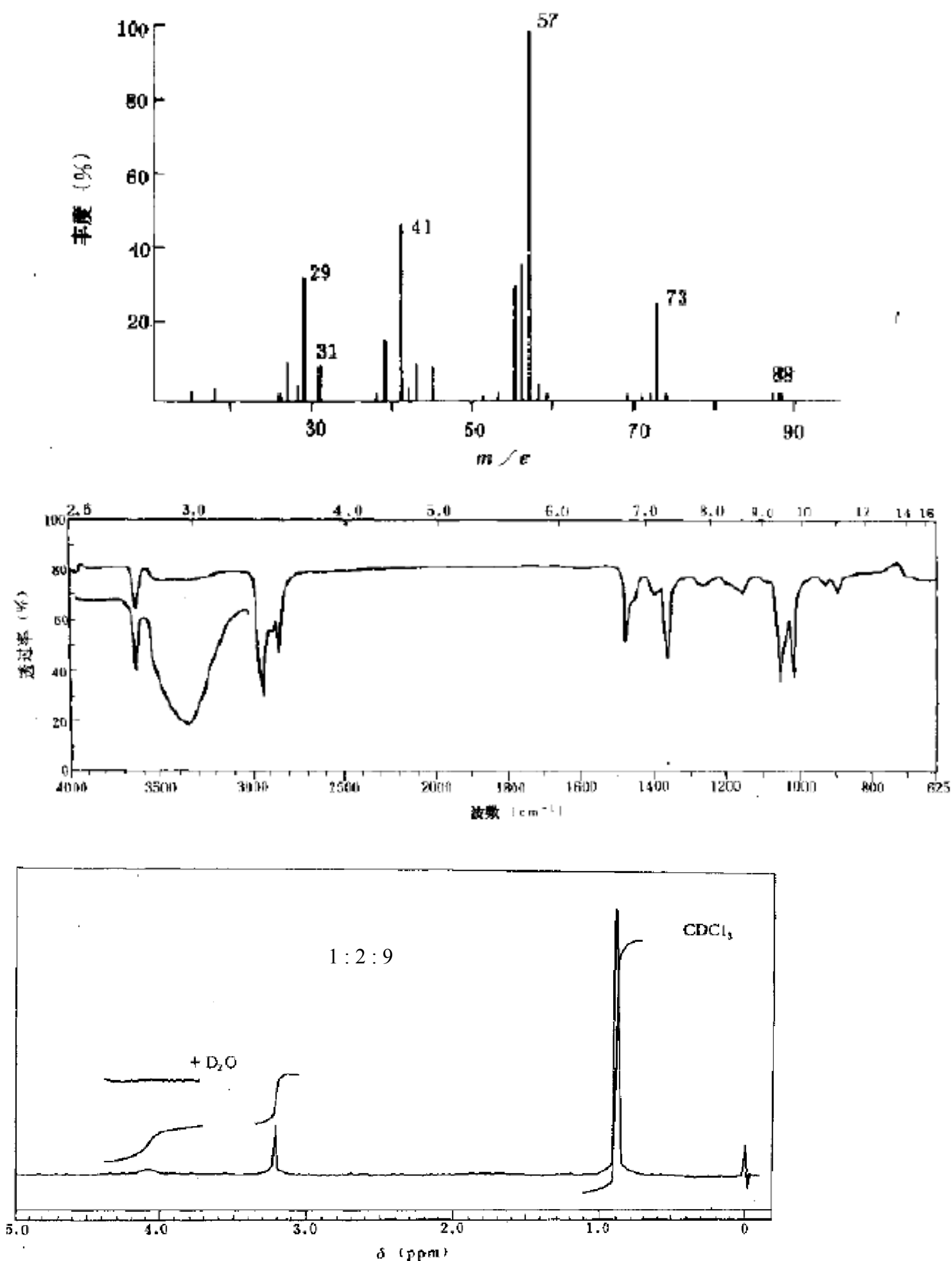


1、某未知物分子式为 $C_5H_{12}O$ ，它的质谱、红外光谱以及核磁共振谱如图，它的紫外吸收光谱在 200 nm 以上没有吸收，试确定该化合物结构。



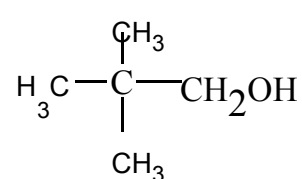
[解] 从分子式 $C_5H_{12}O$ ，求得饱和度为零，故未知物应为饱和脂肪族化合物。

未知物的红外光谱是在 CCl_4 溶液中测定的，样品的 CCl_4 稀溶液的红外光谱在 $3640cm^{-1}$ 处有 1 尖峰，这是游离 OH 基的特征吸收峰。样品的 CCl_4 浓溶液在

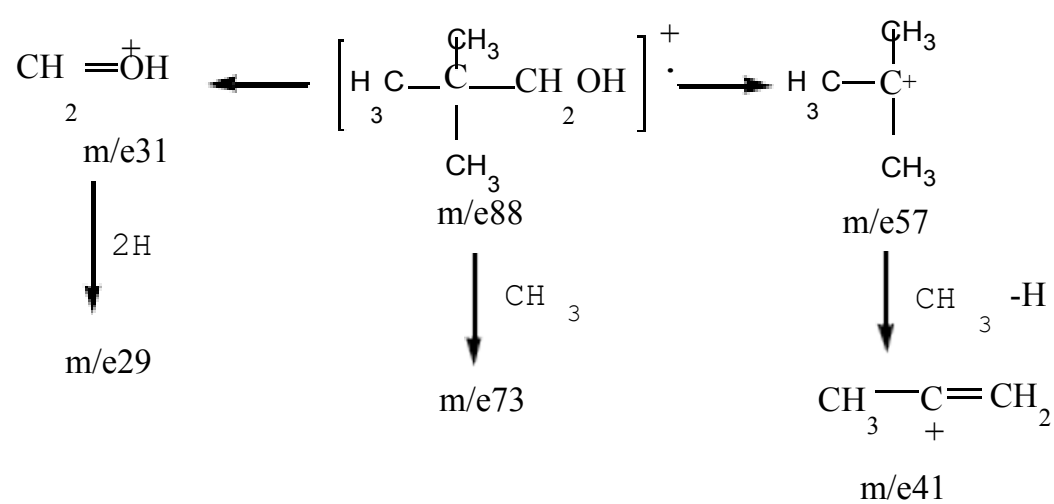
3360cm⁻¹ 处有 1 宽峰，但当溶液稀释后复又消失，说明存在着分子间氢键。未知物核磁共振谱中δ4.1 处的宽峰，经重水交换后消失。上述事实确定，未知物分子中存在着羟基。

未知物核磁共振谱中δ0.9 处的单峰，积分值相当3 个质子，可看成是连在同一碳原子上的 3 个甲基。δ3.2 处的单峰，积分值相当 2 个质子，对应 1 个亚甲基，看来该次甲基在分子中位于特丁基和羟基之间。

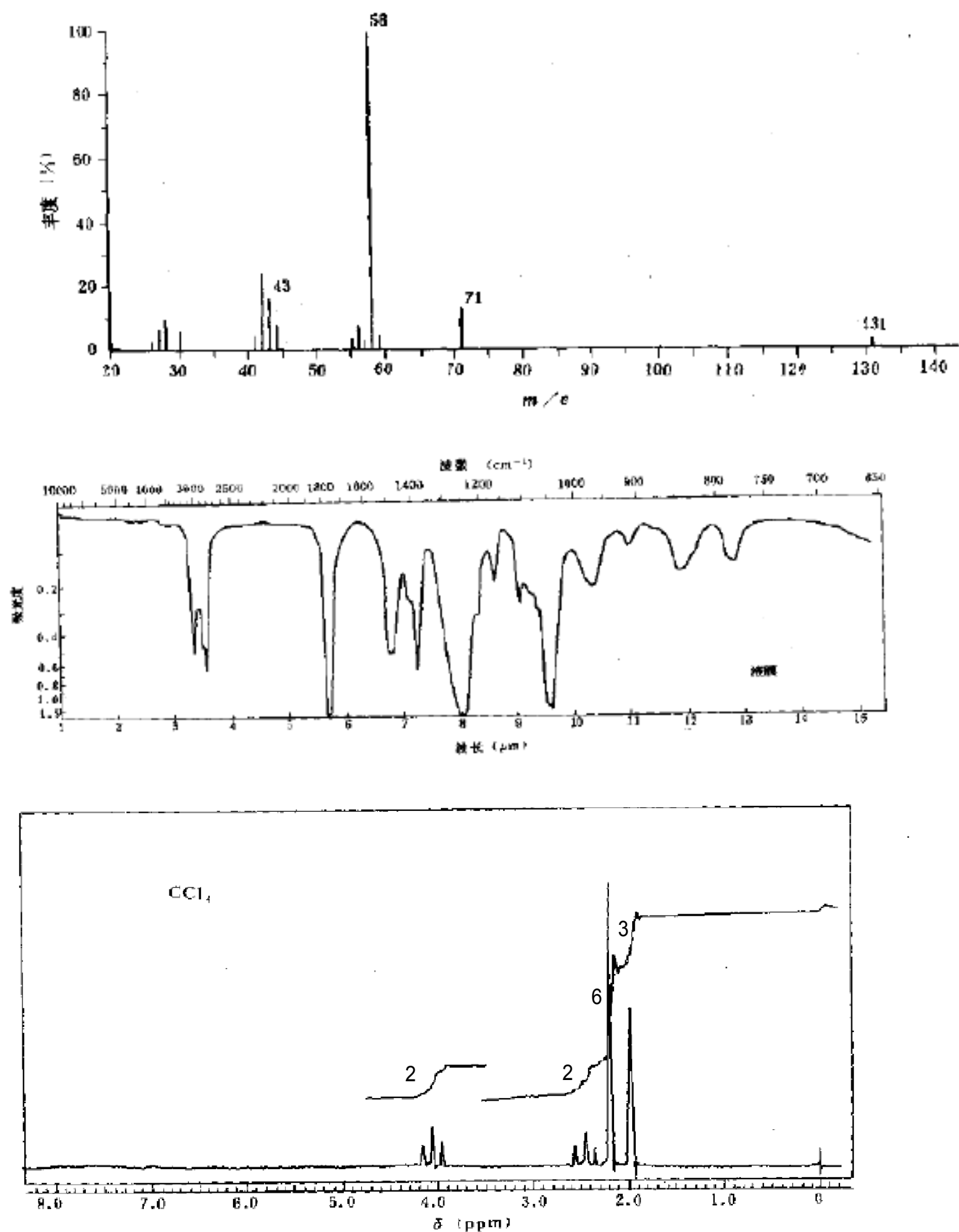
质谱中从分子离子峰失去质量 31 (—CH₂OH) 部分而形成基峰 m/e57 的事实为上述看法提供了证据，因此，未知物的结构是



