

BC核磁共振谱及其在植物 化学中的应用

上海第一医学院
上海药物研究所
合办光谱解析班

1979. 10

^{13}C 核磁共振谱及其在植物化学中的应用

一 序 言

^{13}C 核磁共振谱(以下简称 ^{13}C NMR)的发展史才二十年,1957年获得第一张天然丰度的 ^{13}C 谱,它已迅速成为研究有机分子的有力工具,受到有机化学家们高度重视。Carl Djerassi指出,物理方法对有机化学有革命性的影响,他认为对于有机化学家来说最重要的新的物理方法,在四十年代是红外光谱,五十年代是质子核磁共振谱,六十年代是质谱,而七十年代是 ^{13}C NMR。目前世界各地有关有机化学的主要研究机构都配备有 ^{13}C NMR仪器。在有机结构研究中广泛应用。

碳是有机化合物中最基本的元素,若能够直接获得碳的信息,其价值是不言而喻的。

最普通的 ^{12}C ,自旋量子数为0,在磁场中不产生共振。 ^{13}C 的自旋量子数为 $\frac{1}{2}$;但其自然丰度低,仅为1.1%。而且 ^{13}C 的磁矩及回磁比比 ^1H 小,使得 ^{13}C 核在磁场中的相对灵敏度只有质子的1.59%,使得 ^{13}C NMR的灵敏度比 ^1H NMR小5700倍。又由于 ^{13}C 的自旋一格弛豫时间 T_1 较长,不能施加强磁场,因而严重影响了它的发展。

^{13}C NMR的最重要的突破是脉冲Fourier变换技术的应用(见下),使得 ^{13}C NMR逐渐成为有机化学研究中的常规武器。

^{13}C NMR与 ^1H NMR相互竞争,但不可能取代 ^1H NMR,而是互为补充。与 ^1H NMR相比, ^{13}C NMR的优点:

1. 化学位移范围广,因而分辨力高。 ^{13}C 的化学位移范围达600 ppm,对于大多数有机化合物来说其范围有230 ppm为 ^1H NMR的10-20倍。而 ^{13}C 谱线平均宽度 $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ 现在可以达到1 Hz,即与 ^1H NMR在同一数量级。也就是说 ^{13}C NMR分辨率比 ^1H NMR高10~20倍。

2. 可以直接提供有关碳骨架的情报。对于分子中有较多碳上无

氢的化合物来说 ^1H NMR 应用受到很大限制。如甾体，三萜，二萜，倍半萜等化合物骨架上 $-\text{CH}_2-$ ， $-\text{CH}-$ 均出现在 ^1H NMR 上 $\delta 1-2$ ppm 区域，重叠在一起，难以解析。

以胆固醇为例，在 ^1H NMR 上所得情报很少，而在 ^{13}C NMR 中有 26 个峰，只有 C-2 与 C-8 重叠，可见 ^{13}C NMR 的威力。

与 ^1H NMR 相比， ^{13}C NMR 的缺点有

1. 需要样品多，浓度要高。
2. 测定时间长。
3. 对仪器要求高，要求稳定性好，并有脉冲 Fourier 变换装置。

4. 吸收强度一般不能代表碳原子数目。

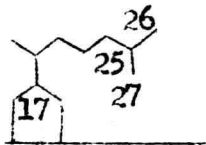
因此， ^{13}C NMR 完全取代 ^1H NMR 是不可能的，不能片面强调一方面，尽量“使用一切可能的和必要的侦察手段”，为我所用。

^{13}C 与 ^1H 的自旋量子数均为 $\frac{1}{2}$ ，因此 ^{13}C NMR 的基本原理与 ^1H NMR 基本相同，不再重复。

从 ^1H NMR 可以获得三种情报：化学位移，偶合常数和峰的面积。三者确定有机化合物结构时同样重要。从 ^{13}C NMR 也可获得这些情报，但主要是化学位移，其余二者对于 ^{13}C NMR 来说是次要的，分述如下。

1. 化学位移

为 ^{13}C NMR 提供的最重要的结构参数。如胆固醇分子中 C-26，

C-27 的 ^{13}C 化学位移不同，而 CH_3-26 ， CH_3-27 的

^1H 化学位移相同。影响化学位移的各种因素详见第三部分。

2. 偶合常数

在 ^{13}C NMR 中主要有三种偶合： $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ ， $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ ， $^{13}\text{C}-\text{X}$ (X 为自旋量子数 $= \frac{1}{2}$ 的核)。在天然丰度的样品中，在同一分子中两个 ^{13}C 相邻的机率非常小，观察 $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ 的自旋偶合十分困难。

要测定 $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 的偶合常数，可采用偏共振去偶法(见下) $^{13}\text{C}-^1\text{H}$

