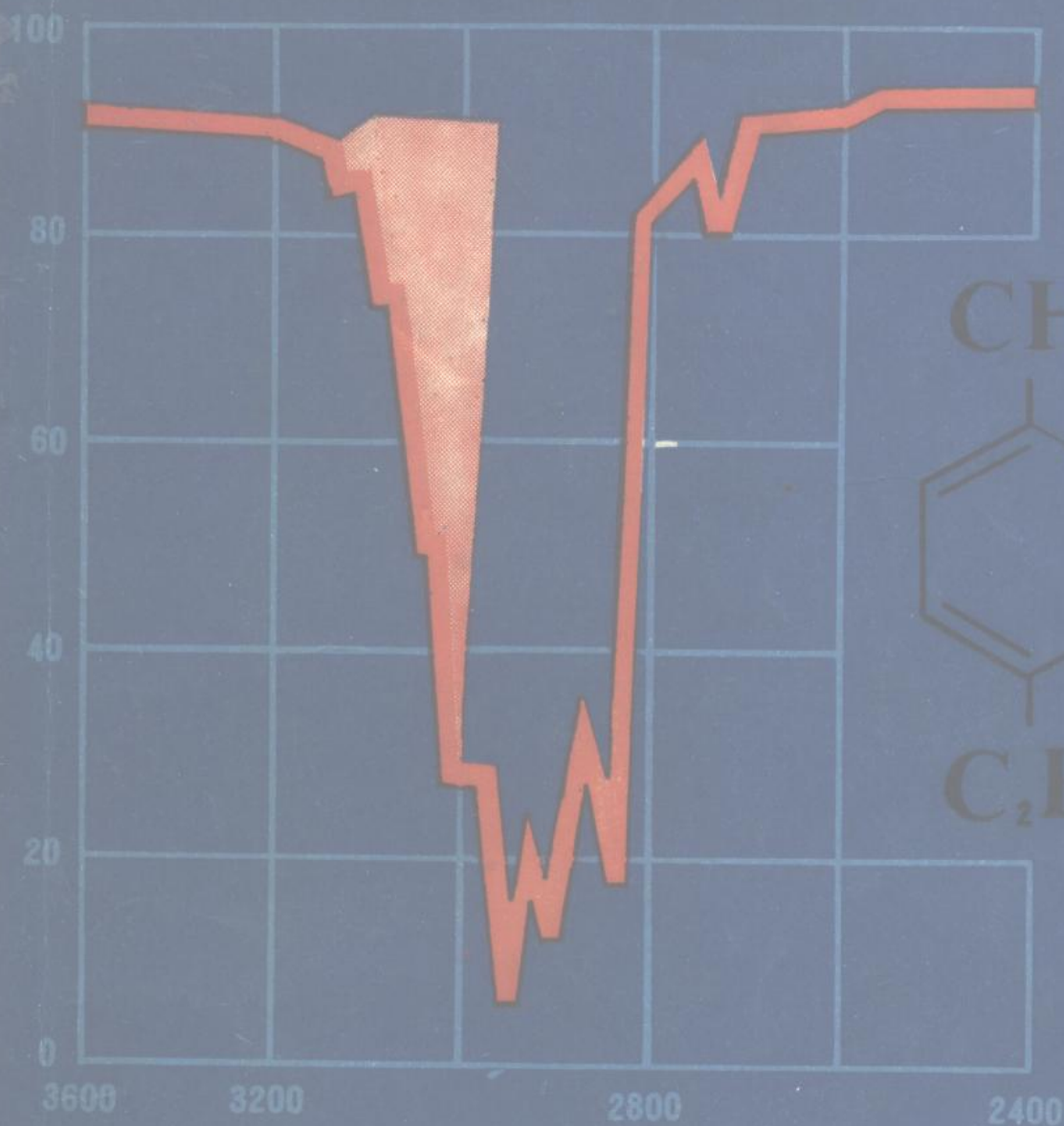




沈玉全 梁德声 编

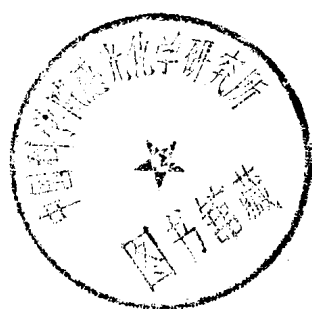
有机化合物 结构确定例题解

化学工业出版社

有机化合物结构确定例题解

沈玉全 梁德声 编

KG/5/20



化学工业出版社

内 容 提 要

本书是通过具体实例介绍运用四大谱(红外光谱、紫外光谱、质谱及核磁共振波谱)确定有机化合物结构的指导性技术书。全书共分三个部分:第一部分从结构分析角度扼要介绍紫外、红外、质谱、核磁及其在有机官能团鉴定中的应用;第二部分以100个实例介绍确定有机化合物结构的方法及步骤;第三部分给出较大量的习题并附有答案,以供读者练习和自测。全书遵循从理论到实践的学习规律,层次分明,使读者易于结合自己的工作实际学习。

