

# Các PP Phổ và thông tin

Phương pháp phổ	Thông tin thu được
Phổ khối lượng (MS)	Khối lượng phân tử và thành phần cấu tạo
Phổ NMR ( $^1\text{H}$ NMR)	Loại proton & số lượng proton của mỗi loại, cho biết sự kết nối của cấu trúc
Phổ hồng ngoại (IR)	Xác định nhóm chức/liên kết, cho biết các loại nối hóa học
Phổ UV-Vis	Tương tác với hệ có liên kết $\pi$ trong hợp chất, cho biết sự liên hợp trong phân tử
XRD (nhiều xạ tia X)	Cấu trúc phân tử/tinh thể

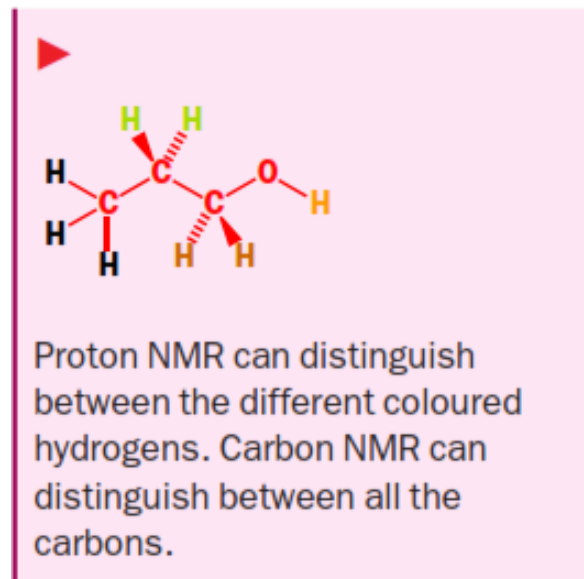
# Phổ cộng hưởng từ hạt nhân

## Nuclear Magnetic Resonance

- Phổ  $^1\text{H}$ -NMR là một kỹ thuật sử dụng để xác định cấu trúc hóa học của hợp chất hữu cơ. Phổ proton cho ta biết được số loại proton có trong phân tử. Mỗi loại proton đó sẽ có tính chất khác nhau vì thế sẽ có độ dịch chuyển khác nhau trên phổ proton. Người ta sử dụng TMS (tetramethyl silane) làm chất chuẩn trong phổ proton và độ dịch chuyển hóa học của proton trong TMS được chọn là 0 ppm

# GIỚI THIỆU PHỔ NMR

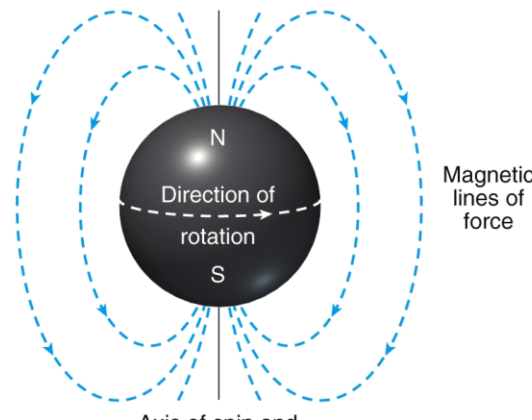
- **Phổ cộng hưởng từ hạt nhân - Nuclear Magnetic Resonance** (NMR) spectroscopy cho biết thông tin về cấu trúc của hợp chất hữu cơ
- **NMR** gồm tương tác giữa bức xạ điện từ và **hạt nhân** của nguyên tử
  - Hạt nhân nguyên tử chủ yếu khảo sát là hạt nhân C ( $^{13}\text{C}$ -NMR) và hạt nhân H ( $^1\text{H}$  NMR).
  - Tính chất của phân tử ảnh hưởng đến tương tác của bức xạ với hạt nhân trong phân tử.



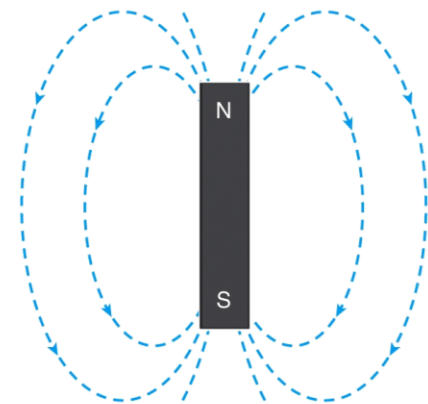
# GIỚI THIỆU PHỔ NMR

- Proton và nơ-tron trong hạt nhân có tính tự quay quanh (tương tự như electron) → được đặc trưng bởi số lượng tử quay (số lượng tử spin)
- Nếu tổng số nơ tron và proton là số LẺ, nguyên tử sẽ có hạt nhân có hoạt động từ → có thể có cộng hưởng từ.
- Ví dụ:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ .
- Sự quay của hạt mang điện trong hạt nhân sẽ tạo nên

**mô men từ**, có trục vuông góc với trục quay của hạt.



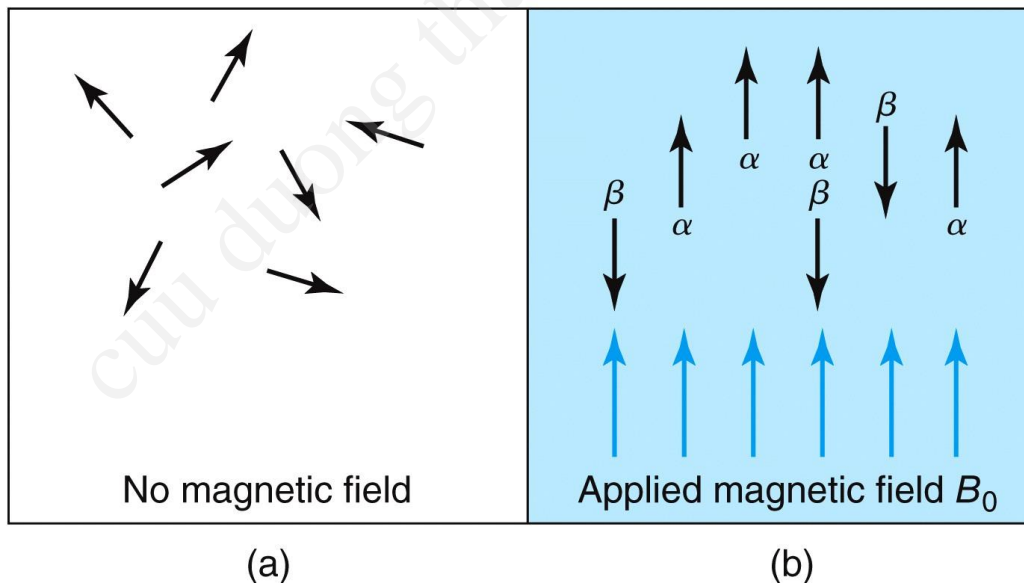
Trục xoay và mô men từ



Đường sức từ

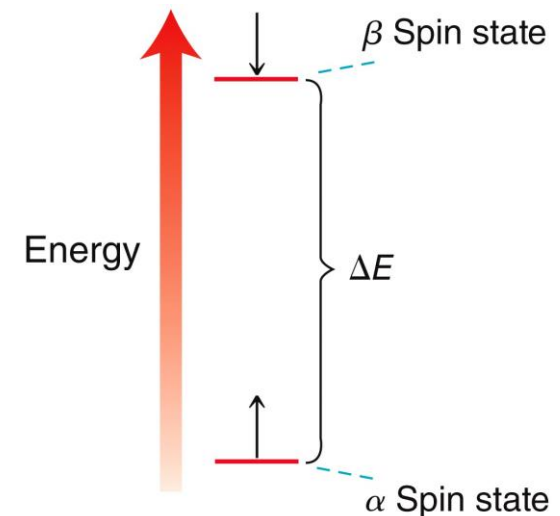
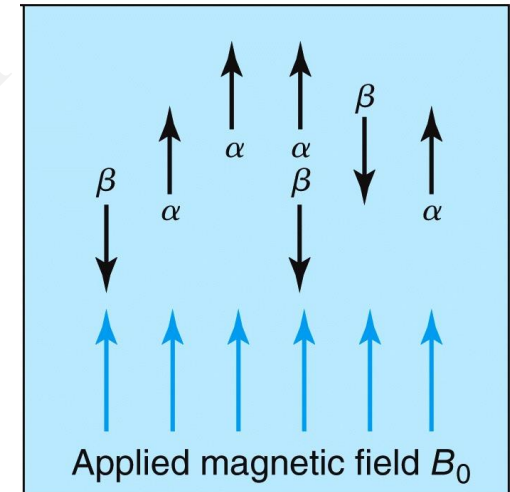
# GIỚI THIỆU PHỔ NMR

- Thông thường mô men từ của các hạt ở nhiều phương khác nhau, nếu áp từ trường ngoài vào, các mô men từ sẽ xoay cùng phương với phương từ trường



# GIỚI THIỆU PHỔ NMR

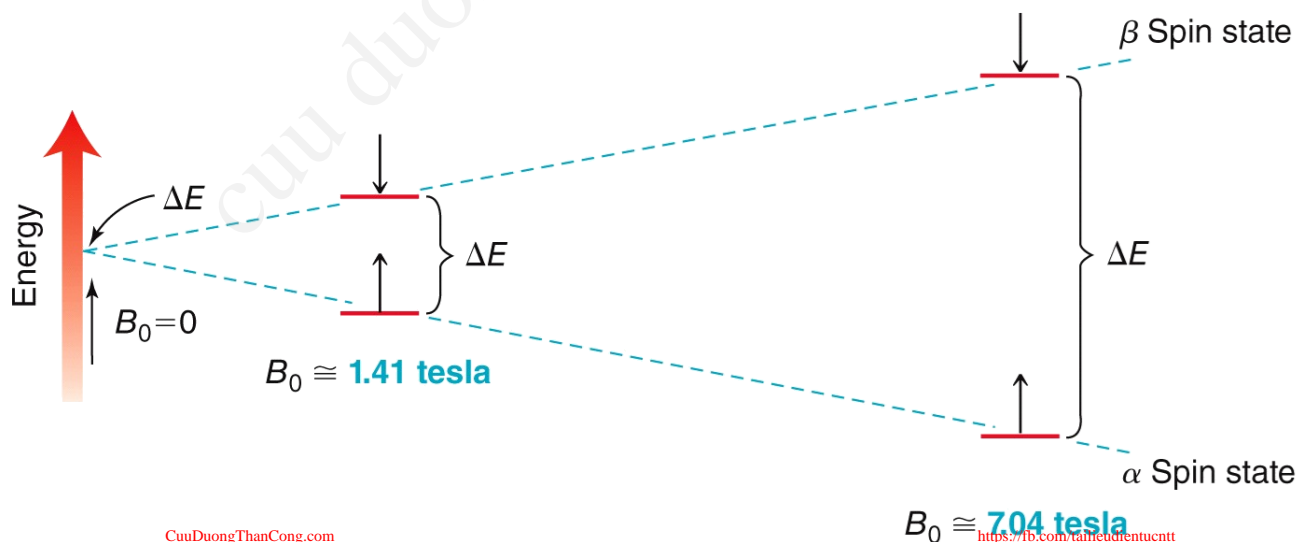
- Mô men từ cùng phương có thể **cùng hướng** (trạng thái  $\alpha$ ) hoặc **ngược hướng** (trạng thái  $\beta$ ) với hướng của từ trường tác dụng.
- Trạng thái  $\beta$  có mức năng lượng cao hơn trạng thái  $\alpha$  ( $\Delta E$  là biến thiên năng lượng giữa 2 trạng thái).
- Khi nguyên tử ở trạng thái xoay  $\alpha$  hấp thụ đủ năng lượng trong vùng sóng radio, nó có thể chuyển sang (xoay) trạng thái có năng lượng cao hơn (trạng thái  $\beta$ ) – ta nói nguyên tử ở trạng thái **cộng hưởng**.



# GIỚI THIỆU PHỔ NMR

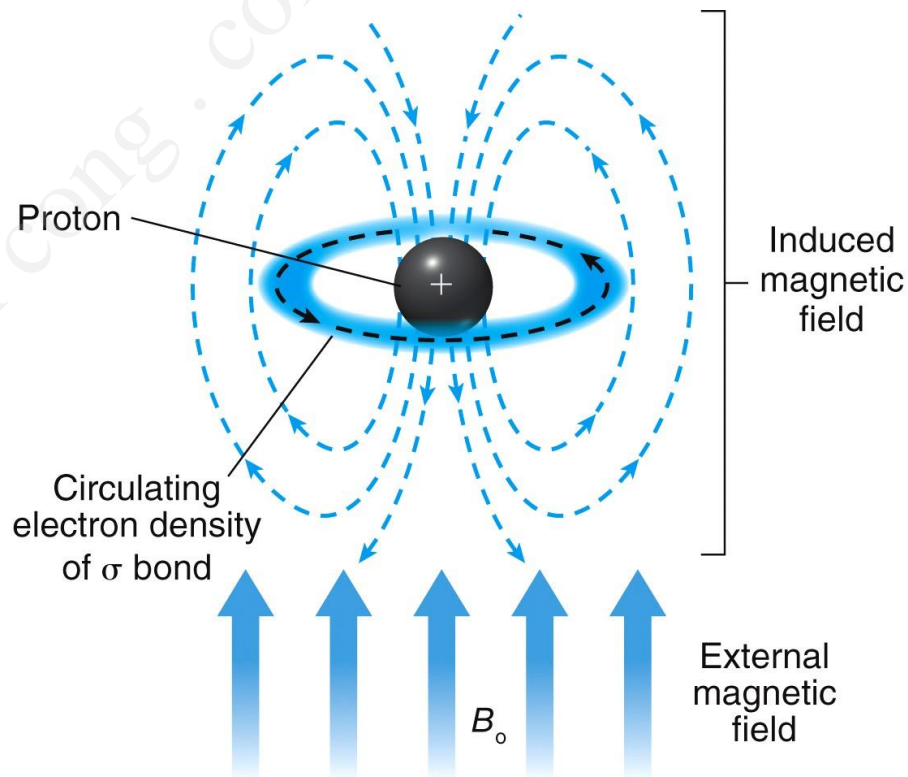
- Thiết bị NMR cần từ trường ngoài đủ mạnh và năng lượng bức xạ nằm trong vùng sóng radio.

Từ trường càng mạnh,  $\Delta E$  càng lớn  $\rightarrow$  Năng lượng bức xạ radio cần thiết để chuyển từ trạng thái năng lượng  $\alpha \rightarrow \beta$  phụ thuộc vào điện trường bao quanh nguyên tử. Đây là vùng đặc trưng, phụ thuộc vào cấu trúc của phân tử.



# GIỚI THIỆU PHỔ NMR

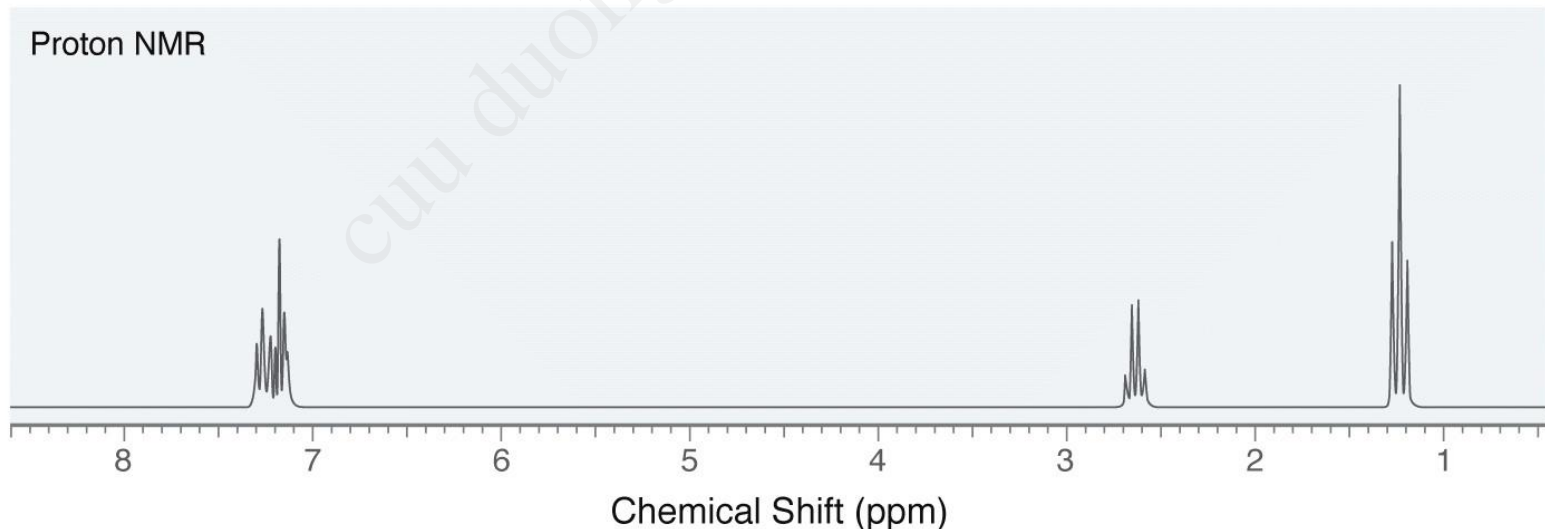
- Electron xoay quanh hạt nhân tạo nên từ trường cảm ứng, có đường sức từ như hình, mô men từ này thường làm giảm hiệu ứng của từ trường ngoài lên hạt nhân (đóng vai trò như lớp chắn).
- Hạt nhân được bao quanh bởi đám mây có mật độ electron cao, thì hạt nhân càng **bị che chắn (shielded)**, năng lượng để chuyển từ trạng thái  $\alpha \rightarrow \beta$  nhỏ hơn. (proton bị ảnh hưởng bởi từ trường ngoài và của electron).





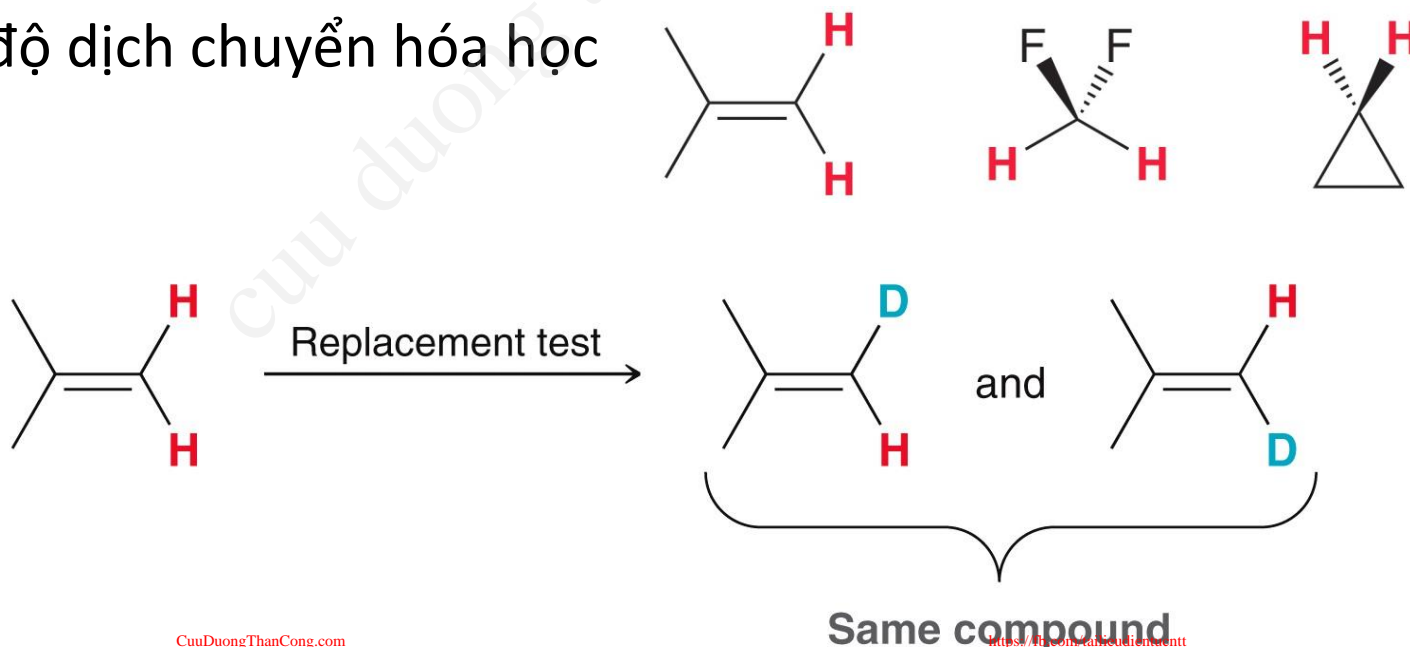
# Các đặc trưng của phổ $^1\text{H}$ NMR

- Các thông số cần quan tâm trên phổ NMR
  - Số lượng tín hiệu
  - Vị trí tín hiệu – độ dịch chuyển hóa học (chemical shift), ppm
  - Diện tích vùng tín hiệu – giá trị tích phân
  - Hình dạng tín hiệu – sự tách vạch tín hiệu (splitting pattern)



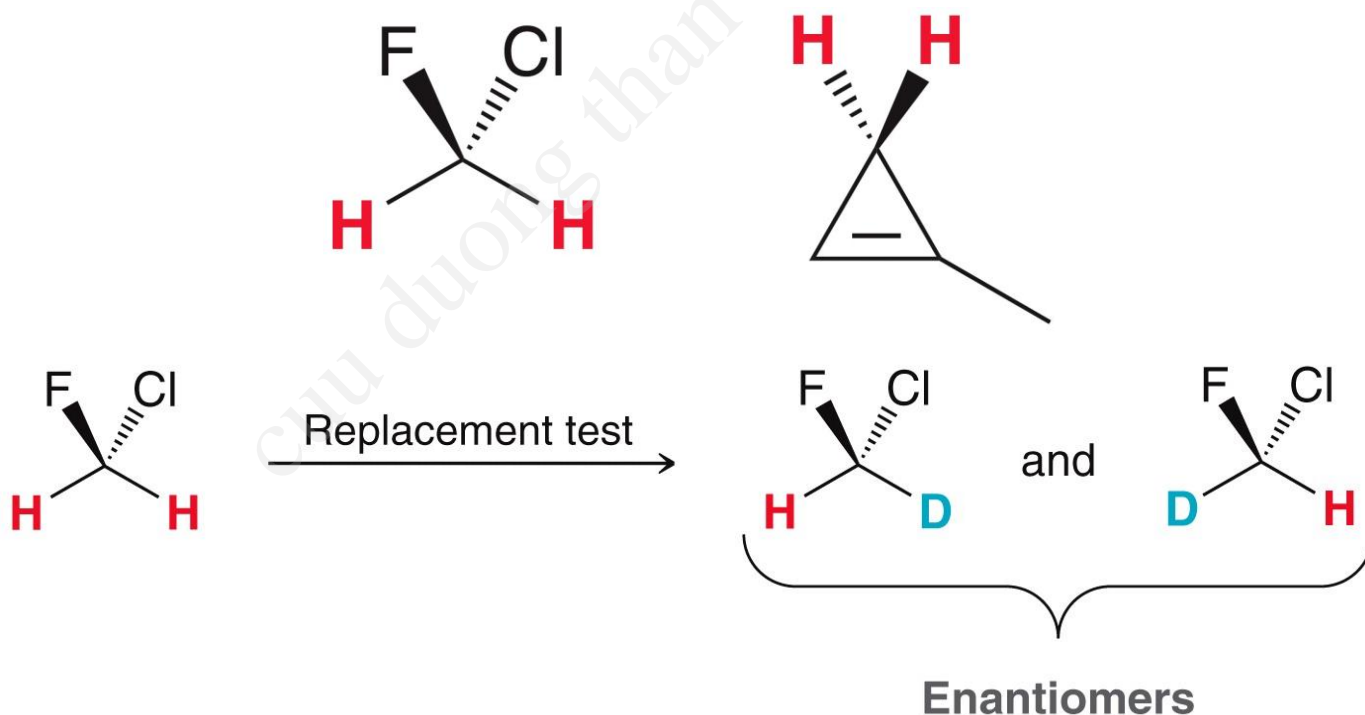
# Số lượng tín hiệu (số lượng mũ)

- Proton có các môi trường điện tử khác nhau sẽ cho tín hiệu khác nhau, trừ khi chúng có cùng tính chất hóa học
- Proton **homotopic** khi thay  $H_A$  hoặc  $H_B$  bằng D, 2 công thức đồng nhất, ta thu được 1 hợp chất. Hai proton đó được gọi là tương đẳng (proton homotopic), sẽ có tín hiệu chồng nhau hoàn toàn = cùng độ dịch chuyển hóa học



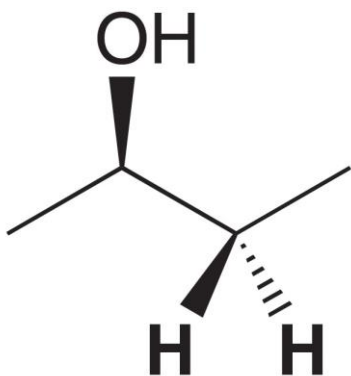
# Số lượng tín hiệu (số lượng mũ)

- Proton **enantiotopic** (đối đẳng) cũng có tín hiệu trùng nhau hoàn toàn
- Proton **enantiotopic**: khi thay  $H_A$  hoặc  $H_B$  bằng D, ta thu được 2 đồng phân đối quang



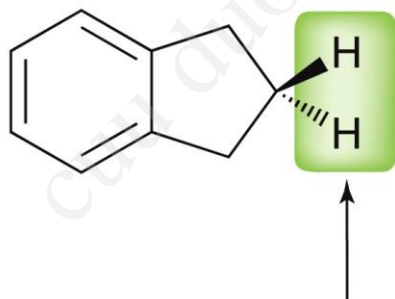
# Số lượng tín hiệu (số lượng mũ)

- Protons không tương quang hay đối quang sẽ KHÔNG có cùng độ dịch chuyển hóa học
- Khi thay thế 2 proton này bằng D, ta sẽ thu được 2 diastereomers (đồng phân đĩa). Proton này gọi là proton đĩa (diastereotopic) → có độ dịch chuyển hóa học khác nhau

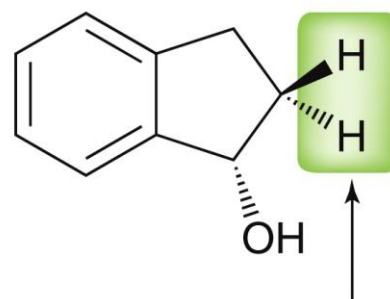


# Số lượng tín hiệu (số lượng mũi)

- Cách nhận biết số lượng tín hiệu trên  $^1\text{H}$  NMR
  1. 2 proton của nhóm  $\text{CH}_2$  **tương đương** nếu phân tử **KHÔNG** có tâm **C bất đối** (chiral carbon or chiral center)
  2. 2 proton của nhóm  $\text{CH}_2$  sẽ **KHÔNG** tương đương nếu có tâm bất đối trong phân tử.



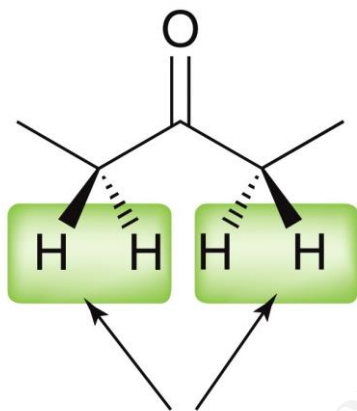
These two protons  
are  
chemically equivalent



These two protons  
are not  
chemically equivalent

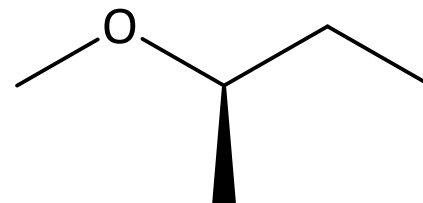
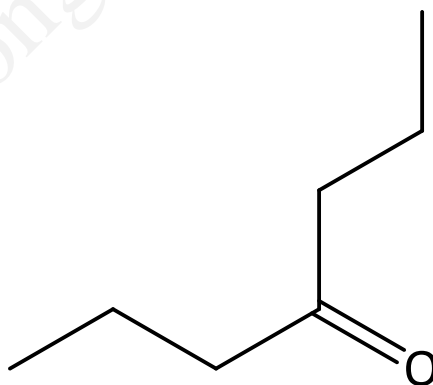
# Số lượng tín hiệu (số lượng mũ)

3. 3 proton của nhóm methyl ( $\text{CH}_3$ ) luôn luôn tương đương.
4. Nhiều proton trong phân tử được coi là tương đương khi chúng có thể thay thế lẫn nhau tạo thành đồng phân đối gương.



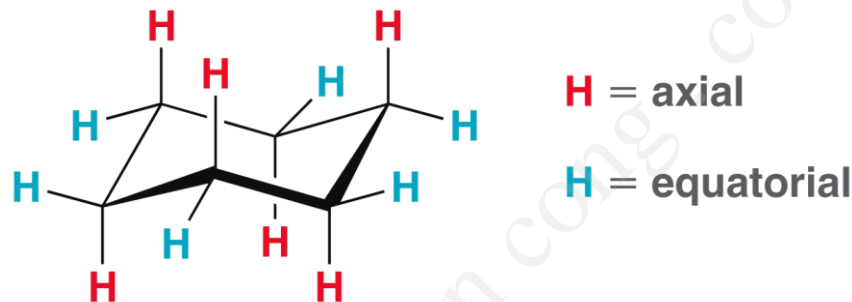
These four protons  
are  
chemically equivalent

Xác định các proton tương đương trong 2 CT sau

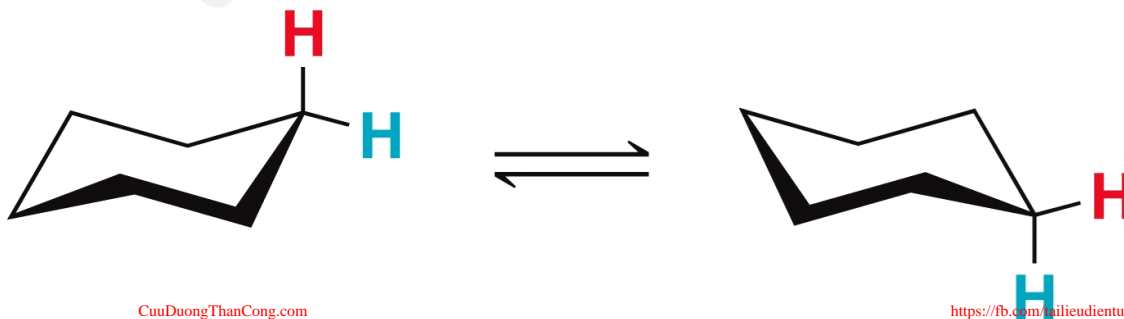


# Số lượng tín hiệu (số lượng mũ)

- Cấu hình phân tử cyclohexane dạng ghế có 6 proton trong mặt phẳng ngang và 6 proton ngoài mặt phẳng

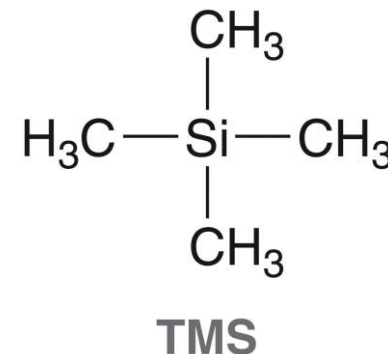


- 2 loại proton này có môi trường điện tử khác nhau → cho 2 tín hiệu khác nhau trên  $^1\text{H}$  NMR.
- Tuy nhiên, ở nhiệt độ phòng, cấu hình dạng ghế thay đổi lẫn nhau → có 1 tín hiệu.
- Làm lạnh mẫu  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ , thu được 2 tín hiệu trên phổ  $^1\text{H}$  NMR



# Độ dịch chuyển hóa học, $\delta$ (Chemical Shifts)

- Tetramethylsilane (TMS) thường được dùng làm chất chuẩn cho proton NMR. Ngta cho vào dung môi NMR 1%TMS làm nội chuẩn,  $\delta = 0$  ppm.



