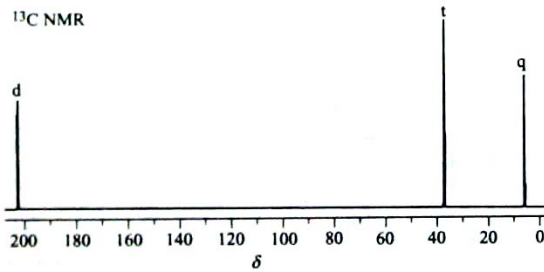


核磁共振碳谱

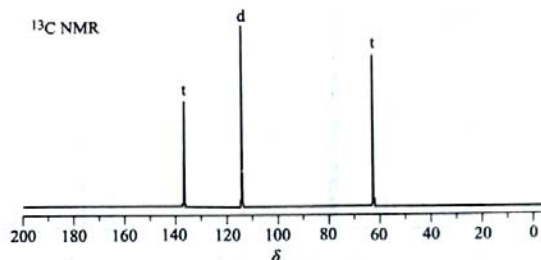
【例 1】某含氧化合物分子没有对称性，根据如下 ^{13}C NMR 谱图确定结构，并说明依据。



解

确定分子式	谱图中含有 1 种 CH_3 , 1 种 CH_2 , 1 种 $\text{H}-\text{C}-\text{O}$, 分子式: $\text{CH}_3 + \text{CH}_2 + \text{H}-\text{C}-\text{O}$				
	分子式	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$		不饱和度	$U = 1 + 3 + 1/2(0 - 6) = 1$
谱峰归属	峰号	δ	偏共振多重性	归属	推断
	(a)	6.0	q	CH_3	$\text{CH}_2-\text{C}\cdot\text{H}_3$
	(b)	38.0	t	CH_2	$\text{O}-\text{C}-\text{C}\cdot\text{H}_2-\text{C}$
(c)	203.0	d	CH	$\text{H}-\text{C}\cdot-\text{O}$	
确定结构	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$				
结构验证	其不饱和度与计算结果相符, 并与标准谱图对照证明结构正确				

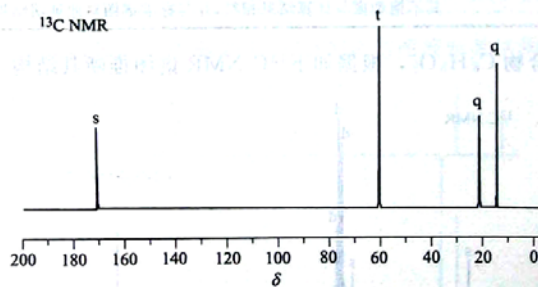
【例 2】某化合物 (M=58), 根据如下¹³C NMR 谱图确定结构, 并说明依据。



解

确定分子式	化合物分子量为 58, 谱图中含有 2 种 CH ₂ , 1 种 CH, 58-2×14-13=17, 结合 CH ₂ 谱峰的化学位移为 63, 因此还有一个 OH, 分子式: 2×CH ₂ +CH+OH				
	分子式	C ₃ H ₆ O		不饱和度	$U=1+3+1/2(0-6)=1$
谱峰归属	峰号	δ	偏共振多重性	归属	推断
	(a)	63.0	t	CH ₂	C [*] H ₂ -O
	(b)	116.0	d	CH	-C [*] H-C
(c)	138.0	t	CH ₂	-C [*] H ₂	
确定结构	CH ₂ =CH-CH ₂ -OH				
结构验证	其不饱和度与计算结果相符, 并与标准谱图对照证明结构正确				

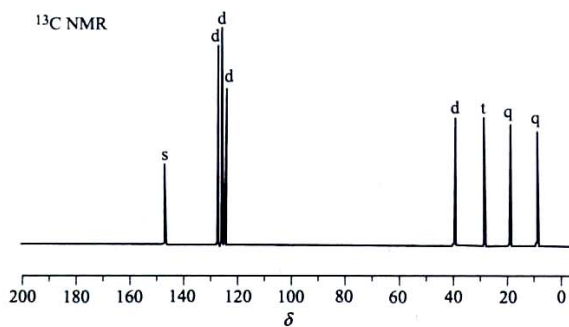
【例 3】某化合物 (M=88), 根据如下¹³C NMR 谱图确定结构, 并说明依据。



