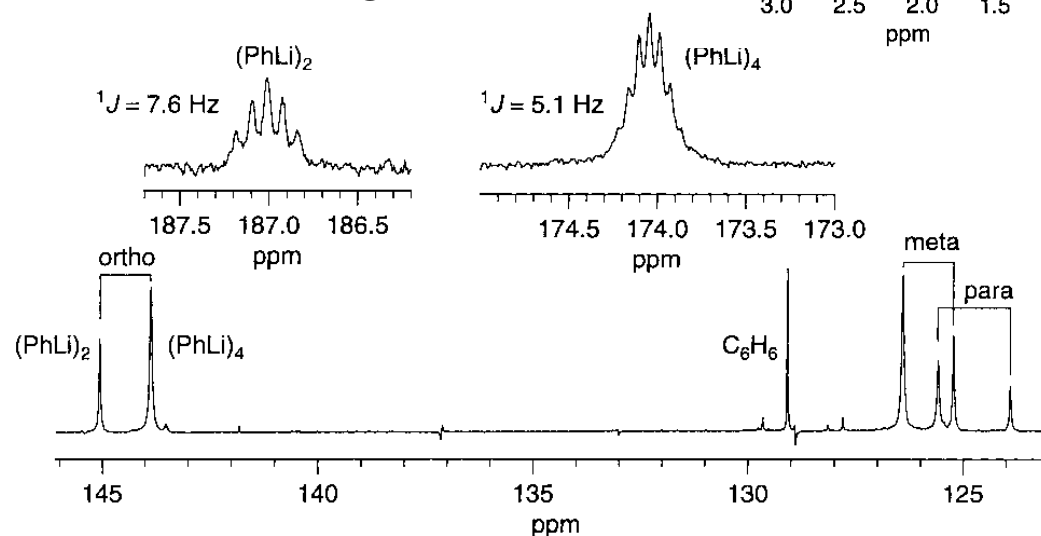
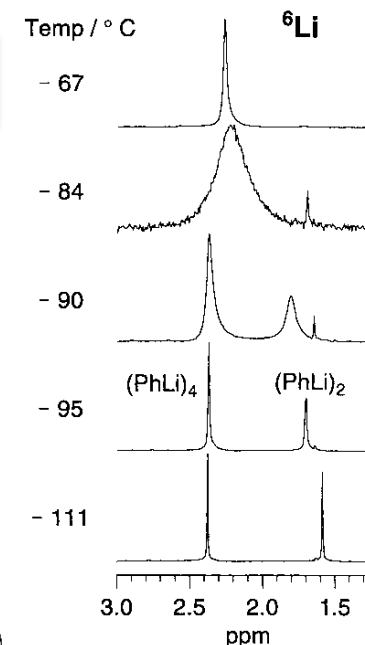


*J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3492.

