

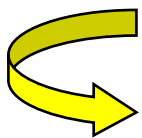
第2章 ^{13}C NMR

(A) ^{13}C NMR とは？

A-1) ^{13}C NMR の特徴

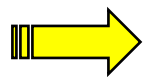
	共鳴周波数		測定領域	天然存在比 X 感度
	23.5 KG	47.0 KG		
^1H NMR	100 MHz	200 MHz	10 ppm	100 % X 1
^{13}C NMR	25 MHz	50 MHz	200 ppm	1.1 % X 0.0158 (1/5800)

- ^{13}C NMR
- i) n回の積算 $\rightarrow$ SNは $\sqrt{n}$ 倍のみ上昇
 ^1H なみのデータには、 5800^2 回の積算
- ii) ^1H が ^{13}C に隣接する確立 = 1 % (無視できる)
 ^{13}C が ^1H に隣接する確立 = 100 %



4級炭素以外は、通常の測定ではシグナルは分裂

通常の測定: ^1H の共鳴領域にラジオ波を照射しながら
 ^{13}C の共鳴を測定 (2重共鳴)



完全デカップリングのモード COM

1炭素 = 1ピーク

(A) ^{13}C NMR とは？

A-2) ^1H NMR と ^{13}C NMR の比較

得られる情報

- ^1H NMR
1. 化学シフト値 chemical shift $\Rightarrow$ ^1H の種類
 2. 積分値 integration $\Rightarrow$ ^1H の数
 3. スピン結合定数 spin coupling $\Rightarrow$ 近傍の様子
 ^1H と ^1H 間の 2J , 3J , $\dots$ シグナルの帰属

^{13}C NMR ^{13}C が ^{13}C に隣接する確立 = 1 % $\times$ 1 % = 0.01 %

$\Rightarrow$ 通常、炭素間のカップリングは観測されない

欠点: シグナルの帰属は難しい

化学シフト値のみ $\Rightarrow$ 炭素の種類 と 数のみ

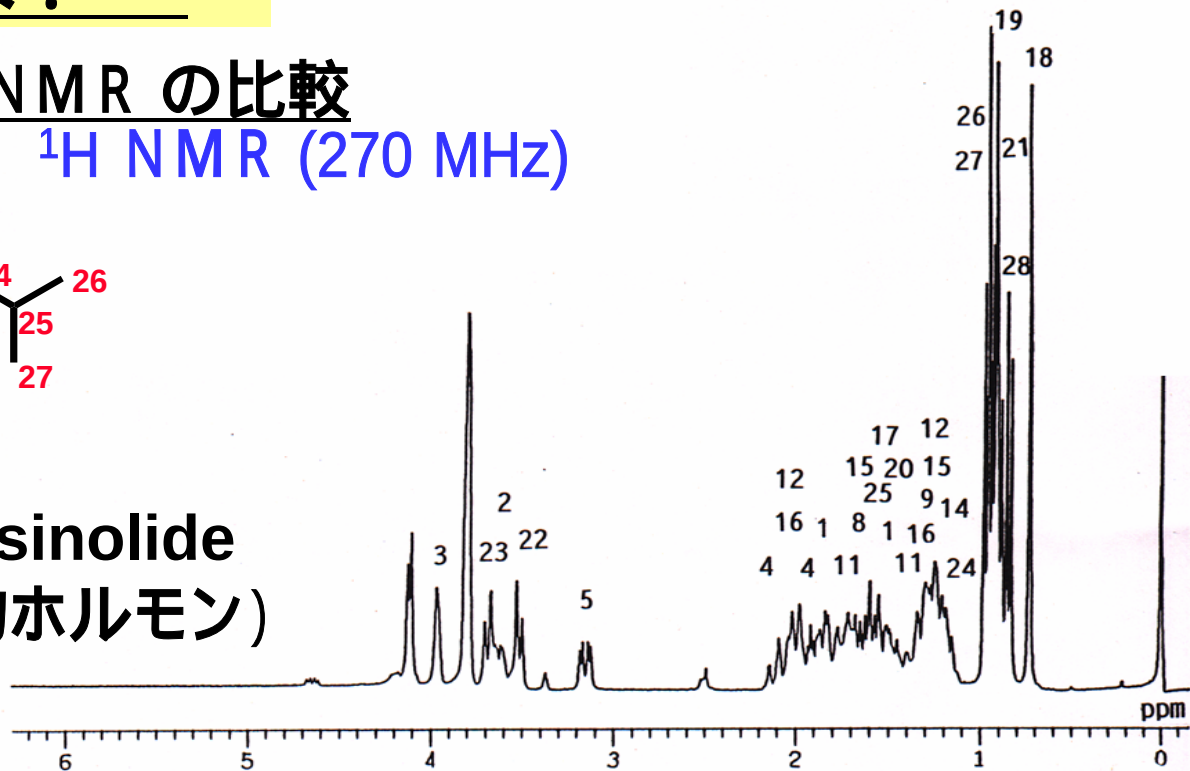
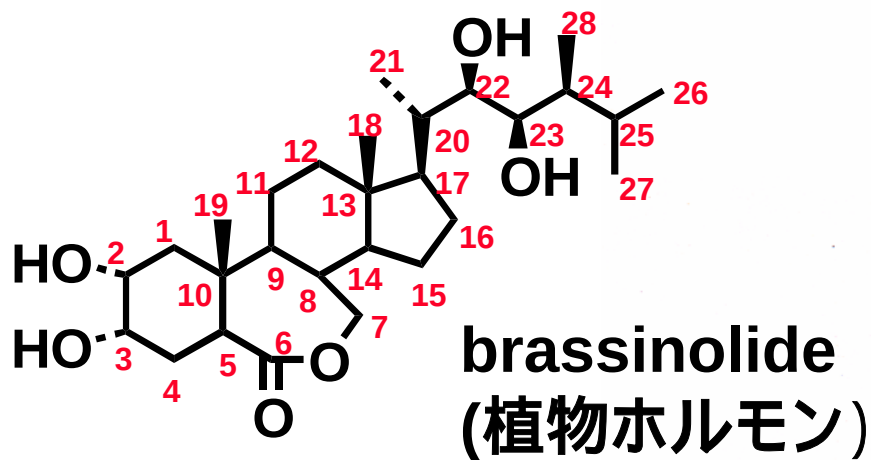
利点: シグナルの重なりが少ない $\leftarrow$ 200 ppm

