

3-6-6, Asahi-machi, Machida-shi, Tokyo)

Since the authors' publications on the tables and figures for elucidation of ^{13}C NMR spectra, a number of papers concerning ^{13}C NMR have been reported, and more elaborate graphic representation of chemical shifts covering both the data already processed by us and subsequently accumulated informations is needed. Here we present more detailed charts for methyl carbon chemical shifts.

As ^{13}C NMR chemical shifts are greatly influenced by neighboring atoms, it is found better that the methyls are firstly classified in terms of substituents at α position and then each of the α substituents is subdivided into β and γ substituent.

The relationship between methyl carbon chemical shifts and the sorts of α substituents is schematically shown. The shifts range from -5 to 65 ppm (from TMS) except halogen containing compounds. In case where α substituents are sp^3 carbons, methyls which are attached to methylene resonate at higher field than those attached to the methine or quaternary carbon. There is a tendency that electronegative α substituent lowers the resonance field of methyl

carbons.

When α substituents are $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$ and $-\text{C}-$, there are tendencies that the effects of β substituent of sp^3 carbons are reversed to that of α .

The γ substituent effects are shown in a figure.

In case of olefins as α substituents the methyls resonate at 8 to 28 ppm. The resonance field of *cis* and *trans* isomers are never overlapped, and this figure must be valuable for assignment of these kinds of spectra.

Methylamines range from 26 to 48 ppm and the relationship between chemical shifts and substituent species is nearly similar to the case where α substituents are $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$ and $-\text{C}-$.

Data of methoxyl compounds are listed.

(Received Feb. 6, 1975)

Keywords

Carbon-13 NMR chemical shift

Graphic representation

Methyl carbon-13

C-13 NMR 化学シフトの図表化——エステル, カルボン酸 及びアミド類のカルボニル炭素の化学シフト*

田中誠之^{*1}, 戸田 昭三^{*2}, 永田親清^{*3}, 叶多謙蔵^{*4},
橋本 茂^{*5}, 名古屋一郎^{*6}, 武捨 清^{*7}, 山口和夫^{*8}

(1975 年 3 月 3 日受理)

カルボニル化合物のうち, エステル, カルボン酸及びアミド類のカルボニル炭素の化学シフトの詳細な図表を作成した. 化学シフトの領域はトリアゾール誘導体の 140 ppm 近辺を例外として, エステル: ($163\sim 179$) ppm, カルボン酸: ($161\sim 186$) ppm, アミド類: ($151\sim 180$) ppm であった. 安息香酸誘導体のメチルエステルでは環の置換基が電子吸引力で高磁場側, 電子供与性で低磁場側にシフトする傾向がある. 同様な挙動はウラシル類の α 置換体でもみられた. α, β -不飽和カルボン酸では α 位炭素にハロゲン原子が結合すると I, Br, Cl 原子の順に高磁場シフトするが, これはハロゲン原子が直接結合した(酸ハロゲン化物)カルボニル炭素のシフトとは逆の傾向である. エステル及びカルボン酸のいずれにおいてもトランス体よりもシス体のほうが ($1.5\sim 5$) ppm 程度高磁場シフトしているが, これは立体反発のためと考えられる.

* C-13 NMR 化学シフトの図表化(第7報). 前報は田中誠之, 戸田昭三, 武捨 清, 永田親清, 叶多謙蔵, 橋本茂, 名古屋一郎, 山口和夫: 本誌, **24**, 484 (1975)

^{*1} 東京大学工学部: 東京都文京区本郷 7-3-1

^{*3} 芝浦工業大学: 東京都港区芝浦 3-9-14

^{*5} ライオン油脂(株)研究所: 東京都江戸川区平井 7-13-12

^{*7} 旭電化工業(株)研究所: 東京都荒川区東尾久 7-1

^{*2} 東京大学農学部: 東京都文京区弥生 1-1-1

^{*4} 国立衛生試験所: 東京都世田谷区上用賀 1-18-1

^{*6} 旭化成工業(株)技術研究所: 静岡県富士市鮫島2-1

^{*8} 協和醗酵(株)東京研究所: 東京都町田市旭町3-6-6

1 緒 言

炭素核磁気共鳴 (以下 $C-13$ NMR と略記) 法が物質の同定並びに構造解析に際して有力な手段であることから, その装置の改良発達とともに分析機器として広く普及し, 測定データの蓄積も近年になって著しいものがある。著者らは先年, これら化学シフトデータの有効な活用を意図して分析化学的見地から化学シフト図表の作成を行った^{1)~6)}。