- Độ dịch chuyển của tín hiệu proton được tính dựa trên độ dịch chuyển hóa học của TMS

$$\delta = \frac{\nu_{\text{TMS}} - \nu_x}{\nu_0} \cdot 10^6 = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \cdot 10^6 \text{ (ppm)}$$

$\nu_{\text{TMS}}$ : tần số cộng hưởng của TMS

$\nu_x$ : tần số cộng hưởng của proton

$\nu_0$ : tần số cộng hưởng của thiết bị

**VD:**  $\delta$  của proton trên vòng benzene phân tích ở thiết bị NMR 300 MHz

$$\delta = \frac{2181 \text{ Hz}}{300 \times 10^6 \text{ Hz}} = 7.27 \times 10^{-6}$$



# Độ dịch chuyển hóa học, $\delta$ (Chemical Shifts)

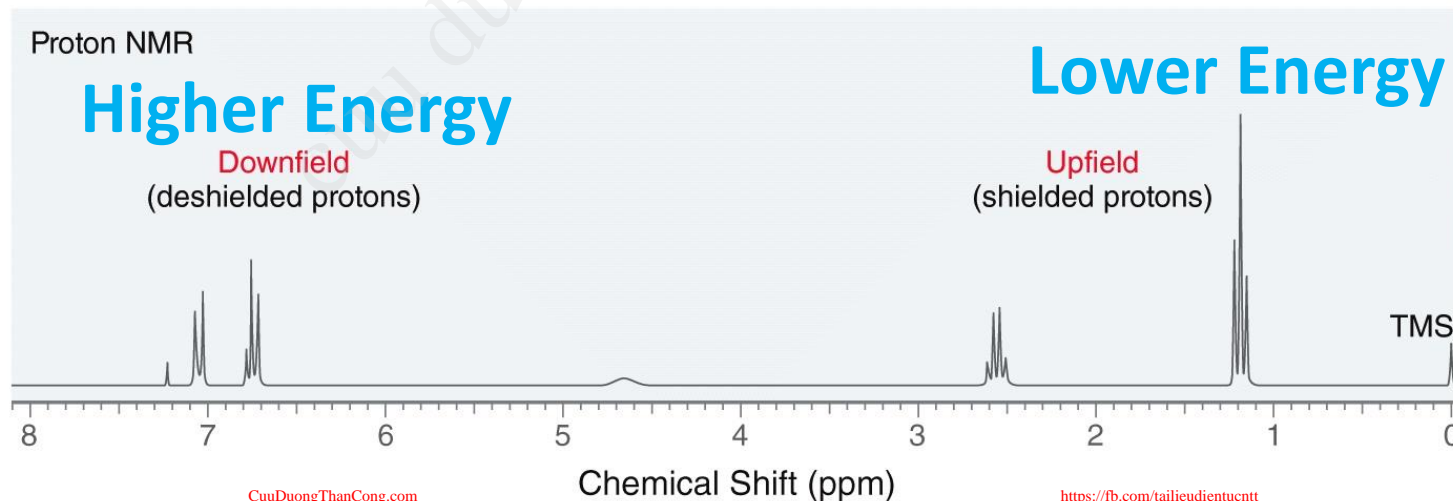
benzene phân tích ở thiết bị NMR 60 MHz

$$\delta = \frac{436 \text{ Hz}}{60 \times 10^6 \text{ Hz}} = 7.27 \times 10^{-6}$$

- Tín hiệu tính bằng đơn vị Hz khác nhau khi dùng thiết bị khác nhau, tuy nhiên độ dịch chuyển hóa học ( $\delta$ ) so với TMS tính trên thiết bị sẽ không thay đổi.
- $\delta$  thường không có đơn vị, người ta dùng phần triệu (parts per million), ppm để đơn giản hóa.
- Hầu hết  $\delta$  của proton NMR nằm trong khoảng 1-10

# Độ dịch chuyển hóa học, $\delta$ (Chemical Shifts)

- NMR thường phân tích mẫu ở từ trường có cường độ từ thấp = **downfield** đến vùng trường cao = **upfield**
- Proton bị chắn sẽ cần từ trường ngoài mạnh hơn tác động để kích thích lên cùng mức năng lượng của proton không bị chắn (phản chắn).
- Proton bị chắn có lực từ nhỏ hơn  $\rightarrow$  có vùng biến thiên năng lượng nhỏ hơn  $\rightarrow$  hấp thu sóng radio năng lượng thấp hơn.



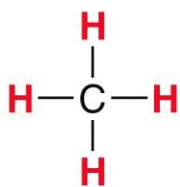
# Độ dịch chuyển hóa học, $\delta$ (Chemical Shifts)

19

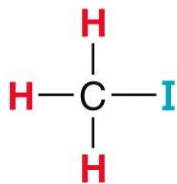
- ▶ Các yếu tố ảnh hưởng
  - ▶ Độ âm điện của nhóm thế
  - ▶ Nhóm thế rút điện tử (hiệu ứng phản chắn - deshield)
  - ▶ Nhóm thế cho điện tử (hiệu ứng chắn - shield)

# Độ dịch chuyển hóa học, $\delta$ (Chemical Shifts)

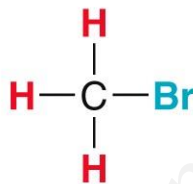
- Proton của Alkane  $\delta \sim 1\text{-}2$  ppm
- Proton có thể bị dịch chuyển xuống trường thấp khi nằm gần nhóm có độ âm điện cao: độ âm điện cao  $\rightarrow$  đám mây electron bị hút mạnh  $\rightarrow$  giảm hiệu ứng chắn  $\rightarrow$  hiệu ứng phản chắn (deshielding).



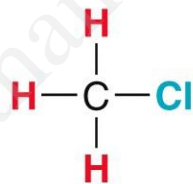
1.0 ppm



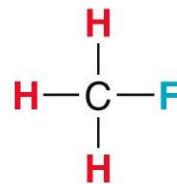
2.2 ppm



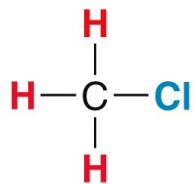
2.7 ppm



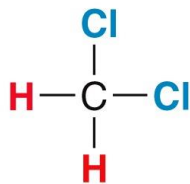
3.1 ppm



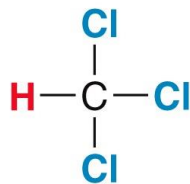
4.3 ppm



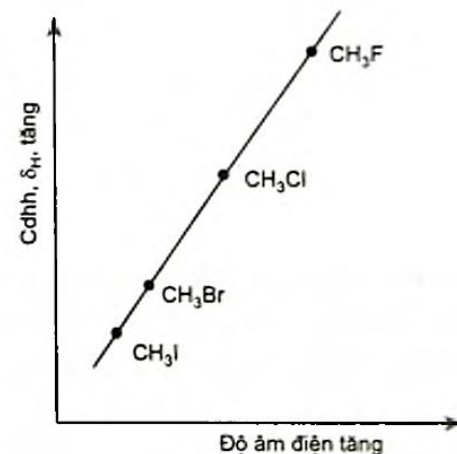
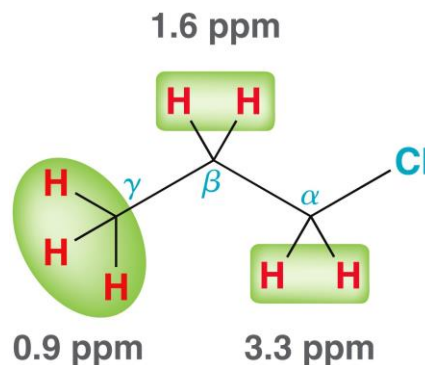
3.1 ppm



5.3 ppm



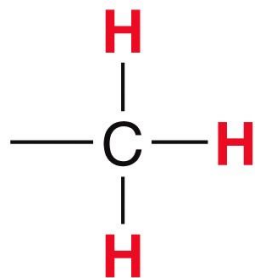
7.3 ppm



# Độ dịch chuyển hóa học, $\delta$ (Chemical Shifts)

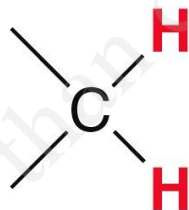
- Độ dịch chuyển hóa học một số proton của nhóm methyl, methylene, or methine

Methyl



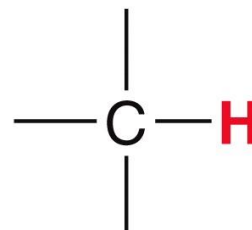
~ 0.9 ppm

Methylene

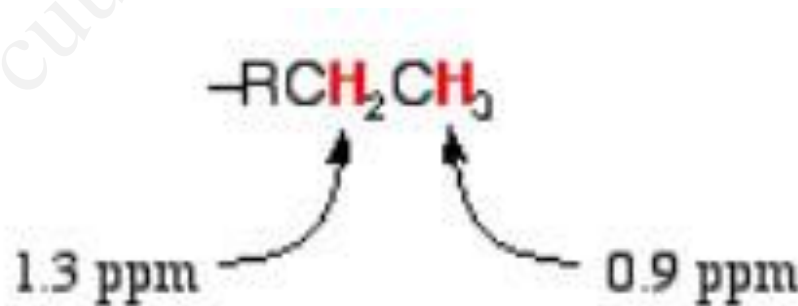


~ 1.2 ppm

Methine

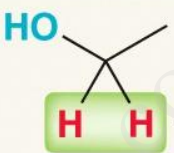
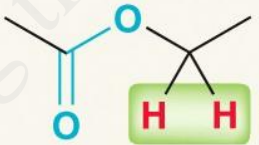
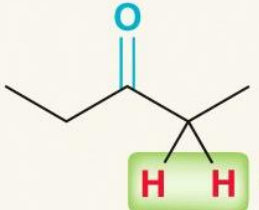


~ 1.7 ppm



# Dùng bảng 16.1 để điều chỉnh ppm của hydrocarbon liên kết với các nhóm alcohol, ether, ester

**TABLE 16.1 THE EFFECT OF NEIGHBORING FUNCTIONAL GROUPS ON CHEMICAL SHIFT**

FUNCTIONAL GROUP	EFFECT ON ALPHA PROTONS	EXAMPLE
<b>Oxygen</b> of an alcohol or ether	+2.5	 <p>Methylene group (CH<sub>2</sub>) = 1.2 ppm Next to oxygen = +2.5 ppm <b>3.7 ppm</b></p> <p>Actual chemical shift = 3.7 ppm</p>
<b>Oxygen</b> of an ester	+3	 <p>Methylene group (CH<sub>2</sub>) = 1.2 ppm Next to oxygen = +3.0 ppm <b>4.2 ppm</b></p> <p>Actual chemical shift = 4.1 ppm</p>
<b>Carbonyl group</b> (C=O) All carbonyl groups, including ketones, aldehydes, esters, etc.	+1	 <p>Methylene group (CH<sub>2</sub>) = 1.2 ppm Next to carbonyl group = +1.0 ppm <b>2.2 ppm</b></p> <p>Actual chemical shift = 2.4 ppm</p>

● **Chemical shifts of protons in CH, CH<sub>2</sub>, and CH<sub>3</sub> groups with no nearby electron-withdrawing groups**

**CH group**

**CH<sub>2</sub> group**

**CH<sub>3</sub> group**

0.4 p.p.m. downfield

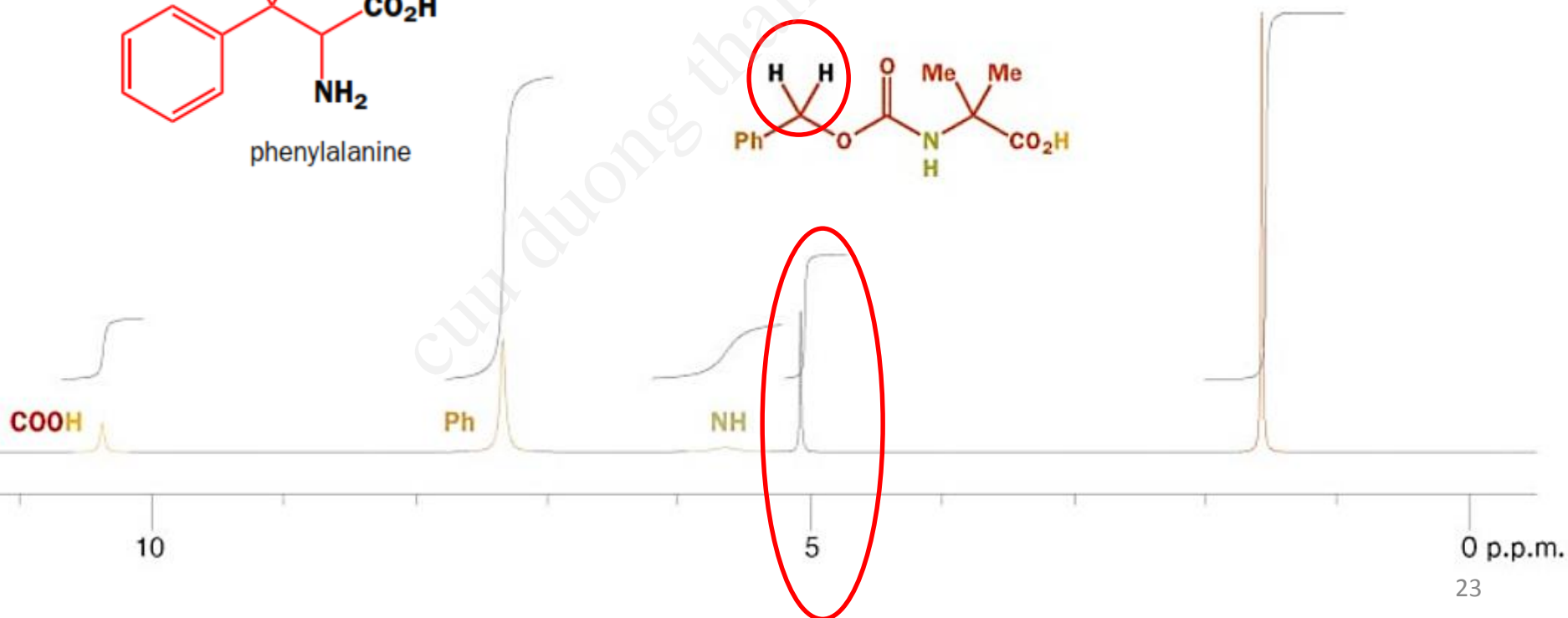
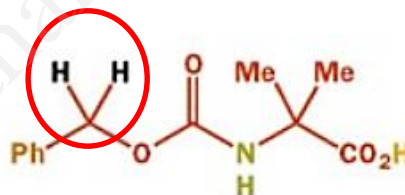
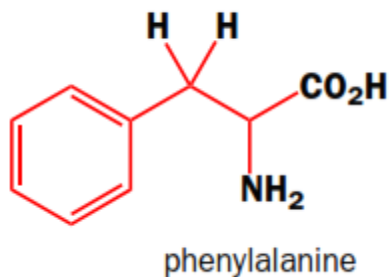
0.4 p.p.m. downfield

**1.7 p.p.m.**

**1.3 p.p.m.**

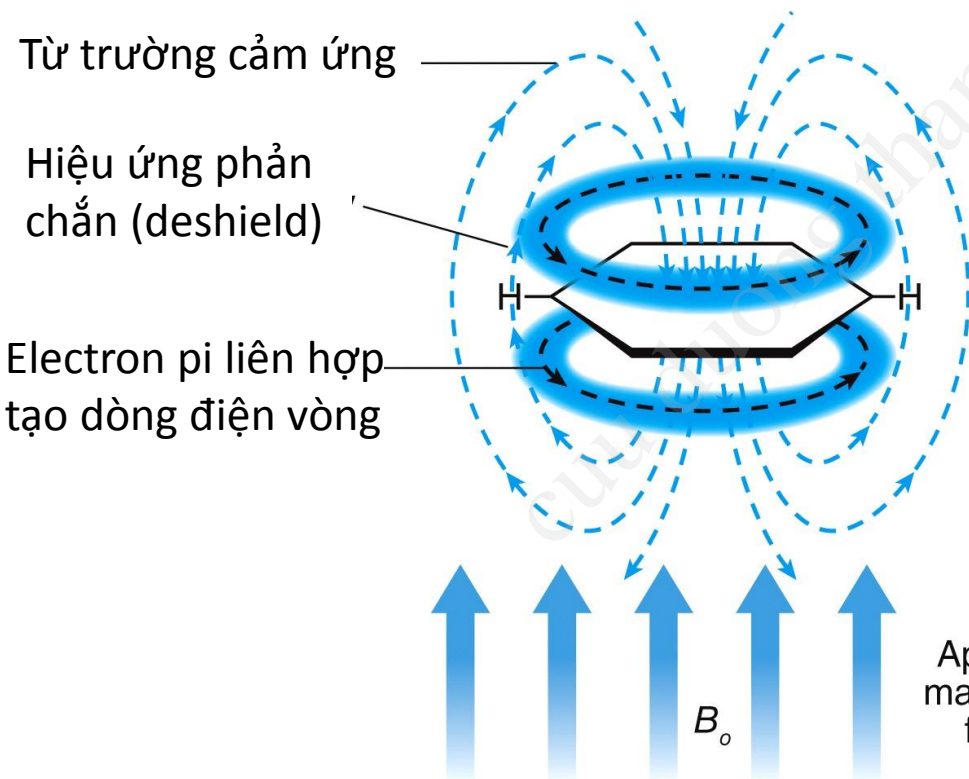
**0.9 p.p.m.**

$\delta(\text{CH}_2) \sim 3.0 \text{ p.p.m.}$



# $\delta$ (Chemical Shifts)-Hiệu ứng chắn-phản chắn

- Khi phân tử có liên kết pi, sẽ gây ra sự chắn từ xa, hay sự chắn bất đẳng hướng (**diamagnetic anisotropy**)
- **Diamagnetic anisotropy** nghĩa là các vùng không gian khác nhau sẽ có từ trường với cường độ khác nhau.



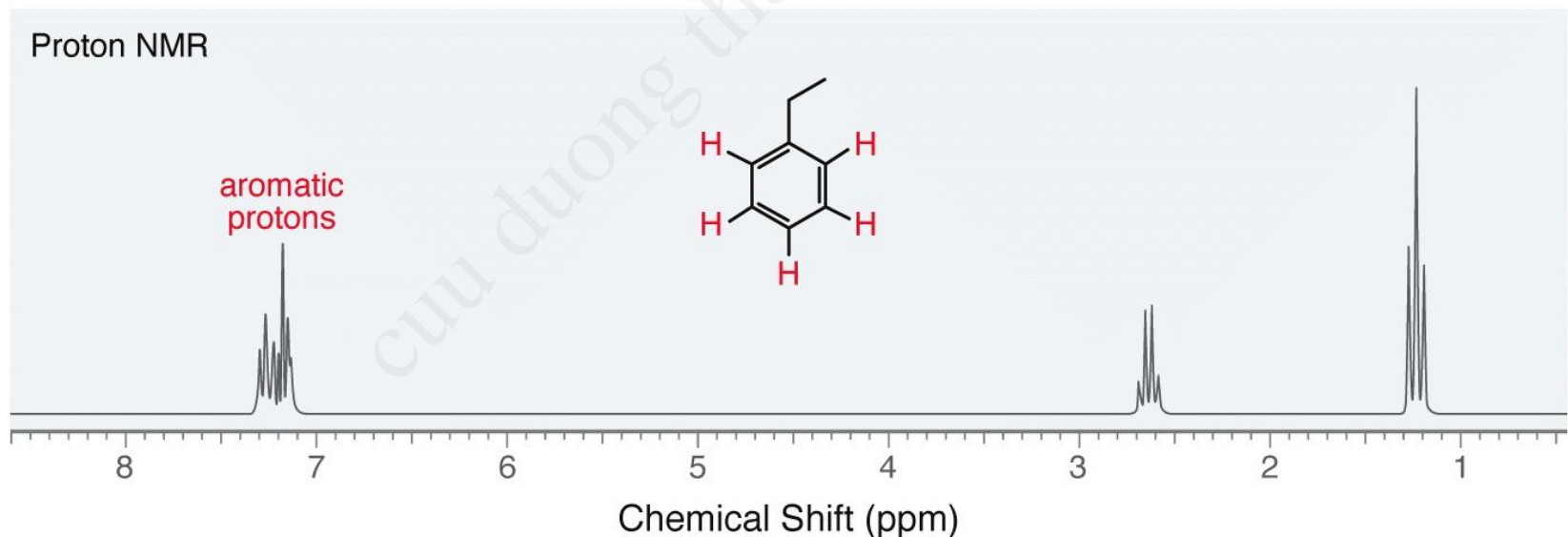
**VD** phân tử benzene tạo từ trường cảm ứng như hình. Proton nằm trong vùng có đường sức từ cùng chiều từ trường ngoài  $B_0 \rightarrow$  làm tăng  $B_0 \rightarrow$  hiệu ứng phản chắn  $\rightarrow$   $\delta$  chuyển về vùng trường yếu

Applied magnetic field (downfield)

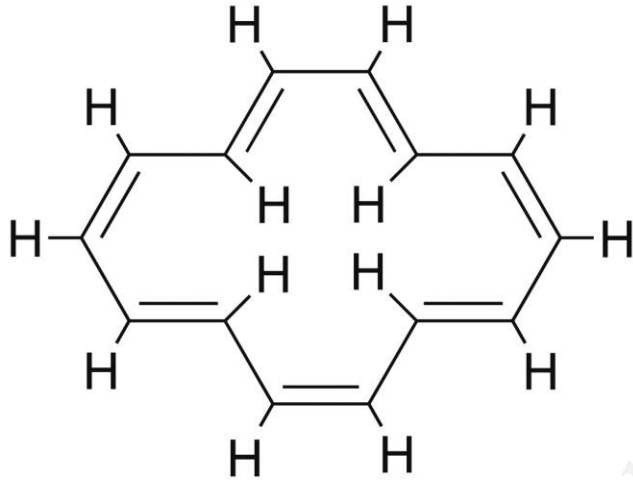


# $\delta$ (Chemical Shifts)-Hiệu ứng chắn-phản chắn

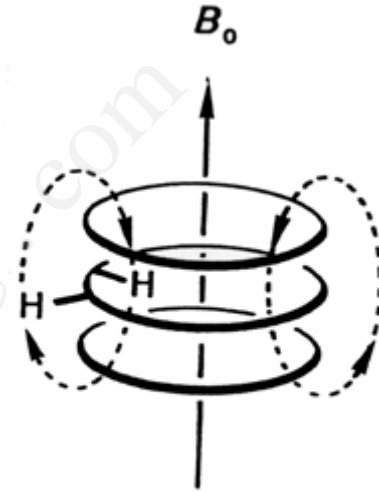
- Ethylbenzene có 3 loại aromatic proton, nhưng chúng chồng lên nhau và nằm ở vùng trường yếu, so với proton của mạch béo (mạch thẳng, aliphatic).



# $\delta$ (Chemical Shifts)-Hiệu ứng chắn-phản chắn



[14] Annulene



- Proton bên trong vòng bị hiệu ứng chắn  $\rightarrow$  upfield  $\rightarrow \delta \sim 1\text{ppm}$
- Proton ngoài vòng – phản chắn  $\rightarrow$  downfield  $\rightarrow \delta \sim 8\text{ppm}$

**TABLE 16.2 CHEMICAL SHIFTS FOR PROTONS IN DIFFERENT ELECTRONIC ENVIRONMENTS**

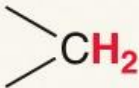

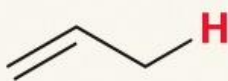
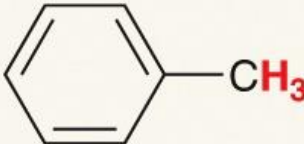
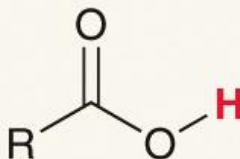
TYPE OF PROTON	CHEMICAL SHIFT ( $\delta$ )	TYPE OF PROTON	CHEMICAL SHIFT ( $\delta$ )
Methyl	$R-CH_3$	Alkyl halide	2–4
Methylene		Alcohol	2–5
Methine		Vinyllic	4.5–6.5
Allylic		Aryl	6.5–8
Alkynyl	$R \equiv C-H$	Aldehyde	$\sim 10$
Aromatic methyl		Carboxylic acid	$\sim 12$
			

Table 1. <sup>1</sup>H NMR Data

	proton	mult	CDCl <sub>3</sub>	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	CD <sub>3</sub> CN	CD <sub>3</sub> OD	D <sub>2</sub> O
solvent residual peak			7.26	2.05	2.50	7.16	1.94	3.31	4.79
H <sub>2</sub> O		s	1.56	2.84 <sup>a</sup>	3.33 <sup>a</sup>	0.40	2.13	4.87	
acetic acid	CH <sub>3</sub>	s	2.10	1.96	1.91	1.55	1.96	1.99	2.08
acetone	CH <sub>3</sub>	s	2.17	2.09	2.09	1.55	2.08	2.15	2.22
acetonitrile	CH <sub>3</sub>	s	2.10	2.05	2.07	1.55	1.96	2.03	2.06
benzene	CH	s	7.36	7.36	7.37	7.15	7.37	7.33	
<i>tert</i> -butyl alcohol	CH <sub>3</sub>	s	1.28	1.18	1.11	1.05	1.16	1.40	1.24
	OH <sup>c</sup>	s			4.19	1.55	2.18		
<i>tert</i> -butyl methyl ether	CCH <sub>3</sub>	s	1.19	1.13	1.11	1.07	1.14	1.15	1.21
	OCH <sub>3</sub>	s	3.22	3.13	3.08	3.04	3.13	3.20	3.22
BHT <sup>b</sup>	ArH	s	6.98	6.96	6.87	7.05	6.97	6.92	
	OH <sup>c</sup>	s	5.01		6.65	4.79	5.20		
	ArCH <sub>3</sub>	s	2.27	2.22	2.18	2.24	2.22	2.21	
	ArC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	1.43	1.41	1.36	1.38	1.39	1.40	
chloroform	CH	s	7.26	8.02	8.32	6.15	7.58	7.90	
cyclohexane	CH <sub>2</sub>	s	1.43	1.43	1.40	1.40	1.44	1.45	
1,2-dichloroethane	CH <sub>2</sub>	s	3.73	3.87	3.90	2.90	3.81	3.78	
dichloromethane	CH <sub>2</sub>	s	5.30	5.63	5.76	4.27	5.44	5.49	
diethyl ether	CH <sub>3</sub>	t, 7	1.21	1.11	1.09	1.11	1.12	1.18	1.17
	CH <sub>2</sub>	q, 7	3.48	3.41	3.38	3.26	3.42	3.49	3.56
diglyme	CH <sub>2</sub>	m	3.65	3.56	3.51	3.46	3.53	3.61	3.67
	CH <sub>2</sub>	m	3.57	3.47	3.38	3.34	3.45	3.58	3.61
	OCH <sub>3</sub>	s	3.39	3.28	3.24	3.11	3.29	3.35	3.37
1,2-dimethoxyethane	CH <sub>3</sub>	s	3.40	3.28	3.24	3.12	3.28	3.35	3.37
	CH <sub>2</sub>	s	3.55	3.46	3.43	3.33	3.45	3.52	3.60
dimethylacetamide	CH <sub>3</sub> CO	s	2.09	1.97	1.96	1.60	1.97	2.07	2.08
	NCH <sub>3</sub>	s	3.02	3.00	2.94	2.57	2.96	3.31	3.06
	NCH <sub>3</sub>	s	2.94	2.83	2.78	2.05	2.83	2.92	2.90

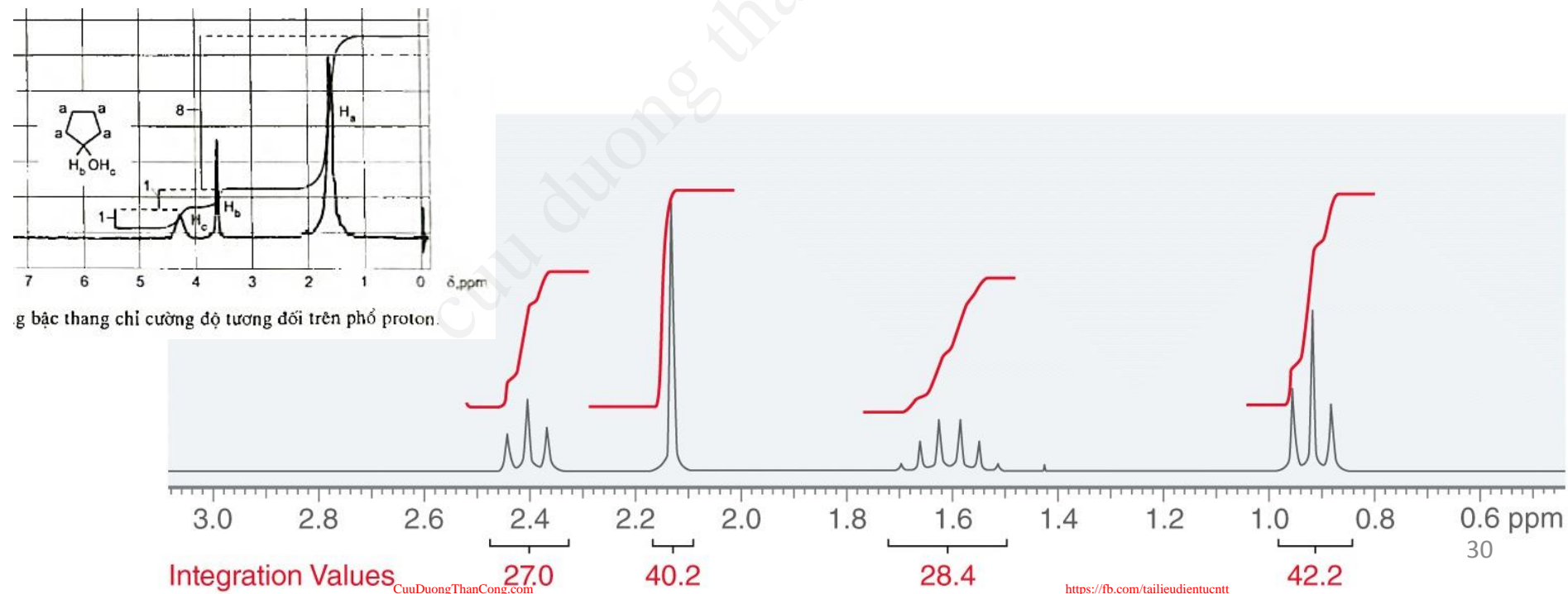
Table 2.  $^{13}\text{C}$  NMR Data<sup>a</sup>