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



Prof. Hans J. Reich@U Wisconsin



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

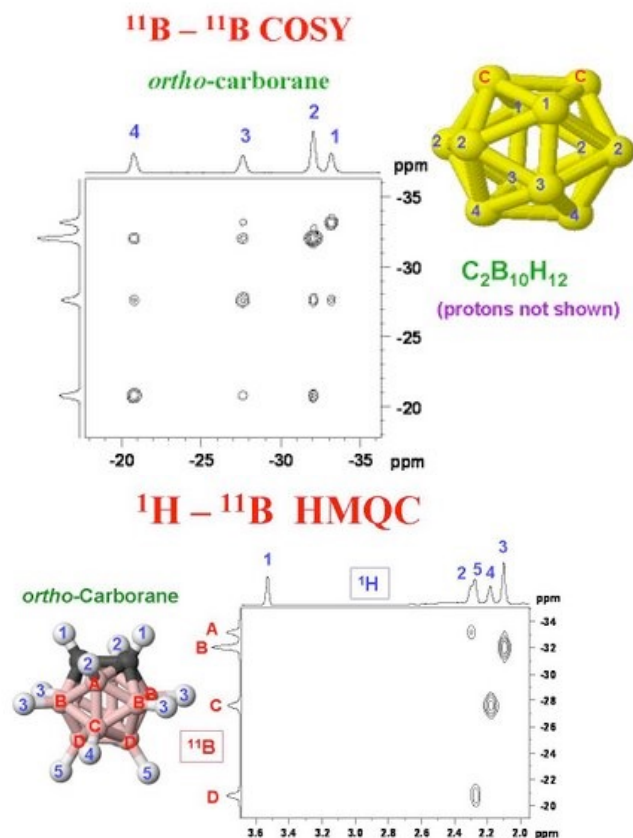
# 多核NMR各論： $^{11}\text{B}$ NMRスペクトル

$^{11}\text{B}$ , 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  $= 4.1 \times 10^{-2}$ , 相対総合感度  $= 7.52 \times 10^2$

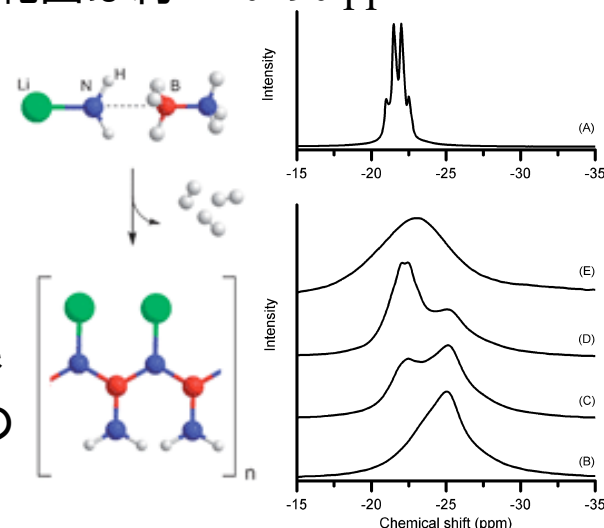
化学シフト基準は  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 = 0$   
範囲は約  $-120 \sim 90$  ppm

例:  $\text{BBr}_3$ : 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 $^{11}\text{B}$  NMRが有用

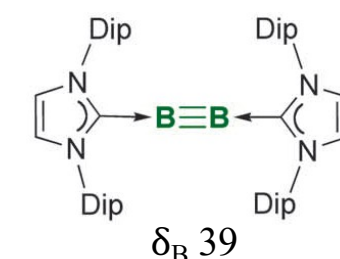


固体 $^{11}\text{B}$  NMRで  
水素吸蔵合金の  
反応を追跡

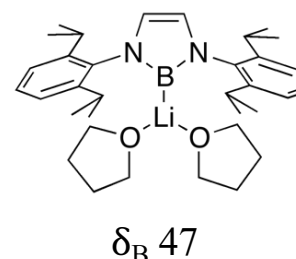


*Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 706.

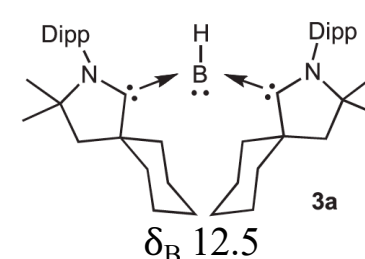
特殊な環境の $^{11}\text{B}$ 核を含む化合物



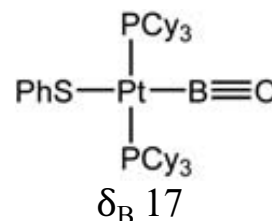
*Science* **2012**, 336, 1420.



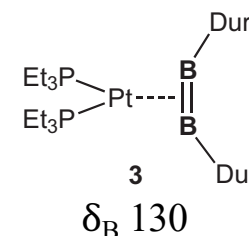
*Science* **2006**, 314, 113.



*Science* **2011**, 333, 610.



*Science* **2010**, 328, 345.