的J值在120~320之间,取决于碳之杂化类型及取代基的电负性等。 $^{13}\text{C}-\text{C}-^1\text{H}$ 及 $^{13}\text{C}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H}$ 的J值一般小于15Hz。它主要用于决定 ^{13}C 的信号归属,目前在常规谱上不考虑JCH值。由于测定偶合常数较麻烦,在决定结构上用处不及化学位移,下面不再叙述。

3. 自旋—格子弛豫时间 ^{13}C 核的弛豫时间比质子长,而且容易受到结构变化的影响,因而是 ^{13}C NMR能提供的情报之一。弛豫时间对决定结构,研究分子运动及反应机制都有用。目前已积累了不少关于 T_1 与结构关系的数据,但它的应用主要仍为协助决定 ^{13}C 信号归属。由于测定 T_1 十分复杂,本文不再专门讨论。

4. 峰的面积 与 ^1H NMR不同, ^{13}C NMR图谱中各峰的面积与相应核的数目一般不成比例。这是由于不同碳的NOE及自旋—格子弛豫时间不同。碳上无氢者几乎没有NOE。

峰的积分强度随 $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$, $-\overset{|}{\underset{|}{\text{CH}}}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$ 次序而增大。

因此一般来说在 ^{13}C 谱中峰的面积用处不大。

三 实验方法

(一) 提高灵敏度的方法

1. 增加样品中 ^{13}C 核的数目

- (1) 用富集 ^{13}C 的化合物。(受合成、价格的限制。)
- (2) 在一定体积下增加样品浓度。(受溶解度限制)
- (3) 在一定浓度下增加样品体积。(受磁铁的匀场空隙所限)

2. 降低温度,按Boltzmann方程,可稍稍增加 ^{13}C NMR灵敏度。

3. 增加磁场强度,由60MHz到250MHz磁场强度提高四倍,灵敏度提高八倍,测定时间可减少六十四倍或相应减少样品用量。

4. 累加,将所得图谱存入电子计算机中进行累加,信号:噪音比S:N随着累积扫描次数n的平方根而增加,即累积扫描100次,信号:噪音比提高10倍。此法称之为CAT法(Computer averaged transients)。

5. 提高信号：噪音比的常规办法

在有机化合物的 ^{13}C NMR 中，提高灵敏度的最经济、最有效的办法是脉冲傅立叶变换技术结合去偶技术。

(一) 连续波核磁共振 (Continuous Wave NMR, CW NMR)

即为一般质子核磁共振中所用扫频或扫场方法，由于测定时间太长目前在 ^{13}C NMR 中已淘汰。

(二) 脉冲傅立叶变换核磁共振 (Pulse Fourier Transform NMR, PFT NMR)

由于脉冲作用于被测样品所得自由感应衰减信号 (free induction decay (FID) signal) (时间函数) 与连续波法信号 (频率函数) 彼此间呈傅立叶变换关系，用射频脉冲同时激发某种核的整个化学位移范围，将所得信号经模数 (A/D) 转换器成为数字形式，输入到数字电子计算机累加，经傅立叶变换后进入数模 (D/A) 转换器再变为模拟量，由示波器或记录仪显示记录。

用 PFT 法比 CW 法可使 ^{13}C NMR 灵敏度提高 20~56 倍。在相同灵敏度时，测定时间只要 1/3000。

PFT NMR 的分辨率决定于将 FID 转化为数字时，取的数据点的数目，一般为 2 K 到 8 K，受计算机容量的限制。

(四) 双共振

主要是异核双共振，即照射质子，观察 ^{13}C NMR ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR)

在 ^{13}C NMR 中自旋去偶有两类，一类是宽带去偶，一类是单频去偶，后者又分为偏共振去偶及选择性去偶。

1. 宽带去偶又称噪音去偶 (Proton Broad Band Decoupling, Proton Noise Decoupling)。

所用去偶场的频率复盖了全部质子 Larmor 频率的范围 (至少 1000 Hz)，使所有 $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 的偶合消除，每一个不等价的碳出现一个峰，即原来图谱中的双峰，三重峰，四重峰均成为单峰，提高了信号：噪音比 (灵敏度)。

在各种去偶时，均产生 NOE，这与 ^1H NMR 相同。

质子宽带去偶可使 ^{13}C NMR 图谱简化并提高灵敏度，而且常可认

出季碳信号，因为它们没有 NOE, T_1 又较长，所以强度较弱。缺点在于不能获得 ^{13}C 信号多重度的信息，因而不能区别伯、仲、叔碳。如果只有宽带去偶 ^{13}C 谱，即使对于很简单的化合物，要决定各信号的归属往往也十分困难。必须与其他各种技术相配合。

