

TRƯỜNG ĐẠI HỌC NÔNG LÂM THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH
KHOA CÔNG NGHỆ HÓA HỌC VÀ THỰC PHẨM



ThS. Nguyễn Thị Ngọc Lan

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHỔ PHÂN TÍCH
CẤU TRÚC PHÂN TỬ

MỤC LỤC

CHƯƠNG 1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA CÁC PHƯƠNG PHÁP PHỔ	1
1.1. Bức xạ điện từ.....	1
1.2. Sự tương tác giữa bức xạ điện từ và phân tử.....	2
1.2.1. Sự thay đổi trạng thái năng lượng của phân tử khi hấp thụ bức xạ	2
1.2.2. Định luật Lambert-Beer.....	3
1.2.3. Biểu diễn phổ hấp thụ phân tử.....	4
CHƯƠNG 2. PHỔ TỬ NGOẠI-KHẢ KIẾN	7
2.1. Một số thuật ngữ.....	7
2.2. Các mức năng lượng của electron và sự chuyển mức năng lượng	8
2.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến cực đại hấp thụ λ_{\max} và cường độ hấp thụ ϵ_{\max}	11
2.4. Ứng dụng phổ tử ngoại-khả kiến	11
CHƯƠNG 3. PHỔ HỒNG NGOẠI (INFRARED SPECTROSCOPY)	13
3.1. Giới thiệu về phổ hồng ngoại	13
3.2. Thiết bị nghiên cứu phổ hồng ngoại	13
3.3. Dao động của phân tử.....	14
3.4. Phương pháp nghiên cứu phổ hồng ngoại	19
CHƯƠNG 4. PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN.....	30
4.1. Điều kiện cộng hưởng	30
4.2. Độ dịch chuyển hóa học	31
4.3. Cường độ tích phân của mũi cộng hưởng trong phổ $^1\text{H-NMR}$	32
4.4. Độ dịch chuyển hóa học của proton một số hợp chất hữu cơ.....	32
4.5. Tương tác <i>spin-spin</i> trong phổ $^1\text{H-NMR}$	34
4.6. Hằng số ghép	37
4.7. Phổ cộng hưởng từ $^{13}\text{C-NMR}$	39
4.8. Phổ NMR hai chiều (2D-NMR)	42
4.8.1. Phổ tương quan proton-proton (phổ COSY)	42
4.8.2. Phổ HSQC và HMQC	44
4.8.3. Phổ HMBC	44

CHƯƠNG 5. PHỔ KHỐI LƯỢNG (MASS SPECTROSCOPY).....	53
5.1. Nguyên tắc chung và khối phổ đồ	53
5.2. Các phương pháp ion hóa	54
5.2.1. Phương pháp ion hóa bằng va chạm điện tử (electron impact-EI)	54
5.2.2. Phương pháp ion hóa hóa học (chemical ionization-CI)	54
5.2.3. Phương pháp bắn phá nguyên tử nhanh (fast atom bombardment-FAB).....	55
5.2.4. Phương pháp ion hóa bằng cách phun ion (electrospray ionization-ESI)	55
5.3. Phân loại các ion.....	56
5.3.1. Ion phân tử.....	56
5.3.2. Ion đồng vị.....	56
5.3.3. Ion mảnh	58
5.4. Nguyên tắc phân mảnh	59
5.4.1. Sự phân mảnh do phân cắt một liên kết đơn	59
5.4.2. Sự phân mảnh do phân cắt hai liên kết đơn.....	60
5.5. Khối phổ một số loại hợp chất hữu cơ.....	61
5.5.1. Alkan	61
5.5.2. Alken	62
5.5.3. Alkin	63
5.5.4. Aren	63
5.5.5. Dẫn xuất halogen	65
5.5.6. Alcol, phenol	65
5.5.7. Aldehyd, keton	67
5.5.8. Acid carboxylic.....	69
5.5.9. Ester.....	70
5.5.10. Amin	71

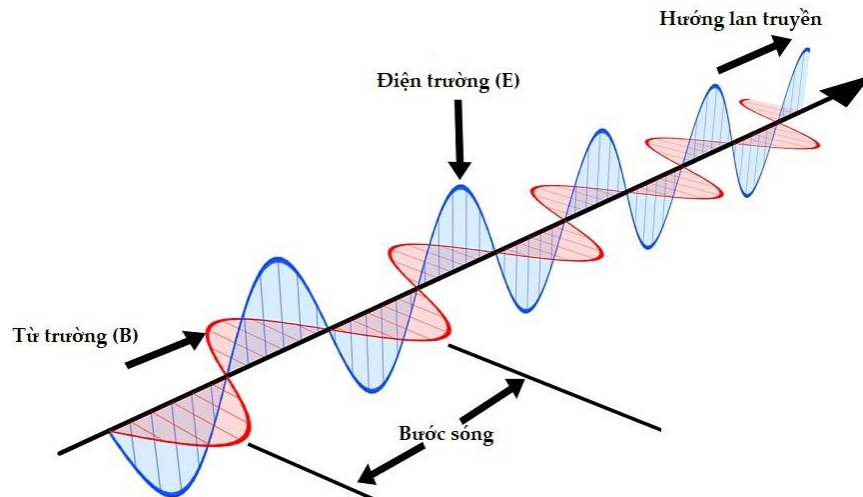
CHƯƠNG 1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA CÁC PHƯƠNG PHÁP PHỔ



1.1. Bức xạ điện từ

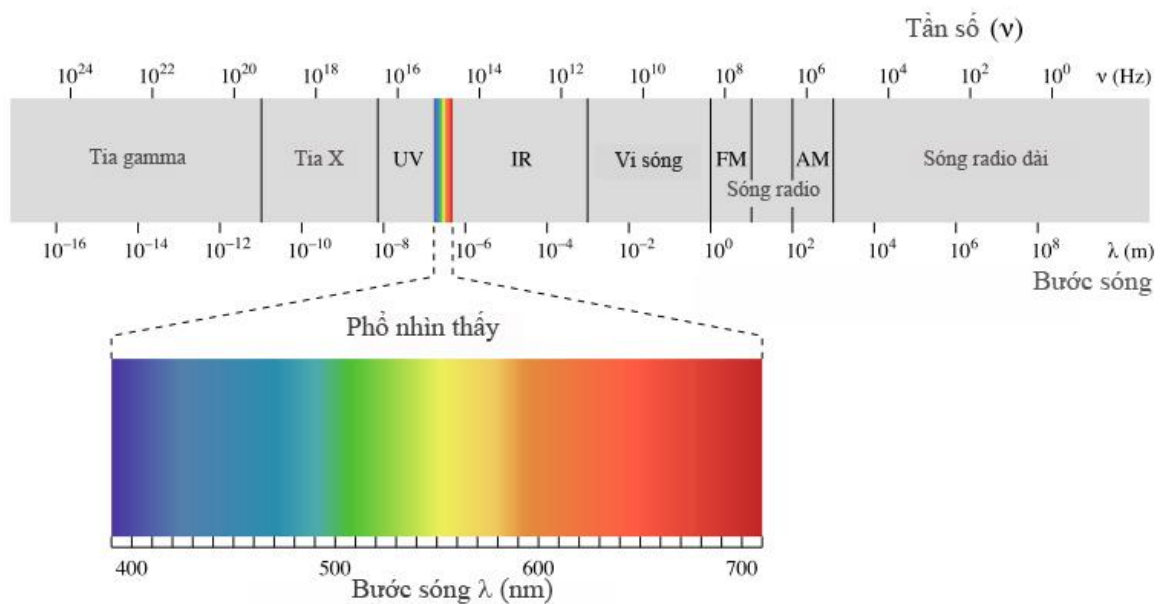
Sóng điện từ được sinh ra từ một từ trường và một điện trường biến đổi có cùng tần số nhưng có hướng vuông góc với nhau và vuông góc với phương truyền sóng.

Từ trường và điện trường đều là các sóng dao động hình sin dọc theo phương truyền sóng



Hình 1.1: Sự lan truyền sóng điện từ hình sin

Bức xạ điện từ bao gồm: ánh sáng thấy được, các tia tử ngoại, tia hồng ngoại, tia X, sóng radio,... Các loại bức xạ điện từ chỉ khác nhau về độ dài sóng (bước sóng). Ví dụ bức xạ có độ dài sóng cỡ $10^{-2} - 10^{-4}$ cm được gọi là bức xạ hồng ngoại, bức xạ có độ dài cỡ km – cm gọi là sóng radio, còn ánh sáng thấy được (ánh sáng khả kiến) chính là bức xạ có độ dài sóng 396 – 760 nm.



Hình 1.2: Phổ bức xạ điện từ

Thuyết sóng và thuyết hạt cho thấy bức xạ điện từ có bản chất hai mặt vừa có tính chất hạt vừa có tính chất sóng.

Bản chất sóng thể hiện ở hiện tượng nhiễu xạ và giao thoa. Các sóng này lan truyền trong không gian với các đặc trưng sau:

- Bước sóng (λ): là khoảng cách giữa hai đầu mút của một sóng. Bức xạ điện từ khác nhau sẽ có độ dài bước sóng khác nhau và đặc trưng cho mỗi sóng. Các đơn vị đo độ dài sóng thường dùng: m, cm, nm, Å,... (1 nm = 10^{-9} m; 1 Å = 10^{-10} m).
- Vận tốc truyền sóng hay vận tốc ánh sáng ($c = 3.0 \times 10^8$ m/s).
- Tần số (ν): Số dao động mà bức xạ điện từ thực hiện trong một đơn vị thời gian (giây). Đơn vị đo tần số là Hertz (Hz) và các bội số là KHz (1 KHz = 10^3 Hz), MHz (1 MHz = 10^6 Hz).
- Số sóng ($\bar{\nu}$): Số dao động trong một đơn vị độ dài (cm). Đơn vị của số sóng thường là cm^{-1} .

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Sau một đơn vị thời gian có ν dao động, mỗi dao động truyền được một quãng đường là λ , do đó quãng đường mà sóng đi được trong một đơn vị thời gian (vận tốc truyền sóng) $c = \lambda \times \nu$.

Bản chất hạt thể hiện việc bức xạ điện từ cũng mang năng lượng. Các dạng bức xạ khác nhau sẽ có các năng lượng khác nhau, có công thức tính như sau:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Trong đó h là hằng số Plank, $h = 6.63 \times 10^{-34}$ Js

Năng lượng E được đo bằng đơn vị eV, kcal/mol, cal/mol

1.2. Sự tương tác giữa bức xạ điện từ và phân tử

1.2.1. Sự thay đổi trạng thái năng lượng của phân tử khi hấp thụ bức xạ

Ở trạng thái bình thường, trạng thái năng lượng của phân tử là tổng các dạng năng lượng: năng lượng điện tử (chuyển động của các điện tử quanh hạt nhân), năng lượng dao động (năng lượng do những dao động gây bởi tương tác giữa các nguyên tử trong phân tử), năng lượng quay (do sự quay của các phân tử chung quanh trục nào đó của nó).

Khi các bức xạ điện từ tương tác với các phân tử vật chất, có thể xảy ra theo hai khả năng: trạng thái năng lượng của phân tử thay đổi hoặc không thay đổi. Khi có sự thay đổi năng lượng thì phân tử có thể hấp thụ hoặc bức xạ năng lượng. Nếu gọi trạng thái năng lượng ban đầu của phân tử là E_1 , sau khi tương tác là E_2 thì có thể viết: $\Delta E = E_2 - E_1$

$\Delta E = 0$: năng lượng phân tử không thay đổi khi tương tác với bức xạ điện từ.

$\Delta E > 0$: phân tử hấp thụ năng lượng.

$\Delta E < 0$: phân tử bức xạ năng lượng.

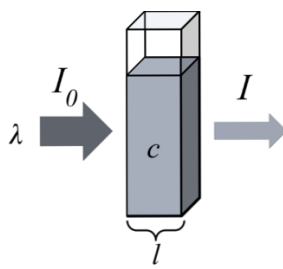
Theo thuyết lượng tử thì các phân tử và bức xạ điện từ trao đổi năng lượng với nhau không phải bất kỳ và liên tục mà có tính chất gián đoạn. Phân tử chỉ hấp thụ hoặc bức xạ 0, 1, 2, 3...n lần lượng tử h.v. Khi phân tử hấp thụ hoặc bức xạ sẽ làm thay đổi cường độ của bức xạ điện từ nhưng không làm thay đổi năng lượng của bức xạ điện từ, bởi vì cường độ bức xạ điện từ xác định bằng mật độ các hạt photon có trong chùm tia còn năng lượng của bức xạ điện từ lại phụ thuộc vào tần số ν của bức xạ. Vì vậy, khi chiếu một chùm bức xạ điện từ với một tần số duy nhất đi qua môi trường vật chất thì sau khi đi qua năng lượng của bức xạ không hề thay đổi mà chỉ có cường độ của bức xạ thay đổi.

Khi các phân tử hấp thụ năng lượng từ bên ngoài có thể dẫn đến các quá trình thay đổi trong phân tử (quay, dao động, kích thích electron phân tử...) hoặc trong nguyên tử (cộng hưởng *spin* electron, cộng hưởng từ hạt nhân).

Mỗi một quá trình như vậy đều đòi hỏi một năng lượng $\Delta E > 0$ nhất định đặc trưng cho nó, nghĩa là đòi hỏi bức xạ điện từ có một tần số riêng. Vì thế khi chiếu một chùm bức xạ điện từ với các tần số khác nhau vào thì các phân tử chỉ hấp thụ được các bức xạ điện từ có tần số đúng bằng các tần số trên để xảy ra các quá trình biến đổi trong phân tử như trên. Do sự hấp thụ chọn lọc này mà khi chiếu chùm bức xạ điện từ với một dải tần số khác nhau đi qua môi trường vật chất thì sau khi đi qua, chùm bức xạ này sẽ bị mất đi một số bức xạ có tần số xác định nghĩa là các tia này đã bị phân tử hấp thụ.

1.2.2. Định luật Lambert-Beer

Khi bức xạ truyền qua một môi trường vật chất, nó bị hấp thụ một phần, biên độ sóng giảm đi, cường độ của nó ban đầu I_0 sẽ bị giảm đi chỉ còn là I .



Cường độ bức xạ không liên quan gì đến năng lượng của nó. Năng lượng của bức xạ chỉ phụ thuộc vào tần số ($E = h \times \nu$) và được xem như năng lượng của các hạt photon riêng biệt hợp thành bức xạ đó. Theo thuyết hạt, cường độ bức xạ được xác định bởi số hạt photon. Chùm tia bức xạ mạnh (cường độ lớn) thì ứng với dòng photon dày đặc. Khi bức xạ đi qua chất hấp thụ thì một số nào đó trong những hạt photon bị giữ lại, mật độ dòng photon sẽ giảm đi, tia đi qua sẽ có cường độ nhỏ đi. Trong các phương pháp phổ nghiệm, để đo cường độ hấp thụ, người ta thường so sánh cường độ của tia bức xạ trước và sau khi đi qua chất hấp thụ (I_0 và I). Để biểu diễn cường độ hấp thụ người ta dùng các đại lượng sau:

$$\% \text{ Hấp thụ} = \frac{I_0 - I}{I_0} \times 100$$

$$\text{Độ truyền quang } T = \frac{I}{I_0}$$

$$\% \text{ Độ truyền quang} = \frac{I}{I_0} \times 100$$

Đối với một bức xạ nhất định, chất được gọi là hấp thụ mạnh (cường độ hấp thụ lớn) khi % hấp thụ có giá trị lớn, còn độ truyền qua thì có giá trị nhỏ. Theo định luật hấp thụ bức xạ (Định luật Lambert – Beer), khi hấp thụ tia đơn sắc, đối với một dung dịch đã cho, mật độ quang (độ hấp thụ) phụ thuộc vào nồng độ chất hấp thụ. Để đặc trưng cho cường độ hấp thụ người ta hay dùng đại lượng $\lg(I_0/I)$ gọi là mật độ quang (optical density, ký hiệu là D) hoặc độ hấp thụ (absorbance, ký hiệu là A). Theo định luật hấp thụ bức xạ thì cường độ hấp thụ được tính theo biểu thức:

$$A = \lg(I_0/I) = \epsilon l C$$

Trong đó:

l: chiều dày của lớp chất hấp thụ (cm)

C: nồng độ chất hấp thụ (mol/l)

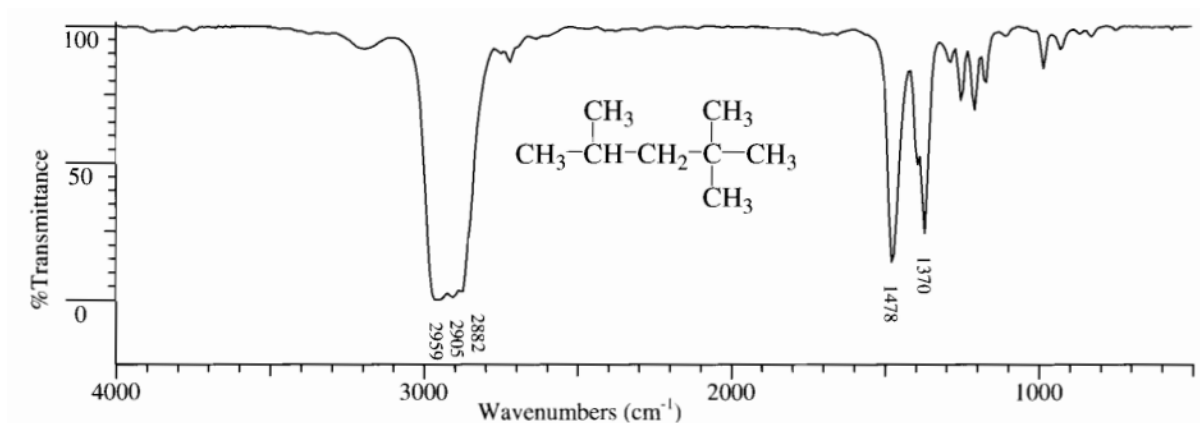
ϵ : hệ số hấp thụ mol (hệ số tắt mol)

1.2.3. Biểu diễn phổ hấp thụ phân tử

Khi tương tác với bức xạ điện từ, các phân tử có cấu trúc khác nhau sẽ hấp thụ và phát xạ mức năng lượng khác nhau. Sự hấp thụ và phát xạ năng lượng này được ghi nhận bằng thiết bị máy phổ và được thể hiện dưới dạng đồ thị gọi phổ.

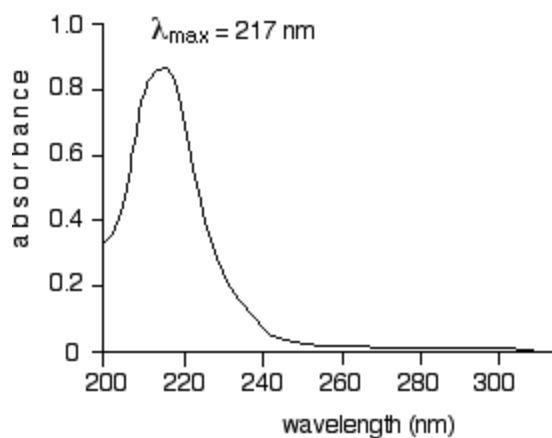
Các đại lượng D(A), T, % hấp thụ đều nhằm so sánh cường độ của bức xạ trước và sau khi bị hấp thụ, vì thế chúng đều đặc trưng cho cường độ hấp thụ. Biểu diễn phổ hấp thụ là biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ hấp thụ vào bước sóng (tần số hoặc số sóng) của bức xạ bị hấp thụ. Đường cong thu được gọi là đường cong hấp thụ hoặc phổ hấp thụ. Các đỉnh hấp thụ cực đại gọi là dải (band) hay đỉnh hấp thụ (peak), chiều cao của đỉnh peak gọi là cường độ hấp thụ.

Phổ hồng ngoại thường được ghi dưới dạng đường cong sự phụ thuộc của % độ truyền quang (trục tung) vào số sóng (hoặc bước sóng) của bức xạ (trục hoành).



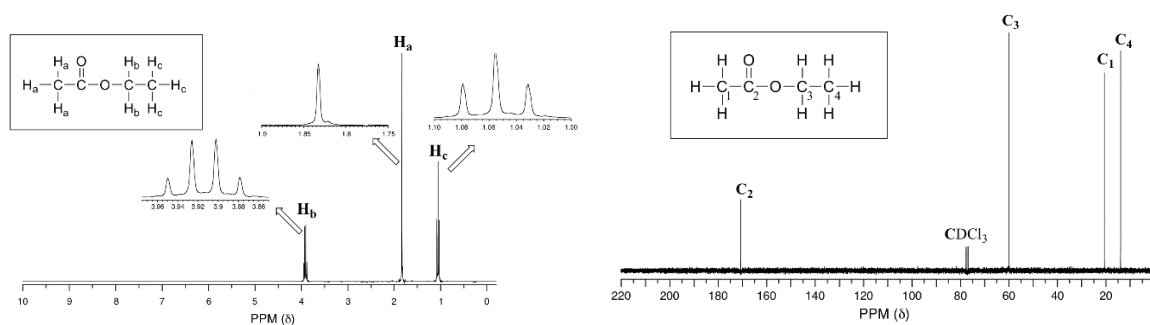
Hình 1.3: Phổ hồng ngoại của 2,4,4-trimethylpentan

Phổ tử ngoại – khả kiến thường biểu diễn dưới dạng đường cong sự phụ thuộc của mật độ quang $D(A)$ (trục tung) vào bước sóng (hoặc số sóng) (trục hoành).

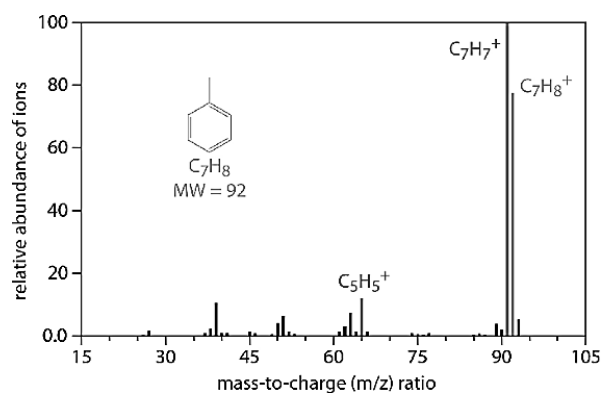


Hình 1.4: Phổ tử ngoại-khả kiến của buta-1,3-dien

Riêng với phổ cộng hưởng từ hạt nhân và phổ khối lượng thì đại lượng trên trục hoành được mở rộng hơn thành độ chuyển dịch hóa học (ppm) hay số khối m/z còn trục tung là cường độ của một hấp thụ.



Hình 1.5: Phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton và carbon-13 của ethyl acetate



Hình 1.6: Phổ khối lượng của toluen

CHƯƠNG 2. PHỔ TỬ NGOẠI-KHẢ KIẾN



(ULTRAVIOLET-VISIBLE SPECTROSCOPY)

Vùng tử ngoại trải dài từ 10-400 nm bao gồm vùng tử ngoại xa hay chân không (10-200 nm), tử ngoại gần (200-400 nm). Vùng khả kiến mở rộng từ 400-800 nm.

Phổ tử ngoại và khả kiến của các hợp chất hữu cơ gắn liền với bước chuyển electron giữa các mức năng lượng electron trong phân tử khi các điện tử chuyển từ các obitan liên kết (σ) hoặc không liên kết lên (n) các obitan phản liên kết (σ^* , π^*) có mức năng lượng cao hơn, đòi hỏi phải hấp thụ năng lượng từ bên ngoài. Do vậy, phổ tử ngoại và khả kiến liên quan chặt chẽ đến cấu tạo, nối đôi liên hợp và vòng thơm.

2.1. Một số thuật ngữ

Màu sắc của hợp chất hữu cơ là do một số nhóm nguyên tử gọi là nhóm mang màu (chromophore) gây nên. Mở rộng ra, nhóm mang màu được dùng để chỉ nhóm nguyên tử chứa electron hấp thụ bức xạ ở vùng khảo sát như $C=C$, $C=O$, $N=N$, $C\equiv N$, $C\equiv C$,...

Bảng 2.1: Các nhóm mang màu thường gặp và sự chuyển mức năng lượng của chúng

Nhóm mang màu	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	Chuyển mức	Dung môi
$>C=C<$	171	15530	$\pi \rightarrow \pi^*$	Hơi
$-C\equiv C-$	150	~ 10000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Hexan
	173	6000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Hơi
$-CH=O$	160	20000	$n \rightarrow \sigma^*$	Hơi
	180	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Hơi
	290	17	$n \rightarrow \pi^*$	Hexan
$>C=O$	166	16000	$n \rightarrow \sigma^*$	Hơi
	188	900	$\pi \rightarrow \pi^*$	Hexan
	279	15	$n \rightarrow \pi^*$	Hexan
$-COOH$	204	60	$n \rightarrow \pi^*$	Nước
$-CONH_2$	178	9500	$\pi \rightarrow \pi^*$	Hexan
	220	63	$n \rightarrow \pi^*$	Nước
$-COOR$	211	57	$n \rightarrow \pi^*$	Etanol
$-NO_2$	201	5000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Metanol
	274	17	$n \rightarrow \pi^*$	Metanol

Các phân tử chứa cùng một nhóm mang màu thường cho phổ electron giống nhau. Nếu phân tử có chứa những nhóm mang màu biệt lập (không liên hợp) thì phổ electron của hợp chất sẽ là

tổng hợp những nét đặc trưng của các nhóm mang màu đó. Nhưng nếu các nhóm mang màu liên hợp với nhau thì sẽ tạo thành một nhóm mang màu mới với những đặc trưng hấp thụ mới.



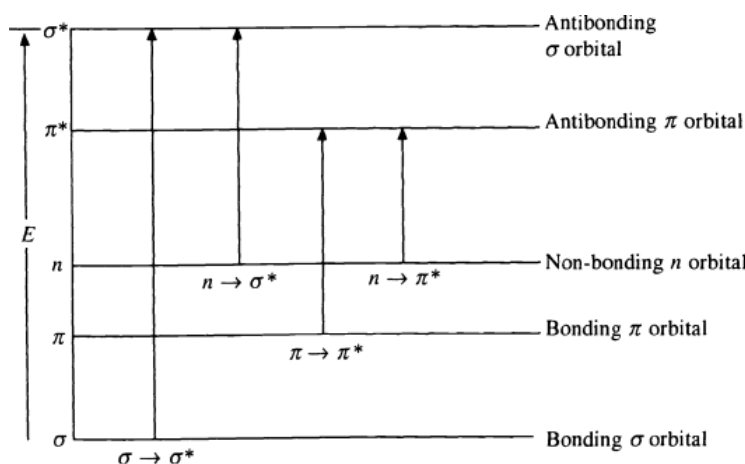
Khi thay đổi dung môi hay đưa các nhóm thế khác vào phân tử chất hữu cơ, cực đại hấp thụ có thể bị dịch chuyển về phía sóng dài hoặc sóng ngắn. Sự dịch chuyển cực đại hấp thụ về phía bước sóng dài hơn (làm tăng λ_{\max}) gọi là chuyển dịch đỏ (red shift) hay hiệu ứng thắm màu (bathochromic effect). Những nhóm thế khi gắn với nhóm mang màu làm dịch chuyển cực đại hấp thụ về phía bước sóng dài hơn gọi là nhóm trợ màu (auxochrome). Nguyên nhân gây ra sự chuyển dịch này là do ảnh hưởng của hiệu ứng liên hợp giữa nhóm trợ màu tới nhóm mang màu. Sự dịch chuyển cực đại hấp thụ về phía bước sóng ngắn hơn (làm giảm λ_{\max}) gọi là chuyển dịch xanh (blue shift) hay hiệu ứng nhợt màu (hypsochromic effect).

Khi thay đổi cấu tạo chất, còn có thể dẫn tới sự thay đổi cường độ hấp thụ. Ảnh hưởng làm tăng cường độ hấp thụ (tăng ϵ) gọi là hiệu ứng đậm màu (hyperchromic effect). Thường khi kéo dài mạch liên hợp, sẽ vừa gây ra hiệu ứng thắm màu và hiệu ứng đậm màu. Trong trường hợp thay đổi cấu trúc cường độ hấp thụ giảm (giảm ϵ), người ta gọi hiện tượng này là hiệu ứng nhạt màu (hypochromic effect). Sự đậm màu hay nhạt màu có thể gây ra do thay đổi cấu tạo chất, song cũng có thể gây ra do sự thay đổi nồng độ dung dịch mẫu. Trong khi đó, sự thay đổi nồng độ không làm ảnh hưởng đến bước sóng hấp thụ cực đại, có nghĩa là không gây ra hiệu ứng thắm màu hay nhợt màu.

2.2. Các mức năng lượng của electron và sự chuyển mức năng lượng

Trong điều kiện bình thường, các phân tử tồn tại ở trạng thái năng lượng thấp nhất gọi là trạng thái cơ bản. Khi phân tử nhận năng lượng như hấp thụ bức xạ điện từ thì phân tử có thể chuyển sang mức năng lượng cao hơn gọi là trạng thái kích thích. Hiện tượng hấp thụ bức xạ điện từ của phân tử gây nên các bước chuyển năng lượng điện tử, năng lượng dao động và năng lượng quay của phân tử là nguồn gốc của các loại phổ hấp thụ phân tử.

Trong trường hợp phổ UV-VIS, các bước chuyển năng lượng gây ra do phân tử hấp thụ bức xạ điện từ trong vùng UV-VIS (190–800 nm) tạo ra sự thay đổi các mức năng lượng điện tử trong phân tử. Đối với hầu hết các phân tử, năng lượng thấp nhất của điện tử nằm trong các orbital σ (tương ứng liên kết σ). Các orbital π (tương ứng liên kết π) nằm ở mức năng lượng cao hơn, tiếp đến là các điện tử tự do không liên kết (n). Những orbital phản liên kết (π^* và σ^*) là những orbital có năng lượng cao nhất.



Hình 2.1: Các mức năng lượng và mức chuyển khi hấp thụ bức xạ điện từ

Thứ tự năng lượng cần thiết cho sự chuyển mức năng lượng thường là:

$$\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$$

➤ *Chuyển mức $\sigma \rightarrow \sigma^*$*

Đây là sự chuyển mức năng lượng của điện tử từ orbital liên kết σ đến orbital phản liên kết σ^* . Bước chuyển này đòi hỏi năng lượng lớn và cho hấp thụ ở vùng tử ngoại xa từ 120-200 nm. Những hydrocarbon no như metan, propan, cyclohexan,... đều cho hấp thụ ở dưới 140 nm và không cho hấp thụ trong vùng tử ngoại gần hoặc vùng khả kiến. Do đó, hấp thụ ở vùng này thường khó đo và ít có giá trị trong việc phân tích cấu trúc.

➤ *Chuyển mức $n \rightarrow \sigma^*$*

Đây là sự chuyển mức năng lượng của điện tử từ orbital không liên kết n đến orbital phản liên kết σ^* . Bước chuyển này sẽ xuất hiện ở hợp chất có chứa các nguyên tử có cặp điện tử chưa liên kết như N, O, S hay halogen.

➤ *Chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$*

Đây là sự chuyển mức năng lượng của điện tử từ orbital liên kết π đến orbital phản liên kết π^* . Sự chuyển mức này xảy ra với những hợp chất chứa liên kết đôi, liên kết ba, cồng thom, hợp chất carbonyl, nhóm azo.

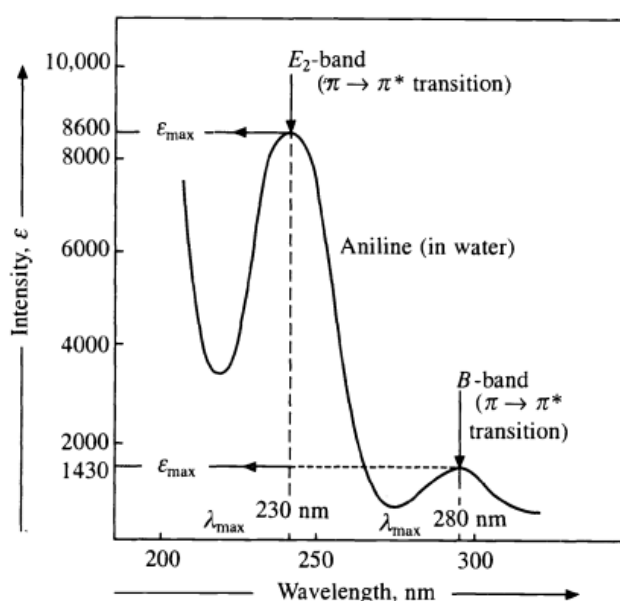
➤ *Chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$*

Đây là sự chuyển mức năng lượng của điện tử từ orbital không liên kết n đến orbital phản liên kết π^* . Các electron không liên kết có năng lượng gần với orbital phản liên kết hơn các electron σ nên hấp thụ xảy ra ở bước sóng dài hơn. Sự chuyển mức này gặp ở các hợp chất chứa liên kết đôi kèm theo dị nguyên tố có cặp điện tử chưa liên kết ($C=O$, $C=S$, $N=O$,...). Phổ của các aldehyd, keton no có 2 dải, dải có cường độ hấp thụ (ϵ) mạnh hơn ở 180-190 nm ứng với chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ và dải có cường độ hấp thụ nhỏ hơn ở 270-300 nm ứng với mức chuyển $n \rightarrow \pi^*$. Ngoài ra, trong các hợp chất carbonyl cũng cho mức chuyển năng lượng $n \rightarrow \sigma^*$ ở khoảng 160 nm.

Trong phổ điện tử có các bước nhảy điện tử từ quỹ đạo có mức năng lượng thấp sang quỹ đạo có mức năng lượng cao hơn. Vị trí của các đỉnh hấp thụ hấp thụ λ_{\max} và cường độ hấp thụ ϵ_{\max} tương ứng với các bước nhảy này có một số tính chất đặc trưng riêng do đó người ta phân chúng thành từng loại gọi là các dải hấp thụ.

- Dải R (Radical): tương ứng với bước nhảy điện tử $n \rightarrow \pi^*$. Nó xuất hiện ở các hợp chất có chứa các dị tố với cặp electron tự do như O, N, S, ... và liên kết π trong phân tử. Đặc trưng của dải R là độ hấp thụ phân tử thấp, ϵ_{\max} thường nhỏ hơn 100.
- Dải K (Conjugated): là những dải sóng ứng với các chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ trong phân tử chứa hệ electron π liên hợp như butadien, mesityl oxid, ... Nó cũng xuất hiện trong các phân tử của hợp chất vòng thơm có liên hợp với các nhóm thế chứa liên kết π như styren, benzaldehyd hay acetophenon. Dải sóng này đặc trưng bởi hệ số hấp thụ lớn ($\epsilon_{\max} > 10000$).
- Dải B (Benzenoid): là dải sóng ứng với các chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ trong phân tử chứa vòng thơm hoặc dị vòng thơm.
- Dải E (Ethylenic): tương tự như dải B là đặc trưng của cấu trúc vòng thơm. Nguồn gốc của nó là do bước chuyển electron ở hệ benzenoid của ba liên kết ethylen trong hệ thống liên hợp vòng kín. Dải E xuất hiện ở bước sóng ngắn và có cường độ hấp thụ cao hơn gọi là dải E_1 , ngược lại dải E_2 xuất hiện ở bước sóng dài và có cường độ hấp thụ thấp hơn.

Trong phổ UV-VIS của một hợp chất có thể xuất hiện nhiều dải sóng khác nhau do trong phân tử có chứa một nhóm mang màu nhưng có nhiều mức chuyển năng lượng khác nhau hoặc có chứa nhiều nhóm mang màu.



Hình 2.2: Phổ UV của anilin

2.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến cực đại hấp thụ λ_{\max} và cường độ hấp thụ ϵ_{\max}

Trong phổ UV, đại lượng đặc trưng là λ_{\max} và ϵ_{\max} được xem xét căn cứ trên sự liên hợp của phân tử.

➤ Hiệu ứng nhóm thế

Khi thay thế nguyên tử H của hợp chất anken hay vòng thơm bằng các nhóm thế khác nhau, tùy theo nhóm thế đó có liên hợp hay không liên hợp đối với hệ nối đôi của phân tử mà ảnh hưởng nhiều hay ít đến phổ tử ngoại của phân tử. Đối với các nhóm thế không liên hợp (như CH_3 , CH_2OH , CH_2COOH) thì ảnh hưởng ít còn các nhóm thế liên hợp (như $\text{C}=\text{CR}_2$, COOH , OH , $\text{NO}_2\ldots$) có ảnh hưởng mạnh làm chuyển dịch cực đại hấp thụ về phía sóng dài và tăng cường độ hấp thụ.

➤ Hiệu ứng lập thể

Khi tính đồng phẳng của phân tử bị mất đi thì sự liên hợp của phân tử bị phá vỡ, làm λ_{\max} giảm đi một ít nhưng ϵ_{\max} giảm nhiều, vì vậy có thể xem ϵ_{\max} là căn cứ để so sánh tính đồng phẳng của một dạng phân tử cho trước.

➤ Dung môi

Tùy theo bản chất phân cực của dung môi và chất tan mà phổ tử ngoại của chất tan thay đổi theo các cách khác nhau. Khi tăng độ phân cực của dung môi thì dải K chuyển dịch về phía sóng dài còn dải R ($n \rightarrow \pi^*$) lại chuyển dịch về phía sóng ngắn.

2.4. Ứng dụng phổ tử ngoại-khả kiến

Phương pháp phổ tử ngoại và khả kiến có ý nghĩa quan trọng trong lĩnh vực phân tích định tính, phân tích cấu trúc phân tử và phân tích định lượng. Nguyên tắc của phương pháp phân tích định lượng là dựa vào mối quan hệ giữa mật độ quang và nồng độ dung dịch theo định luật Lambert – Beer. Ưu điểm của phương pháp quang phổ tử ngoại và khả kiến trong phân tích định lượng là có độ nhạy cao, có thể phát hiện được một lượng nhỏ chất hữu cơ hoặc ion vô cơ trong dung dịch, sai số tương đối nhỏ (chỉ 1 đến 3%).

➤ Xác định cấu trúc

Dựa vào λ_{\max} , có thể biết được loại liên kết

- $\lambda_{\max} < 150\text{nm}$: chỉ có loại liên kết σ của hợp chất no.
- $\lambda_{\max} > 150\text{ nm}$: có liên kết bội.
- $\lambda_{\max} > 280\text{ nm}$: hệ liên hợp
- λ_{\max} quanh vùng 220-250 nm ($\epsilon = 1000$): chỉ có 2 liên kết đôi trong hệ liên hợp.
- λ_{\max} quanh vùng 260-300 nm ($\epsilon = 100$ -200) có thể có benzen và benzen thế.
- λ_{\max} quanh vùng 270-300 nm ($\epsilon < 1000$): hợp chất carbonyl.

➤ *Phương pháp đo một bước sóng*

Để phân tích một mẫu có thể thực hiện theo cách đơn giản là đo một mẫu chuẩn và một mẫu phân tích rồi tính toán theo công thức dưới đây. Gọi nồng độ của chất chuẩn là C_k , của mẫu phân tích là C_x , dựa theo định luật Lambert – Beer có thể viết:

$$D_k = A_k = \varepsilon \cdot l \cdot C_k \quad (1)$$

$$D_x = A_x = \varepsilon \cdot l \cdot C_x \quad (2)$$

Trong đó: A_k, A_x : là độ hấp thụ của dung dịch mẫu chuẩn và mẫu phân tích.

D_k, D_x : là mật độ quang của dung dịch mẫu chuẩn và mẫu phân tích.

l : là chiều dày dung dịch mẫu chuẩn và mẫu phân tích.

ε : là hệ số hấp thụ mol.

C_k, C_x là nồng độ của dung dịch mẫu chuẩn và mẫu phân tích.

Từ (1), (2):
$$C_x = \frac{A_x C_k}{A_k}$$

C_k là nồng độ mẫu chuẩn được pha chính xác, A_k và A_x là giá trị đo được trên máy do đó tính được nồng độ mẫu phân tích.

➤ *Phương pháp lập đường chuẩn*

- Chọn λ_{\max} .
- Pha dãy chất chuẩn có nồng độ tăng (giảm) dần.
- Đo mật độ quang hoặc độ hấp thụ của các mẫu ở bước sóng trên.
- Vẽ đồ thị phụ thuộc mật độ quang D hoặc độ hấp thụ A vào nồng độ C , đường biểu diễn của đồ thị này được gọi là đường chuẩn.
- Pha mẫu phân tích sao cho nồng độ dung dịch mẫu đo nằm trong giới hạn tuyến tính của đường chuẩn. Sau khi đo mẫu phân tích nhận giá trị A_x (D_x) rồi đối chiếu trên đồ thị đọc được giá trị C_x .

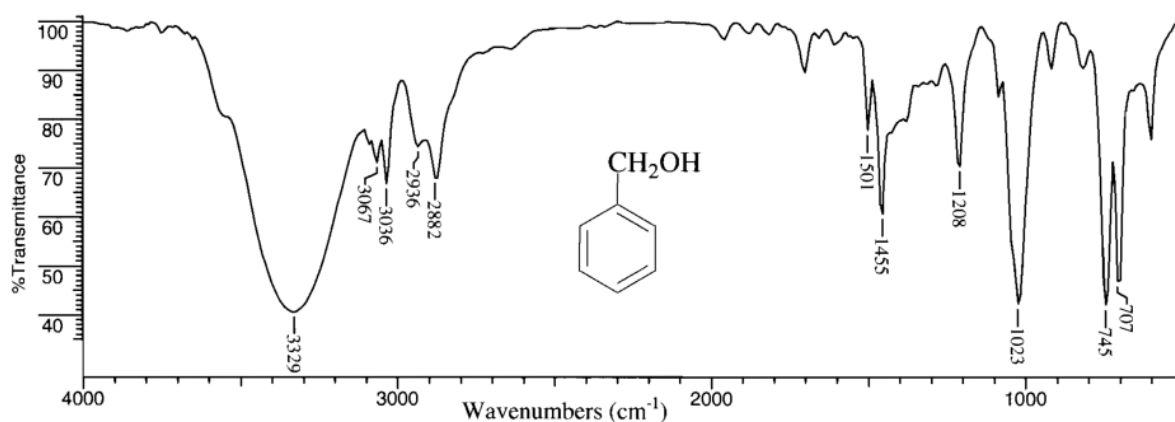
CHƯƠNG 3. PHỔ HỒNG NGOẠI (INFRARED SPECTROSCOPY)

3.1. Giới thiệu về phổ hồng ngoại

Bức xạ hồng ngoại là vùng bức xạ nằm giữa vùng ánh sáng thấy được và vi sóng. Bức xạ hồng ngoại có tần số trong khoảng 430 THz - 300 GHz thường được hấp thụ bởi phân tử các hợp chất hữu cơ và chuyển thành năng lượng dao động phân tử. Sự hấp thụ này được lượng tử hóa tạo thành một dãy phổ dao động phân tử. Trong nghiên cứu cấu trúc các hợp chất hữu cơ thường chỉ sử dụng vùng phổ có số sóng từ 4000 đến 400 cm^{-1} . Tần số hay bước sóng hấp thụ phụ thuộc vào khối lượng của các nguyên tử, các liên kết và cấu trúc của phân tử.