根据这一结构式，未知物质谱中的主要碎片离子得到了如下解释。



2、某未知物，它的质谱、红外光谱以及核磁共振谱如图，它的紫外吸收光谱在 210nm 以上没有吸收，确定此未知物。



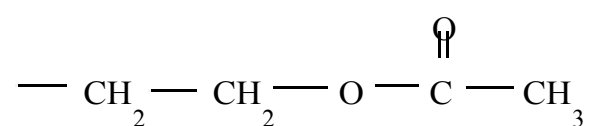
[解] 在未知物的质谱图中最高质荷比 131 处有 1 个丰度很小的峰，应为分子离子峰，即未知物的分子量为 131。由于分子量为奇数，所以未知物分子含奇数个氮原子。根据未知物的光谱数据并无伯或仲胺、腈、酰胺、硝基化合物或杂芳环化合物的特征，可假定氮原子以叔胺形式存在。

红外光谱中在 1748 cm^{-1} 处有一强羰基吸收带，在 1235 cm^{-1} 附近有 1 典型的宽强 C—O—C 伸缩振动吸收带，可见未知物分子中含有酯基。1040 cm^{-1} 处的吸

收带则进一步指出未知物可能是伯醇乙酸酯。

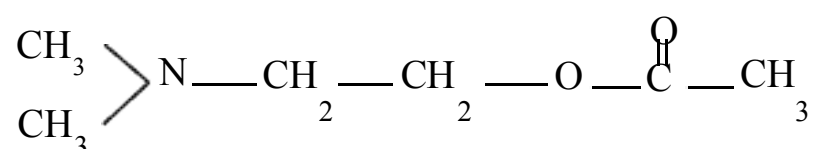
核磁共振谱中 $\delta 1.95$ 处的单峰(3H), 相当 1 个甲基。从它的化学位移来看, 很可能与羰基相邻。对于这一点, 质谱中, $m/e 43$ 的碎片离子($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$)提供了有力的证据。在核磁共振谱中有 2 个等面积(2H)的三重峰, 并且它们的裂距相等, 相当于 AA'XX'系统。有理由认为它们是 2 个相连的亚甲 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, 其中去屏蔽较大的亚甲基与酯基上的氧原子相连。

至此, 可知未知物具有下述的部分结构:

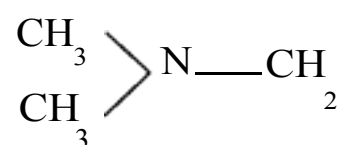


从分子量减去这一部分, 剩下的质量数是 44, 仅足以组成 1 个最简单的叔胺基

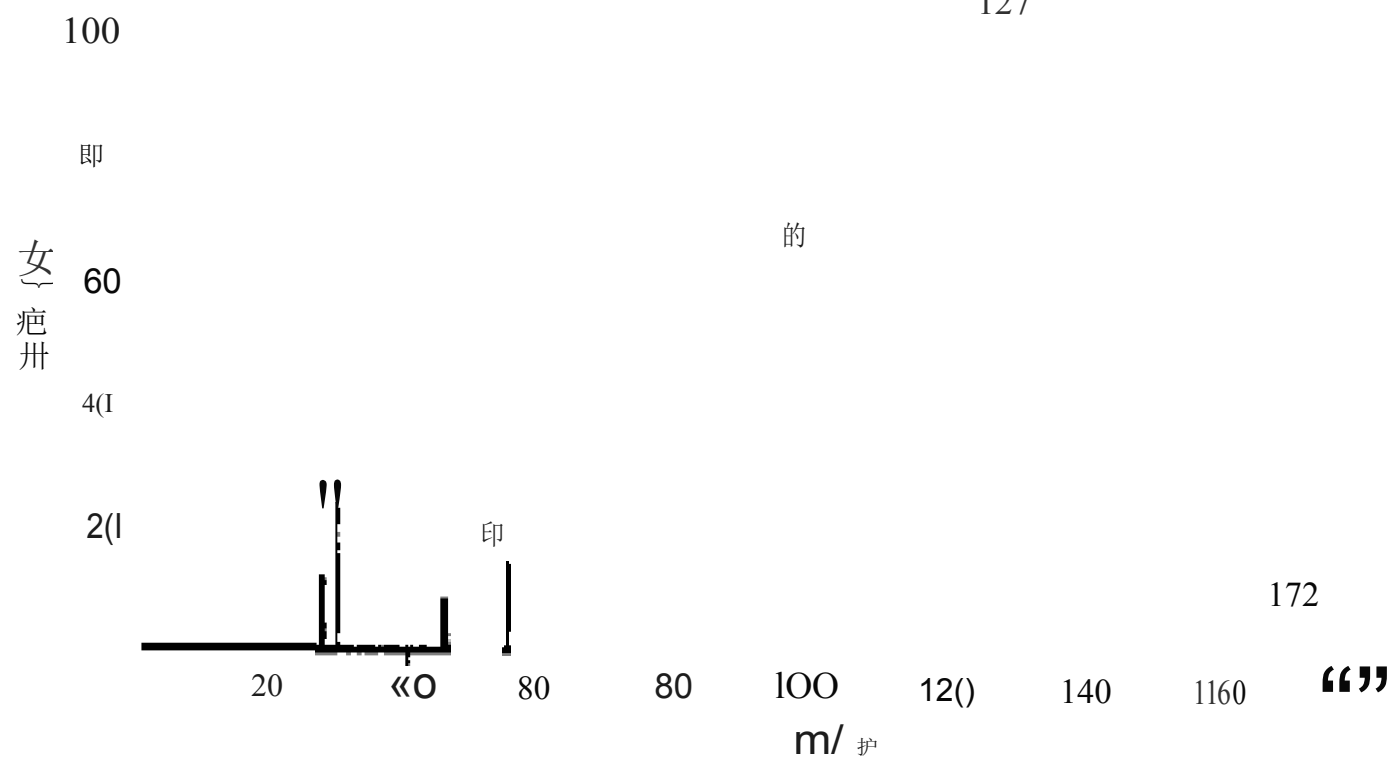
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{N}-$, 正好核磁共振谱中 $\delta 2.20$ 处的单峰(6H), 相当于 2 个连到氮原子上的甲基。因此, 未知物的结构为



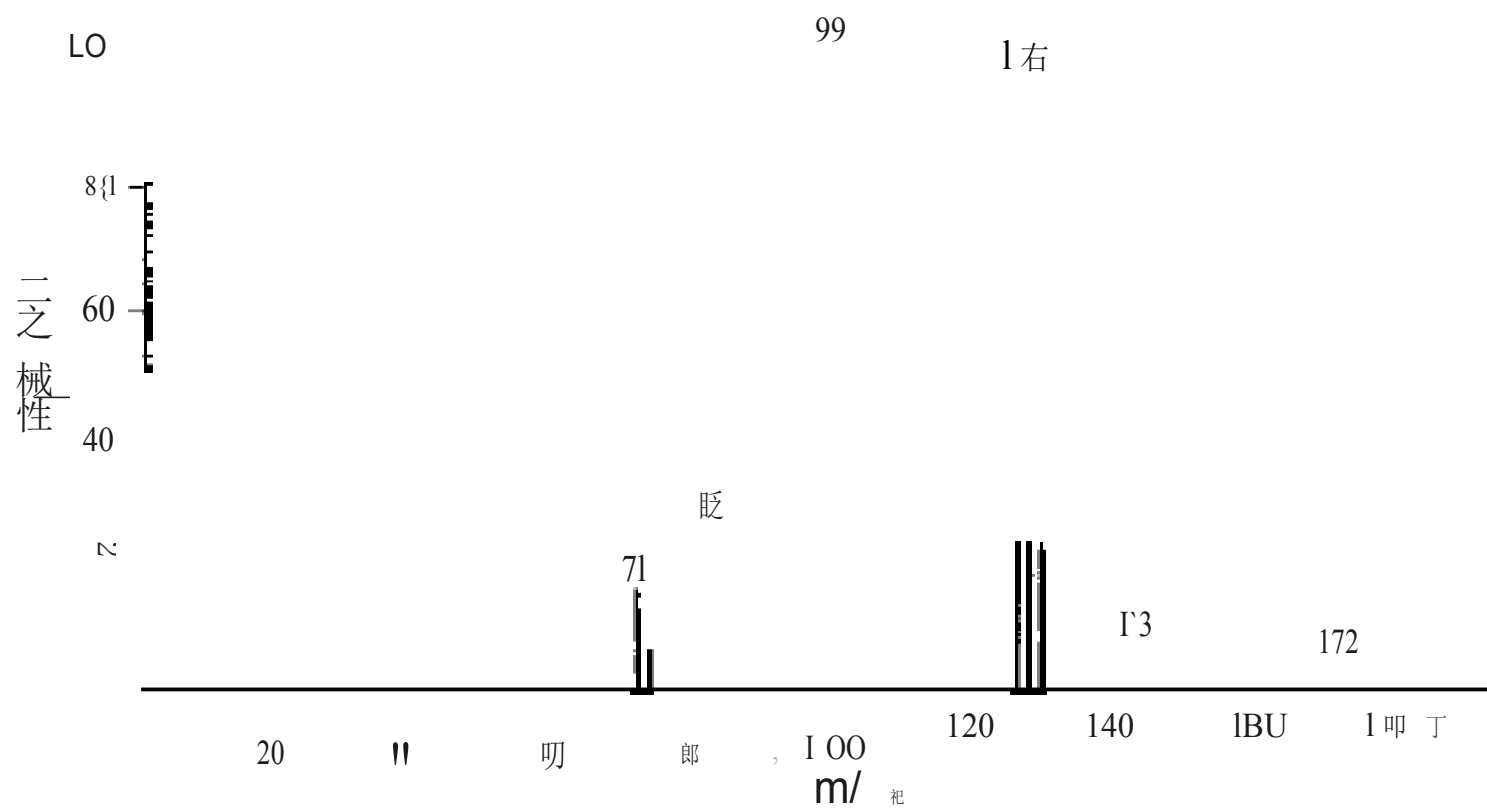
此外, 质谱中的基峰 $m/e 58$ 是胺的特征碎片离子峰, 它是由氮原子的 β 位上的碳碳键断裂而生成的。结合其它光谱信息, 可定出这个碎片为



