Chương 5
PHƯƠNG PHÁP PHỔ DAO ĐỘNG

5.1. DAO ĐỘNG CỦA PHÂN TỬ VÀ SỰ HẤP THỤ BỨC XẠ HỒNG NGOẠI

5.1.1. Dao động của phân tử hai nguyên tử

Các nguyên tử trong phân tử luôn ở trạng thái dao động không ngừng. Kết quả tính toán theo mô hình cơ học (hình 5.1a) cho thấy: tần số dao động, ν_{dd}, của hai nguyên tử liên kết với nhau phụ thuộc vào lực liên kết giữa chúng và vào khối lượng của chúng theo biểu thức:

$$\nu_{dd} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (5.1)$$

Ở đây k là *hằng số lực hoá trị* (thường gọi là hằng số lực) đặc trưng cho bản chất mối liên kết giữa hai nguyên tử. Liên kết càng bền vững (năng lượng liên kết càng lớn) thì k càng lớn, chẳng hạn:

$$k_{C\equiv C} > k_{C=C} > k_{C-C}$$

μ là khối lượng rút gọn, bằng tích khối lượng hai nguyên tử liên kết chia cho tổng khối lượng của chúng:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \qquad (5.2)$$

Biểu thức (5.2) cho thấy: khối lượng rút gọn μ càng lớn khi khối lượng các nguyên tử tham gia liên kết càng lớn.

Như vậy, nói một cách gần đúng, tần số dao động tỉ lệ thuận với độ bền của liên kết và tỉ lệ nghịch với khối lượng rút gọn tức cũng tỉ lệ nghịch với khối lượng của các nguyên tử tham gia liên kết.

Ở mỗi trạng thái dao động, khoảng cách r giữa hai nguyên tử thay đổi xung quanh giá trị cân bằng r_o từ một giá trị cực đại r_{max} đến một giá trị cực tiểu r_{min}. Nếu khi hai nguyên tử lại gần nhau ($r < r_o$) hoặc ra xa nhau ($r > r_o$) mà thế năng của hệ đều tăng như nhau thì dao động gọi là *điều hoà*. Đường cong thế năng của *dao động điều hoà* là một parabon có trục đối xứng là đường thẳng đi qua điểm r_o ứng với cực tiểu của thế năng (đường nét đứt trên hình 5.1b).

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Theo cơ học lượng tử, đối với dao động điều hoà, năng lượng toàn phần E_{dd} chỉ có thể nhận một dãy giá trị gián đoạn phù hợp với biểu thức (5.3):

$$E_{dd} = h\nu_{dd}\left(v + \frac{1}{2}\right) \qquad (5.3)$$

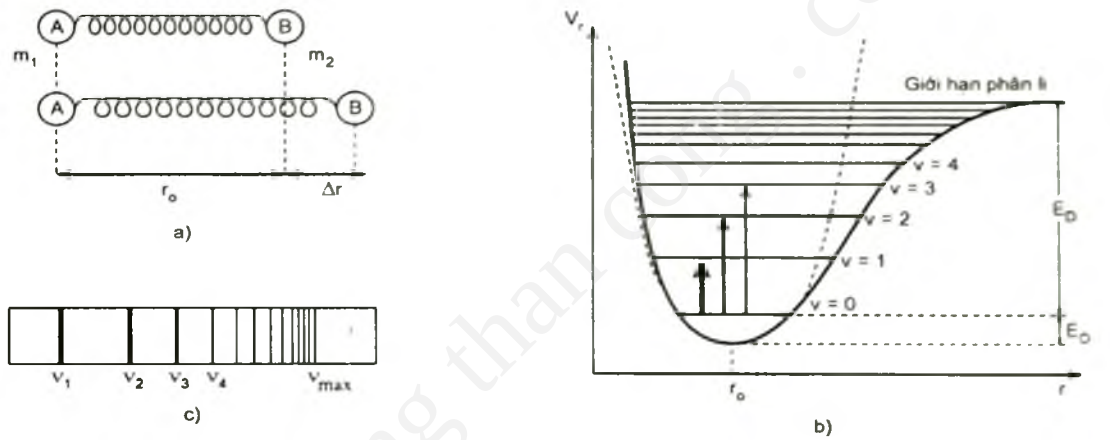
ν_{dd} là tần số riêng của dao động (xem biểu thức 5.1);

v là số lượng tử dao động, v = 0, 1, 2, 3,...; h là hằng số Plank.

Biến thiên năng lượng khi chuyển từ một trạng thái dao động này lên trạng thái dao động khác ngay trên nó phải tuân theo biểu thức (5.4):

$$\Delta E_{dd} = E_{v+1} - E_v = h\nu_{dd} \qquad (5.4)$$

Vì $\Delta E = h\nu$, suy ra $\nu = \nu_{dd}$. Như vậy, để chuyển từ trạng thái dao động ứng với v lên trạng thái dao động ứng với v + 1 *phân tử sẽ hấp thụ bức xạ có tần số ν đúng bằng tần số dao động riêng, ν_{dd}, của nó.*



Hình 5.1:

a- Mô hình cơ học phân tử hai nguyên tử (2 quả cầu gắn kết bởi 1 lò xo);

b- Đường cong thế năng và những mức năng lượng dao động không điều hoà (đường nét liền) và đường cong thế năng của dao động điều hoà (đường nét đứt);

c- Cấu tạo dãy cơ bản ở phổ dao động của phân tử hai nguyên tử;

E_D - năng lượng phân li liên kết.

Trong thực tế, dao động của phân tử không phải là dao động điều hoà. Khi hai hạt nhân lại gần nhau, lực tương tác giữa chúng tăng nhanh hơn so với khi chúng rời xa nhau. Do đó, đường biểu diễn thế năng theo khoảng cách r sẽ không đối xứng mà có dạng giống đường cong tính theo phương pháp Hetlơ–Lơnđơn đối với phân tử hiđro (đường nét liền trên hình 5.1b). Sự chuyển từ mức dao động thấp nhất (ứng với v = 0) lên mức dao động ứng với v = 1 gọi là chuyển mức cơ bản. Nó có xác suất lớn

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

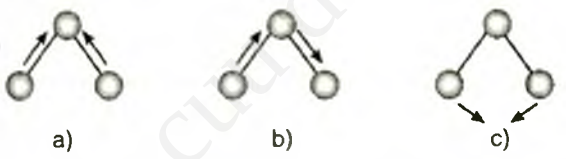
nhất nên có cường độ lớn nhất (ν_1 ở hình 5.1c). Chuyển từ mức ν_0 lên ν_2, ν_3... có tần số lớn hơn (ν_2, ν_3...) nhưng có cường độ nhỏ hơn nhiều. Tất cả họp thành một dãy cơ bản (hình 5.1c).

Như vậy, nguyên nhân phát sinh các vân phổ hồng ngoại chính là do sự chuyển mức dao động của phân tử dưới tác dụng của bức xạ hồng ngoại. Vì thế, phổ hấp thụ hồng ngoại còn được gọi là *phổ dao động*.

Nghiên cứu lí thuyết cho thấy cường độ hấp thụ hồng ngoại liên quan trực tiếp đến biến thiên momen lưỡng cực theo khoảng cách giữa 2 nguyên tử tham gia dao động $d\mu / dr$. Đối với các phân tử hoàn toàn đối xứng như H_2, O_2, N_2,... dao động của 2 nguyên tử trong phân tử không gây ra sự biến đổi về momen lưỡng cực, tức là $d\mu/dr = 0$. Vì thế cường độ hấp thụ cũng bằng không. Nói một cách khác, dao động của các phân tử trên không thể hiện trên phổ hồng ngoại.

5.1.2. Dao động của phân tử nhiều nguyên tử

Ở các phân tử có từ ba nguyên tử trở lên, ngoài dao động dãn và nén dọc theo trục liên kết như ở phân tử hai nguyên tử còn có một loại dao động làm thay đổi góc giữa các liên kết. Dao động dãn và nén dọc theo trục liên kết được gọi là *dao động hoá trị* và kí hiệu bằng chữ ν. Dao động làm thay đổi góc giữa các liên kết được gọi là *dao động biến dạng* và kí hiệu bằng chữ δ, γ, ρ... Việc làm thay đổi góc giữa các liên kết thường dễ hơn làm thay đổi độ dài liên kết (tức dãn và nén liên kết). Vì thế, năng lượng của dao động biến dạng (và do đó tần số của nó) thường nhỏ hơn năng lượng của dao động hoá trị. Các dao động hoá trị và dao động biến dạng được gọi là dao động cơ bản.

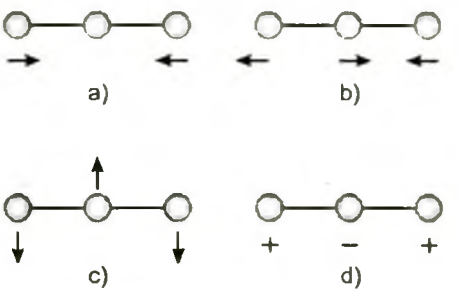


Hình 5.2:

a- Dao động hoá trị đối xứng, ν^{dx}_{OH};

b- Dao động hoá trị không đối xứng, ν^{kdx}_{OH};

c- Dao động biến dạng kiểu hai lưỡi kéo, δ_{HOH}.



Hình 5.3:

a- Dao động hoá trị đối xứng, $\nu^{dx}_{C=O}$;

b- Dao động hoá trị không đối xứng, $\nu^{kdx}_{C=O}$;

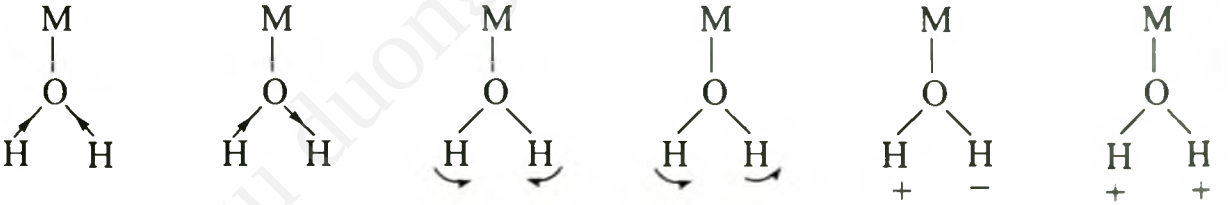
c, d- Dao động biến dạng δ_{OCO} (suy biến); (+) lên trên, (−) xuống dưới mặt phẳng trang sách.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Trong trường hợp chung, nếu phân tử có N nguyên tử, nó sẽ có 3N–6 dao động cơ bản. Thí dụ, số dao động cơ bản ở phân tử H_2O là $3 \times 3 - 6 = 3$. Hình 5.2 mô tả ba kiểu dao động đó. Trong trường hợp phân tử thẳng hàng thì số dao động cơ bản sẽ là 3N – 5, chẳng hạn ở O=C=O sẽ có $3 \times 3 - 5 = 4$ dao động cơ bản, trong đó hai dao động biến dạng có năng lượng như nhau, nên có tần số như nhau và được gọi là dao động suy biến. Hình 5.3 mô tả các dao động cơ bản ở phân tử CO_2.

Ở phổ hồng ngoại của hơi nước có ba vân hấp thụ. Vân ν_{OH}^{dx} thể hiện ở 3652 cm^{-1}, vân ν_{OH}^{kdx} ở 3756 cm^{-1} và vân δ_{HOH} thể hiện ở 1596 cm^{-1}. Trên phổ hồng ngoại của khí cacbonic, người ta chỉ thấy có hai vân hấp thụ: vân $\nu_{C=O}^{kdx}$ ở 2349 cm^{-1} và vân δ_{OCO} (suy biến) ở 667 cm^{-1}. Còn vân $\nu_{C=O}^{dx}$ thì thấy trên phổ Raman ở 1345 cm^{-1}.

Đối với các phân tử phức tạp nhiều nguyên tử, số dao động cơ bản tăng lên rất nhanh. Các dao động trong phân tử lại tương tác với nhau làm biến đổi lẫn nhau nên chúng không còn tương ứng với tần số của những dao động cơ bản nữa. Vì thế, thay cho việc phân tích tỉ mỉ tất cả các dao động cơ bản, người ta đưa vào quan niệm "*dao động nhóm*". Quan niệm này xem dao động của các liên kết riêng rẽ, hoặc của các nhóm chức như độc lập đối với các dao động khác trong toàn phân tử (tức là dao động được coi như định vị). Trên hình 5.4 mô tả các kiểu dao động định vị của phân tử H_2O liên kết phối trí với nguyên tử kim loại mà không xét gì đến tương tác của nó với phần còn lại của phân tử phức chất. Ở hình 5.4, kiểu dao động a và b là dao động hoá trị, các kiểu khác là dao động biến dạng. Các nhóm nguyên tử khác như $-NH_2$, CH_2, CCl_2... cũng có các kiểu dao động tương tự như vậy.



Hình 5.4. Các kiểu dao động định vị trong phân tử nước phối trí: a- dao động hoá trị đối xứng (ν_{OH}^{dx}); b- dao động hoá trị không đối xứng (ν_{OH}^{kdx}); c- dao động kiểu hai lưỡi kéo (δ_{HOH}); d- dao động kiểu con lắc (ρ_{HOH}); e- dao động xoắn (τ_{HOH}); g- dao động quạt (ω_{HOH}).

5.1.3. Phổ khuếch tán tổ hợp (phổ Raman)

Cũng giống như phổ hồng ngoại, phổ khuếch tán tổ hợp liên quan tới chuyển động dao động và quay của phân tử. Bởi vì qui tắc chọn lọc trong phổ khuếch tán tổ hợp và trong phổ hồng ngoại là khác nhau, do đó những thông tin nhận được từ phổ

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

khuếch tán tổ hợp thường bổ sung cho những thông tin từ phương pháp phổ hồng ngoại và cung cấp cho ta nhiều dữ kiện lí thú về cấu trúc. Vì vậy cần thiết phải xem xét những điểm cơ bản về phổ khuếch tán tổ hợp.

Sự khuếch tán thường

Ánh sáng đi qua chất khí, chất lỏng hoặc chất kết tinh thường bị những phân tử các môi trường đó làm khuếch tán một phần theo khắp mọi phương. Ánh sáng khuếch tán có cường độ yếu hơn so với ánh sáng tới nhưng phần lớn có bước sóng không thay đổi. Hiện tượng khuếch tán ánh sáng không có sự thay đổi bước sóng (hay tần số) gọi là sự khuếch tán thường hay khuếch tán Rele (Rayleigh). Kết quả nghiên cứu của Rele (1871) cho thấy rằng cường độ của ánh sáng khuếch tán tỉ lệ thuận với lũy thừa bậc bốn của tần số ánh sáng. Do đó trong ánh sáng khuếch tán, phần bước sóng ngắn của quang phổ có cường độ lớn hơn phần bước sóng dài. Trên cơ sở đó, người ta giải thích màu xanh của nền trời là do kết quả chuyển dịch độ sáng của ánh sáng Mặt Trời về phía bước sóng ngắn khi nó bị khuếch tán bởi bầu khí quyển của Trái Đất. Màu xanh của nước biển cũng có thể được giải thích một cách tương tự.

Sự khuếch tán tổ hợp

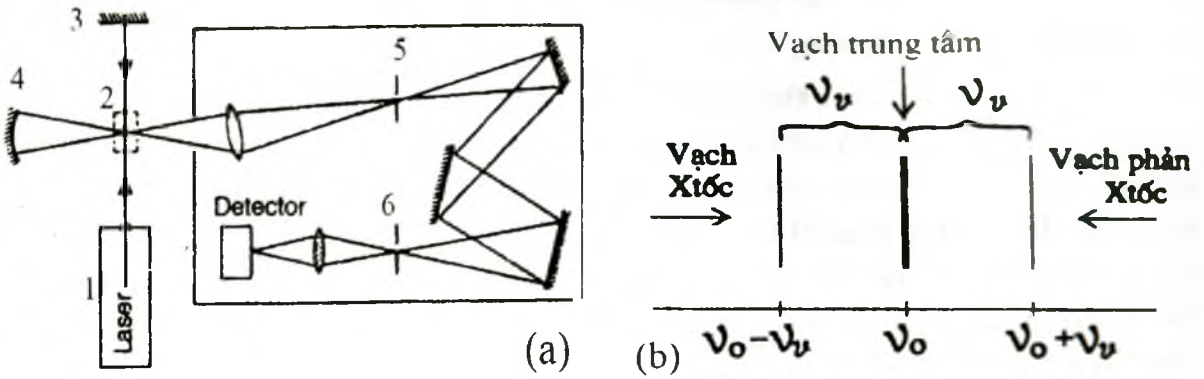
Trong phương pháp phổ khuếch tán tổ hợp, người ta chiếu vào mẫu một chùm ánh sáng đơn sắc rồi phân tích ánh sáng khuếch tán ở phương vuông góc với tia sáng tới (hình 5.5a). Trước đây nguồn đơn sắc thường được dùng là các đèn thủy ngân với các kính lọc sắc. Ngày nay người ta thường dùng các laser khí. Ví dụ laser heli - neon cho tia đỏ ở 6328Å, laser agon cho các tia ở 4579, 4658, 4765, 4880, 4915, 5145Å (thường dùng vạch Ar^+ ở 4880 và 5145Å), còn laser kripton cho các tia ở 5682 và 6471 Å. Ưu điểm của việc sử dụng tia laser là đảm bảo tập trung cường độ cao cần thiết do đó mà thu được phổ tốt ngay cả với những lượng mẫu rất nhỏ chứa trong các mao quản (hình 5.5a).

Trong ánh sáng khuếch tán, phần lớn nhất không thay đổi tần số, nhưng có một phần nhỏ bị thay đổi tần số. Hiệu ứng đặc biệt này gọi là sự khuếch tán tổ hợp hoặc còn gọi là hiệu ứng Raman (Raman là tên nhà vật lí Ấn Độ, một trong những người phát hiện ra sự khuếch tán tổ hợp).

Nội dung của hiệu ứng khuếch tán tổ hợp là như sau: nếu chiếu vào một chất nào đó một chùm tia sáng đơn sắc có tần số ν_o và có cường độ đủ mạnh thì trong quang phổ của ánh sáng khuếch tán, bên cạnh vạch khuếch tán thường ứng với tần số ν_o không đổi (vạch Rele), còn có cả những vạch khác yếu hơn nhiều ứng với tần số ν lớn hơn hoặc bé hơn ν_o và phân bố đối xứng bên này và bên kia vạch ν_o. Những vạch đó hợp thành phổ của ánh sáng khuếch tán tổ hợp (hay phổ Raman) của chất được chiếu sáng (hình 5.5b). Tần số của các vạch khuếch tán tổ hợp có dạng: $\nu = \nu_o \pm \nu_v$. Ở đây ν_v biểu thị sự chuyển dịch của tần số. Những vạch có tần số nhỏ hơn ν_o nghĩa

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

là $\nu_- = \nu_o - \nu_v$ gọi là vạch Xtốc (Stokes) hoặc vạch âm. Những vạch có tần số lớn hơn ν_o nghĩa là $\nu_+ = \nu_o + \nu_v$ gọi là phản Xtốc (anti Stokes) hoặc vạch dương.



Hình 5.5:

a- Sơ đồ nguyên lí máy phổ Raman: 1- nguồn sáng; 2- mẫu; 3- gương nhân đôi cường độ chùm sáng; 4- gương nhân đôi cường độ ánh sáng khuếch tán vuông góc với tia tới; 5- khe cho ánh sáng khuếch tán tới bộ phận phân giải; 6- khe cho các hợp phần phổ tới detector; b- Sơ đồ sự phân bố các vạch phổ khuếch tán tổ hợp.

Phổ của ánh sáng khuếch tán tổ hợp gồm hai dãy vạch, dãy Xtốc và dãy phản Xtốc, phân bố đối xứng qua vạch Rele trung tâm. Những vạch Xtốc thường có nhiều và dễ quan sát hơn vì cường độ của chúng giảm ít theo số thứ tự của chúng. Trái lại cường độ của những vạch phản Xtốc thường yếu hơn và giảm nhanh khi số thứ tự tăng, do đó người ta thường chỉ quan sát được ít vạch thuộc dãy phản Xtốc.

Những danh từ "Xtốc" và "phản Xtốc" là mượn từ quang phổ huỳnh quang vì có một sự giống nhau bề ngoài giữa hai dạng quang phổ đó. Nhưng cần lưu ý rằng không có một sự tương đồng nào hết giữa bản chất của hai hiện tượng. Hiện tượng huỳnh quang (flourescence) xảy ra khi phân tử hấp thụ bức xạ, chuyển sang một trạng thái kích thích xác định, rồi từ đó trở về một trạng thái năng lượng thấp hơn gây ra sự phát huỳnh quang. Sự phát huỳnh quang chỉ có thể kích thích được bằng những bức xạ mà chính phân tử có thể hấp thụ được. Còn trong hiện tượng khuếch tán thì phân tử không hấp thụ lượng tử ánh sáng, mà chỉ va chạm với lượng tử ánh sáng.

Trong sự khuếch tán thường, lượng tử ánh sáng $h\nu_o$ va chạm với phân tử và bị khuếch tán cũng với tần số ν_o đó. Sự va chạm như vậy gọi là va chạm đàn hồi. Trong sự va chạm đàn hồi, phân tử ở vào trường tác dụng của vectơ điện của ánh sáng, khi đó momen lưỡng cực D bị kích thích và electron bắt buộc phải dao động với tần số của ánh sáng. Momen điện dao động như thế lại phát năng lượng theo mọi hướng, tức là khuếch tán ánh sáng mà không làm thay đổi tần số của nó (khuếch tán thường).

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Trong hiện tượng khuếch tán tổ hợp đã xảy ra sự va chạm không đàn hồi như sau: phân tử ở mức dao động cơ bản nhận một phần năng lượng của photon va chạm với nó để chuyển lên mức dao động cao hơn. Còn photon bị mất một phần năng lượng và khuếch tán với tần số $\nu_o - \nu_v$. Trong trường hợp này sẽ tạo ra dãy vạch Xtốc (vạch âm). Nếu phân tử ở vào trạng thái dao động kích thích mà va chạm với photon có năng lượng $h\nu_o$, nó có thể nhường năng lượng $h\nu_v$ cho photon để trở về trạng thái dao động cơ bản. Còn photon sau khi va chạm như thế sẽ nhận thêm được năng lượng và khuếch tán với tần số $\nu_o + \nu_v$. Các vạch với tần số $\nu_o + \nu_v$ được gọi là các vạch phảm Xtốc. Theo định luật phân bố Bonzơman, số phân tử ở trạng thái dao động $\nu = 1$ ít hơn so với ở trạng thái $\nu = 0$. Vì thế cường độ của các vạch phản Xtốc thấp hơn nhiều so với các vạch Xtốc.

Sự khuếch tán thường cũng như sự khuếch tán tổ hợp đều là những qúa trình có hiệu suất thấp. Cường độ của ánh sáng khuếch tán thường chỉ bằng 10^{-3} ánh sáng tới, còn cường độ của ánh sáng khuếch tán tổ hợp thì chỉ vào cỡ 10^{-6} cường độ ánh sáng tới. Vì thế để nghiên cứu ánh sáng khuếch tán tổ hợp cần có nguồn sáng rất mạnh.

Một số đặc điểm trong phổ khuếch tán tổ hợp

Điểm đặc trưng trong phổ khuếch tán tổ hợp không phải là tần số ν của các vạch khuếch tán mà là sự chuyển dịch của những tần số đó so với tần số ν_o của bức xạ kích thích, nghĩa là giá trị tuyệt đối của hiệu $|\nu - \nu_o| = \nu_r$ (ν_r gọi là tần số Raman). Chính đại lượng ν_r mới đặc trưng cho chất nghiên cứu bởi vì trong đa số trường hợp chúng thường trùng với những tần số dao động riêng (ν_v) của phân tử chất khảo sát và đôi khi cả với tần số quay của phân tử. Điều này là hiển nhiên nếu ta chú ý đến nguồn gốc của sự khuếch tán tổ hợp là do các va chạm không đàn hồi giữa phân tử và photon như đã nêu ở trên. Chính vì vậy trên phổ khuếch tán tổ hợp (thường gọi là phổ Raman) người ta ghi trực tiếp các giá trị ν_r cho các vân phổ.

Cũng giống như trong phương pháp hồng ngoại, tần số Raman thường được biểu thị bằng số sóng và tính theo đơn vị cm^{-1}. Giá trị của tần số Raman chỉ phụ thuộc vào chất khuếch tán mà không phụ thuộc vào giá trị ν_o của bức xạ kích thích. Như thế phổ khuếch tán tổ hợp của một chất sẽ không thay đổi khi được kích thích bằng bất kì một bức xạ ν_o chọn tùy ý. Trong thực tế người ta chọn ν_o ở phần nhìn thấy của quang phổ và sao cho việc nghiên cứu được thuận lợi nhất. Điều này có một ý nghĩa thực tiễn lớn, bởi vì bằng cách đó chỉ cần làm việc ở vùng ánh sáng nhìn thấy mà vẫn thu được những thông tin về sự dao động và quay của phân tử mà lẽ ra chỉ bằng phương pháp phổ hồng ngoại mới có được.

Tuy nhiên, phổ khuếch tán tổ hợp và phổ hồng ngoại có nhiều nét khác biệt. Ví dụ có những tần số xuất hiện ở phổ này mà không xuất hiện ở phổ kia. Sở dĩ như vậy là vì qui tắc chọn lọc trong hai trường hợp khác nhau. Muốn hấp thụ bức xạ hồng

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

ngoại thì dao động của phân tử phải làm thay đổi một cách chu kì momen lưỡng cực của phân tử nghĩa là $d\mu/dr \neq 0$. Đối với sự khuếch tán tổ hợp thì điều này không bắt buộc, chỉ cần sao cho khi dao động năng suất phân cực hóa α của phân tử thay đổi, tức là $d\alpha/dr \neq 0$. Thành ra những phân tử đối xứng như H_2, O_2, Cl_2... không có momen lưỡng cực, không hoạt động trong phổ hồng ngoại nhưng lại cho những vạch trong phổ khuếch tán tổ hợp.

Hệ quả quan trọng nhất của qui tắc chọn lọc trên là: ở phân tử có tâm đối xứng thì những dao động đối xứng sẽ hoạt động trong phổ khuếch tán tổ hợp mà không hoạt động trong phổ hồng ngoại còn những dao động nào không đối xứng qua tâm thì không hoạt động trong phổ Raman mà hoạt động trong phổ hồng ngoại. Hệ quả này có lợi về hai mặt. Một mặt, hai phương pháp phổ trên sẽ bổ sung cho nhau. Chẳng hạn đối với phân tử CO_2, kiểu dao động hóa trị đối xứng (hình 5.3) không thể hiện trên phổ hồng ngoại, nhưng lại xuất hiện trên phổ Raman ở 1345 cm^{-1}, hoặc dao động hóa trị của liên kết C=C trong các olefin hoàn toàn đối xứng như etilen... cũng chỉ thể hiện trên phổ Raman mà không thấy được trên phổ hồng ngoại. Mặt khác nếu thấy cùng một vân hấp thụ vừa xuất hiện trên phổ Raman vừa xuất hiện trên phổ hồng ngoại thì có thể khẳng định rằng phân tử chất nghiên cứu không có tâm đối xứng.

Những sự phân tích trên đây cho ta thấy là, tuy phương pháp phổ hồng ngoại cung cấp cho các nhà hóa học nhiều thông tin hơn, nhưng phương pháp phổ khuếch tán tổ hợp đã bổ sung cho phương pháp phổ hồng ngoại những gì mà nó không làm được. Đặc biệt là phổ khuếch tán tổ hợp dễ dàng ghi được những vân phổ ở vùng dưới 500 cm^{-1} (ứng với các dao động hoá trị kim loại - phối tử) mà các máy phổ IR thông thường không ghi được. Việc phối hợp những số liệu của hai phương pháp giúp cho việc qui kết các vân phổ được chính xác và giúp ích rất nhiều trong việc lựa chọn công thức đúng trong một số các công thức giả thiết. Hiện nay phương pháp phổ khuếch tán tổ hợp đã có những phát triển mới, đó là việc đưa vào bộ phận phân tích sự phân cực của ánh sáng khuếch tán mà kết quả quan trọng là cho phép xác định vân phổ nào ứng với dao động đối xứng và không đối xứng. Ngoài ra, việc sử dụng nguồn sáng laser còn tạo ra một kĩ thuật mới là phương pháp khuếch tán tổ hợp cộng hưởng rất có ích khi nghiên cứu các phân tử phức tạp.

5.2. GHI VÀ BIỂU DIỄN PHỔ HỒNG NGOẠI

5.2.1. Ghi phổ hồng ngoại

Đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ hấp thụ bức xạ hồng ngoại của một chất vào số sóng hoặc bước sóng chính là phổ hấp thụ hồng ngoại, thường gọi đơn giản là phổ hồng ngoại, viết tắt theo tiếng Anh là phổ IR (Infrared Radiation).

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Sơ đồ máy ghi phổ hồng ngoại 2 chùm tia cũng tương tự như sơ đồ máy ghi phổ tử ngoại – khả kiến ở hình 4.4. Nhưng điểm khác biệt cơ bản là dùng nguồn phát bức xạ hồng ngoại và các vật liệu không hấp thụ hồng ngoại ở những chỗ cần cho tia hồng ngoại đi qua. Các vật liệu đó làm từ các tinh thể muối không hấp thụ ở vùng hồng ngoại như NaCl, KBr, AgCl, CaF_2...

Các máy phổ hồng ngoại thế hệ mới được chế tạo theo kiểu biến đổi Furie (Fourier) (Fourier Transformation Infrared Spectrophotometer = FTIR - spectrophotometer).

Ở máy đo hồng ngoại biến đổi Furie (hình 5.6) người ta không dùng bộ tạo đơn sắc mà dùng bộ tạo giao thoa (giao thoa kế) gồm từ một gương cố định, gương di động và bộ phân chia chùm sáng. Bức xạ hồng ngoại sau khi ra khỏi giao thoa kế sẽ đi qua mẫu rồi đến detector. Detector ghi nhận sự biến đổi cường độ của bức xạ theo quãng đường d mà gương di động thực hiện được rồi chuyển thành tín hiệu điện. Khi đó ta thu được tín hiệu dưới dạng hàm của điện thế V theo quãng đường, V = f(d). Computer sẽ thực hiện phép biến đổi Fourier để chuyển hàm V = f(d) thành hàm của cường độ bức xạ *I* theo nghịch đảo của quãng đường d (tức d^{-1}).

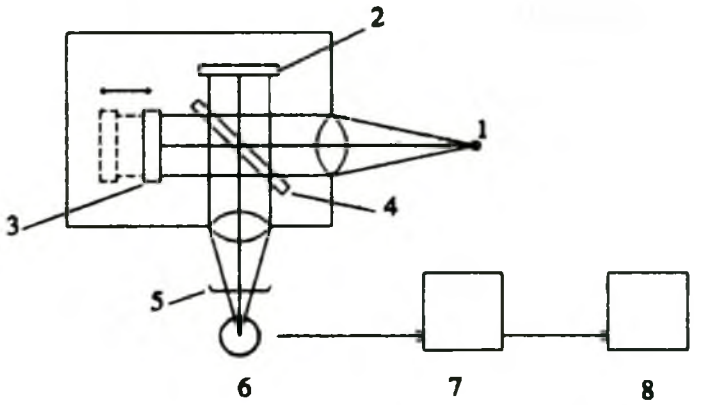
$$V = f(d) \xrightarrow[(FT)]{\text{Biến đổi Fourier}} V = f(d^{-1})$$

Vì d^{-1} chính là số sóng $\bar{\nu}$, do đó thực chất ta đã thu được hàm sự phụ thuộc của cường độ bức xạ vào số sóng. Bộ phận tự ghi sẽ cho ra phổ có dạng giống như các phổ thu được từ máy phổ thế hệ cũ.

Máy phổ hồng ngoại biến đổi Fourier có ưu điểm hơn hẳn máy phổ hồng ngoại thường. Việc dùng giao thoa kế cho phép làm khe sáng rộng hơn do đó lượng ánh sáng thu được trên giao thoa kế sẽ lớn hơn nhiều so với trên bộ tạo đơn sắc ở máy phổ thế hệ cũ. Nhờ nguyên lí hoạt động mới, máy phổ hồng ngoại biến đổi Fourier làm giảm được nhiễu, làm tăng tín hiệu. Do sử dụng computer nên việc đo phổ được tự động hóa ở mức độ cao, ngoài ra phổ còn có thể được lưu trữ và đối chiếu với phổ của các chất có trong "thư viện" của máy.

Máy phổ hồng ngoại có thể đo được các mẫu ở thể khí, lỏng, rắn nhưng thông thường nhất là mẫu được chuẩn bị ở dạng rắn và dạng lỏng. Chất lỏng được đo ở dạng màng lỏng hoặc pha trong dung môi như $CHCl_3$, CCl_4... Lượng mẫu chỉ cần từ 5 ÷ 10 mg là đủ. Có 3 cách đo mẫu ở thể rắn. Đơn giản nhất là nghiền nhỏ một vài mg chất nghiên cứu với một vài giọt parafin lỏng (nujol) sau đó ép vữa thu được giữa 2 tấm NaCl. Nujol có tác dụng làm giảm sự tán xạ ánh sáng do những hạt rắn gây ra. Trên phổ sẽ có những vân hấp thụ mạnh của parafin ở 2850 - 2950 và 1350 - 1450 cm^{-1}. Vì thế để khảo sát sự hấp thụ của các nhóm CH thì thay cho parafin lỏng người ta dùng hexaclo butadien.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 5.6. Sơ đồ nguyên lí máy phổ hồng ngoại biến đổi Fourier:
1- nguồn sáng; 2- gương cố định; 3- gương di động; 4- bộ phận chia chùm sáng; 5- mẫu; 6- detector; 7- computer; 8- ghi phổ.

Một phương pháp thuận lợi khác thường được sử dụng là ép viên với KBr như sau: nghiền nhỏ chất nghiên cứu với một lượng KBr lớn gấp từ 10 - 100 lần rồi nén hỗn hợp trong máy nén thành những viên dẹt. Viên thu được hầu như trong suốt và các chất trộn trong đó được phân tán thật đồng đều. Có một điều bất lợi là KBr có tính hút ẩm, do đó trên phổ thường có vân hấp thụ của nước ẩm ở 3450 cm^{-1}. Dùng KBr cũng cần lưu ý tới khả năng xảy ra phản ứng trao đổi cation hoặc anion trong trường hợp các chất nghiên cứu là muối hoặc các phức chất vô cơ.

Ngoài ra người ta còn đo phổ các chất rắn ở dạng màng mỏng. Thường màng mỏng được chuẩn bị bằng cách làm nóng chảy chất nghiên cứu hoặc làm bay hơi dung môi từ dung dịch chất nghiên cứu (đối với những chất tạo được màng).

Do tương tác giữa các phân tử, nên phổ của cùng một chất đo trong các môi trường khác nhau sẽ có những nét khác nhau. Vì vậy để so sánh các chất hoặc để nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố cấu trúc phân tử tới sự thay đổi tần số đặc trưng, rút ra những nhận định về cấu trúc, người ta cần phải chú ý tới môi trường ghi phổ.

5.2.2. Biểu diễn phổ hồng ngoại

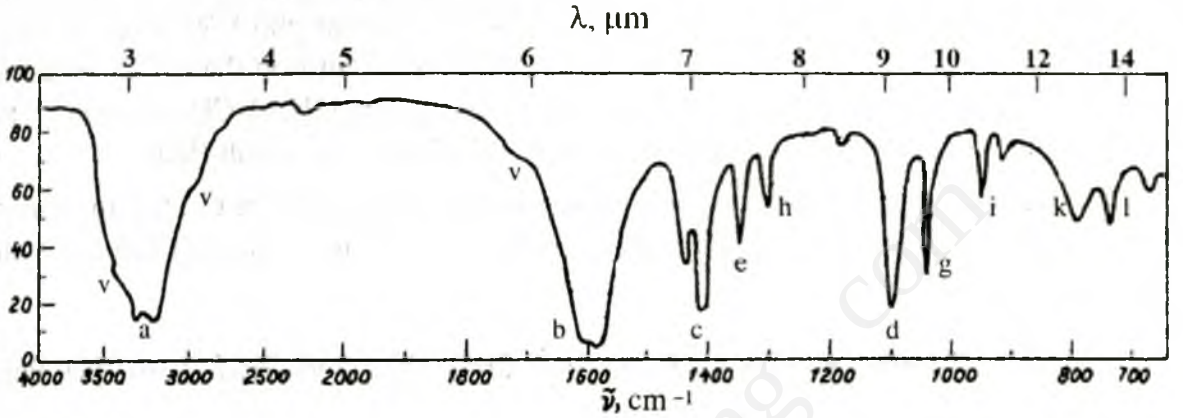
Ở phổ hồng ngoại, trục nằm ngang biểu diễn số sóng (tính ra cm^{-1}) đôi khi dùng bước sóng (tính ra μm, 1 μm = 10^{-6} m), trục thẳng đứng biểu diễn cường độ hấp thụ. Ở hình 5.7, trục nằm ngang phía trên biểu diễn bước sóng λ tính ra μm, trục nằm ngang phía dưới biểu diễn số sóng. Bước sóng và số sóng (tính ra cm^{-1}) liên hệ với nhau bởi biểu thức $\overline{\nu} = 1/\lambda$ (λ tính ra cm). Trục thẳng đứng thì biểu diễn phần trăm truyền qua. Để tránh phải dùng những con số lớn chỉ tần số, trong phương pháp phổ IR người ta dùng số sóng (cm^{-1}) nhưng theo thói quen vẫn gọi là "tần số", chúng tỉ lệ thuận với nhau.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

% truyền qua là tỉ số phần trăm của cường độ bức xạ sau khi truyền qua lớp chất hấp thụ (I) so với cường độ bức xạ trước lúc đi qua lớp chất hấp thụ (I_o):

$$\% \text{ truyền qua} = \frac{I}{I_o} \cdot 100 \qquad (6.5)$$

Đối với một bức xạ đã cho, chất được gọi là hấp thụ mạnh (cường độ hấp thụ lớn) khi % truyền qua có giá trị nhỏ.



Hình 5.7. Phổ hấp thụ hồng ngoại của $[Ni(H_2NCH_2COO)_2].2H_2O$.

Cũng có loại máy phổ hồng ngoại ghi phổ dưới dạng sự phụ thuộc của độ hấp thụ (A, biểu thức 4.4 mục 4.1.2) vào số sóng. Khi đó, giống như đối với phổ UV–Vis, với một bức xạ đã cho, chất được gọi là hấp thụ mạnh khi độ hấp thụ có giá trị lớn.

Sự hấp thụ hồng ngoại của một chất thường tập trung vào những vùng hẹp tạo ra các vân hấp thụ, thí dụ: trên hình 5.7 có rất nhiều vân hấp thụ như vân a, b, c, d, e, g, h...

Cũng giống như đối với vân phổ UV–Vis, vân phổ hồng ngoại có ba đặc trưng liên quan tới cấu trúc phân tử cần được mô tả là:

Vị trí của vân phổ được chỉ bởi bước sóng hoặc số sóng của đỉnh phổ (mũi cực đại của vân phổ). Ngày nay, người ta thường dùng số sóng (tính ra cm^{-1}), vì số sóng và tần số tỉ lệ thuận với nhau, nên theo thói quen người ta vẫn gọi chung là tần số. Thí dụ: ở hình 5.7 vân *a* có 2 đỉnh phổ ở ~3300 và 3200 cm^{-1}, vân *b* có đỉnh phổ ở ~1590 cm^{-1}, vân *c* có đỉnh phổ ở ~1410 cm^{-1}.

Cường độ của vân phổ: ở vùng hồng ngoại, định luật hấp thụ (biểu thức 4.4) không được tuân thủ nghiêm ngặt như ở vùng tử ngoại – khả kiến, giá trị độ hấp thụ thường khó lặp lại với các máy phổ khác nhau. Vì vậy, rất ít khi người ta tính được chuẩn giá trị ε (hệ số hấp thụ mol) để đặc trưng cho cường độ vân phổ. Cường độ vân phổ hồng ngoại thường được đánh giá theo diện tích của vân phổ: vân phổ càng rộng và càng cao thì có cường độ càng lớn. Đối với những vân phổ có chiều rộng gần như nhau thì vân nào cao hơn vân đó mạnh hơn. Với mục đích phân tích cấu trúc người ta chỉ đánh giá cường độ vân phổ một cách tương đối theo ba mức độ: mạnh (m), trung

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

bình (tb) và yếu (y), vì thế những vân phổ có độ truyền qua (% truyền qua) nhỏ (độ hấp thụ lớn) là những vân mạnh và ngược lại. Thí dụ, ở hình 5.7, các vân *a, b, c, d* là những vân mạnh, các vân *e, g* là trung bình, các vân *h, i, l* là vân yếu, vân *k* tuy không cao nhưng lại rộng nên không thể xem là vân yếu.

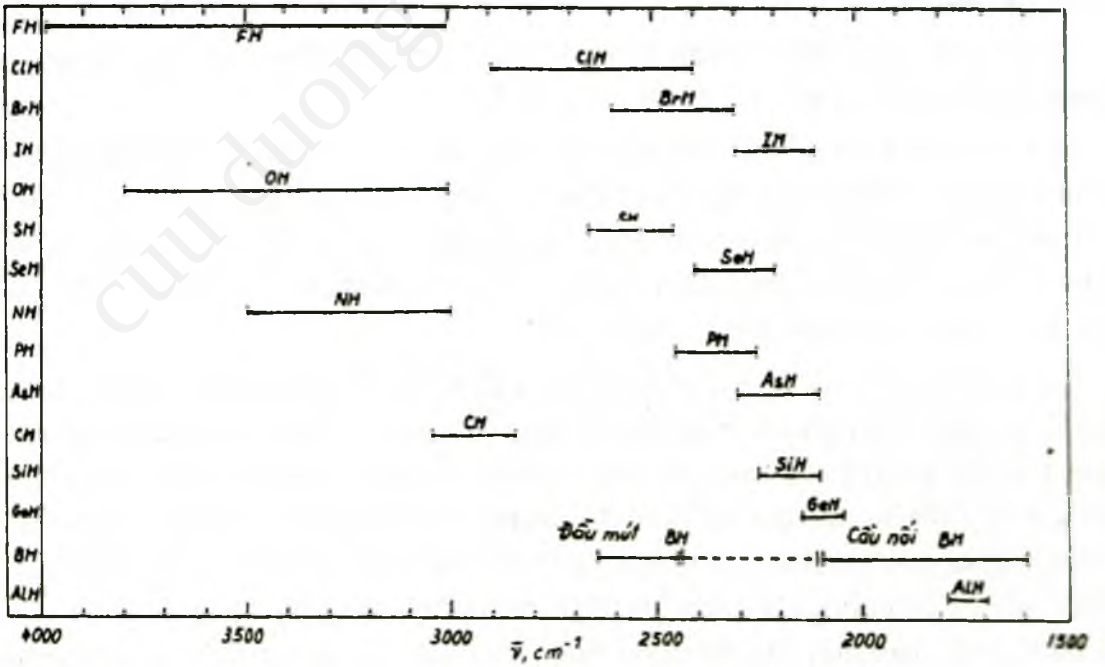
Hình dáng vân phổ: Như đã thấy trên hình 5.7, các vân phổ có hình dạng rất khác nhau mà nếu chỉ dùng đỉnh phổ thì không nói hết được. Để mô tả vân phổ hồng ngoại, người ta cần chỉ rõ đó là vân phổ rộng (tù) hay hẹp (mảnh), chỉ có một đỉnh hay có nhiều đỉnh phổ, hoặc *vai phổ* (giống như đối với vân phổ UV–Vis). Thí dụ: vân *a* là vân rộng, có 2 đỉnh phổ (là do 2 vân phổ cạnh nhau hợp thành) và có 2 vai phổ ở 3450 và 2850 cm^{-1} (là do dao động hoá trị của nhóm OH và CH gây nên); vân *b* là vân rộng và có một vai phổ; các vân *e, g, h, i* là những vân mảnh (hẹp).

Ba đặc trưng của vân hấp thụ hồng ngoại thường được ghi vắn tắt, thí dụ, vân *a*: 3300 và 3200 cm^{-1}, m, rộng, có 2 vai phổ ở 3450 và 2850 cm^{-1}; vân *b*: 1590 cm^{-1}, m, rộng, vai phổ ở ~1700 cm^{-1}.

5.3. HẤP THỤ HỒNG NGOẠI CỦA CÁC HỢP CHẤT VÔ CƠ VÀ PHỨC CHẤT [91, 96]

5.3.1. Biểu đồ tương quan

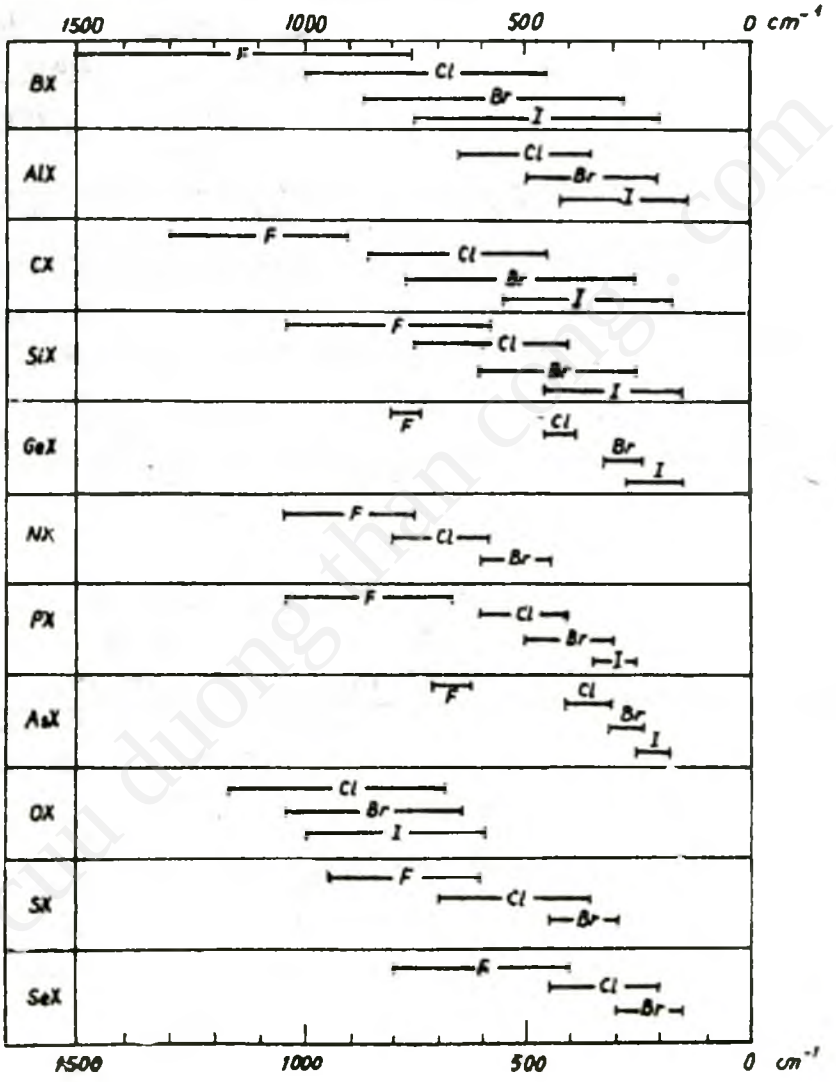
Tần số dao động nhóm của các hợp chất vô cơ và phức chất đơn giản được dẫn ra ở các hình 5.8 - 5.12. Dao động của nhóm M–X (M là kim loại, X là các phi kim khác như O, N, S, halogen...) thường thể hiện ở vùng tần số thấp (dưới 600 cm^{-1}, có khi tới 100 cm^{-1}). Vì thế khi nghiên cứu các hợp chất vô cơ, nếu máy phổ IR không đo được vùng tần số thấp đó thì nên bổ sung bởi phổ Raman.



Hình 5.8. Tần số dao động hoá trị của các nhóm chứa hiđro.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Ở các hình 5.8 - 5.12 cũng như trong phương pháp phổ hồng ngoại, người ta thường sử dụng 2 hệ thống kí hiệu. Ở hệ thống thứ nhất, để liệt kê các giá trị tần số của các vân hấp thụ người ta dùng kí hiệu ν_1, ν_2, ν_3... Dao động đối xứng có tần số cao nhất được ghi là ν_1, dao động đối xứng có tần số tiếp theo được kí hiệu là ν_2... Khi hết các dao động đối xứng thì chuyển sang các dao động không đối xứng và cũng đánh số theo thứ tự giảm dần tần số. Ví dụ đối với phân tử CO_2 (hình 5.3 mục 5.1.2) dao động hóa trị đối xứng thể hiện ở 1345 cm^{-1} (trên phổ Raman) được kí hiệu là ν_1, dao động biến dạng (đối xứng và suy biến) được kí hiệu là ν_2 (ν_2 = 667 cm^{-1}), còn dao động hóa trị không đối xứng được ghi là ν_3 (ν_3 = 2349 cm^{-1}).

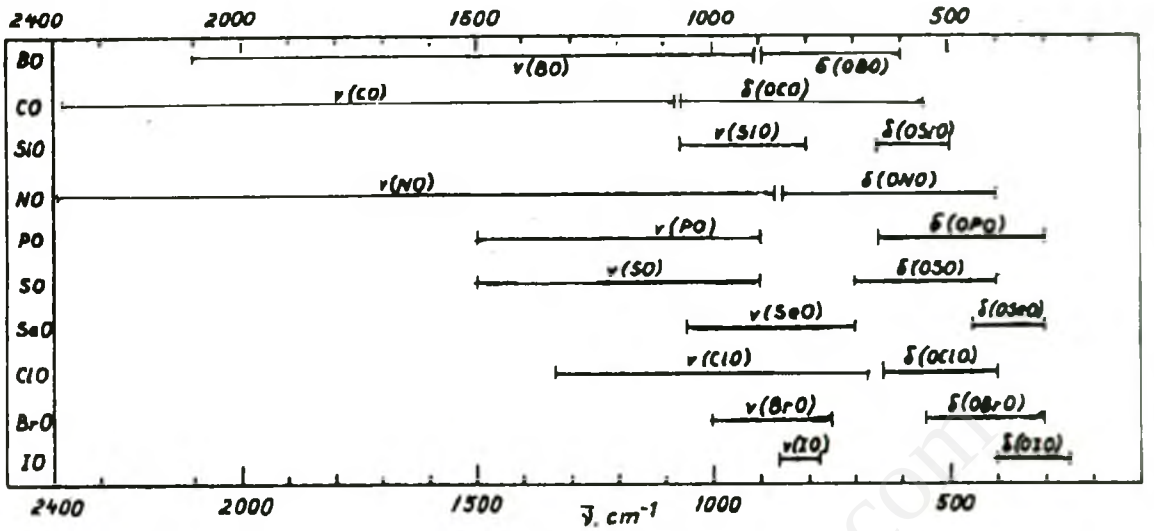


Hình 5.9. Tần số dao động hóa trị của các nhóm chứa halogen.

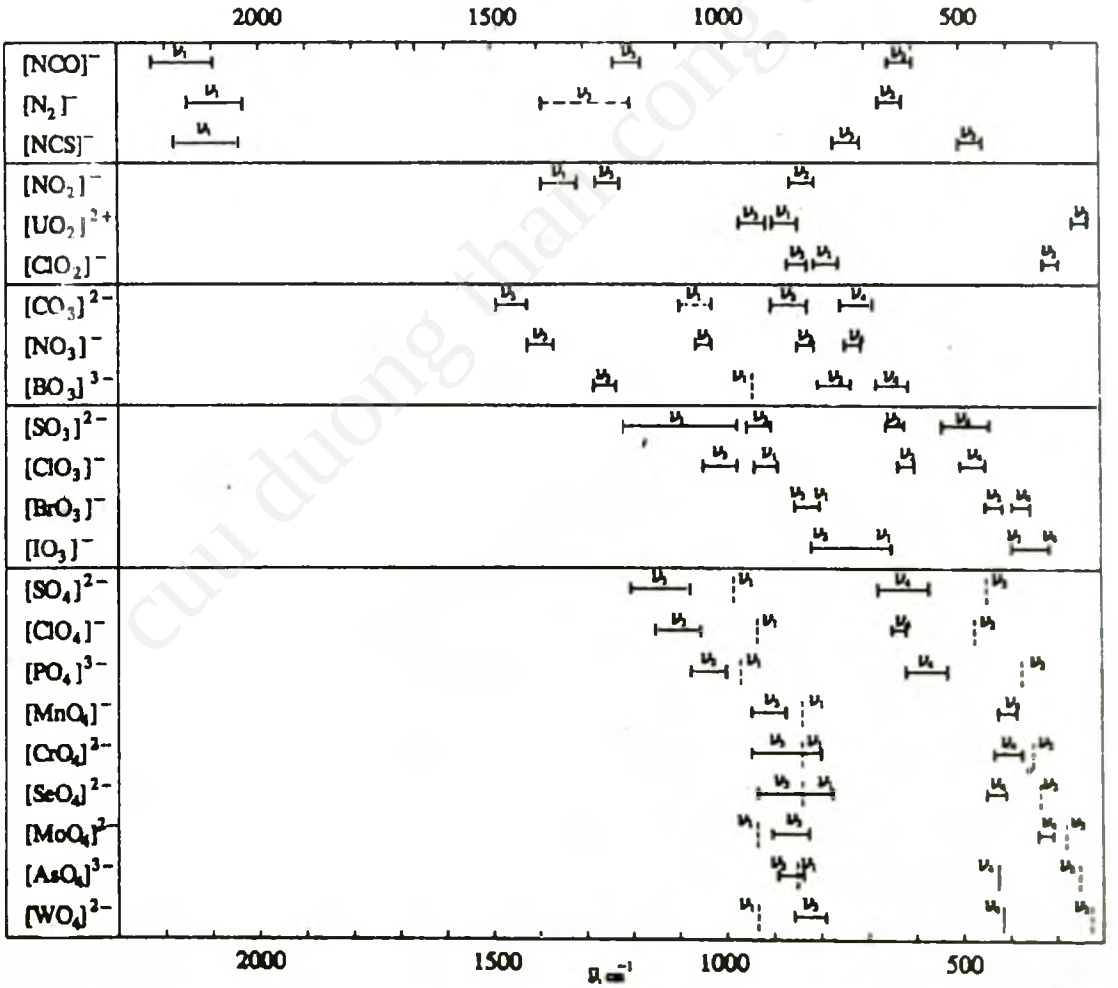
Hệ thống kí hiệu thứ hai chỉ rõ vân hấp thụ là do dao động cơ bản nào gây nên. Ở hệ thống này, dao động hóa trị đối xứng được kí hiệu là ν_s, dao động hóa trị không đối xứng được kí hiệu là ν_{as}, dao động biến dạng là δ, dao động biến dạng đối xứng là δ_s, biến dạng suy biến là δ_d. Dao động biến dạng ngoài mặt phẳng được kí hiệu là γ

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

hoặc π. Dao động con lắc được kí hiệu là ρ_r (hoặc ρ), dao động quạt - ρ_ω (hoặc đơn giản là ω), dao động xoắn kí hiệu là ρ_τ (hoặc đơn giản là τ).

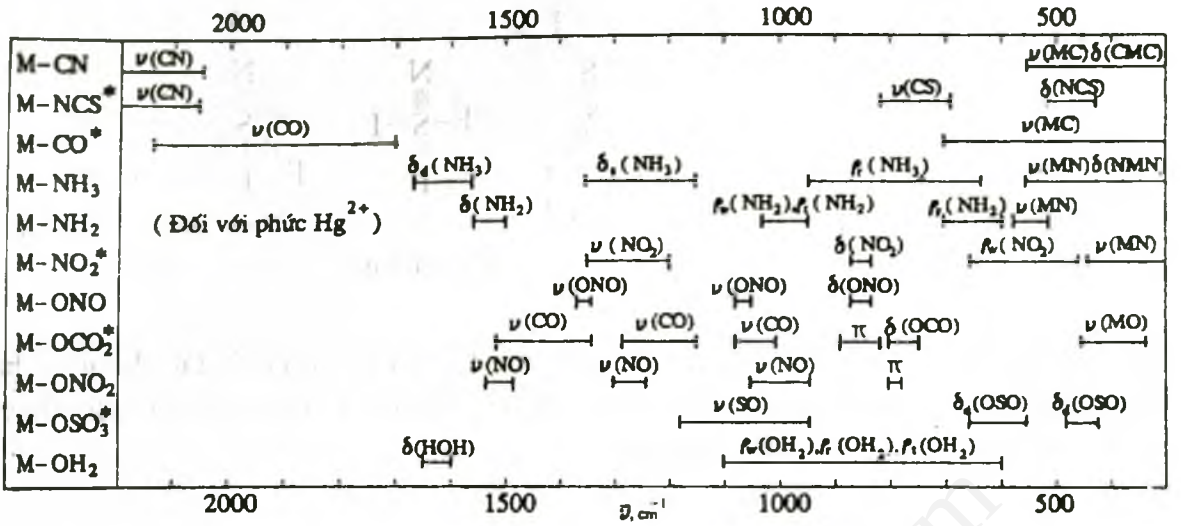


Hình 5.10. Tần số dao động hóa trị và biến dạng của các nhóm chứa oxi.



Hình 5.11. Tần số dao động hóa trị và biến dạng của các ion vô cơ.

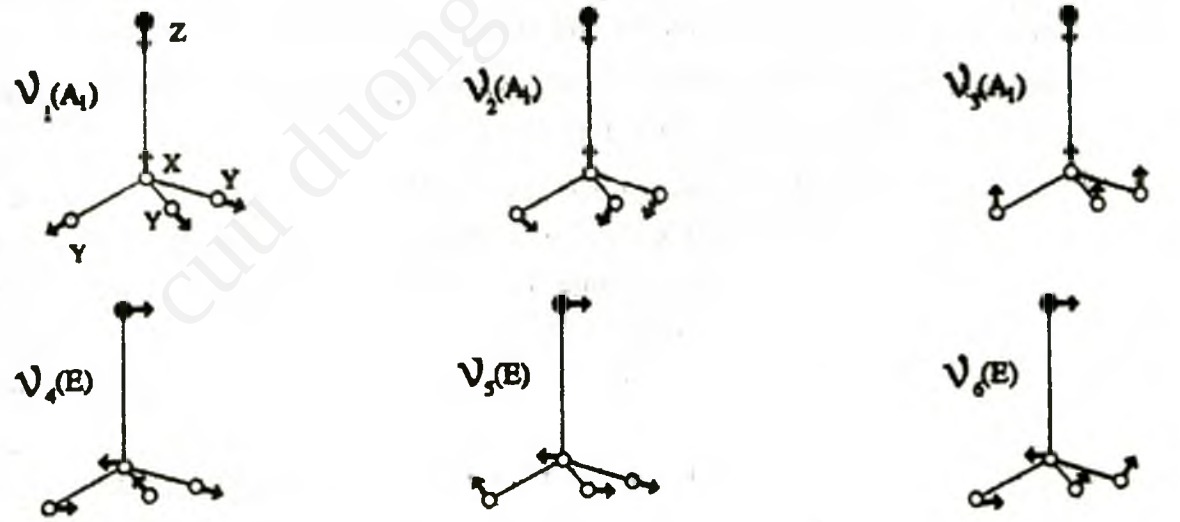
CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 5.12. Tần số đặc trưng của một số phức chất với phối tử đơn giản.
(Đối với phức chất có dấu *, chỉ ra khoảng tần số của phức chất
chứa phối tử dung lượng phối tử hai hoặc cầu nối).

5.3.2. Phổ dao động và cấu trúc hợp chất vô cơ

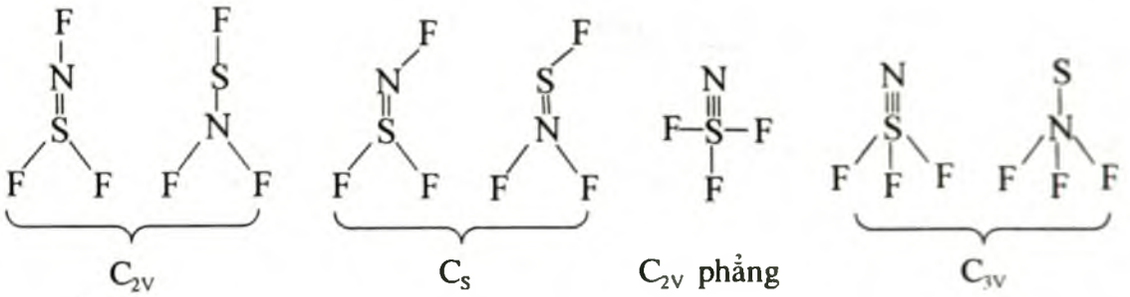
Đối với các phân tử không qúa phức tạp, dựa vào lí thuyết về sự đối xứng và các bảng đặc biểu người ta có thể xác định được các dao động cơ bản của phân tử. Chẳng hạn phân tử ZXY_3 nếu thuộc nhóm điểm C_{3v} sẽ có 6 dao động cơ bản như chỉ ra ở hình 5.13.



Hình 5.13. Các dao động cơ bản ở phân tử ZXY_3 nhóm điểm C_{3v}.

Một hợp chất với công thức thực nghiệm NSF_3 có thể có một số cấu trúc khác nhau ứng với những nhóm điểm khác nhau:

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Kết quả tính toán cho thấy ở các cấu trúc C_{2v} và C_s sẽ có 9 dao động cơ bản hoạt động trên phổ hồng ngoại, còn ở cấu trúc C_{3v} chỉ có 6. Thực nghiệm cho thấy ở phổ IR của NSF_3 có các vân hấp thụ sau:

Kí hiệu:	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
Tần số (cm^{-1}):	1515	775	521	811	429	342

Điều đó chứng tỏ phân tử thuộc nhóm C_{3v}. Việc lựa chọn giữa 2 cấu trúc NSF_3 và SNF_3 dựa vào những phân tích sau đây. Tần số dao động hóa trị $\nu_{F\text{-}N}$ trong NF_3 là 1031 cm^{-1} do đó vân ν = 1515 cm^{-1} nên qui cho dao động của nhóm SN. Theo công thức 5.2, một cách gần đúng, chấp nhận giá trị hằng số lực $k_{C\equiv C}$ thay cho giá trị $k_{N\equiv S}$, ta thấy tần số 1515 cm^{-1} phù hợp với nhóm N≡S hơn là N–S. Phổ vi sóng cho thấy hợp chất có momen quán tính nhỏ, tức là nguyên tử S phải nằm ở gần tâm của khối điểm. Như vậy các kết quả thực nghiệm cho thấy hợp chất có cấu trúc $N{\equiv}SF_3$.

Tương tự như cách làm trên đây, người ta đã xác định được rằng phân tử ClO_3F có đối xứng C_{3v} tức là có cấu trúc $FClO_3$ chứ không phải $FOClO_2$.

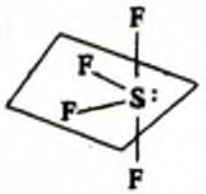
Ở phổ hồng ngoại và phổ Raman của N_2O_4 không có một vân hấp thụ chung nào, điều đó chứng tỏ nó phải có 1 tâm đối xứng (xem mục 5.2.3).

Việc phân tích phổ IR và phổ Raman của $B_2(OCH_3)_4$ cho thấy cả 2 nguyên tử bo và 4 nguyên tử oxi đều nằm trên cùng 1 mặt phẳng. Các vân hấp thụ B–B và B–O trên phổ IR và phổ Raman đều không trùng nhau (chứng tỏ 6 nguyên tử này có tâm đối xứng). Các vân dao động của nhóm CH_3 và –O–C đều tương tự với tần số của chúng ở hợp chất $B(OCH_3)_3$. Số vân hấp thụ cơ bản quan sát thấy phù hợp với cấu trúc C_{2h} hơn là cấu trúc D_{2d}.

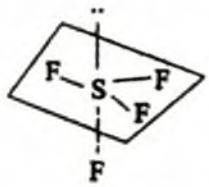
Việc dựa vào phổ dao động để xác định cấu trúc các hợp chất gặp phải một hạn chế là số các vân phổ phát hiện được trên phổ thực thường ít hơn so với tính toán dựa vào sự đối xứng. Nguyên nhân là do nhiều vân phổ có cường độ qúa nhỏ nên không thể thấy được. Ví dụ như đối với phân tử SF_4 có thể có 3 cấu trúc với số các dao động hoạt động trong phổ IR và phổ Raman tính được như sau:

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

T_d



C_{2v}



C_{3v}

	T_d	C_{2v}	C_{3v}
Số dao động hoạt động trong phổ IR:	4	9	6
Số dao động hoạt động trong phổ Raman:	4	9	6

Ở phổ thực của SF_4 có 5 vân hấp thụ hồng ngoại và 5 vân khuếch tán tổ hợp. Điều đó đã ngoại trừ được cấu trúc T_d, nhưng việc chứng tỏ rằng hợp chất có cấu trúc C_{2v} thì ngoài việc phân tích tỉ mỉ phổ dao động, còn cần sự phối hợp với các phương pháp vật lí khác, ví dụ phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân chẳng hạn.

Phổ hồng ngoại là một phương pháp hữu hiệu để phát hiện nước trong các muối vô cơ. Các phân tử nước đó có thể là nước kết tinh hoặc nước phối trí. Giữa hai loại đó không có một giới hạn nghiêm ngặt. Nước kết tinh là loại nước liên kết trong mạng lưới tinh thể bởi liên kết hiđro yếu với anion hoặc bởi liên kết phối trí yếu với ion kim loại, hoặc bởi cả hai. Còn nước phối trí thì ở hẳn trong cầu phối trí thứ nhất của kim loại nên liên kết mạnh hơn với ion kim loại.

Nói chung nước kết tinh hấp thụ ở vùng 3550 - 3200 cm^{-1} (dao động hóa trị đối xứng và không đối xứng của liên kết OH) và ở vùng 1630 - 1600 cm^{-1} (dao động biến dạng của HOH). Nếu đo phổ với độ phân giải cao thì có thể thấy được cấu tạo tinh vi của những vân hấp thụ đó. Ví dụ ở phổ của $CaSO_4.2H_2O$ người ta thấy có 8 đỉnh hấp thụ ở vùng 3500 - 3400 cm^{-1}. Nước kết tinh cũng hấp thụ cả ở vùng tần số thấp (600 - 300 cm^{-1}). Đó là dao động xoắn của phân tử nước gây nên.

Để nghiên cứu phổ hồng ngoại của nước phối trí, cũng giống như đối với các phối tử NH_3, NO_2... người ta dùng mô hình đơn giản 1 : 1, nghĩa là 1 ion kim loại : 1 phối tử. Như vậy, đối với $M–OH_2$ ngoài 3 dao động cơ bản của phân tử nước tự do sẽ còn xuất hiện những dao động cơ bản khác: đó là dao động quạt, dao động xoắn, dao động con lắc (hình 5.4), dao động hóa trị của liên kết M–O. Theo tính toán thì dao động quạt, dao động con lắc và dao động hóa trị M–O thể hiện tương ứng ở 900, 770, 670 cm^{-1}. Tuy nhiên những tần số đó rất nhạy cảm với độ bền của liên kết phối trí và liên kết hiđro trong tinh thể, vì vậy việc qui kết phải hết sức thận trọng.

5.4. HẤP THỤ HỒNG NGOẠI CỦA CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ [92, 93, 94]

Ngày nay phức chất chứa các phối tử hữu cơ và các phức cơ kim được nghiên cứu rất rộng rãi. Để phân tích phổ hồng ngoại của chúng nhất thiết phải nắm vững

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

hấp thụ hồng ngoại của các loại hợp chất hữu cơ thông thường như trình bày ở phần dưới đây.

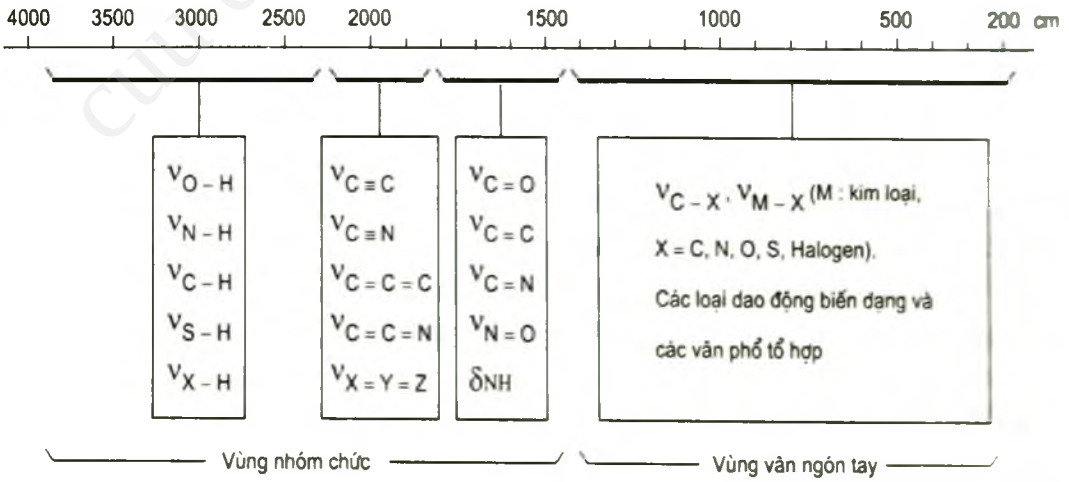
5.4.1. Tần số đặc trưng nhóm

Theo quan niệm dao động nhóm, những nhóm nguyên tử giống nhau trong các phân tử có cấu tạo khác nhau sẽ có những dao động định vị thể hiện ở những khoảng tần số giống nhau. Những tần số ứng với các dao động nhóm rất có ích trong việc nhận ra các nhóm nguyên tử trong phân tử, vì vậy được gọi là *tần số đặc trưng nhóm*. Bảng 5.1 dẫn ra tần số đặc trưng nhóm của một số nhóm nguyên tử, ở đó cường độ vân phổ được viết tắt như sau: m (mạnh), tb (trung bình), y (yếu), bđ (biến đổi). Ở các bảng tiếp sau sẽ nói chi tiết hơn về hấp thụ của các nhóm nguyên tử ở các loại hợp chất khác nhau.

Bảng 5.1. Tần số dao động hoá trị của các nhóm nguyên tử thường gặp, cm^{-1}

Nhóm	$\bar{\nu}$	Nhóm	$\bar{\nu}$	Nhóm	$\bar{\nu}$	Nhóm	$\bar{\nu}$
O–H	3650 - 200, bđ	C≡C	~2200, y	C=O	1850–1650, m	C–C	< 1400, bđ (biến đổi)
N–H	3500 - 2900, tb	C≡N	~2200, y	C=C	~ 1650, tb– y	C–N	
C–H	3300 - 2700, bđ	C=C=C	~ 1950	C=N	~ 1650, bđ	C–O	
S–H	~ 2550, tb–y	N=C=O	~ 2250	N=N	~ 1550, bđ	C–M	800 – 300
P–H	~ 2400, tb	X=Y=Z	~ 2100	N=O	1450–650, bđ	M–Hal	600 – 200
Hal–H	2100 - 4000, bđ			C=S	1450–1550, bđ		

Ở bảng 5.1 mới ghi chỉ tần số dao động hoá trị của các nhóm, dao động biến dạng của chúng thể hiện ở vùng tần số thấp hơn so với dao động hoá trị. Hình 5.14 cho thấy sự phân bố tương đối các vân hấp thụ ứng với dao động hoá trị và các dao động biến dạng của một số nhóm nguyên tử trong vùng phổ hồng ngoại thường được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc phân tử (200 – 4000 cm^{-1}).



Hình 5.14. Sơ đồ phân bố các vân hấp thụ của các nhóm nguyên tử thường gặp.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Vùng phổ từ 1500 đến 4000 cm^{-1} chứa các vân hấp thụ của hầu hết các nhóm chức như OH, NH, C=O, C=C, C=N... nên được gọi là *vùng nhóm chức*. Vùng phổ dưới 1500 cm^{-1} phức tạp hơn và thường dùng để nhận dạng toàn phân tử hơn là xác định các nhóm chức của nó. Vì thế, vùng này được gọi là *vùng "vân ngón tay"*.

5.4.2. Tần số hấp thụ của các liên kết đơn với hiđro

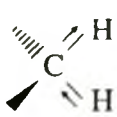
Ở mục này sẽ trình bày chi tiết tần số hấp thụ của các liên kết đơn với hiđro, tức các liên kết X–H trong đó X là C, O, N... Để thuận tiện cho độc giả khi sử dụng, các số liệu được đưa ra dưới dạng bảng kèm theo những ghi chú cần thiết. Các tần số ghi trong các bảng dưới đây đều tính ra cm^{-1}, còn cường độ thì viết tắt như sau: m (mạnh), tb (trung bình), y (yếu) và bđ (biến đổi).

Bảng 5.2. Nhóm CH no

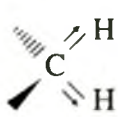
Nhóm	Tần số	Kí hiệu	Ghi chú
$-CH_3$ $>CH_2$	2960 – 2850 (m)	ν_{CH}	Thường hai hoặc ba vân
$-CH$	2890 – 2880 (y)	ν_{CH}	
CH vòng 3 cạnh $-CH_2$ - Halogen	~ 3050 (y)	ν_{CH}	Trùng với vùng CH anken
$-CO-CH_3$	3100 – 2900 (y)	ν_{CH}	Thường rất yếu
$-CHO$	2900 – 2700 (y)	ν_{CH}	Thường 2 vân, một ở ~ 2720 cm^{-1}
$-OCH_3$	2850 – 2810 (tb)	ν_{CH}	Aryl ete ở tần số cao
$-O-CH_2-O-$	2790 – 2700 (tb)	ν_{CH}	Ankyl ete ở tần số thấp
$N-CH_3$ $N-CH_2$	2820 – 2780 (tb)	ν_{CH}	
$-CH_3$ $>CH_2$	1470 – 1430 (tb)	δ_{CH}	Dao động biến dạng
$-CH_3$	1390 – 1370 (tb)	δ_{CH_3}	Dao động biến dạng đối xứng
$>C(CH_3)_2$	~ 1380 (tb)		
$-C(CH_3)_3$	1395 – 1385 (tb) 1365 (m)		
$-O-CO-CH_3$	1385 – 1365 (m)		
$-CO-CH_3$	1360 – 1355 (m)	δ_{CH_3}	Cường độ mạnh thống trị vùng phổ này
$>CH_2$	~ 720 (y)	ρ_{CH_2}	

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

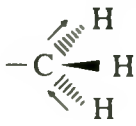
Dao động hoá trị ở nhóm CH_2 và CH_3 có thể là đối xứng hoặc không đối xứng:



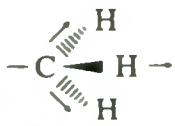
$\nu_{CH}^{kđx}$ ~ 2925



$\nu_{CH}^{đx}$ ~ 2850

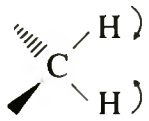


$\nu_{CH}^{kđx}$ ~ 2960

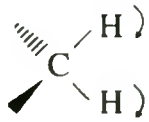


$\nu_{CH}^{đx}$ ~ 2870 (cm^{-1})

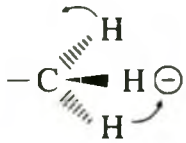
Dao động biến dạng của các nhóm CH_2, CH_3 có nhiều kiểu: biến dạng phẳng, biến dạng không phẳng, biến dạng kiểu con lắc, kiểu quạt, kiểu xoắn... đáng chú ý hơn cả là các tần số sau:



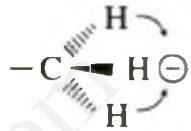
δ_{CH_2} "lưỡi kéo" ~ 1465



ρ_{CH_2} "con lắc" ~ 720



$\delta_{CH}^{kđx}$ ~ 1460



$\delta_{CH}^{đx}$ ~ 1380 (cm^{-1})

Liên kết C–C hấp thụ ở vùng vân ngón tay, thường yếu và tần số thay đổi do ảnh hưởng của tương tác dao động nên không có giá trị thực tế.

Bảng 5.3. Nhóm C–H không no và C–H thơm

Nhóm	Tần số	Kí hiệu	Ghi chú
–C≡C–H	~ 3300 (m)	$\nu_{\equiv CH}$	
$>C=CH_2$	3095 – 3075 (tb)	$\nu_{=CH_2}$	Đôi khi bị che phủ bởi vân ν_{CH} no
$>C=CH–$	3040 – 3010 (tb)	$\nu_{=CH}$	
Aryl–H	3040 – 3010 (y)	$\nu_{CH\ thơm}$	Thường hay bị che phủ
trans-RCH=CHR	970 – 960 (m)	γ_{CH}	Dao động biến dạng không phẳng. Khi liên hợp với C = O ở 990 cm^{-1}
cis-RHC=CHR	730 – 675 (tb)	γ_{CH}	
$R–HC=CH_2$	995 – 985 (m) và 940 – 900 (m)	γ_{CH}	
$R_2C=CHR$	840 – 790 (tb)	γ_{CH}	
Aryl–H	900 – 700 (bđ)	γ_{CH}	Dao động biến dạng không phẳng

Nhóm CH không no và CH thơm có thể được phân biệt với CH no bởi vì chúng thường hấp thụ ở tần số trên 3000 cm^{-1}, còn CH no – dưới 3000 cm^{-1}. Tuy nhiên, do cường độ nhỏ hơn nên hay bị che phủ bởi vân CH no, hoặc các vân NH, OH có cường độ lớn hơn rất nhiều.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 5.4. Nhóm OH ancol và phenol

Nhóm	Tần số	Kí hiệu	Ghi chú
–OH tự do	3650 – 3590 (bđ)	ν_{OH}	Thường nhọn
–OH liên kết hiđro	3600 – 3200 (m)	ν_{OH}	Thường tù. Liên kết hiđro càng mạnh, tần số càng giảm
–OH liên kết hiđro nội phân tử	3200 – 2500 (bđ)	ν_{OH}	ν_{OH} của axit cũng ở vùng này
H_2O trong dung dịch	3710 3600 – 3100 (y)	ν_{OH} ν_{OH}	
H_2O kết tinh (mẫu rắn)	1640 – 1615 (y)	δ_{OH}	
H_2O ẩm	3500 – 3450	ν_{OH}	Vết nước trong KBr gây một vân rộng ở 3450 cm^{-1}
C–O–H	1410 – 1260 (m)	δ_{OH}	Tăng khi có liên kết hiđro
–C–OH	1150 – 1040 (m)	ν_{C-O}	

Dao động hoá trị của nhóm NH đôi khi cũng ở lẫn trong vùng của nhóm OH liên kết hiđro. Nhưng do khuynh hướng tạo liên kết hiđro yếu nên vân hấp thụ của NH thường nhọn. Hơn nữa vân NH thường yếu hơn và ngay cả trong dung dịch loãng cũng không thể hiện ở tần số cao gần 3600 cm^{-1} như OH. Ở vùng 3600 – 3200 cm^{-1} có thể thấy vân họa âm yếu của vân $\nu_{C=O}$ mạnh.

Vân OH liên kết hiđro của ancol, phenol và axit có thể bao trùm cả vùng hấp thụ của vân ν_{CH} vượt qua các vân này tới tận 2500 cm^{-1}.

Bảng 5.5. Nhóm NH của amin, imin, ion amoni và amit

Nhóm	Tần số	Kí hiệu	Ghi chú
$-NH_2$ (amin bậc một)	~ 3490 (tb) ~ 3400	ν_{NH}^{kdx} ν_{NH}^{dx}	Ở amin bậc một thường có hai vân hấp thụ
> NH	3450 – 3300	ν_{NH}	Ở amin thơm cao hơn ở amin béo
$-NH_2$, NH (liên kết hiđro);	3300 – 3000	ν_{NH}	Khi có liên kết hiđro liên phân tử, vân hấp thụ mạnh và phức tạp.
=NH	3500 – 3300 (tb)	ν_{NH}	Ở pirol và indol vân hấp thụ thường nhọn.
$-NH_3^+$ (aminoaxit) $-NH_3^+$ (muối của amin)	3130 – 3030 (tb) ~ 3000 (tb)	ν_{NH^+}	Đo ở thể rắn Có thể có vài vân rộng ở 2500 - 2000
$>NH_2^+$ $\geqslant NH^+$ và $\equiv NH^+$	2700 – 2250 (tb)	ν_{NH^+}	Đo ở thể rắn. Thường rộng do có vân họa âm.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 5.5. (tiếp theo)

Nhóm	Tần số	Kí hiệu	Ghi chú
$-CONH_2$	~ 3500 (tb) và ~ 3400 (tb)	ν_{NH}	Nếu đo ở thể rắn, hoặc có liên kết hiđro thì giảm đi ~ 150 cm^{-1}, thường có vài vân ở 3200 – 3050 cm^{-1}
–CO–NH–	3460 – 3400 (tb) 3100 – 3070 (y)	ν_{NH}	Thường có hai vân riêng, ở lactam chỉ có một vân. Ở thể rắn sẽ giảm xuống. Thấy ở thể rắn
$-NH_2$	1650 – 1560 (tb)	δ_{NH}	Biến dạng kiểu hai lưỡi kéo
>NH	1580 – 1490 (tb)	δ_{NH}	Thường rất yếu
$-NH_3^+$	1600(m); 1500(m)	δ_{NH^+}	
$>NH_2^+$	1600	δ_{NH^+}	

Khi có liên kết hiđro, tần số ν_{NH} amit giảm ít hơn so với ở nhóm OH. Cường độ của vân ν_{NH} amit cũng thấp hơn so với ν_{OH}. Các vân dao động biến dạng NH amit thường yếu nên ít có giá trị sử dụng. Amit bậc một và cả amit bậc hai khi đo ở dạng rắn thường cho từ 2 đến 4 vân ở vùng từ 3300 – 3100 cm^{-1}. Ngoài những vân do dao động hoá trị đối xứng và không đối xứng, các vân còn lại có thể được sinh ra do cộng hưởng Fecmi hay tổ hợp dao động.

Bảng 5.6. Các nhóm X – H khác

Nhóm	Tần số	Kí hiệu	Ghi chú
–SH	2600 – 2550 (y)	ν_{SH}	Yếu hơn ν_{OH} và ít bị ảnh hưởng của liên kết hiđro.
–PH	2440 – 2350 (tb)	ν_{PH}	Nhọn.
O=P–OH	2700 – 2560 (tb)	ν_{OH}	Liên kết hiđro.
R–D	Bằng tần số của RH tương ứng chia cho 1,37		Rất có ích khi quy kết các vân RH

5.4.3. Tần số hấp thụ của các nhóm liên kết ba và liên kết đôi liền

Các nhóm liên kết ba và liên kết đôi liền hấp thụ ở vùng 2400 – 1900 cm^{-1}.

Nhóm –C≡C và –C≡N khi liên hợp với nối đôi C=C hoặc nối ba C≡C thì tần số giảm đi nhưng cường độ tăng lên, còn khi liên hợp với nhóm > C=O thì tần số ít bị ảnh hưởng. Các nhóm > C=C< và –C≡C– đối xứng hoặc gần đối xứng thường không hoạt động trong phổ hồng ngoại, tần số của chúng được xác định từ phổ khuếch tán tổ hợp.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 5.7. Các nhóm liên kết ba

Nhóm	Tần số	Kí hiệu	Ghi chú
–C≡CH	2140 – 2100 (y) ~ 3300 (tb)	$\nu_{C\equiv C}$ $\nu_{\equiv CH}$	
–C≡C–	2260 – 2150 (bđ)	$\nu_{C\equiv C}$	Rất yếu, nhất là khi gần đối xứng
–C≡N	2260 – 2200 (bđ)	$\nu_{C\equiv N}$	
$R-\overset{+}{N}\equiv N$	~ 2260	$\nu_{N_2^+}$	Muối diazoni
R–S–C≡N	2175 – 2140 (m)	$\nu_{C\equiv N}$	Aryl thioxianat ở tần số cao, còn ankyl thioxianat ở đầu thấp của tần số

Bảng 5.8. Các nối đôi liền

Nhóm	Tần số	Ghi chú
O=C=O Cacbon đioxit	2349 (m)	Có thể xuất hiện ở nhiều phổ đo chất lượng đo
–N=C=O (*iso*xianat)	2275 – 2250 (m)	Cường độ rất mạnh; vị trí không bị ảnh hưởng bởi liên hợp.
$-N_3$ (azit)	2160 – 2120 (m)	
–N=C=N– (*Cacbodiimit*)	2155 – 2130 (m)	Cường độ rất mạnh
>C=C=O (Xeten)	~ 2150 (m)	
–N=C=S (*Iso*thioxianat)	2140 – 1990 (m)	Vân rộng và rất mạnh
$R_2C=N^+=N^-$ (Điazoankan)	~ 2100 (m)	
>C=C=N– (Xetenimin)	~ 2000 (m)	
C=C=C (Allen)	~ 1950 (tb)	Nhóm allen đầu mạch hoặc liên hợp với nhóm hút electron thường có 2 vân.

Các số liệu nêu trong bảng trên được rút ra từ một số tương đối ít hợp chất đại diện cho các loại kể trên.

Các nhóm X=Y=Z thường hấp thụ mạnh và cũng là hệ có tương tác mạnh giữa các liên kết tương tự nhau ở gần nhau làm cho tần số dao động đối xứng và dao động không đối xứng phân cách nhau xa hơn.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

5.4.4. Tần số hấp thụ của nhóm cacbonyl

Vân hấp thụ của nhóm cacbonyl luôn có cường độ mạnh và là một vân đặc trưng rất có ích trong nghiên cứu cấu trúc. Ở bảng dưới đây sẽ liệt kê các loại hợp chất cacbonyl theo thứ tự giảm dần $\nu_{C=O}$ của chúng. Chú ý rằng vân hấp thụ của nhóm cacbonyl ($\nu_{C=O}$) luôn là vân mạnh.

Bảng 5.9. Anhiđrit axit, clorua axit và este

Nhóm	Tần số	Ghi chú
Anhiđrit axit –CO–O–CO–	1850 – 1800 (m)	Hai vân thường cách nhau ~ 60 cm^{-1}.
No	1790 – 1740 (m)	Vân thứ nhất mạnh hơn ở anhiđrit không vòng, vân thứ hai mạnh hơn ở anhiđrit vòng
Thơm và α, β-không no	1830 – 1780 (m) 1770 – 1710 (m)	
Vòng 5 cạnh no	1870 – 1820 (m) 1800 – 1750 (m)	
Tất cả các loại	1300 – 1050 (m)	Một hoặc 2 vân do dao động hoá trị của nhóm C–O–
Clorua axit –COCl	1815 – 1790 (m)	
No Thơm và α, β-không no	1790 – 1750 (m)	Florua axit cao hơn, còn bromua và iotua axit thấp hơn.
Peoxiaxyl –CO–O–O–CO–		
No	1820 – 1810 (m) 1800 – 1780 (m)	
Thơm và α, β-không no	1805 – 1780 (m) 1785 – 1755 (m)	
Este và lacton –CO–O–		
No	1750 – 1735 (m)	
Thơm và α, β-không no	1730 – 1715 (m)	
Aryl và vinyl este (R–CO–O–C=C)	1800 – 1750 (m)	$\nu_{C=C}$ cũng tăng
>CCl–CO–O–	1770 – 1745 (m)	
–CO–CO–O–	1755 – 1740 (m)	
Lacton ≥ 6 cạnh	tương tự este tương ứng	
Lacton 5 cạnh	1780 – 1760 (m)	
Lacton 4 cạnh	~ 1820 (m)	
Lacton β, γ-không no 5 cạnh	~ 1800 (m)	
β-Xeto este ở dạng enol liên kết hiđro	~ 1650 (m)	Vân $\nu_{C=C}$ thường ở ~ 1630 (m)
Tất cả các loại	~ 1300 – 1050	Thường mạnh, đó là vân ν_{C-O}

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 5.10. Anđehit và xeton

Hợp chất	Tần số	Ghi chú
Anđehit –CHO		ν_{CH} anđehit 2700 – 2900. Các tần số ghi trong phần này đo trong dung dịch nên sẽ trừ đi 10 – 20 cm^{-1} nếu đo ở thể lỏng hoặc rắn; sẽ cộng thêm 20 cm^{-1} nếu đo ở thể hơi.
No	1740 – 1720 (m)	Khi có liên kết hiđro nội phân tử sẽ giảm xuống
Thơm	1715 – 1695 (m)	1655 – 1625 cm^{-1}
α, β - không no	1705 – 1680 (m)	(h.III.19)
α, β-; γ, δ- không no	1680 – 1660 (m)	
β – Xeto anđehit ở dạng enol	1670 – 1645 (m)	Liên kết hiđro nội phân tử dạng vòng
Xeton >C=O		Trừ đi 10 – 20 cm^{-1} nếu đo ở thể lỏng hoặc rắn. Cộng thêm 20 cm^{-1} nếu đo ở thể hơi.
No	1725 – 1705 (m)	
Thơm	1700 – 1680 (m)	
α, β-không no	1685 – 1665 (m)	
α, β, α', β' - không no và diaryl	1670 – 1660 (m)	
Xiclopropyl	1705 – 1685 (m)	
Xeton vòng ≥ 6 cạnh		Tương tự như xeton mạch hở tương ứng
Xeton vòng 5 cạnh	1750 – 1740 (m)	
Xeton vòng 4 cạnh	~ 1780 (m)	
α-Halogen xeton	1745 – 1725 (m)	
α, α'- Đihalogen xeton	1765 – 1745 (m)	
1,2-Đixeton *s-trans*	1730 – 1710 (m)	$\nu_{C=O}$ không đối xứng
1,2-Đixeton vòng 6 cạnh	1760 và 1730 (m)	
1,2-Đixeton vòng 5 cạnh	1775 và 1760 (m)	
o-Amino hoặc *o*-Hiđroxi aryl xeton	1655 – 1635 (m)	Thấp do liên kết hiđro nội phân tử
Quinon	1690 – 1640 (m)	$\nu_{C=C}$ thường ở ~ 1600 cm^{-1}
Tropon	1650 (m)	Có thể xuống đến 1600 cm^{-1} do liên kết hiđro như trong tropolon

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 5.11. Axit cacboxylic và amit

Nhóm	Tần số	Ghi chú
Axit cacboxylic –COOH	3300 – 2500 (m)	Vân ν_{OH} liên kết hiđro là một vân rộng thể hiện ở 3300 – 2500 cm^{-1}, thường có cực đại ở vùng ~ 3000 cm^{-1} và xen lẫn vào vùng ν_{C-H} (h.III.21)
No	1725 – 1700 (m)	$\nu_{C=O}$ tự do ở ~ 1780 cm^{-1} nhưng ít khi quan sát thấy. Đôi khi xuất hiện 2 vân: vân monome (tự do) và dime (liên kết –H).
α, β-không no	1715 – 1690 (m)	Trong dung dịch loãng, dung môi trơ
Thơm	1700 – 1680 (m)	
α-Halogen	1740 – 1720 (m)	
Ion cacboxylat		
$-CO_2$	1610 – 1550 (m)	Dao động hoá trị không đối xứng
	1420 – 1300 (m)	Dao động hoá trị đối xứng α-Aminoaxit hấp thụ ở tần số cao hơn
Amit		
–CO–N<		ν_{NH} và δ_{NH}
Bậc một $-CO-NH_2$		
Trong dung dịch	~1690 (m)	Vân amit I (ν_{CO})
ở thể rắn	~ 1650 (m)	
Trong dung dịch	~ 1600	Vân amit II (δ_{NH})
ở thể rắn	~ 1640 (m)	Vân amit I thường mạnh hơn vân amit II (ở thể rắn vân I và II có thể che phủ nhau)
Bậc hai –CONH–		
Trong dung dịch	1700 – 1670 (m)	Vân amit I
ở thể rắn	1680 – 1630 (m)	
Trong dung dịch	1550 – 1510	Vân amit II chỉ có ở amit mạch hở
ở thể rắn	1570 – 1515	
Bậc ba –CON<	1670 – 1630 (m)	Vì không có liên kết hiđro nên giống nhau ở dung dịch và thể rắn
Không no		
R–CO–N–C=C và		Nối đôi C=C làm tăng ν_{CO} lên 15 cm^{-1} so với khi không có nối đôi
C=C–CO–N		
Lactam		
Vòng ≥ 6 cạnh	~ 1670 (m)	
Vòng 5 cạnh	~ 1700 (m)	
Vòng 4 cạnh	~ 1745 (m)	

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 5.12. Một số dẫn xuất khác của axit

Nhóm	Tần số	Ghi chú
Hiđrazit		
$-CO-NH-NH_2$	1675 – 1695 (m)	Đo ở thể rắn (số liệu do chúng tôi thu
$-CO-NH-N=C$	1685 – 1710 (m)	được bằng thực nghiệm)
Imit –CO–N–CO–		
Vòng 6 cạnh	1710 và ~1700 (m)	Nếu có nhóm α, β-không no thì tăng
Vòng 5 cạnh	1770 và ~1700 (m)	thêm 15 cm^{-1}
Ure N–CO–N		
RNH–CO–NHR	~ 1660 (m)	
Vòng 6 cạnh	~ 1640 (m)	
Vòng 5 cạnh	~ 1720 (m)	
Uretan		
R–O–CO–N	1740 – 1690 (m)	Khi không có hoặc có một nhóm thế ở N thì xuất hiện vân amit II
Thioaxit và thioeste		
RCOSH	~ 1720 (m)	α, β-không no và aryl thì giảm đi 25 cm^{-1}
RCOS-ankyl	~ 1690 (m)	
RCOS-aryl	~ 1710 (m)	

Cường độ hấp thụ. Nhóm cacboxyl ở axit hấp thụ mạnh hơn so với este, ở este mạnh hơn so với xeton và anđehit. Amit hấp thụ gần với xeton nhưng cường độ thay đổi nhiều hơn.

