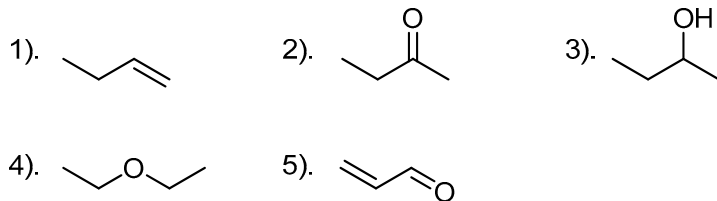


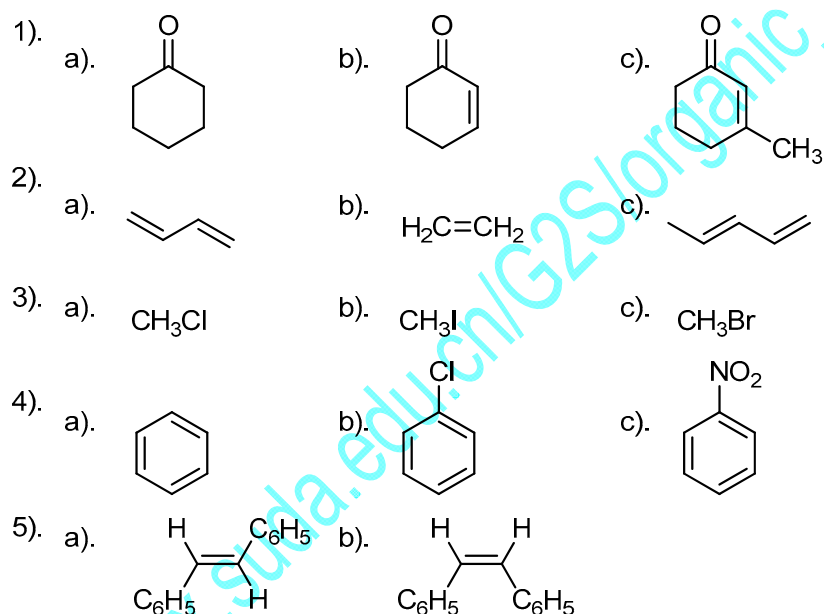
第八章 现代物理实验方法在有机化学中的应用

1. 指出下列化合物能量最低的电子跃迁的类型。



解答: (1) $\pi \rightarrow \pi^*$ (2) $n \rightarrow \sigma^*$ (3) $n \rightarrow \pi^*$ (4) $n \rightarrow \sigma^*$ (5) $\pi \rightarrow \pi^*$

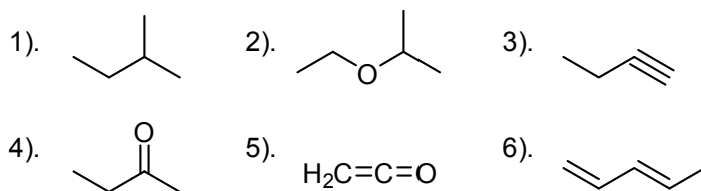
2. 按紫外吸收波长长短的顺序, 排列下列各组化合物:



解答: 紫外光吸收波长由长到短的顺序为

- 1). $\text{C} > \text{B} > \text{A}$, 共轭体系越大, 共轭体系上的助色基团越多, 紫外吸收波长越长
- 2). $\text{C} > \text{A} > \text{B}$;
- 3). $\text{B} > \text{C} > \text{A}$;
- 4). $\text{C} > \text{B} > \text{A}$;
- 5). $\text{A} > \text{B}$, 前者分子共平面性强于后者, 共轭程度高.

3. 指出哪些化合物可在近紫外区产生吸收带:



解答：只有孤立双键或叁键的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁以及共轭体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁才能在近紫外区(波长 $> 200\text{nm}$) 产生吸收带。由于化合物(1)、(2)、(3)中都没有这些跃迁，所以可以预测，可在近紫外区产生吸收带的是(4)、(5)和(6)。

