

# Phenol性 化合物의 $^{13}\text{C}$ -核磁氣 共鳴(I)

Phenol性 化合物의 Chemical Shift에 關한 研究

安 丙 俊

西獨 Bonn大學校 藥學大學

## $^{13}\text{C}$ -Nuclear Magnetic Resonance of the Phenolic Compounds (I)

A Systematic Evaluation of the Chemical Shifts of the Phenolic Compounds

Byung-Zun AHN

Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn, Bonn, West Germany

$^{13}\text{C}$ -NMR behaviors of phenolic compounds such as phenol, catechol, pyrogallol, resorcin, phoroglucine and hydroquinone were studied. From the study on the effects of OH-substitution on benzene and its derivatives it was found that the additivity rule can be applied to the ortho- and para-effect but not to the meta-effect for the OH-function. The empirically calculated chemical shifts regarding the *o*- and *p*-effects coincide very well with the results of measurement. The chemical shifts of the phenolic compounds can be classified into three types.

- |                         |                    |
|-------------------------|--------------------|
| 1) Catechol-type        | 2) Pyrogallol-type |
| C-1 and C-2 145 ppm     | C-1 132ppm         |
| C-3 and C-6 116-107 ppm | C-2 and C-6 146ppm |
| 3) Resorcin-type        | C-3 and C-5 106ppm |
| C-1 and C-3 159ppm      |                    |
| C-2 103-95ppm           |                    |
| C-4 and C-6 107ppm      |                    |

最近 flavon에 關한  $^{13}\text{C}$ -核磁氣共鳴의 研究<sup>1)</sup> 外 數篇의 報文<sup>2,3)</sup>들이 報告되고 있으나 phenol의  $^{13}\text{C}$ -核磁氣共鳴에 關한 系統的 研究에 對해서는 아직 文獻上에 報告된바 없다. 따라서 著者는 單純 phenol性 化合物로부터  $^{13}\text{C}$ -核磁氣共鳴에 關한 data를 얻어 이를 系統的으로 分析함으로써 phenol特有的 規則性を 發見하고 이를 더욱 複雜한 天然 phenol性 化合物의 構造決定에 應用할 수 있다면 意義있는 일로 思料되어 本研究에 着手하였다.

LAUTERBUR<sup>4)</sup>는 methoxy基 및 methyl基를 ben-

zene核에 導入하고 이로 인하여 變化되는 benzene 炭素의 chemical shift를 觀察한 結果 methoxy 基의 導入으로 야기되는 meta- 및 para-炭素의 chemical shift의 增分은 additivity rule에 따른다고 示唆한바 있다.

著者는 우선 本報에서 複雜한 天然 phenol性 化合物의 基本體를 이루는 몇가지 化合物에 對하여  $^{13}\text{C}$ -核磁氣共鳴 現象을 觀察分析 하였다.

### Benzene核에 對한 Hydroxyl基의 影響

n-electron의 共鳴만으로는 설명되지 않으며 6-electron을 통한 inductive effect도 같이 고려

되어야 하며 이에 대한 妥當性은 量子力學的 計算으로 얻은 數値와 spectrum에서 얻은 實驗值를 比較하여 보면 쉽게 認定될 수 있다.

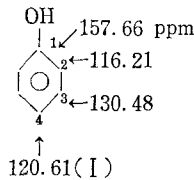
Table I 에는 hydroxyl基의 benzene炭素에 對

한 影響과 CNDO/2<sup>6)</sup>方法에 依한 計算值를 比較하였다. Hydroxyl基의 影響은 phenol炭素의 chemical shift로부터 benzene의 chemical shift를 뺀 increment<sup>6)</sup>로 表示하였다.

Table I. Effects of Hydroxyl Radical on the Chemical Shifts.

Effects of OH	Chemical Shifts of Phenolic <sup>13</sup> C (ppm)	Chemical Shifts of Benzene- <sup>13</sup> C(ppm)	Additivity(ppm)	CNDO-value
<i>A</i> -Effect*	157.66	128.50	+29.16	+176
<i>o</i> -Effect	116.21	128.50	-12.34	-55
<i>m</i> -Effect	130.48	128.50	+ 1.98	+31
<i>p</i> -Effect	120.61	128.50	- 7.89	-14

\* △는 酸素와 直接 結合되는 炭素의 increment.

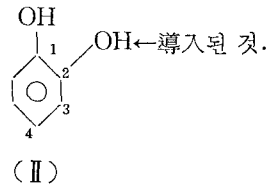


CNDO/2方法에 依한 計算值는 total charge density로써 表示되었다.

