

GS.TSKH. NGUYỄN ĐÌNH TRIỆU

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHỔ TRONG HÓA HỌC HỮU CƠ

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

MỤC LỤC

A. Cơ sở lý thuyết

1. BỨC XẠ ĐIỆN TỬ.....	5
2. ĐỊNH LUẬT LAMBERT-BEER.....	6
3. PHƯƠNG PHÁP PHỔ HỒNG NGOẠI.....	7
3.1. Tần số dao động.....	7
3.2. Phổ hồng ngoại của hydrocarbon.....	9
3.3. Alcohol, phenol và ether.....	14
3.4. Hợp chất aldehyd và keton.....	15
3.5. Acid carboxylic và dẫn xuất.....	17
3.6. Hợp chất amin và dẫn xuất.....	18
3.7. Các hợp chất chứa nitơ khác.....	19
3.8. Hợp chất chứa lưu huỳnh, silic và phosphor.....	21
3.9. Hợp chất cơ kim loại.....	22
3.10. Phổ kế hồng ngoại.....	22
4. PHỔ TỬ NGOẠI VÀ KHẢ KIẾN.....	25
4.1. Cơ sở lý thuyết.....	25
4.2. Phổ tử ngoại và khả kiến của hợp chất hữu cơ.....	27
5. PHỔ CỘNG HƯỞNG TỬ HẠT NHÂN.....	38
5.1. Năng lượng cộng hưởng.....	38
5.2. Độ chuyển dịch hóa học.....	38
5.3. Tương tác spin spin.....	41
5.4. Phân tích phổ cộng hưởng từ nhân.....	44
5.5. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C	56
5.6. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân hai chiều 2D-NMR.....	60
6. PHỔ KHỐI LƯỢNG.....	69
6.1. Cơ sở của phương pháp.....	69
6.2. Cơ chế phân mảnh phân tử hợp chất hữu cơ.....	72
6.3. Khuynh hướng phá vỡ phân tử hợp chất hữu cơ.....	75
6.4. Phổ khối ion hóa phun electron (ESI-MS).....	90
6.5. Phổ khối một ion âm (negative ion mode).....	95
6.6. Nguyên li cấu tạo khối phổ kế.....	98

7. VÍ DỤ GIẢI PHỐ.....	103
8. TÍNH CHẤT PHỐ CỦA CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ.....	130
B. Phần bài tập	
Bài tập 1.....	159
Bài tập 2.....	162
Bài tập 3.....	166
Bài tập 4.....	170
C. Thực tập quang phổ phân tử	
1. ĐO PHỐ TỬ NGOẠI VÀ KHẢ KIẾN (UV/VIS).....	174
2. ĐO PHỐ HỒNG NGOẠI (IR).....	181
3. PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỐ HỒNG NGOẠI PHẢN XẠ.....	200

A. Cơ sở lý thuyết

Để giải thích cấu tạo các hợp chất hữu cơ hiện nay người ta sử dụng nhiều phương pháp vật lý khác nhau nhưng trước tiên là các phương pháp phổ như phổ hồng ngoại (IR), tử ngoại–khả kiến (UV–VIS), phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR), phổ khối lượng (MS)...

Cơ sở của các phương pháp phổ hồng ngoại, Raman, tử ngoại, và khả kiến gọi chung là phương pháp quang phổ là sự tương tác của ánh sáng với phân tử.

1. BỨC XẠ ĐIỆN TỬ

Khi coi bức xạ điện tử là dòng các hạt photon thì các hạt này có năng lượng (E) được biểu diễn theo biểu thức:

$$E = hv \text{ với } h \text{ là hằng số Planck, } h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

Khi các phân tử tương tác với các vùng ánh sáng sẽ hấp thụ năng lượng của ánh sáng và xảy ra các quá trình khác nhau như quay phân tử, dao động nguyên tử trong phân tử và kích thích các electron liên kết, cho các loại phổ khác nhau như phổ quay, phổ hồng ngoại và phổ tử ngoại (Bảng 1). Vùng ánh sáng có bước sóng λ từ 50 nm đến 200nm (phổ tử ngoại chân không, UV vacum) từ 200 đến 400nm (phổ tử ngoại, UV), từ 400–800nm (phổ khả kiến, VIS) và từ 0,8 đến 50 μm (phổ hồng ngoại, IR) được gọi là vùng phổ quang học. Ngoài ra, vùng từ 50 đến 800nm còn có tên gọi là phổ điện tử (hay phổ electron) bao gồm phổ tử ngoại chân không, tử ngoại và khả kiến.

Bảng 1. Vùng phổ

Năng lượng kcal/mol (eV)	Số sóng cm^{-1}	Bước sóng cm	Tần số Hz	Loại bức xạ	Loại phổ
$9,4 \times 10^7$ ($4,1 \times 10^6$)	$3,3 \times 10^{10}$	3×10^{-11}	10^{21}	Tia Gama	Bức xạ tia Gama
$9,4 \times 10^5$ ($4,1 \times 10^4$)	$3,3 \times 10^8$	3×10^{-9}	10^{19}	Tia X	Nhiều xạ tia X
$9,4 \times 10^3$ ($4,1 \times 10^2$)	$3,3 \times 10^6$	3×10^{-7}	10^{17}	Tử ngoại	Tử ngoại (UV)
$9,4 \times 10^1$ ($4,1 \times 10^0$)	$3,3 \times 10^4$	3×10^{-5}	10^{15}	Khả kiến	Khả kiến (VIS)
$9,4 \times 10^{-1}$ ($4,1 \times 10^{-2}$)	$3,3 \times 10^2$	3×10^{-3}	10^{13}	Hồng ngoại	Hồng ngoại (IR)
$9,4 \times 10^{-3}$ ($4,1 \times 10^{-4}$)	$3,3 \times 10^0$	3×10^{-1}	10^{11}	Vi sóng	Vi sóng (MW)
$9,4 \times 10^{-5}$ ($4,1 \times 10^{-6}$)	$3,3 \times 10^{-2}$	3×10^1	10^9		
$9,4 \times 10^{-7}$ ($4,1 \times 10^{-8}$)	$3,3 \times 10^{-4}$	3×10^3	10^7	Vô tuyến	Cộng hưởng từ hạt nhân (NMR)

2. ĐỊNH LUẬT LAMBERT-BEER

Khi chiếu một chùm ánh sáng đơn sắc có cường độ I_0 vào một dung dịch có chiều dày d , nồng độ C và sau khi đi qua cường độ của chùm ánh sáng chỉ còn là I với $I < I_0$ (Hình 1) do bị dung dịch chất hấp thụ một phần là $(I_0 - I)$, theo định nghĩa:

$$T = \frac{I}{I_0} 100\% \text{ được gọi là độ truyền qua.}$$

$$A = \frac{(I_0 - I)}{I} 100\% \text{ được gọi là độ hấp thụ.}$$

Sự hấp thụ của ánh sáng có liên quan đến nồng độ, chiều dày lớp mỏng của dung dịch cũng như bản chất của chất hoà tan trong dung dịch theo biểu thức sau:

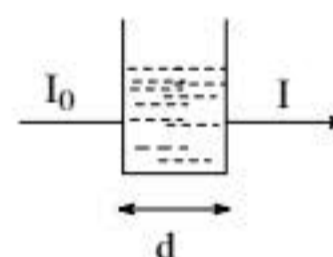
$$A = \log (I_0/I)_\lambda = \epsilon C d$$

ở đây: A —Độ hấp thụ

ϵ —hệ số hấp thụ

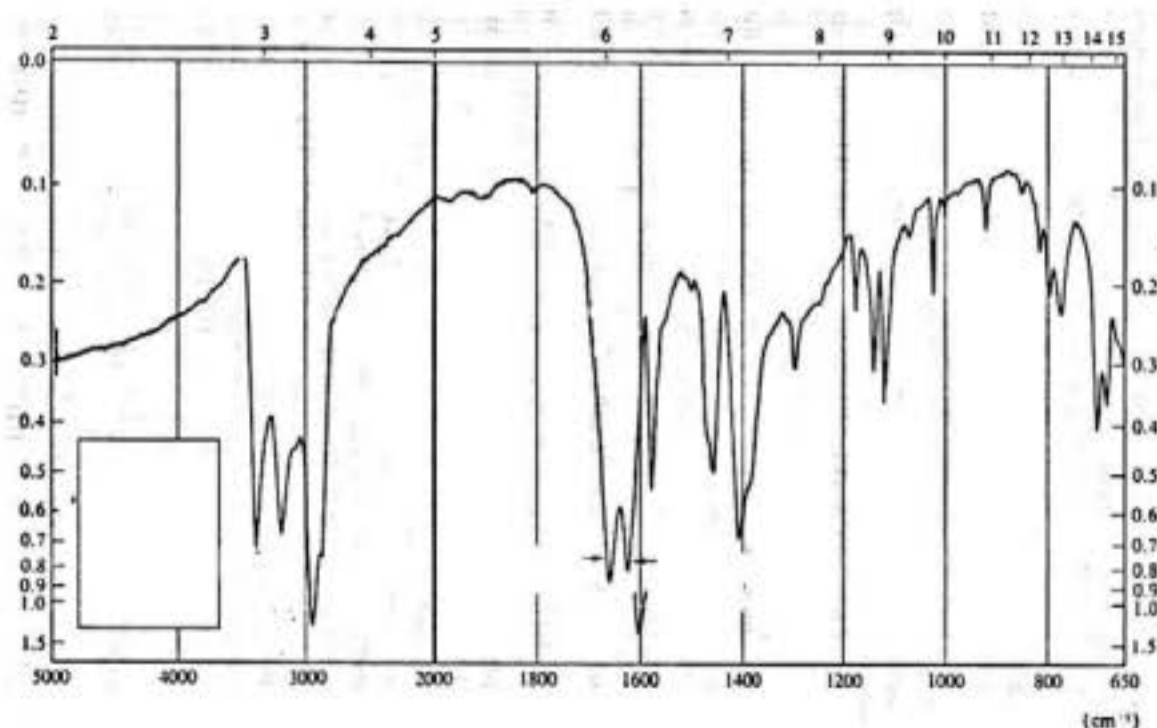
C —nồng độ dung dịch

d —chiều dày lớp mỏng dung dịch

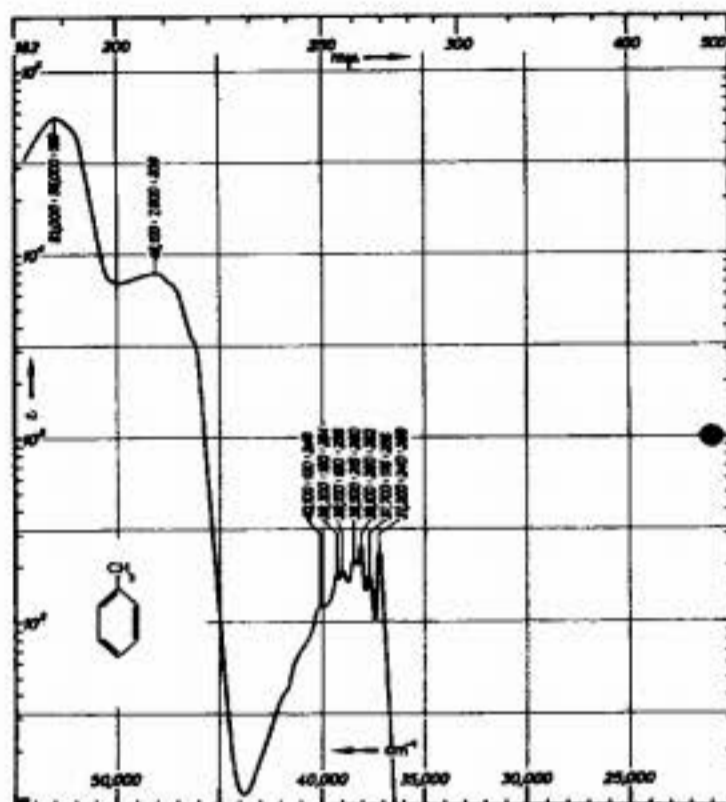


Hình 1

Phương trình này được gọi là định luật Lambert-Beer và chỉ đúng khi đo ở một bước sóng nhất định. Khi bước sóng λ thay đổi thì A và ϵ đều thay đổi tức E và ϵ là hàm số của bước sóng λ , đường biểu diễn của nó là một đường cong có cực đại λ_{\max} như dạng phổ tử ngoại và hồng ngoại ở dưới (Hình 2a, b).



Hình 2a. Phổ hồng ngoại của benzamid $C_6H_5CONH_2$.



Hình 2b. Phổ tử ngoại của toluen $C_6H_5CH_3$.

3. PHƯƠNG PHÁP PHỔ HỒNG NGOẠI

3.1. Tần số dao động

Khi hấp thụ năng lượng từ ngoài các nguyên tử trong phân tử có thể dao động quanh vị trí cân bằng của chúng, năng lượng này được gọi là năng lượng dao động, có giá trị tương ứng với năng lượng vùng hồng ngoại.

Các dao động của nguyên tử trong phân tử theo ba hướng tọa độ không gian được gọi là dao động chuẩn. Phân tử với N nguyên tử có $3N-5$ dao động chuẩn (phân tử có cấu tạo thẳng như CO_2) và có $3N-6$ dao động chuẩn (phân tử có cấu tạo không thẳng như H_2O). Ngoài dao động chuẩn còn xuất hiện các dao động nền có tần số lớn hơn hoặc bé hơn nhưng cường độ yếu hơn trên phổ.

Năng lượng dao động E_v của phân tử gồm hai nguyên tử được tính theo công thức:

$$E_v = hv \left(\frac{1}{2} + v \right)$$

trong đó v là tần số dao động của phân tử, h là hằng số Planck; v là số lượng tử dao động, $v = 0, 1, 2, \dots$

Tần số dao động của các phân tử gồm hai nguyên tử được tính theo công thức:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/M}$$

hay số sóng:
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{v}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{k/M}$$

ở đây v là tần số dao động, $\bar{\nu}$ là số sóng, k là hằng số lực của liên kết, c là tốc độ ánh sáng và M là khối lượng rút gọn.

$$M = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

với m_1 và m_2 là khối lượng nguyên tử. Đối với phân tử gồm nhiều nguyên tử đại lượng k/M được coi là của mỗi nhóm riêng rẽ. Đơn vị của tần số là Hz (hertz), đơn vị của số sóng là cm^{-1} .

Dao động chuẩn

Các dao động của nguyên tử trong phân tử theo ba hướng tọa độ không gian được gọi là dao động chuẩn. Phân tử với N nguyên tử có $3N-5$ dao động chuẩn (phân tử có cấu tạo thẳng như CO_2) và có $3N-6$ dao động chuẩn (phân tử có cấu tạo không thẳng như H_2O). Ngoài dao động chuẩn còn xuất hiện các dao động nền có tần số lớn hơn hoặc bé hơn nhưng cường độ yếu hơn trên phổ.

Mỗi phân tử có thể có nhiều dao động chuẩn và mỗi dao động chuẩn này có một mức năng lượng riêng, nghĩa là có một tần số dao động riêng, tuy nhiên có trường hợp hai, ba dao động chuẩn có cùng một mức năng lượng được gọi là sự suy thoái năng lượng, vì thế đối với mỗi phân tử chỉ có một số tần số nhất định ít hơn số dao động chuẩn tính theo công thức trên, những tần số này được gọi là tần số đặc trưng của phân tử.

Các dao động chuẩn được phân chia thành hai loại: dao động hoá trị và dao động biến dạng.

Dao động hoá trị là dao động làm thay đổi chiều dài liên kết nhưng không làm thay đổi góc liên kết, nó được kí hiệu bằng chữ ν . Ngoài ra còn được phân chia thành dao động hoá trị đối xứng ν_s và dao động hoá trị bất đối xứng ν_a .

Dao động biến dạng là dao động làm thay đổi góc liên kết nhưng không làm thay đổi chiều dài liên kết, nó được kí hiệu bằng chữ δ và cũng có hai loại là đối xứng δ_s và bất đối xứng δ_a .

Ví dụ dao động chuẩn của phân tử CO_2 và H_2O như sau:

CO_2 có $3 \times 3 - 5 = 4$ dao động chuẩn.

H_2O có $3 \times 3 - 6 = 3$ dao động chuẩn

Tần số đặc trưng

Bảng 2 chỉ ra tần số đặc trưng của các nhóm chức hữu cơ, trên bảng chỉ ra vùng dao động hoá trị và dao động biến dạng. Mỗi nhóm chức có tần số đặc trưng nằm trong một khoảng giới hạn nhất định.

Bảng 2. Tần số đặc trưng của các nhóm chức hữu cơ trong phổ hồng ngoại.

Dao động biến dạng	N-H,	O-H, C-H
Dao động hoá trị	$\text{C} \equiv \text{C} \equiv \text{C}$	$\text{C} - \text{O} - \text{C}$
$\equiv \text{C}-\text{H}$	$\text{N} \equiv \text{N}$	$\text{C} = \text{N}$
$=\text{C}-\text{H}$	$\text{C} \equiv \text{N}$	$\text{C} = \text{C}$
$\text{N}-\text{H}$	$\text{C} = \text{C}$	$\text{C}-\text{F}$
$\text{C}-\text{H}$		$\text{C}-\text{Br}$ $\text{C}-\text{Cl}$ $\text{C}-\text{I}$
$\text{O}-\text{H}$	$\text{C} = \text{O}$	$\text{C}-\text{C}$ $\text{C}-\text{O}$ $\text{C}-\text{N}$
3700 3400 3100 2800 2500 2200 1900 1600 1300 1000 700 cm^{-1}		

3.2 Phổ hồng ngoại của hydrocarbon

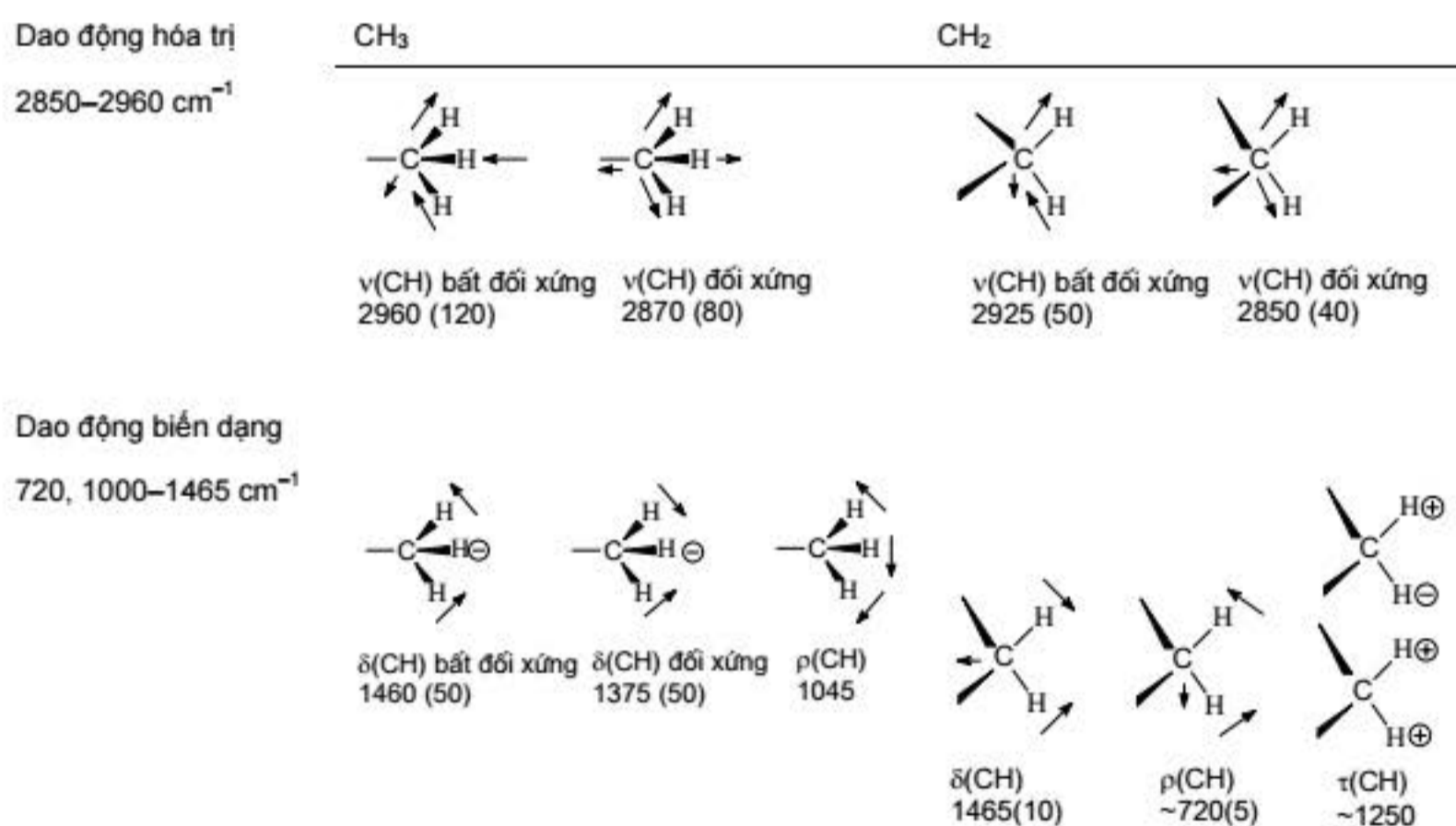
Hydrocarbon bão hoà

Hydrocarbon bão hoà chứa các nhóm CH_3 , CH_2 và CH , do đó dao động đặc trưng của chúng là dao động của nhóm C-H và C-C .

Nhóm CH_3 có hai dao động hoá trị và ba dao động biến dạng với các tần số đặc trưng nằm trong vùng $2960\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C-H}}$) và $1460\text{-}1370, 1045\text{ cm}^{-1}$ ($\delta_{\text{C-H}}$).

Nhóm CH_2 có hai dao động hoá trị nằm ở vùng $2930\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ và 4 dao động biến dạng nằm ở vùng $1465\text{-}1250$ và $790\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ (Hình 3). Các dao động biến dạng có tên là dao động hình kéo (1465 cm^{-1}), dao động xoắn, dao động hình quạt (1250 cm^{-1}) và dao động con lắc (720 cm^{-1}).

Trên phổ hồng ngoại của methylcyclohexan (Hình 4) cho thấy dao động hoá trị bất đối xứng của liên kết C-H ở $2963,07\text{ cm}^{-1}$, dao động hoá trị đối xứng của liên kết C-H ở $2867,14\text{ cm}^{-1}$ và dao động biến dạng của liên kết C-H ở $1457,95\text{ cm}^{-1}$.



Hình 3. Dao động hoá trị và dao động biến dạng của nhóm CH_3 và CH_2 .

Thực nghiệm thấy rằng phổ hồng ngoại của các phân tử có chứa nhóm isopropyl cho các đỉnh hấp thụ ở 1170 và 1145 cm^{-1} và có mặt nhóm *t*-butyl cho các đỉnh 1255 và 1210 cm^{-1} , khi có mặt nhóm cacbon bậc bốn cho đỉnh 1215 và 1195 cm^{-1} .

Cycloalkan cho dao động hoá trị của CH ở 3040 cm^{-1} và dao động biến dạng của CH_2 ở 1462 và 1452 cm^{-1} .

Bảng 3. Tần số hấp thụ đặc trưng của nhóm methyl CH₃

Kiểu	Công thức	Tần số hấp thụ, cm ⁻¹	Cường độ	Ghi chú
Alkan		2960±10	m	Đã htr bđx
		2870±10	tb	Đã htr đx
		1450±20	tb	Đã bd bđx
		1375±5	m	Đã bd đx (rất đặc trưng)
Isopropyl		1385-1380	m	Đã bd đx xuất hiện ở dạng doublet đặc trưng
		1370-1365	m	
		1170±5 1170-1140	m m	Đã khung; nếu không có hiđro ở carbon trung tâm thì có một băng ở 1190±5 cm ⁻¹
tert-Butyl		1395-1385 1370-1365	tb m	Đã bd đx xuất hiện ở dạng doublet đặc trưng; thường băng tần số thấp có cường độ mạnh hơn
		1250±5 1250-1210	m m	

Bảng 4. Tần số hấp thụ đặc trưng của nhóm methylen CH₂

Kiểu	Công thức	Tần số hấp thụ, cm ⁻¹	Cường độ	Ghi chú
Alkan	-C-CH ₂ -C-	2925±10	m	Đã đư đư-(CH ₂) _n -; chỉ xuất hiện khi n≥4
		2850±10	m	
		1465±20	tb	
		750-720	m	
Cycloalkan		2925±10	tb	Đã htr bđx
		2850±10	tb	
		1465±20	tb	
		3000±?	tb	Đã htr đx
		1000-960	tb	
		920-885	tb	
		1445	tb	Đã khung
		1450	tb	
		1055-1000	m	Đã htr bđx
		1005-950	m	

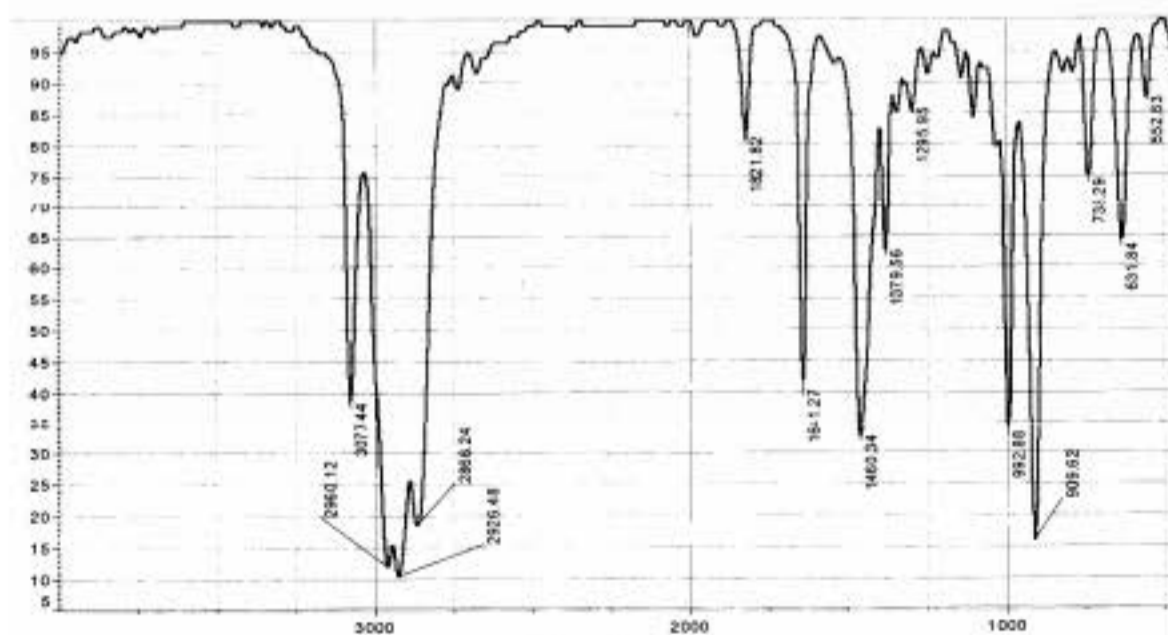
Alken

Alken là hợp chất có chứa liên kết đôi $C=C$ do đó trên phổ hồng ngoại của alken xuất hiện đỉnh hấp thụ đặc trưng của $C=C$ ở $1680-1640\text{ cm}^{-1}$. Dao động hoá trị $=CH$ hấp thụ ở $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ còn dao động biến dạng $=CH$ hấp thụ ở $1000-700\text{ cm}^{-1}$.

Ở các hợp chất alken đối xứng thì dao động của $C=C$ thường không xuất hiện. Tần số đặc trưng của $C=C$ dạng *cis* ở $1662-1652\text{ cm}^{-1}$ còn dạng *trans* ở $1678-1668\text{ cm}^{-1}$, ngoài ra tần số dao động CH của chúng cũng khác nhau (Bảng 5), do đó căn cứ vào các số liệu này có thể xác định được các alken thể khác nhau. Các alken liên hợp cho hấp thụ ở bước sóng thấp hơn khoảng 1650 cm^{-1} , ở hợp chất cacbonyl không no liên hợp, hấp thụ của $C=C$ ở còn thấp hơn chỉ là $1640-1590\text{ cm}^{-1}$. Các alken vòng cũng cho hấp thụ của $C=C$ thấp hơn của alken mạch thẳng. Alken cho hai đỉnh hấp thụ của $C=C$ ở vùng $1980-1900\text{ cm}^{-1}$ (Bảng 5). Hình 4 chỉ ra phổ hồng ngoại của *n*-hexen, trên phổ $\nu(=CH)$ ở $3077,44\text{ cm}^{-1}$ và $\nu(C=C)$ ở $1641,28\text{ cm}^{-1}$.

Bảng 5. Tần số đặc trưng của alken thể

Hợp chất	Dao động	ν, cm^{-1}
$RCH=CH_2$	CH ht	3092–3077
	CH bd	1420–1412, 995–985, 910–905
	C=C ht	648–1638
$R_1CH=CHR_2$ cis	CH ht	3050–3000
	CH bd	1429–1397, 730–650
	C=C ht	1662–1631
$R_1CH=CHR_2$ trans	CH ht	3050–3000
	CH bd	980–965
	C=C ht	1678–1668
$R_1R_2C=CHR_3$	CH ht	3050–2950
	CH bd	840–790
	C=C ht	1692–1667
$R_1R_2C=CR_3R_4$	C=C ht	1680–1665
	$-C=C-C=C-$	C=C ht



Hình 4. Phổ hồng ngoại của *n*-hexen.

Alkyn

Đặc trưng hấp thụ của alkyn là dao động hoá trị của liên kết C–H nằm ở khoảng 3300 cm^{-1} và của C≡C nằm trong vùng $2300\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ với cường độ yếu (Bảng 6). Đối với phân tử alkyn đối xứng như $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ thì tín hiệu dao động C≡C vắng mặt. Hình 6 chỉ ra phổ hồng ngoại của pent-1-in, tần số dao động hoá trị của $\equiv\text{C}\text{--H}$ ở $3305,73\text{ cm}^{-1}$, dao động hoá trị của C–H ở $2966,59$; $2938,34$; $2876,63\text{ cm}^{-1}$, dao động hoá trị của C≡C ở $2118,02\text{ cm}^{-1}$, dao động biến dạng C–H ở $1460,33$; $1381,60$; $1334,52$; $1251,61\text{ cm}^{-1}$ và dao động biến dạng C≡CH ở $633,03\text{ cm}^{-1}$.

Bảng 6. Tần số hấp thụ của một số alkyn và anlen

Hợp chất	Dao động ν , cm^{-1}	Ghi chú
RC≡CH	C–H ht $3310\text{--}3300$	
	C–H bd $700\text{--}600$	
	C≡C ht $2140\text{--}2100$	
$\text{R}_1\text{C}\equiv\text{CR}_2$	C≡C ht $2260\text{--}2190$	Không xuất hiện ở các alkyn đối xứng cao. Hợp chất acetylen cũng có đỉnh hấp thụ ở 1750 và $1300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$
C=C=C	C=C ht $1970\text{--}1950$	
	C–H bd 1060	Chỉ xuất hiện khi ở vị trí đầu

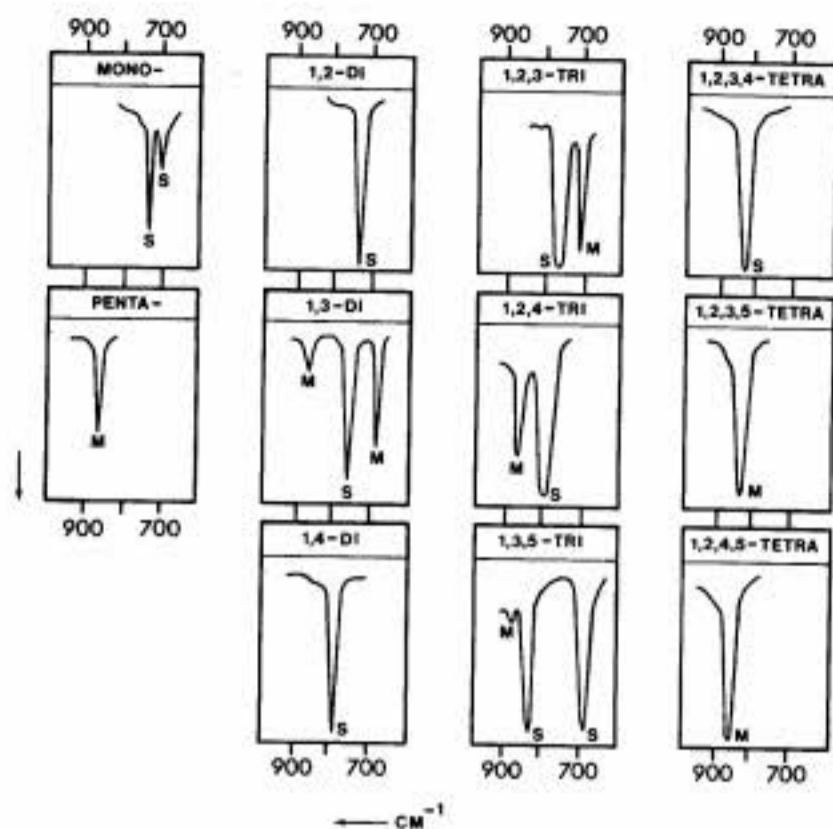
Hydrocarbon thơm

Các hydrocarbon thơm cho hấp thụ theo ba vùng chính: dao động hoá trị của liên kết C–H nằm trong vùng $3050\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, dao động hoá trị C=C ở vùng $1600\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ và dao động biến dạng của C–H ở $850\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, ngoài ra còn dao động tổ hợp của vòng ở vùng $1900\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$.

Dao động hoá trị của C–H có cường độ từ trung bình đến yếu hoặc đôi khi vắng mặt do đỉnh hấp thụ của C–H bão hoà che khuất, thường xuất hiện ở $3050\text{--}3030\text{ cm}^{-1}$.

Dao động hoá trị C=C của vòng benzen trong vùng $1600\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ thường cho bốn đỉnh 1600 , 1580 , 1500 , 1450 cm^{-1} ; cường độ tín hiệu của các đỉnh này thay đổi từ trung bình đến yếu trong đó đỉnh 1500 thường có cường độ cao hơn đỉnh 1600 cm^{-1} . Ngoài ra cũng thấy đôi khi vắng mặt một, hai đỉnh của vùng này và đỉnh 1580 thường chỉ thấy xuất hiện khi có nhóm liên hợp với vòng benzen. Sự liên hợp làm tăng cường độ tất cả các đỉnh này nhưng ít làm thay đổi vị trí của chúng.