4. 图 8-34 和图 8-35 分别是乙酸乙酯和 1-己烯的红外光图，试识别各图的主要吸收峰。

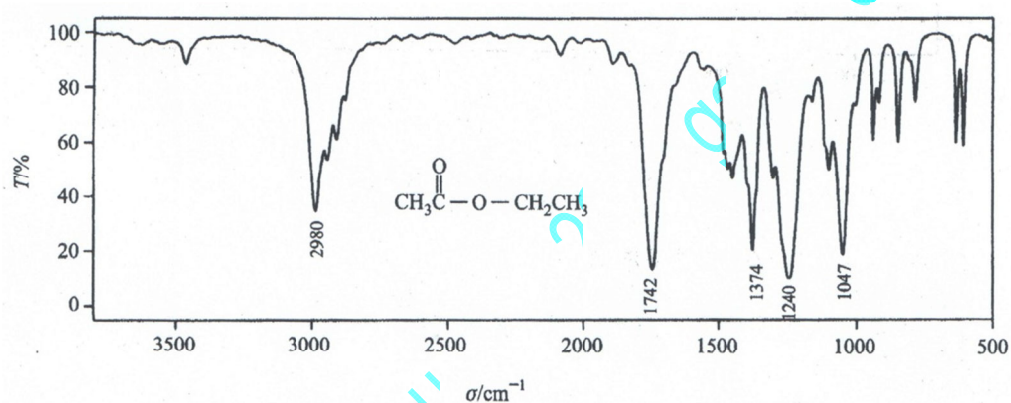


图 8-34 乙酸乙酯的 IR 图

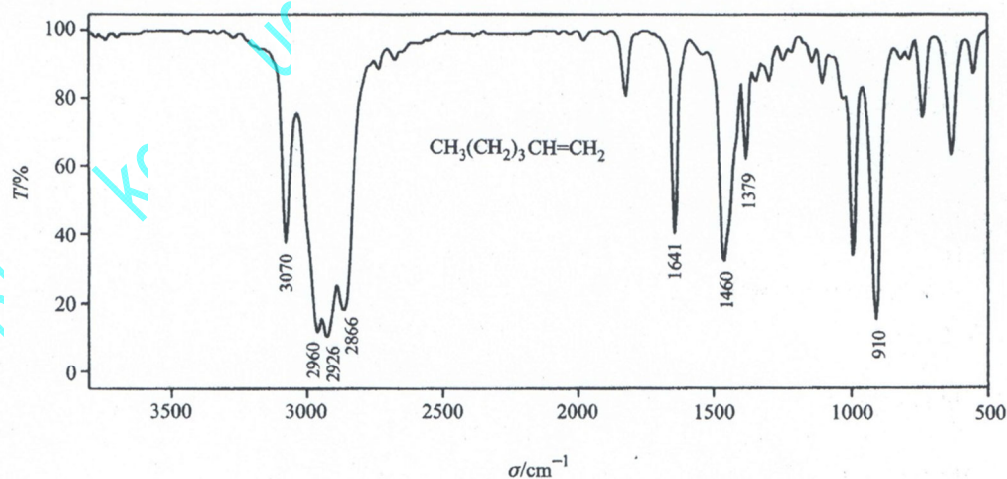


图 8-35 1-己烯的 IR 图

解答：(1). 乙酸乙酯的红外谱图中：

2980cm^{-1} ：甲基、亚甲基的伸缩振动产生的吸收峰；

1742cm^{-1} ：C=O 伸缩振动产生的吸收峰；

1374cm^{-1} : 弯曲振动产生的吸收峰;

1240cm^{-1} : 羰基—O 的伸缩振动产生的吸收峰;

1047cm^{-1} : 烷基—O 的伸缩振动产生的吸收峰;

(2). 1-己烯的红外谱图中:

3070cm^{-1} : $=\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动产生的吸收峰;

2960cm^{-1} : 甲基 $\text{C}-\text{H}$ 的不对称伸缩振动吸收峰;

2926cm^{-1} : 亚甲基 $\text{C}-\text{H}$ 的不对称伸缩振动吸收峰;

2866cm^{-1} : $\text{C}-\text{H}$ 的对称伸缩振动吸收峰;

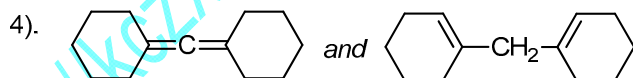
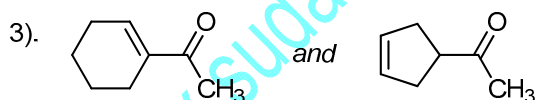
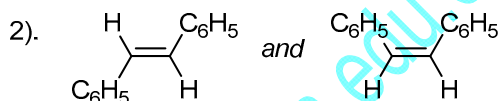
1641cm^{-1} : $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰;

1460cm^{-1} : CH_2 的面内弯曲振动吸收峰;

1379cm^{-1} : CH_3 的面内弯曲振动吸收峰;

910cm^{-1} : $\text{RCH}=\text{CH}_2$ 式烯烃 $\text{C}-\text{H}$ 的面外弯曲振动吸收峰;

5. 指出如何应用红外光谱来区分下列各对异构体:



解答:

(1). 2-丁烯在 $1600\sim 1700\text{cm}^{-1}$ 附近有羰基和 $\text{C}=\text{C}$ 的吸收峰; 2-丁烯醇在 3500cm^{-1} 附近有 $\text{O}-\text{H}$ 吸收峰, 在 2100cm^{-1} 附近有 $\text{C}\equiv\text{C}$ 吸收峰;

