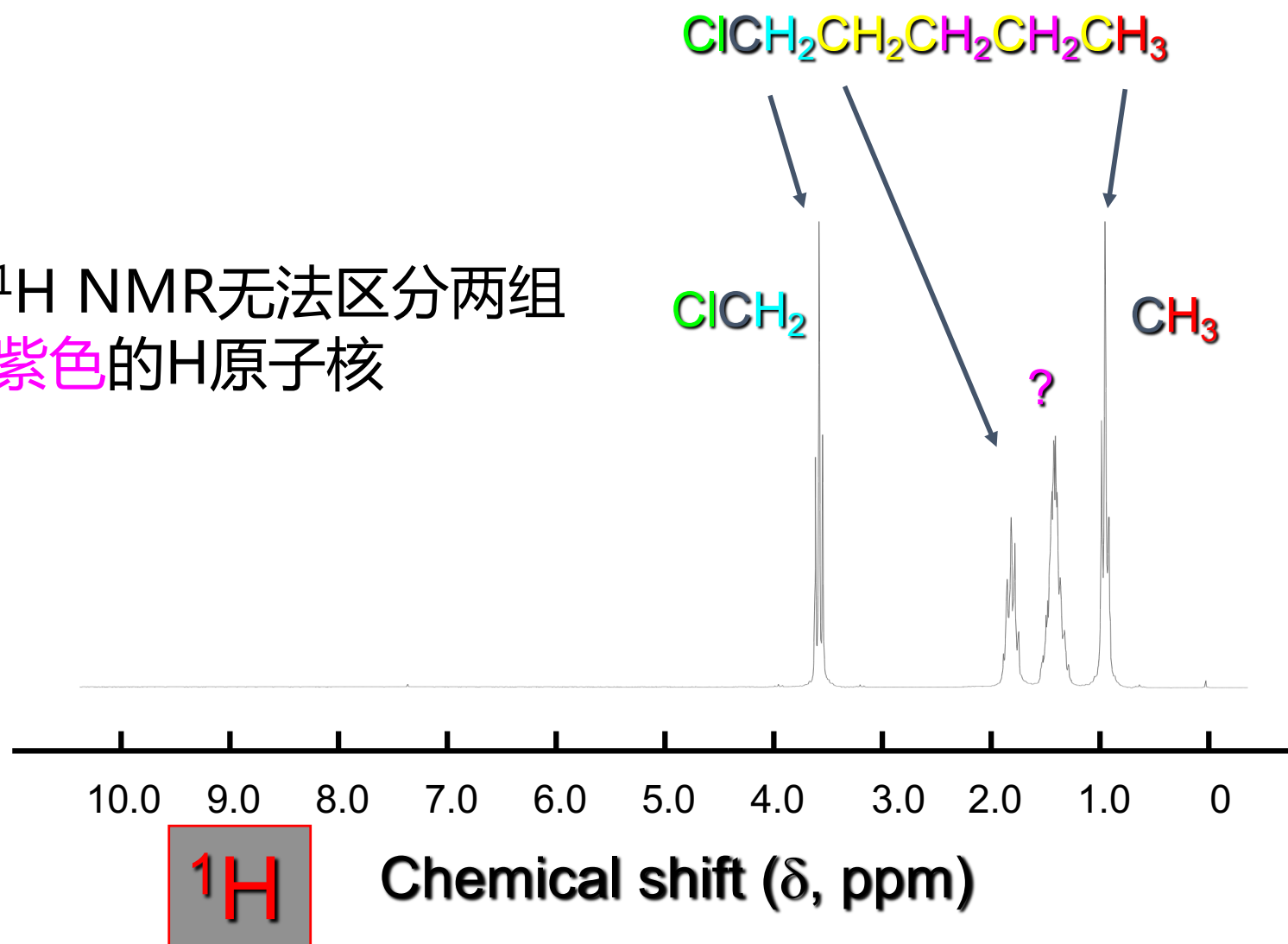


^{13}C 核磁共振简介

- ^{13}C 核磁共振与 ^1H 核磁共振的比较：

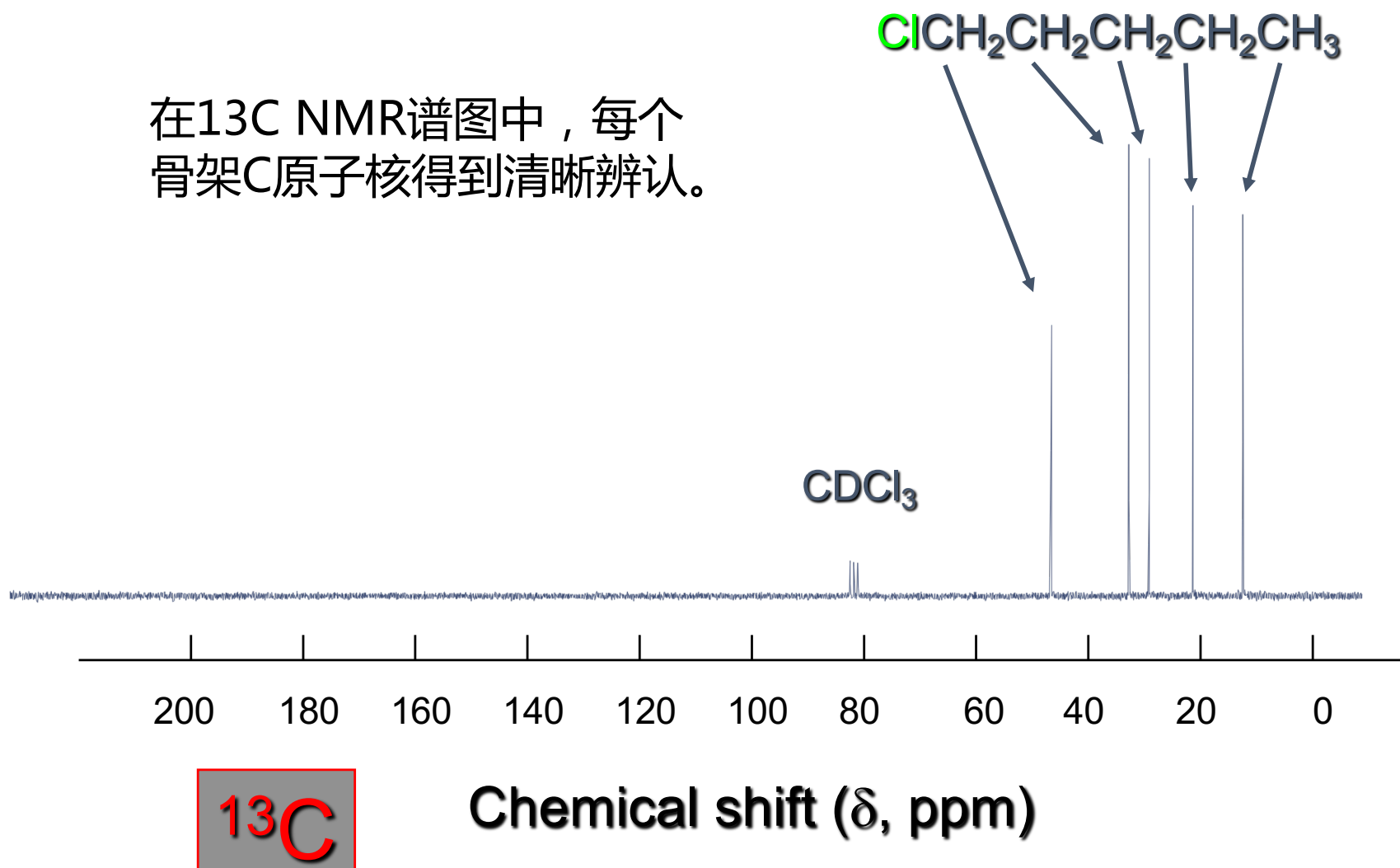
^1H NMR无法区分两组
紫色的H原子核



^{13}C 核磁共振简介

- ^{13}C 核磁共振与 ^1H 核磁共振的比较：

在 ^{13}C NMR谱图中，每个骨架C原子核得到清晰辨认。

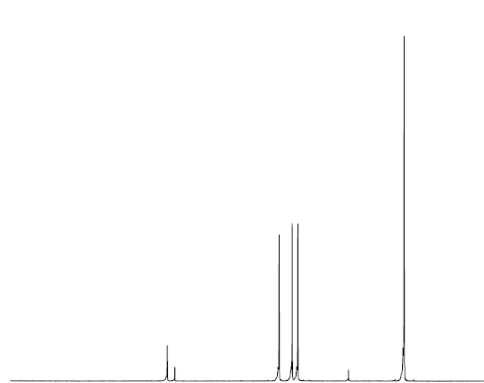


^{13}C 核磁共振简介

