

# 第八章

## 现代物理实验方法在有机化学中的应用

# 第一节 电磁波谱的一般概念

电磁波谱包括了一个极广阔的区域。从波长只有千万分之一纳米的宇宙线到波长用米,甚至千米计的无线电波都包括在内。

y-射线	x-射线	紫外	可见	红外	微波
10 <sup>-5</sup>	0.2	0.4	0.72 2.5	16 200	

所有这些波都有相同的速度 ( $3 \times 10^{10} \text{cm/s}$ )，根据公式  $v = c / \lambda$   
 $v$  : 频率, 单位Hz;  $\lambda$  : 波长, 单位cm;  $c$ : 速度,  $3 \times 10^{10} \text{cm/s}$   
波长愈短, 频率愈高.

光波波长的单位很多, 其换算关系为:  $1 \text{nm} = 10^{-7} \text{cm} = 10^{-3} \mu \text{m}$

# 第一节 电磁波谱的一般概念

## 1. 频率的表示法:

### (1) 赫兹 (Hz)

如波长为300nm的光, 它的频率为:

$$\nu = c / \lambda = (3 \times 10^{10} \text{ cm/s}) / (300 \times 10^{-7} \text{ cm}) = 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

### (2) 波数

波数是在 1 cm 长度内波的数目. 如用波数表示, 则在 1 cm 内波长为 300 nm 的光的波数为:

$$1 / (300 \times 10^{-7}) = 33333 \text{ cm}^{-1}$$

就是 300 nm 波长的光的波数为  $33333 \text{ cm}^{-1}$ .

# 第一节 电磁波谱的一般概念

## 2. 电磁辐射能

电磁辐射是一种能量，当分子吸收辐射，就获得能量  
获得多少能量决定于辐射的频率。

$$\Delta E = h \nu$$

$\Delta E$  = 获得的能量； $h$  = planck常数， $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{S}$   
频率愈高，获得的能量愈大。

# 第一节 电磁波谱的一般概念

## 3. 分子吸收光谱的分类

分子中有原子与电子。原子、电子都是运动着的物质，都具有能量。在一定的条件下，整个分子有一定的运动状态，具有一定的能量，即是电子运动、原子间的振动、分子转动能量的总和。

$$E_{\text{分子}} = E_{\text{电子}} + E_{\text{振动}} + E_{\text{转动}} \quad \left( \text{或} E_{\text{总}} = E_e + E_v + E_r \right)$$

# 第一节 电磁波谱的一般概念

当分子吸收一个具有一定能量的光子时，分子就由较低的能级 $E_1$ 跃迁到较高的能级 $E_2$ ，被吸收光子的能量必须与分子跃迁前后的能级差恰好相等，否则不能被吸收，它们是量子化的。

$$\Delta E_{\text{分子}} = E_2 - E_1 = E_{\text{光子}} = h\nu$$

上述分子中这三种能级，以转动能级差最小（约在 $0.05 - 10^{-4}$  eV）分子的振动能差约在 $1 - 0.05$  eV之间，分子外层电子跃迁的能级差约为 $20^{-1}$  eV。

# 3.分子吸收光谱的分类

## (1)转动光谱

在转动光谱中，分子所吸收的光能只引起分子转动能级的变化，即使分子从较低的转动能级激发到较高的转动能级。

转动光谱是由彼此分开的谱线所组成的。

由于分子转动能级之间的能量差很小，所以转动光谱位于电磁波谱中长波部分，即在远红外线及微波区域内。

根据简单分子的转动光谱可以测定，键长和键角。

# 3.分子吸收光谱的分类

## (2)振动光谱

在振动光谱中分子所吸收的光能引起振动能级的变化。分子中振动能级之间能量要比同一振动能级中转动能级之间能量差大100倍左右。振动能级的变化常常伴随转动能级的变化，所以，振动光谱是由一些谱带组成的，它们大多在红外区域内，因此，叫红外光谱。

## (3)电子光谱

在电子光谱中分子所吸收的光能使电子激发到较高的电子能级，使电子能级发生变化所需的能量约为使振动能级发生变化所需能量的10-100倍。



### 3.分子吸收光谱的分类

电子能级发生变化时常常同时发生振动和转动能级的变化。因此从一个电子能级转变到另一个电子能级时，产生的谱线不是一条，而是无数条。实际上观测到的是一些互相重叠的谱带。在一般情况下，也很难决定电子能级的变化究竟相当于哪一个波长，一般是把吸收带中吸收强度最大的波长  $\lambda_{\max}$ （最大吸收峰的波长）表出，电子光谱在可见及紫外区域内出现。

## 第二节 紫外和可见光吸收光谱 (UV)

### 1. 紫外光谱的基本原理

#### 1) 紫外光谱的产生 (电子跃迁)

$$\Delta E = h\nu \quad \Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

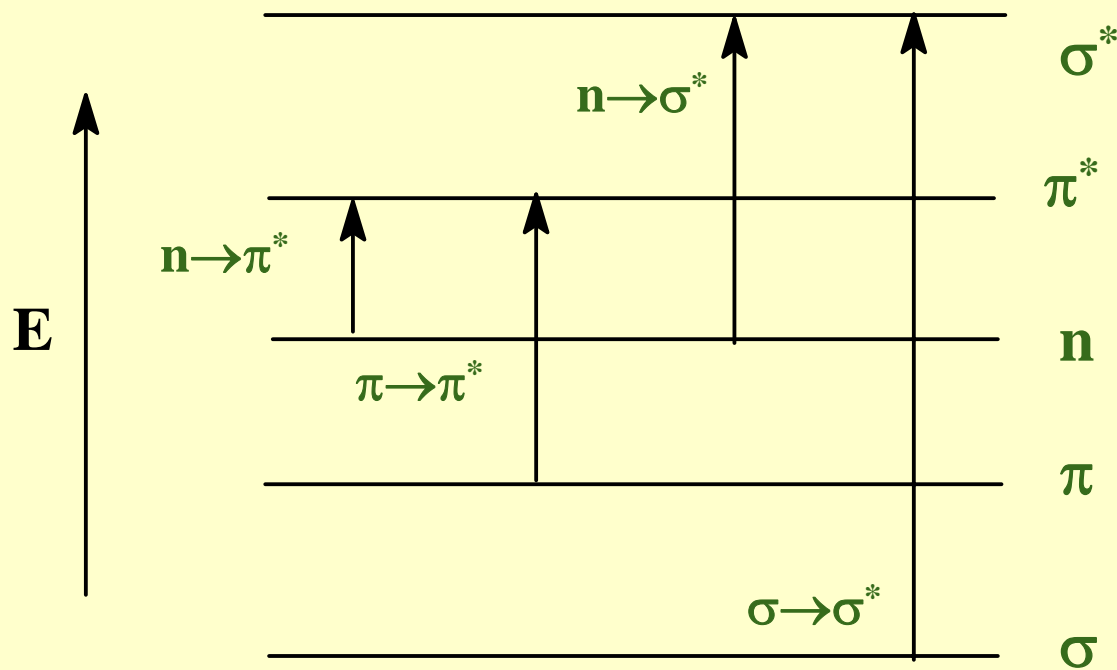
分子吸收紫外光区的电磁辐射，引起电子能级的跃迁即成键电子或非键电子由基态跃迁到激发态。

< 200nm 远紫外区 ; 200 ~ 400nm 近紫外区

## 2) 电子跃迁的类型

有机分子最常见的电子跃迁： $\sigma \rightarrow \sigma^*$   $\pi \rightarrow \pi^*$   $n \rightarrow \sigma^*$   $n \rightarrow \pi^*$

跃迁所需能量大小顺序： $\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$



$\sigma \rightarrow \sigma^*$  和  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁，吸收波长： $< 200\text{nm}$  (远紫外区)；

$\pi \rightarrow \pi^*$  和  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁，吸收波长： $200\sim 400\text{nm}$  (近紫外区)；

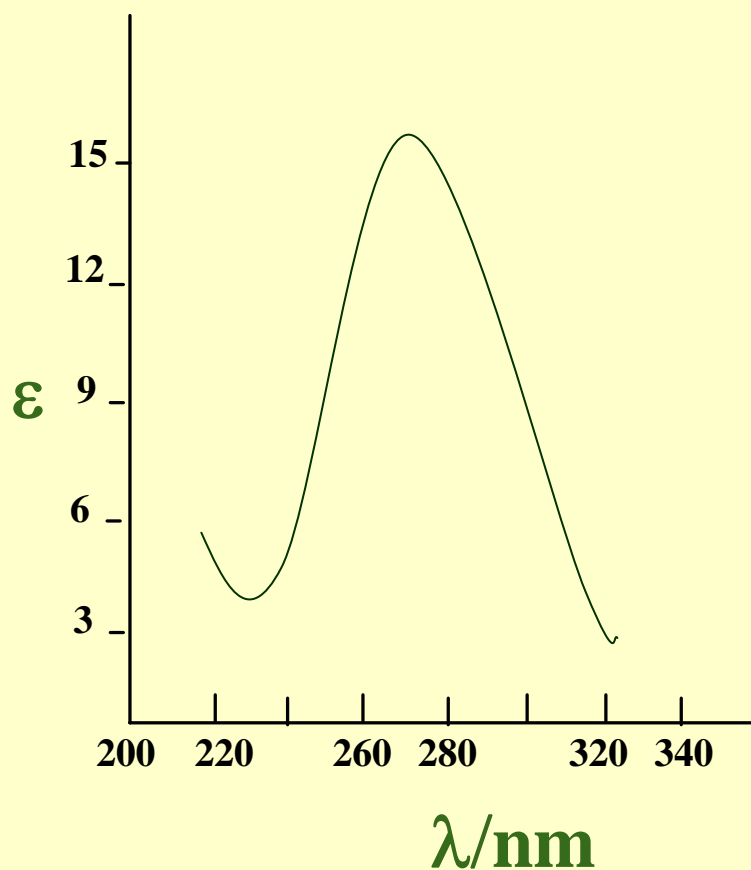
# Lambert-Beer定律

根据比尔定律： $A$ （吸光度） $=EcL = -\log(I/I_0)$

$A$ ：吸光度     $E$ ：消光系数     $c$ ：溶液的摩尔浓度     $L$ ：液层厚度

应用紫外光谱仪，使紫外光依次照射一定浓度的样品溶液，分别测得 $E$ ，以 $E$ 或 $\epsilon$ （摩尔消光系数）或 $\log\epsilon$ 作纵坐标，波长（nm）为横坐标作图，得紫外吸收曲线，此即紫外光谱。

## 2. 紫外光谱图



横坐标：波长 (nm)

纵坐标： $A$ ,  $\epsilon$ ,  $\log \epsilon$ ,  $T\%$

最大吸收波长： $\lambda_{\max}$

最大吸收峰 $\epsilon$ 值： $\epsilon_{\max}$

例：丙酮

$\lambda_{\max} = 279\text{nm}$  ( $\epsilon = 15$ )

# 3. UV光谱与分子结构的关系

## 1) 饱和有机化合物

①  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁 吸收波长  $< 150\text{nm}$  在远紫外区。

例:  $\text{CH}_4$   $\lambda_{\text{max}} = 125\text{nm}$        $\text{CH}_3\text{CH}_3$   $\lambda_{\text{max}} = 135\text{nm}$

②.  $n \rightarrow \sigma^*$  跃迁

分子中含有杂原子 S、N、O、X 等饱和化合物。

吸收波长:  $< 200\text{nm}$  (在远紫外区)

例:  $\text{CH}_3\text{OH}$   $\lambda_{\text{max}} = 183\text{nm}$  (150)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$   $\lambda_{\text{max}} = 188\text{nm}$

# 3. UV光谱与分子结构的关系

## 2) 不饱和脂肪族化合物

### ① $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 (K带)

非共轭烯、炔化合物

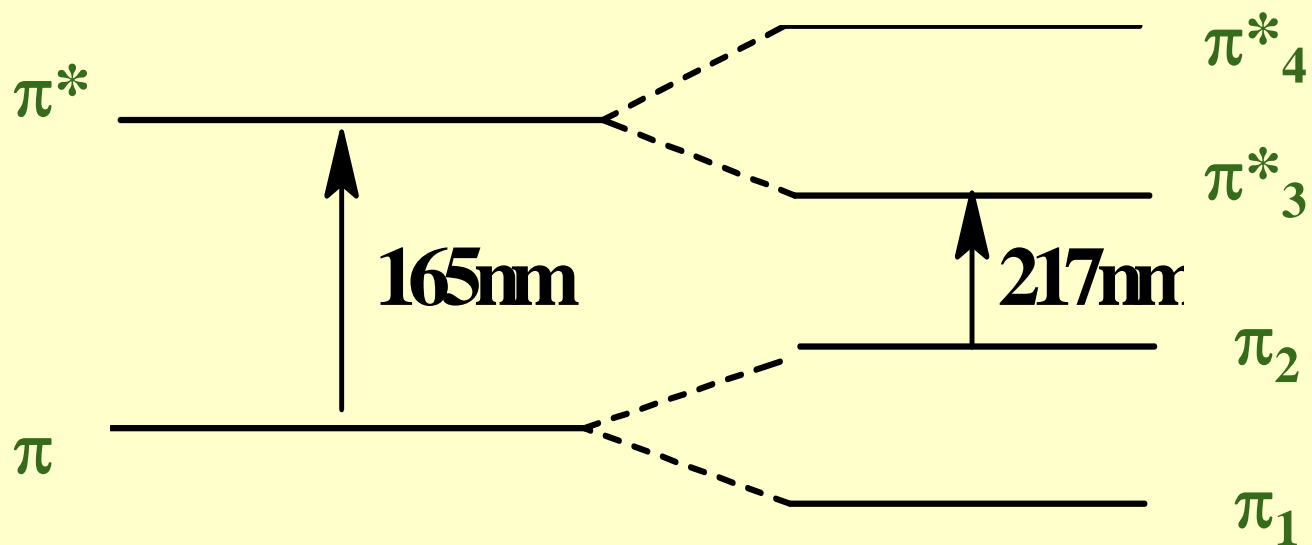
$\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁在近紫外区无吸收。

例:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$   $\lambda_{\text{max}} = 165\text{nm}$

$\text{HC}\equiv\text{CH}$   $\lambda_{\text{max}} = 173\text{nm}$

共轭体系的形成使吸收移向长波方向

# 3. UV光谱与分子结构的关系



电子能级

乙烯

丁二烯



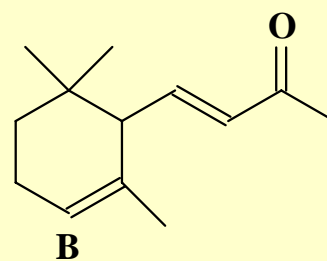
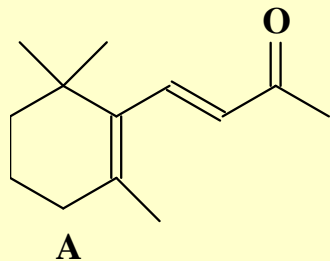
### 3. UV光谱与分子结构的关系