Vị trí các mũi hấp thụ trong phổ hồng ngoại thường được biểu diễn dưới dạng số sóng ($\bar{\nu}$) với đơn vị được sử dụng hiện nay là cm^{-1} .

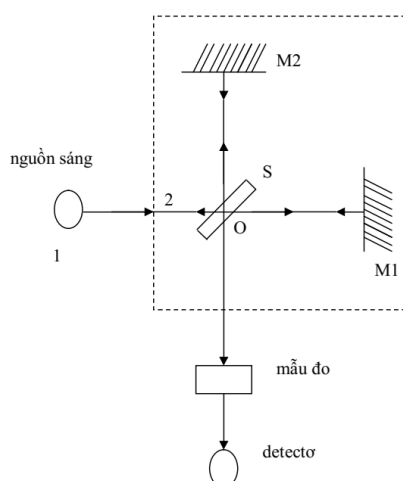
Cường độ của các mũi hấp thụ có thể được biểu diễn bằng hệ số truyền quang (transmittance, T) hoặc hấp thụ (absorbance, A). Sự liên hệ giữa hai đơn vị này thể hiện qua biểu thức: $A = \log_{10} (1/T)$. Cường độ các mũi hấp thụ thường được miêu tả là mạnh (m), trung bình (t), yếu (y). Do vậy, phổ hồng ngoại của hợp chất hữu cơ có trục tung thể hiện cường độ hấp thụ của các mũi phổ, trục hoành là vị trí các mũi hấp thụ được biểu diễn dưới dạng số sóng (cm^{-1}).



Hình 3.1: Phổ hồng ngoại của benzyl ancol

3.2. Thiết bị nghiên cứu phổ hồng ngoại

Thiết bị đo phổ hồng ngoại (phổ kế hồng ngoại) gồm các loại: phổ kế hồng ngoại một chùm tia dùng kính lọc, phổ kế hồng ngoại hai chùm tia tán sắc và phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR). Trong đó phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier là loại phổ kế hiện đại và đang được dùng phổ biến.



Hình 3.2: Mô hình hoạt động của phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier

Nguồn sáng đi qua giao thoa kế Michelson gồm gương phẳng di động M1, một gương cố định M2 và một tấm kính phân tách ánh sáng S. Ánh sáng từ nguồn chiếu vào tấm kính S tách làm hai phần bằng nhau, một phần chiếu vào gương M1 và một phần khác chiếu vào gương M2, sau đó phản xạ trở lại qua kính S, một nửa trở về nguồn, còn một nửa chiếu qua mẫu đi đến detector. Do gương M1 di động làm cho đoạn đường của tia sáng đi đến gương M1 rồi quay trở lại có độ dài lớn hơn đoạn đường tia sáng đi đến gương M2 rồi quay trở lại và được gọi là sự trễ. Do sự trễ này đã làm ánh sáng sau khi qua giao thoa kế biến đổi từ tần số cao xuống tần số thấp. Sau đó ánh sáng qua mẫu bị hấp thụ một phần rồi đi đến detector, nhờ kỹ thuật biến đổi Fourier nhận được một phổ hồng ngoại.

3.3. Dao động của phân tử

Khi các bức xạ điện từ tương tác với các phân tử vật chất, nếu có sự thay đổi năng lượng thì phân tử có thể hấp thụ hoặc bức xạ năng lượng. Khi các phân tử hấp thụ năng lượng từ bên ngoài có thể dẫn đến các quá trình thay đổi trong phân tử (quay, dao động, kích thích electron phân tử...) hoặc trong nguyên tử (cộng hưởng *spin* electron, cộng hưởng từ hạt nhân). Khi tương tác với bức xạ điện từ, các phân tử có cấu trúc khác nhau sẽ hấp thụ và phát xạ mức năng lượng khác nhau. Đối với các bước chuyển năng lượng dao động trong phân tử thường khá nhỏ, tương đương với năng lượng bức xạ hồng ngoại trong thang các bức xạ điện từ. Do đó, phổ hồng ngoại còn được gọi là phổ dao động. Tuy nhiên, không phải bất kỳ phân tử nào cũng có khả năng hấp thụ bức xạ hồng ngoại để cho hiệu ứng phổ dao động. Chỉ có các phân tử khi dao động gây sự thay đổi momen lưỡng cực mới có khả năng hấp thụ bức xạ hồng ngoại để cho hiệu ứng phổ dao động. Do vậy, điều kiện cần để phân tử có thể hấp thụ bức xạ hồng ngoại chuyển thành trạng thái kích thích dao động là phải có sự thay đổi momen lưỡng cực điện khi dao động.

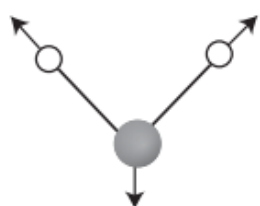
Đối với phân tử hai nguyên tử (A-B) thì chuyển động dao động duy nhất là chuyển động co giãn dọc theo trục liên kết A-B. Loại dao động này được gọi là dao động hóa trị (dao động làm thay đổi chiều dài liên kết của các nguyên tử trong phân tử nhưng không làm thay đổi góc liên kết).

Đối với các phân tử nhiều nguyên tử, ngoài các dao động hóa trị, còn có một loại dao động làm thay đổi góc liên kết giữa các nguyên tử được gọi là dao động biến dạng. Lực cần để làm thay đổi góc liên kết thường nhỏ hơn so với lực làm thay đổi độ dài liên kết, do đó năng lượng của dao động biến dạng sẽ nhỏ hơn năng lượng của dao động hóa trị. Từ đó, tần số của dao động biến dạng cũng nhỏ hơn so với tần số của dao động hóa trị đối với cùng một liên kết.

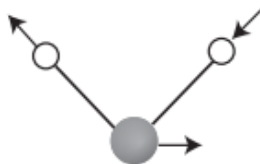
Các nguyên tử trong phân tử dao động theo ba hướng gọi là dao động chuẩn của phân tử. Đối với phân tử có cấu tạo nằm trên đường thẳng, số dao động chuẩn của phân tử có N nguyên tử tối đa bằng $3N - 5$ và $3N - 6$ đối với phân tử không thẳng.

Thí dụ:

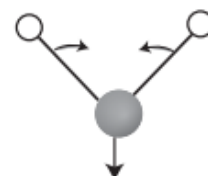
Xét phân tử nước H_2O . Đây là phân tử 3 nguyên tử không thẳng hàng, do đó sẽ có $3 \times 3 - 6 = 3$ kiểu dao động.



Dao động hóa trị đối xứng
(3652 cm^{-1})

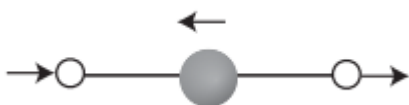


Dao động hóa trị bất đối xứng
(3756 cm^{-1})



Dao động biến dạng
(1596 cm^{-1})

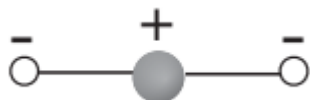
Với phân tử 3 nguyên tử thẳng hàng CO_2 , số dao động tự do sẽ là $3 \times 3 - 5 = 4$



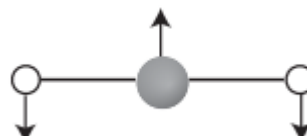
Dao động hóa trị bất đối xứng



Dao động hóa trị đối xứng



Dao động biến dạng ngoài mặt phẳng



Dao động biến dạng trong mặt phẳng

Dao động hóa trị đối xứng trong trường hợp này không làm thay đổi momen lưỡng cực của phân tử nên dao động này sẽ không xuất hiện trên phổ hồng ngoại. Hai kiểu dao động biến dạng trong và ngoài mặt phẳng chỉ khác nhau về sự định hướng, còn năng lượng dao động thì tương tự nhau, chúng được gọi là dao động suy biến. Trong phổ hồng ngoại, các dao động này chỉ cho

một vân hấp thụ. Vì thế, trên phổ hồng ngoại của CO_2 có 2 vân hấp thụ được thấy là 2349 cm^{-1} và 667 cm^{-1} .

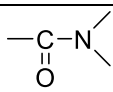

Đối với các phân tử nhiều nguyên tử, số kiểu dao động tăng lên rất nhiều. Các dao động trong phân tử lại có ảnh hưởng và làm biến đổi lẫn nhau. Ngoài ra, còn có thể có nhiều dao động gần giống nhau và cùng thể hiện ở một vùng tần số hẹp từ đó mà tạo thành một vân phổ chung. Trong trường hợp này, người ta quan tâm đến dao động của một nhóm các nguyên tử trong phân tử. Khi đó, có thể hy vọng rằng các nhóm nguyên tử giống nhau trong các phân tử khác nhau sẽ thể hiện dao động tổ hợp của chúng ở những khoảng tần số giống nhau (gọi là tần số đặc trưng nhóm). Biết được tần số dao động của một nhóm nguyên tử có thể nhận ra sự có mặt của nhóm nguyên tử đó trong phân tử. Thực tế cho thấy vùng phổ từ $1500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ chứa các vân hấp thụ của hầu hết các nhóm chức như OH, NH, C=O, C=C,... nên được gọi là vùng nhóm chức. Vùng phổ dưới 1500 cm^{-1} phức tạp hơn do thể hiện đồng thời các dao động biến dạng C-H, C-C,..., các dao động hóa trị của các liên kết đơn C-C, C-N, C-O,... cũng như sự tương tác và ảnh hưởng lẫn nhau của các dao động này. Vùng phổ này được xem như đặc trưng cho dao động của toàn bộ “bộ khung” phân tử chứ không phải của riêng nhóm nguyên tử hay liên kết nào. Khi cấu tạo phân tử thay đổi, các vân phổ ở vùng này sẽ thay đổi theo. Vì thế vùng phổ dưới 1500 cm^{-1} được gọi là vùng “vân ngón tay” đặc trưng cho một phân tử xác định.

Bảng 3.1: Phổ hồng ngoại của một số hợp chất tiêu biểu

Hợp chất	Nhóm chức	Tần số hấp thụ (cm^{-1})	Cường độ	Kiểu dao động
Alkan	$-\text{CH}_3$ $>\text{CH}_2$ $\rightarrow\text{CH}$	2840-3000	t→m	Dao động hóa trị C-H
	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	800-1200	y	Dao động hóa trị C-C
	$-\text{CH}_3$	1430-1470	t	Dao động biến dạng C-H
		1370-1380	m	
	$>\text{CH}_2$	1445-1485	t	Dao động biến dạng C-H
	$\rightarrow\text{CH}$	~1340	y	Dao động biến dạng C-H
	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	< 500	y	Dao động biến dạng C-C
	>C=CH_2	1640-1660	t	Dao động hóa trị C=C, trong dien, trien,... 1650 (m) và 1600 (m), trong
	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{cis} \end{array}$	1655-1660	m	

Alken	<div><div><div><div><div></div><div>H</div></div><div><div></div><div>C=C</div></div><div><div></div><div>H</div></div></div><div>trans</div></div></div>	1670-1675	y	hợp chất liên hợp với vòng thơm ~1625 (t), trong α,β -carbonyl bất bão hòa 1590-1640 (m)
	<div><div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div>C=C</div></div><div><div></div><div>H</div></div></div><div>(3 nhóm thế)</div></div>	3000-3100	t	Dao động hóa trị C-H
	<div><div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div>C=CH₂</div></div></div></div>	885-895	m	Dao động biến dạng C-H
	RCH=CH ₂	985-995	m	
		900-940	m	
	<div><div><div><div><div></div><div>H</div></div><div><div></div><div>C=C</div></div><div><div></div><div>H</div></div></div><div>cis</div></div></div>	675-730	t	
	<div><div><div><div><div></div><div>H</div></div><div><div></div><div>C=C</div></div><div><div></div><div>H</div></div></div><div>trans</div></div></div>	960-970	m	
<div><div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div>C=C</div></div><div><div></div><div>H</div></div></div><div>(3 nhóm thế)</div></div>	790-840	t		
Alkin	—C≡C—	2190-2260	*	Dao động hóa trị C≡C
	—C≡C-H	3300-3310	m	Dao động hóa trị C-H
		615-645	m	Dao động biến dạng C-H
Aren	C _{Ar} —H	3000-3100	t	Dao động hóa trị C-H
	C=C	1450-1600	*	Dao động hóa trị C=C
	Benzen có 1 nhóm thế	730-770	m	Dao động biến dạng C-H
		690-710	m	
	Benzen có 2 nhóm thế vị trí <i>o</i> -	735-770	m	
	Benzen có 2 nhóm thế vị trí <i>m</i> -	750-810	m	
		680-725	t→m	
Benzen có 2 nhóm thế vị trí <i>p</i> -	800-860	m		
Alcol, phenol	O—H	3590-3650	*	Dao động hóa trị O-H tự do

		3200-3600	*	Dao động hóa trị O-H có liên kết hydrogen liên phân tử
		2500-3200	m	Dao động hóa trị O-H có liên kết hydrogen nội phân tử
	C-O	1000-1260	t→m	Dao động hóa trị C-O
		~1050	m	Dao động hóa trị C-O của alcol bậc 1
		~1100	m	Dao động hóa trị C-O của alcol bậc 2
		~1150	m	Dao động hóa trị C-O của alcol bậc 3
		~1200	m	Dao động hóa trị C-O của phenol
	O-H	1330-1420 650-769	m m	Dao động biến dạng O-H
Aldehyd	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1720-1740	m	Dao động hóa trị C=O, no, mạch thẳng
		1695-1715	m	Dao động hóa trị C=O, vòng thơm
		2700-2900	y	Dao động hóa trị của C-H, thường gồm 2 vân, 1 vân gần 2720 cm ⁻¹
Keton	>C=O	1705-1725	m	Dao động hóa trị C=O, no, vòng no
		1680-1700	m	Dao động hóa trị C=O, aryl
	—COOH	1700-1725	m	Dao động hóa trị C=O, no, mạch thẳng
		1680-1700	m	Dao động hóa trị C=O, aryl

Carboxylic acid		1655-1665	m	Dao động hóa trị C=O, có liên kết hydrogen nội phân tử
		2500-3000	t	Dao động hóa trị O-H, aryl
Ester	R-COOR'	1735-1750	m	Dao động hóa trị C=O, no, vòng no
		1715-1800	m	Dao động hóa trị C=O, R hoặc R' là aryl
		1000-1300	m	Dao động hóa trị C-O-C
Amid		1630-1690	m	Dao động hóa trị C=O
		3140-3500	t	Dao động hóa trị N-H
		1510-1620	m	Dao động biến dạng N-H
Amin		3300-3500	t	Dao động hóa trị N-H
Nitril	$\text{—C}\equiv\text{N}$	2200-2260	t→m	Dao động hóa trị C≡N
Nitro	—NO_2	1370-1570	m	Dao động hóa trị N=O, mạch thẳng
		1300-1570	m	Dao động hóa trị N=O, vòng thơm

m: mạnh, t: trung bình, y: yếu, *: thay đổi tùy hợp chất

3.4. Phương pháp nghiên cứu phổ hồng ngoại

Khi nghiên cứu một phổ hồng ngoại, chúng ta cần tập trung quan sát và đánh giá về vị trí, hình dạng (vân đơn hay đôi), độ tập trung (nhọn hay tù, rộng), cường độ vân hấp thụ, từ đó tìm ra mối liên quan với một nhóm chức nào đó. Để làm được điều này, hãy chia phổ hồng ngoại thành một số vùng khác nhau, tìm kiếm trên mỗi vùng những nét đặc trưng của một loại nhóm chức nào đó.

Bước 1

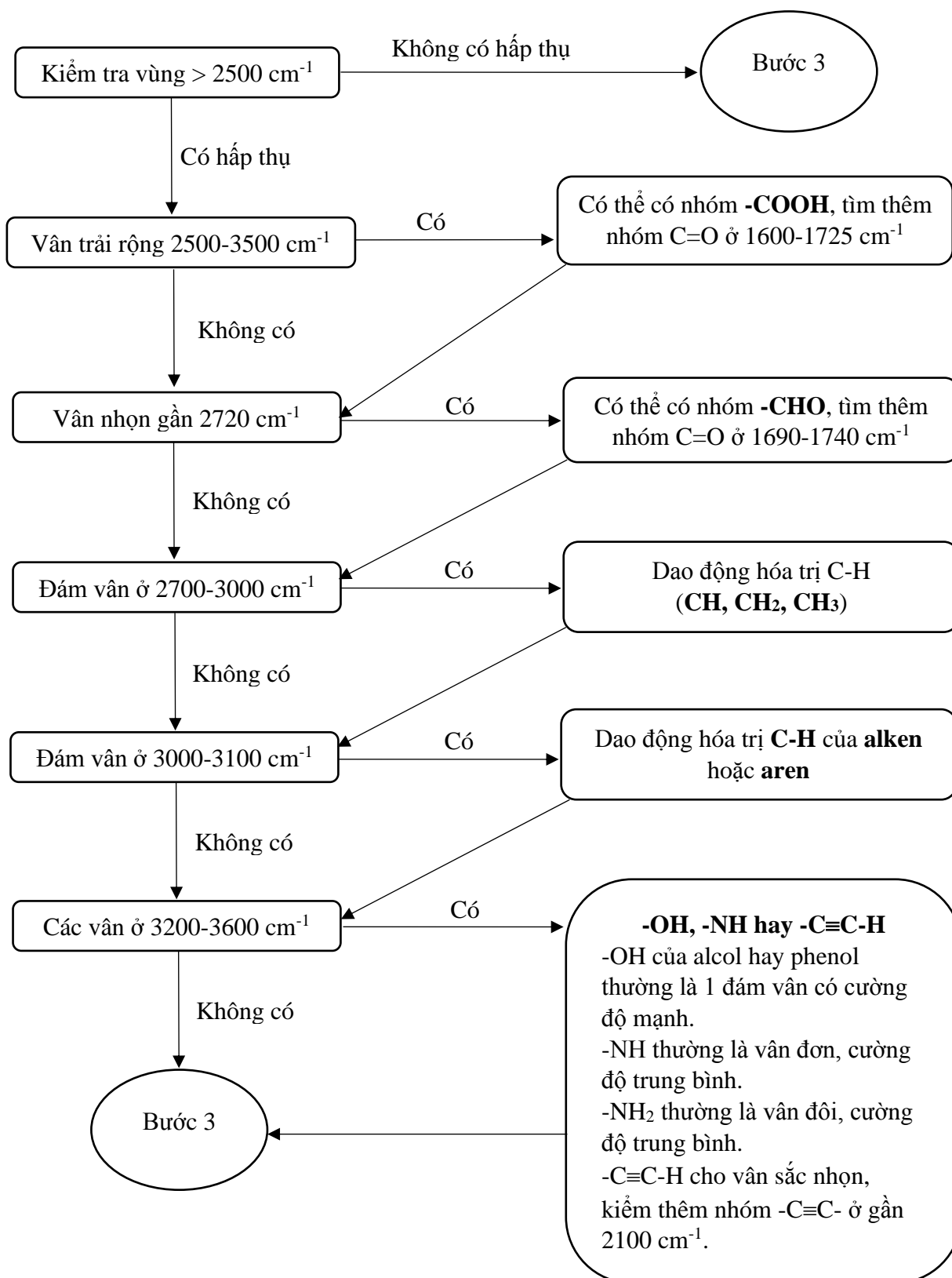
Xác định độ bất bão hòa
$$k = \frac{2 + \sum (a_i - 2) \cdot b_i}{2}$$

Trong đó: k: tổng số liên kết π và vòng của phân tử.

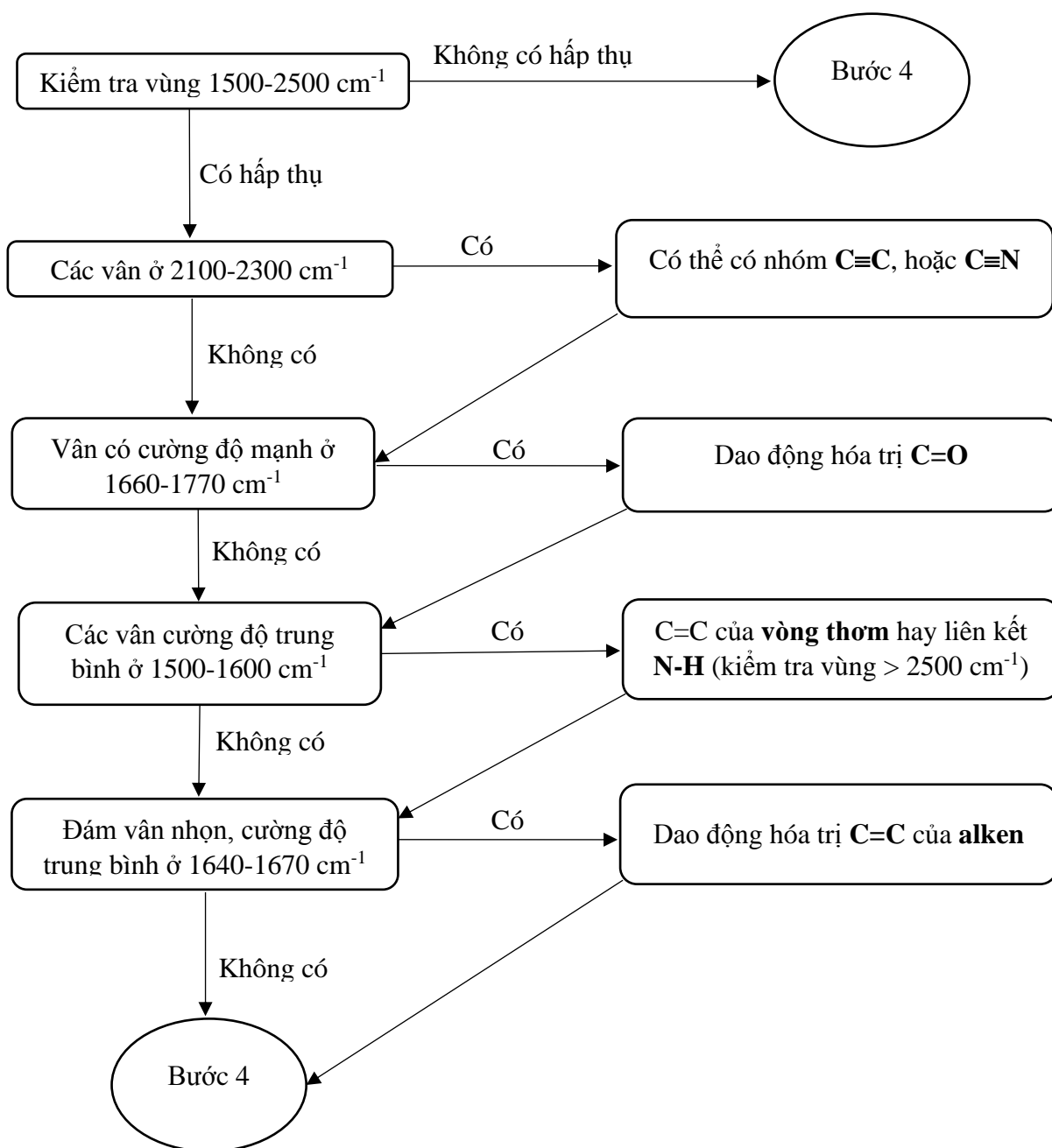
a_i : hóa trị của nguyên tố thứ i.

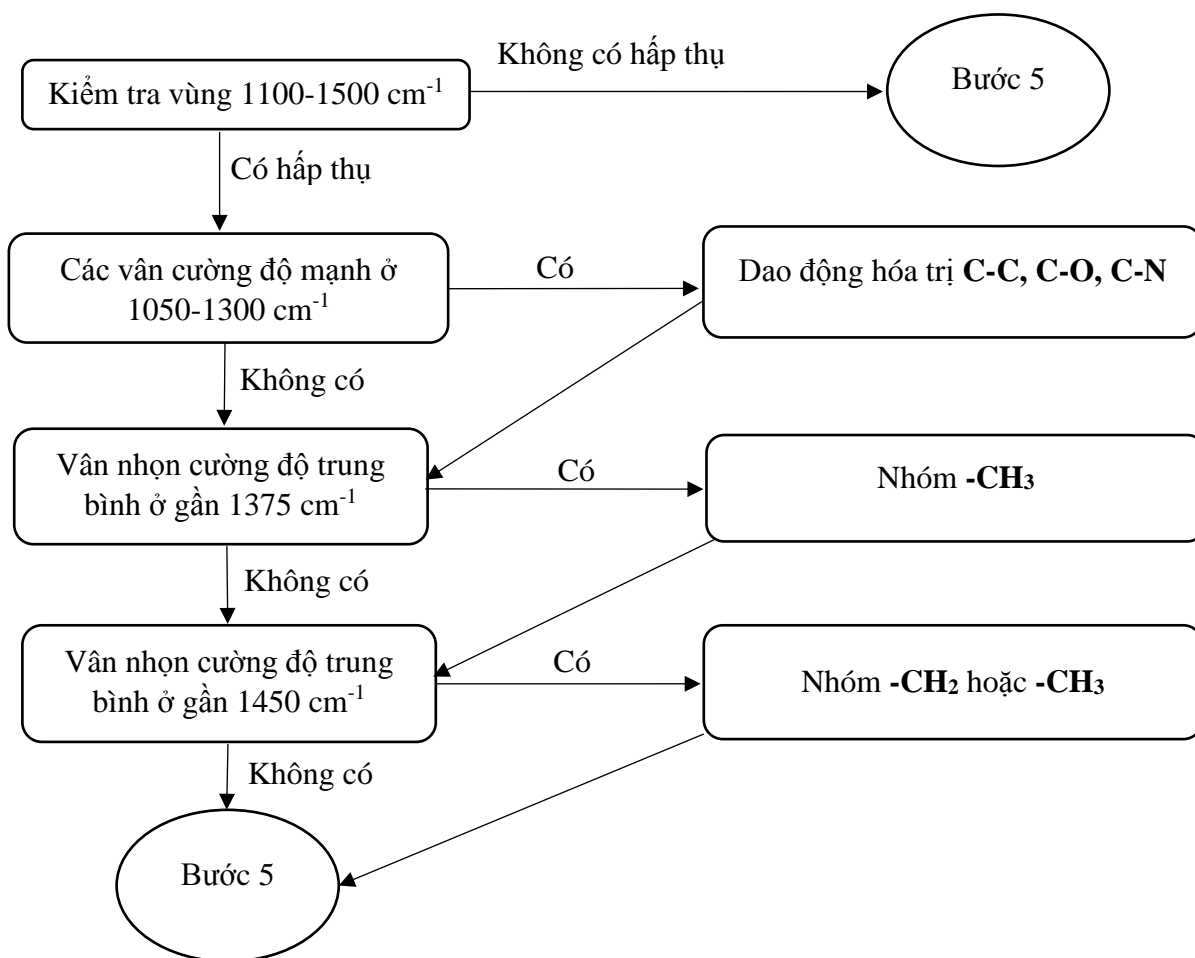
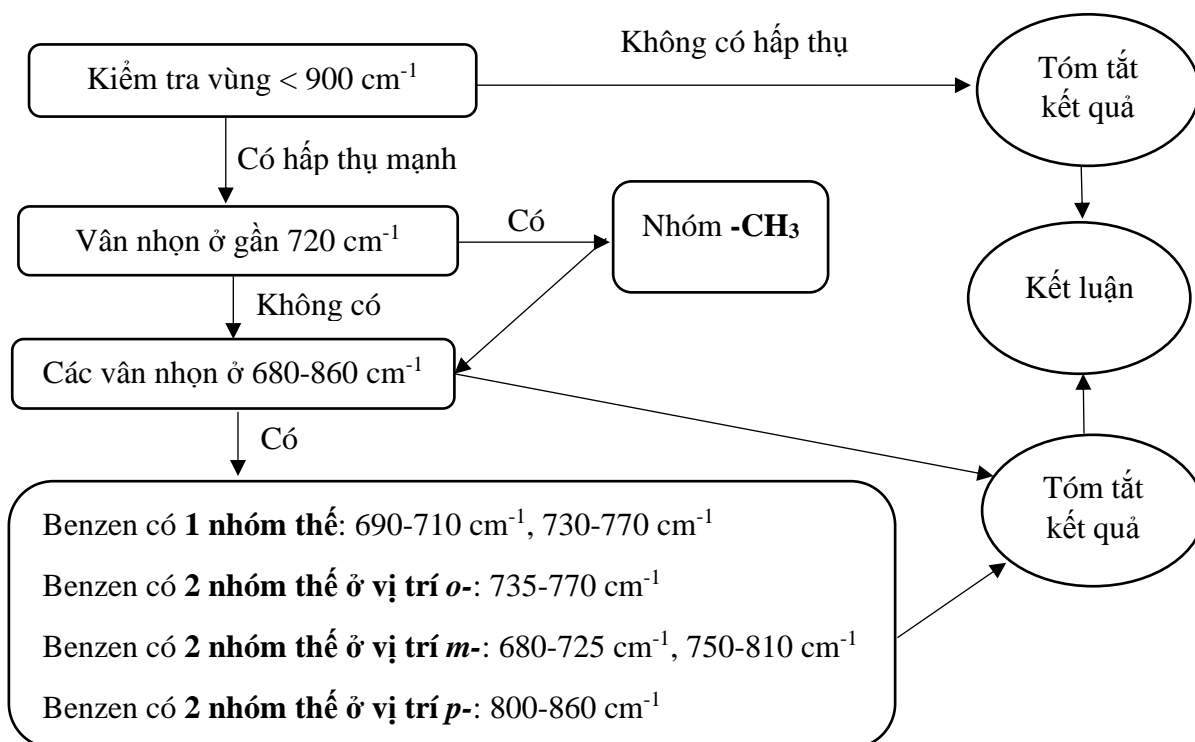
b_i : số nguyên tử của nguyên tố thứ i.

Bước 2



Bước 3

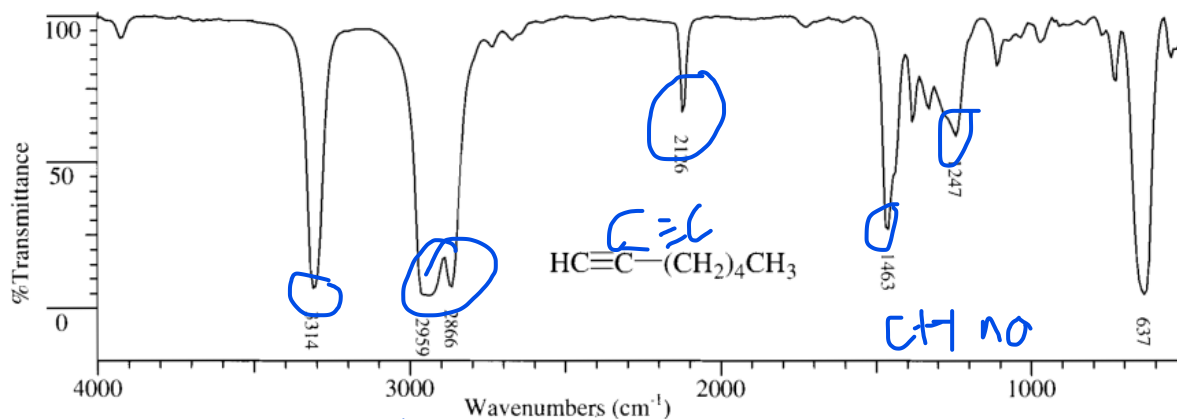
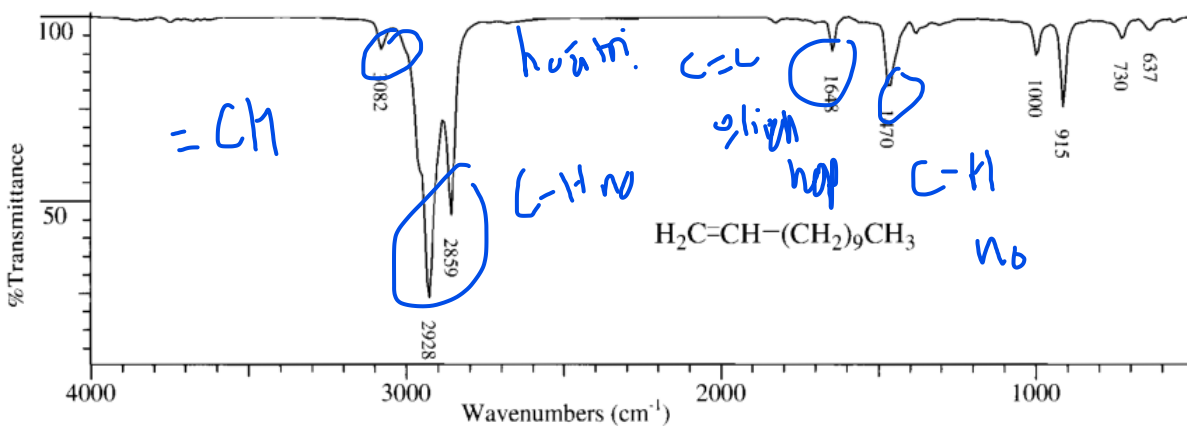
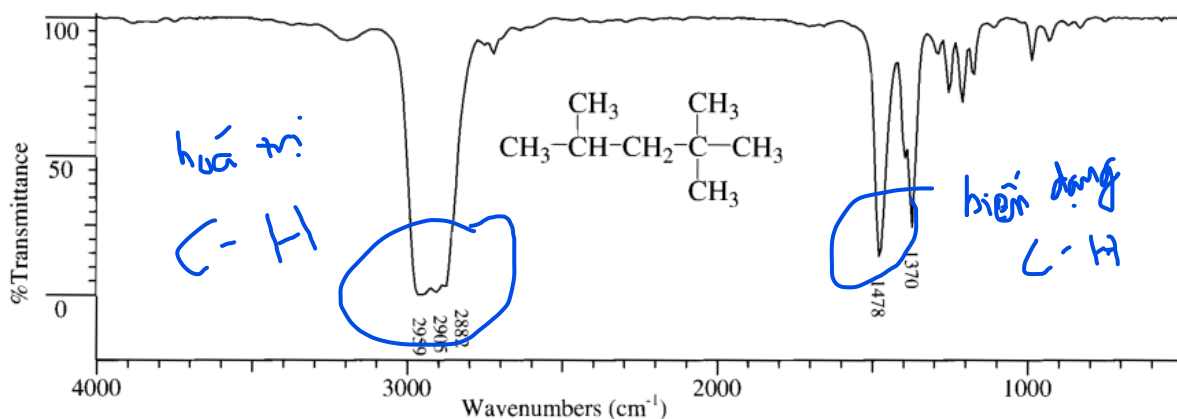


Bước 4**Bước 5**

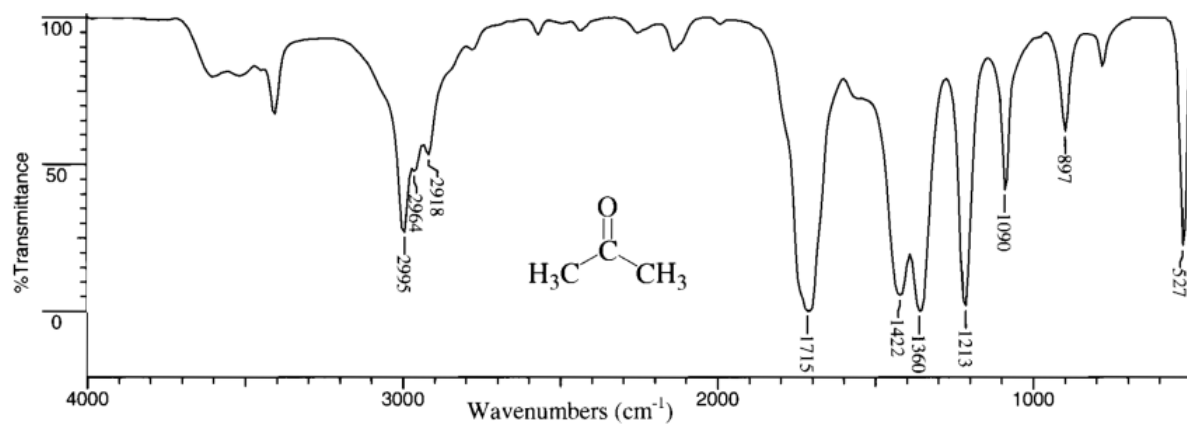
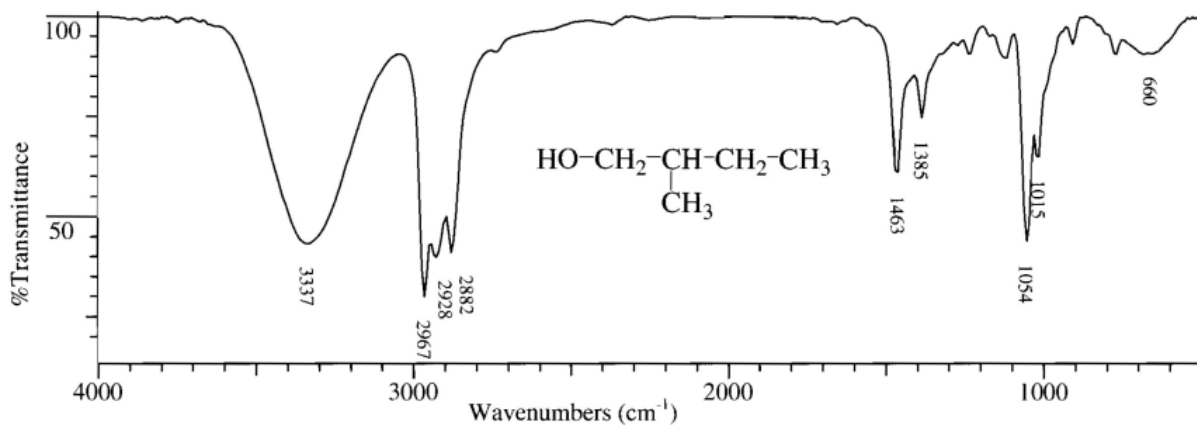
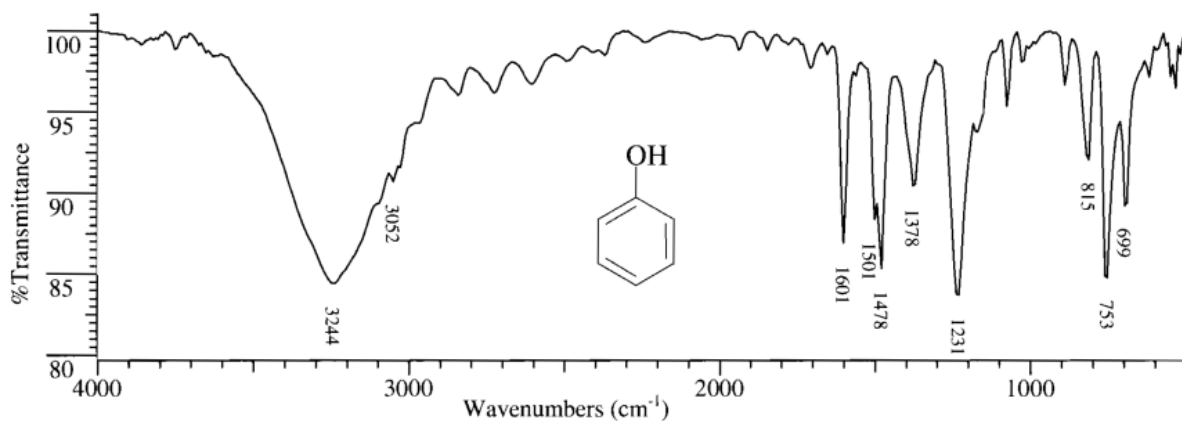
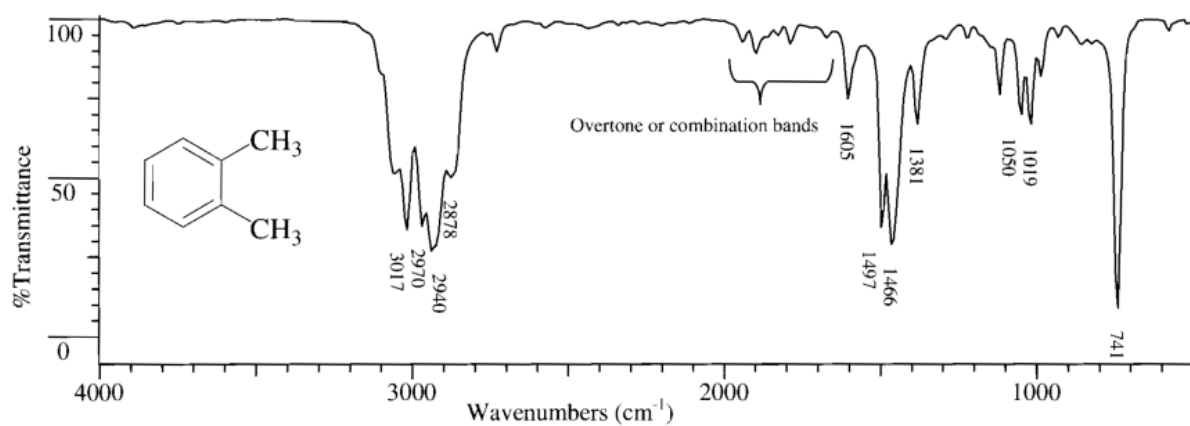
BÀI TẬP

