

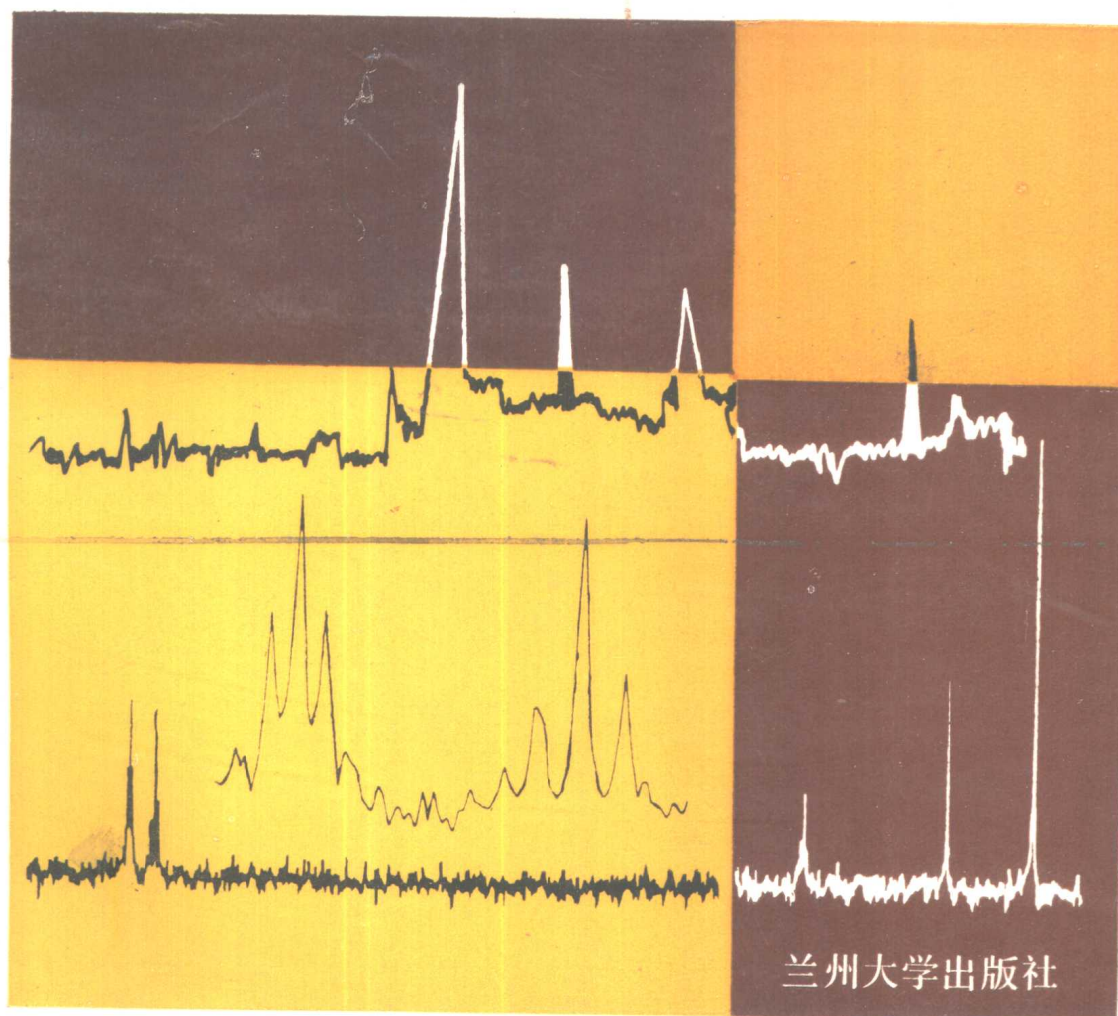
^{13}C 核磁共振谱

—方法及其在有机化学中的应用

〔德〕E. Breitmaier W. Voelter 著

穆启运 陈淑英 张振杰 译

梁晓天 审校



^{13}C 核 磁 共 振 谱

——方法及其在有机化学中的应用

〔德〕 E. Breitmaier W. Voelter 著

穆启运 陈淑英 张振杰 译

梁晓天

审校

兰 州 大 学 出 版 社

1988 · 兰州

内 容 提 要

本书在简明扼要论述了核磁原理、碳谱测量技术、谱图参数与结构关系之后,详尽地介绍了碳谱在有机化合物结构鉴定方面的应用。图文并茂,内容丰富。书中收集了二千多个化合物的代表性数据,书末有各种中英文索引,查阅方便。可作为核磁研究工作者,有机化学及药物化学研究工作者的一本内容全面的参考书,亦可作为研究生、大学生的教学参考书。

