

^{13}C 核磁共振谱在三萜和三萜甙化学中的应用

甘立宪

(中国科学院上海有机化学研究所)

摘要 本文简略地叙述了三萜和三萜甙的 ^{13}C NMR谱及其在研究生物合成、立体化学和阐明结构等方面的应用。

关键词 ^{13}C 核磁共振谱; 三萜; 三萜甙; 试剂位移; 取代基效应。

一、引言

第一张天然丰度的 ^{13}C 核磁共振(NMR)谱^[1]问世已有二十多年了。在前十几年中,它的发展非常缓慢。脉冲福里叶变换(PFT)NMR技术^[2]的建立解决了多年来盼望解决的因 ^{13}C 核天然丰度低(为 ^{12}C 的1.18%),从而灵敏度低(为 ^1H 的1/5700)的困难,扫除了阻碍 ^{13}C NMR发展的一大障碍,随着PFTNMR仪器的商品化, ^{13}C NMR工作便迅速发展起来。它与高分辨 ^1H NMR相辅相成,成为有机化学家手中不可缺少的强有力的工具,在天然有机结构分析和生物合成研究中发挥了极其重要的作用^[3,4]。

一些讨论 ^{13}C NMR谱在天然产物化学中的应用的综述文章^[3,4],虽已或多或少地涉及了三萜和三萜甙,但 ^{13}C NMR谱在三萜和三萜甙这一领域中的应用毕竟还是比较年轻的,而且在应用的广度和深度上近年又有不少发展。所以,本文主要就 ^{13}C NMR在三萜和三萜甙化学中的应用作一简述。至于 ^{13}C NMR的原理和实验方法以及用以解决化学问题的若干基本知识,有关专著^[5,6]已有论述。

二、指定三萜和三萜甙的 ^{13}C 信号的几种取代基效应

准确地对被研究物质的 ^{13}C 信号进行归属是应用 ^{13}C NMR谱来进行结构分析的先决条件,除了使用仪器上的各种技术以外,还可以利用自旋晶格弛豫时间,同位素取代效应(氘代和选择性 ^{13}C 富集)、铜系位移试剂和取代基效应等^[3,4,5]。

1. 羟基取代效应 就脂族化合物而言,伯羟基的 α 、 β 和 γ 碳的位移分别为+40.8、+7.7和-3.7,仲羟基分别为+48.3、+10.7和-5.7ppm左右^[6b]。不同的文献^[5,6]所记载的数值虽略有差异,但位移的方向却是一致的,即 α 、 β -碳向低场位移, γ -碳向高场位移。

Djerassi等^[7a]研究了許多单羟基甾体化合物的 ^{13}C NMR谱后,对羟基取代效应提出了更为详细的解释,并对 α -碳和 β -碳的位移提出了定量的经验公式。即在六员环中:

$\Delta\delta\alpha(\text{ppm}) = 45.0 + (\rho - \eta)3.5$; $\Delta\delta\beta(\text{ppm}) = 9.3 - 2.4q$, η 是具有能与羟基相互作用的氢原子的 γ -歪扭(gauche)碳原子数, ρ 是与羟基具有邻位交叉戊烷相互作用(skew pentane interaction)的碳原子数, q 是与所研究的 β -碳相连接的 γ -歪扭碳原子数。例如在2 β -羟基(竖键)胆甾烷中, $\Delta\delta\alpha(\text{C}-2) = 45.0 + (1-1)3.5 = 45.0$ (实测值为45.7)ppm, $\Delta\delta\beta(\text{C}-1) = 9.3 - 2.4 = 6.9$ (实测值为6.4)ppm, $\Delta\delta\beta(\text{C}-3) = 9.3 - 2.4 = 6.9$ (实测值为7.0)ppm, γ -碳的位移分为 γ -歪扭位移(γ -gauche shifts)和 γ -反式位移(γ -trans shifts)。后

一种位移在 $+1.3 \sim -1.3 \text{ ppm}$, 只有在 γ -碳是季碳或甲基时才为低场或零。 γ -碳的位移一般都很小, 但顺式双直立的 $\delta\text{OH}-\text{CH}_3$ 的位移可达 $+2 \sim +4 \text{ ppm}$ 。

羟基取代效应虽然对于一般的双羟基化合物有加合性, 但1,2-或1,3-双羟基化合物例外^[7b]。此外, γ -效应中的反迫(扭转角 180°) (antiperiplanar)

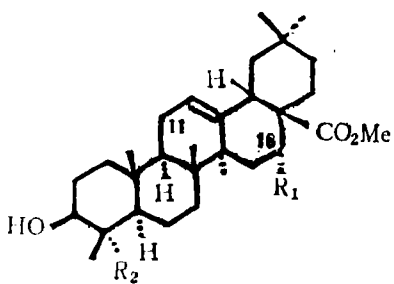
效应虽然一般都是很小的低场位移, 但叔碳上的羟基取代要大到几个ppm^[7c]。

Beierbeck等^[7d]根据对80多种化合物的统计, 提出了31个用于计算六员环烷烃、烯烷、醇、酮和胺类的 ^{13}C 化学位移的参数。除烯烃参数适合于不同构象的六员环碳外, 其余的只能用于椅式构象的六员环碳。这些经验规则对三萜和三萜甙的 ^{13}C 信号的指定也是非常有用的。

当受羟基影响的碳与不受羟基影响的碳有相似的化学位移时, 应用羟基取代效应要特别小心, 否则会造成错误。例如, 三萜化合物 1、2 和 3 的C-11和C-16的归属正好颠倒^[7e], 其原因是在考虑 3 和 4 (4的C-16被OH取代) 的差别时, 误认为C-11不大受C₁₆-OH的影响。这个错误后来还是通过位移试剂和 NOE 方法才得以纠正^[7f]。尤其是存在立体效应时, 应用羟基取代效应更要特别注意。

2. 酯化位移 乙酰化位移是研究得较早^[8a]、应用得颇多^[8b]的一种酯化位移, 对确定羟基附近碳的归属是非常有用的, 羟基乙酰化后, α, β, γ -碳的信号分别位移 $+2 \sim +4, -2 \sim -6, \pm 1 \text{ ppm}$ 。Tori* 研究了大量三萜化合物的乙酰化位移后指出: 在1, 2-和1, 3-二醇的场合, 其乙酰化位移同羟基取代效应一样亦无加合性, 当两个羟基存在相互作用(如氢键等)时, 其 α -碳不是向低场而是向高场位移。

根据广泛调查, 在甲氧羰基化和甲磺酰化中, β -碳的位移值与乙酰化时大致相同, 而 α -碳的位移值却增大, 分别为 $+6 \sim +8$ 和 $+9 \sim +14 \text{ ppm}$ ^[8c]。这两种位移虽然在三萜中还没有被应用, 但在乙酰化位移不清楚时, 它们还是有用的。在甲磺酰化中, γ, δ -碳的位移值也较大。



- | | |
|---|--|
| 1 | $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{Me}$ |
| 2 | $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{CH}_2\text{OH}$ |
| 3 | $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{CHO}$ |
| 4 | $R_1 = \text{OH}, R_2 = \text{CHO}$ |

