

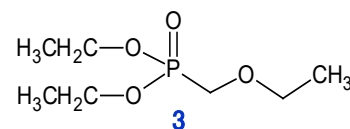
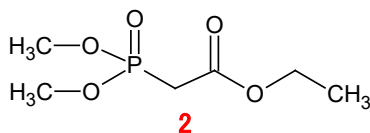
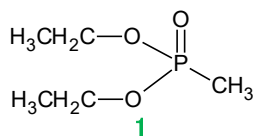
ホスホン酸アルキル混合試料のNMR解析例

関連製品：核磁気共鳴装置(NM)

リン含有化合物のNMR測定において、リン(^{31}P)近傍の ^1H および ^{13}C の信号がカップリングによって複雑化します。またリン含有化合物の中には溶媒中で不安定で、分解物が生じるものもあり、 ^1H や ^{13}C NMRが複雑化する場合があります。そういった試料を測定する際に、 ^{31}P NMRの情報をうまく使用することで構造解析に役立つ情報を抽出することができる例を紹介します。本資料の測定では ^1H , ^{31}P , Xの三重共鳴測定が可能なROYALプローブ™ $\text{P}+^{13}\text{C}$ とLFチャンネルを追加した3チャンネル仕様のJNM-ECZL600Gを使用しました。

試料情報

オレフィン化反応に使用するホルナー-エモンズ試薬として知られるホスホン酸アルキルである、メチルホスホン酸ジエチル **1**、ジメチルホスホノ酢酸エチル **2**、(エトキシメチル)ホスホン酸ジエチル **3** を混合して各4.8vol% CDCl_3 の測定試料としました。



^{13}C NMR スペクトル

^{31}P 近傍の ^{13}C 信号はC-Pのカップリングで分裂するため、図1、図2で示すように多くの ^{13}C 信号が観測されます。本試料のように類似化合物の混合試料の場合、化学シフトの近い信号が多いのでなおさら別々の信号なのか ^{31}P とのカップリングによるダブルレットなのかの判別がしづらくなります(図2 a)およびb))。そういった場合には、 ^{13}C 観測時に ^1H に加え、 ^{31}P のデカップリングも行うことでスペクトルを単純化させることができます(図2 c)およびd))。

図2の二重共鳴、および三重共鳴測定を比較することで正確な化学シフト、分裂幅を確認することができます。ホスホン酸アルキルの特徴として ^{31}P と直接結合した ^{13}C が100Hz以上の大きな分裂を引き起こす点が挙げられます。そのため、分裂幅を読むことでカップリングの大きな10.85ppm($J_{\text{CP}}=144\text{Hz}$)※1、33.13ppm($J_{\text{CP}}=135\text{Hz}$)※2、64.35ppm($J_{\text{CP}}=167\text{Hz}$)※3が ^{31}P と直接結合した ^{13}C であるとわかります。それ以外にも小さな分裂が確認でき、これは2結合および3結合を介したC-Pカップリングです。表1に各 ^{13}C 号の化学シフトと分裂幅を記します。