^{13}C 核磁共振谱

——方法及其在有机化学中的应用

穆启运 陈淑英 张振杰 译

梁晓天

审校

兰州大学出版社出版

(兰州大学校内)

甘肃省静宁印刷厂印刷 甘肃省新华书店发行

开本: 787×1092毫米 1/16 印张: 31.5

1991年3月第1版

1991年3月第1次印刷

字数: 679千字

印数: 001—600册

ISBN7-311-00032-7/O·6

定价: 29.85元

谨以此书献给

母校兰州大学暨纪念黄文魁教授

序

傅里叶变换的应用，使灵敏度特低的 ^{13}C 核的常规检测成为可能。这项突破导致了碳谱在七十年代的崛起，有机化合物的结构鉴定受益最大，增添了一个强有力的武器。碳谱与氢谱合用，二者互相补充，相得益彰。碳谱的特点是能显示分子骨架，可以明确检测氢谱中不能显示的季碳与羰基。对于某些骨架类型的化合物，例如甾体，氢谱信号往往过于密集而难于解析。但碳谱却有明晰可辨的谱线，从而提供了较多的结构信息。

本书在简明扼要地论述核磁原理之后，比较详尽地介绍了碳谱在有机化合物鉴定方面的应用。若与一些工具书（主要是化学位移的数据罗列）合用，本书将是一本内容比较全面的参考书。

梁晓天

1986年6月 于北京

前 言

物理方法用于有机化学教学和科研引起了变革作用。回顾起来, 40年代有机化学家所能使用的最新物理方法是红外光谱; 50年代是质子核磁共振; 毫无疑问, 60年代就是质谱技术。如果有机化学家要预测什么是70年代最重要的新的物理测试方法的话, 许多人, 包括我在内, 一定要推崇 ^{13}C 核磁共振谱。如果这一点是正确的话, 那么十分清楚, 许多关于这一技术在有机化学中的应用的书籍是有用的。在这个领域里, 由Breitmaier和Voelter所著的这本书, 不是第一本但却是最新的一本。这本书不仅恰当地阐述了 ^{13}C 核磁共振的理论和仪器方面的基础知识, 更重要的是十分详尽地叙述了这些基础知识在测定有机化合物结构方面的应用。我认为, 这方面的专家和正在涉足于 ^{13}C 核磁共振的学生以及研究工作者, 都将会发现这本书的巨大价值。同时, 十分高兴地向作者表示我们共同的感谢。

Carl Djerassi

1973年7月于加利福尼亚州斯坦福

第一版前言

有机分子的碳原子骨架是有机化学的中心问题。因此,研究有机化合物,碳能够提供最可靠的核磁共振信息。遗憾的是,具有磁性的同位素 ^{13}C 的天然丰度不足1.1%,并且在相同的磁场强度中 ^{13}C 核磁共振的灵敏度远比 ^1H 低。加之,常规的核磁共振,一般采用连续波扫频技术,本身就是不够灵敏的方法。因而,尽管早在1957年就第一次观测到 ^{13}C 核磁共振信号,然而,在1970年以前,仅有少数化学家从事 ^{13}C 核磁共振测定结构参数的研究。

60年代后期,由于采用信号累加,双共振技术,应用在多重激发原理基础上发展起来的脉冲和傅立叶变换技术,大大地提高了核磁共振的灵敏度。1968年,已经能够用这些技术装备商品核磁共振仪,并且在过去的三年中,脉冲傅立叶变换 ^{13}C 核磁共振已成为阐明有机化合物结构的常规方法而和 ^1H 核磁共振媲美。