	C-11	C-16
1	23.1	23.4
2	23.1	23.4
3	23.0	23.3
4	23.2	74.7

3. 甙化位移 (glycosidation shifts) 皂甙的 ^{13}C 信号的归属归根到底就是首先对甙元部份和糖部份进行归属, 然后根据它们在结合成甙时所发生的位移效应(甙化位移)进行综合分析, 即将甙的 ^{13}C 化学位移与甙元和糖的甲基甙(表8)^[9, 25b, c]的 ^{13}C 化学位移进行比较。这种方法看来是简便可行的。对甙元部份, 甙化

*在日文文献中为通和夫

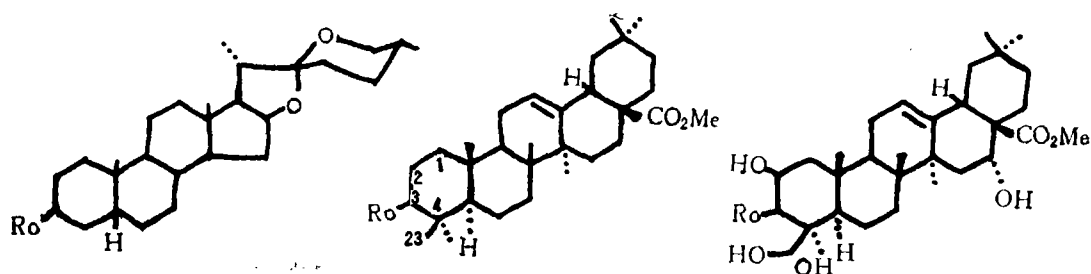
表 1 甙化位移 ($\Delta\delta_A$ 和 $\Delta\delta_S$, ppm) *

甙化羟基	$\Delta\delta_S(\text{C}-1')$	$\Delta\delta_S(\text{C}-2')$	$\Delta\delta_A(\text{C}-\alpha)$	$\Delta\delta_A(\text{C}-\beta)$	$\Delta\delta_A(\text{C}-\gamma)$
$-\text{CH}_2\text{OH}$	-1~-1.5	0~+0.5	+5~+8	-3.5~-5	~0
$>\text{CHOH}^{**}$	+1.5~-5	0~+0.5	+4~+12	-1~-6	-0.5~+0.5
$\geq\text{COH}$	-6.5~-8	0~+0.5	+6.5~+7.5	~-3	~0

* $\Delta\delta_A = \delta$ 甙- δ 甙元, $\Delta\delta_S = \delta$ 甙- δ 甲基甙; 此表摘自文献 4

** 随甙键周围的立体化学环境不同而有不同的值 (见表 6)

位移主要发生在甙化羟基的 α , β , γ -位, 而对糖部份主要发生在 $\text{C}-1'$ 和 $\text{C}-2'$ (表 1)。表 1 的数值是一个一般的经验规则。对甙化羟基周围立体障碍较小的化合物 (如 28) 而言, $\Delta\delta_A$ (28-27) 与表 1 的数值完全符合。如果 β -碳上有取代基存在时 (如 29), 必须采用区分更为详细的甙化位移规则 (见表 6) 才能与 $\Delta\delta_A$ (29-1) 相符。当甙化羟基周围还存在其他羟基取代时 (如 31), 甙化位移值往往是不正常的 (表 2) [4, 17b]

表 2 化合物 28, 29 和 31 的 ^{13}C 化学位移和甙化位移 ($\Delta\delta_A$ 和 $\Delta\delta_S$) ($\text{C}_6\text{D}_6\text{N}$, ppm)

27 R=H

1 R=H

30 R=H

28 R= β -D-Glc29 R= β -D-Glc31 R= β -D-Glc

28* $\Delta\delta_A$ (28-27)		29* $\Delta\delta_A$ (29-1)		31** $\Delta\delta_A$ (31-30)	
C-1	31.0 +0.4(γ)	39.0	0.0(γ)	45.0	+0.4(γ)
2	27.1 -1.5(β)	26.5	-1.6(β)	69.3	-2.3(β)
3	74.7 +8.1(α)	89.1	+11.0(α)	86.4	+11.1(α)
4	31.0 -3.4(β)	40.0	+0.3(β)	48.0	+1.4(β)
5	37.2 +0.2(γ)	56.2	+0.4(γ)	48.0	-0.8(γ)
23		28.4	-0.4(γ)	63.8	-0.5(γ)
24		17.3	+0.8(γ)	66.3	+1.6(γ)
	$\Delta\delta_S$		$\Delta\delta_S$		$\Delta\delta_S$
1'	103.1 -2.3	106.3	+0.9	106.0	+0.6
2'	75.2 +0.4	75.6	+0.8	75.2	-0.4

β -D-Glc = β -D-glucopyranosyl; * 摘自文献 (9f); ** 摘自文献 (17b);

methyl β -D-glucopyranoside 取 105.4 (C-1') 和 74.8 (C-2') ppm 的值 (9f)。

貳位位移在研究貳类化合物 ^{13}C 信号的归属和确定糖与貳元和糖与糖之间的连接位置无疑是非常有用的。但由于影响它的因素(立体化学环境、糖的种类、溶剂等)繁多,所以,同应用羟基取代效应一样,也必须非常小心,否则会出差错^[10]。

三、 ^{13}C NMR 谱用于三萜和三萜貳的结构分析

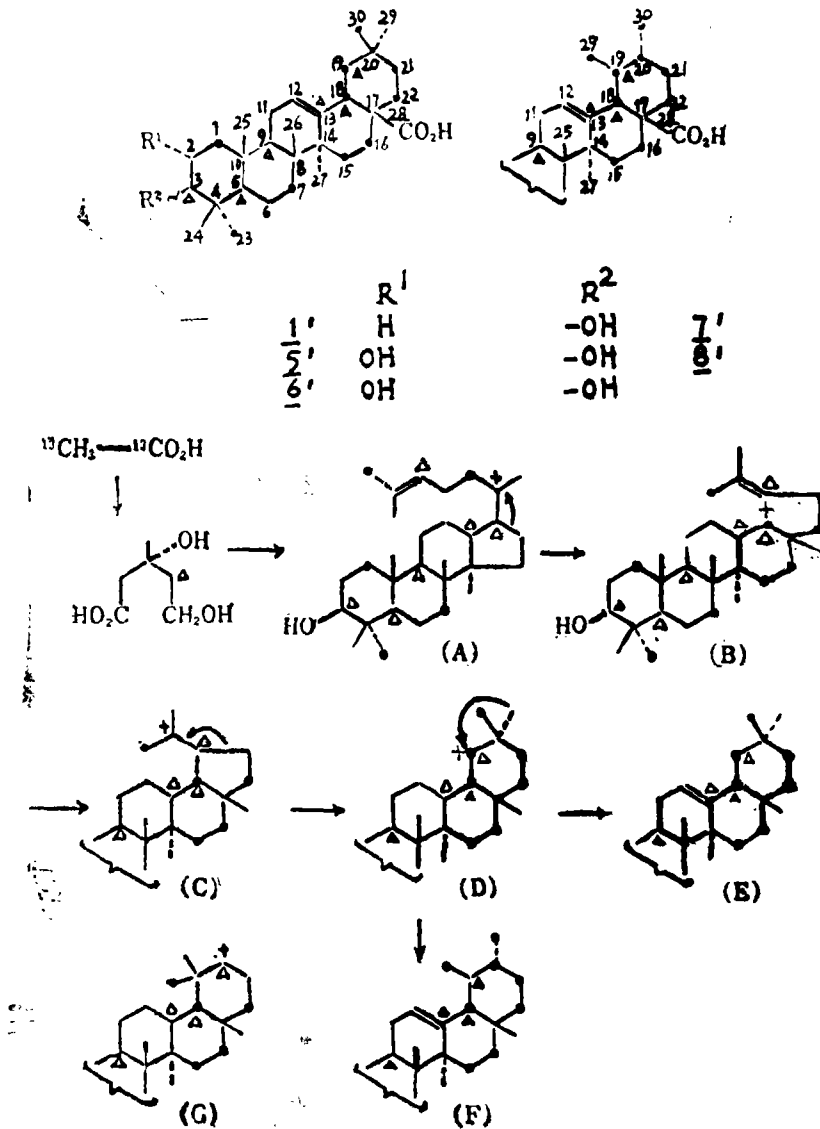
^{13}C NMR 在三萜和三萜貳化学中虽可以不同的方式加以应用,但最普遍的应用之一还是用以进行结构分析,尤以测定三萜貳的结构用得较多。采用 ^{13}C NMR 同其他物理技术(如UV, IR, ^1H NMR MS等)相结合的方法,一般不需经过复杂的化学降解便能测定天然糖貳的结构^[9, 11]。特别是貳水解貳元不稳定或样品量较少时,此法就显得更为重要。用 ^{13}C NMR 法鉴定结构已知的化合物和检测两个结构密切相关的化合物是在天然产物的分离纯化中常有的事。在处理未知样品时,常规的 ^{13}C NMR 谱(包括单频偏共振去偶谱和噪音去偶谱)能提供不少关键的结构资料,如总碳数, CH_3 、 CH_2 、 CH 和季碳的数目,不饱和数及含氧和含氮官能团的数目和性质。再结合其他的物理方法通常能提供若干可能的结构。把被研究物质的所有 ^{13}C NMR 数据与结构相关的化合物的数据进行比较会进一步缩小可能结构的范围。为使已有的 ^{13}C 数据在未来的研究中更好地发挥作用,本文将按其按化合物类型归纳于表3中。

