

文章编号: 1000-4556(2006)04-0479-08

取代苯甲酸甲酯羰基 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移研究李临生<sup>1,2\*</sup>, 李利东<sup>2</sup>, 兰云军<sup>1</sup>, 熊 静<sup>1</sup>

(1. 温州大学浙江省皮革重点实验室, 浙江 温州 325027;

2. 陕西科技大学应用化学研究所, 陕西 咸阳 712081)

**摘 要:** 提出了计算取代苯甲酸甲酯类化合物羰基 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移的公式:  $\delta_{\text{cal}}(^{17}\text{O}) = 337.3 + \Delta o + \Delta m + \Delta p$ , 根据 52 种取代苯甲酸甲酯类化合物的 52 个羰基 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移数据, 通过线性回归法结合最小二乘法求得 22 个用于该公式的取代基参数, 回归检验表明采用该公式计算结果的置信度为 99.5%, 计算值与实验值的偏差  $\Delta\delta$  在 5.0 以内的  $\sim 100\%$ .

**关键词:**  $^{17}\text{O}$ -NMR; 化学位移; 取代基效应; 苯甲酸甲酯; 羰基

**中图分类号:** O482.53      **文献标识码:** A

早期的研究表明, 在取代苯甲酸酯、取代苯乙酮或取代硝基苯等芳环上带有含氧功能基的化合物中, 当该芳环的含氧功能基邻位上有较大的取代基时, 为减少空间位阻作用, 该含氧功能基平面会围绕它与芳环相连的  $\sigma$  键旋转而偏离芳环平面, 此时, 该含氧功能基平面与芳环平面的夹角称作扭角  $\theta$  (torsion angle),  $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ , 这种体系被称作“柔性”体系. 由于扭角  $\theta$  变化引起的含氧功能基 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移的变化可能有三种情况: 其一, 功能基的 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移受扭角变化的影响很小, 如取代乙酸苯酯类化合物; 其二, 功能基的 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移随扭角的增加向高场移动, 即产生屏蔽作用, 如取代 N-乙酰苯胺和 1, 2-二酮; 其三, 功能基的 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移随扭角的增加向低场移动, 即产生去屏蔽作用, 如取代硝基苯、取代苯乙酮等.

在芳酯中, 羰基 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移对电子效应的敏感性约是单键氧的两倍. 羰基 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移与扭角的相关斜率为 0.7, 相关系数  $r=0.997$ , 单键氧的  $\alpha\text{-C}$  与扭角  $\theta$  的相关斜率为 0.43, 相关系数  $r=0.992$ . 对一系列取代苯甲酸甲酯研究发现, 双键氧的 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移对扭角的变化更加敏感, 它与扭角的相关斜率约为单键氧与扭角

收稿日期: 2005-07-15; 收修改稿日期: 2006-01-19

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目(2003B17)

作者简介: 李临生(1941-), 男, 山东曹县人, 教授. 电话: 029-33579577, E-mail: llsgg@sina.com.

相关斜率的 1.6 倍<sup>[1,2]</sup>.

对 52 种取代苯甲酸甲酯类化合物的 52 个羰基<sup>17</sup>O-NMR 化学位移数据<sup>[1-8]</sup>的统计分析表明,采用线性回归法结合最小二乘法<sup>[9-11]</sup>可确定适于计算它们羰基<sup>17</sup>O-NMR 化学位移的公式(1):

$$\delta_{\text{cal}}(^{17}\text{O}) = 337.3 + \Delta o + \Delta m + \Delta p \quad (1)$$

式中  $\Delta o$ 、 $\Delta m$ 、 $\Delta p$  分别为苯甲酸甲酯苯环上在邻、间和对位上取代基的取代基参数(见表 1).

