

# PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY

ThS. ĐẶNG HOÀNG PHÚ

[dhphu@hcmus.edu.vn](mailto:dhphu@hcmus.edu.vn)

Bộ môn Hóa Hữu cơ – Khoa Hóa

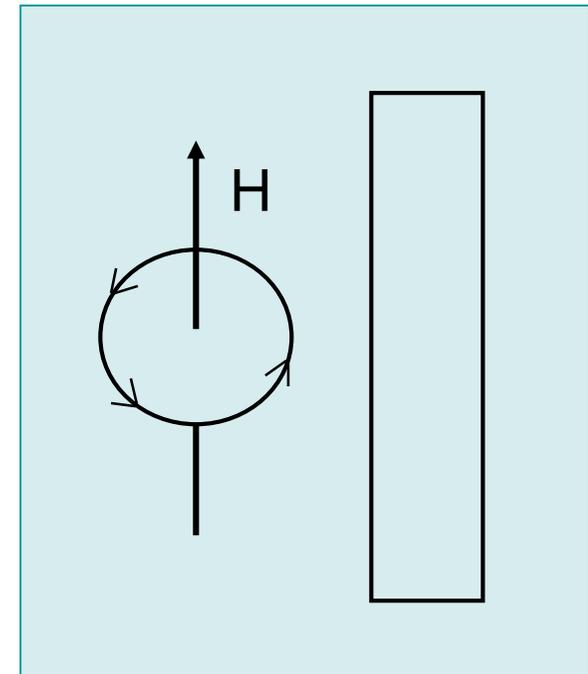
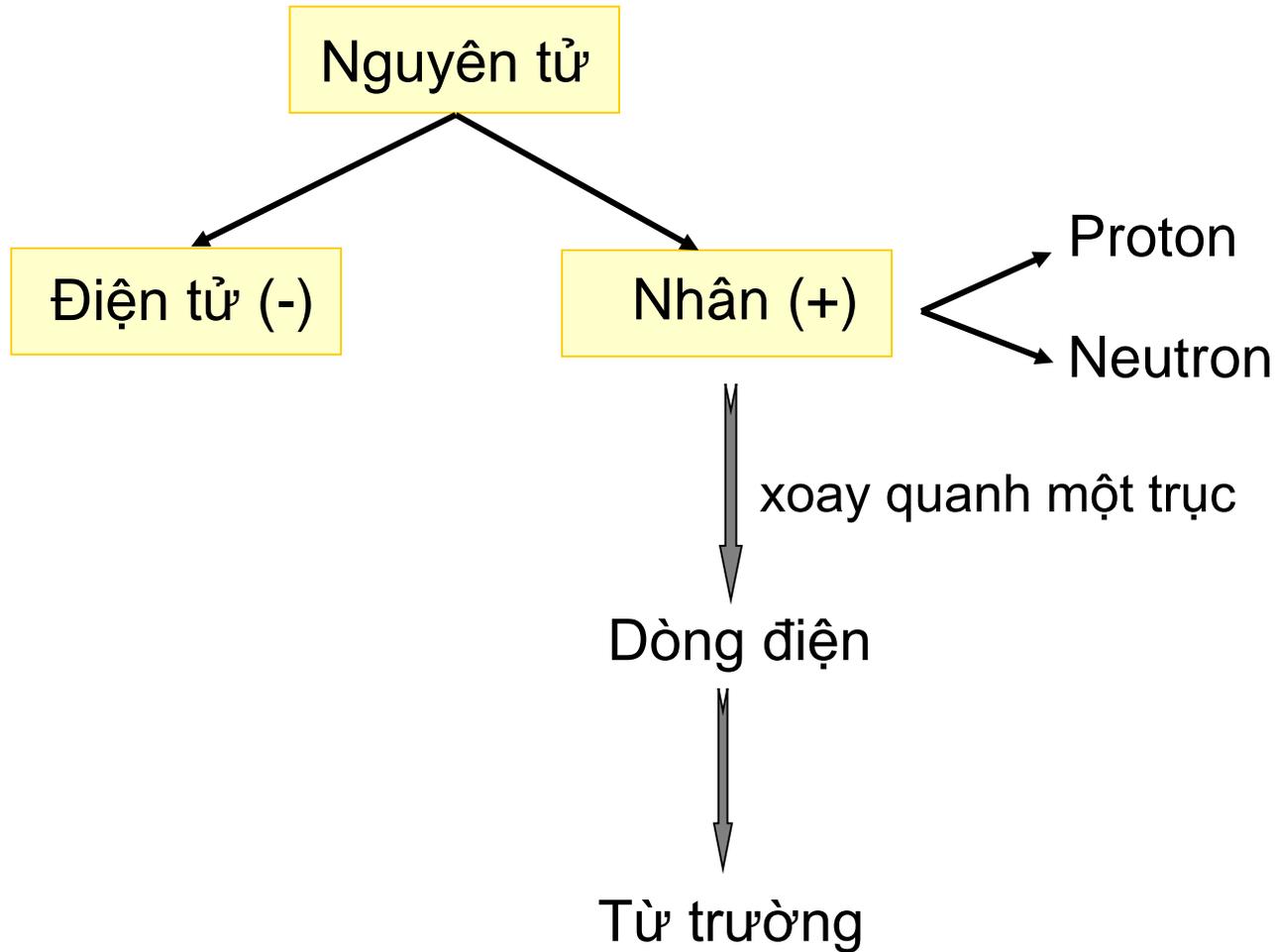
# GIỚI THIỆU PHƯƠNG PHÁP CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN

Là PP nghiên cứu cấu trúc dựa trên tính chất từ của hạt nhân

3 điều kiện cần thiết để đo phổ NMR:

- Chỉ đo các hạt nhân có từ tính ( $I \neq 0$ )
- Phải đặt hạt nhân vào trong từ trường  $B_0$  để xuất hiện tương tác từ
- Tác động thêm một từ trường xoay chiều  $B_1$  để có thể quan sát được tương tác từ

# 1. Nguyên tắc cơ bản của phổ NMR

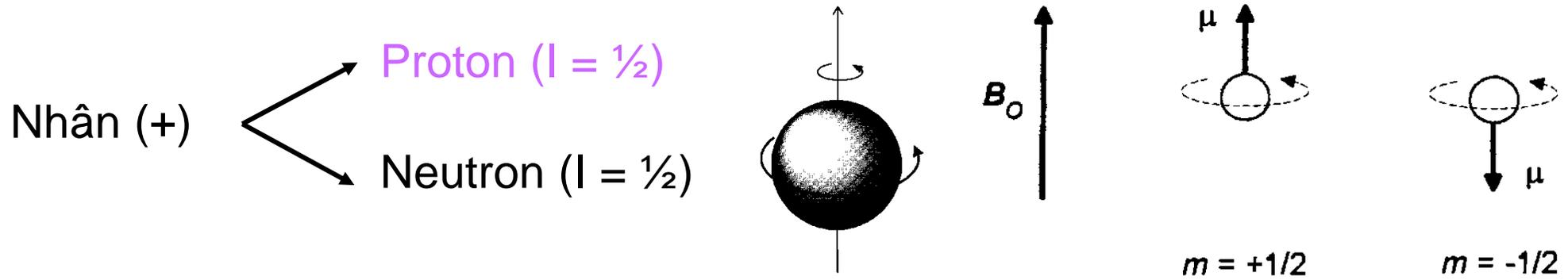


Nhân có từ tính và khảo sát tốt hiện tượng NMR:

➡  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{15}\text{N}$

## 2. Từ tính của hạt nhân

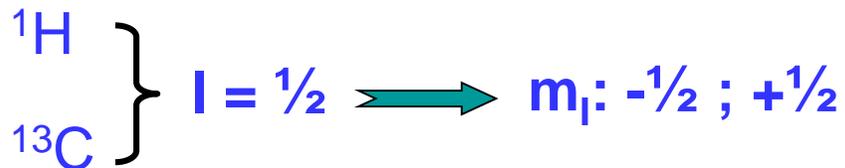
Nhân được xem như 1 nam châm nhỏ, đặc trưng bằng đại lượng số **spin hạt nhân  $I$** .



Tùy thuộc việc các spin này có ghép đôi hay không mà hạt nhân nguyên tử có các giá trị  $I$  khác nhau. **Giá trị của  $I$  tùy thuộc  $A$  và  $Z$  của nguyên tử ( $I: 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$ )**

Những hạt nhân không có spin ( $I = 0$ ) thì không gây ra moment từ, tức là không có từ tính dẫn đến **không có cộng hưởng từ hạt nhân.**

Mỗi nhân sẽ có  $2I+1$  định hướng khác nhau  $\Rightarrow m_I: -I, -I+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, I+1, I$



$m_I$ : Số lượng tử moment góc của spin hạt nhân, tương đương số mức năng lượng

### Quy tắc kinh nghiệm để tính I:

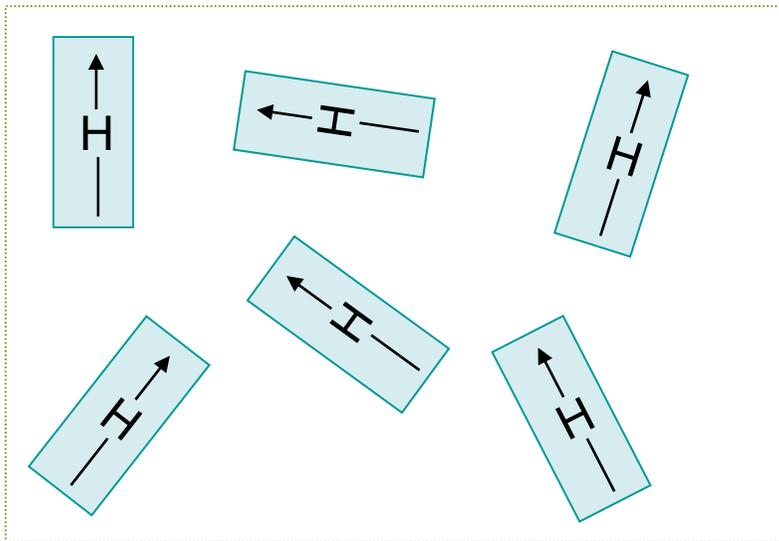
A	Z	I	Ví dụ hạt nhân
Lẻ	Chẵn hay lẻ	$1/2, 3/2, 5/2$	${}^1\text{H}; {}^{13}\text{C}; {}^{19}\text{F}$ ${}^{15}\text{N}; {}^{31}\text{P}$
Chẵn	Chẵn	0	${}^{12}\text{C}; {}^{16}\text{O}; {}^{32}\text{S}$
Chẵn	Lẻ	$1, 2, 3$	${}^2\text{H}; {}^{14}\text{N}$

<b>A</b>	<b>Z</b>	<b>I</b>	<b>Ví dụ hạt nhân</b>	<b>Đặc tính</b>
Lẻ	Chẵn hay lẻ	$1/2, 3/2, 5/2$	$^1\text{H}; ^{13}\text{C}; ^{19}\text{F}$ $^{15}\text{N}; ^{31}\text{P}$	Khảo sát tốt hiện tượng NMR
Chẵn	Chẵn	0	$^{12}\text{C}; ^{16}\text{O}; ^{32}\text{S}$	Không cho hiện tượng NMR
Chẵn	Lẻ	$1, 2, 3$	$^2\text{H}; ^{14}\text{N}$	Có thêm tứ cực điện, khó khảo sát hiện tượng NMR

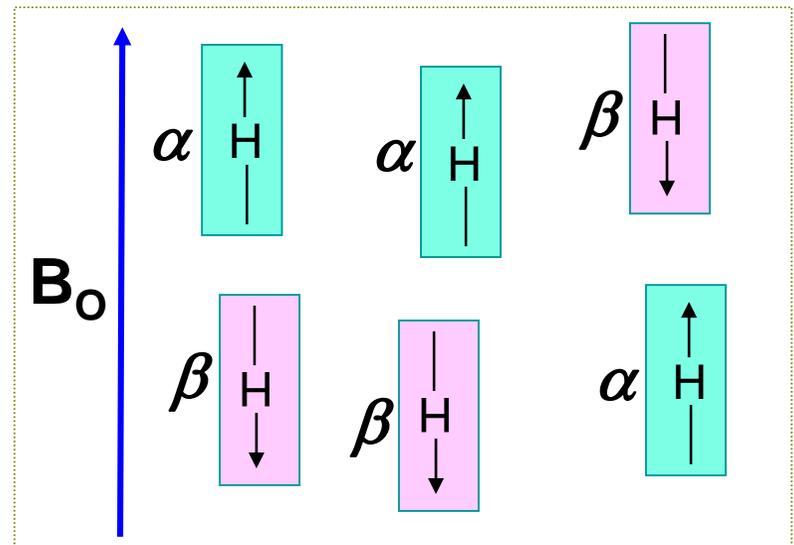
# Từ tính của một số hạt nhân

Isotope	% <sup>b</sup>	Z	N	A	I	$\gamma^c$	$\nu^d$	$\mu^e$	$Q^f$	$S^g$
n	—	0	1	1	$\frac{1}{2}$	-183.26	29.167	-1.91315	0	0.322
<sup>1</sup> H	99.985	1	0	1	$\frac{1}{2}$	267.512	42.5759	2.79268	0	1.00
<sup>2</sup> H	0.015	1	1	2	1	41.0648	6.53566	0.857387	$2.73 \times 10^{-3}$	$9.65 \times 10^{-3}$
<sup>7</sup> Li	92.58	3	4	7	$\frac{3}{2}$	103.96	16.546	3.2560	$-3 \times 10^{-2}$	0.293
<sup>10</sup> B	19.58	5	5	10	3	28.748	4.5754	1.8007	$7.4 \times 10^{-2}$	$1.99 \times 10^{-2}$
<sup>11</sup> B	80.42	5	6	11	$\frac{3}{2}$	85.828	13.660	2.6880	$3.55 \times 10^{-2}$	0.165
<sup>13</sup> C	1.108	6	7	13	$\frac{1}{2}$	67.2640	10.7054	0.702199	0	$1.59 \times 10^{-2}$
<sup>14</sup> N	99.63	7	7	14	1	19.325	3.0756	0.40347	$1.6 \times 10^{-2}$	$1.01 \times 10^{-3}$
<sup>15</sup> N	0.37	7	8	15	$\frac{1}{2}$	-27.107	4.3142	-0.28298	0	$1.04 \times 10^{-3}$
<sup>17</sup> O	0.037	8	9	17	$\frac{5}{2}$	-36.27	5.772	-1.8930	$-2.6 \times 10^{-2}$	$2.91 \times 10^{-2}$
<sup>19</sup> F	100	9	10	19	$\frac{1}{2}$	251.667	40.0541	2.62727	0	0.833
<sup>23</sup> Na	100	11	12	23	$\frac{3}{2}$	70.761	11.262	2.2161	0.14	$9.25 \times 10^{-2}$
<sup>27</sup> Al	100	13	14	27	$\frac{5}{2}$	69.706	11.094	3.6385	0.149	0.206
<sup>29</sup> Si	4.70	14	15	29	$\frac{1}{2}$	-53.142	8.4578	-0.55477	0	$7.84 \times 10^{-3}$
<sup>31</sup> P	100	15	16	31	$\frac{1}{2}$	108.29	17.235	1.1305	0	$6.63 \times 10^{-2}$
<sup>33</sup> S	0.76	16	17	33	$\frac{3}{2}$	20.517	3.2654	0.64257	$-6.4 \times 10^{-2}$	$2.26 \times 10^{-3}$
<sup>35</sup> Cl	75.53	17	18	35	$\frac{3}{2}$	26.212	4.1717	0.82091	$-7.89 \times 10^{-2}$	$4.70 \times 10^{-3}$
<sup>37</sup> Cl	24.47	17	20	37	$\frac{3}{2}$	21.82	3.472	0.6833	$-6.21 \times 10^{-2}$	$2.71 \times 10^{-3}$

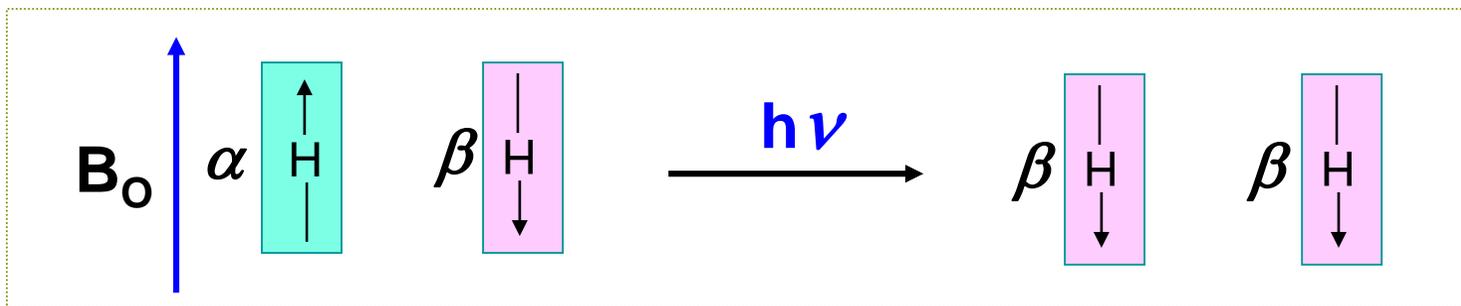
### 3. Hiện tượng cộng hưởng từ hạt nhân



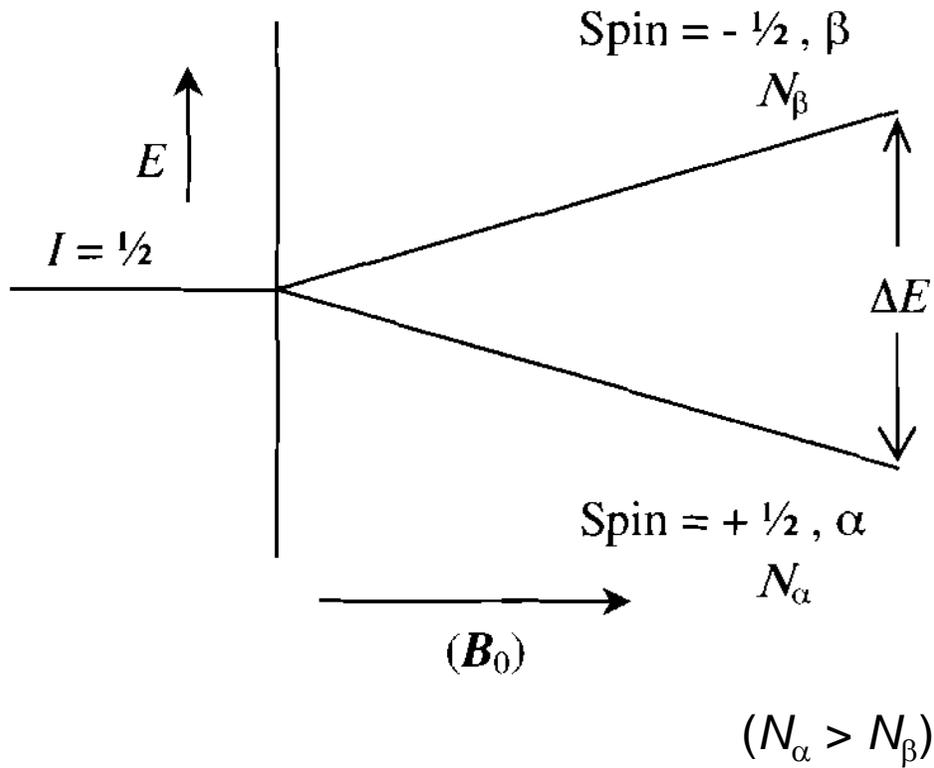
Không có từ trường ngoài



Có từ trường ngoài



# Proton trong từ trường



## Phân bố Boltzman:

$$\Delta E = h\gamma B_0 / 2\pi$$

- $h$ : hằng số Planck
- $\gamma$ : hằng số từ hồi
- $B_0$ : Cường độ từ trường

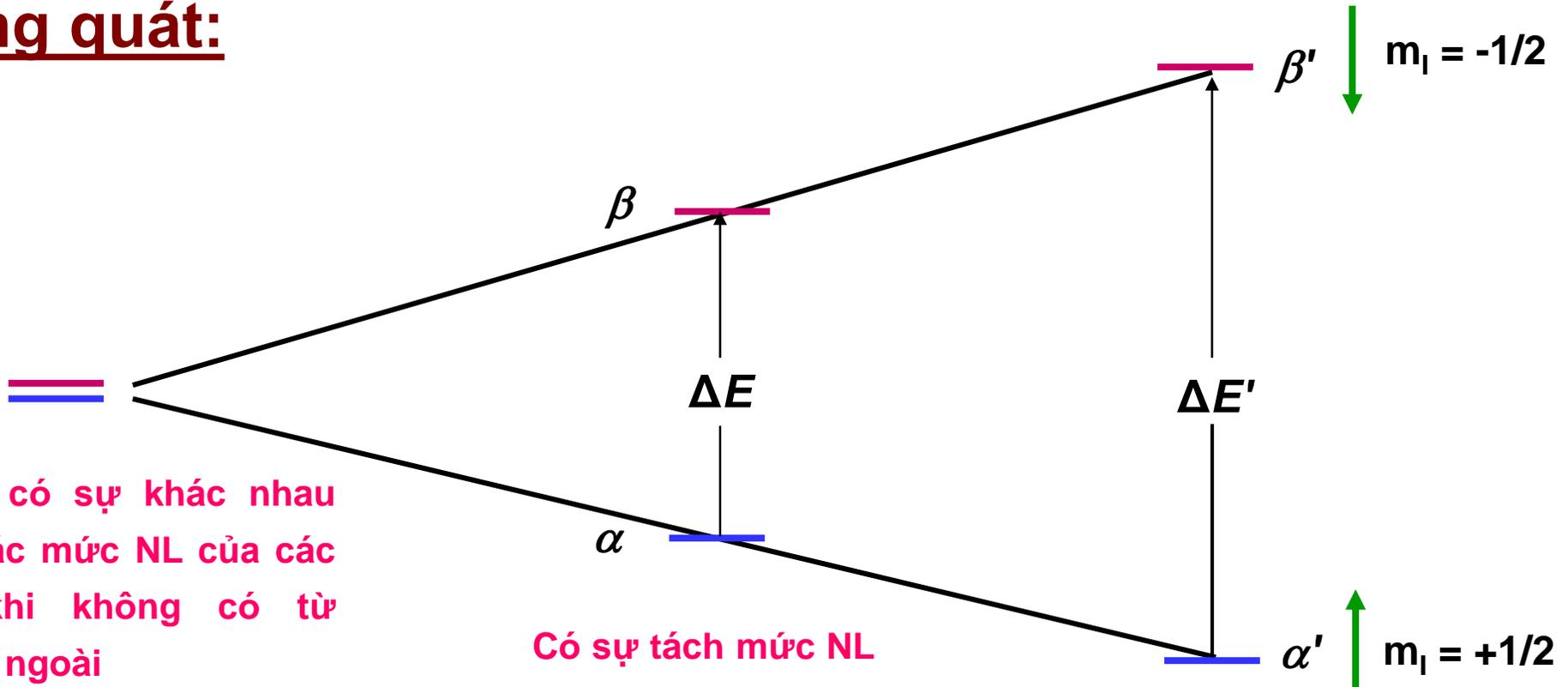
**Nếu sử dụng sóng vô tuyến có năng lượng:  $h\nu = \Delta E$**

**$\Rightarrow$  Cộng hưởng**

$$\Rightarrow \nu = \gamma B_0 / 2\pi$$

➤ Khi chiếu bức xạ điện từ có tần số thích hợp ( $h\nu$ ) sẽ có sự hấp thụ NL và có sự di chuyển của spin từ mức NL thấp đến mức NL cao. Khi có hiện tượng nhảy chuyển spin như thế, người ta nói hạt nhân đã cộng hưởng với bức xạ chiếu vào.

# Tổng quát:



Không có sự khác nhau giữa các mức NL của các spin khi không có từ trường ngoài

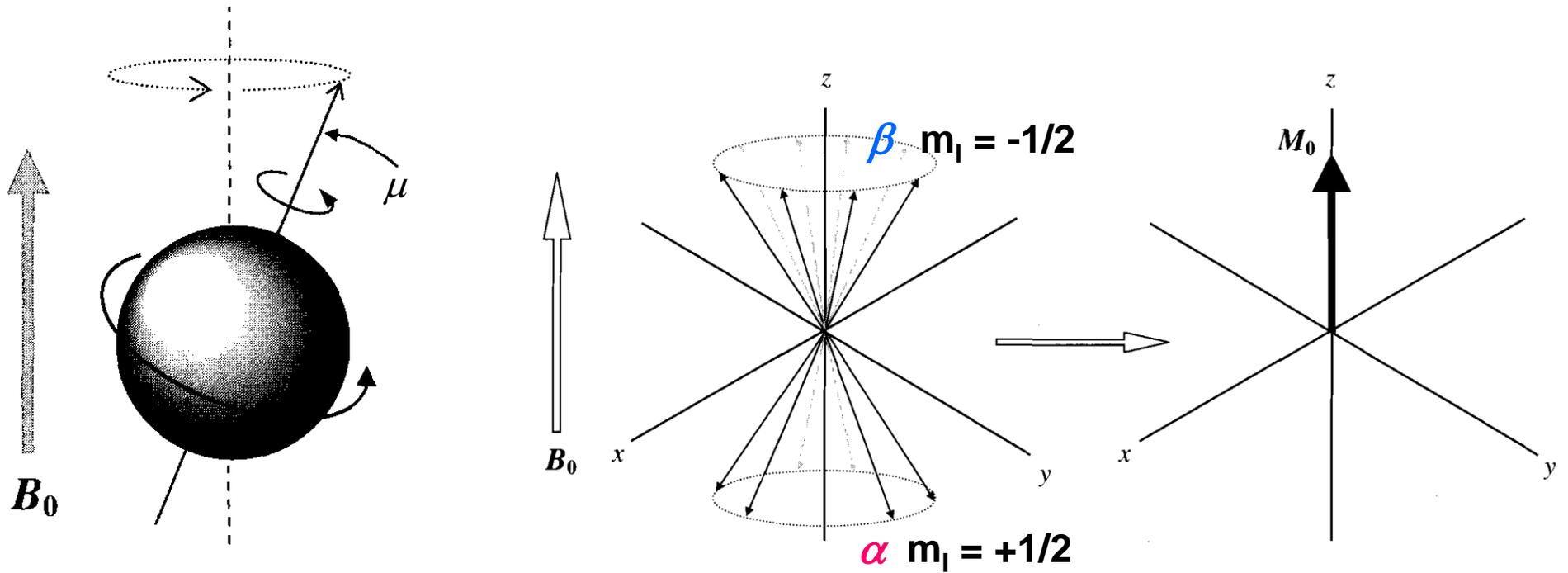
Có sự tách mức NL của các spin khi có từ trường ngoài

Sự tách mức NL của các spin càng lớn khi từ trường ngoài càng lớn

Tần số bức xạ chiếu vào phải lớn hơn từ trường áp đặt

Nếu  $B_0$  từ 10 – 100 kG thì  $\Delta E$  tương ứng bức xạ có  $\nu$  từ 50 – 500 MHz

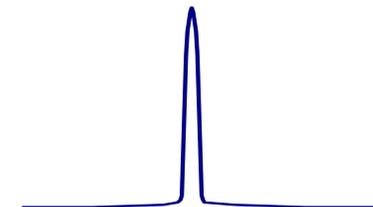
Tần số sóng radio 10

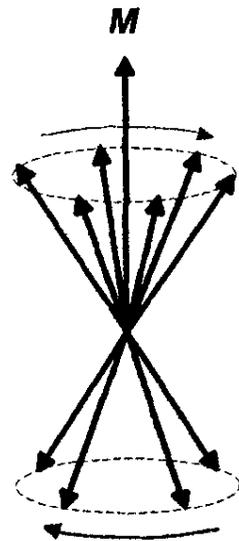
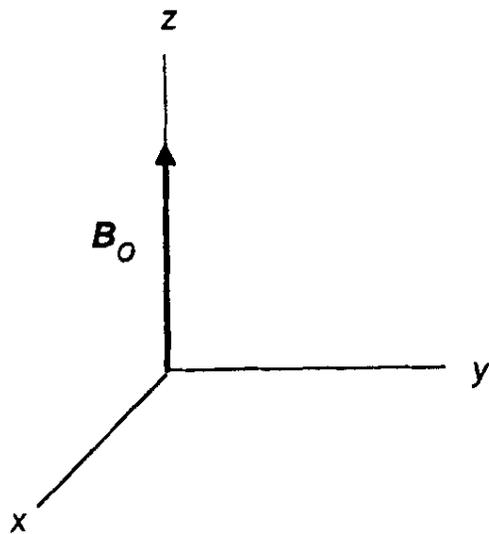


Về mặt cơ học, có thể xem như nhân có vectơ moment từ  $\mu$  quét 2 hình nón tương ứng với một mức NL thấp  $\alpha$  ( $m_l = +1/2$ ) và một mức NL cao  $\beta$  ( $m_l = -1/2$ )

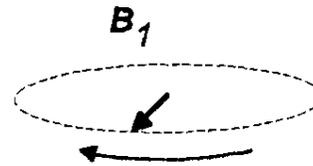
$m_l$ : Số lượng tử ứng với mỗi định hướng

Khi có sự hấp thụ năng lượng thì tín hiệu được biểu diễn dưới dạng 1 mũi gọi là mũi cộng hưởng

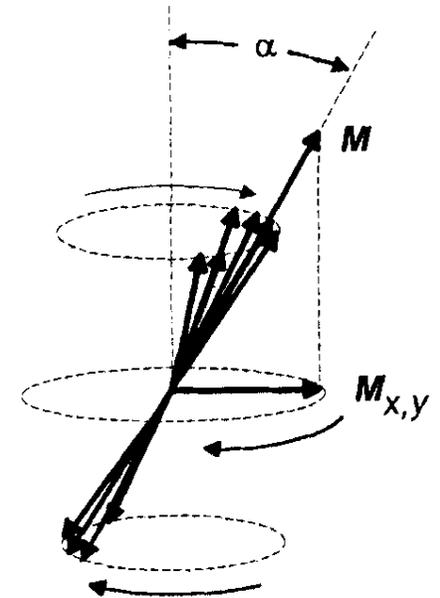




(a)



(b)



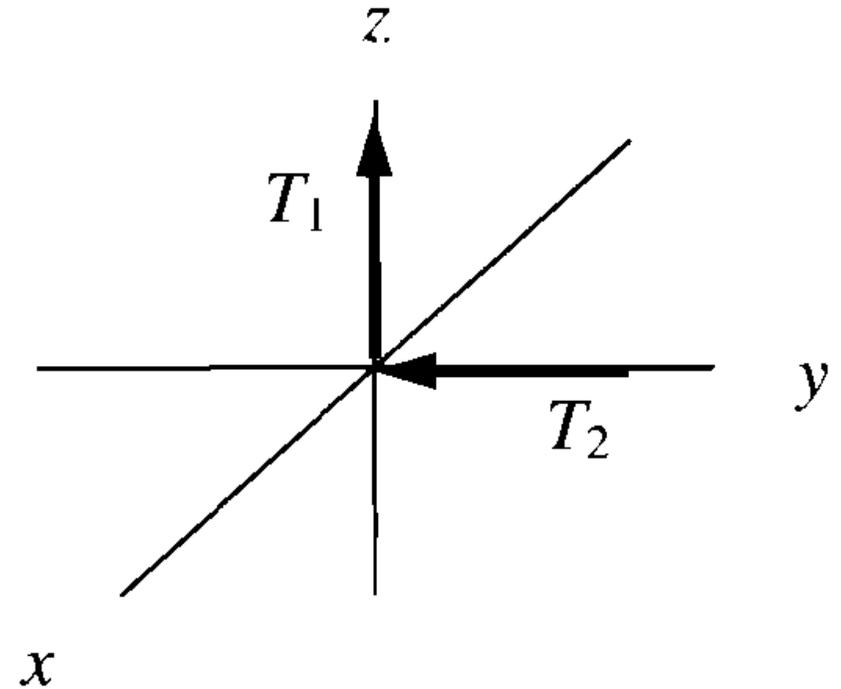
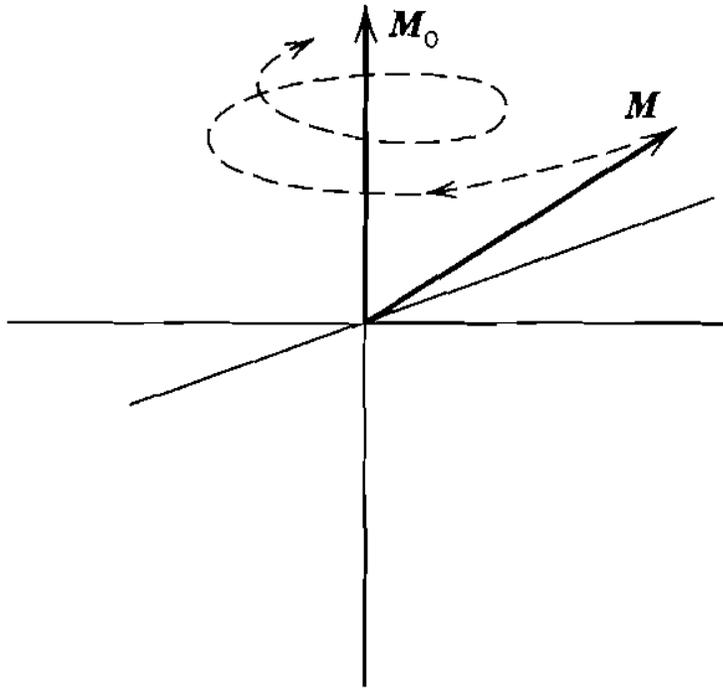
(c)

**(a) Spin proton quay quanh trục z của từ trường ngoài  $B_0$**

**(b) Từ trường thứ cấp  $B_1$**

**(c) Spin proton bị tác động của  $B_1$**

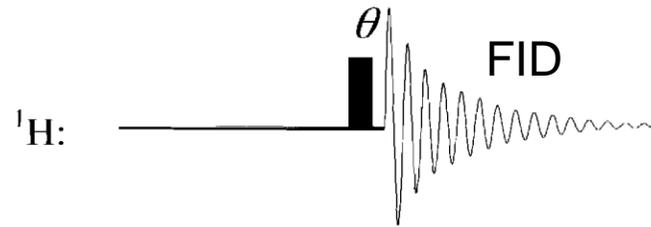
# Sự hồi phục (Relaxation)



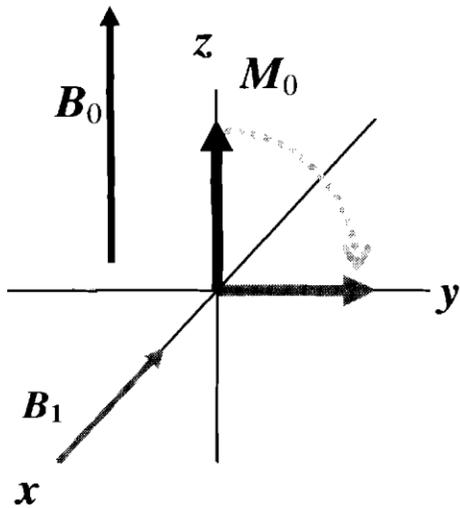
**T1:** Thời gian hồi phục dọc (spin-lattice hoặc longitudinal relaxation)