表3 部分三萜和三萜貳的 ^{13}C NMR谱及参考文献

结 构 类 型	化合物的数目	参考文献
羊毛脂甾烷 (Lanostane) 型	17	7d, 12, 21
环阿尔庭烷醇 (cycloartanol) 型	27	13, 21
达玛烷 (dammarane) 型	40	9f, 14
葫芦烷 (cucurbitane) 和 葫芦素 (cucurbitacins) 型	52	12b, 15
大戟烷 (Euphane) 型	2	12a
阿朴甘遂醇 (Apo-tirucalol) 型	9	16
齐墩果烷 (Oleanane) 型	80	3, 4, 17, 19b, 21
乌斯烷 (ursane) 型	6	17d
大栓烷 (friedelane) 型	4	9f, 18
何帕烷 (hopane) 型	15	19
羽扇豆烷 (lupane) 型	32	19a, 20, 21
羊齿烷 (fernane) 型	1	21
乔木萜烷 (arborane) 型	1	21

四、 ^{13}C NMR谱用于研究三萜生物合成

Tori等^[22]为了弄清从植物 *Isodon japonicus* 组织培养液中分得齐墩果烯和乌苏烯衍生物是否按照 Ruzika 假说^[23]经由(A)→(B)→(C)→(D)→(E)或(F)的途径生合成的(图式1)。他们首先从加有(4- ^{13}C)-甲瓦龙酸 (mevalonic acid) 的植物组织培养液中分得5种 ^{13}C 标记化合物1'、5'、6'、7'和8'。将它们的甲酯(1、5、6、7和8)的



图式 1 Δ 由(4-¹³C)-甲瓦龙酸所形成的标记 ¹³C。由(1, 2-¹³C)-醋酸钠的Me或CO₂H单位所形成的非成对标记¹³C。由(1, 2-¹³C)-醋酸钠的整个Me-CO₂H单位所形成的成对标记¹³C

表 4 由(4-¹³C)-甲瓦龙酸所形成的标记碳原子的¹³C化学位移⁽²²⁾

	<u>1</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
C-3	78.7	83.8	78.9	78.8	83.8
C-5	55.2	55.3	48.1	55.4	55.4
C-9	47.6	47.5	47.4	47.5	47.5
C-13	143.4	143.6	143.8	138.0	138.0
C-18	41.3	41.3	41.3	52.8	52.8
C-19	45.8	45.8	46.0	39.1*	39.1*

* 也可能为C-20

^{13}C 谱与相应的非标记化合物的 ^{13}C 谱进行比较, 其结果(表4)表明, 在齐墩果烯型三萜的生物合成中, 由开链三萜角鲨烯(Squalene)^[24]到 β -爱米留脂醇(β -amyrin, 1')的闭环正是像 Ruzika 假说那样经由(A) \rightarrow (B) \rightarrow (C) \rightarrow (D) \rightarrow (E)的途径来进行的^[71]。在乌苏烯型三萜(7'和8')的生物合成中, 根据 C_{18} 被标记知道D环是经由(A) \rightarrow (B)的途径形成的。但E环的形成一般认为有两种可能途径^[71, 23]。如果是通过阳离子(C)或与它等同的中间离

表5 由(1, 2- ^{13}C) 醋酸钠生物合成的3-差向山楂酸甲酯(6)乌苏酸甲酯(7)和 2α -羟基乌苏酸甲酯(8)的 ^{13}C NMR数据(CDCl_3)^{*}

	δ	<u>6</u> 裂分	<i>J</i>	δ	<u>7</u> 裂分	<i>J</i>	δ	<u>8</u> 裂分	<i>J</i>
C-1	41.7	s		38.8	s		46.8	s	
C-2	66.5	d	38	27.3	d	38	68.9	d	38
C-3	78.9	d	37	78.8	d	36	83.8	d	38
C-4	38.5	d	35	38.8	d	38	39.1	d	36
C-5	48.1	d	34	55.4	d	35	55.4	d	36
C-6	18.1	d	35	18.4	d	36	18.4	d	36
C-7	32.5	s		33.0	s		32.9	s	
C-8	39.7	d	36	39.6	d	38	39.6	d	38
C-9	47.4	d	34	47.5	d	36	47.5	d	36
C-10	38.3	d	35	37.0	d	38	38.3	d	37
C-11	23.4	d	35	23.3	d	36	23.4	d	36
C-12	122.1	d	73	125.5	d	71	125.3	d	73
C-13	143.8	d	72	138.0	d	72	138.1	d	73
C-14	41.9	d	36	42.0	d	37	42.1	d	36
C-15	27.7	s		28.2	s		28.0	s	
C-16	23.2	s		24.3	s		24.3	s	
C-17	46.8	d	55	48.1	d	56	48.1	d	56
C-18	41.3	s		52.8	s		52.8	s	
C-19	46.0	s		39.1	s		39.1	s	
C-20	30.7	d	36	38.8	s		38.9	s	
C-21	34.0	s		30.7	s		30.7	s	
C-22	32.5	s		36.7	s		36.7	s	
C-23	28.5	s		28.2	s		28.7	s	
C-24	21.9	d	36	15.5	d	38	17.0	d	36
C-25	16.4	d	36	15.7	d	38	17.0	d	36
C-26	17.0	d	36	16.9	d	37	17.0	d	36
C-27	26.2	d	35	23.6	d	36	23.7	d	36
C-28	178.1	d	55	177.7	d	56	177.9	d	36
C-29	33.2	d	36	16.9	s		17.0	s	
C-30	23.6	s		21.2	s		21.2	s	