更に, その後の測定データが増加し, より詳細な化学シフト図表の作成が可能となってきた。そこでメチル炭素のシフト図表⁶⁾に引き続き, 特にプロトン NMR ではなんらの情報も得られないカルボニル炭素について約 1000 個のデータを収集整理し, 本報ではそのうち, エステル, カルボン酸及びアミド類について, α 及び β 位の原子又は官能基の違いによるシフトの動向に注目したシフト図表の作成を試みた。

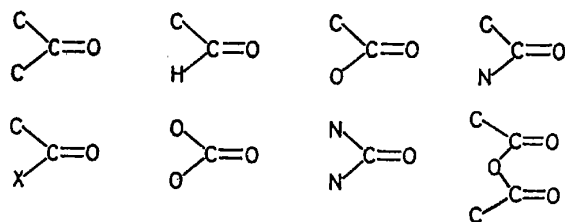


Fig. 1 Schematic representation of the first classification system for carbonyl compounds

2 図表化の方法

2.1 データの採録及び化学シフトの基準

データの収集範囲, 溶媒効果並びに濃度シフトに関する考慮などは前報⁶⁾に準じた。又, 化学シフトもテトラメチルシラン (TMS) を基準として表示した。

2.2 分類方法

カルボニル炭素の化学シフトは近隣官能基の影響を鋭敏に反映することから, カルボニル炭素の α 及び α' 位原子により Fig. 1 に示したように大別した。これらのうち, 本報ではエステル, カルボン酸及びアミド類について記し, ケトン類は次報で取り扱うことにした。

エステル及びアミド類については, 更に β, β' 位の, カルボン酸については β 位の原子又は原子団により Fig. 2 に示したように分類し, 高磁場側から順に配列した。

3 結果と考察

3.1 全般的知見

エステルでは (163~179)ppm と約 16 ppm の比較的狭い範囲にあり, カルボン酸は (161~186)ppm と範囲も広がっており, アミド類では (151~180)ppm の範囲にあり, 三者で相互に重複している部分がかかなり大きいことが分かる。エステルでもアミド類でもトリアゾール誘導体の場合には 140 ppm 近辺の高磁場領域にある。