**T2:** Thời gian hồi phục ngang (spin-spin hoặc transverse relaxation)

# Ghi phổ proton

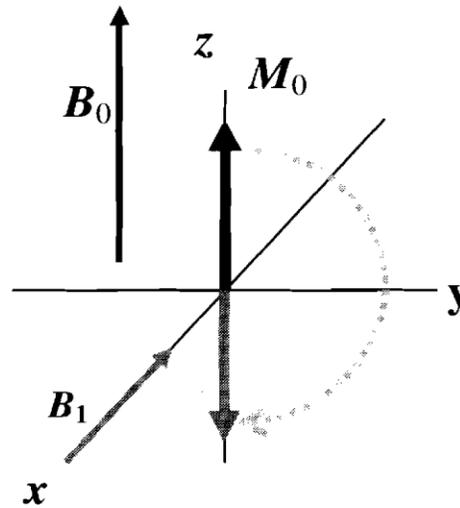


$\theta = 90^\circ$



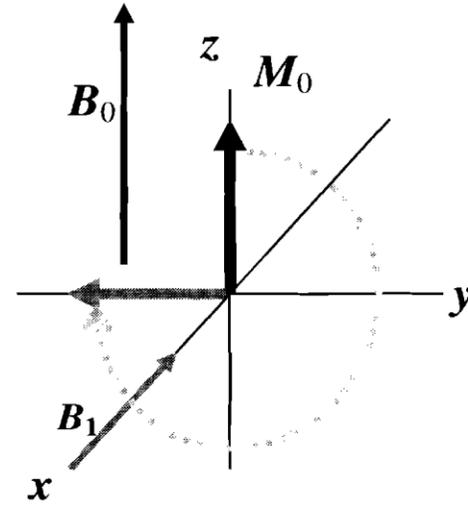
Tín hiệu dương

$\theta = 180^\circ$



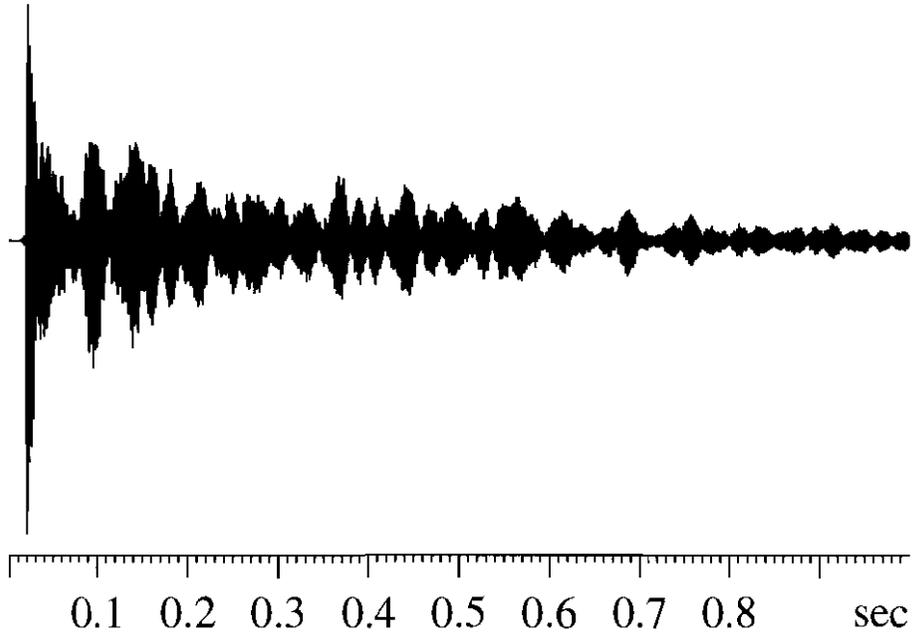
Không có tín hiệu

$\theta = 270^\circ$

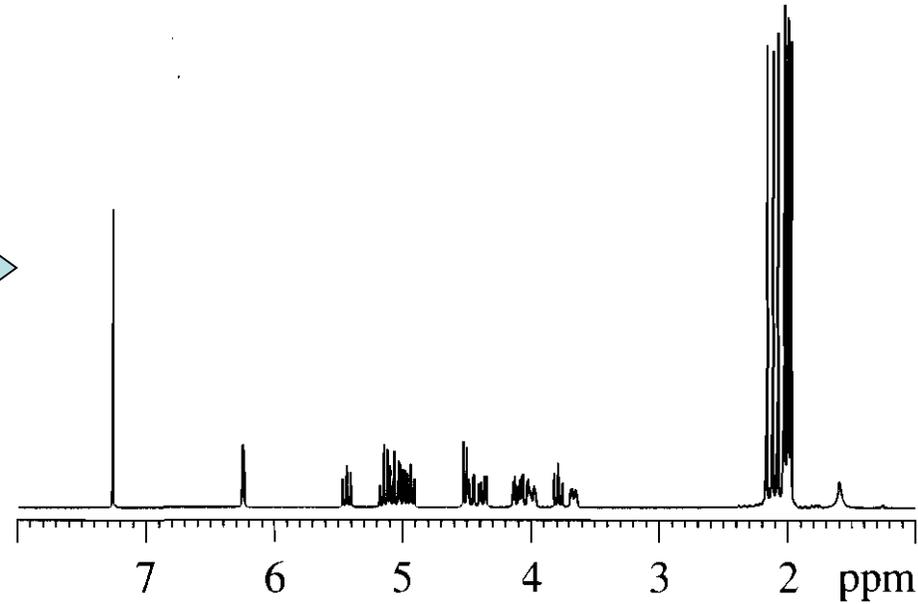


Tín hiệu âm

# Fourier transform



FT  
→

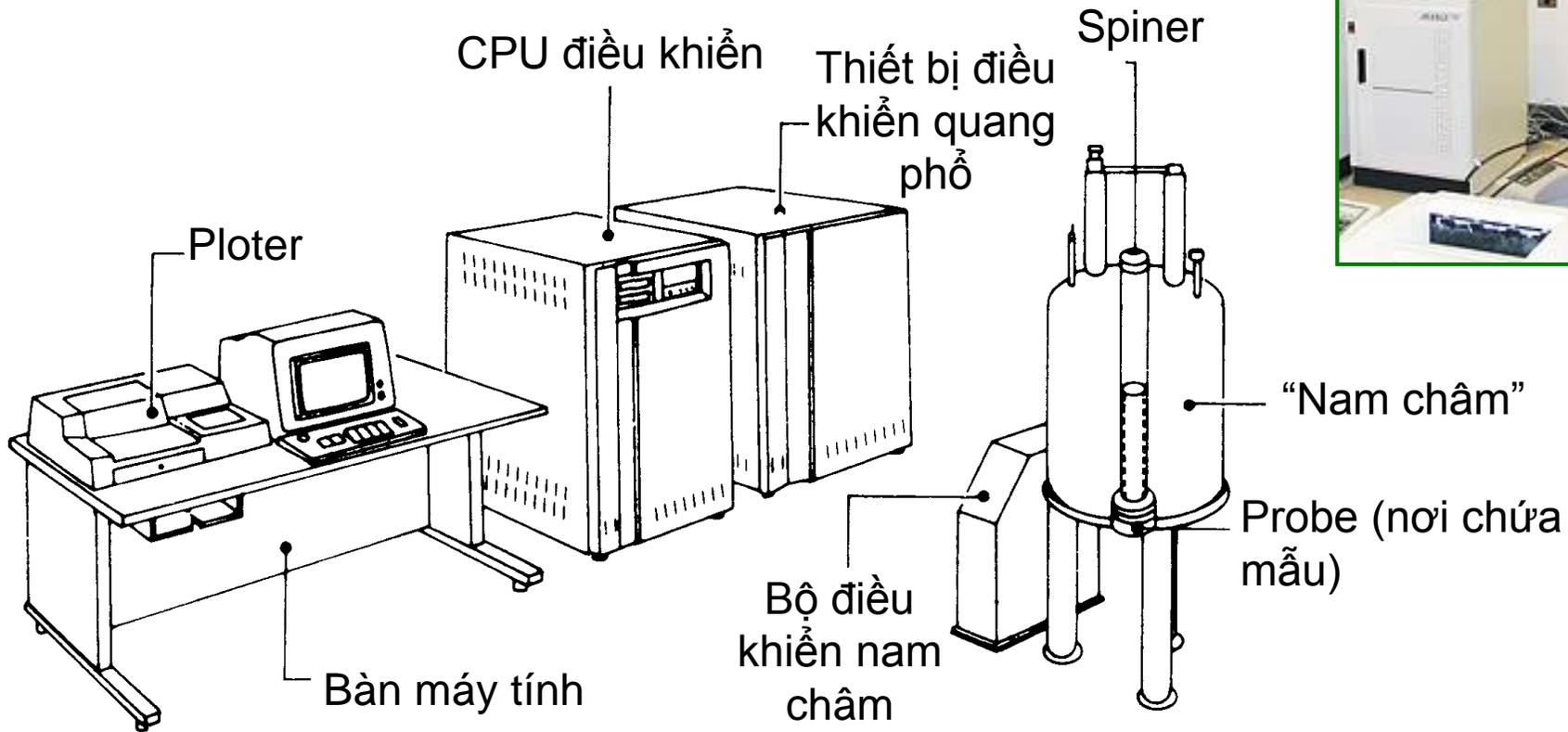


**FID**

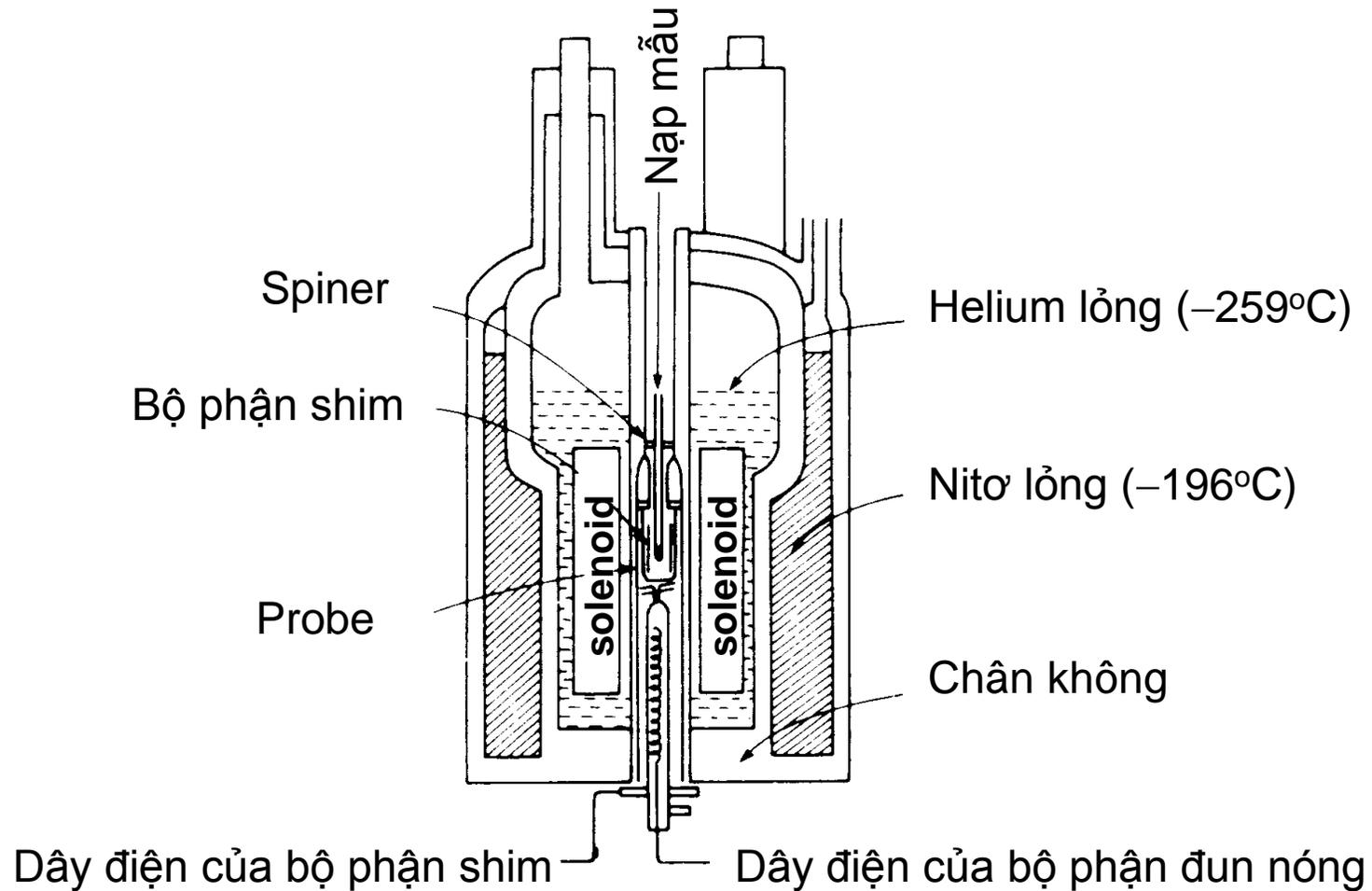
**(Free Induction Decay)**

**Ph<sup>2</sup> proton**

# 4. Sơ đồ hoạt động của máy NMR



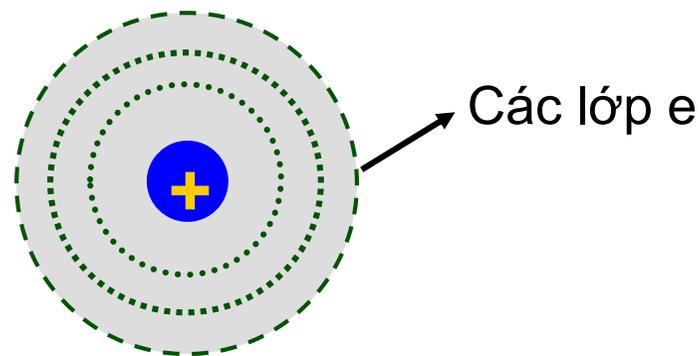
# Cấu tạo bên trong của nam châm siêu dẫn



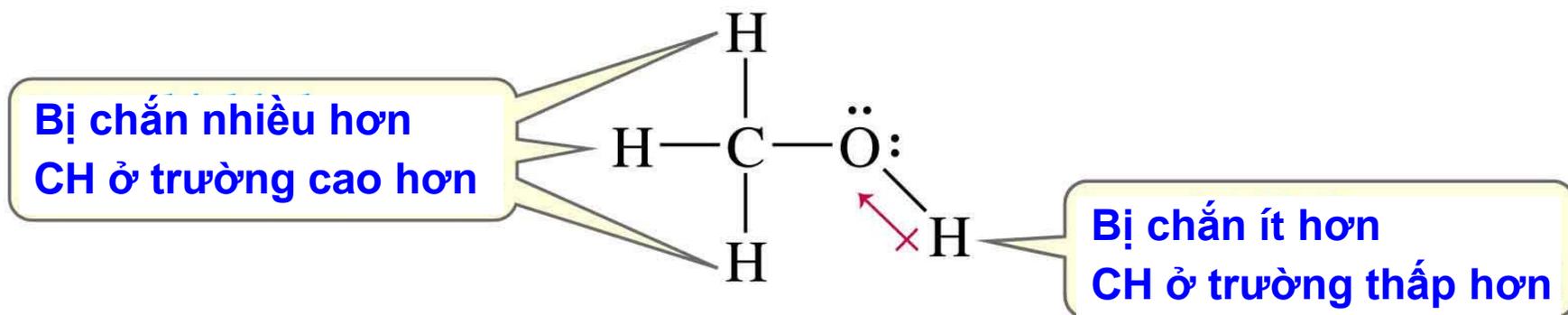
Cuộn dây: hợp chất của nobium và titane

# 5. Độ dịch chuyển hóa học

## 5.1. Sự che chắn hạt nhân

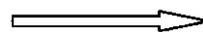
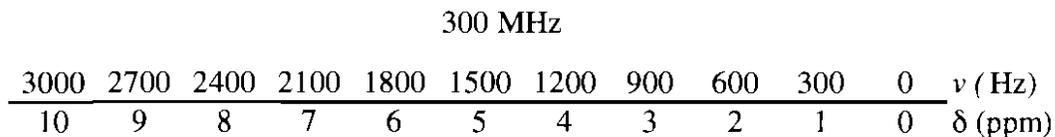
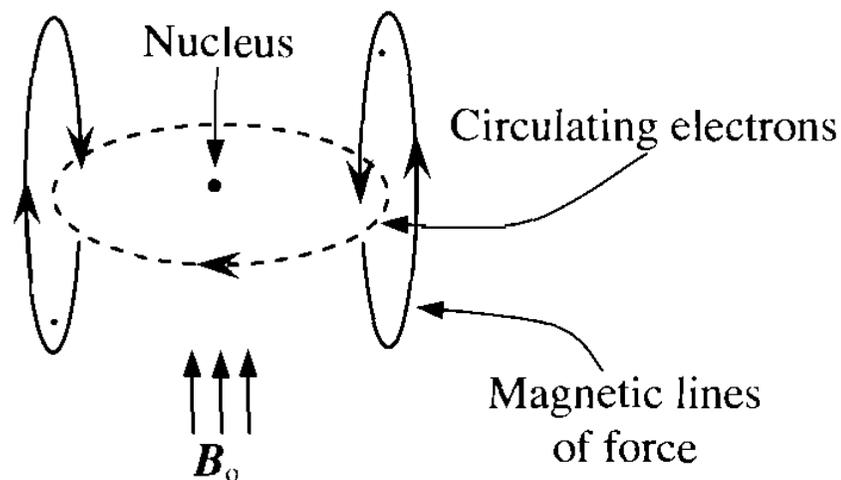


❖ Hệ thống electron trong mỗi nhân khảo sát sẽ tạo một từ trường đối kháng với từ trường ngoài  $B_0$   $\longrightarrow$  nhân chịu tác dụng của từ trường  $B < B_0$



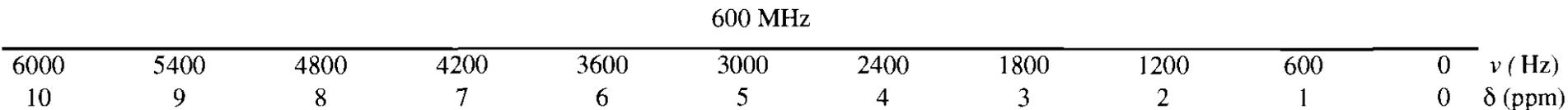
❖ Nhân khảo sát còn bị che chắn bởi hệ thống electron của các nhân kế cận  
 $\longrightarrow$  Hiện tượng ghép spin

# 5.2. Độ dịch chuyển hóa học

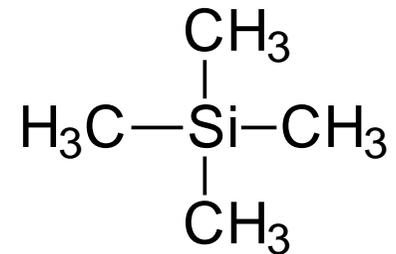


**Tần số cao,  
bị chắn ít**

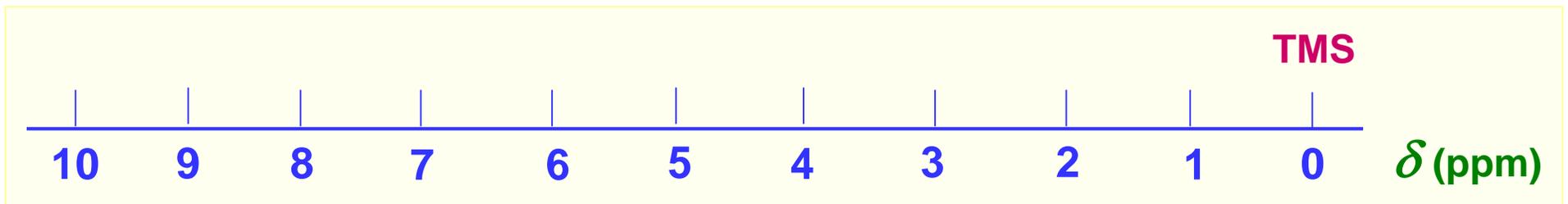
**Tần số thấp,  
bị chắn nhiều**



$$\delta = \frac{\nu_X - \nu_{\text{TMS}} \text{ (Hz)}}{\nu_{\text{máy}} \text{ (MHz)}} \text{ ppm}$$



Tetramethylsilane (TMS)

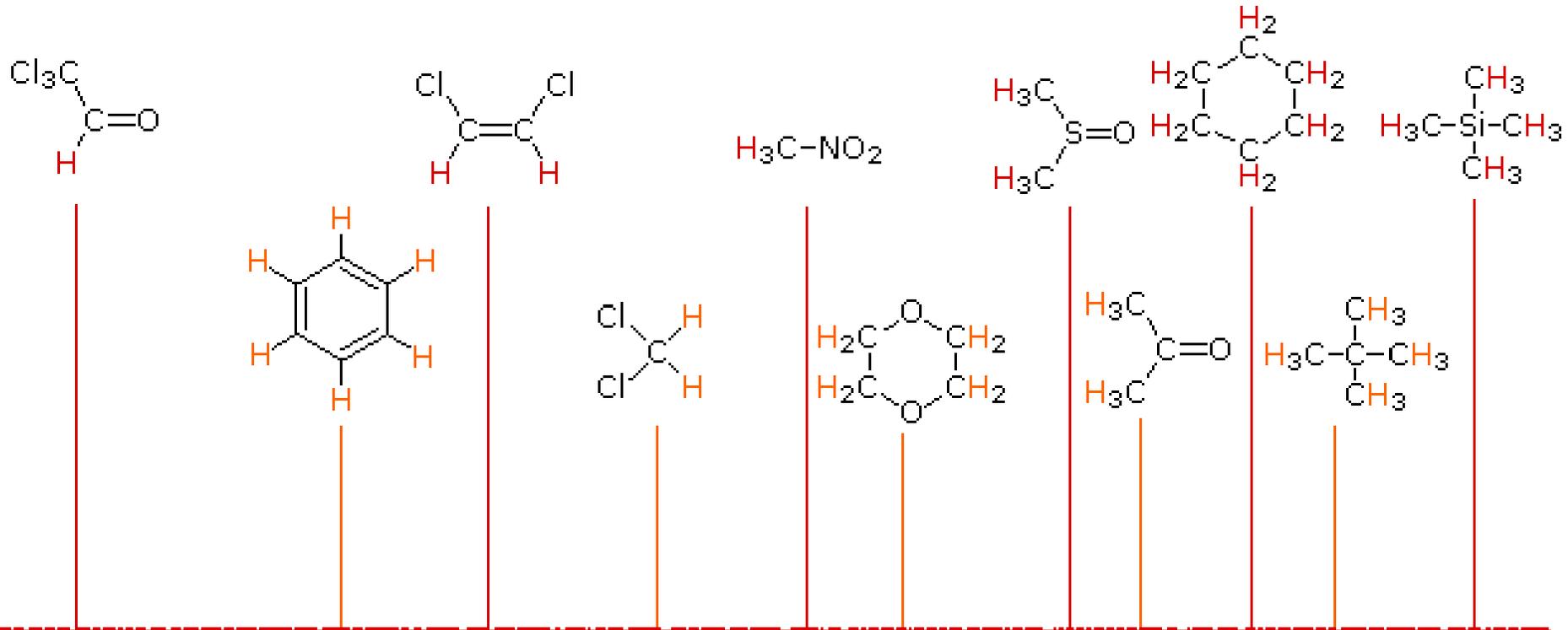


←  
Bị chắn ít  
CH ở trường thấp,  $\delta$  cao

→  
Bị chắn nhiều  
CH ở trường cao,  $\delta$  thấp

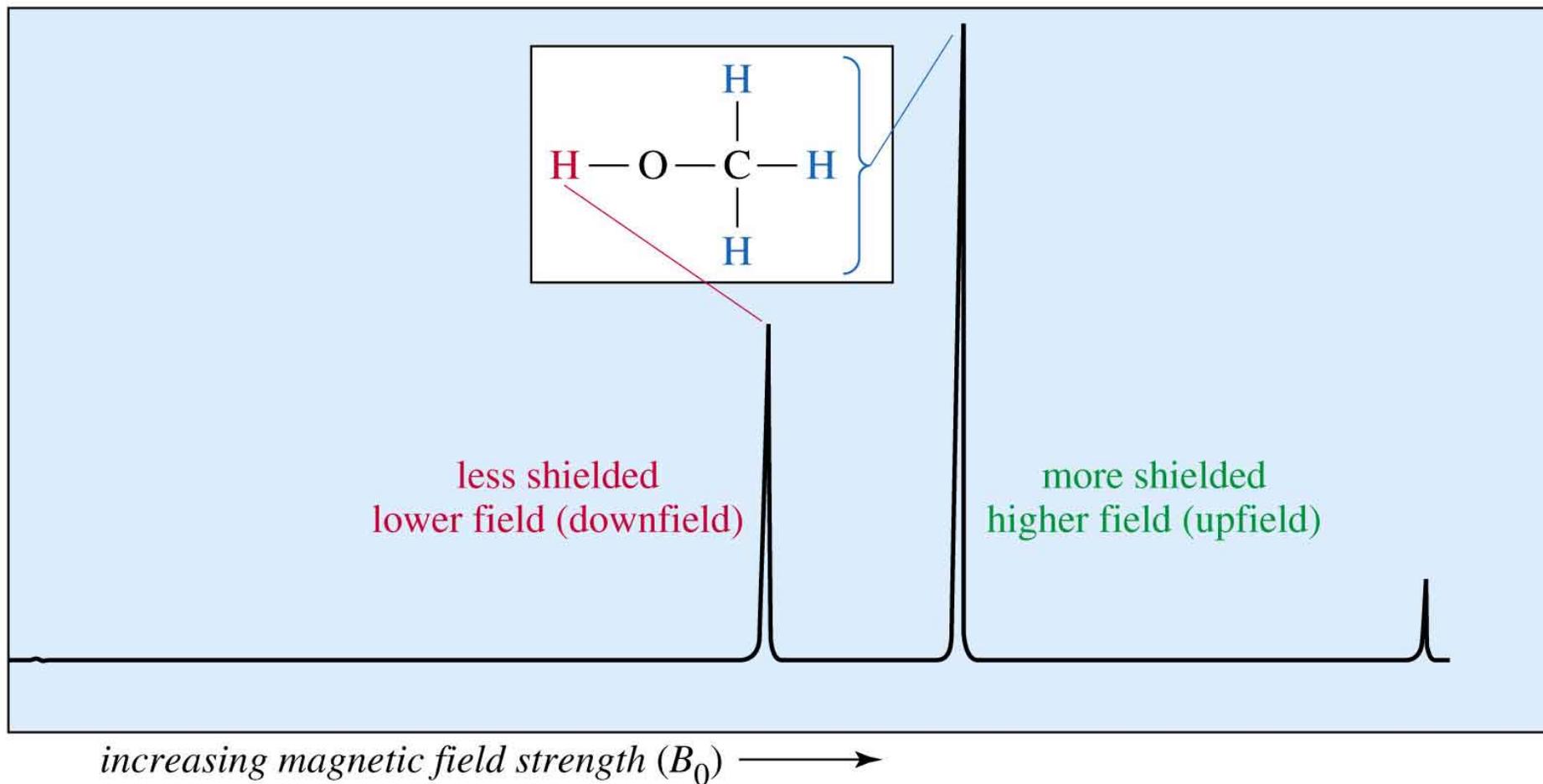
# Tín hiệu cộng hưởng $^1\text{H}$ NMR của một số chất khác nhau

- Increasing Magnetic Field at Fixed Frequency  $\rightarrow$
- Increasing Frequency at Fixed Magnetic Field  $\leftarrow$
- Increased Shielding by Extranuclear electrons  $\rightarrow$

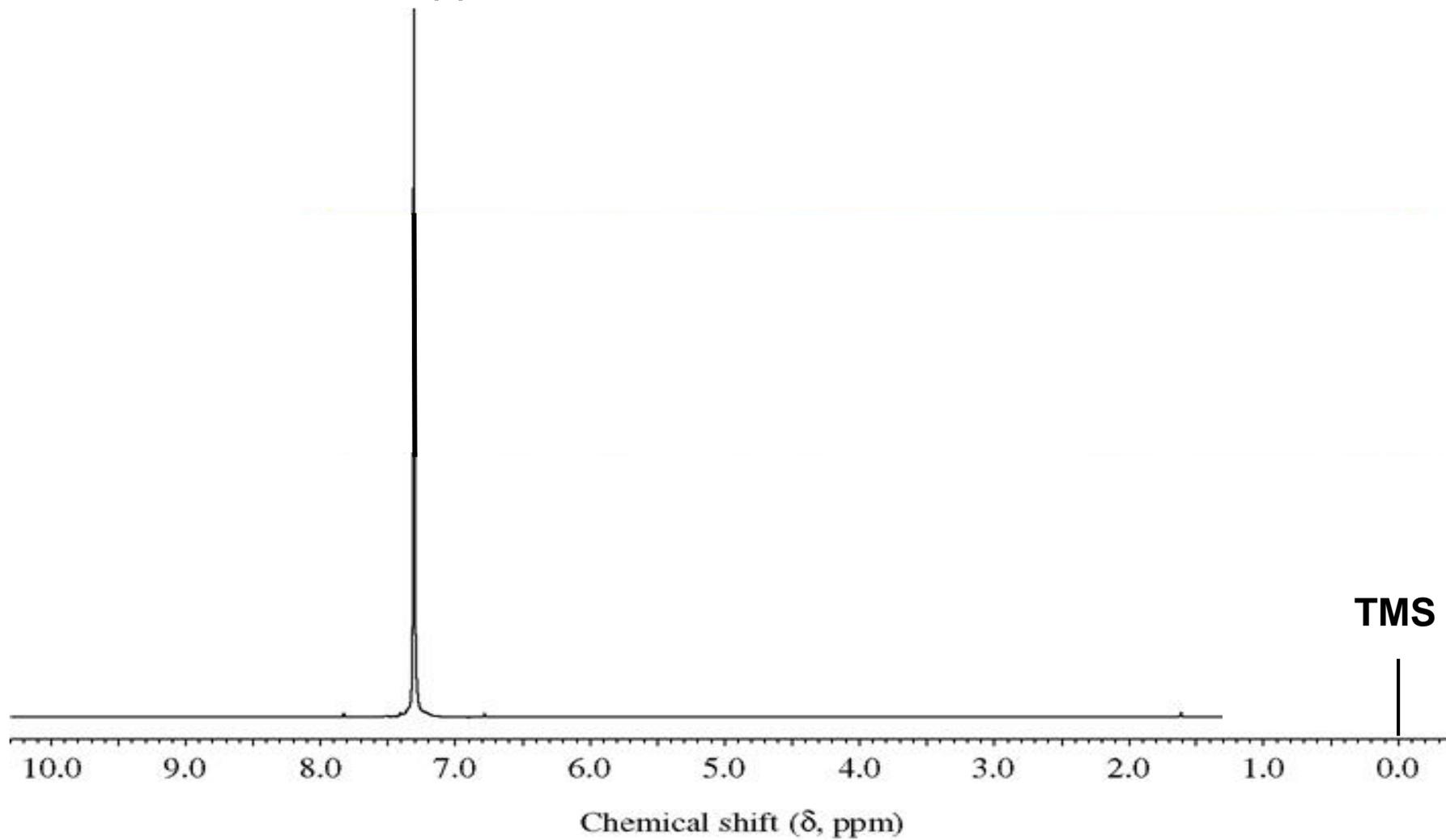


$^1\text{H}$  NMR Resonance Signals for some Different Compounds

# PHỔ NMR

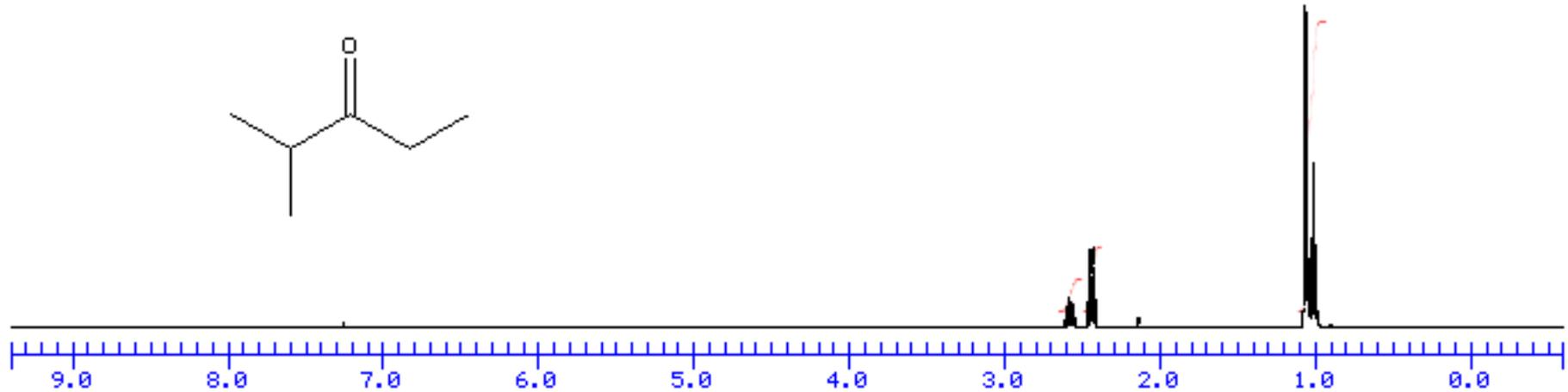
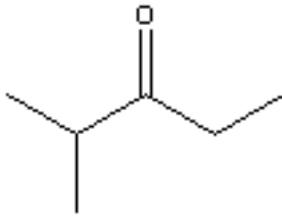


**CHCl<sub>3</sub>**  
**7.26 ppm**

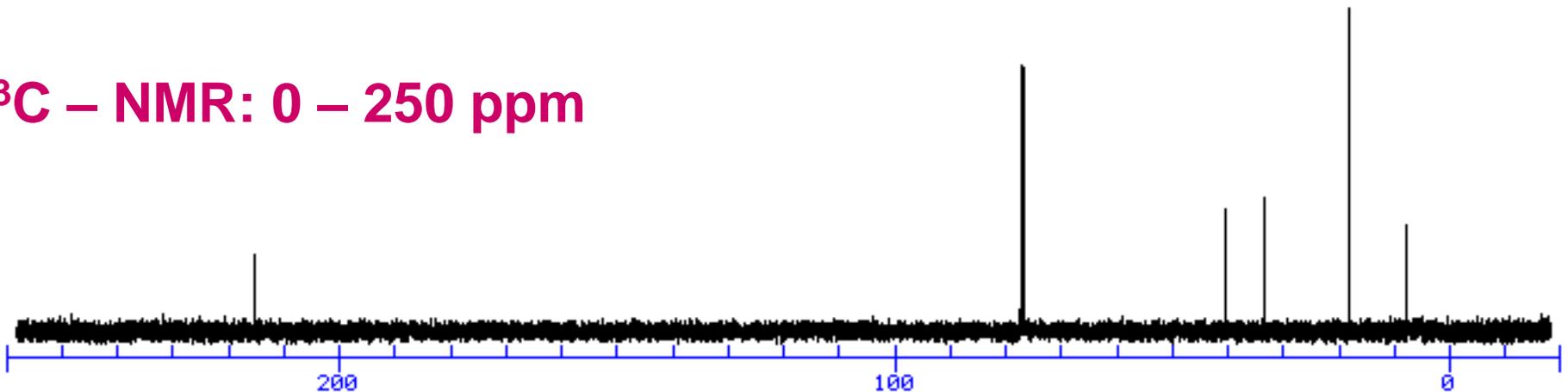


# Độ dịch chuyển hóa học: thang $\delta$

$^1\text{H}$  – NMR: 0 – 15 ppm



$^{13}\text{C}$  – NMR: 0 – 250 ppm



## 5.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ dịch chuyển hóa học

✓ Mật độ điện tử chung quanh hạt nhân:

**Hiệu ứng cảm, cộng hưởng.**

✓ Hiệu ứng bất đẳng hướng của liên kết hóa học

✓ Dung môi.

✓ Nhiệt độ.

## 5.3.1. Ảnh hưởng của hiệu ứng điện tử

Nếu nguyên tử/ nhóm nguyên tử gắn vào nhân gây:

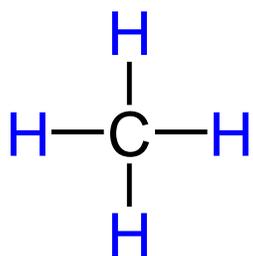
**-I**      rút e      Mật độ e xung  
→      quanh nhân giảm      ⇒ CH ở trường thấp ( $\delta$  cao)

**-R**

**+I**      đẩy e      Mật độ e xung  
→      quanh nhân tăng      ⇒ CH ở trường cao ( $\delta$  thấp)

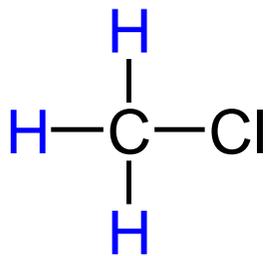
**+R**

Ví dụ: Độ dịch chuyển hóa học của các dẫn xuất chloromethane

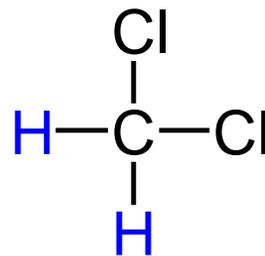


$\delta$  (ppm)

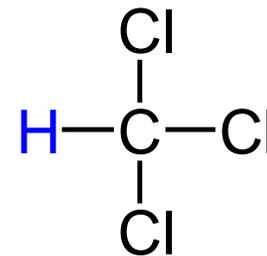
0.2



3.0



5.3



7.2

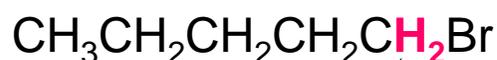
Ví dụ: Độ dịch chuyển hóa học của các dẫn xuất halopentane



4.5 ppm



3.5 ppm

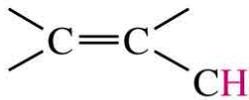
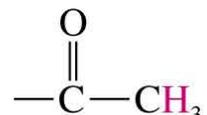
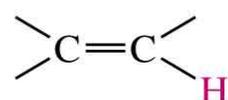


3.4 ppm



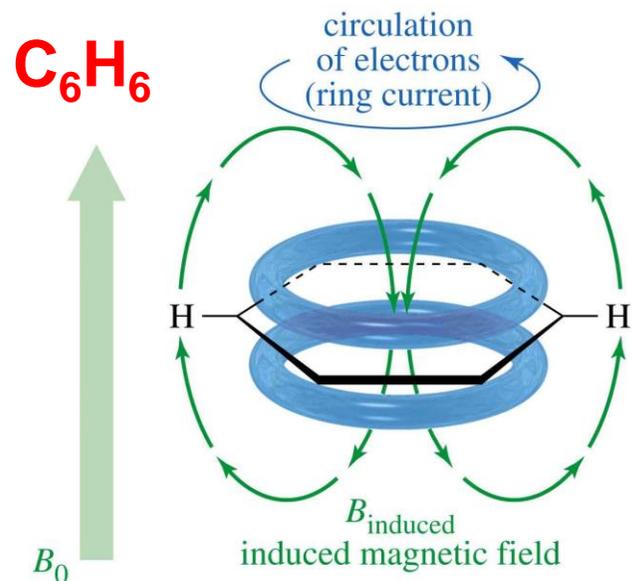
3.2 ppm

# Một số giá trị cộng hưởng của một số loại proton thông thường

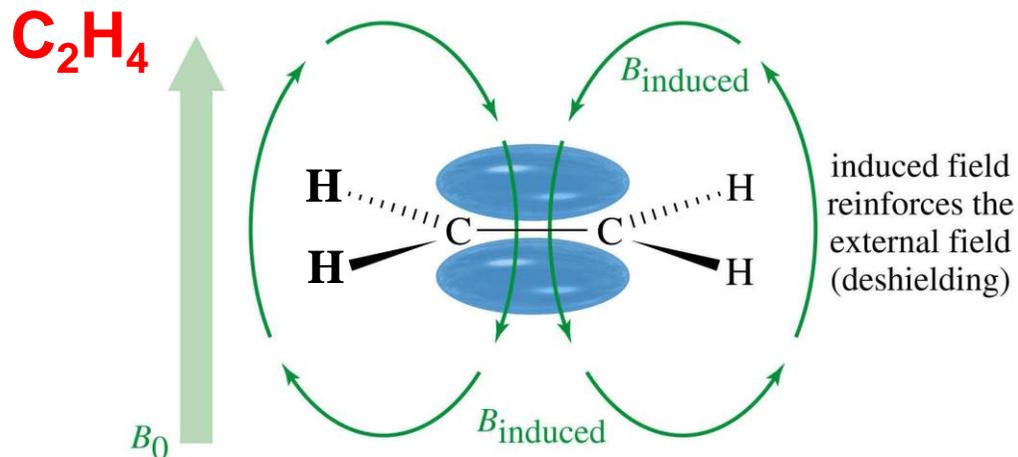
Type of Proton	Approximate $\delta$	Type of Proton	Approximate $\delta$
alkane ( $-\text{CH}_3$ )	0.9		1.7
alkane ( $-\text{CH}_2-$ )	1.3	Ph—H	7.2
alkane ( $-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-$ )	1.4	Ph—CH <sub>3</sub>	2.3
	2.1	R—CHO	9–10
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.5	R—COOH	10–12
R—CH <sub>2</sub> —X	3–4	R—OH	variable, about 2–5
(X = halogen, O)		Ar—OH	variable, about 4–7
	5–6	R—NH <sub>2</sub>	variable, about 1.5–4

*Note:* These values are approximate, as all chemical shifts are affected by neighboring substituents. The numbers given here assume that alkyl groups are the only other substituents present. A more complete table of chemical shifts appears in Appendix 1.

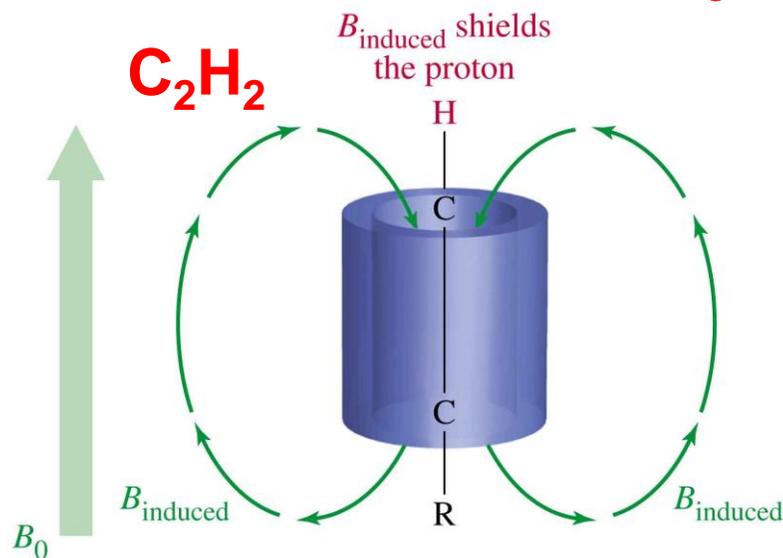
## 5.3.2. Ảnh hưởng của hiệu ứng bất đẳng hướng (anisotropic effect)



$\delta: 7 - 8 \text{ ppm}$

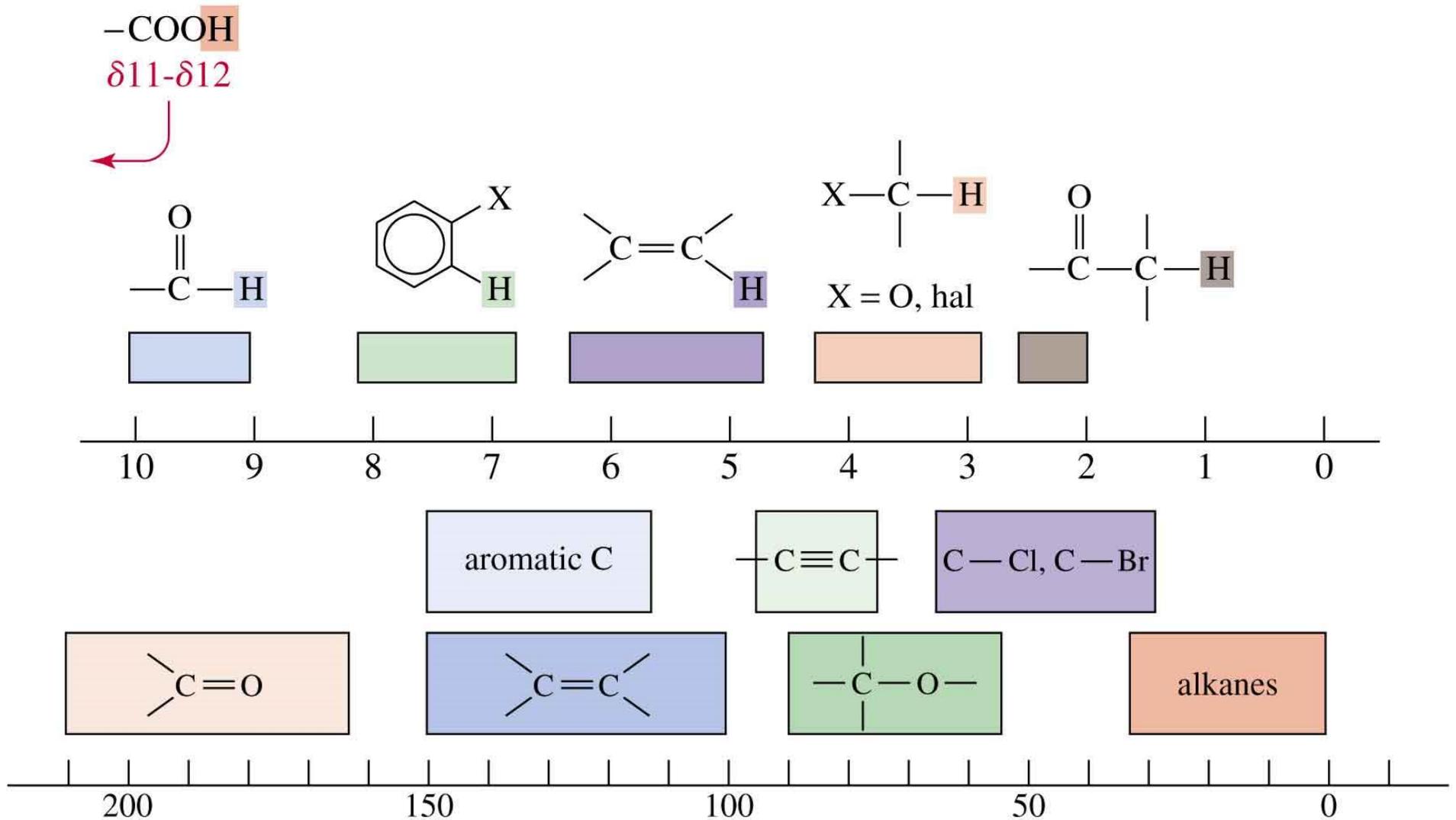


$\delta: 5 - 6 \text{ ppm}$

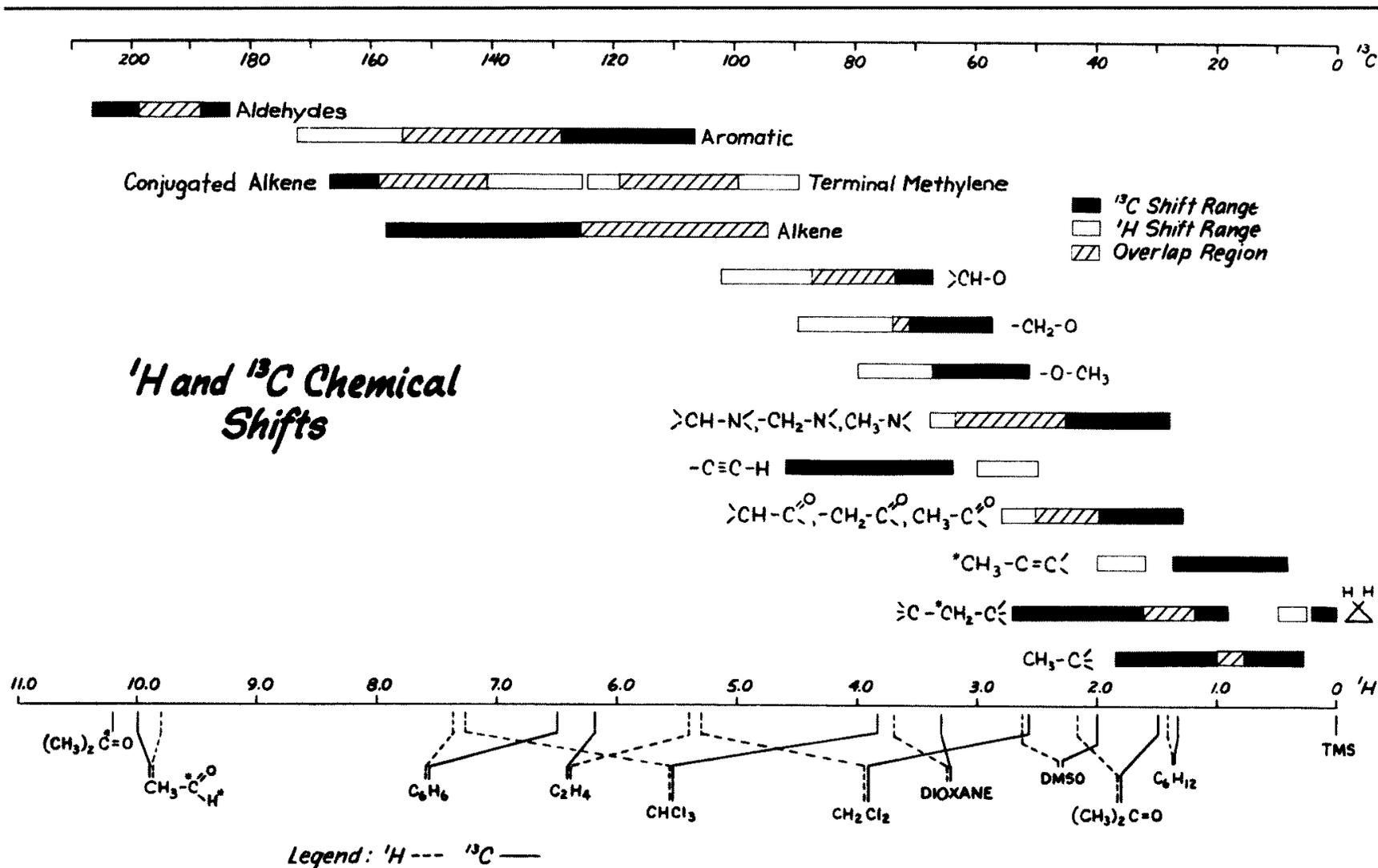


$\delta: \sim 2.5 \text{ ppm}$

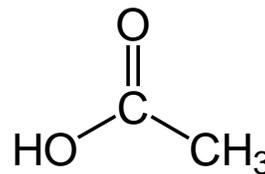
# Độ dịch chuyển hóa học của $^1\text{H}$ và $^{13}\text{C}$



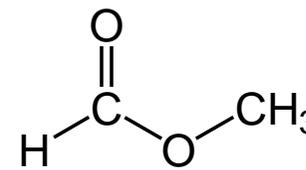
# Độ dịch chuyển hóa học của $^1\text{H}$ và $^{13}\text{C}$



Hãy chọn cấu trúc và phổ tương ứng?

