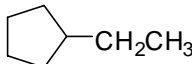
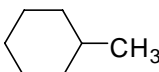


第六章

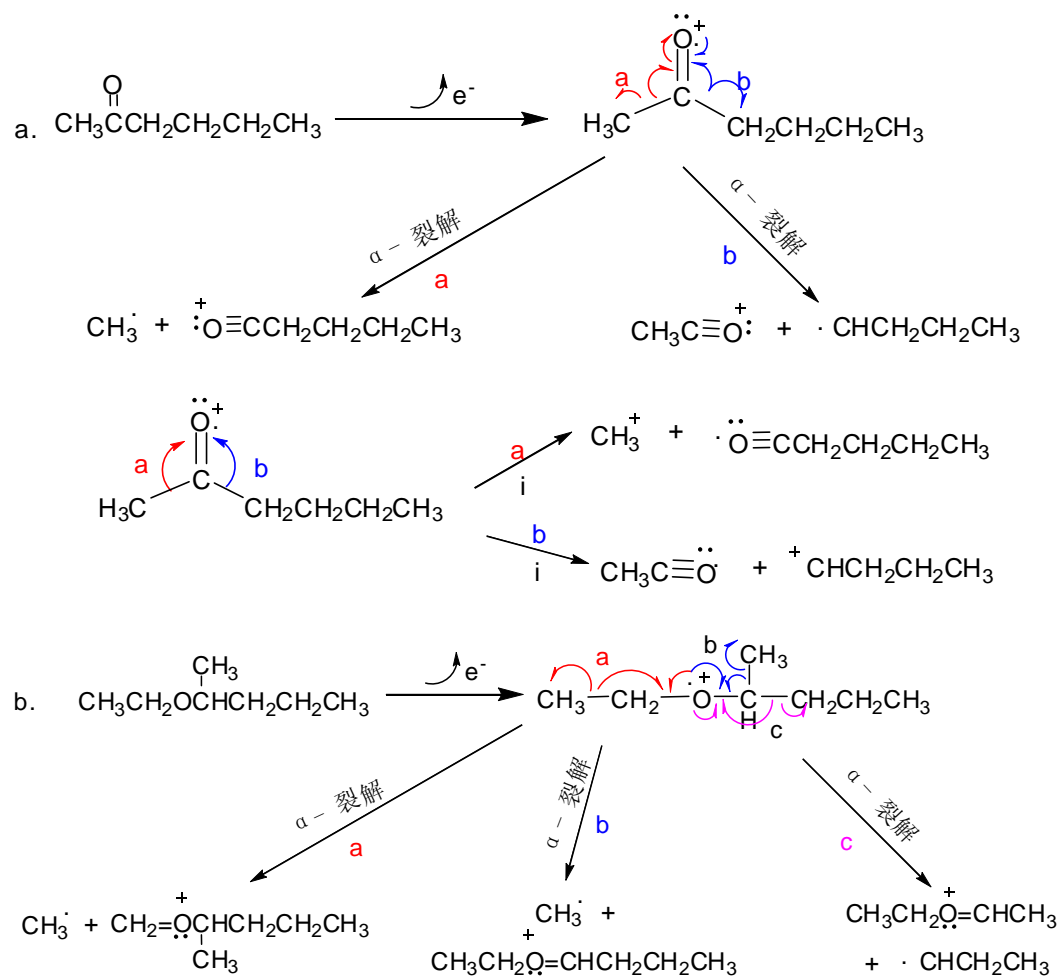
习题 6-1

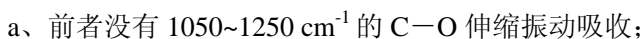
分子量为98的环烷烃分子式应为 C_7H_{14} ，根据碎片峰 m/z 可推断：

