

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

ĐẶNG THỊ THỦY

PHÂN TÍCH CẤU TRÚC CỦA CÁC DẪN XUẤT
N-VINYLPYPERIDINOAZACROWN ETHERS
BẰNG CÁC PHƯƠNG PHÁP PHỔ HIỆN ĐẠI

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

THÁI NGUYÊN – 2018

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

ĐẶNG THỊ THỦY

PHÂN TÍCH CẤU TRÚC CỦA CÁC DẪN XUẤT
N-VINYLPYPERIDINOAZACROWN ETHERS
BẰNG CÁC PHƯƠNG PHÁP PHỔ HIỆN ĐẠI

Chuyên ngành: Hoá Phân tích

Mã số: 8440118

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học: TS. TRƯƠNG HỒNG HIẾU

THÁI NGUYÊN - 2018

LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc, em xin chân thành cảm ơn thầy giáo TS. TRƯƠNG HỒNG HIẾU – Trung tâm nhiệt đới Việt – Nga đã tin tưởng giao đề tài, định hướng nghiên cứu, tận tình hướng dẫn và tạo những điều kiện tốt nhất để em hoàn thành bản luận văn này.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy giáo, cô giáo khoa Hóa Học, các thầy cô phòng Đào tạo, các thầy cô trong Ban Giám Hiệu trường Đại học Khoa học – Đại học Thái Nguyên đã giảng dạy và tạo điều kiện giúp đỡ em trong quá trình học tập, nghiên cứu, thực hiện đề tài.

Em xin trân trọng cảm ơn Ban lãnh đạo cùng các thầy giáo, cô giáo, cán bộ, kỹ thuật viên phòng thí nghiệm Hóa Hữu Cơ thuộc khoa Hóa Học trường Đại học khoa học Tự Nhiên – Đại học Quốc Gia Hà Nội đã tận tình chỉ dạy và hướng dẫn em trong quá trình học tập, thực nghiệm và thực hiện đề tài.

Cuối cùng, em xin gửi lời cảm ơn tới gia đình, bạn bè đã giúp đỡ và động viên em trong suốt quá trình học tập và thực hiện luận văn này.

Mặc dù đã có nhiều cố gắng, song thời gian có hạn, khả năng nghiên cứu của bản thân còn hạn chế, nên kết quả nghiên cứu có thể còn thiếu sót. Em rất mong nhận được sự góp ý, chỉ bảo của các thầy giáo, cô giáo, các bạn đồng nghiệp và những người đang quan tâm đến vấn đề đã trình bày trong luận văn để luận văn được hoàn thiện hơn.

Em xin trân trọng cảm ơn!

Tác giả luận văn

Đặng Thị Thủy

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN	a
DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT	d
DANH MỤC CÁC BẢNG	e
DANH MỤC CÁC HÌNH.....	f
DANH MỤC CÁC SƠ ĐỒ	g
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	3
1.1. Tổng quan về các phương pháp chính phân tích và xác định cấu trúc các hợp chất hữu cơ (các phương pháp phân tích hóa lí hiện đại).....	3
1.1.1. Phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) [2,3,4]	3
1.1.2. Phương pháp nhiễu xạ đơn tinh thể (Single_crystal X-ray Diffraction)	9
1.1.3. Phương pháp phổ hồng ngoại (IR)	13
1.1.4. Phương pháp sắc ký lỏng kết hợp khối phổ (LC-MS)	15
1.2. Sơ lược về azacrown ether và ứng dụng của chúng	21
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM	23
2.1. Phương pháp nghiên cứu và trang thiết bị	23
2.1.1. Các phương pháp chuẩn bị mẫu chất phân tích.....	23
2.1.2. Dụng cụ và hóa chất	23
2.1.3. Định tính phản ứng và kiểm tra độ tinh khiết của dẫn xuất bằng sắc kí lớp mỏng.....	24
2.1.4. Các phương pháp phân tích cấu trúc.....	25
2.2. Chuẩn bị tiền chất azacrown ether (3)	25
2.3. Chuẩn bị mẫu chất nghiên cứu N-vinylpiperidinoazacrown ether (4).....	26
2.4. Phân tích dữ liệu phổ hồng ngoại, phổ khối lượng, phổ cộng hưởng từ hạt nhân của các chất (3) và (4):	26
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	29
3.1. Chuẩn bị dẫn xuất 1,5-bis(2-formylphenoxy)-3-oxapentane.....	29

3.2. Chuẩn bị hợp chất mẫu piperidonoazacrown-4 ether (3) và <i>N</i> -vinylpiperidinoazacrown ether (4)	33
3.3. Phân tích và xác định cấu trúc hợp chất (3), (4) bằng các phương pháp hóa lý hiện đại	34
KẾT LUẬN	41
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	42

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Phổ cộng hưởng từ hạt nhân)
¹ H-NMR	¹ H Nuclear Magnetic Resonance (Phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton)
¹³ C-NMR	¹³ C Nuclear Magnetic Resonance (Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹³ C)
2D- NMR	Two Dimensional Nuclear Magnetic Resonance (Phổ cộng hưởng từ hạt nhân hai chiều)
COSY	Homonuclear Correlation Spectroscopy
HSQC	Heteronuclear Single-Quantum Correlation Spectroscopy
HMBC	Heteronuclear Multiple-Bond Correlation Spectroscopy
TMS	Tetramethylsilane
IR	Infrared Spectroscopy (Phổ hồng ngoại)
LC – MS	Sắc ký lỏng kết nối khối phổ
MS	Mass Spectrometry (Phổ khối lượng)
API	Atmospheric Pressure Ionization (Phương pháp ion hóa tại áp suất khí quyển)
ESI	Electrospray Ionization (Phương pháp ion hóa phun điện tử)
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization (phương pháp ion hóa hóa học tại áp suất khí quyển)
APPI	Atmospheric Pressure Photoionization (phương pháp quang hóa học tại áp suất khí quyển)
WCOT	Wall-coated capillary open tubular
SCOT	Support-coated open tubular
SKLM	Sắc kí lớp mỏng
DMAD	Dimethyl acetylenedicarboxylate
DMF	Dimethylformamide