表 1 计算取代苯甲酸甲酯中羰基<sup>17</sup>O-NMR 化学位移时采用的取代基参数

Table 1 Substituent parameters adopted when calculating <sup>17</sup>O-NMR chemical shifts of carbonyl groups in substituted methyl benzoates

Substituents	Substituent parameters/ppm		
	$\Delta o^{(1)}$	$\Delta m^{(2)}$	$\Delta p^{(3)}$
-CH <sub>3</sub>	21.0	0.5	-2.6
-CH <sub>2</sub> Cl	-( <sup>4</sup> )	1.1	0.9
-CF <sub>3</sub>	-	3.0	5.7
-CN	-	3.7	7.3
-COCH <sub>3</sub>	-	1.6	4.8
-COOCH <sub>3</sub>	-	1.9	5.4
-F	-	2.6	-1.3
-Cl	21.6	3.2	1.0
-Br	-	3.1	1.3
-I	-	2.6	0.7
-NH <sub>2</sub>	-	-1.2	-14.5
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-1.0	-14.7
-NHCOCH <sub>3</sub>	-	1.6	-3.5
-N=NPh	-	2.2	4.8
-NO <sub>2</sub>	17.0	4.2	8.5
-OCH <sub>3</sub>	17.5	0.5	-6.7
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-	0.9	-7.3
-OCOCH <sub>3</sub>	-	1.2	-0.6
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-	3.1	6.9
-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-	3.3	6.5
-SO <sub>2</sub> F	-	5.7	10.1
-SO <sub>2</sub> Cl	-	5.7	10.6

(1)  $\Delta o$  表示处于待计算酯基邻位的原子或取代基的影响参数; (2)  $\Delta m$  表示处于待计算酯基间位的原子或取代基的影响参数; (3)  $\Delta p$  表示处于待计算酯基对位的原子或取代基的影响参数; (4) “-”表示目前尚无法确定的取代基参数.

以 52 种取代苯甲酸甲酯的 52 个羰基<sup>17</sup>O-NMR 化学位移数据为样本点对公式(1)作回归检验表明, 其置信度为 99.5%, 计算值与实验值的平均偏差为 0.02, 标准偏差为 0.69, 计算值与实验值的比较见附录. 其中计算值与实验值的偏差  $\Delta\delta$  在 1 以内的羰基<sup>17</sup>O-NMR 化学位移数据有 50 个(约占 96.2%), 在 3 以内的 51 个(约占 98.1%), 在 5 以内的 52 个(占 100%). 说明公式(1)能够比较准确地计算取代苯甲酸甲酯中羰基的<sup>17</sup>O-NMR 化学位移.

## 1 讨论

尽管公式(1)中包含的取代基或某些取代位的取代基参数还不很完全, 特别是由于取代苯甲酸甲酯属于“柔性”体系, 其多数邻位取代基的取代基参数不能确定, 但对大多空间作用较小的取代苯甲酸甲酯类化合物来说, 公式(1)的计算精度很好, 基本上可准确反映取代基对取代苯甲酸甲酯中羰基<sup>17</sup>O-NMR 化学位移影响的一般规律.

(1) 苯甲酸酯中羰基的<sup>17</sup>O-NMR 化学位移范围基本在 340 左右, 靠近脂肪酸羰基<sup>17</sup>O-NMR 化学位移的高场一侧, 说明其苯环对羰基产生了进一步的共轭屏蔽作用.

(2) 在苯环上邻位取代一般产生去屏蔽作用, 导致苯甲酸甲酯羰基<sup>17</sup>O-NMR 化学位移共振峰移向低场; F 和供电基的对位取代一般产生屏蔽作用, 吸电基的取代一般产生去屏蔽作用; 间位取代作用较弱; 对位取代基对取代苯甲酸酯羰基的<sup>17</sup>O-NMR 化学位移影响较强, 共轭作用看来发挥了主要作用; 邻位取代的影响主要是空间作用的结果.

(3) 将表 2 中的取代基参数与 Hammett 常数<sup>[12]</sup>比较, 可以得到:

$$\Delta m = 5.719\sigma_m + 0.1804, r = 0.91(18 \text{ 个数据点});$$

$$\Delta p = 18.187\sigma_p - 4.1759, r = 0.93(18 \text{ 个数据点});$$

$$\Delta o = 20.9854 - 4.5322\sigma_1 + 0.2800\sigma_R, r = 0.51(4 \text{ 个数据点});$$

$$\Delta m = 0.1519 + 5.8656\sigma_1 + 2.5164\sigma_R, r = 0.93(18 \text{ 个数据点});$$

$$\Delta p = -1.3618 + 12.2653\sigma_1 + 23.0886\sigma_R, r = 0.97(18 \text{ 个数据点}).$$

由上面的相关性可以看出, *o*-位取代的相关性较差, *m*-、*p*-位取代的相关性较好. 且 *m*-位取代中诱导效应的贡献略大于共轭效应, 而 *p*-位取代中共轭效应的贡献明显大于诱导效应. 这与前人研究的结果一致<sup>[6]</sup>.