随共轭体系的增长，吸收向长波方向位移，吸收强度也随之增大。



摩尔消光系数： $\epsilon_{\text{max}} \geq 104$

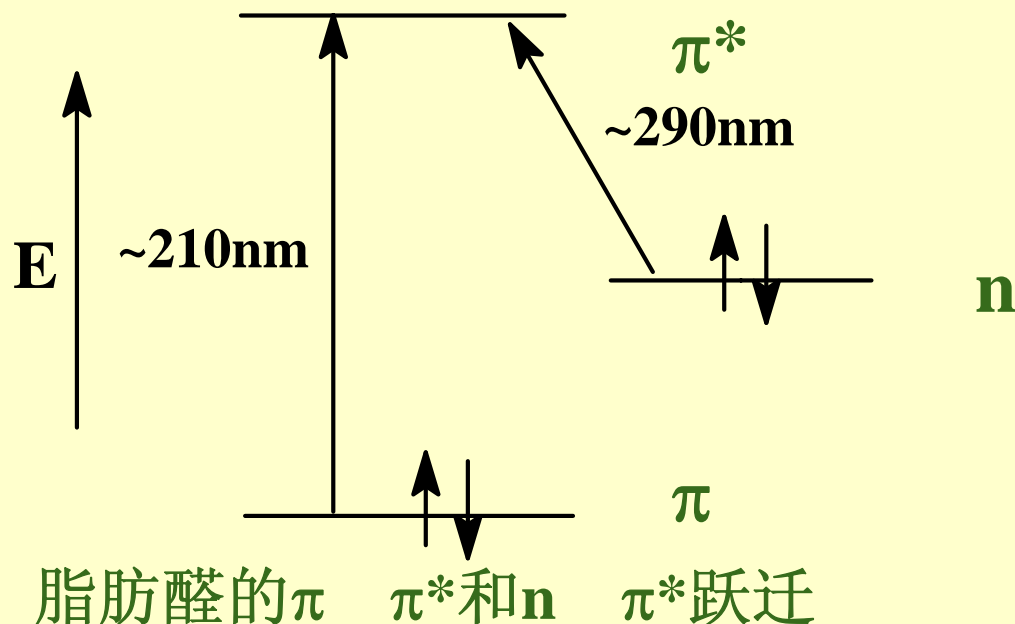
下面两个异构体(A与B)，能否用UV鉴别？简单说明理由。



# 3. UV光谱与分子结构的关系

## ②. $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 (R带)

含有杂原子的双键或杂原子上孤对电子与碳原子上的 $\pi$ 电子 形成 $p-\pi$ 共轭, 则产生 $n \rightarrow \pi^*$  跃迁吸收。



$n$   $\pi^*$  跃迁, 吸收强度很弱:  $\epsilon < 100$ 。禁阻跃迁。

# 3. UV光谱与分子结构的关系

	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	$\lambda_{\text{max}} = 217\text{nm}(16000)$	$\lambda_{\text{max}} = 321\text{nm}(20)$
$\text{CH}_3\text{CH}=\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$\lambda_{\text{max}} = 229.5\text{nm}(11090)$	$\lambda_{\text{max}} = 310\text{nm}(42)$

## 3) 芳香族化合物

三个吸收带:  $\pi \rightarrow \pi^*$

### 3) 芳香族化合物

吸收带编号	I	II	III
吸收带位置	185	200	255
$\epsilon$	60000	8000	230
吸收带命名	E <sub>1</sub> 带	E <sub>2</sub> 带	B带

E<sub>1</sub>带，吸收波长在远紫外区；E<sub>2</sub>带，在近紫外区边缘，经助色基的红移，进入近紫外区。

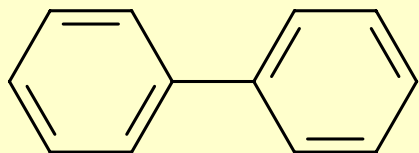
B带，近紫外区弱吸收，结构精细——芳环的特征吸收带。

# 4. 影响紫外光谱的因素

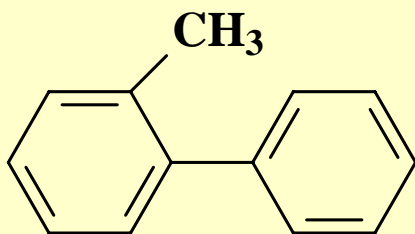
## 1) 助色基的影响

使最大吸收向长波位移，颜色加深（助色效应）

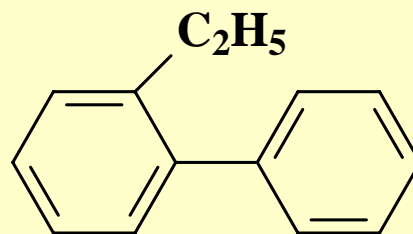
## 2) 空间位阻效应的影响



249(14500)



237(10500)



233(9000)

# 4. 影响紫外光谱的因素

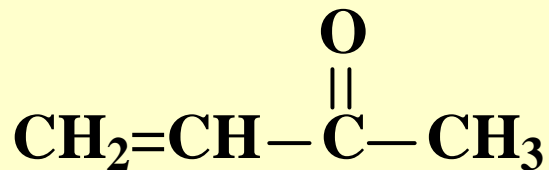
## 3) 共轭效应影响

### 伍德沃德 (Woodward) 规则

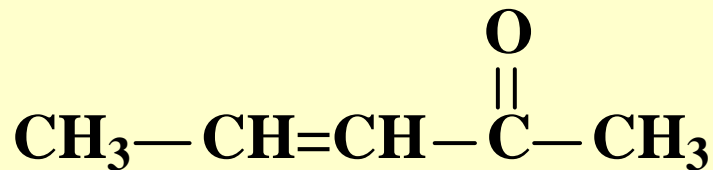
母体：非环或异环二烯烃	基准值	214nm
同环二烯烃		253nm
	位移增量 (nm)	
延伸双键		30
环外双键		5
共轭体系上取代烷基		5

## 4. 影响紫外光谱的因素

### 超共轭效应影响

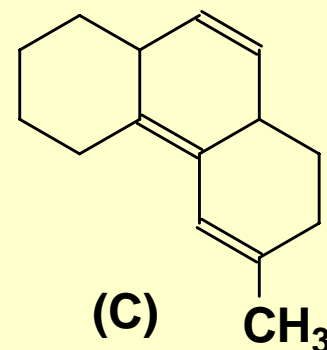
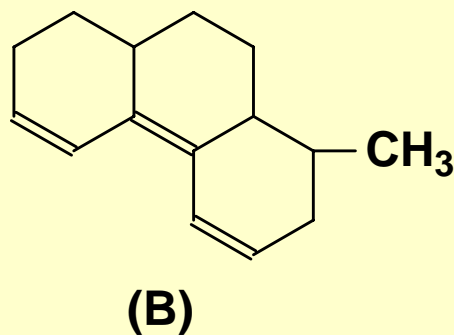
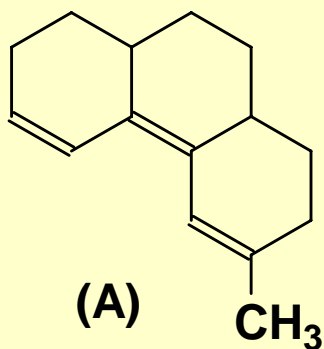


219



224

按紫外吸收波长由长到短排列成序:



# 4. 影响紫外光谱的因素

## 4) 溶剂的影响

$\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁，溶剂极性增加，吸收红移。

$n \rightarrow \pi^*$  跃迁，溶剂极性增加，吸收蓝移。



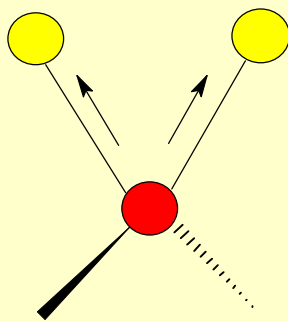
# 第三节 红外光谱 (IR)

## 一. 基本原理

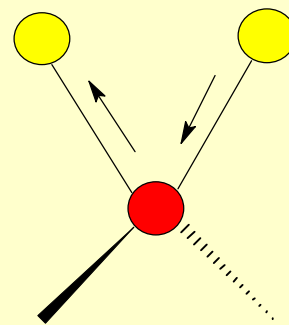
用一定频率的红外光照射分子，分子发生振动能级的跃迁。

分子的振动分为：伸缩振动 ( $\nu$ )、弯曲振动 ( $\delta$ )。

伸缩振动：



对称伸缩

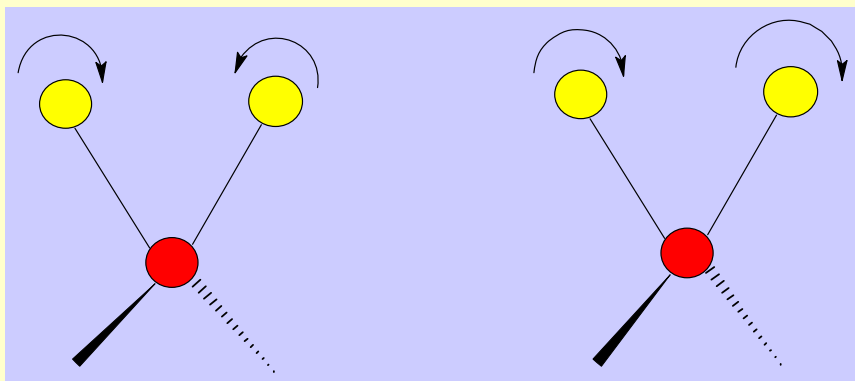


不对称伸缩

# 一、基本原理

弯曲振动:

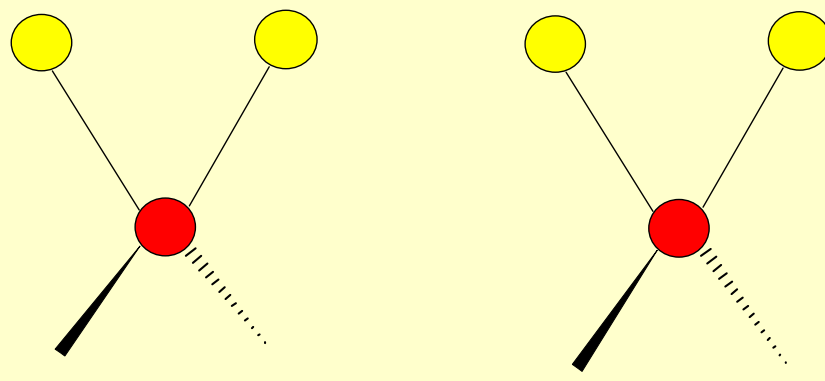
面内弯曲



剪式振动

平面摇摆

面外弯曲

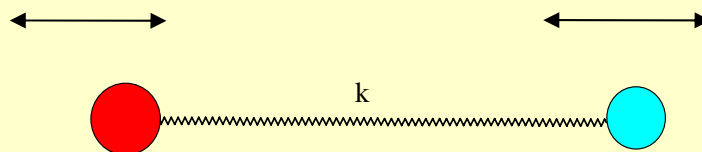


非平面摇摆

扭曲振动

# 一、基本原理

双原子分子:



$$\nu = 1 / 2 \pi \sqrt{k / \mu} \quad \mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

$\mu$ : 折合质量

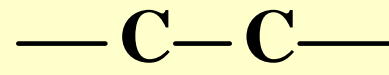
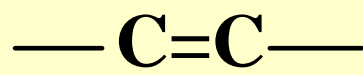
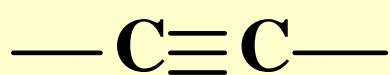
$$\because \nu = c / \lambda \quad \therefore 1 / \lambda = \nu / c$$

$$\tilde{\nu} = 1 / \lambda = 1 / (2 \pi c) \sqrt{k / \mu} \quad (\text{cm}^{-1})$$

双原子分子红外吸收的频率决定于折合质量和键力常数。

# 一、基本原理

	C-H	C-C	C-O	C-Cl	C-Br	C-I
$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	3000	1200	1100	800	550	500



$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	2200~2100	1680~1620	1200~700
------------------------	-----------	-----------	----------

力常数/ $\text{g}\cdot\text{s}^{-2}$	$12\sim 18\times 10^5$	$8\sim 12\times 10^5$	$4\sim 6\times 10^5$
-----------------------------------	------------------------	-----------------------	----------------------

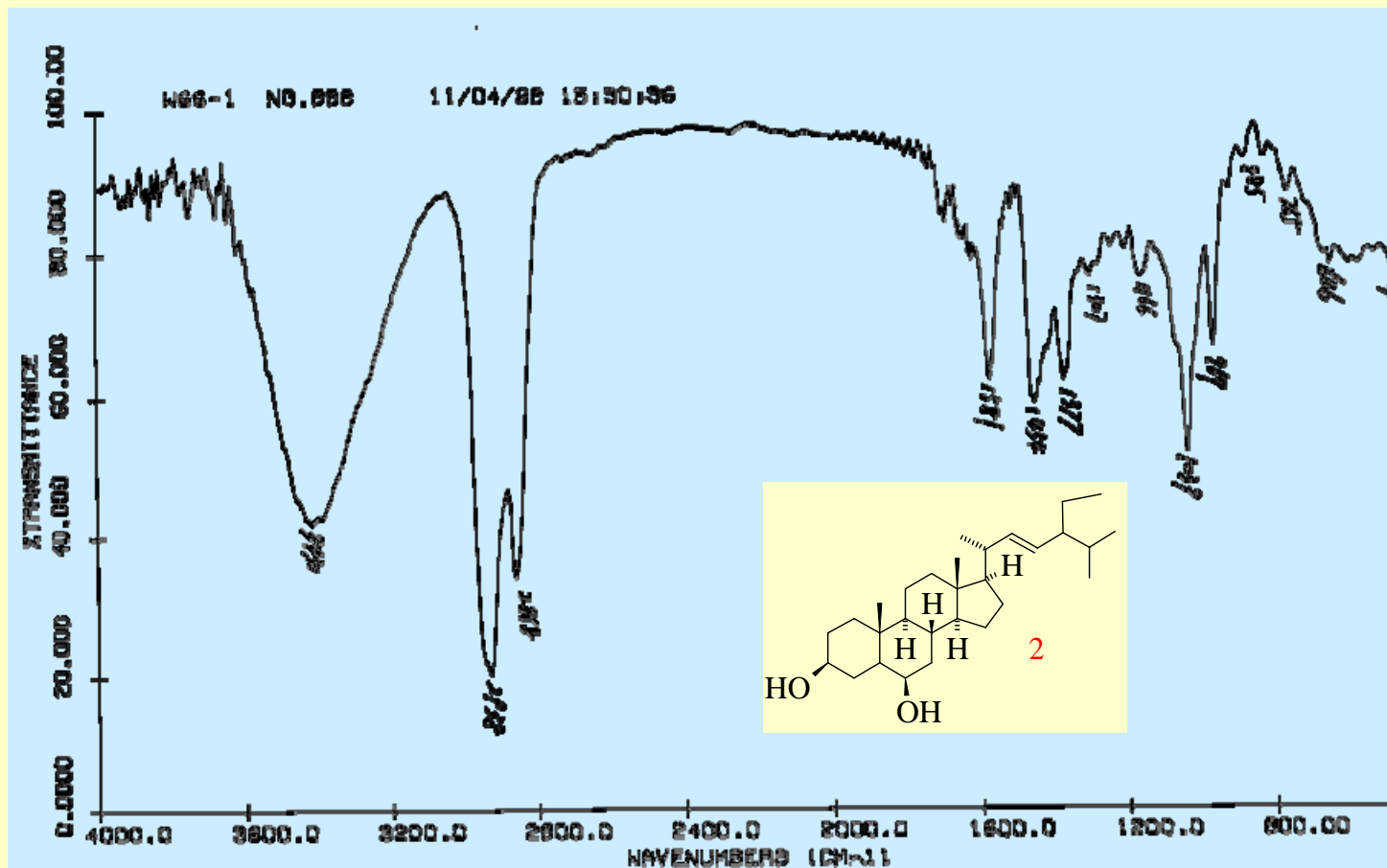
力常数表示了化学键的强度，其大小与键能、键长有关。

键能大，键长短，K值大，振动吸收频率移向高波数；

键能小，键长长，K值小，振动吸收频率移向低波数。

## 二、红外谱图

表示方法:



化合物 2 的红外光谱谱图

## 二、红外谱图

### 不同官能团的特征吸收频率：

红外光谱可分为两个区域

红外光谱可分为两个区域	{	官能团区	$4000\sim 1350\text{cm}^{-1}$
		指纹区	$1350\sim 650\text{cm}^{-1}$

官能团区分为：X-H区、三键区和双键区。

官能团区	{	$4000\sim 2500\text{cm}^{-1}$ (X-H区)	O-H N-H C-H S-H ...
		$2500\sim 1900\text{cm}^{-1}$ (三键区含累积双键)	$\text{C}\equiv\text{C}$ $\text{C}\equiv\text{N}$ $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ $\text{C}=\text{C}=\text{O}$
		$1900\sim 1350\text{cm}^{-1}$ (双键区)	$\text{C}=\text{O}$ $\text{C}=\text{N}$ $\text{N}=\text{O}$ $\text{C}=\text{C}$ (烯或芳环骨架振动)
指纹区		$1350\sim 650\text{cm}^{-1}$ (单键区)	$\text{C}-\text{C}$ $\text{C}-\text{O}$ $\text{C}-\text{N}$ $\text{C}-\text{X}$

# 三、各类有机化合物的特征基团频率

## 1. 烷烃

$$\nu_{\text{C-H}} \quad 2900 \sim 2850 \text{cm}^{-1}$$

$$\delta_{\text{C-H}} \quad 1465 \sim 1340 \text{cm}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}_3} \quad 1380 \text{cm}^{-1}$$

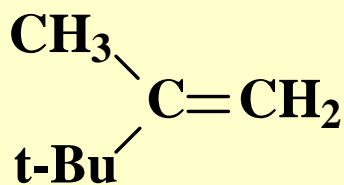
## 2. 烯烃

$$\nu_{\text{C=C}} \quad 1680 \sim 1600 \text{cm}^{-1}$$

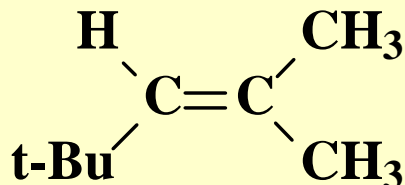
$$\nu_{=\text{CH}} \quad 3100 \sim 3010 \text{cm}^{-1}$$

$$\delta_{=\text{CH}} \quad 1000 \sim 800 \text{cm}^{-1}$$

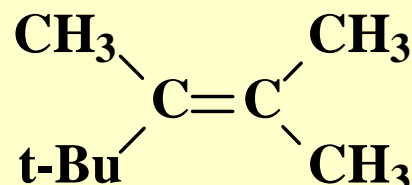
$\nu_{\text{C=C}}$  吸收峰的强度受分子对称性影响



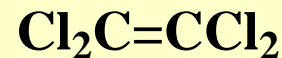
1



0.35



0.14



0

# 三、各类有机化合物的特征基团频率

## 3. 炔烃

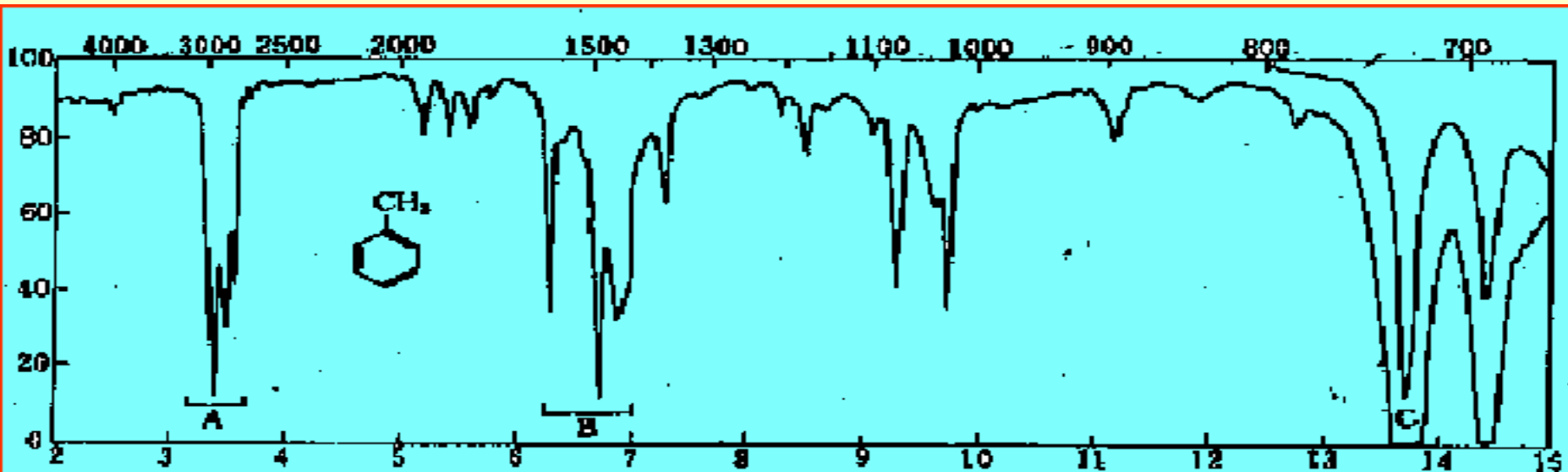
$$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} 2250\text{cm}^{-1} \quad \nu_{\equiv\text{C}-\text{H}} 3340-3300\text{cm}^{-1} \quad \delta_{\equiv\text{C}-\text{H}} 680-610\text{cm}^{-1}$$

## 4. 芳烃

$$\nu_{\text{C}=\text{C}} 1660\sim 1450\text{cm}^{-1} \quad \nu_{=\text{CH}} 3110\sim 3010\text{cm}^{-1} \quad \delta_{=\text{CH}} 900\sim 690\text{cm}^{-1}$$

(芳环碳碳骨架伸缩振动)

“定位峰”

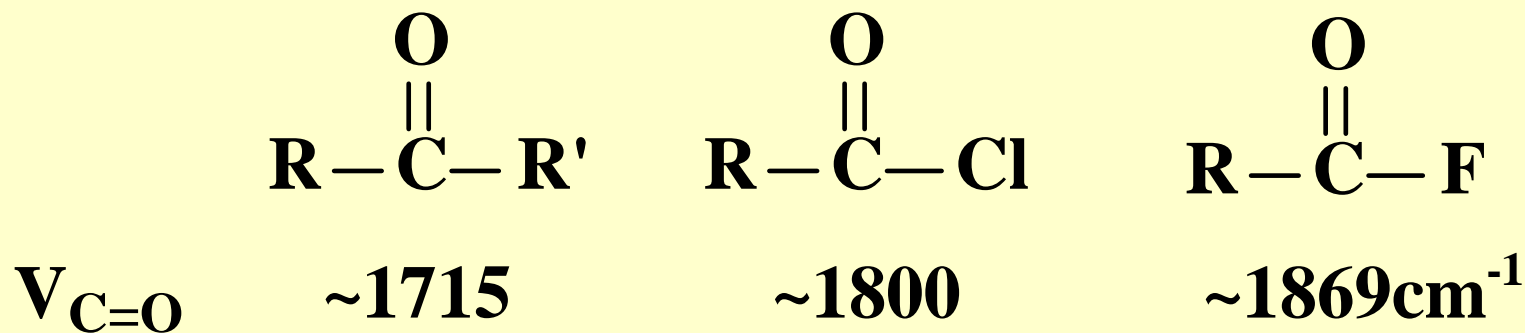




## 四、影响官能团吸收频率的因素

### 1. 电子效应

#### 1) 诱导效应

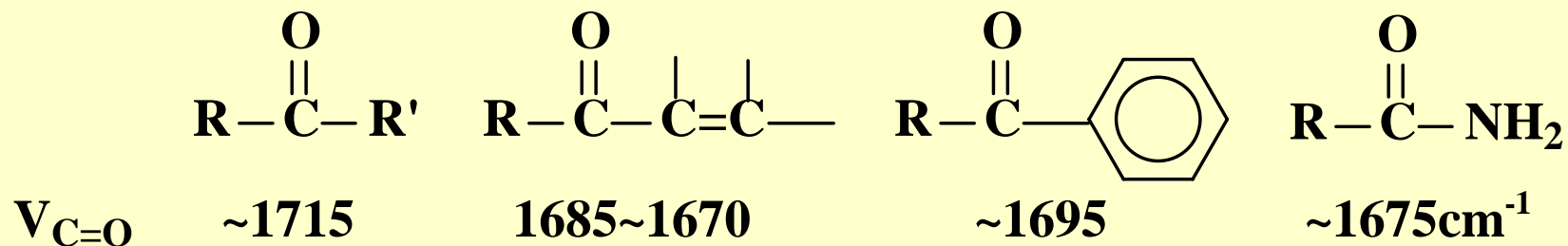


卤原子吸电子诱导效应，使羰基双键性增强， $\text{C}=\text{O}$ 的力常数变大，吸收向高波数移动。

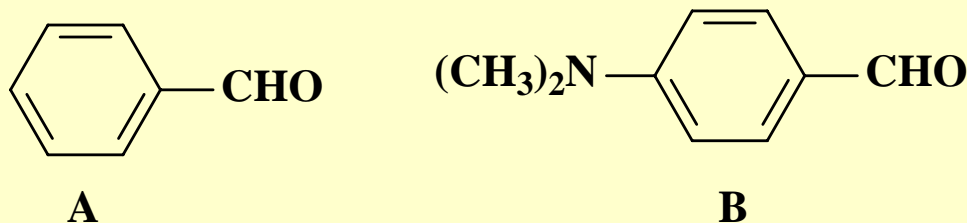
## 四、影响官能团吸收频率的因素

### 2) 共轭效应

羰基与双键共轭，C=O键长增加，降低了羰基的双键性，使吸收频率移向低波数。



试比较下列两个化合物中哪一个羰基的振动波数相对较高？



# 四、影响官能团吸收频率的因素

## 2. 氢键的影响

使基团化学键的力常数减小, 伸缩振动波数降低、峰形变宽。

醇羟基:

游离态

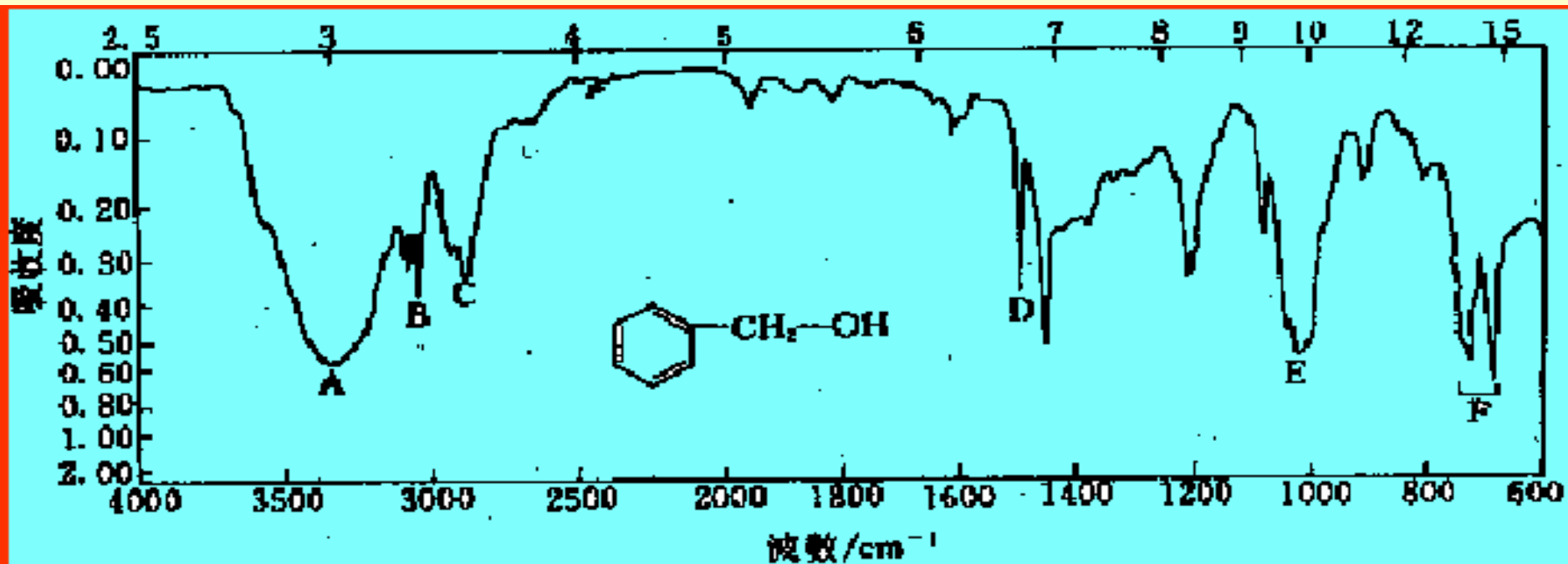
二聚体

多聚体

$3600 \sim 3640 \text{cm}^{-1}$

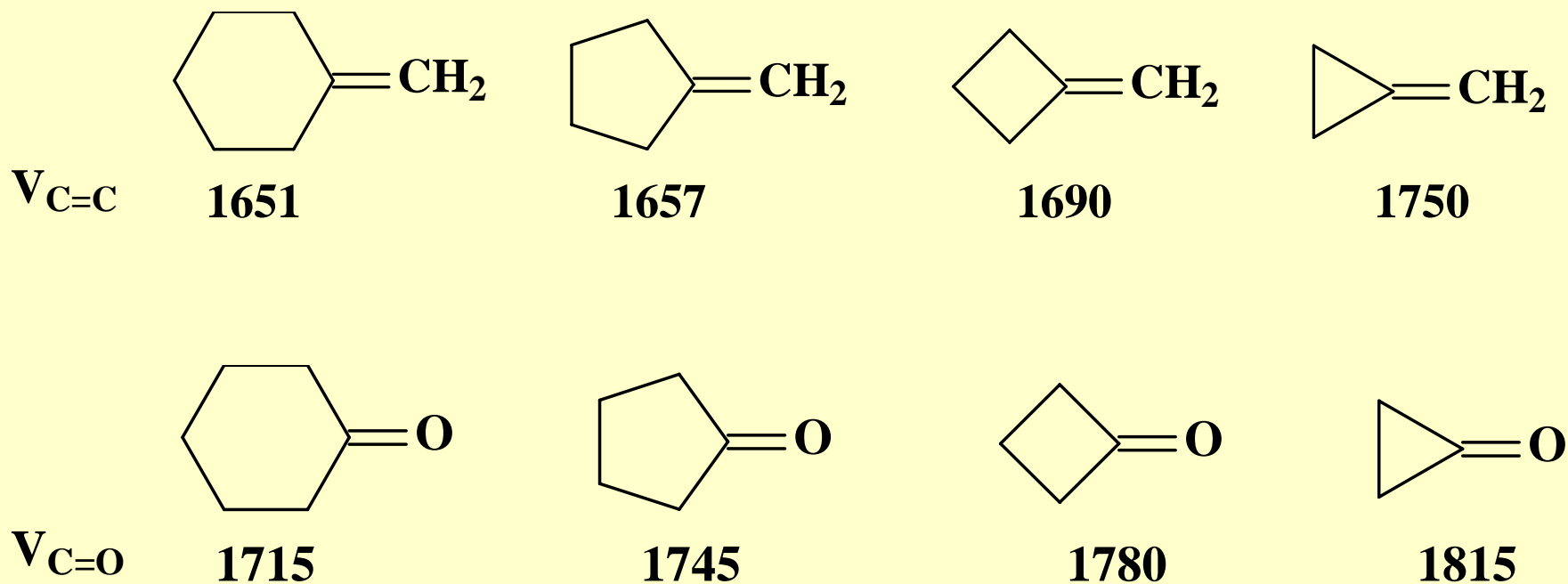
$3500 \sim 3600 \text{cm}^{-1}$

$200 \sim 3400 \text{cm}^{-1}$



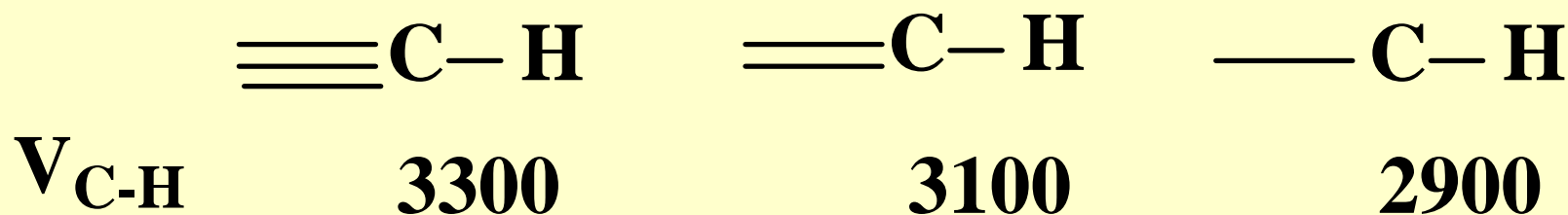
# 四、影响官能团吸收频率的因素

## 3. 环的张力



## 四、影响官能团吸收频率的因素

### 4. 成键碳原子的杂化状态

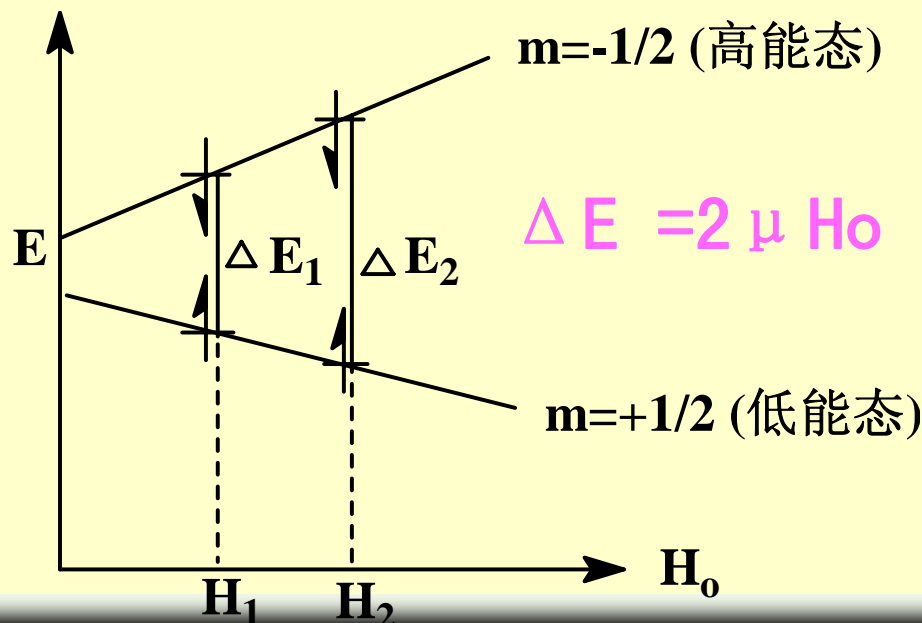


# 第四节 核磁共振谱

## 一. 核磁共振基本原理及核磁共振仪

$$I=1/2 \quad m=+1/2 \quad E = -\mu H_0 \quad \mu = \gamma \frac{h}{2\pi} I \quad H_0 = \frac{2\pi \nu_0}{\gamma} \quad (I) \quad (II)$$

$$m=-1/2 \quad E = +\mu H_0 \quad (I) \quad (II)$$



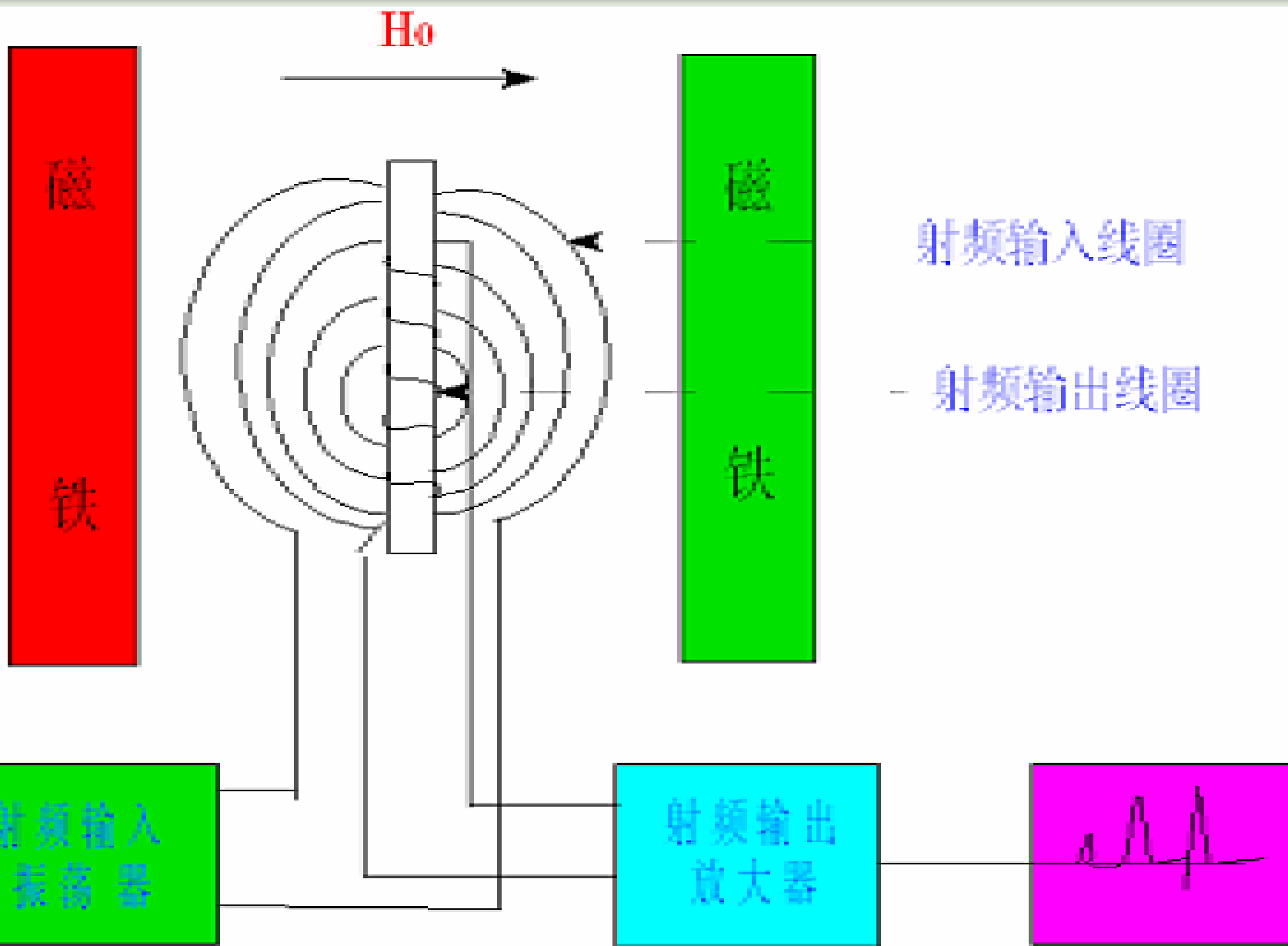
$$\Delta E = 2h\nu_0 I \quad (III)$$

$$I=1/2 \quad \Delta E = h\nu_0 \quad (IV)$$

$$\nu_{射} = \nu_0 = \Delta E = h\nu_0 \quad (V)$$

$$\nu_{射} = \nu_0 = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad (VI)$$