本书目的在于叙述这些发展,特别着重于脉冲和傅立叶变换技术。书中只顺便提及早期间接观测的 ^{13}C 核磁共振技术,看来在常规的 ^{13}C 核磁共振中已没有什么意义。这本书由五章组成。第一章简短的导言,把核磁共振特别是 ^{13}C 核磁共振的术语和基本原理介绍给学生和初学者,为学习第二章打下基础。第二章主要涉及脉冲和傅立叶变换方法及双共振技术。第三章概述有机分子结构与化学位移,偶合常数,自旋弛豫时间等 ^{13}C 核磁共振参数之间的关系。有机分子和天然化合物结构测定在第四章和第五章叙述。同时,第五章还概述了 ^{13}C 核磁共振解决生物化学问题的前景。

本书未全面收集大量的文献资料,可作为一本简明的导论和参考而不是详尽的综述。我们力图收集1973年以前的 ^{13}C 核磁共振文献,特别着重于新近的工作。全部 ^{13}C 化学位移用 δ 值,以四甲基硅烷(TMS)为基准物质。G. Haas先生将用其它基准物测得的化学位移值都换算成了相对于TMS的 δ 值。我们非常感谢他的工作。我们指定高场的化学位移(相对于TMS为屏蔽场)为正值,低场化学位移(相对于TMS为去屏蔽场)为负值,尽管此种指定尚未被普遍接受。我们感谢波恩-巴德·高德斯堡联合研究体(Deutsche Forschungsgemeinschaft Bonn-Bad Godesberg)给我们提供了脉冲傅立叶变换核磁共振仪。本书所列举的大部分数据就是用这台仪器测定的。感谢Ernst Bayer和Eugen Müller教授对我们工作的关心,允许我们使用这台仪器。我们还要感谢布鲁克尔物理公司(Bruker physik AG, Karlsruhe-Forchheim, Germany)的T. Keller先生和V. Formacek, R. Price, Ch. Tänzer等博士给予许多有益的讨论。马克斯-普朗克医药研究所(Max-Planck Institut für Medizin-

第二版前言

近五年来， ^{13}C 核磁共振的发展，特别是仪器方面的进步，对本书进行修订和增添新的内容是完全必要的。有关Bloch方程的章节进行了压缩，保留到仅仅能够理解第二章的程度，同时，将有关参考资料列于书末。第二章增添了用于解析信号归宿的新的辅助技术的内容。第三章中的 ^{13}C 化学位移全部进行了修订，并且写进了 ^{13}C 自旋—晶格弛豫时间的内容（参考 *Angew. chem. Internat. Edit.* 14, 149 (1975)）。一些新的数据收载于第四章，这些数据在本书第一版时尚未测定。经验的碳位移增量作为一个新的参数，以及它的用途为新增加的内容。最后，一些新的数据和图谱增补入第五章，并改变了化学位移符号，以便和目前流行的标记一致。对第一版中出现的错误一一改正。对一些有益的批评和建议，特别是J. W. Emsley, H. Günther, R. Rade-glia, E. W. Randall 和 D. Ziessow等在书评中提到的那些意见表示谢意。最后，E. Breitmaier 感谢 Erika Ochterback女士帮助我们抄写和校对了原稿，以及Rolf Sievers 博士帮助我们编写了化合物索引的计算机程序。作者衷心希望本书的第二版能对所有应用 ^{13}C 核磁共振的同行提供有益的参考价值。

Eberhard Breitmaier Wolfgang Voelter

1978年1月 于波恩和杜宾根

目 录

1. 核磁共振入门.....	(1)
1.1. 核磁.....	(1)
1.2. 核旋进.....	(2)
1.3. 核磁能级.....	(2)
1.4. 核磁共振.....	(3)
1.5. 弛豫.....	(4)
1.5.1. 核自旋在磁场 $\vec{H}_0$ 中的平衡.....	(4)
1.5.2. 自旋—晶格弛豫.....	(5)
1.5.3. 自旋—自旋弛豫.....	(5)
1.5.4. 饱和.....	(6)
1.6. 磁化向量.....	(6)
1.7. 布劳赫 (Bloch) 方程.....	(7)
1.7.1. 磁化向量在固定坐标系运动.....	(7)
1.7.2. 磁化向量在旋转坐标系运动.....	(8)
1.7.3. 旋转参考坐标系中的核磁共振.....	(9)
1.7.4. 旋转参考坐标系中的弛豫过程.....	(10)
1.8. 核磁共振谱.....	(11)
1.8.1. 核感应.....	(11)
1.8.2. 吸收和色散谱.....	(12)
1.8.3. 功率谱.....	(13)
1.9. 化学位移.....	(13)
1.9.1. 原子和分子中的核屏蔽.....	(13)
1.9.2. 核磁共振谱的校准.....	(14)
1.9.3. 参照标准.....	(15)
1.10. 自旋—自旋偶合.....	(15)
1.10.1. 信号的多重性.....	(15)
1.10.2. 偶合常数.....	(15)
1.10.3. 化学位移和偶合常数的比较.....	(16)
1.10.4. 自旋—自旋偶合的来源.....	(16)