基峰在 $m/z=69$ 的分子，失去一个 C_2H_5 ，应为：

基峰在 $m/z=83$ 的分子，失去一个 CH_3 ，应为：

习题 6-2

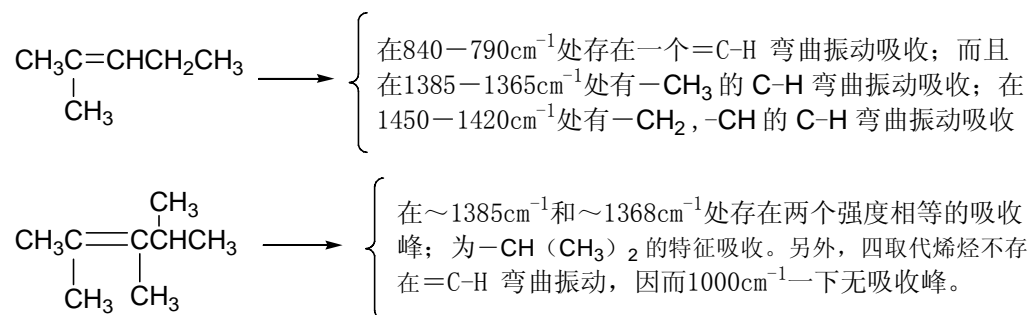




- b、后者没有—COOH 的 C=O 伸缩振动在 $1700\sim 1750\text{ cm}^{-1}$;
 c、前者没有—COOH 的 O—H 伸缩振动吸收, 在 $2500\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 。

习题 6-6

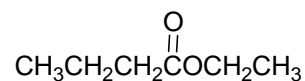
前者为三取代烯烃, 后者为四取代烯烃, 在 IR 指纹区的 $650\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 范围有明显差异, 且后者在 $1385\sim 1365\text{ cm}^{-1}$ 处有一个异丙基的特征吸收。



习题 6-7

- 1: C=C 双键的 C—H (频率大于 3000 的较低峰) 以及甲基的 C—H (频率小于 3000 的强峰) 伸缩振动吸收
- 2: C=O 键伸缩振动吸收
- 3: C=C 键的伸缩振动吸收
- 4 和 5: C—H 弯曲振动吸收

习题 6-8



- 1: C—H 伸缩振动吸收
- 2: 酯基的 C=O 伸缩振动吸收
- 3: 酯基的 C—O 伸缩振动吸收

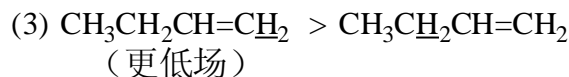
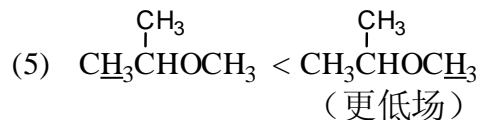
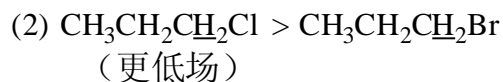
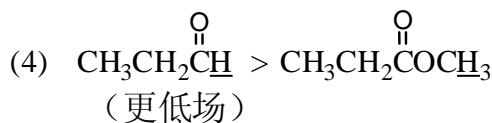
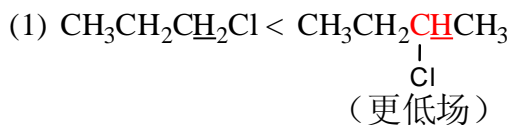
习题 6-9

- (1) 化学位移 $\delta = 120 / 300 = 0.4\text{ ppm}$;
- (2) 化学位移值不改变, 0.4 ppm ;
- (3) 频率相差为 $0.4 * 100 = 40\text{ Hz}$

