

NGUYỄN ĐÌNH TRIỆU

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHỔ TRONG HOÁ HỌC HỮU CƠ VÀ HOÁ SINH

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

MỤC LỤC

Lời nói đầu	7
Chương 1. Mở đầu	10
1.1. Vùng phổ quang học.....	10
1.2. Định luật Lambert Beer	Error! Bookmark not defined.
1.3. Sơ đồ khối của phổ kế quang học.....	Error! Bookmark not defined.
Chương 2. Phương pháp phổ hồng ngoại và phổ RamanError! Bookmark not defined.3	
2.1. Dao động của nguyên tử trong phân tử	Error! Bookmark not defined.
2.1.1. Tần số dao động	Error! Bookmark not defined.
2.1.2. Dao động chuẩn	Error! Bookmark not defined.
2.1.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến tần số đặc trưng.	Error! Bookmark not defined.
2.2. Phổ hồng ngoại của hidrocarbon	Error! Bookmark not defined.
2.2.1. Hidrocarbon bão hoà.....	Error! Bookmark not defined.
2.2.2. Anken	Error! Bookmark not defined.
2.2.3. Ankin.....	Error! Bookmark not defined.
2.2.4. Hidrocarbon thơm.....	Error! Bookmark not defined.
2.3. Ancol và phenol.	Error! Bookmark not defined.
2.4. Ete	Error! Bookmark not defined.
2.5. Hợp chất andehit và xeton	Error! Bookmark not defined.
2.6. Axit cacboxylic và dẫn xuất	Error! Bookmark not defined.
2.7. Hợp chất amin và dẫn xuất	Error! Bookmark not defined.
2.8. Các hợp chất chứa nitơ khác	Error! Bookmark not defined.
2.9. Hợp chất chứa lưu huỳnh, silic và photpho	Error! Bookmark not defined.
2.10. Hợp chất cơ kim loại	Error! Bookmark not defined.
2.11. Phức chất với kim loại	Error! Bookmark not defined.
2.12. Phổ Raman.....	Error! Bookmark not defined.
2.12.1. Cơ sở lý thuyết.....	Error! Bookmark not defined.
2.12.2. Phổ Raman của các hợp chất hữu cơ.....	Error! Bookmark not defined.

2.13. Phổ kế hồng ngoại và Raman.....	Error! Bookmark not defined.
2.13.1. Phổ kế hồng ngoại.....	Error! Bookmark not defined.
2.13.2. Phổ kế Raman	Error! Bookmark not defined.
Chương 3. Phương pháp phổ tử ngoại và khả kiến ...	Error! Bookmark not defined.
3.1. Cơ sở lý thuyết	Error! Bookmark not defined.
3.1.1. Bước chuyển dời năng lượng.....	Error! Bookmark not defined.
3.1.2. Định luật Lambert Beer.....	Error! Bookmark not defined.
3.1.3. Nhóm mang màu	Error! Bookmark not defined.
3.1.4. Phân loại các dải hấp thụ.....	Error! Bookmark not defined.
3.1.5. Quy tắc lựa chọn trong phổ tử ngoại khả kiến ..	Error! Bookmark not defined.
3.1.6. Nguyên lý Franck - Condon	Error! Bookmark not defined.
3.1.7. Các yếu tố ảnh hưởng đến cực đại hấp thụ ..	Error! Bookmark not defined.
3.1.8. Phương pháp ghi phổ	Error! Bookmark not defined.
3.2. Phổ tử ngoại và khả kiến của một số hợp chất hữu cơ	Error! Bookmark not defined.
3.2.1. Hợp chất chứa nhóm mang màu biệt lập ..	Error! Bookmark not defined.
3.2.2. Hợp chất polien.....	Error! Bookmark not defined.
3.2.3. Hợp chất polienin và poliin	Error! Bookmark not defined.
3.2.4. Hợp chất cacbonyl α , β -không no $C=C-C=O$..	Error! Bookmark not defined.
3.2.5. Hợp chất chứa nitơ	Error! Bookmark not defined.
3.2.6. Benzen và dẫn xuất	Error! Bookmark not defined.
3.2.7. Hệ dị vòng thơm	Error! Bookmark not defined.
3.2.8. Axit amin, polipeptit và protein.....	Error! Bookmark not defined.
3.3. Phương pháp phân tích định lượng	Error! Bookmark not defined.
3.3.1. Phương pháp đo một bước sóng.	Error! Bookmark not defined.
3.3.2. Phương pháp lập đường chuẩn	Error! Bookmark not defined.
3.3.3. Tính hằng số phân li.....	Error! Bookmark not defined.
3.4. Cấu tạo của phổ kế tử ngoại và khả kiến.	Error! Bookmark not defined.
3.5. Dung môi đo phổ tử ngoại, khả kiến	Error! Bookmark not defined.
Chương 4. Phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân	Error! Bookmark not defined.
4.1. Năng lượng cộng hưởng	Error! Bookmark not defined.