本书适于从事有机化合物分析的分析工作者及从事有机化合物研究工作的各行各业的科研工作者学习参考,也可供大学分析专业师生,有机化学、高分子等专业研究生学习参考。

有机化合物结构确定例题解

沈玉全 梁德声 编

责任编辑:任惠敏

封面设计:蒋 明

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092¹/₁₆ 印张16⁷/₈ 字数415千字 印数1—5,370

1987年8月北京第1版 1987年8月北京第1次印刷

统一书号15063·3876 定价3.55元

前 言

随着科学的发展，有机物质结构测定的方法越来越先进，目前广泛应用四大谱（红外光谱、紫外光谱、质谱及核磁共振波谱）进行结构测定。本书从现代文献中应用四大谱对有机物质的结构进行确定的大量例子中，择优选取100个例子，作了适当的编排。在编排过程中尽量做到由简单到复杂，从一般到特殊，使读者容易掌握。本书还对四大谱各自的特点和用途作了扼要的说明，以期达到深入浅出。同时为了帮助读者掌握这门现代分析技术，本书第三部分编有大量习题，并给出答案，以便初学者学习和掌握。

在编写和定稿过程中，承中国科学院化学研究所分析化学老前辈梁树权教授，徐广智教授，北京农业大学沈其丰教授，以及中国科学院研究生院等单位的同志提出了宝贵意见，在此一并表示感谢。

编 者

目 录

第一部分 确定有机化合物结构的方法	1
§ 1-1 概述	1
§ 1-2 确定有机物结构的步骤	1
第二部分 确定有机化合物结构一百例	4
§ 2-1 确定烃类化合物结构	4
§ 2-2 确定卤代烃类化合物结构	12
§ 2-3 确定醇类化合物结构	17
§ 2-4 确定醚类化合物结构	20
§ 2-5 确定羰基化合物结构	25
§ 2-6 确定酮酸及其衍生物结构	32
§ 2-7 确定羧基及其衍生物结构	35
§ 2-8 确定含氮化合物结构	53
§ 2-9 确定含硫化合物结构	57
§ 2-10 确定脂环烃及其衍生物的结构	69
§ 2-11 确定芳烃类化合物结构	78
§ 2-12 确定芳烃的卤素衍生物和芳香族硝基化合物的结构	81
§ 2-13 确定酚、芳醇和芳醚类化合物的结构	89
§ 2-14 确定芳胺和苯胺类化合物的结构	101
§ 2-15 确定芳醛和芳酮类化合物的结构	111
§ 2-16 确定芳香族羧酸及其衍生物的结构	119
§ 2-17 确定芳香族磺酸及其衍生物的结构	130
§ 2-18 确定多环芳烃及其衍生物的结构	132
§ 2-19 确定稠环芳烃及其衍生物的结构	140
§ 2-20 确定五员杂环化合物及其衍生物的结构	145
§ 2-21 确定六员杂环化合物及其衍生物的结构	148
§ 2-22 确定稠环杂环化合物及其衍生物的结构	153
§ 2-23 确定颜料和染料类化合物的结构	171
第三部分 习题集	180
§ 3-1 烃 (包括芳烃)	180
§ 3-2 卤代烃	184
§ 3-3 脂环烃及其衍生物	185
§ 3-4 醚	192
§ 3-5 羰基化合物	192
§ 3-6 羧酸及其衍生物	197

§ 3-7 酚和含氮化合物·····	202
§ 3-8 多环芳烃及其衍生物 (包括稠环芳烃) ·····	208
§ 3-9 杂环化合物·····	211
习题答案·····	211
附 录 ·····	218
一、化学位移表·····	218
1. 脂肪族质子的化学位移表·····	218
2. 烯烃质子的化学位移表·····	219
3. 芳环质子的化学位移表·····	220
二、红外光谱中基团和键的特征吸收·····	221
三、拜隆表——碳、氢、氮和氧的各种组合的质量和同位素丰度比·····	226
四、第二部分 化合物的结构式索引 ·····	258
主要参考书 ·····	265

第一部分 确定有机化合物结构的方法

§ 1-1 概 述

近年来,各种物理化学方法的发展,给有机化合物结构的测定以极大的促进。其效果主要表现在测定一个化合物的结构周期短、用量少,在某些情况下无需分离即可解决问题。然而,这决不意味着可以抹杀人们掌握化学知识,理解化学概念以及应用化学方法的必要性和重要性。通过书中第二部分的例子,能够清楚地看出,若对化学毫无所知,或者知之不多,那么在测定结构过程中,将会事倍功半,甚至是束手无策或寸步难行。可以肯定地讲,物理方法与化学方法是相辅相成、缺一不可的。

有机化合物分子的结构与物理化学性能间的关系的研究是化学工作者的重要任务之一。它主要是考察有机分子究竟是由什么原子组成,其间排列如何,以及结构与性能的内在联系。不言而喻,根据一种物质的物理化学性质的测定,可以推断其分子结构。反之,也只有弄清分子结构的前提下,才能很好地说明和预言一种物质的各种物理化学性质。因此,有机物的结构测定工作不仅对基础研究有重大意义,而且对化学工业中的染料、制药、合成橡胶、燃料、杀虫剂等的发展以及天然产物的发掘等实际应用都有指导作用。