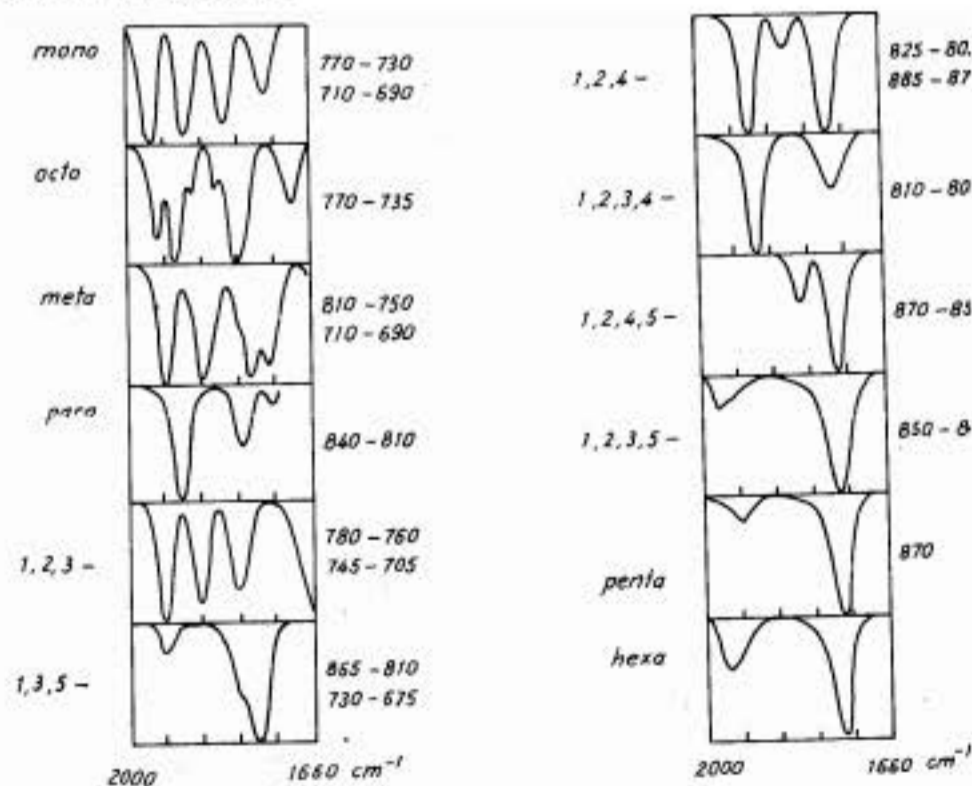
Dao động biến dạng C–H trong vùng $900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ thay đổi theo vị trí nhóm thế ở vòng benzen, cường độ của chúng thay đổi từ mạnh đến trung bình. Có thể dựa vào số đỉnh và vị trí của chúng ở vùng này mà xét đoán các dạng đồng phân ở vòng benzen. Hình 5 chỉ ra vị trí và cường độ các tín hiệu hấp thụ của dao động biến dạng C–H ở vòng benzen thế.



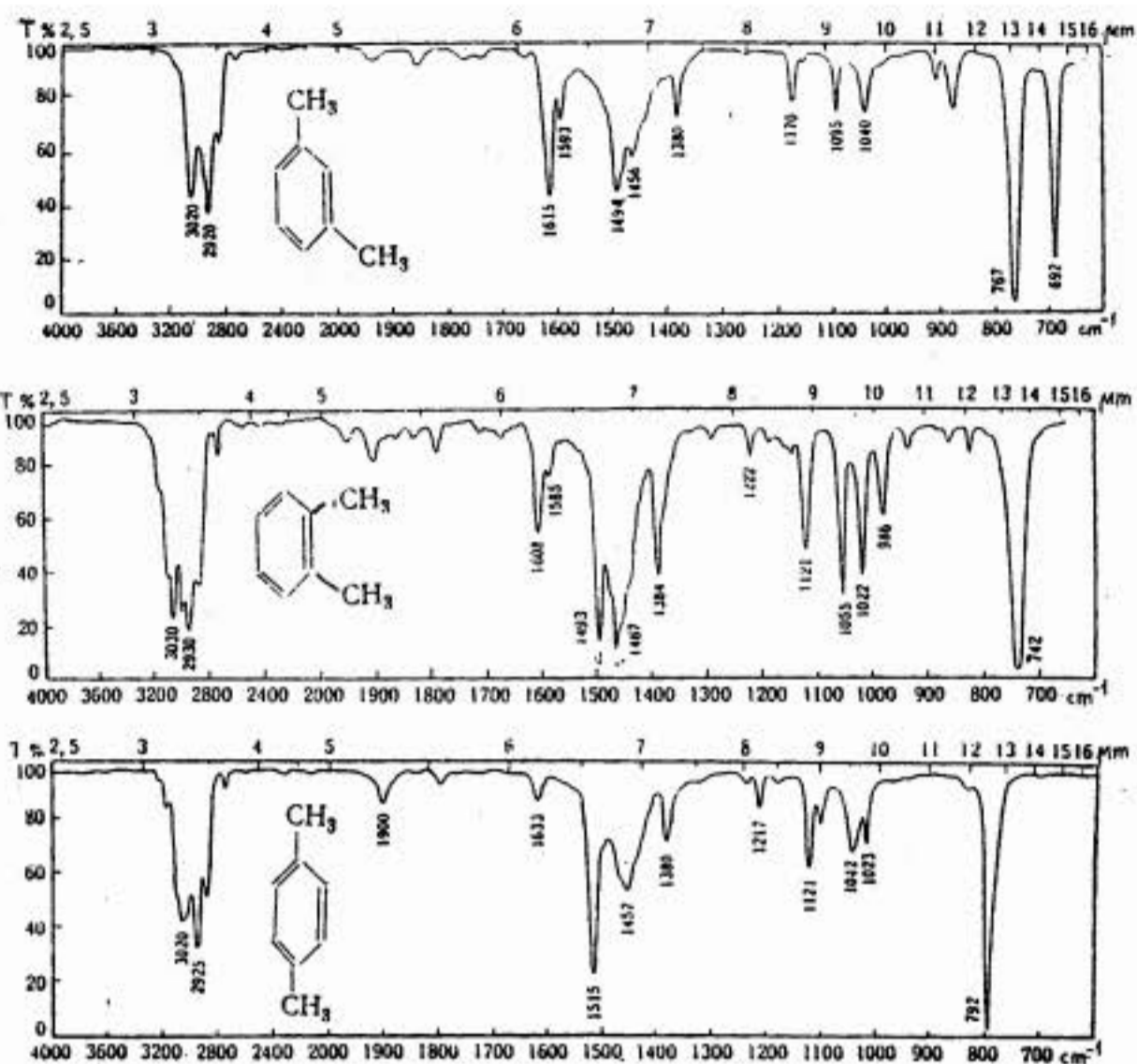
Hình 5. Dao động biến dạng C-H của vòng benzen thế.

Vùng dao động tổ hợp của vòng benzen ở vùng $2000-1600\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho vòng benzen thế nhưng cường độ của chúng quá yếu so với các đỉnh khác nên ít thấy xuất hiện trên phổ hồng ngoại của các chất, để ghi được vùng này cần phải ghi mẫu với nồng độ đặc hơn hoặc dùng cuvet có chiều dày lớn hơn bình thường. Ở vùng này mỗi một dạng đồng phân thế mono, di, tri, tetra, penta... có một dạng tín hiệu hấp thụ riêng đặc trưng cho nó, vì thế có thể dựa vào vùng này để nhận biết cấu tạo của đồng phân (Hình 6).

Hình 7 chỉ ra phổ của *o*-, *m*- và *p*-xylen, vùng $800-690\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho các dao động biến dạng của các đồng phân, *m*-xylen cho 2 đỉnh 762 và 692 cm^{-1} , *o*-xylen cho một đỉnh ở 742 cm^{-1} và *p*-xylen cho một đỉnh ở 792 cm^{-1} .



Hình 6. Dao động tổ hợp của benzen thế.



Hình 7. Phổ hồng ngoại của a) *m*-xylen, b) *o*-xylen, c) *p*-xylen.

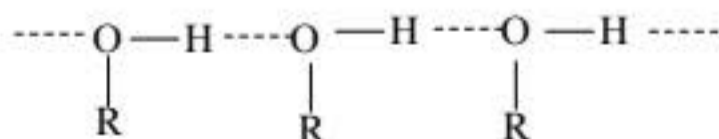
Naphthalen cho dao động hoá trị của C–H cũng ở vùng 3100–3000cm⁻¹ nhưng dao động hoá trị C=C nằm ở vùng cao hơn là 1950-1600 cm⁻¹ và vùng tần số thấp hơn 1525-1450 cm⁻¹.

3.3. Alcohol, phenol và ether

Alcohol

Nhóm hydroxy ở alcohol và phenol đặc trưng bởi các dao động hoá trị của O–H nằm ở vùng 3600-3300 cm⁻¹, của C–O ở vùng 1300-1100 cm⁻¹ và dao động biến dạng O–H ở vùng 1400-1250 cm⁻¹. Hình 8 chỉ ra phổ hồng ngoại của 2-propanol.

Tần số hấp thụ của OH trong vùng 3600-3300 cm⁻¹ thay đổi tùy theo điều kiện ghi mẫu. Dung dịch alcohol loãng (nồng độ C < 0,01M) OH hấp thụ ở 3600 cm⁻¹, còn dung dịch đặc hấp thụ ở 3330 cm⁻¹ nguyên nhân do alcohol có tạo cầu hidro giữa các nhóm OH ở dung dịch đặc, tuy nhiên trên phổ thường nhận được cả hai đỉnh trên, tùy theo nồng độ của dung dịch mà đỉnh nào có cường độ cao hơn. Ngoài hai đỉnh đó đôi khi còn nhận được đỉnh có tần số 3550-3450 cm⁻¹, đó là tần số đặc trưng cho dạng dimer của alcohol. Dạng liên kết cầu hidro như dưới đây:



Dao động biến dạng OH của alcohol nằm ở vùng $1420-1220\text{ cm}^{-1}$ tùy thuộc vào bậc alcohol:

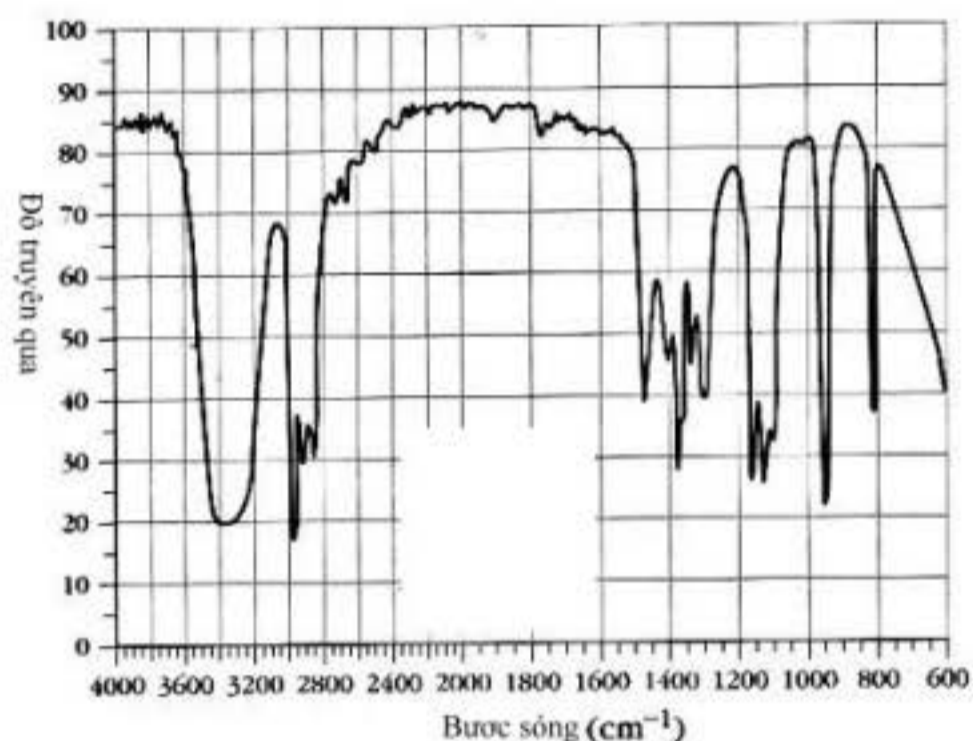
Alcohol bậc 1: 1420 và 1330 cm^{-1}

Alcohol bậc 2: 1420 , 1330 và 1220 cm^{-1}

Alcohol bậc 3: 1410 và 1320 cm^{-1}

Phenol

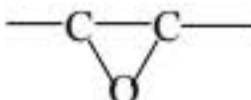
Phenol cho dao động của O–H ở vùng $3200-2500\text{ cm}^{-1}$ tùy thuộc vào dạng tự do hay liên kết cầu hidro và dao động nhóm C–O– ở vùng $1200-1150\text{ cm}^{-1}$, ngoài ra còn dao động biến dạng OH ở $1400-1200\text{ cm}^{-1}$ và đỉnh $950-900\text{ cm}^{-1}$ dao động ngoài mặt phẳng.



Hình 8. Phổ hồng ngoại của 2-propanol.

Ether

Các ether cho hấp thụ ứng với dao động C–O–C nằm trong vùng $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ tùy thuộc vào cấu tạo phân tử:

	$\nu, \text{ cm}^{-1}$		$\nu, \text{ cm}^{-1}$
Ether mạch thẳng	1140–1085	Vòng oxyran	880–805
Ether thơm	1310–1210		1270–1028
	1050–1010	Epoxy	1270–1250
Vinylether	1225–1200		950–810
			750

3.4. Hợp chất aldehyd và keton

Đặc trưng hấp thụ trong phổ hồng ngoại của aldehyd và keton là tần số hấp thụ của nhóm C=O nằm ở vùng $1800-1660\text{ cm}^{-1}$ tùy thuộc vào cấu tạo khác biệt nhau ở phân tử. Hình 9 chỉ ra phổ hồng ngoại của *n*-nonylaldehyd, tần số C=O ở $1727,26\text{ cm}^{-1}$ và CH của aldehyd ở $2715,77\text{ cm}^{-1}$.

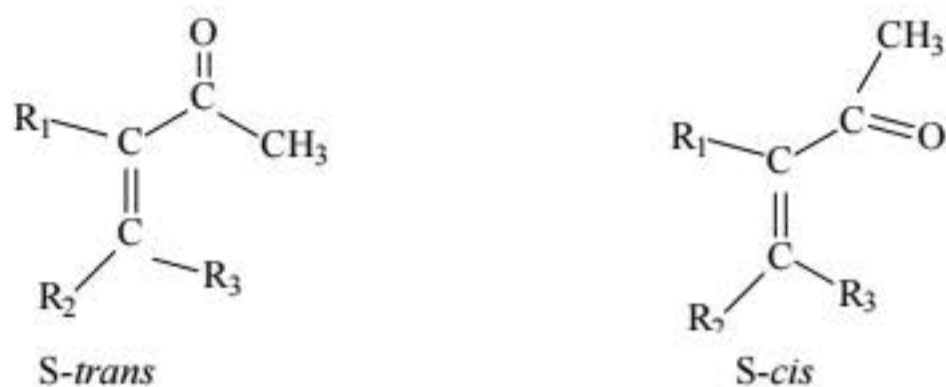
Tần số dao động đặc trưng của aldehyd là dao động của C=O và C-H. Dao động hoá trị C=O của aldehyd mạch thẳng nằm ở vùng 1740-1720 cm^{-1} và aldehyd thơm ở 1740-1685 cm^{-1} . Các aldehyd chưa no hấp thụ C=O ở vùng 1700-1660 cm^{-1} và C=C ở vùng 1640-1560 cm^{-1} ; cường độ đỉnh hấp thụ C=C yếu hơn đỉnh hấp thụ C=O.

Keton no dạng hơi hấp thụ ở 1742-1738 cm^{-1} ứng với dao động hoá trị C=O, ở dạng lỏng hấp thụ ở 1725-1705 cm^{-1} .

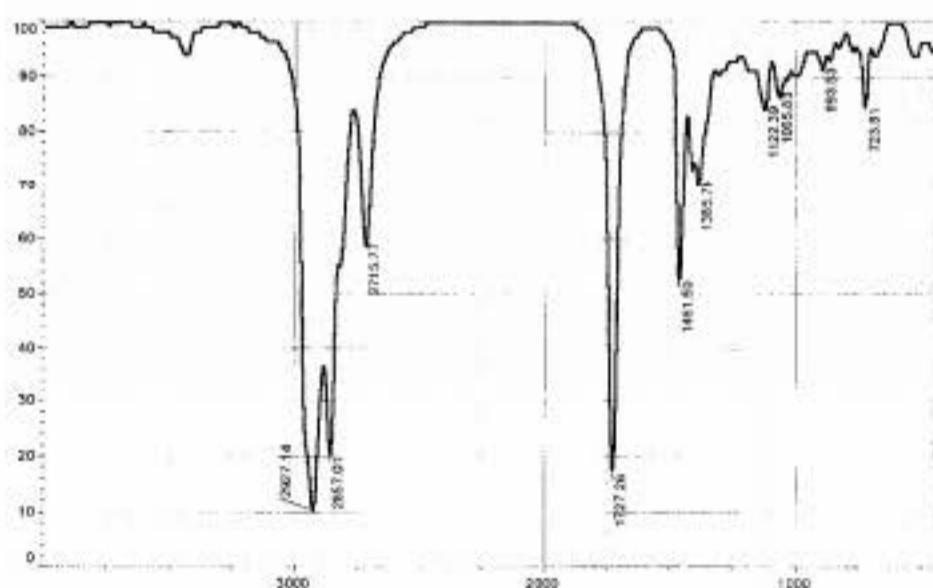
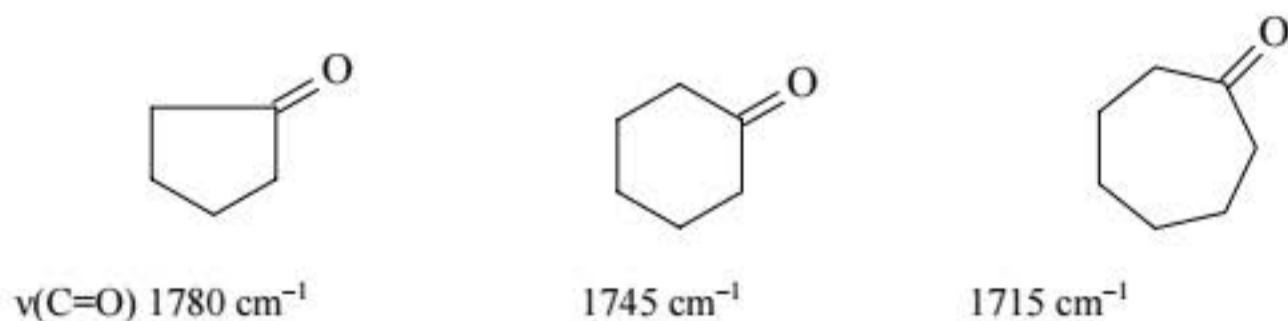
Keton chưa no α, β cho hấp thụ của C=O và C=C thấp hơn của chúng ở dạng biệt lập khoảng 30-50 cm^{-1} do sự liên hợp của nối đôi C=C với C=O gây ra. Ngoài ra cũng có sự khác biệt giữa dạng *S-cis* và *S-trans*, dạng *S-cis* cho hấp thụ của C=O ở tần số cao hơn dạng *S-trans* nhưng tần số hấp thụ C=C lại thấp hơn như sau:

S-trans C=O 1690-1675 cm^{-1} C=C 1644-1618 cm^{-1}

S-cis C=O 1700-1687 cm^{-1} C=C 1624-1617 cm^{-1}



Các keton vòng cho hấp thụ C=O ở vùng 1780-1700 cm^{-1} tùy thuộc vào độ lớn của vòng như dưới đây:



Hình 9. Phổ hồng ngoại của nonyl aldehyd

3.5. Acid carboxylic và dẫn xuất

Acid carboxylic có chứa nhóm chức carboxylic $-\text{COOH}$ nên tần số hấp thụ đặc trưng của nó thể hiện ở tần số dao động của $\text{C}=\text{O}$ và OH .

Tần số hấp thụ $\text{C}=\text{O}$ của acid cao hơn của aldehyd và keton, ở trạng thái hơi hay trong dung dịch loãng với dung môi phân cực nó nằm ở $1790\text{--}1770\text{ cm}^{-1}$. Thường quan sát thấy $\nu(\text{C}=\text{O})$ ở acid béo là $1720\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ là tần số dao động của dimer. Acid carboxylic cho hấp thụ của $\text{O}\text{--}\text{H}$ nằm ở vùng $3600\text{--}3000$ với đặc điểm khác nhau ở dạng monomer và dimer. Ở dạng monomer tần số hấp thụ OH nằm ở 3550 cm^{-1} còn ở dạng dimer nằm ở 3000 cm^{-1} nhưng có chân rộng $3500\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$. Thực tế acid carboxylic đều nằm ở dạng dimer nên phổ hồng ngoại của acid carboxylic đều cho đỉnh chân rộng ở 3000 cm^{-1} .

Ngoài ra, acid carboxylic còn cho dao động hóa trị $\text{C}\text{--}\text{O}$ ở $1250\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ và dao động biến dạng $\text{O}\text{--}\text{H}$ ở vùng $1400\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ và đỉnh đặc trưng ở $930\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ với cường độ trung bình.

Acid dicarboxylic cho hai đỉnh hấp thụ đặc trưng của $\text{C}=\text{O}$, ví dụ acid malonic cho hai đỉnh là 1740 và 1710 cm^{-1} .

Anhydrid và peacid cho hấp thụ $\text{C}=\text{O}$ ở hai đỉnh như sau:

Anhydrid $(\text{RCO})_2\text{O}$: $\nu(\text{C}=\text{O})$ $1850\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, $1790\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$.

$$\Delta\nu = 60\text{ cm}^{-1}$$

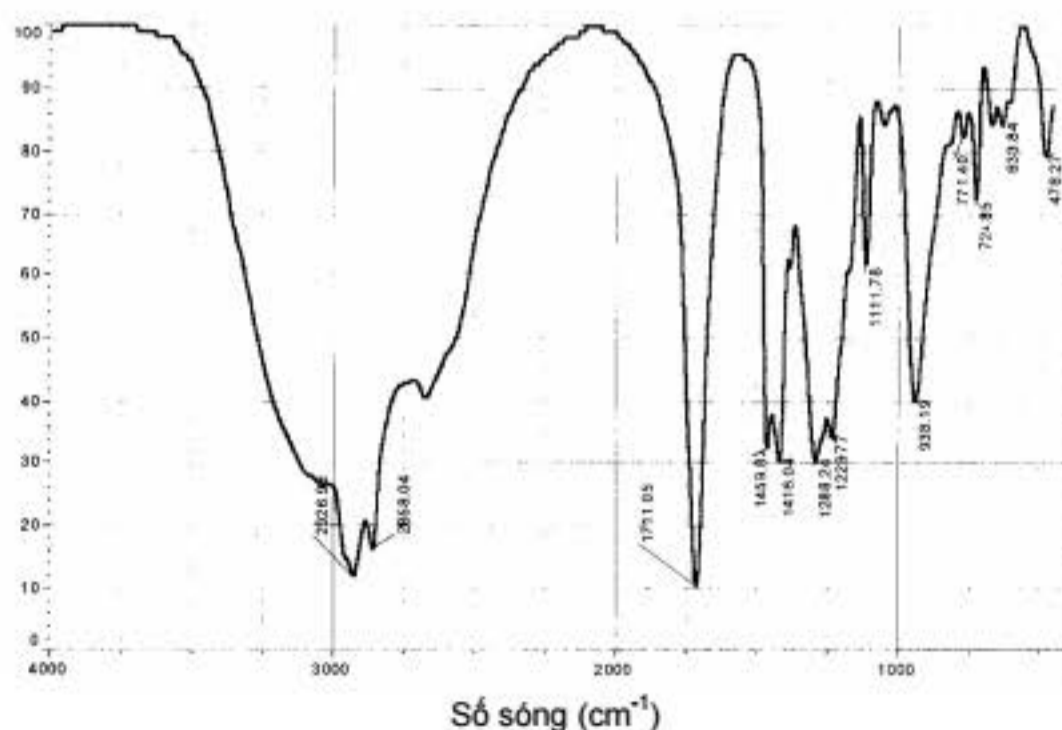
Peacid RCOOOH : $\nu(\text{C}=\text{O})$ $1805\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$, $1785\text{--}1755\text{ cm}^{-1}$

$$\Delta\nu = 25\text{ cm}^{-1}$$

Tần số hấp thụ của $\text{C}=\text{O}$ ở acid, ester, chloride acid muối carboxylat, aldehyd và keton thay đổi theo thứ tự:

Chloride acid > ester > aldehyd > keton > acid carboxylic > muối carboxylat

Hình 10 chỉ ra phổ hồng ngoại của acid nonanoic, 3000 cm^{-1} (chân rộng $3500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$) dao động hóa trị của $\text{O}\text{--}\text{H}$ acid, đỉnh $2926,96$; $2858,04\text{ cm}^{-1}$ dao động hóa trị của $\text{C}\text{--}\text{H}$, đỉnh $1711,05\text{ cm}^{-1}$ dao động hóa trị của $\text{C}=\text{O}$, $1459,83\text{--}1416,04\text{ cm}^{-1}$, dao động biến dạng $\text{C}\text{--}\text{H}$, $1288,24$; $1229,77\text{ cm}^{-1}$ dao động hóa trị của $\text{C}\text{--}\text{O}$, $939,19\text{ cm}^{-1}$ dao động biến dạng của $\text{O}\text{--}\text{H}$.



Hình 10. Phổ hồng ngoại của acid nonanoic

Các ester có chứa nhóm chức $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}-$ trong phân tử do đó tần số hấp thụ của nhóm $\text{C}=\text{O}$ và $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ là đặc trưng của chúng. Tần số hấp thụ của $\text{C}=\text{O}$ nằm trong vùng $1800-1700\text{ cm}^{-1}$ cao hơn của acid carboxylic tùy thuộc vào cấu tạo.

Tần số dao động của liên kết $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ nằm ở vùng $1300-1150\text{ cm}^{-1}$ với cường độ mạnh là căn cứ quan trọng để xét đoán hợp chất ester. Vùng hấp thụ này thay đổi tùy thuộc vào cấu tạo của phân tử.

Anhydrid acid $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ cho dao động đặc trưng của $\text{C}=\text{O}$ ở vùng $1850-1750$ phụ thuộc vào cấu tạo phân tử.

3.6. Hợp chất amin và dẫn xuất

Amin

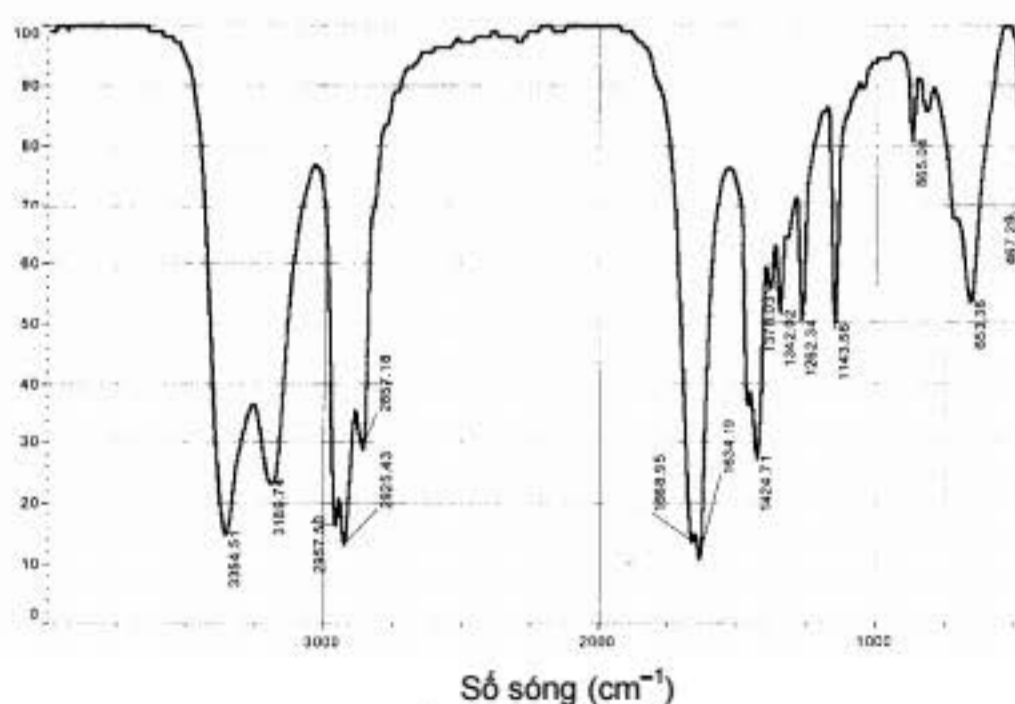
Amin cho hấp thụ của $\text{N}-\text{H}$ ở vùng $3500-3300$, $1650-1500\text{ cm}^{-1}$ và $\text{C}-\text{N}$ ở $1360-1000\text{ cm}^{-1}$.

Trong dung dịch loãng amin bậc 1 cho hai đỉnh hấp thụ của $\text{N}-\text{H}$ ở $3450-3300\text{ cm}^{-1}$, amin bậc 2 cho một đỉnh hấp thụ ở $3400-3300\text{ cm}^{-1}$ còn amin bậc 3 không cho hấp thụ ở vùng này vì không có liên kết $\text{N}-\text{H}$, ngoài ra amin 1 và amin 2 còn cho một đỉnh hấp thụ ở $1650-1630\text{ cm}^{-1}$ ứng với dao động biến dạng của $\text{N}-\text{H}$ và dao động hoá trị $\text{C}-\text{N}$ của amin thơm ở $1350-1250\text{ cm}^{-1}$, amin thẳng ở $1250-1000$ còn amin bậc 3 cũng cho dao động $\text{C}-\text{N}$ ở vùng này. Bảng 14 cho hấp thụ đặc trưng NH của một số hợp chất amin.

Amid

Các amid bậc 1 $-\text{CONH}_2$ và amid bậc 2 $-\text{CONHR}$ đặc trưng bởi dao động hóa trị NH ở vùng $3500-3300\text{ cm}^{-1}$, amid bậc 1 có 2 đỉnh còn amid bậc 2 chỉ có 1 đỉnh, đồng thời cũng có dao động đặc trưng của $\text{C}=\text{O}$ và dao động biến dạng NH , gồm 2 đỉnh ở $1690-1630\text{ cm}^{-1}$ gọi là amid I và amid II. Các nhóm NH tạo cầu hidro (liên hợp) có tần số ν_{NH} thấp hơn khoảng 30 cm^{-1} .

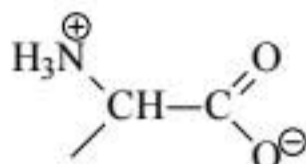
Hình 11 chỉ ra phổ hồng ngoại của butylamid, $3354,51$; $3189,74\text{ cm}^{-1}$ dao động hóa trị của NH_2 , $1668,95\text{ cm}^{-1}$ dao động hóa trị của $\text{C}=\text{O}$ (amid I), $1634,19\text{ cm}^{-1}$ dao động biến dạng NH (amid II), $1424,71\text{ cm}^{-1}$ dao động biến dạng của $\text{C}-\text{H}$.



Hình 11. Phổ hồng ngoại của butylamid

Acid amin

Acid amin thường tồn tại như một lưỡng cực:



Phổ hồng ngoại cho hấp thụ của ion carboxylat COO^- và ion amoni $^+\text{NH}_3$.

Tần số hấp thụ của $^+\text{NH}_3$ ở $3100\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ và $2200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$.

Dao động biến dạng bất đối xứng của $^+\text{NH}_3$ ở $1530\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$.

Dao động hóa trị bất đối xứng của CO_2^- ở $1605\text{-}1555\text{ cm}^{-1}$.

Dao động hóa trị đối xứng của CO_2^- ở $1425\text{-}1393\text{ cm}^{-1}$.

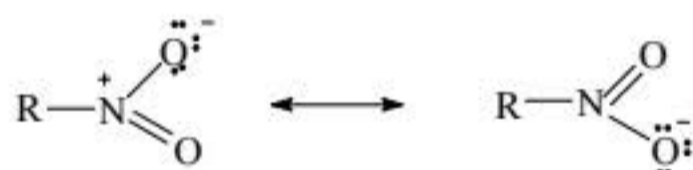
Dao động biến dạng đối xứng của $^+\text{NH}_3$ ở $1530\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$.

Dao động biến dạng của CH ở $1340\text{-}1315\text{ cm}^{-1}$.

3.7. Các hợp chất chứa nitơ khác

Hợp chất nitro $-\text{NO}_2$ và nitroso $-\text{NO}$

Hợp chất nitro chứa nhóm $-\text{NO}_2$ có thể biểu diễn cấu tạo của nhóm này dưới dạng meso như sau:



Do đó tần số đặc trưng của liên kết $\text{N}=\text{O}$ bị giảm và khác với tần số đặc trưng của $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ hay $\text{C}=\text{N}$. Nhóm NO_2 cho dao động hoá trị đối xứng ở $1380\text{-}1275\text{ cm}^{-1}$ và dao động hoá trị bất đối xứng ν_a ở $1620\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$, thay đổi theo mỗi loại hợp chất.

Hợp chất nitro bão hoà và chưa bão hoà

Hợp chất nitroalkan và nitroalken đều cho hấp thụ của nhóm NO_2 ở $1379\text{-}1368\text{ cm}^{-1}$ (ν_s) và $1567\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ (ν_a).

Hợp chất nitro thơm

Hợp chất nitro thơm cho hấp thụ NO_2 ở $1570\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$ (ν_a) và $1350\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$ (ν_s).

Hợp chất nitrat R-O-NO_2

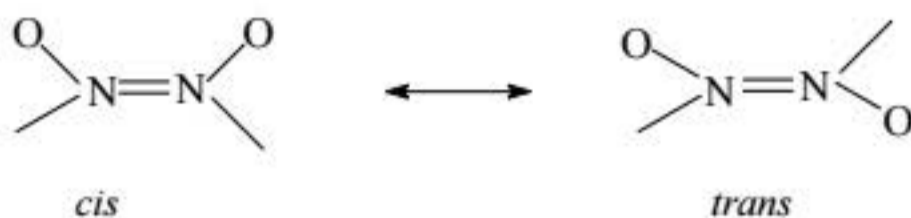
Nhóm NO_2 cho dao động hoá trị hấp thụ mạnh ở $1660\text{-}1625\text{ cm}^{-1}$ (ν_a), $1285\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$ (ν_s), dao động biến dạng δ_{NO_2} ở $760\text{-}745$ và $710\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ và dao động hoá trị N-O ở 870 cm^{-1} .

Nitrit hữu cơ R-O-N=O

Dao động N=O hấp thụ mạnh ở $1681\text{-}1648\text{ cm}^{-1}$ (*trans*) và một vạch yếu ở $1625\text{-}1605\text{ cm}^{-1}$ (*cis*). Dao động N-O hấp thụ ở $814\text{-}751\text{ cm}^{-1}$.

Hợp chất nitroso $R-N=O$

Hợp chất nitroso tồn tại dạng monomer $R-N=O$ hay dạng dimer:



cho hấp thụ $N=O$ và $N \rightarrow O$ đặc trưng như dưới đây:

Monomer nitroso mạch thẳng: $1621-1539 \text{ cm}^{-1}$

Monomer nitroso thơm: $1513-1488 \text{ cm}^{-1}$

Aminoxyde $R_3N \rightarrow O$

Aminoxyde hấp thụ ở $970-950 \text{ cm}^{-1}$, aminoxyde dị vòng hấp thụ ở tần số cao hơn ($1300-1200 \text{ cm}^{-1}$). Vị trí của tần số thay đổi tùy theo nhóm thế ở nhân thơm.

Nitramin $-N-NO_2$

Nitramin có dao động hoá trị bất đối xứng NO_2 nằm ở gần $1580-1530 \text{ cm}^{-1}$ và dao động hoá trị đối xứng NO_2 nằm ở $1290-1260 \text{ cm}^{-1}$.