解

确定分子式	化合物分子量为 88, 谱图中含有 2 种 CH ₃ , 1 种 CH ₂ , 1 种 C=O, 88-2×15-14-28=16, 结合 CH ₂ 谱峰的化学位移为 60, 可能还有一个 O, 分子式: 2×CH ₃ +CH ₂ +C=O+O				
	分子式	C ₄ H ₈ O ₂		不饱和度	$U=1+4+1/2(0-8)=1$
谱峰归属	峰号	δ	偏共振多重性	归属	推断
	(a)	14.0	q	CH ₃	CH ₂ -C [*] H ₃
	(b)	21.0	q	CH ₃	O-C-C [*] H ₃
	(c)	60.0	t	CH ₂	O-C [*] H ₂ -CH ₃
(d)	171.0	s	C	C [*] -O	
确定结构	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$				
结构验证	其不饱和度与计算结果相符, 并与标准谱图对照证明结构正确				

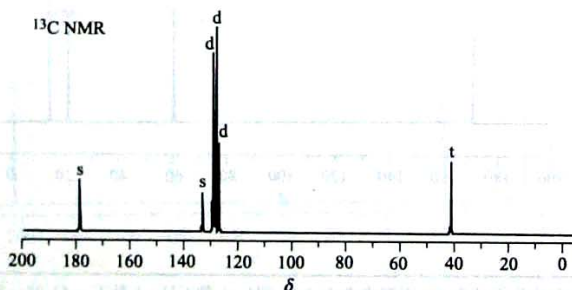
【例 4】 化合物 $C_{10}H_{14}$ ，根据如下 ^{13}C NMR 谱图确定结构，并说明依据。



解

不饱和度	$U=1+10+1/2(0-14)=4$			可能含有苯环	
峰号	δ	偏共振多重性	归属	推断	
(a)	11.0	q	CH_3	$CH_2-C^*H_3$	
(b)	22.0	q	CH_3	$CH-C^*H_3$	
(c)	31.0	t	CH_2	$CH-C^*H_2-CH_3$	
(d)	41.0	d	CH	$Ar-C^*H-CH_3$	
(e)	126.4	d	CH	苯环没有取代碳=CH	
(f)	127.0	d	CH	苯环没有取代碳=CH	
(g)	128.0	d	CH	苯环没有取代碳=CH	
(h)	148.0	s	C	苯环取代碳=C	
确定结构				苯环没有取代碳=CH 化学位移查表 $\delta=115\sim165$ ；苯环取代碳=C 化学位移 $\delta=115\sim165$	
结构验证	其不饱和度与计算结果相符，并与标准谱图对照证明结构正确				

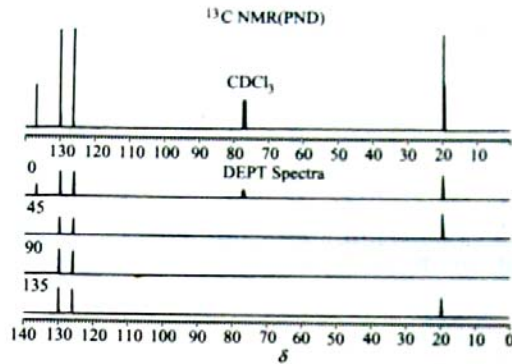
【例 5】 某化合物 $C_8H_8O_2$ ，根据如下 ^{13}C NMR 谱图推断其结构，并说明依据。



解

不饱和度	$U=1+8+1/2(0-8)=5$			可能含有苯环和羰基	
峰号	δ	偏共振多重性	归属	推断	
(a)	41.0	t	CH_2	$Ar-C^*H_2-C=O$	
(b)	128.0	d	CH	苯环没有取代碳=C*H	
(c)	129.0	d	CH	苯环没有取代碳=C*H	
(d)	130.0	d	CH	苯环没有取代碳=C*H	
(e)	134.0	s	C	苯环取代碳=C*	
(f)	178.0	s	C	$HO-C^*-O$	
确定结构				苯环没有取代碳=CH 化学位移查表 $\delta=115\sim165$ ；苯环取代碳=C 化学位移 $\delta=115\sim165$	
结构验证	其不饱和度与计算结果相符，并与标准谱图对照证明结构正确				

