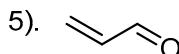
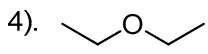
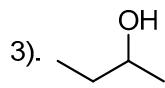
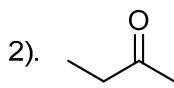
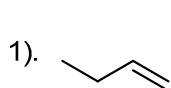


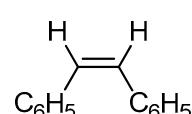
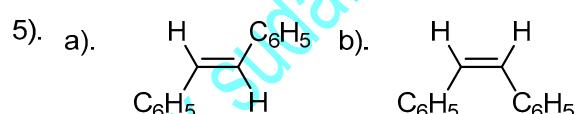
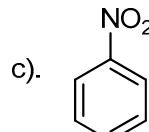
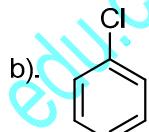
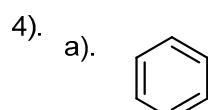
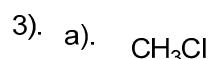
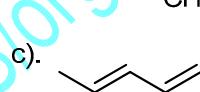
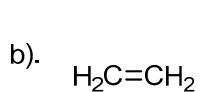
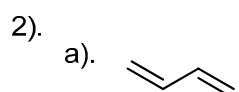
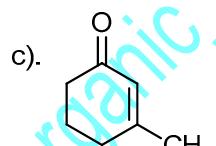
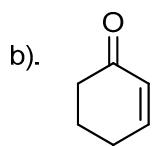
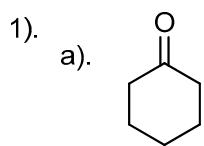
## 第八章 现代物理实验方法在有机化学中的应用

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)  $\pi \rightarrow \pi^*$

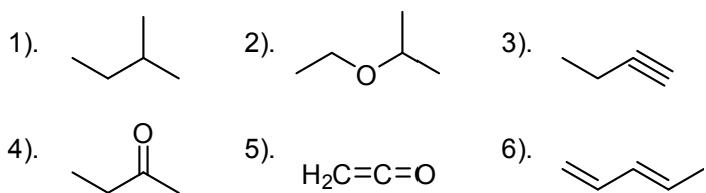
2. 按紫外吸收波长长短的顺序, 排列下列各组化合物:



解答: 紫外光吸收波长由长到短的顺序为

- 1). C>B>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). C>A>B;
- 3). B>C>A;
- 4). C>B>A;
- 5). A>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>200nm)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。