# 核磁共振仪示意图

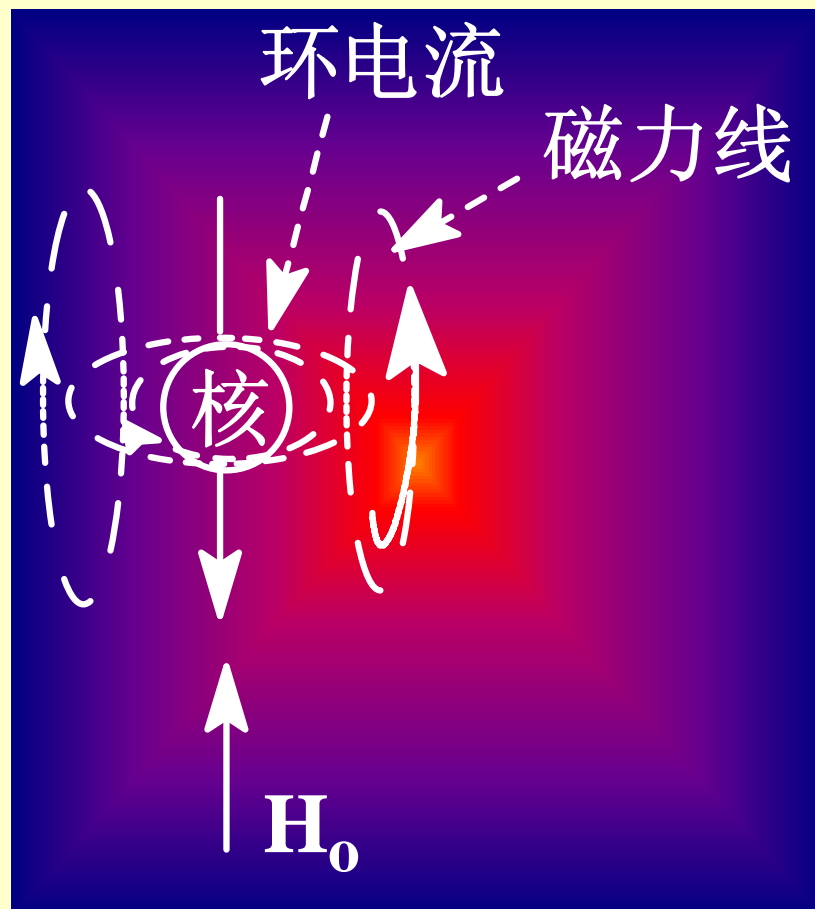


## 二、屏蔽效应和化学位移

### 1. 屏蔽效应 (shielding effect)

核外电子在外磁场作用下绕核环流，产生感应磁场。处于高电子密度区域的核，感受到较外加磁场弱的磁场，必须用较高的外加场使之发生共振。

$$H = H_0 + H_{\text{感应}}$$



屏蔽作用使氢核的共振吸收移向高场。



## 二、屏蔽效应和化学位移

处于低电子密度区域的核，使共振发生在较低场。

$$H = H_0 - H_{\text{感应}}$$

去屏蔽效应使氢核的共振吸收移向低场。

### 2. 化学位移

不同化学环境中的氢核，受到的屏蔽或去屏蔽作用不同，它们的共振吸收出现在不同磁场强度下。表示： $\delta/\text{ppm}$ 。

## 2. 化学位移

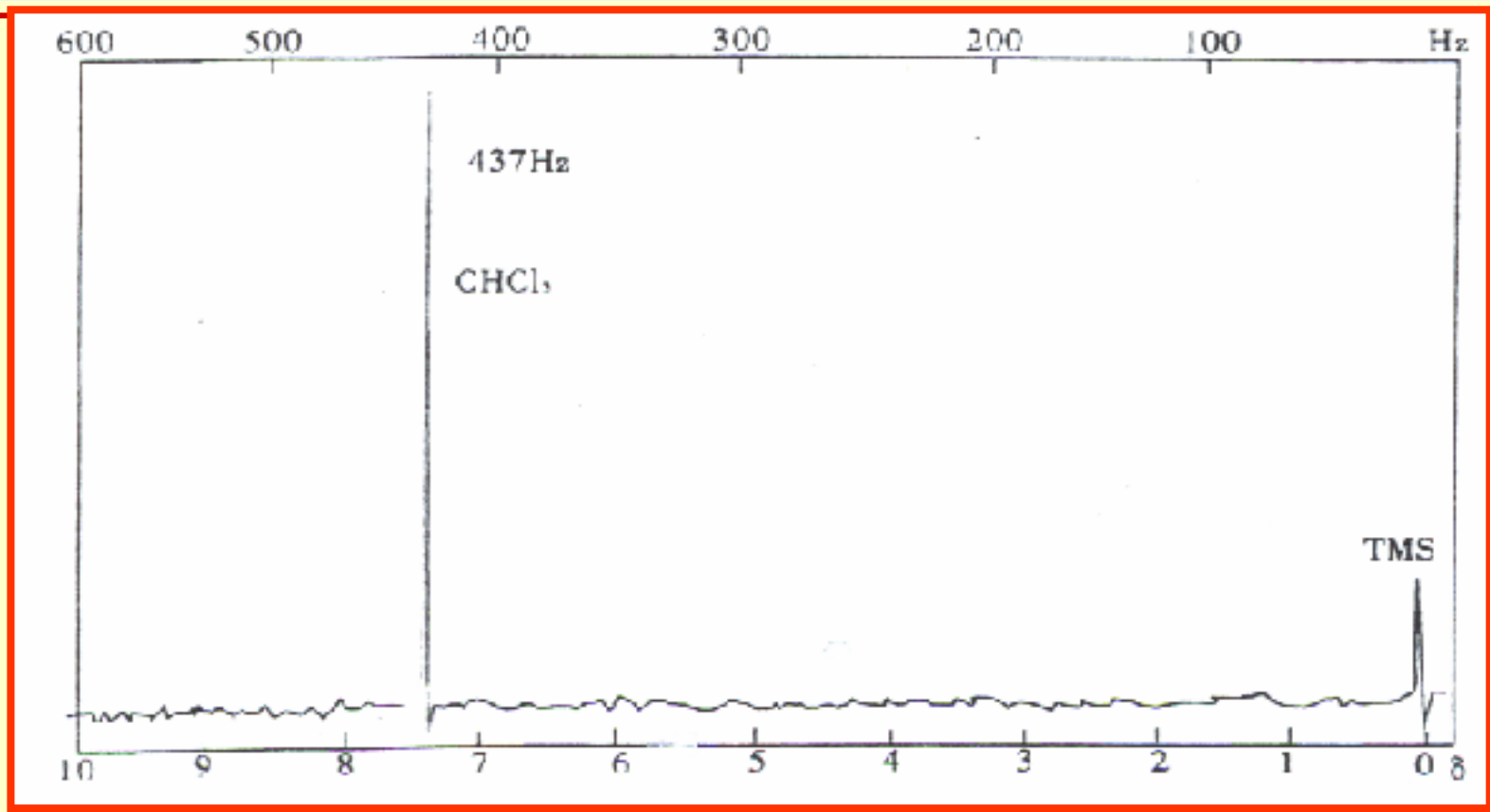
$$\delta = \frac{V_{\text{样品}} - V_{\text{标准}}}{V_{\text{标准}}} \times 10^6 = \frac{\Delta V}{V_{\text{标准}}} \times 10^6$$

标准物: 四甲基硅烷  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , TMS  $\delta=0$  (单峰)

$\text{CHCl}_3$ :

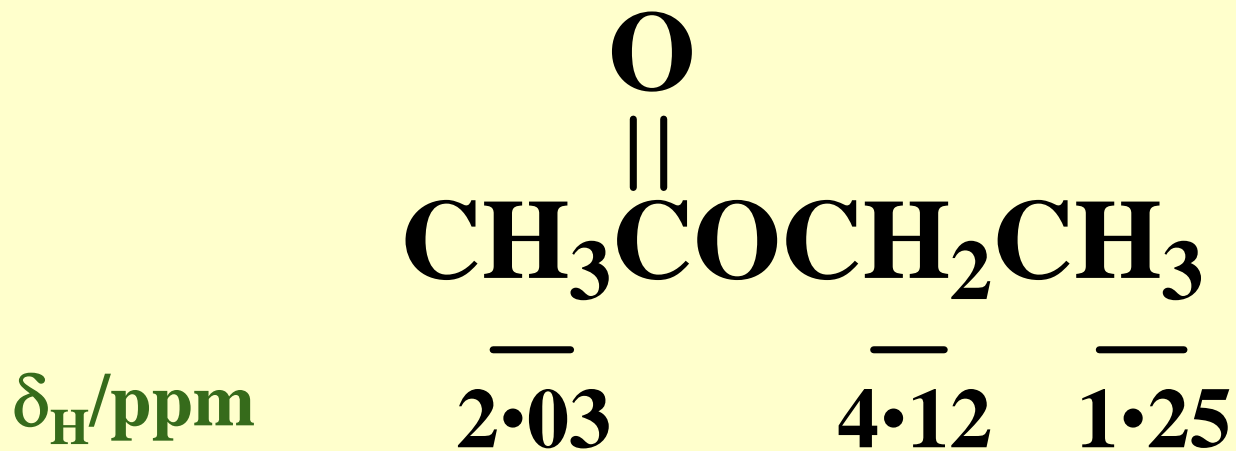
$$\delta = \frac{437\text{Hz}}{60\text{MHz}} \times 10^6 = 7.28 \text{ ppm}$$

## 2. 化学位移



低场 ←  $\xrightarrow[\text{(\delta 增大)}]{\text{向左}}$  磁场强度  $\xrightarrow[\text{(\delta 减小)}]{\text{向右}}$  高场

## 2. 化学位移



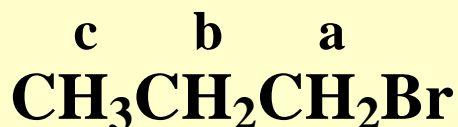
$\delta$ 值小，屏蔽作用大；

$\delta$ 值大，屏蔽作用小；

# 三、影响化学位移的主要因素

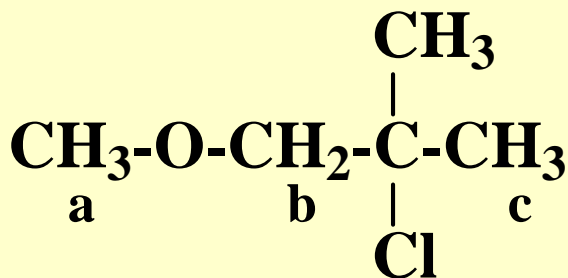
## 1. 诱导效应的影响

$\delta$ /ppm	$\overline{\text{CH}_3\text{F}}$ 4.26	$\overline{\text{CH}_3\text{OH}}$ 3.40	$\overline{\text{CH}_3\text{Cl}}$ 3.05	$\overline{\text{CH}_3\text{Br}}$ 2.68	$\overline{\text{CH}_3\text{I}}$ 2.16	$\overline{\text{CH}_3\text{-H}}$ 0.23
---------------	--	---	---	---	--	---



$\text{H}_a$  3.30    $\text{H}_b$  1.69    $\text{H}_c$  1.25

试比较下面化合物分子中  $\text{H}_a$   $\text{H}_b$   $\text{H}_c$   $\delta$  值的大小。



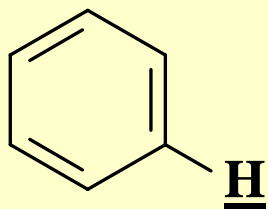
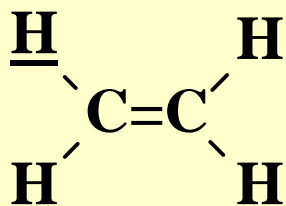
$b > a > c$

# 三、影响化学位移的主要因素

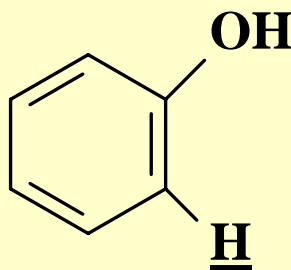
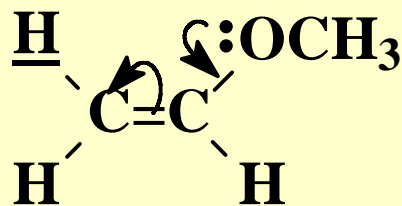
## 2. 共轭效应的影响

使氢核周围电子云密度增加，则磁屏蔽增加，共振吸收移向高场；反之，共振吸收移向低场。

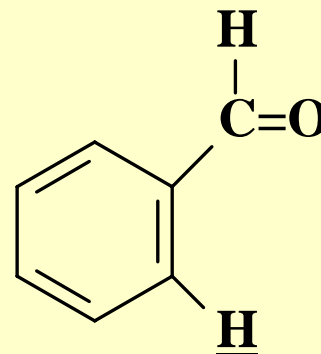
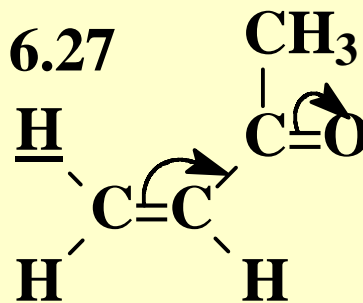
5.25



4.03



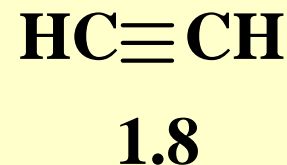
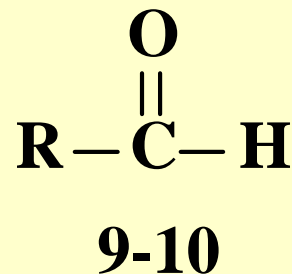
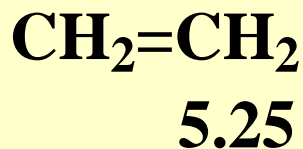
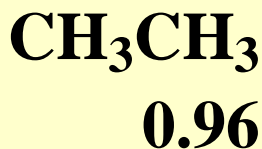
6.27



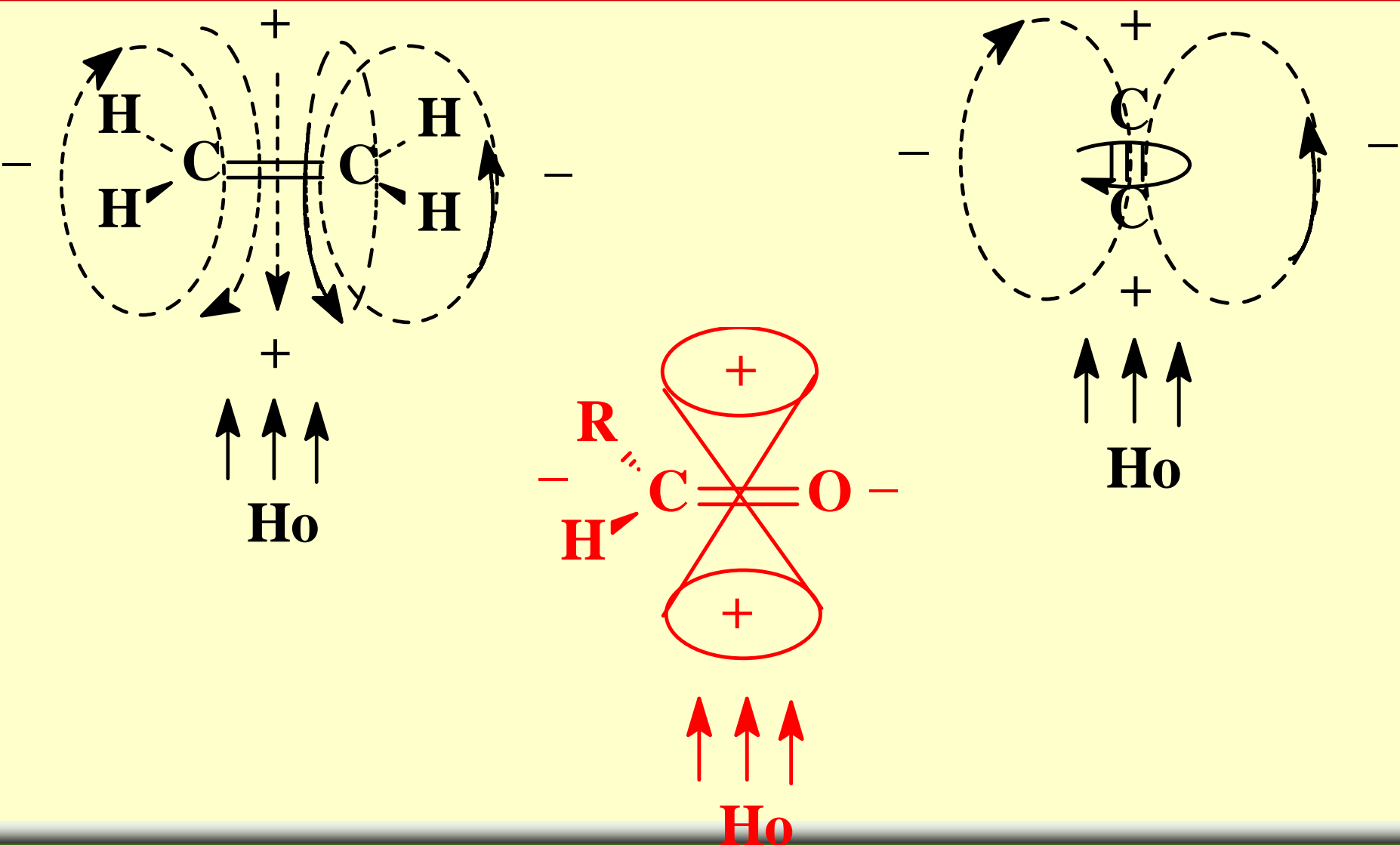
# 三、影响化学位移的主要因素

## 3. 磁各向异性效应

具有多重键或共轭多重键分子，在外磁场作用下， $\pi$ 电子会沿分子某一方向流动，产生感应磁场。此感应磁场与外加磁场方向在环内相反（抗磁），在环外相同（顺磁），即对分子各部位的磁屏蔽不同。双键与三键化合物的磁各向异性效应



