

Phenol性 化合物의 ^{13}C -核磁氣 共鳴(II)

Phenol 性 Coumarine 誘導體의 Chemical Shift에 關하여

安 丙 俊

西獨 Bonn大學校 藥學大學

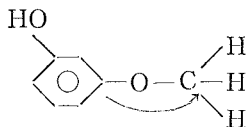
^{13}C -Nuclear Magnetic Resonance of Phenolic Compounds (II)

A Study on the Chemical Shifts of the Phenolic Coumarine Derivatives

Byung-Zun Ahn

Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn, Bonn, West Germany

The ^{13}C -chemical shifts of the phenolic coumarine derivatives, aesculetin, daphnetin and herniarin were studied on the basis of my previous report¹⁾. All spectral data found in this report could be utilized to the structure elucidation of the unknown phenolic coumarine derivatives and other phenolic compounds. In addition, it is suggested that a long range coupling may occur in the following structure as represented by arrow.



第一報¹⁾에 提示된 單純 phenol의 ^{13}C -核磁氣 共鳴에 關한 研究結果를 phenol性 coumarine 誘導體의 構造解明에 適用함으로써 얻은 知見을 發表코져 한다.

coumarine誘導體로서는 aesculetin, daphnetin 및 herniarin을 于先 對象例로 설정하였다.

1) Aesculetin

aesculetin分子의 phenol部分은 catechol形과 resorcin形이 混合된 形態로 간주할 수 있다.

aesculetin의 spectrum은 Fig.1에 表示된 바와 같다. 제일 아랫部分의 spectrum은 wide-band decoupling spectrum(WBDS)으로 炭素와 水素가 coupling하지 않는 境遇, 中間의 것은 ^1H -coupled spectrum(HCS)으로 炭素와 水素가 coupling한 境遇, 위의 것은 HCS를 2.8倍 擴大한 spectrum이다. spectrum上에 表示된 數値는 J_g

와 J_{er}^* 값이다.

第一報에서 밝힌 바와 같이 catechol形에 있어서 酸素와 直接 結合된 炭素는 140-150ppm範圍에서 기대되며 resorcin形의 것은 158-160ppm範圍에서 기대된다. Fig.1에서 보면 140-150ppm範圍에 3個의 peak(142.84, 144.33 및 148.53)이 觀察되고 144.33 ppm의 peak는 ^1H -coupled spectrum(HCS)에서 $J_g=164$ Hz의 doublet로 나타나는 것으로 보아 tertiary炭素임이 틀림없다. 이 doublet를 仔細히 觀察하면 ($4\times$ HCS spectrum 참조) 各 peak가 다시 $J_{er}=4.8$ 의 doublet로 splitting되어 있다. 이는 geminal水素 以外에 meta位置(three bond coupling)에 該當하는 5番炭素의 水素와 long range coupling을 함으로써 생긴 것으로 이 peak는 4番炭素에 該當한다.

남은 2個의 peak는 6番 및 7番炭素에 該當하며

* J_g 값은 geminal coupling으로써 炭素와 直接 結合되어 있는 水素와의 coupling을 뜻하며 J_{er} 값은 meta位置의 水素와의 long range coupling을 말한다.