		$\text{CDCl}_3$	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{CD}_3\text{CN}$	$\text{CD}_3\text{OD}$	$\text{D}_2\text{O}$
solvent signals		$77.16 \pm 0.06$	$29.84 \pm 0.01$ $206.26 \pm 0.13$	$39.52 \pm 0.06$	$128.06 \pm 0.02$	$1.32 \pm 0.02$ $118.26 \pm 0.02$	$49.00 \pm 0.01$	
acetic acid	CO	175.99	172.31	171.93	175.82	173.21	175.11	177.21
	$\text{CH}_3$	20.81	20.51	20.95	20.37	20.73	20.56	21.03
acetone	CO	207.07	205.87	206.31	204.43	207.43	209.67	215.94
	$\text{CH}_3$	30.92	30.60	30.56	30.14	30.91	30.67	30.89
acetonitrile	CN	116.43	117.60	117.91	116.02	118.26	118.06	119.68
	$\text{CH}_3$	1.89	1.12	1.03	0.20	1.79	0.85	1.47
benzene	CH	128.37	129.15	128.30	128.62	129.32	129.34	
<i>tert</i> -butyl alcohol	C	69.15	68.13	66.88	68.19	68.74	69.40	70.36
	$\text{CH}_3$	31.25	30.72	30.38	30.47	30.68	30.91	30.29
<i>tert</i> -butyl methyl ether	$\text{OCH}_3$	49.45	49.35	48.70	49.19	49.52	49.66	49.37
	C	72.87	72.81	72.04	72.40	73.17	74.32	75.62
	$\text{CCH}_3$	26.99	27.24	26.79	27.09	27.28	27.22	26.60
BHT	C(1)	151.55	152.51	151.47	152.05	152.42	152.85	
	C(2)	135.87	138.19	139.12	136.08	138.13	139.09	
	CH(3)	125.55	129.05	127.97	128.52	129.61	129.49	
	C(4)	128.27	126.03	124.85	125.83	126.38	126.11	
	$\text{CH}_3\text{Ar}$	21.20	21.31	20.97	21.40	21.23	21.38	
	$\text{CH}_3\text{C}$	30.33	31.61	31.25	31.34	31.50	31.15	
	C	34.25	35.00	34.33	34.35	35.05	35.36	
	CH	77.36	79.19	79.16	77.79	79.17	79.44	
cyclohexane	$\text{CH}_2$	26.94	27.51	26.33	27.23	27.63	27.96	
1,2-dichloroethane	$\text{CH}_2$	43.50	45.25	45.02	43.59	45.54	45.11	
dichloromethane	$\text{CH}_2$	53.52	54.95	54.84	53.46	55.32	54.78	
diethyl ether	$\text{CH}_3$	15.20	15.78	15.12	15.46	15.63	15.46	14.77
	$\text{CH}_2$	65.91	66.12	62.05	65.94	66.32	66.88	66.42

—

# Tích phân

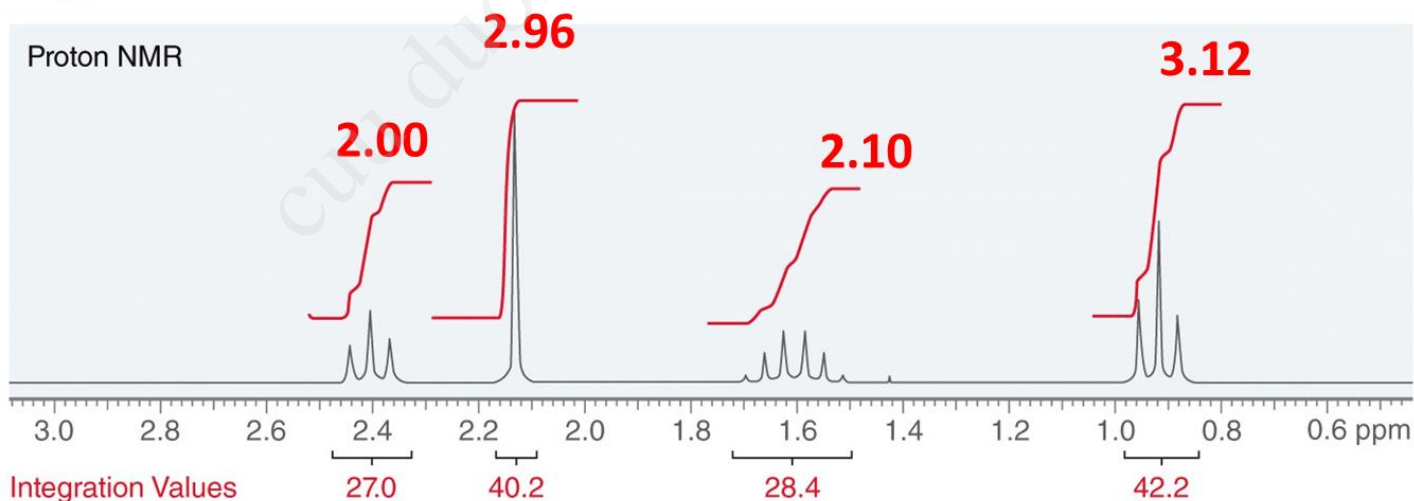
- **Tích phân** hay diện tích mũi cho phép định lượng để xác định số lượng proton tương đối của mũi. Thường dùng để xác định tỉ lệ giữa các loại proton.
- Trên phổ NMR, đường tích phân được biểu diễn dạng đường cong dạng bậc thang (**step-curve**). Độ cao đường cong biểu diễn tích phân

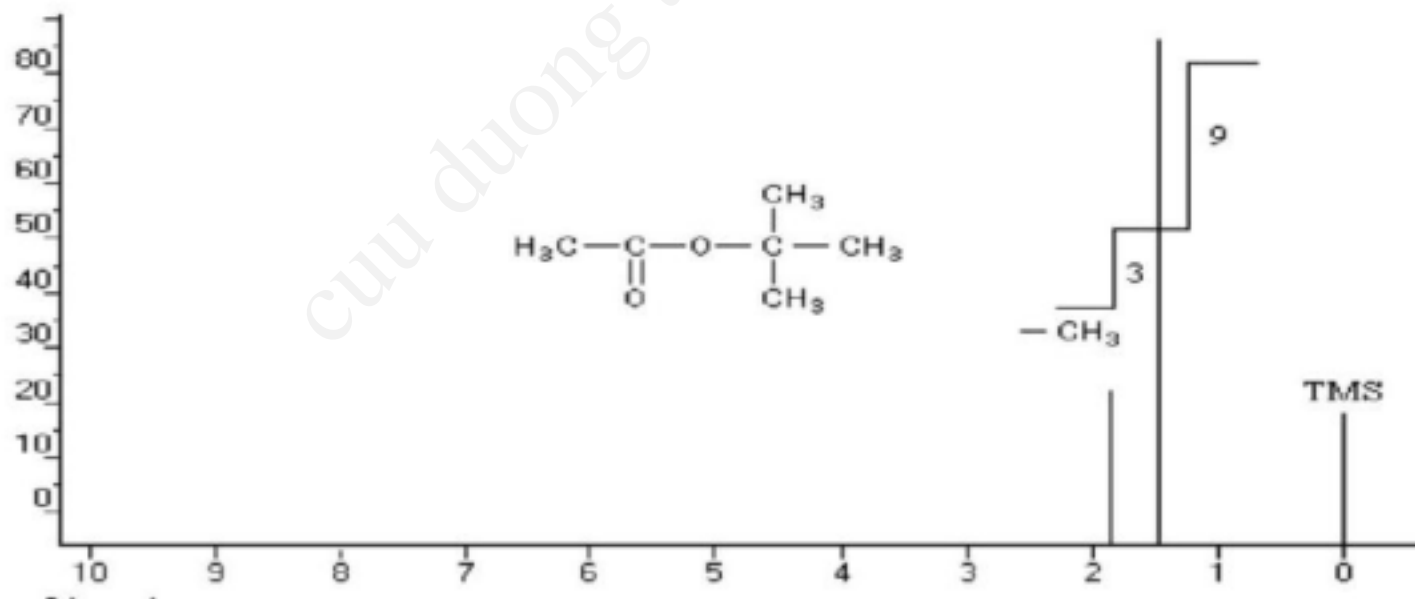
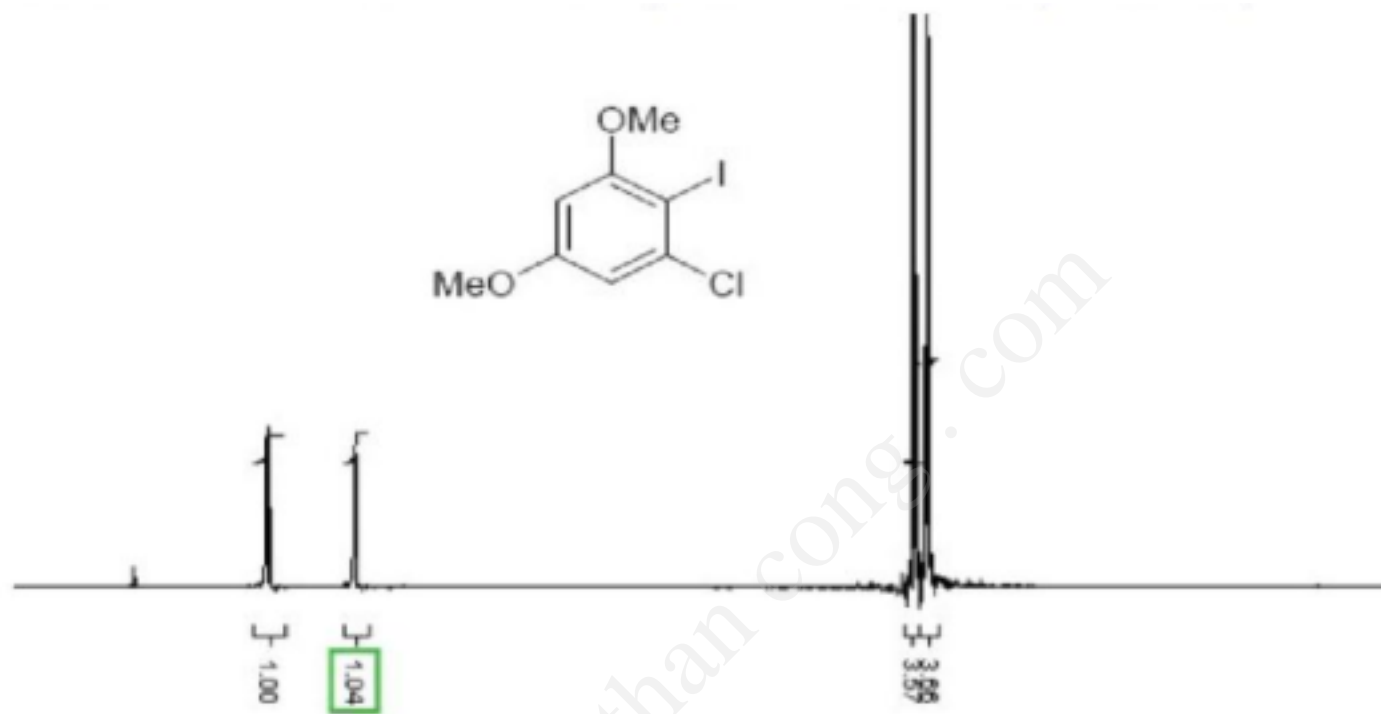




# Tích phân

- Quy đồng tích phân về số nguyên & dựa vào tỉ lệ để xác định tỉ số số lượng của các loại proton.

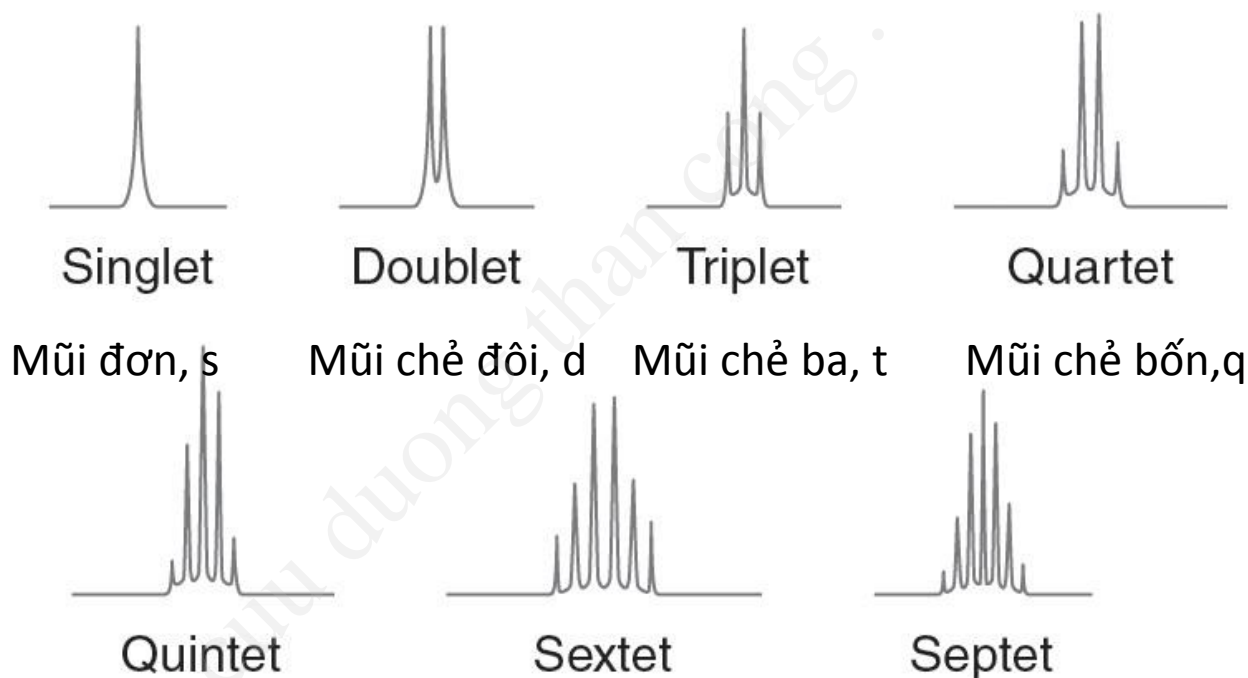






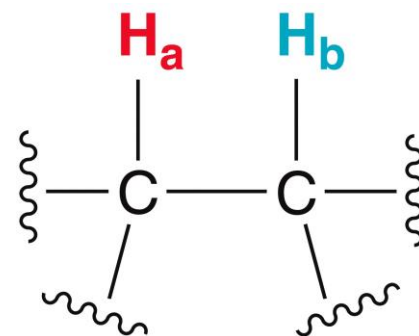
# Hình dạng mũi-tương tác spin-spin

- Tín hiệu trên  $^1\text{H}$  NMR có thể bị tách thành nhiều mũi



# Mũi đa

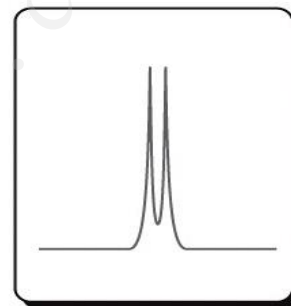
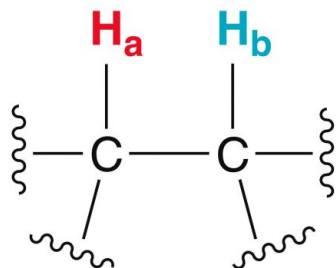
- Mũi chẻ là hiệu ứng do ảnh hưởng xoay của các proton lên nhau. Xét 2 proton  $H_a$  and  $H_b$



- Spin proton có thể cùng chiều hoặc ngược chiều với từ trường ngoài.
- $H_b$  có thể cùng chiều với từ trường ở một số phân tử trong mẫu. Các phân tử còn lại trong mẫu có thể có  $H_b$  ngược chiều với từ trường.
- Một số nguyên tử  $H_b$  có thể tạo hiệu ứng chắn nhẹ lên  $H_a$  và phân tử còn lại thì cho hiệu ứng phản chắn.

# Mũi đa

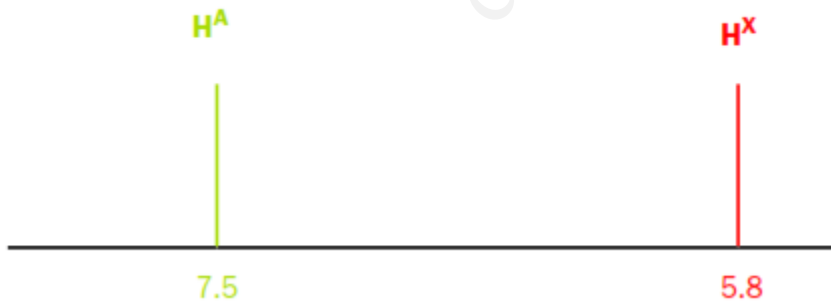
- Kết quả là mũi của  $H_a$  bị chẻ đôi



$H_a$  appears as a doublet

- Mũi đôi thường được tạo nên khi proton chịu ảnh hưởng của 1 proton ở C kế cạnh.

spectrum of molecule without coupling

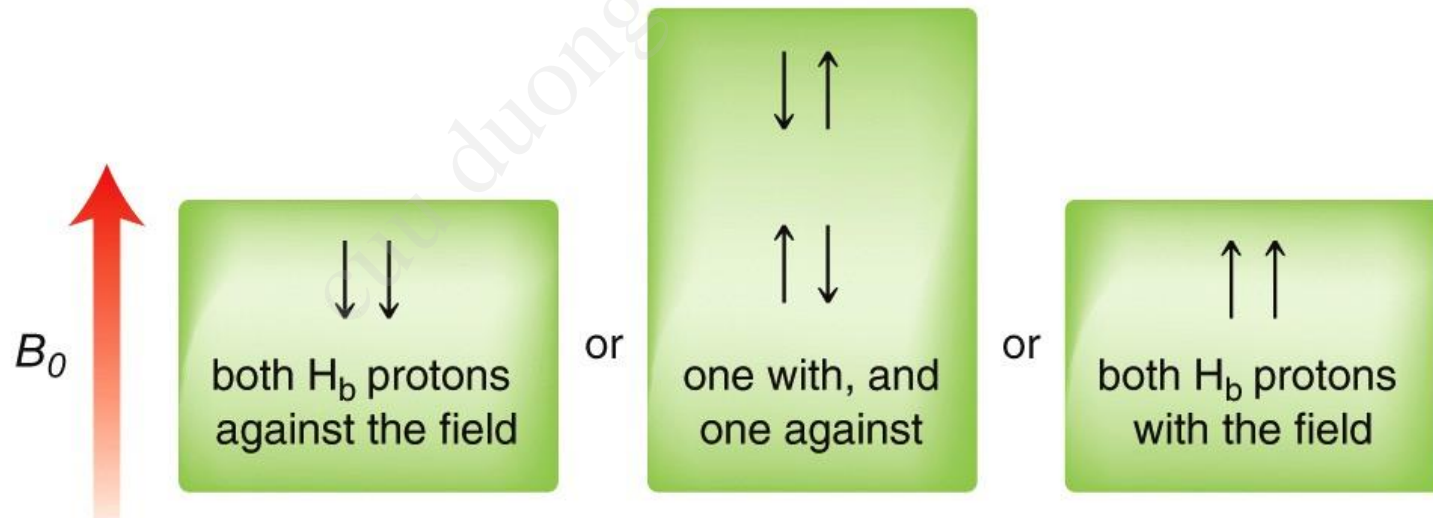
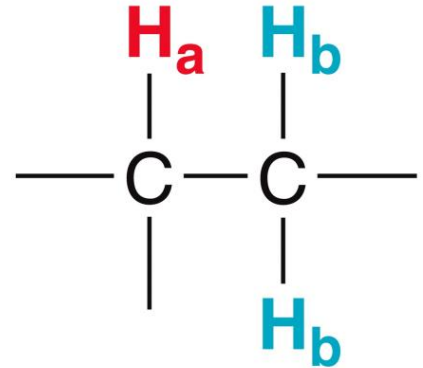


spectrum with coupling



# Mũi đa

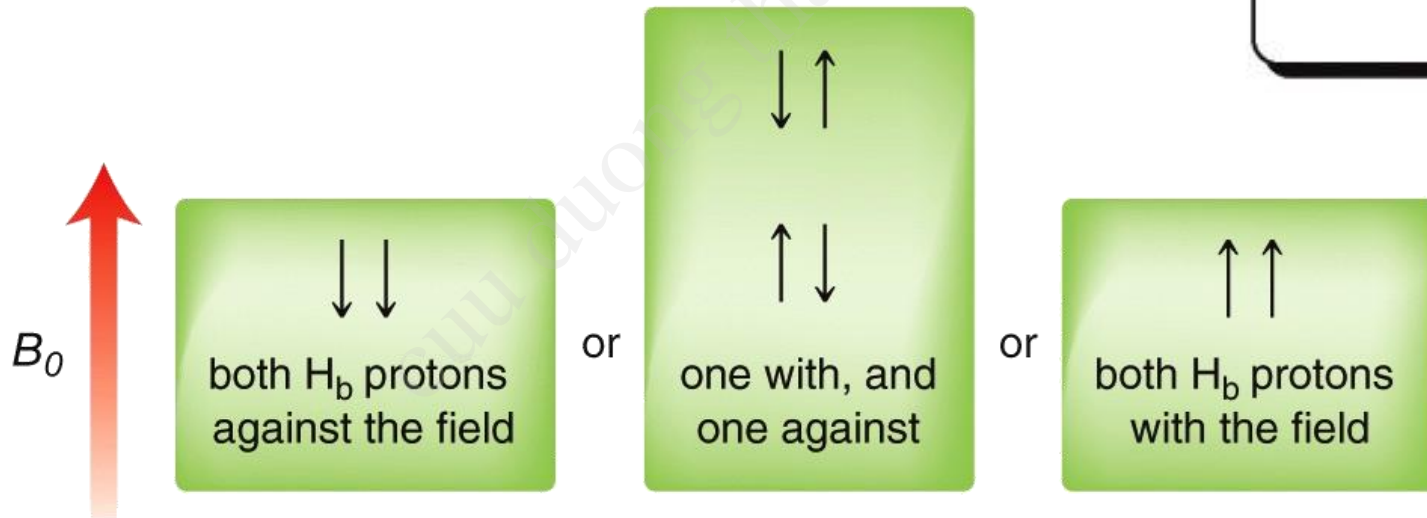
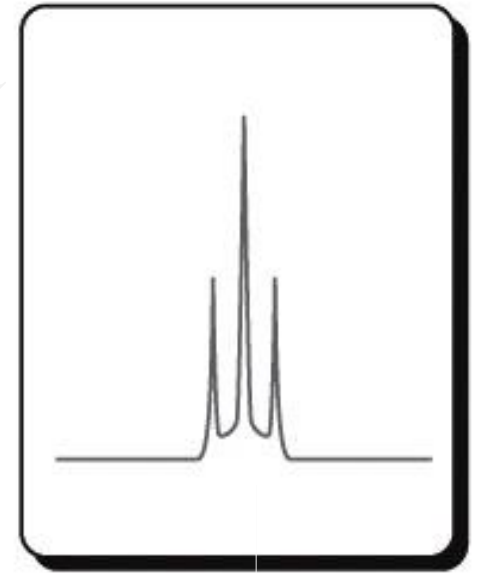
- Khi có 2 proton trên Carbon gần kề  $\rightarrow$  có 3 ảnh hưởng của proton  $H_b$  lên proton  $H_a$ .
- $\frac{1}{2}$  nguyên tử  $H_a$  không bị dịch chuyển tín hiệu.
- $\frac{1}{4}$  nguyên tử  $H_a$  bị chắn và  $\frac{1}{4}$  bị phản chắn



Three possible electronic environments produced by the  $H_b$  protons

# Mũi đa

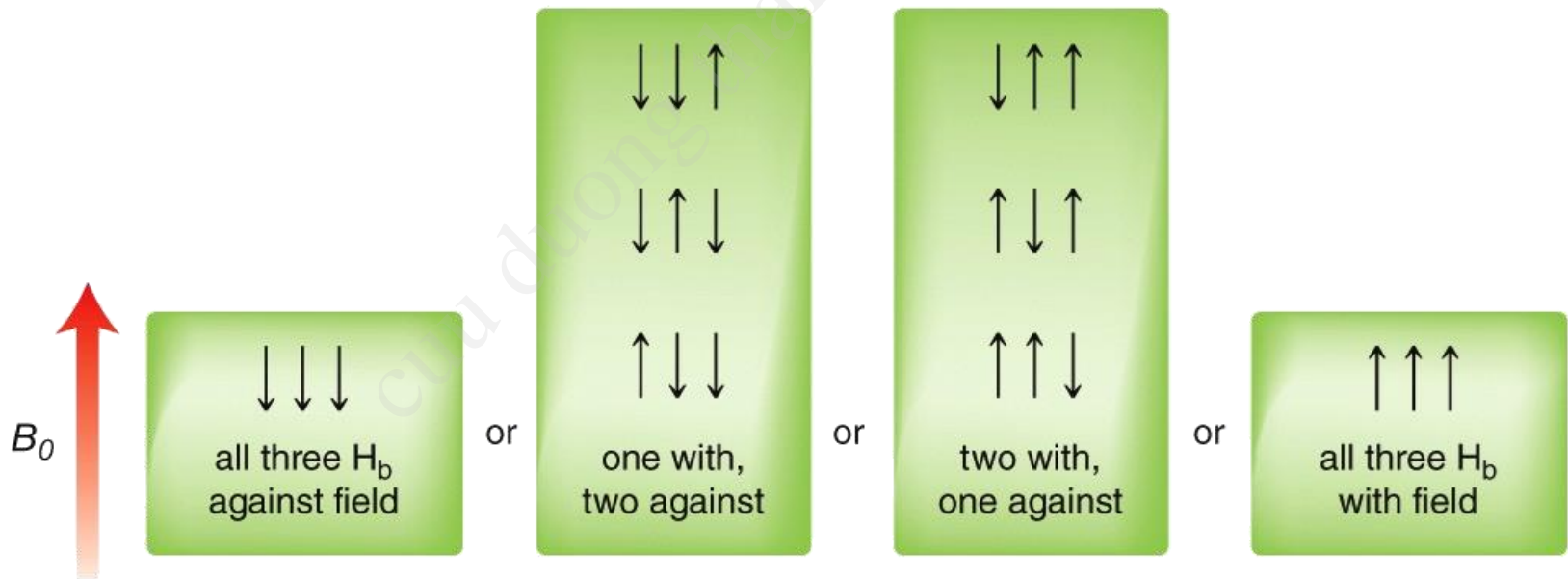
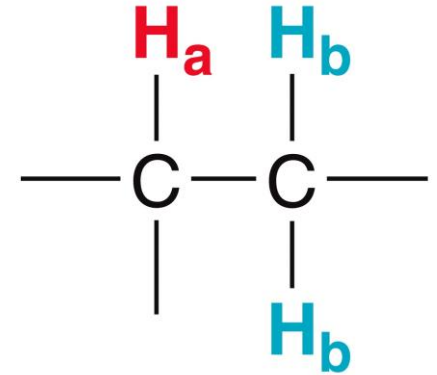
- $H_a$  xuất hiện mũi chẻ ba
- 3 mũi có tỉ lệ tích phân 1:2:1



Three possible electronic environments produced by the  $H_b$  protons

# Mỹ đa

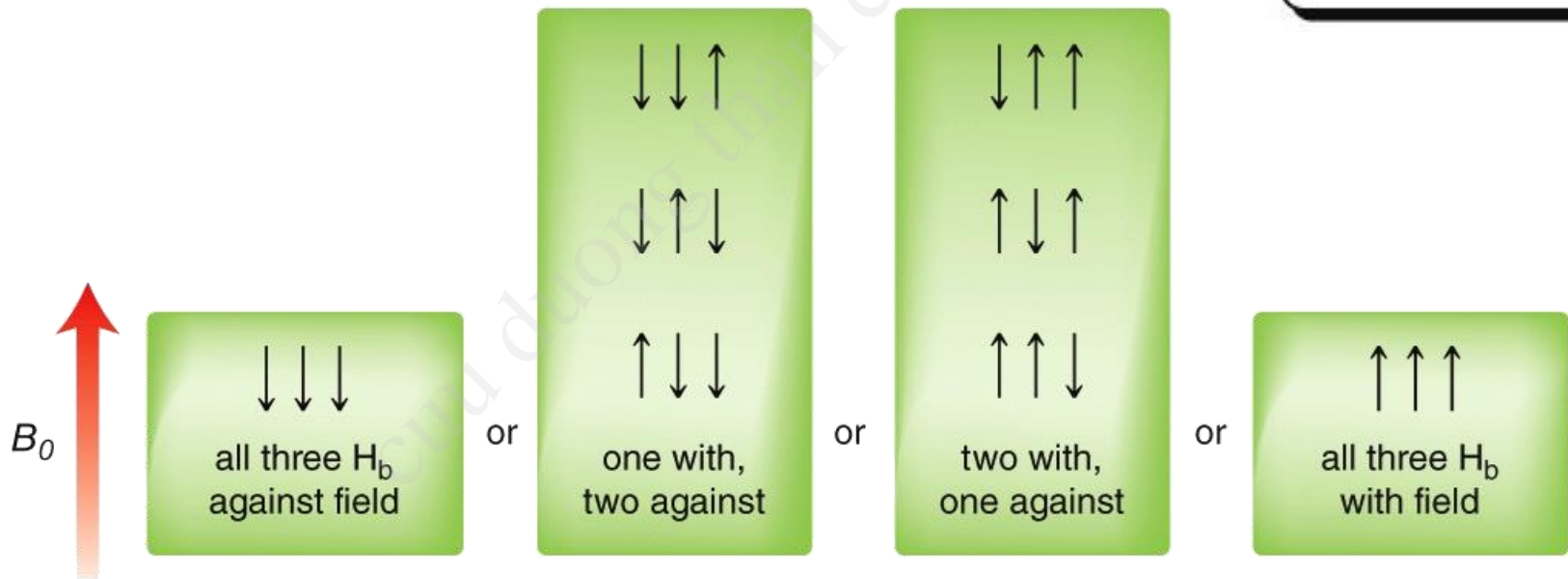
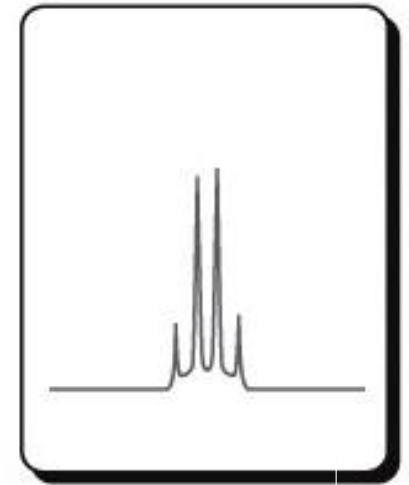
- Trường hợp 3 nguyên tử  $H_b$  tương đương tác dụng lên nguyên tử  $H_a$
- Giải thích ảnh hưởng

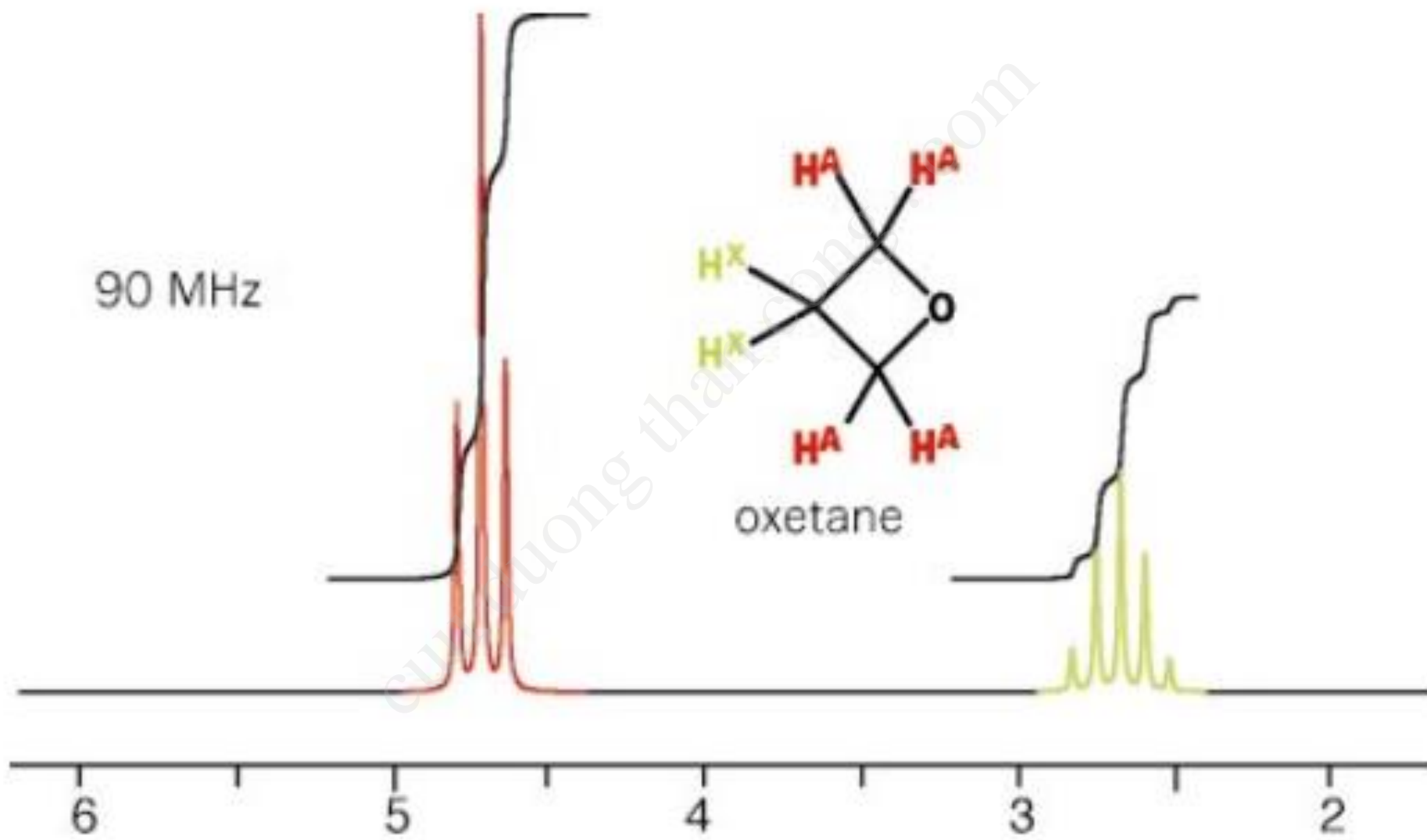


Four possible electronic environments produced by the  $H_b$  protons

# Mũi đa

- $H_a$  có dạng mũi chẻ bốn
- Tỷ lệ tích phân 1:3:3:1.