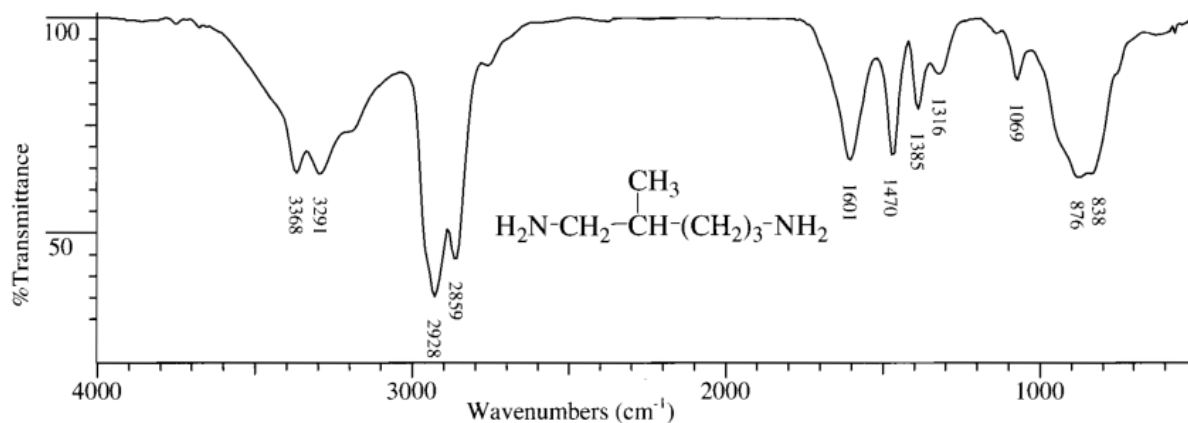
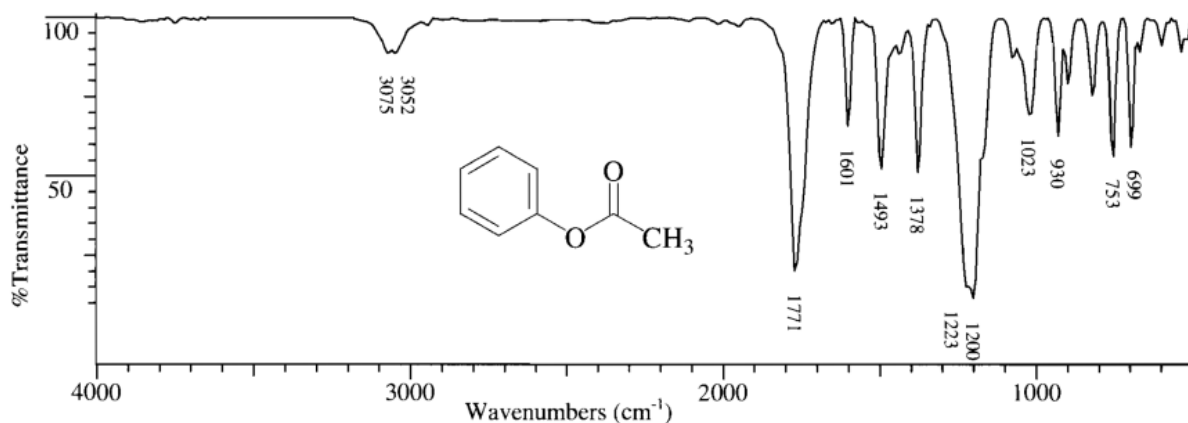
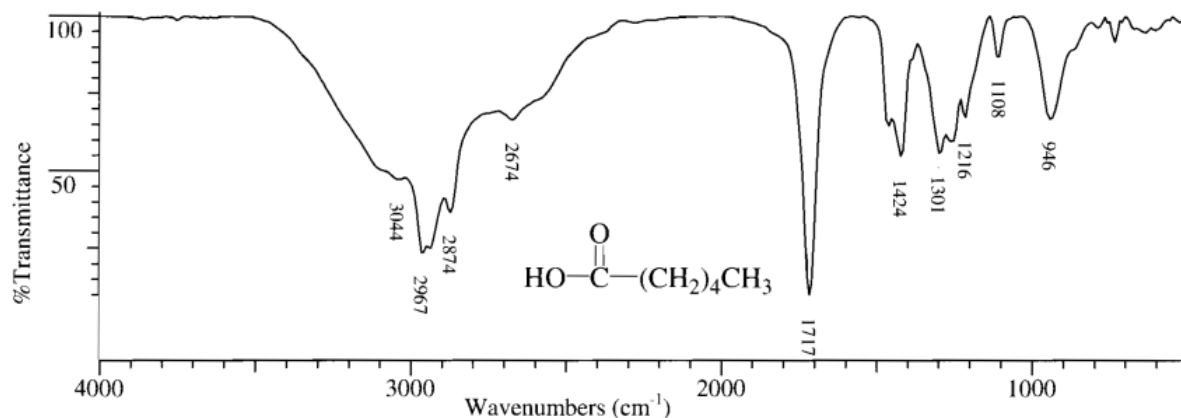
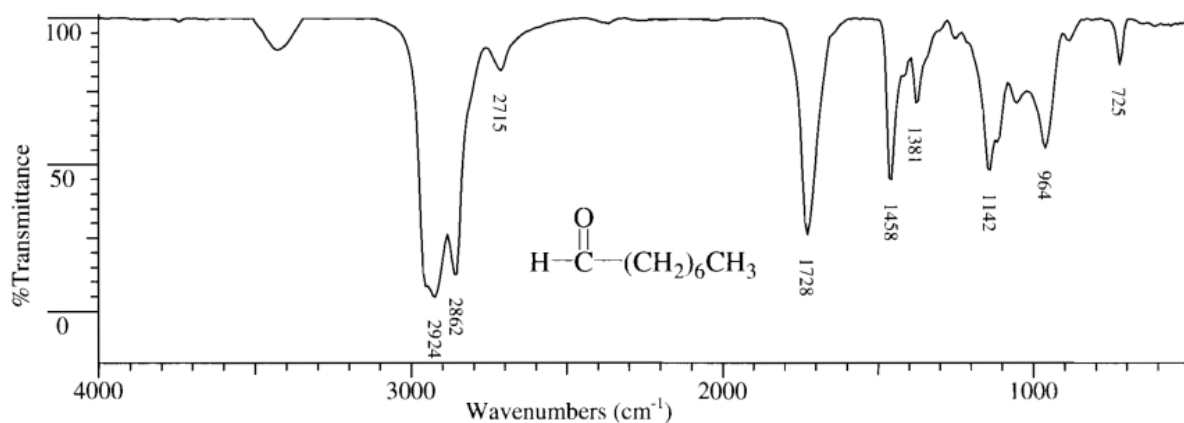
23

Câu 1: Hãy xác định các mũi hấp thụ đặc trưng trong phổ hồng ngoại tương ứng với các nhóm chức của hợp chất có cấu trúc như trong các hình sau đây



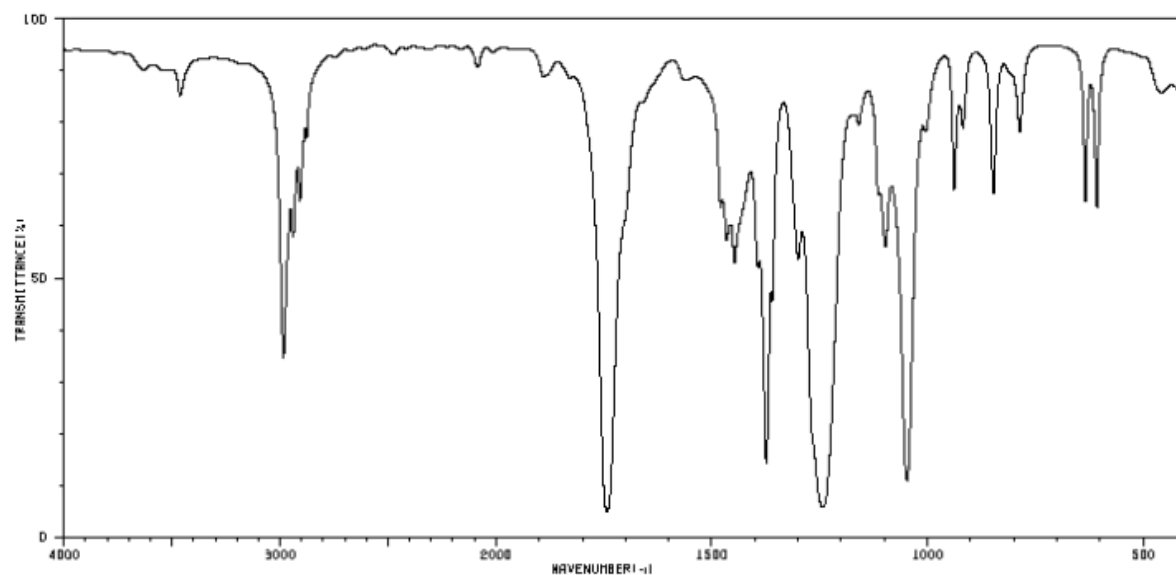
hr
=CH C-H no



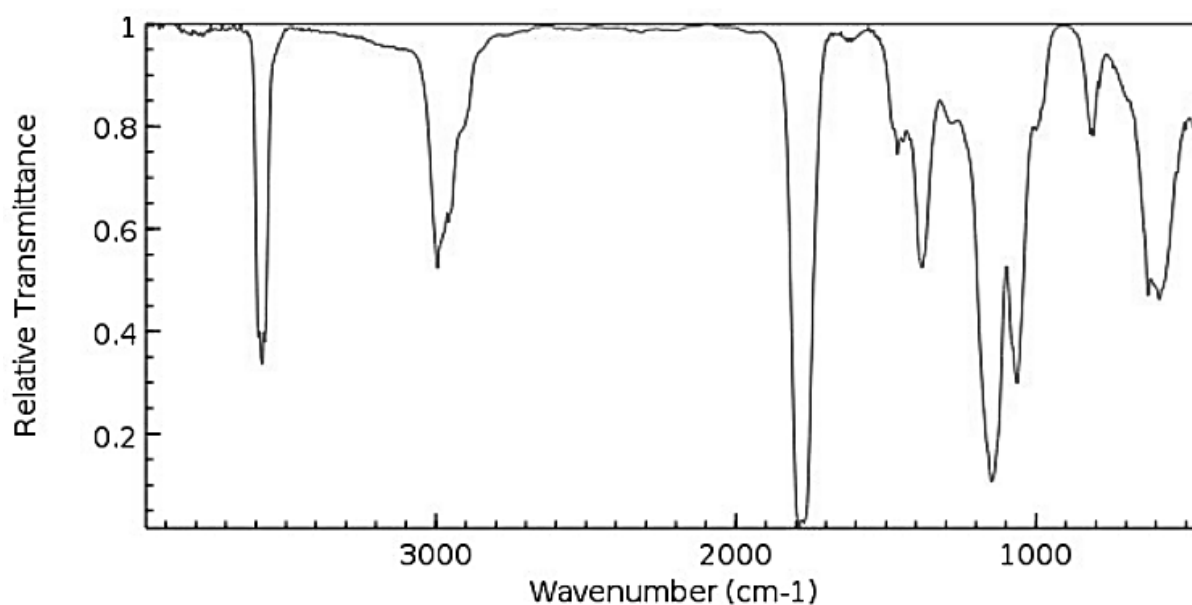


Câu 2: Cho hợp chất có công thức phân tử $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, xác định cấu tạo của các đồng phân acid và ester có phổ IR sau:

Hình 1

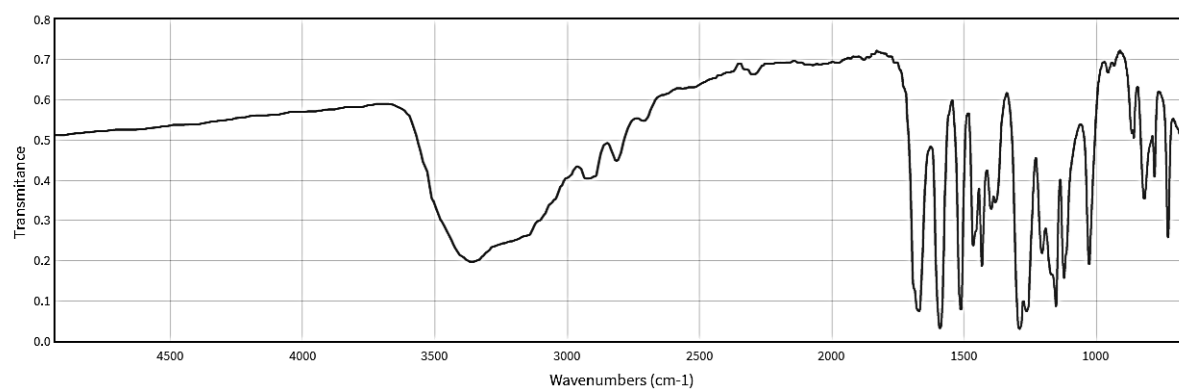


Hình 2

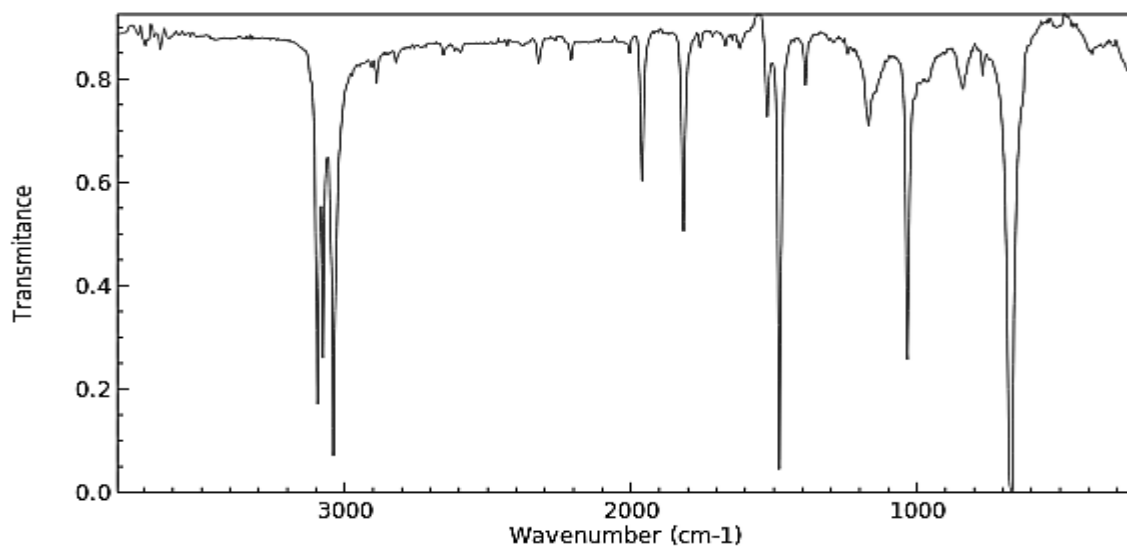


Câu 3: Lựa chọn phổ IR cho các chất sau đây: (a) Acid benzoic (b) Benzen (c) Etyl benzoat (d) Vanilin (4-Hydroxy-3-metoxybenzaldehyd)

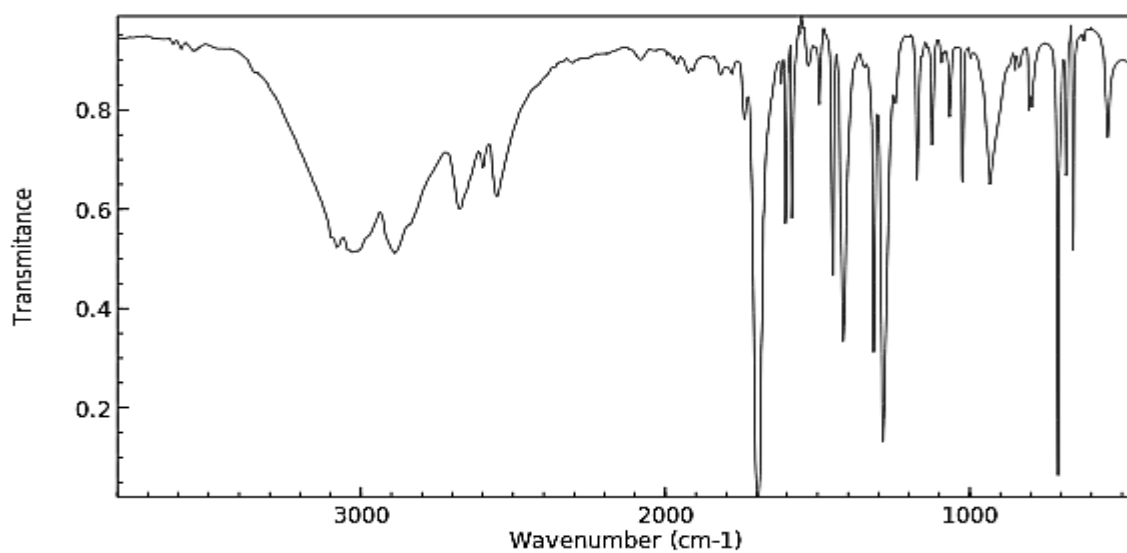
Hình 1



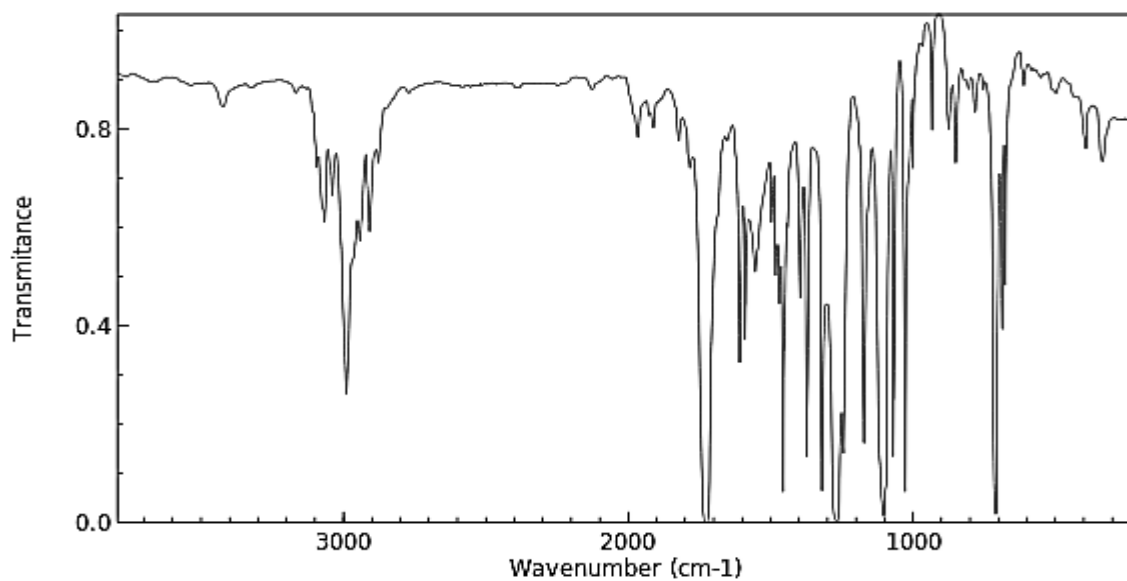
Hình 2



Hình 3

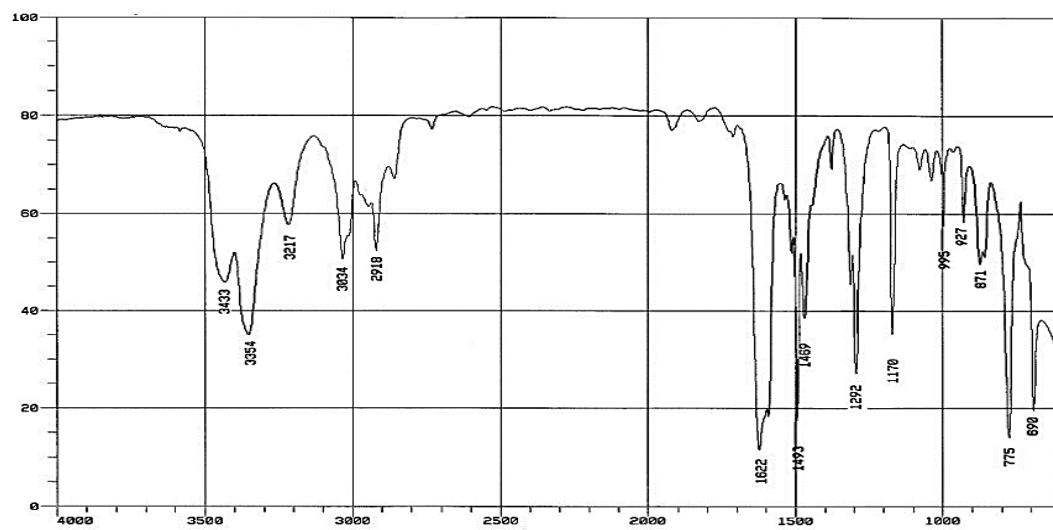


Hình 4

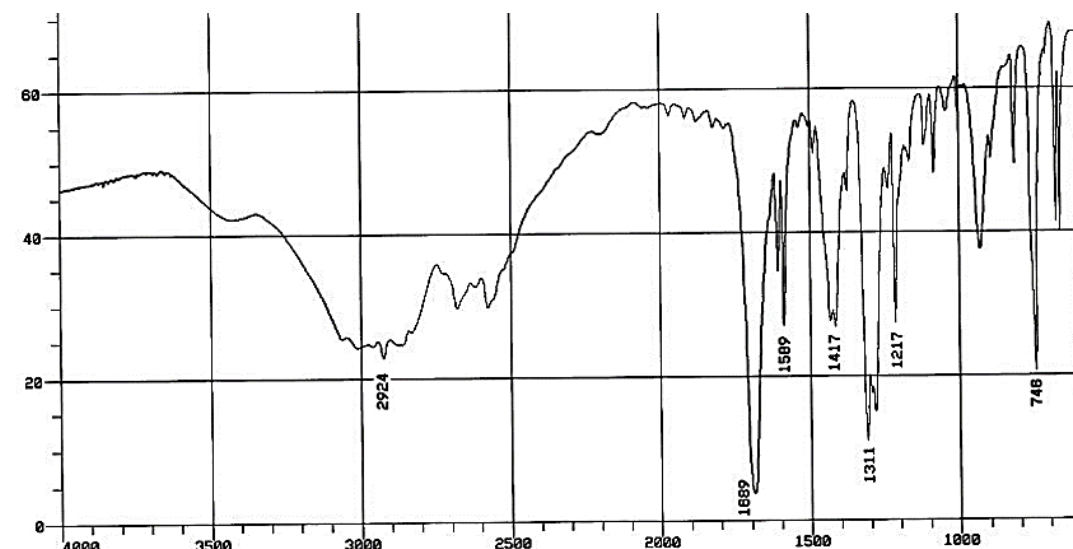


Câu 4: Xác định công thức cấu tạo dựa vào phổ IR của các chất có CTPT sau:

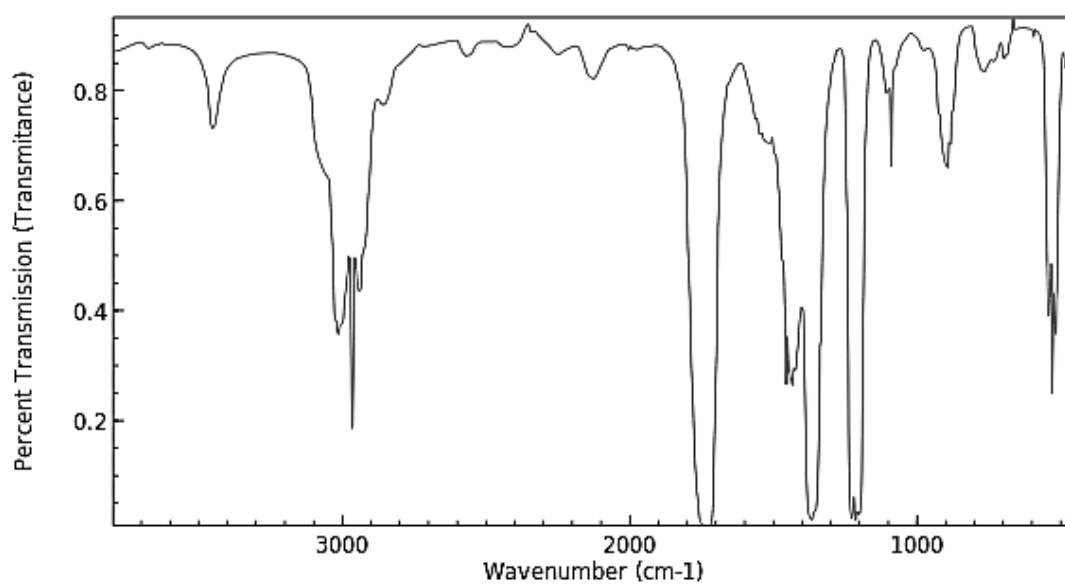
a) C_7H_9N



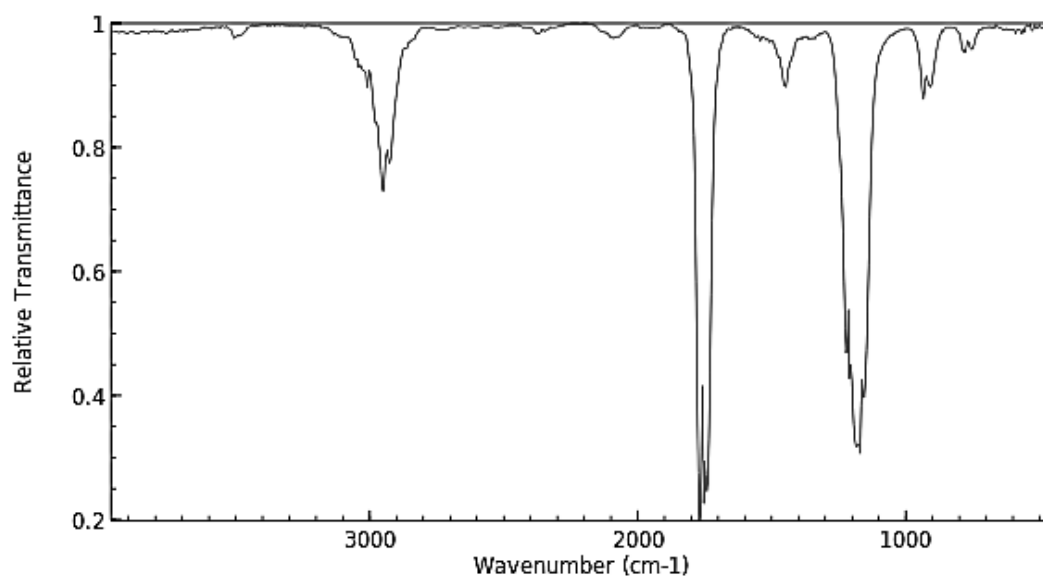
b) $C_8H_8O_2$



c) C_3H_6O



d) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$



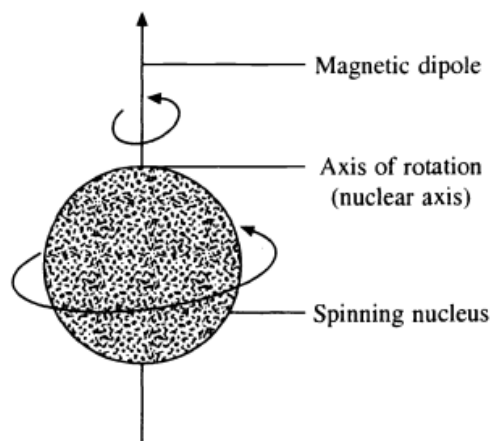
CHƯƠNG 4. PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN

(NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY)

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân viết tắt của tiếng Anh là NMR (Nuclear Magnetic Resonance) là một phương pháp vật lý hiện đại nghiên cứu cấu tạo của các hợp chất hữu cơ, nó có ý nghĩa quan trọng để xác định cấu tạo các phân tử phức tạp như các hợp chất thiên nhiên.

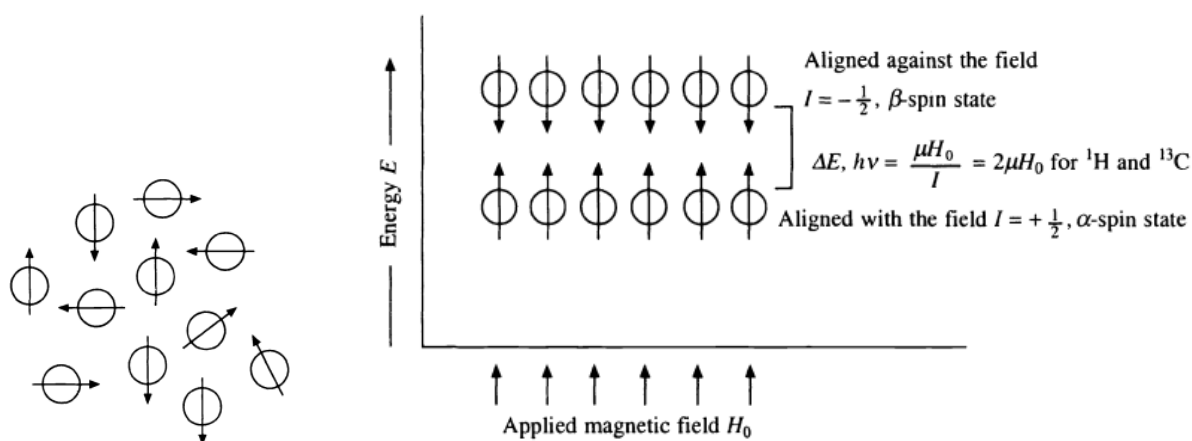
4.1. Điều kiện cộng hưởng

Khi một hạt mang điện tự quay quanh trục của nó sẽ làm xuất hiện một dòng điện vòng. Dòng điện này sinh ra một từ trường có momen từ μ . Mặc dù hạt nhân nguyên tử tích điện dương và cũng quay xung quanh trục của nó nhưng không phải tất cả các hạt nhân đều có momen từ. Nguyên nhân là do momen từ của hạt nhân là tập hợp của các momen từ của các proton và neutron. Nếu các các nuclei (proton và neutron) này đã ghép đôi, momen từ sẽ bị triệt tiêu.



Vì thế các hạt nhân có số proton và neutron đều là số chẵn sẽ có momen từ bằng 0 (^{12}C , ^{16}O). Chỉ những hạt nhân có momen từ mới có thể được tìm ra bằng phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân. Do đó, ta có thể gặp các phổ NMR của ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^9F , ^{31}P ,... Trong phân tử hữu cơ thường gặp nhất là các nguyên tử H và C nên các phổ ^1H -NMR và ^{13}C -NMR có ý nghĩa quan trọng nhất trong hóa hữu cơ.

Nếu không có sự tác động của từ trường bên ngoài thì các *spin* hạt nhân của những hạt nhân có từ tính sẽ định hướng theo vô số phương. Khi mẫu chất khảo sát có chứa những hạt nhân này được đặt vào giữa hai cực của một nam châm mạnh (từ trường B_0), các *spin* hạt nhân này sẽ quay hướng ngược chiều nhau và chiếm hai mức năng lượng khác nhau. Định hướng song song cùng chiều với từ trường ngoài có mức năng lượng thấp hơn định hướng song song ngược chiều. Mức độ chênh lệch năng lượng giữa 2 trạng thái ΔE tỉ lệ thuận với độ lớn của từ trường ngoài.



Hình 4.1: Định hướng của hạt nhân trước và sau khi đặt vào từ trường B_0

Nếu hạt nhân này (đã có định hướng) được chiếu bởi một bức xạ điện từ có tần số tương ứng chính xác với mức năng lượng ΔE , sự hấp thụ năng lượng sẽ xảy ra và lúc đó *spin* trạng thái năng lượng thấp sẽ nhảy chuyển lên *spin* trạng thái năng lượng cao hơn. Khi có hiện tượng nhảy chuyển *spin* như thế, người ta nói là hạt nhân đã cộng hưởng với bức xạ chiếu vào, gọi là cộng hưởng từ hạt nhân. Khi ngưng chiếu xạ, các *spin* hạt nhân sẽ giải phóng năng lượng để trở về trạng thái cân bằng. Xác định năng lượng mà các hạt nhân cùng một loại nguyên tố trong phân tử hấp thụ (hay giải phóng) sẽ thu được phổ cộng hưởng từ hạt nhân của phân tử chất đó.

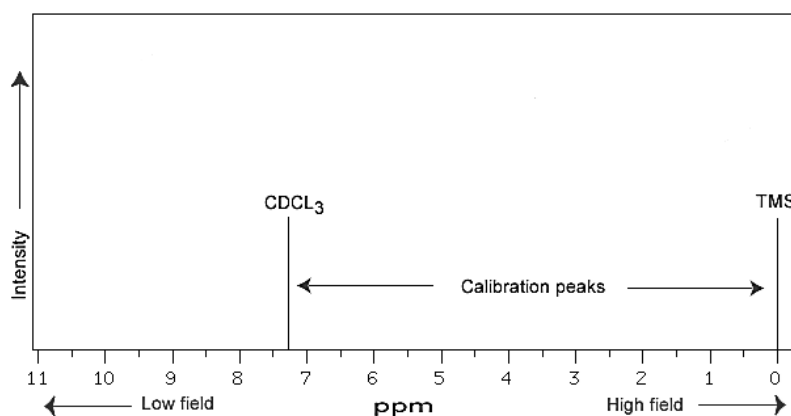
4.2. Độ dịch chuyển hóa học

Trên phổ đồ, tại vị trí mà một hạt nhân hấp thụ năng lượng để có hiện tượng cộng hưởng được gọi là *độ dịch chuyển hóa học* (chemical shift). Độ dịch chuyển hóa học tính theo đại lượng δ biểu diễn giá trị chuyển dịch cộng hưởng của proton so với proton của TMS (tetramethylsilan $(CH_3)_4Si$). Theo quy ước, độ dịch chuyển hóa học của TMS được chỉnh tại mức 0 trên phổ đồ và những hấp thụ khác sẽ xuất hiện tại vùng từ trường thấp hơn.

Phổ đồ NMR được chia độ theo thang delta (δ). Một đơn vị delta bằng 1 phần một triệu (ppm: part per million) của tần số hoạt động của máy NMR.

$$\delta = \frac{(\text{Độ dịch chuyển hóa học tính từ TMS, Hz}) \times 10^6}{\text{Tần số hoạt động của máy, Hz}}$$

Như vậy, độ dịch chuyển hóa học của một hấp thụ NMR sẽ là hằng số, không phụ thuộc vào lực từ trường và tần số hoạt động của máy. Lợi ích của việc đo phổ bằng máy có tần số lớn là các hấp thụ được trải ra trong một khoảng từ trường lớn, vì thế nếu có các tín hiệu ở gần nhau sẽ dễ dàng phân biệt được chúng, trong khi nếu đo bằng máy có tần số thấp thì các tín hiệu gần nhau có thể trùng lấp lên nhau, khó khảo sát.

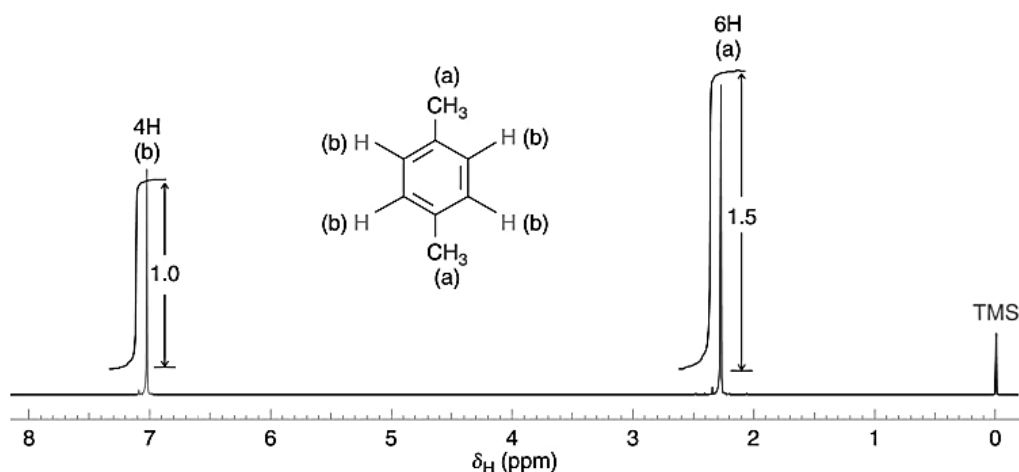


Hình 4.2: Phổ đồ ^1H -NMR

4.3. Cường độ tích phân của mũi cộng hưởng trong phổ ^1H -NMR

Phổ đồ ^1H -NMR cho biết có bao nhiêu loại proton trong phân tử và cũng cho biết mỗi loại proton đó có bao nhiêu nguyên tử H. Trong phổ ^1H -NMR, phần diện tích vẽ ra bởi mũi cộng hưởng tỉ lệ thuận với số lượng proton gây ra tín hiệu cộng hưởng của mũi đó và được gọi là cường độ tích phân của mũi cộng hưởng.

Trước đây các máy phổ có lắp bộ phận xác định cường độ tích phân rồi vẽ lên phổ đồ những đường bậc thang gọi là đường cong tích phân. Độ cao của mỗi bậc thang tỉ lệ với cường độ của mỗi tín hiệu. Bằng cách so sánh chiều cao của các bậc thang có thể tìm được tỉ lệ về số lượng giữa các nhóm proton gây ra tín hiệu cộng hưởng. Ở các máy hiện đại, người ta ghi rõ cường độ tương đối của mỗi tín hiệu ở phía dưới mỗi tín hiệu đó.



Hình 4.3: Phổ ^1H -NMR của 1,4-dimethylbenzene

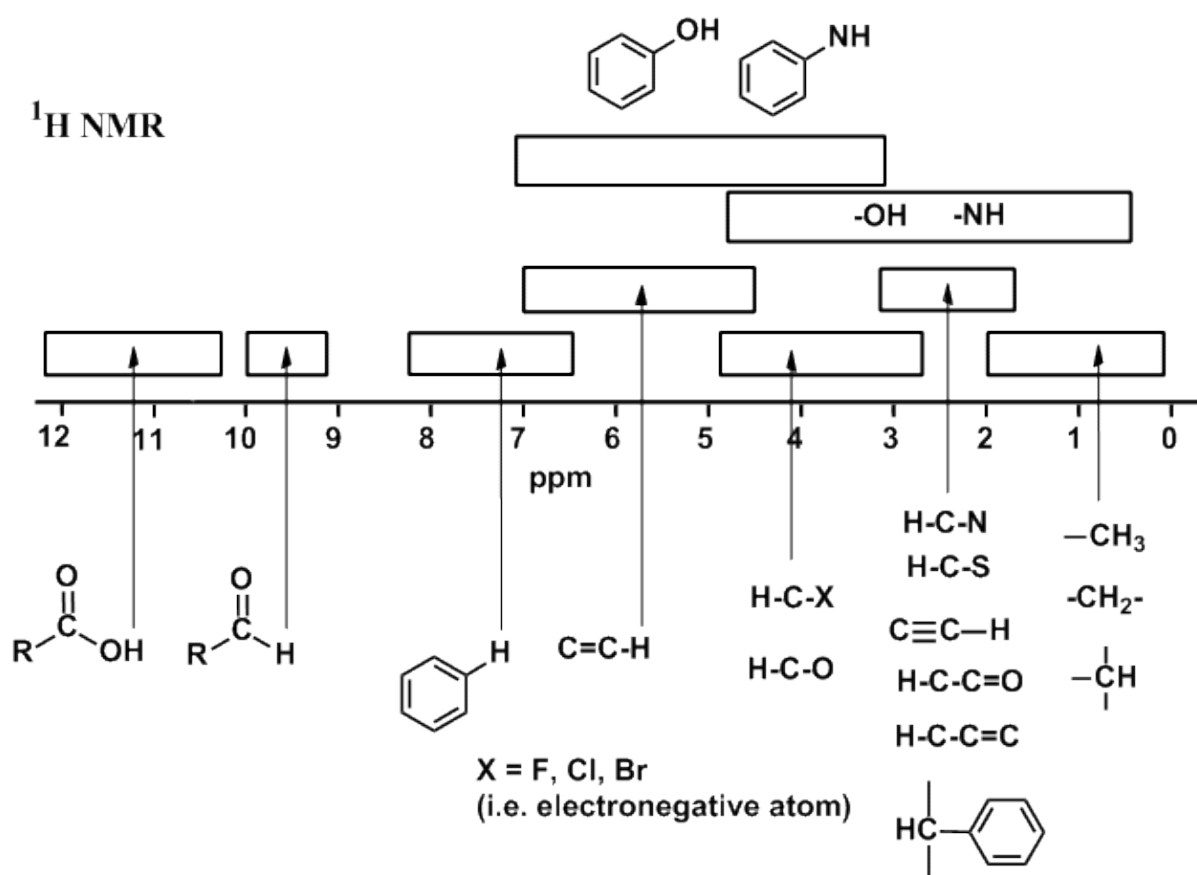
4.4. Độ dịch chuyển hóa học của proton một số hợp chất hữu cơ

Trong hợp chất hữu cơ, các proton thường không tồn tại riêng rẽ mà được bao quanh bởi những đám mây điện tử khác nhau. Do vậy, mỗi loại hạt nhân bị che chắn khác nhau, từ đó từ

trường hiệu dụng áp đặt lên hạt nhân đó cũng khác nhau. Máy NMR đủ nhạy để nhận biết được từng sự khác biệt nhỏ này, ghi thành những tín hiệu phổ NMR.

Các loại hạt nhân khác nhau trong một phân tử có độ dịch chuyển hóa học khác nhau là do mỗi loại hạt nhân được che chắn khác nhau bởi các đám mây điện tử chung quanh. Hạt nhân nào được các điện tử che chắn càng nhiều thì càng cần từ trường mạnh hơn để có thể có sự cộng hưởng, hệ quả là các hạt nhân này hấp thu ở vùng từ trường cao (vùng bên phải của phổ đồ). Hạt nhân nào được các điện tử che chắn ít thì chỉ cần tác dụng bởi một từ trường yếu là có thể có sự cộng hưởng, hệ quả là các hạt nhân này hấp thu ở vùng từ trường thấp (vùng bên trái của phổ đồ). Khi proton gắn vào cacbon nối với nguyên tử có độ âm điện mạnh (O; N; halogen), các nguyên tử này sẽ rút đôi điện tử nối hóa trị về phía nó, làm giảm sự chắn của từ trường bên ngoài áp đặt lên proton khảo sát vì thế độ dịch chuyển hóa học ở vùng từ trường thấp.

Do độ dịch chuyển hóa học của mỗi hạt nhân phụ thuộc vào cấu tạo hóa học và vào vị trí không gian của nó trong phân tử nên mỗi hạt nhân có hiệu ứng chắn khác nhau. Muốn biết một hợp chất có thể cho bao nhiêu tín hiệu trong phổ $^1\text{H-NMR}$, cần phải biết trong phân tử đó có bao nhiêu loại proton giống nhau về cấu tạo hóa học và về vị trí không gian. Các proton giống nhau này được gọi là proton tương đương về độ dịch chuyển hóa học, chúng chỉ cho một tín hiệu trên phổ $^1\text{H-NMR}$. Còn các hạt nhân có độ dịch chuyển khác nhau, được gọi là proton không tương đương về độ dịch chuyển hóa học, chúng cho các tín hiệu khác nhau trên phổ $^1\text{H-NMR}$. Số lượng các hấp thu khác nhau sẽ cho biết có bao nhiêu loại proton trong phân tử.