* ^1H 噪音去偶谱。 δ 及 J 值的精确度为 $\pm 0.1\text{ppm}$ 和 $\pm 1\text{Hz}$, 其余注释略

子形成的话,那么 C_{10} 应被标记。另外, E环如果是经由(B) \rightarrow (G) \rightarrow (F)形成的话,那么被标记的碳应为 C_{20} 。但由表4可知, C_{10} 和 C_{20} 的化学位移几乎相同,究竟哪一个被标记还难以肯定。为要解决这个问题, Tori等又以(1, 2- ^{13}C)-醋酸钠代替(4- ^{13}C)-甲瓦龙酸重复了上述实验,同样分得5种 ^{13}C -成对标记的(^{13}C -doublelabelling)三萜化合物(图式1)^[4, 22]。6', 7'和8'的甲酯的 ^{13}C 数据(表5)表明,在6'中有20个双峰和10个单峰的碳信号,在7'和8'中有18个双峰和12个单峰的碳信号。尤其是7'和8'的 C_{10} 、 C_{21} 、 C_{20} 和 C_{30} 的信号均以单峰(非成对标记)出现,有力地证明了乌苏烯型三萜的生物合成的确是经过(A) \rightarrow (B) \rightarrow (C) \rightarrow (D) \rightarrow (F)的途径,而不经(G)的途径。同时也进一步证明了上述齐墩果烯型三萜的生物合成途径。因为二者都经过相同的中间体(D)^[4, 71]。

五、 ^{13}C NMR谱用于研究三萜和三萜甙的立体化学

由于 ^{13}C 化学位移对化学环境非常敏感,所以根据取代基效应和空间效应所引起的位移便可获得化合物的立体结构。这是 ^{13}C NMR近年来的进展之一。在用 ^{13}C NMR方法来研究三萜甙的结构时,不少研究者都注意到甙化位移($\Delta\delta_{\text{S}}$ 和 $\Delta\delta_{\text{A}}$)与甙化羟基的立体化学环境密切相关。这一发现经Tori等进一步扩大研究之后,提出了更为详细的甙化位移规则(表6)。如果手性仲醇中至少有一个 β -碳是 CH_2 ,那么就可根据它的甙化位移值按表6的规则决定其绝对构型^[91]。

在应用这一规则时,必须注意如下规定:在最稳定的构象(图式2)中,与吡喃糖环氧同侧的 β -碳为顺式,异侧者为反式;当 $\text{C}\alpha$ -H键指向纸面下方时,仲羟基O-C α 键左右两边的 β -碳分别规定为(H)和(M);两个 β -碳均为 CH_2 时为无立体障碍,顺式(syn)- β -碳上有取代基时为立体障碍I,反式(anti)- β -碳上有取代基时为立体障碍II。测定仲羟基的绝对构型的步骤大致为:(1)在 $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ 中测定仲醇的 ^{13}C NMR谱;(2)用一般的方法制备仲醇的 β -D-吡喃葡萄糖甙;(3)在 $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ 中测定甙的 ^{13}C NMR谱;(4)计算出甙化位移;(5)按表6的规则决定其绝对构型。如果出现模棱两可的情况,就应当通过其 α -D-吡喃葡萄糖甙来加以确证。

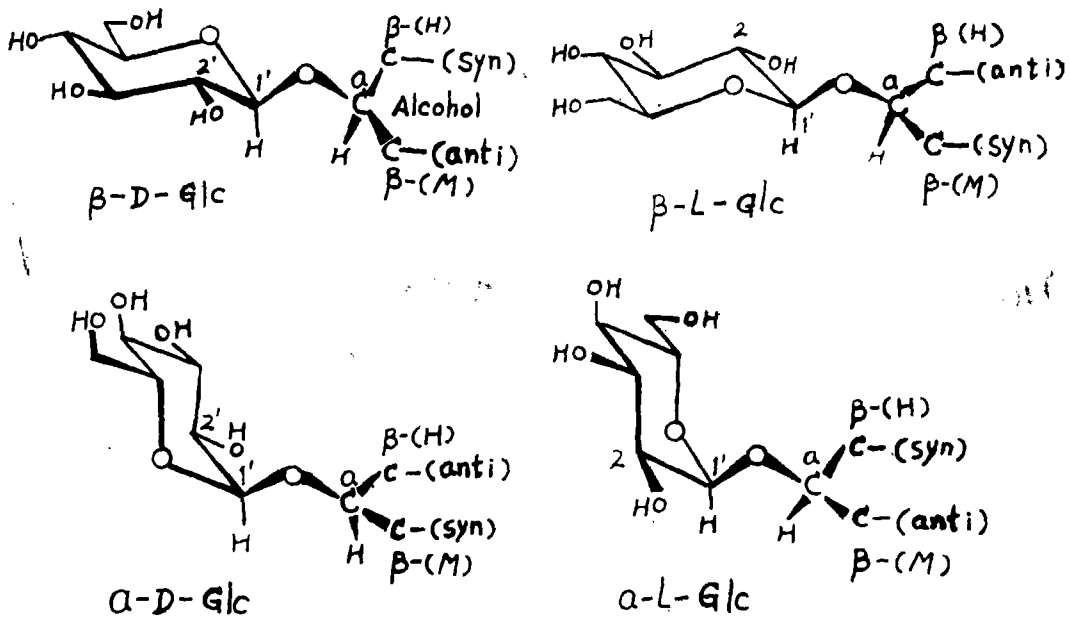
表6 仲醇的 β -D-葡萄糖吡喃糖甙的甙化位移规则($\Delta\delta \pm 1\text{ppm}$, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)^{*}

	$\Delta\delta_{\text{S}}(\text{C}-1')$	$\Delta\delta_{\text{A}}(\text{C})$	$\Delta\delta_{\text{A}} \text{C}-\text{(H)}$	$\Delta\delta_{\text{A}} \text{C}-\text{(M)}$
无立体障碍**	-2.6	+7.2	-2.2(CH_2, Me)	-4.0(CH_2, Me)
立体障碍I***	-4.2	+5.5(± 1.5)	$\begin{cases} -2.2(\text{CH}) \\ -0.5(\text{C}) \end{cases}$	-5.1(CH_2, Me)
立体障碍II	0(1.5)	+10.4(± 1.5)	-1.7(CH_2, Me)	$\begin{cases} -1.3(\text{CH}) \\ 0(\text{C}) \end{cases}$

*这些规则对 α -L-葡萄糖也有效。但是,当使用 α -D-或 β -L-葡萄糖时,应将 $\Delta\delta_{\text{A}}[\text{C}-\beta\text{(H)}]$ 和 $\Delta\delta_{\text{A}}[\text{C}-\beta\text{(M)}]$ 以及立体障碍I和立体障碍II交换;

**当甙元醇中的仲羟基为竖键时,预计有稍微低场的位移值;

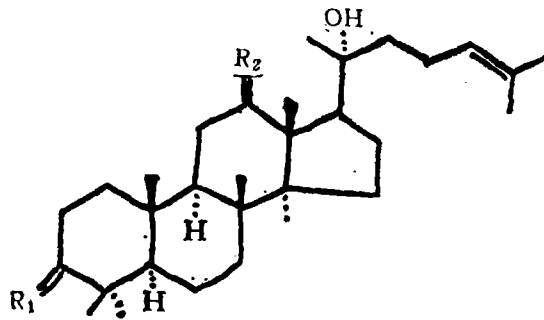
***糖中端基碳上的羟基为竖键时,应用较大幅度的位移值,反之用较小幅度的位移值。