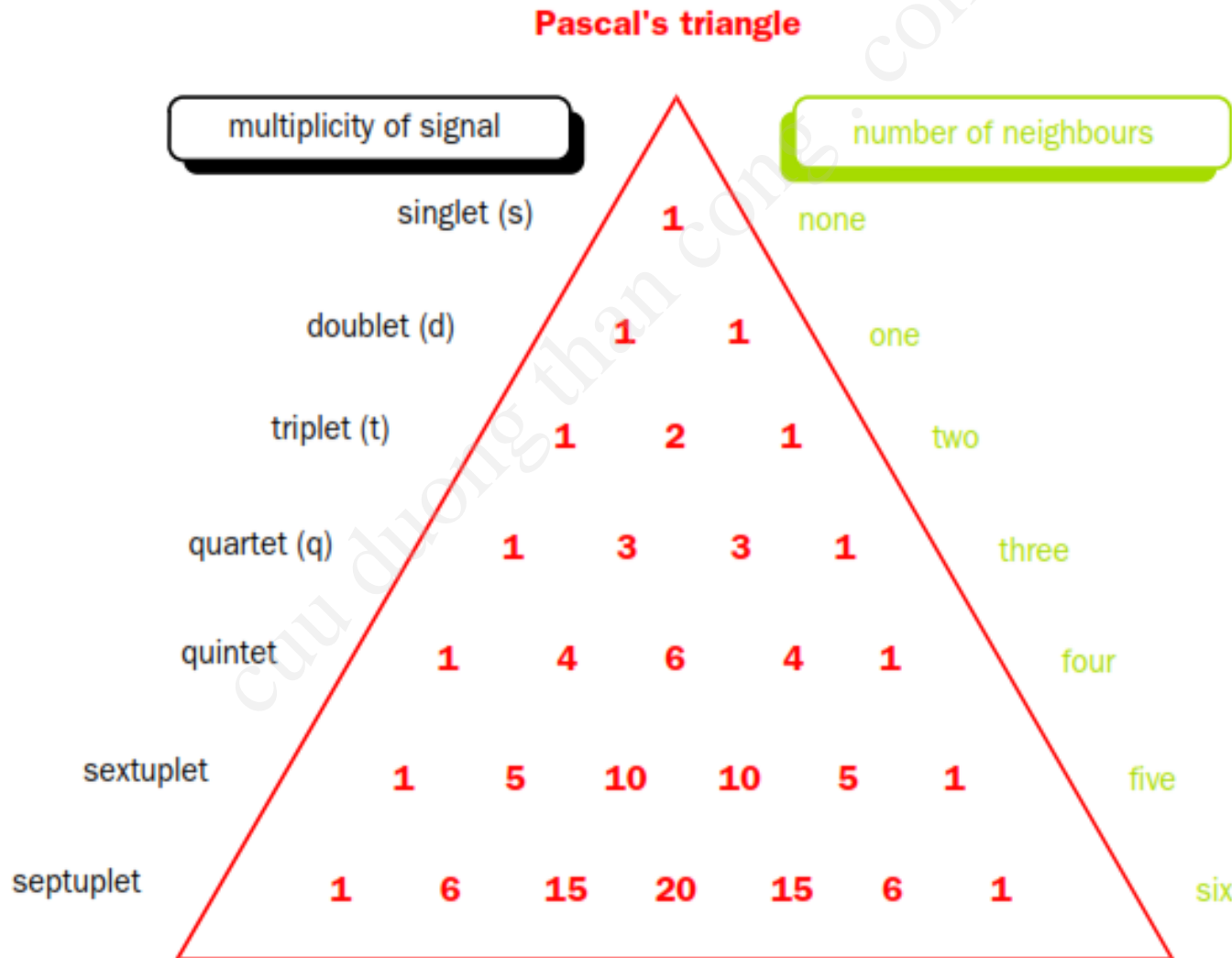






# Mũ đa

- Tín hiệu bị chẻ thành  $n+1$  mũ, khi có  $n$  = số proton gần kề.

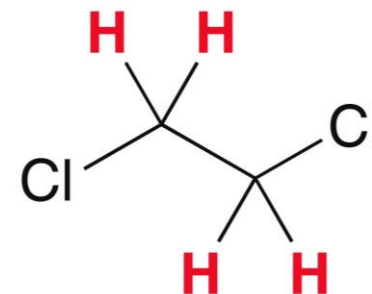


# Mũi đa

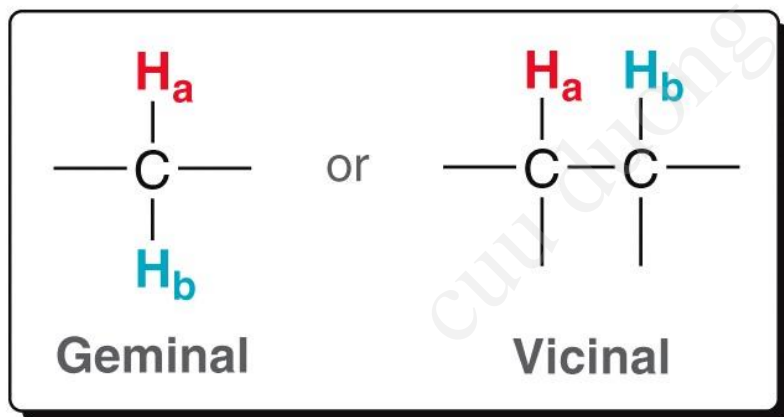
- Lưu ý

1. Các proton tương đương không gây chẻ mũi.

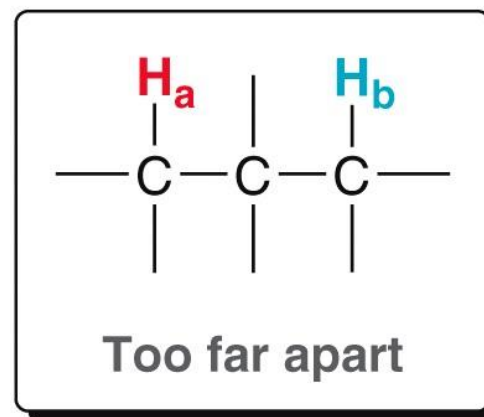
VD: 1,2-dichloroethane



2. Hiện tượng chẻ mũi chỉ bị ảnh hưởng bởi proton liền kề, cách 2-3 liên kết



**Splitting is observed**



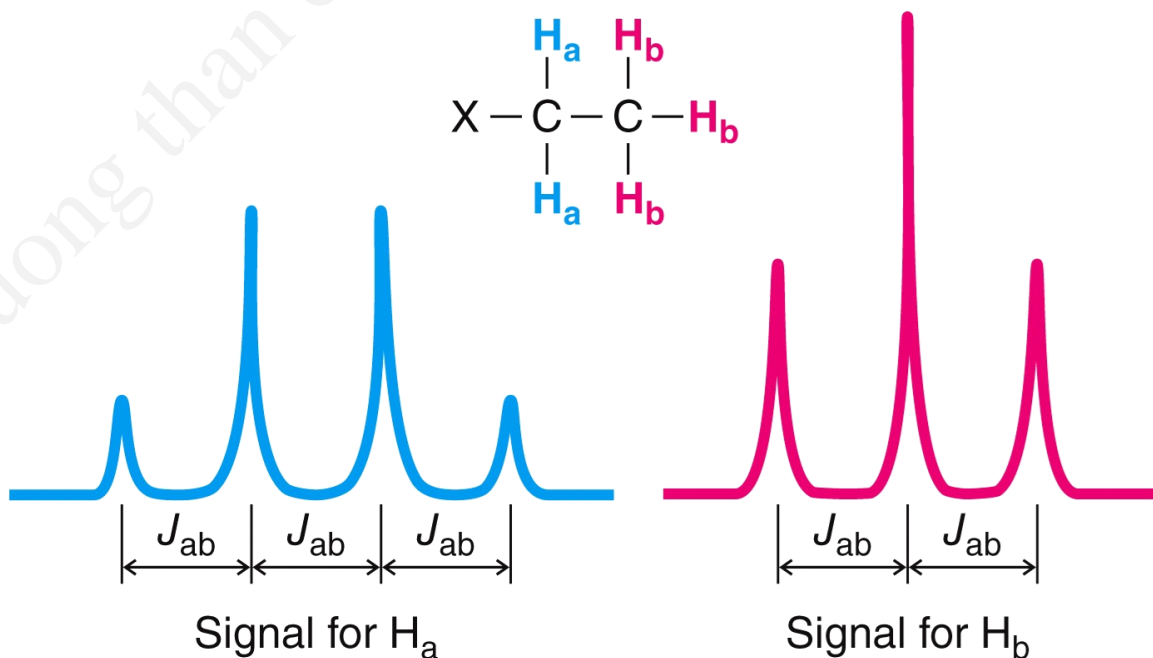
**Splitting is generally not observed**

# Mũi đa

- **Hằng số tách (coupling constant):** mức độ của proton tạo hiệu ứng chắn hoặc phản chắn lên proton gần kề.
- **Hằng số tách ( $J$  value)** là khoảng cách giữa các mũi chẻ
- Khi proton gần kề gây ảnh hưởng lẫn nhau

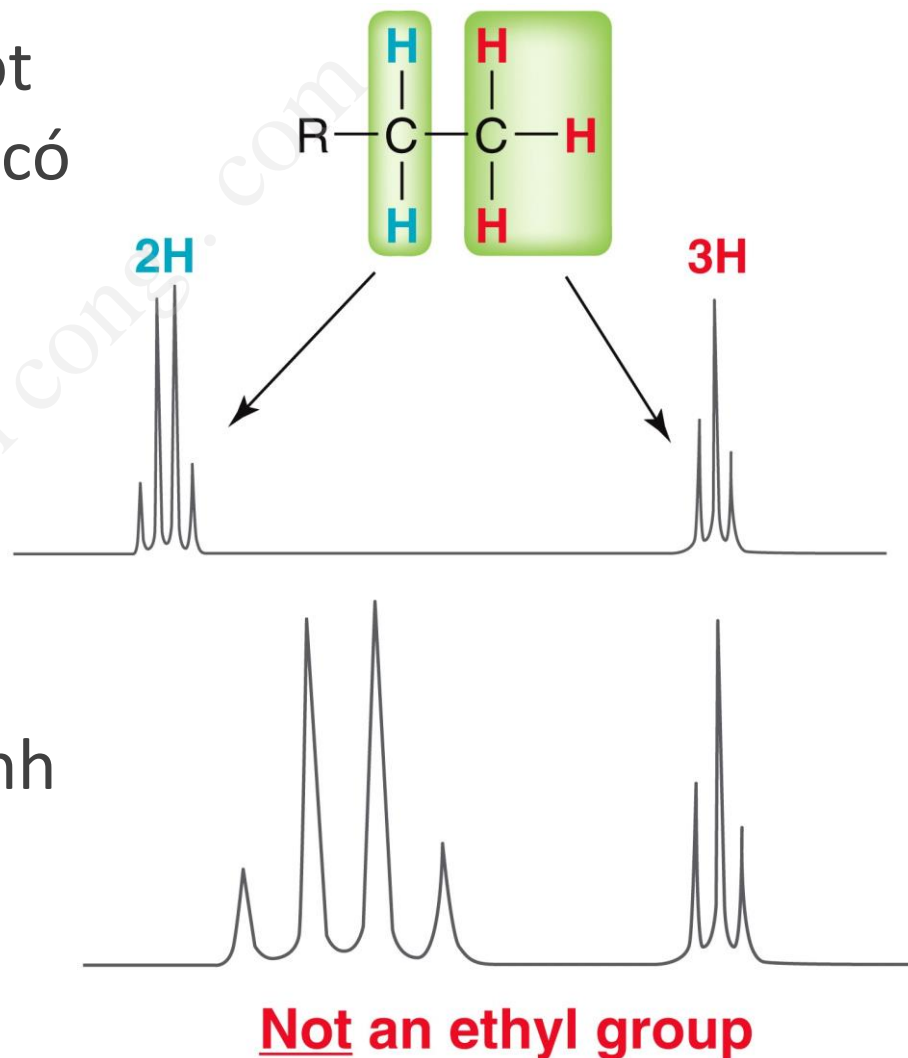
→  $J$  bằng nhau

- $J_{ab} = J_{ba}$



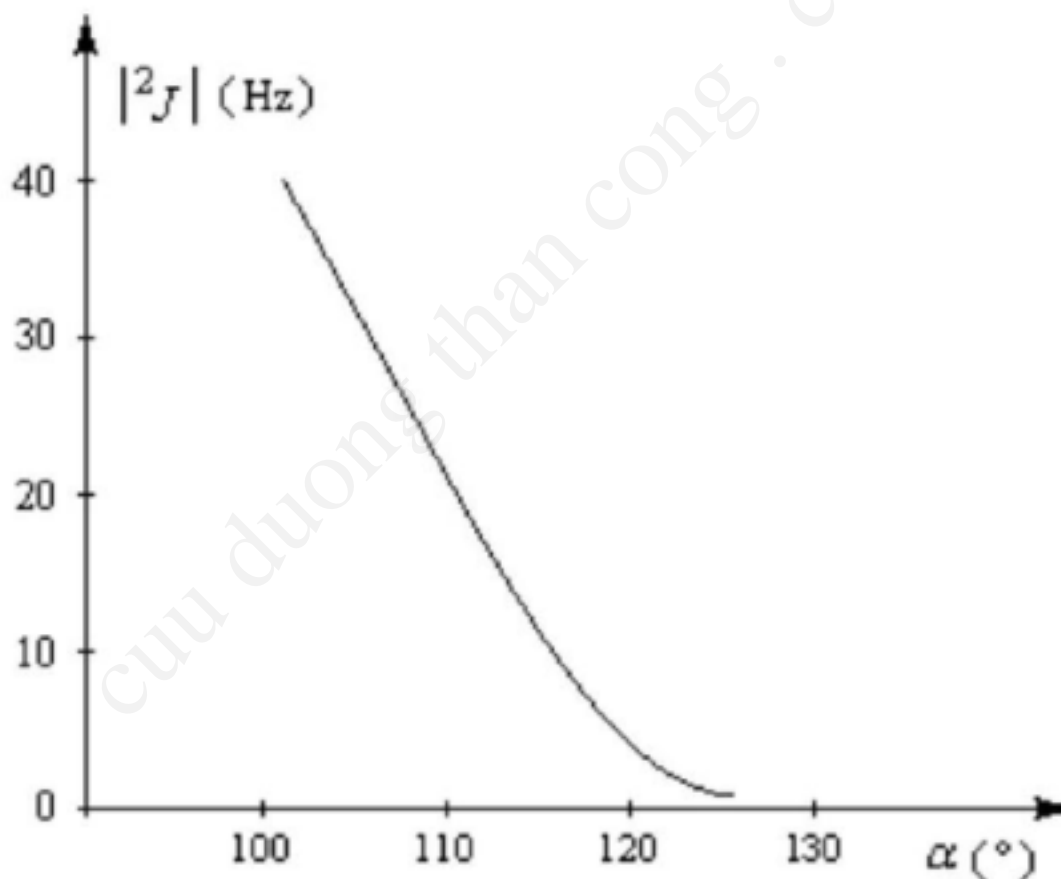
# Mũi đa

- Nhóm ethyl cho hai mũi. Một mũi chẻ ba, và một chẻ bốn có cùng J
- Cần chú ý tỉ lệ tích phân
- J khác nhau: không phải proton gần kề - không gây ảnh hưởng lẫn nhau.

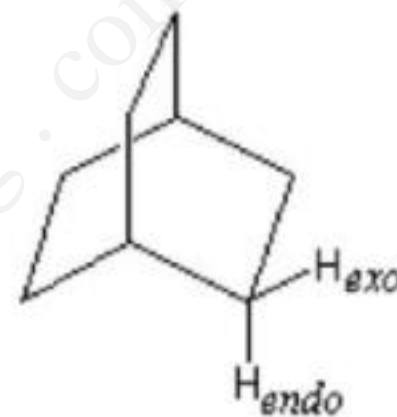
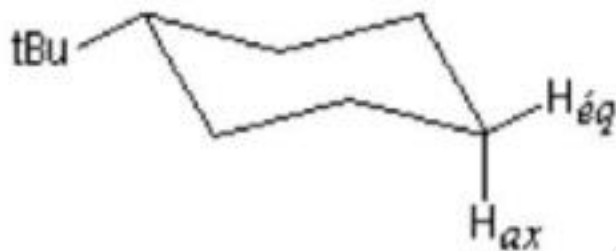


### a) Tương tác geminal

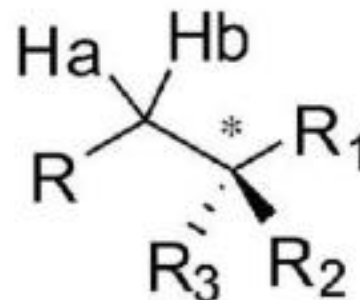
Đó là tương tác giữa hai proton không tương đương liên kết với cùng 1 nguyên tử các bon. Hằng số tương tác là âm còn độ lớn của nó chịu ảnh hưởng mạnh bởi góc liên kết  $\alpha$  giữa chúng



Ví dụ: Do nhóm tBu có thể tích lớn nên phân tử không thể tạo cân bằng giữa các cấu dạng ghế hoặc thuyền, còn trường hợp thứ 2 dạng bicyclo phân tử cứng nhắc

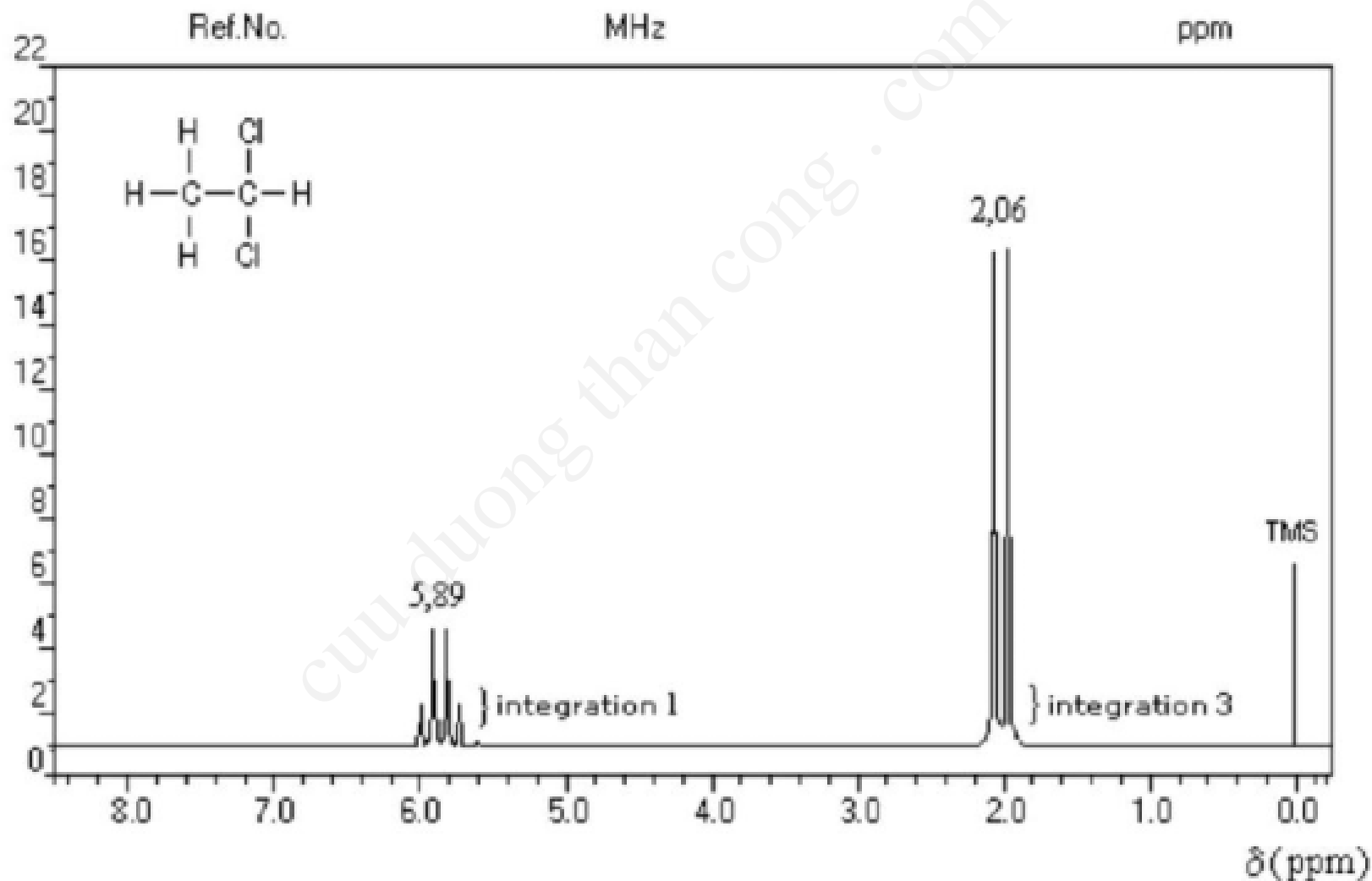


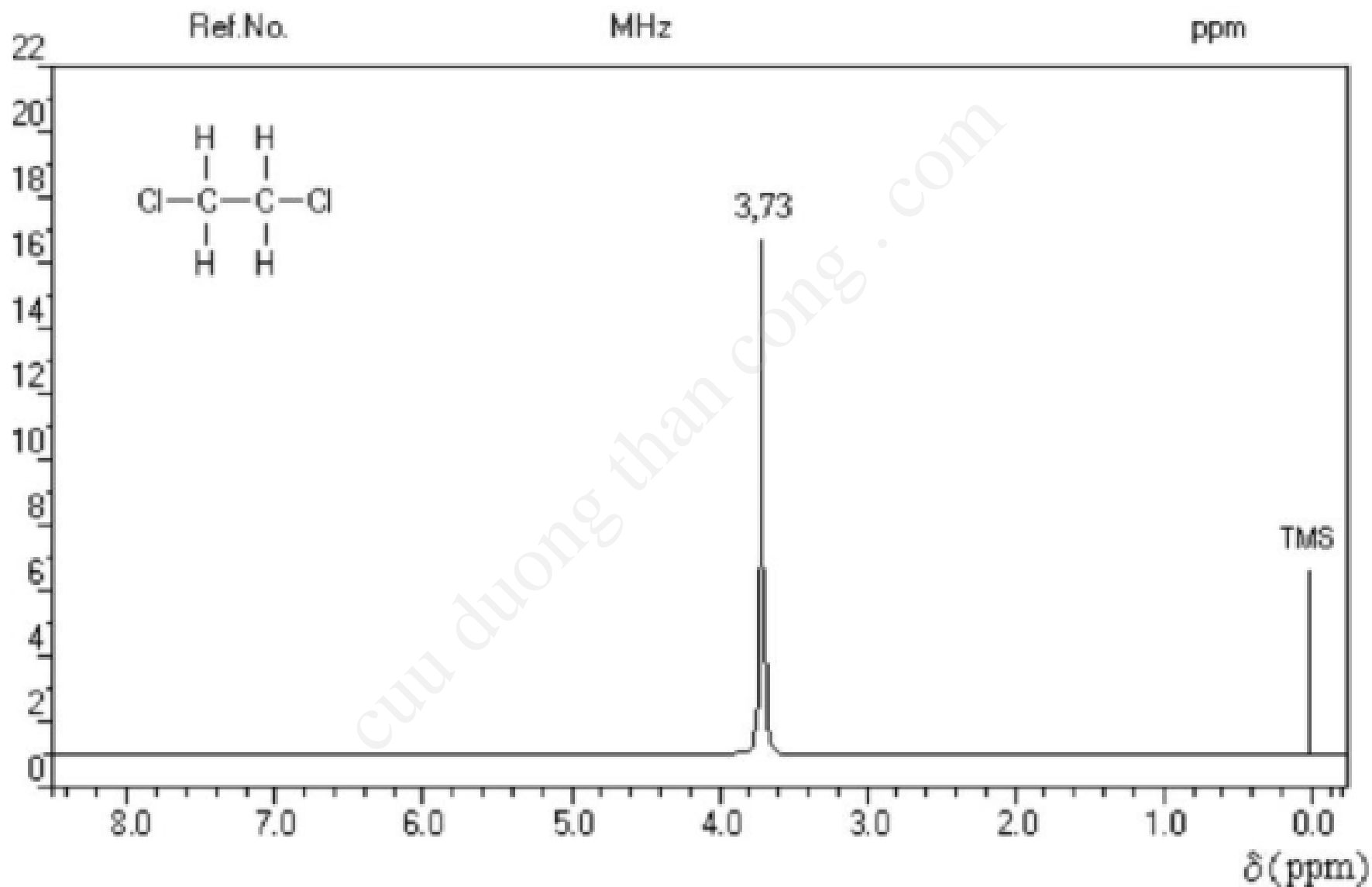
Dạng tương tác geminal cũng thường gặp trong trường hợp trong phân tử có nhóm  $-CH_2-$  bên cạnh một trung tâm bất đối



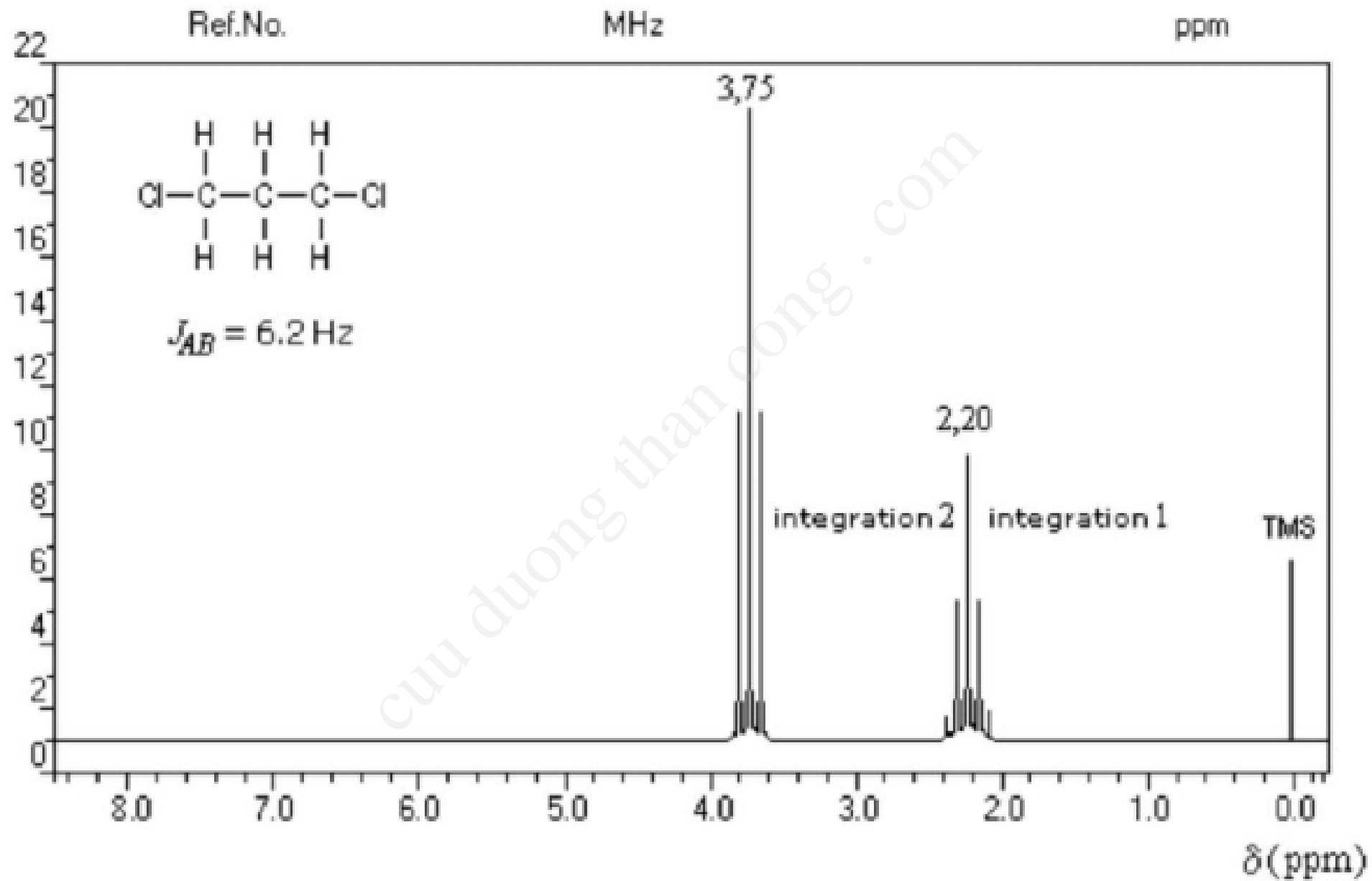
## b) Tương tác vicinal

Đó là tương tác giữa hai proton qua 3 liên kết, hằng số tương tác được ký hiệu là  $^3J$









**c) Tương tác ở khoảng cách xa**

Tương tác giữa hai proton ở cách xa từ 4 liên kết trở lên. Dạng này thường quan sát được với cấu trúc hình **M** hoặc **W** như hình vẽ



$${}^4J = 1,1 \text{ Hz}$$



$${}^4J = 3 - 4 \text{ Hz}$$

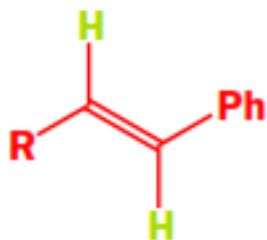
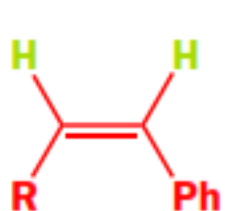
Trong một số trường hợp, có thể quan sát được  ${}^9J$  ở các phân tử dạng polien