2. ^{13}C 核磁共振谱测试方法	(19)
2.1. ^{13}C 核磁共振的灵敏度	(19)
2.2. 提高 ^{13}C 核磁共振灵敏度的方法	(19)
2.3. 连续波核磁共振法	(19)
2.4. 脉冲核磁共振法	(20)
2.4.1. 自由感应衰减(FID)	(20)
2.4.2. 脉冲干涉图	(20)
2.5. 脉冲傅立叶变换核磁共振法	(23)
2.5.1. 自由感应衰减信号和核磁共振谱作为傅立叶变换对	(23)
2.5.2. 用作傅立叶变换的脉冲干涉图的获得	(24)
2.5.2.1. 数字化	(24)
2.5.2.2. 保留时间和脉冲间隔	(25)
2.5.2.3. 超出谱宽的频率的过滤	(25)
2.5.3. 实现傅立叶变换的最佳脉冲干涉	(25)
2.5.3.1. 调节脉冲频率	(25)
2.5.3.2. 调节脉冲宽度	(26)
2.5.4. 数据变换和后处理	(27)
2.5.4.1. 傅立叶变换	(27)
2.5.4.2. 相位校正	(28)
2.5.4.3. 功率谱的计算	(28)
2.5.5. 脉冲傅立叶变换核磁共振谱信噪比和分辨率的控制	(29)
2.5.5.1. 通过数字滤波改善信噪比	(29)
2.5.5.2. 自由感应衰减数据点数与分辨率的关系	(30)
2.5.6. 自旋—晶格弛豫和信噪比	(32)
2.5.7. 连续波法和脉冲法比较	(32)
2.6. 双共振技术在 ^{13}C 核磁共振中的应用	(35)
2.6.1. 自旋去偶的基本概念	(35)
2.6.2. 质子宽带去偶	(36)
2.6.3. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 核磁共振谱中的核欧沃豪斯效应(NOE)	(37)
2.6.4. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 核磁共振中核欧沃豪斯效应的抑制	(38)
2.6.5. 质子偏共振去偶	(39)
2.6.6. 脉冲质子宽带去偶	(41)
2.6.6.1. 测定核欧沃豪斯效应增强的偶合 ^{13}C 核磁共振谱	(41)
2.6.6.2. 测定消除核欧沃豪斯效应的质子去偶 ^{13}C 核磁共振谱	(42)
2.6.6.3. 测定核欧沃豪斯效应的增强	(42)
2.6.7. 选择性质子去偶	(45)
2.7. ^{13}C 弛豫时间的测量	(45)
2.7.1. 自旋—晶格弛豫时间	(47)
2.7.1.1. 反转—恢复法或 $180^\circ, \tau, 90^\circ$ 方法	(47)