(2). 反-1,2-二苯基乙烯在 980cm^{-1} 附近有强吸收峰, 而顺-1,2-二苯基乙烯只在 $730\sim 650\text{cm}^{-1}$ 附近有弱的吸收峰;

- (3). 前者有共轭结构，羰基峰红移到 1700cm^{-1} 附近，而后者无共轭结构，羰基峰在 1720cm^{-1} 附近。
- (4). 前者在 1950cm^{-1} 附近有丙二烯的特征吸收，后者的 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰在 1640cm^{-1} 附近。
- (5). 前者由于共轭的影响，在 1930cm^{-1} 附近有丙二烯的特征吸收，而后者在 2000cm^{-1} 以上无吸收。

6. 化合物 E，分子式为 C_8H_6 ，可使 $\text{Br}_2\text{-CCl}_4$ 溶液褪色，用硝酸银氨溶液处理，有白色沉淀生成，E 的红外光谱如图 8-36 所示。E 的结构是什么？

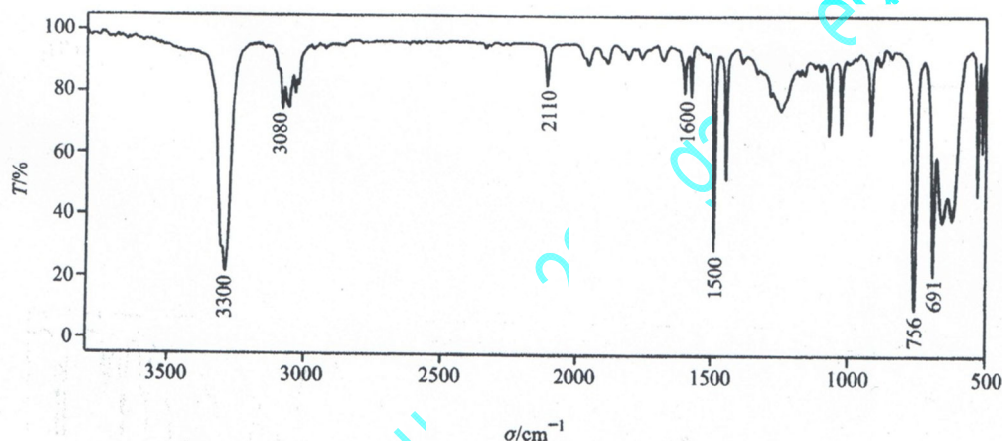


图 8-36 化合物 E 的 IR 图

解答：不饱和度 $U = 8 + 1 + 0.5 \times (0 - 6) = 6 > 4$ ，因此化合物结构中可能有苯环，根据实验事实推断，该化合物可能的结构为：苯乙炔。

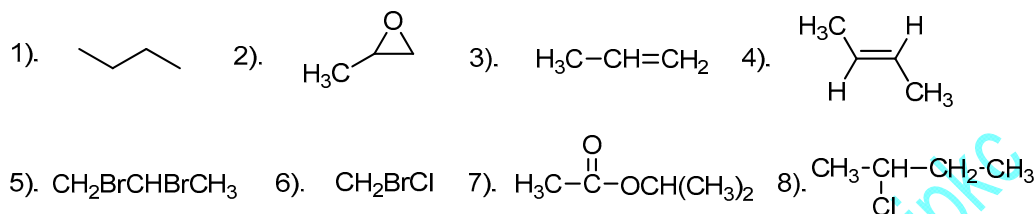
其红外谱图中在： 3300cm^{-1} 为 $\equiv\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰， 3080cm^{-1} 为苯环氢的伸缩振动吸收峰， 2110cm^{-1} 为 $\text{C}\equiv\text{C}$ 吸收峰， 1600cm^{-1} 和 1500cm^{-1} 为苯环骨架振动吸收峰， 756cm^{-1} 和 691cm^{-1} 的吸收峰说明苯环为单取代，所以可以肯定化合物的判定结构。

7. 试解释下列现象：乙醇以及乙二醇四氯化碳浓溶液的红外光谱在 3350cm^{-1} 处都有一个宽的 O-H 吸收带。当用四氯化碳稀释这两种醇溶液时，乙二醇的这个吸收带不变，而乙醇光谱的这个带被在 3600cm^{-1} 一个尖峰所代替。

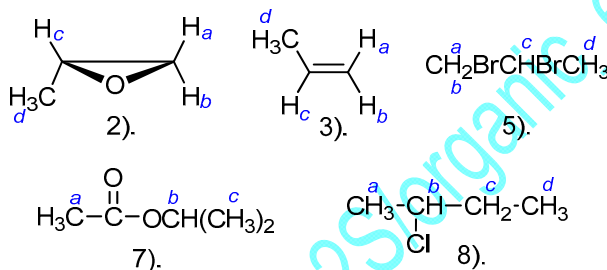
解答：在浓溶液中，乙醇分子间距离较小，形成了分子间氢键，而乙二醇分子中则存在分子内氢键，所以二者出现缔合氢键吸收峰；而在稀溶液中，乙