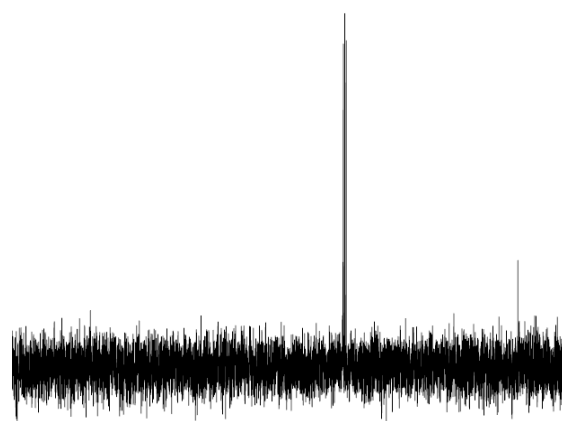
- ^{13}C 核磁共振的灵敏度差：

$$\left(\frac{\gamma_{\text{H}}}{\gamma_{\text{C}}}\right)^3 = 64$$

- ❖ 由于磁旋比的差异， ^1H 比 ^{13}C 灵敏度在理论上要高64x倍，
- ❖ 由于 ^{13}C 的自然丰度只有1.1%， ^1H 的相对灵敏度是 ^{13}C 的
~6,400 x



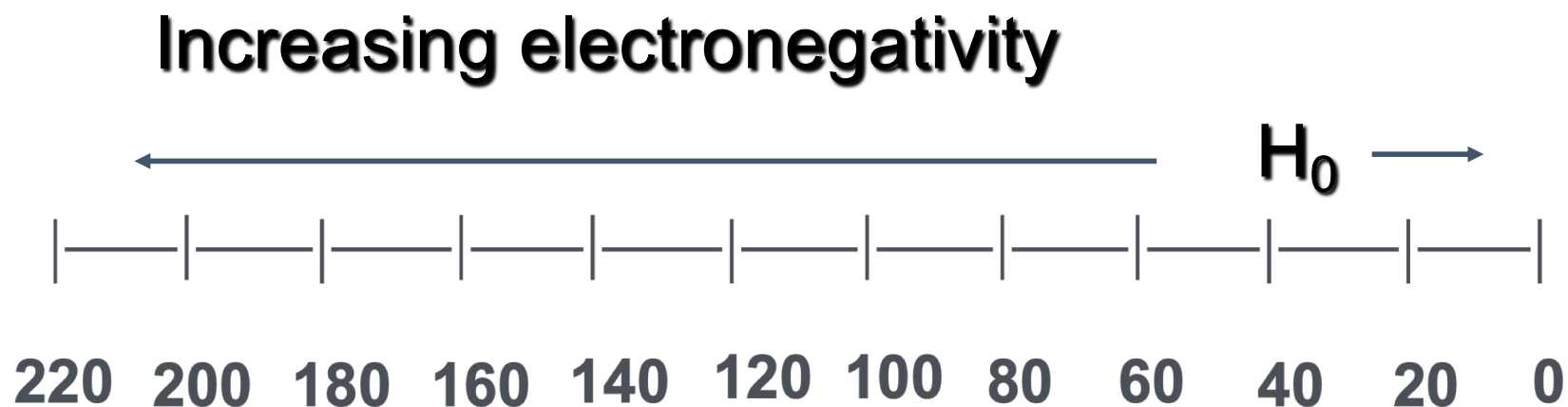
^1H NMR spectra of caffeine
8 scans ~12 secs



