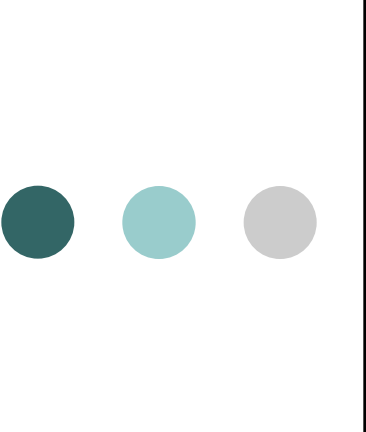




PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ

KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

THIẾT
BỊ
CỘNG
HƯỞNG
TỪ
HẠT
NHÂN

(1) Nam châm hình móng ngựa (từ trường 0,6; 1,4 hoặc 2,4 Tesla cung cấp tần số là 25; 60 hoặc 100MHz)

(2) Máy phát sóng radio

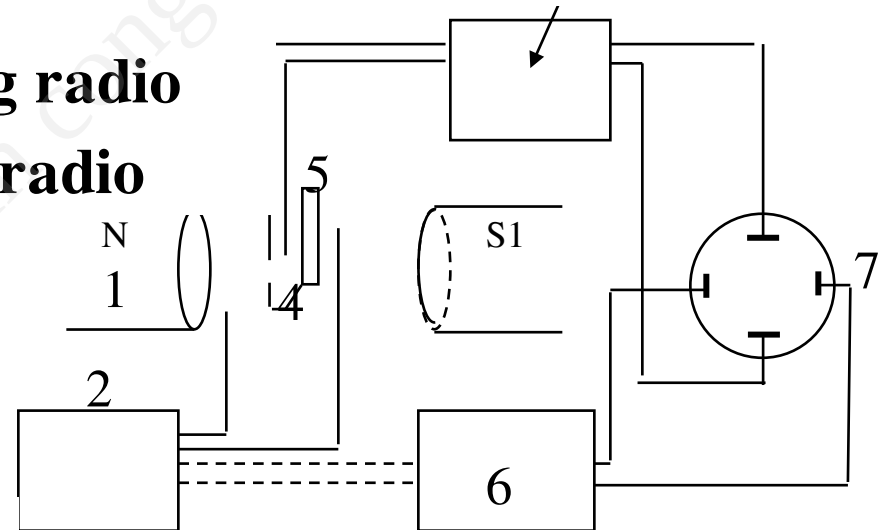
(3) Máy thu sóng radio

(4) Cuộn cảm

(5) Mẫu

(6) Detector

(7) Bộ khuếch đại, máy dao động ký, máy tính (đọc KQ và ghi phổ)



Cuộn dây nối với máy phát tần số vô tuyến tạo ra từ trường H_1 vuông góc với từ trường H_0 của nam châm

KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

**THIẾT
BỊ
CỘNG
HƯỞNG
TỪ
HẠT
NHÂN**

Phân tích NMR theo PP phát sóng liên tục:

**1) PP quét tần số:
giữ cố định H_0 ,
thay đổi tần số vô
tuyến quét qua mẫu**

**2) PP quét trường:
giữ cố định tần số
vô tuyến, tăng dần
 H_0 cho đến khi
cộng hưởng**

Nhược điểm của PP NMR sóng liên tục:

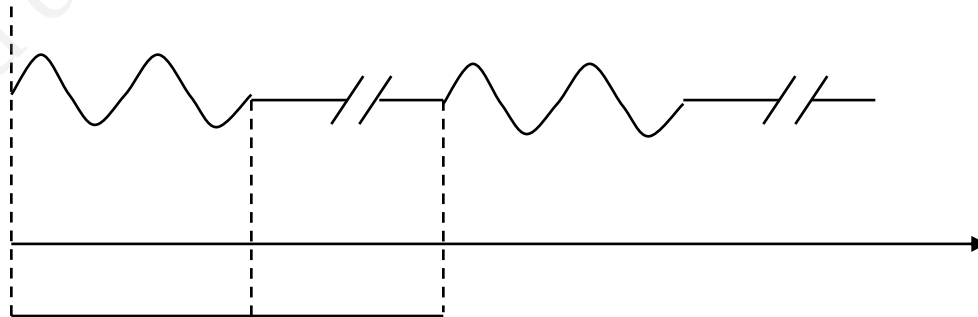
- kém nhạy → đòi hỏi lượng mẫu và độ tan của chất nghiên cứu phải khá lớn**
- tín hiệu NMR quá yếu (muốn cải thiện, phải tăng số lần đo n lên rất lớn)**

KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

THIẾT
BỊ
CỘNG
HƯỞNG
TỪ
HẠT
NHÂN

Phổ kế biến đổi Fourier

Dùng từ trường H_1 tác động lên hạt nhân của mẫu đo từng xung ngắn $1-10 \mu s$ bằng các xung tần số radio công suất lớn với thời gian kéo dài t_p khoảng $10^{-5} s$, mỗi xung cách nhau $1-2s$



KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

THIẾT
BỊ
CỘNG
HƯỞNG
TỪ
HẠT
NHÂN

Phổ kế biến đổi Fourier

Qua kỹ thuật biến đổi Fourier, phổ NMR thu được là phổ biểu diễn tín hiệu cộng hưởng theo tần số

Biến đổi Fourier

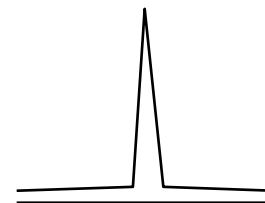
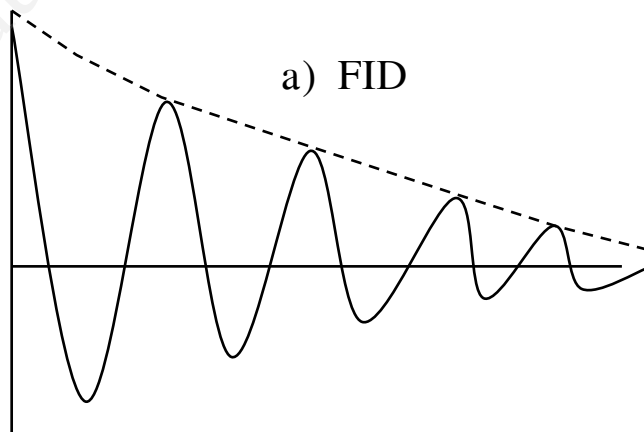
Hàm $f(t)$



hàm $g\left(\frac{1}{x}\right)$

$M(x,y)$

a) FID



(b)

KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

THIẾT
BỊ
CỘNG
HƯỞNG
TỪ
HẠT
NHÂN

Phổ kế biến đổi Fourier

Các phổ kế NMR biến đổi Fourier hiện nay có tần số từ 200 đến 800 MHz, được thiết kế để đo tín hiệu CHT của ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P và một số hạt nhân khác

Ưu điểm: PP NMR biến đổi Fourier rất nhạy (có thể thu được phổ NMR của các đồng vị kém nhạy và có hàm lượng rất thấp trong tự nhiên như ^{13}C)

Nhược điểm: thời gian phân tích kéo dài hàng giờ do phải sử dụng hàng ngàn xung hoặc lớn hơn nữa

KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

**THIẾT
BỊ
CỘNG
HƯỞNG
TỪ
HẠT
NHÂN**

Tiêu chuẩn đánh giá phổ kế CHT hạt nhân

**Cường độ từ trường, tính ổn định, đồng nhất
(càng cao thì càng thuận lợi)**

Khả năng phân giải (KNPG) cao

$$KNPG = \frac{\Delta \nu}{\nu_0}$$

$\Delta \nu$ –Bề rộng vạch phổ ở nửa chiều cao (Hz)

ν_0 –Tần số máy ghi (Hz)

**Các máy CHT hạt nhân hiện đại có khả năng
phân giải khoảng 10^{-9}**

KT THỰC NGHIỆM

CÁCH CHUẨN BỊ MẪU

Mẫu khảo sát (0,5–1,0 ml) được chứa trong bóng thủy tinh kín $\Phi_{\text{ngoài}}$ 5 mm, L= 100 – 150 mm, ở dạng chất lỏng tinh khiết hoặc DD có nồng độ khoảng 10%

Dung môi dùng trong NMR không được chứa các hạt nhân che lấp tín hiệu chính

Chất chuẩn-thường là TMS trong PP ^1H NMR-được nhỏ vài giọt vào ống chứa mẫu (PP chuẩn nội) hay được cho vào một ống thủy tinh nhỏ rồi cắm ống thủy tinh này vào trong ống chứa mẫu (PP chuẩn ngoại)