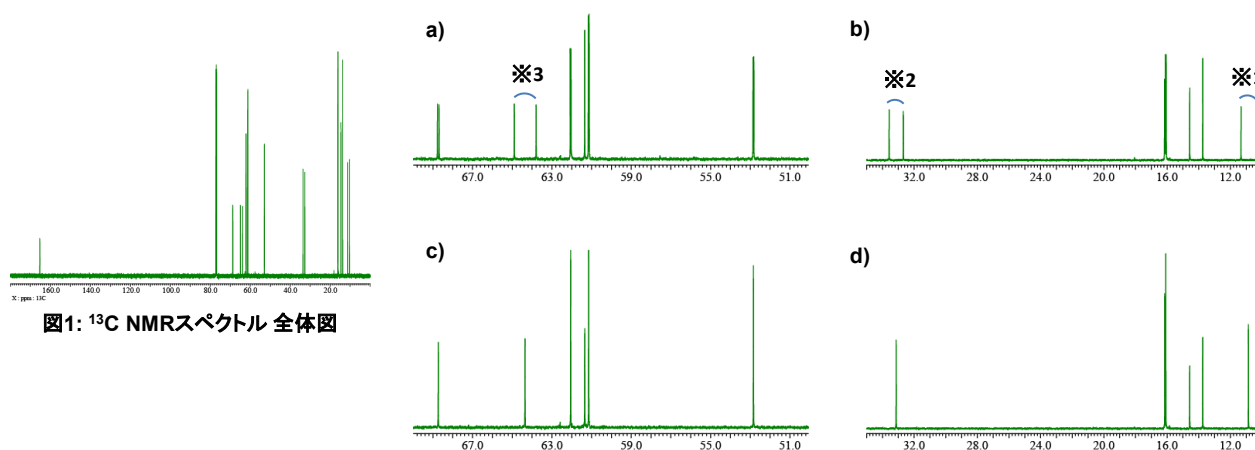


図1: ^{13}C NMRスペクトル全体図

図2: ^{13}C NMR 高磁場側拡大図
50ppm~70ppmのa) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ スペクトル, b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ スペクトル
10ppm~35ppmのc) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ スペクトル, d) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ スペクトル

表1: ^{13}C 信号の化学シフトと分裂幅

No.	^{13}C /ppm	分裂幅/Hz
1	10.85	$^1J_{\text{CP}}=144$
2	13.75	-
3	14.57	-
4	16.08	$^nJ_{\text{CP}}=7$
5	16.15	$^nJ_{\text{CP}}=6$
6	33.13	$^1J_{\text{CP}}=135$
7	52.84	$^nJ_{\text{CP}}=6$

No.	^{13}C /ppm	分裂幅/Hz
8	61.14	$^nJ_{\text{CP}}=6$
9	61.35	-
10	62.05	$^nJ_{\text{CP}}=7$
11	64.35	$^1J_{\text{CP}}=167$
12	68.73	$^nJ_{\text{CP}}=12$
13	165.29	$^nJ_{\text{CP}}=6$

この資料に掲載した商品は、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。

^1H - ^{31}P HMBCの解釈の難しさとdouble-INEPT法の利用

図3に ^1H - ^{31}P HMBCスペクトルを示します。2結合および3結合を介した ^1H - ^{31}P カップリングが観測されますが、本スペクトルからはそれぞれの区別は難しいです。一方で ^1H - ^{13}C - ^{31}P のdouble-INEPTの測定を行うと2結合の ^1H - ^{31}P のみを選択的に抽出できます [2]。そこで ^1H - ^{31}P HMBC(図3)と ^1H - ^{13}C - ^{31}P double-INEPT(図4)を比較することで2結合、3結合の区別をつけることができます。double-INEPTでは $^1J_{\text{CH}}$ および $^1J_{\text{CP}}$ のカップリングを利用して相関を得ますが、ホスホン酸アルキルの $^1J_{\text{CP}}$ は前述の通り大きなカップリング定数を持つため、これに合わせてパラメータを設定することで、H-C-Pの結合のみを抽出する事が可能です。