化学シフト値は加成性を有し、構造を反映

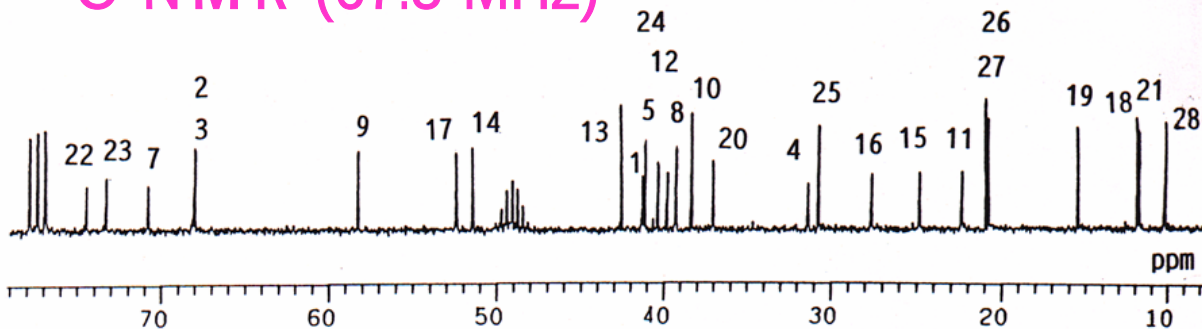
(A) ^{13}C NMR とは？

A-2) ^1H NMR と ^{13}C NMR の比較

^1H NMR (270 MHz)



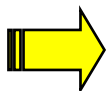
^{13}C NMR (67.5 MHz)



シグナルの重なりが
少ない
炭素は有機化合物の
骨格を形成



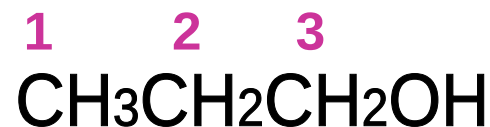
活用できれば便利



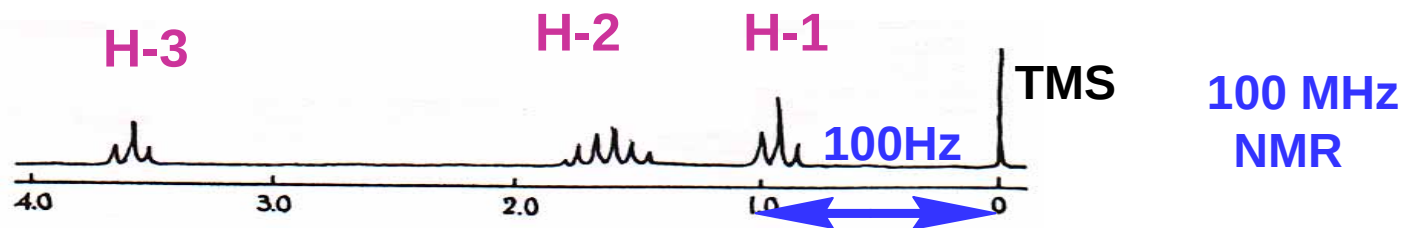
シグナルの帰属はどのようにするのか？

(A) ^{13}C NMR とは？

A-3) ^{13}C NMR の測定モード

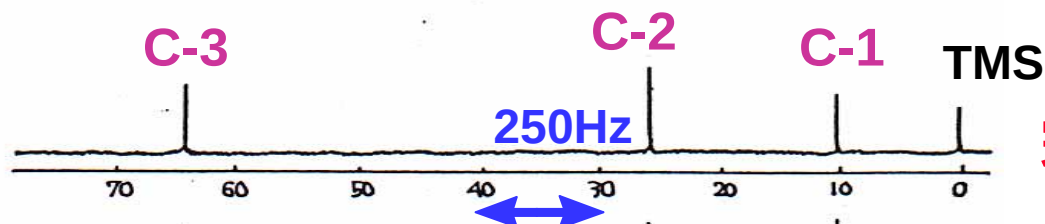


^1H NMR



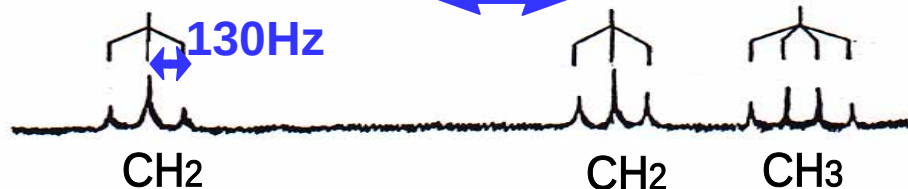
^{13}C NMR

(i) COM



完全
デカップリング

(ii) NON



無照射

(iii) OFR



off resonance
(不完全
デカップリング)