# 3. 磁各向异性效应

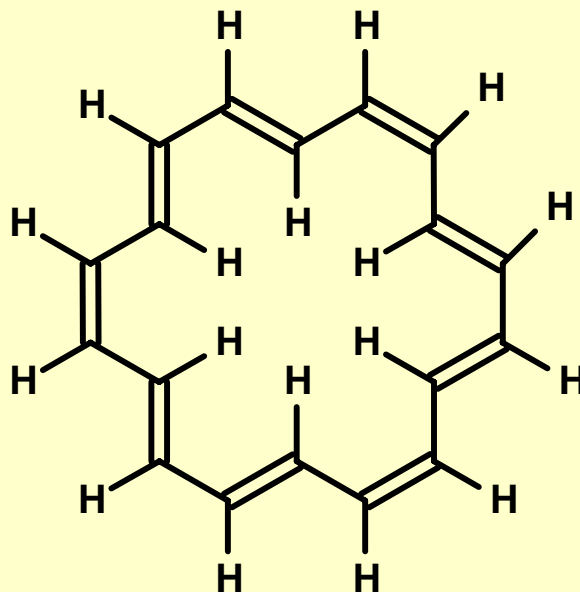
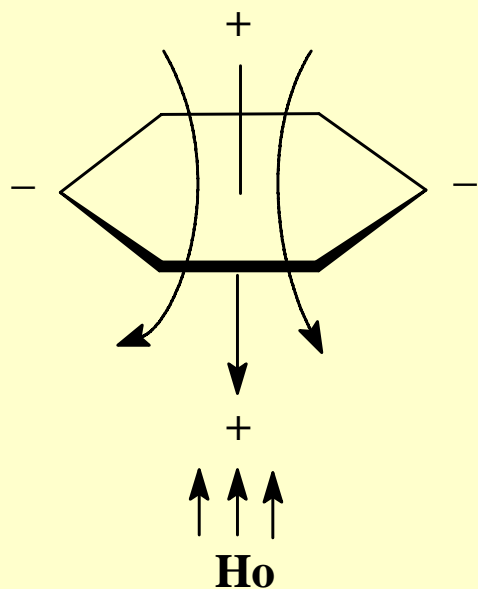




# 3. 磁各向异性效应

## 2) 芳环的磁各向异性效应

苯环平面上下方：屏蔽区，侧面：去屏蔽区。  $\delta_{\text{H}} = 7.26$



18-轮烯：

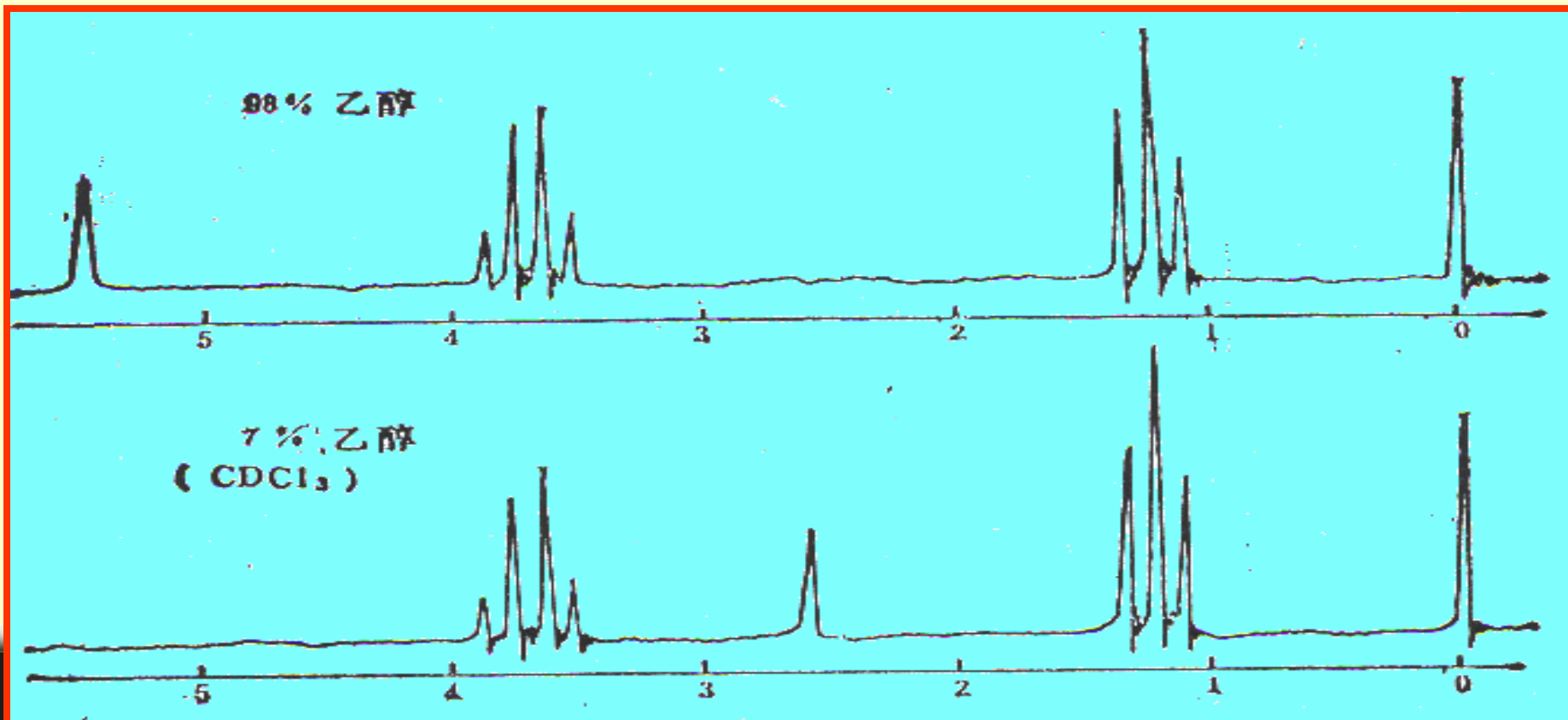
$\delta_{\text{内氢}} = -1.8\text{ppm}$

$\delta_{\text{外氢}} = 8.9\text{ppm}$

### 3. 磁各向异性效应

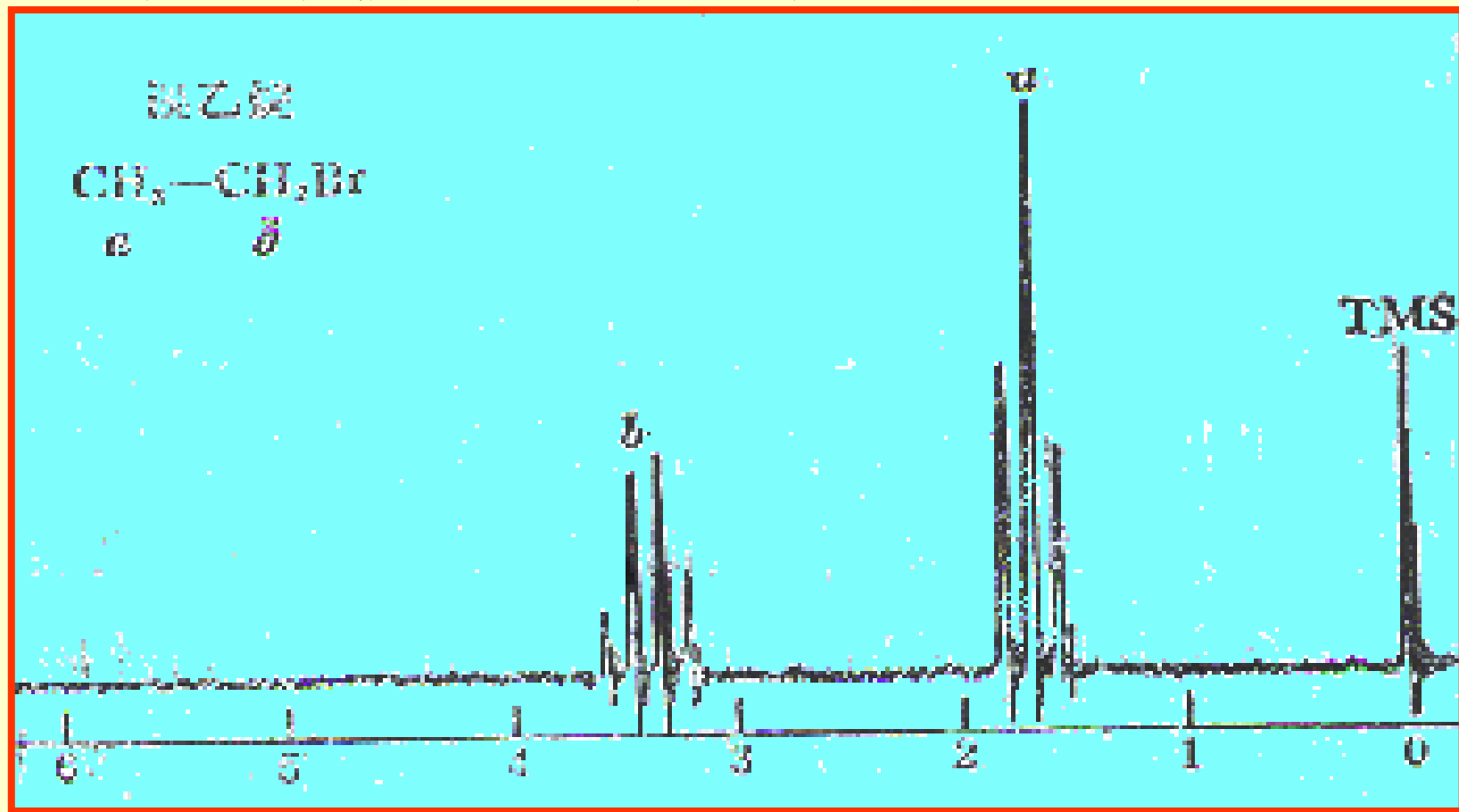
#### 4. 氢键的影响

具有氢键的质子其化学位移比无氢键的质子大。氢键的形成 降低了核外电子云密度。

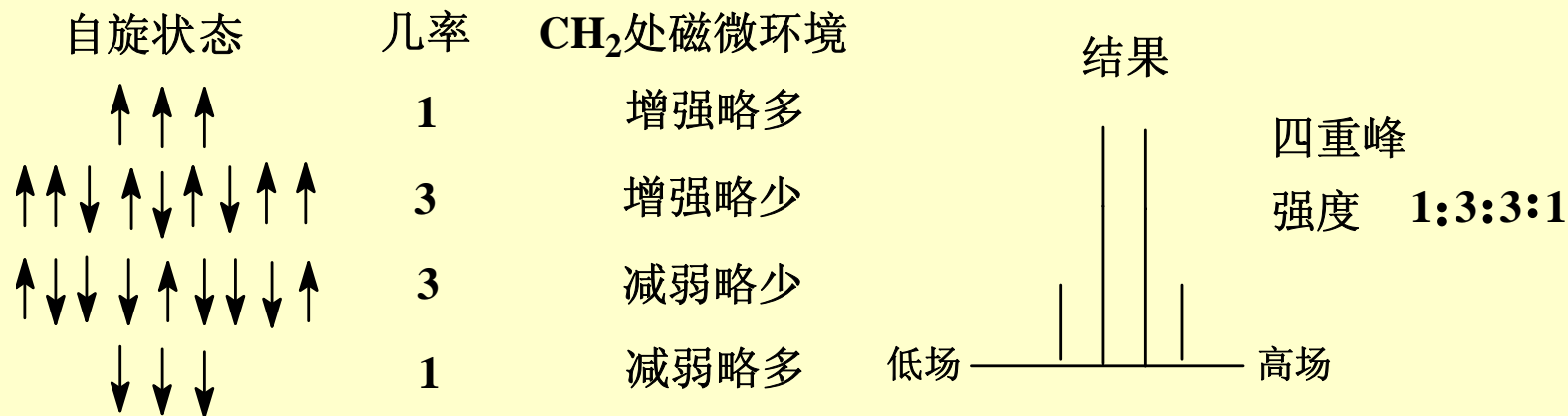
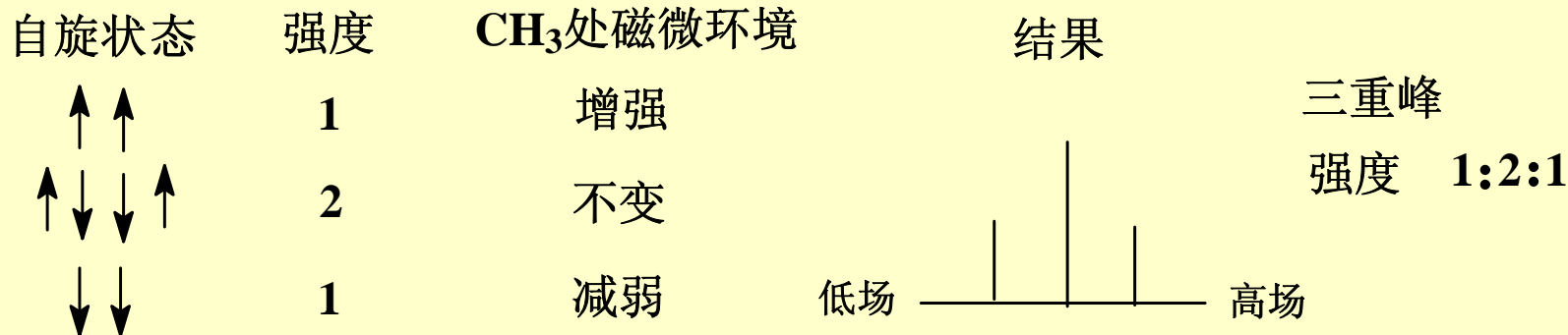