4.2. Độ chuyển dịch hoá học	Error! Bookmark not defined.
4.2.1. Hằng số chắn σ	Error! Bookmark not defined.
4.2.2. Nguyên nhân xuất hiện hằng số chắn.....	Error! Bookmark not defined.
4.2.3. Phương pháp tính độ chuyển dịch hoá học.....	101
4.3. Tương tác spin-spin (xuất hiện bội đỉnh)	Error! Bookmark not defined. 5
4.3.1. Hằng số tương tác spin-spin J.....	105
4.3.2. Hằng số tương tác geminal, J_{gen}	108
4.3.3. Hằng số tương tác vicinal, J_{vic}	109
4.3.4. Hằng số tương tác anlyl, J_{al}	111
4.3.5. Hằng số tương tác qua bốn liên kết.....	111
4.3.6. Hằng số tương tác của proton thơm.....	112
4.4. Phương pháp phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H	Error! Bookmark not defined.
4.4.1. Cường độ vạch phổ	Error! Bookmark not defined.
4.4.2. Phân loại phổ	Error! Bookmark not defined.
4.5. Phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C	Error! Bookmark not defined.
4.5.1. Phổ ^{13}C tương tác ^1H	Error! Bookmark not defined.
4.5.2. Phương pháp phổ ^{13}C xóa tương tác ^1H	Error! Bookmark not defined.
4.5.3. Độ chuyển dịch hoá học	Error! Bookmark not defined.
4.6. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của một số hạt nhân khác.....	Error! Bookmark not defined.
4.6.1. Phổ CHTN–photpho–31 (^{31}P).....	Error! Bookmark not defined.
4.6.2. Phổ CHTHN–flo–19 (^{19}F).....	Error! Bookmark not defined.
4.6.3. Phổ CHTHN ^{14}N và ^{15}N	Error! Bookmark not defined.
4.7. Một số phương pháp hỗ trợ phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân	Error! Bookmark not defined.
4.7.1. Cộng hưởng từ kép.....	Error! Bookmark not defined.
4.7.2. Hiệu ứng NOE	Error! Bookmark not defined.
4.7.3. Tác nhân chuyển dịch hoá học.....	Error! Bookmark not defined.
4.8. Phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân hai chiều 2D–NMR.....	Error! Bookmark not defined.
4.8.1. Phổ 2D– δJ	137
4.8.2. Phổ COSY	Error! Bookmark not defined.
4.8.3. Phổ HETCOR, HMQC và HSQC.....	Error! Bookmark not defined. 9
4.8.4. Phổ 2D–INADEQUAT.	144

4.8.5. Phổ HMBC và COLOC	147
4.8.6. Phổ TOCSY và HMQC-TOCSY	155
4.8.7. Phổ NOESY và ROESY	159
4.9. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của một số hợp chất hữu cơ. Error! Bookmark not defined.	
4.9.1. Hợp chất bão hoà	165
4.9.2. Hợp chất loại anken	166
4.9.3. Hợp chất ankin	167
4.9.4. Benzen và vòng ngưng tụ	167
4.9.5. Ancol, phenol và ete	168
4.9.6. Anđehit	168
4.9.7. Xeton	Error! Bookmark not defined.
4.9.8. Este, lacton	169
4.9.9. Axit cacboxylic	169
4.9.10. Amin, lactam	169
4.9.11. Hợp chất chứa nhóm S-H, C-S-C và C=S	169
4.9.12. Hợp chất chứa S, O	170
4.9.13. Hợp chất chứa halogen	Error! Bookmark not defined.
4.9.14. Hợp chất dị vòng furan, thiophen, pirol và indol	170
4.9.15. Hợp chất dị vòng piridin, quynolin	171
4.10. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của axitamin, polipeptit, protein	Error! Bookmark not defined.
4.10.1. Axit amin	Error! Bookmark not defined.
4.10.2. Polipeptit và protein	Error! Bookmark not defined.
4.11. Phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân	Error! Bookmark not defined.
4.11.1. Phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân liên tục (CW-NMR spectrometer) Error! Bookmark not defined.	
4.11.2. Phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân Fourier (FT-NMR spectrometer). Error! Bookmark not defined.	
Chương 5. Phổ khối của các hợp chất hữu cơ	179
5.1. Quá trình ion hoá phân tử	179
5.1.1. Sự ion hoá	179
5.1.2. Phân loại các ion	180
5.1.3. Phổ khối phân giải cao	184
5.2. Cơ chế phân mảnh phân tử	186