醇分子中的氢键被减弱，所以在 3600cm^{-1} 附近出现吸收峰，而乙二醇分子中氢键依然存在，所以吸收峰位置不变。

8. 预计下列每个化合物将有几个核磁共振信号？



解答：



- (1). 存在两种质子 CH_2 和 CH_3 ，故有两组 ^1H NMR 吸收信号。(2). 四组 ^1H NMR 吸收信号： H_a : 二重峰， H_b : 二重峰， H_c : 多重峰， H_d : 二重峰；
 (3). 四组 ^1H NMR 吸收信号：甲基为二重峰，其他裂分为多重峰。

9. 写出具有下列分子式但仅有一个核磁共振信号的化合物结构式：

- (1). C_5H_{12} (2). C_3H_6 (3). $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
 (4). C_3H_4 (5). $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ (6). C_4H_6
 (7). C_8H_{18} (8). $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$

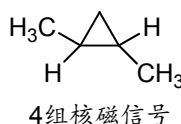
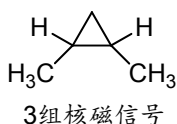
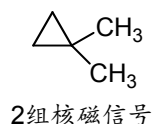
解答：

- (1). $\text{C}(\text{CH}_3)_4$;
 (2). 不饱和度为 1，所有氢原子等同，所以该化合物为环丙烷；
 (3). CH_3OCH_3 ;
 (4). 不饱和度为 2，所有氢原子等同，所以该化合物为丙二烯；
 (5). $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$;
 (6). 不饱和度为 2，所有氢原子等同，所以该化合物为 2-丁炔；
 (7). $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$;

(8). $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CH}_3$.

10. 二甲基环丙烷有三个异构体，分别给出 2, 3 和 4 个核磁共振信号，试画出这三个异构体的构型式。

解答：



11. 按化学位移 δ 值的大小，将下列每个化合物的核磁共振信号排列成序。

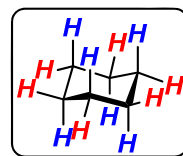
- (1). $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2). $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (3). $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
 (4). $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (5). $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (6). $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
 (7). $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ (8). $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

解答：

- (1) $\delta\text{CH}_2 > \delta\text{CH}_3$;
 (2) $\delta=\text{CH} > \delta\text{CH}_3$;
 (3) $\delta\text{CH}_2 > \delta\text{CH}_3$;
 (4) $\delta\text{C}_6\text{H}_5 > \delta\text{ArCH}_2 > \delta\text{CH}_2 > \delta\text{CH}_3$;
 (5) $\delta\text{CHCl}_2 > \delta\text{CH}_2\text{Cl}$;
 (6) $\delta\text{CH}_2\text{Cl} > \delta\text{CH}_2\text{Br} > \delta\text{CH}_2$;
 (7) $\delta\text{CHO} > \delta\text{CH}_3$;
 (8) $\delta\text{OCH}_2 > \delta\text{CH}_3\text{CO} > \delta\text{CH}_3$.

12. 在室温下，环己烷的核磁共振谱只有一个信号，但在 -100°C 时分裂成两个峰。试解释环己烷在这两种不同温度下的 NMR 图。

环己烷在常温，主要按照椅实构象存在。构象中存在六个 a 键和六个 e 键：常温下，通过转环作用，这六种氢原子可以快速互相转化而达到平衡，所以只有一组信号；但当温度降低时，转环作用大大减慢，两种键达到不平衡，所以会产生两组信号。



13. 化合物 A, 分子式为 C_9H_{12} , 图 8-37 和图 8-38 分别是它的核磁共振谱和红外光谱, 写出 A 的结构。

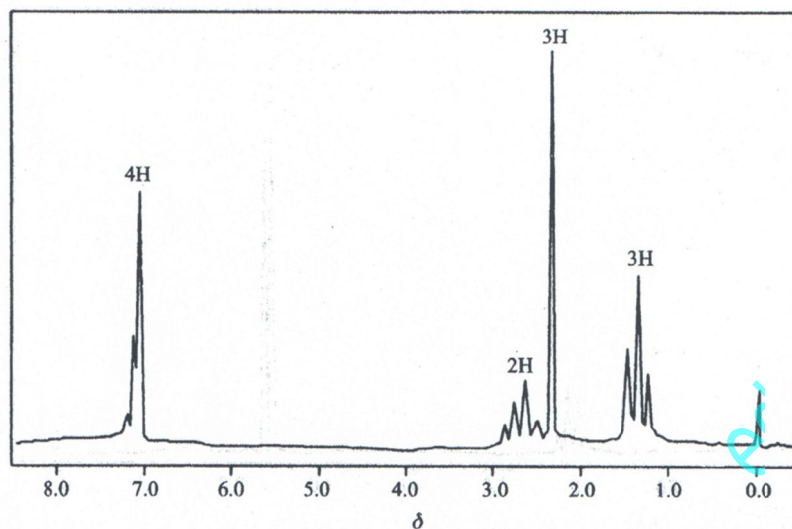


图 8-37 化合物 A 的 1H NMR 图 (60 MHz)