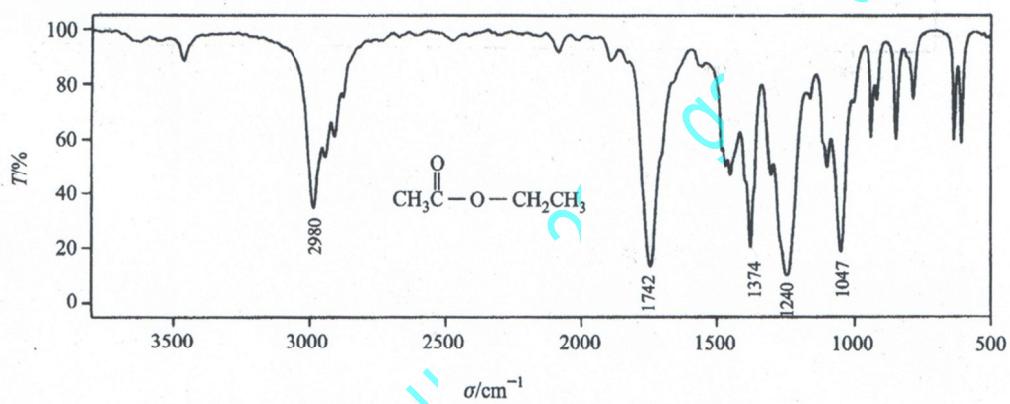


图 8-34 乙酸乙酯的 IR 图

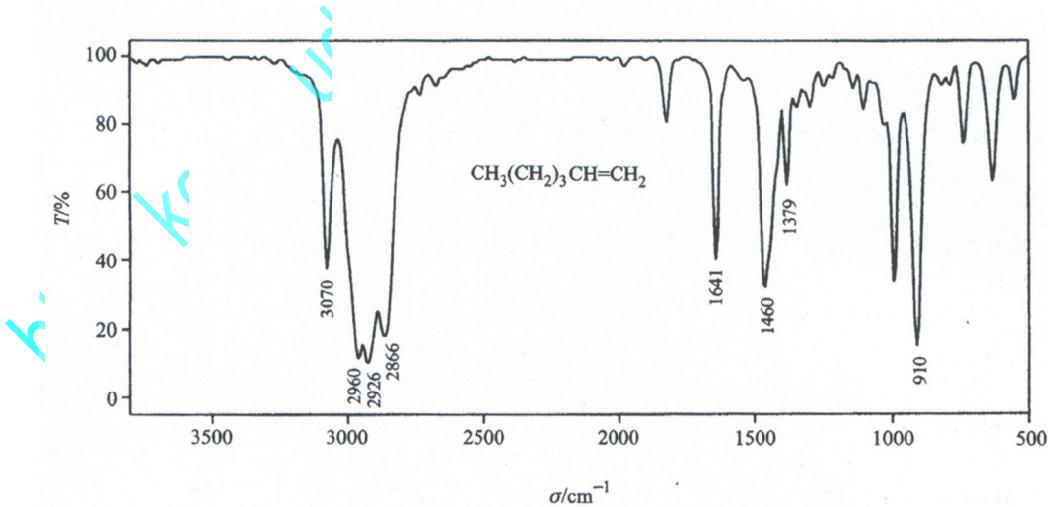


图 8-35 1-己烯的 IR 图

解答：(1). 乙酸乙酯的红外谱图中：

$2980\text{cm}^{-1}$ : 甲基、亚甲基的伸缩振动产生的吸收峰；

$1742\text{cm}^{-1}$ : C=O 伸缩振动产生的吸收峰；

$1374\text{cm}^{-1}$ : 弯曲振动产生的吸收峰;

$1240\text{cm}^{-1}$ : 羰基—O 的伸缩振动产生的吸收峰;

$1047\text{cm}^{-1}$ : 烷基—O 的伸缩振动产生的吸收峰;

(2). 1-己烯的红外谱图中:

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

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

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

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

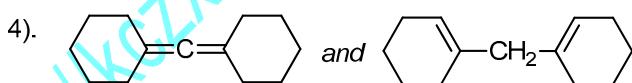
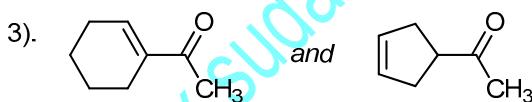
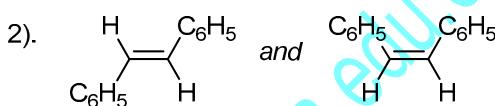
$1641\text{cm}^{-1}$ : C=C 的伸缩振动吸收峰;

$1460\text{cm}^{-1}$ : CH<sub>2</sub> 的面内弯曲振动吸收峰;

$1379\text{cm}^{-1}$ : CH<sub>3</sub> 的面内弯曲振动吸收峰;

$910\text{cm}^{-1}$ : RCH=CH<sub>2</sub> 式烯烃 C—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  $1600\sim1700\text{cm}^{-1}$  附近有羰基和 C=C 的吸收峰; 2-丁烯醇在  $3500\text{cm}^{-1}$  附近有 O-H 吸收峰, 在  $2100\text{cm}^{-1}$  附近有 C≡C 吸收峰;

(2). 反-1,2-二苯基乙烯在  $980\text{cm}^{-1}$  附近有强吸收峰, 而顺-1,2-二苯基乙  
烯只在  $730\sim650\text{cm}^{-1}$  附近有弱的吸收峰;

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

6. 化合物 E，分子式为  $\text{C}_8\text{H}_6$ ，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？