^{13}C NMR spectra of caffeine
8 scans ~12 secs

^{13}C 核磁共振简介

- ^{13}C 核磁共振的化学位移大：
 - ❖ 范围：0 ~ 250ppm；核对周围化学环境敏感，重叠少
 - ❖ 主要取决于 ^{13}C 原子的杂化态和取代基的电负性：



Q：为什么 ^{13}C 的化学位移大？

^{13}C 核磁共振简介

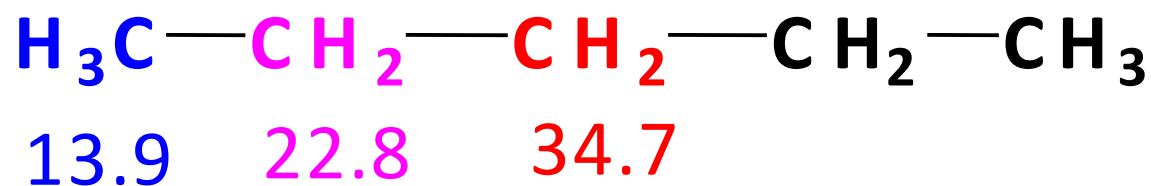
- ^{13}C 核磁共振的化学位移主要取决于杂化态和取代基：

❖ 烷烃中的 ^{13}C 的化学位移：

→ 碳数 $n > 4$ 端甲基 $\delta_{\text{CH}_3} = 13 - 14$

→ $\delta_{\text{C}} > \delta_{\text{CH}} > \delta_{\text{CH}_2} > \delta_{\text{CH}_3}$

→ 邻碳上取代基增多 δ_{C} 越大



^{13}C 核磁共振简介

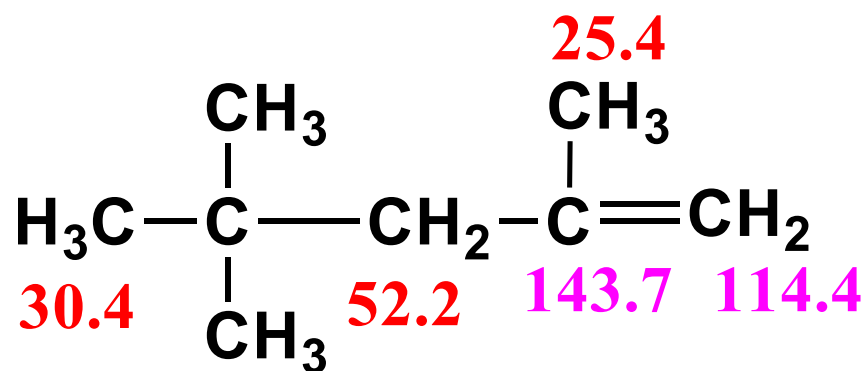
- ^{13}C 核磁共振的化学位移主要取决于杂化态和取代基：

❖ 烯烃中的 ^{13}C 的化学位移：

→ $\delta_{\text{C}} = 100 - 150$ （成对出现）

→ 端碳 $\delta_{=\text{CH}_2} \approx 110$

→ 邻碳上取代基增多 δ_{C} 越大

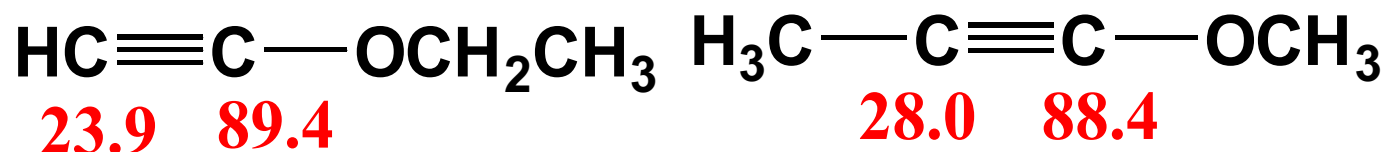
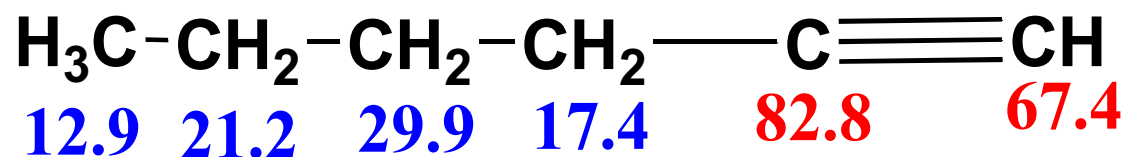
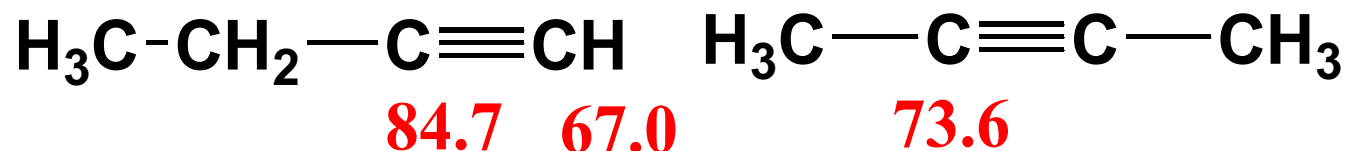