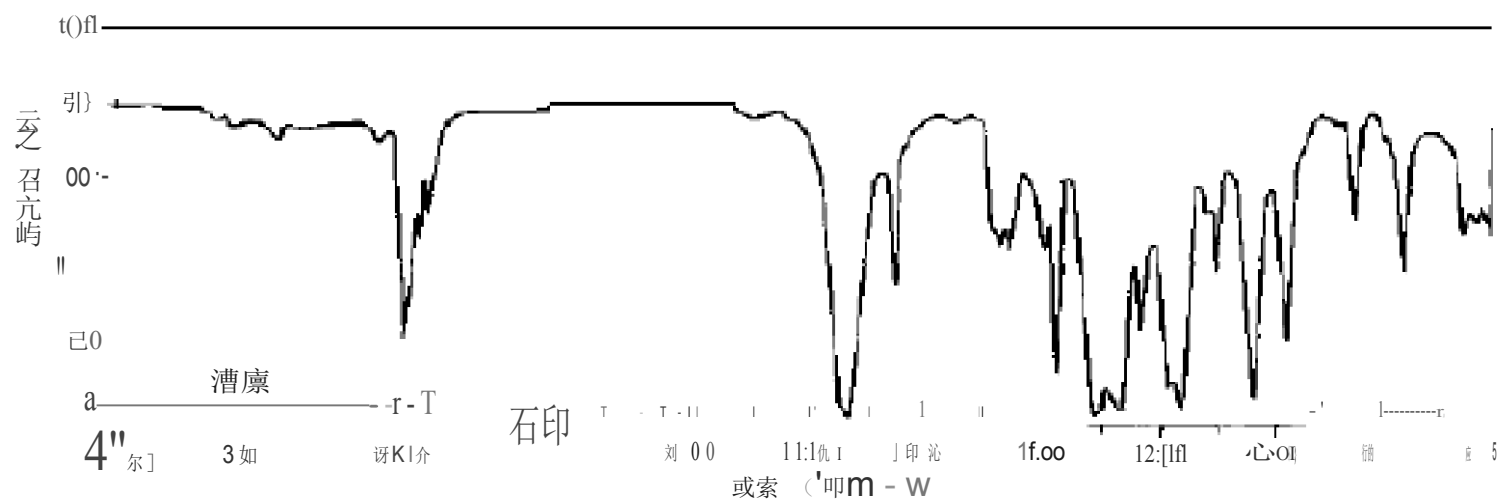
3、待鉴定的化合物 (I) 和 (II) 它们的分子式均为 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。它们的质谱、红外光谱和核磁共振谱见图。也测定了它们的紫外吸收光谱数据:(I) $\lambda_{\text{max}} 223\text{nm}$, $\delta 4100$;
(II) $\lambda_{\text{max}} 219\text{nm}$, $\delta 2300$, 试确定这两个化合物。



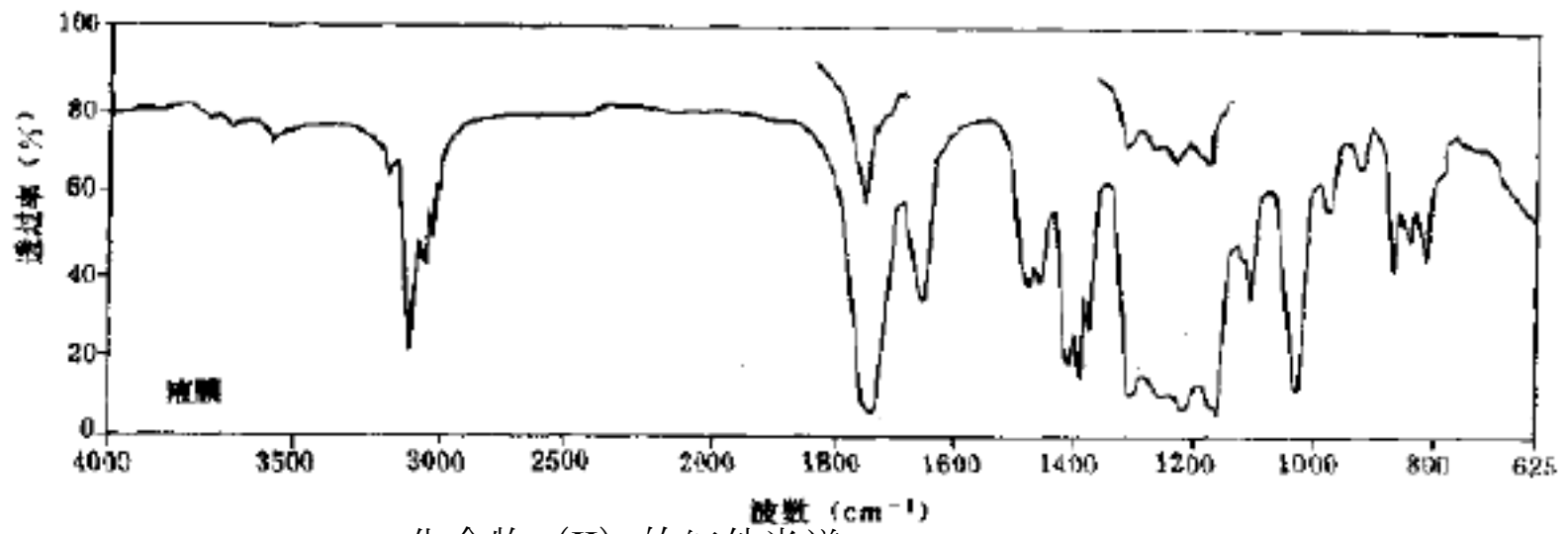
未之物 (I) 的质谱



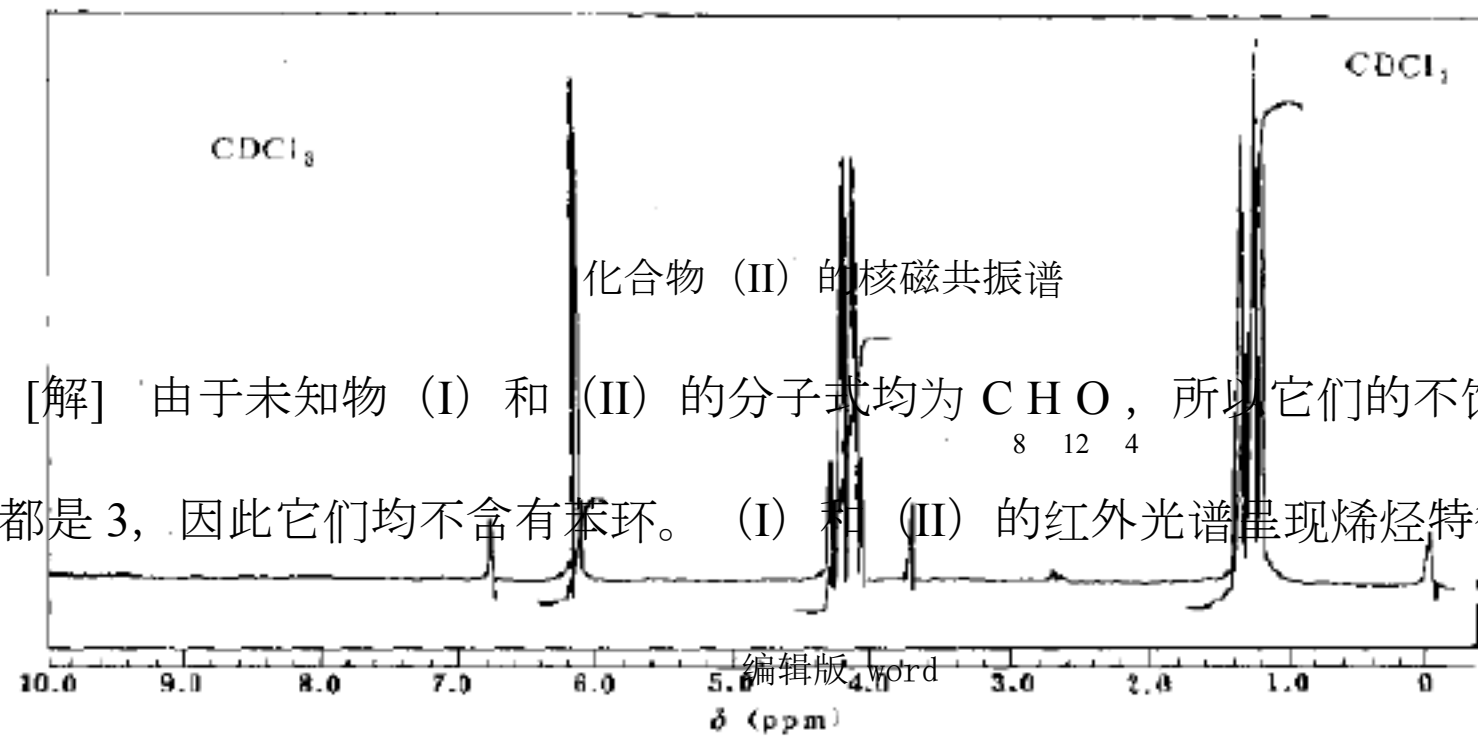
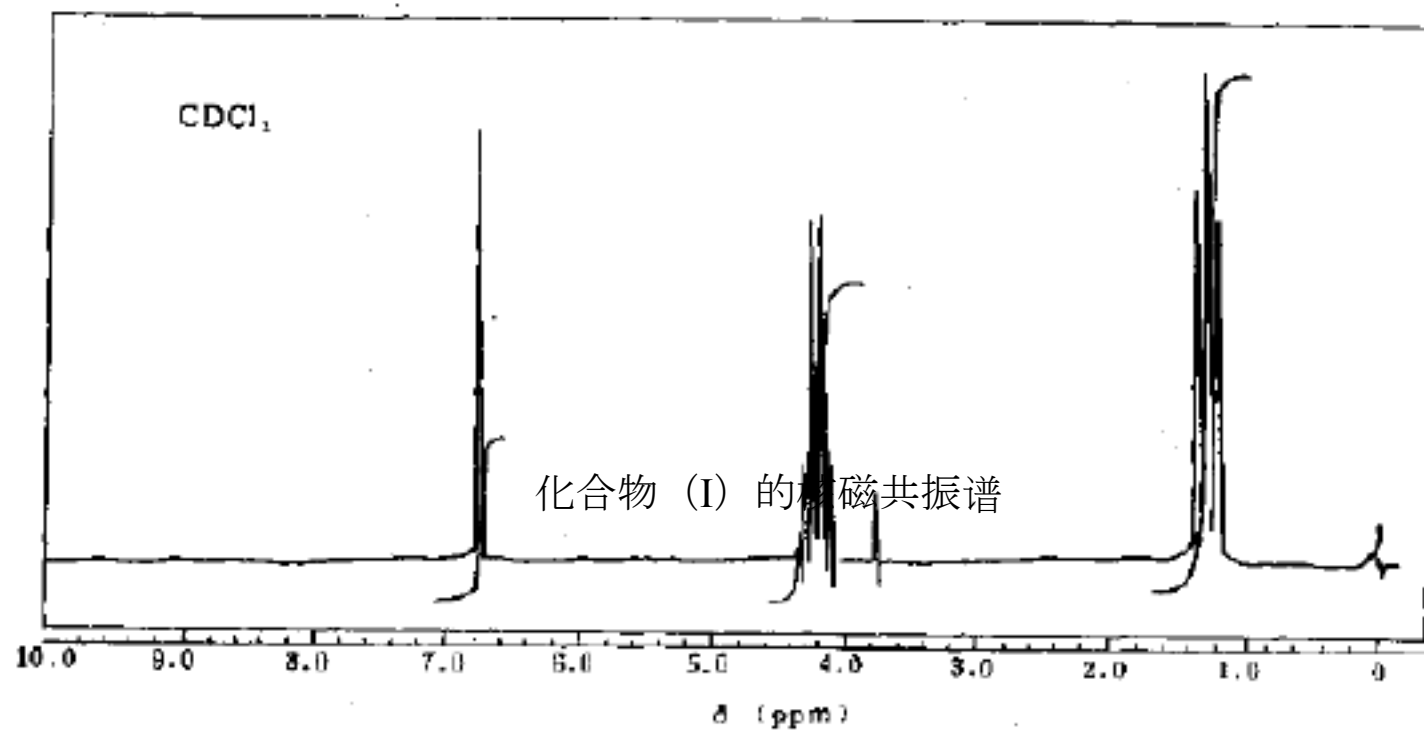
未之物 (II) 质谱



