

多核NMR①：測定しやすい核としにくい核

有機化学4

第8回(2013/06/06)

多核NMR：一般に¹Hおよび¹³C以外の核のNMR

最も良い点は「見たいものだけが見える」

(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

相対感度(¹³C核を基準)

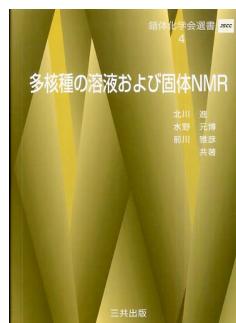
$$R' = \left[\frac{I(I+1)}{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)} \right] \times \left[\frac{\nu_0}{\nu_{13C}} \right]^3$$

総合相対感度

(天然存在比も考慮して¹³C核を基準)

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

いずれの値も大きな方が測定しやすい
(INEPT法による感度向上も有効)



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

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

小さい値となる方が測定しやすい

よく利用されるI=1/2の核

¹⁵N (0.37%), ¹⁹F (100%), ²⁹Si (4.7%), ³¹P (100%)
⁷⁷Se (7.58%), ¹¹¹Cd (12.75%), ¹¹⁹Sn (8.58%)
¹²⁵Te (6.99%), ¹⁹⁵Pt (33.8%), ²⁰⁷Pb (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%)
¹¹B (I = 3/2, 81.2%), ¹⁴N (I = 1, 99.6%)
¹⁷O (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

¹⁰³Rh (I = -1/2, 100%)
¹⁰⁷Ag (I = -1/2, 51.82%), ¹⁰⁹Ag (I = -1/2, 48.18%)

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

$$\nu = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi} \quad \text{共鳴周波数は核磁気回転比}\gamma\text{に比例する}$$

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>

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

化学シフト幅は核ごとに異なる

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

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

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

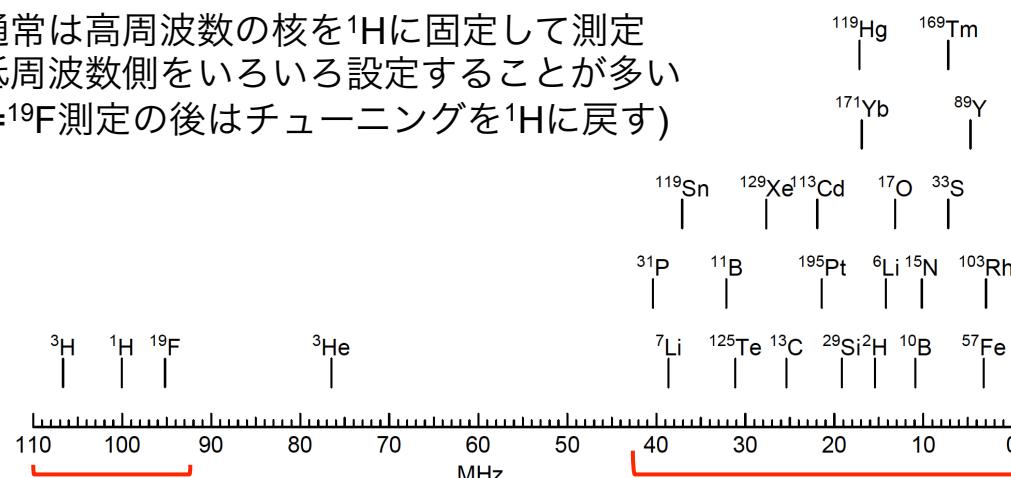
$^{31}\text{P} \sim 450 \text{ ppm}$

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

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

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

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 測定の後はチューニングを ^1H に戻す)



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)