^{13}C 核磁共振简介

- ^{13}C 核磁共振的化学位移主要取决于杂化态和取代基：

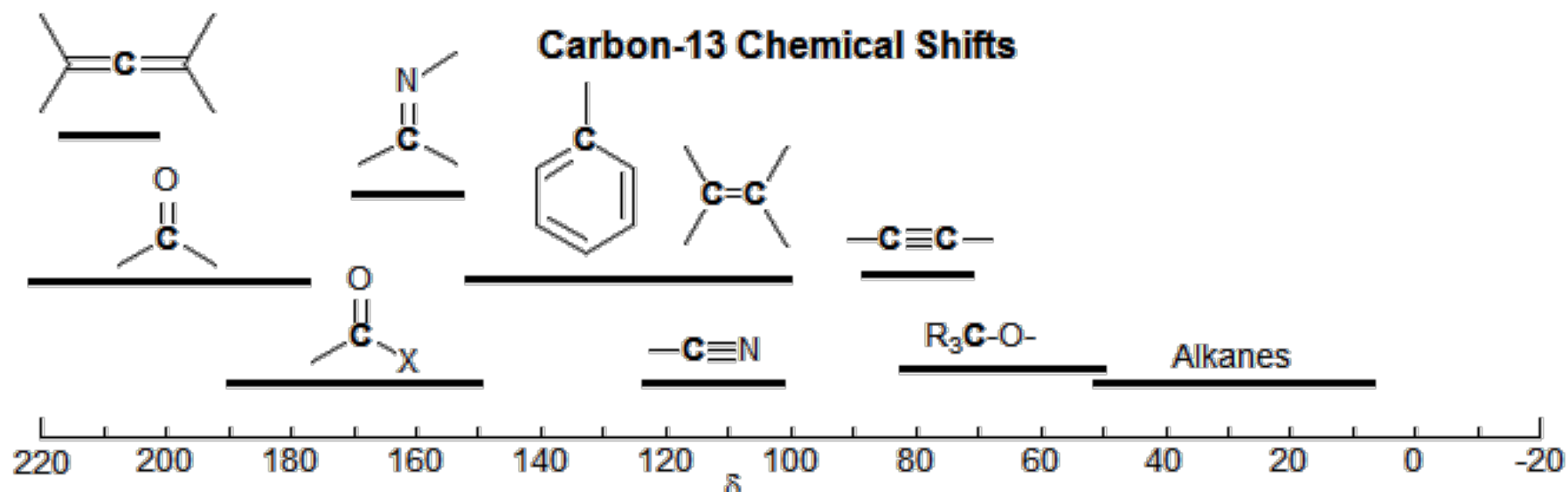
❖ 炔烃中的 ^{13}C 的化学位移：

→ $\delta_{\text{C}} = 65 - 90$ (成对出现)