化合物 (I) 的红外光谱



化合物 (II) 的红外光谱



[解] 由于未知物 (I) 和 (II) 的分子式均为 $C_8H_{12}O$ ，所以它们的不饱和度也都是 3，因此它们均不含有苯环。(I) 和 (II) 的红外光谱呈现烯烃特征吸收，

未知物 (I) : 3080cm^{-1} , ($\nu_{\text{=C-H}}$), 1650cm^{-1} ($\nu_{\text{=C-C}}$)

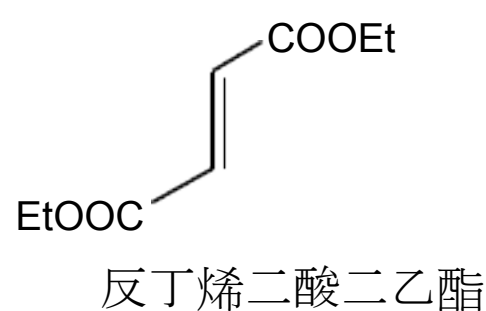
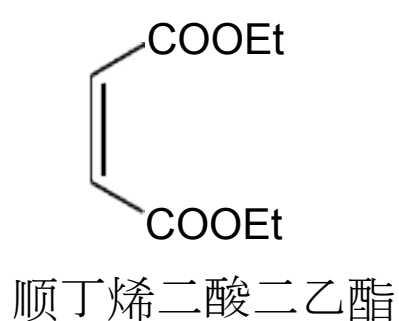
未知物 (II) : 3060cm^{-1} ($\nu_{\text{=C-H}}$), 1645cm^{-1} ($\nu_{\text{=C-C}}$)

与此同时两者的红外光谱在 1730cm^{-1} 以及 $1150\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 之间均具有很强的吸收带, 说明 (I)和(II)的分子中均具有酯基;

(I)的核磁共振谱在 $\delta 6.8$ 处有 1 单峰, (II) 在 $\delta 6.2$ 处也有 1 单峰, 它们的积分值均相当 2 个质子。显然, 它们都是受到去屏蔽作用影响的等同的烯烃质子。另外, (I)和(II)在 $\delta 4.2$ 处的四重峰以及在 $\delta 1.25$ 处的三重峰, 此两峰的总积分值均相当 10 个质子, 可解释为是 2 个连到酯基上的乙基。因此(I)和(II)分子中均存在 2

个酯基。这一点, 与它们分子式中都含有 4 个氧原子的事实一致。

几何异构体顺丁烯二酸二乙酯(马来酸二乙酯)和反丁烯二酸二乙酯 (富马酸二乙酯)与上述分析结果一致。现在需要确定化合物(I)和(II)分别相当于其中的哪一个。



利用紫外吸收光谱所提供的信息, 上述问题可以得到完满解决。由于富马酸二乙酯分子的共平面性很好, 在立体化学上它属于反式结构。而在顺丁烯二酸二乙酯中, 由于 2 个乙酯基在空间的相互作用, 因而降低了分子的共平面性, 使共轭作用受到影响, 从而使紫外吸收波长变短。

有关化合物的紫外吸收光谱数据如下:

化合物	λ_{\max}	ϵ
顺丁烯二酸二乙酯	219	2300
反丁烯二酸二乙酯	223	4100
未知物 (I)	223	4100
未知物 (II)	219	2300

可见，未知物(I)是富马酸二乙酯，未知物(II)是顺丁烯二酸二乙酯。

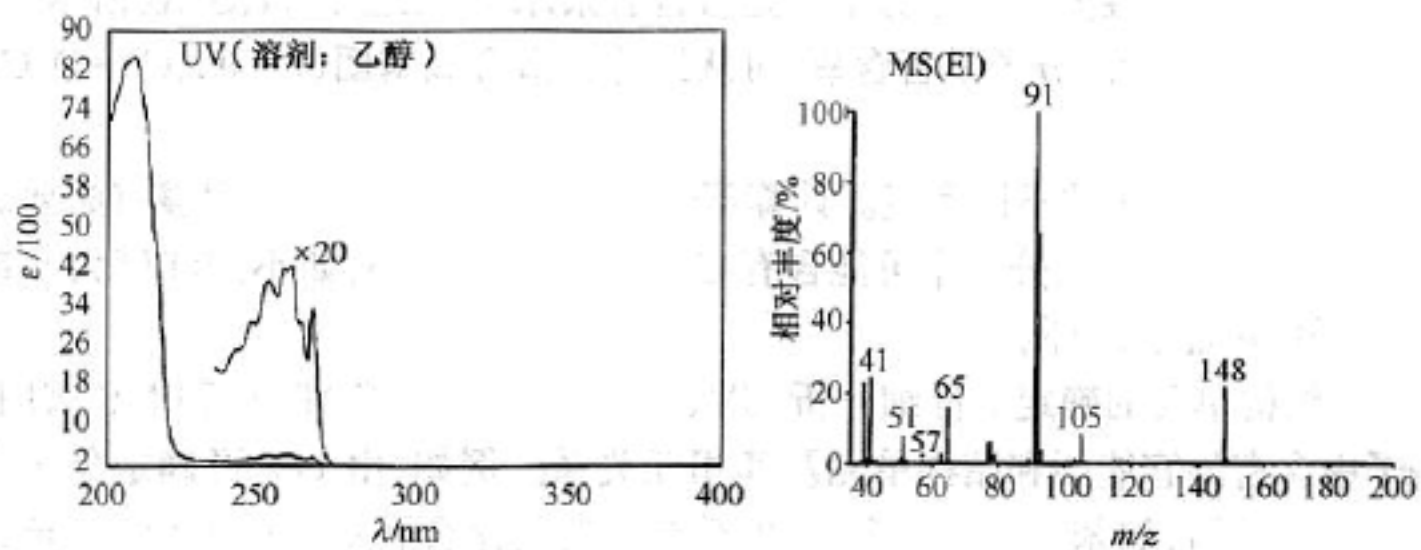
4、某未知物 C_8H_{16} 的 UV、IR、 1H NMR、MS 谱图及 ^{13}C NMR 数据如下，推导

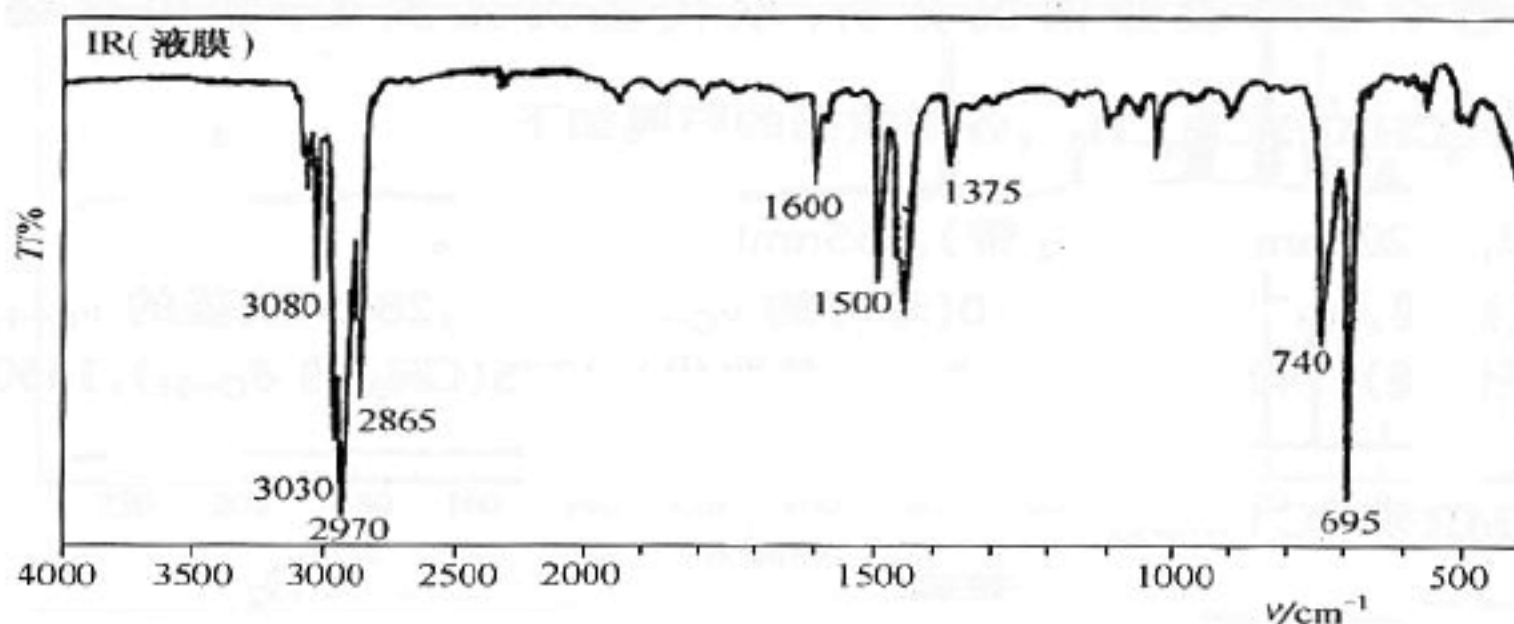
11 16

未知物结构。

未知物碳谱数据

序号	δ_c (ppm)	碳原子个数	序号	δ_c (ppm)	碳原子个数
1	143.0	1	6	32.0	1
2	128.5	2	7	31.5	1
3	128.0	2	8	22.5	1
4	125.5	1	9	10.0	1
5	36.0	1			





[解] 1. 从分子式 $C_{11}H_{16}$ ，计算不饱和度 $\Omega=4$ ；

2. 结构式推导

UV : 240~275 nm 吸收带具有精细结构，表明化合物为芳烃；

IR : : 695、740 cm^{-1} 表明分子中含有单取代苯环；

MS : m/z 148为分子离子峰，其合理丢失一个碎片，得到 m/z 91的苄基离子；

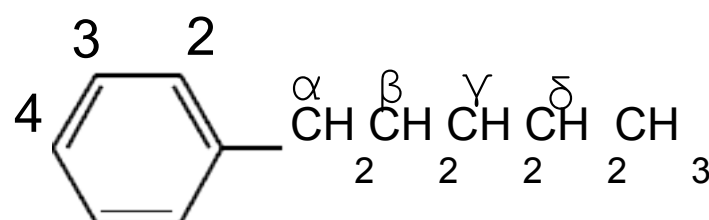
^{13}C NMR : 在 (40~10) ppm 的高场区有5个 sp^3 杂化碳原子；

1H NMR : 积分高度比表明分子中有1个 CH 和4个 $-CH-$ ，其中 (1.4~1.2)

ppm为2个 CH 的重叠峰；

因此，此化合物应含有一个苯环和一个 C_5H_{11} 的烷基。

1H NMR 谱中各峰裂分情况分析，取代基为正戊基，即化合物的结构为：



3. 指认 (各谱数据的归属)

