

## 6. $^{13}\text{C}$ NMR スペクトル

### (1) 何がわかるか？

- ・  $^1\text{H}$  NMR で推定される構造の確認、4級炭素の情報獲得に便利。
  - ・ 特定の官能基の有無 (特に、カルボニル基)。
  - ・ 各混成 ( $sp$ ,  $sp^2$ , or  $sp^3$ ) の炭素原子の数 (等価を考慮)。
- $^{13}\text{C}$  NMR でカップリングや積分を利用することは少ない。

### (2) $^{13}\text{C}$ NMR の測定上の問題点とその克服

#### (a) $^{13}\text{C}$ の天然存在比、感度

$^{13}\text{C}$  の性質 天然存在比 1.1 %  
 相対感度 0.016 ( $^1\text{H}$  に対して)  
 通常測定では、 $^1\text{H}$  NMR と比較してピーク強度は 1/5682

#### (b) $^1\text{H}$ とのカップリング\*

通常の有機化合物の測定で考慮すべきカップリング

$^{13}\text{C}$  NMR  $^1J_{\text{C-H}}$  と  $^2J_{\text{C-H}}$  (2種類)

$^1\text{H}$  NMR  $^3J_{\text{H-H}}$  (1つだけ)

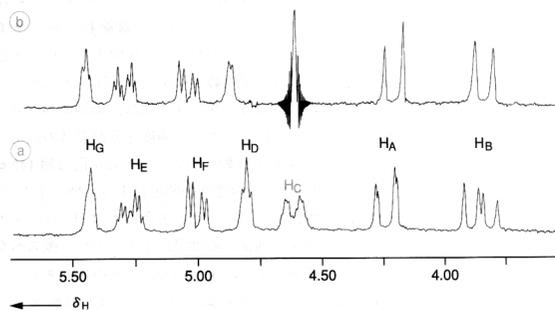
→  $^1\text{H}$  NMR に比べ複雑になる。

小さいピークが、分裂によりさらに小さくなる。

#### (c) $^1\text{H}$ のスピンドカップリング

##### (i) $^1\text{H}$ NMR におけるスピンドカップリング

核  $\text{H}_A$  と  $\text{H}_C$  がカップリングしている場合、 $\text{H}_C$  の共鳴周波数の電磁波を照射すると...



$\text{H}_A$  のピークから  $\text{H}_C$  に起因する分裂が消失する。

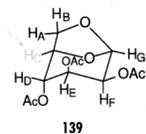
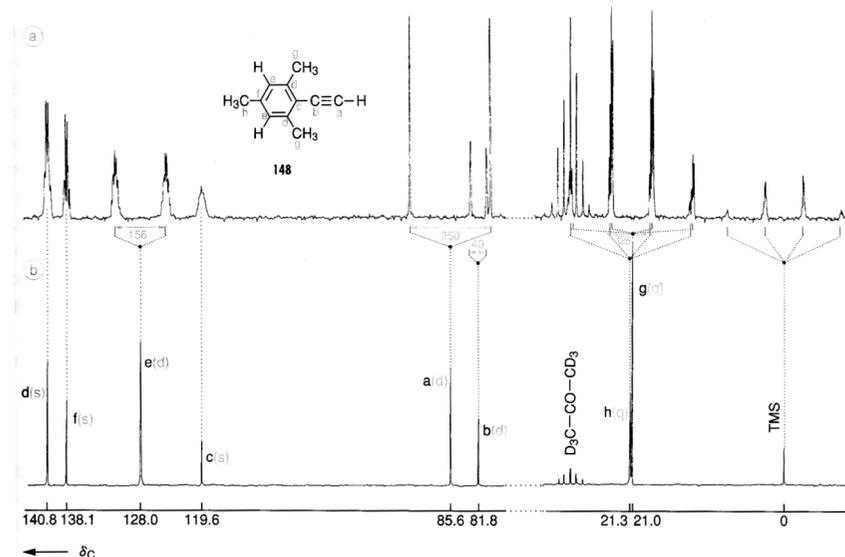


図 3.47 ④ マンノーストリアセテート (mannose triacetate, 139) の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (100 MHz), (b)  $\nu_{\text{HC}}$  での照射時の二重共鳴スペクトル  
 L. F. Johnson (1965), *Varian Inform. Bull.*, 5 より.