Vị trí vân ν_{CO}. Ảnh hưởng của cấu tạo đến vị trí vân ν_{CO} có thể tóm tắt như sau:

a) Nhóm X trong hệ RCO–X càng âm điện thì tần số càng tăng.

b) Nhóm α,β-không no hạ thấp tần số từ 15 – 40 cm^{-1}, trừ trường hợp amit lại tăng tần số thêm 15 cm^{-1}.

c) Sự liên hợp xa hơn vị trí α, β chỉ gây hiệu ứng yếu.

d) Những vòng có sức căng làm tăng đáng kể tần số đủ để phân biệt giữa các vòng 4 cạnh, 5 cạnh và ≥ 6 cạnh thuộc loại xeton, lacton, lactam (vòng ≥ 6 cạnh hấp thụ ở tần số giống như hợp chất mạch hở tương tự).

e) Liên kết hiđro ở nhóm cacbonyl làm giảm tần số 40 – 60 cm^{-1}. Tần số ν_{CO} khi đo ở thể rắn thường thấp hơn ở trong dung dịch loãng.

g) Thường có cộng tính khi một vài yếu tố cùng ảnh hưởng đến ν_{CO}.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

5.4.5. Tần số hấp thụ của các liên kết đôi C=C, C=N, N=N và N=O

Bảng 5.13. Anken

Nhóm	Tần số	Ghi chú
>C=C<		(ν_{CH} và δ_{CH} xem mục 6.4.2)
Không liên hợp	1680 – 1620 (bđ)	Thường tb hoặc yếu và rất yếu khi anken gần đối xứng
Liên hợp với nhân thơm	~ 1625 (tb)	Mạnh hơn so với không liên hợp
Đien và trien	1650 (m) và 1600 (m)	Vân 1600 thường mạnh hơn và có thể xen lẫn với vân 1650 cm^{-1}
Liên hợp với nhóm cacbonyl	1640 – 1590 (m)	Thường yếu hơn so với vân ν_{CO}
Enol dạng este, ete và enamin	1690 – 1650	Khi liên hợp với CO tần số giảm

Các nhóm thế đẩy electron làm tăng tần số hấp thụ còn các nhóm hút electron làm giảm tần số hấp thụ. Khi anken hoàn toàn đối xứng thì $\nu_{C=C}$ không hoạt động trên phổ hồng ngoại mà hoạt động trên phổ Raman.

trans-Anken hấp thụ kém hơn *cis*-anken, nhưng dấu hiệu để phân biệt chúng là ở tần số γ_{CH} (mục 5.4.2).

Ảnh hưởng của kích thước vòng đến $\nu_{C=C}$ cũng giống như đến $\nu_{C=O}$. Khi kích cỡ vòng giảm, tần số hấp thụ của nối đôi hướng ra ngoài vòng (exo, ngoại vòng) tăng, còn tần số của nối đôi ở trong vòng (nội vòng) thì giảm. Khi sức căng vòng tăng thì ν_{CH} tăng chút ít.

Bảng 5.14. Aren và dị vòng thơm

Nhóm	Tần số	Ghi chú
Nhân thơm 6 cạnh (dao động khung)	~ 1600 (tb)	$\nu_{C=C}$ thơm và $\nu_{C=N}$ thơm cùng thể hiện ở vùng 1500-1600 cm^{-1} nên không phân biệt được
	~ 1580 (tb)	Cường độ tăng khi liên hợp
	~ 1500 (tb)	Có cường độ lớn hơn hai vân kia
Dao động biến dạng không phẳng của các nguyên tử H ở benzen thế (γ_{CH} thơm)		
5H kề liền	770 – 730 (m) và 720 – 680 (m)	Một nhóm thế
4H kề liền	770 – 735 (m)	Hai nhóm thế ở vị trí *ortho*
3H kề liền	810 – 750 (m)	3 nhóm thế ở vị trí 1, 2, 3
2H kề liền	860 – 800 (m)	2 nhóm thế ở vị trí *para*
H cô lập	860 – 800 (y)	2 nhóm thế ở vị trí *meta*... (thường không đủ mạnh để xét đoán)

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Hấp thụ của các hợp chất thơm thể hiện ở năm vùng: vùng 1600 – 1450 cm^{-1} có thể có hai hoặc ba vân do dao động hoá trị của các liên kết cacbon-cacbon, cacbon-nitơ trong nhân gây nên (dao động khung). Những vân này là đặc trưng cho các nhân thơm loại 6 cạnh như nhân benzen, nhân piriđin. Vùng tiếp theo từ 1225 – 950 cm^{-1} hầu như không có giá trị xét đoán. Vùng dưới 900 cm^{-1} có các vân dao động biến dạng ngoài mặt phẳng của các liên kết CH thơm (γ_{CH}). Vùng này có thể giúp xét đoán về số lượng và vị trí các nhóm thế. Tuy nhiên, vì những vân γ_{CH} thơm không phải là những vân duy nhất, thậm chí cũng không phải là những vân mạnh nhất trong vùng này, cho nên việc xét đoán theo bảng 5.14 cần phải hết sức thận trọng. Vùng thể hiện thứ tư của các hợp chất thơm là vùng 2000 – 1600 cm^{-1}. Ở vùng này thường xuất hiện vân họa âm và vân tổ hợp của hợp chất thơm. Đó là các vân rất yếu nên cũng ít được sử dụng. Vùng 2950 – 3100 cm^{-1} có các vân ν_{CH} thơm đã đề cập ở bảng 5.2.

Bảng 5.15. Các nhóm >C=N, –N=N–□và –N=O

Nhóm	Tần số	Ghi chú
>C=N– α, β-không no Ở hệ vòng liên hợp	1690 – 1640 (bđ) 1660 – 1630 (bđ) 1660 – 1480 (bđ)	Khó quy kết vì cường độ thay đổi rất nhiều và trùng với vùng $\nu_{C=C}$, $\nu_{C=O}$. Oxim thường hấp thụ rất yếu
–N=N–	~ 1575 (bđ)	Rất yếu hoặc không hoạt động
$-\overset{+}{N}=N-$ $\quad\quad\vert$ $\quad O-$	~ 1570	
$C-NO_2$ (nitro)	~ 1560 (m) và ~1350	$\nu_{N=O}$ k.đ.x. Khi liên hợp giảm ~30 cm^{-1} $\nu_{N=O}$ đối xứng. Khi liên hợp giảm ~30 cm^{-1}
$-O-NO_2$ (nitrat)	1650 – 1600 (m) và 1270 – 1250 (m)	
$N-NO_2$ (nitramin)	1630 – 1550 (m) 1300 – 1250 (m)	
C–N=O	1600 – 1500 (m)	
–O–N=O	1500 – 1430 (m)	
$-N^+-O^-$ thơm	1300 – 1200 (m)	Vân rất mạnh
$-N^+-O^-$ béo	970 – 950 (m)	
NO_3^-	1410 – 1340 860 – 800	

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

5.4.6. Hấp thụ trong vùng vân ngón tay

Bảng 5.16. Hợp chất chứa lưu huỳnh (có đưa thêm cả vùng nhóm chức)

Nhóm	*Tần số*	*Ghi chú*
–S–H >C=S	2600 – 2550 (y) 1200 – 1050 (m)	ν_{SH} yếu hơn ν_{OH} và ít bị ảnh hưởng của liên kết hiđro
–CS–NH– (thioamit)	~ 3400 1550 – 1460 (m) 1300 – 1100 (m)	ν_{NH}, khi ở thể rắn ~ 3150 cm^{-1} δ_{NH} (vân amit II) $\nu_{C=S}$ (vân amit I)
>S=O	1060 – 1040 (m)	
$>SO_2$	1370 – 1310 (m) 1180 – 1120 (m)	
$–SO_2–O$	1420 – 1330 (m) 1200 – 1145 (m)	

Bảng 5.17. Hợp chất chứa photpho

Nhóm	Tần số	Ghi chú
P–H	2440 – 2350 (m)	Nhọn
P–Ph	1440 (m)	Nhọn
P–O–ankyl	1050 – 1030 (m)	
P–O–aryl	1240 – 1190 (m)	
P=O	1300 – 1250 (m)	
P–O–P	970 – 910	Rộng
O=P–OH	2700 – 2560	ν_{OH} liên kết hiđro
	1240 – 1180 (m)	$\nu_{P=O}$

Bảng 5.18. Ete và dẫn xuất halogen

Nhóm	Tần số ν_{C-O}	Nhóm	Tần số $\nu_{C-Halogen}$
–C–O–C–	1150 – 1070 (m)	C–F	1400 – 1000 (m)
=C–O–C–	1275 – 1200 (m) 1075 – 1020 (m)	C–Cl	800 – 600 (m)
>C–C< \ / O	~1250, ~ 900 và ~800	C–Br C–I	750 – 500 (m) ~ 500 (m)

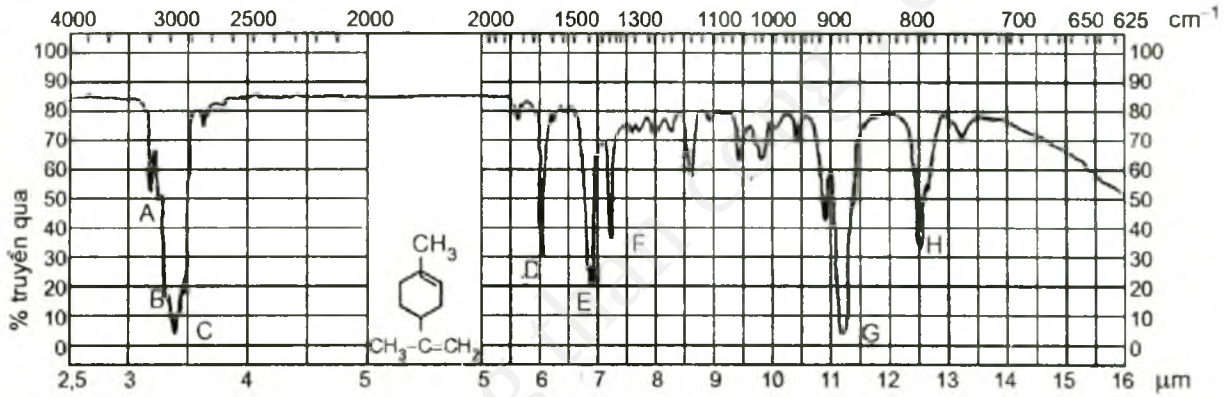
CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

5.4.7. Ví dụ phân tích phổ IR hợp chất hữu cơ

Việc phân tích phổ hồng ngoại một hợp chất hữu cơ là nhằm chỉ rõ nguồn gốc các vân hấp thụ cơ bản trên phổ, từ đó cho biết các nhóm nguyên tử trong phân tử (đặc biệt là các nhóm chức) và rút ra những kết luận về cấu trúc của phân tử.

Đối với mỗi vân phổ cần xác định ba đặc trưng là: tần số, cường độ và hình dạng (xem mục 5.2.2) rồi căn cứ vào bảng 5.1, hình 5.14 và các bảng 5.2 ÷ 5.18 để quy kết nguồn gốc của chúng. Sau đây là một số thí dụ đơn giản.

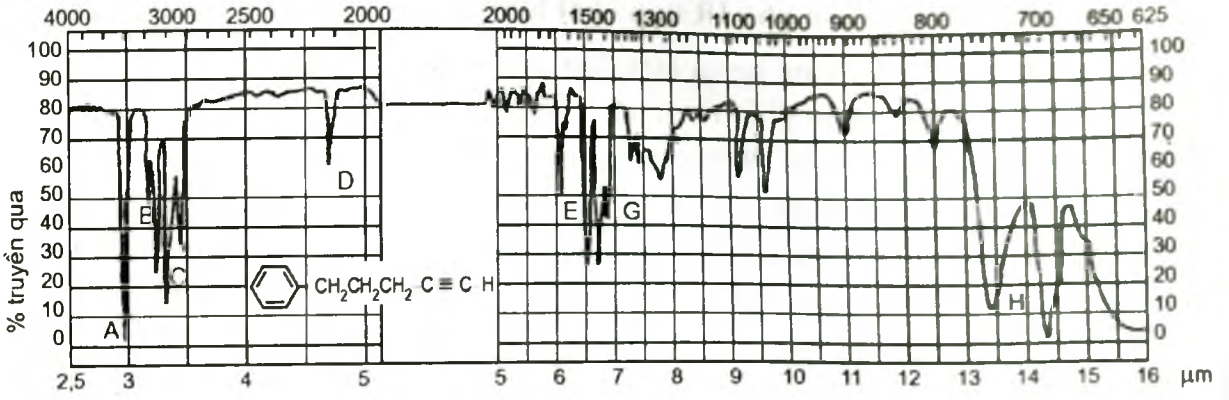
1. *Hãy chỉ rõ nguồn gốc (quy kết) các vân hấp thụ ghi bởi các chữ cái trên các phổ sau.*



Hình 5.14a. Phổ IR của limolen (đo ở dạng nguyên chất):

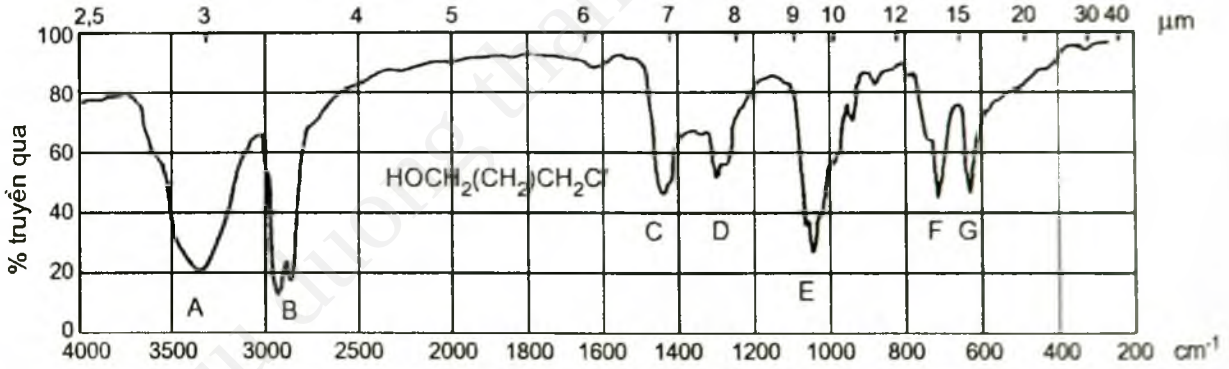
A	3100 cm^{-1}, y	ν_{CH} của nhóm CH_2 anken đầu mạch (bảng 5.3).
B	3020 cm^{-1}, y	ν_{CH} anken giữa mạch (bảng 5.3).
C	~ 2900 cm^{-1}, m	ν_{CH} no (bảng 5.2).
D	1645 cm^{-1}, tb	$\nu_{C=C}$ không phân biệt giữa hai nối đôi (bảng 5.13).
E	1460 cm^{-1}, m	δ_{CH} (CH_2, CH_3) (bảng 5.2).
F	1380 cm^{-1}, tb	δ_{CH_3} (dao động biến dạng đối xứng của CH_3).
G	~ 890 cm^{-1}, m	$\gamma_{=CH_2}$ (anken đầu mạch) (bảng 5.3).
H	~ 800 cm^{-1}, tb	$\gamma_{=CH}$ (anken giữa mạch) (bảng 5.3).

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 5.14b. Phổ IR của $C_6H_5CH_2CH_2CH_2C{\equiv}CH$ (đo ở dạng nguyên chất):

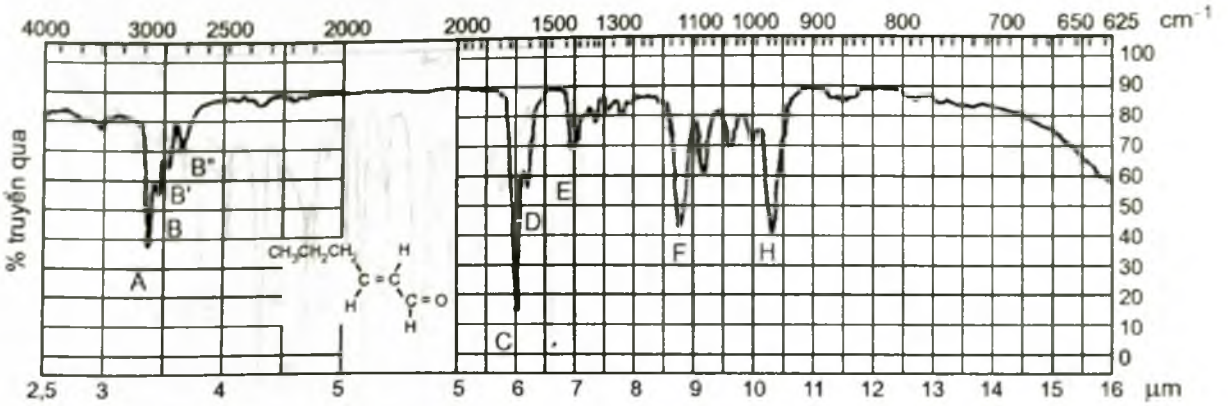
A	3330 cm^{-1}, m	ν_{CH} (ankin) (bảng 5.3).
B	~ 3050 cm^{-1}, tb	ν_{CH} thơm (bảng 5.3).
C	~ 2960 cm^{-1} và 2860 cm^{-1}, m	ν_{CH} no (kđx và đx) (bảng 5.2).
D	~ 2130 cm^{-1}, tb	$\nu_{C{\equiv}C}$ đầu mạch (bảng 5.7).
E	~ 1610 và 1500 cm^{-1}, m	$\nu_{C=C}$ thơm (bảng 5.3).
G	~ 1450 cm^{-1}, m	δ_{CH_2} (bảng 5.2).
H	~ 750 (m) và 700, m	γ_{CH} thơm (benzen thế một lần, bảng 5.14).



Hình 5.14c. Phổ IR của 6-clohexanol (màng lỏng):

A	3330 cm^{-1}, m, tù	ν_{OH} liên kết hiđro (bảng 5.4).
B	2950, 2850 cm^{-1}, m	ν_{CH} no, nhóm CH_2 (bảng 5.2).
C	1450 cm^{-1}, tb	δ_{CH2} (dao động kiểu 2 lưỡi kéo, bảng 5.2).
D	1300 cm^{-1}, tb	δ_{OH} (dao động biến dạng,bảng 5.4).
E	1050 cm^{-1}, m	ν_{C-O} (bảng 5.4).
F	750 cm^{-1}, tb	ρ_{CH_2} (dao động kiểu con lắc, bảng 5.2).
G	650 cm^{-1}, tb	ν_{C-Cl} (bảng 5.18).

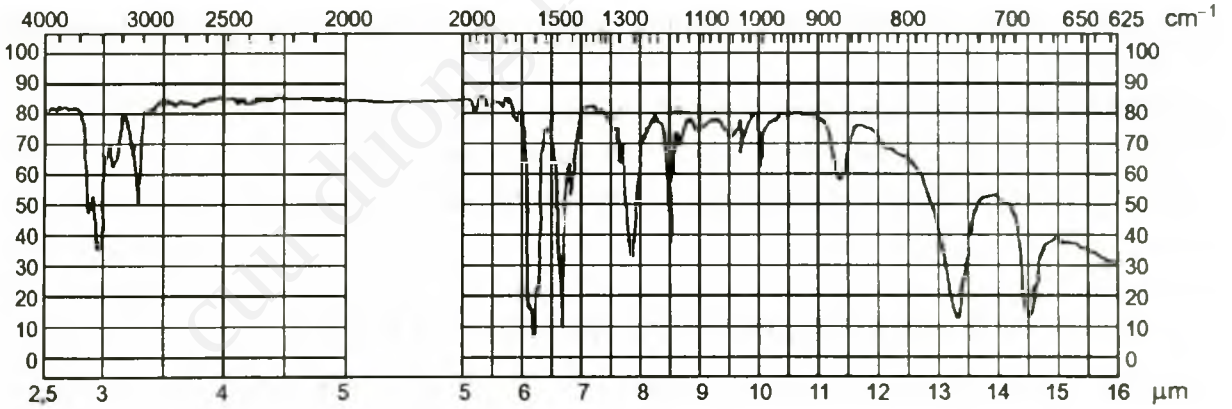
CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 5.14d. Phổ IR của *trans*-hex-2-en-1-al (màng lỏng):

A	~ 3000 cm^{-1}, tb	ν_{CH} anken (bảng 5.3).
B, B'	~ 2900, 2800 cm^{-1} , tb	ν_{CH} no (bảng 5.2).
B''	~ 2700 cm^{-1}, y	ν_{CH} nhóm CH=O (bảng 5.2).
C	~ 1670 cm^{-1}, m	$\nu_{C=O}$ anđehit, liên hợp (bảng 5.10).
D	~ 1630 cm^{-1}, y	$\nu_{C=C}$ liên hợp (bảng 5.13).
E	~ 1450 cm^{-1}, y	δ_{CH} no (bảng 5.2).
F, G	~ 1150, 1050 cm^{-1}, tb-y	ν_{C-C} không đặc trưng (mục 5.42).
H	~ 990, tb	γ_{C-H} anken (bảng 5.3).

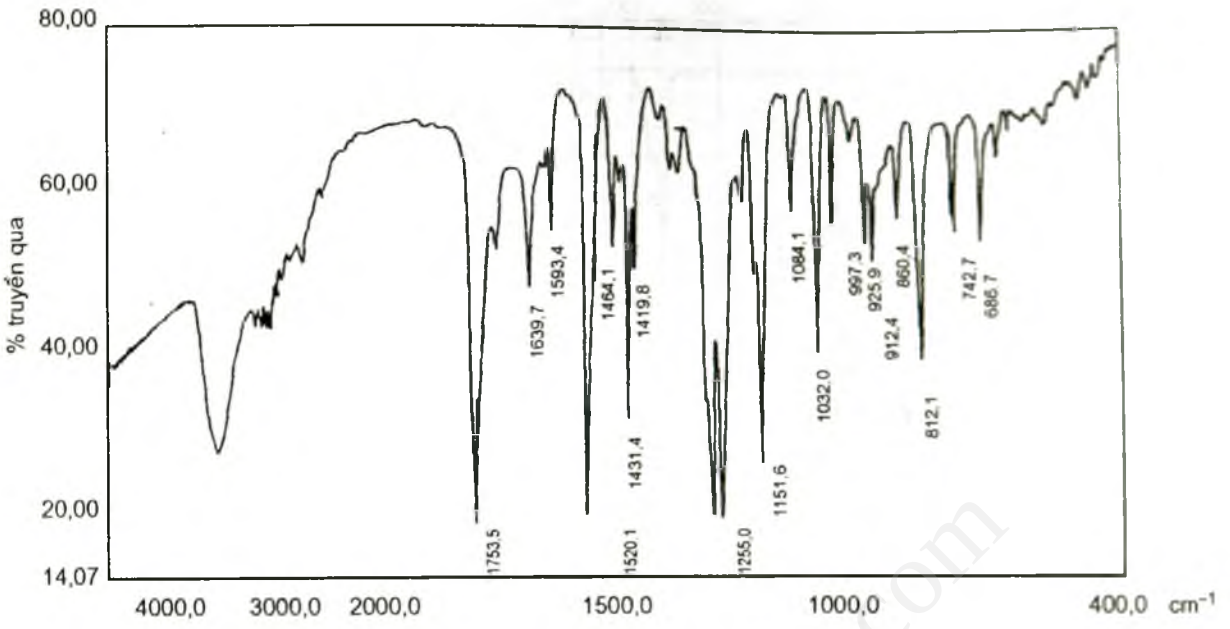
2. *Hãy dự đoán các nhóm chức trong phân tử các hợp chất mà phổ IR của chúng cho dưới đây.*



Hình 5.14e. Phổ IR của C_6H_7N (màng lỏng):

- 3450 cm^{-1}, tb, hẹp: ν_{NH} không đối xứng; 3350 cm^{-1}, tb, hẹp: ν_{NH} đối xứng (bảng 5.5) 1620 cm^{-1}, m: δ_{NH_2} (bảng 5.5). Suy ra nhóm $-NH_2$.
- ~3000 cm^{-1}, y: ν_{CH} thơm (bảng 5.3); vai phổ ở 1600 cm^{-1} và 1520 cm^{-1}, m: $\nu_{C=C}$ benzen (bảng 5.14); 750 cm^{-1}, m và 680 cm^{-1}, m: γ_{CH} thơm (bảng 5.14). Suy ra nhóm $-C_6H_5$.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình5.14g. Phổ IR của axit eugenoxyaxetic (trong KBr):

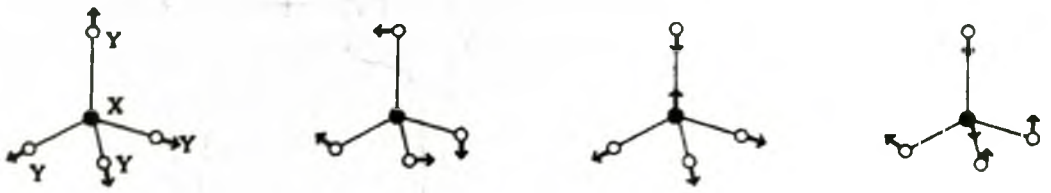
- Vùng từ 3500 ÷ 2500 cm^{-1} hấp thụ rất mạnh chứng tỏ có nhóm –O–H liên kết hiđro mạnh (bảng 5.4).
- Các vân hẹp trên 3000 cm^{-1} chứng tỏ có nhóm CH anken hoặc (và) aren (bảng 5.3).
- Các vân hẹp ở 3000 ÷ 2800 cm^{-1} chứng tỏ có nhóm CH no (bảng 5.2)
- 1753,5 cm^{-1}, m: chứng tỏ có nhóm cacbonyl ($\nu_{C=O}$, bảng 5.11, ở đây là nhóm COOH).
- 1639,7 cm^{-1}, tb: chứng tỏ có nhóm C=C anken (bảng 5.13).
- 1593, 1520 cm^{-1}, m: chứng tỏ có nhân benzen (bảng 5.14).
- 1255, 1234, 1151 cm^{-1}, m: chứng tỏ có liên kết C–O (bảng 5.4).

5.5. PHÂN TÍCH PHỔ DAO ĐỘNG CÁC HỢP CHẤT PHỨC CHẤT

5.5.1. Ảnh hưởng của sự tạo phức đến các vân phổ hồng ngoại của phối tử

Khi tạo phức tính đối xứng của phối tử thường bị giảm đi, do đó xảy ra sự tách các tần số dao động suy biến đồng thời xuất hiện các vân hấp thụ hồng ngoại mà ở phối tử tự do chỉ hoạt động ở phổ khuếch tán tổ hợp. Như thế số vân phổ và số đỉnh phổ sẽ nhiều hơn so với ở phối tử tự do. Ta hãy xét trường hợp ion sunfat làm ví dụ. Ion SO_4^{2-} có tính đối xứng cao, thuộc nhóm XY_4 đối xứng T_d có các dao động cơ bản như sau:

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



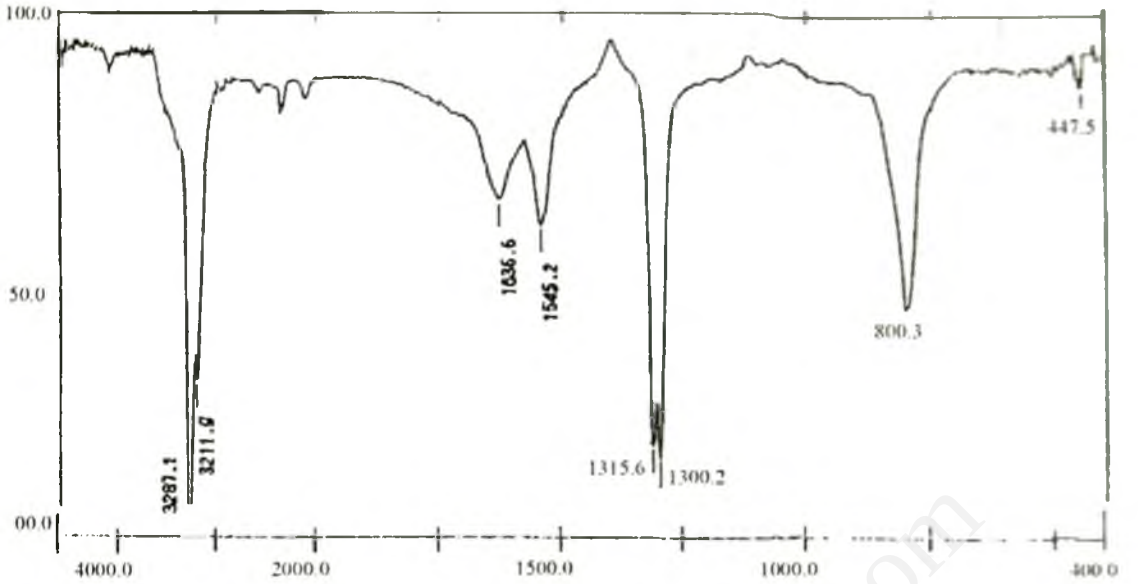
$\nu_1(\nu_s\ XY)$ $\nu_2(\delta_d\ YXY)$ $\nu_3(\nu_d\ XY)$ $\nu_4(\delta_d\ YXY)$

Trong số 4 dao động cơ bản đó, chỉ có dao động ν_3 và ν_4 là hoạt động ở phổ hồng ngoại. Chính vì vậy ở phổ của ion sunfat tự do chỉ có 2 vân hấp thụ ở 1104 và 613 cm^{-1}. Ở hợp chất $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3.5H_2O$, ion sunfat không phối trí với kim loại, nhưng do ảnh hưởng của liên kết hiđro với nước nên ở phổ hồng ngoại xuất hiện cả tần số ν_1 với cường độ rất nhỏ, đồng thời vân dao động ν_3 trải rộng từ 1130 - 1140 cm^{-1}. Khi phối trí ở 1 nguyên tử oxi, ion sunfat trở thành kém đối xứng hơn và thuộc nhóm C_{3v}, còn khi phối trí qua 2 nguyên tử oxi thì nó thuộc nhóm C_{2v} có tới 8 dao động hoạt động ở phổ hồng ngoại. Kết quả qui kết các vân hấp thụ trên phổ một số muối và phức sunfat hoàn toàn phù hợp với cấu trúc của các phức đó như sau:

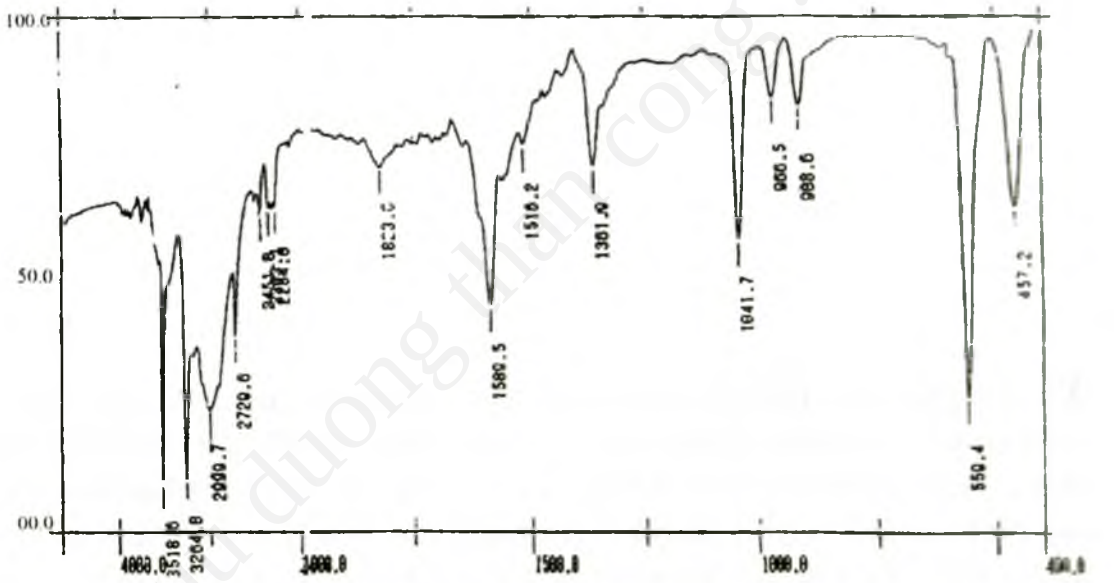
Hợp chất	Đối xứng	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
$[SO_4]^{2-}$ tự do	T_d	-	-	1104 (m)	613 (m)
$[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3.5H_2O$	T_d	973 (y)	-	1130-1140 (m)	617 (m)
$[Co(NH_3)_5SO_4]Br$	C_{3v}	970 (tb)	438 (tb)	1032-1044 (m)	645 (m)
				1117-1143 (m)	604 (m)

Khi tạo phức, các phối tử thường đưa cặp electron của mình để tạo ra liên kết phối trí (liên kết kiểu cho - nhận). Việc đó làm giảm mật độ electron ở nguyên tử liên kết trực tiếp với ion kim loại. Do đó việc tạo phức nói chung thường làm yếu liên kết ngay cạnh liên kết phối trí dẫn đến làm giảm tần số dao động hóa trị của liên kết này. Sự tạo phức còn làm xuất hiện các kiểu dao động cơ bản không có ở phối tử tự do, chẳng hạn NH_3 phối trí sẽ có thêm các dao động biến dạng kiểu con lắc, kiểu quạt và xoắn (xem mô hình ZXY_3 nhóm C_{3v} ở hình 5.11). Đặc trưng cho sự tạo phức còn có sự xuất hiện của vân dao động hóa trị kim loại - phối tử (M - X, X là nguyên tử phi kim phối trí). Tần số ν_{M-X} (X = C, O, N, S...) thường thể hiện ở vùng 700 - 200 cm^{-1} (hình 5.7) và tăng khi đặc tính cộng hóa trị của liên kết M-X tăng. Thí dụ, khi so sánh phổ IR của cisplatin (hình 5.15) với phổ của sản phẩm oxi hoá nó bằng H_2O_2 (hình 5.16), ta thấy có sự xuất hiện 2 vân mạnh ở 3518,6 và 2999,7 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm OH và vân nhọn-mạnh ở 559,4 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết Pt-O. Các vân phổ đó giúp khẳng định sản phẩm oxi hoá nói trên là "đihiđroxocisplatin" [49].

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 5.15. Phổ IR của *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ (cisplatin).



Hình 5.16. Phổ IR của sản phẩm oxi hoá *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$.

Việc làm yếu liên kết của phối tử khi tạo phức có thể lấy ví dụ ở phức amin chẳng hạn, ν_{NH} ở NH_3 là 3414 và 3336 cm^{-1} còn ở các phức $[M(NH_3)_6]^{3+}$ (M = Ni, Co, Cr) thì ν_{NH} nằm trong vùng 3390 - 3070 cm^{-1}. Khi nghiên cứu các phức *cis*-điamin hỗn tạp của Pt(II) công thức $[PtQAmCl_2]$, (Q = quinolin, Am = ankylamin hoặc arylamin) chúng tôi cũng nhận thấy sự giảm mạnh của tần số ν_{NH} ở phức chất so với ở trạng thái tự do. Chẳng hạn khi Am là các ankylamin thì ν_{NH} ở phức chất biến đổi trong khoảng 3220 - 3150 cm^{-1} trong khi đó ở các amin tự do ν_{NH} biến đổi trong khoảng 3500 - 3300 cm^{-1}.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Phân tử CO tạo phức với kim loại qua nguyên tử C, thứ nhất nhờ có sự cho electron σ bị chiếm của C tới obitan d trống của kim loại, thứ hai nhờ sự xen phủ các obitan d_π hay pd_π (lai hóa pd) đã điền của kim loại với obitan π^* trống phản liên kết của cacbon oxit. Kết quả tạo ra cấu trúc thẳng M–C–O. Tần số dao động hóa trị ν_{CO} ở cacbon oxit là 2143 cm^{-1}. Khi tạo phức với kim loại, ν_{CO} thường giảm xuống. Điều đó chứng tỏ có sự giảm bậc liên kết ở CO. Đối với các phức đơn nhân người ta có thể so sánh số vân phổ tìm thấy trên phổ thực với số dao động hoạt động ở phổ IR và phổ Raman tính được theo các mô hình (các nhóm điểm) khác nhau để xét đoán cấu trúc. Chẳng hạn các phức $M(CO)_4$ (M = Ni, Co, Fe) đều có phổ dao động (IR và Raman) phù hợp với mô hình tứ diện (nhóm T_d) chứ không phải là vuông phẳng (nhóm D_{4h}). Các phức $Fe(CO)_5$, $Ru(CO)_5$ được xác định là có cấu trúc lưỡng chóp tam giác.

Ở các phức cacbonyl đa nhân có thể có 2 loại nhóm cacbonyl. Nhóm cacbonyl liên kết với chỉ 1 nguyên tử kim loại gọi là nhóm cacbonyl đầu mút. Nhóm cacbonyl liên kết với 2 nguyên tử kim loại (cùng qua nguyên tử cacbon) gọi là nhóm cacbonyl cầu nối. Người ta đã xác định được rằng nhóm cacbonyl đầu mút hấp thụ ở vùng 2100-2000 cm^{-1} còn nhóm cacbonyl cầu nối ở 1900 - 1800 cm^{-1}. Ở phổ IR của phức $Fe_2(CO)_9$ cũng có 2 vân CO đầu mút và 1 vân CO cầu nối. Phân tử này gồm 2 nhóm $Fe(CO)_3$ liên kết với nhau qua 3 nhóm CO cầu nối (hình 1.15a, nhóm D_{3h}). Ở phức $Co_2(CO)_8$ người ta thấy có 5 vân hấp thụ của Co đầu mút ở 2075, 2064, 2047, 2035, 2028 cm^{-1} và 2 vân hấp thụ của CO cầu nối ở 1867 và 1859 cm^{-1}. Kết hợp với phương pháp Rơnghen người ta đề nghị cho nó cấu trúc gồm 2 nhóm $Co(CO)_3$ liên kết với nhau qua 2 nhóm CO cầu nối (tương tự như hình 1.15a) bớt đi 1 nhóm CO cầu nối, nhóm C_{2v}). Còn ở các phức $Mn_2(CO)_{10}$ và $Re_2(CO)_{10}$ người ta không thấy có vân hấp thụ tương ứng với nhóm CO cầu nối. Kết hợp với kết quả nghiên cứu bằng phương pháp Rơnghen người ta thấy chúng có cấu trúc trong đó 2 nguyên tử kim loại liên kết trực tiếp với nhau, tức là phân tử có dạng $(CO)_5M–M(CO)_5$.

Đáng chú ý là trường hợp các phức xyano. Ở đây sự tạo phức làm tăng tần số ν_{CN} so với ở ion CN^- tự do. Chẳng hạn ở đa số các phức xyano, ν_{CN} biến đổi trong vùng từ 2170 - 2080 cm^{-1} còn KCN thì ν_{CN} bằng 2080 cm^{-1}. Sự tăng ν_{CN} được giải thích là do sự tạo phức đã ổn định liên kết ba C≡N hơn là ở ion CN^- tự do. Nói một cách khác ở ion CN^- cấu trúc IIA có xác suất lớn hơn còn ở phức chất thì cấu trúc IB có xác suất lớn hơn:

$$:C\equiv N \longleftrightarrow :C=\ddot{N}:^- \qquad\qquad M-C\equiv N: \longleftrightarrow M^+=C=\ddot{N}:^-$$

(IA) (IIA) (IB) (IIB)

Người ta cũng vận dụng có kết quả phương pháp hồng ngoại vào việc nghiên cứu cấu trúc phức chất nitrozyl (phức chứa nhóm NO).

Như đã biết, nitơ oxit NO hấp thụ ở 1876 cm^{-1}, ion nitrozoni $[NO]^+$ hấp thụ ở

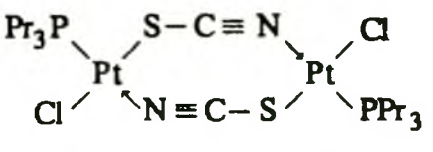
CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

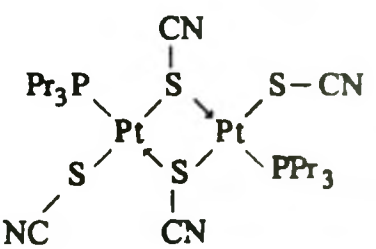
2220 cm^{-1}. Nhóm nitrozyl (NO) trong các phức nitrozyl có thể ở dạng cation $[NO]^+$, hoặc dạng anion $[NO]^-$, hoặc gần như trung hòa NO. Điều đó phụ thuộc vào bản chất và trạng thái hóa trị của kim loại trung tâm cũng như các phối tử khác có mặt trong cầu phối trí. Dựa vào kết quả nghiên cứu phổ hồng ngoại của hàng loạt các phức nitrozyl khác nhau, Liuyt và các tác giả khác đã chỉ ra rằng khi phối trí, nhóm $[NO]^+$ hấp thụ ở 1940 - 1575 cm^{-1}, còn nhóm $[NO]^-$ - ở 1200 - 1040 cm^{-1}. Dựa vào tiêu chuẩn đó người ta đã xác nhận rằng hợp chất mà trước kia công bố là $Na_2[Co(NO_2)_4(H_2O)(NO)]$ thực chất là $Na_2[Co(NO_2)_4(OH)(NO^+)]$, bởi vì ở phổ IR của nó có vân hấp thụ đặc trưng cho nhóm $[NO]^+$ ở 1720 cm^{-1}.

Như thế, việc phân tích tỉ mỉ ảnh hưởng của sự tạo phức đến sự thay đổi tần số các nhóm trong phối tử là rất có ích trong việc xét đoán cấu trúc. Trên phương diện đó, phổ IR tỏ ra rất có lợi trong việc xác định liên kết phối trí của các phối tử có 2 cách phối trí khác nhau như điankyl sunfoxit (phối trí qua O hoặc S), thioxyanat (qua N hay qua S), ure và các amit (qua N hay O)...

Ở các phức của Fe^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} với ure (H_2NCONH_2) người ta thấy $\nu_{C=O}$ giảm điều đó chứng tỏ có sự phối trí qua oxi. Trong khi đó ở các phức $[Pd(H_2NCONH_2)Cl_2]$ và $[Pt(H_2NCONH_2)Cl_2]$ tần số $\nu_{C=O}$ lại tăng còn ν_{C-N} thì giảm. Điều đó chứng tỏ ở 2 phức sau này có sự phối trí qua nguyên tử nitơ.

Trong phức thioxyanat (chứa nhóm NCS) thấy có cả 2 kiểu liên kết: qua N và qua S. Tần số ν_{C-N} khi phối trí qua nitơ thấp hơn khi phối trí qua lưu huỳnh. Tần số ν_{C-S} và tần số dao động biến dạng δ_{NCS} thì ngược lại: khi phối trí qua nitơ chúng tương ứng là 780 - 760 cm^{-1}, còn khi phối trí qua lưu huỳnh chúng tương ứng là 720 - 690 cm^{-1} và 440 - 400 cm^{-1}. Kết hợp với các kết quả phân tích Rơnghen người ta rút ra nhận xét là: Những kim loại thuộc dãy chuyển tiếp thứ nhất (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn) thường tạo liên kết với nhóm thioxyano qua N (liên kết M - N), còn các kim loại chuyển tiếp thuộc nửa thứ hai dãy chuyển tiếp thứ hai và thứ ba như Rh, Pd, Ag, Cd, Pt, Hg thường tạo liên kết phối trí qua lưu huỳnh (liên kết M - S). Nhóm NCS đầu mút hấp thụ ở 2120 - 2100 cm^{-1} còn nhóm NCS cầu nối hấp thụ ở 2182 - 2150 cm^{-1}, ngoài ra người ta còn chứng tỏ rằng nhóm NCS cầu nối có thể liên kết với 1 nguyên tử kim loại qua N và với nguyên tử kim loại kia qua S hoặc cũng có thể liên kết với cả 2 nguyên tử kim loại chỉ qua S:

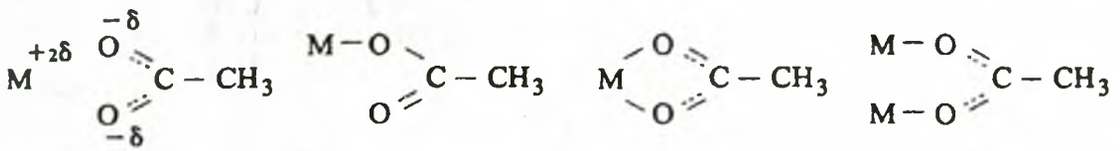




ở đây Pr là gốc *n*-propyl

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Ở phổ hồng ngoại của các phức chất của axit cacboxylic, người ta chú ý đến tần số dao động hóa trị của nhóm COO. Tần số này là một hàm phức tạp của khối lượng, bán kính và độ âm điện của nguyên tử kim loại. Theo kết quả nghiên cứu bằng phương pháp Rơnghen, ion axetat (CH_3COO^-) phối trí với ion kim loại theo những cách sau đây:



(I) (II) (III) (IV)

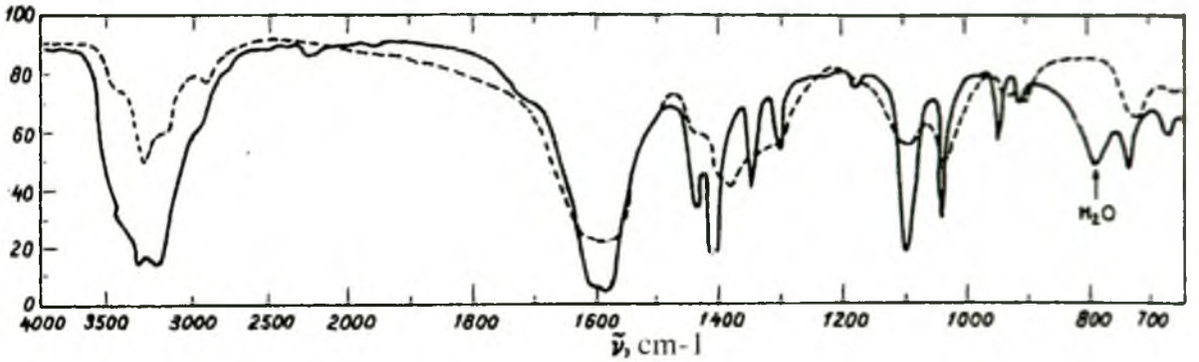
Trong khi natri axetat có cấu tạo I ở đó độ dài 2 liên kết CO là như nhau (1,27 A°), $Li(CH_3COO).2H_2O$ có cấu trúc II với độ dài liên kết CO là 1,33 và 1,22 A°. Ở hợp chất $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ và $Na[UO_2(CH_3COO)_3]$ ion axetat thể hiện dung lượng phối trí 2 tức là có cấu trúc III. Các muối axetat khan như $Cr(CH_3COO)_3$, $Mn(CH_3COO)_3$ cũng có cấu trúc III. Cấu trúc cầu nối kiểu IV tìm thấy ở $Cr_2(CH_3COO)_4.2H_2O$, $Cu_2(CH_3COO)_4.2H_2O$, $Zn_4O(CH_3COO)_6$. Dù ở cấu trúc nào thì tần số dao động hóa trị của nhóm COO (ν_{COO}) cũng luôn nhỏ hơn $\nu_{C=O}$ trong axit chưa phân li. Tuy nhiên so với ν_{COO} ở ion axetat tự do (trong dung dịch) thì sự thay đổi của ν_{COO} đối xứng và ν_{COO} không đối xứng lại là khác nhau tùy thuộc vào chúng ở cấu trúc nào trong 4 cấu trúc đã nêu.

Các α-aminoaxit khi phối trí với kim loại thường thể hiện dung lượng phối trí 2. Chẳng hạn 2 ion glyxinat tạo với ion kim loại như Ni, Cd, Cu, Zn... các phức vuông phẳng dạng *trans*. Khi phân tích phổ hồng ngoại của các phức aminoaxit với kim loại cần phải thận trọng. Bởi vì sự hấp thụ của nhóm amino bị xen phủ với sự hấp thụ của nước kết tinh, còn tần số dao động hóa trị nhóm COO thì không những chịu ảnh hưởng của sự tạo phức mà còn chịu sự ảnh hưởng của liên kết hiđro giữa nhóm C=O với nhóm NH_2 của phân tử khác, hoặc với H_2O kết tinh, hoặc tương tác với ion kim loại của phân tử khác. Hơn thế nữa vân dao động hóa trị không đối xứng của nhóm COO và vân dao động biến dạng của nhóm NH_2 trong phức của aminoaxit cùng nằm ở vùng gần 1600 cm^{-1} càng làm khó khăn cho việc qui kết các vân hấp thụ. Những khó khăn trên có thể được khắc phục bằng cách đo phổ của các hợp chất đã đơteri hóa và của các hợp chất không chứa nước kết tinh. Ví dụ phổ của $[Ni(H_2NCH_2COO)_2].2H_2O$ và của sản phẩm loại hết nước kết tinh được trình bày ở hình 5.17.

Hình 5.17 cho thấy: vân hấp thụ mạnh ở 3300 - 3500 cm^{-1} (đường nét liền) là tổ hợp của các vân dao động hoá trị ν_{OH} và ν_{NH}, vân mạnh ở 1600 cm^{-1} (đường nét liền) là tổ hợp của vân dao động hoá trị ν_{CO} với các vân dao động biến dạng kiểu 2 lưỡi

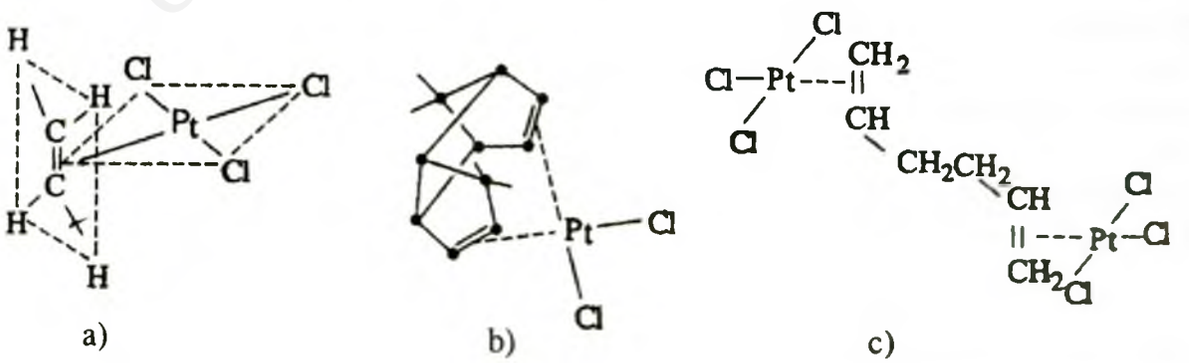
CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

kéo δ_{HOH} và δ_{HNH}; vân trung bình ở 800 cm^{-1} là thể hiện của dao động biến dạng kiểu con lắc, xoắn, hoặc quạt của phân tử H_2O (hình 2.11).



Hình 5.17. Phổ IR của $[Ni(H_2NCH_2COO)_2].2H_2O$ (nét liền) và của phức đó đã loại nước (nét đứt).

Nhiều phản ứng quan trọng của anken như phản ứng đồng phân hóa, phản ứng hiđro hóa với xúc tác đồng thể, phản ứng trùng hợp điều hòa lập thể, phản ứng cacbonyl hóa, phản ứng oxi hóa etilen thành axetanđehit.. đều xảy ra qua giai đoạn tạo phức giữa anken với các ion kim loại chuyển tiếp, đặc biệt là các ion kim loại nhóm VIII. Vì thế các phức chất loại này rất được chú ý nghiên cứu. Trong số đó, phức chất của anken với platin được nghiên cứu sớm nhất. Ở propilen tần số dao động hóa trị của C=C là 1647 cm^{-1}. Khi tạo phức với Pt tần số đó giảm xuống còn 1504 cm^{-1}. Nhóm C=C trong etilen (cũng như ở các anken đối xứng khác) không hoạt động trên phổ hồng ngoại. Ở phức của etilen với platin, ví dụ $K[PtCl_3C_2H_4)].H_2O$, người ta không phát hiện được vân hấp thụ $\nu_{C=C}$. Điều đó cho thấy etilen phải phối trí đối xứng đối với Pt, tức là sự phối trí vẫn bảo toàn tính đối xứng của liên kết C=C. Trên cơ sở đó người ta đề nghị cho phức chất đó cấu trúc như hình 5.18a. Hai nối đôi ở một số đien cũng phối trí với Pt như ở hình 5.18b, norbonađien (C_7H_8) thể hiện dung lượng phối trí 2 với Pt(II) và Pd(II). Trên cơ sở phân tích phổ hồng ngoại người ta nhận thấy rằng 1,5-hexađien (C_6H_{10}) tạo thành phức vòng ở $[PtCl_2(C_6H_{10})]$, $[PtI_2(C_6H_{10})]$, $[PdCl_2(C_6H_{10})]$ nhưng lại tạo thành cầu nối ở các phức $K_2[Pt_2Cl_6(C_6H_{10})]$ (hình 5.18c).



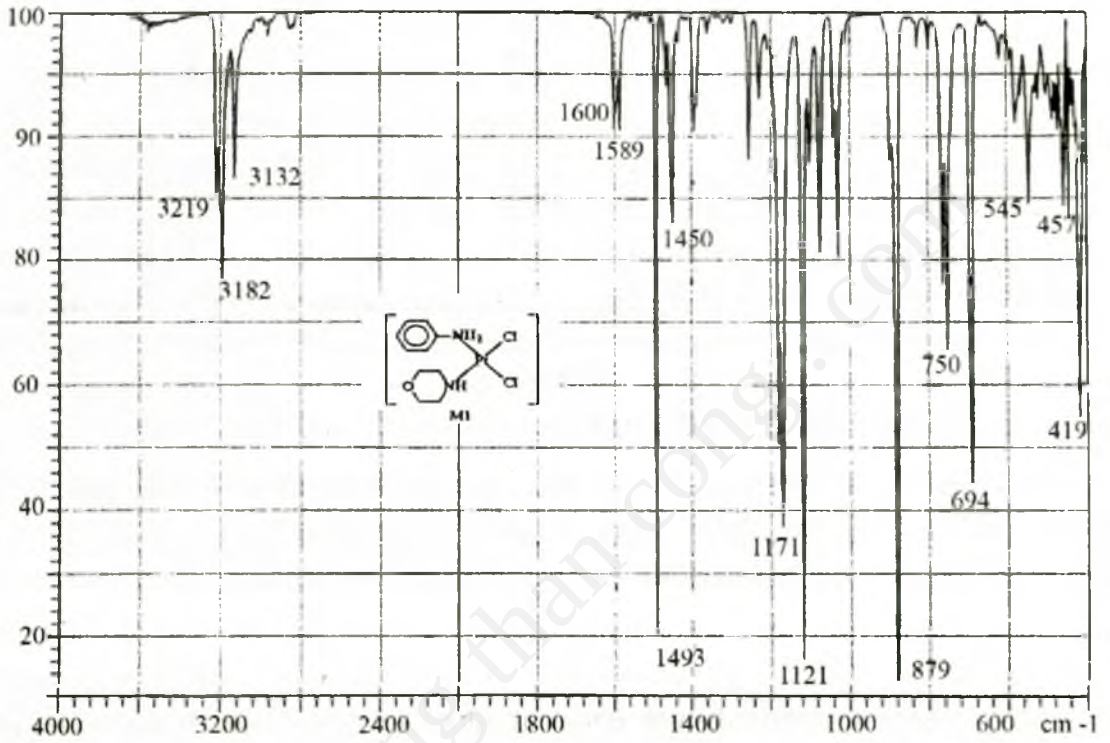
Hình 5.18. Một số kiểu phối trí của anken với platin.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

5.5.2. Phổ dao động của dãy phức chất *cis*-điamin không thuần của Pt(II)

Khi nghiên cứu cấu trúc các phức chất người ta thường phối hợp phổ IR và phổ Raman. Chúng đều liên quan đến dao động của các nguyên tử trong phân tử, nên được gọi chung là phổ dao động.

Để làm ví dụ, ở hình 5.19 và 5.20 dẫn ra phổ IR và phổ Raman của 1 phức chất của Pt(II) chứa đồng thời amin béo (morpholin) và amin thơm (anilin).



Hình 5.19. Phổ IR của *cis*-[Pt(OC_4H_8NH)($C_6H_5NH_2$)Cl_2].

Khi so sánh phổ IR và Raman của các phức chất nghiên cứu [76, 89, 95, 96] chúng tôi nhận thấy những điểm nổi bật như sau:

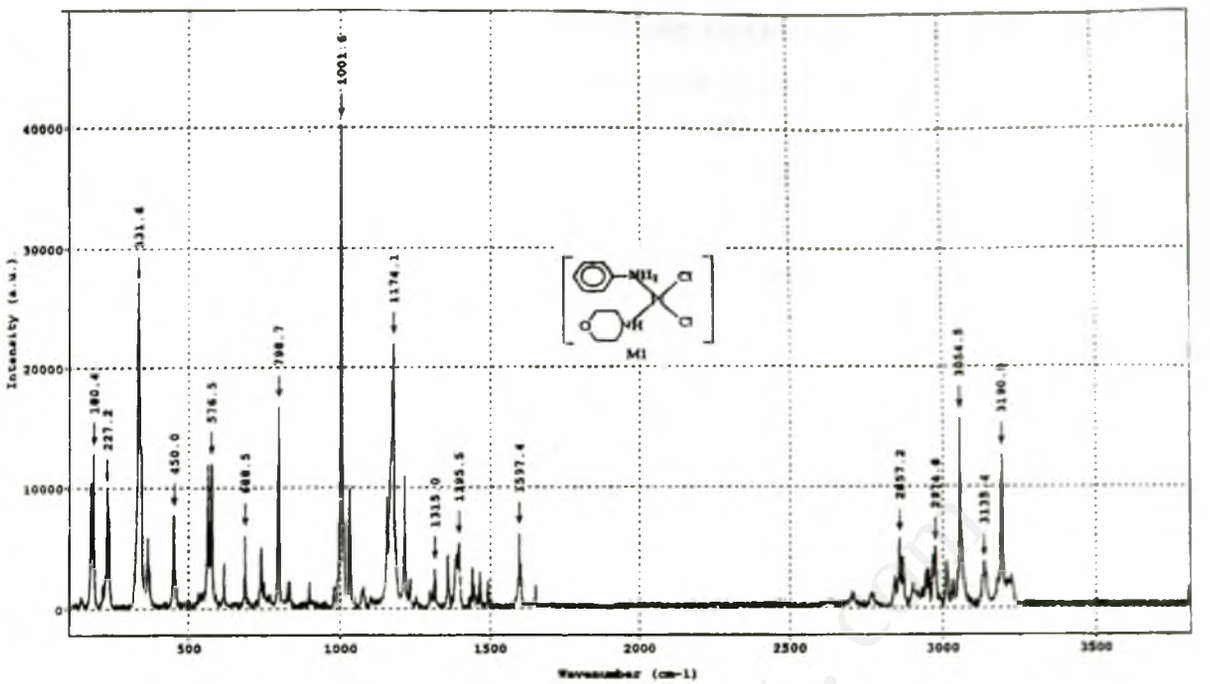
1. Hầu hết các vân phổ hấp thụ trên phổ IR cũng đều xuất hiện trên phổ Raman với tần số sai khác nhau vài cm^{-1}.

2. Cường độ các vân hấp thụ trên phổ Raman thường biến đổi ngược nhau: vân có cường độ lớn trên phổ IR thì lại có cường độ nhỏ trên phổ Raman, những vân có cường độ yếu trên phổ IR thì lại mạnh trên phổ Raman. Chỉ có ít vân phổ có mặt trên phổ này nhưng không có mặt trên phổ kia.

3. Trên phổ Raman, các vân phổ ở vùng nhóm chức (4000 - 1500 cm^{-1}) thường có cường độ nhỏ hơn so với vân phổ ở vùng "vân ngón tay" (1500 - 100 cm^{-1}).

4. Ở vùng 500 - 100 cm^{-1}, phổ Raman cho những vân nhọn và mạnh mà ở phổ IR không có được.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 5.20. Phổ Raman của *cis*-[Pt(OC_4H_8NH)($C_6H_5NH_2$)Cl_2].

Nhận xét (1) có thể được lí giải như sau: phổ Raman cũng như phổ IR đều phản ánh chuyển động dao động - quay của phân tử. Sự khác chút ít về tần số có thể là do nguyên lí kích thích dao động trong 2 loại phổ khác nhau dẫn đến sự tổ hợp khác nhau giữa các lượng tử dao động và lượng tử quay. Mặt khác cũng không loại trừ khả năng do sai số khó tránh khi ghi phổ trên 2 loại máy khác nhau.

Sự khác nhau về cường độ vân phổ (các nhận xét (2), (3), (4)) được giải thích dựa vào các qui tắc chọn lọc ở 2 loại phổ đang xét (mục 5.2.3).

Trong thực tế, các dao động hóa trị của các liên kết phân cực OH, NH, C=O... thì có $\delta\mu/dr$ lớn, do đó trên phổ IR các vân đặc trưng của chúng có cường độ mạnh, còn trên phổ Raman thì có cường độ yếu hơn. Còn các liên kết không phân cực và các dao động biến dạng thì có khả năng làm thay đổi rất mạnh độ phân cực hóa α tức $d\alpha/dr$ lớn, do đó các vân phổ của chúng trên phổ Raman có cường độ lớn hơn so với vân phổ tương ứng trên phổ IR (nếu có). Ở vùng "vân ngón tay" (1500-100 cm^{-1}) thường có các vân hấp thụ đặc trưng cho các dao động biến dạng nên các vân phổ Raman ở vùng này hiển nhiên thường có cường độ lớn hơn so với các vân phổ vùng nhóm chức (4000 - 1500 cm^{-1}).

Trên cơ sở của sự tương đồng và bổ sung cho nhau giữa phổ IR và phổ Raman, đồng thời để tiện theo dõi, dưới đây chúng tôi sẽ phân tích đồng thời phổ IR và phổ Raman của các phức chất *cis*-điamin hỗn tạp của Pt(II) chứa morpholin, piperiđin và các amin khác theo 2 vùng: vùng nhóm chức (4000 - 1500 cm^{-1}) và vùng "vân ngón tay" dưới 1500 cm^{-1}.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Phổ IR của các chất nghiên cứu được ghi ở dạng viên nén với KBr trong vùng 400 - 4000 cm^{-1}, phổ Raman được ghi ở dạng mẫu rắn, với bức xạ kích thích 632,8 nm từ laser heli-neon thu phổ trong vùng 100 - 4000 cm^{-1}.

Phân tích vùng phổ 4000-1500 cm^{-1} của các phức chất nghiên cứu:

Các vân hấp thụ trong vùng 4000-1500 cm^{-1} của các phức chất chứa morpholin (Mor) được quy kết như ở bảng 5.18 và của các phức chất chứa piperiđin - ở bảng 5.19.

Hãy xuất phát từ phức chỉ chứa 1 phối tử hữu cơ, phức chất M0 (xem công thức ở bảng 5.18). Trên phổ của M0 có vân hấp thụ ở 3187 cm^{-1} với cường độ lớn trên phổ IR và cường độ nhỏ trên phổ Raman, đó là vân đặc trưng cho dao động hóa trị nhóm NH của morpholin. Tần số hấp thụ của vân này nhỏ hơn so với ν_{NH} ở amin tự do (3400 - 3300 cm^{-1}, bảng 5.5). Điều này đã thể hiện sự tạo phức của Pt(II) với morpholin qua nguyên tử nitơ (chứ không phải qua nguyên tử O) do đó đã làm yếu liên kết NH ở morpholin. Các vân có cường độ hấp thụ trung bình ở 2968 - 2869 cm^{-1} đặc trưng cho tần số dao động hóa trị của nhóm CH no ở morpholin (bảng 5.3). Theo bảng 5.5 dao động biến dạng nhóm NH (δ_{NH}) của amin bậc 2 có cường độ rất nhỏ do đó đã không thể hiện trên phổ của M0.

Khi so sánh phổ dao động của M0 với phổ của các phức chất M1 đến M10 chúng tôi nhận thấy có sự khác nhau cơ bản về số lượng vân phổ. Chẳng hạn ở M0 có khoảng 4 vân phổ còn M1 có đến khoảng 8 vân phổ trong cùng vùng nhóm chức. Sự khác nhau đó phản ánh sự khác nhau về thành phần cấu tạo giữa M0 và các phức chất kia. Chính sự có mặt của amin thơm trong các phức chất M1 ÷ M10 đã gây ra sự khác biệt đó.

Ở các phức chất M1, M2. M3, M4, M5, M6, M10 do có cả amin bậc hai (Mor) và amin thơm bậc nhất (Am=Ar-NH_2) nên lẽ ra phải có đến 3 vân hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của các nhóm NH trong vùng từ 3236 - 3092 cm^{-1} (2 vân cho - NH_2 và 1 vân cho -NH). Tuy nhiên có thể đã xảy ra sự xen lấp giữa các vân vốn có cường độ lớn này nên trên phổ của chúng đôi khi chỉ thể hiện 2 vân (M2, M3, M6). Ở phổ Raman của M6 chỉ có 1 vân, có lẽ là do các vân khác quá yếu nên không nhận thấy được.

Ở phổ dao động của M7, M8, M9 chỉ có 1 vân hấp thụ ở khoảng 3192 - 3168 cm^{-1} là dễ hiểu, vì trong thành phần cấu tạo của chúng chỉ có 1 nhóm NH duy nhất.

Ở phổ của các phức có chứa phối tử $ArNH_2$, một mặt có thêm các vân phổ của nhóm NH_2, mặt khác, quan trọng hơn là ở chỗ tần số của các dao động này đều nhỏ hơn ν_{NH} của amin tự do. Điều đó đã cho thấy sự phối trí giữa các amin thơm và Pt(II) thực hiện qua nhóm NH_2.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 5.18. Các vân hấp thụ chính trong vùng nhóm chức trên phổ IR và phổ Raman của các phức chất $[Pt(Mor)(amin)Cl_2]$, (cm^{-1}, $\frac{IR}{Raman}$) [89, 97]

Kí hiệu	Công thức phức chất	ν_{NH}	ν_{CH} thơm	ν_{CH} no	δ_{NH_2}, $\nu_{C=C}$ thơm
M0	$K[Pt(Mor)Cl_3$	3187	-	2968, 2870	
		3187	-	2963, 2869	
M1	$[Pt(Mor)(C_6H_5NH_2)Cl_2]$	3219, 3182, 3130	3026	2970, 2860	1601, 1589, 1493
		3222, 3191, 3135	3055	2975, 2857	1605, 1597, 1492
M2	$[Pt(Mor)(o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$	3204, 3117	3045	2965, 2850	1610, 1589, 1497
		3210, 3130	3048	2975, 2857	1612, 1588, 1497
M3	$[Pt(Mor)(p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$	3200, 3167, 3110	3040	2964, 2862	1603, 1585, 1506
		3207, 3167	3067	2966, 2865	1612, 1590, 1516
M4	$[Pt(Mor)(p\text{-}CH_3OC_6H_4NH_2)Cl_2]$	3231, 3175, 3142	3055	2949, 2833	1612, 1695, 1506
		3236, 3178, 3149	3060	2950, 2841	1618, 1600, 1570
M5	$[Pt(Mor)(p\text{-}C_2H_5OC_6H_4NH_2)Cl_2]$	3200, 3175, 3134	3060	2974, 2864	1610, 1595, 1506
		3217, 3177, 3138	3074	2972, 2867	1612, 1600, 1511
M6	$[Pt(Mor)(\alpha\text{-}C_{10}H_7NH_2)Cl_2]$	3182, 3092	3060	2970, 2849	1610, 1510
		3187	3064	2977, 2850	1607, 1557, 1510
M7	$[Pt(Mor)(C_5H_5N)Cl_2]$	3182	3070	2966, 2858	1625, 1605, 1590
		3183	3075	2963, 2964	1617, 1607, 1574
M8	$[Pt(Mor)(C_9H_7N)Cl_2]$	3176	3050	2950, 2851	1605, 1588, 1507
		3168	3052	2950, 2854	1610, 1584, 1505
M9	$[Pt(Mor)(8\text{-}OC_9H_6N)Cl]$	3192	3065	2957, 2860	1600, 1581, 1506
		3185	3075	2958, 2867	1605, 1592, 1505
M10	$[Pt(Mor)(C_6H_5(CH_2)_2NH_2)Cl_2]$	3232, 3200, 3163	3035	2960, 2865	1600, 1571, 1500
		3228, 3218, 3170	3045	2957, 2971	1612, 1950, 1505

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Sự có mặt của các nhân thơm trong cầu phối trí của Pt(II) ở các phức M1 ÷ M10 được xác nhận bởi các vân cường độ yếu ở vùng 3075-3020 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết CH thơm (ν_{CH} thơm, bảng 5.3). Các vân này vốn có cường độ yếu nên dễ bị che lấp bởi các vân phổ mạnh hoặc trung bình ở khoảng 2960 - 2841 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm CH no có ở các amin thơm phối trí như *o*-toluiđin, *p*-phenetidin...

Trong vùng 1620-1492 cm^{-1} có nhiều vân phổ cường độ từ yếu, trung bình đến mạnh được qui cho các dao động hóa trị C=C thơm và dao động biến dạng δ_{NH}. Tuy nhiên việc qui kết rạch ròi nguồn gốc của từng vân phổ là rất khó. Vì theo lí thuyết, dao động hóa trị của liên kết C=C trong vòng thơm benzen hoặc C=N trong dị vòng thơm thể hiện bởi 2, 3 vân phổ cường độ trung bình đến mạnh trong vùng 1600 - 1500 cm^{-1} (bảng 5.14). Nhưng cũng trong vùng này lại chứa vân đặc trưng cho dao động biến dạng kiểu 2 lưỡi kéo của nhóm NH_2 (δ_{NH}, bảng 5.5). Do đó khi mà trong phân tử phức chất có các nhóm này (C=C, C=N thơm và –NH) thì dễ xảy ra sự xen lẫn các vân phổ với nhau làm cho việc qui kết không còn đơn giản nữa. Ở các phức chất điamin có amin thơm trong thành phần thì trên vùng phổ từ 1620-1500 cm^{-1} có nhiều vân. Trong đó vân ở khoảng 1615 - 1600 cm^{-1} bị tù và có nhiều đỉnh nhỏ chứng tỏ đã có sự xen lẫn giữa các vân phổ $\nu_{C=C}$, $\nu_{C=N}$ và δ_{NH}.

Ở phức chất M9 không có dấu hiệu vân đặc trưng dao động hóa trị nhóm OH chứng tỏ phối tử 8-HOC_9H_6N đã mất hydro ở nhóm OH khi tham gia tạo phức.

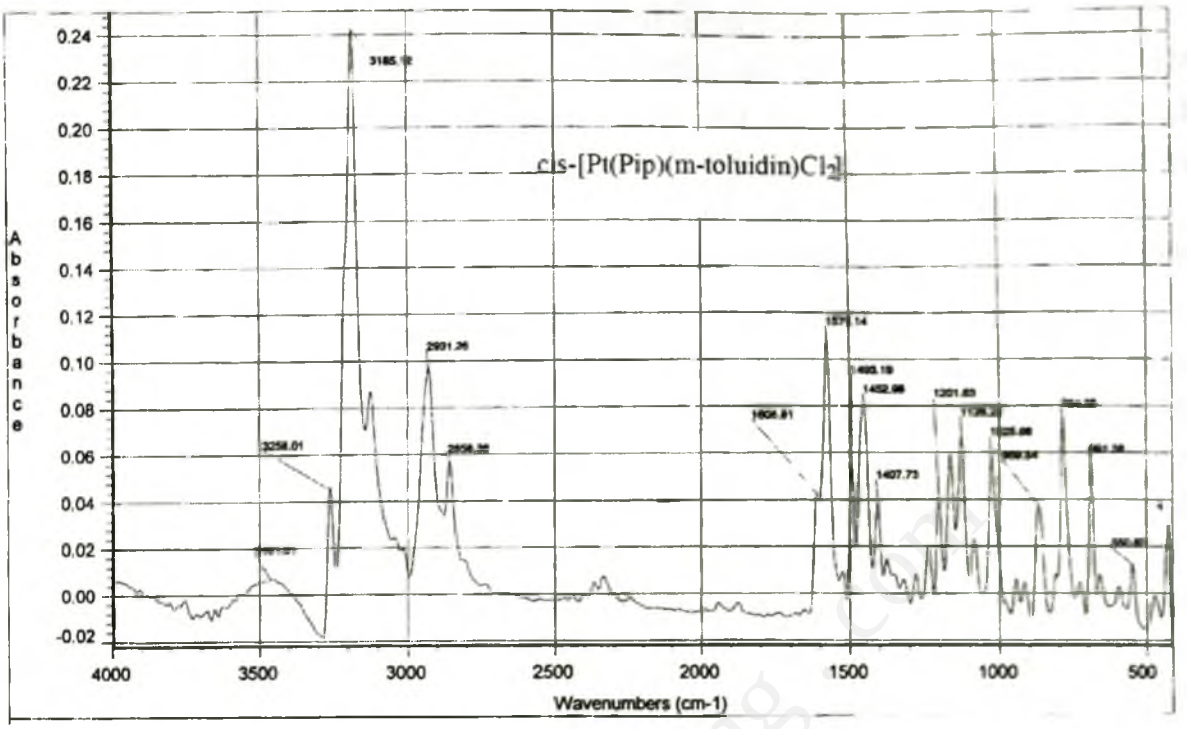
Phổ IR và phổ Raman của *cis*-[Pt($C_5H_{10}NH$)(*m*-$CH_3C_6H_4NH_2$)Cl_2] đại diện cho dãy phức chất *cis*-[Pt(Pip)(*amin*)Cl_2] (với Pip = piperiđin) được dẫn ra ở hình 5.21 và 5.22. Do sự tương đồng về cấu tạo giữa dãy *cis*-[Pt(Pip)(*amin*)Cl_2] với dãy *cis*-[Pt(Mor)(*amin*)Cl_2] nên sự phân tích phổ của 2 dãy cũng tương tự nhau. Kết quả phân tích phổ dao động của dãy phức chất chứa piperiđin được trình bày ở bảng 5.19.

Phân tích vùng phổ dưới 1500 cm^{-1} của các phức chất nghiên cứu:

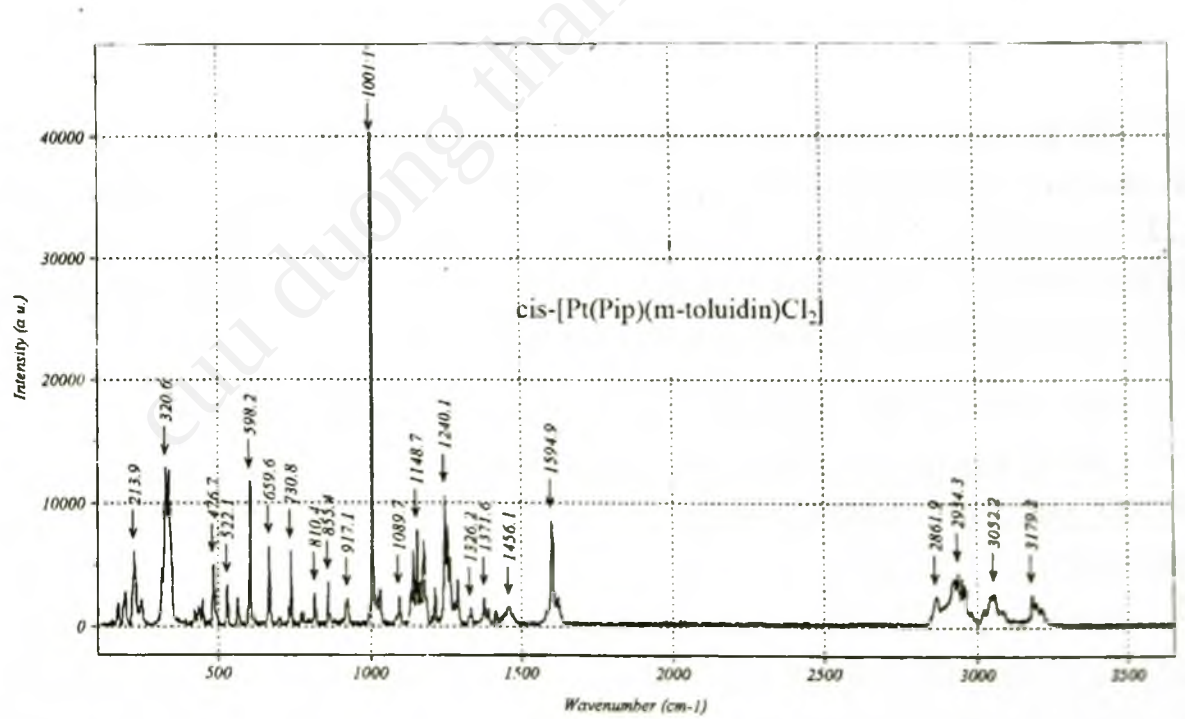
Các vân hấp thụ chính trong vùng dưới 1500 cm^{-1} được liệt kê ở bảng 5.20 (đối với dãy phức chất chứa morpholin) và bảng 5.21 (đối với dãy phức chất chứa piperiđin).

Trên phổ của các phức chất nghiên cứu đều xuất hiện 1 hoặc 2 vân cường độ trung bình ở phổ IR hoặc yếu ở phổ Raman. Nhìn chung tần số của dao động này biến đổi trong khoảng tương đối hẹp, từ 1458 - 1423 cm^{-1} (bảng 5.20). Đó là dao động biến dạng của nhóm CH_2 ở vòng morpholin và piperiđin.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 5.21. Phổ IR của $[Pt(C_5H_{10}NH)(m\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$.



Hình 5.22. Phổ Raman của $[Pt(C_5H_{10}NH)(m\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 5.19. Các vân hấp thụ chính trong vùng nhóm chức trên phổ IR và phổ Raman của các phức chất chứa piperiđin, ($\frac{\text{IR}}{\text{Raman}}$, cm^{-1}) [88, 96, 98]

Kí hiệu	Công thức phức chất	ν_{NH}	ν_{CH} (thơm)	ν_{CH} (no)	δ_{NH}, $\nu_{C=C}$ (thơm)
P0	$K[Pt(Pip)Cl_3$	3167	-	2939, 2855	1600 (δ_{NH})
		3173	-	2939, 2850	-
P1	$[Pt(Pip)(C_6H_5NH_2)Cl_2]$	3250, 3207, 3086	3050	2939, 2856	1601, 1494
		3269, 3211, 3129	3060	2964, 2858	1600, 1493, 1501
P2	$[Pt(Pip)(o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$	3225, 3174, 3108	3030	2937, 2858	1601, 1568, 1501
		3240, 3174, 3110	3065	2937, 2860	1613, 1590, 1500
P3	$[Pt(Pip)(p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$	3220, 3200, 3131	3040	2938, 2851	1615, 1602, 1514
		3220, 3198, 3135	3042	2960, 2856	1613, 1590, 1510
P4	$[Pt(Pip)(p\text{-}CH_3OC_6H_4NH_2)Cl_2]$	3240, 3198, 3135	3060	2942, 2864	1615, 1600, 1514
		3245, 3201, 3144	3076	2924, 2864	1610, 1600, 1510
P5	$[Pt(Pip)(p\text{-}C_2H_5OC_6H_4NH_2)]$	3178, 3155	3061	2934, 2862	1612, 1600, 1554
		3182, 3154	3071	2954, 2858	1616, 1604, 1561
P6	$[Pt(Pip)(\alpha\text{-}C_{10}H_7NH_2)Cl_2]$	3211, 3182	3076	2954, 2858	1612, 1600, 1512
		3220	3071	2955, 2858	1600, 1580, 1515
P7	$[Pt(Pip)(C_5H_5N)Cl_2]$	3187	3059	2945, 2858	1615, 1608
		3197	3077	2945, 2868	1607, 1580
P8	$[Pt(Pip)(C_9H_7N)Cl_2]$	3178	3072	2945, 2849	1620, 1589, 1508
		3184	3055	2950, 2850	1618, 1586, 1505
P9	$[Pt(Pip)(8\text{-}OC_9H_6N)Cl]$	3275, 3180	3031	2945, 2858	1564
		3282, 3188	3059	2852, 2857	1603, 1584, 1568
P10	$[Pt(Pip)(C_6H_5(CH_2)_2NH_2)Cl_2]$	3233, 3155, 3127	3027	2932, 2858	1605, 1581, 1500
		3230, 3157, 3128	3053	2931, 2860	1605, 1585, 1500

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 5.20. Các vân hấp thụ chính trong vùng dưới 1500 cm^{-1} trên phổ IR và phổ Raman của các phức chất chứa morpholin (cm^{-1})

Kí hiệu	Công thức phức chất	IR / Raman				Raman		
		δ_{CH_2} no	ν_{C-C}, ν_{C-O} vòng no	γ_{CH} thơm	ν_{Pt-N}	ν_{PtCl}	δ_{NPtN}, δ_{NPtCl}	δ_{PtCl_2}
M0	$K[Pt(Mor)Cl_3]$	1451	1216, 1010	-	450			
		1452	1193, 1013	-	450	326	223	193
M1	$[Pt(Mor)(C_6H_5NH_2)Cl_2]$	1450	1171, 1030	819	570, 457			
		1441	1174, 1002	829	576, 450	331	227	180
M2	$[Pt(Mor)(o\text{-}MeC_6H_4NH_2)Cl_2]$	1454	1178, 1028	881	538, 486		265	
		1456	1157, 1043	881	521, 483	325	212	180
M3	$[Pt(Mor)(p\text{-}MeC_6H_4NH_2)Cl_2]$	1450	1190, 1029	814	567, 455		268	
		1451	1179, 1015	827	569, 447	324	216	180
M4	$[Pt(Mor)(p\text{-}MeOC_6H_4NH_2)Cl_2]$	1447	1176, 1030	839	532, 502		240	
		1447	1170, 1009	830	564, 500	334	214	174
M5	$[Pt(Mor)(p\text{-}EtOC_6H_4NH_2)Cl_2]$	1450	1176, 1041	839	548, 503		245	
		1447	1171, 1012	823	568, 500	331	217	173
M6	$[Pt(Mor)(\alpha\text{-}C_{10}H_7NH_2)Cl_2]$	1447	1227, 1072	881	500, 476		257	
		1459	1210, 1079	874	502, 479	329	227	165
M7	$[Pt(Mor)(C_5H_5N)Cl_2]$	1452	1207, 1031	838	536, 462		260	
		1466	1211, 1021	838	535, 450	335	208	161
M8	$[Pt(Mor)(C_9H_7N)Cl_2]$	1454	1130, 1010	782	513, 480		265	
		1459	1142, 1015	785	521, 481	327	224	174
M9	$[Pt(Mor)(8\text{-}OC_9H_6N)Cl]$	1470	1111, 1036	754	537, 490 ν_{PtO} **590**	328	245 222	-
		1471	1137, 1011	755	536, 505 ν_{PtO} **595**			
M10	$[Pt(Mor)(C_6H_5(CH_2)_2NH_2)Cl_2]$	1444	1116, 1005	750	550, 491		276	
		1454	1133, 1008	755	559, 492	328	232	190

Dao động hóa trị liên kết đơn C–C (ν_{C-C}) trên phổ IR của các hợp chất hữu cơ thường không đặc trưng, tần số thay đổi do tương tác dao động mạnh của mạch cacbon. Tuy nhiên đối với các vòng no thì ở phổ Raman vân ν_{C-C} thường biểu hiện bởi các vân từ trung bình đến mạnh ở khoảng 1290-1150 cm^{-1} [65]. Ở các phức chất mà chúng tôi nghiên cứu phối tử thứ nhất là morpholin hoặc piperiđin đều chứa vòng no. Dao động hóa trị của liên kết đơn C–C và C–O được thể hiện bởi một vài vân phổ cũng có cường độ trung bình đến mạnh ở vùng 1232-1000 cm^{-1}. Trên bảng 5.20 chỉ nêu 2 vân điển hình có cường độ mạnh. Các vân còn lại trong vùng này có thể kể đến sự góp mặt của ν_{C-O} (trong phức chứa morpholin) hoặc ν_{C-N} (trong phức chất chứa piperiđin hoặc cả morpholin).

Dao động biến dạng ngoài mặt phẳng của nhóm CH thơm (γ_{CH} thơm) thể hiện trong vùng 900 - 671 cm^{-1} (bảng 5.14). Trong vùng này trên phổ IR và Raman của tất

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

cả các phức chất nghiên cứu đều có vài vân có cường độ từ trung bình đến khá mạnh thường xuất hiện ở khoảng 881 - 750 cm^{-1} (bảng 5.20, 5.21 và hình 5.19 đến 5.22).

Nếu như ở phổ IR của các phức chất nghiên cứu cường độ các vân hấp thụ ở vùng 600 - 400 cm^{-1} thường nhỏ, đôi khi lại tù vì vậy khó xác định vân dao động hoá trị ν_{Pt-N}, thì ngược lại ở phổ Raman vùng này lại cho những vân mảnh, có cường độ trung bình hoặc mạnh rất dễ xác định (hình 5.19 đến 5.22). Phổ Raman của các chất M0, P0 xuất hiện 1 vân, còn ở các phức chất M1 ÷ M10, P1 ÷ P10 thì có 2 vân có cường độ trung bình ở vùng 587 - 429 cm^{-1} ứng với dao động hóa trị của liên kết Pt-N (ν_{Pt-N}). Sự khác biệt đó đã phản ánh sự phối trí của chỉ 1 amin với Pt(II) trong phức M0, P0 khác với sự phối trí của 2 amin với Pt(II) trong các chất còn lại. Riêng đối với M9, P9 ngoài 2 vân thể hiện dao động hóa trị của liên kết Pt-N (giữa platin với 2 amin), còn có 1 vân cường độ trung bình ở khoảng 595 cm^{-1} thể hiện sự tạo liên kết phối trí giữa oxi của phối tử 8-hydroxy quinolin với Pt(II) (bảng 5.20).

Bảng 5.21. Các vân hấp thụ chính trong vùng dưới 1500 cm^{-1} trên phổ IR và phổ Raman của các phức chất chứa piperiđin (cm^{-1}, $\frac{\text{IR}}{\text{Raman}}$)

Kí hiệu	Công thức phức chất	δ_{CH_2} no	ν_{C-C}, ν_{C-N} vòng no	γ_{CH} thơm	ν_{Pt-N}	ν_{Pt-Cl}	δ_{NPtN}, δ_{NPtCl}	δ_{PtCl_2}
P0	$K[Pt(Pip)Cl_3$	1446	1206, 1024	-	434	-	-	-
		1448	1208, 1029	-	436	325	211	187
P1	$[Pt(Pip)(C_6H_5NH_2)Cl_2]$	1446	1200, 1025	801	570, 442	-	-	-
		1451	1209, 1005	803	570, 445	327	229	168
P2	$[Pt(Pip)(o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$	1450	1179, 1032	807	524, 438	-	-	-
		1450	1179, 1032	811	524, 439	331	212	180
P3	$[Pt(Pip)(p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$	1464	1172, 1010	816	570, 494	-	-	-
		1450-	1166, 1018	813	565, 490	327	210	175
P4	$[Pt(Pip)(p\text{-}H_3OC_6H_4NH_2)Cl_2]$	1445	1179, 1041	820	560, 499	-	-	-
		1443	1153, 1021	822	558, 494	335	210	168
P5	$[Pt(Pip)(p\text{-}C_2H_5OC_6H_4NH_2)]$	1450	1201, 1024	824	551, 502	-	-	-
		1447	1202, 1024	823	582, 499	337	214	184
P6	$[Pt(Pip)(\alpha\text{-}C_{10}H_7NH_2)Cl_2]$	1456	1170, 1014	877	490, 442	-	-	-
		1458	1153, 1014	876	509, 450	318	225	171
P7	$[Pt(Pip)(C_5H_5N)Cl_2]$	1452	1212, 1027	870	490, 466	-	-	-
		1423	1207, 1022	861	497, 470	326	208	179
P8	$[Pt(Pip)(C_9H_7N)Cl_2]$	1456	1126, 1028	777	534, 513	-	-	-
		1437	1133, 1015	787	536, 518	326	218	155
P9	$[Pt(Pip)(8\text{-}OC_9H_6N)Cl]$	1454	1205, 1024	808	475, 440	-	-	-
		1447	1205, 1002	808	482, 436	324	205	178
P10	$[Pt(Pip)(C_6H_5(CH_2)_2NH_2)Cl_2]$	1454	1221, 1005	860	551, 492	-	-	-
		1452	1224, 1002	860	551, 493	321	212	183

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Vùng dưới 400 cm^{-1}: Đối với các hợp chất trong bảng 5.20, 5.21, vùng này chỉ có trên phổ Raman, vì máy phổ IR không ghi được. Để có thêm cơ sở phân tích kĩ vùng tần số thấp này, ngoài các hợp chất ở các bảng 5.20, 5.21 chúng tôi còn ghi phổ Raman của một số hợp chất có liên quan mà công thức được ghi ở bảng 5.22 với C_9H_7N là quinolin [95].

Bảng 5.22. Các vân chính trên phổ Raman của các phức chất liên quan (cm^{-1}) (m: cường độ mạnh, tb: trung bình, y: yếu)

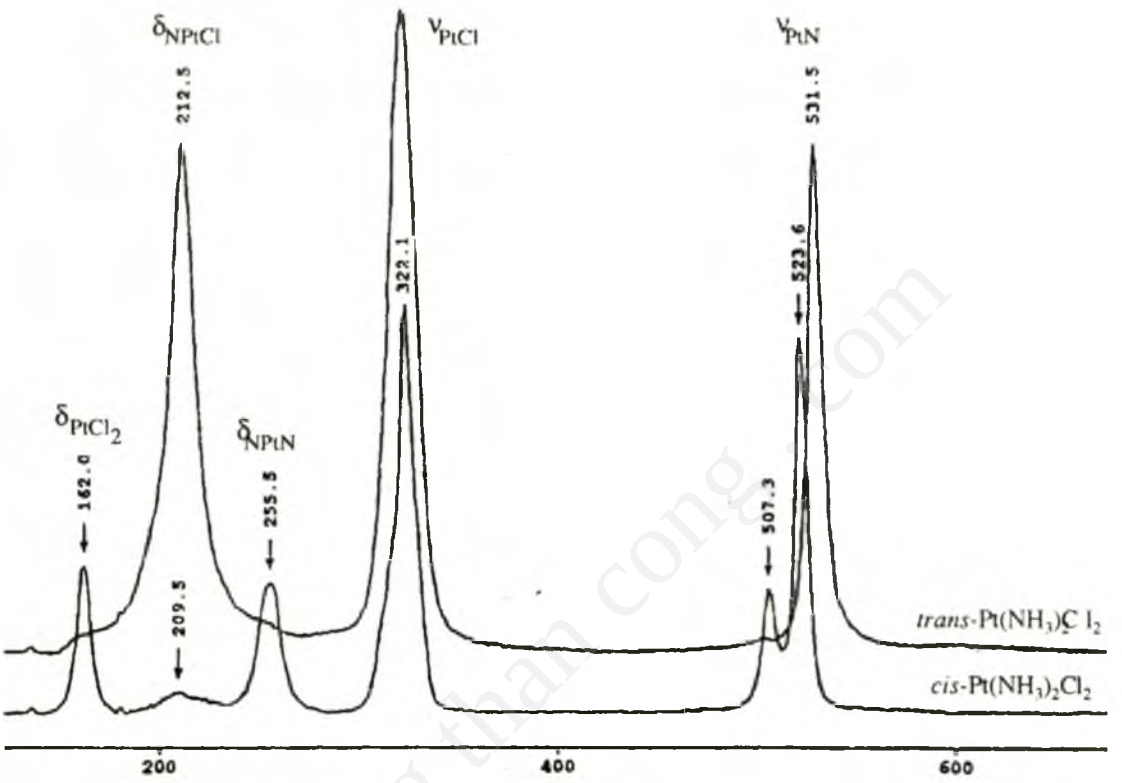
Công thức	ν_{NH}	ν_{CH} (thơm)	$\nu_{C=N}$, $\nu_{C=C}$ (nhân thơm)	ν_{PtN}	ν_{PtCl}	δ_{NPtN}, δ_{NPtCl}	δ_{PtCl_2}
$K_2[PtCl_4]$	-	-	-	-	327 304	-	195, tb
cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	3309 3212	-	-	525, m 510, y	324, m	257, m 210	163, m
trans- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	3213 3226	-	-	532, m	322, m	212, m	-
cis- $[Pt(C_9H_7N)_2Cl_2]$	-	3070 3058	1615, 1584, 1509	533, m 523, m	332, m	254, y 205	163, m
trans- $[Pt(C_9H_7N)_2Cl_2]$	-	3068 3061	1620, 1586, 1508	533, m 520, m	331, m	237, y	-

Ion phức $[PtCl_4]^{2-}$ có cấu hình vuông phẳng thuộc nhóm đối xứng D_{4h}. Kết quả phân tích dao động cơ bản cho thấy có 3 dao động đối xứng qua tâm là hoạt động được trên phổ Raman. Đó là các dao động hóa trị đối xứng ν^{s}_{PtCl} (4 liên kết Pt-Cl dao động như nhau) ở 304 cm^{-1} (bảng 5.22), dao động hóa trị không đối xứng ν^{as}_{PtCl} (2 cặp liên kết Pt-Cl ở vị trí *trans* dao động khác nhau) ở 327 cm^{-1}. Dao động biến dạng phẳng (đối xứng qua tâm) kí hiệu là δ_{PtCl_2} ở 195 cm^{-1} (dao động biến dạng có tần số thấp hơn dao động hóa trị). Khi đưa 2 phân tử amin vào cầu phối trí, ở các đồng phân *cis* và *trans* đều xuất hiện các dao động biến dạng phẳng kí hiệu là δ_{NPtN} và δ_{NPtCl}. Ngoài ra ở đồng phân *cis* thì vì phân tử không còn tâm đối xứng nữa nên xuất hiện thêm 1 dao động biến dạng phẳng ở 163 cm^{-1} kí hiệu là δ_{PtCl_2} (bảng 5.22).