UV : λ_{max} 208nm (苯环E2带), 265nm (苯环B带)。

IR (cm^{-1}) : 3080, 3030 (苯环的 ν_{CH}), 2970, 2865 (烷基的 ν_{CH}), 1600, 1500

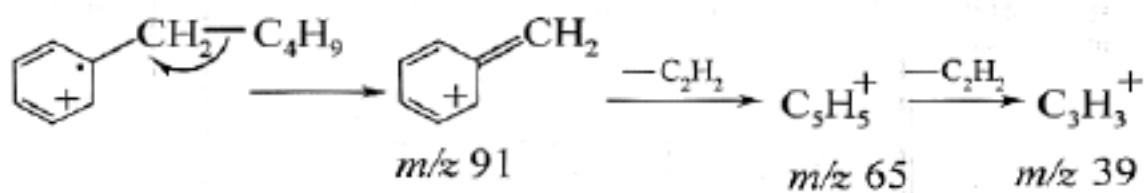
(苯环骨架), 740, 690 (苯环 δ_{CH} , 单取代), 1375 (CH的 δ_{CH}), 1450 (CH的 δ_{CH})。

δ_{CH})。

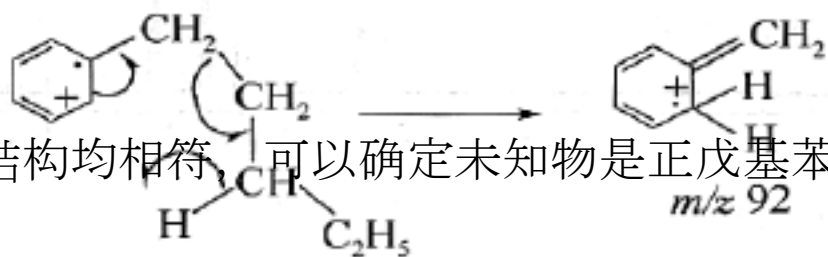
$^1\text{H NMR}$ 和 $^{13}\text{C NMR}$:

结构单元	苯环				CH ₂				CH ₃
	1	2	3	4	α	β	γ	δ	
$\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$		7.15	7.25	7.15	2.6	1.6	1.3	1.3	0.9
$\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$	143	128	128.5	125	36	32.0	31.5	22.5	10

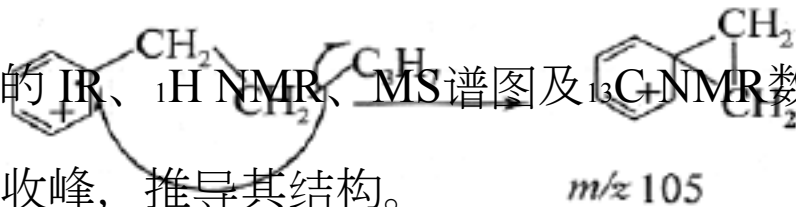
MS: 主要的离子峰可由以下反应得到:



各谱数据与结构均相符, 可以确定未知物是正戊基苯。

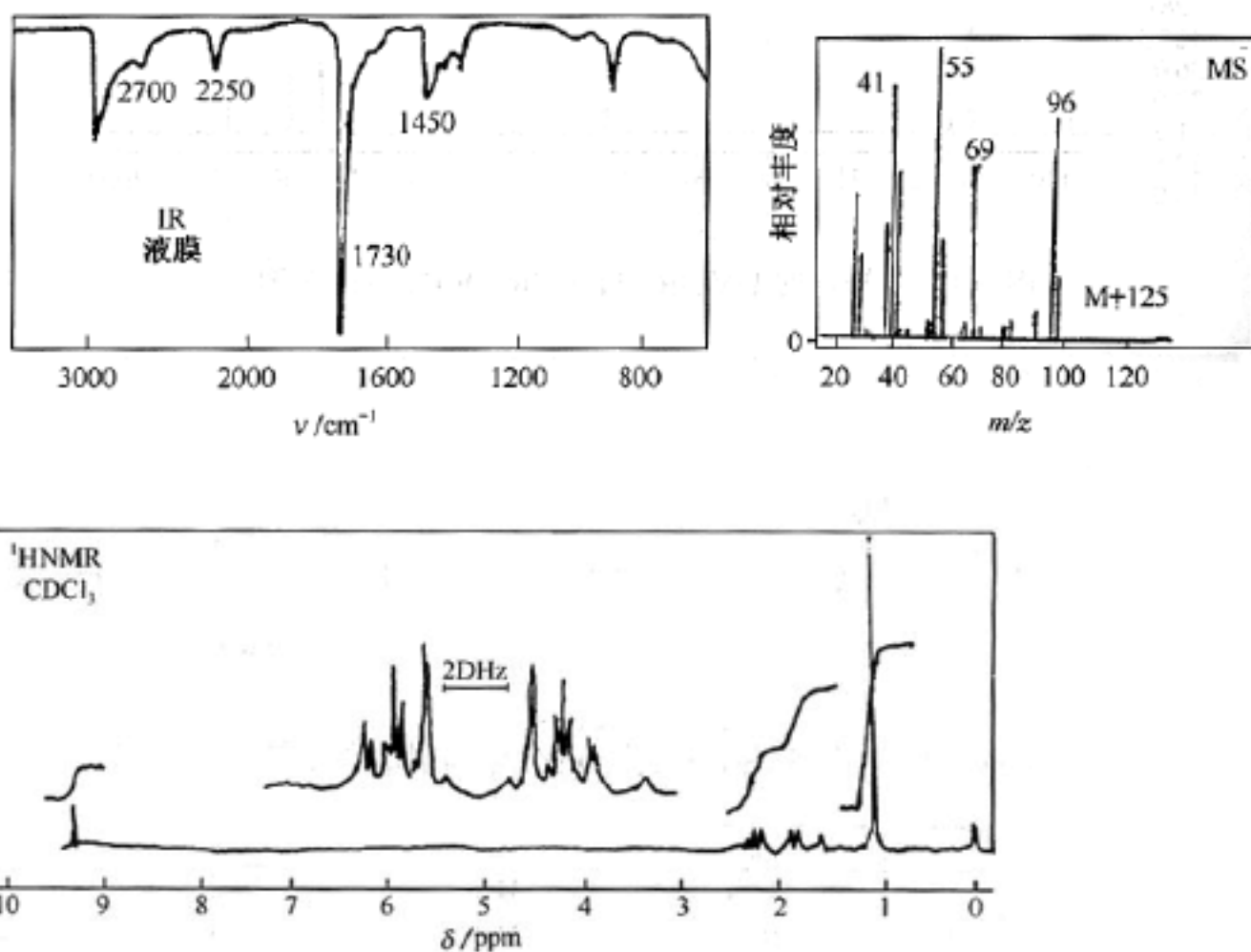


5、某未知物的 IR、 $^1\text{H NMR}$ 、MS 谱图及 $^{13}\text{C NMR}$ 数据如下, 紫外光谱在 210 nm 以上无吸收峰, 推导其结构。



未知物碳谱数据

序号	δ_{C} (ppm)	碳原子个数	序号	δ_{C} (ppm)	碳原子个数
1	204.0	1	5	32.0	1
2	119.0	1	6	21.7	1
3	78.0	1	7	12.0	1
4	54.5	1		10.0	1



[解] (1) 分子式的推导

MS : 分子离子峰为 m/z 125, 根据氮律, 未知物分子中含有奇数个氮原子 ;

^{13}C NMR : 分子中由7个碳原子 ;

^1H NMR : 各质子的积分高度比从低场到高场为 1:2:2:6, 以其中9.50 ppm 1 个质子作基准, 可算出分子的总氢数为11。

IR : 1730 cm^{-1} 强峰结合氢谱中9.5 ppm 峰和碳谱中204ppm峰, 可知分子中含有一个-CHO ;

由相对分子量 $125 - 12 \times 7 - 1 \times 11 - 16 \times 1 = 14$, 即分子含有1个N原子, 所以分子式为 $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$ 。

(2) 计算不饱和度 $\Omega = 3$ (该分子式为合理的分子式)

(3) 结构式推导

IR : 2250 cm^{-1} 有1个小而尖的峰, 可确定分子中含一个R-CN基团 ;

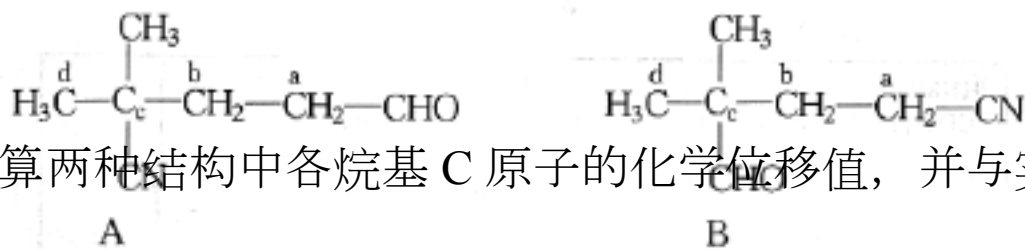
^{13}C NMR : 119 ppm处有一个季碳信号 ;

UV : 210 nm 以上没有吸收峰, 说明腈基与醛基是不相连的。

¹H NMR :

H数	峰型	结构单元
6	单峰	CH ₃
2	多重峰	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \\ (\text{A}_2\text{B}_2\text{系统}) \end{array}$
2	多重峰 } 对称	—CHO
1		

可能组合的结构有 :



计算两种结构中各烷基 C 原子的化学位移值, 并与实例值比较 :

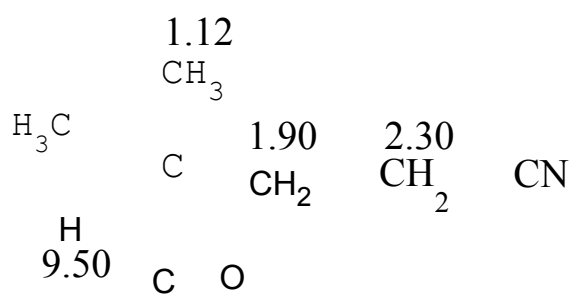
从计算值与测定值的比较, 可知未知物的正确结构式应为 B。

	A	37.4	34.5	28.5	24.1
计算值					
(4) 各谱数据的归属 :			34.0	56.5	21.6
测定值		12.0	32.0	54.5	21.7

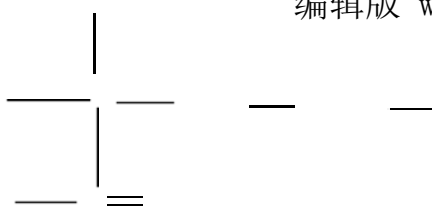
IR : ~ 2900cm⁻¹ 为 CH₃、CH₂ 的 ν_{C-H}, ~ 1730 cm⁻¹ 为醛基的 ν_{C=O}, ~ 2700 cm⁻¹ 为

