

## 第三章 核磁共振碳谱

### 3.1 碳谱的特点

提供了分子骨架最直接的信息

#### 3.1.1 碳谱的优点:

- 1) 化学位移范围大（可超过**200ppm**）
- 2) 掌握碳原子（特别是无氢原子连接时）的信息
- 3) 可确定碳原子级数
- 4) 准确测定弛豫时间，可帮助指认碳原子

**$^{13}\text{C}$** 谱中最重要的信息是化学位移 $\delta$



难点：灵敏度低、信噪比差

$^{13}\text{C}$ 天然丰度：1.1%； $^{13}\text{C}$ 的磁旋比 $\gamma_{\text{C}}$ 为 $\gamma_{\text{H}}$ 的1/4

$$\text{S/N} \propto \gamma^3, \gamma_{\text{C}}^3/\gamma_{\text{H}}^3 \approx 1/64$$

(在同等实验条件下是氢谱的1/5800)

### 3.1.2 提高碳谱灵敏度的方法

- (1) 对被测化合物的 $^{13}\text{C}$ 富集。
- (2) 增加样品的浓度。
- (3) 降低样品温度，增加磁场的强度。
- (4) 采用多次扫描。
- (5) 采用去偶和脉冲傅立叶变换(**Pulse Fourier Transform, PFT**)技术。



## 3.2 $^{13}\text{C}$ NMR的实验方法

### 3.2.1 脉冲傅立叶变换核磁共振技术**PFT-NMR** (**Pulsed Fourier Transform NMR**)

同时激发所需频率范围内的所有核的共振，各种核通过各种方式弛豫，产生一个随时间逐步衰减的信号（**Free Induced Decay FID**），通过傅立叶变换的数学方法转变成核磁共振信号。

优点：

- (1) 在脉冲作用下，所有的 $^{13}\text{C}$ 同时发生共振。
- (2) 脉冲作用时间短（**10-50 $\mu\text{s}$** ），大大节约了时间。
- (3) **PFT-NMR**灵敏度高，需要样品量少。
- (4) 可实现多脉冲序列实验。



### 3.2.2 $^{13}\text{C}$ NMR 化学位移参照标准和样品准备

内标: 四甲基硅烷 (**TMS**),  $\delta = 0$

氘代溶剂:  **$\text{CDCl}_3$** ,  $\delta = 77.0$

**DMSO**,  $\delta = 39.0$

**$\text{CD}_3\text{OD}$** ,  $\delta = 49.0$

样品: **10-30 mg**

### 3.2.3 氘锁和溶剂

**PFT-NMR**仪采用氘锁的方法来稳定磁场

氘代溶剂:  $^{13}\text{C}$ 的核被**D**裂分为 **$2nI+1$** 条谱线。

**$\text{CDCl}_3$** ,  $\delta = 77.0$ , 三重峰

**$\text{CD}_3\text{OCD}_3$** ,  $\delta = 29.8$ , 七重峰



### 3.3 $^{13}\text{C}$ NMR去偶技术

质子宽带去偶法 (**Proton Broad Band Decoupling**)

质子偏共振去偶法 (**Off-resonance decoupling**)

质子选择性去偶法 (**Proton Selective Decoupling**)

门控去偶法 (**Gated Decoupling**)

反门控去偶法 (**Inversed Gated Decoupling**)



### 3.3.1 质子宽带去偶法 (**Proton Broad Band Decoupling**)

是一种双共振技术，记作 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 。在测碳谱( $\nu_1$ )时，如以一相当宽的频带（覆盖样品中所有氢核的共振频率，相当于自旋去偶的 $\nu_2$ ）照射样品使所有的质子达到饱和，则 $^{13}\text{C}$ 和 $^1\text{H}$ 之间的偶合被全部去除，每个碳原子仅出一条共振谱线。

质子宽带去偶优点：

1. 使碳谱大大简化；
2. 灵敏度增大。



## NOE效应:

分子中两类自旋核可以通过波动磁场传动能量。在质子宽带去偶实验中，由于干扰场 $\mathbf{B}_2$ 作用非常强，同核弛豫过程不足以使其恢复到平衡状态。经过异核之间的偶合作用， $^1\mathbf{H}$ 核将能量传给 $^{13}\mathbf{C}$ 核， $^{13}\mathbf{C}$ 核吸收能量而发生弛豫，共振信号增强称为**NOE**效应。

信号增强因数 $f_{^{13}\mathbf{C}}(^1\mathbf{H})$ :

$$f_{^{13}\mathbf{C}}(^1\mathbf{H}) = \frac{\gamma_{^1\mathbf{H}}}{2\gamma_{^{13}\mathbf{C}}} = 1.989$$







### 3.3.2 质子偏共振去偶法 (Off-resonance decoupling)

采用一个频率范围很小，比质子宽带去偶弱很多的射频场  $B_2$ ，使  $^1H$  与  $^{13}C$  一定程度上去偶，消除  $^2J \sim ^4J$  的弱偶合。

偏共振去偶的目的是降低  $^1J$ ，改善因偶合产生的谱线重叠而又保留了偶合信息，从而确定碳原子级数。

$^1J$  减弱到  $J_r$  (表观偶合常数)

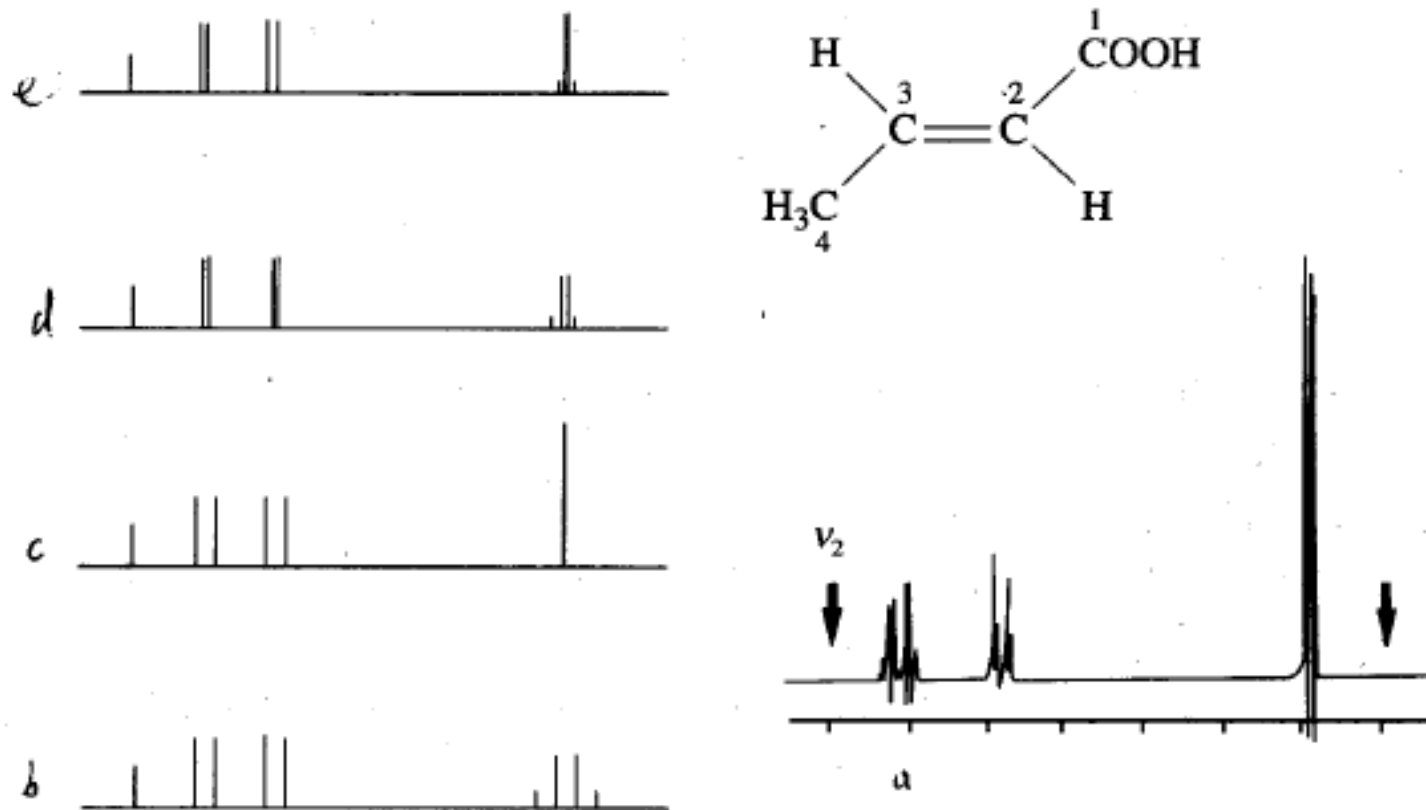
$$J_r = \frac{J_{C-H} \times \Delta\nu}{B_2 \cdot \gamma / 2\pi}$$

$\Delta\nu$  — 偏共振去偶的频率  $\nu_2$  与质子共振频率  $\nu_0$  之差

$B_2$  — 去偶场的强度

偏共振去偶的频率  $\nu_2$  选在氢谱高场一侧，处于高场的峰裂分距越小，反之亦然。





(a)  $^1\text{H}$  谱      (b) 不去偶的  $^{13}\text{C}$  谱      (c) 质子 (甲基上) 选择性去偶谱

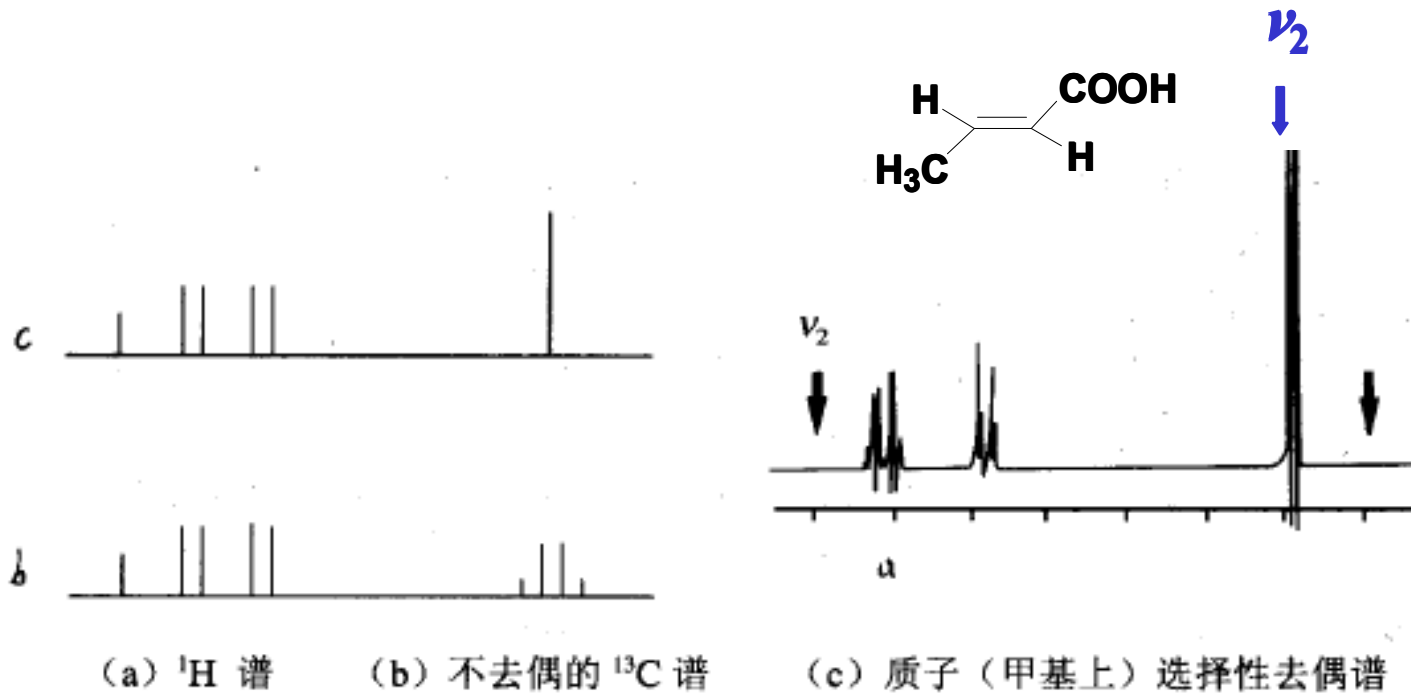
(d) 质子偏共振去偶 (频率  $\nu_2$  选在氢谱的低场一侧  $\delta \approx 8 \text{ ppm}$ )

(e) 质子偏共振去偶 (频率  $\nu_2$  选在氢谱的高场一侧  $\delta \approx 1 \text{ ppm}$ )

图 3-2 巴豆酸的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱

### 3.3.3 质子选择性去偶法 (Proton Selective Decoupling)

当去偶频率( $\nu_2$ )正好等于某质子的共振吸收频率, 且 $B_2$ 场功率足够小(低于宽带去偶时的功率)时, 与该质子相连的碳全部去偶而变成单峰, 并因NOE使谱线强度增大。



### 3.3.4 门控去偶法 (Gated Decoupling)

采用特殊脉冲技术，测得的 $^{13}\text{C}$  NMR谱既保留 $^{13}\text{C}$ 与 $^1\text{H}$ 之间的偶合信息，又有NOE增强效应，可节省测试时间。

实验方法：在 $^{13}\text{C}$ 观测脉冲之前，先加去偶脉冲； $^{13}\text{C}$ 脉冲和取FID信号时，去偶脉冲关闭。

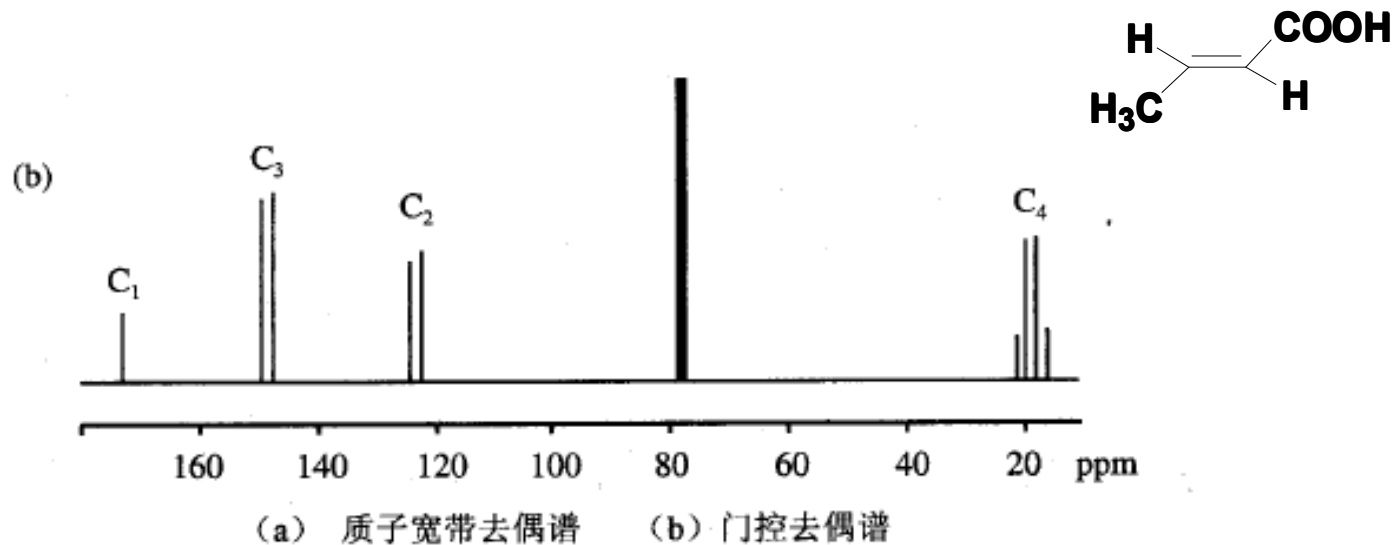


图 3-1 巴豆酸的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱

### 3.3.5 反门控去偶法 (Inversed Gated Decoupling)

又称抑制**NOE**的门控去偶法。对发射场和去偶场的脉冲发射时间关系稍加变动，即可得**NOE**消除的宽带去偶谱。

实验方法：关闭 $^{13}\text{C}$ 观测脉冲的同时，开启去偶脉冲场 $\text{B}_2$ 和接受**FID**信号同时进行，并且延长发射脉冲的时间间隔 $\text{T}$ ，满足 $\text{T} > \text{T}_1$ （ $\text{T}_1$ 为测试样品中 $^{13}\text{C}$ 中最长纵向弛豫时间）。

反门控去偶法在图谱中能反映碳原子数目正常比例，可用于定量实验。



### 3.4 $^{13}\text{C}$ 化学位移的影响因素

$$\nu_{\text{C}} = \frac{\gamma_{\text{C}}}{2\pi} \mathbf{B}_0(1 - \sigma_i)$$

$$\delta = \frac{\nu_{\text{C}} - \nu_0}{\nu_0} \times 10^6$$

#### 3.4.1 屏蔽原理

屏蔽常数 $\sigma_i$ : 
$$\sigma_i = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} + \sigma_{\text{n}} + \sigma_{\text{med}}$$

$\sigma_{\text{dia}}$ : 核外局部电子环流产生的抗磁屏蔽。

与核和环流电子间的平均距离成反比，所以s电子产生比p电子强的抗磁屏蔽。 $\sigma_{\text{dia}}$ 对 $^{13}\text{C}$ 核不是主要因素。



$\sigma_{\text{para}}$ : 非球形各向异性的电子（如p电子）环流产生的顺磁屏蔽，它与 $\sigma_{\text{dia}}$ 方向相反。是 $^{13}\text{C}$ 核屏蔽常数的主要决定因素。

$$\sigma_{\text{para}} = - \frac{e^2 h^2}{2m^2 c^2} (\Delta E)^{-1} (r_{2p})^{-3} (Q_{nn} + \sum_{B \neq N} Q_{NB})$$

1) 平均激发能 $\Delta E$ 大， $\sigma_{\text{para}}$ 负值小，去屏蔽弱，其共振位置在高场；

例：饱和烷烃  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ， $\Delta E$ 大，共振位置在高场  
羰基  $n \rightarrow \pi^*$ ， $\Delta E$ 小，共振位置在低场

2) **2p**电子与核间距离的影响：**2p**轨道扩大， $r^{-3}$ 减小， $\sigma_{\text{para}}$ 负值亦减小，去屏蔽弱，其共振位置在高场。

3) **2p**轨道电子云密度（ $Q_{NN}$ ）和键序矩阵元 $Q_{NB}$

$\sigma_n$ : 邻近原子和基团的屏蔽作用。

$\sigma_{\text{med}}$ : 介质的屏蔽作用。



### 3.4.2 影响化学位移的因素

#### 1. 碳原子的杂化轨道

**sp<sup>3</sup> 0~60ppm**

**sp<sup>2</sup> 100~200ppm**

**sp 60~90ppm**

#### 2. 碳原子的电子云密度

核外电子云密度增大，屏蔽作用增强，化学位移向高场移动。

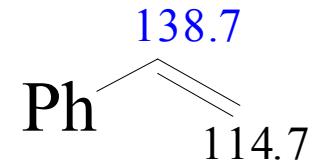
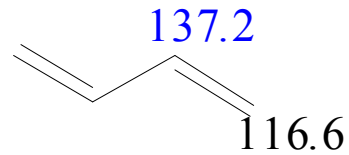
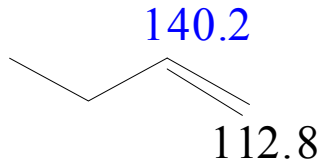
	<b>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sup>+</sup></b>	<b>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CH</b>	<b>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CLi</b>
<b>δ(ppm)</b>	<b>330</b>	<b>24</b>	<b>10.7</b>







共轭双键化合物，中间碳原子因共轭作用移向高场。



## 诱导效应:

与电负性取代基相连，使碳核外围电子云降低， $\delta$ 向低场移动， $\delta$ 值增大。

	CH <sub>3</sub> I	CH <sub>3</sub> Br	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>3</sub> F
$\delta$ (ppm)	<b>-20.7</b>	<b>20.0</b>	<b>24.9</b>	<b>80</b>



## 重原子效应:

重原子（碘）外围有丰富的电子，对其相邻的碳核产生抗磁性屏蔽作用，足够与其电负性作用抵消，并引起 $\delta$ 向高场位移。

	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> X	CH <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	CHX <sub>3</sub>	CX <sub>4</sub>
$\delta$ (ppm)	<b>-2.3</b>	<b>27.8</b>	<b>52.8</b>	<b>77.2</b>	<b>95.5 (X=Cl)</b>
		<b>-21.8</b>	<b>-55.1</b>	<b>-141.0</b>	<b>-292.5 (X=I)</b>

电负性取代基数目增加， $\delta$ 向低场移动， $\delta$ 值增大。



•诱导效应随着与取代基距离的增大而减弱， $\alpha\text{-CH}_2$ 最强， $\beta\text{-CH}_2$ 次之，但是 $\gamma\text{-CH}_2$ 移向高场，显示了空间效应对 $\delta$ 的影响。

表 3-2 卤代正己烷的化学位移变化 $\Delta\delta$  (ppm)



X		$\alpha\text{-CH}_2$	$\beta\text{-CH}_2$	$\gamma\text{-CH}_2$	$\delta\text{-CH}_2$	$\epsilon\text{-CH}_2$
H	$\delta$	13.7	22.8	31.9	31.9	22.8
I	$\Delta\delta$	-7.2	10.9	-1.5	-0.9	0.0
Br	$\Delta\delta$	19.7	10.2	-3.8	-0.7	0.0
Cl	$\Delta\delta$	31.0	10.0	-5.1	-0.5	0.0
F	$\Delta\delta$	70.1	7.8	-6.8	0.0	0.0



### 3. 立体效应

#### (1) 取代烷基的密集性:

当碳原子上的氢被烷基取代后,  $\delta$ 值增大。取代烷基越大、分支越多,  $\delta$ 也越大;

例: 伯碳 < 仲碳 < 叔碳 < 季碳

	$\text{CH}_3\text{R}$	$\text{CH}_2\text{R}_2$	$\text{CHR}_3$	$\text{CR}_4$	(R = $\text{CH}_3$ )
$\delta$ (ppm)	<b>5.7</b>	<b>15.4</b>	<b>24.3</b>	<b>31.4</b>	



(2)  $\gamma$ -旁位效应 ( $\gamma$ -gauche effect) : 各种取代基团均使 $\gamma$ -碳原子的 $\delta$ 稍移向高场。

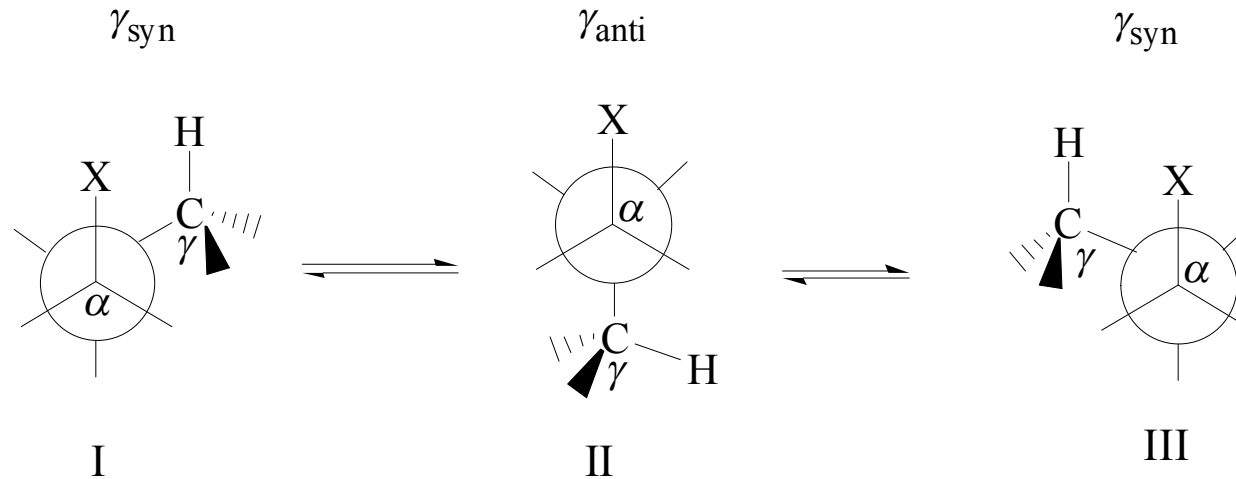
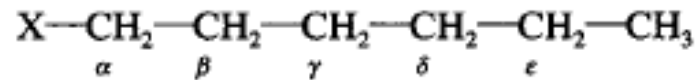


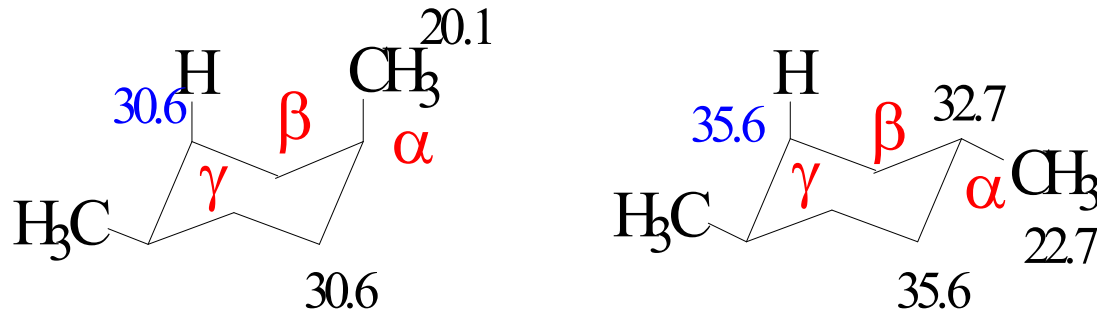
表 3-2 卤代正己烷的化学位移变化 $\Delta\delta$  (ppm)



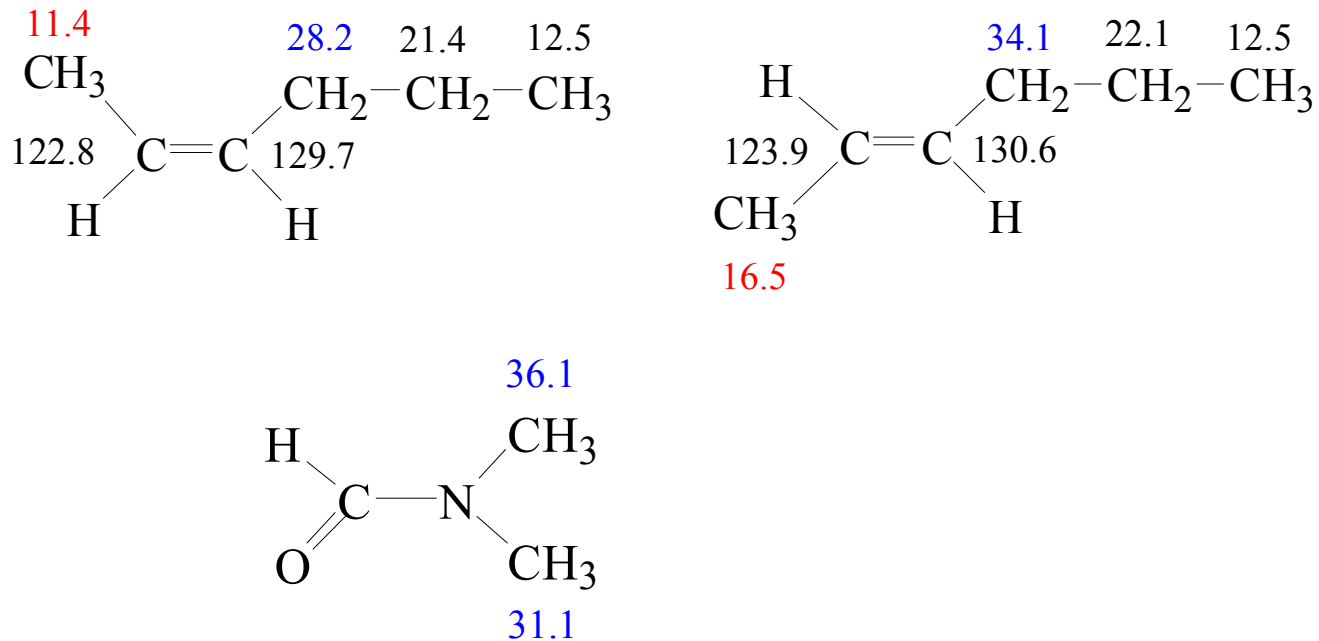
X		$\alpha$ -CH <sub>2</sub>	$\beta$ -CH <sub>2</sub>	$\gamma$ -CH <sub>2</sub>	$\delta$ -CH <sub>2</sub>	$\epsilon$ -CH <sub>2</sub>
H	$\delta$	13.7	22.8	31.9	31.9	22.8
I	$\Delta\delta$	-7.2	10.9	-1.5	-0.9	0.0
Br	$\Delta\delta$	19.7	10.2	-3.8	-0.7	0.0
Cl	$\Delta\delta$	31.0	10.0	-5.1	-0.5	0.0
F	$\Delta\delta$	70.1	7.8	-6.8	0.0	0.0



对构象确定的六元环， $\gamma$ -旁位效应更加显著。



其他顺反异构体也有类似情况。



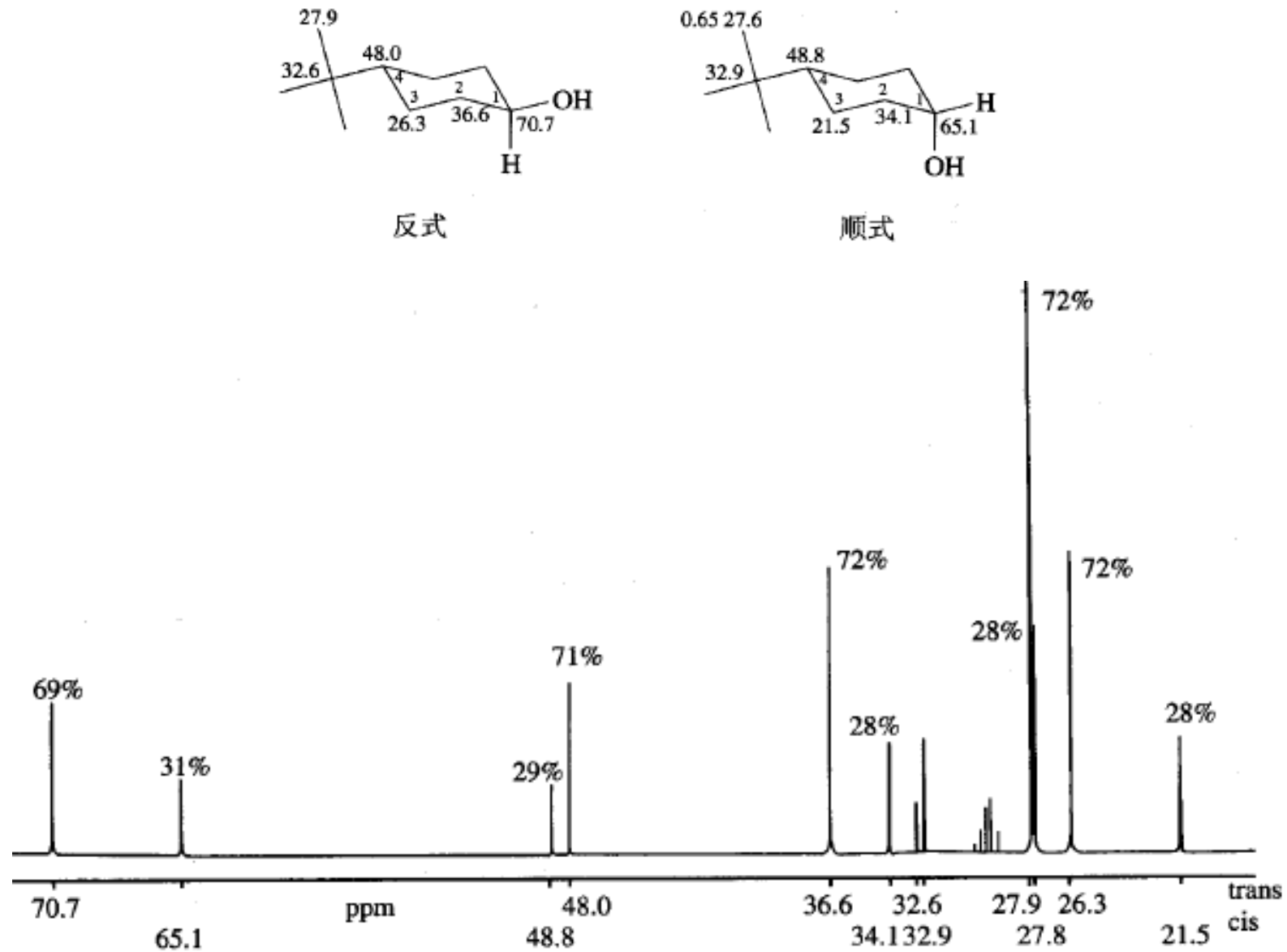


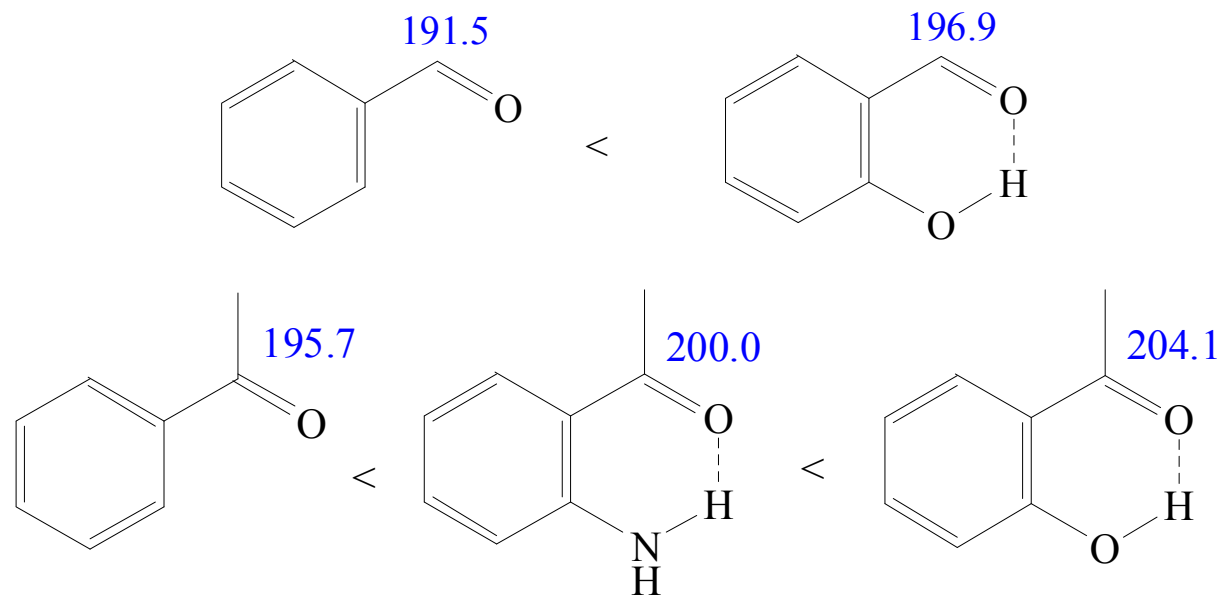
图 3-练 1 4-叔丁基-环己醇的反门控去偶



## 4. 其他因素对 $\delta$ 的影响。

### (1) 氢键

其影响作用主要表现在羰基化合物上，**C=O**中碳核的电子云密度降低，使 $\delta_{\text{C=O}}$ 值增大。



## (2) 溶剂

表 3-3 溶剂对苯胺化学位移的影响 ( $\delta_c$ , ppm)

溶剂	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> , C <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> , C <sub>5</sub>	C <sub>4</sub>
CCl <sub>4</sub>	146.5	115.3	129.5	118.8
(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	148.6	114.7	129.5	117.0
(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	149.2	114.2	129.0	116.5
CD <sub>3</sub> COOD	134.0	122.5	129.9	127.4

## (3) 温度

## (4) 同位素效应



## 3.5 各类碳核的化学位移

表3-4  $^{13}\text{C}$ 的化学位移变化范围

基团	$\delta_{\text{C}}$ , ppm	基团	$\delta_{\text{C}}$ , ppm
R—CH <sub>3</sub>	8~30	CH <sub>3</sub> —O	40~60
R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	15~55	CH <sub>2</sub> —O	40~70
R <sub>3</sub> CH	20~60	CH—O	60~75
C—I	0~40	C—O	70~80
C—Br	25~65	C≡C	65~90
C—Cl	35~80	C=C	100~150
CH <sub>3</sub> —N	20~45	C≡N	110~140
CH <sub>2</sub> —N	40~60	芳香化合物	110~175
CH—N	50~70	酸、酯、酰胺	155~185
C—N	65~75	醛、酮	185~220
CH <sub>3</sub> —S	10~20	环丙烷	-5~5



# 1. 链状烷烃

$$\delta_c = -2.6 \sim 60 \text{ppm}$$

表 3-5 C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>直链烃的 $\delta_c$ 值 (ppm)

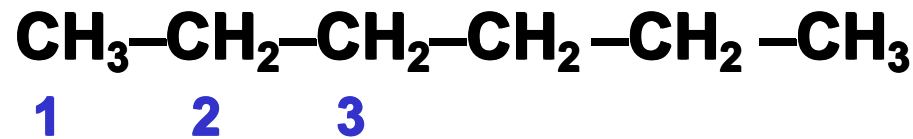
烷烃	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
CH <sub>4</sub>	-2.6				
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.7				
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	15.4	15.9			
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	13.1	24.9			
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	13.7	22.6	34.6		
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	13.7	22.8	31.9		
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	13.8	22.8	32.2	29.3	
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	13.9	22.9	32.2	29.5	
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	13.9	22.9	32.2	29.7	30
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	14.0	22.8	32.3	29.8	30.1

## 1. 链状烷烃

$\delta_C$ 的经验估算:

$$\delta_{C(i)} = -2.6 + 9.1n_{\alpha} + 9.4n_{\beta} - 2.5n_{\gamma} + 0.3n_{\delta}$$

$n_{\alpha}$ 、 $n_{\beta}$ 、 $n_{\gamma}$ 、 $n_{\delta}$ 为第*i*个碳的 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 位碳的数目。



$$\delta_{C_1} = -2.6 + 9.1 + 9.4 + (-2.5) + 0.3 = 13.7 \quad (13.7)$$

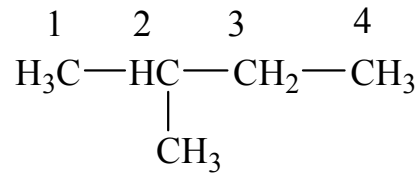
$$\delta_{C_2} = -2.6 + 9.1 \times 2 + 9.4 + (-2.5) + 0.3 = 22.8 \quad (22.8)$$

$$\delta_{C_3} = -2.6 + 9.1 \times 2 + 9.4 \times 2 + (-2.5) = 31.9 \quad (31.9)$$



对于支链烷烃的 $\delta_C$ 计算, 需加校正项**S**

$$\delta_C = -2.6 + 9.1n_\alpha + 9.4n_\beta - 2.5n_\gamma + 0.3n_\delta + S$$



$$\delta_{C-1} = -2.6 + 9.1 \times 1 + 9.4 \times 2 + (-2.5) + (-1.10) = 21.7 \quad (21.9)$$

$$\delta_{C-2} = -2.6 + 9.1 \times 3 + 9.4 \times 1 + (-3.7) = 30.4 \quad (29.7)$$

$$\delta_{C-3} = -2.6 + 9.1 \times 2 + 9.4 \times 2 + (-2.5) = 31.9 \quad (31.7)$$

$$\delta_{C-4} = -2.6 + 9.1 \times 1 + 9.4 \times 1 + (-2.5) \times 2 = 10.9 \quad (11.4)$$

不同的分子构型	校正参数 S
1°(3°)与叔碳邻接的甲基	-1.10
1°(4°)与季碳邻接的甲基	-3.53
2°(3°)与叔碳邻接的仲碳	-2.50
2°(4°)与季碳邻接的仲碳	-7.5
3°(2°)与仲碳邻接的叔碳	-3.7
3°(3°)与叔碳邻接的叔碳	-9.5
4°(1°)与甲基邻接的季碳	-1.5
4°(2°)与仲碳邻接的季碳	-8.35

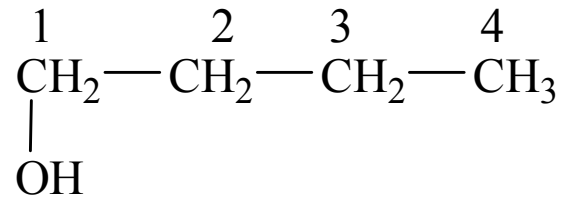


## 2. 取代链状烷烃

$$\delta_c(\mathbf{k}) = \delta_c(\mathbf{k}, \mathbf{RH}) + \sum \mathbf{Z}_{ki}(\mathbf{R}_i)$$

$\delta_c(\mathbf{k}, \mathbf{RH})$ : 未取代的烷烃中 $\mathbf{k}$ 碳原子的 $\delta_c$ 值。

$\mathbf{Z}_{ki}(\mathbf{R}_i)$ : 取代基 $\mathbf{R}_i$ 对 $\mathbf{k}$ 碳原子的位移增量。



丁烷	13.4	25.0	25.0	13.4
取代基C-1的-OH	48	10	-5	0
$\delta_c$ 计算值	<i>61.4</i>	<i>35.0</i>	<i>20.0</i>	<i>13.4</i>
$\delta_c$ 实测值	<i>61.4</i>	<i>35.0</i>	<i>19.1</i>	<i>13.6</i>



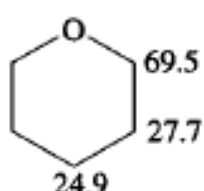
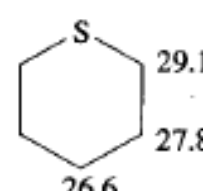
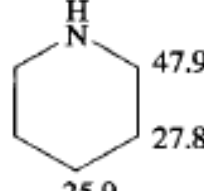
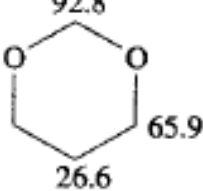
### 3. 环烷烃及取代环烷烃

$\delta_c = 22 \sim 28\text{ppm}$  (环丙烷  $-2.8\text{ppm}$ )

表 3-8 环烷及杂环化合物的 $\delta_c$ 值 (ppm)

化合物	$\delta_c$	化合物	$\delta_c$	$\delta_c$
环丙烷	-2.8	环氧乙烷	39.5	
环丁烷	22.1	环硫乙烷	18.7	
环戊烷	25.3	环氮乙烷	18.2	
环己烷	26.6	氧杂环丁烷	72.6	22.7
环庚烷	28.2	氧杂环戊烷	68.4	26.5
环辛烷	26.6	氮杂环戊烷	31.7	31.2
环壬烷	25.8	硫杂环戊烷	47.1	25.7
环癸烷	25.0	二氧六环	66.5	

			
-------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------



取代环己烷化学位移经验计算公式:

$$\delta_{C_i} = 26.6 + \sum A_i$$

表 3-9 环己烷 (基值 26.6 ppm) 的取代基经验参数  $A_i$  (ppm) 值

取代基	$C_1$		$C_2, C_6$		$C_3, C_5$		$C_4$	
	a	e	a	e	a	e	a	e
CH <sub>3</sub>	1.4	6.0	5.4	9.0	-6.4	0	0	-0.2
OH	39	43	5	8	-7	-3	-1	-2
OCH <sub>3</sub>	47	52	2	4	-7	-3	-1	-2
OAC	42	46	3	5	-6	-2	0	-2
F	61	64	3	6	-7	-3	-2	-3
Cl	33	33	7	11	-6	0	-1	-2
Br	28	25	8	12	-6	1	-1	-1
I	11	3	9	13	-4	3	-1	-2



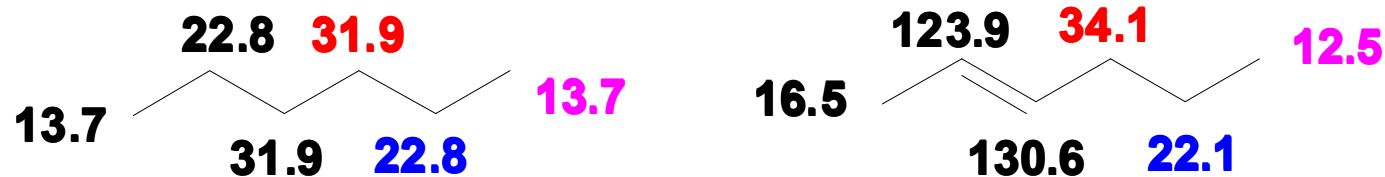
## 3.5.2 烯烃

### 1. 烯烃 $\delta_C$ 的特点

1) 乙烯: **123.3ppm**, 取代乙烯: **100 ~ 150ppm**;

2) 取代烯烃:  $\delta(>C=) > \delta(-CH=) > \delta(CH_2=)$ ; 端位烯烃  $\sim$   
**110ppm**;

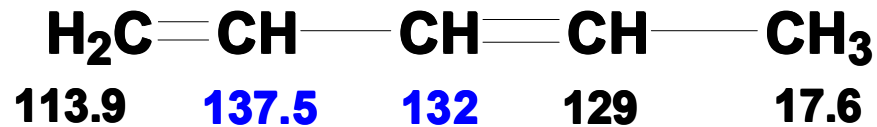
3) 烯烃对饱和碳原子的 $\delta$ 影响不大。除了 $\alpha$ -碳原子的 $\delta$ 值向低场位移**4 ~ 5ppm**, 其它 ( $\beta$ -、 $\gamma$ -、...、碳原子)的 $\delta$ 值一般相差在**1ppm**以内;



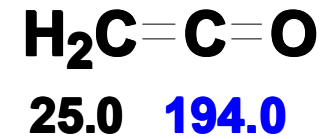
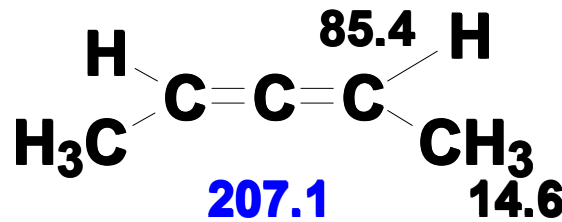
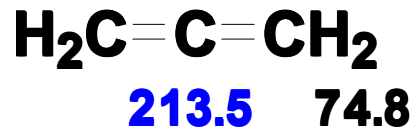
4) 顺、反烯烃的烯碳的 $\delta$ 相差不大, 约**1ppm**; 但双键 $\alpha$ 碳原子顺式向高场移动约**5ppm**。



5) 共轭双键的中间两个烯碳原子 $\delta_C$ 值处于较低场。



6) 累积双烯中间碳的 $\delta_c$ 在低场, 约**200ppm**;而两端的烯碳却移向高场。

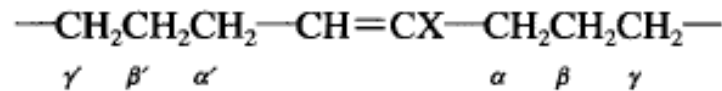


## 2. 取代烯烃 $\delta_c$ 的近似计算

$$\delta_{c_i} = 123.3 + \sum Z_1 + \sum Z_2 + \sum S$$

$Z_1$ 和 $Z_2$ 分别表示双键两边取代基常数； $S$ 为修正项。

表 3-10 取代烯烃 $\delta_c$ 的计算式的参数和修正值



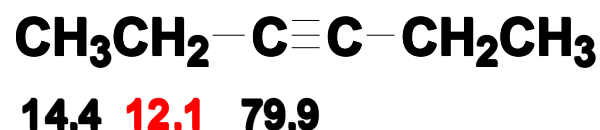
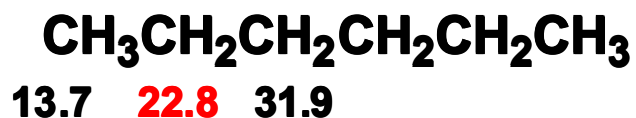
取代基	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha'$	$\beta'$	$\gamma$	修正值 (S)	
C	10.6	7.2	-1.5	-7.9	-1.8	1.5		
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	25	—	—	-14	—	—	$\alpha\alpha'$	(trans) 0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	12	—	—	-11	—	—		(cis) -1.1
OH	—	6	—	—	-1	—	$\alpha\alpha$	-4.8
OR	29	2	—	-39	-1	—	$\alpha'\alpha'$	2.5
OCOR	18	—	—	-27	—	—	$\beta\beta$	2.3
COCH <sub>3</sub>	15	—	—	6	—	—		
CHO	13	—	—	13	—	—		
COOH	4	—	—	9	—	—		
COOR	6	—	—	7	—	—		
Cl	3	-1	—	-6	2	—		
Br	-8	—	—	-1	2	—		
I	-38	—	—	7	—	—		
CN	-16	—	—	15	—	—		



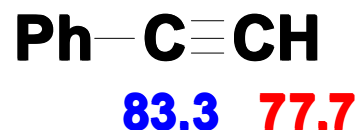
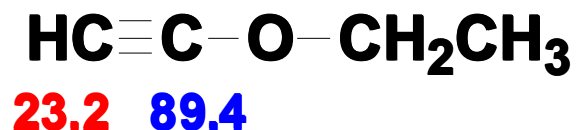
### 3.5.3 炔烃

炔烃 $\delta_C$ 值的特点:

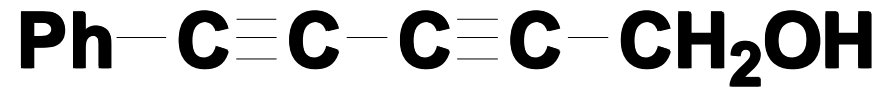
- (1) 炔烃的化学位移一般在**60~90ppm**。
- (2) 与炔烃相连的饱和原子的 $\delta_C$ 向高场移动**10~15ppm**。



- (3) 炔烃与极性基团相连时，相连的炔碳移向低场，不相连的炔碳移向高场。

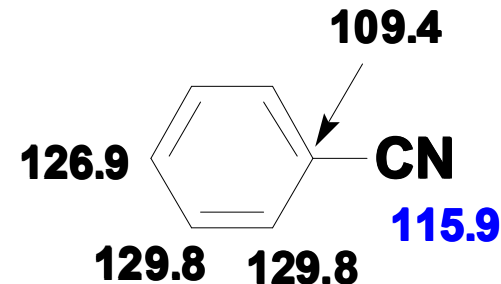
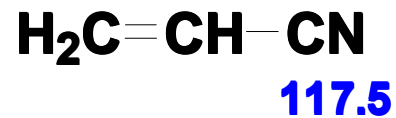
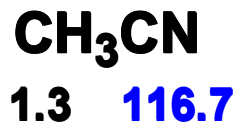


(4) 共轭双炔中间两个炔碳的 $\delta_c$ 值接近，小于两侧炔碳。

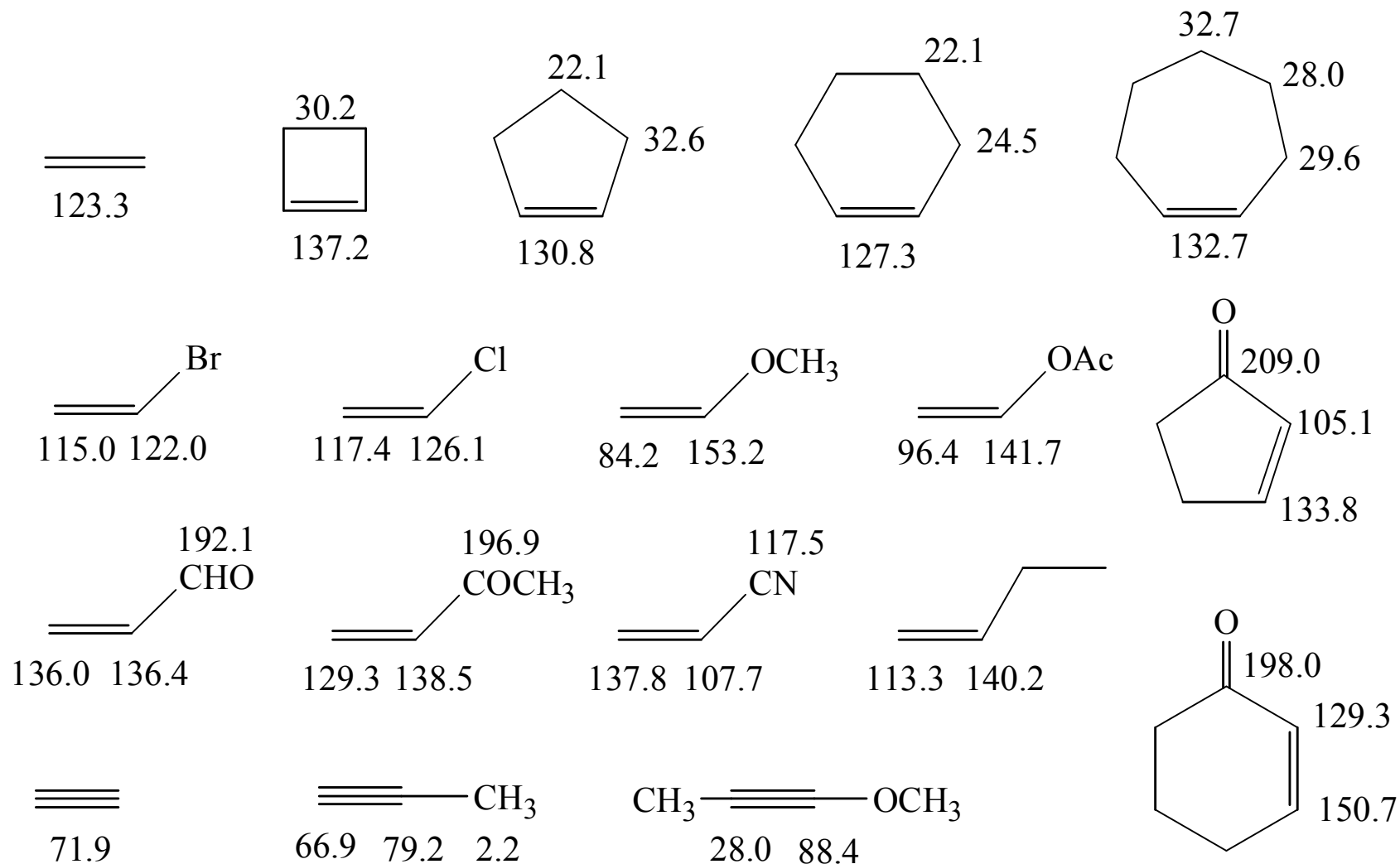


80.8 72.2 73.5 78.3

(5) 腈类化合物的炔碳的 $\delta_c$ 位于低场 (110~140ppm)。

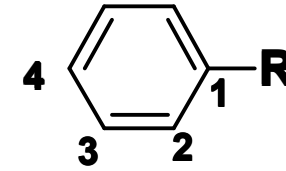


## 一些烯烃和炔烃化合物的 $\delta_C$ 值





### 3.5.4 芳烃



#### 1. 芳烃 $\delta_c$ 值的特点:

(1) 苯环 $\delta_c=128.5\text{ppm}$ 。间位碳原子的 $\delta_c$ 几乎不受取代基影响。给电子取代基（如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ ）使邻、对位碳原子的 $\delta_c$ 移向高场；吸电子取代基（如 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOR}$ ）使邻、对位碳原子的 $\delta_c$ 移向低场。

(2) 大多数取代基使**C1**的 $\delta_c$ 向低场移动，但少数屏蔽效应大的取代基（如 $-\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{Br}$ ）使**C1**的 $\delta_c$ 移向高场。

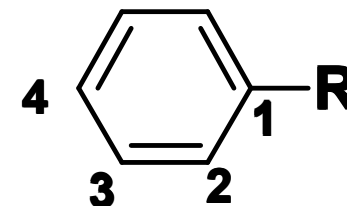
(3) 取代基的分支越多，使**C1**的 $\delta_c$ 增加越明显。

取代基团	$-\text{H}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
相对苯的 $\delta$	0	+9.3	+15.6	+20.2	+22.4



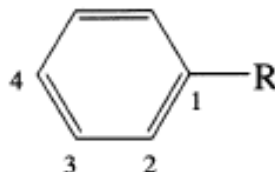
## 1. 取代苯环 $\delta_c$ 值的近似计算

$$\delta_{C_i} = 128.5 + \sum Z_1 + \sum Z_2 + \sum Z_3 + \sum Z_4$$



$Z_1$  (取代基R所在位置)、 $Z_2$  (邻位)、 $Z_3$  (间位)、 $Z_4$  (对位) 的 $\delta$ 经验参数。

表 3-12 计算取代苯环 $\delta$  (ppm) 值的经验参数



取代基 R	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$Z_4$
—H	0.0	0.0	0.0	0.0
—CH <sub>3</sub>	9.3	0.6	0.0	-3.1
—CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	15.7	-0.6	-0.1	-2.8
—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20.1	-2.0	0.0	-2.5
—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	14.2	-0.2	-0.2	-2.8
—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	22.1	-3.4	-0.4	-3.1
$\nabla$	15.1	-3.3	-0.6	-3.6
—CH <sub>2</sub> Ph	12.6	-0.1	0.4	-2.5
—CH <sub>2</sub> Cl	9.1	0.0	0.2	-0.2

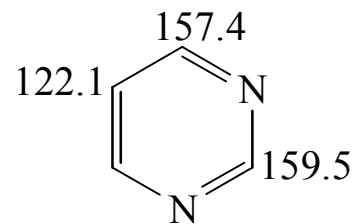
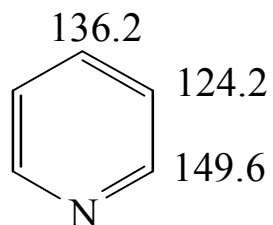
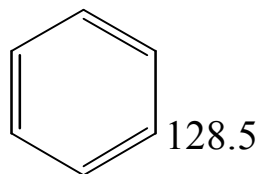
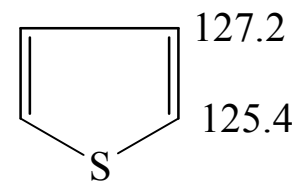
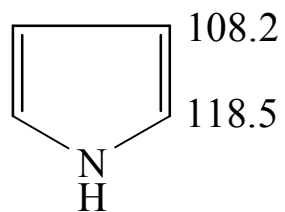
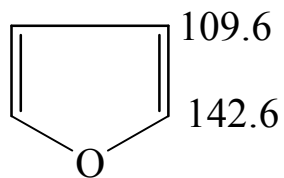
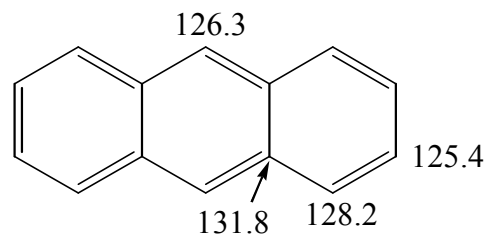
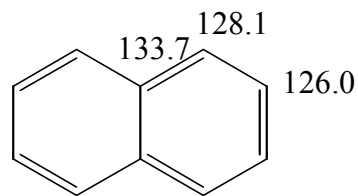


取代基 R	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	Z <sub>4</sub>
-CH <sub>2</sub> Br	9.2	0.1	0.4	-0.3
-CF <sub>3</sub>	2.6	-3.1	0.4	3.4
-CH <sub>2</sub> OH	13.0	-1.4	0.0	-1.2
$\begin{array}{c} \nabla \\ \text{O} \end{array}$	9.2	-3.1	-0.1	-0.5
-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	14.9	-1.6	-0.2	-2.0
-CH <sub>2</sub> CN	1.6	-0.7	0.5	-0.7
-CH=CH <sub>2</sub>	7.6	-1.8	-1.8	-3.5
-C=CH	-6.1	3.8	0.4	-0.2
-C=N	-16.0	3.5	0.7	4.3
-Ph	13.0	-1.1	0.5	-1.0
-F	35.1	-14.3	0.9	-4.4
-Cl	6.4	0.2	1.0	-2.0
-Br	-5.4	3.3	2.2	-1.0
-I	-32.3	9.9	2.6	-0.4
-OH	26.9	-12.8	1.4	-7.4
-O <sup>-</sup>	39.6	-8.2	1.9	-13.6
-OCH <sub>3</sub>	30.2	-14.7	0.9	-8.1
-OPh	29.1	-9.5	0.3	-5.3
-OCOCH <sub>3</sub>	23.0	-6.4	1.3	-2.3
-NH <sub>2</sub>	19.2	-12.4	1.3	-9.5
-NHCH <sub>3</sub>	21.7	-16.2	0.7	-11.8
-NO <sub>2</sub>	19.9	-4.9	0.9	6.1
-CHO	9.0	1.2	1.2	6.0
-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	13.4	4.4	-1.1	-1.1



### 3. 稠环及芳杂环的 $\delta_c$ 值

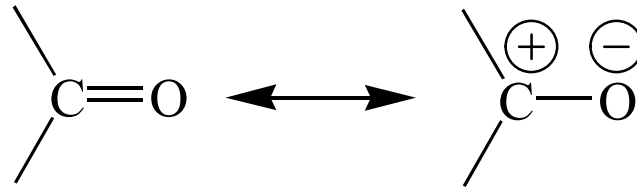
#### 一些芳香化合物的 $\delta_c$ 值



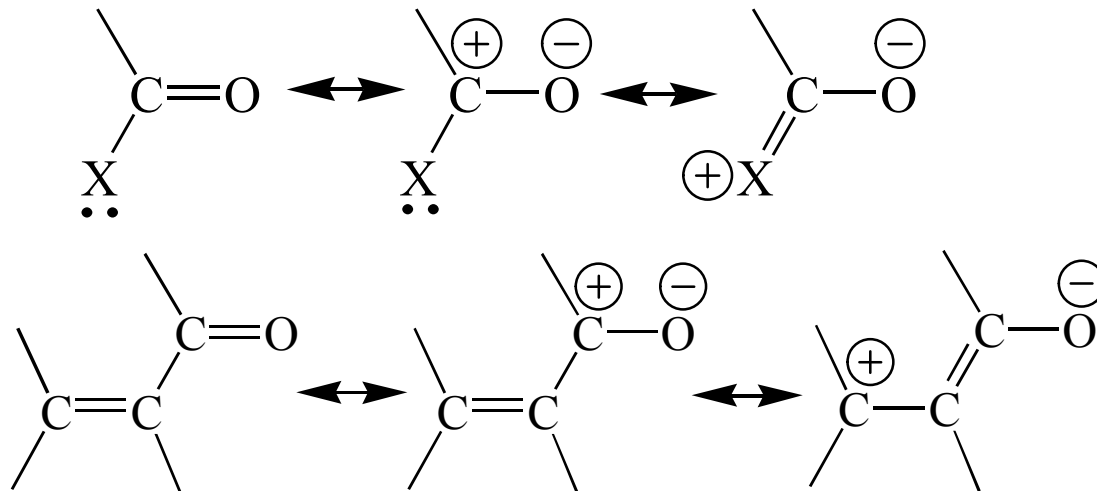
### 3.2.6 羰基化合物

- 羰基碳原子的 $\delta$ 在最低场。

原因：1) 羰基  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\Delta E$  小, 共振位置在低场  
2) 共振效应: 羰基碳原子缺电子。



- 羰基与具有孤对电子的杂原子或不饱和基团相连, 羰基碳原子的电子短缺得以缓和, 共振移向高场方向。

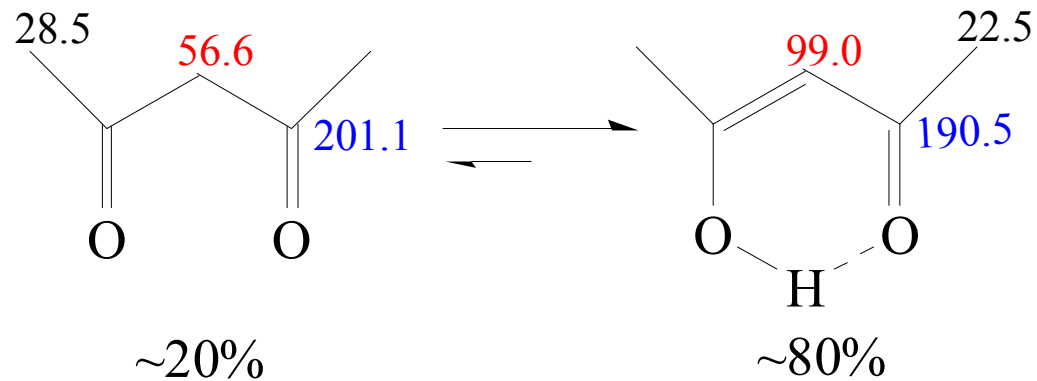


(1) 醛 190~208ppm

	36.7	
<b>CH<sub>3</sub>CHO</b>	<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO</b>	<b>PhCHO</b>
31.2 200.5	5.2 202.7	192

(2) 酮 190~220ppm

		132.2
<b>CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub>CH=C(CH<sub>3</sub>)COCH<sub>3</sub></b>
30.7 206.7	211.4	142.5 196.2

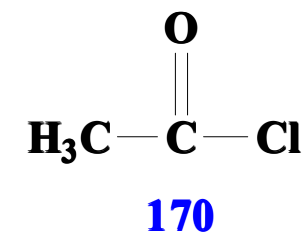
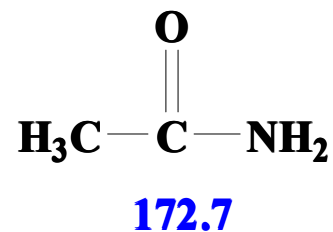
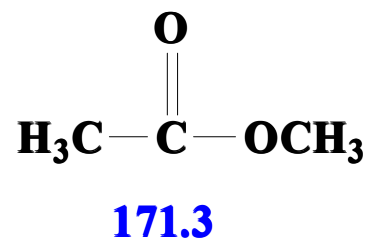
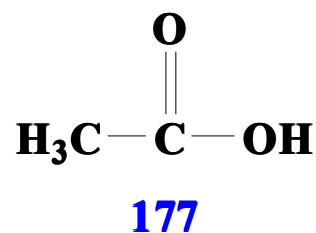


醛酮的羰基 $\delta_C$  (ppm)

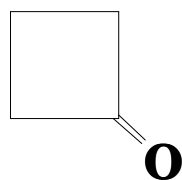
化合物	$\delta$ (C-1)	$\delta$ (C-2)	$\delta$ (C-3)	$\delta$ (C-4)
$\begin{matrix} 3 & 2 & 1 \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHO} \end{matrix}$	204.6	41.1	15.5	
$\begin{matrix} 3 & 2 & 1 \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CHO} \end{matrix}$	205.6	42.4	23.4	
$\begin{matrix} 3 & 2 & 1 \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO} \end{matrix}$	193.3	136.0	136.4	
$\begin{matrix} 4 & 3 & 2 & 1 \\ (\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_3 \end{matrix}$	27.5	212.5	41.6	18.2
$\begin{matrix} 4 & 3 & 2 & 1 \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COCH}_3 \end{matrix}$	24.5	212.8	44.3	26.5
$\begin{matrix} & & 3 & 2 & 1 \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COC}(\text{CH}_3)_3 \end{matrix}$	28.6	45.6	218.0	
$\begin{matrix} & & 2 & 1 \\ \text{Cl}_3\text{CCOCCl}_3 \end{matrix}$	90.2	175.5		
$\begin{matrix} 1 & 2 & 3 \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COCH}_3 \end{matrix}$	128.0	137.1	197.5	25.7



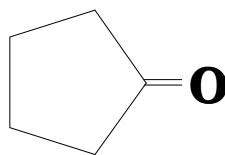
(3) 羧酸、酯、酰氯、酰胺 **155~185ppm**



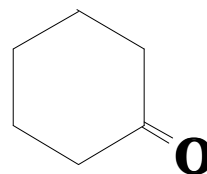
(4) 环酮：与环大小有关



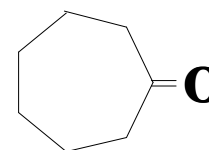
羰基  $\delta_c$  (ppm) **207.9**



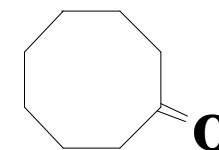
**213.6**



**208.5**



**211.4**



**215.6**



## 3.6 碳谱中的耦合常数

常用的耦合常数：**C-H**、**C-F**、**C-P**。

### 3.6.1 $^1\text{H}$ 与 $^{13}\text{C}$ 的耦合

#### 1. $^1\text{J}$

(1) **s**电子成分的影响

$$^1\text{J}_{\text{CH}} = 5 \times s\%$$

**$\text{CH}_3\text{-CH}_3$  ( $\text{sp}^3$ ,  $s\%=25\%$ )**

$$^1\text{J} = 5 \times 25 = 125\text{Hz}(125)$$

**$\text{CH}_2=\text{CH}_2$  ( $\text{sp}^2$ ,  $s\%=33\%$ )**

$$^1\text{J} = 5 \times 33 = 165\text{Hz}(156)$$

**$\text{C}_6\text{H}_6$  ( $\text{sp}^2$ ,  $s\%=33\%$ )**

$$^1\text{J} = 5 \times 33 = 165\text{Hz}(159)$$

**$\text{CH}\equiv\text{CH}$  ( $\text{sp}$ ,  $s\%=50\%$ )**



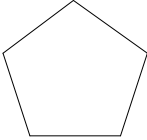
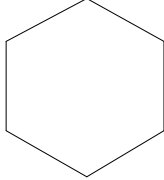
$$^1\text{J} = 5 \times 50 = 250\text{Hz}(249)$$



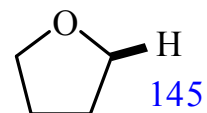
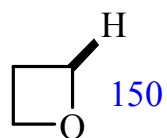
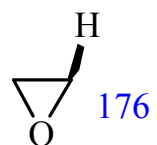
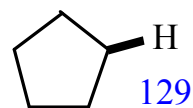
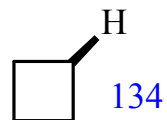
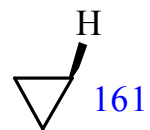
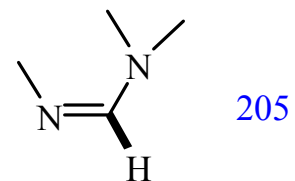
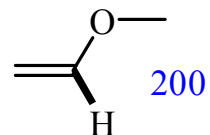
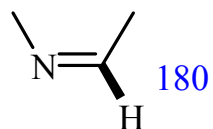
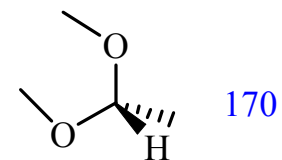
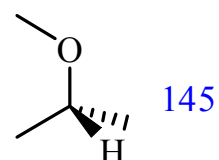
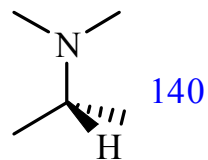
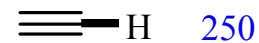
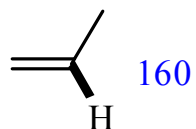
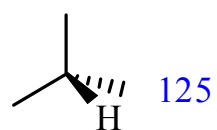
(2) 取代基的影响：吸电子取代基使J值增大。

	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	<b>CH<sub>3</sub>Cl</b>	<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>CHCl<sub>3</sub></b>
<b><sup>1</sup>J<sub>CH</sub>(Hz)</b>	<b>125</b>	<b>133</b>	<b>141</b>	<b>150</b>	<b>178</b>	<b>209</b>

(3) 环张力的影响：环张力增大，J值也增大。

				
<b><sup>1</sup>J<sub>CH</sub> (Hz)</b>	<b>161</b>	<b>131</b>	<b>129</b>	<b>125</b>

## 一些特征化合物的 $^1J_{CH}$ (Hz)



## 2. ${}^2J_{\text{CH}}$ 、 ${}^3J_{\text{CH}}$ 、 ${}^4J_{\text{CH}}$

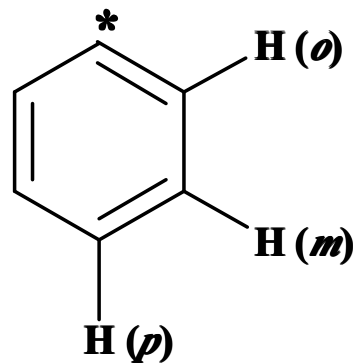
### (1) ${}^2J$ 5~60Hz

**s**电子成分越多， ${}^2J_{\text{CH}}$ 值越大。

与杂原子相连，也使 ${}^2J_{\text{CH}}$ 值增大。

### (2) 直链烃 ${}^3J$ 0~30Hz

芳烃、杂芳烃  ${}^3J$  7~15Hz，一般 ${}^3J_{\text{CH}} > {}^2J_{\text{CH}}$ 。



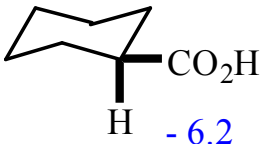
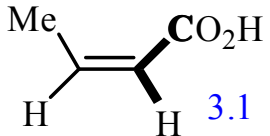
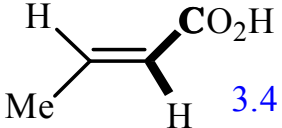
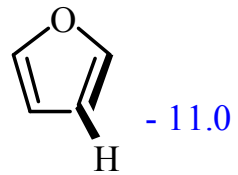
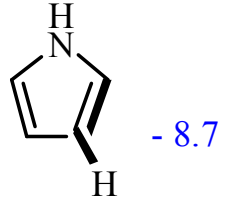
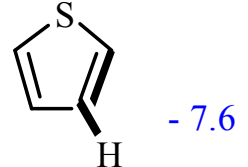
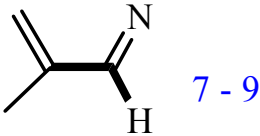
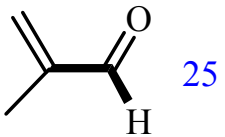
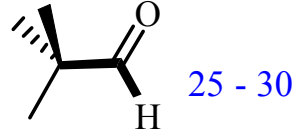
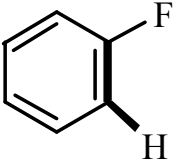
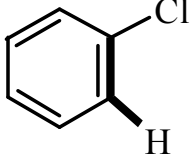
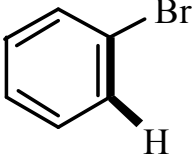
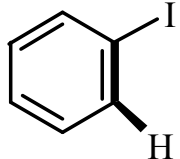
$${}^2J_{\text{CH}} = 0\sim 4\text{Hz}$$

$${}^3J_{\text{CH}} = 7\sim 10\text{Hz}$$

$${}^4J_{\text{CH}} = 0\sim 2\text{Hz}$$



## 一些特征化合物的 $^2J_{\text{CH}}$ (Hz) 值

 <p>-6.2</p>	 <p>3.1</p>	 <p>3.4</p>	
 <p>-11.0</p>	 <p>-8.7</p>	 <p>-7.6</p>	
 <p>7-9</p>	 <p>25</p>	 <p>25-30</p>	
 <p>-4.9</p>	 <p>-3.4</p>	 <p>-3.4</p>	 <p>-2.5</p>



### 3.6.2 $^{13}\text{C}$ 与杂原子之间的耦合

#### 1. 氘 (D) 与 $^{13}\text{C}$ 的耦合

$^1\text{J}_{\text{CD}}$  **20~30Hz**,  $\text{J}_{\text{CH}}/\text{J}_{\text{CD}}=\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{D}}=6.5$

被 $^{13}\text{C}$ 裂分为**2n+1**峰

#### 2. $^{19}\text{F}$ 与 $^{13}\text{C}$ 的耦合

$^1\text{J}_{\text{CF}}$  **150~350Hz**, 裂分符合**n+1**规律

$^2\text{J}_{\text{CF}}$  **20~60Hz**;  $^3\text{J}_{\text{CF}}$  **4~20Hz**;  $^4\text{J}_{\text{CF}}$  **0~5Hz**



一些化合物的 $^{19}\text{F}$ 与 $^{13}\text{C}$ 的偶合常数 $J_{\text{CF}}$ (Hz)值

化合物	$^1J_{\text{CF}}$	$^2J_{\text{CF}}$	$^3J_{\text{CF}}$	$^4J_{\text{CF}}$
$\text{CH}_3\text{F}$	-157.5	—	—	—
$\text{CF}_3\text{CH}_3$	-271.0	41.5	—	—
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-287.0	35.3	—	—
$\text{F}_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	-243.9	29.1	—	—
$\text{CF}_3\text{COOH}$	-283.2	44	—	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{F}$	-165.4	19.8	4.9	<2
$\text{CF}_2=\text{CH}_2$	-287	—	—	—
$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	-270	37.5	4	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	-245.3	21.0	7.7	3.3
p- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	-237.6	22.8	7.8	1.7

### 3. $^{31}\text{P}$ 与 $^{13}\text{C}$ 的偶合

**5价P:  $^1\text{J}$  50~180Hz;  $^2\text{J}$ 、 $^3\text{J}$  4~15Hz**

**3价P:  $^1\text{J}$  20~50Hz;  $^2\text{J}$ 、 $^3\text{J}$  3~20Hz**

一些化合物的 $^{31}\text{P}$ 与 $^{13}\text{C}$ 的偶合常数 $J$  (Hz) 值

化合物	$^1\text{J}_{\text{CP}}$	$^2\text{J}_{\text{CP}}$	$^3\text{J}_{\text{CP}}$	$^4\text{J}_{\text{CP}}$	$^5\text{J}_{\text{CP}}$
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$	144	6.3	—	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$	143.4	7.3	6.9	—	6.2
$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$	158.6	—	7.4	—	4.9
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$	105	10	—	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	—	—	7.6	12	5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OH})$	100	14.6	—	12.3	—
$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	-13.6	—	—	—	—
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-12.4	19.6	—	6.7	—





### 3.6.3 偶合常数的应用

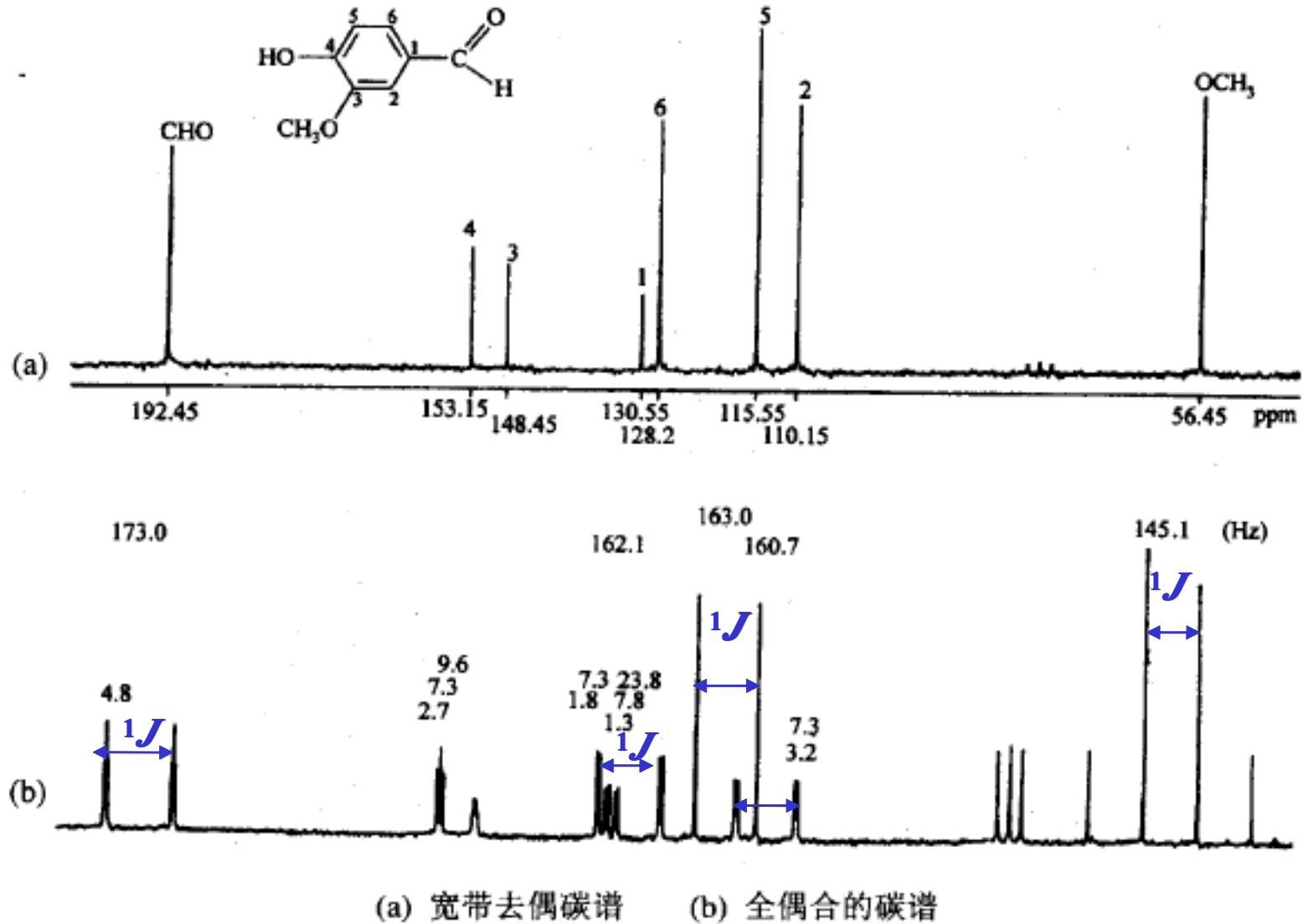
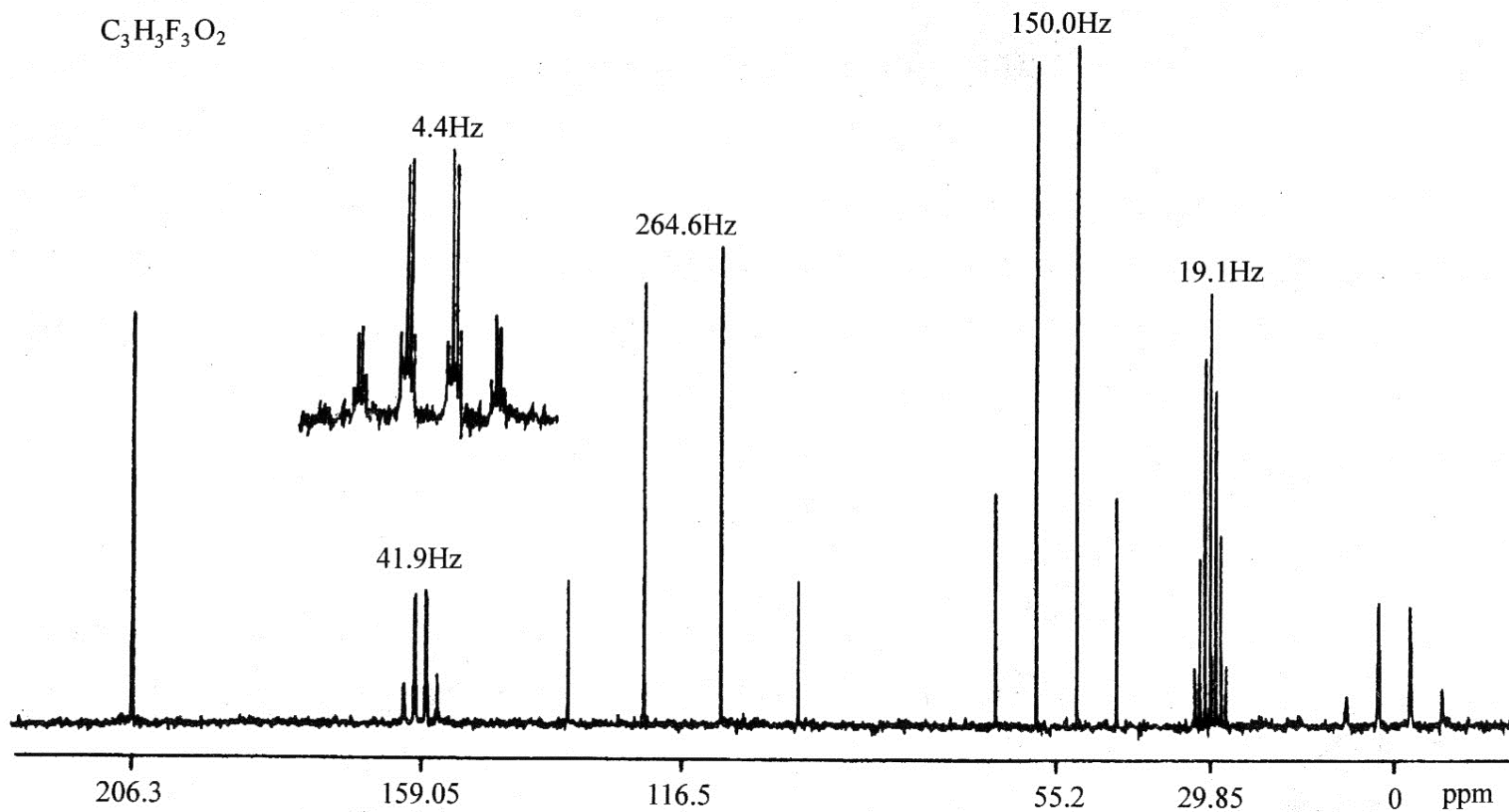
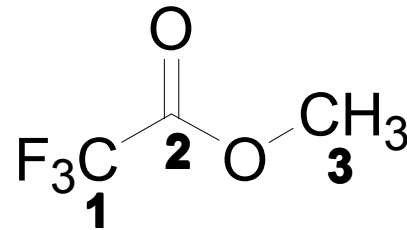


图 3-练 7 香草醛的碳谱

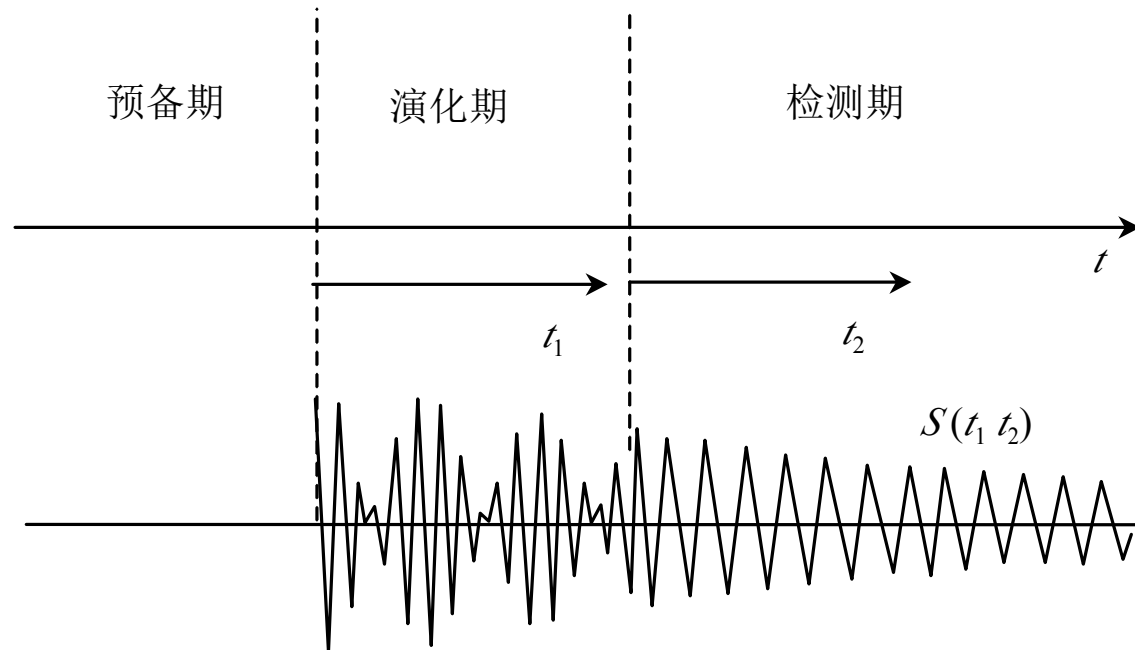


三氟乙酸甲酯的 $^{13}\text{C}$  NMR耦合谱 (溶剂:  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )



## 3.7 碳原子级数的确定

### 3.7.1 一维多脉冲核磁共振实验



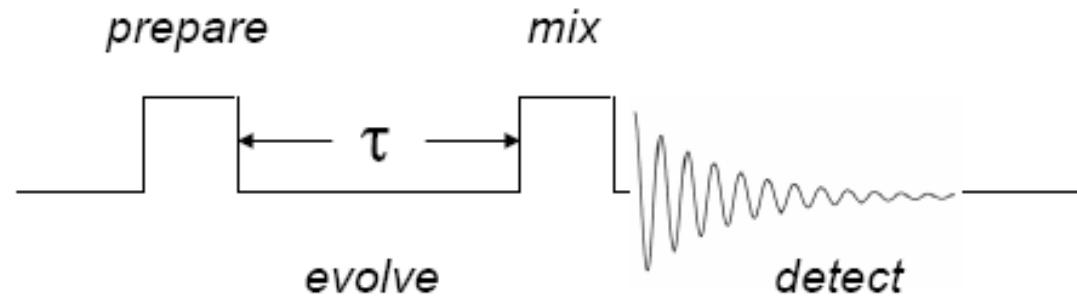
**预备期:** 使自旋体系处于初始热平衡状态。

**演化期:** 根据实验的需要施加不同的脉冲使自旋体系进行演化。

**检测期:** 演化期完成后进行数据采集。



# Multiple Pulse Experiments



- $\tau$  is less than full relaxation time of FID, so second pulse interrupts relaxation.
- Varying  $\tau$  (time between pulses) and observing change in FID (or spectrum) gives additional information about system.
- All of NMR techniques from here on will be multi-pulse experiments.

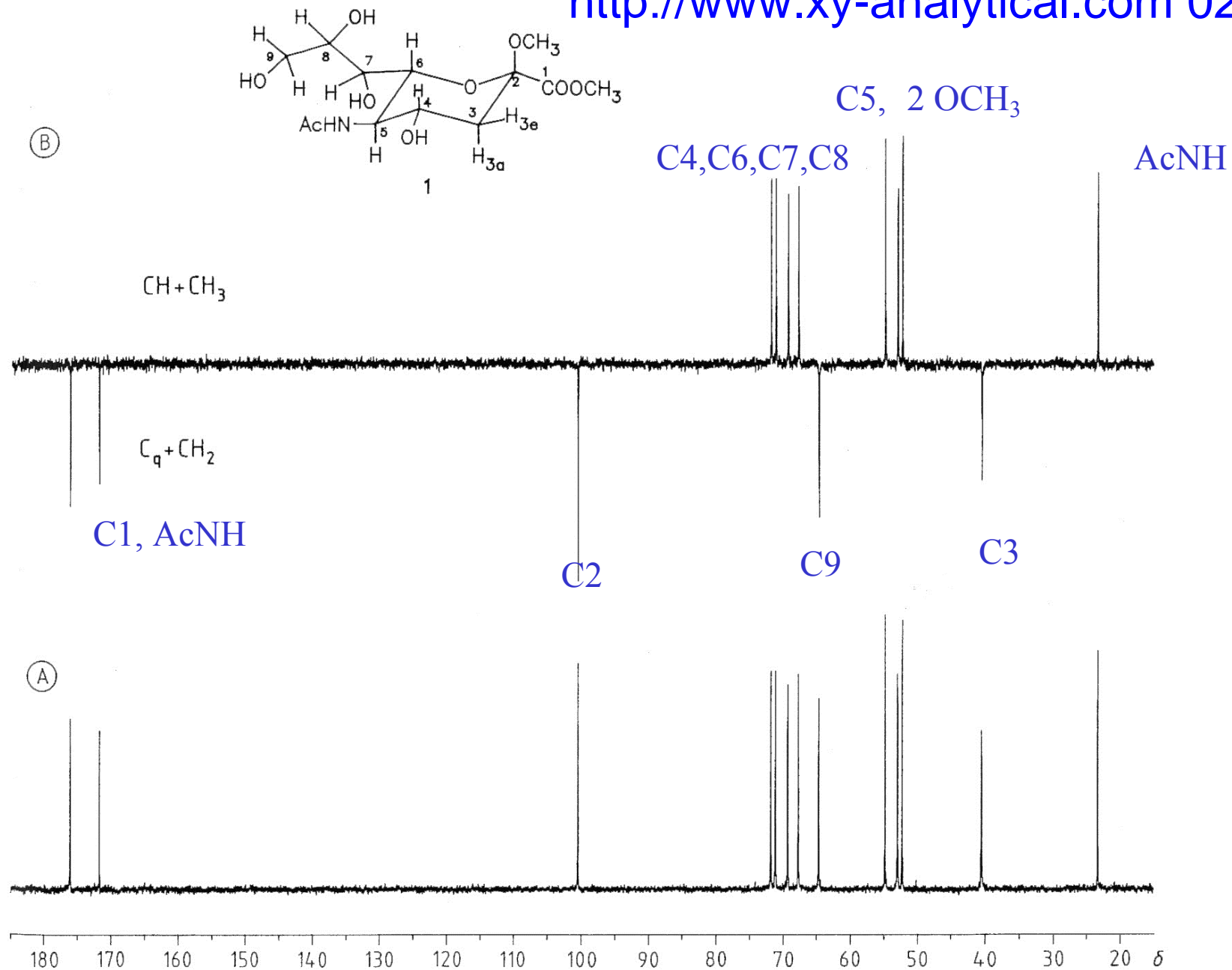


### 3.7.2 APT法（Attached Proton Test）

原理：**APT**法是通过 $^{13}\text{C}$ 核与 $^1\text{H}$ 核之间的标量偶合（ $^1J_{\text{CH}}$ ）作用，对质子宽带去偶的 $^{13}\text{C}$ 信号进行调制而实现的。因而使各种不同类型的 $^{13}\text{C}$ 信号的强度和符号产生差异。

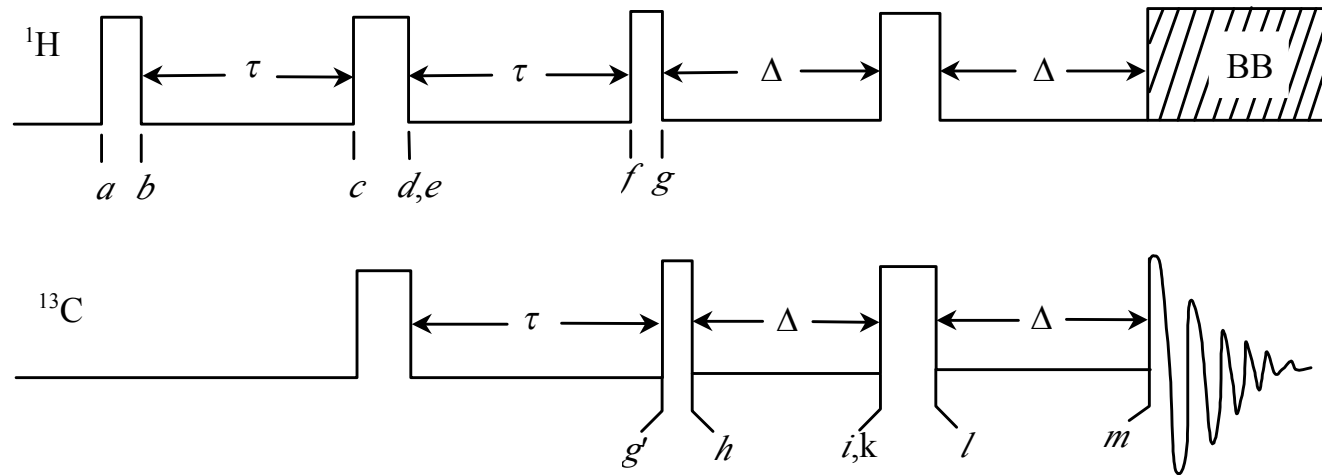
当 $\tau = 1/J$ 时，季碳和 $\text{CH}_2$ 峰为负峰； $\text{CH}$ 和 $\text{CH}_3$ 峰为正峰。





化合物1的APT谱

### 3.7.3 INEPT法 (Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer)



#### INEPT脉冲序列

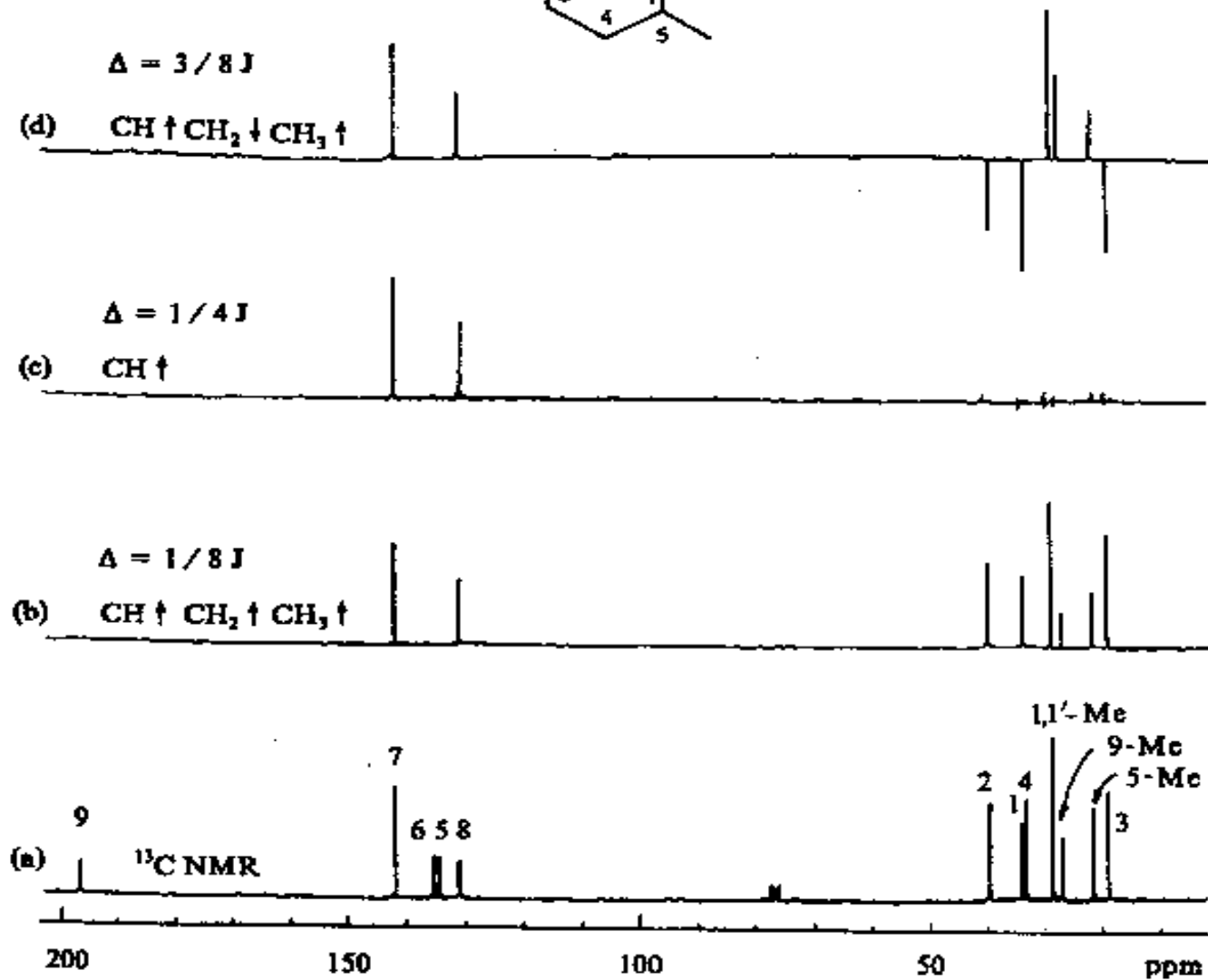
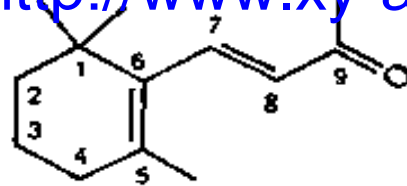
当 $\Delta=1/8J$ 时，**CH**、**CH<sub>2</sub>**和**CH<sub>3</sub>**峰为正峰；

当 $\Delta=1/4J$ 时，仅出现正的**CH**峰；

当 $\Delta=3/8J$ 时，**CH**和**CH<sub>3</sub>**峰为正峰，**CH<sub>2</sub>**峰为负峰。

**INEPT**谱中不出现季碳峰。



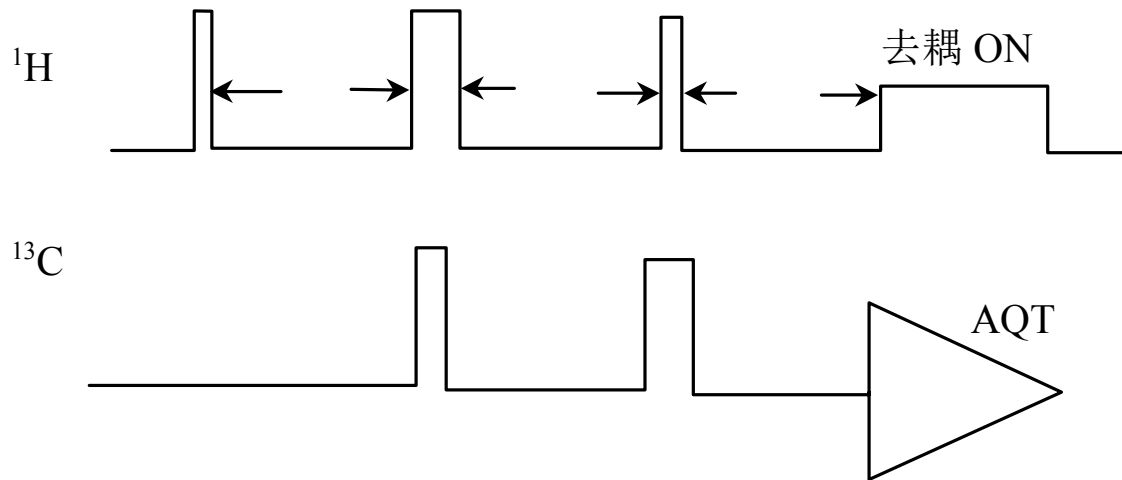


$\beta$ -紫罗兰酮的<sup>13</sup>C 谱和INEPT谱





### 3.7.4 DEPT法 (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)



当 $\theta=45^\circ\text{C}$  (DEPT- $45^\circ$ 谱), **CH**、**CH<sub>2</sub>**和**CH<sub>3</sub>**峰为正峰;

当 $\theta=90^\circ\text{C}$  (DEPT- $90^\circ$ 谱), 仅出现正的**CH**峰;

当 $\theta=135^\circ\text{C}$  (DEPT- $135^\circ$ 谱), **CH**和**CH<sub>3</sub>**峰为正峰, **CH<sub>2</sub>**峰为负峰。

**DEPT**谱中不出现季碳峰。



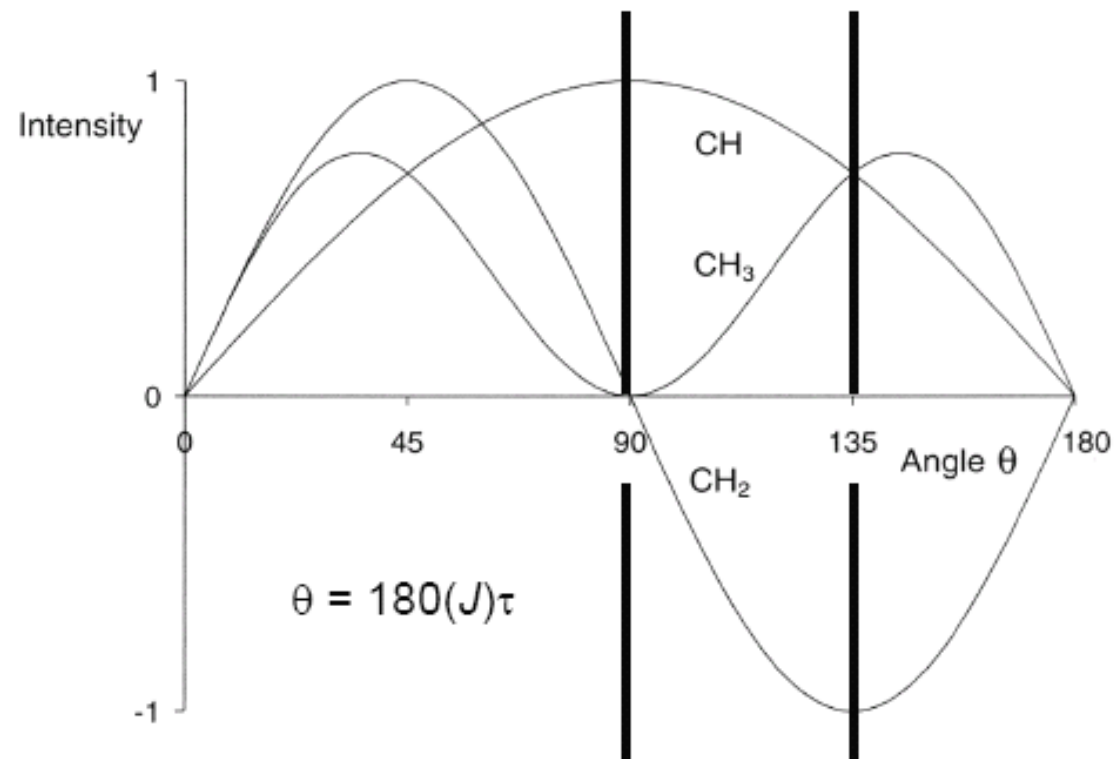
# Applying Spin-Echo: Dimensionless Enhancement by Polarization Transfer (DEPT)

DEPT-135 Intensities:

CH <sub>3</sub> :	+
CH <sub>2</sub> :	-
CH:	+
C:	0

DEPT-90 Intensities:

CH <sub>3</sub> :	0
CH <sub>2</sub> :	0
CH:	+
C:	0



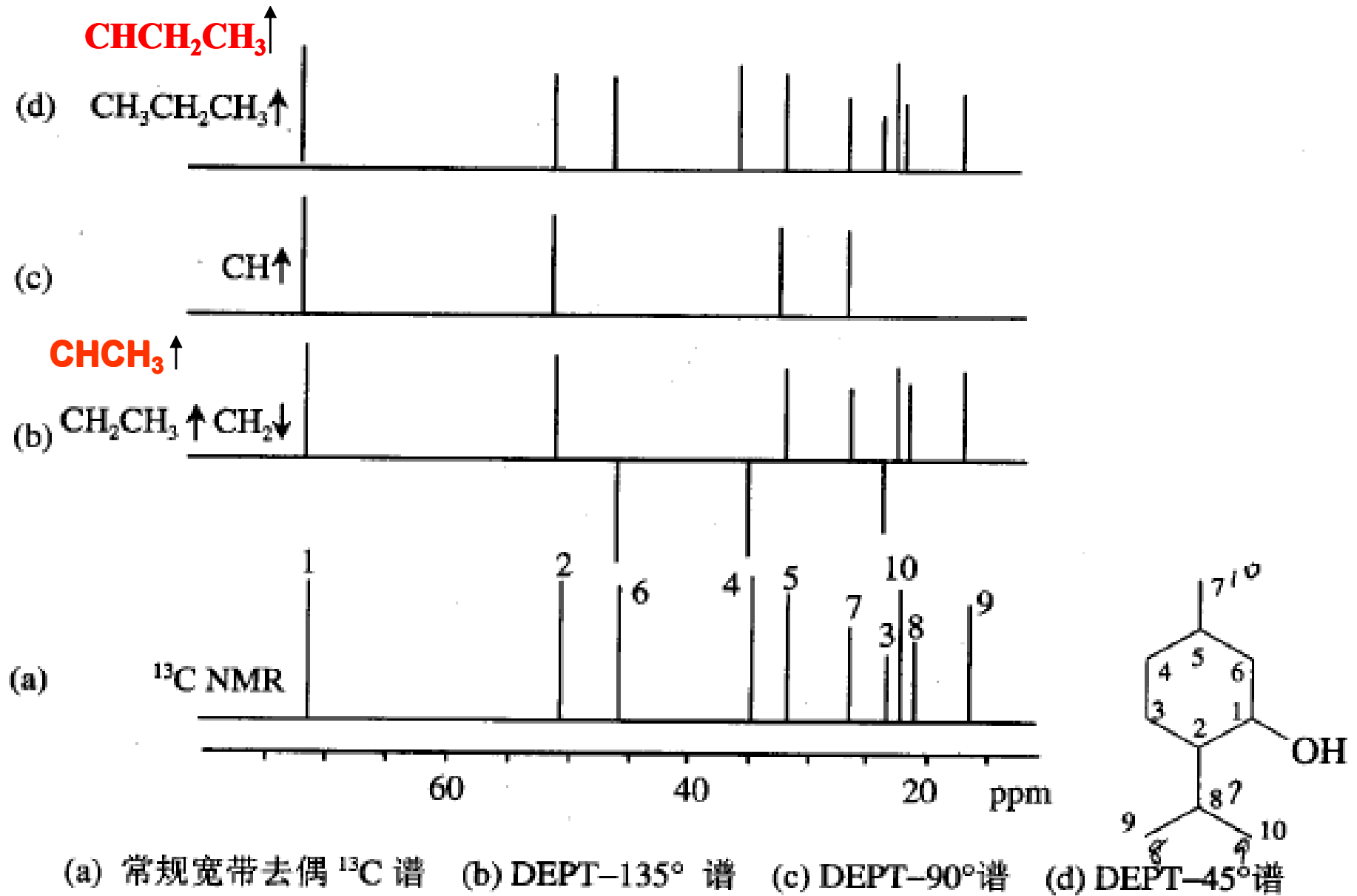


图 3-7 薄荷醇的 DEPT 谱

## 3.8 弛豫

$^{13}\text{C}$ 的弛豫时间很长，特别是自旋-晶格弛豫时间 ( $T_1$ )，与分子结构密切相关，是 $^{13}\text{C}$  NMR的一个重要参数。

而自旋-自旋弛豫时间 ( $T_2$ ) 在 $^{13}\text{C}$  NMR中用处不大。

### 3.8.1 自旋-晶格弛豫机制

弛豫速率 ( $1/T_1$ ) :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1(\text{DD})}} + \frac{1}{T_{1(\text{SR})}} + \frac{1}{T_{1(\text{CSA})}} + \frac{1}{T_{1(\text{SC})}} + \dots$$

**DD:** 偶极-偶极弛豫 (**Dipole-Dipole**)

**SR:** 自旋-旋转弛豫 (**Spin-Rotation**)

**CSA:** 化学位移各向异性弛豫 (**Chemical Shift-Anisotropy**)

**SC:** 标量偶合弛豫 (**Scalar Coupling**)



## 1. 偶极-偶极弛豫机制 (**DD**弛豫)

是最重要的纵向弛豫机制。

**DD**弛豫与相关 $^1\text{H}$ 的距离 ( $r$ ) 和与该碳相连的 $^1\text{H}$ 的数目 ( $n$ ) 有关。

$T_{\text{DD}}$ 与 $r^6$ 成正比;  $T_{\text{DD}}$ 与 $n$ 成反比

不同类型碳的 $T_1$ 值:  $\text{C}=\text{O}$ >季碳>叔碳>仲碳、伯碳



## 2. 自旋-旋转弛豫机制（**SR**弛豫）

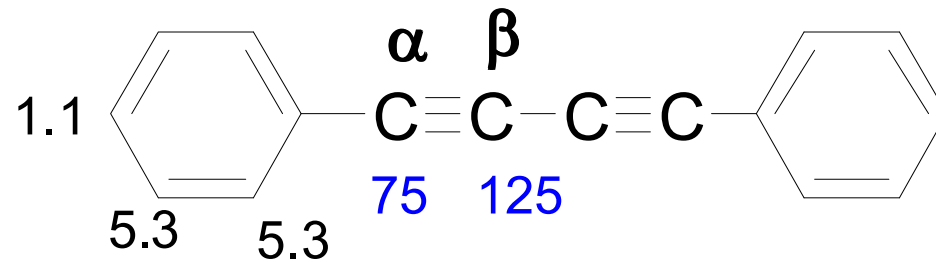
当分子整体或片断转动时，核外电子的转动使分子磁矩随着转动而产生的局部磁场作用于激发态的核，引起弛豫。

由于**SR**机制的作用，烷烃的端甲基、支链甲基及甾体类的角甲基，因能自由转动，故**T1**较长；  
高分子化合物因分子链较长，转动不易，故**T1**较短。



### 3. 化学位移各向异性弛豫机制（**CSA**弛豫）

分子运动时，磁各向异性的化学键会产生一个起伏的磁场，使受各向异性屏蔽的原子核产生弛豫。



#### 4. 标量偶合弛豫机制 (**SC**弛豫)

相互偶合的**AB**核，当**A**核快速弛豫时，**B**核也加快弛豫。

在有机分子中，**SC**弛豫不大。

对于与四极矩的核 (**I**>1/2, 如**Br**) 相连的碳，**SC**弛豫贡献大。**I**>1/2的核，**T**<sub>1</sub>很短。

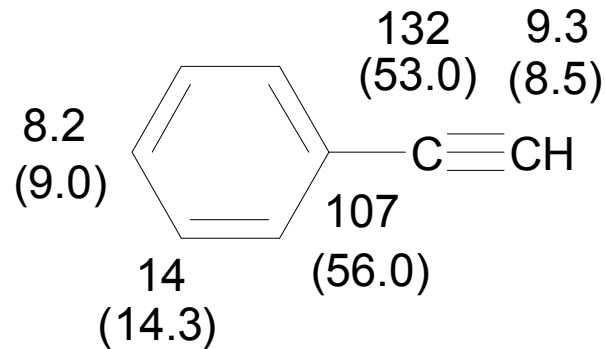




## 5. 顺磁物质的作用

顺磁物质有未成对电子，而电子的磁矩比碳核的磁矩大三个数量级，因此产生很大的局部磁场，即产生很强的弛豫作用。

如 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 等离子均可产生此种弛豫



括号内的数据是正常条件下的 $T_1$ ；  
括号外的数据是除氧条件下的 $T_1$

### 3.8.2 $T_1$ 的应用

各类化合物的 $T_1$ 值:

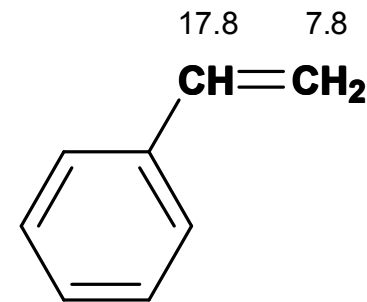
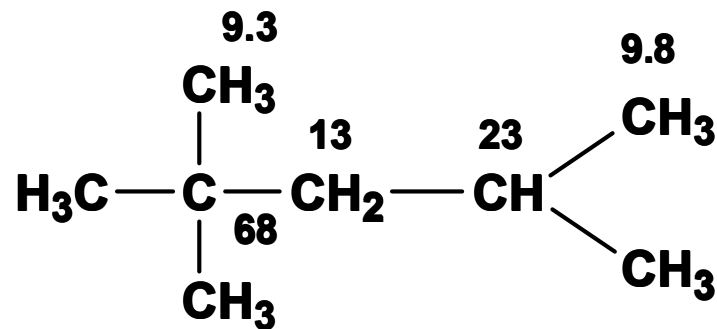
高聚物和生物分子:  $10^{-3}\sim 1S$

$M < 1000$ 的有机分子:  $0.1\sim 300S$

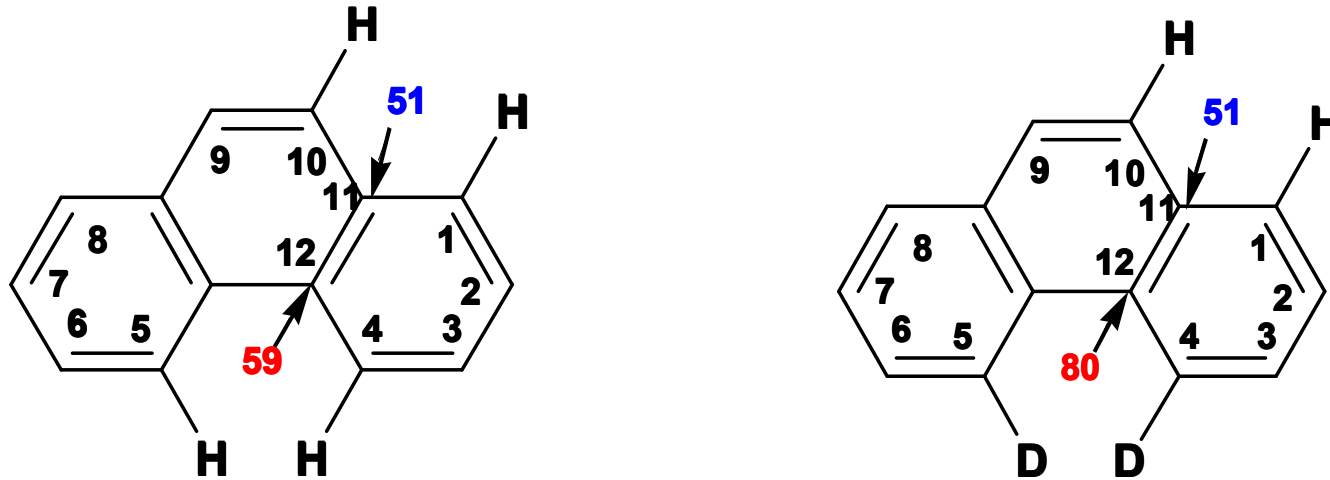
其中: 质子化的碳  $0.1\sim 10S$ ; 非质子化的碳  $10\sim 300S$

#### 1. 区别 $CH_3$ , $CH_2$ , $CH$ 和季碳

$^{13}C$ 的信号强度与它的 $T_1$ 值成反比,  $T_1$ 越大,  $^{13}C$ 的信号越弱。



识别结构复杂、有较多季碳的分子， $T_1$ 值是有效的方法。



## 2. 研究分子运动

$T_1$ 可提供如下信息: 分子的大小、分子运动的各向异性、分子内旋转、空间位阻、分子的柔韧性、分子与溶剂的缔合等。

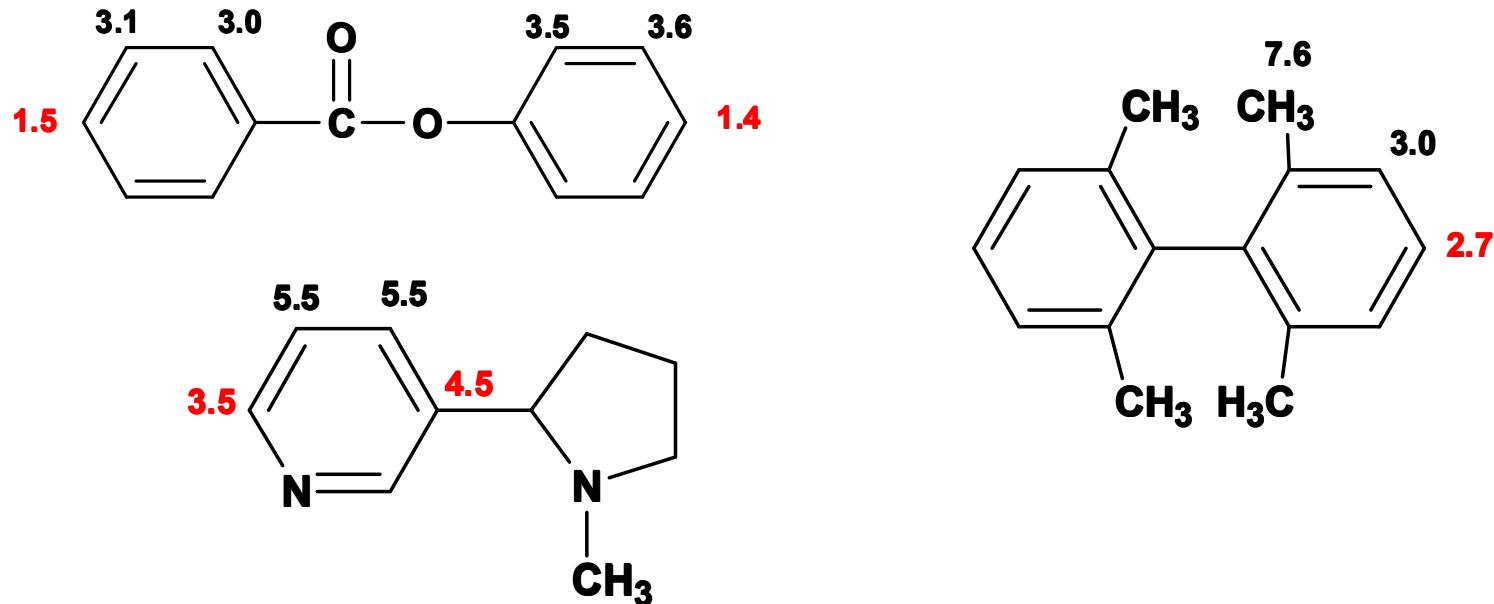
## (1) 分子的大小

小分子的 $T_1$ 比大分子长。

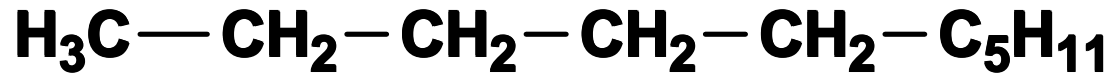
如：环己烷： $T_1=19\sim 20s$ ；环癸烷： $T_1=4\sim 5s$

## (2) 分子运动的各向异性

单取代苯环的对位碳原子的 $T_1$ 比邻、间位的短。



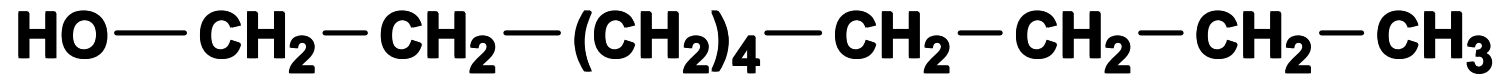
(3) 分子内的部分旋转



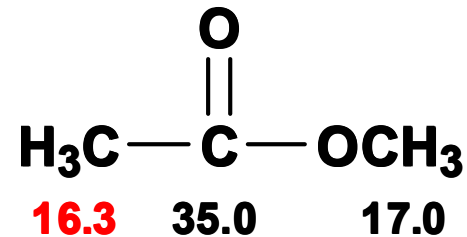
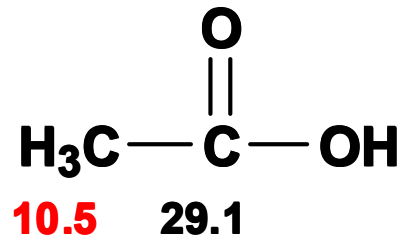
**8.7**    6.6    5.7    5.0    4.4