Nhược điểm của PP NMR phân giải cao là không thể ghi phổ khi mẫu ở dạng rắn

KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

MỘT
SỐ
KỸ
THUẬT
LÀM
TĂNG
HIỆU
QUẢ
PP
CHT

Thay đổi dung môi

Có tác dụng làm thay đổi δ trong khi J lại không đổi (benzene, acetone, acetonitrile... thường được sử dụng để làm tăng δ)

Thay thế ISOTOP (đồng vị)

Thay thế proton bằng deuterium giúp cho việc giải phổ đơn giản hơn vì ^2H không tương tác với proton bên cạnh

Sử dụng tác nhân phân giải

Đưa thêm vào mẫu khảo sát các *tác nhân phân giải* có khả năng làm tăng δ giữa các vân phổ, giúp tách rời các vân phổ gần nhau

KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

**MỘT
SỐ
KỸ
THUẬT
LÀM
TĂNG
HIỆU
QUẢ
PP
CHT**

Phổ đồ nổi (phổ phân giải $J - \delta$)

Sử dụng các chuỗi xung đặc biệt có thể biểu diễn phổ theo ba chiều (phổ đồ nổi) : một trục biểu diễn δ , trục vuông góc với nó biểu diễn J và trục thứ ba biểu diễn cường độ của tín hiệu

KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

**MỘT
SỐ
KỸ
THUẬT
LÀM
TĂNG
HIỆU
QUẢ
PP
CHT**

Cộng hưởng từ hạt nhân đa chiều

Các máy có thể cung cấp phổ một chiều (1D), hai chiều (2D) và cả ba chiều (3D) hoặc 4 chiều (4D) (Không kể đến chiều thứ ba là chiều cường độ mà ở phổ nào cũng có; phổ 2D NMR chính là một trong các kiểu phổ đồ nổi)

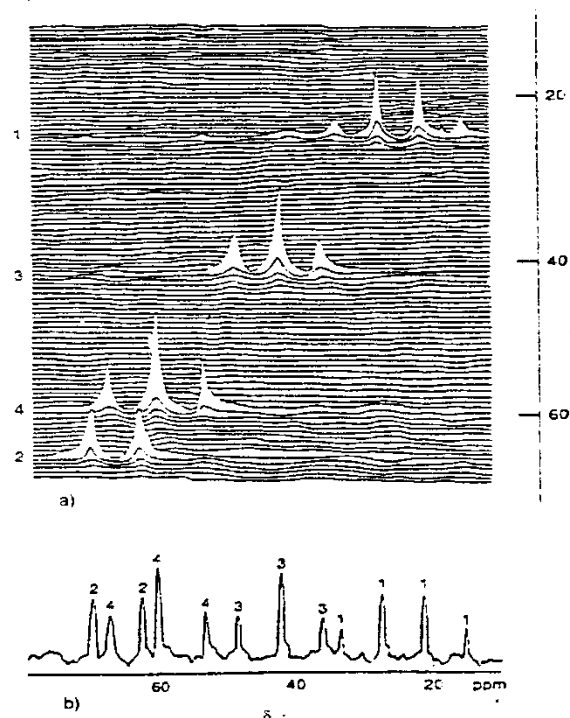
Phổ hai chiều ^{13}C NMR của 1,3 butadiol $\text{CH}_3\text{--CHOH--CH}_2\text{--CH}_2\text{OH}$ trên hệ tọa độ xy, trục x biểu diễn J (Hz), trục y biểu diễn δ (ppm)

KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

MỘT
SỐ
KỸ
THUẬT
LÀM
TĂNG
HIỆU
QUẢ
PP
CHT

Cộng hưởng từ hạt nhân đa chiều

Khi nhìn theo trục dọc sẽ đọc được δ của các C từ vị trí 1 đến 4 còn theo trục ngang sẽ thấy rõ dạng đa vạch của mỗi C trong phổ



KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

PHÂN TÍCH PHỔ NMR PHÂN GIẢI CAO

Ký hiệu trên bản phổ

Phổ NMR cung cấp các thông tin:

- loại hạt nhân (^1H , ^{13}C , ^{31}P);
- tần số máy ghi SF (100, 200, 300 MHz...)
- nhiệt độ
- dung môi
- chất chuẩn
- loại mẫu
- biên độ H_1 hay bộ làm tắt r_f
- Thời gian quét; độ rộng quét; điểm bắt đầu quét và độ khuếch đại của máy

KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

PHÂN TÍCH PHỔ NMR PHÂN GIẢI CAO

Ký hiệu trên bản phổ

Biết tần số của máy và độ rộng quét → các thông số của vạch phổ

Ví dụ máy có tần số 100 MHz, độ rộng quét 0 - 1000 cps (Hz) thì độ dịch chuyển hóa học lớn nhất trên bản phổ sẽ là :

$$\delta = \frac{1000 \text{ Hz}}{100 \text{ MHz} \cdot 10^6} 10^6 = 10 \text{ ppm}$$

KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

PHÂN TÍCH PHỔ NMR PHÂN GIẢI CAO

Ký hiệu hạt nhân và phân loại phổ

Các hạt nhân được ký hiệu bằng các chữ cái:

- + A,B,C... : có sự khác biệt δ nhỏ
- + X,Y,Z...: có δ khác nhiều so với A,B,C...
- + K,L,M...: có δ trung gian
- + A, A', B, B'...: có cùng δ nhưng khác J

- Hoặc được ký hiệu dựa vào K:

$$K = \frac{\nu_1 - \nu_2}{J_{12}} = \frac{\Delta \nu}{J_{12}}$$

$\Delta \nu$ - hiệu số độ dịch chuyển hóa học

- + $K < 1$: ký hiệu bằng các chữ cái liên tiếp: AB, A_2B , ABC
- + $K > 1$: biểu diễn bằng các chữ cái ở cách xa nhau: AX, A_2X , AMX...

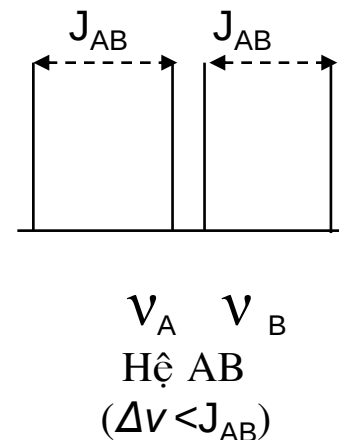
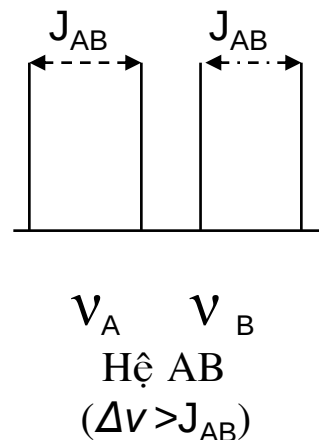
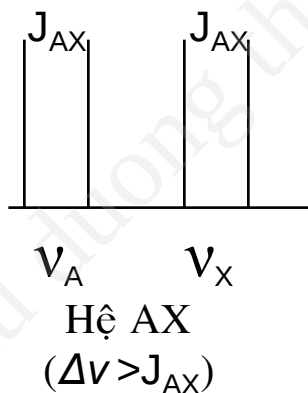
KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

PHÂN TÍCH PHỔ NMR PHÂN GIẢI CAO

Ký hiệu hạt nhân và phân loại phổ

- Hoặc được ký hiệu dựa vào K:

$$K = \frac{\nu_1 - \nu_2}{J_{12}} = \frac{\Delta \nu}{J_{12}}$$



KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

PHÂN TÍCH PHỔ NMR PHÂN GIẢI CAO

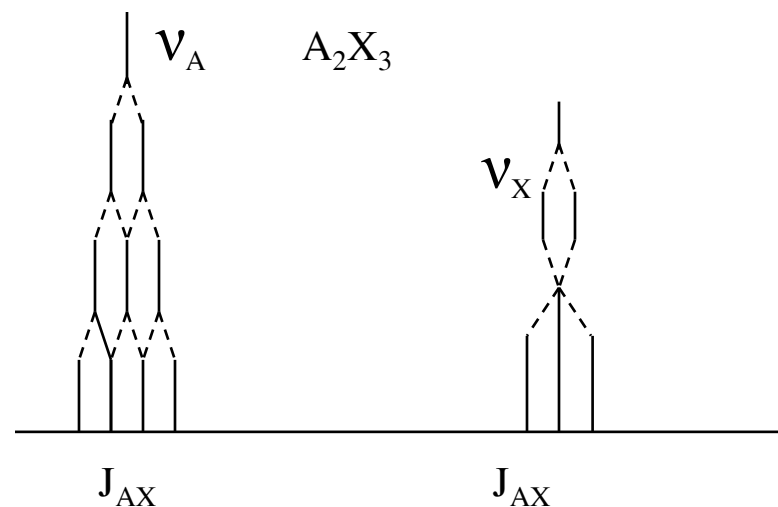
Ký hiệu hạt nhân và phân loại phổ

Phổ bậc 1

$$\frac{\nu_A - \nu_X}{J_{AX}} > 6$$

Sử dụng quy luật $M = N + 1$ để tìm ra số hạt nhân tương đương và tỷ lệ chiều cao của vạch bội tuân theo quy tắc Pascal

Ví dụ : phổ ^1H – NMR của $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (hệ A_2X_3)



KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

PHÂN TÍCH PHỔ NMR PHÂN GIẢI CAO

Ký hiệu hạt nhân và phân loại phổ

Phổ bậc cao

Tất cả các loại phổ không thể phân tích theo phổ bậc 1 được gọi là phổ bậc cao. Hầu hết các loại phổ này có $(\nu - \nu_B) \approx J_{AB}$ và việc phân tích thường rất phức tạp. Khi chuyển từ A_2X sang A_2B (phổ bậc cao) thì cường độ của vạch phổ có thể bị thay đổi :

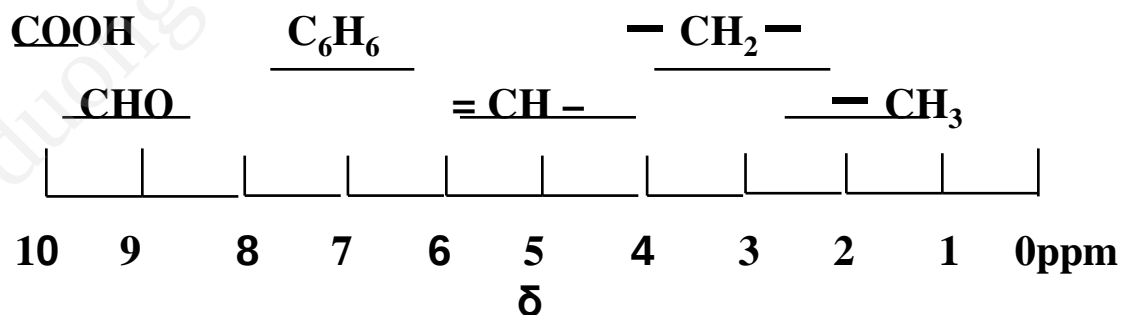


KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

PHÂN
TÍCH
PHỔ
NMR
PHÂN
GIẢI
CAO

Phổ ^1H NMR

Độ dịch chuyển hóa học của proton do các electron bao bọc nó (kể cả các liên kết ở 2-3 liên kết gần đó) quyết định



Để thuận tiện δ được liệt kê thành các nhóm khác nhau, VD proton đính với Csp^3 được xếp theo nhóm metyl, metylen hoặc metin

KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

PHÂN TÍCH PHỔ NMR PHÂN GIẢI CAO

Phổ ^1H NMR

Tương tác spin - spin của nhiều proton

Tổng quát, n proton tương đương sẽ gây tách vân phổ của proton khác thành $n + 1$ hợp phần có cường độ tương đối của mỗi hợp phần tỉ lệ với các hệ số của phép triển khai nhị thức bậc n (bảng Pascal)

n = 0					1					:vân đơn						
n = 1					1		1			: vân đôi						
n = 2					1		2		1	: vân ba						
n = 3					1		3		3		1	: vân bốn				
n = 4					1		4		6		4		1	: vân năm		
n = 5					1		5		10		10		5		1	: vân sáu

KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

PHÂN
TÍCH
PHỔ
NMR
PHÂN
GIẢI
CAO

Phổ ^1H NMR

Tương tác spin - spin của nhiều proton

Ví dụ: $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

1
(s)