Sự khác nhau cơ bản ở phổ của 2 cặp đồng phân *cis* và *trans* đã xét là ở chỗ các đồng phân *cis* có vân hấp thụ ở khoảng 163 - 161 cm^{-1} còn đồng phân *trans* thì không có (hình 5.23). Đó là vân đặc trưng cho dao động biến dạng kiểu 2 lưỡi kéo của nhóm $PtCl_2$ (2 nguyên tử clo ở vị trí *cis* với nhau). Ở vùng phổ từ 400 - 100 cm^{-1} của các phức chất điclorođiamin $[Pt(Pip)(Am)Cl_2]$, $[Pt(Mor)(Am)(Cl_2]$ mà chúng tôi nghiên cứu thường thấy có 3 vân. Vân thứ nhất cường độ lớn ở khoảng 335 - 320 cm^{-1} có thể tách thành 2 hoặc 3 đỉnh gần nhau đó là dao động hóa trị của liên kết PtCl. Vân tiếp theo ở khoảng 280-200 cm^{-1} với cường độ bé hơn là của dao động biến dạng phẳng δ_{NPtN} và δ_{NPtCl} trong cầu phối trí vuông phẳng của Pt(II). Còn vân hấp thụ trung

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

bình ở khoảng 193-155 cm^{-1} được qui cho dao động biến dạng kiểu 2 lưỡi kéo của nhóm $PtCl_2$ (δ_{PtCl_2}) chỉ có ở các phức chất mà 2 phối tử Cl ở vị trí *cis* với nhau. Như vậy, chính sự có mặt của vân phổ này đã là dấu hiệu quan trọng để xác định cấu hình *cis* của các phức chất nghiên cứu.



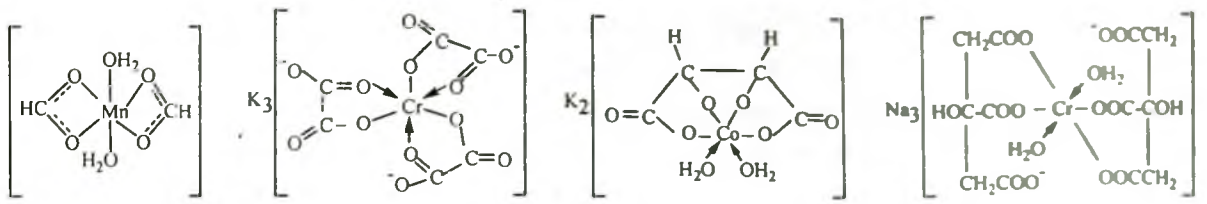
Hình 5.23. So sánh phổ Raman của *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ và của *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$.

5.5.3. Phân tích phổ hồng ngoại của phức chất kim loại chuyển tiếp với axit cacboxylic

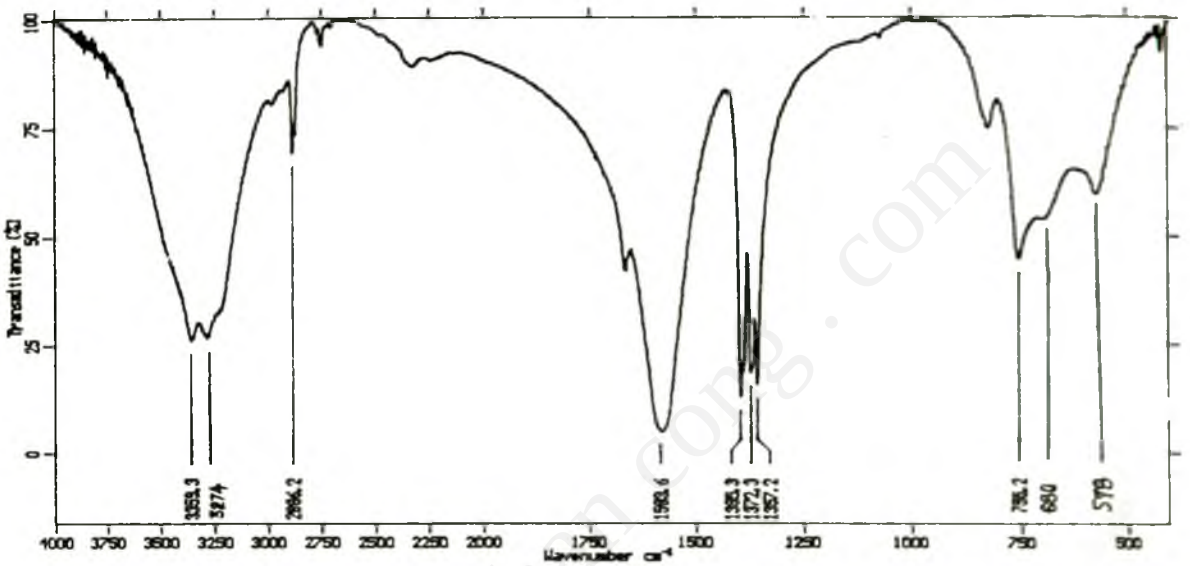
Phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất được đo dưới dạng viên nén với KBr trên máy FTIR 8001 SHIMADZU và máy BRUKER - IFS48. Các vân chính trên phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất fomiat, oxalat, tatrat và xitrat mà chúng tôi nghiên cứu [101, 102, 103, 104] được ghi ở bảng 5.23. Phối hợp kết quả phân tích phổ hồng ngoại với kết quả phân tích phổ tử ngoại-khả kiến (mục 4.3 và 4.4), phân tích nguyên tố, phân tích nhiệt, đo độ dẫn điện phân tử chúng tôi đã xác định được công thức cấu tạo của các phức chất ghi ở bảng 5.23, một số ví dụ được dẫn ra ở hình 5.24.

Phổ của các đại diện phức fomiat, phức oxalat, phức tatrat và phức xitrat được trình bày ở các hình 5.25 - 5.28. Số lượng vân hấp thụ và sự phức tạp của phổ tăng theo mức độ phức tạp của phối tử (xem công thức các axit cacboxylic đã dùng ở mục 4.4.2).

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 5.24. Cấu tạo một số phức chất cacboxylat Mn, Cr, Co.



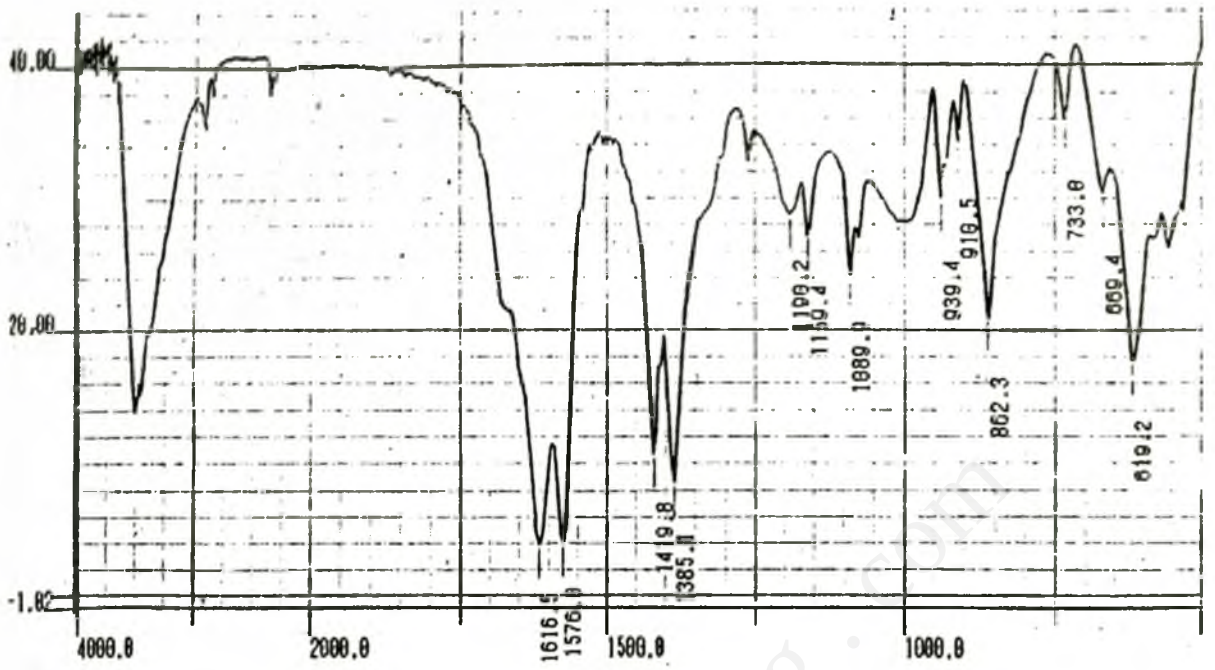
Hình 5.25. Phổ IR của phức $[Mn(HCOO)_2(H_2O)_2]$, (MnF1).

Phổ của phức chất fomat là đơn giản nhất (hình 5.25), nó gồm 5 hoặc 6 vân hấp thụ. Phổ của các oxalat gồm 7 hoặc 8 vân hấp thụ (hình 5.26). Phổ của các phức chất tactrat và nhất là các phức chất xitrat tỏ ra phức tạp hơn nhiều, thường có hàng chục vân (hình 5.26, 5.28). Điều này là dễ hiểu bởi vì ion fomat là ion đơn giản nhất ($HCOO^-$), ion oxalat cũng chỉ có 2 nhóm COO^- liên kết với nhau ($^-OOC–COO^-$), còn ở các gốc tactrat và xitrat thì số nguyên tử trong gốc tăng lên nhiều nên số dao động cơ bản cũng tăng theo qui tắc 3 N - 6.

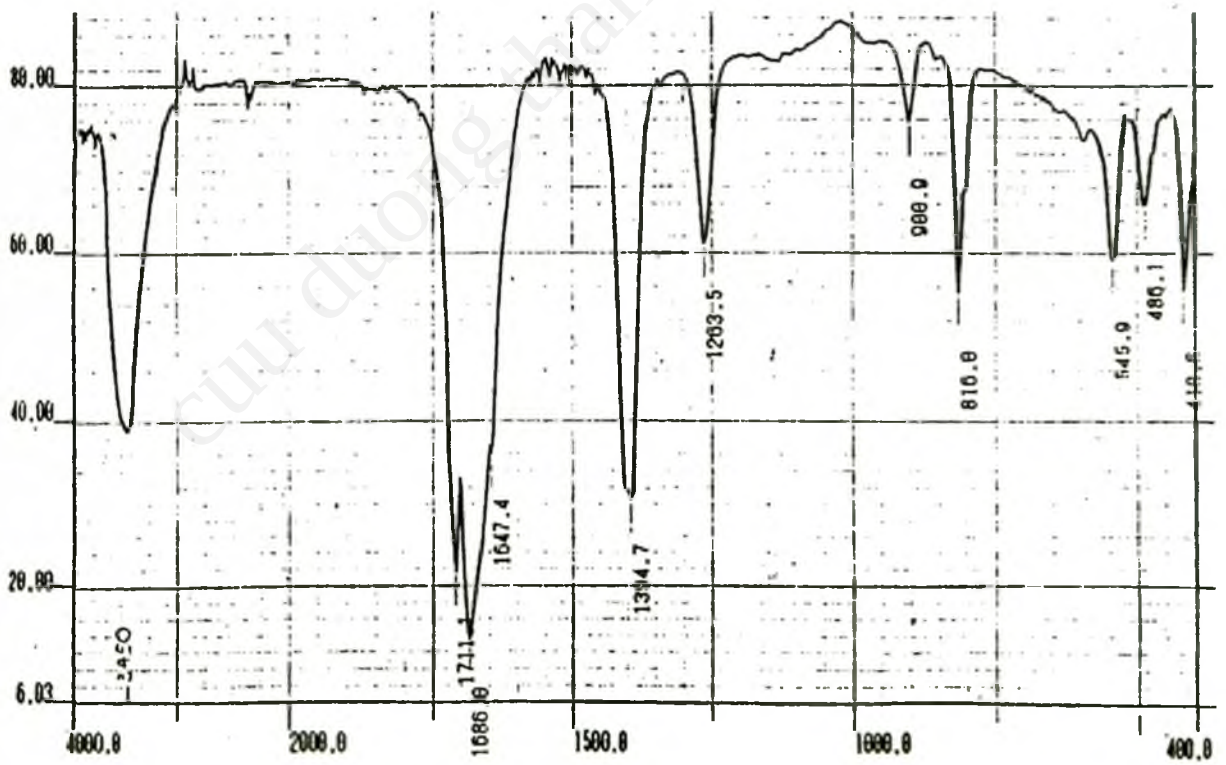
Trên phổ của tất cả các phức chất nghiên cứu ở vùng trên 3200 cm^{-1} đều có các vân hấp thụ mạnh. Vân này thường rất tù, đôi khi tách thành hai, ba đỉnh. Đó là vân dao động hóa trị của nhóm OH (ν_{OH}) của ancol, OH của axit, của nhóm OH tham gia liên kết hiđro hoặc tạo phức, của nước kết tinh hoặc nước phối trí.

Ở các phức chất tactrat, xitrat và fomat có xuất hiện các vân hấp thụ với cường độ nhỏ ở khoảng 2850 - 3000 cm^{-1}. Ở tất cả các phức chất oxalat không thấy xuất hiện vân này. Rõ ràng các vân đó là do dao động hoá trị của nhóm C–H (ν_{C-H}) ở các phối tử có liên kết C–H.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

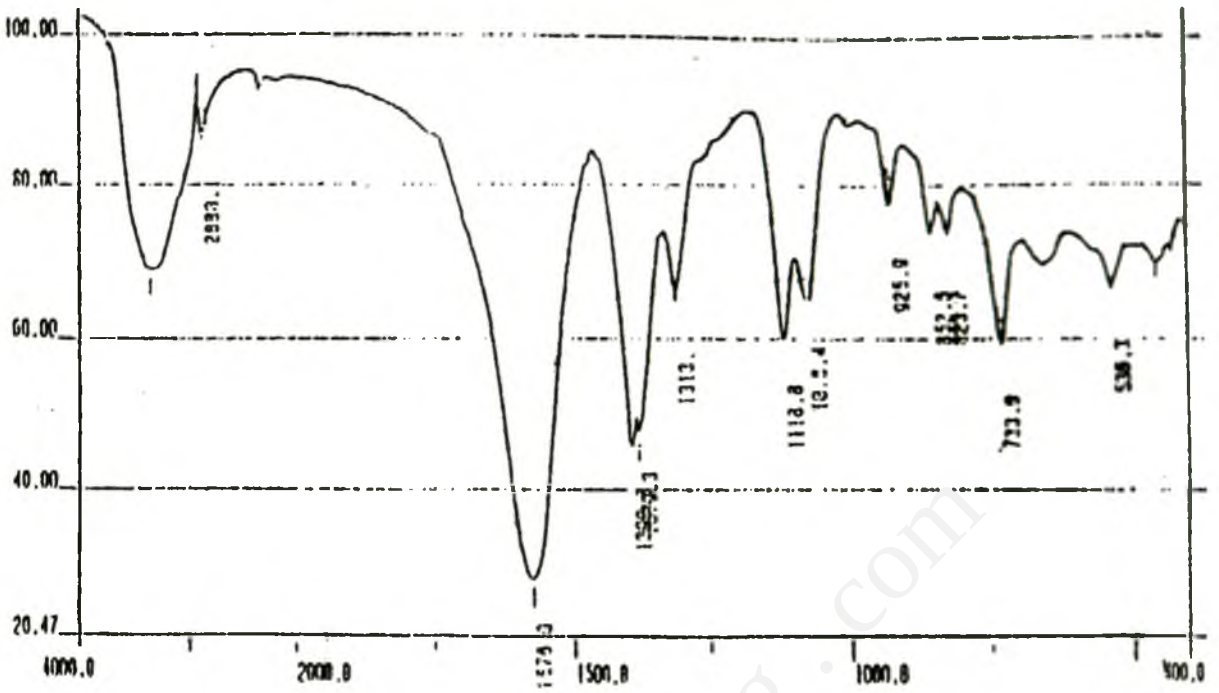


Hình 5.26. Phổ IR của phức $Na_3[Cr(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2].2H_2O$, (CrC1).



Hình 5.27. Phổ IR của phức $K_3[Cr(C_2O_4)_3].2,5H_2O$, (CrO1).

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 5.28. Phổ IR của phức $K_2[Co(C_4H_2O_6)(H_2O)_2].2H_2O$, (CoT1).

Bảng 5.23. Các vân hấp thụ chính trên phổ IR của phức fomiat, oxalat, tatrat và xitrat [101, 102, 103]

Kí hiệu	Công thức phân tử	ν_{O-H}	ν_{C-H}	$\nu^{kdx}_{COO^-}$	$\nu^{dx}_{COO^-}$	ν_{C-O} ,ν_{C-C}	ν_{M-O}
CrF1	$[Cr(HCOO)_3(H_2O)].1/3H_2O$	3390 187	2905	1653	1374	766	478 651
MnF1	$[Mn(HCOO)_2(H_2O)_2]$	3359 3274	2886	1584	1395	755	680 578
FeF1	$[Fe(HCOO)_3(H_2O)].1/3H_2O$	3400 3200	2882	1611	1366	760	610 550
CoF1	$[Co(HCOO)_2(H_2O)_2]$	3300 3214	2893	1577	1397	763	574
NiF1	$[Ni(HCOO)_2(H_2O)_2]$	3350 3277	2880	1577	1380	772	563
CrO1	$K_3[Cr(C_2O_4)_3].2,5H_2O$	3450		1686	1395	816, 1264	546, 486 419
MnO1	$K_8[Mn_2(C_2O_4)_7].5H_2O$	3440		1686	1381	810 1260	535, 490 405

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 5.23. *(tiếp theo)*

Kí hiệu	Công thức phân tử	ν_{O-H}	ν_{C-H}	$\nu^{kdx}_{COO^-}$	$\nu^{dx}_{COO^-}$	ν_{C-O} ,ν_{C-C}	ν_{M-O}
FeO1	$K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$	3450		1680	1391	802, 1266 1250	534 480
CrT1	$H[Cr(C_4H_4O_6)(H_2O)_4].2H_2O$	3400	2363	1600 1580	1435	1310, 1129 1080	470 430
FeO1	$K[Mn(C_4H_4O_6)_2]$	3330	2975 2923	1607	1416	1304, 1266 1215, 1084	571 484
FeT1	$Na[Fe(C_4H_2O_6)(H_2O)_2]$	3450	2934	1640 1570	1370 1320	1123 1069	554 419
FeT2	$K_2[(C_4H_3O_6)Fe(C_4H_4O_6)]$	3319	2880 2900	1620	1400	1306, 1265 1136, 1068	575 486
FeT3	$H[Fe(C_4H_4O_6)(OH)]$	3450	2850 2900	1600	1404	1128 1065	560 540
FeT4	$[Fe(C_4H_4O)_6(OH)]$	3480	2960	1549	1401	1298, 1277 1121, 1082	569 475
CoT1	$K_2[Co(C_4H_2O_6)(H_2O)_2].2H_2O$	3400	2880	1576	1391 1379	1119 1076	536 460
CrC1	$Na_3[Cr(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2].2H_2O$	3500	2880	1617 1576	1420 1385	1190, 1159 1090	550 420
MnC1	$Na[Mn(C_6H_4O_7)(H_2O)_2]$	3455 3250	2980 2960	1593	1420 1390	1306,1283 1080	548 415
FeC1	$Na[Fe_2(C_6H_7O_7)(C_6H_6O_7)(OH)_2]$	3255	3000	1600	1430 1370	1300, 1252 1084	600 550
CoC1	$Na_4[Co(C_6H_5O_7)_2]$	3400 3000	2800	1626 1562	1431 1385	1304, 1275 1086	632 522
CoC2	$Na_4[Co(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2].2H_2O$	3453 3272	2900	1600	1419 1391	1246, 1088 1061	619 546
CoC3	$Na_2[Co(C_6H_4O_7)(H_2O)_2]$	3450 3400	2900	1604	1420 1401	1297, 1260 1078	598 520
CoC4	$Na[Co(C_6H_5O_7)(H_2O)_2]$	3450 3400	2900	1603 1559	1430 1399	1296, 1241 1091	660 548
CoC5	$Na_4[Co(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2].H_2O$	3450 3360	2890	1591	1417 1387	1304, 1282 1080,	596 547
CoC6	$Na[Co(C_6H_5O_7)(H_2O)_2].2H_2O$	3462 3240	2940	1628 1581	1427 1359	1280, 1265 1064	630 533

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Theo bảng 5.11 dao động hóa trị $\nu_{C=O}$ của cacboxyl (-COOH) ở các axit luôn là các vân mạnh, thường xuất hiện ở khoảng 1750 ÷ 1728 cm^{-1}. Trên phổ hấp thụ hồng ngoại của hầu hết các phức chất mà chúng tôi tổng hợp được, không còn vân hấp thụ ở tần số đó, mà xuất hiện hai vân hấp thụ mạnh nhất ở khoảng 1690 - 1550 cm^{-1} và khoảng 1450-1340 cm^{-1}. Vân thứ nhất tương ứng với dao động hóa trị không đối xứng của nhóm COO^- ($\nu^{kdx}_{COO^-}$), vân thứ hai tương ứng với dao động hóa trị đối xứng của nhóm COO^- ($\nu^{dx}_{COO^-}$). Như vậy trong các phức chất đó không còn nhóm -COOH. Hai vân này thường tù và có vài đỉnh khác nhau (hình5.25, 5.27). Sự xuất hiện các đỉnh nhỏ ở các vân phổ ν_{COO^-} có thể là do hiện tượng cộng hưởng Fecmi, thường rất hay gặp trên phổ hồng ngoại [87]. Ở phổ của phức CrC1 (hình 5.28) vân $\nu^{kdx}_{COO^-}$ tách thành 2 vân rõ ràng với 2 đỉnh ở 1617 và 1576 cm^{-1}, vân $\nu^{dx}_{COO^-}$ cũng tách thành 2 vân rõ ràng với 2 đỉnh ở 1420 và 1385 cm^{-1}. Điều đó chứng tỏ các nhóm COO^- ở gốc tactrat trong phức chất không phối trí giống nhau như công thức ở hình 5.24.

Các vân hấp thụ ở khoảng 1300 - 1100 cm^{-1} thường được qui cho dao động hóa trị và biến dạng của liên kết C-O ở nhóm C-OH ancol tham gia hoặc không tham gia phối trí, ở dạng không bị ion hóa và cả ở dạng bị ion hóa [91]. Phổ hồng ngoại của các phức tactrat, xitrat ở vùng tần số này thường có nhiều vân hấp thụ (bảng 5.23, hình 5.26 và hình 5.28). Điều đó là hiển nhiên bởi vì ở các gốc tactrat và xitrat có các nhóm - OH ancol chúng có thể ở dạng tự do, dạng phối trí, hoặc dạng ion hóa rồi mới phối trí. Với phức FeT2 FeT4, MnT1, số lượng vân hấp thụ trong vùng này là 5 vân, giống với các vân phổ của axit tactric, chỉ khác cường độ hấp thụ có thay đổi và thứ tự các vân mạnh yếu khác nhau, như vậy có thể dự đoán trong các phức này còn có nhóm OH ancol tự do. Khác với ba phức trên, trên phổ của các phức FeT1, FeT3 và CoT1 (hình 5.28) trong vùng này chỉ xuất hiện hai vân với cường độ yếu, chứng tỏ các nhóm OH của ancol đều đã tham gia phối trí.

Đáng chú ý là ở các phức oxalat CrO1, FeO1, MnO1 không hề có các nhóm - OH, mà trên phổ của chúng đều có một hoặc hai vân cường độ trung bình ở khoảng 1250 - 1260 cm^{-1}. Chỉ có các phức sắt fomat FeF1 là không có vân hấp thụ nào trong vùng tần số đó, vì thế chúng tôi cho rằng sự hấp thụ trong vùng 1300 - 1100 cm^{-1} không chỉ gây nên bởi dao động hoá trị ν_{C-O} ở nhóm C–OH ancol, mà còn do dao động hóa trị của liên kết C–C nữa. Ở muối $K_2C_2O_4$ không thấy xuất hiện vân ν_{C-C} vì 2 nhóm COO^- tương đương làm cho dao động của nhóm liên kết C–C hoàn toàn đối xứng nên không hoạt động trên phổ hồng ngoại [86]. Khi đã tham gia phối trí, 2 nhóm COO^- của gốc oxalat phối trí với kim loại không giống nhau nên không còn tương đương nữa, do đó đã xuất hiện vân ν_{C-C}. Ở các phức tactrat và xitrat trong vùng 1300 - 1200 cm^{-1} có khá nhiều vân hấp thụ bởi vì có nhiều dao động của các nhóm C–O và C–C khác nhau.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Vùng tần số 852 cm^{-1} của phức sắt xitrat FeCl xuất hiện một vân có cường độ mạnh khác hẳn với phổ của axit xitric, vân này được qui cho nhóm -O-Fe-O-.

Ở vùng tần số thấp của phổ (700 - 400 cm^{-1}) thường có ba hoặc hai vân yếu. Các vân này là thuộc dao động hóa trị của liên kết kim loại-oxi (ν_{M-O}, hình 5.12 và hình 5.14). Sở dĩ có hai hoặc ba vân là vì trong các phức nghiên cứu có nhiều kiểu liên kết M-O khác nhau như M-OH, M-O-C, M-O-C=O, M←O=C, M←OH-C.

Như vậy việc nghiên cứu hệ thống phổ hấp thụ hồng ngoại các phức chất fomat, oxalat, tactrat, xitrat của Mn(II), Mn(III), Fe(III), Cr(III), Co(II) và Ni(II) đã cung cấp những thông tin rõ ràng về các nhóm nguyên tử và cách phối trí của chúng trong các phức chất nghiên cứu [77, 103, 105, 106]:

1. Hầu hết các phức chất nghiên cứu không còn nhóm cacboxyl (-COOH).

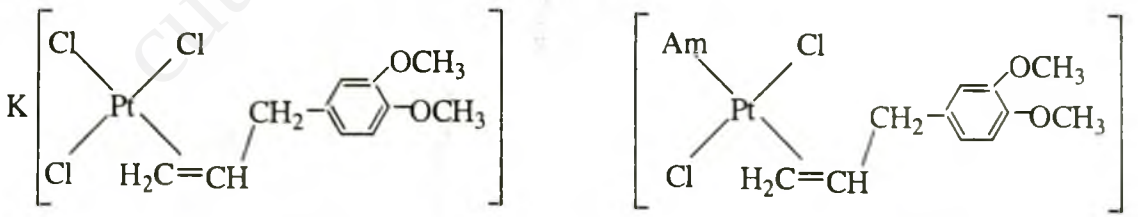
2. Trong các phức chất fomat, ion $HCOO^-$ thể hiện dung lượng phối trí 1 hoặc 2. Liên kết phối trí thực hiện qua 1 hoặc 2 nguyên tử O của ion fomat.

3. Trong các phức chất oxalat, ion $C_2O_4^{2-}$ thể hiện dung lượng phối trí 2. Liên kết phối trí thứ nhất thực hiện qua O của nhóm cacboxylat này, còn liên kết phối trí thứ hai thực hiện qua O của nhóm cacboxylat kia.

4. Trong các phức chất tactrat và xitrat, tuỳ thuộc vào điều kiện tổng hợp, ion tactrat và xitrat thể hiện dung lượng phối trí 2, 3 hoặc 4. Nghĩa là liên kết phối trí của chúng với các ion trung tâm qua O^- của nhóm cacboxylat, của nhóm ancolat và qua O của nhóm OH ancol.

5.5.4. Phổ dao động của dãy phức chất *trans*-dicloro(metyleugenol)(amin) Pt(II)

Các phức chất mà chúng tôi tổng hợp và nghiên cứu có công thức như ở hình 5.29, bảng 5.2.4, ở bảng đó metyleugenol được viết tắt là Meug.



(M1) (M2-M10)

Hình 5.29. Cấu tạo các phức ghi trong bảng 5.24.

Phổ dao động của phức chất M1 được giới thiệu ở các hình 5.30 và hình 5.31. Phổ của một đại diện cho dãy phức chất *trans*-dicloro(metyleugenol)(amin) của

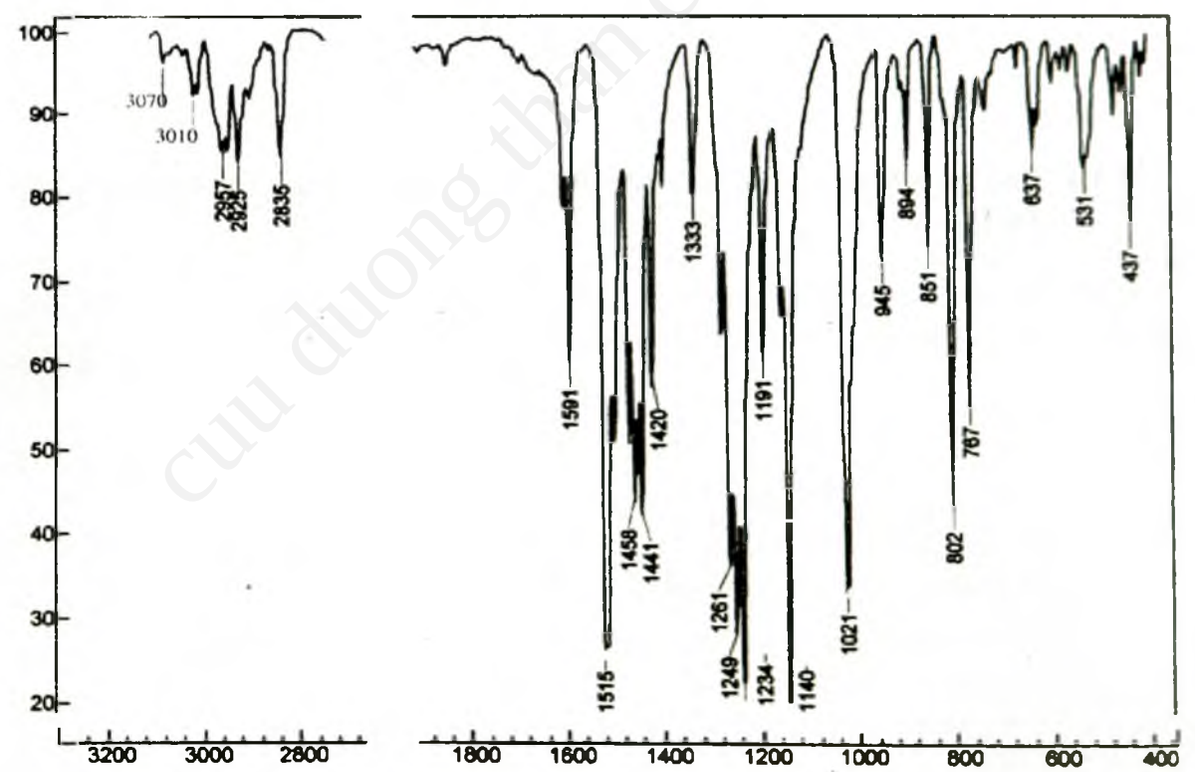
CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Pt(II) mà chúng tôi tổng hợp từ M1 được giới thiệu ở hình 5.32 và hình 5.33. Các vân hấp thụ ở vùng trên 1500 cm^{-1} và vùng dưới 1500 cm^{-1} của các phức chất nghiên cứu được quy kết như ở bảng 5.24 và 5.25. Sự sai khác giữa phổ Raman và phổ IR là do những nguyên nhân như đã nêu ở mục 5.5.2.

Vùng phổ từ 4000÷1500 cm^{-1} của các phức chất nghiên cứu

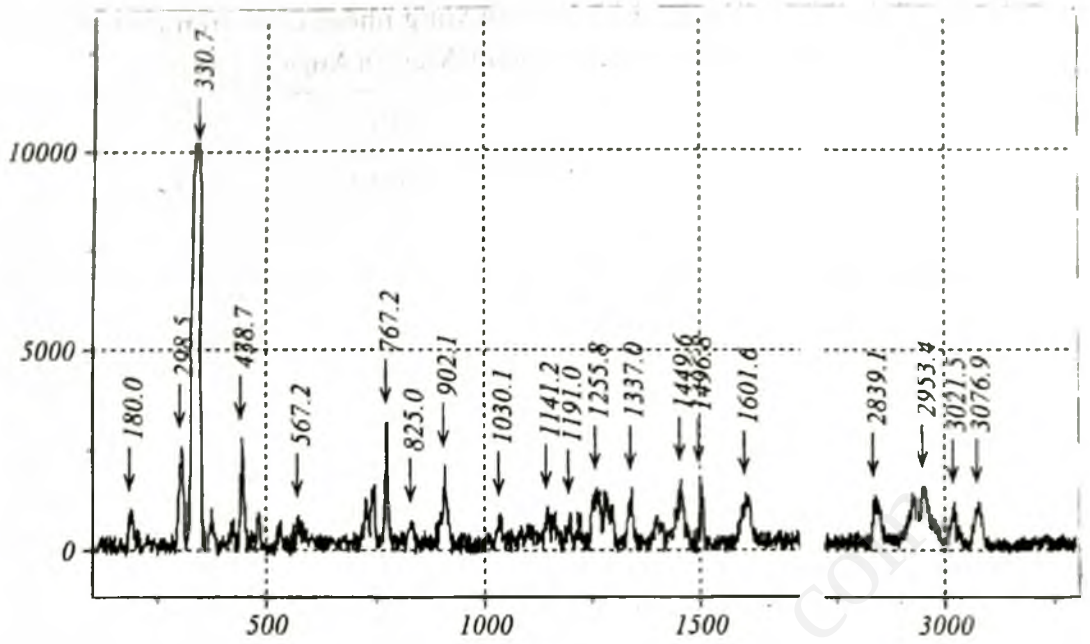
Như đã biết, với các amin tự do, vân dao động hoá trị của nhóm NH ở amin bậc 1 là 3490 ÷ 3400 cm^{-1}, của amin bậc 2 có 1 vân ở khoảng 3450÷3300 cm^{-1} (bảng 5.5). Theo bảng 5.24, ở các phức mà chúng tôi nghiên cứu, dao động hoá trị ν_{NH} đều ở khoảng 3300 ÷ 3200 cm^{-1} , thấp hẳn so với amin tự do. Điều nầy chứng tỏ có sự tạo phức của platin(II) với amin qua nguyên tử N do đó làm yếu liên kết NH ở các phân tử amin này.

Metyleugenol là một arylolephin thiên nhiên (xem công thức ở hình 5.29). Ở vùng nhóm chức, metyleugenol cho các vân phổ ứng với dao động hoá trị của liên kết CH thơm, CH anken, CH no (2800-3100 cm^{-1}), C=C anken (1640 cm^{-1}) và C=C aren (1500-1600 cm^{-1}). Trên phổ dao động của dãy phức chất chứa metyleugenol, các vân đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết CH thơm ($\nu_{CH\ thơm}$, 3000 - 3100 cm^{-1}) là những vân có cường độ rất nhỏ, hoặc chỉ là vai phổ, bởi vốn dĩ chúng có cường độ



Hình 5.30. Phổ IR của phức $K[Pt(Meug)Cl_3]$.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 5.31. Phổ Raman của phức $K[Pt(Meug)Cl_3]$.

yếu (bảng 5.3) nên dễ bị che lấp bởi các vân phổ có cường độ lớn hơn bên cạnh chúng. Các vân phổ đặc trưng cho dao động CH no ($\nu_{CH\ no}$, 2830 ÷ 2960 cm^{-1}) có cường độ biến đổi tuỳ thuộc vào số lượng các nhóm no có trong phân tử. Vân C=C anken của metyleugenol tự do ở 1640 cm^{-1} không thấy xuất hiện trên phổ của các phức nghiên cứu. Điều đó chứng tỏ metyleugenol đã phối trí với platin ở liên kết C=C anken tương tự như ở muối Xayze (hình 5.18).

Vùng tần số từ 1625 đến 1500 cm^{-1} là vùng chứa nhiều vân phổ cường độ từ yếu, trung bình, đến mạnh được quy cho những loại dao động hoá trị C=C vòng thơm, C=C của anken phối trí (mục 5.5.1), và cả dao động biến dạng của nhóm NH_2, δ_{NH}. Khi các vân phổ này ở gần nhau, chúng có thể xen phủ lẫn nhau. Vì thế, nếu trong phức có chứa vòng thơm, C=C anken phối trí và amin như các phức của chúng tôi đang nghiên cứu thì sự quy kết rạch ròi cho từng dao động là rất khó. Vì vậy ở bảng 5.24 chỉ ghi chung là $\nu_{C=C}$.

Vùng phổ dưới 1500 cm^{-1}

Dao động biến dạng của nhóm CH_2, CH_3 no ở các phức nghiên cứu thể hiện bởi các vân trung bình ở vùng từ 1490 đến 1410 cm^{-1}, không khác mấy so với giá trị ghi trong bảng 5.2. Các vân ở vùng từ 1255 đến 995 cm^{-1} là các vân đặc trưng cho dao động $\nu_{C\text{-}O}$, $\nu_{C\text{-}C}$, $\nu_{C\text{-}N}$.

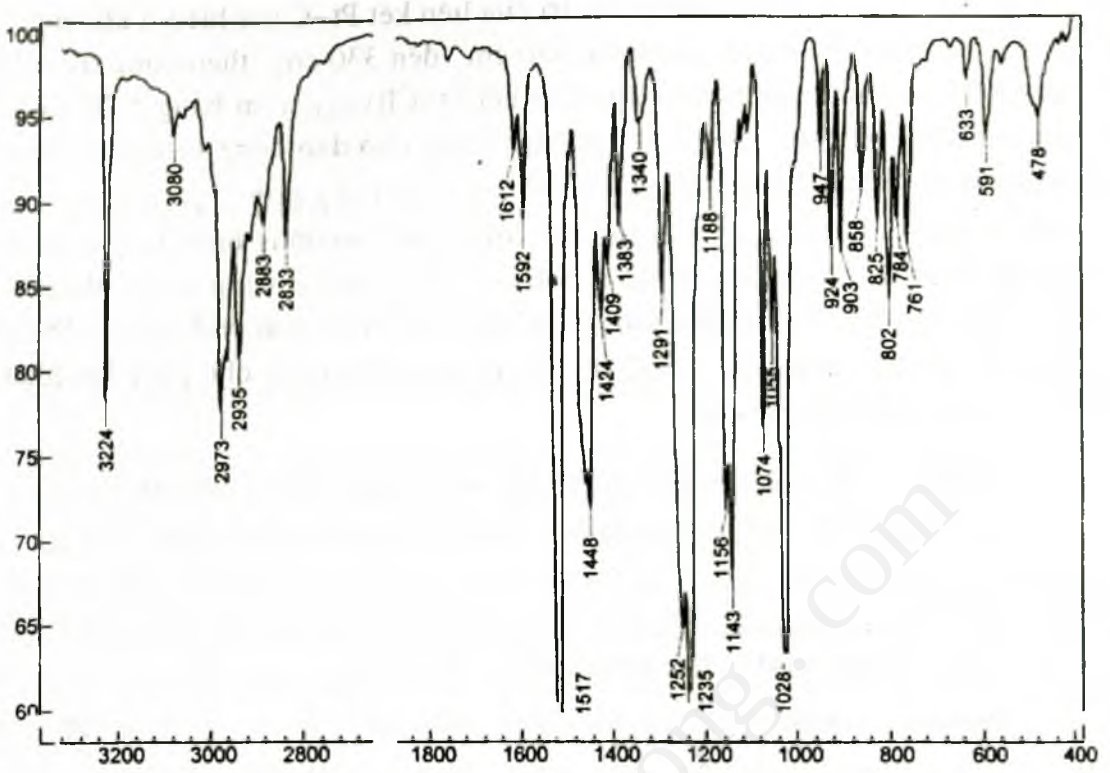
Ở phổ IR, Raman của các phức nghiên cứu đều có các vân có cường độ từ trung bình đến khá mạnh ở vùng 890 cm^{-1} đến 760 cm^{-1}. Đó chính là vùng thể hiện các tần số đặc trưng cho dao động biến dạng ngoài mặt phẳng của nhóm CH thơm (γ_{CH}, bảng 5.14).

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

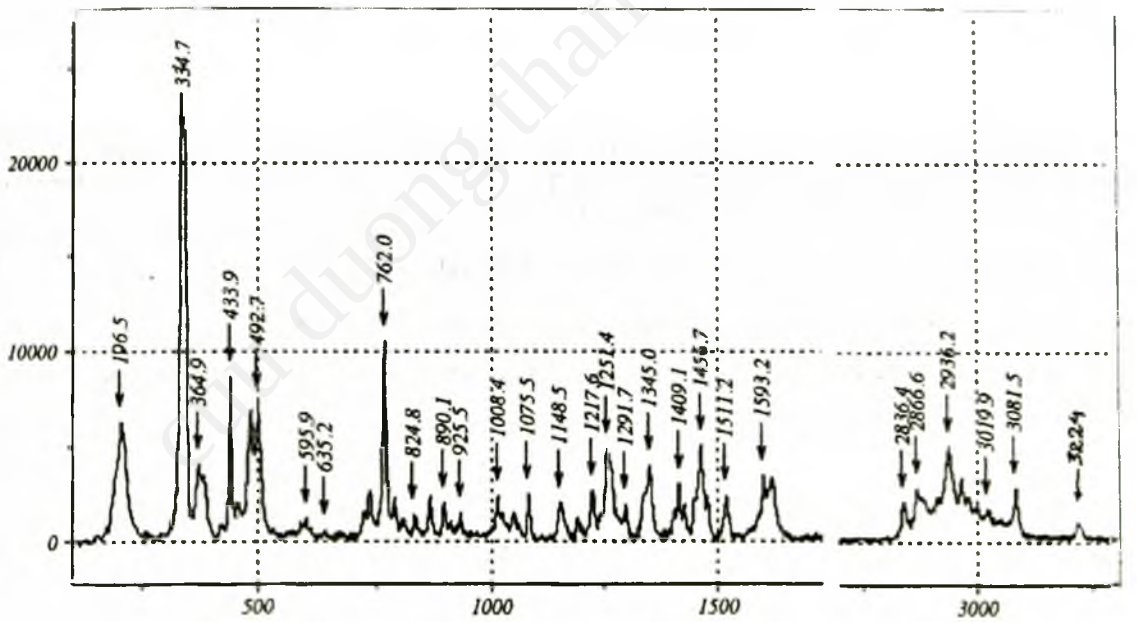
Bảng 5.24. Các vân hấp thụ chính trong vùng nhóm chức trên phổ IR và phổ Raman của các phức chất $[Pt(Meug)(Am)Cl_2]$, (cm^{-1})

Kí hiệu	Phức chất	Phổ	ν_{NH}	ν_{CH} (thơm, anken)	ν_{CH}(no)	$\nu_{C=C}$
Meug1	$K[Pt(Meug)Cl_3]$	IR		3100 3010	2952 2834	1591 1514
		Raman		3077 3021	2953 2839	1601 1496
Meug2	$[Pt(Meug)(NH_3)Cl_2]$	IR	3274 3191	3073 2998	2957 2832	1592 1513
		Raman	3244 3194	3081 3002	2944 2837	1608 1508
Meug3	$[Pt(Meug)(MeNH_2)Cl_2]$	IR	3221 3270	2999 3058	2955 2834	1591 1515
Meug4	$[Pt(Meug)(Et_2NH_2)Cl_2]$	IR	3224	3080	2973, 2935	1592, 1517
			3224	3081	2970, 2936	1593, 1511
Meug5	[Pt(Meug)(*o*-tol)Cl_2]	IR	3203 3225	3008 3067	2950 2867	1588 1515
		Raman		3087 3010	2960 2876	1612 1504
Meug6	[Pt(Meug)(*m*-tol)Cl_2]	IR	3302 3225	3068 3033	2963, 2914 2834	1593, 1567 1513
		Raman	3229	3085 3050	2958, 2918 2835	1596 1505
Meug7	[Pt(Meug)(*p*-tol)Cl_2]	IR	3282 3220	3070 3006	2930 2833	1586 1513
		Raman	3284 3223	3073 3013	2960 2857	1612 1512
Meug8	[Pt(Meug)(*o*-ani)Cl_2]	IR	3248 3213	3069 3017	2941 2841	1599, 1562 1515
		Raman	3209	3078 3013	2957 2875	1596 1563
Meug9	[Pt(Meug)(*p*-ani)Cl_2]	IR	3293 3229	3058 3006	2944 2829	1588 1502
		Raman	3227	3066 3009	2961 2838	1615, 1600 1512
Meug10	[Pt(Meug)(*m*-ani)Cl_2]	IR	3283 3233	3053 3009	2939 2839	1612, 1583 1519
		Raman	3234	3076 3013	2945, 2862 2842	1613, 1598 1510

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 5.32. Phổ IR của phức chất *trans*-[Pt(Meug)(Et_2NH_2)Cl_2].



Hình 5.33. Phổ Raman của phức chất *trans*-[Pt(Meug)(Et_2NH_2)Cl_2].

Ở vùng phổ dưới 500 cm^{-1}, các vân phổ Raman thể hiện với các pic nhọn, rõ mà trên IR không thấy được. Trên phổ Raman của các phức M2 ÷ M10 đều xuất hiện vân trung bình ở 470-525 cm^{-1} (hình 5.33, bảng 5.26), mà ở phổ của M1 (hình 5.31) không có. Vân này được quy cho dao động hoá trị của liên kết Pt–N ($\nu_{Pt\text{-}N}$, xem mục

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

5.5.2, bảng 5.20 và 5.21). Dao động hoá trị của liên kết Pt–C thể hiện ở khoảng ~390 cm^{-1} [114]. Vân hấp thụ mạnh ở khoảng 340 cm^{-1} đến 330 cm^{-1} theo công trình [114] được quy kết cho dao động hoá trị của liên kết Pt–Cl(ν_{Pt-Cl}, xem bảng 5.20 và 5.21). Các vân phổ vùng 298cm^{-1} đến 199 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của các nhóm nguyên tử NPtCl, NPt(C=C), ClPt(C=C).

Như ở mục 5.5.2 đã thấy, vân phổ đặc trưng cho dao động biến dạng kiểu 2 lưỡi kéo của nhóm $PtCl_2$ (2 nguyên tử clo ở vị trí *cis* với nhau) ở vùng tần số thấp là dấu hiệu của cấu hình *cis*. Trên phổ Raman của M1 xuất hiện vân phổ δ_{PtCl2} ở 180 cm^{-1}, còn trên phổ của các phức M2 ÷ M10 thì không thấy. Điều này cho phép kết luận các phức M2 ÷ M10 có cấu hình *trans*.

Bảng 5.25. Các vân hấp thụ chính trong vùng dưới 1500 cm^{-1} trên phổ IR và Raman của các phức chất nghiên cứu, (cm^{-1})

Kí hiệu	Phổ	δ_{CH}	ν_{C-O}, ν_{C-C}, ν_{C-N}	γ_{CH} thơm	ν_{Pt-N}	ν_{Pt-Cl}	δ_{NPtCl}	δ_{PtCl_2}
Meug1	IR	1458, 1441	1234, 1140, 1021	802, 766				
	Raman	1449	1255, 1141, 1030	825, 767		331	298	180
Meug2	IR	1464, 1445	1258, 1237, 1026	813, 768	524			
	Raman	1447	1253, 1230, 1030	805, 768	525	336	233	
Meug3	IR	1452,	1258, 1133, 1025	804, 763	525			
Meug4	IR	1460, 1448	1252, 1235, 1028	802, 761,	478			
	Raman	1457	1251, 1217, 1008	805, 762	493	335	197	
Meug5	IR	1467, 1418	1235, 1140, 1017	870, 815, 764	470			
	Raman	1457	1238, 1155, 1047	888, 810, 767	485	333	200	
Meug6	IR	1470, 1416	1230, 1140, 1027	875, 806, 765	484			
	Raman	1439	1255, 1140, 1004	888, 815, 766	480	332	205	
Meug7	IR	1461, 1416	1235, 1156, 1025	822, 800, 770	490			
	Raman	1417	1212, 1147, 1038	838, 810, 765	489	340	216	
Meug8	IR	1494, 1462	1234, 1139, 1016	816, 764, 750	480			
	Raman	1497	1246, 1160, 1041	830, 767, 750	489	331	199	
Meug9	IR	1467, 1433	1239, 1146, 1038	860, 794, 760,	500			
	Raman	1449, 1418	1253, 1137, 995	890, 800, 766	485	338	215	
Meug10	IR	1466, 1415	1245, 1138, 1024	845, 820, 775	500			
	Raman	1453	1253, 1141, 1009	850, 825, 764	502	340	212	

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Chương 6
PHƯƠNG PHÁP PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN

6.1. SPIN HẠT NHÂN VÀ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN

6.1.1. Spin hạt nhân và điều kiện cộng hưởng

Hạt nhân nguyên tử gồm các proton và các nơtron. Số lượng tử spin của proton cũng như của nơtron đều bằng 1/2. Tuỳ thuộc vào việc các spin của những hạt nucleon đó có cặp đôi hay không mà hạt nhân của nguyên tử có thể được đặc trưng bởi một số lượng tử spin hạt nhân I bằng không hoặc khác không. Nếu spin của tất cả các nucleon đều cặp đôi thì số lượng tử spin hạt nhân bằng không (I = 0). Nếu ở hạt nhân có một spin không cặp đôi thì I = 1/2 , nếu có nhiều spin không cặp đôi thì I ≥ 1.

Có một số quy tắc kinh nghiệm để phỏng đoán số lượng tử spin hạt nhân (còn gọi là spin hạt nhân) như sau:

a) I = 0 đối với các hạt nhân chứa số proton chẵn và số nơtron cũng chẵn, thí dụ các hạt nhân ^{16}O, ^{12}C, ^{32}S, ...

b) I = số nguyên (1, 2, 3...) đối với các hạt nhân chứa số proton lẻ và số nơtron cũng lẻ, thí dụ ^{14}N, ^{10}B, ^{2}H (D)...

c) I = nửa số nguyên (1/2, 3/2, 5/2...) đối với các hạt nhân có số proton chẵn, số nơtron lẻ hoặc ngược lại, thí dụ ^{1}H, ^{19}F, ^{13}C, ^{31}P, ^{195}Pt, ^{11}B...

Những hạt nhân "không có spin" (I = 0) thì không gây ra momen từ ($\mu = 0$) tức là không có từ tính. Người ta nói hạt nhân đó không hoạt động từ và không có cộng hưởng từ hạt nhân. Những hạt nhân có $I \neq 0$ gây ra một momen từ $\mu \neq 0$. Hạt nhân loại đó hoạt động từ và có cộng hưởng từ hạt nhân. Một vài tham số của một số hạt nhân có từ tính được liệt kê ở bảng 6.1.

Khi đặt hạt nhân có $I \neq 0$ (tức $\mu \neq 0$) vào trong một từ trường B_o thì vectơ momen từ hạt nhân được định hướng trong trường B_o theo số lượng tử momen góc của spin hạt nhân m_I. Số lượng tử momen góc của spin hạt nhân sẽ nhận một trong (2I + 1) giá trị, đó là một trong các số I, I – 1, ..., -I + 1, -I. Thí dụ, khi I = 1/2 thì m_I có hai giá trị là + 1/2 và – 1/2, khi I = 1 thì m_I có 3 giá trị là 1, 0 và –1. Điều đó có nghĩa là vectơ momen từ hạt nhân trong trường B_o sẽ có các cách định hướng như mô tả trong hình 6.1a, b. Sự định hướng này tương ứng với việc tạo thành các mức năng lượng hạt nhân, như mô tả ở hình 6.1c, d.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 6.1. Một vài tham số của các hạt nhân có từ tính

Đồng vị	Tần số (MHz) cộng hưởng ở 23,49 kG	Hàm lượng tự nhiên, %	Độ nhạy tương đối	Spin (I)
^{1}H	100,00	99,98	1,00	1/2
^{2}H	15,35	$1,5 . 10^{-2}$	$9,65 . 10^{-3}$	1
^{7}Li	38,86	92,58	0,293	3/2
^{11}B	32,08	80,42	0,165	3/2
^{13}C	25,14	1,11	$1,59.10^{-2}$	1/2
^{14}N	7,229	99,63	$1,01.10^{-3}$	1
^{15}N	10,13	0,37	$1,04.10^{-3}$	(-) 1/2
^{17}O	13,56	$3,7 . 10^{-2}$	$2,91.10^{-2}$	(-) 5/2
^{19}F	94,08	100	0,833	1/2
^{23}Na	26,45	100	$9,25.10^{-2}$	3/2
^{27}Al	26,06	100	0,206	5/2
^{29}Si	19,86	4,70	$7,84.10^{-3}$	(-) 1/2
^{31}P	40,48	100	$6,63.10^{-2}$	1/2
^{35}Cl	9,80	75,53	$4,70.10^{-3}$	3/2
^{39}K	4,67	93,10	$5,08.10^{-4}$	3/2
^{41}K	2,56	6,88	$8,40.10^{-5}$	3/2
^{51}V	26,28	99,76	0,382	7/2
^{53}Cr	5,65	9,55	$9,03.10^{-4}$	3/2
^{55}Mn	24,66	100	0,175	5/2
^{57}Fe	3,23	2,19	$3.37.10^{-5}$	1/2
^{59}Co	23,61	100	0,277	7/2
^{65}Cu	28,40	30,91	0,114	3/2
^{79}Br	25,05	50,54	$7,86.10^{-2}$	3/2
^{81}Br	27,00	49,46	$9,85.10^{-2}$	3/2
^{85}Rb	9,65	72,15	$1,05.10^{-2}$	5/2
^{113}Cd	22,18	12,26	$1,09.10^{-2}$	5/2
^{119}Sn	37,27	8,58	$5,18.10^{-2}$	(-) 1/2
^{133}Cs	13,12	100	$4,74.10^{-2}$	7/2
^{195}Pt	21,50	33,8	$9,94.10^{-3}$	1/2
^{207}Pb	20,92	22,6	$9,16.10^{-3}$	1/2

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Các hàm sóng hạt nhân ứng với $m_I = + 1/2$ và $m_I = - 1/2$ được kí hiệu tương ứng là $|\alpha>$ và $|\beta>$, vì vậy các hạt nhân ở các mức năng lượng tương ứng được gọi là các hạt nhân α và β với số lượng là N_1 và N_2.

Hiệu số giữa hai mức năng lượng hạt nhân được tính bởi biểu thức:

$$\Delta E = \frac{\gamma h B_o}{2\pi} \qquad (6.1)$$

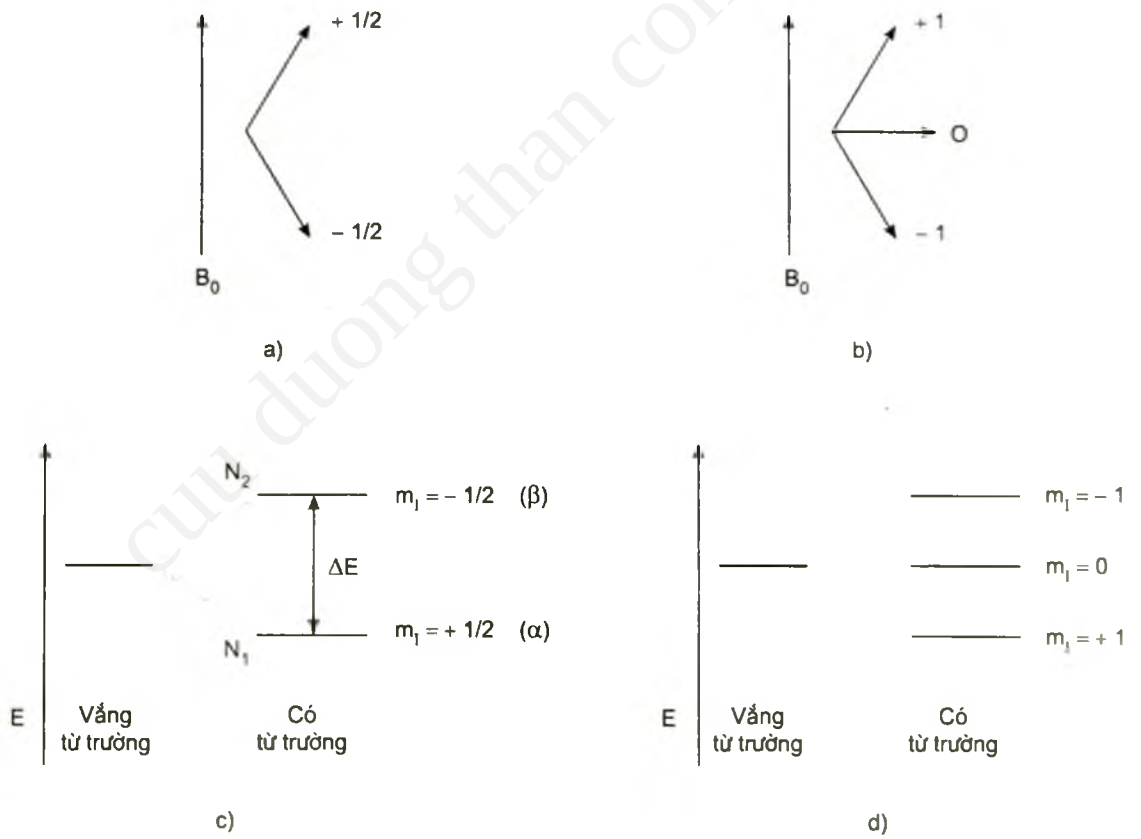
γ: tỉ số từ hồi chuyển, đặc trưng cho mỗi loại hạt nhân;

B_o: cường độ từ trường; h: hằng số Plank.

Biểu thức (6.1) cho thấy ΔE phụ thuộc vào bản thân hạt nhân và vào cường độ của từ trường áp đặt cho hạt nhân. Vì $\Delta E = h\nu$ suy ra:

$$\nu = \frac{\gamma B_o}{2\pi} \qquad (6.2)$$

Kết quả tính toán cho thấy, nếu cường độ từ trường B_o vào khoảng 1,4 đến 14T (T: Tesla) thì hiệu số năng lượng ΔE tương ứng với bức xạ có tần số từ 60 đến 600 MHz ,tức trong vùng tần số của sóng radio.



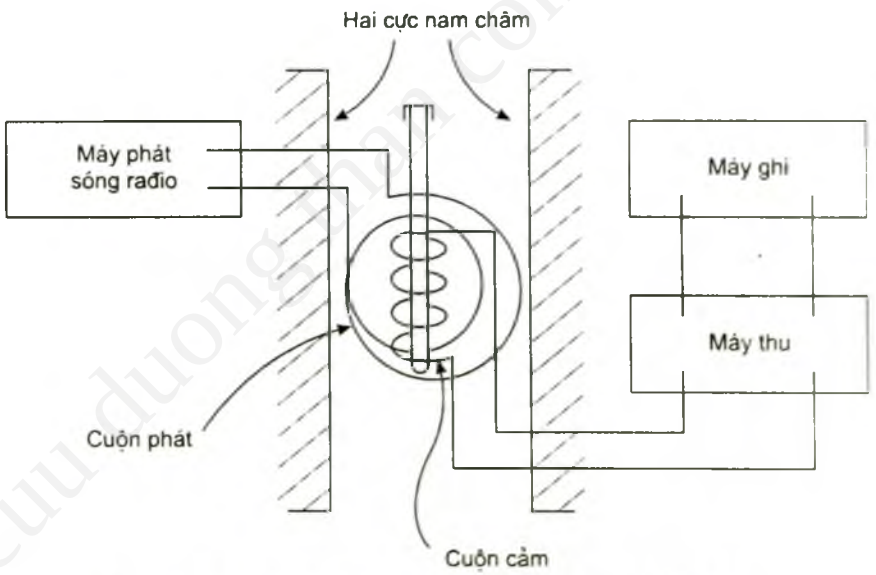
Hình 6.1. Sự định hướng của momen từ hạt nhân và sự tách tương ứng mức năng lượng hạt nhân (a và c: I = 1/2 , b và d: I = 1).

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Giả sử hạt nhân có spin bằng 1/2 (thí dụ ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F...) được đặt trong một từ trường B_0 thì các hạt nhân đó sẽ có hai cách định hướng (hình 6.1a), tức là sẽ phân bố ở hai mức năng lượng (hình 6.1c) với hiệu số năng lượng tính bởi công thức (6.1). Bây giờ nếu ta chiếu vào mẫu sóng vô tuyến có tần số xác định bởi công thức (6.2) thì các hạt nhân ở mức năng lượng thấp sẽ hấp thụ năng lượng của sóng vô tuyến để chuyển lên mức cao. Người ta nói lúc đó đã xảy ra cộng hưởng từ hạt nhân (Nuclear Magnetic Resonance, viết tắt là NMR). Quá trình các hạt nhân ở mức năng lượng cao giải phóng phần năng lượng hấp thụ được để trở về mức năng lượng thấp gọi là quá trình hồi phục (xem hình 6.1a và c).

6.1.2. Ghi phổ cộng hưởng từ hạt nhân

Sơ đồ nguyên lí của máy phổ cộng hưởng từ hạt nhân được mô tả ở hình 6.2. Ống chứa dung dịch chất nghiên cứu được đặt giữa từ trường của một nam châm mạnh. Một máy phát cung cấp sóng radio. Một máy thu sóng radio "theo dõi" sự hấp thụ năng lượng thông qua cuộn cảm bao quanh mẫu. Tín hiệu cộng hưởng được khuếch đại, rồi truyền qua máy tính để ghi lại, phân tích và vẽ phổ. Hình 6.3 giới thiệu phổ cộng hưởng proton của một phức chất của platin.



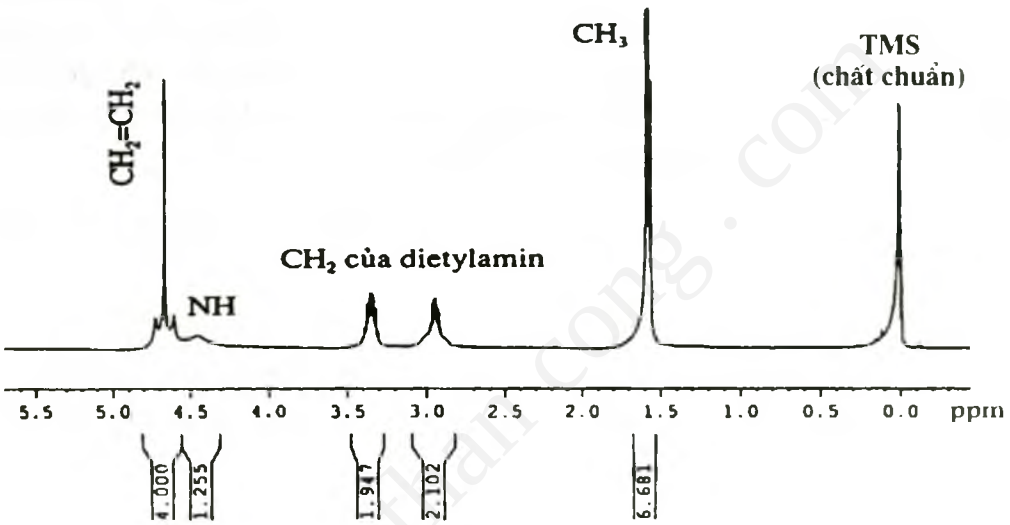
Hình 6.2. Sơ đồ nguyên lí của máy phổ NMR.

Dung môi dùng trong NMR cần không được chứa những hạt nhân cho tín hiệu che lấp tín hiệu chính. Thí dụ, đối với cộng hưởng từ proton thường sử dụng các dung môi như CCl_4, $CDCl_3$, CD_2Cl_2, CD_3OD, CD_3COCD_3 (d_6-axeton), D_2O... Ở các dung môi này thường có một lượng nhỏ proton chưa bị dơteri hoá hết, đồng thời cũng có chứa một chút H_2O do hút ẩm. Vì vậy trên phổ cộng hưởng proton, cùng với những tín hiệu của chất nghiên cứu luôn có những tín hiệu của proton còn sót của dung môi và proton của nước. Trên phổ cộng hưởng ^{13}C thì luôn có tín hiệu của cacbon của

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

dung môi. Một số tính chất của dung môi dùng trong cộng hưởng từ hạt nhân được ghi ở bảng 6.3.

Dung môi phải được lựa chọn sao cho nó hoà tan tốt chất nghiên cứu nhưng không gây ra những phản ứng làm biến đổi chất nghiên cứu theo hướng không mong muốn. Thông thường chỉ cần khoảng 5 - 10 mg mẫu là đủ để ghi phổ. Ống thuỷ tinh đựng mẫu có đường kính 5 mm chứa khoảng 0,5 – 1 ml dung dịch hoặc chất lỏng nguyên chất và một lượng nhỏ chất chuẩn được đặt thẳng đứng sao cho từ trường đi ngang qua nó. Để tăng tính đồng nhất của từ trường, ống đựng mẫu được quay quanh trục thẳng đứng với tốc độ khoảng 30 vg/s bởi một tuabin khí. Nhiệt độ của mẫu có thể được điều chỉnh (khi cần thiết) bằng các luồng khí nóng hoặc lạnh.



Hình 6.3. Phổ cộng hưởng từ proton của phức chất *trans*-$[PtCl_2(C_2H_4)(Et_2NH)]$.

Cộng hưởng từ hạt nhân được phát hiện bởi Pecxen, Bloc (Mĩ) và Roling (Anh) vào năm 1946, ứng dụng vào Hoá hữu cơ từ năm 1953. Từ đó đến nay ngày càng được phát triển và hoàn thiện. Nó là một công cụ đắc lực cho các nhà hoá học trong việc xác định cấu trúc phân tử. Nó không thay thế hẳn được cho phương pháp phổ hồng ngoại và phổ electron, nhưng nó cung cấp lượng thông tin nhiều hơn và chi tiết hơn. Nhờ áp dụng nam châm siêu dẫn, máy tính điện tử, kĩ thuật NMR xung và kĩ thuật NMR hai chiều, phương pháp NMR vừa trải qua một cuộc cách mạng và đạt được những thành tựu mà kĩ thuật cộng hưởng từ hạt nhân truyền thống trước đây không làm được.

6.2. ĐỘ CHUYỂN DỊCH HOÁ HỌC

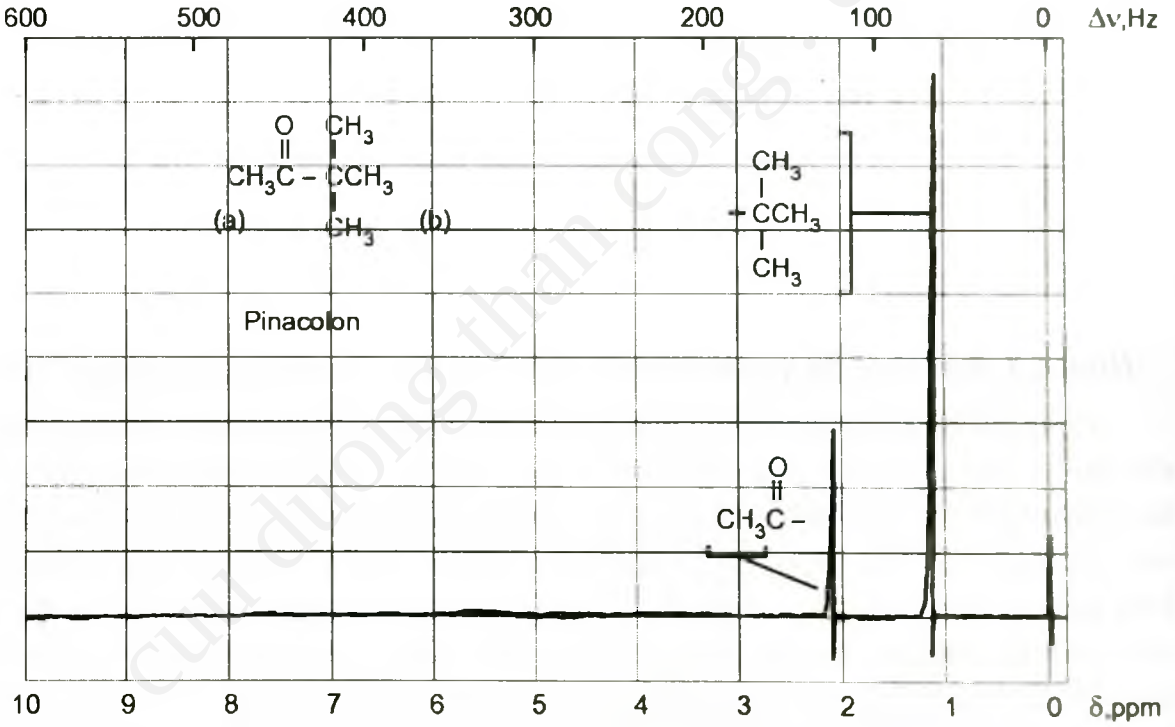
6.2.1. Định nghĩa

Để làm ví dụ, ta hãy xét sự cộng hưởng từ proton (^1H NMR) của pinacolon $CH_3COC(CH_3)_3$ với chất chuẩn là $(CH_3)_4Si$ (Tetrametylsilan = TMS) (hình 6.4). Ba

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

proton của nhóm metyl xeton là tương đương nhau nhưng khác với 9 proton của nhóm *tert*-butyl (đồng thời cũng khác với 12 proton của TMS). Trên hình 6.4 ta thấy theo chiều tăng của cường độ từ trường (trái sang phải), các proton nhóm metyl xeton (H_a) cho tín hiệu cộng hưởng trước, tiếp theo đến các proton của nhóm *tert*-butyl (H_b) và cuối cùng là các proton của chất chuẩn (H_{TMS}). Như thế, các nhóm proton đó cộng hưởng ở các trường mạnh yếu khác nhau. Nếu dùng tần số để đặc trưng cho cường độ từ trường thì các proton H_a, H_b và H_{TMS} lần lượt cộng hưởng ở các tần số ν_a, ν_b và ν_{TMS} tương ứng.

Các đại lượng ν_a, ν_b và ν_{TMS} và đo đó hiệu số $\Delta\nu$ giữa chúng không những phụ thuộc vào cấu tạo hoá học mà còn phụ thuộc vào tần số làm việc của máy (ν_o), do đó không dùng để đặc trưng cho các loại proton được. Thế nhưng tỉ số $\Delta\nu/\nu_o$ lại không phụ thuộc vào máy phổ mà chỉ phụ thuộc vào "cấu tạo hoá học của các proton". Ở hình 6.4, trục nằm ngang phía trên biểu diễn giá trị $\Delta\nu$ (độ dịch chuyển tần số so với ν_{TMS}) đối với máy phổ làm việc ở tần số 60 MHz.



Hình 6.4. Phổ ^{1}H NMR của pinacolon với chất chuẩn là TMS.

Độ chuyển dịch hoá học (kí hiệu là δ) được tính theo biểu thức sau:

$$\delta = \frac{\nu_{TMS} - \nu_x}{\nu_o}.10^6 = \frac{\Delta\nu}{\nu_o}.10^6 \text{ (ppm)} \qquad (6.3)$$

ở đây ν_{TMS} - tần số cộng hưởng của các proton ở TMS ;

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

ν_x - tần số cộng hưởng của proton ở cấu tạo đang xét;

ν_o- tần số làm việc của máy phổ; ppm (part per million): phần triệu.

Ta hãy tính độ chuyển dịch hoá học của các proton trên hình 6.4.

Đối với các proton nhóm metyl xeton (H_a):

$$\delta_{H_a} = \frac{\nu_{TMS} - \nu_a}{\nu_o}.10^6 = \frac{126}{60.10^6}.10^6 = 2,1 \text{ ppm}$$

Đối với các proton ở nhóm *tert*-butyl (H_b):

$$\delta_{H_b} = \frac{\nu_{TMS} - \nu_b}{\nu_o}.10^6 = \frac{60}{60.10^6}.10^6 = 1 \text{ ppm}$$

Còn đối với các proton của chất chuẩn TMS:

$$\delta_{TMS} = \frac{\nu_{TMS} - \nu_{TMS}}{\nu_o}.10^6 = 0 \text{ ppm}$$

Ở hình 6.4 độ chuyển dịch hoá học được biểu diễn trên trục nằm ngang phía dưới, còn cường độ từ trường thì tăng theo chiều từ trái sang phải.

Theo cách định nghĩa như trên, proton nào cộng hưởng ở trường yếu hơn sẽ có độ chuyển dịch hoá học lớn hơn (hình 6.4). Ngoài thang δ về độ chuyển dịch hóa học được dùng phổ biến hiện nay, ở các tài liệu cũ, có trường hợp người ta còn dùng thang τ cho độ chuyển dịch hóa học:

$$\tau = 10 - \delta \text{ (ppm)}$$

Như thế ở thang δ, độ chuyển dịch hóa học của TMS bằng 0 còn ở thang τ thì lại bằng 10. Thang τ về độ chuyển dịch hóa học ngày nay rất ít được sử dụng. Trong cuốn sách này chúng tôi chỉ sử dụng thang δ.

Trên đây đã xét độ chuyển dịch hóa học của proton. Đối với các hạt nhân khác độ chuyển dịch hóa học được định nghĩa một cách tổng quát như sau:

$$\delta = \frac{\nu_{chuẩn} - \nu_x}{\nu_o}.10^6 \text{ (ppm)} \qquad (6.4)$$

$\nu_{chuẩn}$ và ν_x là tần số cộng hưởng của hạt nhân dùng làm chuẩn và của hạt nhân nghiên cứu. Tuỳ theo loại hạt nhân mà người ta chọn các chất chuẩn khác nhau. Đối với cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C (viết tắt là ^{13}C NMR), người ta chọn ^{13}C trong TMS làm chuẩn. Trong cộng hưởng từ hạt nhân ^{19}F (^{19}F NMR), người ta dùng chất chuẩn là CCl_3F, ... Để cho gọn, trong cuốn sách này độ chuyển dịch hóa học sẽ được viết tắt là cdhh.

6.2.2. Các yếu tố nội phân tử ảnh hưởng đến độ chuyển dịch hóa học

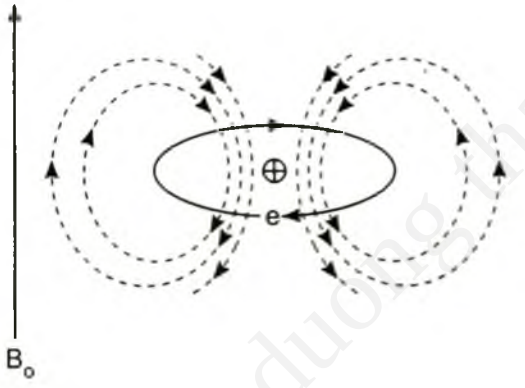
Hai yếu tố nội phân tử ảnh hưởng lớn đến độ chuyển dịch hóa học (cdhh) là

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

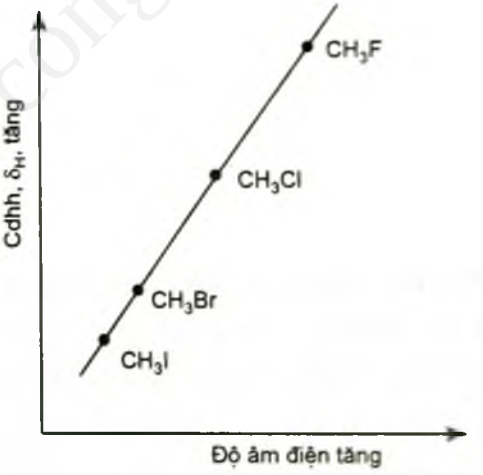
ảnh hưởng của các electron bao quanh hạt nhân (sự chắn tại chỗ) và ảnh hưởng của các electron ở các nguyên tử bên cạnh (sự chắn từ xa).

a) Sự chắn tại chỗ

Trước hết, ta xét trường hợp proton. Trong phân tử, proton ít nhiều đều được bao quanh bởi electron. Dưới tác dụng của từ trường B_o, electron sẽ chuyển động thành một dòng điện vòng quanh proton (hình 6.5a). Dòng điện vòng này làm phát sinh một từ trường cảm ứng mà đường sức (đường cảm ứng từ) của nó được vẽ bằng các nét đứt ở hình 6.5a. Ở vùng gần hạt nhân, từ trường cảm ứng này ngược chiều với từ trường B_o, nó chống lại từ trường sinh ra nó và làm cho từ trường hiệu dụng H_{hd} quanh proton giảm đi so với B_o ($B_{hd} < B_o$). Như thế, electron đã "che chắn" cho proton. Người ta gọi đó là sự chắn màn electron tại chỗ hay nói gọn là **sự chắn tại chỗ**. Vì sự chắn tại chỗ làm giảm cường độ từ trường tác động tới hạt nhân, do đó nếu hạt nhân được chắn màn nhiều thì để cho nó đi vào cộng hưởng cần phải tăng cường độ từ trường. Nói một cách khác, hạt nhân được chắn màn càng nhiều thì tín hiệu của nó càng dịch chuyển về phía trường mạnh.



Hình 6.5a. Từ trường cảm ứng của dòng điện vòng.



Hình 6.5b. Ảnh hưởng độ âm điện của halogen đến cdhh của proton nhóm metyl.

Sự chắn tại chỗ phụ thuộc trước hết vào mật độ electron xung quanh hạt nhân đang xét, do đó nó liên quan trực tiếp đến độ âm điện của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử đính với hạt nhân đó. Điều này được chứng minh khi xét ảnh hưởng của các nguyên tử halogen đến độ chuyển dịch hóa học của các proton nhóm metyl ở các metyl halogenua như trình bày ở hình 6.5b . Sự tăng độ âm điện theo trật tự từ I, Br, Cl đến F làm giảm sự chắn màn electron đối với các proton nhóm metyl, làm cho tín hiệu của chúng chuyển về phía trường yếu (độ chuyển dịch hóa học tăng, hình 6.5b).

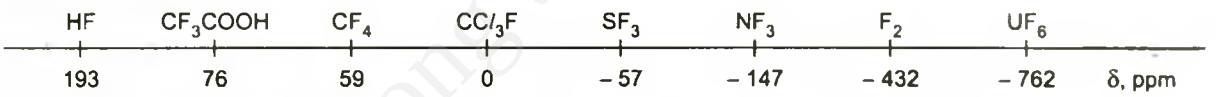
CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Tuy những thí dụ về sự phụ thuộc tuyến tính giữa độ chuyển dịch hóa học và độ âm điện như ở hình 6.5b là rất hiếm nhưng nó cho ta một ý niệm rõ ràng về sự liên quan giữa độ âm điện với độ chuyển dịch hóa học, nói một cách khác, giữa hiệu ứng cảm ứng với độ chuyển dịch hóa học. Các nhóm hút electron mạnh sẽ làm giảm sự chắn màn electron và do đó làm tăng độ chuyển dịch hóa học, chẳng hạn:

$$CH_3-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\quad \delta_H \sim 0{,}9;\quad CH_3-N-\quad \delta_H \sim 2{,}3;\quad CH_3-O-\quad \delta_H \sim 3{,}3\ (ppm)$$

Silic có độ âm điện nhỏ hơn cacbon. Vì vậy, các proton trong TMS, $(CH_3)_4Si$, được chắn màn nhiều hơn và tín hiệu cộng hưởng của chúng dịch chuyển về phía trường mạnh hơn so với các proton của đa số các hợp chất hữu cơ khác. Chính vì thế mà người ta chọn TMS làm chất chuẩn để xác định độ chuyển dịch hóa học trong ^1H NMR với dụng ý để cho độ chuyển dịch hóa học của proton trong các hợp chất hữu cơ thông thường đều là những số dương ($\delta > 0$). Các kim loại có độ âm điện còn nhỏ hơn nhiều so với Si, vì thế hiển nhiên là các proton đính với kim loại (ở các phức hiđrua kim loại) sẽ có độ chuyển dịch hóa học âm (xem bảng 6.19, mục 6.5).

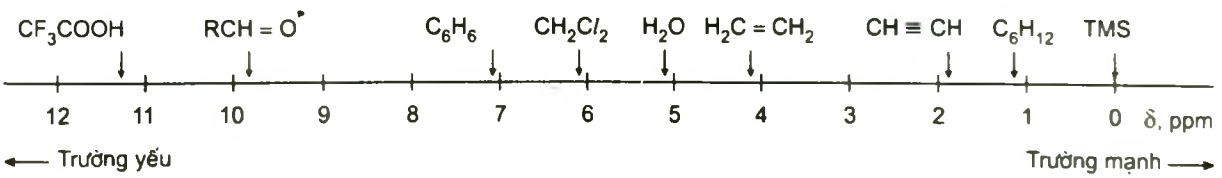
Sự chắn màn electron không những phụ thuộc vào mật độ electron mà còn phụ thuộc vào hình dạng và kích thước của các đám mây electron. Cho nên trong khi độ chuyển dịch hóa học của proton thường biến đổi từ 0 đến 12 ppm thì độ chuyển dịch hóa học của ^{13}C lại biến đổi tới 240 ppm, còn độ chuyển dịch hóa học của ^{19}F thì trải ra trong một khoảng rộng hơn nữa (hình 6.6).



Hình 6.6. Độ chuyển dịch hoá học của ^{19}F (so với CCl_3F).

b) Sự chắn từ xa

Sự chắn màn gây ra bởi các electron bao quanh proton (sự chắn tại chỗ) như đã xét ở trên là một yếu tố đóng góp vào độ chuyển dịch hóa học nhưng không phải là chính yếu và duy nhất. Ta hãy xem độ chuyển dịch hóa học của proton ở một số hợp chất trên hình 6.7.



Hình 6.7. Độ chuyển dịch hóa học của proton ở một vài hợp chất.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Hình 6.7 cho thấy trật tự về độ chuyển dịch hóa học không phải lúc nào cũng tương ứng với trật tự về độ âm điện. Chẳng hạn, proton của benzen cho tín hiệu ở trường yếu hơn proton của etilen và proton của axetilen mặc dù độ âm điện của C_{sp^2} nhỏ hơn của C_{sp}. Thêm nữa tín hiệu của proton ở benzen thể hiện ở trường yếu hơn so với proton ở CH_2Cl_2 và ở H_2O mặc dù mật độ electron xung quanh proton ở các hợp chất này không tương ứng với sự thay đổi về độ chuyển dịch hóa học như thế.

Những nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử ở bên cạnh proton, đặc biệt là những nhóm không no, nhóm vòng thơm, hoặc các nguyên tử có chứa cặp electron không liên kết có thể là nguồn gốc của những dòng điện vòng mạnh hơn và tạo ra xung quanh proton các từ trường có hiệu suất lớn hơn từ trường của các electron hoá trị của chính proton đó. Chính vì thế những nhóm nguyên tử bên cạnh proton cũng có tác dụng "che chắn" đối với proton. Đó là ***sự chắn từ xa***. Sự chắn từ xa còn được gọi là *sự chắn bất đẳng hướng* bởi vì ở hướng này thì *bị chắn* còn ở hướng kia thì lại *bị phản chắn*.

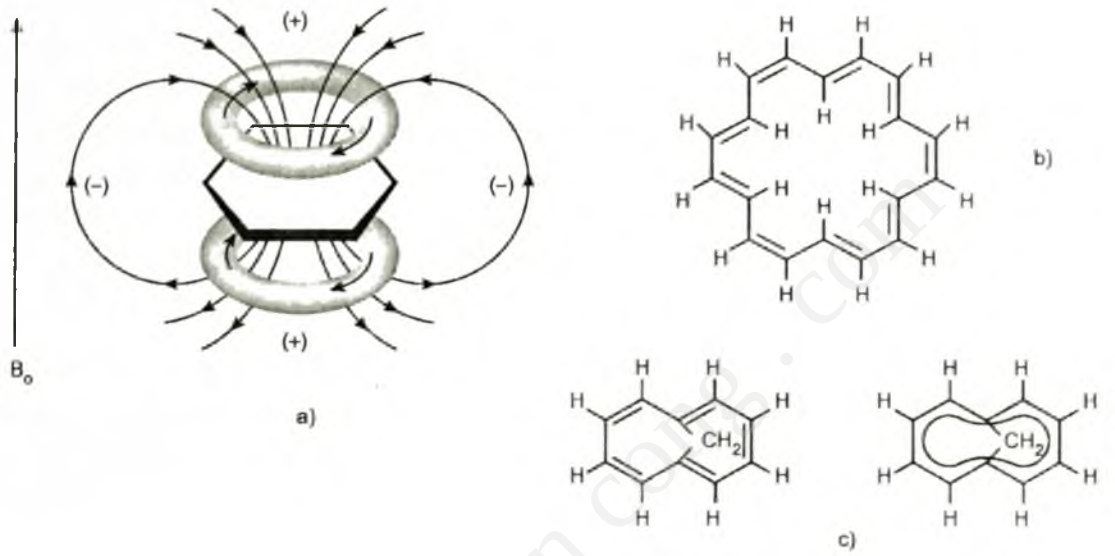
Ta hãy xét sự chắn bất đẳng hướng của vòng benzen. Dưới tác dụng của trường B_o, hệ 6 electron π liên hợp kín của nhân benzen tạo thành một dòng điện vòng mà từ trường của nó (từ trường cảm ứng) được biểu diễn bởi các đường sức như trong hình 6.8a. Ở khu vực giữa nhân benzen, kể cả phía trên và phía dưới, trường cảm ứng ngược chiều với trường B_o, nó làm giảm B_o. Khu vực đó được chắn và được kí hiệu bằng dấu (+). Ở khu vực ngoài vòng benzen (chủ yếu nằm ở mặt phẳng chứa nhân benzen), trường cảm ứng cùng chiều với trường B_o, nó làm tăng B_o. Người ta nói khu vực đó được phản chắn và kí hiệu bởi dấu (-). Như thế, 6 proton của benzen nằm ở khu vực phản chắn. Nói một cách khác, dòng điện vòng ở nhân benzen không gây tác dụng chắn đối với 6 proton mà có tác dụng phản chắn đối với chúng. Do đó tín hiệu cộng hưởng của các proton ở benzen phải chuyển về phía trường yếu.

Thực tế các proton của benzen cho tín hiệu cộng hưởng ở δ = 7,27 (viết đầy đủ là: 7,27 ppm theo thang δ), nghĩa là chuyển dịch nhiều về trường yếu so với các proton ở olefin. Người ta nhận thấy sự chắn bất đẳng hướng mạnh như vậy chỉ có ở các hợp chất thơm. Điều đó không có gì ngạc nhiên bởi vì ở các hợp chất thơm đều có vòng phẳng với 4n + 2 electron π liên hợp kín.

Có những trường hợp rất thú vị về sự chắn bất đẳng hướng của dòng điện vòng ở các hợp chất thơm. Thí dụ, [18]-annulen (hình 6.8b) cho hai chùm tín hiệu: chùm tín hiệu ở trường yếu (δ = 8,9) ứng với 12H ở phía ngoài vòng, chùm tín hiệu ở trường mạnh (δ = -1,8) ứng với 6H ở phía trong vòng. Cần nói thêm là 6 proton phía trong vòng được chắn mạnh đến mức làm cho chúng cộng hưởng ở trường mạnh hơn so với TMS (tín hiệu của chúng ở phía phải so với TMS độ cdhh âm). Một thí dụ khác, trên phổ ^{1}H NMR của 1,6-metano xiclođecapentaen (hình 6.8c) có hai nhóm tín hiệu: nhóm thứ nhất có tâm ở δ = 7,2 có cường độ ứng với 8H, nhóm thứ hai ở

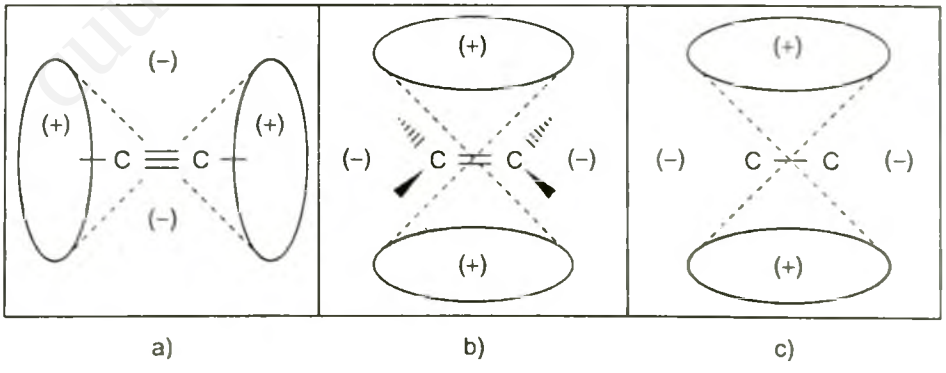
CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

δ = 0,5 có cường độ ứng với 2H. Như thế ở [18]-annulen và 1,6-metano xiclođeca-pentaen, khi có từ trường ngoài, các electron π tạo thành dòng điện vòng và gây ra sự chắn bất đẳng hướng giống như ở benzen. Như vậy, chúng đều là các hợp chất thơm. Dựa vào những kết quả nêu trên, người ta đã sử dụng cộng hưởng từ hạt nhân như một phương pháp thực nghiệm thuận lợi và hiệu nghiệm để xác định xem một hợp chất có phải là thơm hay không.



Hình 6.8. a- Sự chắn bất đẳng hướng gây ra bởi dòng điện vòng ở nhân benzen; b- [18]-annulen; c- 1,6-metanoxiclođecapentaen.

Không chỉ vòng thơm mới gây ra sự chắn xa bất đẳng hướng. Các liên kết bội như C≡C, C=C, C=O, C=N, ... các cặp electron không tham gia liên kết và cả liên kết đơn cũng đều gây ra sự chắn xa bất đẳng hướng. Sự chắn bất đẳng hướng của liên kết ba, liên kết đôi và liên kết đơn được chỉ ra ở hình 6.9.



Hình 6.9. Sự chắn bất đẳng hướng của liên kết ba (a) ; liên kết đôi (b) và liên kết đơn (c); (+) vùng chắn; (−) vùng phản chắn.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

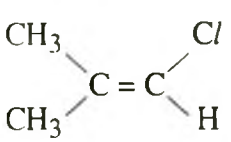
Proton của axetilen rơi vào vùng chắn nên tín hiệu của nó nằm ở trường mạnh hơn; proton của etilen rơi vào vùng phản chắn – tín hiệu của nó xuất hiện ở trường yếu hơn. Sự chắn bất đẳng hướng của nhóm cacbonyl (C=O) về hình thức giống như nhóm C=C (hình 6.9b) nhưng cường độ thì mạnh hơn, do đó proton của nhóm –CH=O bị phản chắn mạnh. Hơn thế, do sự hút electron của nhóm C=O, sự chắn tại chỗ ở proton của nhóm –CH=O cũng bị giảm. Vì hai yếu tố đó, tín hiệu của proton nhóm anđehit xuất hiện ở trường rất yếu (xem hình 6.7).