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Độ dịch chuyển hóa học của phổ CHTHN ^1H của một số nhóm thế	4
Bảng 1.2. Độ dịch chuyển hóa học của phổ CHTHN ^{13}C của một số nhóm thế	5
Bảng 3.1. Dữ liệu tinh thể học và thông số cấu trúc của hợp chất (4) ...	38
Bảng 3.2. Liên kết hydro trong tinh thể của phân tử (4) (\AA , $^\circ$)	39

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của ethanal	6
Hình 1.2. Tương tác spin - spin của dẫn xuất tetrahydropyran	7
Hình 1.3. Ví dụ về phổ HSQC	8
Hình 1.4. Ví dụ về phổ HMBC	9
Hình 1.5. Cặp tín hiệu Fiedel	10
Hình 1.6. Sơ đồ tóm tắt quá trình phân tích cấu trúc bằng phương pháp X-Ray	11
Hình 1.7. Cấu tạo phân tử được xây dựng trên cơ sở dữ liệu nhiễu xạ đơn tinh thể X-ray	13
Hình 1.8. Phổ hồng ngoại của axit bezoic (C_6H_5COOH)	14
Hình 1.9. Kỹ thuật ion hóa ESI	18
Hình 3.1. Phổ IR của hợp chất (1) với đặc trưng của nhóm carbonyl (C=O)	30
Hình 3.2. Cấu tạo nhóm polyether và phenyl của hợp chất (1)	31
Hình 3.3. Phổ 1H -NMR của hợp chất (1)	31
Hình 3.4. Phổ khối lượng EI-MS của hợp chất (1)	32
Hình 3.5. Phổ khối lượng ESI-MS của hợp chất (1)	33
Hình 3.6. Chuyển hóa cấu dạng của vòng piperidone	35
Hình 3.7. Phổ 1H -NMR của hợp chất (3)	36
Hình 3.8. Phổ 1H -NMR của hợp chất (4)	37
Hình 3.9. Cấu tạo phân tử của hợp chất (4) theo dữ liệu X-ray	39

DANH MỤC CÁC SƠ ĐỒ

Sơ đồ 1.1. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của phương pháp khối phổ	15
Sơ đồ 3.1. Phương pháp tổng hợp tiền chất (1)	29
Sơ đồ 3.2. Phương pháp điều chế chất mẫu (4)	34

MỞ ĐẦU

Ngày nay, cùng với sự phát triển của khoa học và kỹ thuật, các ngành khoa học cơ bản đã có mối quan hệ chặt chẽ và hỗ trợ lẫn nhau, hình thành nhiều hướng nghiên cứu đa ngành, liên ngành, ... ví dụ như trong ngành phân tích hóa học hiện đại không thể thiếu được vai trò của các phương pháp phân tích được phát triển trên ứng dụng của vật lý. Các phương pháp phân tích hóa lý đã ngày càng được sử dụng rộng rãi trong hóa học: trong phân tích hóa môi trường, trong phân tích kiểm nghiệm độ tinh khiết của thuốc hóa dược, trong phân tích xác định cấu tạo và cấu trúc lập thể của các hoạt chất hữu cơ, vô cơ hay phức chất, ... Các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại có vị trí quan trọng chính là nhờ độ chính xác cao, khả năng xác định độ tinh khiết, xác định cấu tạo và các đặc trưng cấu trúc phân tử, ... dựa trên lượng tối thiểu mẫu chất, từ vài microgram (μg). Dữ liệu phân tích với độ chính xác cao, có ý nghĩa thực tiễn rất quan trọng, góp phần thúc đẩy sự phát triển nhanh chóng của ngành hóa học vật liệu mới; ngành tổng hợp hóa dược và phát triển thuốc; ngành phân tích độc chất môi trường; ... Các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại này có ứng dụng thực tiễn trong mọi ngành nghề sản xuất: hóa chất bảo vệ nông nghiệp, thuốc thú y, công nghiệp vật liệu mới, hóa chất tẩy rửa, vật liệu sơn phủ bề mặt, hóa nhuộm, hóa chất bảo vệ môi trường, vật liệu y sinh, ... Đặc biệt, trong lĩnh vực nghiên cứu tổng hợp các hoạt chất mới, các phương pháp phân tích hiện đại dựa trên kỹ thuật cộng hưởng từ hạt nhân hiện đại (^1H NMR, ^{13}C NMR, HMBC, HSQC, COSY - NOESY, ...) đã trở thành công cụ không thể thiếu được trong việc phân tích xác định cấu tạo của hoạt chất và độ tinh khiết của sản phẩm. Ngoài ra, với các kỹ thuật sắc ký (lỏng, khí) kết hợp khối phổ; kỹ thuật phân tích nhiễu xạ đơn tinh thể, ... cũng góp phần hoàn thiện dữ liệu phân tích các đặc điểm cấu trúc lập thể và độ tinh khiết của sản phẩm thu được [1-5].