Nitrosamin $R_2N-N=O$

Ankylnitrosamin thể hơi hấp thụ ở 1490 cm^{-1} còn trong dung dịch CCl_4 hấp thụ ở 1450 cm^{-1} . Dạng dimer hấp thụ ở 1300 cm^{-1} .

Azometin $R-CH=N-R$

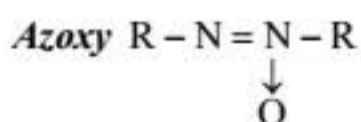
Nhóm azometin cho hấp thụ $C=N$ ở $1670-1610 \text{ cm}^{-1}$, tuy nhiên ở những hợp chất vòng thơm thì tần số hấp thụ này ít xuất hiện và lẫn với dao động $C=C$ của vòng thơm, ở các azometin mạch thẳng thấy xuất hiện rõ hơn.

Azin $R-CH=N-N=CH-R$

Hợp chất azin chứa hai liên kết đôi $C=N$, hấp thụ ở $1670-1580 \text{ cm}^{-1}$. Dao động biến dạng $C-H$ của azin mạch thẳng hấp thụ ở $1450-1440 \text{ cm}^{-1}$ và 750 cm^{-1} với cường độ yếu.

Azo $R-N=N-R$

Các azo thơm cho hấp thụ $C=N$ ở 1577 ± 8 và $1046 \pm 14 \text{ cm}^{-1}$ với cường độ yếu. *trans*-Azobenzen cho hấp thụ tương ứng ở $1457, 970$ và 750 cm^{-1} còn *cis*-azobenzen cho hấp thụ ở 1330 và 1225 cm^{-1} .



Nhóm $N \rightarrow O$ của dẫn xuất azoxy mạch thẳng hấp thụ ở $1316-1240 \text{ cm}^{-1}$, nhóm $N=N$ hấp thụ ở $1515-1490 \text{ cm}^{-1}$.

Diazo

Muối diazo của nhân thơm cho hấp thụ đặc trưng của liên kết ba $N \equiv N$ ở $2300-2230 \text{ cm}^{-1}$, của diazoalkan ở $2100-2070 \text{ cm}^{-1}$.

Azid $R-N_3$

Các azid hữu cơ cho hấp thụ của dao động đối xứng ν_s ở 2140-2083 cm^{-1} và của dao động bất đối xứng ν_a ở 1351-1256 cm^{-1} .

Oxym $-C=N-OH$

Các aldoxym và ketoxym cho đặc trưng hấp thụ của các liên kết O-H, N-O và C-N của nhóm $-C=N-OH$ như sau:

ν_{OH}	3650-3500 cm^{-1} (không liên hợp)
	3300-3130 cm^{-1} (liên hợp)
$\nu_{C=N}$	1685-1650 cm^{-1}
	1660-1618 cm^{-1}
ν_{N-O}	960-930 cm^{-1}

Các dioxym $HO-N=C-C=N-OH$ cho hấp thụ:

$\nu_{C=O}$	1680-1620 cm^{-1}
$\nu_{C=N}$	1580-1520 cm^{-1}
ν_{OH}	1450-1430 cm^{-1}
ν_{N-OH}	1080-970 cm^{-1}

Nitrin $-C\equiv N$

Dao động hóa trị của $C\equiv N$ nằm ở vùng 2300-2200 cm^{-1}

3.8. Hợp chất chứa lưu huỳnh, silic và phosphor

Thioalcohol, thiophenol và thioacid

Các hợp chất này có dao động của liên kết S-H và C-S đặc trưng trong phổ hồng ngoại:

ν_{S-H}	2600-2500 cm^{-1} (liên kết SH không tạo cầu hydro như OH)
ν_{C-S}	700-600 cm^{-1}

Thioketon và thioamid

Nhóm C=S cho hấp thụ ở vùng 1250-1050 cm^{-1} thấp hơn của nhóm C=O nhiều do nguyên tử S có khối lượng lớn gấp đôi nguyên tử O.

Hợp chất chứa nhóm SO và SO₂

ν_{SO} 1060-1040 cm^{-1} ; ν_{SO_2} 1160-1120 và 1350-1300 cm^{-1}

Hợp chất silic

Hợp chất silic cho hấp thụ đặc trưng của các liên kết Si-X ứng với dao động hoá trị và biến dạng: Si-H ở 2250-2100 cm^{-1} , Si-O- ở 1200-830 cm^{-1} , Si-C ở 1300-700 cm^{-1} và Si-halogen ở 1000-400 cm^{-1} .

Hợp chất phosphor

Hợp chất phosphor gồm phosphin, acid phosphoric và dẫn xuất có các dao động đặc trưng của các nhóm sau:

Nhóm chức	ν (cm^{-1})
P-H	2440–2350
P-Ar	1450–1435, 1005–995
P = O	1350–1175
P-O-Ar	1240–1190
P-O-R	1050–995
P-O-P	970–930
P = S	860–600

3.9. Hợp chất cơ kim loại

Hợp chất cơ kim loại chứa liên kết C–kim loại (C–Me) có tần số dao động nằm trong vùng phổ biến ở $800\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ tùy thuộc vào nguyên tố kim loại và gốc hydrocarbon liên kết với kim loại (Bảng dưới).

Tần số hấp thụ $\nu_{(\text{C-Me})}$ của một số hợp chất cơ kim loại

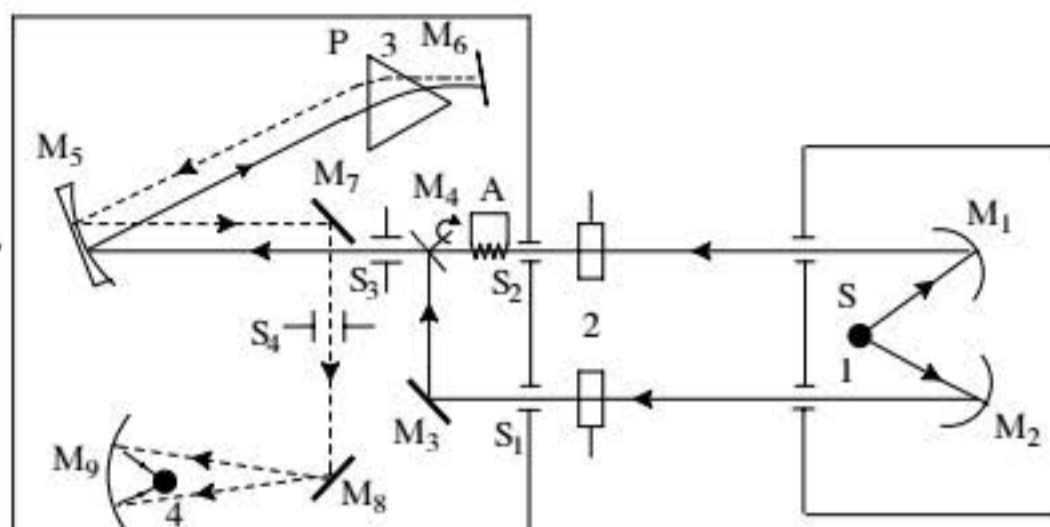
Hợp chất	ν , cm^{-1}	Hợp chất	ν , cm^{-1}	ν , cm^{-1}
$\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$	776, 696, 604, 563	$\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	596	
$\text{Al}_2(\text{CH}_3)_4\text{Cl}_2$	720, 585, 720, 585	$\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$	550	550
$\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$	538	LiCH_3	514, 417	
$\text{Cd}(\text{CH}_3)_4$	538, 602	LiC_6H_5	421, 378	421, 378
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$	478	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{OOCCH}_3$	499	499
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	526	$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	1062	1062
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	513, 545	$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$	1066	1066
$\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$	615	$\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$		
$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	478	$\text{M}=\text{Fe, Ru, Os, Co}$	479–353	
$\text{Cr}(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2$	456	$\text{M}=\text{Ni, Cr, V, Mg}$	353–479	

3.10. Phổ kế hồng ngoại

Phổ kế hồng ngoại hiện nay gồm các loại: phổ kế hồng ngoại tán sắc và phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR).

Phổ kế hồng ngoại tán sắc

Phổ kế hồng ngoại tán sắc là loại dùng phổ biến trước đây, máy ghi phổ quét cả vùng từ 4000 cm^{-1} đến 200 cm^{-1} có nối với bộ tự ghi hay máy vi tính.



Hình 12. Phổ kế hồng ngoại hai chùm tia tán sắc.

1-nguồn sáng; 2-cuvet mẫu và cuvet so sánh; 3-bộ đơn sắc; 4-detector

Sơ đồ phổ kế hồng ngoại hai chùm tia tán sắc được chỉ ra trên hình 12. Từ nguồn sáng phát ra hai chùm tia song song, một đi qua mẫu, một đi qua cuvet so sánh, sau đó chập lại đi qua khe vào (S_1 và S_2) đến lăng kính (hoặc cách tử) rồi qua khe ra đi đến detector.

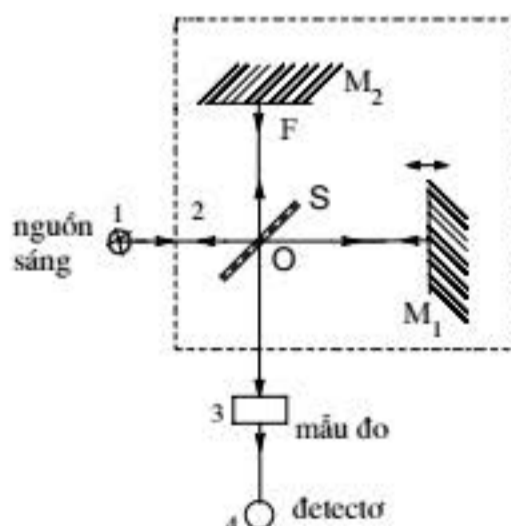
Nguồn sáng cho máy phổ hồng ngoại thường dùng đèn Nernst (hỗn hợp oxyde kim loại 85% ZrO_2 và 15% Y_2O_3), đèn Globa (silic cacbua SiC_2), đèn Nicrom (dây đốt niken-crom), nhiệt độ đốt nóng khoảng $700-800^\circ C$.

Lăng kính gồm 3 cái chế tạo từ các vật liệu KBr, NaCl và LiF vì mỗi loại chỉ cho một vùng ánh sáng hồng ngoại đi qua. Cách tử chế tạo bằng thủy tinh, trên mỗi milimet vạch 200 đến 300 vạch cách đều nhau.

Detector cho phổ kế hồng ngoại thường hay dùng là detector tế bào nhân quang, cặp nhiệt điện hoặc hỏa nhiệt.

Phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)

Phổ kế hồng ngoại hiện đại là loại phổ kế biến đổi Fourier. Loại phổ kế mới này khác loại phổ kế tán sắc cũ là thay bộ đơn sắc (lăng kính hoặc cách tử) bằng một giao thoa kế Michelson như sơ đồ chỉ ra ở hình 13.



Hình 13. Sơ đồ phổ kế hồng ngoại FT-IR: 1-nguồn sáng; 2-giao thoa kế Michelson; 3-mẫu đo; 4-detector

Phương pháp đo mẫu theo kỹ thuật ánh sáng truyền qua

Theo kỹ thuật này ánh sáng hồng ngoại chiếu qua mẫu và một phần bị hấp thụ trước khi đi vào bộ phận detector của máy quang phổ. Có các phương pháp đo phổ sau:

Phương pháp ép KBr: mẫu rắn (khoảng 3 mg) trộn lẫn với tinh thể muối KBr (khoảng 30 mg), nghiền nhỏ rồi cho vào cối ép (Hình 50) rồi ép bằng máy thủy lực, sau đó thu được một màng mỏng, đặt vào giá cuvet để đo.

Phương pháp Nujol: mẫu rắn (khoảng 3mg) được nghiền nhỏ, trộn đều với vài giọt parafin lỏng (nujol) sau đó bôi lên mặt cửa sổ cuvet để đo.

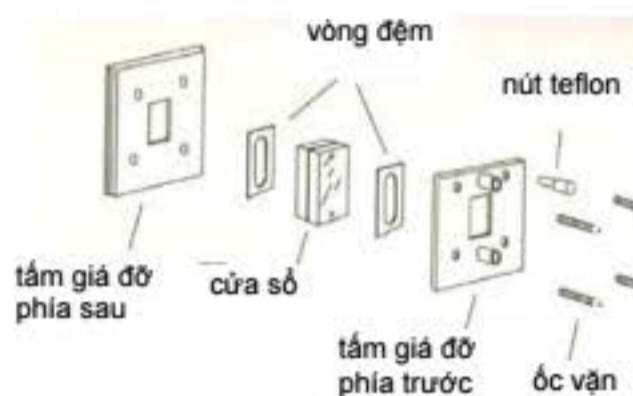
Phương pháp ép KBr mất thời gian dài hơn phương pháp Nujol nhưng tín hiệu trên phổ là hoàn toàn của mẫu, còn phương pháp Nujol cho lẫn cả tín hiệu mạnh của hydrocarbon ở vùng 300-2800 và 1450-1300 cm^{-1} .

Phương pháp đo mẫu lỏng

Để đo mẫu lỏng cần sử dụng cuvet đựng mẫu như hình dưới:



(1)

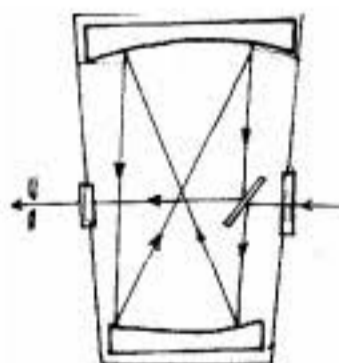


(2)

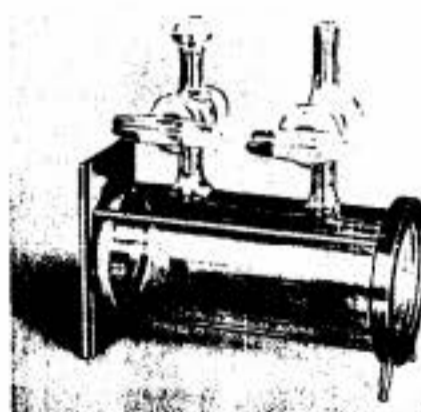
Hình 14a. (1) Cuvet đo chất lỏng. (2) Các bộ phận của cuvet

Cuvet có giá đỡ bên ngoài, phần chính là hai tấm cửa sổ chế tạo bằng tinh thể muối KBr hay NaCl và vòng đệm, có hai lỗ khoan để nạp dung dịch (Hình 14a).

Đo mẫu khí: để đo mẫu khí cần cuvet khí như hình dưới (Hình 14b):



(1)



(2)

Hình 14b. (1) Sơ đồ quang của cuvet đo mẫu khí; (2) cuvet đo mẫu khí.

Cuvet chế tạo bằng thủy tinh. Hai đầu là hai cửa sổ chế tạo bằng tinh thể muối KBr hay NaCl, có hai van nạp mẫu khí.



Hình 15. Phổ kế hồng ngoại FT/IR của hãng NICOLET (Mỹ).

4. PHỔ TỬ NGOẠI VÀ KHẢ KIẾN

4.1. Cơ sở lý thuyết

Bước chuyển dời electron

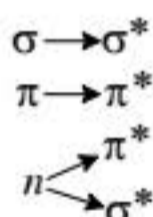
Bức xạ ánh sáng vùng tử ngoại khả kiến có bước sóng từ 120 đến 800 nm chia ra các vùng như sau:

Tử ngoại chân không: 120 đến 200 nm

Tử ngoại: 200-400 nm

Khả kiến: 400-800 nm

Khi bức xạ tử ngoại khả kiến tương tác với phân tử sẽ kích thích các electron phân tử chuyển dời từ trạng thái cơ bản lên trạng thái kích thích electron, theo cơ học lượng tử ở trạng thái cơ bản các electron σ , π nằm ở orbital liên kết σ , π và electron không liên kết n nằm ở orbital n , còn ở trạng thái kích thích chúng nằm ở orbital phân liên kết σ^* và π^* , các bước chuyển dời electron xảy ra như sau:



Các bước chuyển từ orbital liên kết sang orbital phân liên kết còn được biểu diễn theo các kí hiệu như $N \rightarrow V (\sigma \rightarrow \sigma^*, \pi \rightarrow \pi^*)$, $N \rightarrow Q (n \rightarrow \sigma^*, n \rightarrow \pi^*)$.

Phân loại các dải hấp thụ

Bước nhảy electron từ orbital có mức năng lượng thấp lên mức năng lượng cao như $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ và $\sigma \rightarrow \sigma^*$ cho các dải hấp thụ cực đại λ_{\max} khác nhau, các dải hấp thụ này được sắp xếp và phân loại theo bản chất của chúng như sau:

Dải R, tương ứng với bước nhảy electron $n \rightarrow \pi^*$. Nó xuất hiện ở các hợp chất có chứa các dị tử như O, S, N, halogen... và liên kết π trong phân tử. Đặc trưng của dải R là vị trí của λ_{\max} nằm ở phía sóng dài (> 250 nm) nhưng độ hấp thụ phân tử thấp, ϵ_{\max} thường nhỏ hơn 100 và chuyển dịch về phía sóng ngắn trong dung môi phân cực.

Dải K, xuất hiện trên phổ của các hợp chất polyen như butadien $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, polyenon như vinylmethyl keton $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ và các vòng thơm liên hợp với các nhóm $-\text{CH}=\text{CHR}$, $-\text{COR}$... Dải K tương ứng với bước nhảy electron $\pi \rightarrow \pi^*$ và đặc trưng ở cường độ hấp thụ cao ($\epsilon_{\text{max}} > 10.000$). Dải K của hệ polyen và polyenon có thể phân biệt ở chỗ trong dung môi phân cực nó chuyển dịch về phía sóng dài đối với polyenon còn ít thay đổi đối với polyen so với trong dung môi không phân cực.

Dải B, đặc trưng cho hấp thụ của vòng benzen tương ứng với bước chuyển dời electron $\pi \rightarrow \pi^*$, dải hấp thụ có nhiều đỉnh tinh vi, $\lambda_{\text{max}} = 256 \text{ nm}$. Cực đại chuyển dịch về phía sóng dài khi vòng benzen có nhóm thế liên hợp.

Dải E, cũng đặc trưng cho vòng benzen tương ứng với bước chuyển dời $\pi \rightarrow \pi^*$, λ_{max} nằm ở vùng sóng ngắn 180,203 nm ($\epsilon_{\text{max}} > 10.000$).

Các yếu tố ảnh hưởng đến cực đại hấp thụ

Hiệu ứng nhóm thế

Khi thay thế nguyên tử H của hợp chất alken hay vòng thơm bằng các nhóm thế khác nhau, tùy theo nhóm thế đó có liên hợp hay không liên hợp với hệ nối đôi của phân tử mà ảnh hưởng nhiều hay ít đến phổ tử ngoại của phân tử. Đối với các nhóm thế không liên hợp (như CH_3 , CH_2OH , CH_2COOH) thì ảnh hưởng ít, còn các nhóm thế liên hợp (như $\text{C}=\text{CR}_2$, COOH , OH , NO_2, \dots) có ảnh hưởng mạnh, làm chuyển dịch cực đại hấp thụ về phía sóng dài và tăng cường độ hấp thụ (Bảng 7).

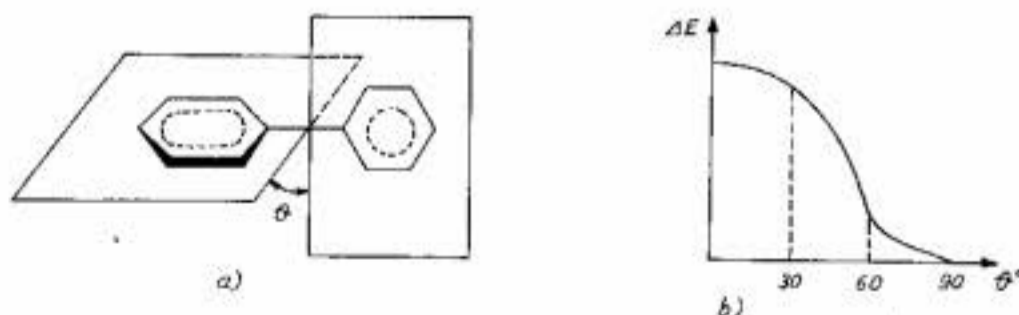
Bảng 7. Ảnh hưởng của nhóm thế trong $\text{C}_6\text{H}_5-\text{X}$

	λ_{max}	ϵ_{max}
H	254	204
CH_3	261	225
OH	270	1450
COOH	273	970
NH_2	280	1430

Hiệu ứng lập thể

Tính đồng phẳng của phân tử cũng có ảnh hưởng lớn đến vị trí cực đại hấp thụ, ví dụ diphenyl hấp thụ ở 248 nm ngắn hơn của benzen là 256 nm, nguyên nhân là do hai vòng benzen của diphenyl không nằm trên một mặt phẳng nên sự liên hợp bị phá vỡ. Năng lượng liên hợp được tính theo công thức:

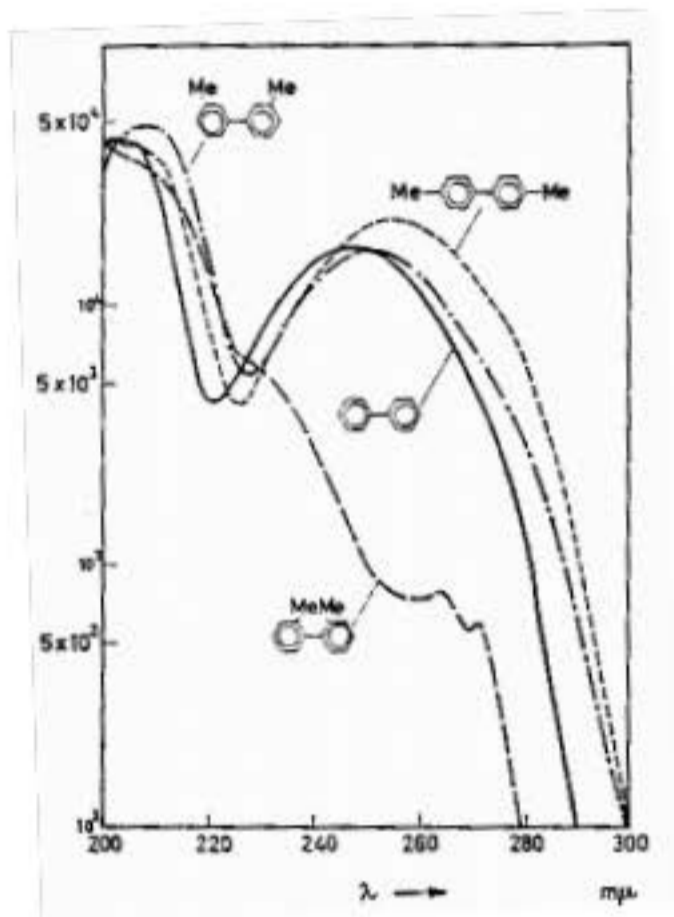
$$\Delta E = E_{\text{max}} \cdot \cos^2 \theta$$



Hình 16. Sự phụ thuộc của năng lượng liên hợp ΔE vào giá trị θ .

Năng lượng liên hợp ΔE phụ thuộc vào giá trị θ (Hình 16), khi $\theta < 30^\circ$ thì năng lượng liên hợp ít thay đổi nhưng khi θ tăng lên thì năng lượng này giảm dần và bị phá vỡ hoàn toàn khi $\theta = 90^\circ$.

Hình 17 chỉ ra phổ tử ngoại của diphenyl và diphenyl thế, trên phổ thấy rõ sự có mặt của hai nhóm thế methyl ở vị trí 4,4' của vòng benzen (4,4'-dimethyldiphenyl) thì vị trí cực đại hấp thụ $\lambda_{\max} \sim 260$ nm chuyển dịch về phía sóng dài so với cực đại hấp thụ của diphenyl $\lambda_{\max} \sim 250$ nm nhưng đối với 2,2'-dimethyldiphenyl thì vị trí cực đại thay đổi, hình dạng phổ bị thay đổi tương tự như toluen vì hai nhóm methyl ở vị trí *ortho* đã đẩy nhau mạnh hơn phá vỡ hoàn toàn sự liên hợp của phân tử.



Hình 17. Phổ tử ngoại của dimethylbiphenyl.

Ảnh hưởng của dung môi

Dung môi có ảnh hưởng mạnh đến vị trí cực đại hấp thụ tùy theo độ phân cực của chúng. Ảnh hưởng này khác nhau đối với các dải hấp thụ khác nhau. Khi tăng độ phân cực của dung môi thì dải K chuyển dịch về phía sóng dài còn dải R ($n \rightarrow \pi^*$) lại chuyển dịch về phía sóng ngắn. Hình 3.11 chỉ ra phổ tử ngoại của etyl β -apo-8'-carotenoat trong dung môi etanol và trong hexan cho thấy trong dung môi phân cực etanol, các cực đại đều chuyển về sóng dài đồng thời cấu trúc tinh vi bị mất đi, đỉnh 470 nm chỉ còn lại vai cong nhỏ. Ảnh hưởng của dung môi đến caroten, trong dung môi phân cực các cực đại cũng chuyển dịch về phía sóng dài, tương ứng với bước chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$.

4.2. Phổ tử ngoại và khả kiến của hợp chất hữu cơ

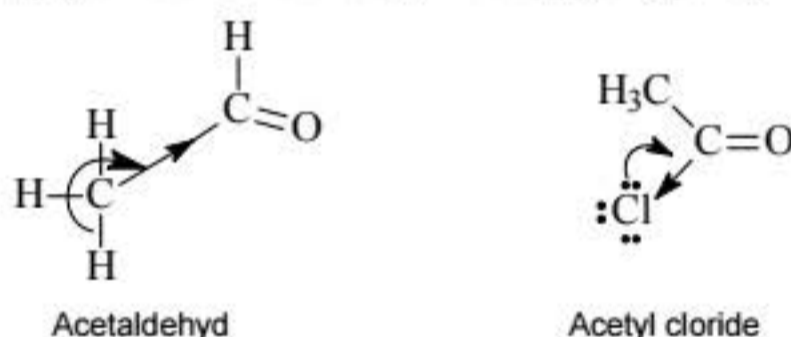
Hợp chất chứa nhóm mang màu biệt lập

Các hợp chất hữu cơ chứa nhóm mang màu biệt lập như $C=C$, $C \equiv C$, $C=N$, $C=O$, NO_2 , NH_2 ,... cho các bước nhảy điện tử $\pi \rightarrow \pi^*$ nằm ở vùng nhỏ hơn 190 nm ($\epsilon 10^4$) và $n \rightarrow \pi^*$ nhỏ hơn 300 nm ($\epsilon 10^2$) (xem Bảng 8).

Bảng 8. Phổ tử ngoại của một số nhóm mang màu biệt lập

Nhóm	Hợp chất	Bước chuyển	λ_{max}	$\log \epsilon_{max}$	Dung môi
C=C	CH ₂ =CH ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	162,5	4,2	Heptan
C=O	(CH ₃) ₂ C=O	$n \rightarrow \pi^*$	279	1,2	Heptan
		$\pi \rightarrow \pi^*$	188	3,3	
C=N	(CH ₃) ₂ C=N-OH	$\pi \rightarrow \pi^*$	193		Etanol
C≡C	H-C≡C-H	$\pi \rightarrow \pi^*$	173	3,8	dạng khí
C-Cl	CH ₃ Cl	$n \rightarrow \pi^*$	173	2,3	Hexan

Các nhóm gây hiệu ứng cảm ứng ($\pm I$) ít ảnh hưởng đến bước chuyển dời electron $\pi \rightarrow \pi^*$, vì hiệu ứng này cũng làm giảm mức năng lượng của orbital $\pi \rightarrow \pi^*$ do đó hiệu số năng lượng ΔE ít thay đổi, có nghĩa là λ_{max} ít thay đổi. Trong khi đó hiệu ứng cảm ứng lại ảnh hưởng mạnh đến bước chuyển dời $n \rightarrow \pi^*$, bởi vì hiệu ứng +I (ví dụ nhóm CH₃ gây ra) làm tăng mức năng lượng orbital n do đó rút ngắn bước chuyển dời electron $n \rightarrow \pi^*$, làm giảm mức năng lượng ΔE và λ_{max} chuyển dịch về phía sóng dài. Trái lại, hiệu ứng -I (ví dụ nhóm OH, SH gây ra) làm giảm orbital liên kết n, do đó bước chuyển dời electron $n \rightarrow \pi^*$ tăng dẫn đến ΔE tăng và λ_{max} chuyển dịch về phía sóng ngắn. Nhưng trên thực tế phân tử có thể chịu nhiều hiệu ứng cùng tác dụng, ví dụ nhóm -CH₃ gây hiệu ứng +I nhưng lại gây hiệu ứng siêu liên hợp, hay nguyên tử Cl gây hiệu ứng -I đồng thời gây hiệu ứng liên hợp +C của các electron n với liên kết π như hình dưới. Các hiệu ứng siêu liên hợp và liên hợp này làm tăng năng lượng π^* dẫn đến làm tăng ΔE và λ_{max} chuyển dịch về phía sóng ngắn.



Hợp chất polyen

Các hợp chất polyen CH₃-(CH=CH)_n-CH₃ cho hấp thụ cực đại ứng với bước chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$ nằm trong vùng từ 200-400 nm tùy theo mạch liên hợp dài hay ngắn và các nhóm thế khác nhau có mặt trong phân tử. Đặc điểm của bước chuyển này là có cường độ hấp thụ lớn. Cấu trúc không gian có ảnh hưởng đến vị trí đỉnh hấp thụ (xem Bảng 9).

Bảng 9. Hấp thụ cực đại của nhóm polyen

Hợp chất	λ_{max}	$\log \epsilon_{max}$
CH ₂ =CH-CH=CH ₂	217	4,3
CH ₂ =CR-CH=CH ₂	220	4,3
RCH=CH-CH=CH ₂	223	4,4
CH ₂ =CR-CR=CH ₂	226	4,3
RCH=CH-CH=CHR	227	4,4
	237	3,9
	247	4,3
CH ₃ -(CH=CH) ₃ -CH ₃ <i>trans</i>	275	4,5
CH ₃ -(CH=CH) ₄ -CH ₃ <i>trans</i>	310	4,9
CH ₃ -(CH=CH) ₅ -CH ₃ <i>trans</i>	341	5,1
C ₆ H ₅ -(CH=CH) ₃ -C ₆ H ₅	358	4,87
C ₆ H ₅ -(CH=CH) ₄ -C ₆ H ₅	384	4,93
C ₆ H ₅ -(CH=CH) ₅ -C ₆ H ₅	403	4,97
C ₆ H ₅ -(CH=CH) ₆ -C ₆ H ₅	420	5,05

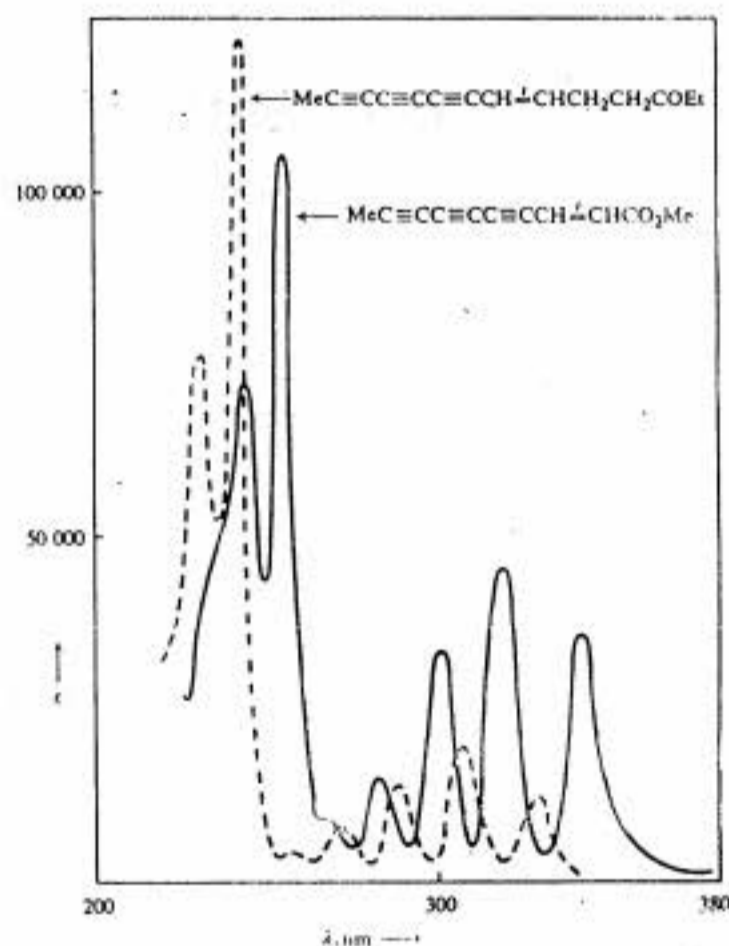
Hợp chất polyenin và polyin

Các hợp chất polyin cho hai dải hấp thụ ở vùng dưới 300 nm có cường độ hấp thụ cao (ϵ khoảng 10^5) và trên 300 nm có cường độ hấp thụ thấp hơn (ϵ khoảng 10^2) (Hình 18), cũng như polyen khi mạch liên hợp của các nối ba $C\equiv C$ ở polyin tăng lên thì cực đại cũng chuyển dịch về phía sóng dài (Bảng 10).

Bảng 10. Cực đại hấp thụ của polyin $CH_3-(C\equiv C)_n-CH_3$

n	λ_{max} , nm	ϵ	λ_{max} , nm	ϵ
2			250	160
3	207	135000	306	120
4	234	281000	354	105
5	264, 5	352000	394	120

Hình 18 chỉ ra phổ tử ngoại của $Me-(C\equiv C)_3-CH=CH-CH_2CH_2COEt$ (1) và $Me-(C\equiv C)_3-CH=CH-COOEt$ (2). Hợp chất (2) có cực đại nằm ở phía sóng dài hơn (1).



Hình 18. Phổ tử ngoại của polyin

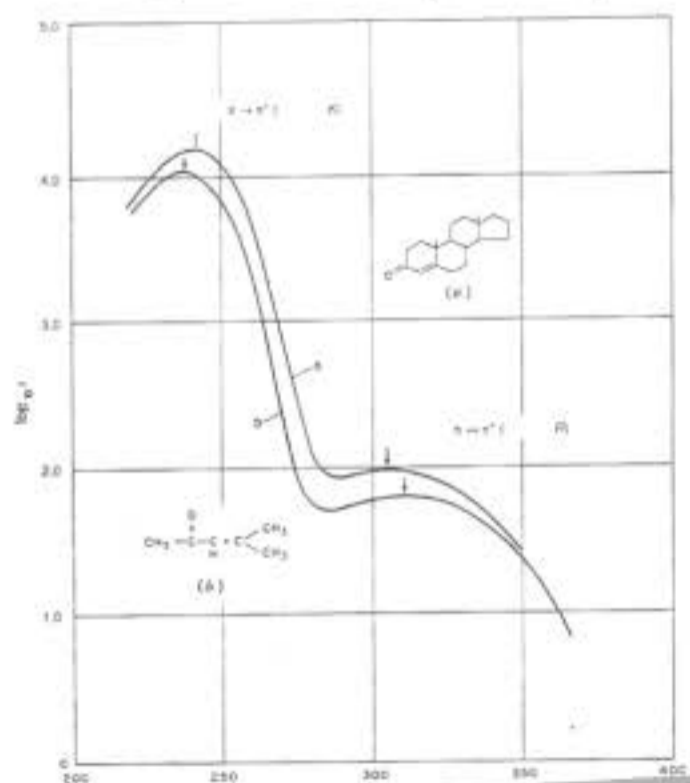
Hợp chất cacbonyl α, β -không no $C=C-C=O$

Các hợp chất cacbonyl α, β -không no có mạch liên hợp trong phân tử, có các bước chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$ nằm trong vùng 250-400 nm ($\epsilon 10^4$) và bước chuyển $n \rightarrow \pi^*$ nằm trong vùng lớn hơn 300 nm ($\epsilon 10$) (Bảng 11).