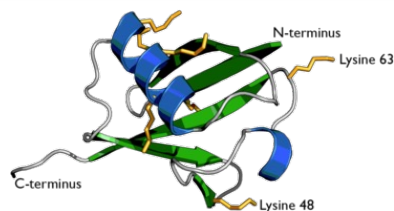


*Nat. Chem.* **2013**, 5, 115.

# 多核NMR各論: $^{15}\text{N}$ NMRスペクトル

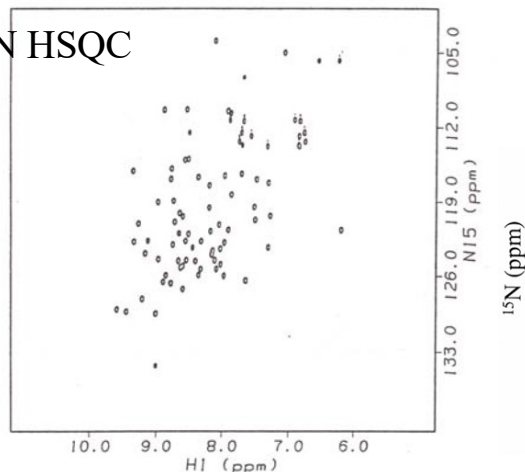
$^{15}\text{N}$ , 核スピン  $I = -1/2$ , 天然存在比 0.37%, 磁気回転比  $\gamma = -2.716$   
四極子モーメント = なし, 相対総合感度 =  $2.19 \times 10^{-2}$

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

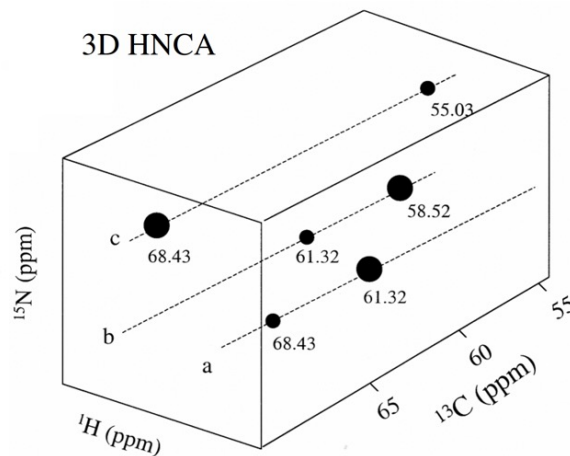


ubiquitin (76 amino acids, 8.5 kDa)

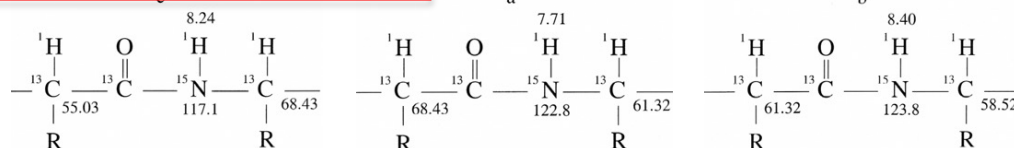
$^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HSQC



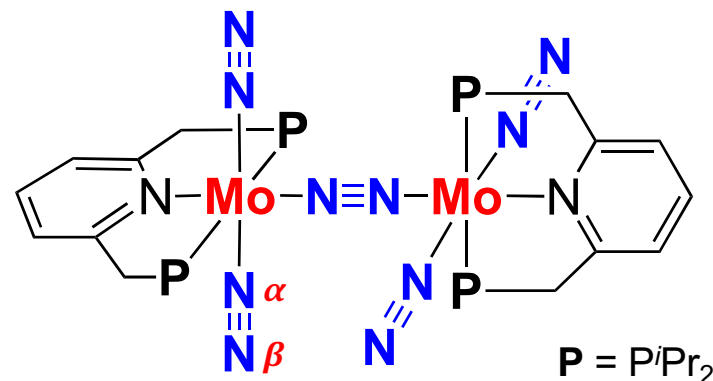
3D HNCA



	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,  $^1J_{\text{NN}}$  &  $^2J_{\text{PN}} = 6.1 \text{ \& } 2.4$  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.