本书主要是从化学工作者使用紫外光谱,红外光谱,质谱,核磁共振波谱及有机功能团鉴定等方法测定分子结构的角度,通过一百个具体例子,较详尽地阐述如何充分、有效地利用这些方法去确定一个未知结构的步骤和推理过程,以供读者借鉴。本书还附有大量的习题供读者练习思考。

§ 1-2 确定有机物结构的步骤

在测定一个未知物结构之前,首先必须检验该物质是否是纯物,是否含有其它杂质。这可根据对象为固体或液体,然后测其熔点或沸点,折光率和旋光度来判别。如不纯,则需通过重结晶、分馏、薄层层析、纸层析、柱层析或制备型的气相与液相色谱等方法加以分离,获取纯物。

其次,对纯化合物作元素分析,确定它含有何种元素及其相对含量。进而借助沸点升高、熔点降低、渗透压变化或质谱等方法测定分子量,以确定分子式。分子式 $C_w H_x N_y O_z$, 所含有的环和双键的总数,可通过如下公式计算:

$$R(\text{双键当量}) = \frac{1}{2}(2w - x + y + z)$$

一个苯环的存在最少需要四个双键当量,即 $3 \text{ 个双键} + 1 \text{ 环} = 4 \text{ 个双键当量}$ 。

第三,尽量运用人们长期以来经过实践证明是行之有效的,鉴定各类有机物功能团的快速、灵敏、特征的化学方法判断未知物含有哪些功能团。当然,在进行这项工作时,应特别注意实验条件,而且对具有多功能团的复杂分子,必须根据两个以上的功能基团鉴别反应,才能作结论。有时,还需将复杂样品经过水解、氧化断裂、还原,彻底甲基化及乙酰化等反应使之转变为较简单的产物,据以推测未知物的结构。

第四, 广泛使用紫外可见光谱、红外光谱、核磁共振波谱及质谱等各有特点而又相互补充的物理方法。这四种谱提供的信息, 对确定分子结构是极其重要和有效的。

有机化合物的紫外可见光谱, 是其价电子在不同能级间的跃迁所致。它的重要性是揭示了分子中价电子跃迁时能量的变化, 以及与化合物的颜色之间的密切关系。它主要决定于分子中双键的数目、共轭状况和几何排列, 其次取决于双键和未共享电子的共轭情况, 及其周围的饱和基团。因此, 紫外可见光谱主要作用是提供分子内共轭系统的信息。从紫外可见光谱的谱带位置及摩尔消光系数值可以辨别化合物属于哪种类型。例如在200~250nm区域中具有强吸收带 ($\epsilon = 10000$) 的化合物, 可能是含有2个不饱和单位的共轭系统, 如共轭二烯或 α, β -烯酮等。如果类似的强吸收带分别落在260、300与330nm左右, 则可能相应地具有3, 4或5个不饱和单位的共轭系统。如果在260~300nm之间存在中等强度的吸收带 ($\epsilon = 200 \sim 1000$), 则表示可能有苯环存在。如果在290nm左右存在强度低的吸收带 ($\epsilon = 20 \sim 100$), 可能是醛或酮。

红外光谱是分子振动能级间跃迁的反映, 它的重要性是揭示了分子中存在的功能基团或分子骨架。所以红外光谱已成为鉴别功能基团, 测定分子结构的有力工具之一。与紫外可见光谱相比, 红外光谱具有可靠性好, 应用范围广的优点。但解释复杂分子的红外光谱不是一件容易的事, 初学者可根据下列步骤进行:

1. 根据化合物的分子式写出化合物可能的结构。

2. 细查整个光谱的功能基团及骨架的特征吸收带, 如NH, OH, >C=C< , >C=O 和芳环等等。

3. 检查C—H伸缩区域 ($2700 \sim 3300\text{cm}^{-1}$), 看是否有不饱和或芳香环。然后, 再检查 $1360 \sim 1480\text{cm}^{-1}$ 区域, 看是否有 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 基团。

4. 若化合物除了C, H和O外, 还含有其它原子 (X), 则寻找由X—H或X—C振动特征吸收带。例如C $\equiv$ N基团, 检查 $2240 \sim 2260\text{cm}^{-1}$ 区域, 如果有吸收带存在, 则表示此基团存在。

5. 若化合物不是芳香化合物, 则在 725cm^{-1} 的宽吸收带表示四个以上的 CH_2 基所组成的长链。

6. 寻找特点。例如, 在 1380cm^{-1} 处有两个相等强度的吸收带, 则表示有 $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 基; 在 1500 和 1600cm^{-1} 的吸收带, 表示芳香环。如果在 1050cm^{-1} 处有一宽吸收带则表示有 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基, 等等。

核磁共振波谱是分子内具有核磁矩的原子核 ^1H , ^{13}C 和 ^{19}F 等位于磁场中, 吸收外加射频场的能量在不同能级间跃迁产生的。按照核磁共振谱吸收峰的位置 (即化学位移)、精细结构 (峰的多重分裂数目) 及其积分强度, 就可不含糊地决定分子有何基团、其间的相互排列及分子骨架等等。某些典型氢核化学位移的近似值范围见图1-1。