Table I 에 依하면 hydroxyl基의 影響 卽 *A*-, *o*-, *p*-, *m*-effect와 CNDO/2-計算值는 比較的 納得이 같만한 一致를 보이고 있다.

위의 結果를 高價 phenol에 適用하여 보면 다 Catechol의

- 1番炭素 157.66(phenol 1番炭素)-12.34(*o*-effect)=145.32ppm(測定值 145.58 ppm)
- 3番炭素 130.48(phenol 3番炭素)-12.34(*o*-effect)=118.14ppm(測定值 116.11 ppm)
- 4番炭素 120.61(phenol 4番炭素)+1.98(*m*-effect)=122.59ppm(測定值 119.94 ppm)



위에서 보는바와 같이

*o*-effect에 있어서는 測定值와 計算值가 매우 잘 符合됨을 알 수 있으나 反面 *m*-effect의 算出에 있어서는 phenol(I)의 4番炭素및 catechol(II)의 4番炭素의 測定值 120.61 및 119.94ppm 보다 높은 數値를 나타냄으로써 additivity rule의 適用이 適合치 못함을 알 수 있다.

Phenol(I)의 5番炭素에 導入된 hydroxyl基의 *p*-effect를 보면 130.48(I의 5番炭素)-7.89

음과 같다.

1) Catechol (II)

catechol은 phenol(I)의 ortho-位置에 또하나의 hydroxyl基를 導入한 分子로써 그의 phenol에 對한 影響을 다음과 같이 算出하고 測定值와 比較하였다.

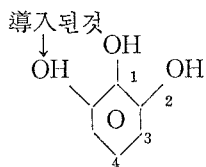
(*p*-effect)=122.87ppm으로 이는 (II)의 5番炭素(대칭 관계로 4番炭素와 같음)의 測定值와 符合되는 範圍內에 있다고 볼 수 있다.

2) Pyrogallol (III)

pyrogallol은 catechol에 또 하나의 hydroxyl基가 導入된 分子로, 導入된 hydroxyl基의 catechol炭素에 對한 影響을 計算하여 보면 다음과 같다.

Pyrogallol의

- 1番炭素 145.58(Ⅱ의 1番炭素) - 12.34(*o*-effect) = 133.24(測定值 132.66ppm)
- 2番炭素 145.58(Ⅱ의 2番炭素) + 1.92(*m*-effect) = 147.56(測定值 145.05ppm)
- 3番炭素 116.11(Ⅱ의 3番炭素) - 7.89(*p*-effect) = 108.22(測定值 106.88 " )
- 4番炭素 119.94(Ⅱ의 4番炭素) + 1.98(*m*-effect) = 121.92(測定值 118.44ppm)



(Ⅲ)

이 물질의境遇도 *o*-, *p*-effect는 理論値와 測定値가 잘 符合되나 *m*-effect는 그렇지 못하다.

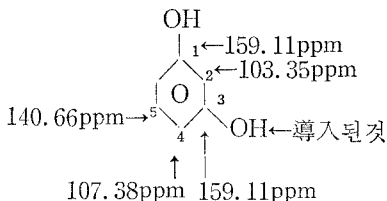
(Ⅲ)의 1番炭素는 phenol(Ⅰ)로 부터 算出할 경우 157.66(Ⅰ의 1番炭素) - 12.34 - 12.34 = 132.98이다.

이 경우는 phenol의 1番炭素가 ortho 位置에 있는 두개의 hydroxyl基로부터의 影響을 고려하여

Resorcin의

- 1番炭素 157.66(Ⅰ의 1番炭素) + 1.98(*m*-effect) = 159.64ppm
- 2番炭素 116.21(Ⅰ의 2番炭素) - 12.34(*o*-effect) = 103.87ppm
- 3番炭素 130.48(Ⅰ의 3番炭素) + 29.16(*d*-effect) = 159.64ppm
- 4番炭素 120.61(Ⅰ의 4番炭素) - 12.34(*o*-effect) = 108.27ppm
- 6番炭素 116.21(Ⅰ의 6番炭素) - 7.89(*p*-effect) = 108.32ppm

測定値는 (Ⅳ)의 構造式에 表示하였다.