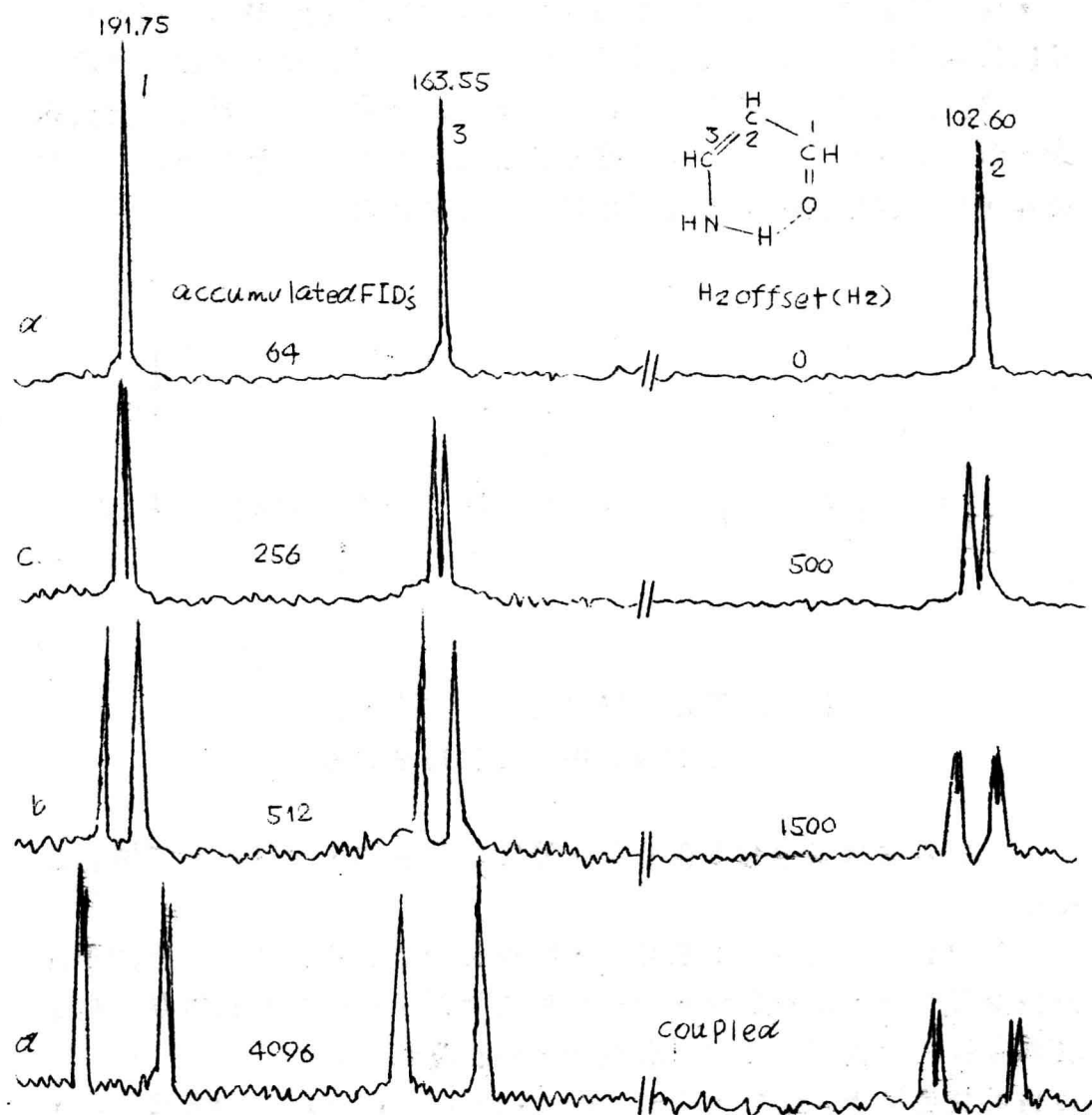


图 1. 3-氨基丙烯醛的 22.63 MHz ^{13}C 及 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 70 mg/mL D_2O
(a) 偶合 (b)(c) 为偏共振去偶 (d) 宽带去偶

2 偏共振去偶(Proton Off-Resonance Decoupling)

使去偶器的频率偏离质子 Larmor 频率, 不与质子产生共振, 结果 $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 裂分减小。3-氨基丙烯醛的 PFT $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (图 1) 表明随着去偶器频率接近质子 Larmor 频率, $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 裂分逐渐减小, 信号噪音比逐渐增加。去偶器频率一般偏离 (外移) 100-1000 Hz, 可以向高场外移, 也可以向低场外移, 一般采用前者, 如图 2 所示。