##### (ii) C-H 間のスピンドカップリング

$^{13}\text{C}$  NMR の測定で、すべての  $^1\text{H}$  をデカップリング (広帯域デカップリング) すると、C-H のカップリングは消失する。



### 効果

- ・ すべての  $^{13}\text{C}$  のピークは singlet になり、解析容易になる。
- ・ ピーク強度が増大する。  
(最大 3 倍、核オーバーハウザー効果 (p. 81) による。)
- ・ C-H 間のカップリングの情報が必要な場合は、別途に測定。  
(DEPT, C-H COSY, HMBC, HMQC etc.)

### (3) $^{13}\text{C}$ NMR の実際

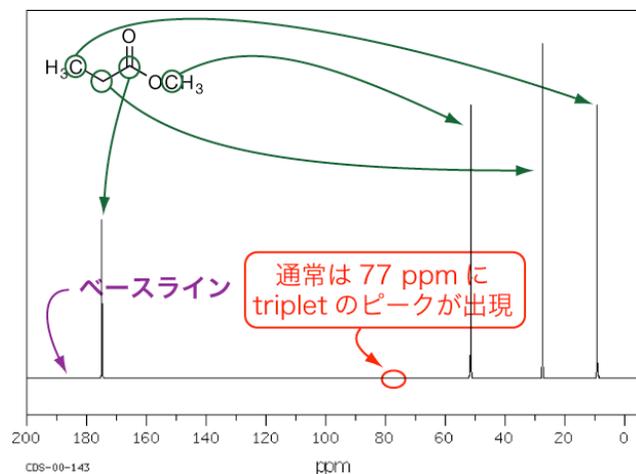
#### (a) 測定サンプルの調製法

- ・ サンプルを NMR 測定管 (直径 5 mm 程度の試験管) に入れる。  
必要量 … 約 5~30 mg 程度 (分子量による)  
 $^1\text{H}$  より感度が低いので濃く作成する
- ・ 約 0.6 ml の NMR 測定用重水素化溶媒に溶かす。  
注: 多すぎても少なすぎてもピークが歪む。  
溶媒は  $^1\text{H}$  NMR と同じ。D<sub>2</sub>O 以外は内部標準不要。
- ・ フタをする。

(b)  $^{13}\text{C}$  NMR の測定上の注意

- ・ 通常、積算回数 1,000 回程度 (測定時間 1 時間程度)。
- ・ 重水素化溶媒のピークを基準にする。(CDCl<sub>3</sub> では 77.0 ppm)
- ・ サンプルが少ない場合や、フッ素・リンを含む場合は積算回数を多くする(10,000 回以上、終夜測定)。特に CF<sub>3</sub> 基を含む場合。  
(カップリングによるピーク強度の低下)
- ・ 以下の場合、緩和時間を考慮すべき。積算の間隔を長く。
  - (i) ケトン、カルボン酸誘導体 (C=O)
  - (ii) イミン (C=N)、ニトリル (C≡N)
  - (iii) 多環芳香族化合物 (ナフタレン etc.)
- ・ 場合によっては、測定温度にも気をつける。(臨機応変に対応)

(c) 実際の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルとその見方



- ・ 右側が高磁場、左側が低磁場 (化学シフトの値とは逆)。
- ・ 通常、ピーク位置は TMS (0 ppm) に対する化学シフトで示す。
- ・ まず、 $^1\text{H}$  NMR から予想される構造と矛盾がないことを確認。  
(各混成状態の炭素数やカルボニル基の数)