图式2 环绕甙键的构象

例如，达玛烷型三萜（9、10和11）和齐墩果酸甲酯（1）根据其甙化位移所测定的绝对构型^[8f]与原来所决定的绝对构型一致。

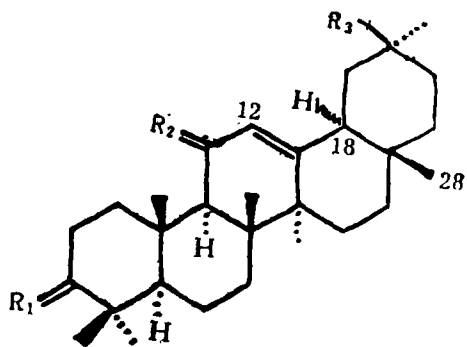
必须指出的是对于 C-2' 上为横键羟基的所有吡喃糖，如吡喃半乳糖、吡喃木糖等此法均可应用。尤其对脂肪族五员环和大环仲醇，这个方法就更为有用，因为它们不能用 ¹H NMR J 值的方法来测定^[8f]。



在 18 α -和 18 β -齐墩果烯型三萜化合物（12-23）中，D/E 环反式结合的 18 α -系化合物的 C-12、C-13、C-18 和 C-28 的 ¹³C 信号分别较 18 β 系相应的 ¹³C 信号向高场位移 -4.5~5.0、-2~-4、-7~-8 和 -12ppm 左右（表 7），其原因是由于空间的立体相互作用所致^[17a]。由于这种 γ -歪扭效应基本上与 C-3、C-11 和 C-20 上的取代基无关，所以，可以利用这种位移效应来测定齐墩果-12 烯型三萜化合物的 C-18 的绝对构型。

- 9 R₁ = -OH, H; R₂ = -OH, H
- 10 R₁ = -OH, H; R₂ = H
- 11 R₁ = -OH, H; R₂ = H

五碳和六碳吡喃糖或其甙的端基碳 (anomeric carbon) 的 ¹³C 化学位移随端基碳的构型不同约相差 3~5 ppm (表 8)，另外端基碳同它上面的质子之间的偶合常数随端基碳上氢的构象 (横键或竖键) 不同而大不相同，具有竖键氢的端基异构物的 ¹J¹³C, ¹H 值几乎比具有横键氢的端基异构物低 10 赫左右^[25]。所以，根据甙中糖的端基碳的 ¹³C 化学位移 或 ¹J



	R ₁	R ₂	R ₃	18-H
<u>12</u>	< OH H	O	CO ₂ Me	
<u>13</u>	< OH H	O	CO ₂ Me	
<u>14</u>	< OAc H	O	CO ₂ Me	
<u>15</u>	< OAc H	O	CO ₂ Me	
<u>16</u>	O	O	CO ₂ Me	
<u>17</u>	O	O	CO ₂ Me	
<u>18</u>	< OH H	H ₂	CO ₂ Me	
<u>19</u>	< OH H	H ₂	CO ₂ Me	
<u>20</u>	< OH H	H ₂	CH ₂ OH	
<u>21</u>	< OH H	H ₂	CH ₂ OH	
<u>22</u>	< OAc H	H ₂	CH ₂ OAc	
<u>23</u>	< OAc H	H ₂	CH ₂ OAc	

^{13}C , ^1H 值可以测定端基碳的构型。由于测定端基碳的 ^{13}C 化学位移比测定 ^1H 值方便得多, 所以前者是较常用的方法。

六、自旋晶格弛豫时间用于测定甙中糖的排列顺序

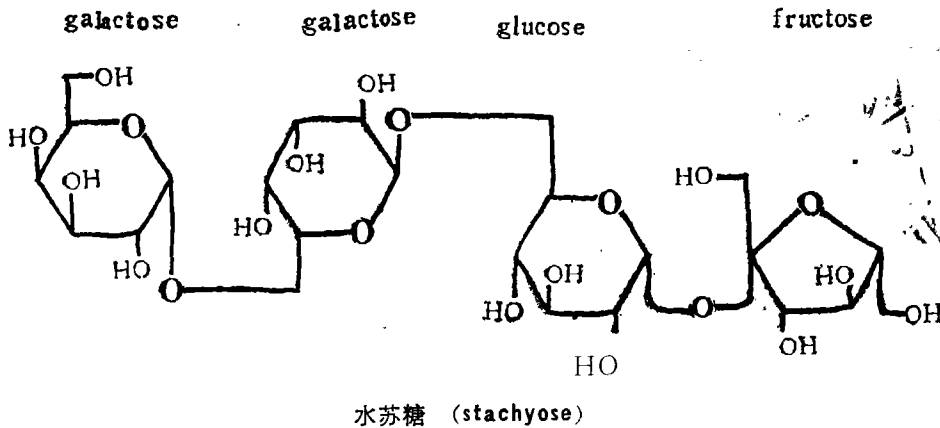
如果甙中糖部份的结构比较复杂, 或者含有许多相同的糖时, 用一般的 ^{13}C NMR方法解析就会感到困难, 尤其在甙的结构完全未知时, 要确定糖的排列顺序恐怕就更为困难。在这种情况下测定自旋晶格弛豫时间也许是有用的。Allerhand等^[26]已用这种方法研究了低聚糖(oligosaccharide)各组成糖的排列顺序与各个 ^{13}C 信号的自旋晶格弛豫时间(T_1)之间的关系, 并以水苏糖(stachyose)的 ^{13}C 信号的归属为例作了说明。

分子除了作为整体的运动以外, 其各部份还有不同的运动, 譬如取代基的自转和环的部份翻转等。含氢碳核(CH、CH₂和CH₃)的弛豫主要决定于C-H偶极的相互作用, 如果附近碳上的氢影响很小, 而 ^{13}C 核运动度又相同时, 则 MT_1 值(N为碳上的氢数)是一个常数。由于水苏糖中端基糖的运动自由度比中间的大, 所以各组成糖的 NT_1 平均值随末端到中间逐渐减小。

就水苏糖($\alpha\text{-D-gal} \xrightarrow{1-6} \alpha\text{-D-gal} \xrightarrow{1-6} \alpha\text{-D-glc}$)

表 7 18 α -和18 β -齐墩果烷型三萜(12-23)的部分 ^{13}C NMR 化学位移

Carbon	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>
C-12	128.1	123.6	128.0	123.7	127.9	123.7
C-13	168.3	164.9	168.2	164.8	168.8	165.3
C-18	48.2	40.3	48.1	40.3	48.2	43.3
C-28	28.1	15.9	28.1	15.9	28.1	16.0
Carbon	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>
C-12	122.2	117.2	122.2	116.9	121.9	116.9
C-13	143.9	141.5	144.4	141.9	143.9	142.0
C-18	48.1	39.3	46.7	39.6	46.5	39.5
C-28	28.1	17.4	28.1	17.4	28.0	17.4



1-2
 \rightarrow β -D-fru)的 ^{13}C 信号的归属而言, 仅与棉子糖(α -D-gal $\xrightarrow{1-6}$ α -D-glc $\xrightarrow{1-2}$ β -D-fru)