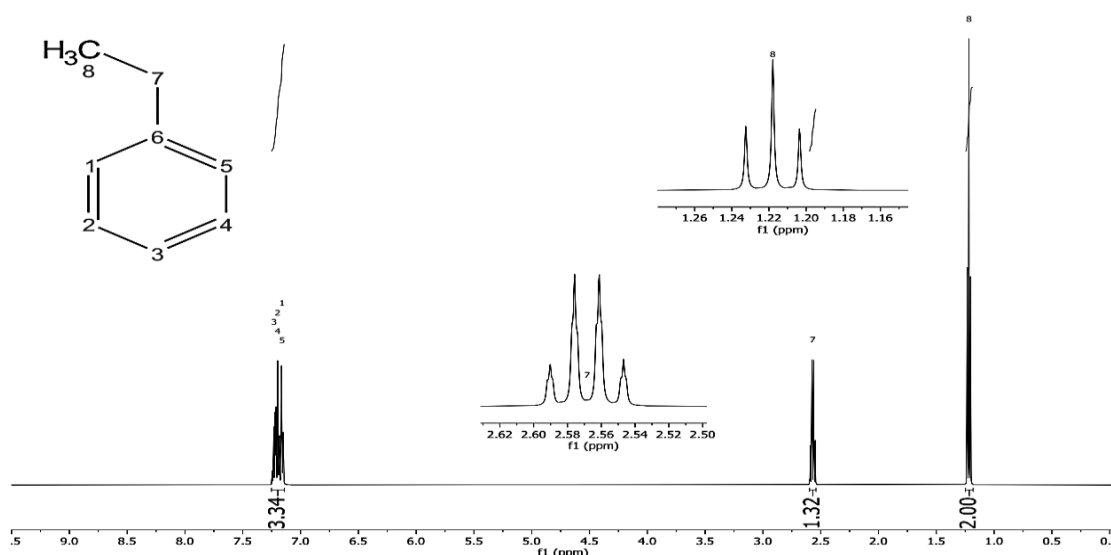


Hình 4.4: Độ dịch chuyển hóa học của proton các nhóm hợp chất hữu cơ

4.5. Tương tác *spin-spin* trong phổ ¹H-NMR

Mỗi một loại proton trong phân tử cho một mũi cộng hưởng (mũi đơn) hoặc bị chẻ tách thành nhiều mũi cộng hưởng (mũi đa). Sự chẻ mũi này được gọi là sự tách *spin-spin* hoặc sự ghép cặp, là hiện tượng có nhiều mũi hấp thụ khác nhau, do các proton ở kề bên đã tương tác lên proton đang khảo sát.

Bất cứ một proton nào đang khảo sát đều chịu một từ trường lớn của máy NMR áp đặt lên nó, nó còn bị ảnh hưởng bởi từ trường tại chỗ gây ra do sự che chắn của các điện tử bao chung quanh, ngoài ra nếu có những proton khác ở kề bên, từ trường nhỏ của các proton kề bên này cũng gây một ảnh hưởng nhỏ lên proton khảo sát, hệ quả là proton khảo sát sẽ cho mũi cộng hưởng nhưng không phải là mũi đơn mà là nhiều mũi khác nhau tùy vào số lượng các proton hiện diện ở kề bên nó, số lượng mũi bị chẻ tách tuân theo quy luật $n+1$.



Hình 4.5: Phổ ^1H -NMR của etylbenzen

Nếu một proton khảo sát có n số proton tương đương kề bên nó thì proton khảo sát này sẽ cộng hưởng và cho tín hiệu là $n+1$ mũi trên phổ ^1H -NMR. Các mũi này có diện tích tương đối theo tỉ lệ của tam giác Pascal.

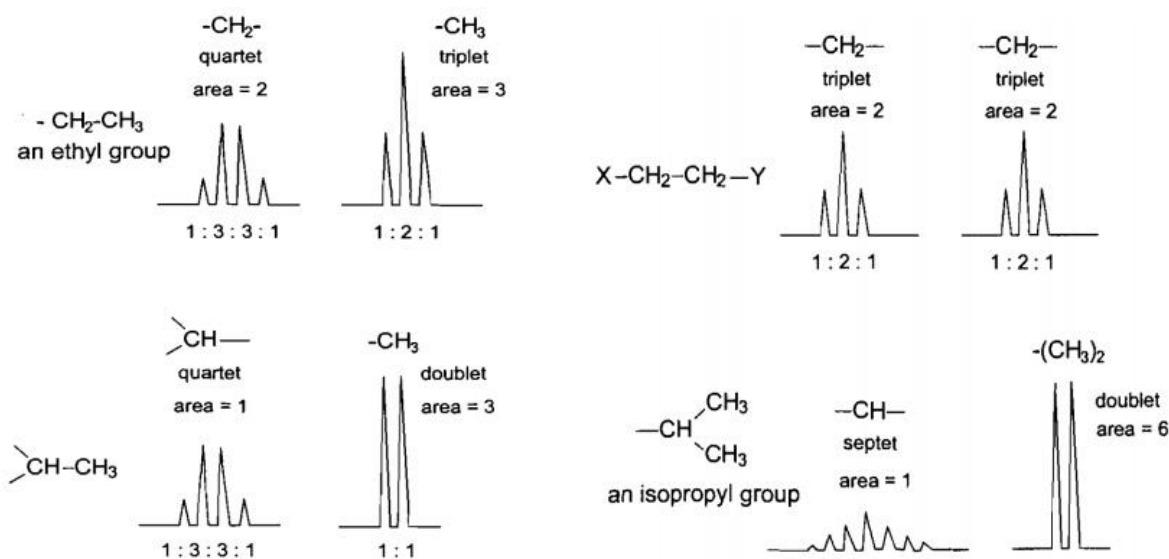
Bảng 4.1: Cường độ tương đối của các mũi do sự tách mũi bởi proton kề bên

Số proton tương tác	Dạng mũi (kí hiệu)	Cường độ tương đối	Hình dạng
0	Singlet (s) mũi đơn	1	
1	Doublet (d) mũi đôi	1 : 1	
2	Triplet (t) mũi ba	1 : 2 : 1	
3	Quartet (q) mũi bốn	1 : 3 : 3 : 1	
4	Quintet (quin) mũi năm	1 : 4 : 6 : 4 : 1	

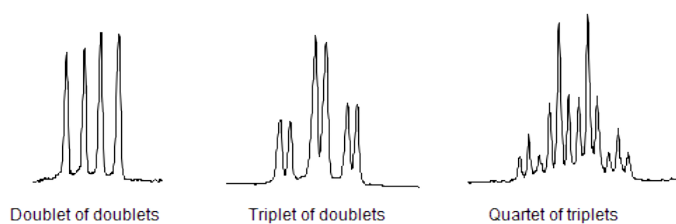
5	Sextet (sex) mũi sáu	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1	
6	Septet (sep) mũi bảy	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1	

Một số lưu ý:

- Các proton tương đương về mặt hóa học ở trên cùng một carbon hoặc trên hai carbon khác nhau không tách *spin-spin* với nhau. $\underline{\text{CH}}_2=\underline{\text{CH}}_2$; $\underline{\text{CH}}_3-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$
- Proton gắn trên cùng một carbon, có thể tách *spin-spin* nếu hai proton đó không tương đương nhau. $\underline{\text{CH}}_2=\text{CH}-\text{CN}$
- Thường tương tác *spin-spin* chỉ đáng kể khi nó truyền qua không quá 3 liên kết σ . Tuy nhiên, khi trong mạch có cả liên kết π thì tương tác *spin-spin* có thể phát huy tác dụng qua 4 hoặc 5 liên kết.
- Khi 1 proton tương tác với n_a, n_b, n_c, \dots proton không tương đương khác thì tín hiệu của chúng sẽ tách thành $(n_a+1)(n_b+1)(n_c+1) \dots$ mũi.



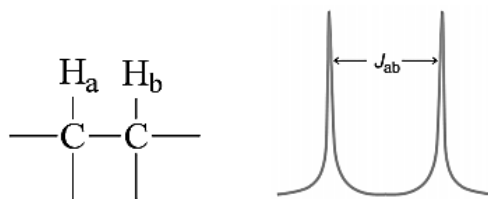
Hình 4.6: Sự tách *spin-spin* của một số nhóm thế phổ biến



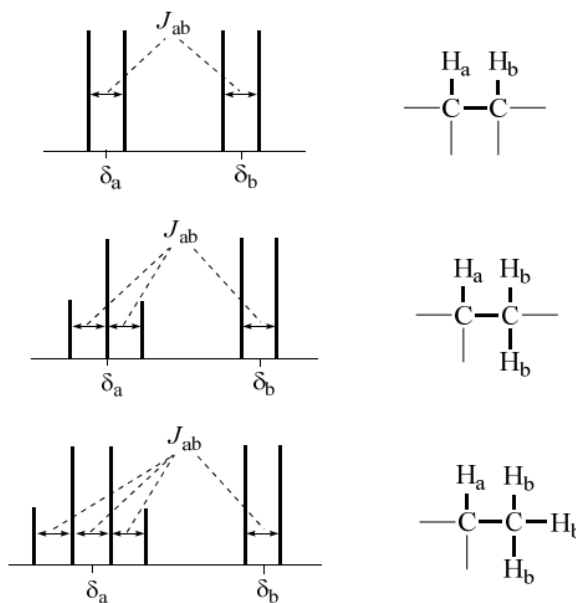
Hình 4.7: Một số dạng mũi khi 1 proton tương tác với các proton không đương đương khác

4.6. Hằng số ghép

Giả sử có hai proton H_a và H_b ở kề bên thì hai proton này ghép từ với nhau và trên phổ 1H -NMR thấy hai proton này cho tín hiệu là mũi đôi. Do hai proton này ghép từ với nhau (còn gọi là tách *spin-spin*) nên khoảng cách giữa các mũi đôi trong các tín hiệu của hai loại proton này sẽ bằng nhau. Khoảng cách này được gọi là *hằng số ghép*, ký hiệu là J , đơn vị đo tính bằng Hertz (Hz). Cách viết để biểu diễn 2 proton H_a và H_b ghép từ với nhau là J_{ab} . Các hằng số ghép thường có giá trị trong khoảng từ 0-18 Hz. Ngoài sự phụ thuộc vào bản chất của tương tác *spin-spin* (khoảng cách và vị trí của các hạt nhân tương tác), độ lớn của J còn phụ thuộc vào tần số ν của máy đo. Giá trị của J được tính theo công thức $J_{ab} = |\delta_a - \delta_b| \cdot \nu$

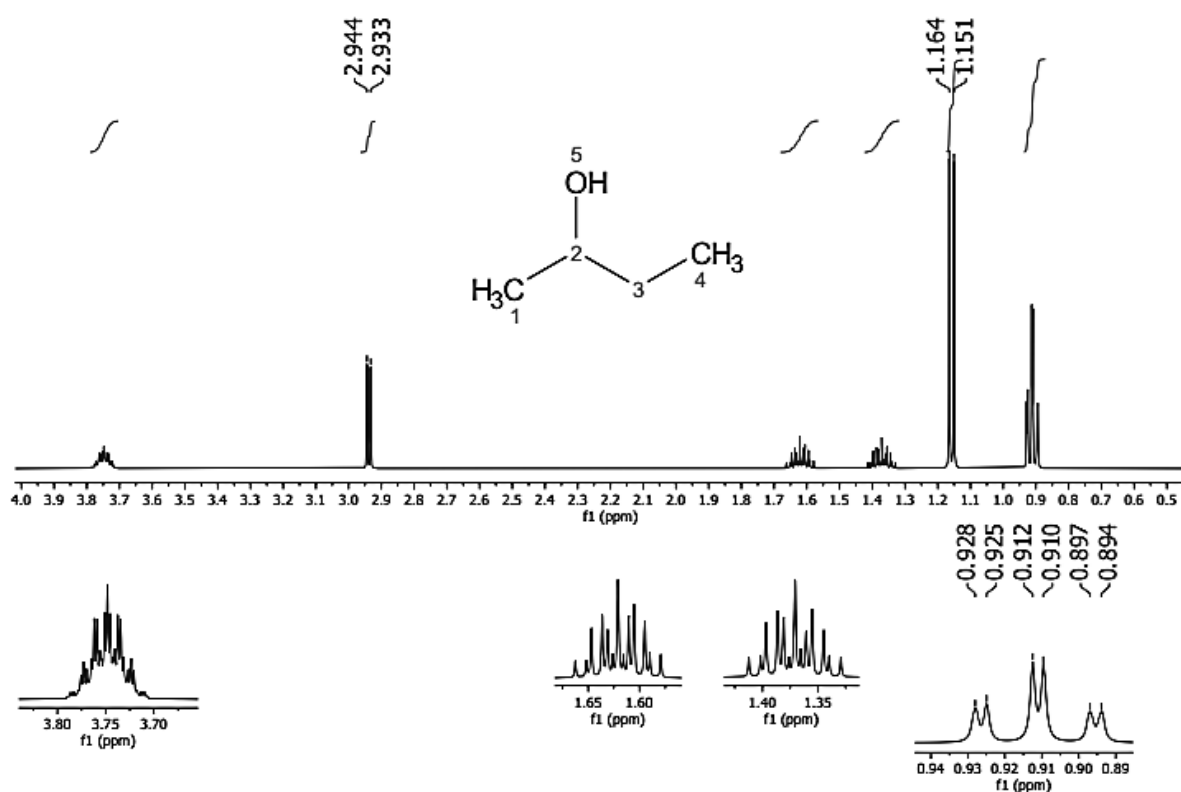
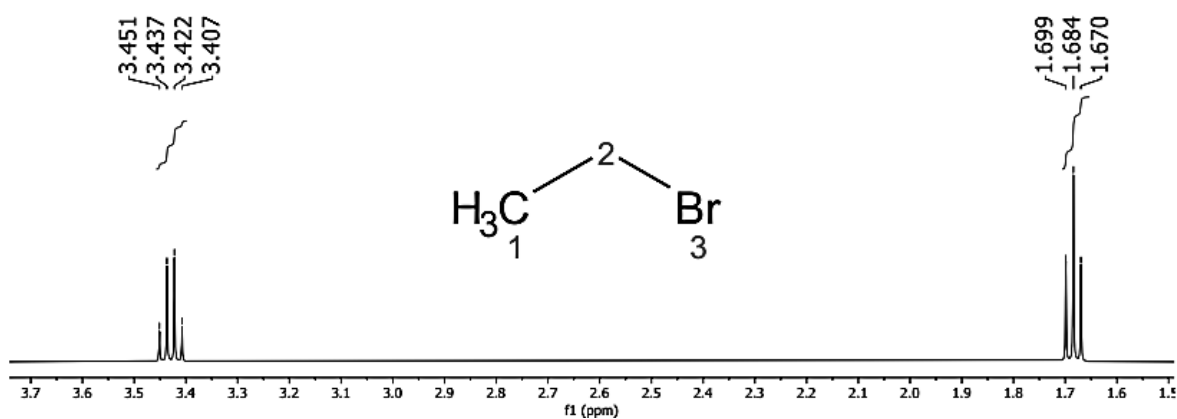


Hình 4.8: Hằng số ghép giữa 2 proton liên kề



Hình 4.9: Cách tính hằng số ghép của một số mũi phổ biến

Thí dụ: Xác định vị trí và tính hằng số ghép J các proton trong các hợp chất sau, biết tần số máy đo là 500 MHz.



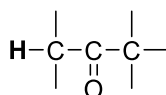
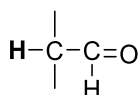
Bảng 4.2: Một vài giá trị của hằng số ghép J (Hz)

Dạng cấu trúc	J (Hz)	Dạng cấu trúc	J (Hz)
$\begin{array}{c} \diagup \text{C} \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	10-16	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \end{array}$	0-2
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \end{array}$	6-8	$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}- \\ \quad \quad \end{array}$	10-13
$\begin{array}{c} \diagup \text{C}=\text{C} \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	0-3	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	2-3
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \end{array}$	12-18	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \end{array}$	2-3

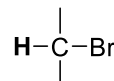
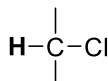
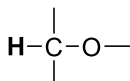
	6-12		<i>ortho</i> : 6-10 <i>meta</i> : 1-3 <i>para</i> : 0-1
	0-3		a-a': 8-10 a-e': 2-3 e-e': 2-3
	4-10		

Một số lưu ý:

- Tất cả các mũi đơn, bầu, rộng, trên phổ đồ có thể là do các proton $-\text{OH}$ hoặc $-\text{NH}$ hoặc $-\text{COOH}$.
- Một mũi cộng hưởng ở $\delta \approx 2,5$ ppm cho biết đó là proton alkin đầu mạch: $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$.
- Một mũi cộng hưởng ở $\delta \approx 2,1 - 2,5$ ppm cho biết đó là proton gắn vào carbon ở kề bên nhóm cacbonyl.



- Một mũi cộng hưởng ở $\delta \approx 3 - 4$ ppm cho biết đó là proton gắn kết trên carbon mà carbon này có gắn một nguyên tử có độ âm điện lớn như oxygen, halogen.

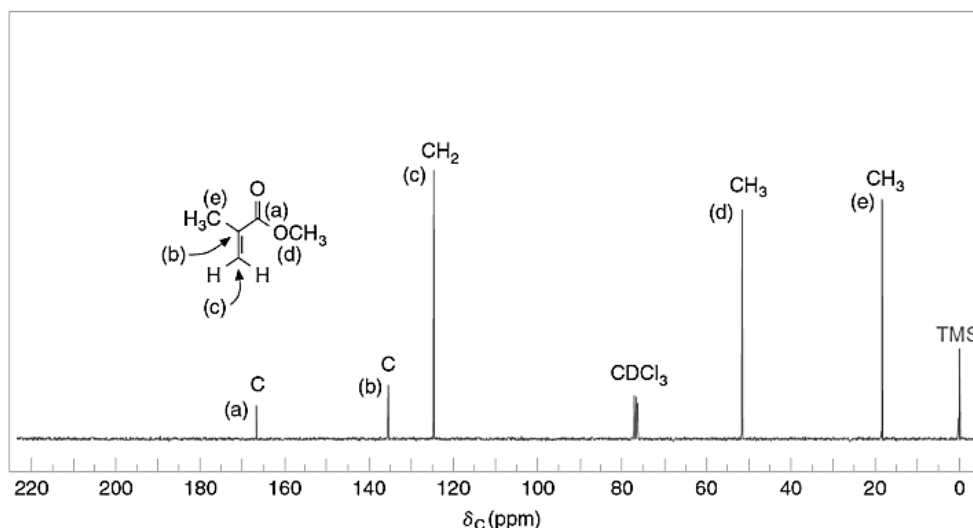


- Một mũi cộng hưởng ở $\delta \approx 5 - 6$ ppm cho biết đó là proton vinyl. Hằng số ghép J của các tín hiệu này cho biết dạng *trans* hoặc *cis*.
- Một mũi cộng hưởng ở $\delta \approx 6 - 8$ ppm cho biết sự hiện diện của nhân thơm. Dựa vào hằng số ghép có thể xác định được vị trí nhóm thế trên vòng benzen.
- Nếu mũi cộng hưởng ở $\delta \approx 9 - 10$ ppm thì có proton aldehyd $-\text{CH}=\text{O}$.
- Nếu có mũi ở vùng $\delta > 10$ ppm thì có thể đó là proton của $-\text{COOH}$.

4.7. Phổ cộng hưởng từ ^{13}C -NMR

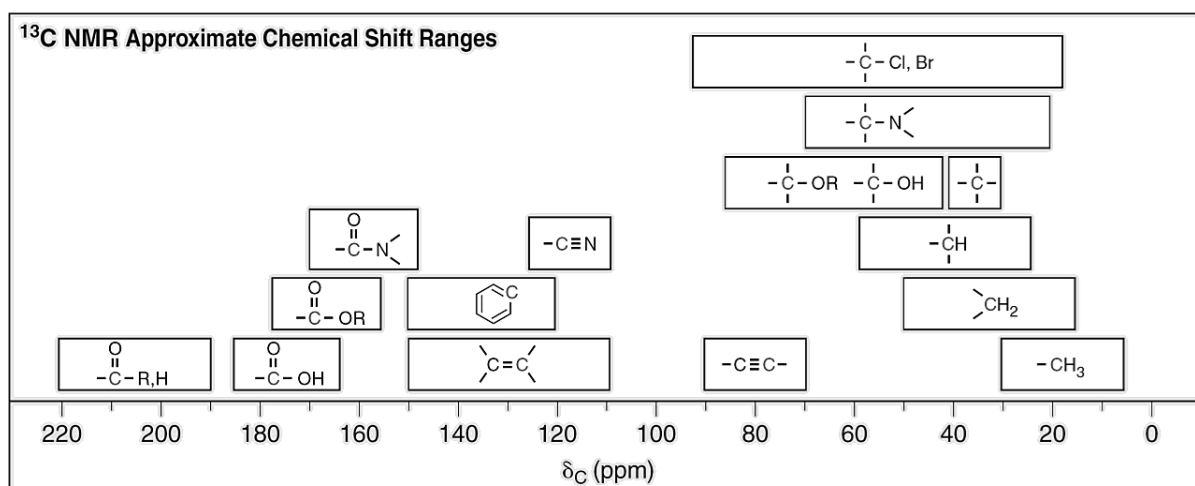
Phổ ^{13}C -NMR cho thông tin quan trọng về khung sườn carbon của hợp chất hữu cơ. Vì hàm lượng đồng vị C-13 rất thấp nên độ nhạy trong phổ NMR của hạt nhân ^{13}C so với của proton ^1H vào khoảng 1/5700. Trong phổ ^{13}C -NMR các tín hiệu thường xuất hiện trong khoảng chia độ rất rộng từ 0 – 240 ppm, khoảng này rộng gấp 20 lần so với tín hiệu của proton (~ 12 ppm). Khác với phổ proton ^1H -NMR, phổ ^{13}C -NMR có các đặc điểm sau:

- Thường phổ ^{13}C -NMR đã khử bỏ hoàn toàn tương tác *spin-spin* với ^1H nên mỗi carbon riêng biệt chỉ cho một tín hiệu mũi đơn duy nhất, không có sự chẻ mũi như trong phổ ^1H -NMR.
- Những tín hiệu có cường độ nhỏ tương ứng với các nguyên tử C không liên kết với H ($>\text{C}<$), còn những tín hiệu có cường độ lớn thì ứng với các nguyên tử C có một hay nhiều nguyên tử H ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $>\text{CH}-$).



Hình 4.10: Phổ ^{13}C -NMR của methyl metacrylat

Độ dịch chuyển hóa học của carbon thường lớn hơn 15-20 lần so với độ dịch chuyển hóa học của proton và được xác định bởi mức độ lai hóa của nó và độ âm điện của các nhóm thế xung quanh.

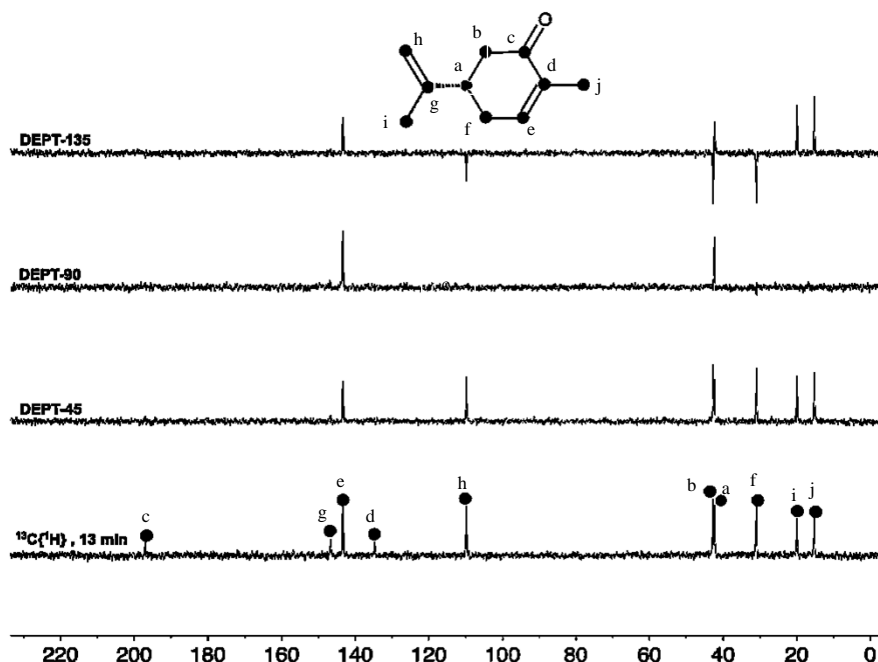


Hình 4.11: Độ dịch chuyển hóa học của các loại carbon

Bảng 4.3: Độ dịch chuyển hóa học của ^{13}C

Dạng cấu trúc	δ (ppm)	Dạng cấu trúc	δ (ppm)
$-\text{CH}_3$	8-30	$-\text{C}=\text{C}-$	100-150
$-\text{CH}_2-$	15-55	$-\text{C}=\text{C}-$ (Aren)	110-160
$>\text{CH}-$	20-60	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	65-90
$-\text{C}-\text{Cl}$	35-80	$-\text{C}=\text{O}$	150-220
$-\text{C}-\text{Br}$	25-65	$-\text{C}\equiv\text{N}$	110-130
$-\text{C}-\text{I}$	0-40	$-\text{C}-\text{N}-$	160-170
$-\text{C}-\text{O}-$	40-80	$-\text{C}-\text{X}$ (X = Cl, Br)	160-170
$-\text{C}-\text{N}-$	30-65	$-\text{C}-\text{O}-\text{R}$	165-175
$-\text{C}-\text{H}$	190-200	$-\text{C}-\text{O}-\text{H}$	170-185
$-\text{C}-\text{R}$	195-220		

Trên phổ ^{13}C -NMR đã khử bỏ tương tác *spin-spin* với ^1H , điều đó làm mất đi khả năng phân biệt các nhóm methyl ($-\text{CH}_3$), metylen ($-\text{CH}_2$), metin ($>\text{CH}-$) và carbon bậc 4. Tuy nhiên, hiện nay người ta đã áp dụng các kỹ thuật mới để phân biệt được C, CH, CH_2 , CH_3 . Một trong những kỹ thuật đó là kỹ thuật DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer). Theo kỹ thuật đo này, người ta thực hiện 3 lần ghi phổ khác nhau, lần đầu (DEPT-45) sẽ thu được phổ với đầy đủ tín hiệu của các nguyên tử carbon (trừ C bậc 4). Trong lần đo thứ 2 (DEPT-135), những carbon metin ($>\text{CH}-$) và methyl ($-\text{CH}_3$) cho tín hiệu xuất hiện ở phía trên (cường độ dương), còn tín hiệu của carbon metylen ($-\text{CH}_2-$) cho tín hiệu ở phía dưới (cường độ âm). Ở lần đo thứ 3 (DEPT-90), chỉ những carbon metin ($>\text{CH}-$) mới cho tín hiệu trên phổ. So sánh phổ DEPT-135 với phổ ^{13}C -NMR đầy đủ sẽ dễ dàng suy ra được tín hiệu của carbon bậc 4.



Hình 4.12: Phổ ^{13}C -NMR, DEPT-45, DEPT-135, DEPT-90 của Carvon

4.8. Phổ NMR hai chiều (2D-NMR)

Đối với các hợp chất hữu cơ có cấu trúc đơn giản, chỉ cần phổ ^1H -NMR, ^{13}C -NMR và DEPT-NMR chúng ta hoàn toàn có thể xác định được. Tuy nhiên, đối với các hợp chất có cấu trúc phức tạp thì nếu chỉ sử dụng phổ ^1H -NMR và ^{13}C -NMR một chiều sẽ rất khó để giải đoán các tín hiệu cộng hưởng và xác định chính xác cấu trúc hóa học. Khi đó việc sử dụng phổ NMR hai chiều để giải đoán phổ sẽ dễ dàng hơn.

Khác với phổ NMR một chiều chỉ được trình bày hai chiều: trục hoành là tần số và trục tung là cường độ của tín hiệu phổ, phổ NMR hai chiều (2D-NMR) thì cả hai trục hoành và trục tung đều là trục tần số, còn cường độ tín hiệu là chiều thứ ba.

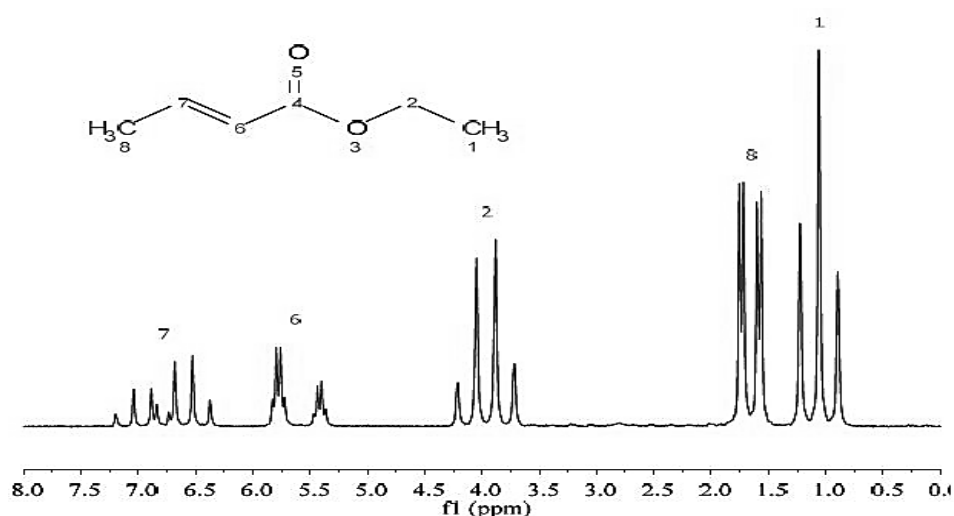
4.8.1. Phổ tương quan proton-proton (phổ COSY)

Phổ tương quan proton-proton (Correlation SpectroscopY) hay phổ COSY dùng thay thế kỹ thuật khử ghép proton trong phổ một chiều. Phổ COSY cho biết các proton nào trong phân tử đã tương tác *spin-spin* với nhau.

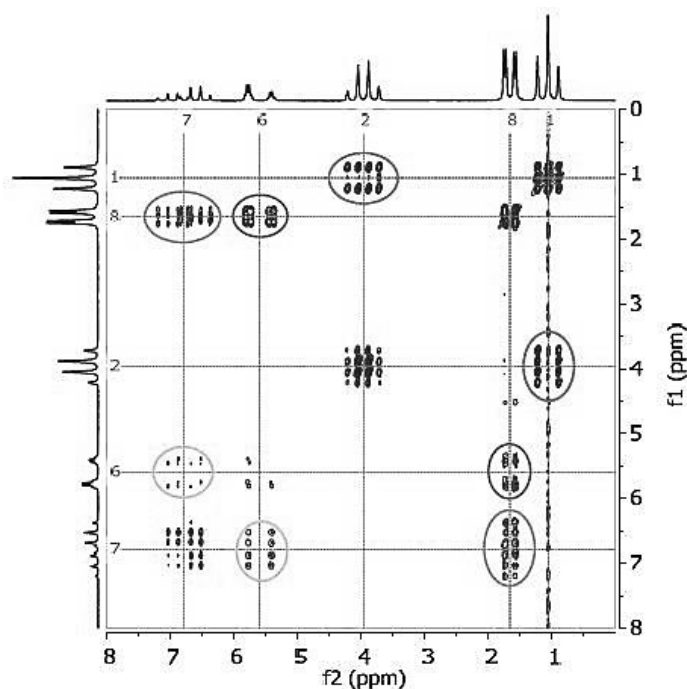
Trên phổ COSY thường thấy tương tác giữa 2 proton *gem* (hai proton cùng gắn trên một nguyên tử carbon), giữa 2 proton *vic* (hai proton gắn trên hai carbon kề bên). Trong một số trường hợp cũng có thể thấy sự tương tác giữa hai proton cách nhau nhiều hơn 3 liên kết (nếu giữa chúng có liên kết bội) hoặc của các proton tuy cách nhau nhiều liên kết nhưng lại gần nhau về khoảng cách trong không gian.

Trên phổ COSY, độ dịch chuyển hóa học của các proton (giống như phổ ^1H -NMR) được trình bày trên cả trục hoành và trục tung. Trên phổ này có 2 loại tín hiệu cơ bản:

- Những tín hiệu nằm trên đường chéo, được gọi là tín hiệu đường chéo (*diagonal signals*) biểu diễn các tín hiệu phổ giống như phổ $^1\text{H-NMR}$ một chiều. Đường thẳng song song với trục hoành hoặc trục tung đi qua mỗi tín hiệu nằm trên đường chéo sẽ gặp tín hiệu cộng hưởng tương ứng của nó trên trục hoành hoặc trục tung. Những tín hiệu đường chéo được dùng làm chuẩn để xác định các tín hiệu nằm ngoài đường chéo.
- Các tín hiệu nằm ngoài đường chéo (*off-diagonal peaks*) hay còn gọi là tín hiệu giao (*cross signals*) có ý nghĩa xác nhận sự tương tác *spin-spin* của hai proton gây ra tín hiệu này. Tại điểm gặp nhau của các đường thẳng song song với mỗi trục tọa độ, xuất phát từ tín hiệu của proton X và proton Y trên đường chéo mà xuất hiện tín hiệu giao thì hai proton X và Y có tương tác với nhau.



Hình 4.13: Phổ $^1\text{H-NMR}$ của ethyl crotonat

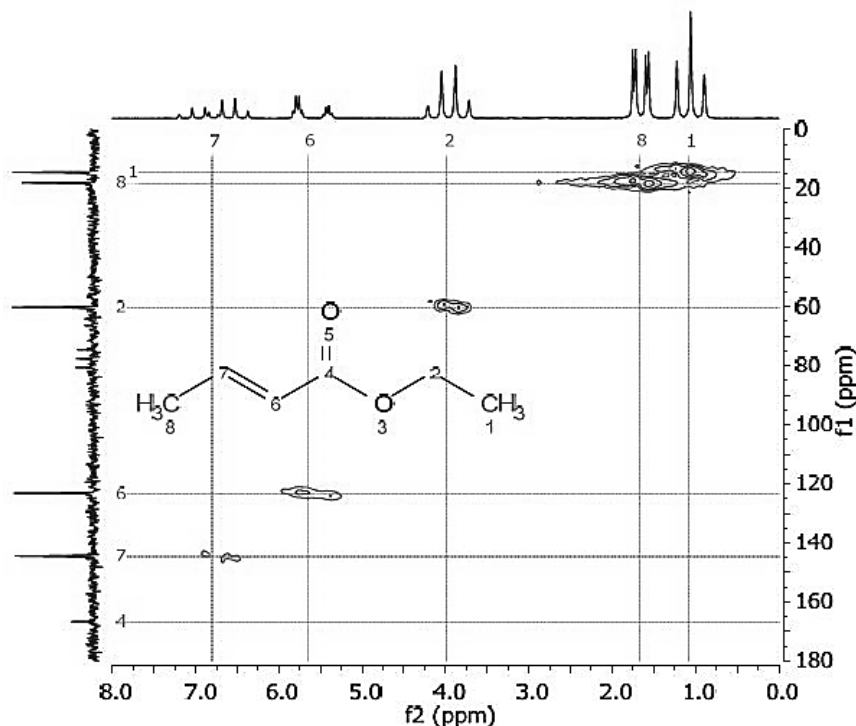


Hình 4.14: Phổ COSY của ethyl crotonat

4.8.2. Phổ HSQC và HMQC

Phổ HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Correlation*) và phổ HMQC (*Heteronuclear Multiple Quantum Correlation*) là các phổ hai chiều cho thấy sự tương tác giữa tín hiệu của carbon với tín hiệu của proton liên kết trực tiếp với nó. Trên các phổ này, tín hiệu của proton được đặt trên trục ngang ở phía trên (trục hoành), còn tín hiệu của carbon được đặt theo chiều thẳng đứng bên tay trái (trục tung).

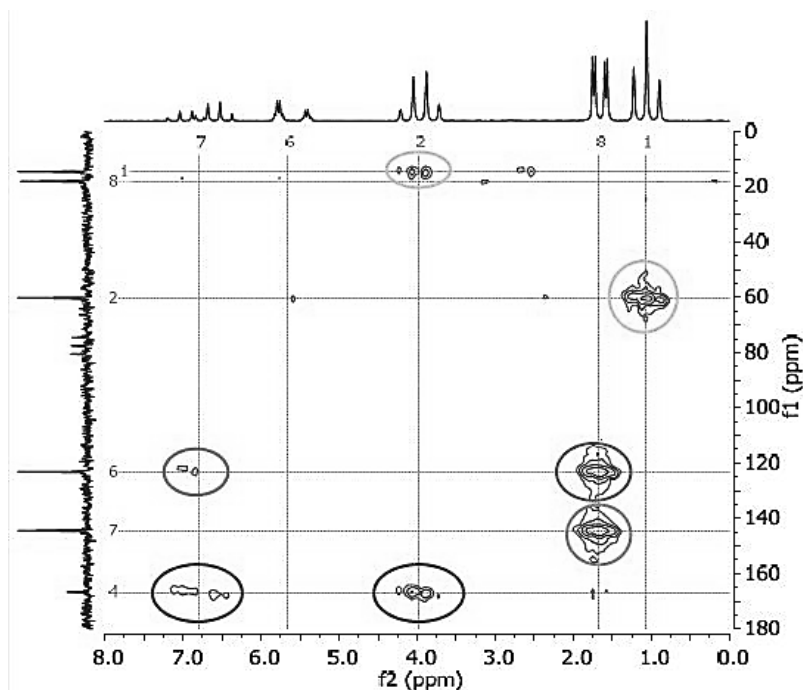
So với kỹ thuật HSQC, kỹ thuật HMQC có độ nhạy cao hơn nên giảm được các tín hiệu nhiễu, đồng thời cũng giảm được thời gian đo máy nên được ưa chuộng hơn.



Hình 4.15: Phổ HMQC của etyl crotonat

4.8.3. Phổ HMBC

Phổ HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Coherence*) cho thấy sự tương tác của các tín hiệu carbon với proton ở cách nhau 2 hoặc 3 liên kết. Tuy nhiên, trên phổ HMBC không phân biệt được tín hiệu giao nhau qua 2 liên kết với tín hiệu giao nhau qua 3 liên kết; các tín hiệu giao nhau qua 2 liên kết và 3 liên kết không nhất thiết sẽ xuất hiện đầy đủ cùng lúc trên phổ đồ.