习题 6-10 题目 (1) 中 1.5 后面漏了单位 ppm。

- (1) 1.5 ppm ;
- (2) 30 Hz

习题 6-11



习题 6-12

由于[18]轮烯形成一个芳香性平面共轭结构，其环内质子处于感应磁场的强屏蔽区中，化学位移去到高场，而环外质子处于感应磁场的强去屏蔽区范围，化学位移移向低场。

习题 6-13

化合物(1)有两组等价质子，因此有两组峰，而化合物(2)只有一组等价质子，故而只有一组峰，化合物(3)则有三组峰。

习题 6-14

(1) 4 组信号；

(2) 4 组；(3) 3 组；(4) 3 组；(5) 4 组；

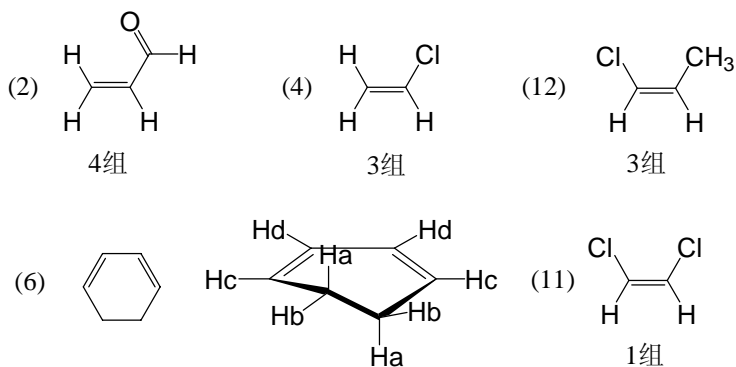
(6) 环己二烯的稳定构象为半椅式构象，因此，其中两个亚甲基的氢分别在直立键和平伏键，室温下半椅式有两个构象可以快速转化，因为只能测定出 3 组质子，而低温下构象转化困难，则可以分别为 4 组；



(试判断 5-甲基-1, 3-环己二烯分子中有几组等价质子)

(7) 5 组；(8) 4 组；(9) 2 组；(10) 3 组；(11) 1 组；(12) 3 组。

特别说明：连双键碳和环上碳原子上的氢需要仔细分析。



习题 6-15

(1) 1: 2: 1

(2) 1: 4: 6: 4: 1

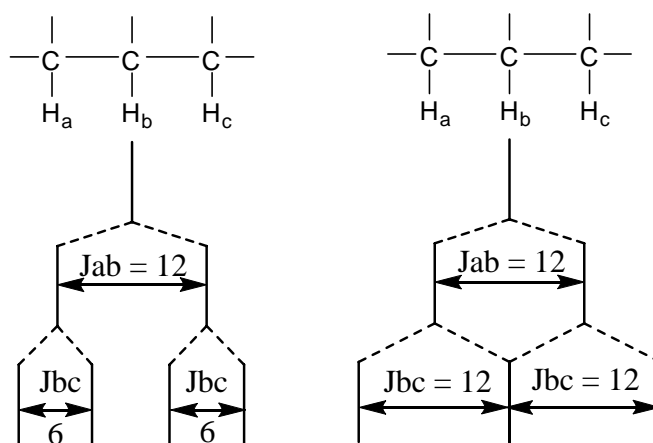
习题 6-16

(1) $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$: 3 组, 连碘连溴的亚甲基为 3 重峰, 2-亚甲基为多重峰 (或称 tt 峰), 最大可能裂分峰数目 9;

(2) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$: 2 组, 连氯亚甲基为 3 重峰, 2-亚甲基为 5 重峰;

(3) $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{CHBr}_2$: 3 组, 连碘的亚甲基和连溴的次甲基均为 3 重峰, 2-亚甲基为多重峰 (或称 dt 峰), 最大可能裂分峰数目 6。

习题 6-17 参阅教材图 6-40。

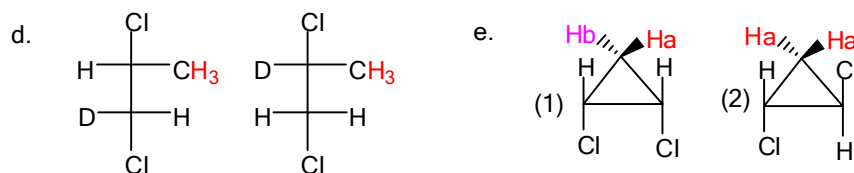


当 J_{bc} 为 J_{ab} 的一半时, 我们将看到一组等高的 dd 峰; 当 J_{bc} 与 J_{ab} 相等时, 我们看到的峰将与简单的三重峰类似。