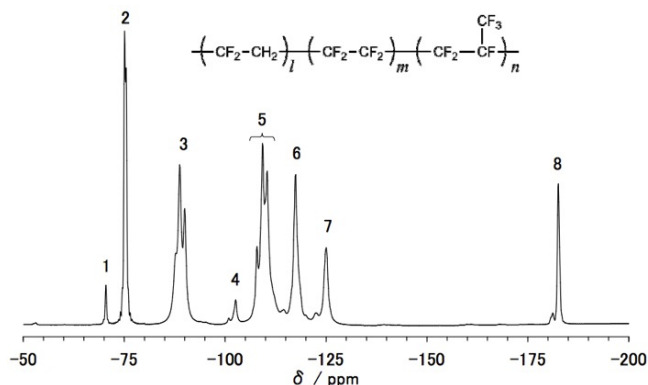
# 多核NMR各論：<sup>19</sup>F NMRスペクトル

<sup>19</sup>F, 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 =  $4.73 \times 10^3$

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<sup>19</sup>F NMR:

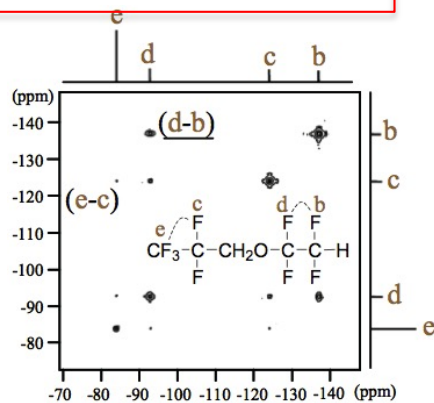
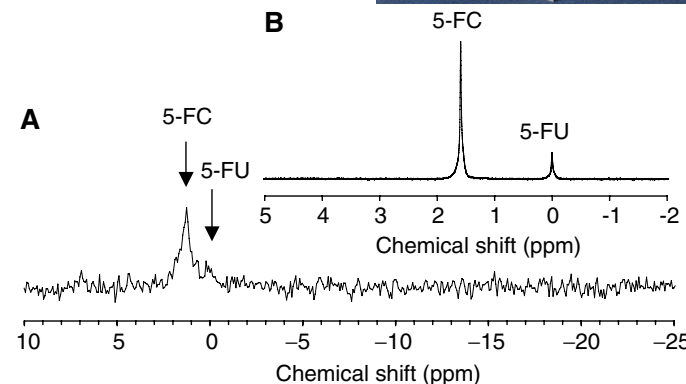
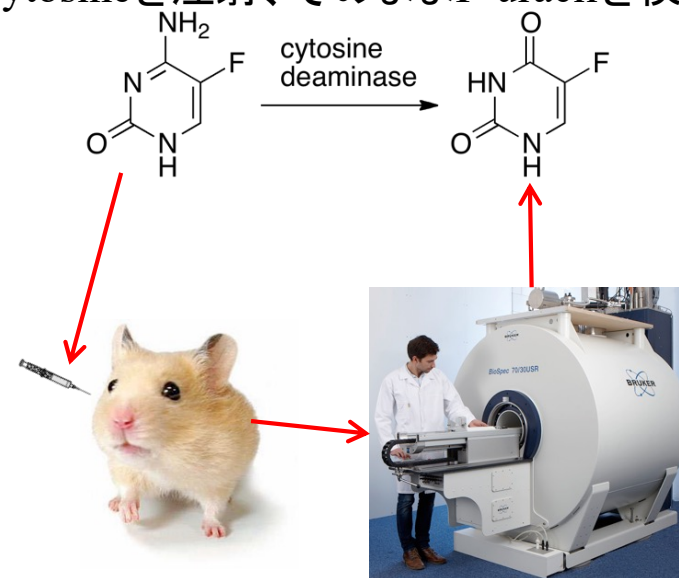