(iv) SEL



選択的照射

(v) DEPT 135°

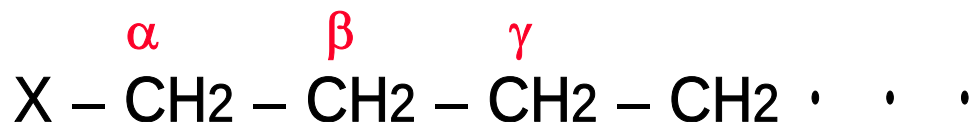


(B) 化学シフトに影響する要因

i) 混成	sp^3 混成	-20 ~ 100 ppm
	sp^2 混成	120 ~ 240 ppm
	sp 混成	70 ~ 110 ppm

ii) 置換基の電気陰性度

置換基による誘起効果 → 非遮蔽 → 低磁場シフト

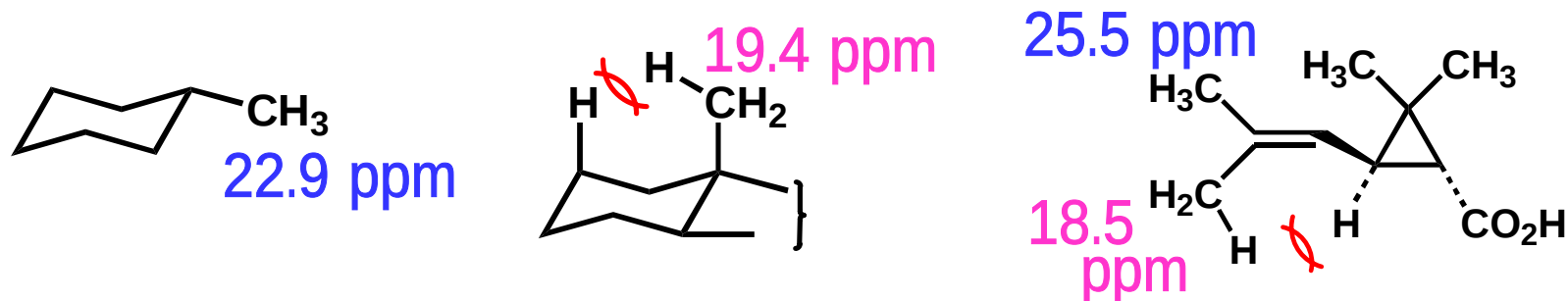


X	電気陰性度	α	β	γ
H	2.1	0	0	0
CH ₃	2.5	+9	+10	-2
Cl	3.0	+31	+11	-4
F	4.0	+68	+9	-4

理論的には、誘起効果は置換基からの距離の3乗に逆比例

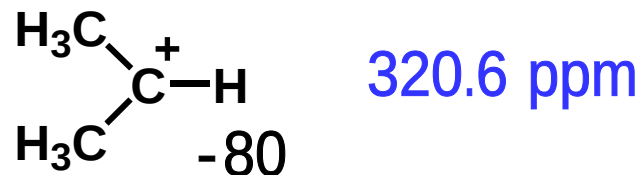
(B) 化学シフトに影響する要因

iii) 立体効果 立体的な混み合い → 遮蔽 → 高磁場シフト



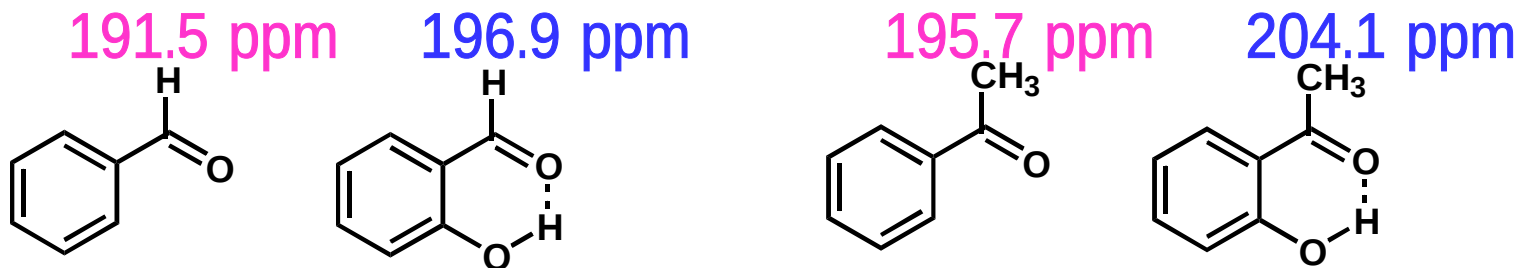
iv) 電子の不足

カルボニウムイオン
→ 顕著な低磁場シフト



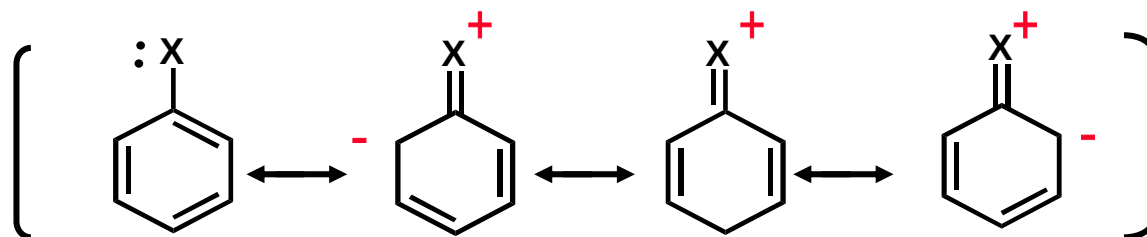
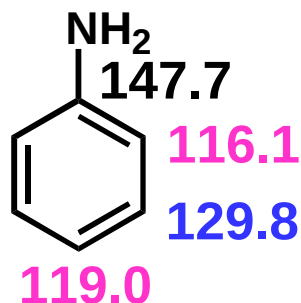
v) 水素結合

カルボニル炭素は非遮蔽 → 低磁場シフト

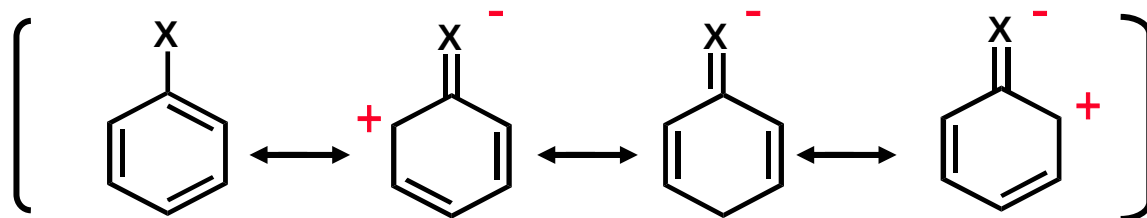
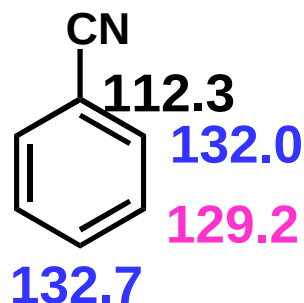


(B) 化学シフトに影響する要因

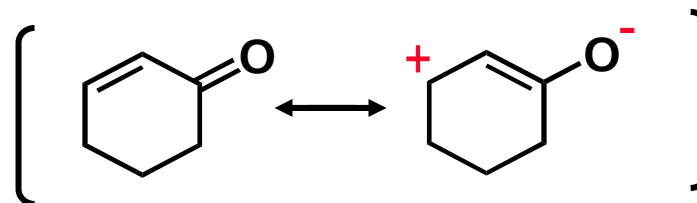
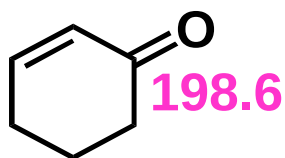
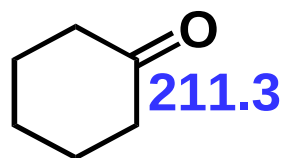
vi) 共鳴効果



電子供与性共鳴効果



電子吸引性共鳴効果



vii) pHの影響

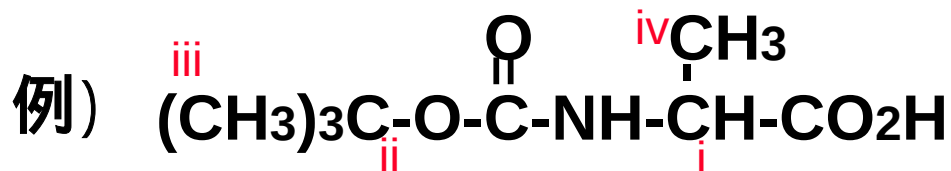
viii) 溶媒効果 ^1H NMR ほどの影響は受けない

(C) 化学シフト値を予測するためのパラメータ

C-1) 脂肪族炭素原子

置換基効果の加成性

$$\delta \text{ (ppm)} = -2.3 + \sum_i Z_i + S$$



C-**i** の化学シフト値

$$\begin{aligned} &= -2.3 + \textcircled{9.1} + \textcircled{28.3} + \textcircled{20.1} \\ &\quad + \textcircled{2.0} + \textcircled{0.3} - \textcircled{3.7} \\ &= 53.8 \text{ ppm (実測値 49.0 ppm)} \end{aligned}$$