Bảng 11. Cực đại hấp thụ của một số hợp chất cacbonyl α, β -không no

Hợp chất	$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$	
	λ_{\max} (nm)	$\lg \epsilon_{\max}$	λ_{\max} (nm)	$\lg \epsilon_{\max}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	208	4,0	328	1,1
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	220	4,2	322	1,4
$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{CHO}$	271	4,4		
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	212	3,5	324	1,3
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{CH}_3$	218	3,9	319	1,4
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	224	4,0	315	1,6
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	235	4,2	314	1,8
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	<200	-	306	30
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	205	4,2		
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$	216	4,1		
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$	221	4,0		
$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{COOH}$	254	4,4		
$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{COOH}$	294	4,6		
$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{COOH}$	327	4,7		
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$	<200	-		
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}$	205	4,2		
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOR}$	217	4,2		
$\text{ROOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}$				
<i>cis</i>	205	3,9		
<i>trans</i>	211	4,2		

Hình 19 chỉ ra phổ tử ngoại của cholest-4-en-3-on và mesityloxyde, cho hai đỉnh hấp thụ ở 240-245 nm (bước chuyển dời $\pi \rightarrow \pi^*$) và 305-310 nm (bước chuyển dời $n \rightarrow \pi^*$).



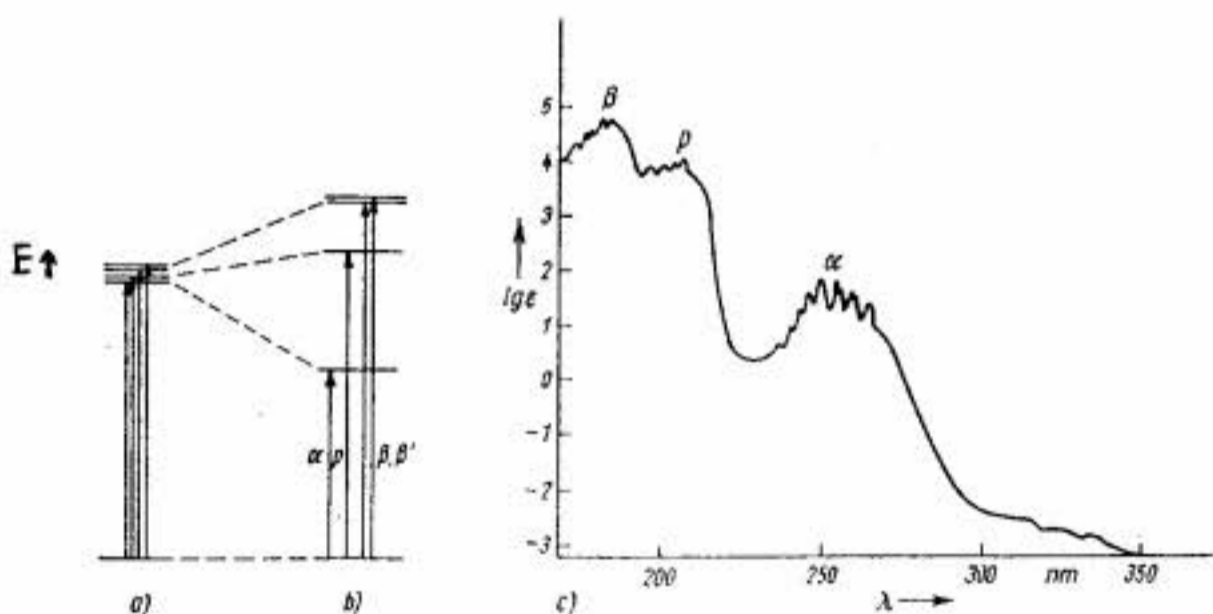
Hình 19. Phổ tử ngoại của: a) cholest-4-en-3-on b) mesityloxyde.

Benzen và dẫn xuất

Benzen ở dạng hơi ứng với bước chuyển electron $\pi \rightarrow \pi^*$ cho 3 dải hấp thụ: dải E ở 184 nm (ϵ 46000), dải K ở 202 nm (ϵ 7400) và dải B ở 254 nm (ϵ 204) (Hình 15). Dải B cho các đỉnh tinh vi đặc trưng cho vòng benzen.

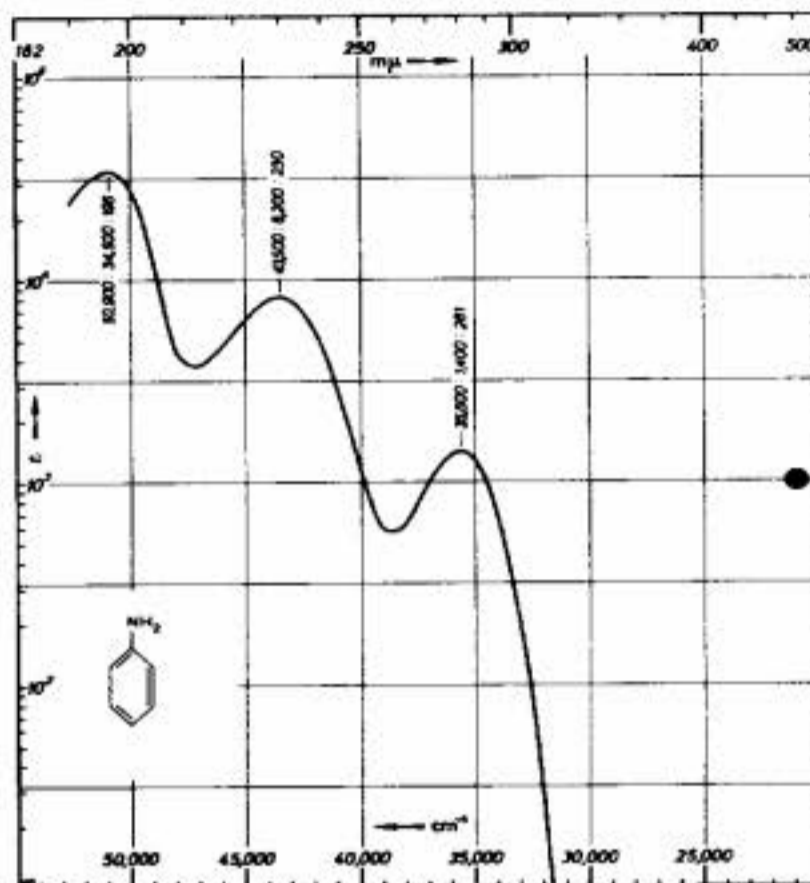
Về mặt cấu tạo, hệ thống electron π của vòng benzen được tạo nên từ 6 electron p của 6 nguyên tử cacbon, các electron này chiếm các obitan liên kết π_1, π_2, π_3 trong đó obitan π_1 chiếm mức năng lượng thấp nhất còn obitan π_2 và π_3 có mức năng lượng như nhau nằm ở mức cao hơn. Các obitan phản liên kết π_4^*, π_5^* và π_6^* trống. Theo cơ học lượng tử, tương ứng với mỗi electron là một hàm sóng $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5$ và φ_6 và mỗi trạng thái electron π của vòng benzen được đặc trưng bằng một hàm sóng ψ từ ψ_1 đến ψ_6 .

Bước chuyển dời năng lượng đầu tiên là $\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$, về lý thuyết chỉ cho một cực đại hấp thụ nhưng trên phổ thực nghiệm lại cho ba đỉnh 180, 203 và 256 nm, nguyên nhân là do sự tương tác giữa các obitan phản liên kết làm phân tách thành 3 mức năng lượng khác nhau và cho ba bước chuyển dời ứng với các cực đại trên (Hình 20).



Hình 20. Phổ tử ngoại của benzen ở dạng hơi

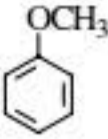
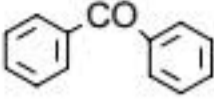
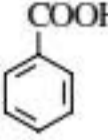
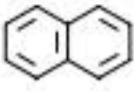
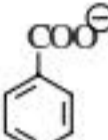
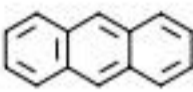
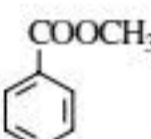
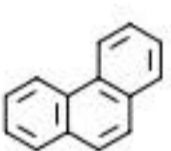
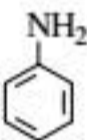
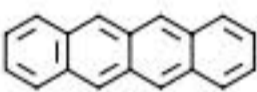
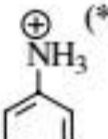
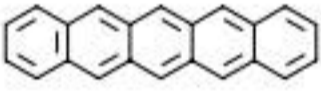
Khi có mặt nhóm thế thì vị trí cực đại hấp thụ thay đổi. Nếu nhóm thế là gốc ankyl thì cực đại chuyển dịch ít và dạng phổ ít thay đổi, nhưng nhóm thế là liên hợp (CHO, COOH, OH, NH₂,...) thì cực đại chuyển dịch về phía sóng dài và mất đi các đỉnh tinh vi (Hình 20, 21 và bảng 12).



Hình 21. Phổ tử ngoại của anilin trong dung dịch đệm phosphat (pH 8,0)

Bảng 12. Phổ tử ngoại của hệ vòng thơm benzen và vòng ngưng tụ

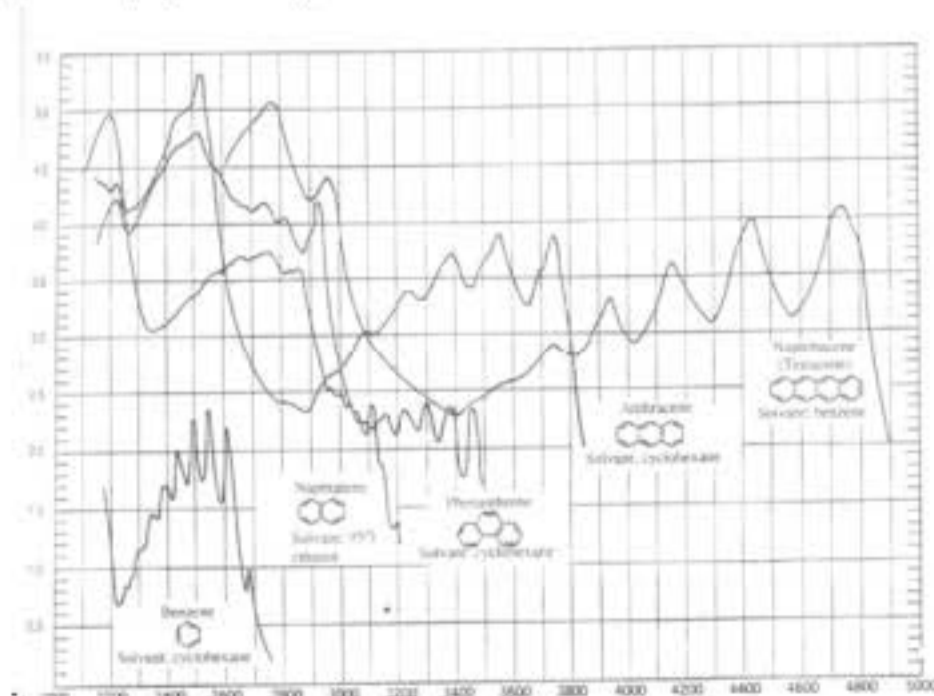
Hợp chất	λ_{\max} (nm) (lgε)	Hợp chất	λ_{\max} (nm) (lgε)
<chem>c1ccccc1</chem>	255(2,5)	<chem>C=Cc1ccccc1</chem>	275(3,1); 286(3,0); 297(2,8)
<chem>Cc1ccccc1</chem>	262(2,3)	<chem>C=C(c1ccccc1)c2ccccc2</chem>	295(4,4)
<chem>Clc1ccccc1</chem>	264(2,3)	<chem>C=C(c1ccccc1)C(=O)O</chem>	267(4,3)
<chem>[O-][N+](=O)c1ccccc1</chem>	261(3,8); 333(2,3)	<chem>c1ccc(cc1)-c2ccccc2</chem>	250(4,2)
<chem>Oc1ccccc1</chem>	275(3,7)	<chem>O=Cc1ccccc1</chem>	278(3,0); 320(1,7)
<chem>[O-]c1ccccc1</chem>	290(3,5)	<chem>CC(=O)c1ccccc1</chem>	280(3,2); 317(1,8)

	272(3,3)		252(4,3); 330(2,3)
	271(2,9); 279(2,7)		275(3,8); 319(1,0)
	262(2,8); 269(2,8)		252(5,3); 301(3,1); 335(3,5); 338(3,7)
	273(3,0); 280(2,9)		245(4,6); 251(4,7); 259(4,5); 274(4,1); 282(3,8); 293(4,0); 300(3,5); 338(2,5); 375(2,3)
	284(3,2)		264(5,0); 274(5,5); 293(4,4); 373(3,0); 393(3,4); 415(3,7); 441(3,9); 471(4,0)
	253(2,2)		310(5,5); 333(3,8); 373(2,4); 373(2,4); 419(2,7); 465(3,0); 490(3,5); 534(3,9); 580(4,1)

(*) trong HCl 0, 1N

Phổ tử ngoại của dãy vòng thơm ngưng tụ

Hệ vòng ngưng tụ cho phổ tử ngoại gồm 3 nhóm đỉnh β , ρ và α , cường độ giảm dần theo $\beta > \rho > \alpha$. Độ lớn các cực đại λ_{\max} của đỉnh $\alpha > \rho > \beta$. Khi số vòng tăng lên, từ anthracen có sự thay đổi λ_{\max} theo thứ tự $\rho > \alpha > \beta$ (Hình 22).

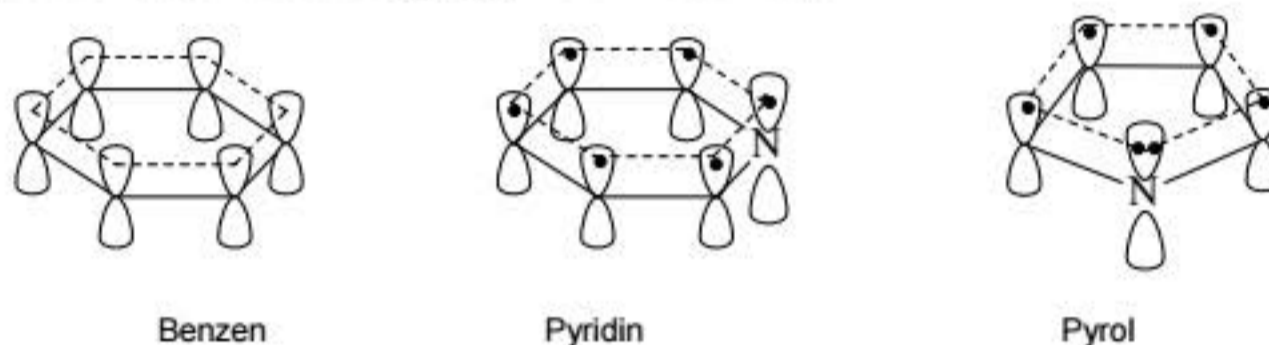


Hình 22. Phổ tử ngoại của benzen, naphthalen, phenantren, anthracen và naphtaxen.

Hệ dị vòng thơm

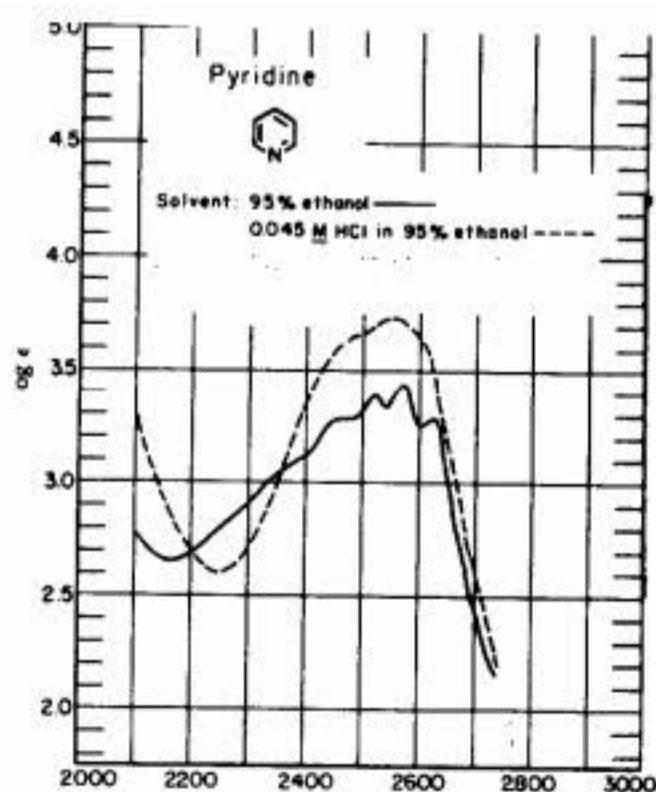
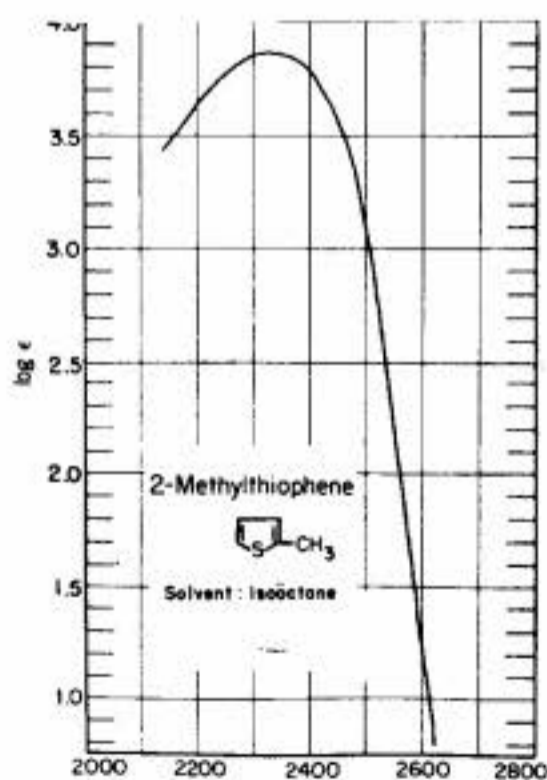
Các dị vòng thơm chứa N, O, S 5 cạnh và 6 cạnh cho hấp thụ cực đại tương ứng với các bước chuyển điện tử $\pi \rightarrow \pi^*$ và $n \rightarrow \pi^*$. Dị vòng thiophen, furan và pyrol cho hấp thụ cực đại ở 210-220 nm. Dị vòng pyridin cho phổ hấp thụ rất giống benzen, chứng tỏ đặc tính thơm của vòng pyridin rất gần với benzen (Hình 23 và Bảng 13).

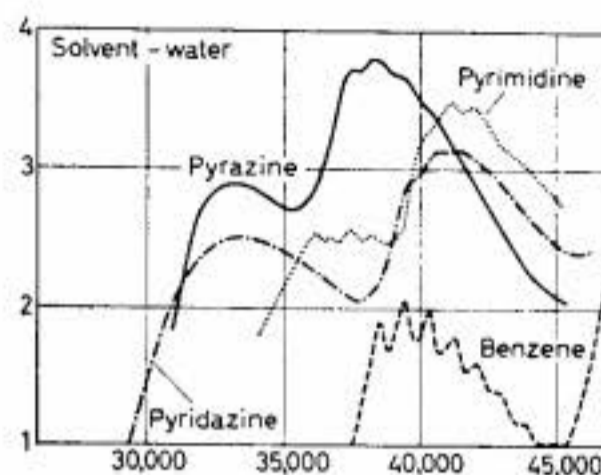
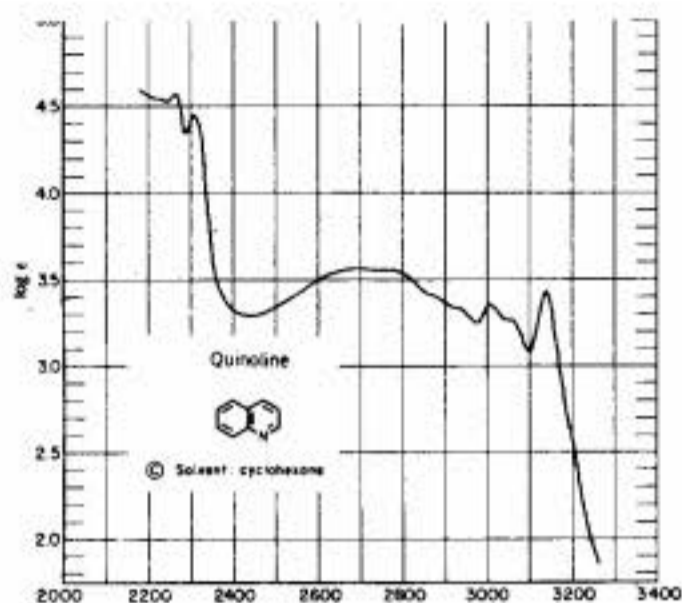
Hình dạng đường cong phổ của dị vòng thơm 5 cạnh khác với của benzen trong khi đó hình dạng đường cong phổ của dị vòng thơm pyridin lại rất giống của benzen. Nguyên nhân ở đây chính là sự khác biệt về cấu tạo giữa chúng, tuy cũng được xếp vào hệ vòng thơm nhưng hệ thống electron π ở dị vòng thơm 5 cạnh có khác, 6 electron của chúng là do 4 nguyên tử C đóng góp 4 electron p chưa lai hóa còn dị tố góp một cặp electron không liên kết, trong khi 6 electron π của pyridin do 5 electron p của C và 1 electron p của nguyên tử N góp lại rất giống với hệ thống 6 electron p của 6 nguyên tử cacbon góp lại như hình dưới đây:



Về mặt cấu tạo, so với benzen thì pyridin được coi là nghèo electron còn hệ dị vòng thơm furan, thiophen và pyrol được coi là giàu electron, vì vậy dị vòng thơm 5 cạnh tham gia phản ứng thế electrophil dễ hơn benzen, còn pyridin lại tham gia phản ứng thế electrophil khó hơn benzen.


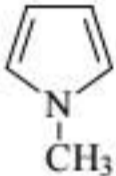

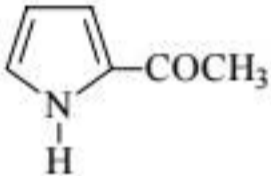
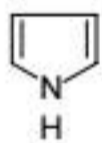
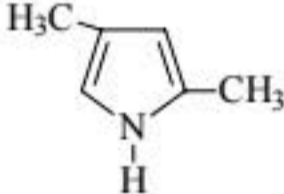
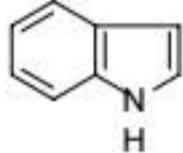
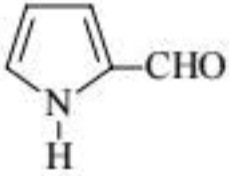
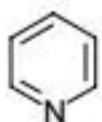

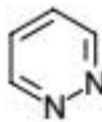
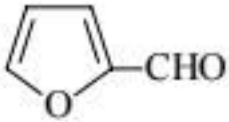
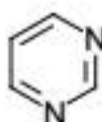
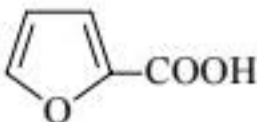
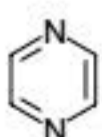
Sự có mặt của nhóm thế liên hợp (OH, NH₂, CHO, COOH...) làm chuyển dịch cực đại hấp thụ mạnh hơn nhóm thế cảm ứng (CH₃, C₂H₅) tương tự benzen (Bảng 13).

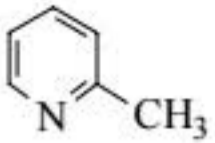
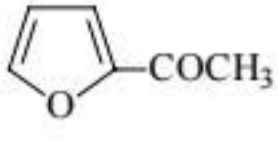
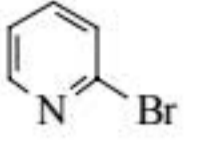
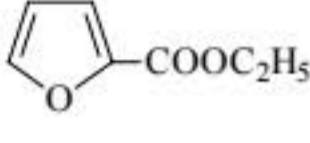
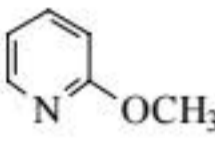
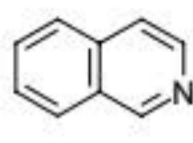
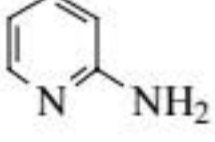
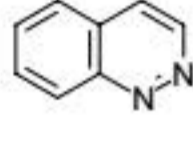
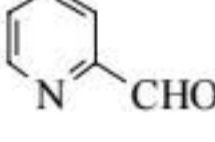
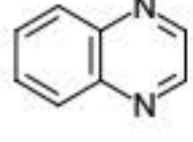
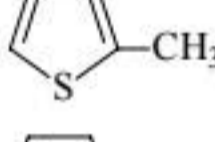
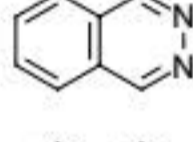
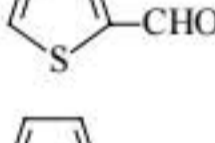
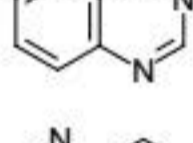
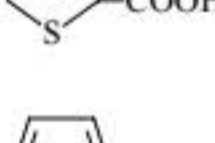
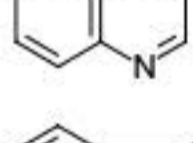
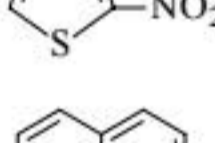
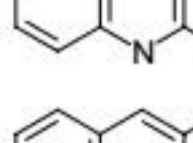
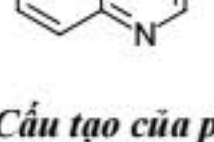
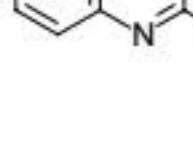




Hình 23. Phổ tử ngoại của một số hợp chất dị vòng

Bảng 13. Phổ tử ngoại của một số hợp chất dị vòng.

Hợp chất	λ_{\max} (nm) ($\lg \epsilon_{\max}$)	Hợp chất	λ_{\max} (nm) ($\lg \epsilon_{\max}$)
	<210		217 (2100)
	251(3,8); 231(3,9)		251 (4100) 290 (16400)
	<220		218 (4700)
	218(4,4); 271(3,8); 278(3,8); 287(3,7)		251 (2100) 287 (13300)
	235(3,0); 39(3,1); 246(3,3); 50(3,3); 257(3,4); 263(3,3)		220 (8000)
	243(3,2); 248(3,2); 311(2,5)		227 (3000) 272 (13200)
	243(3,5); 280(2,6)		214 (3800) 243 (10700)
	256(3,7); 60(3,7); 266s(3,6); 311(2,8); 316(2,8)		

	256 (5500)		2226 (2300) 270 (12900)
	265 (3750)		220 (2900) 251 (13500)
	273 (2650) 215 (7300) 183 (2600)		217(4,7); 248s,(3,3); 258(3,5); 265(2,5); 280(3,3); 295(3,1); 300(3,2); 305(3,3); 315(3,3); 320(3,5)
	287 (4100) 231 (11500) 188 (24500)		276(3,5); 286(3,4); 309(3,3); 317(3,2); 323(3,3); 390(2,4)
	286 (3750) 231 (10000) 193 (20000)		230(4,5); 305(3,7); 315(3,8); 350(2,8); 355(2,7); 360(2,6); 370(2,3); 380(1,9)
	234 (7600)		250s,(3,5); 260(3,6); 270 s(3,5); 275s,(3,2); 292(2,9); 298(2,9); 305(2,9); 360(1,8); 385(1,3)
	260 (11400) 284 (7800)		260(3,3); 265(3,3); 280(3,2); 300(3,2); 305(3,2); 315(3,3); 335s,(2,3); 355s,(1,8); 370(1,3)
	247 (10200) 261 (7600)		235(3,8); 295(3,5)
	225 (3400) 315 (8100)		234(4,6); 245(4,4); 257(4,3); 293(4,2); 324(3,5); 337(3,5)
	228(4,4); 32(4,4); 275(3,5); 05(3,4); 315(3,4)		250(5,4); 344(3,9); 355(4,0); 385s(3,5)

Cấu tạo của phổ kế từ ngoại và khả kiến

Phổ kế từ ngoại và khả kiến phổ biến được thiết kế đo cả vùng phổ từ 200-1000 nm. Nó gồm hai loại: loại 1 chùm tia đo điểm và loại 2 chùm tia quét cả vùng phổ. Cả hai loại này đều gồm các bộ phận sau:

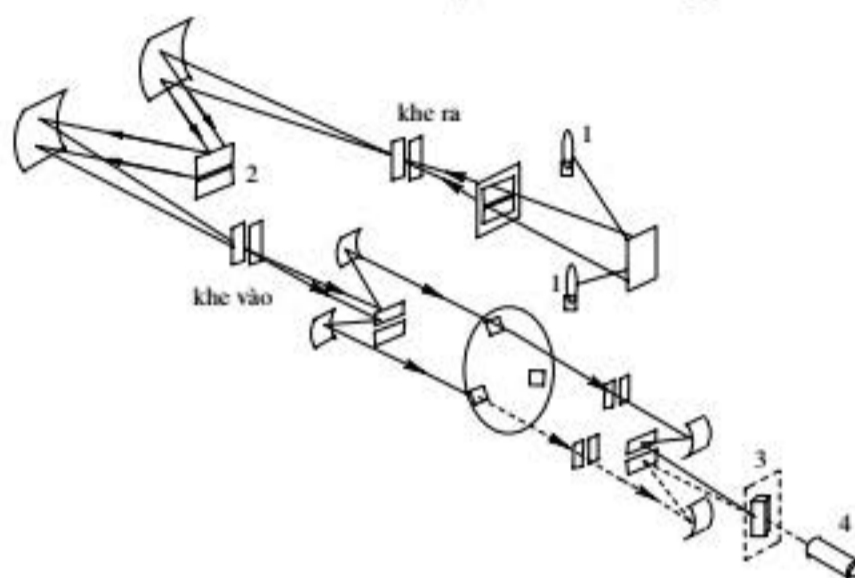
1-Nguồn sáng: dùng đèn Tungsten halogen (đo vùng 350–1000 nm và đèn đơteri hay đèn hidro (đo vùng 200–350 nm).

2-Bộ chọn sóng: dùng kính lọc hoặc bộ đơn sắc. Bộ đơn sắc dùng lăng kính chế tạo bằng thạch anh hoặc cách tử (vạch từ 2000–3600 vạch/mm).

3-Detector: phổ biến dùng tế bào nhân quang, có độ nhạy và độ bền cao. Một số máy hiện nay dùng detector là dàn điốt (máy của hãng Hewlett Parkard) gồm 1024 điốt (HP8453) cho cả vùng từ ngoại và khả kiến.

4-Bộ phận đọc tín hiệu: loại máy đo điểm thường có bộ phận đọc tín hiệu là đồng hồ đo điện thế hoặc bộ phận hiện số. Máy hai chùm tia dùng bộ phận tự ghi hoặc ghép nối với máy vi tính và máy in.

Trên hình 24a chỉ ra sơ đồ cấu tạo của phổ kế tử ngoại khả kiến hai chùm tia của hãng Perkin Elmer và hãng Hewlett Packard và hình 24b chỉ ra phổ kế của hãng HEWLETT PACKAR.



Hình 24a. Sơ đồ phổ kế tử ngoại và khả kiến hai chùm tia (hãng Perkin Elmer):

1-nguồn sáng; 2-cách tử; 3-cuvet mẫu; 4-detector.

Dung môi đo phổ: là các chất lỏng có hấp thụ cực đại nhỏ hơn 220 nm như nước tinh khiết, metanol, etanol, *n*-hexan hay cyclohexan... (Bảng 14).

Bảng 14. Cực đại hấp thụ của một số dung môi thông thường

Dung môi	λ_{max} (nm) (cuvet dày 10 mm)
Acetonitrin	190
H ₂ O	191
Cyclohexan	195
<i>n</i> -Hexan	201
Metanol	203
Etanol	204
Clorofom	237



Hình 24b. Phổ kế tử ngoại khả kiến của hãng HEWLETT PACKAR (HP 8542, Diode-array)

5. PHỔ CỘNG HƯỞNG TỬ HẠT NHÂN

5.1. Năng lượng cộng hưởng

Hạt nhân nguyên tử mang điện tích dương và luôn luôn tự quay quanh mình nó, khi quay nó sinh ra momen quán tính được gọi là momen spin hạt nhân P và momen từ μ , đồng thời mỗi hạt nhân nguyên tử còn được đặc trưng bởi số lượng tử spin I và I có các giá trị $0, 1/2, 1, 3/2, 5/2, \dots$ tùy theo mỗi loại hạt nhân nguyên tử như Bảng 15:

Bảng 15. Số lượng tử spin của một số hạt nhân

Hạt nhân nguyên tử	I
$^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}$	0
$^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}, ^{31}\text{P}$	$1/2$
$^2\text{H}, ^{14}\text{N}$	1
$^{17}\text{Li}, ^{11}\text{B}$	$3/2$

Ngoài ra mỗi hạt nhân còn được đặc trưng bởi số lượng tử từ m_I và m_I có $(2I+1)$ giá trị khác nhau từ $-I, -I+1, \dots$ đến $+I$. Ví dụ $I = \frac{1}{2}$ thì m_I có $(2 \times \frac{1}{2} + 1) = 2$ giá trị là $m_I = -\frac{1}{2}$ và $m_I = +\frac{1}{2}$.

Khi đặt hạt nhân nguyên tử có $I = 1/2$ vào từ trường ngoài nó xoay theo hai hướng khác nhau, hạt nhân có $m_I = +1/2$ xoay theo hướng cùng chiều với từ trường của nam châm chiếm mức năng lượng thấp còn hạt nhân có $m_I = -1/2$ xoay theo hướng ngược chiều với từ trường ngoài chiếm mức năng lượng cao, hiệu số giữa hai mức năng lượng này có giá trị:

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

h —hằng số Planck, γ —hệ số từ thẩm và B_0 —cường độ từ trường ngoài.

Từ phương trình $E = h\nu$ có thể viết:

$$\nu = 1/2\pi \cdot \gamma \cdot B_0$$

ΔE —năng lượng cộng hưởng, ν —tần số cộng hưởng.