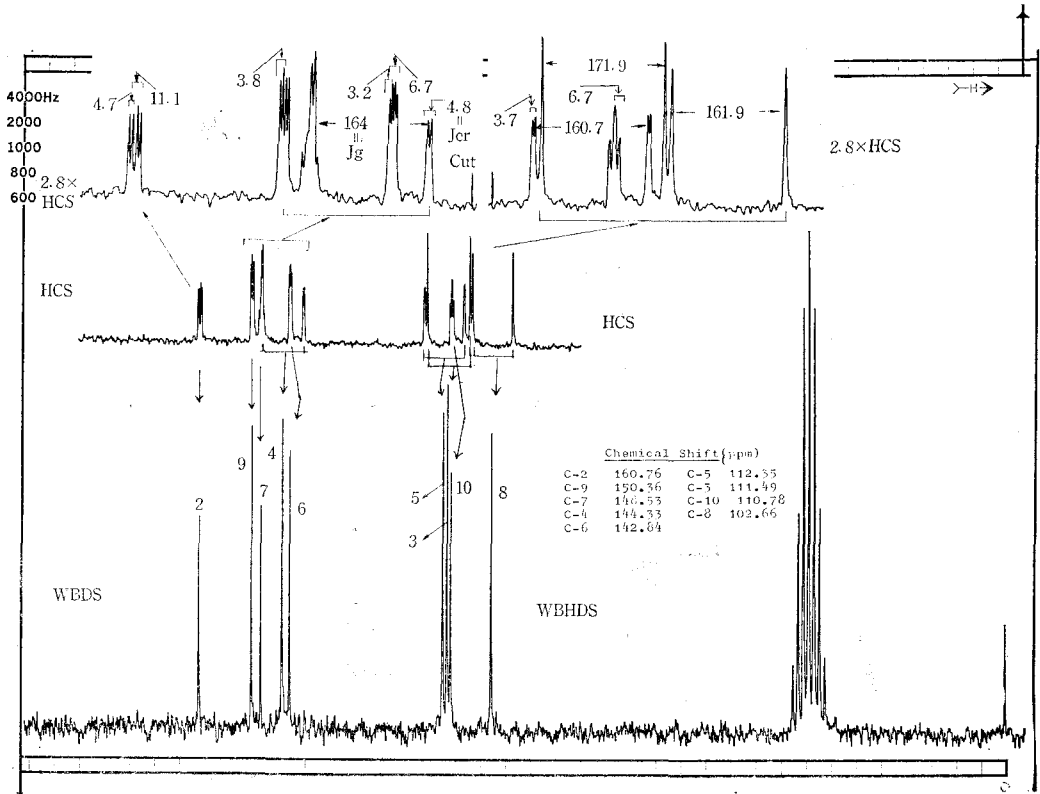


Fig.1. ¹³C-spectra of aesculetin

6番炭素에 對한 9番炭素의 *p*-effect를 그리고 7番炭素에 對한 9番炭素의 *m*-effect를 고려하여 보면 6番炭素가 7番炭素보다 高磁場쪽에 나타나야 할 것이다. 따라서 142.84 ppm의 peak는 6番炭素에, 148.53 ppm의 peak는 7番炭素에 各各 該當하는 것으로 사려될 수 있다. 9番炭素의 peak는 159 ppm 部位에 기대되나 6番炭素의 hydroxyl基에 의한 *p*-effect 때문에 高磁場쪽에 出顯할 것으로 豫想되며 따라서 150.36 ppm의 peak는 9番炭素에 의한 것으로 解釋될 수 있다.

resorcin形에 있어서 2個의 hydroxyl基 사이에 있는 炭素는 103-95ppm範圍에 있으므로 102.66 ppm의 peak는 8番炭素에 該當한다. 5番炭素의 peak가 期待되는 116-107 ppm에는 3個의 peak가 觀察되는데 (110.78, 111.49 및 112.35 ppm) 이 중 110.78 ppm의 peak는 HCS에서 coupling을 보이지 않으므로 quaternary炭素일 것이며 따라서 이는 10番炭素임에 틀림없다. 10番炭素의 位置는 또한 그의 $J_{er}=6.7$ 로부터 確定할 수 있다. 이 값은 10番炭素가 meta炭素 即 8番炭素 및 3番炭