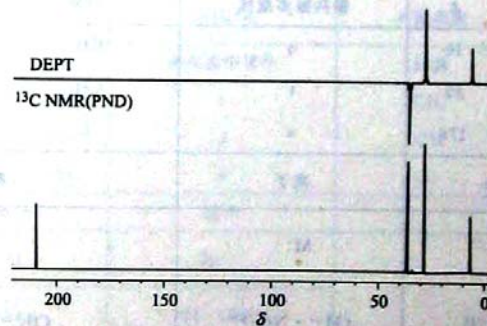
【例 6】 某化合物 C_8H_{10} ，根据如下 ^{13}C NMR 谱图推断其结构，并说明依据。



解

不饱和度	$U = 1 + 8 + 1/2(0 - 10) = 4$			可能含有苯环	
谱峰归属	峰号	δ	DEPT	归属	推断
	(a)	19.5	45°和 135°正峰, 90°没出峰	CH_3	$Ar-C^*H_3$
	(b)	126.0	45°, 90°和 135°都是正峰	CH	苯环没有取代碳— C^*H
	(c)	130.0	45°, 90°和 135°都是正峰	CH	苯环没有取代碳— C^*H
确定结构				分子中有 8 个碳, 碳谱中产生 4 个峰, 分子有对称性。苯环碳产生 3 个峰, 两个没有取代碳, 一个取代碳, 说明为邻位二取代类型, 取代基均为 CH_3	
	结构验证	其不饱和度与计算结果相符, 并与标准谱图对照证明结构正确			

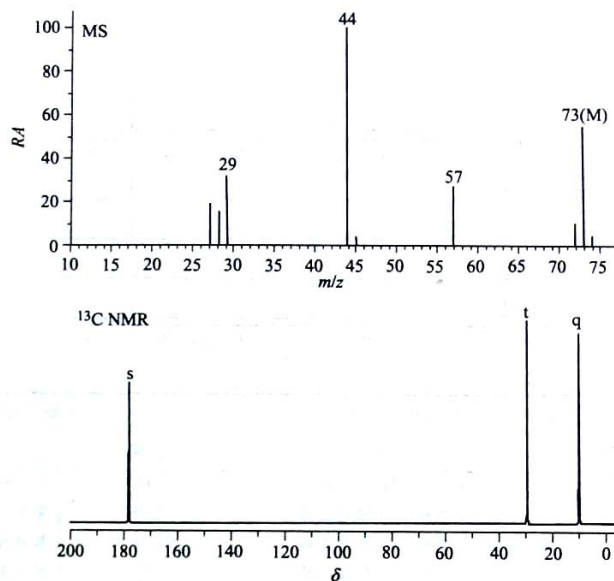
【例 7】 某化合物 C_4H_8O ，根据如下 ^{13}C NMR 谱图推断其结构，并说明依据。



解

不饱和度	$U = 1 + 4 + 1/2(0 - 8) = 1$			可能含有羰基	
谱峰归属	峰号	δ	DEPT	归属	推断
	(a)	7.0	正峰, CH 或 CH_3 峰	CH_3	$C-C^*H_3$
	(b)	28.0	正峰, CH 或 CH_3 峰	CH_3	$O-C-C^*H_3$
	(c)	36.0	负峰, CH_2 峰	CH_2	$O-C-C^*H_2-C$
确定结构				分子中有 4 个碳, 碳谱中产生 4 个峰, 分子没有对称性。 $\delta = 208$ 为羰基峰	
	结构验证	其不饱和度与计算结果相符, 并与标准谱图对照证明结构正确			