偏共振去偶 NMR 与偶合图谱相比, 脉冲次数 (测定时间) 大大减少, 如图 1 中可相差 16 倍。与宽带去偶谱相比, 由于裂分及 NOE 的关系, 信号噪音比减小, 必须相应增加脉冲次数。

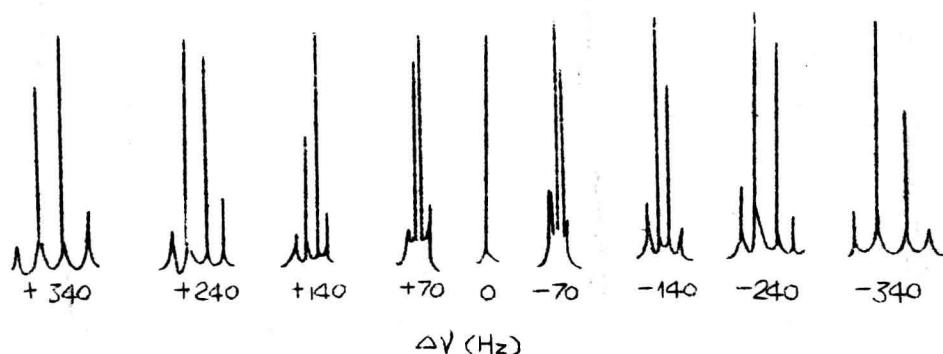
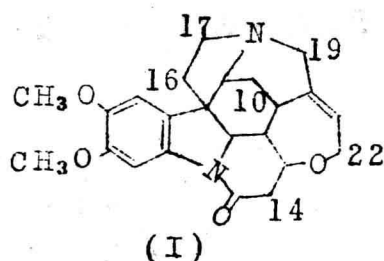


图 2. 甲醇中甲基碳的四重峰, $\Delta\nu$
为去偶器共振偏移的赫兹数

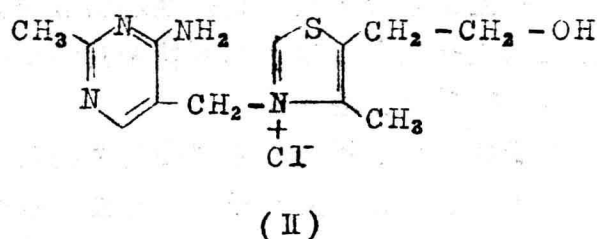
根据偏共振谱中信号多重度, 可以区别甲基、次甲基、亚甲基及季碳。

假设去偶器频率总是在高场, 残余裂分随着连在有关碳上质子屏蔽减少而增加, 另一方面, 与一个电负性原子相连的碳比不与吸电子取代基相连的碳有较大的残余裂分。如在马钱子碱 (brucine) (I) 的偏共振去偶 ^{13}C 谱中, C-10, 14, 16, 17, 19, 22 均呈三重峰, 由于 C-22 的 α -位为醚键和烯双键, 残余裂分最大; C-19 的 α -位为氮及烯双键, 其残余裂分次之, 然后是 C-17; C-14 的 α -位为羰基, 其残余裂分比 C-10 及 C-16 大。brucine 中亚甲基碳

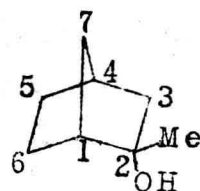
C-7, 9, 11, 12 亦可根据残余裂分区别之。



应该指出的是，并不是在任何情况下都出现如图 1、2 所示那样的分离良好的尖锐多重峰，相反，甚至这样的情况是较少见的。如在硫胺盐酸盐 (II) 的偏共振去偶谱中， $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 呈现二级效应，称为假偶合 (Virtual Coupling)。



在偏共振去偶 ^{13}C 谱中的二级类型并不总是讨厌的事，它有相当的诊断价值。例如在 2-methyl-norbornan-2-ol (III) 中，次甲基碳 C-5 及 C-6 可以清楚地与 C-3 及 C-7 区别。因为它们在偏共振去偶谱中有附加的信号加宽，而 C-3 及 C-7 为一级类型。

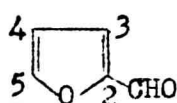


在复杂光谱中，因为谱线重叠，解析偏共振谱常常是困难的，有人提出可用作图法来解决这个问题。通过改变去偶器频率作一系列偏共振实验，再用作图法来决定质子及其相连碳的归属。详见 J. Chem Phys, 54, 3367 (1971) ; Chem. Commun. 316 (1972)。

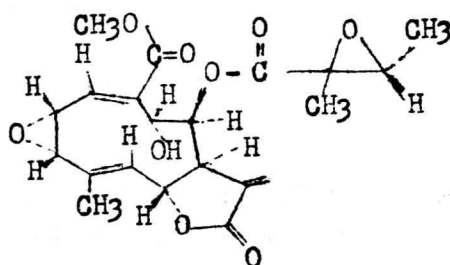
3. 选择性去偶 (Selective decoupling)