2.7.1.2.饱和恢复法	(50)
2.7.1.3.累进饱和法, 即 90° , τ , ...法	(50)
2.7.2.自旋—自旋弛豫时间	(54)
2.7.2.1.卡尔—帕塞尔—吉尔自旋回波法 (CPMGSE)	(54)
2.7.2.2.自旋同步傅立叶变换实验	(57)
2.8.仪器	(58)
2.8.1.磁铁	(58)
2.8.2.稳定道 (锁场道)	(60)
2.8.3.观测道	(61)
2.8.4.去偶道	(61)
2.8.5.样品	(62)
3. ^{13}C核磁共振谱参数和结构的关系	(63)
3.1.化学位移	(63)
3.1.1. ^{13}C 和 ^1H 化学位移的比较	(63)
3.1.2. ^{13}C 化学位移的参照标准	(64)
3.1.3. ^{13}C 化学位移概述	(64)
3.1.3.1.碳杂化轨道	(67)
3.1.3.2.电负性	(67)
3.1.3.3.烷基和取代基的空间效应	(68)
3.1.3.4.碳原子上的未共享电子对	(68)
3.1.3.5.碳原子上缺少电子	(68)
3.1.3.6.中介效应	(69)
3.1.3.7.共振效应	(70)
3.1.3.8.立体相互作用	(70)
3.1.3.9.带电荷取代基的电场影响	(72)
3.1.3.10.分子内磁场的各向异性	(72)
3.1.3.11.重原子	(73)
3.1.3.12.同位素效应	(73)
3.1.3.13.分子内的氢桥	(73)
3.1.3.14.取代基增量和官能团位移	(73)
3.1.4.介质位移	(75)
3.1.4.1.稀释位移	(75)
3.1.4.2.溶剂位移	(75)
3.1.4.3.pH位移	(76)
3.1.5.各向同性位移	(79)
3.1.6. ^{13}C 化学位移及谱线宽度与分子内运动及温度的关系	(81)
3.1.6.1.导言	(81)
3.1.6.2. ^{13}C 核磁共振与温度的关系	(86)
3.2. ^{13}C 偶合常数	(87)

3.2.1. 基本理论探讨	(87)
3.2.2. 碳—氢偶合	(88)
3.2.2.1. 一键偶合 (J_{CH})	(88)
3.2.2.2. 二键偶合 ($^2J_{CH}$)	(93)
3.2.2.3. 三键偶合 ($^3J_{CH}$)	(93)
3.2.3. 碳—氘偶合	(96)
3.2.4. 碳—碳偶合	(97)
3.2.5. 碳与异种核 X ($X \neq C, H, D$) 的偶合	(98)
3.3. 自旋—晶格弛豫时间	(106)
3.3.1. ^{13}C 自旋晶格弛豫机理	(106)
3.3.1.1. 由化学位移各向异性产生的弛豫 (CSA 机理)	(106)
3.3.1.2. 标量偶合产生的弛豫 (SC 机理)	(106)
3.3.1.3. 自旋旋转产生的弛豫 (SR 机理)	(106)
3.3.1.4. 核间偶极—偶极相互作用产生的弛豫 (DD 机理)	(107)
3.3.1.5. 电子与自旋核相互作用及其后果	(108)
3.3.2. 分子运动对偶极—偶极弛豫的影响	(109)
3.3.3. ^{13}C 自旋—晶格弛豫时间的信息内容	(110)
3.3.3.1. 碳原子烷基化和取代程度	(110)
3.3.3.2. 分子大小和弛豫机理	(110)
3.3.3.3. 分子运动的各向异性	(111)
3.3.3.4. 分子内部运动	(114)
3.3.3.5. 分子、离子的缔合及溶剂化作用	(120)
3.3.3.6. 由 ^{13}C 自旋—晶格弛豫时间决定四极弛豫时间和偶合常数	(122)
3.3.4. 介质和温度效应	(122)
3.3.5. 展望	(124)
4. 有机化合物的 ^{13}C 核磁共振谱	(126)
4.1. 饱和烃	(126)
4.2. 烯烃	(133)
4.3. 炔烃和叠烯	(137)
4.4. 卤代物	(139)
4.5. 醇	(150)
4.6. 醚	(153)
4.7. 羰基化合物	(154)
4.7.1. 醛、酮	(154)
4.7.2. 酯	(173)
4.7.3. 羧酸	(173)
4.8. 脂肪族有机氮化物	(174)
4.8.1. 胺	(174)