醛基的 ν_{CH}, ~ 1450 cm⁻¹ 为 CH₃、CH₂ 的 δ_{CH}, ~ 2250 cm⁻¹ 为 ν_{C≡N}。

¹H NMR : δ /ppm



编辑版 word



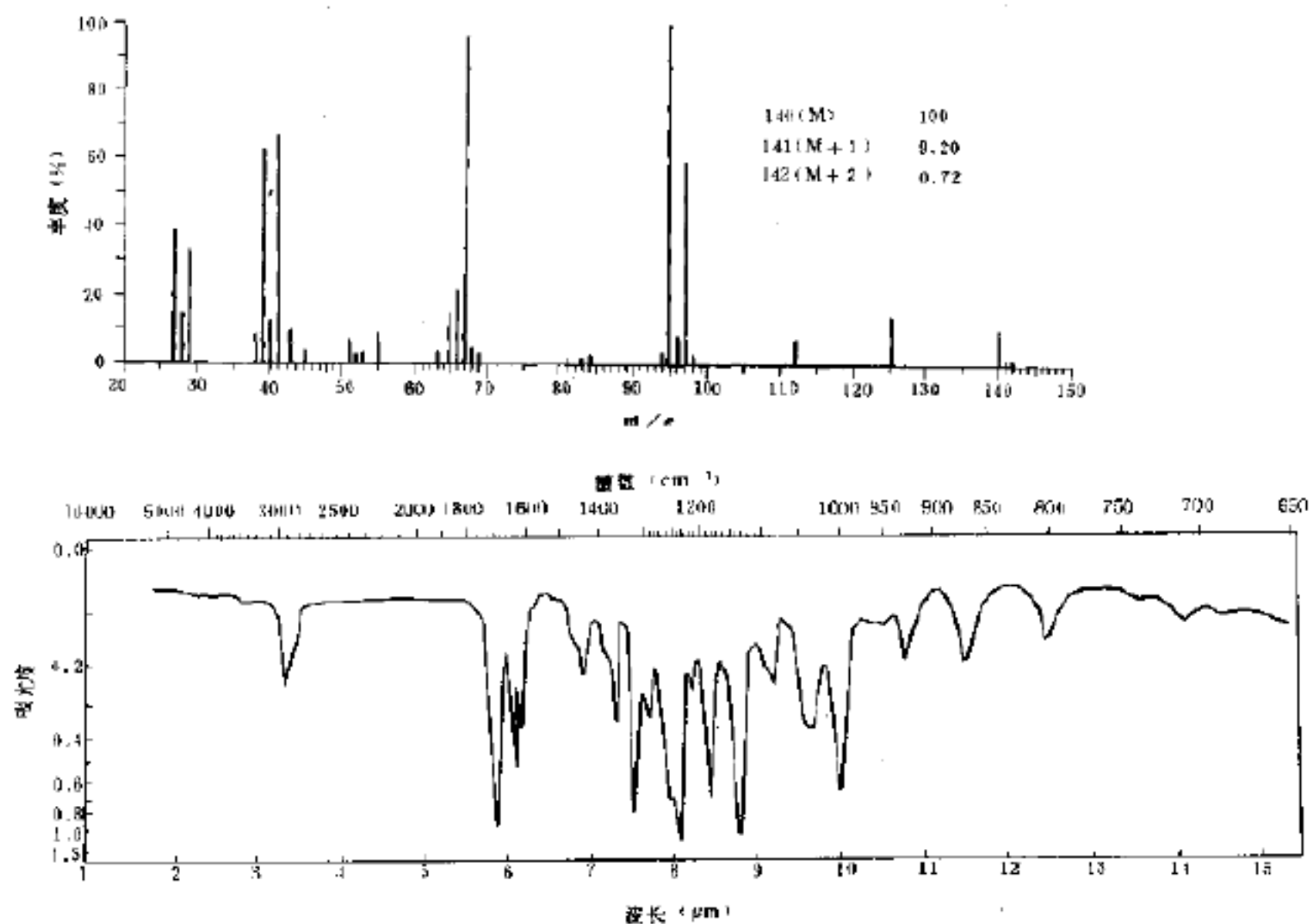
MS : 各碎片离子峰为 : $m/z96$ 为 $(M-CHO)_+$, $m/z69$ 为 $(M-CHO-HCN)_+$,

基峰 $m/z55$ 为 $\begin{matrix} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \\ +\text{CH}_2 \end{matrix}$, $m/z41$ 为 $\begin{matrix} \text{H}_3\text{C}-\text{C}^+=\text{CH}_2 \end{matrix}$.

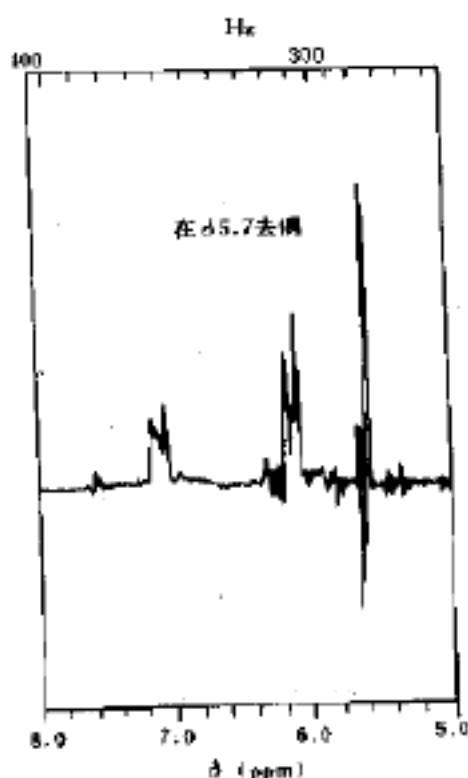
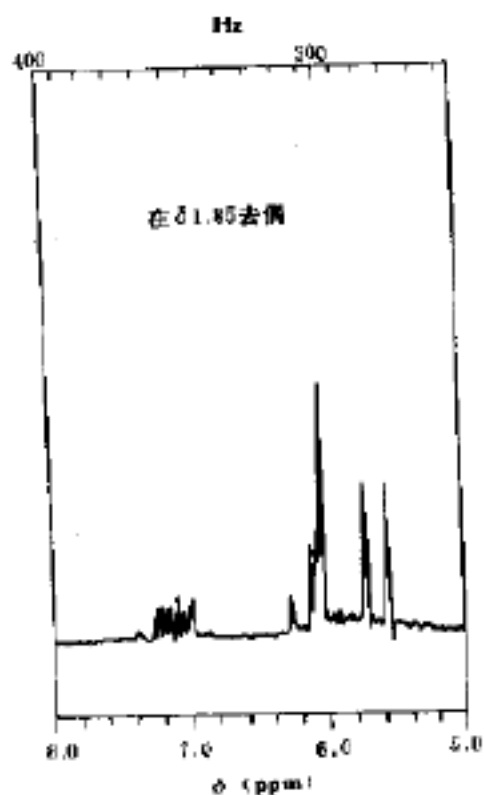
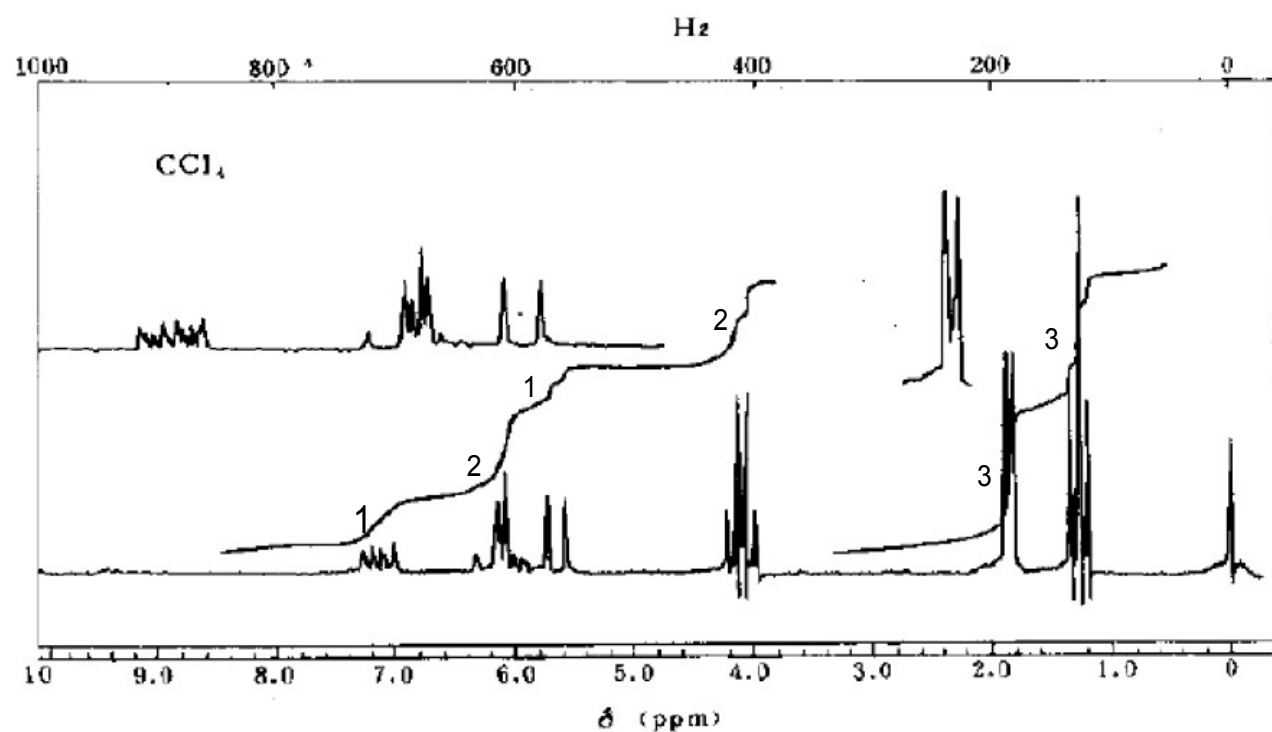
UV : 210 nm以上没有吸收峰, 说明腈基与醛基是不相连的, 也与结构式相符。

6、某未知物, 它的质谱、红外光谱及核磁共振谱, 双共振照射的核磁共振谱如图。

它的紫外吸收光谱数据为 : $\lambda_{\text{max}}=259\text{nm}$, $\epsilon=2.5 \times 10^4$, 试确定该未知物。



编辑版 word



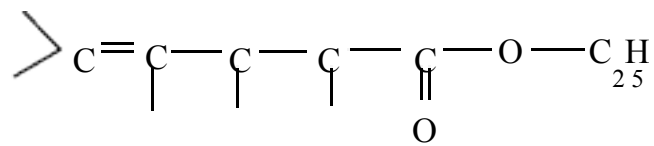
[解] 根据分子离子峰的质荷比及其与同位素峰之间的相对丰度的比值, 发现下

列三组原子组合, 是可能的分子式: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2$ $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2$

由于红外光谱中存在着酯基的特征吸收, 只有 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ 可以作为未知物的分子式。该分子式不饱和度为 3, 故未知物为脂肪族酯类化合物。

核磁共振谱中 $\delta 1.3$ 处(3H)的三重峰和 $\delta 0.45$ 处(2H)的四重峰是典型的乙酯基的信号。另一方面, 与一般饱和酯的羰基红外吸收波数(1725~1750 cm^{-1})相比较, 未知物红外光谱中酯碳基的波数较低 (1710 cm^{-1}), 估计这个酯羰基是与双键共轭的。从未知物的紫外吸收光谱数据看, λ_{max} 为 259nm, $\epsilon=2.5 \times 10^4$ 。而一般 α, β -不饱和酯的 λ_{max} 仅为 215nm 左右。可见还应有 1 个双键与 α, β -不饱和酯的双键共轭