质谱是用一定能量的电子束去轰击未知物的气体分子, 使之电离和离解成各种不同质荷比 m/e 的粒子, 并在电场和磁场的作用下, 将它们逐一地分离和检测。根据质谱的断裂过程及机理、 m/e 值的相对丰度, 可推断未知物的可能结构, 确定未知物的分子量。然后把有关化合物的已知资料 (如分子式) 写出化合物的可能结构式, 再分别与质谱图比较分析, 最后判断出最合理的结构式。

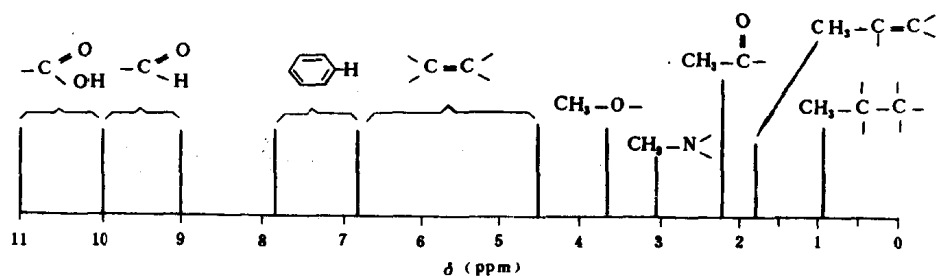


图 1-1 某些典型氢核化学位移的近似值范围

第五, 综合以上数据, 得到分子的结构单元。由分子式中减去这些结构单元, 即是分子中余下部分的元素组成。和双键当量相联系就可知其结构形式。至此, 可将各结构单元合理地连结成各种可能的结构式, 然后再排除不正确的结构, 推出唯一合理的结构式。

最后, 为了肯定以上推断, 往往还需合成指定结构的化合物或制备其衍生物, 与上述数据对照, 如完全一致, 便可认为结论是正确无误的。否则, 应重新仔细审查各种测定数据有无谬误, 如有, 就要毫不迟疑的改正, 做到自洽。

第二部分 确定有机化合物结构一百例

§ 2-1 确定烃类化合物结构

〈例 1〉 某未知物其质谱见图2-1^①, 确定未知物结构。

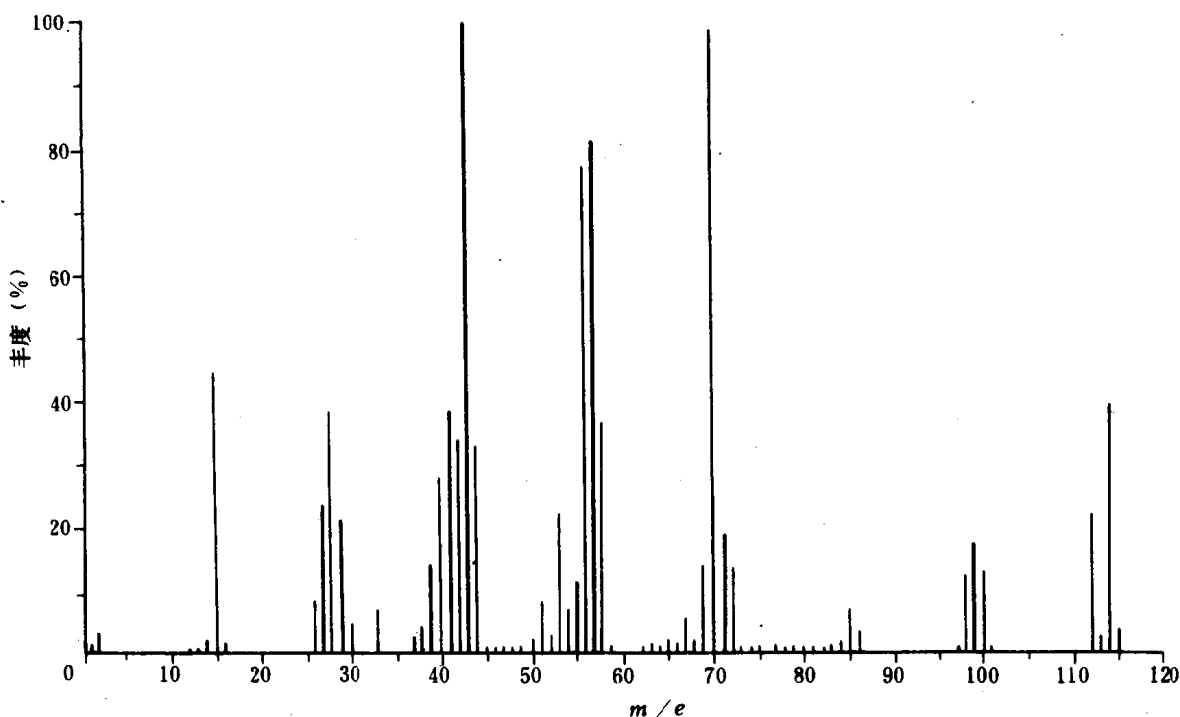


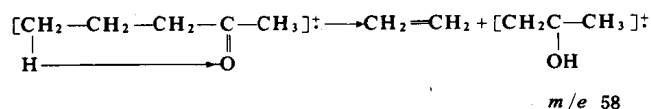
图 2-1

〔解〕 从质谱中得知分子离子峰为 m/e 114, 高于分子离子峰 1 个质量单位的同位素峰 m/e 115 的丰度约为分子离子峰丰度的 8.4%, 这正好相当于分子中含有 8 个碳原子的化合物。因其分子中, ^{13}C 同位素的丰度为 $8 \times 1.1\% = 8.8\%$ 。由于未知物的分子量属于 $Z = +2$ 系列^②, 故该化合物可能是辛烷。