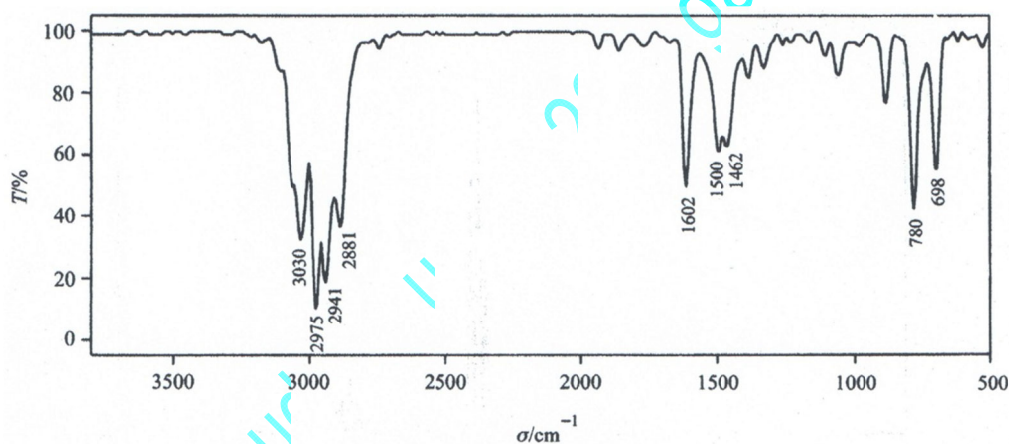


图 8-38 化合物 A 的 IR 图

解答:

不饱和度 $U=9+1+0.5\times(0-12)=4$, 所以有苯环存在;

IR 中, 3030cm^{-1} 、 1602cm^{-1} 和 1602cm^{-1} 处的吸收峰也证明了苯环的存在;

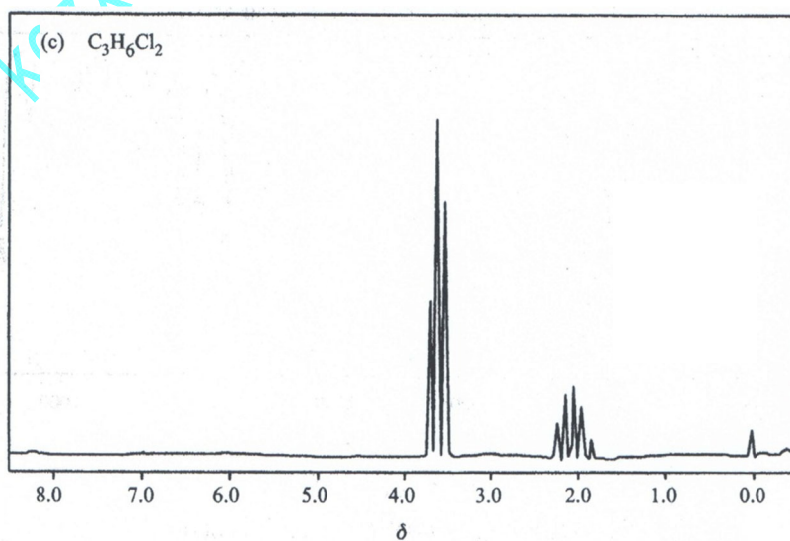
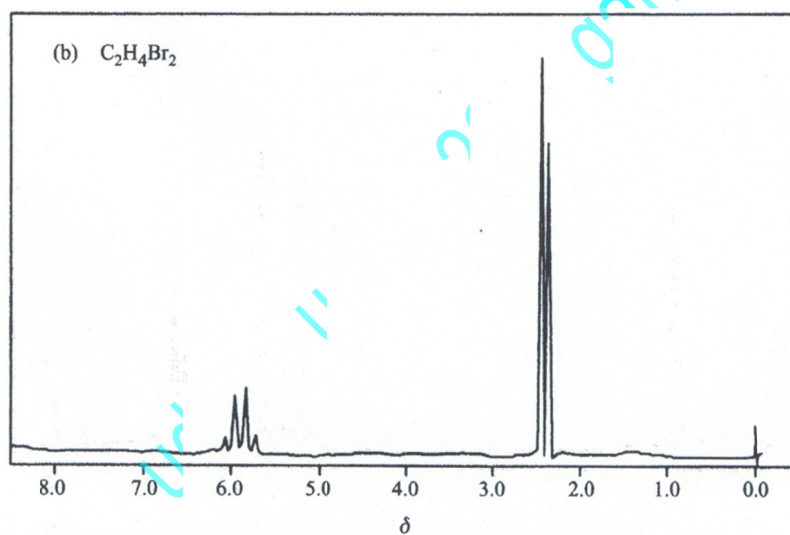
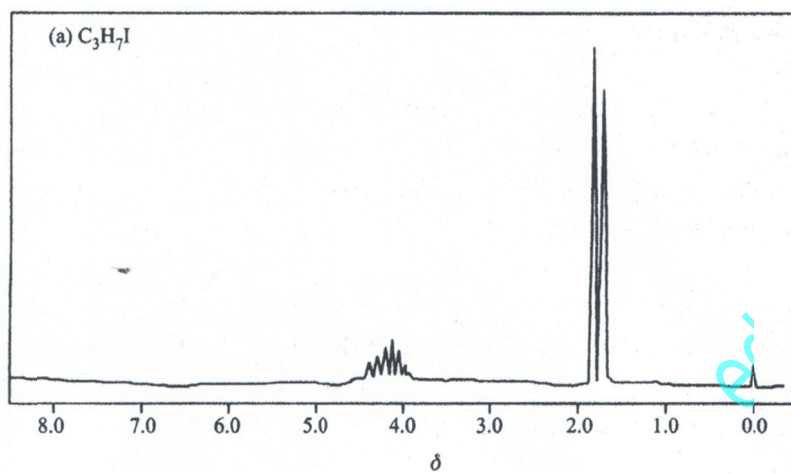
$^1\text{HNMR}$ 中, $\delta=7.0$ 处有四个质子吸收信号, 说明该化合物为二取代苯;