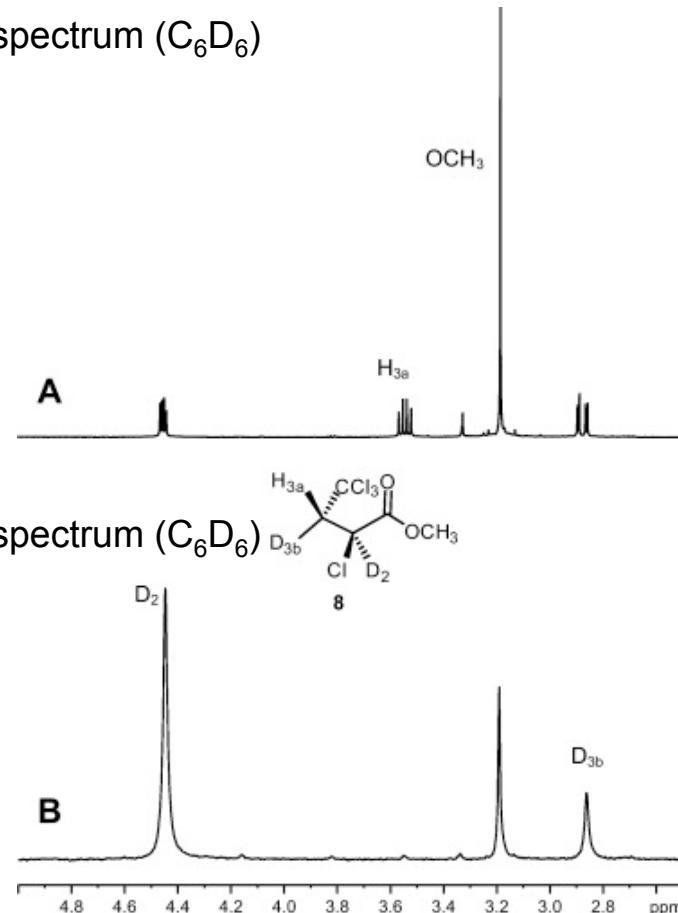
多核NMR各論： ^2H NMRスペクトル

^2H , 核スピン $I = 1$, 天然存在比 0.015% , 磁気回転比 $\gamma = 4.1066$ 化学シフト基準は $\text{Si}(\text{CD}_3)_4 = 0$
 四極子モーメント $= 2.8 \times 10^{-3}$, 相対総合感度 $= 1.45 \times 10^{-6}$

化学シフト範囲や化学シフトは主に ^1H NMRスペクトルと同様だが
 シグナルが幅広になる=感度が低い

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)



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

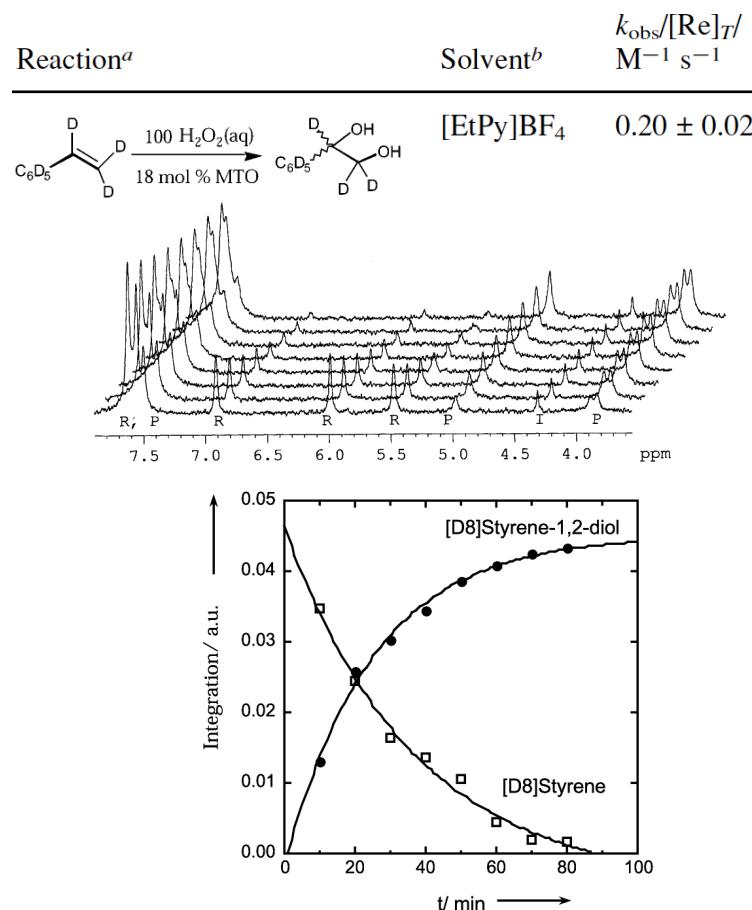


Fig. 1 [D₈]Styrene dihydroxylation, 0.5 M H_2O_2 .
 Chem. Commun. 2002, 66.