对于属于 $Z = +2$ 系列的其它类型化合物, 例如庚醛、庚酮以及分子式为 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ 的含氧化合物 (包括环状和不饱和的含氧化合物), 可根据它们的分子离子峰丰度与同位素峰丰度之比的大小予以排除。考虑到 ^{17}O 的天然丰度很小, 可忽略不计, 故 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 的 $[\text{M} + 1]/[\text{M}]$ 比值为 7% 左右, 与实验值不符合, 也可排除。对于醛和酮类, 通常它们容易发生重排反应, 通过下述的断裂方式, 应在较低质量处得到相当强的 $Z = +2$ 系列的峰:

① 图中细黑线为原来峰高线的 10 倍。

② 注文较长, 请见题末“·”。



但是在未知物质谱中, 并没有 m/e 30、44、58……100 等 $Z = +2$ 系列的强峰。并且还可根据不存在 m/e 31 (CH_2OH^+) 和 45 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^+$) 峰, 排除含氧化合物存在的可能性。

在未知物质谱中, 存在着质量为 43、57、71 和 99 的强峰, 这相当于 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($Z = +1$) 系列中的 C_3 到 C_7 。这提供了该化合物是链烷烃的证据。

确定了该化合物是辛烷之后, 还应指出它究竟是辛烷的 18 个异构体中的哪一个。

在未知物的质谱中没有 m/e 85 的强峰 $[\text{M}-29]^+$, 这表明其分子中没有乙基。满足这个条件的异构体只有 $25\text{M}_2\text{C}_6$ ①、 $234\text{M}_3\text{C}_5$ 、 $224\text{M}_3\text{C}_5$ 和 $2233\text{M}_4\text{C}_4$ 。其中 $224\text{M}_3\text{C}_5$ 和 $2233\text{M}_4\text{C}_4$ 含有特丁基, 它容易从分子中断下来, 所以 m/e 57 (C_4H_9^+) 的峰将作为基峰出现。在未知物的质谱中, 尽管 m/e 57 的峰是强峰 (约 80%), 但不是基峰, 故可排除这 2 个异构体的可能性。 $234\text{M}_3\text{C}_5$ 不可能断下特丁基碎片离子, 估计 m/e 57 处不会出现峰。看来唯有 $25\text{M}_2\text{C}_6$ 结构符合未知物的质谱。

辛烷 18 个异构体的结构及其质谱特征总结在表 2-1 中。

表 2-1 辛烷异构体的质谱特征

结构式编号	结 构 式	代 号	质 谱 特 征	
			峰的质荷比	峰的强度 (%)①
1	C—C—C—C—C—C—C—C	n-C ₈	114[M ⁺]	7.0
			99	0.1
			85	30.0
			71	13.0
2	$\begin{array}{c} \text{C—C—C—C—C—C—C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	2MC ₇	114	5.0
			99	13.0
			85	1.8
			71	13.0
			70	17.0
3	$\begin{array}{c} \text{C—C—C—C—C—C—C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	3MC ₇	114	3.0
			99	0.8
			85	49.0
			71	3.0
4	$\begin{array}{c} \text{C—C—C—C—C—C—C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \end{array}$	24M ₂ C ₆	114	1.7
			99	1.0
			85	46.0
			71	15.0
5	$\begin{array}{c} \text{C—C—C—C—C—C—C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C} \quad \quad \quad \text{C} \end{array}$	25M ₂ C ₆	114	4.0
			112	2.0
			99	17.0
			85	0.7
			71	19.0
6	$\begin{array}{c} \text{C—C—C—C—C—C—C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \end{array}$	34M ₂ C ₆	114	2.2
			99	0.3
			85	38.0
			71	1.5
			56	100.0

① 25M₂C₆ 用来代表二甲基己烷 (2,5-dimethylhexane), 其它代号亦可类推。

续表

结构式编号	结 构 式	代 号	质 谱 特 征	
			峰的质荷比	峰的强度(%) ^①
7	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$	3EC ₆	114	1.6
			99	0.1
			85	29.0
			71	14.0
			57	12.0
			114	1.3
8	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C}-\text{C} \end{array}$	2M ₁ EC ₅	99	0.1
			85	18.0
			71	25.0
			70	50.0
			57	15.0
			114	—
9	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$	3M ₁ EC ₅	99	2.0
			85	64.0
			71	0.5
			57	27.0
			114	0.03
			99	6.00
10	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	22M ₂ C ₆	85	0.02
			71	0.70
			57	100.00
			43	16.00
			114	0.03
			99	3.00
11	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	223M ₃ C ₅	85	3.00
			71	0.40
			57	100.00
			43	23.00
			114	0.02
			99	5.00
12	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	224M ₃ C ₅	85	0.01
			71	0.80
			57	100.00
			43	23.00
			114	0.03
			99	6.00
13	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	2233M ₄ C ₄	85	0.03
			71	0.30
			57	100.00
			43	18.00
			114	0.01
			99	4.00
14	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	233M ₃ C ₅	85	25.00
			71	45.00
			70	36.00
			57	36.00
			114	0.01
			99	5.00
15	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	33M ₂ C ₆	85	36.00
			71	47.00
			57	41.00
			114	0.01
			99	5.00
			85	36.00

