

Varian Gemini 2000 (300 MHz) NMR

簡易測定マニュアル

^{31}P NMR 測定編

奈良女子大学理学部化学科棚瀬研究室

2003.2.15 Revised by Eri Goto

基本的な測定方法は、*Varian Gemini 2000 (300 MHz) NMR 簡易測定マニュアル ^1H , ^{13}C NMR 測定編*を参照。

§1. ^{31}P NMR 測定におけるサンプル調製の注意事項

天然存在比が大きくないので、S/N 比の良いスペクトルを得るためには、高濃度のサンプルを要する（錯体だったら最低 15 mg 以上、20 ~ 30 mg、P 系配位子ならばスパチュラ 2 杯くらい）。また、錯体の場合終夜測定が多いので、溶存状態で不安定な場合等は、窒素下でサンプルを調製する等工夫をすること。

§2. ^{31}P NMR 測定

2-1 測定の流れ： ^1H , ^{13}C NMR より複雑である。なお、実験エリアは 6 か 7 を使用。

1. ^{31}P NMR 標準サンプル (PPh_3 /測定溶媒) のセットアップ、ロック、シム調整
2. チューニング (^{13}C ^{31}P)
3. 標準サンプルの測定、外部標準法による基準ピーク合わせ
4. 測定サンプルの測定
5. 得られたスペクトルの修正、保存
6. プロット
7. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR 標準サンプルのセットアップ、ロック、シム調整
8. チューニング (^{31}P ^{13}C)
9. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR 標準サンプルの ^1H NMR 測定（チューニングの確認）

2-2 測定

(i) コンプレッサーを ON

(ii) ^{31}P NMR 標準サンプル (PPh_3 /測定溶媒) のセットアップ

- jexp6 <Return> 実験エリアの変更（1 6）、7 でもよい。
- **Main Menu** 左クリック
- **Set Up** 左クリック
- **Nuc, Sol** 左クリック 核種 ^{31}P 、溶媒の選択
- su<Return> ピ セットアップ完了

(iii) ^{31}P NMR 標準サンプルのロック、シム調整

(iv) チューニング (^{13}C ^{31}P)

- btune <Return> チューニングの画面が表示される。
- 配線をかえる

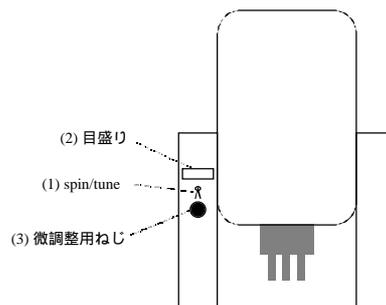
手前 上から 3 つめ 1 番上

$^{13}\text{C}^{\text{BB}}$ TUNE

裏 上から 2 つめ 1 番上

¹³C/BB TUNE

- 右図、プローブ下部調整用ノブの操作
 - (1) spin tune ツマミを切り替える
 - (3)のねじをまわして、(2)の目盛りを指す針が動くか確かめる。
 - 右図灰色部、プローブ下部の調整用ノブをまわして、³¹P 核用に MATCH と TUNE をあわせる。(MATCH; 0.2, TUNE1; 2.0, TUNE2; 2.0)



この際、絶対に他のノブ(特に ¹H!!)を触ってはならない!!!

- (3)の微調整用ねじで (2) の目盛りの針をやや大きい値に動かす。
 - (2)の目盛りを見つ、ノブをまわして微調整する。MATCH, TUNE1, TUNE2 の順に、(2) の針が指す目盛りが小さい値になる方にノブをまわす。針がほんの少し大きい側にふれたところでノブをまわすのを止める。微調整が終わったらチューニング終了
 - (1) tune spin ツマミを切り替える
- tuneoff <Return> チューニング終了
 - 配線を戻す

手前	上から 3 つめ	1 番上
	TUNE	¹³ C/BB
裏	上から 2 つめ	1 番上
	TUNE	¹³ C/BB

配線を戻すのを忘れないこと!

