

ROYALプローブ™ P+による触媒試料の解析例

関連製品: 核磁気共鳴装置(NM)

ROYALプローブ™ P+の特徴

ROYALプローブ™ P+は新しく開発された溶液三重共鳴プローブです。本プローブはMFDS¹⁾の機能を使用することで標準構成のECZ Luminous™分光計であっても¹H, X, ³¹Pの三重共鳴プローブとして使用することが可能です。図1にその際のROYALプローブ™ P+の配線図を示します。従来の三重共鳴プローブであるHCXプローブの場合、X核を変更するたびにそれに対応した周波数フィルターを手動で交換する必要があり、オートチューンでX核の変更することはできませんでした。対してROYALプローブ™ P+では新開発のPXダイプレクサーを使用することで、本フィルター1つで種々のX核のフィルターを兼ねることができます。それにより本プローブではオートチューンでX核と³¹Pのチューニングが可能となります。さらに従来のHCXプローブと比べ¹³C, ³¹P等の感度性能を大幅に改良させ汎用性を大きく向上させました。ここでは本プローブを利用した³¹Pを含む触媒試料の解析例を紹介します。

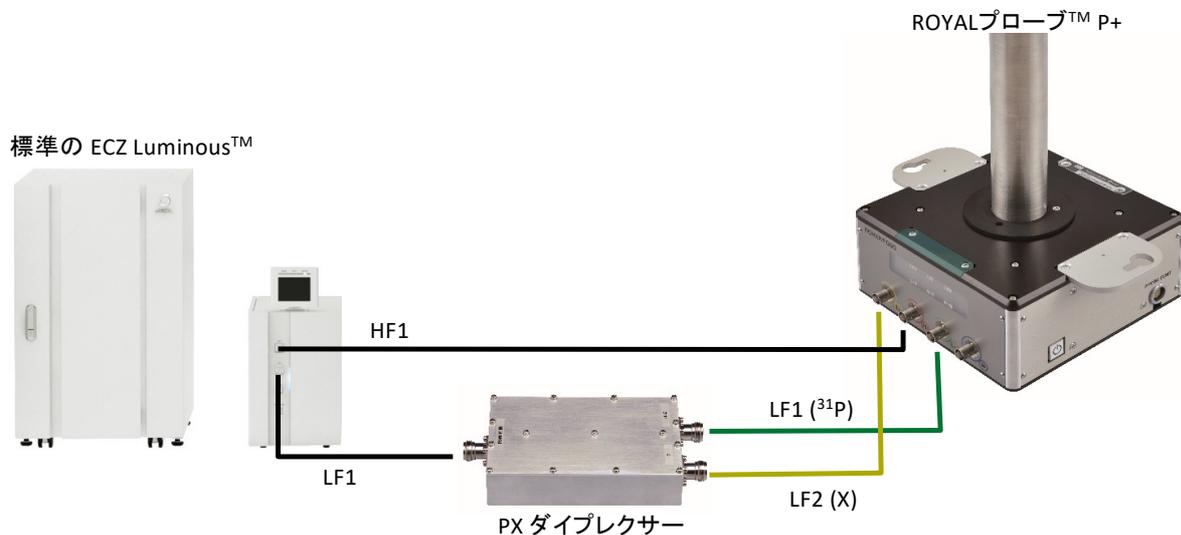


図1: 標準構成のECZ Luminous™使用時のROYALプローブ™ P+の配線図

¹H NMR (¹H, ¹¹B, ³¹Pの三重共鳴測定)

多くの有機化合物では¹H NMRの信号の出る範囲は10ppm程度ですが金属元素と結合した¹Hは大きく化学シフトが変化することが知られています。図2にエステル水素化触媒として知られるRu-MACHO®-BH[※]の¹H NMRスペクトルを示します。-10ppmよりも高磁場側に非常に特徴的な¹H信号が、-2.3ppmには非常にブロードで分裂した信号が確認できます。本試料には³¹Pや¹¹Bなど¹Hの線形に及ぼすようなヘテロ原子が含まれているため、それらの核種をデカップリングすることによってこういった核種の近傍にある¹Hなのかを容易に判断することができます。

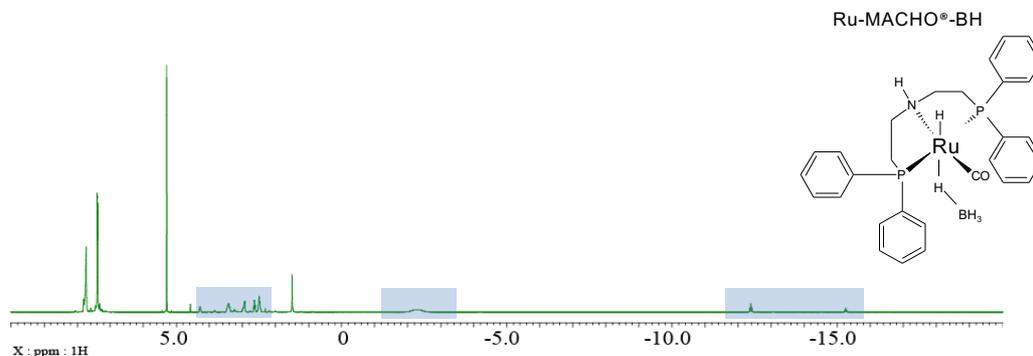


図2: 3mg Ru-MACHO®-BH in CD₂Cl₂の¹H NMR 全体図

※ Ru-MACHO®は高砂香料工業株式会社の登録商標です。

図2に示したスペクトルの青枠部分をさらに拡大したものが図3~5です。そしてそれぞれa) 通常の ^1H スペクトル、b) $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ スペクトル、c) $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ スペクトル、d) $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\{^{31}\text{P}\}$ スペクトルです。これらの結果からデカップリングによって単純化したスペクトルが得られているとともに、 CH_2 基、Ru-Hには ^{31}P との相互作用が、 BH_4 基には ^{11}B との相互作用が確認できます。本試料のような遷移金属を含む触媒では様々な立体異性体の存在することが一般的であり、単一の構造式から想定されるより多くの信号が観測されることが多いです。そのため、できるだけカップリング情報を排除し、スペクトルを単純化させることは解析において非常に有効な手段だといえます。