**2.8**    2.7    2.0    3.1    3.9    5.6

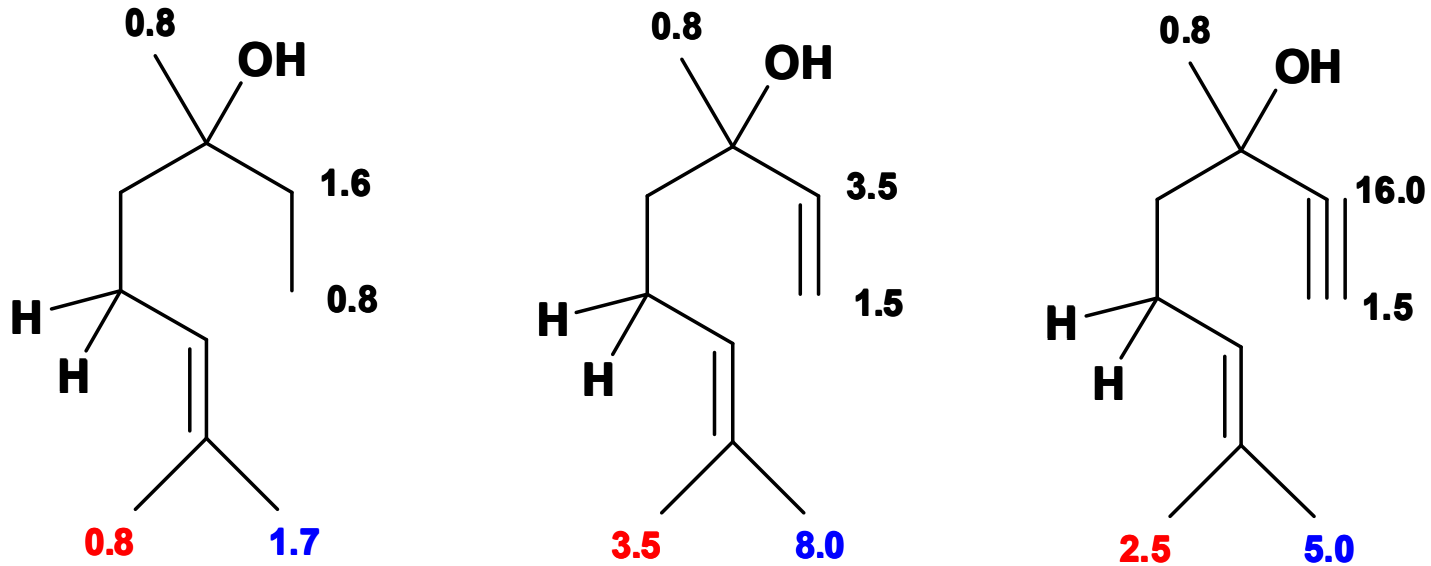


**0.7**    0.8    0.8    1.1    1.6    2.2    3.1



#### (4) 空间位阻

当分子中有空间位阻时，**SR**弛豫贡献减弱，**T<sub>1</sub>**降低。



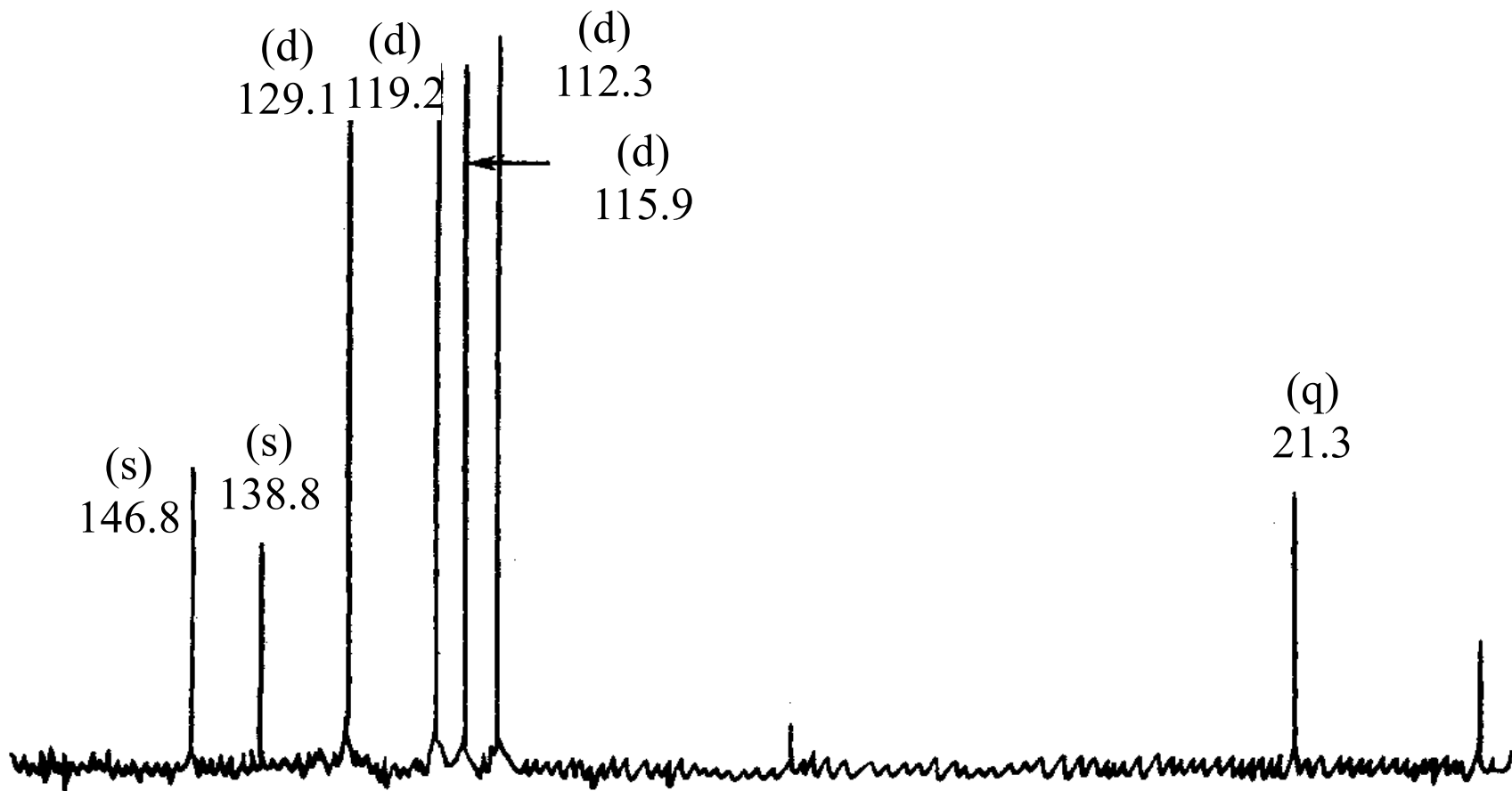
## 3.9 核磁共振碳谱的解析

解析步骤:

- 1) 计算不饱和度
- 2) 分析质子宽带去偶谱, 区分出杂质峰、溶剂峰
- 3) 确定碳原子的级数
- 4) 分析各峰的 $\delta$ 值, 判断可能的基团
- 5) 推出结构单元, 组合可能的结构式;
- 6) 化合物结构复杂时, 结合其他谱 (**MS**,  **$^1\text{H}$  NMR**, **IR**, **UV**) 解析
- 7) 对推出的结构进行碳谱指认。

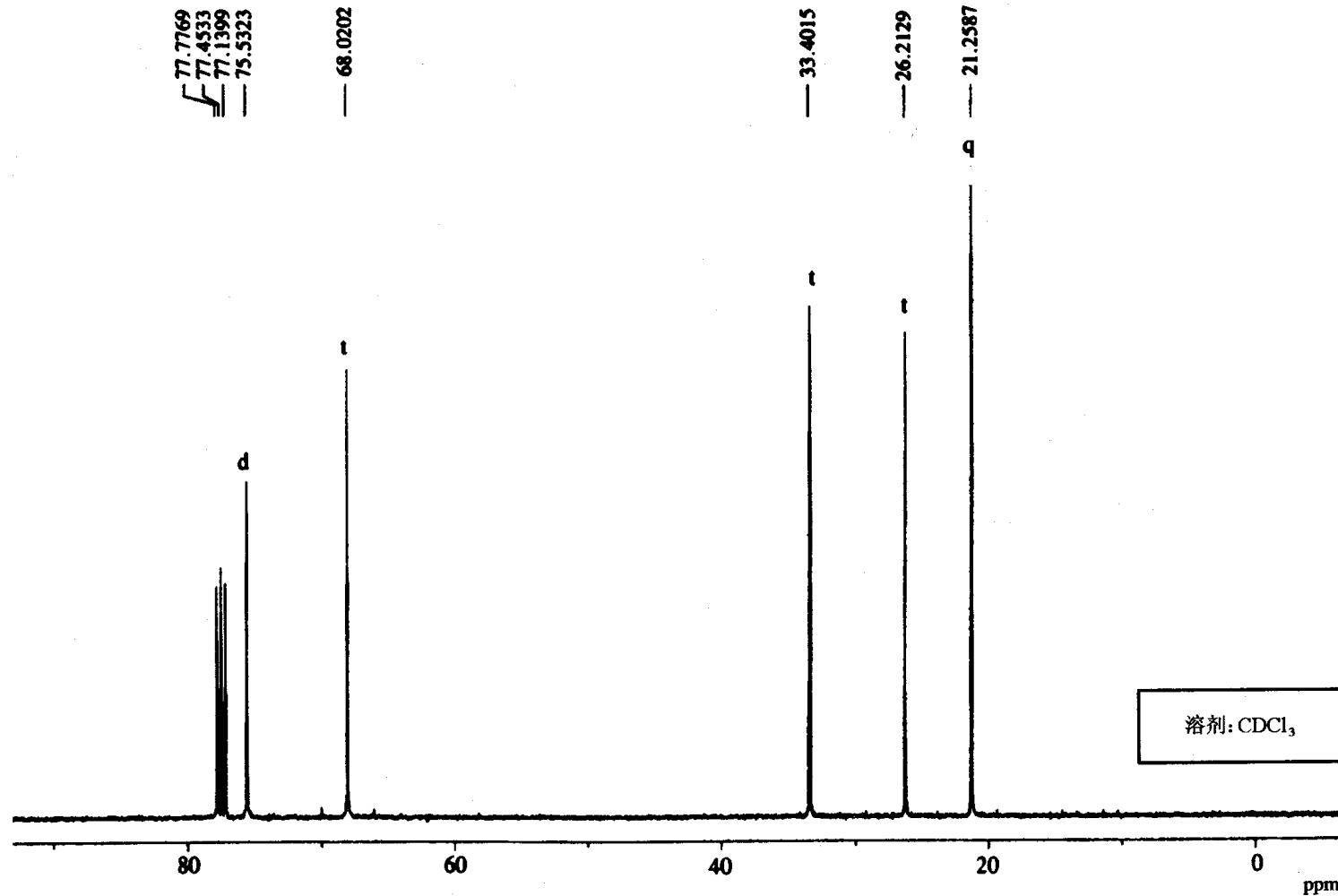


**【例题3.1】** 某未知化合物分子式为 $C_7H_9N$ ，碳谱数据如图3-例1所示，试推导其结构。

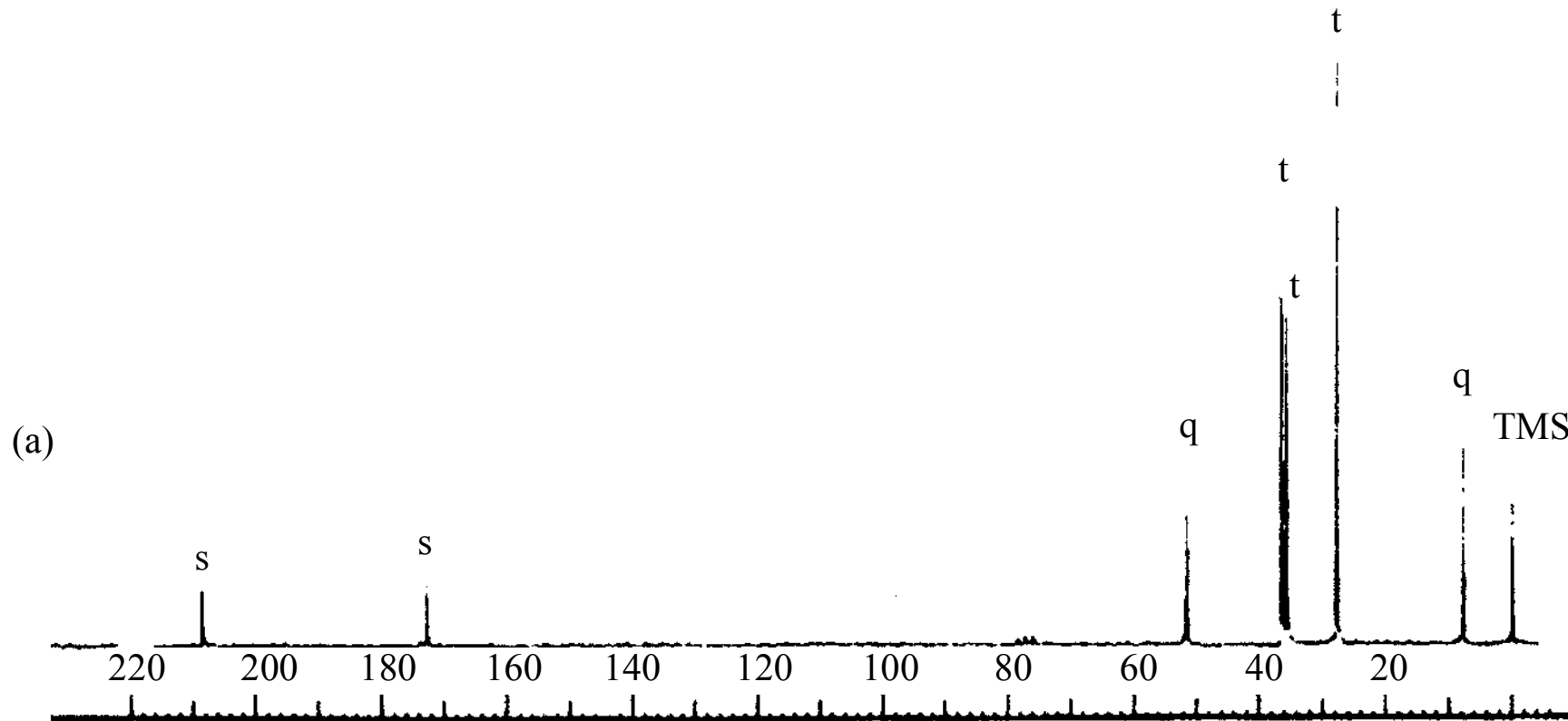


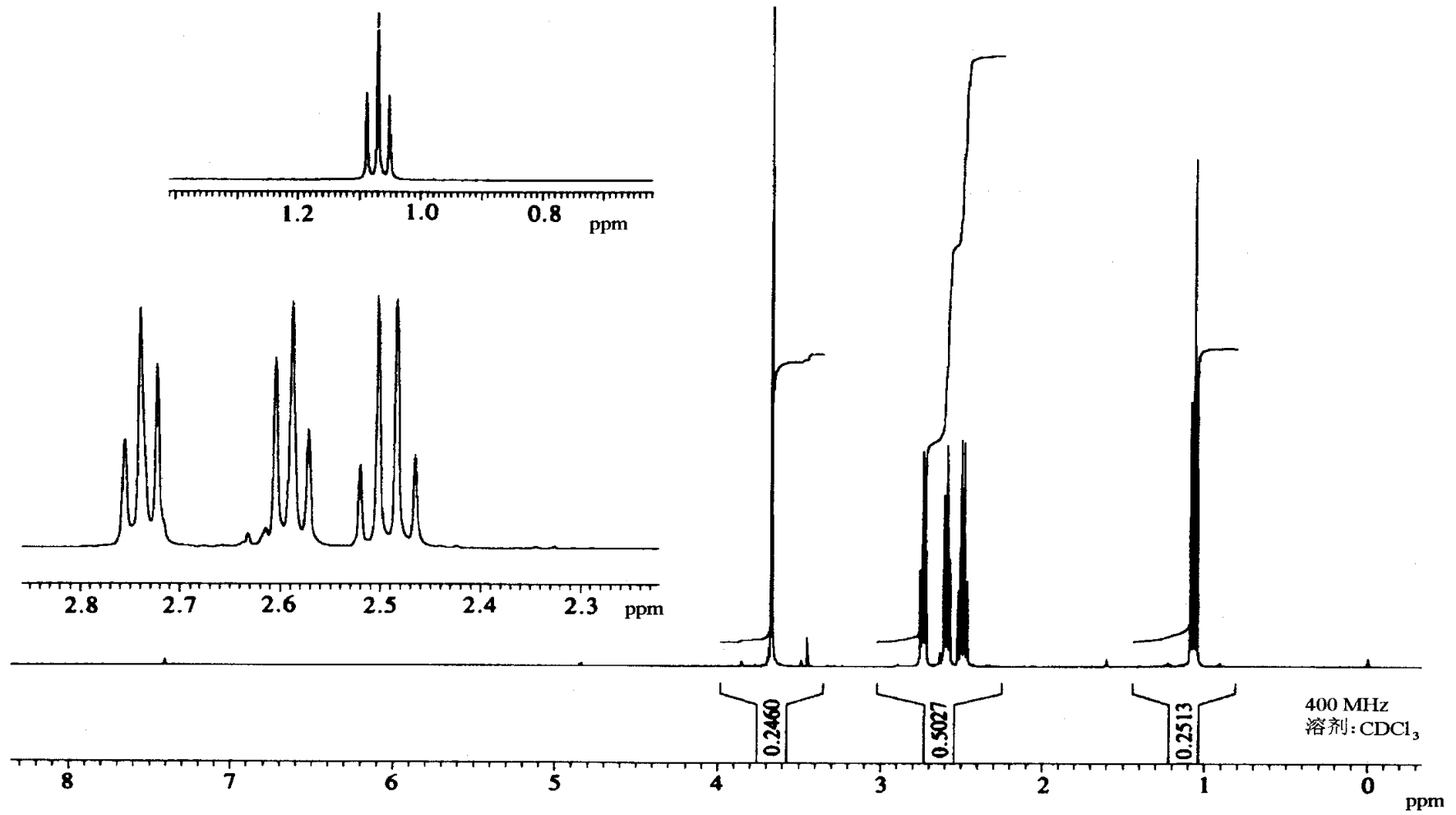


【例题3.2】 某化合物分子式为 $C_5H_{10}O$ ，由其碳谱图3-例2推测结构。



**【例题3.3】** 某化合物分子式为 $C_7H_{12}O_3$ ，由其氢谱和碳谱图3-例3推断结构。





**【例题3.4】** 某未知化合物分子式为 $C_{10}H_{10}O$ ，根据氢谱和碳谱图3-例4，试推出其结构式。