在糠醛 (IV) 中难以决定 C-3 和 C-4 的归属，若分别选择性地照

射质子3及4，C-3及C-4双峰分别成为单峰，很容易决定了归属。复杂的分子也可以借助于选择性去偶技术来决定归属。如melampodin(V)。



(IV)



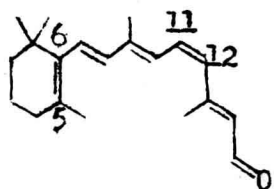
(V)

当质子共振信号相互重叠时，运用选择性去偶有一定困难，可用偏共振去偶的作图法来避开这个困难。也可以采用化学位移试剂使质子共振信号分开，再进行选择性去偶。

一般来说，无质子相连的碳不能用单频去偶来决定归属。但是这些碳往往有远距离偶合，在照射有关质子后，相应的碳信号强度有所增加，可借以决定归属。如在melampodin中有三个酯基，化学位移相近。在选择性地照射 $-O-CH_3$ 质子时，最高场的一个碳基信号强度稍微但明显增加。

选择性去偶法与偏共振去偶的作图法比较，显然后者大大节省时间。另外，选择性去偶不能用于季碳共振的归属。

在研究视黄醛(Retinal)的 ^{13}C NMR时，采用了另一种质子噪音去偶法。如在11-cis-retinal中有十个烯碳，化学位移均较接近，其中C-5，C-6，C-9和C-13四个烯碳不与质子相连。R. Rowan, III [J. A. C. S 95(22)7000 (1974)]等将去偶器能量减低，去偶



频率的宽度恰巧为 1H NMR中饱和质子的范围，而不照射烯质子。对于与质子相连的烯碳来说，这种质子噪音去偶还是偏共振去偶(但不是单频去偶)。这样一来，与质子相连

的烯碳成为非常宽的多重峰，湮没在噪音中。但不与质子相连的烯碳受去偶的影响很小，出现较为尖锐的峰。据此可将这十个烯碳信号分为两类。

^{13}C 谱中最常规应用的方法是质子噪音去偶法。由于记录单共振（偶合） ^{13}C 谱需要非常长时间（参见图 1），一般不用，虽然在许多情况下，自旋-自旋偶合可以提供有价值的结构参数。偶合谱灵敏度非常低有两个因素，a，总强度分布在许多多重小峰中；b，失去 NOE 增益。

三 化学位移总论

（一）化学位移表示法

早期文献中化学位移表示法各不相同，有的用苯作标准，有的用二硫化碳作标准，还有用其它化合物作标准的。但近年来一般均以 TMS 作标准*。以 TMS 作零，比 TMS 高磁场者为负值，比 TMS 低磁场者为正值。而以 CS_2 或 C_6H_6 作标准者，高磁场者为正值，低磁场者为负值。但是 E. Breitmaier 及 W. Voelter 的 ^{13}C NMR Spectrometry 一书中别出心裁，将比 TMS 高场的化学位移作为正值，低场者作负值。本文按大多数人意见，以 TMS 为标准，比 TMS 低场者作正值。

在 TMS 标准 $\delta = 0$ 时，其他标准的化学位移如下：

碘甲烷	-19.01ppm	四氯化碳	96.1
环己烷	27.3 (26.1)*	苯	128.5 (128.0)
二甲基亚砷	40.5 (39.6)	甲酸	167.2
甲 醇	49.8	二硫化碳	192.8 (内标)
二氧六环	67.4		193.7 (外标)

* 作为基准物质使用的化合物应该满足下列三个条件：(1) 显示单一吸收信号；(2) 与溶质或溶剂相互作用弱；(3) 具有与一般化合物的核不同的旋进频率。TMS 满足上述三条件。

** 括号内数字为氘代化合物

如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 中 α , β 碳的化学位移 (CS_2 标准) 分别为 165.0 及 183.8 ppm, 若换算成 TMS 标准, 则可用以下公式计算:

$$\delta_{\text{TMS}} = 192.8 - \delta_{\text{CS}_2}$$

$$\delta_{\alpha} = 192.8 - 165.0 = 27.8 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\beta} = 192.8 - 183.8 = 9.0 \text{ ppm}$$

需要指出的是同一化合物的化学位移值在不同的文献中往往有较大的差别, 以环己烷为例:

在 (1) 中为 27.3 (Levy)

(2) 中为 26.6 (Breitmaier)

(3) 中为 27.1 (Pretsch)