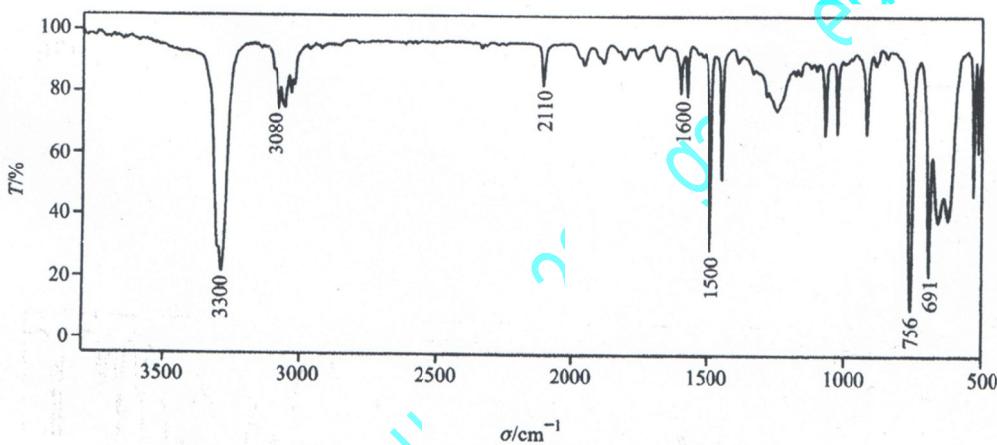


图 8-36 化合物 E 的 IR 图

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。

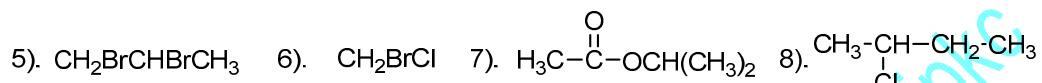
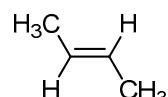
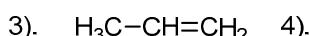
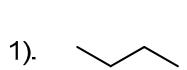
其红外谱图中在： $3300\text{cm}^{-1}$  为  $\equiv\text{C}-\text{H}$  伸缩振动吸收峰， $3080\text{cm}^{-1}$  为苯环氢的伸缩振动吸收峰， $2110\text{cm}^{-1}$  为  $\text{C}\equiv\text{C}$  吸收峰， $1600\text{cm}^{-1}$  和  $1500\text{ cm}^{-1}$  为苯环骨架振动吸收峰， $756\text{ cm}^{-1}$  和  $691\text{cm}^{-1}$  的吸收峰说明苯环为单取代，所以可以肯定化合物的判定结构。

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  $3350\text{ cm}^{-1}$  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，乙二醇的光谱的这个吸收带不变，而乙醇光谱的这个带被在  $3600\text{ cm}^{-1}$  一个尖峰所代替。

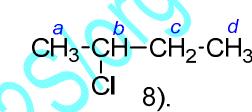
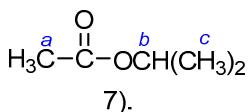
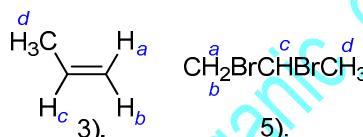
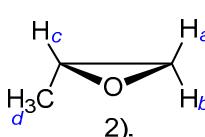
解答：在浓溶液中，乙醇分子间距离较小，形成了分子间氢键，而乙二醇分子中则存在分子内氢键，所以二者出现缔合氢键吸收峰；而在稀溶液中，乙

醇分子中的氢键被减弱，所以在  $3600\text{cm}^{-1}$  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  $\text{CH}_2$  和  $\text{CH}_3$ ，故有两组  $^1\text{HNMR}$  吸收信号。(2). 四组  $^1\text{HNMR}$  吸收信号：  $\text{H}_a$ : 二重峰，  $\text{H}_b$ : 二重峰，  $\text{H}_c$ : 多重峰，  $\text{H}_d$ : 二重峰；  
 (3). 四组  $^1\text{HNMR}$  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). $\text{C}_5\text{H}_{12}$ | (2). $\text{C}_3\text{H}_6$            | (3). $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ |
| (4). $\text{C}_3\text{H}_4$    | (5). $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ | (6). $\text{C}_4\text{H}_6$         |
| (7). $\text{C}_8\text{H}_{18}$ | (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).  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ;

(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).  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ;

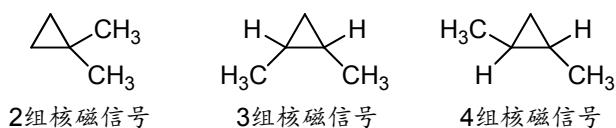
(6). 不饱和度为 2，所有氢原子等同，所以该化合物为 2-丁炔；

(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 $\delta$ 值的大小，将下列每个化合物的核磁共振信号排列成序。

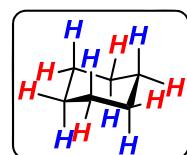
- (1).  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
- (2).  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$
- (3).  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
- (4).  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
- (5).  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
- (6).  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
- (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℃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  $\alpha$  键和六个  $\epsilon$  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。