^{13}C 核磁共振简介

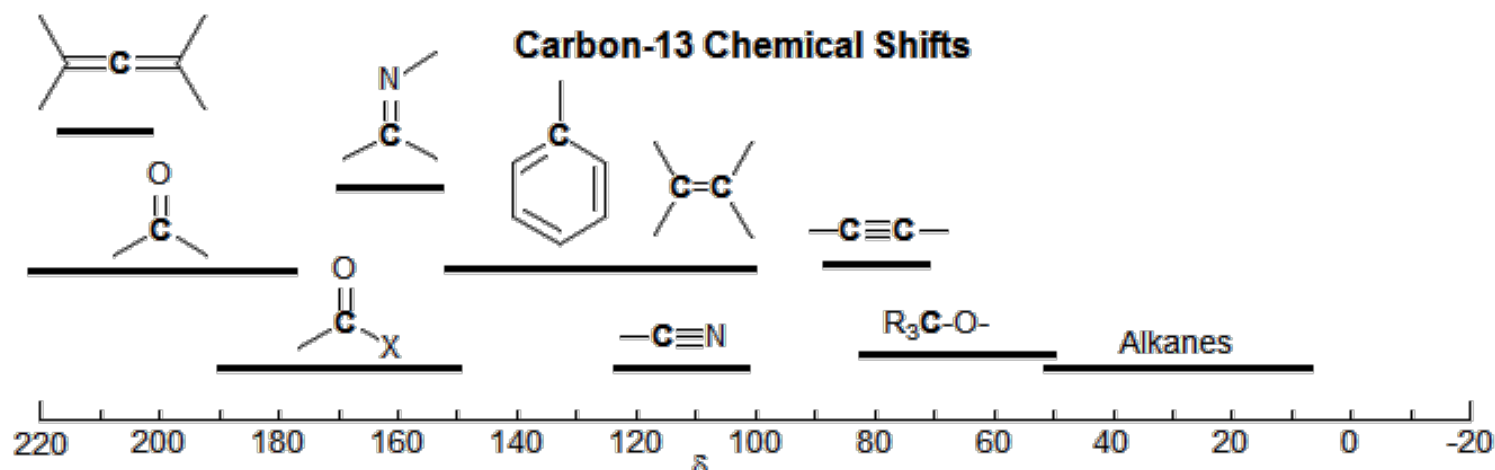
- ^{13}C 核磁共振能够一定程度上鉴定功能团：



^{13}C 核磁共振简介

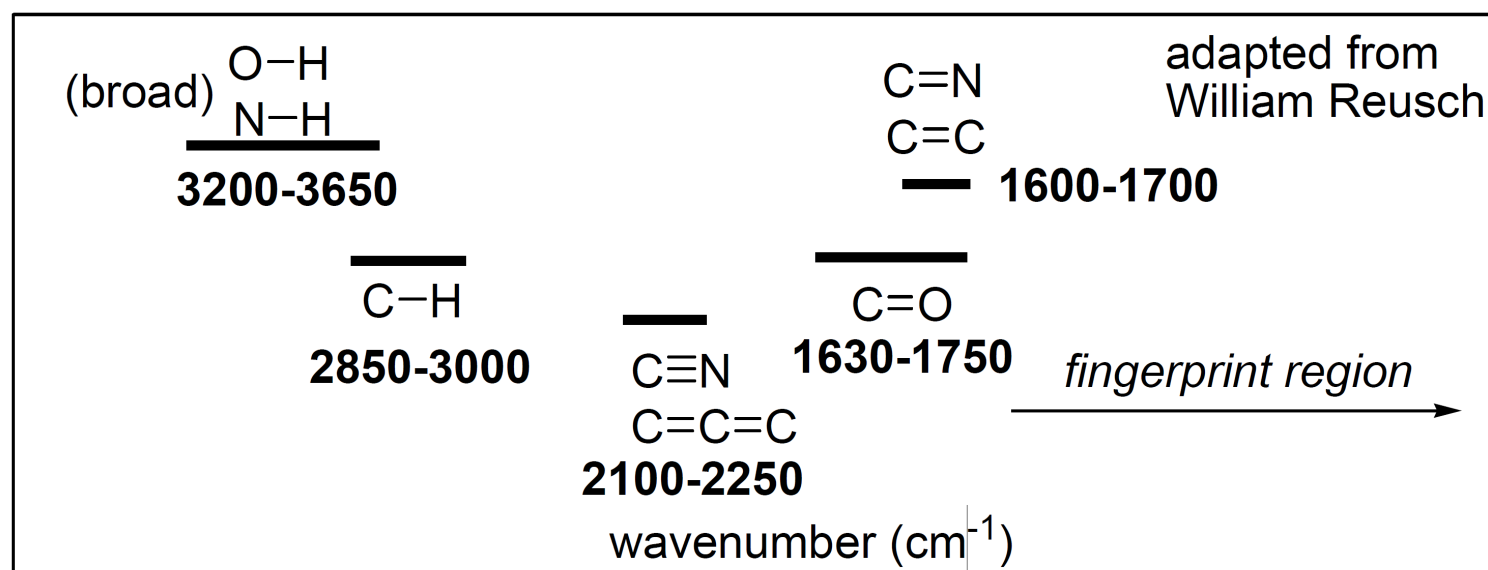
- ^{13}C 核磁共振与红外光谱的功能团信息相佐证：

C13 NMR



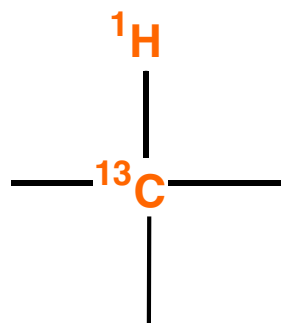
VS

IR

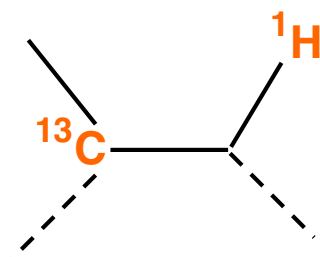


^{13}C 核磁共振简介

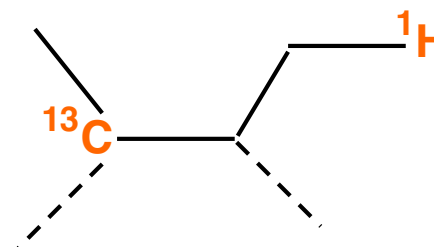
- ^{13}C 核磁共振的谱图偶合严重，谱图复杂：



one-bond



two-bond



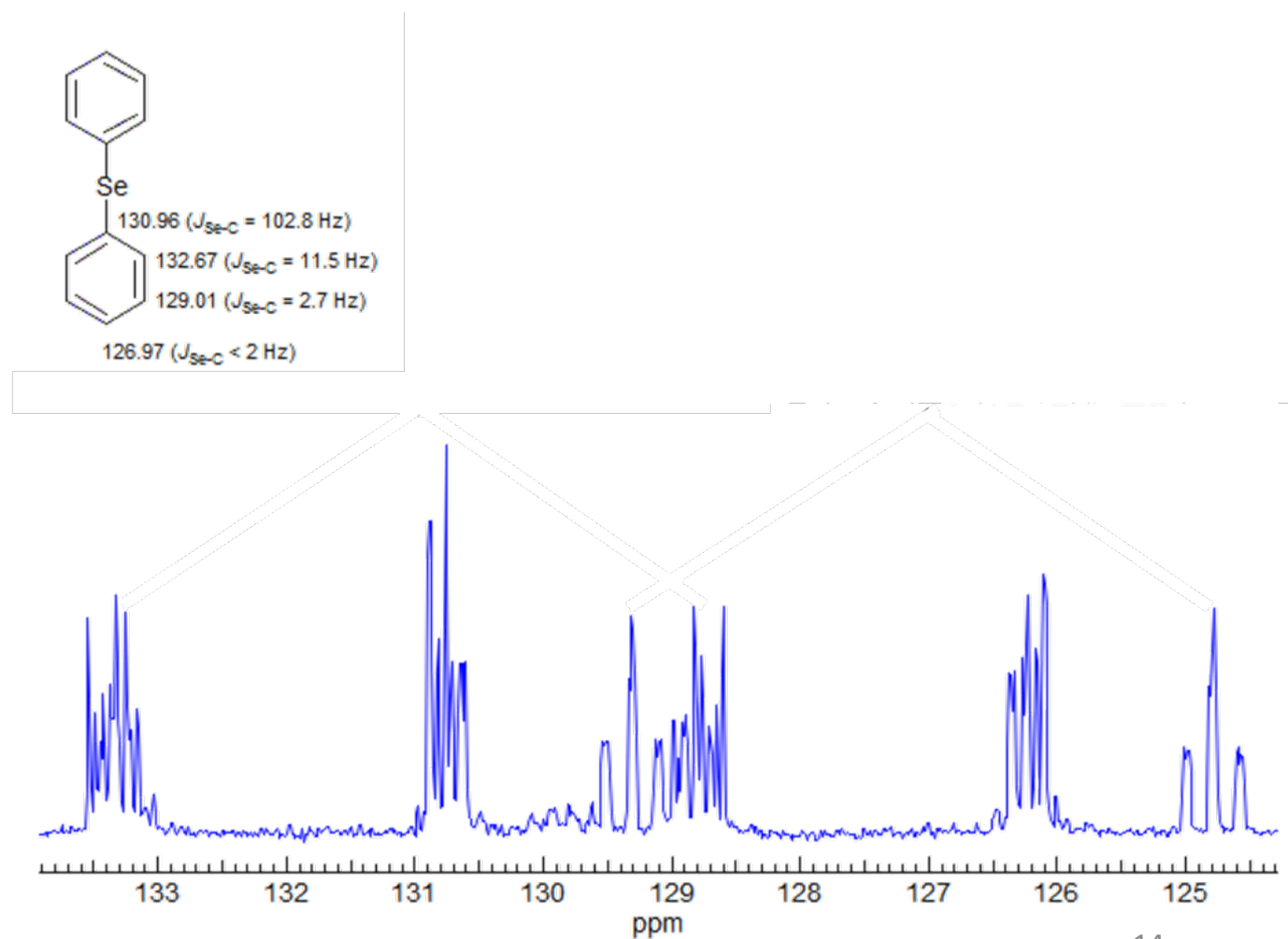
three-bond