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 = -4×10^{-2} , 相対総合感度 = 1.54×10^3

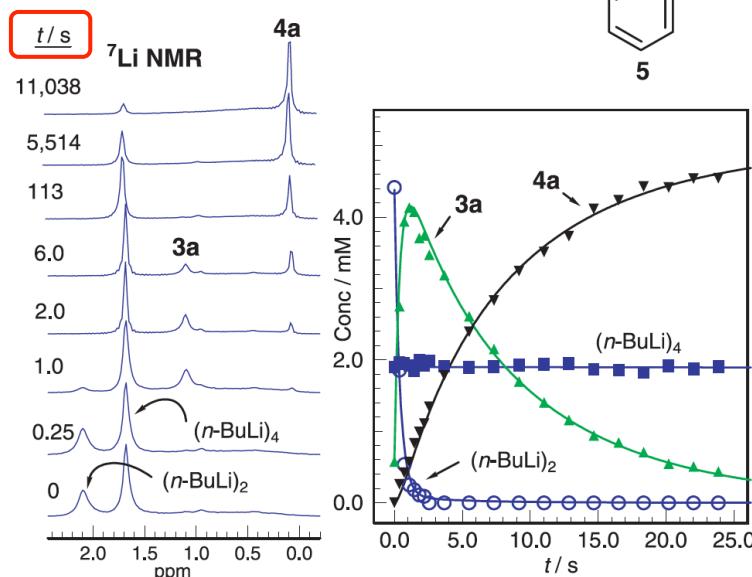
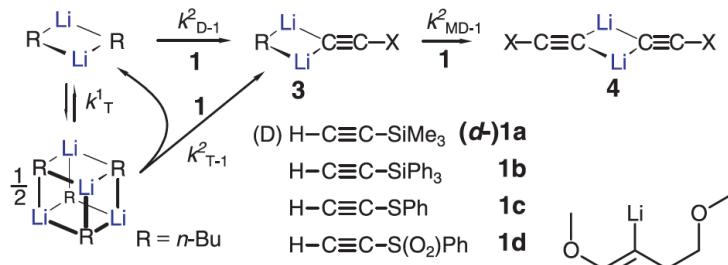
^6Li , 核スピン $I = 1$, 天然存在比 7.4%, 磁気回転比 $\gamma = 3.937$

四極子モーメント = -8×10^{-4} , 相対総合感度 = 3.58

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

感度の ^7Li vs. 分解能の ^6Li

^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

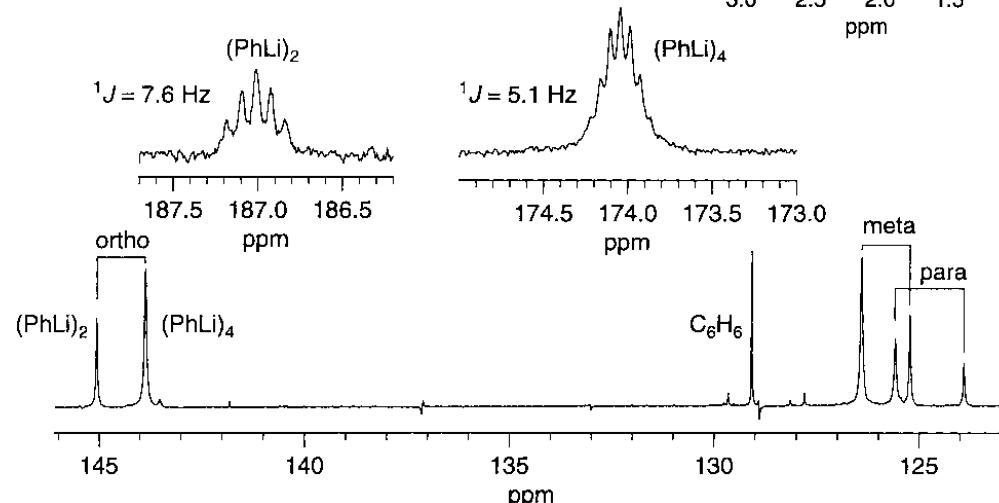


J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 3492.