図3 HFEの<sup>19</sup>F-<sup>19</sup>F COSYスペクトル

## 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



[http://www.toray-research.co.jp/new\\_bunseki/index.html](http://www.toray-research.co.jp/new_bunseki/index.html)

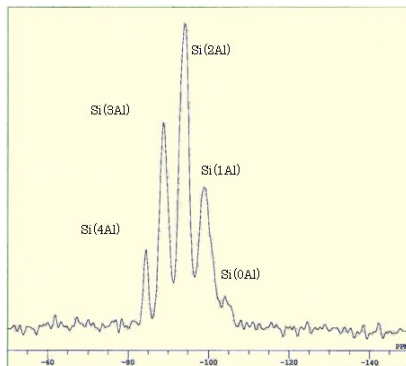
*Brit. J. Cancer* **2003**, 89, 1796.

# 多核NMR各論： $^{29}\text{Si}$ NMRスペクトル

$^{29}\text{Si}$ , 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 =  $4.95 \times 10^{-1}$

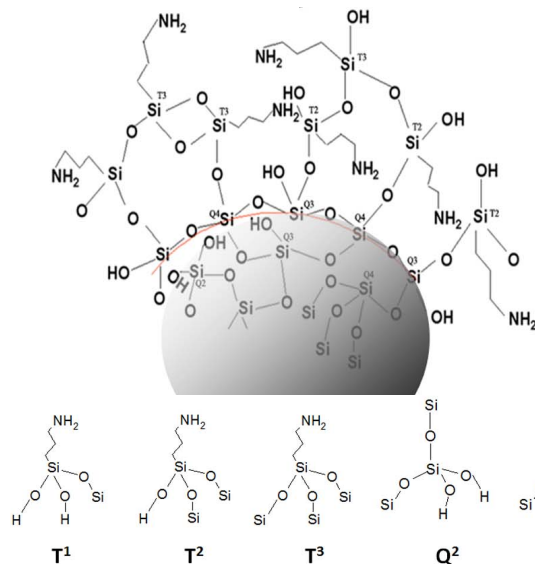
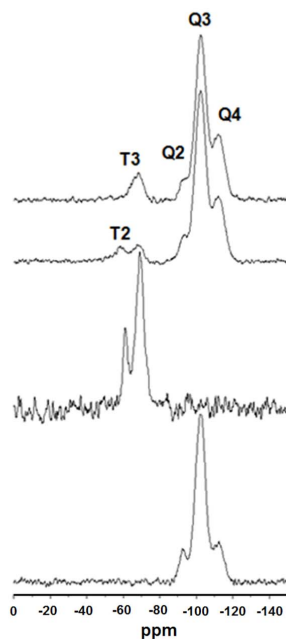
化学シフト基準は  $\text{SiMe}_4 = 0$   
範囲は約  $-200 \sim 100$  ppm

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



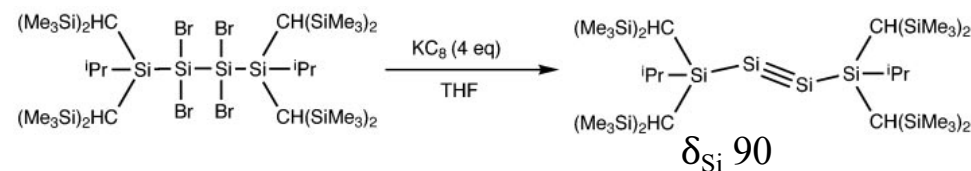
[http://www.ube-ind.co.jp/usal/documents/o224\\_145.htm](http://www.ube-ind.co.jp/usal/documents/o224_145.htm)