1: 2 : 1
(t)

1: 3 : 3 : 1
(q)

KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

PHÂN
TÍCH
PHỔ
NMR
PHÂN
GIẢI
CAO

Phổ ^1H NMR

Tương tác spin - spin của nhiều proton

Khi một proton tương tác với n_a , n_b , n_c ...
proton không tương đương:

- Tín hiệu của nó bị tách thành $(n_a+1)(n_b+1)(n_c+1) \dots$ vạch
- Số vạch quan sát được trong thực tế có thể ít hơn so với lý thuyết nếu một số J có giá trị quá gần nhau

KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

PHÂN
TÍCH
PHỔ
NMR
PHÂN
GIẢI
CAO

Phổ ^1H NMR

Tương tác spin - spin của nhiều proton

VD: phổ ^1H NMR của $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NO}_2$
(a) (b) (c)

Tín hiệu của CH_3 là một vân ba (1,03 ppm); của $-\text{CH}_2-$ (c) cũng là một vân ba (4,38 ppm) vì chúng đều bị tách bởi 2 proton của nhóm metylen(b). Tín hiệu của nhóm metylen(b) ở 2,07ppm, về lý thuyết bị tách thành $(3+1)(2+1) = 12$ vạch, nhưng thực tế số vạch quan sát được chỉ bằng 6 (1:5:10:10:5:1) (do $J_{ab} \approx J_{bc}$ nên có thể xem như các proton b chỉ tương tác với 5 proton tương đương khác

KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

PHÂN TÍCH PHỔ NMR PHÂN GIẢI CAO

Phổ ^1H NMR

Tương tác spin - spin của nhiều proton

Ngoài tương tác spin-spin $^1\text{H}-^1\text{H}$, còn có thể có tương tác spin - spin giữa các cặp hạt nhân khác như $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, $^{13}\text{C} - ^2\text{H}$, $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$, $^1\text{H} - ^{19}\text{F}$

Khử tương tác spin - spin của proton

Khử tương tác đồng nhân giữa các proton là một phương pháp hữu hiệu trong nghiên cứu cấu trúc

KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

PHÂN
TÍCH
PHỔ
NMR
PHÂN
GIẢI
CAO

Phổ ^{13}C NMR

Có ý nghĩa rất quan trọng trong việc xác định cấu trúc của hợp chất hữu cơ, đặc biệt khi nhóm chức không chứa ^1H mà có chứa C, ví dụ nhóm chức $=\text{C}=\text{O}$

Do hàm lượng ^{13}C trong tự nhiên rất bé (1%), muốn ghi phổ ^{13}C NMR thường phải tiến hành trên máy cộng hưởng từ biến đổi Fourier

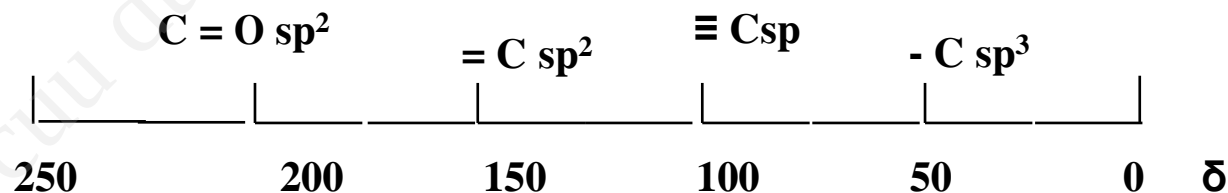
KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

PHÂN
TÍCH
PHỔ
NMR
PHÂN
GIẢI
CAO

Phổ ^{13}C NMR

Độ dịch chuyển hoá học của ^{13}C

Của các hợp chất hữu cơ dao động trong khoảng từ 0 – 230 ppm (so với TMS)



KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

PHÂN TÍCH PHỔ NMR PHÂN GIẢI CAO

Phổ ^{13}C NMR

Tương tác spin-spin trong phổ ^{13}C

Đo phổ ^1H NMR không quan sát được tương tác spin – spin $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ nhưng đo phổ ^{13}C NMR không khử bỏ tương tác spin - spin thì sự tách vân phổ của ^{13}C do tương tác của proton lại thể hiện rất rõ