5.2. Độ chuyển dịch hóa học

Các hạt nhân nguyên tử được bao quanh bởi một lớp vỏ điện tử, mà lớp vỏ này cũng sinh ra một từ trường riêng B' nên khi từ trường B_0 tác động lên hạt nhân thường bị các từ trường riêng B' triệt tiêu một phần, do đó từ trường thực tác động lên hạt nhân chỉ là $B_e < B_0$. Người ta gọi B_e là từ trường hiệu dụng:

$$B_e = B_0(1 - \sigma)$$

σ được gọi là hằng số chắn, có giá trị khác nhau đối với mỗi hạt nhân nguyên tử trong phân tử. Ta không thể đo trực tiếp được giá trị tuyệt đối hằng số chắn của mỗi hạt nhân, nhưng có thể đo được hiệu trên. Hằng số chắn của hợp chất tetramethylsilan $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS) là lớn nhất nên đã dùng nó làm chất chuẩn để đo hiệu:

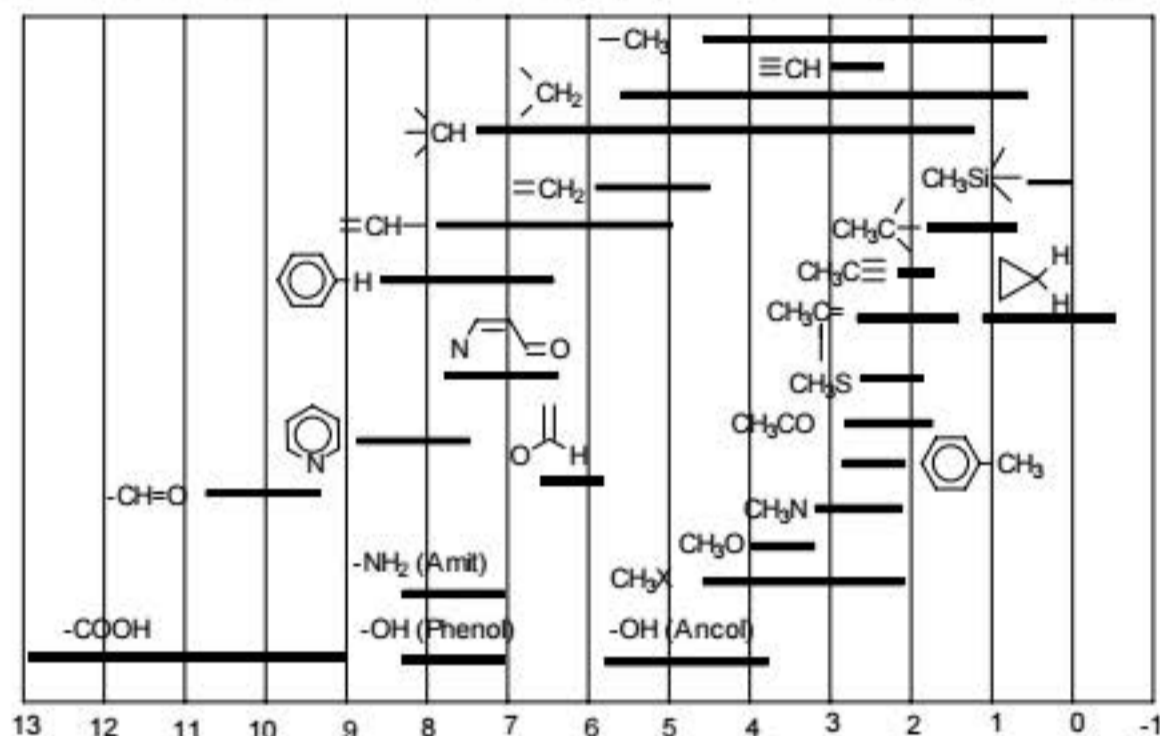
$$\delta = \sigma^{\text{TMS}} - \sigma^{\text{H}}$$

ở đây σ^{TMS} là hằng số chắn của chất TMS, σ^{H} là hằng số chắn của proton của chất cần đo bất kì.

Giá trị δ được gọi là độ chuyển dịch hoá học, còn được tính theo phương trình sau:

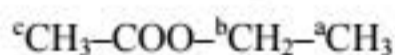
$$\delta = \frac{\nu_X - \nu_{\text{TMS}}(\text{Hz})}{\nu_0(\text{MHz})} = a \cdot 10^{-6} = a \cdot \text{ppm}$$

ν_X là tần số cộng hưởng của proton (đơn vị Hz), ν_0 là tần số máy đo (đơn vị MHz), δ là đại lượng không có thứ nguyên, người ta kí hiệu 10^{-6} là ppm (phần triệu). Giá trị δ không phụ thuộc vào tần số máy đo, trong khi giá trị ν thay đổi theo tần số máy. Độ chuyển dịch hoá học của phổ cộng hưởng từ nhân proton (CHTN- ^1H) nằm trong phạm vi từ 0–12 ppm (Hình 25).



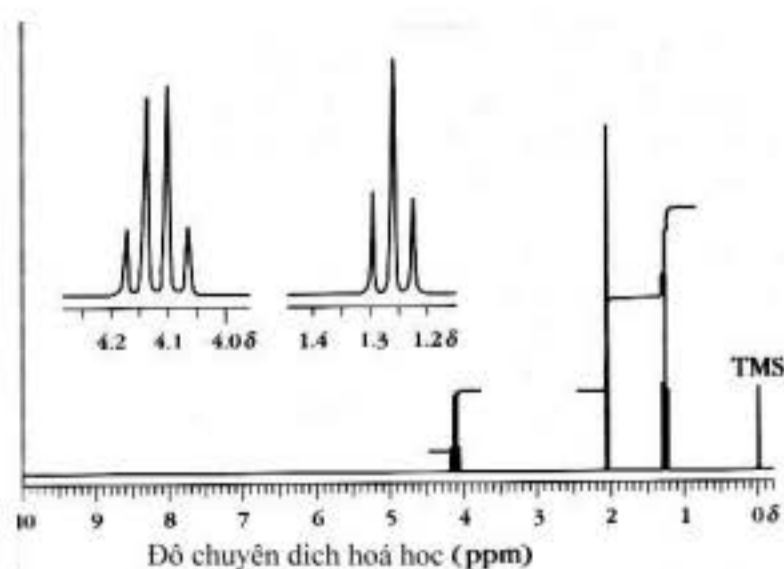
Hình 25. Độ chuyển dịch hoá học CHTN- ^1H .

Hình 26 chỉ ra phổ ^1H -NMR của hợp chất etyl acetat có công thức dưới đây:



Trên phổ đó xuất hiện các tín hiệu độ chuyển dịch hóa học của các nhóm như sau:

$$\delta(^a\text{CH}_3) = 1,2 \text{ ppm}; \delta(^b\text{CH}_2) = 2,0 \text{ ppm}; \delta(^c\text{CH}_3) = 4,1 \text{ ppm}$$



Hình 26. Phổ ^1H -NMR của etyl acetat $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$.

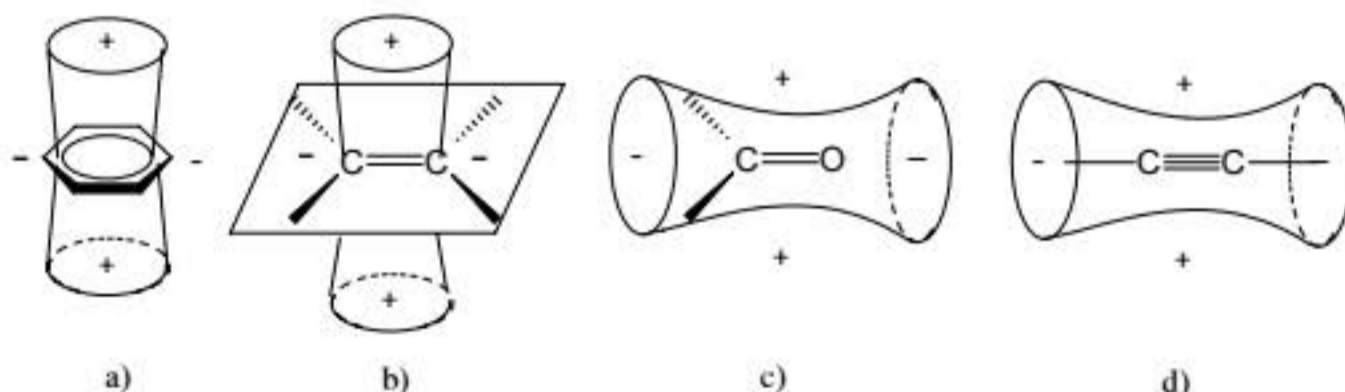
Hằng số chắn xuất hiện do hai nguyên nhân chính:

1. Hiệu ứng nghịch từ

Các điện tử bao quanh nguyên tử sinh ra một từ trường riêng, ngược chiều với từ trường ngoài nên làm giảm tác dụng của nó lên hạt nhân nguyên tử. Lớp vỏ điện tử càng dày đặc thì từ trường riêng ngược chiều với từ trường ngoài càng lớn tức hằng số chắn càng lớn. Vì vậy các proton nằm trong các nhóm có các nguyên tử hay nhóm nguyên tử gây hiệu ứng $-I$ (Cl, Br, I, NO_2, \dots) sẽ có hằng số chắn nhỏ, trái lại khi có các nhóm nguyên tử gây hiệu ứng $+I$ (CH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5, \dots$) có hằng số chắn lớn.

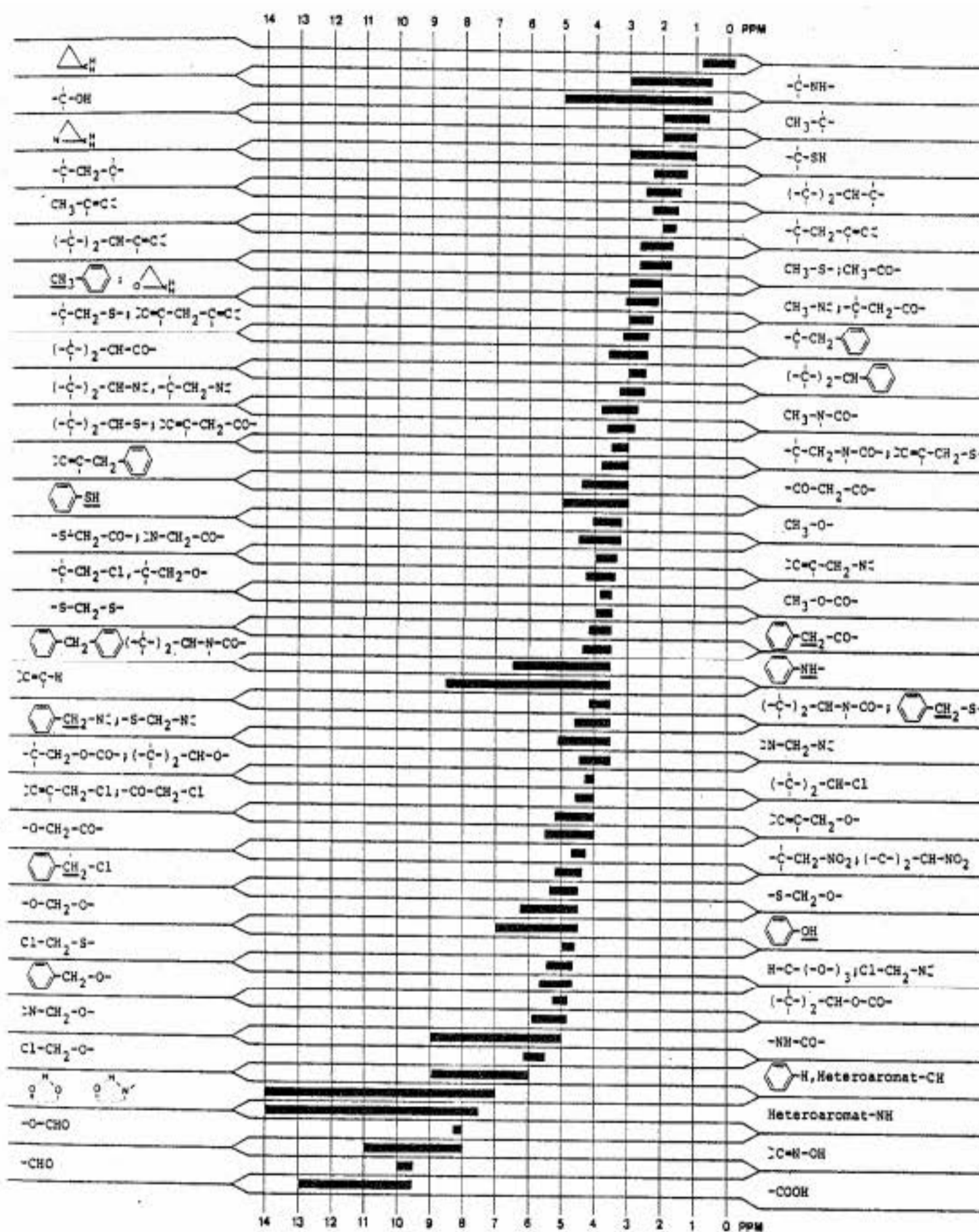
2. Hiệu ứng thuận từ

Bao quanh phân tử là lớp vỏ điện tử, các điện tử này chuyển động sinh ra một dòng điện vòng, do đó xuất hiện một từ trường riêng có hướng thay đổi ngược hướng hoặc cùng hướng với từ trường ngoài. Tập hợp tất cả các điểm trên các đường sức mà tại đó tiếp tuyến vuông góc với từ trường ngoài sẽ tạo nên một mặt parabol. Phía trong mặt parabol, từ trường tổng hợp nhỏ hơn B_0 vì từ trường riêng ngược hướng với từ trường ngoài, còn phía ngoài parabol thì từ trường tổng hợp lớn hơn B_0 vì từ trường riêng cùng hướng với từ trường ngoài. Do đó hằng số chắn phía ngoài parabol nhỏ, còn ở phía trong parabol thì hằng số chắn lớn, nghĩa là độ chuyển dịch hoá học cùng các proton nằm phía ngoài parabol sẽ lớn, còn phía trong sẽ nhỏ. Ví dụ, ở phân tử benzen, nhóm $\text{C}=\text{O}$, nối đôi $\text{C}=\text{C}$ và nối ba $\text{C}\equiv\text{C}$ (Hình 27).



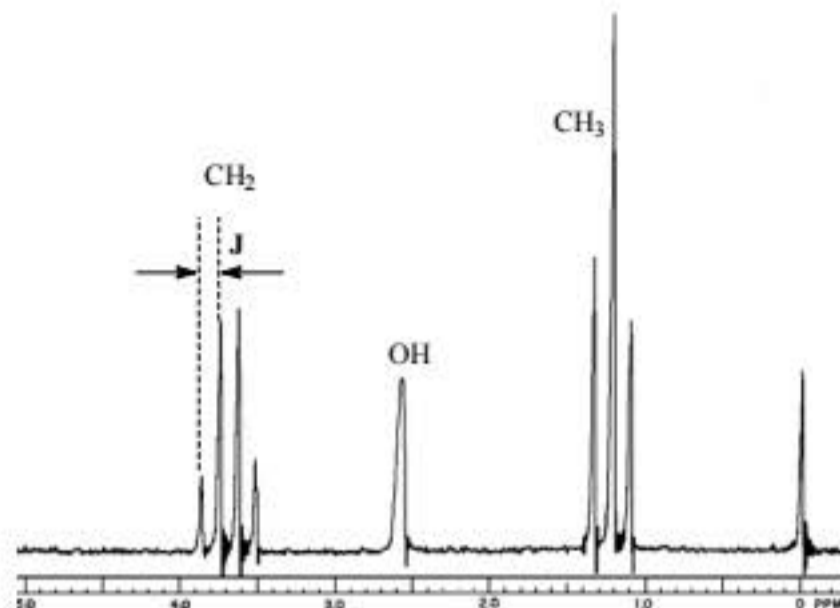
Hình 27. Hiệu ứng nghịch từ ở: a) benzen; b) $\text{C}=\text{C}$; c) $\text{C}=\text{O}$; d) $\text{C}\equiv\text{C}$.

Bảng 16. Độ chuyển dịch hóa học $^1\text{H-NMR}$



5.3. Tương tác spin spin

Trên phổ CHTHN- ^1H của $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ tương ứng với nhóm CH_3 có 3 đỉnh là nhóm CH_2 có 4 đỉnh còn OH có 1 đỉnh (Hình 28).

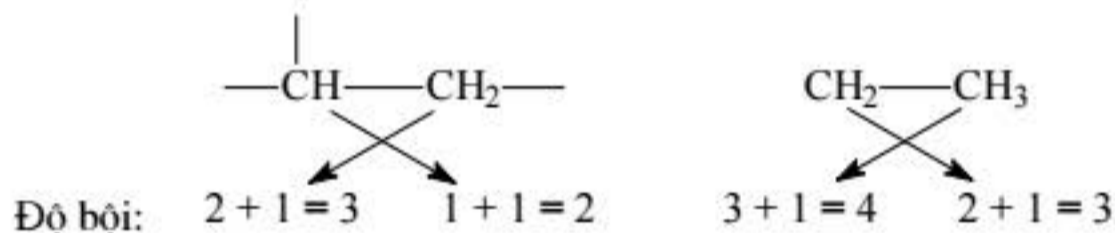


Hình 28. Sơ đồ phổ CHTHN-¹H của etanol CH₃CH₂OH.

Nguyên nhân của sự xuất hiện bội đỉnh này là do các proton được coi như là một nam châm nhỏ, mỗi hạt nhân tồn tại hai từ trường riêng tương ứng với số lượng tử từ $m_l = \pm 1/2$. Khi hai hạt nhân ở cạnh nhau các từ trường phụ này tương tác lẫn nhau làm phân tách mức năng lượng của từ trường ngoài B_0 tác động lên các hạt nhân từ, kết quả làm xuất hiện tín hiệu bội. Độ bội của chúng trong trường hợp đơn giản (phổ bậc 1) được tính như sau:

$$\text{Độ bội} = N + 1 \quad (N \text{ là số hạt nhân từ nhóm cạnh})$$

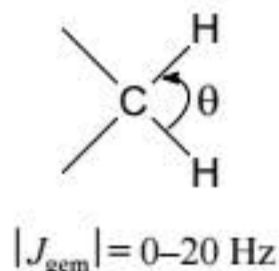
Ví dụ:



Khoảng cách giữa 2 vạch phổ liền nhau ở mỗi nhóm có giá trị tính bằng Hz (Hertz) được gọi là hằng số tương tác spin-spin J . Có nhiều loại hằng số tương tác spin-spin như hằng số tương tác geminal, tương tác vicinal, tương tác giữa các proton thơm...

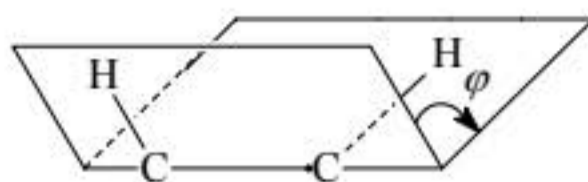
Hằng số tương tác geminal J_{gem}

Xuất hiện khi 2 proton trên cùng 1 nguyên tử C tương tác với nhau, J_{gem} có giá trị dương hoặc âm, độ lớn $|J_{gem}|$ phụ thuộc góc θ giữa 2 proton.



Hằng số tương tác vicinal, J_{vic} :

Xuất hiện khi 2 proton trên 2 nguyên tử C cạnh nhau tương tác với nhau, chúng nằm trên hai mặt phẳng tạo với nhau một góc ϕ , giá trị J_{vic} phụ thuộc góc ϕ (Hình 29).



$$J_{vic} = 0-20 \text{ Hz}$$

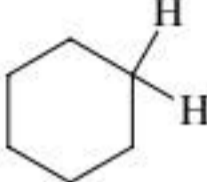
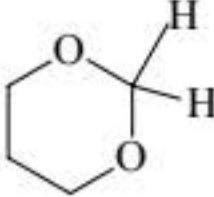
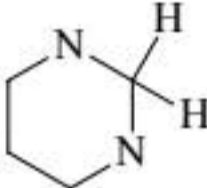
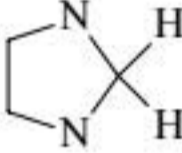
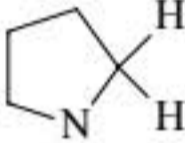
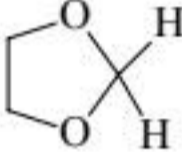
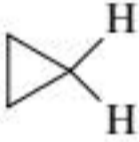
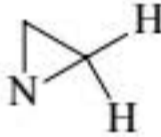
Hình 29. Cấu tạo vicinal của 2 proton cạnh nhau.

Hằng số tương tác proton thơm và dị vòng:

Hằng số tương tác spin-spin J giữa các proton thơm ở benzen và dị vòng (Bảng dưới). Ví dụ hằng số tương tác J_o , J_m và J_p của benzen là hằng số tương tác spin spin của nguyên tử C ở vòng benzen (Bảng 17).

Bảng 17. Giá trị hằng số tương tác spin-spin J

Hợp chất	J (Hz)	Hợp chất	J (Hz)
	$ J $ 0-20		<i>gem</i> 0-4 <i>cis</i> 5-16 <i>trans</i> 13-21
	0-18		<i>o-</i> 7-10 <i>m-</i> 2-3 <i>p-</i> 0-1
	7,3-12,5		O 2,0 S 2,7 N 4,7 2-3 3,5 3-4 2,1 2-4 0,9 2-5 1,5 - 1,3 2,9
	a-a' 5-14 a-e' 0-7 e-e' 0-5		2-3 4-5 3-4 7-9 2-4 1-2 2-5 0-1
	ab 8		ab 3,2

Hợp chất	J (Hz)	Hợp chất	J (Hz)
	-11,6 đến -15		-5,8 đến -6,3
	-8,5		-3,5
	-9 đến -12		0-2
	-0,5 đến -9,5		0 đến ±2

5.4. Phân tích phổ cộng hưởng từ nhân

Phân loại phổ

Khi trong phân tử có các nhóm hạt nhân tương tác với nhau, người ta kí hiệu các hạt nhân đó bằng các chữ cái A, B, C,..., M, X. Các hạt nhân có độ chuyển dịch hoá học như nhau gọi là các hạt nhân tương đương và được kí hiệu bằng một loại chữ cái, có chỉ số ở dưới bên phải chữ cái đó để chỉ số hạt tương đương.

Nếu tỷ số $\frac{v_A - v_B}{J_{AB}} > 1$ thì các hạt nhân được kí hiệu bằng các chữ cái cách xa nhau, như AX,

AX₂,... còn trường hợp khác được kí hiệu bằng các chữ cái liên nhau như AB, A₂B, ABC,...

Trường hợp $\frac{\Delta v}{J} > 6$ thì xếp vào phổ bậc 1, còn lại xếp vào phổ bậc cao.

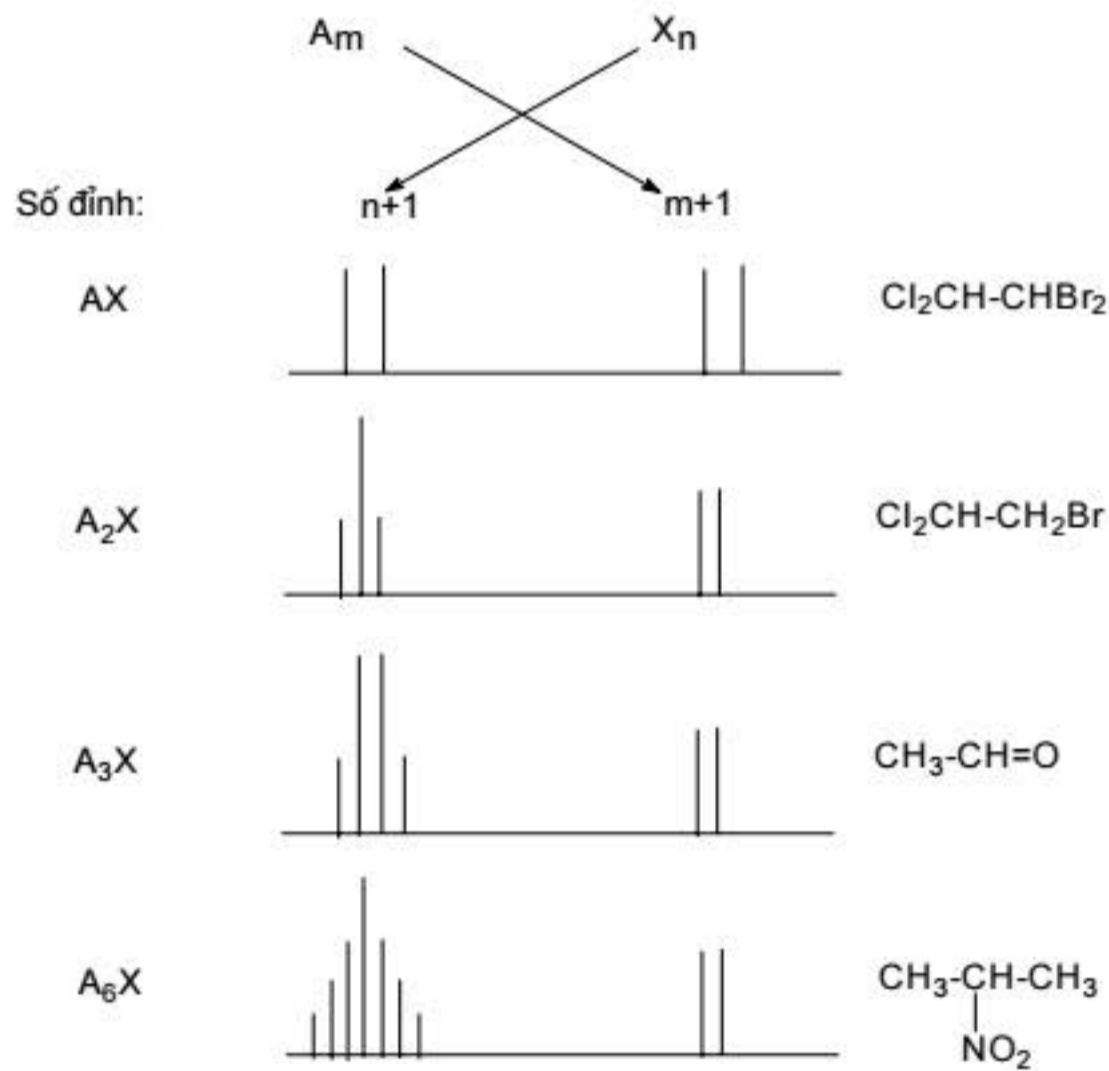
Phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân là để tìm các giá trị độ chuyển dịch hoá học và hằng số tương tác J cho mỗi proton.

Phân tích phổ bậc 1

Đối với phổ bậc 1, có thể áp dụng quy tắc số vạch tối đa bằng $n+1$ (n là số hạt nhân nhóm bên cạnh tương tác) và tỷ lệ chiều cao các đỉnh trong một nhóm tuân theo quy tắc Pascal:

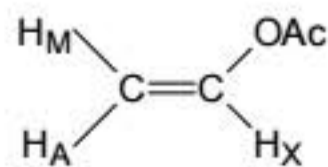
Tỷ lệ chiều cao các vạch trong mỗi nhóm	Số vạch trong nhóm có tương tác
1	0
1 1	1
1 2 1	2
1 3 3 1	3
1 4 6 4 1	4
1 5 10 10 5 1	5

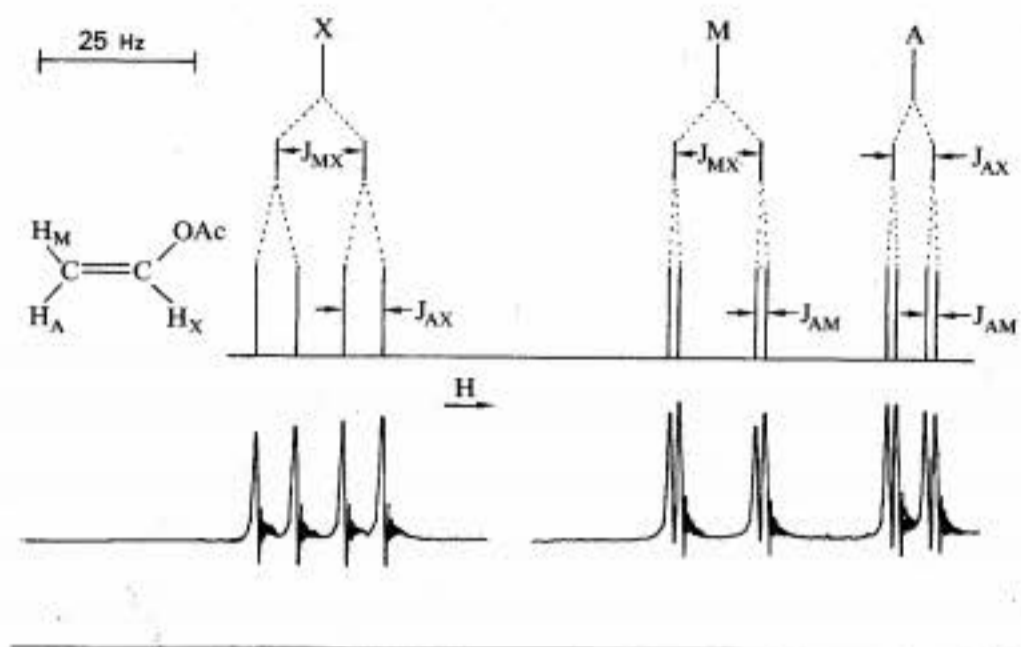
Hệ phổ bậc 1 thường gặp có dạng A_mX_n và $A_mM_nX_y$. Các hệ phổ AX có thể tìm thấy số đỉnh của mỗi nhóm dễ dàng và hằng số tương tác J (khoảng cách giữa hai đỉnh liền nhau), và tần số ν_A hay ν_X (điểm giữa hai đỉnh xa nhau nhất trong nhóm). Dưới đây là một số ví dụ (Hình 30).



Hình 30. Phổ cộng hưởng từ nhân proton của một số hợp chất.

Hệ phổ AMX gồm 3 proton không tương đương tương tác với nhau, ví dụ ở hợp chất vinyl acetat ta thu được 3 nhóm phổ (Hình 31):





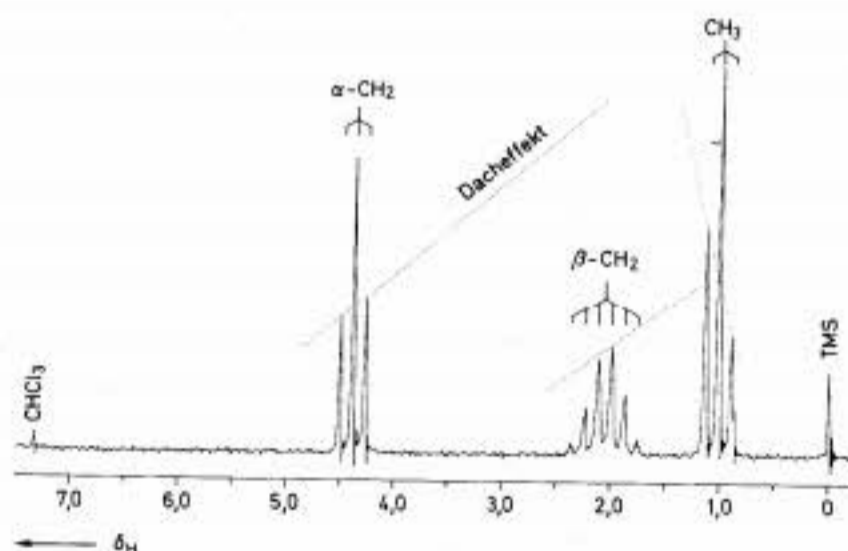
Hình 31. Phổ cộng hưởng từ nhân proton của vinyl acetat.

Trường hợp chung $A_nM_mX_y$ cũng thu được 3 nhóm đỉnh, nhưng số đỉnh ở mỗi nhóm phụ thuộc vào số proton ở nhóm bên cạnh. Ví dụ ở hợp chất 1-nitropropan $CH_3-CH_2-CH_2-NO_2$ thuộc hệ phổ $A_3M_2X_2$ cho phổ cộng hưởng từ nhân ở hình 32.

Nhóm CH_3 và cả CH_2 đều có 3 đỉnh, nhưng nhóm CH_2 có 6 đỉnh (theo lý thuyết là 12 đỉnh). Ngoài ra, ta nhận thấy rằng cường độ vạch phổ của nhóm CH_3 và CH_2 không tuân theo chính xác tỷ lệ 1:2:1. Các đỉnh nằm về hướng các tín hiệu của nhóm tương tác thì có cường độ lớn hơn. Người ta gọi hiện tượng này là hiệu ứng mái nhà. Do:

$$\frac{v_A - v_M}{J_{AM}} < \frac{v_X - v_M}{J_{MX}}$$

nên hiệu ứng mái nhà ở nhóm methyl mạnh hơn nhóm methylen (xem Hình 32).



Hình 32. Phổ cộng hưởng từ nhân proton của 1-nitropropan.

Phổ bậc cao AB, A₂B và ABX

Hệ phổ AB

Các phổ được xếp vào hệ phổ bậc cao có $\frac{\Delta\nu}{J} < 6$ đơn giản nhất là hệ AB và ABX. Để tìm các thông số δ và J trực tiếp trên phổ như hệ phổ bậc 1, ta xét ví dụ phổ cộng hưởng từ nhân proton của 3-brom-2-*tert*-butoxythiophen (Hình 33) thuộc hệ phổ AB gồm hai cặp nhóm đỉnh, các thông số được tính theo công thức:

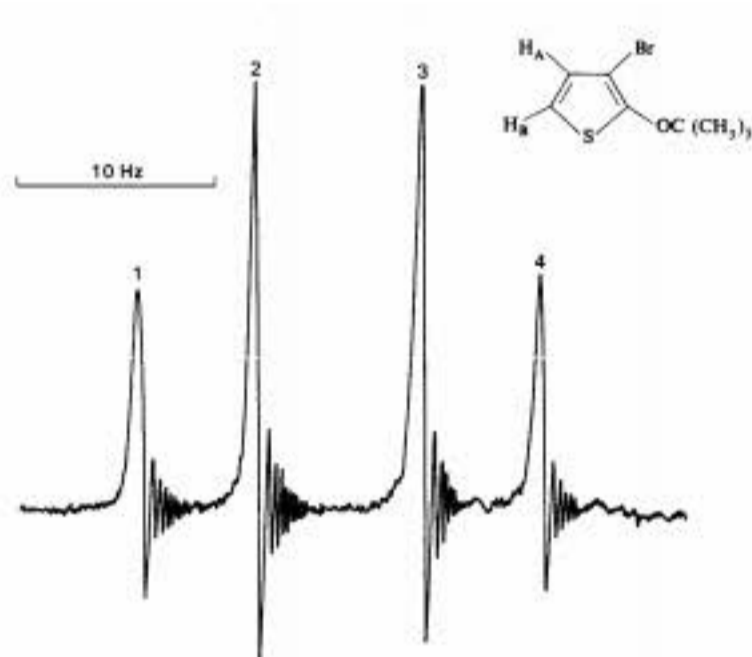
$$J_{AB} = (\nu_1 - \nu_2) = (\nu_3 - \nu_4)$$

$$\delta_{AB} = \sqrt{(\nu_1 - \nu_4)(\nu_2 - \nu_3)}$$

$$\nu_{AB} = \frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) = \frac{1}{2}(\nu_2 + \nu_3)$$

$$\nu_A = \nu_{AB} + \frac{1}{2}\delta_{AB}$$

$$\nu_B = \nu_{AB} - \frac{1}{2}\delta_{AB}$$



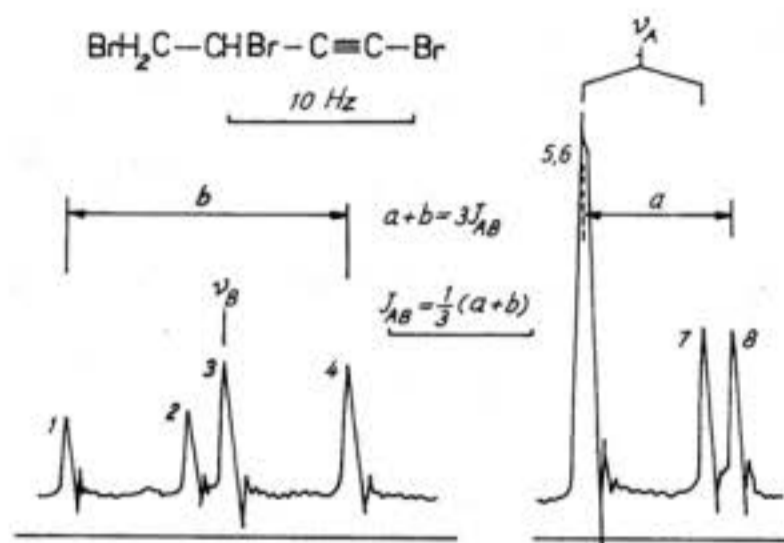
Hình 33. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton của 3-brom-2-*tert*-butoxythiophen.