IR 中, 在指纹区 698cm^{-1} 和 780cm^{-1} 处的吸收峰说明该化合物为间二取代苯;

$^1\text{HNMR}$ 中, 有一个四重峰和一个三重峰以及一个含三个氢原子的单峰, 说明分子内有一个甲基和一个乙基;

综合上述分析, 该化合物结构为: 间甲基乙基苯。

14. 推测具有下列分子式及核磁共振谱(课本 225 和 226 面)的化合物的构造式, 并标出各组峰的相对面积。



解答:

(a). 化合物具有一组七重峰和一组二重峰, 说明具有异丙基结构, 所以化合物结构为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHI}$ 。两组峰相对面积之比为 1:6;

(b). 化合物在 $\delta 5.9$ 附近出现四重峰, 在 $\delta 2.2$ 附近出现二重峰, 说明化合物中具有 CH_3CH 结构, 根据分子式可以判断化合物为 CH_3CHBr_2 。两组峰相对面积之比为 1:3;

(c). 化合物在 $\delta 5.9$ 附近出现三重峰, 在 $\delta 2.0$ 附近出现五重峰, 结合所给分子式可以判断化合物结构为 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 两组峰相对面积之比为 1:2;

15. 从以下数据推测化合物的结构: 实验式: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; NMR: $\delta 1.2$ (6H)单峰, $\delta 2.2$ (3H)单峰, $\delta 2.6$ (2H)单峰, $\delta 4.0$ (1H)单峰; IR: 在 1700 cm^{-1} 及 3400 cm^{-1} 处有吸收带。

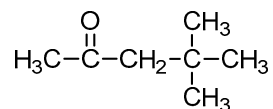
解答:

根据 ^1H NMR 数据可以算出, 化合物具有 12 个氢原子, 所以化合物分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$;

不饱和度 $U = 6 + 1 + 0.5 \times (0 - 12) = 1$, 说明化合物中具有一个双键;

1700 cm^{-1} 处和 3400 cm^{-1} 处的吸收说明分子中具有羟基和羰基;

^1H NMR 数据可以看出, 化合物中具有两个化学位移相同的甲基 ($\delta 1.2$) 和一个 $\delta 2.2$ 处的甲基, 以及一个 $\delta 2.6$ 处的亚甲基, $\delta 4.1$ 处的 H 为羟基 H, 因此该化合物的结构为:



16. 用 $1\text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 2 mol Cl_2 进行自由基氯化反应, 生成氯化混合物, 小心分馏得到四种二氯丙烷 A、B、C、D 的结构。

化合物 A: (bp 69°C) δ 值 2.4(6H)单峰;

化合物 B: (bp 88°C) δ 值 1.2(3H)三重峰, 1.9(2H)多重峰, 5.8(1H)三重峰;

化合物 C: (bp 96°C) δ 值 1.4(3H)二重峰, 3.8(2H)二重峰, 4.3(1H)多重峰;

化合物 D: (bp 120°C) δ 值 2.2(2H)五重峰, 3.7(4H)三重峰。

解答:

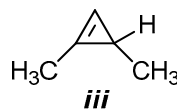
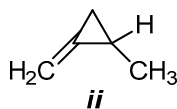
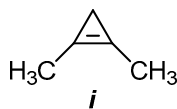
- (1). 化合物 A 只有一个 6H 的单峰, 说明具有两个甲基, 所以化合物 A 的结构为 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$;
- (2). 化合物 B 具有三组三重峰, 说明化合物中具有亚甲基。所以该化合物的结构为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$;
- (3). 化合物 C 含两组两重峰, 说明中间碳原子只有一个氢原子, 所以该化合物为: $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$;
- (4). 化合物 D 出现一组五重峰和一组三重峰, 说明化合物中具有 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 结构, 所以该化合物的结构为: $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$.