4.8.2.腈、异腈、异氰酸酯和异硫氰酸酯.....	(179)
4.8.3.硝基化合物和亚硝酸.....	(181)
4.9.脂肪族有机硫化物.....	(184)
4.10.芳香化合物.....	(186)
4.10.1.苯及其衍生物.....	(186)
4.10.2.稠芳香环.....	(187)
4.10.3.偶合常数.....	(187)
4.10.4. ^{13}C 富集的芳香化合物, 机理研究.....	(194)
4.10.5.氢化芳香化合物.....	(200)
4.11.杂环化合物.....	(200)
4.12.碳正离子.....	(204)
4.13.取代基增量, 总结和实际应用.....	(212)
4.13.1.取代烷烃.....	(212)
4.13.2.取代环己烷和双环〔2.2.2〕庚烷.....	(212)
4.13.3.取代烯.....	(220)
4.13.4.取代苯.....	(221)
4.13.5.取代吡啶.....	(224)
4.13.6.稠环中的氮原子增量.....	(224)
5. 天然产物的^{13}C核磁共振谱	(228)
5.1. 萜.....	(228)
5.2. 甾体.....	(232)
5.2.1. 雄甾烷、孕甾烷、雌甾烷.....	(235)
5.2.2. 胆甾烷.....	(240)
5.2.3. 甾体生物碱.....	(241)
5.3. 生物碱.....	(241)
5.3.1. 烟碱.....	(241)
5.3.2. 钩吻碱及其衍生物.....	(241)
5.3.3. 莨菪碱.....	(251)
5.3.4. 胡椒酰胺及其衍生物.....	(253)
5.3.5. 石蒜属生物碱.....	(254)
5.4. 糖类.....	(259)
5.4.1. 己醛糖和戊醛糖.....	(259)
5.4.2. 双糖和多糖.....	(272)
5.4.3. 多元醇.....	(277)
5.4.4. 肌醇.....	(277)
5.5. 核苷和核苷酸.....	(279)
5.5.1. 嘌呤共振信号的归属.....	(280)
5.5.2. 嘧啶共振信号的归属.....	(281)

5.5.3. 异咯嗪共振信号的归属.....	(282)
5.5.4. 糖和多元醇碳原子信号的归属.....	(282)
5.5.5. ^{13}C 化学位移与其它物理化学参数的关系.....	(284)
5.6. 氨基酸.....	(285)
5.6.1. 氨基酸的 ^{13}C 化学位移.....	(285)
5.6.2. 氨基酸 ^{13}C 化学位移值对 pH 的依赖关系.....	(300)
5.6.3. ^{13}C 化学位移的预测及其与其它物理化学参数的关系.....	(300)
5.7. 肽.....	(301)
5.7.1. 低肽.....	(301)
5.7.2. 多肽和蛋白质.....	(302)
5.7.3. 构象效应.....	(305)
5.8. 卟啉.....	(306)
5.9. 阐明生物合成过程.....	(306)
5.9.1. 根霉柄菌素.....	(308)
5.9.2. 曲林霉素.....	(308)
5.9.3. 柄曲霉素.....	(308)
5.9.4. 变绿菌甘.....	(309)
5.9.5. 棕榈烯酸甲酯.....	(311)
5.9.6. 腐败霉素.....	(311)
5.9.7. 抗生素 X—587A.....	(312)
5.9.8. 头孢菌素.....	(313)
5.9.9. 灵杆菌素.....	(315)
5.10. 附录.....	(315)
参考文献.....	(322)
检字表.....	(339)
主题索引.....	(340)
中文化合物索引.....	(351)
英汉对照化合物索引.....	(397)
作者索引.....	(449)

1. 核磁共振入门

1.1. 核磁 (Nuclear Magnetism)

如果一个原子核具有角动量 $\vec{p}$ ，将它置于固定磁场 $\vec{H}_0$ 中，则可引起核磁共振 (NMR) [1-5]。 $\vec{p}$ 叫做核自旋角动量。它在 $\vec{H}_0$ 方向的分量用 p_0 表示， p_0 的值为 m 与 $\frac{h}{2\pi}$ 之积，其中 m 为半整数或整数 (图1.1.)。

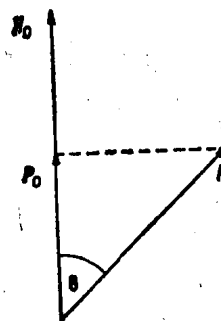


图1.1. 角动量 $\vec{p}$ 沿磁场 $\vec{H}_0$ 方向的分量 p_0 。

$$p_0 = m \frac{h}{2\pi}; \quad m = \pm n \frac{1}{2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.1)$$