Phổ A₂B

Phổ A₂B là hệ phổ gồm 3 hạt nhân tương tác với nhau trong đó có hai hạt nhân tương đương. Phổ gồm hai phần, về lý thuyết phần A có 8 đỉnh và phần B có 6 đỉnh (Hình 4.12) nhưng phổ thực thì số đỉnh ít hơn, ví dụ phổ ¹H-NMR của 1,3,4-tribrombut-1-in phần A chỉ xuất hiện 4 đỉnh và phần B 4 đỉnh (Hình 34). Có thể phân tích phổ A₂B như trên hình 4.12, tính các giá trị như sau:

$$\nu_B = \nu_3; \nu_A = \frac{1}{2}(\nu_5 + \nu_7)$$

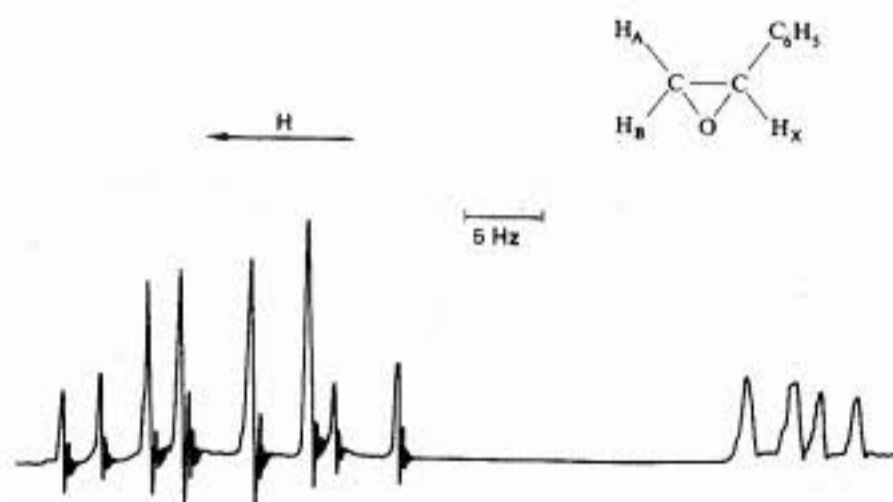
$$J_{AB} = 1/3 |(\nu_{1,4} + \nu_{5,8})|$$



Hình 34. Phổ ^1H -NMR của 1,3,4-tribrombut-1-in.

Hệ phổ ABX

Hệ phổ ABX gồm 3 hạt nhân không tương đương tương tác với nhau, ví dụ ở phân tử stirenoxyde. Hệ phổ gồm hai phần: phần AB và phần X tách biệt nhau, các thông số của phổ có thể tính được từ tần số của các đỉnh trong phổ (xem Hình 35).



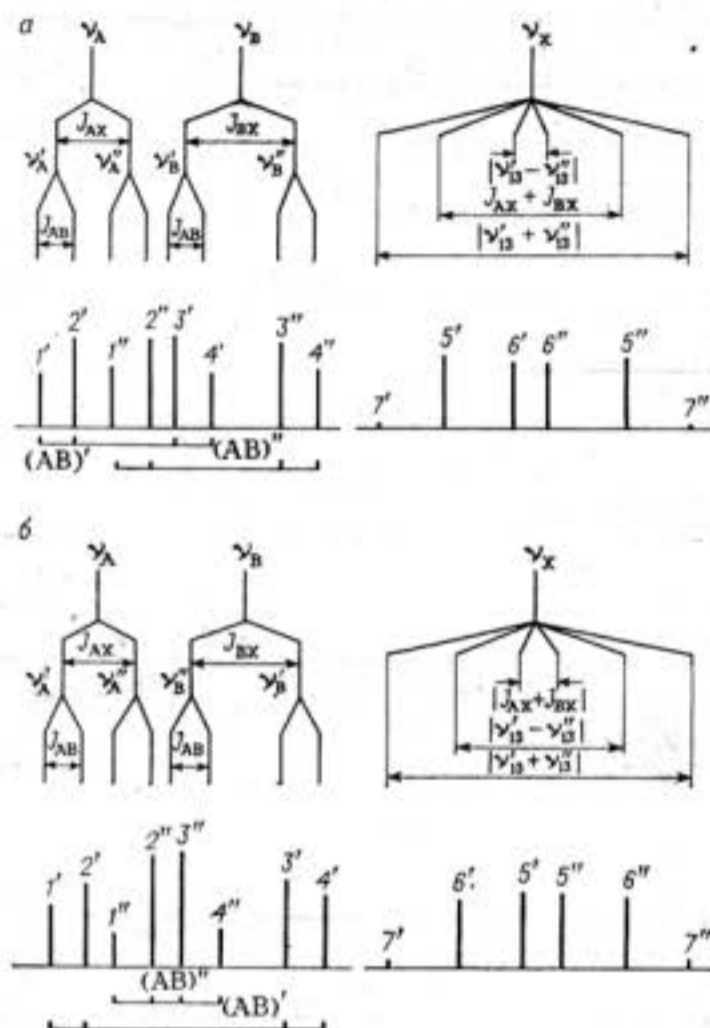
Hình 35. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton của stirenoxyde (hệ ABX).

Về lý thuyết hệ phổ ABX gồm hai phần, phần AB có 8 đỉnh còn phần X có 6 đỉnh, để thực hiện ta tạm chia phần AB thành AB' và AB'', từ phần này có thể tìm được J_{AB} và các giá trị:

$$\nu'_A = \nu_A + \frac{1}{2}J_{AX} \quad \nu'_B = \nu_B + \frac{1}{2}J_{BX}$$

$$\nu''_A = \nu_A + \frac{1}{2}J_{AX} \quad \nu''_B = \nu_B + \frac{1}{2}J_{BX}$$

Tùy theo sự cùng dấu hay trái dấu của J_{AX} và J_{BX} mà dạng phổ thay đổi như ở Hình 36.



Hình 36. Phổ lí thuyết hệ ABX với J_{AX} và J_{BX}

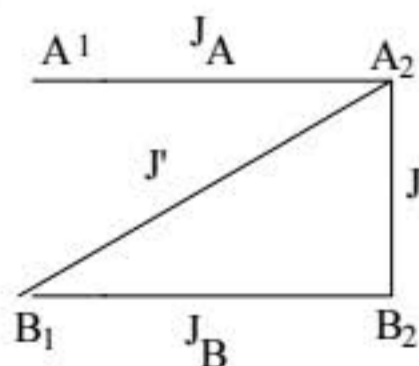
a) ngược dấu, b) cùng dấu.

Trong phần AB có hai nhóm bốn đỉnh, từ đây tìm được ν_A , ν_B , J_{AB} , J_{AX} và J_{BX} , trong phần X chỉ tìm được ν_X .

Hệ phổ AA'BB''

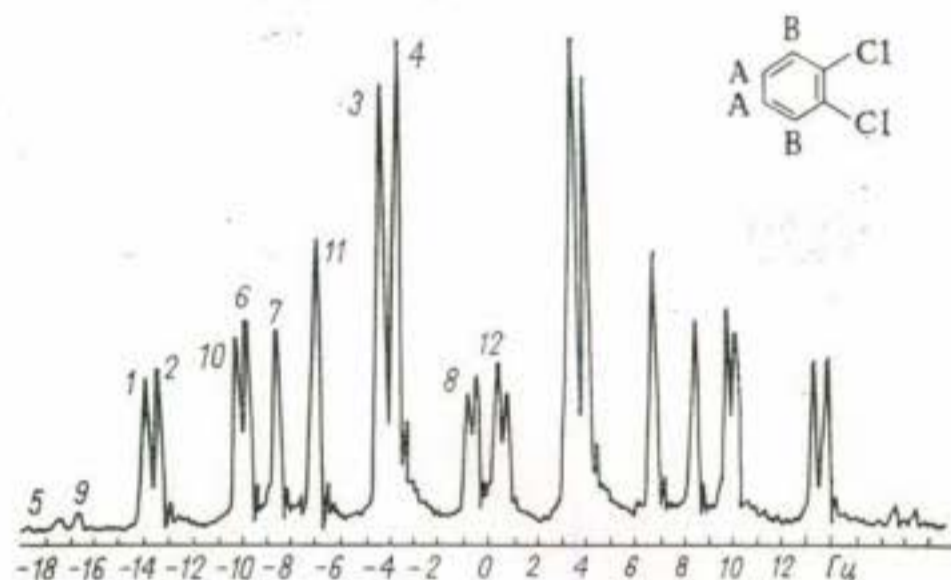
Phổ hệ AA'BB'' gồm hai phần A và B đối xứng nhau, mỗi phần gồm 12 đường, việc phân tích phổ phức tạp phải qua tính toán. Mối quan hệ của nó giữa các hạt nhân gần tương đương A-A' và B-B' biểu thị với các hằng số tương tác J_A và J_B cũng như giữa hạt nhân A-B qua hằng số tương tác J và J' , người ta đưa thêm vào các thông số phụ để tính toán là K, M, N và L với:

$$K=J_A+J_B; M=J_A-J_B; N=J+J'; L=J-J'$$



Hình 37 chỉ ra phổ của *o*-diclorobenzen thuộc hệ phổ AA'BB'' ghi trên máy 60 MHz. Tần số của các đỉnh phổ như sau:

Số đường	Tần số (Hz)	Số đường	Tần số (Hz)
1	13,73	7	8,42
2	13,19	8	0,74
3	4,06	9	16,56
4	3,52	10	10,06
5	17,40	11	6,80
6	9,73	12	0,41



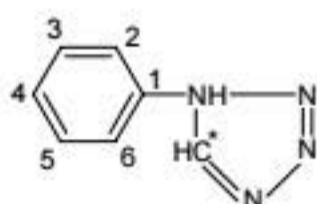
Hình 37. Phổ CH₃NH-¹H của *o*-diclorobenzen (máy 60MHz).

Phổ ¹H-NMR của một số hợp chất benzen có 1 nhóm thế:

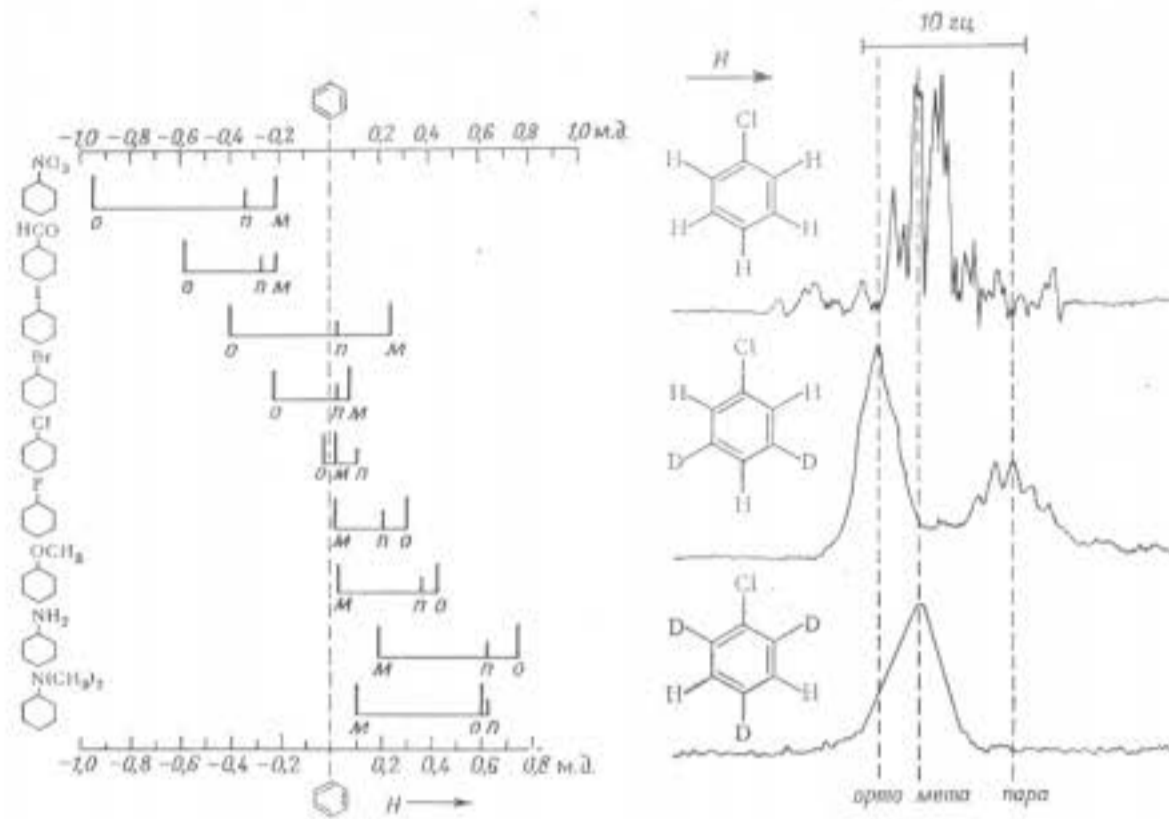
Phổ của benzen chứa một nhóm thế có 5 proton liên nhau, tín hiệu của chúng ở những máy có tần số thấp ($\nu_0 < 100$ MHz) các tín hiệu phổ không tách ra khỏi nhau nhưng với máy có tần số cao ($\nu_0 > 100$ MHz) các tín hiệu proton có thể phân tách ra khỏi nhau được. Ví dụ trên hình 38 tín hiệu phổ của clobenzen ghi trên máy 60 MHz cho một nhóm multiplet không tính được hằng số tương tác J giữa các proton.

Phổ ¹H-NMR của 3,5-didotericlobenzen cho 2 nhóm tín hiệu của H-*ortho* và H-*para*, trong khi đó 2,4,6-tridotericlobenzen chỉ cho một tín hiệu đơn của H-*meta* (Hình 38). Phổ ¹H-NMR của benzaldehyd ở 60 MHz chỉ cho một nhóm multiplet trong khi ở 300MHz chỉ ra tín hiệu tách biệt của các proton H_o, H_m và H_p.

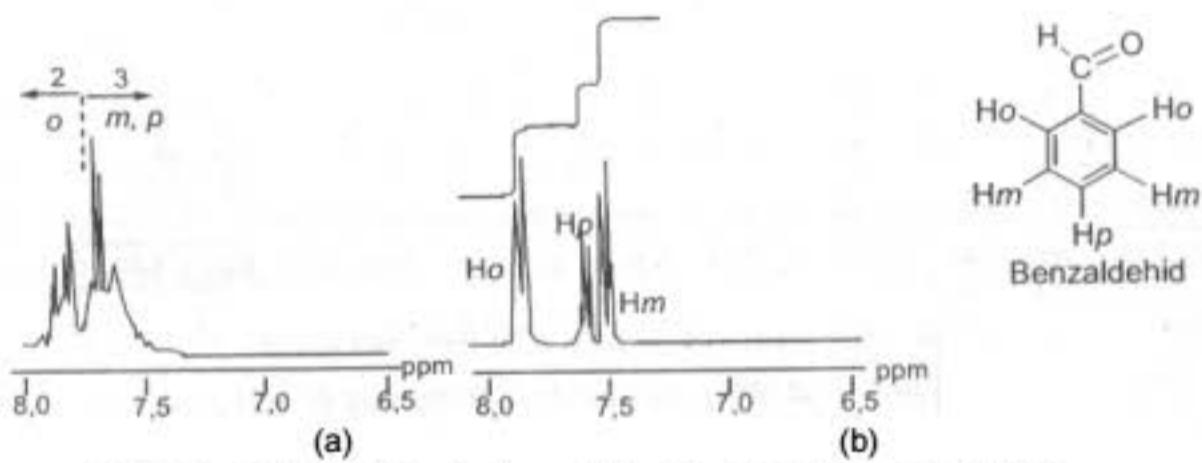
Trong khi đó trên Hình 39 ghi phổ ¹H-NMR của 1-phenyltetrazol phân phổ của vòng benzen cho ba cụm tín hiệu có thể tính được cả hằng số J trên phổ



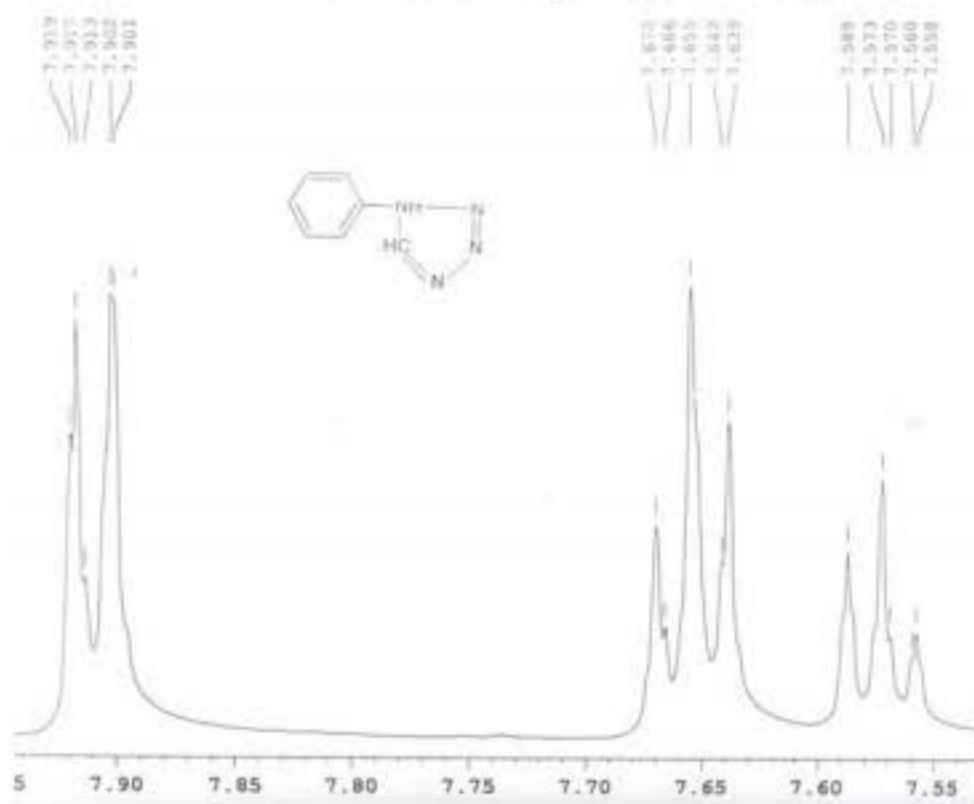
	7,91 (2H; d; H ⁶ , H ² ; $J = 7,5$)
10,09	7,66 (2H; t; H ⁵ , H ³ ; $J = 7,5$)
(=CH)	7,58 (1H; t; H ⁴ ; $J = 7,5$)



Hình 38. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của benzen thể mono đơteri hóa ghi trên máy 60 MHz.



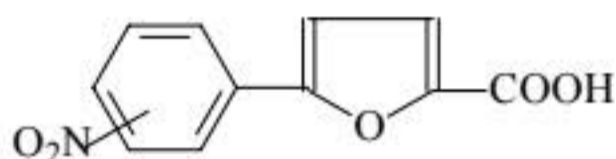
Hình 39. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của benzaldehyd ở: (a) 60 MHz, (b) 300 MHz.



Hình 40. Phổ $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) của 1-phenyltetrazol.

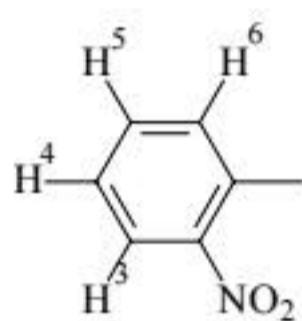
Phổ $^1\text{H-NMR}$ của một số hợp chất benzen có 2 nhóm thế:

Phổ của benzen có hai nhóm thế thay đổi theo vị trí của các đồng phân *ortho*, *meta* và *para*, ví dụ phổ $^1\text{H-NMR}$ của acid 5-nitrophenyl-2-furancarboxylic dưới đây:

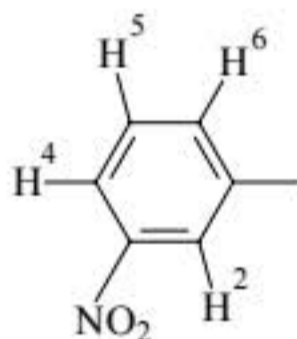


Acid 5-nitrophenyl-2-furancarboxylic

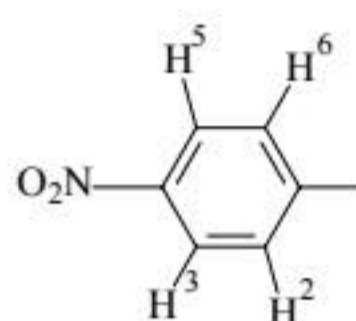
Các gốc phenyl:



o-Nitrophenyl-



m-Nitrophenyl-

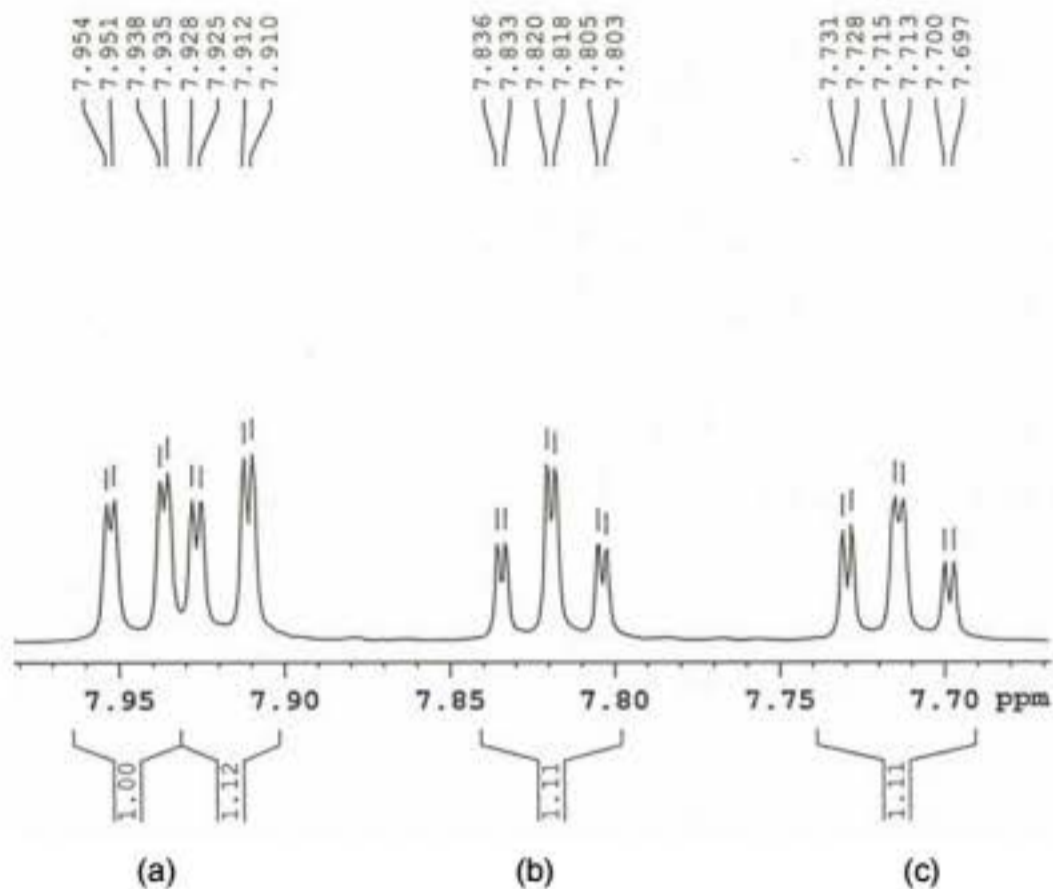


p-Nitrophenyl-

Phổ của gốc *o*-nitrophenyl (Hình 41) cho tín hiệu của H-3 và H-6 (a), H-4(b) và H-5 (c). Phổ của gốc *m*-nitrophenyl (Hình 42) cho tín hiệu H-2 (a), H-4, H-6(b) và H-5(c) còn phổ của gốc *p*-nitrophenyl- (Hình 43) cho tín hiệu H-3(a) và H-9 (b). Các thông số phổ (ĐCDHH và hằng số tương tác spin-spin) được tính toán và cho ở bảng dưới.

Giá trị phổ $^1\text{H-NMR}$ của acid 5-nitrophenyl-2-furancarboxylic

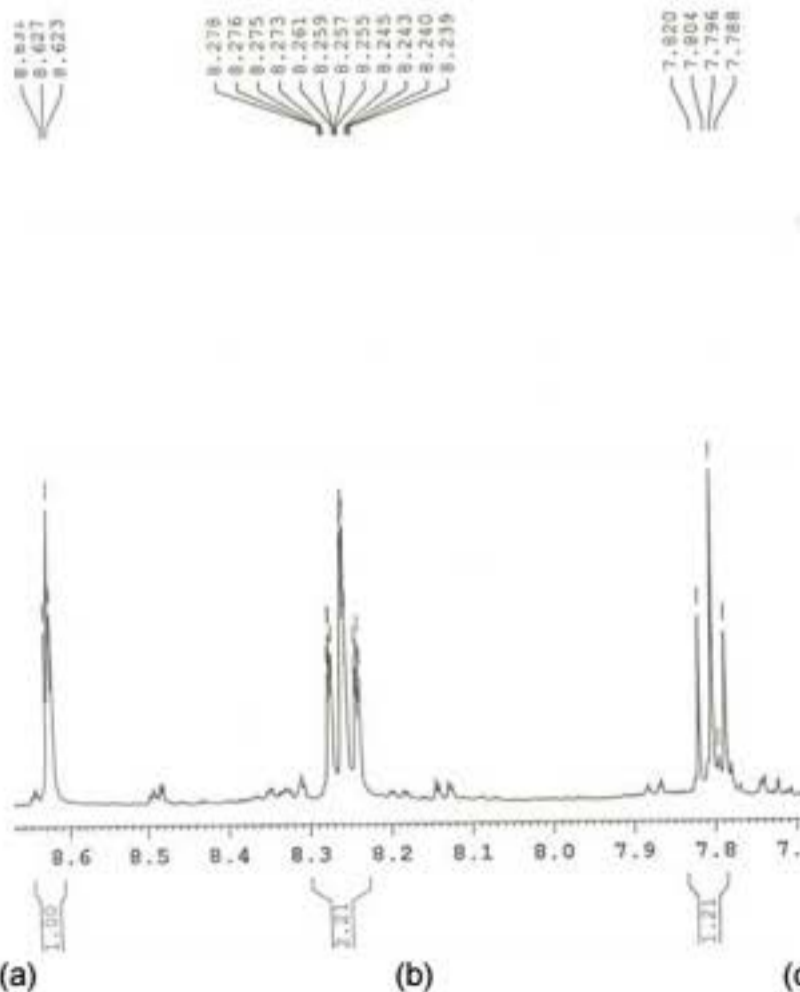
Kí hiệu	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	Hằng số tương tác <i>J</i>
<i>o</i> -nitro		7,949	7,828	7,715	7,919	$J_{34} = J_{56} = 8 \text{ Hz}$, $J_{35} = J_{24} = 1,5 \text{ Hz}$
<i>m</i> -nitro	8,627		8,273	7,800	8,245	$J_{54} = J_{56} = 8 \text{ Hz}$, $J_{24} = J_{26} = 1,5 \text{ Hz}$ $J_{46} = 1 \text{ Hz}$
<i>p</i> -nitro	8,110	8,353		8,353	8,110	$J_{34} = 9 \text{ Hz}$, $J_{4,6} = 1 \text{ Hz}$
2-pyrdinyl		8,053	8,177	7,624	8,643	$J_{56} = 5 \text{ Hz}$, $J_{64} = 1 \text{ Hz}$, $J_{34} = 8 \text{ Hz}$ $J_{46} = 1,5 \text{ Hz}$, $J_{54} = 4,5 \text{ Hz}$



Hình 41. Phổ $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) của acid 5-*o*-nitrophenyl-2-furancarboxylic.

Phổ $^1\text{H-NMR}$ (Hình 44) của 1-(2'-pyridinyl)-tetrazol cho vị trí tín hiệu của proton H-3 (c), H-4 (b), H-5 (d) và H-6(a) và các giá trị thông số phổ như sau:

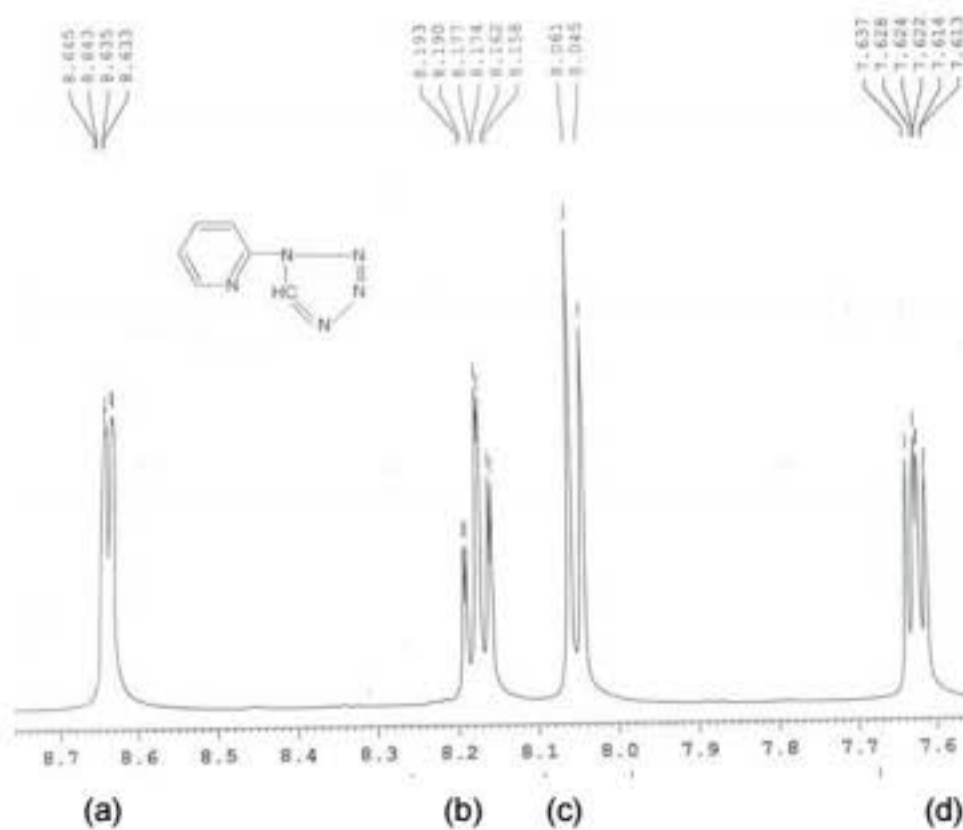
Kí hiệu	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	Hằng số tương tác J
2-pyridinyl		8,053	8,177	7,624	8,643	$J_{56} = 5 \text{ Hz}$, $J_{64} = 1 \text{ Hz}$, $J_{34} = 8 \text{ Hz}$ $J_{46} = 1,5\text{Hz}$, $J_{54} = 4,5 \text{ Hz}$



Hình 42. Phổ $^1\text{H-NMR}$ (500M Hz) của acid 5-*m*-nitrophenyl-2-furancarboxylic.

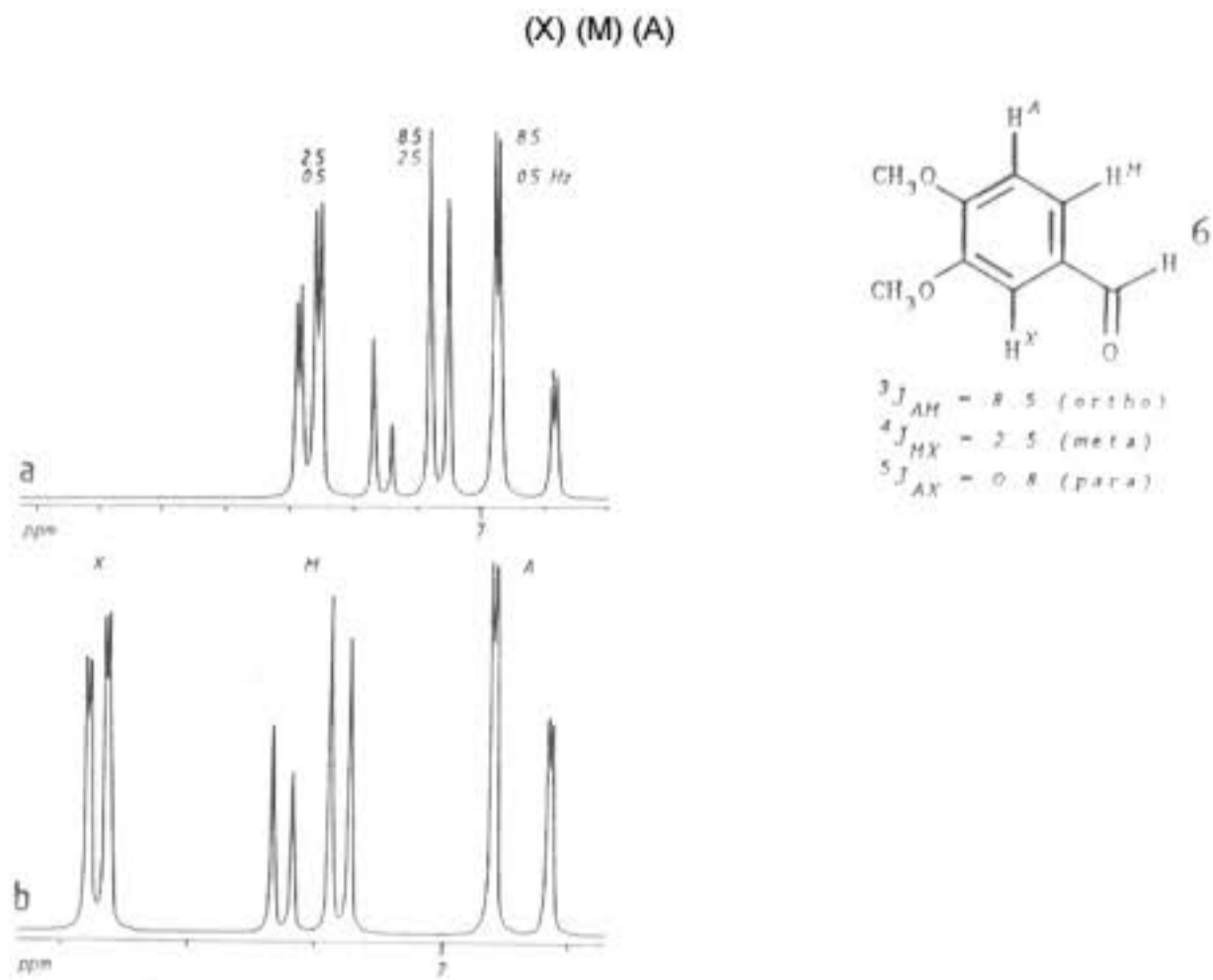


Hình 43. Phổ $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) của acid 5-*p*-nitrophenyl-2-furancarboxylic.