原因有两点, 一是介质位移, 二是测定误差。

(二) 影响化学位移的结构因素

需要指出的是以下所列的十一种因素并不同等重要。在一个化合物中往往不仅是一个结构因素影响化学位移。

1. 杂化 与 ^1H NMR 中平行, SP^3 碳在最高场, 其次为 SP 碳, SP^2 碳在最低场。它们出现的范围见表 1:

表 1

杂化类型	总范围	烃中的范围
SP^3	-20 ~ 110	7 ~ 57
SP	23 ~ 130	65 ~ 92
SP^2	80 ~ 240	105 ~ 145

2. 电子残缺 如阳碳离子的 ^{13}C 位移范围可达 400 ppm 例:

$\text{CH}_3\text{C}^+\text{H}_2\text{CH}_3$ 330.0 ppm ($\text{SO}_2\text{ClF}-\text{SbF}_3$ 中, -20°C), 属于

SP^2 型。

3. 未共享电子对 阴碳离子 ^{13}C 信号比相应的中性碳在低磁场。
(如 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ 与 $^{\ominus}\text{C}\equiv\text{N}$ 相比)。

4. 取代基的诱导效应 取代基使 α -碳向低场位移, 位移大小与取代基的电负性有关 (见表 2), 这是由于诱导取代基降低碳原子中 $2p$ 轨道上的电子密度的缘故。

表 2. 正烷中末端氢被电负性取代基取代后 ^{13}C 化学位移的改变

	取代基 碳			
	α	β	γ	
	$\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdots$			
2.1	H	0	0	0
2.5	CH_3	+9	+10	-2
2.5	SH	+11	+12	-6
3.0	NH_2	+29	+11	-5
3.0	Cl	+31	+11	-4
4.0	F	+68	+9	-4

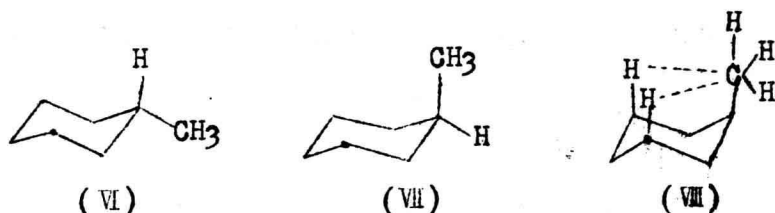
由上表可见, 不同取代基对 β -碳的影响相差不大, 而且都使 γ -碳向高场位移。这表明除了电荷转移外还有其他因素在起作用。

5. 取代基数目 一个碳原子上烷基或电负性取代基增加, 它的 ^{13}C 共振向低场位移。

$\text{C 季} > \text{C 叔} > \text{C 仲} > \text{C 伯}$

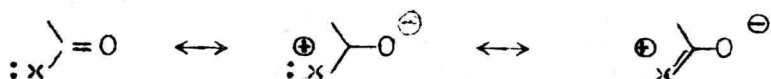
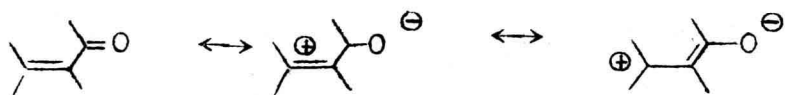
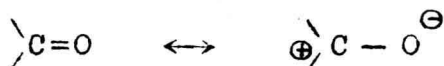
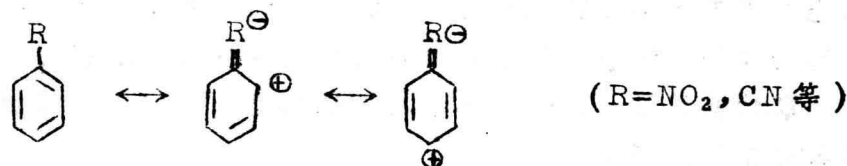
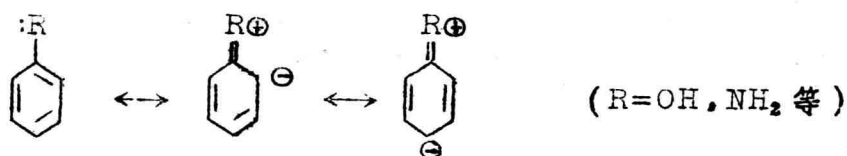
如	CH_4	CH_3-CH_3	$\text{CH}_2 \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \rightarrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \rightarrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \\ \downarrow \text{CH}_3 \end{array}$
	-2.3	5.7	15.4	24.3	27.4
	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4	
	24.9	54.0	77.5	96.5	

6. 立体效应 取代基的构型构象对 ^{13}C 化学位移有明显影响，详见以下各有关章节，其中最主要的是 γ -效应。如在甲基环己烷中， $e\text{-CH}_3$ (VI) 对 γ 碳无影响，而 $a\text{-CH}_3$ 使 γ -碳向高磁场位移约 6.4 ppm。这是由于 $a\text{-CH}_3$ 与 γ -碳上的竖键氢的空间相互作用，使 γ -碳上电荷增加。