# effect of electronegative substituents on $^3J_{HH}$ – alkenes and enol ethers

## alkenes

$$^3J_{cis} = 11.5 \text{ Hz}$$

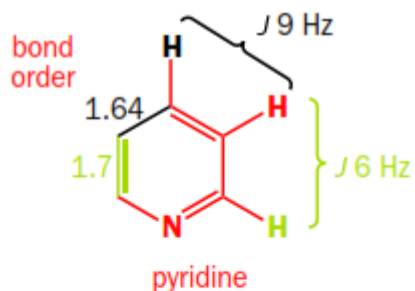
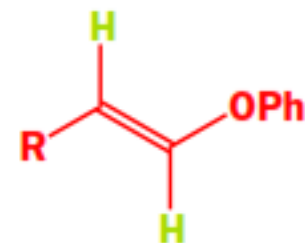
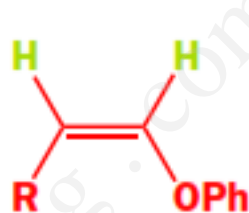
$$^3J_{trans} = 16.0 \text{ Hz}$$



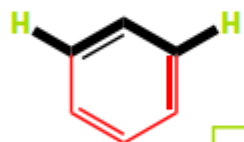
## enol ethers

$$^3J_{cis} = 6.0 \text{ Hz}$$

$$^3J_{trans} = 12.0 \text{ Hz}$$

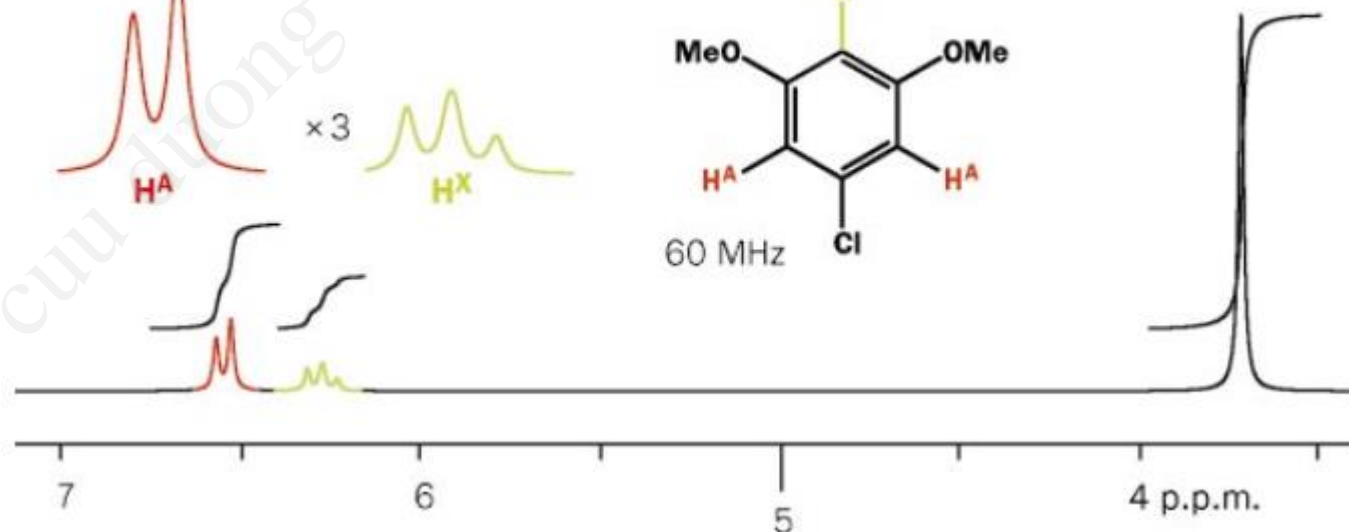
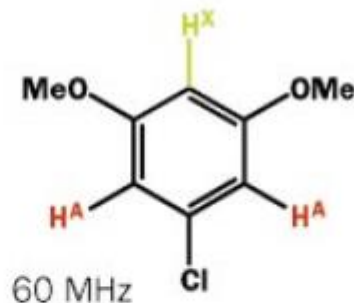
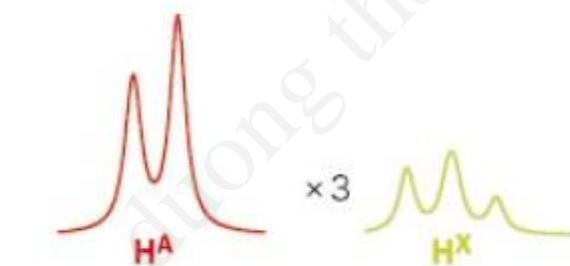
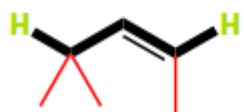


meta coupling



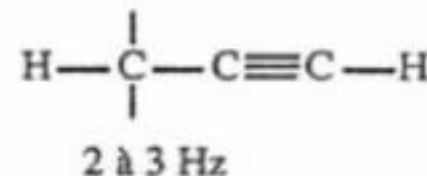
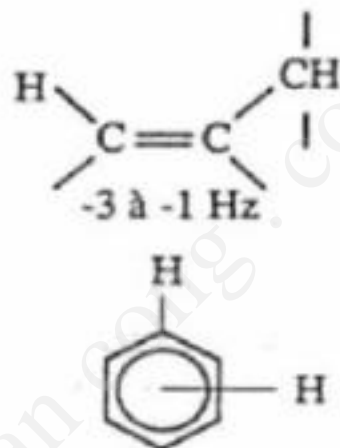
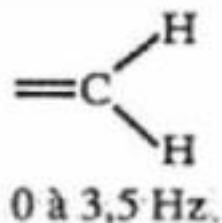
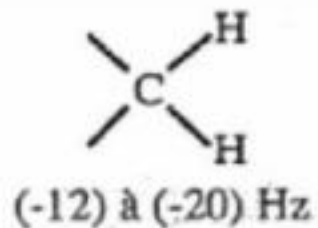
$$0 < ^4J_{HH} < 3 \text{ Hz}$$

allylic coupling

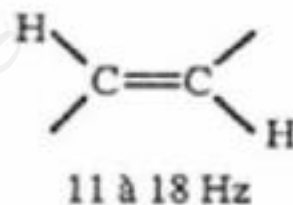
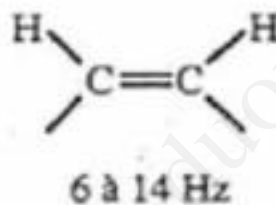
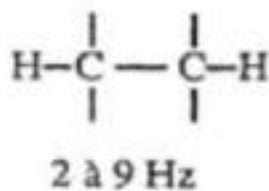


## Quan hệ giữa cấu trúc và hằng số tương tác

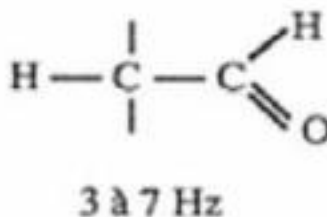
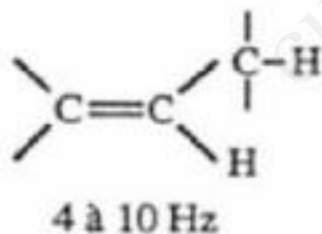
$^2J$



J(ortho) = 7 à 10 Hz  
J(méta) = 2 à 3 Hz  
J(para) = 0,1 à 1 Hz

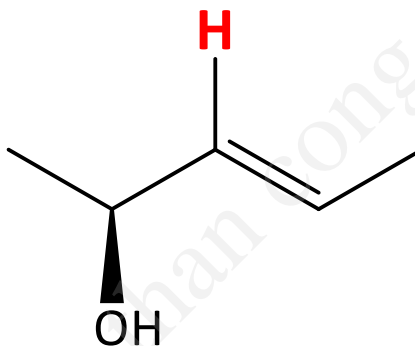


$^3J_{cis} < ^3J_{trans}$

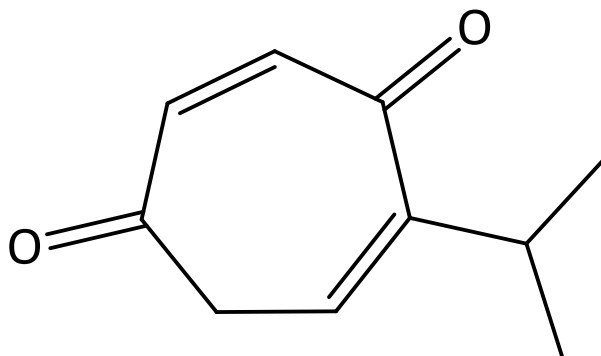


# Mũi đa

3. Quy tắc  $n+1$  chỉ áp dụng cho  $n$  proton tương đương
- Mũi của phân tử dưới sẽ có dạng phức tạp hơn là chỉ ba.

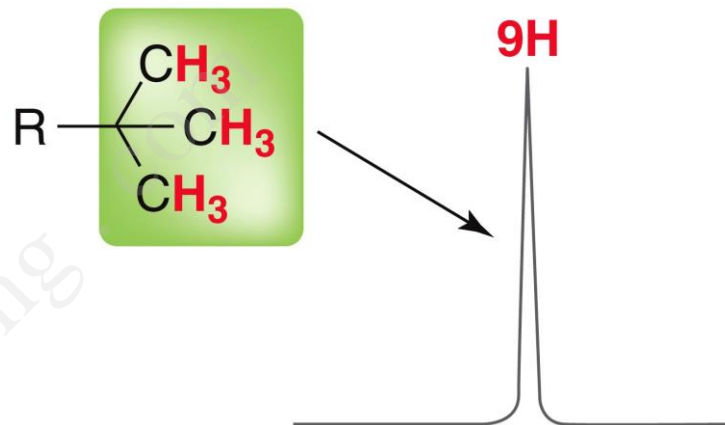


- Dự đoán sự chẻ mũi của các proton trong phân tử sau



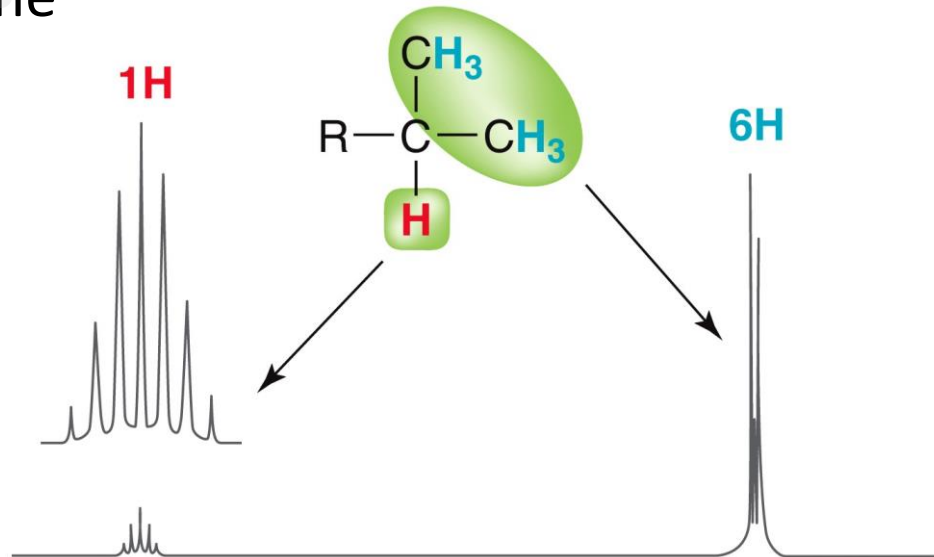
# Mũi đa

- Mũi có tích phân  $\sim 9$  gợi ý là nhóm *tert*-butyl (khi đã qui đồng tích phân của 1 proton là 1)



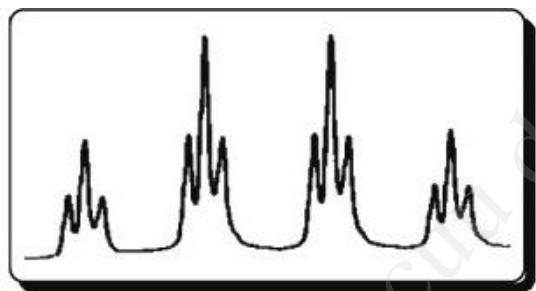
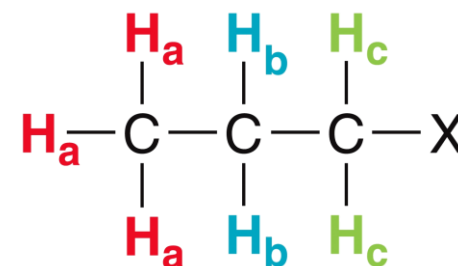
- Nhóm isopropyl cho một mũi chẻ đôi và một mũi chẻ bảy

- Kiểm tra lại = tỉ lệ tích phân

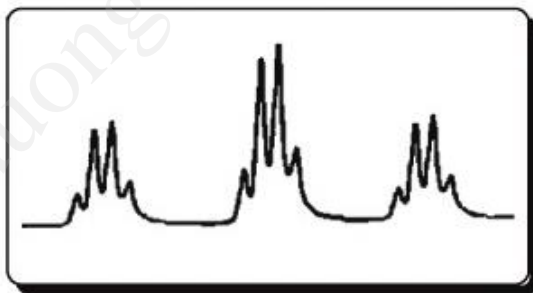


# Mũi đa

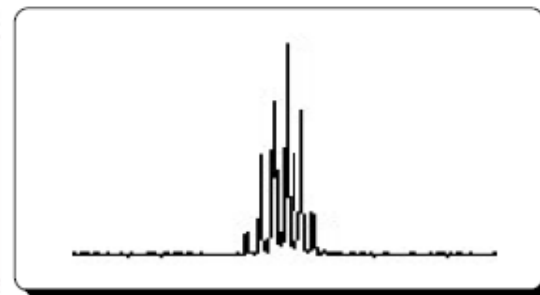
- Mũi chẻ phức tạp sẽ hình thành bởi ảnh hưởng của proton gần kề KHÔNG tương đương.
- $H_b$  bị chia bốn do ảnh hưởng của 3  $H_a$  và chia ba do ảnh hưởng của 2  $H_c$



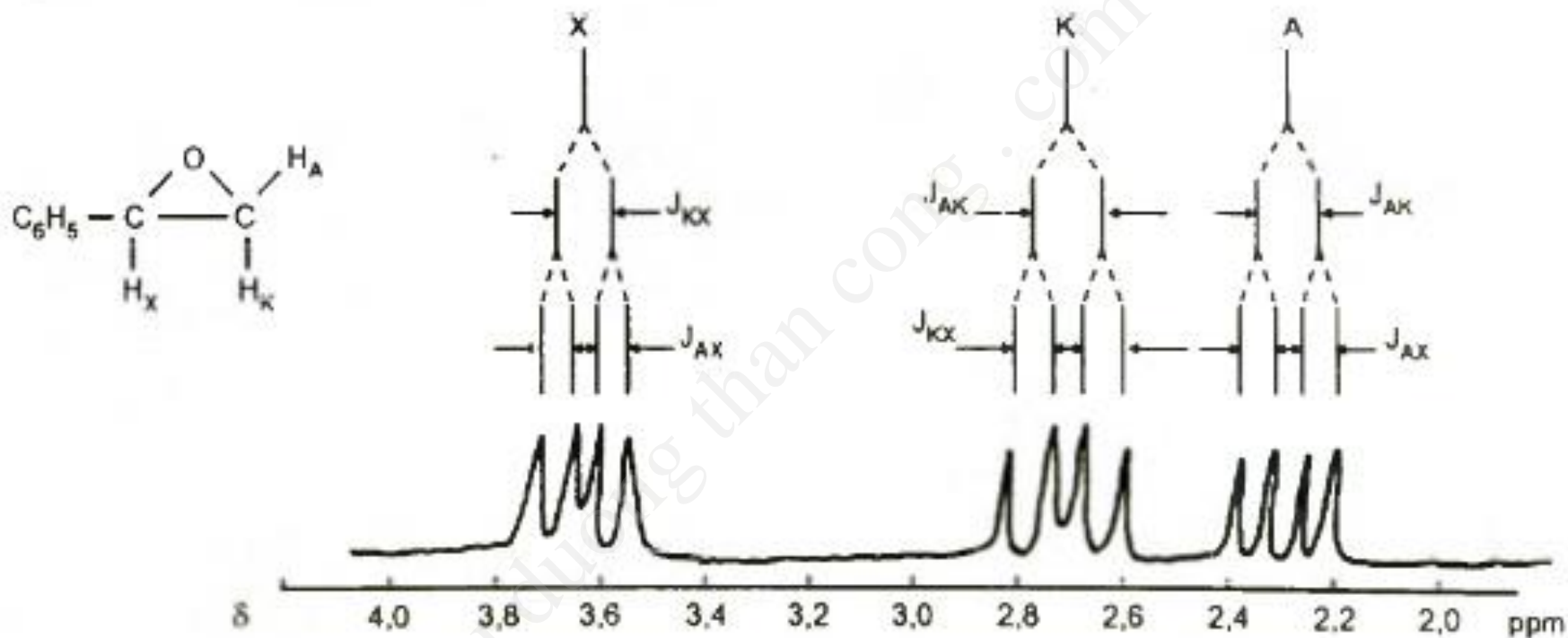
$$J_{ab} > J_{bc}$$



$$J_{bc} > J_{ab}$$

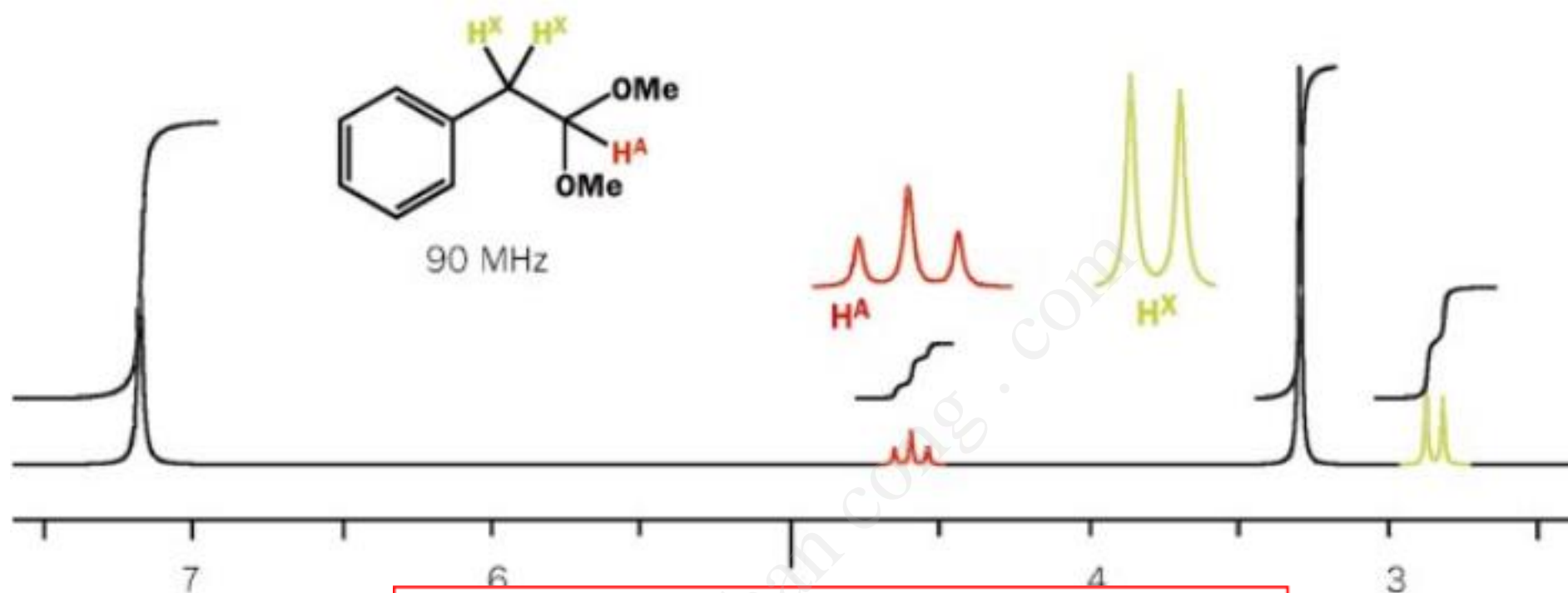


$$J_{bc} \sim J_{ab}$$

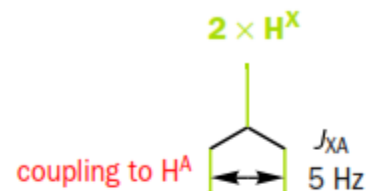
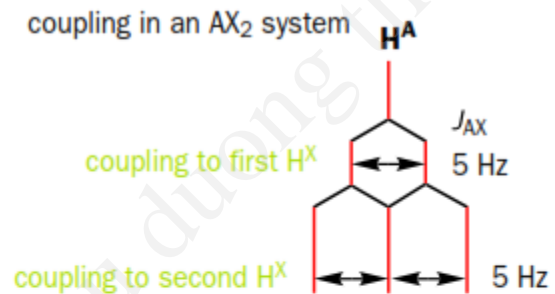


**Hình 6.19.** Sự tách vân phổ ở hệ AKX của stirren oxit.

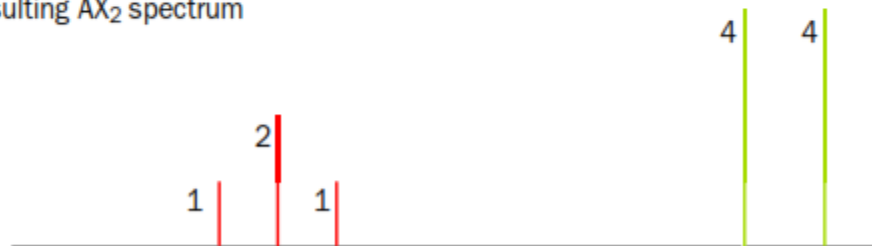


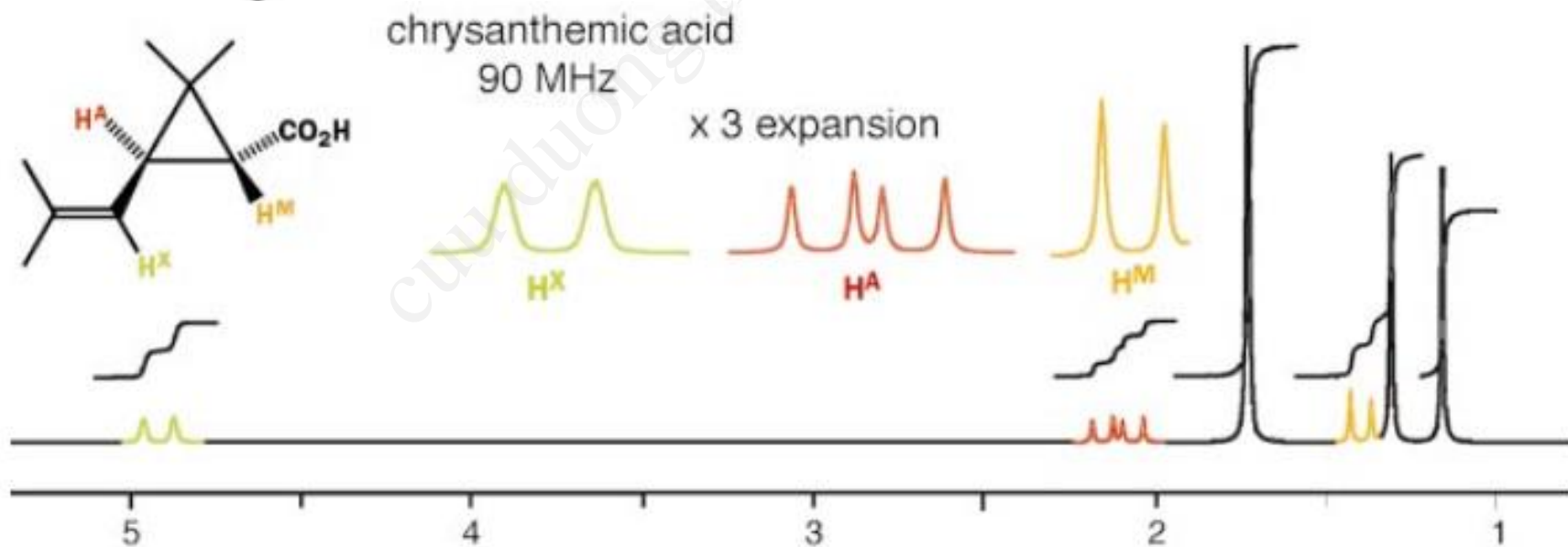
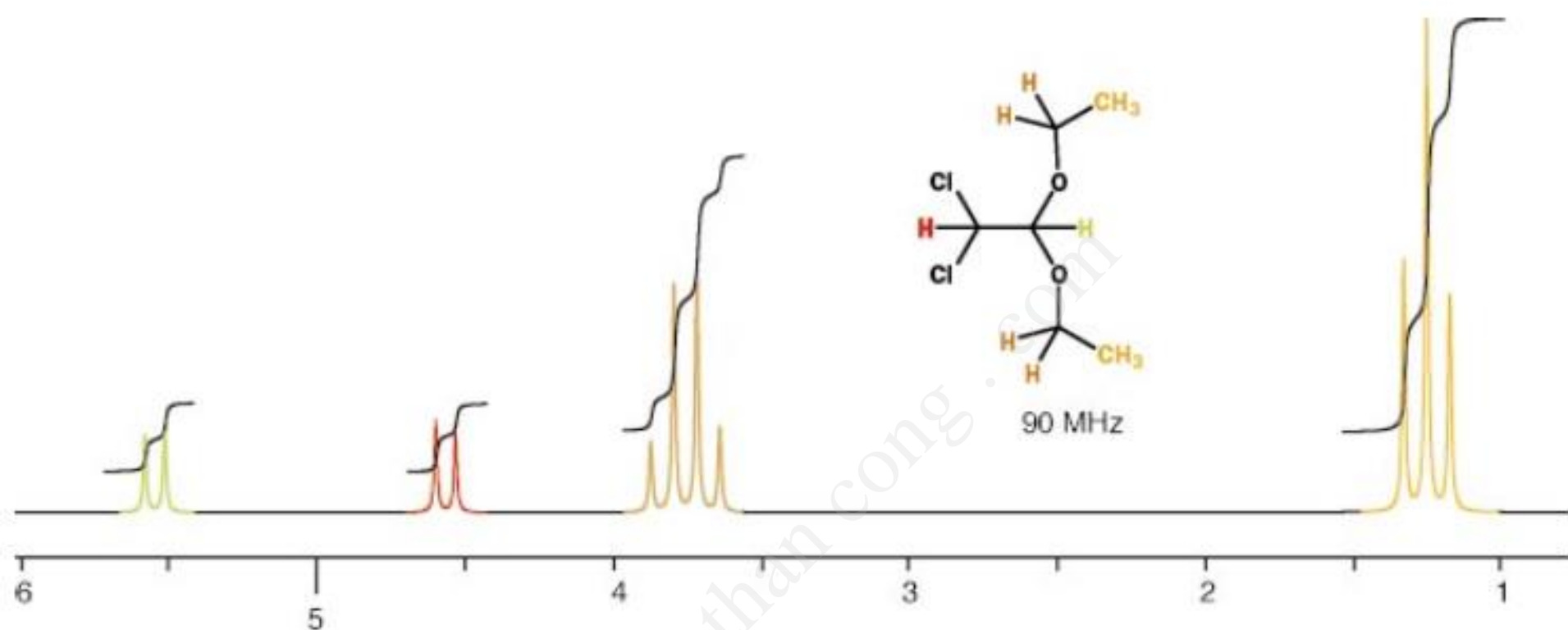