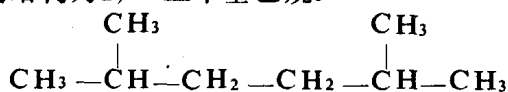
续表

结构式编号	结 构 式	代 号	质 谱 特 征	
			峰的质荷比	峰的强度 (%) ^①
16	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	4MC ₇	114	3.00
			99	1.00
			85	5.00
			71	53.00
			70	46.00
			57	14.00
17	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	23M ₂ C ₆	114	2.0
			99	0.4
			85	2.0
			71	46.0
			70	58.0
			57	17.0
18	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	234M ₃ C ₅	114	0.3
			99	0.2
			85	0.2
			71	62.0
			70	41.0
			57	16.0

① 表中除非单独标出基峰 (100%), 一般 $m/e 43$ 是基峰 (100%)。

将未知物的质谱与上述的18个异构体的质谱比较后发现: 第一, 前者具有断下末端异丙基后得到的 $m/e 71$ 峰 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 而且基峰是 $m/e 43$ $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$;

第二, 前者 $[\text{M}-2]^+ / [\text{M}]^+$ 比值接近于 1: 2。这些特征都是它符合 $25\text{M}_2\text{C}_6$, 而区别于其它异构体的地方, 因此未知物结构为 2,5-二甲基己烷。



应该指出, 现代带有数据贮存系统的质谱仪, 在给出未知物质谱图的同时, 即可在它本身贮存的大量化合物的质谱图中, 找出最接近未知物质谱图的可能化合物, 作为分析结果, 打印在质谱图中。因而代替了上述人工查找的整个过程。

* 对于某些含有简单的单功能基团的有机化合物来说, 碳氢原子的个数之间存在着一定的关系, 而这种关系指示出化合物的类型。例如链烷烃, $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{Z}$, $\text{Z} = +2$ 。表 2-2 简要

表 2-2 Z 数表 ($\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{Z}$)

碳原子数	Z 数													
	-11	-10	-9	-8	-7	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2
1										12	13	14	15	16
2	17	18	19					24	25	26	27	28	29	30
3	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
4	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
5	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
6	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
7	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
8	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114
9	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128
10	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142

列出由分子量确定化合物的Z数的Z数表, 表2-3列出了各类化合物的Z值。

注意: 表中分子量所对应的碳原子数, 当存在杂原子时, 应减去每1个杂原子的碳原子当量数。例如氧和氮的碳原子当量数为1, 而硫的碳原子当量数为2等等。

表 2-3 各类化合物的Z值

Z 数	烃 类	非 烃 类
+ 2	链烷烃	醛酮类
0	单烯和环烷烃	噻吩类
- 2	二烯、环烯、二环烷烃、乙炔类	硫酚类
- 3	—	吡咯类
- 4	三烯、环二烯等, 三环烷烃	酚类
- 5	—	苯胺类、吡啶类
- 6	烷基苯类、四环烷烃	苯并噻吩
- 8	二氢化茈类和四氢化萘	烷基硫化物、硫醇
- 10	茚类、二环烷基苯	醇酸酯醚
- 11	—	胺类、喹啉类、酰胺类
- 12	萘类 (与 C_nH_{2n-2} 重叠)	—
- 14	联苯类 (与 C_nH_{2n} 重叠)	—
- 18	菲类/蒽类 (与 C_nH_{2n-4} 重叠)	—