(d) 最低限の化学シフトの知識

(i) 代表的な  $^{13}\text{C}$  NMR 化学シフト

表 A-2  $^{13}\text{C}$ -NMR 化学シフトの特性値

基	$\delta$ , ppm	基	$\delta$ , ppm
-CH <sub>3</sub>	0-30		110-170
-CH <sub>2</sub> -	10-50		155-180
-CH-	25-60	-C-Br	10-25
-C-Br	10-25	-C-Cl	15-30
-C-Cl	15-30	-C-OH	45-75
-C-OH	45-75	-C≡C-	65-90
-C≡C-	65-90	-C=C-	80-145
-C=C-	80-145		190-220

この表から、次のような傾向が見える。

- 10-40 ppm アルキル基
- 40-70 ppm 水酸基、アミノ基結合炭素
- 70-90 ppm *sp* 混成炭素
- 100-130 ppm オレフィン
- 110-150 ppm ベンゼン環
- 150-180 ppm カルボン酸誘導体 (エステル、アミド)
- 190-220 ppm ケトン、アルデヒド
- その他、テキスト p. 151 参照

(ii) 化学シフトの予測

テキスト p 153-156 の表を利用して、経験的に化学シフトを予測できる。

## 7. その他

### (1) NOE 差スペクトル (テキスト p. 128)

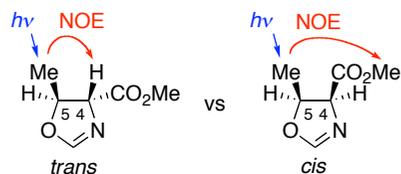
#### (i) 核オーバーハウザー効果 (NOE)

ある核の共鳴周波数の電磁場を選択的に(軽く)照射すると、空間的に近い核の積分が増大すること。

#### (ii) NOE で何がわかるか？

分子中の置換基の位置関係の解明

例 3,4,5 員環化合物の立体化学の決定



5-Me を照射した場合

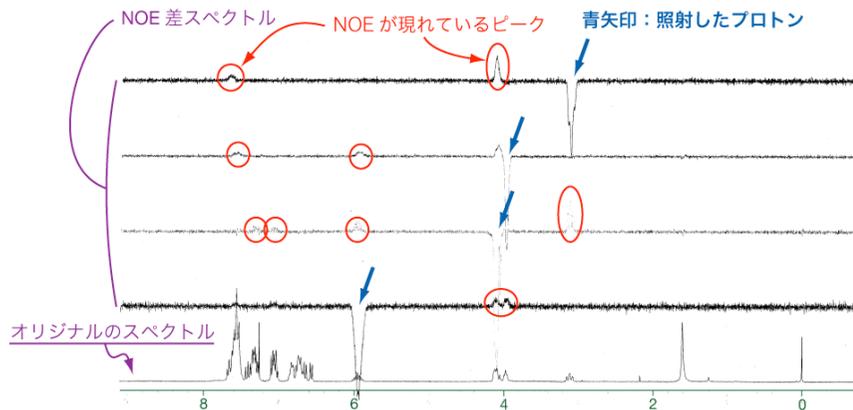
- ・ *trans* 体 4-H
- ・ *cis* 体 CO<sub>2</sub>Me の Me のピーク強度が増大する。