^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 $\gamma = 8.5847$ 化学シフト基準は $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 = 0$
 四極子モーメント $= 4.1 \times 10^{-2}$, 相対総合感度 $= 7.52 \times 10^2$ 範囲は約 -120~90 ppm

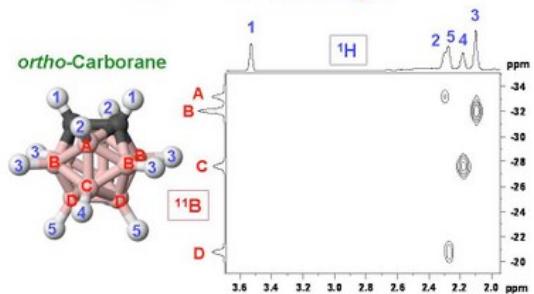
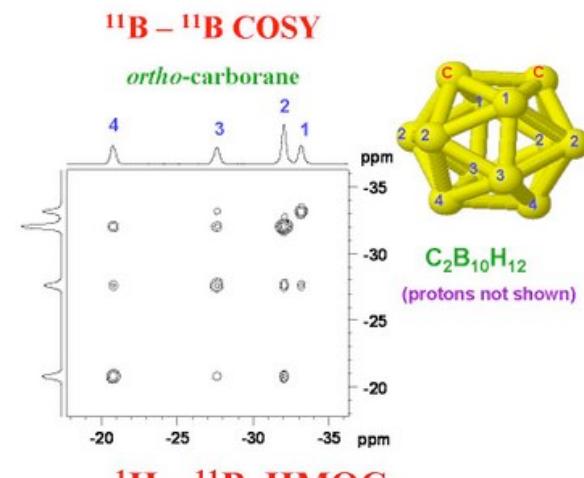
配位数により化学シフトが大きく異なる

3 配位(0~90 ppm) vs. 4 配位(-120~10 ppm)

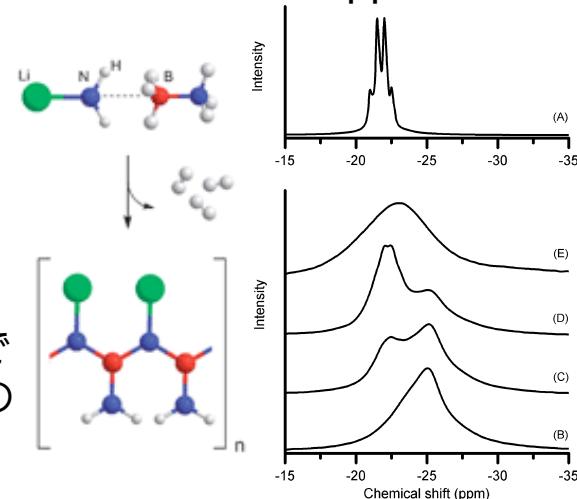
例 : BBr_3 : 38.5 ppm, $\text{BBr}_3 \cdot \text{pyridine}$: -7.1 ppm

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

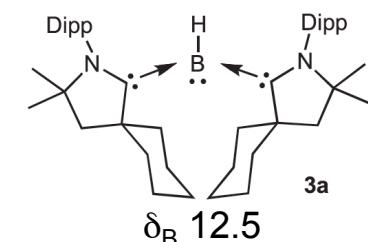
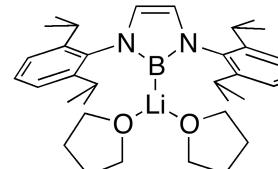
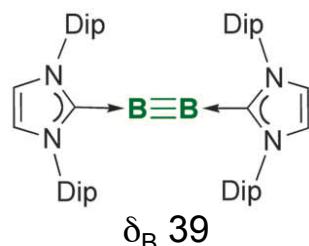


固体 ^{11}B NMR で
水素吸蔵合金の
反応を追跡

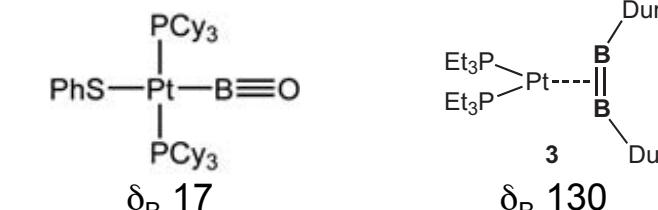
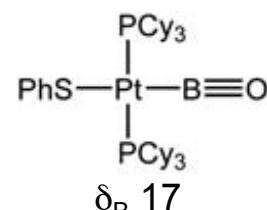


Energy Environ. Sci. 2009, 2, 706.