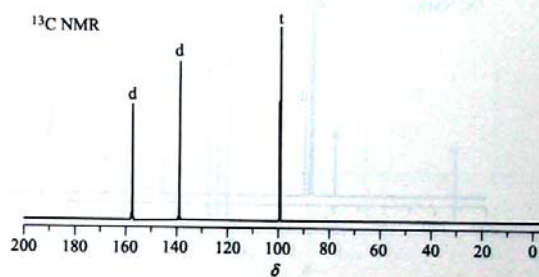
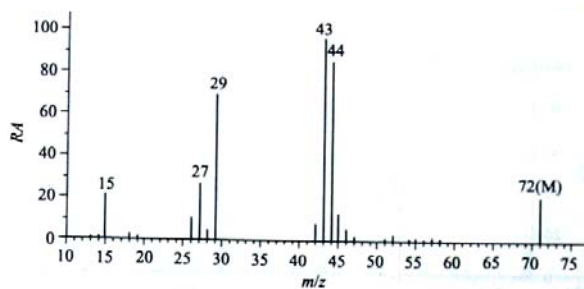
【例 8】 根据如下 MS 和 ^{13}C NMR 谱图确定化合物 ($M=73$) 结构, 并说明依据。



解

确定分子式	化合物分子量为 73, 谱图中含有 1 种 CH_3 , 1 种 CH_2 , 1 种 $\text{C}=\text{O}$, $73-15-14-28=16$, 结合分子量为奇数, 含有奇数个 N, 因此还有一个 NH_2 , 分子式: $\text{CH}_3+\text{CH}_2+\text{C}=\text{O}+\text{NH}_2$			
	分子式	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	不饱和度	$U=1+3+1/2(1-7)=1$
^{13}C 谱峰归属	峰号	δ	偏共振多重性	归属
	(a)	10	q	CH_3
	(b)	29	t	CH_2
(c)	178	s	C	$\text{O}=\text{C}\cdot$
MS 解析	m/z	离子	断裂反应	
	73	$\text{M}^+\cdot$		
	57	$(\text{M}-\cdot\text{NH}_2)^+$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \text{m/z}=73 \\ \swarrow \quad \downarrow \quad \searrow \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \quad \text{CH}_3-\text{CH}_2 \quad \text{C}-\text{NH}_2 \\ \text{m/z}=57 \quad \text{m/z}=29 \quad \text{m/z}=44 \end{array}$	
	44	$[\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_3]^+$		
	29	$[\text{CH}_2\text{CH}_3]^+$		
结构式	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$			
结构验证	其不饱和度与计算结果相符, 并与标准谱图对照证明结构正确			

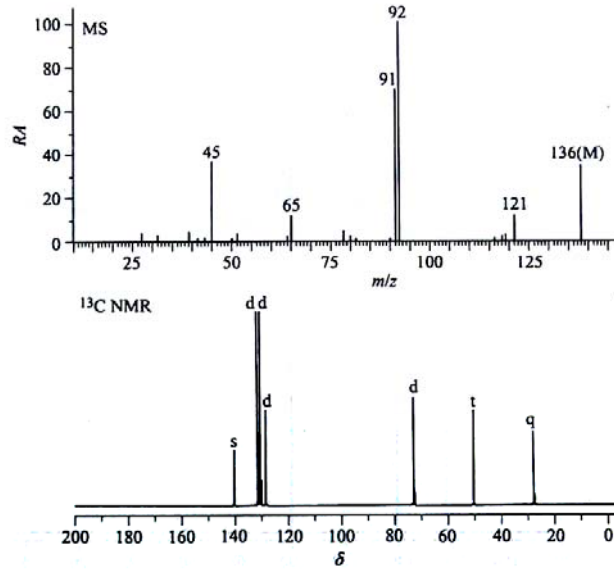
【例 9】 根据如下 MS 和 ^{13}C NMR 谱图确定化合物 ($M=72$) 结构, 并说明依据。



解

确定分子式	化合物分子量为 72, 谱图中含有 1 种 CH_2 , 1 种 CH , 1 种 $\text{H}-\text{C}-\text{O}$, $72 - 14 - 13 - 29 = 16$, 因此还有一个 O , 分子式: $\text{CH}_2 + \text{CH} + \text{H}-\text{C}-\text{O} + \text{O}$				
	分子式	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$	不饱和度	$U = 1 + 3 + 1/2(0 - 4) = 2$	
^{13}C 谱峰归属	峰号	δ	偏共振多重性	归属	推断
	(a)	100	t	CH_2	可能 $-\text{C}^*\text{H}_2$
	(b)	140	d	CH	可能 $-\text{C}^*\text{H}-\text{C}$
(c)	158	d	C	$\text{O}-\text{C}^*-\text{H}$	
MS 解析	m/z	离子	断裂反应		
	72	$\text{M}^{+\cdot}$			
	44	$(\text{M}-\text{CO})^+$			
	43	$[\text{M}-\cdot\text{CHO}]^+$			
	29	$[\text{CHO}]^+$			
27	$[\text{CH}-\text{CH}_2]^+$				
结构式	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$				
结构验证	其不饱和度与计算结果相符, 并与标准谱图对照证明结构正确				