その他、

- ・ 多置換ベンゼンの置換形式
- ・ 6員環アセトナイドの立体化学

#### (iii) NOE 差スペクトル

例. [Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(BINAP)]ClO<sub>4</sub>

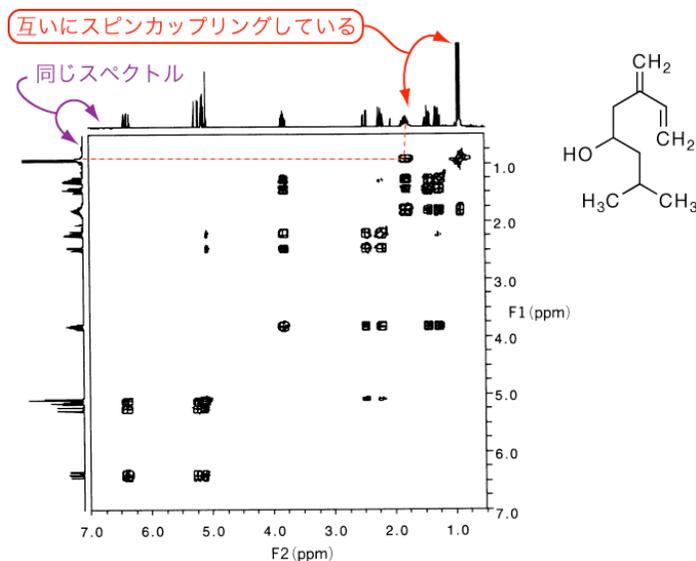


### (2) <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY (テキスト p. 130)

<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H 間の相関をみる 2 次元 NMR

目的: スピнкаップリングしている H を判別

例 イブセノールの <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY



その他の 2 次元 NMR として以下のものがある。

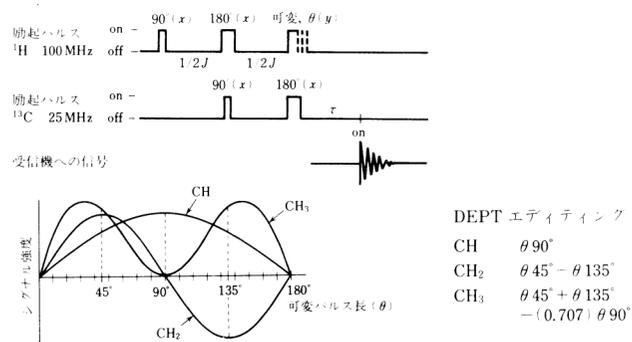
- ・ <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H 相関 HOHAHA
- ・ <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H 相関 <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H COSY (HETCOR)
- ・ <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C 相関 HMQC, HMBC
- ・ <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C 相関 INADEQATE
- ・ NOE 関係 NOESY, ROESY

### (3) DEPT (テキスト p. 167)

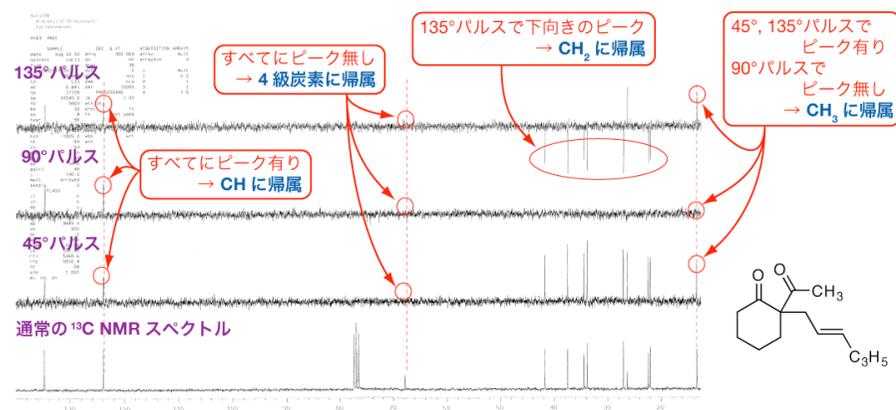
本来は分極移動による低感度核の感度増大法 ( $^{13}\text{C}$  なら約 4 倍)

$^1\text{H}$  の励起パルスを変化させて  $^{13}\text{C}$  の多重度を解析できる。

#### (i) DEPT のパルスシーケンスと $^{13}\text{C}$ の強度変化



#### (ii) DEPT スペクトルの解析



- 各パルス照射時に現れるピークは
  - 45°パルス CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> (4級炭素は見えない)
  - 90°パルス CHのみ
  - 135°パルス CH, CH<sub>3</sub>が上向き、CH<sub>2</sub>が下向き
- 最近、コンピューターが勝手に各ピークを CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> に分類してくれる。