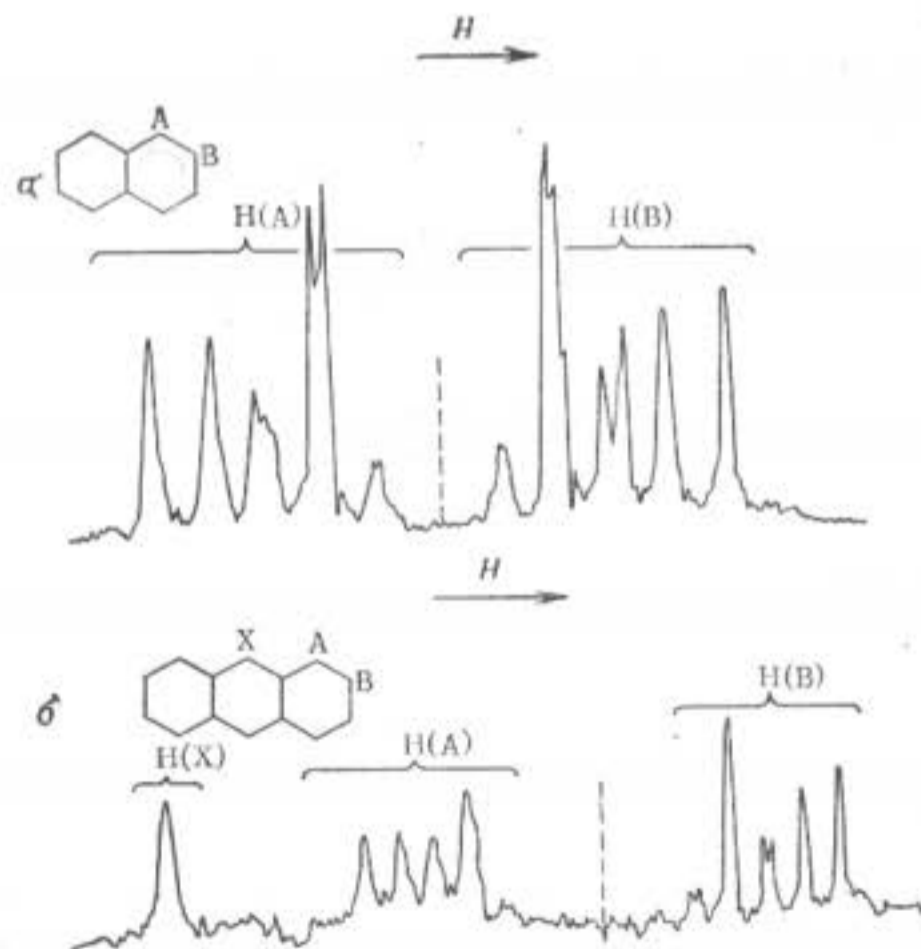
Hình 44. Phổ $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) của 1-(2'-pyridinyl)-tetrazol.

Hình 45 chỉ ra phổ $^1\text{H-NMR}$ của gốc phenyl có 3 nhóm thế ở vị trí 1, 2, 4, vị trí các tín hiệu và hằng số tương tác spin J được cho trên phổ.



Hình 45. Phổ ${}^1\text{H-NMR}$ (250 MHz) của 3,4-dimethoxybenzaldehyd

Phổ ${}^1\text{H-NMR}$ của naphthalen và anthracen



Hình 47. Phổ ${}^1\text{H-NMR}$ của naphthalen.

5.5. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C

Vi tất cả các hợp chất hữu cơ đều chứa nguyên tử cacbon mà trong tự nhiên, nguyên tử cacbon-13 chiếm tỷ lệ 1,1% nên phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C (CHTN- ^{13}C) hiện nay có ý nghĩa quan trọng, nó cho nhiều thông tin hơn phổ CHTN- ^1H , ví dụ ở hợp chất hữu cơ không chứa hidro thì không có tín hiệu trong phổ CHTN- ^1H nhưng nó cho tín hiệu của phổ CHTN- ^{13}C . Vì tỷ lệ của ^{13}C nhỏ và hằng số tỷ lệ gyromagnetic thấp nên tín hiệu cộng hưởng từ thường nhỏ, người ta phải dùng phổ kế cộng hưởng từ biến đổi Fourier (FT). Khi dùng máy này có thể ghi phổ CHTN- ^{13}C theo một số cách khác nhau, nhưng quan trọng nhất là phương pháp phổ ^{13}C tương tác ^1H và xóa tương tác ^1H . Cả hai phương pháp đều cho các thông tin có giá trị trong việc phân tích cấu trúc các hợp chất hữu cơ. Phổ CHTN- ^{13}C cho biết số nguyên tử C trong phân tử.

Phổ ^{13}C tương tác ^1H

Từ phổ tương tác $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ ta thu được các nhóm đỉnh khác nhau. Vì ^{13}C và ^1H đều có $I=1/2$ nên quy tắc đa vạch được áp dụng giống như ở tương tác $^1\text{H}-^1\text{H}$ của phổ CHTN- ^1H :

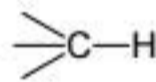
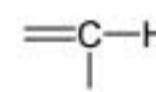
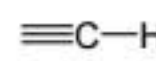
singlet (1 vạch) không có H như C

doublet (2 vạch) có 1 H như CH

triplet (3 vạch) có 2 H như CH_2

quartet (4 vạch) có 3 H như CH_3

Hằng số tương tác $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ phụ thuộc vào đặc trưng s của orbital lai hoá ở nguyên tử cacbon. Đặc trưng s càng lớn thì hằng số tương tác càng lớn:

	Lai hóa	$J_{\text{C-H}}$ (Hz)
	sp^3	125
	sp^2	160
	sp	250

Khi có nhóm thế âm điện gắn vào nguyên tử cacbon thì $J_{\text{C-H}}$ thường tăng:

CH_4 125 Hz, CH_3Cl 151 Hz, CH_2Cl_2 178 Hz, CHCl_3 209 Hz

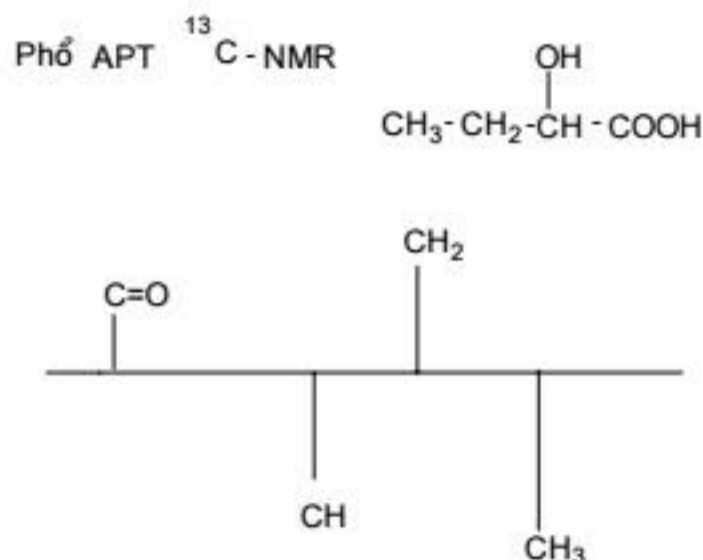
Tương tác C và H ở cách xa nhau hơn 1 liên kết thường rất nhỏ, ví dụ $^2J_{\text{C-H}}=5\text{Hz}$, thường không thấy.

Tương tác giữa ^{13}C và ^{13}C cạnh nhau ít có ý nghĩa cho việc chứng minh cấu tạo.

Phương pháp phổ ^{13}C xóa tương tác ^1H

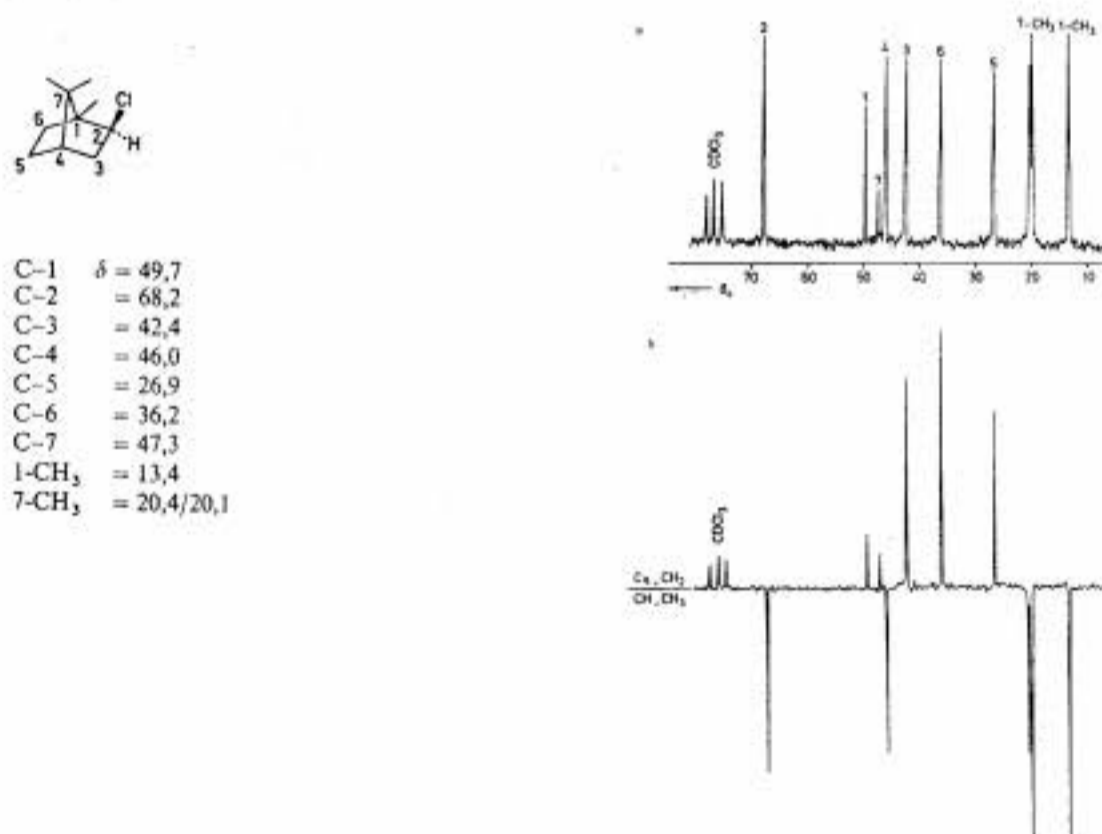
Phổ ^{13}C tương tác ^1H cho nhiều nhóm đỉnh do sự khác nhau về số proton trong các nhóm CH, CH_2 và CH_3 , nhưng cường độ của nhiều đỉnh quá nhỏ lẫn với cả nhiễu của máy, do đó việc giải phổ gặp khó khăn, vì vậy người ta đã đưa ra cách làm đơn giản hoá bản phổ để chọn một số thông tin cần thiết, bằng cách xóa đi các vạch tương tác C-H chỉ còn một vạch phổ đối với mỗi nguyên tử cacbon trong phân tử.

Trong tạp chí, loại phổ CHTN- ^{13}C xóa tương tác C-H được kí hiệu là $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Thực tế phổ CHTN- ^{13}C tương tác C-H ngày nay ít do. Thay cho phương pháp đó, người ta dùng các phương pháp kĩ thuật hiện đại như APT (Attached Proton Test) có thể phân biệt được C, CH, CH_2 và CH_3 . Khi dùng kĩ thuật này thì tín hiệu của nhóm C và CH_2 nằm ở phía trên, còn tín hiệu của nhóm CH và CH_3 nằm ở phía dưới đường nằm ngang như hình 48



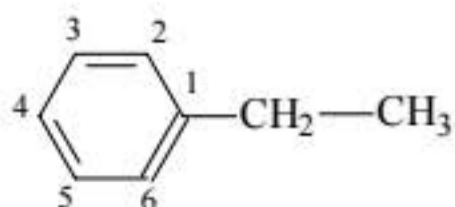
Hình 48. Phổ APT ^{13}C -NMR của acid 2-hydroxybutyric.

Một ví dụ khác là phổ của hợp chất có phổ APT ở dưới (Hình 49). Trên phổ APT tín hiệu của các nhóm 7- CH_3 , 1- CH_3 , 2- và 4-CH quay xuống dưới còn tín hiệu của các nhóm 3-, 5-, 6- CH_2 và 1-, 7-C quay lên trên.



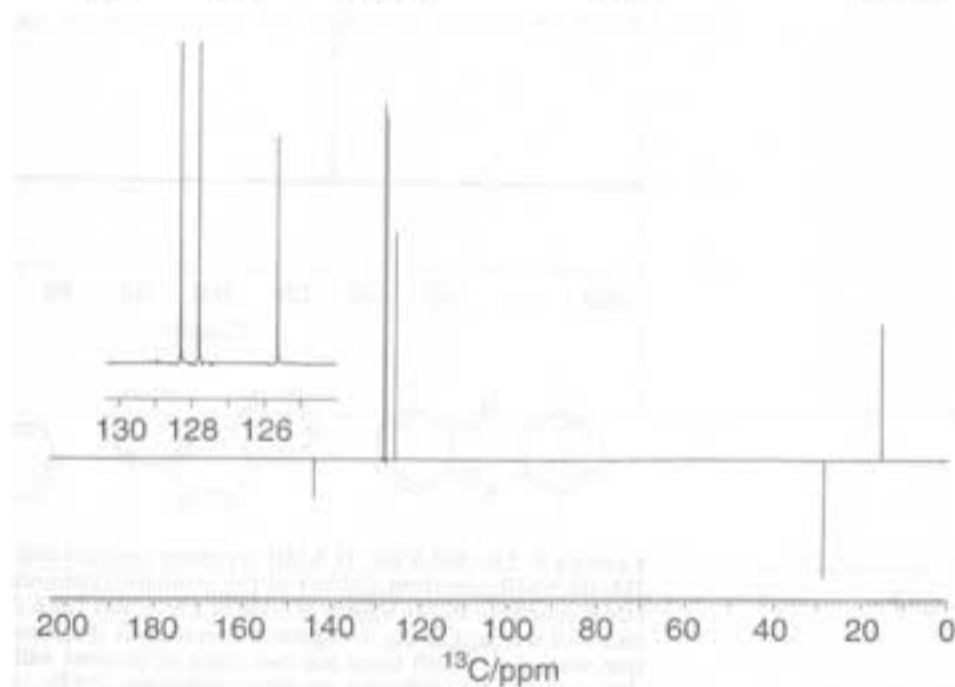
Hình 49. Sơ đồ phổ CHTN- ^{13}C ghi APT

Một phương pháp khác là phổ APT biến điệu J (J modulation) viết tắt là APT- J_{MOD} ^{13}C -NMR, theo phương pháp này thì tín hiệu nhóm CH_3 và CH nằm ở phía trên (tín hiệu dương) còn tín hiệu nhóm CH_2 và ^{13}C (bậc 4) nằm ở phía dưới (tín hiệu âm). Ví dụ phổ APT J_{MOD} ^{13}C -NMR của etylbenzen dưới đây (Hình 50):



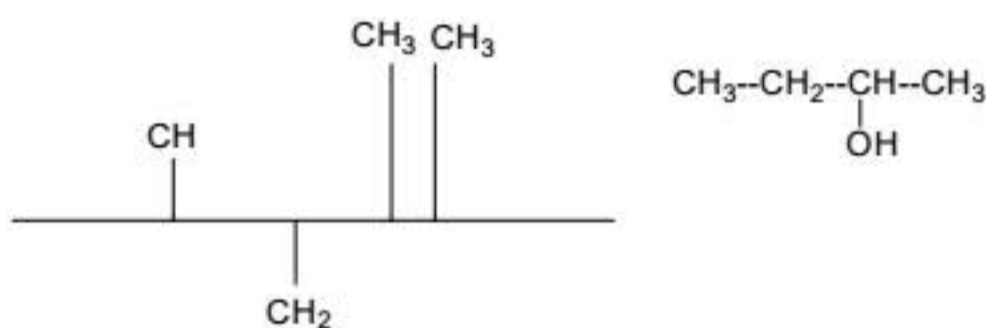
Tin hiệu nhóm CH₂ và C-1 ở phía dưới còn tin hiệu của nhóm CH₃ và =CH của vòng benzen nằm ở phía trên.

	CH ₃	CH ₂	C-1	C-2/C-6	C-3/C-5	C-4
δ (ppm)	18	24	142	128,5	128	125,5



Hình 50. Phổ APT JMOD-¹³C-NMR của etylbenzen.

Ngoài ra còn sử dụng phương pháp DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) để ghi phổ, theo phương pháp này tín hiệu CH₃ và CH ở phía trên, CH₂ ở phía dưới, còn C bậc 4 vắng. Ví dụ phổ CHTN-¹³C ghi theo DEPT của 2-butanol ở dưới (Hình 51):



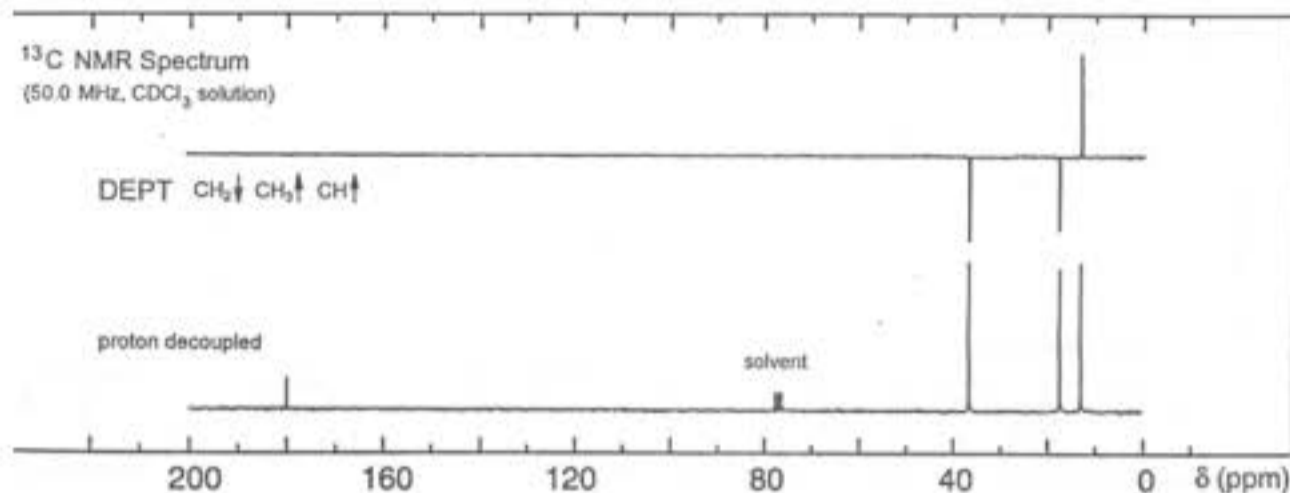
Hình 51. Phổ DEPT-¹³C-NMR của 2-butanol

Một ví dụ khác là phổ DEPT-¹³C-NMR của di-n-propylcacboanat (Hình 52):



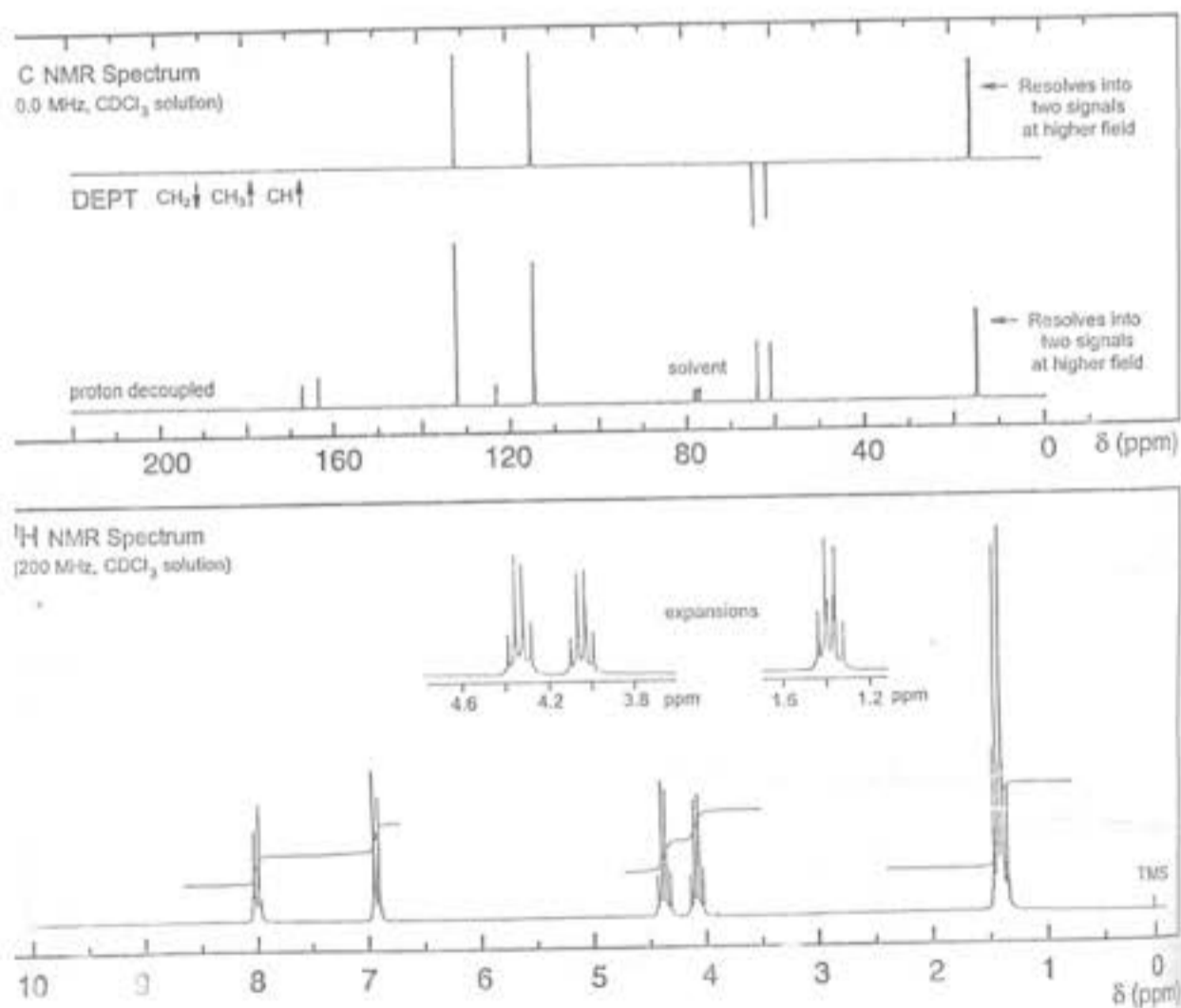
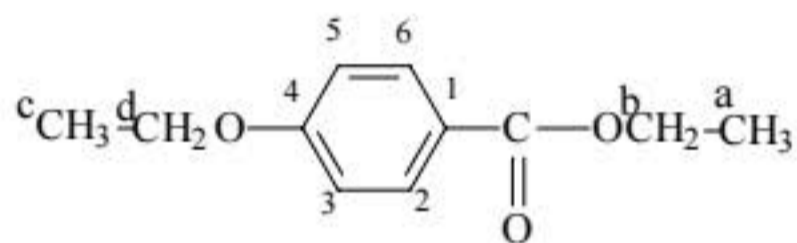
Trên phổ ¹³C-NMR có các tín hiệu của các nhóm ^aCH₃, ^bCH₂, ^cCH₂ và CO, vì hai gốc n-propyl tương đương nên trên phổ chỉ xuất hiện một phía. Trên phổ DEPT hai nhóm CH₂ quay xuống, nhóm CH₃ quay lên, còn nhóm C=O không xuất hiện:

Nhóm: CH₃ ^bCH₂ ^cCH₂ C=O
 δ, ppm: 17 20 38 180



Hình 52. Phổ DEPT-¹³C-NMR của di-n-propylcarbonat

Có thể dẫn ra một ví dụ khác về phổ DEPT là trường hợp của phân tử ethyl *p*-etoxybenzoat (Hình 53):



Hình 53. Phổ ¹H-NMR (dưới) và phổ DEPT-¹³C-NMR (trên) của ethyl *p*-etoxybenzoat

Trên phổ ^{13}C -NMR xuất hiện tín hiệu của 11 nguyên tử cacbon trong đó tín hiệu của C-2/6 và C-3/5 chập nhau nhưng trên phổ DEPT- ^{13}C -NMR không xuất hiện tín hiệu của C-1 và C-4 vì là nguyên tử cacbon bậc 4:

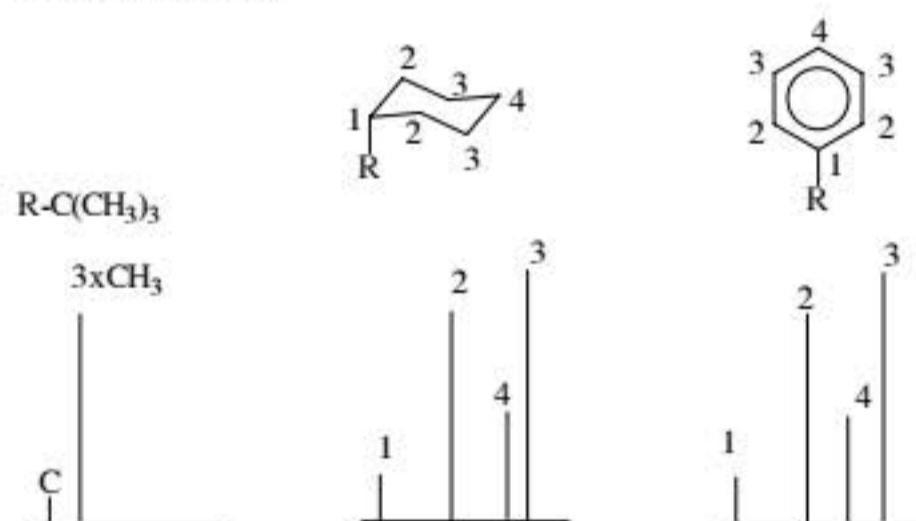
Nguyên tử C:	$^a\text{CH}_3$	$^b\text{CH}_2$	$^c\text{CH}_3$	$^d\text{CH}_2$	C-1	C-2/6	C-3/5	C-4	C=O
δ , ppm	15	65	15	62	124	132	115	162	168

Cường độ các vạch phổ trong phổ xóa tương tác ^{13}C - ^1H tỷ lệ với:

1-Số nguyên tử hidro gắn với nguyên tử cacbon.

2-Số nguyên tử cacbon tương đương.

Thường thì nhóm CH_3 và CH_2 cho cường độ vạch phổ như nhau, nhưng nhóm CH và C cho cường độ yếu hơn. Ví dụ phổ của các chất dưới, tỷ lệ chiều cao của vạch phổ tỷ lệ với số nguyên tử H đính với nguyên tử C đó (Hình 54):



Hình 54. Phổ ^{13}C -NMR của một số gốc: t-butyl, cyclohexyl và phenyl.

Độ chuyển dịch hoá học

Vị trí của các tín hiệu cộng hưởng ^{13}C rất quan trọng cho việc xác định cấu tạo các hợp chất. Độ chuyển dịch hoá học ^{13}C nằm trong một vùng rộng hơn nhiều so với phổ CHTN- ^1H , từ 0 đến 200 ppm. Hiện nay chất chuẩn thường dùng là TMS, dung môi ghi phổ thường dùng là các chất d_6 -aketon, d_6 -benzen, d_1 -clorofom, d_{12} -cyclohexan, d_6 -dimethylsulfoxyde, d_4 -metanol, tetraclometan...

Độ chuyển dịch hoá học ^{13}C được xác định bởi:

- Mức độ lai hoá của nguyên tử cacbon.
- Độ âm điện của các nhóm thế ở nguyên tử cacbon.

Các nhóm thế có ảnh hưởng mạnh đến sự thay đổi vị trí độ chuyển dịch hoá học, ví dụ ĐCDHH của nhóm CH_3 trong phân tử CH_3X thay đổi theo nhóm X:

CH_3I	CH_3Br	CH_3Cl	CH_3F
-33	9	24	75 ppm

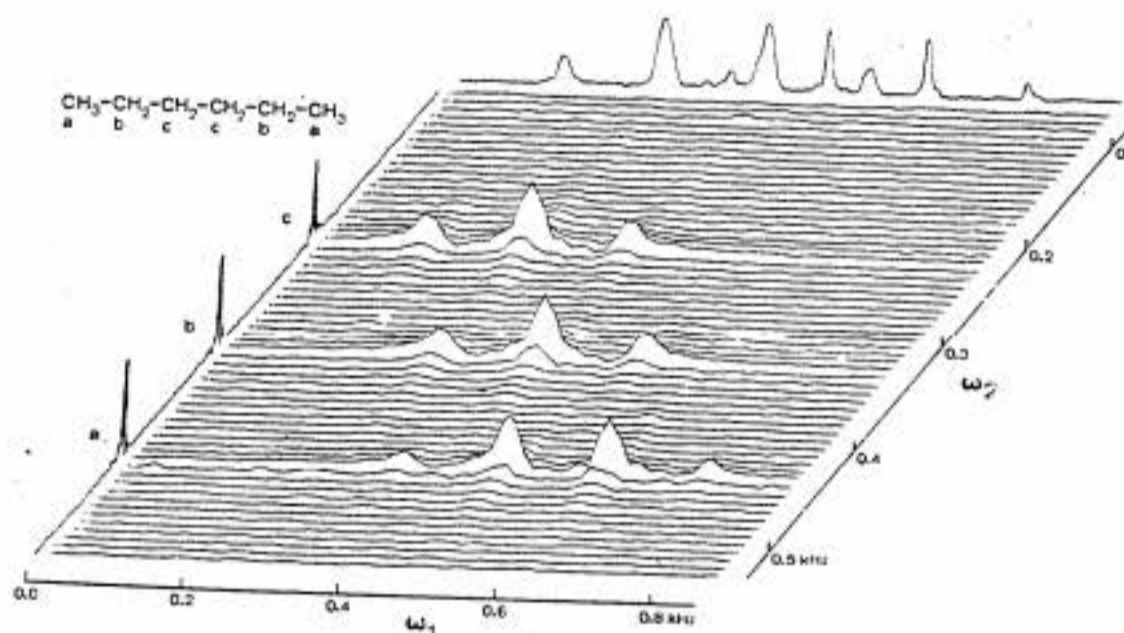
5.6. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân hai chiều 2D-NMR

Phổ 2D- δJ - ^1H -NMR

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân hai chiều dựa trên kỹ thuật biến đổi Fourier các thông số T_1 và T_2 qua việc tác dụng các xung 90° vào hệ spin, kết quả là tạo ra tín hiệu cảm ứng tự do tắt dần (FID),

rồi nhờ phép biến đổi Fourier đã biến hàm $f(T_1, T_2)$ thành hàm $f(T_1, \omega_2)$ và thành hàm $f(\omega_1, \omega_2)$. Các giá trị ω_1 và ω_2 liên quan đến độ chuyển dịch hoá học δ và hằng số tương tác J . Chúng được biểu diễn trên một hệ tọa độ vuông góc thể hiện mối liên quan giữa ω_1 và ω_2 hoặc giữa δ và J (kí hiệu là phổ 2D- J), còn ở phổ cộng hưởng từ hạt nhân mà giá trị δ và J được biểu diễn trên một trục nằm ngang gọi là phổ một chiều 1D.

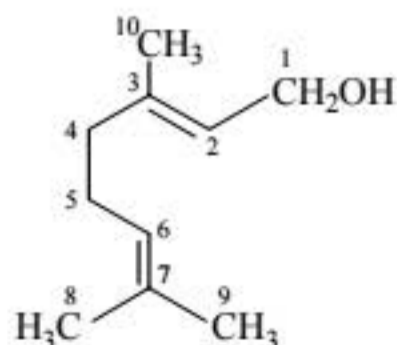
Trên hình 55 chỉ ra phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C hai chiều liên quan giữa δ (ω_2) và $J(\omega_1)$ của *n*-hexan. Trên trục ω_2 thấy rõ vị trí δ của các nhóm a, b và c và trên trục ω_1 là giá trị hằng số tương tác spin-spin J ; còn ở phía trên là phổ CHTN- ^{13}C một chiều (1D) của hợp chất trên

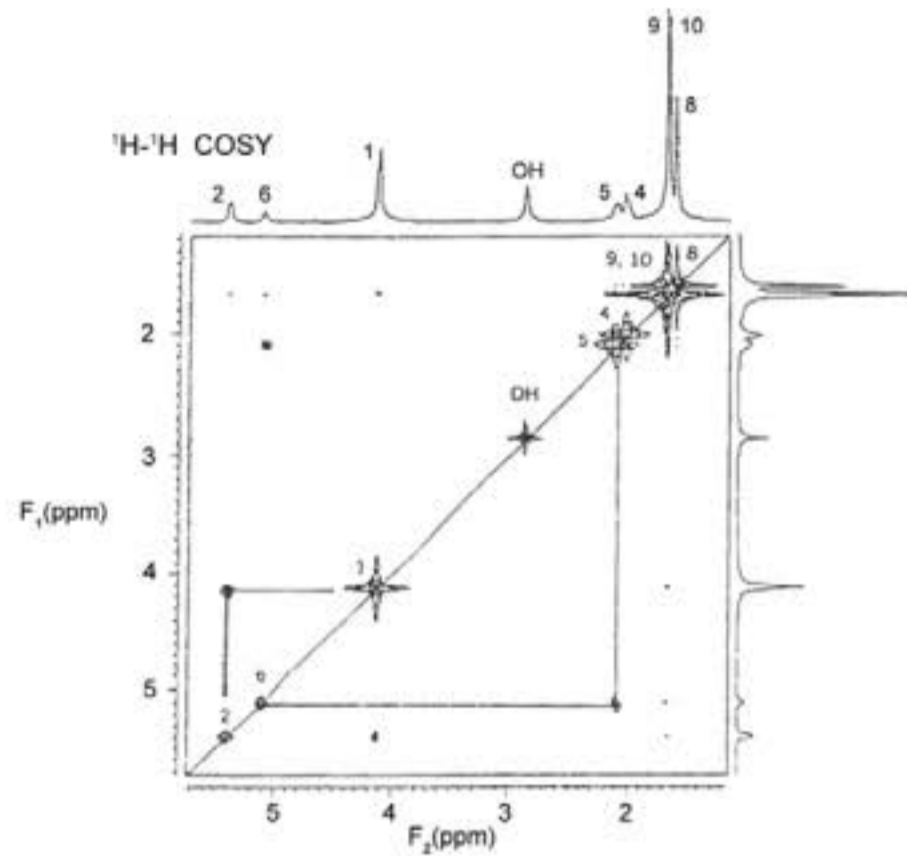


Hình 55. Sơ đồ phổ CHTN- ^{13}C của *n*-hexan.