(4) 以  $\Delta o(^{17}\text{O})$ 、 $\Delta m(^{17}\text{O})$ 、 $\Delta p(^{17}\text{O})$  分别表示取代基的邻、间、对位取代对苯甲酸甲酯中羰基<sup>17</sup>O-NMR 化学位移的影响参数, 以  $\Delta o(^1\text{H})$ 、 $\Delta m(^1\text{H})$ 、 $\Delta p(^1\text{H})$  分别表示取代基的邻、间、对位取代对苯环上芳氢<sup>1</sup>H-NMR 化学位移的影响参数<sup>[13]</sup>, 比较两者可以发现:

$$\Delta o(^{17}\text{O}) = 1.5194\Delta o(^1\text{H}) + 19.416, r = 0.39(4 \text{ 个数据});$$

$$\Delta m(^{17}\text{O}) = -6.126\Delta m(^1\text{H}) + 1.9109, r = 0.48(15 \text{ 个数据});$$

$$\Delta p(^{17}\text{O}) = -22.409\Delta p(^1\text{H}) + 0.945, r = 0.98(13 \text{ 个数据}).$$

由上面的相关性可以看出, 邻、间位的相关性很差, 对位的相关性较好. 且对位相关性的斜率为负值, 说明, 取代基对位取代时对苯甲酸甲酯中羰基<sup>17</sup>O-NMR 化学位移的影响与它对苯环上芳氢<sup>1</sup>H-NMR 化学位移的影响方向相反.

(5) 以  $\Delta o(^{17}\text{O})$ 、 $\Delta m(^{17}\text{O})$ 、 $\Delta p(^{17}\text{O})$  分别表示取代基的邻、间、对位取代对苯甲酸甲酯中羰基<sup>17</sup>O-NMR 化学位移的影响参数, 以  $\Delta o(^{13}\text{C})$ 、 $\Delta m(^{13}\text{C})$ 、 $\Delta p(^{13}\text{C})$  分别表示取

代基的邻、间、对位取代对苯环上芳碳的 $^{13}\text{C}$ -NMR 化学位移的影响参数 $^{[14]}$ , 比较两者有如下关系:

$$\Delta o(^{17}\text{O}) = 0.2603\Delta o(^{13}\text{C}) + 20.46, r = 0.78, 4 \text{ 个数据点};$$

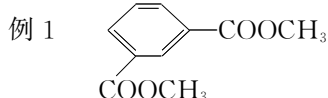
$$\Delta m(^{17}\text{O}) = 0.8346\Delta m(^{13}\text{C}) + 1.2261, r = 0.30, 16 \text{ 个数据点};$$

$$\Delta p(^{17}\text{O}) = 1.2791\Delta p(^{13}\text{C}) + 1.7045, r = 0.97, 15 \text{ 个数据点}.$$

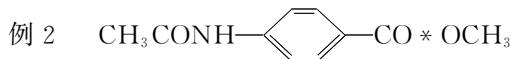
由上面的相关性可以看出, 对位取代的相关性明显优于邻、间位取代的相关性, 且对位取代的相关性斜率为正值, 说明, 取代基对位取代时对苯甲酸甲酯中羰基 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移的影响与它对苯环上芳碳的 $^{13}\text{C}$ -NMR 化学位移的影响方向相同.

这些结果表明取代苯甲酸甲酯中羰基 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移影响的一般规律与取代苯甲酸相仿.

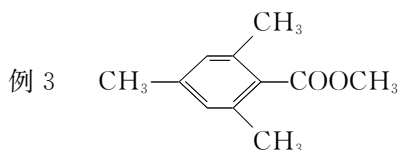
## 2 应用举例



$$\delta_{\text{cal}}(^{17}\text{O}) = 337.3 + \Delta m(-\text{COOCH}_3) = 337.3 + 1.9 = 339.2 \text{ (文献值 } 339.2\text{)}.$$