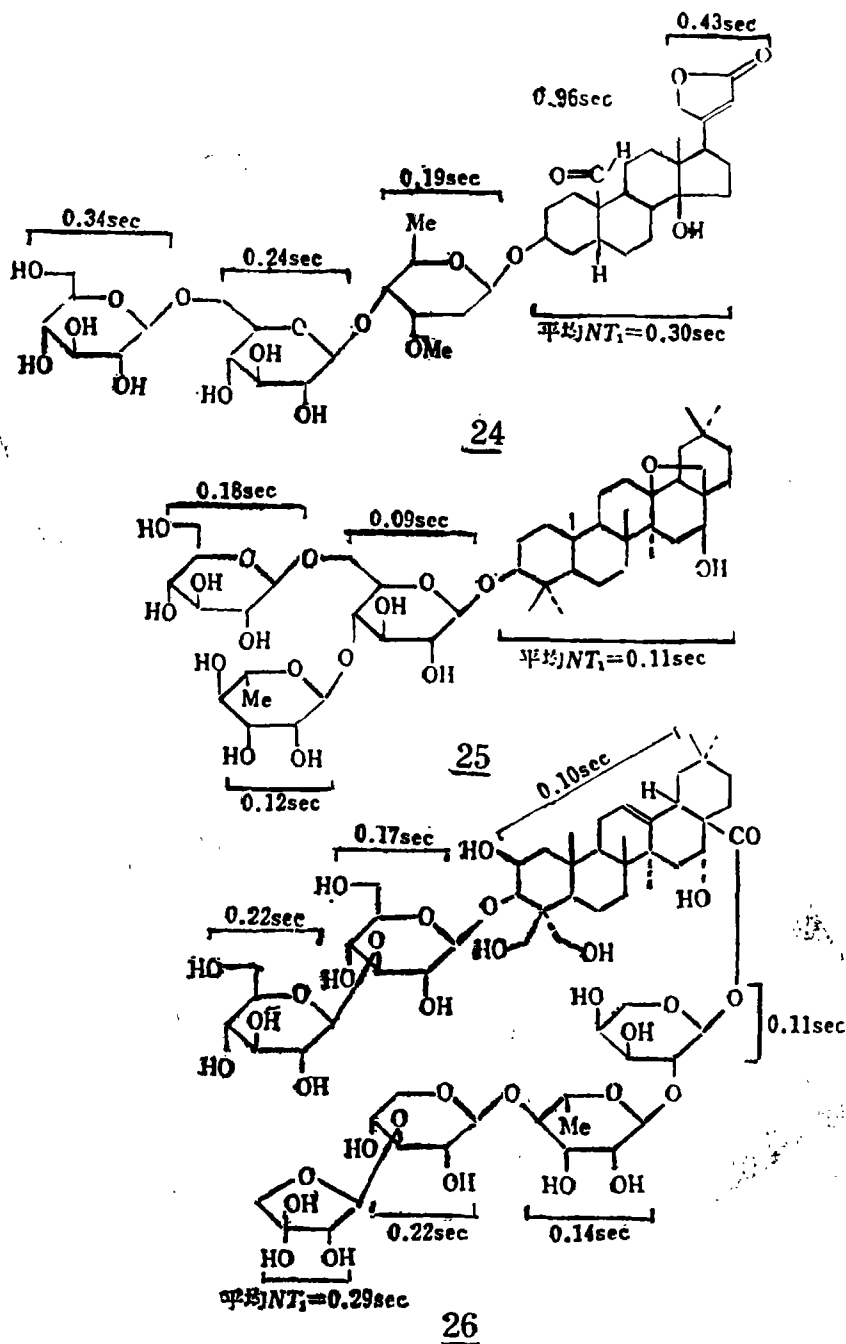
和蔗糖(α -D-glc $\xrightarrow{1-2}$ β -D-fru)的 ^{13}C 信号进行比较, 其归属还是困难的, 两个半乳糖的 ^{13}C 信号的区别最后还是通过测定 T_1 来决定的^[26]。

NT_1 值用于决定天然甙中糖部份的 ^{13}C 信号的归属的例子相当多^[17b, 27]。Tori^[4]以甙体皂甙和三皂萜甙(图式3)为例阐述了它的应用。绿毒羊角拗甙(24)^[27a]的 ^{13}C 信号的归属是通过与羊角拗定^[28]、磁麻甙(Cymaridin)和 β -龙胆二糖甲甙(methylgentiobioside)进行比较, 并用倒向恢复法和渐近饱和法测定 T_1 来决定的^[27a]。 NT_1 值(图式3)表明, 作为末端组成单位的戊烯内酯和葡萄糖的 NT_1 值变大, 而当中的磁麻糖(Cymarose)的 NT_1 值变小, 醛基同甲基一样由于自转运动 T_1 值较大。柴胡皂甙C(25)的测定结果大致与24相同^[4], 末端葡萄糖的 NT_1 值之所以比鼠李糖大是因为1-6结合有较大的运动自由度。桔梗皂甙 D_2 (26)^[17b]的测定结果(图式3)是 T_1 值用于研究三萜甙中糖的排列顺序的很好实例。

七、结 语

上述关于三萜和三萜甙的 ^{13}C NMR谱的归属方法和应用, 除个别例外对其它天然产物如倍半萜、二萜、甙体及其皂甙基本都是适用的。测定甙类化合物的结构是近年来植物化学的发展趋向之一, 这从文献中关于这方面的报道越来越多的事实可以说明。甙类化合物的结构化学的迅速发展, 除了它本身强烈的生物活性以外, 另一重要因素就是由于 ^{13}C NMR技术的发展。

本文承周维善、刘铸晋和陆仁荣教授审阅, 特此致谢。



图式 3

绿毒羊角甙 (24), 柴胡皂甙C (25) 和桔梗皂甙D₂ (26) 的各组成单位与 ^{13}C 自旋-晶格弛豫时间 (NT_1 值, N 为碳上的氢数, 是 CH 和 CH₂ 的平均值) 的关系。

表8 一些单糖*及其甲氧基**的¹³C NMR 化学位移(δ)