Sự chắn xa của liên kết đơn C–C được mô tả ở hình 6.9c, về hình thức giống với sự chắn của liên kết đôi nhưng về cường độ thì yếu hơn nhiều. Chính sự chắn xa của liên kết C–C giúp giải thích vì sao khi đưa thêm các nhóm ankyl vào CH_4, tín hiệu cộng hưởng của proton lại chuyển về phía trường yếu. Nói một cách khác, sự phản chắn của liên kết C–C đã làm cho tín hiệu của proton nhóm metyl thể hiện ở trường yếu hơn nhóm metylen, và ở trường yếu hơn cả là nhóm metin ($\delta_{CH} > \delta_{CH_2} > \delta_{CH_3}$, bảng 6.7).

Vì sự chắn xa là bất đẳng hướng cho nên cùng một nhóm nguyên tử có thể gây ra sự chắn đối với hạt nhân này nhưng lại phản chắn đối với hạt nhân kia. Do đó khi phân tích phổ NMR rất cần phải chú ý đến cấu trúc không gian của phân tử. Mặt khác, sự chắn bất đẳng hướng trong NMR sẽ rất có ích trong việc nghiên cứu hoá lập thể.

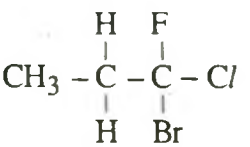
6.2.3. Hạt nhân tương đương về độ chuyển dịch hóa học

Như đã biết, độ chuyển dịch hoá học của mỗi hạt nhân không những phụ thuộc vào cấu tạo hoá học mà còn phụ thuộc vào vị trí không gian của nó trong phân tử. Để xét xem một hợp chất cho mấy nhóm tín hiệu NMR, cần thiết phải biết trong phân tử của nó có bao nhiêu nhóm hạt nhân giống nhau về cấu tạo hoá học và về vị trí không gian mà ta tạm gọi là các *hạt nhân tương đương*. Thí dụ, 4 nhóm metyl ở TMS là tương đương cho nên trên phổ ^1H NMR chỉ có một tín hiệu ứng với 12H và trên phổ ^{13}C NMR cũng chỉ có một tín hiệu cho 4 ^{13}C. Ở 1-clo-2-metylprop-1-en (I), hai nhóm metyl là không tương đương nên chúng cho hai tín hiệu khác nhau trên phổ ^1H NMR cũng như trên phổ ^{13}C NMR. Ở hợp chất P_4S_3 (II) có 3P tương đương và 1P khác biệt, vì thế trên phổ ^{31}P NMR có hai nhóm tín hiệu ở hai vị trí khác nhau.

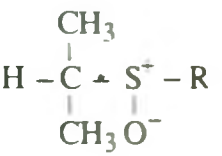


I

II



III



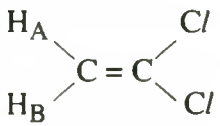
IV

Các hạt nhân có cùng độ chuyển dịch hoá học được gọi là các hạt nhân *tương đương về độ chuyển dịch hoá học*. Các hạt nhân có độ chuyển dịch hoá học khác

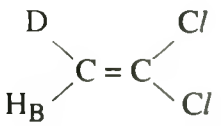
CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

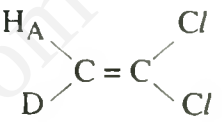
nhau gọi là các hạt nhân *không tương đương về độ chuyển dịch hoá học*. Không phải lúc nào cũng có thể dễ dàng nhận ra hai hạt nhân là tương đương về độ chuyển dịch hoá học. Thí dụ, liệu hai proton ở nhóm metylen trong hợp chất III có tương đương về độ chuyển dịch hoá học hay không? Cũng hỏi như vậy đối với 6H và 2 ^{13}C ở hai nhóm metyl trong hợp chất IV? Muốn nhận ra các hạt nhân tương đương về độ chuyển dịch hoá học, người ta thường dùng phương pháp thế (một cách hình thức).

Hãy áp dụng phương pháp thế đối với các proton H_A và H_B trong hợp chất 1,1-đicloeten (V). Khi thế H_A hoặc H_B bằng D ta được hai công thức đồng nhất tức là chỉ thu được một hợp chất duy nhất. Hai proton có tính chất như thế được gọi là hai proton *homotopic* (tạm dịch là *tương đẳng*), chúng tương đương về độ chuyển dịch hoá học.



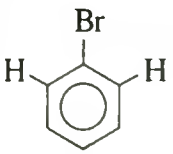
V

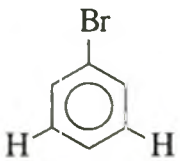


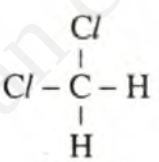


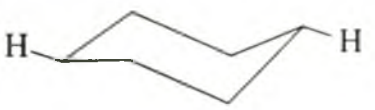
Chỉ là một chất duy nhất

Ở các hợp chất sau đây, hai proton được viết tách biệt là hai proton *tương đẳng*, chúng tương đương về độ chuyển dịch hoá học.

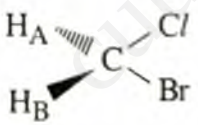


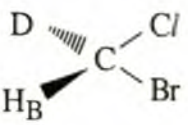






Ở hợp chất bromclometan (VI) khi thế H_A hoặc H_B bằng D ta được hai đối quang, vì thế hai proton H_A và H_B, được gọi là hai proton *enantiotopic* (tạm dịch là *đối đẳng*). Hai *proton đối đẳng* cũng tương đương về độ chuyển dịch hoá học. Trong thực tế, hai nhóm nguyên tử tương ứng ở hai đối quang có cùng độ chuyển dịch hoá học khi đo trong dung môi không quang hoạt.

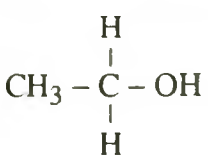


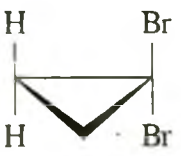


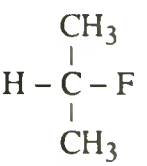
VI

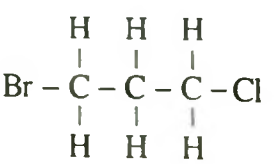
Hai đối quang

Ở các hợp chất sau đây, các proton hoặc nhóm proton viết trên trục thẳng đứng là đối đẳng, chúng tương đương về độ chuyển dịch hoá học:



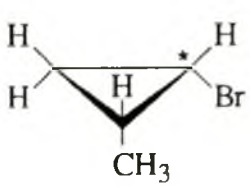


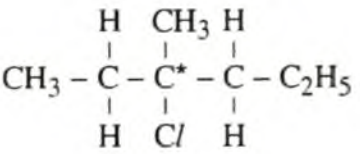


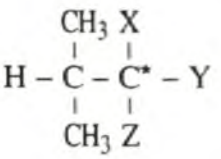


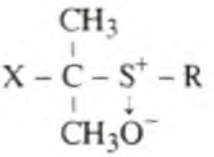
CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Ở hợp chất III, nếu lần lượt thế mỗi proton của nhóm metylen bằng đơteri sẽ không thu được hai công thức đồng nhất, cũng không thu được hai đối quang mà thu được hai đồng phân *đia*. Người ta gọi hai proton như thế là *proton đia (diastereotopic)*. Hai proton *đia* có độ chuyển dịch hoá học khác nhau, chúng không tương đương về độ chuyển dịch hoá học. Dưới đây là một số thí dụ về các proton không tương đương kiểu *đia*, đó là 2 proton nhóm metylen hoặc 2 nhóm metyl ở bên cạnh một nguyên tử bất đối.









Các proton *đia* không tương đương về độ chuyển dịch hoá học là một điều dễ hiểu, bởi vì dù ở cấu dạng nào chúng cũng khác nhau về vị trí tương đối so với các nhóm thế ở nguyên tử cacbon bất đối. Việc chuyển đổi giữa các cấu dạng do sự quay quanh liên kết C – C thường phụ thuộc vào nhiệt độ (xem mục 6.2.4d). Như vậy, để nhận ra các proton không tương đương cần thiết phải xem xét vị trí của chúng trong các cấu dạng có thể có của phân tử.

6.2.4. Các yếu tố ngoại phân tử ảnh hưởng đến độ chuyển dịch hoá học

a) Liên kết hiđro

Liên kết hiđro gây ra sự biến đổi đáng kể độ chuyển dịch hoá học của proton ở các nhóm OH, NH và đôi khi cả nhóm SH. Chẳng hạn, proton của nhóm OH ở ancol etylic khi đo ở dạng nguyên chất cộng hưởng ở $\delta = 5,4$, nhưng khi đo ở dung dịch loãng (0,2M) trong $CDCl_3$ thì cộng hưởng ở $\delta = 2,6$ nghĩa là ở trường mạnh hơn so với proton nhóm CH_2 (hình 6.12). Theo một số tác giả nếu ngoại suy cho trường hợp không có liên kết hiđro thì proton của nhóm OH ở ancol etylic cộng hưởng ở trường *còn mạnh hơn cả proton của nhóm* CH_3! Điều này có lẽ phải có nguyên nhân từ sự chắn xa của cặp electron tự do ở oxi. Liên kết hiđro tác động trực tiếp tới cặp electron này do đó làm giảm sự chắn xa và đẩy tín hiệu proton về phía trường yếu. Liên kết hiđro càng mạnh thì tín hiệu của proton càng chuyển về phía trường yếu. Thí dụ, proton nhóm hiđroxyl dạng enol của axetylaxeton cộng hưởng ở $\delta = 15,4$, ở các axit cacboxylic, liên kết hiđro (nhất là ở dạng đime) cũng góp phần làm cho tín hiệu của proton chuyển về trường yếu (ở khoảng 9 – 13 ppm).

Như đã biết, liên kết hiđro phụ thuộc nhiều vào bản chất của dung môi, nồng độ và nhiệt độ. Chính vì vậy, độ chuyển dịch hoá học của các "proton axit" (với nghĩa là các proton nhóm OH, NH) biến đổi trong một khoảng rộng (xem bảng 6.2). Do đó, để tìm tín hiệu của các "proton axit" chúng ta cần xét xem chúng có tạo liên

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

kết hiđro hay không, mức độ liên kết hiđro như thế nào.

Bảng 6.2. Độ chuyển dịch hoá học của các "proton axit"

Hợp chất	δ, ppm	Hợp chất	δ, ppm
R – OH	0,5 – 4,5	R – SH	1 – 2
Ar – OH	4,5 – 10	Ar – SH	3 – 4
RNH_2, R_2NH	1 – 5	$>C=N-OH$	9 – 12
$ArNH_2$, ArNHR	3 – 6	$RCONH_2$, RCONHR	5 – 12
RCOOH	9 – 13	$\geq C-OH...O=C<$	7 – 16

b) Sự trao đổi proton

Proton liên kết với các dị tố như O, N... không những có khả năng tạo liên kết hiđro mà còn có khả năng trao đổi với proton của các tiểu phân xung quanh. Sự trao đổi proton cũng thể hiện rõ trên phổ NMR. Thí dụ, khi đo phổ của CH_3COOH trong H_2O người ta không nhận được tín hiệu của proton nhóm COOH và proton của nước một cách riêng rẽ mà nhận được một tín hiệu chung cho chúng. Đó là do tốc độ ion hoá nhanh đến mức mà sự trao đổi xảy ra khi proton ở vào trạng thái cộng hưởng:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

Khi đo phổ ^1H NMR của NH_3 trong dung dịch, người ta cũng không tách biệt được tín hiệu của proton NH và proton OH mà chỉ nhận được một tín hiệu chung do sự trao đổi giữa chúng.

c) Ảnh hưởng của dung môi

Khi thay dung môi CCl_4 bằng $CDCl_3$, độ chuyển dịch hoá học của proton liên kết với cacbon chỉ thay đổi không đáng kể (± 0,1 ppm). Còn khi chuyển sang các dung môi phân cực hơn như CD_3OD, CD_3COCD_3, ... thì độ chuyển dịch hoá học thay đổi khoảng ± 0,3 ppm. Thay CCl_4 hoặc $CDCl_3$ bằng benzen, cdhh thay đổi trong một khoảng rộng hơn nhiều (± 1 ppm). Sở dĩ như vậy là vì hệ electron π của benzen gây ra sự chắn bất đẳng hướng rất mạnh, có thể làm cho proton của chất tan hoặc bị chắn, hoặc bị phản chắn so với khi ở trong các dung môi khác.

Các dung môi dùng trong phương pháp NMR đều đã được đơteri hoá. Tuy nhiên, những proton còn sót lại (chưa bị đơteri hoá) thường vẫn cho tín hiệu trên phổ. Ngoài ra, vết nước trong dung môi cũng có thể gây ra tín hiệu trên phổ ^1H NMR. Tín hiệu cacbon-13 của dung môi cũng xuất hiện trên phổ ^{13}C NMR. Những tín hiệu của dung môi được chỉ ra ở bảng 6.3.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 6.3. Dung môi dùng trong cộng hưởng từ hạt nhân

Dung môi	^{1}H NMR, δ (ppm)		^{13}C NMR		t°nc *	t°s *
	^{1}H còn sót	Nước ẩm	δ (ppm)	Độ bội, J(^{13}C, D). (Hz)	(°C)	(°C)
[D_6] Axeton (CD_3COCD_3)	2,04	~2,75	29,3 206,3	septet, 20 multiplet, < 1	-95	56
[D_3] Axetonitril (CD_3CN)	1,93	~2,2	1,3 117,7	septet, 21 multiplet, < 1	- 45	82
Axit [D_4] Axetic (CD_3COOD)	2,03 11,53		20,0 178,4	septet, 20 multiplet, < 1	17	118
[D_6] Benzen,(C_6D_6)	7,27		128,0	triplet, 24	6	80
[D_1] Bromofom ($CDBr_3$)	6,83		10,2	triplet, 31,5	8	150
Carbon tetraclorua (CCl_4)	-		96,0	singlet	- 23	77
Carbon disunfua (CS_2)	-		192,8	singlet	- 112	46
[D_1] Clorofom ($CDCl_3$)	7,24	~1,6	77,0	triplet, 32	- 64	61
[D_2] Diclorometan (CD_2Cl_2)	5,32		53,5	quintet, 27	- 97	40
[D_6] Dimetylsunfoxit (CD_3SOCD_3)	2,49	~3,3	39,7	septet, 21	19	189
[D_8] Dioxane ($C_4D_8O_2$)	3,58		66,5	quintet, 22	12	102
[D_{18}] Hexametyl phosphoric triamit $[(CD_3)_2N]_3PO$	2,53		35,8	septet, 21	7	233
[D_4] Metanol (CD_3OD)	3,35 4,78	~4,88	49,3	septet, 21	- 98	64
[D_5] Nitrobenzen ($C_6D_5NO_2$)	7,50;7,67 8,11				6	211
[D_2] Nước, (D_2O)	4.65		-	-	0	100
[D_5] Pyridin (C_5D_5N)	7,19 7,55 8,71		123,5 135,5 149,5	triplet, 25 triplet, 24 triplet, 27	- 42	115
[D_2] Tetracloroetan 1,1,2,2- ($C_2D_2Cl_4$)	6,00				- 44	146
[D_8] Tetrahydrofuran (C_4D_8O)	1,73 3,58		25,5 67,7	quintet, 21 quintet, 22	- 108	66
[D_8] Toluen ($C_6D_5CD_3$)	2,30 7,19				- 95	111
[D_1] Trifluoroaxetic axit, (CF_3COOD)	11,5		116,5 164,4	quartet, ^{1}J(C, F) 283 quartet, ^{2}J(C, F) 44	- 15	72
[D_{12}] Xiclohexan (C_6D_{12})	1,42				7	81

* Giá trị lấy của dung môi chưa đơteri hoá

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

d) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Vị trí tín hiệu cộng hưởng của các proton liên kết với cacbon thường rất ít bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ. Độ chuyển dịch hoá học của các proton trong các nhóm OH, NH, SH lại phụ thuộc nhiều vào sự thay đổi nhiệt độ. Nhiệt độ tăng làm đứt các liên kết hiđro, do đó làm cho tín hiệu của các proton của các nhóm đó chuyển dịch về phía trường mạnh.

Nhiệt độ ảnh hưởng tới tốc độ quay của các nhóm nguyên tử trong phân tử do đó ảnh hưởng tới tốc độ chuyển đổi giữa các cấu dạng. Nếu tốc độ chuyển đổi giữa các cấu dạng là nhỏ, thời gian sống của mỗi cấu dạng đủ lớn thì máy phổ có thể ghi lại được tín hiệu cộng hưởng riêng biệt của mỗi cấu dạng. Khi tốc độ quay lớn, đời sống của mỗi cấu dạng rất ngắn, ta chỉ thu được một tín hiệu chung do kết quả trung bình hoá các tín hiệu riêng. Thí dụ, trên phổ ^{1}H NMR của đimetyl fomamit ở nhiệt độ thường có hai tín hiệu ứng với hai nhóm metyl không tương đương. Đến 92°C vẫn còn phân biệt được rõ hai tín hiệu đó, nhưng khi tăng dần nhiệt độ, hai tín hiệu đó xít dần và hoà nhập vào nhau ở nhiệt độ 145°C. Trên phổ ^{1}H NMR của xiclohexan ở nhiệt độ thường chỉ có 1 vân cộng hưởng ở 1,44 ppm chung cho cả 12 proton, nhưng ở -60 °C thì 6 proton H_e cộng hưởng ở 1,6 ppm, còn 6 proton H_a cộng hưởng ở 1,1 ppm. Trên phổ ^{1}H NMR của phức $(\eta^1\text{-Cp})(\eta^5\text{-Cp})Fe(CO)_2$ ở 30 °C có 2 tín hiệu tương ứng với 2 nhóm C_5H_5, nhưng ở -100°C lại có 4 cụm tín hiệu cộng hưởng (hình 6.42).

6.3. TƯƠNG TÁC SPIN-SPIN

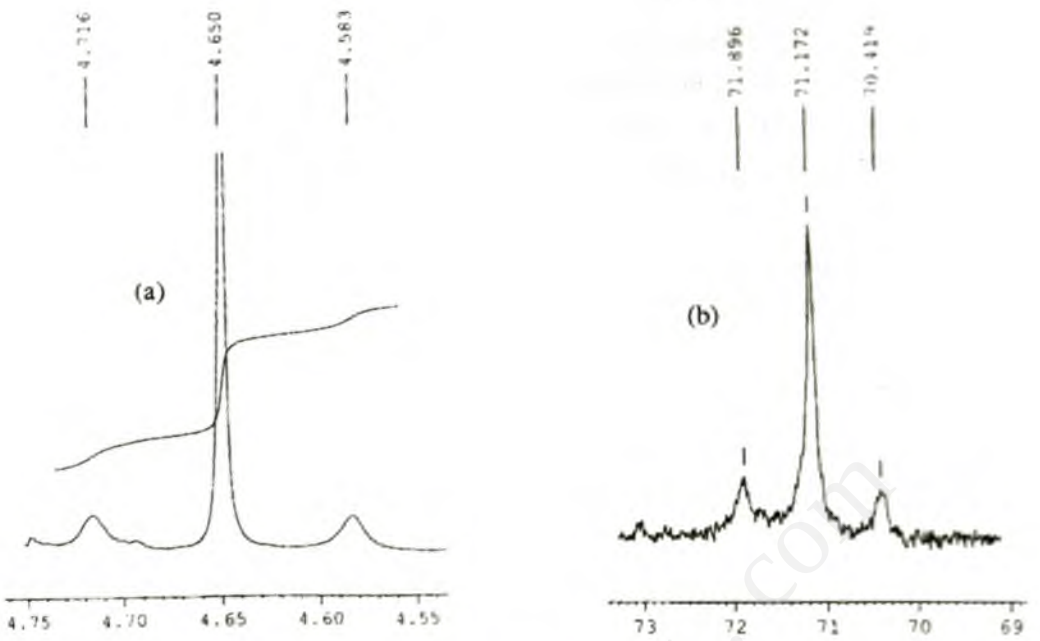
6.3.1. Bản chất của tương tác spin-spin

Như ở mục 6.2.3 đã nêu, các hạt nhân tương đương về cấu tạo hoá học trong phân tử sẽ cho một cụm tín hiệu cộng hưởng mà ta gọi là một ***vân cộng hưởng***. Hình dạng và độ bội của vân cộng hưởng đó phụ thuộc vào các hạt nhân khác có mặt trong phân tử. Ví dụ, 4 proton ở etilen không phối trí cho 1 vân cộng hưởng chỉ gồm 1 hợp phần duy nhất (gọi là *vân đơn*). Khi phối trí trong muối Xayze, 4 proton đó cũng vẫn là tương đương nhưng lại cho một vân phổ gồm 1 tín hiệu trung tâm với cường độ lớn và 2 tín hiệu vệ tinh với cường độ nhỏ (hình 6.10a). Hai nguyên tử C ở muối Xayze là tương đương, nhưng chúng cũng cho một vân phổ có hình dạng tương tự: gồm 1 tín hiệu trung tâm và 2 tín hiệu vệ tinh (hình 6.10b).

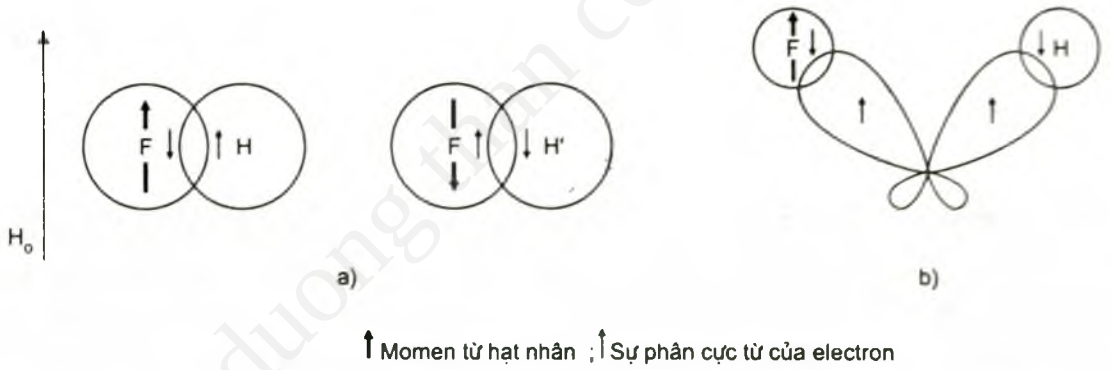
Nguyên nhân gây nên sự tách tín hiệu cộng hưởng thành nhiều hợp phần là do tương tác của các hạt nhân có từ tính ở cạnh nhau. Tương tác đó được thực hiện qua các electron liên kết. Thí dụ như tương tác giữa hai hạt nhân ^{1}H và ^{19}F được trình bày ở hình 6.11.

Hai hạt nhân H và F đều có I = 1/2 nên đều có hai cách định hướng (α và β) trong từ trường B_0. Momen từ của hạt nhân F gây ra sự phân cực từ đối với electron quanh nó. Tác dụng đó được truyền tới hạt nhân H nhờ các electron liên kết, tuân thủ

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 6.10. Phổ NMR của $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$ (a) tín hiệu proton; (b) tín hiệu cacbon.



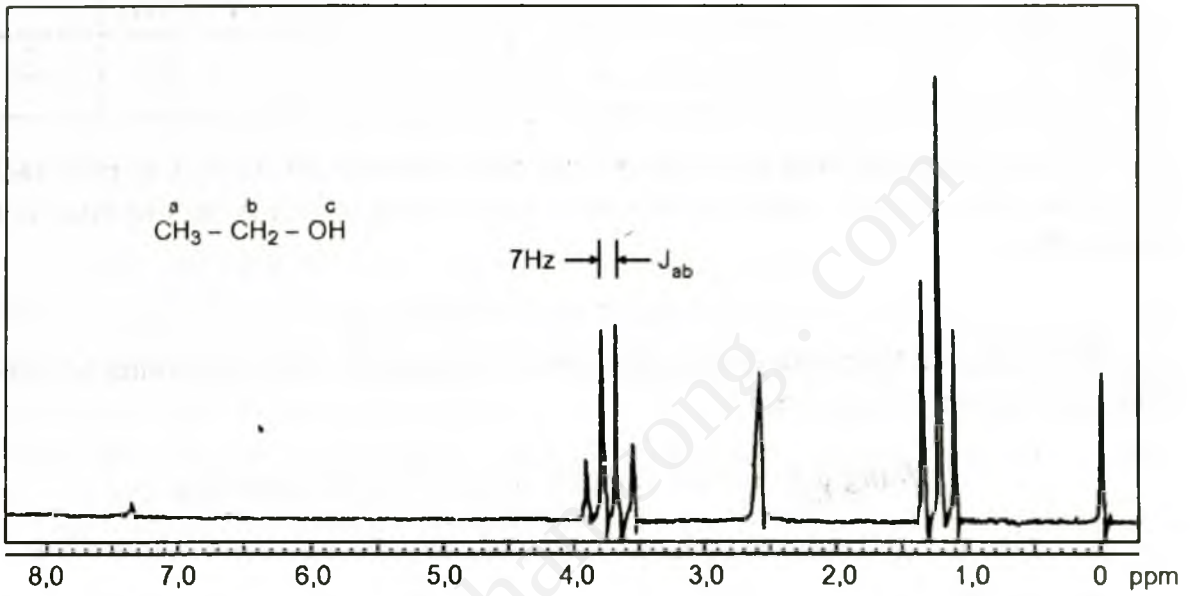
Hình 6.11. Tương tác spin-spin a) phân tử HF, b) nhóm >CHF.

nguyên lí Pauli và quy tắc Hund. Theo đó, đối với các obitan khác tâm (các obitan của hai nguyên tử xen phủ nhau tạo ra liên kết, chẳng hạn ở hình 6.11a) thì sự phân cực từ là đối song song, còn đối với các obitan suy biến cùng tâm (thí dụ các obitan lai hoá của C, hình 6.11b) thì sự phân cực từ là song song. Như vậy, cùng một từ trường ngoài B_o như nhau, nhưng hạt nhân H chịu thêm ảnh hưởng từ trường của $F_{(\alpha)}$, còn hạt nhân H' chịu thêm ảnh hưởng từ trường của $F_{(\beta)}$. *Kết quả là H và H' sẽ cộng hưởng ở hai tần số khác nhau một chút, nghĩa là tín hiệu của H ở HF bị tách thành hai hợp phần với tỉ lệ cường độ 1:1.* Tương tự như thế, momen từ của $H_{(\alpha)}$ và $H_{(\beta)}$ cũng gây ảnh hưởng khác nhau đến từ trường hạt nhân F. *Hậu quả là tín hiệu cộng hưởng của F cũng bị tách thành hai hợp phần với tỉ lệ cường độ là 1:1.* Người ta nói

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

giữa hai hạt nhân H và F có ***tương tác spin-spin***. Các hạt nhân tương tác spin-spin với nhau hợp thành một hệ spin. Trong cuốn sách này tương tác spin-spin được viết tắt là ttss.

Hãy xét phổ của etanol ở hình 6.12. Tín hiệu của nhóm CH_2 gồm 4 hợp phần, gọi là *vân bốn* (quarted, q); tín hiệu của nhóm CH_3 gồm 3 hợp phần, gọi là *vân ba* (triplet); tín hiệu của nhóm OH chỉ gồm 1 hợp phần thì được gọi là *vân đơn* (singlet). (Nếu một tín hiệu gồm 2 hợp phần thì được gọi là *vân đôi*, doublet, d).



Hình 6.12. Phổ ^{1}H NMR của etanol trong $CDCl_3$.

Vân phổ ở 2,6 ppm là thuộc proton của nhóm OH (H_c) (vị trí vân đó thay đổi theo môi trường). Vân ba ở 1,22 ppm (trường mạnh hơn) thuộc các proton của nhóm CH_3 (H_a, xa nhóm hút electron). Vân bốn (quartet) ở 3,70 ppm (trường yếu hơn) thuộc các proton ở gần nhóm hút electron, tức các proton nhóm CH_2 (H_b).

Vì sao tín hiệu của nhóm CH_3 bị tách thành ba hợp phần, còn tín hiệu của nhóm CH_2 thì bị tách thành 4 hợp phần? Ta có thể giải thích như sau: các proton nhóm CH_2 (H_b) có 4 cách định hướng ứng với ba tổng spin ($\sum I$) khác nhau (1, 0, – 1). Hai cách định hướng αβ và βα là suy biến bởi vì chúng không khác nhau về mặt năng lượng (bảng 6.4) nên cả thảy chỉ có 3 mức năng lượng. Tỉ số các hạt nhân ở ba mức này là 1: 2: 1. Do đó, nhóm CH_2 làm tách tín hiệu cộng hưởng của nhóm CH_3 (H_a) thành 3 hợp phần với tỉ số cường độ là 1 : 2 : 1 (hình 6.12).

Ba proton nhóm CH_3 có tới 8 cách định hướng khác nhau, nhưng vì các cách tổ hợp ααβ, αβα, βαα là suy biến (cùng mức năng lượng), ba tổ hợp αββ, βαβ, ββα cũng suy biến, nên cả thảy chỉ có 4 mức năng lượng khác nhau ứng với 4 tổng spin khác nhau là $\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$, $-\frac{3}{2}$ (bảng 6.4). Số hạt nhân ở 4 mức năng lượng đó tỉ lệ

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

với 1: 3: 3: 1. Do đó nhóm CH_3 làm tách tín hiệu cộng hưởng của nhóm CH_2 (H_b) thành 4 hợp phần với tỉ lệ cường độ là 1: 3: 3: 1 (hình 6.12).

Bảng 6.4. Các cách định hướng spin ở nhóm CH_2 và nhóm CH_3

	Hai proton nhóm CH_2			Ba proton nhóm CH_3			
Các tổ hợp	↑↑(α, α)	↑↓ (αβ) ↓↑ (βα)	↓↓ (ββ)	↑↑↑ (ααα)	↑↑↓(ααβ) ↑↓↑ (αβα) ↓↑↑ (βαα)	↑↓↓ (αββ) ↓↑↓ (βαβ) ↓↓↑ (ββα)	↓↓↓ (βββ)
ΣI	+ 1	0	− 1	$+\frac{3}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$

Trong trường hợp tổng quát hơn, khi tín hiệu của một hạt nhân A bị phân tách bởi các hạt nhân K thì số vạch (số hợp phần) thuộc vân phổ của A (n_A) sẽ được tính bởi biểu thức:

$$n_A = 1 + 2 \sum S_K \qquad (6.5)$$

Ở đây $\sum S_K$ là tổng spin của các hạt nhân đồng nhất K. Ta có thể minh hoạ cho biểu thức trên như ở bảng 6.5.

Bảng 6.5. Sự tách vân phổ do ttss ở một vài hợp chất

Phân tử	Nhóm bị tách (A)	Nhóm gây tách (K)	$\sum S_K$	n_A
CH_3CH_2OH	CH_3	CH_2	1	3
CH_3CH_2OH	CH_2	CH_3	3/2	4
PF_3	P	F	3/2	4
PF_3	F	P	1/2	2
$(CH_3)_4N^+$	CH_3	N	1	3

Như vậy, *việc tách tín hiệu cộng hưởng của một hạt nhân không phải do chính hạt nhân đó mà do các hạt nhân có từ tính khác tương tác spin-spin với nó gây nên* và *chỉ các hạt nhân không tương đương từ mới gây tách tín hiệu của nhau, còn các hạt nhân tương đương từ thì không gây tách tín hiệu của nhau.*

Trở lại với phổ proton của muối Xayze ở hình 6.10, bây giờ ta có thể giải thích sự tách vân phổ cộng hưởng của 4 proton của etilen phối trí với platin như sau. Các đồng vị ^{194}Pt, ^{196}Pt, ^{198}Pt có hàm lượng tự nhiên tổng cộng là 66,4% nhưng đều có spin bằng không. Vì vậy tín hiệu cộng hưởng proton của các phân tử etilen phối trí với các đồng vị đó không bị tách và thể hiện bởi tín hiệu trung tâm với cường độ lớn (66,4%) ở 4,650 ppm. Đồng vị ^{195}Pt chiếm 33,6% có spin bằng 1/2 nên gây tách tín hiệu proton của các phân tử etilen phối trí với nó thành 2 hợp phần gọi là 2 tín hiệu vệ tinh ở 4,583 và 4,716 ppm với cường độ tổng cộng 33,6%.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

6.3.2. Hằng số tương tác spin-spin (hằng số tách)

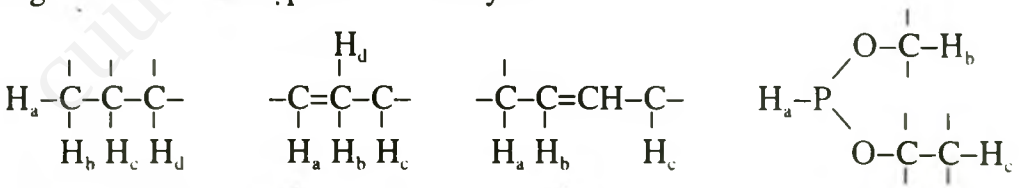
Khoảng cách giữa hai hợp phần (tính ra Hz) bị tách ra bởi ttss được kí hiệu là J. Thí dụ, ở hình 6.12, khoảng cách giữa các hợp phần ở vân bốn (nhóm CH_2) và ở vân ba (nhóm CH_3) đều bằng 7 Hz. Nó được viết là $J(H_a,H_b) = 7$ Hz, viết gọn là $J_{ab} = 7$ Hz. Khoảng cách giữa 2 tín hiệu vệ tinh ở hình 6.10 là: (4,583 - 4,716) x 500 = 66,5 Hz (phổ đo trên máy 500 MHz). Nó được kí hiệu là $J_{PtH} = 66,5$ Hz.

Khi chuyển từ máy phổ này sang máy phổ khác, tần số của mỗi vân phổ có thể thay đổi nhưng giá trị J luôn luôn không đổi. Vì thế J được gọi là ***hằng số tương tác spin-spin***, hoặc còn gọi là ***hằng số tách.*** Hiện tượng tương tác spin-spin về hình thức giống như sự ghép đôi spin (hình 6.11), vì thế người ta còn gọi là sự ghép spin. Tuy nhiên, không nên vì thế mà dùng từ "hằng số *ghép*" để đặc trưng cho sự *tách* tín hiệu cộng hưởng thành các hợp phần.

Độ lớn của hằng số tách J phụ thuộc vào những yếu tố nào?

Giá trị của J phụ thuộc trước hết vào *bản chất của hai hạt nhân* tương tác. Để chỉ rõ các hạt nhân tương tác gây ra sự tách vân phổ, người ta ghi phía dưới bên phải J kí hiệu của các hạt nhân đó, thí dụ $J_{HH'}$, J_{HF}, J_{HP} ... Ở các hợp chất hữu cơ, $J_{HH'}$ biến đổi từ 0 đến vài chục Hz trong khi đó J_{HC} biến đổi từ 0 đến hàng trăm còn J_{HP} đến hàng vài trăm Hz (chi tiết xem các bảng 6.10).

Tương tác spin-spin giữa các hạt nhân được truyền qua các cặp electron ghép đôi (liên kết) vì thế hằng số ttss phải phụ thuộc vào *số liên kết và bản chất các liên kết* ngăn giữa hai hạt nhân tương tác. Khi số liên kết ngăn giữa hai hạt nhân tương tác tăng thì J giảm. *Thường thì ttss chỉ đáng kể khi nó truyền qua không quá 3 liên kết σ. Nhưng nếu trong mạch có cả liên kết π thì ttss có thể phát huy tác dụng qua 4 hoặc 5 liên kết.* Để chỉ rõ số liên kết ngăn giữa hai hạt nhân tương tác người ta dùng chữ số đặt phía trên bên trái kí hiệu J. Hãy xem cách ghi các kí hiệu và sự biến đổi giá trị hằng số tách ở các hợp chất dưới đây.



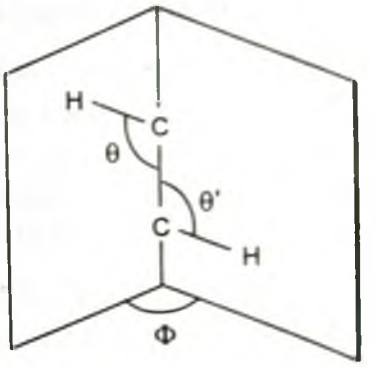
J_{ab} ($^2J_{HH}$) = 0 - 25	J_{ab} ($^3J_{HH}$) = 0 - 12	J_{ab} ($^3J_{HH}$) = 4 - 10	J_{PHa} ($^1J_{PH}$) = 180 - 220
J_{ac} ($^3J_{HH}$) = 0 - 8	J_{ac} ($^4J_{HH}$) = 0 - 3	J_{ar} ($^5J_{HH}$) = 0 - 2	J_{PHb} ($^3J_{PH}$) = 10 - 20
J_{ad} ($^4J_{HH}$) = 0 - 1	J_{ad} ($^3J_{HH}$) = 12 - 18		J_{PHc} ($^4J_{PH}$) = 0 - 3

Hằng số tách J rất *nhạy cảm với sự thay đổi cấu trúc không gian của phân tử.* Chẳng hạn, hằng số tách vixinal, ^3J, thay đổi theo độ lớn góc nhị diện, ϕ, giữa hai liên kết C–H, theo độ dài liên kết C–C ngăn giữa chúng và theo độ lớn góc hoá trị θ và θ' (hình 6.13). Thí dụ:

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

$0^o \leq \phi < 90^o$ thì $^3J_{HH} = 8,5 \cos^2\phi - 0,28$;

$90^o \leq \phi \leq 180^o$ thì $^3J_{HH} = 9,5 \cos^2\phi - 0,28$;



Hình 6.13. Các góc hợp bởi hai liên kết C–H vixinal.

Tương tác spin - spin ^{13}C - ^2H (^{13}C - D) chỉ gặp trong các hợp chất đơteri hóa. Vì đơteri có spin hạt nhân bằng 1, nên số vạch tách bởi nó là lớn hơn so với bởi proton (xem mục 6.3.1, công thức 6.5), thêm nữa tỉ lệ cường độ giữa các vạch bị tách ra cũng khác so với trường hợp của proton. Ví dụ khi sử dụng dung môi là $CDCl_3$, trên phổ ^{13}C NMR luôn có tín hiệu của dung môi là một vân ba với cường độ tương đối là 1: 1: 1 ở 77 - 78 ppm. Vân ba đó là tín hiệu của ^{13}C bị tách ra bởi tương tác với D. Với dung môi là d_6 - DMSO tín hiệu của hai cacbon tương đương thể hiện bởi vân bảy với cường độ tương đối là 1: 3: 6: 7: 6: 3: 1 ở 40 ppm. Vị trí tín hiệu của ^{13}C ở một số dung môi thông thường đơteri hóa (δ_C, ppm) là như sau (giá trị trong dấu ngoặc chỉ độ bội).

Dung môi	Axeton	Axetonitril	Benzen	Cloroform	DMSO	Metanol
Đơteri hóa	29,8 (7)	1,2 (7)	128 (3)	77 (3)	39,7 (7)	49,0 (7)
Không đơteri hóa	30,5 (4)	1, 6 (4)	128,5 (2)	77,2 (2)	40,6 (4)	49,9 (4)

Tương tác ^{13}C - ^{13}C không gặp ở các hợp chất thông thường bởi vì hàm lượng ^{13}C trong tự nhiên chỉ chiếm 1,1 % do đó xác suất để hai nguyên tử ^{13}C liên kết trực tiếp với nhau trong một phân tử là rất nhỏ bé. Tuy nhiên trong những nghiên cứu riêng biệt trong lĩnh vực hóa sinh, người ta tạo ra những hợp chất mà ^{13}C đã được làm giàu. Khi đó có thể quan sát thấy sự tách vân phổ do tương tác ^{13}C - ^{13}C. Nếu một nguyên tử $^{13}C_x$ liên kết trực tiếp với một nguyên tử $^{13}C_y$ thì hằng số tách $J_{C_xC_y}$ được tính dựa vào phần trăm obitan s trong trạng thái lai hóa của chúng:

$$^1J_{C_xC_y} = 0,073\ (\%, S_x)\ (\%, S_y) - 17\ (Hz)$$

Chẳng hạn hằng số tách giữa Csp^2 và Csp^3 ở toluen tính được là 43 Hz còn giá trị đo được là 44 Hz. Khi có những nhóm thế âm điện đính với cacbon đang xét thì giá trị J sẽ thay đổi nhiều so với tính toán nhưng cũng không vượt qúa 180 Hz.

Tương tác ^1H - ^{31}P và ^1H - ^{19}F là những tương tác thường gặp. Giá trị hằng số tách của chúng được ghi trong bảng 6.6. (^{31}P và ^{19}F đều có spin 1/2).

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 6.6. Hằng số tách đối với các ttss ^{1}H - ^{19}F và ^{1}H - ^{31}P

Cấu trúc	J_{PH}	Cấu trúc	J_{FH}
Photphin	$^{1}J_{PH}$ 180 - 200, $^{2}J_{PH}$ 0 - 15, $^{3}J_{PCCH}$ 13 - 41	> CHF	45 - 52
		>C=CHF	72 - 90
Photphin oxit	$^{1}J_{PH}$ 200 - 750, $^{2}J_{PH}$ 5 - 25, $^{3}J_{PCCH}$ 14 - 30	H_3C–CF<	20 - 24
		>HC–CF<	0 - 45
Muối photphonium	$^{1}J_{PH}$ 400 - 900, $^{2}J_{PH}$ 10 - 18	–HC=CF-*cis*	3 - 20
Photphit	$^{3}J_{POCH}$ 5 - 14	–HC=CF-*trans*	12 - 53
Photphat	$^{3}J_{POCH}$ 5 - 20	C_6H_5F (*o, m, p*)	0 - 11

6.4. PHỔ ^{1}H NMR VÀ ^{13}C NMR CỦA HỢP CHẤT HỮU CƠ [87, 93, 94]

Đa số các loại hợp chất hữu cơ đều đã được sử dụng làm phối tử trong hoá học phức chất. Trong nhiều trường hợp, việc phân tích phổ ^{1}H NMR và phổ ^{13}C NMR của phức chất chính là phân tích phổ của các phân tử hoặc nhóm hữu cơ phối trí. Vì vậy trước hết phải nắm vững những đặc điểm cơ bản về phổ của các hợp chất hữu cơ.

6.4.1. Độ chuyển dịch hoá học của proton

Độ chuyển dịch hoá học của proton đính với cacbon no được dẫn ra ở bảng 6.7.

Bảng 6.7. Độ chuyển dịch hoá học của proton đính với C no, δ, ppm

	Proton nhóm metyl	δ_H	Proton nhóm metylen	δ_H	Proton nhóm metin	δ_H
C	CH_3–R	0,9	R–CH_2–R	1,4	>CH–R	1,5
	CH_3–C–C=C	1,1	R–CH_2–C–C=C	1,7		
	CH_3–C–O	1,3	R–CH_2–C–O	1,9	>CH–C–O	2,0
	CH_3–C–N	1,1	R–CH_2–C–N	1,4		
	CH_3–C–NO_2	1,6	R–CH_2–C–NO_2	2,1		
	CH_3–C=C	1,6	R–CH_2–C=C	2,3		
	CH_3–Ar	2,3	R–CH_2–Ar	2,7	>CH–Ar	3,0
	CH_3–C=C–C=O	2,0	R–CH_2–C=C–C=O	2,4	>CH–C=C	2,5
	C=C(CH_3)–C=O	1,8	C=C(CH_2–R)–C=O	2,4		
	CH_3–C≡C	1,8	R–CH_2–C≡C	2,2	>CH–C≡C	2,6
	CH_3–CO–R	2,2	R–CH_2–CO–R	2,4	>CH–CO–R	2,7
	CH_3–CO–Ar	2,6	R–CH_2–CO–Ar	2,9	>CH–CO–Ar	3,3

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 6.7. (tiếp theo)

	Proton nhóm metyl	δ_H	Proton nhóm metylen	δ_H	Proton nhóm metin	δ_H
	CH_3–CO–OR	2,0	R–CH_2–CO–OR	2,2	>CH–CO–OR	2,5
	CH_3–CO–OAr	2,4	R–CH_2–CO–Hal	2,5–3,0	>CH–CO–N	2,4
	CH_3–CO–N	2,0	R–CH_2–CO–N	2,2	>CH–C=N	2,6
	CH_3–CO–Hal	2,5	R–CH_2–C≡N	2,3	>CH–C≡N	2,7
	CH_3–C=N–	2,0	–C=C–CH_2–C=C	2,6		
N	CH_3–N	2,3	R–CH_2–N	2,5	>CH–N	2,8
	CH_3–N–Ar	3,0	R–CH_2–N=	3,0–3,4		
	CH_3–N–CO–R	2,9	R–CH_2–N–CO–R	3,2	>CH–N–CO–R	4,0
	CH_3–N^+	3,3	R–CH_2–N^+	3,3		
	CH_3–N=	3,4	R–CH_2–NO_2	4,4	>CH–NO_2	4,7
O			R–CH_2–OH	3,6	>CH–OH	3,9
	CH_3–OR	3,3	R–CH_2–OR	3,4	>CH–OR	3,7
	CH_3–O–C=C	3,8	R–CH_2–O–C=C	3,7		
	CH_3–OAr	3,8	R–CH_2–OAr	4,3	>CH–OAr	4,5
	CH_3–O–CO–R	3,7	R–CH_2–O–CO–R	4,1	>CH–O–CO–R	4,8
			RO–CH_2–OR	4,8		
			ArO–CH_2–CO–	4,5–4,7(*)		
X	CH_3–Hal	1,5–4,2	R–CH_2–F	4,4		
			R–CH_2–Cl	3,6	> CH–Cl	4,2
			R–CH_2–Br	3,5	>CH–Br	4,3
			R–CH_2–I	3,2	>CH–I	4,3
	CH_3–Si	0,0	R–CH_2–Si	0,5	>CH–Si	1,2
	CH_3–S	2,1	R–CH_2–S	2,4	>CH–S	3,2
	CH_3–S(O)R	2,5	S–CH_2–CO–	4,0–4,2(*)		
	$CH_3S(O_2)R$	2,8	R–CH_2–$S(O_2)$R	2,9		
			RS–CH_2–SR	4,2		

(*) Giá trị do chúng tôi thu được từ thực nghiệm.

Proton đính với cacbon không no cộng hưởng ở trường yếu hơn so với proton đính với cacbon no (cdhh lớn hơn, bảng 6.8).

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 6.8. Độ chuyển dịch hoá học của proton đính với C liên kết đôi, hoặc ba

Proton	δ	Proton	δ	Proton	δ
>C=CH–	4,5 – 6,0	–CH=C–N	3,7 – 5,0	H–CO–O–	8,0 – 8,2
>C=CH–CO–	5,8 – 6,7	>C=CH–N	5,7 – 8,0	H–CO–N–	8,0 – 8,2
–CH=C–CO–	6,5 – 8,0	–CH=N–N$^{(*)}$	7,5 – 8,5	–C≡C–H	1,8 – 3,1
–CH=C–O–	4,0 – 5,0	R–CH=O	9,4 – 10,0	>C=C=CH–	4,0 – 5,0
>C=CH–O–	6 – 8,1	Ar–CH=O	9,7 – 10,5	Ar–H	6,0 – 9,0

(*) Ở nhiều dãy hiđrazon ArCH=N–N– chúng tôi đo được $\delta_{CH=N}$ là 8 ÷ 10 ppm.

Độ cdhh của các proton ở benzen là 7,27 ppm. Độ cdhh của các proton ở các dẫn xuất của benzen có thể tính được nhờ công thức 6.6:

$$\delta_{H_i} = 7{,}27 + \Sigma Z_i \qquad (6.6)$$

Trong đó Z_i là số gia mà mỗi nhóm thế gây ra đối với các vị trí *ortho, meta* và *para* so với nó. Bảng 6.9 cho biết Z_i đối với các nhóm thường gặp.

Bảng 6.9. Số gia Z_i đối với các nhóm thế đính với nhân benzen

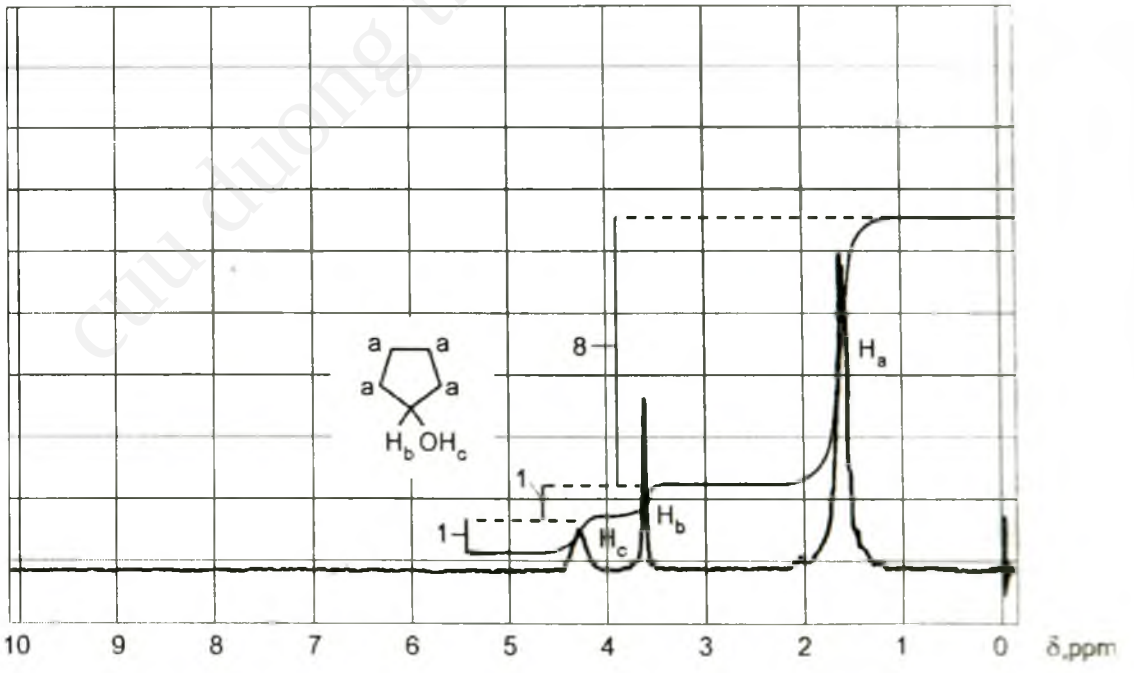
R	Z_{ortho}	Z_{meta}	Z_{para}	R	Z_{ortho}	Z_{meta}	Z_{para}
–H	0	0	0	$-NH_2$	– 0,76	– 0,25	– 0,63
$-CH_3$	– 0,16	– 0,09	– 0,17	$-NHCH_3$	– 0,80	– 0,30	– 0,60
$-CH_2-CH_3$	– 0,15	– 0,06	– 0,18	$-N(CH_3)_2$	– 0,60	– 0,10	– 0,62
$-CH(CH_3)_2$	– 0,14	– 0,09	–0,18	$-NH_3^+$	0,40	0,20	0,20
$-C(CH_3)_3$	– 0,09	– 0,05	– 0,23	$-N(CH_3)_3^+$	0,69	0,36	0,31
$-CH_2Cl$	0,00	0,01	0,00	$-NHCOCH_3$	0,2	– 0,07	– 0,28
$-CH_2OH$	– 0,07	– 0,07	– 0,07	–NO	0,58	0,31	0,37
$-CH_2NH_2$	0,01	0,01	0,01	$-NO_2$	0,94	0,18	0,39
$-CH=CH_2$	0,06	– 0,03	– 0,10	–SH	– 0,08	– 0,16	– 0,22
$-C_6H_5$	0,30	0,12	0,10	$-SCH_3$	– 0,08	– 0,10	– 0,24
–C≡CH	0,15	– 0,02	– 0,01	$-SC_6H_5$	0,06	– 0,09	– 0,15
–CH=O	0,58	0,20	0,26	$-SO_2-OH$	0,64	0,26	0,36
$-COCH_3$	0,62	0,10	0,25	$-SO_2NH_2$	0,66	0,26	0,36
$-COC_6H_5$	0,47	0,13	0,22	–OH	– 0,56	– 0,13	– 0,45
–COOH	0,85	0,16	0,25	$-OCH_3$	– 0,46	– 0,10	– 0,41
$-COOCH_3$	0,71	0,08	0,20	$-OCOCH_3$	– 0,25	0,03	– 0,13
$-COOC_6H_5$	0,90	0,17	0,27	$-OCOC_6H_5$	– 0,09	0,09	– 0,08
$-CONH_2$	0,65	0,20	0,22	–F	– 0,26	0,00	– 0,20
–COCl	0,82	0,21	0,35	–Cl	0,03	– 0,02	– 0,09
–CN	0,36	0,18	0,28	–Br	0,18	– 0,08	– 0,04
				–I	0,39	– 0,21	– 0,03

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

6.4.2. Cường độ vân phổ cộng hưởng từ proton

Như ở mục 6.2 đã thấy, trong phân tử có bao nhiêu hạt nhân không tương đương về cdhh thì trên phổ có bấy nhiêu tín hiệu, tức là có bấy nhiêu vân phổ. Các vân phổ có thể cao, thấp, rộng, hẹp khác nhau, tức là có cường độ khác nhau. Cần nói ngay rằng *cường độ vân phổ trong ^{1}H NMR tỉ lệ thuận với số lượng proton gây ra vân phổ đó*, còn cường độ vân phổ trong ^{13}C NMR thì thường độc lập với số lượng ^{13}C gây ra tín hiệu. Do vậy, ở mục này chủ yếu đề cập tới cường độ vân phổ trong ^{1}H NMR.

Cường độ của vân phổ được xác định qua diện tích của vân phổ và gọi là cường độ tích phân. Khi một vân phổ phân tách thành nhiều hợp phần (do tương tác spin–spin, mục 6.3) thì phải tính tổng diện tích các vân hợp phần đó. Trước đây các máy phổ có lắp bộ phận xác định cường độ tích phân bằng cách vẽ lên phổ đồ các đường bậc thang. Độ cao của mỗi bậc thang tỉ lệ với cường độ của mỗi vân phổ (hình 6.14). Bằng cách so sánh độ cao của các bậc thang ta có thể tìm thấy tỉ lệ về số lượng giữa các nhóm proton gây ra các tín hiệu cộng hưởng. Ở hình 6.14, tỉ lệ độ cao của ba bậc thang là 8: 1: 1, do đó ta có tỉ lệ về số lượng proton là H_a: H_b: H_c = 8: 1: 1. Ngày nay, nhờ trang bị computer, trên phổ ^{1}H NMR còn ghi rõ cường độ tương đối của mỗi tín hiệu ở phía dưới tín hiệu đó (xem hình 6.3, 6.31, 6.32). Sử dụng tỉ số chiều cao các đường bậc thang hoặc sử dụng cường độ tương đối đều cho phép ta xác định được số lượng proton gây ra tín hiệu cộng hưởng. Điều này rất có ích khi quy kết các vân cộng hưởng để xác định cấu tạo của các hợp chất nghiên cứu.



Hình 6.14. Đường bậc thang chỉ cường độ tương đối trên phổ proton.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

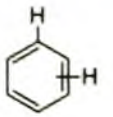
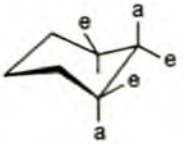
6.4.3. Sự tách vân phổ do tương tác spin-spin giữa các proton

a. Hằng số tách đối với một số hệ proton

Hằng số tách (hằng số ttss) giữa hai hạt nhân liên kết trực tiếp với nhau (cách nhau một liên kết) kí hiệu là ^1J và gọi là hằng số tách *trực tiếp*; cách nhau hai liên kết kí hiệu là ^2J và gọi là hằng số tách *geminal*; cách nhau ba liên kết kí hiệu là ^3J và gọi là hằng số tách *vixinal*. Độ lớn của hằng số tách đối với một số hệ proton thường gặp được liệt kê ở bảng 6.10.

Để kí hiệu cho các proton không tương đương, người ta có thể dùng các chữ cái La Tinh, các chữ số và dấu phẩy... Khi phân tích về ttss của các proton để cho thuận tiện và thống nhất, người ta quy ước như sau: Các proton khác nhau ít về cdhh được kí hiệu bằng các chữ cái A, B, C... Các proton có cdhh khác nhiều so với các proton A hoặc B... thì dùng các chữ cái X, Y, Z... Các proton ở khoảng trung gian thì kí hiệu bởi các chữ cái K, L, M... Các proton có cùng cdhh nhưng không tương đương về ttss được phân biệt bởi dấu phẩy phía trên chữ cái thí dụ A, A', B, B'... Số lượng proton được chỉ bằng chữ số đặt dưới kí hiệu của nó, thí dụ A_2, A_2B ...

Bảng 6.10. Hằng số tách J_{HH} ở một số cấu trúc thường gặp (Hz)

CẤU TRÚC	$J_{HH'}$			$J_{HH'}$	
	Khoảng chung	Điển hình		Khoảng chung	Điển hình
>C<(H, H')	0 – 25	10 – 15	=C<(H, H')	0 – 3,5	2
>CH' – CH<	0 – 8	~ 7	H>C=C<H'	0 – 12	7 – 12
$CH_3 – CH'_2 –$ (quay tự do)	6 – 8	~ 7	H>C=C<H'	12 – 18	14 – 16
CH_3 / CH_3 >CH' – (quay tự do)	5 – 7	~ 6	>C=CH–CH'=C<	6 – 13	10 – 13
>CH – C(I) – CH'<	0 – 1	0	 J_o	6 – 10	8
>CH – CH' = C<	4 – 10	5 – 7	J_m	0 – 3	2
>CH – C(I) = CH' –	0 – 3	0,5 – 2	J_p	0 – 1	1
>CH – C(I) = C(I) – CH'<	0 – 2	1	 $^2J_{ae}$	0 – 25	13
>CH – C ≡ CH'	2 – 3	2,5	$^3J_{aa}$	10 – 13	12 – 13
>CH – CH' = O	0 – 3	2	$^3J_{ee}$	2 – 5	~ 3
>CH – O – H'	4 – 5	(*)	$^3J_{ae}$	2 – 5	~ 3,5
>CH – N(I) – H'	5 – 6	(*)	$^4J_{ee}$	0 – 2	1 – 2

(*) Chỉ thấy được khi không xảy ra sự trao đổi proton (mục 6.2.4)

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

b. Tương tác spin-spin giữa hai proton

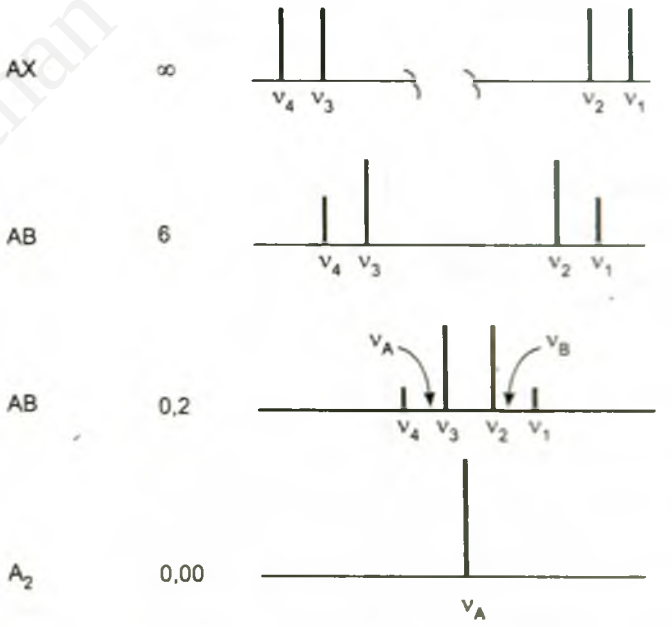
Hệ AB là hệ gồm hai proton A, B tương tác với nhau và không tương tác với bất kì proton nào khác, đồng thời về độ lớn thì J_{AB} có thể so sánh được với $\nu_A - \nu_B$ (ν_A và ν_B là tần số các vân cộng hưởng của proton A và B tương ứng). Trái lại, hệ AX là hệ mà $J_{AX} << \nu_A - \nu_X$.

Ở mục 6.2.3 chúng ta đã thấy rằng, nhóm metylen khi đính với một trung tâm bất đối, hoặc khi là thành phần của những vòng cứng hoặc trong các trường hợp có cản trở sự quay tự do quanh liên kết đơn thì hai proton của nhóm đó trở thành không tương đương. Nếu nhóm metylen đó là "cô lập" với nghĩa là hai proton đó không ttss với một proton nào khác nữa, thì đó là một hệ AB. Tương tác spin–spin giữa hai proton trong hệ AB sẽ dẫn tới việc tách mỗi vân phổ của chúng thành hai hợp phần mà ta kí hiệu tần số của các hợp phần đó là ν_1, ν_2, ν_3, và ν_4 (hình 6.15). Phần phổ của hai proton A và B (gọi là phần AB của phổ) có thể có dạng của hai vân đôi riêng biệt, cũng có thể cụm lại như một vân bốn. Sự biến đổi dạng của phần phổ AB là phụ thuộc vào tỉ số $(\nu_A - \nu_B)/J_{AB}$ như được trình bày ở hình 6.15. Để cho gọn, $\nu_A - \nu_B$ còn được kí hiệu là $\Delta\nu$.

Trên phổ ta có thể dễ dàng xác định được giá trị hằng số tách J_{AB} (hoặc J_{AX}) như sau:

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

Tần số của vân phổ của proton A (ν_A) và của proton B (ν_B) không phải là ở trung điểm của các cặp vạch $\nu_4 - \nu_3$ và $\nu_2 - \nu_1$ mà nằm ở trọng tâm của mỗi cặp vạch đó, nghĩa là nằm lệch về phía vạch có cường độ lớn hơn, như được chỉ ra bởi hai mũi tên trên hình 6.15. Ở các vân phổ của các proton tương tác với nhau, các hợp phần phía trong thường có cường độ lớn hơn (cao hơn) các hợp phần phía ngoài. Hình dạng đó được gọi là ***dạng mái nhà*** *(hiệu ứng mái nhà).*

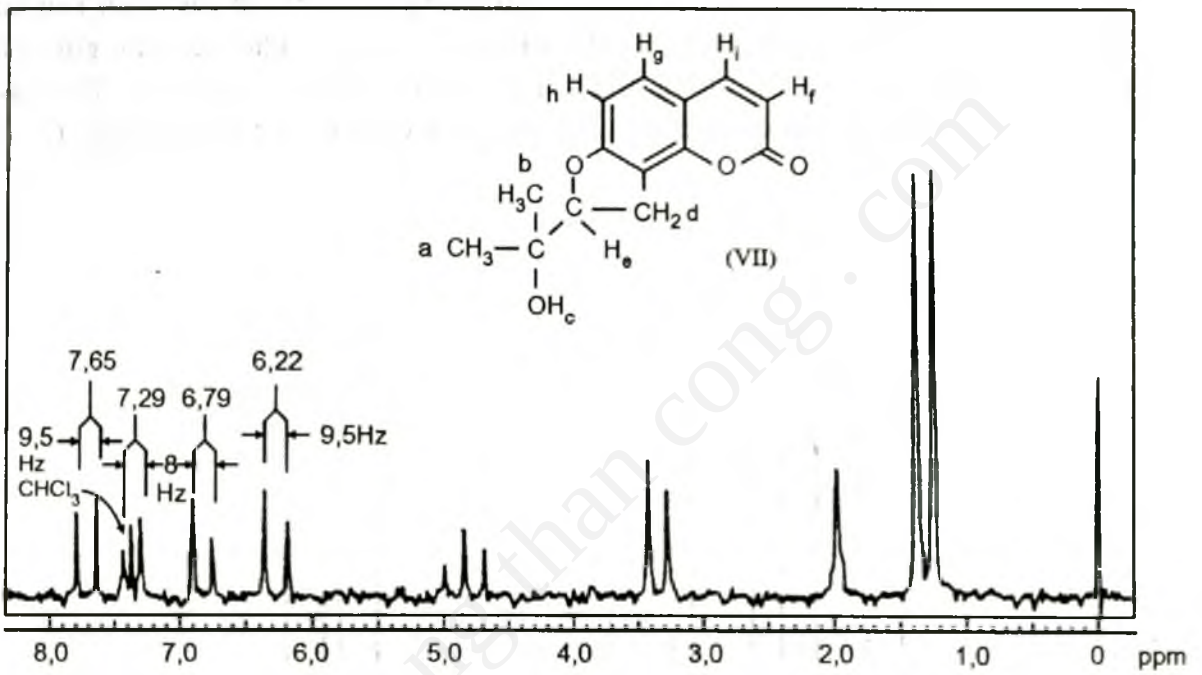


Hình 6.15. Dạng của đoạn phổ AB.

Ta hãy lấy thí dụ phổ ^{1}H NMR của columbianetin (VII) được trình bày trên hình 6.16.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Ở hợp chất VII, trong sự gần đúng bậc nhất, hai proton H_i và H_f chính là một hệ AB. Do sự chuyển dịch electron về phía nhóm cacbonyl (nhờ hiệu ứng liên hợp) mà nói chung proton đính với C_β luôn cộng hưởng ở trường yếu hơn so với proton đính với C_α cũng như so với các proton đính với các nối đôi không phân cực khác (xem bảng 6.6). Từ nhận xét đó, vân đôi có tâm ở 7,65 ppm được gán cho H_i. Khoảng cách giữa hai đỉnh của vân đôi đó chính là hằng số tách $H_i - H_f$ tức J_{if} = 9,5 Hz. Vân đôi ở 6,22 ppm cũng có hằng số tách là 9,5 Hz chứng tỏ nó là tín hiệu cộng hưởng của proton H_f.



(VII)

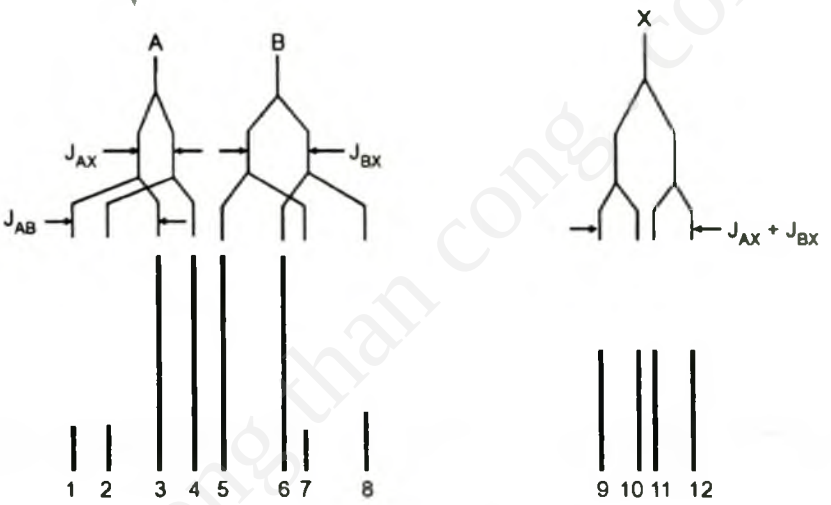
Hình 6.16. Phổ ^{1}H NMR của columbianetin trong $CDCl_3$.

Hệ AB thứ hai ở columbianetin là hai proton h và g. Chúng cho hai vân đôi ở 6,79 và 7,29 ppm (không nhất thiết tương ứng) với hằng số tách J_{hg} = 8 Hz. Ở đây tỉ số $\Delta\nu/J$ là nhỏ hơn so với hệ H_iH_f, do đó sự chênh lệch về cường độ là lớn hơn. Điều đó hoàn toàn phù hợp với tính toán đối với hệ AB (hình 6.15). Phần phổ còn lại là dễ quy kết: hai nhóm metyl không tương đương a và b cho hai vân đơn ở 1,25 và 1,37 ppm. Proton cô lập thuộc nhóm OH cho vân đơn ở 1,96 ppm. Hai proton nhóm metylen (d) do ttss với H_e nên tín hiệu của chúng bị tách thành hai hợp phần (vân đôi, tâm 3,35 ppm). Tín hiệu của proton H_e do ttss với 2 proton nhóm metylen (d) nên thể hiện bởi vân ba tâm ở 4,82 ppm, tỉ lệ cường độ của ba hợp phần trong vân đó phù hợp với 1: 2: 1. Hằng số tách J_{de} xác định được từ vân đôi và vân ba nêu trên đều là 9Hz.Hệ hai proton H_e và proton H_d có thể được xem là hệ A_2B hoặc A_2X. Tín hiệu của các nhóm proton ttss với nhau đều thể hiện hiệu ứng mái nhà.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

c. Tương tác spin-spin giữa ba proton

Trong khi việc tiên đoán về mặt lí thuyết đối với hệ AB là đơn giản thì đối với ba proton ABX là phức tạp hơn. Vì thế, ở đây chỉ phác thảo qua hình dạng thường gặp của đoạn phổ của hệ ABX. Chúng ta có thể đoán trước rằng khi hệ AB tương tác với proton X, thì cả bốn hợp phần của AB sẽ đều bị tách thành hai vạch. Nghĩa là tín hiệu của các proton A và B sẽ gồm 8 vạch. Vì cdhh của X khác nhiều so với A và B, tín hiệu của nó bị A tách thành hai hợp phần, mỗi hợp phần lại bị B tách tiếp thành hai, do đó ta có một vân bốn đối với X. Như thế, hệ ABX sẽ gồm 12 vạch như chỉ ra ở hình 6.17. Tuy nhiên, trong thực tế có thể gặp những trường hợp các vạch xen lấn che phủ nhau làm cho số vạch giảm đi. Một điều cần chú ý là khoảng cách giữa các vạch 9 và 10 hoặc 9 và 11 chỉ tương ứng với J_{AX} và J_{BX} khi $\nu_A - \nu_B > J_{AB}$. Tuy vậy, trong mọi trường hợp ta đều có khoảng cách giữa hai vạch 9 và 12 bằng tổng J_{AX} và J_{BX} ($\nu_9 - \nu_{12} = J_{AX} + J_{BX}$).



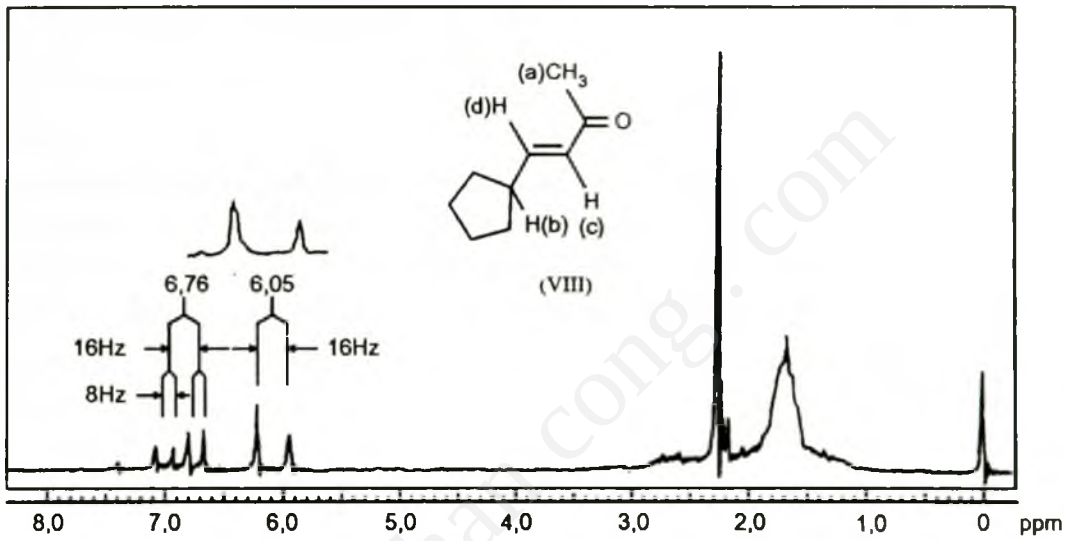
Hình 6.17. Sự tách vân phổ đối với hệ ABX.

Thí dụ về hệ ABX có thể lấy phân tử axit 2,3-đibrompropanoic ($Br-CH_2-CHBr-COOH$). Ở phân tử này, hai proton nhóm metylen không tương đương được kí hiệu là A và B còn proton nhóm metin có cdhh ở trường yếu hơn nhiều thì được kí hiệu là X. Tín hiệu của hai proton metylen thể hiện ở vân bội với tám vạch ở khoảng 3,5 – 4,0 ppm. Tín hiệu của proton nhóm metin thể hiện bởi vân bốn (tâm ở 5,5 ppm). Những hệ ABX cô lập như vậy là tương đối dễ phân tích. Trong thực tế có những hệ ABX mà proton X còn ttss với các proton khác nữa, khi đó ta chỉ có thể phân tích được phần tín hiệu của A và B, còn tín hiệu của X có thể phức tạp hoặc không đủ phân giải để có thể quy kết chi tiết. Thí dụ như phổ ^1H NMR của hợp chất 1-xiclopentylbut-1-en-3-on (VIII) ở hình 6.18.

Ở hợp chất VIII, hai proton H_c và H_d ứng với kí hiệu A và B, proton H_b ứng với kí hiệu X. Vân cộng hưởng của proton H_d ở 6,76 ppm bị tách thành 4 hợp phần với

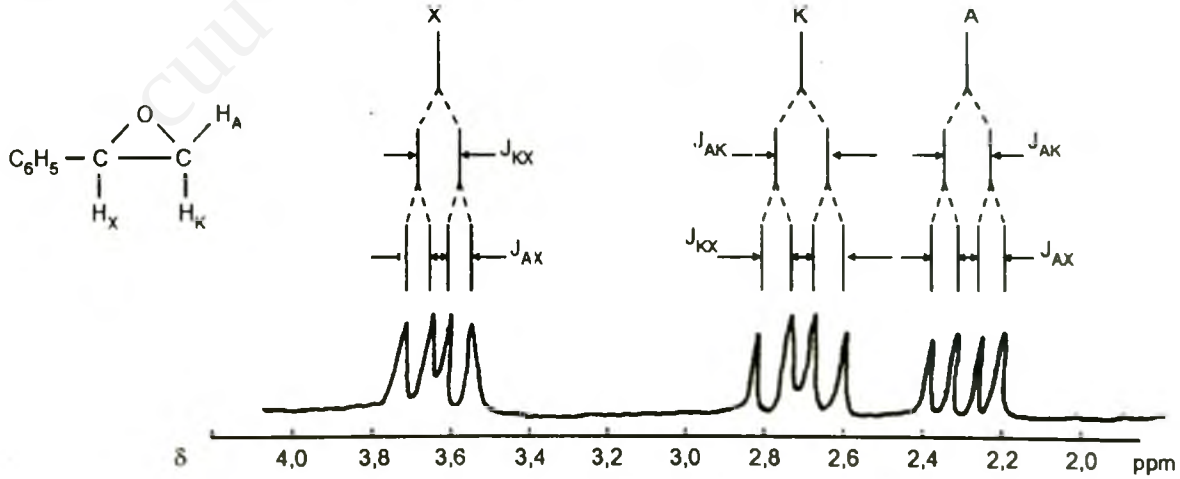
CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

J_{cd} = 16 Hz và J_{bd} = 8 Hz. Proton H_c cộng hưởng ở trường mạnh hơn, ở 6,05 ppm. Tín hiệu của H_c cũng là một vân bốn (xem phần phổ phía trên 6,5 ppm). Ở vân này cũng xác định được J_{cd} = 16 Hz và J_{bc} = 1 Hz. Sở dĩ giá trị J_{bc} nhỏ vì đó là tương tác truyền qua 4 liên kết (trong đó có 1 liên kết đôi). Proton H_b không những tương tác với H_c, H_d mà còn tương tác với hai nhóm metylen trong vòng xiclopentan. Tín hiệu của H_b thể hiện ở vân bội ở khoảng 2,6 ppm. Tín hiệu của các proton khác trong vòng xiclohexan thể hiện bởi một vân "béo" ở khoảng 1,7 ppm. Tín hiệu của nhóm metyl (a) thể hiện bởi một vân đơn ở 2,23 ppm (hình 6.18).



Hình 6.18. Phổ ^{1}H NMR của 1-xiclopentylbut-1-en-3-on.

Hệ AKX là một hệ ba proton tương tác tương tự như hệ ABX. Nhưng ở hệ AKX cdhh của cả ba proton khác nhau đủ lớn, do đó sự tách các vân phổ là rõ ràng và ta có thể dễ dàng xác định được các hằng số tách J_{AX}, J_{AK} và J_{KX}. Stiren oxit có thể được lấy làm thí dụ cho hệ AKX (hình 6.19).



Hình 6.19. Sự tách vân phổ ở hệ AKX của stirren oxit.

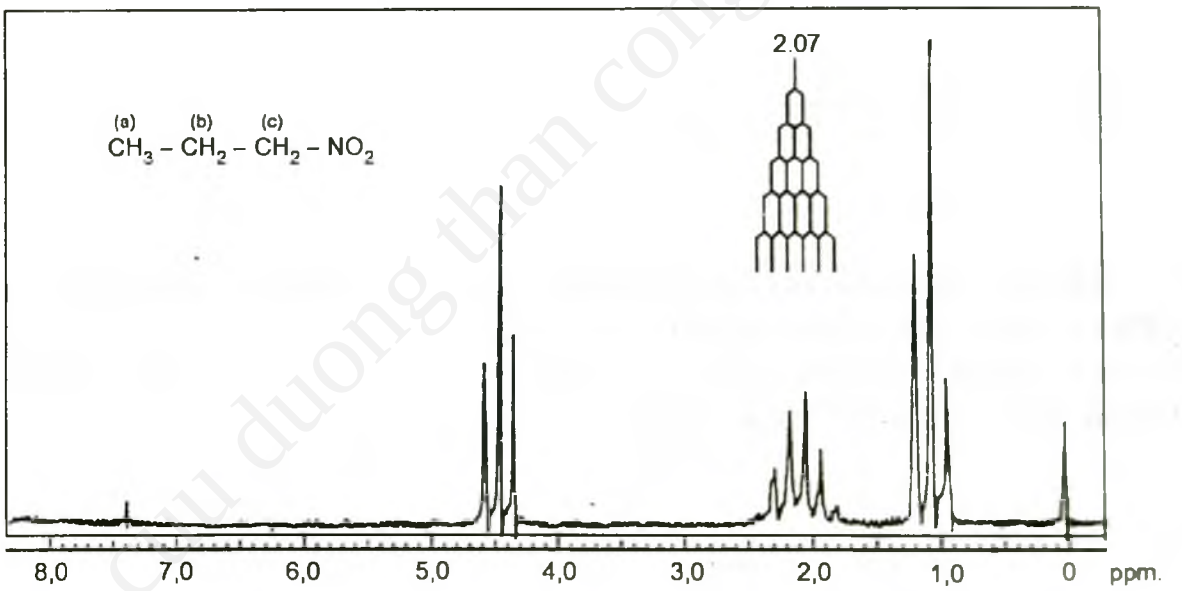
CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

d. Tương tác spin-spin giữa nhiều proton

Ở mục 6.3.1 đã thấy, nếu một proton tương tác với n proton đồng nhất khác thì tín hiệu của nó bị tách thành n + 1 vạch và cường độ tương đối của n + 1 vạch đó tỉ lệ với các hệ số của phép triển khai nhị thức bậc n (bảng Pascal) như minh hoạ dưới đây:

n = 0			1			: Vân đơn (s)	$ClCH_2 - C{\equiv}C-H$
n = 1		1		1		: Vân đôi (d)	1: 1 (d) 1: 2: 1 (t)
n = 2		1	2	1		: Vân ba (t)	$CH_3 - COO-CH_2 - CH_3$
n = 3	1	3	3	1		: Vân bốn (quartet)	(s) 1:3:3:1 (q) 1:2:1 (t)
n = 4	1	4	6	4	1	: Vân năm (quintet)	
.....	.....		.....	.....	...	: Vân bội (m)	

Khi một proton tương tác với n_a, n_b, n_c... proton không tương đương khác thì tín hiệu của nó bị tách thành $(n_a + 1)(n_b + 1)(n_c + 1)$... vạch. Thí dụ ở hệ AKX kể trên, vân cộng hưởng của mỗi proton đều là vân bốn (vì ở đây $n_a = n_b = 1$, số vạch là $(1 + 1)(1 + 1) = 4$). Bây giờ ta hãy xét phổ ^1H NMR của 1-nitropropan (hình 6.20).



Hình 6.20. Phổ proton của 1-nitropropan trong clorofom.

Vân ba ở 1,03 ppm là thuộc nhóm metyl (a). Vân ba khác ở 4,38 ppm là thuộc nhóm metylen đính trực tiếp với NO_2. Hai vân này đều là vân ba vì chúng đều bị tách bởi 2 proton nhóm metylen ở giữa (b). Còn vân bội ở 2,07 ppm rõ ràng là thuộc về nhóm CH_2 ở giữa (b).

Nhóm metylen b tương tác với 3 proton nhóm metyl a và 2 proton nhóm metylen c, nên về mặt lí thuyết tín hiệu của nó bị tách thành 12 vạch, bởi vì (3 + 1)(2

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

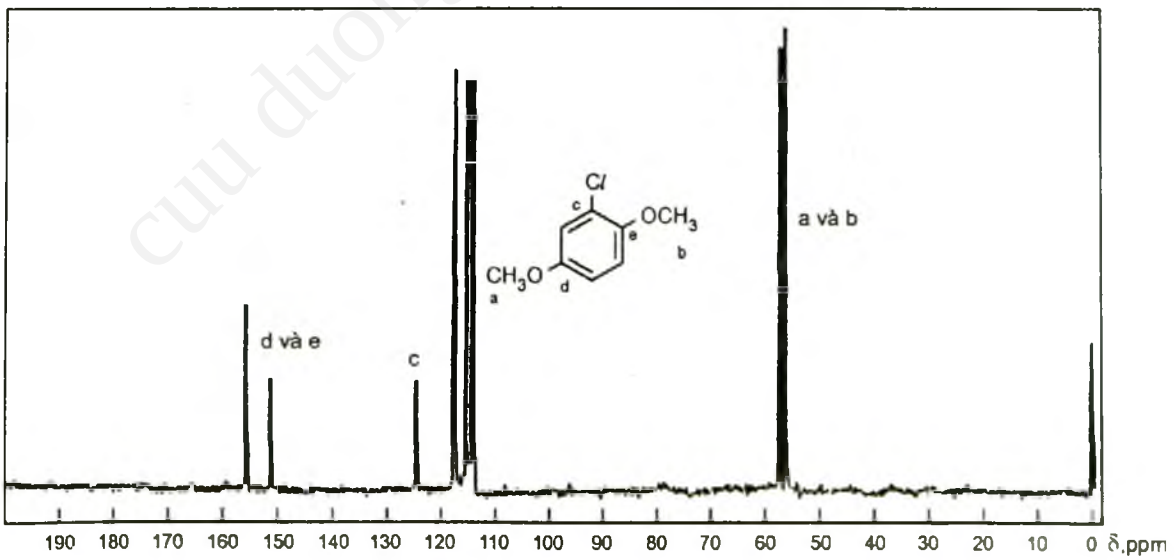
+ 1) = 12. Có thể cho rằng tín hiệu của các proton b bị 2 proton c tách thành 2 vạch, sau đó mỗi vạch lại bị 3 proton a tách thành 4 vạch (hoặc theo thứ tự ngược lại). Tuy nhiên trên thực tế, các hằng số tách J_{ab} và J_{bc} lại gần bằng nhau (bảng 6.10) do đó các vạch tách ra có thể che phủ lên nhau làm cho số vạch quan sát được giảm đi so với tính toán. Bởi vì $J_{ab} \approx J_{bc}$ nên ở mức độ gần đúng bậc một ta có thể xem như các proton b tương tác với 5 proton tương đương khác. Vì thế tín hiệu của các proton b bị tách thành 6 vạch với cường độ tương đối là 1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1. Dự đoán đó là gần với phổ thực ở hình 6.20.

6.4.4. Phổ ^{13}C NMR của hợp chất hữu cơ [108]

a. Độ chuyển dịch hoá học của ^{13}C

Đồng vị ^{12}C (I = 0) không hoạt động trong cộng hưởng từ hạt nhân có hàm lượng tự nhiên là 98,9%. Đồng vị ^{13}C (I = 1/2) hoạt động trong cộng hưởng từ hạt nhân nhưng chỉ chiếm 1,1%, vì vậy để đo phổ ^{13}C NMR cần dung dịch đặc hơn, tức lượng mẫu nhiều hơn so với để ghi phổ ^{1}H NMR. Độ chuyển dịch hoá học của ^{13}C trong các hợp chất hữu cơ biến đổi trong khoảng từ 0 – 230 ppm (so với TMS) tức là lớn gấp khoảng 20 lần so với sự biến đổi độ chuyển dịch hoá học của ^{1}H. Bảng 6.11 chỉ ra độ chuyển dịch hoá học của ^{13}C ở các cấu tạo thông thường.

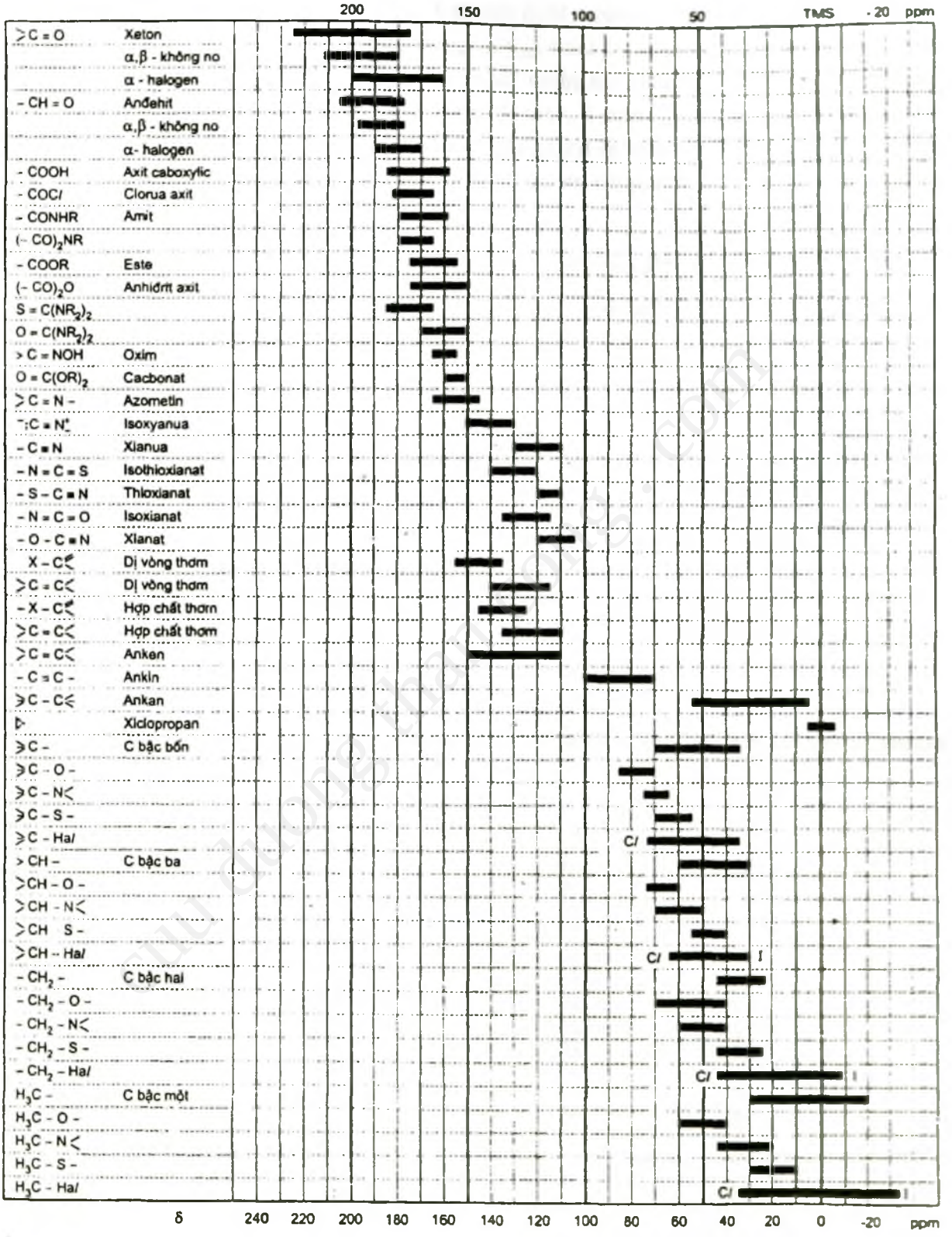
Các proton luôn có mặt cạnh nguyên tử cacbon, chúng tách tín hiệu cộng hưởng của ^{13}C thành những vân phổ phức tạp đan xen vào nhau rất khó phân tích. Vì vậy khi ghi phổ ^{13}C NMR người ta đã khử hoàn toàn tương tác spin-spin với proton, kết quả là mỗi nguyên tử cacbon không tương đương cho chỉ 1 vân đơn nếu như nó không tương tác với hạt nhân có từ tính khác ngoài proton (hình 6.21).



Hình 6.21. Phổ ^{13}C NMR khử hoàn toàn tương tác spin-spin của 2-clo-1,4-đimetoxibenzen.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 6.11. Độ chuyển dịch hoá học của ^{13}C (δ, ppm)



CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

b. Cường độ trong phổ ^{13}CNMR

Một đặc điểm quan trọng về cường độ ở phổ ^{13}C NMR khử hoàn toàn tương tác spin–spin với proton là: *những pic có cường độ nhỏ thường tương ứng với các nguyên tử C không đính với hiđro, còn những pic có cường độ lớn thì ứng với các nguyên tử cacbon đính với một hoặc nhiều nguyên tử hiđro*. Để minh họa, ta hãy xét phổ ^{13}C NMR khử hoàn toàn tương tác spin–spin của 2-clo-1,4-đimetoxybenzen (hình 6.21). Hai tín hiệu ở gần 58 ppm là của 2 Csp^3 (ở hai nhóm CH_3O). Sáu pic còn lại là của 6 Csp^2 trong vòng benzen. Trong đó 3 pic ở trường yếu (c, d, e) là tín hiệu của 3C đính với các nhóm âm điện, 3 pic còn lại là của 3C đính với hiđro. Rõ ràng là tín hiệu của C không đính với hiđro luôn có cường độ nhỏ hơn so với tín hiệu của C đính với hiđro.

Phổ DEPT

Nhờ những kĩ thuật đặc biệt, người ta có thể làm thay đổi cường độ của tín hiệu các hạt nhân, tăng độ nhạy của chúng. Chẳng hạn, có thể làm nổi bật tín hiệu của các hạt nhân tương tác với nhau qua không gian khi chúng ở gần nhau. Từ đó suy ra được cấu tạo lập thể của phân tử. Người ta cũng có thể làm cho cường độ tín hiệu của các ^{13}C trở thành âm, dương hoặc bằng không bằng cách lựa chọn các chuỗi xung với các tham số thích hợp. Điều đó được ứng dụng trong kĩ thuật DEPT (Distortrionless Enhancement by Polarization Transfer) để nhận biết các nhóm CH, CH_2, CH_3. Có thể nói rằng yếu tố cường độ được cộng hưởng từ hạt nhân hiện đại sử dụng một cách rất hữu hiệu trong nhiều kĩ thuật khác nhau.