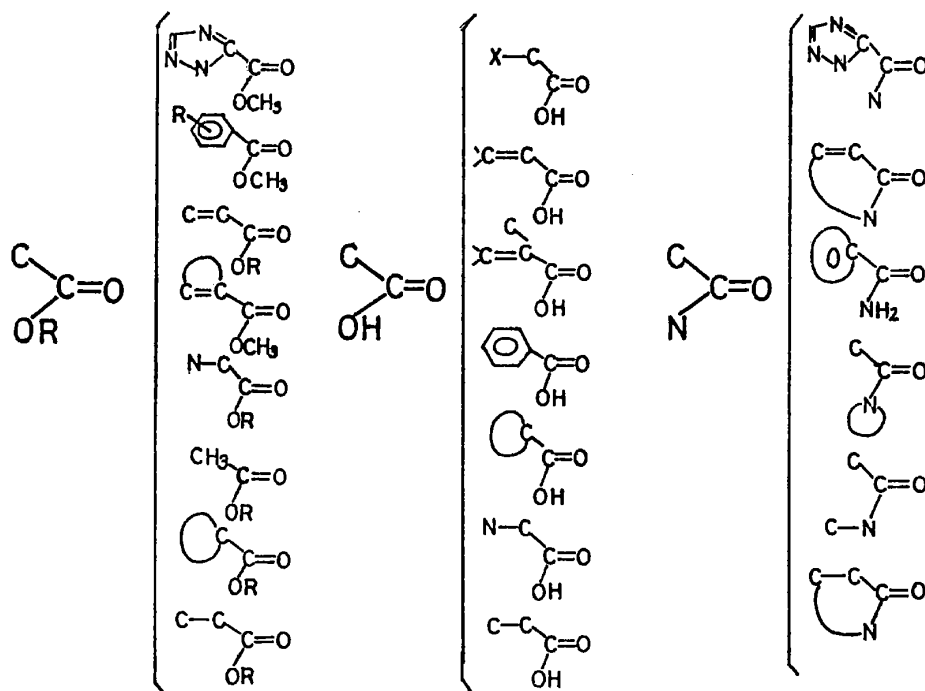


Fig. 2 Schematic representation of the second classification system for esters, carboxylic acids and amides

Fig. 2 に示したように, いずれの系列においても α , β -不飽和化合物がより高磁場側にある。

3.2 エステル

エステル (Fig. 3) について, β 及び β' 位以下の構造あるいは官能基により, 更に分類した。

最も高磁場側のトリアゾール誘導体では γ 位の窒素原子よりも β 位の窒素原子に置換基が結合するものが高磁場側にある。

安息香酸誘導体のメチルエステルについては, 置換基の性質により分けて記載したが, 置換基の電気的性質が電子吸引力から供与性が強くなるに従いしだいに低磁場シフトする傾向がみられた。

α , β -不飽和系では (163~168) ppm にあり, α 位炭素の水素原子がアルキル基で置換された化合物が最も低磁場側にある。又, β 位炭素にハロゲン原子が結合すると高磁場シフトする。

α , β -不飽和環状系では, 硫黄原子を環内にもつ五員環化合物が高磁場側 (163 ppm) にある。六員環化合物は (166~169) ppm にあるが環内に窒素原子をもつものは

164.5 ppm と比較的高磁場側にある。

β 位に窒素原子をもつ直鎖の系列では, α 位炭素の水素原子がアルキル基で置換されると低磁場側の (168~179) ppm にあり, β 位の窒素原子がアミノ基 (NH_2) では高磁場側, イミノ基 (NH-C) では低磁場側にある。

酢酸エステルでは, アルコキシ基の炭素数が (1~3) 個までは順に低磁場シフトするが, 4 個になると逆に最も高磁場側になり (167.5~171.5) ppm の範囲にある。アルコキシ基のアルキル部分が単環の化合物では (168.5~171.5) ppm にあり, 六員環 (多環系) で高磁場側であり, 多員環 (>20) 化合物では 172 ppm 近辺にある。

α 位炭素が環を形成している環状系列では多環状化合物で不飽和結合を有するものが高磁場側 {(170~176) ppm} で, デカリン誘導体は最も低磁場側の 176 ppm である。単環化合物では三員環誘導体のシス体はトランス体よりも 1.5 ppm 高磁場側であり, これは環の置換基とカルボニル酸素との立体反発のためと解釈される。又, シクロプロパンカルボン酸のエチルエステル (173.5 ppm) はメチルエステルよりも約 1.5 ppm 高磁場側にある。多員環 (3~6) 化合物では環が小さくなるに従い