使用例: ビーズ表面に形成した  
シロキサン状態分析

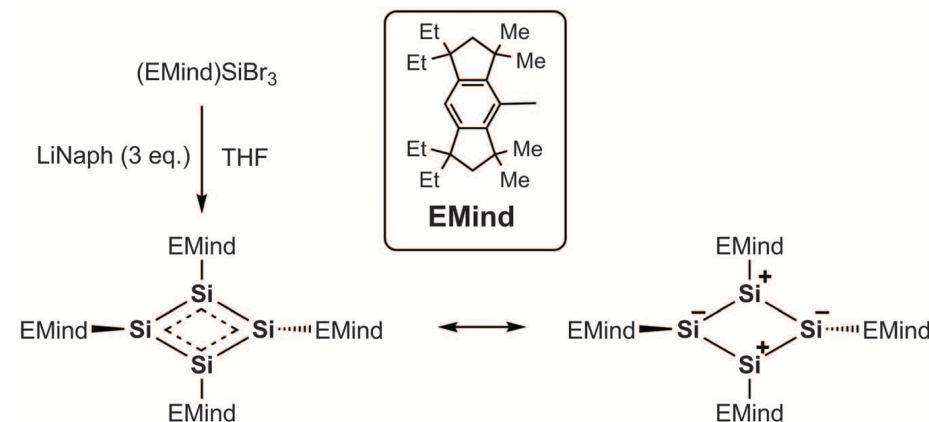


*Sci. Rep.* 2012, 2, 564.

最近の例: 特殊な環境の $^{29}\text{Si}$ 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: $^{31}\text{P}$ NMRスペクトル

$^{31}\text{P}$ , 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:

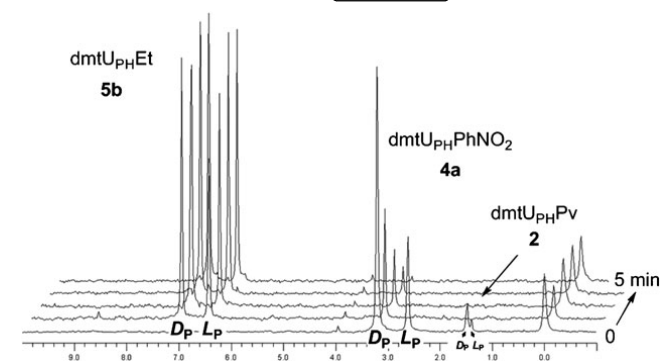
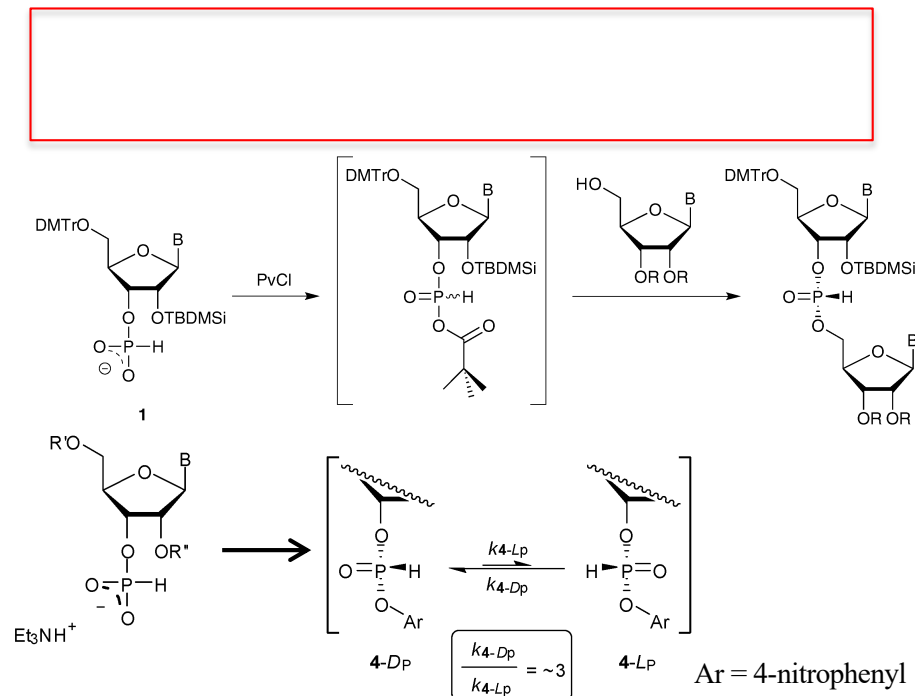
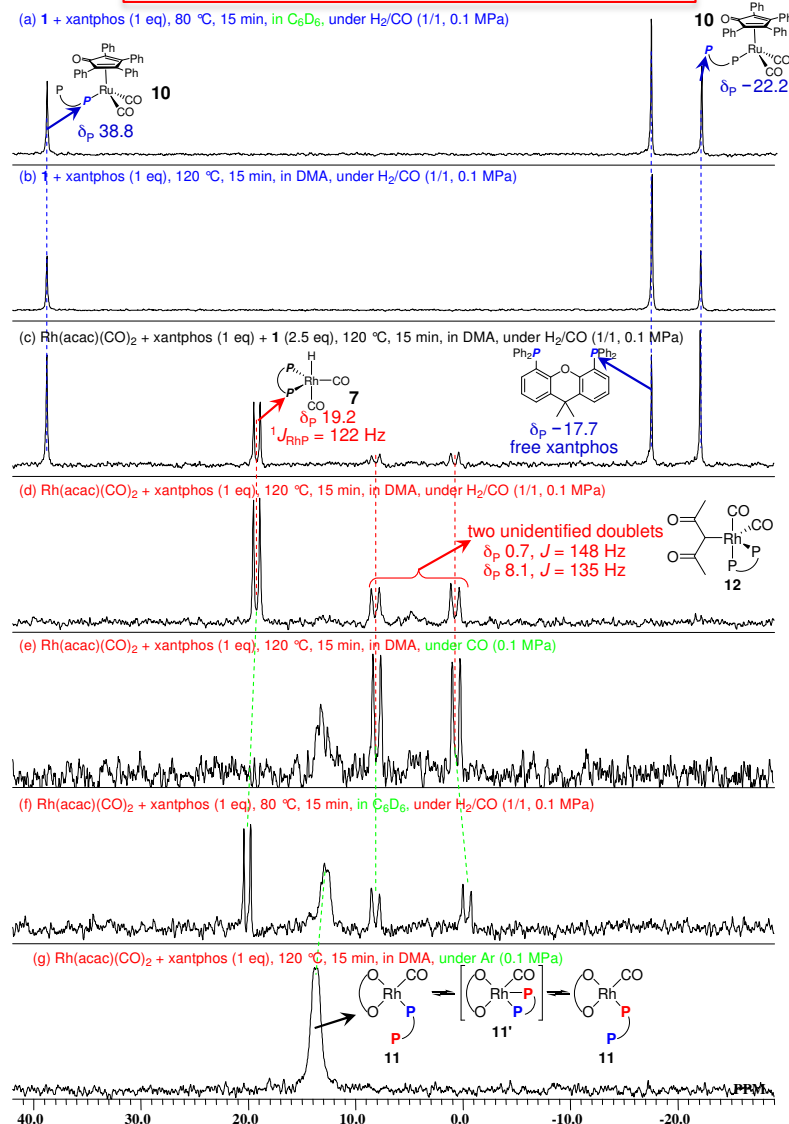


Fig. 4  $^{31}\text{P}$  NMR traces for the time course of transesterification of *p*-nitrophenyl uridine *H*-phosphonate **4a** with EtOH (5 equiv.). Note the immediate consumption of  $\text{L}_\text{P}$ -**4a** in the first minute of the reaction.

New J. Chem. 2010, 34, 854.

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