(v) ³¹P NMR 標準サンプル (PPh₃/測定溶媒) の測定

- Main Menu 左クリック
- Set Up 左クリック
- Nuc, Sol 左クリック 核種 ³¹P、溶媒の選択
- su<Return> ピ セットアップ完了
- ロック、シム調整
- sw=44000 fb=51000 <Return> スペクトル幅、フィルターバンド変更
- nt=16 <Return> 積算回数 16 回に変更
- ga <Return> 測定開始

測定が終わったら、1 本大きくでる PPh₃ のピークにカーソルを表示させ、-5.65 ppm にあわせる。

- rfl? rfl 値をメモする。
- rfp? rfp 値をメモする。

rfl と rfp は、測定後、スペクトルのケミカルシフトを外部標準法でピーク合わせするために非常に重要なパラメータである!! 忘れないように!

(vi) サンプルの測定

- Main Menu 左クリック
- Set Up 左クリック
- Nuc, Sol 左クリック 核種 ³¹P、溶媒の選択
- su<Return> ピ セットアップ完了
- ロック、シム調整
- sw=44000 fb=51000 <Return> スペクトル幅、フィルターバンド変更

- nt= <Return> 積算回数の設定。
錯体：8000~10000 回が目安
P 系有機配位子：500 回くらい
- ga <Return> 測定開始

積算がおわるまで待つ。ステータスの ct の部分に積算回数が表示される。

16 回以上の測定をした場合：16 回で 1 タームの測定のため、16 回積算後、「BS1 Completed」と表示される（32 回終了後は BS2、48 回では BS3、といった具合）。この表示の後、wft <Return> で、スペクトルを見ることができる（後述）。

途中で測定を終わらせたい場合：aa <Return> (aa は、*acquisition aborted* の略)
測定終了後、自動的にスペクトルが表示される。

測定が終わったら、

- rfl= rfp= <Return> rfl 値と rfp 値を代入。忘れずに！！

(vii) スペクトルの加工

- スケール表示：dscale <Return>
- Phase あわせ：aph <Return> オートフェイズ。
不良の場合は、マウス中ドラッグでスペクトルの Y ゲインを拡大し、**Phase** をクリック、スペクトル左側の最も高いピークに照準を合わせてマウス左ドラッグでベースラインを平らにし、その後スペクトル右側の最も高いピークに照準を合わせてマウス右ドラッグでベースラインを平らにして Phase を合わせるとよい。
失敗した場合は、aph で戻るか、wft で再度フーリエ変換データを読み出すとよい。
- 積分値の表示：**Part Integral** をクリック。
Full Integral **Part Integral** **No Integr** をクリックすると各々の状態になる。
Next **Resets** をクリックし、積分曲線を左クリックで適宜切る。
マウス中クリックで積分曲線の高さを調節する。
bc <Return>でベースライン補正が可能。ただし、積分曲線を細かく切った後だと、Phase がずれるので、見たい範囲を拡大して全体の積分曲線を切り、そのあと bc <Return>する。積分曲線は平らになり、その後、適宜積分曲線をカット。

基本的に、フーリエ変換データは wft コマンドで呼び出すことができる。突然画面が真っ黒になった場合や、Phase 合わせなどに失敗した場合に呼び出す。

- ピーク値の表示の調節：**Th** クリック
クリックすると、画面上にカーソルが表示され、印刷の際にはその線以上のピークを拾ってピーク値が表示される。小さいピークの値も表示させたい場合、もしくは大きいピークの値のみでよい場合など、マウス左ボタンでカーソルを適宜移動させる。
dpf <Return> 実際のピーク値が表示される。不良の場合は **Interactive** をクリックして最初からやり直し（スケール表示はされないが、Phase は最初に合わせたとおりに表示される）