素의 水素와의 long range coupling에 의해 생긴 것이다. 112.35 ppm의 peak는 doublet($J_g=160.7$ Hz)로 나타나있고 이는 다시 doublet($J_{er}=3.7$ Hz)로 splitting되어 있으므로 meta位置에 水素를 갖고 있는 炭素 即 4番炭素가 있어야 한다. 換言하면 이 peak는 5番炭素에 該當한다. 이상과 같이 2個의 peak가 確定됨에 따라 나머지 1個의 peak는 3番炭素에 該當하는 것으로 귀결된다. 이 3番炭素는 그의 獨特하게 큰 J_g 값(171.9Hz)으로도 쉽게 區別될 수 있다. 이 값은 뒤에 記述할 daphnetin 및 herniarin의 境遇에서는 類似한 값을 갖고 있음을 알 수 있다. 炭素, 水素, 및 酸素로 構成된 有機化合物에 있어서 carbonyl基의 peak는 一般的으로 低磁場쪽에 나타나므로²⁾ 160.76 ppm의 peak는 2番炭素에 該當하는 것으로 귀결된다. 이와같은 事實은 coupling相으로도 判別이 可能하다. heteroring의 유연성 때문에 2番炭素는 3番炭素의 水素와 *o*-coupling을 하였다고 생각할 수 있다.

그러므로 2番炭素의 quartet는 다음과 같이

하여 생긴다고 볼 수 있을 것이다.

2番炭素는 처음 4番炭素의 水素와 $J_{er}=11.1$ Hz의 값으로 meta-coupling하여 doublet가 되고 이의 각 peak는 다시 3番炭素의 水素와 o-coupling함으로써 quartet가 된 것이다.

2番炭素의 이와같은 coupling은 아래의 daphnetin 및 herniarin에서도 같은 樣狀으로 나타난다. 그러므로 carbonyl基의 이와같은 coupling 形態를 보고 coumarine誘導體의 3番 및 4番炭素의 置換程度를 推定할 수 있게 된다. 3番炭素가 置換되었다고 가정한다면 HCS에 있어서 2番炭素는 $J_{er}=11$ Hz程度의 doublet로 나타날 것이며 4番炭素가 置換되었다면 $J_6=4.7$ Hz(o-coupling)

程度의 doublet로 나타날 것이다. 以上에서 記述한 바와 같이 aesculetin의 炭素位置는 第一報의 結果와 ^1H -coupled spectrum(HCS)를 利用하여 용이하게 確定지을 수 있었다.

2) Daphnetin

이 物質의 benzene部分은 pyrogallol形에 屬하므로 于先 8番炭素의 peak는 132 ppm部位에 出顯할 것이 期待된다. 이에 依하면 132.12ppm의 peak가 8番炭素에 該當함을 쉽게 認知할 수 있다. 7番 및 9番炭素로 부터 期待되는 範圍에는 3個의 peak가 觀察되는데(149.67, 145.01 및 143.75 ppm) 이들 중 143.75 ppm의 peak는 aesculetin의 9番炭素 解釋에서 說明한 바와 같이 HCS에서 J_{er}

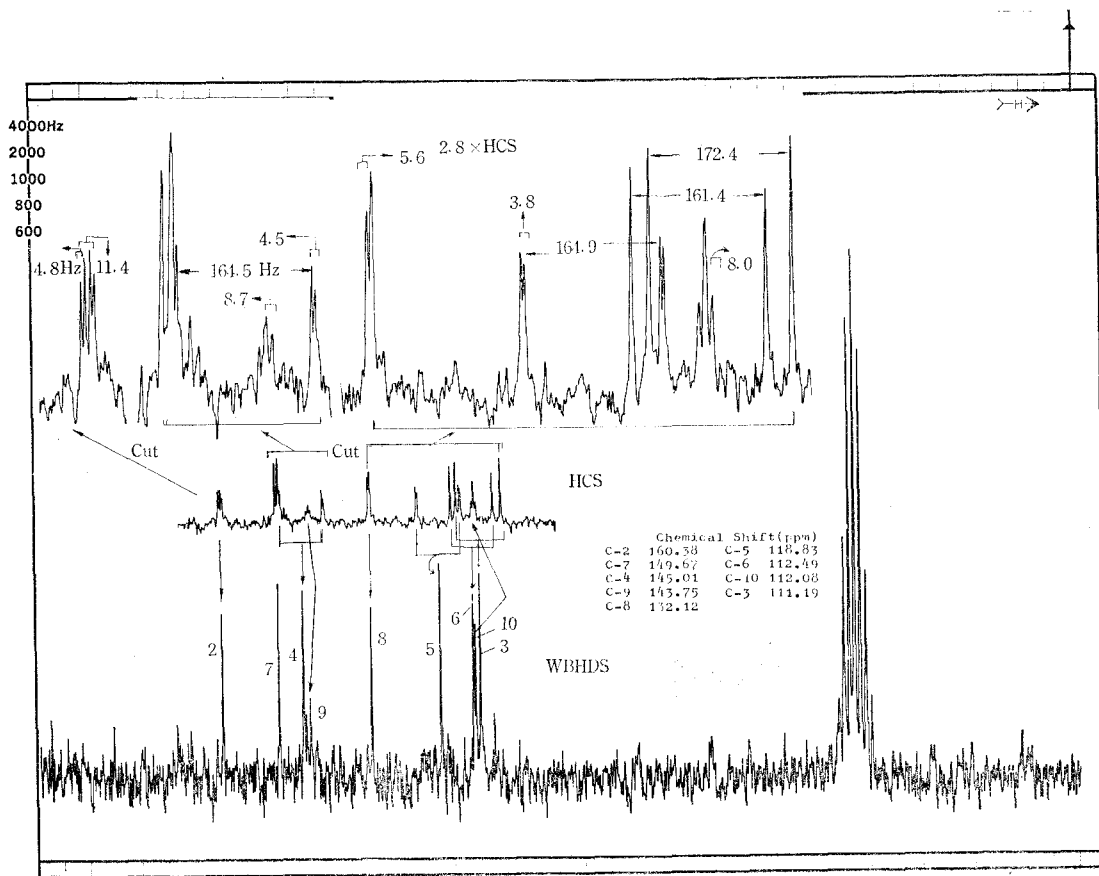


Fig. 2. ^{13}C -spectra of daphnetin.

Fig.2의 下; Wide-band ^1H -decoupled spectrum (WBDS)

中; ^1H -coupled spectrum(HCS)

上; $2.8 \times \text{HCS}$ (紙面關係로 peak가 出顯한 部分만 실렸다) $2.8 \times \text{HCS}$ 에 있어서 HCS에 該當하는 部位는 화살표로 表示하였다.

=8.7Hz의 triplet로 되어 있으므로 이 탄소는 meta 위치에 2개의 수소를 갖고 있음을 알 수 있다. 이 수소는 4番 및 5番 탄소의 것이어야 하므로 이 peak는 9番 탄소에屬하지 않으면 안된다.

남은 2개의 peak中 145.01ppm의 것은 HCS에서 $J_g=162.25\text{Hz}$ 의 doublet이고 이는 다시 $J_{er}=4.5\text{Hz}$ 의 doublet로 splitting되는 것으로 보아 4番 탄소에屬한다. 149.67ppm의 peak는 HCS에서 geminal coupling을 하지 않으므로 quaternary 탄소에屬한다. 따라서 이는 7番 탄소로 귀결된다. 6番 및 10番 탄소가期待되는 106~116ppm範圍에서는 111.19, 112.08 및 112.49ppm의 3개의 peak가觀察되는데 이 중 HCS에서 geminal coupling을 하지 않는 112.08ppm의 peak는 quaternary 탄소로서 10番 탄소에該當한다.

이 10番 탄소는 또한 HCS에서 3番 및 6番 탄소의 수소의 $J_{er}=8.0\text{Hz}$ 의 long range coupling을 하는 것으로 確認할 수 있었다. 111.19ppm의 peak는 aesculetin의境遇와 같이 benzene核의 경우보다 두드러지게 큰 $J_g=171.9\text{Hz}$ 의 coupling constant를 갖는 것으로 보아 3番 탄소에該當할 것으로豫想되며 이는 이 peak가 long range coupling을 하지 않으므로써 meta 위치에 수소가 없다는事實로 더욱 確實해진다. 一般的으로 ortho位置의 수소는 아주 微少한 coupling을 하므로(約 1Hz)³⁾ 이는 HCS에서도 coupling의 程度를測定할 수 없었다.

마지막 112.49ppm의 peak는 以上の結果에依해自動적으로 6番 탄소에 귀속하게 되는데 이는 $J_g=161.4\text{Hz}$ 의 doublet를 形成하나 long range coupling을 하지 않는 것으로 보아 meta 위치에 수소가 없다는事實로도 理論的인 뒷받침이 되고 있다. hydroxyl基로 부터 멀리 떨어져 있는 5番 탄소는 106~116ppm의 範圍보다 低磁場쪽에 나타날 것이 期待되므로 118.83ppm에 오는 peak이 이에該當하는 것으로 解釋될 수 있고 4番 탄소의 수호와 $J_{er}=3.8\text{Hz}$ 의 long range coupling을 하는點으로부터 5番 탄소임을 確定지을 수 있다. 以上과 같이 160.38ppm에 나타나는 carbonyl peak와 더불어 daphnetin의全體 탄소의 chemical shift를 正確히 규정할 수 있었다.

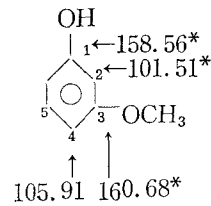
3) Herniarin

herniarin의 benzene部分은 monomethyl resorcin形에屬하는 化合物로 methoxy基의 benzene核에對한 増分(increment) 즉 Δ -effect = +30.2, o -effect = -14.7 m -effect = +0.9 및 p -effect = -8.1 ppm을 감안하여 第一報에서와 같이 計算하면 다음과 같은 計算値를 얻을 수 있다.

Fig.3에서 볼 수 있는 바와 같이 resorcin形에서 酸素와 直接結合한 탄소의 peak가 出顯하는 160 ppm部位에는 160.24 및 162.50ppm等 2개의 peak가 나타난다. 이미 記述한 바와 같이 $J_{er}=11.4$ 와 $J_o=5.0\text{Hz}$ 의 quartet는 2番 탄소에該當된다.

162.50ppm의 peak는 multiplet를 보이는데 이는 chemical shift의 範圍로 보아 7番 탄소에屬하며 benzene核內에 局限하여 生覺하면 7番 탄소는 한개의 meta-수소밖에 갖지 않으므로 doublet로 밖에 期待할 수 없는데도 multiplet로 나타난다는事實은 7番 탄소가 酸素를 거쳐 methyl基의 수호와 long range coupling을 하는 것으로 推定할 수 밖에 없다.

benzene誘導體에 있어서 이와 같이 酸素를 거쳐 three bond coupling을 한다는事實은 芳香族 化合物의 methoxy基 및 hydroxyl基의 位置결정에 크게 기여할 수 있을 것으로 사료되므로 이에 關한 系統的 研究가 必要하다고 生覺된다.



* 表示된 數値는 計算値를 말한다.

10番 탄소는 上記 2種의 coumarine과는 달리 multiplet로 出顯하는데 이는 meta 위치에 있는 3番, 5番 및 8番 탄소의 수호들과 long range coupling을 함으로써 생긴 것이며 以外 他 탄소들에 依한 peak의 位置결정은 aesculetin과 daphnetin의 경우를 綜合하여 追求하면 쉽게 解得될 수 있으므로 詳細한 解釋은 省略키로 한다.

以上 記述한 內容으로부터 알 수 있는 바와 같

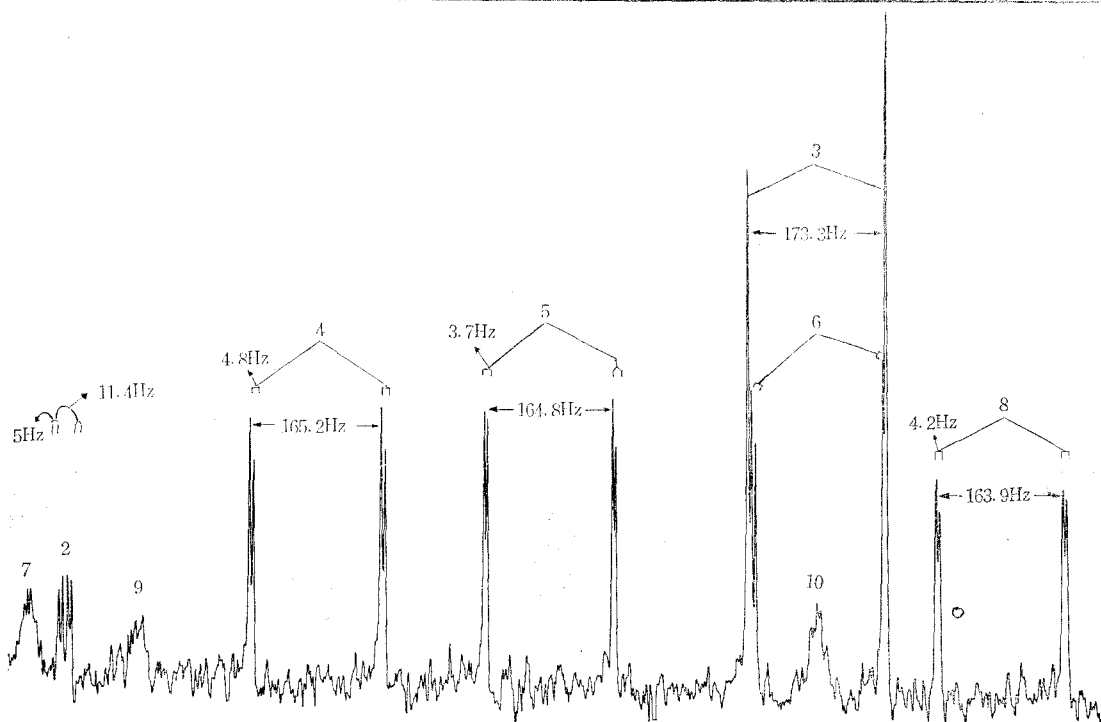
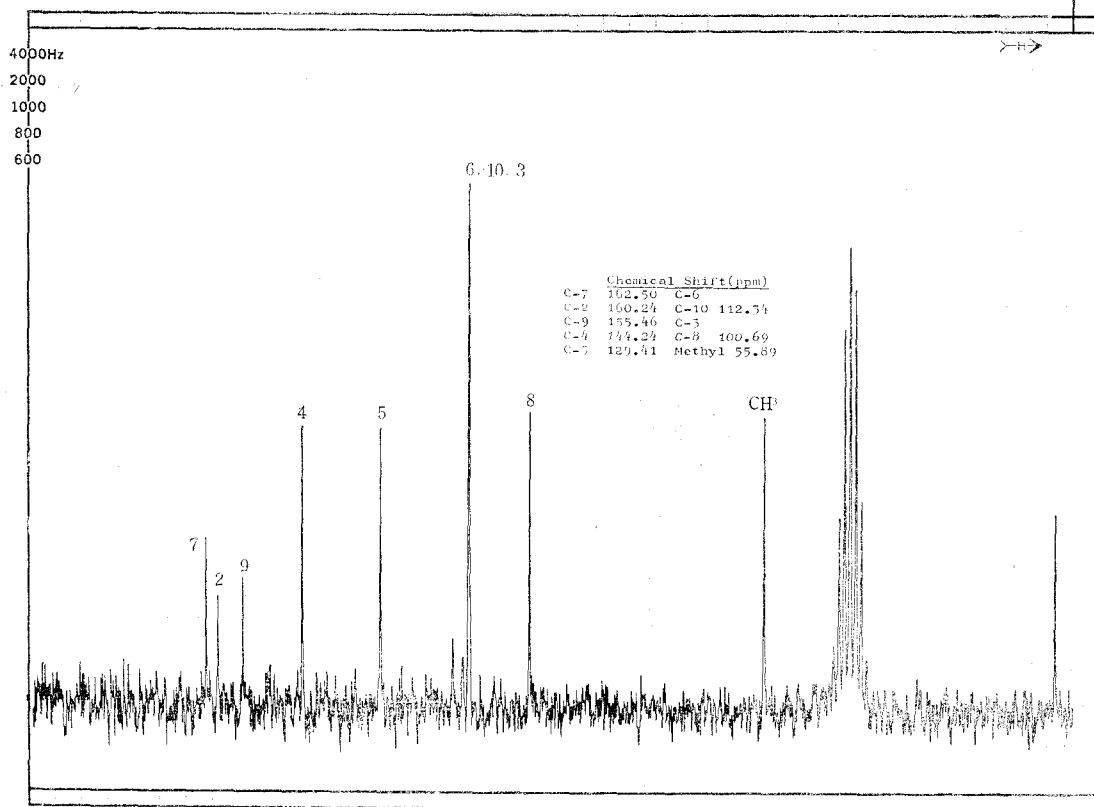