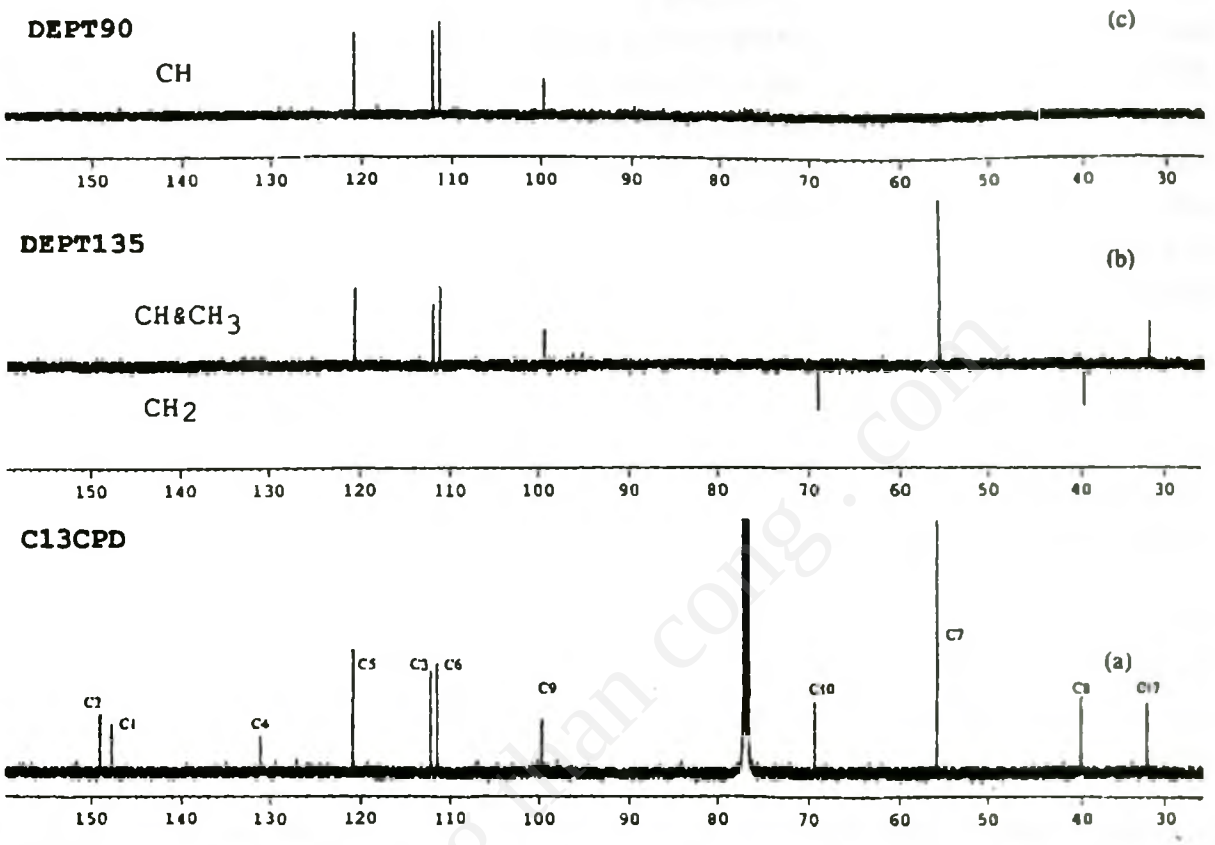
Ở các nhóm CH_3, CH_2, CH và C bậc bốn, cường độ của tín hiệu ^{13}C tuân theo những hàm cosin khác nhau do đó xuất hiện khả năng phân biệt các nhóm đó bằng cách làm cho cường độ của chúng trở nên khác nhau. Kĩ thuật mođun hoá J, đôi khi còn được gọi là "phép xác định số proton đính với nguyên tử cacbon" (Attched Proton Test, viết tắt là APT) là nhằm làm cho cường độ vân phổ có thể "dương", "âm" hay bằng không.

Tiến bộ lớn nhất của phương pháp APT là kĩ thuật DEPT. Ở kĩ thuật DEPT thông thường, các nhóm CH, CH_2 và CH_3 được phân biệt nhờ ba lần đo khác nhau (mỗi nhóm được ghi riêng rẽ ở một lần đo). Những thông tin về các nhóm đó cũng có thể nhận được nhờ phương pháp kinh tế hơn: chỉ với hai lần đo (nhóm CH_2 không đo tách riêng mà cùng xuất hiện với các nhóm CH và CH_3 nhưng có cường độ âm (xem hình 6.22b)). Khi so sánh phổ DEPT với phổ ^{13}C NMR khử toàn bộ ttss (hình 6.22a) người ta sẽ tìm ra được cacbon không đính với hiđro.

Phổ DEPT 90 ở hình 6.22c cho biết C5, C3, C6, C9 là tín hiệu của những nhóm CH. Phổ DEPT 135 ở hình 6.22b cho biết C10, C8 là tín hiệu của những nhóm CH_2. So sánh phổ DEPT 135 với phổ DEPT 90 tabiết được C7 và C17 là tín hiệu của

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

2 nhóm CH_3. Loại trừ những tín hiệu của các nhóm CH, CH_2, CH_3 khỏi phổ ở hình 6.22a ta biết được C1, C2, C4 là tín hiệu cộng hưởng của những nguyên tử cacbon không đính với nguyên tử hiđro nào.



Hình 6.22. Phổ ^{13}C DEPT của phức chất *trans*-[Pt Cl_2(Metyleugenol)($MeNH_2$)] :

a- Phổ ^{13}CNMR khử bỏ hoàn toàn ttss;

b- Tín hiệu của CH và CH_3 dương, của CH_2 âm;

c- Chỉ có tín hiệu của CH.

Hiện nay, việc đo phổ ^{13}C đã đạt tới độ chính xác ± 0,01 ppm, vì thế mỗi nguyên tử C không tương đương trong phân tử đều cho một tín hiệu riêng, rất hiếm khi bị xen lấp bởi tín hiệu của nguyên tử C khác. Việc sử dụng phổ DEPT và các kĩ thuật khác sẽ giúp ta nhanh chóng xác định được bộ khung cacbon của phân tử. Điều đó rất quan trọng trong việc xác định cấu trúc phân tử.

6.5. PHÂN TÍCH PHỔ ^{1}H MNR CỦA PHỨC CHẤT

Phân tích phổ NMR thực chất là quy kết nguồn gốc các vân cộng hưởng để thu các thông tin nhằm xác định cấu trúc hoặc xét đoán tính chất của phân tử. Cũng

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

giống như đối với vân phổ hồng ngoại hay vân phổ tử ngoại, vân phổ cộng hưởng từ hạt nhân có 3 đặc trưng quan trọng cần được xem xét là: *vị trí* (được biểu diễn bởi độ chuyển dịch hóa học), *cường độ* (cho biết số lượng tương đối của các nhóm proton) và *hình dạng vân phổ* (sự tách vân phổ do ttss). Khác với các vân phổ IR và UV, các vân phổ ^{1}H NMR thường phức tạp nên đòi hỏi một sự phân tích tỉ mỉ hơn, công phu hơn. Bù lại, phổ ^{1}H NMR cho ta nhiều thông tin chi tiết về cấu trúc của phân tử mà phổ IR và UV-Vis không có được. Hiện nay trong nước có nhiều công trình đề cập đến phổ NMR của phức chất [121, 122, 125], tuy nhiên do không có được phổ gốc nên không thể đưa ra phân tích tỉ mỉ được. Sau đây sẽ giới thiệu cách khai thác thông tin về cấu trúc từ phổ ^{1}H NMR thông qua việc phân tích phổ proton của một số dãy phức chất.

6.5.1. Phổ ^{1}H NMR của dãy phức chất *cis*-[$PtCl_2$(Morpholin)(Amin)] [30, 37, 89]

a. Phân tích tín hiệu ^{1}H NMR của morpholin phối trí

Các công trình trong lĩnh vực phức chất *cis*-diamin không thuần của platin(II) thường tập trung vào việc tổng hợp, xác định cấu tạo và nghiên cứu hoạt tính kháng ung thư. Rất ít có những công trình nghiên cứu hệ thống về phổ ^{1}HNMR của chúng. Vì thế, chúng tôi đã ghi phổ ^{1}H NMR của tất cả các phức chất tổng hợp được không chỉ nhằm xác minh cấu tạo của chúng mà còn để tìm ra mối liên quan giữa các đặc trưng phổ với cấu tạo và cấu trúc không gian của chúng. Sau đây sẽ phân tích phổ của dãy phức chất chứa morpholin và dãy phức chất chứa piperiđin.

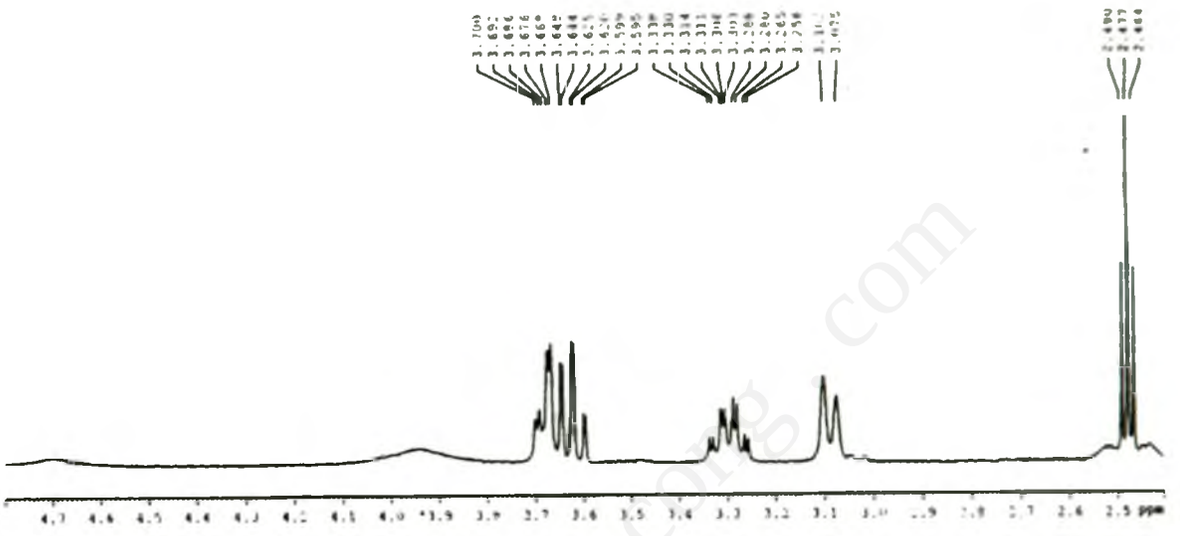
Hình 6.23 và 6.24 dẫn ra phổ của 2 chất đại diện cho dãy phức chất chứa morpholin.

Đối với morpholin tự do (không phối trí) ở nhiệt độ thường, trong $CDCl_3$ tín hiệu proton ở nhóm NH thể hiện bởi 1 vân đơn (singlet) ở 1,9 ppm. Còn 8 proton ở 4 nhóm CH_2 chỉ thể hiện bởi 2 vân ba (triplet), tức là chúng thể hiện như một hệ spin A_2K_2 (mục 6.4.3). Vân thứ nhất ở 2,90 ppm là tín hiệu của 4H ở vị trí α (H_α) còn vân thứ hai ở 3,60 ppm thuộc 4H ở vị trí β (H_β) (so với dị tử nitơ trong phân tử). Sở dĩ có điều đó vì morpholin tồn tại ở 2 cấu dạng liên tục chuyển đổi cho nhau theo một cân bằng như ở hình 6.25a.

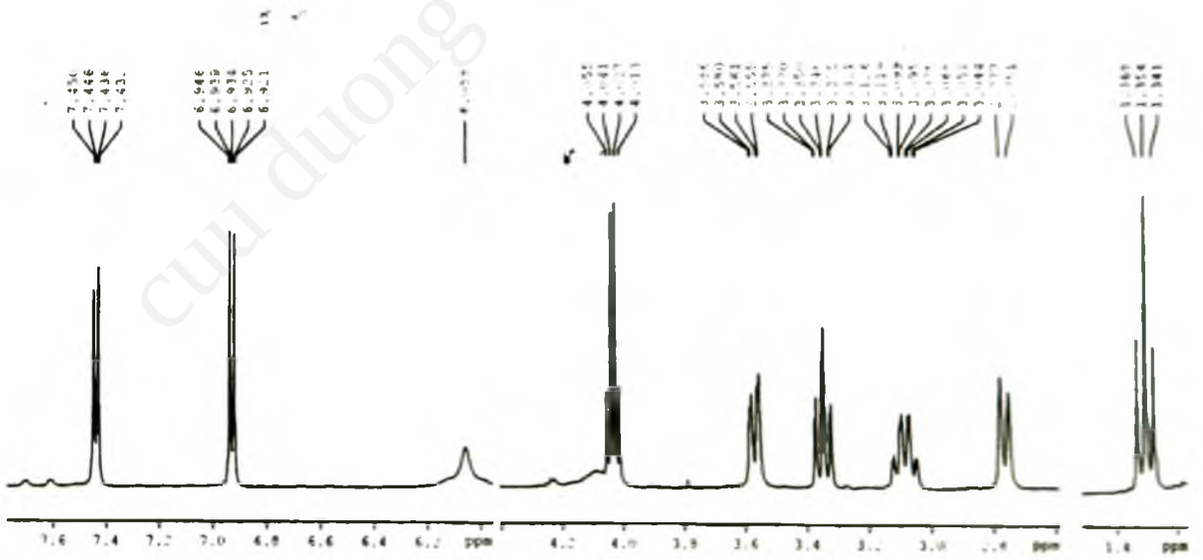
Ở nhiệt độ thường, tốc độ chuyển đổi giữa 2 cấu dạng là lớn nên phương pháp phổ ^{1}H NMR không phân biệt được tín hiệu H^e hoặc H^a. Khi đã phối trí với platin (II) (hình 6.25b) do tạo thêm liên kết phối trí N → Pt và do nhóm $PtAmCl_2$ có kích thước lớn nên sự nghịch đảo ở N và sự chuyển đổi cấu dạng của morpholin không còn xảy ra được nữa. Khi đó H^a và H^e không thể chuyển đổi cho nhau và tín hiệu của chúng phải thể hiện khác nhau. Chính vì vậy mà trên phổ của các phức chất Pt(II) mà chúng

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

tôi nghiên cứu $4H_\alpha$ và $4H_\beta$ ở morpholin thường thể hiện ở 4 vân phổ khác nhau (tương ứng với $2H_\alpha^a$, $2H_\alpha^e$, $2H_\beta^\alpha$, $2H_\beta^e$). Để làm ví dụ, trên hình 6.26 dẫn ra vùng phổ của morpholin ở phức chất [Pt Cl_2(Mor)(*p*-$EtOC_6H_4NH_2$)] kí hiệu là M6.

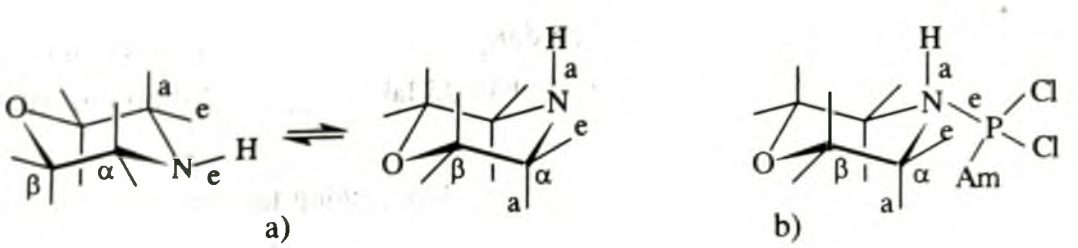


Hình 6.23. Phổ ^{1}H NMR của phức *cis*-[$PtCl_2$(Mor)($MeNH_2$)].

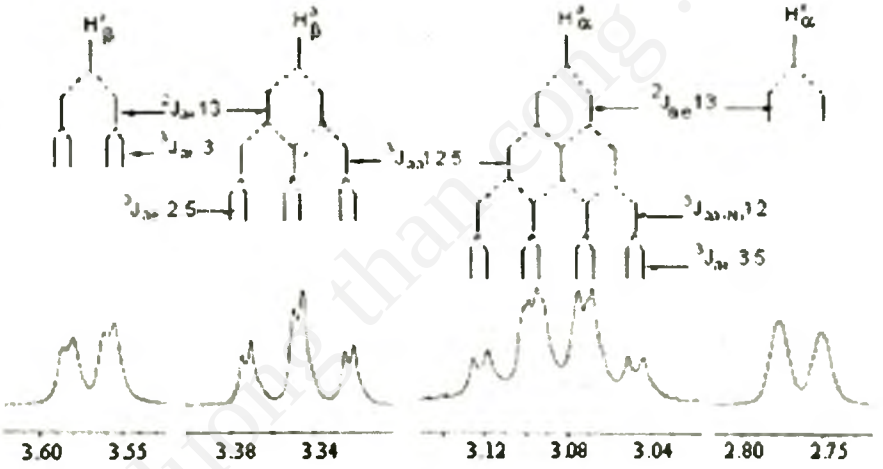


Hình 6.24. Phổ ^{1}H NMR của phức *cis*-[$PtCl_2$(Mor)(*p*-$EtOC_6H_4NH_2$)].

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 6.25. a- Sự chuyển đổi cấu dạng ở morpholin;
b- Cấu trúc phức *cis*-[$PtCl_2$(Mor)(Am)]:
Am: Cl (M1), $C_6H_5NH_2$ (M2), *o*-$CH_3C_6H_4NH_2$ (M3), *p*-$CH_3C_6H_4NH_2$ (M4), *p*-$CH_3OC_6H_4NH_2$ (M5), *p*-$C_2H_5OC_6H_4NH_2$ (M6), 1-naphtylamin (M7), pyriđin (M8), quinolin (M9), 8-oxiquinolin (M10), $C_6H_5CH_2NH_2$ (M11), $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$ (M12), CH_3NH_2 (M13), $(CH_3)_2NH$ (M14), $CH_3CH_2NH_2$ (M15), $(CH_3CH_2)_2NH$ (M16).



Hình 6.26. Phân tích các vân phổ của morpholin ở phức chất [Pt Cl_2(Mor)(*p*-$EtOC_6H_4NH_2$)].

Để qui kết đâu là tín hiệu của H^a, đâu là tín hiệu của H^e cần phải dựa vào hằng số tách J. Theo bảng 6.10 (mục 6.4.3), đối với xiclohexan ở dạng ghế $^3J_{aa} \approx 7 \div 12$ Hz, $^3J_{ae} \approx {}^3J_{ee} \approx 2 \div 5$ Hz, còn J_{gem} ($^2J_{HH}$) có giá trị điển hình từ 7 ÷ 15 Hz. Như vậy các proton H_α và H_β ở morpholin không còn là hệ spin bậc 1 nữa mà trở thành các hệ spin bậc cao.

Ở hình 6.26, H^a_α tương tác với H^e_α theo hằng số tách $^2J_{ae}$ = 13 Hz, tương tác với H^a_{NH} / $^3J_{aa(N)}$ = 12,5 Hz, tương tác với H^a_β / $^3J_{aa}$ = 12 Hz, và tương tác với H^e_β / $^3J_{ae}$

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

= 3,5 Hz. Kết quả là tín hiệu của H^a_α có dạng như một vân bốn (quartet viết tắt là q, tỉ lệ cường độ là 1:3:3:1) nhưng mỗi hợp phần đó lại tách thành 2 đỉnh ứng với $^3J_{ca} \approx$ 3,5 Hz.

Proton H^e_α tương tác với H^a_α với $^2J_{ca} \approx 13$ Hz, tương tác với H^α_{NH}, với H^α_β và với H^e_β đều với giá trị hằng số tách nhỏ $^3J_{ca} \approx {}^3J_{cc} \approx 2,5$ Hz nên các hợp phần của chúng đan xen vào nhau. Vì vậy tín hiệu của H^e_α thể hiện như một vân đôi (doublet, viết tắt là *d*) với hằng số tách $J \approx {}^2J_{ca} \approx 13$ Hz.

Protona H^a_β tương tác với H^e_β / $^2J_{ca} = 12$ Hz, tương tác với H^a_α / $^3J_{aa} = 12$ Hz, tương tác với H^a_α / $^3J_{aa} = 12$ Hz và tương tác với H^e_α / $^3J_{ac} \approx 2,5$ Hz vì thế tín hiệu của nó có dạng giống vân ba (triplet, viết tắt là *t*) nhưng mỗi hợp phần lại bị tách thành 2 đỉnh với $^3J_{ac} \approx 2,5$ Hz (kí hiệu *t.d*).

Proton H^e_β tương tác với H^α_β / $^2J_{ca} = 12$ Hz, và tương tác với H^e_α / $^3J_{ac} = 2,5$ Hz vì thế tín hiệu của nó có dạng vân đôi (*d*) nhưng mỗi hợp phần của nó lại bị tách thành 2 đỉnh với $^3J_{ac} = 2,5$ Hz (kí hiệu *d.d*).

Như vậy, các vân cộng hưởng của $2H^a_\alpha$, $2H^e_\alpha$, $2H^a_\beta$, $2H^e_\beta$ trên phổ của morpholin phối trí thể hiện ở các độ chuyển dịch hóa học khác nhau với hình dạng, độ bội khác nhau và ứng với giá trị J đặc trưng cho mỗi vân. Trên cơ sở đặc điểm đó chúng tôi đã qui kết được các vân cộng hưởng của morpholin ở tất cả các phức chất nghiên cứu như ghi trong bảng 6.12 dưới đây. Sự phân giải rõ ràng của các vân cộng hưởng của $2H^a_\alpha$, $2H^e_\alpha$, $2H^\alpha_\beta$, $2H^e_\beta$ trên phổ của morpholin cho phép rút ra kết luận quan trọng là đối với các phức nghiên cứu, ở nhiệt độ thường sự quay quanh trục phối trí Pt-N là *không xảy ra so với thang thời gian cộng hưởng từ.*

Bảng 6.12 cho thấy độ chuyển dịch hóa học của proton nhóm NH của morpholin phối trí đều tăng nhiều so với ở morpholin tự do. Đó là vì mật độ electron ở nitơ giảm mạnh khi tạo liên kết phối trí N → Pt(II). Độ chuyển dịch hóa học của các H_α, H_β cũng khác so với độ chuyển dịch hóa học của chúng ở morpholin không phối trí.

Sự tách vân phổ H^a_α bởi proton thuộc nhóm NH với hằng số tách tương đối lớn là 12 Hz phù hợp với $^3J_{aa}$ ứng với ($J_{H^a_\alpha H^a_{NH}}$ viết gọn là $^3J_{aa(N)}$) như thấy ở hình 6.26 đã chứng tỏ rằng liên kết giữa Pt(II) và N phải là liên kết e như đã chỉ ra ở hình 6.25b.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 6.12. Các vân cộng hưởng proton của morpholin phối trí, δ(ppm), J(Hz)

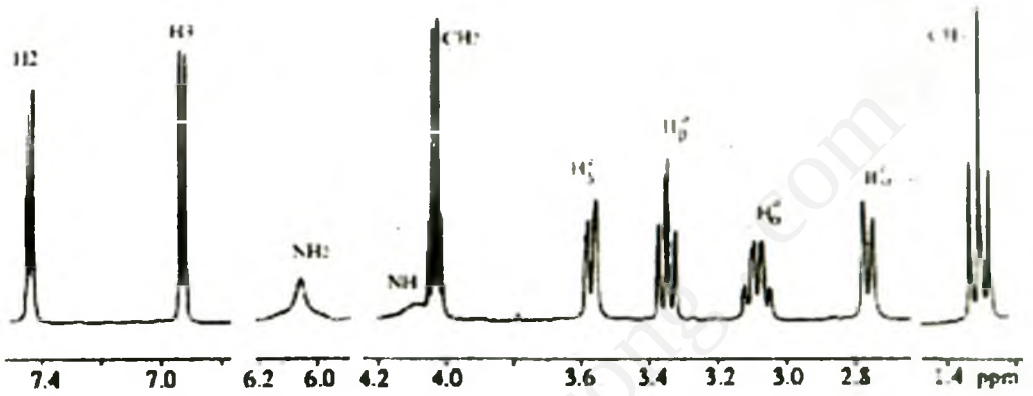
Compd. (Solvent)	H^e_α (2H)	H^a_α (2H)	H^e_β (2H)	H^a_β (2H)	NH (1H)
M1 (D_2O)	3.15; br.d $^2J_{ae}$ 13	3.38; q.d; $^2J_{ae}$ $^3J_{aa(\beta)}$ $^3J_{aa(N)}$ 12.5; $^3J_{ae}$ 2.0	3.79; br.d $^2J_{ae}$ 12.5	3.77; t $^2J_{ae}$ $^3J_{aa}$ 12.5	5.0
M2 (CD_3OD)	2.82; br.d $^2J_{ae}$ 13	3.27; q $^2J_{ae}$ $^3J_{aa(\beta)}$ $^3J_{aa(N)}$ 13	3.65; br.d $^2J_{ae}$ 12.5	3.40; m $^2J_{ae}$ $^3J_{aa}$ 12.5	-
M3 (CD_3CN)	2.60; br. d $^2J_{ae}$ 12	3.07; q.d; $^2J_{ae}$ $^3J_{aa(\beta)}$ $^3J_{aa(N)}$ 12.5; $^3J_{ae}$ 2.5	3.51; br.d $^2J_{ae}$ 11	3.03; t $^2J_{ae}$ $^3J_{aa}$ 12	4.24
M4 (CD_3OD)	2.72; br.d $^2J_{ae}$ 12.5	3.24; m un.	3.63; br.d $^2J_{ae}$ 12.2	3.15; m un.	-
M5 (CD_3CN)	2.73; br.d $^2J_{ae}$ 13	3.22; m un.	3.63; br.d $^2J_{ae}$ 11.2	3.45; m un.	5.48
M6 (CD_3CN)	2.76; br.d $^2J_{ae}$ 13	3.08; q.d; $^2J_{ae}$ $^3J_{aa(\beta)}$ $^3J_{aa(N)}$ 12.5; $^3J_{ae}$ 2.5	3.57; d.d $^2J_{ae}$12 $^3J_{ae}$ 2.5	3.35; t.d $^2J_{ae}$ $^3J_{aa}$12 $^3J_{ae}$2.5	4.10
M7 (CD_3OD)	2.80; br.d $^2J_{ae}$ 12	3.06; m un.	3.67; m un.	3.15; m un.	-
M8 (CD_3OD)	2.60; br.d $^2J_{ae}$ 12	3.23; m un.	3.60; m ov.	3.56; m ov.	-
M9 (CD_3CN)	3.09 (1H); 3.12(1H) br.d; $^2J_{ae}$ 12	2.98(1H); 2.84(1H); q.d; $^2J_{ae}$ $^3J_{aa(\beta)}$ $^3J_{aa(N)}$ 12.5; $^3J_{ae}$3.5	3.47; br.d $^2J_{ae}$ 12.5	3.51; t.d $^2J_{ae}$ $^3J_{aa}$12.5 $^3J_{ae}$3.5	4.25
M10 (CD_3CN)	3.06; br.d $^2J_{ae}$ 13	3.44; q.d; $^2J_{ae}$ $^3J_{aa(\beta)}$ $^3J_{aa(N)}$ 12.5; $^3J_{ae}$ 3	3.63;d.d $^2J_{ae}$ 12 $^3J_{ae}$3	3.78; t.d $^2J_{ae}$ $^3J_{aa}$12 $^3J_{ae}$3	5.86
M11 (CD_3CN)	2.72; br.d $^2J_{ae}$ 13,5	3.21; q.d; $^2J_{ae}$ $^3J_{aa(\beta)}$ $^3J_{aa(N)}$ 13.5; $^3J_{ae}$ 4	3.58; d.d $^2J_{ae}$12.5 $^3J_{ae}$4	3.78; t.d $^2J_{ae}$ $^3J_{aa}$12.5 $^3J_{ae}$3	4.75
M12 (CD_3OD)	3.08; br.d $^2J_{ae}$ 13	3.15; m un.	3.72; br.d $^2J_{ae}$ 12	3.66; t $^2J_{ae}$ $^3J_{aa}$12.5	-
M13 (CD_3CN)	3.09; br.d $^2J_{ae}$ 13.5	3.30; q.d; $^2J_{ae}$ $^3J_{aa(\beta)}$ $^3J_{aa(N)}$ 13.5; $^3J_{ae}$ 3.5	3.68; d.d $^2J_{ae}$ 12.5 $^3J_{ae}$3	3.62; t.d $^2J_{ae}$ $^3J_{aa}$12.5 $^3J_{ae}$3	4.70
M14 (CD_3CN)	3.07; br.d $^2J_{ae}$ 13	3.35; q.d; $^2J_{ae}$ $^3J_{aa(\beta)}$ $^3J_{aa(N)}$ 13; $^3J_{ae}$ 3.5	3.67; d.d $^2J_{ae}$12.5 $^3J_{ae}$3.5	3.65; t.d $^2J_{ae}$ $^3J_{aa}$12.5 $^3J_{ae}$3	4.75
M15 (CD_3CN)	3.06; br.d $^2J_{ae}$ 13	3.39; q.d; $^2J_{ae}$ $^3J_{aa(\beta)}$ $^3J_{aa(N)}$ 13; $^3J_{ae}$ 3.5	3.67; d.d $^2J_{ae}$12.5 $^3J_{ae}$3.5	3.63; t.d $^2J_{ae}$ $^3J_{aa}$12.5 $^3J_{ae}$3	4.85
M16 (CD_3OD)	3.04; br.d $^2J_{ae}$ 13	3.15; q $^2J_{ae}$ $^3J_{aa(\beta)}$ $^3J_{aa(N)}$ 13	3.72; br.d $^2J_{ae}$ 13	3.63; m un.	-

(*) br: rộng, d: vân đôi, m: vân bội, ov:bị che phủ, q.d: vân bốn.đôi, q.t: vân bốn ba, s: vân đơn, un: không phân giải.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

b. Phân tích tín hiệu ^1H NMR của các amin phối trí

Để qui kết các vân cộng hưởng thuộc amin có trong dãy phức chất chứa morpholin từ M2 ÷ M16, một mặt chúng tôi tham khảo độ chuyển dịch hóa học đối với các proton ở phối tử tự do (không phối trí), mặt khác - quan trọng và quyết định - là dựa vào sự tách vân phổ do tương tác spin-spin của các proton ở các amin trong cầu phối trí. Thí dụ, việc quy kết các vân phổ của phenetiđin phối trí ở phức chất *cis*-[Pt(Mor)(*p*-$CH_3CH_2OC_6H_4NH_2$)Cl_2] (M6) được dẫn ra ở hình 6.27.



Hình 6.27. Các vân phổ proton ở phức chất [Pt(Mor)(*p*-$CH_3CH_2OC_6H_4NH_2$)Cl_2] (M6).

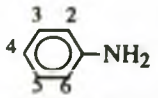
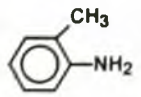
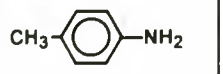
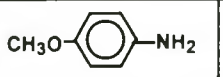
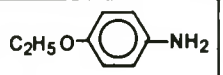
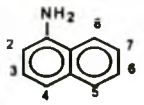
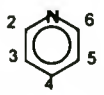
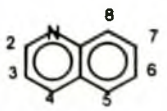
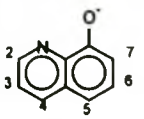
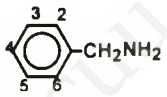
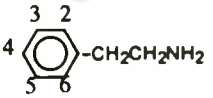
Ở hình 6.27, vân đôi ở 7,44 ppm là tín hiệu của H2 và H6, vân đôi ở 6,93 ppm là tín hiệu của H3 và H5. Hai vân này đều có hằng số tách J = 7 Hz tương ứng với các proton ở vị trí *ortho*. Vân bốn ở 4,03 ppm và vân ba ở 1,35 ppm cũng có J = 7 Hz. Đó là tín hiệu của nhóm -OCH_2CH_3. Trên cơ sở phân tích kĩ lưỡng các phổ đo được, chúng tôi đã qui kết tín hiệu cộng hưởng của các proton trong các amin phối trí ở các phức M2 ÷ M16 như ghi trong bảng 6.13.

c. Tín hiệu proton nhóm NH và NH_2 ở các phức chất chứa morpholin

Như ở mục 6.2.4 đã thấy, proton thuộc nhóm NH, NH_2, OH, SH... được gọi là các proton linh động hoặc proton axit. Các proton này không những ít nhiều bị phân li mà còn có khả năng tạo liên kết hiđro. Vì thế trong dung dịch chúng luôn bị trao đổi với nhau và với hiđro linh động của dung môi hoặc của nước ẩm có trong dung môi. Chính vì vậy, phương pháp phổ ^1H NMR rất khó nhận được tín hiệu riêng biệt của nó. Hơn thế, proton này lại đính trực tiếp vào nitơ trong đó có đến 99% nguyên tử thuộc đồng vị ^{14}N có spin hạt nhân bằng 1 sẽ có thể gây tách tín hiệu của proton thành 3 hợp phần. Mặt khác, hạt nhân ^{14}N là hạt nhân tứ cực nên nó thường làm nhòe vân phổ của các hạt nhân mà nó tương tác. Ngoài ra, khi nhóm NH hoặc NH_2 trong

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 6.13. Tín hiệu ^{1}H NMR của amin ở phức *cis*-[Pt Cl_2(Mor)(Am)], δ(ppm), J(Hz)

Hợp chất	Am	H2	H3	H4	H5	H6	H khác
M2 (*)		7.56; d (**) J_{23} 7.8	7.47; t J_{32}, J_{34} 7.2	7.33; t J_{45} 7.2	7.47; t J_{56}, J_{54} 7.2	7.56; d J_{65} 7.8	
M3		-	7.36; dd J_{34} 7.5 J_{35} 1.5	7.27; td ^3J 7.0 ^4J 1.5	7.31; td ^3J 7.0 ^4J 1.5	7.42; dd J_{65} 7.5 J_{64} 1.5	CH_3:2.66;s NH:5.94; br.s
M4		7.25; d J_{23} 8.5	7.13; d J_{32} 8.2	-	7.13; d J_{56} 8.2	7.25; d J_{65} 8.5	CH_3:2.25;s NH_2:5.60
M5		7.31; d J_{23} 8.8	6.90; d J_{32} 8.8	-	6.90; d J_{56} 8.8	7.31; d J_{65} 8.8	CH_3O:3.73;s NH_2:7.21; br.s
M6		7.44; d J_{23} 8.8	6.93; d J_{32} 8.8	-	6.93; d J_{56} 8.8	7.44; d J_{65} 8.8	-CH_3:1.35;t -CH_2:4.03;q ^{3}J7.0;NH_2:6.1
M7		8.06; d J_{23} 8.0	7.54; dd ^3J 7.2	7.98; dd J_{43} 6.6 J_{42} 1.5	7.63; d J_{56} 8.0	7.70; td ^3J 8.4 ^4J 1.5	H7:7.83; td H8:8.92; dd ^3J 8.6; ^{4}J1.5
M8		9.23; d J_{23} 6.0 $^3J_{PtH}$42	7.41;t ^3J 7.0	7.80; t ^3J 7.0	7.41; t ^3J 7.0	9.23; d J_{65} 6.0	
M9		9.42; dd J_{23} 5.5, ^{4}J1.5 $^3J_{PtH}$ 42	7.59;dd J_{34} 8.2 J_{23} 5.5	8.54; d J_{43} 9.0	8.08; d J_{56} 6.5	7.78; td J_{67} 7.4 J_{68} 1.0	H7:8.06; t H8:9.89; d J_{87}: 9.0
M10		8.78; d J_{23} 5.0 $^3J_{PtH}$42	7.60; q J_{34} 8.5 J_{32} 5.0	8.61; d J_{43} 8.5	7.02; d J_{56} 8.0	7,37; t ^3J 8.0	H7:6.83; d J_{76}: 8.0
M11		7.55;dd J_{23}7.0	7.42;dd J_{34}6.5	7.38;tt J_{42}1.5	7.42;dd J_{45}6.5	7.55;dd J_{56}7.0	CH_2: 3.98; t ^3J 6.5;$^3J_{PtH}$43 NH_2: 4.50;br.s
M12		7.32; d ^3J 7.5	7.36; m un.	7.29; m un.	7.36; m un.	7.32; d ^3J 7.5	CH_2:2.96; m CH_2:3.03; m un.
M13	CH_3NH_2	CH_3 : 2.48; t; ^3J 6.5; $^3J_{PtH}$ 46 ; NH_2 : 3.95; br.s					
M14	$(CH_3)_2NH$	CH_3 : 2.64; d; ^3J 6; $^3J_{PtH}$ 42; NH: 4.67; br.s					
M15	$CH_3CH_2NH_2$	CH_3 : 1.23; t; ^3J 7; CH_2 :2.81; q; ^3J 7; ; NH_2 : 4.05; br.s					
M16	$(CH_3CH_2)_2NH$	CH_3 : 1.62; t; ^3J 7; CH_2 :2.84; q; ^3J 7;					

(*) Dung môi ghi phổ xem ở bảng 6.16.

(**)d: vân đôi, br: rộng, d.d: vân đôi.đôi, m: vân bội, ov:bị che phủ, q: vân bốn s: vân đơn, t: vân ba, t.d: vân ba-đôi, un: không phân giải.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

các amin phối trí với Pt, thì chính đồng vị ^{195}Pt có spin hạt nhân bằng 1/2 (chiếm 34,9% tổng số nguyên tử Pt) lại tách vân 3 vừa nêu thành 6 hợp phần xen lấp nhau. Như vậy, vân cộng hưởng của proton nhóm NH hoặc NH_2 nếu xuất hiện trên phổ ^{1}HNMR thì sẽ phải là một vân tù. Và rõ ràng, điều kiện để vân này xuất hiện trên phổ là chất nghiên cứu phải được ghi phổ trên máy có độ phân giải cao, còn dung môi được sử dụng phải không tạo liên kết hiđro và khan (không có nước ẩm).

Do những lí do đó, trên phổ của các phức chất nghiên cứu không phải khi nào cũng xuất hiện vân cộng hưởng của các nhóm NH hoặc NH_2. Số liệu ở bảng 6.17 cho thấy:

- Vân cộng hưởng của H (NH hoặc NH_2) ở dạng tù và do đó cường độ tương đối của vân này thường khó được ghi chính xác (hình 6.23; 6.27).

- Độ chuyển dịch hóa học của proton nhóm NH hoặc NH_2 tăng nhiều so với proton của nhóm NH, NH_2 ở amin tự do.

d. Tương tác spin-spin ^{195}Pt - ^1H

Đồng vị ^{195}Pt (hàm lượng tự nhiên 35%) do có spin hạt nhân là 1/2 nên nó hoạt động trên phổ cộng hưởng từ hạt nhân. Nó làm xuất hiện 2 tín hiệu vệ tinh ở vân cộng hưởng của proton tương tác với nó (mục 6.3.1).

Ở các phức chất mà chúng tôi nghiên cứu về nguyên tắc phải có tương tác spin-spin giữa ^{195}Pt và proton ở nhóm amino phối trí. Nhưng vì tín hiệu của loại proton axit này (như phân tích ở trên) có khi không xuất hiện, có khi lại xuất hiện dưới dạng vân rất tù do đó không thể xác định được giá trị $^2J_{Pt\text{-}H}$. Chỉ đối với những proton vốn ít bị tương tác spin-spin với các hạt nhân khác mới có thể thấy rõ tương tác ^{195}Pt - ^1H. Chẳng hạn như ở vân cộng hưởng của nhóm CH_3 của metylamin ở 2,47 ppm trên hình 6.23. Ở các vân cộng hưởng của H2 ở các phức M8, M9, M10 ; của nhóm CH_2 ở M11, M15 và của nhóm CH_3 ở phức M13, M14 đã xác định được khoảng cách giữa 2 tín hiệu vệ tinh, $^3J_{PtH}$ vào khoảng 41-48 Hz. Giá trị $^3J_{PtH}$ đó là đặc trưng cho cấu hình *cis* của Pt(II), còn đối với cấu hình *trans* thì $^3J_{PtH}$ có giá trị khoảng 30-34 Hz.

Thực tế không phải khi nào cũng thấy rõ tương tác spin-spin giữa ^{195}Pt với các proton ở cách nhau 3 liên kết. Chẳng hạn như ở nhiều phức chất đã không thấy được tương tác spin-spin giữa ^{195}Pt với H_α của morpholin. Điều này được giải thích như sau: H_α như đã nêu vốn bị tách 3 lần để tạo ra 1 vân có dạng vân bốn. Chiều rộng của vân phổ này cỡ khoảng 40 Hz ($3 \times {}^3J_{aa} \approx 3 \times 13 \approx 39$ Hz và cộng với J_{ac}, J_{cc}), tức là không nhỏ hơn nhiều so với $^3J_{Pt\text{-}H}$ (khoảng 41,5 - 42 Hz) nên hai tín hiệu vệ tinh đã bị chính tín hiệu trung tâm che mất.

e. Vị trí không gian của morpholin và amin thơm trong cầu phối trí

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân không chỉ cho những thông tin về cấu tạo hóa học mà nó còn cung cấp những thông tin về vị trí không gian của các hạt nhân trong phân

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

tử. Sự thay đổi độ chuyển dịch hóa học của các proton không chỉ cho biết sự thay đổi về cấu tạo hóa học mà còn liên quan tới vị trí không gian của nó trong phân tử, bởi vì sự chắn xa của các dòng điện vòng trong phân tử luôn là sự chắn bất đẳng hướng (mục 6.2.2).

Khi xem xét kĩ các dữ liệu ở bảng 6.12 chúng tôi nhận thấy: Độ chuyển dịch hóa học của các proton morpholin trong các phức chứa amin thơm (M2-M11, trừ H_{α}^{e} ở M9, H_{α}^{a}, H_{β}^{a} ở M10) đều nhỏ hơn so với ở các phức không chứa amin thơm (M13-M16). Trong một số trường hợp , thậm chí còn nhỏ hơn so với ở amin không phối trí (bình thường, khi phối trí thì tín hiệu proton của amin tăng lên). Kết luận quan trọng rút ra từ sự bất thường đó là: Trong cầu phối trí của Pt(II), morpholin và amin thơm chiếm vị trí *cis*, có những proton của morpholin "rơi" vào vùng chắn của dòng điện vòng của amin thơm nên độ chuyển dịch hóa học của chúng giảm.

Các số liệu về độ chuyển dịch hóa học, hằng số tương tác spin - spin của các proton thuộc amin thơm trong các phức chất M2, M4, M5, M6, M8, M11, M13 (bảng 6.13) cho thấy: trong cầu phối trí của Pt(II) thì đều có sự tương đương giữa H2 và H6, H3 và H5 ở các amin thơm. Sự giống nhau về độ chuyển dịch hóa học và hằng số tương tác spin-spin giữa từng cặp proton đó phản ánh sự tương đương về cấu tạo hóa học và vị trí không gian của chúng trong cầu phối trí.

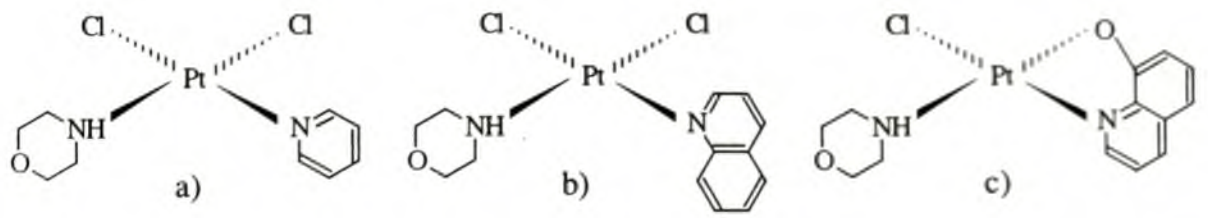
Bảng 6.12 cũng cho thấy: đối với tất cả các phức, trừ phức $[PtCl_2(Mor)(quinolin)]$ (M9), mỗi cặp $2H_{\alpha}^{a}$, $2H_{\alpha}^{e}$, $2H_{\beta}^{\alpha}$, $2H_{\beta}^{e}$ thể hiện bởi một vân cộng hưởng phân giải rất rõ ràng. Điều đó chứng tỏ rằng, ở các phức nghiên cứu,2 vị trí α của morpholin là tương đương, 2 vị trí β cũng tương đương.

Sự tương đương và sự phân giải rõ ràng của các cặp proton thơm H2 và H6, H3 và H5, của các cặp proton morpholin $2H_{\alpha}^{a}$, $2H_{\alpha}^{e}$, $2H_{\beta}^{\alpha}$, $2H_{\beta}^{e}$ như phân tích ở trên cho thấy mặt phẳng của phân tử amin thơm cũng như mặt dẹt của phân tử morpholin (mặt dẹt hợp bởi hai mặt song song của morpholin) đều vuông góc với mặt phẳng phối trí của Pt(II) như thí dụ ở hình 6.28a. Đó là cấu trúc duy nhất đảm bảo được sự tương đương về vị trí không gian của các cặp proton kể trên và cũng là cấu trúc giảm được tối đa lực đẩy van der Waals giữa 2 phối tử lớn ở vị trí *cis* với nhau.

Đối với phức M9 (hình 6.28b), do phối tử quinolin có cấu tạo không đối xứng, nên dù vòng morpholin và vòng quinolin cùng vuông góc với mặt phẳng phối trí nhưng chúng cũng không cân đối với nhau: 2 vị trí α và β (của morpholin) ở phía trên thì gần nhân pyriđin còn 2 vị trí α và β ở phía dưới thì gần nhân benzen của quinolin. Rõ ràng là 2 vị trí α không còn tương đương, 2 vị trí β cũng không còn tương đương như ở hình 6.28a nữa. Thật vậy, trên phổ của *cis*-$[PtCl_2(Mor)(quinolin)]$ (M9), 4 H_{α} cho 4 vân phổ riêng biệt: $2H_{\alpha}^{a}$ cho 2 vân bốn-đôi (q.d) ở 2,84 và 2,98

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

ppm; $2H_{\alpha}^{e}$ cho 2 vân đôi ở 3,09 và 3,12 ppm. Thêm nữa độ chuyển dịch hóa học của H_{α}^{e} lại lớn hơn của H_{α}^{a}, trong khi ở các phức khác thì ngược lại. Hai điều bất thường đó chính là do quan hệ không gian của vòng morpholin và vòng quinolin như đã nêu ở hình 6.28b.



Hình 6.28. a- Vòng morpholin và vòng thơm đều vuông góc với mặt phẳng phối trí và cân xứng với nhau; b- vòng morpholin và vòng thơm đều vuông góc với mặt phẳng phối trí nhưng không cân xứng với nhau; c- vòng morpholin vuông góc, vòng thơm thì nằm trùng trên mặt phẳng phối trí.

Riêng đối với *cis*-[PtCl(Mor)(8-OC_9H_6N)] (M10), khi thay thế 2 Cl để phối trí với Pt(II) thì phối tử 8-OC_9H_6N nhất thiết phải nằm trong mặt phẳng phối trí. Sự án ngữ không gian rất lớn của phối tử 8-oxiquinolin sẽ làm cho morpholin phải xoay vuông góc với mặt phẳng phối trí như ở hình 6.28c. Ở đó 2 vị trí α là tương đương và 2 vị trí β cũng là tương đương. Vì thế trên phổ của M10, 4 H_{α} chỉ cho 2 vân cộng hưởng, 4 H_{β} cũng chỉ cho 2 vân cộng hưởng như ở bảng 6.13.

Ở phức *cis*-[$PtCl_2$(Mor)($C_6H_5CH_2CH_2NH_2$)] (M12), nhân thơm ở xa vòng morpholin nên ảnh hưởng nhỏ đến tín hiệu proton của nó. Đối với phức M3, quan hệ không gian giữa 2 vị trí α của morpholin với dòng điện vòng của *o*-toluiđin (*o*-$CH_3C_6H_4NH_2$) khác nhau không đáng kể, nên chúng vẫn thể hiện tương đương.

6.5.2. Phổ ^{1}H NMR của dãy phức chất *cis*-[$PtCl_2$(Piperiđin)(Amin)] [88, 96, 110]

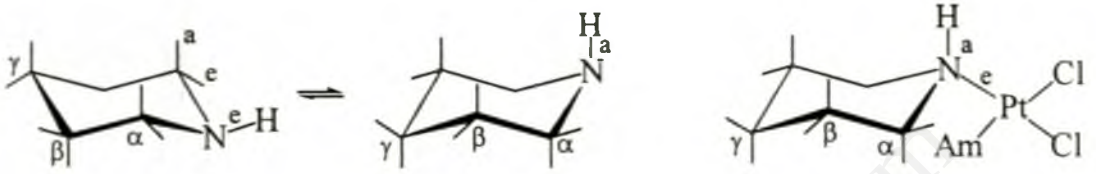
Phức chất của Pt(II) chứa piperiđin thu hút được sự chú ý của nhiều nhà hoá học, phổ ^{13}C NMR, ^{195}Pt NMR của chúng đã được đề cập, tuy nhiên phổ ^{1}H NMR của piperiđin phối trí ở các phức đó thì hầu như chưa được phân tích. Kết quả nghiên cứu một cách hệ thống phổ ^{1}H NMR của piperiđin phối trí mà chúng tôi thu được sẽ được trình bày dưới đây.

a. Phân tích tín hiệu ^{1}H NMR của piperiđin phối trí

Ở phân tử piperiđin có 10 proton đính vào 5 nguyên tử cacbon và 1 proton đính vào nitơ. Mặc dù 10 proton đính với 3 cacbon không tương đương nhưng trên phổ ^{1}H

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

NMR của piperiđin chỉ có hai vân cộng hưởng. Vân thứ nhất ở 2,74 ppm là tín hiệu của 4 proton ở vị trí α (H_α), vân thứ hai ở 1,50 ppm là thuộc 4 proton ở vị trí β (H_β) và 2 proton ở vị trí γ (H_γ). Sở dĩ như vậy là vì ở nhiệt độ thường piperiđin tồn tại ở hai cấu dạng nằm cân bằng nhau như ở hình 6.29a. Tốc độ chuyển đổi giữa hai cấu dạng là lớn nên phương pháp ^{1}H NMR không phân biệt được H^a và H^e (a: axial, e: equaterial). Mặt khác, độ chuyển dịch hóa học của H_β và H_γ không khác nhau nhiều, chúng lại tương tác spin-spin với nhau tách tín hiệu của nhau thành nhiều hợp phần xen lẫn nhau nên $4H_\beta$ và $2H_\gamma$ chỉ tạo ra một vân cộng hưởng rộng ở 1,50 ppm.



(a) (b)

Hình 6.29. a- Sự chuyển đổi cấu dạng ở piperiđin;

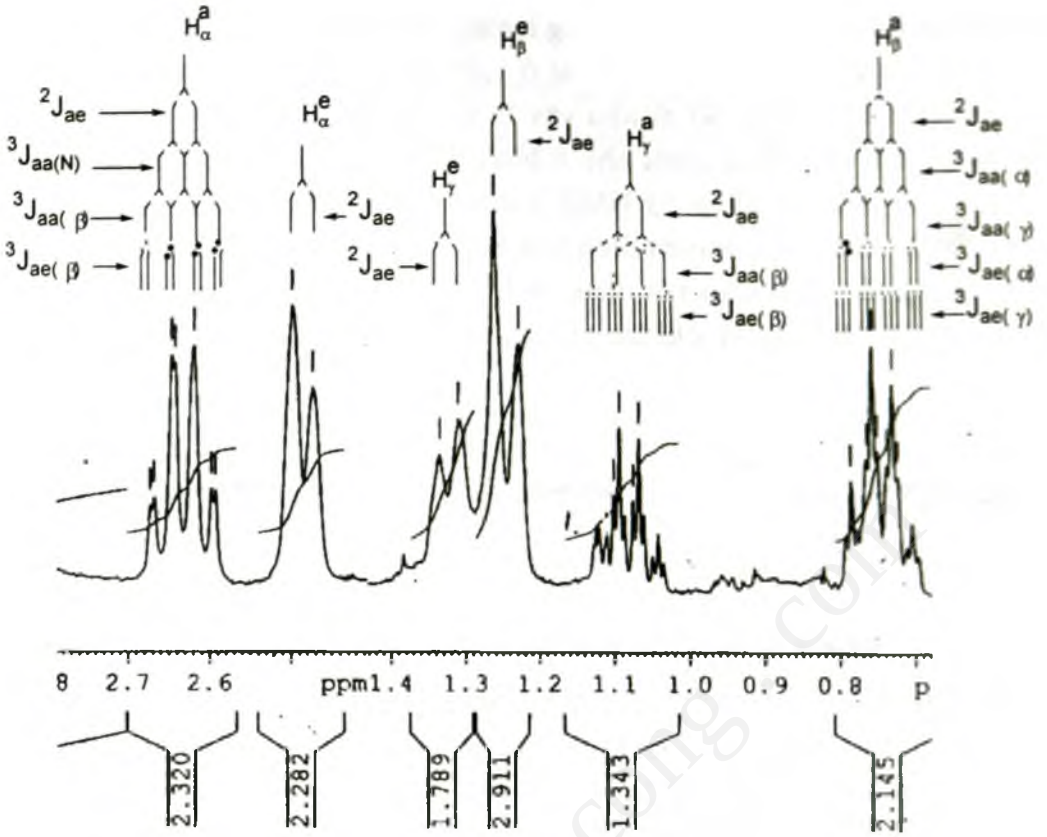
b- Cấu trúc của phức *cis*-[$PtCl_2$(Piperiđin)(Amin)]: Am: $C_6H_5NH_2$ (P1), *o*-$CH_3C_6H_4NH_2$ (P2), *p*-$CH_3C_6H_4NH_2$ (P3), *p*-$CH_3OC_6H_4NH_2$ (P4), *p*-$C_2H_5OC_6H_4NH_2$ (P5), 1-naphtylamin (P6), pyriđin (P7), quinolin (P8), $C_6H_5CH_2NH_2$ (P9), $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$ (P10), CH_3NH_2 (P11), $CH_3CH_2NH_2$ (P12), K([$PtCl_3$(Piperidin)], P13).

Khi tạo phức với Pt(II) (hình 6.29b), do tạo thêm liên kết N → Pt và do nhóm $PtAmCl_2$ có kích thước lớn nên sự nghịch đảo ở N và sự chuyển đổi cấu dạng của piperiđin không xảy ra được nữa, khi đó H^a và H^e không thể chuyển đổi cho nhau nên tín hiệu của chúng phải thể hiện khác nhau. Vì vậy 10 proton đính với cacbon sẽ phân thành 4 nhóm không tương đương là $2H^a_\alpha$, $2H^e_\alpha$, $2H^a_\beta$, $2H^e_\beta$, $1H^a_\gamma$, $1H^e_\gamma$. Để làm ví dụ, trên hình 6.30 dẫn ra vùng phổ của piperiđin (Pip) phối trí ở phức chất [$PtCl_2$(Pip)(α-$C_{10}H_7NH_2$)] (P6).

Giống như sự phân tích các vân phổ của morpholin phối trí (mục 6.5.1a), sự phân tích các vân phổ piperiđin phối trí cũng dựa vào hằng số tách J giữa các proton trong xiclohexan dạng ghế. Trên hình 6.30 vân bốn-đôi có tâm ở 2,63 ppm là tín hiệu của $2H^a_\alpha$ (giống với vân bốn-đôi của $2H^a_\alpha$ của morpholin ở hình 6.26).

Vân phổ có tâm ở 0,75 ppm với cường độ ứng với 2H là tín hiệu của $2H^a_\beta$: H^a_β tương tác với H^e_β theo $^2J_{ae}$ =13,5 Hz, tương tác với H^a_α và với H^a_γ đều theo $^3J_{aa}$ = 13 Hz, tiếp theo lại tương tác với H^e_α và với H^e_γ đều theo $^3J_{ae}$ = 3,5 Hz. Kết qủa là vân phổ có dạng một vân bốn nhưng mỗi hợp phần bị tách thành 3 đỉnh (gọi là vân bốn-ba, *q.t*).

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 6.30. Phân tích các vân cộng hưởng proton của piperiđin phối trí.

Vân phổ có tâm ở 1,1 ppm với cường độ ứng với 1H là tín hiệu của H^a_γ: H^a_γ tương tác với H^e_γ / $^2J_{ac}$ =12,5 Hz, tương tác với 2 proton H^a_β / $^3J_{aa}$ = 13 Hz và tương tác với 2 proton H^e_β / $^3J_{ac}$ = 3,5 Hz. Kết qủa là vân phổ cũng xuất hiện như là một vân bốn nhưng mỗi hợp phần chia nhỏ thành 3 đỉnh giống với vân bốn-ba của 2 H^a_β (nhưng cường độ thì bằng một nửa).

Mỗi proton H^e_α, H^e_β, H^e_γ đều tương tác với $1H^a$ cùng vị trí (H^a *gem*) theo $^2J_{ac}$ = 12,5 - 15 Hz và tương tác với các proton H^a, H^e ở vị trí kề bên (H *vicinal*) đều với hằng số tách bé (2 ÷3 Hz) nên các tín hiệu của 3 proton đó thể hiện như 3 vân đôi rộng tương ứng ở 2,48; 1,25; 1,32 ppm (hình 6.30) .

Như vậy phổ ^{1}H NMR của piperiđin trong cầu phối trí của Pt(II) là phổ bậc cao, phức tạp hơn nhiều so với phổ của morpholin phối trí. Tuy nhiên việc phân tích một cách tỉ mỉ , hệ thống đã giúp chúng tôi qui kết các tín hiệu cộng hưởng của piperiđin phối trí trong các phức chất nghiên cứu như ở bảng 6.14. Phổ của các phức P2, P3, P4, P5, P9, P11, P12 ghi trên máy 200 MHz, có một số vân phổ không phân giải tốt, nên không xác định được giá trị hằng số tách.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 6.14. Các vân cộng hưởng proton của piperiđin phối trí, δ(ppm), J(Hz)

Kí hiệu (*)	H_α^e (2H)	H_α^a (2H)	H_β^e (2H)	H_β^a (2H)	H_γ^e (1H)	H_γ^a (1H)	NH
P1 (c)	3.05;br.d (**) $^2J_{ae}$ 13	2.92;q.d; $^2J_{ae}$ 13 $^3J_{aa(N)}$, $^3J_{aa(\beta)}$ 12.5 $^3J_{ae(\beta)}$ 3.5	1.50;br.d $^2J_{ae}$ 13	1.40;q.t $^2J_{ae}$ 13 $^3J_{aa(\alpha)}$, $^3J_{aa(\gamma)}$ 12 $^3J_{ae(\alpha)}$, $^3J_{ae(\gamma)}$ 3.2	1.59;br.d $^2J_{ae}$ 13	1.30;q.t $^2J_{ae}$ 13 $^3J_{aa(\beta)}$ 12 $^3J_{ae(\beta)}$ 3.2	4.15 br.s
P2 (a)	2.90;m. ov.	2.90;m. ov.	1.42;m. un.	0.98;m. un.	1.48;m. un.	1.25;m. un.	-
P3 (a)	2.96;m. ov.	2.94;m. ov.	1.60;m. un.	1.35;m. un.	1.50;m. un.	1.20;m. un.	-
P4 (a)	3.01;m. ov.	2.90;m. ov.	1.55;m. un.	1.30;m. un.	1.50;m. un.	1.25;m. un.	-
P5 (a)	3.05;m. un.	2.95;m. un.	1.65;m. ov.	1.39;m. un.	1.60;m. ov.	1.35;m. un.	-
P6 (b)	2.48;br.d $^2J_{ae}$ 12.5	2.63;q.d; $^2J_{ae}$ 12.5 $^3J_{aa(N)}$, $^3J_{aa(\beta)}$ 12.5 $^3J_{ae(\beta)}$ 2.5	1.25;br.d $^2J_{ae}$ 13.5	0.75;q.t $^2J_{ae}$ 13.5 $^3J_{aa(\alpha)}$, $^3J_{aa(\gamma)}$ 13 $^3J_{ae(\alpha)}$, $^3J_{ae(\gamma)}$ 3.5	1.32;br.d $^2J_{ae}$ 12.5	1.10;q.t $^2J_{ae}$ 12.5 $^3J_{aa(\beta)}$ 12 $^3J_{ae(\beta)}$ 3.5	2.85 br.s
P7 (a)	3.19;m ov.	3.19;m ov.	1.62;m un.	1.50;m ov.	1.50;m ov.	1.38;m un.	-
P8 (b)	3.36;br.d 3.32;br.d $^2J_{ae}$ 14	2.62;q.d; 2.44;q.d $^2J_{ae}$ 14; $^3J_{aa(N)}$, $^3J_{aa(\beta)}$ 12; $^3J_{ae(\beta)}$ 3	1.46;m ov.	1.50;m ov.	1.35;br.d $^2J_{ae}$ 13.5	1.16;q.t $^2J_{ae}$ 13.5 $^3J_{aa(\beta)}$ 12.5 $^3J_{ae(\beta)}$ 3.0	4.30 br.s
P9 (a)	3.06;m un.	2.89;m un.	1.64;m un.	1.49;m ov.	1.49;m ov.	1.36;m un.	-
P10 (b)	3.25;br.d $^2J_{ae}$ 13	2.87;q.d $^2J_{ae}$ 13 $^3J_{aa(N)}$, $^3J_{aa(\beta)}$ 12 $^3J_{ae(\beta)}$ 3	1.64;br.d $^2J_{ae}$ 14	1.58;m ov.	1.55;m ov.	1.42;q.t $^2J_{ae}$ 13 $^3J_{aa(\beta)}$12.5 $^3J_{ae(\beta)}$ 3.0	3.95 br.s
P11 (a)	3.33;m un.	3.11;m un.	1.75;m un.	1.65;m ov.	1.65;m ov.	1.50;m un.	-
P12 (a)	3.32;m un.	3.15;m un.	1.75;m un	1.65;m ov.	1.65;m ov.	1.48;m un.	-
P13 (d)	3.17;br.t $^2J_{ae}$12 $^3J_{ae}$5	2.95;q.d $^2J_{ae}$ 12 $^3J_{aa(N)}$, $^3J_{aa(\beta)}$ 12 $^3J_{ae}$5	1.78;m $^2J_{ae}$12 $^3J_{ae}$5.5	1.67;m $^3J_{aa}$ 12 $^3J_{ae}$5.5	1.57;m $^2J_{ae}$12 $^3J_{ae}$5.3	1.40;m $^2J_{ae}$12 $^3J_{aa}$ 11.5 $^3J_{ae}$5.6	-

(*) Dung môi : (a) CD_3OD; (b) CD_3CN; (c) CD_3COCD_3 ; (d) D_2O

(**) br: broadened, d: doublet, m: multiplet, ov: overlapped, q.d: quartet of doublets, q.t: quartet of triplets, s: singlet, un: unresolved.

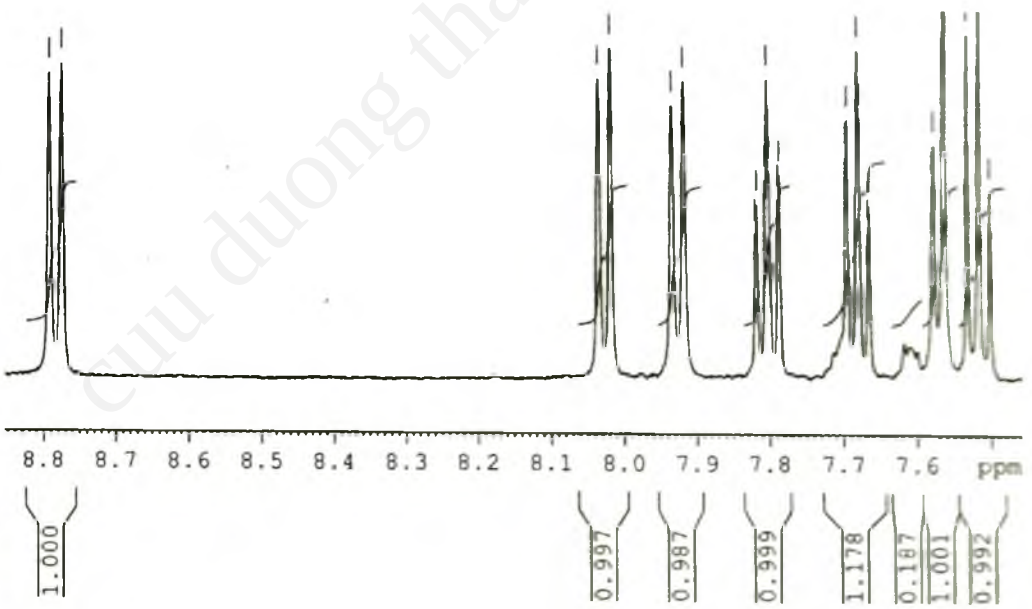
CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 6.14 cho thấy: độ chuyển dịch hóa học của proton nhóm NH ở piperiđin phối trí đều tăng nhiều so với piperiđin tự do. Đó là do mật độ electron ở nitơ giảm mạnh khi đã tạo liên kết phối trí N → Pt(II). Tín hiệu của các proton H_α, H_β, H_γ ở piperiđin phối trí thể hiện khác hẳn với ở piperiđin không phối trí. Điều đó là do sự tạo phức đã làm cố định 1 cấu dạng ghế của piperiđin.

Sự phân tích vân cộng hưởng của H_α^a cho thấy giá trị hằng số tách giữa H_α^a và proton nhóm NH bằng 12 - 12,5 Hz (bảng 6.14), ứng với $^3J_{aa}$ ở dạng ghế. Điều đó chứng tỏ liên kết N-H thuộc liên kết a, liên kết N → Pt là liên kết e như biểu diễn ở hình 6.29b. Cấu trúc đó là hợp lí vì nhóm $PtAmCl_2$ là một nhóm cồng kềnh.

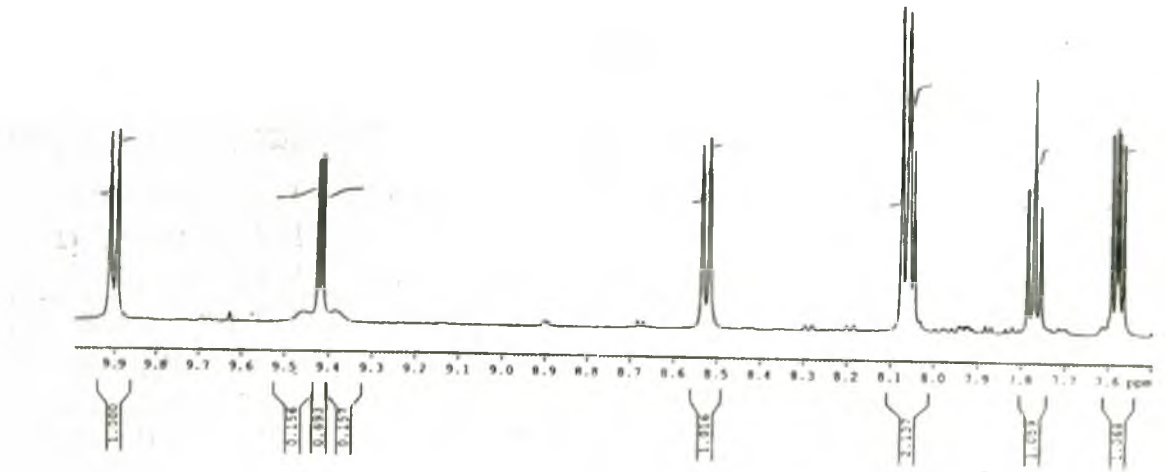
b. Phân tích tín hiệu ^1H NMR của amin phối trí trong các phức chất chứa piperiđin

Tín hiệu cộng hưởng proton của α-naphtylamin ở phức chất P6, của quinolin ở phức chất P8 (2 amin phối trí có phổ proton phức tạp nhất) được trình bày ở hình 6.31 và 6.32. Việc quy kết các vân cộng hưởng proton của các amin phối trí dựa vào độ chuyển dịch hóa học, vào sự tách vân phổ do tương tác spin - spin và dựa vào cường độ tương đối của vân phổ, tương tự như đối với dãy phức chất chứa morpholin. Kết quả phân tích được liệt kê ở bảng 6.15.



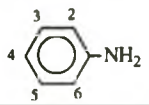
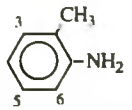
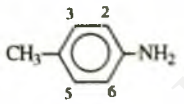
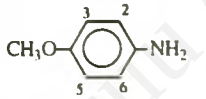
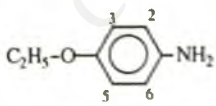
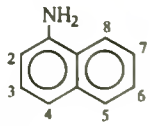
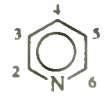
Hình 6.31. Tín hiệu ^1H NMR của α-naphtylamin ở phức $[PtCl_2(Pip)(\alpha\text{-}C_{10}H_7NH_2)]$.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



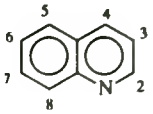
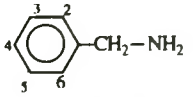
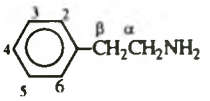
Hình 6.32. Tín hiệu ^{1}H NMR của quinolin ở phức [$PtCl_2$(Pip)(C_9H_7N)].

Bảng 6.15. Tín hiệu ^{1}H NMR của amin ở phức *cis*-[Pt Cl_2(Pip)(Am)], δ(ppm), J(Hz)

Kí hiệu	Am	H2	H3	H4	H5	H6	H khác
P1 (c)		7.64;d J_{23} 8.5	7.45;t (*) J_{23},J_{34} 8:4	7.36;t J_{43} 8.5	7.45;t J_{56},J_{54} 8.4	7.64;d J_{65} 8.5	-
P2 (a)		-	7..28;d J_{34} 7.7	7.30;dd J_{45} 8.1	7.33;dd J_{56} 8.1	7.37;d d J_{64} 1.8	*o*-CH_3: 2.73;s
P3 (a)		7.34;d J_{23} 8,1	7. 22;d J_{32} 8,1	-	7..22;d J_{56} 81	7.34;d J_{65} 8,1	*p*-CH_3 : 2.32;s
P4 (a)		7.41;d J_{23} 8.4	6.96;d J_{32} 8.4	-	6.96;d J_{56} 8.4	7.41;d J_{65} 8.4	*p*-CH_3O: 3.80;s
P5 (a)		7.44;d J_{23} 8.8	6.99; dd J_{32} 8.8	-	6.99;d J_{56} 8.8	7.44;d J_{65} 8.8	CH_3:1,42;t CH_2:4.08;q
P6 (b)		8.03; d J_{23} 8.0	7.52; t J_{34} 7.0	7.93;d J_{43} 8.0	7.57;dd J_{56} 8.0	7.68;t J_{67} 8.0	H7:7.80;t H8:8.78;d
P7 (a)		8.92;dd J_{23} 6.3	7.55;dd J_{34} 7.6	7.98;t J_{43} 7.6	7.55;dd J_{54} 7.6	8.92;d d J_{65} 7.5	$J_{24} = J_{46} = 1.4$ $^3J_{PtH}$ 41

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 6.15. *(tiếp theo)*

Kí hiệu	Am	H2	H3	H4	H5	H6	H khác
P8 (b)		9.42;dd J_{23} 5.0 J_{24} 1.5	7.57;dd J_{34} 8.2	8.52;d J_{43} 8.5	8.07;d J_{56} 8.5	7.77;d d J_{67} 8.0 J_{78} 8.0	H7:8.05;dd H8:9.90;d **H2:** $^3J_{PtH}$ **42**
P9 (a)		7.63;d J_{23} 8.2	7.45;m J_{34} 8.6	7.33;m J_{43} 8.0	7.45;m J_{54} 8.6	7.63;d J_{65} 8.2	CH_2:3.98 $^3J_{PtH}$ **46Hz**
P10 (b)		7..28;d J_{23} 7.5	7.34;m J_{32} 8.0 J_{34} 7.5	7.26;m J_{43} 7.5	7.34;m J_{54} 7.5	7.28;d J_{65} 7.5	$^{\alpha}CH_2$:3.04;t $^{\beta}CH_2$:2.95;t NH_2:3.95;s
P11 (a)	CH_3NH_2	CH_3: 2.53; s,		$^3J_{PtH}$ **48**			
P12 (a)	$CH_3CH_2NH_2$	CH_3: 1.32; t		CH_2: 2.85; q		$^3J_{HH}$ 7; $^3J_{PtH}$ **48**	

Dung môi: (a) CD_3OD; (b) CD_3CN; (c) CD_3COCD_3 .

(*) d: doublet, dd: doublet of doublets, m: multiplet, q: quartet, s: singlet, t: triplet.

c. Tín hiệu proton nhóm NH và NH_2 ở phức chứa piperiđin

Tín hiệu proton nhóm NH, NH_2 của các amin phối trí đôi khi không xuất hiện rõ ràng trên phổ ^1H NMR (bảng 6.15). Nhìn chung độ chuyển dịch hóa học của các proton này đều tăng nhiều so với độ chuyển dịch hóa học của chúng ở amin tự do. Điều này là do sự phối trí N → Pt(II) làm cho nitơ trở thành thiếu hụt electron tương tự như trong $-N^+H_3$ đồng thời khi đó không còn cặp electron tự do ở nitơ nên kết qủa là các proton đó cộng hưởng ở trường yếu hơn tức là có độ chuyển dịch hóa học tăng so với khi nitơ không phối trí. Các vân cộng hưởng của proton ở nhóm NH và NH_2 đều có dạng tù là vì các proton này tương tác với hạt nhân ^{14}N là hạt nhân tứ cực có spin = 1, lại có thể tham gia liên kết hiđro với dung môi và còn bị các proton đính với C_α tách tiếp nữa.

d. Tương tác spin - spin ^{195}Pt - ^1H

Ở phổ proton của nhiều phức chất đã không quan sát được rõ ràng các tín hiệu vệ tinh do tương tác ^{195}Pt - ^1H. Nguyên nhân đã được nêu khi phân tích phổ của dãy phức chất chứa morpholin ở mục 6.5.1a. Đối với các phức P7, P8, P9, P11, P12 đã xác định được giá trị hằng số tách $^3J_{PtH}$ vào khoảng 41-48 Hz (bảng 6.15).

Việc phân tích tương tác spin - spin ^{195}Pt-^1H có ý nghĩa quan trọng.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Thứ nhất, chính sự có mặt của hai vệ tinh đã làm cho tín hiệu của proton bị tách bởi ^{195}Pt có hình dạng đặc biệt, do đó dễ dàng phân biệt với các proton khác. Chẳng hạn trên hình 6.32, vân đôi-đôi ở 9,42 ppm có 2 tín hiệu vệ tinh. Tổng cường độ của tín hiệu chính và 2 tín hiệu vệ tinh mới đủ 1 H. Hai tín hiệu vệ tinh cách nhau 42 Hz ứng với giá trị $^3J_{PtH}$. Vân phổ đó phải quy cho H2 (H2 cách Pt đúng 3 liên kết) chứ không thể quy cho H8 (H8 cách Pt đúng 4 liên kết). Vân đôi ở 9,90 ppm mặc dù có độ chuyển dịch hoá học lớn hơn nhưng là thuộc H8 chứ không phải thuộc H2. Ngược lại, ở quinolin không phối trí, độ chuyển dịch hóa học của H2 (8,8 ppm) lớn hơn so với của H8 (8,0 ppm). Ví dụ này cho thấy: khi phân tích phổ của phức chất không nên tịnh tiến phổ của phân tử chưa phối trí thành phổ của phối tử trong cầu phối trí.

Thứ hai, từ việc phân tích tương tác ^{195}Pt đối với các phức chất nghiên cứu, chúng tôi đã xác định được giá trị $^3J_{PtH}$ dùng để xác định cấu hình của chúng. Theo tác giả [107] và theo kết quả nghiên cứu của chúng tôi đối với dãy phức *cis*-[Pt Cl_2(Morpholin)(Amin)] và với các cặp đồng phân *cis*-, *trans*-[$PtCl_2$(Pip)(C_5H_5N)]; *cis*-, *trans*-[$PtCl_2$(Pip)(C_9H_7N)] thì giá trị $^3J_{PtH}$ đặc trưng đối với cấu hình *cis* là 42 ± 2 Hz, đối với cấu hình *trans* là 31,5 ± 2 Hz. Giá trị $^3J_{PtH}$ xác định được đối với một số phức chất dãy [$PtCl_2$(Pip)(Am)] nằm vào khoảng 41 - 48 Hz. Số liệu đó chứng tỏ các phức chất nghiên cứu có cấu hình *cis*.

Chúng tôi nhận thấy rằng, khi sản phẩm *cis*-điamin hỗn tạp của Pt(II) có lẫn đồng phân *trans* thì trên phổ ^1H NMR sẽ có hai bộ tín hiệu với các giá trị $^3J_{PtH}$ đặc trưng cho từng loại cấu hình. Tỉ lệ cường độ giữa các vân phổ cộng hưởng tương ứng ở hai đồng phân sẽ phản ánh tỉ lệ hàm lượng giữa hai đồng phân có trong sản phẩm. Khi phức *cis*-điamin hỗn tạp không chứa đồng phân *trans* hoặc hàm lượng đồng phân *trans* không đáng kể thì trên phổ ^1H NMR chỉ có một bộ tín hiệu duy nhất.

e. Vị trí không gian của piperiđin và amin thơm trong các phức [Pt(Pip)Am)Cl_2]

Ở phần trên, ta đã xác định được rằng piperiđin phối trí ở dạng ghế, liên kết N-Pt là liên kết biên (equarorial), piperiđin và amin ở vị trí *cis*. Vấn đề đặt ra là vị trí của chúng so với mặt phẳng phối trí của Pt(II) như thế nào?

Bảng 6.14 cho thấy: độ chuyển dịch hóa học của proton thuộc piperiđin ở các phức chứa amin thơm (P1- P9, trừ H^e_α của P8) đều nhỏ hơn so với ở các phức không chứa amin thơm (P11, P12, P13), có một vài trường hợp (các proton của P6, proton H^a_γ của tất cả các phức) còn nhỏ hơn cả ở piperiđin không phối trí. Nguyên nhân của sự bất thường đó chỉ có thể là do các amin thơm (ở các phức P1- P9) với dòng điện vòng tạo ra từ hệ electron π thơm đã gây tác dụng chắn đối với một số proton của piperiđin. Điều này một lần nữa khẳng định cấu hình *cis* của phức chất (vì nếu như

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

amin thơm ở vị trí *trans* với piperiđin thì không thể gây hiệu ứng chắn tới piperiđin được). Vùng chắn của nhân benzen nằm ở trục vuông góc với mặt phẳng nhân (hình 6.8, mục 6.2.2). Từ đó đã gợi cho ta một ý niệm về vị trí tương hỗ của nhân thơm và vòng piperiđin mà dưới đây sẽ được sáng tỏ hơn.

Bảng 6.14 cho thấy ở các phức nghiên cứu (trừ P8) hai proton H_{α}^{a} là tương đương (chỉ tạo ra một tín hiệu cộng hưởng). Tương tự như vậy $2H_{\alpha}^{e}$, $2H_{\beta}^{a}$, $2H_{\beta}^{e}$ cũng là những cặp tương đương. Bảng 6.15 còn cho thấy ở các phức P1, P3, P4, P5, P7, P9 và P10 thì hai proton ở mỗi cặp (H2, H6) và (H3, H5) của nhân thơm phối trí cũng cùng cho một tín hiệu, chứng tỏ chúng cũng tương đương nhau về vị trí không gian.

Chỉ có một cấu trúc đảm bảo sự tương đương về vị trí không gian của 2 proton ở từng cặp trong cả 5 cặp proton nói trên là mặt phẳng của phân tử amin thơm cũng như mặt dẹt của phân tử piperiđin đều vuông góc với mặt phẳng phối trí của Pt((II) như trình bày ở hình 6.33. Điều này tương tự như nhận xét đã nêu khi nghiên cứu các phức chất chứa morpholin ở trên.

Hình 6.33. a- Vòng piperiđin và vòng thơm đều vuông góc với mặt phẳng phối trí và cân đối với nhau; b- Vòng piperiđin và vòng thơm đều vuông góc với mặt phẳng phối trí nhưng không cân đối với nhau.

Ở phổ của *cis*-[Pt Cl_2(Pip)(C_9H_7N)] (P8) có điều bất thường là 4 H_{α} cho 4 vân cộng hưởng riêng biệt: 2,44 ppm, q.d, (1H); 2,62 ppm, q.d, (1H); 3,32 ppm, d, (1H); 3,36 ppm, d, (1H). Nguyên nhân là do vòng quinolin không đối xứng như vòng benzen hoặc vòng pyriđin nên dù vòng piperiđin và vòng quinolin cùng vuông góc với mặt phẳng phối trí nhưng chúng cũng không cân đối với nhau: 2 vị trí α và β (của piperiđin) ở phía trên thì gần nhân pyriđin còn 2 vị trí α và β (của piperiđin) ở phía dưới thì gần nhân benzen của quinolin (hình 6.33b). Rõ ràng là 2 vị trí α không còn tương đương, 2 vị trí β cũng không còn tương đương như ở hình 6.33a nữa.

Giống như ở xiclohexan (mục 6.2.4), ở piperiđin phối trí $\delta_{Ha} < \delta_{Hc}$ (bảng 6.14). Thế nhưng ở morpholin phối trí, đối với proton H_{α} thì $\delta_{Ha} > \delta_{Hc}$ (bảng 6.12). Chúng tôi cho rằng sự chắn xa bất đẳng hướng của các cặp electron ở nguyên tử O morpholin đã gây ra sự bất thường đó.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Những kết luận rút ra từ việc nghiên cứu phổ ^1H NMR của các phức chất Pt(II) chứa morpholin và piperiđin:

Nhờ nghiên cứu một cách hệ thống 2 dãy phức chất *cis*-điamin không thuần của Pt(II), trên cơ sở phân tích đầy đủ tương tác spin - spin ở các hệ spin bậc cao, phân tích chi tiết những biến đổi của tín hiệu cộng hưởng (độ chuyển dịch hóa học, các giá trị hằng số tách, hình dạng vân phổ) của các proton của morpholin, piperiđin và các amin khác trong cầu phối trí, so sánh, đối chiếu các vân phổ của các amin phối trí với nhau và với các amin không phối trí, chúng tôi đã thu được một số kết quả chính dưới đây.

Xây dựng được mô hình không gian của các phức nghiên cứu như sau:

- Morpholin và piperiđin ở dạng ghế, liên kết N → Pt ở dạng e, còn liên kết N-H thì ở dạng a.

- Hai phân tử amin trong cầu phối trí của Pt(II) ở vị trí *cis* với nhau.

- Ở nhiệt độ thường sự quay của các phối tử lớn như morpholin, piperiđin, amin thơm quanh trục phối trí không xảy ra, hoặc xảy ra không thấy được theo thang thời gian cộng hưởng từ hạt nhân.

- Mặt phẳng của phân tử amin thơm và mặt dẹt của morpholin hoặc piperiđin đều vuông góc với mặt phẳng phối trí.

Cấu trúc không gian chi tiết như vậy (xem các hình 6.27, 6.33) cũng có thể có được nhờ phương pháp nhiễu xạ tia X, tuy nhiên sẽ tốn rất nhiều công sức và thời gian.

Lần đầu tiên tìm ra dấu hiệu để xác định tín hiệu của H^a và H^e ở mỗi vị trí α, β đối với morpholin và α, β, γ đối với piperiđin phối trí. Lần đầu tiên đã xác định được bộ giá trị hằng số tách (J) ($^2J_{ae}$ hay $J_{gem} \approx 13$ - 15 Hz, $^3J_{aa(HC-CH)} \approx 12$ - 13 Hz, $^3J_{ae(HC-CH)} \approx {}^3J_{ee(HC-CH)} \approx 1,5$ - 3,5 Hz ở các phối tử morpholin, piperiđin. Đã xác định được giá trị $^3J_{PtH}$ đặc trưng đối với cấu hình *cis* là 42 ± 2 Hz, của cấu hình *trans* là 31,5 ± 2 Hz. Bộ giá trị này sẽ là cơ sở cho việc phân tích phổ ^1H NMR của morpholin, piperiđin hoặc amin khác phối trí không chỉ với Pt(II) mà có thể cả với các kim loại khác nữa.

Các giá trị độ chuyển dịch hóa học và hằng số tách ghi ở các bảng 6.12, 6.13, 6.14, 6.15 sẽ cung cấp cho ta những dữ liệu quý về tín hiệu proton của amin phối trí đủ các loại (đồng vòng, dị vòng, thơm, béo).

6.5.3. Phổ ^1H NMR của phức chất kim loại với olephin [109, 111, 112]

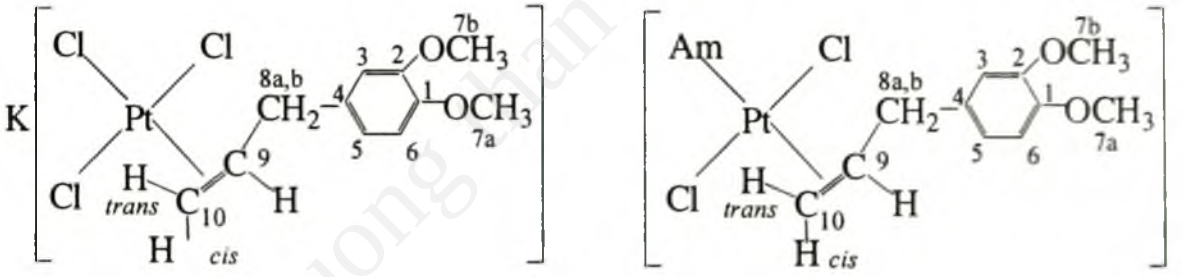
Phổ ^1H NMR của phức olephin đơn giản nhất, $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$, đã được phân tích ở mục 6.3.1. Kết quả phân tích phổ của hàng loạt phức olephin khác của Pt cho thấy: các proton olephin phối trí đều cộng hưởng ở trường mạnh hơn so với khi không phối trí; độ chuyển dịch hoá học chịu ảnh hưởng mạnh của phối tử ở vị trí

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

trans; giá trị hằng số tách $^2J_{PtH}$ đều gần với trường hợp phức ankyl platin (vào khoảng 70 Hz). Điều đó chứng tỏ có sự chuyển trạng thái lai hoá của Csp^2 etilenic sang Csp^3. Kết quả là sự phối trí đã làm dài thêm liên kết cacbon-cacbon và làm lệch các nguyên tử hiđro ra ngoài mặt phẳng phân tử olephin.

Một chủ đề lí thú trong cấu trúc phức olephin của platin là sự quay quanh trục phối trí Pt-olephin. Bằng chứng của sự quay đó là sự hoà nhập các tín hiệu của các proton không tương đương khi nhiệt độ cao hơn một giới hạn nào đó. Chẳng hạn, đối với loạt phức [Pt(RCH=CH_2)(pyridin thế)Cl_2], ở nhiệt độ thường đã xảy ra sự quay quanh trục phối trí. Chỉ khi hạ thấp nhiệt độ, tức là làm "đông"sự quay thì người ta mới phân biệt được tín hiệu của các cấu dạng bền. Phổ ^{1}H NMR của dãy phức K[Pt($RC_6H_4CH=CH_2$)Cl_3] đã được nghiên cứu trong công trình [58]. Ba proton etilenic hợp thành hệ spin ABC (mục 6.3.1) các tín hiệu của chúng phân giải rõ ràng chứng tỏ sự quay quanh trục phối trí Pt-olephin không xảy ra ở nhiệt độ thường .

Phổ ^{1}H NMR của dãy phức platin chứa các aryl olephin thiên nhiên như anetole, safrole, metyleugenol đã được chúng tôi nghiên cứu trong các công trình [112, 113]. Ví dụ dãy phức chất chứa metyleugenol (Meug) có công thức như ở hình 6.34, phổ của một đại diện cho chúng được dẫn ra ở hình 6.35.



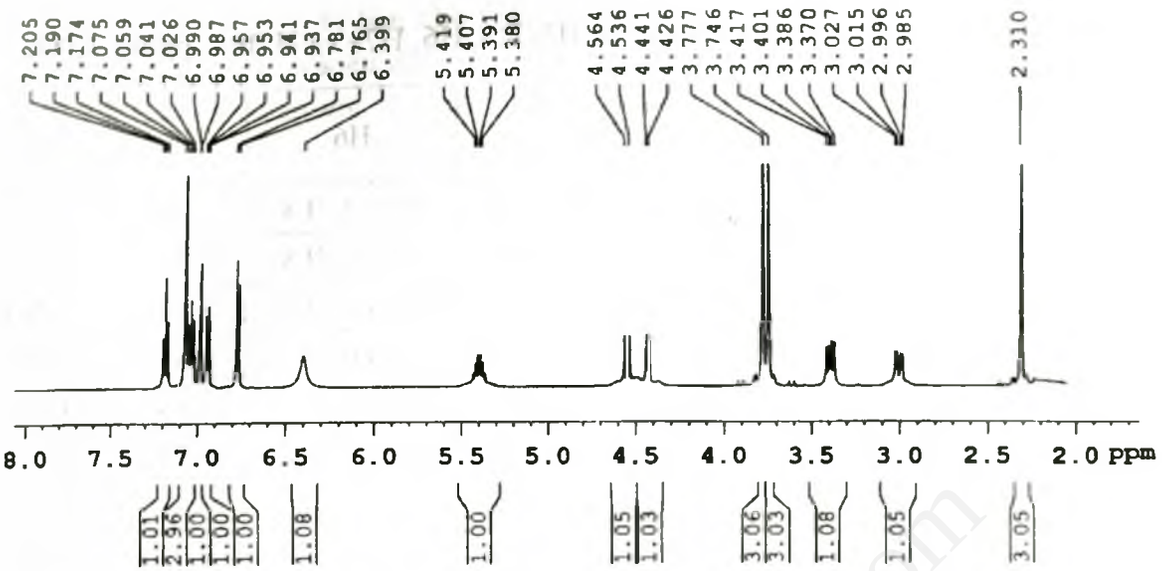
(Meug1) (Meug2-Meug10)

Am: NH_3 (Meug**2**), CH_3NH_2 (Meug**3**), $(C_2H_5)_2NH$ (Meug**4**),
o-$CH_3C_6H_4NH_2$ (Meug**5**), *m*-$CH_3C_6H_4NH_2$ (Meug**6**), *p*-$CH_3C_6H_4NH_2$ (Meug**7**),
o-$CH_3OC_6H_4NH_2$ (Meug**8**), *m*-$CH_3OC_6H_4NH_2$ (Meug**9**), *p*-$CH_3OC_6H_4NH_2$ (Meug**10**).

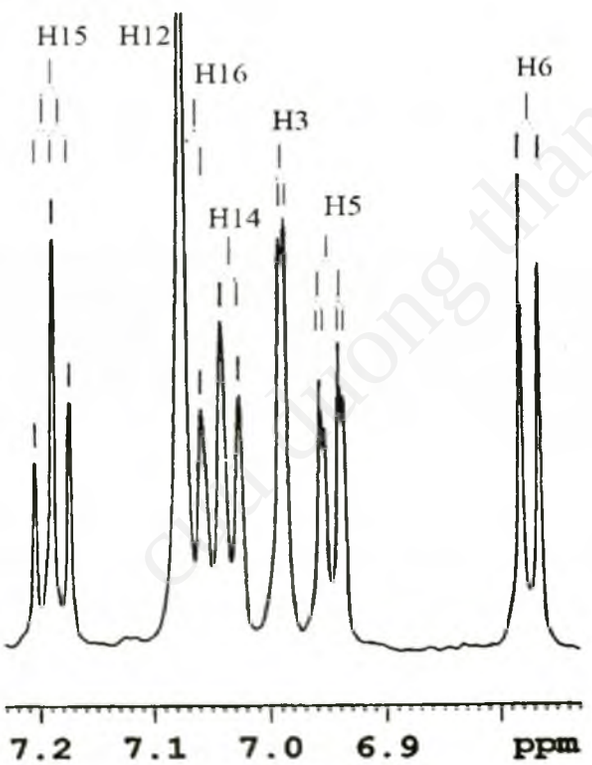
Hình 6.34. Công thức cấu tạo dãy phức chất Pt(II) chứa metyleugenol.

Để thuận tiện cho việc phân tích phổ của dãy phức trên, chúng tôi đã ghi cả phổ của metyleugenol (Meug). Trước hết hãy quy kết tín hiệu các proton của metyleugenol ở xa nhóm tạo phức, tức các proton H3, H5, H6, H7a và H7b (bảng 6.16).

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 6.35. Phổ ^{1}H NMR của phức chất *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*m*-toluidin)].



Hình 6.36. Vùng phổ 6,6 - 7,3 ppm ở hình 6.35.

a. Proton H3, H5, H6 và H7

Proton H3 do tương tác với H5 qua 4 liên kết nên tín hiệu của nó là 1 vân đôi với ^4J = 1-2 Hz. Proton H6 do tương tác với H5 qua 3 liên kết nên tín hiệu của nó là 1 vân đôi với ^3J = 8-9 Hz. Proton H5 do tương tác với H6 qua 3 liên kết và với H3 qua 4 liên kết nên tín hiệu của nó là 1 vân đôi- đôi với ^3J = 8-9 Hz và ^4J = 1-2 Hz (xem hình 6.36).

Các proton H7a, H7b thuộc 2 nhóm metoxy không tương tác với proton nào nên tín hiệu của chúng là các vân đơn với độ chuyển dịch hoá học 3,7-3,9 ppm (bảng 6.16). Tuy nhiên việc quy vân đơn nào cho H7a, vân đơn nào cho H7b thì phải sử dụng phổ cộng hưởng từ hạt nhân 2 chiều (xem mục 6.7). Kết quả phân tích phổ 2 chiều cho thấy proton H7b cộng hưởng ở trường mạnh hơn proton H7a tức là δ7b < δ7a (trừ phức Meug1, hình 6.53 và mục 6.8.1).