化合物(Compound)	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	1-OMe	Ref
α -D-Glucose	93.6	73.2	74.5	71.4	73.0	62.3		9b
	92.7	72.1	73.4	70.0	72.1	61.3		9c
β -D-Glucose	97.4	75.9	77.5	71.3	77.4	62.2		9b
	96.7	74.8	76.4	70.3	76.6	61.5		9c
Me α -D-gluco- pyranoside	100.6	72.7	74.7	71.2	73.0	62.2	56.5	9b
	100.3	72.5	74.2	70.6	72.7	61.7	56.2	9c
	101.2	73.7	75.3	72.2	73.9	62.7	55.0	9f
Me β -D-gluco- pyranoside	99.9	72.2	73.9	70.4	71.9	61.5	55.6	25b
	104.6	74.6	77.4	71.2	77.3	62.4	58.5	9b
	104.3	74.2	76.9	70.8	76.9	61.9	58.3	9c
	105.4	74.8	78.1	71.4	78.1	62.5	56.7	9f
α -D-Mannose	105.5	74.9	78.3	71.6	78.3	62.7		9e
	103.7	73.7	75.5	70.3	75.5	61.7	57.3	25b
	93.5	72.3	71.9	68.5	73.9	62.6		9b
β -D-Mannose	95.0	71.7	71.3	68.0	73.4	62.1		9c
	95.2	72.8	74.8	68.3	77.6	62.6		9b
Me α -D-Manno- pyranoside	94.6	72.3	74.1	67.8	77.2	62.1		9c
	102.2	71.4	72.1	68.3	73.9	62.5	56.1	9b
	101.9	71.2	71.8	68.0	73.7	62.1	55.9	9c
Me β -D-Manno- pyranoside	102.3	71.8	72.8	68.7	74.7	62.8	54.6	9f
	101.0	70.8	70.1	67.0	72.7	61.2	55.3	25b
	102.3	71.7	74.5	68.4	77.6	62.6		9b
α -D-Galactose	102.9	72.1	75.7	69.0	78.9	63.0	56.5	9f
	93.8	70.0	70.8	70.9	72.0	62.8		9b
β -D-Galactose	93.6	69.8	70.6	70.6	71.7	62.6		9c
	98.0	73.6	74.4	70.4	76.6	62.6		9b
Me α -D-galac- topyranoside	97.7	73.3	74.2	70.1	76.3	62.3		9c
	100.5	69.4	70.6	70.4	71.8	62.3	56.3	9c
	101.7	70.5	71.6	70.9	72.5	62.6	55.1	9f
Me β -D-galac- topyranoside	99.8	69.9	70.2	68.9	71.2	61.8	55.6	25b
	104.9	71.8	73.9	69.8	76.2	62.1	58.3	9c
	106.1	72.5	75.2	70.1	76.8	62.5	56.2	9f
α -L-Fucose	105.5	72.0	74.6	69.8	76.2	62.0		9e
	104.1	71.2	73.4	69.1	75.3	61.4	57.4	25b
	93.8	69.8	71.0	73.5	67.8	17.2		9b
β -L-Fucose	97.8	73.4	74.6	73.1	72.5	17.2		9b
	101.6	70.0	71.5	73.1	66.9	17.1	55.2	9f
Me α -D-fuco- pyranoside	101.6	70.0	71.5	73.1	66.9	17.1	55.2	9f
	105.9	72.0	75.2	72.6	71.3	17.2	56.5	9f
α -D-Xylose	93.3	72.5	73.9	70.4	26.1			9e

续表 8

化合物(Compound)	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	1-OMe	Ref
β -D-Xylose	93.1	72.4	73.8	70.4	61.8			25c
	97.6	75.1	76.9	70.3	66.3			9c
	97.5	75.0	76.7	70.1	66.0			25c
Me α -D-xylopyranoside	100.6	72.3	74.3	70.4	62.0		56.0	9c
	101.5	73.6	75.3	71.3	63.0		55.1	9f
	100.6	72.3	74.3	70.4	62.0			9h
Me β -D-xylopyranoside	100.3	72.3	74.2	70.3	61.9		56.0	25c
	105.1	74.0	76.9	70.4	66.3			9c
	106.1	74.6	78.1	70.9	66.9		56.6	9f
	105.1	74.0	76.9	70.4	66.3			9h
	106.1	74.6	78.1	70.9	67.0		56.6	9g
6-Deoxy- α -D-glucose	104.8	73.9	76.7	70.1	66.0		57.8	25c
	93.1	72.9	73.6	76.4	68.6	18.0		9c
6-Deoxy- β -D-glucose	96.8	75.6	76.6	76.1	73.0	18.0		9c
Me 6-deoxy- α -D-glucopyranoside	100.3	72.6	73.9	76.2	68.7	17.6	56.2	9c
Me 6-deoxy- β -D-glucopyranoside	104.3	74.5	76.7	76.2	73.0	17.8		9c
α -L-Rhamnose	95.0	71.9	71.1	73.3	69.4	18.0		9c
β -L-Rhamnose	94.6	72.4	73.8	72.9	73.1	18.0		9c
Me α -L-rhamnopyranoside	101.9	71.0	71.3	73.1	69.4	17.7	55.8	9c
	102.4	71.9	72.5	73.6	64.4	18.4	54.5	9a
	102.4	72.6	72.0	73.7	69.4	18.5		9e
Me β -L-rhamnopyranoside	102.7	72.2	75.4	73.8	73.5	18.5	56.5	9f
α -L-Arabinose	97.8	73.0	73.5	69.6	67.5			9c
	97.6	72.6	73.3	69.3	67.1			25c
β -L-Arabinose	93.7	69.8	69.8	69.8	63.6			9c
	93.4	69.5	69.5	69.3	63.3			25c
Me α -L-arabinopyranoside	105.9	72.2	74.4	69.1	66.6		56.4	9f
	104.8	71.6	73.3	69.2	67.0		57.8	25c
Me β -L-arabinopyranoside	102.0	70.1	74.4	70.8	63.9		55.3	9f
	100.7	69.8	69.8	69.2	61.4		56.1	25c
Me α -D-galactofuranoside	103.1	77.4	75.5	82.3	73.7	63.4	56.1	9c
Me β -D-galactofuranoside	109.2	81.9	77.8	84.0	72.0	63.9	56.1	9c
Me α -D-arabinofuranoside	109.3	81.9	77.5	84.9	62.4		56.1	9c

续表 8

化合物(Compound)	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	1-OMe	Ref
Me β -D-arabino-furanoside	103.2	77.5	75.7	83.1	64.2		56.3	9c
Me α -D-ribo-furanoside	104.2	72.1	70.8	85.5	62.2		56.5	9c
Me β -D-ribo-furanoside	109.0	75.3	71.9	83.9	63.9		56.3	9c
2-Deoxy- α -D-arabinopyranose	92.1	38.3	68.8	72.0	72.8	61.6		25b
2-Deoxy- β -D-arabinopyranose	94.1	40.5	71.1	71.7	76.8	61.9		25b
Me 2-deoxy- α -D-arabinopyranoside	98.9	37.5	69.0	71.8	72.8	61.6	55.2	25b
Me 2-deoxy- β -D-arabinopyranoside	101.3	39.0	70.3	71.9	76.7	61.8	57.4	25b
Me α -D-quinovo-pyranoside	100.3	76.2	73.9	76.2	68.7	17.6		9h
Me β -D-quinovo-pyranoside	104.3	75.4	76.7	76.2	68.0a	17.8		9h
	105.3	76.6	78.0	77.2	73.8	18.7	56.5	9g
β -D-Ribose	94.7	71.9	69.7	68.2	68.8			25c
	94.8	70.9	69.8	67.3	68.5b			25c
Me α -D-ribo-pyranoside	100.4	69.2	70.4	67.4	60.8		56.6	25c
Me β -D-ribo-pyranoside	103.1	71.0	68.6	68.6	63.9		57.0	25c
	101.9	70.2	68.5	66.8	63.6b		56.6	25c
α -D-Lyxopyranose	94.9	71.0	71.4	68.4	63.9			25c
Me α -D-lyxo-pyranoside	102.0	70.4	71.6	67.7	63.3		55.9	25c
Me α -D-oleand-roside	98.7	35.1	79.0	76.6	68.4	18.4	57.0c	9d
Me β -D-oleand-roside	101.0	36.6	81.3	76.2	72.6	18.4	56.9c	9d
Me β -D-cyama-roside	99.4	35.1	78.5	74.0	71.0	18.9	57.8c	9d

•以H₂O或D₂O为溶剂。

••除文献(25b,25c)用D₂O外,其余均以C₆D₆N为溶剂。

a) 原文为78.0,可能印刷有错; b) 用2N CaCl₂溶液为溶剂; c) 3-Ome的 δ 值依次为54.3, 56.0和56.0。

参 考 文 献

- [1] P. C. Lauterbur, J. Chem. Phys. 26, 217(1957); C. H. Holm, 26, 707 (1957).
 [2] a) T. C. Farrar, et al., pulse and Fourier Transform NMR Academic press, N.1971.
 b) R. J. Highet, et al., Structural Investigations of Natural Products by Newer Methods of NMR Spectroscopy, Fortschr Chem. Org. Naturstoffe 32, 119 (1975).