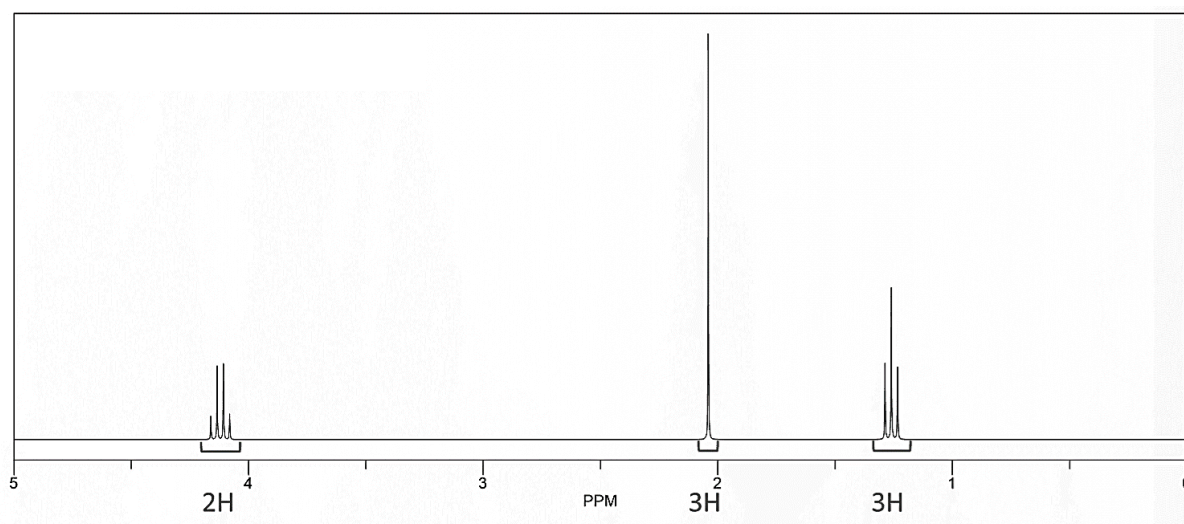


Hình 4.16: Phổ HMBC của etyl crotonat

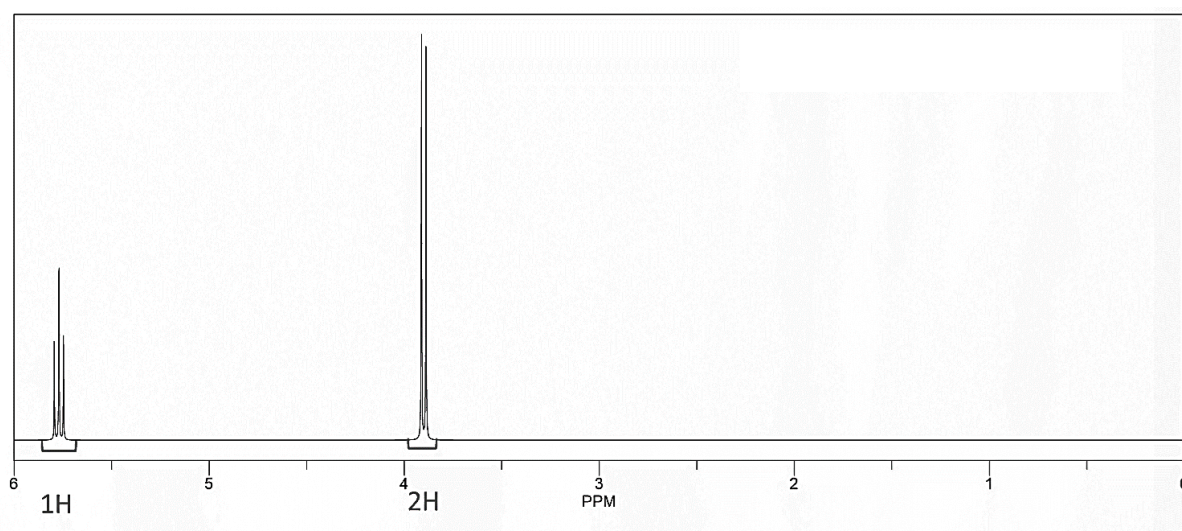
BÀI TẬP

Câu 1: Dự đoán công thức cấu tạo của các hợp chất dựa vào những dữ kiện sau:

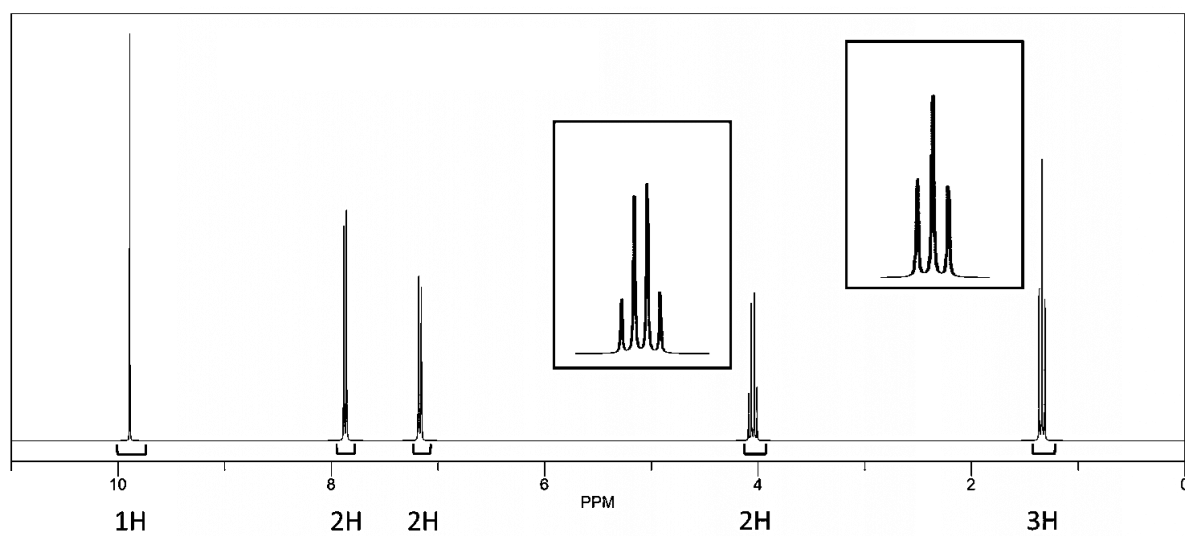
- a) Hợp chất A có CTPT $C_4H_8O_2$, trong phổ IR xuất hiện 1 vân hấp thụ nhọn ở 1730 cm^{-1} và có phổ $^1\text{H-NMR}$ như hình dưới



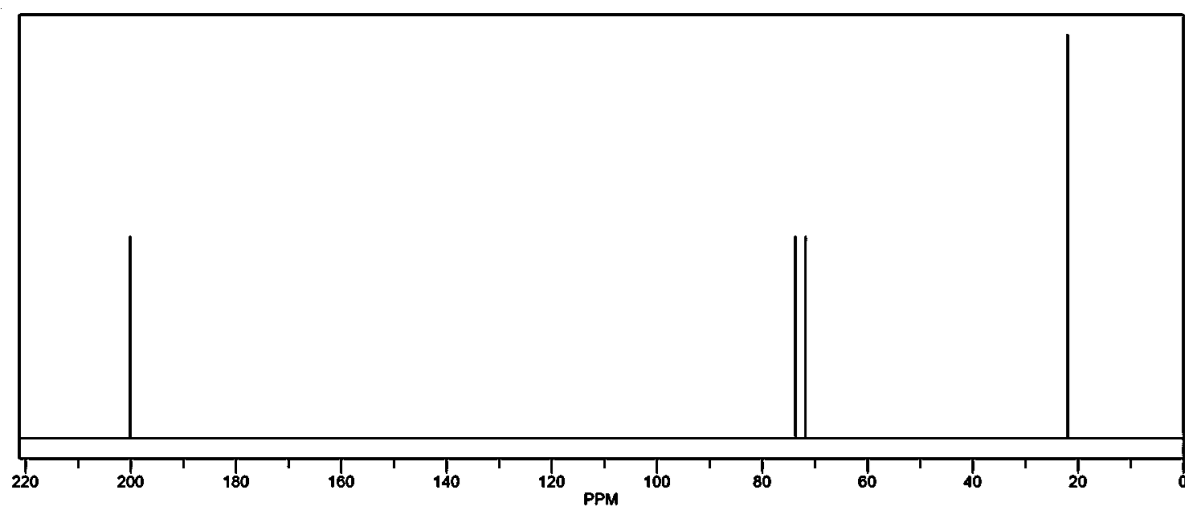
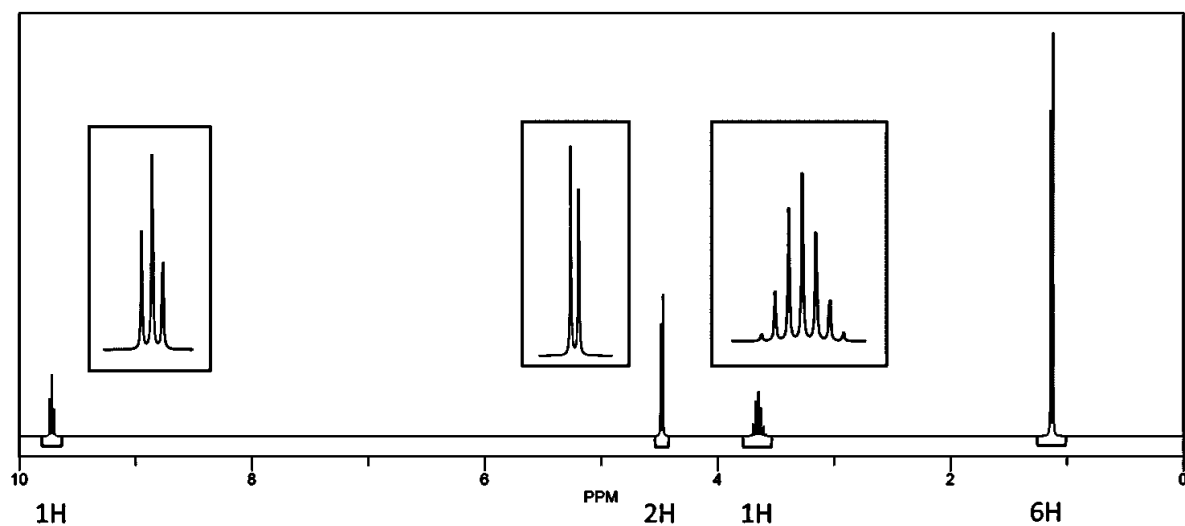
- b) Hợp chất B có CTPT $C_2H_3Cl_3$ có phổ $^1\text{H-NMR}$ như sau



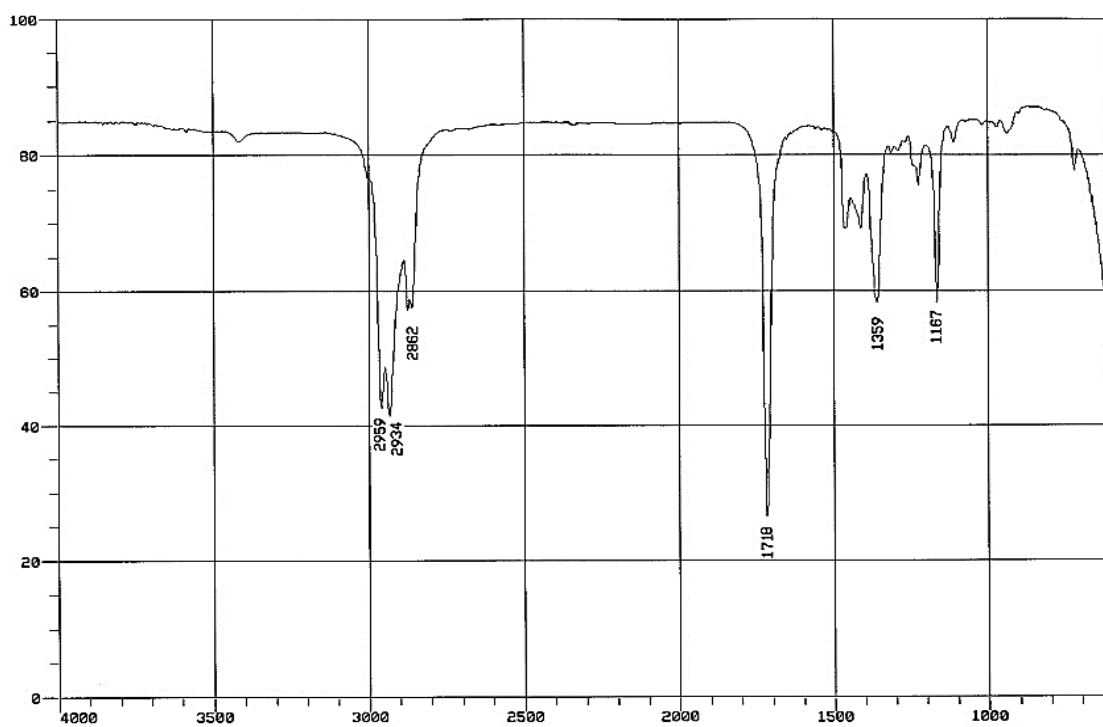
c) Hợp chất C có CTPT là $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ có phổ ^1H -NMR như sau

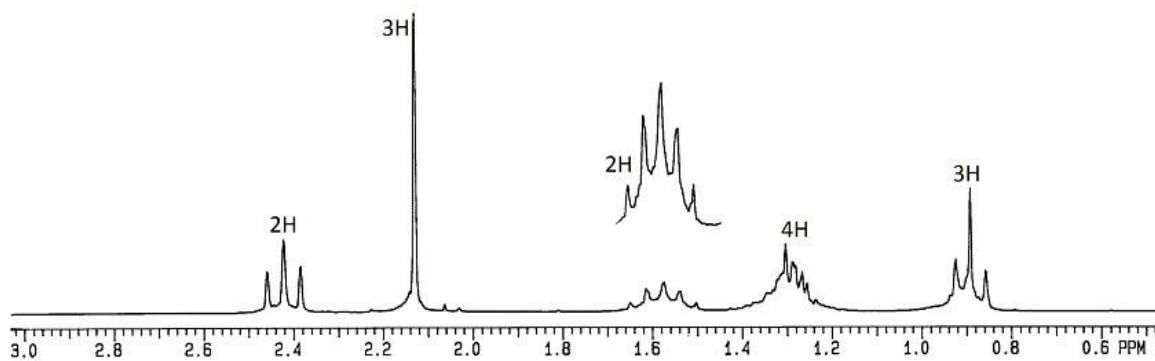


d) Hợp chất D có CTPT là $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$, có phổ ^1H -NMR và ^{13}C -NMR như sau

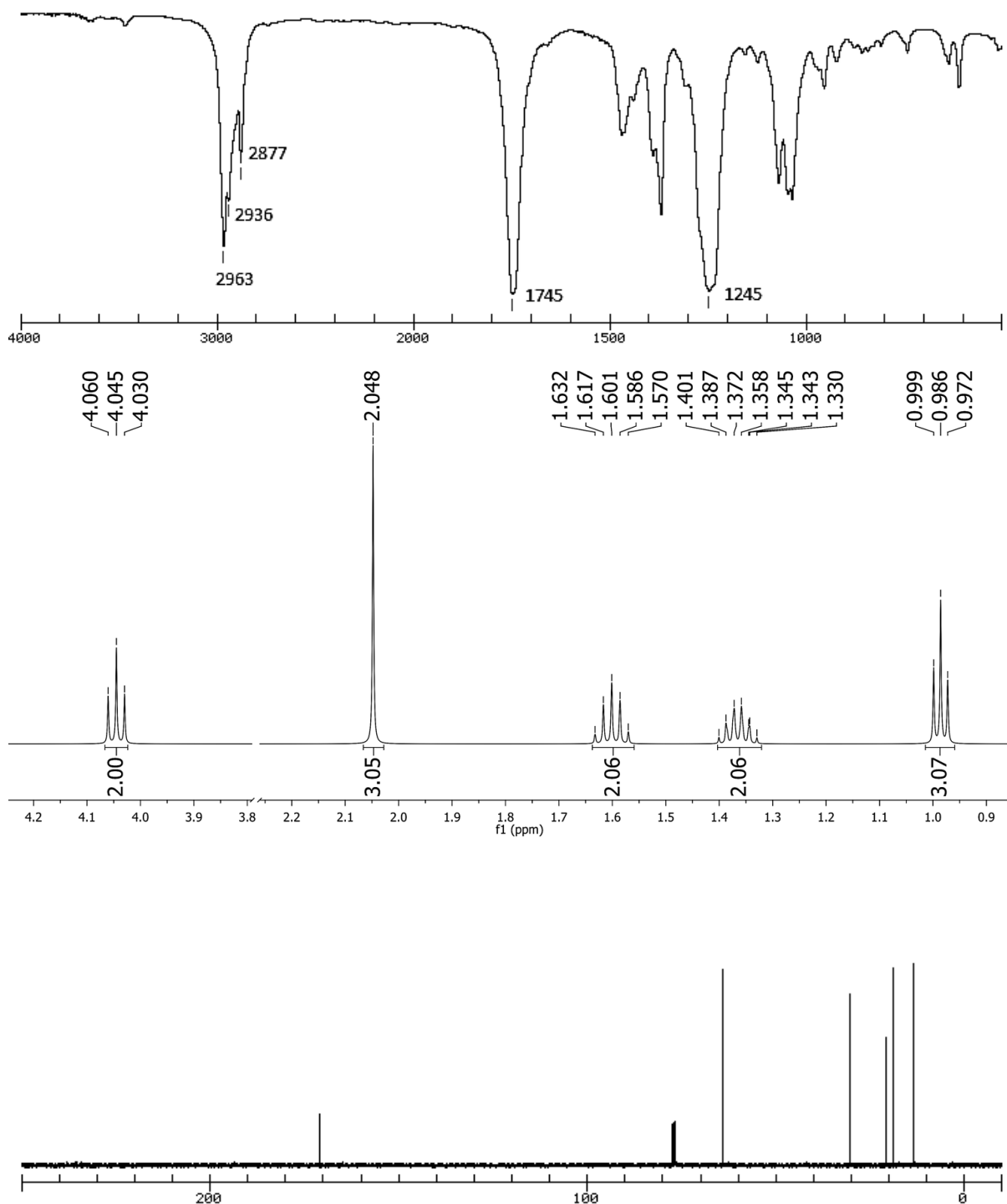


e) E có CTPT $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$, có dữ liệu phổ IR và $^1\text{H-NMR}$ như sau

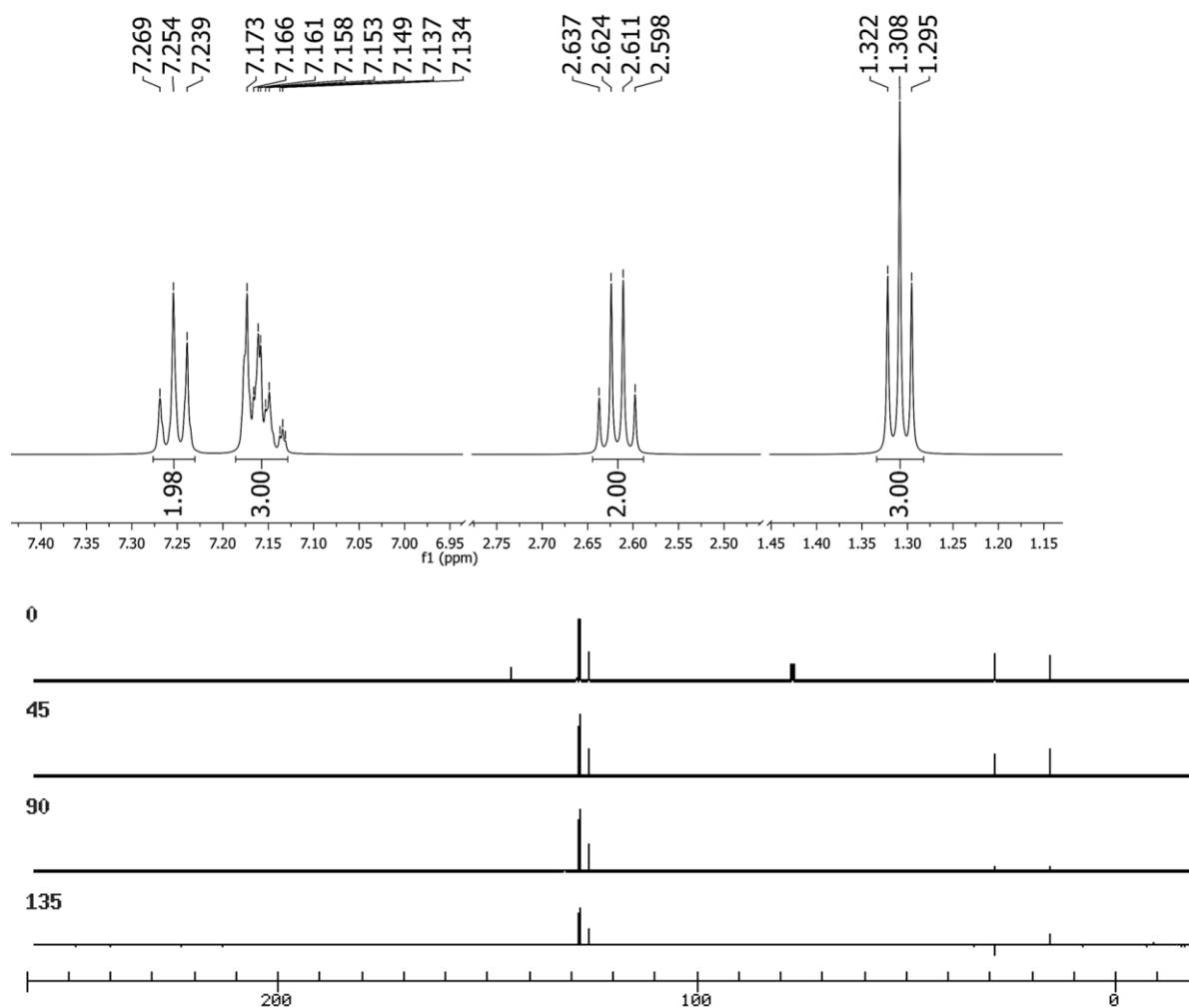




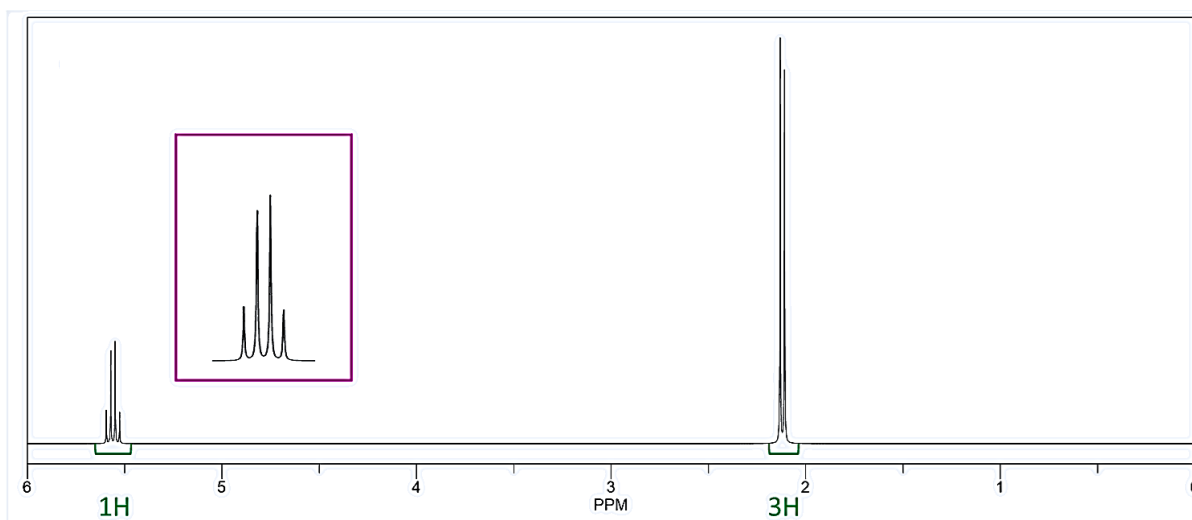
f) Chất F có CTPT là $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, biết dữ liệu phổ IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ như sau

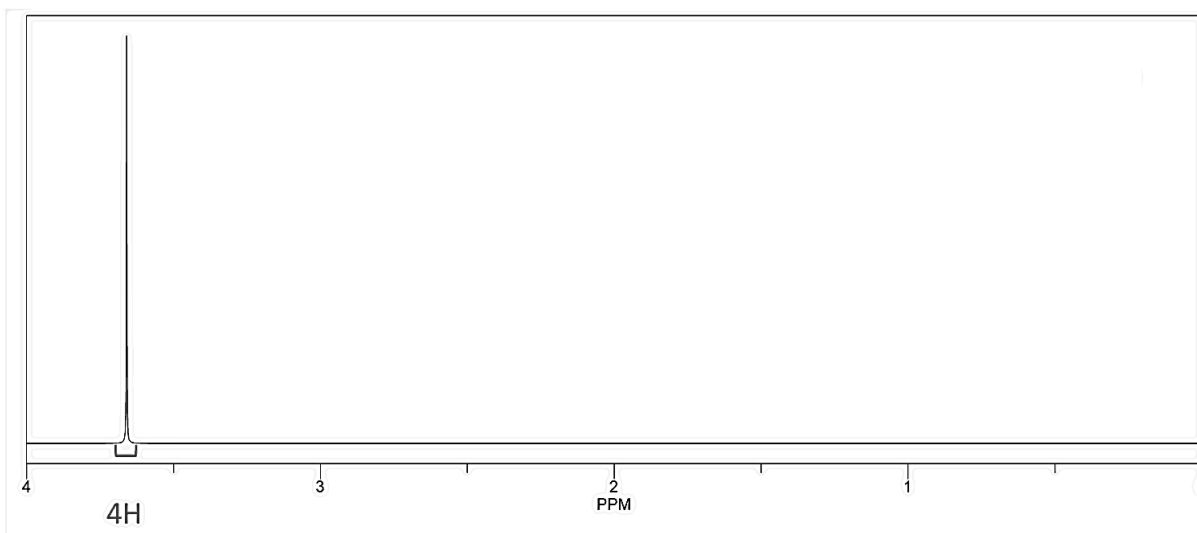


g) Chất G có CTPT là C_8H_{10} , có dữ liệu phổ 1H -NMR, ^{13}C -NMR, DEPT như sau



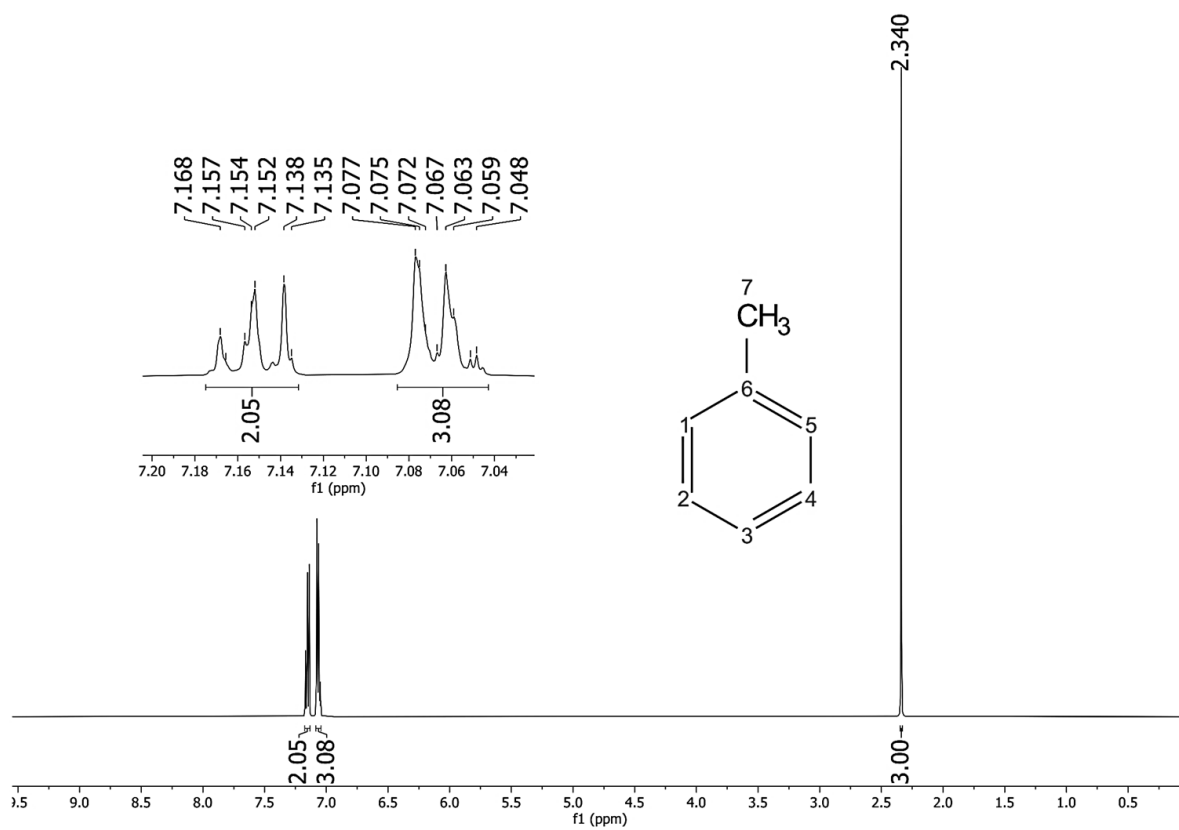
Câu 2: X và Y là 2 đồng phân có chung CTPT là $C_2H_4Cl_2$, xác định CTCT của X và Y, biết phổ 1H -NMR tương ứng của X và Y như sau



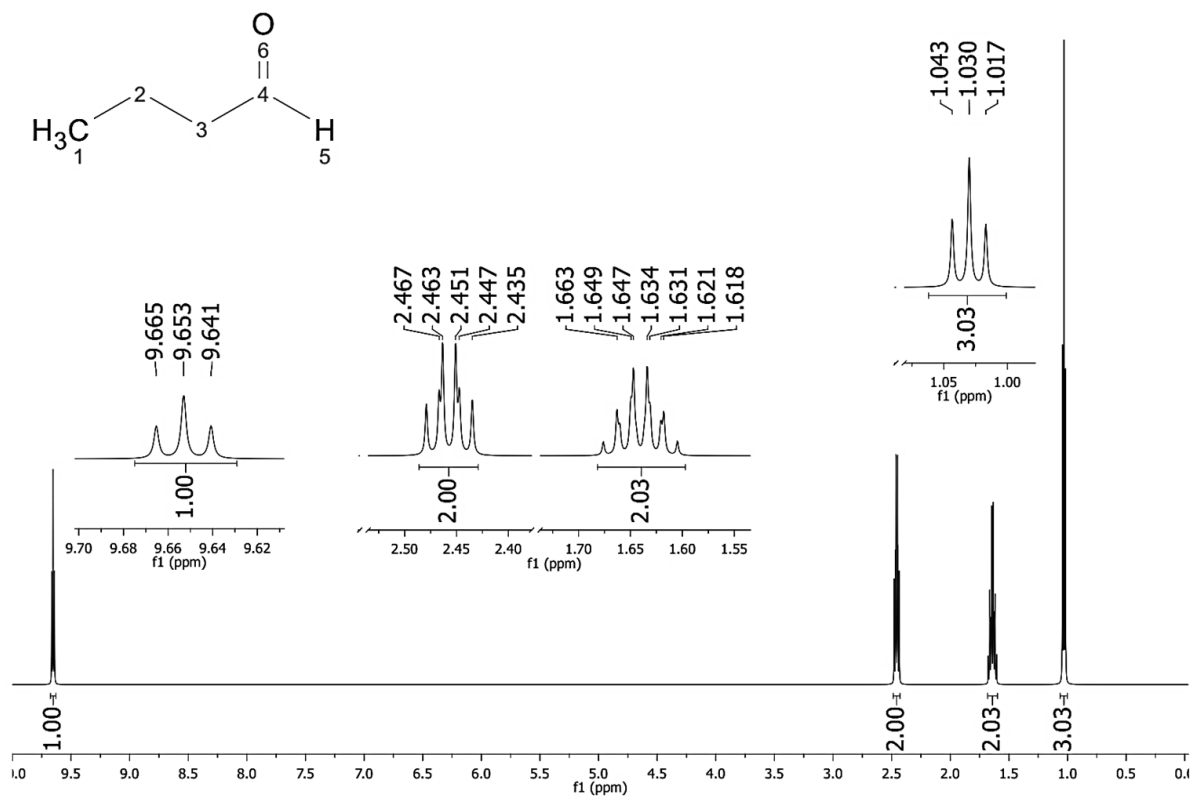


Câu 3: Xác định vị trí các proton của các hợp chất có phổ ^1H -NMR sau:

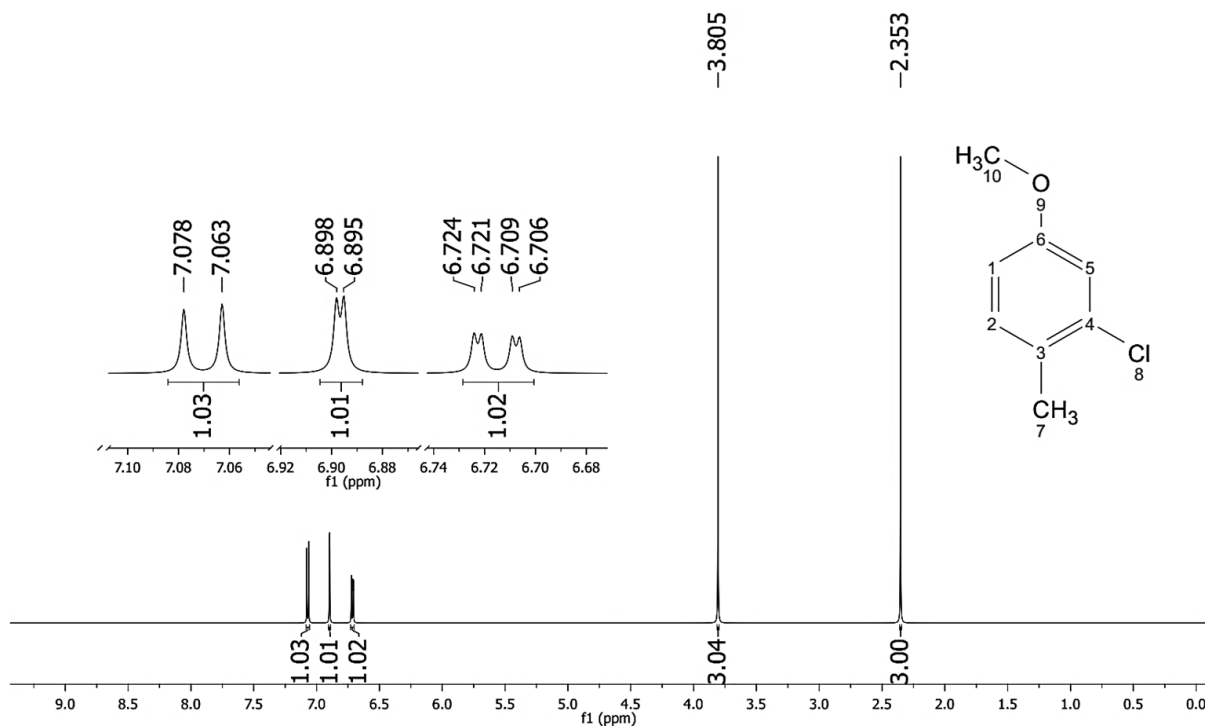
a)



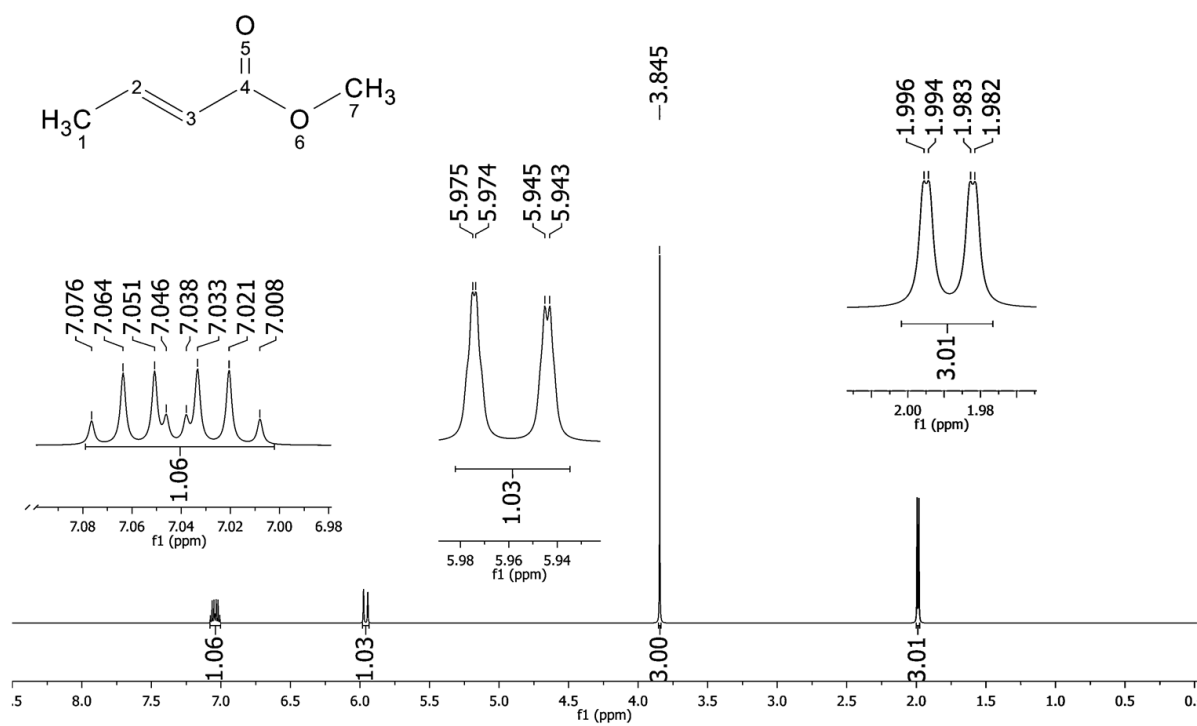
b)



c)



d)

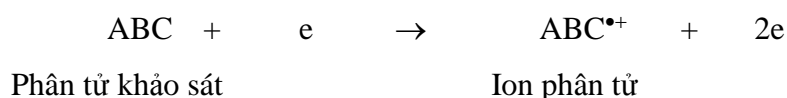


CHƯƠNG 5. PHỔ KHỐI LƯỢNG (MASS SPECTROSCOPY)

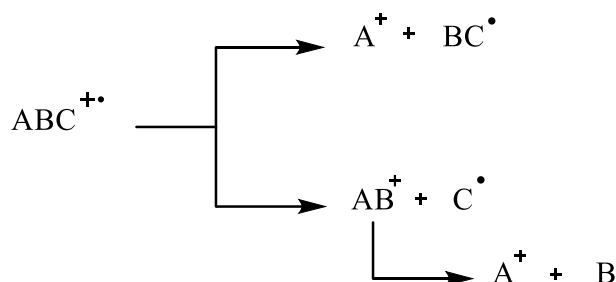
Phổ khối lượng (*Mass Spectroscopy*) hay còn gọi là khối phổ là một phương pháp phân tích mà trong đó hợp chất nghiên cứu trước tiên được hóa hơi trong điều kiện chân không cao, sau đó được ion hóa và phá thành các mảnh vỡ nhờ những va đập điện tử. Cấu tạo của các hợp chất nghiên cứu được xác định thông qua việc nghiên cứu khối lượng và điện tích các mảnh cùng với xác suất xuất hiện các mảnh đó.

5.1. Nguyên tắc chung và khối phổ đồ

Các phân tử ở trạng thái khí khi va chạm với dòng electron có năng lượng cao có khả năng tách ra 1 hay 2 electron và trở thành các ion có điện tích +1

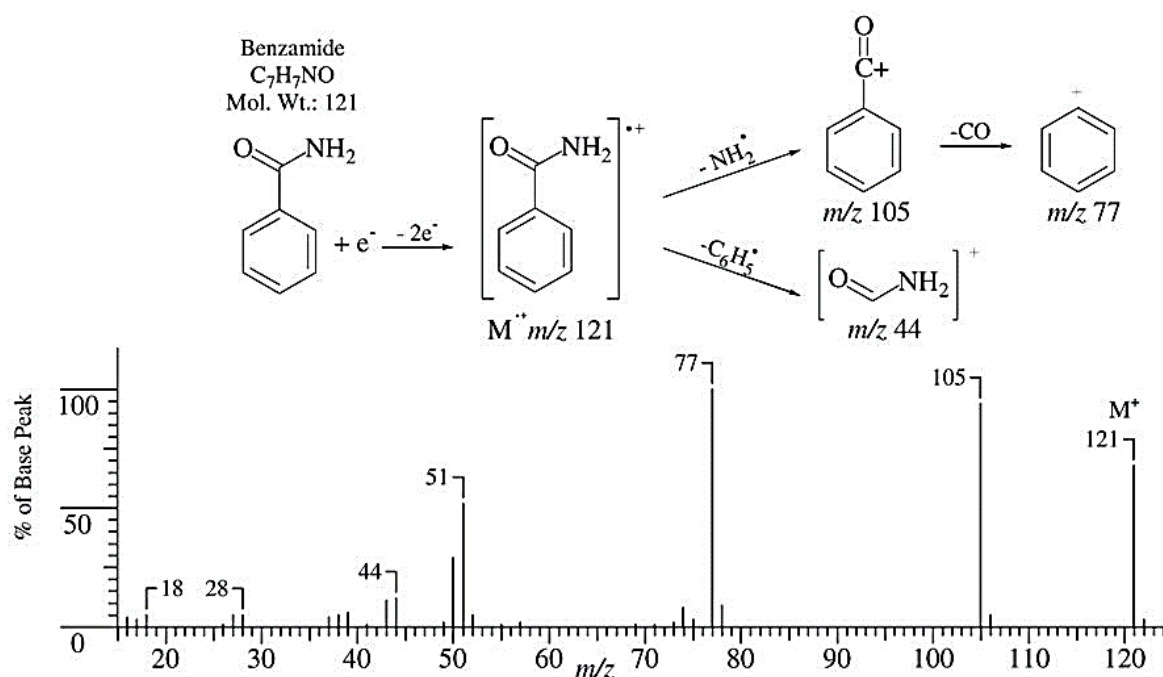


Ion phân tử là ion dương và cũng là gốc tự do vì nó có chứa số lẻ điện tử, nên ion phân tử còn được gọi là cation gốc. Quá trình biến các phân tử trung hòa thành các ion được gọi là quá trình ion hóa. Các ion phân tử va chạm với dòng electron và tiếp tục bị phá vỡ thành các mảnh ion, các gốc hoặc các phân tử trung hòa. Quá trình này được gọi là quá trình phân mảnh (*fragmentation*).



Mỗi ion tạo thành có khối lượng m và điện tích z xác định. Bởi vì điện tích trên mỗi ion thường bằng +1 nên giá trị m/z của mỗi ion chính là khối lượng (số khối) của nó.

Khối phổ là một biểu đồ phản ánh số lượng các ion với các khối lượng khác nhau đã được ghi nhận sau khi đi qua bộ phân tách ion. Khối phổ đồ gồm trục x miêu tả khối lượng của ion (m/z) thể hiện trên phổ dưới dạng một tín hiệu gọi là vạch phổ hay một pic (*peak*). Vị trí của vạch phổ cho biết số khối của ion tương ứng. Cường độ của pic thể hiện trên trục y miêu tả hàm lượng của ion đó. Pic có cường độ cao nhất gọi là pic cơ sở (*base peak*), người ta quy ước xem cường độ của pic cơ sở là 1 hay 100%, các pic còn lại định tính ra phần trăm của pic cơ sở.



Hình 5.1: Khối phổ của benzamid (EI-MS)

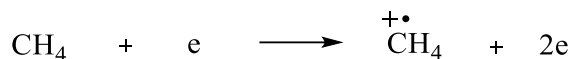
5.2. Các phương pháp ion hóa

5.2.1. Phương pháp ion hóa bằng va chạm điện tử (electron impact-EI)

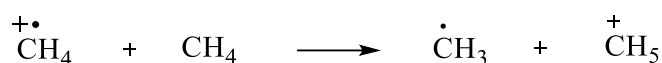
Đây là phương pháp ion hóa phổ biến nhất. Mẫu phân tích ở trạng thái hơi sẽ bị các điện tử có năng lượng cao (thường 70 eV) phát ra từ catot trong buồng ion hóa bắn phá làm mất điện tử tạo nên gốc ion phân tử. Các liên kết tiếp tục bị phân cắt tạo ra nhiều mảnh ion có khối lượng nhỏ hơn ion phân tử. Dựa vào các mảnh ion này người ta cũng có thể dự đoán được cấu trúc của phân tử hợp chất hữu cơ. Tuy nhiên phương pháp này là một phương pháp ion hóa mạnh, nhiều lúc phân tử bị bắn phá không còn xác định được ion phân tử (M^+).

5.2.2. Phương pháp ion hóa hóa học (chemical ionization-CI)

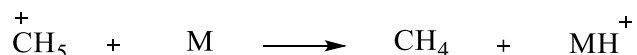
Phương pháp ion hóa hóa học có kỹ thuật gần giống phương pháp ion hóa bằng va chạm electron. Nguyên tắc của phương pháp này là đưa vào một chất khí khác ngoài chất cần nghiên cứu. Chất khí này sẽ bị ion hóa và các ion này sẽ tác động lên phân tử mẫu nghiên cứu tạo thành các ion phân tử. Các ion này được tạo ra từ các phân tử dạng khí như H₂, NH₃, *i*-C₄H₁₀ và phổ biến nhất là CH₄ bị bắn phá bởi dòng electron mang năng lượng cao.



Ion này có thể va chạm với các ion khác để tạo ra ion



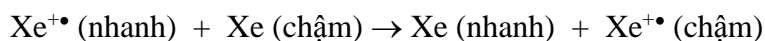
Lúc bấy giờ, một lượng nhỏ mẫu được cho vào buồng ion hóa ở dạng khí và xảy ra va chạm với ion CH_5^+ để tạo thành ion $(\text{MH})^+$ có giá trị m/z lớn hơn 1 đơn vị so với m/z của ion phân tử, được gọi là ion tựa phân tử.



Ion tựa phân tử $(\text{MH})^+$ có nội năng nhỏ hơn so với nội năng của ion phân tử M^+ tạo ra bằng cách bắn phá ion nên bền vững hơn. Vì thế, phương pháp này có thể được sử dụng khi phương pháp EI không cho thấy mũi ion phân tử. Mặc dù vậy, giống như EI, mẫu khảo sát cũng cần được hóa hơi nên không áp dụng được với các chất kém bền nhiệt hoặc chất khó bay hơi.