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 6.16. Tín hiệu cộng hưởng của H3, H5, H6, H7a và H7b, δ(ppm), J(Hz)

Hợp chất, (Dung môi)	H3	H5	H6	H7a	H7b
Meug, (a)	7,36 d, ^{4}J 1,5	6,93 dd, ^{3}J 8, ^{4}J 1,5	6.91 d, ^{3}J 8	3,89 s	3,87 s
Meug1, (b)	7,36 d, ^{4}J 1,5	6,93 dd, ^{3}J 8, ^{4}J 1,5	6.91 d, ^{3}J 8	3,87 s	3,89 s
Meug2, (a)	6,87 s	6,89 dd, ^{3}J 8, ^{4}J 1,5	6.84 d, ^{3}J 8	3,89 s	3,87 s
Meug3, (a)	6,87 d, ^{4}J 1,5	6,89 dd, ^{3}J 8, ^{4}J 1,5	6.84 d, ^{3}J 8	3,83 s	3,78 s
Meug4, (c)	7,02 d, ^{4}J 2	6,92 dd, ^{3}J 8, ^{4}J 2	6.90 d, ^{3}J 8	3.83 s	3,78 s
Meug5, (b)	6,97 s	6,92 dd, ^{3}J 8,5, ^{4}J 1,5	6.88 d, ^{3}J 8.5	3,78 s	3,76 s
Meug6, (d)	6,99 d, ^{4}J 2	6,95 dd, ^{3}J 8, ^{4}J 2	6.77 d, ^{3}J 8	3,78 s	3,75 s
Meug7, (c)	6,97 s, ^{4}J 2	6,94 dd, ^{3}J 8, ^{4}J 2	6.78 d, ^{3}J 8	3,79 s	3,75 s
Meug8, (d)	7,00 d, ^{4}J 1,5	6,96 dd, ^{3}J 8, ^{4}J 1,5	6.86 d, ^{3}J 8	3,80 s	3,76 s
Meug9, (c)	7,03 d, ^{4}J 2	6,92 dd, ^{3}J 8,5, ^{4}J 2	6.81 d, ^{3}J 8.5	3,79 s	3,78 s
Meug10, (c)	7,01 d, ^{4}J 2	6,95 dd, ^{3}J 8, ^{4}J 2	6.80 d, ^{3}J 8	3,79 s	3,75 s

Dung môi: (a) $CDCl_3$, (b) CD_3OD, (c) $CD_3CO\ CD_3$, (d) CD_3CN.

Bảng 6.16 cho thấy độ chuyển dịch hóa học của các proton H3, H5, H6, H7a, H7b của metyleugnol phối trí thay đổi không nhiều so với độ chuyển dịch hóa học của các proton này ở dạng tự do. Điều đó là dễ hiểu vì các proton này đều ở xa nhóm tạo liên kết với Pt. Tuy nhiên trật tự độ chuyển dịch hoá học của các proton ở nhân thơm của metyleugenol phối trí thì thay đổi hẳn so với phối tử tự do. Ở metyleugenol tự do thì δH6 > δH3 và δH5 còn ở dạng phối trí thì δH6 < δH3 và δH5. Nguyên nhân là do khi phối trí với Pt(II) ảnh hưởng electron của nhánh allyl (CH_2=CH–CH_2–) tới vòng benzen đã thay đổi so với ở phối tử tự do.

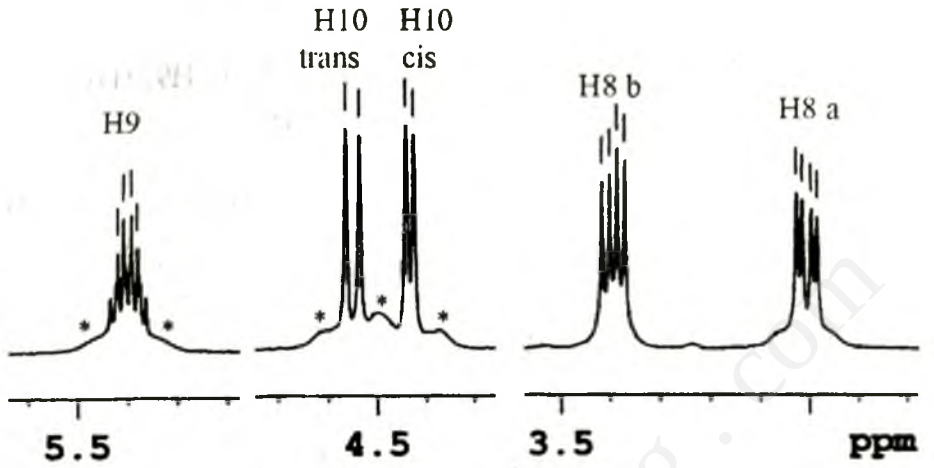
b. Proton H8, H9, H10

Proton H8, H9, H10 là những proton ở gần trung tâm tạo phức. Tín hiệu cộng hưởng của chúng ở phức chất *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*m*-Toluidin)] được trình bày ở hình 6.37.

Hai proton H8 của metyleugenol tự do là tương đương, chúng thể hiện chỉ bởi một vân đôi ở 3,22ppm, ^{3}J 6,5, cường độ ứng với 2H. Trên phổ ^{1}H NMR của các phức chất Meug1 - Meug10 hai proton này thể hiện bởi 2 vân riêng biệt với giá trị độ cdhh chênh nhau khá lớn, trong đó một proton có độ cdhh lớn hơn và proton còn lại có độ cdhh nhỏ hơn so với H8 ở metyleugenol không phối trí. Vì thế chúng tôi ký hiệu hai proton này là H8a và H8b. Sở dĩ hai proton H8 của Meug trong các phức chất nghiên cứu trở thành không tương đương nhau là vì sự tạo liên kết 3 tâm giữa Pt

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

với C9 và C10 (mục 1.3.4) làm cho C9 trở thành bất đối và 2 proton H8 trở thành không tương đương theo kiểu *dia* (mục 6.2.3). H8a và H8b (xem công thức ở hình 6.34) tương tác với nhau với ^2J = 15, H8a tương tác với H9 với ^3J = 6 - 7 Hz, H8b tương tác với H9 với ^3J = 7 - 8 Hz, vì thế mỗi proton đều cho 1 vân đôi-đôi (kí hiệu *dd*).



Hình 6.37. Tín hiệu cộng hưởng của H8, H9, H10 dãn từ hình 6.35.

H9 của metyleugenol không phối trí (xem công thức ở hình 6.34) do tương tác spin-spin với 2 H8, với H10 *trans* và H10 *cis* nên tín hiệu của nó theo lí thuyết là một vân bội gồm 12 hợp phần (12 đỉnh phổ). H9 của metyleugenol phối trí (xem công thức ở hình 6.34) do tương tác spin-spin với H8a, H8b, với H10 *trans* và H10 *cis* nên tín hiệu của nó theo lí thuyết là một vân bội gồm 16 hợp phần. Tuy nhiên do sự xen phủ giữa chúng và do hiệu ứng "mái nhà" làm cho các vân phổ của ngoài biên có cường độ nhỏ không quan sát thấy, nên vân phổ của H9 còn lại ít hợp phần hơn. Chẳng hạn vân phổ của H9 ở phức Meug6 được trình bày ở hình 6.37.

Việc phân biệt H10 *cis* và H10 *trans* dựa vào giá trị hằng số tách J. Chẳng hạn trên phổ ở hình 6.37, vân đôi ở 4,43 ppm có J=7,5 Hz là ứng với cấu hình *cis*, còn vân đôi ở 4,54 ppm có J =14 Hz là ứng với cấu hình *trans*.

Do tương tác của ^{195}Pt (mục 6.3.1), ở các vân cộng hưởng của H9, H10 đều có các tín hiệu vệ tinh (dấu * ở hình 6.37). Khoảng cách giữa các tín hiệu vệ tinh chính là giá trị $^2J_{PtH}$ đã ghi trong bảng 6.17. Kết quả qui kết các tín hiệu của những proton H8 - H10 được liệt kê ở bảng 6.17.

c. Tín hiệu proton của amin ở các phức chất nghiên cứu

Amin là phối tử thường gặp trong cầu phối trí của các kim loại chuyển tiếp. Các tín hiệu cộng hưởng proton của chúng rất có ích trong việc nghiên cứu cấu trúc phức chất.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Khi phân tích các tín hiệu của các amin phối trí, một mặt cần chú ý rằng vì các amin cho cặp electron để tạo liên kết N→M nên nhóm amino phối trí trở thành nhóm hút electron làm cho độ cdhh (thường tăng), trật tự và hình dạng vân phổ của các proton đều khác so với amin không phối trí. Mặt khác cần lưu ý là tín hiệu của các proton của amin có thể xen lấp với tín hiệu của các phối tử khác có mặt trong cầu phối trí chẳng hạn như ở hình 6.38.

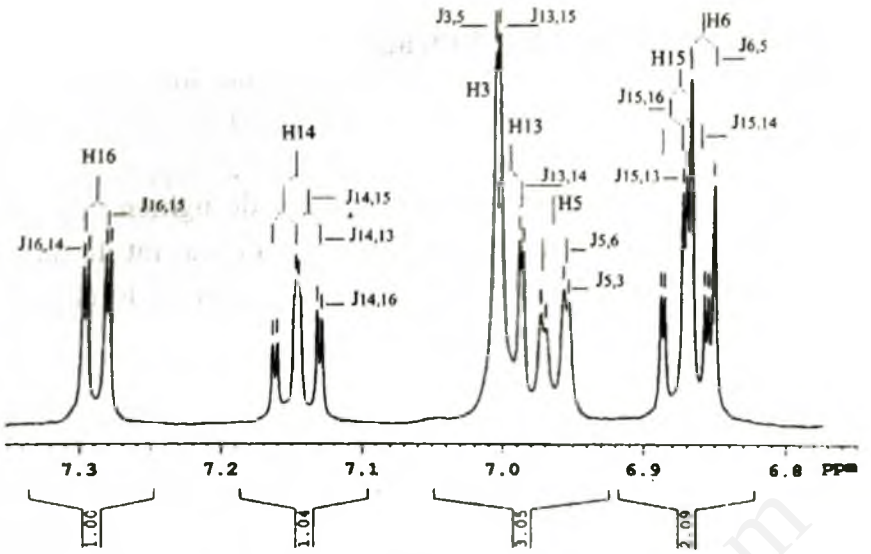
Bảng 6.17. Tín hiệu cộng hưởng của H8a, H8b, H9, H10 *cis* và H10 *trans*, δ (ppm), J (Hz)

Hợp chất, (Dung môi)	H8a	H8b	H9	H10 *cis*	H10 *trans*
Meug, (a)	3,22 d, ^{3}J 6,5	3,22 d, ^{3}J 6,5	5,86 m	4,96 m Jcis 7,0	4,98 m Jtrans 12,5
Meug1, (b)	2.90 dd ^{2}J 15, ^{3}J 6.5	3.49 dd ^{2}J 15, ^{3}J 7.3	5.21 m	4.30 d ^{3}J 7.5, J_{PtH} 70	4.46 d ^{3}J 7.5, J_{PtH} 70
Meug2, (a)	3.21 dd ^{2}J 15, ^{3}J 8	3.55 dd ^{2}J 15, ^{3}J 6.3	5.60 m	4.62 dd, ^{2}J 1, ^{3}J 8, J_{PtH} 65	4.69 dd, ^{2}J 1, ^{3}J 14, J_{PtH} 65
Meug3, (a)	3.21 dd ^{2}J 15, ^{3}J 7.5	3.52 dd ^{2}J 15, ^{3}J 6,5	5.59 m	4.56 dd, ^{2}J 1, ^{3}J 7.5, J_{PtH} 70	4.69 dd, ^{2}J 1, ^{3}J 14, J_{PtH} 70
Meug4, (c)	3.19 dd ^{2}J 15, ^{3}J 7.5	3.43 dd ^{2}J 15, ^{3}J 7	5.45 m	4.40 dd, ^{2}J 1.5 ^{3}J 8, J_{PtH} 68	4.53 dd, ^{2}J 1.5 ^{3}J 14, J_{PtH} 64
Meug5, (b)	3.09 dd ^{2}J 15, ^{3}J 6	3.42 dd ^{2}J 15, ^{3}J 7.5	5.53 m	4.44 d ^{3}J 8, J_{PtH} 68	4.54 d ^{3}J 14, J_{PtH} 68
Meug6, (d)	3.01 dd ^{2}J 15, ^{3}J 6.5	3.39 dd ^{2}J 15, ^{3}J 8	5.40 m	4.43 d ^{3}J 7.5, J_{PtH} 68	4.55 d ^{3}J 14, J_{PtH} 68
Meug7, (c)	3.01 dd ^{2}J 15, ^{3}J 6	3.38 dd ^{2}J 15, ^{3}J 8	5.39 m	4.42 d ^{3}J 7.5, J_{PtH} 65	4.53 d ^{3}J 14, J_{PtH} 65
Meug8, (d)	3.03 dd ^{2}J 15, ^{3}J 6	3.40 dd ^{2}J 15, ^{3}J 7.5	5.44 m	4.44 d ^{3}J 7, J_{PtH} 65	4.57 d ^{3}J 15, J_{PtH} 65
Meug9, (c)	3.08 dd ^{2}J 15, ^{3}J 6.5	3.45 dd ^{2}J 15, ^{3}J 7.5	5.42 m	4.41 dd , ^{2}J 1.5, ^{3}J 7.5, J_{PtH} 65	4.54 dd, ^{2}J 1.5, ^{3}J 14, J_{PtH} 65
Meug10, (c)	3.06 dd ^{2}J 15, ^{3}J 6.5	3.41 dd ^{2}J 15, ^{3}J 7.5	5.38 m	4.37 dd , ^{2}J 1.5, ^{3}J 7.5, J_{PtH} 65	4.49 dd, ^{2}J 1.5, ^{3}J 14, J_{PtH} 65

Dung môi: (a) $CDCl_3$, (b) CD_3OD, (c) $CD_3CO\,CD_3$, (d) CD_3CN.

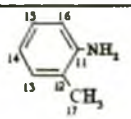
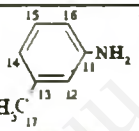
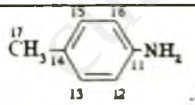
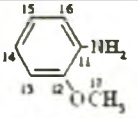
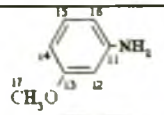
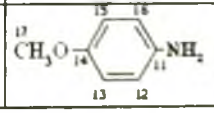
Việc quy kết tín hiệu proton của các amin phối trí dựa vào sự tách vân phổ dc ttss và giá trị hằng số tách J. Thí dụ việc phân tích tín hiệu các proton H12, H14, H15 và H16 của *m*-toluiđin phối trí được chỉ ra ở hình 6.36, các proton H13, H14, H15 và H16 của *o*-aniziđin phối trí được chỉ ra ở hình 6.38. Kết quả phân tích được liệt kê ở bảng 6.18.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 6.38. Phân tích các vân cộng hưởng của các proton thơm ở phức chất *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*o*-aniziđin)].

Bảng 6.18. Tín hiệu cộng hưởng proton các amin phối trí, δ(ppm), J(Hz)

Phức chất	Amin	H-12	H-13	H-14	H-15	H-16	H khác
Meug2 (b)	NH_3	-	-	-	-	-	3,55 s: NH_3
Meug3 (b)	$^{12}CH_3NH_2$	2.66 t, ^3J 6.5	-	-	-	-	3.85 s: NH_2
Meug4 (c)	$^{13}CH_3{}^{12}CH_2NH_2$	3.17 m, 2.88 m	1.400 t, 1.395 t	-	-	-	5.28 s: NH
Meug5 (c)		-	7.13 dd ^3J 6.5, ^4J 2	7.08 td ^3J 7, ^4J 2	7.07 td ^3J 7, ^4J 2	7.24 dd ^3J 7, ^4J 2	2.28 s: H-17
Meug6 (d)		7.08 s	-	7.03 d ^3J 7.5	7.19 t ^3J 7.5	7.06 d ^3J 8	6.40 s: NH_2 2.31 s: H-17
Meug7 (c)		7.15 d ^3J 8.5	7.11 d ^3J 8.5	-	7.11 d ^3J 8.5	7.15 d ^3J 8.5	6.39 s: NH_2 2.30 s: H-17
Meug8 (c)		-	6.99 dd ^3J 8, ^4J 1.5	7.15 td ^3J 8, ^4J 1.5	6.87 td ^3J 8, ^4J 1.5	7.29 dd ^3J 8, ^4J 1.5	6.16 s: NH_2 3.83 s: H-17
Meug9 (c)		7.07 t ^4J 2	-	6.88 dd ^3J 8.5, ^4J 2	7.26 t ^3J 8.5	7.02 d ^3J 8.5	7.35 s: NH_2 3.80 s: H-17
Meug10 (c)		7.34 d ^3J 9	6.87 d ^3J 8	-	6.87 d ^3J 8	7.34 d ^3J 9	7.25 s: NH_2 3.81 s: H-17

* Dung môi, a: CD_3OD, b: $CDCl_3$, c: CD_3COCD_3, d: CD_3CN

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

6.5.4. Phổ ^{1}H NMR của phức hiđrua và phức với phối tử π-giải toả [10, 93, 114]

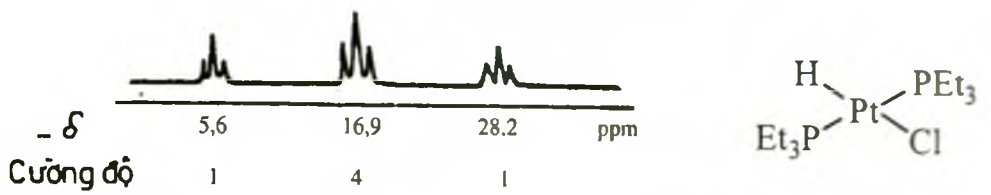
a. Proton hiđrua

Phổ proton là phương pháp rất hiệu nghiệm để nghiên cứu phức hiđrua kim loại, bởi vì nguyên tử hiđro liên kết trực tiếp với kim loại rất dễ phát hiện do nó có độ chuyển dịch hoá học âm (mục 6.2.2). Bảng 6.19 dẫn ra độ chuyển dịch hóa học của proton hiđrua ở một số phức hiđrua kim loại.

Bảng 6.19. Độ chuyển dịch hóa học của proton hiđrua ở một số phức chất

Phức chất	δ (^{1}H NMR)	Phức chất	δ (^{1}H NMR)
$[(CO)_5MnH]$	- 7,5	$[Cp_2MoH_2]$	- 8,8
$[(CO)_5ReH]$	- 5,7	$[Cp_2MoH_3]^+$	- 6,1
$[(CO)_4FeH_2]$	- 11,1	$[Cp_2FeH]^+$	- 2,1
$[(CO)_4RuH_2]$	- 7,6	$[Cp_2RuH]^+$	- 7,2
$[(CO)_4OsH_2]$	- 8,7	$[Cp(CO)_3WH]$	- 7,3
$[(CO)_4CoH]$	- 10,7	$[Cp(CO)_3MoH]$	- 5,5
trans-$[(Et_3P)_2ClPtH]$	- 16,9	$[Cp(CO)_3CrH]$	- 5,5
$[(CO)_{10}Cr_2(\mu\text{-}H)]^-$	- 19,5	$[(CO)_{11}Fe_3(\mu\text{-}H)]^-$	- 15,0

Độ chuyển dịch hoá học của các proton hiđrua đều mang dấu âm là điều hiển nhiên vì ở các hiđrua kim loại nguyên tử H mang điện tích âm, còn ở chất chuẩn (TMS) nó mang điện tích dương. Các số liệu ở bảng 6.19 chỉ cho biết vị trí mà không cho biết độ bội của vân phổ. Với các phức chất mà nguyên tử trung tâm hoặc nguyên tử cho của phối tử khác có tương tác spin-spin với proton hiđrua thì tín hiệu của proton hiđrua đó sẽ là những vân bội. Hình 6.39 trình bày tín hiệu proton hiđrua của phức *trans*-$[HPtCl(PEt_3)_2]$.



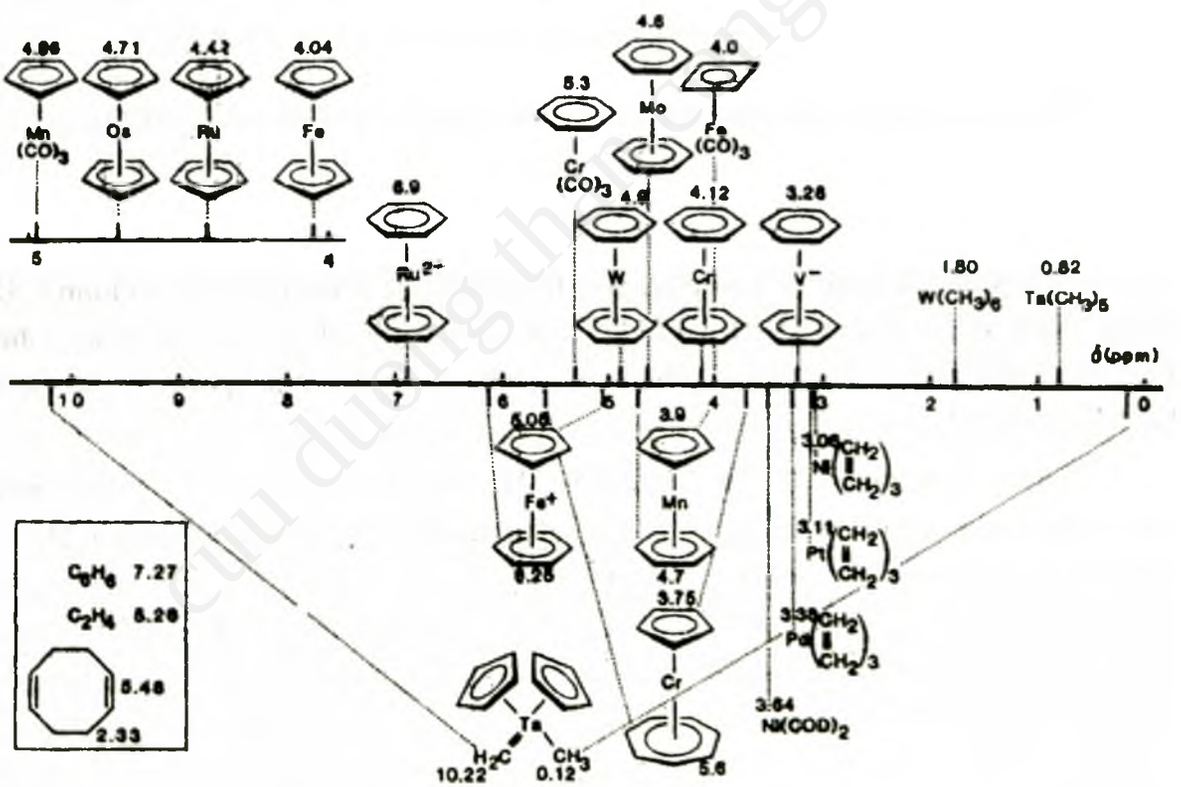
Hình 6.39. Tín hiệu cộng hưởng của proton hiđrua ở phức *trans*-$[HPtCl(PEt_3)_2]$.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Tín hiệu trung tâm ở -16,9 ppm là của proton hiđrua đính với các đồng vị có spin bằng không của platin (66,4%). Tín hiệu cộng hưởng của proton hiđrua đính với đồng vị có spin bằng 1/2 (^{195}Pt, chiếm 33,6%, bảng 6.1) thì bị tách thành 2 tín hiệu vệ tinh ở -5,6 và -28,2 ppm. Cả tín hiệu trung tâm và 2 tín hiệu vệ tinh đều có dạng *vân ba* với hằng số tách J như nhau. Nguyên nhân là do 2 nguyên tử P tương đương với spin bằng 1/2 đã tách mỗi tín hiệu đó thành 3 hợp phần. Các nguyên tử H của các nhóm etyl do ở xa proton hiđrua nên không gây tách tín hiệu của nó. Nếu phức có cấu hình *cis* thì tín hiệu trung tâm và 2 tín hiệu vệ tinh đều có dạng *vân bốn* với 2 hằng số tách J khác nhau.

b. Proton của phối tử π-giải toả ở phức kim loại chuyển tiếp

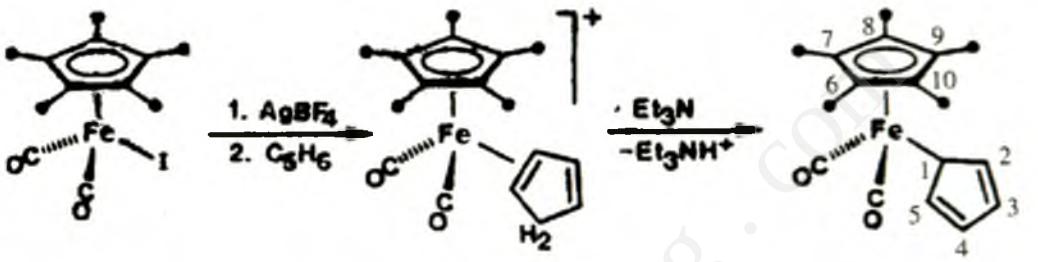
Độ chuyển dịch hoá học của proton ở phối tử π-giải toả và một vài phối tử olephin trong một số phức chất được trình bày trên hình 6.40.



Hình 6.40. Độ chuyển dịch hóa học của proton của một vài phối tử π-giải toả và phối tử olephin.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Khi phối tử π-giải toả phối trí đối xứng, chẳng hạn như ở phức chất bánh kẹp, các proton của chúng đều tương đương nên chỉ cho 1 tín hiệu cộng hưởng. Khi các phối tử đó phối trí không đối xứng thì sẽ xuất hiện nhiều vân cộng hưởng. Rất thú vị là người ta đã tổng hợp được phức chất mà phối tử xiclopentađienyl (Cp) thứ nhất phối trí theo kiểu η^5, phối tử xiclopentađienyl thứ hai phối trí theo kiểu η^1 (hình 6.41).

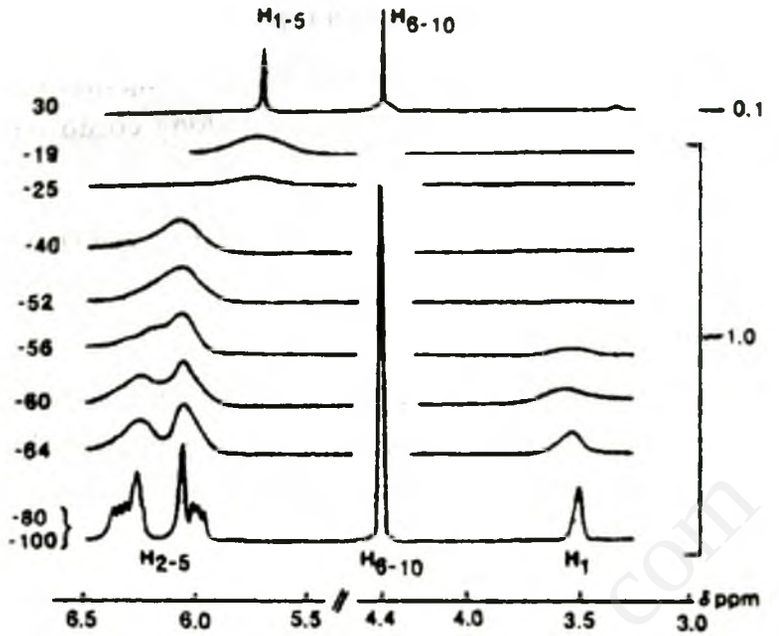


Hình 6.41. Sơ đồ phản ứng điều chế phức chất $[Fe(\eta^5\text{-Cp})\ (\eta^1\text{-Cp})(CO)_2]$.

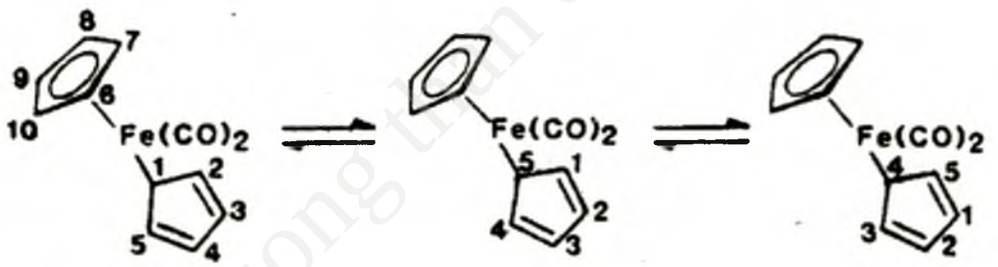
Sự biến đổi phổ proton của phức này theo nhiệt độ được trình bày ở hình 6.42. Ở mọi nhiệt độ, 5 proton H_6-H_{10} chỉ cho một vân đơn ở 4,4 ppm giống như ở phức $Fe(Cp)_2$ (hình 6.42). Như vậy H_6-H_{10} thuộc phối tử Cp thứ nhất phối trí theo kiểu bánh kẹp loại η^5.

Ở nhiệt độ thường (30 °C), 5 proton H_1-H_5 cho một vân đơn ở 5,7 ppm, nhưng khi hạ thấp nhiệt độ thì vân đơn đó biến đổi dần, từ -80 đến -100 °C thì proton H_1 cho một vân tù ở phía trường mạnh, còn 4 proton H_2-H_5 cho 2 vân bội ở phía trường yếu. Thực nghiệm trên chỉ có thể giải thích được nếu công nhận rằng ở nhiệt độ thường sự phối trí của Fe với nhóm Cp thứ hai không cố định ở 1 nguyên tử C nào, mà thay đổi lần lượt từ C này đến C khác như biểu diễn bởi các cân bằng ở hình 6.43. Sự thay đổi đó diễn ra khá nhanh theo thang thời gian cộng hưởng, vì thế 5 proton H_1-H_5 trở thành tương đương.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 6.42. Phổ proton của phức chất [Fe(η^5-Cp) (η^5-Cp)$(CO)_2$].



Hình 6.43. Sự thay đổi phối trí ở η^1-Cp của phức chất [Fe(η^5-Cp) (η^1-Cp)$(CO)_2$].

6.6. PHÂN TÍCH PHỔ ^{13}C NMR CỦA CÁC PHỨC CHẤT

Trong thành phần của rất nhiều loại phức chất có mặt cacbon. Ngày nay nhờ những tiến bộ vượt bậc của công nghệ và tin học, việc ghi phổ ^{13}C đã trở nên dễ dàng và nhanh chóng. Hơn nữa rất nhiều phổ cộng hưởng từ hạt nhân 2 chiều (2D NMR) có liên quan đến cộng hưởng từ của ^{13}C. Vì vậy phổ ^{13}C NMR và phổ 2D NMR trở nên vô cùng quan trọng trong việc nghiên cứu phức chất. Trong cầu phối trí, dù C liên kết trực tiếp hoặc gián tiếp với nguyên tử trung tâm, các tín hiệu cộng hưởng của chúng cũng cho nhiều thông tin có ích cho việc xác định cấu trúc. Dưới đây sẽ phân tích phổ ^{13}C NMR của một số loại phức chất nhằm minh hoạ cho việc khai thác thông tin về cấu trúc của chúng.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

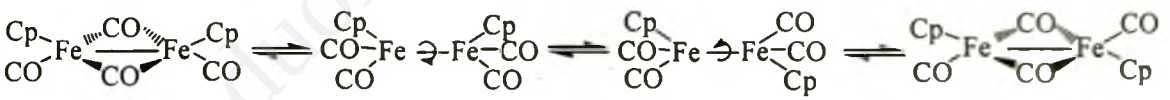
6.6.1. Tín hiệu ^{13}C NMR của cacbon ở phối tử cacbonyl [94]

Độ cdhh của cacbon cacbonyl phối trí biến đổi trong một khoảng khá rộng 150 - 280 ppm. Cacbon cacbonyl phối trí đầu mút thường có độ cdhh lớn hơn so với cacbon monoxit:

Hợp chất: CO	$Cr(CO)_6$	$Mo(CO)_6$	$W(CO)_6$	$Fe(CO)_3(C_4H_4)$	$Fe(CO)_3(C_8H_8)$	$Cr(CO)_3(C_{10}H_8)$
δ(C),ppm : 182,2	212	202	192	208,6;	212;	231,9:

Trên phổ ^{13}C của mỗi phức ở trên, các phối tử cacbonyl đều cho 1 tín hiệu, điều đó cho thấy chúng phối trí tương đương nhau. 4 C ở phối tử C_4H_4 cũng tương đương, 8C ở phối tử C_8H_8 cũng tương đương. Các dữ kiện đó cho phép suy ra cấu trúc của chúng như dưới đây:

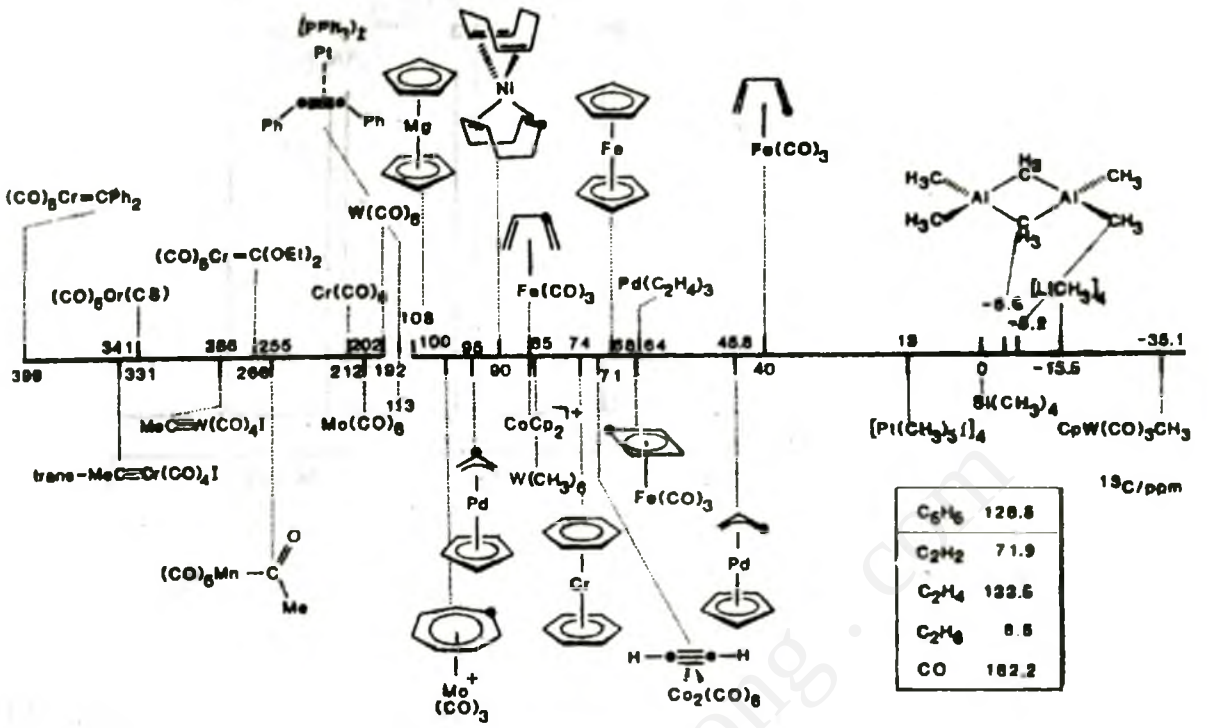
Cần chú ý rằng việc nhiều phối tử cacbonyl trong một phức chất cho 1 tín hiệu duy nhất không phải lúc nào cũng nói lên sự tương đương của chúng trong cầu phối trí. Một khó khăn trong nghiên cứu phổ của phức cacbonyl là ở chỗ các phối tử cacbonyl thường dễ dàng chuyển đổi cho nhau với tốc độ nhanh đến mức làm mất tính không tương đương của chúng trong cầu phối trí. Thí dụ, ở phức $[Fe_2(CO)_4(Cp)_2]$ đã không phân biệt được nhóm cacbonyl đầu mút và nhóm cacbonyl cầu nối, vì các cầu nối luôn luôn bị đứt ra và tạo lại như trong sơ đồ đồng phân hoá của nó dưới đây:



6.6.2. Tín hiệu ^{13}C NMR của cacbon ở phối tử với hệ electron π giải toả [10, 11]

Ở những hệ liên kết có chứa nhiều electron π liên hợp (như buta-1,3-đien, benzen,...) hoặc electron π và p liên hợp (như anion Cp, anion anlyl $C_3H_4^-$) các electron π và p không định vị tập trung ở liên kết đôi hay một nguyên tử C riêng biệt nào mà di chuyển trong toàn bộ hệ liên hợp. Người ta gọi đó là hệ electron π giải toả. Bản chất liên kết của các hệ electron π giải toả với kim loại đã được đề cập ở mục 1.3. Độ chuyển dịch hóa học của cacbon ở một số phối tử với hệ electron π giải toả được chỉ ra ở hình 6.44, ở đó khi có những nguyên tử C không tương đương thì độ cdhh được chỉ ra đối với nguyên tử C có đánh dấu.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

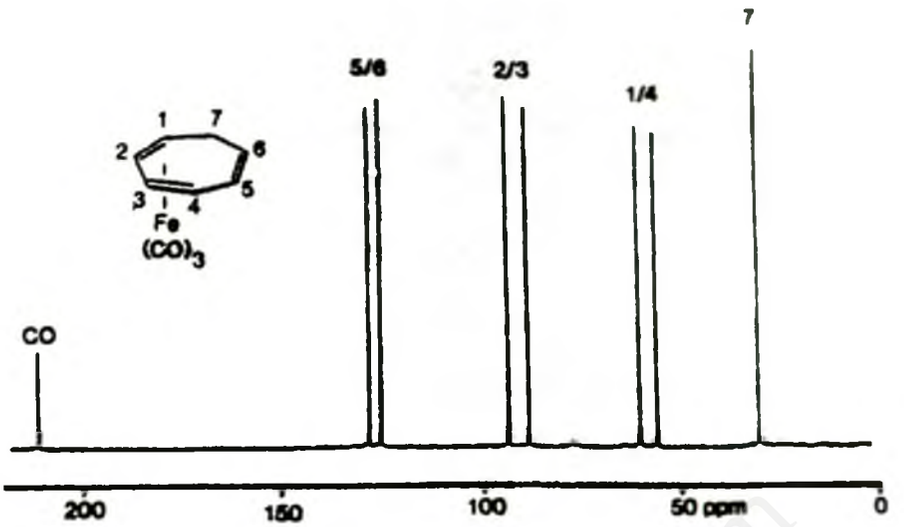


Hình 6.44. Độ chuyển dịch hóa học của cacbon ở một số phức chất cơ kim.

Hình 6.44 cho thấy $\delta(^{13}C)$ của phối tử π-giải toả phụ thuộc nhiều vào bản chất nguyên tử trung tâm và cả phối tử khác có mặt trong cầu phối trí. Giá trị $\delta(^{13}C)$ của benzen phối trí ở phức $Cr(C_6H_6)_2$ nhỏ hơn ở benzen không phối trí là do nó được lợi về mật độ electron trong sự xen phủ với obitan d giàu electron của Cr ở mức oxi hoá thấp. Giá trị $\delta(^{13}C)$ của Cp ở hợp chất cơ kim Li^+Cp^- là 102,8 ppm, ở phức chất $[Mg(Cp)_2]$ là 108 ppm, ở phức chất $[Fe(Cp)_2]$ giảm xuống còn 66 ppm. Điều đó cho thấy có sự chuyển mật độ eletron d từ Fe tới Cp. Nhận xét này giúp ích khi phân tích phổ ^{13}C NMR, chẳng hạn như phổ của $[Fe(CO)_3$(xiclohepta-1,3,5-trien)] ở hình 6.45.

Trên phổ ^{13}C NMR của $[Fe(CO)_3$(xiclohepta-1,3,5-trien)] ở hình 6.45 ta thấy 6 nguyên tử Csp^2 cho 6 tín hiệu riêng biệt: C5 và C6 có độ cdhh gần với C anken không phối trí, C1, C2, C3, C4 có độ cdhh nhỏ hơn so với C anken không phối trí. Điều đó chứng tỏ rằng xiclohepta-1,3,5-trien phối trí theo kiểu η^4 như trình bày trong hình, vì nếu phối trí theo kiểu η^6 thì 6 C đó chỉ cho 3 vân cộng hưởng và độ cdhh của chúng đều phải nhỏ hơn so với C anken không phối trí (do sự chuyển mật độ eletron d từ Fe tới phối tử).

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 6.45. Phổ ^{13}C NMR của $[Fe(CO)_3$(xiclohepta-1,3,5-trien)].

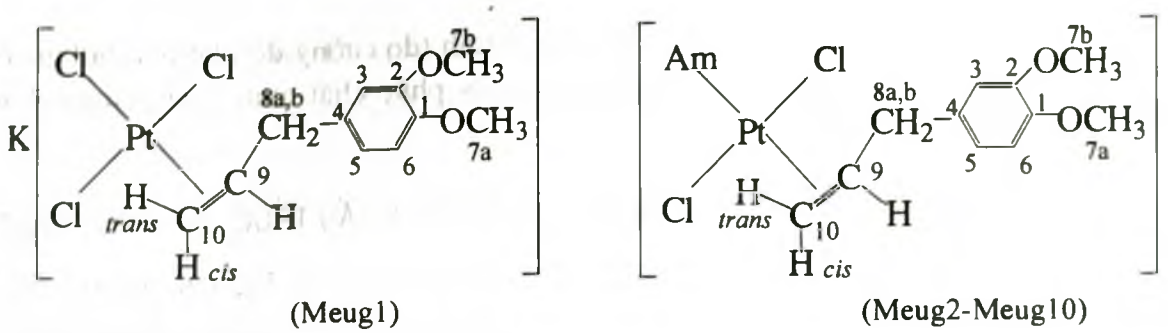
6.6.3. Tín hiệu ^{13}C NMR của cacbon ở phối tử ankyl và η^2-olephin [10, 113]

Nếu suy đoán theo độ âm điện thì độ chuyển dịch hóa học của nguyên tử C nhóm ankyl liên kết trực tiếp với nguyên tử kim loại sẽ mang dấu âm bởi vì độ cdhh của C liên kết với Si ở chất chuẩn TMS là bằng 0. Tuy nhiên các electron hoá trị ở nguyên tử trung tâm hoặc ở phối tử bên cạnh thường gây ra các từ trường bất đẳng hướng làm cho độ cdhh của C gần nó thay đổi không theo quy luật về độ âm điện. Các số liệu sau đây minh hoạ cho điều đó.

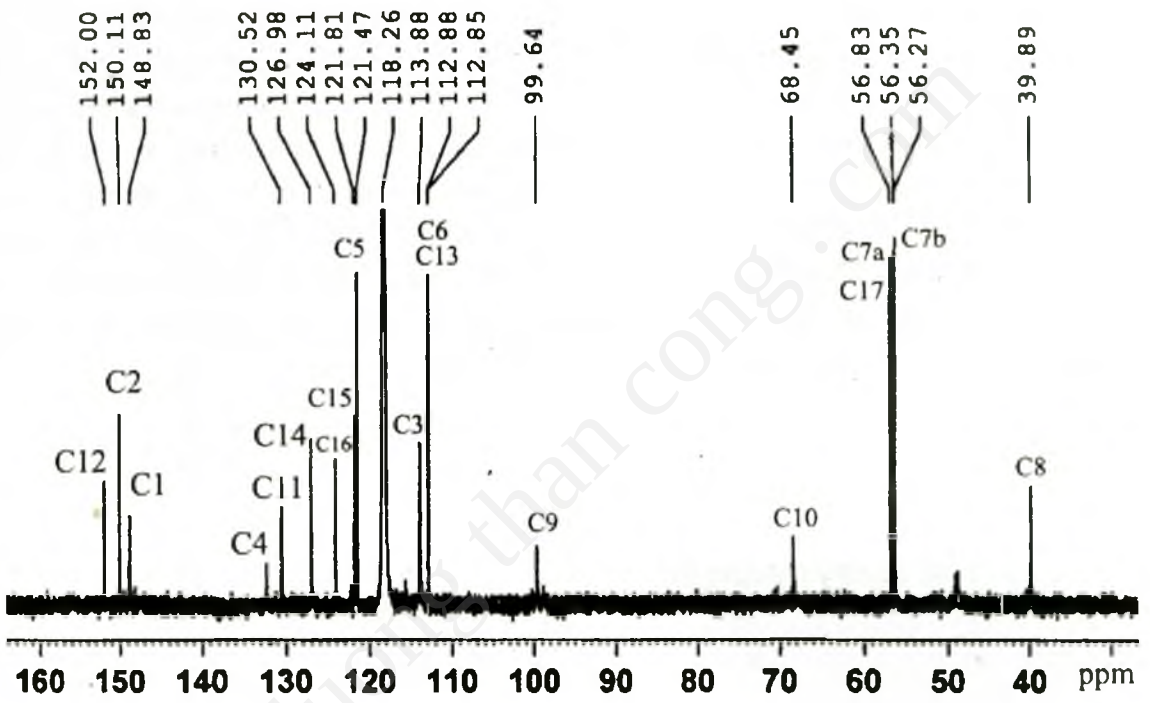
Hợp chất:	CH_4	CH_3CH_3	$CH_3CH_2CH_3$	CH_3Li	$(CH_3)_2Al(\mu\text{-}CH_3)_2Al(CH_3)_2$	$[Pt(CH_3)_3I]$
δ(C), ppm :	-2,3	6,5	16,0; 16,3	-15,5	-8,2 ; -5,6	13

Ở mục 1.3 đã thấy, sự phối trí của olephin với kim loại theo kiểu η^2 là giống như kiểu liên kết 3 tâm, vì thế mà C olephin phối trí mang một phần đặc tính của Csp^3. Hệ quả là độ cdhh của nó giảm mạnh. Hai nguyên tử C ở etilen trong muối Xayze chỉ cho 1 tín hiệu duy nhất ở (hình 6.10) chứng tỏ nó phối trí với Pt một cách cân đối như mô tả ở hình 1.36. Để minh hoạ cho việc phân tích phổ của olephin phối trí, dưới đây trình bày cách thức phân tích phổ ^{13}C NMR của dãy phức chất chứa metyleugenol (một arylolephin tách từ tinh dầu thực vật). Số chỉ vị trí cacbon được chỉ ra ở công thức cấu tạo dưới đây. Hình 6.46 dẫn ra phổ của phức chất *trans*-$[PtCl_2$(Meug)(*o*-aniziđin)] (kí hiệu Meug8) làm thí dụ.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



(Meug1) (Meug2-Meug10)



Hình 6.46. Phổ của phức chất *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*o*-aniziđin)].

Hai C liên kết trực tiếp với Pt là C9 và C10, độ cdhh của chúng giảm mạnh so với ở metyleugenol không phối trí, vì thế có thể dễ dàng nhận ra chúng. Chẳng hạn, trên hình 6.46, C9 cộng hưởng ở 99,64 ppm, C10 cộng hưởng ở 68,45 ppm. Ở phức Meug1, độ cdhh của C9 là 92,11ppm, của C10 là 65,20 ppm, còn ở các phức Meug2 - Meug10 thì độ cdhh của C9 là 98-101ppm, của C10 là 68-70 ppm (bảng 6.20). Sở dĩ có sự cách biệt rõ ràng giữa Meug1 với các phức chất khác là do Meug1 là phức anion, còn Meug2 - Meug10 là các phức trung hoà.

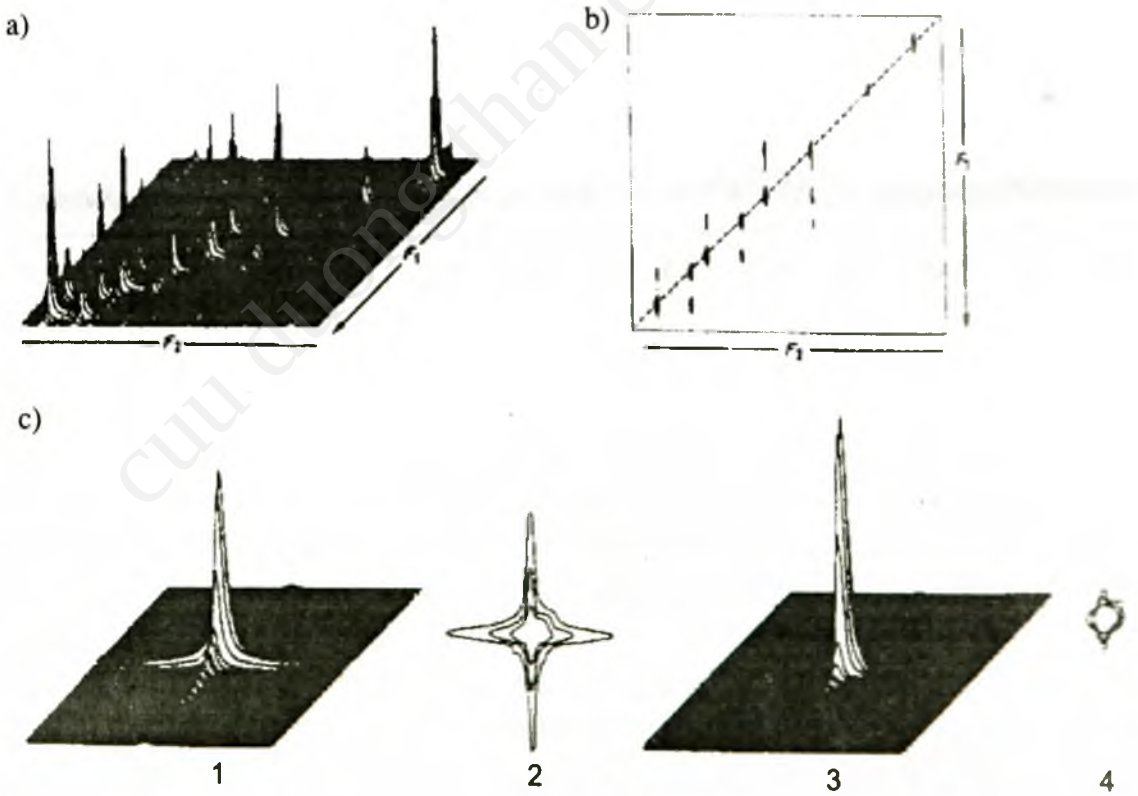
Như đã thấy ở mục 6.3.1, hình 6.10, nguyên tử C liên kết trực tiếp với Pt thể hiện bởi 1 tín hiệu trung tâm và 2 tín hiệu vệ tinh. Vì hàm lượng tự nhiên của ^{195}Pt (spin 1/2) là 34%, của ^{13}C là 1,1% và với thời gian đo phổ là tối thiểu nên trên phổ ở

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

hình 6.46 đã không nhận ra được các tín hiệu vệ tinh (do cường độ nhỏ nên bị lẫn với nhiễu). Việc phân tích tiếp phổ ^{13}C NMR của dãy phức chất chứa metyleugenol sẽ trình bày ở mục 6.7 và 6.8.

6.7. PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN HAI CHIỀU VÀ CẤU TRÚC CỦA PHỨC CHẤT

Phổ ^{1}H NMR và ^{13}C NMR mà chúng ta đã xem xét chỉ có 1 chiều tần số (còn 1 chiều là cường độ) nên được gọi là phổ 1 chiều. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân 2 chiều có 2 chiều tần số (chiều thứ ba là cường độ) nên được gọi là phổ cộng hưởng từ hạt nhân 2 chiều (two Dimention Nuclear Magnetic Rezonance, 2D NMR). Như vậy phổ 2 chiều thực chất là phổ 3 chiều (hình 6.47a). Để đơn giản cho việc biểu diễn và phân tích phổ người ta thường dùng phổ 2D NMR ở dạng đường viền đồng mức (gần như trong bản đồ địa hình) thu được khi cắt phổ 3 chiều bằng những mặt phẳng song song với mặt phẳng chứa 2 chiều tần số. Chẳng hạn, khi cắt phổ ở hình 6.47a thì thu được mặt cắt ở dạng các đường viền đồng mức như ở hình 6.47b, cắt tín hiệu 1 thu được đường viền 2, cắt tín hiệu 3 thu được đường viền 4 (hình 6.47 c). Chi tiết về phổ 2D NMR có thể tham khảo ở các tài liệu [93, 108], trong khuôn khổ của mục này chỉ đưa ra một số thí dụ vận dụng một số loại phổ 2D NMR trong nghiên cứu phức chất mà chúng tôi đã thực hiện và công bố trong thời gian vừa qua.



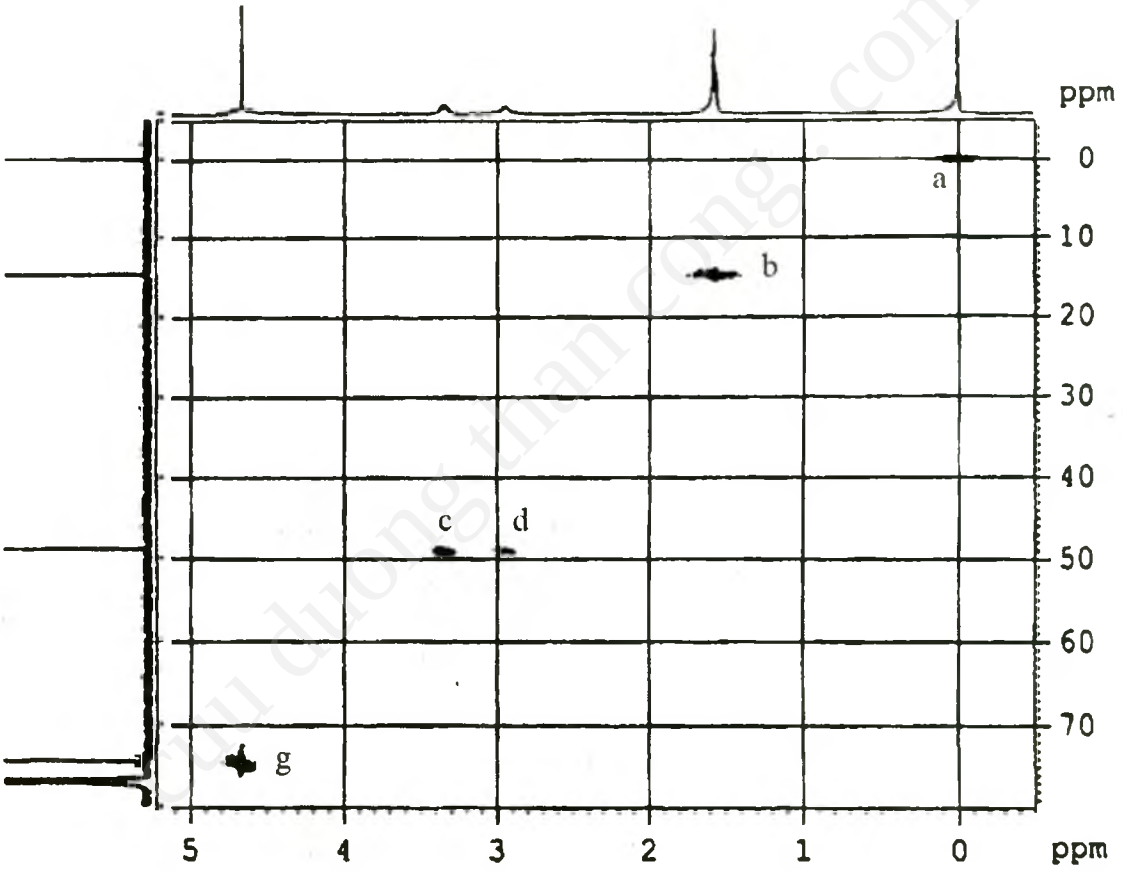
Hình 6.47. Cách biểu diễn tín hiệu cộng hưởng ở phổ 2D NMR.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

6.7.1. Phổ HMQC

Phổ HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherance) thuộc loại phổ tương quan proton-cacbon (HC COSY) mà ở đó người ta ghi lại tương tác giữa H và C liên kết trực tiếp với nhau (qua 1 liên kết) và loại bỏ tương tác giữa H và C qua nhiều liên kết.

Hình 6.48 dẫn ra phổ HMQC của phức *trans*-[$PtCl_2(C_2H_4)(Et_2NH)$] [111]. Trên 1 chiều tần số có ghi các tín hiệu ^1H NMR, trên chiều tần số thứ hai (vuông góc với chiều thứ nhất) ghi các tín hiệu ^{13}C NMR, ở giữa phổ có các tín hiệu nằm ở chỗ giao cắt giữa tín hiệu proton và tín hiệu cacbon, chúng được gọi là *pic giao* hoặc *vân giao* (cross peak). Từ pic giao hạ đường vuông góc lần lượt tới 2 trục tần số sẽ chỉ ra tín hiệu của H và C liên kết trực tiếp với nhau.

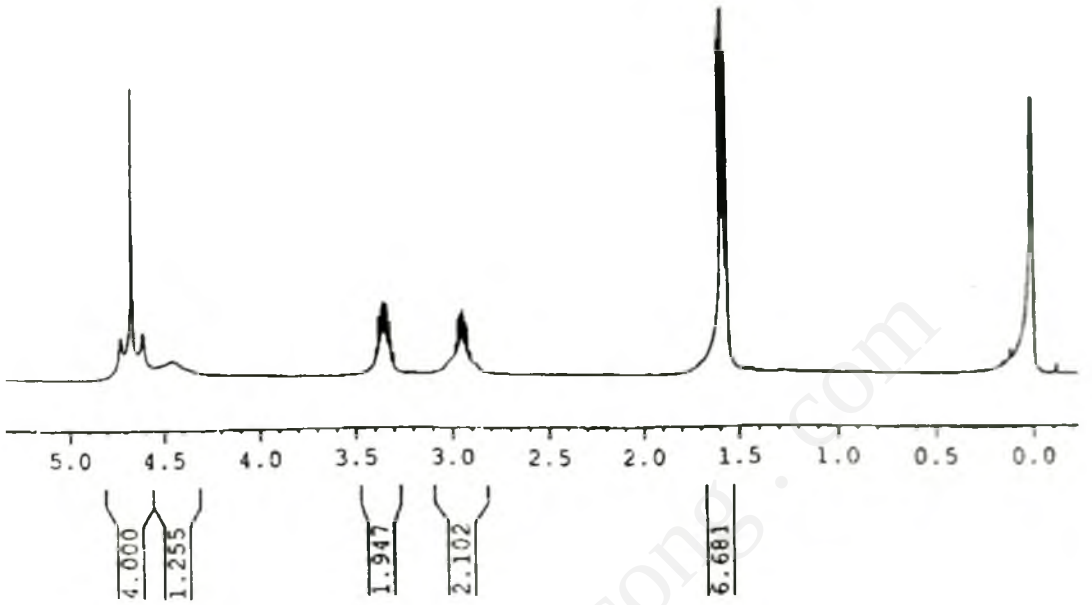


Hình 6.48. Phổ HMQC của phức *trans*-[$PtCl_2(C_2H_4)(Et_2NH)$].

Trên hình 6.48, pic giao *a* cho biết tín hiệu proton ở 0,0 ppm trên trục nằm ngang và tín hiệu cacbon ở 0,0 ppm trên trục thẳng đứng là thuộc nhóm metyl của chất chuẩn TMS. Tương tự, pic giao *b* cho biết tín hiệu proton ở 1,57 ppm trên trục nằm ngang và tín hiệu cacbon ở 14,7 ppm trên trục thẳng đứng là thuộc nhóm metyl

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

của đietylamin, pic giao *g* cho biết tín hiệu proton ở 4,67 ppm trên trục nằm ngang và tín hiệu cacbon ở 74,5 ppm trên trục thẳng đứng là thuộc etilen. Để phân tích tiếp, ta hãy xem xét kĩ phổ ^{1}H NMR của phức *trans*-[$PtCl_2(C_2H_4)(Et_2NH)$] trình bày ở hình 6.49.

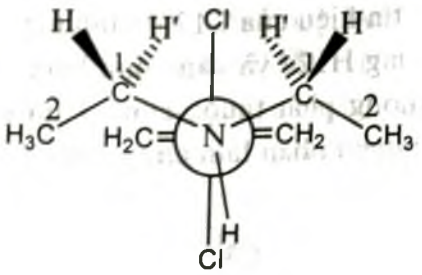


Hình 6.49. Phổ ^{1}H NMR của phức *trans*-[$PtCl_2(C_2H_4)(Et_2NH)$].

Trên phổ proton ở hình 6.49 ta thấy: 4H của etilen cho 2 tín hiệu vệ tinh cùng tín hiệu trung tâm ở 4,67 ppm với $^2J_{PtH}$ = 60 Hz. Proton nhóm NH thể hiện bởi vân tù ở 4,45ppm. Có điều bất thường là: trong khi 6H của 2 nhóm CH_3 cho 1 vân ba duy nhất ở 1,57 ppm thì 4H của 2 nhóm CH_2 ở đietylamin lại cho 2 vân bội với cường độ như nhau ở 3,35 và 2,94 ppm. Câu hỏi đặt ra là "2 nhóm CH_2 ở đietylamin phối trí là không tương đương hay 2 proton trong mỗi nhóm CH_2 là không tương đương?".

Để trả lời câu hỏi trên, chúng ta hãy trở lại phổ HMQC ở hình 6.48. Phổ ^{13}C ở trục thẳng đứng cho thấy 2 C của 2 nhóm CH_2 chỉ cho 1 tín hiệu duy nhất (ở 48,979 ppm), tức là 2C đó tương đương. Hai pic giao *c* và *d* cho thấy 2 proton không tương đương H1 và H'1 cùng đính vào 1 nguyên tử cacbon C1. Như vậy, 2 nhóm CH_2 là tương đương nhưng 2 proton trong mỗi nhóm đó là không tương đương. Nguyên nhân nào làm cho 2 proton trong mỗi nhóm CH_2 trở thành không tương đương? Chúng tôi cho rằng liên kết hiđro yếu giữa H của nhóm NH với Cl trong cấu phối trí đã làm cản trở sự quay tự do của phối tử Et_2NH quanh liên kết N-Pt làm cho phức chất có cấu trúc như ở hình 6.50, trong đó một nguyên tử H của nhóm CH_2 ở gần Cl, còn nguyên tử H kia thì ở xa Cl nên chúng trở thành không tương đương.

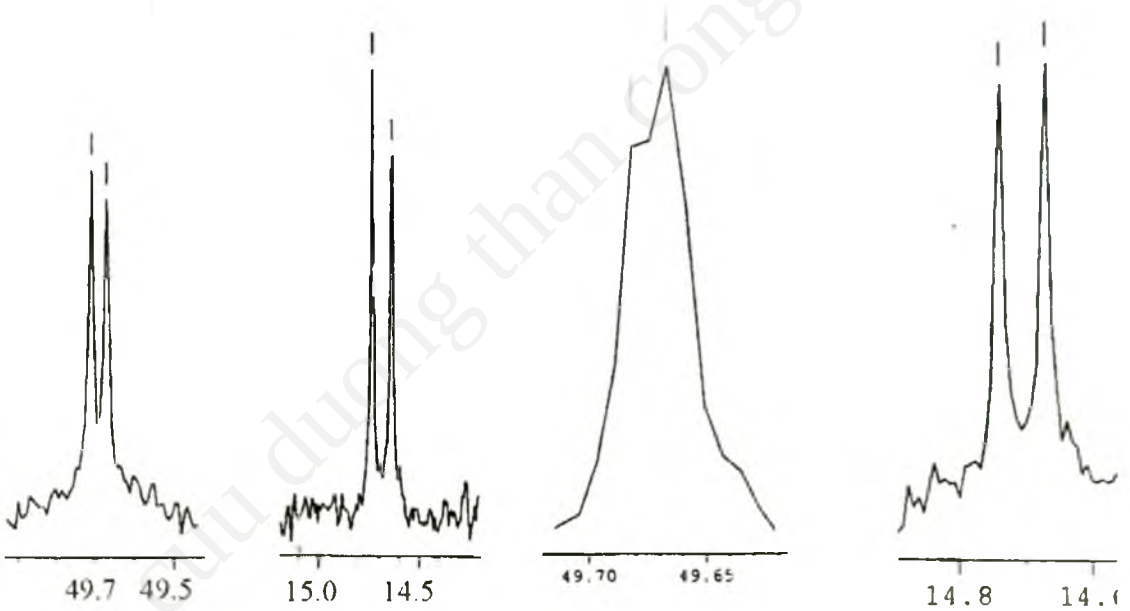
CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 6.50. Cấu trúc của phức chất *trans*-[$PtCl_2(C_2H_4)(Et_2NH)$].

Công thức chiếu Niumen: nhìn dọc theo liên kết N-Pt, 2 proton H1 hướng về phía sau ở gần Cl, 2 proton H1 hướng về trước ở xa Cl, 2 nhóm CH_3CH_2 của Et_2NH tương đương.

Đối với Et_2NH phối trí ở phức *trans*-[$PtCl_2$(Metyleugenol)(Et_2NH)] và ở phức *trans*-[$PtCl_2$(Safrole)(Et_2NH)] chúng tôi lại thấy 2 nhóm etyl trong mỗi phức đó là không tương đương. Thật vậy, trên phổ ^{13}C NMR của chúng, 2 nhóm CH_2 (kí hiệu là H12) thể hiện bởi 2 tín hiệu riêng biệt, 2 nhóm CH_3 (kí hiệu là H13)cũng thể hiện bởi 2 tín hiệu riêng biệt như ở hình 6.51. Trên phổ ^1H NMR của chúng (có thể xem ở các hình 6.52, 6.58 và 6.61) cũng thấy rõ sự không tương đương giữa 2 nhóm etyl trong mỗi phức chất.

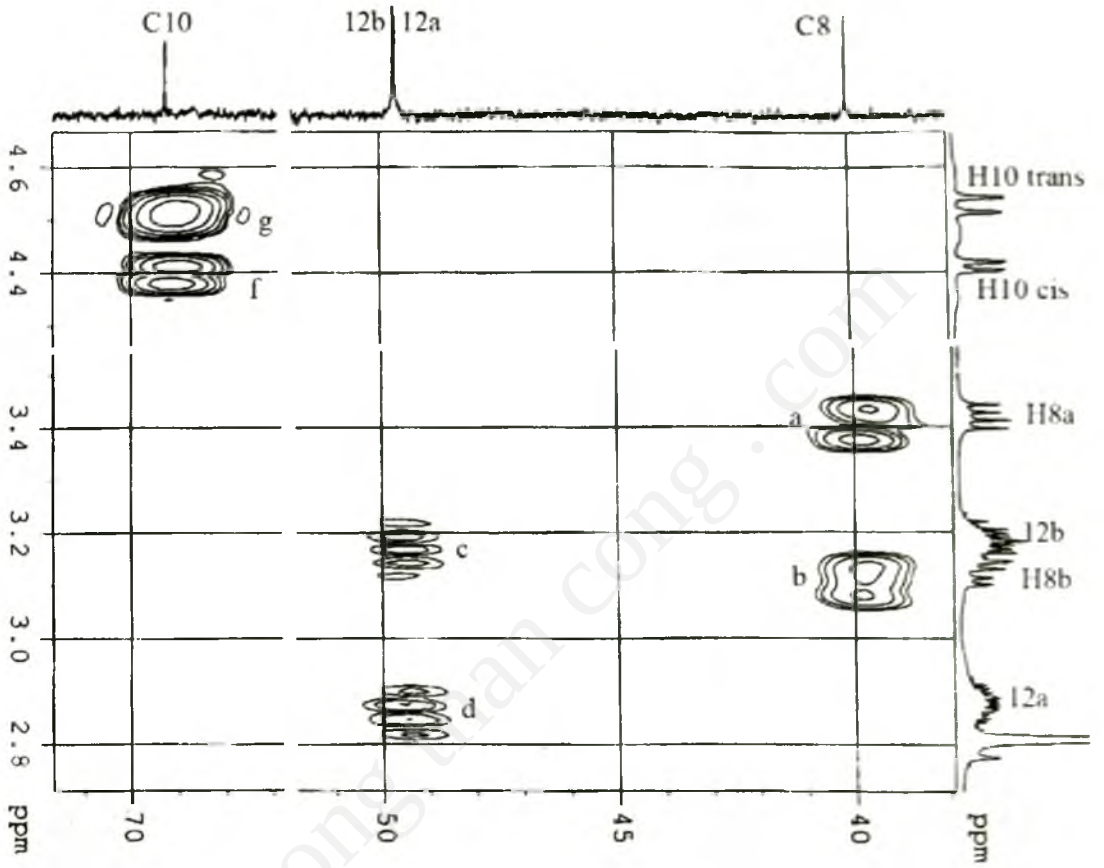


Hình 6.51. Tín hiệu C12 và C13 của Et_2NH phối trí ở *trans*-[$PtCl_2$(Safrole)(Et_2NH)] (bên trái), ở *trans*-[$PtCl_2$(Metyleugenol)(Et_2NH)] (bên phải).

Hình 6.52 trình bày một phần phổ HMQC của *trans*-[$PtCl_2$(Safrole)(Et_2NH)]. Hai pic giao *a* và *b* cho biết H8a và H8b cùng đính với C8. Hai pic giao *f* và *g* cho biết H10-*cis* và H10-*trans* cùng đính với C10. Hai pic giao *d* và *c* cho biết 2 H12a

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

đính với C12a còn 2H12b thì đính với C12b (xem tín hiệu của C12 ở hình 6.51). Như vậy phổ HMQC đã khẳng định rằng vân cộng hưởng H12a và vân cộng hưởng H12b là thuộc 2 nhóm CH_2 không tương đương chứ không phải thuộc cùng 1 nhóm CH_2 như ở hình 6.48. Đến mục 6.7.3 ta sẽ giải thích nguyên nhân làm cho 2 nhóm etyl trở thành không tương đương.



Hình 6.52. Một phần phổ HMQC của *trans*-[$PtCl_2$(Safrole)(Et_2NH)].

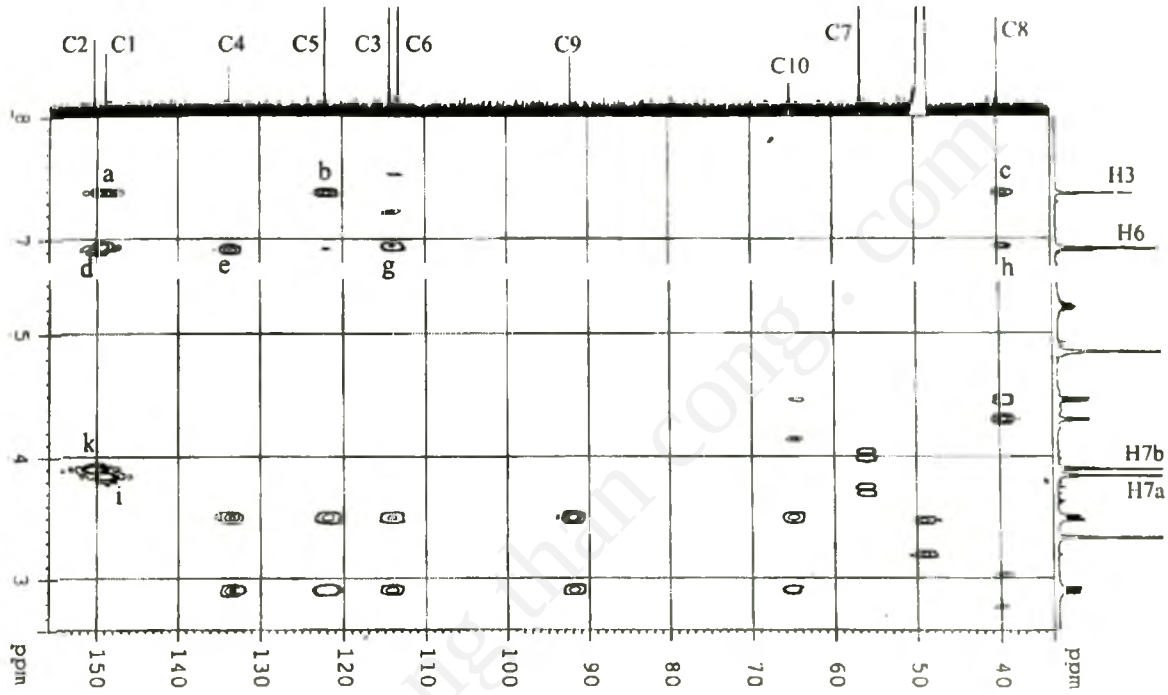
Qua các thí dụ trên ta thấy: Từ tín hiệu của proton đã biết, thông qua pic giao trên phổ HMQC sẽ quy kết được chính xác tín hiệu cộng hưởng của C; ngược lại, từ tín hiệu của C đã biết, thông qua pic giao trên phổ HMQC sẽ quy kết được chính xác tín hiệu cộng hưởng của proton. Sự quy kết chuẩn xác như vậy sẽ cho ta những thông tin về cấu trúc của phức chất.

6.7.2. Phổ HMBC

Sử dụng phổ HMQC ta chỉ có thể nhận ra tín hiệu của những nguyên tử C nào liên kết trực tiếp với H. Nói một cách khác, phổ HMQC không cho phép nhận biết tín hiệu của những C không liên kết với H.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Để quy kết tín hiệu cộng hưởng của C, đặc biệt là những C không đính với H, người ta sử dụng phổ HMBC (*Heteronuclear shift correlation via Multiple Bond Connectivities*). Khi ghi loại phổ này, người ta khử bỏ tương tác dị nhân trực tiếp, do đó chỉ còn tương tác qua 2 hoặc 3 liên kết là thấy được, tương tác qua 4 liên kết thường quá yếu nên ít khi xuất hiện. Hình 6.53 dẫn ra phổ HMBC của K[$PtCl_3$(Meug)] [116] làm ví dụ: ở trục nằm ngang là các tín hiệu cộng hưởng của C, ở trục thẳng đứng là các tín hiệu cộng hưởng của H, ở giữa phổ là các pic giao. Pic giao trên phổ HMBC là thể hiện của tương tác giữa H và C ở cách nhau 2, 3 hoặc 4 liên kết.

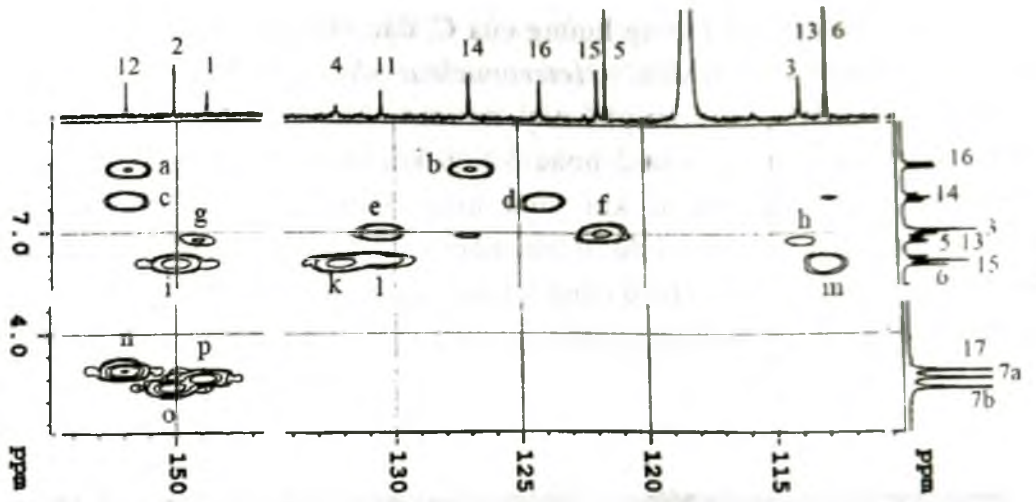


Hình 6.53. Phổ HMBC của K[$PtCl_3$(Meug)].

Công thức của K[$PtCl_3$(Meug)] có ở hình 6.34. Các tín hiệu proton của nó được qui kết ở mục 6.5.3, bảng 6.16 và 6.17. Trên hình 6.53, các pic giao *a*, *b*, *c* là biểu hiện tương tác qua 3 liên kết giữa H3 và C1, C5, C8; các pic giao *d*, *e* biểu hiện tương tác qua 3 liên kết giữa H2 và C2, C4; các pic giao *g* và *h* là biểu hiện tương tác qua 4 liên kết giữa H6 và C3, C8. Từ tín hiệu của C1 và C2, thông qua pic giao *i* và *k* ta xác định được tín hiệu của H7a và H7b mà nếu chỉ dựa vào phổ ^{1}H NMR thì không thể phân biệt được chúng.

Hình 6.54 trình bày một phần phổ HMBC của *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*o*-aniziđin)] phổ ^{13}C NMR của nó được giới thiệu ở hình 6.46, phổ ^{1}H NMR của nó đã được phân tích ở mục 6.5.3, ở đó dựa vào sự tách vân phổ do tương tác spin-spin đã quy kết

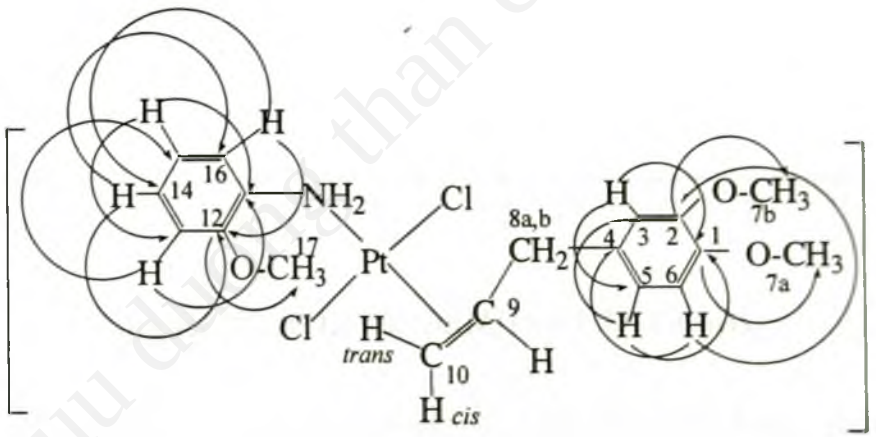
CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 6.54. Một phần phổ HMBC của *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*o*-$CH_3OC_6H_4NH_2$)].

được chuẩn xác các tín hiệu H3, H5, H6, H13, H15, H16, còn H7a, H7b, và H17 thì chưa quy kết được.

Các tương tác giữa H và C qua 3 liên kết có liên quan đến phổ ở hình 6.54 được minh hoạ ở hình 6.55.



Hình 6.55. Tương tác qua 3 liên kết sử dụng khi quy kết các tín hiệu trên hình 6.54.

Ta hãy sử dụng phổ HMBC ở hình 6.54 và tương tác ở hình 6.55 để quy kết tí hiệu của các nguyên tử C thơm thuộc 2 vòng benzen và tín hiệu của H7a, H7b, H17 Vì H16 tương tác qua 3 liên lết với C12 và C14 (hình 6.55) nên 2 pic giao *a* và *b* củ nó cho biết tín hiệu ở 152,0 và 127,0 ppm thuộc C12 và C14 tương ứng. Tương tự t thấy: 2 pic giao *c* và *d* của H14 chỉ ra tín hiệu của C12 (152,0 ppm) và C16 (124, ppm); 2 pic giao *e* và *f* của H13 chỉ ra tín hiệu của C11 (130,52 ppm) và C15 (121,8 ppm); 2 pic giao *g* và *h* của H5 chỉ ra tín hiệu của C1 (148,83 ppm) và C3 (113,8

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

ppm); 2 pic giao *g* và *h* của H5 chỉ ra tín hiệu của C1 (148,83 ppm) và C3 (113,88 ppm); 2 pic giao *i* và *k* của H6 chỉ ra tín hiệu của C2 (150,11 ppm) và C4 (132,3 ppm); 2 pic giao *l* và *m* của H15 chỉ ra tín hiệu của C11 (130,52 ppm) và C13 (112,88 ppm).

Như vậy tín hiệu của tất cả 12 C thơm đã được quy kết một cách chuẩn xác. Dựa vào pic giao *n* của C12, *p* của C1 và *o* của C2 ta biết được 3 vân đơn rất khó phân biệt ở gần 3,8 ppm trên phổ proton lần lượt là: H17 (3,83 ppm), H7a (3,80 ppm) và H7b (3,76 ppm) như đã ghi trên hình 6.54.

6.7.3. Phổ NOESY

Hiệu ứng hạt nhân Overhauser

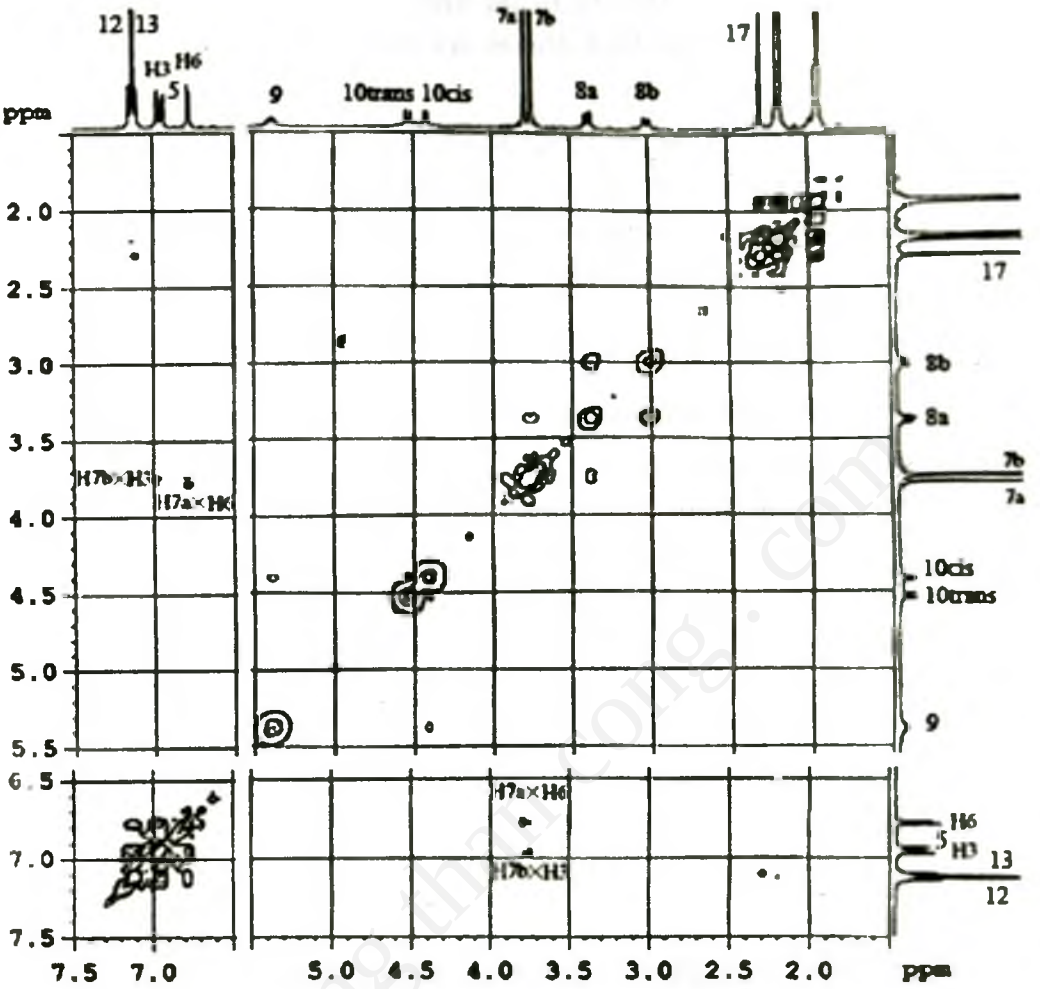
Ở mục 6.3.1 ta đã xem xét tương tác giữa các hạt nhân từ tính truyền qua các electron liên kết. Tương tác đó còn được gọi là *tương tác vô hướng*. Các hạt nhân từ tính cũng có thể *tương tác qua không gian*, nhưng tương tác này không dẫn đến việc tách các vân cộng hưởng thành các hợp phần như ở tương tác vô hướng. Tương tác qua không gian chỉ thấy được khi một hạt nhân bị chiếu ở tần số cộng hưởng của nó còn hạt nhân tương tác với nó thì được ghi nhận bởi tín hiệu mạnh lên hoặc yếu đi so với bình thường. Sự làm nổi bật tín hiệu của hạt nhân như vậy được gọi là hiệu ứng hạt nhân Overhauser (Nuclear Overhauser Enhancement hoặc Nuclear Overhauser Effect, viết tắt là NOE).

Ngay từ năm 1960 người ta đã chỉ ra rằng, trong thực nghiệm cộng hưởng kép, việc chiếu lên một proton S có thể dẫn tới làm tăng 50 % cường độ của một proton I khác. Điều kiện quan trọng nhất để thu được kết qủa đó là hạt nhân I được hồi phục mạnh bởi cơ chế lưỡng cực. Một điều quan trọng nữa là hai hạt nhân S và I phải ở gần nhau trong khoảng 2 - 4 Å bởi vì hiệu ứng NOE giảm theo nghịch đảo lũy thừa sáu của khoảng cách giữa hai hạt nhân. Do đó sự có mặt của hiệu ứng NOE sẽ cung cấp các thông tin về *sự gần nhau trong không gian* của hai hạt nhân trong phân tử (không kể đến số liên kết giữa chúng). Điều đó rất có lợi khi nghiên cứu hóa lập thể.

***Phổ NOESY** (Nuclear Overhauser Effect difference SpectroscopY)*

Dựa trên hiệu ứng hạt nhân Overhauser, ngày nay người ta thường dùng phổ NOESY *(Nuclear Overhauser Effect difference SpectroscopY)* thuộc loại phổ 2 chiều để phát hiện các proton ở gần nhau trong không gian. Hình 6.56 dẫn ra phổ NOESY của phức chất *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*p*-$CH_3C_6H_4NH_2$)] (công thức ở hình 6.57) [116] làm ví dụ. Ở phổ NOESY cả 2 trục ngang và dọc đều là phổ proton của chất nghiên cứu. Các pic giao ở giữa phổ cho biết các proton không tương đương ở gần nhau trong không gian.

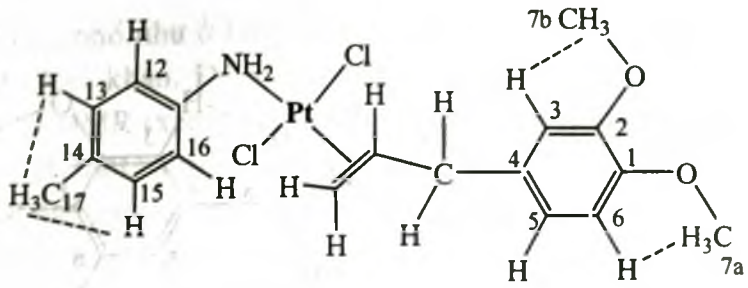
CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 6.56. Phổ NOESY của phức *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*p*-$CH_3C_6H_4NH_2$)].

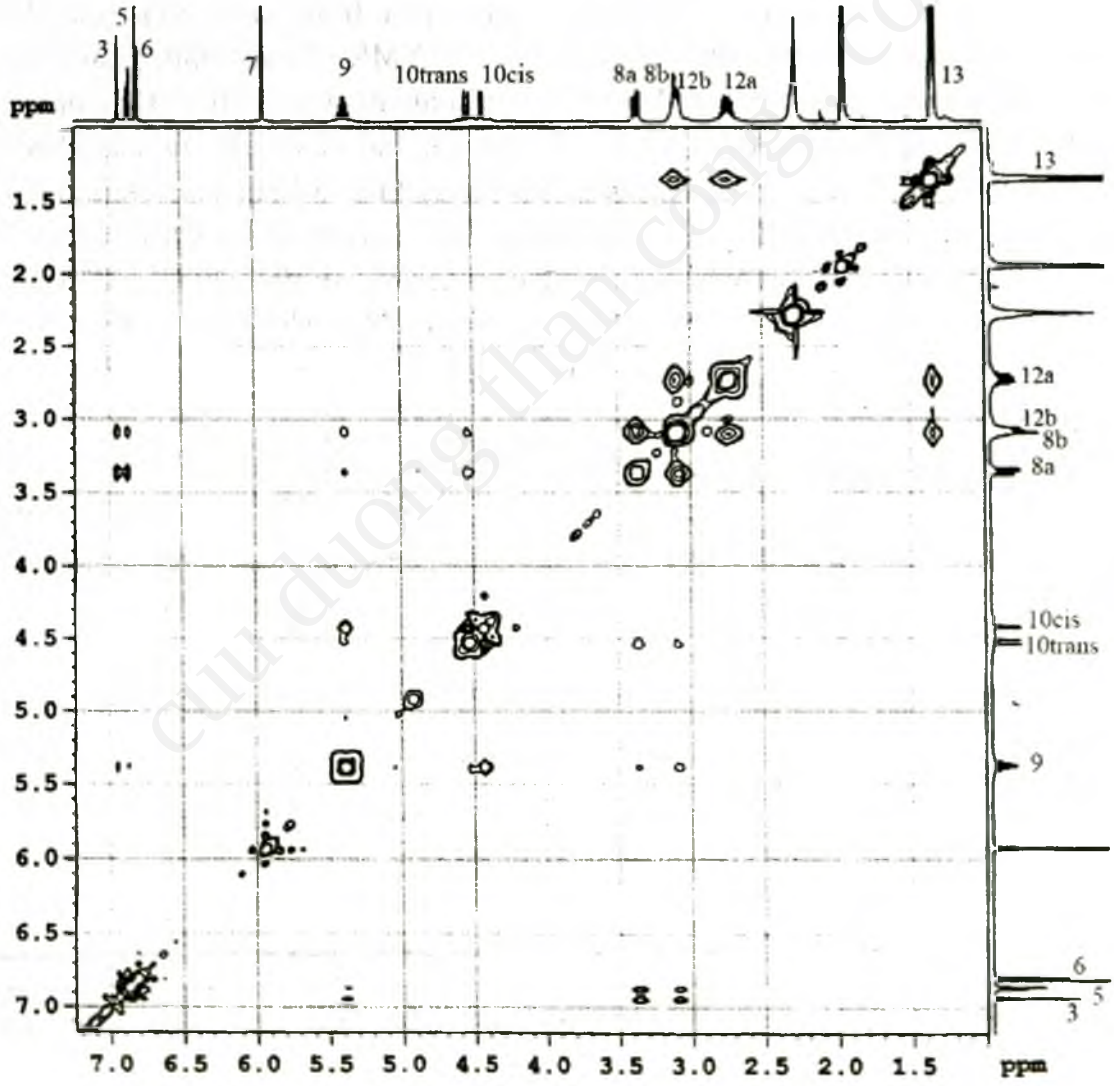
Phổ ^{1}H NMR của *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*p*-$CH_3C_6H_4NH_2$)] đã được phân tích ở mục 6.5.3. Tuy nhiên nếu chỉ dựa vào độ cdhh và sự tách vân phổ do ttss thì sẽ không quy kết được 2 vân đơn của 2 nhóm metoxy, tức không phân biệt được đâu là tín hiệu của H7a, đâu là tín hiệu của H7b. Phổ NOESY ở hình 6.56 giúp trả lời câu hỏi đó: trong không gian, H7a ở gần H6, H7b ở gần H3 (hình 6.57); pic giao của H6 ở thấp hơn pic giao của H3, vì vậy trên phổ ở trục thẳng đứng tín hiệu của H7a cũng ở phía dưới tín hiệu của H7b.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



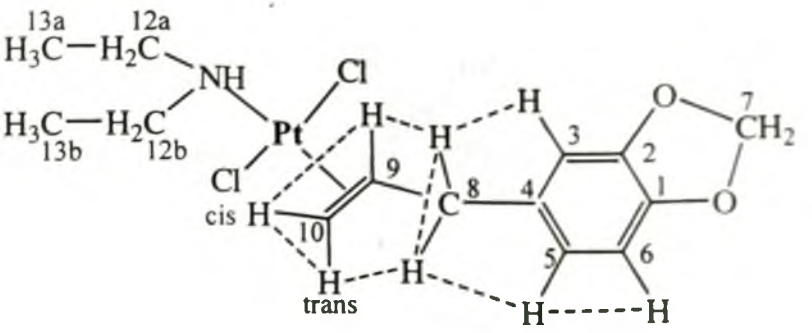
Hình 6.57. Sự gần nhau trong không gian của H7a và H6; H7b và H3; H17 và H13 hoặc H15.

Hình 6.58 dẫn ra phổ NOESY của *trans*-[$PtCl_2$(Saf)(Et_2NH)] (công thức ở hình 6.59), những tương tác giữa các proton gần nhau (chỉ bởi các đường nét đứt nối với nhau ở hình 6.59) đều thể hiện bởi các pic giao trên hình 6.58.



Hình 6.58. Phổ NOESY của phức *trans*-[$PtCl_2$(Saf)(Et_2NH)].

