

## 核磁共振

1. 解:

$$\frac{n_{\text{高}}}{n_{\text{低}}} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} = e^{\frac{h\nu}{kT}} = e^{\frac{6.63 \times 10^{-34} \times 300 \times 10^6}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}} = e^{-480 \times 10^{-5}} = 0.99995$$

2. 解:

$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ , 故  $\nu \propto B_0$ , 因为 1.4092T 相当于 60MHz, 故有:

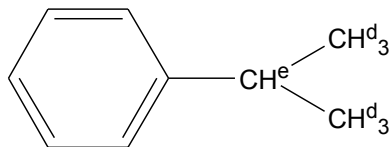
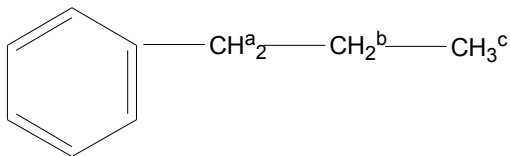
$$\frac{1.4092}{60} = \frac{B_0}{800}, \text{ 可求得: } B_0 = 18.79\text{T}.$$

4. 解:

化学位移值  $\delta$  与仪器的频率无关,  $\delta = \frac{\nu_{\text{样}} - \nu_{\text{标}}}{\nu_{\text{标}}} = \frac{90}{60} = 1.5$ , 当  $\nu_{\text{标}} = 90\text{ MHz}$

时,  $\Delta\nu = 1.5 \times 90 = 135\text{ MHz}$ 。

5. 解:



共有 5 个峰组。

对于苯环上的氢, 在  $\delta = 7.3$  左右, 为一个中间高, 两边低大峰。

a 位 H 为粗 3 重峰, b 位 H 为 4×3 重峰。c 位 H 为 3 重峰, 与 d 位 H 的 2 重峰在  $\delta = 1.0$  处重叠, e 位 H 为 7 重峰。

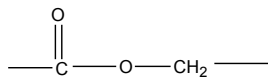
6. 解:

不饱和度  $U = 11 - \frac{14}{2} + 1 = 5$ , 可能存在苯环。

各峰峰面积之比为 2: 2: 4: 6, 正好为分子中 H 原子总数。

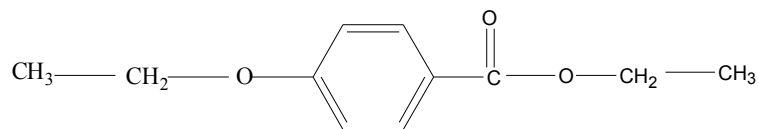
低场处对称四重峰说明了对位二取代苯环的存在。

$\delta = 4.2$  处的两个  $-\text{CH}_2-$  应该与杂原子相连, 可能为  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  或



$\delta=1.3$  处的六个氢表现为两组三重峰，应为两个 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 基团。

综上，化合物的结构式应为下式：



7. 解：

从分子式可算出该化合物的不饱和度为：

$$U=12+1-\frac{17-1}{2}=5, \text{ 可能含有苯环或吡啶环。}$$

从积分曲线可知各峰组氢原子数之比为 1:1:1:1:2:8:3，其数值之和正好与分子式中氢原子数目符合。

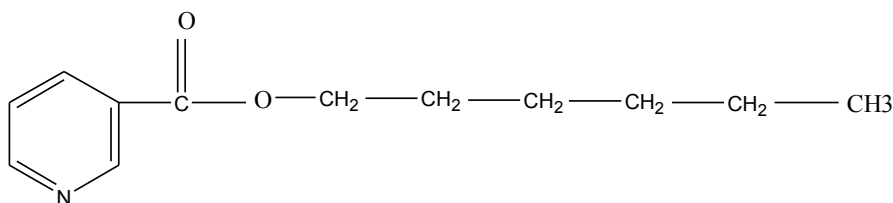
因低场部分四个氢的化学位移值在 7.55-9.55 之间，考虑可能为吡啶环。

把从低场到高场的 7 个峰组编号为：a, b, c, d, e, f, g. 由峰 a 的位置和峰形可

判断吡啶环为  $\beta$  取代。峰组 f, g 显示了长程虚假耦合的存在，可能含有官能团  $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 。

峰组 e 所对应的  $-\text{CH}_2-$  应该为  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-$  的连接方式，才能产生 4.5 的化学位移。

综上，该化合物的结构式可能为：



进一步分析峰组 b、c 和 d，其耦合裂分情况与上式相符合。

8. 解：

从高场到低场的 9 个峰组依次标记为 a, b, c, d, e, f, g, h, i.