特殊な環境の ^{11}B 核を含む化合物



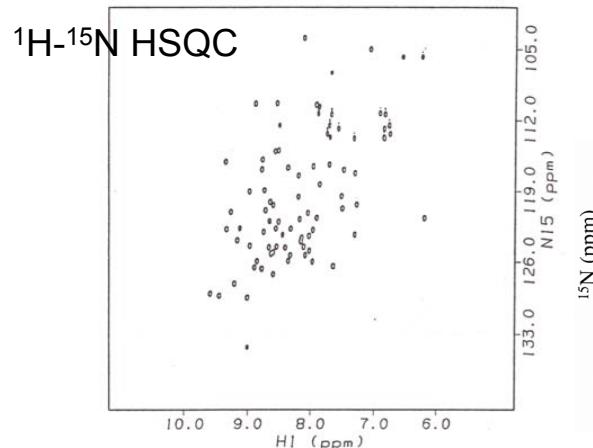
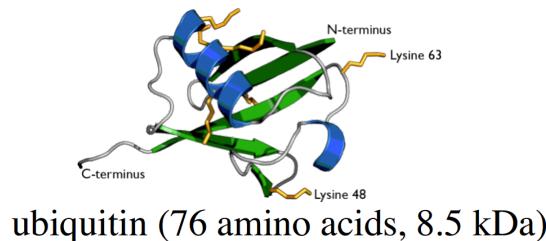
Science 2012, 336, 1420. Science 2006, 314, 113. Science 2011, 333, 610.



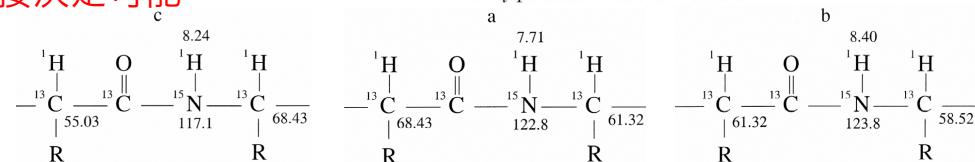
多核NMR各論： ^{15}N NMRスペクトル

^{15}N , 核スピン $I = -1/2$, 天然存在比 0.37%, 磁気回転比 $\gamma = -2.716$ 化学シフト基準は $\text{CH}_3\text{NO}_2 = 0$
四極子モーメント = なし, 相対総合感度 = 2.19×10^{-2} 範囲は約 -600~600 ppm

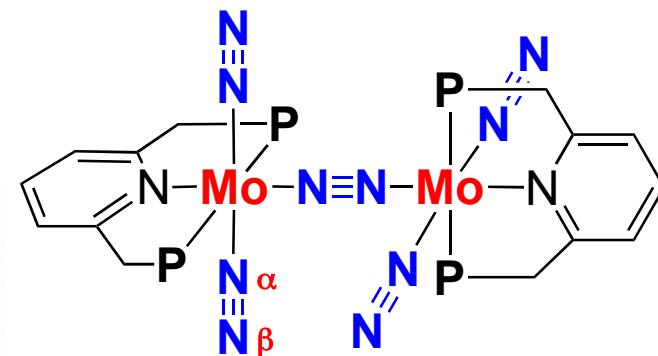
アミノ酸の構成元素であるため
生体材料の解析に非常に有用



全体を ^{13}C , ^{15}N で標識した
タンパクのアミノ酸配列を
直接決定可能



最近の応用例：窒素分子錯体の同定



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

Nat. Chem. 2011, 3, 120.

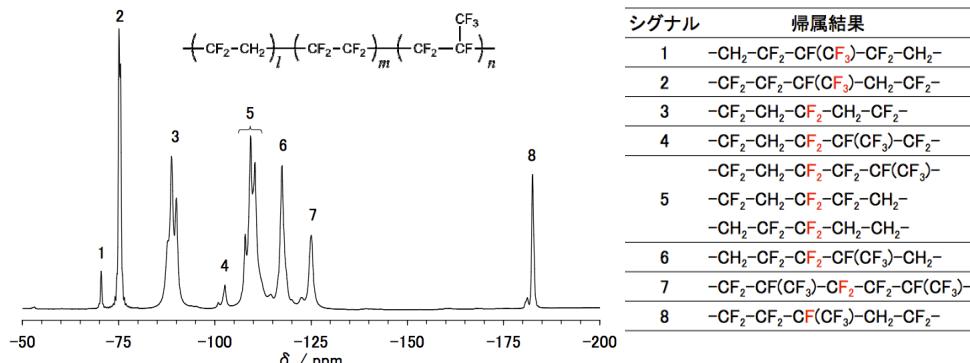
多核NMR各論： ^{19}F NMRスペクトル

^{19}N , 核スピン $I = 1/2$, 天然存在比100%, 磁気回転比 $\gamma = 25.1815$ 化学シフト基準は $\text{CFCl}_3 = 0$
四極子モーメント = なし, 相対総合感度 = 4.73×10^3 範囲は約-300~900 ppm