Vì ^{13}C và ^1H đều có $I = 1/2$ nên quy tắc đa vạch giống như tương tác của $^1\text{H} - ^1\text{H}$ trong phổ ^1H NMR

KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

PHÂN
TÍCH
PHỔ
NMR
PHÂN
GIẢI
CAO

Phổ ^{13}C NMR

Tương tác spin-spin trong phổ ^{13}C

Phổ ^{13}C NMR KHÔNG khử bỏ tương tác spin $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ có giá trị $^1J_{\text{CH}}$ rất lớn (đến 250Hz) phụ thuộc vào TT lai hóa của ^{13}C và được tính theo % electron s:

$$^1J_{\text{CH}} = 5x \% s (\text{Hz})$$

% electron s đối với Csp^3 , Csp^2 và Csp lần lượt là 25, 33 và 50. Do ảnh hưởng của các nhóm thế, $^1J_{\text{CH}}$ đối với Csp^3 và Csp^2 thường trong khoảng 120 – 150 Hz và 155 – 205 Hz

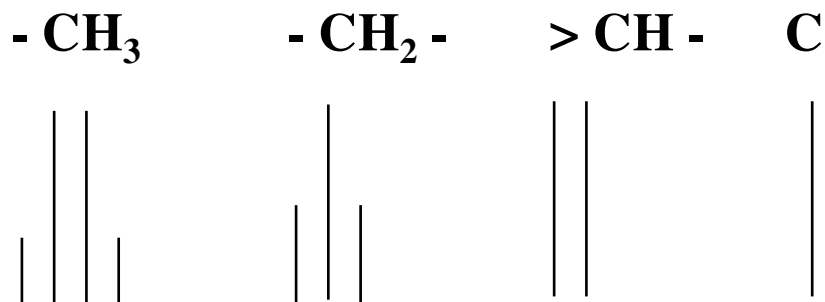
KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

PHÂN
TÍCH
PHỔ
NMR
PHÂN
GIẢI
CAO

Phổ ^{13}C NMR

Tương tác spin-spin trong phổ ^{13}C

KHÔNG khử bỏ tương tác spin–spin ^{13}C – ^1H , nếu không kể đến tương tác của proton ở quá một liên kết thì tín hiệu của ^{13}C của nhóm methyl, metylen, metin và carbon bậc bốn chịu tương tác spin-spin của proton gắn trực tiếp với nó sẽ có dạng:



KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

PHÂN TÍCH PHỔ NMR PHÂN GIẢI CAO

Phổ ^{13}C NMR

Tương tác spin-spin trong phổ ^{13}C

KHỬ bỏ hoàn toàn tương tác spin–spin: tín hiệu của mỗi carbon trong phổ ^{13}C –NMR chỉ là một vân đơn

Các ký hiệu s(singlet), d(doublet), t(triplet) và q(quartet) đặt phía trên các vạch phổ cho biết mức độ thế ở mỗi C và dạng của vân phổ khi có tương tác spin - spin

Phổ ^{13}C – NMR xóa tương tác spin được ký hiệu là ^{13}C (^1H)

KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

PHÂN TÍCH PHỔ NMR PHÂN GIẢI CAO

Phổ ^{13}C NMR

Tương tác spin-spin trong phổ ^{13}C

Phổ ^{13}C -NMR không khử bỏ tương tác spin-spin rất phức tạp và rất khó phân tích, nhưng khử hoàn toàn tương tác spin-spin thì lại làm mất đi một số thông tin quan trọng để XD các nhóm metyl, metylen, metin và carbon bậc bốn

Trong thực tế chỉ giữ lại tương tác spin - spin của các proton dính trực tiếp với carbon còn các tương tác xa hơn thì khử bỏ

ỨNG DỤNG PHỔ CHT HẠT NHÂN

NGHIÊN CỨU CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ

Nghiên cứu cấu trúc (Đồng nhất và XĐ cấu trúc với phổ ^1H NMR, phổ ^{13}C NMR kết hợp PT nguyên tố)

So sánh phổ của mẫu nghiên cứu với phổ chuẩn trong Atlas (trong cùng điều kiện ghi phổ)

Phân tích định lượng

Đo cường độ tín hiệu ^1H NMR sẽ tính được hàm lượng chất NC trong mẫu- Định lượng bằng PP đường chuẩn/ thêm chuẩn vào mẫu

ỨNG DỤNG PHỔ CHT HẠT NHÂN

**NGHIÊN
CỨU
CÁC
HỢP
CHẤT
HỮU CƠ**

Nghiên cứu động học

- Cân bằng tautome
- Cầu nối hydro
- Các chuyển hóa giữa các dạng cấu tạo khác nhau của phân tử...