17. 化合物 A, 分子式 C_5H_8 , 催化氢化后, 生成顺-1,2-二甲基环丙烷。

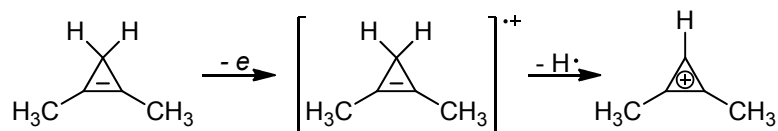
- (1). 写出 A 的可能结构。
- (2). 已知 A 在 890 cm^{-1} 处没有红外吸收, A 的可能结构又是什么?
- (3). A 的 NMR 图在 δ 值 2.2 和 δ 值 1.4 处有共振信号, 强度比为 3:1, A 的结构如何?
- (4). 在 A 的质谱中, 发现基峰是 m/z 67, 这个峰是由什么离子造成的? 如何解释它的丰度?

解答:

- (1). 由化合物的分子式及催化氢化产物可以计算出, 该化合物的不饱和度 $U=5+1+0.5\times(0-8)=2$, 说明化合物中具有一个双键和一个环; 催化氢化后得到 1,2-二甲基环丙烷, 所以该化合物可能的结构为:



- (2). 890 cm^{-1} 处没有吸收, 说明化合物没有环外双键结, 所以可以排除化合物(ii)的存在;
- (3). ^1H NMR 数据中, A 只有两组吸收峰, 且强度比为 3:1, 所以可以判断化合物 A 的结构为(i);
- (4). A 的分子量为 68, 而基峰为 $m/z=67$, 即 M-1 峰, 所以该基峰的形成过程为:

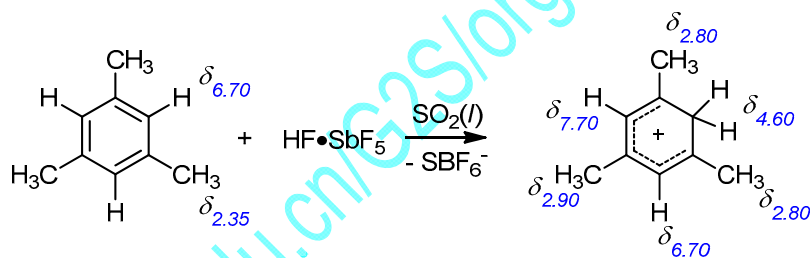


由于环丙基正离子具有芳香性，较稳定，所以丰度较高。

18. 均三甲苯的 NMR 图 δ 值 2.35(9H)单峰； δ 值 6.70(3H)单峰。在 液态 SO_2 中，用 HF 和 SbF_5 处理均三甲苯，在 NMR 图上看到的都是单峰， δ 值 2.8(6H)， δ 值 2.9(3H)， δ 值 4.6(2H)， δ 值 7.7(2H)。这个谱是由什么化合物产生的？标明它们的吸收峰。

解答：

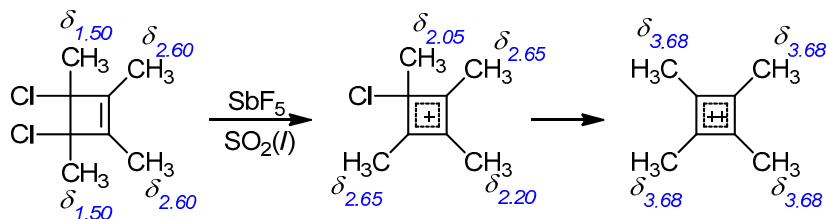
均三甲苯在液态 SO_2 中用 HF 和 SbF_5 处理时，发生质子对苯环的亲电进攻，形成 σ -络合物：



19. 1,2,3,4-四甲基-3,4-二氯环丁烯(I)的 NMR 图在 δ 值 1.5 和 δ 值 2.6 各有一个单峰,当把(I)溶解在 SbF_5 和二氧化硫的混合物中时,溶液的 NMR 图开始呈现三个单峰, δ 值 2.05(3H), δ 值 2.20(3H), δ 值 2.65(6H), 但几分钟以后,出现一个新的谱, 只在 δ 值 3.68 处有一单峰。推测中间产物和最终产物的结构,并用反应式表示以述变化。