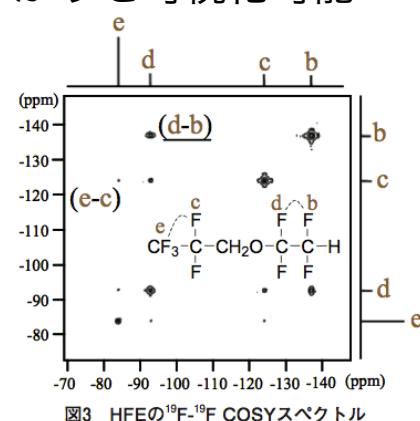
全ての核の中で ^1H に次いで高感度

使用例：含フッ素ポリマーの構造解析

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

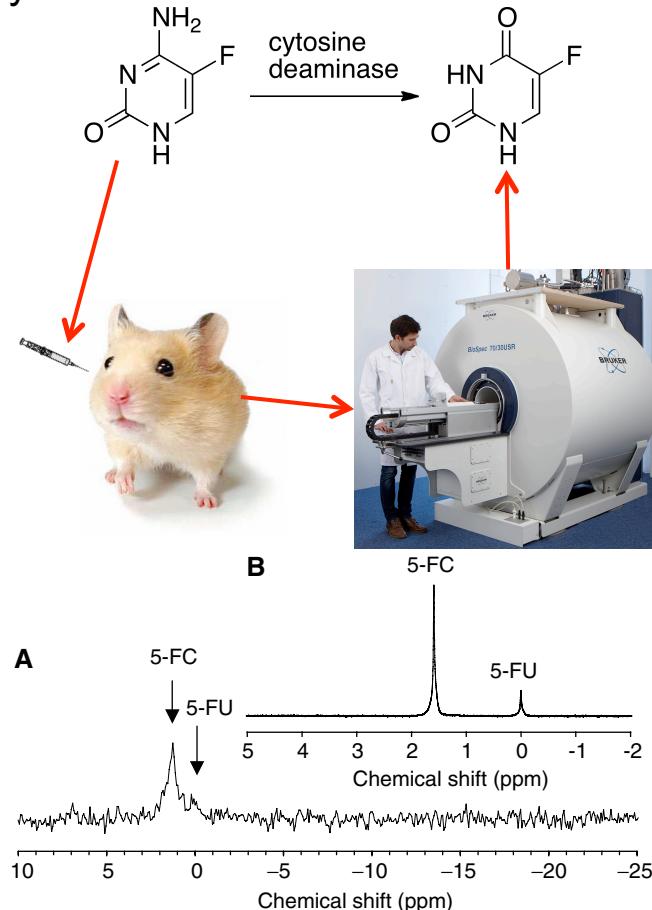


二次元 ^{19}F NMR：CFH三重共鳴プローブが必要
 ^{19}F のつながりを可視化可能



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

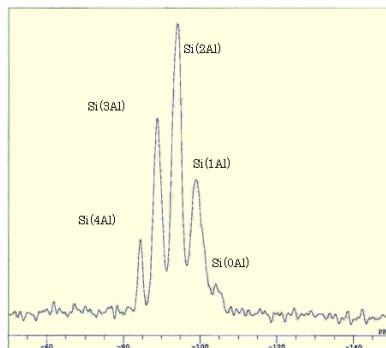


Brit. J. Cancer 2004, 89, 1796.

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 $\gamma = -5.3190$ 化学シフト基準は $\text{SiMe}_4 = 0$
四極子モーメント = なし, 相対総合感度 = 4.95×10^{-1} 範囲は約-200~100 ppm

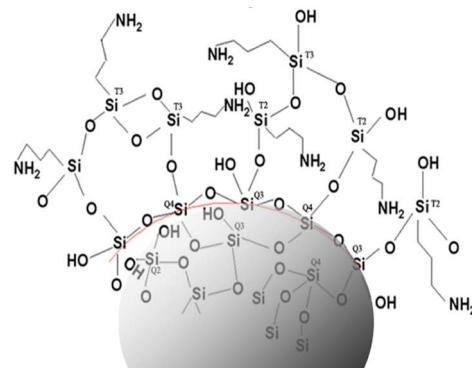
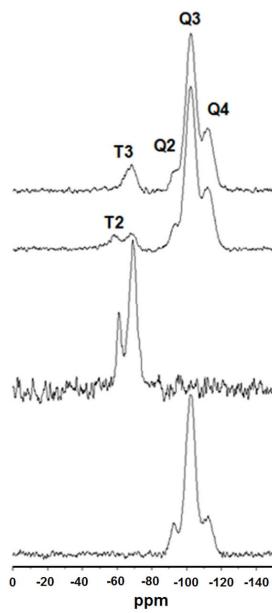
使用例：固体 ^{29}Si NMRによる
Al,Si含有ゼオライトの分析