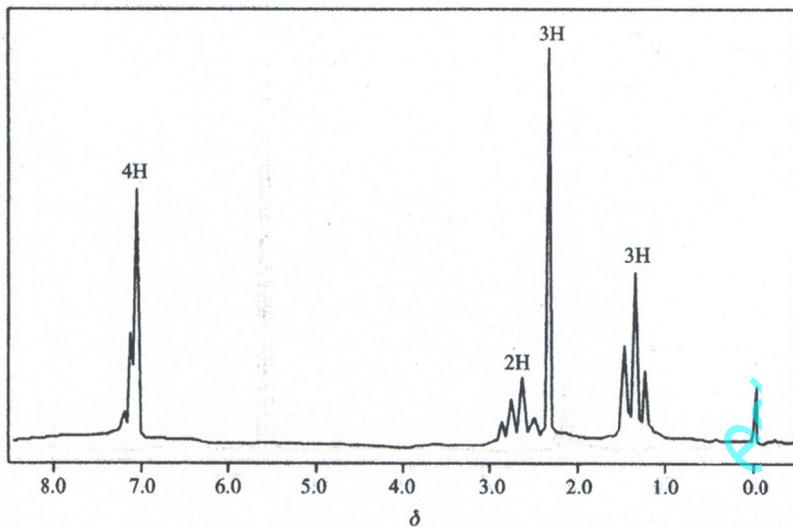


图 8-37 化合物 A 的 $^1H$  NMR 图(60 MHz)

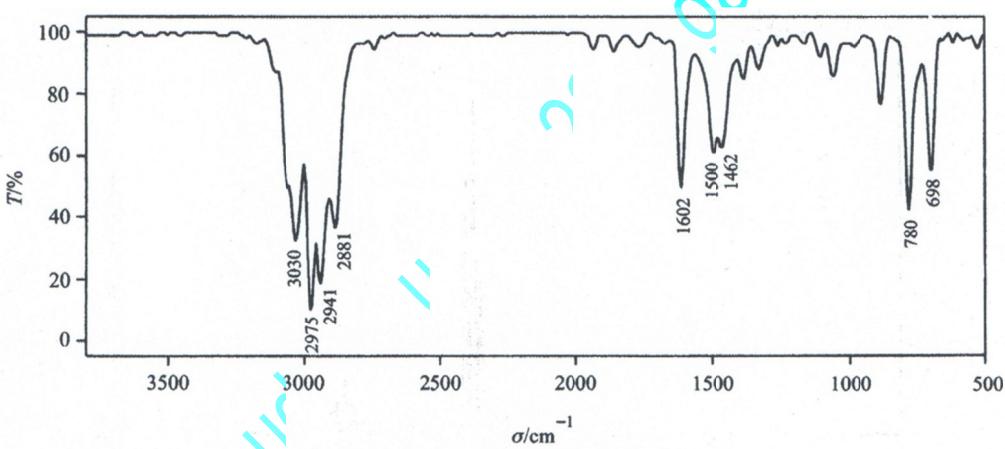


图 8-38 化合物 A 的 IR 图

解答:

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

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

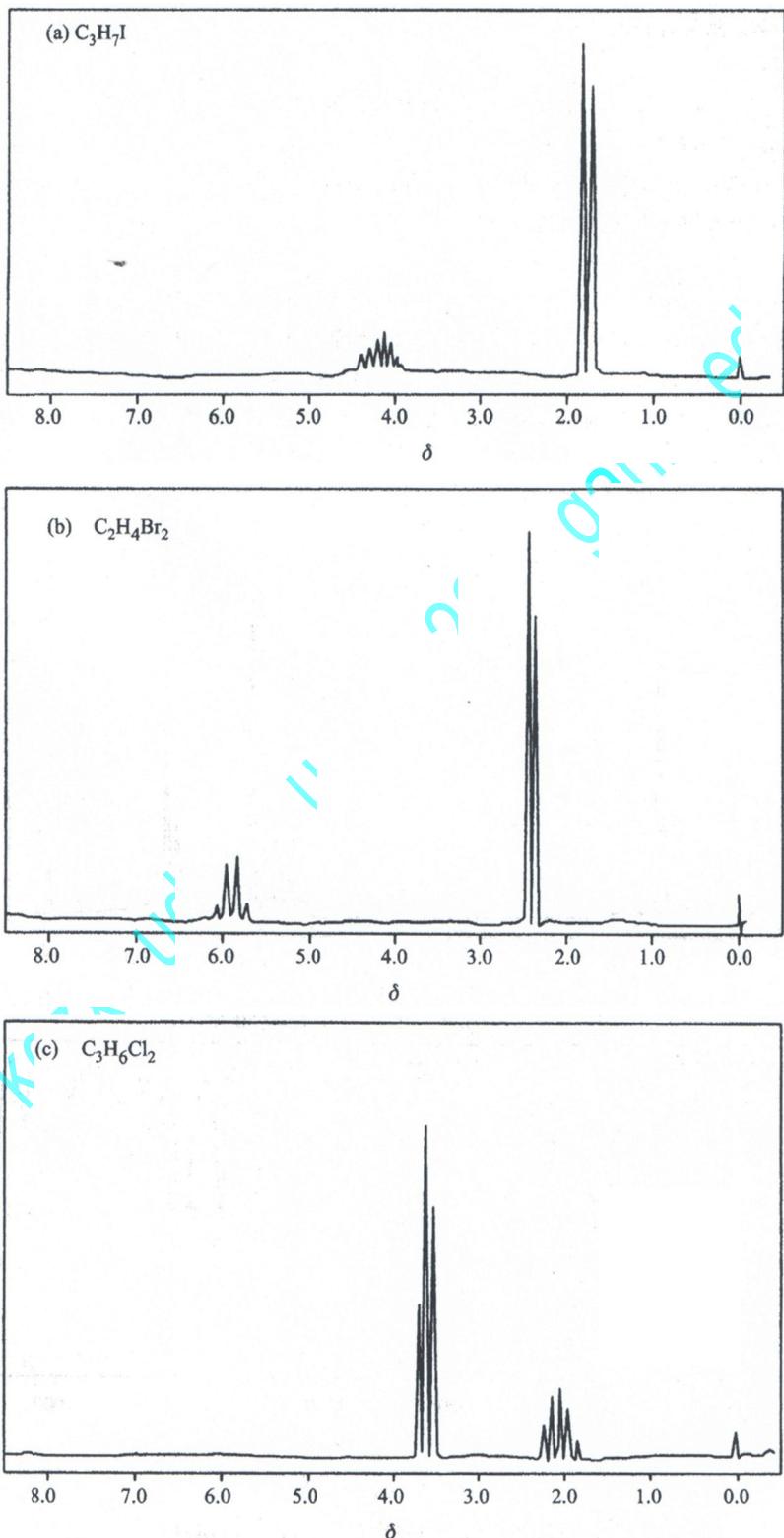
$^1\text{HNMR}$  中,  $\delta=7.0$  处有四个质子吸收信号, 说明该化合物为二取代苯;

IR 中, 在指纹区  $698\text{cm}^{-1}$  和  $780\text{cm}^{-1}$  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 $(CH_3)_2CHI$ 。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  $ClCH_2CH_2CH_2Cl$ ，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： $C_3H_6O$ ；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  $1700\text{ cm}^{-1}$  及  $3400\text{ cm}^{-1}$  处有吸收带。

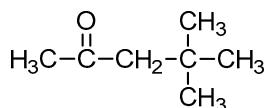
解答：

根据  $^1\text{HNMR}$  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  $C_6H_{12}O_2$ ；

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；

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

$^1\text{HNMR}$  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 1mol  $CH_3CH_2CH_3$  和 2mol  $Cl_2$  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)  $\delta$  值 2.4(6H)单峰；

化合物 B: (bp 88°C)  $\delta$  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)  $\delta$  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)  $\delta$  值 2.2(2H)五重峰，3.7(4H)三重峰。

解答：

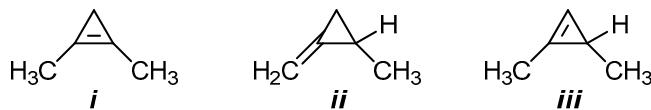
- (1). 化合物 A 只有一个 6H 的单峰，说明具有两个甲基，所以化合物 A 的结构为  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$ ;
- (2). 化合物 B 具有三组三重峰，说明化合物中具有亚甲基。所以该化合物的结构为  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ ;
- (3). 化合物 C 含两组两重峰，说明中间碳原子只有一个氢原子，所以该化合物为：  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ ;
- (4). 化合物 D 出现一组五重峰和一组三重峰，说明化合物中具有  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  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  $\text{C}_5\text{H}_8$ ，催化氢化后，生成顺-1,2-二甲基环丙烷。