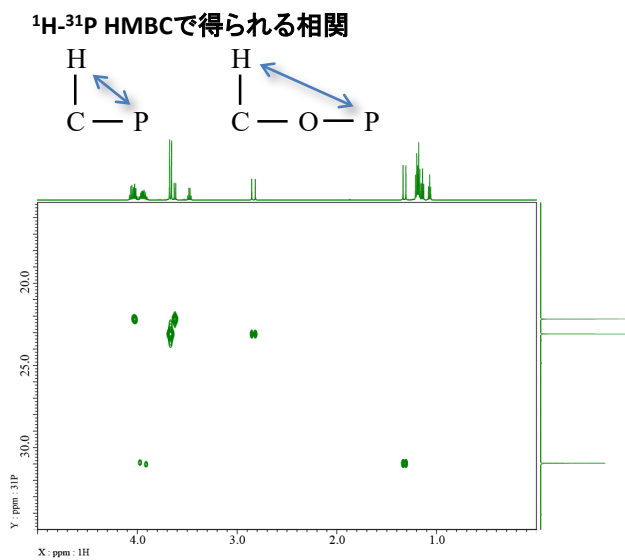


図3: ^1H - ^{31}P HMBCスペクトル
Longrange_j : 8Hz

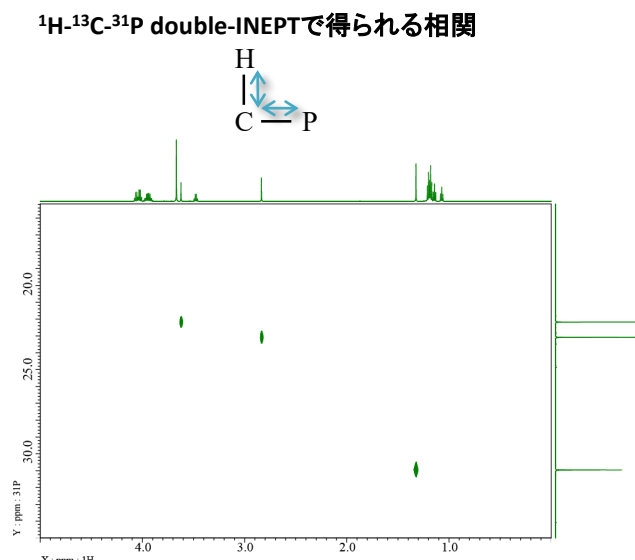


図4: ^1H - ^{13}C - ^{31}P double-INEPTスペクトル
j_ch : 140Hz, j_cp : 145Hz

^{31}P - ^{13}C のカップリングパートナーの整理

^1H - ^{31}P 相関だけでなく、 ^{31}P - ^{13}C 相関も構造解析する上で重要な情報です。 ^{31}P - ^{13}C 相関測定によって各 ^{31}P 信号の ^{13}C のカップリングパートナーをまとめて振り分けることが可能です。図5に ^{31}P - ^{13}C LR-HSQCスペクトルを示します。パルスプログラム自体はHSQCですがパラメータを遠距離相関に合わせて設定しているため、小さなカップリングの相関も合わせて得られています。 ^{13}C NMRと図5の各 ^{31}P の相関信号のスライススペクトルを図6に示します。これによって各 ^{13}C 信号がどのホスホン酸アルキル由来の信号なのかをまとめて判別することが可能です。図6では各 ^{31}P から3結合以内の ^{13}C 信号についてはすべて相関が観測されていることがわかります。

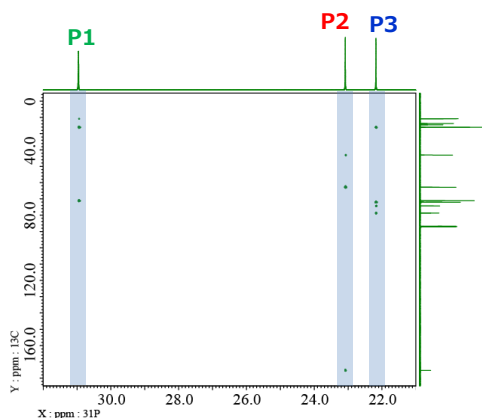


図5: ^{31}P - ^{13}C LR-HSQC(^1H){ ^{13}C }スペクトル
J_constant : 10Hz

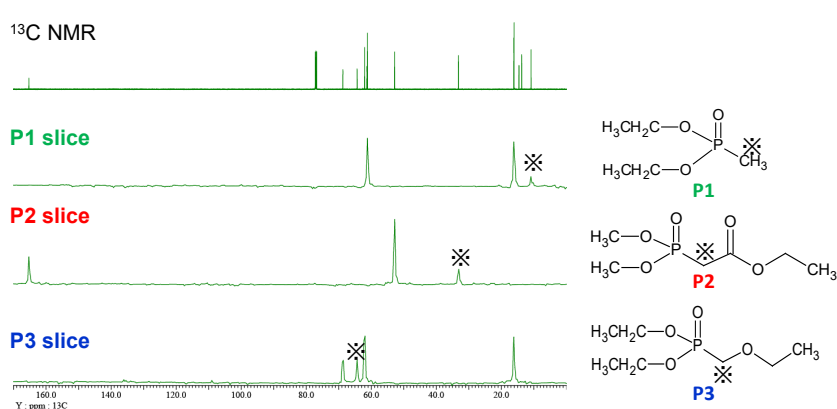


図6: ^{13}C スペクトルおよび ^{31}P - ^{13}C LR-HSQC(^1H){ ^{13}C } のスライススペクトルの比較 ※は既知の直接結合の相関

参考文献 : [1] JEOL アプリケーションノートNM220010
: [2] Tetrahedron Letters 48 (2007) 7586-7590

この資料に掲載した商品は、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。