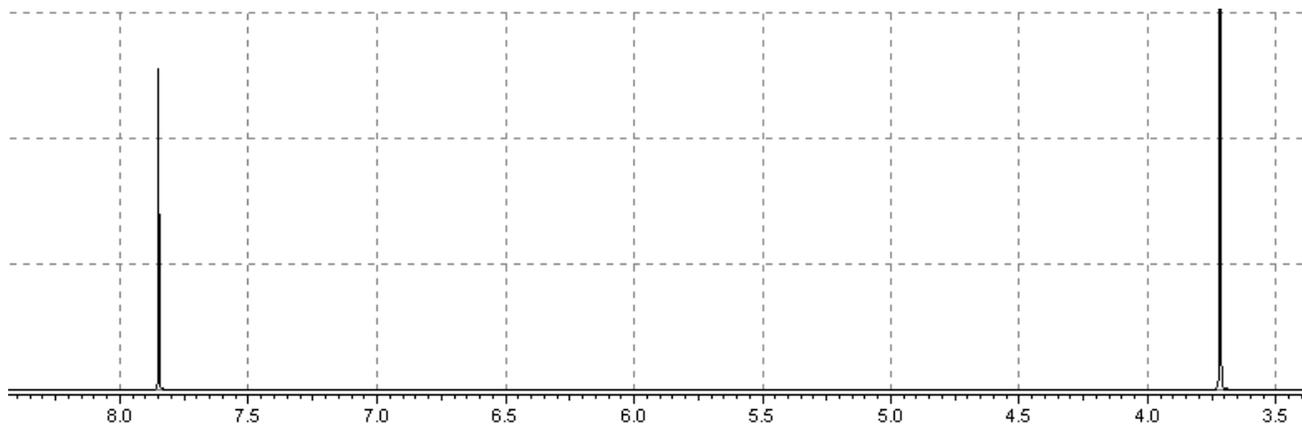


Acid acetic

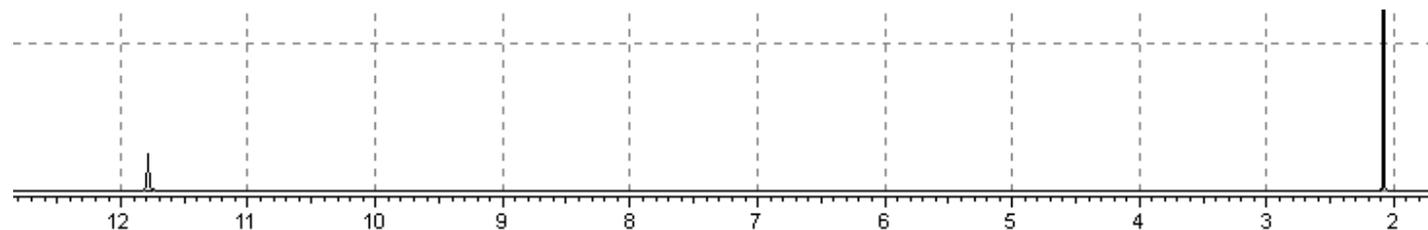


Methyl formiate

**A**



**B**



### 5.3.3. Ảnh hưởng của dung môi

- Sử dụng dung môi chứa deuterium như:



- Độ dịch chuyển hoá học thay đổi theo dung môi sử dụng từ  $\pm 0.1 - \pm 1 \text{ ppm}$
- Mặc dù dung môi đã được deuterium hoá nhưng vẫn còn sót một vài phân tử chứa H, do đó cần biết các vị trí cộng hưởng của các H này để loại bỏ

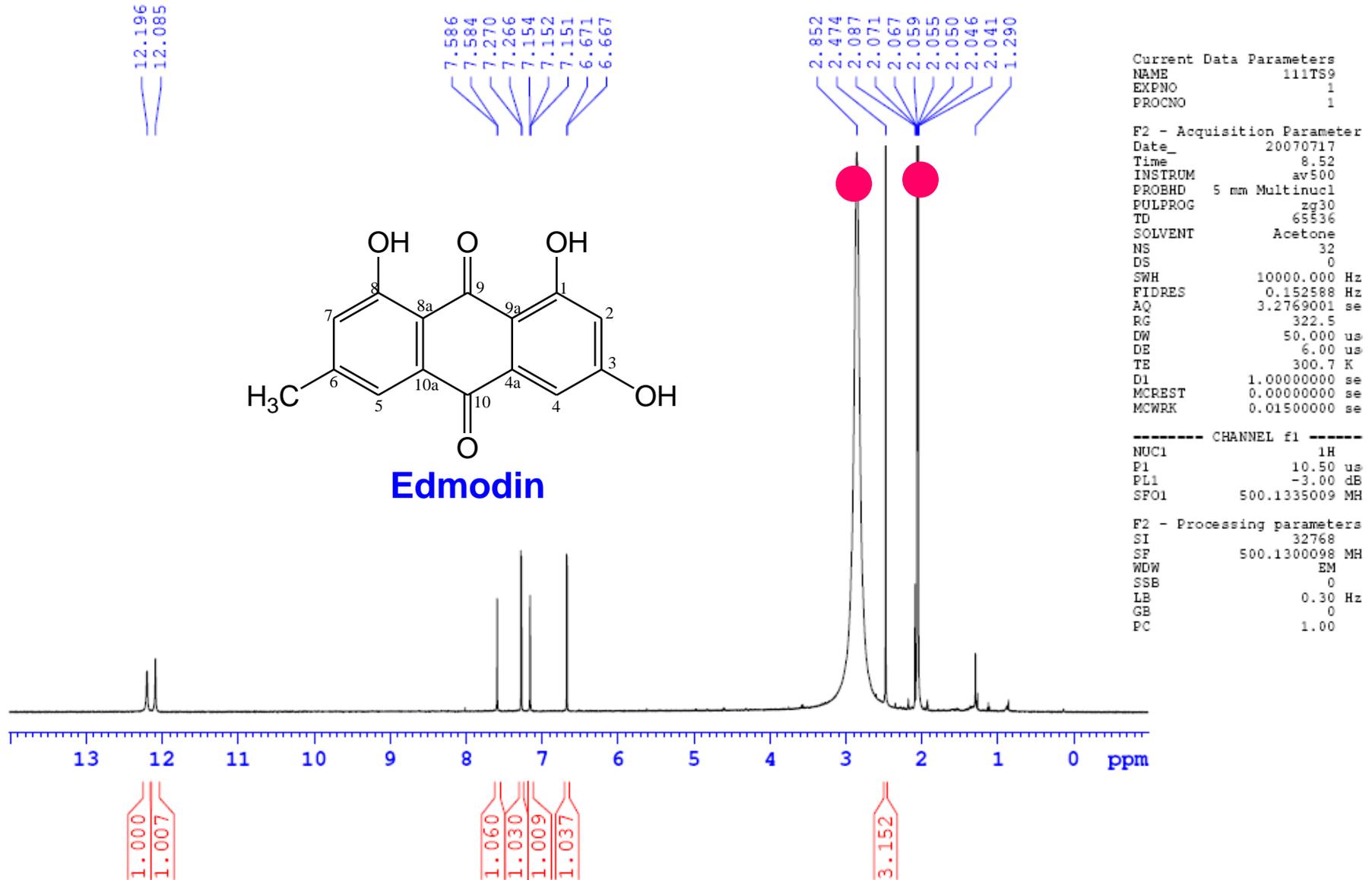


**Trước khi đo NMR, phải làm khô mẫu để loại vết nước và dung môi**

# MỘT SỐ MŨI CỘNG HƯỞNG CỦA DUNG MÔI

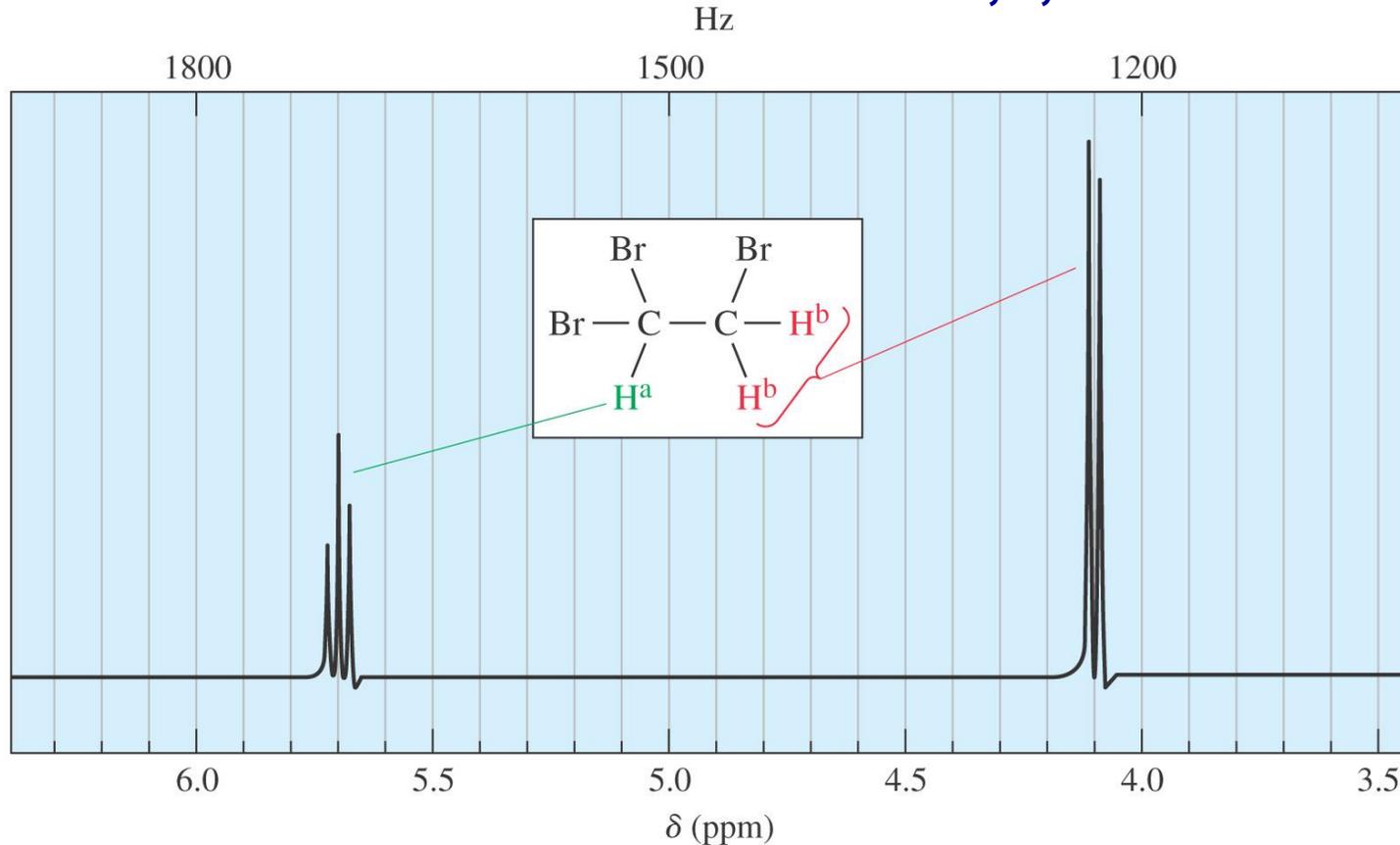
	$\text{CDCl}_3$	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{CD}_3\text{CN}$	$\text{CD}_3\text{OD}$	$\text{D}_2\text{O}$
<b>Peak dm</b>	<b>7.26</b>	<b>2.05</b>	<b>2.5</b>	<b>7.16</b>	<b>1.94</b>	<b>3.31</b>	<b>4.79</b>
<b><math>\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>1.56</b>	<b>2.84</b>	<b>3.33</b>	<b>0.4</b>	<b>2.13</b>	<b>4.87</b>	
<b><math>\text{CHCl}_3</math></b>		<b>8.02</b>	<b>8.32</b>	<b>6.15</b>	<b>7.58</b>	<b>7.9</b>	
<b><math>(\text{CH}_3)_2\text{CO}</math></b>	<b>2.17</b>		<b>2.09</b>	<b>1.55</b>	<b>2.08</b>	<b>2.15</b>	<b>2.22</b>
<b><math>(\text{CH}_3)_2\text{SO}</math></b>	<b>2.62</b>	<b>2.52</b>		<b>1.68</b>	<b>2.5</b>	<b>2.65</b>	<b>2.71</b>
<b><math>\text{C}_6\text{H}_6</math></b>	<b>7.36</b>	<b>7.36</b>	<b>7.37</b>		<b>7.37</b>	<b>7.33</b>	
<b><math>\text{CH}_3\text{CN}</math></b>	<b>2.1</b>	<b>2.05</b>	<b>2.07</b>	<b>1.55</b>		<b>2.03</b>	<b>2.06</b>
<b><math>\text{CH}_3\text{OD}</math></b>	<b>3.49</b>	<b>3.31</b>	<b>3.16</b>	<b>3.07</b>	<b>3.28</b>		<b>3.34</b>

# Phổ $^1\text{H-NMR}$ của Emodin trong aceton- $d_6$



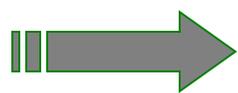
# 6. Hiện tượng ghép spin của proton

## 1,1,2-Tribromoethane

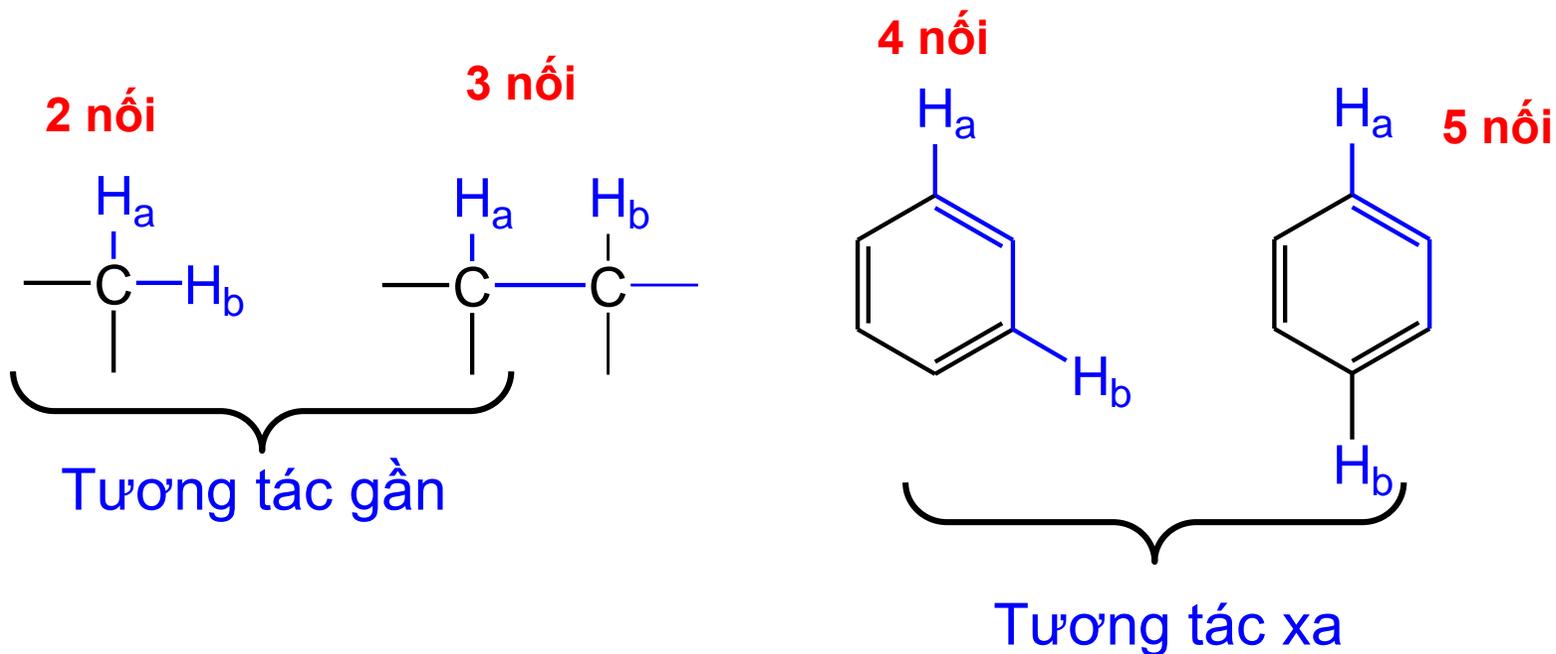


Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

Có sự chẻ mũi }  
Cường độ các mũi khác nhau } → Hiện tượng ghép spin



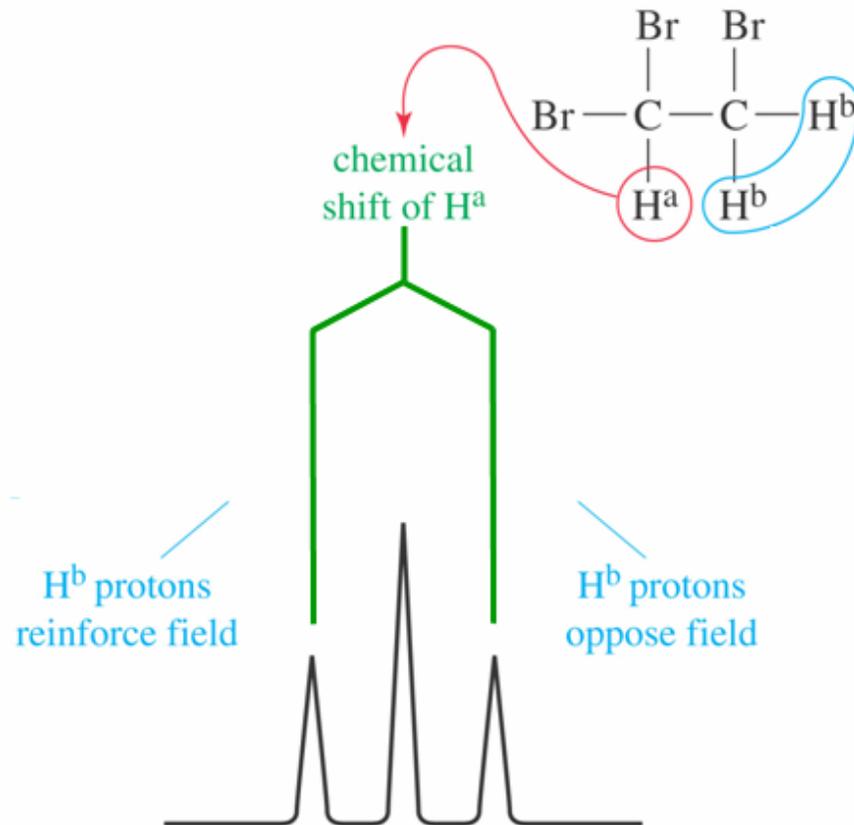
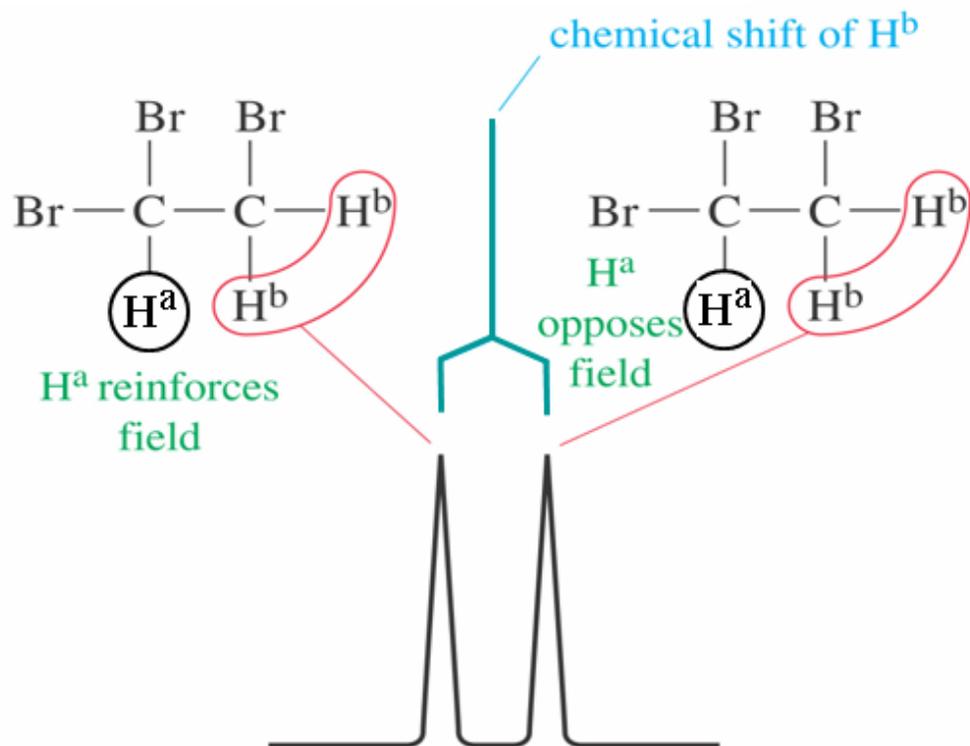
Sự ghép spin là do tương tác của nhân này trên nhân kia thông qua 1, 2, 3 ... nối.

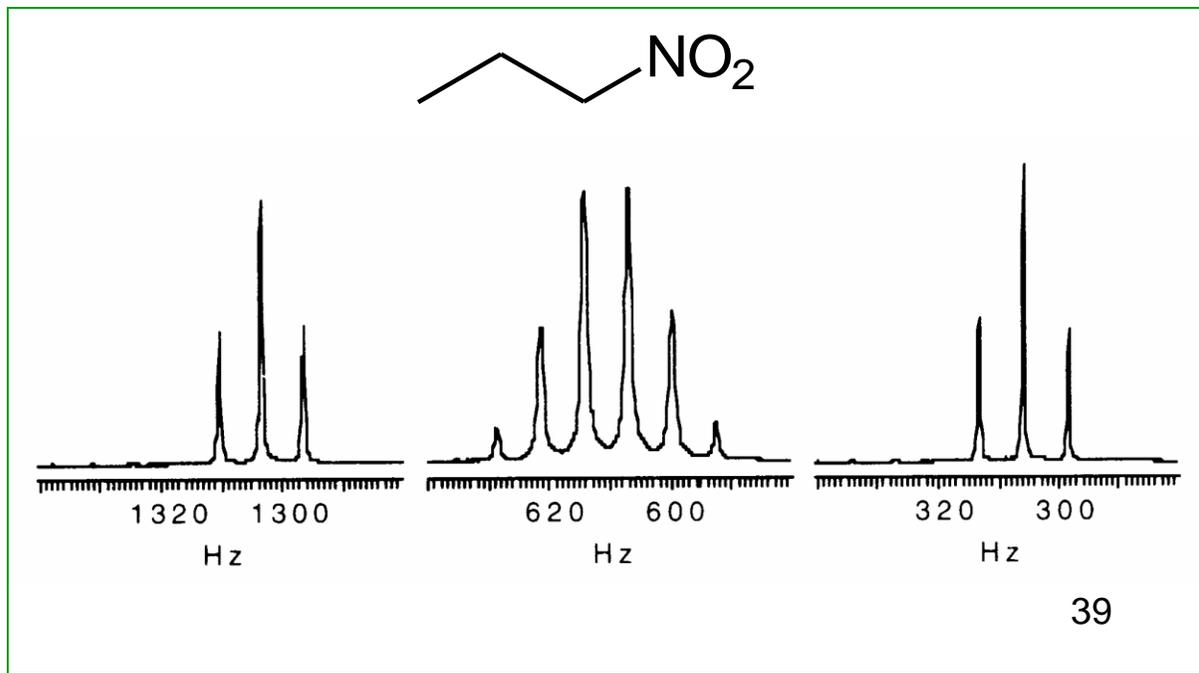
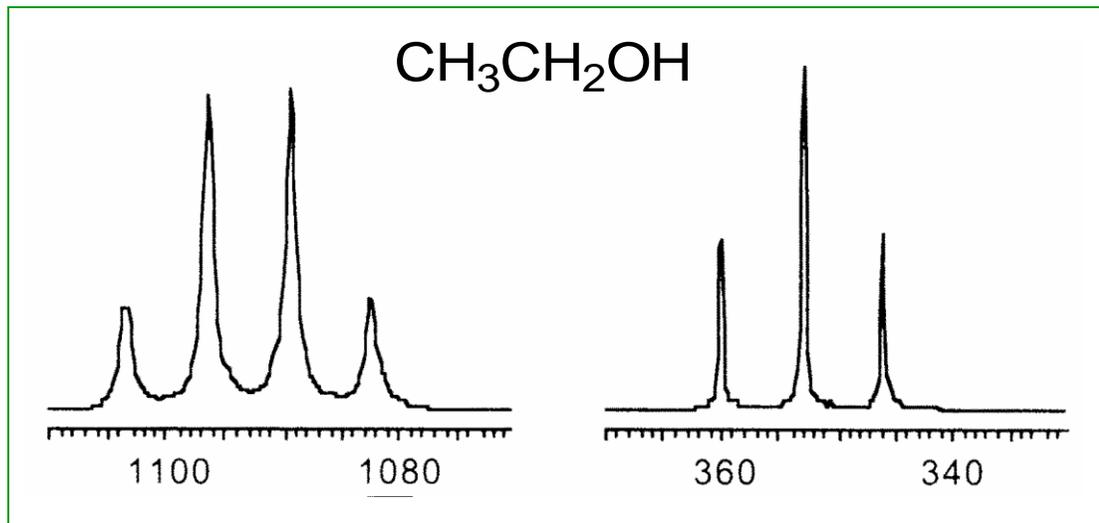
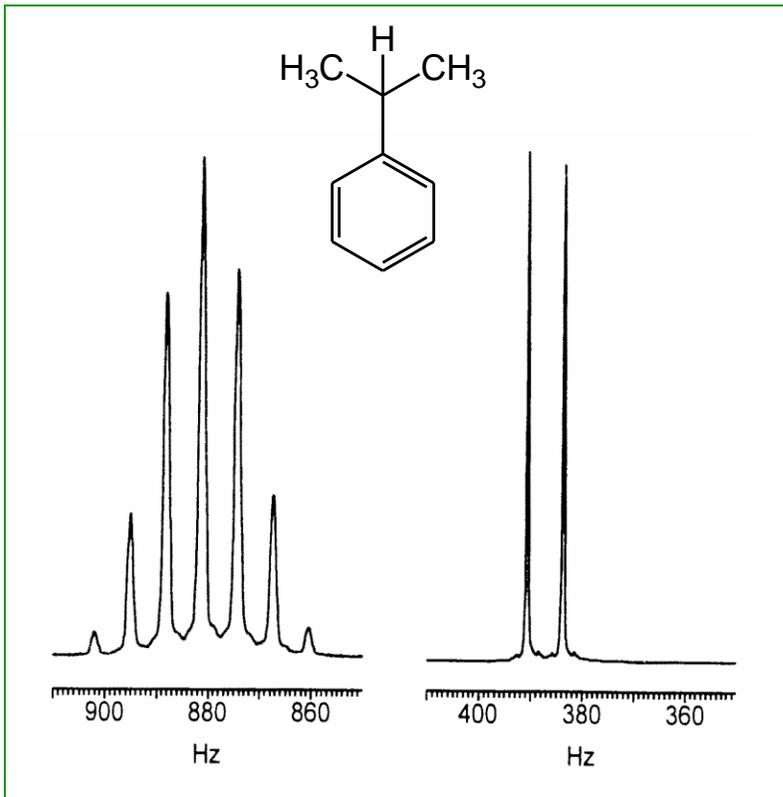


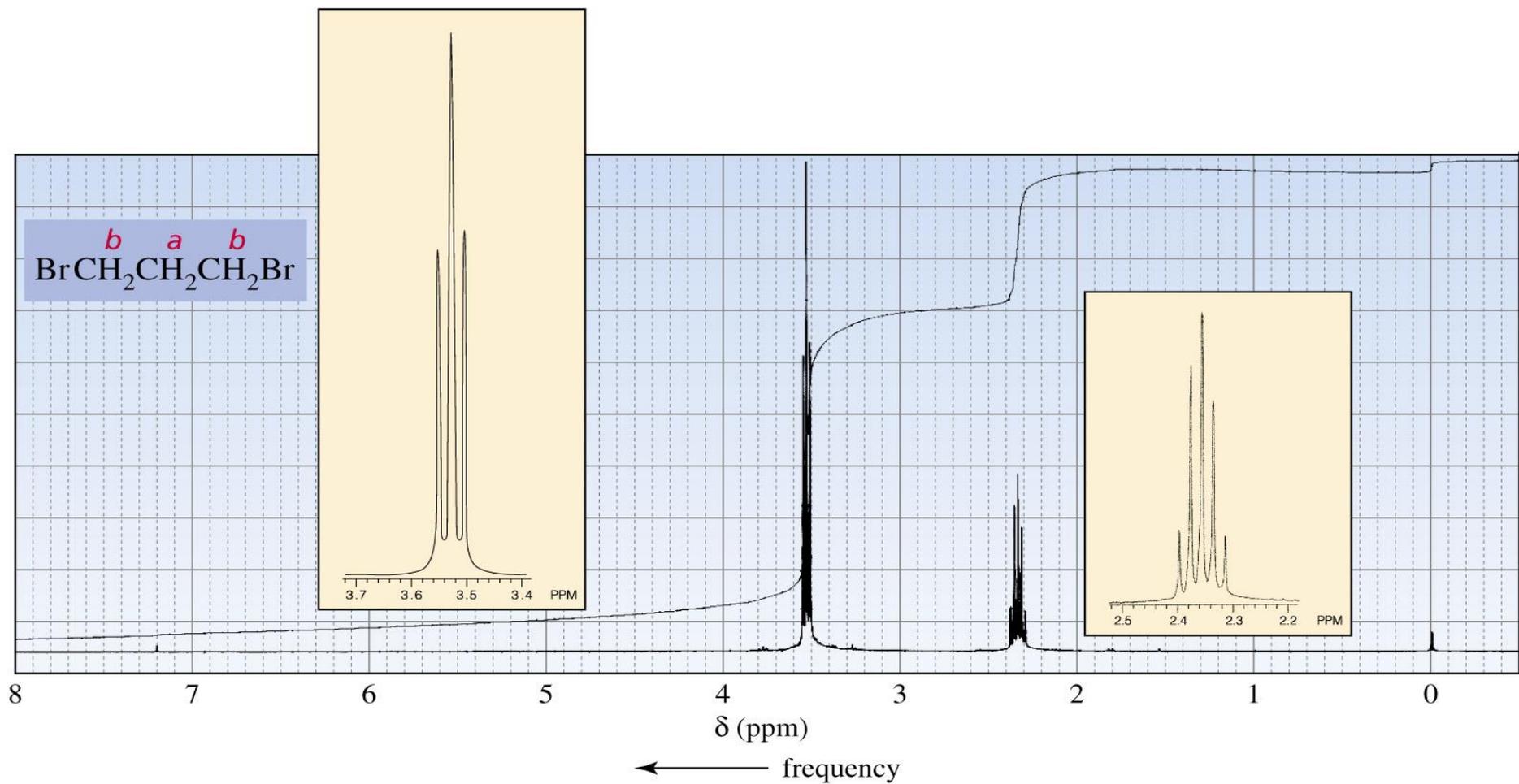
### Lưu ý:

Sự **ghép spin** chỉ thông qua các **liên kết hóa học** chứ không phải thông qua khoảng không gian giữa 2 nhân.

# CHBr<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br







## Qui tắc (n + 1)

Nếu có n H tương đương kế cận H khảo sát thì nó bị chẻ thành (n + 1) mũi

n	n + 1	Số peak	Tỉ lệ cường độ peak
0	1	1 (singlet) (s)	1
1	2	2 (doublet) (d)	1 1
2	3	3 (triplet) (t)	1 2 1
3	4	4 (quartet) (q)	1 3 3 1
4	5	5 (quintet) (quin)	1 4 6 4 1
5	6	6 (sextet) (sext)	1 5 10 10 5 1
6	7	7 (septet) (sept)	1 6 15 20 15 6 1

### Lưu ý:

- Hiện tượng ghép spin chỉ xảy ra khi các proton không tương đương nhau.
- Các proton trên cùng một carbon cũng sẽ ghép spin nếu như chúng không tương đương nhau.

# Các hệ thống spin

$$\frac{\Delta\nu}{J} > 8$$

Sự ghép spin bậc một



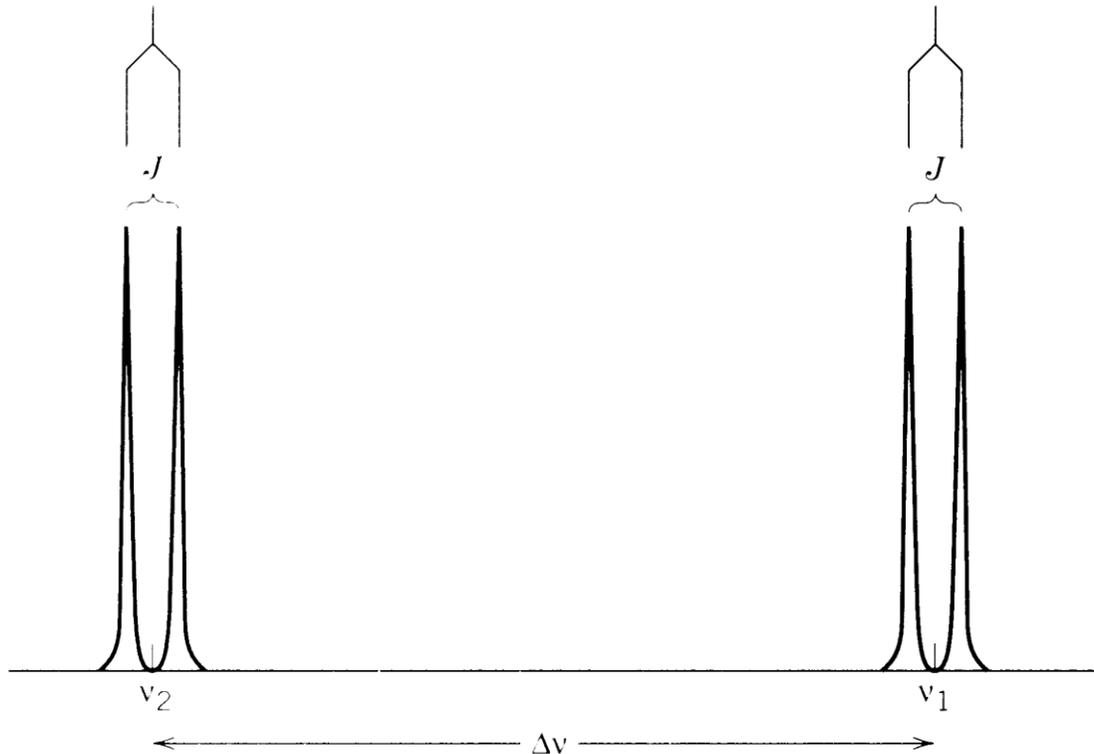
Ghép yếu

$$\frac{\Delta\nu}{J} \leq 8$$

Sự ghép spin bậc hai

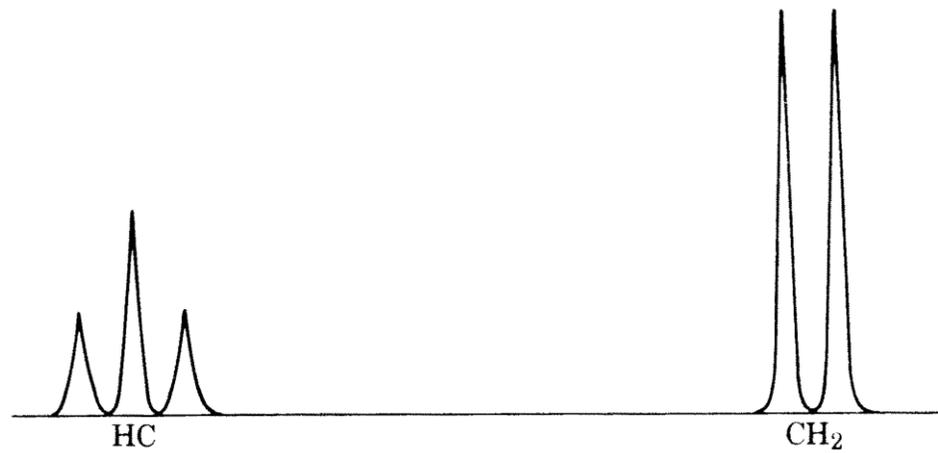
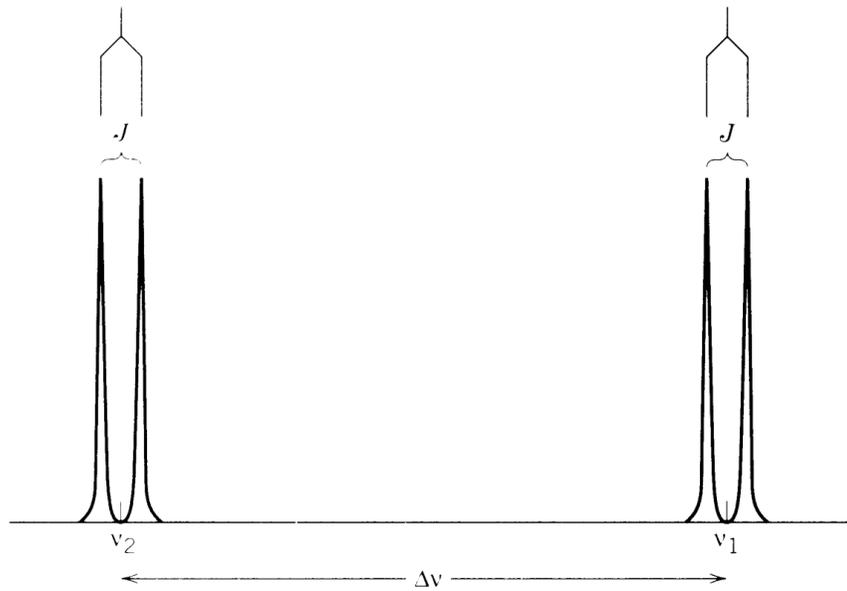


Ghép mạnh

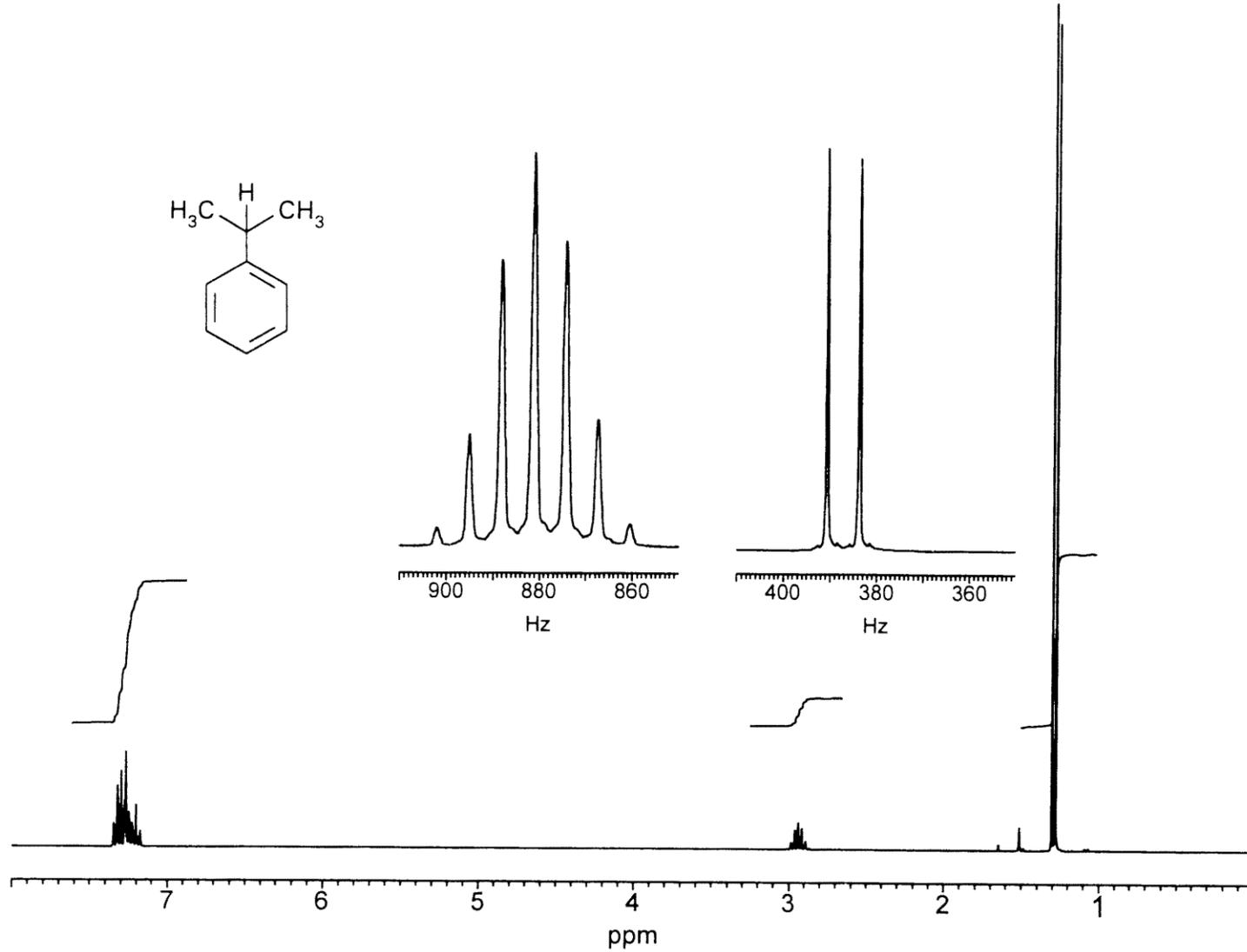


- Các proton không tương đương được ký hiệu theo thứ tự **A, B, C,....**
- Các proton có độ chuyển dời hóa học khác xa được ký hiệu **X, Y, Z**
- Hai proton có  $\Delta\nu/J \leq 8$  được gọi hệ **AB**: ghép mạnh
- Hai proton tương đương hóa học nhưng không tương đương từ học, hệ này được ký hiệu: **AA'**
- Ba proton có độ dịch chuyển khác hẳn nhau, thường sử dụng thêm ký tự M và hệ được biểu diễn dạng **A<sub>a</sub>M<sub>m</sub>X<sub>x</sub>**.  
Hệ này cho sự ghép spin bậc một
- Ba proton ghép spin trong đó: 2 proton có độ chuyển dời hóa học gần nhau trong khi proton còn lại có độ chuyển dời hóa học khác với 2 proton kia, hệ này được biểu diễn dạng **ABX** và cho sự ghép spin bậc một.