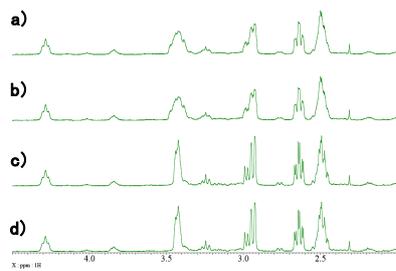


図3: CH_2 基の拡大図

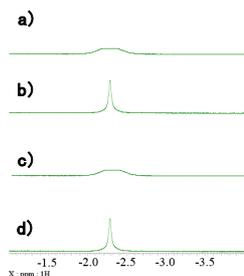


図4: BH_4 基の拡大図

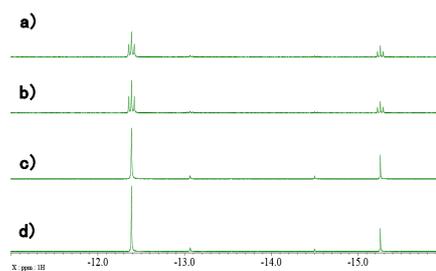


図5: Ru-Hの拡大図

^{13}C NMR (^{13}C , ^1H , ^{31}P の三重共鳴測定)

図6はRu-MACHO[®]-BHの $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ スペクトルを示し、図7は、図6の青い四角で示した拡大図を示します。図7のa)は $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ スペクトル、b)は $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ スペクトルで、これらのスペクトルを比較すると、 ^{31}P 近傍のCH基と四級炭素のシグナルは非常に判別しやすくなっていることがわかります。元々感度の悪い ^{13}C NMRにおいて多核種とのカップリングが存在する場合、解析が困難なばかりかそもそも信号が確認できなくなる恐れもあり、やはりデカップリングによるスペクトルの単純化は大きな恩恵があります。

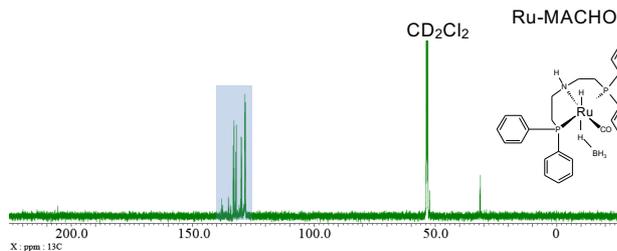


図6: 3mg Ru-MACHO[®]-BH in CD_2Cl_2 の ^{13}C NMR 全体図

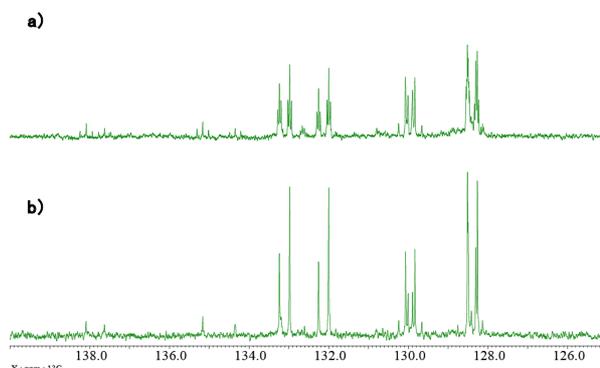


図7: 芳香族領域の拡大図 a) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ スペクトル

立体異性体や多成分を含む試料では極めて解釈の難しい複雑なスペクトルパターンとなってしまうことが多いです。そのため他核種とのカップリングを消去する、他核種と ^{13}C の相関情報を得るといった測定は詳細な解析を行う上で非常に重要です。そのため、ECZ Luminous[™]のMFDSを活かしたROYALプローブ[™] P+の種々のアプリケーションはそういった試料を扱う皆様の大きな助けになることでしょう。

参考文献

1) アプリケーションノート NM220004

試料ご提供: 高砂香料工業株式会社 様

※製品の仕様は改良のため、告知なく変更される可能性があります。

Copyright © 2022 JEOL Ltd.

このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

JEOL 日本電子株式会社

本社・昭島製作所
〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 TEL: (042) 543-1111(大代表) FAX: (042) 546-3353
www.jeol.co.jp ISO 9001・ISO 14001 認証取得

東京事務所 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル 業務総括センター TEL: 03-6262-3564 FAX: 03-6262-3589 デマンド推進本部 TEL: 03-6262-3560 FAX: 03-6262-3577
SI営業本部 S版営業部 TEL: 03-6262-3567 FAX: 03-6262-3577 セミコンダクタ・ソリューションセールス部 TEL: 03-6262-3567 産業機器営業部 TEL: 03-6262-3570
MEソリューション販売部 TEL: 03-6262-3571 SE営業グループ TEL: 042-542-2383 (本社・昭島製作所)

▼ 支店はこちら