5.2.3. Phương pháp bắn phá nguyên tử nhanh (fast atom bombardment-FAB)

Trước tiên các nguyên tử khí hiếm (argon hoặc xenon) được ion hóa và được tăng tốc bởi một điện trường. Các ion di chuyển nhanh qua một buồng cũng có chứa các nguyên tử khí hiếm. Sự va chạm giữa ion và nguyên tử khí hiếm xảy ra như sau:



Các nguyên tử Xe (nhanh) được thành lập trong quá trình va chạm trên sẽ giữ nguyên động năng, tiếp tục di chuyển theo hướng cũ đập lên một tấm kim loại có phủ sẵn mẫu phân tích. Hầu hết động năng của nguyên tử này sẽ truyền qua mẫu, làm ion hóa mẫu, thường tạo ion tựa phân tử $(\text{MH})^+$. Các ion này được máy định hướng để đi vào bộ phận phân tích khối phổ.

Phương pháp FAB tạo ra ion tựa ion phân tử với cường độ mạnh, ngoài ra cũng tạo một số mảnh ion, từ đó cung cấp thêm thông tin về cấu trúc hóa học của phân tử trong mẫu. Phương pháp này thích hợp cho các chất có khối lượng phân tử lớn và có tính phân cực. Tuy nhiên, mẫu phân tích phải phân cực để tan tốt trong chất mang, hơn nữa chất mang cũng có thể tạo ion và tham gia bắn phá mẫu nên có thể tạo các mũi lạ.

5.2.4. Phương pháp ion hóa bằng cách phun ion (electrospray ionization-ESI)

Mẫu được hòa tan thành dung dịch và được phun qua một ống vi quản có đường kính 0.1-0.5mm vào một vùng có điện trường mạnh (3-6kV) ở áp suất khí quyển để tạo thành những giọt sương. Tùy thuộc vào việc khảo sát ion dương hay âm mà có thể đặt điện thế của điện trường là dương hay âm tương ứng. Điện trường làm các hạt sương nhỏ tích điện, dung môi bay hơi dần sẽ vỡ giọt thành các hạt nhỏ hơn và cuối cùng thành các ion. Tiếp theo, các ion này được hút vào bộ phận phân tích khối phổ.

Trong kỹ thuật ESI, phân tử mẫu chất nhất thiết phải được biến thành chất điện ly tan trong dung dịch để phun sương. Các dung môi thường dùng để phun sương là metanol, etanol, acetonitril, aceton, clorofom, ... và có thể sử dụng acid acetic hoặc kiềm để điều chỉnh pH nhằm làm cho sự ion hóa mẫu được dễ dàng.

Phương pháp ESI thích hợp cho việc phân tích các mẫu kém bền nhiệt lại có thể tạo ion dương hay ion âm một cách thuận lợi. Tuy nhiên, phương pháp này cho ít phân mảnh hơn nữa các ion Na^+ , K^+ có thể tạo ra những sản phẩm cộng gây khó khăn cho việc xác định cấu trúc.

5.3. Phân loại các ion

5.3.1. Ion phân tử

Ion có số khối lớn nhất – bằng khối lượng phân tử của mẫu được gọi là ion phân tử, kí hiệu là M^+ . Cường độ vạch ion phân tử phụ thuộc vào độ bền của nó. Độ bền của các hợp chất giảm dần theo thứ tự hợp chất thơm > alken liên hợp > hợp chất vòng > hợp chất sulfur hữu cơ > các alkan mạch ngắn. Để nhận biết ion phân tử trên phổ đồ, có thể áp dụng “*quy tắc nitrogen*”: Một phân tử với khối lượng phân tử là một con số chẵn, thì phân tử đó phải: hoặc là không chứa nguyên tử nitrogen hoặc có chứa một số chẵn các nguyên tử nitrogen. Một mảnh ion có m/z là số lẻ, thì mảnh đó phải chứa số lẻ nguyên tử nitrogen.

Trong nhiều trường hợp, nếu ion phân tử phân mảnh quá nhanh, xác suất thấy ion phân tử là cực nhỏ và có khi không quan sát thấy trên phổ đồ. Trong trường hợp này, có thể xác định hợp chất khảo sát và khối lượng phân tử nhờ vào các mảnh ion khác. Ngoài ra, người ta có thể khắc phục bằng cách đo phổ của dẫn xuất tương ứng. Các hợp chất có vạch ion phân tử rõ ràng, dễ quan sát thường là keton > amin > ester > ete > acid carboxylic \approx aldehyd \approx amid \approx halogenur. Các vạch ion phân tử khó phát hiện là các alcol, nitrit, nitrat, hợp chất nitro, nitril và các hợp chất phân nhánh nhiều.

5.3.2. Ion đồng vị

Trong tự nhiên, các nguyên tố hóa học đều tồn tại các đồng vị với những tỉ lệ khác nhau. Khả năng xuất hiện các đồng vị này thường được so sánh với đồng vị phổ biến nhất.

Bảng 5.1: Một số loại đồng vị phổ biến trong tự nhiên

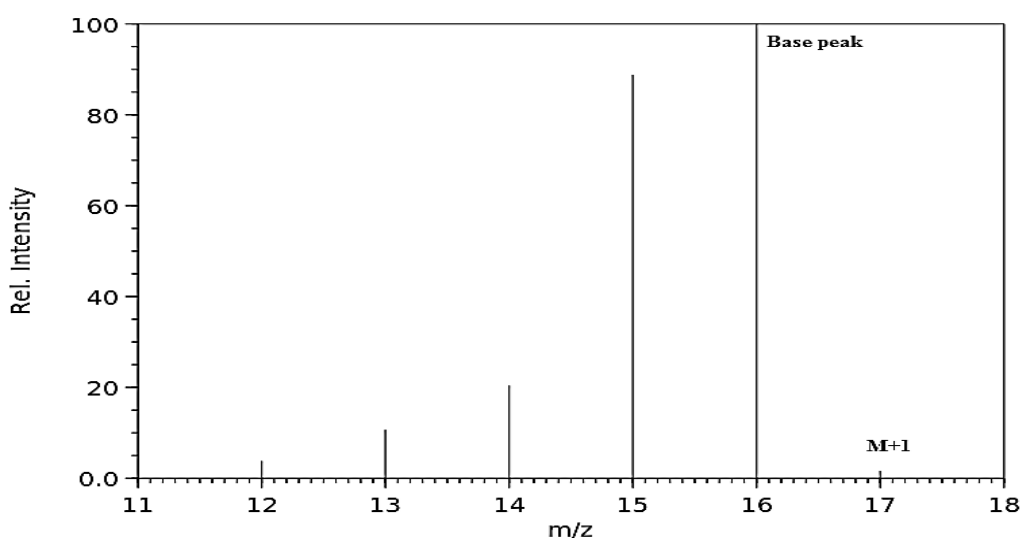
Nguyên tố	Đồng vị thường gặp (%)	Các đồng vị khác (%)	
Carbon	^{12}C (98,93)	^{13}C (1,1)	
Hydro	^1H (99,99)	^2H (0,011)	
Nitơ	^{14}N (99,63)	^{15}N (0,37)	
Oxy	^{16}O (99,76)	^{17}O (0,038)	^{18}O (0,205)
Clo	^{35}Cl (75,78)		^{37}Cl (24,22)
Brom	^{79}Br (50,69)		^{81}Br (49,31)

Các đồng vị này làm xuất hiện trên phổ đồ một số vạch khác cạnh vạch ion phân tử. Với các phân tử hữu cơ thường chứa các nguyên tố C, H, N, O, S (là các nguyên tố có đồng vị nặng hơn 1 đơn vị so với đồng vị thường gặp), sự hiện của các đồng vị nặng sẽ làm xuất hiện một vạch

có cường độ nhỏ tại vị trí $(M + 1)$. Các phân tử hữu cơ chứa các nguyên tố O, Cl, Br, S (là các nguyên tố có đồng vị nặng hơn 2 đơn vị so với đồng vị thường gặp) có thể làm xuất hiện vạch $(M + 2)$.

Đồng vị ^{12}C và ^{13}C

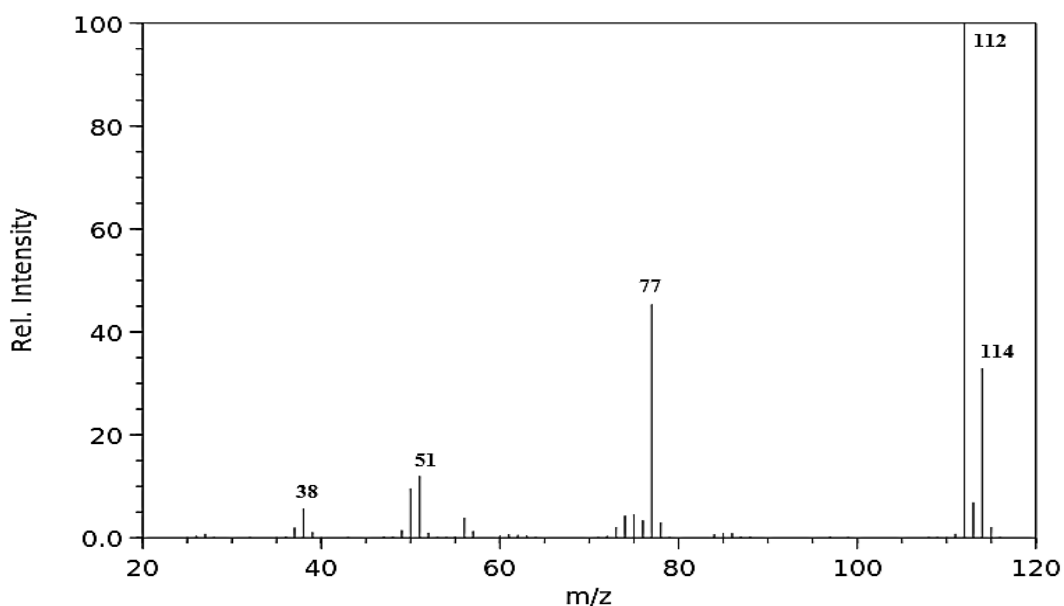
Khoảng 1.1% của tất cả các nguyên tử cacbon là đồng vị ^{13}C . Ví dụ trong khối phổ của metan có $M=16$ thì có một pic nhỏ tại m/z 17 cạnh pic có m/z 16. Khoảng 98.9% của phân tử metan chứa đồng vị ^{12}C và 1.1% phần còn lại là đồng vị ^{13}C .



Hình 5.2: Khối phổ của metan

Đồng vị ^{35}Cl và ^{37}Cl

Trong tự nhiên hàm lượng của đồng vị ^{35}Cl và ^{37}Cl xấp xỉ là 3:1. Do vậy trong khối phổ của mẫu chất hữu cơ có chứa một nguyên tử clo sẽ xuất hiện hai pic ion phân tử hơn kém nhau 2 đơn vị và có cường độ tương ứng với tỷ lệ $M^+ : (M+2) = 3:1$.

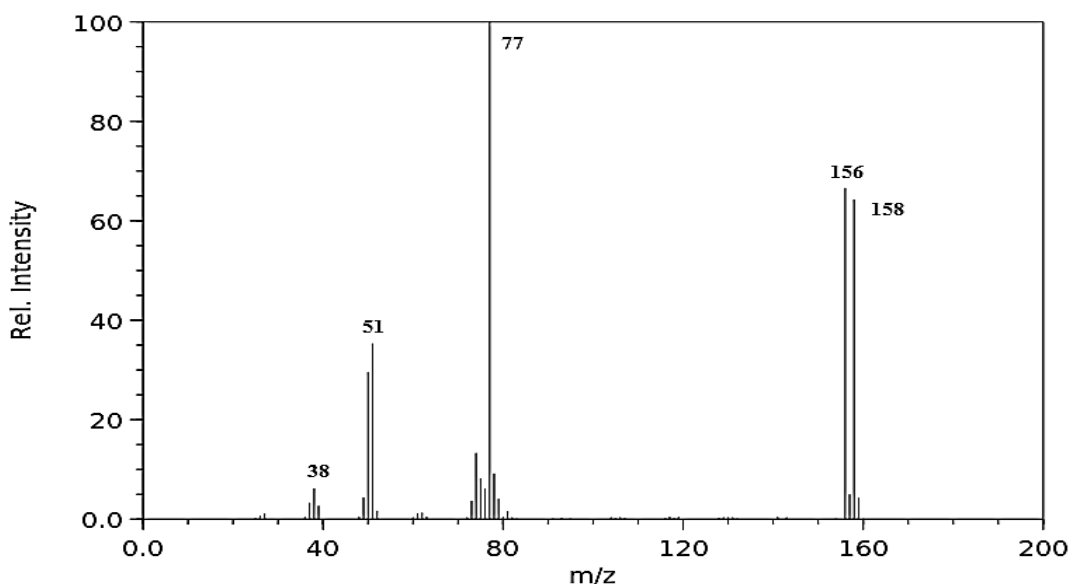


Hình 5.3: Khối phổ của clobenzen

Khối phổ của hợp chất clobenzen có sự xuất hiện của 2 pic ion phân tử tại m/z 112 (M^+) và 114 ($M+2$) tương ứng với tỷ lệ 3:1.

Đồng vị ^{79}Br và ^{81}Br

Trong tự nhiên hàm lượng của đồng vị ^{79}Br và ^{81}Br xấp xỉ 1:1. Do vậy trong khối phổ của mẫu chất hữu cơ có chứa một nguyên tử brom sẽ xuất hiện hai pic ion phân tử hơn kém nhau 2 đơn vị và có cường độ tương ứng với tỷ lệ $M^+ : (M+2) = 1:1$.



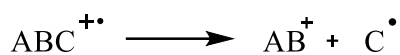
Hình 5.4: Khối phổ của brombenzen

Khối phổ của hợp chất brombenzen có sự xuất hiện của 2 pic ion phân tử tại m/z 156 (M^+) và 158 ($M+2$) tương ứng với tỷ lệ 1:1.

5.3.3. Ion mảnh

Ion mảnh sinh ra cùng với sự phá vỡ phân tử. Tùy theo năng lượng va chạm lớn hay nhỏ mà phân tử bị phá vỡ thành nhiều mảnh khác nhau. Các mảnh ion càng bền sẽ có cường độ vạch phổ càng cao. Sự xuất hiện của các mảnh ion trên phổ đồ giúp ta xây dựng cơ chế phân mảnh phù hợp với cấu trúc phân tử ban đầu.

Khi ion phân tử hoặc ion mảnh bị phá vỡ, luôn hình thành một ion dương và một phân tử trung hòa. Ion dương có thể là ion gốc (chứa số lẻ electron) hoặc ion với số chẵn electron. Tiểu phân trung hòa có thể là gốc tự do (chứa số lẻ electron) hoặc là phân tử trung hòa (chứa số chẵn electron). Do số electron được bảo toàn nên các ion lẻ electron bị phá vỡ sẽ cho ion gốc và phân tử trung hòa hoặc gốc tự do; các ion chẵn electron bị phá vỡ sẽ tạo thành ion và phân tử trung hòa.

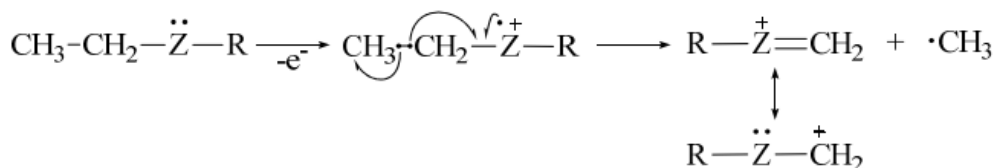
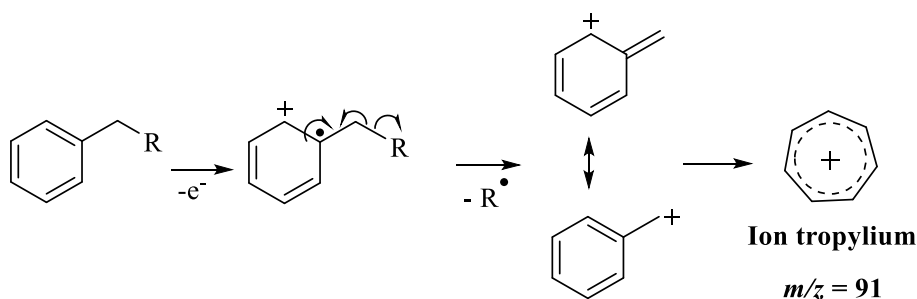
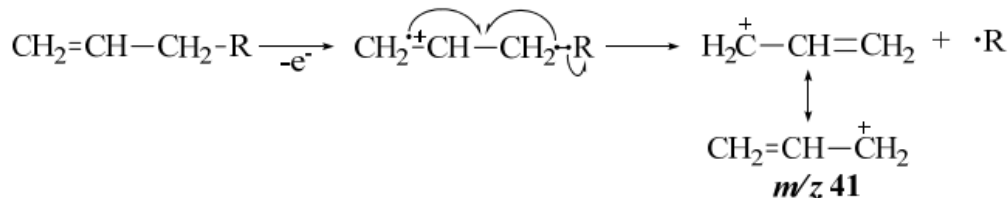


5.4. Nguyên tắc phân mảnh

Trong máy khối phổ, ion phân tử đang có năng lượng lớn, vì thế nó sẽ bị phân tách theo nhiều cách khác nhau để tạo thành những ion mảnh nhỏ hơn và các ion mảnh này lại có thể bị phân tách tiếp tục thành những mảnh nhỏ hơn nữa. Những sự phân tách này đều tuân theo nguyên tắc hình thành những ion mảnh bền hơn thông qua việc phá hủy các liên kết. Chỉ các cation mới được ghi nhận bằng máy khối phổ.

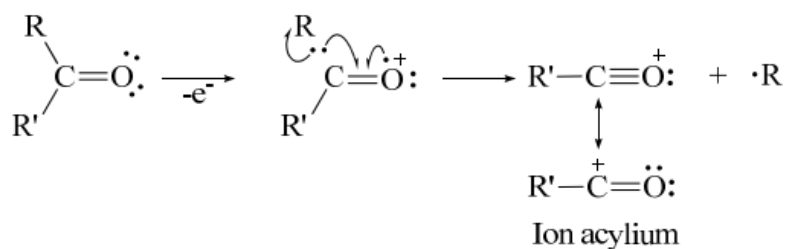
5.4.1. Sự phân mảnh do phân cắt một liên kết đơn

- Khi mạch phân nhánh làm tăng khả năng đứt gãy các nối tại nhánh vì tạo ra các carbocation bền (độ bền của carbocation tương ứng bậc 3 > bậc 2 > bậc 1).
- Kiểu phân cách liên kết carbon-carbon ở vị trí β so với liên kết đôi thường thấy trong sự phân mảnh của các hợp chất không no như alken (phân cắt allylic), aren (phân cắt benzylic) và ở các hợp chất có liên kết C-C ở gần dị nguyên tố.

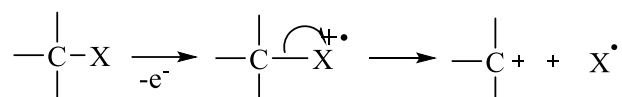


Với Z: N, O hoặc S; R có thể là H

- Sự phân cắt α các nối carbon-carbon xung quanh các nhóm carbonyl của aldehyd và keton tạo cation acylium bền.



d) Sự phân cắt α cũng xảy ra đối với hợp chất có carbon liên kết đơn với dị nguyên tố như ete, alcol, amin, halogenur,...

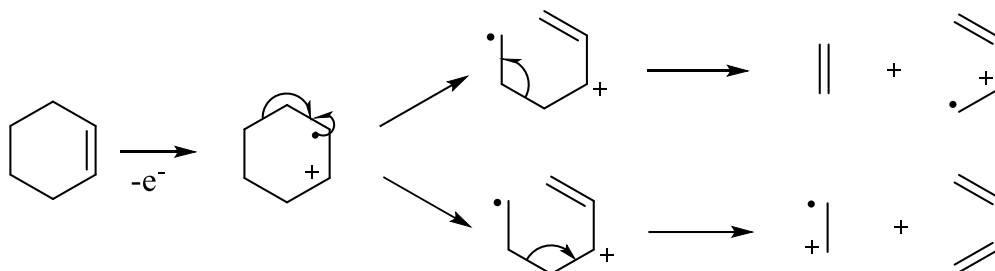


X = halogen, OR, NR₂

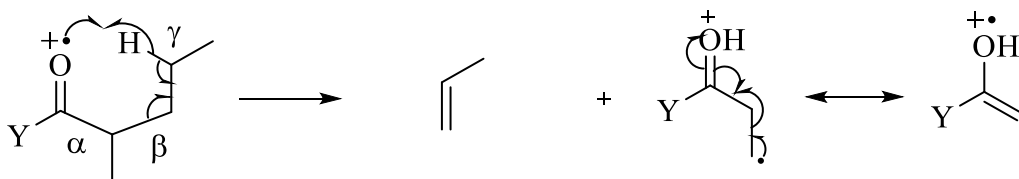
5.4.2. Sự phân mảnh do phân cắt hai liên kết đơn

Trong nhiều trường hợp có thể xảy ra sự phân cắt hai liên kết đơn để tạo thành những mảnh ion mới. Trong kiểu phân cắt này, cation gốc ban đầu sẽ tạo thành một cation gốc mới và một phân tử trung hòa.

a) Các cycloalken thường phân cách theo kiểu retro Diel-Alder.



b) Hợp chất carbonyl với nguyên tử H tại vị trí cacbon γ phân mảnh theo nguyên tắc chuyển vị McLafferty.

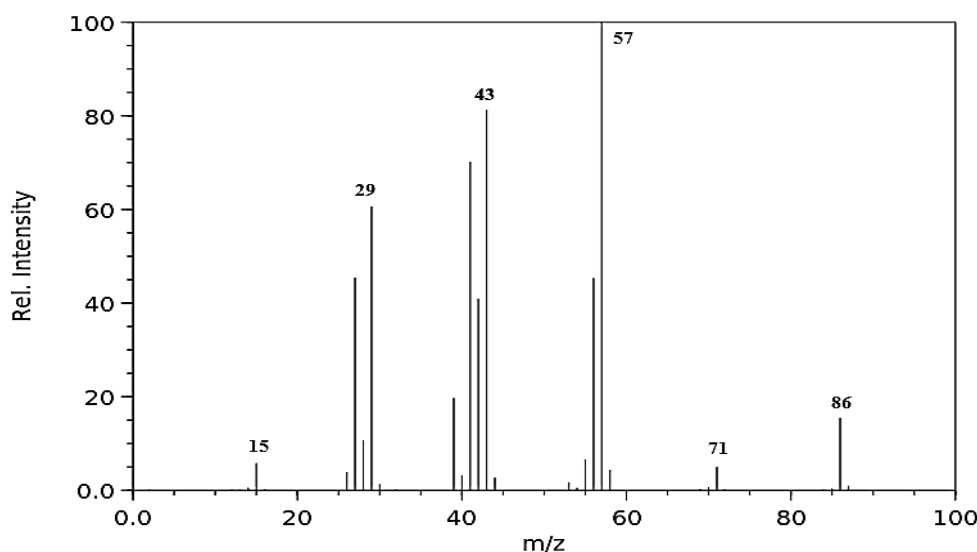
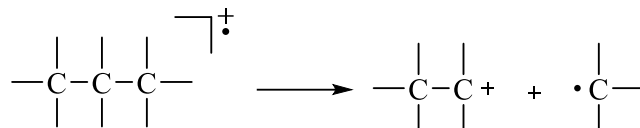


c) Một số phản ứng phân mảnh có kèm theo sự tách nguyên tử H cùng với nhóm -OH, nhóm halogen hay nhóm acetat để tạo thành các phân tử trung hòa như H₂O, HX, CH₃COOH,... Ngoài ra, còn có thể gặp các trường hợp tách loại đi một phân tử trung hòa có khối lượng nhỏ khác như H₂, CH₄, NH₃, CO, NO, HCN, H₂S,...

5.5. Khối phổ một số loại hợp chất hữu cơ

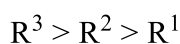
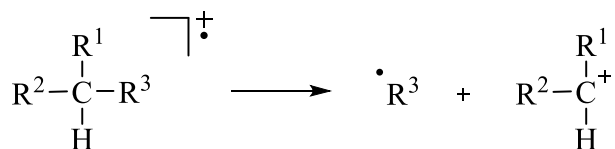
5.5.1. Alkan

Cation gốc bị phân cắt tạo thành một cation và một gốc tự do. Do trong phân tử alkan chỉ gồm các liên kết đơn C-C, C-H có năng lượng liên kết xấp xỉ nhau nên không thể biết được liên kết nào sẽ tham gia vào quá trình chuyển hóa. Vì thế, người ta quy ước viết cation gốc trong dấu ngoặc vuông và đặt một electron đơn lẻ cùng với một điện tích dương ở bên ngoài ngoặc vuông.



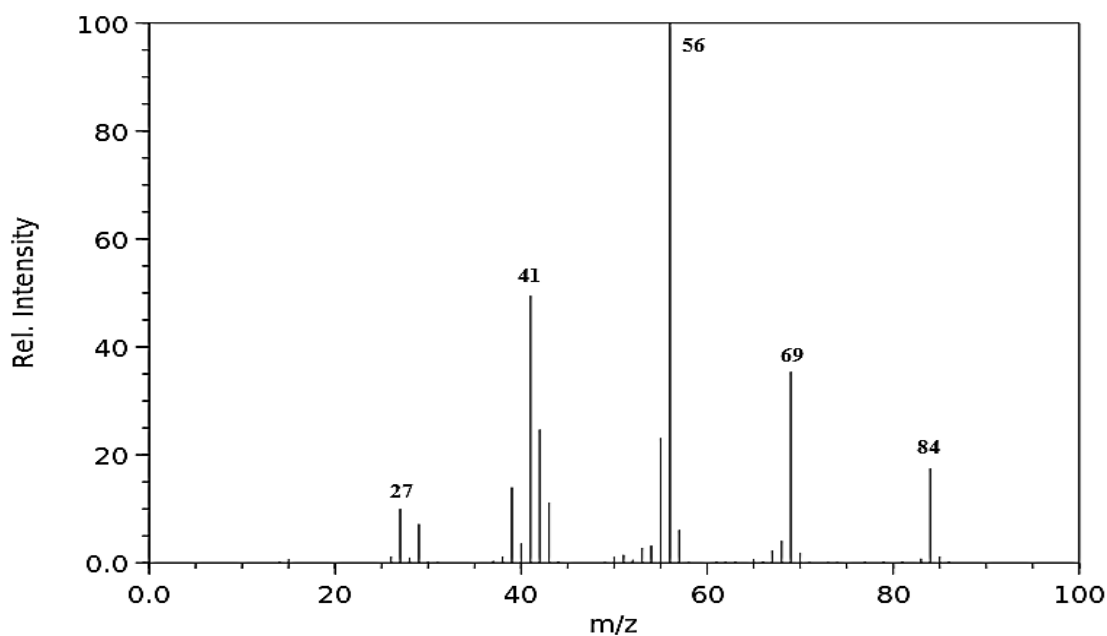
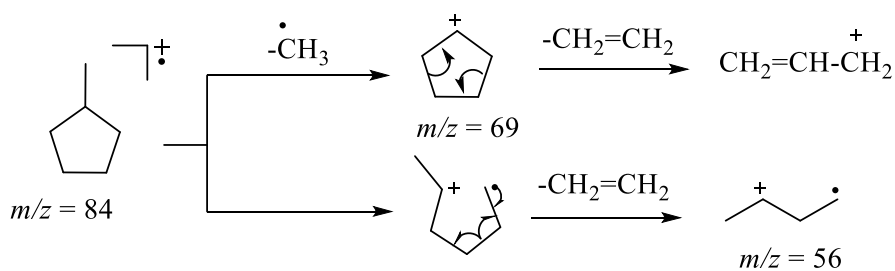
Hình 5.5: Khối phổ của *n*-hexan

Pic ion phân tử của các alkan mạch thẳng luôn được thấy, dù cường độ nhỏ (mạch càng dài, cường độ pic này càng nhỏ). Kiểu phân mảnh đặc trưng đối với hợp chất này mất đi các nhóm $-\text{CH}_2-$ và do đó xuất hiện các pic 15, 29, 43, 57, 71,... Khối phổ của các alkan phân nhánh cũng tương tự. Tuy nhiên, do gốc bậc cao bền hơn gốc bậc thấp nên sự phân mảnh thường ưu tiên theo hướng tạo carbocation bậc cao.



Cycloalkan

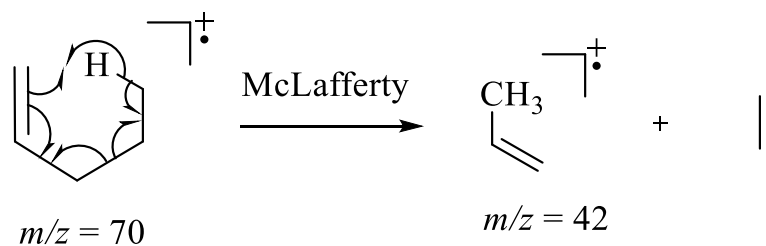
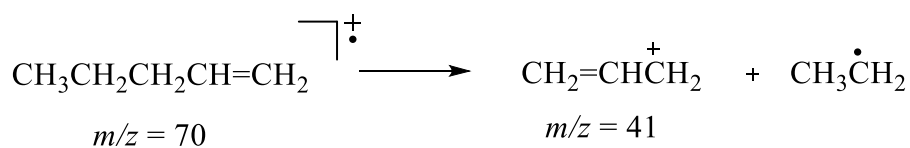
Các cycloalkan có pic ion phân tử mạnh hơn so với alkan mạch thẳng. Đặc trưng phân mảnh của vòng thường là sự mất liên tiếp 2 nhóm etilen $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Ngoài ra, cũng còn thấy pic của vòng (số lẻ) do sự tách mạch nhánh ra khỏi vòng.

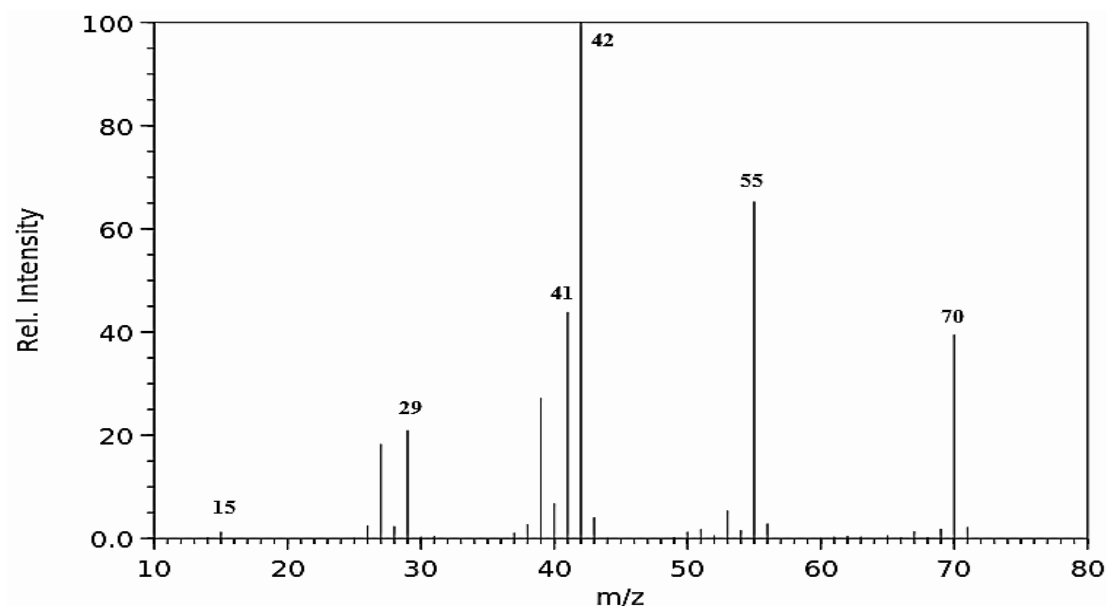


Hình 5.6: Khối phổ của methyl cyclopentan

5.5.2. Alken

Pic ion phân tử của alken thường rất rõ (được hình thành do mất đi một electron π). Giống như alkan, trên phổ của các alken mạch thẳng cũng xuất hiện các vạch liền kề, cách nhau 14 đơn vị do sự tách các nhóm $-\text{CH}_2-$. Pic có cường độ mạnh (thường là pic cơ bản) là pic tạo bởi sự phân cắt allylic với điện tích dương ở trên mảnh liên kết đôi. Khi trong phân tử chứa nguyên tử H_γ thì xảy ra sự chuyển vị McLafferty để tạo 2 phân tử alken.

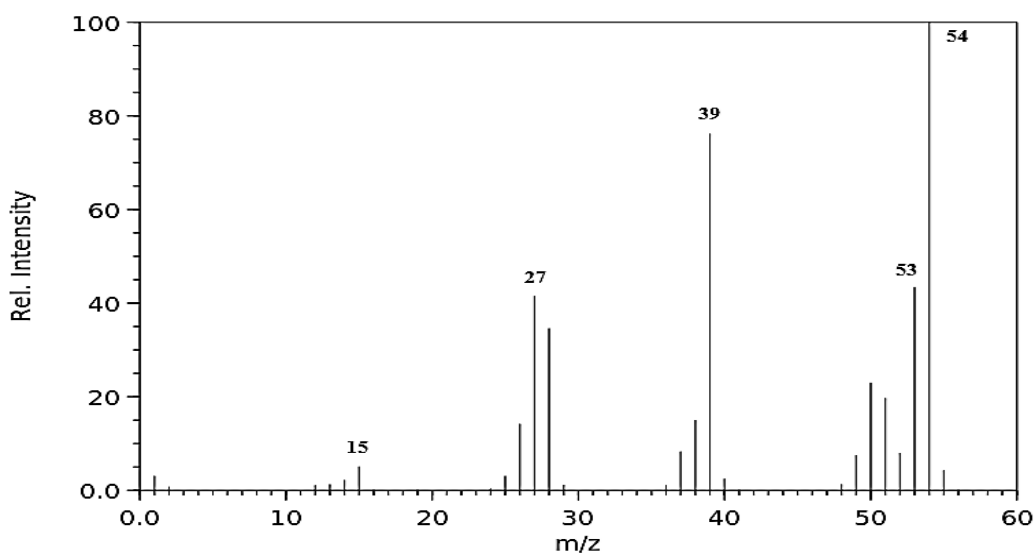
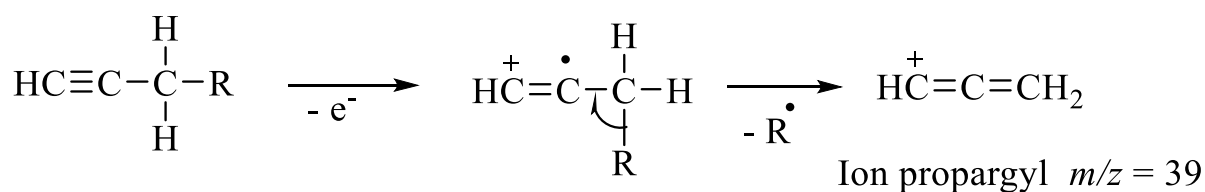




Hình 5.7: Khối phổ của pent-1-en

5.5.3. Alkin

Pic ion phân tử của alkin rất rõ. Các alkin có nối ba ở đầu mạch thường cho thấy rõ mũi (M-1)⁺. Ngoài ra còn thấy sự phân cắt β so với nối ba tạo ion propargyl (m/z = 39).

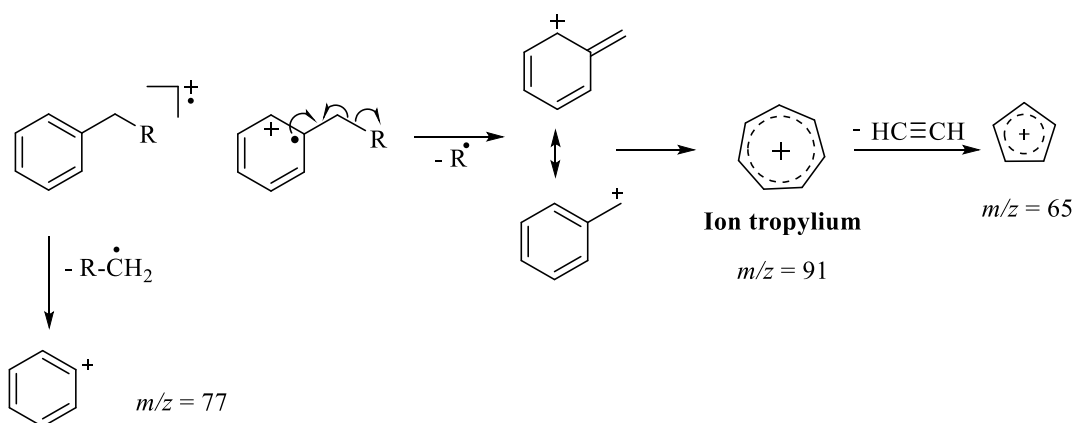


Hình 5.8: Khối phổ của but-1-in

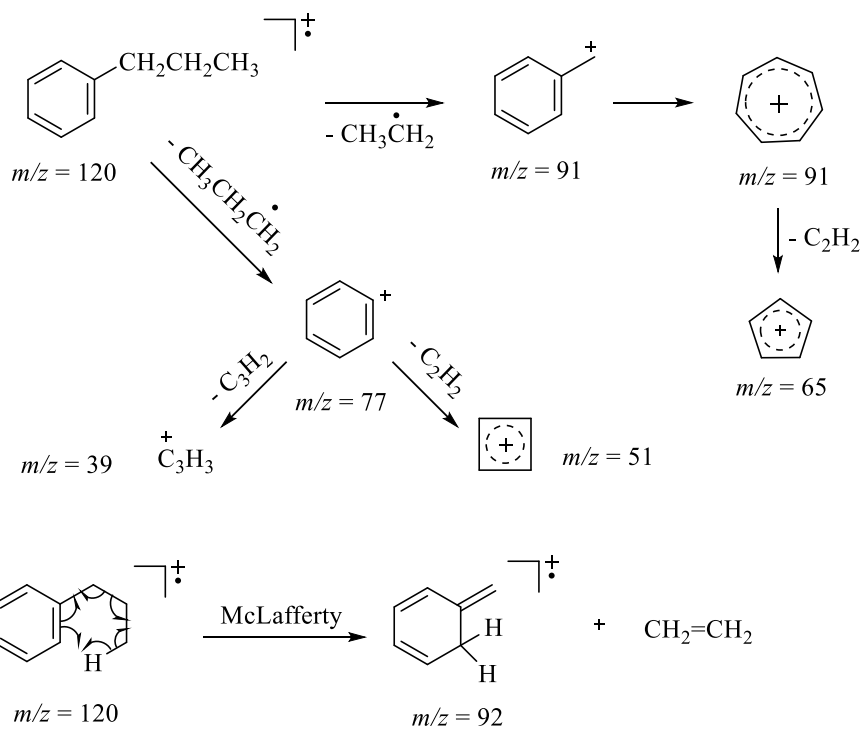
5.5.4. Aren

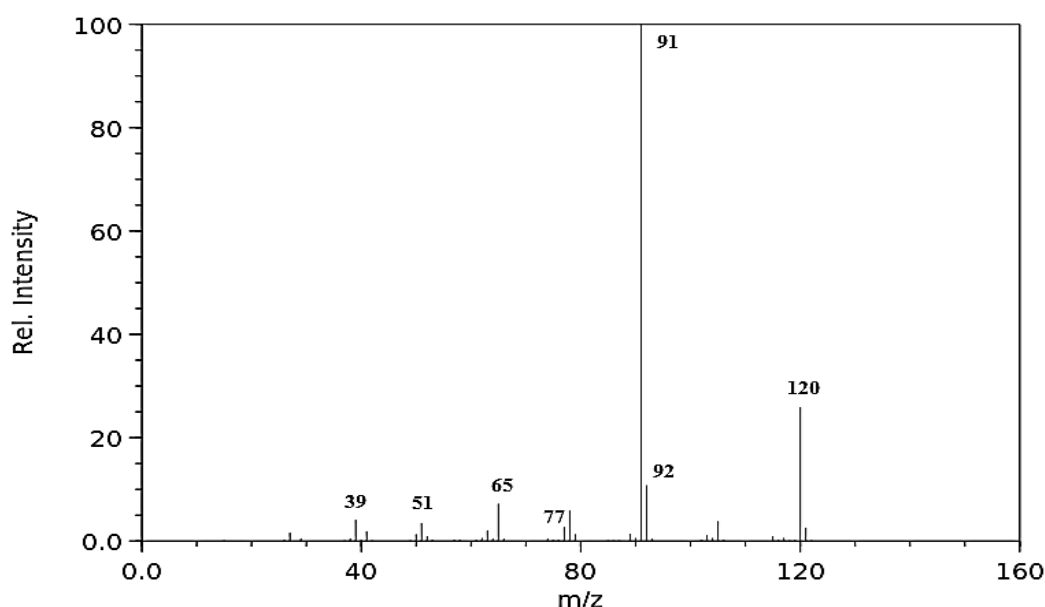
Các hợp chất thơm có mũi ion phân tử mạnh do vòng rất bền. Khi các hợp chất thơm phân mảnh thường tạo thành các ion (M-C₂H₂); (M-C₃H₂) và đôi khi cũng mất H[•].

Các nhân thơm có gắn một nhánh alkyl thường xảy ra sự đứt nối β đối với vòng (phân cắt benzylic) làm mất đi nhánh alkyl để tạo ion tropylium ($m/z = 91$).



Các hợp chất thơm có mạch nhánh alkyl với 3 carbon trở lên có khả năng xảy ra sự chuyển dịch H để cho vạch $m/z = 92$ đồng thời tạo thành một phân tử alken.





Hình 5.9: Khối phổ của *n*-propylbenzen

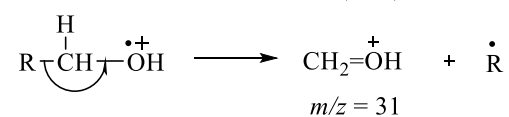
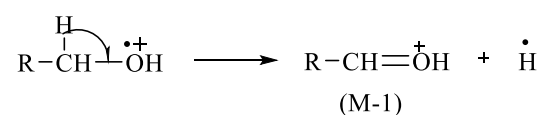
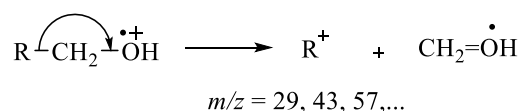
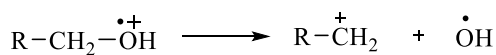
5.5.5. Dẫn xuất halogen

Hợp chất chứa 1 nguyên tử clo sẽ cho pic (M+2) với cường độ khoảng 1/3 cường độ pic ion phân tử do sự có mặt của đồng vị ^{37}Cl . Hợp chất chứa 1 nguyên tử brom sẽ cho pic (M+2) có cường độ gần tương đương với cường độ pic ion phân tử do sự có mặt của đồng vị ^{81}Br . Số lượng các nguyên tử clo hoặc brom trong phân tử sẽ được xác định bởi số lượng các pic ở cách xa pic ion phân tử M. Chẳng hạn, phân tử có 3 nguyên tử clo sẽ thấy thêm các pic (M+2), (M+4), (M+6).