Phổ 2D-COSY

Mối liên quan giữa ω_1 và ω_2 cũng có thể là mối liên quan giữa độ chuyển dịch hoá học của một loại hạt nhân trong cùng phân tử, ví dụ phổ $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY hoặc của hai loại hạt nhân khác nhau trong cùng một phân tử, ví dụ phổ $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -COSY. Đối với phổ $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, tín hiệu xuất hiện trên hai phổ sẽ giao nhau ở đường chéo của hình vuông. Khi có hai nhóm tương tác với nhau, ở phổ $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY sẽ tạo ra hình vuông mà 2 đỉnh nằm trên đường chéo, còn 2 đỉnh còn lại nằm ở ngoài. Ví dụ ở phổ $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY của geraniol, các hình vuông tạo ra các đỉnh trên đường chéo là 1-2, 5-6 thể hiện số tương tác của các proton ở cacbon 1-2 và 5-6 (Hình 56). Chính dựa vào các hình vuông này ta có thể tìm thấy sự tương tác giữa các nhóm để có thể xác lập bộ khung của phân tử rồi suy ra công thức cấu tạo của nó. Ví dụ trên phổ thấy hình vuông có đỉnh 1 và 2 trên đường chéo chỉ ra nhóm H-1 và H-2 tương tác với nhau hoặc hình vuông có đỉnh 5 và 6 trên đường chéo chỉ ra H-5 và H-6 tương tác với nhau. Như vậy, nhóm $^1\text{CH}_2$ và ^2CH ở cạnh nhau, $^5\text{CH}_2$ và ^6CH ở cạnh nhau.



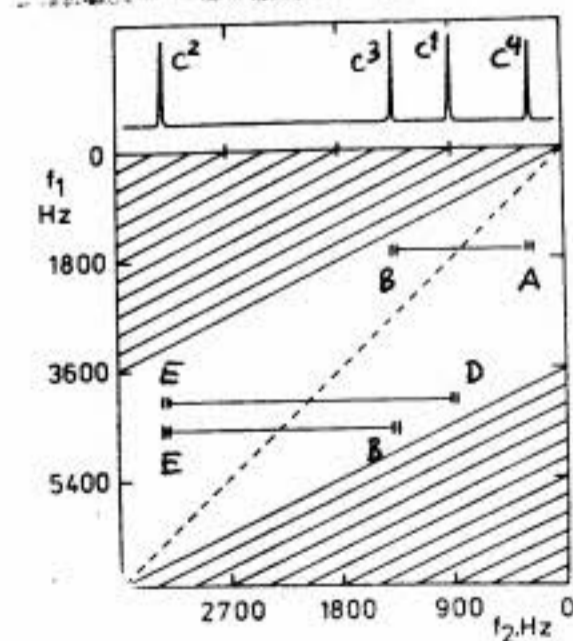


Hình 56. Phổ COSY của geraniol.

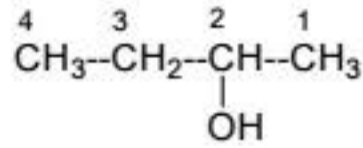
Phổ 2D-INADEQUATE

Mối liên quan giữa các nhóm hạt nhân từ tương tác với nhau trong phân tử còn được xác định qua phổ 2D-INADEQUATE. Theo phổ này thì tín hiệu của các nhóm tương tác với nhau thể hiện ra ở hai nhóm vạch chấm nằm trong hệ tọa độ hình vuông mà đường chéo của hình vuông đi qua tâm điểm của hai nhóm vạch đó. Ví dụ, trên hình 57 thể hiện phổ 2D-INADEQUATE và phổ 1D-CHTN-¹²C của 2-butanol. Trên phổ thấy rõ sự tương tác của các nhóm A-B, B-E và D-E có tín hiệu nằm ở hai phía của đường chéo hình vuông mà hai cạnh là ω_1 và ω_2 .

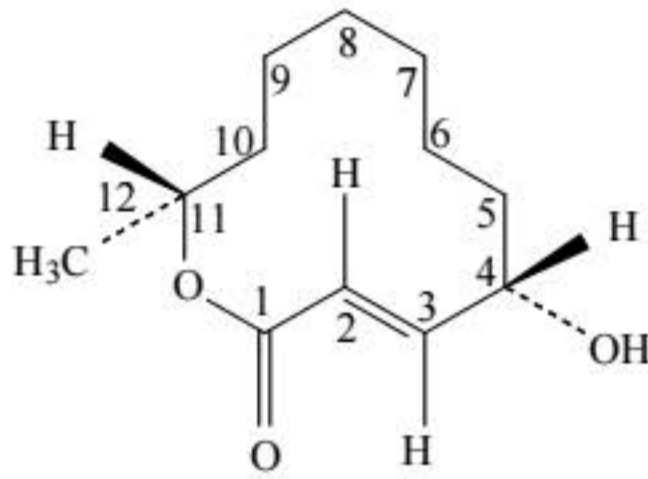
Phổ 2D-INADEQUATE thể hiện đơn giản giúp ta tìm ra nhanh chóng các nhóm tương tác với nhau trong phân tử từ các tín hiệu nằm trên phổ, nhờ đó có thể xác định cấu trúc của phân tử dễ dàng hơn.



Hình 57. Phổ 2D-INADEQUATE và phổ 1D-CHTN-¹²C của 2-butanol.

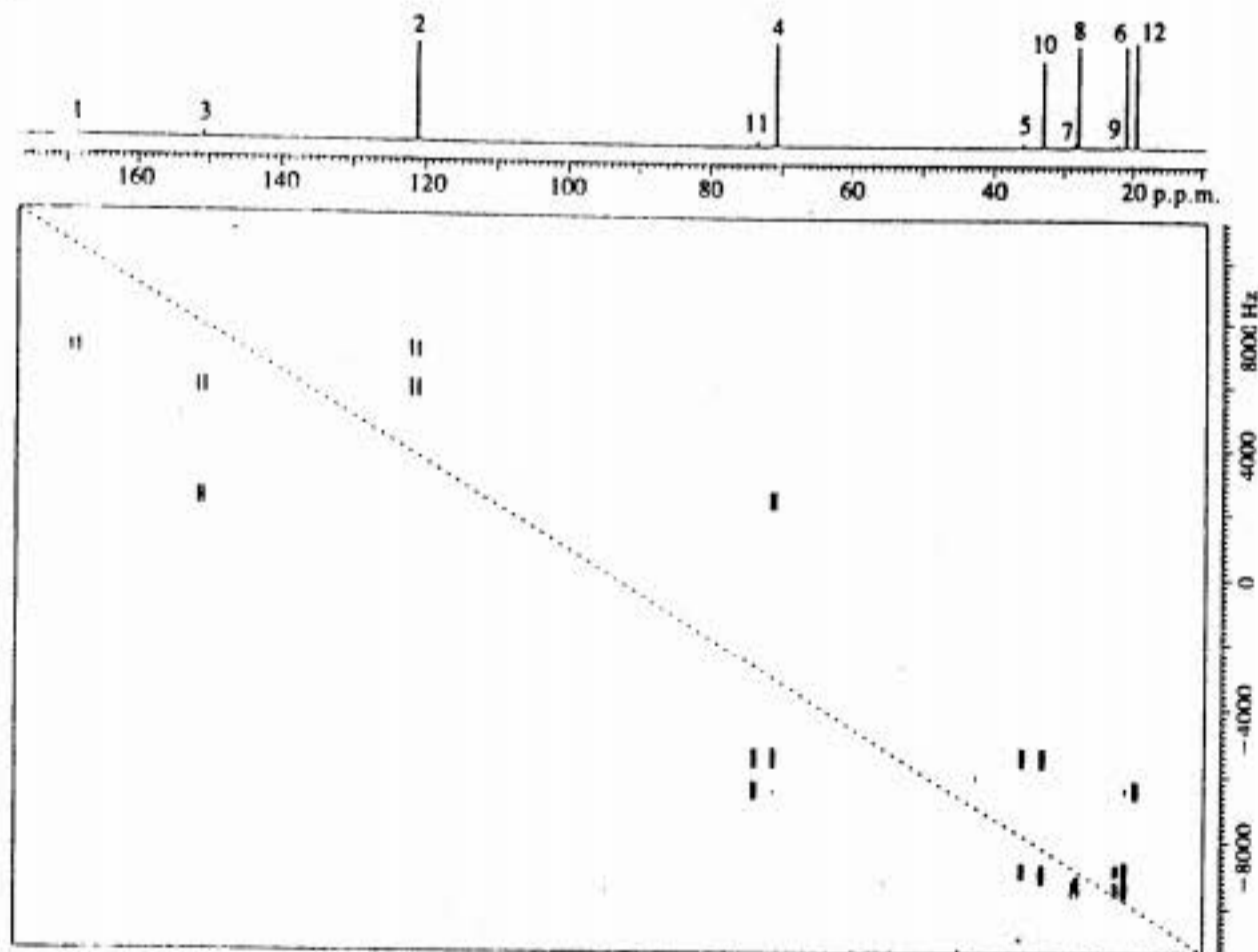


Một ví dụ khác về phổ INADEQUAT là trường hợp phổ của patuloid (Hình 58).



67

Trên phổ thấy rõ mối quan hệ tương tác của các nguyên tử C ở cạnh nhau, chẳng hạn giữa các cặp C-1 (168,3 ppm) với C-2 (121,4 ppm), C-2 với C-3 (150,3 ppm), rồi C-3 với C-4 (70,8 ppm), C-4 với C-5 (35,8 ppm), C-5 với C-6 (20,8 ppm) cũng như C-6 với C-7 (28,3 ppm) và C-7 với C-8 (27,8 ppm), cuối cùng C-8 với C-9 (22,2 ppm), C-9 với C-10 (32,9 ppm) và C-10 với C-11 (73,3 ppm).

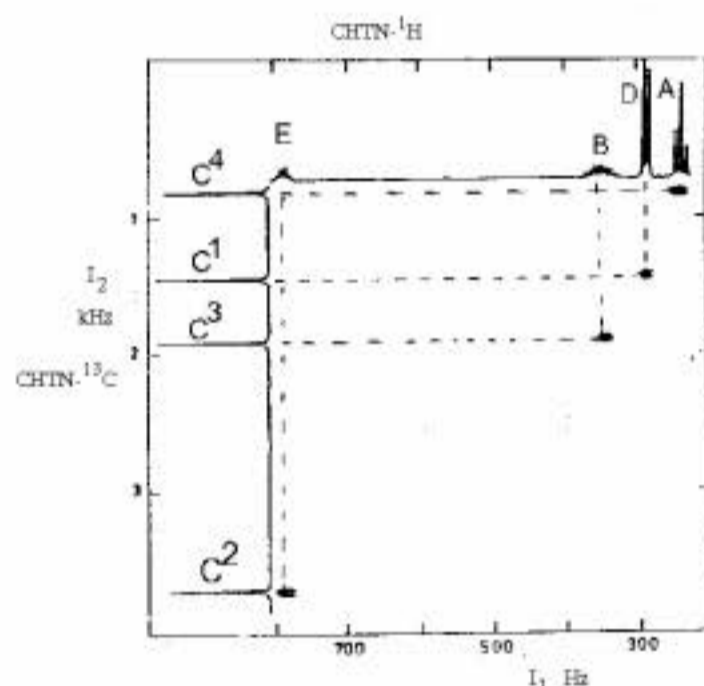


Hình 58. Phổ INADEQUAT của patuloid.

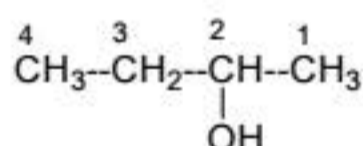
Phổ 2D-HETEROCOSY (phổ HETCOR)

Ngoài ra, mỗi liên quan ω_1 , ω_2 cũng thể hiện ra ở mỗi liên quan giữa độ chuyển dịch hoá học δ của hai loại hạt nhân khác nhau như phổ ^1H , ^{13}C -HETERO-COSY (Phổ HETCOR).

Trên phổ này, một trục biểu diễn phổ CHTN- ^1H , còn trục kia biểu diễn phổ CHTN- ^{13}C . Tín hiệu ^{13}C ở trên phổ CHTN- ^{13}C và tín hiệu ^1H của chính nguyên tử C đó ở phổ CHTN- ^1H chiếu xuống hệ tọa độ sẽ có một điểm giao nhau. Ví dụ phổ ^1H , ^{13}C -COSY của 2-butanol (hình), trên phổ thấy có sự giao nhau của $\text{H}_\text{A}-\text{C}_4$, $\text{H}_\text{B}-\text{C}_3$, $\text{H}_\text{E}-\text{C}_2$ và $\text{H}_\text{D}-\text{C}_1$. Từ phổ này giúp ta tìm được vị trí tín hiệu phổ tương ứng với mỗi nhóm trong phân tử, và thiết lập được công thức cấu tạo của nó thuận lợi hơn. Loại phổ ^1H , ^{13}C -COSY còn được kí hiệu là ^1H , ^{13}C -HETERO-COSY.

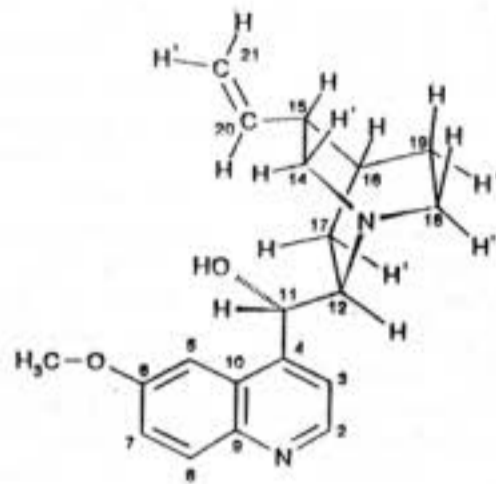


Hình 59. Phổ ^1H , ^{13}C -HETERO-COSY của 2-butanol.

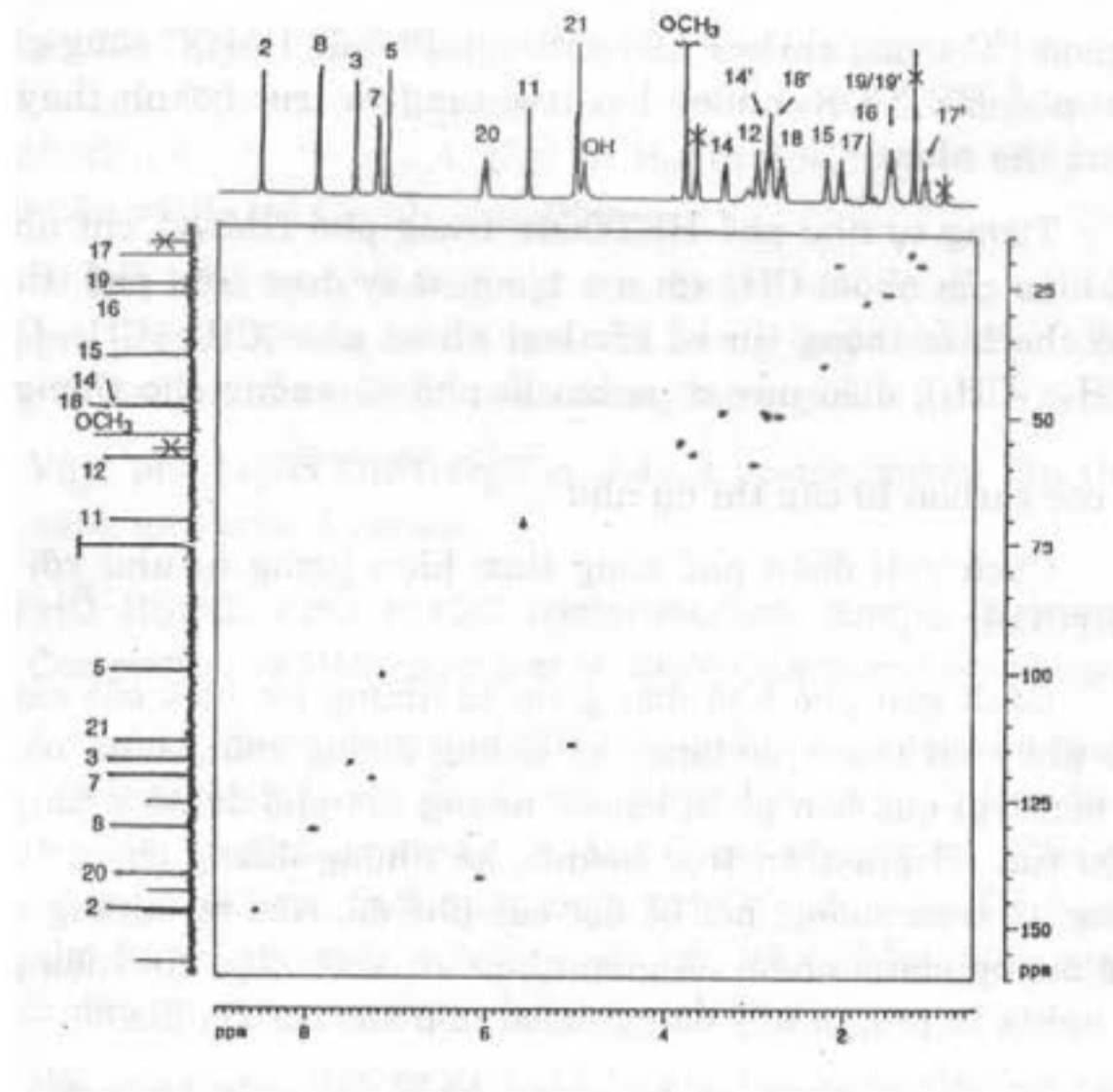


Phổ HMQC

Phổ HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation) và HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation) thể hiện mối liên quan giữa tín hiệu của proton ^1H trên một trục (trục F2) với tín hiệu của nguyên tử ^{13}C trên trục khác (trục F1). Tuy nhiên, việc phân tích phổ HMQC hay HSQC cũng tương tự như phổ HETCOR, từ chấm đen trên hình vuông của phổ kẻ các đường song song với trục F2 và F1 để tìm mối liên quan giữa nguyên tử H và C liên kết với nhau. Ưu điểm của phương pháp HMQC và HSQC là độ nhạy của chúng cao hơn, chỉ cần một lượng mẫu đo ít hơn và thời gian đo nhanh hơn. Nhưng nói chung người ta hay gọi các loại phổ trên là phổ ^1H - ^{13}C COSY để biểu hiện mối liên quan giữa C và H có liên kết trực tiếp với nhau. Ví dụ phổ HSQC của quinidin (Hình 60) cho phổ ^1H -NMR trên trục hoành còn phổ ^{13}C -NMR được đặt dọc theo trục tung, mỗi liên quan giữa hạt nhân ^1H và ^{13}C cho một dấu hiệu trên hình vuông, đó là điểm giao nhau giữa hai tín hiệu của hai hạt nhân trên, ví dụ tín hiệu H-2 và C-2, H-3 và C-3, H-5 và C-5, H-8 và C-8, H-11 và C-11, H-17 và C-17, H-20 và C-20, H-21 và C-21 ... Trên phổ tín hiệu của hai hạt nhân H-17 đều ghép với tín hiệu C-17 vì là của cùng nhóm CH_2 trong phân tử.



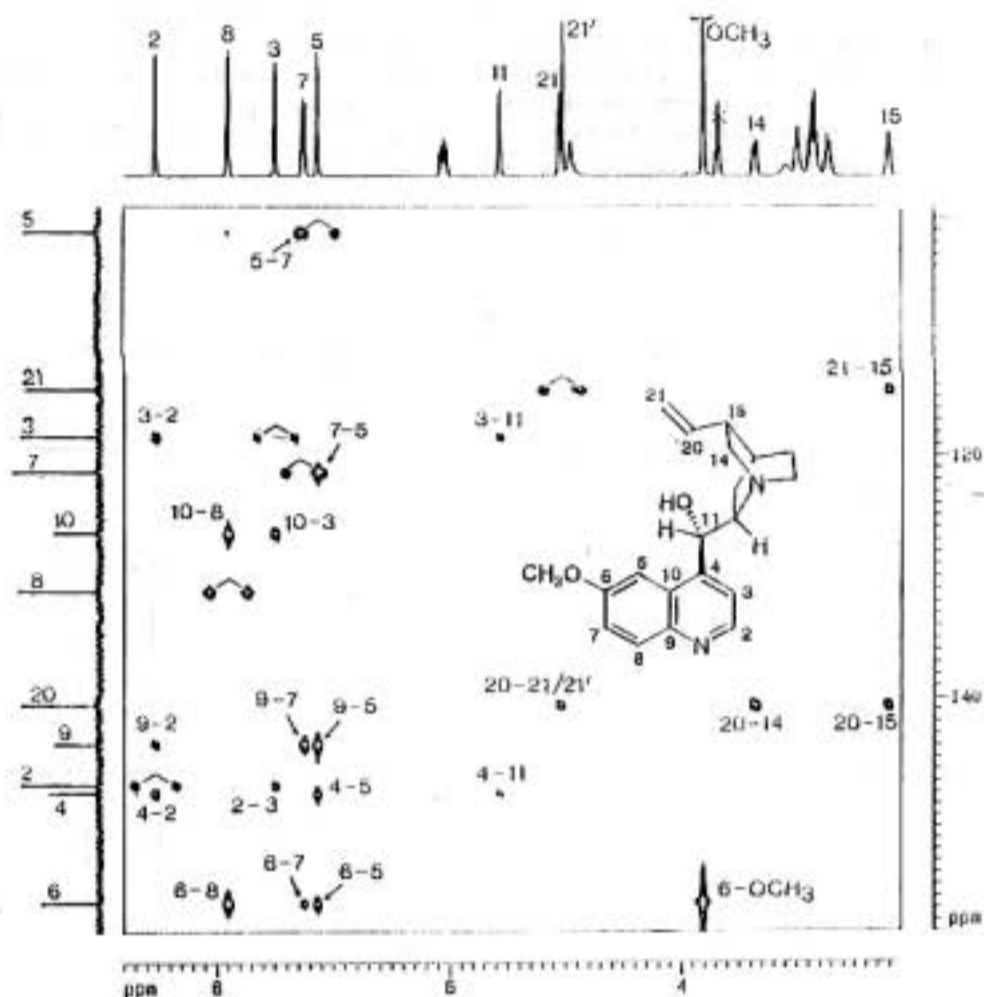
Quinidin



Hình 60. Phổ HMBC của quinidin.

Phổ HMBC

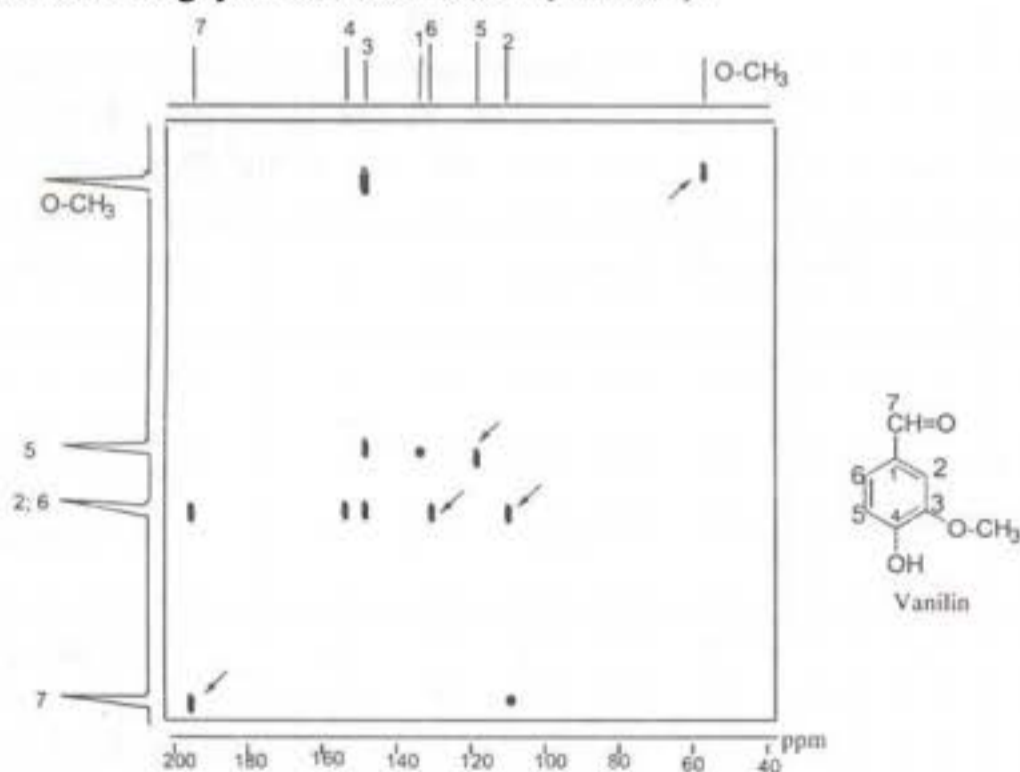
Phổ HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Coherence) thể hiện mối liên quan của tín hiệu proton ^1H ở một nguyên tử ^{13}C với tín hiệu của nguyên tử ^{13}C khác ở cách xa nó 2, 3 liên kết do đó có tên là tương tác xa, khác với phổ HETCOR hay HMQC là thể hiện mối liên quan của ^1H và ^{13}C liên kết trực tiếp với nhau. Ví dụ phổ HMBC của quinidin (Hình 61), từ công thức và đọc trên phổ có thể nhận ra một cách không khó khăn mối liên quan C và H ở cách xa nhau, chẳng hạn C-9 tương tác với H-2, H-7, H-5; C-6 tương tác với H-8, H-7, H-5 hoặc đảo lại thấy H-7 tương tác với C-5, C-9 và C-6 hay H-15 tương tác với C-21 và C-20.



Hình 61. Phổ HMBC của quinidin (500 Mz).

Phổ COLOC

Phổ COLOC thể hiện mối tương quan giữa hạt nhân ^1H với hạt nhân ^{13}C ở cách xa nó nhiều hơn hai liên kết nhưng khác với phổ HMBC là chỉ với hạt nhân ^{13}C bậc 4. Ví dụ phổ COLOC của vanillin (4-hidroxy-3-metoxybenzaldehyd) chỉ ra mối quan hệ của ^1H với ^{13}C bậc 4 như: H-2, H-6 với C-3 và C-4, H-5 với C-1 và C-3, ^1H của nhóm CH_3 với C-3. Các nguyên tử cacbon này đều cách xa 3 liên kết và đều là nguyên tử cacbon bậc 4 (Hình 62).

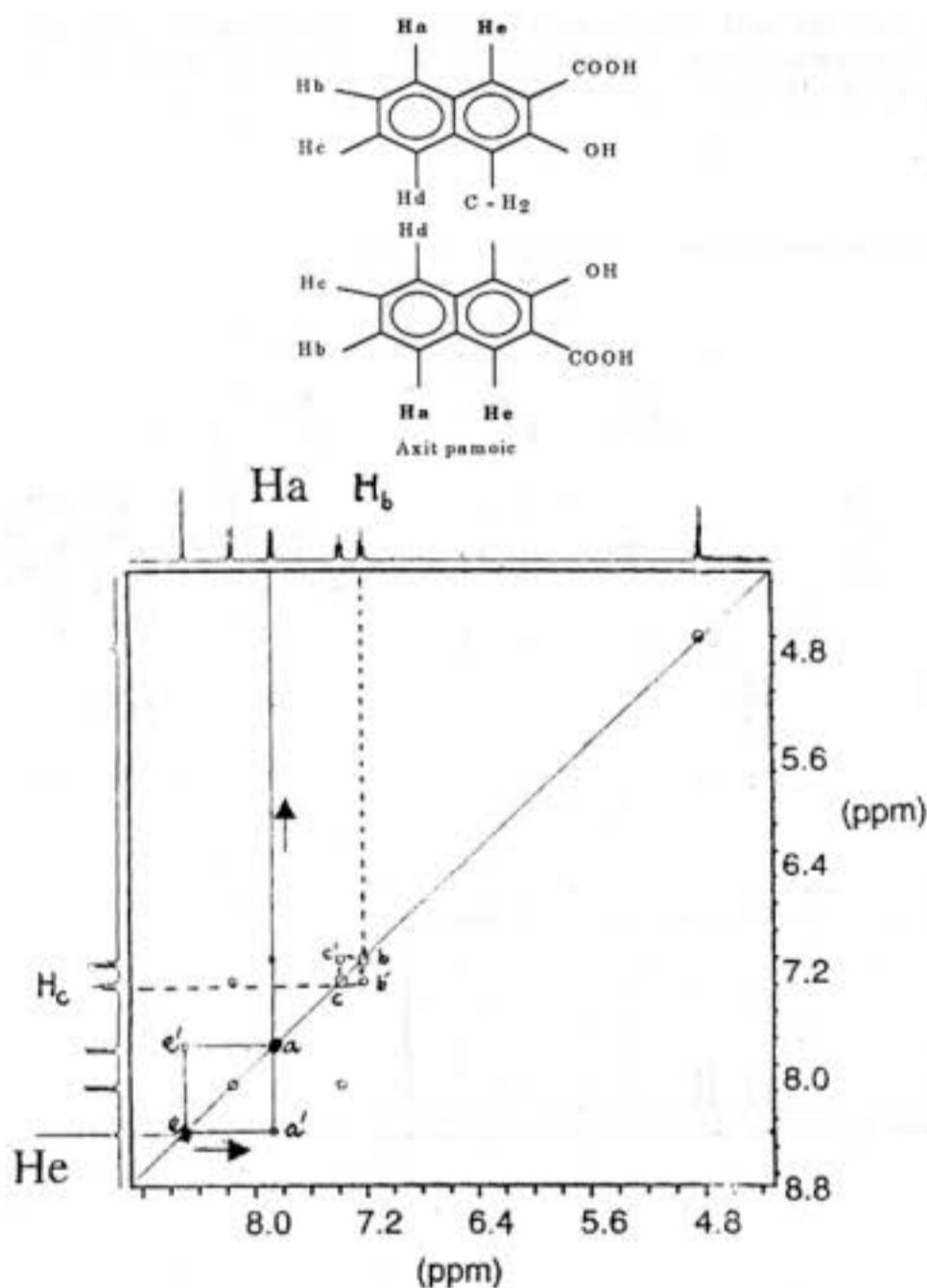


Hình 62. Phổ COLOC của vanilin.

Phổ NOESY

Hiệu ứng NOE thể hiện sự tương tác của các proton ở các nguyên tử cacbon cách xa nhau nhưng khoảng cách không gian giữa chúng nhỏ (nhỏ hơn 4 Å) có thể được ghi lại trên phổ hai chiều 2D $^1\text{H-NMR}$ tương tự như phổ COSY, nghĩa là tín hiệu của hai proton tương tác được ghi lại trên phổ dưới dạng hình vuông, hai đỉnh nằm trên đường chéo là vị trí hai tín hiệu, còn hai đỉnh hình vuông còn lại nằm đối diện với nhau ở phía ngoài. Phổ này có tên gọi là phổ **NOESY**.

Ví dụ hình 63 chỉ ra phổ NOESY của acid pamoic. Trên phổ hình vuông $aa'ee'$ chỉ ra sự tương tác NOE của hai proton H^a và H^e nằm trên 2 đỉnh của hai vòng benzen giáp nhau. Ngoài ra hình vuông $bb'cc'$ chỉ ra sự tương tác của hai proton H^b và H^c cạnh nhau như trong phổ COSY.



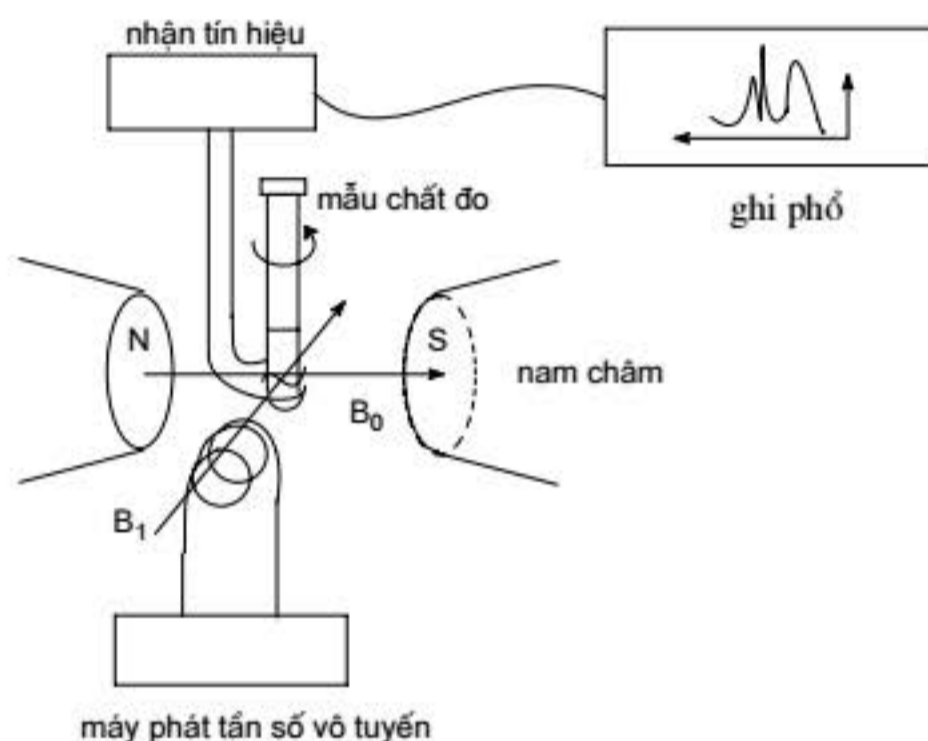
Hình 63. Phổ NOESY của acid pamoic.

Phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân liên tục (CW-NMR spectrometer)

Bộ phận chính của phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân là một nam châm điện hay nam châm siêu dẫn có từ trường B_0 đồng nhất, một bộ phận phát tần số vô tuyến để tạo từ trường B_1 và một cuộn từ cảm để nhận tín hiệu. Mẫu được đặt trong một ống thủy tinh dài 20 cm có đường kính 5 mm và quay liên tục để từ trường tác động đồng nhất vào mọi chỗ của mẫu (Hình 64). Từ trường B_1 được

phát liên tục nên thiết bị này được gọi là phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân liên tục. Phổ kí nhận được là đường cong của hàm số phụ thuộc vào tần số $f(\nu)$.

Mẫu ghi ở dạng dung dịch. Dung môi thường dùng là những chất không chứa hạt nhân từ proton như CCl_4 , CDCl_3 , D_2O , CD_3OD , CD_3COCD_3 , C_6D_6 , d_6 -DMSO... Người ta dùng tetramethylsilan (TMS) $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ để làm chất chuẩn.



Hình 64. Sơ đồ phổ kế cộng hưởng từ nhân.

Hiện nay các phổ kế sử dụng là phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân biến đổi Fourier (TF/NMR). Phổ kế loại này có từ trường B_1 tác dụng không liên tục lên hạt nhân nguyên tử được đặt trong từ trường B_0 . Tín hiệu cao tần được điều phức bằng các xung vuông và hẹp. Sau các xung $\pi/2$ và π nhận được tín hiệu cảm ứng tự do (FID). Phổ kí nhận được dưới dạng đường cong của hàm số phụ thuộc thời gian $f(t)$. Trên phổ kí đo được thời gian phục hồi ngang T_2 và thời gian phục hồi dọc T_1 .

Ưu điểm của phổ kế Fourier là có độ nhạy cao, có tỷ số tín hiệu/nhiều (S/N) lớn và có thể thu được nhiều thông số từ phổ kí.



Hình 65. Phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân của hãng BRUKER.