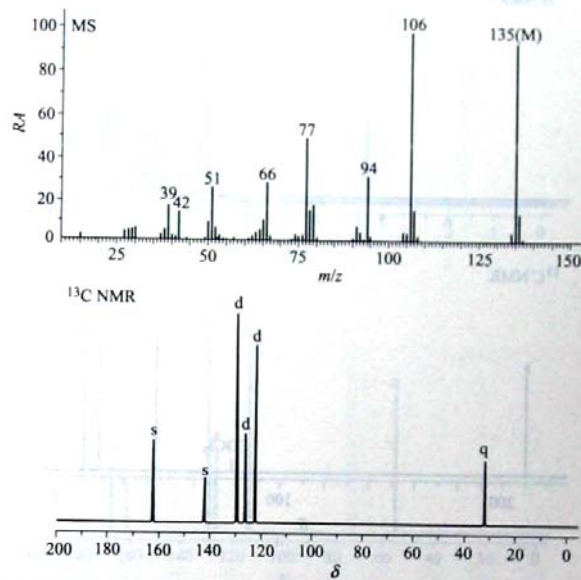
【例 10】某化合物 $C_9H_{12}O$ ，根据如下 MS 和 ^{13}C NMR 谱图推断其结构，并说明依据。



解

不饱和度	$U = 9 + (9 - 12) / 2 + 1 = 4$		可能含有苯环		
^{13}C 谱峰归属	峰号	δ	偏共振多重性	归属	推断
	(a)	23	q	CH_3	可能 $C-C \cdot H_3$
	(b)	46	t	CH_2	$CH-C \cdot H_2-Ar$
	(c)	68	d	CH	$C-C \cdot H-O$
	(d)	127	d	CH	苯环没有取代碳— $C \cdot H$
	(e)	129	d	CH	苯环没有取代碳— $C \cdot H$
	(f)	130	d	CH	苯环没有取代碳— $C \cdot H$
	(g)	138	s	C	苯环取代碳— $C \cdot$
MS 解析	m/z	离子		断裂反应	
	136	M^+			
	121	$(M-CH_3)^+$			
	92	$[M-CH_2-CH-OH]^+$			
	91	$[M-CH_3-CH-OH]^+$			
65	C_6H_5^+				
45	CH_3-CH-O^+H				
结构式					无争议
结构验证	其不饱和度与计算结果相符，并与标准谱图对照证明结构正确				无争议

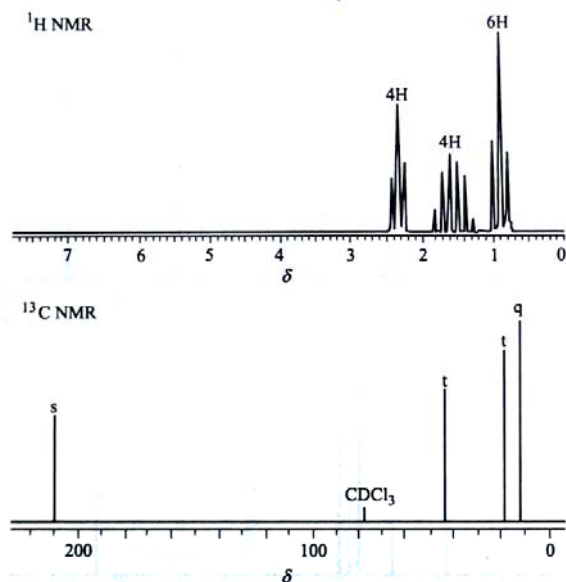
【例 11】 某化合物 C_8H_9NO ，根据如下 MS 和 ^{13}C NMR 谱图推断其结构，并说明依据。