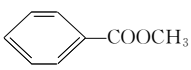
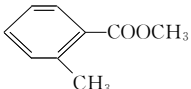
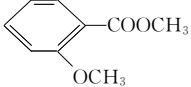
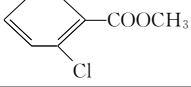
$$\delta_{\text{cal}}(^{17}\text{O}) = 337.3 + \Delta p(-\text{NHCOCH}_3) = 337.3 - 3.5 = 333.8 \text{ (文献值 } 333.8\text{)}.$$



$$\delta_{\text{cal}}(^{17}\text{O}) = 337.3 + 2 \times \Delta o(-\text{CH}_3) + \Delta p(-\text{CH}_3) = 337.3 + 2 \times 21.0 - 2.6 = 376.7 \text{ (文献值 } 376.0\text{)}.$$

### 附录 取代苯甲酸甲酯羰基 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移

Appendix  $^{17}\text{O}$ -NMR chemical shifts of carbonyls in substituted Methyl Benzoates

No	Compound	$\delta_{\text{exp}}^{(1)}$	Ref	$\delta_{\text{cal}}^{(2)}$	$\Delta\delta^{(3)}$
1		337.3 <sup>a</sup> , 340.0 <sup>b</sup> , 356.0 <sup>d</sup> , 341.3 <sup>c</sup>	[1-4, 7]	337.3	0.0
2		359.0 <sup>b</sup>	[1, 2, 4]	358.3	0.7
3		354.8 <sup>c</sup>	[1, 8]	354.8	0.0
4		358.9 <sup>c</sup>	[1, 8]	358.9	0.0

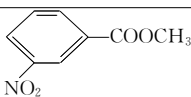
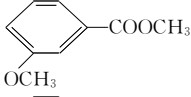
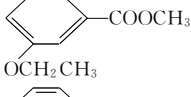
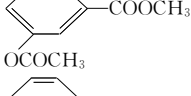
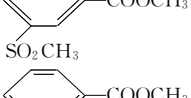
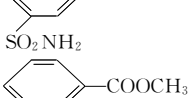
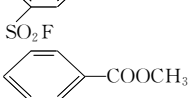
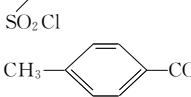
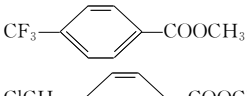
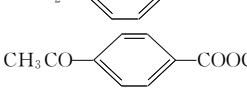
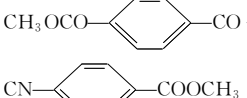
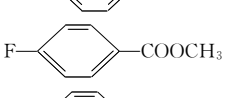
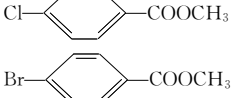
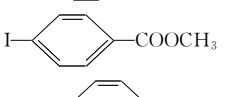
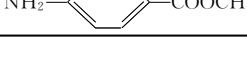
## 续附录

## Continuation of the Appendix

No	Compound	$\delta_{\text{exp}}^{(1)}$	Ref	$\delta_{\text{cal}}^{(2)}$	$\Delta\delta^{(3)}$
5		354.3 <sup>c</sup>	[1, 8]	354.3	0.0
6		337.1 <sup>a</sup> , 339.0 <sup>b</sup>	[4, 6]	337.8	-0.7
7		340.3 <sup>a</sup>	[6]	340.3	0.0
8		338.4 <sup>a</sup>	[6]	338.4	0.0
9		338.9 <sup>a</sup>	[6]	338.9	0.0
10		339.2 <sup>a</sup>	[6]	339.2	0.0
11		341.0 <sup>a</sup>	[6]	341.0	0.0
12		339.9 <sup>a</sup>	[6]	339.9	0.0
13		340.5 <sup>a</sup> , 333.9 <sup>d</sup>	[1, 6, 8]	340.5	0.0
14		340.4 <sup>a</sup>	[6]	340.4	0.0
15		339.9 <sup>a</sup>	[6]	339.9	0.0
16		336.1 <sup>a</sup>	[6]	336.1	0.0
17		336.3 <sup>a</sup>	[6]	336.3	0.0
18		338.9 <sup>a</sup>	[6]	338.9	0.0
19		339.5 <sup>a</sup>	[6]	339.5	0.0