# Sự ghép spin bậc một

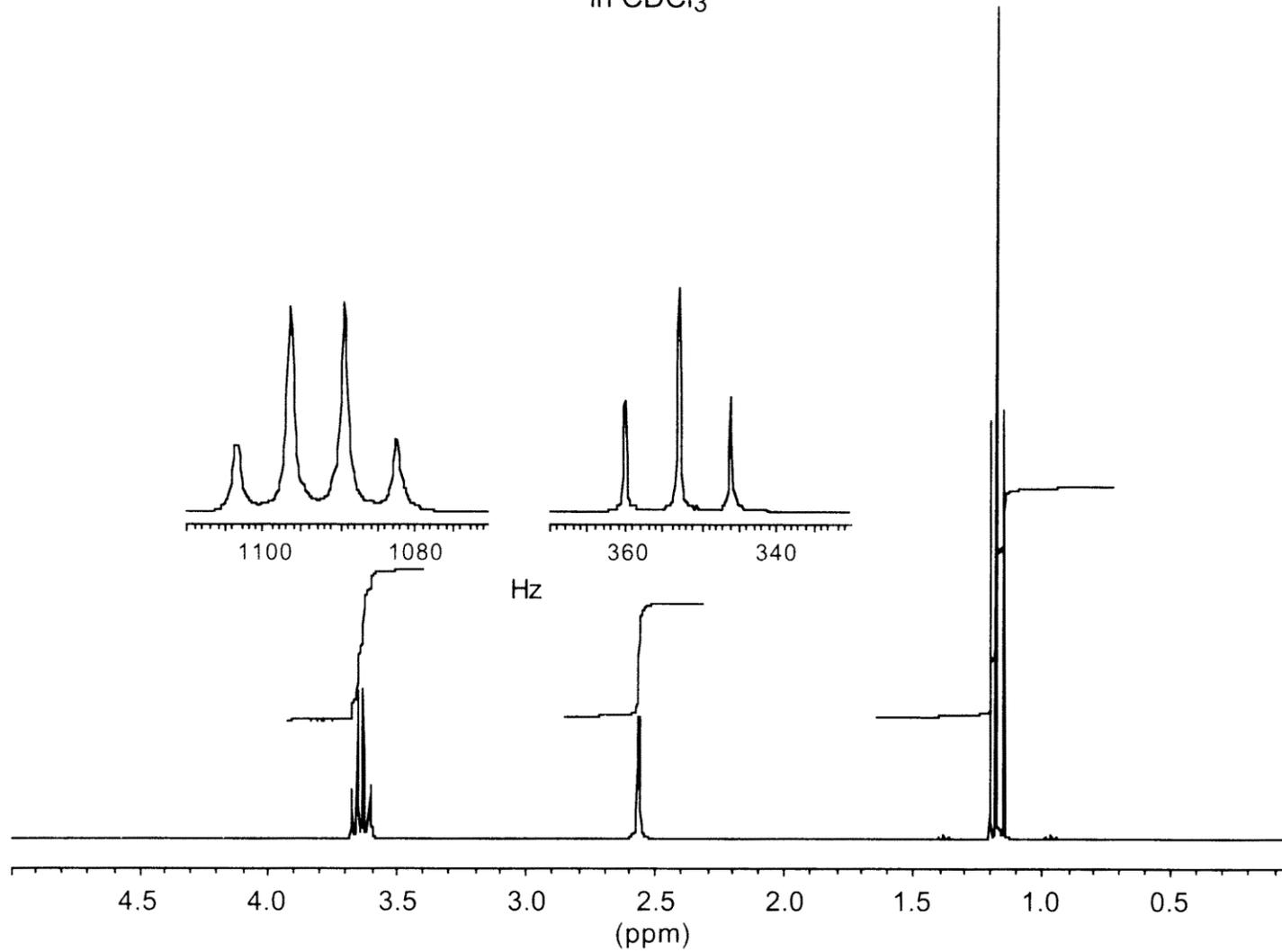


# Hệ $A_aM_m$

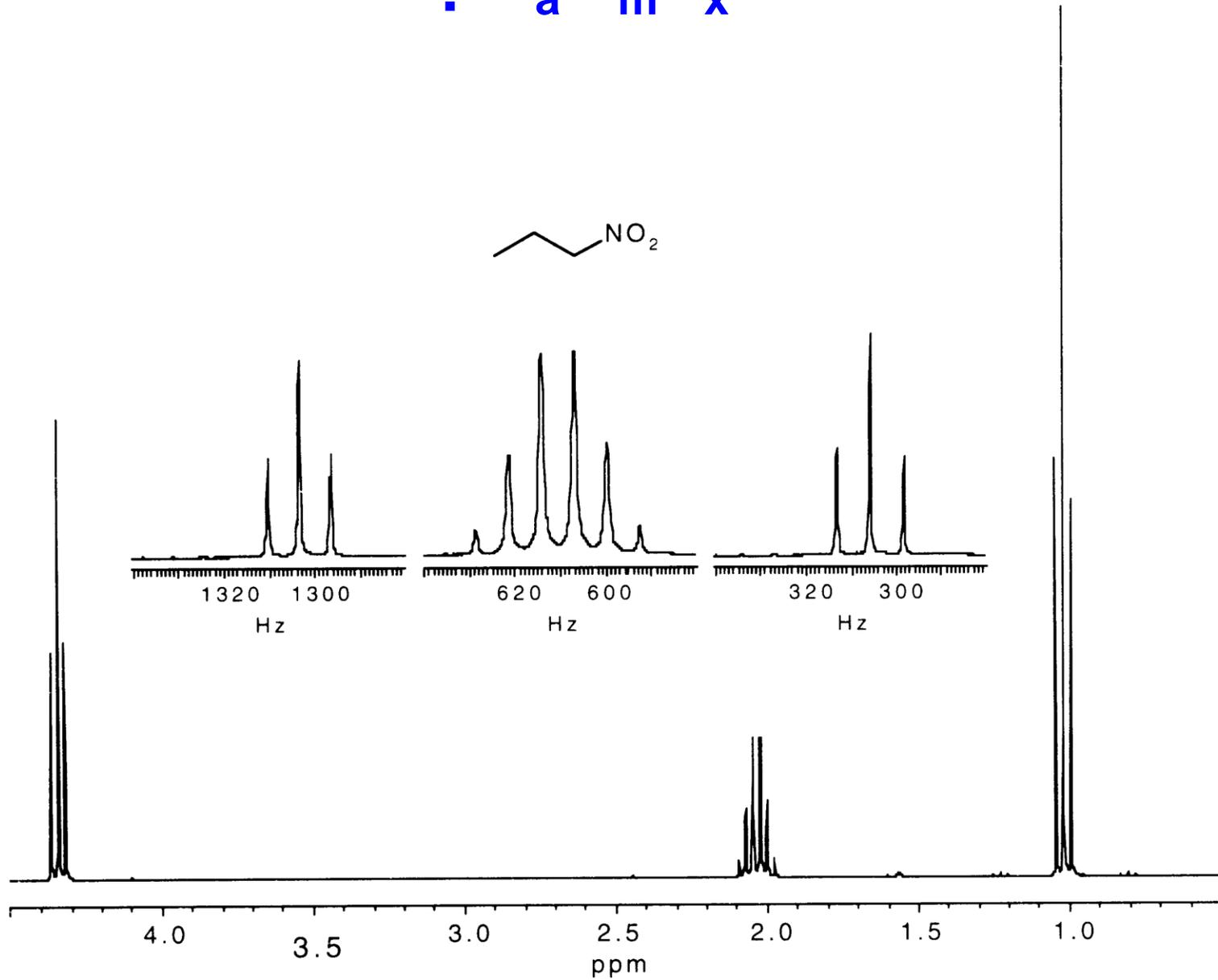
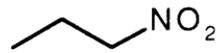


# Hệ $A_aM_m$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   
in  $\text{CDCl}_3$

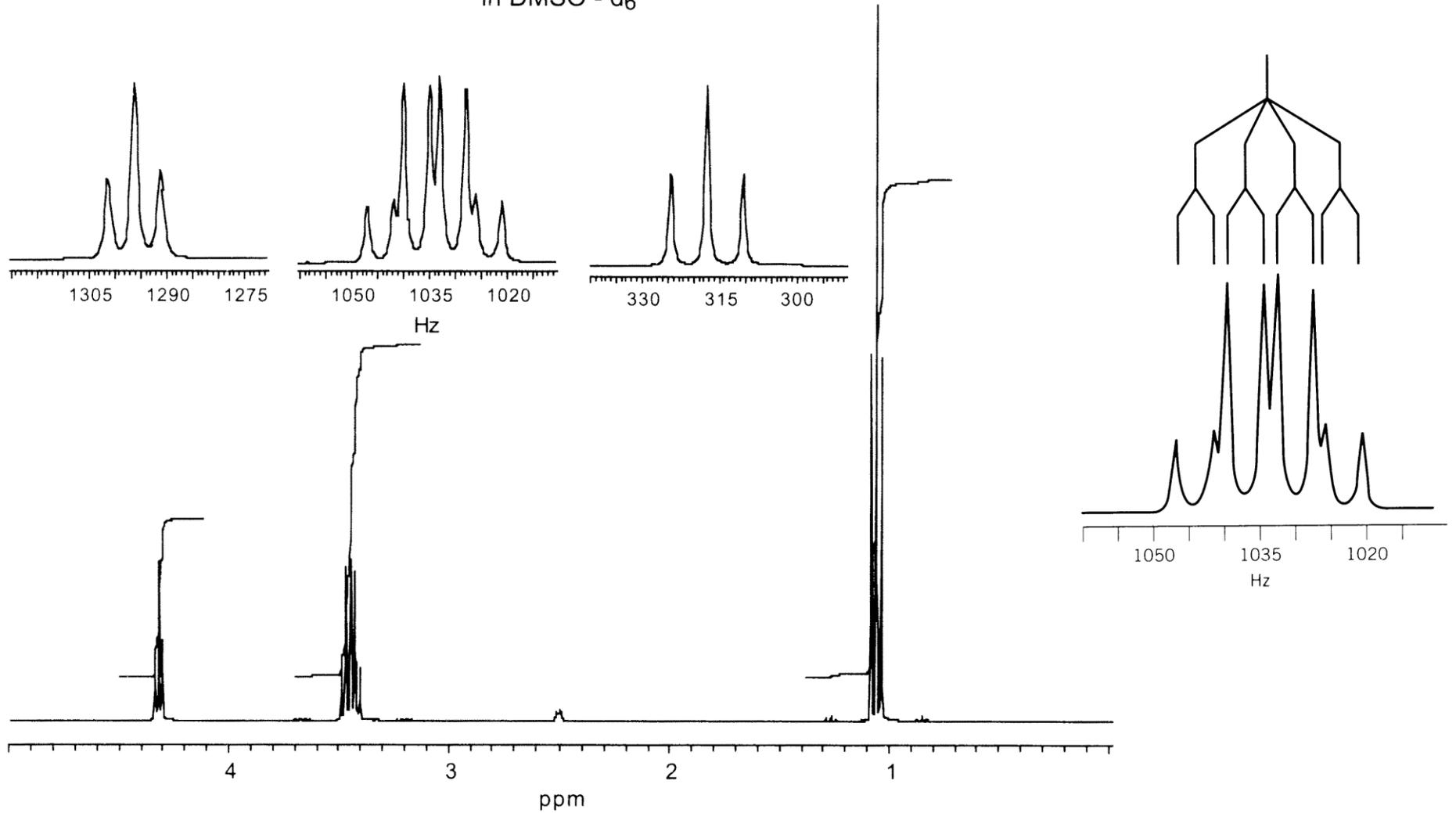


# Hệ $A_a M_m X_x$

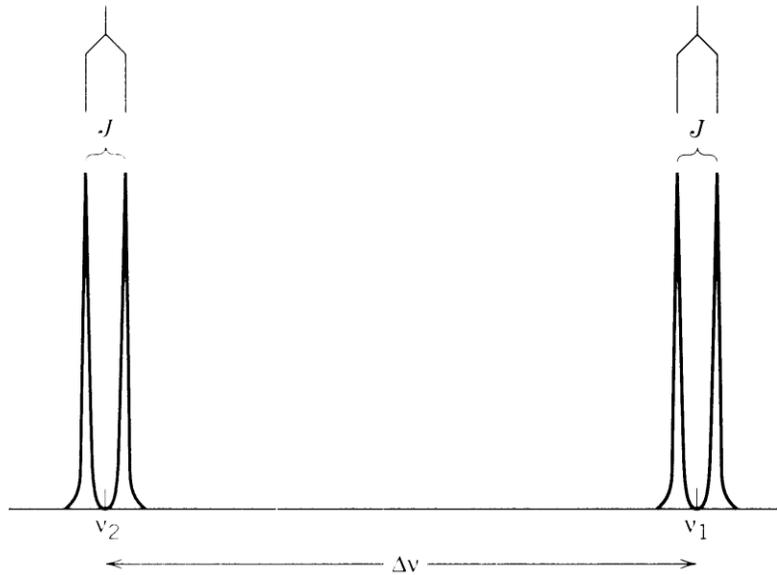


# Hệ $A_aM_mX_x$

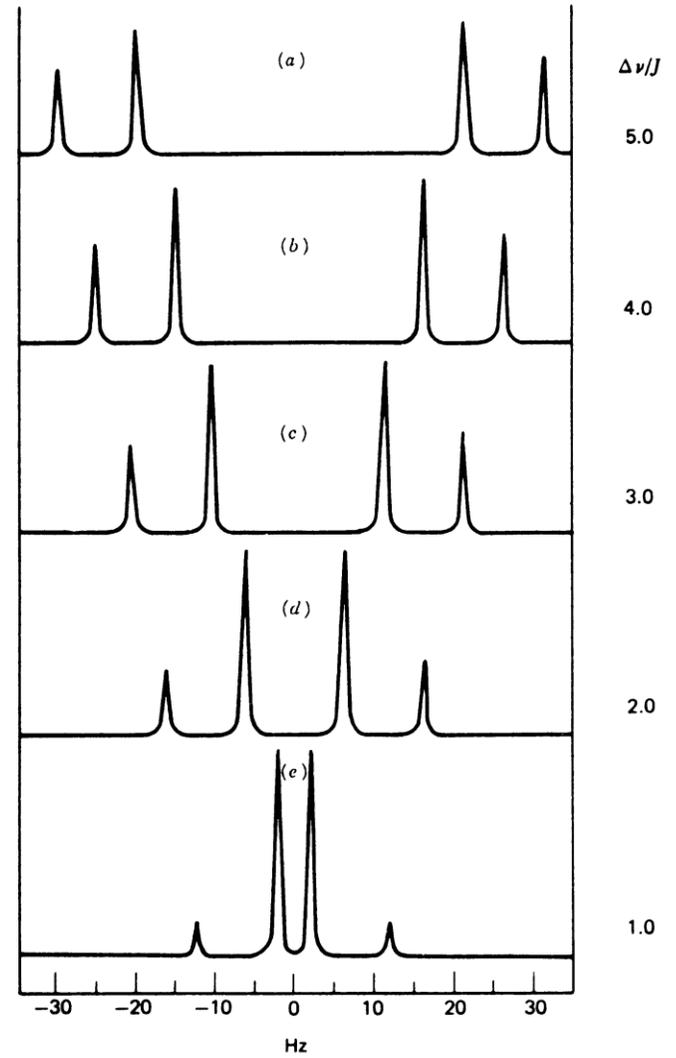
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   
in  $\text{DMSO} - d_6$



# Hệ $A_aB_b$

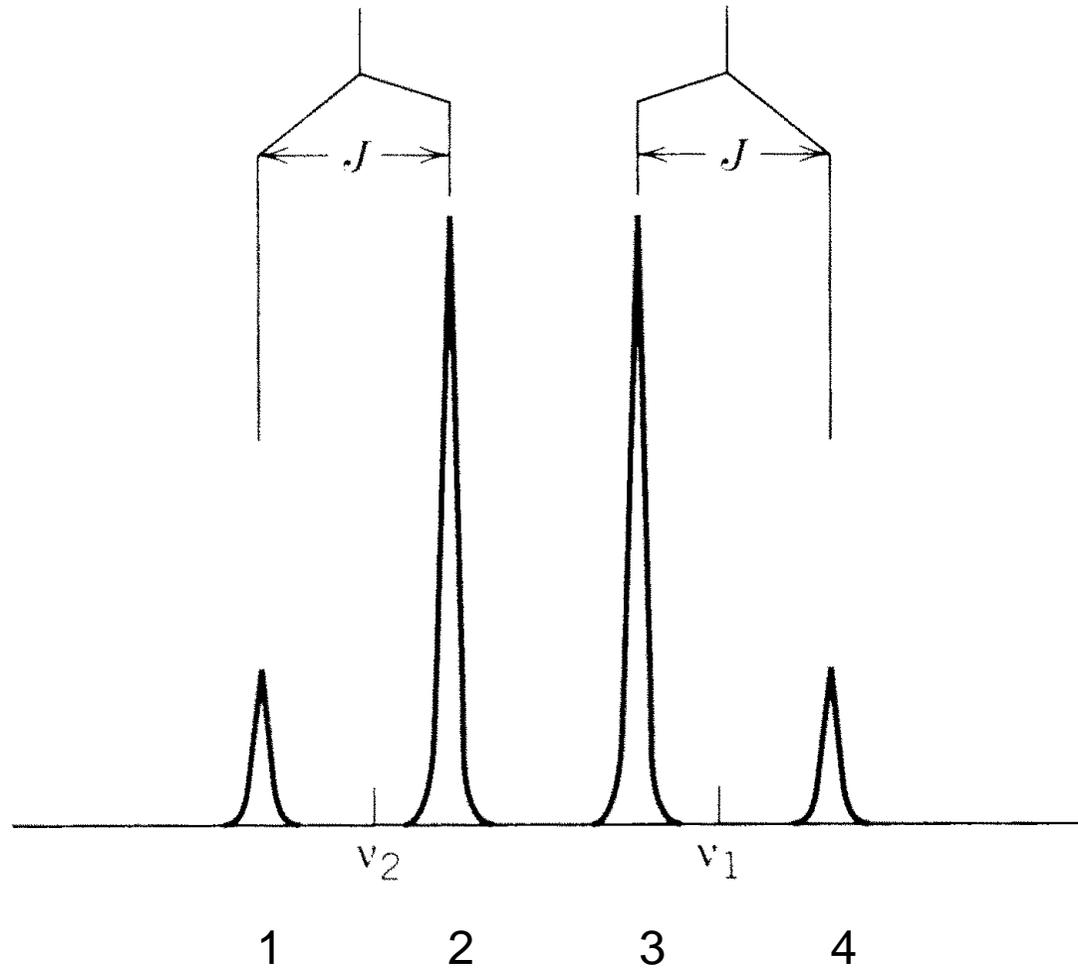


Hệ AX

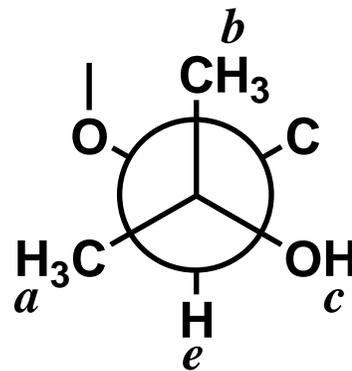
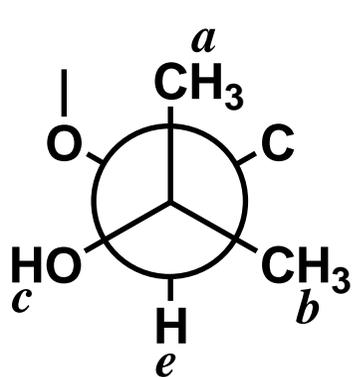
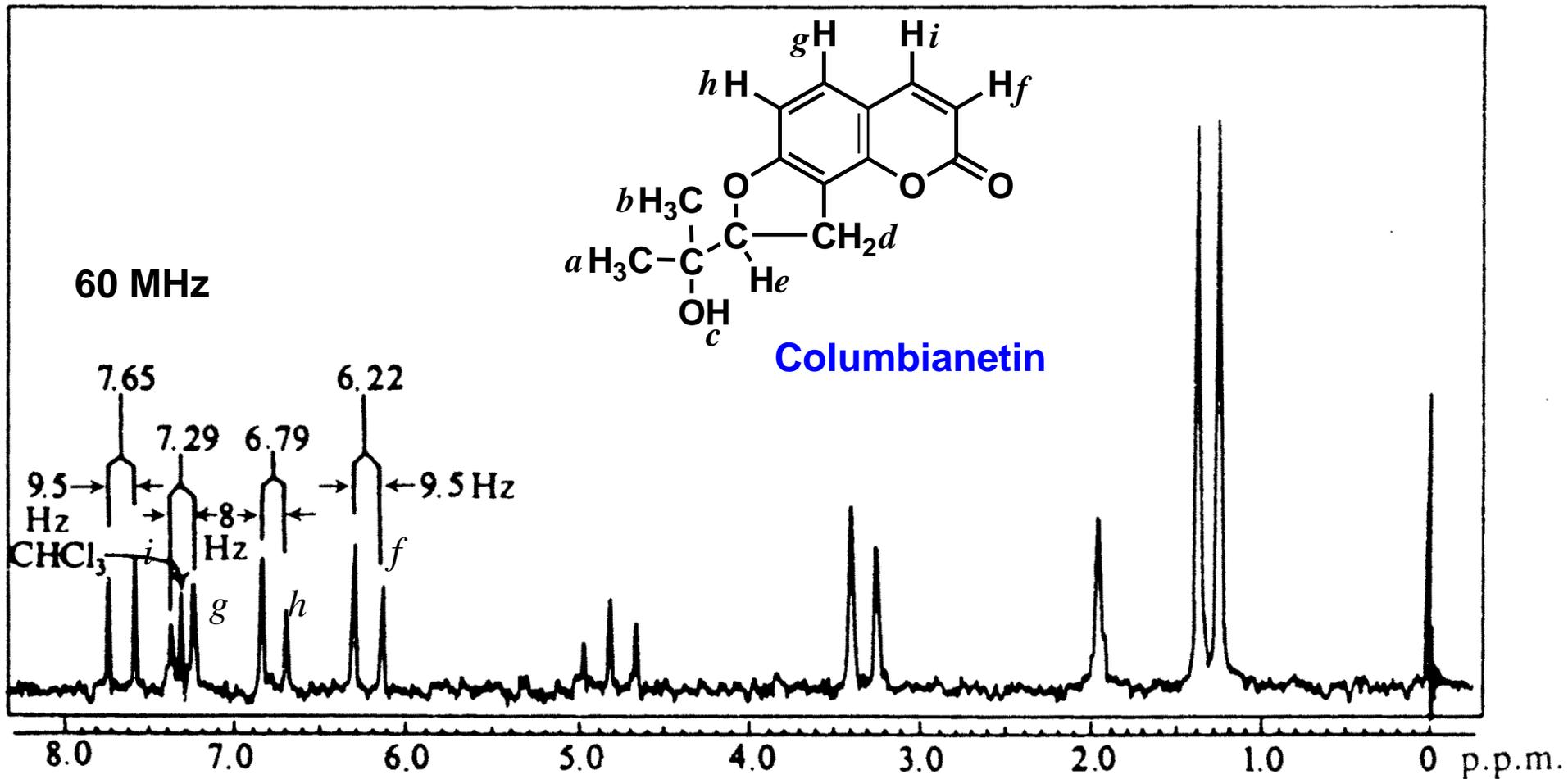


Hệ AB

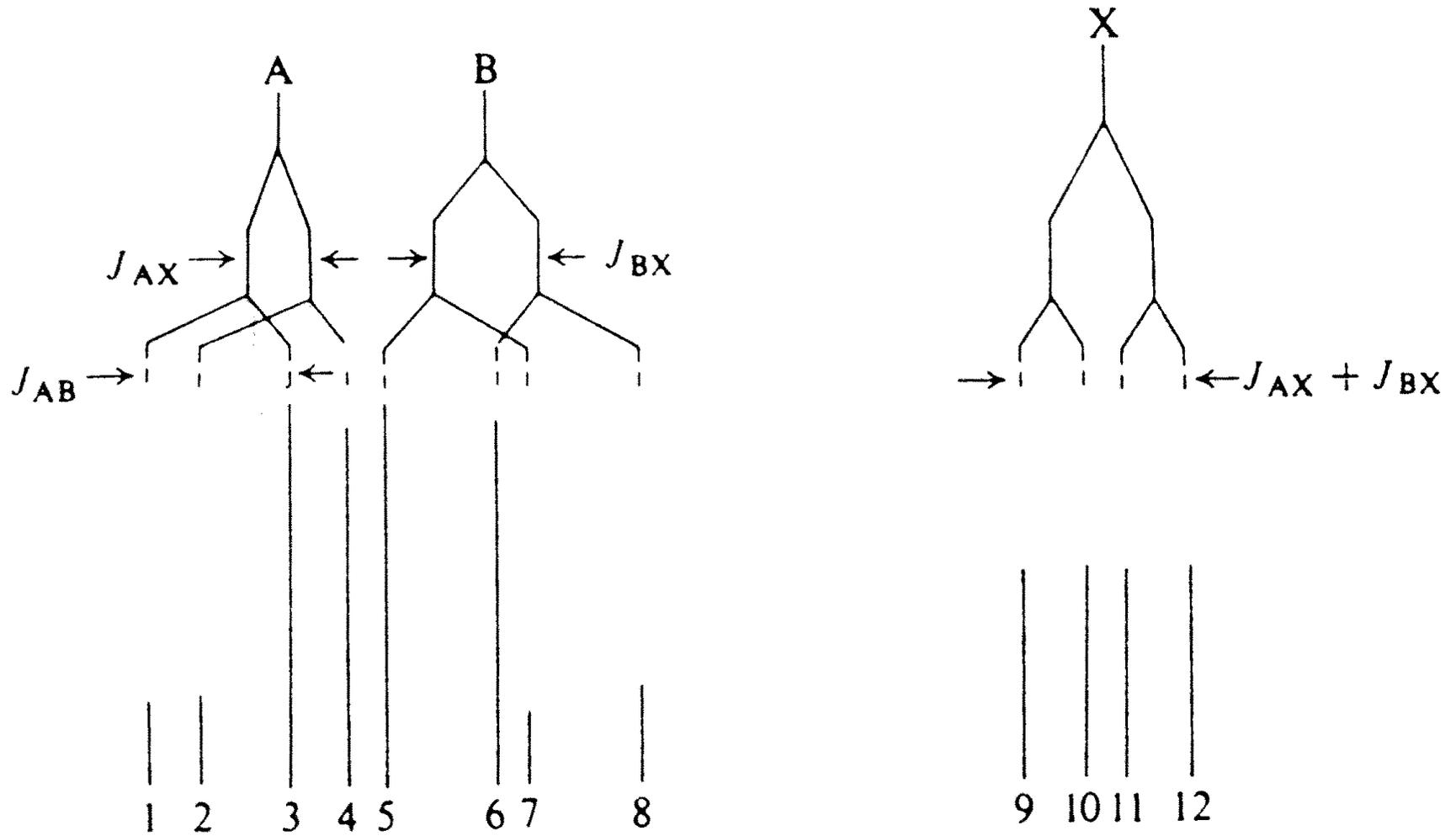
# Hệ AB

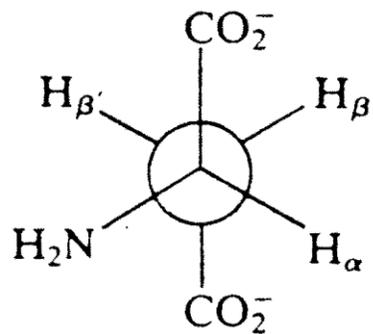
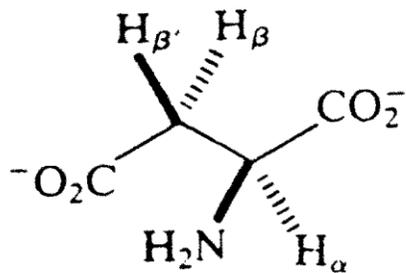


$$\Delta\nu = \sqrt{(1-4) \times (2-3)}$$



# HỆ ABX



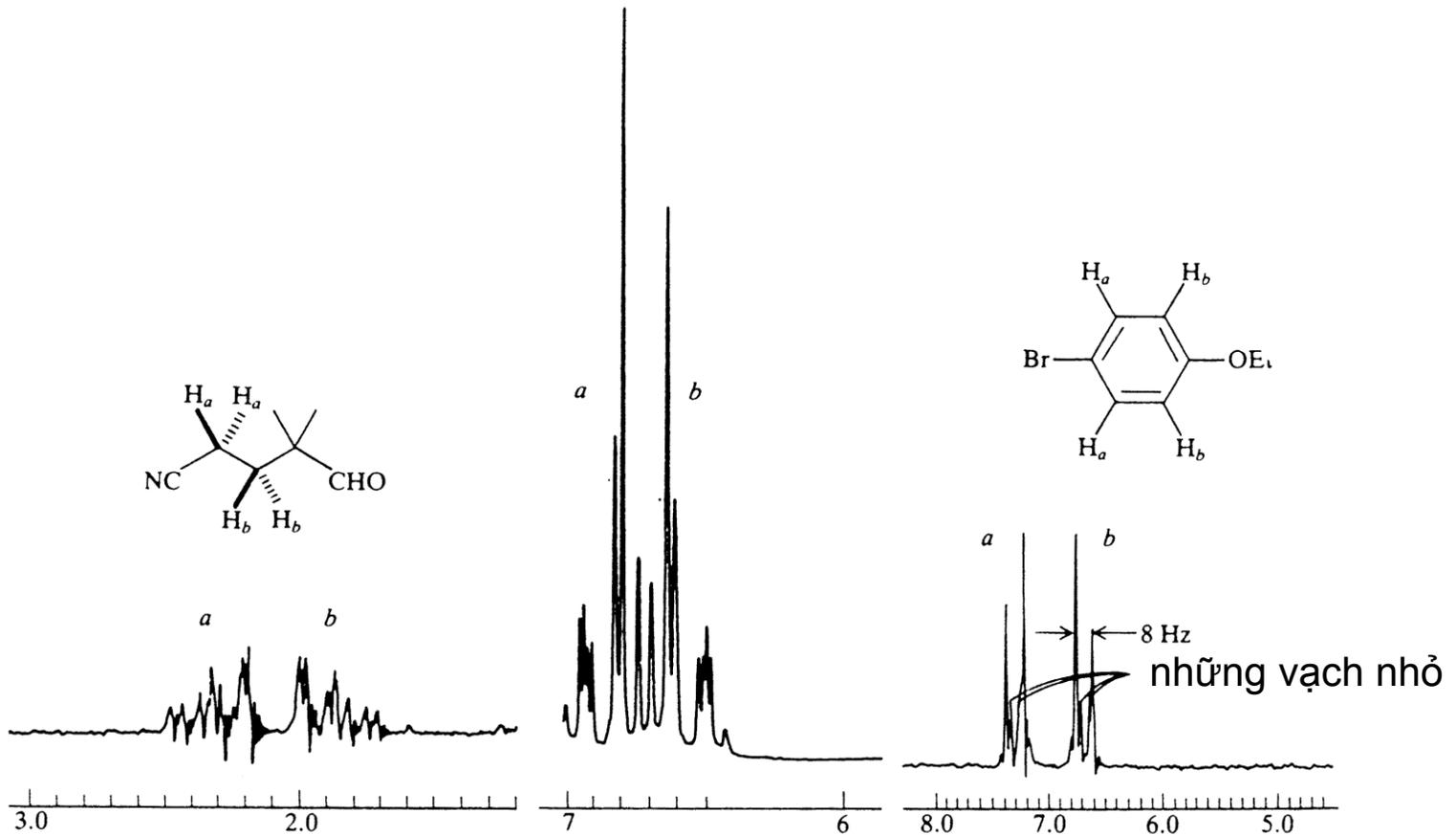
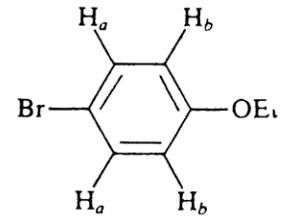
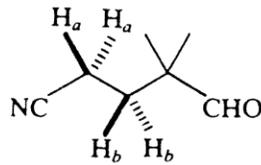
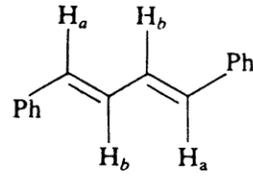


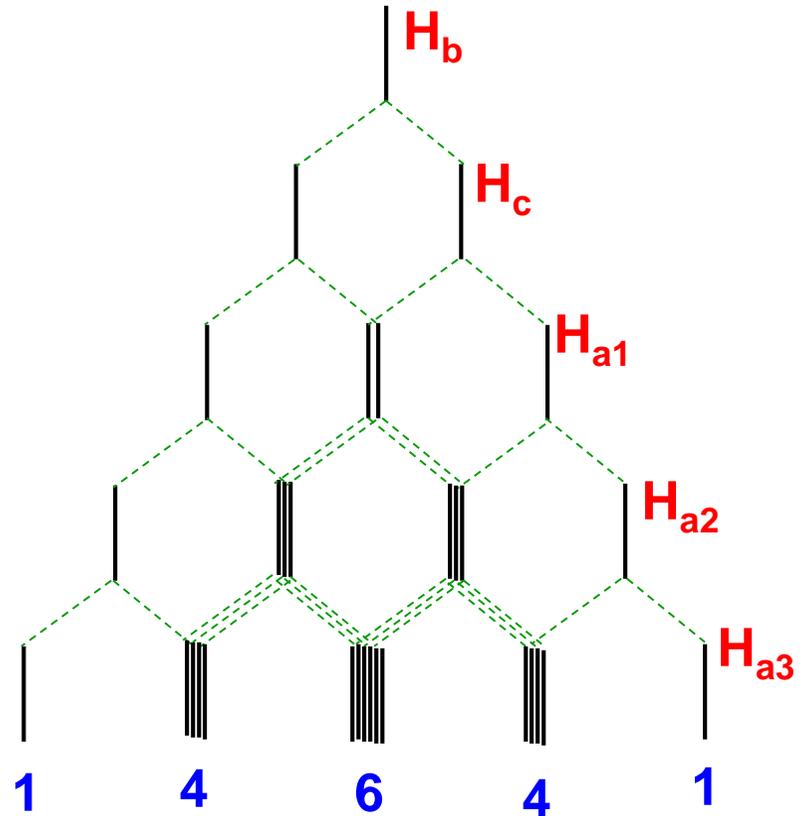
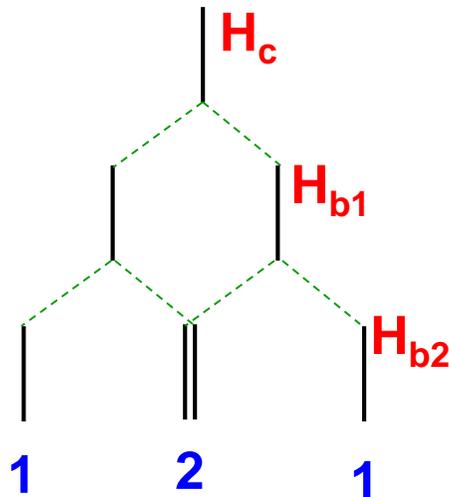
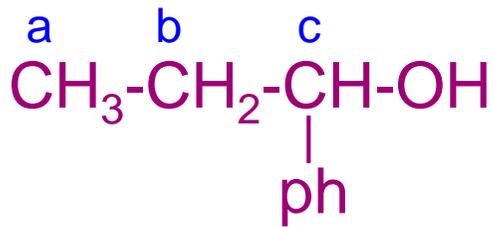
$J_{\beta\beta'}$  16 Hz

$J_{\alpha\beta'}$  10 Hz

$J_{\alpha\beta}$  4 Hz

# HỆ AA'BB'

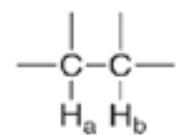
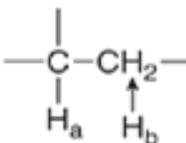
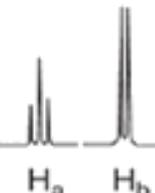
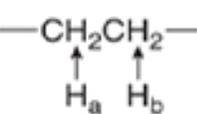
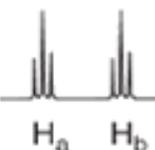
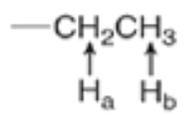
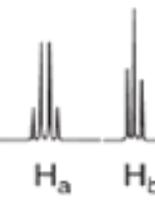
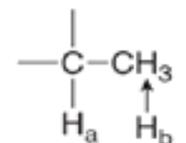




**Khảo sát  $H_c$** : tại thời điểm máy quét tín hiệu cho  $H_c$ ,  $H_{b1}$  ở kề bên tạo 1 từ trường nhỏ tách  $H_c$  thành 2 mức năng lượng.  $H_{b2}$  cũng tạo từ trường tách  $H_c$ , lúc này đã tách thành 2 mức NL, mỗi mức thành 2 mức NL nhỏ hơn, trong đó có 2 mức cùng mức NL.

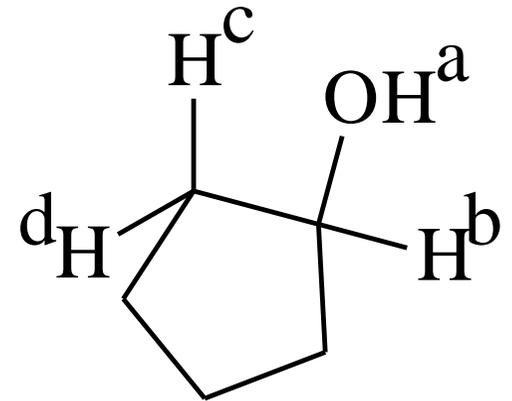
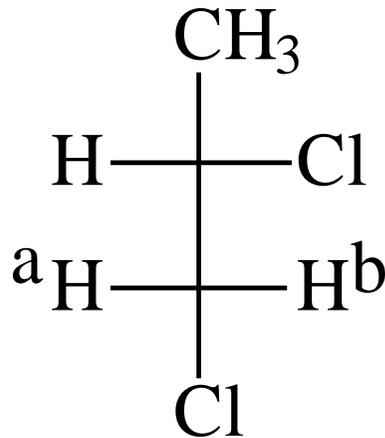
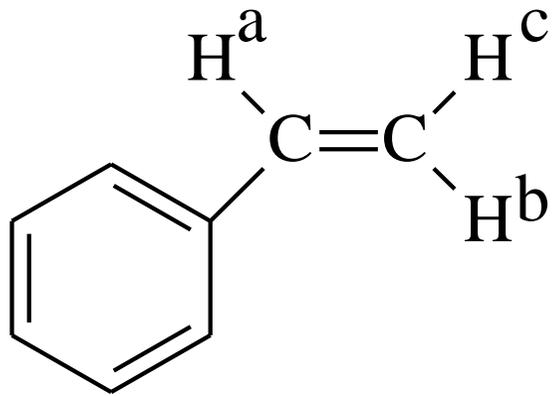
Table 14.4

Common Splitting Patterns Observed in  $^1\text{H}$  NMR

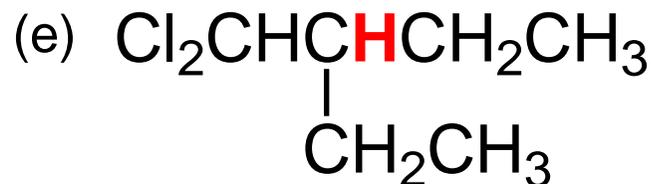
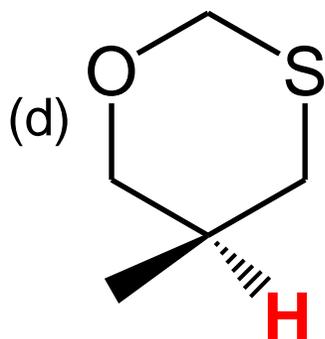
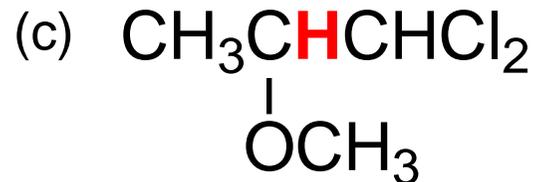
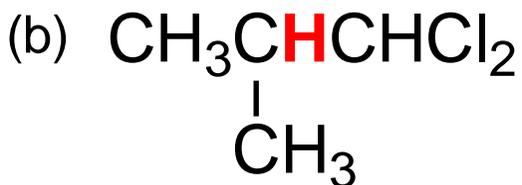
Example	Pattern	Analysis ( $\text{H}_a$ and $\text{H}_b$ are not equivalent.)
[1] 		<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{H}_a</math>: one adjacent <math>\text{H}_b</math> proton <math>\dashrightarrow</math> two peaks <math>\dashrightarrow</math> a <b>doublet</b></li> <li>• <math>\text{H}_b</math>: one adjacent <math>\text{H}_a</math> proton <math>\dashrightarrow</math> two peaks <math>\dashrightarrow</math> a <b>doublet</b></li> </ul>
[2] 		<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{H}_a</math>: two adjacent <math>\text{H}_b</math> protons <math>\dashrightarrow</math> three peaks <math>\dashrightarrow</math> a <b>triplet</b></li> <li>• <math>\text{H}_b</math>: one adjacent <math>\text{H}_a</math> proton <math>\dashrightarrow</math> two peaks <math>\dashrightarrow</math> a <b>doublet</b></li> </ul>
[3] 		<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{H}_a</math>: two adjacent <math>\text{H}_b</math> protons <math>\dashrightarrow</math> three peaks <math>\dashrightarrow</math> a <b>triplet</b></li> <li>• <math>\text{H}_b</math>: two adjacent <math>\text{H}_a</math> protons <math>\dashrightarrow</math> three peaks <math>\dashrightarrow</math> a <b>triplet</b></li> </ul>
[4] 		<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{H}_a</math>: three adjacent <math>\text{H}_b</math> protons <math>\dashrightarrow</math> four peaks <math>\dashrightarrow</math> a <b>quartet*</b></li> <li>• <math>\text{H}_b</math>: two adjacent <math>\text{H}_a</math> protons <math>\dashrightarrow</math> three peaks <math>\dashrightarrow</math> a <b>triplet</b></li> </ul>
[5] 		<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{H}_a</math>: three adjacent <math>\text{H}_b</math> protons <math>\dashrightarrow</math> four peaks <math>\dashrightarrow</math> a <b>quartet*</b></li> <li>• <math>\text{H}_b</math>: one adjacent <math>\text{H}_a</math> proton <math>\dashrightarrow</math> two peaks <math>\dashrightarrow</math> a <b>doublet</b></li> </ul>

\*The relative area under the peaks of a quartet is 1:3:3:1.

# Một số H gắn trên cùng C nhưng không tương đương

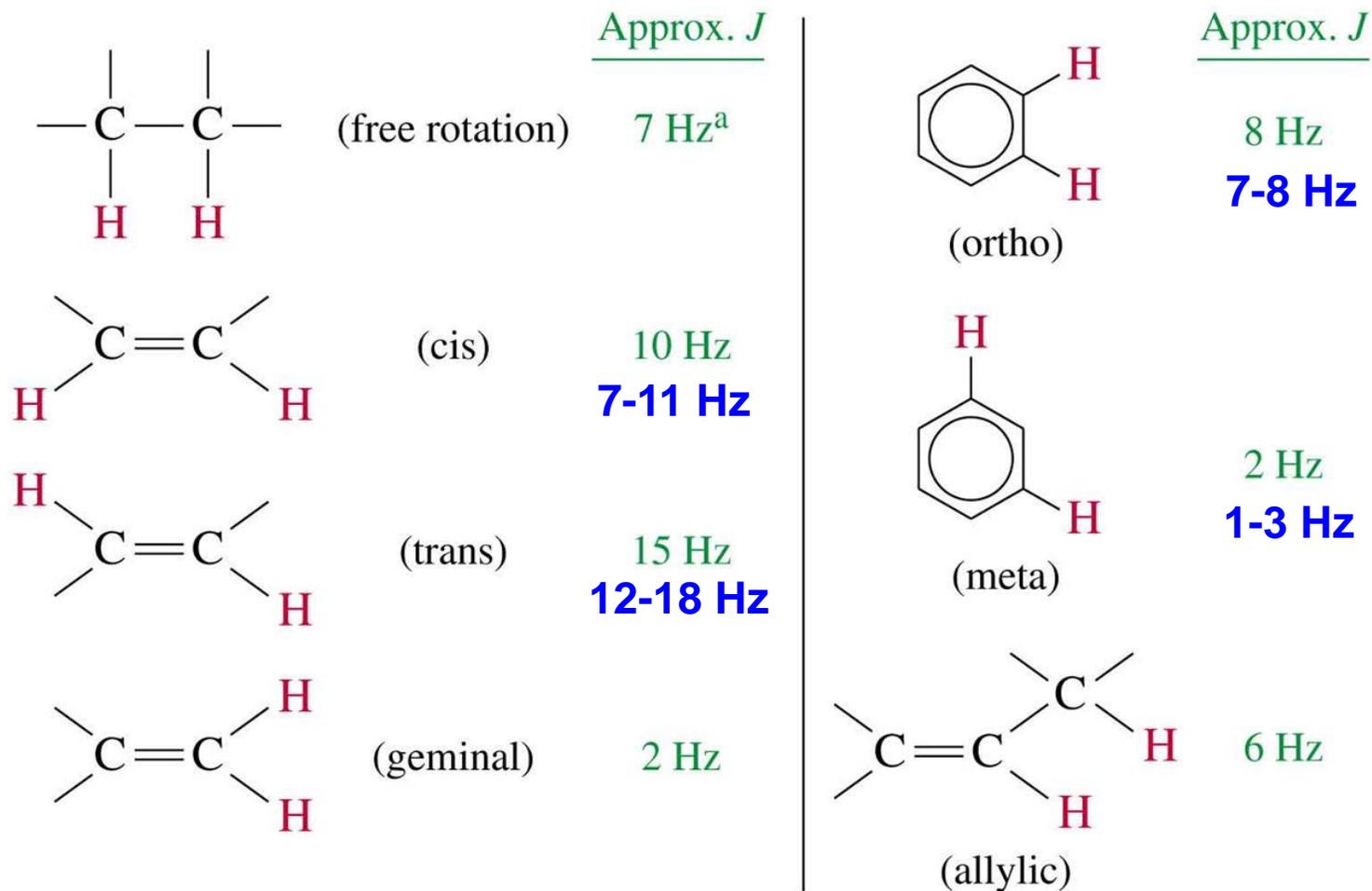


Ví dụ: Hãy cho biết sự ghép spin của các **H** trong các hợp chất sau:



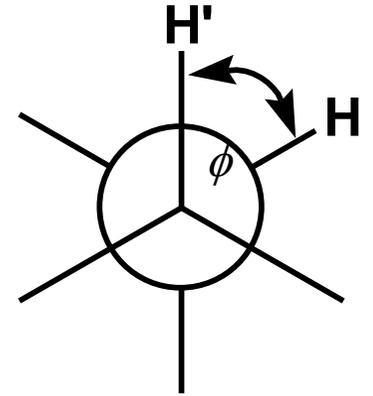
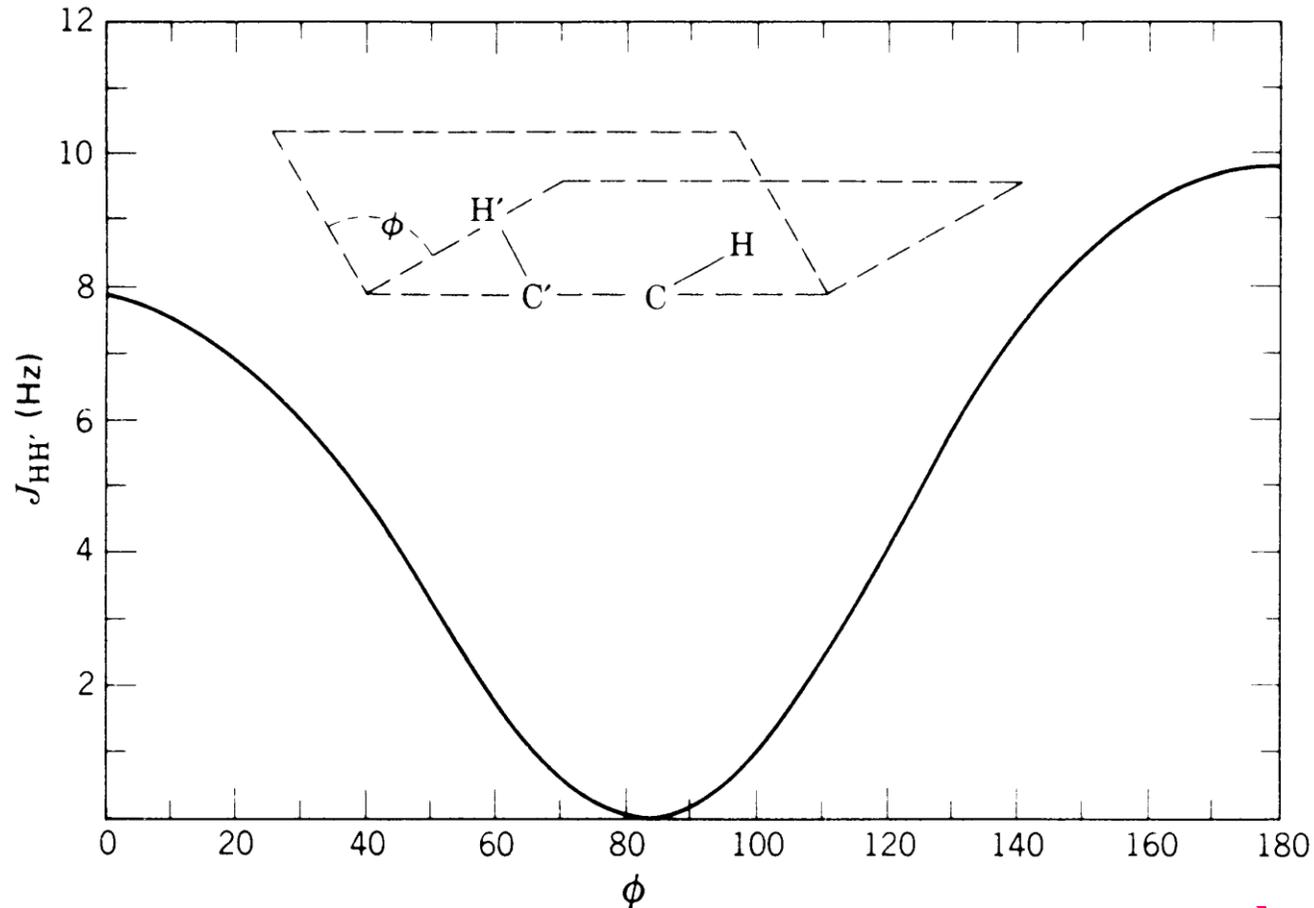
## 7. Hằng số ghép ( $J$ ) của phổ proton

- Là khoảng cách giữa các peak của một mũi đa, được tính bằng Hz.
- $J$  không phụ thuộc vào cường độ của từ trường ngoài.
- Từ  $J$  sẽ tìm được 2 loại proton ghép với nhau

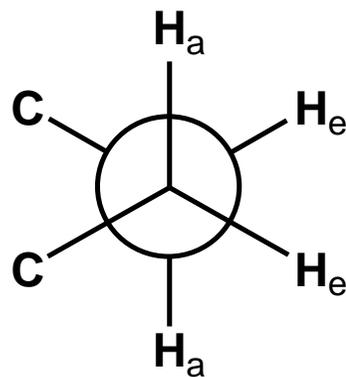
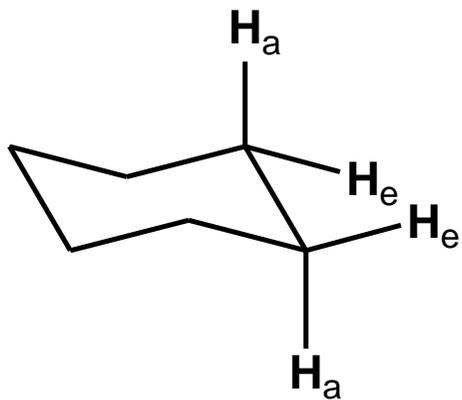


# Độ lớn của hằng số ghép

$^3J, \text{H-C-C-H}$

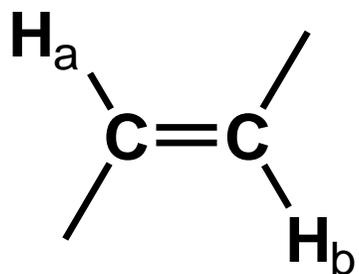


Đường cong **Karplus** cho hai proton nằm trên hai carbon kế cận (vicinal proton)

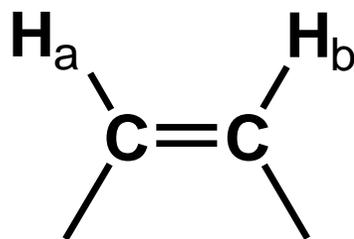


$J_{aa} \sim 9-13 \text{ Hz}$

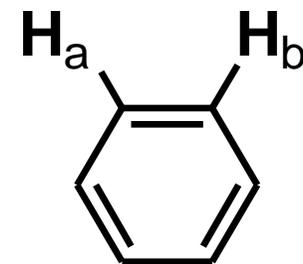
$J_{ae}$  và  $J_{ee} \sim 2-5 \text{ Hz}$



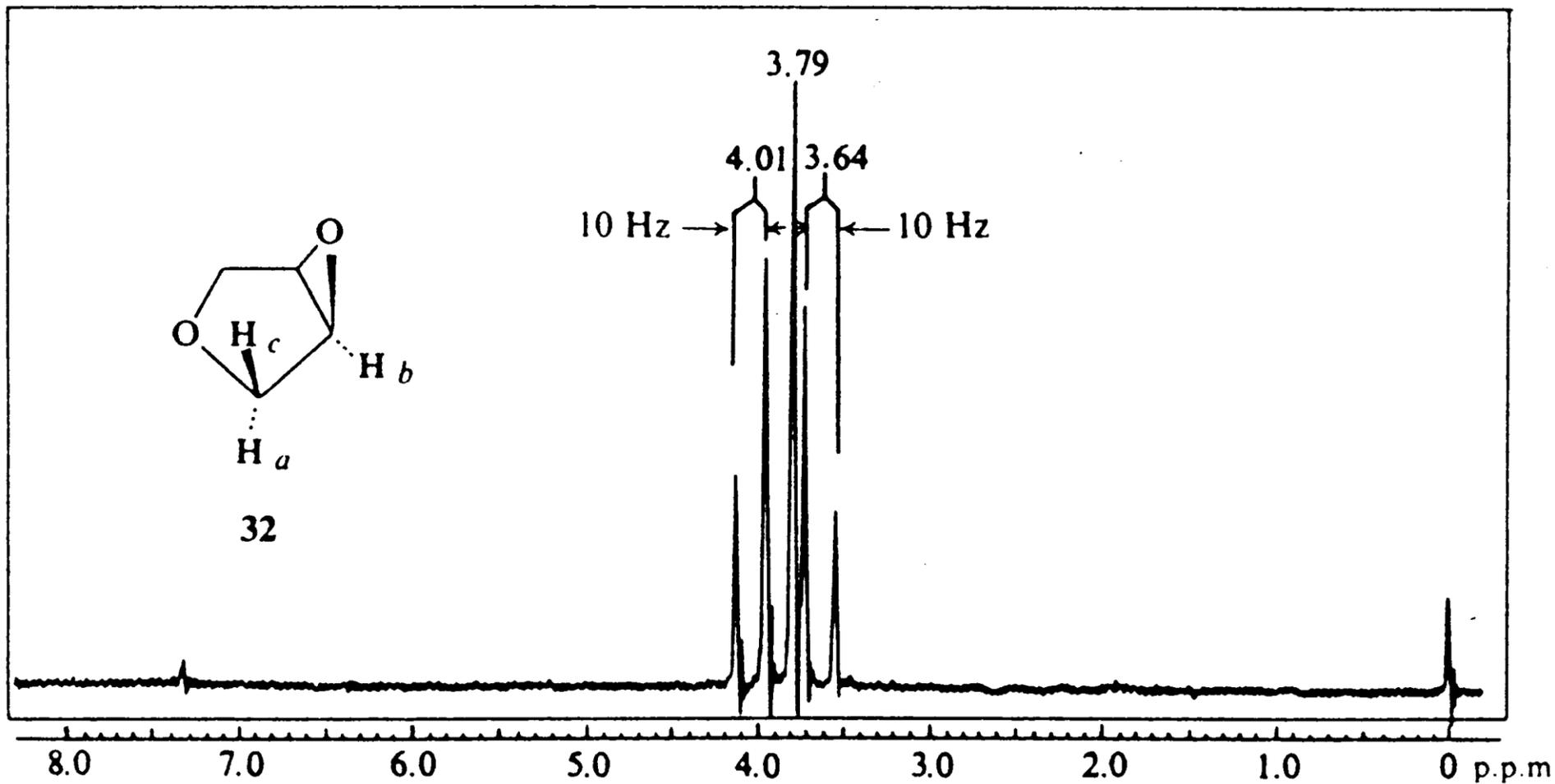
$J_{ab} (\textit{trans}) \sim 12-18 \text{ Hz}$



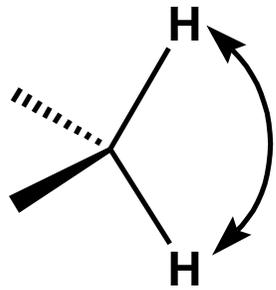
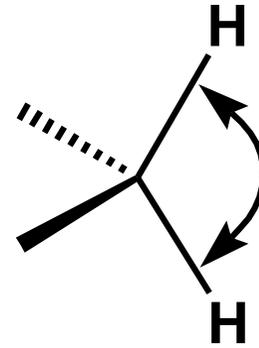
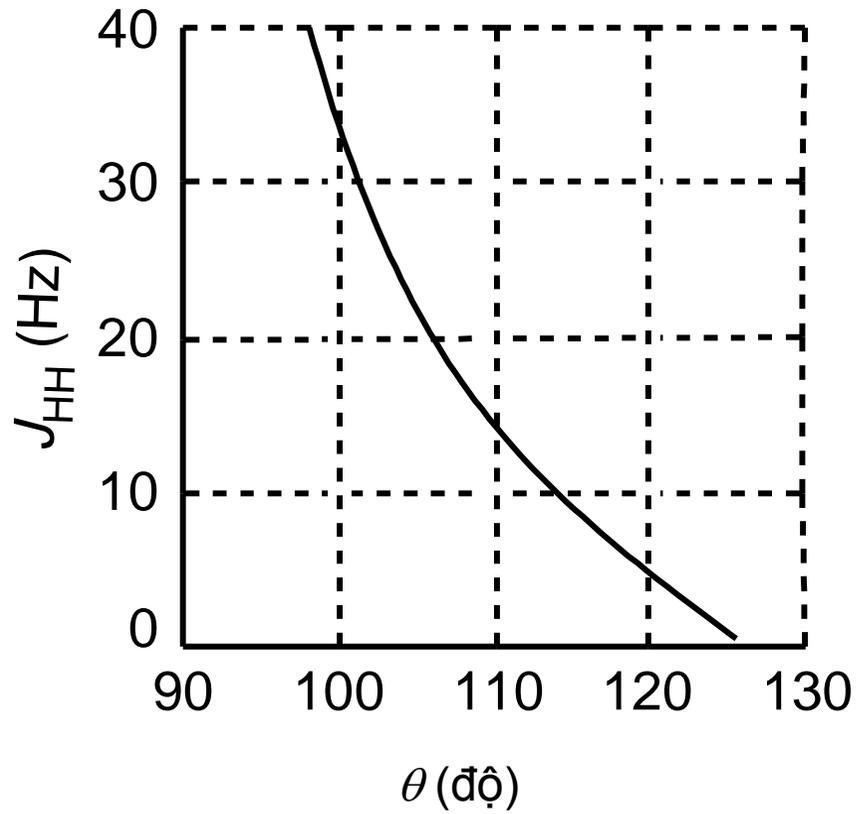
$J_{ab} (\textit{cis}) \sim 7-11 \text{ Hz}$



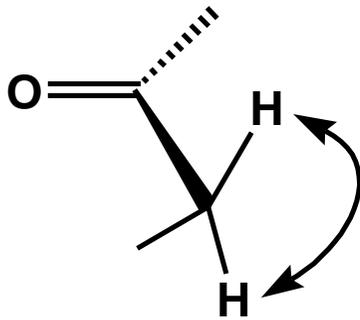
$J_{ab} (\textit{ortho}) \sim 7-8 \text{ Hz}$



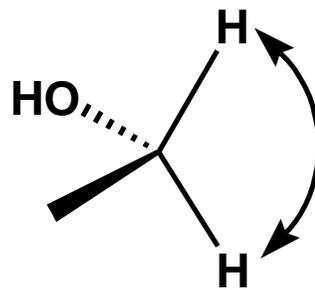
# $^2J, \text{H-C-H}$



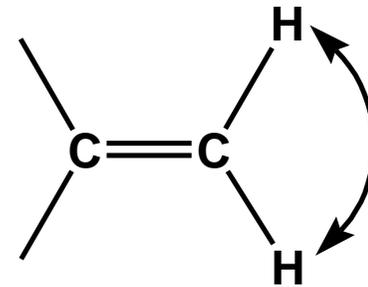
$J = -12 \text{ Hz}$



$J = -15 \text{ Hz}$

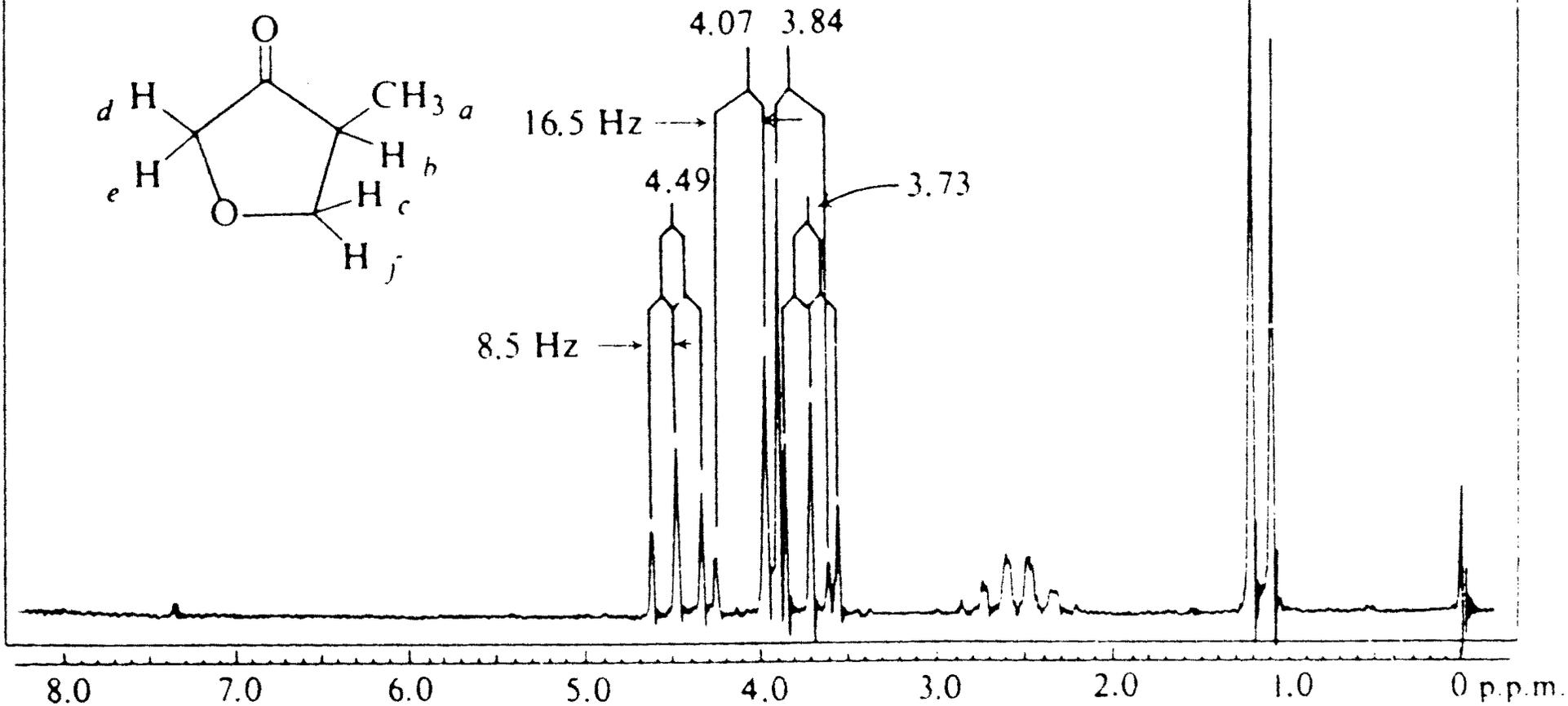
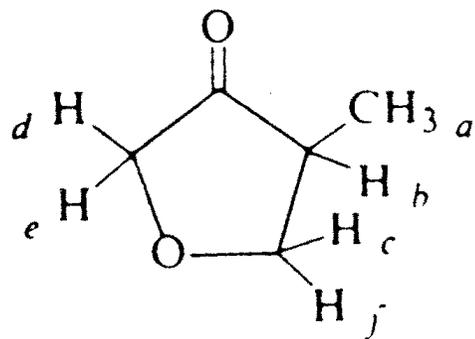


$J = -11 \text{ Hz}$

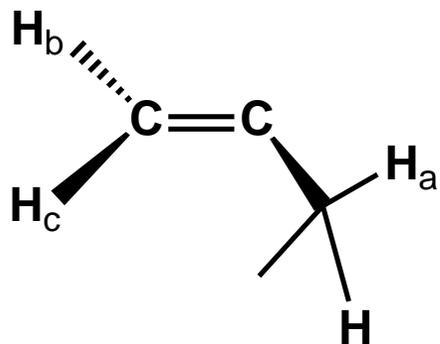


$J = -2.5 \text{ Hz}$

# 2-Methyl-4-oxacyclopentanon

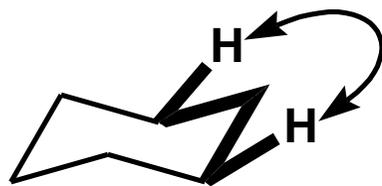


# $^4J$ , $^5J$ : ghép xa (long-range coupling)

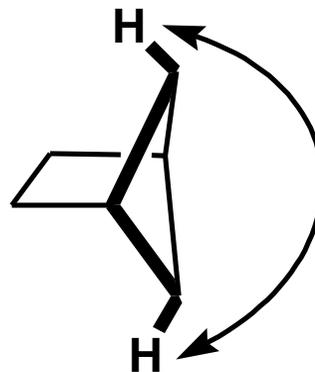


$$^4J_{ab} = -3.5 \text{ Hz}$$

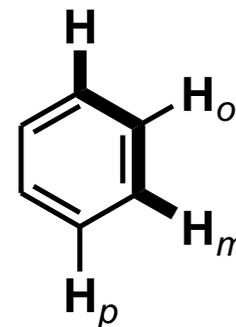
$$^4J_{ac} = -3.0 \text{ Hz}$$



$$^4J = 1-2 \text{ Hz}$$



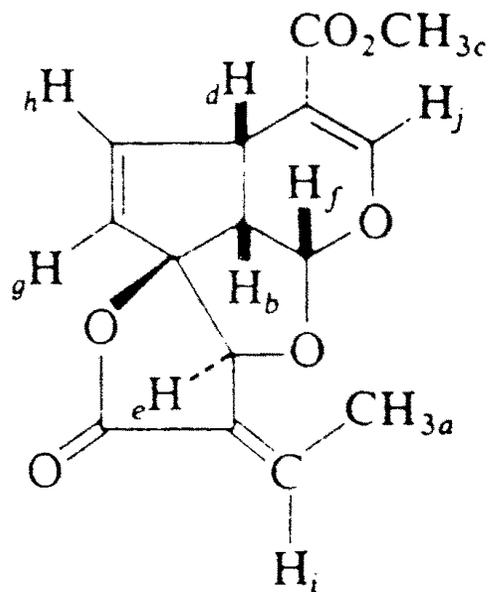
$$^4J = 7-8 \text{ Hz}$$



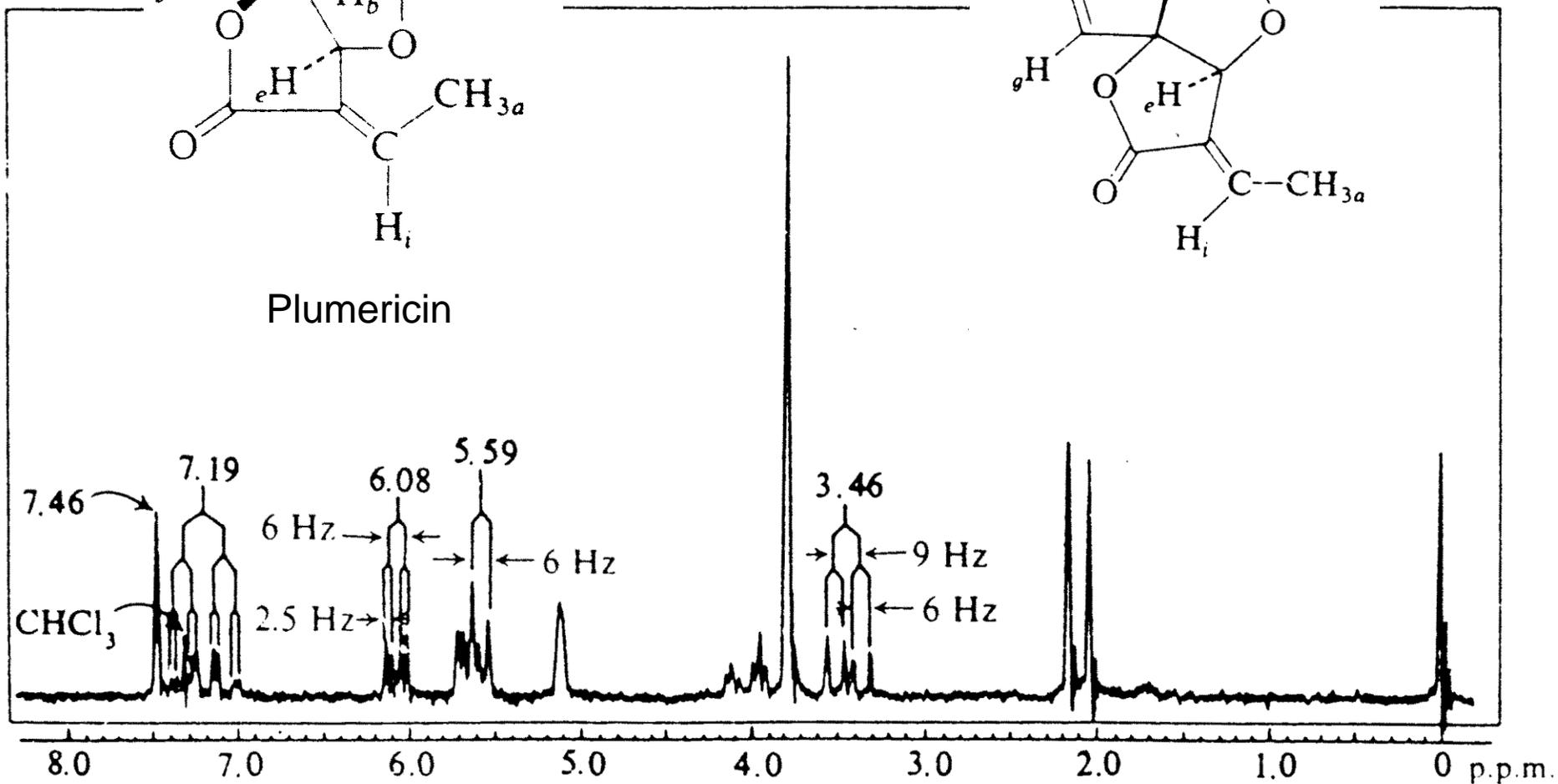
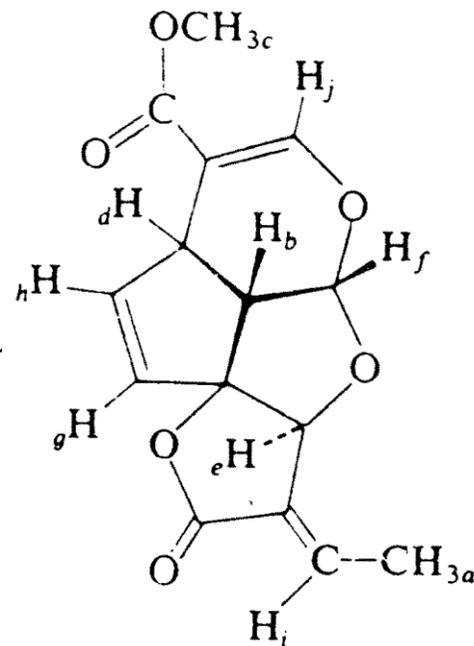
$$^3J_o = \sim 8 \text{ Hz}$$

$$^4J_m = 1-3 \text{ Hz}$$

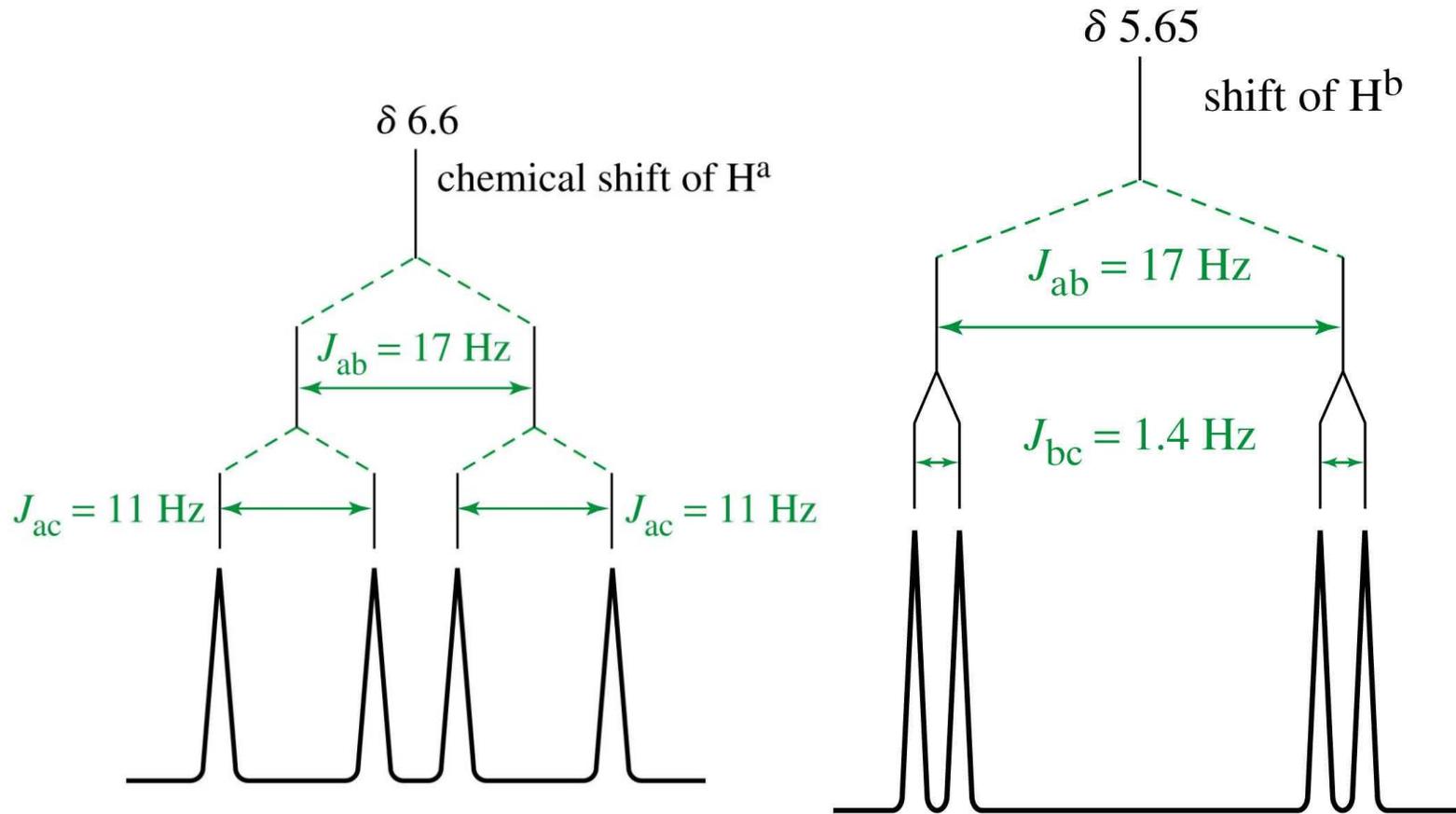
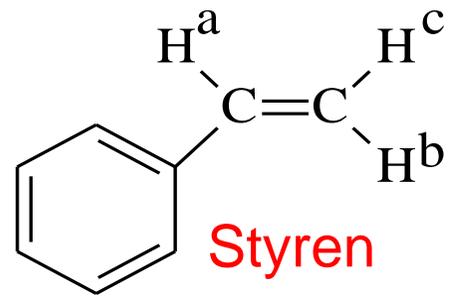
$$^5J_p = 0-1 \text{ Hz}$$



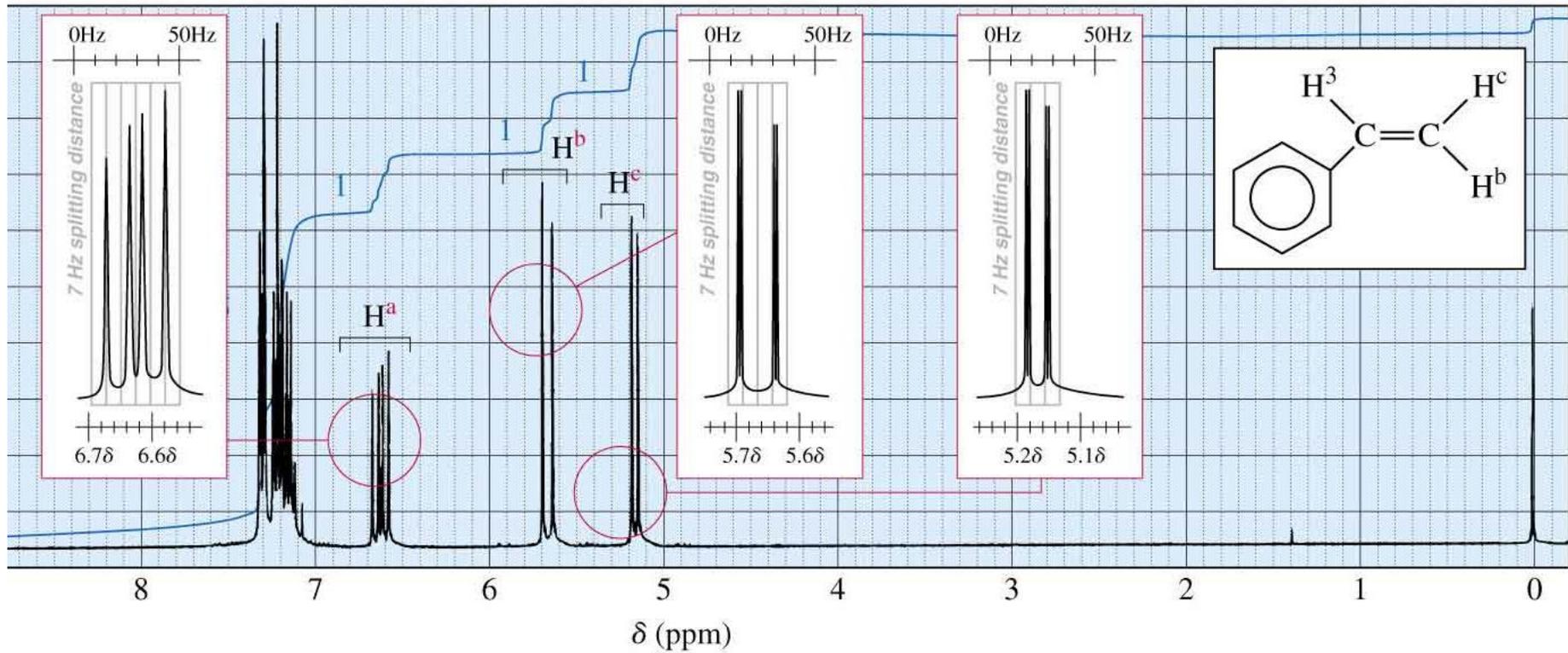
Plumericin

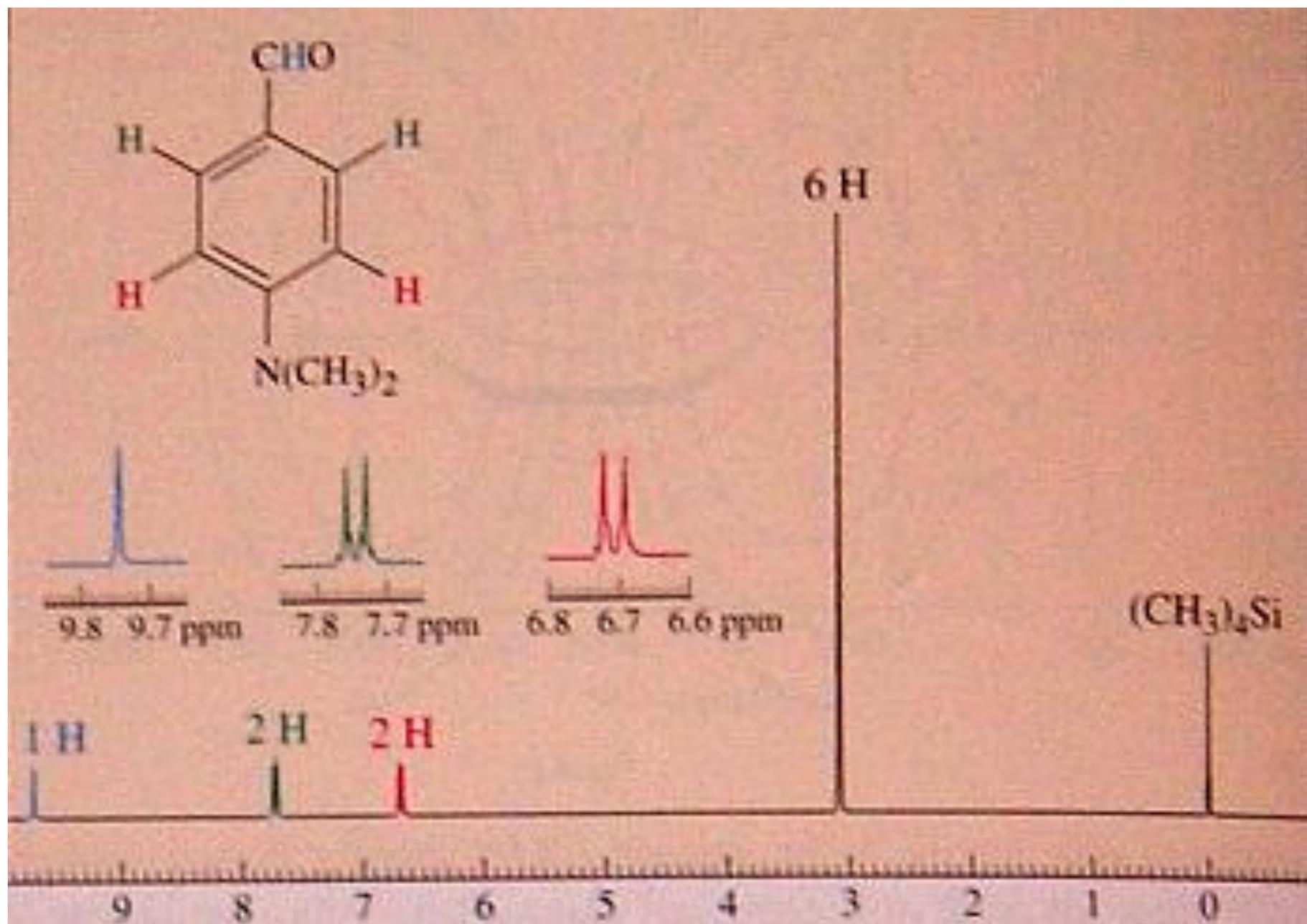


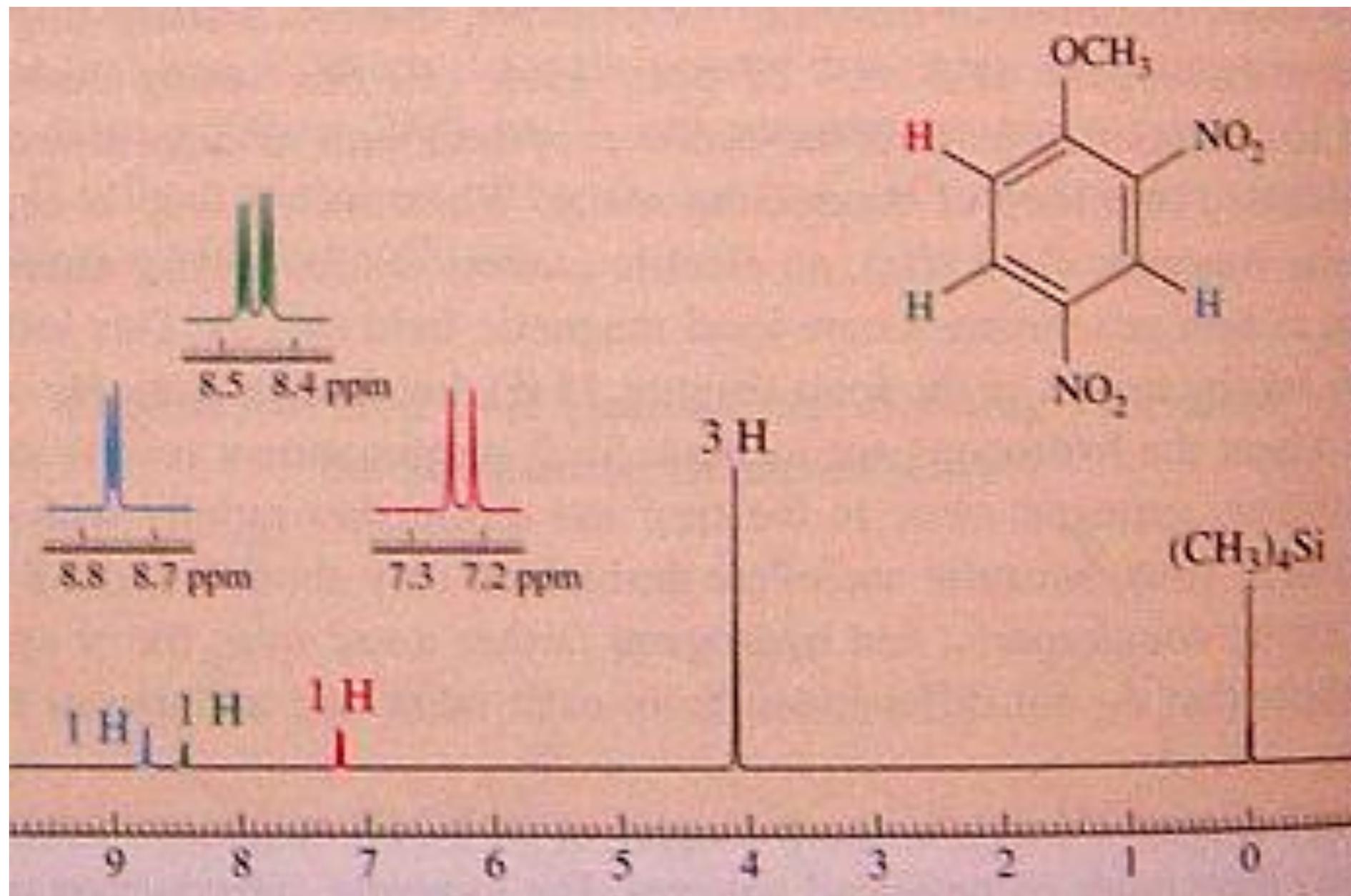
# Sự ghép spin phức tạp



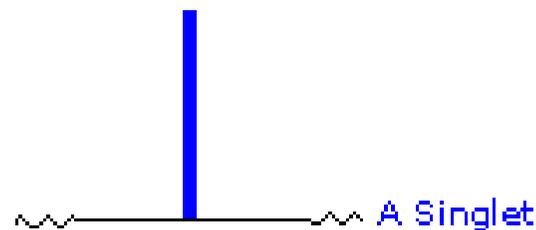
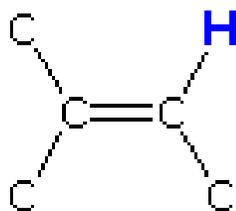
# Phổ $^1\text{H-NMR}$ của styren



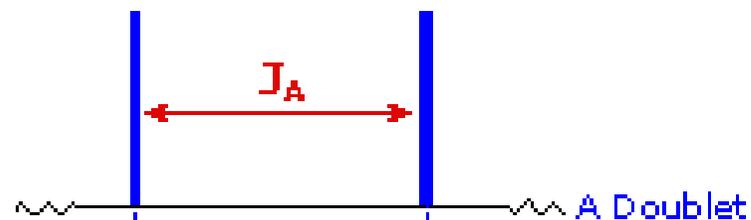
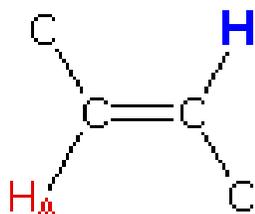




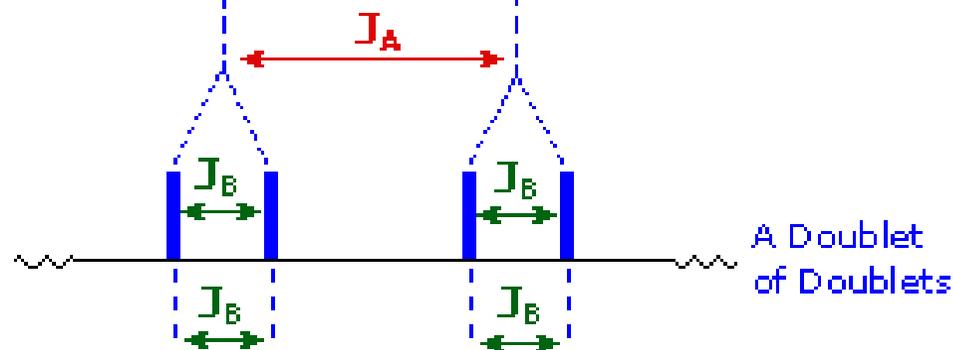
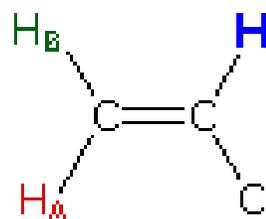
No Coupled  
Hydrogens



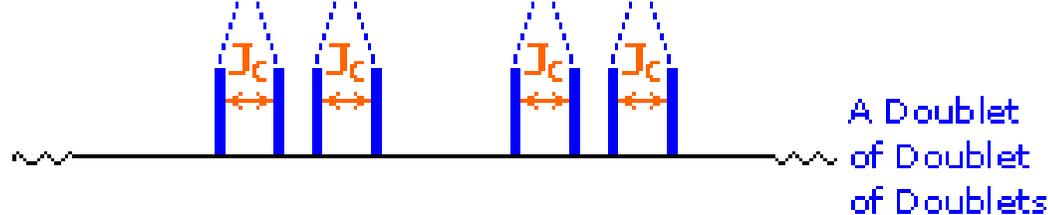
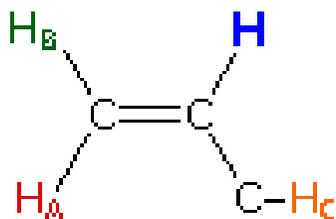
One Coupled  
Hydrogen



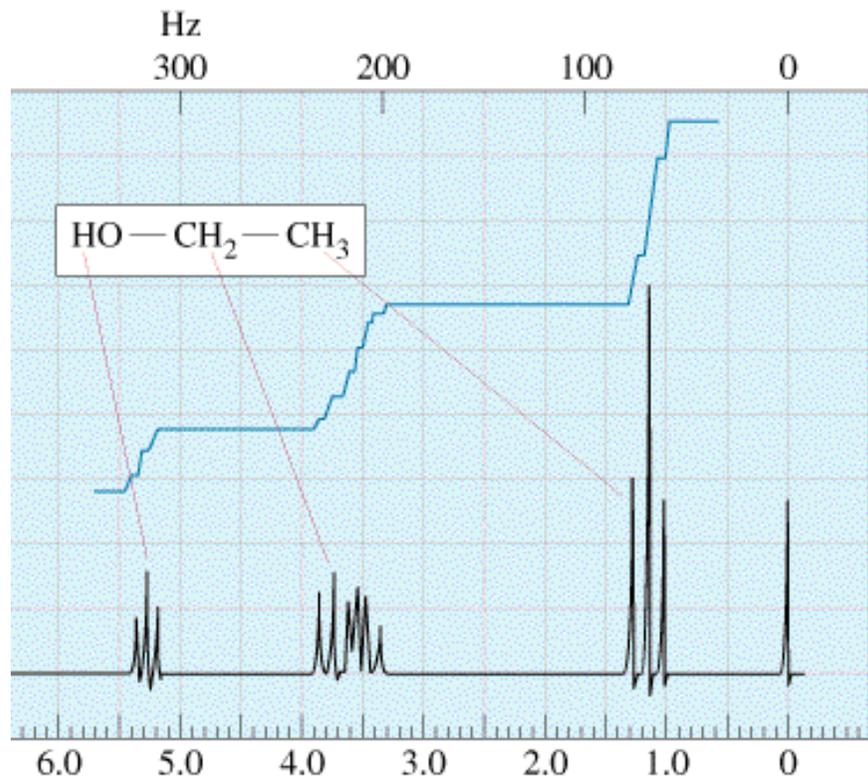
Two Coupled  
Hydrogens



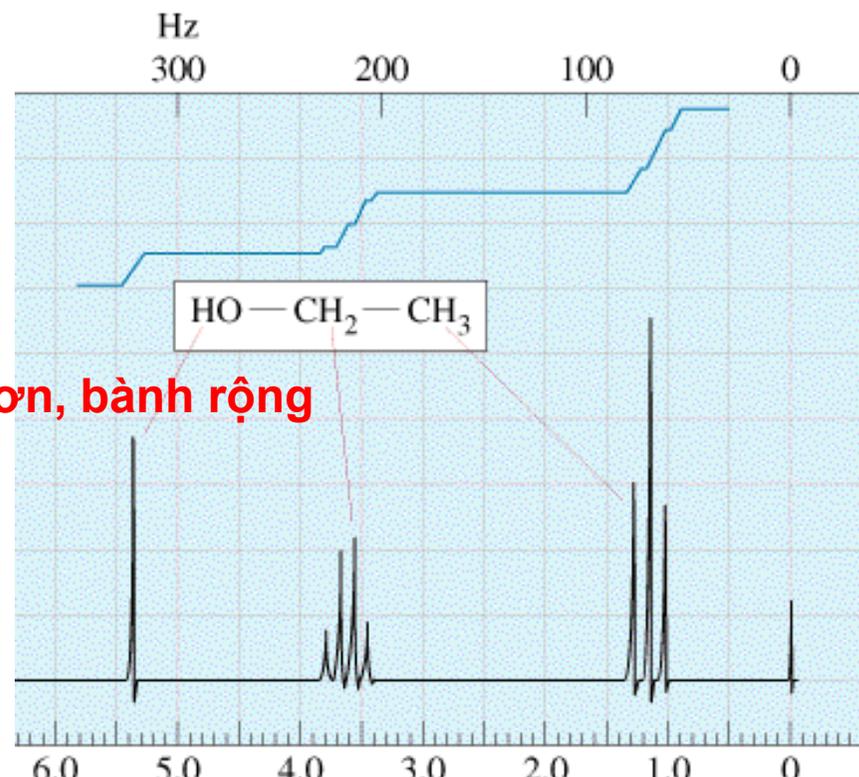
Three Coupled  
Hydrogens



# ❖ Phổ $^1\text{H-NMR}$ của OH (alcol)



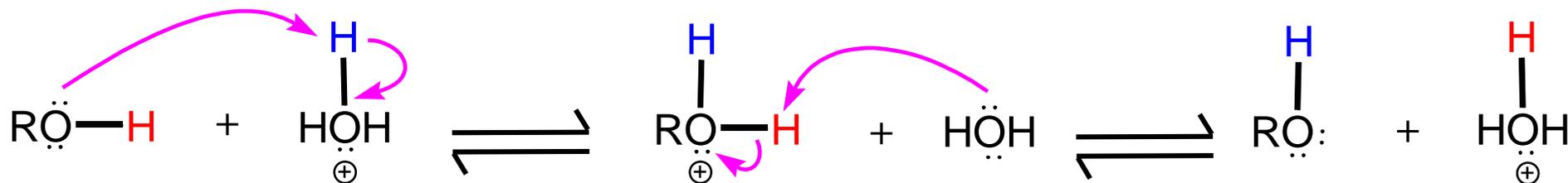
OH của etanol tinh khiết sẽ bị chẻ mũ



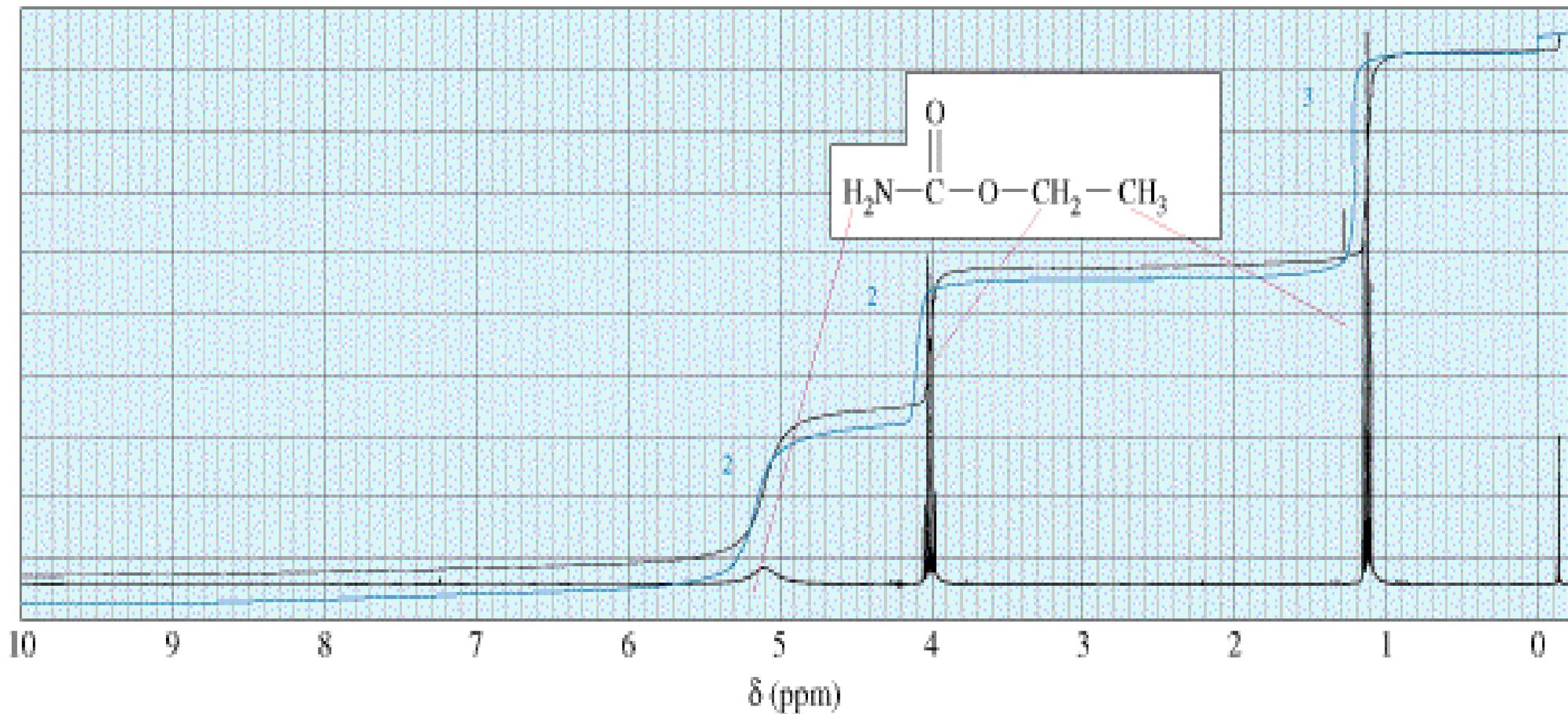
Mũi đơn, bành rộng

OH của etanol khi có mặt acid/ baz sẽ không bị chẻ mũ

Cơ chế trao đổi proton:



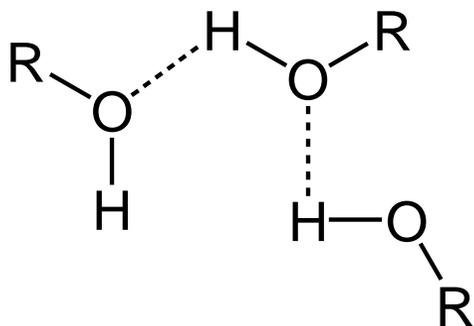
## ❖ Phổ $^1\text{H-NMR}$ của N-H



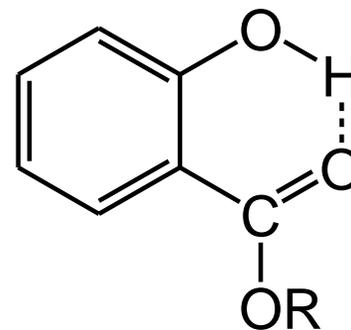
Mũi cộng hưởng của H-N bành rộng

Các hợp chất có OH, NH tạo liên kết hydrogen:  $\delta$  của OH, NH tăng

- Liên kết hydrogen liên phân tử:  $\delta$  của OH, NH giảm khi pha loãng dd
- Liên kết hydrogen nội phân tử:  $\delta$  của OH, NH ít thay đổi khi pha loãng dd



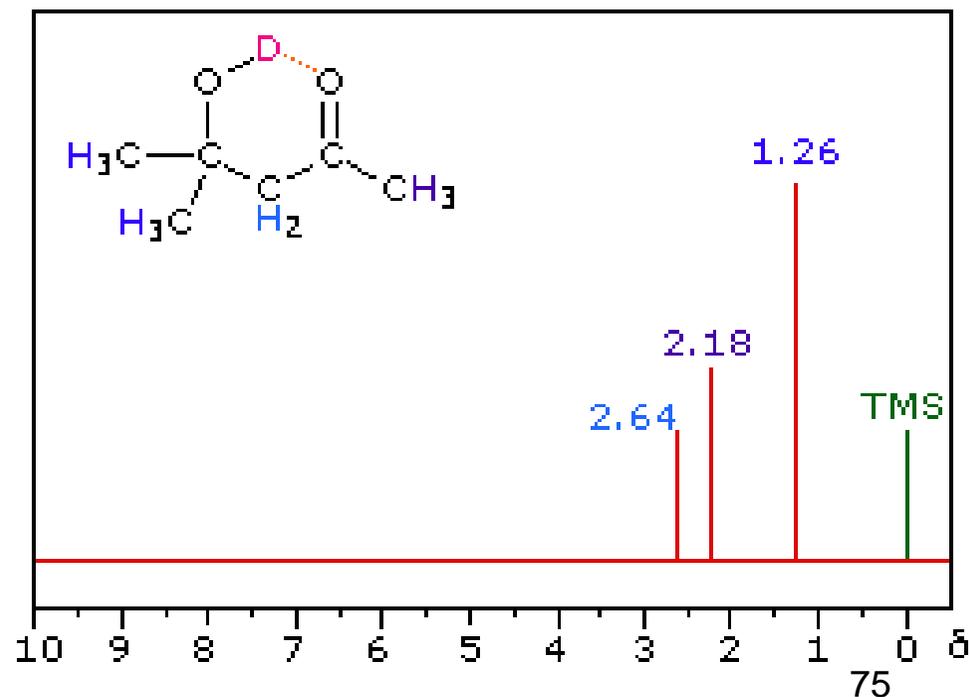
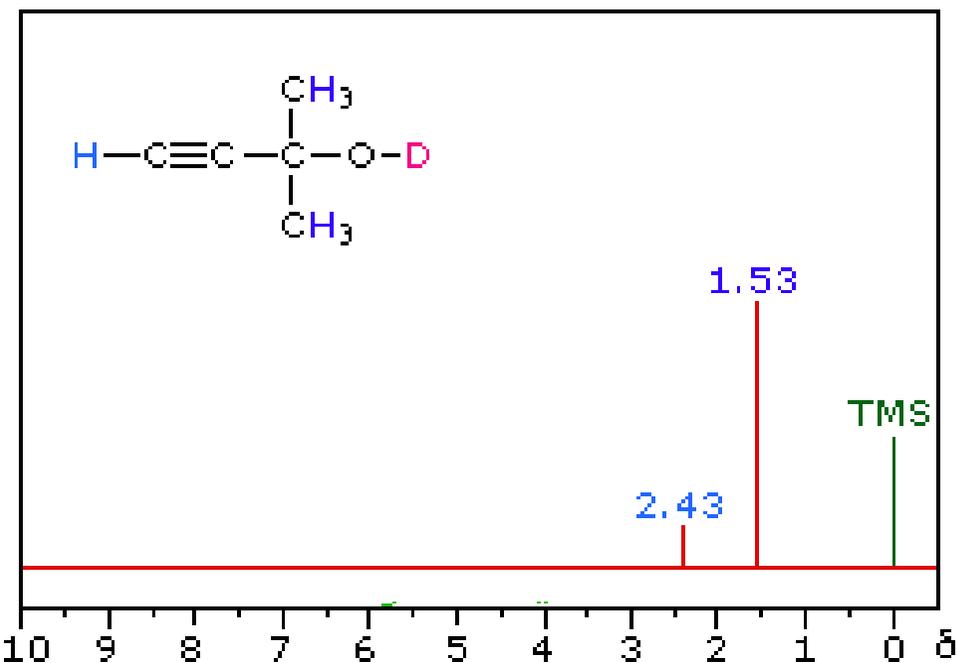
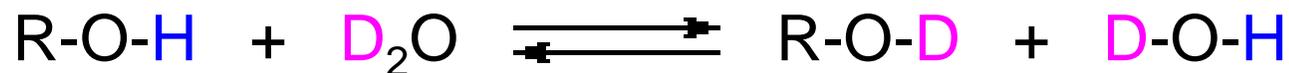
Liên kết hydrogen liên phân tử



Liên kết hydrogen nội phân tử

## ❖ Cách nhận biết mũ H-O/H-N

- ✓  $\delta$  phụ thuộc vào nồng độ và dung môi
- ✓ Thêm một ít  $D_2O$  vào, nếu là mũ của HO/ HN sẽ biến mất hoặc giảm cường độ



# CÁC THÔNG TIN ĐỂ GIẢI CẤU TRÚC TỪ PHỔ PROTON

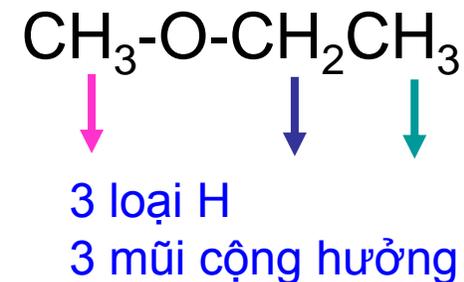
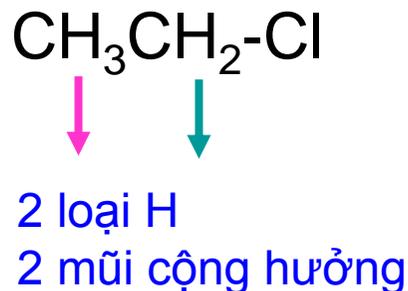
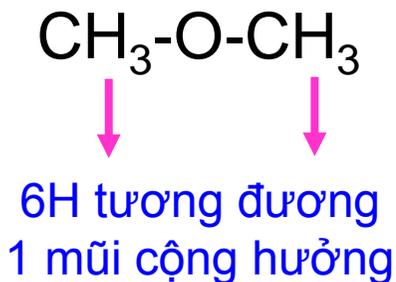
- Số mũ cộng hưởng
- Vị trí các mũ cộng hưởng (độ dịch chuyển hoá học)
- Cường độ mũ
- Sự ghép spin (đặc điểm mũ cộng hưởng, hằng số ghép)

## Số mũ cộng hưởng:

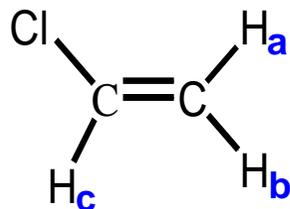
Số mũ cộng hưởng = số loại proton có trong chất khảo sát

Các H nằm trong vùng trường khác nhau sẽ cho tín hiệu khác nhau

Các H tương đương nhau sẽ có cùng tín hiệu cộng hưởng



# Cần phân biệt tương đương về mặt hoá học và từ học:

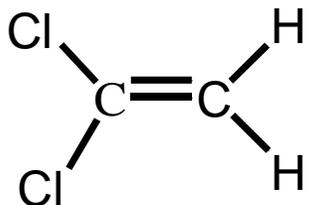


Khi xác định H tương đương  
không nên viết cấu trúc phẳng

Về mặt hoá học:  $\text{H}_a$  &  $\text{H}_b$  tương đương

Về mặt từ học :  $\text{H}_a$  &  $\text{H}_b$  không tương đương

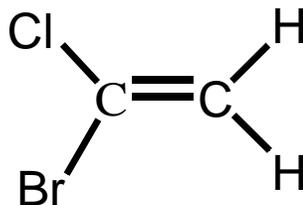
**Ví dụ:**



1,1-Dichloroethylene

1 loại H

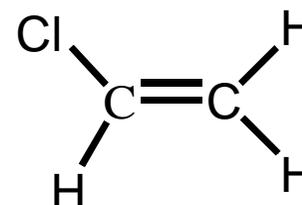
1 mũi cộng hưởng



1-Bromo-1-chloroethylene

2 loại H

2 mũi cộng hưởng

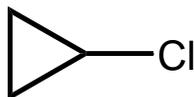


Chloroethylene

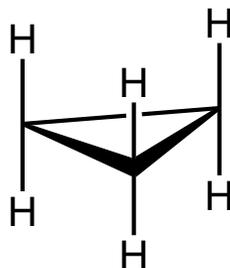
3 loại H

3 mũi cộng hưởng

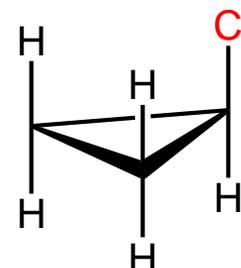
**Ví dụ:**



Khi xác định H tương đương  
không nên viết cấu trúc phẳng

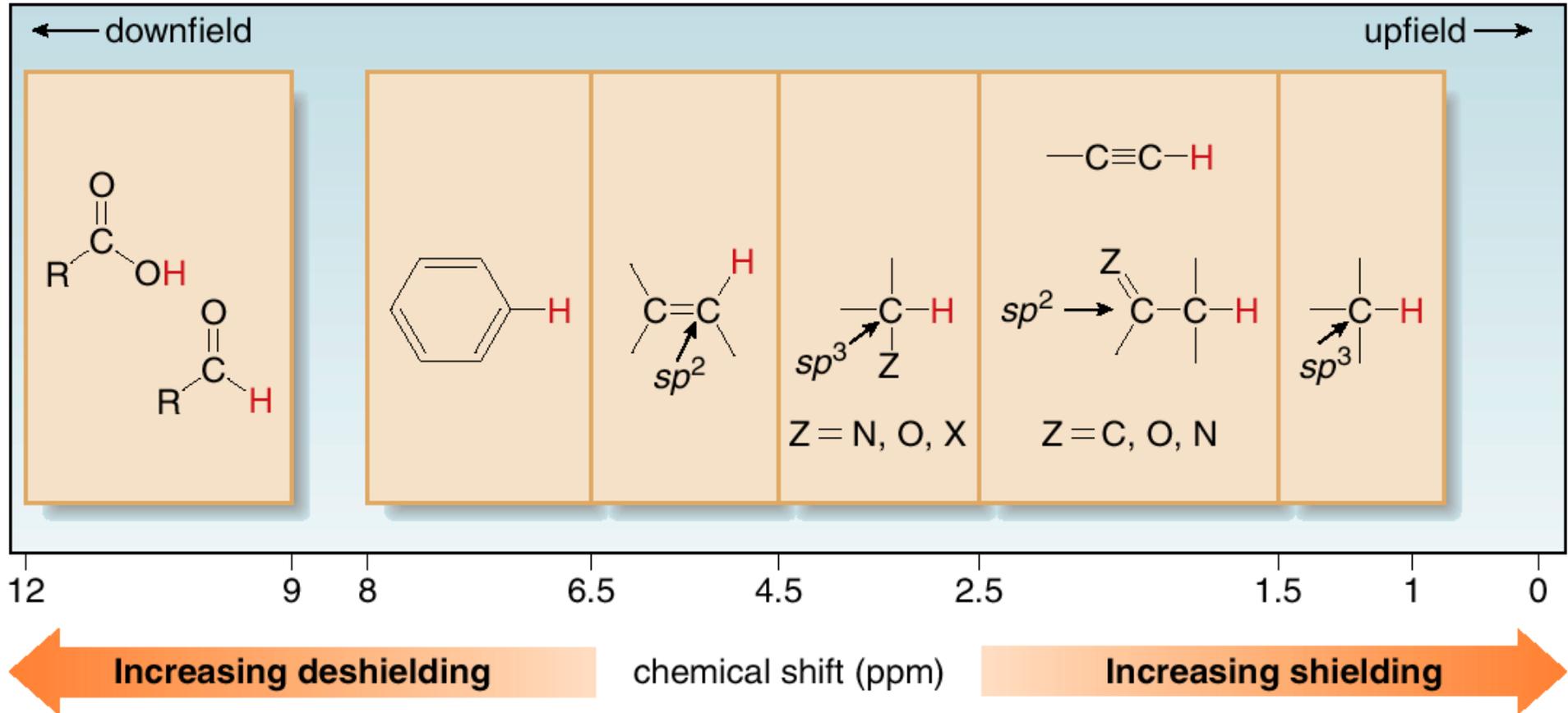


6H tương đương  
1 mũi cộng hưởng



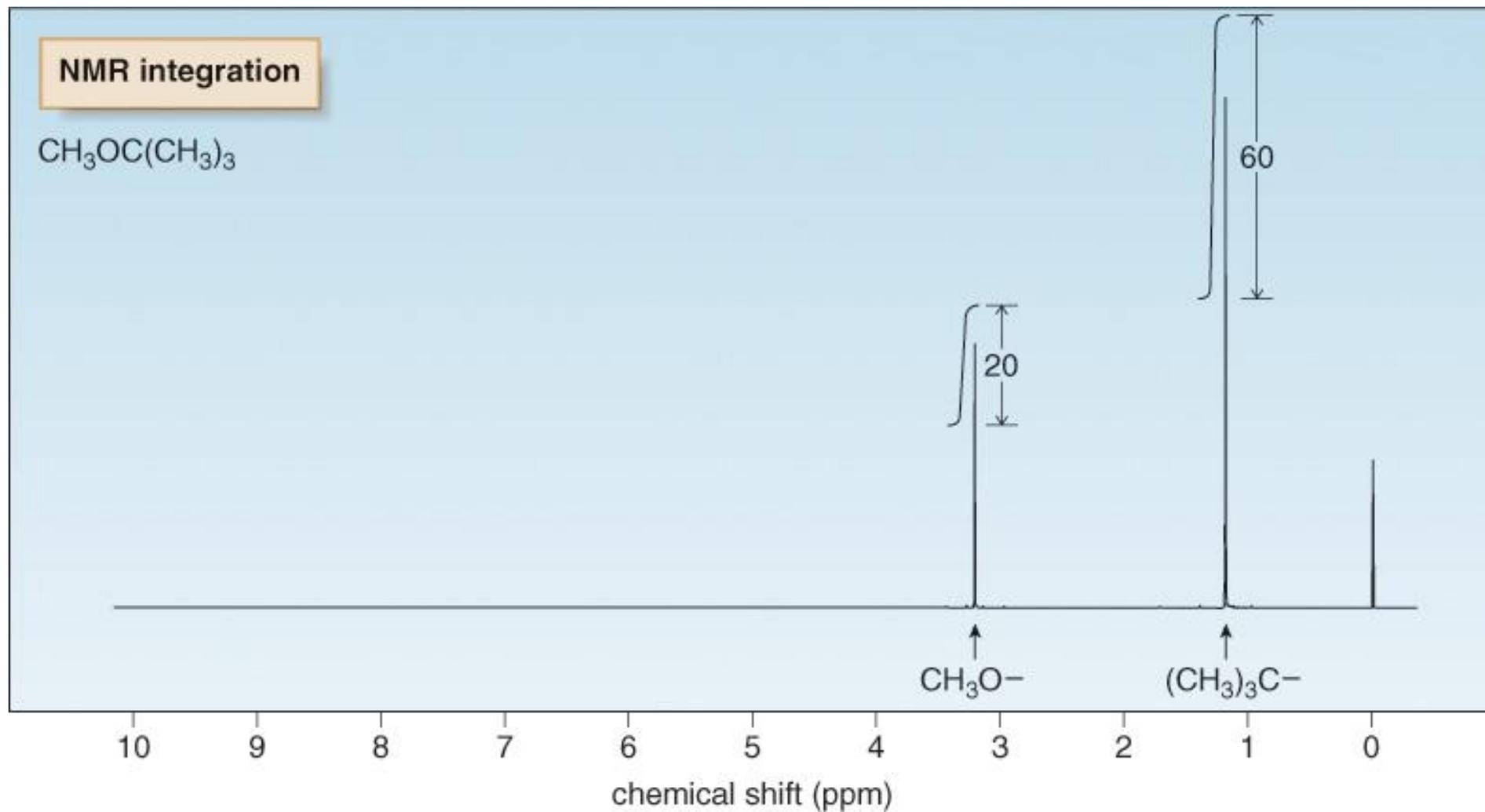
3 loại H  
3 mũi cộng hưởng

# Vị trí mũi cộng hưởng:

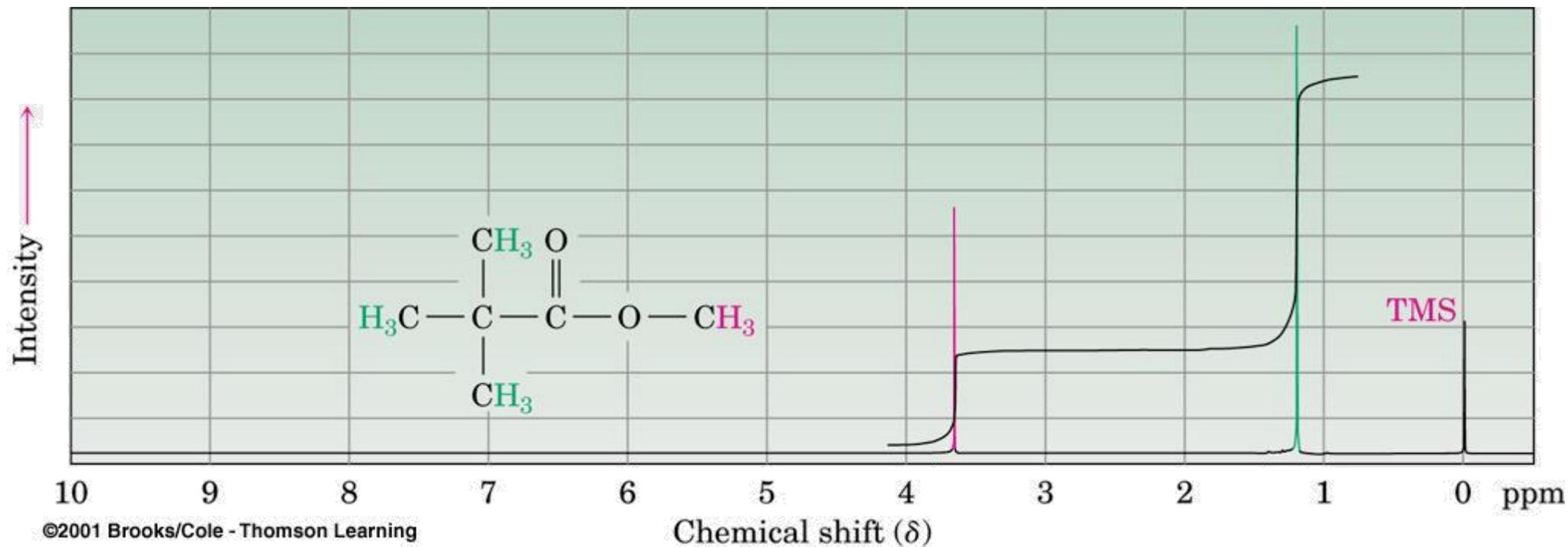


- Shielded protons absorb at lower chemical shift (to the right).
- Deshielded protons absorb at higher chemical shift (to the left).

# Cường độ mũ cộng hưởng: Tỷ lệ với số proton

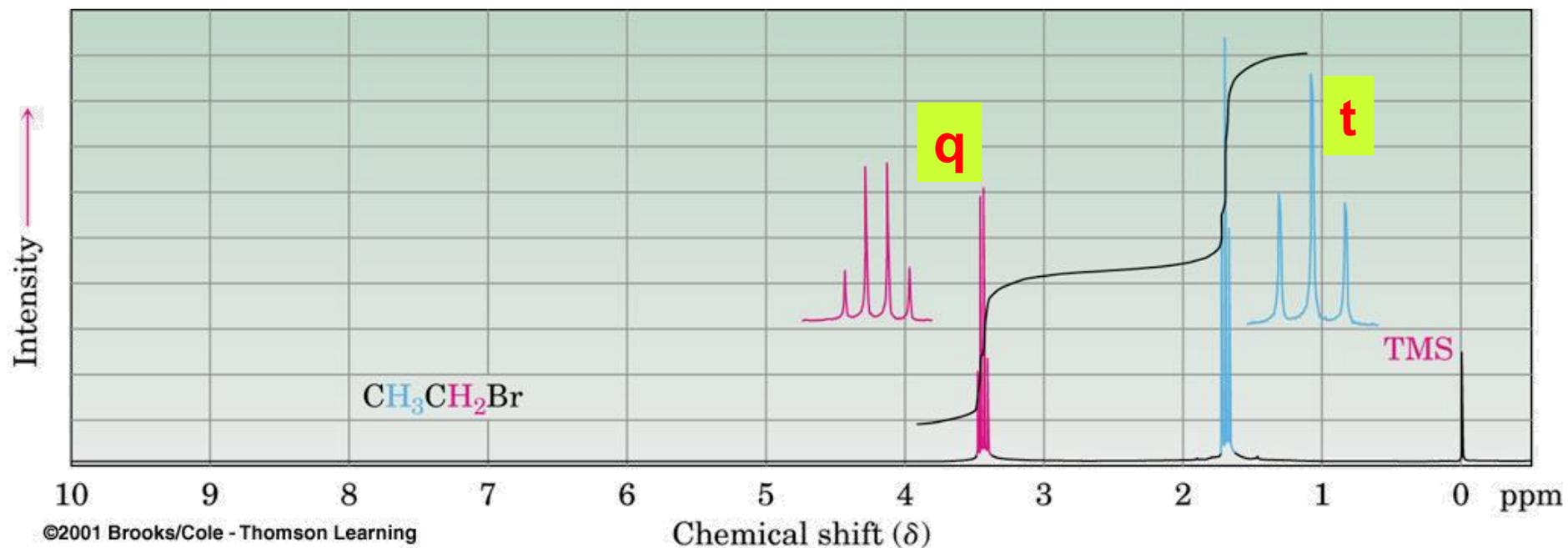


# Methyl $\alpha,\alpha$ -dimethylpropionate

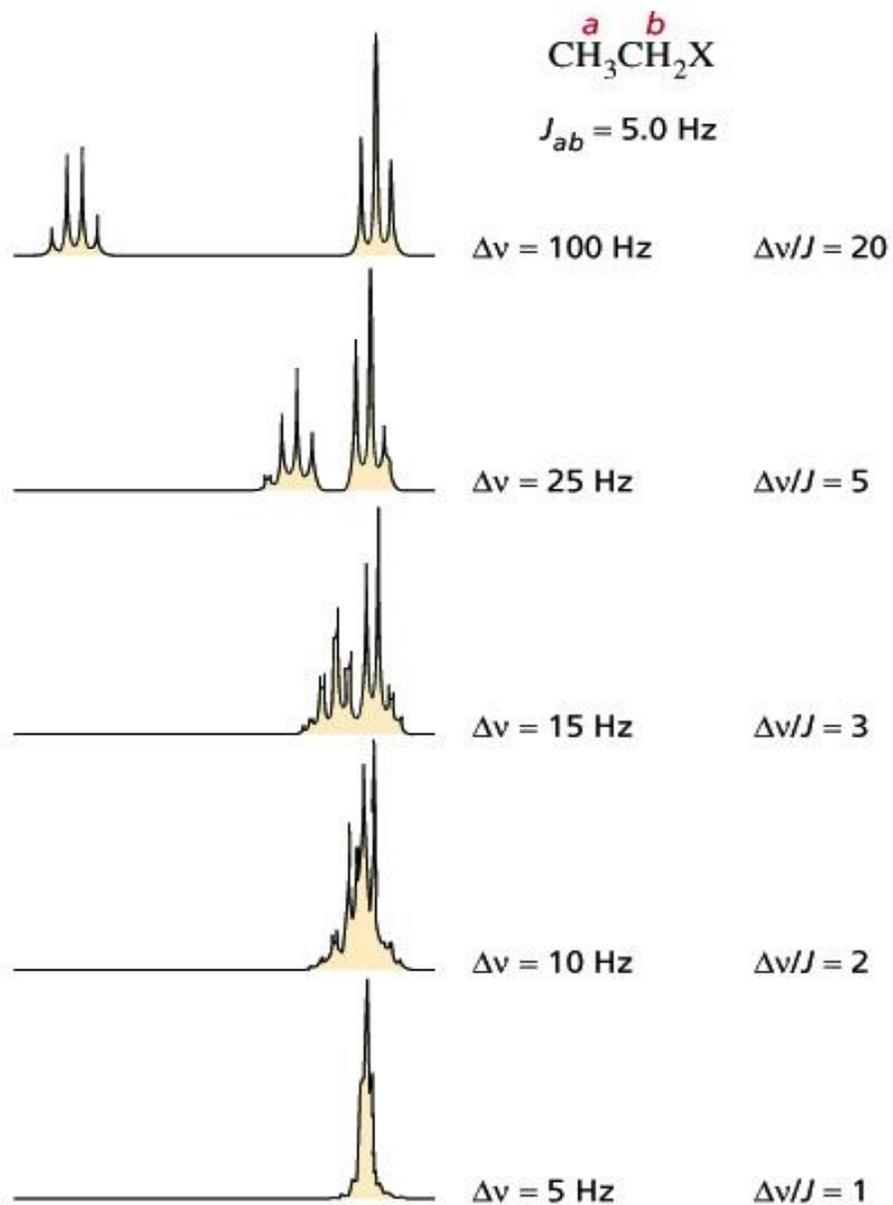


# Sự ghép spin (đặc điểm mũi, hằng số ghép):

## Ethyl bromide

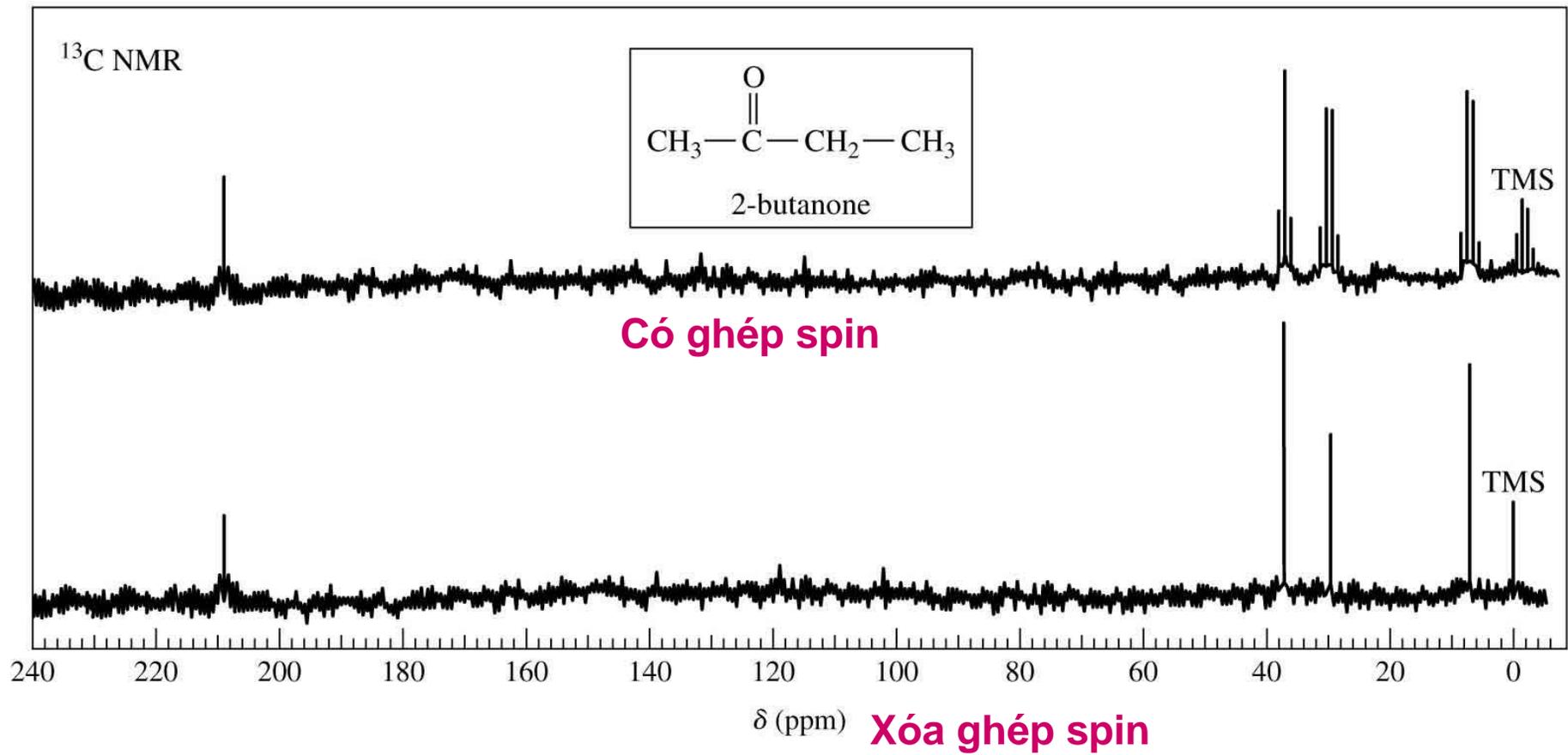


Tùy vào độ phân giải của máy mà sự ghép spin rõ hay không rõ



## 8. Phổ $^{13}\text{C}$ -NMR

- ✓ Tần số cộng hưởng của  $^{13}\text{C}$  chỉ bằng  $\frac{1}{4}$  của  $^1\text{H}$
- ✓ Cường độ peak không đặc trưng cho số C
- ✓ Cường độ mũi của C gắn với H mạnh hơn C không có H
- ✓ Sự ghép spin giữa C–C không đáng kể
- ✓ Có sự ghép spin giữa C-H nhưng rất phức tạp (N+1)
- ✓ Thông thường phổ  $^{13}\text{C}$  dùng kỹ thuật xóa ghép spin



Loại carbon      Độ dịch chuyển  
( $\delta$ ), ppm

$RCH_3$       0-35

$R_2CH_2$       15-40

$R_3CH$       25-50

$R_4C$       30-40

Loại carbon

Độ dịch chuyển  
( $\delta$ ), ppm

$RC\equiv CR$       65-90

$R_2C=CR_2$       100-150



110-175

Loại carbon      Độ dịch chuyển  
( $\delta$ ), ppm

RCH<sub>2</sub>Br      20-40

RCH<sub>2</sub>Cl      25-50

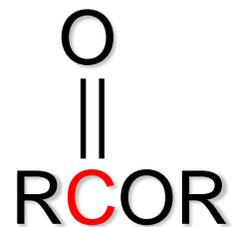
RCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>      35-50

RCH<sub>2</sub>OH      50-65

RCH<sub>2</sub>OR      50-65

Loại carbon

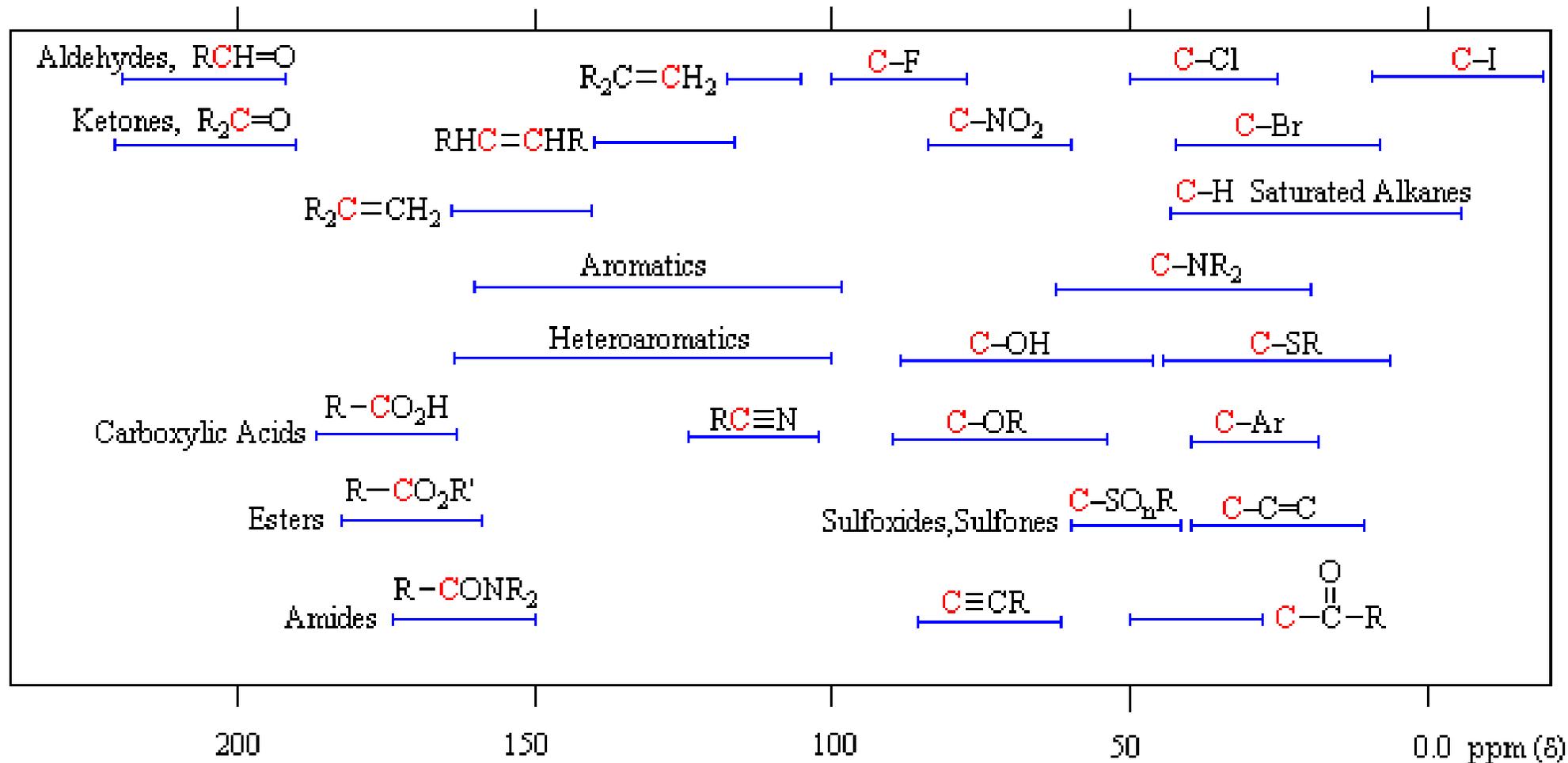
Độ dịch chuyển  
( $\delta$ ), ppm



160-185



190-220



$^1\text{H}$

$\text{ClCH}_2$

$\text{CH}_3$



10.0 9.0 8.0 7.0 6.0 5.0 4.0 3.0 2.0 1.0 0

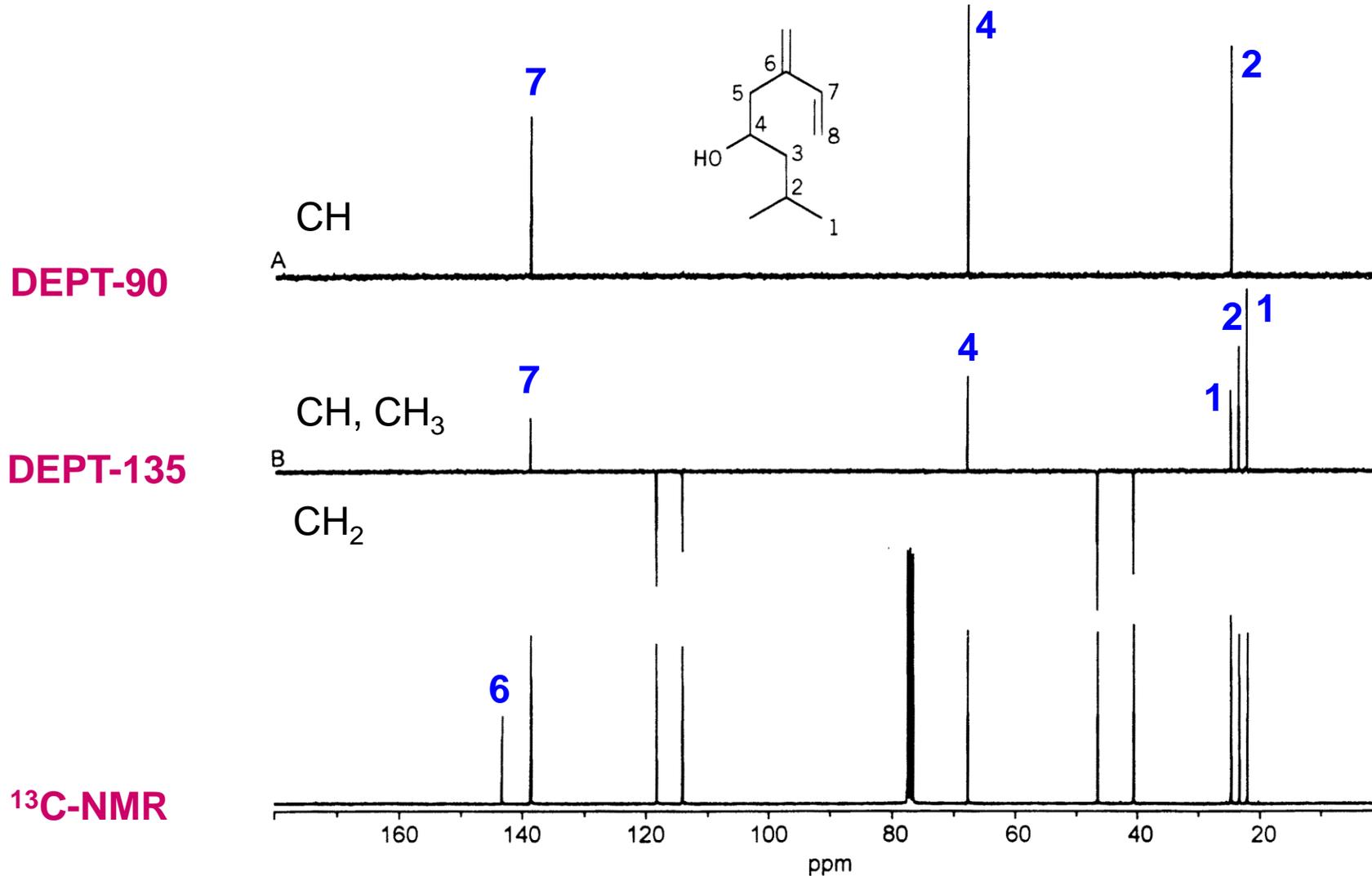
$^{13}\text{C}$

$\text{CDCl}_3$

200 180 160 140 120 100 80 60 40 20 0

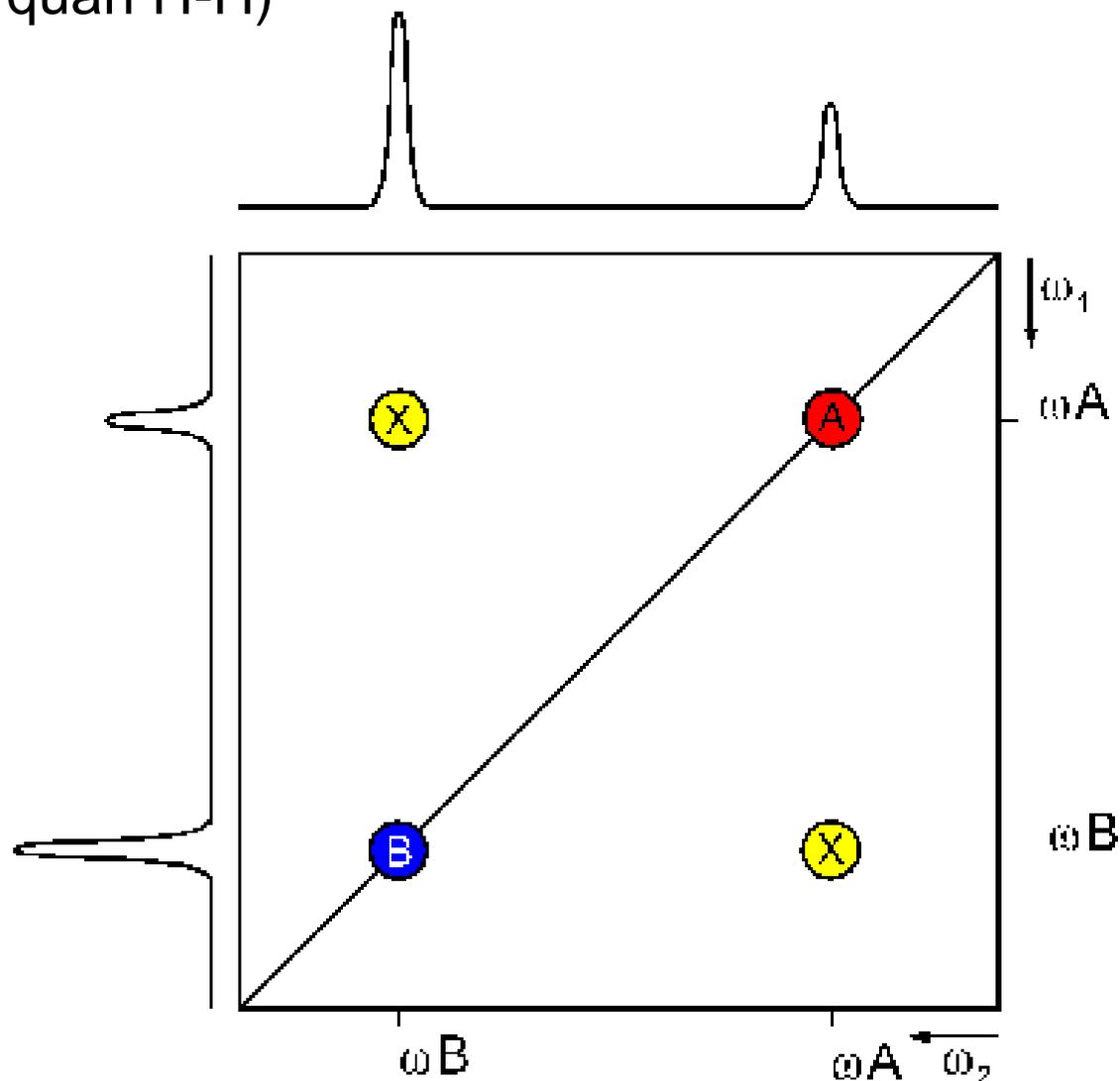
# 9. DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)

Cho phép phân biệt CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, C bậc 4

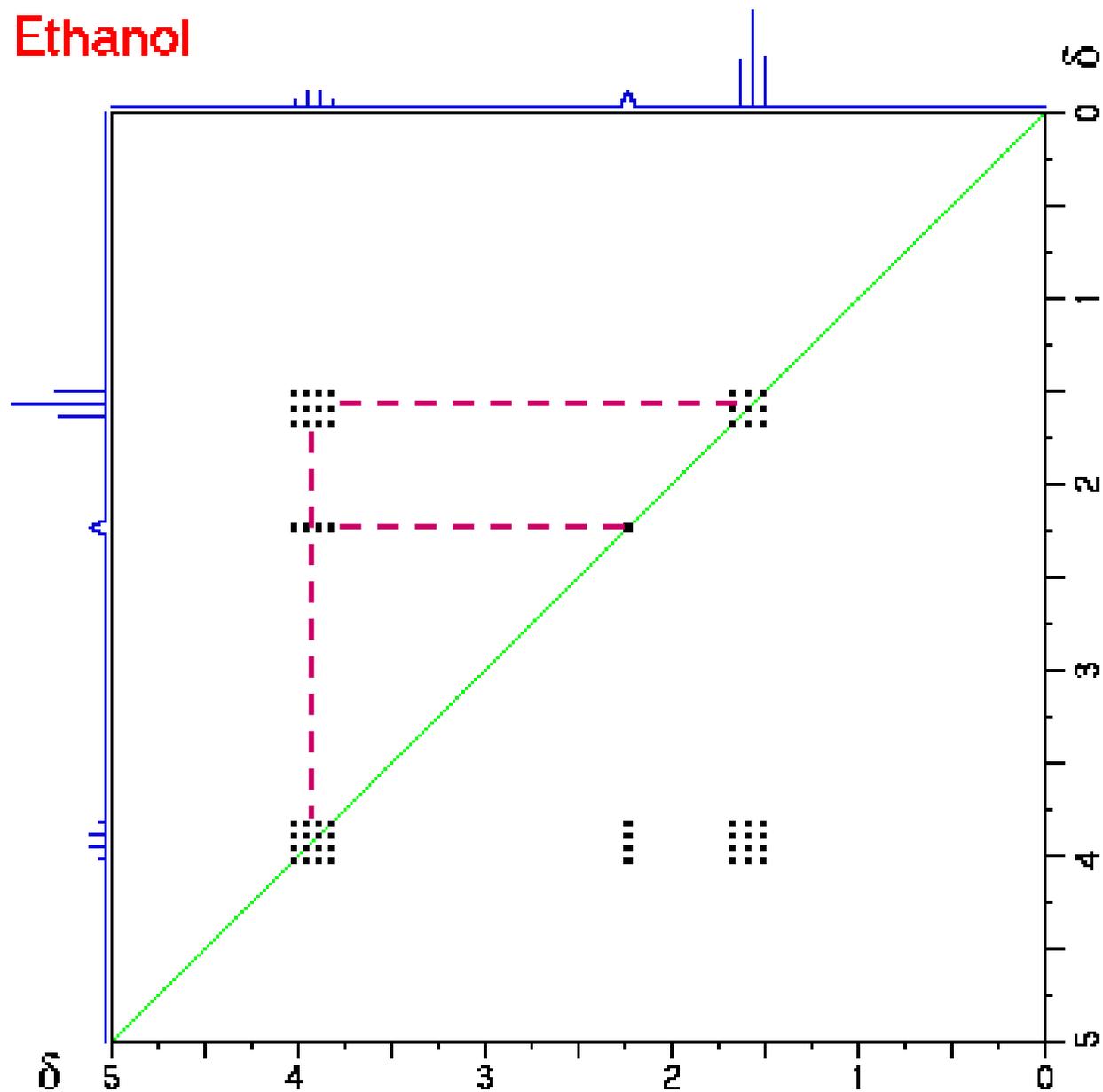


## 10. COSY (Corelation Spectroscopy)

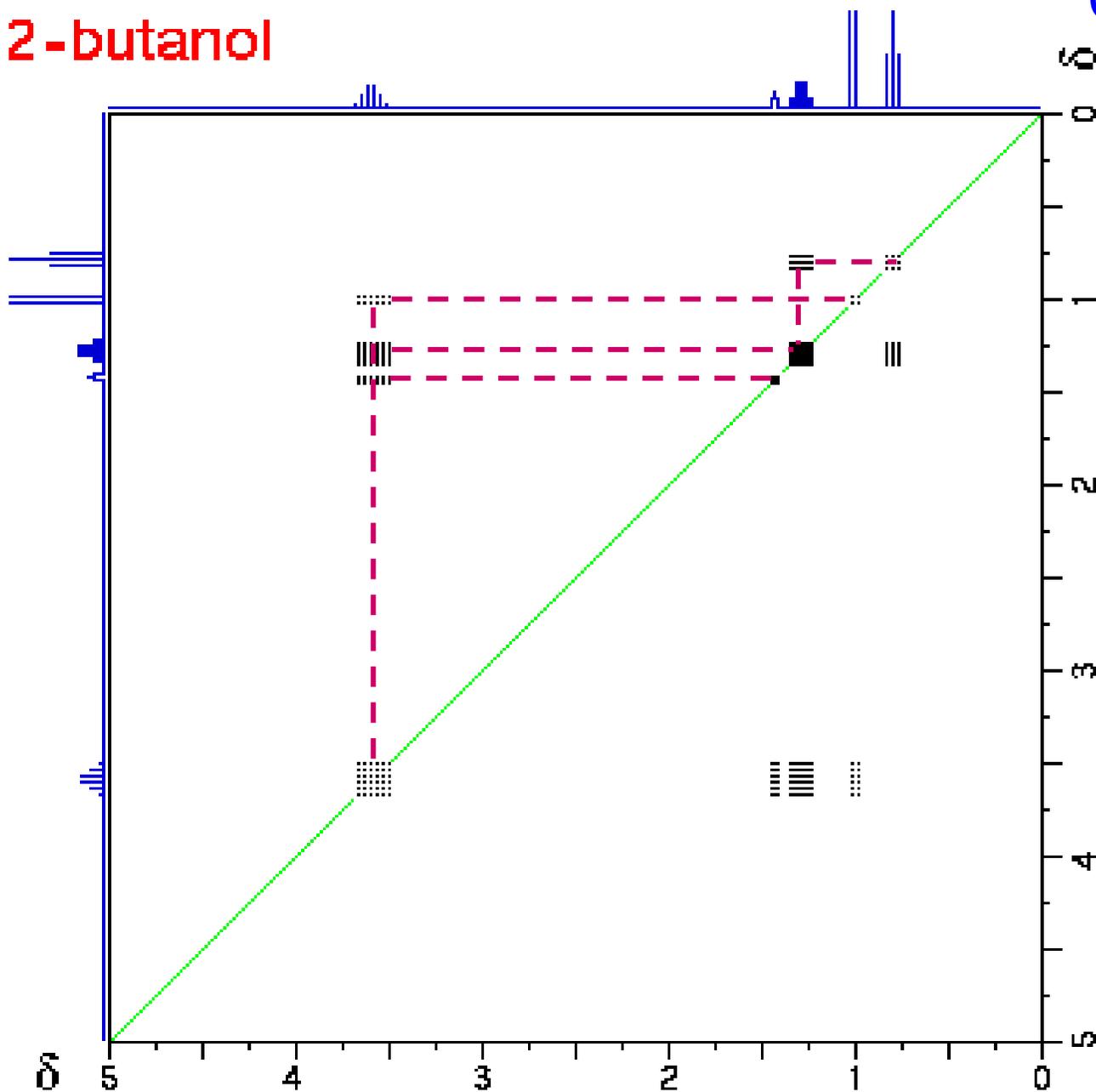
Cho phép phân biệt các H gắn trên những carbon kế cận nhau  
(mối tương quan H-H)



Ethanol



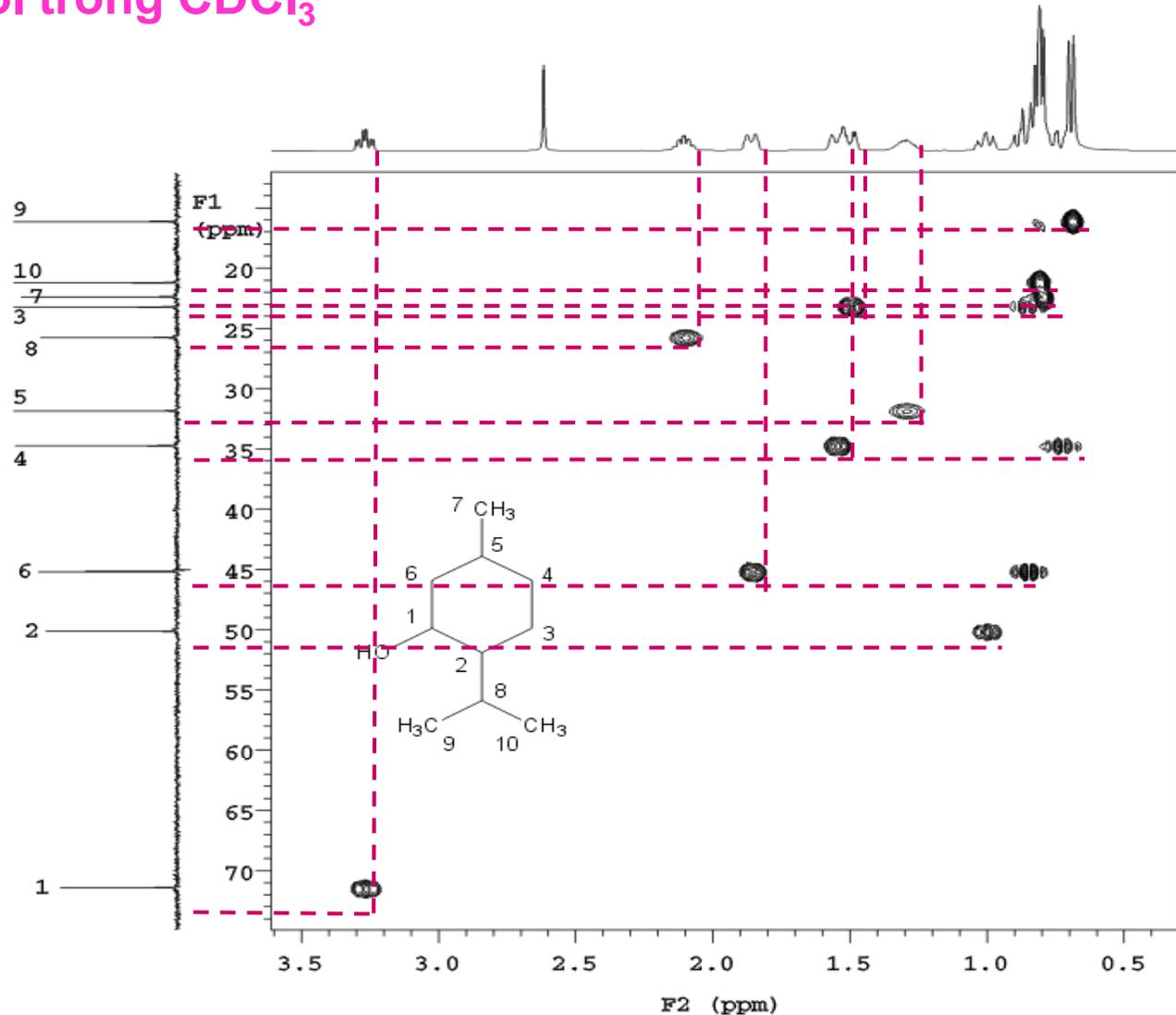
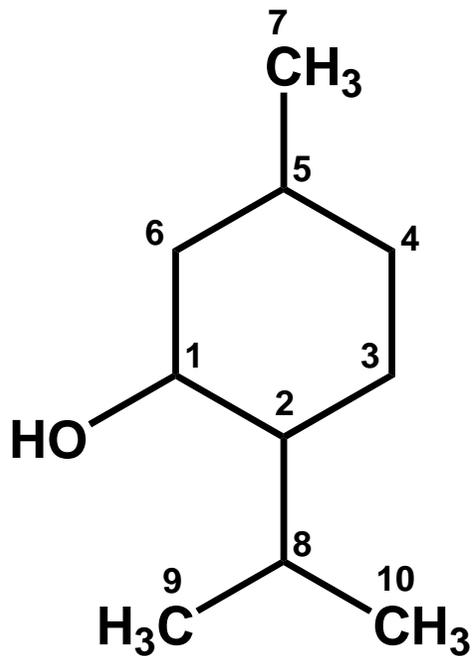
# 2-butanol



# 11. HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence Spectroscopy)

Cho phép xác định H nào gắn trực tiếp trên C nào

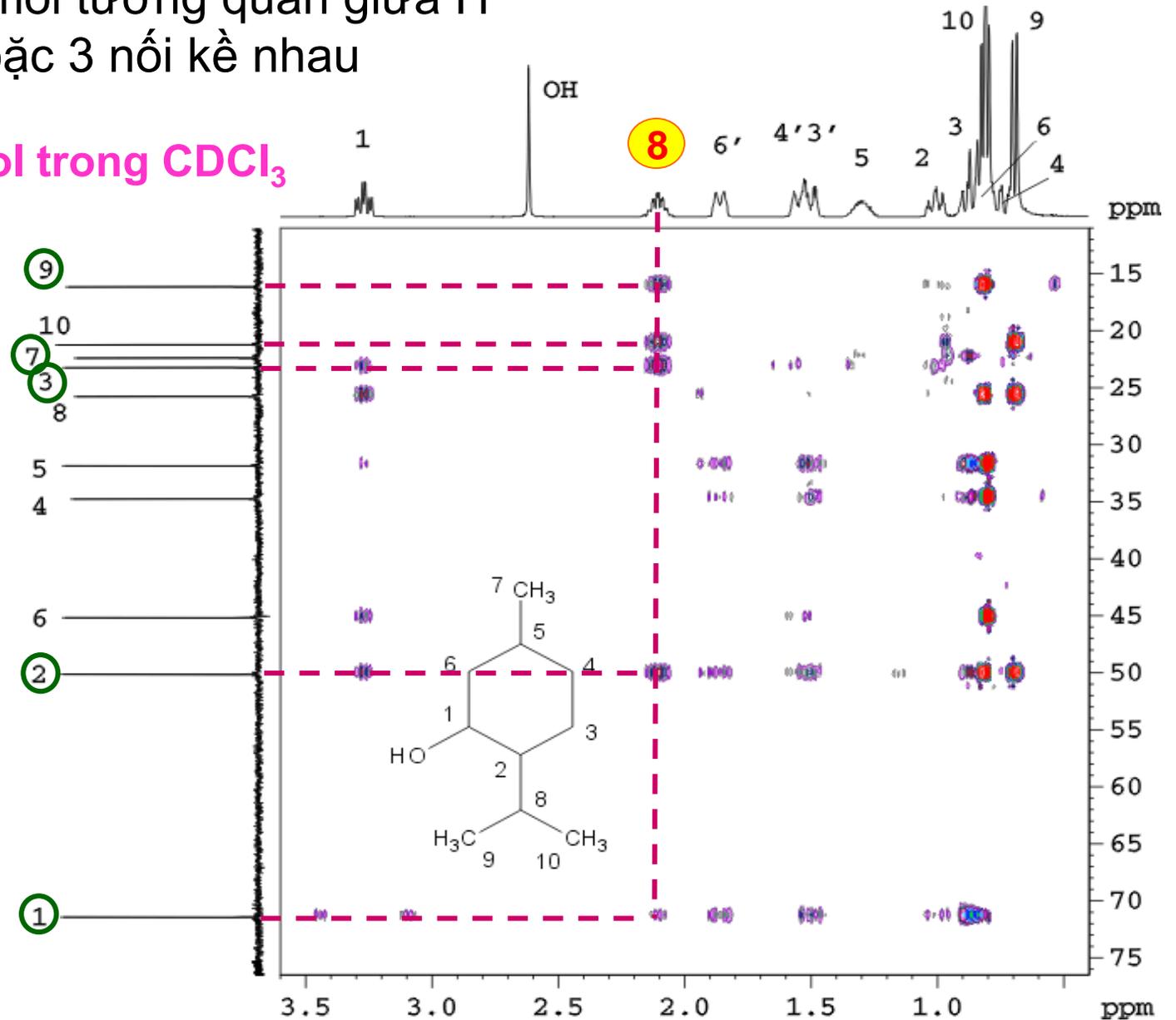
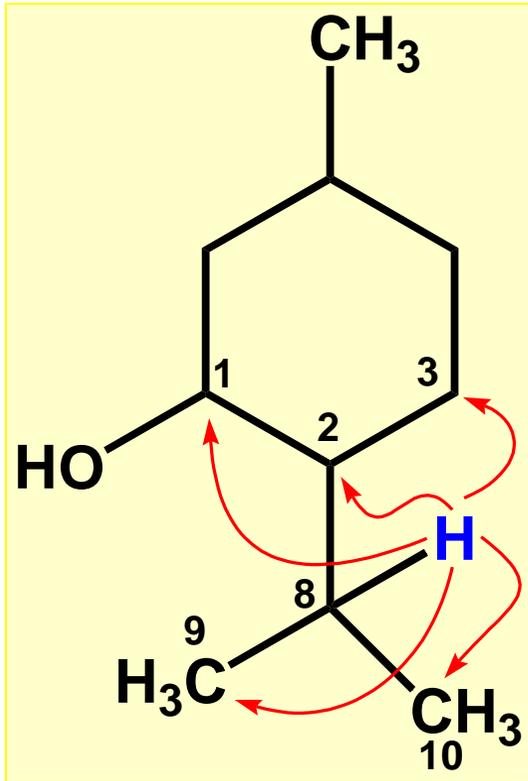
Phổ HMQC của Menthol trong  $\text{CDCl}_3$



# 12. HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation Spectroscopy)

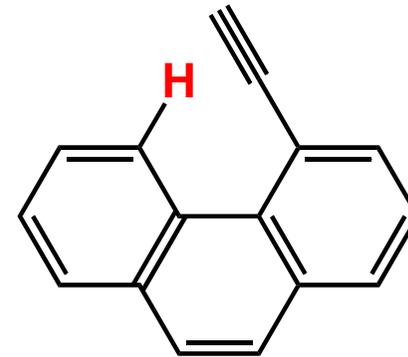
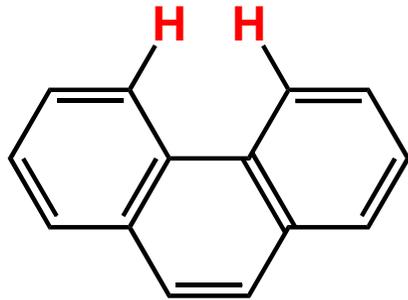
Cho phép xác định mối tương quan giữa H và C thông qua 2 hoặc 3 nối kề nhau

Phổ HMBC của Menthol trong  $\text{CDCl}_3$



# BÀI TẬP

1. Giải thích tại sao các H trong phenanthren cộng hưởng ở  $\delta$  8.93, trong khi dẫn xuất ethynyl của nó lại cộng hưởng ở  $\delta$  10.64

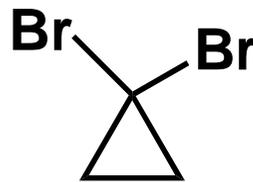


2. Hãy phân biệt 4 đồng phân của hợp chất có công thức phân tử  $C_3H_6Cl_2$  bằng phổ  $^1H$ -NMR.

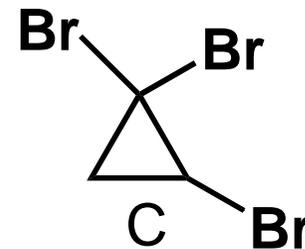
3. Có bao nhiêu mũi cộng hưởng trong phổ  $^1H$ -NMR của mỗi hợp chất sau?



A

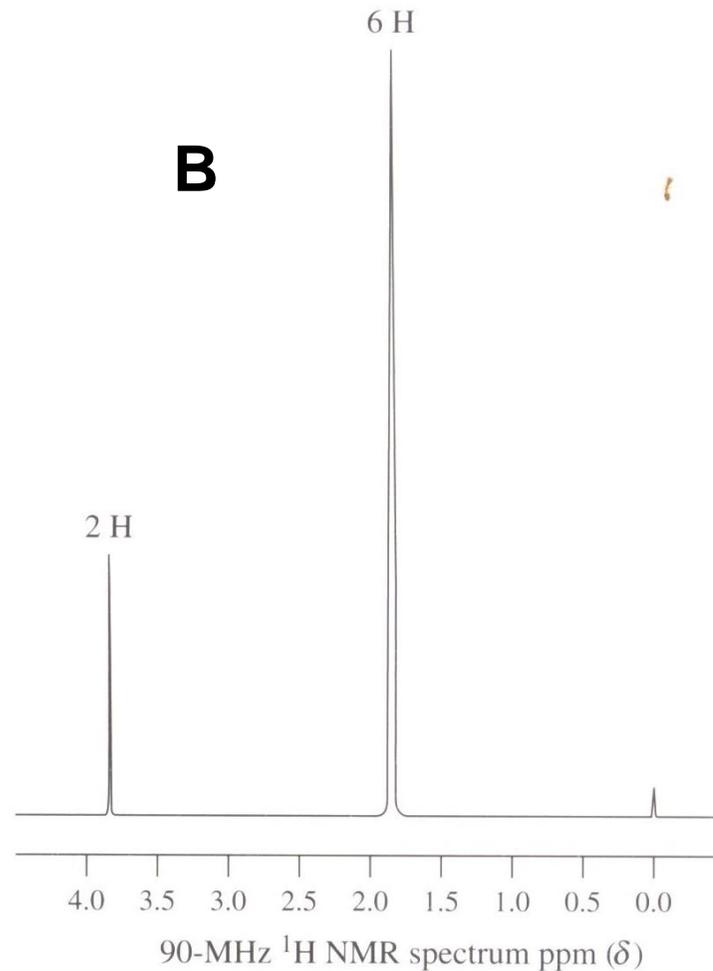
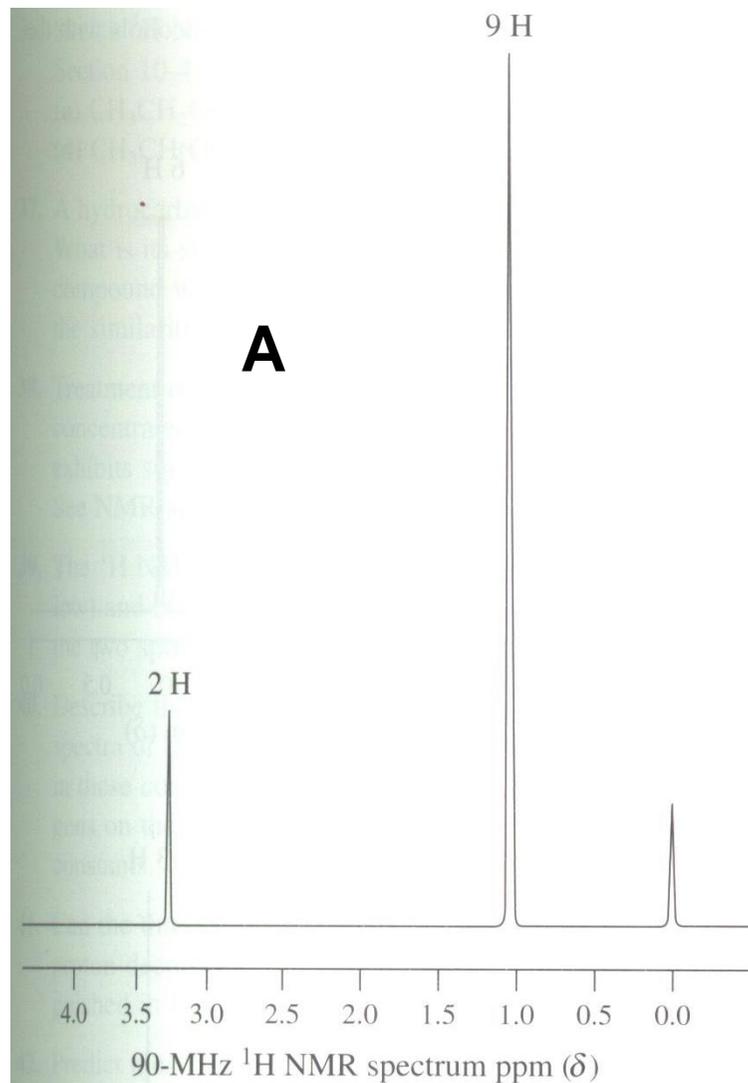


B

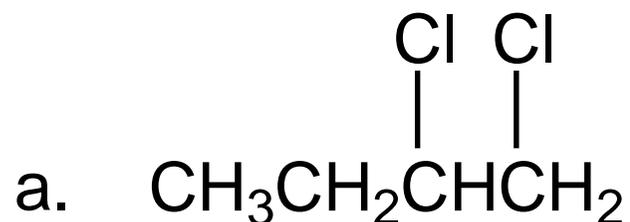


C

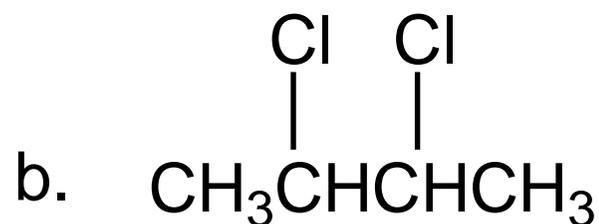
4. Dựa vào phổ  $^1\text{H}$ -NMR, hãy đề nghị cấu trúc của 2 chất A ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ ) và B ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$ ).



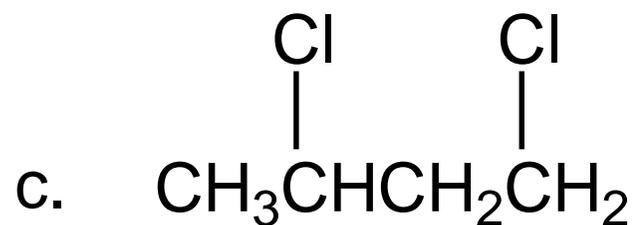
5. Hãy lựa chọn cấu trúc và dữ kiện phổ  $^1\text{H-NMR}$  cho phù hợp.



1.  $\delta = 1.6$  (d, 6H) và 4.1 (q, 2H) ppm

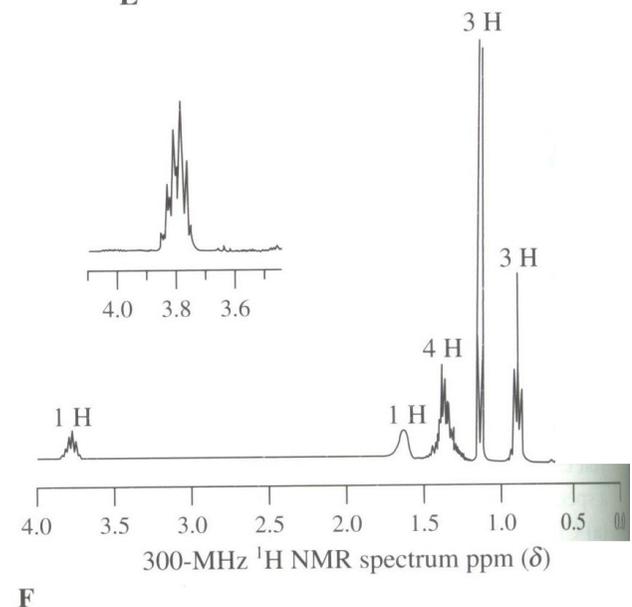
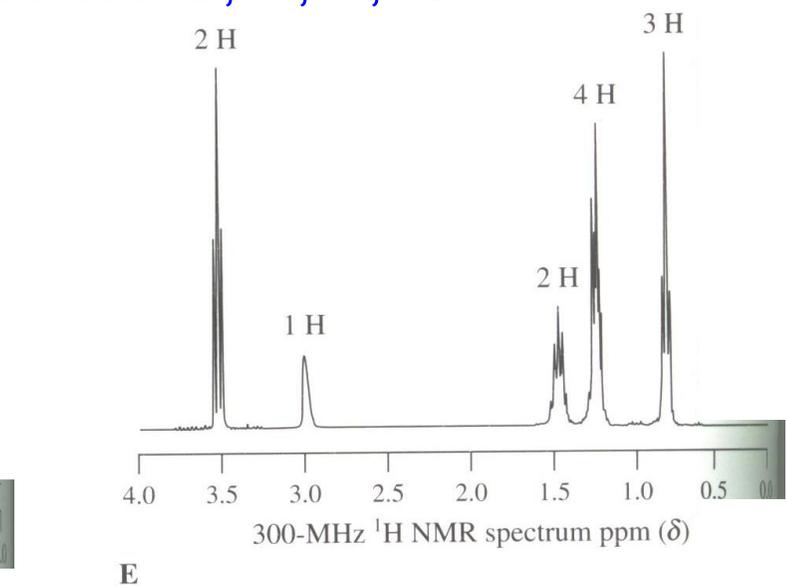
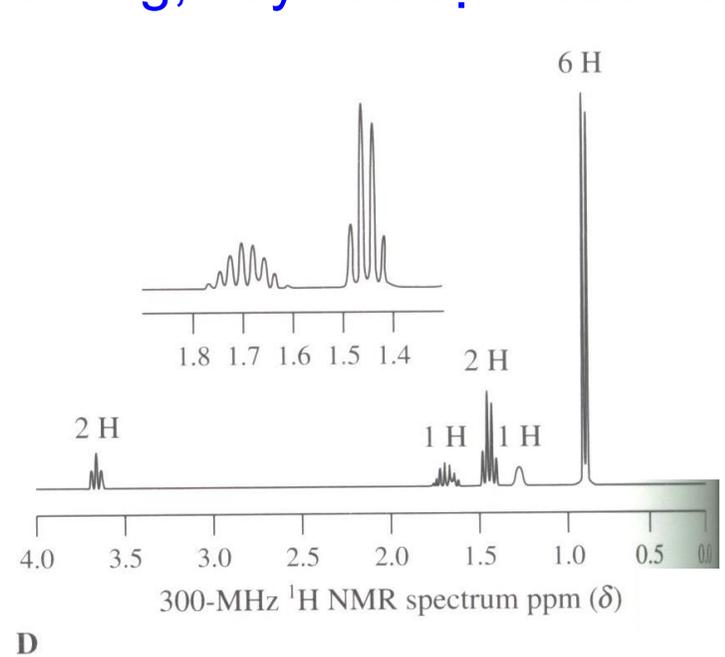
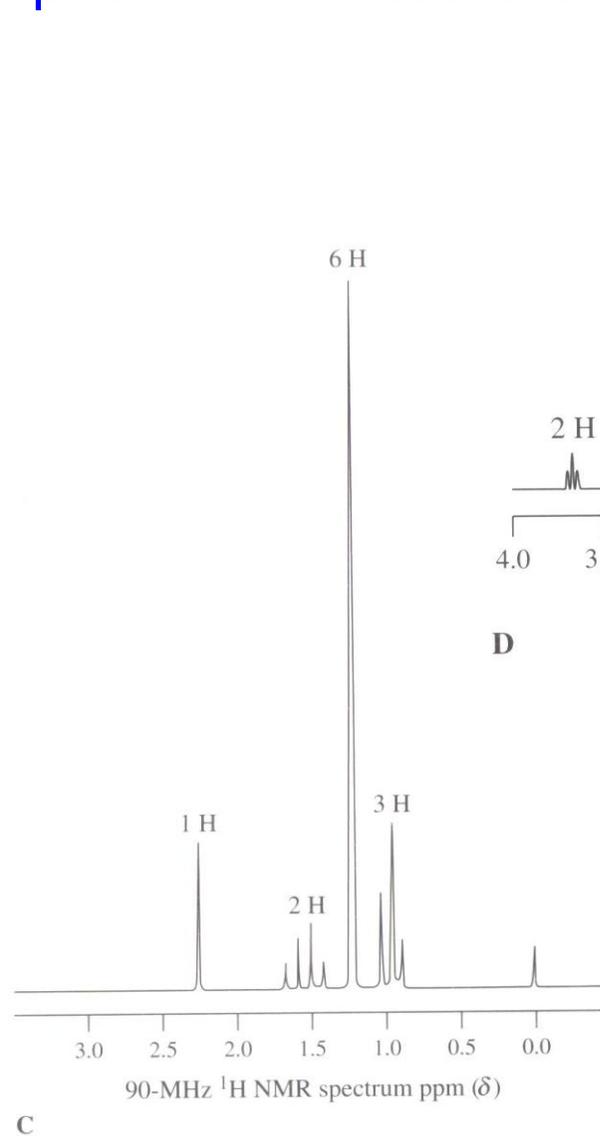


2.  $\delta = 1.6$  (d, 3H); 2.1 (q, 2H);  
3.6 (t, 2H) và 4.2 (sex, 1H) ppm

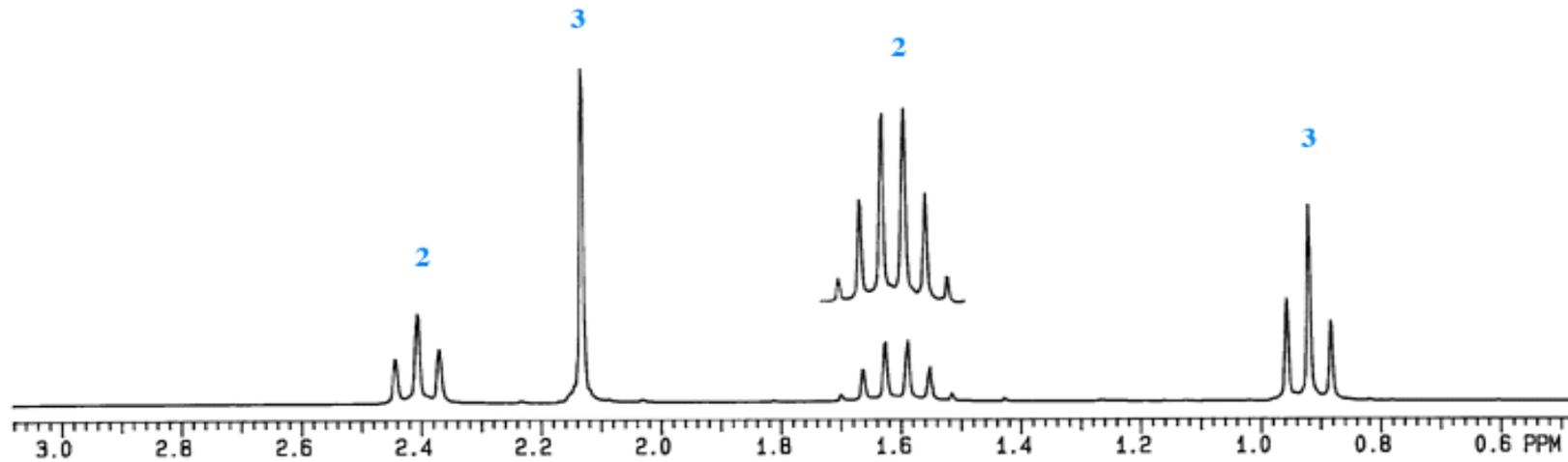


3.  $\delta = 1.0$  (t, 3H); 1.9 (quin, 2H);  
3.6 (d, 2H) và 3.9 (quin, 1H) ppm

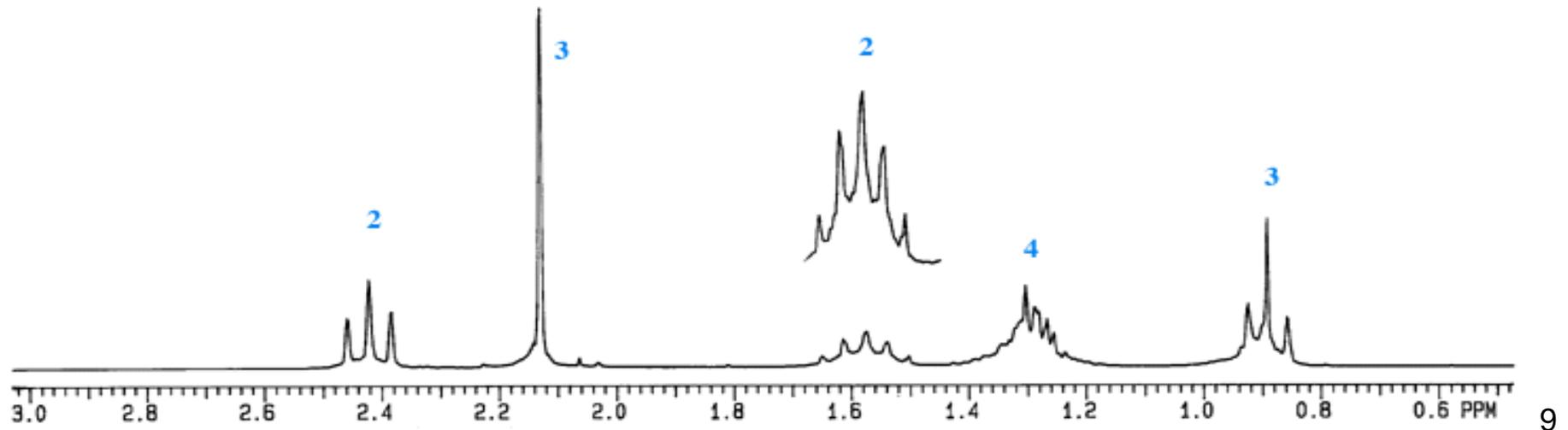
6. C, D, E, F là các dẫn xuất alcohol có công thức phân tử là  $C_5H_{12}O$ . Dựa vào phổ  $^1H$ -NMR của chúng, hãy xác định cấu trúc của C, D, E, F.



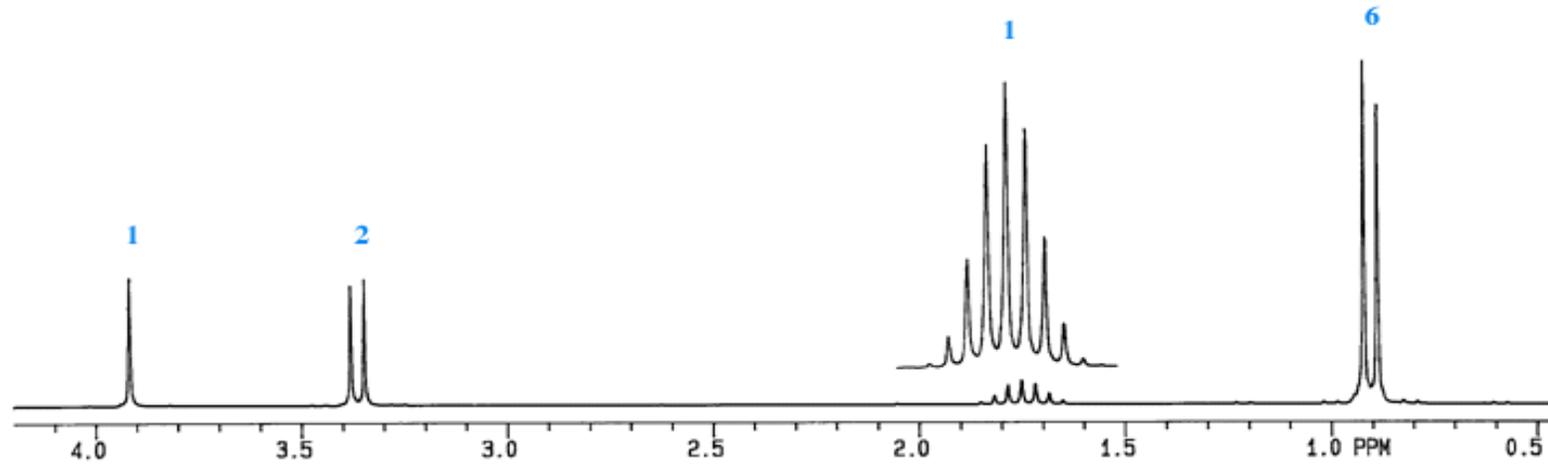
7. Dựa vào phổ  $^1\text{H-NMR}$ , hãy đề nghị cấu trúc của hợp chất có CTPT  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$



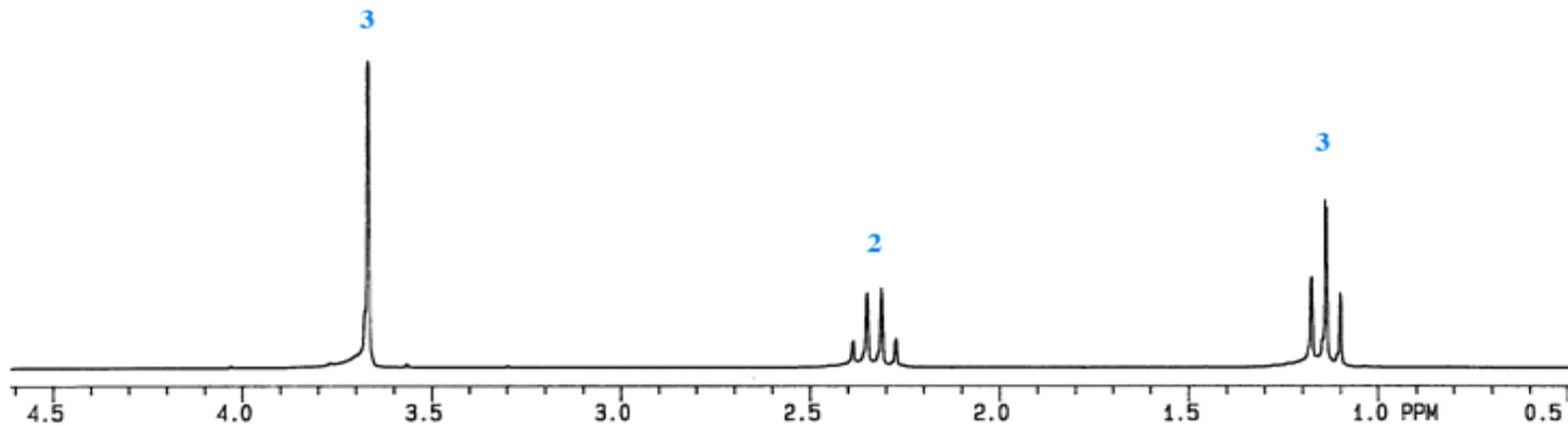
8. Dựa vào phổ  $^1\text{H-NMR}$ , hãy đề nghị cấu trúc của hợp chất có CTPT  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$



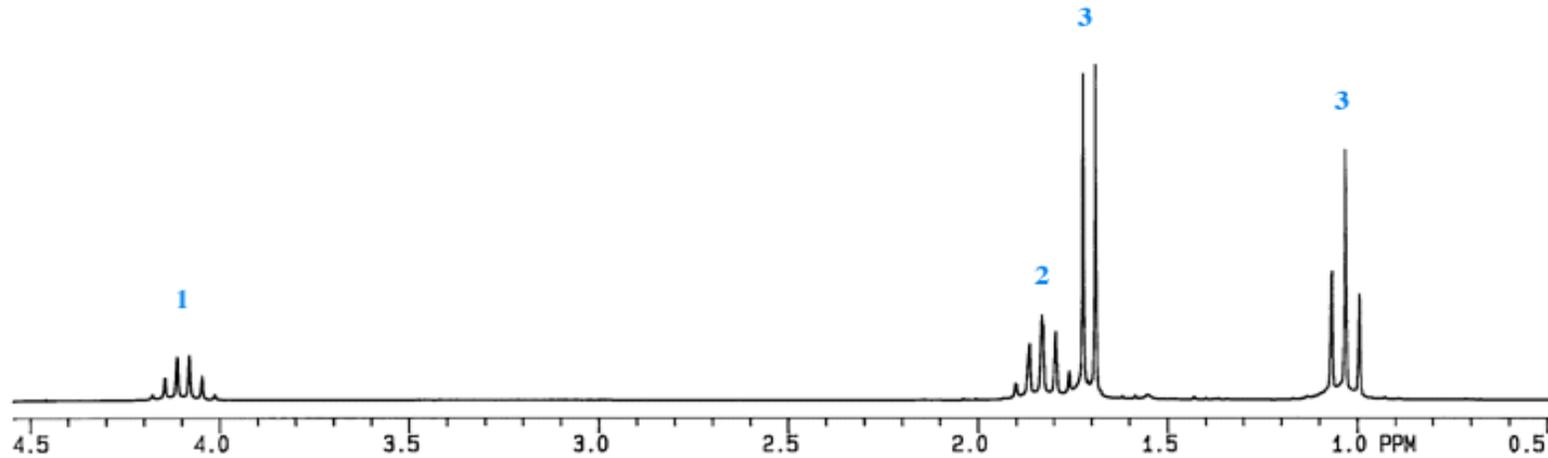
9. Dựa vào phổ  $^1\text{H-NMR}$ , hãy đề nghị cấu trúc của hợp chất có CTPT  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$



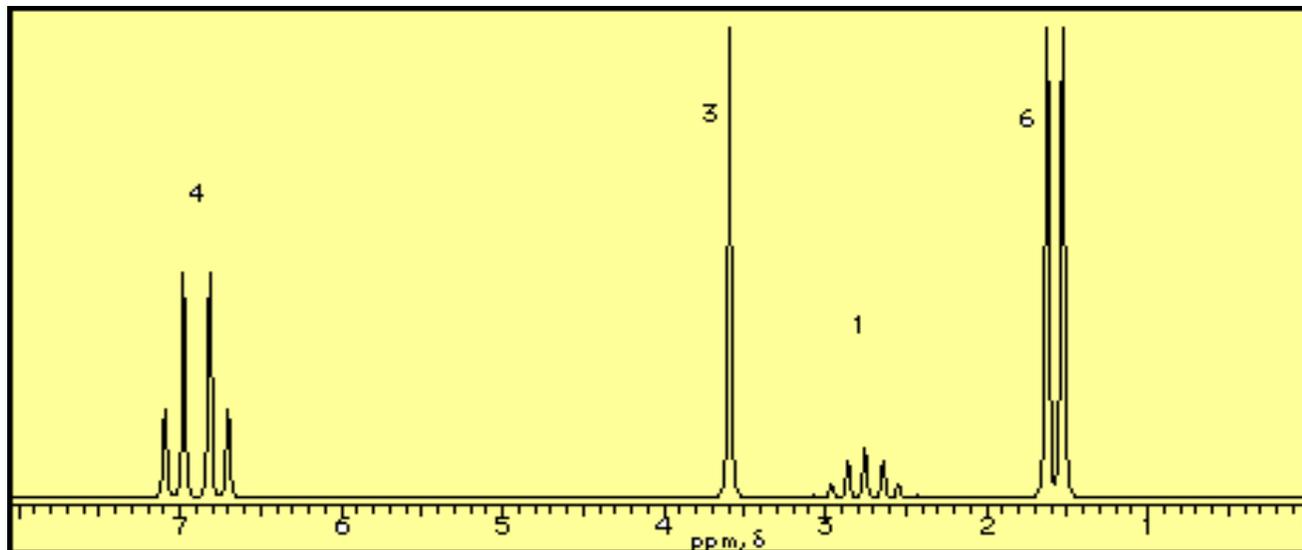
10. Dựa vào phổ  $^1\text{H-NMR}$ , hãy đề nghị cấu trúc của hợp chất có CTPT  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$



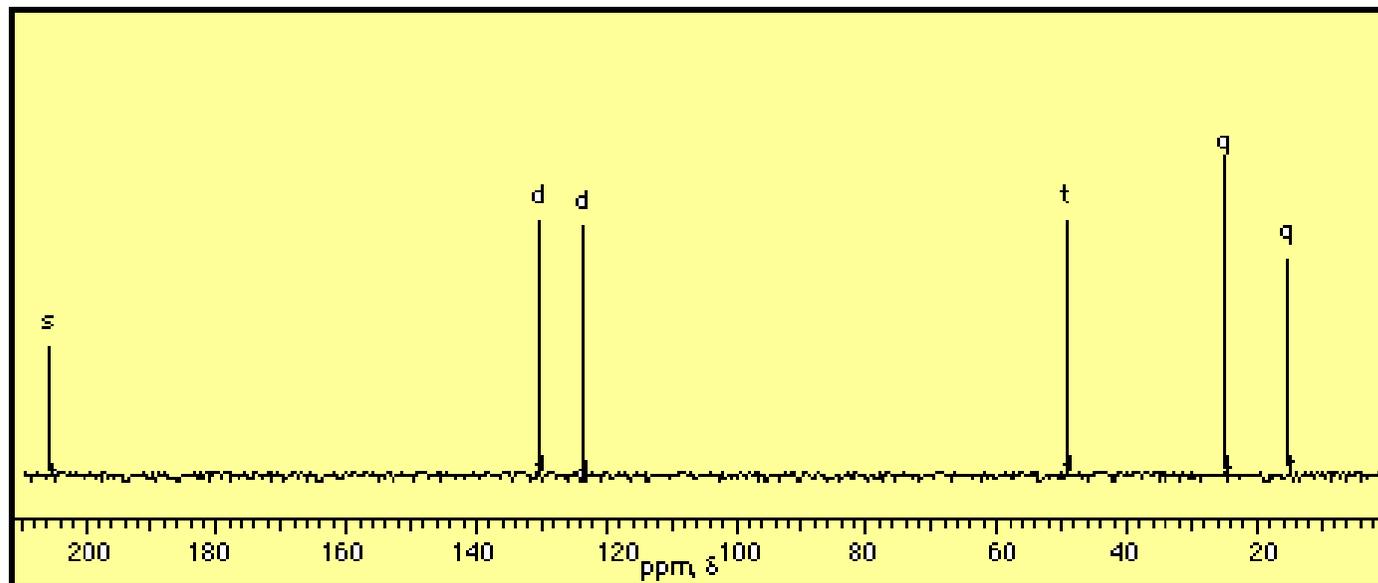
11. Dựa vào phổ  $^1\text{H-NMR}$ , hãy đề nghị cấu trúc của hợp chất có CTPT  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$



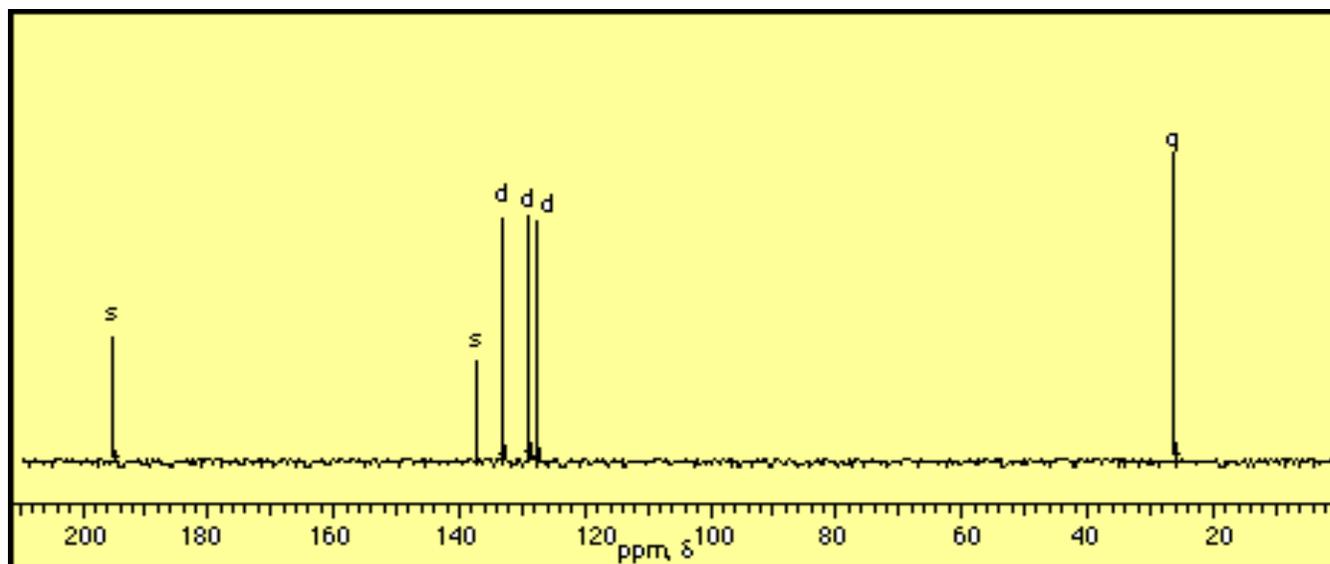
12. Dựa vào phổ  $^1\text{H-NMR}$ , hãy đề nghị cấu trúc của hợp chất có CTPT  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$



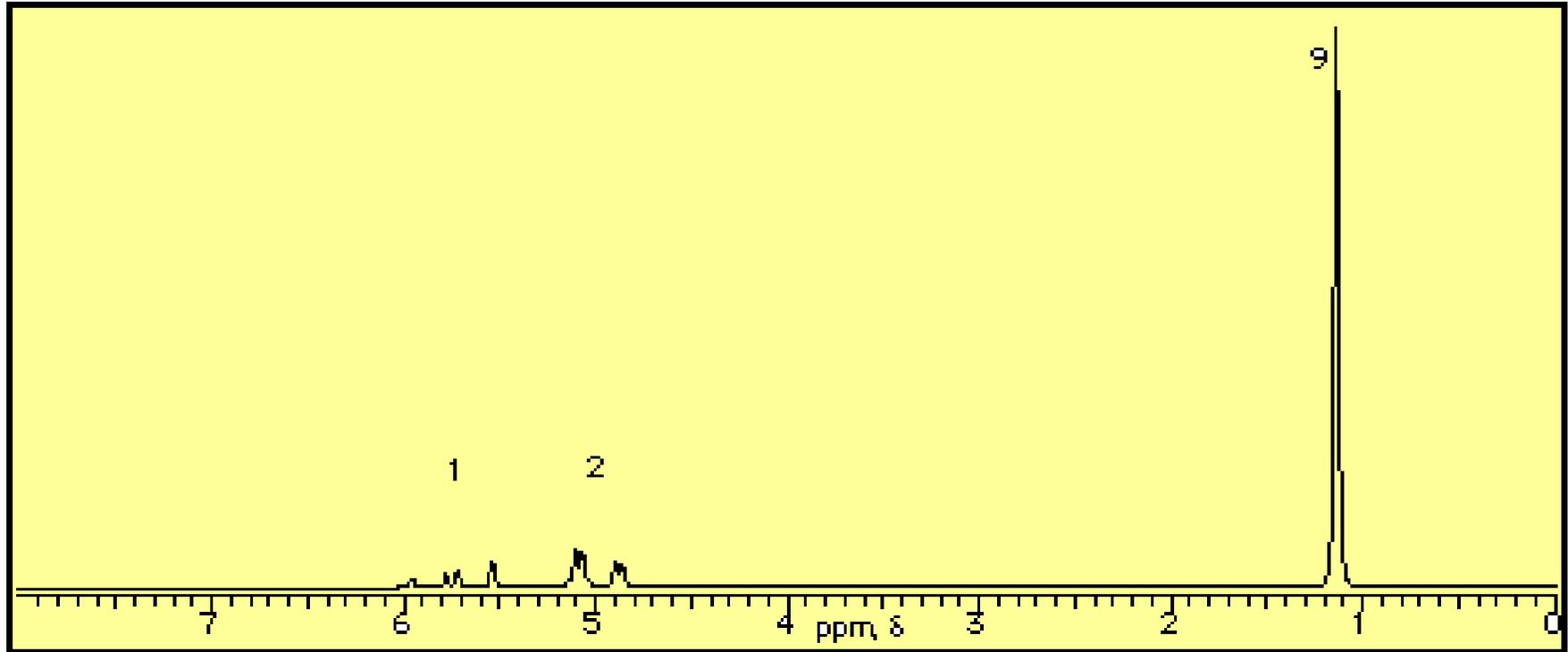
13. Dựa vào phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR, hãy đề nghị cấu trúc của hợp chất có CTPT  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$



14. Dựa vào phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR, hãy đề nghị cấu trúc của hợp chất có CTPT  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$

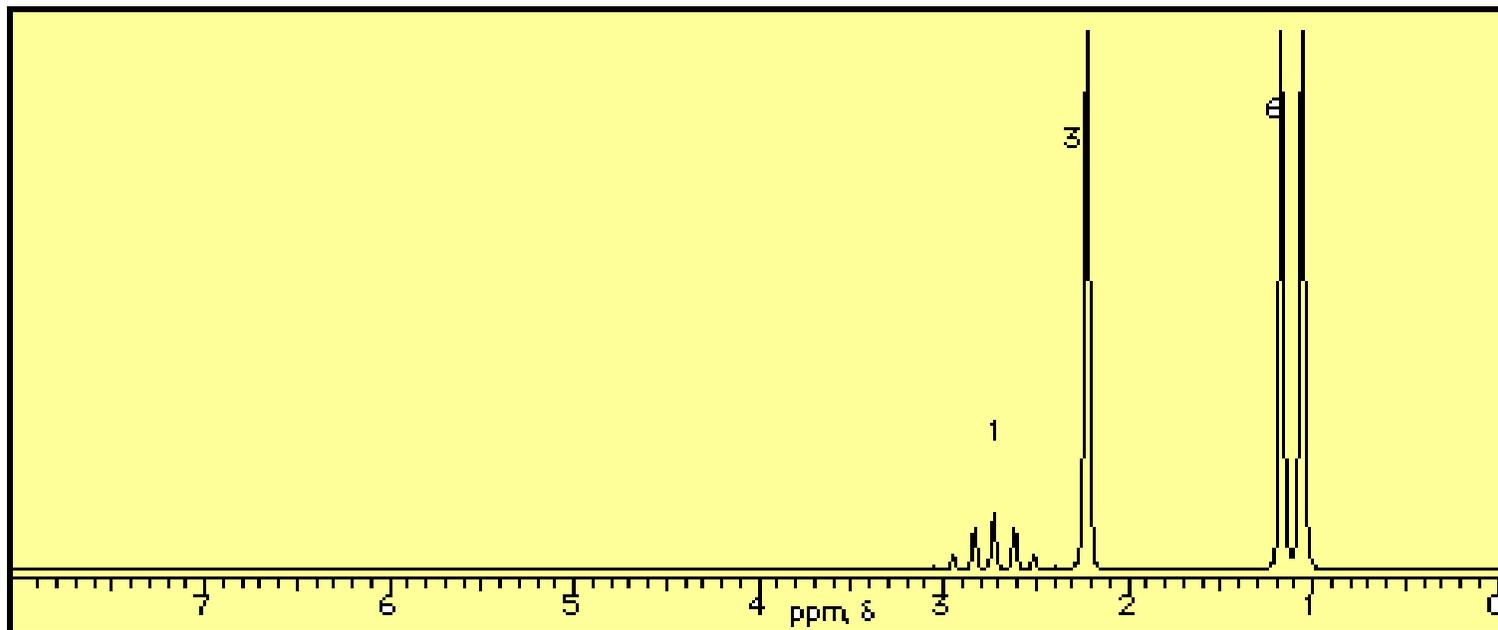


15. Dựa vào phổ  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR, hãy đề nghị cấu trúc của hợp chất có CTPT  $\text{C}_6\text{H}_{12}$



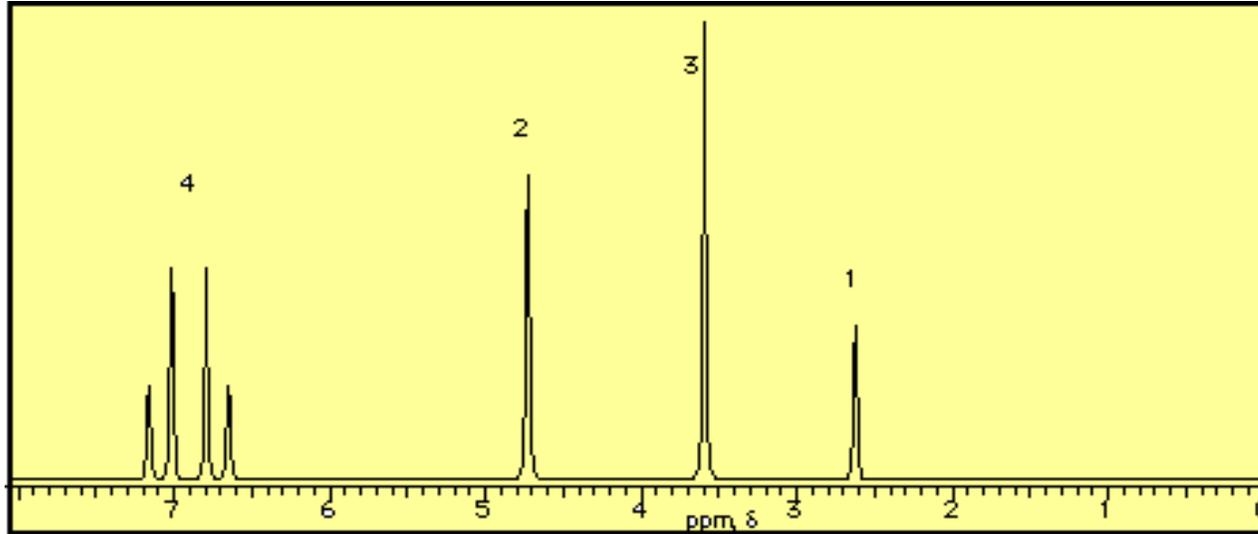
$^{13}\text{C}$ -NMR (ppm): 30.6 (q), 45.2 (s), 108.5 (t), 149.3 (d)

16. Dựa vào phổ  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR, hãy đề nghị cấu trúc của hợp chất có CTPT  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$



$^{13}\text{C}$ -NMR (ppm): 16.7 (q), 22.0 (q), 45.2 (d), 210.2 (s)

17. Dựa vào phổ  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR, hãy đề nghị cấu trúc của hợp chất có CTPT  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$



$^{13}\text{C}$ -NMR (ppm): 56.0 (q), 71.0 (t), 114.3 (d), 128.3 (d), 133.2 (s), 160.9 (s)