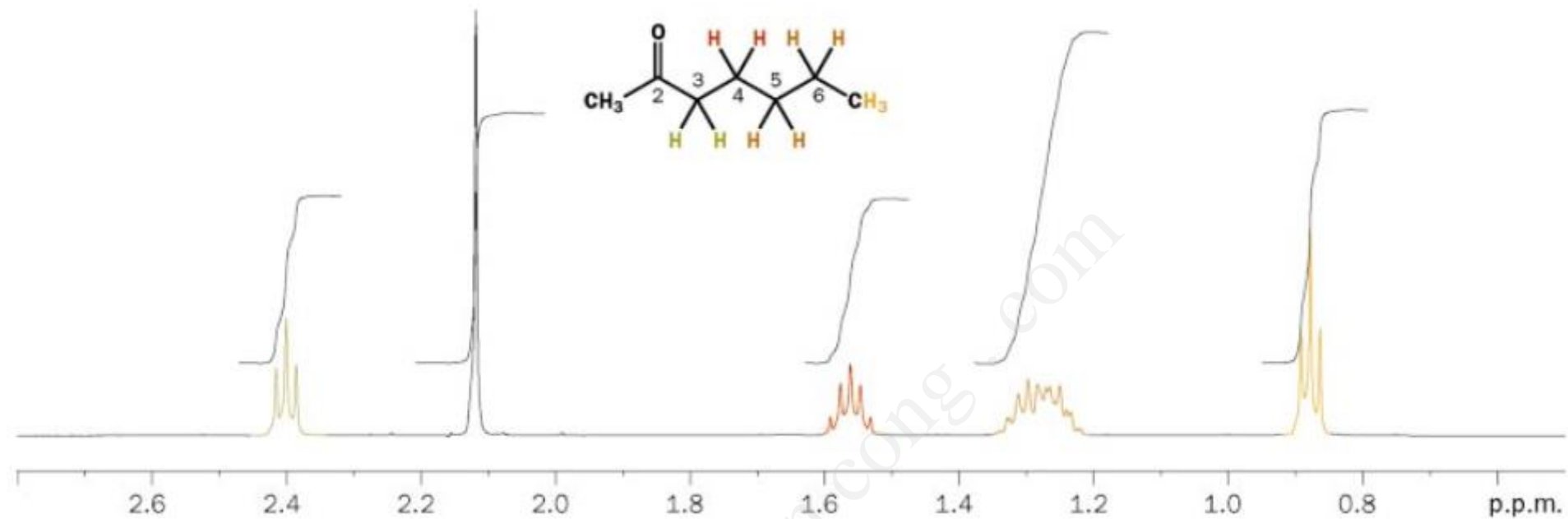
coupling in an  $AX_2$  system



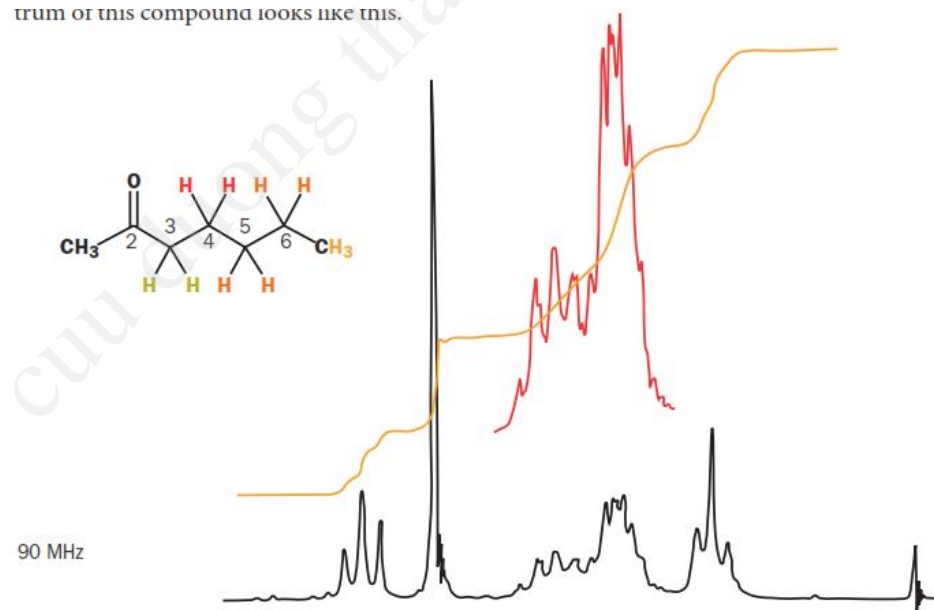
the resulting  $AX_2$  spectrum

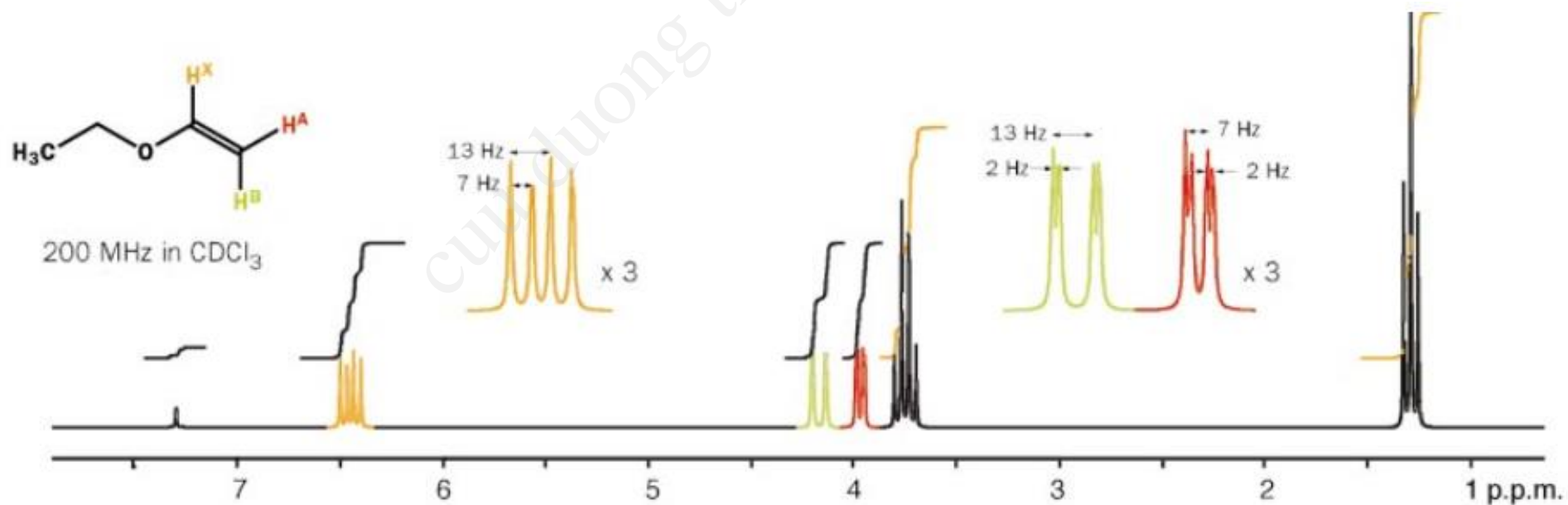
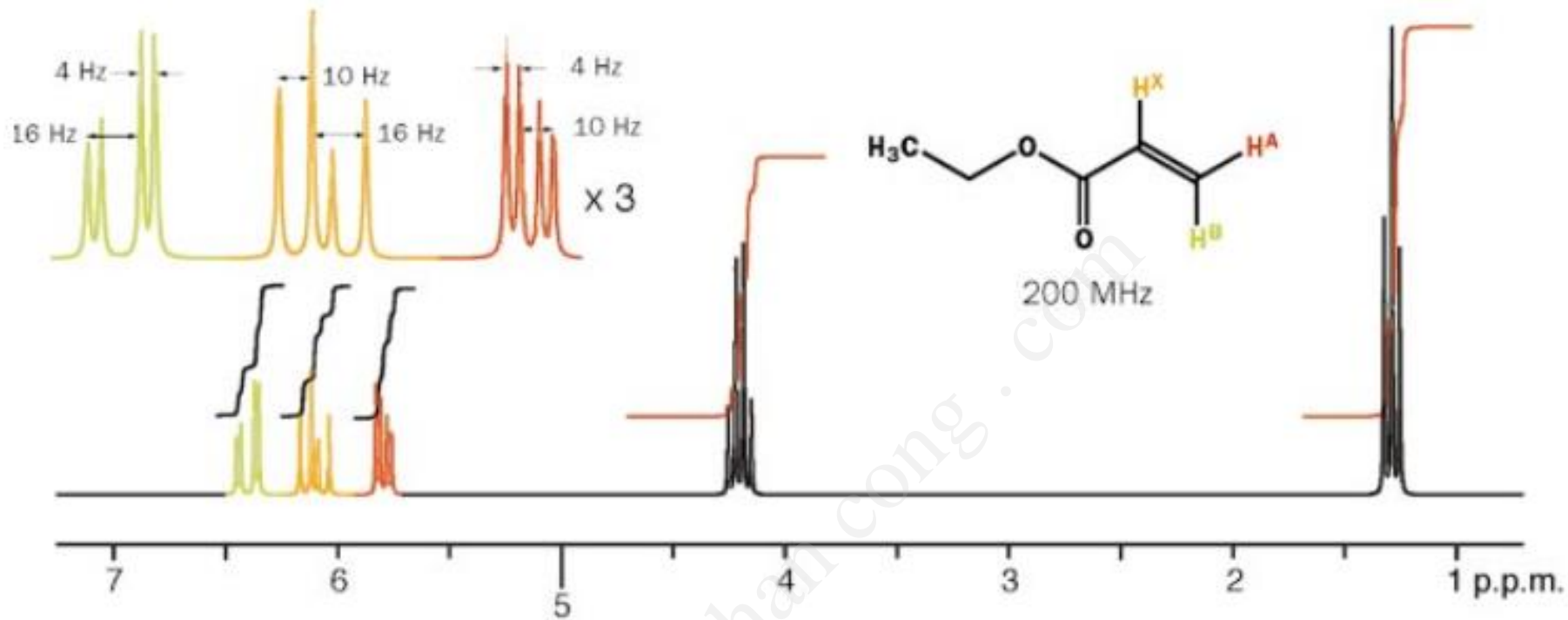






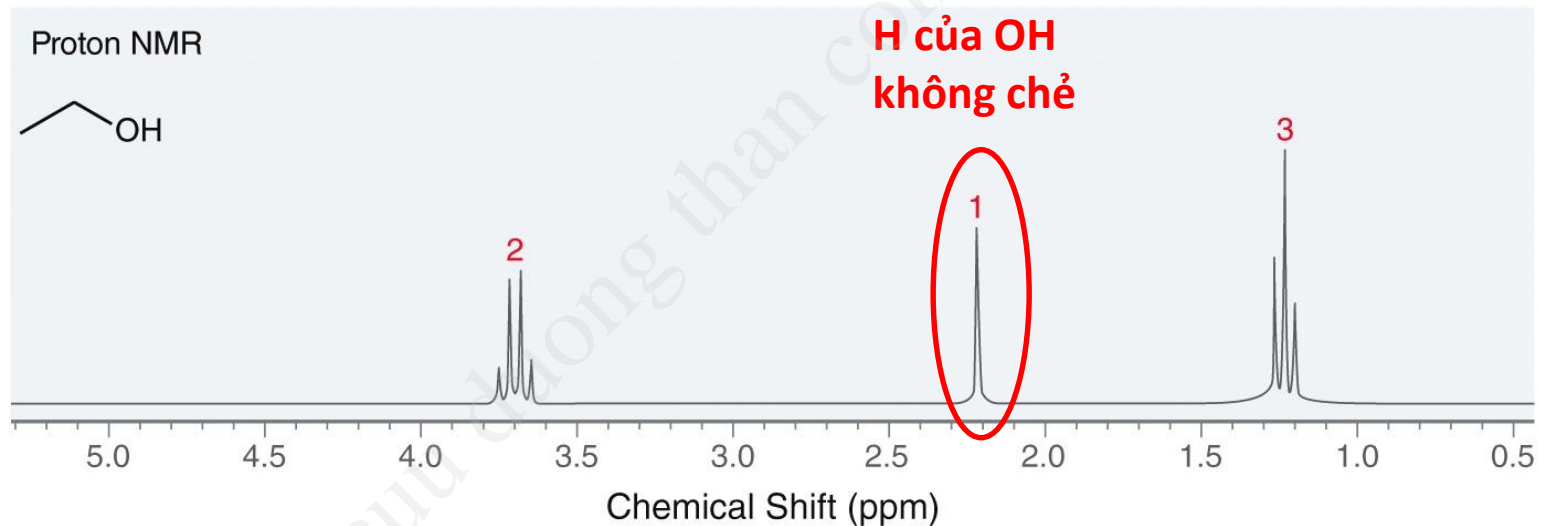
trum of this compound looks like this.





# Mỹ đa

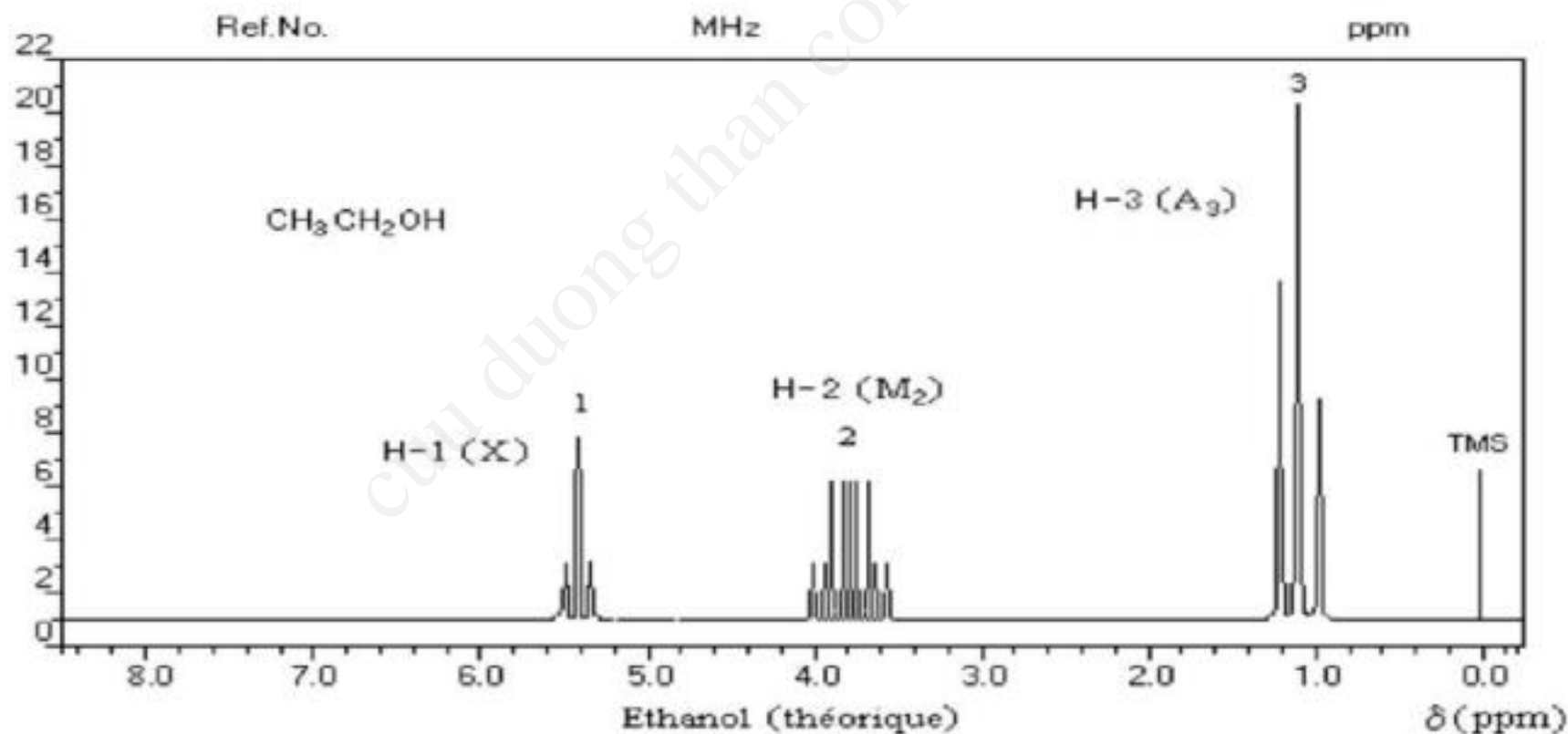
- Mỹ chỉ có thể không nhận được trong một số phân tử, như ethanol



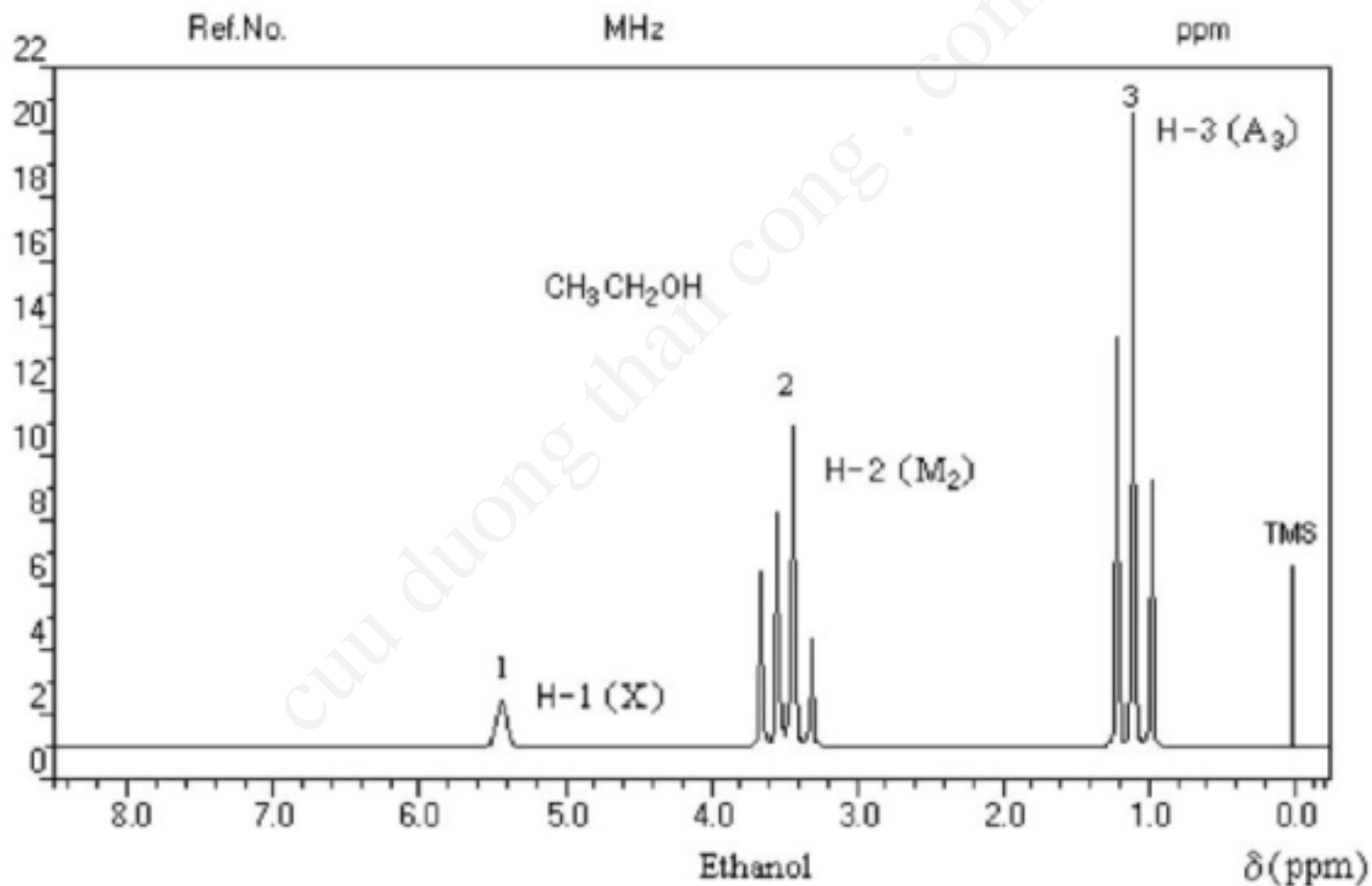
## Trao đổi proton

Các proton liên kết trực tiếp với các nguyên tử có độ âm điện lớn như O, N (rượu, amin, axit) có thể nhanh chóng trao đổi với các proton (hoặc deuteron) trong dung dịch nên các proton này có thể không tạo tương tác với các proton bên cạnh

Trong phổ của ethanol tuyệt đối khan hình dạng của phổ như sau



Trong trường hợp có lẫn nước, quá trình trao đổi proton diễn ra do đó không còn tương tác spin giữa H trong nhóm OH với các proton bên cạnh

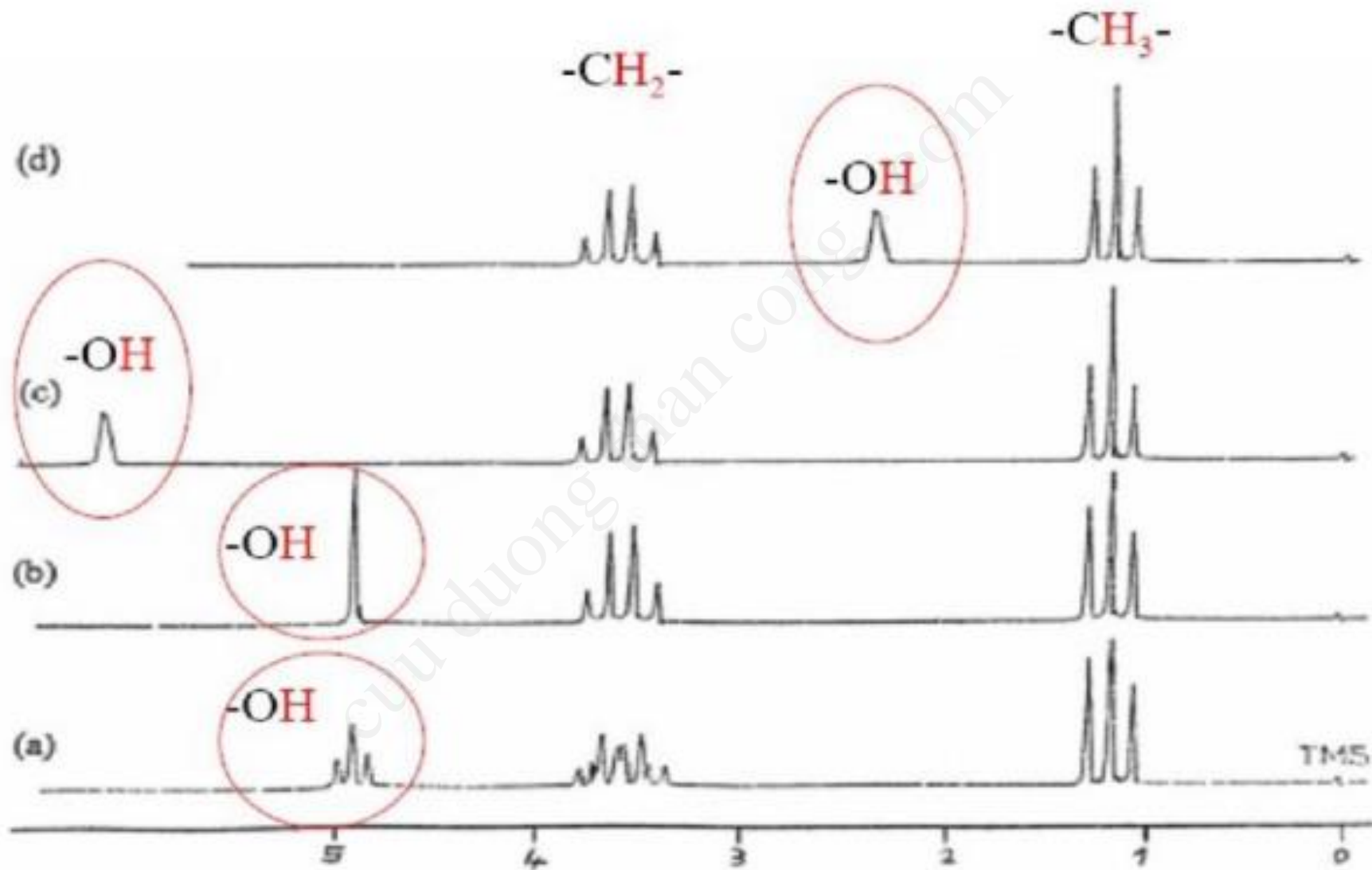


*Chú ý:* Nếu thêm lượng rất nhỏ  $\text{CF}_3\text{COOH}$  vào trong mẫu đo thì tương tác spin của proton trong nhóm chức cũng mất đi do axit TFA xúc tác cho quá trình trao đổi proton giữa các phân tử rượu làm cho quá trình xảy ra nhanh hơn

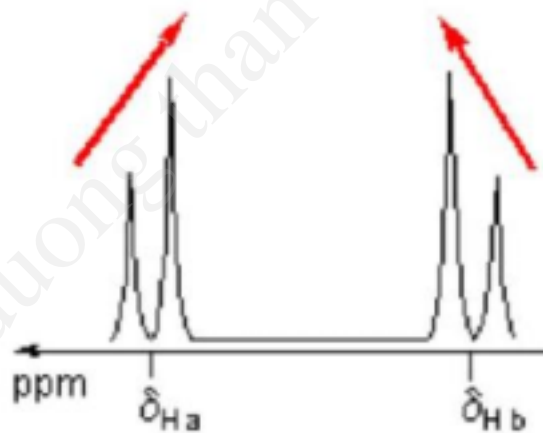


Do sự trao đổi proton nên vị trí tín hiệu của proton trong nhóm chức OH rất linh động. Vị trí của nó có thể thay đổi tùy theo nồng độ, nhiệt độ thậm chí là không xuất hiện trên phổ. Quá trình cũng xảy ra tương tự trong amin, axit cacboxylic...

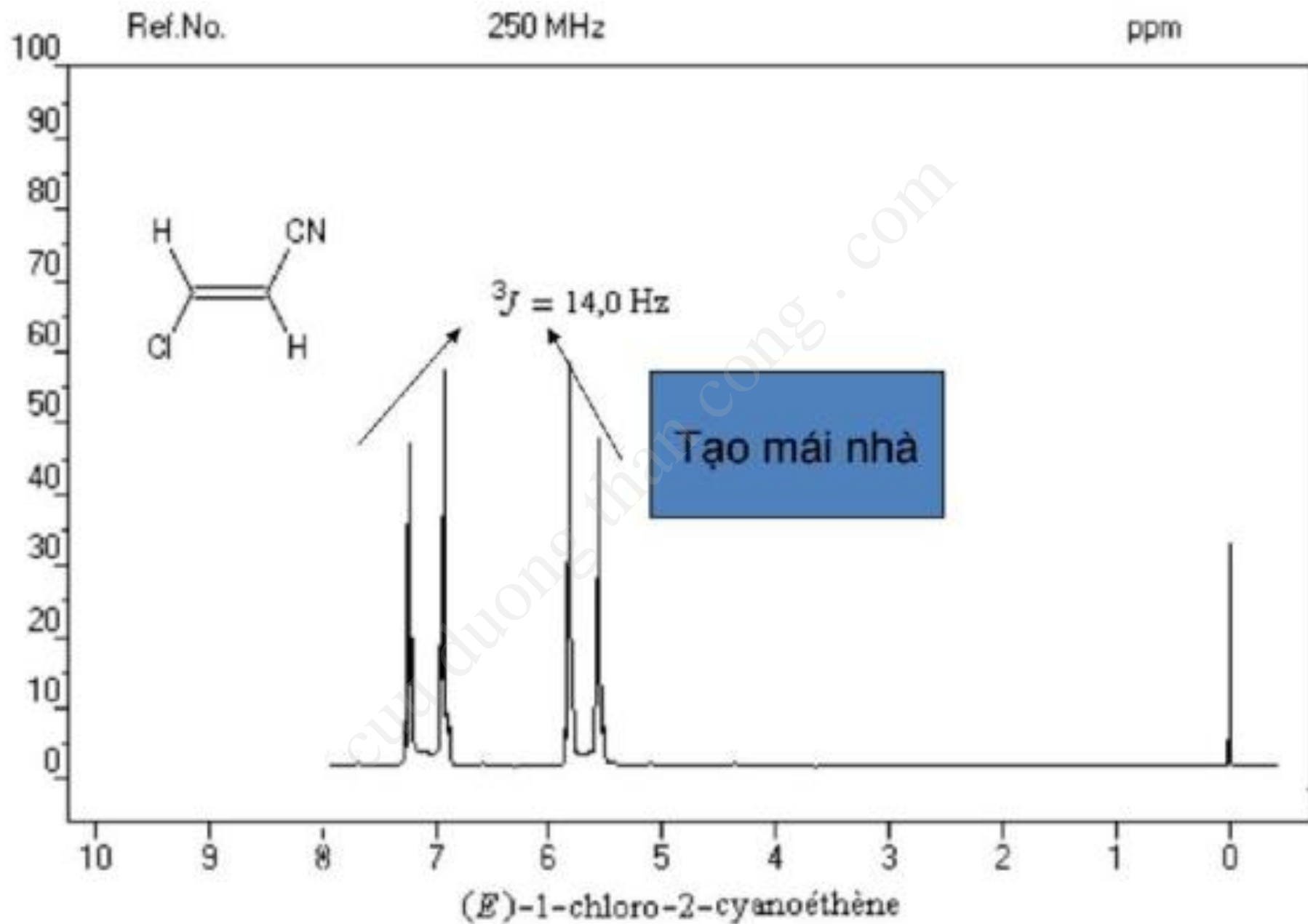


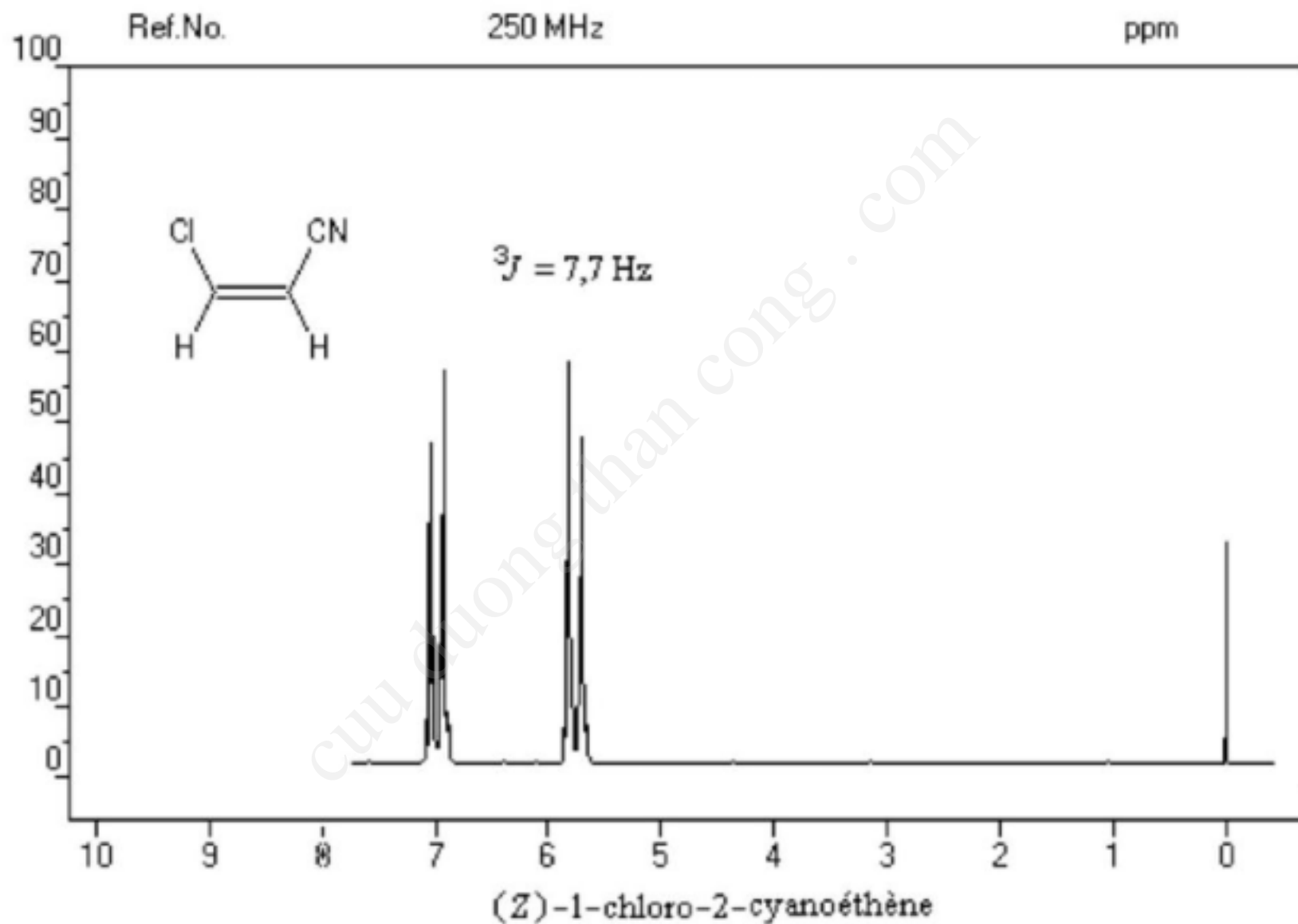


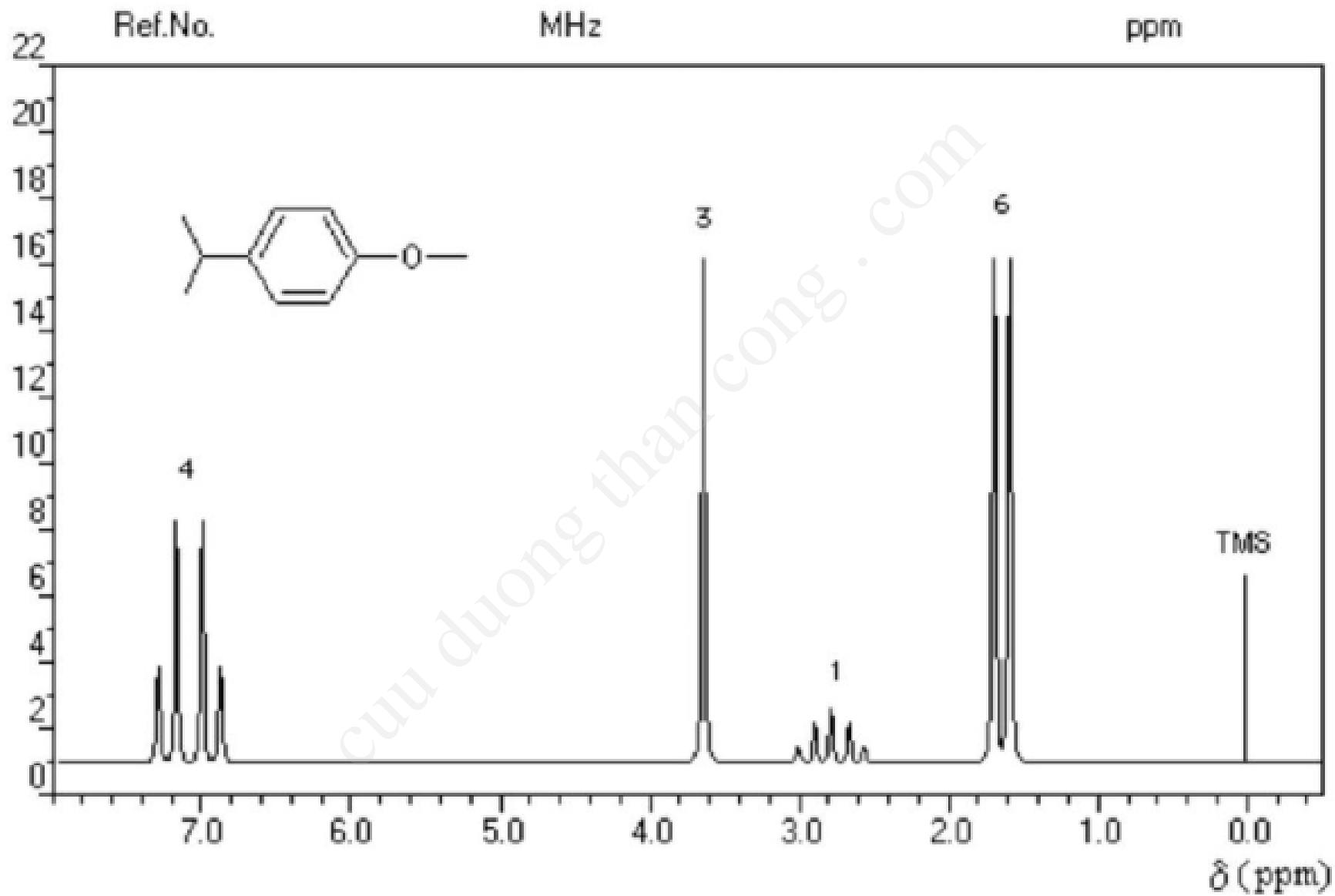
- Tất cả các loại phổ không thể phân tích theo phổ bậc 1 gọi là phổ bậc cao. Hầu hết các phổ này có  $(\nu_A - \nu_B) \approx J_{AB}$ . Khi đó người ta ký hiệu các hạt nhân bằng các chữ cái liên tiếp nhau như AB, A2B, ABC... Việc phân tích phổ này rất phức tạp, trong nhiều trường hợp không thể phân tích trực tiếp. **Loại thường gặp là hệ phổ AB.** Hình dạng mũi của hai hạt nhân này tạo nên hình chóp nhọn (hiệu ứng mái nhà).