観測する炭素の種類	立体修正因子 S			
	もっとも枝分れの多い α-炭素上の水素以外の置換基の数 (*印をつけた置換基の場合にのみ有効)			
	1	2	3	4
第1級	0.0	0.0	-1.1	-3.4
第2級	0.0	0.0	-2.5	-7.5
第3級	0.0	-3.7	-9.5	-15.0
第4級	-1.5	-8.4	-15.0	-25.0

置換基	置換基の位置による Z_i			
	α	β	γ	δ
-H	0.0	0.0	0.0	0.0
-C- (*)	9.1	9.4	-2.5	0.3
-C(=O)- (*)	21.4	2.8	-2.5	0.3
-C≡C- (*)	19.5	6.9	-2.1	0.4
-C≡N	4.4	5.6	-3.4	-0.6
-フェニル	22.1	9.3	-2.6	0.3
-F	70.1	7.8	-6.8	0.0
-Cl	31.0	10.0	-5.1	-0.5
-Br	18.9	11.0	-3.8	-0.7
-I	-7.2	10.9	-1.5	-0.9
-O- (*)	49.0	10.1	-6.2	0.0
-O-CO- (*)	56.5	6.5	-6.0	0.0
-O-NO	28.3	6.1	-6.5	-0.5
-N< (*)	30.7	11.3	-5.1	0.0
-N≡ (*)	30.7	5.4	-7.2	-1.4
-NH ₃ ⁺	26.0	7.5	-4.6	0.0
-NO ₂	61.6	3.1	-4.6	-1.0
-NC	31.5	7.6	-3.0	0.0
-S- (*)	10.6	11.4	-3.6	-0.4
-S-CO- (*)	17.0	6.5	-3.1	0.0
-SO-	31.1	9.0	-3.5	0.0
-SO ₂ Cl	54.5	3.4	-3.0	0.0
-SCN	23.0	9.7	-3.0	0.0
-CHO	29.9	-0.6	-2.7	0.0
-CO-	20.1	3.0	-3.0	0.0
-COOH	24.5	2.0	-2.8	0.0
-COO ⁻	22.6	2.0	-2.5	0.0
-CON<	22.0	2.6	-3.2	-0.4
-COCl	33.1	2.3	-3.6	0.0
-CSN	33.1	7.7	-2.5	0.6
-C=NOH syn	11.7	0.6	-1.8	0.0
-C=NOH anti	16.1	4.3	-1.5	0.0
-CN	3.1	2.4	-3.3	-0.5
-SN	-5.2	4.0	-0.3	0.0

(C) 化学シフト値を予測するためのパラメータ

C-2) アルカン

$$\delta(k) = A_n + \sum_{m=0}^2 N_m^{\alpha} \alpha_{nm} + N^{\gamma} \gamma_n + N^{\delta} \delta_n$$

n	A_n	m	α_{nm}	γ_n	δ_n
0	27.77	2	2.26	0.86	0
		1	3.96		
		0	7.35		
1	23.46	2	6.60	-2.07	0
		1	11.14		
		0	14.70		
2	15.34	2	9.75	-2.69	0.25
		1	16.70		
		0	21.43		
3	6.80	2	9.56	-2.99	0.49
		1	17.83		
		0	25.48		

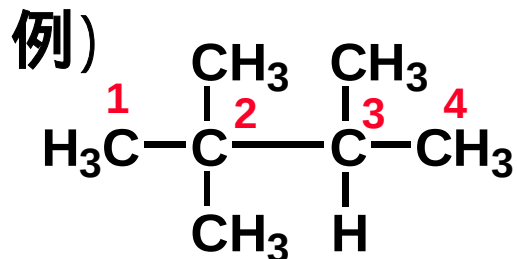
n = 炭素 k 上の水素の数

m = α 炭素上の水素の数

N_m^{α} = α 位の CH_m 基の数
(0 ~ 2, α -メチル基は無視)

N^{γ} = γ 炭素の数

N^{δ} = δ 炭素の数



計算値

$$\delta(\text{C-3}) = 23.46 + 1 \times 14.70 +$$

$$0 \times (-2.07) + 0 \times 0 = 38.16$$

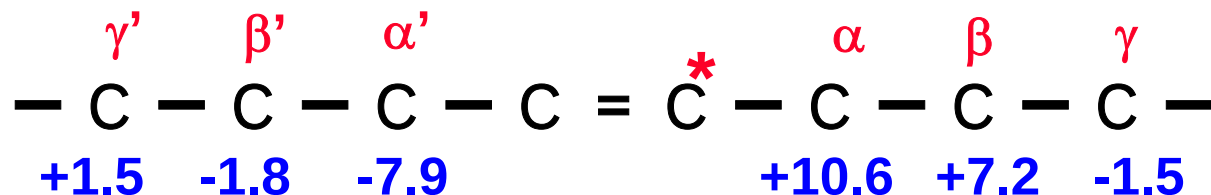
[実測値 38.1 ppm]

(C) 化学シフト値を予測するためのパラメータ

C-3) アルケン

骨格(直鎖)

基本値 +123.3



例) 2-hexene



$$\delta(\text{C-2}) = 123.3 + 10.6 - 7.9 - 1.8 + 1.5 = 125.7$$

[実測値 124.7 ppm]

一般的に

$$\delta(k) = 123.3 + \sum_i A_{ki}(R_i) + \sum_i A_{ki}(R_i) + \text{修正項}$$

R_i	パラメーター $A_{ki}(R_i)$					
	γ'	β'	α'	α	β	γ
C	+1.5	-1.8	-7.9	+10.6	+7.2	-1.5
OH		-1			+6	
OR		-1	-39	+29	+2	
OAc			-27	+18		
COCH ₃			+6	+15		
CHO			+13	+13		
COOH			+9	+4		
COOR			+7	+6		
CN			+15	-16		
Cl		+2	-6	+3	-1	
Br		+2	-1	-8	~0	
I			+7	-38		
C ₆ H ₅			-11	+12		

修正項

α, α' (<i>trans</i>)	0
α, α' (<i>cis</i>)	-1.1
α, α	-4.8
α', α'	+2.5
β, β	+2.3
他	0