(Ⅳ)

Ⅳ의 *d*-, *m*-, *o*-, *p*-effect는 計算値와 測定値가 모두 잘 符合됨을 알 수 있다. (Ⅱ), (Ⅲ)의 境遇에 있어서와 달리 Ⅳ의 境遇에 있어서는 *m*-effect도 잘 符合된다는 事實은 注目할 만한 點으로 (Ⅱ)와 (Ⅲ)의 境遇에 있어서의 *m*-effect가 實際에 잘 符合되지 않는 것은 ortho 位置에

Phloroglucin의

- 1番炭素 159.11(Ⅳ의 1番炭素) + 1.98(*m*-effect) = 161.09ppm(測定值 158.86ppm)
- 2番炭素 103.35(Ⅳ의 2番炭素) - 7.89(*p*-effect) = 95.46ppm(測定值 94.85ppm)
- 4番炭素 107.38(Ⅳ의 4番炭素) - 12.34(*o*-effect) = 95.08ppm(測定值 94.85ppm)

야 한다.

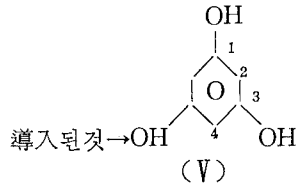
3) Resorcin(Ⅳ)

(Ⅳ)는 hydroxyl基의 置換狀態로보아 (Ⅱ)및 (Ⅲ)과는 다른 系統으로 (Ⅰ)의 meta位置에 하나의 hydroxyl基를 導入한 物質이다. 이에 對한 影響을 計算해 보면

있는 hydroxyl基가 *m*-effect를 방해함으로써 야기되는 現象이 아닌가 推測된다.

4) Phloroglucin(Ⅴ)

세개의 *m*-hydroxyl基를 가진 (Ⅴ)의 計算値는 다음과 같다.



(V)의 *o*-및 *p*-Effect는 計算値와 測定値가 잘 符合되나 *m*-effect는 잘 맞지 않는다.

다음 計算에서 보는 바와 같이 hydroquinon의 *p*-effect는 測定値와 잘 符合되나 *m*-effect는 그렇지 않다.

5) Hydroquinon (VI)

Hydroquinon의

1番炭素 157.66(I의 1番炭素) - 7.89(*p*-effect) = 149.77ppm(測定値 150.66ppm)

2番炭素 116.21(I의 2番炭素) + 1.98(*m*-effect) = 118.19ppm(測定値 116.64ppm)



以上을 綜合해 볼 때 benzene核에 對한 hydroxyl基의 *o*- 및 *p*-effect에 있어서는 additivity rule이 適用되며 *m*-effect에 있어서는 이法則이 有效하지 않음을 알 수 있다. 이 點에서 hydroxyl基의 影響은 methoxy基의 影響과 다르다.

計算値와 測定値를 比較檢討함으로써 高價 phenol의 chemical shift를 確定할 수 있었고 그 結果 論議된 phenol들을 그 化學的 移動의 程度에 따라 다음과 같이 分類할 수 있다.

Catechol型	Pyrogallol型	Resorcin型																																			
<table border="0" style="display: inline-table;"> <tr><td>1番炭素</td><td rowspan="3" style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">}</td><td rowspan="3" style="vertical-align: middle;">145ppm</td></tr> <tr><td>2番炭素</td></tr> <tr><td>3番炭素</td></tr> <tr><td>6番炭素</td><td rowspan="2" style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">}</td><td rowspan="2" style="vertical-align: middle;">116-107ppm</td></tr> <tr><td>6番炭素</td></tr> </table>	1番炭素	}	145ppm	2番炭素	3番炭素	6番炭素	}	116-107ppm	6番炭素	<table border="0" style="display: inline-table;"> <tr><td>1番炭素</td><td rowspan="2" style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">}</td><td rowspan="2" style="vertical-align: middle;">132ppm</td></tr> <tr><td>2番炭素</td></tr> <tr><td>6番炭素</td><td rowspan="3" style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">}</td><td rowspan="3" style="vertical-align: middle;">145ppm</td></tr> <tr><td>3番炭素</td></tr> <tr><td>5番炭素</td></tr> <tr><td>5番炭素</td><td rowspan="2" style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">}</td><td rowspan="2" style="vertical-align: middle;">106ppm</td></tr> <tr><td>5番炭素</td></tr> </table>	1番炭素	}	132ppm	2番炭素	6番炭素	}	145ppm	3番炭素	5番炭素	5番炭素	}	106ppm	5番炭素	<table border="0" style="display: inline-table;"> <tr><td>1番炭素</td><td rowspan="2" style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">}</td><td rowspan="2" style="vertical-align: middle;">159ppm</td></tr> <tr><td>3番炭素</td></tr> <tr><td>2番炭素</td><td rowspan="3" style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">}</td><td rowspan="3" style="vertical-align: middle;">103-95ppm</td></tr> <tr><td>4番炭素</td></tr> <tr><td>6番炭素</td></tr> <tr><td>6番炭素</td><td rowspan="2" style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">}</td><td rowspan="2" style="vertical-align: middle;">107ppm</td></tr> <tr><td>6番炭素</td></tr> </table>	1番炭素	}	159ppm	3番炭素	2番炭素	}	103-95ppm	4番炭素	6番炭素	6番炭素	}	107ppm	6番炭素
1番炭素	}			145ppm																																	
2番炭素																																					
3番炭素																																					
6番炭素	}	116-107ppm																																			
6番炭素																																					
1番炭素	}	132ppm																																			
2番炭素																																					
6番炭素	}	145ppm																																			
3番炭素																																					
5番炭素																																					
5番炭素	}	106ppm																																			
5番炭素																																					
1番炭素	}	159ppm																																			
3番炭素																																					
2番炭素	}	103-95ppm																																			
4番炭素																																					
6番炭素																																					
6番炭素	}	107ppm																																			
6番炭素																																					