## 续附录

## Continuation of the Appendix

No	Compound	$\delta_{\text{exp}}^{(1)}$	Ref	$\delta_{\text{cal}}^{(2)}$	$\Delta\delta^{(3)}$
20		341.5 <sup>a</sup> , 329.9 <sup>d</sup>	[1, 6, 8]	341.5	0.0
21		337.8 <sup>a</sup> , 329.1 <sup>d</sup>	[6, 8]	337.8	0.0
22		338.2 <sup>a</sup>	[6]	338.2	0.0
23		338.5 <sup>a</sup>	[6]	338.5	0.0
24		340.4 <sup>a</sup>	[6]	340.4	0.0
25		340.6 <sup>a</sup>	[6]	340.6	0.0
26		343.0 <sup>a</sup>	[6]	343.0	0.0
27		343.0 <sup>a</sup>	[6]	343.0	0.0
28		334.7 <sup>a</sup> , 339.0 <sup>b</sup>	[1, 2, 6]	334.7	0.0
29		343.0 <sup>a</sup> , 346.8 <sup>c</sup>	[1, 6]	343.0	0.0
30		338.2 <sup>a</sup>	[6]	338.2	0.0
31		342.1 <sup>a</sup>	[6]	342.1	0.0
32		342.7 <sup>a</sup>	[6]	342.7	0.0
33		344.6 <sup>a</sup> , 348.3 <sup>c</sup>	[1, 6]	344.6	0.0
34		336.0 <sup>a</sup> , 340.6 <sup>c</sup>	[1, 6]	336.0	0.0
35		338.3 <sup>a</sup> , 331.5 <sup>d</sup>	[6, 8]	338.3	0.0
36		338.6 <sup>a</sup>	[6]	338.6	0.0
37		338.0 <sup>a</sup>	[6]	338.0	0.0
38		322.8 <sup>a</sup>	[6]	322.8	0.0

## 续附录

## Continuation of the Appendix

No	Compound	$\delta_{\text{exp}}^{(1)}$	Ref	$\delta_{\text{cal}}^{(2)}$	$\Delta\delta^{(3)}$
39		322.6 <sup>a</sup>	[6]	322.6	0.0
40		333.8 <sup>a</sup>	[6]	333.8	0.0
41		342.1 <sup>a</sup>	[6]	342.1	0.0
42		345.8 <sup>a</sup> , 336.1 <sup>d</sup> , 350.0 <sup>e</sup>	[1, 6, 8]	345.8	0.0
43		330.6 <sup>a</sup> , 328.4 <sup>d</sup> , 335.0 <sup>e</sup>	[1, 6, 8]	330.6	0.0
44		330.0 <sup>a</sup>	[6]	330.0	0.0
45		336.7 <sup>a</sup>	[6]	336.7	0.0
46		344.2 <sup>a</sup>	[6]	344.2	0.0
47		343.8 <sup>a</sup>	[6]	343.8	0.0
48		347.4 <sup>a</sup>	[6]	347.4	0.0
49		347.9 <sup>a</sup>	[6]	347.9	0.0
50		377.0 <sup>b</sup>	[1, 2, 4]	379.3	-2.3
51		363.0 <sup>b</sup>	[1, 2, 4]	358.8	4.2
52		376.0 <sup>b</sup>	[1, 2, 4]	376.7	-0.7

(1)  $\delta_{\text{exp}}$  表示待计算取代苯甲酸甲酯中羰基<sup>17</sup>O 化学位移的测量值; (2)  $\delta_{\text{cal}}$  表示待计算取代苯甲酸甲酯中羰基<sup>17</sup>O 化学位移的计算值; (3)  $\Delta\delta$  表示待计算取代苯甲酸甲酯中羰基<sup>17</sup>O 化学位移的测量值与计算值的差值;

a. 乙腈溶液, 常温; b. 乙腈溶液, 75 °C; c. DMSO 溶液, 常温; d. DMSO 溶液, 80 °C; e. 丙酮溶液, 常温.

## 参考文献:

- [1] Boykin D W. <sup>17</sup>O NMR spectroscopy in organic chemistry[M]. Boca Raton: CRC Press, 1991.
- [2] Baumstark A L, Balakrishnan F, Dotrong M, *et al.* <sup>17</sup>O NMR Spectroscopy: Torsion Angle Relationships in Aryl Carboxylic Esters, Acids, and Amides[J]. J Am Chem Soc, 1987, 109(4): 1 059-1 062.
- [3] Boykin D W, Baumstark A L. <sup>17</sup>O NMR Spectroscopy: Assessment of steric Perturbation of Structure in Organic Compounds[J]. Tetrahedron, 1989, 45(12): 3 613-3 651.