才行。事实上，未知物的红外光谱中 1650 cm^{-1} 和 1620 cm^{-1} 处存在着 2 个 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 吸收带，进一步说明未知物分子具有 2 个双键。因此，未知物可能具有下列部分结构：



由于未知物不含芳环，因此在核磁共振谱的低场 $\delta 7.2$ 处 (1H) 和 $\delta 6.1$ 处 ((2H) 的多重峰，以及在 $\delta 5.7$ 处 ((1H) 的二重峰，均可解释为烯键质子的信号。 $\delta 1.8$ 处 (3H) 的二重峰，应是双键上的 1 个甲基。利用双共振技术可进一步指出该甲基是在共

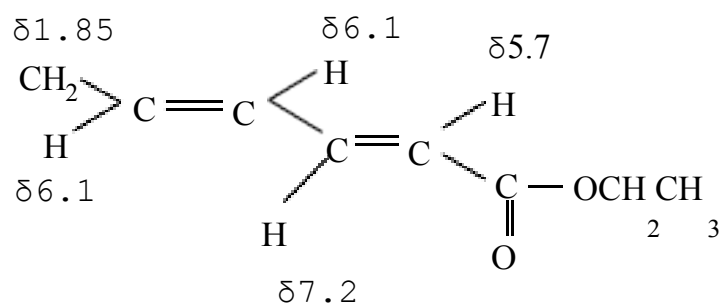
扼双键的末端位置上的。双共振照射的核磁共振谱图，见图 2-58，2-59 和图 2-60。当照射 $\delta 1.8$ 时、 $\delta 7.2$ 和 $\delta 5.7$ 的信号都没有变化，但 $\delta 6.1$ 的信号有显著变化(见图 2-58)。因此 $\delta 6.1$ 的多重峰 (2H) 应为 $\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 烯键上的 2 个质子。

若照

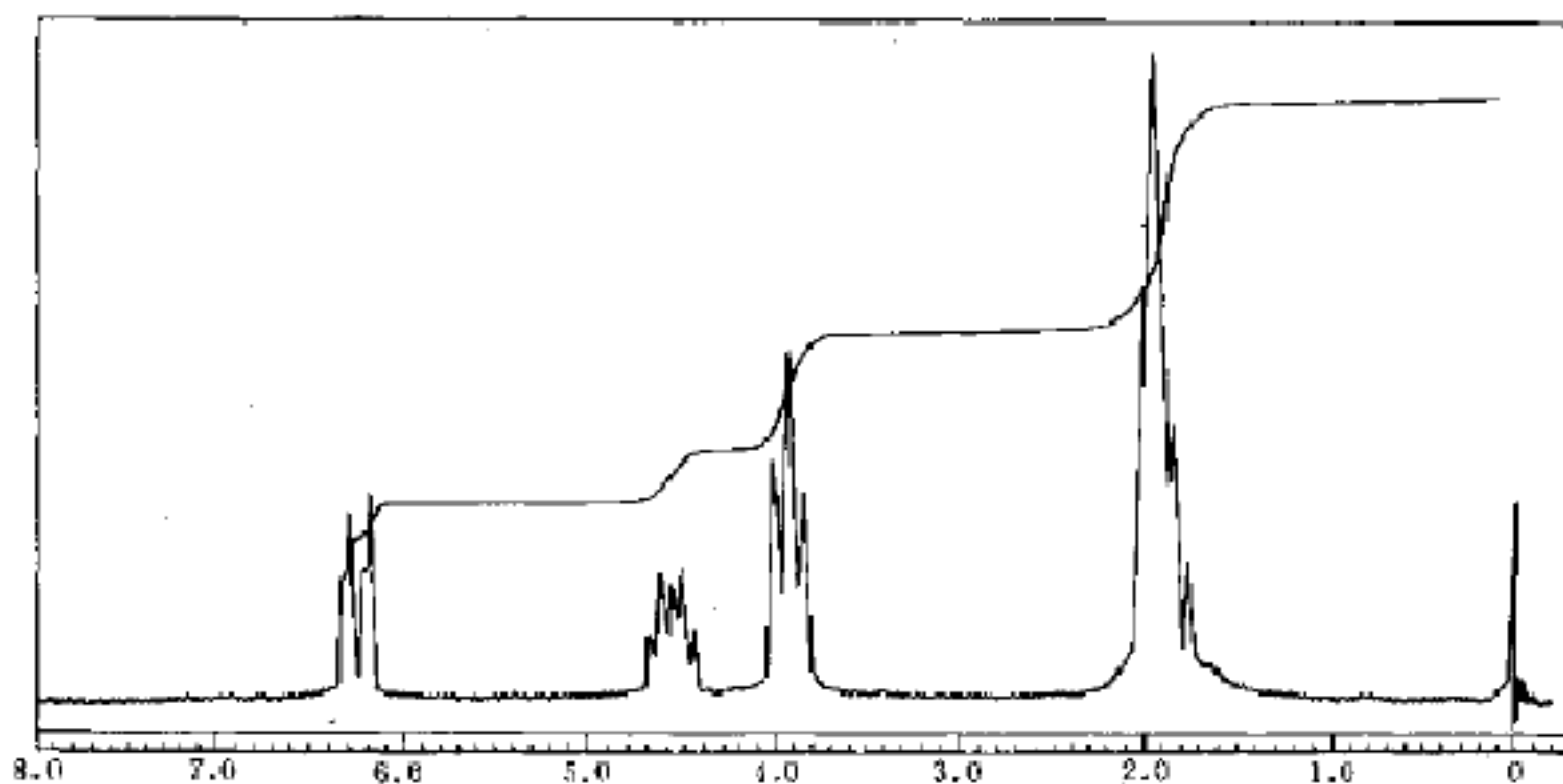
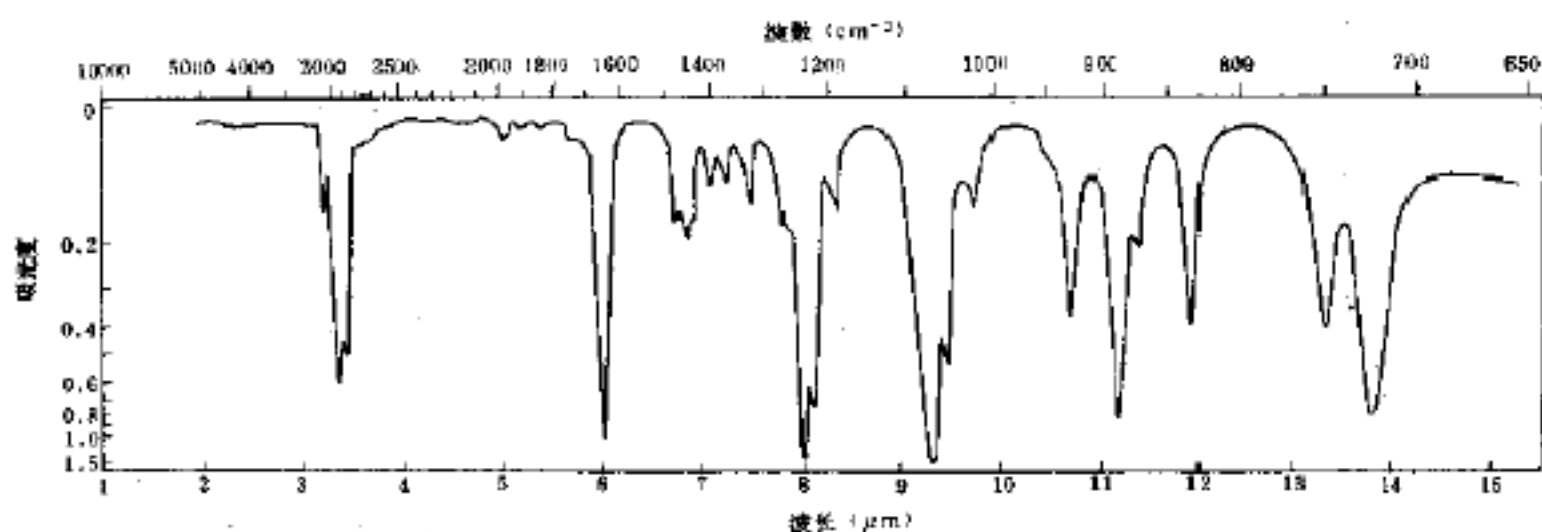
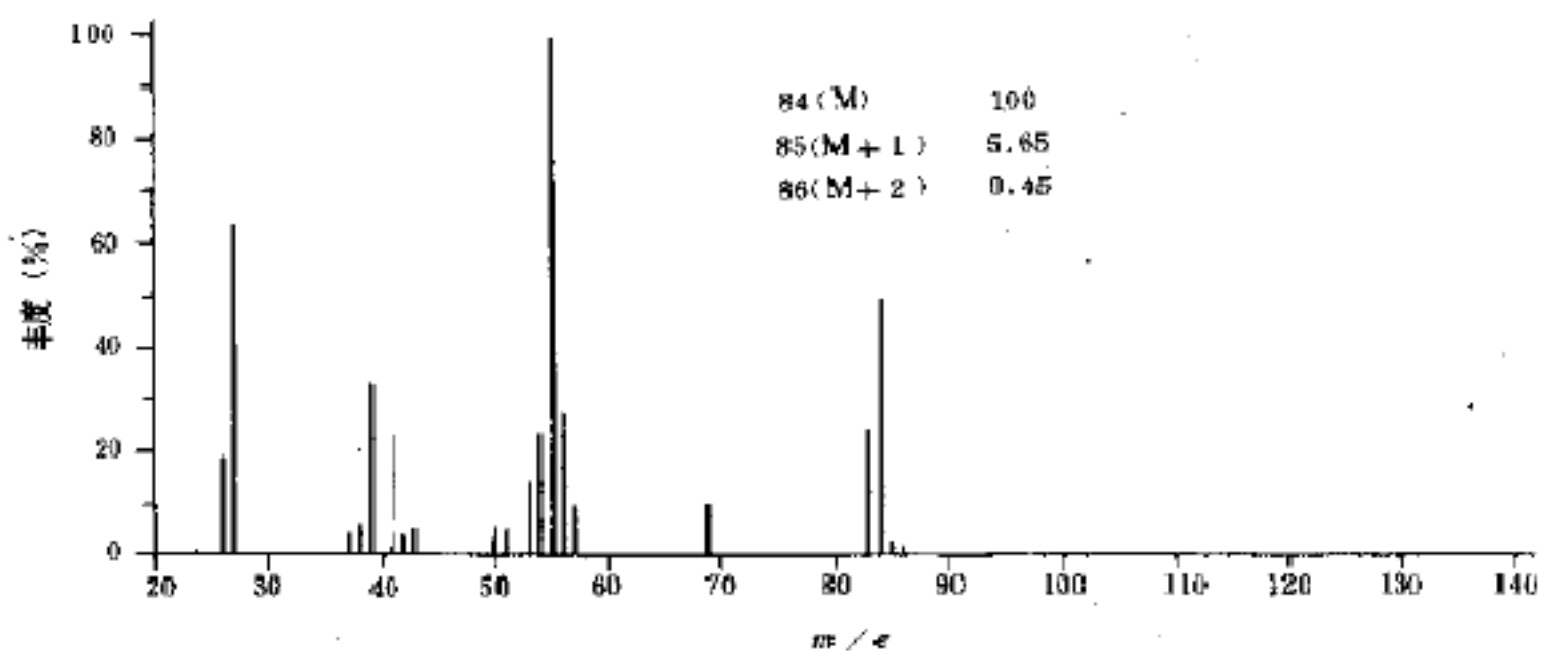
3