5.2.1. Cơ chế tách anky (F ₁)	186
5.2.2. Cơ chế tách olefin (F ₂)	186
5.2.3. Cơ chế tách anlyl (F ₃)	186
5.2.4. Cơ chế tách ion tropylium (F ₄)	187
5.2.5. Cơ chế tách oni (F ₅)	187
5.2.6. Cơ chế tách Retro-Diels-Alder (F ₆)	187
5.2.7. Chuyển vị McLafferty (H ₁)	187
5.2.8. Chuyển vị gốc (H ₂)	188
5.2.9. Chuyển vị ancol (H ₃)	188
5.2.10. Cộng hợp Retro (H ₄)	188
5.2.11. Chuyển vị Onium (H ₅)	188
5.3. Phổ khối của các hợp chất hữu cơ	189
5.3.1. Hidrocacbon	189
5.3.2. Hợp chất ancol, phenol và ete	198
5.3.3. Andehit và xeton	209
5.3.4. Axit cacboxylic	214
5.3.5. Amin	220
5.3.6. Các hợp chất chứa nitơ khác	224
5.3.7. Hợp chất azo, azometin và oxim	227
5.3.8. Hợp chất halogen và thio	228
5.3.9. Hợp chất dị vòng	233
5.3.10. Phổ khối của một số ancaloit dị vòng	241
5.3.11. Phổ khối của axit amin và polipeptit	244
5.4. Nguyên lí cấu tạo khối phổ kế	248
5.4.1. Hoá khí mẫu	248
5.4.2. Ion hoá mẫu	249
5.4.3. Tách các ion theo số khối	250
5.4.4. Detector	253
5.4.5. Ghi nhận tín hiệu	253
5.4.6. Sơ đồ cấu tạo khối phổ kế	253
Chương 6. Phần bài tập	263
6.1. Bài tập phổ hồng ngoại	263
6.2. Bài tập phổ tử ngoại	269
6.3. Bài tập phổ cộng hưởng từ hạt nhân	274

6.4. Bài tập phổ khối lượng	287
6.5. Bài tập tổng hợp	292
Tài liệu tham khảo	323

LỜI NÓI ĐẦU

Ngày nay hóa học hữu cơ đang phát triển mạnh mẽ cả lý thuyết và ứng dụng, hàng năm có hàng vạn chất mới được tổng hợp hoặc tách từ thiên nhiên ra do đó yêu cầu tách tinh khiết và xác minh cấu tạo của chúng là rất cần thiết, nó đòi hỏi phải nhanh và chính xác. Xưa kia để chứng minh cấu tạo một chất có thể mất hàng năm hoặc có khi kéo dài cả chục năm thì nay có thể thực hiện được sau vài giờ, sở dĩ làm được như vậy là nhờ có các phương pháp vật lý hiện đại hỗ trợ như các phương pháp sắc ký và các phương pháp phổ. Vì thế sự hiểu biết về các phương pháp vật lý nói chung và phương pháp phổ nói riêng là rất cần thiết cho tất cả những ai học tập và nghiên cứu hóa học hữu cơ và hóa sinh.

Nội dung của cuốn sách này không đi sâu về lý thuyết các phương pháp phổ mà tập trung vào phần ứng dụng các phương pháp phổ hồng ngoại, phổ tử ngoại và khả kiến, phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H và ^{13}C và phổ khối lượng để phân tích cấu trúc các hợp chất hữu cơ, trong cuốn sách này còn được đưa vào một lượng bài tập đáng kể giúp cho người đọc có thể tự mình đọc được các phổ và giải thích cấu tạo của hợp chất.

Cuốn sách này có thể dùng làm tài liệu học tập và tham khảo cho sinh viên, học viên cao học, nghiên cứu sinh và cán bộ ngành hóa hữu cơ và hóa sinh của các trường Đại học và Viện nghiên cứu.

Hà Nội, ngày 30 tháng 8 năm 2007

Tác giả

Chương 1

MỞ ĐẦU

Để phân tích cấu tạo các hợp chất hữu cơ có thể sử dụng các phương pháp phổ như phổ hồng ngoại, phổ tử ngoại và khả kiến, phổ cộng hưởng từ hạt nhân, phổ khối lượng. Mỗi phương pháp cho phép xác định một số thông tin khác nhau của cấu tạo phân tử, như phương pháp phổ hồng ngoại cho phép xác định sự có mặt của các nhóm chức trong phân tử như nhóm OH, NH, CH, C=C, C≡C, C=O, C=N, N=N...; phương pháp phổ tử ngoại, khả kiến cho phép xác định hợp chất đó là hệ nối đôi liên hợp, hệ vòng thơm hay vòng bão hoà...; phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân cho phép xác định cấu trúc không gian của phân tử và phương pháp phổ khối lượng cho phép xác định chính xác khối lượng phân tử, tỷ lệ phần trăm của các nguyên tố C, S, Br, Cl... và chứng minh cấu tạo phân tử.

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.

1.1. Vùng phổ quang học

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 1.1). Vùng ánh sáng có bước sóng λ từ 50 nm đến 200 nm (phổ tử ngoại chân không, UV vacuum) từ 200 đến 400 nm (phổ tử ngoại, UV), từ 400 đến 800 nm (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 800 nm còn có tên gọi là phổ điện tử (hay phổ electron) bao gồm phổ tử ngoại chân không, tử ngoại và khả kiến.