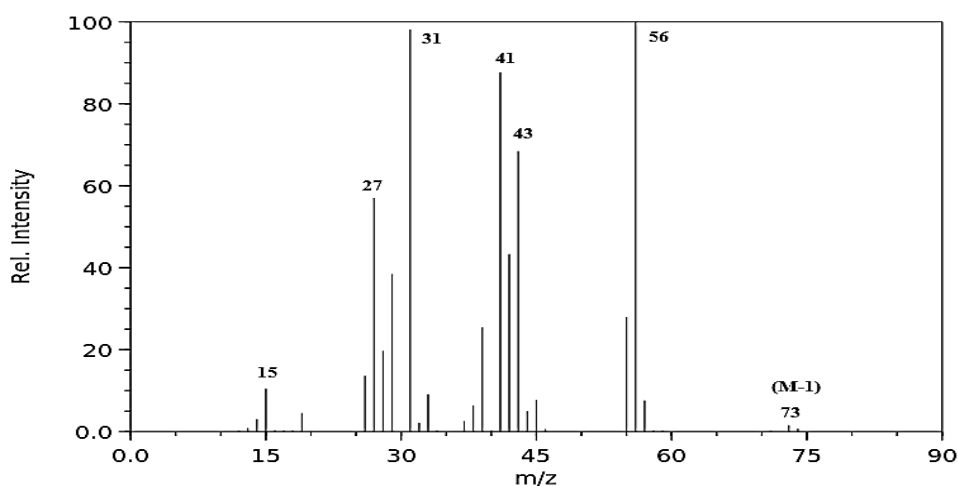
5.5.6. Alcol, phenol

Các alcol bậc một, bậc hai thường cho pic ion phân tử rất nhỏ (có thể không thấy khi có trên 5 nguyên tử C trong mạch), còn pic ion phân tử của alcol bậc ba thì không thể phát hiện.

Các alcol bậc một, mạch thẳng thường xảy ra sự phân cắt ở vị trí β đối với nhóm -OH để tạo thành carbocation (nhóm thế lớn nhất cũng là nhóm dễ tách nhất), vì thế khối phổ sẽ gần giống như khối phổ của hydrocarbon (có thêm vạch $\text{CH}_2=\text{O}^+\text{H}$ $m/z = 31$).



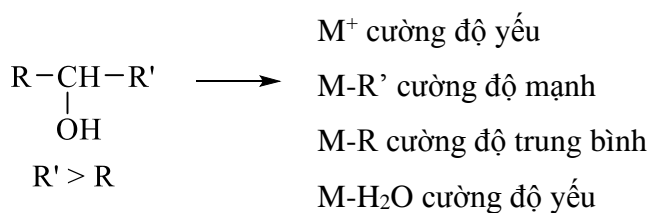
Trên phổ của các alcol bậc một cũng thấy xuất hiện vạch (M-18) có cường độ gần bằng vạch cơ bản ứng với sự mất một phân tử H_2O , vạch (M-H $_2\text{O}$ -CH $_3$) cũng khá mạnh.



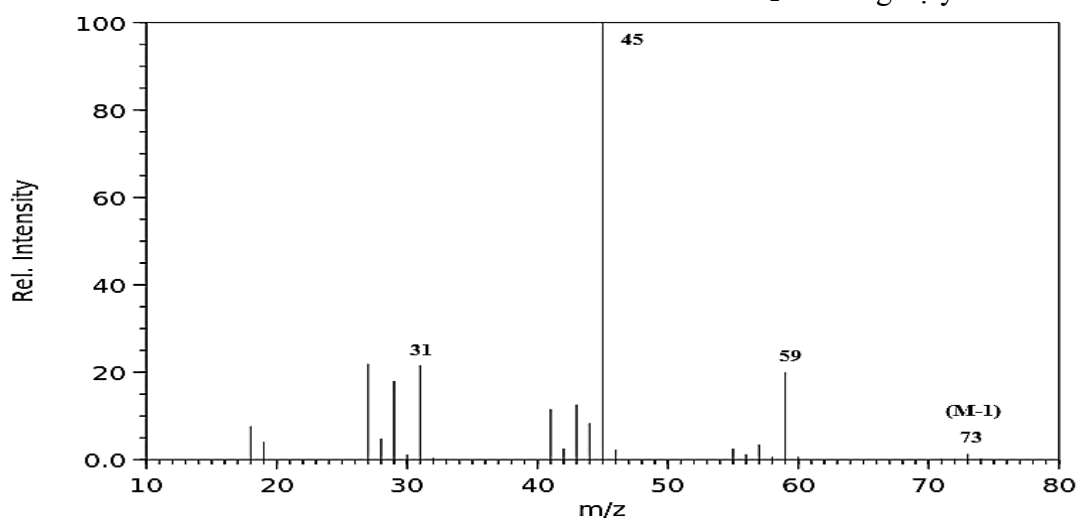
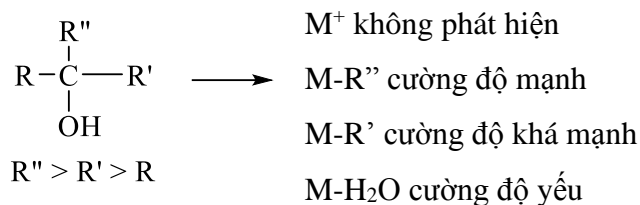
Hình 5.10: Khối phổ của but-1-ol

Các alcol bậc hai, bậc ba cũng có các kiểu phân cắt liên kết như trên để tạo hai hoặc ba carbocation R^+ khác nhau. Carbocation càng bền thì cường độ vạch phổ của nó càng mạnh.

Alcol bậc hai

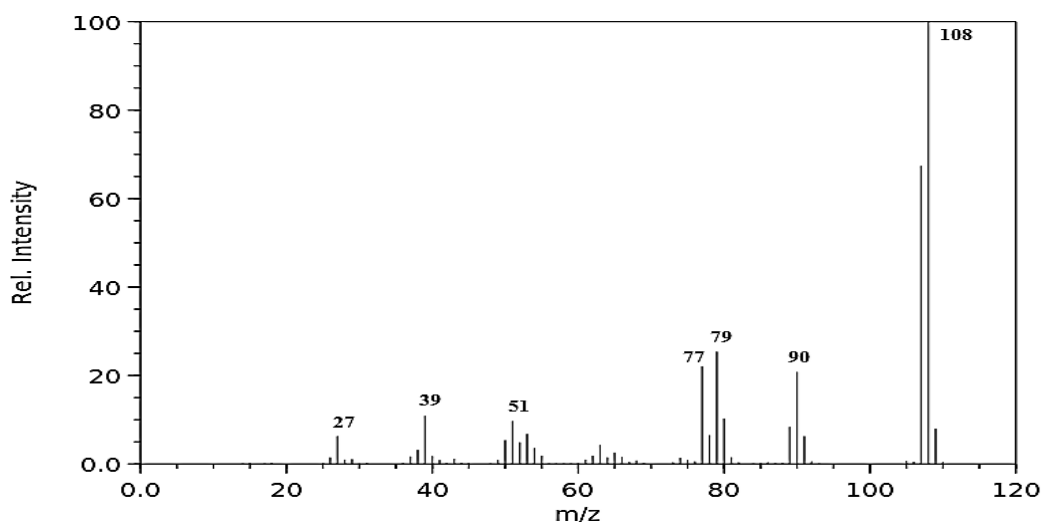
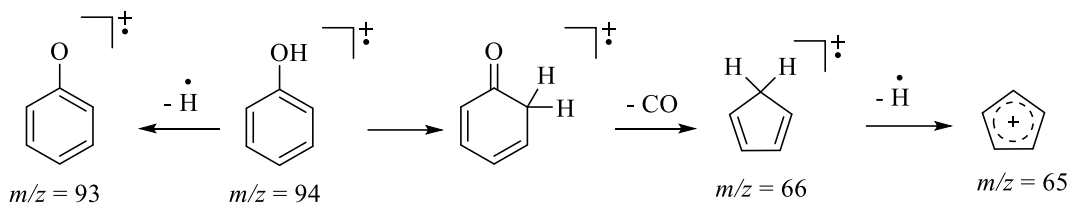


Alcol bậc ba



Hình 5.11: Khối phổ của but-2-ol

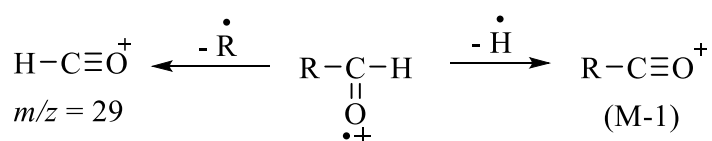
Trên phổ của phenol, vạch phổ ứng với ion phân tử thường có cường độ lớn nhất. Trên phổ cũng có thể thấy vạch tại (M-28) ứng với sự mất nhóm CO, (M-29) ứng với sự mất nhóm CHO.



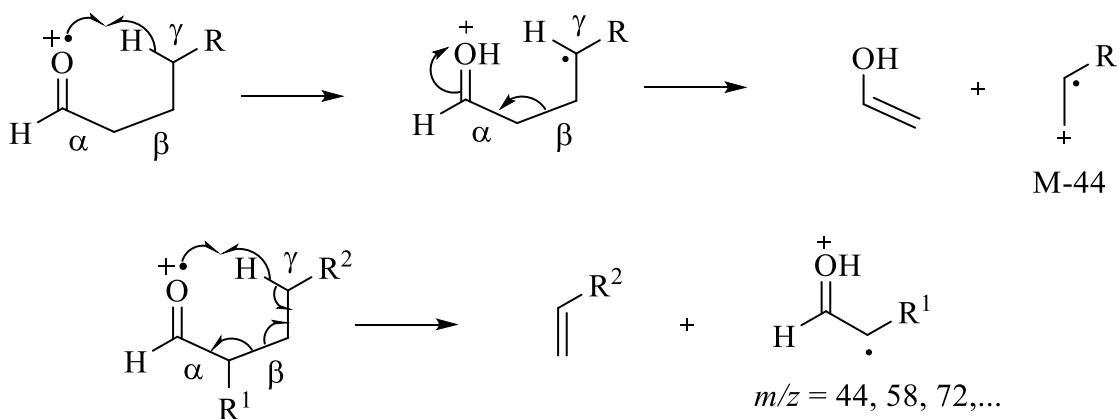
Hình 5.12: Khối phổ của *o*-cresol (2-methylphenol)

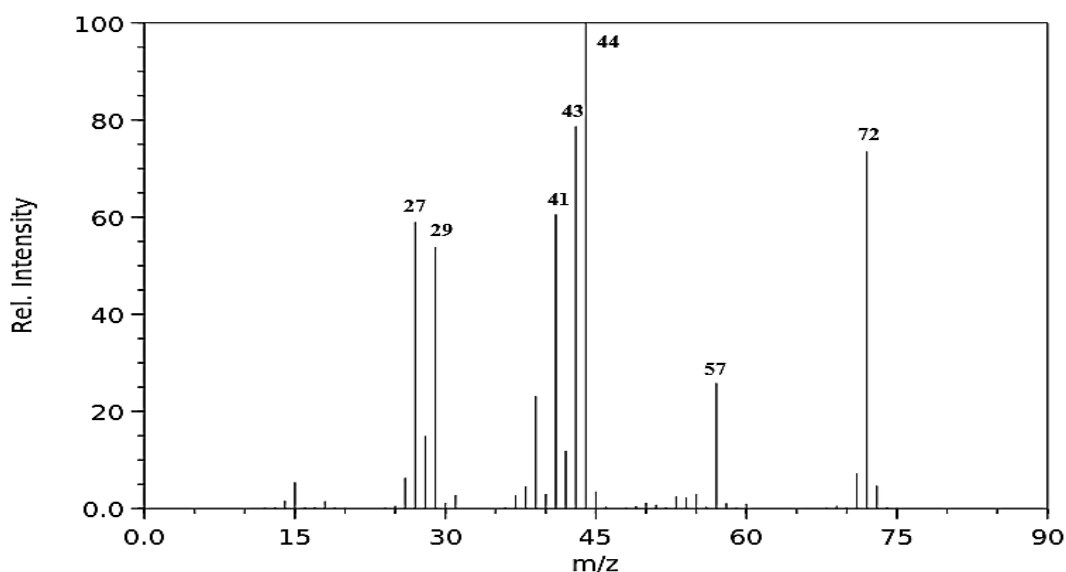
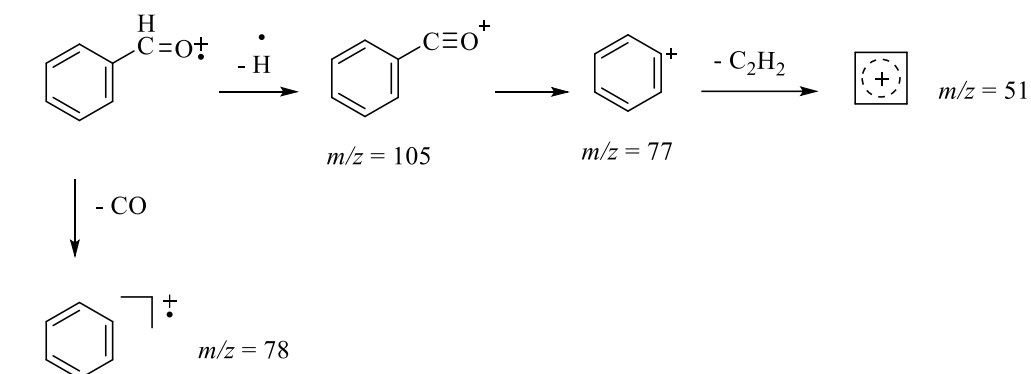
5.5.7. Aldehyd, keton

Ion phân tử của các aldehyd mạch thẳng, mặc dù có cường độ nhỏ nhưng thường được thấy trên phổ đồ. Bên cạnh đó, có thể thấy sự phân cắt liên kết α xung quanh carbon carbonyl để tạo vạch (M-1) (thường thấy trên phổ các aldehyd thơm) và vạch $m/z = 29$.



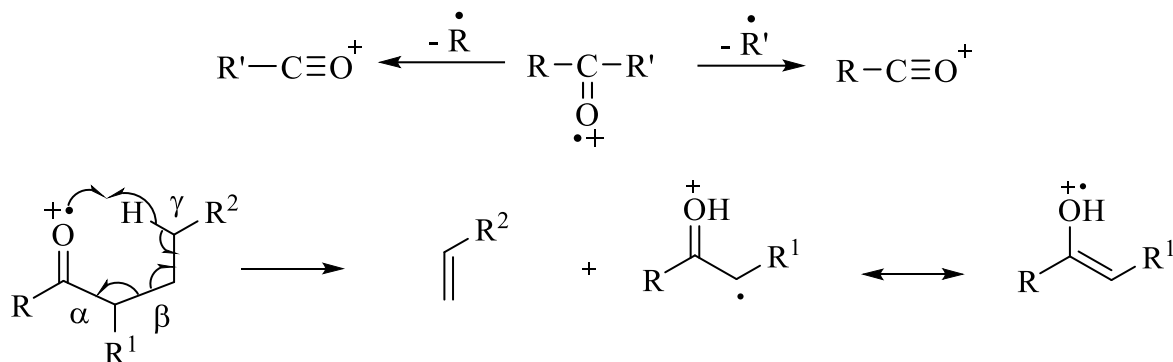
Các aldehyd mạch thẳng có H_γ có thể xảy ra sự chuyển vị McLafferty để tạo vạch (M-44), $m/z = 44, \dots$



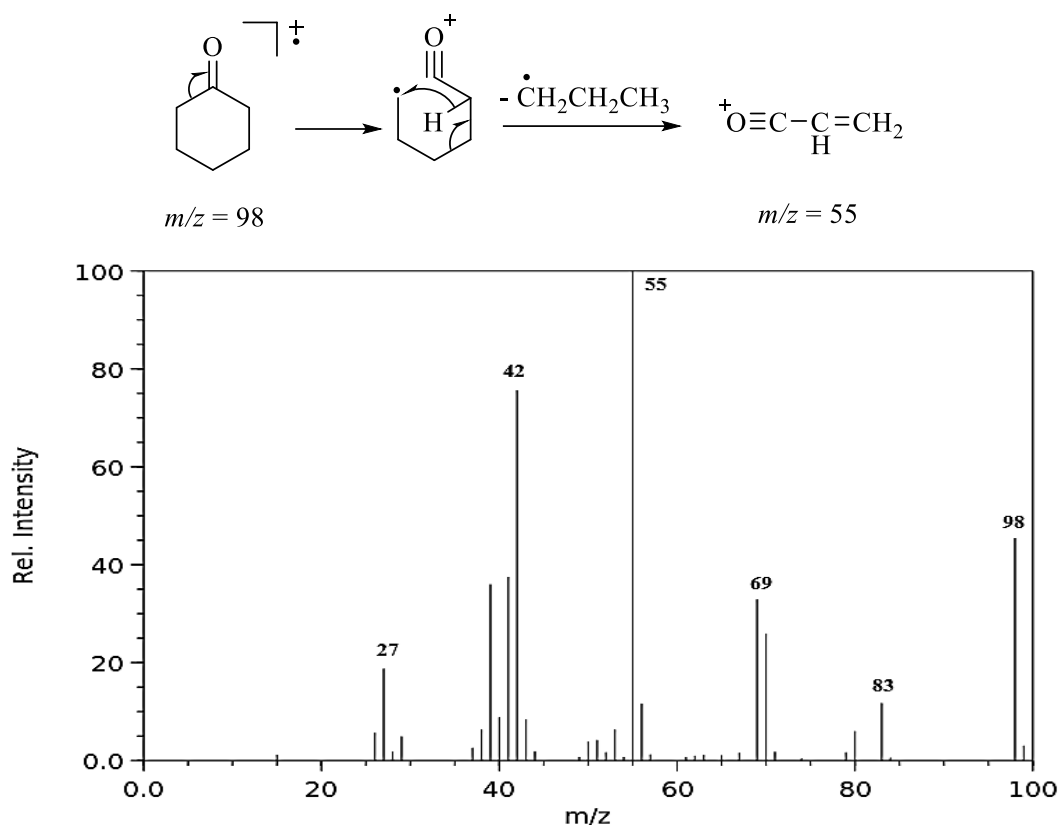


Hình 5.12: Khối phổ của butan-1-ol

Đối với keton, vạch ion phân tử thường thấy rất rõ, đặc biệt là keton thơm. Sự phân mảnh của keton liên quan đến việc cắt đứt liên kết α để loại bỏ gốc alkyl khỏi nhóm carbonyl, nhóm alkyl càng lớn, khả năng phân cắt càng cao. Nếu gốc alkyl có nhiều hơn 3 nguyên tử carbon (có H_γ) sẽ có chuyển bị McLafferty.



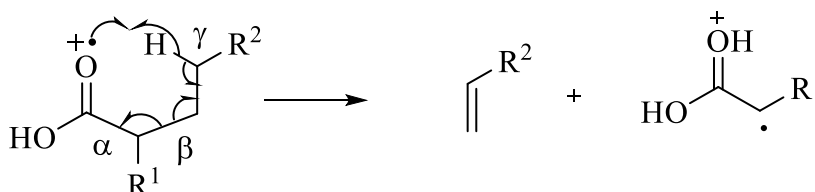
Mũi cơ bản trên phổ của các keton vòng là 55 ứng với mảnh $^+\text{O}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2^\bullet$. Sau khi xảy ra sự phân cắt α , mảnh này được tạo thành do sự chuyển vị của nguyên tử hydro.



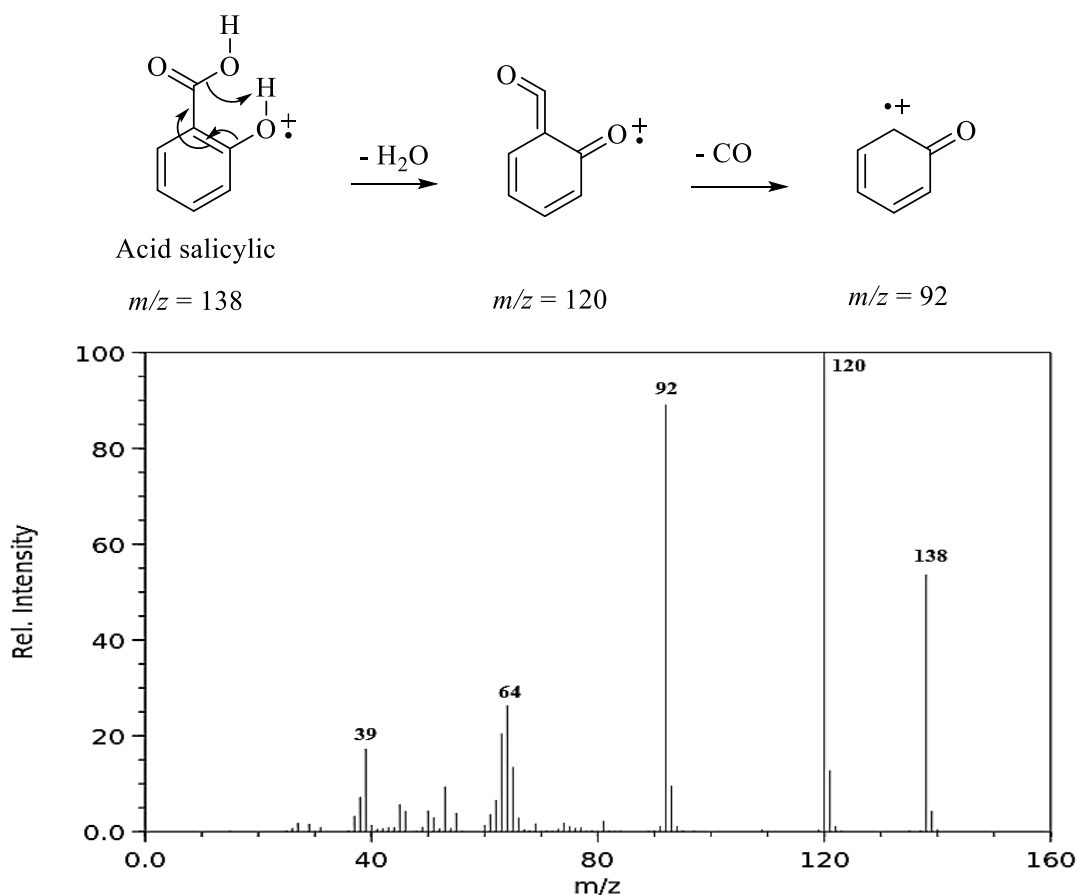
Hình 5.13: Khối phổ của cyclohexanon

5.5.8. Acid carboxylic

Acid carboxylic mạch thẳng có vạch ion phân tử yếu nhưng vẫn có thể quan sát được. Trong khi đó vạch ion phân tử của acid thơm lại có cường độ rất mạnh. Các mảnh quan trọng trên phổ đồ của acid là (M-77) và (M-45) tương ứng với sự mất OH và COOH để tạo thành các ion $R-C\equiv O^+$ và R^+ . Cũng có thể quan sát thấy các mảnh chứa oxy m/z 45, 59,... (^+COOH , $^+CH_2COOH$,...). Acid có H_γ sẽ có chuyển vị McLafferty để cho vạch có cường độ mạnh tại m/z 60, 74,...



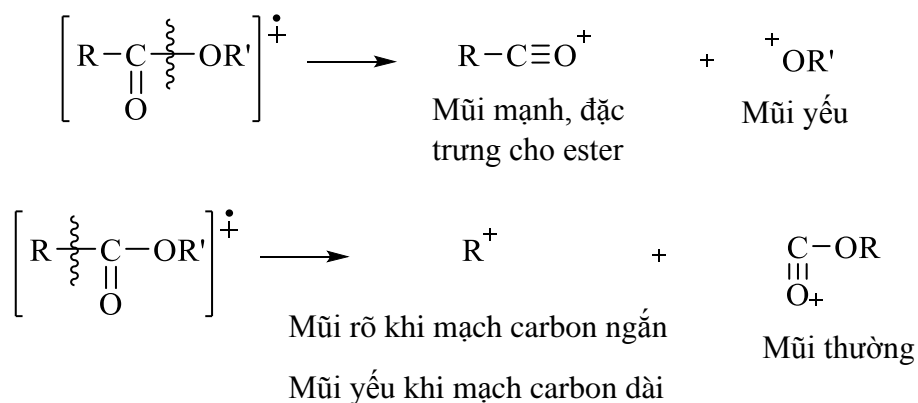
Acid thơm mang nhóm thế alkyl, hydroxy, amino tại vị trí *ortho* có thể có sự mất một phân tử nước



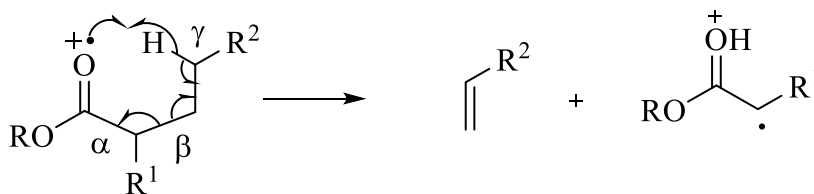
Hình 5.14: Khối phổ của acid salicylic

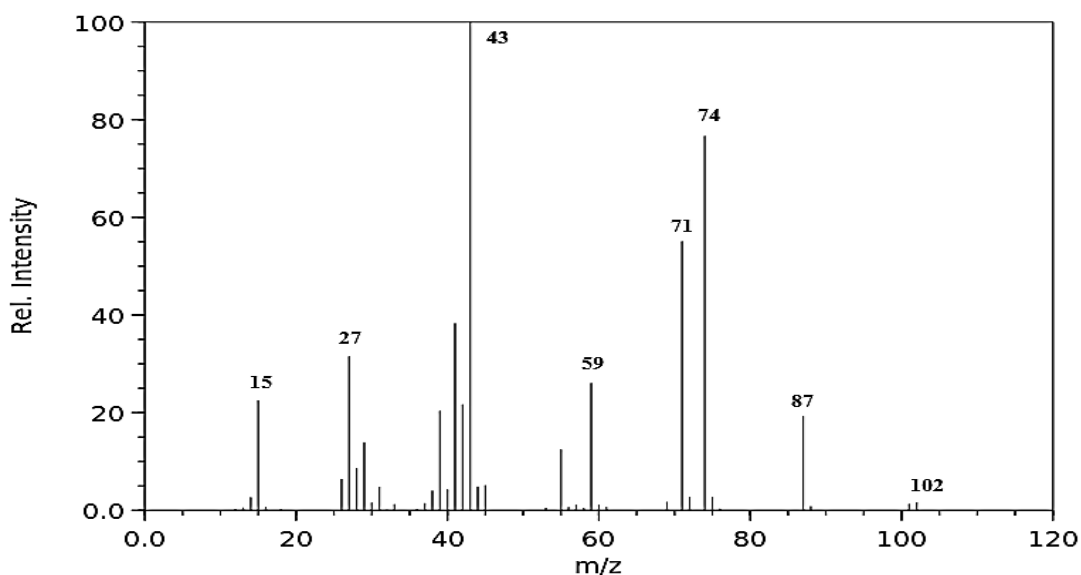
5.5.9. Ester

Các ester thường có vạch M^+ yếu (vạch này có thể rõ nếu ester có khối lượng phân tử trên 200). Sự phân mảnh ester thường xảy ra ở các liên kết xung quanh nguyên tử carbon carbonyl.



Các gốc acid có H_γ sẽ có chuyển vị McLafferty như trong phân tử acid

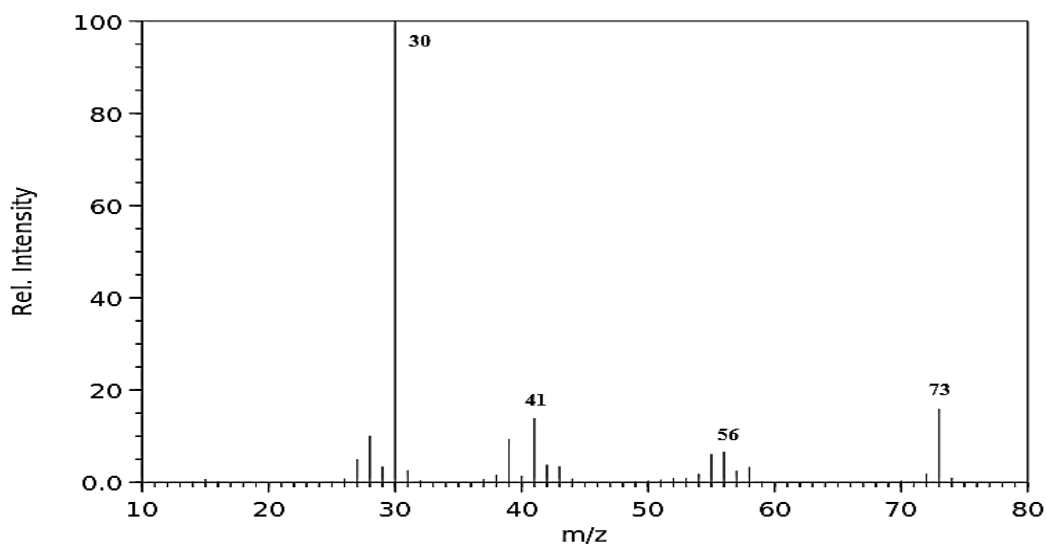
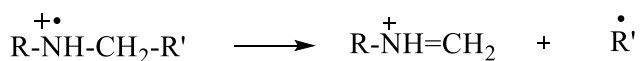
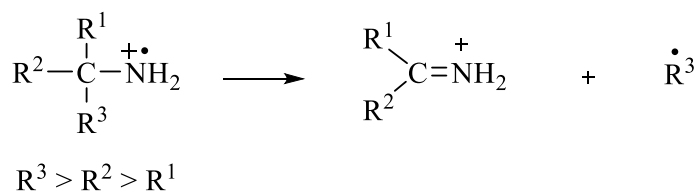




Hình 5.15: Khối phổ của methyl butanoat

5.5.10. Amin

Khối phổ của các amin đều tuân theo quy tắc nitơ, vì thế các amin đơn chức đều cho mũi ion phân tử là số lẻ. Mũi ion phân tử của amin mạch thẳng thường rất yếu và khó thấy nhưng lại rất rõ đối với amin thơm. Sự phân mảnh thường thấy là sự phân cắt liên kết ở vị trí β so với nguyên tử N.



Hình 5.16: Khối phổ của isobutylamin

Khối phổ (MS)

- Tìm mảnh ion phân tử, thường là mảnh có m/z lớn nhất trên phổ đồ, để từ đó biết được khối lượng phân tử M .
- Dự đoán công thức phân tử của hợp chất $C_xH_yO_zN_t...$
- Xác định độ bất bão hòa của phân tử.
- Dựa vào một số mảnh đặc trưng của phân tử trên phổ đồ, dự đoán phân tử thuộc loại hợp chất gì, chứa nhóm chức nào.

Phổ tử ngoại-khả kiến (UV-VIS)

Cho biết các loại liên kết trong phân tử hợp chất hữu cơ cần khảo sát dựa vào cực đại hấp thụ λ_{\max} ghi nhận trong phổ UV-VIS.

Phổ hồng ngoại (IR)

Để xác định các nhóm định chức của hợp chất cần khảo sát.

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR)

Phổ 1H -NMR

Nếu biết được công thức phân tử sẽ tính được độ bất bão hòa của hợp chất. Nhờ vào độ bất bão hòa, có thể dự đoán hợp chất có thể có bao nhiêu vòng, bao nhiêu nối đôi hay nối ba. Từ độ bất bão hòa, muốn phân biệt được sự bất bão hòa là do vòng hay nối đôi hoặc nối ba, cần khảo sát độ dịch chuyển hóa học δ . Dựa vào độ dịch chuyển hóa học và sự tách *spin-spin* (sự chẻ mũi) để dự đoán loại proton.

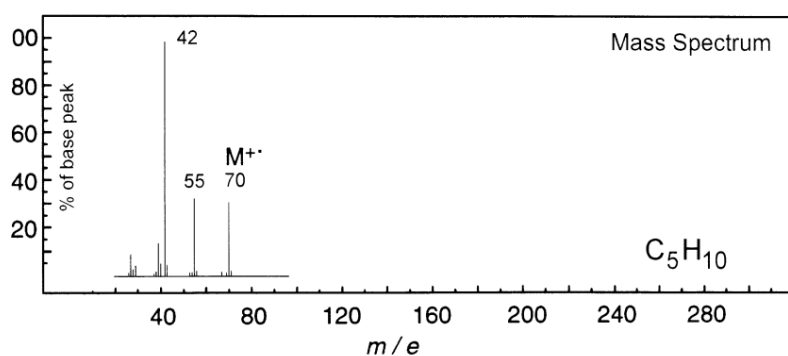
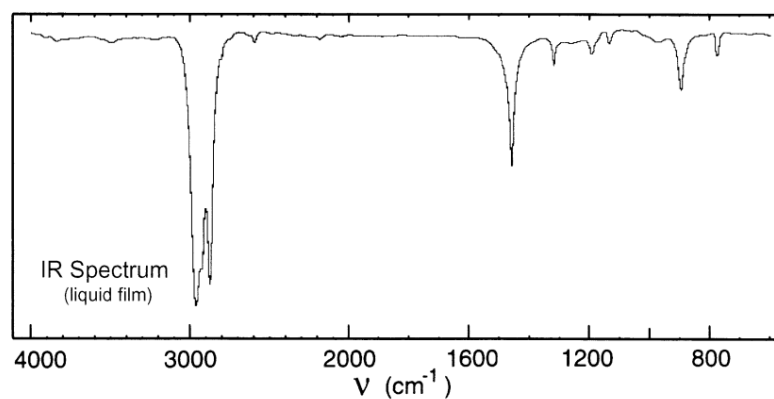
Phổ ^{13}C -NMR kết hợp với DEPT-NMR

- Dựa vào phổ ^{13}C -NMR có thể biết được tổng số carbon trong phân tử.
- So sánh số carbon ghi nhận được trên phổ đồ với công thức phân tử $C_xH_yO_zN_t$.
 - Nếu bằng nhau: phân tử không có yếu tố đối xứng.
 - Nếu số carbon trên phổ ít hơn số carbon có trong CTPT: phân tử có yếu tố đối xứng.
- Dựa vào phổ DEPT-NMR xác định được tổng số các loại carbon.
- Dựa vào độ dịch chuyển hóa học đặc trưng trong phổ ^{13}C -NMR để giải đoán các loại carbon trong phân tử.
- Dựa vào các dữ kiện ở trên, đề nghị các mảnh cấu trúc có thể có của hợp chất đang khảo sát.
- Sắp xếp các mảnh lại với nhau để được một công thức hoàn chỉnh sao cho thỏa hết các loại phổ đã đo được.

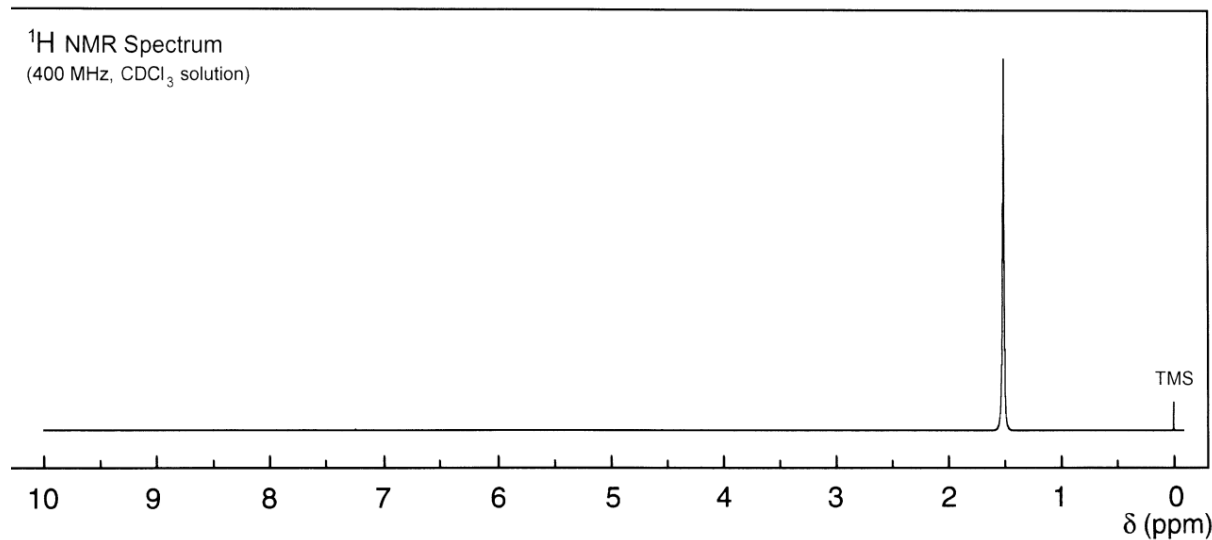
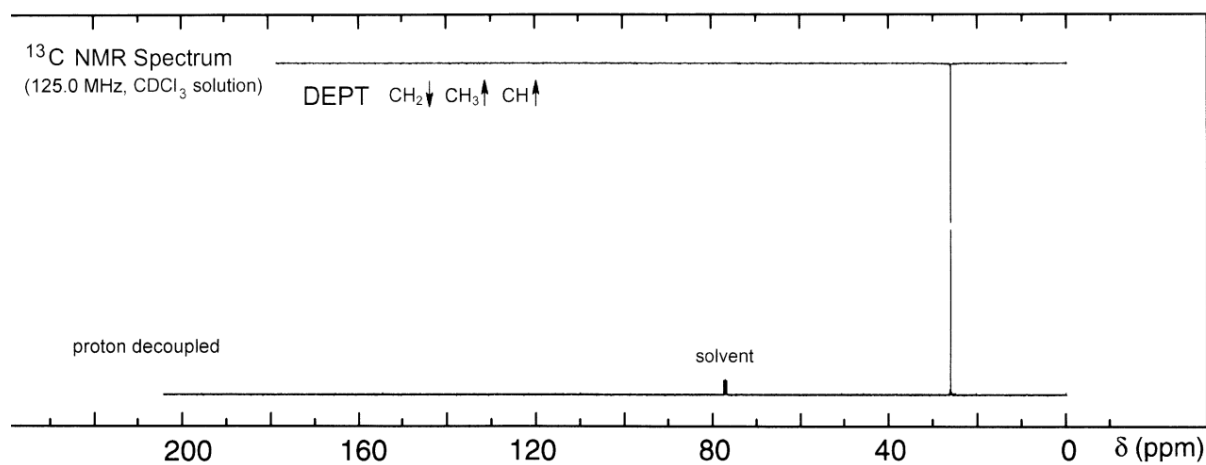
BÀI TẬP

Câu 1:

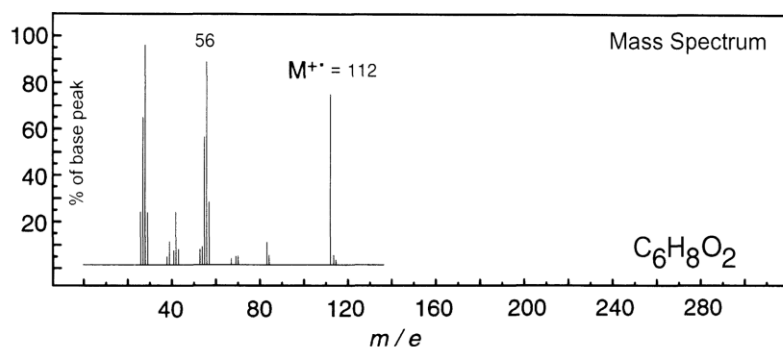
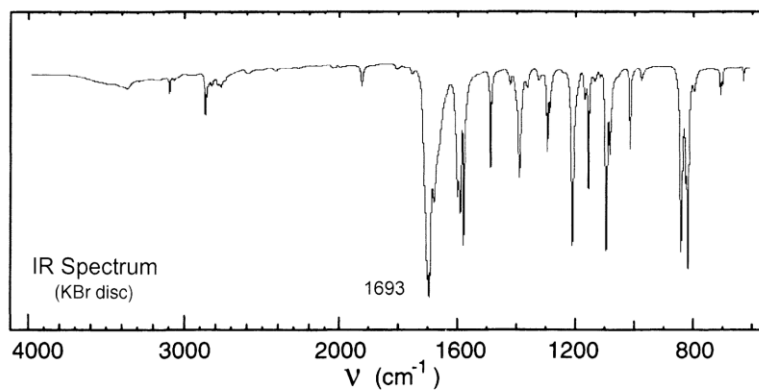
73



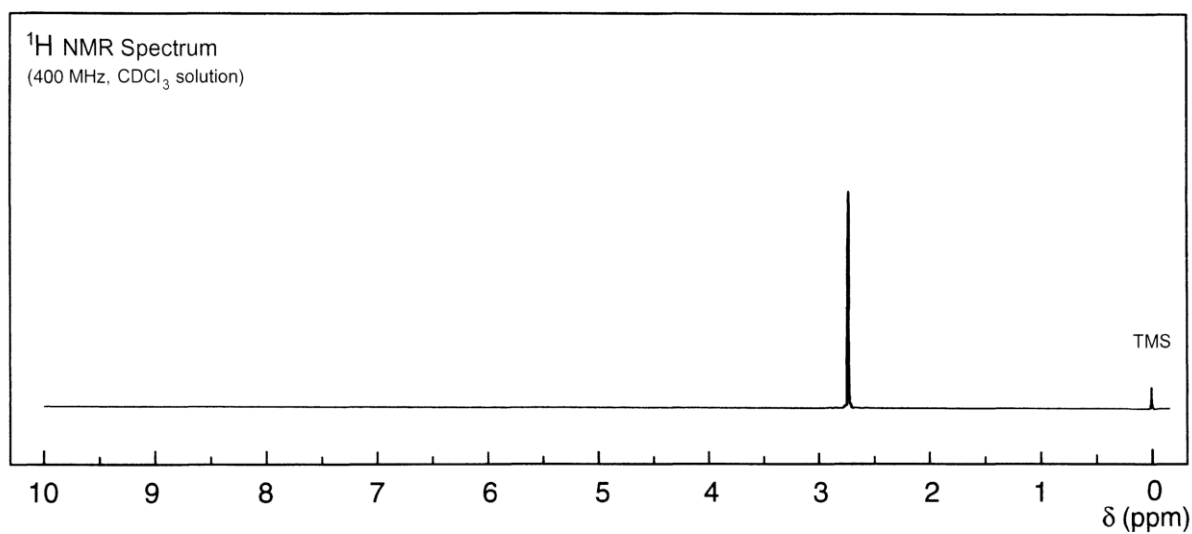
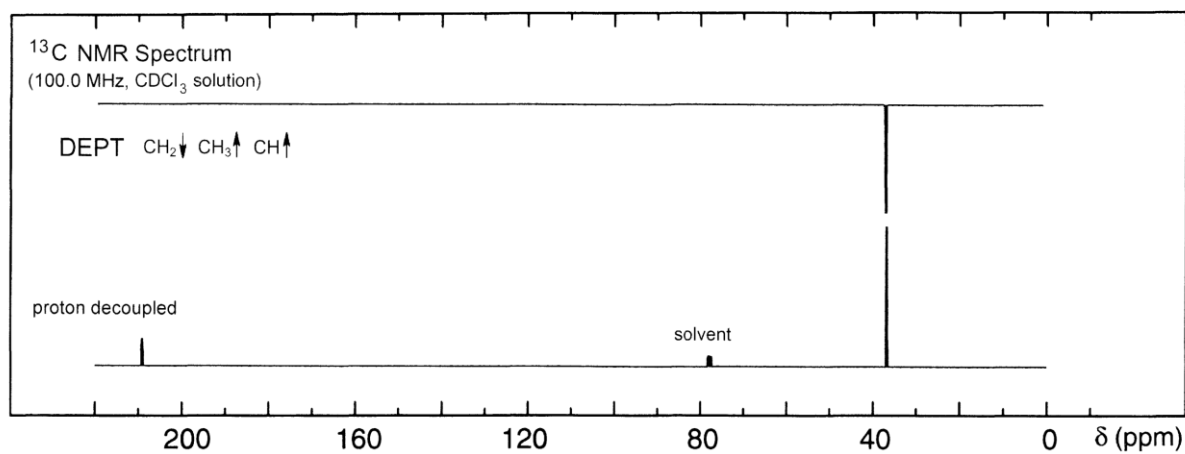
No significant UV
absorption above 220 nm