ỨNG DỤNG PHỔ CHT HẠT NHÂN

NGHIÊN
CỨU
CÁC
HỢP
CHẤT
VÔ CƠ

Phổ ^1H NMR, ^{13}C NMR
 ^{19}F , ^{31}P , ^{11}B , ^{17}O , ^{15}N ,
 ^{59}Co



Phổ ^1H NMR được sử dụng để NC phức của kim loại với các ligand có chứa hydro hoặc bản thân hydro là ligand

ỨNG DỤNG PHỔ CHT HẠT NHÂN

**NGHIÊN
CỨU
CÁC
PHÂN
TỬ
SINH
HỌC**

**Các phổ đa chiều, đặc biệt
là phổ 3D - NMR cung cấp
rất nhiều thông tin cho
việc nghiên cứu cấu trúc
phân tử sinh học (thường
có độ phức tạp rất cao)**

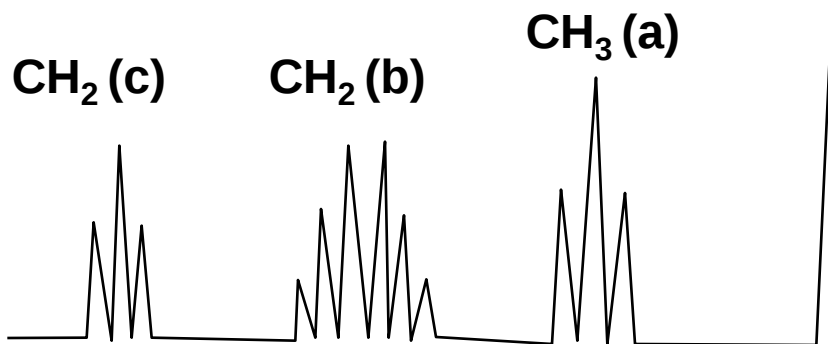
QUI ƯỚC GIẢI PHỔ CHT HẠT NHÂN

QUI ƯỚC KHI GIẢI PHỔ ^1H NMR

Phổ ^1H NMR được đo trên các máy CHT có độ phân giải cao trung bình:

Tín hiệu của một proton sẽ bị tách thành $N+1$ mũi (N: tổng số proton không tương đương gắn với các C liên kề với proton đang xét)

VD1: Phổ ^1H NMR của $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NO}_2$
(a) (b) (c)

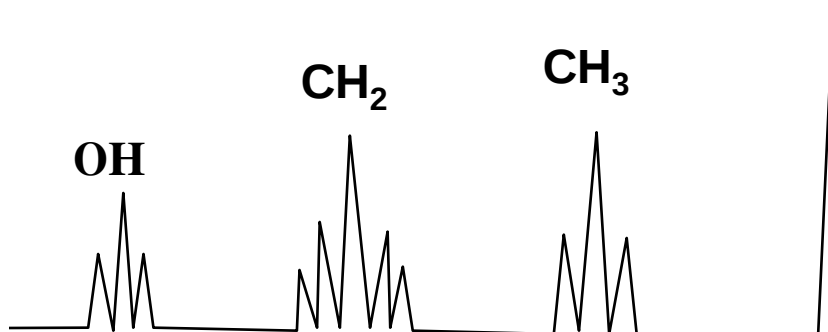


QUI ƯỚC GIẢI PHỔ CHT HẠT NHÂN

Phổ ^1H NMR được đo trên các máy CHT có độ phân giải cao trung bình:

QUI
ƯỚC
KHI
GIẢI
PHỔ
 ^1H NMR

VD2: phổ ^1H NMR của $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
(a) (b) (c)



QUI ƯỚC GIẢI PHỔ CHT HẠT NHÂN

**QUI
ƯỚC
KHI
GIẢI
PHỔ
 ^{13}C NMR**

**Tùy trường hợp cụ thể, sẽ nêu
rõ phổ ^{13}C NMR có khử bỏ
tương tác spin $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ hay không**