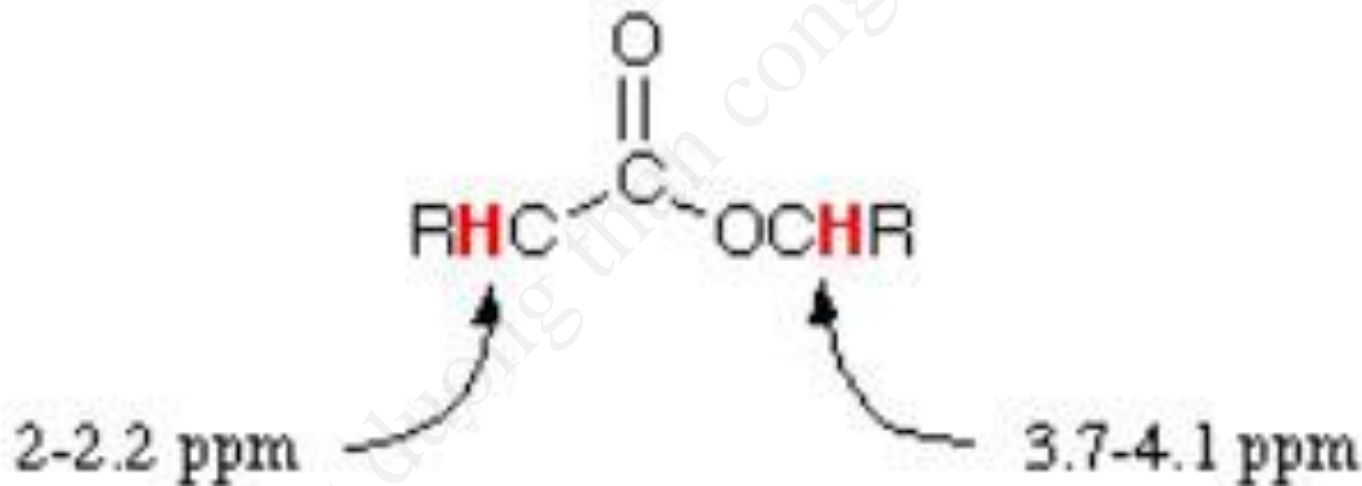
- Hiện tượng này hay gặp trong các hợp chất chứa nối đôi hoặc trong nhân thơm.



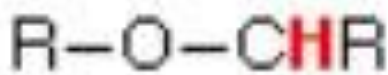




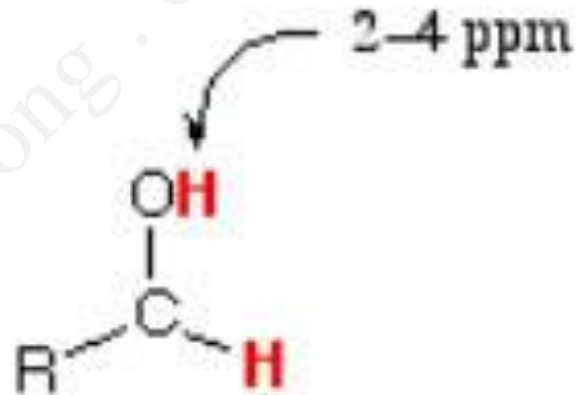
**2 - 2,7 ppm: nhóm tại vị trí này liên kết  
với nhóm carbonyl**



## 3,7 - 4,1 ppm: nhóm tại vị trí này liên kết với nhóm oxygen

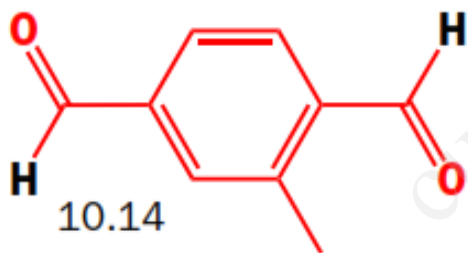
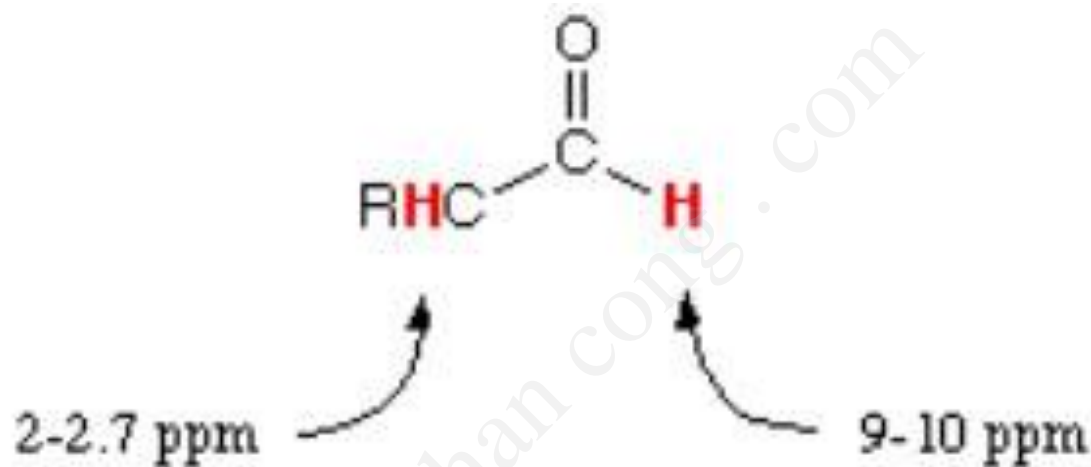


3.3-4 ppm

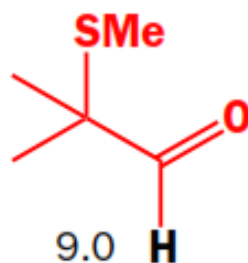


3.4-4 ppm

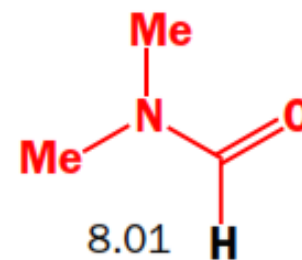
## 9 - 10 ppm: nhóm aldehyde



an aromatic aldehyde

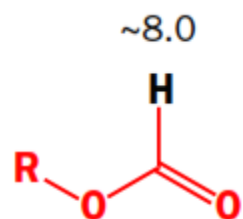


an aliphatic aldehyde

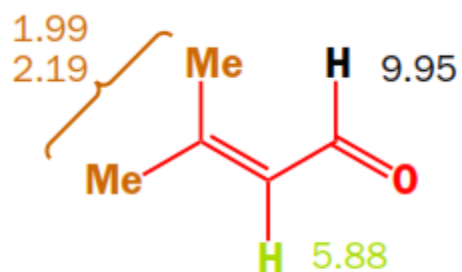


DMF

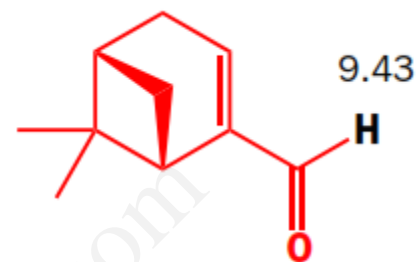




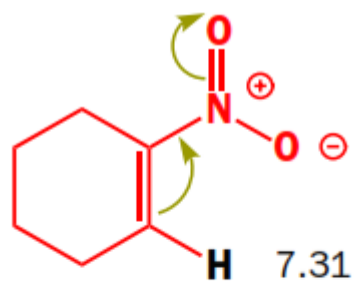
a formate ester



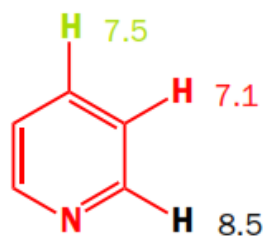
3-methylbut-2-enal



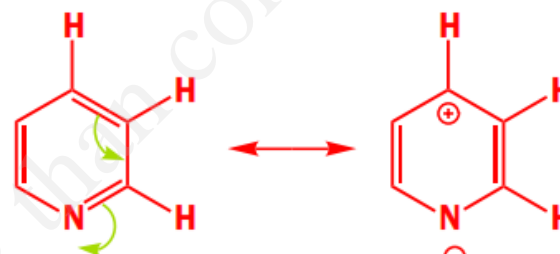
myrtenal



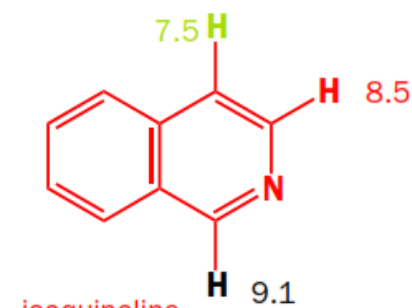
electron-deficient  
nitroalkene



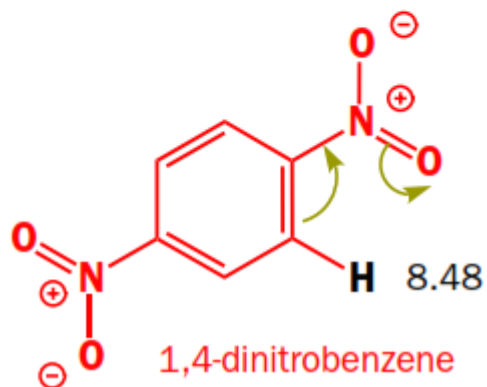
pyridine



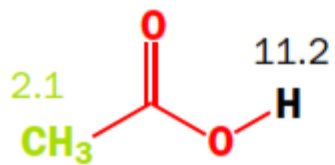
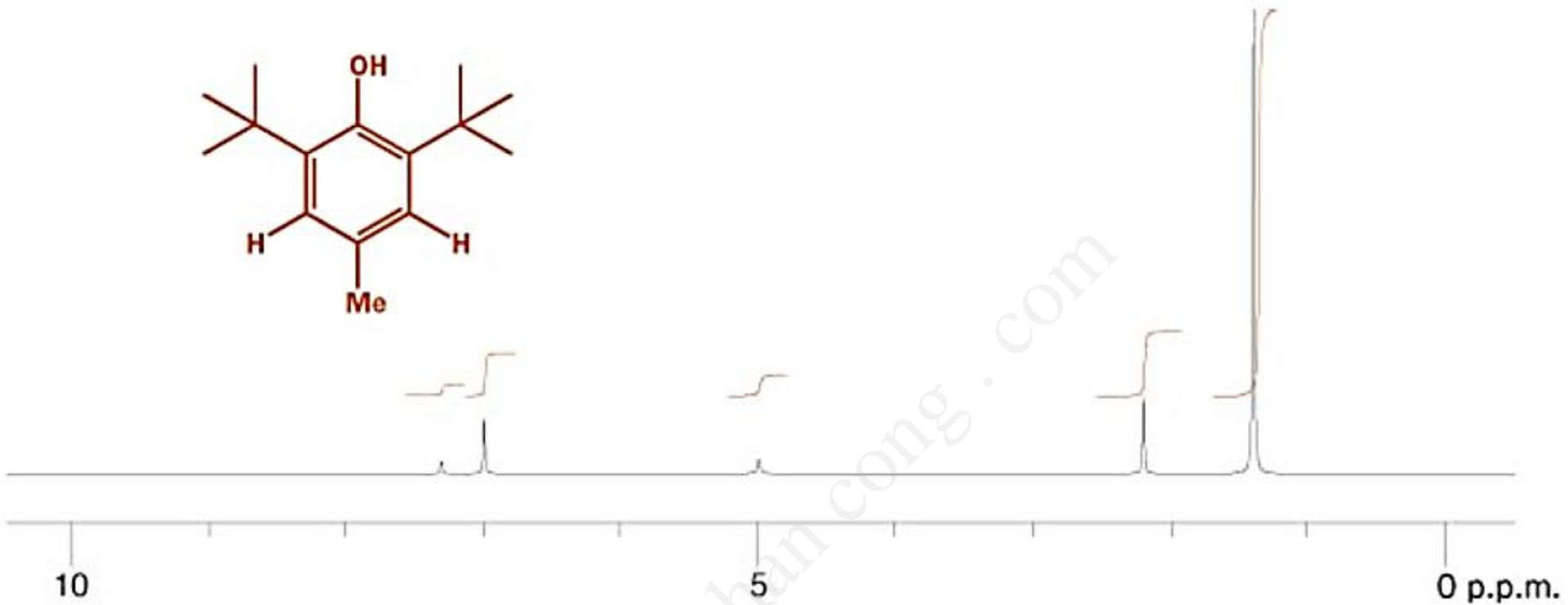
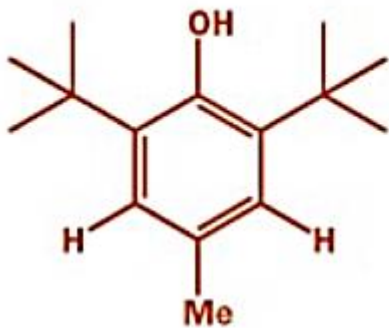
conjugation in pyridine



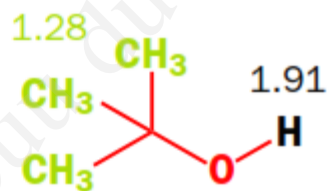
isoquinoline



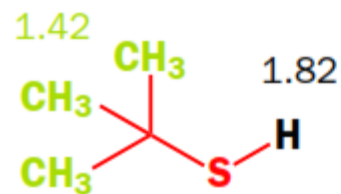
1,4-dinitrobenzene



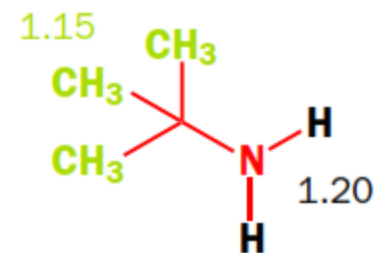
acetic acid



*t*-BuOH in  $\text{CDCl}_3$



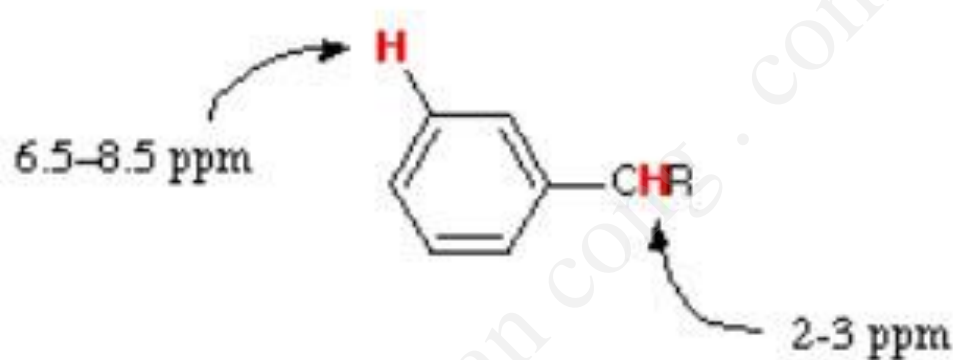
*t*-BuSH in  $\text{CDCl}_3$



*t*-BuNH<sub>2</sub> in  $\text{CDCl}_3$

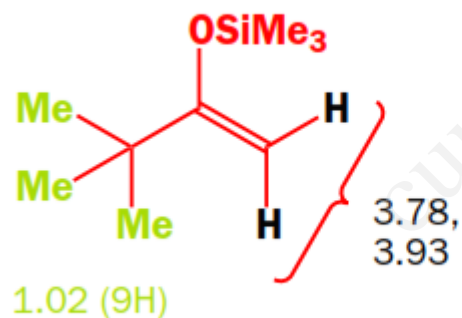
# 6,5 - 8,5 ppm: Aromatic

## 2,2 - 3 ppm: H của nhóm gắn vào Aromatic

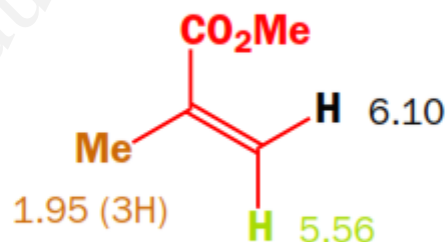


### alkene

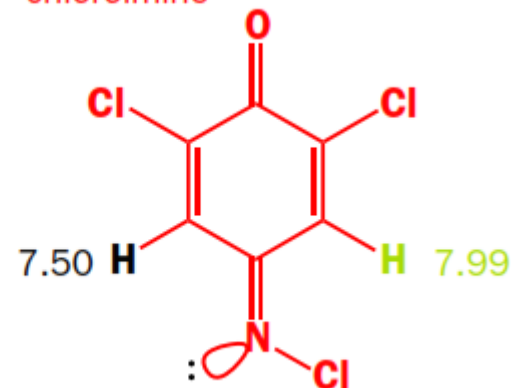
silyl enol ether



unsaturated ester

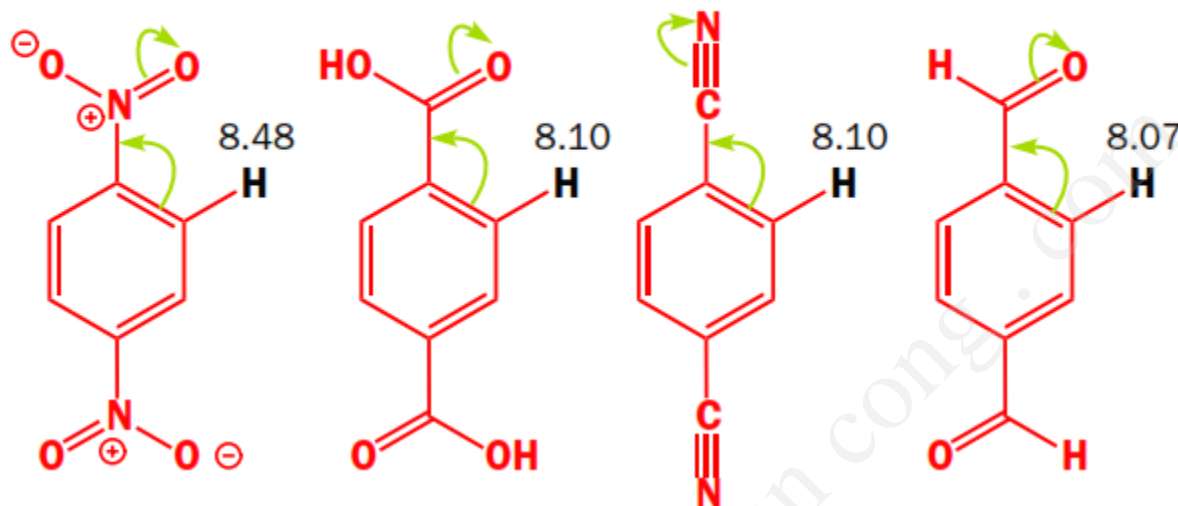


chloroimine

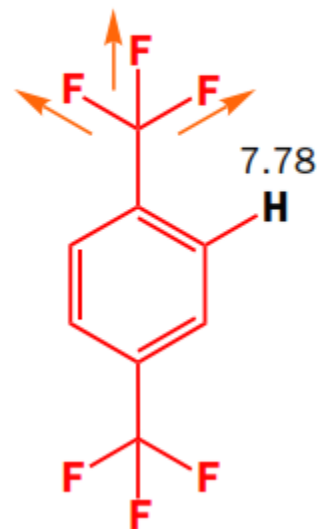


## electron-withdrawing groups

by conjugation

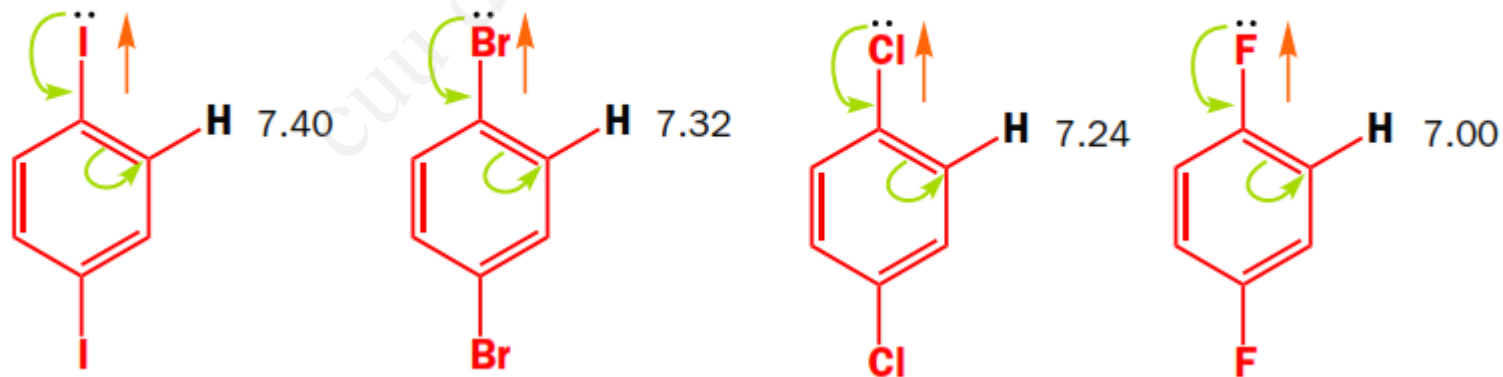


by inductive effect



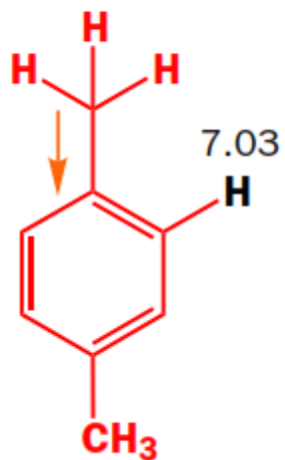
## electron-donating and -withdrawing groups

balance between withdrawal by inductive effect and donation of lone pairs by conjugation

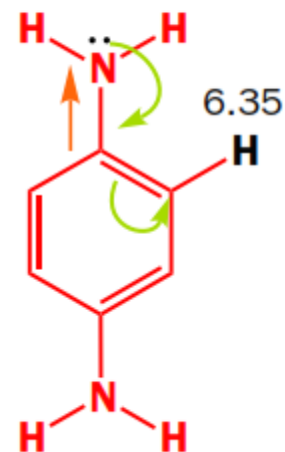
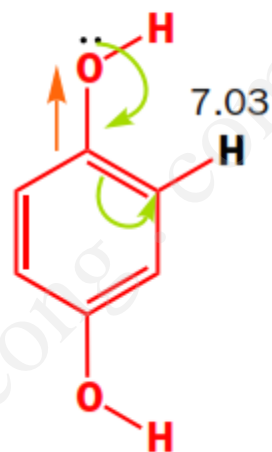
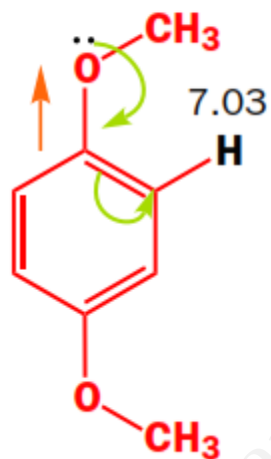


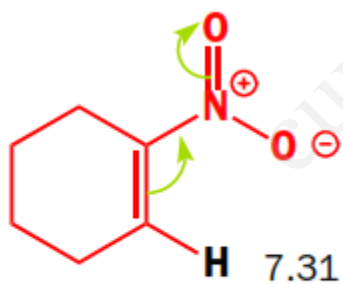
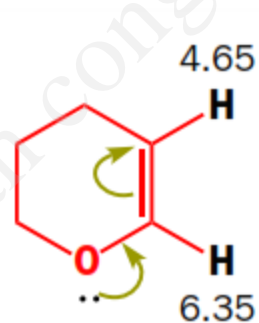
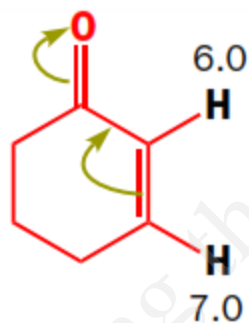
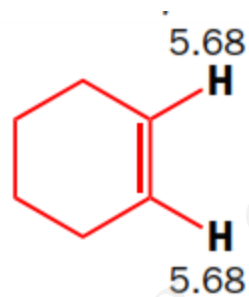
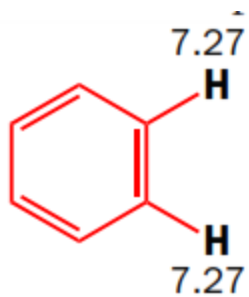
## electron-donating groups

by inductive effect

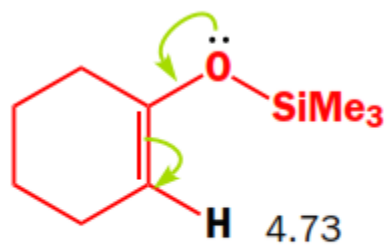


balance between withdrawal by inductive effect and donation of lone pairs by conjugation; electron donation wins:

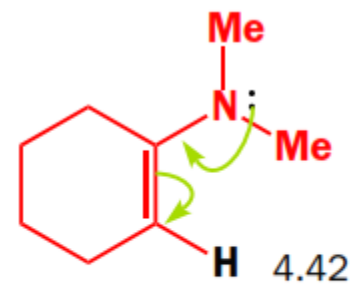




electron-deficient  
nitroalkene

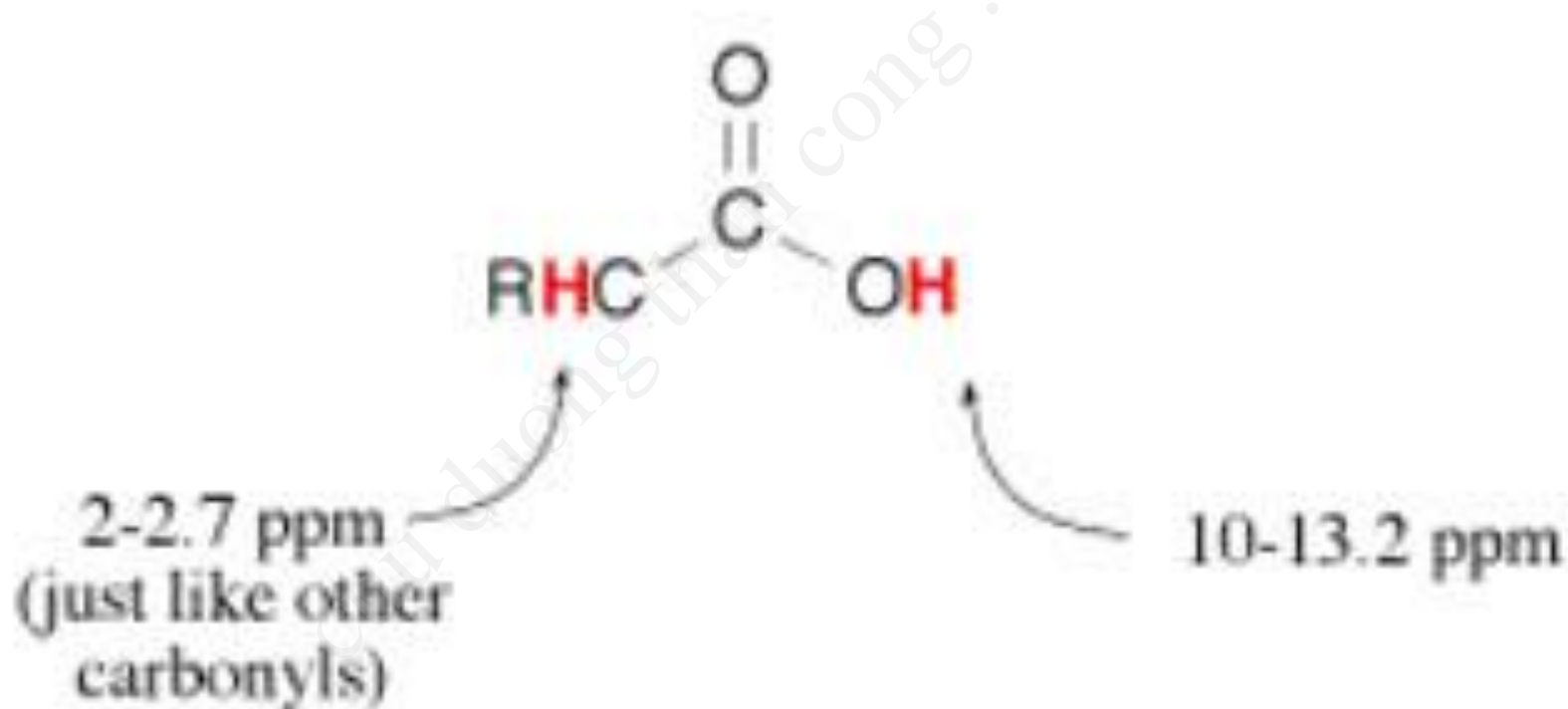


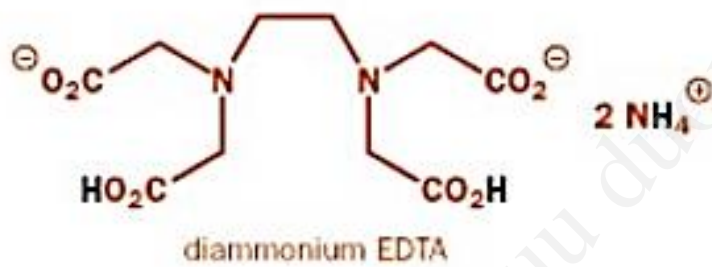
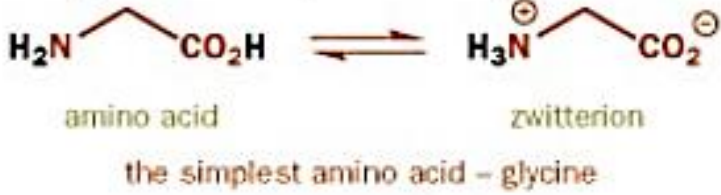
electron-rich  
silyl enol ether



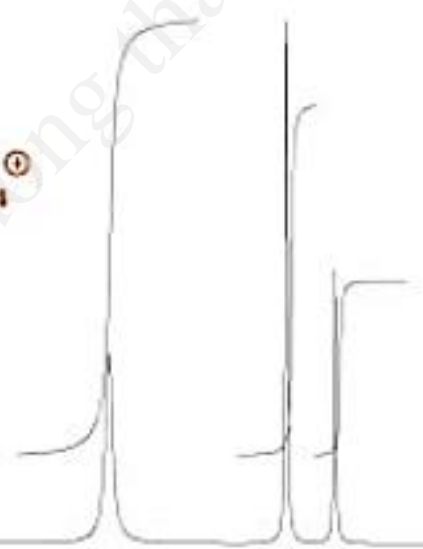
electron-rich  
enamine

## 10 - 13,2 ppm: acid





$2 \text{NH}_4^+$



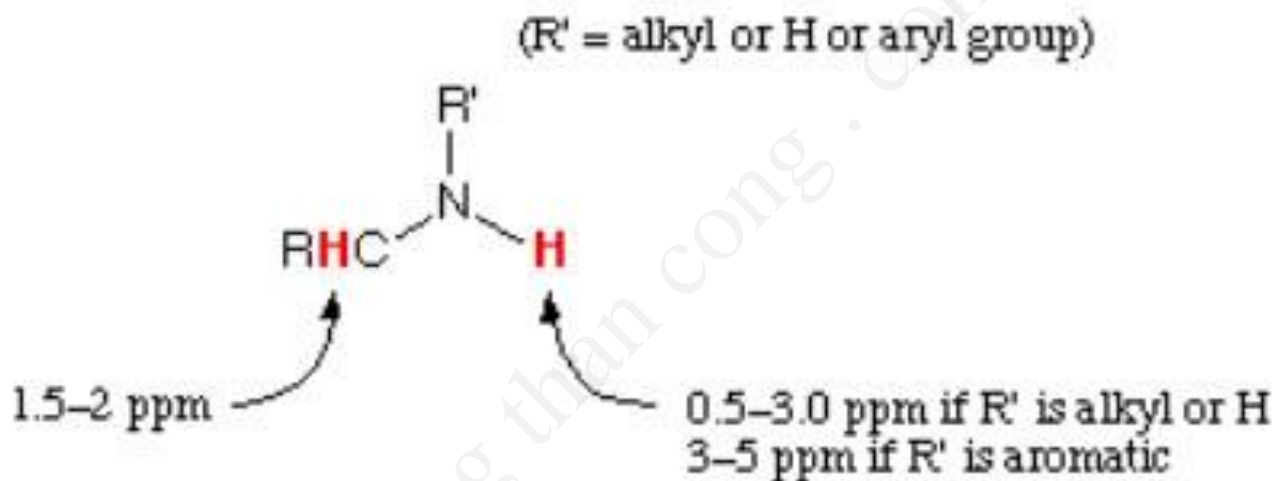
5

0 p.p.m.