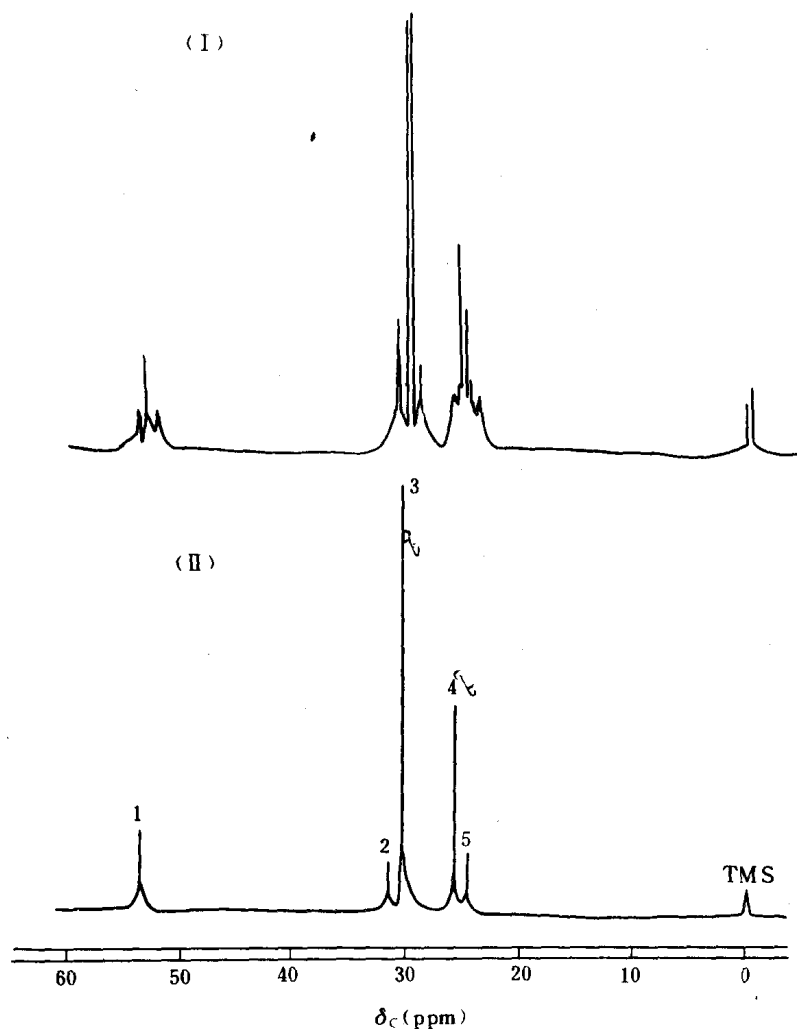


图 2.2

〈例 2〉 某未知物的分子式为 C_8H_{18} , 图2-2示出了它的质子噪声去偶 ^{13}C 谱(图2-2(I))和偏共振去偶 ^{13}C 谱(图2-2(II))。偏共振去偶 ^{13}C 谱中相应峰的化学位移和强度如下:

峰号	化学位移(ppm)	强度
1	53.44	23
2	21.13	22
3	30.21	93
4	25.59	65
5	24.87	38

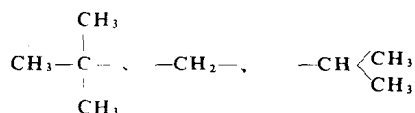
确定未知物结构。

〔解〕 从未知物的分子式 C_8H_{18} , 可以求得双键当量为零, 故未知物应是饱和的脂肪族化合物。

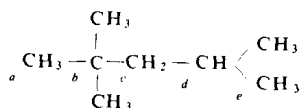
在未知物的噪声去偶 ^{13}C 核磁共振谱中, 只有 5 条谱线, 少于分子式中的碳原子个数, 故未知物分子具有某种对称性。

根据偏共振去偶 ^{13}C 核磁共振谱中峰的分裂情况, 可以推断相应峰所代表的碳原子类型。例如: 峰 1 分裂为 3 重峰, 应相当于次甲基; 峰 2 为 1 单峰, 应相当于季碳原子; 峰 3 和峰 4 都分裂为四重峰, 应相当于 2 个不同的甲基等等。由于 2 级分裂的干扰, 峰 5 的分裂较难确定, 联系相应峰的强度, 则容易知道未知物分子中可能存在 1 个 CH_2 , 1 个季碳原子, 3 个等同的甲基和另外 2 个等同的甲基。参考分子式, 余下的部分, 相当于 1 个亚甲基, 应是峰 5 对应的碳原子。

根据上述分析, 可知未知物具有下列结构单元:



这些部分的总和正好等于未知物的分子式, 并且它们只有 1 种连结方式,



即未知物为 2, 2, 4-三甲基戊烷。

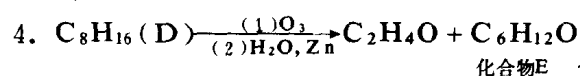
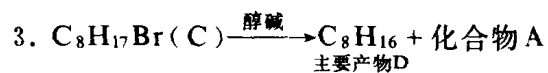
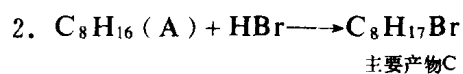
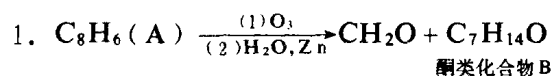
根据Lindeman-Adams加和规则, 可按这一结构式计算各相应碳原子预期的化学位移。与实际观察的数值进行比较, 有关数值见表2-4。

表 2-4 2, 2, 4-三甲基戊烷结构中的 ^{13}C 化学位移

碳原子	δ_c (计算)	δ_c (实测)	碳原子	δ_c (计算)	δ_c (实测)	碳原子	δ_c (计算)	δ_c (实测)
a	30.27	30.21	c	53.47	53.44	e	23.11	25.59
b	31.75	31.13	d	23.85	24.87			

从表2-4可以看到, 除了碳原子“e”以外, 计算值和实验值符合得很好。“e”的误差超过 2 ppm, 这只能归因于加和规则本身具有一定的局限性。

〈例 3〉 某未知物 A, 分子式为 C_8H_{16} , 它的化学性质如下:



化合物E的红外光谱和核磁共振谱如图2-3及图2-4。试确定A及B、C、D、E各化合物。

[解] 在化合物E的红外光谱中没有羟基吸收带，但在 1720cm^{-1} 附近的1个强吸收峰

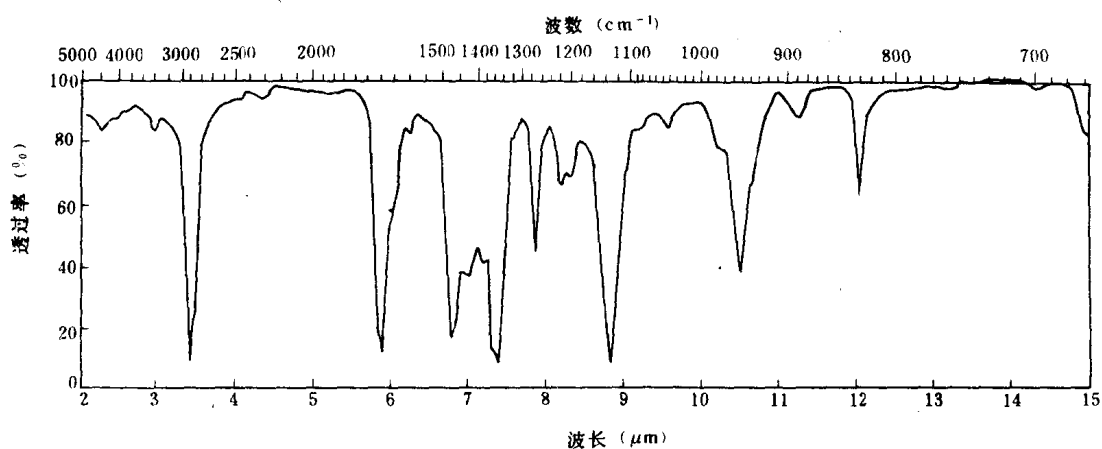


图 2-3

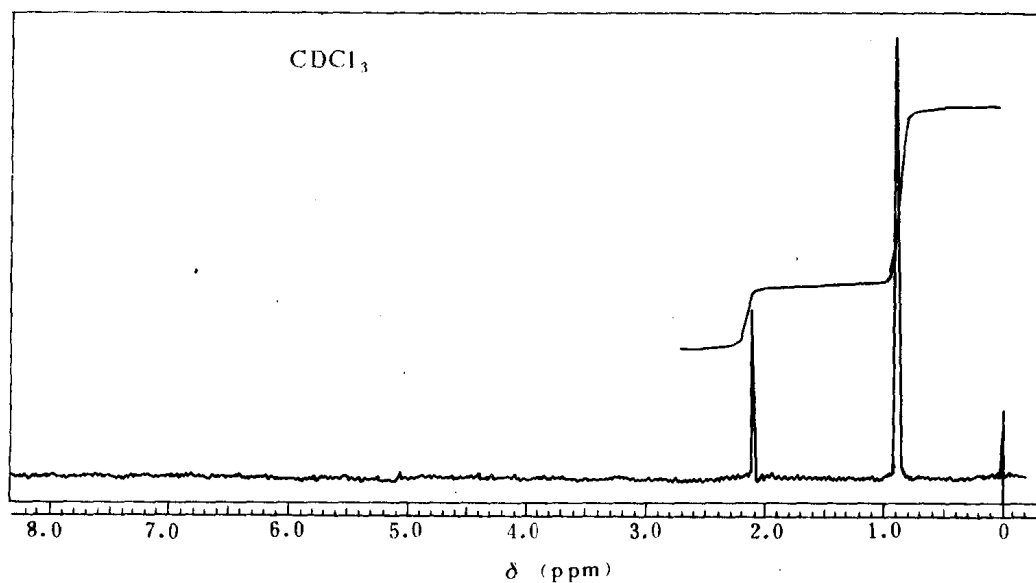
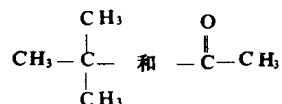


图 2-4

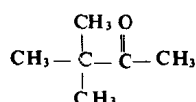
指出此化合物中存在着C=O基团。由于在2800~2700cm⁻¹没有醛基质子的特征吸收,因此估计化合物E属酮类化合物。根据化合物E的分子式,求得双键当量为1。可见化合物E应为脂肪族酮类化合物。

化合物E的核磁共振谱中 δ 0.9处的单峰,积分值相当9个质子,显然是连在同一碳原子上的3个甲基。在 δ 2.1处的单峰,积分值相当3个质子,说明是1个甲基,由于它的化学位移偏于低场,因此它可能与强去屏蔽基团羰基相连。

到这里,可以指出未知物E的分子含有下列2个基团:

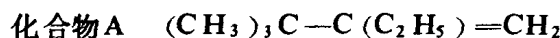
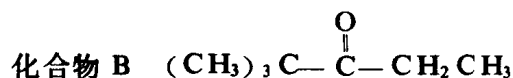
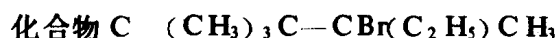
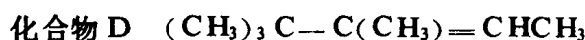


这两部分的总和正好等于未知物E的分子式,并且它们只有1种结合方式,



此即为未知物E的结构式。

从未知物E的结构式出发,利用上述化合物A的化学性质,很容易推导出D、C、B、A化合物的结构式为



整个反应过程如下:

