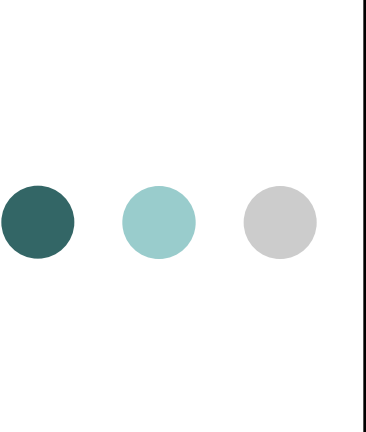
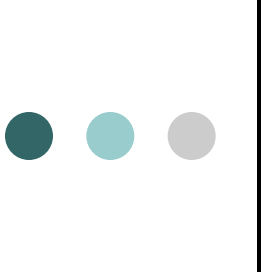




PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ



CHƯƠNG 13

PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ

Cộng hưởng từ hạt nhân
Nuclear Magnetic Resonance–NMR
Résonance Magnétique Nucléaire RMN

Cộng hưởng từ điện tử
Electron Magnetic Resonance–EMR
Résonance Magnétique Électron–RME

CHƯƠNG 13

PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân

- Tính chất từ của hạt nhân
- Điều kiện CHT của hạt nhân
- Điều kiện nhận tín hiệu CHT hạt nhân
- Sự dịch chuyển hóa học
- Tín hiệu Cộng hưởng từ hạt nhân
- Kỹ thuật thực nghiệm
- Ứng dụng
- Quy ước khi giải phổ CHT hạt nhân

TÍNH CHẤT TỪ CỦA HẠT NHÂN

Hạt nhân của nguyên tử có số lượng tử spin hạt nhân I

$$I = 0$$

Các spin của hạt nhân đều ghép đôi

$$I \neq 0$$

Các spin của hạt nhân không ghép đôi

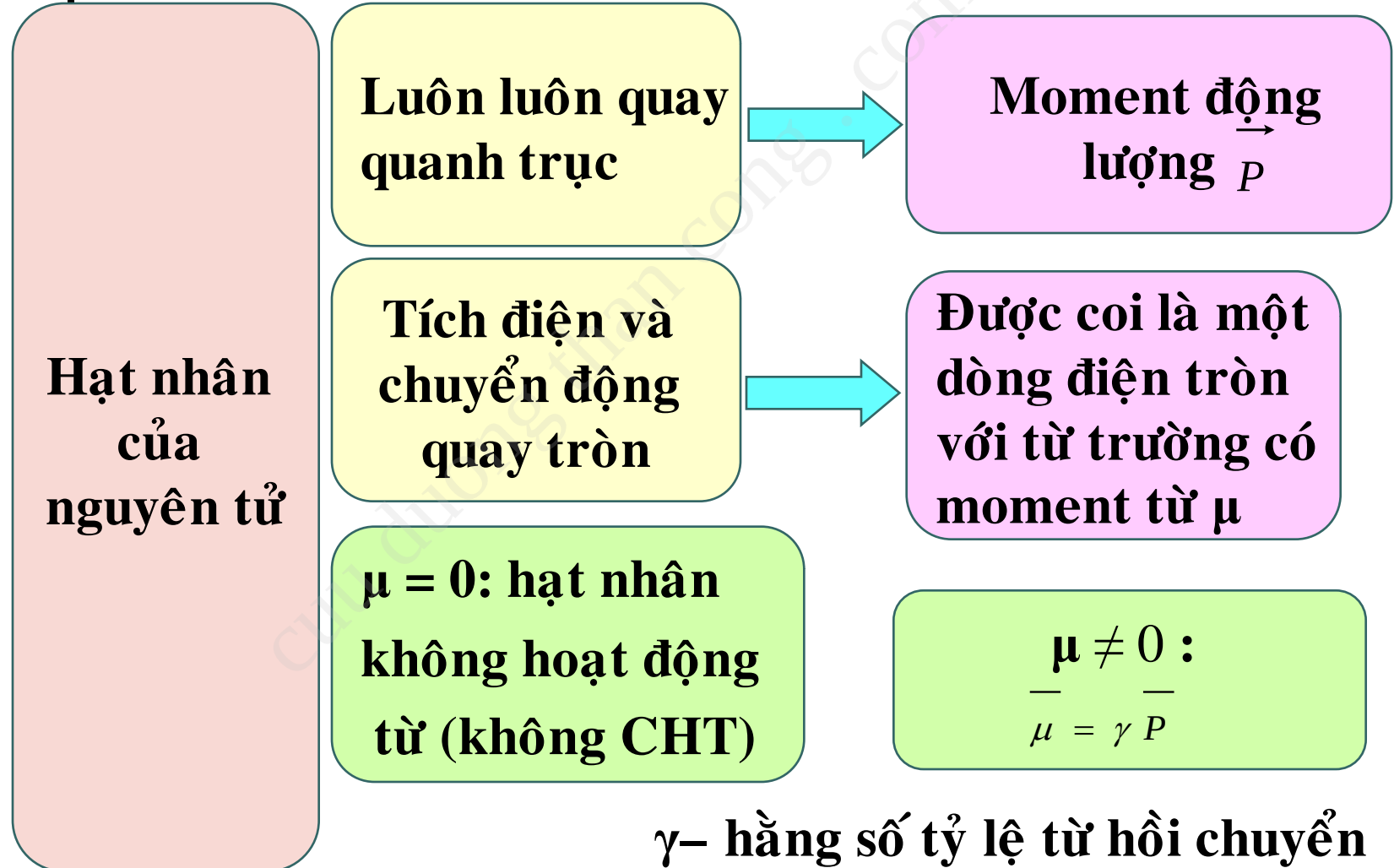
$$I = 1/2$$

Một spin không ghép đôi

$$I \geq 1$$

Nhiều spin không ghép đôi

TÍNH CHẤT TỪ CỦA HẠT NHÂN



TÍNH CHẤT TỪ CỦA HẠT NHÂN

I phụ thuộc vào số proton và neutron trong nhân:

Số proton	Số neutron	I	Ví dụ
chẵn	chẵn	0	^{16}O , ^{12}C , ^{32}S ...
lẻ	lẻ	số nguyên (1,2,3...)	^{14}N , ^{10}B , ^2H ...
chẵn	lẻ	nửa số nguyên (1/2, 3/2, 5/2...)	^1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{31}P , ^{11}B ...
lẻ	chẵn		

$I = 1/2$: quan sát phổ CHT hạt nhân thuận lợi nhất

TÍNH CHẤT TỪ CỦA HẠT NHÂN

Đặt
hạt
nhân
có
từ
tính
vào
từ
trường
ngoài
 H_0

Hạt nhân chịu tác động của lực định hướng cho trục hạt nhân, tương tự tác dụng định hướng của từ trường trái đất đối với kim địa bàn (song song với phương của từ trường trái đất)

Nếu kéo lệch kim một góc θ rồi buông ra:

Kim sẽ trở về vị trí cũ sau vài lần dao động, tức vị trí song song với phương của từ trường có trạng thái NL bé nhất, và NL này càng cao nếu góc lệch θ càng lớn:

$$E = - H_0 \cdot \mu = -H_0 \mu \cdot \cos\theta \quad (1)$$

TÍNH CHẤT TỪ CỦA HẠT NHÂN

Năng lượng của hạt nhân có từ tính được lượng tử hoá:

Số phương có thể có của μ hay P phụ thuộc vào I

$$\vec{P} = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$$\vec{\mu} = \gamma \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi}$$

Số lượng tử moment góc của spin hạt nhân m_I có thể nhận là một trong số $2I+1$ giá trị ($I, I-1, \dots, -I+1, -I$):

$$I = 1/2 : \\ m_I = +1/2 \text{ và } -1/2$$

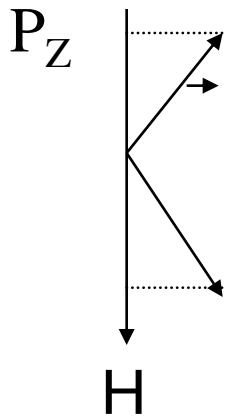
$$I = 1 : \\ m_I = 1, 0 \text{ và } -1$$

TÍNH CHẤT TỪ CỦA HẠT NHÂN

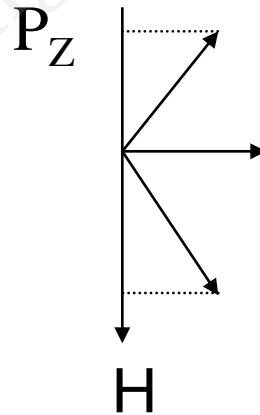
Do đường sức của phương từ trường ngoài hướng theo chiều âm của trục Z , sự định hướng của P và μ được xác định bằng các hình chiếu P_Z , μ_Z (cũng được lượng tử hóa):

$$\vec{P}_Z = m_I \frac{h}{2\pi}$$

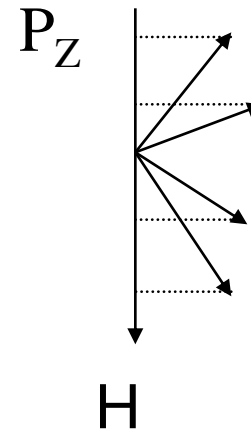
$$\vec{\mu}_Z = m_I \frac{h}{2\pi} \gamma$$



$$I = 1/2$$



$$I = 1$$



$$I = 3/2$$

TÍNH CHẤT TỪ CỦA HẠT NHÂN

Vì hình chiếu của μ trên trục z có giá trị $\mu_z = \mu \cdot \cos\theta$
nên PT (1) $E = -H_0 \mu \cdot \cos\theta$
trở thành:

$$E = -H_0 \mu_z = -m_I \frac{h}{2\pi} \gamma H_0 \quad (2)$$

Dùng PT (2) sẽ tính được giá trị của các mức NL sau khi tách

TÍNH CHẤT TỪ CỦA HẠT NHÂN

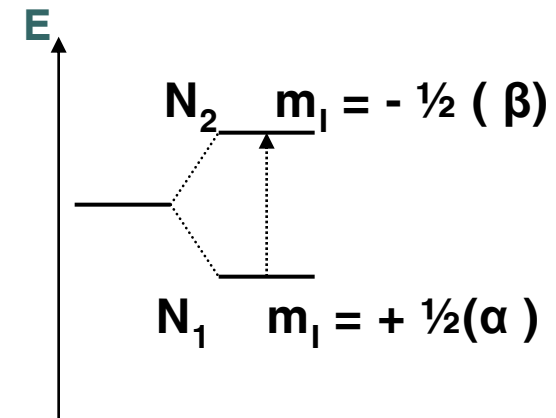
Các mức năng lượng sau khi tách tính từ PT(2)

$$E = -H_0 \mu_z = -m_I \frac{h}{2\pi} \gamma H_0$$

$$I = 1/2 : \\ m_I = +1/2 \text{ và } -1/2$$

$$E_1 = -\frac{h}{4\pi} \gamma H_0$$

$$E_2 = \frac{h}{4\pi} \gamma H_0$$



Không
từ
trường

Có từ
trường

$I = 1/2$

TÍNH CHẤT TỪ CỦA HẠT NHÂN

Các mức năng lượng sau khi tách tính từ PT(2)

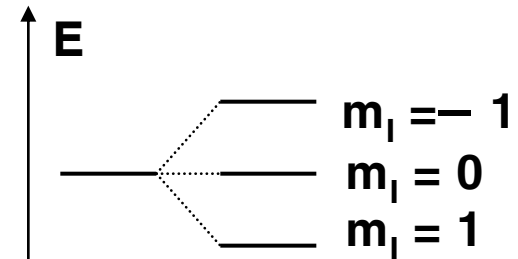
$$E = -H_0 \mu_z = -m_I \frac{h}{2\pi} \gamma H_0$$

I = 1:
 $m_I = 1, 0 \text{ và } -1$

$$E_1 = -\frac{h}{2\pi} \gamma H_0$$

$$E_2 = 0$$

$$E_3 = \frac{h}{2\pi} \gamma H_0$$



Không
từ
trường

Có từ
trường

I = 1

ĐIỀU KIỆN CHT HẠT NHÂN

Việc nghiên cứu CHT thường được tập trung vào hạt nhân có $I = 1/2$ (^1H , ^{13}C , ^{19}F ...)

Khi hạt nhân có $I = 1/2$ được đặt trong từ trường H_0 :

Hiệu số ΔE giữa hai mức NL sau khi tách

$$\Delta E = \frac{\gamma h H_0}{2 \pi}$$

Các hạt nhân ứng với $m_I = +1/2$ được ký hiệu là α (số lượng N_1) và ứng với $m_I = -1/2$ được ký hiệu là β (số lượng N_2)

ĐIỀU KIỆN CHT HẠT NHÂN

Chiếu
bức xạ
tần số ν
vào mẫu
khảo sát
có $I = 1/2$:

Các hạt nhân ở mức NL thấp E_1 sẽ hấp thu NL của bức xạ để chuyển lên mức NL cao E_2 gọi là *cộng hưởng từ hạt nhân*

Nếu $H_0 = 10\text{--}100$ kilogauss (kG): bức xạ sẽ có tần số 50–500 MHz (sóng radio/ vô tuyến)

Vì $\Delta E = h\nu$ nên

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad (3)$$

Quá trình CHT xảy ra khi *cung cấp NL cho hạt nhân bằng từ trường có tần số bằng với tần số cộng hưởng ν của hạt nhân*

Quá trình giải phóng NL khi hạt nhân từ E_2 về E_1 : *quá trình hồi phục*

ĐIỀU KIỆN CHT HẠT NHÂN

Sự phân bố các hạt nhân ở E_1 và E_2 tuân theo ĐL Boltzmann:

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp \left(- \frac{E_1 - E_2}{RT} \right) = \exp \left(+ \frac{2 \mu H_0}{RT} \right)$$

N_1 , N_2 – số hạt nhân ở mức năng lượng thấp và mức năng lượng cao; T - nhiệt độ tuyệt đối ; R –hằng số Boltzmann $= 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J / độ}$

ĐIỀU KIỆN CHT HẠT NHÂN

Hạt nhân	Hàm lượng tự nhiên của đồng vị, %	Spin I	H ₀ (kG)	Tần số cộng hưởng ν, MHz
¹ H	99,98	1/2	10,00	42,58
¹ H			23,49	100,00
² H	1,5.10 ⁻²	1	14,10	9,21
² H			23,49	15,35
¹² C	98,9	0		
¹³ C	1,1	1/2	14,10	15,100
¹⁶ O	99,8	0		
¹⁷ O	3,7.10 ⁻³	5/2	14,10	8,100
¹⁹ F	100,0	1/2	23,49	94,08
³¹ P	100,0	1/2	23,49	40,48

ĐIỀU KIỆN NHẬN TÍN HIỆU CHT HẠT NHÂN

ĐIỀU KIỆN CỦA HỢP CHẤT

Phải chứa các hạt nhân có từ tính ($I \neq 0$)
(sử dụng ^{13}C : PP ^{13}C NMR
sử dụng proton : PMN hay ^1H NMR)

Phải có QT quá trình hồi phục spin

Quá trình CHT xảy ra khi *cung cấp NL cho proton từ trường có tần số bằng với tần số cộng hưởng ν_0 của hạt nhân:*

$$\nu_0 = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

Song song với QT CHT là quá trình *hồi phục*
Vì $N_1 > N_2$ nên lúc đầu hiện tượng CHT xảy ra ưu tiên hơn hiện tượng hồi phục, nhưng sẽ nhanh chóng tiến đến TT bão hòa

ĐIỀU KIỆN NHẬN TÍN HIỆU CHT HẠT NHÂN

ĐIỀU KIỆN CỦA HỢP CHẤT

Phải có QT *quá trình hồi phục spin*

(TT bão hòa: quá trình CHT và *hồi phục* xảy ra với mức độ như nhau; muốn quan sát tiếp CHT, phải tắt nguồn và chờ cho cân bằng Boltzmann thiết lập lại – mất hàng triệu năm)

Hiện tượng bão hòa thực tế không xảy ra nhờ các quá trình truyền NL (không phát xạ) của hạt nhân ở mức NL cao E_2 sang các điện tử xung quanh và các hạt nhân khác trong “mạng lưới” gọi là *quá trình hồi phục spin* giúp quan sát hiện tượng CHT liên tục, bao gồm :

ĐIỀU KIỆN NHẬN TÍN HIỆU CHT HẠT NHÂN

ĐIỀU KIỆN CỦA HỢP CHẤT

Phải có QT *quá trình hồi phục spin*

**Hồi phục spin–mạng lưới* (hồi phục dọc) do chuyển động của nguyên tử trong mạng lưới tinh thể rắn hay của phân tử trong chất lỏng và chất khí, đặc trưng bằng thời gian tích thoát spin–mạng lưới T_1

**Hồi phục spin–spin* (hồi phục ngang): do sự trao đổi NL của các hạt nhân nằm ở mức thấp và mức cao, đặc trưng bằng thời gian tích thoát spin–spin T_2

Trong chất rắn $T_1 > T_2$; chất lỏng $T_1 \approx T_2$

ĐIỀU KIỆN NHẬN TÍN HIỆU CHT HẠT NHÂN

ĐIỀU KIỆN CỦA HỢP CHẤT

Phải có QT *quá trình hồi phục spin*

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân: tập hợp các tín hiệu biểu diễn sự phụ thuộc cường độ tín hiệu theo từ trường H (hay tần số) với các đặc trưng cơ bản gồm chiều cao tín hiệu, độ rộng tín hiệu $\Delta\nu$ (đo ở nửa chiều cao của tín hiệu):

$$\Delta \nu = \frac{1}{2 \pi T_1} + \frac{1}{2 \pi T_2} \approx \frac{1}{2 \pi T_2}$$

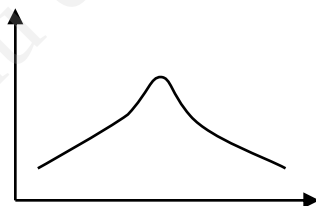
ĐIỀU KIỆN NHẬN TÍN HIỆU CHT HẠT NHÂN

ĐIỀU KIỆN CỦA HỢP CHẤT

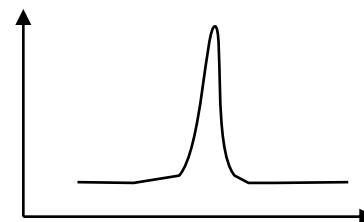
Phải có QT *quá trình hồi phục spin*

$$\Delta \nu = \frac{1}{2\pi T_1} + \frac{1}{2\pi T_2} \approx \frac{1}{2\pi T_2}$$

Chất rắn: T_1 lớn và T_2 nhỏ $\rightarrow \Delta \nu$ lớn, đỉnh phổ rộng
Chất lỏng: T_2 lớn $\rightarrow$ vạch phổ nhọn.



a) T_2 bé



b) T_2 lớn

ĐIỀU KIỆN NHẬN TÍN HIỆU CHT HẠT NHÂN

LƯỢNG CHẤT NGHIÊN CỨU

Mẫu nghiên cứu phải chứa một số lượng các hạt nhân có từ tính đủ lớn

(Lượng mẫu phân tích bằng CHT lớn hơn khá nhiều so với PP IR, UV...Độ lớn của lượng chất nghiên cứu phụ thuộc:

- Loại hạt nhân ghi phổ và hàm lượng tự nhiên của nó
- Lượng hạt nhân nghiên cứu trong phân tử.
- Tần số làm việc và độ nhạy của máy)

Ví dụ để ghi phổ ^1H NMR (một lần) ở tần số 100MHz, cần sử dụng 1-20mg chất nghiên cứu

SỰ DỊCH CHUYỂN HÓA HỌC

HẰNG SỐ CHẮN & TỪ TRƯỜNG HIỆU DỤNG

Lý thuyết: một loại hạt nhân CHT ở cùng một tần số (không thể phân biệt hạt nhân nào thuộc nhóm chức nào)

Thực tế: một hạt nhân trong phân tử được bao bọc bởi các điện tử và hạt nhân có từ tính khác

Trong từ trường H_0 , lớp vỏ e^- quanh hạt nhân cũng quay làm sinh ra một moment từ ngược hướng và có độ lớn tỉ lệ với H_0 làm cho từ trường ngoài tác động lên hạt nhân nguyên tử đang xét trở thành từ trường hiệu dụng H_{hd} , phụ thuộc vào mức độ chắn σ :

$H_{hd} = H_0 (1 - \sigma)$
 σ —hằng số chắn

SỰ DỊCH CHUYỂN HÓA HỌC

HẰNG
SỐ
CHẴN
&
TỪ
TRƯỜNG
HIỆU
DỤNG

Ảnh hưởng của σ làm tần số CHT thực của hạt nhân ν_t khi tham gia tạo liên kết $\neq$ tần số ν_0 của hạt nhân ở TT tự do:

$$\nu_t = \frac{\gamma H_0 (1 - \sigma)}{2\pi} \quad (4)$$

(hiệu giữa ν_t và ν_0 đặc trưng cho sự dịch chuyển hóa học)

SỰ DỊCH CHUYỂN HÓA HỌC

HÀNG
SỐ
CHẤN
&
TỪ
TRƯỜNG
HIỆU
DỤNG

Hằng số chấn của chất nghiên cứu σ_{nc} được xác định một cách gián tiếp bằng cách sử dụng một chất chuẩn có hằng số chấn σ_C :

$$H_{nc} = H_0 (1 - \sigma_{nc})$$

$$H_C = H_0 (1 - \sigma_C)$$

$$\frac{H_{nc}}{H_0} = 1 - \sigma_{nc}$$

$$\frac{H_C}{H_0} = 1 - \sigma_C$$

Độ dịch chuyển hóa học

$$\frac{H_C - H_{nc}}{H_0} = \sigma_{nc} - \sigma_C = \delta$$

SỰ DỊCH CHUYỂN HH

$$\frac{H_C - H_{nc}}{H_0} = \sigma_{nc} - \sigma_C = \delta$$

ĐỘ DỊCH CHUYỂN HÓA HỌC

δ được gọi là *độ dịch chuyển hóa học*, còn được biểu diễn theo tần số cộng hưởng của chất chuẩn và chất nghiên cứu

$$\nu_{nc} = \frac{\gamma H_0}{2\pi} (1 - \sigma_{nc}) \quad \nu_C = \frac{\gamma H_0}{2\pi} (1 - \sigma_C)$$

$$\delta = \sigma_{nc} - \sigma_C = \frac{\nu_C - \nu_{nc}}{\nu_0} = \frac{\Delta \nu}{\nu_0} \quad (4')$$

$\Delta \nu$ – khoảng cách giữa tín hiệu chất chuẩn và tín hiệu mẫu nghiên cứu.

$\delta = \Delta \nu / \nu_0$ không phụ thuộc vào máy đo mà chỉ phụ thuộc “cấu tạo hoá học của các hạt nhân”

SỰ DỊCH CHUYỂN HÓA HỌC

THANG ĐO ĐỘ DỊCH CHUYỂN HH

ĐỘ DỊCH CHUYỂN HÓA HỌC

Trong ^1H NMR, thường dùng tetrametylsilan $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS) làm chất chuẩn:

- 1) TMS cho một tín hiệu hẹp tương ứng với cường độ của từ trường ngoài lớn nhất so với tín hiệu của đa số hợp chất hữu cơ
- 2) TMS khá trơ về mặt hóa học
- 3) Hàm lượng proton trong TMS lớn nên chỉ cần sử dụng một lượng nhỏ TMS
- 4) Vị trí tín hiệu ^1H NMR của TMS ít phụ thuộc dung môi

SỰ DỊCH CHUYỂN HÓA HỌC

THANG ĐO ĐỘ DỊCH CHUYỂN HH

ĐỘ
DỊCH
CHUYỂN
HÓA
HỌC

Trong

$$\delta = \sigma_{nc} - \sigma_c = \frac{\nu_c - \nu_{nc}}{\nu_0} = \frac{\Delta \nu}{\nu_0}$$

$\Delta \nu$ được tính bằng Hz, ν_0 được tính bằng MHz

- Nếu δ là đại lượng không thứ nguyên: $\delta = a \cdot 10^{-6}$

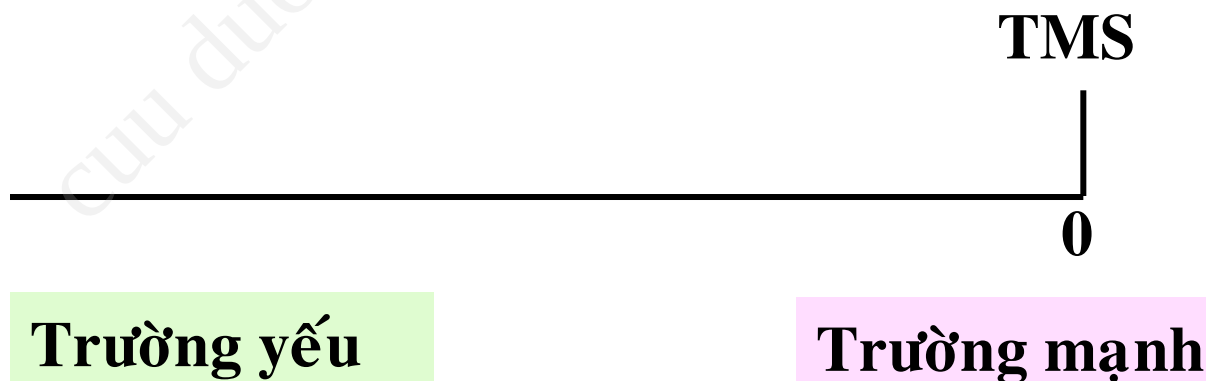
- Lấy 10^{-6} làm đơn vị đo: $\delta = a$ (ppm-một phần triệu)

SỰ DỊCH CHUYỂN HÓA HỌC

ĐỘ DỊCH CHUYỂN HÓA HỌC

THANG ĐO ĐỘ DỊCH CHUYỂN HH

Khi chọn TMS làm chất chuẩn thì tín hiệu ^1H NMR của TMS được lấy làm gốc và đánh số 0. Các tín hiệu ^1H NMR của đa số hợp chất hữu cơ ở bên trái tín hiệu của TMS (*nếu xét cả dấu* thì tín hiệu ^1H NMR của đa số hợp chất hữu cơ có dấu âm):



SỰ DỊCH CHUYỂN HÓA HỌC

**CÁC
YẾU
TỐ
ẢNH
HƯỞNG
ĐẾN
ĐỘ
DỊCH
CHUYỂN
HH
 δ**

**Ảnh hưởng của
yếu tố nội phân tử**

**Ảnh hưởng
của yếu tố
ngoại phân tử**

Sự chắn tại chỗ

Sự chắn từ xa

Liên kết hydro

Sự trao đổi proton

**Ảnh hưởng của
dung môi**

**Ảnh hưởng của
Nhiệt độ**

SỰ DỊCH CHUYỂN HÓA HỌC

**CÁC
YẾU
TỐ
ẢNH
HƯỞNG
ĐẾN
ĐỘ
DỊCH
CHUYỂN
HH
 δ**

**Ảnh hưởng của yếu tố nội phân tử:
Sự chắn tại chỗ
(Sự chắn của các electron bao quanh
hạt nhân)**

Dưới tác dụng của từ trường H_0 , các e- bao quanh proton chuyển động thành một dòng điện vòng quanh proton và làm phát sinh một từ trường cảm ứng, ngược với chiều của từ trường ngoài ($H_{hd} < H_0$), gọi là sự chắn (màn electron) tại chỗ

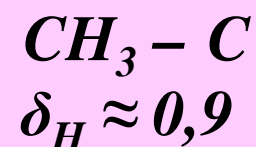
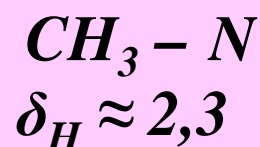
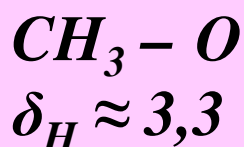
SỰ DỊCH CHUYỂN HÓA HỌC

CÁC
YẾU
TỐ
ẢNH
HƯỞNG
ĐẾN
ĐỘ
DỊCH
CHUYỂN
HH
 δ

Ảnh hưởng của yếu tố nội phân tử:
Sự chắn tại chỗ

Do bị chắn, muốn nhận được tín hiệu CHT phải tăng cường độ của từ trường lên và tín hiệu của nó sẽ bị dịch chuyển về phía trường mạnh

Các nhóm hút electron mạnh sẽ làm giảm sự chắn màn electron và do đó sẽ làm tăng độ dịch chuyển hóa học:



SỰ DỊCH CHUYỂN HÓA HỌC

CÁC
YẾU
TỐ
ẢNH
HƯỞNG
ĐẾN
ĐỘ
DỊCH
CHUYỂN
HH
 δ

Ảnh hưởng của yếu tố nội phân tử:
Sự chắn tại chỗ

Si có độ âm điện $< C$ nên proton trong TMS bị chắn màn nhiều hơn proton trong CH_3-C (trong phổ 1H NMR, các tín hiệu 1H NMR của đa số hợp chất hữu cơ ở bên trái tín hiệu của TMS (thuộc trường yếu hơn so với TMS)

Độ dịch chuyển HH của proton : từ 0 đến 12 ppm, của ^{13}C biến đổi tới 240 ppm và của ^{19}F còn trải rộng hơn nữa.

SỰ DỊCH CHUYỂN HÓA HỌC

**CÁC
YẾU
TỐ
ẢNH
HƯỞNG
ĐẾN
ĐỘ
DỊCH
CHUYỂN
HH
 δ**

**Ảnh hưởng của yếu tố nội phân tử:
Sự chắn từ xa
(Sự chắn của các electron thuộc
các nguyên tử bên cạnh)**

Khi đặt các nhóm nguyên tử (không no, nhóm vòng thơm hoặc các nguyên tử có chứa cặp electron không liên kết...) vào trong một từ trường đồng nhất mạnh có thể tạo ra những dòng điện vòng làm sản sinh một từ trường phụ mạnh hơn nhiều so với từ trường do sự chắn tại chỗ, gọi là sự chắn từ xa

SỰ DỊCH CHUYỂN HÓA HỌC

**CÁC
YẾU
TỐ
ẢNH
HƯỞNG
ĐẾN
ĐỘ
DỊCH
CHUYỂN
HH
 δ**

**Ảnh hưởng của yếu tố nội phân tử:
Sự chắn từ xa**

Sự chắn từ xa còn được gọi là sự chắn bất đẳng hướng (BĐH) bởi vì trong từ trường phụ ở hướng này thì bị chắn còn ở hướng kia thì bị phản chắn:

**Phần bị chắn
(ngược hướng với từ trường ngoài) chịu hiệu ứng nghịch từ
– diamagnetic:
 $H_{hd} < H_0$**

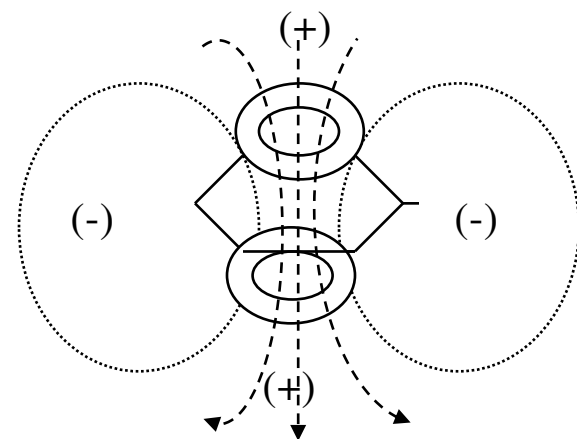
**Phần bị phản chắn
(cùng hướng với từ trường ngoài) chịu hiệu ứng thuận từ
– anisotrop:
 $H_{hd} > H_0$**

SỰ DỊCH CHUYỂN HÓA HỌC

CÁC
YẾU
TỐ
ẢNH
HƯỞNG
ĐẾN
ĐỘ
DỊCH
CHUYỂN
HH
 δ

Ảnh hưởng của yếu tố nội phân tử:
Sự chắn từ xa

Sự chắn từ xa có thể làm thay đổi trật tự δ của các chất: mặc dù độ âm điện bé hơn, C_6H_6 cho tín hiệu CHT ở 7,2 ppm, thuộc trường yếu hơn proton của etylene và acetylene, do 6 proton của benzene đều nằm ở khu vực phản chắn (-)



PP NMR là một PP thực nghiệm thuận lợi và hiệu quả để XD hợp chất là thơm / không thơm

SỰ DỊCH CHUYỂN HÓA HỌC

**CÁC
YẾU
TỐ
ẢNH
HƯỞNG
ĐẾN
ĐỘ
DỊCH
CHUYỂN
HH
 δ**

**Ảnh hưởng của yếu tố nội phân tử:
Sự chắn từ xa**

Các liên kết bội $C\equiv C$, $C=C$, $C=O$, $C=N$... và cả liên kết đơn có các cặp electron tự do cũng có thể gây ra sự chắn xa BĐH

Sự chắn BĐH của nhóm carbonyl $C=O$ có cường độ mạnh hơn nhóm $C=C$ nên proton của nhóm $-CH=O$ bị phản chắn mạnh, và sự hút electron của nhóm $C=O$ còn làm cho sự chắn tại chỗ của $-CH=O$ giảm xuống (tín hiệu của proton nhóm aldehyd xuất hiện ở trường rất yếu)

SỰ DỊCH CHUYỂN HÓA HỌC

CÁC
YẾU
TỐ
ẢNH
HƯỞNG
ĐẾN
ĐỘ
DỊCH
CHUYỂN
HH
 δ

Ảnh hưởng của yếu tố ngoại phân tử:
Liên kết hydro

Càng mạnh $\rightarrow \delta$ càng lớn
Ví dụ δ_{OH} của proton OH trong $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:
+ DD loãng 0,2 M (trong CDCl_3) : 2,6ppm
+ Dạng nguyên chất : 5,4ppm

Ảnh hưởng của yếu tố ngoại phân tử:
Sự trao đổi proton

Đo phổ của CH_3COOH trong H_2O , không thu được tín hiệu riêng của proton trong COOH và trong H_2O mà chỉ nhận được một tín hiệu chung do tốc độ ion hóa CH_3COOH quá nhanh (sự trao đổi xảy ra khi proton đang cộng hưởng)

SỰ DỊCH CHUYỂN HÓA HỌC

**CÁC
YẾU
TỐ
ẢNH
HƯỞNG
ĐẾN
ĐỘ
DỊCH
CHUYỂN
HH
 δ**

**Ảnh hưởng của yếu tố ngoại phân tử:
Ảnh hưởng của dung môi**

**Các dung môi chứa proton dùng trong PMR
đều phải được deuteri hóa (nếu còn sót lại
các proton sẽ cho tín hiệu trên phổ)**

**Ảnh hưởng của yếu tố ngoại phân tử:
Ảnh hưởng của nhiệt độ**

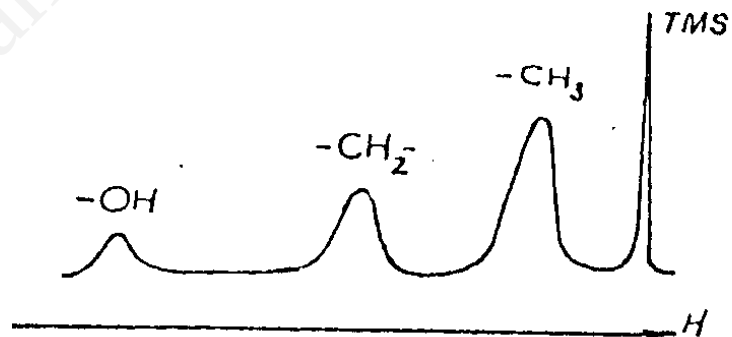
**δ của các proton thuộc OH, NH, SH phụ
thuộc rất nhiều vào nhiệt độ (nhiệt độ tăng
làm đứt các liên kết hydro nên tín hiệu
cộng hưởng sẽ chuyển về trường mạnh)**

TÍN HIỆU CHT HẠT NHÂN

CÁC HẠT NHÂN TƯƠNG ĐƯƠNG

Các hạt nhân có cấu tạo hóa học và vị trí không gian giống nhau

Có cùng vị trí tín hiệu trên phổ NMR:



Phổ ^1H NMR của $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ có ba tín hiệu CHT của 3 loại proton (nhóm OH chỉ có một proton, nhóm $-\text{CH}_2-$ có hai proton tương đương, nhóm CH_3 có ba proton tương đương)

TÍN HIỆU CHT HẠT NHÂN

CÁC
HẠT
NHÂN
TƯƠNG
ĐƯƠNG

Có cùng vị trí tín hiệu trên phổ NMR:

4 nhóm CH_3 ở TMS là tương đương nên trên phổ ^1H NMR chỉ có một tín hiệu duy nhất ứng với 12H và trên phổ ^{13}C NMR cũng chỉ có một tín hiệu duy nhất ứng với 4 ^{13}C

TÍN HIỆU CHT HẠT NHÂN

CƯỜNG ĐỘ VÂN PHỔ CHT HẠT NHÂN

Cường độ của vân phổ được xác định qua diện tích của vân phổ và gọi là cường độ tích phân

Trong phổ ^1H NMR, cường độ vân phổ tỉ lệ thuận với số lượng proton

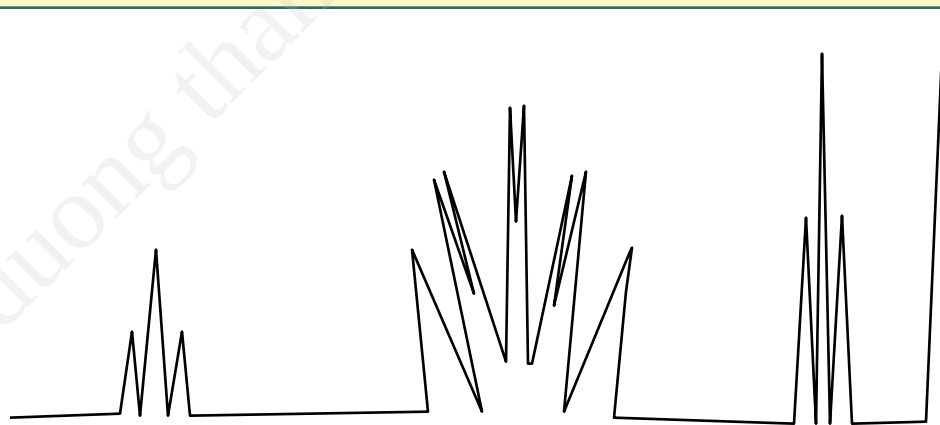
Phổ ^1H NMR của $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ cho cường độ tín hiệu của nhóm OH, nhóm $-\text{CH}_2 -$ và nhóm $-\text{CH}_3$ tỉ lệ với 1 : 2 : 3

Cường độ vân phổ trong phổ ^{13}C NMR thì độc lập với số lượng ^{13}C

TÍN HIỆU CHT HẠT NHÂN

TƯƠNG
TÁC
SPIN
SPIN

Phổ ^1H NMR của $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ghi trên các máy phân giải cao cho thấy vân phổ ứng với proton các nhóm OH, $\text{-CH}_2\text{-}$ và -CH_3 đều xuất hiện thêm các vân phổ phụ (chẻ mũi)



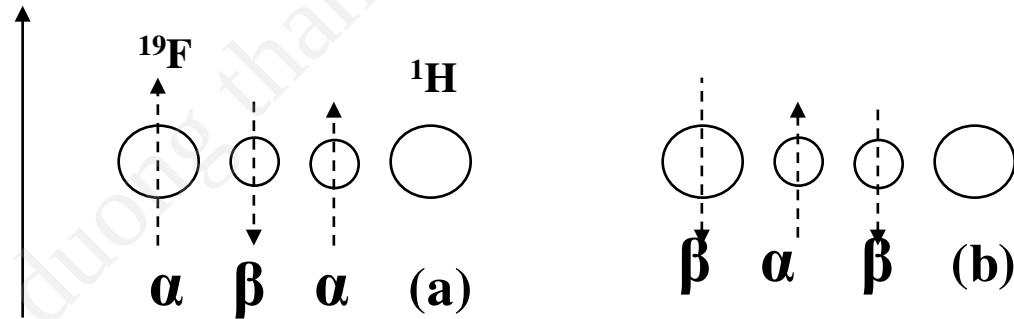
Sự chẻ mũi được giải thích là do tương tác spin – spin giữa các hạt nhân không tương đương trong phân tử gây ra cho nhau

TÍN HIỆU CHT HẠT NHÂN

TƯƠNG TÁC SPIN SPIN

Tương tác spin – spin là tương tác do các hạt nhân có từ tính trong phân tử gây ra cho nhau

VD: DD HF được đặt trong từ trường H_0 :

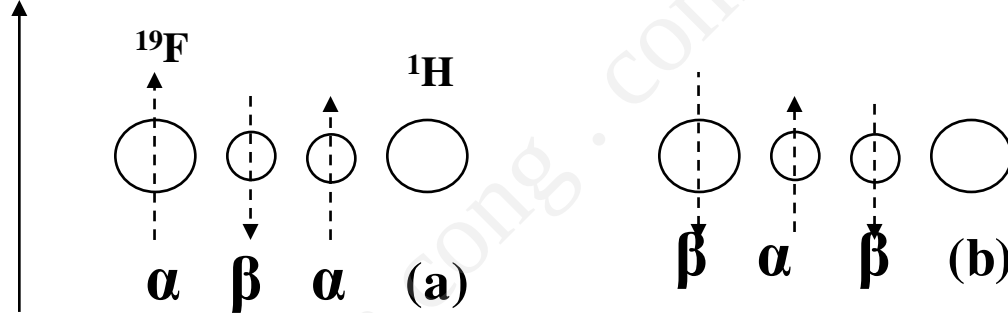


^{19}F có $I = 1/2$ nên trong từ trường H_0 các hạt nhân ^{19}F có thể ở TT α hoặc ở TT β

TÍN HIỆU CHT HẠT NHÂN

TƯƠNG TÁC SPIN SPIN

VD: DD HF được đặt trong từ trường H_0 :



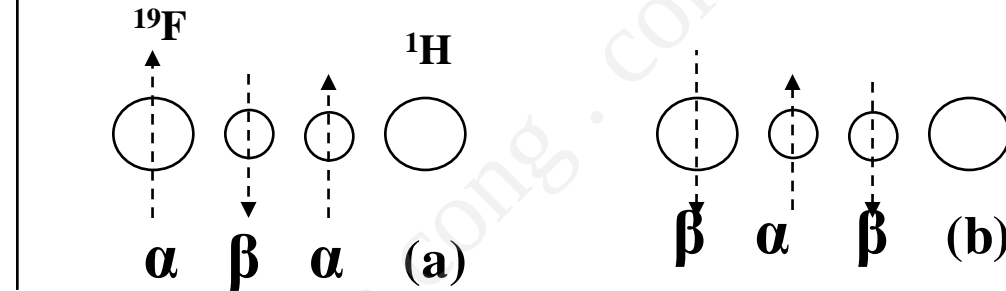
F và H liên kết bởi một đôi electron. Nếu ^{19}F ở TT spin α thì e- ở gần nó sẽ có spin β và e- ghép đôi tiếp theo sẽ có spin $\alpha \rightarrow$ proton (a) sẽ chịu tác dụng của trường tạo bởi $e(\alpha)$