解

不饱和度	$U = 8 + (1 - 9) / 2 + 1 = 5$		可能含有 C—O, C—C 或环		
^{13}C 谱峰归属	峰号	δ	偏共振多重性	归属	推断
	(a)	32	q	CH_3	可能 $N-C^*H_3$
	(b)	123	d	CH	苯环没有取代碳— C^*H
	(c)	127	d	CH	苯环没有取代碳— C^*H
	(d)	130	d	CH	苯环没有取代碳— C^*H
	(e)	143	s	C	苯环取代碳— C^*
(f)	163	d	CH	$H-C^*-O$	
MS 解析	m/z	离子	断裂反应		
	135	$M^{+\cdot}$			
	106	$(M-CHO)^+$			
	94	$[M-CH_3-CH=CH]^+$			
	77				
	51				
结构式					
结构验证	其不饱和度与计算结果相符，并与标准谱图对照证明结构正确				

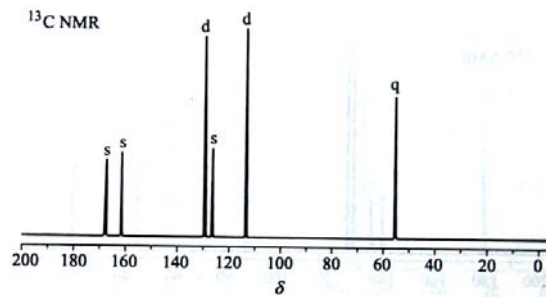
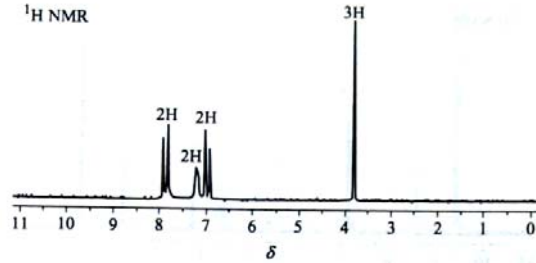
【例 12】 化合物 $C_7H_{14}O$ ，根据如下 NMR 谱图确定结构，并说明依据。



解

不饱和度	$U=1+7+1/2(0-14)=1$				可能含有 C—O、C—C 或环	
	峰号	δ	积分	裂分峰数	归属	推断
1H 谱峰归属	(a)	0.9	6H	三重峰	CH_3	6个氢, 2个 CH_3 峰, 三重峰, 与 CH_2 耦合, 可能有 2个 $-CH_2-CH_3$ 结构
	(b)	1.5	4H	多重峰	Ar—H	4个氢, 2个 CH_2 峰, 多重峰, 与多个质子相邻, 可能 $CH_2-CH_2-CH_3$
	(c)	2.3	4H	三重峰	Ar—H	4个氢, 2个 CH_2 峰, 三重峰, 共振频率移向低场与 CH_2 和电负性基团相连, 可能 $CH_2-CH_2-C=O$
^{13}C 谱峰归属	峰号	δ	偏共振多重性	归属	推断	
	(a)	12	q	CH_3	$C-C^*H_3$	
	(b)	18	t	CH_2	$C-C^*H_2-C$	
	(c)	43	t	CH_2	$C-C^*H_2-C=O$	
(d)	210	s	C	$C-C^*=O$		
确定结构	$H_3C-CH_2-CH_2-\overset{O}{\parallel}C-CH_2-CH_2-CH_3$				1H 谱: CH_2-CH_3 化学位移查表 $\delta=0.8\sim 1.4$; $CH_2-CH_2-CH_3$ 化学位移查表 $\delta=1.2\sim 1.5$ $CH_2-C=O$ 质子化学位移 $\delta=2.3\sim 2.6$ 。 ^{13}C 谱: 分子中有 7 个碳谱图中产生 4 个峰, 分子有对称性; $C-C^*H_3$ 化学位移查表 $\delta=20\sim 30$; $C-C^*H_2-C$ 化学位移查表 $\delta=21\sim 45$; $C-C^*H_2-C=O$ 化学位移 $\delta=32\sim 45$; $R_2C^*=O$ 化学位移 $\delta=205\sim 215$, 故结构正确	
结构验证	其不饱和度与计算结果相符, 并与标准谱图对照证明结构正确					