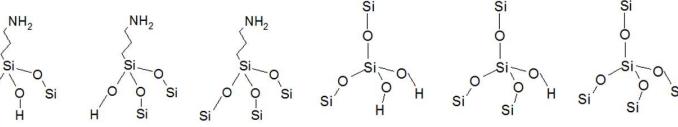
Siに結合した
Alの数を判別できる

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

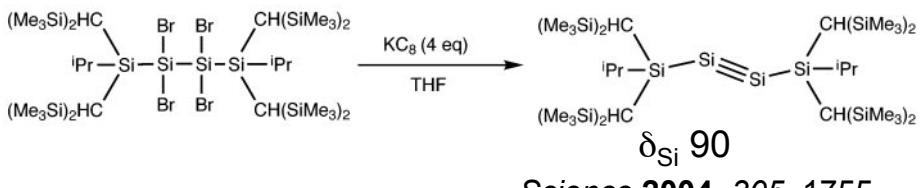
使用例：ビーズ表面に形成した
シロキサンの状態分析



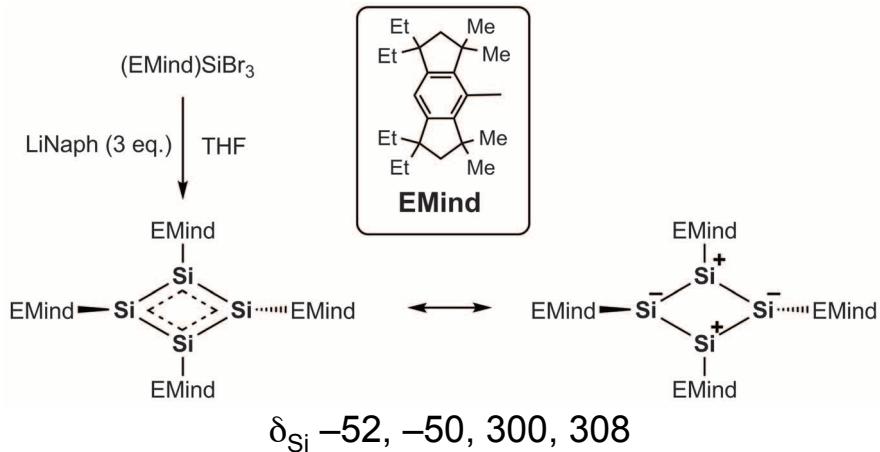
Sci. Rep. 2012, 2, 564.



最近の例：特殊な環境の ^{29}Si 核を含む化合物



Science 2004, 305, 1755.