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

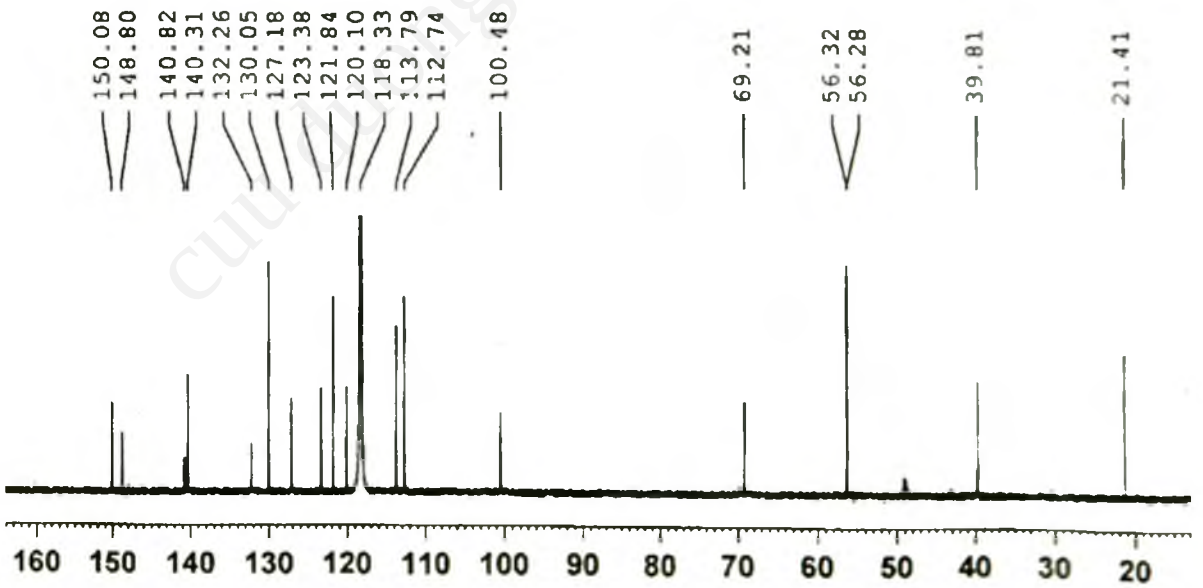


Hình6.59. Những tương tác qua không gian ở safrole phối trí.

6.8. PHỐI HỢP CÁC PHƯƠNG PHÁP PHỔ NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC PHỨC CHẤT

6.8.1. Quy kết tín hiệu NMR ở những phối tử phức tạp

Việc quy kết tín hiệu ^{13}C NMR có ý nghĩa quan trọng vì nó giúp dựng lên bộ khung C của phân tử (xem mục 6.4.4). Ở phổ ^{13}C NMR của các phức chất chứa các phối tử hữu cơ phức tạp, việc quy kết tín hiệu của những nguyên tử C khác nhau ít về độ cdhh phải cần đến phổ cộng hưởng từ hạt nhân hai chiều.Thí dụ, các phức chất dãy Meug1-Meug10 do chúng tôi tổng hợp (công thức ở hình 6.34 mục 6.6.3) có chứa 10-17 nguyên tử C không tương đương, các nguyên tử C1-C6 là C của vòng thơm của metyleugenol, tín hiệu của chúng nằm xen kẽ với tín hiệu C11-C16 của các amin thơm, chẳng hạn như phổ của phức chất *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*m*-toluiđin)] ở hình 6.60 và phổ của *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*o*-aniziđin)] ở hình 6.46.



Hình 6.60. Phổ ^{13}C NMR của *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(*m*-toluiđin)].

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Đối với những phổ như ở hình 6.46, 6.60, việc quy kết tất cả các nguyên tử C thường gặp nhiều khó khăn. Để giải quyết những khó khăn đó, trước hết cần phải phân tích kĩ phổ ^{1}H NMR (xem mục 6.5.3). Có thể sử dụng phổ DEPT để nhận ra các nhóm CH, CH_2, CH_3 và C không đính với hiđro (xem hình 6.22, mục 6.4.4). Từ các tín hiệu proton đã biết một cách chính xác, dùng phổ HMQC ta xác định được những nguyên tử C liên kết trực tiếp với những proton đó (xem mục 6.7.1). Tương tự, dùng phổ HMBC ta xác định được hầu hết C trong phân tử (xem mục 6.7.2). Từ những tín hiệu C đã biết chính xác, dựa vào phổ HMQC hoặc HMBC có thể quy kết được tín hiệu các proton khó phân biệt (xem hình 6.48, 6.54). Ngoài việc phối hợp các phương pháp phổ như đã nêu, còn phải chú ý đến tính tương đồng và tính khác biệt trong mỗi dãy phức chất và mỗi loại phối tử. Chẳng hạn, các tín hiệu NMR của metyleugenol và safrole phối trí với Pt có những nét tương đồng nhưng cũng có những nét khác biệt.

Các yếu tố ngoại phân tử (mục 6.2.2) như dung môi ghi phổ, cũng cần phải chú ý đến. Ở bảng 6.16 mục 6.5.3 ta thấy, đối với 9 phức chất (Meug2 - Meug10) δ(H7a) > δ(H7b), riêng với phức chất Meug1 thì δ(H7a) < δ(H7b) (xem hình 6.53, mục 6.7.2). Phức Meug1 là phức anion, các phức Meug2 - Meug10 đều là phức trung hoà. Sự khác biệt đó được thể hiện ở chỗ độ cdhh của những proton ở gần nguyên tử trung tâm như H8a, H8b, H9, H10-*cis* và H10-*trans* của phức Meug2 đều nhỏ hơn so với các phức ghi trong bảng 6.17 (mục 6.5.3). Các proton H7a, H7b ở xa các nguyên tử cho và xa nguyên tử trung tâm sẽ chịu ảnh hưởng không đáng kể, vì thế không thể làm thay đổi trật tự về độ cdhh của chúng được. Chúng tôi cho rằng chính liên kết hiđro của CD_3OD (dung môi ghi phổ) với nhóm CH_3O đã làm thay đổi trật tự về độ cdhh của chúng.

Kết quả phối hợp một số phương pháp phổ quy kết tín hiệu C ở các phức chất Meug1 - Meug10 được liệt kê ở bảng 6.20.

6.8.2. Xác định cấu trúc không gian của phức chất [$PtCl_2$(Arylolephin)(amin)]

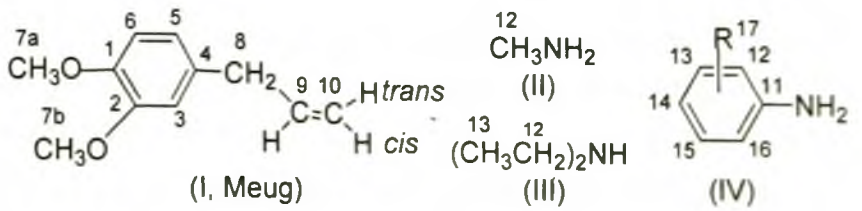
Ở các mục trên đã đưa ra nhiều ví dụ dựa vào việc phân tích phổ IR, Raman, UV-Vis ^{1}H NMR, ^{13}C NMR và phổ 2D NMR để xác định cấu trúc của phức chất. Ở mục này sẽ minh hoạ rõ hơn thông qua việc sử dụng phổ 2D NMR xác định vị trí của các nhóm nguyên tử trong cầu phối trí của phức chất [$PtCl_2$(Arylolephin)(amin)] [116].

Hãy trở lại với phức *trans*-[$PtCl_2$(Saf)(Et_2NH)] và *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(Et_2NH)]. Một số phổ NMR của chúng đã được đưa ra ở các hình 6.51, 6.52, 6.58. Để biết được chi tiết về cấu trúc không gian của 2 phức trên, hãy phân tích phổ NOESY của chúng trên hình 6.58 và hình 6.62.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

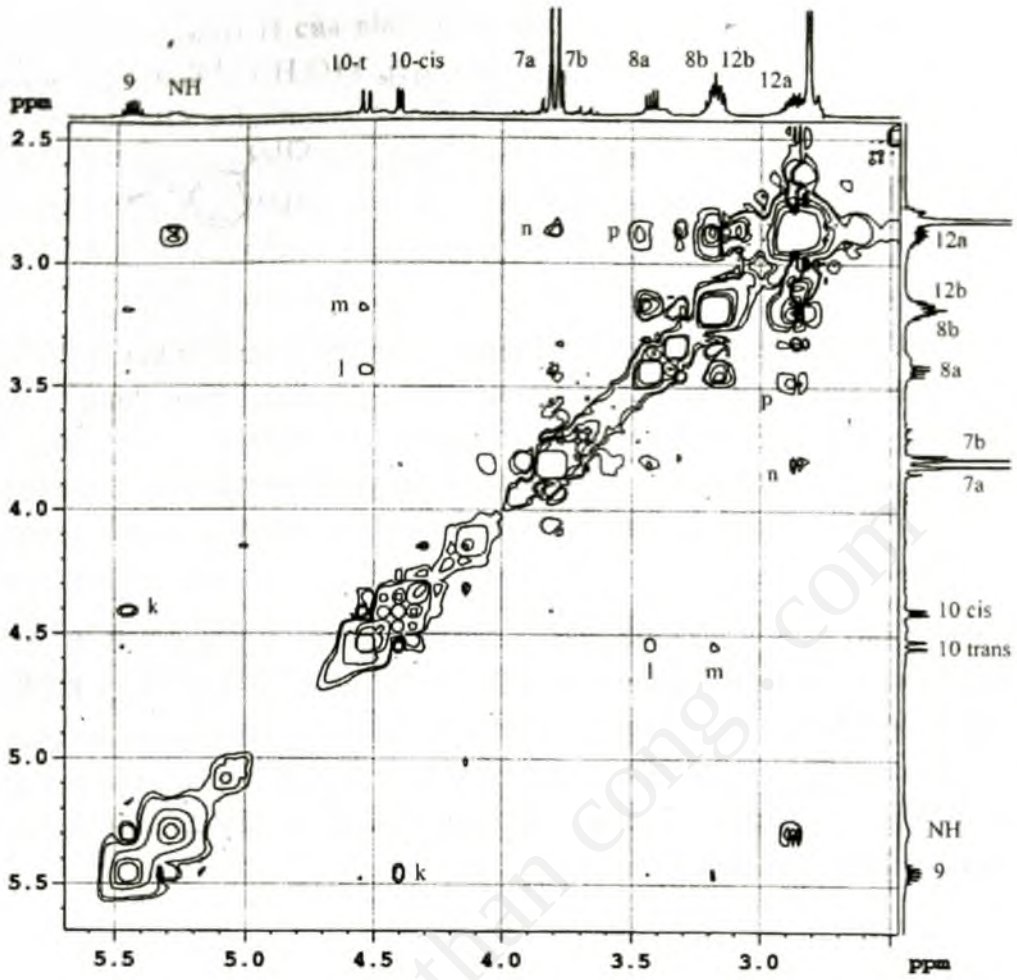
Bảng 6.20. Tín hiệu ^{13}C NMR của các phức chất Meug1 - Meug10
(công thức xem ở hình 6.34, số chỉ vị trí ghi ở hình 6.61, dung môi xem ở bảng 6.18)

	Meug 1	**Meug 2**	**Meug 3**	**Meug 4**	**Meug 5**	**Meug 6**	**Meug 7**	**Meug 8**	**Meug 9**	**Meug10**
C1	148,97	149,08	147,81	149,21	149,06	148,80	148,89	148,83	148,10	148,79
C2	150,38	150,41	149,03	150,52	150,39	150,08	150,17	150,11	150,40	150,08
C3	114,29	113,87	112,24	114,07	113,11	112,74	112,90	113,88	111,70	112,74
C4	133,74	132,56	131,03	132,24	132,08	132,26	132,39	132,30	130,68	132,30
C5	122,10	121,62	120,84	121,81	121,83	121,84	121,89	121,47	121,83	121,85
C6	113,21	113,08	111,49	113,28	113,85	113,79	113,93	112,85	113,07	113,83
C7a	56,58	56,18	55,97	56,27	56,21	56,32	56,42	56,25	56,08	56,30
C7b	56,54	56,08	55,97	56,12	56,08	56,28	56,34	56,27	55,76	56,27
C8	39,87	40,14	40,10	40,13	39,70	39,80	39,82	39,89	40,01	39,77
C9	92,11	98,01	99,71	99,21	101,44	100,48	100,45	99,64	101,08	100,62
C10	65,20	69,26	69,35	69,19	70,08	69,21	69,20	68,45	70,04	69,19
C11	-	-	-	-	146,39	140,82	138,52	130,52	132,29	133,30
C12	-	-	32,22	49,71 49,67	132,12	127,18	130,67	152,00	116,48	124,30
C13	-	-	-	14,74 14,67	121,87	140,31	122,66	112,88	161,23	115,29
C14	-	-	-	-	127,46	120,10	135,99	126,98	113,63	158,55
C15	-	-	-	-	128,05	123,38	122,66	121,81	113,92	115,29
C16	-	-	-	-	131,59	130,05	130,67	124,11	131,00	124,30
C17	-	-	-	-	19,13	21,41	20,94	56,83	56,21	56,21



Hình 6.61. Cách ghi số chỉ vị trí ở các phối tử trong dãy phức chất Meug1 - Meug10.

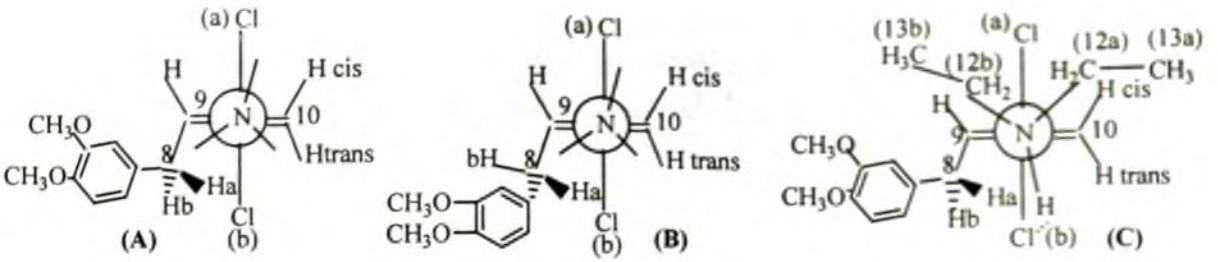
CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 6.62. Một phần phổ NOESY của *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(Et_2NH)].

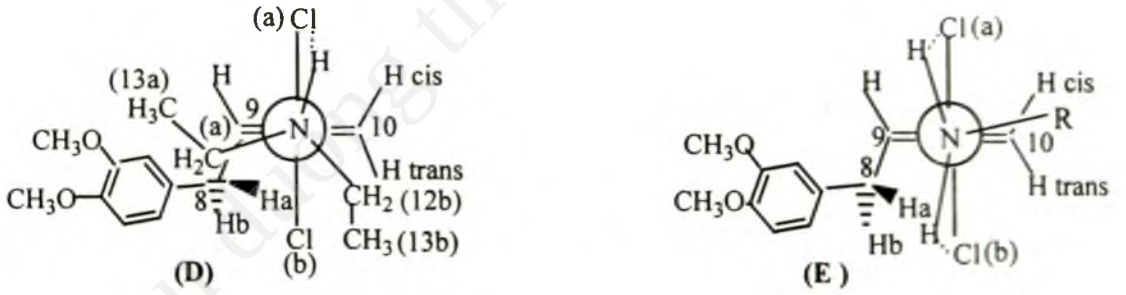
Như thấy trên hình 6.62, các vân cộng hưởng của H10-*cis*, H10-*trans*, H9, H8a và H8b đều tách biệt và phân giải rõ ràng. Điều đó chứng tỏ sự quay của Et_2NH quanh trục N-Pt, của metyleugenol quanh trục phối trí với Pt và của nhóm $(CH_3O)_2C_6H_3CH_2$ quanh liên kết C8-C9 (xem công thức ở hình 6.63) hầu như không xảy ra theo thang thời gian cộng hưởng từ. Vì vậy các pic giao của các proton liên quan trên phổ cho phép xác định được vị trí tương đối của chúng như sau. Các pic giao *k* của H10-*cis* với H9; *l*, *m* của H10-*trans* với H8a và H8b chứng tỏ H8a và cả H8b đều ở gần H10-*trans* còn nhóm $(CH_3O)_2C_6H_3$ thì ở xa H10-*trans*, như trong công thức A, mà không phải như công thức B trên hình 6.63.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 6.63. Công thức chiếu Niumen, nhìn dọc theo liên kết N-Pt, mặt phẳng phối trí của Pt(II) nằm dọc theo chiều thẳng đứng.
A: cả H8a và H8b đều gần H10-*trans*;
B: H8a và nhóm $(MeO)_2C_6H_3$ ở gần H10-*trans*,
C; cả 2 nhóm etyl đều ở xa nhân benzen.

Hai pic giao *n* và *p* cho thấy H12a (của etylamin) ở gần với H7b và 8a (của metyleugenol). Ở cấu trúc C (hình 6.63) thì H12a (nhóm CH_2a) và cả H12b (nhóm CH_2b) đều không đủ gần H8a, H8b, H7b để có được tương tác qua không gian (tức là có được pic giao). Chỉ có cấu trúc D ở hình 6.64 mới phù hợp với các pic giao trên phổ NOESY. Từ sự phân tích tương tự ta thấy phức *trans*-$[PtCl_2(Saf)(Et_2NH)]$ cũng có cấu trúc tương tự như công thức D.



Hình 6.64. D: cấu trúc của phức chất *trans*-$[PtCl_2(Meug)(Et_2NH)]$,
E: cấu trúc của các phức chất *trans*-$[PtCl_2(Meug)(RNH_2)]$.

Sự phân tích trên đây đã khẳng định rằng 2 nhóm etyl của Et_2NH phối trí ở phức chất *trans*-$[PtCl_2(Meug)(Et_2NH)]$ và phức *trans*-$[PtCl_2(Saf)(Et_2NH)]$ là không tương đương. Vì sao chúng lại trở thành không tương đương? Dựa vào kết quả phân tích phổ NOESY như nêu ở trên, chúng tôi cho rằng: một mặt do metyleugenol và dietylamin là những phối tử cồng kềnh nên sự quay của chúng bị cản trở, mặt khác

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

liên kết hiđro yếu giữa H của nhóm NH với Cl trong cầu phối trí đã làm cho một nhóm etyl ở gần nhóm $(CH_3O)_2C_6H_3$, còn nhóm etyl thứ hai thì ở xa nó. Theo tài liệu [93], sự chắn bất đẳng hướng của nhân benzen là đáng kể trong một phạm vi khoảng cách gấp 3 lần bán kính của nhân (139 pm). Ở cấu trúc D các nhóm CH_2a, CH_3a nằm trong phạm vi ảnh hưởng của nhân benzen nên độ cdhh của chúng phải khác so với các nhóm CH_2b, CH_3b. Ở các phức chất chứa phối tử là amin bậc 1 (kí hiệu RNH_2), do nhóm NH_2 tạo được liên kết hiđro với cả 2 nguyên tử Cl như ở công thức E (hình 6.64), nhóm R ở xa nhân benzen nên các tín hiệu cộng hưởng của nó không có gì bất thường.

Ở phức chất *trans*-$[PtCl_2(C_2H_4)(Et_2NH)]$ công thức ở hình 6.50 (mục 6.7.1) cũng chính liên kết hiđro yếu NH...Cl đã làm cho 2 H trong mỗi nhóm CH_2 trở thành không tương đương. Cần lưu ý rằng ở phức *cis*-$[PtCl_2(Morpholin)(Et_2NH)]$ hai nhóm etyl cũng không tương đương về vị trí không gian đối với vòng morpholin, nhưng vì sự chắn bất đẳng hướng của các liên kết C–C ở vòng morpholin là không đáng kể, nên trên phổ ^1H NMR chứng tỏ ra là tương đương (xem bảng 6.17).

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Chương 7

PHƯƠNG PHÁP PHỔ KHỐI LƯỢNG

7.1. PHƯƠNG PHÁP PHỔ KHỐI LƯỢNG ION HOÁ ELECTRON (EI MS) [93, 94, 116]

7.1.1. Sự tạo thành ion phân tử và ion mảnh

Thoạt tiên mẫu được làm bay hơi trong buồng hoá hơi nhờ chân không cao (10^{-6} mmHg) và khi cần thì có gia nhiệt, sau đó các phân tử ở thể khí bị bắn phá bởi chùm electron với năng lượng cao (hình 7.1). Giả sử phân tử M va chạm với electron có năng lượng cao thì những quá trình đầu tiên xảy ra là sự ion hoá phân tử.

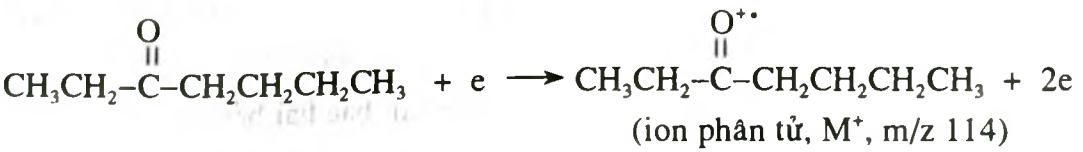
a) $M + e \rightarrow [M]^+ + 2e$; b) $M + e \rightarrow [M]^{z+} + (z + 1)e$; c) $M + e = [M]^-$

Ở quá trình a, sự va đập với electron đã loại khỏi phân tử một electron. Bởi vì ở các phân tử, thông thường các electron đều ghép đôi nên khi đó sẽ tạo ra một *cation gốc* $[M]^{+\cdot}$. Tiểu phân này được gọi là ***ion phân tử*** và thường viết một cách đơn giản là M^+. Ở quá trình b phân tử bị mất z electron (z = 2 hoặc 3) khi đó tạo ra ion phân tử mang điện tích z+. Quá trình này có xác suất rất nhỏ. Ở quá trình c, phân tử chiếm được một electron và trở thành *anion gốc* $[M]^-$. Quá trình này cũng có xác suất rất thấp. Như vậy sự ion hoá phân tử được thực hiện bởi chùm electron, vì vậy phương pháp này gọi là *Electron Ionization Mass Spectrometry* (EI MS). Trong máy phổ EI MS, chỉ những ion dương mới đến được bộ phân tích còn các ion âm thì bị giữ lại ở buồng ion hoá (xem mục b).

Quá trình a là quan trọng nhất đối với phương pháp phổ khối lượng, nó đòi hỏi năng lượng của electron bắn phá phải bằng hoặc cao hơn năng lượng ion hoá phân tử (7 – 15 eV; 1 eV = 23 kcal/mol ≈ 96 kJ/mol). Nếu năng lượng của electron bắn phá vừa bằng thế ion hoá thì nó phải truyền hoàn toàn cho phân tử để bứt electron ra khỏi phân tử. Xác suất của quá trình đó rất nhỏ. Khi tăng năng lượng của chùm electron thì xác suất tạo ra ion phân tử M^+ tăng lên (cường độ của pic M^+ tăng). Nếu tiếp tục tăng năng lượng chùm electron thì năng lượng dư mà ion phân tử nhận được sẽ gây ra sự đứt các liên kết làm cho phân tử vỡ thành các mảnh. Một trong các mảnh đó sẽ mang điện dương còn mảnh kia sẽ là trung hoà. Quá trình đó gọi là ***sự phân mảnh***.

Ta hãy lấy trường hợp của etyl butyl xeton làm thí dụ (giá trị m/z trùng với khối lượng của ion, đvC):

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



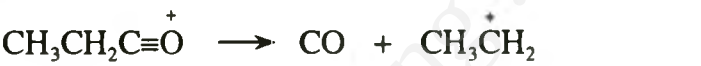
(ion phân tử, M^+, m/z 114)

Tiếp theo, ion phân tử tự phân tách thành các ion mảnh và các tiểu phân trung hoà:

(ion mảnh m/z 85)

(ion mảnh m/z 57)

(ion mảnh m/z 57)



(ion mảnh m/z 29)

...

Ion phân tử cũng như các ion mảnh còn có thể bị chuyển vị rồi mới bị phân tách. Ngoài ra, khi bị hoá hơi và khi va chạm với các tiểu phân khác, còn có thể xảy ra các phản ứng nhiệt phân, phản ứng kết hợp thêm một hoặc một nhóm nguyên tử nào đó. Vì thế, ở phổ khối lượng, ngoài rất nhiều mảnh tương ứng với những nhóm nguyên tử có sẵn trong phân tử, còn có những mảnh không tương ứng với một nhóm nguyên tử nào có sẵn trong phân tử.

Trong phương pháp ion hoá bằng chùm electron (EI), năng lượng bắn phá rất cao (tới 70 eV), vì vậy hầu như tất cả các ion hình thành đều có đủ năng lượng để phân mảnh tiếp theo. Những ion nào đủ bền, thời gian sống đủ để đi tới được bộ phận thu nhận thì mới được ghi lại trên phổ. Cường độ của mỗi pic trên phổ tỉ lệ thuận với số lượng ion có khối lượng ứng với pic đó đã đến được bộ phận thu nhận.

Pic ion phân tử sẽ có cường độ lớn khi sự phân huỷ ion phân tử xảy ra với năng lượng hoạt hoá cao (khoảng 4 eV), tức là các liên kết ở ion phân tử tương đối bền. Ngược lại, nếu ở ion phân tử có những liên kết kém bền (dễ bị đứt) thì cường độ pic ion phân tử sẽ rất nhỏ hoặc bằng không.

Để giải thích cách thức phân mảnh, cần phải dựa vào độ bền tương đối của các ion, các gốc tạo thành và vào quy tắc chẵn electron.

Những nhận xét sau sẽ rất có ích khi phân tích phổ khối lượng:

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

1) Các ion có sự giải toả điện tích, các ion axyli, oxoni, immini thường dễ được hình thành.

2) Các cation hoặc gốc bậc ba bền hơn bậc hai, bậc hai bền hơn bậc một.

3) Cation vinyl, gốc vinyl cũng như cation phenyl và gốc phenyl khó hình thành hơn các tiểu phân anlyl và benzyl tương ứng.

4) Việc hình thành các cation H^+ và CH_3^+ là rất không thuận lợi.

5) Việc mất nhóm CH_2 từ ion phân tử là không xảy ra, bởi vì $:CH_2$ là một tiểu phân có năng lượng rất cao. Vì thế, nếu thấy có sự mất 14 đơn vị khối lượng từ pic ion phân tử thì phải nghĩ tới sự có mặt của đồng đẳng.

Quy tắc "chẵn electron"

Sự phân huỷ ion phân tử hoặc ion mảnh luôn tạo ra một ion dương và một tiểu phân trung hoà. Ion dương có thể là ion gốc (chứa một số lẻ electron) hoặc là ion với số chẵn electron (gọi là ion chẵn electron). Tiểu phân trung hoà có thể là gốc tự do (chứa số lẻ electron) hoặc là phân tử trung hoà (chứa số chẵn electron). Theo *quy tắc "chẵn electron"*, các ion lẻ electron (ion gốc) phân huỷ bằng cách mất đi một gốc tự do hoặc một phân tử trung hoà, còn các ion chẵn electron thường luôn phân huỷ bằng cách mất đi một phân tử trung hoà. Có thể minh hoạ quy tắc đó một cách tóm tắt như sau:

$M^{+\bullet} \rightarrow B^+ +$ gốc (1) hoặc $M^+ \rightarrow A^{+\bullet} +$ Phân tử trung hoà (2)

$A^{+\bullet} \rightarrow C^+ +$ gốc (3) hoặc $A^+ \rightarrow D^{+\bullet} +$ Phân tử trung hoà (4)

Nhưng $E^+ \rightarrow F^+ +$ phân tử trung hoà (5)

Mà thường không xảy ra quá trình $E^+ \longrightarrow G^{+\bullet} +$ Gốc (6)

Ngoại lệ đối với quy tắc này (nghĩa là phản ứng xảy ra theo sơ đồ 6) là sự phân huỷ dẫn tới pic "lạc" (metastable). Ngoại lệ này thấy ở một vài dẫn xuất điiot.

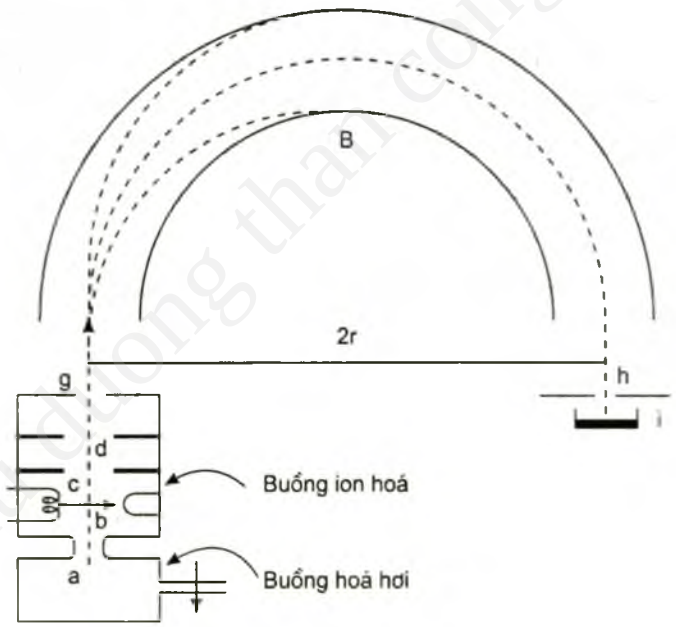
Nguồn gốc vật lí của quy tắc "chẵn electron" là ở tính bền vững lớn của các ion chẵn electron so với các ion gốc. Bởi vì sự tách các phân tử trung hoà (như H_2O, $CH_2{=}CH_2$, HCN, CH_3COOH...) là luôn luôn có khả năng nên các ion chẵn electron khi phân huỷ lại tạo ra các ion chẵn electron (phản ứng 5). Năng lượng hoạt hoá của quá trình này là thấp do có sự hình thành một phần liên kết ở trạng thái chuyển tiếp. Ngược lại, các ion lẻ electron (ion gốc) có một sự chọn lựa giữa hai khả năng: hoặc tách ra một gốc thường là kém bền vững và tạo thành một ion chẵn electron bền vững hơn (phản ứng 1 và 3) ; hoặc là tách ra một phân tử trung hoà bền vững và tạo thành một ion gốc kém bền vững (phản ứng 2 và 4).

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

7.1.2. Máy phổ khối lượng

Nói một cách đơn giản, máy phổ khối lượng được chế tạo để thực hiện ba nhiệm vụ cơ bản là: Chuyển chất nghiên cứu thành thể khí ; Tạo ra các ion phân tử và ion mảnh từ khí đó ; Phân tách các ion đó rồi ghi lại tín hiệu theo tỉ số khối lượng trên điện tích (m/ze) của chúng. Bởi vì e là điện tích của một electron, được lấy là 1, nên tỉ số trên thường viết là m/z. Thêm nữa vì xác suất tạo ra các ion có z > 1 là rất nhỏ, do đó tỉ số m/z thường chính là khối lượng của ion. Vì thế phổ thu được có tên là phổ khối lượng, viết tắt là phổ MS (Mass Spectroscopy).

Hình 7.1 trình bày sơ đồ nguyên lí của một máy phổ khối lượng. Mẫu sau khi hóa hơi được phóng vào buồng ion hoá qua khe a và bị bắn phá bởi chùm electron b (hình 7.1). Do kết quả va đập của phân tử chất nghiên cứu với các electron có năng lượng cao (~ 70 eV) sẽ tạo ra các ion dương chuyển động hướng về các bản gia tốc c và d mang điện tích âm. Những ion âm thì bị hút về phía thành sau của buồng ion hoá (vì ở đó mang điện tích dương). Những ion dương đi qua các bản c và d được gia tốc dưới tác dụng của hiệu điện thế V (khoảng 8 kV) rồi rời khỏi buồng ion hoá từ khe g.



Hình 7.1. Sơ đồ nguyên lí máy phổ khối lượng.

Ra khỏi khe g dưới ảnh hưởng của từ trường B, các ion chuyển động theo các quỹ đạo vòng cung. Bán kính r của quỹ đạo đó phụ thuộc vào các tham số sau: 1) Hiệu điện thế V giữa hai bản gia tốc c và d ; 2) Khối lượng m của ion ; 3) Điện tích z của ion và 4) Cường độ của từ trường B. Mối liên hệ giữa các đại lượng đó được biểu diễn bởi công thức:

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

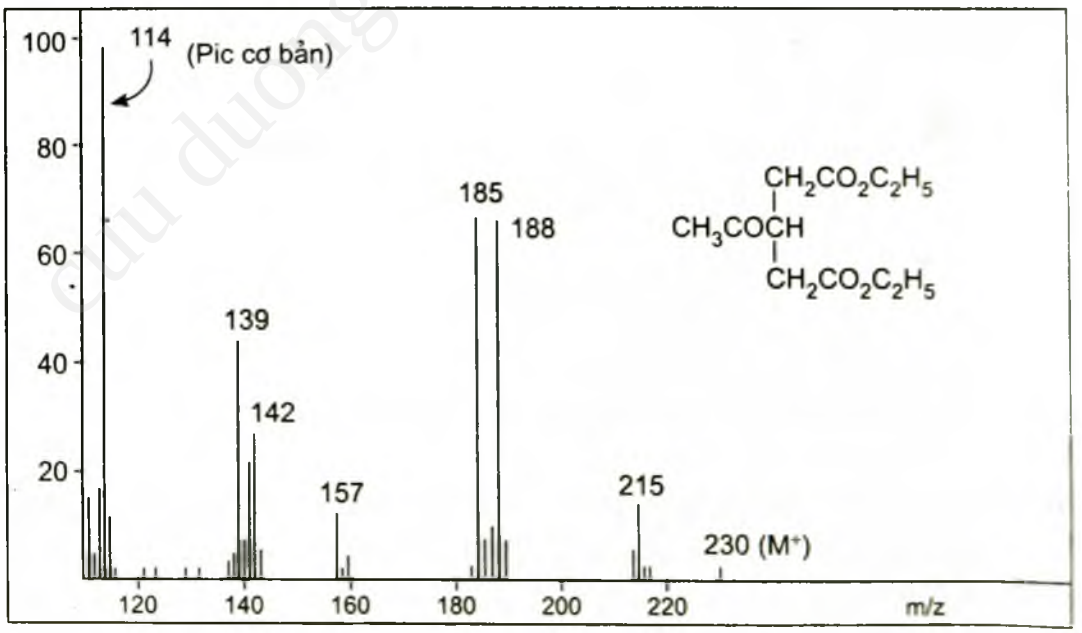
$$\frac{m}{z} = \frac{B^2r^2}{2V}$$

Đối với một ion tỉ số m/z là cố định, bằng cách thay đổi cường độ từ trường B sẽ thay đổi được bán kính r của quỹ đạo chuyển động của nó. Nói một cách khác, có thể làm cho các ion m/z khác nhau lần lượt đi qua khe h để tới bản thu nhận i (hình 7.1). Với cách phân tách này, người ta dễ dàng phân biệt được các ion với khối lượng khác nhau 0,1 đvC. Nhưng thường thì trên phổ đồ, khối lượng của các ion đều được làm tròn. Cần chú ý là trong một số tài liệu người ta kí hiệu điện tích của ion là e, do đó trong công thức trên cũng như trên các phổ sẽ ghi m/e thay cho m/z.

7.1.3. Cách biểu diễn phổ khối lượng

Ở phổ khối lượng, mỗi ion chỉ cho một tín hiệu rất mảnh với một đỉnh duy nhất ứng với giá trị m/z của nó (hầu như là một vạch thẳng đứng). Vì thế người ta dùng từ vạch hoặc từ pic (peak) để chỉ các tín hiệu đó.

Cách biểu diễn phổ khối lượng thông thường nhất là dùng các vạch thẳng đứng có độ cao tỉ lệ với cường độ và có vị trí trên trục nằm ngang tương ứng với tỉ số m/z của mỗi ion. Cường độ chỉ ra trên trục thẳng đứng là cường độ tương đối. Thông thường, người ta chọn pic mạnh nhất làm pic cơ bản và quy cho nó cường độ là 100%. Cường độ các pic khác được tính ra % so với pic cơ bản. Các pic được sắp xếp theo giá trị m/z từ thấp đến cao, trên một số pic có thể ghi rõ giá trị m/z. Đoạn phổ với m/z > 110 của đietyl-2-axetyl glutarat biểu diễn theo cách nêu trên được trình bày ở hình 7.2.



Hình 7.2. Đoạn phổ với m/z > 110 của đietyl-2-axetyl glutarat.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Có thể biểu diễn phổ khối lượng dưới dạng bảng. Thí dụ đoạn phổ của đietyl-2-axetyl glutarat ở hình 3.2 được biểu diễn như ở bảng dưới đây:

m/z	111	112	113	114	115	116	121	129	137	138	139	140	141
Cường độ, %	15	3	18	100	12	2	2	2	3	3	45	8	22
m/z	142	143	157	185	186	187	188	189	214	215	216	217	230
Cường độ, %	27	6	12	67	8	11	66	7	5	14	2	2	3

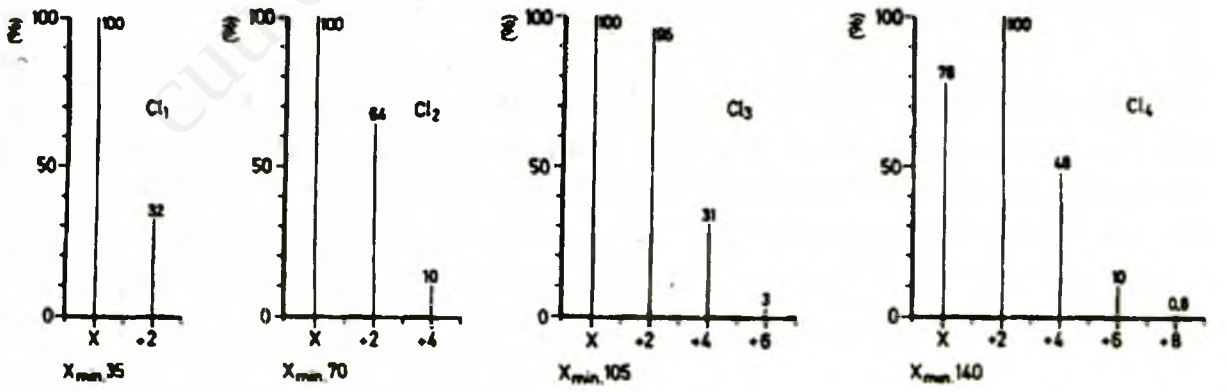
Cách biểu diễn phổ khối lượng dưới dạng bảng tuy gọn hơn nhưng lại kém trực quan hơn so với cách biểu diễn bằng biểu đồ như trình bày ở hình 7.2.

7.2. ĐỒNG VỊ TRONG PHƯƠNG PHÁP PHỔ KHỐI LƯỢNG [87, 116]

7.2.1. Biểu hiện của các đồng vị trên phổ khối lượng

Nếu phân tử chất nghiên cứu chứa một nguyên tố có hơn một đồng vị bền với hàm lượng tự nhiên đủ lớn thì với mỗi ion chứa nguyên tố đó sẽ quan sát thấy nhiều hơn một pic. Thí dụ, ở phổ của CH_3Br có 2 pic với cường độ như nhau ở m/z = 94 và 96 tương ứng với ion $[CH_3{}^{79}Br]^+$ và $[CH_3{}^{81}Br]^+$. Hai đồng vị ^{79}Br và ^{81}Br có hàm lượng tự nhiên hầu như bằng nhau (50,54 và 49,46%), vì thế mỗi ion mảnh có chứa Br đều thể hiện ở 2 pic với cường độ gần như bằng nhau và ở cách nhau hai đơn vị m/z.

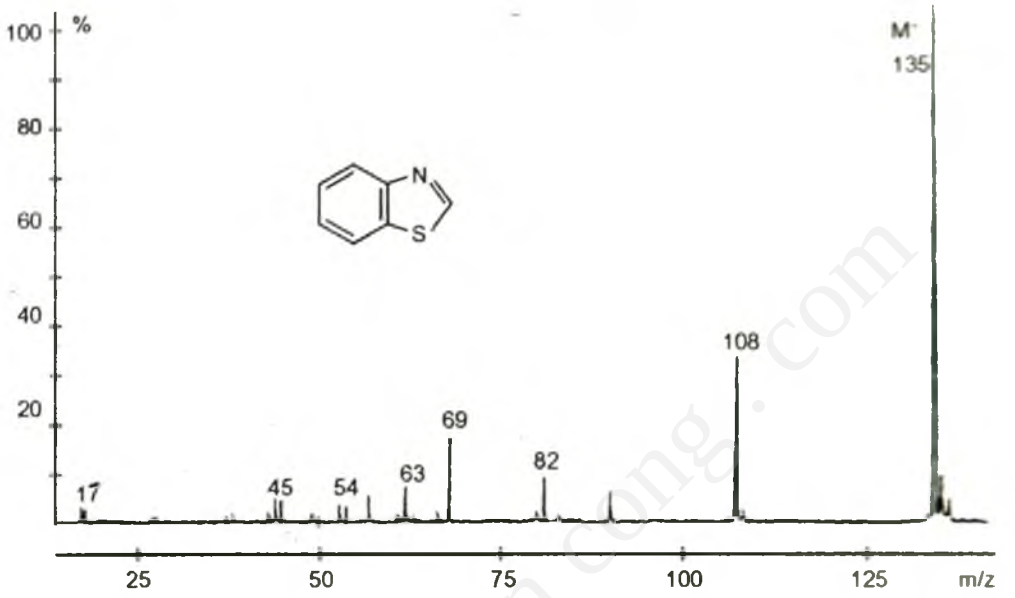
Hàm lượng tự nhiên của ^{35}Cl gấp ba lần của ^{37}Cl (bảng 3.1), do đó ion có chứa một nguyên tử clo sẽ cho hai pic cách nhau 2 đơn vị m/z với cường độ 3: 1. Ion phân tử hoặc ion mảnh nếu chứa 2 nguyên tử brom (hoặc clo) sẽ cho một nhóm 3 pic, nếu chứa 3 nguyên tử brom (hoặc clo) sẽ cho một nhóm 4 pic, các pic này đều cách nhau 2 đơn vị m/z và có cường độ tính được nhờ toán xác suất, chẳng hạn như ở hình 7.3.



Hình 7.3. Cường độ tương đối của các ion đồng vị chứa 1, 2, 3 hoặc 4 nguyên tử Cl.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Đối với lưu huỳnh, đồng vị ^{32}S chiếm 95%, đồng vị ^{34}S chiếm 4% do đó ở hợp chất chứa một nguyên tử S sẽ có hai pic ion phân tử với khối lượng M và M + 2. Cường độ của pic M + 2 bằng 4% cường độ pic M. Điều này có thể thấy rõ trên phổ của benzothiazol được trình bày ở hình 7.4: bên cạnh pic ion phân tử ở m/z = 135 có pic ở m/z = 137 với cường độ là 4%.



Hình 7.4. Phổ khối lượng của benzothiazol.

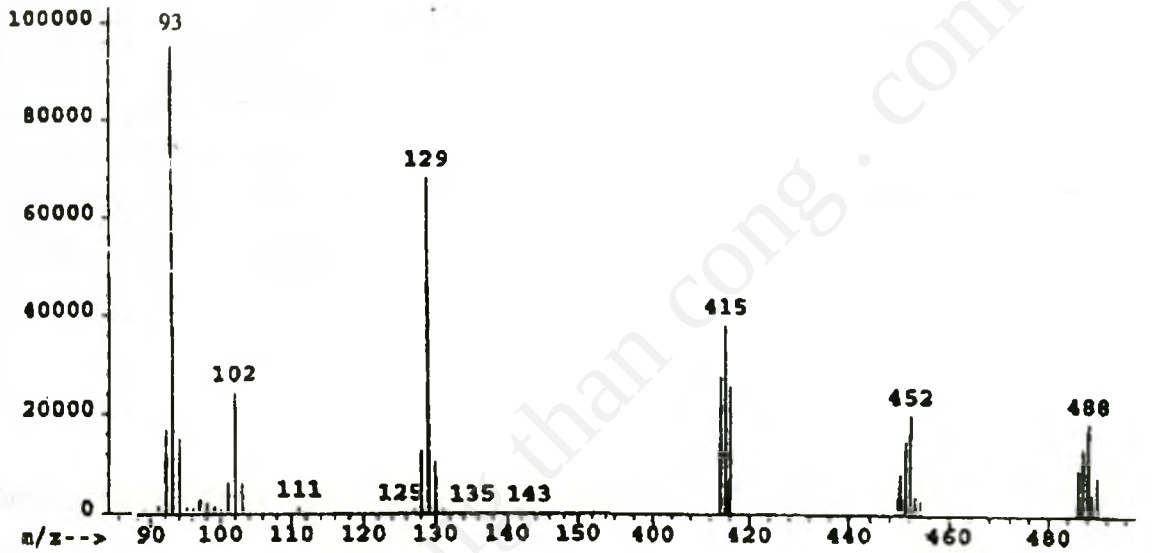
Đồng vị ^{13}C có hàm lượng tự nhiên là 1,1% do đó tất cả các ion có chứa cacbon đều có thêm một pic với khối lượng lớn hơn một đơn vị. Đối với một ion chứa n nguyên tử cacbon thì cường độ của pic đồng vị ^{13}C sẽ bằng n × 1,1% so với pic đồng vị ^{12}C. Chẳng hạn, các ion $[C_5H_{12}]^{+\bullet}$, $[C_{40}H_{70}]^{+\bullet}$ và $[C_{100}H_{170}]^{+\bullet}$ sẽ tạo ra các pic đồng vị có khối lượng lớn hơn một đơn vị và có cường độ bằng khoảng 5,5; 44 và 110% so với pic của ion chỉ chứa đồng vị ^{12}C. Tất nhiên là xác suất để tìm thấy hai nguyên tử ^{13}C trong một ion là rất thấp, vì thế pic M + 2 thường có cường độ không đáng kể. Ở phổ của benzothiazol (hình 7.4), giữa pic M (m/z = 135) và pic M + 2 (do đồng vị ^{34}S tạo nên) có pic M + 1 với cường độ bằng 8% cường độ pic M. Nếu cho rằng về cơ bản pic M + 1 là do đồng vị ^{13}C gây nên thì ta có thể tính được gần đúng số nguyên tử cacbon trong phân tử benzothiazol là 7 (bằng cách lấy tỉ số cường độ của pic đó và cường độ của pic ion phân tử, $I_{(M+1)}/I_M$, chia cho hàm lượng tự nhiên của đồng vị ^{13}C):

$$n = \frac{I_{(M+1)} \cdot 100}{I_{(M+1)} \cdot 1{,}1} = \frac{8}{1{,}1} = 7{,}2$$

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Đồng vị ^{15}N chỉ chiếm có 0,36%, đồng vị ^{14}N chiếm 99,64%, vì vậy có thể cho rằng ở các ion phân tử chỉ chứa đồng vị ^{14}N. Người ta rút ra "***quy tắc nitơ***" như sau: Đối với hợp chất chứa nitơ, nếu khối lượng của ion phân tử là số lẻ, thì phân tử có chứa một số lẻ nguyên tử nitơ ; nếu khối lượng của ion phân tử là số chẵn, thì phân tử có chứa một số chẵn nguyên tử nitơ. Chẳng hạn, trên phổ của benzothiazol (hình 7.4) pic ion phân tử có khối lượng 135, vậy phân tử có chứa một nguyên tử nitơ (số nguyên tử C và S đã xét ở trên).

Platin có nhiều đồng vị, trong đó 4 đồng vị có hàm lượng đáng kể là: ^{194}Pt, ^{195}Pt, ^{196}Pt, ^{198}Pt (bảng 7.1). Hãy xem xét phổ khối lượng của *cis*-đicloro(anilin) (quinolin) platin (II) ở hình 7.5.



Hình 7.5. Phổ khối lượng của *cis*-$[PtCl_2(C_6H_5NH_2)(C_9H_7N)]$.

Phức chất *cis*-$[PtCl_2(C_6H_5NH_2)(C_9H_7N)]$ có phân tử khối thấp nhất (tính với các đồng vị nhẹ nhất) là 486, ở cụm pic ion phân tử của nó có các pic với m/z lần lượt là: 486, 487, 488, 489 và 490. Đối với các phức *cis*-điamin của Pt mà chúng tôi nghiên cứu, tương tự như ở hình 7.5, các cụm pic ion phân tử của chúng đều gồm từ 4 vạch trở lên. Đó là biểu hiện sự tổ hợp các đồng vị của Pt, Cl, C là chủ yếu (xem bảng 7.1).

7.2.2. Phổ khối lượng phân giải cao

Thực ra khối lượng tính theo đơn vị C của hầu hết các đồng vị đều không phải là các số tròn đơn vị mà là các số thập phân như thấy ở bảng 7.1.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Bảng 7.1. Khối lượng nguyên tử và hàm lượng tự nhiên của một số đồng vị

Đồng vị	Khối lượng nguyên tử (^{12}C = 12,000000)	Hàm lượng tự nhiên, %	Đồng vị	Khối lượng nguyên tử (^{12}C = 12,000000)	Hàm lượng tự nhiên, %
^{1}H	1,007825	99,985	^{33}S	32,971461	0,76
^{2}H	2,014102	0,0015	^{34}S	33,967865	4,2
^{12}C	12,000000	98,9	^{35}Cl	34,968855	75,8
^{13}C	13,003354	1,1	^{37}Cl	36,965896	24,2
^{14}N	14,003074	99,64	^{79}Br	78,918348	50,5
^{15}N	15,000108	0,36	^{81}Br	80,916344	49,5
^{16}O	15,994915	99,8	^{127}I	126,904352	100
^{17}O	16,999133	0,04	^{127}I	126,904352	100
^{18}O	17,999160	0,2	^{127}I	126,904352	100
^{19}F	18,998405	100	^{194}Pt	193,9627	32.9
^{28}Si	27,976927	92,2	^{195}Pt	194,9648	33,8
^{31}P	30,973763	100	^{196}Pt	195,9649	25,3
^{32}S	31,972074	95,0	^{198}Pt	197,9679	7,21

Chính vì vậy không có gì là ngạc nhiên khi CO, H_2CN, C_2H_4 và N_2 được "chấp nhận" có phân tử khối đều là 28 thực ra lại là những tiểu phân có khối lượng khác nhau đáng kể:

Tiểu phân:	^{1}H	^{16}O	^{14}N	CO	H_2CN	C_2H_4	N_2
Khối lượng:	1,00782	15,9949	14,0031	27,9949	28,0187	28,0313	28,0061

Phương pháp phổ khối lượng phân giải cao cho phép phân biệt được các ion dương tương ứng với các tiểu phân kể trên. Người ta đạt được độ phân giải cao bằng cách cho chùm ion đi qua một bộ phận *phân tách bằng tĩnh điện* trước khi đi vào bộ phận phân tách bằng từ trường. Cách phân tách hai lần như vậy cho phép có thể xác định được khối lượng chính xác tới cỡ phần vạn đvC hoặc nhỏ hơn nữa.

Ở phương pháp phổ khối lượng phân giải cao, các thông tin được xử lí ở một máy tính đã được chương trình hoá với khối lượng chính xác của C, H, O, N... (xem bảng 7.1). Từ khối lượng chính xác của các ion, máy tính sẽ cho biết thành phần của chúng. Thành phần của các ion được tự động ghi ra theo chiều tăng giá trị m/z và được sắp xếp theo từng loại (thí dụ loại ion chứa C, H, loại ion chứa C, H, O...) Người ta gọi đó là "bản đồ nguyên tố" của chất.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Nhờ xác định được khối lượng chính xác tới phần vạn, phần triệu đvC, thông qua máy tính, người ta đã xác định được cách tổ hợp các nguyên tử ở ion phân tử, tức là xác định được công thức phân tử mà không cần phải phân tích định lượng nguyên tố. Đó là một thành công tuyệt vời của phương pháp phổ khối lượng phân giải cao. Như thế, ngày nay chỉ cần một lượng mẫu rất nhỏ (cỡ *ng* thậm chí vài *pg* chất nghiên cứu) cũng đủ để xác định công thức phân tử của nó.

7.3. MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA PHỔ EI MS [94, 116]

7.3.1. Xác định nguyên tử khối và phân tử khối

Xác định nguyên tử khối các đồng vị

Phổ khối lượng thoạt đầu được dùng để xác định nguyên tử khối các đồng vị. Ngay từ năm 1919 F. M. Aston đã dùng điện trường và từ trường để phân tách chùm ion dương (tia dương cực) và xác định được khối lượng của chúng với độ chính xác 0,1%. Sau đó, dùng máy phổ khối lượng Dempster (giống với sơ đồ trên hình 7.1) người ta xác định được không những khối lượng mà cả hàm lượng % của các đồng vị. Đại đa số các đồng vị đã được tìm ra và được xác định bằng phổ khối lượng. Thí dụ, phổ khối lượng của khí hiếm xenon cho thấy xenon gồm ít ra là 9 đồng vị với hàm lượng tự nhiên giảm dần theo trật tự sau:

$$^{132}Xe > {}^{12}Xe > {}^{131}Xe > {}^{134}Xe > {}^{13}Xe > {}^{130}Xe > {}^{12}Xe > {}^{124}Xe > {}^{12}Xe.$$

Xác định phân tử khối

Nếu ion phân tử được tạo ra mà đủ bền thì phân tử khối được xác định trực tiếp từ pic có giá trị m/z cao nhất và có cường độ không phụ thuộc vào áp suất. Cần chú ý là pic của các ion chứa đồng vị nặng nhiều khi cũng có cường độ so sánh được với pic của ion chứa đồng vị nhẹ.

Có những trường hợp mà phân tử khối không thể xác định được bằng các phương pháp thông thường (do đặc điểm của chất, hoặc do lượng chất quá ít...) thì phương pháp phổ khối lượng là cứu cánh. Ví dụ nhờ có pic ion phân tử trong phổ khối lượng mà người ta đã xác định được $Fe(CO)_4CF_2CF_2CF_2CF_2$ không ở dạng polime mà là monome với M = 368 đvC.

Ở những trường hợp mà ion phân tử không đủ bền, nó bị phân hủy ngay ở buồng ion hóa hoặc trước khi đến được bộ phận ghi nhận, thì pic ion phân tử hoặc có cường độ quá nhỏ (như pic của tạp chất) hoặc hoàn toàn không xuất hiện trên phổ. Việc giảm năng lượng của chùm electron bắn phá tuy có làm tăng cường độ của pic ion phân tử so với cường độ của các pic ion mảnh nhưng cường độ tuyệt đối của pic ion phân tử lại vẫn giảm. Trong trường hợp này, nếu mẫu tương đối dễ hóa hơi, người ta có thể áp dụng phương pháp *ion hóa hóa học* (chemical ionization). Ở phương pháp này người ta đưa một khí nhẹ như CH_4, isobutan hoặc amoniac vào buồng ion

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

hóa cùng với hơi của mẫu. Khi đó phân tử chất nghiên cứu sẽ bị proton hóa và tạo ra ion $[MH]^+$:

$$CH_4 + e \longrightarrow CH_4^{+\bullet} + 2e,$$

$$CH_4^{+\bullet} + CH_4 \longrightarrow CH_5^+ + CH_3^\bullet$$

$$CH_5^+ + M \longrightarrow [MH]^+ + CH_4$$

Trên phổ khối lượng sẽ thu được pic của $[MH]^+$ có khối lượng cao hơn khối lượng phân tử một đơn vị.

Người ta còn dùng phương pháp *ion hóa bởi trường* (field ionization). Ở phương pháp này chất nghiên cứu ở pha khí bị ion hóa bởi một điện trường cỡ 10^7 - 10^8 V/cm. Thời gian phân mảnh xảy ra rất ngắn (10^{-12} s) và nội năng của phân tử thấp. Do đó các ion mảnh sẽ có hàm lượng thấp còn pic ion phân tử sẽ có cường độ lớn.

Đối với những chất không bay hơi hoặc không bền nhiệt (như monosaccarit chẳng hạn) người ta dùng phương pháp phản hấp thụ bởi trường (field desorption). Điểm khác biệt của phương pháp này so với phương pháp ion hóa bởi trường là mẫu rắn được "đặt" trực tiếp lên anot, thực chất là được hấp thụ trên bề mặt của điện cực. Sau đó dưới tác dụng của điện trường 10^7 - 10^8 V/cm các ion M^+ và $[MH]^+$ tách khỏi điện cực và đi vào pha khí.

Người ta còn dùng một số phương pháp khác nữa để tạo ra ion phân tử, ví dụ phương pháp dùng tia laze chẳng hạn.

7.3.2. Xét đoán cấu trúc phân tử

Để xét đoán cấu trúc phân tử của một hợp chất chưa biết cần phải phân tích tỉ mỉ phổ khối lượng. Phân tích phổ khối lượng là qui kết cho mỗi pic trên phổ một mảnh phân tử xác định và chỉ rõ sự tạo thành ion mảnh đó. Những pic mạnh là những pic tương ứng với những ion tạo thành với xác suất cao khi phân mảnh. Khi không có sự chuyển vị thì sự phân bố các nguyên tử trong phân tử có thể được thiết lập trên cơ sở các mảnh tạo thành. Để xác định cấu tạo, những mảnh có khối lượng lớn là quan trọng hơn những mảnh nhỏ.

Xác định pic ion phân tử là rất quan trọng vì nó cho biết khối lượng phân tử và nó là điểm khởi đầu để xem xét sự phân mảnh. Trước hết cần phải chú ý rằng không phải cụm pic ứng với khối lượng lớn nhất luôn là cụm pic ion phân tử, bởi vì có nhiều ion phân tử không đủ bền nên không xuất hiện trên phổ. Vì vậy cần:

1) Xem xét mối liên quan giữa cường độ pic ion phân tử với cấu tạo, xem khối lượng ion phân tử là chẵn hay lẻ (quy tắc nitơ).

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

2) Xem xét đặc điểm về số lượng và cường độ của các "pic đồng vị" trong cụm pic ion phân tử (pic M + 1, M + 2, ...).

3) Kiểm tra xem những pic gần nhất dưới pic ion phân tử có phù hợp với sự mất các tiểu phân trung hoà hợp lí không. Chẳng hạn, việc mất từ 4 ÷ 13 đơn vị khối lượng hầu như là không thể xảy ra, bởi vì mất nhiều hiđro, hoặc mất C, CH đòi hỏi năng lượng quá lớn. Do đó nếu thấy xuất hiện pic thấp hơn 4 ÷ 13 đơn vị so với pic ion phân tử đề nghị thì phải xét xem hoặc pic đề nghị không phải là pic ion phân tử, hoặc phổ đó là phổ của hỗn hợp (chẳng hạn do mẫu không tinh khiết, do phản ứng đề hiđro hoá, phản ứng nhiệt phân tạo ra các hợp chất khác trước khi bị ion hoá).

Xác định các ion mảnh

1) Dựa vào sự khác nhau về khối lượng so với ion phân tử, chẳng hạn pic M−15 ứng với sự tách $CH_3^{\cdot}$; pic M−16 ứng với sự tách nguyên tử O hoặc phân tử CH_4, pic M−28 ứng với sự tách phân tử CO, N_2, C_2H_4, ...

2) Dựa vào chính giá trị m/z của pic đó, của pic ion đơn giản nhất và các pic thuộc dãy ion đồng đẳng ở các loại hợp chất.

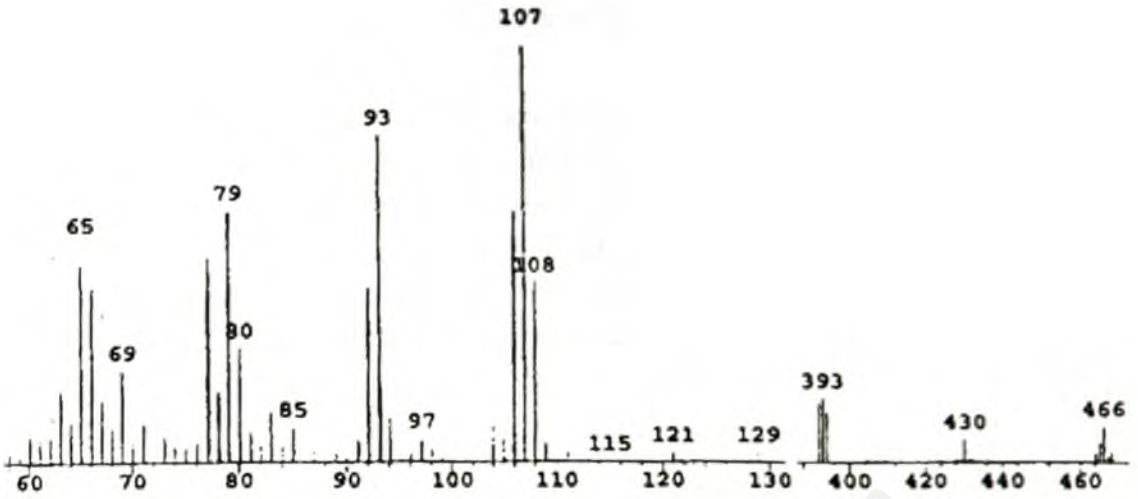
3) Cần phải viết rõ sự phân mảnh đã tạo ra ion mảnh đó sao cho phù hợp với quy tắc chẵn electron (mục 7.1.1). Đồng thời viết đầy đủ cấu tạo của ion mảnh đó, chỉ rõ điện tích dương và electron độc thân nằm ở nguyên tử nào; hay ở những cấu tạo cộng hưởng nào.

Những điều trình bày ở trên được minh hoạ trong việc phân tích phổ khối lượng một số phức chất *cis*-điclorođiaminplatin (II), do chúng tôi tổng hợp và nghiên cứu [47, 48, 117], ở các hình 7.6 ÷ 7.8. Platin có 4 đồng vị thấy được trên phổ khối lượng, clo có 2 đồng vị thấy được trên phổ khối lượng nên những ion do chúng tạo thành sẽ cho nhiều pic cạnh nhau, chúng tôi gọi là *cụm pic ion đồng vị*. Để nói vắn tắt về khối lượng của tập hợp các tiểu phân cùng thành phần nguyên tố nhưng khác nhau về thành phần đồng vị (ứng với cụm pic ion đồng vị) có thể dùng giá trị m/z của pic có cường độ mạnh nhất trong cụm, hoặc giá trị *m/z (min)* tính từ các đồng vị nhẹ nhất có hàm lượng đáng kể (thấy được trên phổ). Thí dụ, với $[PtCl_2]^+$, nếu lấy Pt = 194, Cl = 35 thì m/z (min) = 264, với $PtCl_2$ thì M (min) = 264. Thực ra tổ hợp các đồng vị tạo cho $PtCl_2$ nhiều tiểu phân có khối lượng khác nhau: 264, 265, 266, 267, 268, 269...

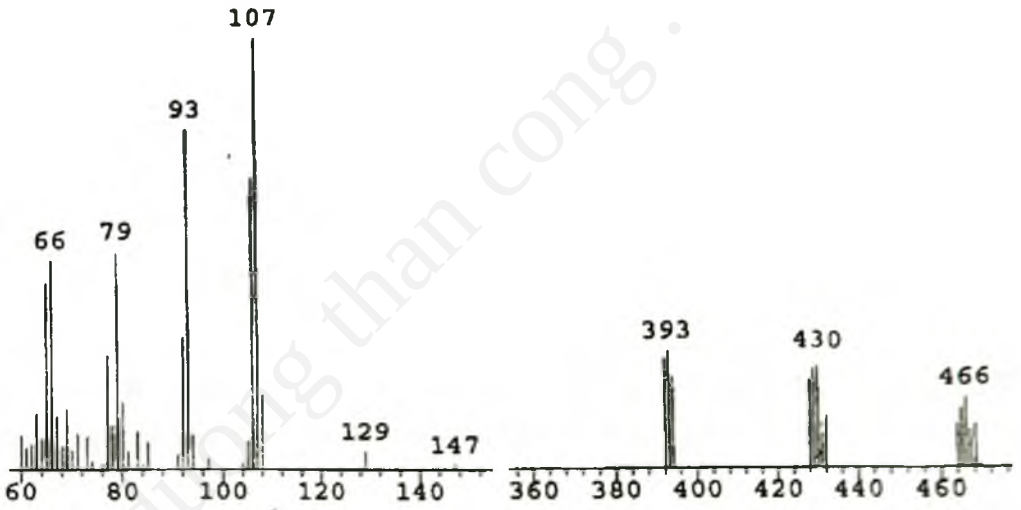
Ta hãy xét xem liệu cụm pic với m/z lớn nhất ở mỗi phổ trong các hình 7.5 ÷ 7.8 có phải là cụm pic ion phân tử hay không?

Thứ nhất, các cụm pic này đều có cường độ yếu (dưới 15%). Điều này có lẽ là do các phức chất nghiên cứu là những chất rắn, khá phân cực, khó bay hơi nên đã bị phân huỷ nhiều bởi nhiệt ở buồng hoá hơi.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



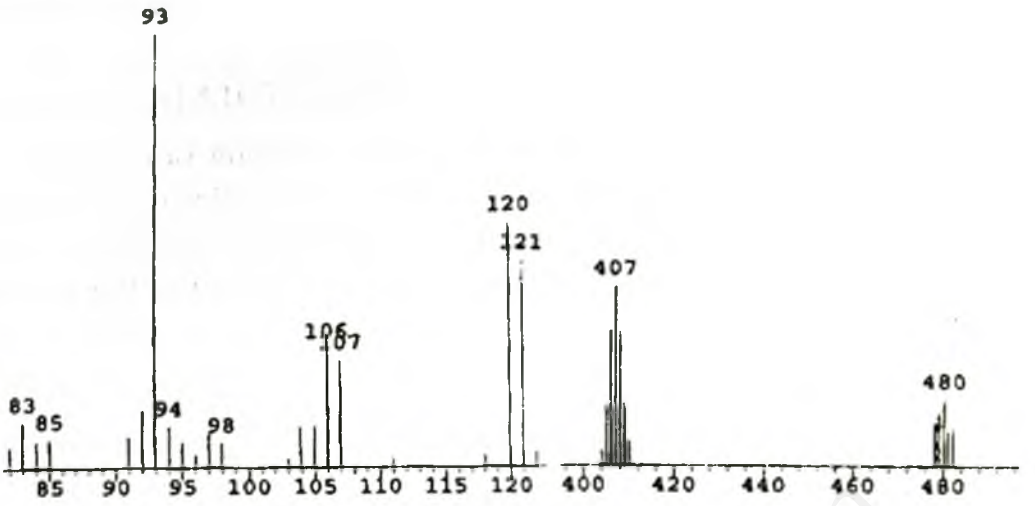
Hình 7.6. Trích đoạn phổ khối lượng của *cis*-[$[PtCl_2(C_6H_5NH_2)(p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)]$.



Hình 7.7. Trích đoạn phổ khối lượng của *cis*-$[PtCl_2(C_6H_5NH_2)(C_6H_4CH_2NH_2)]$.

Thứ hai, ta nhận thấy các cụm pic đó đều tương tự nhau: gồm 5 pic có cường độ đáng kể cách nhau 1 đơn vị m/z, trong đó pic thứ 3 luôn có cường độ lớn nhất. Như thấy ở bảng 7.1, Pt gồm 4 đồng vị có hàm lượng đáng kể là ^{194}Pt, ^{195}Pt, ^{196}Pt và ^{198}Pt, clo gồm 2 đồng vị ^{35}Cl và ^{37}Cl. Hai nguyên tử Cl ở các phức *cis*-điclorođiaminplatin(II) làm cho cụm pic ion phân tử của chúng có 3 pic cách nhau 2 đơn vị m/z (hình 7.3). Ở các phức nghiên cứu còn chứa trên 10 nguyên tử C, nên ^{13}C cũng đóng góp thêm vào cường độ của pic M+1. Sự tổ hợp các đồng vị của Pt, Cl và C đã làm cho cụm pic ion phân tử có dạng phức tạp như thấy trên phổ.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 7.8. Trích đoạn phổ khối lượng của *cis*-$[PtCl_2(C_6H_5NH_2)(C_6H_4\ CH_2CH_2NH_2)]$.

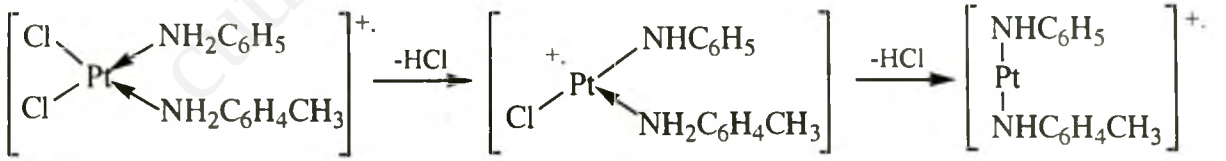
Thứ ba, dưới cụm pic ion đang xét đều có các cụm pic nhỏ hơn 36-37 và 72-74 đơn vị m/z. Hai cụm pic này ứng với sự mất 1 và 2 phân tử HCl, phù hợp với cấu trúc của chúng (như sơ đồ phân mảnh ở dưới).

Như vậy chắc chắn rằng cụm pic với m/z lớn nhất ở các hình 7.5 ÷ 7.8 là cụm pic ion phân tử và hướng phân mảnh đặc trưng đối với dãy phức *cis*-điclorođiamin-platin (II) là:

$$M^{+\cdot} \xrightarrow{-HCl} [M - HCl]^{+\cdot} \xrightarrow{-HCl} [M - 2HCl]^{+\cdot}$$

hoặc: $$M^{+\cdot} \xrightarrow{-2HCl} [M - 2HCl]^{+\cdot}$$

Thí dụ, đối với *cis*-$[PtCl_2(C_6H_5NH_2)(p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)]$ hướng phân mảnh đó như sau:



m/z = 466 (5%) m/z = 430 (3%) m/z = 393 (16%)

Có thể cho rằng ở ion phức với m/z = 430, một trong 4 vị trí phối trí của Pt(II) là obitan chứa chỉ 1 electron.

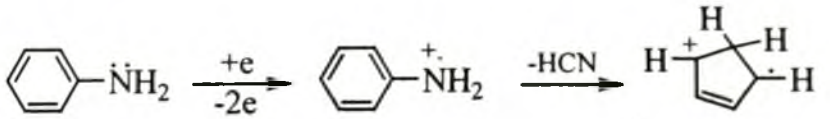
Ở phổ dãy phức *cis*-điclorođiaminplatin(II) còn có một đặc điểm chung nữa là: Hai ion mảnh ứng với 2 amin đều luôn có cường độ lớn và một trong chúng là lớn nhất so với các pic kể từ chúng cho đến pic ion phân tử. Thí dụ như pic với m/z = 93 (của anilin) và m/z =107 (của một vài đồng đẳng của anilin) trên các hình 7.5 - 7.8.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

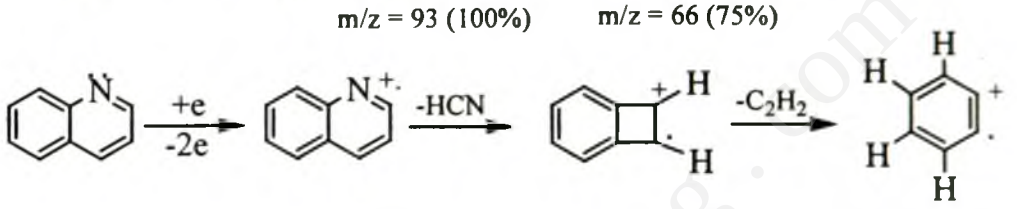
Có thể giải thích sự hình thành chúng như sau. Ở buồng hoá hơi, một phần lớn phức chất bị phân huỷ bởi nhiệt, thí dụ:

$$cis\text{-}[PtCl_2(C_6H_5NH_2)(C_9H_7N)] \longrightarrow PtCl_2 + C_6H_5NH_2 + C_9H_7N$$

$PtCl_2$ là hợp chất ion rất khó bay hơi, anilin, quinolin và một phần nhỏ phức chất bị hoá hơi chuyển vào pha khí rồi bị va đập bởi chùm electron ở buồng ion hoá. Kết quả là ta có cả ion phân tử của phức chất (như đã phân tích ở trên) và cả ion phân tử của anilin và quinolin. Trên phổ (hình 7.5) ta thấy 2 amin này bị ion hoá và phân mảnh như sau:

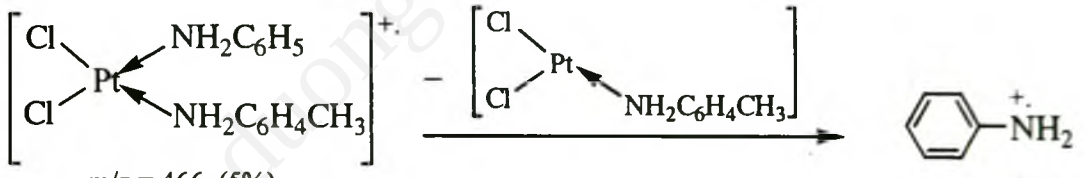


m/z = 93 (100%) m/z = 66 (75%)



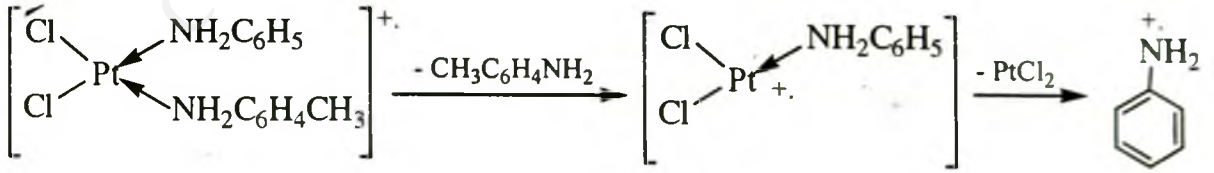
m/z = 129 (50%) m/z = 102 (21%) m/z = 76 (10%)

Nếu cho rằng các ion phân tử amin là những ion mảnh tách ra từ ion phân tử phức chất thì sẽ phải thừa nhận những sơ đồ phân mảnh mà trong đó có tách ra phức trung hoà của Pt(II) với số phối trí 3, chẳng hạn sự tạo thành ion mảnh $[C_6H_5NH_2]^{+\cdot}$ sẽ là như sau:



m/z = 466 (5%) m/z = 93 (65%)

hoặc:



m/z (min) 464 m/z (min) 357 m/z = 93

Như vậy phổ khối lượng ở các hình 7.5 -7.8 tỏ ra phù hợp với cấu trúc của các phức chất nghiên cứu. Tuy nhiên để thiết lập cấu trúc dãy phức chất *cis*-điamin không thuần, chúng tôi còn phối hợp với các phương pháp khác như phổ UV-Vis, phổ IR và phổ NMR.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

7.3.2. Xác định nhiệt thăng hoa

Xác định nhiệt thăng hoa của các chất dựa trên yếu tố là cường độ của các pic trên phổ khối lượng tỉ lệ thuận với áp suất hơi của mẫu ở nguồn ion. Bình chứa mẫu được nối với buồng ion hóa bằng một lỗ rất nhỏ, vì vậy hơi đi vào nguồn ion hóa chỉ là do sự khuếch tán. Nếu bình chứa mẫu được ổn nhiệt và trong đó có một lượng mẫu đủ thì ở đó sẽ có cân bằng rắn - hơi. Nhiệt thăng hoa của chất rắn trong đó có thể xác định được nhờ theo dõi sự biến đổi cường độ của các pic (cường độ này tỉ lệ thuận với áp suất hơi) theo nhiệt độ của mẫu. Một lượng mẫu nhỏ đi vào nguồn ion không làm ảnh hưởng đáng kể đến cân bằng.

Trong những điều kiện như thế đã thu được các kết qủa lí thú về bản chất các hạt ở thể hơi trên bề mặt chất rắn có nhiệt độ nóng chảy cao. Ở thể hơi trên liti clorua thấy có các monome, đime, trime, còn ở lớp hơi trên kali clorua, natri clorua, thấy có các monome và đime. Ở lớp hơi trên Cr_2O_3 người ta thấy có các hạt Cr, CrO_2, O và O_2, ở lớp hơi trên MoO_3 có các tetrame và pentame...

7.4. PHƯƠNG PHÁP PHỔ KHỐI LƯỢNG ION HOÁ Ở ÁP SUẤT KHÍ QUYỂN (API MS)

7.4.1. Sự hoá hơi ion [93, 118]

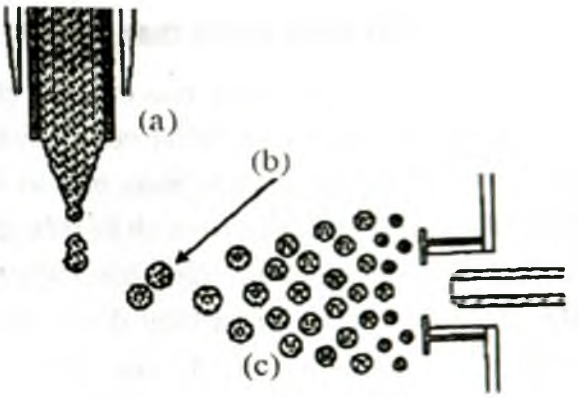
Ở phương pháp EI MS chất được hoá hơi và ion hoá dưới áp suất thấp (10^{-6} mm Hg). Phương pháp đó không áp dụng được cho những chất có phân tử khối lớn, độ phân cực cao hoặc dễ bị phân huỷ bởi nhiệt. Để khắc phục khó khăn đó, người ta đã tìm ra được những cách thức ion hoá phân tử để ghi phổ khối lượng mà không cần phải làm hoá hơi chất nghiên cứu. Quá trình đó được thực hiện ở áp suất khí quyển, vì vậy được gọi là Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry (API MS). Nó gồm các bước sau:

1- Dung dịch mẫu được phun thành những giọt mù nhỏ bé vào một điện trường mạnh để tạo ra những giọt tích điện đường kính cỡ 2 μm mang khoảng 100.000 điện tích (hình 7.9).

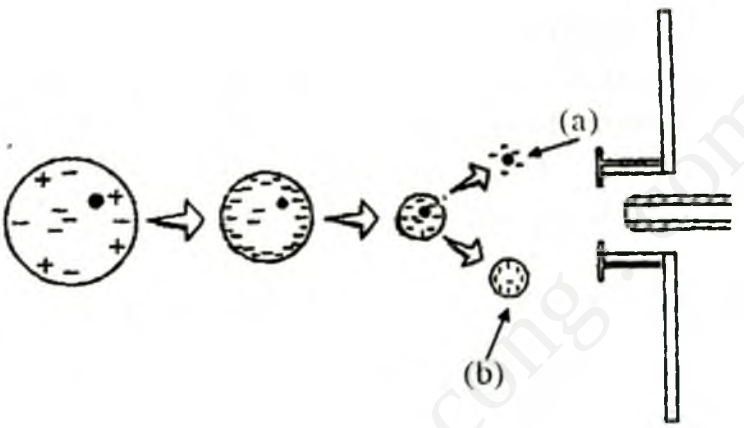
2- Dùng luồng khí nitơ nóng làm bốc hơi dung môi. Khi đó các giọt nhỏ lại, mật độ điện tích tăng lên dẫn tới "nổ điện tích hay còn gọi là nổ Culong" tạo thành các giọt tích điện nhỏ hơn, cỡ 50 - 100 nm. Những giọt này chứa khoảng 10 - 20% điện tích nhưng chỉ chiếm 2% khối lượng của giọt sinh ra nó (hình 7.9).

3- Khi lực điện trường trong giọt vượt quá năng lượng solvat hoá thì xảy ra sự desolvat hoá giải phóng các ion vào pha khí tức là hoá hơi ion (ion evaporation, hình 7.10).

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 7.9.
Sự tạo thành các giọt mù tích điện:
a- Kim phun;
b- Giọt mù đường kính 2 μm;
c- Khí nóng làm bốc hơi dung môi tạo thành các giọt nhỏ hơn, dẫn tới nổ điện tích.



Hình 7.10. Desolvat hoá các giọt tích điện:
a- ion chuyển vào pha khí; b- phần tích điện còn lại.

7.4.2. Sự tạo thành ion [118]

Trong phương pháp API-MS, để pha mẫu người ta thường dùng dung môi phân cực như metanol, axetonitril... có chứa nước, đôi khi còn cho thêm các ion như Na^+, NH_4^+, PO_4^{3-}. Vì vậy trong dung dịch mẫu và trong các giọt mù đã xảy ra sự ion hoá theo nhiều cách khác nhau, chẳng hạn như phản ứng axit-bazơ:

$$R{-}NH_2 + HA \longrightarrow A^- + [R{-}NH_3]^+ \text{ (kí hiệu } [M+H]^+)$$

$$R{-}COOH + B \longrightarrow BH^+ + [R{-}COO]^- \text{ (kí hiệu } [M{-}H]^-)$$

hoặc kết hợp ion vào phân tử trung hoà:

$$M + Na^+ \longrightarrow [M+Na]^+$$

$$M + NH_4^+ \longrightarrow [M+NH_4]^+$$

Đối với phức chất còn xảy ra các phản ứng thường thấy trong dung dịch được xúc tiến bởi nhiệt do khí nitơ nóng đưa vào, như phản ứng thay thế phối tử bởi dung môi hoặc bởi các tiểu phân khác có mặt trong dung dịch, phản ứng thuỷ phân, phản

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

ứng thay thế cầu ngoại, phản ứng tạo phức đa nhân...

Ở pha khí cũng xảy ra các phản ứng tạo thành ion. Người ta gọi đó là sự ion hoá hoá học ở áp suất khí quyển (Atmospheric Pressure Chemical Ionization viết tắt là APCI). APCI bao gồm phản ứng chuyển proton và sự chuyển điện tích. Phản ứng chuyển proton liên quan tới lực axit-bazơ ở pha khí. Những chất có ái lực thấp với proton thường bị mất proton hoặc tạo thành ion cộng hợp, chẳng hạn như $[M+NH_4]^+$. Những chất có ái lực với proton cao hơn so với dung môi thì thường chiếm proton của sản phẩm proton hoá dung môi:

$$B + [Solvent + H]^+ \rightarrow [B + H]^+ + Solvent$$

Sự ion hoá hoá học còn xảy ra nhờ chính khí nitơ đưa vào để làm bốc hơi dung môi và điện trường cao (– 4000 V). Quá trình chuyển điện tích và chuyển proton xảy ra như sau:

$$N_2 + e^- \rightarrow N_2^{+\bullet} + 2e^-$$

$$N_2^{+\bullet} + 2N_2 + e^- \rightarrow N_4^{+\bullet} + N_2$$

$$N_4^{+\bullet} + H_2O \rightarrow H_2O^{+\bullet} + 2N_2$$

$$H_2O^{+\bullet} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HO^\bullet$$

$$M + H_3O^+ \rightarrow [M+H]^+ + H_2O$$

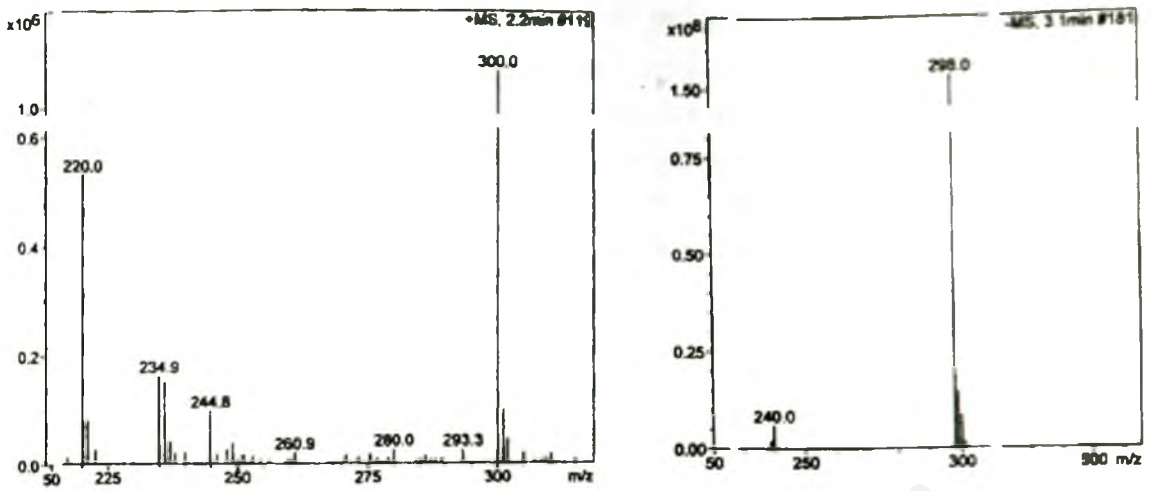
Đối với phức chất còn xảy ra các phản ứng tách nước phối trí, tách phối tử bởi nhiệt (nhiệt do khí nitơ nóng đưa vào), đứt cầu nối...

Do những phản ứng trong dung dịch cũng như ở pha khí, cuối cùng ta thu được các cation và cả các anion với số khối lớn hơn 1 đơn vị (ion $[M+H]^+$), nhỏ hơn 1 đơn vị (ion $[M-H]^-$). Đồng thời cũng thu được các ion lớn hơn nhiều đơn vị khối lượng (do cộng thêm cation như $[M+Na]^+$, $[M+NH_4]^+$, do thế phối tử nhẹ hơn bằng phối tử lớn hơn, do tạo thành phức đa nhân,...) hoặc nhỏ hơn nhiều đơn vị khối lượng (do phản ứng nhiệt phân, phản ứng thay thế phối tử nặng hơn bằng phối tử nhẹ hơn,...). Chính những phản ứng phức tạp trên đã gây khó khăn cho việc phân tích phổ API MS của các phức chất.

Bằng cách thay đổi trường điện từ, người ta hướng hoặc các ion dương, hoặc các ion âm tới bộ phận phân tách theo giá trị m/z và ghi phổ khối lượng của chúng. Phổ của các ion dương được kí hiệu là +MS, phổ của các ion âm được kí hiệu là –MS. Ở hình 7.11 trình bày phần phổ +MS có chứa pic $[M+H]^+$ và phần phổ –MS có chứa pic $[M-H]^-$ của cùng một chất.

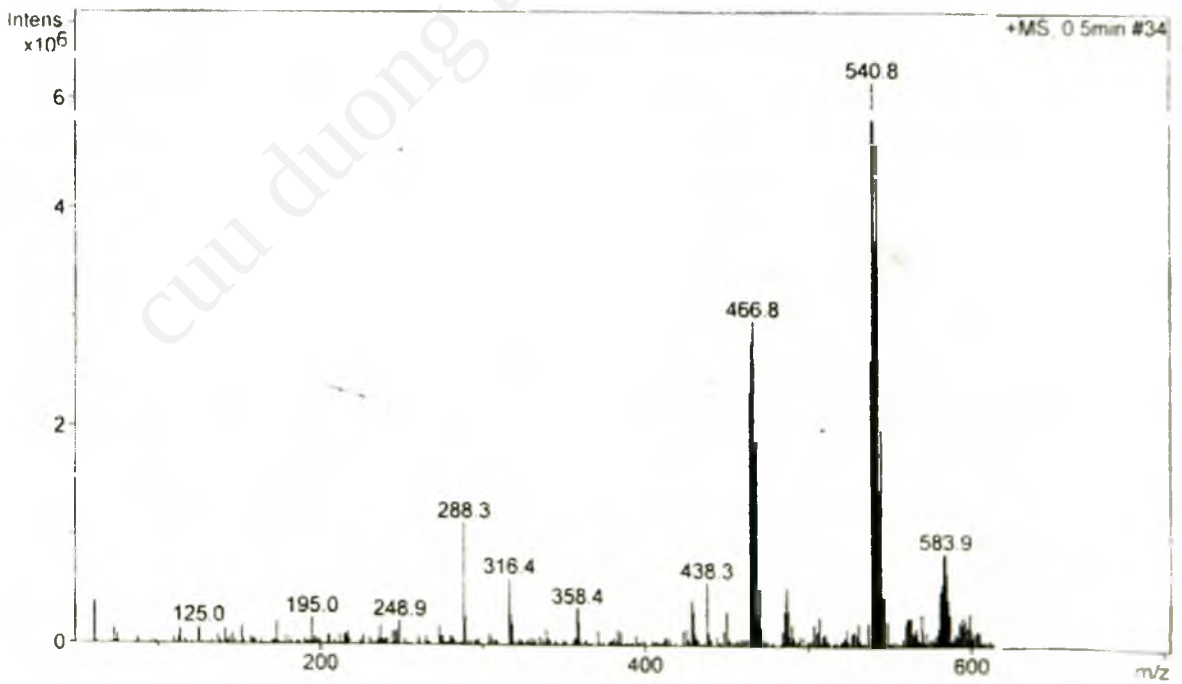
Ở hình 7.11, cả phổ +MS và –MS đều cho thấy hợp chất nghiên cứu có phân tử khối là 299 đvC, tuy nhiên sự phân mảnh của cation $[M+H]^+$ thì khác hẳn sự phân mảnh của anion $[M-H]^-$.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 7.11. Phổ +MS (bên trái) và phổ –MS (bên phải) của cùng một hợp chất.

Trên phổ +MS của $K[PtCl_3(Safrole)]$ (M_{min} = 500, do chúng tôi tổng hợp và nghiên cứu [64]) ở hình 7.12, chúng tôi nhận thấy không những đã tạo ra ion $[M+K]^+$ (cụm chứa pic m/z = 540,8) mà cả ion $[M+2K]^+$ (cụm chứa pic m/z = 583,9). Cần chú ý rằng Pt có 4 đồng vị thấy được, còn biểu hiện của tổ hợp Cl_3 thì cho 4 vạch cách nhau 2 đơn vị m/z (hình 7.3), vì vậy những pic có giá trị m/z khác nhau vài đơn vị trong cùng cụm pic của các ion trên cũng vẫn ứng với các ion có cùng thành phần nguyên tố (nhưng với các đồng vị khác nhau) .



Hình 7.12. Phổ +MS của $K[PtCl_3(Safrole)]$.

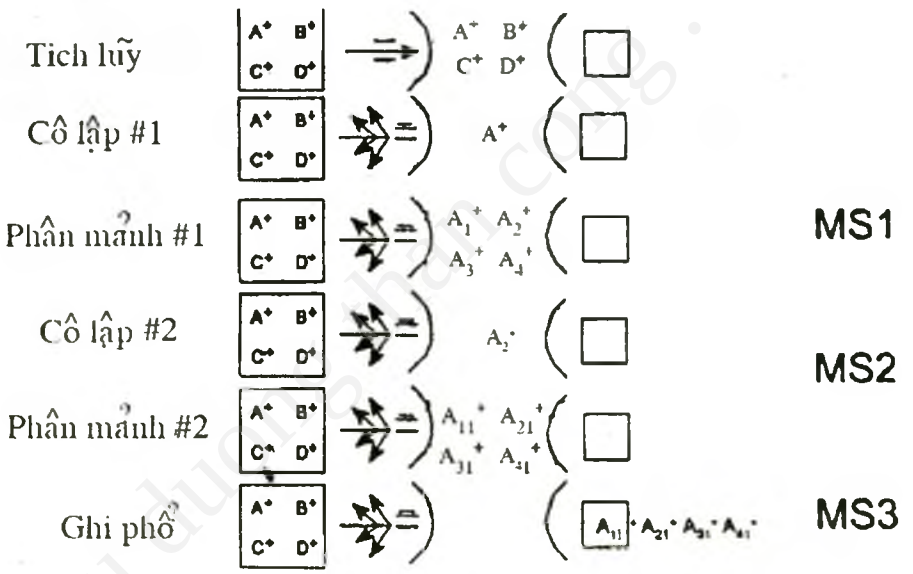
CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

7.4.3. Bẫy ion và phương pháp MS^n [118]

Như trên đã thấy, do có nhiều phản ứng ở trong dung dịch cũng như ở pha khí nên API đã tạo ra khá nhiều ion có điện tích và số khối khác nhau và khác hẳn so với phân tử khối của chất đầu. Vấn đề đặt ra là làm thế nào để tách biệt và ghi được phổ của một ion cần theo dõi cùng với sự phân mảnh của nó.

Người ta giải quyết vấn đề đó nhờ một bộ phận gọi là bẫy ion. Ở bẫy ion, bằng cách thay đổi điện áp, tần số sóng radio và đưa thêm khí He vào, người ta tích luỹ và cô lập được ion quan tâm rồi phân mảnh chúng nhờ điện thế bổ sung và nhờ sự va chạm với He. Ion quan tâm và các ion mảnh sinh ra từ nó được chuyển sang detector để ghi phổ.

Nhờ sử dụng bẫy ion người ta đã ghi được các phổ MS^n với n là số lần cô lập cộng số lần phân mảnh trừ đi 1, như chỉ ra ở hình 7.13.