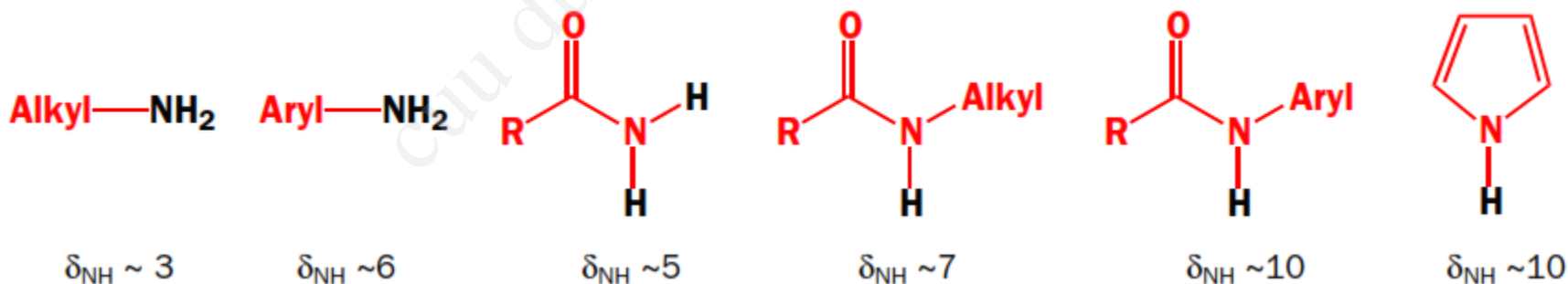


# 0,5 - 3 ppm: amin aliphatic

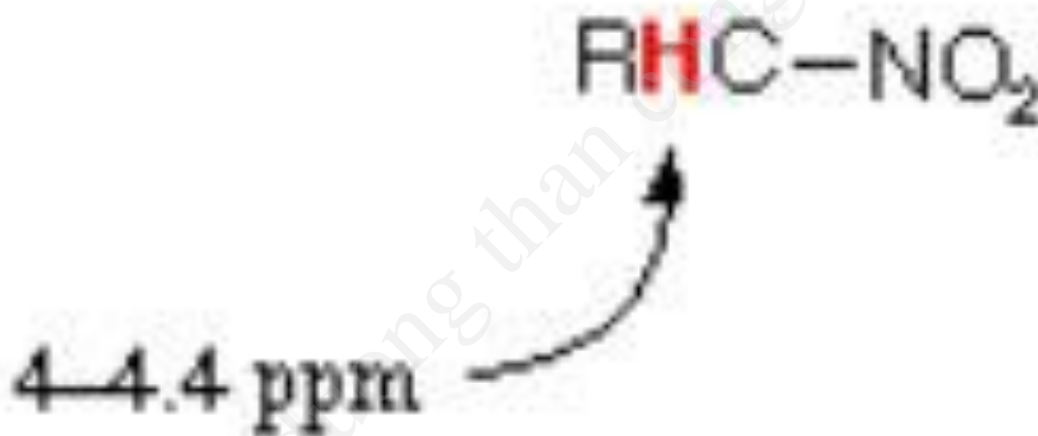
## 3 - 5 ppm: amin Aromatic



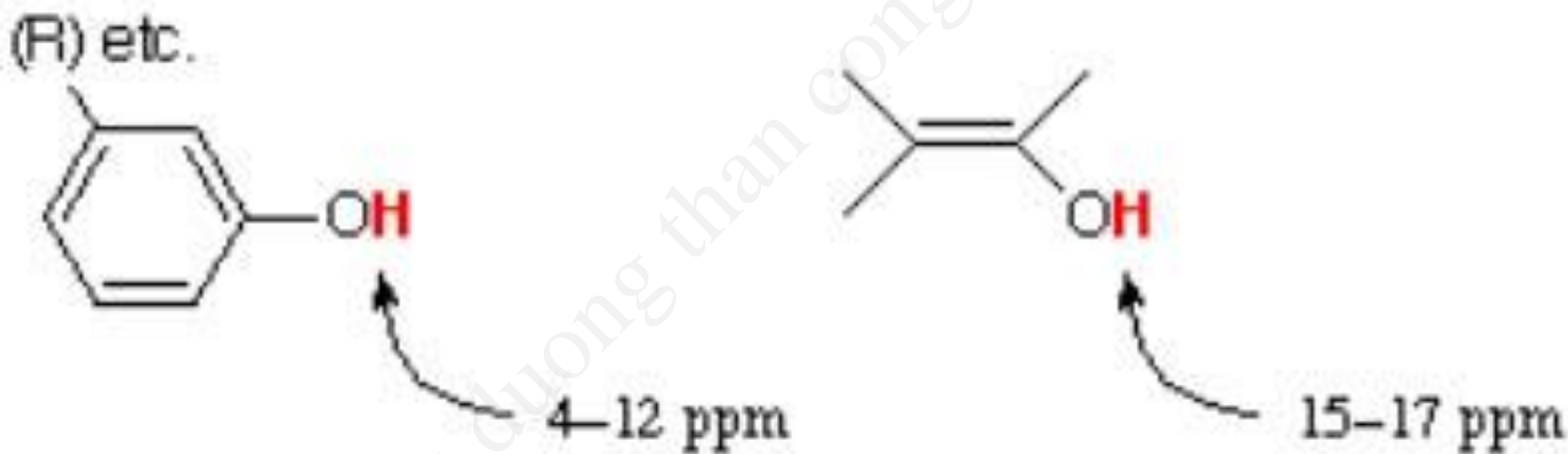
chemical shifts of NH protons



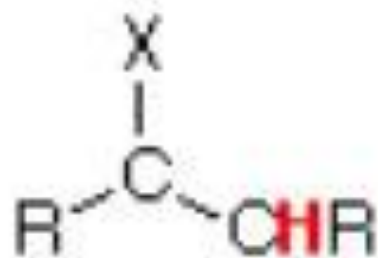
## 4 - 4,4ppm: H của nhóm gắn với NO<sub>2</sub>



## 4 - 12ppm: H của rượu



# Alkyl Halides








X = Cl 3–4 ppm  
F, 4–4.5 ppm  
Br 2.5–4 ppm  
I 2–4 ppm

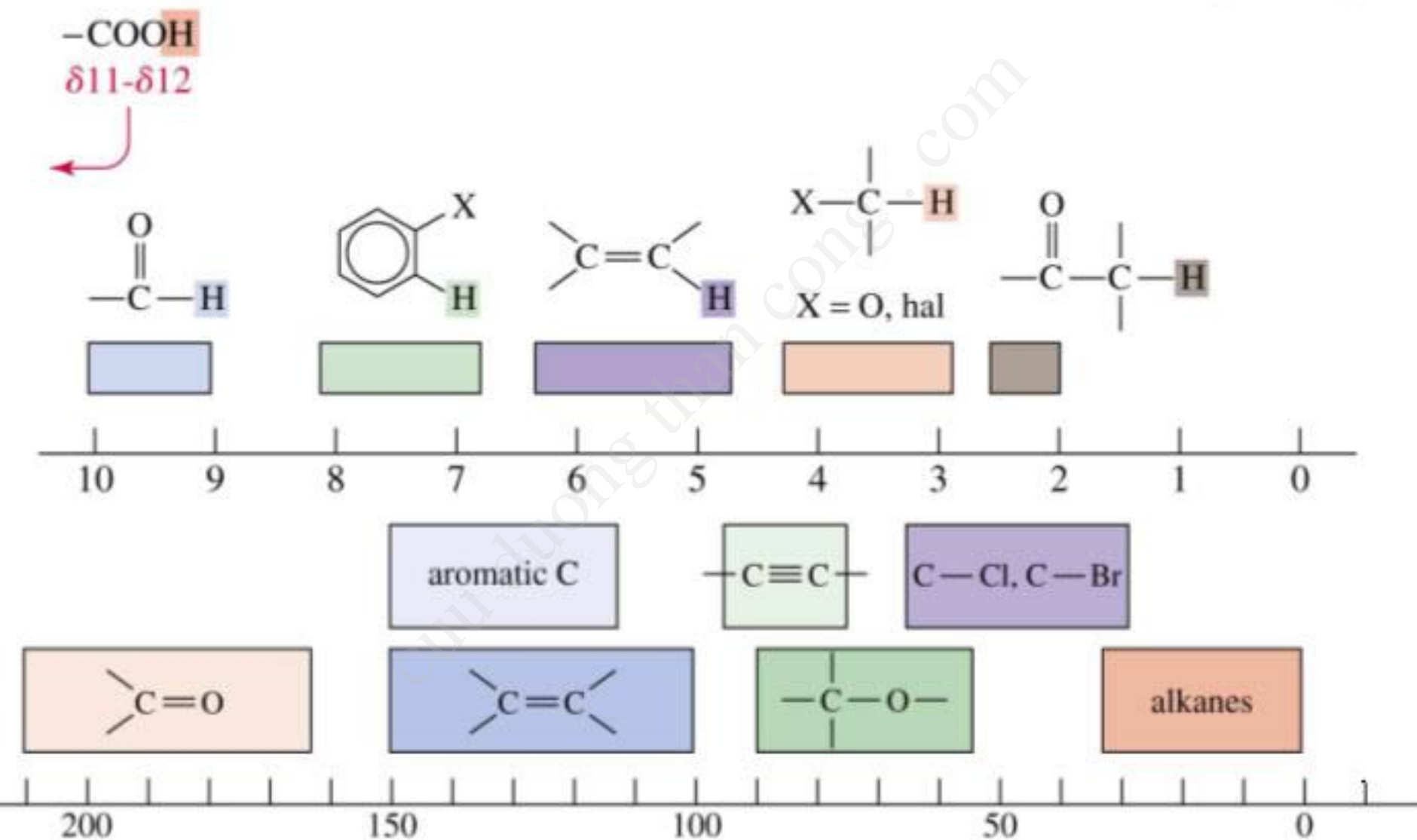
# Phổ $^{13}\text{C}$ - NMR

- Nếu như phổ  $^1\text{H}$ -NMR cho các tín hiệu của các loại H thì  $^{13}\text{C}$ -NMR cho các tín hiệu của các loại C vì thế với các chất hữu cơ kết hợp 2 phổ này có thể xác định được cấu trúc của hầu hết các chất.

# Bảng tóm tắt độ dịch chuyển hóa học trong phổ $^{13}\text{C}$ -NMR

Type of Carbon	Chemical Shift ( $\delta$ )	Type of Carbon	Chemical Shift ( $\delta$ )
$\text{RCH}_3$	10-40		110-160
$\text{RCH}_2\text{R}$	15-55		160 - 180
$\text{R}_3\text{CH}$	20-60		165 - 180
$\text{RCH}_2\text{I}$	0-40		165 - 185
$\text{RCH}_2\text{Br}$	25-65		180 - 215
$\text{RCH}_2\text{Cl}$	35-80		
$\text{R}_3\text{COH}$	40-80		
$\text{R}_3\text{COR}$	40-80		
$\text{RC}\equiv\text{CR}$	65-85		
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	100-150		

# Tổng quan so sánh giữa $^1\text{H}$ -NMR với



# Hướng dẫn Giải Phổ IR-NMR

- Phổ hồng ngoại (FT-IR) và phổ cộng hưởng từ hạt nhân ( $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR) được coi là 2 công cụ cơ bản nhất để thực hiện phép xác định cấu trúc các hợp chất hữu cơ.
- Các bước thực hiện việc giải 1 bài tập về phổ với công thức tổng quát cho trước:



# BUỚC 1. Tính **độ không bão hòa** (degree of unsaturation - DU) từ trong công thức tổng quát để xem trong phân tử có bao nhiêu vòng, bao nhiêu liên kết đôi.

Giả sử ta có 1 công thức là  $C_nH_mX_i$

- Nếu X là Halogens thì coi X là H

$$\Rightarrow C_nH_{m+i}$$

- Nếu X là O, S thì bỏ

$$\Rightarrow C_nH_m$$

- Nếu X là N thì trừ đi H tương ứng

$$\Rightarrow C_nH_{m-i}$$

$$\text{DU} = n - m/2 + 1$$

**VD:**  $C_5H_{10}O \Rightarrow DU = 5 - 10/2 + 1 = 1$

$C_8H_{11}N \Rightarrow DU = 8 - 10/2 + 1 = 4$

**NẾU:**  $DU = 1$  có thể có 1 LK đôi hoặc vòng

$DU = 2$  có thể có 2 LK đôi, 2 vòng, 1 LK ba hoặc 1 LK đôi + 1 vòng

$DU = 3$  có thể có 3 LK đôi, 3 vòng, 1 LK đôi + 2 vòng, 2 LK đôi + 1 vòng, 1 LK ba + 1 LK đôi hoặc 1 LK ba + 1 vòng

$DU = 4$  nghĩ ngay tới vòng benzen

$DU = 5$  có thể là vòng benzen + 1 LK đôi hoặc vòng benzen + 1 vòng

$DU = 6$  có thể là vòng benzen + 2 LK đôi hoặc 2 vòng hoặc 1 LK ba hoặc 1 LK đôi + 1 vòng.

## **BƯỚC 2. Nhìn vào phổ IR tại vùng số sóng lớn hơn $1500\text{cm}^{-1}$**

Kết hợp các dữ kiện có từ công thức tổng quát, DU và phổ IR: **nếu**

- có 1 liên kết đôi và nguyên tố O có thể nghĩ tới nhóm carbonyl
- không có liên kết đôi mà lại có O thì có thể nghĩ tới ether hoặc rượu

## **BƯỚC 3. Sử dụng phổ NMR để xác định các liên kết trong phân tử**

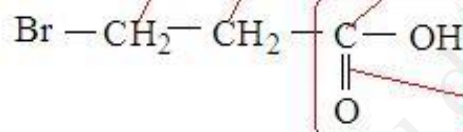
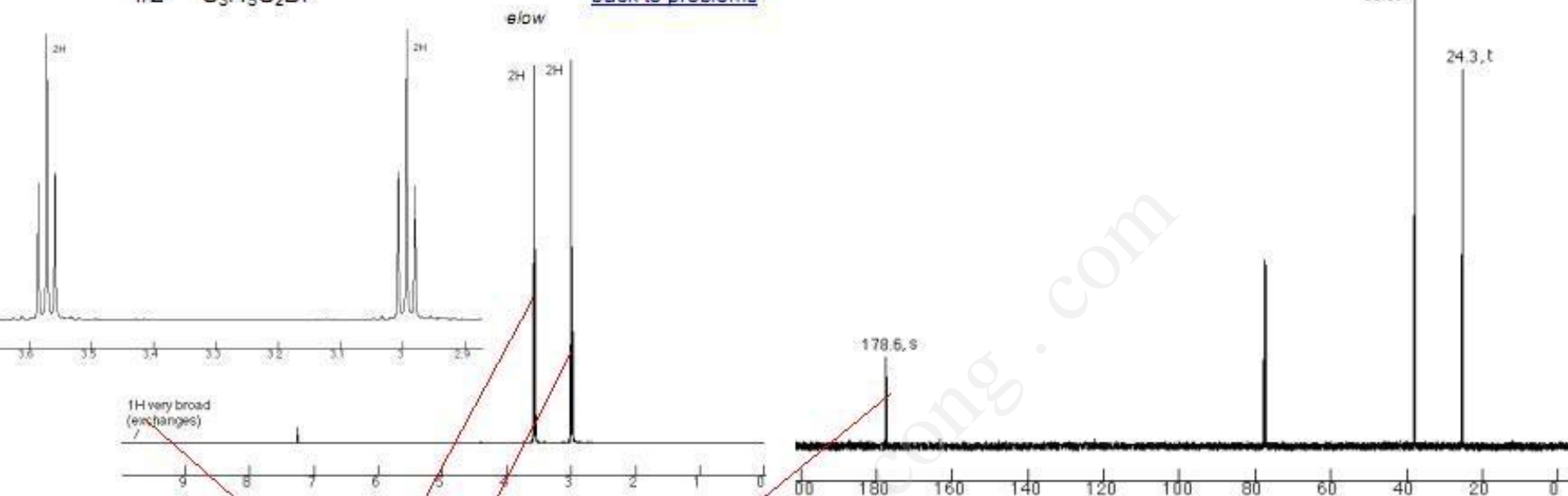
Từ các nhóm chức xác định ở bước 2, viết cấu trúc phân tử và dựa vào phổ NMR để đánh giá xem công thức đã hợp lý chưa

## **BƯỚC 4. Kiểm tra số O, C, H, Hal... xem đã phù hợp với công thức tổng quát chưa**

Kiểm tra hóa trị các nguyên tố đã phù hợp chưa, nếu chưa đúng, viết cấu trúc phân tử khác và kiểm tra lại.

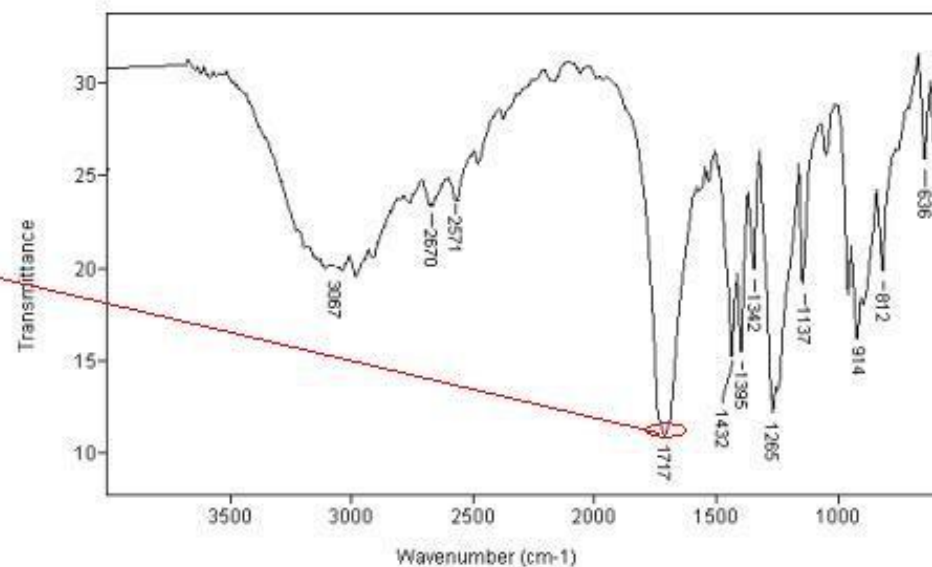
#2 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Br

[back to problems](#)



#2 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Br

[back to problems](#)

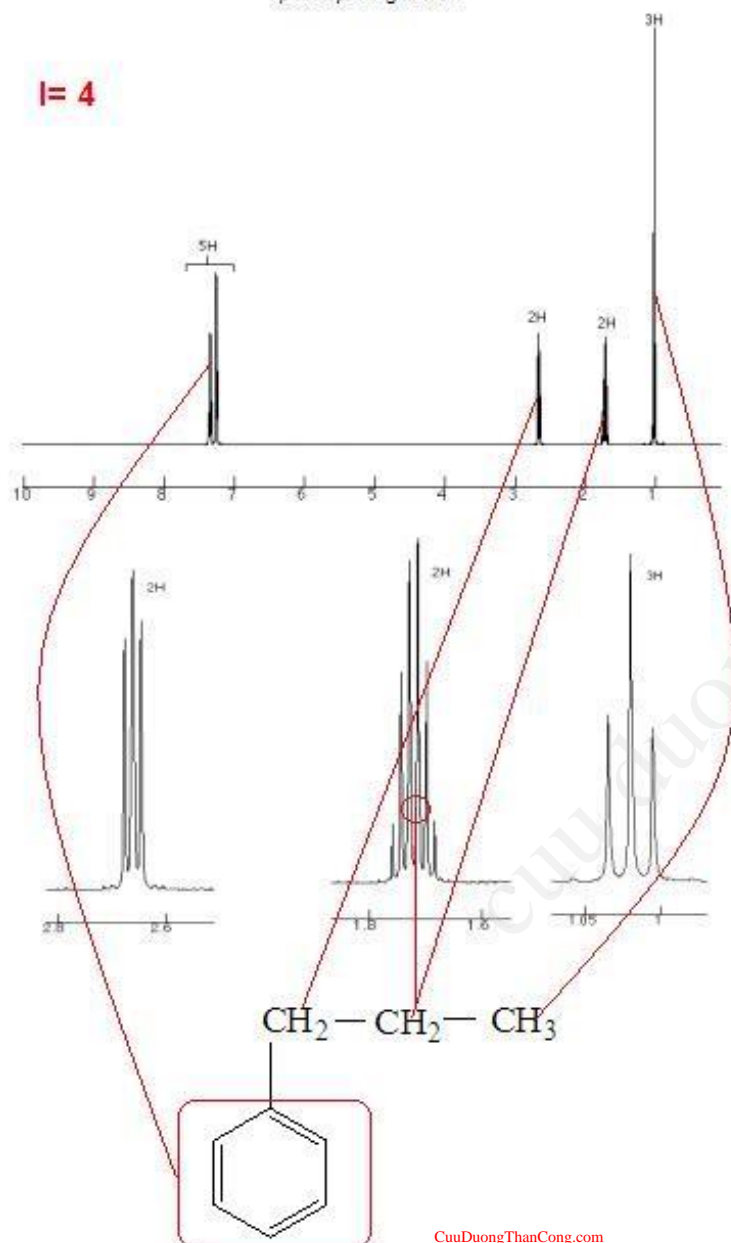


#3 C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>

[back to problems](#)

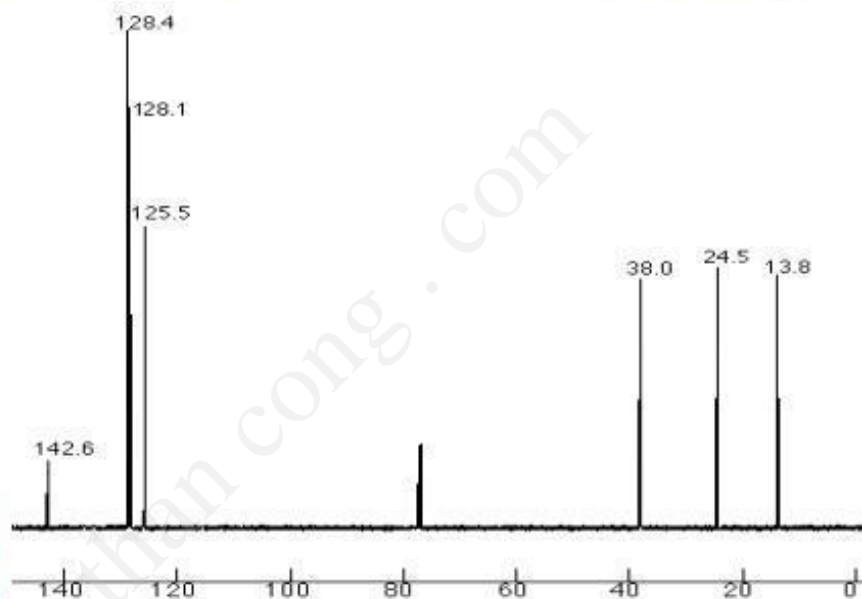
peaksplitting below

I = 4



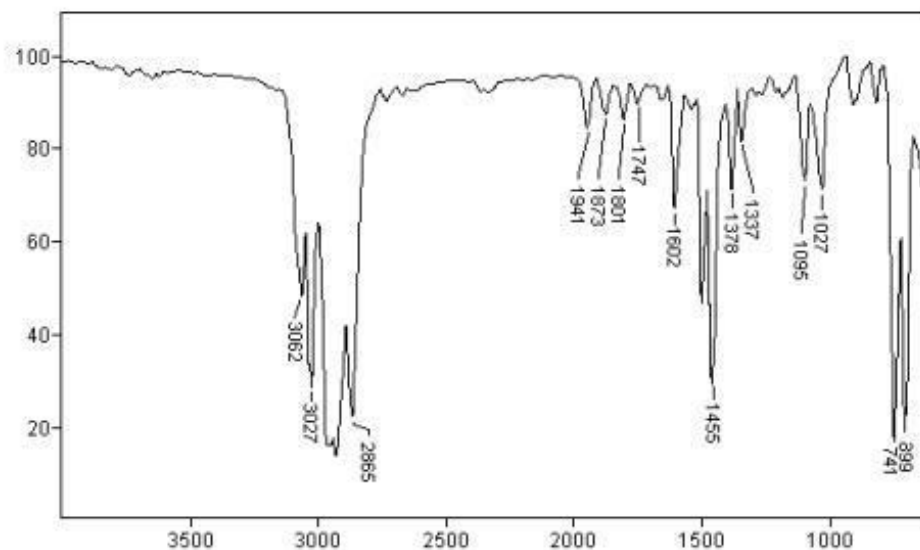
#3 C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>

[back to problems](#)



#3 C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>

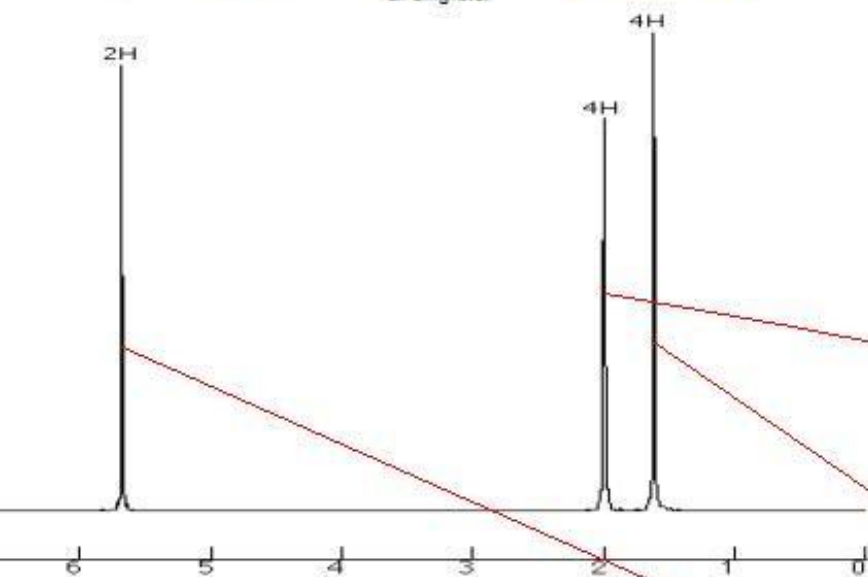
[back to problems](#)



#4 C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>

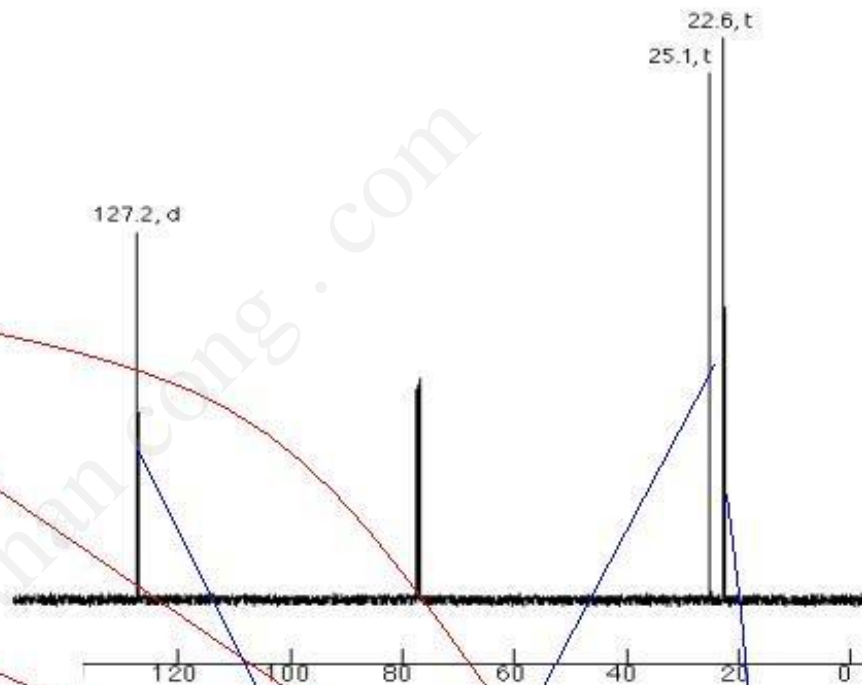
all singlets!

[back to problems](#)



#4 C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>

[back to problems](#)



#4 C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>

[back to problems](#)