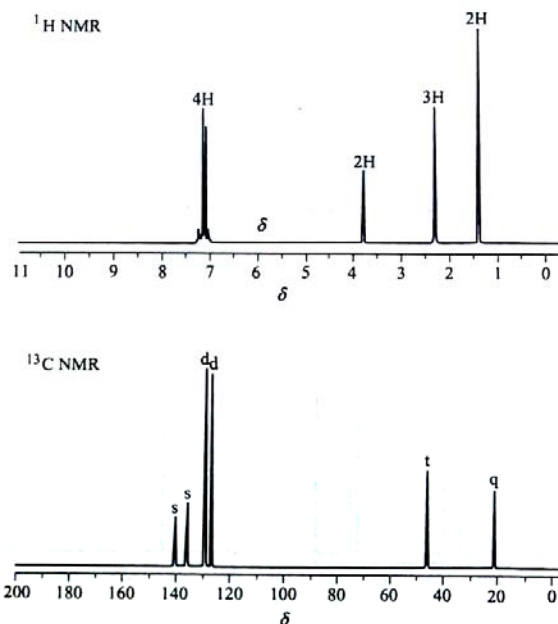
【例 13】 化合物 $C_8H_9NO_2$ ，根据如下 1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图推断其结构，并说明依据。



解

不饱和度	$U = 1 + 8 + 1/2(1 - 9) = 5$				苯环化合物	
H NMR 谱峰归属	峰号	δ	积分	裂分峰数	归属	推断
	(a)	3.80	3H	单峰	CH_3	3个氢, CH_3 峰, 低场可能 $O-CH_3$
	(b)	7.25	2H	单峰	NH_2	2个氢, NH_2 峰, 低场可能 $O-C-NH_2$
	(c)	6.90	2H	双峰	Ar-H	4个氢, 产生4个谱峰, 对位取代特征
(d)	7.80	2H	双峰	Ar-H		
C NMR 谱峰归属	峰号	δ	偏共振多重性		归属	推断
	(a)	55.0	q		CH_3	$O-C^*H_3$
	(b)	114.0	d		CH	苯环没有取代碳— C^*H
	(c)	129.0	d		CH	苯环没有取代碳— C^*H
	(d)	127.0	s		C	苯环取代碳— C^*
	(e)	162.0	s		C	苯环取代碳— C^*
(f)	168.0	s		C	$O=C^*-NH_2$	
确定结构					$O-CH_3$ 化学位移查表 $\delta = 3.2 \sim 3.8$; $O-C^*-NH_2$ 化学位移查表 $\delta \approx 170$, 故结构正确	
结构验证	其不饱和度与计算结果相符, 并与标准谱图对照证明结构正确					

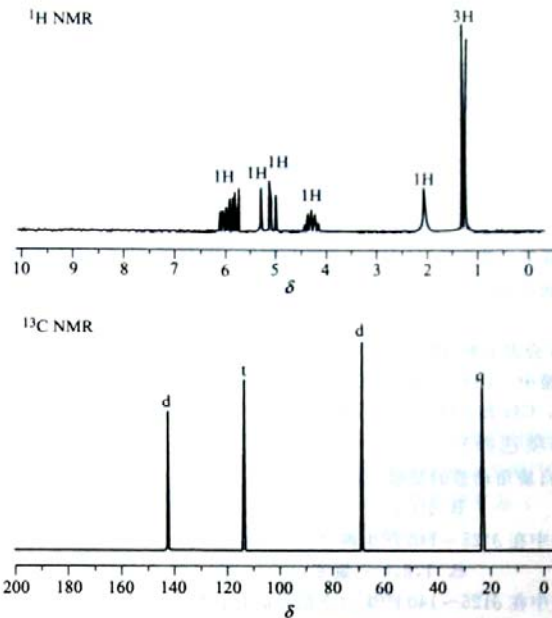
【例 14】 化合物 $C_8H_{11}N$ ，根据如下 1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图确定结构，并说明依据。