Fig. 3. Wide-band ¹H-decoupled ¹³C-spectrum of herniarin.

이單純 phenol로 부터 얻어진 additivity rule에 依據하여 chemical shift의 範圍를 定하고 이를 phenol性 coumarine誘導體에 適用했을 때 ^{13}C -spectrum을 통해 용이하고 正確하게 그들의 骨格中의 各 炭素를 確認할 수 있었다. 마지막으로 第一報의 結果는 이미 著者에 依하여 泰國產 *Casia siamea*로부터 分離한 天然 isoquinoline誘導體인 siamin의 構造결정에 適用한 바가 있음을 附記해 둔다.

Spectrum의 作成에 手酷해 주신 Schley부인께 감사한다.

실 험

사용기계 : Varian회사의 CFT-20 spectrometer (20 MHz)

조작온도 : 35°C

물질농도 : aesculetin=200mg/2ml dimethylsulfoxide- d_6 (DMSO- d_6)

daphnetin=100mg/1ml DMSO- d_6

herniarin=100mg/1ml DMSO- d_6

제작조건 : Wide-band ^1H -decoupling spectrum (WBHDS)의 조건은 Fig. 1~3의 오른편 조건난에 기재되어 있다.

: ^1H -coupled spectrum(HCS)의 조건은 다음과 같다.

(1977.1.15 接受)

	<i>Aesculetin</i>	<i>Daphnetin</i>	<i>Herniarin</i>
Lock Signal	DMSO- d_6	"	"
Spin Rate	20	"	" rps.
Aquisition			
SW	4000	"	" Hz.
NT	60.000	200.000	60.000
AT	1.023	"	" sec.
PW	5	"	" micr-sec.
PD	0	0	0 sec.
DP	8192	"	"
TO	49	51	49
HF	1	"	"
RG	4	"	"
DM	2	"	"
DO	53	"	"
NB	2000	"	" kHz.
Display			
SE	0.6	"	" sec.
WP	4000	"	" Hz
EP	0	"	" Hz
WC	4000	"	" Hz
EC	0	"	" Hz
VS	100	1	"
RL	0	"	"

문 헌

1. AHN, B.Z.: *Kor. J. Pharmacog.* 8(1), 17 (1977).
2. STOTHERS, J.E. and LAUTERBUR, P.C.: *Chemical & Engineering News.*, 42, 1563 (1964).
3. WEIGERT, F.J. and ROBERT, J.D.: *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2967 (1967).