(C) 化学シフト値を予測するためのパラメータ

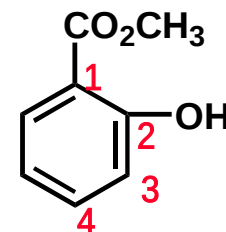
C-4) 置換ベンゼン

基本値 +128.7 ppm

置換基の位置

X/SCS	<i>x</i> ^{a)}	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
-CH ₃	+ 9.3	- 0.8	0	- 2.9
-C ₆ H ₅	+13	- 1	+0.4	- 1
-CN	-15.4	+ 3.6	+0.6	+ 3.9
-COOH	+ 2.1	+ 1.5	0	+ 5.1
-COOCH ₃	+ 2.1	+ 1.1	+0.1	+ 4.5
-NH ₂	+18.0	-13.3	+0.9	- 9.8
-N(CH ₃) ₂	+23	-16	+1	-12
-NO ₂	+20	- 4.8	+0.9	+ 5.8
-OH	+26.9	-12.7	+1.4	- 7.3
-OCH ₃	+31.4	-14.4	+1.0	- 7.7
-Cl	+ 6.2	+ 0.4	+1.3	- 1.9
-Br	- 5.5	+ 3.4	+1.7	- 1.6

例) methyl salicylate



計算値

$\delta(\text{C-1})$

$$= 128.7 + 2.1 - 12.7$$

$$= 118.1$$

[実測値 112.9 ppm]

$\delta(\text{C-2})$

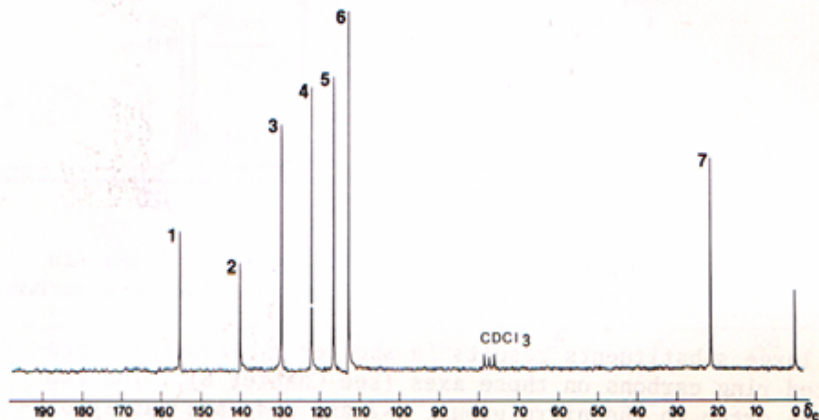
$$= 128.7 + 1.1 + 26.9$$

$$= 156.7$$

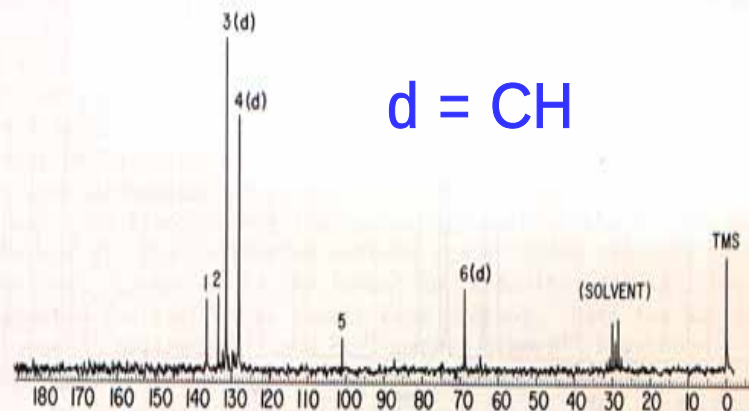
[実測値 162.4 ppm]

(C) 化学シフト値を予測するためのパラメータ

PROBLEM 4.1. Determine the structure of this C_7H_8O compound. Assign all resonances (TMS at 0.0 ppm).



PROBLEM 4.2. Identify the compound whose ^{13}C spectrum appears here. Assign each resonance to the appropriate carbon or carbons. The molecular formula is $C_{14}H_9Cl_5$.



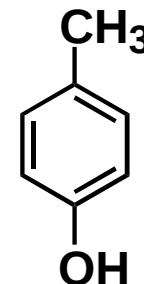
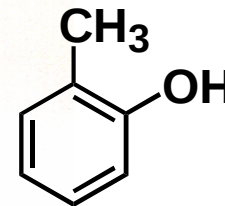
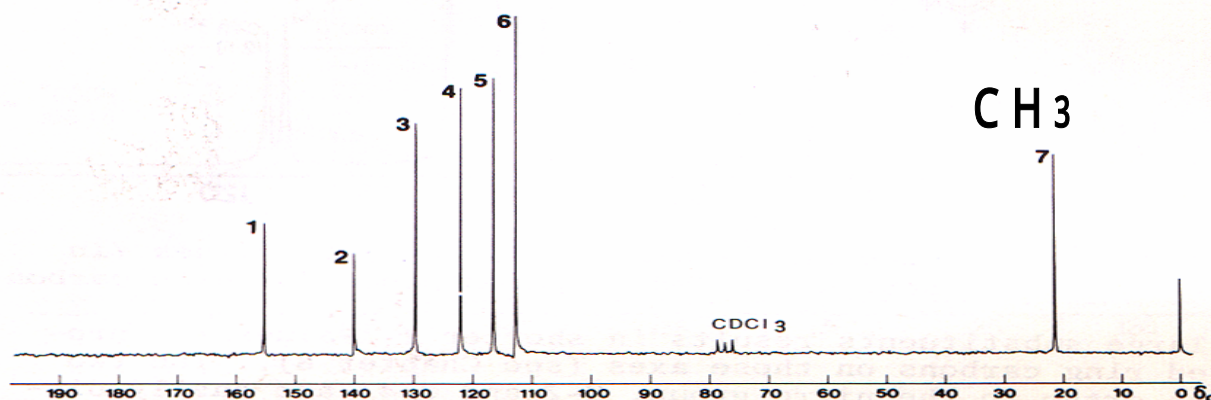
ヒント

- 問 4.1 は置換ベンゼンであり、3つの位置異性体に対して表を参考にして計算した化学シフト値から、各シグナルの帰属を行いなさい。
- 問 4.2 は置換ベンゼンを部分構造として含む、対称性の良い化合物である。適当な表の値を使って計算し、シグナルの帰属を行いなさい。

(C) 化学シフト値を予測するためのパラメータ

PROBLEM 4.1.

Determine the structure of this C_7H_8O compound.
Assign all resonances (TMS at 0.0 ppm).