Q：相邻的C是否偶合？

A: ^{13}C - ^{13}C 偶合的几率很小（ ^{13}C 天然丰度1.1%）

^{13}C 核磁共振简介

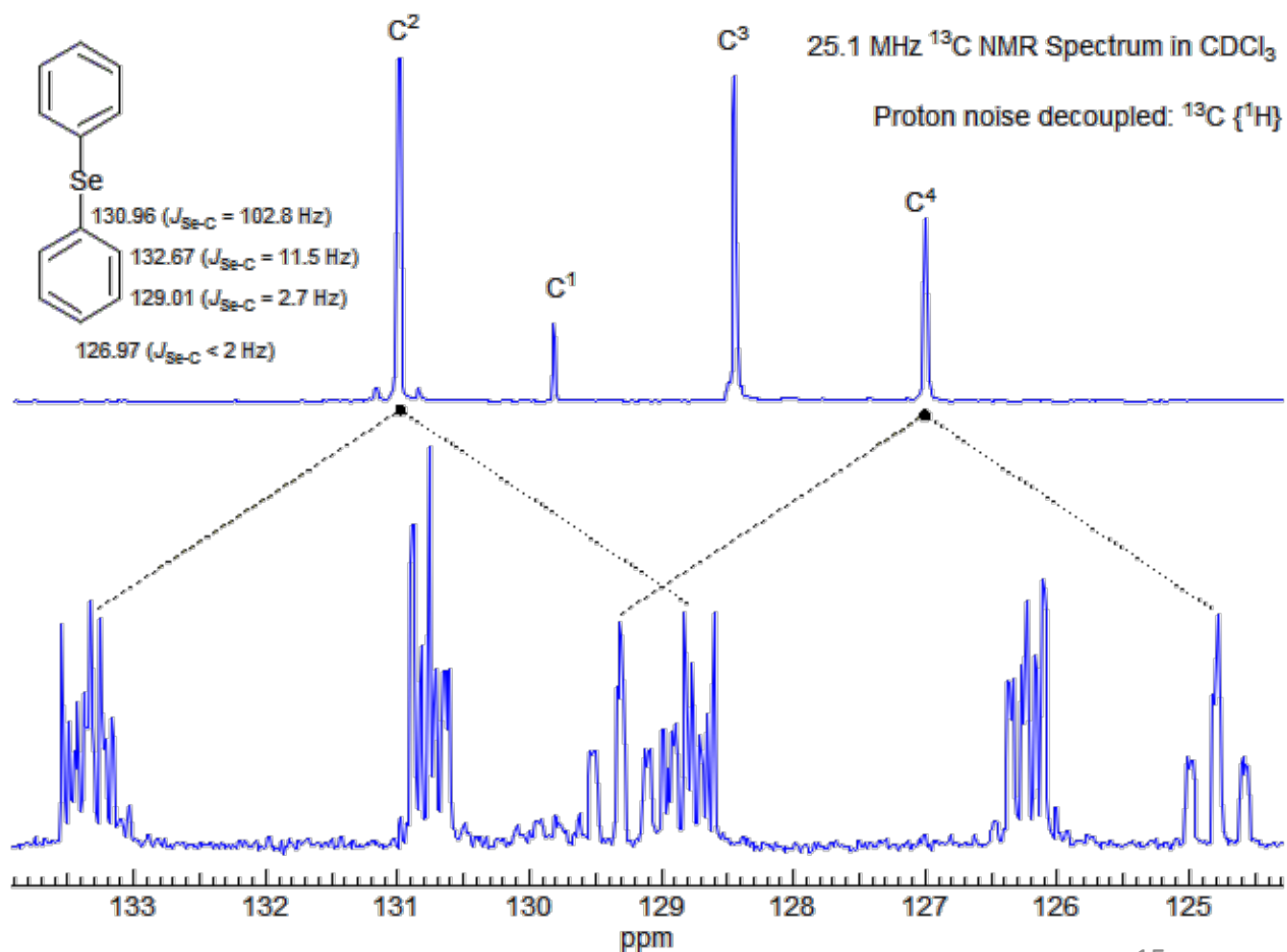
- ^{13}C 核磁共振的谱图耦合严重，谱图复杂：



^{13}C 核磁共振简介

- ^{13}C 核磁共振的谱图通常需要去偶：

对 ^1H 去偶谱图：



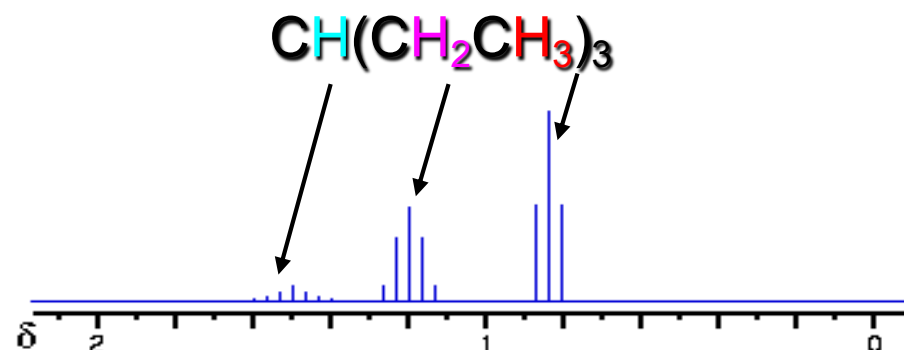
未去偶谱图：

^{13}C 核磁共振简介

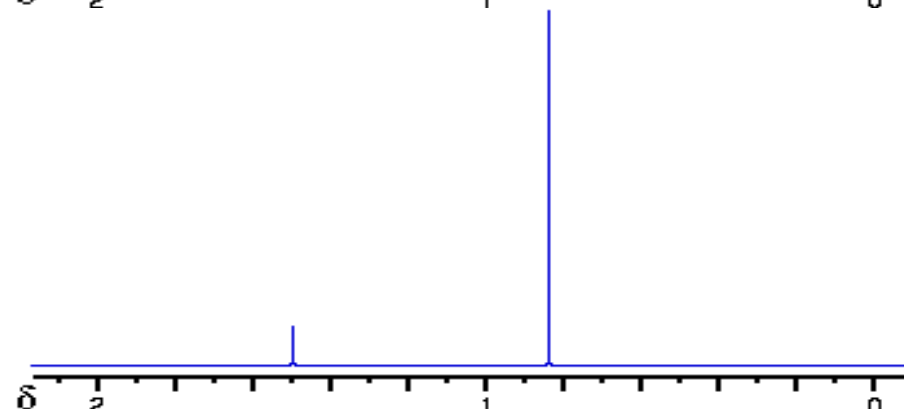
- 什么是去偶？

- ❖ 以 ^1H 谱为例：

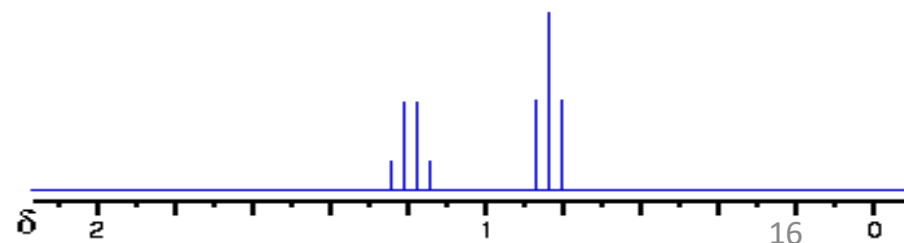
- 由于受到6个 $-\text{CH}_2-$ 的偶合， CH 的信号分成7个裂分峰，信号强度变弱。