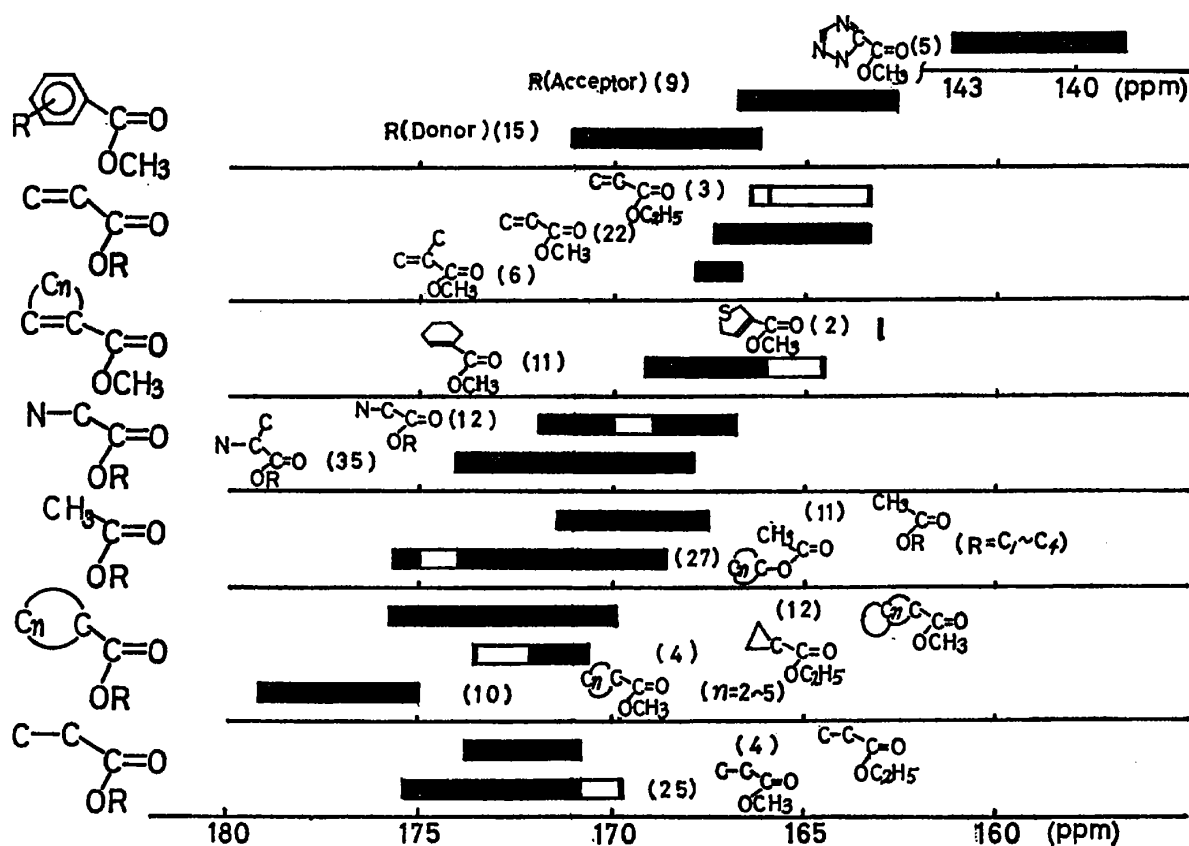


Fig. 3 Second and further subdivision chart of ^{13}C chemical shifts of carbonyl carbons for esters

Blank implies no cited data in the chemical shift regions. The figures in parentheses denote the numbers of data cited.

脂肪酸 {(173~185)ppm} においては、アルキル鎖の炭素数が増加すると一般に低磁場側にシフトするが、 γ 位以下にヘテロ原子が結合したり、末端に環が結合すると高磁場側にシフトするようになる。