Cũng trong từ trường H_0 , proton (b) lại có thể chịu thêm ảnh hưởng của từ trường $e(\beta)$

TÍN HIỆU CHT HẠT NHÂN

TƯƠNG TÁC SPIN SPIN

VD: DD HF được đặt trong từ trường H_0 :



Khi nhận điều kiện cộng hưởng, proton (a) và proton (b) sẽ cộng hưởng ở hai tần số chênh lệch nhau một ít $\rightarrow$ vân cộng hưởng của HF sẽ bị tách thành hai đỉnh có cường độ như nhau

Electron liên kết đã đóng vai trò truyền thông tin về spin của hạt nhân này cho các hạt nhân bên cạnh nó)

TÍNH HIỆU CHT HẠT NHÂN

TƯƠNG TÁC SPIN SPIN

Tổng quát, kết quả của quá trình phân tách do tương tác spin–spin sẽ tạo thành các vân bội (multiplet, m):

- + vân đôi (doublet, d)
- + vân ba (triplet, t)
- + vân bốn (quartet, q)...

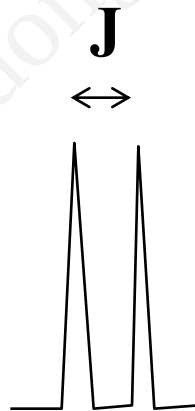
(Khi tính cường độ tích phân của một vân phổ phân tách thành nhiều hợp phần, diện tích được tính là tổng diện tích của các vân phổ hợp phần)

TÍN HIỆU CHT HẠT NHÂN

TƯƠNG
TÁC
SPIN
SPIN

HẰNG SỐ TÁCH

Để nghiên cứu cấu trúc, ngoài δ còn dựa vào khoảng cách $J(\text{Hz})$ giữa các hợp phần (tính ở giữa các đỉnh) tách ra do tương tác spin – spin



J - hằng số tách hay hằng số tương tác spin – spin

TÍN HIỆU CHT HẠT NHÂN

**TƯƠNG
TÁC
SPIN
SPIN**

HẰNG SỐ TÁCH

Giá trị của J phụ thuộc vào bản chất của hai hạt nhân, vào số liên kết và bản chất các liên kết ngăn giữa hai hạt nhân tương tác và cấu trúc không gian của phân tử

Kí hiệu $^2J_{HH}$: hằng số tách do tương tác spin - spin của hai proton cách nhau hai liên kết

TÍN HIỆU CHT HẠT NHÂN

**TƯƠNG
TÁC
SPIN
SPIN**

HÀNG SỐ TÁCH

Các hạt nhân hoàn toàn tương đương nhau (có δ và J bằng nhau từng đôi một đối với các hạt nhân còn lại trong phân tử) sẽ không gây tách vân phổ của nhau:

Tín hiệu ^1H NMR của H_2O chỉ là một vân phổ đơn hay 12 proton trong TMS cũng chỉ cho một vân phổ đơn - singlet, s)

TÍN HIỆU CHT HẠT NHÂN

**TƯƠNG
TÁC
SPIN
SPIN**

HẰNG SỐ TÁCH

Hạt nhân có cùng δ nhưng khác J sẽ phân tách tín hiệu của các hạt nhân khác theo các hằng số tách khác nhau làm xuất hiện nhiều đỉnh khác nhau

Sự khác biệt giá trị các J này thường không lớn và do đó các hợp phần thường xen lẫn hoặc che phủ lẫn nhau, đặc biệt là khi độ phân giải của máy không đủ lớn

TÍN HIỆU CHT HẠT NHÂN

**TƯƠNG
TÁC
SPIN
SPIN**

**TƯƠNG TÁC SPIN-SPIN
CỦA NHIỀU HẠT NHÂN**

Khi bị tương tác bởi các hạt nhân B, tín hiệu cộng hưởng của các hạt nhân A sẽ bị tách với số vạch:

$$n_A = 1 + 2 \sum S_B$$

$\sum S_B$ —tổng spin của các hạt nhân tương đương B

TÍN HIỆU CHT HẠT NHÂN

TƯƠNG TÁC SPIN-SPIN CỦA NHIỀU HẠT NHÂN

TƯƠNG
TÁC
SPIN
SPIN

Phân tử	Nhóm bị tách (A)	Nhóm gây tách (B)	ΣS_B	n_A
C_2H_5OH	CH_3	CH_2	1	1 : 2 : 1 (t)
C_2H_5OH	CH_2	CH_3	3/2	1 : 3 : 3 : 1 (q)

(Giả sử proton của OH không gây tách tín hiệu)

TÍN HIỆU CHT HẠT NHÂN

TƯƠNG TÁC SPIN SPIN

KHỦ TƯƠNG TÁC SPIN-SPIN

Hai hạt nhân A và X đều có spin = $1/2$ nếu tương tác spin - spin với nhau thì vân phổ của chúng đều bị tách thành hai vạch

Nếu hạt nhân A bị chiếu mạnh bởi bức xạ ω_2 có tần số bằng tần số cộng hưởng thì tín hiệu của nó hầu như bị triệt tiêu còn tín hiệu của hạt nhân X chỉ thể hiện là một vân đơn ở tần số ω_1 : hạt nhân X đã cộng hưởng trong điều kiện khủ bỏ tương tác spin - spin của hạt nhân A, kí hiệu $X \rightarrow \{ A \}$

TÍN HIỆU CHT HẠT NHÂN

TƯƠNG TÁC SPIN SPIN

KHỬ TƯƠNG TÁC SPIN-SPIN

Việc khử tương tác spin - spin ở máy MNR biến đổi Fourier được tiến hành bằng cách đo phổ ban đầu và phổ đã khử tương tác spin - spin (dùng phần mềm để trừ hai phổ thu được)