基本値

CH₃

OH



$$\delta(C-1) = 128.7 + 0 + 26.9 = 155.6 \text{ ppm}$$

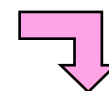
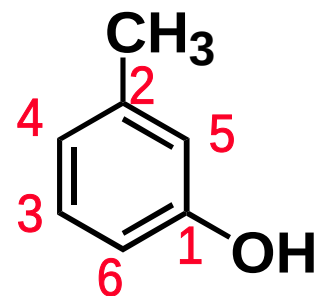
$$\delta(C-2) = 128.7 + 9.3 + 1.4 = 139.4 \text{ ppm}$$

$$\delta(C-3) = 128.7 + 0 + 1.4 = 130.1 \text{ ppm}$$

$$\delta(C-4) = 128.7 - 0.8 - 7.3 = 120.6 \text{ ppm}$$

$$\delta(C-5) = 128.7 - 0.8 - 12.7 = 115.2 \text{ ppm}$$

$$\delta(C-6) = 128.7 - 2.9 - 12.7 = 113.1 \text{ ppm}$$



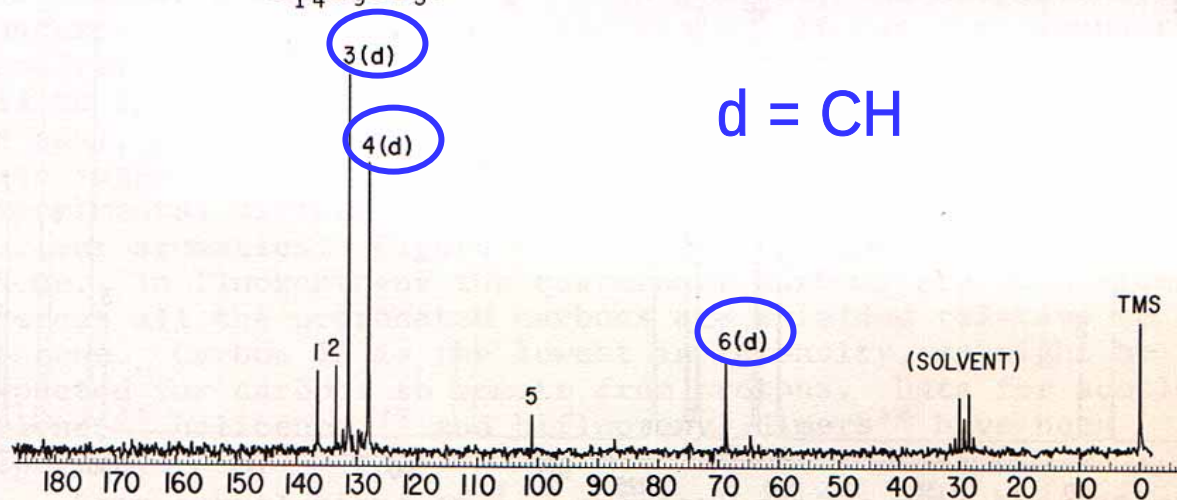
緩和時間長い



シグナル強度
が弱い

(C) 化学シフト値を予測するためのパラメータ

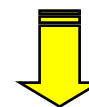
PROBLEM 4.2. Identify the compound whose ^{13}C spectrum appears here. Assign each resonance to the appropriate carbon or carbons. The molecular formula is $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$.



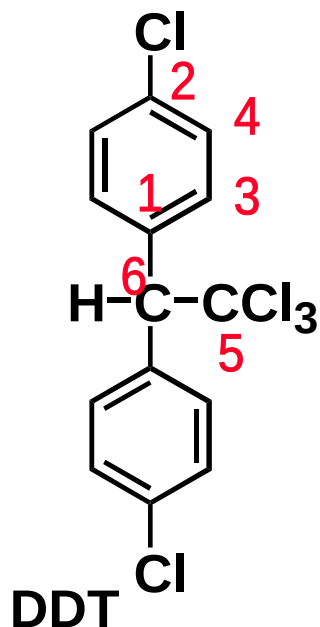
$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$

^{13}C NMRシグナル

6本



2 benzene ring
p-Cl



基本値

CH_3

Cl

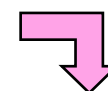


$$\delta(\text{C-1}) = 128.7 + 9.3 - 1.9 = 136.1 \text{ ppm}$$

$$\delta(\text{C-2}) = 128.7 - 2.9 + 6.2 = 132.0 \text{ ppm}$$

$$\delta(\text{C-3}) = 128.7 - 0.8 + 1.3 = 129.2 \text{ ppm}$$

$$\delta(\text{C-4}) = 128.7 + 0 + 0.4 = 129.1 \text{ ppm}$$



緩和時間長い

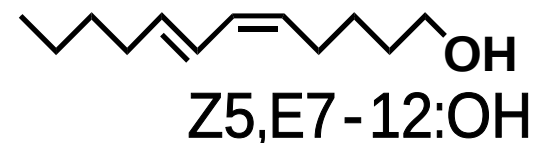


シグナル強度
が弱い

(D) 共役ジエンでのパラメータ

D-1) シグナルパターン

マツカレハの性フェロモン



^1H NMR

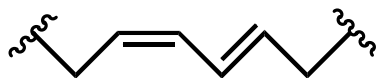
^{13}C NMR

5,7-Dienes

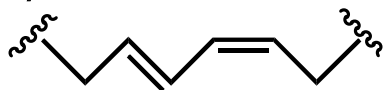
E5,E7-isomer



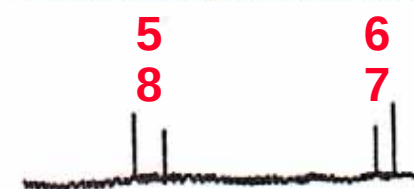
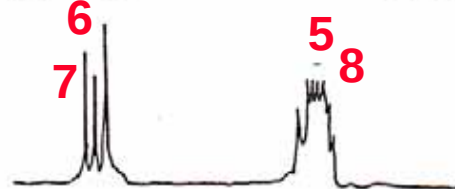
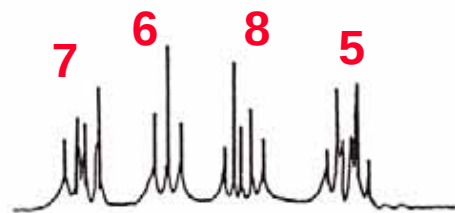
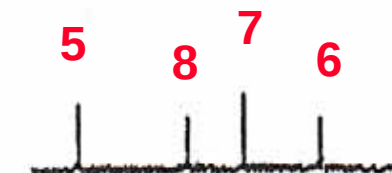
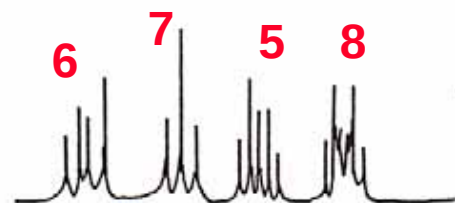
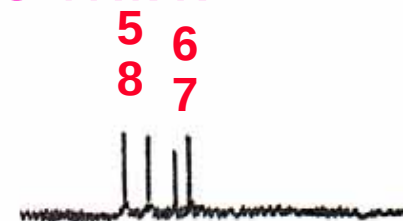
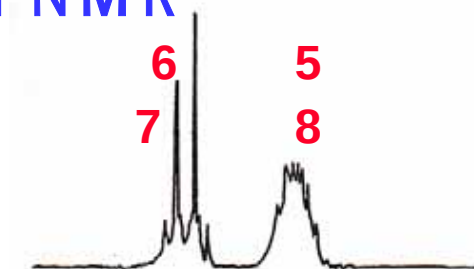
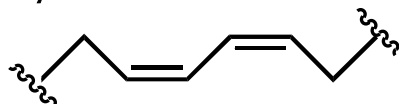
E5,Z7-isomer