解

不饱和度	$U = 1 + 10 + 1/2(0 - 14) = 4$				苯环化合物	
H NMR 谱峰 归属	峰号	δ	积分	裂分峰数	归属	推断
	(a)	1.35	2H	单峰	NH_2	2个氢, 1个 NH_2 峰, 单峰, 可能 $C-NH_2$
	(b)	2.30	3H	单峰	CH_3	3个氢, CH_3 峰, $Ar-CH_3$
	(c)	3.80	2H	单峰	CH_2	2个氢, 单峰, 孤立 CH_2 峰, 和电负性基团相连向低场位移, 可能 $Ar-CH_2-N$
(d)	7.0~7.4	4H		四重峰	$Ar-H$	对位取代
C NMR 谱峰 归属	峰号	δ	偏共振多重性		归属	推断
	(a)	21.0	q		CH_3	$Ar-C \cdot H_3$
	(b)	46.0	t		CH_2	$Ar-C \cdot H_2-N$
	(c)	128.0	d		CH	苯环没有取代碳—CH
	(d)	129.0	d		CH	苯环没有取代碳—CH
	(e)	136.0	s		C	苯环取代碳—C
(f)	140.0	s		C	苯环取代碳—C	
确定结构					$Ar-CH_3$ 化学位移查表 $\delta = 2.14 \sim 2.76$; $C-NH_2$ 化学位移查表 $\delta = 0.4 \sim 3.5$, 故结构正确	
结构验证	其不饱和度与计算结果相符, 并与标准谱图对照证明结构正确					

【例 15】 化合物 C_4H_8O ，根据如下 1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图确定结构，并说明依据。



解

不饱和度	$U=1+4+1/2(0-8)=1$					可能含有 C—O、C—C 或环
1H 谱峰归属	峰号	δ	积分	裂分峰数	归属	推断
	(a)	1.3	3H	双峰	CH_3	3个氢,1个 CH_3 峰,二重峰,与 CH 耦合,可能 $-CH-CH_3$ 结构
	(b)	2.1	1H	单峰	OH	1个氢,1个 OH 峰
	(c)	4.3	1H	多重峰	CH	$OH-CH^*-CH_3$,低场可能连电负性基团—O
	(d)	5.1	1H	多重峰	$-C-H$	1个氢,多重峰,1个端部 $-CH_2$ 上氢的谱峰
	(e)	5.3	1H	多重峰	$-C-H$	1个氢,多重峰,1个端部 $-CH_2$ 上氢的谱峰
(f)	5.9	1H	1H	多重峰	$-C-H$	1个氢,多重峰,1个内部 $-CH^*-CH$ 上氢的谱峰
^{13}C 谱峰归属	峰号	δ	偏共振多重性	归属	推断	
	(a)	23	q	CH_3	$C-C^*H_3$	
	(b)	68	d	CH	$-C-C^*H-O$,低场可能连电负性基团—O	
	(c)	114	t	CH_2	$-C-C^*H_2$,端部 $-CH_2$ 上碳的谱峰	
(d)	143	d	CH	$C-C^*H-C$ 内部 $-CH^*-CH$ 上碳的谱峰,通过(c)和(d)峰的偏共振多重性为 t 和 d,可以证明该烯烃为乙烯基类型: $-CH=CH_2$		
确定结构	$ \begin{array}{c} CH_3-CH-CH=CH_2 \\ \\ OH \end{array} $					1H 谱: $CH-CH_3^*$ 化学位移查表 $\delta=0.8\sim 1.4$; CH_3-OH 化学位移查表 $\delta\approx 3.9$; 端部 $-CH_2^*$ $\delta=4.5\sim 5.0$; 内部 $-CH^*-C\delta=5.1\sim 5.9$ ^{13}C 谱: 分子中有 4 个碳谱图中产生 4 个峰,分子没有对称性; $C-C^*H_3$ 化学位移查表 $\delta=20\sim 30$; $C-C^*H-O$ 化学位移查表 $\delta\approx 58$; 端部 $-C^*H_2\delta\approx 115$; 内部 $-C^*H-C\delta=120\sim 140$,故结构正确
结构验证	其不饱和度与计算结果相符,并与标准谱图对照证明结构正确					