- 如针对 $-\text{CH}_2-$ 去偶：



- 如针对 CH 去偶：



^{13}C 核磁共振简介

- 怎么理解去偶的物理原理？

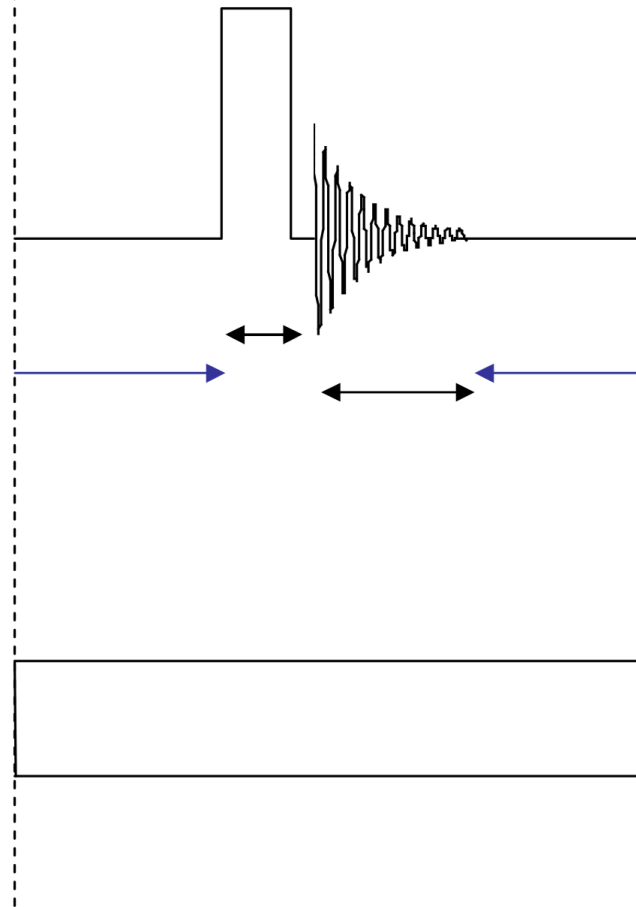
- ❖ 施加一个针对 ^1H 的额外的电磁波；
 - 使 ^1H 原子核的净磁矩保持在xy平面，并趋于零；
 - 从而失去与 ^{13}C 核的相互作用；
- ❖ 从量子物理学角度理解，额外的电磁波使 ^1H 原子在两种自旋态中快速转换；
 - 从而与 ^{13}C 原子核之间的偶合关系消失

^{13}C 核磁共振简介

- Broad-band decoupling : 宽频去偶

Channel 1
Observe
 ^{13}C

Channel 2
BB decoupling
 ^1H

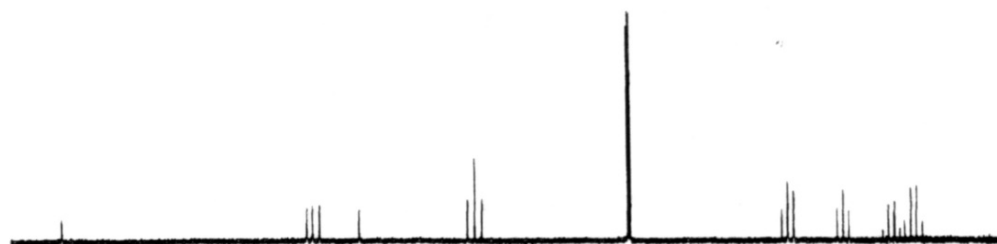


Q : 为什么对 ^1H 的饱和照射不会影响到 ^{13}C ?