Z5,E7-isomer



Z5,Z7-isomer



6.0

5.0

ppm

135

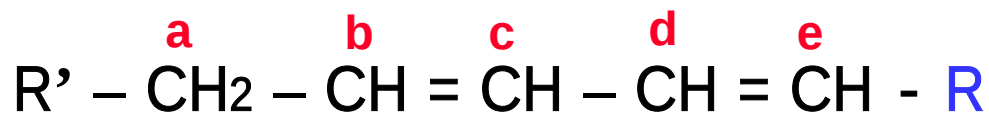
130

125

ppm

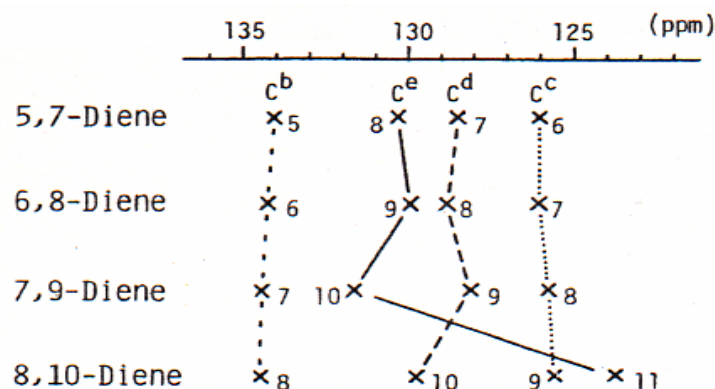
(D) 共役ジエンでのパラメータ

D-2) 置換基効果

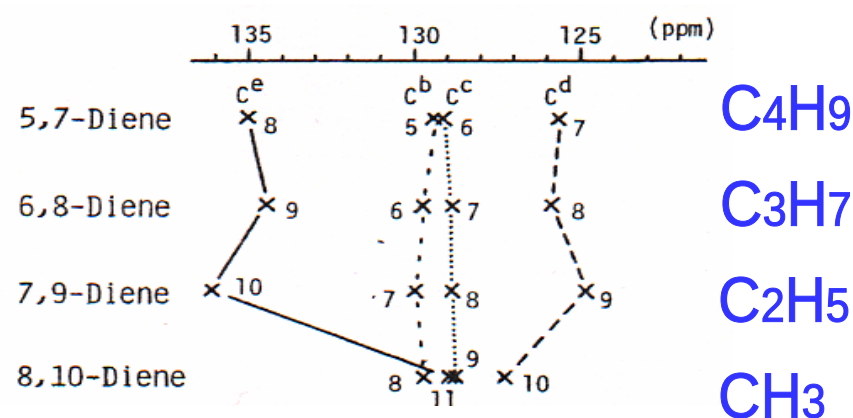


R: CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉

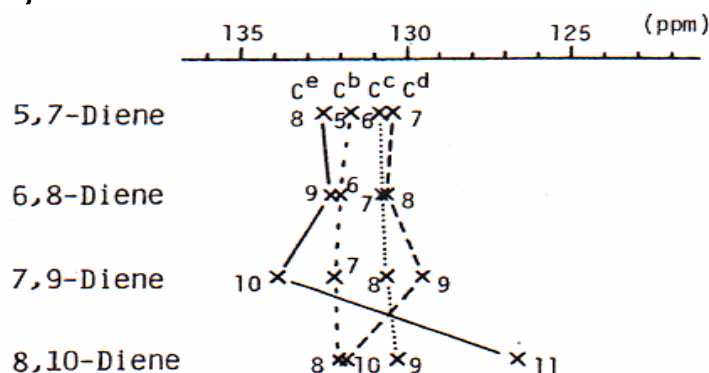
E,Z-isomer



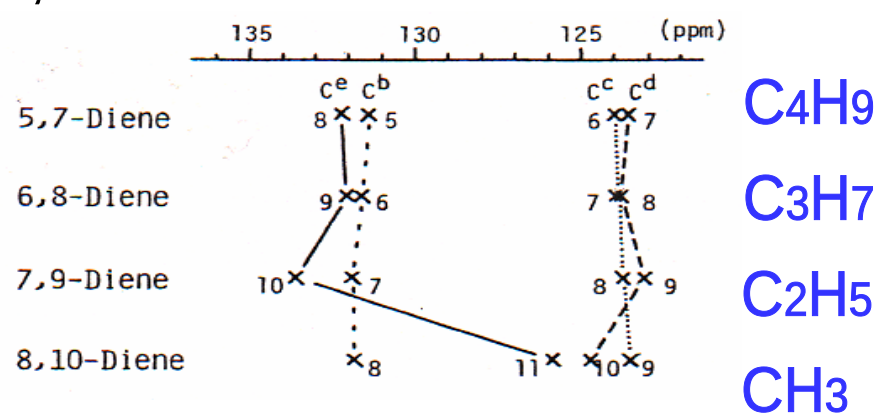
Z,E-isomer



E,E-isomer

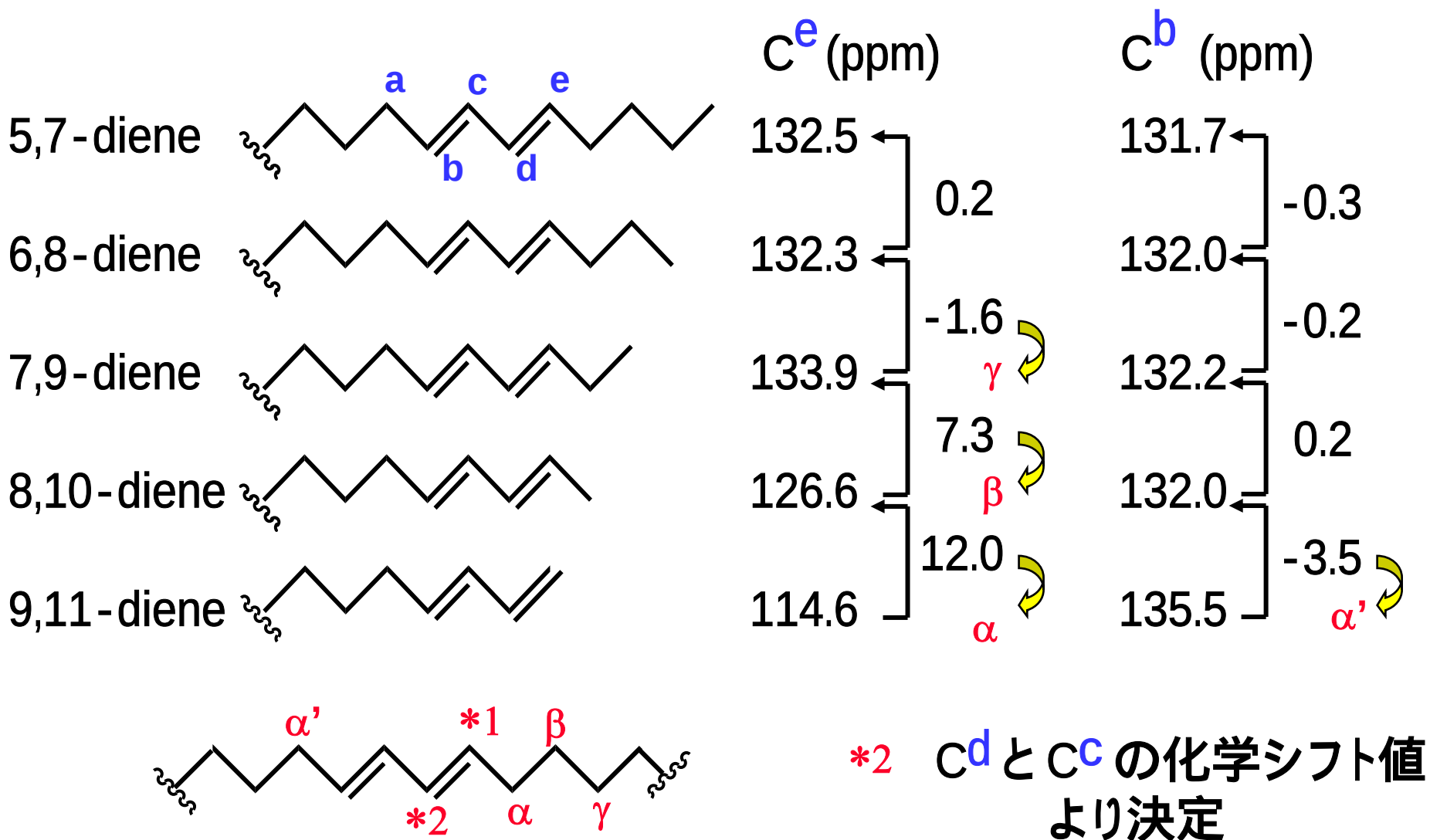


Z,Z-isomer



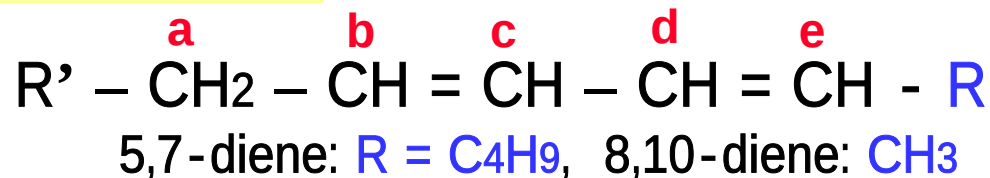
(D) 共役ジエンでのパラメータ

D-3) 置換基効果によるシフトパラメーター



(D) 共役ジエンでのパラメータ

D-4) 幾何異性による補正項



幾何異性体間の化学シフト値の差

	C^a	C^b	C^c	C^d	C^e	C^f
5,7-Dodecadien-1-ol	C^4	C^5	C^6	C^7	C^8	C^9
(5E, 7E) – (5Z, 7E)	4.9 ^b	2.3	1.7	4.8	–2.5	–0.2
(5E, 7Z) – (5Z, 7Z)	5.4	2.6	2.0	4.9	–1.9	0.2
	C^9	C^8	C^7	C^6	C^5	C^4
(5E, 7E) – (5E, 7Z)	5.0	2.2	1.9	4.8	–2.3	–0.3
(5Z, 7E) – (5Z, 7Z)	5.4	2.8	2.0	5.1	–2.0	0.2
8,10-Dodecadien-1-ol	C^7	C^8	C^9	C^{10}	C^{11}	C^{12}
(8E, 10E) – (8Z, 10E)	4.8	2.3	1.6	4.6	–2.3	–0.3
(8E, 10Z) – (8Z, 10Z)	5.4	2.6	2.0	5.0	–2.1	0.1