- [3] F. W. wehrli, et al., The Use of Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Natural products chemistry, Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe 36,1(1979).
- [4] 通知夫, 化学9领域(增刊), 125, 221 (1980).
- [5] a) G. C. Levey, et al., Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemistry, John Wiley and sons, N. Y. 1972; J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, N. Y., 1972; F. W. Wehrli, et al., Interpretation of carbon-13 NMR Spectra Heyden, London, 1976.
b) J. B. Stothers, Appl. Spectrosc. 26, 1 (1972).
- [6] 陆仁荣等, 有机化学, 1980, (1)49, (2)44, (3)67, (4)58, 1981, (1)61, (2)143, (3)204.
- [7] a) H. Eggert, et al., J. Org. Chem. 41, 71(1977);
b) C. L. Van Antwerp, et al., *ibid*, 42, 789(1977);
c) W. A. Ayer, et al., Can. J. Chem. 54, 3237(1976);
d) H. Beierbeck, et al., *ibid*. 55, 2813(1977);
e) K. Tori, et al., Tetrahedron Lett., 4227(1974);
f) S. Seo, et al., J. C. S. Chem. Comm., 954(1975).
- [8] a) D. E. Dorman, et al., J. Am. Chem. Soc. 93, 4463(1971).
b) K. Tori, et al., Tetrahedron Lett., 1077(1973);
H. Ishii, et al., *ibid*. 1277(1977); K. Yamsaki et al., *ibid*. 1231(1977); E. W. Haganman, et al., Org. Magn. Resonance, 7, 51(1975).
c) Y. Terui, et al., Tetrahedron Lett., 621(1976).
- [9] a) K. Tori, et al., Tetrahedron Lett. 179(1977);
b) T. E. Walker, et al., J. Amer. Chem. Soc. 98, 5807(1976);
c) Philip A. J. Gorin, et al., Can. J. Chem. 53, 1212(1975);
d) K. Wada, et al., Chem. Pharm. Bull. 27, 2252(1979);
e) S. B. Mahato, et al., Phytochemistry, 19, 2017(1980);
f) S. Seo, et al., J. Am. Chem. Soc. 100 3331(1978);
g) I. Kitagawa, et al., Tetrahedron Lett., 985(1978);
h) V. A. Stonik, et al., Chem. Natural Compds. 15, 453(1979).
- [10] Ken-ichi Harada, et al., Tetrahedron Lett., 23, 2479(1982).
- [11] Huang-Wen Liu, et al., Tetrahedron 38, 513(1982).
- [12] a) S. A. Knight, Org. Magn. Res. 6, 603 (1974), *ibid*. Tetrahedron Lett., 83(1973).
b) G. W. Baddeley, et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 7(1979)
c) G. Lukacs, et al., Tetrahedron Lett., 3515(1972);
M. Parrilli, et al., Gazz. Chim Ital. 109 611(1979).
- [13] a) F. Khuong-Hun, et al., Tetrahedron Lett., 1787(1975);
L. Radics, et al., *ibid*. 4287(1975).
b) 曹正中等, 化学学报, 41, 1137(1983);
高井诚等, 第25回天然有机化合物讨论会讲演要旨集 298(1982)
- [14] J. Asakawa, et al., Tetrahedron 33, 1935(1977);
O. Tanaka, et al., Phytochemistry 17, 1253(1978)
G. V. Malinovskaya, et al., Chem. Natural Compds. 16, 40, 257(1980); S. Yahara,

- et al., *Chem. Pharm. Bull.*, 25, 2041(1977); S. Vahana, et al., *ibid.* 27, 88(1979)
- [15] a) J. R. Bull, et al., *S. Afe. K. Chem* 32, 27(1979);
Y. Yamada, et al., *Tetrahedron Lett.* 2099(1977);
Y. Yamada, et al., *Chem. Pharm. Bull.* 26, 3107(1978)
A. G. Panosyan, et al., *Bioorg, Khim.*, 5, 721(1979).
b) 成桂仁等, *化学学报*, 40, 737(1982);
甘立宪等, *ibid.* 812, 926(1982); *植物学报*, 24, 59(1982).
c) 芮和恺等, *药学报*, 16, 445(1981).
- [16] J. D. Connolly, et al., *J. C. S. Perkin I*, 2959(1979).
- [17] a) H. Duddeck, et al., *Org. Magn. Res.* 11, 130, 163(1978).
b) H. Ishii, et al., *Chem. Lett.* 71a(1978);
ibid. Chem. Pharm Bull., 26 671, 674(1978).
c) P. Forgacs, et al., *Phytochemistry* 20, 1689(1981)
d) S. Seo, et al., *Tetrahedron Lett.* 7(1975).
- [18] A. A. L. Gunatilaka, et al., *Org. Magn. Res.* 18, 53(1982).
- [19] a) E. Wenkert, et al., *Org. Magn. Res.* 11, 337(1978).
b) A. Patra, et al., *ibid.* 17, 148(1981).
c) B. Balogh, et al., *Mature* 242, 603(1973).
- [20] M. Sholichin, et al., *Chem. Pharm. Bull.* 28, 1006(1980).
- [21] J. W. Blunt, et al., *Org. Magn. Res.* 13, 36(1980).
- [22] S. Seo, et al., *J. C. S. Chem. Comm.* 270 (1975).
- [23] L. Ruzicka, et al., *Experientia* 9, 357(1953);
A. Eschenmoset, et al., *Helv. Chim, Acta*, 38, 1890(1955)
- [24] 刘铸晋, *有机化学*, 81(1982).
- [25] a) K. Bock, et al., *Tetrahedron Lett.*, 1037(1973);
b) *ibid.*, *J. C. S. Perkin II*, 293 (1974);
c) *ibid.*, *Acta Ahem. Scand. B* 29, 258 (1975).
- [26] J. A. Schwarcz, et al., *Can. J. Chem.* 50, 3697
A. Allerhand, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2777(1971).
- [27] a) A. Neszmely, et al., *J. C. S. Chem. Comm.*, 97 (1976); *ibid.* 613 (1977).
b) K. Yamasaki, et al., *Tetrahedron Lett.*, 3965 (1976).
- [28] K. Tori, et al., *Tetrahedron Lett.* 1077 (1973).

THE APPLICATION OF ^{13}C NMR SPECTRA IN THE CHEMISTRY OF TRITERPENOIDS AND THEIR GLYCOSIDES

Gan Li-xian

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

Abstract In this review, ^{13}C NMR spectral assignments of triterpenoids and their glycosides and applications in the biosynthetic and stereochemical studies as well as structural elucidation are briefly described.

Key words ^{13}C NMR spectra; Triterpenoids; Triterpenoid glycosides; Glycosidation shifts; Substitution effects