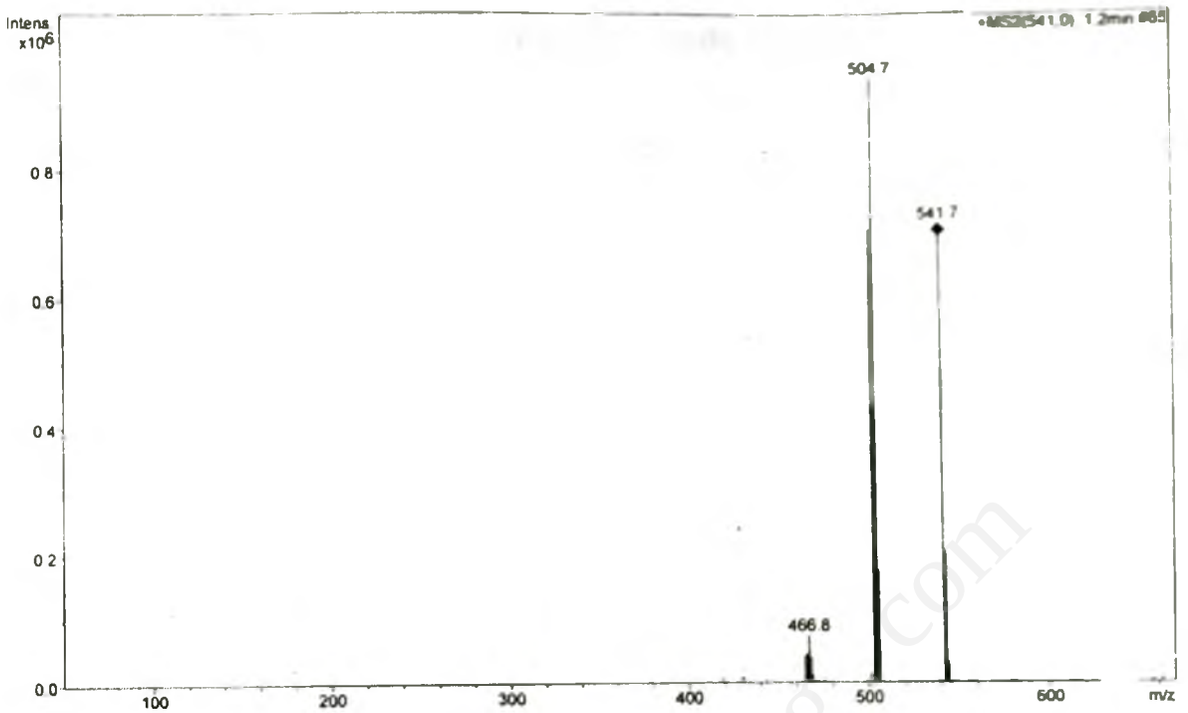


Hình 7.13. Sơ đồ biểu diễn quá trình thu phổ MS^3 (thường viết là MS3).

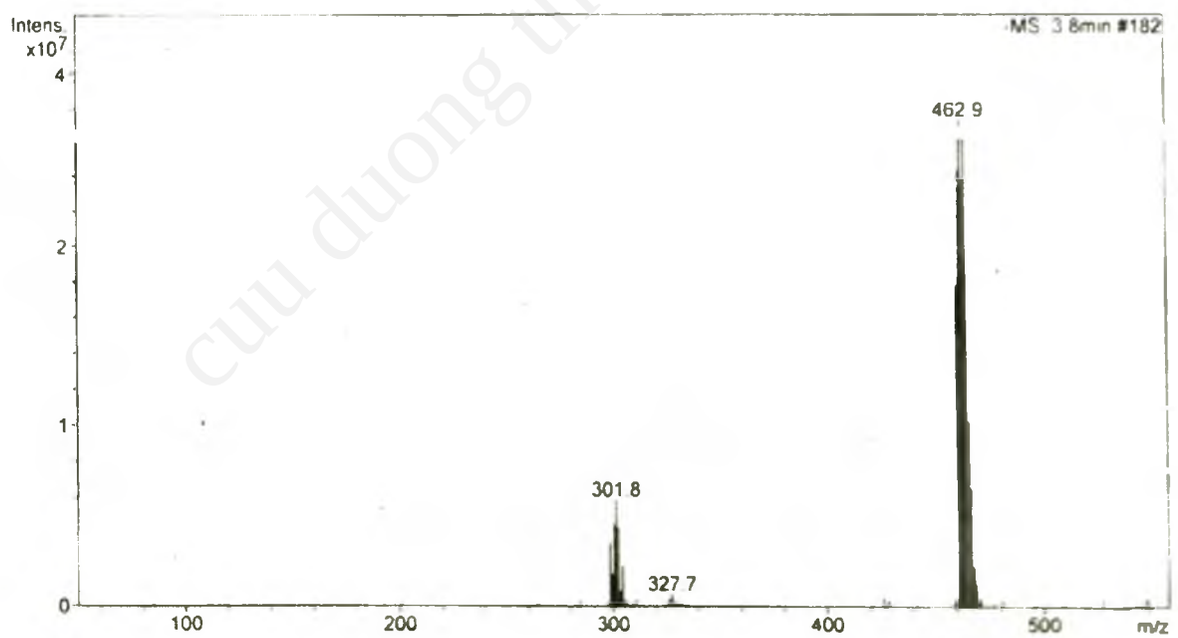
Thí dụ: phân mảnh các ion tạo ra từ $K[PtCl_3(Safrole)]$, cô lập ion m/z = 541,7 (ion $[K_2PtCl_3(Safrole)]^+$), phân mảnh nó rồi ghi phổ thì thu được phổ MS2 như trình bày ở hình 7.14.

Phổ của $K[PtCl_3(Safrole)]$ ở hình 7.12 rất phức tạp nên khó phân tích. Trái lại phổ ở hình 7.14 tương đối đơn giản. Căn cứ vào sự chênh lệch về khối lượng, có thể cho rằng ion $[K_2PtCl_3(Safrole)]^+$ phân mảnh bằng cách tách lần lượt 2 nguyên tử K hoặc tách phân tử KCl. Phổ –MS của $K[PtCl_3(Safrole)]$ (M_{min} = 500) được trình bày ở hình 7.15.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 7.14. Phổ +MS2 của K[$PtCl_3$(Safrole)] .



Hình 7.15. Phổ –MS của K[$PtCl_3$(Safrole)].

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

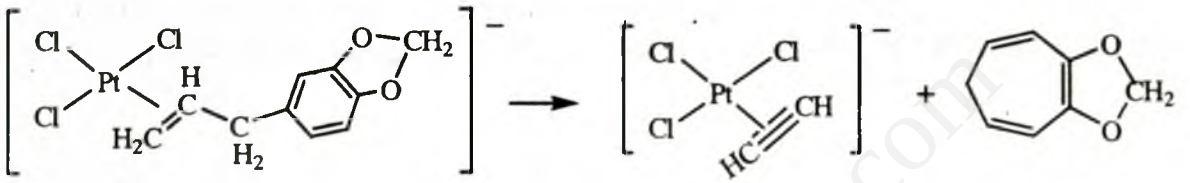
Cụm pic chứa ion với m/z = 462,9 là tương ứng với ion $[PtCl_3(Safrole)]^-$ (M_{mia} = 461).

Từ phổ ở hình 7.15 ta có thể viết được sơ đồ ion hoá và phân mảnh của $K[PtCl_3(Safrole)]$ như sau:

$$K[PtCl_3(Safrole)] \longrightarrow K^+ + [PtCl_3(Safrole)]^- \quad m/z\ (min) = 461$$

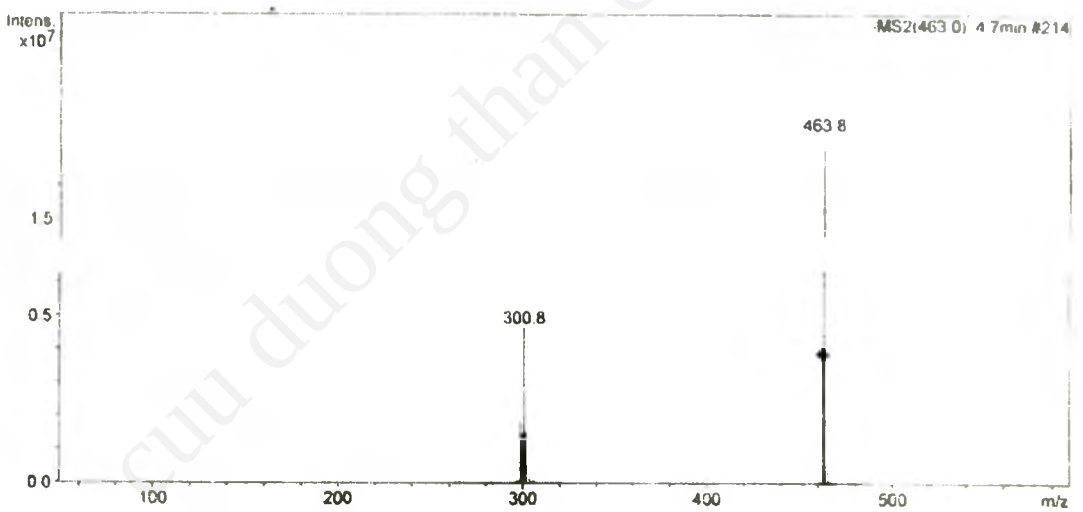
$$[PtCl_3(Safrole)]^- \longrightarrow Safrole\ (C_{10}H_{10}O_2,\ M = 162) + [PtCl_3]^- \quad m/z\ (min) = 299)$$

Pic với cường độ yếu ở 327,7 có lẽ là do phản ứng sau:



m/z (min) 461 — m/z (min) 325 — M = 136

Phổ –MS2 trình bày ở hình 7.16 là phổ thu được bằng cách cô lập ion m/z = 463,0 (pic đánh dấu trên hình, cạnh pic 463,8) và phân mảnh nó.



Hình 7.16. Phổ –MS2: cô lập và phân mảnh ion m/z = 463,0.

Từ pic m/z = 463,0 tới pic m/z = 300,8 rõ ràng là tương ứng với sự mất phân tử safrole ($C_{10}H_{10}O_2$, M = 162,19 đv C).

Các thí dụ trên đây không những cho ta hiểu thế nào là phổ MS^n, mà còn cho ta biết cách phân tích chúng để khai thác thông tin về phân tử khối và thành phần của phức chất. Cần chú ý rằng: xác định phân tử khối là cách tốt nhất để nhận ra một phức chất là đơn nhân hay là đa nhân loại oligome (xem mục 7.4.4).

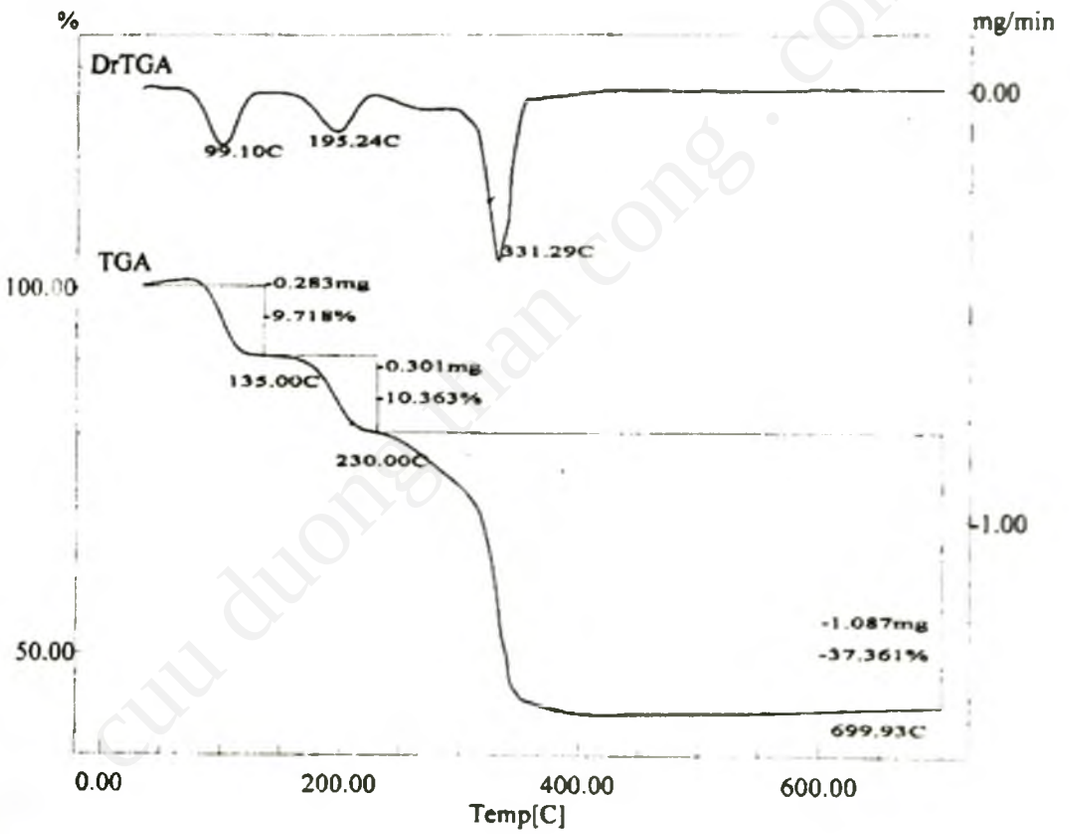
CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

7.4.4. Phối hợp các phương pháp phổ xác định cấu trúc phức chất

Ở các chương trước rải rác đã dẫn ra các ví dụ phối hợp các phương pháp phổ electron, phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ hạt nhân nghiên cứu cấu trúc phức chất. Trong mục này, sẽ trình bày một vài ví dụ có sử dụng cả phổ khối lượng nhằm minh hoạ cho việc xác định cấu trúc hợp chất phức chất.

a. Xác định cấu trúc phức niken xitrat

Khi cho $NiCl_2$ tác dụng với axit xitric lấy dư (công thức cấu tạo xem ở mục 4.4.2), khống chế pH = 5 - 7 bằng dung dịch KOH, chúng tôi thu được một chất kết tinh, kí hiệu NiCit [105]. Giản đồ phân tích nhiệt của NiCit (hình 7.17) cho thấy sự mất nước kết tinh (9,72%) xảy ra ở khoảng 99°C và sự mất nước phối trí (10,36%) xảy ra ở khoảng 195°C.



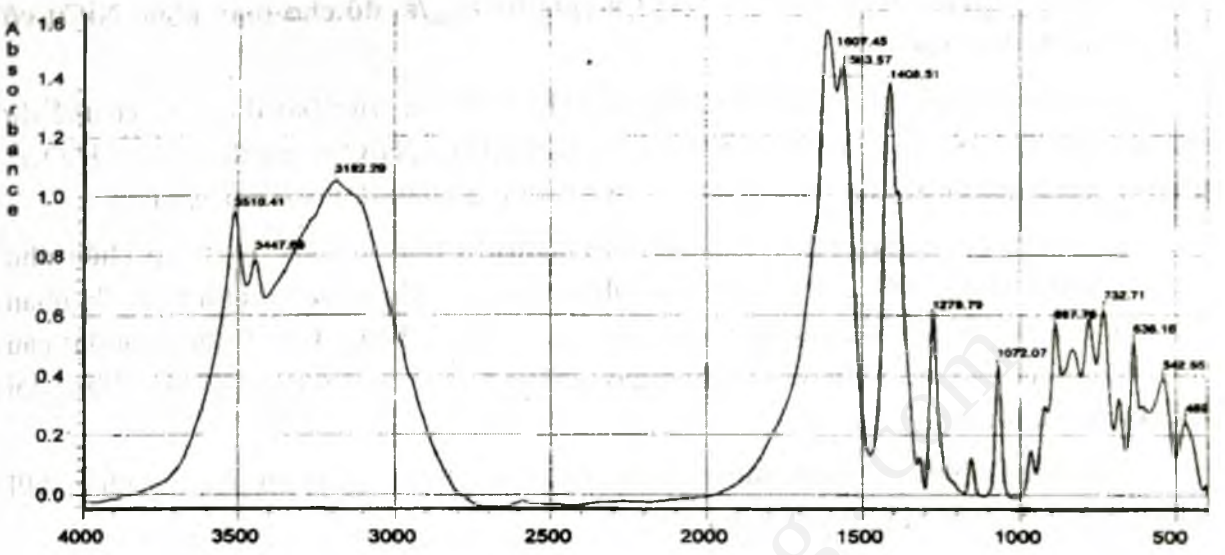
Hình 7.17. Giản đồ phân tích nhiệt của phức NiCit.

Phổ IR của NiCit (đo ở dạng viên nén với KBr) được giới thiệu ở hình 7.18.

Vân hấp thụ mạnh và tù ở 3182 cm^{-1} chứng tỏ sự có mặt của H_2O phối trí và kết tinh, hai vân nhọn ở 3519 và 3448 cm^{-1} nhắc nhở tới nhóm OH ancol của gốc xitrat. Sự vắng mặt vân mạnh ở ~ 1700 cm^{-1} và sự xuất hiện các vân mạnh ở 1607,

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

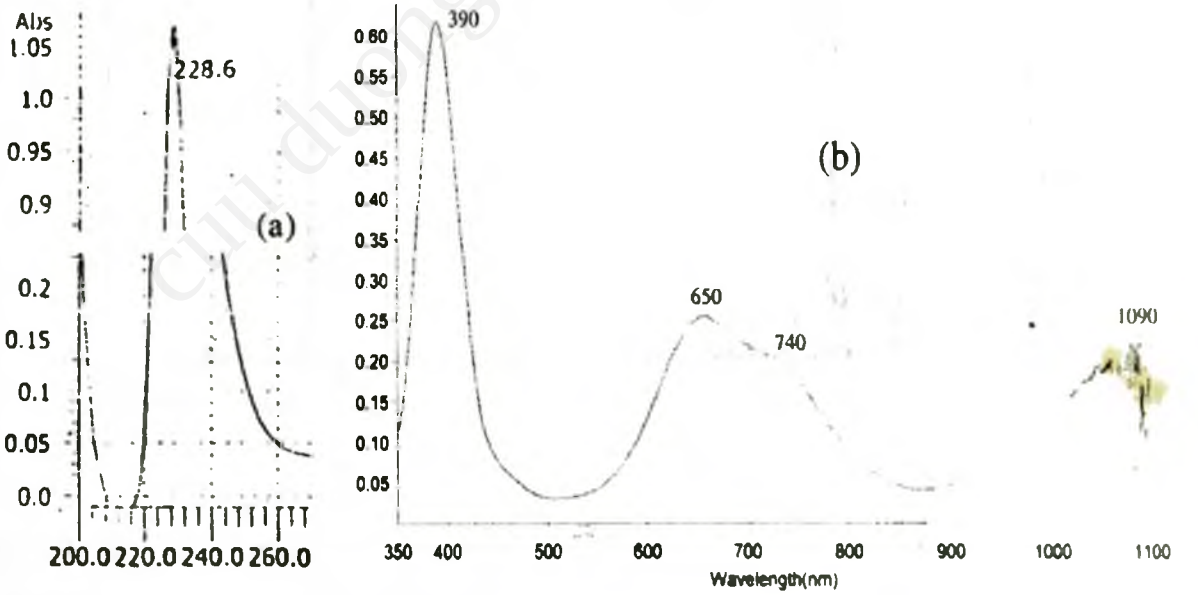
1563, 1408 cm^{-1} chứng tỏ cả 3 nhóm –COOH của axit xitric đã chuyển thành 3 nhóm COO^- (xem bảng 5.11).



Hình 7.18. Phổ IR của NiCit.

Phối hợp các kết quả nêu trên với kết quả phân tích nguyên tố (K, Ni, C, H) chúng tôi xác định được thành phần của NiCit là $KNi(C_6H_5O_7)(H_2O)_2.2H_2O$.

Để xét đoán cấu trúc của phức NiCit, chúng tôi đã ghi phổ electron của nó (hình 7.19).



Hình 7.19. Phổ electron của NiCit:
a- vùng tử ngoại; b- vùng khả kiến - hồng ngoại gần.

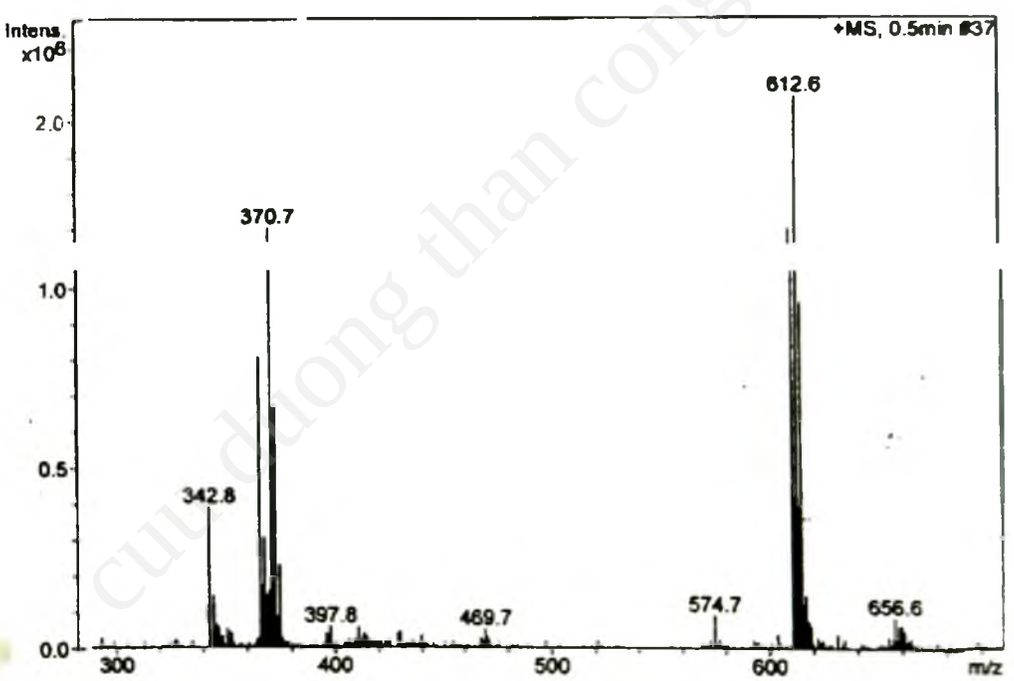
CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Vân phổ tử ngoại với λ_{max} 229 nm (hình 7.19a) có ε = 3,1 rõ ràng có nguồn gốc từ sự chuyển điện tích từ phối tử tới Ni(II) (phổ chuyển điện tích loại L → M). Ba vân hấp thụ ở vùng khả kiến-hồng ngoại gần lần lượt là: 390 nm/ε = 23,3; 650 nm/ε = 9,6 (vai phổ ở 740 nm); 1090 nm/ε = 8,1. Các giá trị λ_{max}/ε đó cho thấy phức NiCit có cấu hình bát diện (xem mục 4.3.3.i).

Với thành phần $KNi(C_6H_5O_7)(H_2O)_2.2H_2O$ và cấu trúc bát diện, ta có thể dự đoán rằng phức NiCit có cấu tạo $K[Ni(C_6H_5O_7)(H_2O)_2].2H_2O$ trong đó gốc $(C_6H_5O_7)^{3-}$ chiếm 4 vị trí phối trí của Ni(II), 2 vị trí còn lại do 2 phân tử nước đảm nhiệm.

Nghiên cứu sự tạo phức của kim loại chuyển tiếp với các axit tạp chức như tactric, xitric [103, 108, 109], chúng tôi nhận thấy đôi khi có tạo thành phức đa nhân với cầu nối là các gốc tactrat và xitrat (xem mục 4.4.2, bảng 4.8). Chúng tôi đặt câu hỏi "liệu phức NiCit có thể là đa nhân hay không?". Để trả lời câu hỏi đó, chúng tôi đã ghi phổ khối lượng của nó.

Nhận thấy NiCit là phức điện ly, khó bay hơi, chúng tôi chọn phương pháp API MS. Hình 7.20 dẫn ra phổ +MS của NiCit.



Hình 7.20. Phổ +MS của phức chất NiCit.

Như đã biết, trong phương pháp API MS, ion được chuyển vào pha khí là do sự desolvat hoá, vì vậy nước kết tinh sẽ không có trong thành phần của các ion phức khi đo phổ. Do đó với công thức giả định $K[Ni(C_6H_5O_7)(H_2O)_2].2H_2O$, ở phổ +MS, ta chỉ quan tâm tới ion $\{K[Ni(C_6H_5O_7)(H_2O)_2] + H\}^+$ (kí hiệu là G^+). Vì hàm lượng tự nhiên

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

của ^{58}Ni là 67,88%, của ^{60}Ni là 26,23% nên m/z(min) của G^+ là 323, m/z(max) của nó là 325. Trên phổ +MS (hình 7.20) hầu như không có pic nào ứng với 2 giá trị đó. Pic với cường độ lớn nhất có m/z = 612,6; pic với cường độ thứ hai ở cách pic thứ nhất một pic, nó có m/z = 610,6. Hai giá trị đó có thể coi là gấp đôi giá trị m/z của G^+ trừ đi 2 phân tử nước và $1H^+$, tức là chúng ứng với ion có thành phần $\{K_2[Ni_2(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2]+H\}^+$ (kí hiệu là A^+) với m/z(min) = 609; m/z(max) = 613.

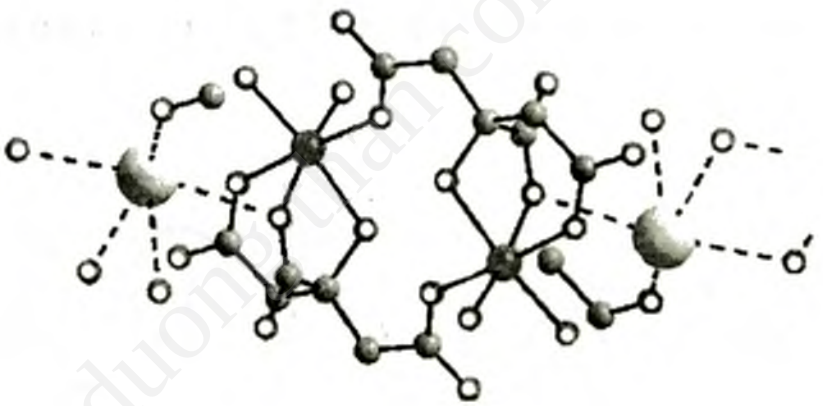
Như vậy có thể cho rằng phức NiCit là phức 2 nhân có thành phần gấp đôi so với dự kiến ban đầu, tức là có công thức là: $K_2[Ni_2(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_4].4\,H_2O$. Ta có thể biểu diễn sự biến đổi của nó trong điều kiện API MS như sau:

$$K_2[Ni_2(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_4].4H_2O \xrightarrow[\text{(đehidrat hoá)}]{-\,6H_2O} K_2[Ni_2(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2]$$

$$K_2[Ni_2(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2] \xrightarrow[-\,H_2O]{+\,H_3O^+} \{K_2[Ni_2(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2+H]\}^+$$

(A^+) m/z = 609-613

Để khẳng định giả thiết trên, chúng tôi đã ghi phổ nhiễu xạ tia X đối với tinh thể NiCit và đã thu được mô hình cấu trúc của nó như ở hình 7.21.



Hình 7.21. Cấu trúc của phức chất NiCit theo kết quả nhiễu xạ tia X.
K: hình cầu lớn nhất, Ni: hình cầu lớn thứ hai, C: hình cầu nhỏ, đen,
O: hình cầu rỗng. Không vẽ các nguyên tử H.

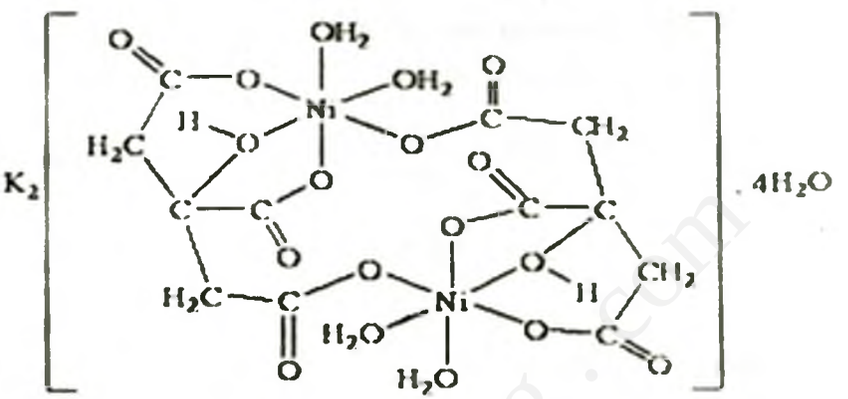
Từ mô hình ở hình 7.21 ta rút ra công thức cấu trúc của phức NiCit như trình bày ở hình 7.22a.

Như vậy, nhờ phương pháp phổ MS mà chúng tôi thấy rằng phức NiCit có công thức phân tử gấp 2 lần công thức dự kiến ban đầu: $(KNi(C_6H_5O_7)(H_2O)_2.2H_2O)_2$.

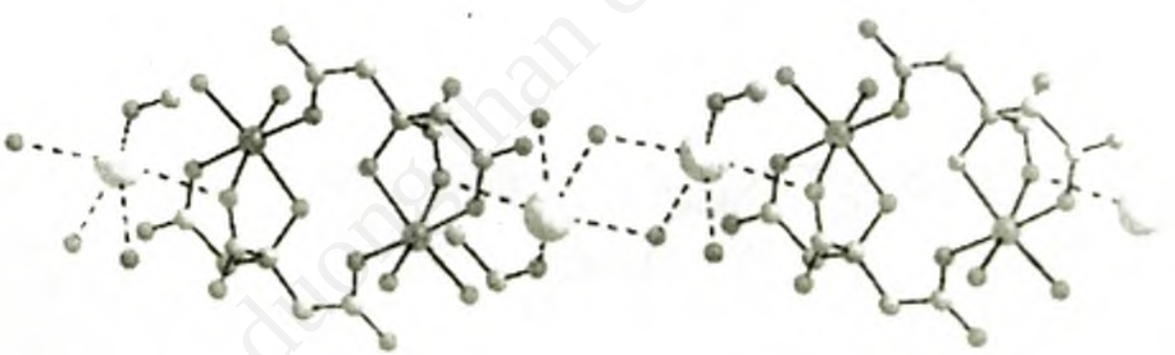
Phối hợp với phương pháp nhiễu xạ tia X đã xác định rằng phức chất NiCit mà chúng tôi tổng hợp là một phức 2 nhân, trong đó 2 nguyên tử Ni đều có hình phối trí bát diện. Mỗi gốc xitrat dùng 2 nhóm $-COO^-$, 1 nhóm -OH ancol phối trí với nguyên

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

tử Ni này và dùng nhóm -COO⁻ còn lại phối trí với nguyên tử Ni kia tạo ra cầu nối giữa chúng, 4 vị trí phối trí còn lại do 4 phân tử nước đảm nhiệm. Hai ion K^+ được solvat hoá bởi 4 phân tử nước kết tinh và các nguyên tử oxi thuộc nhóm cacboxylat của các phân tử phức bên cạnh. Mỗi phân tử nước kết tinh tương tác với 2 ion K^+ làm thành cầu nối giữa các phân tử phức chất. Tất cả tạo ra cấu trúc tuần hoàn trong mạng tinh thể như thấy ở hình 7.22b.



Hình 7.22a. Công thức cấu trúc của phức $K_2[Ni_2(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_4].4\ H_2O$.



Hình 7.22b. Cấu trúc phức $K_2[Ni_2(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_4].4\ H_2O$
theo kết quả nhiễu xạ tia X.

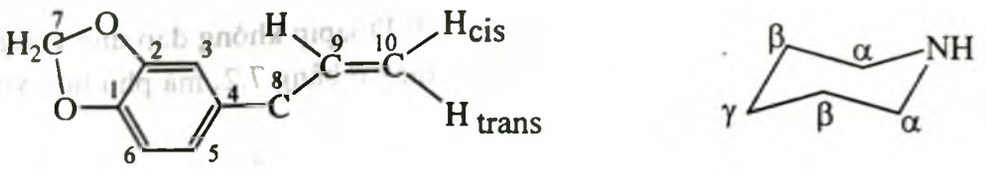
b. Xác định cấu trúc sản phẩm phản ứng của K[PtCl₃(Safrole)] với piperiđin

Khi cho $K[PtCl_3(Safrole)]$ (xem công thức ở mục 7.4.3) tác dụng với amin, theo quy tắc ảnh hưởng *trans* phản ứng xảy ra như sau:

$$K[PtCl_3(Safrole)] + Am \rightarrow \textit{trans}\text{-}[PtCl_2(Safrole)(Am)] + KCl$$

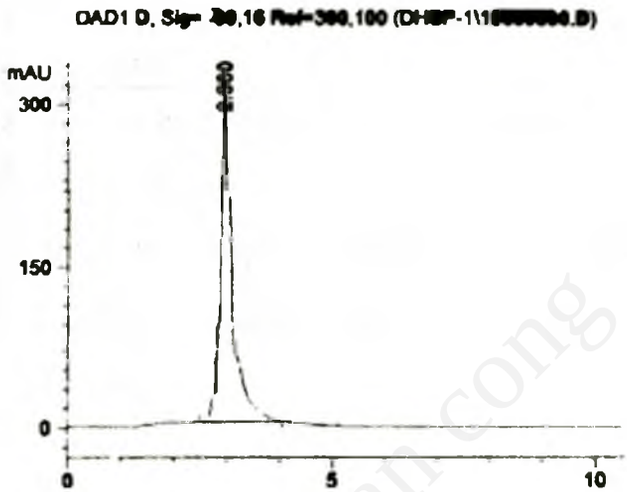
Với Am là các amin thơm, béo, dị vòng khác nhau, chúng tôi đã thu được dãy phức chất *trans*-$[PtCl_2(Safrole)(Am)]$, [116]. Nhưng với amin là piperiđin (xiclo-$C_5H_{10}NH$, công thức cấu tạo ở hình 7.23, cấu dạng ở hình 6.29 mục 6.5.2) thì hiệu suất phản ứng rất thấp.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

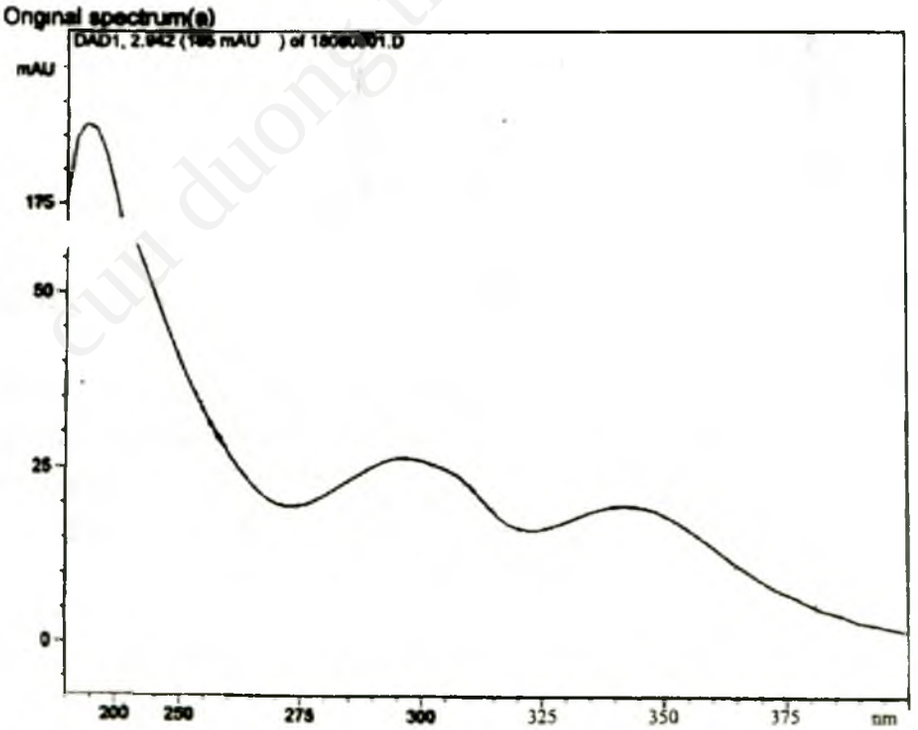


Hình 7.23. Công thức cấu tạo của safrole và piperiđin.

Sản phẩm sau khi kết tinh lại được kí hiệu là PtSapip. Phương pháp LC-UV cho thấy PtSapip là một chất sạch (hình 7.24a).



Hình 7.24a. LC-UV của phức PtSapip.



Hình 7.24b. Phổ UV tương ứng với pic 2,96 phút ở hình 7.24a.

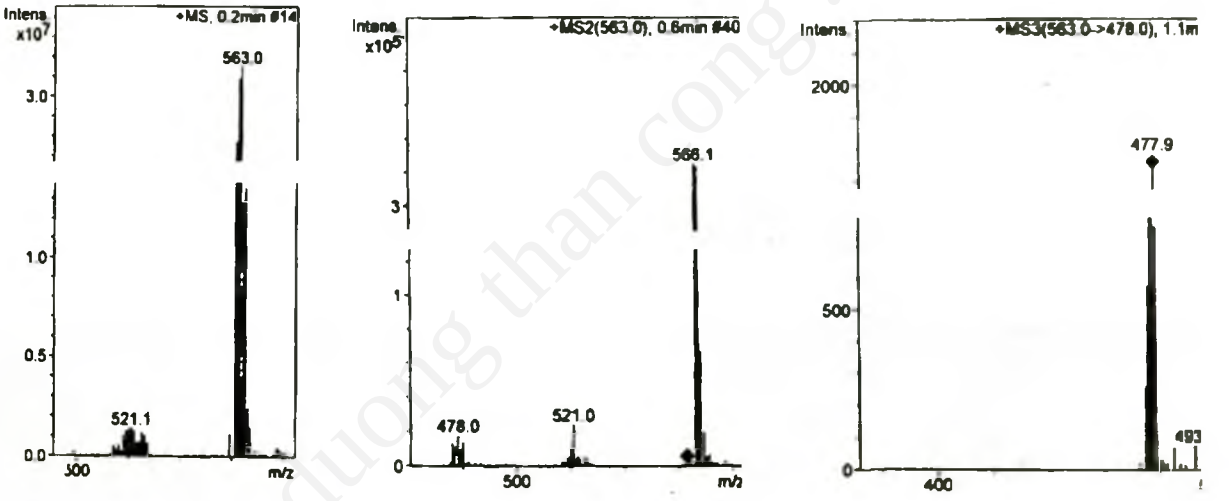
CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Kết quả phân tích nguyên tố phức chất PtSapip không đáp ứng công thức mong đợi $[PtCl_2(C_{10}H_{10}O_2)(C_5H_{10}NH)]$, (D), như thấy ở bảng 7.2. mà phù hợp với công thức $[PtCl(C_{10}H_9O_2)(C_5H_{10}NH)]$ (E).

Bảng 7.2. Kết quả phân tích nguyên tố sản phẩm PtSapip

Công thức, (kí hiệu), phân tử khối	Hàm lượng nguyên tố, %, (tìm/tính)			
	Pt	C	H	N
$[PtCl_2(C_{10}H_{10}O_2)(C_5H_{10}NH)]$, (D), M = 513	40,55 / 38,01	38,1 / 35,09	4,4 / 4,09	3,2 / 2,73
$[PtCl(C_{10}H_9O_2)(C_5H_{10}NH)]$, (E), M = 477,5	40,55 / 40,92	38,1 / 37,77	4,4 / 4,20	3,2 / 2,94

Chúng tôi đã ghi phổ API MS của phức PtSapip (hình 7.25).

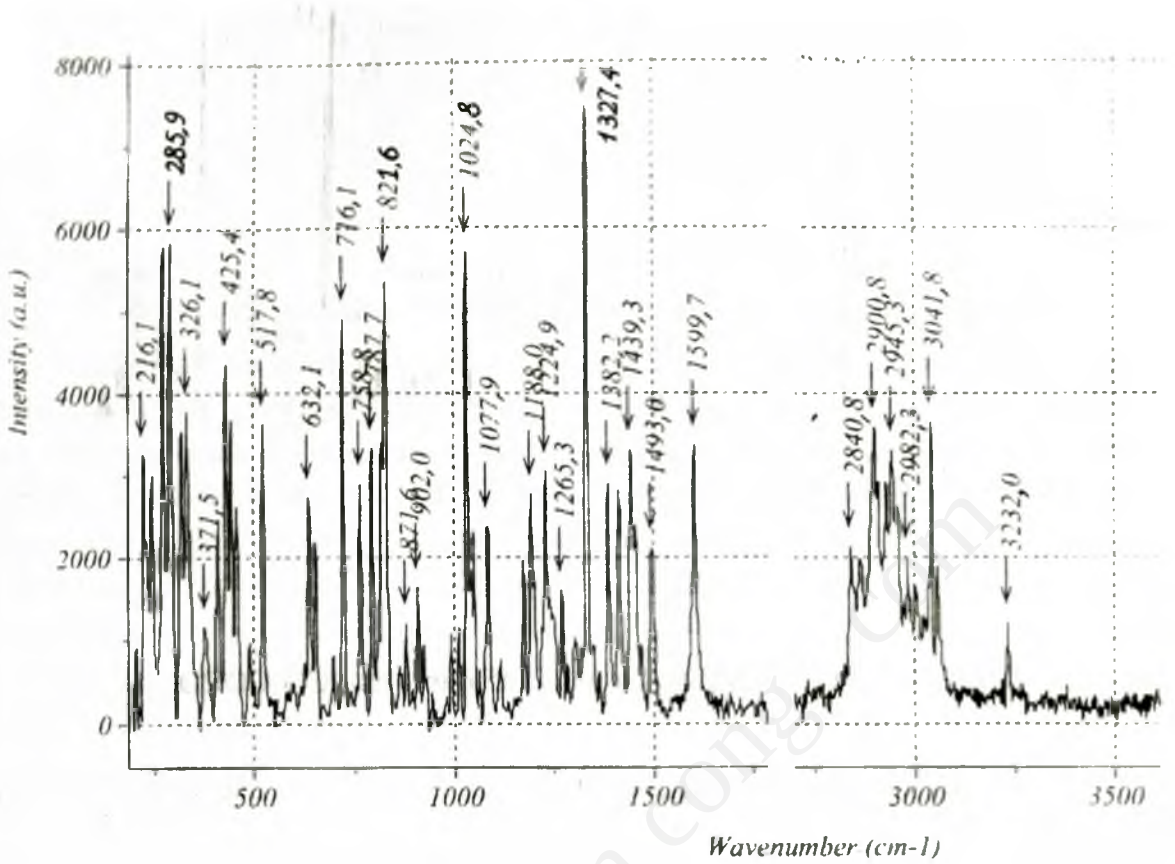


Hình 7.25. Phổ API MS của phức PtSapip (từ trái sang phải: +MS, +MS2, +MS3).

Ở phổ +MS không thấy sự có mặt của ion $[M+H]^+$ (m/z min = 476). Cụm pic ion có cường độ lớn nhất ứng với m/z khoảng 563. Như ở mục 7.4.2 đã thấy, sự ion hoá phức chất có thể xảy ra theo nhiều cách khác nhau. Vì vậy chúng tôi cho rằng ion với m/z khoảng 563 được tạo thành do phân tử phức PtSapip cộng với ion $[C_5H_{10}NH_2]^+$ (giống như cộng với ion ammoni). Có thể ghi công thức của ion này là $[PtSapip + C_5H_{10}NH_2]^+$. Phổ +MS2 cho thấy ion $[PtSapip + C_5H_{10}NH_2]^+$ bị tách phân tử piperidin ($C_5H_{10}NH$) tạo ra ion $[PtSapip + H]^+$ (m/z min = 476). Ion này thể hiện bởi cụm pic có cường độ lớn nhất trên phổ +MS3 ở hình 7.25.

Phổ Raman của PtSapip được dẫn ra ở hình 7.26.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



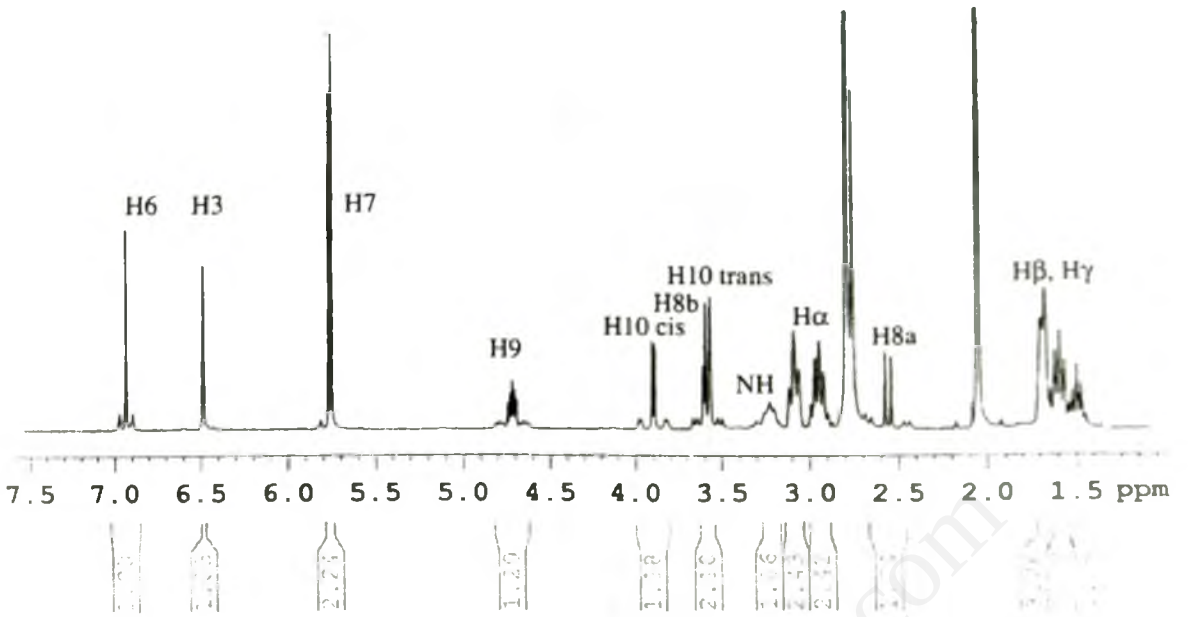
Hình 7.26. Phổ Raman của phức PtSapip.

Các vân hấp thụ đặc trưng trên phổ được quy kết dựa vào các bảng dữ liệu ở chương 5 như sau:

Số sóng, cm^{-1}	3232	3042	2945, 2901, 2841	1600, 1493	425	326	216
Dao động	ν_{NH}	ν_{CH} thơm	ν_{no}	$\nu_{C=C}$	ν_{PtN}	ν_{PtCl}	δ_{NPtCl}
Theo bảng	5.23	5.23	5.23	5.23	5.24	5.24	5.24

Như vậy trên phổ Raman của phức chất PtSapip có các vân đặc trưng cho sự có mặt của các phối tử safrole, piperiđin và cloro. Phổ UV của PtSapip (hình 7.24) khá giống với phổ của các phức tương tự của Pt(II) (xem hình 4.26, 4.27). Trên cơ sở đó chúng tôi dự kiến công thức cấu tạo của PtSapip là $[PtCl(C_{10}H_9O_2)(C_5H_{10}NH)]$ (kí hiệu E), công thức này phù hợp với kết quả phân tích nguyên tố (xem bảng 7.2) và phổ khối lượng (hình 7.25).

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 7.27. Phổ ^{1}H NMR của phức PtSapip trong CD_3COCD_3.

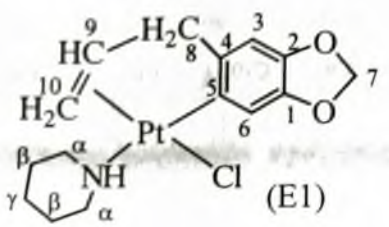
Phổ ^{1}H NMR của phức PtSapip được trình bày ở hình 7.27, các số chỉ vị trí ghi ở hình 7.23.

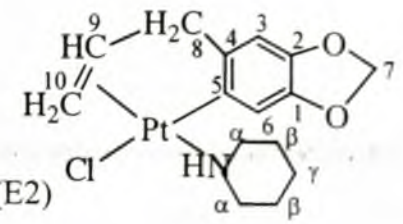
Các vân cộng hưởng NH, Hα, Hβ, Hγ ở hình 7.27 hoàn toàn tương tự về hình dạng (sự tách vân phổ do tương tác spin-spin) như các vân tương ứng của piperiđin phối trí với Pt ở dãy phức chất *cis*-[$PtCl_2$(Piperiđin)(Amin)] đã phân tích ở hình 6.30, mục 6.5.2a. Điều đó cho thấy ở phức PtSapip, piperiđin cũng ở cấu dạng ghế và phối trí với Pt bằng liên kết axial (xem hình 6.29).

Các vân cộng hưởng của H8a, H8b, H9, H10-*cis* và H10-*trans* có hình dạng và độ chuyển dịch hoá học tương tự như các vân tương ứng của metyleugenol phối trí với Pt ở dãy phức *trans*-[$PtCl_2$(Meug)(Amin)] đã phân tích ở hình 6.37, mục 6.6.2b. Điều đó cho thấy ở phức PtSapip, safrole cũng phối trí với Pt ở liên kết đôi của nhóm anlyl (xem hình 6.34).

Bình thường thì safrole có 3 proton thơm. Điều bất thường là trên phổ ở hình 7.27 chỉ thấy có 2 proton thơm. Hơn thế vân cộng hưởng của proton H6 có dạng 1 tín hiệu trung tâm kèm 2 tín hiệu vệ tinh cách nhau ~40 Hz. Hình dạng và giá trị hằng số tách đó chứng tỏ Pt ở cách H6 đúng 3 liên kết. Hai tín hiệu của 2 proton thơm đều là vân đơn chứng tỏ chúng ở vị trí *para* của nhau (tức vị trí 3 và 6 trên công thức ở hình 7.23). Dựa trên những phân tích trên đây, chúng tôi cho rằng phức PtSapip có thể nhận 1 trong 2 công thức cấu tạo, E1 hoặc E2, như dưới đây:

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt


(E1)


(E2)

Để khẳng định điều đó, chúng tôi đã ghi phổ HMBC của PtSapip (hình 7.28).

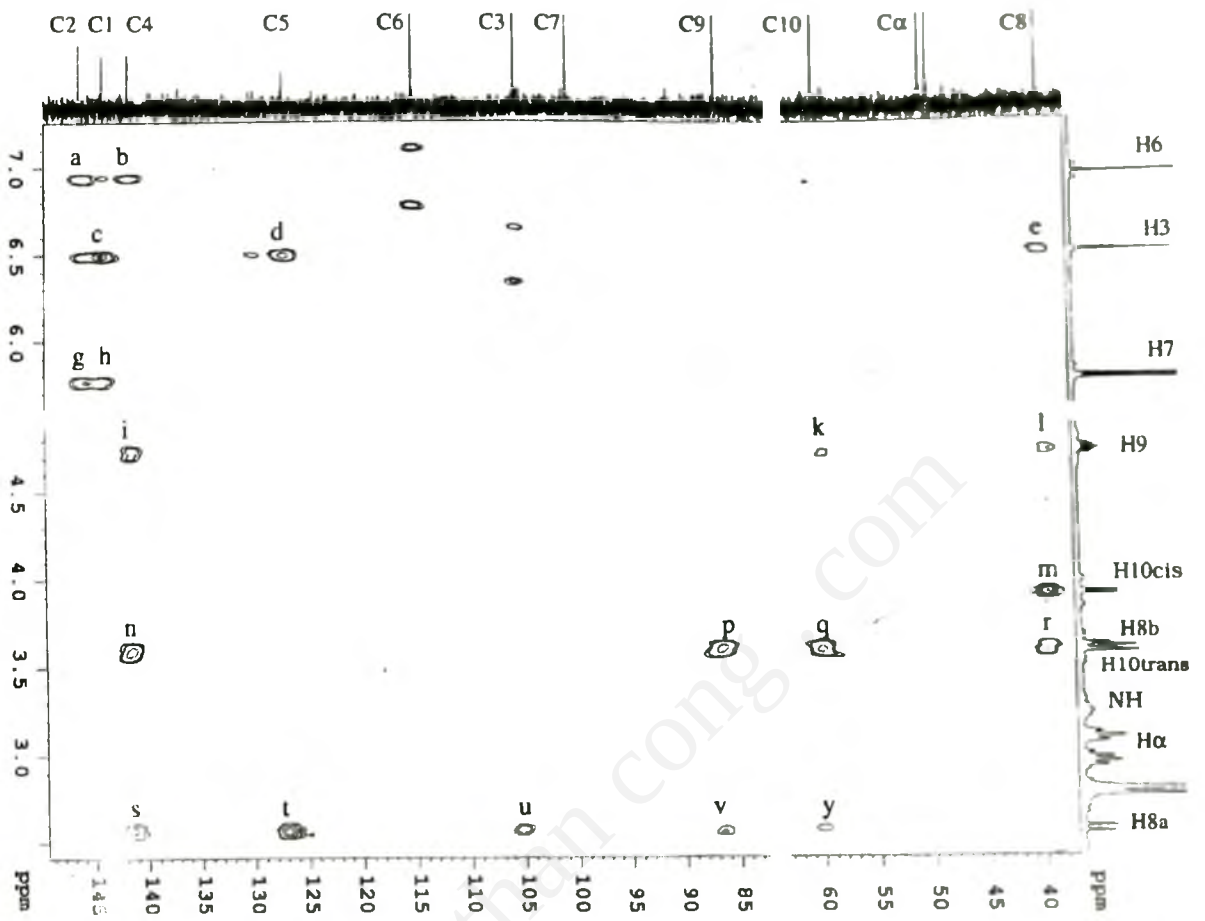
Các tương tác giữa H và C qua 3 liên kết trong công thức E1 và E2 đều được thể hiện bởi các pic giao trên phổ HMBC ở hình 7.28. Đối với safrole phối trí thì C8 có độ cdhh nhỏ nhất, H7 do ở xa nguyên tử cho nên độ cdhh không thay đổi nhiều so với ở các phức chất khác. Vì vậy tín hiệu của H7 và C8 có thể dùng làm căn cứ xác định các tín hiệu khác. Thí dụ: Hai vân giao *g* và *h* của H7 cho biết 2 tín hiệu ở 146,21 và 141,52 ppm là của C1 và C2 nhưng chưa rõ đâu là C1, đâu là C2. Vân đơn ở 6,49 ppm có 3 pic giao (*c*, *d*, *e*) trong đó có pic giao *e* với C8 ở 39,55 ppm, điều đó cho thấy vân đơn ở 6,49 ppm là của H3, tín hiệu ở 144,0 ppm là của C1, tín hiệu ở 126,79 ppm là của C5; Vân đơn với 2 tín hiệu vệ tinh ở 6,93 ppm có 2 pic giao (*a*, *b*) chính là của H6 và do đó suy ra tín hiệu ở 146,21 là của C2, tín hiệu ở 141,22 là của C4. Vân bội với 2 tín hiệu vệ tinh ở 4,75 ppm là đặc trưng cho H9, vì vậy các pic giao *i*, *k*, *l* của nó chỉ ra các tín hiệu của C4, C10 và C8b tương ứng. Các pic giao *n*, *p*, *q* chỉ ra tín hiệu của C4, C9 và C10. Hai pic giao *m* và *r* phù hợp với tương tác giữa H10 *cis* và H10 *trans* với C8. Các pic giao *s*, *t*, *u*, *v* và *y* khẳng định vân đôi ở 2,56 ppm là thuộc H8a. Tín hiệu của C7 không có pic giao nào là phù hợp với vị trí của nó. Như vậy đến đây thì phổ HMBC phù hợp với cả 2 cấu trúc E1 và E2.

Điều bất thường trên phổ ^{13}C NMR của PtSapip (mà một phần của phổ đó được trình bày ở trục nằm ngang trên hình 7.28) là có 2 tín hiệu của Cα và 2 tín hiệu của Cβ. Có thể cho rằng sự chắn bất đẳng hướng của liên kết C=C olephin (ở cấu trúc E1) hoặc của nhân benzen (ở cấu trúc E2) đã làm cho 2 vị trí α cũng như 2 vị trí β của piperiđin trở nên không tương đương.

Để lựa chọn giữa 2 cấu trúc E1 và E2, chúng tôi đã ghi phổ NOESY của PtSapip (hình 7.29).

Trên phổ NOESY ở hình 7.29 có đầy đủ các pic giao của các proton gần nhau trong không gian. Đáng chú ý là pic giao *p* chứng tỏ proton H10-*cis* của safrole ở gần proton H_α^a của piperiđin, pic giao *q* chứng tỏ proton H10-*cis* ở gần proton nhóm NH của piperiđin. Trong 2 cấu trúc E1 và E2, chỉ có cấu trúc E1 là phù hợp với điều đó.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

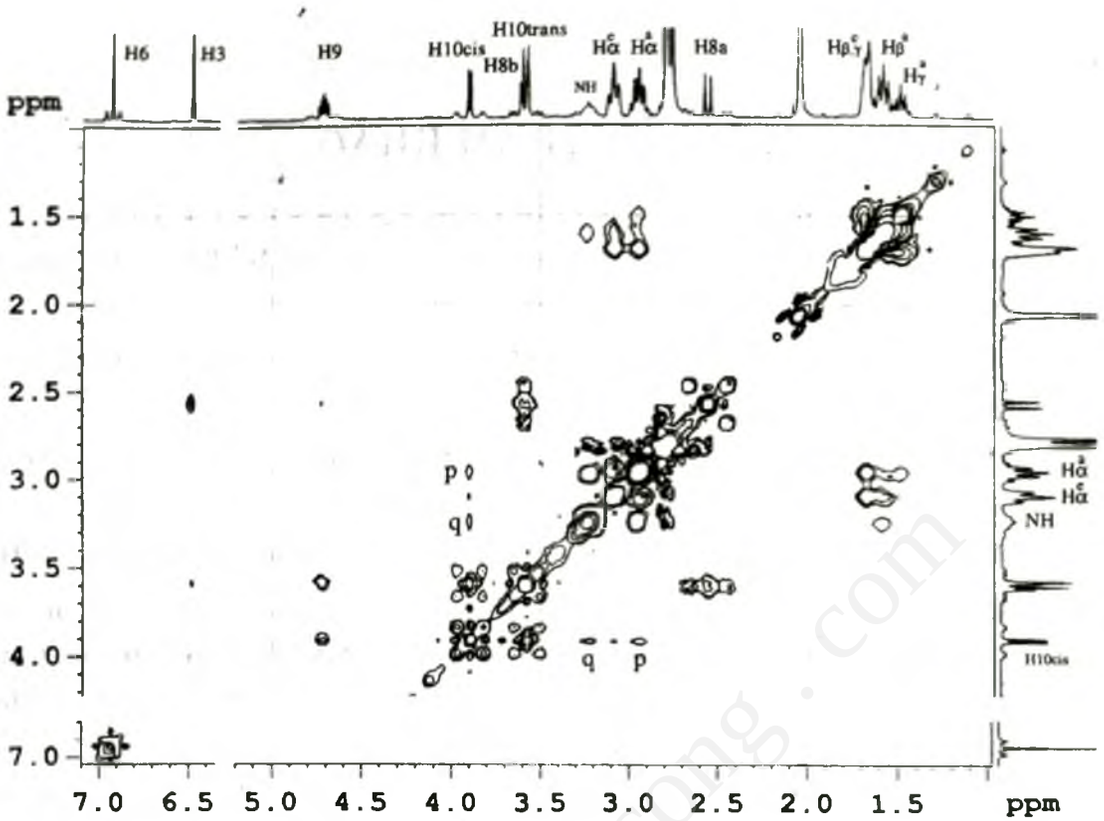


Hình 7.28. Một phần phổ HMBC của PtSapip (trongCD_3COCD_3).

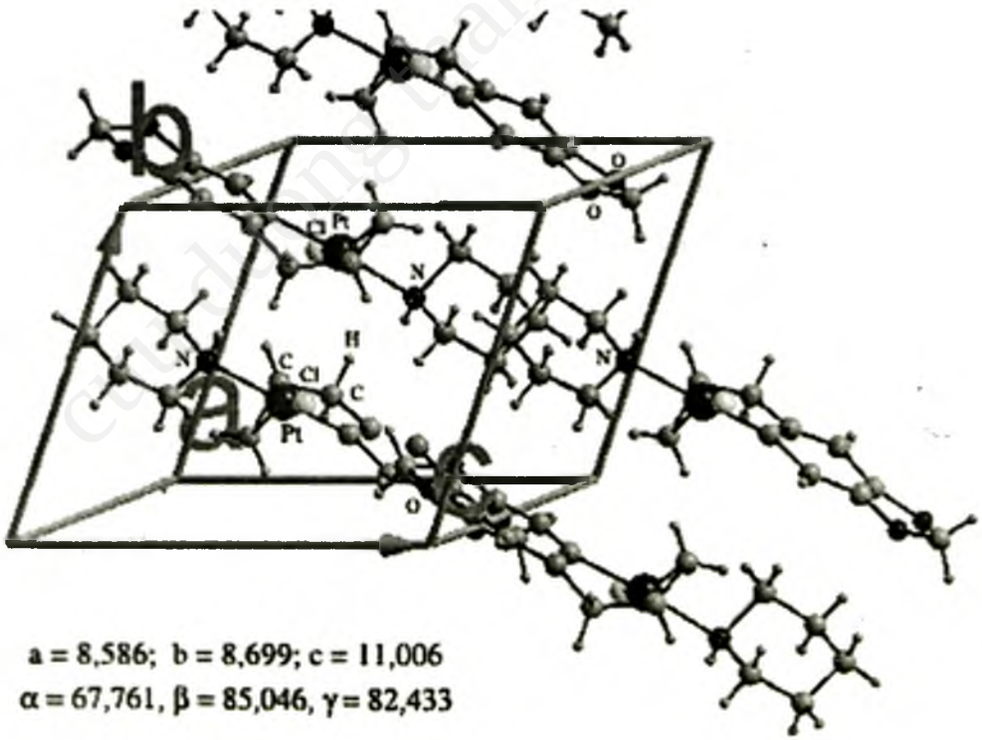
Để khẳng định kết luận đó, chúng tôi đã sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X để xác định cấu trúc của PtSapip. Kết quả đã xây dựng được mô hình cấu trúc phân tử phức chất nghiên cứu và cho biết sự sắp xếp các phân tử trong mạng tinh thể như mô tả ở hình 7.30. Mô hình cấu trúc phân tử theo kết quả nhiễu xạ tia X đó trùng với công thức cấu trúc E1.

Qua việc xác định cấu trúc phức chất [$PtCl(C_{10}H_9O_2)(C_5H_{10}NH)$], (PtSapip), như đã nêu ở trên, chúng ta thấy rằng, ngay cả đối với các phức chất mới, bất thường, ta vẫn có thể tự xác định được cấu trúc của chúng bằng cách phối hợp các phương pháp phổ thông dụng như UV-Vis, IR, Raman, NMR và MS mà không nhất thiết phải sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X, một phương pháp khó tiếp cận do phần mềm đắt tiền và sự phức tạp của nó.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



Hình 7.29. Một phần phổ NOESY của phức PtSApip.



Hình 7.30. Cấu trúc phân tử phức chất PtSapip và sự sắp xếp trong mạng tinh thể của nó.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. **a.** *Principles of Chemical Nomenclature, A Guide to IUPAC Recommendations*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1998.

   b. *Nomenclature of Inorganic Chemistry II, Recommendations 2000*. Royal Society of Chemistry, 2001.

2. Martin S. Silberberg. *Chemistry The Molecular Nature of Matter and Change*. McGraw - Hill Higher Education. New York, London, Toronto, 2000.

3. Jolly W.L. *Modern Inorganic Chemistry*. Mcgraw - Hill. Inc. New York, 1991.

4. **a.** Cotton F.A, Wilkison. G. *Advanced Inorganic chemistry*. 5th Edition, John Wiley and Sons. New York, 1988; **b.** Cotton F. A, Geoffrey Wilkinson, Carlos A. Murillo, and Manfred Bochmann. *Advanced Inorganic chemistry*. 6th Edition, A Wiley-Interscience publication, 1999.

5. J. A. Davies, C. M. Hockensmith, V. Yu. Kukushkin, Yu. N. Kukushkin. *Synthetic Coordination Chemistry Principles and practice*. World Scientific, New Jersey, London, 1996.

6. Shriver D.F., Atkins P. W., Langfor C. H. *Inorganic chemistry*. Oxford university Press, 1989.

7. Н. А. Костромина, В. Кумок Н. А. Скорик. *Химия координационных соединнений*. "Высшая школа", Москва, 1990.

8. Trần Thị Đà, Đặng Trần Phách. *Cơ sở lý thuyết các phản ứng hoá học*. NXB Giáo dục, Hà Nội 2004.

9. Гринберг А. А. *Введение и химии комплексных соединнений*. "Химия", Москва , 1980.

10. Ch. Elschenbroich / A. Salzer. *Organometallchemie*. B. G. Teubner Stuttgart, 1993.

11. **a.** *Comprehensive Coordination Chemistry*. Eds. Geoffrey Wilkinson, Robert D. Gillar and Jon A. McCleverty. Pergamon, Oxford, 1987.

    b. *Comprehensive Coordination Chemistry II*. Second Edition, Edited by Jon A. McCleverty, T. J. Mayer. Elsevier Pergamon, 2005.

12. J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter. *Inorganic Chemistry*. Priciples of Structure and Reactivity. Harper Collins, New York, 4th Ed, 1993.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

13. Кукушкии Ю. Н. *Химия комплексных соединнений.* Издательство "Высшая школа", Москва, 1985.

14. *Синтез комплексных соединнений металлов платиновой группы.* И. И. Черняев. Издательство "Наука", Москва, 1966.

15. J. M. Lehn, Pure Appl. Chem. 49, 857, 1977.

16. K. B. Yatsimirskii and Ya. D. Lampeka, *Physicochemistry of metal complexes containing macrocyclic ligands* [in Russia] (Naukova Dumka, Kiev, 1985) p. 256.

17. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà, Lê Phi Thuý. *Nghiên cứu một số phức của kim loại chuyển tiếp với axit hữu cơ dùng làm chế phẩm màu cho granit nhân tạo.* Tạp chí Hoá học, T 39, số 1, trang 58-62, 2001.

18. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Bích Nga, Vũ Thị Như Hương, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tổng hợp phức của platin với một vài dẫn xuất quinolin.* Thông báo khoa học ĐHSP Hà Nội, số 1, tr. 68-72, 1991.

19. Trần Thị Đà, Lê Phi Thuý, Phạm Đức Phú, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Điều chế kali coban tactrat dùng làm chất tạo màu cho gốm granit.* Tạp chí Hoá học và Công nghệ Hoá chất, số 4, tr 29-32, 1999.

20. Lê Phi Thúy, Trần Thị Đà. *Điều chế phức chất của axit hữu cơ với Cr, Fe, Co làm chất tạo màu cho granit nhân tạo.* Hội nghị Khoa học và Công nghệ hoá hữu cơ toàn quốc lần thứ 2, trang 163-166, Hà Nội, 12/ 2001.

21. Trần Thị Đà, Lê Thị Hồng Hải, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Nghiên cứu tổng hợp một số phức chất của Ni(I), Cu(II) với các axit hữu cơ dùng làm chế phẩm tạo màu cho granit nhân tạo.* Tạp chí Hóa học, T 43, số 5A, tr. 273-277.

22. Н. Г. Ключников. *Неорганический Синтез.* "Просвещение", Москва, 1983.

23. Lê Phi Thuý, Lương Ngọc Thế, Trần Thị Trâm, Trần Thị Đà. *Điều chế phức Fomiat của Cr (III), Fe (III), Mn (II), Co (II), Ni (II) dùng làm chế phẩm tạo màu cho granit nhân tạo.* Tạp chí Hoá học và Công nghệ Hoá chất, số 4, tr. 24 - 27, 2001.

24. Yu. N. Kukushkin. *Platinum Metals Review*, **35** (1991), 28.

25. *Meeting on Trans-Influence Regularity.* Izv. Inst. Platin. **28** (1954), 12.

26. Rhoda R. N. Crosby. J, N. *USA. Patent* N° 4273755, 1981.

27. Trần Thị Đà. *Tổng hợp phức kali metylamin tri cloro platinat (II) và kali etylamin tri cloro platinat (II).* Thông báo khoa học ĐHSP Hà Nội, số 6, 1995.

28. Trần Thị Đà. *Tính chất hoá lý một số phức monoamin Pt (II).* Thông báo khoa học của các trường đại học, số 1, tr. 22-25, 1996.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

29. Trần Thị Đà, Trịnh Khắc Sáu, Lê Thị Trinh, Phạm Xuân Hương. *Nghiên cứu tương tác của K_2PtCl_4 với quinonin.* Thông báo khoa học ĐHSP số 1, tr. 56-60, 1995.

30. Dương Bá Vũ, Lê Hải Đăng, Đinh Thị Kim Thanh, Nguyễn Nam Trung, Trần Thị Đà; *Nghiên cứu tương tác của K_2PtCl_4 với piperidin và morpholin.* Tạp chí Khoa học Trường ĐHSP Hà Nội, số 4, tr. 109-112, 2001.

31. Trần Thị Đà, Trịnh Khắc Sáu, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tổng hợp và nghiên cứu tính chất một vài phức cis diamin hỗn tạp của Pt (II).* Tạp chí Hoá học, số 2, tr. 17-21, 1995.

32. Trần Thị Đà, Phạm Đức Phú, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tổng hợp và nghiên cứu tính chất một vài phức cis-dicloro (arylamin) (quinolin) platin (II).* Tạp chí Hóa học, số 2, tr. 13-16, 1996.

33. Trần Thị Đà, Lê Hải Đăng, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Ảnh hưởng của yếu tố không gian đến sự tạo phức của một số arylamin với Pt(II).* Thông báo khoa học Hóa học Trường ĐHSP Hà Nội 1, số 4, tr. 62-65, 1997.

34. Trần Thị Đà, Nguyễn Hữu Đĩnh, Lê Ngọc Anh. *Phức cis-diamin hỗn tạp của Pt (II) chứa quinolin và một số amin vòng.* Tạp chí Hoá học, 1997, số 2, tr. 21-23.

35. Trần Thị Đà, Lê Hải Đăng, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Phản ứng của kali tricloroquinolin platinat (II) với một vài arylamin.* Tạp chí Hoá học, số 2, tr. 10-14, 1998,

36. Dương Bá Vũ, Trần Thị Đà, Đoàn Thị Kim Dung, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tổng hợp, cấu trúc và hoạt tính sinh học của một số phức chất cis - dicloro (morpholin) (amin) platin (II).* Tạp chí Dược học, số 4, tr. 21-23, 2002.

37. Trần Thị Đà, Phạm Hồng Hải, Phạm Ngọc Thạch, Trương Thị Cẩm Mai. *Tổng hợp, cấu tạo và tính chất một vài phức chất cis-diamin hỗn tạp của platin(II) chứa morpholin.* Tạp chí Hoá học. T41, số 3, trang 72-75, 2003.

38. Tran Thi Da, Duong Ba Vu, Nguyen Huu Dinh, *Synthesic and strtucture of some mixed cis-diamine complexes of Platinum (II) containing morpholine and another amine.* Journal of Coordination Chemisry, Vol. 57. No 6, p. 485-496, 2004.

39. Tran Thi Da, Duong Ba Vu, Nguyen Huu Dinh. *Synthesis and properties of some mixed cis-diamine Pt (II) complexes containing piperidine and aromatic amines.* Journal of Chemistry, số 3, tr. 99-102, 2001.

40. Trần Thị Đà, Dương Bá Vũ, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tổng hợp và hoạt tính sinh học của một vài phức cis-diamin hỗn tạp của Pt (II) chứa piperidin hoặc morpholin và một vài amin khác.* Tạp chí Dược học, số 6, tr. 6-8, 2001.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

41. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi, Bùi Đức Thuần, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tổng hợp, cấu trúc, tính chất của một số phức chất platin (II) chứa piperidin và amin thơm.* Tạp chí Hoá học, T.43 (2), tr. 169-173, 2005.

42. Tran Thi Da, Duong Ba Vu, Nguyen Huu Dinh. *Synthesis and biological activities of some mixed cis-diamines complexes of Pt (II) containing piperidine and other amines.* Jourrnal of science, Hanoi VNU, số 1, tr. 59-63, 2002.

43. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi, Dương Bá Vũ. *Tổng hợp, cấu trúc, tính chất và thăm dò hoạt tính chống ung thư của một số phức chất platin (II) chứa piperidin hoặc morpholin và amin béo.* Hội nghị Hoá học toàn quốc lần thứ IV, trang 104, Hà Nội 10/2003.

44. Tran Thi Da, Nguyen Huu Dinh. *Platinum complexes containing quinoline derivatives.* Proceedings of Fifth Eurasia Coference on Chemical Sciences. Quangzhou, Chine, December, 10 – 14, p. 148, 1996.

45. Tran Thi Da, Truong Thi Cam Mai, Pham Ngoc Thach, Nguyen Huu Dinh. *Structure of mixed cis-diamine complexes of Pt(II) containing pyridine and quinoline.* 10th Asian Chemical Congress, Hanoi, 10/ 03, Session of coordination chemistry, p. 1-4, 2003.

46. Trần Thị Đà, Nguyễn Cao Cường, Nguyễn Hữu Đĩnh.*Tổng hợp, cấu trúc và tính chất một vài phức chất của platin(II) chứa pyriđin và toluiđin hoặc aniziđin.* Tạp chí Hoá học, T. 43 (4), tr. 442-446, 2005.

47. Nguyễn Thị Phương Chi, Trần Thị Đà, Chu Đình Kính. *Phức cis-diamin hỗn tạp của platin (II) chứa anilin và một số amin thơm.* Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh, T 5, số 4, tr. 47-49, 2000.

48. Nguyen Thi Phuong Chi, Tran Thi Da, Chu Dinh Kinh, Ha Phuong Thu. *A Study on mixed cis-diamine conplexes of platinum (II) containing aniline and heterocyclic amines.* Advances in Natural Sciences, V1, N1, 2001.

49. Trần Thị Đà. *Tổng hợp cisplatin và dihydroxocisplatin – các phức chất dùng để chữa trị ung thư.* Tạp chí Dược học, số 6, tr. 5-7, 1995.

50. Н. Н. Желиговская, Чан Тхи Да. *Координационная химия.* Т 14, 223-228, 1988.

51. Trần Thị Đà, N. N. Zheligovskaya. *Nghiên cứu các phức cis và trans-diammin tetra hydroxoplatin (IV).* Tạp chí Hoá học, T. 33, số 4, tr. 44-49, 1995.

52. A.D.Ghelman, E.F. Karandasova, L.N. Essen, *Izv. Sectora Platinum, IONC AN SSSR*, 149, v. 24, p. 68, 1949.

53. И. М. Коренман. *Органические реагенты в неорганическом анализе*, Москва, "Химия", 1980.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

54. Кукушкин, Ю. Н., Буданова В. Ф., Седова Г. Н. *Термические превращение координационных соединнений в твёрдом фазе*. Ленинград, 1981.

55. D. Dollimore. *Anal. Chem.* 64, 147 (Review), 1992.

56. Гриберг А. А., Кукушкин, Ю. Н. *О кинетике взаимодействия аммиака с хлороплатинитом калиа и солью Косса*. - Ж. Неорган. хим. т. 2, вып. 1, с. 106-111, 1957.

57. Гринберг А. А., Кукушкин Ю. Н. *О кинетике взаимодействия аммиака с некоторыми солями типа* $K_2[PtX_4]$ *и* $K[PtNH_3X_3]$. Ж. Неорган. хим., т. 4, вып. 2, с. 319-324, 1959.

58. Toshio Kinugasa, Michiko Nakamura, Hiroaki Yamada, A. Saika. *Nuclear magnetic resonance studies of styrene derivative complexes of platinum*. Inorg. Chem. Vol 7, 2649-2651, 1968.

59. J. S. Anderson. *J. Chem. Soc.* 1042, 1936.

60. Richard Cramer. *Ethylene Exchange in Zeise's anion*. Inorg. Chem. Vol 4, 445-447, 1965.

61. G. K. Anderson, R. Kumar. *Inorg. Chem.* 23, 4064, 1984.

62. D. A. Duddell, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, M. G. Norton. J. *Chem. Soc. Chem. Commun.* 879, 1968.

63. W. J. Cherwinski, H. C. Clark. *Can. J. Chem.* 47, 2665, 1969.

64. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi, Tống Thị Cẩm Lệ. *Tìm diều kiện tổng hợp phức chất* $K[PtCl_3(Metyleugenol)]$ *và phức chất* $K[PtCl_3(Safrol)]$. Tạp chí Khoa Học. ĐHSP Hà Nội, số 1, tr. 53-55, 2005.

65. Trần Thị Đà. *Phương pháp mới tổng hợp cis-dicloro dimetyl amin Pt(II) và cis-diclorodietylamin Pt (II)*. Tạp chí Hoá học, T. 34, số 1, tr. 29-33, 1996.

66. Н. Н. Желиговская, Чан Тхи Да. *Координационная химия*. Т 13, 1398-1401, 1987.

67. Trần Thị Đà, Phạm Đức Phú. *Nghiên cứu sự tạo phức của 8-hydroxy quinolin với platin (II) trong môi trường axit*. Thông báo khoa học, ĐHSP Hà Nội, số 7, tr. 39-43, 1995.

68. Trần Thị Đà, Lê Thị Hồng Hải, Lê Phi Thuý, Ngô Thị Hồng Hảo, Phạm Đức Phú, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tổng hợp, cấu tạo và tính chất một số phức chất của Cr(III), Mn(II), Mn(III), Fe(III), Co(II) với các axit fomic, oxalic, tactric và xitric*. Hội nghị Hoá học toàn quốc lần thứ IV, trang 103, Hà Nội 10/2003.

69. D. Broadbent, D. Dollinmore, J. Dollinmore. *The thermal decomposition oxalates*. J. Chem. Soc. A. (3) 451-455, 1967.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

70. D. Dollimore. *Anal. Chem.* 66, 17 (Review), 1994.

71. I. Dranca, T. Lupascu, V. Solfransky, V. Popa, M. Vass. *Thermoanalytical study of some salts of 3d metals with d-tartaric acid.* Journal of thermal ananlysis, Vol 46, 1403-1412, 1996.

72. Hoàng Nhâm, Lê Chí Kiên, Nguyễn Hoa Du. *Phức chất hỗn hợp tạo bởi các nguyên tố đất hiếm với đibenzoylmetan và 2,2'-đipyriđin.* Tạp chí Hóa học, 36 (3), 40-44, 1998.

73. Nguyễn Trọng Uyển, Đào Văn Chung, Lê Hữu Thiềng. *Tổng hợp và nghiên cứu các phức chất một số nguyên tố đất hiếm (Ho, Er, Tm, Lu) với L-phenylalanin bằng các phương pháp hóa lí.* Tạp chí Hóa học, T. 39, 2, 93-96, 2001.

74. Nguyễn Trọng Uyển, Đào Văn Chung, Lê Hữu Thiềng. *Tổng hợp và nghiên cứu các phức chất một số nguyên tố đất hiếm (La, Pr, Sm) với L-phenylalanin.* Tạp chí Phân tích Hóa, Lí và Sinh học, T. 6, 4, 47-50, 2001.

75. Чан Тхи Да. *Синтез и изучение физико-химических свойств моноамино-комплексов платины.* Каиндидатская диссертация, МГУ, 1986.

76. Lê thị Hồng Hải, Nguyễn Anh Tuấn, Phạm Thanh Thuỷ, Bùi Đức Nguyên, Trần Thị Đà. *Nghiên cứu tổng hợp một số phức chất của Ni(II), Cu(II), Mn(II) với các axit hữu cơ dùng làm chế phẩm tạo màu cho granit nhân tạo.* Tuyển tập báo cáo, Hội thảo khoa học cơ bản, chuyên nghành Hoá Vô cơ, 2001 -2005, tr. 126-130, Hà Nội 11/2005.

77. Trần Thị Đà, Lê Thị Hồng Hải, Phạm Thanh Thủy, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Nghiên cứu tổng hợp một số phức chất của Cu(II) với các axit hữu cơ dùng làm chế phẩm tạo màu cho granit nhân tạo.*

78. V. Gutmann. *Coordination Chemistry in nonaqueous Solution.* Spring-Verlag, New York, 1968.

79. W. D. Jones, F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 4240, 1982.

80. Yu. P. Kitaev, T. V. Troepolskaya, G. K. Budnikov. *Intermediate products in electrochemical reactions* (in Russian) Nauka, Moscow, 216, 1982.

81. P. H. Rieger. *Electrochemistry.* Chapman and Hall, London, 2nd Ed, 1993.

82. M. C. Chakravorty, G. V. B. Subrahmanyam, *Coord. Chem. Rev.* 135/136, 65, 1994.

83. Z. Nagy. *Electrochemical synthesis of inorganic compounds.* Plenum, New York, 1985.

84. Russell S. Drago. *Physical methods in Chemistry;* W. B. Saunders Company; Phyladenphia; 1984.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

85. И. Б. Берсукер. *Электронное строение и свойства координационных соединнений*. Издательство "Химия", Ленинградское отделение, 1976.

86. E. I. Solomon, A. B. P. Lever. *Inorganic electronic structure and specstroscopy*, Vol 2. John Wiley & sons, Inc, 1999.

87. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà. *Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*. NXB Giáo dục, Hà Nội, 1999.

88. Tran Thi Da, Duong Ba Vu, Nguyen Huu Dinh. *Syntheis and properties of some mixed cis-diamine Pt(II) complexes containing piperidine and aromatic amines*. Journal of Chemistry, T 39 (3), pp. 99-102, 2001.

89. Tran Thi Da, Duong Ba Vu, Nguyen Huu Dinh. *Synthesic and strtucture of some mixed cis-diamine complexes of Platinum (II) containing morpholine and another amine*. Journal of Coordination Chemisry, Vol. 57, No 6, p. 485-496, 2004.

90. Tran Thi Da, Duong Ba Vu, Nguyen Huu Dinh. *Syntheis and structure of some platinum (II) complexes containing piperidine and aromatic amines*. 8th Eurasia conferencen on chemical sciences, Session coordination chemistry- metal in medicine sensors, pp. 1-8, Hanoi, Vietnam, 10/2003.

91. K. Nakamoto. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*. John Wiley, New York, 1970.

92. K. Nakanishi, P. H. Solomon. *Infrared absorption spectroscopy*. Hilden day. Calif, 1977.

93. Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernd Zecd. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*. Georg Thieme Verglad Stuttgart. New York, 1997.

94. H. Duddley Williams, Ian Fleming. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*. Mc Graw Hill Book, London, 1989.

95. Trần Thị Đà, Dương Bá Vũ, Nguyễn Đức Vượng, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Phân tích phổ Raman dãy phức chất diamin dicloro của Pt (II)*. Tạp chí Hoá học và Công nghệ Hoá chất, số 3. tr 17-21, 2001.

96. Trần Thị Đà, Dương Bá Vũ, Đặng Thị Minh Huệ, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Phổ Raman và cấu tạo của một số phức chất Pt(II) chứa piperidin hoặc morpholin*. Tạp chí phân tích Hoá, Lí và Sinh học, T 6, số 4, trang 39-41, 2001.

97. Trần Thị Đà, Dương Bá Vũ, Nguyễn Hữu Đĩnh; *Tổng hợp và hoạt tính sinh học của một vài phức cis-diamin hỗn tạp của Pt(II)*. Tạp chí Dược học, No 6, trang 6-8, 2001.

98. Duong Ba Vu, Tran Thi Da, N. Huu Dinh. *Syntheis and properties of some mixed cis-diamine Pt(II) complexes containing piperidine and other amines*. Tạp chí

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Khoa học (Vietnam National University, in English), t. XVIII, No 1, pp. 42-46, 2002.

99. Dương Bá Vũ, Trần Thị Đà, Đoàn Kim Dung, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tổng hợp, cấu trúc và hoạt tính sinh học của một số phức chất cis-dicloro (morpholin) (amin) platin(II).* Tạp chí Dược học, No 4, trang 21-23, 2002.

100. Trần Thị Đà, Phạm Ngọc Thạch, Trương Thị Cẩm Mai. *Tổng hợp và tính chất một số đồng phân cis-, trans-diamin dicloro Pt(II).* Tạp chí Khoa học Trường ĐHSP Hà Nội, số 4, tr. 68-73, 2002.

101. Trần Thị Đà, Phạm Đức Phú, Hoàng Thị Thu Phương. *Điều chế kali coban oxalat làm chế phẩm tan tạo màu cho granit nhân tạo.* Thông báo khoa học ĐHSP, Hà Nội, số 4, tr. 34-38, 1999.

102. Lê Phi Thuý, Nguyễn Thị Thuý Nga, Mai Thị Dung, Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà. *Điều chế phức Fe(III) xitrat dùng làm chế phẩm tạo màu cho granit nhân tạo.* Tạp chí Khoa học Trường ĐHSP Hà Nội, số 4, tr. 114-118, 2001.

103. Trần Thị Đà, Lê Thị Hồng Hải, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Nghiên cứu tổng hợp một số phức chất của Ni(I), Cu(II) với các axit hữu cơ dùng làm chế phẩm tạo màu cho granit nhân tạo.* Tạp chí Hóa học, T 43, số 5A, tr. 273-277.

104. Trần Thị Đà, Lê Thị Hồng Hải, Phạm Thanh Thủy, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Nghiên cứu tổng hợp một số phức chất của Cu(II) với các axit hữu cơ dùng làm chế phẩm tạo màu cho granit nhân tạo.* Tạp chí Khoa học, ĐHSP Hà Nội, số 4, tr. 75-78, 2005.

105. Trần Thị Đà, Lê Thị Hồng Hải, Nguyễn Anh Tuấn, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tổng hợp, cấu tạo, tính chất và ứng dụng một số phức chất của Ni(II) với các axit fomic, axetic, tactric, xitric.* Tạp chí Hoá học, T. 44 (1), tr. 44-47, 2006.

106. Trần Thị Đà, Lê Thị Hồng Hải, Nguyễn Thị Ngọc Vinh, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tổng hợp một số phức chất mangan dùng làm chế phẩm tạo màu cho granit nhân tạo.* Tạp chí Khoa học và Công nghệ. T. 44, số 2, tr. 65-70, 2006.

107. Ha T. B. Souchard J. P. *Determination of cis- trans isomers of amine and pyridine platinum(II) complexes by J_{PtH} coupling sonstant.* Polyhedron, Vol, 9, No 21, 2647 -2649.

108. Harald Gunther. *NMR Spectrscopy.* John Wiley& Sons, New York, Singapore, 1995.

109. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi, Tống Thị Cẩm Lệ, Nguyễn Hữu Đĩnh, *Xác định cấu trúc của phức chất kali tricloro(metyleugenol) platinat(II) và phức chất kali tricloro(safrol) platinat(II) bằng phương pháp NMR.* Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, tập 10, số 2, tr. 3-7, 2005.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

110. Nguyen Huu Dinh, Tran Thi Da. *^1H NMR of platinum(II) complexes containing piperidine and anothe amine* . Journal of Coordination Chemistry, Vol. 56, No 8, pp. 683-689, 2003.

111. Trần Thị Đà, Trương Thị Cẩm Mai, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tính chất phổ và cấu trúc của trans-đicloro(etilen)(pyriđin)platin(II) và trans-đicloro(etilen)-(đietylamin)platin(II).* Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học, tập 10, số 3, tr. 35-38, 2005.

112. Trần Thị Đà, Trương Thị Cẩm Mai, Nguyễn Hữu Đĩnh. Tính chất phổ và cấu trúc của *trans*-đicloro(etilen)(pyriđin)platin(II) và *trans*-đicloro(etilen) (đietylamin)platin(II). Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học, tập 10, số 3, tr. 35-38, 2005.

113. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi, Tống Thị Cẩm Lệ. *Tìm điều kiện tổng hợp phức chất $K[PtCl_3$(Metyleugenol)] và phức chất $K[PtCl_3$(Safrol)].* Tạp chí Khoa Học. ĐHSP Hà Nội, số 1, tr. 53 - 5, 2005.

114. Umberto Belluco. *Organometallic and Coordination chemistry of platinum.* Academic press London and New York, 1974.

115. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi, Nguyễn Thị Tuyết Minh, Trần Thị Minh Thu, *Tổng hợp và cấu trúc một vài phức chất của platin chứa olefin thiên nhiên.* Tuyển tập các công trình Hội nghị Khoa học và Công nghệ Hóa hữu cơ toàn quốc lần thứ 3, tr. 36-40, Hà Nội, 11/ 2005.

116. Constantin E. Schnell A. *Mass Spectrometry.* Ellis Horwood, Hemel Hempstead, 1990.

117. Nguyễn Thị Phương Chi, Chu Đình Kính, Trần Thị Đà, Hà Phương Thư. *Nghiên cứu đặc điểm phổ khối lượng của một số hợp chất phức cis-đicloro điamin platin (II).* Hội nghị toàn quốc các đề tài nghiên cứu khoa học cơ bản trong lĩnh vực Hoá lý và Hoá lý thuyết, tr. 90-95, 2001.

118. *Electrospray Ionization Mass Spectrometry.* Edited by Richard Cole. John Wiley & Sons, 1997.

119. Ross Willoughby, Edward Sheehan, Sam Mitrovich. *A Global View of LC/MS* Global View Publishing Pittsburgh, 1998.

120. *Liquit Chromatography - Mass Spectrometry (2nd Edition).* W. M. A. Niessen Marcel Dekker Publishing, 1999.

121. Vũ Đăng Độ, Triệu Thị Nguyệt, Trịnh Ngọc Châu. *Nghiên cứu cấu tạo của phức chất Ni-hiđrotris(3,5-điisopropylpyrazolyl) borat với ligan crotyl bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân.* Tạp chí Khoa học, ĐHQG Hà Nội T19, No 1, 12-17, 2003.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

122. Vũ Đăng Độ, Triệu Thị Nguyệt, Trịnh Ngọc Châu. *Nghiên cứu cấu tạo của phức chất prenyl của Ni với hiđrotris(3,5-điisopropylpyrazolyl) borat với ligan crotyl bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân.* Tạp chí Hóa học ứng dụng, No 7, 29-34, 2003.

123. Lưu Minh Đại, Đặng Vũ Minh, Võ Quang Mai. *Chiết thu nhận đất hiếm và Xeri từ quặng sa khoáng monazit Thừa thiên - Huế bằng hỗn hợp tributylphotphat và axit 2-etylhexyl 2-etylhexyl photphonic.* Tạp chí Hóa học, T 41, số 1, 102-106, 2003.

124. Lưu Minh Đại, Đặng Vũ Minh, Võ Quang Mai. *Hiệu ứng tăng cường chiết của các nguyên tố đất hiếm nhẹ (La, Pr, Nd, Sm, Eu) bằng hỗn hợp tributylphotphat và axit 2-etylhexyl2-etylhexyl photphonic từ dung dịch axit nitric.* Tạp chí Hóa học, T 42, số 1, 61-66, 2004.

125. Hồ Viết Quí, Đặng Xuân Thư, Nguyễn Mạnh Hà. *Nghiên cứu sự tạo phức đơn và đa ligan trong hệ xilen da cam (XO)-Ti(IV)-H_2O_2 bằng phương pháp trắc quang.* Tạp chí Khoa học số 4, trang 59-62, Trường ĐHSP Hà Nội, 2004.

126. Lê Chí Kiên, Vũ Kim Thư. *Tổng hợp và nghiên cứu sự tạo phức trong hệ ion đất hiếm(III)-Anion antranilat-phenantrolin.* Tạp chí Hoá học, T 44(2), tr 147-151, 2006.

127. Duong Tuan Quang, Chu Dinh Kinh, Vu Dang Do et al. *Structural investigation of Pt(II) complex of salicylaldehyde thiosemicarbazone and its biological activity.* Tạp chí Hóa học, 39 (4), 118-121, 2001.

128. Hoàng Nhâm, Nguyễn Hùng Huy. *Tổng hợp và nghiên cứu tính chất của các phức chất đồng (II), niken (II) và paladi (II) với benzoyl trifloaxeton.* Hóa học ứng dụng, số 3, 97-100, 2003.

129. Chu Đình Kính, Vũ Đăng Độ, Dương Tuấn Quang et al. *Cấu trúc của 4-phenylthiosemicacbazon isatin, thiosemicacbazon salixylanđehit và phức chất platin của chúng thông qua phổ cộng hưởng từ hạt nhân.* Tạp chí Hóa học, T40, số đặc biệt, 123-126, 2002.

130. Lê Bá Thuận, Hoàng Nhuận, Lưu Xuân Đĩnh, Vũ Đăng Độ. *Cơ chế chiết của Ce(IV) với PC88A trong môi trường axit sunfuric.* Tạp chí Hóa học, T40, số đặc biệt, 116-122, 2002.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

PHỨC CHẤT

PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC

Tác giả:

PGS. TS. TRẦN THỊ ĐÀ (Chủ biên), GS. TS. NGUYỄN HỮU ĐĨNH

Chịu trách nhiệm xuất bản: PGS. TS. TÔ ĐẢNG HẢI
Biên tập và sửa bài: ThS. NGUYỄN HUY TIẾN
NGỌC DIỆP
Trình bày bìa: HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 Trần Hưng Đạo - Hà Nội

In 700 cuốn, khổ 19× 27 cm, tại Nhà in Đại học Quốc gia Hà Nội.
Quyết định xuất bản số: 75–2007/CXB/84/02/KHKT–6/3/2007
In xong và nộp lưu chiểu Quý II năm 2007.

cuu duong than cong . com

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com