	C^{12}	C^{11}	C^{10}	C^9	C^8	C^7
(8E, 10E) – (8E, 10Z)	4.8	2.9	2.1	4.8	–2.4	–0.4
(8Z, 10E) – (8Z, 10Z)	5.2	3.1	2.5	5.2	–2.1	0.2
9,11-Dodecadienyl acetate	C^8	C^9	C^{10}	C^{11}	C^{12}	
(E) – (Z)	4.8	2.5	1.7	5.0	–2.2	
Average values	5.1 ± 0.3	2.6 ± 0.3	1.9 ± 0.3	4.9 ± 0.2	-2.2 ± 0.2	-0.1 ± 0.2

E → Z

(D) 共役ジエンでのパラメータ

D-5) まとめ



Base value		Substituent parameter				Configuration factor		
		α	β	γ	α'	ZE	EZ	ZZ
C ^{*1}	117.6	12.0	7.5	-1.5	-3.5	-2.5	2.0	-0.5
C ^{*2}	137.8	-5.5	-2.5	1.0	-0.5	-2.0	-5.0	-7.0

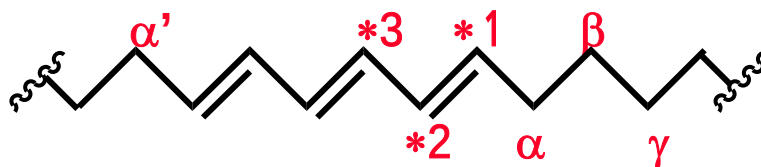
for EE-isomer



$$\delta(\text{C-10}) = 117.6 + 12.0 + 7.5 - 1.5 - 3.5 + 2.0 = 134.1$$

[実測値 134.6 ppm]

(E) 共役トリエンでのパラメータ



Base value ^{a)}	Substituent parameter				Configuration factor			
	α	β	γ	α'	ZEE	EZE	EEZ	
C ^{*1}	117.7	12.5	7.0	-1.5	-1.5	-3.0	1.0	1.0
C ^{*2}	136.9	-5.5	-2.0	1.0	0.5	-2.5	-5.0	0.0
C ^{*3}	133.7	-0.5	0.5	0.0	-3.0	-5.0	-3.5	2.0

a) for EEE-isomer

$$ZZE = ZEE + EZE$$



$$\delta(\text{C-6}) = 136.9 - 5.5 - 2.0 + 1.0 + 0.5 - 5.0 + 0.0 = 125.9$$

[実測値 125.9 ppm]