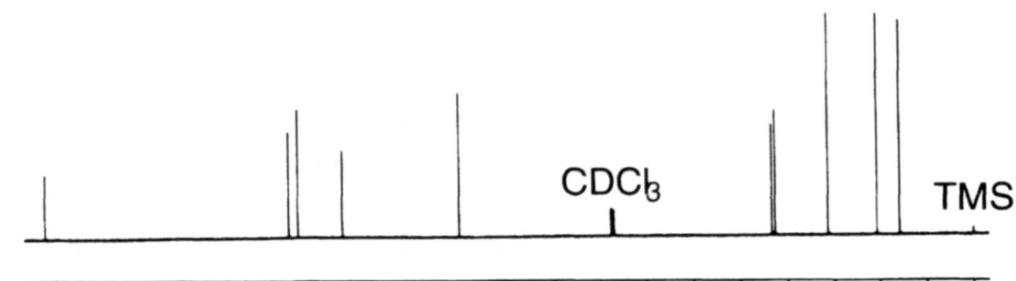
^{13}C 核磁共振简介

- 全波段去偶与窄频去偶：

Completely ^1H coupled



Completely ^1H decoupled (WALTZ)

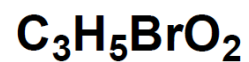


^1H decoupled at single (10 ppm) frequency



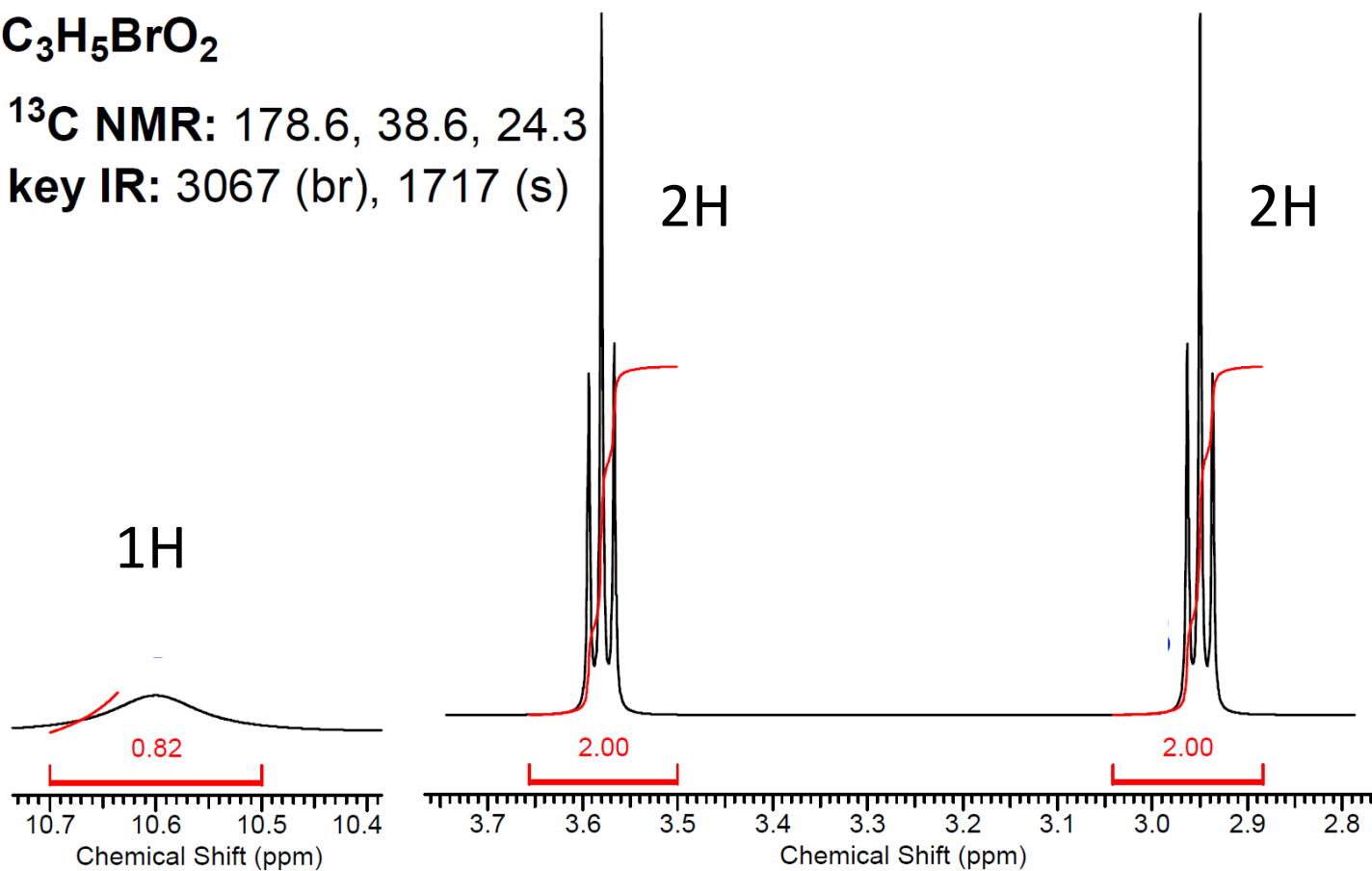
Only partial “collapse” of some spin systems

联合解谱练习：



^{13}C NMR: 178.6, 38.6, 24.3

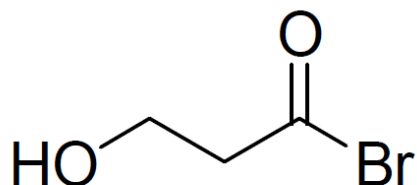
key IR: 3067 (br), 1717 (s)



联合解谱练习：

- ❖ 不饱和度：1
- ❖ ^{13}C ：178.6ppm \rightarrow $-\text{C}=\text{O}$
- ❖ IR: 1717 \rightarrow $-\text{C}=\text{O}$
- ❖ ^1H : 10.6ppm \rightarrow 可交换氢 \rightarrow 杂原子氢 \rightarrow 有可能是羧酸

2.95ppm, 3.6ppm 各三重峰 \rightarrow $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$



$\text{C}_3\text{H}_5\text{BrO}_2$

^{13}C NMR: 178.6, 38.6, 24.3

key IR: 3067 (br), 1717 (s)