h, i 的复杂谱线可看做左右对称两组峰，从积分曲线知它们各对应两个氢。

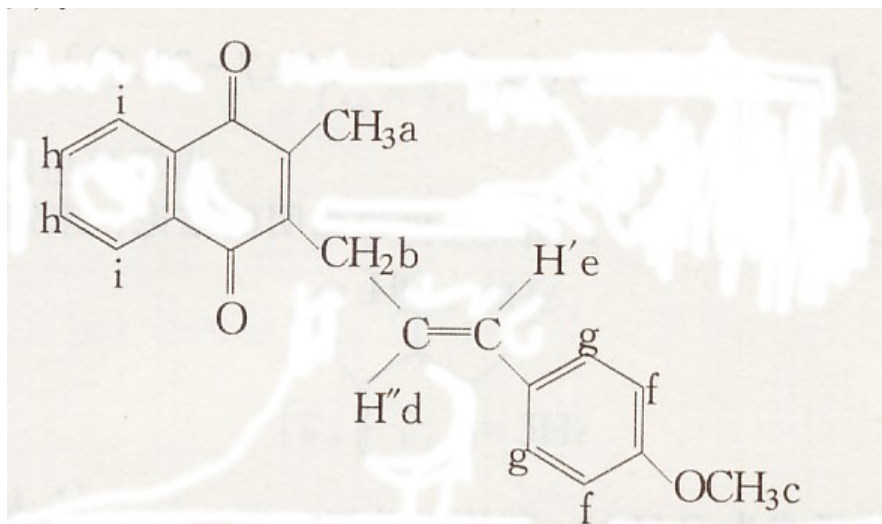
应为苯环邻位二取代后的四个氢原子。

g, f 的谱线粗看为对称四重峰，对应四个氢，应为苯环对位二取代后的四个

氢。

其余峰组较简单。

综上，指认结果如下：



9. 解：

$$\text{不饱和度 } U = 5 + 1 - \frac{8}{2} = 2$$

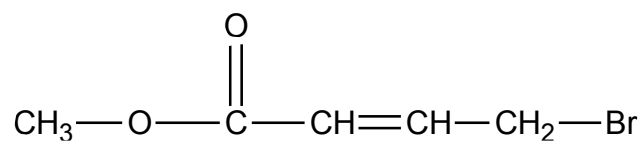
由氢谱积分曲线可知，从低场到高场对应的氢原子数之比为：1:1:2:3，与分子式符合。

由碳谱可知，分子中各碳原子为  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}-$ 、 $-\text{C}-$

从氢谱看， $\delta=3.8$  处对应的单峰应为  $-\text{CH}_3$ ，且应为  $-\text{OCH}_3$

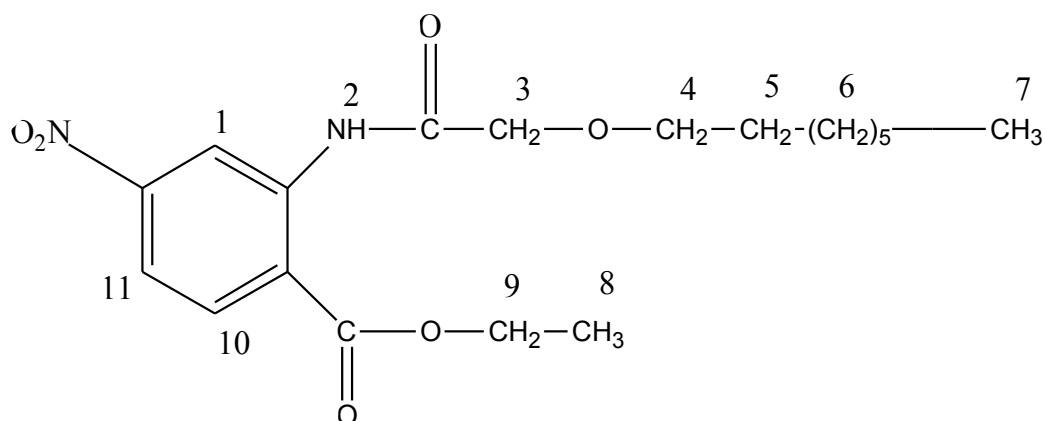
氢谱中， $\delta=6.0-7.0$  对应  $-\text{CH}=\text{CH}-$  的结构，其中  $\delta=6.0$  处为双峰，说明该氢只有一个邻碳氢。而  $\delta=7.0$  处为多重峰，说明它连接  $-\text{CH}_2-$ 。 $\delta=4.0$  处的  $-\text{CH}_2-$  基团为双峰，说明它一端连  $-\text{CH}-$ ，由其碳谱位置可知其连接 Br 原子。

综上，分子的结构式应为：



10. 解:

对各组氢原子进行如下编号:



首先进行大致判断, 1 号氢应为 $\delta=7.3$  处的单峰; 2 号氢为活泼氢, 化学位移较大, 单峰。3 号氢应为单峰,  $\delta$  应在 4 左右; 4 号氢 $\delta$  应为 4 左右的 3 重峰。5 号氢和 6 号氢构成强耦合体系, 7 号氢为畸变的三重峰。8 号氢为三重峰, 9 号氢为 4 重峰,  $\delta$  为 4 左右。10 和 11 号氢应为低场的三重峰。

第一步, 指认单峰:  $\delta=9.7$  左右的峰, 对应 2 号氢,  $\delta=7.3$  的单峰, 对应 1 号氢。 $\delta=4.1$  的峰, 对应 3 号氢。

第二步, 对于苯环上的氢, 根据苯环上各取代基的化学位移值, 可得到如下结果:

$\delta=7.9$  的双峰, 对应 11 号氢,  $\delta=8.2$  的双峰对应 10 号氢。

第三步, 进行二维相干分析, 可以得到如下结论:

$\delta=0.9$  的峰对应 7 号氢,  $\delta=1.4\sim 1.5$  的峰对应 6 号氢,  $\delta=1.5$  的峰较高, 还应对应其他基团。

$\delta=1.7$  的峰对应 5 号氢, 根据它与 $\delta=3.6$  处峰的耦合情况可知后者对应 4 号氢。现在只剩下 8 号和 9 号氢没有指认, 因 $\delta=1.5$  的峰较高, 可能含有 8 号氢, 而 $\delta=1.5$  的峰与 $\delta=4.5$  的峰有耦合, 说明 $\delta=4.5$  的峰对应 9 号氢。

综上所述, 各氢的化学位移值如下表:

编号	化学位移	编号	化学位移
----	------	----	------

1	7.3	7	0.9
2	9.7	8	1.5
3	4.1	9	4.5
4	3.6	10	8.2
5	1.7	11	7.9
6	1.4~1.5		