- [4] Baumstark A L, Boykin D W.  $^{17}\text{O}$  NMR Spectroscopy: Applications to Structural Problems in Organic Chemistry[A]. See Baumstark A L. Advances in Oxygenated Processes[C]. Greenwich, Conn: JAI Press, 1991.
- [5] Dahn H, Pechy P, Van Toan V, *et al.*  $^{17}\text{O}$  NMR Spectra of Carbonyl Compounds ArCOX: Influence of Groups X on the Polarity of the Carbonyl Group [J]. Magn Reson Chem, 1997, 35(9): 589–592.
- [6] Exner O, Dahn H, Pechy P, *et al.* Correlation of Oxygen-17 Substituent-induced Chemical Shifts; meta- and para-Substituted Methyl Benzoates [J]. Magn Reson Chem, 1992, 30(5): 381–386.
- [7] Dahn H, Pechy P, Van Toan V, *et al.*  $^{17}\text{O}$  NMR Spectroscopy of Benzoyl Compounds Y–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–COX: Sensitivity to Ring Substituents as a Measure of the Electron Demand of the Carbonyl Group [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1990, 29(6): 647–648.
- [8] Monti D, Orsini F, Rice G S, *et al.* Oxygen-17 NMR Spectroscopy: Effect of Substituents on Chemical Shifts for *o*-, *m*-, *p*-Substituted Benzoic Acids, Phenylacetic and Methyl Benzoates [J]. Spectrosc Lett, 1986, 19(2): 91–99.
- [9] Li Li-dong (李利东), Li Lin-sheng (李临生). Study of  $^{17}\text{O}$ -NMR Chemical Shifts of Substituted Methylphenylether (取代苯甲醚的 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移研究) [J]. Chinese J Magn Reson (波谱学杂志), 2002, 19(3): 289–292.
- [10] Li Li-dong (李利东), Li Lin-sheng (李临生). Study of  $^{17}\text{O}$ -NMR Chemical Shifts of Chained Aliphatic Ethers (链状脂肪醚的 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移研究) [J]. Chinese J Magn Reson (波谱学杂志), 2002, 19(4): 385–390.
- [11] Li Li-dong (李利东), Li Lin-sheng (李临生). Study of  $^{17}\text{O}$ -NMR Chemical Shifts of Hydroxy Contained Compounds (含羟基化合物的 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移研究) [J]. Chinese J Magn Reson (波谱学杂志), 2002, 19(2): 115–123.
- [12] Isaacs N S. Physical Organic Chemistry (2nd ed)[M]. London: Addison Wesley Longman, 1995.
- [13] Zhao Tian-zeng (赵天增). H-NMR Spectroscopy (核磁共振氢谱) [M]. Beijing (北京): Beijing University Press (北京大学出版社), 1983.
- [14] Shen Qi-feng (沈其丰). C-NMR Spectroscopy (核磁共振碳谱) [M]. Beijing (北京): Beijing University Press (北京大学出版社), 1988.

## Calculation of $^{17}\text{O}$ -NMR Chemical Shifts of Carbonyl Groups in Substituted Methyl Benzoates

LI Lin-sheng<sup>1,2\*</sup>, LI Li-dong<sup>2</sup>, LAN Yun-jun<sup>1</sup>, XIONG Jing<sup>1</sup>

(1. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Leather, Wenzhou University, Wenzhou 325027, China;

2. Institute of Applied Chemistry, Shaanxi University of Science and Technology, Xianyang 712081, China)

**Abstract:** An equation:  $\delta_{\text{cal}}(^{17}\text{O}) = 337.3 + \Delta o + \Delta m + \Delta p$  for calculating  $^{17}\text{O}$  chemical shifts of carbonyl groups in substituted methyl benzoates was provided. Twenty two substituent parameters are obtained with least-square linear regression. Experimentally measured  $^{17}\text{O}$  chemical shifts from fifty two substituted methyl benzoates were used as the test set to examine the accuracy of the calculated results. The confidence limit was found to be 99.5 % and calculating errors  $\Delta\delta$  for all compounds were less than 5.0.

**Key words:**  $^{17}\text{O}$  NMR, chemical shift, substituent effects, methyl benzoate, carbonyl

\* Corresponding author; Li Lin-sheng, Tel:029-33579577, E-mail:llsgg@sina.com.