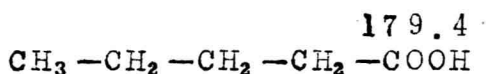
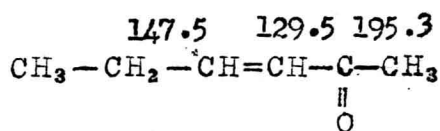
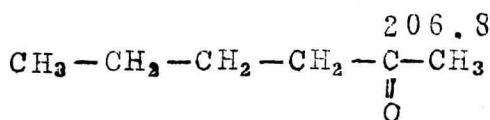


7. 电场效应 含氮芳香杂环化合物（如喹啉）在成盐后，氮的 α -碳向高场位移。这是含氮芳香杂环化合物的共同行为，在决定这类化合物 ^{13}C 信号归属时有用。

8. 共轭效应 在 π 电子系统中，共轭效应对电子的分布有很大影响，如：



上式说明了不饱和羰基碳比饱和者在高场，酸、酯、酰胺、酰卤等比酮在高场。也说明了不饱和羰基化合物中 β -碳一般比 α -碳在低磁场共振。如：



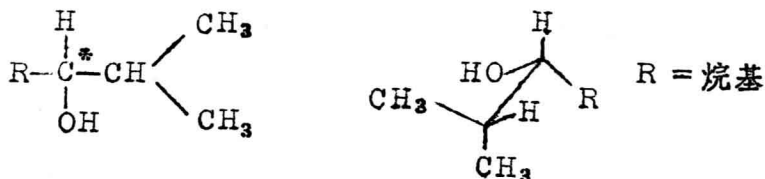
9. “重原子”效应 在碘代烷中随着碘取代增加，碳的化学位移反而向高场移动，称之为“重原子”效应。

CH_4	CH_3I	CH_2I_2	CHI_3	CI_4
-2.3	-20.7	-54.0	-139.9	-292.5

10. 同位素效应 大多向高场位移，也有向低场位移者。

11. 磁不等价 磁不等价在质子 NMR 中是常见现象，在 ^{13}C NMR 中更重要，更易检出。在质子 NMR 中一般要求不对称中心上有一个大的磁各向异性基团（如苯基）。而在 ^{13}C NMR 中不需要一个高度磁各向异性基团。

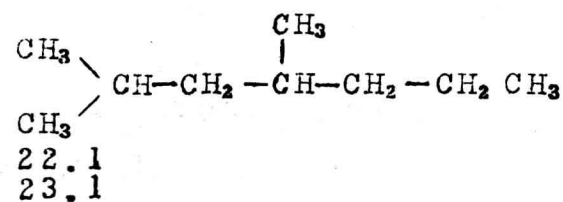
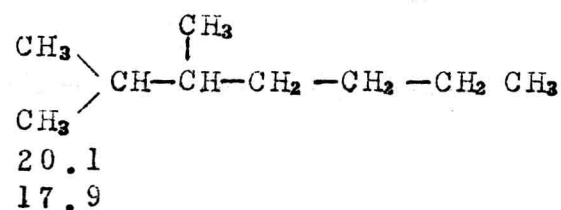
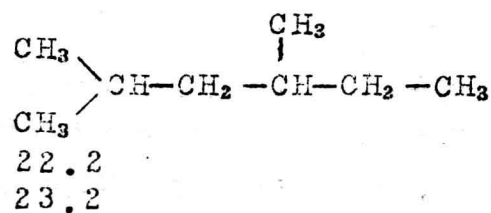
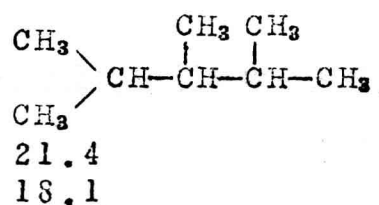
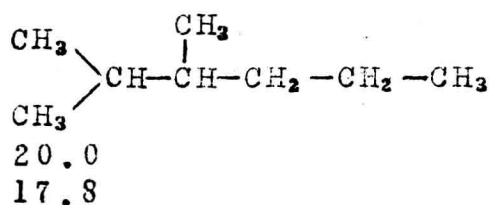
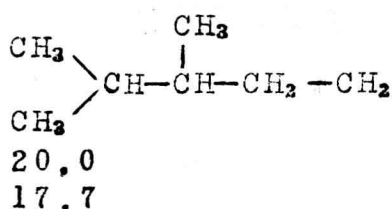
如在下面异丙基甲醇的衍生物中，异丙基与一个不对称中心相连。