习题 6-18 纯乙醇中乙醇分子容易形成分子间氢键, 使得羟基 H 的电子云密度减低, 核所受到的屏蔽作用减弱, 故核磁共振信号将出现在较低场。

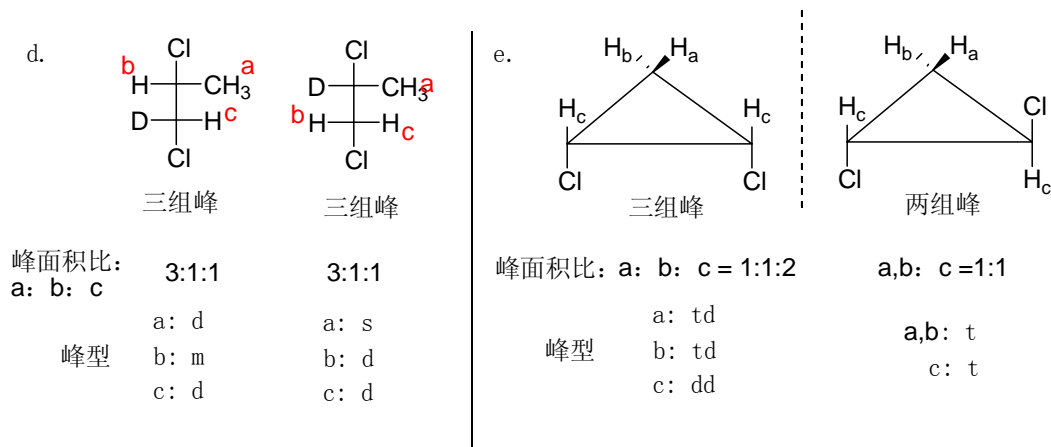
习题 6-19 请留心教材中 (d) 的结构待修正。

- a. $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ and $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$, 前者2组信号, 后者3组信号;
 b. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ and $(\text{CH}_3)_3\text{CCCH}_2\text{CH}_3$, 前者2组信号, 后者3组信号;
 c. $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOCH}_3$ and $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$, 两组等价质子的面积积分比分别为3:1和1:1;



甲基的氢的裂分不同, 分别为双峰和单峰 (1)式的 Ha 和 Hb 不等价, 三组峰
 各化合物的 ^1H NMR 谱图情况如下:

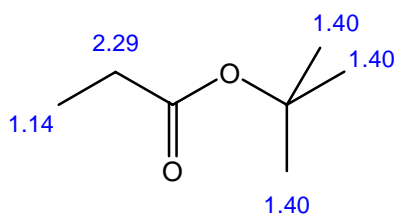
- a. $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 两组峰 峰面积比: $a : b = 2 : 1$ 峰型 $\begin{cases} \text{a. 三重峰} \\ \text{b. 五重峰} \end{cases}$
- $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ 三组峰 峰面积比: $a : b : c = 1 : 1 : 1$ 峰型 $\begin{cases} \text{a. 三重峰} \\ \text{b. 多重峰} \\ \text{c. 三重峰} \end{cases}$
- b. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ 两组峰 峰面积比: $a : b = 1 : 6$ 峰型 $\begin{cases} \text{a: m} \\ \text{b: d} \end{cases}$
- $(\text{CH}_3)_3\text{CCCH}_2\text{CH}_3$ 三组峰 峰面积比: $a : b : c = 9 : 2 : 3$ 峰型 $\begin{cases} \text{a: s} \\ \text{b: q} \\ \text{c: t} \end{cases}$
- c. $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOCH}_3$ 两组峰 峰面积比: $a : b = 3 : 1$ 峰型 $\begin{cases} \text{a: s} \\ \text{b: s} \end{cases}$
- $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$ 两组峰 峰面积比: $a : b = 1 : 1$ 峰型 $\begin{cases} \text{a: s} \\ \text{b: s} \end{cases}$



习题 6-20

(1) 有三组等价质子，它们的数目比为：2: 9: 3，

(2) 根据上述质子比，推测可以是一个含有一个叔丁基、一个亚甲基和一个甲基的化合物，其中亚甲基出现在最低场，甲基出现在最高场，叔丁基的三个甲基的化学位移比单个甲基的大。由于没有提供相关质子的化学位移值，也没有提供每组质子信号是否有裂分等详细信息，可能有多种结构符合目前要求，其中一个为：



说明：图中数据是用 CHEMDRAW 软件模拟的。

习题 6-21 题目中的结构应修改为： $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

$\delta 7.3$ ppm 苯环上的 H;

$\delta 4.3$ ppm 连氧的 CH_2 ;

$\delta 2.8$ ppm 连苯环的 CH_2 ;