# 四、信号的 偶合裂分

## 1. 自旋-自旋偶合与自旋-自旋裂分



# 1. 自旋-自旋耦合与自旋-自旋裂分



CH<sub>3</sub>CHO分子中各组氢分别呈几重峰？

## 2. 偶合常数(J)

自旋-自旋偶合裂分后，两峰之间的距离，即两峰的频率差： $|V_a - V_b|$ 。 单位:HZ

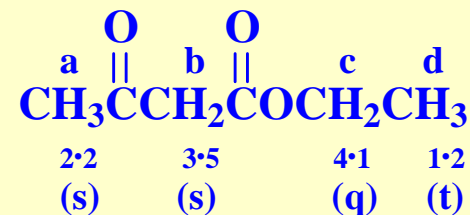
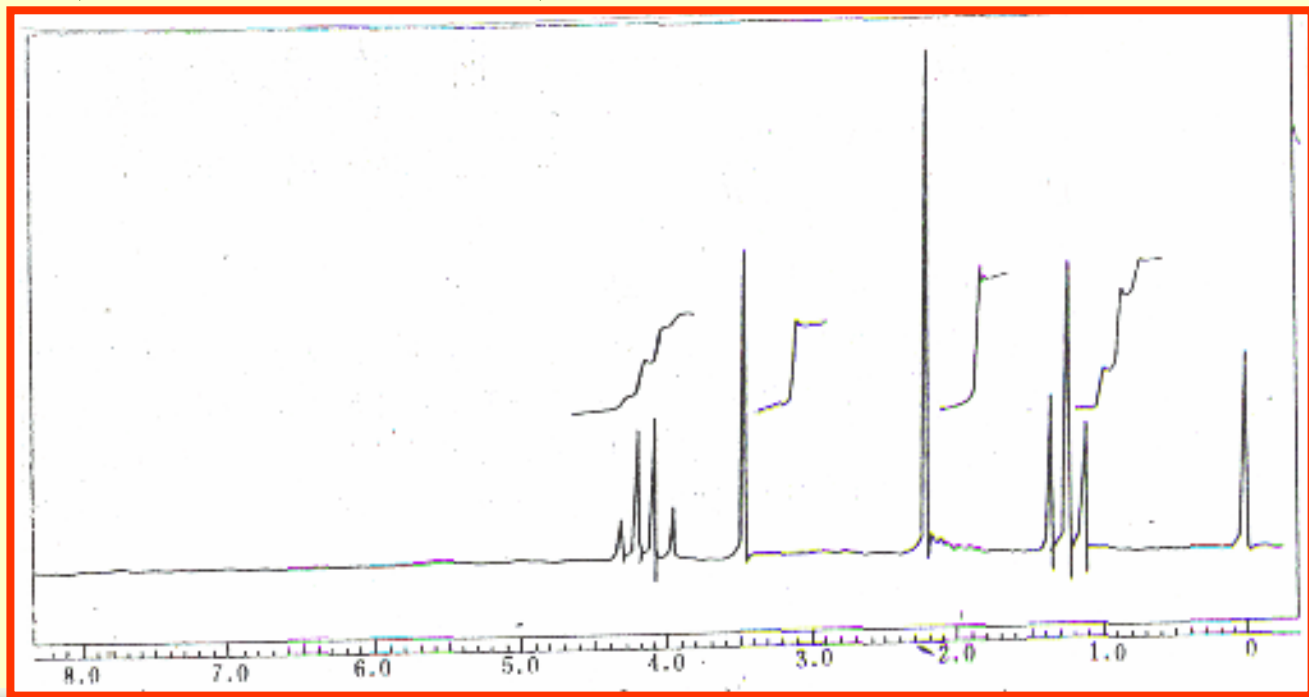
偶合常数与化学键性质有关，与外加磁场强度无关。数值依赖于偶合氢原子的结构关系。

$nJ_{A-B}$  A与B是相互偶合的核，n为A与B之间相隔的化学键数目。

### 3、裂分方式的判断

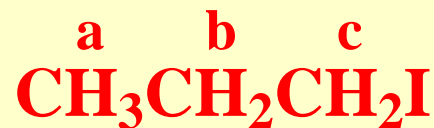
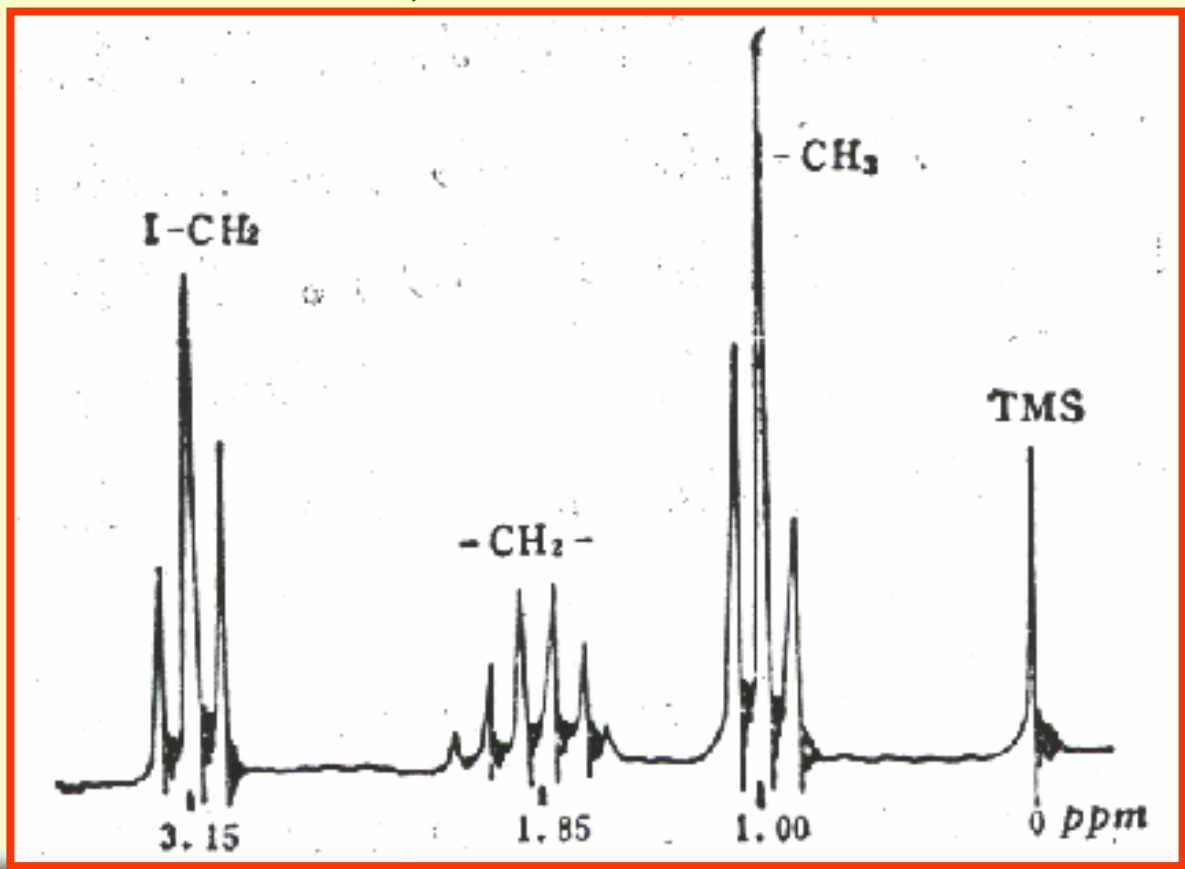
**n+1规律:**

一组化学等价的质子，若只有一组数目为n的邻接质子，则其吸收峰数目为n+1，若有两组数目分别为n,n'的邻接质子，那其吸收峰数目为(n+1)(n'+1)



### 3、裂分方式的判断

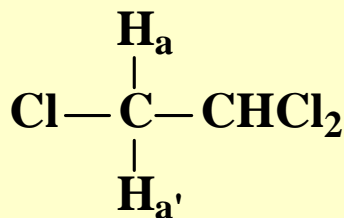
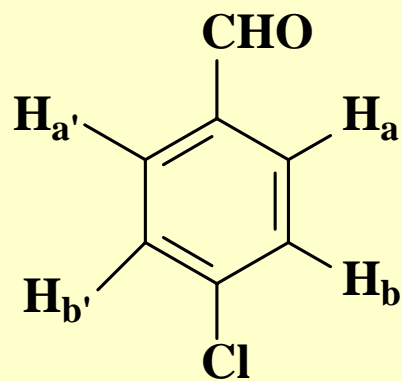
如果邻近不同的核与所研究的核之间有着接近或相同的偶合常数, 那么谱线分裂的数目为  $(n+n'+1)$ 。



# 五. 化学等价、磁等价、化学不等价

## 1、化学等价

分子中两个相同的原子处于相同的化学环境时称化学等价。 **化学等价的质子必然化学位移相同。**



**H<sub>a</sub> H<sub>a'</sub> ; H<sub>b</sub> H<sub>b'</sub>**  
**化学等价**



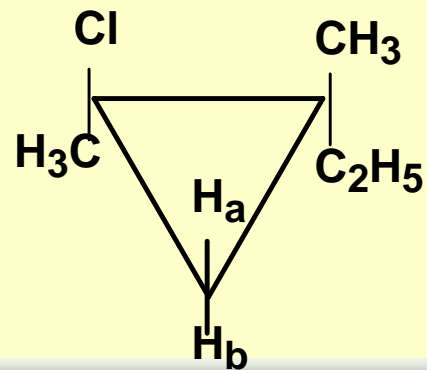
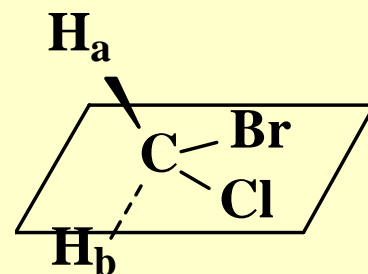
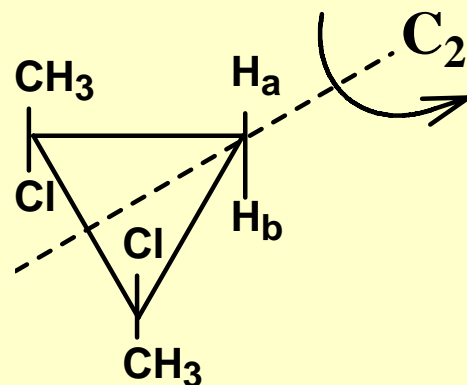
# 1、化学等价

对称操作判断分子中的质子：

[等位质子] 通过对称轴旋转能互换的质子。在任何环境中是化学等价的。

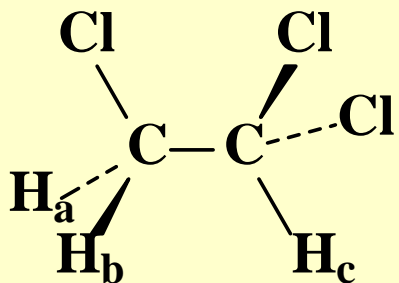
[对映异位质子] 通过旋转以外的对称操作能互换的质子。在非手性溶剂中化学等价，在手性环境中非化学等价。

[非对映异位质子] 不能通过对称操作进行互换的质子。在任何环境中都是化学位移不等价。



## 2、磁等价

一组化学位移等价的核，对组外任何一个核的偶合常数彼此相同，这组核为磁等价核。

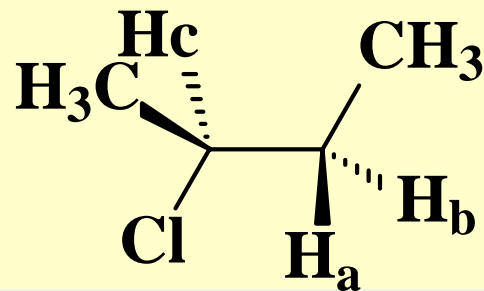
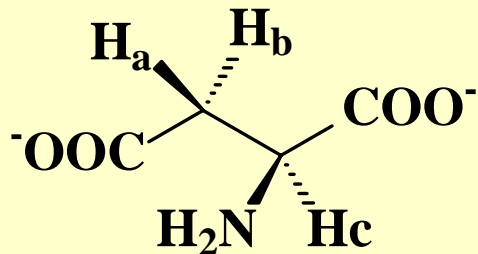


H<sub>a</sub>与H<sub>b</sub>磁等价

$$(J_{\text{HaHc}} = J_{\text{HbHc}})$$

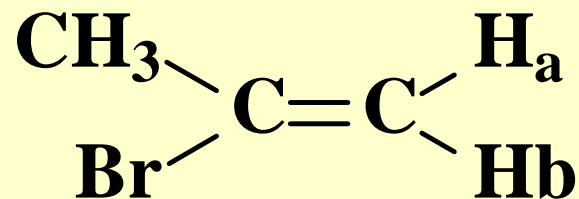
## 3、磁不等价

与手性碳原子连接的-CH<sub>2</sub>-上的两个质子是磁不等价的。



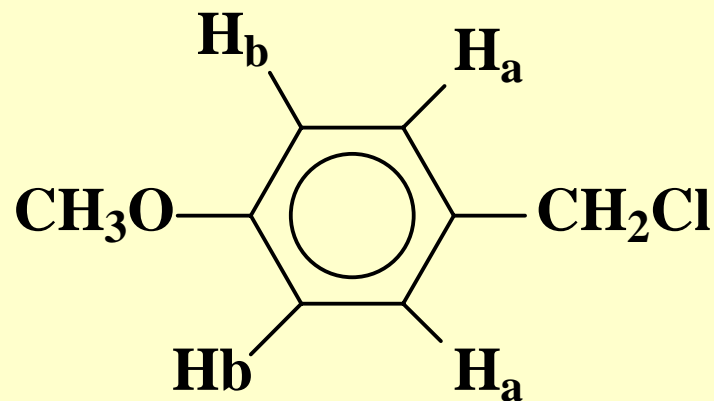
### 3、磁不等价

双键同碳上质子磁不等价



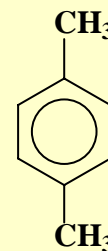
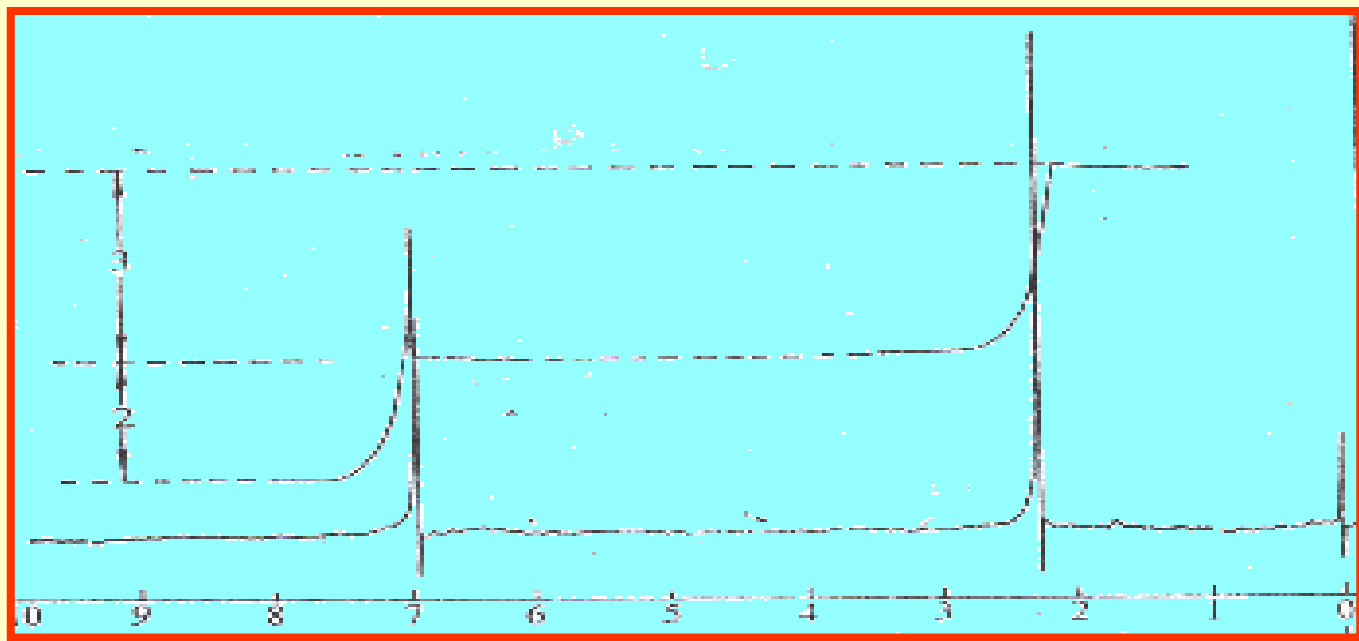
构象固定的环上-CH<sub>2</sub>质子不等价