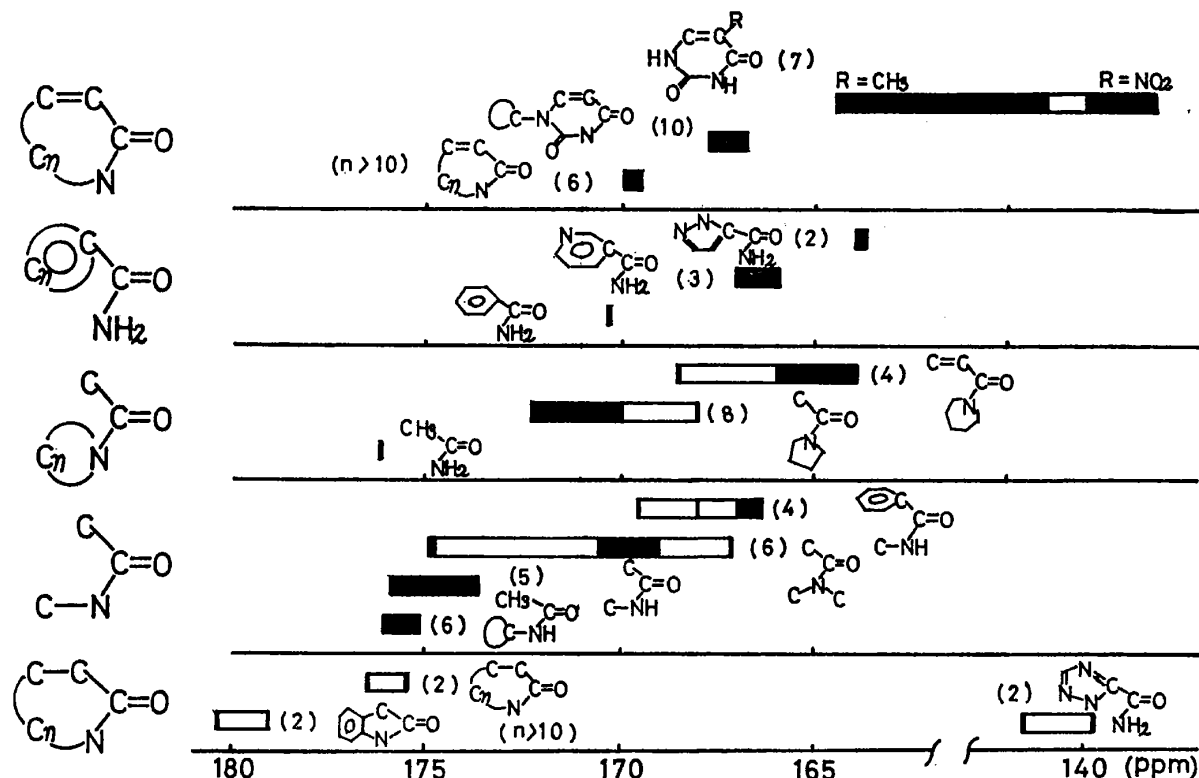


Fig. 5 Second and further subdivision chart of ^{13}C chemical shifts of carbonyl carbons for amides

3.4 アミド類

アミド類 (Fig. 5) においてもエステルの場合と同様に, トリアゾール誘導体は 140 ppm 近辺の高磁場領域にある。

α, β -不飽和系はウラシル類が (155~164) ppm の高磁場側にあり, α 位炭素の置換基が電子吸引力では最も高磁場で, 電子供与性では低磁場側にあり, 安息香酸エステルの誘導体の場合と同様な傾向を示している。又, ウリジン誘導体は (167~168) ppm の非常に狭い範囲にあるが, これはカルボニル炭素から遠く離れた γ 位の窒素原子の置換基の変化によるため, 効果が小さいものと考えられる。

芳香族及びヘテロ不飽和環状系はヘテロ原子を含む五員環 (164 ppm) 及び六員環 {ニコチンアミド類, (166~167) ppm}, そして六員環化合物 (ベンズアミド, 170.4 ppm) の順に低磁場シフトする。

N-環状系では, α, β -不飽和結合をもつピペリン類 {(164~166) ppm} が高磁場側にあり, その他は (5~6) ppm 低磁場側にある。

N-アルキル置換アミド類では, 窒素原子にアルキル基が結合すると高磁場シフトする傾向がみられる。

ラクタムは測定データが少なく今後の測定が待たれるが, 一般に 175 ppm より低磁場側にある。

以上, カルボニル化合物のうち, エステル, カルボン酸及びアミド類のカルボニル炭素の化学シフトについて, β, β' 位以下までの構造変化をも考慮して, 物質の同定や構造解析の際有効に活用できることを念頭におき, 図表の複雑化を避けながら, しかも視覚的にとらえやすいようなシフト図の作成を試みた。この図表は簡潔明瞭であり, 構造決定の問題を始めとして有機化学の諸分野で非常に有効に利用できるものと確信する。

終わりに, 本研究の発表を許可された各社の上司の方々に深謝します。

(1974 年 11 月, 本会第 23 年會において発表)

文 献

- 1) 田中誠之, 戸田昭三, 斎藤 純, 三石隆俊, 永田親清, 叶多謙蔵, 橋本 茂, 清水靖男, 北沢英俊: 本誌, **20**, 1537 (1971)。
- 2) 田中誠之, 戸田昭三, 永田親清, 叶多謙蔵, 斎藤純, 三石隆俊, 橋本 茂, 清水靖男, 北沢英俊: 同上, **21**, 41 (1972)。
- 3) 田中誠之, 戸田昭三, 永田親清, 叶多謙蔵, 斎藤純, 三石隆俊, 橋本 茂, 清水靖男, 北沢英俊: 同上, **21**, 225 (1972)。
- 4) 田中誠之, 戸田昭三, 永田親清, 叶多謙蔵, 斎藤純, 三石隆俊, 橋本 茂, 清水靖男, 北沢英俊: 同上, **21**, 1004 (1972)。
- 5) 田中誠之, 戸田昭三, 永田親清, 叶多謙蔵, 斎藤純, 三石隆俊, 橋本 茂, 清水靖男, 北沢英俊:

同上, 21, 1011 (1972).

- 6) 田中誠之, 戸田昭三, 武拾 清, 永田親清, 叶多
謙蔵, 橋本 茂, 名古屋一郎, 山口和夫: 同上,
24, 484 (1975).

☆

Graphic representation of C-13 NMR chemical shifts (VII); The chemical shifts of carbonyl carbons for esters, carboxylic acids and amides.

Shigeyuki TANAKA^{*1}, Shozo TODA^{*2}, Chikakiyo NAGATA^{*3}, Kenzoh KANOHTA^{*4}, Shigeru HASHIMOTO^{*5}, Ichiro NAGOYA^{*6}, Kiyoshi MUSA^{*7} and Kazuo YAMAGUCHI^{*8} (^{*1}Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo; ^{*2}Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, University of Tokyo, 1-1-1, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo; ^{*3}Department of Industrial Chemistry, Shibaura Institute of Technology, 3-9-14, Shibaura, Minato-ku, Tokyo; ^{*4}National Institute of Hygienic Science, 1-18-1, Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo; ^{*5}Lion Fat & Oil Ltd., 7-13-12, Hirai, Edogawa-ku, Tokyo; ^{*6}Asahi Chemical Industry Co. Ltd., 2-1, Samejima, Fuji-shi, Shizuoka; ^{*7}Asahi Denka Co. Ltd., 7-1, Higashiogu, Arakawa-ku, Tokyo; ^{*8}Kyowa Hakko Kogyo Co. Ltd., 3-6-6, Asahi-machi, Machida-shi, Tokyo)

The ¹³C chemical shifts of carbonyl carbons are greatly influenced by neighbouring functional groups and the resonance signals appear at the low-field range in all sorts of organic compounds. Previously, the authors reported the graphic representation of the chemical shifts of carbonyl compounds in the 2nd paper in this series. More detailed charts of carbonyl

carbons in esters, carboxylic acids and amides are presented here.

The chemical shifts (from TMS) for carbonyl carbons in esters, carboxylic acids and amides lie in the ranges, 163 to 179 ppm, 161 to 186 ppm and 151 to 180 ppm respectively, but the values for some triazol derivatives are found at higher field, 140 ppm region (Figs. 3 to 5).

In methyl esters of benzoic acids, the chemical shifts of carbonyl carbons for compounds with the electron-withdrawing substituents resonate at the higher field with respect to the shift of benzoic acid, while the electron-donating substituents result in the lower field shift (Fig. 3). The same tendency in chemical shift is observed for the α -substituted compounds in uracils (Fig. 5).

In α,β -unsaturated carboxylic acids, in which halogen atoms are bonded to the α -carbon, the resonances for the carbonyl carbons are gradually shifted to higher field in the order of I, Br and Cl (Fig. 4), while the order is reversed for acid halides in which the halogen atoms are bonded directly to the carbonyl carbon.

The carbonyl carbons of *cis*-isomers in esters and carboxylic acids resonate at higher field than that of *trans*-isomer by (1.5~5) ppm, and it is considered to be due to the effect of steric compression between the oxygen atom of the carbonyl group and the substituents.

(Received Mar. 3, 1975)

Keywords

Carbon-13 NMR chemical shifts

Carbonyl carbon-13

Graphic representation