射 $\delta 7.2$ ， $\delta 5.7$ 的信号变为单峰(见图 2-59)，表示这个质子只与 $\delta 7.2$ 的质子偶合。因此 $\delta 5.7$ 的信号应为 $-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 中的 α -H 信号。 $\delta 7.2$ 的信号应为 β -H 的信号。照射 $\delta 5.7$ 时， $\delta 6.1$ 的多重峰不变化，而 $\delta 7.2$ 的多重峰有显著变化(见图 10)，这又进一步证明， $\delta 5.7$ 的质子与 $\delta 7.2$ 的质子之间有偶合关系。

综上所述，未知物分子的结构式为：



7、某未知物，它的质谱、红外光谱以及核磁共振谱如图，它均紫外吸收光谱在 200 nm 以上没有吸收。确定该化合物。



[解] 从质谱中得知未知物的分子量为 84，同位素峰的相对丰度 $[M+1]=5.65$ ， $[M+2]=0.45$ 。根据这些数据，从 Beynon 表中找出有关式子，除去其中含奇数个氮原子的式子，发现 C_5H_8O 一式的同位素峰丰度比值最接近实验值，故定为未知物的分子式。

从分子式求得不饱和度为 2，所以未知物不是芳香族化合物。紫外吸收光谱

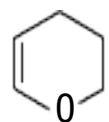
也表明未知物不含有芳环或杂芳环体系，也不含有醛或酮基。

核磁共振谱中 $\delta 6.21$ 处(1 H)的双峰(2个峰都带有裂分)偶合常数 $J=7$ Hz, 显然只能是烯键质子的信号。事实上红外光谱中 3058cm^{-1} 处的弱吸收带以及 1650cm^{-1} 处的强吸收带，证明未知物分子中的确存在着烯键。

在 725cm^{-1} 处的强峰，则是顺式 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 的面外弯曲振动吸收带。核磁共振谱中 $\delta 4.55$ 处 (1 H) 的多重峰，相当于烯键的另 1 个质子，它与 $\delta 6.21$ 的烯键质子相偶合，偶合常数7Hz。显然，这种偶合常数正好与顺式烯键质子的偶合常数的范围相当。

关于 $\delta 6.21$ 处的烯键质子峰处于较低场的原因，可能是由于这个烯键质子上的碳原子与 1 个氧原子相连 ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$) 引起的。对于这一点，从红外光谱 1241cm^{-1} 和 1070cm^{-1} 处的 2 个强吸收带得到证实，因为这 2 个吸收带说明存在着 1 个不饱和醚。核磁共振谱中 $\delta 3.89$ 处 (2H) 的三重峰 (带有进一步裂分)，相当 1 个亚甲基，由于它位于较低场，有理由认为它是与氧原子相连的，即 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-$ 。

这样，如果从已知分子式减去 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-$ 这一部分，则只剩下 C_6H_8 ，相当于 2 个亚甲基。后者与已确定的结构部分一起，只能构成 1 个环，



即未知物的结构式。恰好在核磁共振谱的 $\delta 1.55 \sim 2.20$ 处有一宽而强的峰 (4 H) ,相当于多个亚甲基，其化学位移与相应质子在结构式中的位置也是匹配的，从而印证了所提出的未知物的结构。

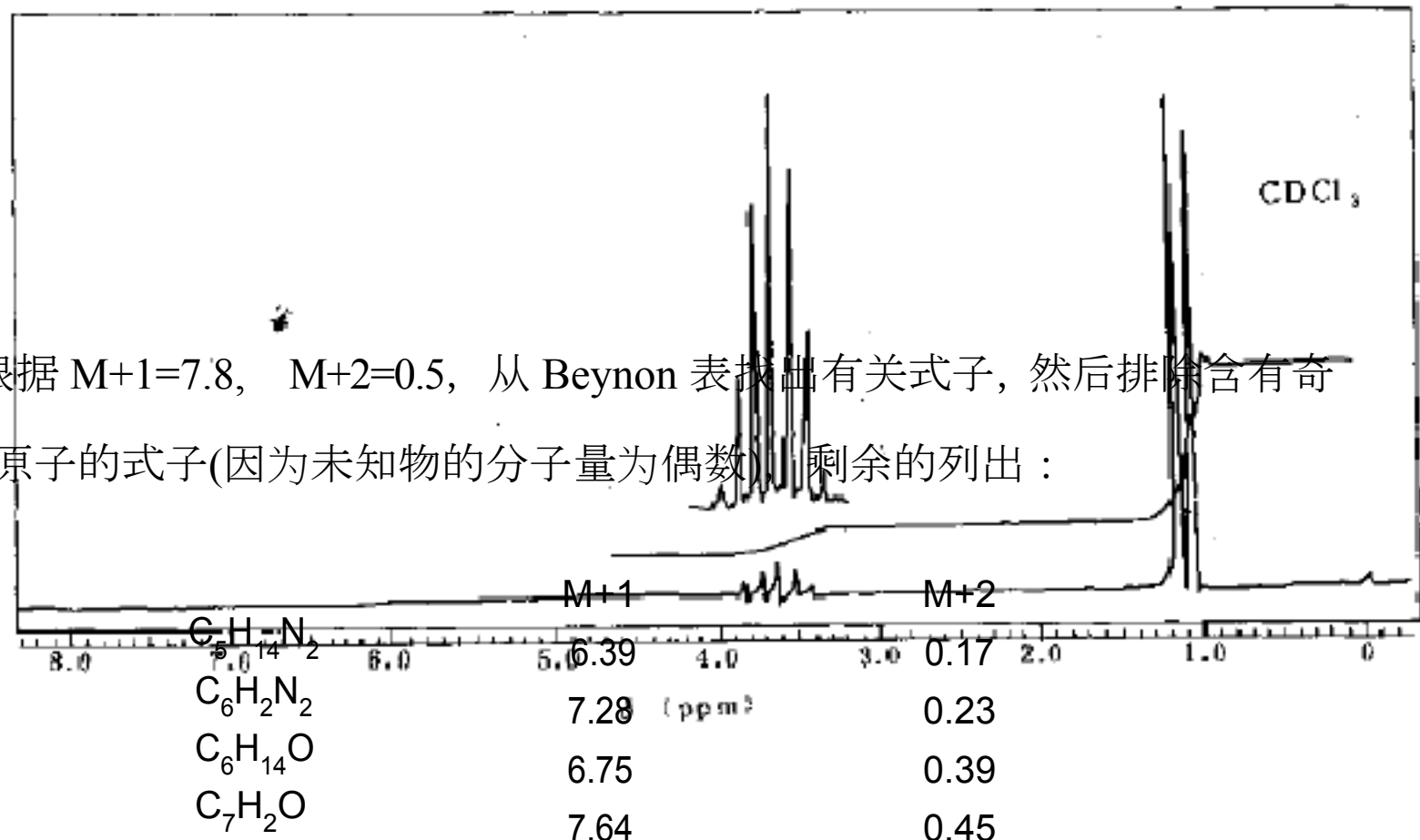
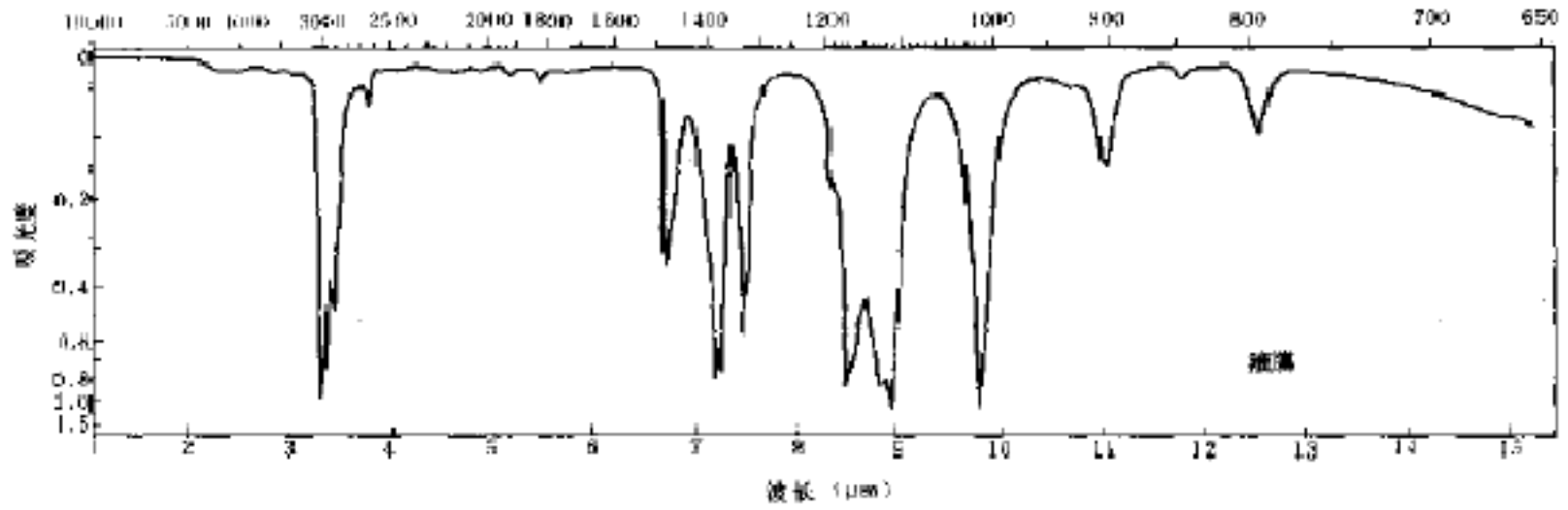
11、某一未知化合物的质谱、红外光谱和核磁共振谱见图2-16. 2-17和 2-18。

也测定了它的紫外光谱数据：在 200nm 以上没有吸收。试确定该化合物的结构

。

质谱数据

m/z	相对峰度/%	m/z	相对峰度/%	m/z	相对峰度/%	m/z	相对峰度/%
26	1	39	11	44	4	102(M)	0.63
27	18	41	17	45	100	103(M+1)	0.049
29	6	42	6	59	11	104(M+2)	0.0032
31	4	43	61	87	21		



[解] 根据 $M+1=7.8$, $M+2=0.5$, 从 Beynon 表找出有关式子, 然后排除含有奇数个氮原子的式子(因为未知物的分子量为偶数), 剩余的列出:

其中最接近未知物的 $M+1$ (7.8) 和 $M+2$ (0.5) 值的是 $C_6H_{14}O$ 。此外, C_7H_2O

7 2

5 14 2

编辑版 word

以上内容仅为本文档的试下载部分, 为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文, 请访问:
<https://d.book118.com/826211155044010210>