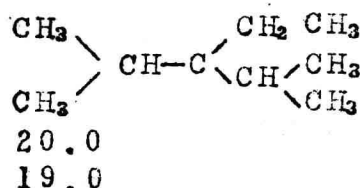
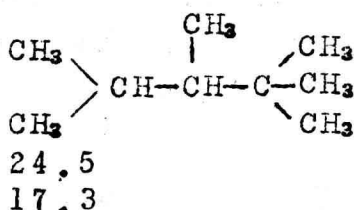
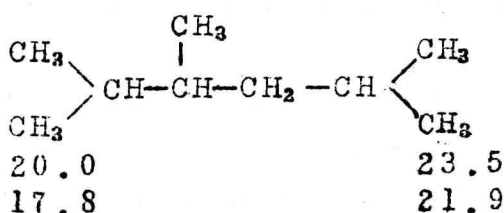
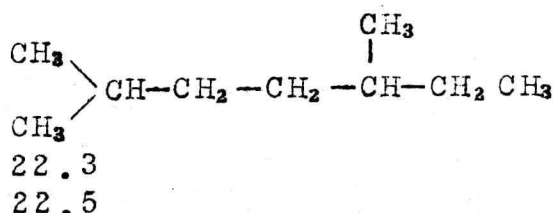


在 ^1H NMR 中异丙基中两个甲基一般是等价的，出现相当于六个质子的双峰。而在 ^{13}C NMR 中，当 $\text{R} = \text{CH}_3$ 时，两个甲基化学位移相

差 0.2 ppm, 当 R 为叔丁基时, 两个甲基的化学位移差达 6.9 ppm.

下述化合物更能说明磁不等价在 ^{13}C NMR 中的意义.





磁不等价的一个应用是检出非对映异构体。表3的化合物非对映异构体混合物的 ^{13}C NMR中，大部分碳原子有两个吸收峰。

表 3

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9
$ \begin{array}{c} {}^4\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ 1 \quad 3 \quad 3 \end{array} $	11.8	25.8 27.6	38.5 39.5	13.8 15.3					
$ \begin{array}{c} {}^8\text{CH}_3 \quad {}^9\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7 \end{array} $	11.9	25.8 27.6	38.9 39.8	36.3 37.2	35.5 37.5	20.8	14.2	13.9 15.8	14.2 16.3
$ \begin{array}{c} {}^5\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \end{array} $	10.9 11.1	29.5 30.5	31.9 32.0	44.3 44.5	18.9 19.6				

(三) 介质位移

1. 溶剂位移 ^{13}C 信号的溶剂位移一般比 ^1H 大。如氯仿的 ^{13}C 信号在吡啶中比在环己烷中向低场位移 2.6 ppm, 而 ^1H 信号移动 1.3 ppm。氯仿中氢原子与极性溶剂通过氢键缔合, 产生去屏蔽效应。其他与溶剂可形成氢键者亦会产生溶剂位移。相反四氯化碳的溶剂位移可以忽略不计。

2. 稀释位移 ^{13}C 信号的稀释位移可达数 ppm, 但对于一般不发生解离的化合物来说影响不大。

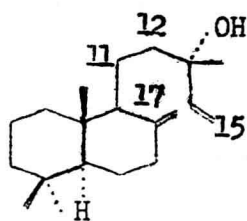
3. pH 位移 含有羰基, 巯基, 胺基及亚胺基等化合物, 在不同 pH 溶液中, 因为解离情况不同, 显著影响解离基团中电荷密度, 因此对 α , β , γ -碳的化学位移产生显著影响 (参见“电场位移”一段)。

(四) 位移试剂

化学位移试剂对 ^{13}C 谱影响的原理与 ^1H NMR 中相同。

由于 ^{13}C NMR 中各峰重叠较少, 因此使用化学位移试剂的好处就不如 ^1H NMR 大。主要用于决定 ^{13}C 信号归属。

如在研究 manool (K) 的 ^{13}C NMR 时, 用其他方法难以决定 C-15 及 C-17 的归属。在加了 $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ 以后发现 δ 111.4 的信号向低场位移 4.4 Hz, 而 δ 106.3 的信号位移 7 Hz。显然证明前者为 C-15, 后者为 C-17。



(K)

化学位移试剂在 ^{13}C NMR 中的另一个重要用途是将 ^1H NMR 中化学位移差别小的信号分开, 以便作选择性去偶。

(五) 弛豫试剂 (见 74 页)

(六) 化学位移一览表

许多关于 ^{13}C NMR 书中都有包括各种类型 ^{13}C 的化学位移图表, 但相互之间都有出入, 虽然如此, 仍有参考价值。为了打印方便, 下面以数字形式列出。

1. 参考书 [4] 中的各类化合物化学位移范围。(以下均为 TMS 标准, δ . ppm)。