$\delta 2.0$ ppm 连羰基的 CH_3 。

习题 6-22

根据化学位移为 60 的一个碳谱峰说明该碳是连氧碳，因此可以判断该化合物应该是苯乙酸乙酯。

习题 6-23

- 三个信号，其中甲基碳的信号在最高场；
- 三个信号，其中连亚甲基的甲基碳的信号在最高场；
- 习题中结构应为 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$ ，两个信号，甲基碳的信号在最高场；
- 四个信号，其中连亚甲基的甲基碳的信号在最高场；
- 三个信号，其中叔丁基的三个甲基碳的化学位移最小，信号在最高场；
- 三个信号，其中甲基碳的信号在最高场；
- 四个信号，4-C 的信号在最高场；
- 三个信号，其中甲基碳的信号在最高场；
- 三个信号，其中甲基碳的信号在最高场。

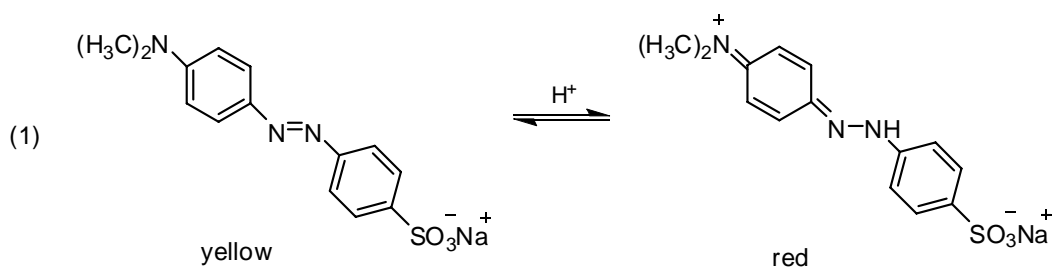
习题 6-24

(1) $b > a > c$

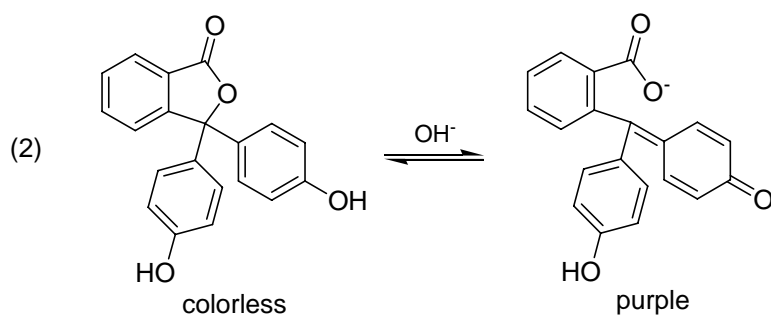
(2) $c > d > a > b$

(3) $c > b > a$

习题 6-25



后者共轭作用增强，吸收移向长波方向。



后者共轭作用增强，吸收移向长波方向。

习题 6-26

- (1) 后者具有更大的最大吸收波长；
- (2) 后者有两个吸收峰，一个在长波方向，吸收强度较弱的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收，且两个吸收峰的强度均有增加；
- (3) 后者具有更大的最大吸收波长；
- (4) 通过测定中性条件和碱性条件的紫外光谱，前者因为酚羟基可以在碱性条件下电离，所以两种条件下测定的谱图有明显区别，后者则差别不大。

习题 6-27 题目中数据有误，应该是：A. 1.00(3H, t), 1.82(2H, m), 3.20(2H, t) B. 1.02(3H, t), 1.80(2H, m), 3.50(2H, t)

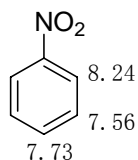
A $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

B $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

习题 6-28 以下所标示的峰型没有考虑远程偶合

结构	信号组数	峰形				峰面积比
		a	b	c	d	
$\begin{array}{c} \text{a} \quad \text{b} \quad \text{c} \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHBr} \end{array}$	3	d	m	d		3:1:1
$\begin{array}{c} \text{a} \quad \text{d} \\ \text{H} \quad \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{b} \quad \text{c} \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{C} \quad \text{H} \end{array}$	4	dd	dd	m	d	1:1:1:2
$\begin{array}{c} \text{c} \quad \text{a} \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \text{Br} \quad \text{H} \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$	3	d	d	s		1:1:3
$\begin{array}{c} \text{a} \\ \text{H} \\ \text{b} \quad \text{H} \\ \text{a} \quad \text{b} \quad \text{c} \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{Br} \quad \text{H} \end{array}$	3	dd	dd	m		2:2:1