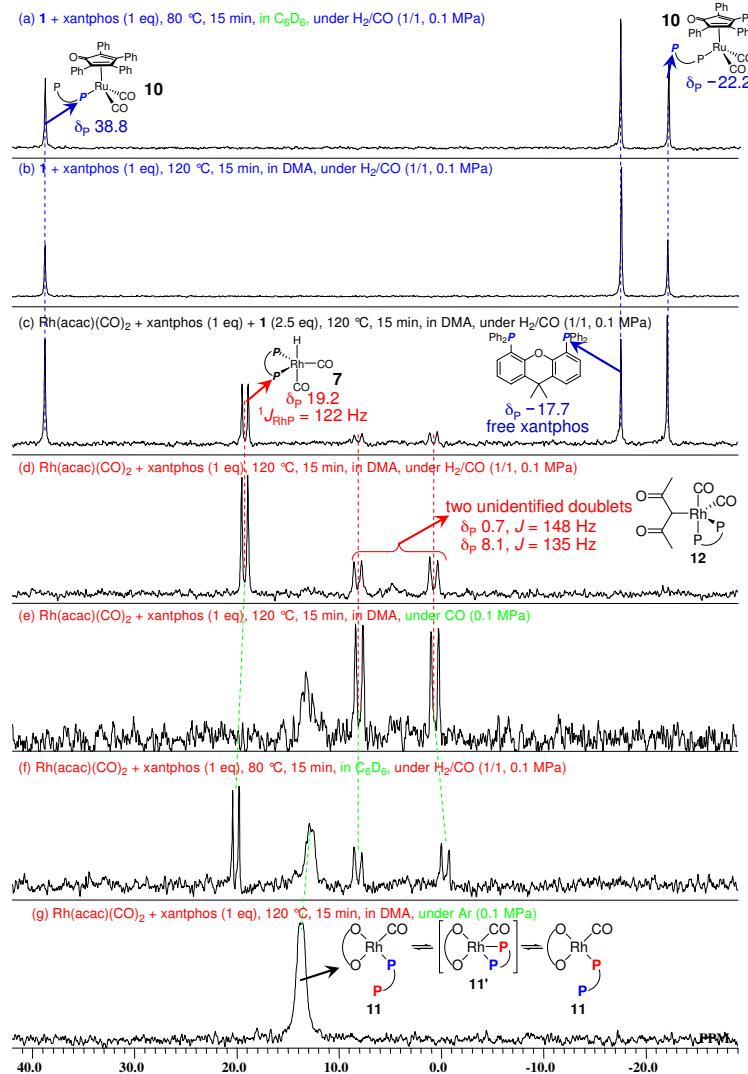


Science 2011, 331, 1306.

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 $\gamma = 10.8394$ 化学シフト基準は85% $\text{H}_3\text{PO}_4 = 0$
四極子モーメント = なし, 相対総合感度 = 1.44×10^2 範囲は約-400~600 ppm

利用例：ホスフィン錯体の反応追跡



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

H-ホスホネート法を用いる人工核酸合成における反応追跡

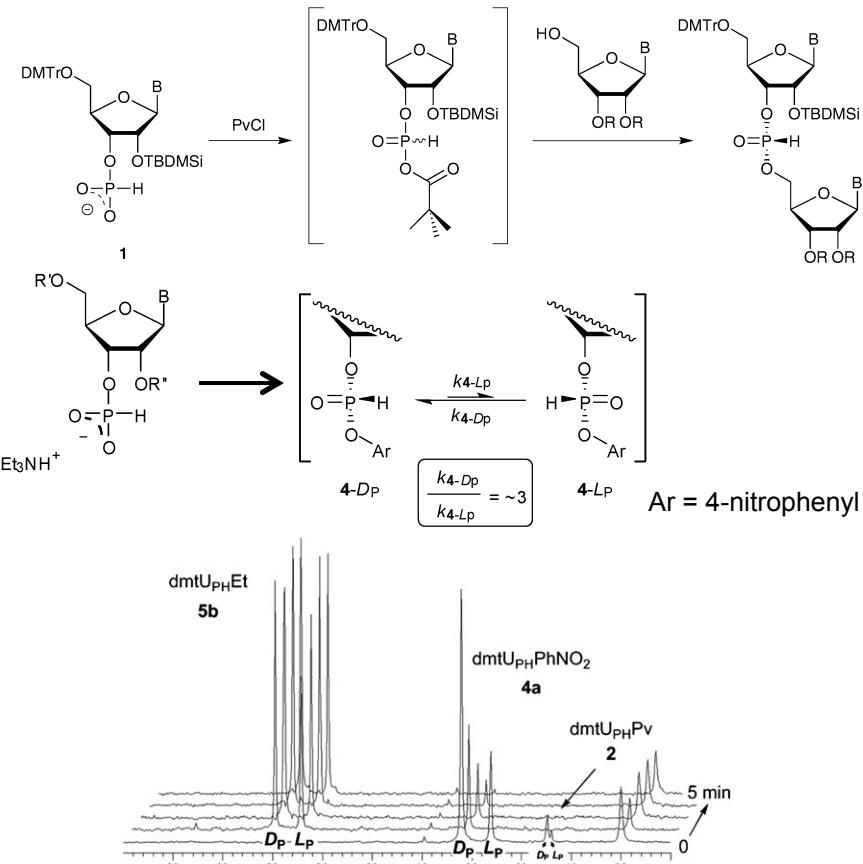


Fig. 4 ^{31}P NMR traces for the time course of transesterification of *p*-nitrophenyl uridine *H*-phosphonate **4a** with EtOH (5 equiv.). Note the immediate consumption of $L_{\text{P}}\text{-}4\text{a}$ in the first minute of the reaction.

New J. Chem. 2010, 34, 854.