catechol形의 3番炭素 및 6番炭素 또는 resorcin形의 4番 및 6番炭素와 같이 hydroxyl基에 對하여 ortho位置에 있고 置換되지 않은 炭素들은 거의 같은 範圍 即 116-106ppm에 나타나고 catechol 및 pyrogallol형에서 보는 바와 같이 ortho位置에 2個의 hydroxyl基로 直接結合된 炭素들(即 catechol형의 1番 및 2番炭素, pyrogallol形의 2 및 6番炭素)은 *o*-effect로 因하여 phenol(I)의 1番炭素에 비해 高磁場쪽인 145ppm部位에 나타나고 resorcin形에 있어서는 phenol(I) 1番炭素보다 若干 低磁場 쪽인 158-160ppm範圍에 나타남을 볼 수 있다. pyrogallol形의 1番炭素와 같이 2個의 hydroxyl基사이에 있고 酸素와 直接結合된 炭素의 chemical shift는 132ppm部位이며 resorcin

形의 2番炭素와 같이 2個의 hydroxyl基사이에 있고 置換되지 않은 炭素들은 103~95ppm의 高磁場 쪽으로 移動되어 나타남을 알 수 있다.

天然 phenol에 對한 本報에서 얻은 結果의 適用은 第二報에서 論議토록 하겠다.

실 험

使用機械; CFT-20-Spectrometer(Varian)

操作溫度; 35°C

物質의 濃度 및 溶媒; 1 mole의 Dimethyl sulfoxide-d<sub>6</sub>溶液 2ml

Spectrum의 作成; Wide-Band <sup>1</sup>H-Decoupled Spectrum 作成條件

Lock Signal: Dimethylsulfoxide-d<sub>6</sub>

Vol. 8, No. 1, 1977

Spin Rate: 20 rps  
Aquisition  
Spectral Width: 4.000 Hz  
No. of Transients: 1.042  
Aquisition Time: 0.511 sec.  
Pulse Width: 5 micro-sec.  
Pulse delay: 0  
Data Points: 4096  
Display  
Sensitivity Enhancement: 0.5 sec.  
Width of Plot: 4.005 Hz.  
End of Plot: 0 Hz.  
Width of Chart: 4.000 Hz.  
Transmitter Offset: 50  
High Field: 1  
Receiver Gain: 3  
Decoupler Mode: 1  
Decoupler\_Offset: 50  
Noise Band: 1000 kHz.  
End of Chart: 0 Hz.  
Vertical Scale: 477.

Reference Line: TMS-81.

(1977.1.15 接受)

문 헌

1. TERNAI, B. and MARKHAM, K.R.: *Tetrahedron*, **32**, 565 (1976).
2. JOSEPH-NATHAN, P., MARES, J., HERNANDEZ, Ma. C., and SCHOOLERY, J.N.: *J. Magnetic Resonance* **16**, 447 (1974).
3. AHN, B.Z. and ZYMALKOWSKI, F.: *Tetrahedron Letters*, **11**, 821 (1976).
4. LAUTERBUR, P.C.: *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1846 (1961).
5. LEVY, G.C., NELSON, G.L. and CARGIOLI, J.D.: *Chem. Commun.* 506 (1971).  
NELSON, G.L., LEVY, G.C. and CARGIOLI, J.D.: *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972).
6. ALGER, T.D., GRANT D.M. and PAUL, E.G.: *Ibid* **88**, 5397 (1966).  
PUGMIRE, R.J., GRANT, D.M., ROBINS, M.J. and ROBINS, R.K.: *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6381 (1969).