苯环上质子的磁不等价



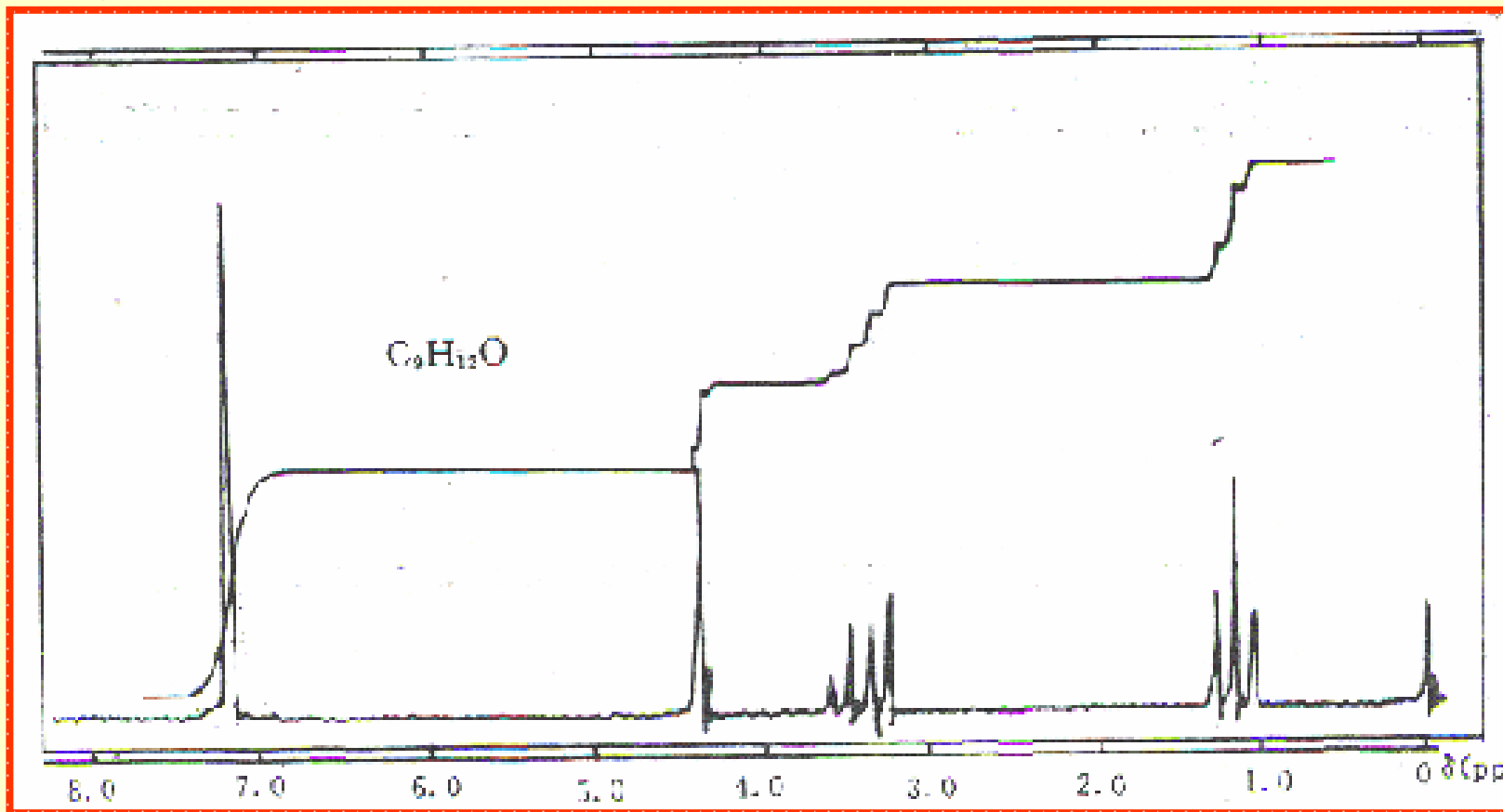
## 六、积分曲线与峰面积

有几组峰，则表示样品中有几种不同类型的质子  
每一组峰的强度(面积)，与质子的数目成正比  
各个阶梯的高度比表示不同化学位移的质子数之比



## 七. $^1\text{H}$ NMR应用

例：一化合物分子式 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ ，根据其 $^1\text{H}$ NMR谱(下图)，试推测该化合物结构。



# 第五节 质谱 (MS)

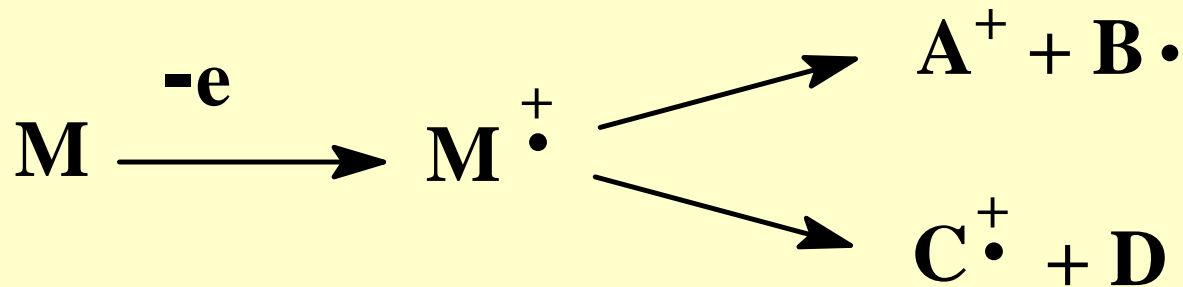
## 一、质谱分析的基本原理和质谱仪

产生离子的方法：电子轰击(EI)、化学电离(CI)等。

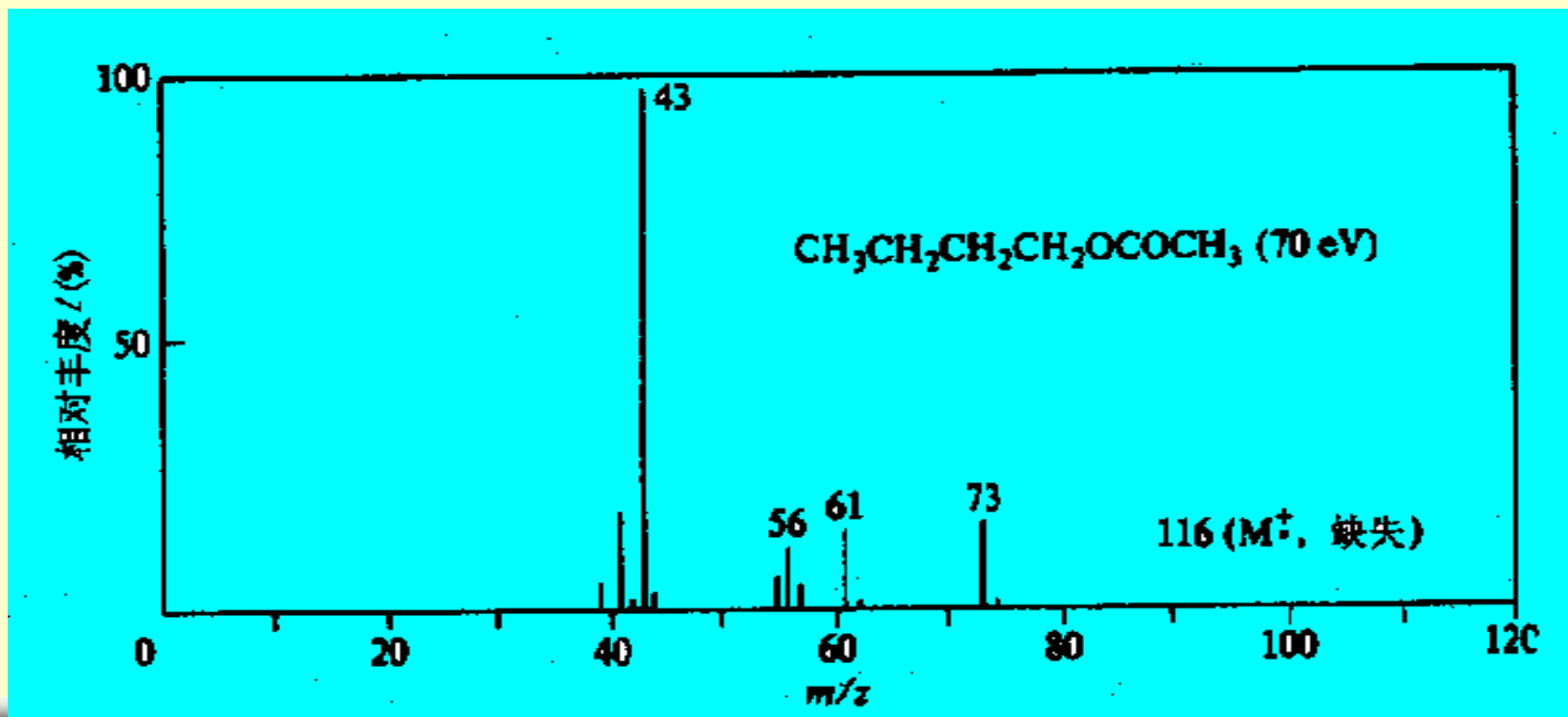
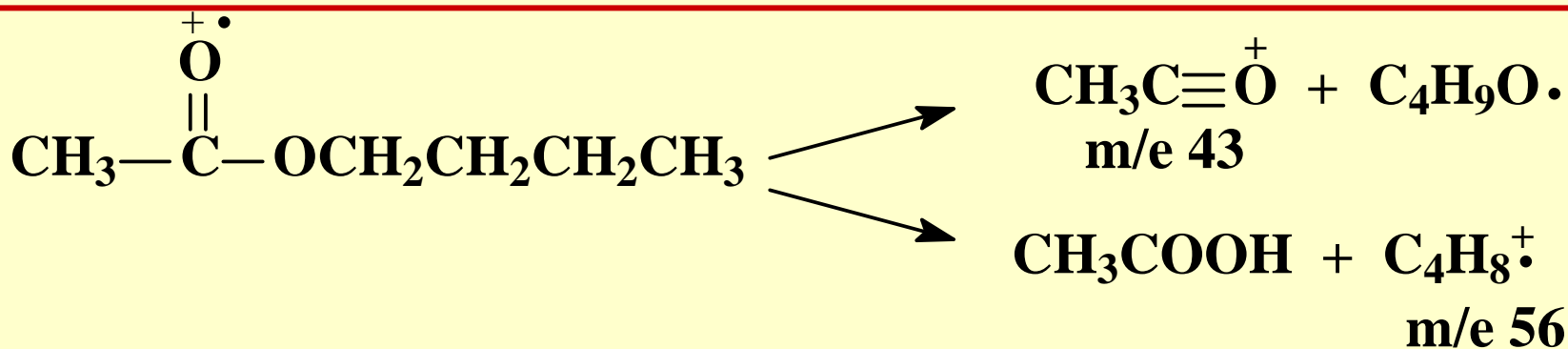
电子轰击离子化法是有有机化合物电离的常规方法

化学电离法可得到丰度较高的分子离子或准分子离子峰

### 1. 基本原理(EI法)



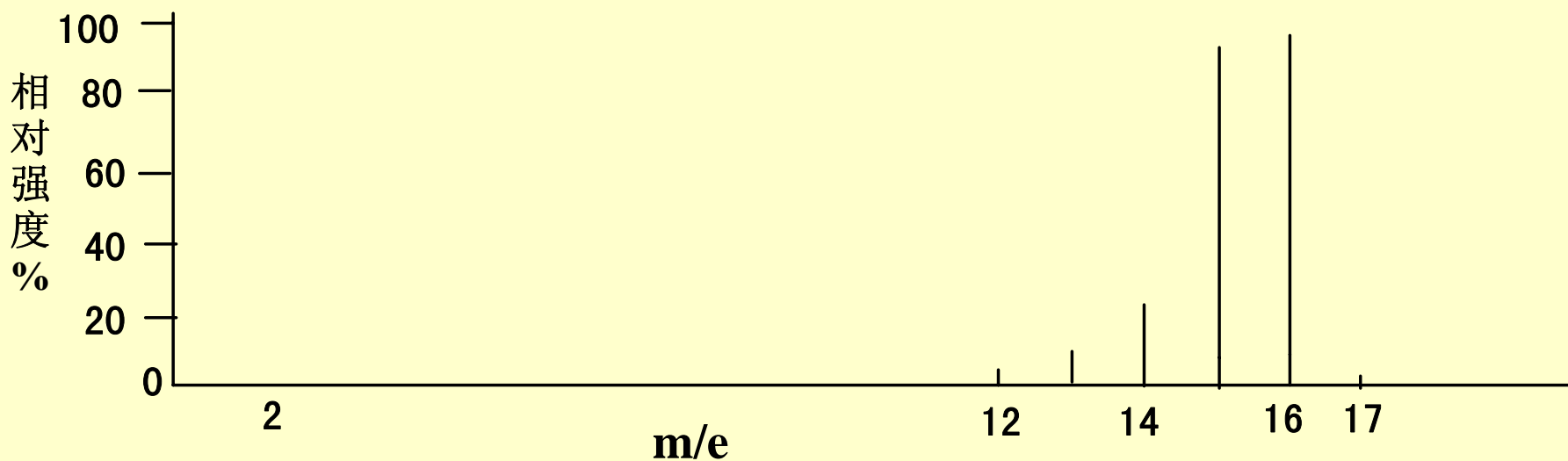
# 1. 基本原理(EI法)



## 2. 质谱仪

1) 离子源    2) 质量分析系统    3) 离子收集, 检定系统

### 二、质谱图



甲烷的质谱