解答：

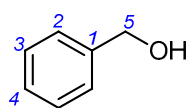
反应过程如下所示：



20. 某化合物的分子式为 C_7H_8O 其 ^{13}C NMR 谱中各峰的 δ 值分别为 140.8、128.2、127.2、126.8 和 64.5，而这些峰在偏共振去偶谱中分别表现为单峰、二重峰、二重峰、二重峰和三重峰。其 1H NMR 谱有三个单峰， δ 值分别为 7.3(5H)、4.6(2H) 和 2.4(1H)。试推出该化合物的结构式。

解答：

不饱和度 $U = 7 + 1 + 0.5 \times (0 - 8) = 4$ ，结合 ^{13}C NMR 和 1H NMR 数据可以推断，该化合物为单取代苯。从 1H NMR 数据和质子数目比，可以推断该化合物结构为：



NMR 数据的归属如下：

^{13}C NMR: C1: δ 140.8; C2: δ 128.2; C3: δ 127.2; C4: δ 126.8; C5: δ 64.5;

1H NMR: 芳氢: δ 7.3 (5H); 亚甲基氢: δ 4.6 (2H); 羟基氢: δ 2.4 (1H);

21. 一化合物的分子式为 $C_5H_{10}O$ ，其红外光谱在 1700 cm^{-1} 处有强吸收， 1H NMR 谱在 δ 值 9~10 处无吸收峰。从质谱知，其基峰 m/z 为 57，但无 m/z 在 43 和 71 的峰，试确定该化合物的结构式。

解答：

不饱和度 $U = 5 + 1 + 0.5 \times (0 - 10) = 1$ ，说明分子中具有一个双键；

IR 中在 1700 cm^{-1} 处有强吸收，说明分子中具有羰基；

1H NMR 在 δ 9~10 处没有吸收，说明无醛的结构存在；因此该化合物可能的结构有：i: $CH_3CH_2CH_2COCH_3$ ；ii: $CH_3CH_2COCH_2CH_3$ ；iii:

$(CH_3)_2CHCOCH_3$

根据 MS，化合物 i 和 iii 在 m/z 为 43 和 71 处都会有离子峰，按题意，该化合物为 ii，即 3-戊酮。

22. 戊酮有三个异构体，A 的分子离子峰的 m/z 为 86，并在 m/z 为 71 和 43 处各有一个强峰，但在 m/z 为 58 处没有峰；B 在 m/z 为 86、57 处各有一个强峰，但

没有 m/z 为 43、71 的强峰；C 有一个 m/z 为 58 的强峰。试推出这三个戊酮的构造式。

解答：

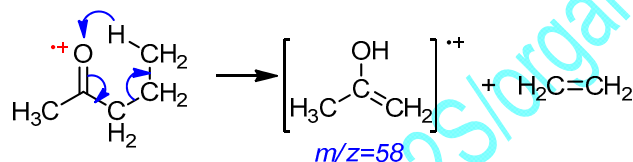
戊酮的三种异构体分别为：

i: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$; ii: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$; iii: $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_3$.

结构 iii 在 MS 中主要发生 α -断裂，将形成 m/z 为 43(对应于离子 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{O}^+$)和 71(对应于离子 $((\text{CH}_3)_2\text{CHC}\equiv\text{O}^+)$ 吸收峰，所以 A 的结构为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_3$ ；

结构 ii 在 MS 中形成的 m/z 为 57 的吸收峰对应于碎片离子 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{O}^+$ ，所以 B 的结构为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ ；

结构 i 在 MS 中会发生 McLafferty 重排，得到 m/z 为 58 的碎片离子：



所以 C 的结构为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ 。

23. 一中性化合物 $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$ 的 IR 谱在 $2850\sim 2950\text{ cm}^{-1}$ 有一些吸收峰，但在 3000 cm^{-1} 以上无吸收峰，另一强吸收峰在 1740 cm^{-1} 处。 ^1H NMR 谱在 δ 值为 1.0 (三重峰, 3H), 1.3 (二重峰, 5H), 2.1 (多重峰, 2H), 4.2 (三重峰, 1H) 和 4.6 (多重峰, 1H) 有信号，碳谱在 δ 为 168 处有一个特殊的共振信号。试推断该化合物可能的结构，并给出个谱峰的归属。

解答：

不饱和度 $U=7+1+0.5\times(0-13-1)=1$ ，说明该化合物中具有一个双键；

IR 中，在 3000cm^{-1} 以上无吸收，说明该化合物无不饱和 C—H 键，结合分子式，可以推定化合物中具有一个羰基； ^{13}C NMR 中 $\delta 168$ 处的吸收峰进一步确证了羰基的存在；

从 ^1H NMR 数据可以看出，分子内含有一个 CH_3CH_2 结构，一个 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ 结构和两个 CH 结构，根据 δ 值，可以推断该化合物的结构为：