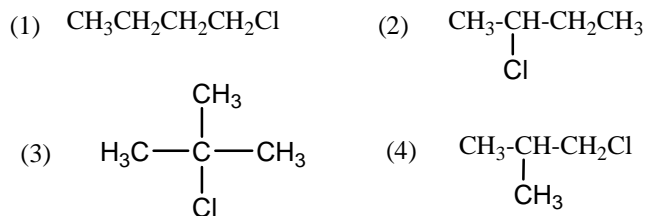
习题 6-29



^1H NMR谱中化学位移越向低场移动,表明电子云密度越低,因此电子云密度由高到低应为: 间位>对位>邻位。

习题 6-30

分子式为 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ 的异构体有以下四种:



(3)在 ^{13}C NMR 谱中只有两个信号; 有四个信号的可能是(1)和(2), 最低场信号峰在未去偶谱中呈双峰的只能是(2),所以 A 即(3), B 即是(2)

习题 6-31

由于是同分异构体, ^1H NMR 谱图区别相对更大, 因此可用于区别他们。

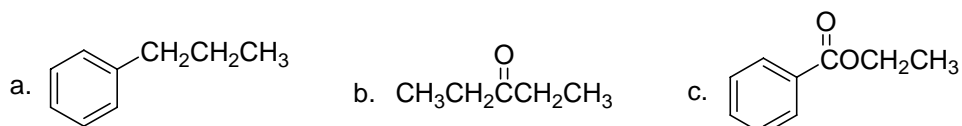
		比例					峰型				
		a	b	c	d	e	a	b	c	d	e
$\text{d}^{\text{H}}\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ e^{H}	五组峰	3	2	1	1	1	t	m	m	dd	dd
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CHCH}_3$ $\text{H}^{\text{a}}\text{H}^{\text{b}}$	两组峰	3	1				d	q			
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{H}^{\text{a}}\text{H}^{\text{b}}$	两组峰	3	1				s	s			

习题 6-32

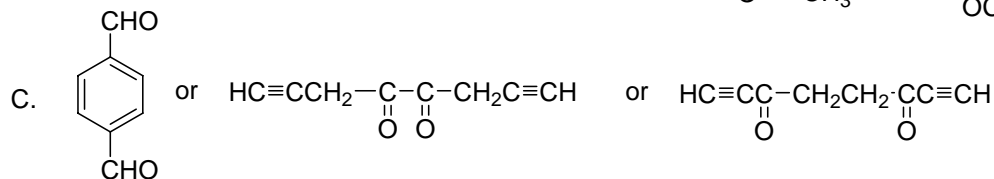
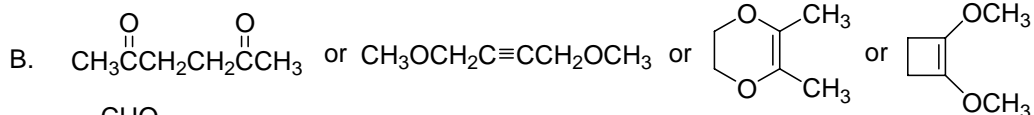
A、3-己酮与 3-己醇最特征的区别在于后者在 3~4ppm 有一个连氧的 H 信号, 而前者在 2~3ppm 处有连羰基的 H 信号;

B、乙酸乙酯在 2~3ppm 处的连羰基碳上的 H 为单峰, 后者为四重峰。

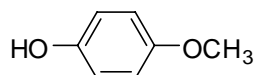
习题 6-33



习题 6-34



习题 6-35



习题 6-36

(1) 从 IR 谱的 $\sim 1740\text{cm}^{-1}$ 的峰可知分子中有 $\text{C}=\text{O}$;

(2) 酮的裂解主要是 β 裂解和 α -裂解, 结合质谱 m/z 71, 43 的峰, 可推测含有丙基或异丙基;

(3) ^1H NMR 显示的只是丙基的吸收峰, 且亚甲基连接在 $\text{C}=\text{O}$ 上, 可见该化合物具有对称结构;

(4) 两个丙基和一个羰基的质量数已经等于质谱的分子离子峰的质量。

因此, 该化合物的结构应为: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

习题 37 和 38 待核实。