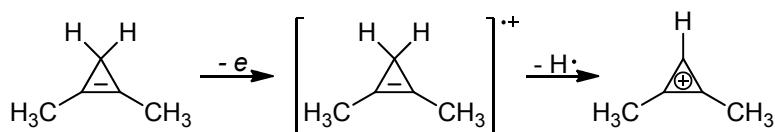
- (1). 写出 A 的可能结构。
- (2). 已知 A 在  $890 \text{ cm}^{-1}$  处没有红外吸收，A 的可能结构又是什么？
- (3). A 的 NMR 图在  $\delta$  值 2.2 和  $\delta$  值 1.4 处有共振信号，强度比为 3:1，A 的结构如何？
- (4). 在 A 的质谱中，发现基峰是  $m/z$  67，这个峰是由什么离子造成的？如何解释它的丰度？

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).  $890\text{cm}^{-1}$  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).  $^1\text{HNMR}$  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  $\delta$  值 2.35(9H)单峰； $\delta$  值 6.70(3H)单峰。在 液态  $\text{SO}_2$  中，用 HF 和  $\text{SbF}_5$  处理均三甲苯，在 NMR 图上看到的都是单峰， $\delta$  值 2.8(6H)， $\delta$  值 2.9(3H)， $\delta$  值 4.6(2H)， $\delta$  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：

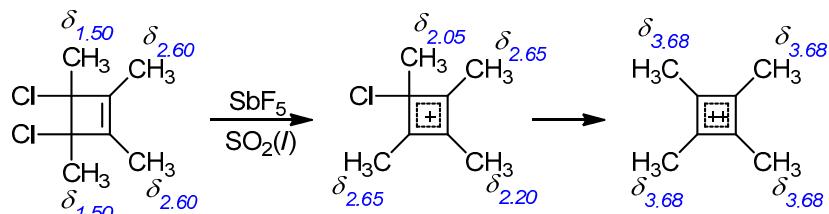
均三甲苯在液态  $\text{SO}_2$  中用 HF 和  $\text{SbF}_5$  处理时，发生质子对苯环的亲电进攻，形成  $\sigma$ -络合物：



19. 1,2,3,4-四甲基-3,4-二氯环丁烯(I)的 NMR 图在  $\delta$  值 1.5 和  $\delta$  值 2.6 各有一个单峰,当把(I)溶解在  $\text{SbF}_5$  和二氧化硫的混合物中时,溶液的 NMR 图开始呈现三个单峰， $\delta$  值 2.05(3H)， $\delta$  值 2.20(3H)， $\delta$  值 2.65(6H)，但几分钟以后,出现一个新的谱，只在  $\delta$  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：

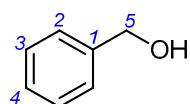
反应过程如下所示：



20. 某化合物的分子式为  $C_7H_8O$  其  $^{13}C$ NMR 谱中各峰的  $\delta$  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， $\delta$  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:  $\delta$ 140.8; C2:  $\delta$ 128.2; C3:  $\delta$ 127.2; C4:  $\delta$ 126.8; C5:  $\delta$ 64.5;  
 $^1H$  NMR: 芳氢:  $\delta$ 7.3 (5H); 亚甲基氢:  $\delta$ 4.6 (2H); 羟基氢:  $\delta$ 2.4 (1H);

21. 一化合物的分子式为  $C_5H_{10}O$ ，其红外光谱在  $1700\text{ cm}^{-1}$  处有强吸收， $^1H$  NMR 谱在  $\delta$  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  $1700\text{cm}^{-1}$  处有强吸收，说明分子中具有羰基；

$^1H$ NMR 在  $\delta$ 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:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ; ii:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ ; iii:  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_3$

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：

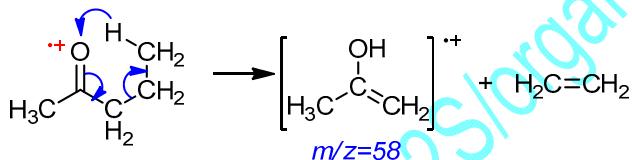
戊酮的三种异构体分别为：

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  $\alpha$ -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  $2850\sim2950\text{ cm}^{-1}$  有一些吸收峰，但在  $3000\text{ cm}^{-1}$  以上无吸收峰，另一强吸收峰在  $1740\text{ cm}^{-1}$  处。 $^1\text{H NMR}$  谱在  $\delta$  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  $\delta$  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  $3000\text{cm}^{-1}$  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； $^{13}\text{CNMR}$  中  $\delta 168$  处的吸收峰进一步确证了羰基的存在；

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