磁量子数 m 的值由总自旋量子数 I 决定*：

$$m = I, \quad I-1, \quad \dots, \quad -1, \quad \dots, \quad -I \quad (1.1a)$$

每一个处于基态的核， I 为特征常数。

根据经验规律， I 值取决于 X 的原子序数 z 和质量数 a ，即 a, z 同为偶数、奇数或是奇偶数混合 (表1.1)。

表1.1 某些核的原子序数 Z ，质量数 a 和自旋量子数 I

z	a	I	${}_Z^aX$
偶数	偶数	0	${}^{12}_6C, {}^{16}_8O$
奇数	奇数	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$	${}^1_1H, {}^{15}_7N, {}^{19}_9F, {}^{31}_{15}P$
偶数	奇数	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$	${}^{13}_6C, {}^{17}_8O$
奇数	偶数	1, 2, 3, ...	${}^2_1H, {}^{14}_7N$

*原书称 m 为自旋量子数

总自旋量子数 $I \neq 0$ 的核亦有磁矩 $\vec{\mu}$ ，因而能与磁场相互作用。 μ 的大小与自旋角动量 p 的关系为：

$$\mu = \gamma p$$

常数 γ 叫磁旋比，它表征了每种核的特性。与方程 (1.1) 和 (1.2) 一致， $\vec{\mu}$ 在 $\vec{H}_0$ 方向的分量 μ_0 是量子化的，其值等于：

$$\mu \cos \theta = \mu_0 = \gamma I \frac{h}{2\pi} \quad (1.3)$$

表1.1列举了有机化学中常见的几种核， ^{12}C 没有核自旋，因而不能作为产生核磁共振的核。相反，天然丰度只有1.1%的同位素 ^{13}C 却有核自旋 ($I = \frac{1}{2}$)，可以产生核磁共振。

1.2. 核旋进 (Nuclear Precession)

一个自旋核在固定磁场 $\vec{H}_0$ 中的行为恰似一个陀螺在重力场中一样。如图1.2，核的自旋轴与磁矩 $\vec{\mu}$ 重合，并围绕 $\vec{H}_0$ 旋进。旋进频率 ν_0 称为拉摩尔 (Larmor) 频率。

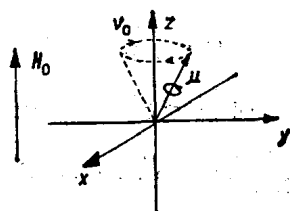


图1.2. 自旋核在固定磁场 $\vec{H}_0$ 中的拉摩尔频率

与磁棒不同，不管 $\vec{H}_0$ 强度多大， $\vec{\mu}$ 都不会与 $\vec{H}_0$ 的方向平行。仅在 $\vec{H}_0$ 方向上，拉摩尔旋进速度随磁场强度 H_0 增加而增加，即

$$\nu_0 \propto H_0 \quad (1.4)$$

1.3. 核磁能级 (Nuclear Magnetic Energy Levels)

在磁场 H_0 中，磁矩 μ 的能量等于 H_0 和 μ_0 的乘积，根据方程 (1.3) 可得：

$$E = -\mu_0 H_0 = -\gamma \frac{h}{2\pi} I H_0 \quad (1.5)$$

根据量子力学原理，在磁场中，总自旋量子数为 I 的核可以占据 $(2I + 1)$ 个自旋能级。对于 $I = \frac{1}{2}$ 的核，例如 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{19}F 、 ^{31}P 等，可以有两种取向的自旋能级，其一与磁场 $\vec{H}_0$ 方向一致，另一与之相反，分别用 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 表示 (图1.3)。因为自旋磁矩 $\vec{\mu}$ 在 $\vec{H}_0$ 方向的分量加强了磁场，所以，从能量方面讲，核自旋顺着 $\vec{H}_0$ 方向是有利的 (图1.3a)。

能量 $E_{+\frac{1}{2}}$ ， $E_{-\frac{1}{2}}$ 和两个能级之间的能量差 ΔE 可以从方程 (1.5) 推得：

$$E_{+\frac{1}{2}} = -\mu_0 H_0 = -\gamma \frac{h}{4\pi} H_0 \quad (1.6)$$