(viii) 印刷

- text(' ') でコメントを印刷できる
- 以下のコマンドを適宜入力し、印刷する。入力順序は関係ない。

pl	plot line	スペクトルと積分曲線の印刷
pscale	plot scale	スケールの印刷

pir	plot integral region	積分値の印字
ppf	plot peakfold	スペクトルのピーク上にピーク値の印字
pap	plot all parameters	測定条件の印字 (紙の左側)
pll	plot line list	ピーク値を表の形で印字 (表の左側)

pap と *pll* は同じ位置に表示されるので同時には無理。通常は *pap* を入力。

page <Return> 印刷命令コマンドを最後に入力する。これで印刷完了。

(スケールとスペクトルを分離させて印刷したいとき)

Y ゲインを拡大したときなど、スペクトルとスケールが重なると見にくくなることもある。この際は、まず、

pscale <Return> : vp = 12 のデフォルトの設定値でスケールを書かせる命令を送る。

次いで、vp = でスペクトルの位置を適宜移動させる。その後、

pl <Return> : スペクトルの印字コマンド

を入力し、適宜上記のコマンドを追加して印刷すれば、スケールとスペクトルを分離させて印刷することができる。

データの保存はここで！これ以下では保存不可能になる。

(ix) 測定終了 : ^{13}C NMR 標準サンプル ($\text{CDCl}_3/\text{EtPh}$) のセットアップ、チューニング

- jexp1 <Return> 実験エリアの変更 (6 1)
- **Main Menu** 左クリック
- **Set Up** 左クリック
- **Nuc, Sol** 左クリック 核種 ^{13}C 、溶媒の選択 (CDCl_3)
- su <Return> ピ セットアップ完了

(x) ^{13}C NMR 標準サンプルのロック、シム調整

(xi) チューニング (^{31}P ^{13}C)

- btune <Return> チューニングの画面が表示される。
- 配線をかえる

手前	上から 3 つめ	1 番上
	$^{13}\text{C}/\text{BB}$	TUNE
裏	上から 2 つめ	1 番上
	$^{13}\text{C}/\text{BB}$	TUNE

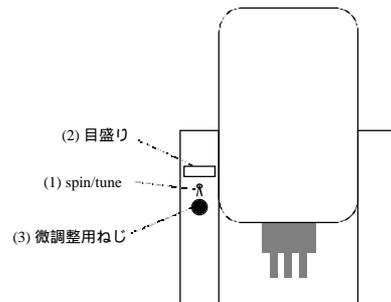
- 右図、プローブ下部調整用ノブの操作

- 1) (1) spin tune ツマミを切り替える
- 2) (3)のねじをまわして、(2)の目盛りを指す針が動くか確かめる。
- 3) 右図灰色部、プローブ下部の調整用ノブをまわして、 ^{31}P 核用に MATCH と TUNE をあわせる。(MATCH; 0.4, TUNE1; 6.5, TUNE2; 6.5)

この際、絶対に他のノブ (特に ^1H !!) を触ってはならない!!!

- 4) (3)の微調整用ねじで (2) の目盛りの針をやや大きい値に動かす。
- 5) (2)の目盛りを見つつ、ノブをまわして微調整する。MATCH, TUNE1, TUNE2 の順に、(2) の針が指す目盛りが小さい値になる方にノブをまわす。針がほんの少し大きい側にふれたところでノブをまわすのを止める。微調整が終わったらチューニング終了
- 6) (1) tune spin ツマミを切り替える

- tuneoff <Return> チューニング終了
- 配線を戻す



手前	上から 3 つめ	1 番上
	TUNE	¹³ C/BB
裏	上から 2 つめ	1 番上
	TUNE	¹³ C/BB

配線を戻すのを忘れないこと！

(xii) 標準サンプル (CDCl₃/EtPh) の測定：最後に標準サンプルの ¹H NMR を測定する

- ・ Main Menu 左クリック
- ・ Set Up 左クリック
- ・ Nuc, Sol 左クリック 核種 [H]、溶媒の選択 (CDCl₃)
- ・ su<Return> ピ セットアップ完了
- ・ ロック、シム調整
- ・ ga <Return> 測定開始

標準サンプルのスペクトルがきちんと測定できるかチェック。おかしい場合はもう一度チューニングしなおすこと。

最後に使用簿に記入する。

コンプレッサーを OFF して退出。