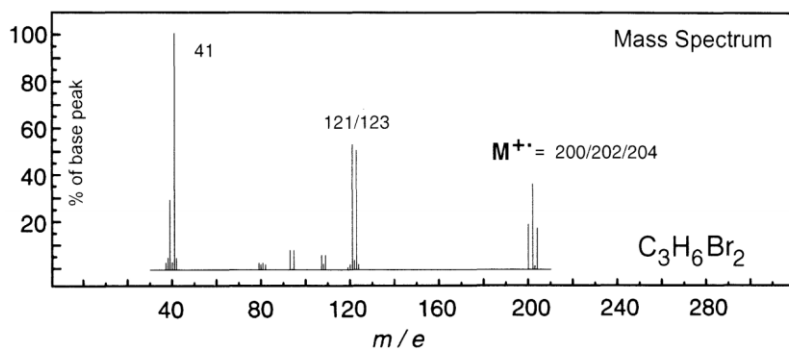
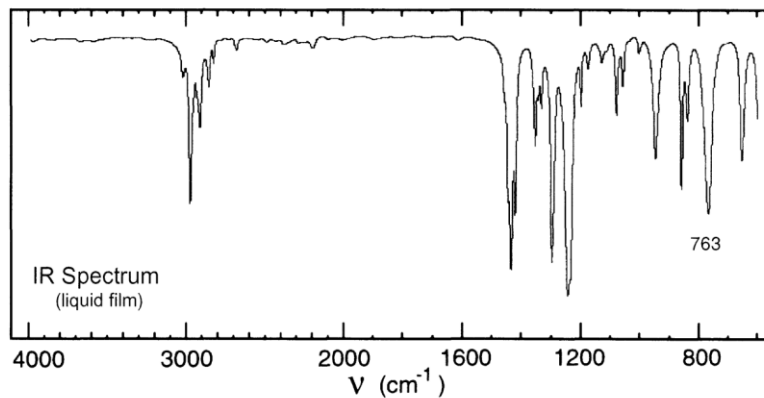
Câu 2:



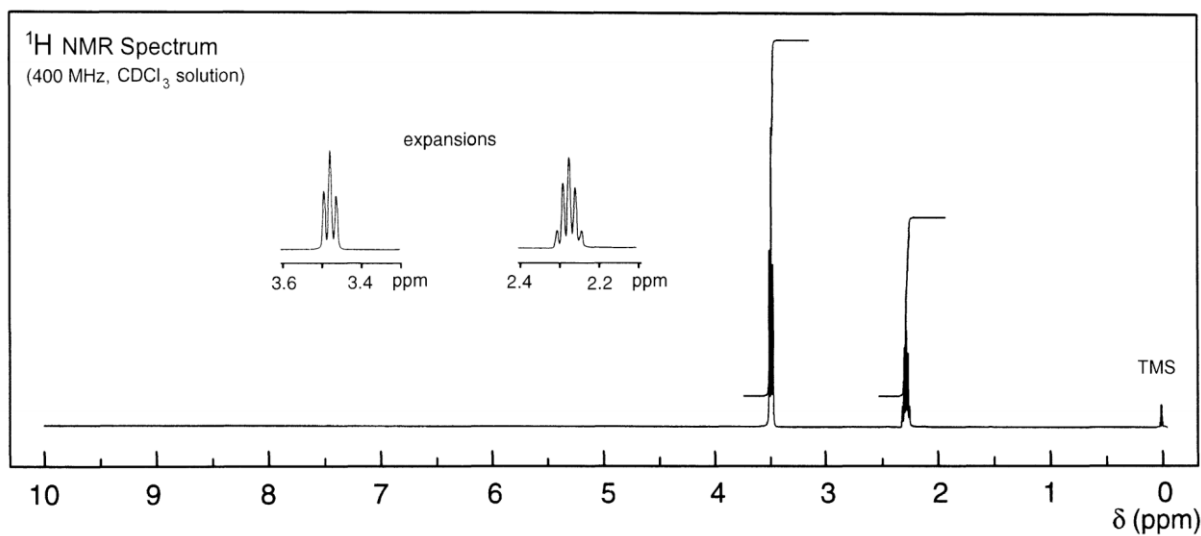
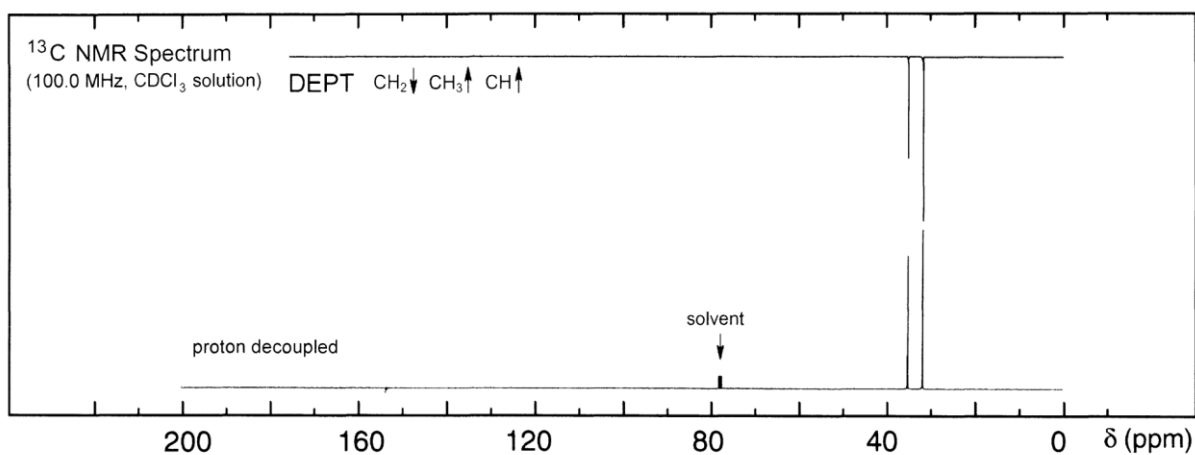
No significant UV
absorption above 220 nm



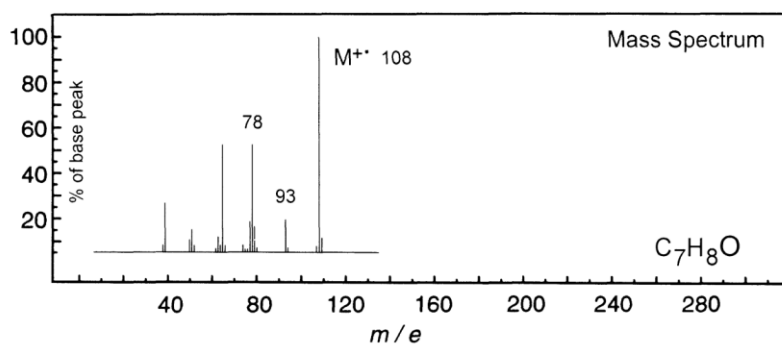
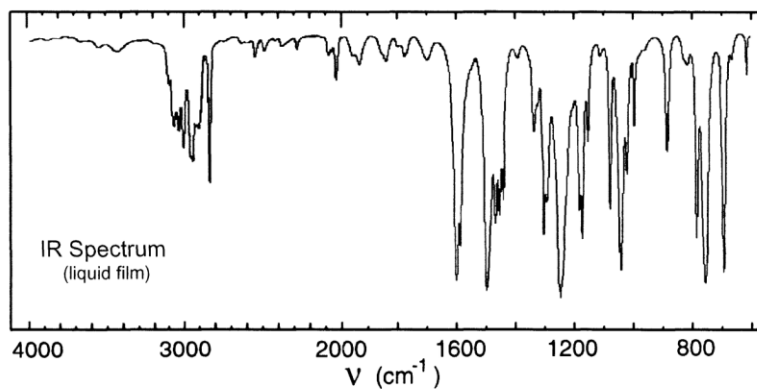
Câu 3:



No significant UV
absorption above 220 nm



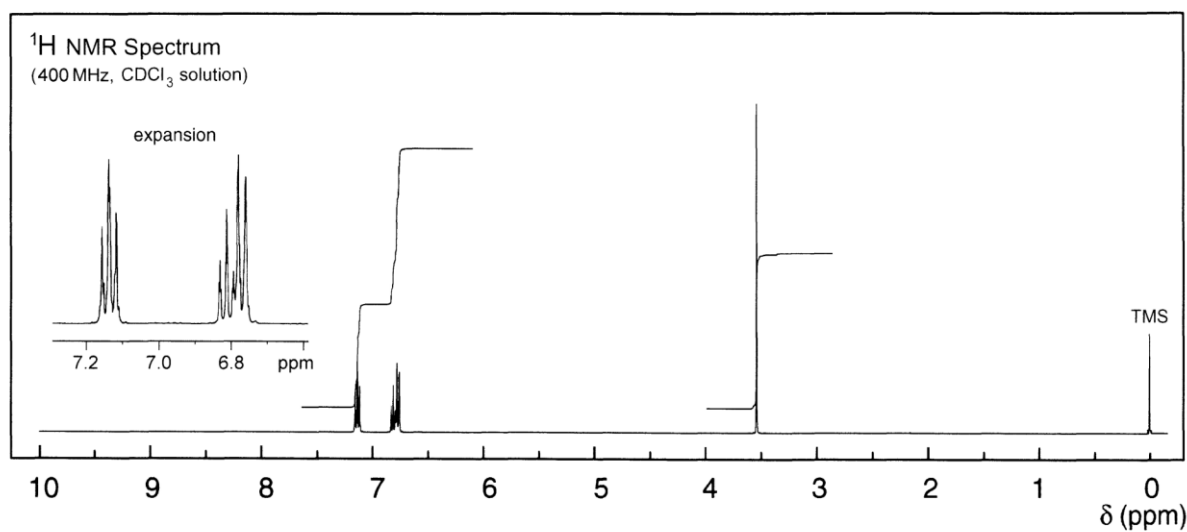
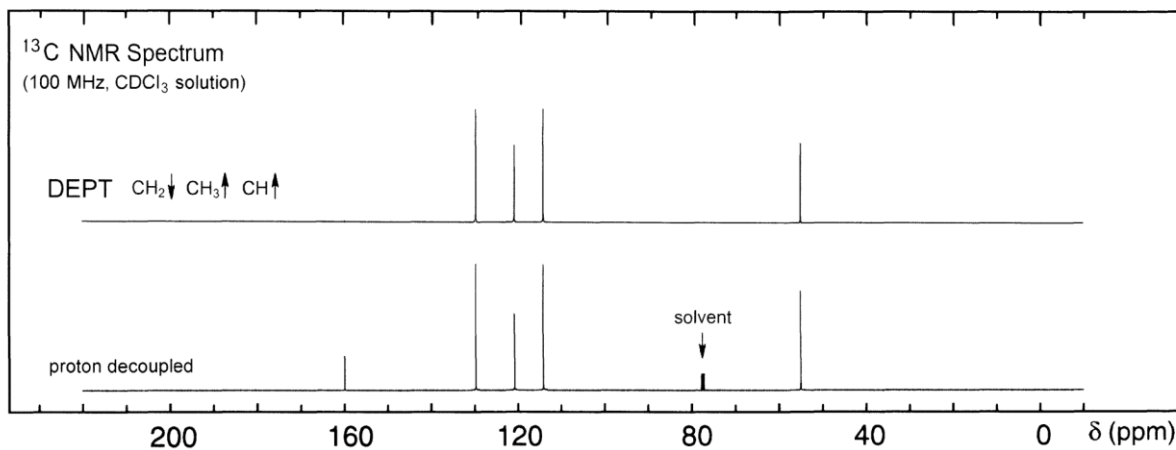
Câu 4:



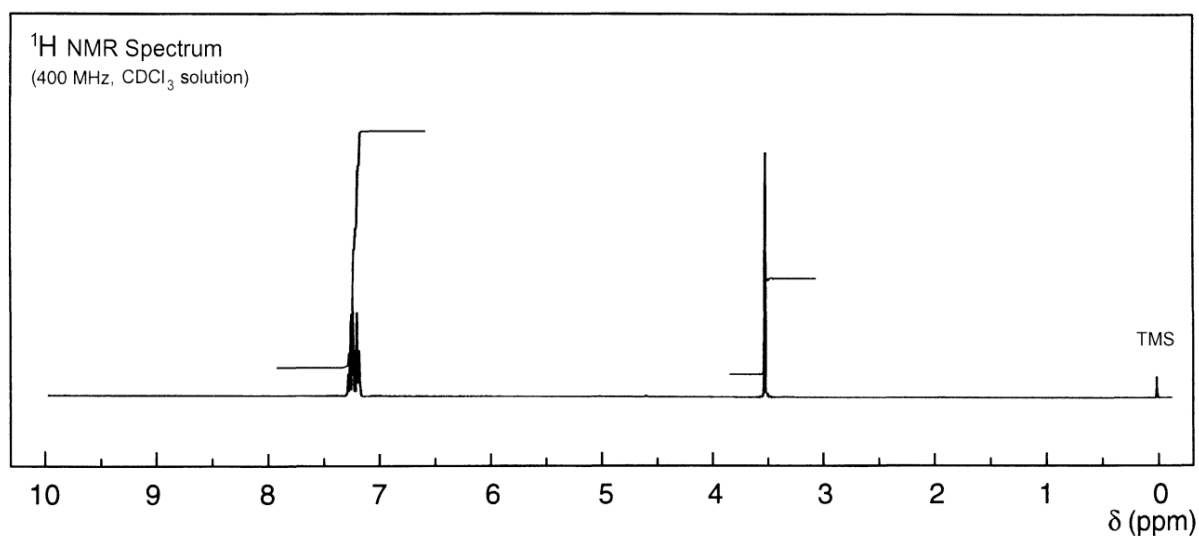
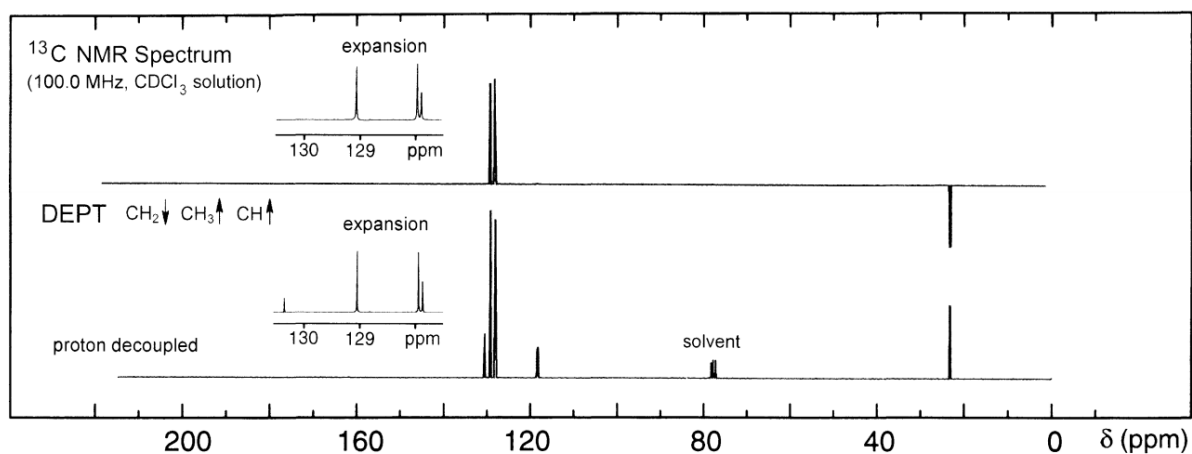
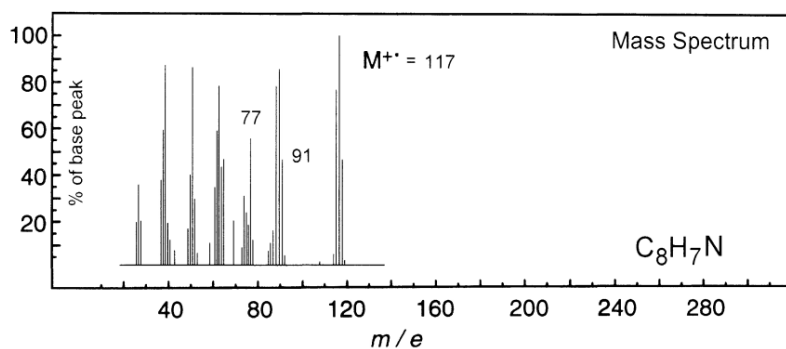
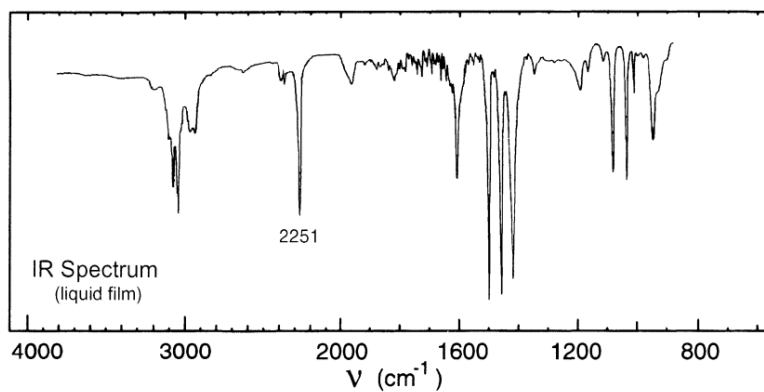
UV Spectrum

λ_{max} 269 nm ($\log_{10} \epsilon$ 3.2)

solvent : methanol

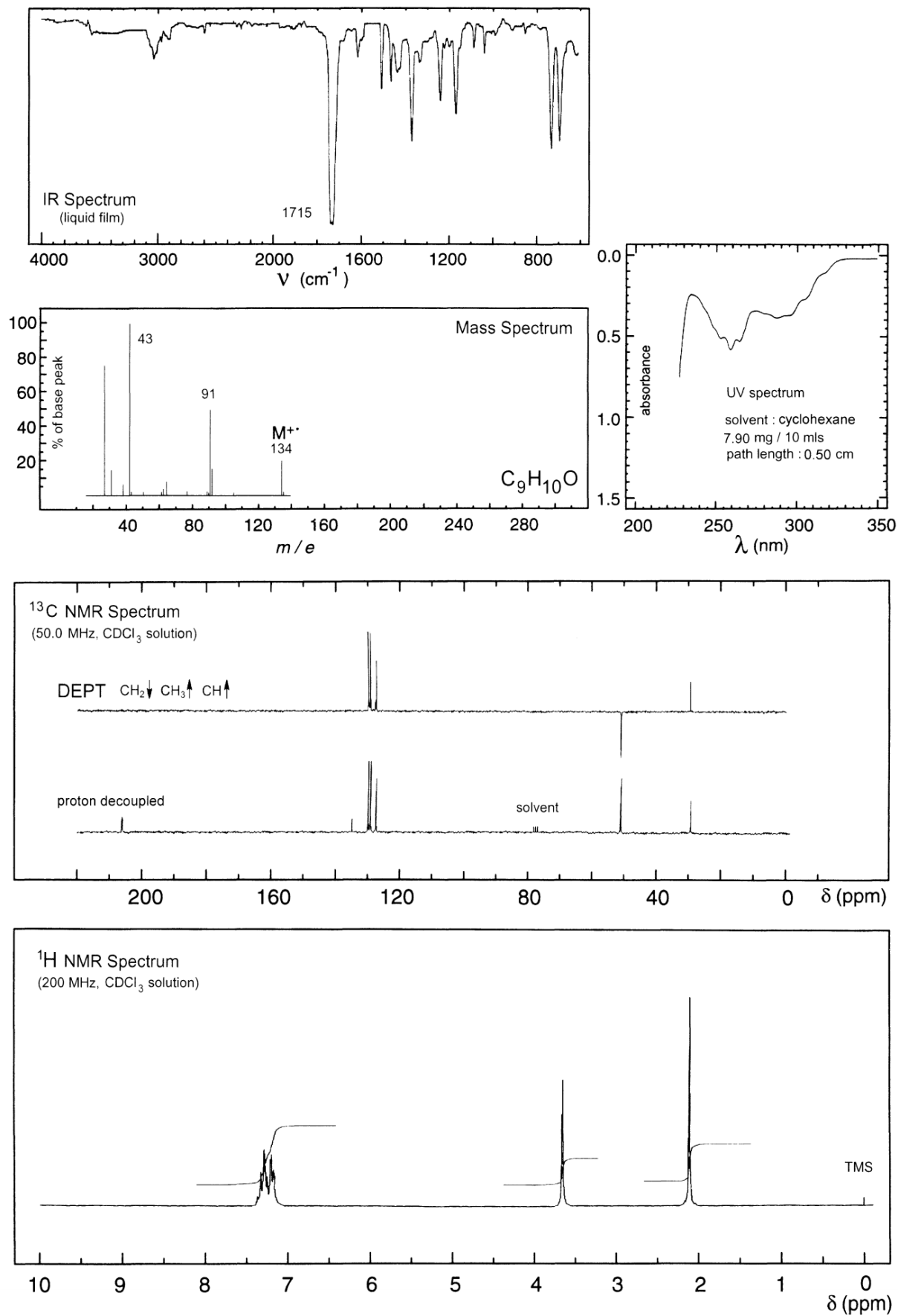


Câu 5:

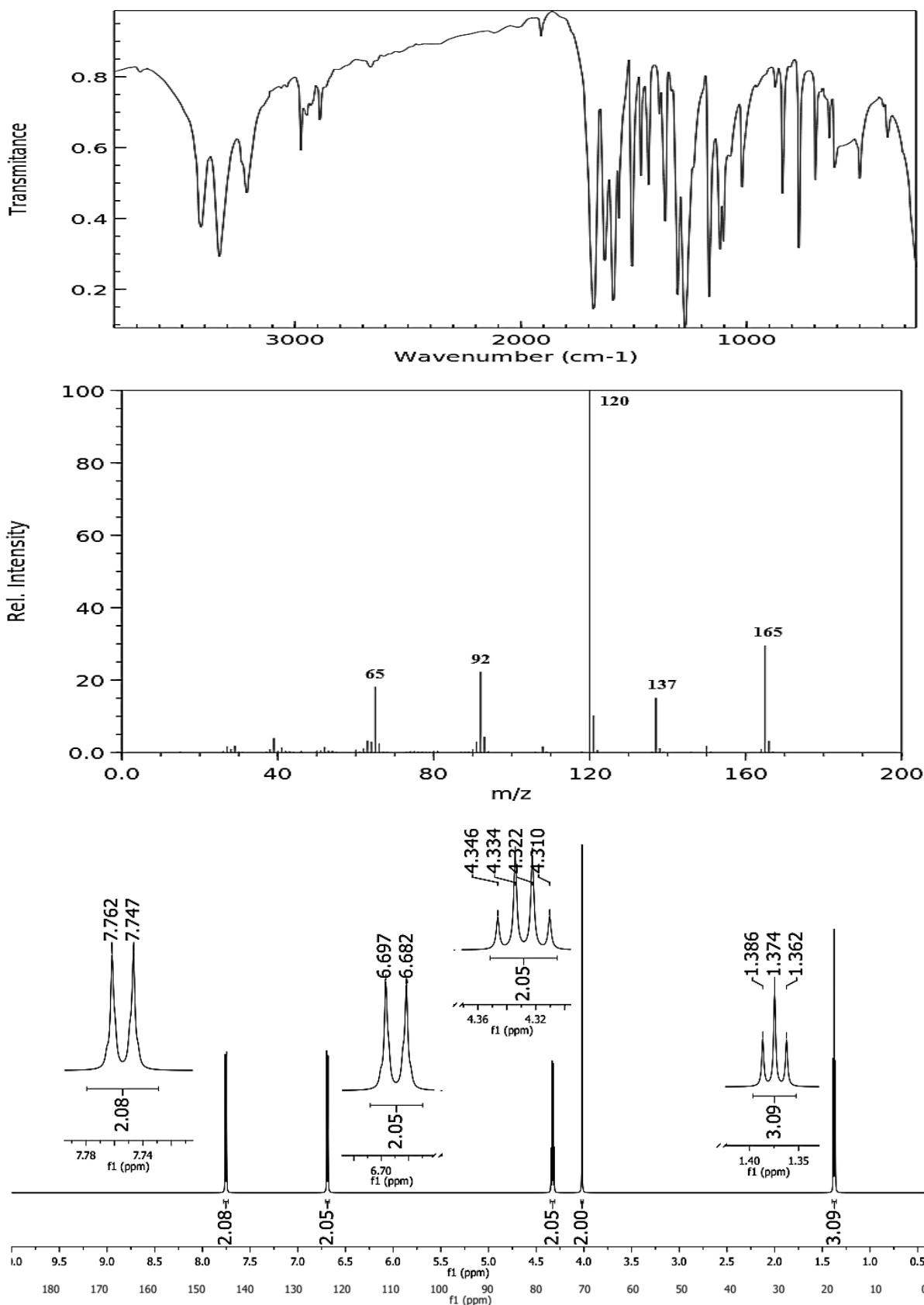


Câu 6:

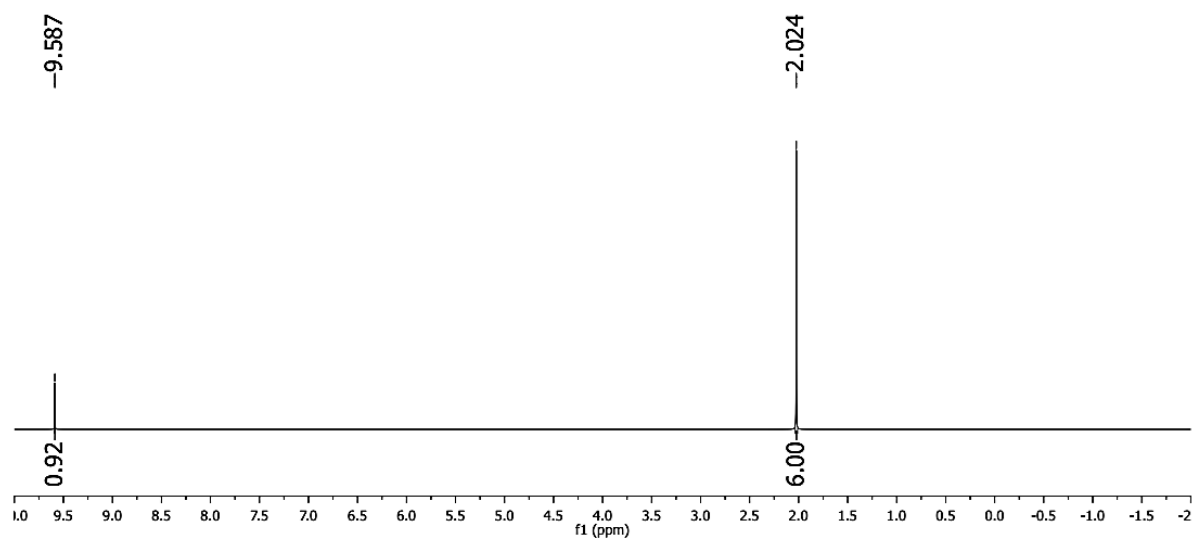
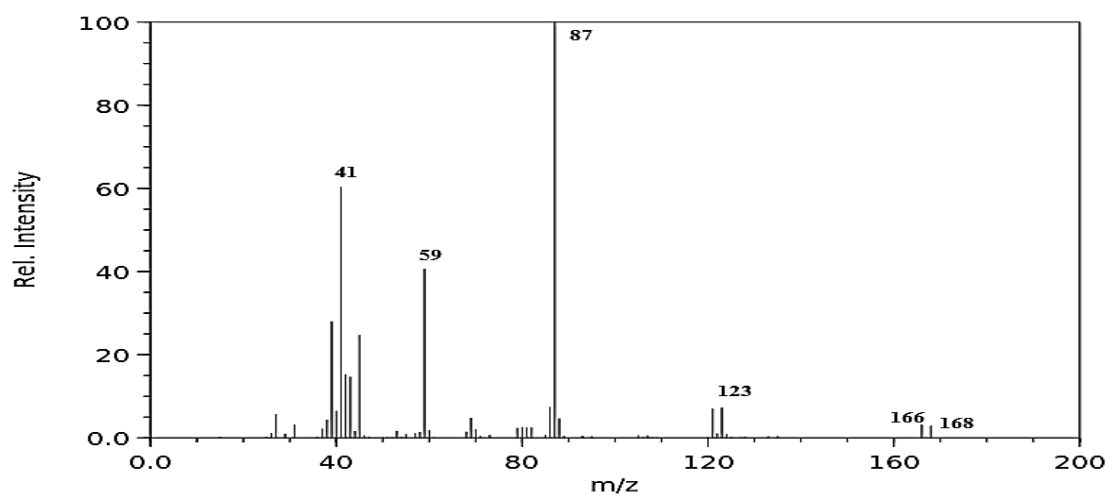
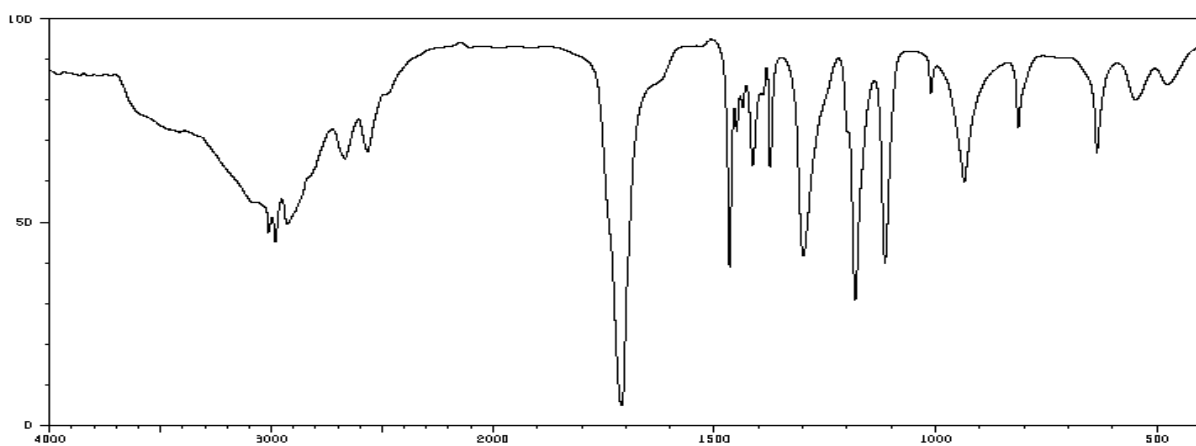
78

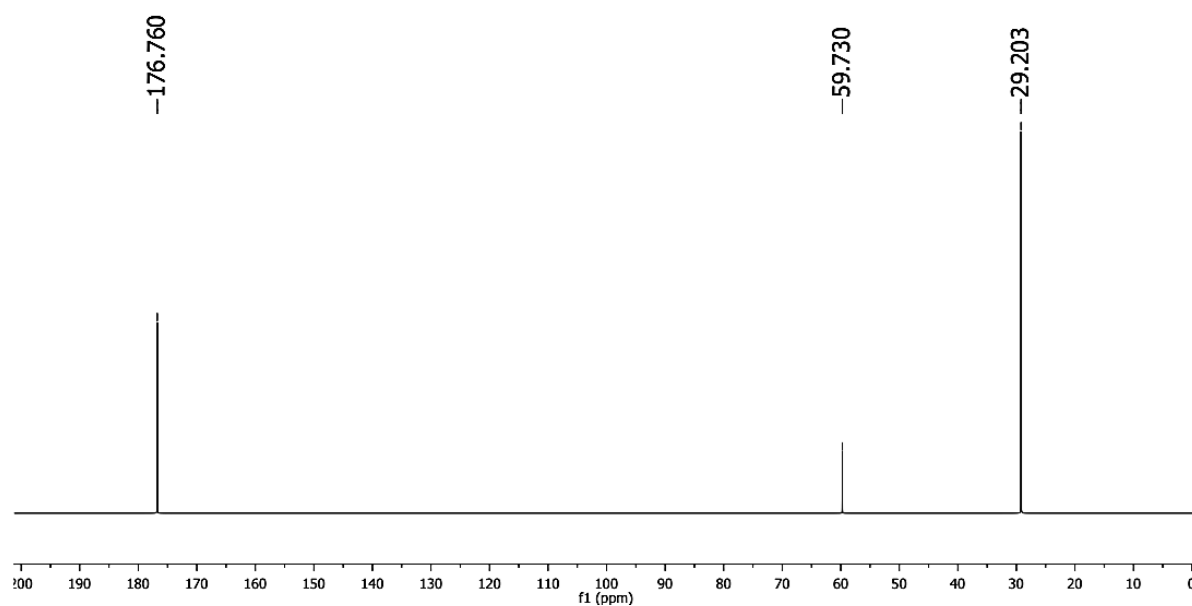


Câu 7: Xác định cấu tạo hợp chất có CTPT $C_9H_{11}NO_2$ dựa vào các dữ kiện trong các phổ IR, MS, NMR sau, biết phổ UV cho $\lambda_{\max} = 290\text{nm}$.

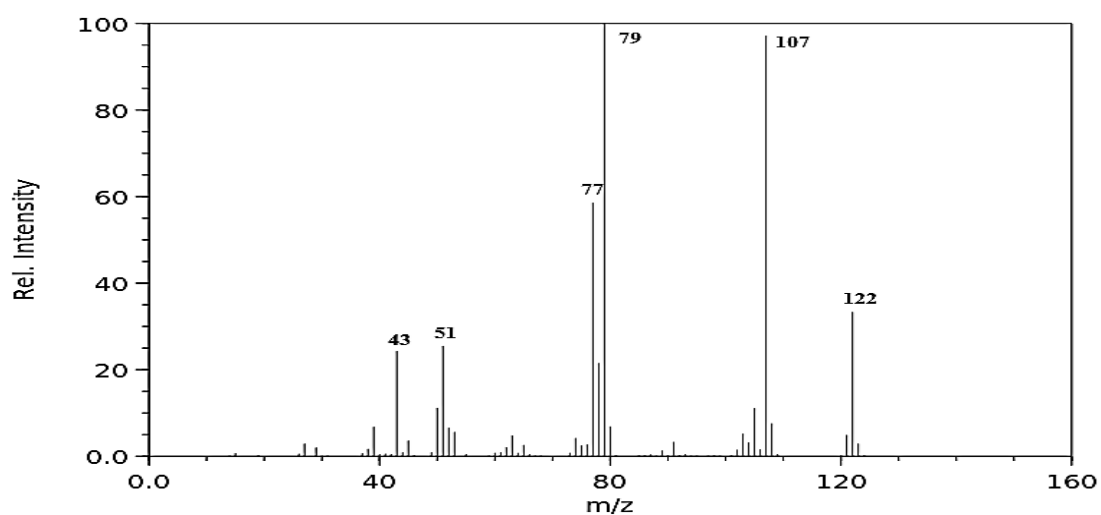
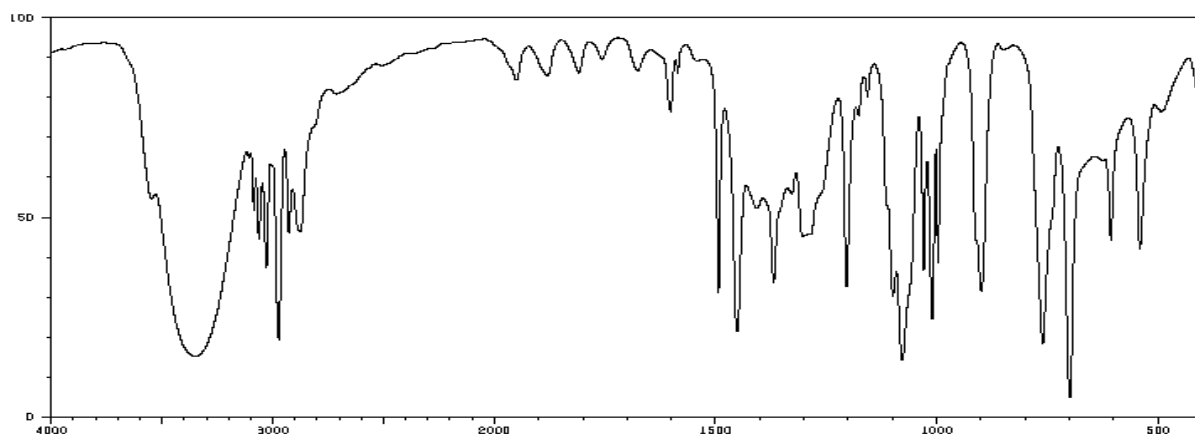


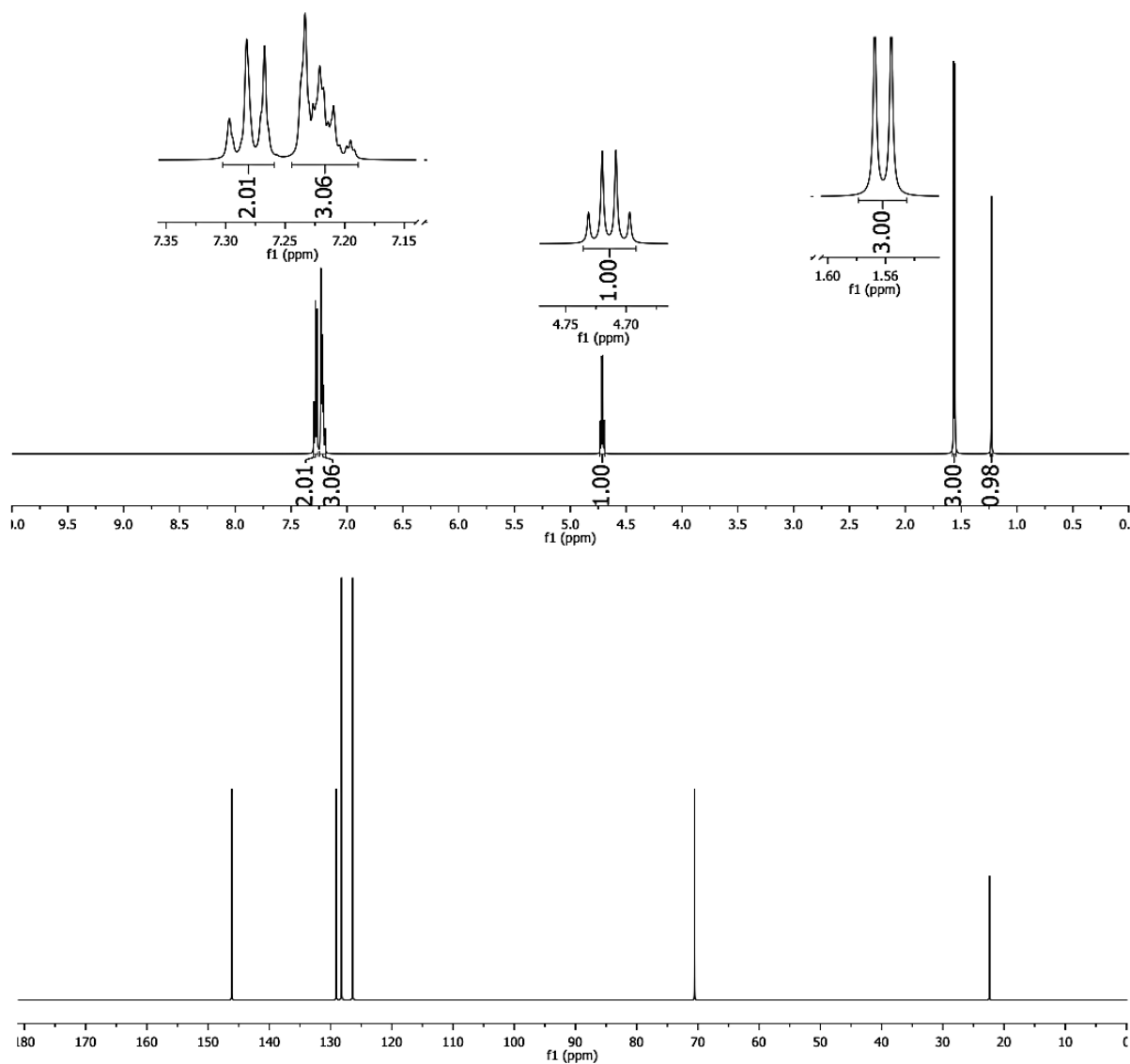
Câu 8: Xác định cấu tạo hợp chất có CTPT $C_4H_7BrO_2$, phổ IR cho đỉnh đặc trưng trải rộng ở 3000 cm^{-1} và một đỉnh mạnh ở 1707 cm^{-1} cùng với dữ liệu các phổ MS và NMR như sau





Câu 9: Xác định cấu tạo của hợp chất có phổ hồng ngoại cho đỉnh hấp thụ mạnh ở vùng 3300 cm^{-1} , hấp thụ trung bình ở 700 và 770 cm^{-1} , phổ khối lượng cho ion phân tử $M = 122$.





Câu 10: Xác định cấu tạo của hợp chất có dữ liệu các phổ IR, NMR, MS như sau, cho biết, phổ UV cho $\lambda_{\text{max}} = 255 \text{ nm}$, phổ khối lượng cho ion phân tử M^+ ($m/z = 198$) và $\text{M}+2$ ($m/z = 200$) có tỉ lệ chiều cao gần bằng nhau.

